

ISSN 0285-7030

研究報告集 6

昭和60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6(昭和60年版)の発刊にあたって

金属材料技術研究所は、昭和31年7月、科学技術庁附属の研究所として設立されて以来、金属材料を専門とする国立試験研究機関として、国民生活の一層の充実に寄与するよう努力を重ねてまいりました。すなわち、関係各方面からの強い要請に応えて、優れた性能を有する新材料の開発、省資源・省エネルギーを指向した新しい製鍊技術や生産加工技術の開発、及び安全性と信頼性確保のための材料評価技術の開発など、幅広い研究活動を積極的に推進してまいりました。

当研究所における研究活動には、特別研究、原子力研究、科学技術振興調整費研究、指定研究、材料強さデータシート、及び他省庁経費研究などのよう、特に大規模かつ長期的に取り組む「プロジェクト研究」と、革新的なシーズの創出及び学術・技術水準の向上を目指した経常研究があり、それぞれの分野で数々の成果を生み出しております。

当研究所の現状や研究成果については、次の刊行物によって各方面へご報告しております。

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

「研究報告集」は、昭和33年度から昭和53年度まで刊行された「金属材料技術研究所研究報告」の内容を一新したもので、昭和55年より出版されております。掲載されている各論文は、当研究所で実施した研究課題が終了したとき、あるいは研究が一段落した時点で、その成果を取りまとめたものです。これらの論文は、総合論文の形式をとり、公開学術講演会などで発表した研究成果や、学協会誌等に発表した論文に更に他の成果を加えて、研究課題ごとにまとめたものです、いわば研究活動を集大成した形になっているのが特長であります。またそのほか、公表が適当と認められる未発表の研究論文や技術報告なども掲載しております。

ここに発刊する「研究報告集6」(昭和60年版)には、昭和57年度に終了した研究課題を主に、プロジェクト研究5テーマ、経常研究21テーマに関する計26論文と技術報告1編が掲載されています。この「研究報告集」が関係各位に広く活用されることを希望いたします。

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

昭和60年3月

金属材料技術研究所長

中川龍一

研究報告集 6

昭和 60 年版

目 次

科学技術振興調整費研究

構造材料の信頼性評価技術に関するフィージビリティ・スタディ	1
カナダとの協力による北極海・永海域における海上輸送技術の開発に関する フィージビリティ・スタディ	17

指 定 研 究

構造用鋼の溶接欠陥と環境強度に関する研究	35
環境及び組合せ荷重下の疲れ破壊の研究	49

他省庁経費研究

懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究	67
--------------------------	----

經 常 研 究

金属中の水素の基本的性質に関する研究	81
金属間化合物TiAlの延性向上に関する研究	93
波長可変発光素子用半導体材料に関する研究	101
低合金鋼の熱処理による性能向上に関する研究	111
難均質性合金材料の製造法に関する研究	125
相変態に及ぼす応力の影響に関する研究	135
モリブデン及びモリブデン合金の脆性改善に関する研究	139
FeSi ₂ 熱電変換素子の実用化に関する研究	149
粉末冶金によるTiNi合金の製造と諸性質に関する研究	157
耐熱合金中の析出物の状態分析に関する研究	169
チタン製鍊の連続化に関する研究	175
溶接境界部の強化に関する冶金的研究	185
圧接法における溶接条件の選定に関する研究	197

各種溶接姿勢による電子ビーム溶接施行法に関する研究	207
溶接構造用鋼の湿式水中溶接低温割れ感受性に関する研究	219
複合的表面処理によるアルミニウムと鉄鋼の防食に関する研究	229
循環水中における金属材料の腐食防食に関する研究	239
溶接止端部からの疲れき裂の発生と伝ばに関する研究	247
高温疲れ過程に関する研究	259
Fe-Co規則化合金の加工性改善に関する研究	269
粒子分散鋳造法の研究	277

技 術 報 告

省エネルギー型クリープ試験用過熱炉の開発	281
----------------------	-----

構造材料の信頼性評価技術に関するフィージビリティスタディ

科学技術振興調整費研究

疲れ試験部

金尾正雄, 西島 敏, 金澤健二, 太田昭彦,
増田千利, 山口弘二, 升田博之

クリープ試験部

横井 信, 田中千秋, 門馬義雄, 新谷紀雄

腐食防食研究部

新居和嘉, 石原只雄, 池田清一, 藤井哲雄,
福田芳雄, 小玉俊明

材料強さ研究部

吉田平太郎, 木村勝美*, 池田省三, 伊藤秀之,
青木孝夫, 福原照明

エネルギー機器材料研究グループ

中島宏興, 宮地博文

昭和57年度

要 約

科学技術庁における昭和57年度科学技術振興調整費研究「構造材料の信頼性評価技術に関するフィージビリティスタディ」の一部として、当研究所が委託を受け、「構造材料の寿命・余寿命予測のための基礎的研究に関する調査」を行った。この調査研究においては当研究所に産学各界の専門家を含む調査ワーキンググループを設置し、各種の機械・構造物を往々にして予期しない破壊に導くものとなる、構造材料の高温クリープ、疲れ、腐食等の時間依存形の損傷現象を中心に、基礎的技術の現状と問題点を広く調査した。この分野における各界の専門家の現状認識は次の三項目に集約できた。

(1) 高温構造材料については、その寿命・余寿命を支配する因子としての組織変化、クリープやクリープ疲れによる損傷及び破壊に至るき裂伝ば挙動などを、実機との対応で解明することが重要である。

(2) 疲れ寿命・余寿命については、実働荷重や欠陥の定量的評価の高精度化が重要で、疲れき裂の発生と伝ばについての基礎的研究の推進、損傷の非破壊検査や立体解析による定量評価、特に湿潤環境や特殊環境における腐食疲れ及び応力腐食割れ相互作用等についての系統的研究が緊要である。

(3) 各種腐食現象に関しては腐食データの定量的取扱い技術の確立、モニタリング技術の開発、寿命評価を可能にするための腐食試験法開発の推進が重要であり、さらに応力腐食割れの分野における寿命・余寿命予測法の確立が緊要である。

本研究の成果は各現象に対する基礎研究、技術の現状評価と問題点の指摘を通じ、早急に実施すべき研究開発課題の提案、開発推進のための施策の提言、今後指向すべき方向についての示唆などを含む報告書として提出され、科学技術庁における研究計画策定に寄与した。

*現在 (財)日本溶接技術センター

1 研究の背景と経緯

エネルギーを始めとする各分野の産業技術の高度化とともに、各種プラントや構造物を構成する材料の面からみると、応力、温度、腐食環境などの使用条件はますます苛酷となる一方、プラントや構造物の高性能・巨大化が進んだため、万一破損事故を生じたときの経済的・社会的影響は重要なものになっている。このため、火力発電プラント、化学プラント、鋼橋梁等の公共構造物、また設計寿命に近付きつつある設備等の構造材料の寿命及び余寿命予測技術の確立が、安全の確保と信頼性の向上という立場から強く望まれている。このような観点から、科学技術庁では昭和57年度科学技術振興調整費研究として、「構造材料の信頼性評価技術に関するフィージビリティスタディ」を実施した。

上記研究では、火力発電プラント、化学プラント、公共構造物における材料の使用環境・損傷等に関する調査、並びに構造材料の寿命・余寿命予測のための基礎的研究及び損傷因子の計測技術に関する調査、寿命・余寿命予測の方法論の検討などが産学各界の協力のもとに行われたが、当研究所ではこのうち「構造材料の寿命・余寿命予測のための基礎的研究に関する調査」を、科学技術庁の委託を受け、本研究として実施した。また、上記のその他の全項目についても調査研究に参加し、広く情報収集を行って本研究に反映させるようにした。

本研究の内容は次の三分野に大別することができる。

- (1) 高温破壊に関する調査
- (2) 疲れ破壊に関する調査
- (3) 腐食に関する調査

この調査のため、産学各界の各分野における専門家に依頼して当研究所内に調査ワーキンググループを設けた。その構成については本報告の末尾に示す。調査結果は報告書¹⁾として昭和58年3月に科学技術庁へ提出され、研究計画策定に寄与するところとなった。以下では本研究により明らかにされた各分野における基礎研究、技術の現状、問題点、今後推進すべき方向等について、上記報告書¹⁾を要約する形で述べる。

2 高温破壊に関する調査

2.1 高温機器における構造材料の問題点と課題

2.1.1 経年劣化・損傷・破壊事例とその原因

蒸気タービンの高・中圧ロータ外表面では、タービンの起動・停止・負荷変動時に過渡的に大きな熱応力が発生し、その繰返しと、定常運転時にひずみ保持の

状態によることによるクリープリラクセーションや材質変化が重畠することによりき裂が発生することがある²⁾。これはいわゆるクリープ疲労相互作用下の損傷の典型的な例で、この場合の負荷形態を模式的に図1に示す³⁾。なお、ロータ全体にクリープ変形による曲りが生ずる場合もあるが、これは大型鍛造材の内部におけるクリープ速度のばらつきが原因とされており、均一な材質とすべく、熱処理方法などに改良が図られている。またロータ中心部に、残存する未圧着空孔や介在物を起点としたき裂が遠心応力と繰返し熱応力のもとに発生、成長し、ロータが破壊、飛散した例もある⁴⁾。大型タービンケーシングは鋳造品で、熱疲労によるき裂が生ずることもあるが、その結果溶接補修が行われるため、溶接部と関連したき裂の発生も少くない。

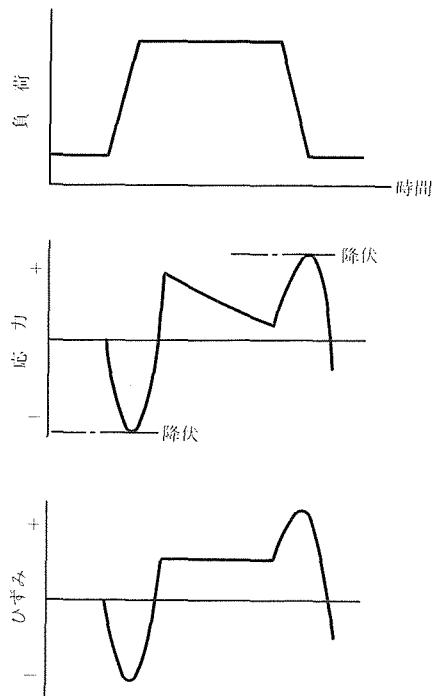


図1 起動、停止に伴うタービンロータ表面における熱応力³⁾

発電用ボイラ部材の最高使用温度は蒸気タービンよりも高く、温度に応じて炭素鋼、Cr-Mo鋼、オーステナイト・ステンレス鋼等種々の材料を使い分けている。ボイラにおける損傷は過熱器、再熱器、火炉等のチューブの耐圧部に多く起こる。一般にボイラの耐圧部材は内圧によって生じる作用応力を技術基準に定められた範囲におさえておくことにより、大きな問題は生じな

いが、チューブにおいては外表面からの腐食減肉、内圧からのスケール付着等による劣化によりクリープ破壊が起こることがある。また、ステンレス鋼とCr-Mo鋼管の溶接部では、熱膨脹ひずみの差に起因する低サイクル疲労による破壊が起こることがある⁵⁾。

ガスタービンにおいては動翼、静翼、ディスク外表面の熱疲労損傷が問題となるが、これはガスタービンとしての特色である急速起動停止に伴う熱応力の繰返しが原因の一つであり、特色を生かす上である程度避けられない問題である。むしろこれら損傷の生じる前に適確に部品の寿命を予測し、損傷が軽微のうちに部品の交換を行うのが効率的である。なお粗悪燃料を用いるガスタービンでは動翼、静翼で高温腐食が問題となっていたが、最近では天然ガスの使用が主流となり高温腐食より熱疲労の問題に重点が移りつつある。

石油精製及び化学装置の損傷は大別して、浸炭、硫化、水素侵食等の高温腐食、シグマ相脆化、焼戻し脆化等の材質劣化及び熱疲労、クリープ等による損傷に区別される。将来、実用化が期待されている石炭の液化及びガス化プラントについては、米国内のバイロットプラントの損傷事例が報告されており⁶⁾、高温損傷とみられるものは浸炭、酸化、硫化、クリープ破壊、熱疲労、熱衝撃破壊等で、全体の事例のうち20%弱を占めている。

2.1.2 高温機器の最近の傾向と材料信頼性評価の課題

火力発電プラント、化学プラントなどの高温機器では、高効率化を指向するために、装置の大型化、高温・高圧化の傾向にある。一方、高度成長期であった昭和30年代後半から40年代前半にかけて製作された多くの火力発電プラントは、運転の開始以来15~20年を経過しつつあり、大型プラント、原子力発電プラントの普及とともに次第にベースロード用としての役割が薄れ、負荷変動を調節するためのピークロード用としての役割を担うようになっている。

このような動向のもとに構造材料としては、高温域や新しい環境への適用に伴う材料データの蓄積と、これの高温強度設計への反映、及び既設備高温部材の実績データのより一層の蓄積が重要となる。なお、実機データはそれほど系統的に得られるものではない。従って今後の材料信頼性評価の大きな課題の一つは、寿命・余寿命予測技術との関連で、実機を補う長時間データの蓄積である。特にクリープ速度やクリープ破壊延性、長時間保持を伴うクリープ疲労試験データの蓄

積は不充分であり、また温度加速条件下的データよりも実用温度域でのデータの蓄積が重要である。

2.2 高温構造材料の信頼性評価の現状

高温機器の設計及び安全管理のための材料面での信頼性評価は①素材特性、②加工後の特性、及び③実使用環境下での特性、に分類されるが、この中で基本的な特性として、先ず素材特性が明確にされることが重要である。

高温構造材料の素材特性の基本的なものとして、高温引張、クリープ及びクリープ破断、高温疲労、リラクセーション及び高温腐食がある。次に、これらの特性に関する材料試験の現状と趨勢について述べる。

2.2.1 高温引張り

短時間高温引張特性データは他の特性データに比べ、かなり整備されており⁷⁾、また、ひずみ速度依存性に関する系統的な試験⁸⁾等の基礎的な関連試験研究もなされている。設計上は、高温引張強度の最低値を最も必要とするが、このような値を統計的に求める方法としていくらか提案されている⁹⁾が、より精密で合理的な方法を検討する必要がある。また、長期間使用すると、高温引張特性も低下するであろうから、使用後の高温引張データの系統的な整備も必要である。

2.2.2 クリープ及びクリープ破断

クリープ特性として、ボイラ及び化学プラントでは最小クリープ速度($0.01\% / 10^3 h$)が考慮されており、このようなデータやある一定ひずみに達する時間データはかなり得られている¹⁰⁾。しかし高速増殖炉等における高度の安全性が要求される高温強度設計においては、非弾性構造設計が必要となっており、そのため、クリープ曲線全体を構成方程式で表示することが求められるようになっているが、このようなデータは不足しており、また一般性のある構成方程式も得られていない。

クリープ破断特性については組織的かつ計画的な試験の実施⁷⁾や系統的なデータの収集がなされ、充実したデータ集が刊行されている^{7)(10)~14)}。しかし設計上必要なのは10万時間あるいは高速増殖炉におけるように、30~40万時間クリープ破断強度であるのに対し、10万時間に達するデータはほとんどない。そのため、短時間のデータから長時間の強度を予測する各種外挿法¹⁵⁾、例えば、Larson-Miller法、Orr-Sherby-Dorn法、Manson-Brown法等が用いられている。しかしながら、これらの方法はクリープ破壊機構を考慮していないうえ、実際には成立し難い仮定を前提としているため、必ずしも信頼性は高くない。

クリープ及びクリープ破断強度の最小値設定法として、米国方式とISO方式とがあり、それぞれの方式により得られる最小値は異なるため、合理的かつ統一的な最小値設定法が必要とされている。

多軸応力下のクリープ及びクリープ破断特性として特に問題となるのは内圧円筒の場合であるが、応力算定式として、平均径の式が使用されるようになっており、その妥当性が実験的に立証されている。また切欠きクリープ破断は材料選定上重要な特性として試験がなされているが、系統的なデータ収集はなされていない。

2. 2. 3 高温疲労

高温疲労データはクリープに比べ、比較的短時間で得られるが、ひずみ幅、ひずみ速度、ひずみ波形、応力集中係数等、高温疲労寿命に関係する因子が多いうえ、溶接欠陥等の材料欠陥も大きな影響を与えるため必要なデータ数は膨大なものとならざるを得ない。そのため、各種因子を包含したパラメータ表示も盛んに研究されている。

高温疲労試験法として高温引張やクリープ及びクリープ破断試験におけるようなJIS規格はないが、従来から、温度一定、変位制御で両振りひずみ条件のもとで行われるのが普通であり、ひずみ波形として三角波形が用いられることが多い。高温疲労データについても系統的な試験実施によりデータシートの刊行¹⁶⁾がなされている。

2. 2. 4 高温腐食

高温腐食として、バナジウム腐食、硫化腐食、H₂・COなどを含む低酸素ボテンシャル雰囲気による浸炭・脱炭、水素侵食などが特に問題となり、実機における損傷事故原因のかなりりを占めている。こういった問題の解決には腐食機構の解明、腐食試験・評価技術の開発、データの整備などが必要であるが、防食技術や耐食材料の開発に比べて遅れている。そのため、多くの腐食試験結果が得られていても、基本的な設定条件が一定していないため共通性の乏しいものであったり、腐食機構を踏まえていないため、解析や長時間への外挿が困難であったり、実機における腐食とはかけ離れたものであったりすることが多い¹⁷⁾。

一方、実機における腐食状況を明確に調べ、時系列的に整理・解析し、寿命管理に役立てようとするアプローチ¹⁸⁾がなされ、実用的には極めて有用なものとなっている。

2. 2. 5 リラクセーション

高温リラクセーション特性についてはボルト材を中

心にかなりのデータが報告されており¹⁹⁾、またクリープ特性との相関性が種々検討され、定性的にはよい対応性が示されているが、定量的な関係の導出は今後の課題である。

2. 3 高温寿命・余寿命予測確立のための基盤研究の現状と課題

前節において、材料の基礎特性の評価の現状を述べ、これらの試験法は比較的整備されており、データの蓄積もかなりなされていることを示した。しかし、実際の高温機器においては、かなりの長期間に亘って使用されており、例えば現在稼働している火力発電機器の半分以上は15年以上運転されており、高速増殖炉の設計寿命は30~40年を予定していることを考えると、時間依存型の材料特性データは、実際の使用条件と比べると、いずれもかなりの加速試験データといえる。このような加速的な試験データをベースにして、実使用条件における材料挙動を予測せざるを得ないが、この予測を信頼性の高いものとするには、材料内で生じている損傷や劣化等の現象の把握、それらの生成機構や最終的な寿命となる破壊等の機構を明らかにし、その上で理論的な裏付けをもった予測法を構築していくことが急務である。

高温構造材料については時間依存型の材料寿命に関する現象の解明やそれを踏まえた理論式の導出は比較的進んでいるといえる。このような基礎的なアプローチの現状と課題を次に記す。

2. 3. 1 高温破壊過程に関する現象論的研究

金属材料の破壊様式は温度の上昇及び応力の低下に伴い、粒内破壊から粒界破壊へと変化する。粒界破壊は空洞の核形成、成長、合一結合、そして最終破壊の一連の過程からなる。空洞は、粒界の三重点に生成され、楔型状の形を有するものと、粒界の析出物や介在物粒子のところに生成し、丸味をもつたものとに大きく分けられるが、粒界破壊条件の中でもより高温・低応力になるにつれ、楔型状から球状の空洞に変化する。空洞は拡散のみによって形成される場合もあるが、多くは粒界すべりにより、粒界上の不規則部分に応力集中を生じて生成する。また粒界の形態に加えて、粒界の性格・構造及び粒界移動の容易さも粒界破壊に大きな影響を与える²⁰⁾。従って、微視的な観点からも破壊過程をより明らかにしていくためには、粒界の性格・構造の決定など、より掘り下げた研究や、超高压電顕、走査電顕(SEM)、あるいはSEM-エレクトロンチャンネリングパターン(ECP)などを用いた直接的な情報が得られる方法による研究が必要である。

2. 3. 2 高温破壊の理論的研究

実用上問題となる高温粒界破壊機構の考え方は粒界すべりにもとづく機構と空孔凝集にもとづく機構がある。粒界すべりにもとづく方法では定量的な取り扱いがなされ、Evans²¹⁾及びRajら²²⁾は破断寿命を予測できる理論式を導出している。空孔凝集機構にもとづく理論は精密化を加え、空洞の非平衡成長、空洞周囲の力学的拘束下での成長、結晶変形により促進された成長等を考慮した理論が提案されている。

高温疲労粒界破壊に関しては、粒界すべり及び粒界移動の役割を明確にした上で、寿命を求める理論の導出が望まれる。

高温破壊機構は温度・応力によって移り変わっていくが、寿命予測を行うには、どのような破壊機構が支配的に働くかを正確に把握することが必要であるから、破壊機構の変遷を定性的でなく、正確な破壊機構領域図として、理論的な指針に基づきかつ実験的な裏付けをもたせて、作成していくことが極めて重要である。このようなアプローチ²³⁾²⁴⁾は最近系統的になされ始めている。

2. 3. 3 材料劣化・損傷の評価に関する研究

高温クリープにおける材料劣化の主要な原因是、析出物の凝集粗大化、転位構造変化、粒界形状変化等の組織変化である。このような材料劣化因子の定量的な把握法の検討²⁵⁾及びクリープ速度と関連づけたパラメータ表示法の研究²⁶⁾が鋭意なされている。しかし、寿命・余寿命予測に貢献するような成果を得るにはより系統だった研究が必要であろう。

高温粒界破壊に直接結びつく損傷としては粒界の空洞やき裂である。このような空洞等を密度測定により定量的に把握し、寿命との関連を求める試みがなされているが²⁷⁾、まだ緒についた段階であり、今後重点的に進めるべき研究分野であろう。

2. 3. 4 高温腐食に関する基礎研究

高温腐食として、硫化腐食、ハロゲン腐食、バナジウムアタック、硫酸塩腐食、浸炭・窒化が特に問題になるが、これらの腐食現象が単独で起こる場合の耐用限界温度をステンレス鋼について、図2に示す。

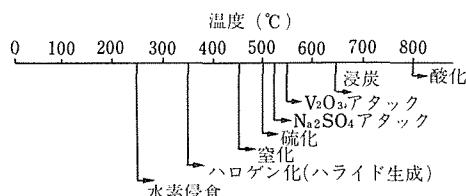


図2 各種の乾食と温度の関係 (18-8ステンレス鋼)²⁸⁾

高温腐食の問題は材料と腐食環境との組合せにより特徴的な振舞いを示し、極めて個性的な現象を示す。寿命予測等にはこれらの現象を統一的に解釈し、一般則を導き出すことが求められるが、そのためには基礎的な研究として、保護性酸化皮膜の生成と皮膜の破壊及び剥離や雰囲気からの硫黄等の粒界侵入等の基礎的機構を明らかにすることが重要である。

2. 4 高温における複合環境下の寿命評価の現状と課題

高温機器の部材は複雑な力学的な負荷に腐食等の化学的な環境が加わり、かなり複雑な条件下で実際は使われる。このような実機使用条件下での寿命予測を行うには、各種基本材料特性が複合した時の寿命評価を行う必要がある。複合環境下の寿命評価として、高温構造材料において特に問題となっているのはクリープ・疲労相互作用下における寿命評価と特殊雰囲気下における強度評価である。

2. 4. 1 クリープ・疲労相互作用下における寿命評価

クリープ・疲労相互作用下の寿命評価法として、現在最も広く用いられているのはRobinson-Taira則と呼ばれるもので、疲労損傷Df(破断繰返し数比)及びクリープ損傷Dc(破断時間比)の累積損傷値が1になると破壊するとしている。

$$D = Df + Dc = 1 \quad (1)$$

一方、Mansonら²⁹⁾はひずみ範囲分割法を提案している。これはひずみ成分を引張りと圧縮及びすべり面でのすべりと粒界すべりとの4種に分け、それぞれのひずみ成分による疲労の累積損傷則により寿命評価を行うものである。

Robinson-Taira則におけるDは1にならない場合の方が多いこと、またManson法による寿命評価を行うには膨大な実験を必要とすることなど欠点が多い。そのため、いろいろ新しい試みがなされているが、その有効性はまだ実証されるに至っていない。

2. 4. 2 特殊雰囲気下でのクリープ及び疲労寿命評価

クリープ及びクリープ破断特性に及ぼす雰囲気効果は材料-雰囲気界面の反応によって特徴づけられ、その結果として、強化に働く場合も弱化に働く場合もある。雰囲気弱化の著しい例として、ニッケル基超合金の高温硫化腐食によるクリープ破断強度と延性の著しい低下がある。この低下はおもに粒界侵食による。また脱炭もクリープ強度を低下させる。浸炭は一般には強化作用を示すが、ステンレスボイラ管の場合には逆

にクリープ破断強度の低下を招く。

高温疲労に対する雰囲気の影響は大きく、その疲労き裂の発生及び伝ばの影響を表1にまとめた。高温疲労に関するてもクリープと同様、基礎的な機構を踏まえた定量的な取扱いはほとんどなされてなく、今後の研究課題となっている。

表1 疲労き裂の発生・伝ばに及ぼす雰囲気効果^{30)~32)}

き裂発生に及ぼす効果	き裂伝ばに及ぼす効果
1.酸化による可逆的変形 (粒界すべり、粒界すべり) の阻止(↓)	1.脱炭等による強度低下(↑) 2.粒界酸化・腐食による延性低下(↑)
2.表面皮膜の破壊あるいは はく離による表面欠陥の 生成(↑)	3.破面酸化物によるき裂開口点の上昇(↓) 4.酸化物による荷重負担(↓) 5.酸化物によるき裂の再鋭化 の阻止(き裂先端の鈍化)(↓)

(↑)促進効果、(↓)阻止効果

2.5 高温構造材料の劣化・損傷の検出及び測定技術の現状と課題

高温で長時間使用された機器部材では、各種の材料劣化・損傷が認められている。そのため、機器の信頼性の確認と余寿命の推定精度の向上を画るために、長期使用中の実機を直接調べ、劣化・損傷の検出と定量的な測定を行う手法の確立が望まれている。以下劣化・損傷の代表的なものと考えられるクリープ、疲労及び脆化について、それらの検出、測定技術の現状を述べる。

i)クリープ損傷の検出

長期使用した高温部材などから試験片を採用してクリープ破断試験を行い、直接的な劣化・損傷の検出と余寿命の推定が行われている。使用前のクリープ破断データがない場合には明確なことが言えないことがあるが、劣化・損傷の顕著な場合やほとんど認められない場合など各種の例が報告されている³³⁾。しかし、破断試験中に生じる組織変化の影響で、余寿命の推定値が破断試験条件で大幅に異なることの指摘もある³⁴⁾。

反応管やボイラ用鋼管では全長、たわみあるいは外径の寸法変化を測定することにより、余寿命を推定する試みがある。経年的な追跡調査は容易であるが、破断時の変形が小さい場合や形状が複雑な機器への適用は疑問である。また、SUS 321 ボイラ過熱器管の余寿命をα相の定量観察により推定する試みもなされている³⁵⁾。キャビティの量と余寿命を対応づける試みもある。

キャビティの定量的測定の簡便法として密度変化の測定がある。

ii)疲労損傷の検出

実機から試験片を採取し疲労試験を行うこともあるが、一般に適切な試験片を採取することは困難である。また疲労損傷の検出においても加速して行われる疲労試験の条件の設定が重要である。

X線回折法は室温の疲労損傷検出法として有効と言われているが、高温の疲労に対しては繰返し変形による軟化現象を検出するに止まり、疲労損傷の定量化は困難とされている。

き裂観察による損傷の検出を基とした余寿命推定法を考えられるが、実機における検討例は見当らない。それは、表面酸化や腐食がその観察を困難にすることと、き裂が認められると削除し再使用するといった現場的方法で済ませていることによっている。

iii)ぜい化の検出

ぜい化の定量的な検出は、現在のところ破壊試験によるしかないが、化学組成で表わされるぜい化係数の利用などが非破壊的推定として有効であろう。

以上のような現状において、機械的な破壊試験は最も直接的な方法であるが、試験条件や試験法の妥当性に検討を要する課題が少くない。キャビティや微小き裂の観察ではより精度の高い定量的観察法の開発が必要である。なお、実機において非破壊的に検出する方法、実機の機能をそこなわず供試材を採取する方法の開発が望まれる。また実機における試行を積極的に行い、成功例と失敗例を積み重ね、適用範囲を見極める実際のデータの蓄積が必要である。

3 疲れ破壊に関する調査

3.1 設計及び保守管理における寿命・余寿命予測の現状と問題点

3.1.1 機械構造物の疲れ寿命予測

機械構造物の設計における疲れ寿命予測法としては、現在、ほぼ次のような手順によるものが一般的である。

- (1) 実働応力・環境の把握——実働状態での外力に対する構造物の応答としての応力、温度、腐食環境等の把握。
- (2) 応力頻度分布の決定——レンジペア・ミーン法³⁶⁾、レインフロー法³⁷⁾などによる実測波形の整理。
- (3) 設計寿命曲線の決定——修正マイナ則などによる累積損傷を評価するためのS-N曲線の決定。
- (4) 損傷評価と寿命予測——設計寿命期間中における疲れ損傷を直線被害則などにより評価、寿命を

予測。

ここで(1)ではFEMによる応力解析に代る簡易弾塑性計算法、(3)では平均応力効果の取扱い、(4)では累積損傷値の応力頻度分布依存性と材料、環境による違い、特に $10^8 \sim 10^9$ 回といった超高サイクル領域の疲れデータの充実などが問題点として指摘されている。

3. 1. 2 構造部材の欠陥評価と寿命予測

前項と同様に、作用応力や使用環境の評価は基本的に重要であるが、構造部材では設計、製作、保守管理の各段階における欠陥の検出と力学的評価が特に重要である。現在、米国機械学会ASMEのボイラ及び圧力容器設計コードSec.XI、英国規格BSI-PD6493、日本溶接協会規格WES-2805などに破壊力学による欠陥評価法が導入されており、広く用いられている。

図3は破壊力学による欠陥評価と寿命予測の流れを示したもので、特に図中のa、bについては非破壊検査の精度と信頼性、c、dでは先にも述べたように簡易計算法、eでは三次元問題に対する計算の省力化、f、gでは温度、腐食環境も含め、さらにより広い応力変動条件にも成立つき裂伝ば速度則の確立などが解決を急がれる課題として指摘されている。

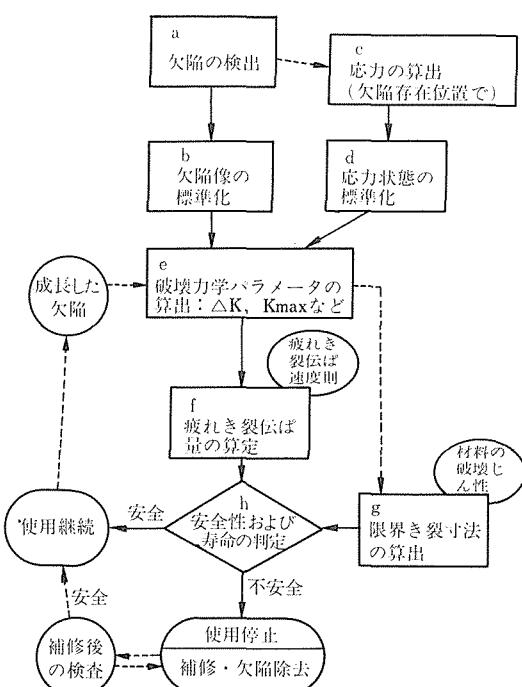


図3 破壊力学による欠陥評価と寿命予測の流れ

3. 2 疲れ寿命・余寿命予測に関する基礎研究の現状と問題点

3. 2. 1 疲れき裂の発生と伝ば

材料の疲れ破壊は表面の結晶中に起こる辺りの繰返しと、それにより発生したき裂の辺り帶に沿う初期伝ば過程を含む第1段階と、巨視的には最大引張応力面に沿う伝ば過程の第2段階に分けられる³⁸⁾。疲れ破壊の機構も含めた基礎研究は最近でも精力的に進められているが、主として力学因子に支配される第2段階に対し、第1段階は材料の微視組織に敏感で、したがって材料因子の影響が大きく、種々の観点から研究が行われている。

疲れき裂が発生するまでの過程では、材料は巨視的に連続体とみなされ、いわゆる繰返し変形特性が材料の力学的特性を表しており、それがき裂発生の機構と抵抗に直接関与していると考えられる。この面では透過電顕による微視組織や転位構造の観察³⁹⁾⁴⁰⁾などが重要な手掛りを与えるが、ひずみの繰返しに伴う軟化、硬化の挙動と密接に関係のある塑性ひずみの局所化の機構など、未解決の問題も多い。

一方、第2段階の疲れき裂伝ばに関しては、伝ば速度 da/dN が応力拡大係数範囲 ΔK の指数関数で表されるとするパリス則、その関数関係から外れる下限界 ΔK_{th} と上限界 $(1-R)K_c$ (R :応力比、 K_c :破壊じん性)、並びにパリス則の積分による寿命 N_f の予測(図4)などの手法はほぼ定着しており、特にき裂閉口現象の認識⁴¹⁾が一般化し、温度や腐食環境によるき裂伝ば速度の変化を説明するために種々の研究が行われている。実用面でも重要な変動荷重下のき裂伝ば⁴²⁾、溶接継手などに避け得ない残留応力の影響⁴³⁾、衝撃荷重下のき裂伝ば⁴⁴⁾、低温や中高温での挙動、破壊力学で対象とする通常のき裂より小さなき裂の伝ばが、同じ応力拡大係数で考えると大きいき裂より加速されることなど、解決を要する問題も多い。

3. 2. 2 構造材料の基盤的データの整備

構造用金属材料の疲れ特性に関する各種のデータについては、機械や構造物の設計等に直接必要な基礎的情報であるだけに、その集積整備が重要とされ、諸外国においても一層活発化している⁴⁵⁾。しかし通常は、データの大部分は多数の研究機関が独自の研究目的のもとに行った試験結果を文献などから収集したものとなるため、データの質、量等に偏りがあり、一般にかなりのばらつきを含むものとなりがちであり、利用に際して問題を生じやすい。

これに対し、当研究所が昭和53年から継続的に発表

も極めて局所的な現象を定量的に捕え得るものでなければならぬが、疲れ損傷の評価技術として十分な段階に達しているものは少ない。各論的には次のようにある。

- (1) X線法——回折線強度分布のパラメータ変化に注目した測定が古くから行われており、細束X線や白色X線の利用も試みられているが、実効性の点で問題も多い。
- (2) 磁気的方法——磁気ひずみヒステレスなどが古くから検討されている。比較的大きな表面開口きれつめの磁気探傷法は実用されているが⁴⁷⁾、プローブの小型化、高感度化など課題も多い。
- (3) 溝電流法——いわゆる溝電流探傷法として表面欠陥検査等に実用されているが⁴⁷⁾、疲れへの適用には多周波数法など検討課題も多い。
- (4) 超音波法——いわゆる超音波探傷法は内部欠陥や内面開口き裂の検出に広く実用されているが⁴⁷⁾、疲れへの適用としては収束探触子、防害エコー処理、CT法など精密・高精度化とデータ収集・信号処理の高度化が要件であり、レーザ利用技術⁴⁸⁾～⁵⁰⁾など、新技術も期待される分野である。
- (5) その他——AE、エキソ電子放射、電気抵抗、また上記各項の組合せ利用など。

3.3.2 損傷形態の定量解析

疲れ寿命・余寿命の予測における問題点の1つは、実機寿命に較べ遙かに短時間の実験室データを長時間側に外挿して考える必要がある点である。現時点では実機での損傷形態と短時間試験材の損傷形態を比較し、考えられる損傷機構が同一のものであるかどうかを判断することが、このような外挿の妥当性を検討する出発点である。この意味で従来は定性的にしか行われることの少なかった損傷形態の定量評価法の開発が極めて重要と考えられる。

各論的には走査電顕によるステレオ写真を含めた画像情報の利用、レーザスペックリングやホログラフィ等の技術の利用、各種画像処理技術の導入などによる形態分析技術の確立と、X線マイクロアナライザ等による分析との組合せによる総合的な損傷解析技術の開発が緊要であると指摘されている。

3.4 複合環境下における疲れ寿命・余寿命予測に関する研究の現状と課題

3.4.1 中性水環境下の腐食疲れ

中性水溶液環境下で高繰返し数領域で使用される機械の設計応力は、一般に空気中の疲れ限度に比して十分に低く抑えられるため、力学的な作用のみで損傷が

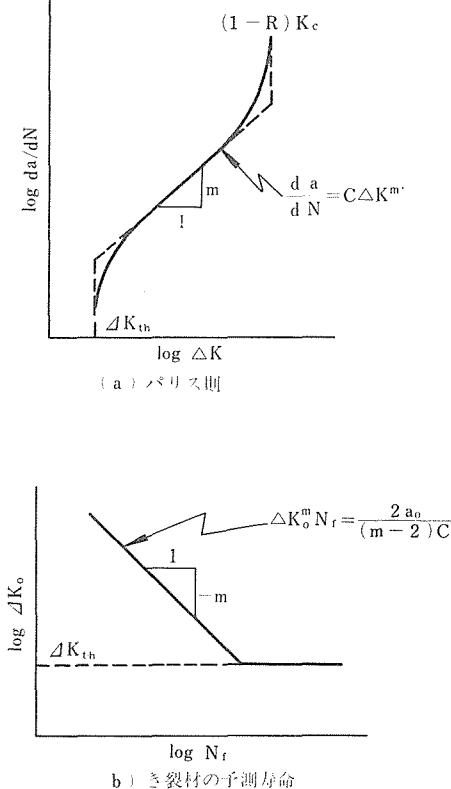


図4 パリス則とその積分による寿命予測

している国産金属材料の疲れ特性データシート⁴⁶⁾は、機械構造用材料、構造用材料の溶接継手、高温機器用材料の各種基準的疲れ特性について、新らに系統的試験を行った結果が示されており、標準参考データとして大きな意義をもつものと言え、今後も引き続き充実する必要性が指摘されている。

3.3 疲れ損傷の評価技術に関する研究の現状

3.3.1 非破壊検査的評価

疲れ損傷の初期的現象は、前にも述べたように、材料表面の結晶中に起こる辺りの繰返しと、辺り帶に沿う微視き裂の発生・伝ばの過程（第1段階）であり、引続きその後の大きなき裂としての伝ば過程（第2段階）を経て破壊に至る。機械、構造物では第1段階の過程は基本的に応力集中部や潜在欠陥の周囲などに限定され、極めて局所的である。また第2段階のき裂伝ば過程では、疲れ損傷の進行がき裂の先端部分のみに限定される。したがって非破壊検査的評価方法として

進行することではなく、損傷は時間の経過とともに腐食作用を受けて孔食や減肉などを生ずることにより始まる。これに対し全寿命の大部分がき裂伝ば過程であるような低・中繰返し数領域では、潜在欠陥等からのき裂伝ば寿命で評価する必要がある。

小型試験片の破断寿命特性は実機の大型部材のき裂発生寿命に対応すると考えられるため重要であり、腐食疲れにおいても古くから研究されている⁵¹⁾⁵²⁾。腐食疲れに対する影響因子は多いが、力学的因子として応力条件、繰返し速度、波形効果、応力集中効果などが研究され、環境効果として腐食液の種類、濃度、温度、電位、pHなど、また材料因子として化学成分、熱処理その他の材質や強さレベルなどが研究されている。

問題点としては図5⁵³⁾に例示するように、通常の10⁷回や10⁸回までの試験からは予測のつかないくらい、長時間側の疲れ強さが低下する場合のあることで、実機の寿命予測を精度良く行うためにはどうしても長時間試験を行う必要があると考えられている。この意味で加速試験法の開発は重要課題の一つと言える。

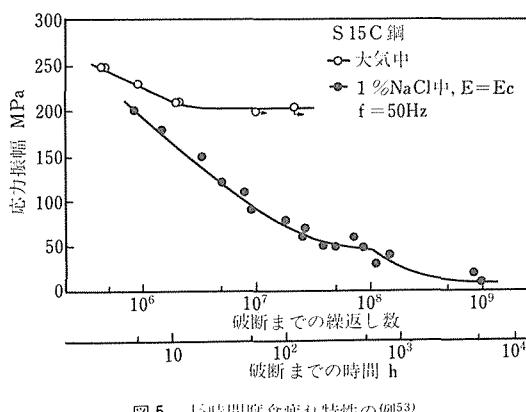


図5 長時間腐食疲れ特性の例⁵³⁾

一方、き裂伝ば寿命の予測に対しても、伝ば速度に対する力学・環境・材料の各因子の影響を確実に把握し、定量化する必要がある。腐食疲れによるき裂伝ばには、前述したき裂閉口現象⁴¹⁾の効果がき裂内の腐食のために影響を受けやすく、空気中とは違った複雑な挙動を示す。き裂の閉口現象は作用応力拡大係数のうち、き裂が閉口して伝ばに有効に寄与する部分の割合、すなわちき裂閉口比を用いて評価されるが、閉口比に対する諸因子の効果については多くの課題が残されている。

3. 4. 2 特殊環境下の腐食疲れ

機械構造物の使用環境の苛酷化、高強度材料の使用等のため、特殊かつ多様な環境下において腐食疲れに起因する破損事故が少なからず生じていると言われる。そのうち石油及びエネルギー関連産業機器等の構造材料に関しては、特にH₂S、SO₂、CO₂等の工業ガス環境における腐食疲れに関心がもたれ、研究が行われている。

主なものをあげると、H₂Sを含む原油中のラインパイプ鋼⁵⁴⁾、H₂SやCO₂を含む食塩水中でのサッカロッド鋼⁵⁵⁾、地熱蒸気中の403及び422ステンレス鋼⁵⁶⁾、または13CrMo及び3.5NiCrMo鋼⁵⁷⁾など実機環境中の試験があるが、より普遍性のある知見を得る目的で種々の工業ガス環境の成分や温湿度制御を行えるようにした試験装置を試作して種々の研究を行っている例⁵⁸⁾も注目すべきである。

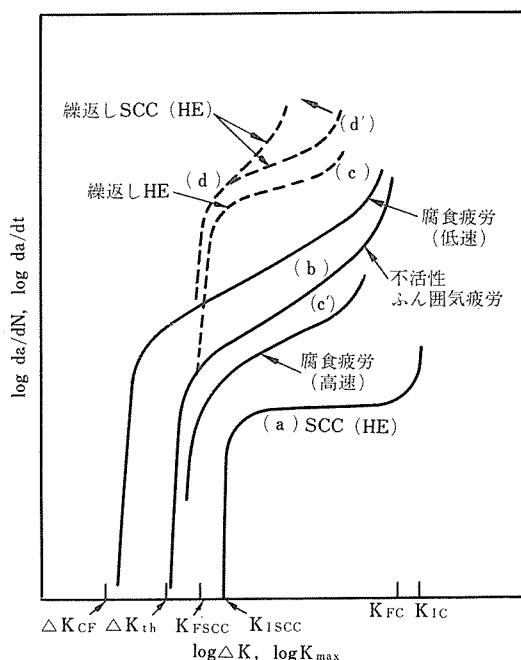
また今後推進すべき課題としては、先ず各影響因子の効果を定量的かつ系統的に明らかにすべきことが先決であるが、特に高繰返し数、長時間領域のデータを充実すべきことが強調されている。また必ずしも特殊環境下の疲れに特有の問題ではないが、低き裂伝ば速度領域へのデータの外挿法、非金属介在物や金属組織との関係も考慮した腐食ピットの発生機構、微小き裂の発生・伝ば機構の追求、き裂伝ばの加・減速因子に関する力学的及び電気化学的研究、また超音波疲労など、多くの課題が指摘されている。

3. 4. 3 腐食疲れ・応力腐食割れ相互作用

高強度材料の開発と普及に伴い、腐食疲れ(CF)に重畠して、水素せい化割れ(HE)も含めた意味での応力腐食割れ(SCC)による害作用が注目されるようになって来た。

図6は腐食疲れ・応力腐食割れ相互作用下でのき裂伝ば速度da/dtもしくはda/dNと応力拡大係数K_{max}もしくは△Kの一般的な関係を図示したものである⁵²⁾。図中の各曲線に付した記号(a), (b)……について要点を示すと次のようである。

- (a) 静荷重下のSCC——下限界値K_{ISCC}のデータが重要であるが、信頼できるデータは少い。
- (b) 空気中(不活性雰囲気中)の疲れ——下限界値△K_{th}付近ではき裂面のたたき合いによるフレッティング酸化がき裂閉口を助長するが、十分解明されていない。
- (c) 腐食疲れ——下限界値K_{CF}付近ではき裂先端における応力助長腐食溶解が伝ばを支配すると考えられ、この面からの長寿命推定法を確立する必要

図 6 き裂進展速度と応力拡大係数の関係 ($R \geq 0$)

がある。また高繰返し速度では空気中の特性に近付くが、腐食生成物によるき裂閉口現象（くさび効果）のため(c')のように空中特性より下側になる場合もあり、十分解明されていない。

(d) 腐食疲れ・応力腐食割れ相互作用——大応力が低繰返し速度で変動するとき繰返しSCC、高い静荷重に重畠した小応力が高繰返し速度で変動するとき動SCCと呼ばれる現象が起こり、伝ば速度が著しく加速される。繰返しSCCは下限界値 K_{FSCC} 以上で起こり、繰返し速度や波形、応力比効果が大きいが、全体としてデータの集積も十分ではなく、今後推進すべき課題である。

4 腐食に関する調査

4. 1 腐食データの確率統計的取扱いの現状と問題

点

孔食等の局部腐食を生ずる場合、腐食試験の結果は大きなばらつきを示す。これは現象自身が確率的性質を有することに由来している。したがって腐食データの確率統計的取扱いは局部腐食データをいかに取扱うかに帰着する。また最近は上述の立場に加えて、腐食データを信頼性工学に基づいて評価する方法の確立が急がれている⁵⁹⁾。すなわちシステムの信頼性を定量的に

評価するためには、システムを構成する材料の腐食データも信頼性工学の要求する確率統計的取扱いに耐えるデータとして提示される必要がある。以下にこの分野の研究と応用の現状、及び問題点を述べる。

4. 1. 1 局部腐食

局部腐食において問題となる確率分布としては正規分布、対数正規分布、ポアッソン分布、指数分布、極値（二重指數）分布、ワイブル分布などがある。

(1) インヒビターと二項分布

Nathanら⁶⁰⁾は油井用の各種インヒビターの防食効果を検討する過程で、インヒビター効率とその標準偏差との間に一定な関係があることを見いだした。すなわち、抑制能の小さなインヒビター及び完全な抑性能を示すインヒビターでは、腐食値のばらつきが小さいが、中間の抑制能のものはばらつきが大きく、インヒビター効率 ϵ と分散 μ との間に、

$$\mu = 1.88\epsilon(1-\epsilon)$$

なる放物線関係が成立することを見いだした。Nathanは上式の説明においてポアッソン型の確率分布を考えているが、これはむしろベルヌーイ試行に従う二項分布に従うとして説明するのが妥当である。Nathanはインヒビター効率の判定は、ばらつきの少ない $\epsilon = 90\%$ をもって行うべきことを提唱した。従来、この提案は注目されることが少なかったが、インヒビター効率の正確な判定を行う場合、このような観点からの検討が必要であろう。

(2) 孔食発生とポアッソン分布

孔食発生がポアッソン過程に従うことはすでにEvans, Mearsらによって明らかになっているか⁶¹⁾、孔食同士の相互抑制あるいは相互促進効果が重要である。これに関連した研究として増子⁶²⁾によって導入された均一度関数 H およびポアッソン分布からの偏りを表わす D によって、孔食の相互作用が定量的に表わされる⁶¹⁾。最近画像解析装置が長足な進歩をとげているので、孔食の二次元分布の測定は容易に行うことができる。増子の関数を用いて腐食度を定量化する装置の普及が望まれている。

(3) 孔食、すきま腐食誘導時間と指數分布

最初に孔食やすきま腐食が発生するまでの誘導時間は指數分布に従う。指數分布は信頼性工学における偶発故障期の信頼度を決定しており、指數分布から得られる故障率 λ の値は、実用材料の耐環境性を表わすパラメータとして重要である。従来の材料の耐食表に加えて、材料/環境別の λ の値が求められることが望まれる。

(4) 孔食最大深さの予測の極値分布

孔食やすきま腐食などでは深さ最大値が重要である。この最大値分布は極値分布（二重指數分布）に従うことが明らかにされている⁶¹⁾。石油パイプライン、石油タンク底板、軟鋼製含水溶剤タンク胴板、銅製熱交チューブのアンモニアアタックなどの最大孔食深さの推定に適用されている。

(5) 硫化物腐食割れ臨界ひずみとプロビット解析

プロビット解析は薬効試験に広く用いられている。疾病的治ゆ率に対する薬の有効濃度を決める場合、50%治ゆ率を薬濃度Cの対数値 $\log C$ を LD50 (medium lethal dose) として決定する。プロビット法は対数正規プロットを最尤推定によって直線化する手法を手順化したものであって、腐食分野への応用はFraserら⁶³⁾による高張力鋼の硫化物腐食割れ臨界ひずみ Sc の決定に用いられた。手法自体は医学薬学の分野で広く用いられ、確立された方法となっており、インヒビターの効力試験に適用が考えられる。

(6) 腐食寿命と残存寿命解析

信頼性工学の手法は有用であるが、腐食学にとって医学、生物学で用いられている残存寿命解析の視点も有用である。腐食学と医学との間には多くの類似点があり、薬効試験や寿命解析の考え方は腐食研究にとって極めて理解しやすい。これらの手法の腐食問題への適用は容易であろう。

4. 1. 2 応力腐食割れ

(1) 対数正規分布による解析

3%NaCl中のAl合金、MgCl₂中の310鋼、硝酸水溶液中の鋼線、高温純水中の銳敏化304鋼等のSCC寿命は対数正規分布に適合するとして解析されている。そのSCC発生／成長過程の確率論モデルは明確に示されていない。

(2) 極値による解析

SCC発生過程に最弱リンクモデルをあてはめ、寿命分布を極値（最小値）分布に適合させる試みが近年多く行われている⁶⁴⁾。最大値あるいは最小値を取り扱う分布は三つのタイプの分布に分類されるが、中でも最大値を取り扱うGumbel分布、最小値に適用されるWeibull分布がよく用いられている。

SCC寿命データをGumbel分布を用いて解析した事例はほとんどない。一方、Weibull分布に適合するとし解析されたSCC破断寿命データの例は多い。直線の勾配は第III漸近分布の式における形状パラメータ m の値に対応するもので、SCC寿命の信頼性評価手法の確立の上から m 値と負荷応力、環境因子等のストレス・

レベルとの関係についてのデータの蓄積が望まれる。

(3) 指数分布による解析

指数分布はポアソン確率過程と密接に関係した基本的な寿命分布で、炭素鋼の遅れ破壊寿命が指数分布に適合する例としてあげられる⁶⁵⁾。

(4) SCC寿命の信頼性評価

従来のSCC研究における寿命試験では高々数本の試験片の破断寿命値の平均値等の比較から、単に材料相互の耐SCC性の比較を行うにとどまっていた。沸騰水型原子炉配管系における銳敏化304鋼のSCC損傷では⁶⁶⁾、原子炉の耐用年数以上SCCを生じない対策が要求された。このため信頼性工学の手法⁶⁷⁾を用いてSCC寿命を評価し、必要とされる信頼度で寿命を保証するSCC寿命試験を実施する必要を生じた。Postら⁶⁸⁾は図7に模式的に示すように、基準材と代替材とのSCC寿命が、平均寿命のみ異なり、分散の等しい対数正規分布に従うと仮定して、寿命の信頼性評価法を提案した。

これは寿命の確率分布を考慮に入れ、最小値分布の取り扱いを導入した点でSCC寿命評価法に大きな進歩をもたらした。

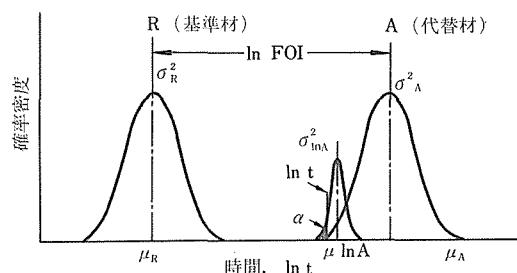


図7 対数正規分布に基づく信頼性評価

(5) 今後の課題

前述のPostら⁶⁸⁾のSCC寿命の信頼性評価法はSCC寿命評価に大きな進歩をもたらしたが、寿命分布を対数正規分布とした仮定、及び基準材と代替材との寿命分布の分散が等しいとした仮定が正しく成立しているか否かを検討する必要がある。Weibull分布等の他の分布を仮定した場合を含めて、信頼性評価はまだ確立した手法になっていないと言えるが、その有用性は明らかであることから今後の研究の進展が期待される。

SCC寿命分布がいかなる確率分布に適合するかを決定するためには、SCC寿命を支配する素過程の確率モデルを構築し、その正当性を実験的検討により実証する必要がある。

また、実験室試験における寿命評価から実環境におけるPerformanceを予測するためには、SCC寿命分布に及ぼすストレス・レベル（負荷応力、環境因子の苛酷性等）の影響が明らかにされなければならない。

4.2 腐食データの整理状況と必要とされるデータ

(1) 湿食

各種の腐食データが図表及び数値表としてまとめられているが、新材料の開発は速いテンポで進んでおり、それらの適用条件をすみやかに知ることができる耐食表の見直し、腐食データベースの確立が望まれる。

(2) 応力腐食割れ

多管式熱交換器の使用実績アンケート調査及び解析、各種実機での損傷事例、各種塩化物環境下でのSCC-電位-pH図が作成されている。一方、高強度鋼、高力アルミニウム、チタン合金のSCCに対しては破壊力学的観点からの整理がすすみ、バテル研究所の出版になる“Damage Tolerant Design Handbook”⁶⁹⁾は破壊力学的特性値のデータが広範に収集されている。

(3) 高温腐食及び水素侵食

高温腐食の研究では、主に純粋環境中で腐食機構の解明を目的としたものが多く、実機の寿命予測には直接は使えない。これらのデータは放物線速度定数 k_p ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) で整理されている。今後の課題としては実機データの収集、高温での繰返し酸化におけるスケールの割れ特性データと実機環境での耐食性の相関を検討する必要がある。

水素侵食に関してはネルソン図のほか、内外の文献調査、事例収集カードの作成などが行われている。今後の課題として水素侵食に及ぼす合金元素、組織など材料側因子、水素分圧、温度、水分などの環境因子、負荷応力の影響などの解明が必要である。

4.3 構造材料の腐食寿命設計の現状と課題

(1) 腐食しろの考え方

圧力容器、熱交換器、配管類などに関する国内外の規格類では腐食しろの標準値を規定しているが、いずれの場合も、基本的条項以外は装置の発注者と設計者の間で腐食しろを決定することにし、全面腐食を対象としているが、局部腐食に対する注意事項を付記している。耐食材料を使用する場合、ライニングによる防食措置を講じる場合は腐食しろが見込まれていない。

(2) 設計（許容）応力

石油精製、化学装置、火力発電などの装置の材料設計に用いる許容応力はその装置の該当する法規及び規格に定めた値によっている。しかし、許容応力の算出方法はいずれも大差なく、大体次の項目に該当するよ

うである。

i) 低温範囲

- a. 引張強さの $1/4$
- b. 耐力(0.2% 歪)の $2/3$ または $5/8$ 、オーステンサイト系合金または非鉄合金は 0.9

ii) 高温範囲

- a. 10万時間クリープ破断応力の平均値の 67% または最小値の 80% の低い方の値
- b. $0.01\%/1000\text{h}$ のクリープ速度を与える応力の平均値の 100%

4.4 耐食材料及び防食法の選定と寿命

4.4.1 湿食

炭素鋼は安価な材料として、とくに中性の天然環境では重要で、それ自身は耐食性が不十分で経済性及び寿命を堪案して塗覆装、電気防食、インヒビターなどが適用されるのが一般的である。

不動態化により耐食性を与えるステンレス鋼や高合金では孔食、すきま腐食、応力腐食割れなど局部腐食が重要で、とくに環境中の塩化物の存在が問題となる。このような局部腐食の発生する条件を鋼種ごとに塩化物濃度、温度、溶存酸素濃度、pHで規定することが試みられているが、決定的な集大成となっていない。問題の一つは実験室的試験に比べて、実環境でははるかに低い塩素濃度で局部腐食を生じていることで局部濃縮が想定されなければならないが、なおこの推定は容易でない。また局部腐食が発生した場合の腐食速度がどの程度であるか、寿命推定の上で必要となるが、一般に局部腐食は不動態表面のマクロセルによる電流集中があるので、一義的に決め難いところがある。

4.4.2 応力腐食割れ

SCCの発生は基本的に材料、環境、応力の三要素の組合せた条件で起こるとされる。耐食材料の選定にあたって、この三要素が重ならない条件を見いださねばならない。すなわち、材料要因として化学成分、加工、溶接など、応力因子として引張下限応力、残留応力が重要である。また環境因子は広範な要因を含むが、すきま腐食を起点とする場合も多く、構造面の配慮が必要である。実験室的な加速条件と実機環境の相関性を見いだすこと、モニタリング技術の開発も重要なである。

4.4.3 高温腐食及び水素侵食

一般には耐酸化温度限界は通常その材料の高温強度から規制される耐用温度より高いので、耐酸化限界温度が問題となることは少ない。しかし、スケールの剥離に関するデータ、低融点デポジットの付着によるバ

ナジウムアタックや硫酸塩腐食は耐用温度以下で起こる腐食現象として重要であるが、これらのデータは乏しい。水素侵食についてはネルソン線図に対する材料の応力、環境条件として H_2O , H_2S , とくに HCl の影響などを明らかにする必要がある。

4. 5 構造材料の腐食損傷・余寿命評価

4. 5. 1 基礎研究の現状

腐食反応の基本としての鉄腐食機構の解明に関する速度論的研究は、従来酸性溶液を用いたpH依存性の面から検討されたものが多かったが、今後はpH、アニオン種、とくに緩衝特性を考慮した速度式の提案が望まれる。

高温腐食における速度論的研究は従来、保護皮膜の形成される過程に重点が置かれていた。しかし、高温腐食は保護皮膜の形成、破壊、再生の三つの素過程の繰返しと考えられるところから、これらのすべての過程を含んだ速度式を構築していくことが重要である。

4. 5. 2 腐食モニタリング及び非破壊検査と余寿命評価

スプールテスト、溶出金属イオンの分析、電気抵抗法、電極電位の測定、分極抵抗法、水素透過量測定法などが腐食モニタリング法としてあげられる。一般にこれらの方法は全面腐食を対象としたときに理想的な結果をうるが、局部腐食発生の探知が困難な点が課題となっている。わが国における研究動向は測定の高精度化、計測回路の高級化を志向しており、工業からの要請は試験片や電極構造の簡素化、標準化、堅牢性、実機への着脱の容易性に向けられている。いずれにしても余寿命評価を意識したモニタリング技術が行われていないのが現状である。

非破壊検査法としては超音波厚さ法、放射線法、渦電流法、AE法などがある。超音波による食孔、割れの検知、渦電流法による孔食、SCCの検知に利用が広がっており、腐食余寿命評価に対する非破壊検査法の適用が期待される。

4. 5. 3 応力腐食割れ発生と進展速度測定法の現状と余寿命評価

SCC過程には発生と進展（伝ば）過程が含まれる。プラントにおけるSCCでは、発生までに大部分の時間が費されることが多く、SCCのモニタリングにおいてもその発生を検知することの意義は大きい。巨視的変形を伴わないSCC発生過程は検出技術も限られるが、中でもAEの有用性が指摘される。高温水中で割れ進展に伴う伸びとAE計測の比較⁷⁰⁾、活性経路腐食(APC)を伴う割れと、水素脆性による割れとの弁別の可能性

などが検討されている。AE法の適用は背景雑音信号レベルと、き裂発生、進展による破面のこすれに伴うAE信号レベルとの弁別が重要なテーマである。

4. 5. 4 高温腐食及び水素侵食の発生及び進展度の測定法の現状と余寿命評価

水素侵食の場合、初期の脱炭を非破壊的に検出することは難しいが、かなり進展した段階でのミクロ的割れが発生した時点での超音波による評価が可能である。一方、正確な進展度は構造部材の一部を切りとめて肉厚断面のミクロ組織の観察、化学分析を行っている。今後は初期段階での脱炭を検出できる技術の開発が望まれる。

また浸炭現象に対してはマトリックス合金組成の変化に伴う常磁性体から強磁性体への変化を検出して進展度がもとめられている。

4. 6 寿命評価における腐食試験の現状と課題

4. 6. 1 基礎研究の現状と問題点

寿命評価における実験室の腐食試験法の意義は使用環境と条件を再現する試験条件の設定法、腐食量の計測法及び試験結果の評価法の三者によって決まる。このような観点からの腐食試験法の基礎研究は盛んに行われているが、中でも電気化学的試験法とくに分極抵抗法は著しい進歩をなした。しかし、多くの利点とともに試験結果の解析が必ずしも容易でないこと、信頼性と定量性とになお問題を残している。

4. 6. 2 実用試験法の現状と問題点

寿命評価の観点から、材料選定、適用性検討のために行われる腐食試験が重要であり、そのような試験法はさらに促進試験法と非促進試験法に大別される。促進試験法は環境を厳しくして行うもので、迅速、明確な結果をうるものであるが、ほとんどの試験法では促進の程度が定量化されるに至っていないのが現状である。一方、非促進試験は使用条件に近い環境で材料を曝して行う試験である。試験片を用いる場合、実用構造部材に比べて寸法が小さく、形状的に制約がある。もう一つの問題点は実使用時の耐用年数に相当する時間、試験を継続できず、打切りによって長時間の挙動を推定せざるをえないことである。このように、促進程度、環境シミュレーション、寸法、形状効果、時間的外挿などにおける問題のために、現状の腐食試験法によって正確な寿命評価を行うことは一般に困難であり、個人的経験や推測に基づいて寿命を評価しているのが現状である。

4. 6. 3 腐食試験法の規格化の現状

各国の工業規格のなかに、腐食試験に関する規定が

定められているほか、腐食を専門とする学協会によっても規格が設定されている。これらの規格には、材料の耐食性能を試験するためのものと、環境の腐食性を試験するためのものとがある。本来、腐食試験法は金属と使用環境の組合せの数だけ必要になるはずであるが、規格に規定されている試験法の数はきわめて少ないので現状である。また寿命評価を目的とし、直接的に有効なものは皆無に等しい。いずれにしても腐食試験で得られるデータが定量性を持っていないために、満足な寿命評価が行えないのが現状である。

5 結 言

本研究により、高温破壊、疲れ破壊、腐食が関係する構造材料の寿命・余寿命予測を目標として行われている各種基盤的研究の現状と問題点に関し広く調査分析を行った結果、産業界、学会における考え方が明らかにされたと考えられる。

調査分析結果の各論については調査が広範囲、多岐にわたるため各章、節を参照されたいが、問題点の骨子をまとめると以下のようになる。

(1) 高温構造材料については、その寿命・余寿命を支配する因子としての組織変化、クリープやクリープ疲れによる損傷、及び破壊に至るき裂伝ば挙動を、実機との対応で解明することが重要である。

(2) 疲れ寿命・余寿命予測に関しては、実働荷重や欠陥の定量評価が実用上重要で、疲れき裂の発生と伝ばについての基盤的研究の推進、損傷の非破壊検査的評価及び損傷形態の定量評価、及び特に湿潤環境や特殊環境における腐食疲れ及び腐食疲れと応力腐食割れ相互作用効果の解明が緊要である。

(3) 各種腐食現象に対しては、腐食データの定量的取り扱いを確立することが重要で、モニタリング技術、寿命評価を可能ならしめる腐食試験法の開発と、腐食割れの分野における寿命・余寿命予測法の確立が緊要である。

なお構造材料の寿命・余寿命予測等の技術を実用的な技術として確立するためには、上記の実験室的試験研究と並行して、実機における材料劣化や損傷の系統的調査も推進する必要があり、合わせて提案予測技術の実機における検証を実施することが必要と考えられる。

謝 辞

本研究は昭和57年度科学技術振興調整費による研究

として、科学技術庁より委託を受けて実施したもので、実施に当たり当研究所内に調査ワーキンググループ(構成後記)を設置し、産学界の専門の方々を委員に依頼して各分野の調査並びに委託元への提出用報告書の作成にも当たって頂いた。本論文作成に当たっては同報告書を全面的に引用させて頂いており、その意味でも熱心に御協力頂いた委員各位に感謝申し上げる。

また当時科学技術庁研究調整局総合研究課専門職の八木晃一専門職(金材技研より出向)の当研究に対する熱心な支援と、三菱重工(株)高砂研究所後藤 徹氏の特別の御協力に対し御礼申し上げる。

構造材料の寿命・余寿命予測に関する基盤的研究に関する調査ワーキンググループ

- 主査 金尾正雄 (金属材料技研)
 委員 明石正桓 (石川島播磨重工(株)技研)
 " 江原隆一郎 (三菱重工(株)広島研)
 " 遠藤忠良 (三菱重工(株)高砂研)
 " 金澤健二 (金属材料技研)
 " 河合末男 ((株)日立製作所機械研)
 " 川原正言 (日本鋼管(株)技研)
 " 賀川直彦 (日揮(株))
 " 木村勝美 (金属材料技研)
 " 小林豊治 (日本防食(株))
 " 小林英男 (東京工業大学工学部)
 " 駒井謙治郎 (京都大学工学部)
 " 柴田俊夫 (大阪大学工学部)
 " * 新谷紀雄 (金属材料技研)
 " 常磐井守泰 ((財)電中研エネルギー環境研)
 " 新居和嘉 (金属材料技研)
 " * 西島 敏 (金属材料技研)
 " 新田明人 ((財)電中研エネルギー環境研)
 " 藤井英輔 (船舶技研)
 " * 藤井哲雄 (金属材料技研)
 " 堀川 武 (川崎重工(株)技研)
 " 正岡 功 ((株)日立製作所)
 " 松尾 孝 (東京工業大学工学部)
 " 松島 嶽 (日本鋼管(株)技研)
 " 諸石大司 (住友金属(株)中技研)
 " 吉川州彦 (住友金属(株)中技研)
 " 横井 信 (金属材料技研)
 " 渡辺忠雄 (東北大工学部)

*幹事。 (所属は当時)

参考文献

- 1) 「構造材料の寿命・余寿命予測のための基盤的研究に関する調査報告書」(1983. 3), pp.394, 金属材料技研。
- 2) 舟尾 純, 寺山俊郎: 火力原子力発電, 24-10 (1973), 1128.
- 3) Timo, D. P., Proc. Int. Conf Thermal Stress and Thermal Fatigue, (1971), 453, (Butterworths, London).
- 4) Kramer, L. D. and Randolph, D. D., 1976 ASME-MPC Symposium on Creep-Fatigue Interaction, (1976), p. 1, (ASME).
- 5) Brister, P. M. and Bressler, M. N., Joint Int. Conf. on Creep (1963), 7-59, (Inst. Mech. Engineers, London).
- 6) Schneider, S. J., 5th Annual Conf. Materials for Coal Conversion and Utilization (1980), 1.
- 7) NRM Creep Data Sheets, Nos. 1~32.
- 8) 平 修二, 鉄と鋼, 54 (1968), 87.
- 9) Jacob, M. T. et al, Preprint of 1st Int. Conf. on SMIRT, Paper L 3/6.
- 10) 日本鉄鋼協会: 金属材料高温強度データ集.
- 11) ASTM Data Series, DS-6.
- 12) BSCC (British Steel Workers Creep Committee) High-temperature Data, ISI, (1973).
- 13) Ergebnisse Deutscher Zeitstandversuche Langer Dauer, VDEh (1969).
- 14) Results of High-temperature Creep Test of French IRSID, (1972).
- 15) 横井 信・ほか, 鉄と鋼, 65 (1979), 109.
- 16) 金材技研疲れデータシート, Nos. 6, 7 (1978), 14, 15 (1979), 22, 23 (1980), 28 (1981), 32 (1982).
- 17) 原田良夫, 材料, 31 (1982), 999.
- 18) 栄 幸雄, 材料, 25 (1976), 1068.
- 19) 田中千秋・ほか, 材料, 26 (1977), 221.
- 20) Watanabe, T. et al, Strength of Metals and Alloys, (Pergamon Press) (1982), 671.
- 21) Evans, H. E. et al, Phil. Mag., 23 (1971), 1101.
- 22) Raj, R. et al, Acta Met., 23 (1975), 653.
- 23) Ashby, M. F. et al, Acta Met., 27 (1979), 699.
- 24) 新谷紀雄・ほか, 鉄と鋼, 69 (1983), 1668.
- 25) 山田他: 学振123委研究報告, 22 (1981), 1
- 26) Williams, K. R., Metal Sci. J., 7 (1976), 176.
- 27) 新谷紀雄・ほか, 鉄と鋼, 70 (1984), 573
- 28) 根本力男, エンジニアのための腐食防食入門構習会テキスト, 腐食防食協会, (1981).
- 29) Manson S. S., ASTM STP 520 (1973), 744.
- 30) Cook, R. H. et al, Intern. Met. Rev., 19 (1974), 199.
- 31) Hoeffelner, W., et al, Int. Conf. Creep, (1963), 275.
- 32) 大谷隆一, 日本材料学会20回高温強度シンポジウム前刷集, (1982), 81.
- 33) 例えは 行俊照夫, 吉川州彦, 学振123委研究報告 15 (1974), 125.
- 34) 例えは Hart, P. V., Metals Technology, 3 (1981), 1.
- 35) 川口 要・ほか, 火力原子力発電, 33 (1982), 899.
- 36) たとえば, 中村宏・ほか, 機械の研究, 31 (1979), 991.
- 37) 蓮藤達雄・ほか, 九工大研究報告, No.28 (1974), 33.
- 38) 小林英男, 材料科学, 17 (1981), 282.
- 39) 輪中憲治, 第552回講習会「金属疲労の基礎と応用」教材, (1982), 1, 日本機械学会.
- 40) 佐々木茂美, 同上, 27.
- 41) 小林英男, 金属会報, 21 (1982), 329.
- 42) 小林英男・ほか: 第16回疲労シンポ前刷, (1982), 83, 日本材料学会.
- 43) 太田昭彦・ほか, 溶接誌, 50 (1981), 161.
- 44) 秋園幸一, 村上理一, 溶接誌, 48 (1978), 971.
- 45) 金尾正雄, 材料, 29 (1980), 957.
- 46) 金材技研疲れデータシート, Nos. 1~7 (1978), 8~15 (1979), 16~23 (1980), 24~28 (1981), 29~32 (1982), 33~36 (1983), 金材技研.
- 47) 「非破壊検査便覧」, (1978), 日刊工業.
- 48) Palmer, C. H., Ultrasonic Material Characterization, SP596 (1980), 627, NBS.
- 49) Kessler, L. W., 同上, 331.
- 50) Madeyski, A. ほか, IEEE Trans., Sonic and Ultrasonics, (1976), 363.
- 51) 「金属材料疲れ強さの設計資料III, 環境効果」, (1974), 日本機械学会.
- 52) 蓮藤吉郎, 駒井謙治郎, 「金属の腐食疲労と強度設計」, (1982), 齋賀堂.
- 53) 蓮藤吉郎・ほか, 材料, 25 (1976), 892.
- 54) Vosikovsky, O., Corrosion, 32 (1976), 425.
- 55) Mehdizadeh, P., ほか, Corrosion, 22 (1966), 325.
- 56) Ivy, S. T., Friedrich, S. J., NACE Corrosion, (1979).
- 57) 岡崎章三, 中村 宏, 材料, 24 (1975), 15.
- 58) 江原隆一郎・ほか, 鉄と鋼, 63 (1977), S758.
- 59) 柴田俊夫, 鉄と鋼, 67 (1981), 891.
- 60) Nathan, C. C. and Eiser, E., Corrosion, 14 (1958), 193t.
- 61) 柴田俊夫, 金属表面技術, 31 (1980), 336.
- 62) 増子 昇, 第18回腐食防食討論会講演要旨集p135 (1971),
- 63) Frazer, J. P., Eldredge G. G. and Tresder, R. S., Corrosion, 14 (1958), 517t.
- 64) 柴田俊夫, 「鉄鋼材料の環境強度とその評価」, 第78・79回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1981), p11
- 65) Streker, E., Syder D. A. and Davies, I. J., J. I. S. T., (1969), 207.
- 66) 例えは, 明石正恒, 防食技術, 29 (1980), 142.
- 67) 岡村弘之, 板垣 浩, 「強度の統計的取扱い」培風館 (1979)
- 68) Post, R., Lemair, J. and Walker, W., EPRI Report, No. WS-79-174, Vol. 1 Paper No. 15 (1980).
- 69) MCIC, "Damage Tolerant Design Handbook" (1972).
- 70) 草薙, 木村, 仲佐, 石原, 大橋: 電力中央研究所-金属材料技術研究所共同研究報告集, (1979).

研究発表

(誌上)

- 1) 「構造材料の寿命・余寿命予測のための基盤的研究に関する調査報告書」, (1983. 3), pp.394, 金材技研.

カナダとの協力による北極海・氷海域における海上輸送技術の開発に関するフィージビリティ・スタディ —低温用金属材料に関する調査研究—

科学技術振興調整費研究

溶接研究部

福島貞夫

材料強さ研究部

安中 嵩

疲れ試験部

金尾正雄

昭和57年度

要 約

本研究は、エネルギー資源確保の観点に立ち、カナダ・ボフォート海に産出する原油を日本へ海上輸送するための、合理的なシステムの開発並びにこれに関連する問題点の抽出を行うものである。この課題の中には、北極海・氷海域を通常航行が可能な大形独航碎氷タンカーの開発が含まれており、これに関連して、碎氷船に用いられる低温用金属材料の調査を当研究所が担当することになった。

本調査の目標となる碎氷タンカーは、アイスク拉斯10(3m厚の氷盤中を3ノット(1.54m/s)の速度で連続航行可能)の碎氷能力をもつ20万トンタンカーである。使用鋼材に対する要求条件としては、造船側の専門委員の助言により、最低設計温度が-60°C、降伏強さが36kgf/mm²以上、板厚が40~75mmと設定された。なお、推進装置関連材料、例えばプロペラ用材料などは調査範囲から除外してあるため、本報告では船体構造用圧延鋼材が主な対象となっている。

本調査の結果は以下のように要約される。

1. 船体用鋼材の海水に対する防食には、無溶剤型エポキシ樹脂系塗料の使用が有望である。
2. 延性・脆性遷移温度より高温域において使用される限り、低温における疲労特性を室温でのそれらから推定しても、大きな誤りは生じない。
3. -60°Cまでの温度で使用される鋼材に対する現用規則でのシャルピー吸収エネルギーの要求は、鋼材組成の低C、低S化と、制御圧延、加速冷却の工程を組合せることで達成が可能である。
4. 荒天下の氷海域における万全な安全を期すため、材料の脆性破壊特性に基づいた従来の評価法に加えて、不安定延性き裂伝ば条件の評価法も検討することが望ましい。

1 はじめに

本研究は、エネルギー資源確保の観点に立ち、カナダ・ボフォート海に産出する原油を日本へ海上輸送するための、合理的なシステムの開発並びにこれに関連する問題点の抽出を行うものである。

この課題の推進には、科学技術振興局及び同研究調整局が当たり、研究の実施は運輸省船舶局並びに同

船舶技術研究所が中心になり、これに当研究所のほか、海上保安庁水路部、気象庁気象研究所、郵政省電波研究所、北海道開発庁土木試験所、海洋科学技術センターが加わって、それぞれのサブテーマを分担した。

研究課題は次の3項目に大別される。

1. 氷海域における海上輸送技術の問題点の抽出
2. 氷海商船に関するフィージビリティ・スタディ
3. 氷海航行支援技術に関するフィージビリティ・ス

タディ

大項目 1 は輸送システム全体を通して問題点を抽出するもので、各種の法令までも含めて取扱っている。

大項目 2 は北極海・氷海域を通常航行が可能な大形独航碎氷タンカーの開発を目標とするもので、当研究所が担当した低温用金属材料に関する調査のほか、大推進システムに関する調査、氷海中の実船実験に関する調査が含まれている。

大項目 3 は、リモートセンシング、氷海用無人探査機、氷海域の港湾・沿岸工学に関する各種の調査を行うものである。

以下、当研究所が担当する低温用金属材料に関する調査を進めるにあたり、調査の対象を、材料そのものの現状と問題点及び材料の性能評価についての現状と問題点に分けて考えることとした。

2 低温用金属材料の現状

2. 1 碎氷船用材料が曝される環境の設定

文献によれば、北極海・氷海を航行する碎氷タンカーが曝される環境は、外気温度が -50°C とも -55°C ともいわれており、また、氷海中の海水温度がほぼ -2°C とされている。そして、船体外板の温度も、吃水線より上部ではほぼ外気に等しくなるといわれるところから、耐氷帶の最も厳しい温度環境として -60°C を考えることにする。

また、一方では、低温ではあるが溶存酸素の多い北極海から水温が上昇する日本まで航行するため、海水の腐食環境の変化をも考えなければならない。

これに加え、氷海における氷塊との衝突と摩擦、荒天候、波浪等により船体に作用する外力もかなり厳しいものと考えねばならない。しかし、外力の設定については、いまだ研究の段階にあり、この条件に対しては船体強度の側から鋼材の強度水準と使用板厚という形で提示されたもの、すなわち、降伏強さ 36kgf/mm^2 以上、圧延鋼板は $40\text{mm} \sim 75\text{mm}$ 、鋳鋼は $300\text{mm} \sim 500\text{mm}$ の厚さを考えることにする。

2. 2 調査対象材料範囲の選定

体心立方格子をもつ金属、すなわち、一般の構造用鋼、溶接用高張力鋼に代表されるフェライト系鋼は低温になると脆性破壊を生ずるが、面心立方格子をもつ金属、すなわち、よく知られている $18\text{Cr}-8\text{Ni}$ ステンレス鋼に代表されるオーステナイト系鋼、銅及び銅合金、アルミニウム及びアルミニウム合金などは、通常の低温では脆性破壊の心配はない。図 1 は各種低温環境において使用可能な鋼種の例を示したものである。

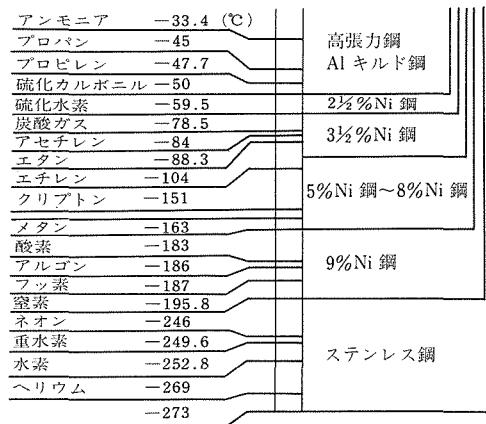


図 1 低温環境において使用可能な鋼種の例

液体窒素温度 (-196°C) まではフェライト系鋼の流れを汲む材料が用いられ、それ以下の温度ではオーステナイト鋼またはアルミニウム合金が対象となっている。

当面の調査課題は氷海タンカー用材料ということであり、外気温度が最低で -60°C 、設計温度で -55°C であるので、調査対象鋼材としては、同図における 3.5% Ni 鋼程度までの鋼種を考えることとする。

2. 3 検討項目の選定

前節 2. 1 で述べた環境から、海水による腐食に対する方策が検討されねばならない。一般の構造用鋼では、そのままでは海水腐食に耐えることは不可能で、電気防食や塗装によって腐食に対抗する。通常の船舶では防食のための塗装は常識となっており、かつ、電気防食が併用されるが、氷海においては防食用電極が氷塊との衝突により脱落するという情報もあり、防食対策としては、鋼材自身の耐食性向上か、あるいは、高性能の防食塗料の開発が必要であろう。

防食塗料としては、南極氷海において無溶剤型エポキシ樹脂系塗料の有効性が確認されており、かつ、氷塊との摩擦に対しても同塗料は摩擦抵抗を減ずるといわれている。したがって、今回の調査においては鋼材の耐食性の項目は割愛する。また、氷塊との接触による鋼材の摩耗についても、この塗膜の存在が耐摩耗性を与えることになるので、耐食性と同様、今回の調査項目からは割愛する。

さて、最大の課題として、低温における材料の強度、すなわち、脆性破壊及び疲労の問題がある。

低温におけるフェライト系鋼の疲労挙動と常温におけるそれとの間に差異が存在するか否かは重要な問題

である。この問題に関して平川ら¹⁾は以下のように述べている。

高サイクル疲労の領域においては、収集した炭素鋼、合金鋼、9%Ni鋼、ステンレス鋼の平滑試験片による各データのいずれにおいても、低温における疲労限度は常温におけるそれより高くなっている。この傾向は、切欠き試験片においても同様であり、また、衝撃の繰返しにおいても前二者と同様な傾向にある。以上のことから、疲労限度を設計基準に用いる場合には、平滑材、切欠き材とともに常温のデータを用いることで要求を満しうることがわかる。

一方、低サイクル疲労の領域においては、疲労特性を支配する因子が塑性ひずみであり、この塑性ひずみ(破断延性)は低温になるほど減少する傾向にあるため、鋼種によっては、低温での疲労強度が常温でのそれと比べて低下する。しかも、低下する程度は、その材料の延性-脆性遷移温度以下では著しい。したがって、低サイクル疲労が問題になる部材では、少くとも、使用環境温度がその材料の遷移温度以下にならないよう材料選択を行う必要がある。

低温での疲労き裂進展特性を常温でのそれと比較すると、応力拡大係数範囲 ΔK が小さい側では遅く、高 ΔK 側では速くなる傾向があり、かつ、疲労における延性-脆性遷移温度(FTT)——この温度は静的な遷移温度より低くなる——を境として種々の特性値が変化する。すなわち、FTT以上の温度領域では、き裂進展速度(da/dN)は温度の低下とともに低下し、疲労破壊非性 K_{Ic} の値及び破断までの繰返し数 N_f は温度の低下とともに増大する。

以上、平川らの調査結果に基づけば、使用温度がその鋼材の遷移温度以上である限り常温での疲労特性を考慮すればよく、当面は、低温であることによる特別の配慮は不要と思われる。常温での疲労特性については別途考慮するものとして、今回の調査項目からは疲労特性をも割愛する。

したがって、以後は現用鋼の低温における破壊非性(主として切欠非性)を対象に調査を進めることとする。

2. 4 低温用鋼の性能表示

材料特性値あるいは設計用の基準値としての有効性の可否はさておくとして、JISを始め、各種船級協会の規則では、鋼材の脆性破壊に対する抵抗を表わすものとして、シャルピー吸収エネルギーの大きさと試験温度が指示されている。これは、試験が簡単に行えること、試験片が小形ですむことなどの利点によるもの

である。これと類似の表示として、シャルピー衝撃破断面の脆性破面率がゼロのときの吸収エネルギーを基準として、吸収エネルギーがこの値の1/2になるときの温度(エネルギー遷移温度 v_{TE})を定めたものもある。

このほか、シャルピー衝撃破断面において脆性破面率が50%となるときの温度(破面遷移温度 v_{Trs})による表示、落重試験におけるNDT(Nil Ductility Transition)温度による表示、平面ひずみ破壊非性 K_{Ic} の値、平面ひずみ動的破壊非性 K_{Ia} の値、平面ひずみ破壊伝ば阻止非性 K_{Ia} の値などによる表示、同様にして、き裂開口変位(COD)試験における臨界き裂先端開口変位(CTOD, δ_c)の値による表示も用いられる。

2. 5 造船用鋼の規格

国内においては船体用圧延鋼材に対して日本海事協会(NK)の規則があり、その要求値は表1に示すとおりである。同表の規定は板厚50mm以下に適用されるものである。これは、LR(ロイド、英)、GL(ドイツロイド、独)、ABS(米国船級協会)の各規則とも整合がとれているので、各國における概略の様相は同表で把むことができる。

なお、LR規則には、AH34S、DH34S、EH34S($\sigma_y: \geq 340 \text{ MPa}$, $\sigma_B: 450 \sim 610 \text{ MPa}$, $E_{l(G.L.200 \text{ mm})}: \geq 22\%$, $2v_{ET}: 34 \text{ J}$ (L方向))があり、一方、NK規則に規定されているKA46、KD46、KE46は他の規則にはない。ABS規則にはCS、DS、CNの等級がある。

これらの鋼材は化学組成も規定されているが、その基本はC-Mn系の鋼種であり、溶接性を考慮してCはその上限が抑えてある。高張力鋼については、Cは0.18%以下、Mnが0.90~1.60%で、Ni, Cr, Mo, Cu, Nb, V, Al等について微量の添加が認められている。E級鋼($2v_{E-40}$ が規定されている)はAl脱酸で、かつ、細粒化処理が規定されるのが通例である。

2. 6 低温用鋼の規格

国内においては、JIS G3126 低温圧力容器用炭素鋼鋼板及びJIS G3127 低温圧力容器用ニッケル鋼鋼板、NK規則の低温用圧延鋼材、日本溶接協会のWES3003低温構造用鋼板判定基準等がある。表2はNK規則、表3はJISの抜粋がある。とくに、WES3003では、性能の表示を、鋼板の降伏点または耐力の保証値(kgf/mm²)、区分板厚記号、区分温度記号及び特性を表わす記号によって構成し、設計時の目安になるよう配慮してある。

表 1 船体用圧延鋼材(日本海事協会 NK)

種類	材料記号	脱酸形式	熱処理	降伏点又は耐力 kgf/mm ²	引張強さ kgf/mm ²	伸び (G, L=5.65√A) %	衝撃値(2vE _T) kgf·m					
							試験温度℃	L 方向	C 方向			
軟鋼	KA	R, S K, K	—	≥24	41—50	≥22	—	—	—			
	KB	S K, K					0					
	KD	S K, K	N				—10	≥2.8	≥2.1			
	KE	K					—40					
高張力鋼	KA 32	K	N	≥32	48—60	≥22	0					
	KD 32						—20	≥3.2	≥2.3			
	KE 32						—40					
高調張力鋼質	KA 36	K	N	≥36	50—63	≥21	0					
	KD 36						—20	≥3.5	≥2.5			
	KE 36						—40					
高調張力鋼質	KA 46	K	Q. T.	≥46	60—72	≥16	0					
	KD 46						—20	≥4.8	≥3.5			
	KE 46						—40					

R: リムド, SK: セミキルド, K: キルド, N: 焼ならし, Q: 焼入れ, T: 焼もどし, 板厚: 50mm まで

表 2 低温用圧延鋼材(日本海事協会 NK)

種類	材料記号	板厚 mm	熱処理	降伏点又は耐力 kgf/mm ²	引張強さ kgf/mm ²	伸び (G, L=5.65√A) %	衝撃値(2vE _T) kgf·m		
							試験温度℃	L 方向	C 方向
炭素鋼	KL 24 A	≤30	N	≥24	41—50	≥20	—40		
	KL 24 B						—50		
	KL 33		Q. T.	≥33	46—55		—60		
	KL 37			≥37	50—60		—60	≥4.2 (≥2.8)	≥2.8 (≥1.9)
Ni鋼	KL 2 N 30		N	≥30	43—58	≥19	—70		
	KL 3 N 32			≥32	45—60		—95		
	KL 5 N 43		N. T.	≥43	55—70		—110		
	KL 9 N 53			≥53	70—85	≥18	—196		
	KL 9 N 60		Q. T.	≥60	70—85		—196		

シャルピー衝撃吸収エネルギーは3個の試験片の平均値、括弧内は個々の試験片の最低値を示す。

KL 24 A～KL 37の鋼種については規定の試験温度より高い温度範囲において、設計温度より5℃低い温度または-20℃のうちの低い方として差支えない。

N: 焼ならし, Q: 焼入れ, T: 焼もどしを示す。

成分系: KL 2 N は 2.25%Ni, KL 3 N は 3.5%Ni, KL 5 N は 5%Ni, KL 9 N は 9%Ni である。

L R 規則では、C-Mn 系の低温用鋼として、L T O, L T 20, L T 40, L T 60 の4等級があり、L T のあとに数字がシャルピー衝撃試験温度(℃)を示している。吸収エネルギーの要求値としては、それぞれの試験温度において、L 方向(圧延方向)で41 J 以上、C 方向(圧延方向と直角方向)で27 J 以上(液化ガスキャリヤ用)、その他の構造物用としては、引張強さが 450 MPa

未満のものに対して L 方向で 27 J, 450 MPa 以上に対して 41 J 以上となっている。引張強さ σ_B としては各等級に対して 3 水準が規定されており、 σ_B の最低値がそれぞれ 360, 410, 490 MPa である。これら鋼種のほか、0.5%Ni 鋼、1.5%Ni 鋼、3.5%Ni 鋼、5%Ni 鋼、9%Ni 鋼も規定されている。

G L 規則では、C-Mn 系鋼としては、St 390 T, St

表3 低温用鋼(JIS G3126, 3127)

種類	材料記号	板厚 mm	最低使用 温 度 ℃	熱処理	降伏点 又は耐力 kgf/mm ²	引張強さ kgf/mm ²	衝撃値 $2vE_T$ kgf·m ¹⁾	
							試験温度 ℃	L方向
炭	S L A 24A	6-50	-30	N	≥ 24 ($t \leq 40$)	41-52	11 $\leq t \leq 20$	-5
	S L A 24B		-45		≥ 22 ($40 < t$)		20 $< t$	-10
素	S L A 33A	6-32	-45	Q. T.	≥ 33	45-57	11 $\leq t \leq 20$	-15
	S L A 33B		-60				20 $< t$	-30
鋼	S L A 37		-60		≥ 37	50-62	11 $\leq t \leq 20$	-25
							20 $< t$	-35
Ni 鋼	S L 2 N 26	6-50	-70	N	≥ 26	46-60	-70	≥ 2.1 (≥ 1.7) ³⁾
	S L 3 N 26		-101	N 又は N. T.			-101	
	S L 3 N 28		-101	≥ 28	49-63	-101		
	S L 3 N 45		-110	Q. T.	≥ 45	55-70	-110	≥ 2.8 (≥ 2.1)
	S L 9 N 53		-196	N. N. T.	≥ 53	70-85	-196	≥ 3.5 (≥ 2.8)
	S L 9 N 60		-196	Q. T.	≥ 60	70-85	-196	≥ 4.2 (≥ 3.5)

1) 11mm 未満の板厚については、サブサイズの試験片の適用と、その場合の試験温度及び吸収エネルギーが規定されている。吸収エネルギーは3個の試験片の平均値である。

2) E_{max} は3個の試験片の脆性破面率がいずれもゼロになる温度における吸収エネルギーの平均値。

3) 括弧内は個々の試験片の吸収エネルギーの最低値である。

S L A はいずれも Al 处理の細粒キルド鋼であり、かつ、最低使用温度は通常の使用条件に対するもので、脆性き裂伝搬阻止能力などの特殊な性能が要求される時には適用できない。

S L 2 N は 2.25%Ni, S L 3 N は 3.5%Ni, S L 9 N は 9%Ni である。

伸びについては板厚により規定されている。

440T, St490T の3種類があり、最低設計温度は-40℃、シャルピー吸収エネルギーとしては、板厚 25mm 以下に対して、試験温度を(設計温度-5)℃または-20℃のうちの低い方とし、その温度での $2vE_T$ が3本の試験片の平均値で41J (L方向) 及び27J (C方向) 以上、個々の試験片についてはL方向で27J, C方向で19J 以上となっている。25mm を超える板厚に対する試験温度は、 $25 < t \leq 30$ mm の板厚において10℃, $30 < t \leq 35$ mm の板厚において15℃, $35 < t \leq 40$ mm の板厚において20℃、設計温度より低い値に規定されており、また、これらの値が-20℃より高くなった場合には-20℃を適用するとしてある。St のあとの3桁の数値は引張強さの保証値 (MPa) を表わしている。この鋼種の延長上に 0.5%Ni 鋼が含まれておらず、最低設計温度は-55℃、衝撃試験温度は St グループと同じである。また、これらの鋼で板厚が 25mm を超えるものについて、試験温度が-60℃を超えるようであれば、より低温用の鋼種に変更するよう付帯記事がある。

ニッケル鋼としては、1.5%, 3.5%, 5%, 9% の Ni を含有する各鋼種が規定されており、最低設計温度は、それぞれ、-60℃, -90℃, -105℃, -165℃、試験温度は板厚 25mm 以下に対して、-65℃, -95℃, -110℃, -196℃ が、また、25mm を超える板厚に対しては St グループに適用されると同じ条件が付けられている。ただし、設計温度から算出した試験温度が上記試験温度より高くなった場合には上記試験温度を用いる。吸収エネルギー $2vE_T$ の要求値は上と同じである。

A B S 規則においては、0℃から-55℃の使用温度に対して、V-039, V-051, V-060 の3種類のC-Mn系低温用鋼がある。Vのあとの数値がシャルピー衝撃試験温度(℃)で、吸収エネルギーの要求値は G L 規則と同じである。最低使用温度は試験温度より 5℃高い温度としてある。また、引張強さは 41~63kgf/mm²、降伏点は 25kgf/mm² から $0.8 \times \sigma_B$ の範囲に規定されている。-55℃から-196℃の使用温度に対しては、A S T M A 203 の 2.25%Ni 鋼及び 3.5%Ni 鋼、A 645 の

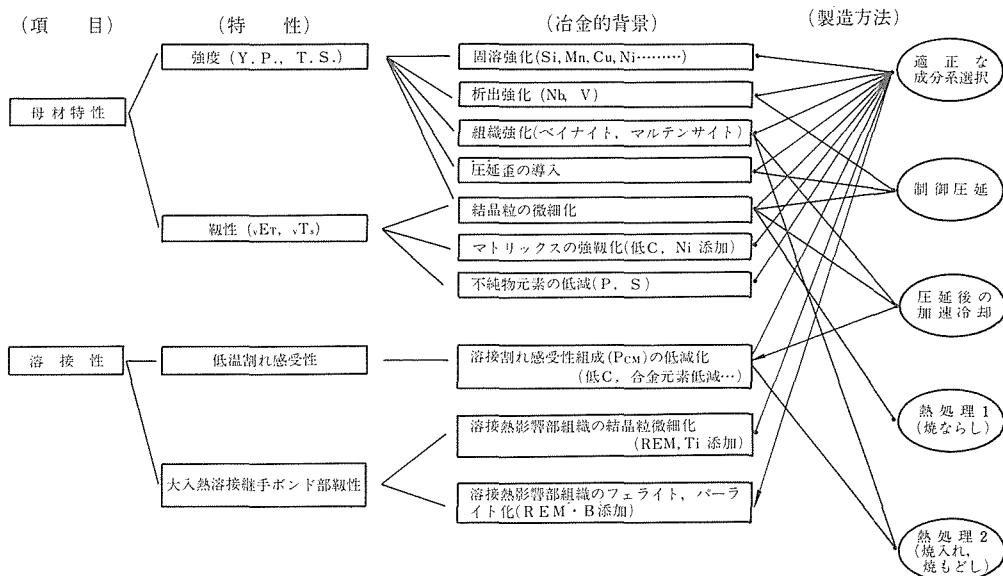


図 2 船体構造用高張力鋼板の要求特性と製造方法の関連

5%Ni鋼, A353の9%Ni鋼及びA553の9%Ni鋼がある。なお、オーステナイト系ステンレス鋼、36%Ni鋼、アルミニウム合金も充当される。

2.7 鋼材の低温靶性向上方策

図2²⁾は船体構造用高張力鋼板の要求特性と製造方法の関係を示したものである。氷海タンカー用鋼材としては、溶接性を害することなく靶性の向上を図らねばならない。

鋼材の切欠靶性は、

- (1) フェライト結晶粒径、パーライトコロニー径、調質鋼では有効結晶粒径（へき開破面における単位破面の径、破面単位ともいう）。
- (2) 金属組織の構成と微細構造。
- (3) 固溶元素の種類。

を調整することにより向上が可能である。

図3³⁾は低炭素鋼のフェライト結晶粒径と衝撃遷移温度の関係の例を、図4⁴⁾は非調質鋼におけるパーライトコロニー径と一定の動的臨界CTOD値(δ_{CD})を示す温度との関係の一例を、図5⁵⁾は調質鋼における有効結晶粒径と破面遷移温度の関係の一例を示したもので、いずれにおいても結晶粒及びこれに相当するものが微細であるほど切欠靶性は向上することがわかる。

細粒化を達成する手法としては、Al脱酸によってOを減ずると同時に、固溶NをAlNとして固定し、微細に分散させてオーステナイト粒の成長を抑制する方法

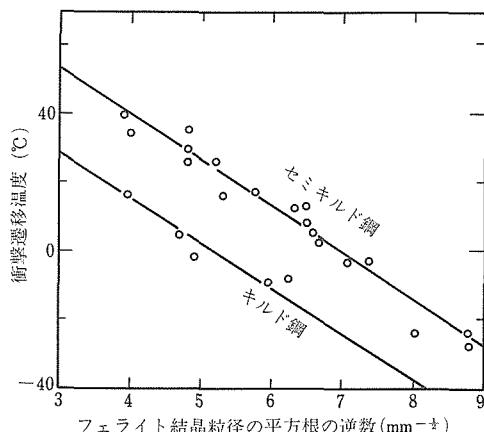


図3 低炭素鋼のフェライト結晶粒径と衝撃遷移温度の関係
(切欠き試験片、75%へき開破面)

(Nbを微量添加してNbCを微細に分散させても同様の効果が得られる)や、オーステナイト域(γ域)からの冷却速度を調整して微細なフェライト及びパーライトを生成させる方法がある。調質鋼においては焼入れ時の冷却速度を調整して、旧オーステナイト粒中に生成する組織を微細ベイナイトとマルテンサイトに分割したのち、焼戻して有効結晶粒径を小さくすることも行われる。

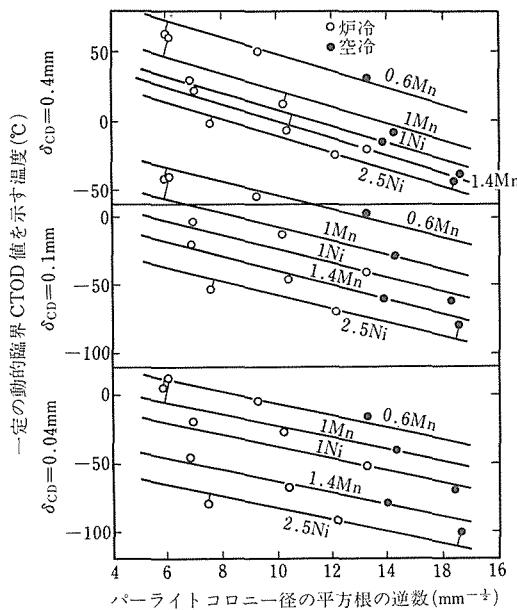


図4 非調質鋼におけるパーライトコロニー径と一定の動的臨界CTOD値を示す温度の関係

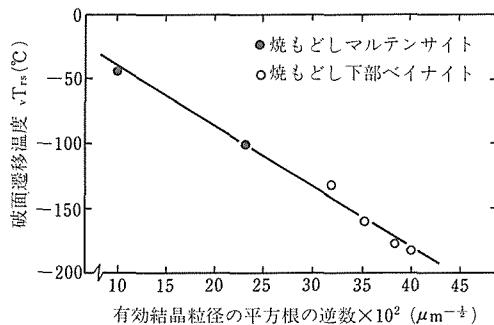


図5 調質鋼における有効結晶粒径と破面遷移温度の関係

図6⁶⁾は鋼材の降伏強さとシャルピー衝撃遷移温度の関係を、金属組織をパラメータとして示したものである。同図から、高降伏点、低遷移温度の双方を同時に満たすためには、単純なフェライト十パーライト鋼から調質鋼へ移行せざるを得ないことがわかる。

合金元素の効果については、つぎのことがいわれている。

C： Cの增加は切欠靱性を低下させ、同時に溶接性をも悪化させる。したがって、要求される強度を得るには、靱性を害する程度の少ない元素を添加し、Cは必要最低の量に抑える。

Si： Siの增加は降伏点を上昇させ、靱性を低下させる。

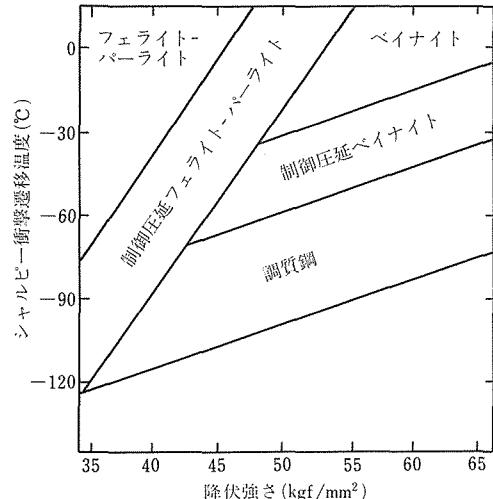


図6 鋼材の降伏強さとシャルピー衝撃遷移温度の関係

Mn： Mnは粒界炭化物を減少させ、パーライトを微細化し、さらに、フェライト粒も微細化することにより靱性を向上させる。とくに、Mn/C比が3以上の場合にはその効果は著しく、低温用鋼ではこの比を大きくとったものが多い。

P： Pは低温における靱性を害すると同時に焼戻し脆性への感受性を高めるので、可能な限り低い方がよい。

S： Sは介在物を形成するので衝撃遷移温度にはほとんど影響を与えないが、延性破壊領域の吸収エネルギーを低下させ、かつ、圧延方向における異方性を増す。

Ni： NiはMnとともに鋼の靱性向上に最も有効な元素の一つであり、フェライト自体の靱性向上と結晶粒の微細化によりその効果を発揮するといわれる。図7⁷⁾は強さと靱性に与えるNi量の効果を示す一例である。Ni量が高くなると(5%Ni鋼、9%Ni鋼)焼戻し過程で析出するオーステナイトが靱性の向上や劣化に関係する。

N, O： Nはひずみ時効感受性を高め、Oも粒界脆化を誘起するので、いずれも低い方がよい。

Nb, V： 溶接用高張力鋼で強さを確保するために用いられるNb, Vは本質的には靱性を低下させるものであるが、それらの炭化物による結晶粒の微細化効果との兼合いで添加量を考える。

図8⁸⁾はC-Mn系構造用鋼の強さ-靱性ベクトルを示したもので、Mnの添加は降伏強さ1 MPaの増加に

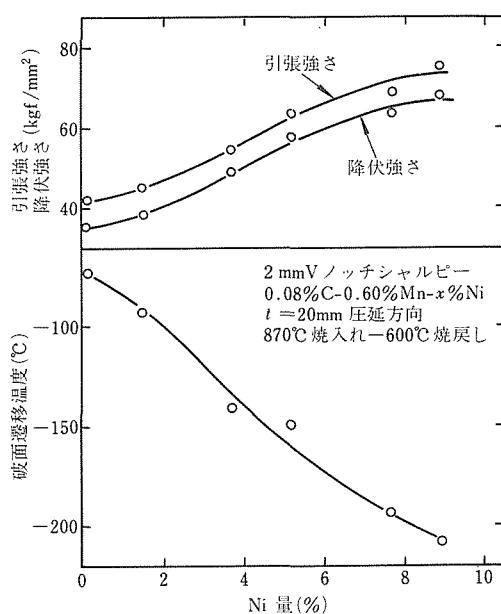


図 7 低温用鋼の強さと韌性に与える Ni 添加量の効果

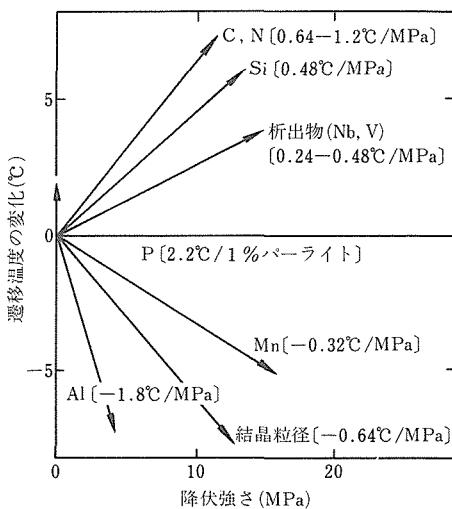


図 8 C-Mn 系構造用鋼の強さ・韌性ベクトル

対して遷移温度を 0.32°C 、Al の添加は同じく 1.8°C 、加工による結晶粒の微細化は 0.64°C 、それぞれ低下させ、一方、Nb、V の添加は降伏強さ 1 MPa の増加に対して遷移温度を $0.24\sim0.48^{\circ}\text{C}$ 、C 及び N は同じく $0.64\sim1.2^{\circ}\text{C}$ 、Si は 0.48°C 、それぞれ上昇させる。すなわち、低温用鋼については、低 C 化、Al 添加による脱酸と結晶粒の微細化が有効なことが同図からわかる。

最近、かなり一般化した制御圧延と加速冷却について

て、以下に概略を述べる。

図 9⁹⁾ は制御圧延における効果の概念を模式的に示したものである。制御圧延の根本となる考え方は、第一段階の圧延をオーステナイト粒の再結晶温度域の低い側で行い微細な再結晶オーステナイト粒を生成させ、ついで、第二段階の圧延をオーステナイト粒の再結晶が抑制される温度域で行って、結晶粒界の面積を増すと同時に粒内に変形帯を導入してフェライトの生成核を増し、フェライトの細粒化を図るものである。この原理に追加して、さらに、フェライト (α) とオーステナイト (γ) の 2 相領域において圧延を行い、残留オーステナイトの微細化を図るとともに生成したフェライトに変形を与えて微細加工フェライトとして強さを向上する手段を講じたり、あるいは、圧延後の冷却に噴射水を用いて急冷し(加速冷却)、フェライトの微細化を助け、パーライト部分の面積を増し、あるいは、ベイナイト化によって韌性をあまり害することなく強さの向上を図るなどの手段も利用される。

制御圧延+加速冷却においては、金属組織的あるいは転位の導入等により韌性を改善することになるが、この効果をより確実にするために前記の Nb、V 等が添加される。

制御圧延鋼材は、上記のごとく、溶接性を害する合金元素の総量を低減した上で所要の性能が得られるという長所があるが、原理的に、板材に異方性を与える要素が強い。

造船用高張力鋼では大入熱自動溶接の適用が前提とされるが、溶接入熱が増大すると融合部(ボンド)及び熱影響部粗粒域の韌性が大幅に低下する。この対策として、Ti を添加して微細な TiN を均一に分散させ、再加熱時のオーステナイト粒の成長を阻止することが行われている。同様な効果は ZrN、REM+B 系においても見いだされている。

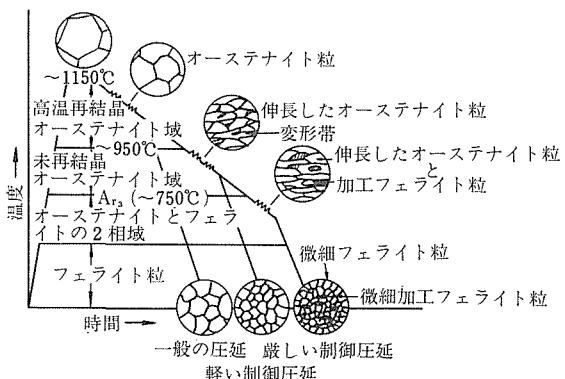


図 9 制御圧延における効果の概念図(細粒化)

表 4 国産造船用鋼及び低温用鋼の例

鋼種	処理	板厚 (mm)	化 学 組 成 %									
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	V	Al	その他の
鋼 1	N	50	0.11	0.26	1.49	0.009	0.003		0.53			
〃 2	QT	50	0.10	0.28	1.33	0.006	0.007					
〃 3	QT	50	0.10	0.25	1.31	0.008	0.005					
〃 4	QT	50	0.08	0.21	1.39	0.012	0.004		0.40		0.029	
〃 5	NCT-II	25	0.13	0.35	1.32	0.018	0.004				0.045	Ti-Ca処理
〃 6	NCT-II	25	0.12	0.27	1.13	0.016	0.004				0.020	
〃 7	CR	25	0.14	0.30	1.35	0.015	0.003			0.042	0.030	
〃 8	SHT	30	0.10	0.32	1.38	0.021	0.004		0.25	0.07	0.029	Nb: 0.020
〃 9	NIC	30	0.08	0.26	1.48	0.013	0.003	0.25	0.63	0.06	0.022	Ti: 0.01
〃 10	NCT-II	32	0.07	0.30	1.43	0.015	0.001	0.18	0.39		0.054	Ti: 0.012
〃 11	CR	35	0.08	0.33	1.45	0.010	0.002	0.19	0.20	0.042	0.024	Ti: 0.013, B: 0.002, REM: 0.008
〃 12	CR	40	0.15	0.25	1.40	0.017	0.003				0.028	
〃 13	CR	43	0.09	0.34	1.48	0.006	0.002	0.18	0.18		0.024	Nb: 0.031
〃 14	NIC	50	0.11	0.38	1.37	0.019	0.002			0.06	0.023	Ti: 0.01
〃 15	CLC-II	75	0.06	0.16	1.21	0.015	0.004	0.24	0.67			
〃 16	N	32	0.09	0.23	0.65	0.004	0.008		2.41			
〃 17	QT	50	0.09	0.24	0.61	0.009	0.010		3.72			Mo: 0.15

注: N: 焼ならし材, QT: 調質材, CR, SHT, NCT-II, NIC, CLC-II: いずれも制御圧延+(加速冷却)材

表 4 国産造船用鋼及び低温用鋼の例(つづき)

鋼種	母材引張性質				母材シャルピー衝撃特性				溶接熱影響部シャルピー衝撃特性(溶接のまま)					
	方向	σ_y kgf/mm ²	σ_B kgf/mm ²	EI %	試験温度 ℃(方向)	2vEr kgf·m	vTr _s ℃	vTe ℃	入熱 kJ/cm	試験温度 ℃	2vEr kgf·m	vTr _s ℃	vTe ℃	備考
鋼 1	L	34.5	49.8	43.3 ¹⁾	-55(L)	36.0	-79	-78	20.5	-50	11.9	-60	-55	HAZ境界
〃 2	L	35.6	47.1	42.2 ¹⁾	0(L)	26.3	-85	-87	51~57	0	20.5	-57	-34	ボンド
〃 3	L	39.0	51.0	35 ¹⁾	-60(L)	30.9	-103	-101	22.8	-60	7.0	-50	-74	"
〃 4		41.3	52.5	30	-60(C)	16.3	-73		110	-50	15			大極間サブボンド
〃 5	L	40.4	53.6	29.2 ²⁾	-40(L)	20.3	-68							
	C	41.8	54.3	25.8 ²⁾	-40(C)	8.9	-48							
〃 6	L	36.9	50.3	29.9 ²⁾	-40(L)	29.4	-71							
	C	37.9	51.0	26.8 ²⁾	-40(C)	9.2	-44							
〃 7		45	56	32 ²⁾	-40(L)	20.8	-58							
〃 8	L	44.4	55.6	50.8 ³⁾	-60(L)	16.4	-128	-124	50	-60	6.6	-48		ボンド
〃 9	L	41	50	32	-60(L)	27.7	<-120		100	-60	3			"
〃 10	C	43.0	53.0	28.0	-60(C)	39.6			203	-60	8.5			"
〃 11		43	53	26 ²⁾	-60(L)	17.8	-88		82+103	-60	6.7			"
〃 12		41	55	32	-40(L)	13.8	-80							
〃 13		44	54	32	-40(L)	28.8	-106							
〃 14	L	41	52	31	-60(L)	21.5	<-86							
〃 15		37.8	48.5		-60	20.2	-67		90+98 +104	-60	14.9			ボンド
〃 16	L	36.3	51.2	41.0 ¹⁾	0(L)	19.5	-73	-83	51~57	0	16.6	-38	-58	"
〃 17	L	64.1	71.3	28.4 ¹⁾	0(L)	20.0	-154	-150	40~44	0	12.6	-80	-73	"

注: 1) 4号試験片, 2) ゲージ長200mm, 3) 5号試験片

2. 8 現用低温用鋼の例

国内の鉄鋼各社において、寒冷地向け鋼材の積極的な開発が行われ、かつ、相当量が生産されている。

これらは、極地に近い領域で使用される海洋構造物、寒冷地向けのラインパイプに始まり、その一部には砕氷船用の鋼材も含まれている。一方、液化ガスの利用拡大から、LPG、あるいは、LNGの容器を対象とする低温用鋼も生産されている。そして、要求される靭性の確保に加えて、省エネルギー対策を含めた工程の合理化を目指して、前述の各手法が利用されている。表4には、これら鋼材のいくつかについて、化学組成と機械的性質を示した。同表には、溶接熱影響部におけるシャルピー吸収エネルギーも合わせて示してある。

表4は主として降伏強さ 36 kgf/mm^2 級の鋼材を例示したものであるが、高張力鋼についても、母材においては、WES 3003に基づけば、低温での一般的な使用に対して使用温度を -60°C 以下にとれる鋼種は製造されている。

2. 9 現用鋼に対する二、三の問題

2. 9. 1 制御圧延鋼材の異方性

図10¹⁰⁾ 及び図11¹¹⁾は、制御圧延によって製造された鋼材の圧延方向及びこれと直角方向におけるシャルピー衝撃試験結果を、試験温度と吸収エネルギーの関係として示したものである。図10に示した鋼材は、C-Mn系のAlキルド鋼で、制御圧延及び加速冷却によって所定の強さを得ているため、制御圧延による異方性が明瞭に現われている。しかし、破断面においてセパレー

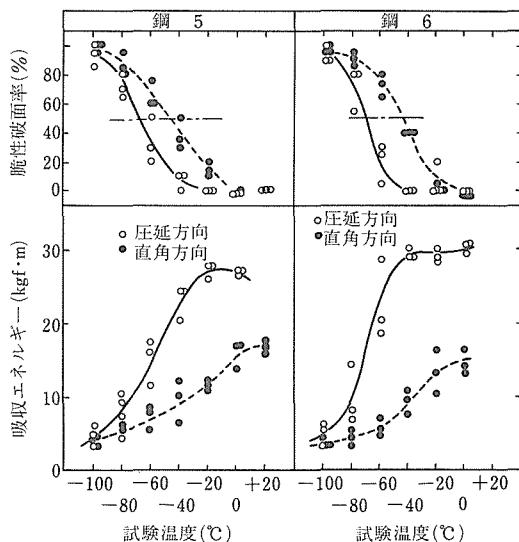


図10 制御圧延によって生ずる鋼材の異方性の例
(供試鋼: 表4の鋼5及び鋼6)

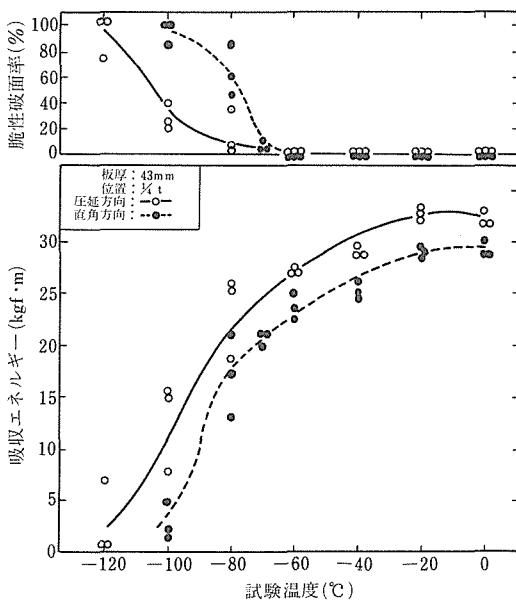


図11 制御圧延によって生ずる鋼材の異方性の例
(供試鋼: 表4の鋼13)

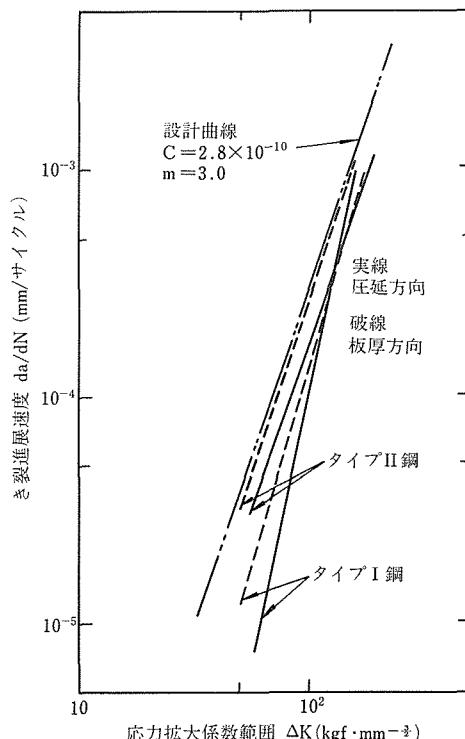


図12 制御圧延 Al キルド鋼の疲労き裂進展速度
タイプI鋼: $\alpha + \gamma$ 域までを含む制御圧延
タイプII鋼: 未再結晶域での2回制御圧延
(いずれも低S, Ti-Ca処理鋼)

ションは認められない。図11に示した鋼材では、低C化すると同時にCu, Ni, Nbを微量添加して強さと韌性を補足してあるため、制御圧延の強さが緩和でき、異方性の程度が緩和したものと思われる。

異方性の問題は、韌性のみならず疲労特性についても検討しておくことが必要である。図12¹²⁾は、低S化し、Ti-Ca処理を行ったAlキルド鋼の制御圧延材における、圧延方向と板厚方向の疲労特性の例を示したものである。圧延方向と比べ板厚方向（異方性が最も強く現われる）の疲労特性は若干低下するが、著者によれば、SLA33B鋼板あるいはKL33鋼板に対する設計曲線を満足しているので、実用上の問題はないとの判断を下している。

2.9.2 再加熱による韌性の劣化

船用圧延鋼材は、熱切削、曲げ加工、溶接等により再加熱を受ける。この結果、母材の再加熱温度が圧延時の仕上処理温度以上になると、その部分の性能が変化する。前掲の表4において、溶接に伴う再加熱部すなわち溶接熱影響部の韌性の変化を示してあるが、母材と比べて所定の韌性が得にくいことが同表でわかる。図13¹³⁾は、制御圧延及び加速冷却によって製造さ

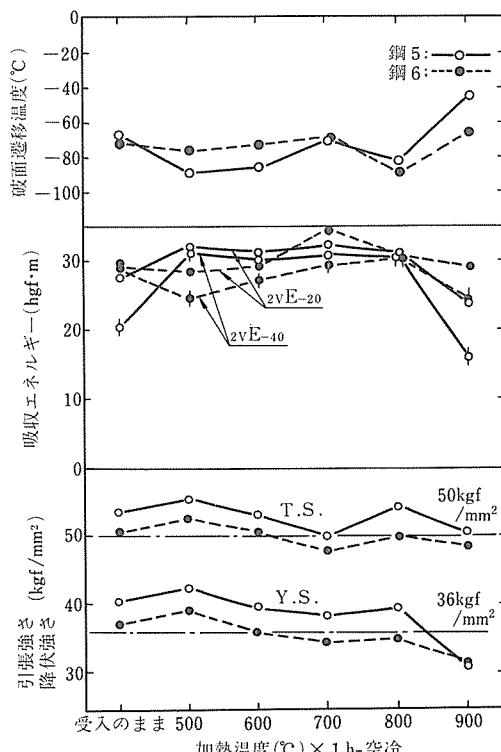


図13 制御圧延鋼材の再加熱による性能の変化
(供試鋼: 表4の鋼5及び鋼6)

れたAlキルド鋼板の再加熱による機械的性質の変化を示したものである。例示の鋼は、850°Cから750°Cの間で制御圧延され、かつ、550°Cまで加速冷却されているが、800°Cまでの再加熱ではその性質はあまり変化せず、900°Cに再加熱されて初めて同一成分の焼ならし材と同等の性能まで低下する。図14¹⁴⁾は、幅400mm、長さ1000mm、厚さ25mmの鋼板中心線上を、熱源側表面より1mm内側にある測温点での最高加熱温度が900°Cとなるように調整したガス炎を移動させ、900°Cから500°Cまでの冷却時間が約20sとなるような熱サイクルを与えた部分のシャルピー吸収エネルギーの変化を示したものである。-60°Cまでの試験温度における再加熱部の吸収エネルギーは、母材のそれと比べて同等またはそれ以上になっており、この程度の再加熱では、韌性は劣化しないようである。

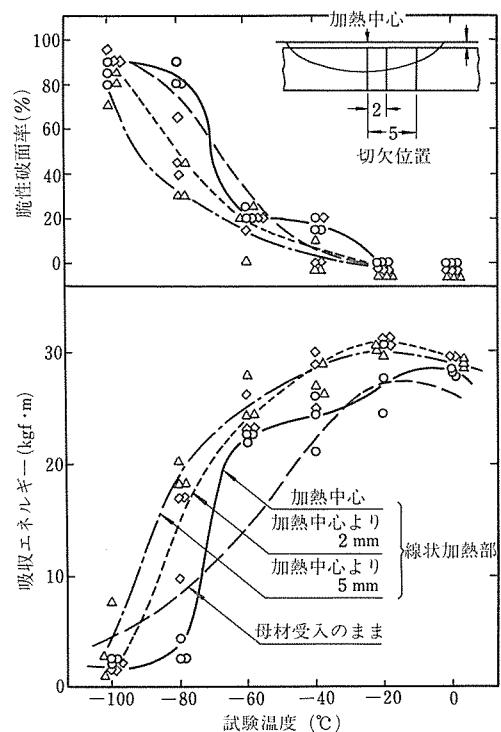


図14 線状加熱部の切欠韌性の変化
(供試鋼: 表4の鋼5)

2.9.3 ひずみ時効による切欠韌性の低下

Alキルド鋼では、ひずみ時効により切欠韌性が低下するといわれている。図15¹⁵⁾及び図16¹⁶⁾はその例を示したもので、鋼種によって劣化の程度が異なるようである。

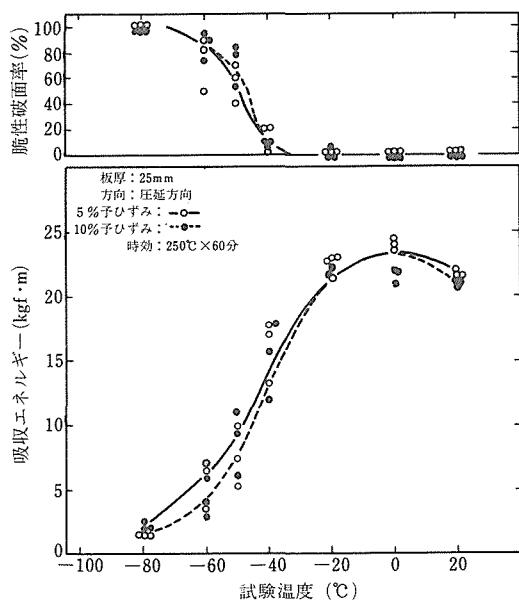


図15 ひずみ時効による切欠靱性の変化
母材: $2vE_{-40}=20.8 \text{kgf}\cdot\text{m}$
 $vT_{rs}=-58^\circ\text{C}$
(供試鋼: 表4の鋼7)

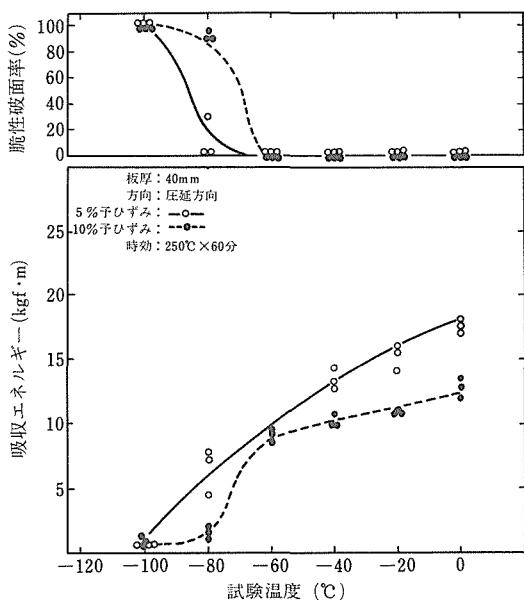


図16 ひずみ時効による切欠靱性の変化
母材: $2vE_{-40}=13.8 \text{kgf}\cdot\text{m}$
 $vT_{rs}=-80^\circ\text{C}$
(供試鋼: 表4の鋼12)

2. 9. 4 疲労特性

図17¹⁷⁾は、完全片振りの引張疲労試験結果の一例を示したものである。溶接時の余盛を残した場合、あるいは、切欠きとなるような穴のある場合には疲労強度は低下するが、その傾向は、制御圧延鋼でも従来鋼でも同じであると著者らは述べている。

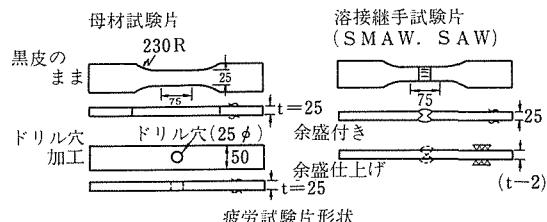


図17 母材及び溶接継手の片振り引張疲労試験結果
(供試鋼: 表4の鋼5)

2. 10 小括

以上、低温用鋼に関して調査した結果の概略と実験結果のいくつかを引用して示した。

低温用鋼については鉄鋼各社において開発が進められ、施工条件を含めて多くのデータが蓄積されている。しかし、北極海・氷海域を航行する大形タンカーを具体的な目標として鋼材の開発を進めるについては、その性能の目標設定が行えず、苦慮しているのが現状である。

3 脆性破壊評価法の現状

3. 1 脆性破壊評価法の歴史

脆性破壊には多くの要因が影響を及ぼし、脆性破壊特性は簡単ではない。この特性を評価するために多くの試験法が提案してきた。その中で、試験が簡単でもあり、もっともよく用いられてきたものにシャルピー衝撃試験がある。

脆性破壊事故を起こした鋼材を調査した結果、事故材のシャルピー吸収エネルギーの値がある一定値以下

であったことから、脆性破壊を防止するには、シャルピー衝撃試験における吸収エネルギーが使用温度である一定値(例えば15ft·lb(20J)又は35ft·lb(47J))以上でなければならぬとされた。さらに、脆性破壊は寸法効果をもつことがわかり、寸法効果の解明のために、まず単純な大形引張試験が行われた。次に、万一脆性き裂が発生しても、それがあまり伝ばしないうちに停止すればよいという考え方方が生まれ、き裂伝ば停止特性が重視され、大形の試験片によりその特性が求められるようになった。

一方、線形破壊力学の概念が提案され、破壊機構の解明に大いに役立つことになった。すなわち、き裂先端の応力パラメータとして応力拡大係数K、また、不安定破壊の基準としてその臨界値(K_{IC})が用いられるようになってきた。最初は高強度材料の破壊に適用されていたが、しだいに拡大解釈され、比較的強度の低い材料の破壊にまでこの考え方方が用いられるようになった。それで、前述の脆性き裂の伝ば停止試験の結果も破壊力学に基づいて解析されるようになっている。線形破壊力学の概念に従って行われたのが平面ひずみ破壊非性試験(K_{IC} 試験)であるが、比較的強度の低い高非性材料になると試験片寸法が非常に大きくなり、現実的には試験は困難なものになる。

そこで注目されたのがJ積分値を用いた非線形破壊力学に基づく弾塑性破壊非性試験(J_{IC} 試験)で、臨界のJ値(J_{IC})が求められる。 J_{IC} 試験では、試験片の大きさは小さくてよい。さらに、船体用鋼材の評価には、き裂開口変位(COD)がしばしば用いられる。これは、き裂先端の開口変位(CTOD)もき裂先端の応力状態と対応があるので応力のパラメータとなり得るという考え方で、その臨界CTODとして破壊非性を表すことができる。 J_{IC} 、臨界CTOD(δ_c)は K_{IC} に換算して用いられる。

3.2 各種の脆性破壊試験

脆性破壊現象は、近年の破壊力学の進歩により少なからず解明されてきて、脆性破壊事故の防止に役立っている。しかし、残念ながら、定量的にすべての現象の予測ができるところまでには至っていない。また、脆性破壊試験は実用的な侧面をもち、評価基準も多分に経験的要素を残している。したがって、すべての人の合意を得られるような評価法を得るのは非常に難しい。一つの鋼材の評価についても複数の試験法が用いられることが多い。一般に、脆性破壊の伝ばについては脆性き裂の伝ば開始と伝ば停止の二つの特性に分けて論じられ、それぞれの特性の測定を目的とした試験

法がある。さらに、衝撃により脆性破壊を起こしやすくして脆化への遷移特性を測定する衝撃試験がある。以下、これらの試験法について簡単に述べる。

3.2.1 脆性き裂の伝ば停止試験

(1) Robertson 試験¹⁸⁾

脆性き裂の停止条件を求めるための試験法の一つで、試験片を図18に示す。試験片の端に、ボルト穴と鋸による切欠きで構成されるき裂発生部がある。き裂の伝ば経路に適当な温度勾配を与え、また、適当な引張荷重を与えておいてボルト穴を打撃すると、切欠き部か

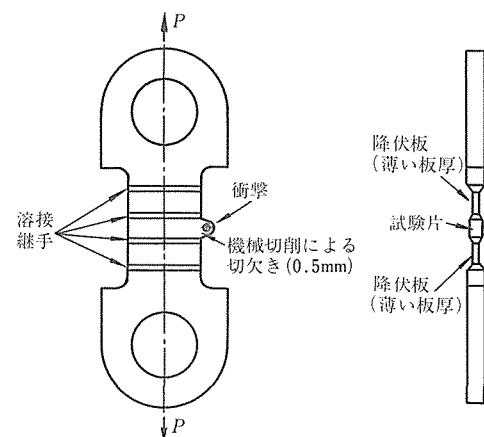


図18 Robertson 試験片

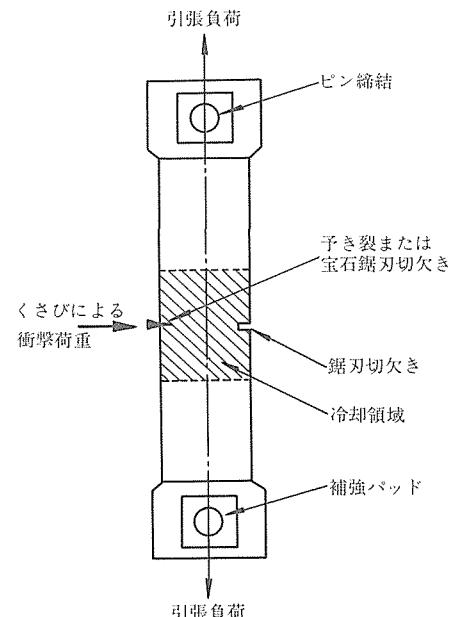


図19 ESSO 試験片

らき裂が発生・伝ばし、ある温度で停止するか又は全長にわたり伝ばする。この結果から、き裂の伝ばが阻止される温度、応力の条件が求められる。なお、試験片に温度勾配をつけないで、温度を一定（平坦型）にした試験もある。ここで、応力は、最近は破壊力学に基づく応力拡大係数で表わされる。

(2) E S S O 試験¹⁹⁾

脆性き裂伝ば停止試験の一つである。図19に示すように、試験片の一端にV状の切欠きがあり、これにくさび（楔）を打ち込むことによって脆性き裂を発生させる。初期には温度は一定にしたが、温度勾配をつけた試験も行われている。

(3) 二重引張試験²⁰⁾

日本で開発された脆性き裂停止試験である。図20に示すように、き裂の発生部と伝ば部を別々の引張試験機を用いて引っ張る。そして、低温に保持したき裂発生部から脆性き裂を発生させ、伝ば部に導入する。き裂の発生部と伝ば部の間が狭くなっているために、発生部に加えられた応力は伝ば部に与えられた応力にあまり影響を及ぼさないようになっているのが特徴である。試験片の温度は、勾配型と平坦型のいずれもが用いられる。

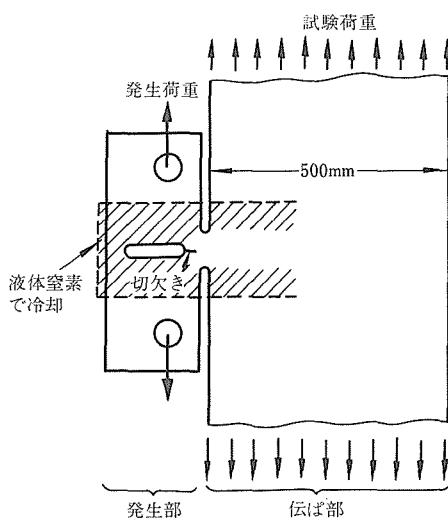


図20 二重引張試験片

3. 2. 2 脆性き裂の伝ば開始試験

(1) Deep notch 試験²¹⁾

図21のように側面又は中央部に深い切欠きをつけた試験片を用いるもので、切欠きが深いために切欠き先

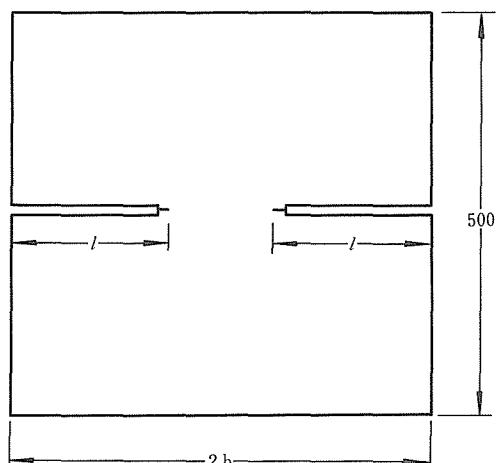


図21 Deep notch 試験片

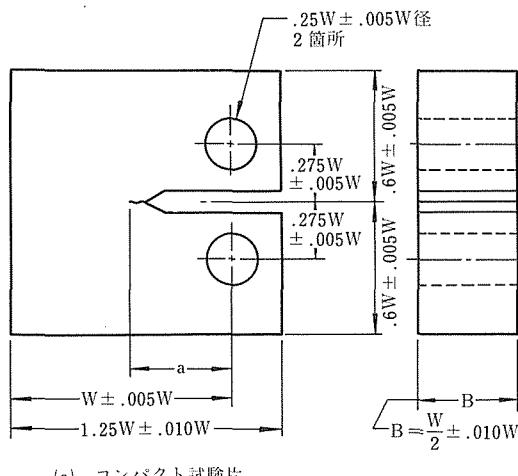
端の塑性変形が拘束され、これにより大きな拘束力が生じ、低温域では低い平均応力で脆性破壊を生じる。この脆性破壊領域について破壊靱性 K_c が求められる。

(2) 平面ひずみ破壊靱性試験(K_{IC} 試験)^{22,23)}

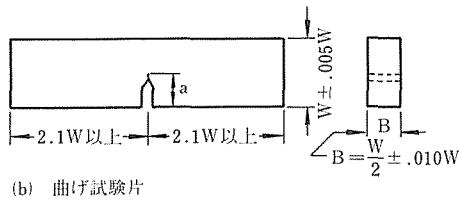
機械切欠きの先端に疲労き裂を導入した試験片を用いて破壊靱性値を求めるものであるが、切欠き先端の塑性変形する範囲が試験片寸法に比べて充分小さくなければならない。したがって、比較的強度の低い高靱性材料では、非常に厚さの厚い大型の試験片を必要とする。図22に、通常用いられるコンパクトテンション試験片と曲げ試験片を示す。結果は、線形破壊力学に基づく、不安定な脆性破壊が起きるときの臨界の応力拡大係数 K_{IC} をもって表わされる。この試験法は、ASTM E 399, B S 5447に規定されている。船体用鋼板の板厚は比較的薄いので、原厚の試験片では K_{IC} 試験片の厚さの条件が満たされないことが多い、この試験の適用は難しい。

(3) 弾塑性破壊靱性試験(J_{IC} 試験)^{24,25)}

J 積分理論に基づいた試験法である。試験片は、基準的には K_{IC} 試験片と同じものである。比較的低強度材料では K_{IC} 試験片が大きな試験片を必要とするのに対し、この場合には小さな試験片でもよい。試験を行



(a) コンパクト試験片



(b) 曲げ試験片

図22 平面ひずみ破壊非性試験片

った結果、破壊非性値として K_{IC} で表わすことが可能ならば K_{IC} として表わす。この試験法は、ASTM E 813及び日本機械学会基準 J S M E S 001として規定されている。

(4) COD 試験²⁶⁾

き裂先端の開口変位を測定し、不安定破壊の開始時、安定き裂の伝ば開始時、最大荷重に達したとき、などの開口変位量で破壊非性を表わす。BS 5762には、図22の曲げ試験片が標準試験片として規定されている。この試験法は、比較的高非性材料の破壊非性測定法として、船体用鋼板によく適用されている。

3. 2. 3 脆性温度試験

(1) シャルピー衝撃試験²⁷⁾

振り子型のハンマーにより、切欠き付きの試験片に3点曲げ衝撃を加え破断させる試験である。試験片は各種あるが、脆性破壊に対する抵抗力を調べる場合には、図23のようなV切欠き試験片を通常用いる。試験結果は、特定の温度のときの衝撃吸収エネルギーの値又は延性から脆性へ遷移する温度で表わされ、非性の目安として判定基準に用いられている。小形試験で簡

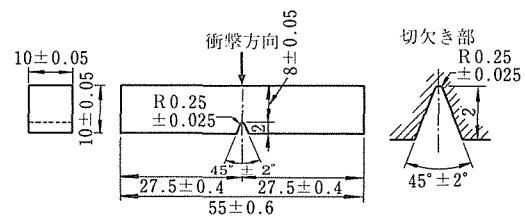


図23 V切欠きシャルピー衝撃試験片

单であるところから、古くより用いられ、多くのデータの蓄積もある。材料の相対的な非性の比較にはよいが、き裂の伝ばなどの破壊現象の定量的な基準には、このままではなりにくい。シャルピー衝撃試験片の切欠き部分からのき裂の発生を容易にするために、プレス加工によってV切欠きをつけたプレスノッチシャルピー衝撃試験も特殊な場合行われる。

(2) N R L 落重試験²⁸⁾

米国の Naval Research Laboratory によって開発された脆化温度試験法で、ASTM E 208に規定されている。標準試験片の板厚は、25, 19, 16mm の3種類がある。図24は、25 mm 厚の場合の試験片で、板の中央部にもろい溶接ビードをおき、切欠きを付けて脆性き裂の発生部としている。試験片の下にはストッパーが置かれていて、大きく変形しないようになっている。試験片の上から重錘を落下させ、脆性き裂が試験片の幅全体を貫通する試験温度の最高値をもって、NDT (nil-ductility transition) 温度と定義する。

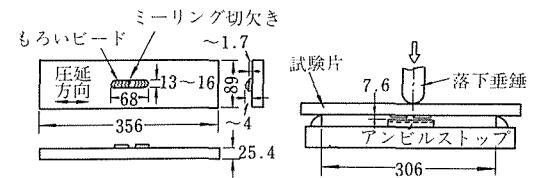


図24 N R L 落重試験片

(3) D W T T (Drop-Weight Tear Test)²⁹⁾

試験片の厚さが鋼板の厚さに等しい3点曲げ衝撃試験片を用いるもので、ASTM E 436に規定されてい

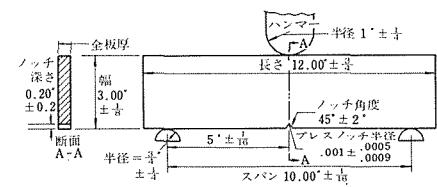


図25 D W T T 試験片

る。試験片の形状を図25に示す。切欠き部はプレス加工によって付ける。落重試験機又は振り子型衝撃試験機によって破断する。結果は、破面のせん断破面率によって表わされる。

3. 2. 4 溶接部の脆性破壊試験

(1) 溶接ビード付広幅引張試験³⁰⁾

溶接部の試験は数多く提案されているが、代表的なものとして、Wells-木原試験ともいわれるこの試験がある。溶接ビードに切欠きを付けて引っ張り、溶接部の欠陥と溶接残留応力が重なった場合の脆性破壊発生特性を求める試験である。

3. 3 低温脆性の判定基準と小括

LR, ABS, NV(ノルウェー), NKなど各団体の船級協会の規格では、使用温度、板厚に応じてそれぞれにシャルピー値の規格値を定め、材料の低温脆性を規定している。しかし、規格を定めるにあたっての明確な考え方を示されていないものが多い。事故材の調査などの永年にわたる貴重な経験に基づいて規格値が設定されたものと思われる。

わが国では、日本海事協会(NK)の規格のほかに、日本溶接協会のWES3003「低温構造用鋼板判定基準」³¹⁾がある。これは、二重引張試験又はESSO試験によるき裂伝ば停止特性とシャルピー遷移温度との関係を実験的に求めた結果から、使用応力、板厚、最低使用温度に対応して試験温度を定め、その温度において、3本の試験片の衝撃吸収エネルギーの平均値が最高吸収エネルギー(いわゆる上部棚吸収エネルギー)の50%以上あればよいとしている。この規格は、材料規格というよりも使用条件を考慮に入れた設計コードの性格を多分に取り入れた規格といわれている。

脆性き裂の伝ば停止特性は伝ば開始特性に比べて安全側になるので、船体用材料については、日本では歴史的に、この特性を重視して材質判定が行われてきた。これは、低温における脆性き裂(へき開き裂)が高い温度領域に伝ばして延性的なき裂に変化し停止するときの条件を求めていたので、一定のき裂伝ば停止条件のもとでの一種の延性-脆性遷移境界を求めていたものともいえる。低温において材料が脆化すれば低い応力でき裂は伝ばするので、脆化域はもちろん避けなければならない。いいかえれば、使用温度において、鋼材は充分な靭性をもっていなければならぬ。

従来の規格の判定基準は、ほとんど、延性-脆性遷移温度に基づいたものであるといえよう。そして、各船級協会は独自の規格を定めているが、その規格値の間にはかなり大きな差が認められる。

4 関連技術の現状—溶接及び切断技術

造船工業においては、高能率化を目指して、片面サブマージアーク溶接や消耗ノズルエレクトロスラグ溶接、エレクトロガスアーク溶接などが積極的に利用された。これらは、いずれも大入熱型の溶接法である。しかし、低温用鋼が対象になると、溶接金属の低温靭性の確保と同時に溶接熱影響部の靭性確保も厳しく要求されるため、板厚に対する溶接入熱の制限が必要になる。これは、本質的には冷却過程を制御することに相当する。そこで、溶接能率を低下させず、かつ、入熱量を制限できるような溶接法の適用が望まれる。

その一つの例は多電極サブマージアーク溶接で、この場合には電極間距離を適当な大きさにして多重熱サイクルの形を好ましいものとしている。ほかには、開先断面積を減じて、少ない入熱で溶接を完了させる狭開先アーク溶接や、ガスシールドアーク溶接においてパルス電流とウイーピングを組合せた自動アーク溶接がある。しかし、工場内での板縫ぎ溶接では、狭開先サブマージアーク溶接の利用が有利となろう。

なお、厚板の溶接技術として高圧力容器への適用が検討されている電子ビーム溶接は、溶融幅が狭く、溶込みの深い溶接部が得られるので、入熱を極度に抑えられた1パス溶接で厚板の溶接が可能であるという利点がある。しかし、真空環境を必要とすることから、造船工業への適用には、工程や装置に工夫を要する。

低温用鋼用溶接材料については、原則として、それらを用いて鋳造組織のまま要求性能を満たさざるを得ない。したがって、母材成分に比べて、低温靭性の確保に有効なNiを含む溶接ワイヤまたは溶接棒が用いられる。なお、金属組織的な研究が進んだ結果、微細なアシキュラーフェライトが溶接のまま得られるような成分としたTi-B系の溶接ワイヤも用いられ、このワイヤによれば、150kJ/cm程度の大入熱溶接において、-60°Cで4.2kgf·m程度のシャルピー吸収エネルギーを示す溶接金属を得ることも可能のようである。

板取り作業で用いられる切断方法としては、数値制御により自動化されたガス切断が用いられるが、低温用鋼では通常の溶接用鋼材と異なりかなり特殊な処理も施されているため、切断時に加えられる熱量は少ない方がよい。プラズマ切断はガス切断に比べ、25mm厚の軟鋼で約3倍、50mm厚の板で約5倍の切断速度が得られる。両者における切断面の温度に差異はあるが、通常、切断速度が速いほど熱影響部の幅が狭いので、プラズマ切断の利用は、高速化と母材性質確保の

上で検討に値するものと思われる。

5 技術課題と解決方策

5.1 低温用金属材料について

前章2及び4で述べた調査結果から、以下の4項目が当面の技術課題として抽出された。

(1) 低温用鋼に対する要求靶性値の決定 低温用鋼については、液化ガス運搬船の建造と関連して大いに開発が進んでいる。構造用鋼材の開発過程では必ず加工性、溶接性の確保が開発項目に含められるので、現在のところ、造船用鋼を対象として板厚75mm、降伏強さ36kgf/mm²級の材料で、-60°Cにおける2Vシャルピー吸収エネルギーが4.2kgf·m以上との要求は満し得る状態にある。したがって、鋼材の製造側からすれば、氷海タンカー用材料に対する正確な要求靶性値を知ることが、鋼材開発における最大の問題であり、この解決方策としては、船舶の管理に直接的な関係をもつ、公的あるいは準公的な機関を中心として、充分な検討を行うことである。

(2) 溶接熱影響部の靶性確保 鋼材それ自身の靶性に対する要求を満足させるためには、各種の工法を適用しうる。しかし、溶接熱影響部の低温靶性確保は、かなり難しい問題であり、現在、学術的に解明されつつある原理、思想を如何に生産工程で実現するかが技術課題である。これの解決には、結局は、鋼材製造者自身により研究を進めるのが近道となる。

(3) 防食と耐摩耗性 海水による腐食の防止、水塊との接触による摩耗への対策は重要な技術課題である。この解決策としては、現在の無溶剤型エポキシ塗料の性能向上と価格の低減に向けて開発を進めるのが合理的と考える。

鋼材自身の耐海水性は、耐海水鋼にみられるようにCr等を添加してその耐性を得る方向に進まざるを得ない。とすれば、鋼材の溶接性が低下することは自明であり、欠陥のない溶接を行うことが破壊防止の要点であることを考えれば、造船用鋼として耐海水性を求めるのは得策とはならないと考える。

(4) 溶接部の疲労特性 破氷タンカーは、厚板の、しかも補強材の多い構造がとられるため、溶接部に対する拘束が厳しく、残留応力の水準も高いものと予想される（原則として応力除去焼なましは実施されない）。したがって、引張残留応力の高い部分を含む部材の疲労特性については検討が必要であろう。しかし、この確認実験としては、実体に近い構造物で試験を行うことが必要であろうから、試験装置の整備から始め

なければならない。

5.2 低温脆性の評価法について

氷海タンカーは過酷な条件で使用されるので、より厳しい評価が必要となることも考えられる。氷海タンカーを含む氷海商船用鋼板として要求される条件は、使用温度において溶接部を含めて脆化しないということは、もちろんまず第一に求められる。この問題については、今までこの点を主体に考慮され規定されてきたことであり、従来通りの考え方で評価してゆけばよいと思われる。ただし、規格により大きな差（-60°C以下の使用温度に対するもの）があることから、若干の再検討が望ましい。

鋼板は延性-脆性遷移温度以上で使用されれば、き裂は延性き裂になる。すなわち、き裂の先端はかなり塑性変形し、延性的に破壊しながらき裂は伝ばするので、き裂の伝ば抵抗は大きい。したがって、比較的強度が低く靶性の高い材料の延性き裂の伝ばの場合は、一応、破壊靶性値をチェックすべきはあるが、不安定なき裂の伝ばが直接問題になることは少ない。しかし、荒天下の氷海においては、船体に加わる荷重の大きさによっては延性き裂の伝ばについての評価を検討しておく必要もあると思われる。延性き裂が伝ばする場合でも、構造物が充分な弾性エネルギーを保有している場合は、き裂は不安定に伝ばしうる。この方面的評価法としては、例えばTearing ModulusによるTearing Instability クライテリオン³²⁾などがあるが、まだ研究段階ともいえる。ただし、この延性き裂の伝ばの研究には大形の試験機が必要となる。

脆性破壊に対する安全性を保証するための判定基準をどこにおくかは世界的な課題ともいえる。しかし、脆性破壊に関しては、残念ながらまだ充分解明されているとはいひ難い分野であり、各船級協会の規格の差違も大きい。このような現状のなかで、合理的な判定基準に資するための研究は重要である。ただし、その結果は今後の規格への影響が大きいと考えられ、関連する公的または準公的機関を中心に専門委員会を組織し、検討を行なながら実施すべきであると思われる。また、特にき裂の伝ばに関する研究を行うためには大形の試験機を必要とするので、そのための配慮も必要と考えられる。

6 おわりに

本調査結果は、表題に対する研究推進委員会に報告書として提出された。また、その後、昭和58年12月初旬の日加専門家会合において、その要約を報告してあ

る。本研究の目的の中には、日加両国間の協同研究が可能な分野を見いだすことも含まれているが、低温用金属材料については、特に研究テーマの提案は行わなかつた。しかし、カナダ側の意向によっては今後の対応をせまられるかも知れない。

本報告を結ぶにあたり、資料の提供あるいは面接調査に御協力を頂いた、財団法人日本海事協会、川崎製鉄株式会社、株式会社神戸製鋼所、新日本製鉄株式会社、住友金属工業株式会社、日本钢管株式会社、株式会社日本製鋼所、三菱重工業株式会社の関係各位に深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) 平川賢爾、外山和男：鉄と鋼、67 (1981), 2590-2596.
- 2) 川崎製鉄：船体構造用高張力厚鋼板、川崎製鉄資料(昭58-2), 5.
- 3) Petch, N. J.: Fracture, Proc. of Int. Confer. on Atomic Mechanisms of Fracture in Swampscott, John Wiley & Sons, Inc. (1959), 62.
- 4) Ohmori, Y., Iwanaga, H., Kawaguchi, Y. and Terasaki, F.: Trans. ISIJ, 16 (1976), 391.
- 5) Irvine, K. J.: Steel-strengthening Mechanisms, Proc. of Climax Symposium in Zürich, (1969), 65.
- 6) 松田昭一、井上 泰、三村 宏、岡村義弘：Toward Improved Ductility and Toughness, Proc. of Climax Symposium in Kyoto, (1971), 63.
- 7) 日本鉄鋼協会：鋼材の性質と試験、地人書館、(昭52), 169.
- 8) Cordea, J. N.: Welding Research Council Bulletin, No. 203, (1975), 6.
- 9) 2) に同じ、8.
- 10) 日本钢管：N C T 法による低炭素当量形降伏点36キロ鋼、日本钢管技術資料、18.
- 11) 川崎製鉄：新制御圧延法による船体構造用高張力厚鋼板、川崎製鉄資料、(昭58), 10.
- 12) 山形俊介、出口明雄、矢島 浩、多田益男、今井純一郎：日本造船学会論文集、No. 152, (昭57), 335.
- 13) 10) に同じ、68.
- 14) 10) に同じ、66.
- 15) 11) に同じ、15.
- 16) 11) に同じ、17.
- 17) 10) に同じ、69.
- 18) Robertson, T. S.: JISI, 175 (1953), 361.
- 19) Feely, F. J., Northup, M. S., Kleppe, S. R. and Gensamer, M.: Weld. J., 34 (1955), 596S.
- 20) 吉謙雅夫、金沢 武、町田 進：造船協会論文集、No. 113 (1963), 125.
- 21) 秋田好雄、池田一夫、岩井宣雄：造船協会論文集、No. 116 (1964), 136.
- 22) ASTM E399-81, Standard Test Method for Plain-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials.
- 23) BSI, BS5447-1977, Method of Test for Plain Strain Fracture Toughness (K_{Ic}) of Metallic Materials.
- 24) ASTM E813-81, Standard Test for J_{Ic} , A Measure of Fracture Toughness.
- 25) JSME, S001-1981, 日本機械学会基準、弾塑性破壊靭性 J_{Ic} 試験方法.
- 26) BSI, BS5762-1979, Method for Crack Opening Displacement (COD) Testing.
- 27) JIS Z2242 (1980), 金属材料衝撃試験方法.
- 28) ASTM E208-69, Standard Method for Drop-Weight Test to Determine Nil-Ductility Transition Temperature of Ferritic Steels.
- 29) ASTM E436-74, Standard Method for Drop-Weight Tear Test of Ferritic Steels.
- 30) Kihara, H. and Masubuchi, K.: Weld. J., 38 (1959), 159S-168S.
- 31) WES-3003, 低温構造用鋼板判定基準(日本溶接協会規格)
- 32) Paris, P. C., Tada, H., Zahoor, A. and Ernst, H.: The Theory of Instability of the Tearing Mode of Elastic-Plastic Fracture, ASTM STP 668, (1979), 5.

その他、(財)日本海事協会、川崎製鉄(株)、(株)神戸製鋼所、新日本製鉄(株)、住友金属工業(株)、日本钢管(株)、(株)日本製鋼所、三菱重工業(株)の各社より提供を受けた資料を参考とした。

構造用鋼の溶接欠陥と環境強度に関する研究

指定研究

溶接研究部

稻垣道夫^{*1} 岡根 功^{*2} 岡田 明, 小林志希男

材料強さ研究部

木村勝美^{*3} 伊藤秀之, 福原熙明, 松本庄次郎,

植竹一藏, 山脇 寿, 青木孝夫, 中野恵司,

兼古光行^{*4} 吉田秀彦^{*5}

腐食防食研究部

鈴木正敏

疲れ研究部

金尾正雄

昭和55年～昭和57年度

要 約

圧力容器、配管、鉄骨構造等の大形溶接構造物の信頼性や安全性を確保するための品質保証の一環として、各種の溶接欠陥の定量的な検出方法を確立するとともに、それらの溶接欠陥が疲労及び腐食疲労強度に及ぼす影響を調べて、溶接欠陥と継手強度の関係を欠陥検出能力を考慮に入れて総合的に検討した。

まず、アーク溶接中の溶融状態、特に溶込み形状を推定する計測システムを開発し、溶接速度に大きく依存するアンダーカット、融合不良、溶込み不良などの発生条件を推定できる見通しを得た。

つぎに、欠陥の非破壊試験については、超音波、渦電流、磁気的非破壊試験方法を実際の溶接継手部に適用する場合にその測定感度を低下させるいくつかの問題点について研究し、欠陥検出精度の向上を計った。

また、溶接欠陥を含む継手の疲労及び腐食疲労試験については、溶接金属中の疲労き裂伝播速度を測定し、破壊力学的パラメーターを用いて各種欠陥を含む継手の疲労及び腐食疲労寿命の推定の可能性を示し、欠陥検出精度が寿命推定の確度に及ぼす影響を明らかにした。

1 緒 言

溶接継手部には一般に、気孔、スラグ巻き込み、融合不良、溶込み不良、割れなど各種の欠陥が残存していることが多い、さらに、余盛り、熱影響部、残留応力などいわゆる不連続部分も含まれている。このなかで、融合不良、溶込み不良、割れのような面状欠陥は

脆性破壊や疲労破壊の起点となり易く、継手強度に対して顕著な悪影響を及ぼすことが知られている。したがって、溶接構造物の安全性や信頼性を確保するためには、これら欠陥の発生を極力少なくする溶接施工条件を確立するとともに、非破壊試験による欠陥検出能力を向上させ、各種の荷重及び環境条件下でこれら欠陥からき裂が成長する限界条件を定量的に明らかにして、欠陥検出能力を考慮に入れた継手性能評価手法を確立することが必要である。

本研究は、主として溶込み不良と高温割れを対象として、アーク溶接中の溶融状態の評価、各種非破壊試験による欠陥検出精度の向上ならびに欠陥を含む溶接

* 1 現在 日本溶接技術センター

* 2 現在 豊橋科学技術大学

* 3 現在 日本溶接技術センター

* 4 現在 (株)信和製作所

* 5 現在 職業訓練大学校

継手の疲労及び腐食疲労寿命の推定を行い、欠陥と継手強度の関係を総合的に検討したものである。

2 溶接欠陥検出の定量化

溶接欠陥検出に関してアーク溶接における溶接施工条件、溶接時の溶融状態と溶接欠陥との関連、超音波、渦流、磁気的非破壊試験方法による欠陥の定量的検出について検討を行った。2. 1 項ではアーク溶接中母材内部の溶融状態と溶込み深さの検出方法について検討した。2. 2～2. 6 項では各種非破壊試験方法による欠陥の定量的検出について検討を行った。

2. 1 アーク溶接中の溶融状態の検出

アーク溶接において発生し易い欠陥として、溶込み不良、プローホール、アンダカット、高温割れ等が挙げられ、これらは溶接中の母材の溶融状態と密接に関連する。ここではその溶融状態、特に溶込み溶さの検出方法として、母材表面ビード形成時の温度分布を計測し、内部の溶融状態を推定するシステムについて検討した。

試作したシステムは図 1 に示す構成のもので、母材表面の定められた位置の温度を連続的に測定し、母材表面の温度分布と内部の温度分布を、溶接アークを移動分布熱源として解析し、実行中の溶接条件から母材内部の等温線を求める、温度分布から溶融状態を推定する。図 2 は推定した溶込み、熱影響部の表示例を示す。

さらに同計測システムについて、溶接アーク熱源モデルとして種々の形状の分布熱源を設定して三次元熱伝導解析を行い、多くの溶込みの実験結果と比較した。

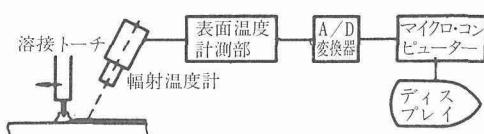


図 1 溶融状態推定システム

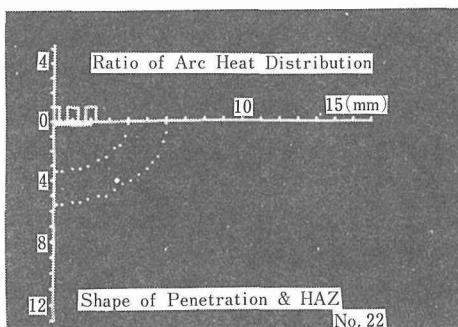


図 2 推定された溶込み・熱影響部(HAZ)形状

この結果、溶接方法、溶接条件(電圧、電流等)により特有の熱源モデルが対応し、これらの関係を実験で求めておくことにより、溶接速度、板厚、予熱温度等の条件に対して母材中の溶込み形状が推定できることがわかった。特に溶接速度に大きく依存するアンダカット、融合不良などの欠陥発生条件を明らかにする見通しを得た。

2. 2 超音波探傷による溶接欠陥の寸法測定精度の向上

超音波探傷による溶接欠陥の定量的検出に関しては、さきに点集束斜角探触子による方法が有効であることが示されている¹⁾。ここでは溶込み不良の寸法測定精度の向上を図るため、点集束斜角探触子法について屈折角の測定寸法、探傷条件等の検討を行った。対象として、溶接線に沿った約 5～7 mm の内部溶込み不良、9～11 mm の高温割れ(梨の実形割れ)について探傷し、±1 mm 程度の精度で欠陥の先端位置及び欠陥寸法を測定できる結果が得られた。探傷精度は、精密加工の人工溝については±0.1 mm 程度が可能であるが、実際の溶接欠陥では欠陥形状、割れ先端部の状態、残留応力に依存して低下する。

疲労き裂伝播の連続計測については、超音波エコー高さによる方法について検討し、超音波による計測値と破面上の実測値との対応を調べて校正を求めておくことにより、da/dN-ΔK 曲線を得る方法の見通しが得られた。

2. 3 渦流探傷による欠陥の定量的検出²⁾³⁾

割れなど溶接部表面欠陥の寸法の定量的検出方法として、渦流探傷は非接触、自動化においてすぐれている。ここでは同探傷法において割れの寸法によるコイルインピーダンス変化に着目し、溝欠陥について欠陥によるコイルインピーダンス変化を基本的成分(導電率及びリフトオフによる変化)を用いることにより、欠陥深さ、幅を定量的に評価する方法について検討した。この方法は、導電率変化による渦電流変化と欠陥深さ変化による渦電流の変化、ならびにリフトオフ(コイル-試験品間距離)変化による磁場変化と欠陥幅による磁場の変化を対応づけたものである。

基礎的検討においては、SUS316 鋼板(10 t)に深さ 1～6、幅 0.2～3 mm の溝を加工し、渦流試験コイル(平均径 14, 210 回巻)の欠陥によるコイルインピーダンス変化を測定した。図 3 に周波数 10, 100 kHz におけるコイルインピーダンス変化の測定例を示す。図ではコイルの抵抗、リアクタンス成分を空心コイルのリアクタンス($2\pi f L_0$)で規準化して示してある。図では

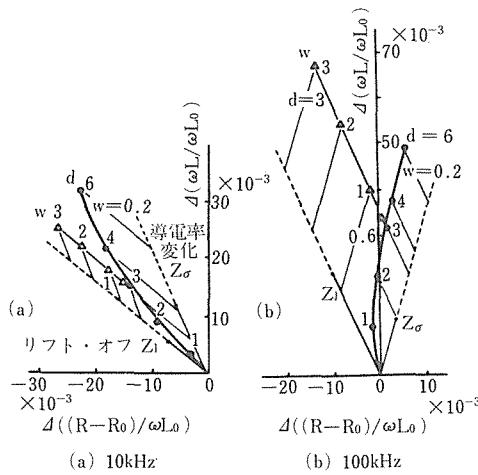


図3 溝欠陥によるコイルインピーダンス変化の測定例

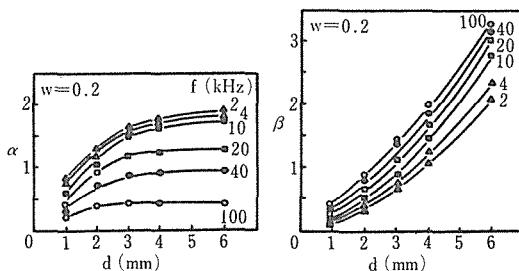
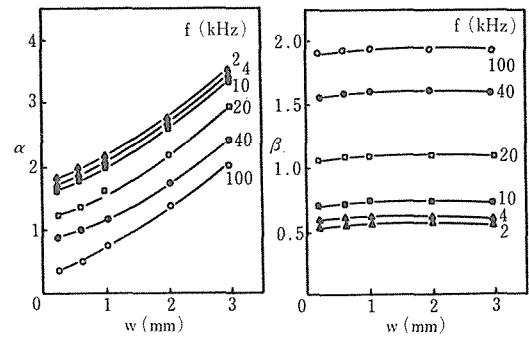
計算又は測定により求めた導電率変化及びリフトオフ変化によるコイルインピーダンス変化も示した。図において溝欠陥によるコイルインピーダンス変化を導電率変化及びリフトオフ変化による変化と比較すると、溝深さ変化によるものは導電率変化とほぼ平行し、また、溝幅による変化は、リフトオフ変化と対応している。このような対応関係から欠陥、リフトオフ、導電率の変化によるコイルインピーダンス変化を各々 Z_1 , Z_2 , Z_3 とすると、係数 α , β を用いて、

$$Z_c = \alpha Z_1 + \beta Z_3 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

と表わすことができる。

図4, 図5は種々の欠陥寸法、試験周波数について求めた係数 α , β の値を示す。図から溝深さについてみると、係数 β は溝深さ d とともに増加するが、 α は溝深さ (3~6 mm 以上) に対してほぼ一定値となる。一方、溝幅については、 α は溝幅 w とともに増加するが β は溝幅に対して周波数が決まる一定値となる。

このようなコイルインピーダンス変化の関係から、欠陥に対するコイルインピーダンスを測定し、係数 α , β を求めることにより、欠陥の深さ、幅を推定するこ

図4 溝深さと係数 α , β との関係図5 溝幅と係数 α , β との関係

とができることが明らかになった。ここで用いる α , β の基準となるリフトオフ、導電率変化によるコイルインピーダンス変化は、溝電流に対する基本的な影響因子であって、予め計算、測定により求められる。

このような溝流探傷による欠陥寸法の定量的評価方法は、各種の材質、試験コイルにおける探傷において広く適用することができる。

2. 4 漏洩磁束探傷による欠陥寸法評価方法 (リフトオフの影響の除去)⁴⁾⁵⁾

漏洩磁束探傷法は、磁化した強磁性体において欠陥近傍のもれ磁束をホール素子等で検知して探傷を行う方法である。この方法は鉄鋼材料の表面欠陥を定量的に評価できる方法として注目されている。しかし、この方法における大きな問題点として、試験品一検出素子間距離 (リフトオフ) によって指示値が影響を受ける。溶接欠陥検出においては、ビード面が平滑でないなど特にリフトオフの影響の抑制が重要となる。

この研究では2個のホール素子をリフトオフを変えて配置したセンサを用いることにより、振動、リフトオフを除去した欠陥寸法評価方法を開発した。

実験はSM50B鋼板に溝欠陥 (深さ0.5~8, 幅0.4~1.2mm) を放電加工し⁶⁾、欠陥漏洩磁束について検討を行った。図6(a), (b)は、1個の素子で、欠陥漏洩磁束 (ΔB) と欠陥溝深さ d との関係をリフトオフを変えて測定した例を示す (直流及び交流磁化)。図から欠陥漏洩磁束 (ΔB) は欠陥溝深さ d にはほぼ比例し、またリフトオフ h の影響が大きいが、一般にリフトオフ h に対して欠陥漏洩磁束 ΔB_h は、

$$\Delta B_h = \alpha_h (h) d + k_h \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

係数 α_h は図6(a), (b)で曲線の勾配を示す。また、 k_h は常数である。

ここで図7に示すように、2個のホール素子を距離

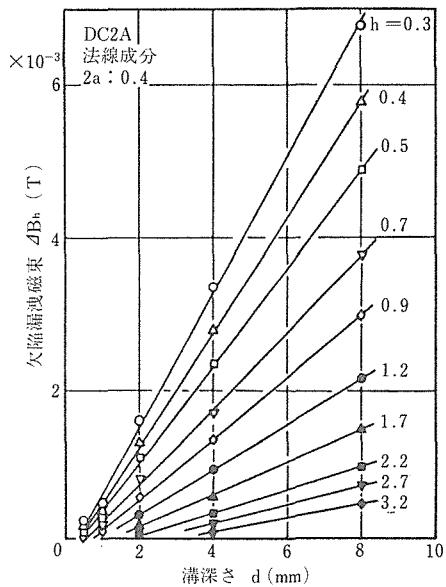


図 6 (a) 欠陥深さ、リフトオフと欠陥漏洩磁束(直流磁化)

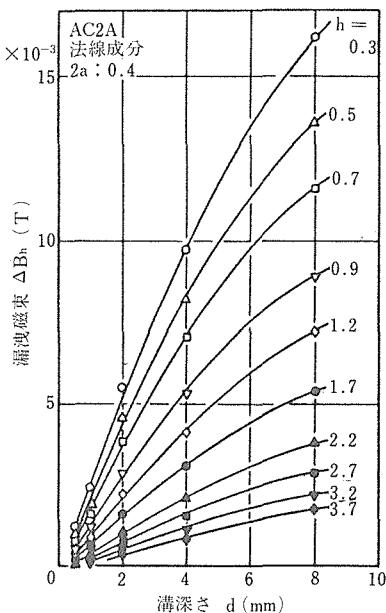


図 6 (b) 欠陥深さ、リフトオフと欠陥漏洩磁束(交流磁化)

1 離したセンサーを用いると、各素子のリフトオフは各々 h 及び $h+1$ となるので検出される欠陥漏洩磁束は(2)から

$$\left. \begin{aligned} \Delta B_h &= \alpha_h \cdot d + k_h \\ \Delta B_{(h+1)} &= \alpha_{(h+1)} \cdot d + k_{(h+1)} \end{aligned} \right\} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

実験によれば k_h はほぼ一定で $k_h \approx k_{(h+1)} = k$ 。

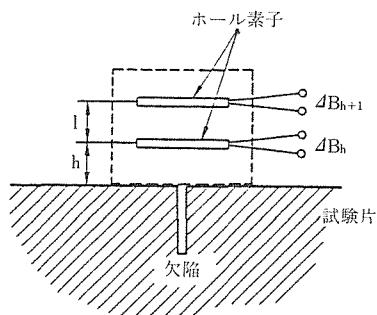


図 7 2 個のホール素子による欠陥漏洩磁束センサー

図 6 から h と α_h の関係を求めるとき、一般に

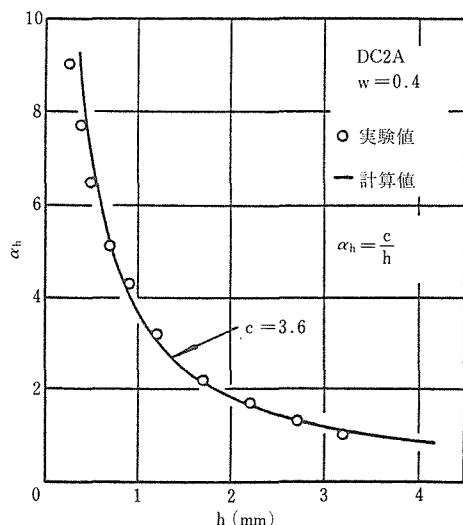
$$\alpha_h = c/h \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

となる。図 8 は直流磁化(2 A)の場合を示す($c = 3.6$, $k = -3.0$)。式(3), (4)から

$$d = \frac{1}{c} \frac{(\Delta B_h - k)(\Delta B_{(h+1)} - k)}{\Delta B_h - \Delta B_{(h+1)}} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

常数 c , k は磁化方法、磁化電流値、材質(透磁率)により異なるが、予め試験条件について求めておけば(5)式を用いて、リフトオフ h の影響を消去して欠陥深さ d を推定することができる。

表 1 は、直流磁化、磁化電流2 Aの場合、 $l : 0.5 \sim 2.0$, $h : 0.4 \sim 2.0$ mm の条件で各種の溝深さ d の欠陥を測定した結果を示す。欠陥深さの推定精度は l , h によって変化し、 d の測定範囲に応じて最適な条件を選択することが大切である。表中で破線で囲った部分

図 8 係数 α_h と h の関係(直流磁化の場合)

構造用鋼の溶接欠陥と環境強度に関する研究

表 1 直流磁化における欠陥寸法評価結果例

単位 (mm)

1	$\frac{h}{d}$	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.5	1	1.60	1.50	—	—	—	—	—	—	—
	2	2.65	2.41	2.34	2.37	2.35	2.53	2.90	—	—
	3	3.70	3.48	3.21	2.96	2.85	2.84	2.62	2.50	2.44
	4	5.06	4.71	4.46	4.50	4.38	3.89	3.59	3.50	3.45
	8	10.77	10.11	9.27	8.81	8.27	7.70	6.90	6.47	6.40
1.0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	2.53	2.42	2.41	2.49	2.76	—	—	—	—
	3	3.38	3.12	2.97	2.87	2.70	2.62	2.70	2.88	—
	4	4.78	4.58	4.29	4.03	3.85	3.67	3.43	3.27	3.19
	8	9.82	9.31	8.64	7.99	7.39	7.03	6.53	6.17	6.03
1.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	2.53	2.56	—	—	—	—	—	—	—
	3	3.18	2.94	2.79	2.71	2.80	—	—	—	—
	4	4.44	4.19	3.99	3.82	3.57	3.42	3.25	3.03	3.08
	8	8.99	8.34	7.77	7.37	6.92	6.45	6.20	5.89	5.69
2.0	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	2.95	2.90	2.92	—	—	—	—	—	—
	4	4.15	3.92	3.71	3.56	3.38	3.23	3.20	—	—
	8	8.19	7.68	7.20	6.37	6.44	6.18	5.83	5.72	5.61

表 2 交流磁化における欠陥寸法評価結果例

単位 (mm)

1	$\frac{h}{d}$	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
0.5	0.5	0.55	0.61	0.69	0.76	0.87	1.06	1.43	—	—
	1	1.09	1.03	1.02	1.12	1.23	1.31	1.31	1.35	1.34
	2	2.52	2.32	2.16	2.05	2.02	2.06	2.07	2.08	2.02
	3	3.57	3.31	3.12	3.02	2.91	2.89	2.87	2.74	2.63
1.0	0.5	0.63	0.69	0.81	0.92	1.11	—	—	—	—
	1	1.07	1.09	1.13	1.20	1.29	1.31	1.35	1.35	1.41
	2	2.30	2.19	2.08	2.07	2.06	2.05	2.04	2.07	2.00
	3	3.29	3.12	2.99	2.95	2.85	2.78	2.74	2.72	2.67
1.5	0.5	0.73	0.83	—	—	—	—	—	—	—
	1	1.14	1.16	1.20	1.25	1.28	1.35	1.40	1.44	1.43
	2	2.22	2.15	2.08	2.06	2.05	2.04	2.00	1.98	1.95
	3	3.15	3.03	2.90	2.83	2.77	2.76	2.70	2.64	2.58
2.0	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1	1.18	1.21	1.23	1.30	1.37	1.40	1.40	1.39	—
	2	2.17	2.11	2.08	2.04	1.98	1.98	1.97	1.93	1.87
	3	3.02	2.92	2.85	2.80	2.73	2.67	2.61	2.51	2.46

は、誤差が20%以内であることを示す。比較的深い欠陥（例えば3 mm以上）では、リフトオフ h の影響を抑制しやすい。一方、浅い欠陥では h または l を大きくすると ΔB の値が測定できないので欠陥深さの推定が不可能となる。

表2は、表1と同様にして交流磁化の場合の溝深さの推定結果を示す。この場合（磁化電流2 A）、常数 c 、 k は各々11.0、-3.0である。交流磁化による方法は、直流に比較すると深い欠陥に対して、その欠陥漏洩磁束は表皮効果により飽和の傾向を示すが、浅い欠陥に対しては感度、近似精度もよい。すなわち、 $d < 3$ mmの比較的浅い欠陥に対して交流、 $d > 3$ の比較的深い欠陥に対して直流磁化が適当である。また、素子間隔 l として1 mm内外を用いてセンサーのリフトオフ変動を抑制して、欠陥深さの評価を可能とする方法が得られた。

2.5 漏洩磁束探傷における欠陥長さの影響⁷⁾

欠陥漏洩磁束測定から欠陥寸法を推定する場合、欠陥長さによる変化が問題となる。欠陥長さと欠陥漏洩磁束に関する報告は少ないので、その検討を行った。ここでは、直流及び交流磁化を用い、欠陥漏洩磁束の垂直成分、ピーコン距離を測定し、双極子モデルによる計算結果と比較した。その結果、欠陥長さの影響は深さの数倍以下では大きく、深さに比較して欠陥漏洩磁束は小さくなる。

用いた試験片はSM50B鋼板に、深さ、長さを変えた角溝を加工した。図9は測定装置と試験片配置を示す。図10は測定結果の1例で、欠陥漏洩磁束と欠陥長さ $2l$ との関係を示す。測定値は $2l \approx \infty$ の溝欠陥による値で規準化して示してある。図において、直流磁化は交流磁化に比較して小さい l ($2l/d \approx 6$)で飽和を示すが、交流では $2l/d \approx 10$ で飽和を示し、交流では欠陥長さの影響が著しい。図10から欠陥の長さ比 $2l/d$ と欠陥漏洩磁束 ΔB との関係を求める

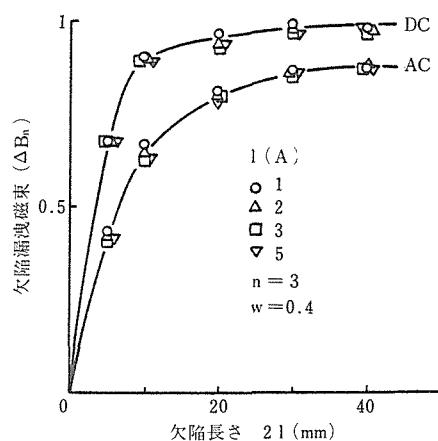


図10 欠陥漏洩磁束と欠陥長さの関係

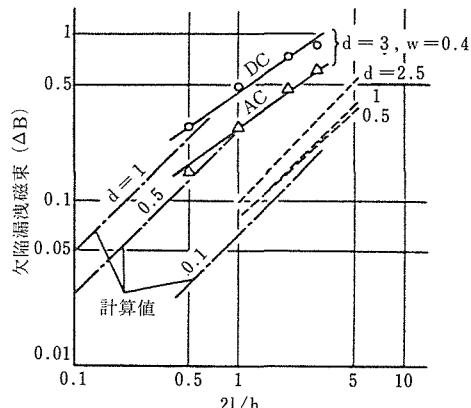


図11 欠陥漏洩磁束と $2l/d$ の関係

なり、 $2l/d$ の小さな領域ではほぼ直線的関係がある。図中の計算値は、磁荷分布モデルにより求めたものである。

以上の結果、溶接欠陥の評価においては欠陥長さによる補正が重要で、欠陥長さの測定も含む複合・総合的な非破壊試験の適用が必要となる。

2.6 磁粉探傷試験における欠陥検出率⁸⁾

非破壊試験における材料・構造物の評価において、欠陥検出率が重要となる。一般に検出率を統計的に求めるには相当な実験と費用を要する。

磁粉探傷試験は、溶接欠陥の検出に広く用いられており、その欠陥検出率（確率）には、磁粉模様の形成、認知に関する試験装置、試験材料、試験条件、試験技術者の人間工学的因素が複雑に影響を与える。ここでは一つのアプローチとして、磁粉付着のレベルに対

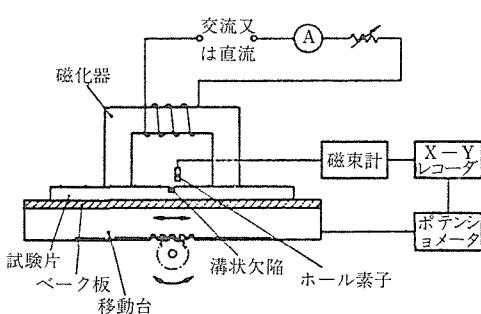


図9 欠陥漏洩磁束測定装置・配置

してこれを検知する先駆的確率を与えることにより、欠陥深さ、外部磁場（磁化）と欠陥検出率の関係を調べ、検出率に与える諸因子の影響を検討した。

欠陥への磁粉付着は次の4段階を考えた。

I : 付着がはじまる（殆んど見えないレベル）

II : かすかに付着が認められる

III : かなりはっきり付着がみられる

IV : 磁粉模様が明瞭に認められる

これに対する磁化（磁場）は、炭素鋼の溝欠陥において、I : 1.5, II : 2.5, III : 8.5, IV : 11 (エルスラッド $= 10^3/4\pi AT/m$) である。図12は欠陥寸法とレベルIVにおける磁場の例を示す。

上の磁粉付着の各レベルに対して、先駆的確率を仮定する。いくつかの選択が考えられるが、例えば、次のA, D, E

（磁粉付着レベル）	I	II	III	IV
例A	0.1	0.2	0.8	1.0
例D	0	0	0.6	0.9
例E	0	0	0.6	0.8

のようになると、図12に例として示した欠陥寸法、磁場の関係から、磁場Hと欠陥検出率Pの関係を求める図13となる。図14は、図13から欠陥寸法dと欠陥検出率Pに書き変えた例である。先駆的確率をどのように設定するかが重要であるが、一般に確率関数曲線の妥当性から近似することができる（上記のEがこれに近い）。

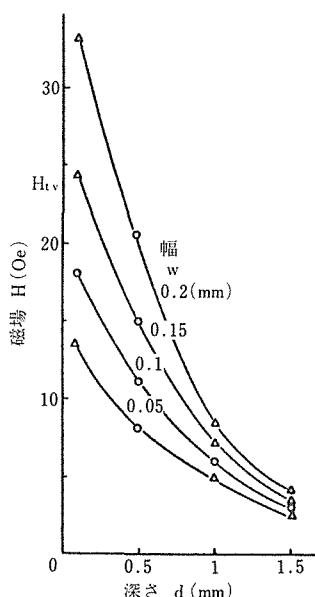


図12 欠陥検出に必要な磁場(レベルIVの例)

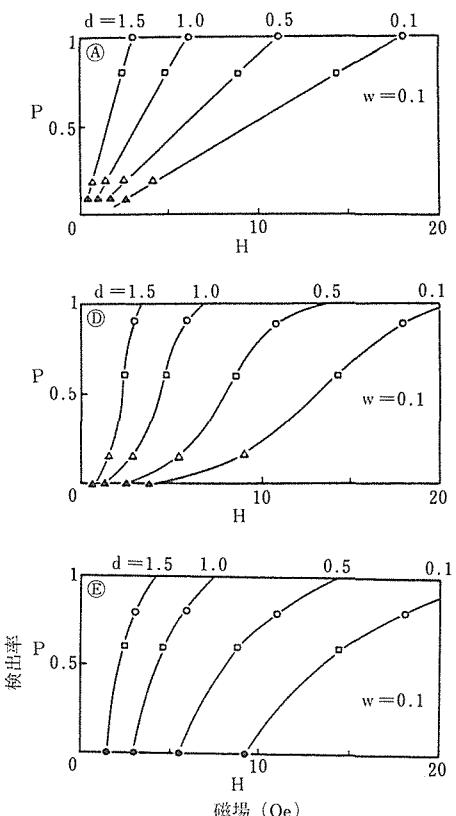


図13 欠陥検出率と磁場

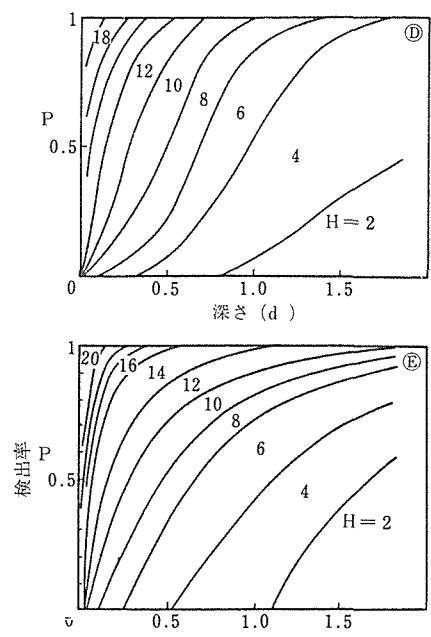


図14 欠陥検出率と欠陥寸法

このような確率的取扱いは、欠陥寸法、試験条件(磁場)による欠陥検出率変動を評価するのに利用できる。図15は、欠陥の幅に分布がある場合、検出率が磁場に対する変化を示したもので、試験条件の選択等に役立つ。欠陥検出率及びこれを応用した試験の最適化は材料、構造物の安全性評価の技術として、更に基礎データの収集・解析等検討が必要となっている。

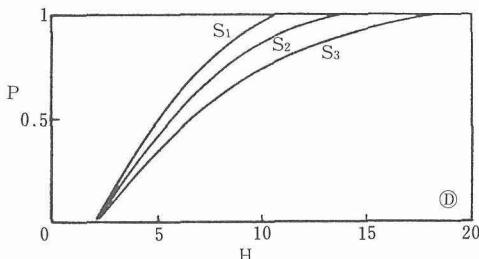


図15 欠陥溝の分布と欠陥検出率

$$\begin{cases} \text{幅 } S_1 : 0.05 \sim 0.1 \\ S_2 : 0.05 \sim 0.15 \\ S_3 : 0.05 \sim 0.20 \end{cases}$$

3 溶接欠陥の超音波による検出と欠陥を含む溶接継手の疲労及び腐食疲労寿命の解析

溶接継手部に含まれる溶込み不良や割れのような面欠陥は継手強度に著しい悪影響を与えるので、圧力容器等の溶接構造物では多くの場合き裂状の欠陥の存在は許容されていない。しかし、現在の非破壊試験の欠陥検出能力には限界があり、欠陥の無いことを100%保証することは不可能に近い。したがって、適用された非破壊試験法の欠陥検出能力に応じて見逃された欠陥の存在を考慮せざるを得ない。このような観点から構造物の中に欠陥が存在することを前提とした損傷許容設計の概念が最近規格化されるようになった⁹⁾。この概念を有効に活用するためには、種々の破壊様式に対する材料諸特性の信頼できるデータの集収と、それに基づく欠陥評価手法の体系化が必要である。本研究は溶込み不良と高温割れを含む溶接継手に対して、点集束斜角探触子を用いた超音波試験による欠陥検出精度の向上と、疲労及び腐食疲労寿命を予測する可能性について検討したものである。

3. 1 実験方法

供試材は市販のJIS SM50B鋼板(板厚20mm)を用いた。ガスマタルアーク(GMA)溶接法を用い、溶接施工条件を制御して、片側溶込み不良、内部溶込み不良ならびに梨の実形高温割れを含む500×500mmの溶

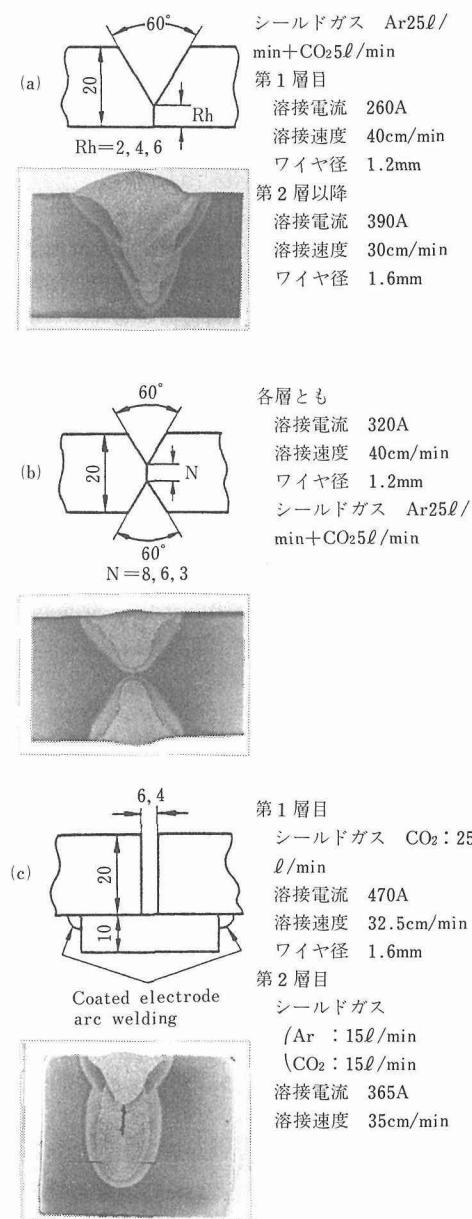


図16 欠陥を含む溶接試験板の溶接施工条件

接試験板を製作した。図16に溶接施工条件を示す。この試験板を溶接線に直角に幅50mmに切断し、両面を研削して余盛りを削除し板厚18mmの疲労試験片を製作した。疲労及び腐食疲労試験は、油圧サーボ疲労試験機により軸荷重制御の完全片振り引張り($R = 0$)を行った。応力波形は正弦波、荷重繰返し速度は空気中では10Hz、人工海水中の腐食疲労試験では0.5Hzで行

った。

溶接欠陥の測定は、新しく設計した球面振動子形の超音波探傷用点集束斜角探触子¹⁰⁾¹¹⁾を用い、溶接線方向にそって1mmピッチで前後走査して欠陥の端部から発生する散乱波のピーク位置をとらえ、対比試験片の横穴の基準エコーと比較して端部の位置を決定する「ビーム路程差法」¹²⁾により行った。

3.2 実験結果と解析

3.2.1 超音波法による欠陥検出精度

図17は、図中に示したようなテストブロックの横穴の深さを、斜角探触子を用いて3種類の評価法で推定したときの誤差を示す。通常の斜角探触子を用い、標準試験片(JIS STB-A1)により入射点と屈折角を測定し、測定範囲を調整する通常の使用法による場合は、浅い横穴の寸法をかなり小さく推定する傾向が認められる。これに対し、点集束斜角探触子を使用しビーム路程差法による場合は、±0.15mm以内の誤差で各穴の位置を推定することができ、かつ深さによって誤差が変化する傾向も認められない。また通常の斜角探触子を用いビーム路程差法による場合は±0.35mm程度の誤差で穴の位置の推定が可能である。

つぎに、この点集束斜角探触子を用い、ビーム路程差法によって、片側及び内部溶込み不良、ならびに高温割れを含む溶接継手の欠陥寸法を測定した結果を図18に示す。図中の実線は、疲労破断後工具顕微鏡によ

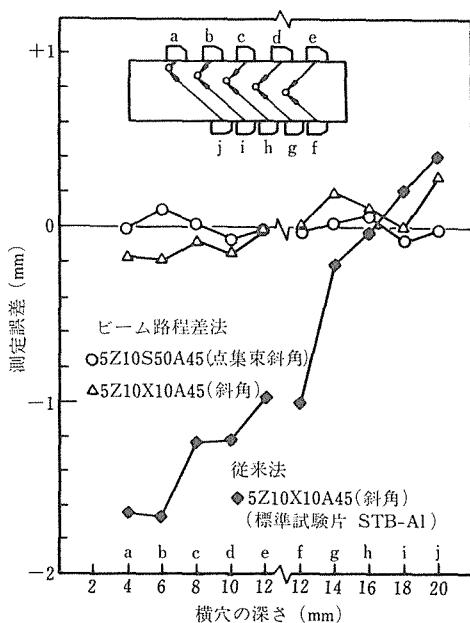


図17 テストブロックの横穴深さの推定誤差

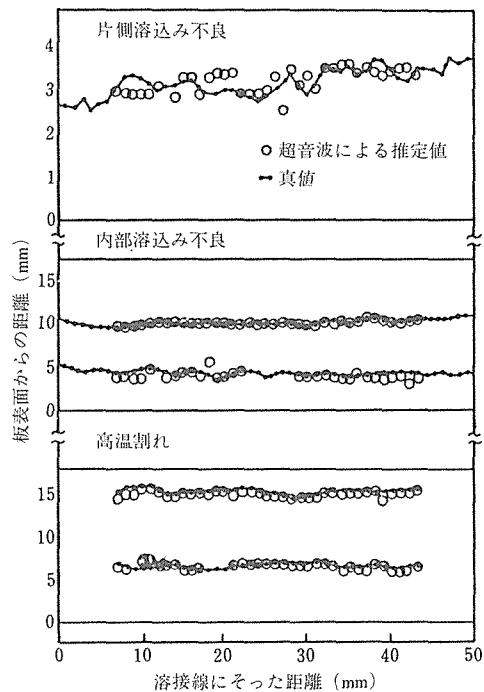


図18 溶込み不良と高温割れの超音波による測定結果

り破面上で実測した欠陥寸法である。いずれの場合も少なくとも±1mm以内の精度で欠陥の位置と深さを忠実に検出できることを示している。

3.2.2 疲労き裂の成長挙動の測定

図19にビーチマーク法によって求めた溶接継手部の板厚方向に対する疲労き裂伝播速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK との関係を示す。図20には各種の欠陥を含む溶接継手の初期応力拡大係数変動範囲 ΔK_0 と疲労破断寿命 N_f の関係を示した。

ΔK と da/dN の直線比例範囲内において

$$da/dN = 5.41 \times 10^{-12} (\Delta K)^{2.7} \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

の関係が成立する。また図20から 10^{-7} サイクルにおける ΔK_0 を下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} とすると、いずれの欠陥においても $5 \sim 6 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ の一定の値が得られた。

3.2.3 大気中における疲労寿命の解析

疲労き裂の伝播速度が $da/dN = C(\Delta K)^m$ の Paris の関係式で表わされ、荷重変動範囲 $\Delta \sigma$ が一定である場合は疲労破断寿命 N_f は次式で求められる。

$$N_f = \frac{1}{C(\sqrt{\pi}\sigma)^m} \int_{a_i}^{a_f} [\sqrt{a} f(a/w)]^{-m} da \dots \dots \dots \quad (7)$$

ここで a_i は初期欠陥寸法、 a_f は N_f におけるき裂寸法、 $f(a/w)$ は部材形状、欠陥の位置、荷重のかかり

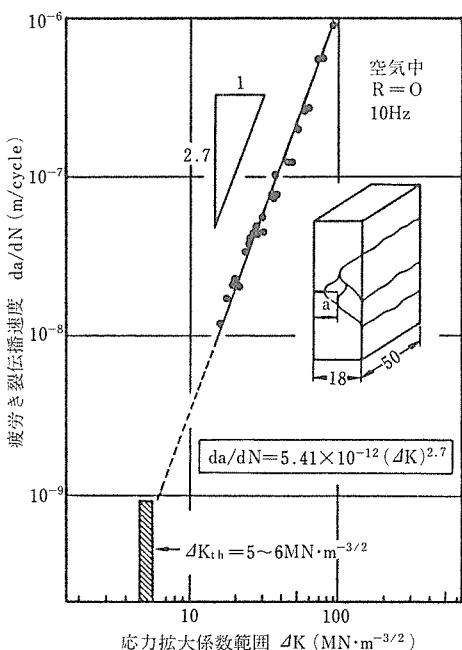
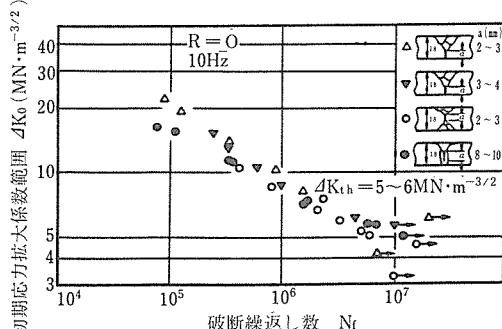
図19 溶接継手における疲労き裂伝播速度と ΔK の関係

図20 各種の欠陥を含む溶接継手の疲労寿命

方によって変わるき裂寸法 a の関数で、板厚を W とすると片側溶込み不良の場合は

$$f(a/w) = 1.12 - 0.231(a/w) + 10.55(a/w)^2 - 21.72(a/w)^3 + 30.39(a/w)^4$$

また内部溶込み不良と高温割れに対してはき裂寸法を $2a$ として

$$f(a/w) = [1 - 0.025(2a/w)^2 + 0.06(2a/w)^4] \sqrt{\sec(\pi(2a/w)/2)}$$

で表わされる¹³⁾。

また、疲労き裂の成長が実質的に停止する下限界応力変動範囲 $\Delta\sigma_{th}$ は

$$\Delta\sigma_{th} = \Delta K_{th} / \sqrt{\pi a} \cdot f(a/w) \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

で求められる。(7)及び(8)式を組み合わせると疲労限をもつS-N線図が得られる。

図21に片側溶込み不良、図22に内部溶込み不良と高温割れを含む突合せ溶接継手の予測S-N線図と実測値の比較を示す。高温割れは割れの形状が不規則で必ずしも中心にないことなどが原因して多少予測値からのずれが見られるが、欠陥から疲労き裂が発生する寿命を無視し伝播寿命のみを考慮した解析で実用的に十分な精度で疲労寿命を予測できることが示されている。

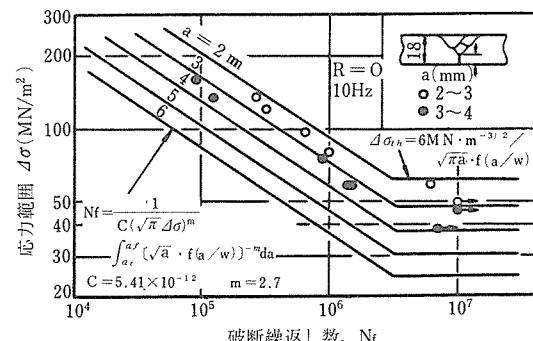


図21 片側溶込み不良を含む溶接継手の疲労寿命の予測と実測値

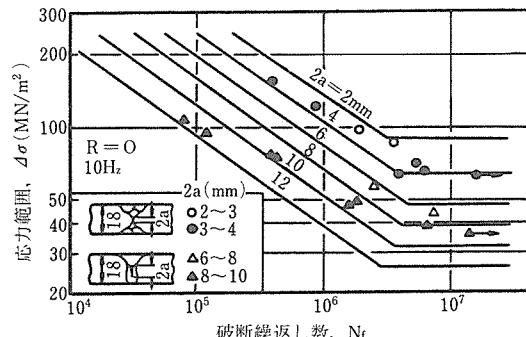


図22 内部溶込み不良と高温割れを含む溶接継手の疲労寿命の予測と実測値

3. 2. 4 人工海水中における腐食疲労寿命の解析

腐食疲労き裂の伝播速度は、環境条件、応力比、荷重繰返し速度などの各種の要因によって複雑な影響を受けるので、空気中のように単純に解析できない。3~3.5%食塩水や海水中における腐食疲労き裂伝播に関するデータはきわめて多いが、試験方法の違いや実験者によって大きなばらつきがあり、共通的に利用できるような長時間データはまだ少ない。

Vosikovsky¹⁴⁾ はラインパイプ鋼X65の3.5%食塩水中の腐食疲労き裂伝播速度を自然腐食と亜鉛犠牲陽極防食条件下で測定し、 ΔK と繰返し速度依存性を含む疲労き裂伝播の実験式を提案した。この実験式と実験的に求めた自然腐食と陰極防食条件下の ΔK_{th} 値をもとにして、繰返し速度 $f = 0.5\text{Hz}$ における腐食疲労き裂の伝播挙動を計算して図23に示す。すなわち、自然腐食条件下では2つ、陰極防食条件下では3つのParis式でそれぞれ近似される。したがって腐食疲労寿命はこれらの各段階のParis式を積分したものと表わされる。

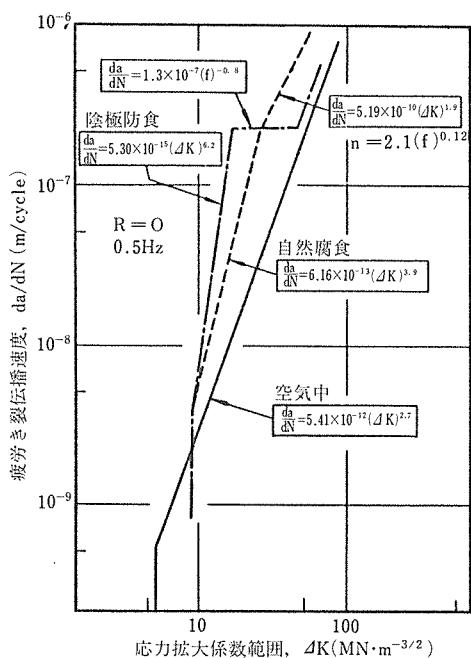


図23 自然腐食と陰極防食条件下におけるき裂伝播速度と ΔK の関係

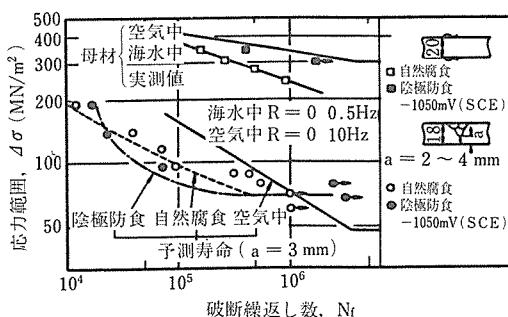


図24 自然腐食と陰極防食条件下における腐食疲労寿命の予測と実測値

図24に、 $a = 3\text{ mm}$, $f = 0.5\text{Hz}$ として計算した自然腐食と陰極防食条件下の予測寿命と実験値の比較を示す。図中には黒皮平滑材の結果も示してあるが、陰極防食によりほぼ空気中の寿命に回復する。これに対し片側溶込み不良を含む溶接継手では陰極防食はほとんど効果がない。寿命予測に用いた Vosikovsky のデータは3.5%食塩水中的データであり、本実験結果は人工海水中のものであるが、予測値と実験値はかなり良い一致を示しているといえるであろう。なお、海水中の $\Delta\sigma_{th}$ が空気中よりも高くなっているが、腐食生成物や陰極防食した場合の石灰質のスケール¹⁵⁾がき裂内部に付着し、そのくさび作用によって有効応力拡大係数が低下して見掛け上 $\Delta\sigma_{th}$ の値が高くなっていると考えられる。

3. 2. 5 欠陥検出精度が疲労寿命に及ぼす影響

欠陥検出の精度は、構造物や装置ごとにその重要度や使用条件を考慮して与えられる限界許容欠陥寸法に対応して決められるべき性格のものであり、一概に精度や検出確率を向上させれば良いというものではないが、構造物の安全性や信頼性を正当に評価するためには非破壊試験の欠陥検出能力を正確に把握してその影響度を考慮に入れて解析する必要がある。

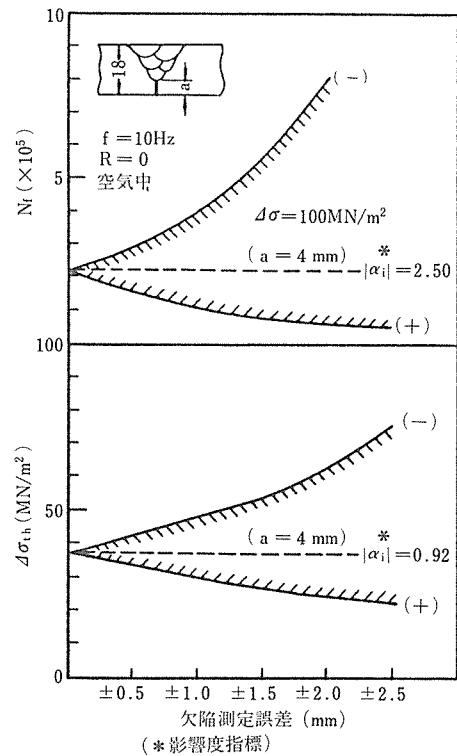


図25 欠陥測定誤差の疲労寿命と疲労限のばらつきに及ぼす影響

図25に、欠陥測定誤差の疲労寿命と疲労限のばらつきに及ぼす影響を示す。図17に示したように通常の斜角探触子を用いて従来の方法で欠陥の高さを測定した場合、浅い欠陥を小さめに推定する傾向がある。今、4 mm の高さの欠陥を -1.6 mm の誤差で測定したとすると、 N_f を約4倍、 $\Delta\sigma_{th}$ を約1.4倍大きめに見積る結果となり非保守的な評価となる。ビーム路程差法を用いることにより誤差の欠陥高さ依存性が見られなくなり、さらに点集束斜角探触子の使用によって測定精度が向上して N_f や $\Delta\sigma_{th}$ の評価精度が著しく向上することがわかる。

N_f や $\Delta\sigma_{th}$ に対する欠陥の影響度は次式で示されるような影響度指標によって比較される¹⁶⁾。例えば N_f に対し

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial N_f}{\partial X_i} \right)_{X_i=\bar{X}_i} \cdot \left(\frac{\bar{X}_i}{N_f} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

ここで X_i は N_f に影響を与える不確実性を含むパラメーターで、 \bar{X}_i 、 \bar{N}_f はそれぞれの期待値である。(9)式の偏微分項は近似的につぎのような数値計算によって求められる。

$$\left(\frac{\partial N_f}{\partial X_i} \right)_{X_i=\bar{X}_i} = \{ N_f(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_i + \Delta X_i, \dots, \bar{X}_n) - N_f(\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_i - \Delta X_i, \dots, \bar{X}_n) \} / 2\Delta X_i \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

図25に示したような条件下で欠陥高さの N_f 及び $\Delta\sigma_{th}$ に対する $|\alpha_i|$ を計算するとそれぞれ2.50と0.92となり、 N_f が $\Delta\sigma_{th}$ より欠陥寸法に影響される度合が大きいことがわかる。

4 結 言

ガスメタルアーク溶接中の溶融状態、特に溶込み形状を推定するシステムの開発、超音波、渦電流、磁気的非破壊試験による欠陥検出精度の向上、ならびに欠陥を含む溶接継手の疲労及び腐食疲労寿命の推定について総合的に研究しつぎのような結論が得られた。

(1) アーク溶接中の溶融状態の検出においては、表面ビード形成時の温度分布を連続的に測定し、母材中の温度分布、溶融状態を推定するシステムを開発・試作し、融合不良などの欠陥発生条件を明らかにする方法を得た。

(2) 超音波探傷による溶接欠陥の寸法測定精度の向上に関しては、点集束斜角探触子の性能、探傷条件について検討し、内部溶込み不良、高温割れの寸法を±1 mm の精度で推定できた。また、疲労き裂の連続計測についてもき裂伝播曲線を得る見通しを得た。

(3) 渦流探傷による欠陥検出に関しては、欠陥による

コイルインピーダンスに着目し、インピーダンス変化を基本影響因子（導電率、リフトオフ）成分に分けることにより、欠陥寸法（深さ、幅）を推定できることを示した。

(4) 漏洩磁気探傷による欠陥寸法評価では、リフトオフの異なる2個のホール素子を用いることにより、センサーの振動、表面凸凹等リフトオフの影響を抑制して、欠陥寸法を精度よく検出できる方法を開発した。また、欠陥長さの影響について検討し、直流、交流磁化により差で見られることを示した。

(5) 磁粉探傷試験に関しては、欠陥検出率を導く方法として、磁粉模様とその検出確率を用いる方法を提案し、試験条件、欠陥寸法分布による欠陥検出率変動を評価するのに有用であることを示した。

(6) 溶接継手部の板厚方向の疲労き裂の伝播速度は

$$da/dN = 5.41 \times 10^{-12} (\Delta K)^{2.7}$$

のParis式で示され、各種面状欠陥を含む溶接継手の疲労試験から ΔK_{th} として $5 \sim 6 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ の値が得られた。

(7) 面状欠陥を有する溶接継手の大気中の疲労挙動は、上述のParis式の積分と ΔK_{th} の値から実用上十分な精度で予測することができることを実験的に明らかにした。

(8) 腐食疲労については、自然腐食では2つ、陰極防食条件下では3つのParis式を用いることにより大気中と同じように寿命を予測することができた。

(9) 欠陥検出精度の疲労寿命や疲労限に及ぼす影響を定量的に明らかにした。疲労寿命と疲労限に及ぼす欠陥の影響度指標を比較すると、疲労寿命の方が疲労限より約3倍大きいことが示された。

参 考 文 献

- 1) 稲垣道夫ほか: 金材技研成果報告書, 昭57年版 (1982)
- 2) 伊藤秀之, 植竹一蔵: 日本非破壊検査協会, 57年春季大会, 溝III-10 (1982)
- 3) 伊藤秀之, 植竹一蔵: 日本非破壊検査協会, 58年春季大会, 溝I-6 (1973)
- 4) 植竹一蔵, 伊藤秀之: 日本非破壊検査協会第3分科会, 3769 (1984)
- 5) 植竹一蔵, 伊藤秀之: 非破壊検査, 32 (1984) (投稿中)
- 6) 植竹一蔵, 伊藤秀之: 非破壊検査, 30(2), (1981) 150
- 7) 植竹一蔵, 伊藤秀之: 日本非破壊検査, 57年秋季大会, III-1 (1982)
- 8) 伊藤秀之, 植竹一蔵: 日本非破壊検査協会第3分科会, 3676 (1981)
- 9) 例えは, ASME Section XI-1980, BSI PD6493-1980, WES 2805-1980
- 10) 木村勝美: NDI資料, No. 2644, (1977-11), 1

- 11) 松本庄次郎, 木村勝美, 福原熙明: NDI 資料, No. 2669, (1978-5), 23
- 12) NDI 202 小委員会, 集束斜角探触子の性能測定方法と使用方法に関する指針: 非破壊検査, 30-1(1981), 30
- 13) 岡村弘之: 線形破壊力学入門, 培風館, (1975), 217
- 14) Vosikovsky, O.: Trans. ASME, J. Eng. Mech and Tech., 97 (1975), 298
- 15) Nichols, J. L.: Material Performance, 2 (1963), 46
- 16) 岡村弘之, 板垣 浩: 強度の統計的取扱い, 培風館, (1979), 234

研究発表

(口頭)

- 1) 磁粉探傷試験における欠陥検効率について, 伊藤秀之, 植竹一蔵, NDI 資料 No. 3676, 56.5
- 2) 湧流探傷における溝欠陥によるコイルインピーダンス変化の合成的表現について, 伊藤秀之, 植竹一蔵, 日本非破壊検査協会57年春季大会, III-10, 57.3
- 3) 欠陥漏洩磁束に及ぼす欠陥長さの影響, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 日本非破壊検査協会57年秋季大会, III-1, 57.10
- 4) 欠陥による渦流コイルインピーダンス変化の合成的表現——プローブコイルについて, 伊藤秀之, 植竹一蔵, 日本非破壊検査協会58年秋季大会, III-6, 58.2
- 5) 漏洩磁束探傷におけるリフトオフ効果の影響を除去した欠陥寸法評価方法, NDI 資料 No. 3769, 59.1
- 6) 焼もどし脆化した $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の低速変動荷重条件下における水素脆化, 中野恵司, 青木孝夫, 兼吉光行, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, 56.11
- 7) 鋼の水素脆化に対する低速繰返し負荷の効果, 青木孝夫, 中野恵司, 兼吉光行, 日本材料強度学会57年度学術講演大会, 57.6
- 8) 構造用鋼の溶接欠陥の検出とそれら欠陥を含む溶接継手の疲労及び腐食疲労寿命の予測, 青木孝夫, 中野恵司, 福原熙明, 木村勝美, 岡田 明, 小林志希男, 稲垣道夫, 日本鉄鋼協会第106回講演大会, 58.10
- 9) 応力腐食割れ試験法とその標準化に関する諸問題, 青木孝夫, 第29回材料強度と破壊国内シンポジウム, 59.4
- 10) K_{ISCC} 値の評価とその意味するもの, 青木孝夫, 日本材料強度学会59年度学術講演大会, 59.6
(誌上)
- 1) 構造用鋼溶接継手の溶込み不良の超音波による検出と疲労試験による品質評価, 稲垣道夫, 岡田 明, 小林志希男, 木村勝美, 福原熙明, 松本庄次郎, 植竹一蔵, 青木孝夫, 中野恵司, 兼吉光行, 溶接学会誌, 51 (1982), 715
- 2) 欠陥漏洩磁束におけるリフトオフ効果と欠陥寸法評価方法, 植竹一蔵, 伊藤秀之, 非破壊検査, 32 (1984), 投稿中
- 3) S S R T 法による 500MN/m^3 級高張力鋼の電気防食条件下における引張性質と破壊挙動, 中野恵司, 金尾正雄, 青木孝夫, 鉄と鋼投稿中
- 4) 応力腐食割れにおける下限界応力拡大係数 K_{ISCC} の測定に関する標準試験方法 (学振129委員会基準), 青木孝夫, 鉄と鋼投稿中

環境及び組合せ荷重下の疲れ破壊の研究

指定研究

疲れ試験部

西島 敏, 増田千利, 松岡三郎, 阿部孝行,
下平益夫, 竹内悦男, 住吉英志, 大坪昌一,
田中紘一^{*1}, 神津文夫^{*2}, 木村 恵

材料強さ研究部

青木孝夫

腐食防食研究部

池田清一

昭和55年度～昭和57年度

要 約

実際の機械、構造物の疲れ破壊は複雑な荷重及び環境の影響下で起こることが多いため、それらの安全かつ合理的な設計、製作、保守管理のためには、構造材料の環境中あるいは複雑な荷重条件下での疲れ特性や破壊機構を明らかにしておくことが重要である。特に実際面で必要なのは長時間特性であるが、たとえば腐食環境下の疲れ特性についても、これまでの各機関における研究は高々数100h程度までのものが多く、長時間特性の研究は少なかった。

著者らは基本的に長時間特性の研究を推進することを目標とし、まず本研究において長時間効率よく安定に稼働できるマルチ型腐食疲れ試験機による寿命試験法の確立を図るとともに、汎用の機械構造用鋼について数1000hまでの実験を行って試験速度の効果などを検討した。また大型構造部材などでは溶接部など欠陥からの疲れき裂の伝ば寿命が重要であるが、実環境に近い条件として、ごく低応力の、したがって伝ば速度の極めて遅い条件でのき裂伝ば特性を効率良く求めるための試験方法を検討し、き裂伝ばが起らなくなる下限界条件を自動的に求める方法を開発して、代表的な実用材料の疲れき裂伝ばに及ぼす大気中の湿度の影響などを検討した。さらにこれらの環境中疲れ破壊の機構についても、電子顕微鏡による破面形態の観察を中心とした検討を行った。

1 本研究の背景と経緯

機械や構造物の中で、構造材料の疲れによる破損事故は少なくないが、実のところその多くは単なる荷重やひずみの繰返し効果による疲れ損傷だけではなく、たとえば腐食などの環境による損傷と重なって生じていると考えられる。このことはたとえば空気中の疲れ強さに対し塩水中などの腐食疲れ強さが著しく低くなることや、材料によっては空気中の水蒸気により疲れ寿命が著しく低下するものがあることなどからも明らかである。したがって機械や構造物の安全かつ合理的な設計、製作、保守管理のためには、実際の使用環境に相当した環境中での疲れ特性データが必要であるが、実

機の使用期間に比較して極めて短時間の、高々数100h程度までの試験しか通常は行われないため、信頼できる環境疲れ特性データに乏しいのが実情である。これは何といっても環境疲れ試験そのものが技術的にも難かしい上に、長時間試験を限られた時間内に行おうとすると、試験機の台数を多くしなければならず、経費的にも問題があるからである。このため、本研究では長時間安定にかつ効率良く試験を行うための試験方法の確立を第1の目標とした。

また構造部材などでは溶接部などの欠陥などから発

* 1 現在 長岡技術科学大学

* 2 現在 前橋工業高等学校

生したき裂が疲れにより伝ばして破壊に至ることを想定して寿命予測が行われるが、これは環境中のき裂についても同様であって、このために環境中の疲れき裂伝ば特性データが必要である。実機の使用期間や条件を考えると、この場合も重要なのは低応力で極く低速度で伝ばするき裂の特性であるが、これまた試験に手間のかかる、技術的に難しい問題であるため、データの蓄積が十分でない現状にある。そこで本研究では特に低伝ば速度領域のき裂伝ば特性試験法の改良と自動化をもう1つの目標とし、合わせて環境疲れによる破壊の機構について研究することとした。

本研究の萌芽はこれに先立ち実施した疲れ破壊のフラクトグラフィによる研究¹⁾、及び複雑な荷重下での疲れ特性に関する研究²⁾にあったが、本研究テーマに移行するに当り後者の研究からの引継ぎとして、実際の機械、構造物で環境効果と同様に重要な組合せ荷重効果についても研究を進めることにした。この組合せ荷重関係では実際の複雑な荷重の例として、発電機タービン軸材の変動ねじり荷重下での疲れ特性³⁾にまで研究を展開したが、環境疲れ関係の研究の進展に伴い一時休止した。この意味もあり、本報告では環境疲れ関係の成果に絞って内容の統一を図ることとし、組合せ荷重関係は割愛している。

2 長時間腐食疲れ試験法の確立

実際の構造物の場合各種腐食環境下で使用されることが多く、それらを設計するに際して環境下のデータが必要となる。例えば環境下の疲れの場合、材料、腐食液の種類、その供給方法、溶存酸素、pH、電気伝導度、繰返し速度などの種々の因子によって影響を受けると考えられるが、これらの因子を考慮した系統的データも少なく、まだ試験法も確立されていない。さらに設計に際して必要となる長時間データも時間を要するために非常に少ない。このため腐食環境中の疲れ試験法を確立して、長時間側のデータを蓄積することが急務となっている。

腐食疲れ試験法の確立を計り、長時間試験を安定に行えるために、マルチ型回転曲げ腐食疲れ試験機を試作し、各種影響因子について検討した⁴⁾。さらに約1000時間までの試験を行い、腐食疲れ破壊機構についても調べた。

2.1 マルチ型回転曲げ腐食疲れ試験機の試作

2.1.1 試作試験機の概要

本試験機は長時間の腐食疲れ試験を経済的に、かつ

精度良く行い得ることを目標とした。試験形式はJISの標準試験法である回転曲げで、できるだけ多数の試験片を限られた床面積内で効率良く試験するため、いわゆるマルチ型の片持ち形式を採用することにした。

本機の機械部分の仕様の要点を表1に示した。試験片はつかみ部が直径15mm、試験部分の最小直径が8mmのものを標準寸法とし、試験部分と荷重の作用点との距離を100mmとしたときに、応力1000N/mm²に相当する曲げモーメント50N·mが作用し得ることとした。また同時に試験可能な軸数は試験及び操作の都合から48軸とした。本機は腐食疲れ試験に用いることを前提とし、かつできるだけコンパクトにまとめることを狙ったため、構造上次に示す特徴をもつ。

表1 マルチ回転曲げ疲れ試験機の仕様概要

試験機本体	幅 2500mm 奥行 800mm 高さ 1800mm
試験形式	片持ち回転曲げ
負荷形式	てこ式(てこ比 10)、重錘負荷
最大曲げモーメント	50N·m (5 kgf·m), 精度 0.2%
試験速度	0.03, 0.3, 3, 30Hz
試験軸数	各速度 12軸、計48軸
駆動方法	ベルト駆動
試験片	試験部 φ8mm, つかみ部 φ15mm 曲げアーム長さ100mm

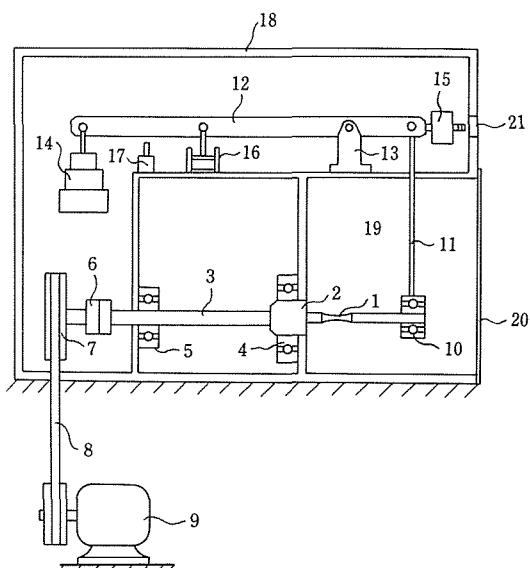


図1 マルチ回転曲げ疲れ試験機の基本原理図

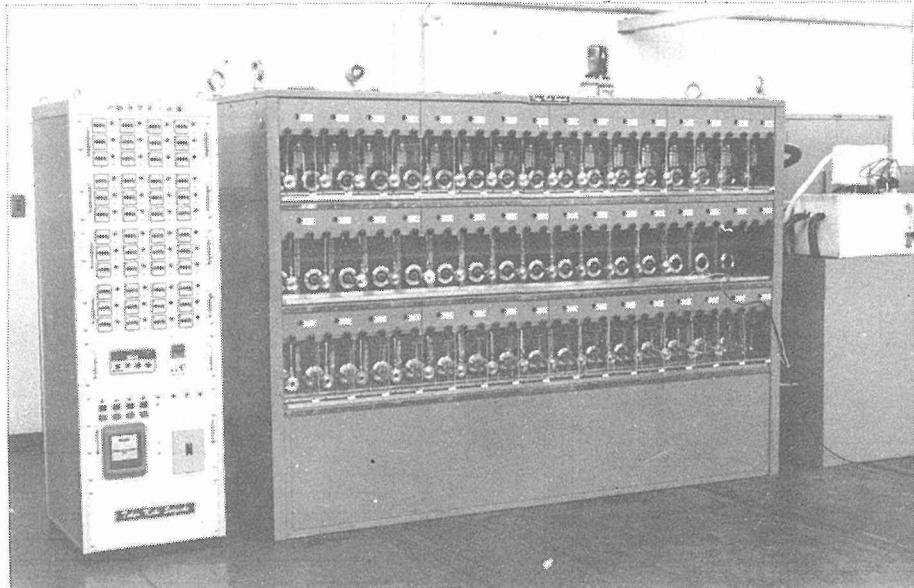


写真1 マルチ回転曲げ腐食疲れ試験機の外観

2. 1. 2 構造の基本原理

図1は本機の基本原理図を示す。試験片1個当たりの回転曲げ負荷機構が一つの箱型構造内に納められている。

試験片1はチャック2により主軸3に取り付けられ、主軸はカッブリング6、ブーリー7、ベルト8を介しモータ9により回転される。試験片他端はペアリング10及び棒11を介して負荷てこ12に連なり、てこの一端に設けられた負荷用重錘14の力を伝えることにより、試験片に回転曲げ応力を発生させる。ここで13はてこの支点、15は釣合調整用重錘、16は振動防止用ダンパー、17は試験片の破断検出用リミットスイッチである。

本機の特徴は以下のとおりである。

- (1) てこ負荷方式により垂錘の量を減らすことができ、全体を小型軽量にできる。また直接負荷の場合に比べ、試験片破断時の重錘受けなどの機構を試験片の直近に置かなくてもよいため、操作が容易となった。
- (2) 負荷てこを回転軸の上方に平行に配置したため、腐食疲れ試験の場合、腐食液の漏洩などによる負荷機構の損傷をさけることができる。
- (3) てこ負荷方式としたため、長時間試験中に起り得る地震などの影響に対し、効果的な振動防止用ダ

ンパーを設けることが容易となった。

(4)全体が小型軽量になり箱型構造に納められたため、上下左右に隣接して同一構造の箱を多数配置することによりマルチ化が容易である。

写真1に外観を示す。試験機本体は3段重ねで幅2.5m、奥行0.8m、高さ1.8m程度の大きさである。このようにコンパクトに配置したため、駆動についても図2に示すように下に設置した1台のモータ9によって同時に多数のブーリーを回転させることが容易となった。現在本機では4台のモーターで各12軸をそれぞれ異なる速度で駆動している。

本機のもう1つの特徴は図3に示す軸部の構造である。試験片つかみ部は図の左端から操作されるねじ棒によって締めこまれているテーパーチャックにより固定され、主回転軸は左端のクラッチを切離すと回転を停止するので、ベルト、アイドリングブーリーは回転を続けたままであり、それに連なる他の軸の回転を止めることなく、任意の1軸の試験片などの交換ができるようにしてある。

図4に示すJIS 2-8号試験片を用いたが、この場合の応力分布は図5に示すように、試験部の最小直径d、荷重軸から最小直径部分までの長さL、試験部の切欠半径Rとすると、最大応力は最小直径部分からxだけ離

れ、直径がdより少し大きい部分となる。その時、最大作用応力 σ は最小直径部の応力 σ_0 に対し近似的に次式で与えられる。

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)_{\max} = 1 + \frac{1}{12} \left(\frac{R}{d}\right) / \left(\frac{L}{d}\right)^2 \quad (1)$$

JIS規格の標準試験片ではR/dの下限は5であるが、それを満たす図4の試験片の場合はほぼ図5の一番上の曲線で表わされ、式(1)の値は1.003となる。またd=8mmを考慮すると σ/σ_0 が 1 ± 0.003 の間にあるxの値は-0.3~1.4mmで、約2mmの幅がある。実際に試験を行うと破壊はすべてこの範囲で生ずるようである。なお試験応力の算定には一応式(1)を考慮した。

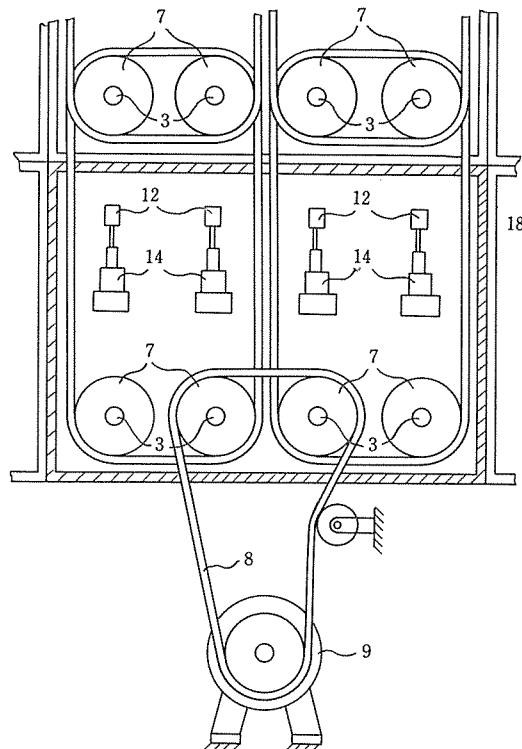


図2 動力機構図

2.1.3 腐食液循環装置の概要

腐食疲れ試験を行うための腐食液循環装置の概要⁵⁾を図6に示す。マルチ回転曲げ疲れ試験機と腐食液循環装置を組合せて使用する。腐食液は容量50ℓの温調槽を通って試験片表面に設置した腐食槽に導入された後受水槽へもどされ、ポンプで温調槽へくみ上げられる。温調槽においては温度制御、空気バーリングす

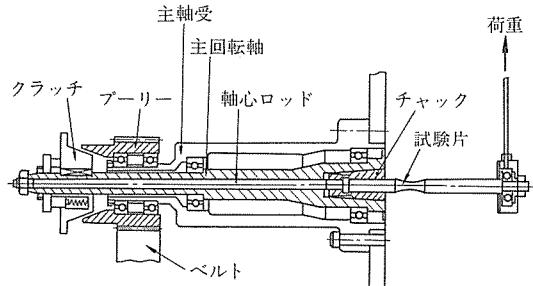


図3 軸部構造の詳細図

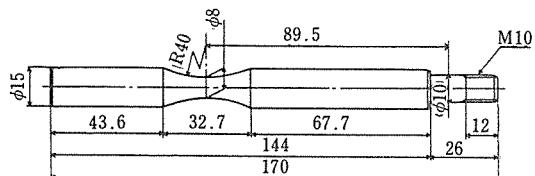


図4 疲れ試験片形状

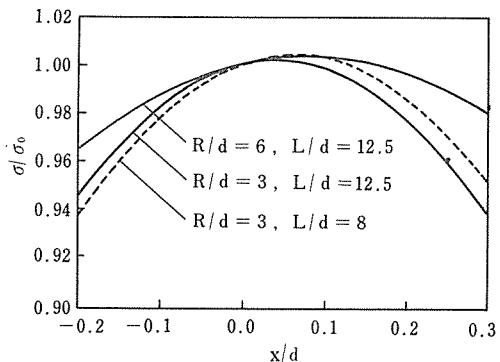


図5 試験片内の応力分布

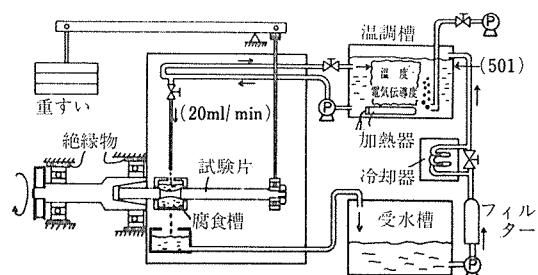


図6 腐食液循環装置の概要

ることにより溶存酸素の制御やDO, pH, 電気伝導度の測定を行い、腐食液を管理する。

試験片は試験機本体及び循環液系からは電気的に切りはなしてある。試験中の腐食電位の測定法は図7に示すがこの場合試験片端面のセンター穴に導線を接触させることにより、試験中にも電位の測定が可能である。

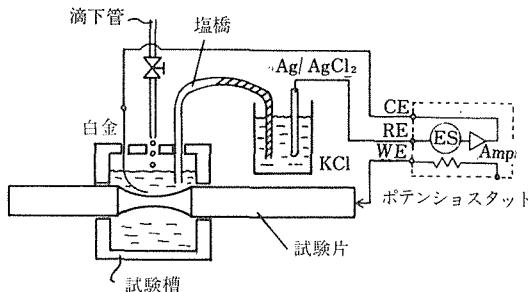


図7 腐食電位の測定法

2. 1. 4 確性試験結果

(1) 大気中の場合

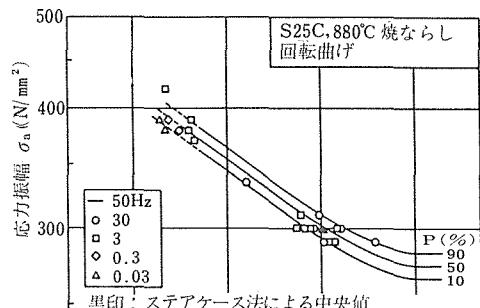
本試験機の機能、精度を確認する目的で通常の検定等を行った後、先に100個以上の試験片について小野式回転曲げ試験機により確率疲れ特性⁴⁾を求めた材料を用いて図4の試験片を作り、各速度で室温大気中の試験を行った。試験片の表面は#600研磨紙で軸方向に磨いてある。

図8にその結果を示す。試験は繰返し数 10^4 回と 10^6 回を目標に、各6個の試験片を用いたステアケース法で行い、それにより得られた平均時間強度を黒印で示した。実線は先に得られた確率疲れ曲線でS25C鋼はJIS 2-8号、SNCM439鋼は1-8号試験片を用いた結果である。

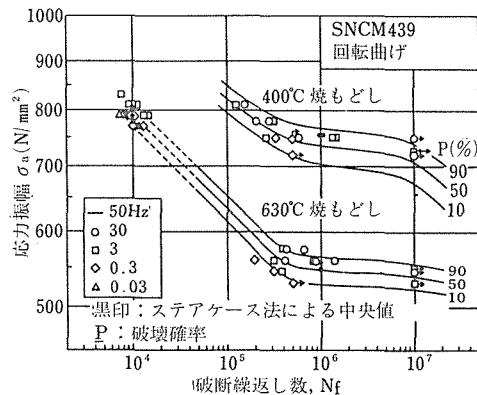
今回のデータは 10^4 回付近を除けば寿命曲線の範囲内にあり、データが少ないためもあって統計的有意差があるとはいえない。しかし詳細に見ると30HzのデータはS25C鋼では50Hzのそれと極めてよく一致しているが、SNCM439鋼ではやや高目に位置している。これは試験片形状の差による可能性がある。

また僅かながら今回のデータ範囲で速度の低いものほど低寿命側にある傾向が見られ、特にSNCM439鋼の 790N/mm^2 付近において若干の差が認められる点が注目される。このような僅かな差が分離できるということは、本試験機が精度、性能とも全く満足すべきものであることを示すものと言える。

(2) 腐食環境中の場合



(a) S25C鋼の場合



(b) SNCM439鋼の場合

図8 試作したマルチ回転曲げ疲れ試験機の確性試験結果

大気中における確性試験の結果、本試験機の精度、性能とも全く問題がないことが明らかとなったので、これを用いて水環境中の腐食疲れ試験を行った。試験内容として留意した点は、水環境としてイオン交換水(以下純水と略す)及びそれをベースとした3%食塩水の2種類を選び、液の供給方法としては試験部分を完全に浸漬したものと、表面に滴下させたもの及び空気バーピングすることにより溶存酸素量を変えたものとし、データの比較検討を行えるようにした。また腐食液の交換期間は一定とした。

供試材はS45C鋼600°C調質材⁵⁾でその化学成分、機械的性質は表2、3に示す。

表2 供試材の化学成分(wt%)

供試材	C	Si	Mn	Cr	Mo
S45C	0.49	0.32	0.73	0.11	—

表3 機械的性質

供 試 材	機 機 的 性 質 [N/mm ² , %]			
	σ_y	σ_B	δ	Hv
S45C	710	842	26.1	266

図9に腐食液の供給方法による寿命の差を塩水中のデータについてまとめて示す。30Hzでは明らかに滴下方式の方が浸漬方式に比べ寿命が長い傾向があり、特に長時間側でその差が大きくなる。これは試験片表面に滴下された腐食液が遠心力のため十分付着しないことによる。3Hzより低繰返し速度領域では両者の差がなくなる傾向にある。

図10に純水中の溶存酸素量が異なる場合の腐食疲れ試験結果を示す。図中の曲線はDO=7.0~7.5ppmのデータについて引いたものであるが、このような大気開放型の実験では、わずか1ppm程度のDOの違いでも試験時間が長くなると結果に系統的な差が現われることに注意を要する。

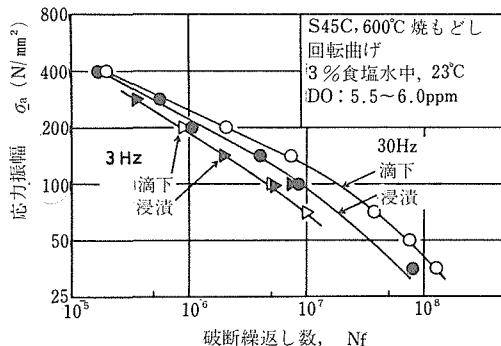


図9 腐食疲れ寿命に及ぼす液の供給方法の影響

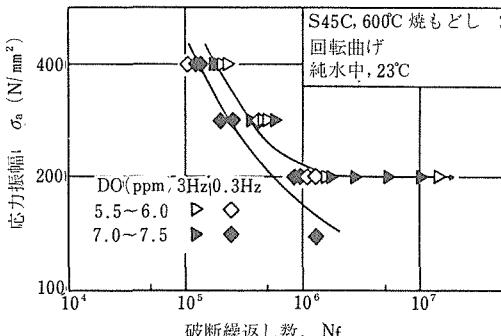
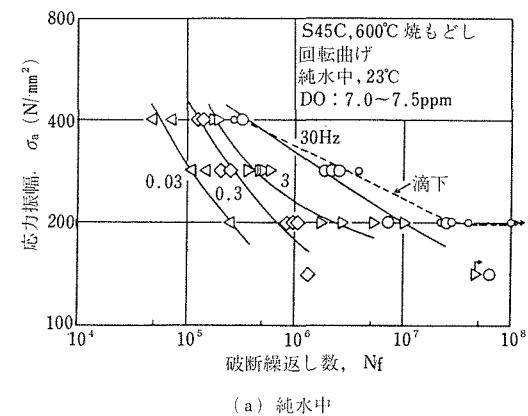


図10 腐食疲れ寿命に及ぼす溶存酸素の影響

図11は試験繰返し速度効果についてまとめたものである。両図において速度効果は顕著であり、かつ0.03Hzの低速度でもその効果が飽和する傾向は認められない。腐食作用が弱い純水中では寿命に対する速度効果は食塩水中のそれより大きく、かつ長時間側ほど大きくなっている。

腐食作用の弱い純水中では応力200N/mm²付近でSN曲線が水平となる傾向を示すが、腐食作用の強い食塩水中ではS-N曲線は実験範囲下で下降を続ける。後者の場合下降は両対数紙上で上に凸の曲線状である。なお実験範囲では試験液量の違いによる寿命の差は特に検出できなかった。

得られた全データを図12に示す。図13には参考のため国内の文献から抽出したフェライト・バーライト鋼のデータを示し、その範囲を図12中に実線で表した。文献データは図中に示したように材料、速度、液温な



(a) 純水中

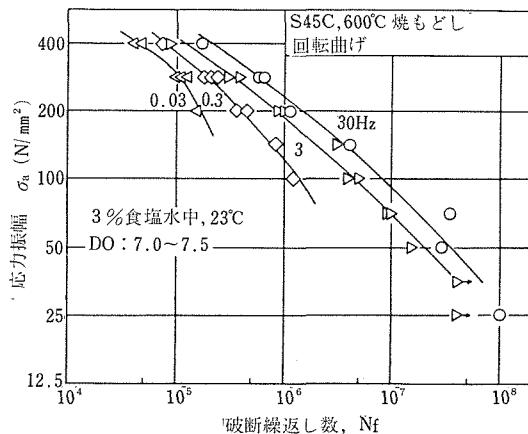


図11 腐食疲れ特性に及ぼす速度効果

どがまちまちである。また速度の速いものは滴下方式が多く、食塩水は濃度が1~10%，水は水道水である。このように種々の条件下で行われた結果であるため、たとえば食塩水中の 3×10^6 時間強度は3倍の幅でばらついている。このばらつきの要因としては前述の速度

本実験の供試材は焼もどし組織であって、ここに収集した文献データとは腐食性においても異なると考えられるが、図12のバンドと比較すると本実験のデータは全般的に強目となっているが、長時間側で差がなくなる傾向が見られる。

効果と滴下効果が大きいと考えられる。

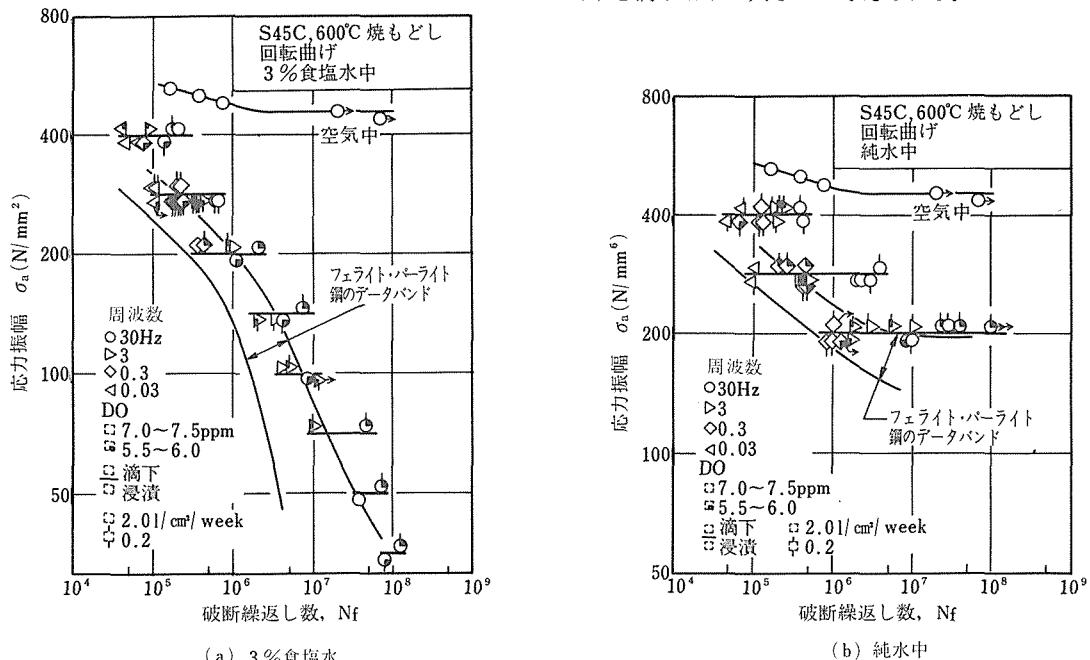


図12 得られた腐食疲れ特性

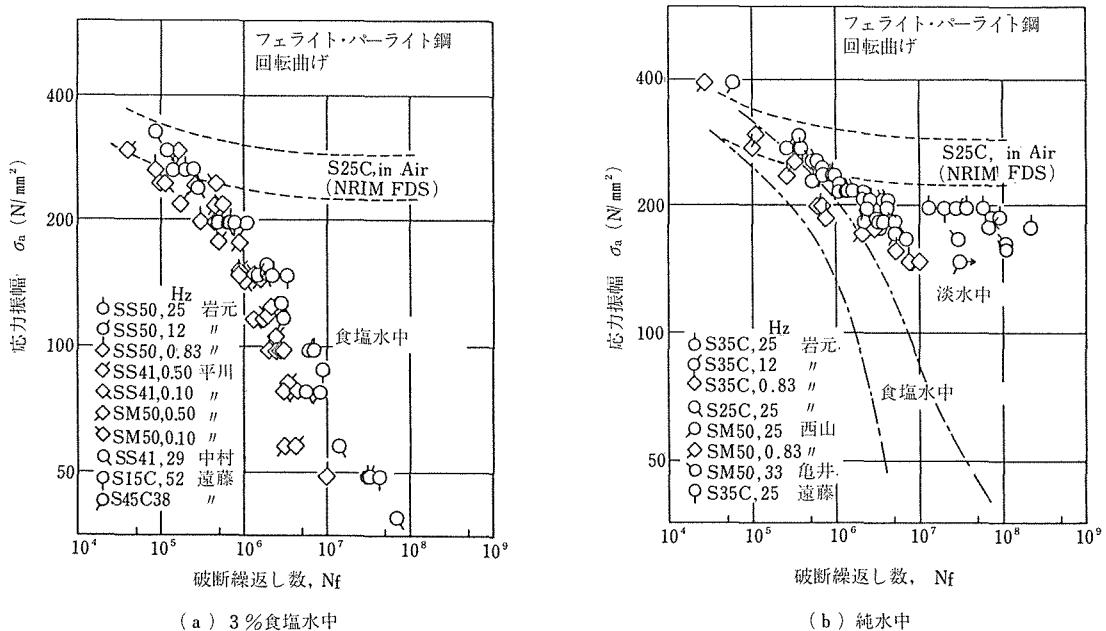


図13 文献から抽出したフェライト・パーライト鋼の腐食疲れ特性

2. 2 腐食疲れ破壊機構の検討

確性試験の結果得られた腐食疲れ試験片の破面を走査型電子顕微鏡により観察し、腐食疲れ破壊機構を検討した⁶⁾。ここでは特に溶存酸素の多い場合についてのみ観察した。なお材料は表2、3に示すS45C鋼調質材である。

2. 2. 1 腐食疲れ試験結果

図11の腐食疲れ試験結果についてはすでに述べたので説明は省略するが、破面について破断時間、破断繰返し数との関連で、大略3条件について観察した。

2. 2. 2 マクロ破面観察結果

純水中、食塩水中における腐食疲れ破面の観察例を写真2に示す。以下に観察結果を純水中、食塩水中に分けて破断寿命 N_f 、試験時間 t_f によりまとめた。

(1) 純水中の場合

t_f 、 N_f ともに小さい場合には写真2(a)に示すように試験片の表面で異なる断面に発生したき裂は表面からの深さ約400 μm の位置まで伝ばした後、隣接するき裂、主き裂と合体して最終破壊に至るが、き裂が合体した跡として放射状のステップAと同心円状のステップBなどが認められる。

また t_f が大きく、 N_f が小さい場合には写真2(b)に示すように表面に発生したき裂が各々に伝ばし、最終破壊するときに隣接するき裂と合体するために放射状のステップの深さが表面から1500~2000 μm と深くなる。写真2(a)の場合に比べステップの数は少なくなる。

一方、 t_f 、 N_f とも大きい場合については写真は省略するが $\sigma_a=200\text{N/mm}^2$ 、1000hで未破断の試験片を液体窒素中で急速破壊させたものを観察した結果、表面からの深さ約400 μm のき裂が多数認められた。すなわちこの深さのところでき裂が一時的に停留しているものと考えられた。

$\sigma_a=141\text{N/mm}^2$ 、30Hzの場合には写真は省略するが、破面上には同心円状ステップは認められず、一時的に停留したき裂が腐食されたために再び伝ばを開始して破壊したものと考えられた。

(2) 3%食塩水中の場合

まず t_f 、 N_f ともに小さい場合には写真2(c)に示すように純水中の場合と異なり、同心円状のステップが不明瞭となっている。

また t_f が大きく、 N_f が小さい場合の特徴は写真2(b)の純水中の場合とほぼ同様であった。

しかし t_f 、 N_f ともに大きい場合には写真は省略したが、表面に発生するき裂が少ないために破面上に見ら

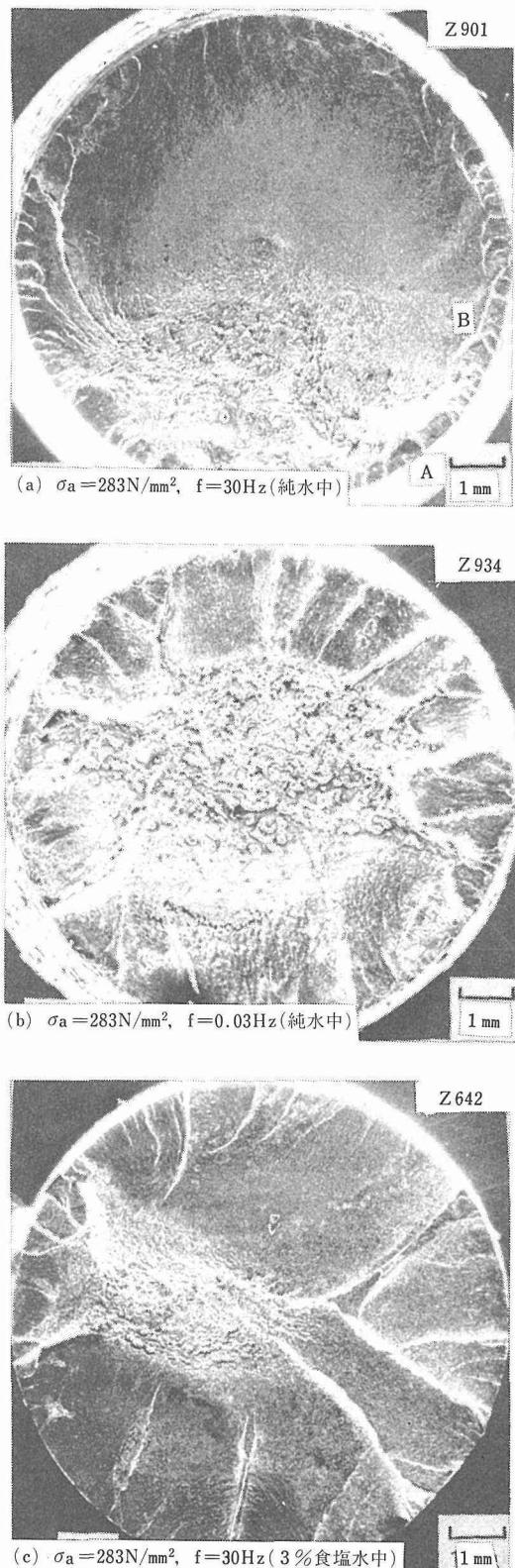


写真2 腐食疲れ破面のマクロ観察例(S45C鋼)

れるステップの数は少なくなる。この場合はき裂の発生が重要となる。

純水中の場合と異なりき裂の合体による一時的な停留がないためにS-N曲線が2段にならなかったものと考えられる。

2. 2. 3 ミクロ破面観察

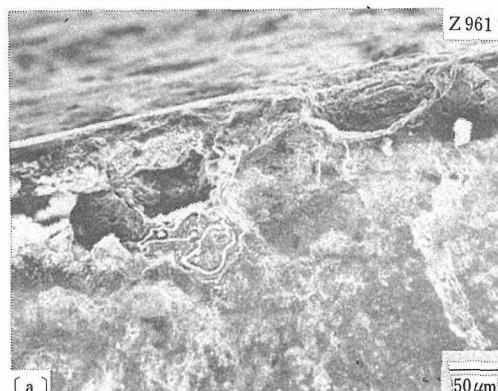
腐食疲れ破面のミクロ観察例を写真3に示す。以下に観察結果をまとめる。

(1) 純水中の場合

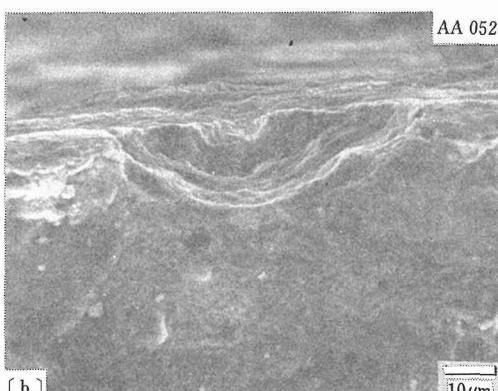
まず t_f , N_f ともに小さい場合には表面部にピットが認められることは少なく、破面は腐食生成物で覆われていた。

しかし t_f が大きく、 N_f が小さい場合は写真4(a)に示すように表面部に隣接した大きな腐食ピットが多数認められた。破面全体は腐食生成物で覆われていたが、表面から深さ $100\mu\text{m}$ 程度まで破面上にも腐食ピットがあり、溶解されていた。

また t_f , N_f とも大きい場合も同様であった。



(a) $\sigma_a = 283\text{N/mm}^2$, $f = 0.03\text{Hz}$ (純水中)



(b) $\sigma_a = 200\text{N/mm}^2$, $f = 30\text{Hz}$ (3%食塩水中)

写真3 腐食疲れ破面のミクロ観察例

(2) 3%食塩水中の場合

この場合は t_f , N_f による特徴の変化は少なく、表面部の腐食ピットの形状は写真3(b)に示すように複数個のピットが合体したものが多く、しかもピット深さと径の比が小さいものが多かった。破面上も直径 $20\sim30\mu\text{m}$ の腐食ピットで覆われていたが、特に $\sigma_a = 35\text{N/mm}^2$ などの低応力で破断したものではほぼ破面全体にわたって腐食ピットが認められた。

2. 3 小 括

長時間腐食疲れ試験法を確立するためマルチ回転曲げ腐食疲れ試験機を試作した。この試験機は腐食液の温度、溶存酸素、pH、電気伝導度を制御した水環境下で同時に48本の試験片を繰返し速度を4桁変えて試験が可能である特徴をもつ。大気中及び水環境中における試験機の確性試験を行った結果、従来のデータと同様の結果が得られるだけでなく、大気中でも繰返し速度の効果が、また水環境中においては繰返し速度、腐食液の供給方法、溶存酸素、腐食液量の影響が明らかにでき、試作した装置が精度、性能とも全く満足すべきものであることがわかった。確性試験後の試験片破面を観察し、試験時間、破断寿命との関係において検討した結果、水環境などの差が明瞭となった。更に約 $10,000\text{h}$ までの長時間データを系統的に蓄積し、詳細に破壊機構を調べ、腐食疲れ特性と関連づけて検討を行う予定で研究を進めている。

3 ΔK_{th} の自動測定法の確立

実際の構造物の場合ノズルコーナや溶接欠陥あるいは腐食ピットなどの構造上どうしても避けられない応力集中部や材料内部に含まれる非金属介在物など疲れき裂の起点となり得る部分が多い。現在航空機、橋梁、原子炉といった大型構造物ではそれらの欠陥から疲れき裂が発生してもその後の検査で保守・点検できるような設計が行われている。すなわち、ある初期欠陥寸法から検査で容易に認識されるき裂長さまでの寿命を疲れき裂伝ば速度と作用応力との関係から計算で予測する必要がある。このため実用金属材料の疲れき裂伝ば特性が多く調べられている。

特に材料の鋭い欠陥から疲れき裂が伝ばするかを検討するためには低伝ば速度領域 ($da/dN < 10^{-8}\text{m/回}$) の疲れき裂伝ば特性を測定し、工学的にみてき裂が繰返し応力を負荷しても伝ばしない下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} を決める必要がある。しかし ΔK_{th} は材料の金属組織、応力比、環境の影響を強く受けるといわれ

ており、これらの因子を考慮した系統的データはほとんどない。

実際に ΔK_{th} を求めるのに電気油圧式サーボ疲れ試験機を用い、手動で行われることが多く、実用金属材料について種々の因子を考慮した系統的データを得るには時間と労力を要し不経済である。また ΔK_{th} の自動測定も試みられているが、電子計算機を用いたりするため経済的とは言えない。

本報では従来の電気油圧式サーボ疲れ試験機より約10倍高速の電磁共振型疲れ試験機と従来より寸法が $\frac{1}{2}$ の小型CT試験片とを組合せることにより ΔK_{th} を極めて迅速で簡便に測定する手法を開発し、この手法により ΔK_{th} を測定したステンレス鋼の破壊機構をフラクトグラフィ的に検討した結果について述べる。

3.1 剛性安定化治具の開発及び△K自己減少試験法の確立

3. 1. 1 剛性安定化治具開発の概要

一般に ΔK_{th} を求めるには一個の試験片で、一定荷重下でき裂を伸ばし、一定長さ伸びた後荷重を減少させながら、き裂が停留する ΔK を ΔK_{th} とする方法がとられている。この場合 ΔK 減少試験は手動で段階的に減少させて行うことが多く、この確証試験法の検討がASTMで進められ、Recommendationが提案されている⁷⁾。しかし人手と時間を節約し、荷重減少に伴うき裂伝ばの遅延現象の影響を取除くには ΔK を自動的に減少させることが必要となる。このためには2つの方法が試みられている。

(1) ΔK 減少率を一定に制御する方法

(2) き裂開口変位あるいは背面ひずみを一定に制御する方法

(1)は電気油圧式サーボ疲れ試験機を使用し、各種のき裂長さ測定法と電子計算機などを組合せて行い、完全自動であるが経済的な方法とはいえない。

(2)はCTあるいはWOL試験片などにおいて、切欠き口の開口変位(COD)、または切欠き口と反対側表面に添付したゲージの背面ひずみ(BFS)を一定に制御すると ΔK はき裂が伸びるに伴ない減少する原理を応用したもので、(1)に比べ付属装置を必要としないため、経済的であるといえるが、き裂が伸びると試験片剛性が変化するため共振型試験機では発振停止をきたす点が問題である。なおCOD法とBFS法では同一形状の試験片で比べるとBFS法が ΔK 減少率が大きく、 ΔK_{th} を迅速測定するのに有効である。

本報ではBFS法を採用し、き裂の伸びに伴う試験片

剛性の変化による影響を簡単な治具を考案することにより解決した。試験機は高能率のバイプロフォア型とし、試験片はK値の計算式が確立しているCT型とし、能率と経済性の点から小型試験片を用いることにした。

3. 1. 2 試験片剛性安定化治具の原理^{8),9)}

試験片の剛性は未破断部分の変位と荷重の比によって表わされるため、疲れき裂長さが増すと試験機系の荷重と変位応答が変化するのに伴い増加し、共振型の試験機の場合、繰返し速度が変化し結果として振幅制御が不安定となる。特に電磁共振型の疲れ試験機では低出力で作動するため試験片のわずかな剛性の変化に対しても停止する。試験機のチャック間に治具を挿入して試験片の剛性が変化しても治具の剛性が一定に保もたれるようにする必要がある。

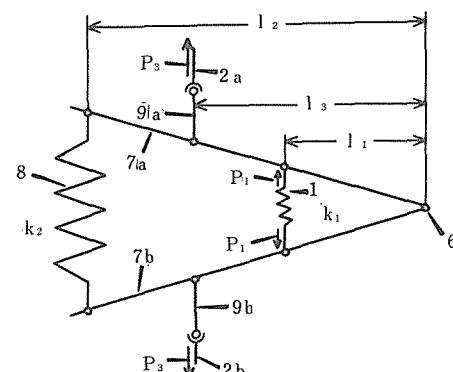


図14 試験用剛性安定化治具の原理

この治具の原理図を図14に示す。支点6で回転自由に連結された上下のてこ棒7aと7bとの間で支点から距離 l_1 , l_2 のところに試験片1と弾性部材8を取付ける。また支点から l_3 のところで連結棒9aと9bを介して試験機のチャック2aと2bに取付ける。この治具のバネ定数k3は試験片と弾性部材のバネ定数k1, k2を用いて式(1)で表わされる。

$$k_3 = (\ell_1/\ell_3)^2 k_1 + (\ell_2/\ell_3)^2 k_2 \quad (1)$$

式(1)の右辺第1項はチャック2a, 2bから見た試験片の見掛け上のバネ定数, 第2項は弾性部材のバネ定数を表す。式(1)は式(2)のように変形される。

$$k_3 = (\ell_2/\ell_3)^2 k_2 \left[(\ell_1/\ell_2)^2 k_1/k_2 + 1 \right] \quad (2)$$

ここで試験片のバネ定数 k_1 は変化する。そこで k_2 を十分大きくすれば $(\ell_1 / \ell_2) k_1 / k_2 < 1$ となるため $k_3 \approx (\ell_2 / \ell_3)^2 k_2$ となり、試験片剛性変化は試験上問題とならない。すなわち試験片を含む治具全体のバネ定数 k_3 と $k_1 = 0$ としたときのバネ定数比

$$\alpha = (\ell_2/\ell_3)^2 (k_2/k_3) \quad (3)$$

表4 試作治具の寸法とばね定数

寸 法			ばね定数			特 性 値	
ℓ_1	ℓ_2	ℓ_3	k_1	k_2	k_3	α	β
70	160	140	50	150	200	0.94	1/8
70	180	140	50	150	250	0.95	1/10
70	200	140	50	150	300	0.96	1/12.5
70	220	140	50	150	370	0.97	1/15

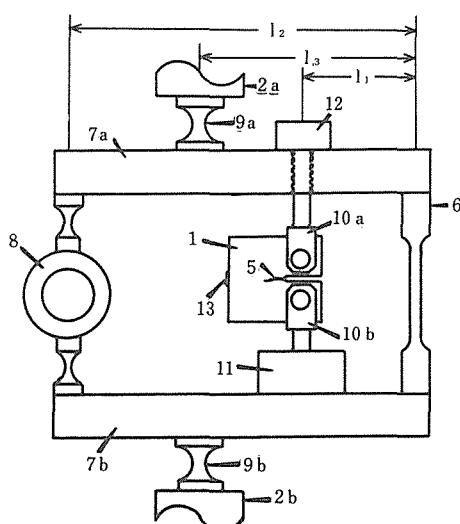
が1に近い程よいことになる。

また試験片に作用する荷重 P_1 と治具全体に作用する荷重 P_3 との間に式(4)が成立する。

$$\beta = P_1/P_3 = (k_1/k_3)(\ell_1/\ell_3) = (1-\alpha)(\ell_3/\ell_1) \quad (4)$$

これからてこ比、バネ定数を変えて試験片に任意の小荷重を負荷することができる。これは試験機容量が大きくても小荷重試験が可能となることを意味し、以下に述べる小型CT試験片の使用ができるることを表わす。

図15は容量50kNの電磁共振型試験機用に製作した治具の概略図である。試験片1は板幅 $W=25\text{mm}$ 、板厚 $B=5\text{mm}$ の小形CT試験片とし、これを支点の役目をする板ばね6、弾性部材としてのループバネ8をそれぞれこ棒7aと7bの間に取付けである。この場合試験片に作用する荷重は容量5kNのロードセル11で直接測定できる。まだネジ式の平均荷重負荷装置12により治具とは独立に平均荷重を負荷できるため、高応力比の試験が容易に行えることが特徴である。



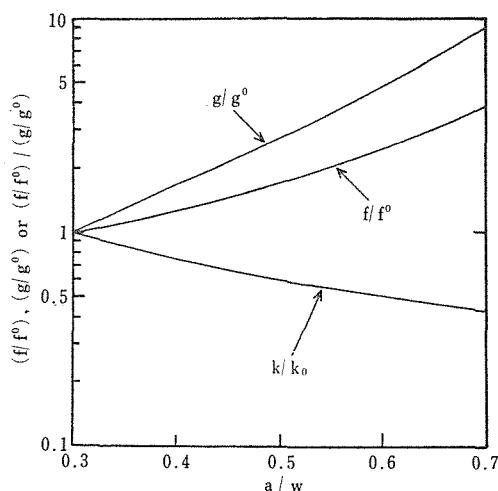


図16 背面ひずみを一定としたときのa/Wに対するK値の変化

一方通常のき裂伝ば試験で行われる荷重一定の場合、式(8)からわかるように a/W とともに K 値は増加する。

$$K = K^0 [f(a/W)/f^0(a/W)] \quad (8)$$

△K減少試験法としては荷重及び背面ひずみの最大、最小値の信号及びそれらの平均値を適当に組合せたり、あるいは一定に保つことにより行える。以下において2例について説明する。

(1) $e_{mean} - e_{min}$ 制御の場合

式(7)から ΔK と応力比 R は次のように表せる。

$$\Delta K = 2(K^0_{\text{mean}} - K^0_{\text{min}}) \left[(f(a/W)/f^0(a/W)) / (g^0(a/W)/g^0(a/W)) \right] = \Delta K^0 \left[(f(a/W)/f^0(a/W)) / (g(a/W)/g^0(a/W)) \right] \quad (9)$$

$$R = \frac{K_{\min}^0 (f(a/W)/f^0(a/W)) / (g(a/W)/g^0(a/W))}{(2K_{\text{mean}}^0 - K_{\min}^0) (f(a/W)/f^0(a/W)) / (g(a/W)/g^0(a/W))} = R^0 \quad \dots \dots \dots (10)$$

この場合試験中Rは変化しないことが特徴で、試験片が全断面降伏が生じないで、き裂閉口が問題となる高応力比の試験で利用できる。き裂閉口や全断面降伏が問題となる場合は次の $e_{mean}-P_{min}$ 制御の方法が有効となる。

(2) $e_{mean}-P_{min}$ 制御の場合

式(7), (8)から ΔK と R は次のようになる。

$$\begin{aligned}\Delta K &= \Delta K^0 \left\{ \left[f(a/W) / f^0(a/W) \right] / \left[g(a/W) / g^0(a/W) \right] \right\} \\ &\quad \times \left\{ 1 + R^0 / (1 - R^0) \right\} \left\{ 2 - \left[g(a/W) / g^0(a/W) \right] \right\} \dots \quad (11)\end{aligned}$$

$$R = R^0 / \{ (1 + R^0) / [g(a/W)/g^0(a/W)] - R^0 \} \quad \dots \dots (12)$$

この場合 ΔK の減少率は式(1)に比べ大きいが、 R が増加する。このため全断面降伏が生じる高応力比の試験の場合それが問題とならない低応力比から試験を開始し、 ΔK_{th} 近傍で高応力比試験を可能にすることができます。

また低応力比では $P_{3,min}$ が制御されるためき裂閉口現象が生じても試験中 CT 試験片を支持するピンの抜けがなく安定に試験が可能である。

図17に開発した剛性安定化治具をバイブロフォア型疲れ試験機と組合せたシステム図を示し、 e_{mean} — e_{min} 、 e_{mean} — $P_{3,min}$ を制御した場合の試験片に負荷される荷重 P_1 の繰返し数 N に対する変化を図18に示す。両制御モードの場合とも P_1 は N に対して減少し、初期の目的を達するものであることがわかる。以下において実際に実用鉄鋼材料について開発した治具を用いて ΔK_{th} を求めた結果についてまとめる。

3.1.4 確性試驗

(1) ΔK_{th} 測定結果 簡単に実験方法についてふれる
と供試材は金属組織の異なる鉄鋼材料9鋼種で、その
化学成分、機械的性質を表5、6に示す。試験片は板
幅W=25mm、板厚B=5mmの小型CT試験片で、その背
面にひずみゲージを添付してある。応力比R=0.1, 0.9

表5 供試材の化学成分 (wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
S25C	0.26	0.23	0.51	0.018	0.024	0.01	0.01	0.02	...
SM50B	0.15	0.37	1.36	0.020	0.005	0.01	0.03	0.02	0.001
S45C	0.43	0.22	0.83	0.017	0.016	0.01	0.01	0.12	...
A553	0.067	0.22	0.60	0.004	0.005	...	9.05
HT80	0.12	0.26	0.96	0.010	0.004	0.19	1.05	0.45	0.31
SNCM439	0.40	0.25	0.63	0.029	0.020	0.13	1.68	0.68	0.18
SUS430	0.07	0.46	0.60	0.026	0.005	...	0.28	16.75	0.03
SUS304	0.06	0.53	1.11	0.039	0.010	...	9.04	8.29	...
SUS403	0.14	0.31	0.66	0.025	0.008	0.03	0.16	11.79	0.15

表6 供試材の機械的性質

Steel	降伏強さ (MPa)	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	組織
S25	362	521	37	F/P
SM50B	372	530	25	F/P
S45C	623	774	22	TM
A553	725	774	25	M/A
HT80	784	843	12	TM
SMCM439	942	1060	18	TM
SUS430	303	490	40	F
SUS304	336	633	60	A
SUS403	574	708	24	M

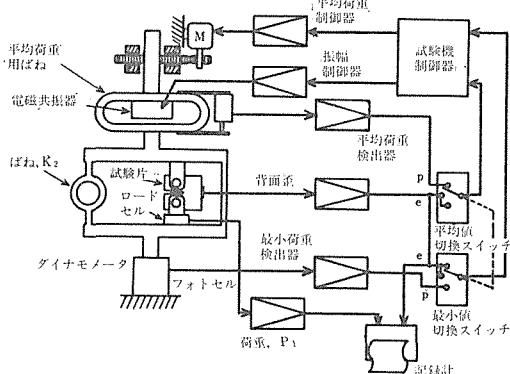


図17 バイプロフォア型疲れ試験機に剛性安定化治具を組込んだシステム図

F; フェライト, A; オーステナイト
M; マルテンサイト, P; パーライト

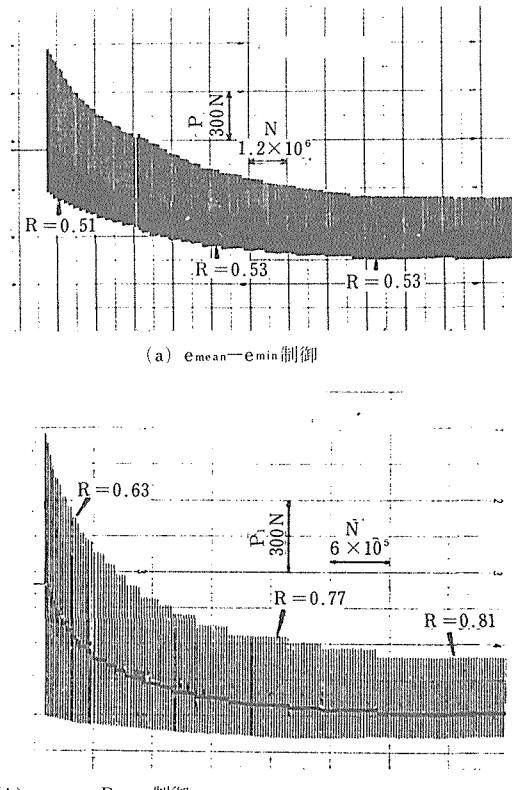


図18 各種制御モード下における試験片荷重の繰返し数に対する変化

では $e_{mean} - P_{3,min}$ 制御, $R=0.5$ では $e_{mean} - e_{min}$ 制御で試験したが, $R=0.9$ では開始時に $R=0.6$ とした。炭素鋼, 低合金鋼は剛性安定化治具の確認試験, ステンレス鋼はき裂面のフレッティング酸化物形成の伝ば速度への影響を調べるために用いた。き裂長さは試験片表面において読み取り顕微鏡により測定した。

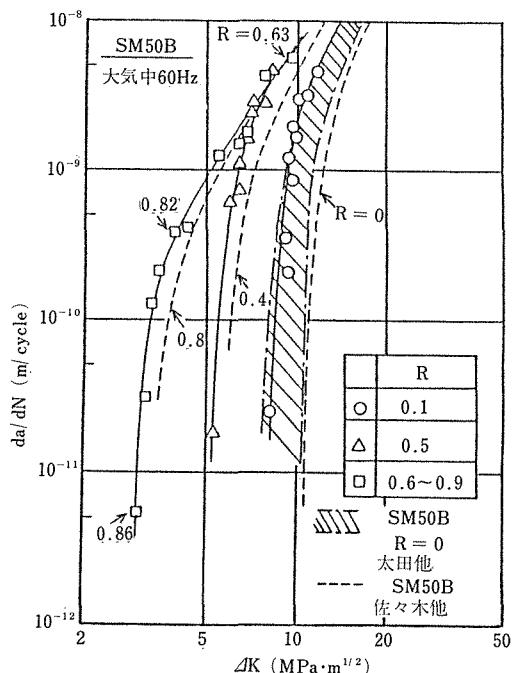


図19 SM50B鋼の疲れき裂伝ば特性

(2) 疲れき裂伝ば特性と ΔK_{th} の応力比依存性

図19にSM50B鋼の疲れき裂伝ば特性を一例として示す。図中には別の研究グループ^{13),14)}で行った同鋼の試験結果を示し、本報で開発した治具を用いて得られた結果と比較した。

低伝ば速度領域における疲れき裂伝ば特性曲線は一般に高応力比になる程低 ΔK 側にずれるが、剛性安定化治具を用いて得られた結果もその傾向を示し、破線あるいは斜線で表した従来のデータともほぼ一致する。この傾向は鋼種を変えてもほぼ同様であった。

疲れき裂伝ば特性から $da/dN = 10^{-11} \text{m/回}$ における ΔK を ΔK_{th} として応力比 R に対して整理した結果の一例を図20に示す。図中には図19で比較のため引用したSM50B鋼の値を黒塗のデータで示す。応力比 R が約0~0.9までの範囲で ΔK_{th} は R に対して右下りの傾向を示し、 $R = 0$ 付近を除いて参考データも含めデータのはらつきは小さく、試験方法の差はほとんどないといえる。この傾向は他の鋼種の場合も同様であったが、低応力比側の ΔK_{th} は引張強さが高くなると低下する傾向があった。

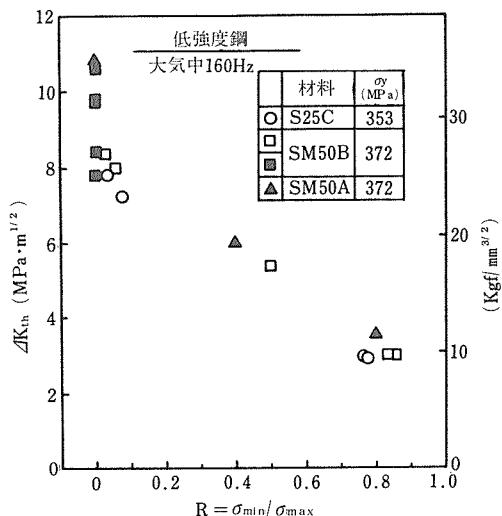


図20 フェライト・パラライト組織の鋼の ΔK_{th} と R との関係

この他試験の安定性、 ΔK の減少率、試験片ばね定数の変化について基本的な検討を加えた結果、本方法は問題がなく、実用化の見通しがついた。本報で開発した剛性安定化治具を用いて低伝ば速度領域の疲れき裂伝ば特性を自動的に測定する方法は、 ΔK_{th} までのデータを求めるのに約2日間を要するのみで、従来の手動の場合に比べ約 $1/10$ の時間に短縮され、さらに従来の電気油圧サーボ疲れ試験機を使用しないため極めて高速度で経済的なものであることが特徴である。

なお今後腐食環境中の試験に応用する場合、疲れき裂長さ測定の自動化が問題であるが、パソコンを本装置と組合せ、試験片ばね定数の変化を測定することが可能なため現在その方向で検討を進めている。なお剛性安定化治具については特許を確保してある。

3.2 ステンレス鋼の疲れき裂伝ば特性の検討

低伝ば速度領域における疲れき裂伝ば特性は金属組

織、応力比、環境の影響を受けて変化するといわれている。特に大気中といえどもその湿度の影響を受け、き裂面に形成されるフレッティング酸化物によりき裂先端に損傷を与える有効なき裂開口量を減少させることができ最近指摘されはじめた^{15), 16)}。そこで安定な酸化膜を形成するステンレス鋼を用いて低伝ば速度領域の疲れき裂伝ば速度を開発した剛性安定化治具を使用して測定した¹⁷⁾。なお比較材として炭素鋼、低合金鋼のデータも用いた。

3.2.1 疲れき裂伝ば特性

図21にフェライトステンレス鋼SUS430の疲れき裂伝ば特性を示すが、比較のため、図19で示したSM50B鋼のデータを破線で示した。応力比 $R = 0.1$ では両鋼種間で伝ば速度に大きな差が見られるが、 $R = 0.6 \sim 0.9$ では顕著な差は認められない。

図22に ΔK_{th} の応力比依存性を示すが、応力比 $R \leq 0.7$ で両鋼種で約 $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の差がありSUS430鋼が低い。表6からわかるようにSUS430及びSM50B鋼の降伏強さはほぼ近いために、 ΔK_{th} の両者の差は破面のフレッティングによる酸化物の厚さが異なることによると考えられる。しかし応力比 $R \leq 0.9$ では両鋼種で差は小さくなる。これはSM50B鋼でき裂が繰返し荷重期間中開口しているためフレッティング酸化物が少ないためと考えられる。

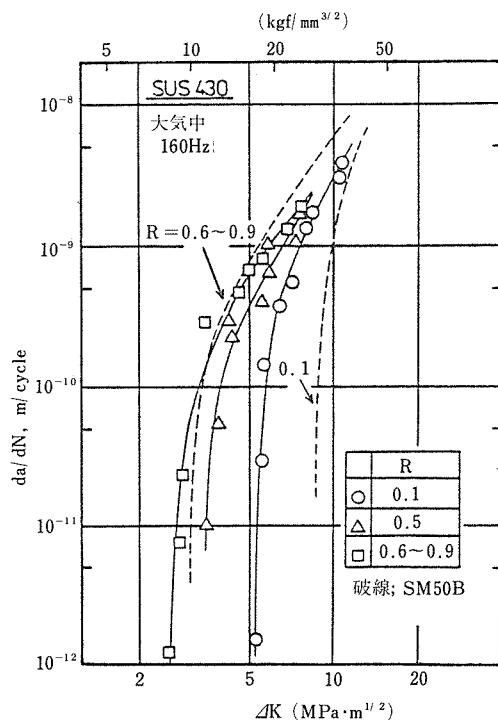
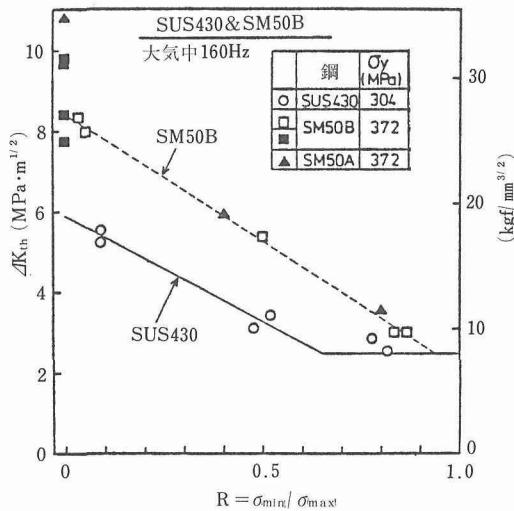


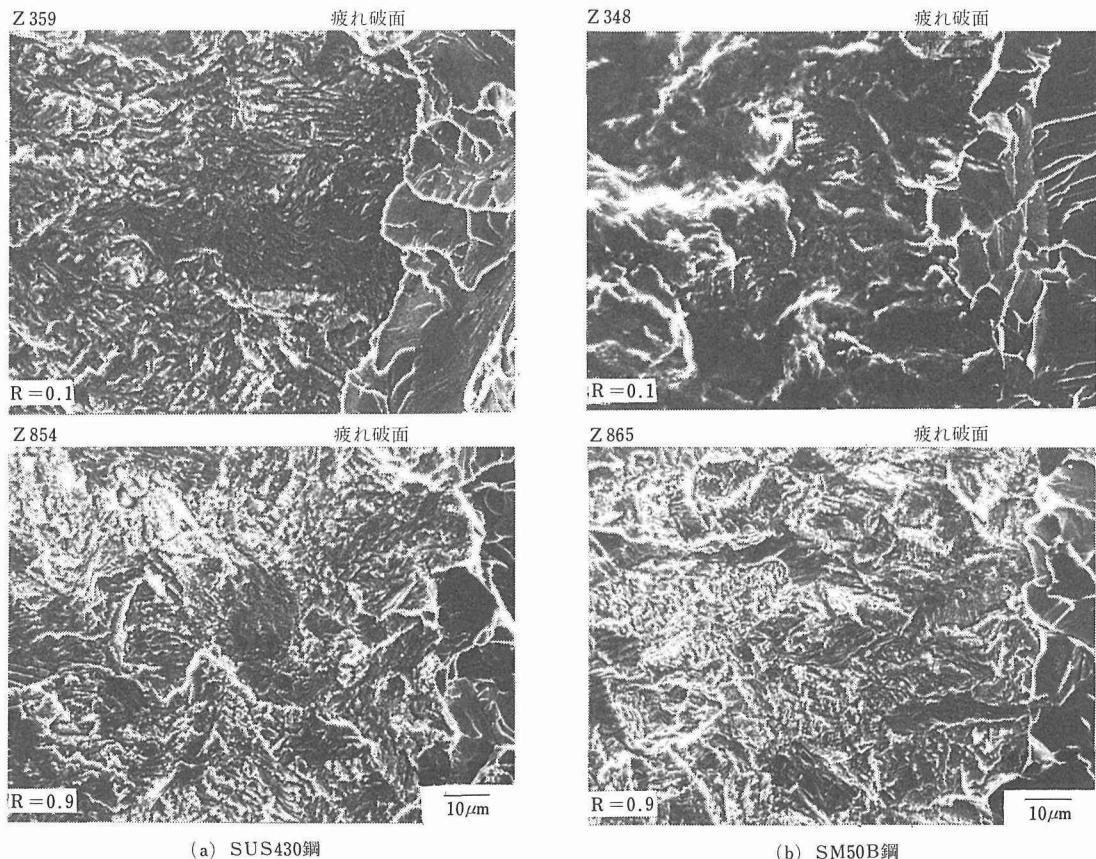
図21 フェライトステンレス鋼SUS430の疲れき裂伝ば特性

図22 フェライトステンレス鋼SUS430の ΔK_{th} とRとの関係

3. 2. 2 破面観察結果

ΔK_{th} 近傍の破面観察した結果を写真4に示す。写真中の矢印で示す部分から左側が疲れ破面で、右側は液体窒素中で強制破断したものである。SUS430鋼の応力比 $R=0.1, 0.9$ 及びSM50B鋼の $R=0.9$ の破面の場合その詳細な特徴が認められ酸化物は少ないのに対し、SM50B鋼の $R=0.1$ の場合、破面上に黒い酸化物が付着し、内部の詳細は特徴が見えにくい。

SUS430鋼の $R=0.1$ の場合き裂閉口は生じているにもかかわらず、破面上に顕著な酸化物が認められないのは、高Crであるため強固な酸化物が形成され、破壊されにくことによると考えられる。そこでこの酸化膜の厚さを測定した。

写真4 フェライトステンレス鋼SUS430及びSM50B鋼の ΔK_{th} 近傍における破面

3. 2. 3 破面上に形成された酸化膜厚さの測定

SUS430及びSM50B鋼の ΔK_{th} 近傍における破面上に形成された酸化物の厚さをオージェ分析装置により測定した。図23はSUS430鋼の疲れ破面上において得られたオージェ分析結果の一例を示す。図中のピークにFe, O, Crと記号を付してあるものはそれぞれ鉄, 酸素, クロームに起因するピークであることを示す。この場合特に酸素ピークの時間に対する変化に注目する。オージェスパッタ時間が2秒から120秒に増すと酸素ピークの大きさが減少する傾向があり、確かに破面上に酸化物があることがわかる。

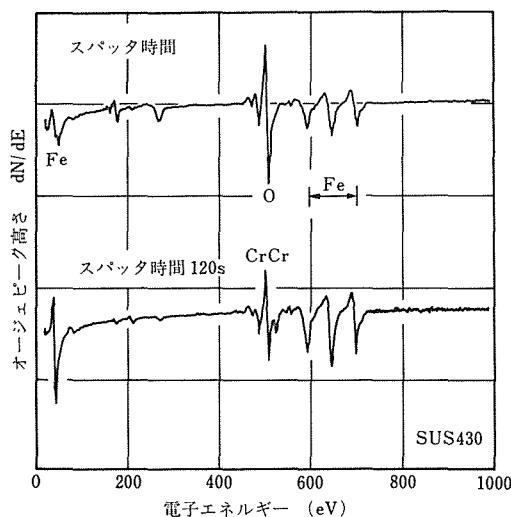


図23 破面上に形成された酸化物のオージェ分析結果

酸素ピークの時間的変化を図24に示す。なお縦軸は703eVの鉄のピーク幅で酸素ピーク幅を無次元化している。また上部横軸に示した表面からの深さはニッケル板上に蒸着した0.18μmの鉄が1800秒で取除かれたことにより換算したもので、目安として示したものである。

SUS430及びSM50B鋼の応力比 $R=0.1, 0.9$ の破面には約0.01μm厚の酸化物しかないので対し、SM50B鋼の $R=0.1$ の破面は約0.1μmの厚い酸化物で覆われているものと思われる。この酸化物厚さの差からSUS430及びSM50B鋼の ΔK_{th} の差約2MPa·m^{1/2}は説明される。

この他SUS304, SUS403鋼についても ΔK_{th} を求めたが、SUS304鋼は ΔK_{th} が低く、応力比依存性は少なかった。一方SUS403鋼は比較材のS45C鋼と同程度の ΔK_{th} と、 ΔK_{th} の応力比依存性を示し、あまり差が認められなかった。これは表5からSUS403鋼のCr量が11.8%と13%より低いためと考えられた。

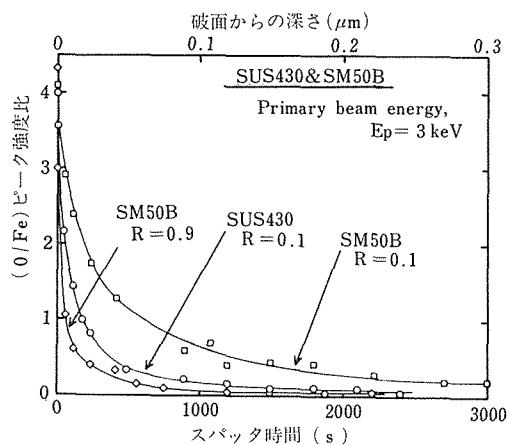


図24 酸素ピーク幅のスパッタ時間に対する変化

3. 3 小 括

電磁共振型のバイブロフォア疲れ試験機と開発した試験片の剛性安定化治具とを組合せることにより非常に短時間で低伝ば特性を安定に求めることができる ΔK 自己減少試験法を確立し、実際に実用鉄鋼材料のデータを求め、従来報告されたものと比較検討した。その結果、両者はほぼ一致し、この方法が有用であることが確認された。この方法を用いてステンレス鋼の低伝ば特性を調べ、強度のはば同じフェライト鋼と比較検討した結果、フェライト鋼の場合には破面にフレッティング酸化物の付着が見られることから大気中といえども湿度の影響があることが確認された。

すなわち、今後は大気中の実験においても湿度を制御した試験を行い、低伝ば速度領域における破壊機構を系統的に明らかにしていくことが重要と考えられる。

4 結 論

本研究においては環境下における長時間疲れ試験を多数本の試験片を用い、同一環境下で長時間安定でしかも効率よく求めるための試験法を確立することを第1の目的とした。このため片持ち曲げ形式のマルチ回転曲げ疲れ試験機を開発した。これは腐食液の温度、溶存酸素、pH、電気伝導度を制御した水環境下で、48本の試験片を繰返し数を4桁変えて試験が可能なものである。大気中及び水環境下における確性試験を行った結果、従来のデータと同様の結果が得られた。特に大気中でも繰返し速度の効果が検出できるだけでなく、水環境下では環境効果だけでなく、繰返し速度、液の供給方法、溶存酸素、液量の効果が検出でき、開発した装置が精度、性能とも満足すべきもので、しかも環

境中の試験が長時間安定に行える見通しがついた。

腐食疲れ特性は材料と環境によって複雑に変化するため、今後電気化学的条件も考慮して長時間腐食疲れデータを系統的に蓄積し、寿命に影響を及ぼす環境因子を明らかにしていくことが重要となる。また本報でも腐食疲れ破壊機構について一部検討したが、腐食疲れ寿命の予測を行うためにはさらに腐食疲れ表面損傷の経時的变化を調べ、腐食ピットの形成、その底からのき裂発生及び伝ば機構を明らかにする必要がある。

本報の第2の目的は低応力域における疲れき裂伝ば特性の自動測定法を確立することである。このため試験片剛性安定化治具を考案し、電磁共振型疲れ試験機と組合せることにより、 ΔK 自己減少法を提案した。これは試験機の荷重、試験片開口部と反対の端面に貼ったひずみゲージ出力を組合せて制御することにより、試験片のき裂が伸びると ΔK が自動的に減少し、最終的にき裂が停止することから、従来の手動による方法の場合に比べ、荷重減少に伴う遅延効果を除けるだけでなく、迅速な測定が可能となった。また自動測定に伴う高価な計算機などの付属品を必要としないため経済的な方法である。

この試験方法によりステンレス鋼の疲れき裂伝ば特性を調べたところ、大気中といえども湿度の影響が認められたため、今後湿度を制御した大気雰囲中で実用材料のデータを系統的に調べ、破壊機構を検討することが重要となる。

参考文献

- 1) 西島 敏、増田千利、下平益夫、田中紘一：金属材料技術研究所報告集、4(1983), 313.
- 2) 田中紘一、松岡三郎、神津文夫、宮沢和徳、木村恵、西島 敏：同上、3(1982), 375.
- 3) Tanaka, K., Matsuoka, S., Kouzu, F., and Nagata, K.: Fatigue of Eng. Mat Structures, 6 (1983), 103.
- 4) 阿部孝行、竹内悦男、松岡三郎、西島 敏：日本機械学会講演会前刷集、No. 810-2 (1981), 159.
- 5) 西島 敏、阿部孝行、竹内悦男、金尾正雄：同上、No. 820-12 (1982), 237.
- 6) 増田千利、西島 敏、阿部孝行、住吉英志：日本機械学会論文集、50-453 (1984), 1019.
- 7) ASTM Standard, E647(198).
- 8) 松岡三郎、西島 敏、大坪昌一：日本機械学会論文集 48-436 (1982)1505.
- 9) Nishijima, S., Matsuoka, S., and Ohtsubo, S.: J. Testing and Evaluation, 11 (1983), 193.
- 10) Sullivan, A. M., and Crooker, T. W.: Engg. Fract. Mech., 9 (1977), 159.
- 11) Newman, J. C., Jr.: ASTM STP560(1974), 105.
- 12) Deans, W. F., and Richards, C. E.: J. Testing and Evaluation, 7 (1979), 147.
- 13) Ohta, A., Sasaki, E., Kamakura, M., Nihei, M., Kosuge, M., Kanao, M., and Inagaki, M.: Trans. Japan Welding Society, 12 (1981), 31.
- 14) Sasaki, E., Ohta, A., and Kosuge, M.: Trans. NRM, 19 (1977), 183.
- 15) Stewart, A. T.: Engg. Fract. Mech., 13 (1980), 463.
- 16) Suresh, S., Zamiski, C. F., and Ritchie, R. O.: Met. Jtrans., 12A (1981), 1435.
- 17) 松岡三郎、大坪昌一、増田千利、西島 敏：日本機械学会講演論文集、No.820-12 (1982), 222.

研究発表

(口頭)

- 1) 小型CT試験片による疲れき裂伝ばの下限界値の自動測定、松岡三郎、大坪昌一、西島 敏、田中紘一：日本機械学会第58期通常総会講演会、56, 4.
- 2) 試作したマルチ回転曲げ疲れ試験機と試験結果について、阿部孝行、竹内悦男、松岡三郎、西島 敏、日本機械学会第58期通常総会講演会、56, 4.
- 3) 浸炭材の疲れ破壊のフラクトグラフィ的検討、増田千利、下平益夫、西島 敏、日本鉄鋼協会第101回講演大会、56 4.
- 4) HT80鋼による小型CT試験片による疲れき裂伝ばの下限界値の自動測定、松岡三郎、大坪昌一、西島 敏、田中紘一、日本機械学会第59期全国大会講演会、56, 10.
- 5) 切欠の付いたターピン軸材のねじり変動荷重疲労強度、田中紘一、松岡三郎、神津文夫、永田完則、日本機械学会第59期全国大会講演会、56, 10.
- 6) 浸炭材のフィッシュアイ破面の破壊力学的検討、増田千利、西島 敏、石井 明、住吉英志、日本鉄鋼協会第102回講演大会、56, 11.
- 7) 濡潤環境における鋼の疲れき裂伝ばのフラクトグラフィ的検討、増田千利、西島 敏、日本機械学会第59期全国大会講演会、56, 10.
- 8) 累積損傷則に基づいて予測した鋼の疲れき裂伝ば速度、田中紘一、増田千利、日本機械学会第59期全国大会講演会、56, 10.
- 9) 小型CT試験片による ΔK_{th} の自動測定について、松岡三郎、大坪昌一、西島 敏、日本材料学会第15回疲労シンポジウム、56, 11.
- 10) ΔK 自己減少法による疲れき裂伝ばの下限界値の迅速測定、松岡三郎、西島 敏、大坪昌一、日本機械学会第59期通常総会講演会、57, 3, 4.
- 11) ステンレス鋼の ΔK_{th} 測定による酸化物閉口現象の検討、松岡三郎、大坪昌一、増田千利、西島 敏、日本鉄鋼協会第103回講演大会、57, 4.
- 12) 鋼の疲れき裂伝ばとフラクトグラフィに及ぼす試験雰囲気の影響、増田千利、西島 敏、住吉英志、日本鉄鋼協会第103回講演大会、57, 4.
- 13) 浸炭材のフィッシュアイ形成について、増田千利、西島 敏、下平益夫、日本機械学会関西支部第57期定期講演会、57, 3.
- 14) ステンレス鋼の疲れき裂伝ばにおける酸化物誘起き裂閉口現象、松岡三郎、大坪昌一、増田千利、西島 敏、日本機械学会第60期全国大会講演会、57, 10.

- 15) S45C調質鋼の回転曲げ腐食疲労特性, 西島 敏, 阿部 孝行, 竹内悦男, 金尾正雄, 日本機械学会第60期全国大会講演会, 57, 10.
- 16) 異方性組織を有するSB49鋼の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 住吉英志, 高圧力技術協会第3回フラクトグラフィと事故解析に関するシンポジウム, 58, 3.
- 17) 浸炭材の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 住吉英志, 高圧力技術協会第3回フラクトグラフィと事故解析に関するシンポジウム, 58, 3.
- 18) 低伝ば速度領域におけるSUS304鋼の疲れフラクトグラフィ, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58.4.
- 19) S45C, SCM435鋼の回転曲げ腐食疲労特性, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 竹内悦男, 金尾正雄, 蟹川 寿, 日本機械学会第60期通常総会講演会, 58, 4.
- 20) S45C調質鋼の回転曲げ腐食疲れ破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 金尾正雄, 日本材料学会第16回疲労シンポジウム, 57, 11, 及び日本機械学会材料力学講演大会, 58, 11.
- 21) HT80鋼の低伝ば速度域における腐食疲労き裂伝ば機構, 下平益夫, 住吉英志, 増田千利, 西島 敏, 日本材料学会第32期学術講演会, 58, 5, 及び同第2回破壊力学シンポジウム, 58, 6.
- 22) S45C, SCM435鋼の回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会第923回講演会, 58, 11.
- 23) 低合金鋼の腐食疲労における繰返し速度効果, 西島 敏, 増田千利, 阿部孝行, 日本鉄鋼協会, 第101回講演大会, 59, 4.
- 24) 食塩水環境における低合金鋼の回転曲げ腐食疲労特性と繰返し速度効果, 西島 敏, 阿部孝行, 増田千利, 蟹川 寿, 日本機械学会, 材料力学講演会, 59, 11.
- (誌上)
- 1) ΔK 自己減少法による疲労き裂伝ばの下限界値の迅速測定, 松岡三郎, 西島 敏, 大坪昌一, 日本機械学会論文集(A), 48 (1982), 436.
- 2) An Improved Method for Threshold Fatigue Crack Propagation Testing on an Electromagnetic Resonance Type Machine, Nishijima, S., Matsuoka, S., and Otsubo, S., J. Testing and Evaluation, 11 (1983), 193.
- 3) 複雑な荷重下での疲れ特性に関する研究, 田中紘一, 松岡三郎, 神津文夫, 宮沢和徳, 木村 恵, 西島 敏, 金属材料技術研究所, 3 (1982), 375.
- 4) 疲れ破壊のフラクトグラフィによる研究, 西島 敏, 増田千利, 下平益夫, 田中紘一, 同上 4 (1983), 312.
- 5) 316Lステンレス鋼のクリープ・疲れ破壊機構, 増田千利, 圧力技術, 21 (1983), 298.
- 6) S45C, SCM435鋼の回転曲げ腐食疲労破壊機構, 増田千利, 西島 敏, 阿部孝行, 住吉英志, 日本機械学会論文集, 50-453(昭59-5), 1019.
- 7) 浸炭焼入鋼の疲れ破壊に及ぼす鋼中水素の影響, 増田千利, 西島 敏, 石井 明, 住吉英志, 下平益夫, 同上印刷中.
- 8) SB49鋼の疲労破壊機構に及ぼす異方性組織の影響, 増田千利, 西島 敏, 住吉英志, 下平益夫, 材料, 33 (1984), 1019.
- 9) 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, 材料, 30 (1981), 816.
- 10) アルミニウム合金, チタン合金における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, 日本機械学会論文集, 48-429 (1982), 548.
- 11) Quantitative Analysis of Fatigue Fractographs for Some Heattreated Steels, Masuda, C., and Nishijima, S., Trans NRIM, 24 (1982), 10.
- 12) Fractographic Study on Fatigue Fracture of Low da/dN Values for Some Heattreated Steels, Masuda, C., and Nishijima, S., Trans NRIM, 25 (1983), 79.
- 13) フラクトグラフィによる重要破壊事故の原因調査, 西島 敏, 下平益夫, 増田千利, 金属材料技術研究所報告集, 1 (1981), 238.
- 14) 浸炭材のフィッシュアイ形成について, 増田千利, 西島 敏, 下平益夫, 日本機械学会論文集, 49-440 (1983), 413.
- 15) Fatigue Fractographs for Butt-Welded Joints of A5083-0 Aluminium Alloy, Masuda, C., Nishijima, S., and Shimodaira, M., Trans NRIM, 25 (1983), 132.
- (特許)
- 1) 回転曲げ疲労試験機, 西島 敏, 長尾義信, 特願55-166306, 昭和56年1月22日.
- 2) 疲れ試験用剛性補償装置, 西島 敏, 松岡三郎, 特願56-141697, 昭和59年4月20日。

懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究

他省庁経費研究

製錬研究部

田中稔,^{*1} 亀谷博, 小林幹彦

三間達也,^{*2} 後藤建次郎

昭和55年度～昭和57年度

要 約

廃水中の金属を有効に再利用するために、懸濁電解を利用した新しい廃水処理プロセスの研究を行った。

本プロセスは(1)高濃度の廃水に対して金属を金属粒子として回収する電解回収プロセス、(2)低濃度の廃水に対して金属を硫化物として、放流基準以下に除去する電解除去プロセス、(3)(2)により生じた硫化物に対し、未反応硫黄と各単体硫化物粒子にそれぞれ分離する分離・回収プロセスの3つよりなり、これらを組合せることにより金属の再利用に有利な廃水処理が可能となる。

(1)は1000 A 振動電解槽を主体とする電解回収シミュレーション装置を試作し、設計上の問題点について解明した。さらに本装置により10～20g/dm³のCu液の連続電解を行い、800 A にて収率90% (排液中のCu濃度: 約1g/dm³)、電流効率100%，電力消費約5,000kWh/t-Cu (18,000MJ/t-Cu) の成績を得て、ほぼ所期の目的を達成した。またこれらの結果を用いて簡単な経済的評価を行った。

(2)は小型攪拌電解槽による基礎研究を行い、電位-pH図に基づき各種金属の除去条件を明らかにした。この結果を参考にして、200 A攪拌型電解槽を主体とする電解除去シミュレーション装置を試作し、Cu, As, Cd, Hgについて連続電解を行い槽電流20～180 A、電流効率50～100%にていざれも放流基準以下に下げることができた。また経済的な評価を行った。

(3)は電解除去により生成した粒子を用いて、浮選による未反応硫黄末、反応途中の硫黄末 (CuS: 34.6%) および最終生成物 (CuS) の分離を試みた。この結果起泡剤にエロフロス#65、捕収剤にエロザンセート#208をそれぞれ用い、pHを適当に調節すると上記の3種の試料が分離できることがわかった。

その他として基礎研究から発展した活性硫黄によるCu除去についての研究を行った。これはCuSで活性化した硫黄を懸濁させることにより、アンモニア性溶液中のCuを電解によらずにCuSとして除去する方法で、除去速度に及ぼす温度、pH、活性硫黄末量、Cu初濃度などの影響を調べた。

1 緒 言

金属の鉱山、製錬所およびメッキ等の加工工場にて生ずる廃水は、その中に含まれている成分の種類や濃度および季節的変動を含む排出量など極めて多様である。金属資源の少い本邦においては、廃水は貴重な金属資源であるという考え方から、単に金属を除去し放流

するだけの廃水処理でなく、回収した金属の附加価値をできるだけ高くなる処理法、あるいは廃水から除去した金属沈殿物ができるだけ容易に金属に再生されるような処理法（このため金属沈殿物をそのまま現行の金属製錬プロセスに持ち込めることが望ましい）を目標として研究方針を立てた。

この方針に基づき、当研究所における従来の研究成果を総括して計画した廃水処理プロセスの概要を図1に示した。まず、重金属を含む廃水をその排出量と含有されている有価金属の種類および濃度によって2種類

*1 現在 日商岩井㈱

*2 現在 長岡技術科学大学

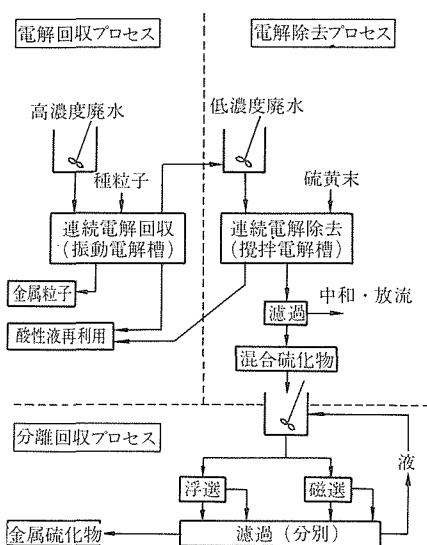


図1 懸濁電解による廃水処理の概要

に大きく区分した。すなわち、金属の種類にもよるが、数g/dm³以上の高濃度の廃水については、金属粒子を用いる懸濁電解を応用し附加価値の高い純金属粒子の形で金属を回収することとし、これを電解回収プロセスとした。

この電解（連続電解）では低濃度でも金属の採取が可能である懸濁電解の特徴を利用し、できるだけ経済性のよい条件で電解する。しかし、この電解のみでは実験的にかなり低濃度に下げるることはできても、実際のプロセスとして金属濃度を排水基準の近くまで下げるることは無理であり、設備の大きさ（償却）などを見積ると処理後の残存濃度はおよそ1g/dm³前後が適当ではないかと思われる。

したがってこの電解回収で生じた廃水およびその他の低濃度の廃水（およそ1g/dm³以下）は、硫黄粉末を用いる懸濁電解（硫化物化電解）を応用し、廃水中の金属を硫化物の形で除去して排水規準以下に残存濃度を下げるこことし、これを電解除去プロセスとした。

これら2つの電解プロセスの区分は廃水の成分および排出量により左右され、特に固定したものではない。例えば金属濃度が1g/dm³以下であっても廃水の量が極めて多量であればスケールメリットによって電解回収を行なうことが可能になる。しかし、いずれにしても最終的には電解除去プロセスによって排水基準以下になるように処理する必要がある。

電解除去プロセスは金属硫化物として廃水より除去するので、除去可能な金属には制限があり硫化物を作

りやすい金属、すなわち親硫元素の場合に効果的に処理ができる。この際、廃水のpHを調節することによって、各金属の同時除去も、また硫化水素を用いる化学分析のように各金属の選択性的除去も、いずれも可能である。しかし、選択性的除去は一般に多段の設備を要し、これによる経済的なメリットは低い。したがって一般的には同時除去が望ましいが、この場合には廃水中の多種金属の混合硫化物が沈澱する。この混合硫化物を製錬原料として製錬所に送るためには、製錬しやすいように混合物を各硫化物に分離する必要がある。このため浮選および磁選を含む分離・回収プロセスを設けた。

これら3つのプロセスを基本とし、相互に有機的に組合せることによって、廃水という金属資源から附加価値を高めつつ金属を回収することが期待される。

また硫化物化電解は最近開発されたため、電解中の各種金属の挙動について不明な点が多かった。このため小型電解槽による基礎研究を併行して行い、その結果を逐次、大型電解槽による連続電解に応用した。またこの基礎研究にて、新しい着想による活性化硫黄末による金属の除去の可能性が見いだされ、これは現在継続して基礎研究を行っている。

本研究は昭和55年度に開始し、3年にわたる研究実施のうち57年度で終了した。連続電解回収および連続電解除去に関しては、それぞれ1000A振動槽および200A攪拌槽を主体とするシミュレーション装置を試作して連続電解の実験を行い、ほぼ所期の目的を達成した。しかし、分離・回収に関してはなお基礎的に解明を要する点があり、また上記のように新しい研究の展開があるので、経常研究として今後も継続して研究を進めている。

2 連続電解回収プロセスに関する研究^{1),2)}

本研究は昭和55年度に1000Aの振動槽を主体とする連続電解回収シミュレーション装置を試作、電解の実験を行い、56年度さらに一部実験を継続して行い評価することにより終了した。

2.1 連続電解回収シミュレーション装置の概要

この装置の主体をなす振動電解槽の基本的な説明図を図2に示した。電解槽は縦50cm、横90cm(外寸法)、全高17.5cm、電極間距離3cmの長方形、平盤状のもので、その内部は図2のように水平の隔膜(沪布)によりその上の陽極室と下の陰極室に区分されている。陰極室の底板(陰極)は2260ヶの孔をもつチタン多孔板で、この上に高さ約8mmの金属種粒子の層(懸濁層)

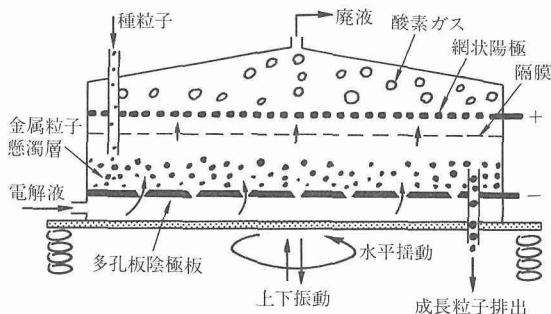


図2 振動電解槽の基本的説明図

がある。陽極には白金メッキチタンラスを用いた。電解槽の上下振動により陰極板上の金属粒子層が懸濁層になり、槽底から入った電解液が陰極板の孔からこの懸濁層の中を通り抜ける間に電解が進行し、粒子表面にて金属析出が起こる。これに伴って粒子径が増大すると懸濁層の高さが高くなるので、一部の成長粒子が排出出口から槽外に溢流する。この排出とともに装入口より種粒子を補給することにより完全な連続電解が行われる。

この振動槽による安定な電解を行うため最も重要な問題は、水平な陰極板上に均一で適当な粒子密度の粒子懸濁層を作ることである。このための上下振動の条件は全振幅：1～1.5mm、周期：1410回/min、水平振動の条件は振動直径：約2cm、周期：220回/minであり、前者は主として粒子を分散させること、後者は水平面上に均一化することを分担している。

振動装置は縦70cm、横160cm、高さ80cmで0.75kWのモーター2台、減速装置を含む。電解槽は16ヶのバネで支えられた150×40cmの振動枠の上に固定されていて、この振動枠に取付けた上下振動用（8ヶ）および水平振動用（2ヶ）の回転偏心重錘により上記の条件で振動枠および電解槽が振動する。

振動装置（および電解槽）の全体を写真1に示した。電解液は左側から送液、排出する。また電解槽のみを写真2に示した。右端下方のパイプは成長粒子の溢流管である。

連続電解装置全体の概要は図3のとおりで、上記の電解槽、振動装置の外に、原液および排液タンク系統、種粒子供給装置、排出粒子の連続洗浄装置および乾燥装置を含む。また、連続電解のための測定、監視および制御系統があり、長時間の電解にて安定な電解が行われるように配慮されている。

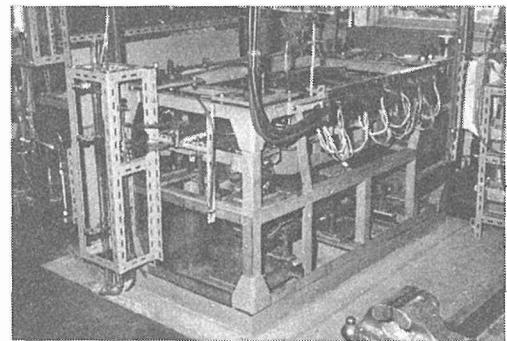


写真1 振動電解装置（全体）

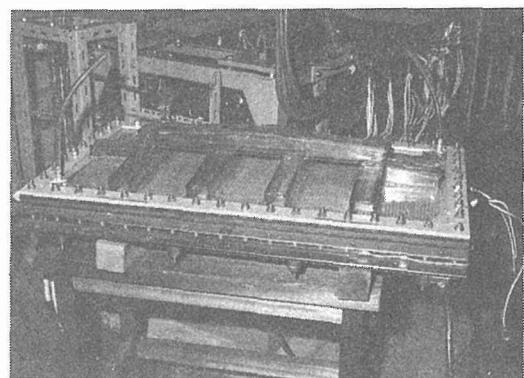


写真2 電解槽

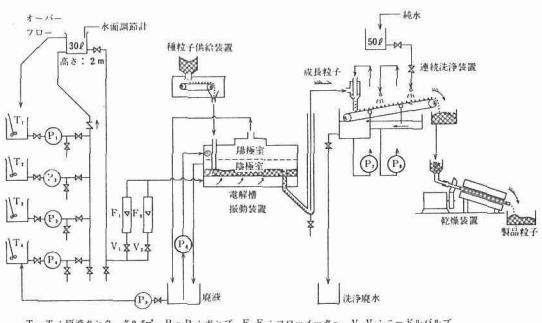


図3 連続電解回収シミュレーション装置

2.2 電解回収実験結果

金属粒子を用いる懸濁電解に関してはすでに解説⁴⁾があり、振動電解槽による金属の電解については小型槽（1号機、電解槽内寸法：14cm、槽電流：最大50A）によるCu、Ni、Zn、Pb、Coなどについての基礎的な研究、次の2号機（電解槽内寸法：52×24cm、槽電流：300A）によるCu、Niについての研究のように長年の研究の積上げがあり、今回の3号機に至ったわけである。

ある。この3号機は実用電解槽のプロトタイプになるもので、このため振動の駆動機構などスケールアップに適した方式を採用した。電解実験としては一般に銅電解が基本になり、銅電解が順調に行われれば他の金属についてもそれぞれ癖はあるにしても基本的には問題はないので、ここでは銅電解に重点を置いて実験した。

主な実験結果をまとめて表1に示した。電解原液にはCu: 10~20g/dm³, H₂SO₄: 80~120g/dm³の溶液を用い、槽電流は最高800Aを流した。初期の実験(No. 1~3)を除いて残存濃度を1~2g/dm³に下げることができ、電流効率はほぼ100%，電解電力消費は槽電流により異なるが、Cu·t当りおよそ4800kWh (17280 MJ)以下であった。この電力消費は高濃度の銅溶液(およそ40g/dm³以上)を用いる従来法の電解採取と特に変わらない値である。

振動電解槽以外の電解槽(攪拌槽、流動床槽、その他)を含めて、銅粒子を用いる懸濁電解について陰極電流密度と陰極液中の銅濃度(連続電解ではこの濃度の液が排出される)の関係を図4にまとめた。電解槽のタイプが異なっても懸濁電解として見れば基本的に共通点があり、多くの実験結果は図中の直線にて代表することができる。この直線はCu濃度が電流密度の2乗に比例することを示し、電流密度をあまり下げずにCu濃度を減少させ得ることを示唆している。今回の実験結果は多くの実験例のほぼ中央にあり、全体として最も確実な条件であると言える。

振動電解槽を用いた実験例では最低濃度は20ppmである。流動床電解槽を用いた実験例ではさらに低い数ppmの例があるが、この場合には電流効率は30%以下に低下し水素発生を伴い、また槽電圧が高く槽電流が小さい(処理能力が低い)ので、実験的には可能であ

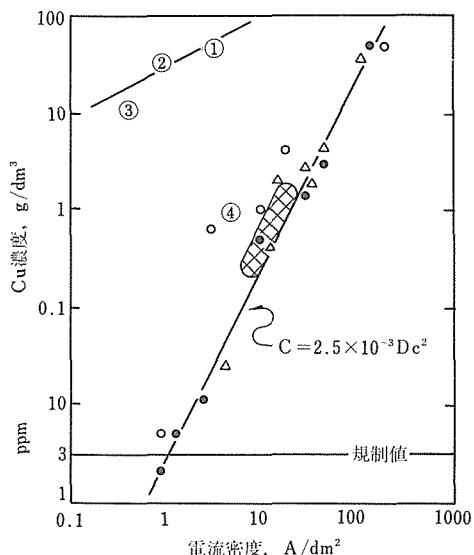


図4 電流密度(Dc)とCu濃度から見た銅の懸濁電解のまとめ
○:攪拌電解槽, ●:流動床電解槽, △:振動電解槽
①~④:現行電解法, ①:電解精製, ②③:電解採取,
④:脱銅電解, 網目の領域:本研究の適用範囲

図4 電流密度(Dc)とCu濃度から見た銅の懸濁電解のまとめ

っても経済性は極めて悪いと考えられる。

図4に示した電流密度と濃度の相関直線は次の(1)式、

$$C = 2.5 \times 10^{-3} Dc^2 \quad (1)$$

(ただし、C:排出液中のCu濃度(g/dm³), Dc:陰極電流密度(A/dm²))で表される。一方、従来法の電解ではCu濃度は電流密度のルートに比例する傾向があり、同図図示のように濃度が下がると電流密度は急速に低下する。

2.3 電解回収プロセスの評価

実験室的規模の装置による実験データに基づいて経済的な評価を行うことは極めて困難であるが、ここで

表1 振動電解槽による連続電解結果

No	原液, g/dm ³ Cu	原液, g/dm ³ H ₂ SO ₄	槽電流 A	槽電圧 V	排液 Cu, g/dm ³	流量 dm ³ /h	温度 ℃ 入口	温度 ℃ 出口	電流効率 %	電力消費 kWh/t-Cu
1			500	4.96	5.35	108	19	33	106	3945
2	11.8	80.9	600	5.43	4.86	106	19	34	94	4870
3			700	6.02	4.62	141	19	38	99	5130
4	10.9	87.5	500	4.98	1.25	69	18	40	100	4200
5			700	5.91	2.51	109.2	18	43	99	4980
6			700	5.80	1.11	96.6	22	47	103	4760
7	10.1	99.6	700	5.80	1.11	98.4	22	45	107	4570
8			800	6.28	1.42	116.4	23	60	108	4790
9	20.1	121	700	5.10	2.34	50.4	19	60	101	4020
10	20.0	101	700	5.08	1.60	43.8	19	56	101	4420

基礎的な問題について検討した。

計算の詳細は既報²⁾にゆずり、ここでは図5を用いて定性的な結果を示す。現在の電解槽を用いると、金属回収額は電流密度に比例して増大するが、回収に要した費用は2次曲線になり、電流密度の増加とともに加速的に増大する。これら2つの実線の交点が収支ゼロで、利益は下図のように極大をもつ。

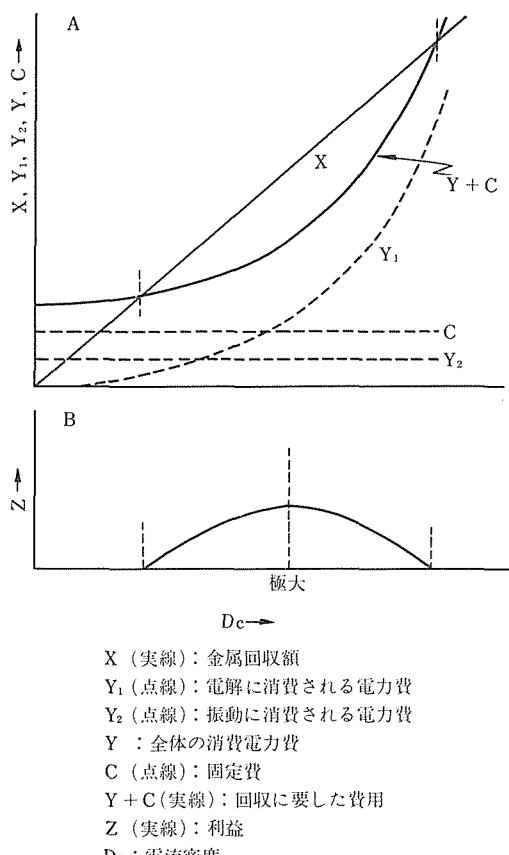


図5 電流密度と金属回収額、消費電力費、利益の関係(1ヵ月当り)

図5のような関係は、振動に消費される電力や固定費によりさまざまに変わる。銅粉価格などを仮定してより具体的に試算すると、電解槽のスケールをおよそ10倍にすると収支を大体同じにすると推測された。

2.4 小括

昭和55年度にて1000Aの振動電解槽を主体とする連続電解回収装置を試作し、またこの装置を用いて銅粒子を回収する連続電解の実験を行った。装置の試作では従来の研究で得られた電解槽の条件と大型化に適し

た振動機構について基本的な式およびこれを用いた設計上の問題点を明らかにしつつ、今回の設計および試作を行った。この装置による連続電解では、800Aにて収率90%，電流効率約100%，電力消費約5000kWh/t-Cu(18000MJ/t-Cu)の成績を得て、ほぼ所期の目的を達成することができた。

3 連続電解除去プロセスに関する研究^{1), 2), 3)}

連続電解除去は硫黄末を懸濁させた状態で陰極還元し、親硫黄元素を硫化物として除去する方法である。この硫化物化電解については、昭和55年度から56年度にかけて小型槽による基礎研究を行い、この結果を逐次、次の連続電解に応用した。

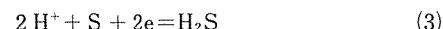
本研究の主体は200A電解槽による実験で、昭和56年度に連続電解除去シミュレーション装置を設計、試作して電解実験を行い、昭和57年度に継続して連続電解を行い、また結果の評価を行って終了した。

3.1 基礎研究のまとめ

硫化物化電解は、次の(2)式の反応(陰極還元)により酸性溶液中の金属イオン(M^{2+})を硫化物の形で析出させて除去する方法である。



この際、もし金属イオンが存在しない場合には硫化水素が発生する。



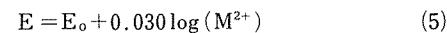
H_2S による金属の沈殿は古くより分析に用いられ、金属の残存濃度が極めて低いことが特徴であるが、硫化剤としての H_2S や $NaHS$ は取扱い上危険が多い。硫化物化電解は H_2S 発生電解とそれ(2), (3)式のような密接な関係があるので、 H_2S 沈殿法の長所をそのまま応用することができる。

反面、この電解法を適用できる金属は硫化物を作りやすい金属、すなわち Cu , Ag , Zn , Cd , Hg , Pb , Mn , Ni , As , Sb , Bi などに限定されるが、通常の有害な金属はほぼこの中に含まれている。

金属硫化物は酸性が強いと次式により H_2S を発生して再溶解する。



この再溶解が起るpH以下では硫化物化電解はできない。(2)式におけるMSの電位と(4)式におけるpHの下限値は熱力学的に計算より求めることができる。これを表2に示した。MSの電位、Eは一般に(5)式のように溶液中の M^{2+} 濃度、(M^{2+})と関係する。



ここで E_0 は金属により異なる一定値である。したがつ

表2 各種金属の硫化物化電解に関する計算値

金 属	Cu	Hg	Zn	Cd	As	Ag
硫 化 物	CuS	HgS	ZnS	CdS	As ₂ S ₃	Ag ₂ S
E _o ^{MS} (SCE), V	0.376	0.633	0.040	0.168	0.120**	0.769
規 制 値 ppm	3	0.005	5	0.1	0.5	10***
規制値におけるE _o ^{MS} , V	0.248	0.633	-0.082	-0.011	0.108**	0.530
限 界 pH*	-3.33	-9.84	2.25	1.06	—	-8.11

* (H₂S) = 10⁻⁵ として計算

** 仮りにpH=3とした時の値 (本文参照)

*** 規制値はない。仮りに10ppmとした。

て (M²⁺) として放流基準の濃度をとると計算にて電位の下限を求めることができ、この電位以下にて電解すればよいと言う目安を得ることができる。これを表2中に規制値における電位として示した。ただし(5)式の計算値と実際の懸濁液の電位 (懸濁電位: 白金電極と飽和カロメル電極により測定する) とは必ずしも一致しないので実験的にこの値を求める必要がある。

3.1.1 実験装置

基礎研究に用いた小型攪拌電解槽は内径14cmの円筒型で、水平な隔膜によりその上の陰極室 (1.7dm³) と下の陽極室に区分されている。陰極室には陰極 (チタンラス), 懸濁電位およびpH測定用の電極, 液入口および溢流口などがあり、攪拌羽根により装入した硫黄末 (概ね200~350g) を懸濁させる。陽極は白金網で、陽極液としては通常、酸性のNa₂SO₄溶液を用いた。

実験はまず回分法により、液中の金属濃度を調べながら0.5~3Aで電解した。電解の進行とともに懸濁電位は次第に低下するが、この時の残存濃度の対数(log C) と懸濁電位の間には通常一定の相関があり、残存濃度がppmオーダーまで低下すると懸濁電位は急に低下するので、この電位の急変点を電解終了の目安とした。

回分法の電解によって懸濁電位と残存濃度の関係が明らかになってから、放流基準を参考にして目標とする残存濃度を決め (通常は放流基準の1/10), これに応じた懸濁電位を設定して次の連続電解を行った。この際懸濁電位が設定値に一定に保たれるように原液の流量を調節した。

3.1.2 実験結果

実験は Cu, Hg, Zn, Cd, As および Ag の順に行い、いずれもほぼ満足すべき結果を得た。これらの結果を表3にまとめて示した。これらの結果について次に概要を説明する。懸濁電位はすべて飽和カロメル電極基準である。

〔Cu〕 懸濁電位0.10Vにて残存濃度を0.2ppmまで下げることができ順調に連続電解できた。この濃度にて電流効率はほぼ100%であった。

〔Hg〕 当所のFe分析廃液をそのまま連続電解した結果、0.1ppb (分析の限界) まで除去することができた。

〔Zn〕 回分法にて0.06ppmまで下げることができた。この際、新しい硫黄末では除去がやや不良で、ここでは予め Cu の硫化物化電解により CuS を附着させた硫黄末を用いた。

〔Cd〕 Cd単独の調整液では、Znの場合と同様のCuSを附着させた硫黄末を用いても残存濃度は0.9ppmであった。この原因として、使用する硫黄末は実験後すべて乾燥、秤量するためCuSの活性が低下しているためと考えて、次に Cu を共存させて電解した。この電解は2段に起こり、まず懸濁電位0.1VにてCuがCuSとして除去され、次いで-0.44VにてCdの電解が進行する。初めに析出したCuSは活性化作用が強いと推定され、表3の如く残存 Cd 濃度を0.06ppmまで下げることができた。

〔As〕 Cdと同じようにAsも共存Cuの効果があった。すなわち、As単独では懸濁電位-0.44Vまで下げても残存濃度は4.5ppmまでしか下がらないが、Cuを共存させると-0.21Vにて0.2~0.3ppmまで除去される。なお、As₂S₃はコロイド状になりやすく、これが沪紙を通り残存濃度を高くる傾向がある。

〔Ag〕 写真定着廃液中のAgはS₂O₃²⁻錯イオンとして存在し、これが安定なため、また定着液中に種々の有機物が含まれているためAgの回収が困難である。調整液を用いて電解すると懸濁電位-0.14Vにて0.38ppmまで除去可能であった。しかし、当所暗室の定着廃液を用いると、-0.34Vまで低下させてもなお16ppmが残存する。

表3 基礎研究における電解結果

	原 液		回 分 連続	電 流 A	懸濁電位 V	残存濃度 ppm	電流効率 %
	濃度 g/dm ³	pH					
Cu	11.5	1	回 分	3	-0.03	0.06	105
	1.2	1	(連続 (10dm ³)	3	0.10	0.2	98
Hg	0.06 (分析廃液 1.1)	1 ~ 6 0	回 分 (連続 (12dm ³)	1 1	0.18 0.18	0.1 ppb 0.1 ppb	60 52
Zn	5.4	6	回 分	3	-0.43	0.06	79
Cd	1.04	4	回 分	0.5	-0.44	0.91	—
Cu/Cd	(Cu 0.42 Cd 0.94)	5	回 分	1	-0.44	(Cu 0.08 Cd 0.06)	64
As	0.81	5	回 分	1	-0.44	4.5	—
Cu/As	(Cu 1.10 As 0.13)	0.9	(回 分 (2段))	1	-0.21	(Cu 0.04 As 0.20)	36
	(Cu 1.76 As 0.84)	3	(回 分 (2段))	1	(-0.24 -0.20)	(Cu 0.10 As 0.30)	—
Ag	0.84	3	回 分	1	-0.14	0.38	44
	(写真廃液 2.61)	4.4	(連続 (6.5dm ³)	0.5	-0.34	16	43
	(同(3倍稀釀) 0.44)	4.6	(連続 (2.9dm ³)	0.5	-0.32	1.7	45

この原因は上記のように錯イオン、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ が安定なためであり、この錯イオンを分解するために原液を稀釀した。すなわち、3倍に稀釀すると錯イオン濃度は $1/27$ ($1/3^3$) に減少する。この結果、原液中のAg濃度は減少したが、懸濁電位-0.32Vにおける連続電解で残存濃度を1.7ppmに低下させることができた。

3.2 連続電解除去シミュレーション装置の概要

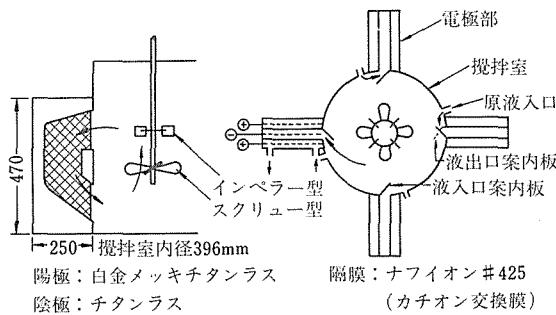


図6 搅拌型電解槽説明図

この装置の主体をなす搅拌型電解槽の説明図を図6に示した。電解槽は内径40cm、高さ50cmの垂直円筒型の搅拌部に、縦47cm、横25cm、厚さ7cmの電極部を4ヶ放射状(ヒレ状)に取付けてある。搅拌室と電

極部の陰極室は上下の液出入口で連絡され、搅拌室の搅拌を利用して懸濁液を陰極室内に循環させつつ電解を行う。

電解槽の写真を写真3に示した。槽中央上部に搅拌シャフト、槽蓋に透明塩ビの円筒状装入口(左側)と沈降を兼ねた溢流口(右側)がある。手前の上は電極リード線、ルギン管液絡管などで、下方に陽極液の循環用配管がある。

電解装置の主体は $150 \times 90 \times 135$ (高さ) cmで、上記の電解槽と可变速モーター(0.75kW)、陽極液槽、同循環ポンプ、シックナー(99×9×38(高さ)cm)などが附属している。

電解槽から溢流した懸濁液はこのシックナーにて懸濁物を沈降させてスラリーポンプで槽に戻し、上澄みのみを流し出す。

全装置の概要を図7に示した。原液(陰極液)は原液タンク($0.5\text{m}^3 \times 5$)にて調整後、液面調節計を取付けたヘッドタンクに上げ、液面の変動を数mmに抑えた。流量は陰極液の懸濁電位によりオン-オフ制御したが、この調節による流量変動を少くするため、流量のおよそ10%のみを調節した。陰極液の懸濁電位は白金および塩化銀電極を用いた。

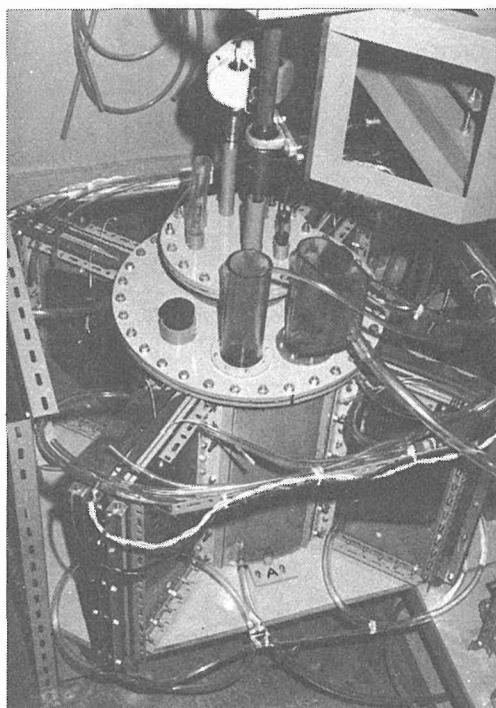


写真3 ヒレ付型攪拌電解槽

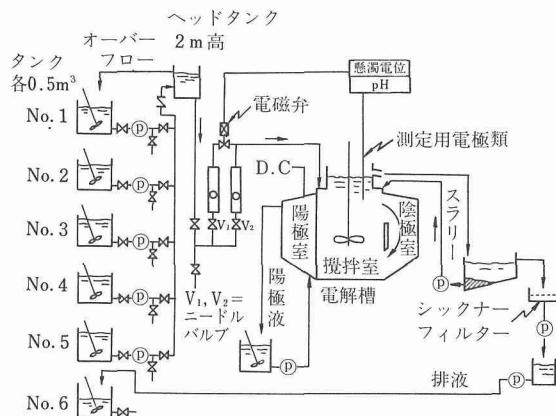


図7 電解除去シミュレーション装置

3.3 連続電解結果

実験はまず Cu の電解除去の実験にて装置、方法の改善をしたのち、特に有害である As, Hg および Cd についての電解を行った。

Cu の電解除去の結果を表4に示した。原液は 1 ~ 1.2g/dm³, pH3 の調整液を用い室温で電解した。120A 以下では電解は極めて安定であり、懸濁電位 (SCE) 0.20V にて Cu 残存濃度は 0.2ppm 以下、電流効率はほぼ 100%, 電力消費は 2050 ~ 4600kWh/t-Cu (7380 ~ 16560MJ/t-Cu) であった。槽電流を 160 ~ 180A まで

表4 ヒレ付型攪拌電解槽による連続電解 (その1)

槽電流 A	槽電圧 V	懸濁電位 (SCE) V	流 量 dm ³ /h	排 液		温 度 °C	電流効率 %	電力消費 kWh/t-Cu [*]
				Cu ppm	pH			
20	2.43	0.20	20	0.11	2.0	29	~ 100	2050
40	2.96	0.20	38	0.09	2.0	27		2500
60	3.52	0.20	75	0.12	2.2	25		2970
80	4.12	0.20	101	0.13	2.5	22		3470
120	5.45	0.20	151	0.19	2.5	21		4600
160	6.31	測定不能	—	49	—	21	—	—
180	6.44		—	103	—	21	—	—

* 1 kWh = 3.6MJ

表5 ヒレ付型攪拌電解槽による連続電解 (その2)

	濃 度 ppm		pH	懸濁電位 V(AgCl)	電流効率 %	電力消費量 kWh/t ^{**}	排水基準 ppm
	初	電解後					
Cu	1000	0.02 ~ 0.5	2.8	0.20	~ 100	2050	3
As	204	0.03	4.0	-0.30	51.2	6070	0.5
Hg*	800	0.0 ppb	0.3	0.15	51.4	1300	5 ppb
Cd	400	0.003 ~ 0.008	5.0	-0.38	47.1	3040	0.1

*Fe分析廃液 ** 1 kWh = 3.6MJ

増すと電解そのものは見掛け上の変化はなかったが、懸濁電位の測定が不良になり、電位による流量調節がうまく行かなくなってしまった。したがってこの点について今後改善する必要がある。

As, Hg および Cd の電解除去の結果を Cu とともに表 5 にまとめた。Hg 原液には、当所の Fe 分析廃液を用いた。Cu, Hg についてはほぼ小型電解槽を用いた基礎研究の結果（表 3）と同じであるが、As, Cd については基礎研究と比較して残存濃度が低下している。

As の残存濃度が低くなった理由は、大型槽ではシックナーが附属しているため、ここでコロイド状の As_2S_3 の凝集が充分に行われ、沈降、除去されたためである。これに反し初期の基礎実験では、試料溶液を採取後すぐに沪過するため凝集の不充分なコロイド状 As_2S_3 が戸紙を通過し、このため残存濃度が上昇し、また結果がばらついたと推定される。Cd についてもまだ確認されていないが、As と同じ理由が考えられる。

以上のように試作した連続電解除去装置を用い、ほぼ所期の目的を達成することができた。

3.4 電解除去に関する考察

基礎研究および連続電解で得られる結果については、さまざまな面から考察しているが、ここでは特に重要な懸濁電位と残存濃度の関係および電位-pH 図を用いた全体としてのまとめについてのみ説明する。

3.4.1 懸濁電位と残存濃度の関係

3.1 にて述べたように、硫化物の析出（陰極還元）は(2)式で表わされ、この時の残存濃度は基本的に(5)式で与えられる。したがって電解中の懸濁電位を測定すると real time に残存濃度を推定することができ、これは電解の制御に極めて役立つ。

Cu について連続電解中の懸濁電位と残存濃度（対数目盛）の関係は次式で表わすことができる。

$$E = 0.188 + 0.034 \log (\text{Cu, ppm}) \quad (6)$$

この時の反応は(7)式であり、これより計算した理論式は(8)式となり、両者はほぼ一致する。



$$E = 0.234 + 0.030 \log (\text{Cu, ppm}) \quad (8)$$

なお、懸濁電位（電解中の設定電位）を下げた場合は、約 0.1V より急激に電位は低下するが、その割には Cu 濃度は減少しない。したがって設定電位はほぼ 0.15V (AgCl) が最適で、この時の残存濃度は連続電解の結果をまとめると平均 0.23ppm、分散は 0.13ppm であった。

他の金属についてもあらかじめこのような相関を求めておけば電解の制御ができる。

3.4.2 電位-pH 図によるまとめ

硫化物化電解による除去が可能か否かは、3.1 で述べたように(2)式の硫化物の電位および(3)式の硫化物溶解の pH により決まる。このような場合にはこれらを組合せた電位-pH 図による説明が簡明である。

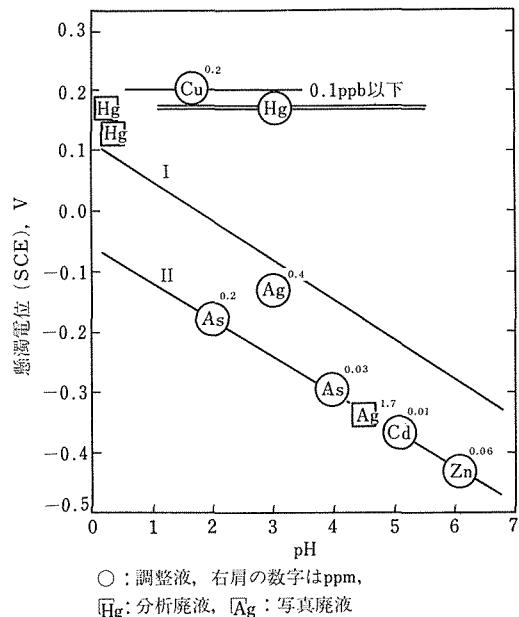


図 8 電位-pH 図による各金属の残存濃度のまとめ

図 8 は代表的な実験結果を懸濁電位および pH を用いてプロットしたものであり、図中の各金属の特徴からおよそ Cu と Hg, Cd, Zn および As, ならびに Ag (錯イオン) の 3 つのグループに分けられる。説明のため図中に硫黄懸濁系の電位測定結果⁵⁾を示した。I と II の直線はそれぞれ硫黄末を 200g/dm³ 懸濁させた時、およびこれに H₂S を吹込んだ時の実測電位と pH の関係 (いずれも 90°C) を示し、次式で与えられる。

$$\text{直線 I } E = 0.112 - 0.066 \text{pH} \quad (9)$$

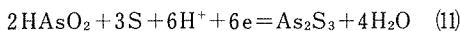
$$\text{直線 II } E = 0.064 - 0.061 \text{pH} \quad (10)$$

これらの基本的な電位式と比較し、各グループは次のような特徴を持っている。

[Cu および Hg] これらの金属は電位が貴であり Cu についてはほぼ計算値と同じ電位で除去できる。また、(7)式のようにこの電位は pH に関係ないので図 8 では水平線で示すことができる。Hg は ppb オーダーであるため HgS の電位は現れず、共存する CuS の電位が測定されていると考えられる。Ag も錯イオンを形成しない時は表 2 の電位で除去されると考えられる。

[Cd, Zn および As] これらの金属はほぼ直線 II の

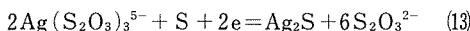
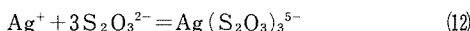
上にあり、いずれも表2の計算値よりかなり低い電位および高いpHで除去される。FeやNiなども同様に直線IIの上で除去されると考えられる。Asは非金属であるためHAsO₂の形で液中に溶存し、次式により除去される。



この反応にはH⁺が含まれているためAs₂S₃の電位はpHが変わると直線に沿って電位が変わる。このため表2ではpH3における電位を示した。

CdやZnの除去にて電位の実測値が一致しない理由についてはここでは省略する。

[Ag(錯イオン)] 溶液中のAgがAg⁺であればCuなどと同様に高い電位で除去できるが、安定な錯イオンを形成するとその分だけAg⁺濃度が減少し、その結果より低い電位ではじめて除去可能になる。写真定着廃液にてAg(S₂O₃)₃⁵⁻錯イオンの生成を仮定すると、この錯イオンの生成およびAg₂Sの生成は次式で表わされる。



ここでAg残存濃度を1ppmとすると、pH2以上にて電位を-0.38Vまで下げねばならない。調整液を用いた実験結果はこの値よりかなり高い-0.14Vにて0.38ppmになったが、実廃液では-0.34Vでも16ppmが残った(表3)。

この理由は定着液の組成が複雑なためと推定されるが、いずれにしても錯イオンを少ししAg⁺濃度を上げることが必要である。このため原液を3倍に希釈すると(12)式に従い錯イオン濃度は1/27に減少し、この結果-0.32Vにて残存濃度は1.7ppmまで低下した。

3.5 電解除去プロセスの評価

この評価は電解回収プロセスの評価(2.3)と全く同様に行なうことができる³⁾。ただ廃水処理に要する費用は複雑で評価し難いので比較が困難である。

本研究の200Aの条件では600時間(1ヶ月)に142m³(1g/dm³)の処理が可能で、銅価格を35万円/tとして利益は2.27万円になり、この分だけ固定費をかけて収支0になる。この計算は中和処理費を含まないが、一般的の廃液処理費は約1万円/m³といわれている。またCuの場合は強酸性でも除去できるので、処理後の酸性液を再利用できる場合には本プロセスはさらに有効である。

3.6 小括

昭和56年度にて硫化物化電解に関する基礎研究および大型化に適した攪拌型電解槽に関する研究、昭和57

年度にて基礎研究の継続および前年度の結果に基づいて200Aのヒレ付型攪拌電解槽を主体とする連続電解除去装置の試作、実験を行うとともに電解除去の評価を行った。

その結果、大型槽による連続電解にて残存濃度をCu:0.2ppm, As:0.03ppm, Hg:0.0ppb, Cd:0.008ppm以下に下がることができ、また電流効率はCu:100%, As, Hg, Cd:約50%の成績が得られた。

その他、基礎研究を含め電位-pH図による全体の整理、検討を行った。

4 分離・回収プロセスに関する研究

本研究は昭和57年度に実施されたものである。このプロセスは、電解除去プロセスにて生成した混合硫化物を現行製錬にて処理しやすいように各硫化物に分離することと、これと同時に混合硫化物中の未反応硫黄を分離し電解槽に戻して利用効率を高めることが目的である。

廃水中の重金属の種類、濃度および全量により、この分離・回収プロセスは多様であり、個々の条件に適した方法を選ぶ必要がある。液組成が単純であれば、硫黄の利用効率を高めることを別としてこのプロセスは特に必要はない。重金属の全量が多ければ、pHおよび懸濁電位を変えて混合硫化物を処理し、有価金属の選択的溶解などの直接的な回収が可能である。

硫化物や未反応硫黄の単体分離法として、現在浮遊選鉱が最も広く用いられている。この方は100%完全な分離はできないが、設備、操業コストが安い長所がある。ただ現在の浮遊選鉱法はやや粗い粒子を用いることが多いので、細かい粒子の浮遊選鉱についてはなお研究を要する点が多い。

単体分離の一つの方法として、磁性の強弱の差を利用して磁力選鉱法があり、一部の鉱石に利用されている。硫化物については基礎的なデータが少なく、また微小粒子の磁性と普通の磁性が異なることもあるので、基礎的な特性から研究を積重ねる必要がある。

本研究では上記のような点を考慮して浮遊選鉱法を取り上げ、硫黄粒子の完全利用の点から未反応硫黄と電解除去法により生成したCuSの分離に重点を置いた。

4.1 実験装置および方法

浮選分離にはファーレンバルト式連続浮選機を用いた。攪拌室(10×10×15(全長)cm, 液量1dm³)中で回転翼を回転させてスラリーを攪拌し、同時にこの時の空気吸込みを利用して泡を発生させる。発生した泡はスキマーにより順次攪拌室上部よりかき出されて、

次の攪拌室に移る。浮上しない沈鉛は下部より抜き出す。攪拌室は6段で、他に調整槽が附属している。

調整槽でpH調節、試薬添加したスリラーをポンプで浮選機に送ると、最終的に浮鉛および沈鉛に分かれるので、これらを乾燥して捕收率を求めた。

4. 2 実験結果

浮選では添加剤として起泡剤、捕收剤、分散剤、活性剤、抑制剤およびpH調節試薬が重要であり、スラリーとしてはパルプ濃度、pH、試薬濃度、連続処理にて流量、試薬の蓄積などが問題になる。これらについて実操業や文献を参考にして検討し、また予備的なテストにより、ここでは最も重要な起泡剤、捕收剤およびスラリーpHについて調べた。起泡剤にはエロフロス#65、捕收剤にはエロフロート#208およびエロザンセート#350を用い、添加量はそれぞれ0.05g/kgおよび0.5g/kgとした。パルプ濃度は100g/dm³一定とし、pHを1~6の範囲に変えた。

未反応硫黄末、電解除去にて得られた34.6%のCuSを含むCuS-硫黄末およびCuS粉（市販）について、pHを変えて捕收率((浮鉛量)/(浮鉛量+沈鉛量)×100、%)を調べた。

未反応硫黄末の浮選は容易で、捕收剤#208ではpH2以上、#350ではpH3~4以上で捕收率90%以上が得られた。CuSを含む反応中間物では、#208ではpH4以上で捕收率90%、#350ではpH2と3の間で90%に達する。CuS単独の時はpH6附近で急に捕收率が増大し80%になった。以上の結果を図9にまとめた。これより捕收剤として#350を用いpH約4にて浮選すれば未反応硫黄の90%を回収できることが判明した。

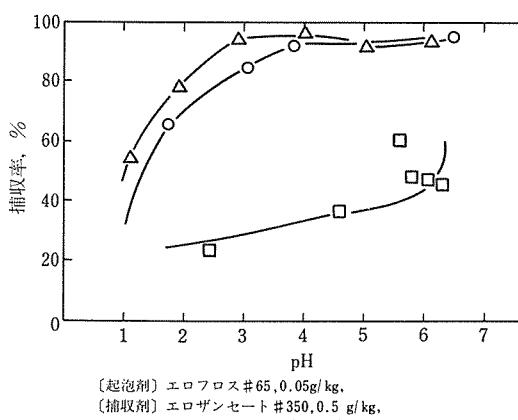


図9 エロザンセート#350による浮選の比較

4. 3 小括

電解除去にて排出される懸濁物(シックナー濃縮物)

中の未反応硫黄末、反応途中の硫黄末(CuS:34.6%)および最終生成物(CuS)を浮選で分離することを試みた。ファーレンバート式浮選機を用いて、パルプ濃度100g/dm³、起泡剤#65を0.05g/kg、捕收剤#208および#350、0.5g/kg、にてpH1~6の範囲で捕收率を調べた。その結果、#208で上記3種の試料を分離できること、#350でCuSと未反応および反応中間硫黄末を分離できることが判明した。

5 CuS活性化硫黄末による銅の除去

我々の研究室では従来より種々の懸濁系について実測による電位-pH図の作製の基礎研究を続けて来た。ここで述べるCu除去はこれらの中で硫黄懸濁系の実測電位-pH図の検討から発展したものである。すなわち硫黄懸濁系と、Cu-NH₃懸濁系の実測電位-pH図を比較すると、高いpHにて前者の電位の方が後者の電位より低い。これは硫黄によるCu(NH₃)₄²⁺の還元(CuS析出)が電解によらず可能であることを示唆する。この推測は実験により確かめられたが、反応速度が極めて小さく、満足できる結果とはい難いものであった。(図10参照)。

硫化物化電解では新しい硫黄末を用いた電解の初期には大きな電流を流せないが、硫黄粒子の表面にCuSが生成し黄色から黒色に変わると大きい電流を流すことができ、また電解が安定になる。これより硫黄表面のCuSは強い活性を持つことが推定される。したがって、上記のNH₃錯イオン中のCu除去にもCuSにて活性化した硫黄末が有効であると予想され、これを実験で確かめた。

5. 1 実験装置および方法

CuS活性化硫黄末は数%のCuSを含むものを用いた。実験はマグネットスターラーで攪拌したCu錯イオンを含む塩化アンモニウム-アモニア性溶液0.5dm³の中に活性硫黄末100g(標準)を入れた時点より開始し、以後懸濁電位の変化を見ながら、適宜試料溶液をとり、沪過後残存Cu濃度を原子吸光法により定量した。初Cu濃度は1g/dm³(標準、CuCl₂使用)、pHは9、10および11にNaOH(一部はNH₄OH使用)を用いて一定に調節し、温度は20°、30°および40°Cに変えた。Cl濃度は反応速度に影響しなかったのでここでは省略する。

5. 2 実験結果

〔活性化による除去速度の増加〕

図10に単体硫黄末、活性硫黄末および単体CuSによるCu除去速度を比較した。単体硫黄末の場合は除去速度が小さいので、初めの7時間は70°C、以降は室温で行った。

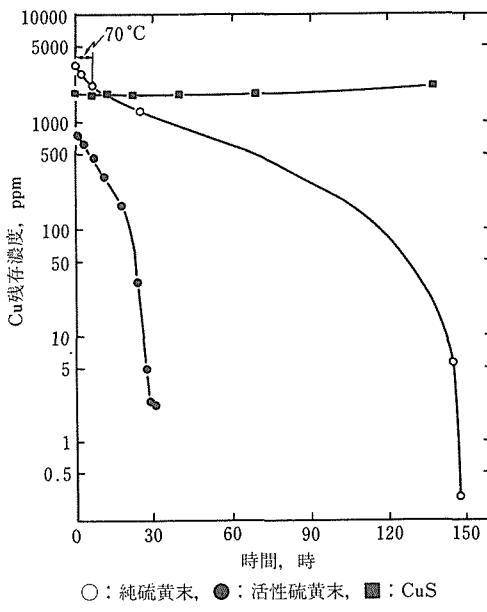


図10 Cu除去についての新しい硫黄末、活性硫黄末およびCuSの比較 (20°C, pH 10)

同図で明らかなように、活性硫黄末では24時間にて2ppm以下になるのに対し、単体硫黄末では6日を要し、また、CuSでは全く除去されなかった。以上のように活性化による反応速度の著しい増大が認められたので、Cu除去の条件についてさらに詳細に調べた。

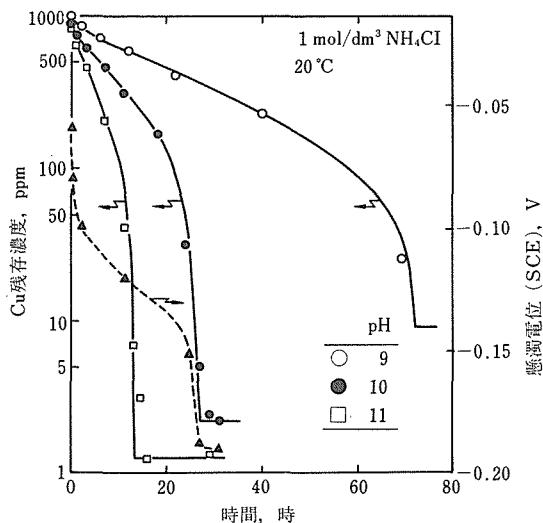


図11 20°CにおけるCu除去に及ぼすpHの影響、太い曲線は(14)式による計算、破線はpH 10における懸濁電位の変化。

(pHの影響)

図11に20°C, NH₄Cl: 1 mol/dm³にてpHを変えた時のCu濃度の減少を示した。図中の曲線(実線)は実験

式、(14)式により描いたものである。

$$1 - \frac{C}{C_0} = \beta \log \left(\frac{k}{\beta} t + 1 \right) \quad (14)$$

ここでC₀: 初濃度(ppm), C: t時間後の濃度, β(無次元)およびk(h⁻¹)は定数である。同図(セミログ)にて、Cu濃度は初め直線的に減少し、反応終了時に数十ppmより数ppmに低下する。

反応中の懸濁電位の低下を同図にて破線で示した。この電位は反応の初期および終了時に急に低下する。3.1にて述べたように、この懸濁電位はCu残存濃度と密接な関係があるので、これを目安として反応の進行を知ることができる。

(14)式は実験式であるがCu濃度の減少と時間の関係をよく表していて、これより求めたkおよびβとpHの関係は次式で与えられる(20°C)。

$$\log k = -2.43 + 0.184 \text{pH} \quad (15)$$

$$\log \beta = -1.75 + 0.185 \text{pH} \quad (16)$$

[NH₃濃度の影響]

NH₃濃度: 0.09~2 mol/dm³, 20°C, pH 10で実験した結果、βは0.8~1.2でほとんど変わらないがkはNH₃濃度に逆比例することが判明した。

[温度の影響]

pH 9~11, 温度20°~40°Cにて調べた結果、βは温度に関係なく一定であったが、アレニウスプロットから求めたkの活性化エネルギーは138kJ/mol (33kcal/mol) であった。

[Cu初濃度の影響]

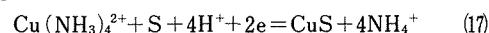
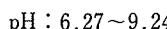
Coを1~9 g/dm³に変えた時、kはCoの増加とともにほぼその2乗に反比例して減少した。βは低温にて小さくなる傾向はあるが、この実験範囲内で大体一定と見做すことができる。

[硫黄懸濁濃度の影響]

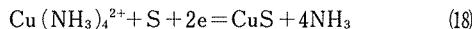
pH 10にて活性硫黄を25~100 g/dm³の範囲で変えた。kは懸濁濃度のほぼ2乗に比例して増大したが、βは50 g/dm³以上で一定であった。

5.3 考 察

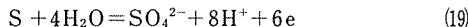
単体CuSではCuを全く除去できないことから、硫黄末に附着したCuSは触媒としての機能を持ち、反応には直接関与しないと考えられる。したがって、この除去反応は全体として見て、Sの一部が酸化されるとともに、これより錯イオン中の2価Cuが還元されてCuSとして析出する不均化反応と言える。還元反応はpHにより異なり、次のように進行する。



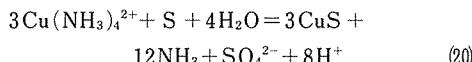
pH: 9.24以上



ここで必要とする e は S の酸化反応により供給されるが、アルカリ領域における酸化反応生成物は現在明らかでない。最終的に SO_4^{2-} の生成を仮定すると、この酸化反応は次式で与えられる。



全体としての反応は pH 9.24 以上の場合を例にとれば



で表わされる。そして、 CuS による活性化は主として (19)式の酸化反応を促進するとともに CuS が半導体で電導性のあることから、酸化および還元反応の間の電子の移動をより容易にしていることによると推察される。

5.4 小括

一般的な中和処理によっては処理できない銅アノニア錯イオン溶液から Cu を除去することを目的として研究した。硫黄末を上記の液中に懸濁させると電解によらずに Cu が除去されることが見いだされたが、除去速度が遅い。しかし、 CuS で活性化した硫黄末では除去速度が著しく大きくなつた。この際の除去速度と溶液組成、温度などの関係を調べた結果、pH (9~11)、温度 (20~40°C)、硫黄末懸濁濃度 (25~100g/dm³) が高い方が、また Cu 初濃度 (1~9g/dm³)、 NH_3 濃度 (0.1~3.9 mol/dm³) が低い方が除去速度は増大した。この Cu 除去反応は硫黄の不均化反応によるものと推定された。

6 結 言

廃水中の金属の再利用を目的として、懸濁電解を利用して新しい廃水処理プロセスの研究を行つた。

本プロセスは (1) 高濃度廃水に対して金属を金属粒子として回収する電解回収プロセス、(2) 低濃度廃水に対して金属を硫化物として、放流基準以下に除去する電解除去プロセス、(3) (2) で生成した混合硫化物を未反応硫黄と各単体硫化物粒子にそれぞれ分離する分離・回収プロセスの 3 つよりなる。

(1) は 1000A 振動電解槽を主体とする電解回収シミュレーション装置を試作し、 Cu の連続電解を行い電流効率約 100% で 90% の収率を得た。

(2) は小型攪拌電解にて基礎研究を行い各種金属の除去条件を明らかにした。この結果に基づき 200A 攪拌電解槽を主体とする電解回収シミュレーション装置を試作し、 Cu 、 As 、 Cd 、 Hg 、について連続電解を行い電流効率 50~100% でいずれも放流基準以下に下げることができた。

(3) は浮選による分離を試み、未反応硫黄末、反応途中の硫黄末および最終生成物 (CuS) の混合物についての分離条件 (起泡剤、捕取剤、pH) を調べた。

その他として基礎研究から発展した活性硫黄末によるアンモニア性溶液中からの銅除去について、除去速度に及ぼす温度、pH 等の影響を調べた。

参 考 文 献

- 1) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 55 年度報告), 田中 稔, 他
環境保全研究成果集 (I) 昭和 55 年度, 環境庁企画調整局
- 2) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 56 年度報告), 田中 稔, 他
環境保全研究成果集 (I) 昭和 56 年度, 環境庁企画調整局
- 3) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 57 年度報告), 田中 稔, 他
環境保全研究成果集 (I) 昭和 55 年度, 環境庁企画調整局
- 4) 金属の懸濁電解, 亀谷 博, 日本金属学会会報, 13 (1973) 201.
- 5) 単体硫黄懸濁系の電位の測定, 亀谷 博, 青木愛子, 日本鉱業会昭和 53 年春季大会, 53.4.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 硫化物電解による含 Hg 分析廃液の連続電解処理, 亀谷 博, 小林幹彦, 後藤建次郎, 日本鉱業会昭和 56 年春季大会, 56.4.
 - 2) 攪拌型電解槽による Cu の連続電解除去, 亀谷 博, 三間達也, 小林幹彦, 日本鉱業会昭和 56 年春季大会, 56.4.
 - 3) 硫化物電解による溶液中の Cd および As の除去, 亀谷 博, 小林幹彦, 後藤建次郎, 日本鉱業会昭和 56 年春季大会, 56.4.
 - 4) 60°C における $\text{As}-\text{H}_2\text{O}$ および $\text{As}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 懸濁系の電位-pH 図, 亀谷 博, 小林幹彦, 日本鉱業会昭和 57 年春季大会, 57.4.
 - 5) 硫化物電解による写真定着液中の銀の回収, 亀谷 博, 小林幹彦, 後藤建次郎, 日本鉱業会昭和 57 年春季大会, 57.4.
 - 6) ヒレ付型攪拌電解槽の試作と脱銅電解, 亀谷 博, 三間達也, 小林幹彦, 日本鉱業会昭和 57 年春季大会, 57.4.
 - 7) CuS 活性化硫黄末による銅アノニア錯イオン溶液中の銅の除去, 亀谷 博, 後藤建次郎, 日本鉱業会昭和 58 年春季大会, 58.4.
- (誌上)
- 1) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 55 年度報告) (参考文献 1)
 - 2) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 56 年度報告) (参考文献 2)
 - 3) 懸濁電解による重金属を含む廃水の処理に関する研究 (昭和 57 年度報告) (参考文献 3)
 - 4) ヒレ付型攪拌電解槽による連続脱銅電解, 亀谷 博, 三間達也, 小林幹彦, 日本鉱業会誌, 99 (1983), 485
 - 5) 活性化硫黄末による銅アノニア錯イオン溶液中の銅の除去, 亀谷 博, 後藤建次郎, 広瀬文雄, 日本鉱業会誌, 印刷中 (特許)
 - 1) 攪拌型懸濁電解装置, 亀谷 博, 三間達也, 特公昭 58-47470, 58.10.22.

金属中の水素の基本的性質に関する研究

経常研究

金属物理部

吉川明静, 小川恵一, 青木晴善,
大河内真, 岡本昌明, 八木沢孝平
昭和56年度～昭和57年度

要 約

金属中の水素の電子状態を, 固溶水素, 水素化物について, 水素吸蔵性との関連において調べた。固溶状態についてはクラスターをつくっている可能性を検証するため, 安価で高精度で測定できるGorsky効果測定装置を試作した。一方, 金属間化合物以外の方法で水素を固形化する方法についても, 調査, 検討した。

水素との親和性の大きい遷移金属原子と水素原子との結びつきを水素吸蔵性との関連で調べる目的で, Mg-Sc 固溶体の水素ガス放出特性と Mg-Y 希薄合金の dHvA 効果を測定した。Mg-Sc 合金の水素ガス放出特性は次の 2 種類の H 原子により支配されている。すなわち、Sc 原子との強い相互作用によって束縛されてしまった H 原子と, 純 Mg の場合に比較的近い挙動を示す身軽な H 原子である。dHvA 効果の実験結果と併せ考えると, H-Sc 原子間の強い相互作用は固溶体となってもその本性をそのまま留めている Sc の d 電子に由来することがわかった。

ついで, 水素吸蔵性のよい CsCl 型結晶の代表例として CoAl の電子構造をバンド計算により調べた。得られた電子状態は d 電子による特徴的な活性状態にあることが示され, 運動方向によって特定の d 電子が変質していることが示された。金属間化合物での電荷移動を新しいボテンシャル法によって明確に定義づけ, この結晶における格子の収縮の原因を明らかにした。これらの結果から, 水素を吸蔵した場合の電子状態の変化を推論した。

固溶水素原子のクラスターを分離, 検出できるような小規模で高精度のGorsky効果測定装置を試作した。試料を液体に浸漬する方法を採用することにより, 試料の微小振動を除去すると同時に, 応力変化に伴う振動のダンピング時間を短縮し, 小規模で簡便な方法での測定が可能になった。光学テコ方式で 10^{-9} 程度の歪の検出ができ, クラスターの分離, 検出が可能なものがえられた。

水素の固形化については, 文献的に活性炭, ガラス・ミクロ球, $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2$, 遷移金属酸化物が選び出された。実験的な検討の結果, 後 2 者は吸蔵材料としてあまり期待できないが, 活性炭, ガラス・ミクロ球は水素貯蔵材として有望であると結論された。

1 研究の概要

水素が親和性の大きな金属に入りこむとき, 次のような特徴的な現象または性質が現われる。その 1 は大きな発熱である。その 2 は大きな格子膨張, その 3 は大きな拡散係数である。第 1 の特性は水素が大量に金属中に入ることから水素吸蔵に, また水素が金属から出るときの吸熱と合わせてエネルギー変換に利用することが考えられている。第 2 と第 3 の性質は, それらが直接利用されるというよりは, 材料として使われる

ときの使用条件を決める重要な特性である。

水素が金属中に固溶したり, 水素化物をつくるときには発生する熱量 一固溶に対しては溶解熱, 水素化物に対しては生成熱 一は水素吸蔵材またはエネルギー変換材の一一番重要な特性量である。これらは水素が金属中に入ったことにより誘起起こす電子構造の変化と直接結びついている。本研究においては固溶状態および水素化物における電子構造の変化を, それぞれドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の測定およびバンド計算により, 水素吸蔵との関連で調べた。第 2, 第 3

の性質は水素のクラスターと結びついている可能性が指摘されている。本研究ではこれを検証するための装置を試作した。さらに、現在ほとんど唯一実用化のための研究が行われている金属間化合物の水素化物以外の方法で、水素を貯蔵する方法を文献的に調査し、有望なものについては実験的に検討を加えた。

2 固溶水素の電子状態

2.1 緒 言

水素ガスが乗用車用の燃料として使用されることを想定した場合、水素吸蔵材としての金属は軽量であることが要求される。軽量でなおかつHと適当な反応性を有する金属材料の一つとしてMg合金あるいはMgとの金属間化合物が考えられる。例えばMg-5Ni-Y¹⁾, Mg₂Ni²⁾が有望視されている。Mgに添加されている遷移金属元素YやNiは水素の吸収、放出特性を改善する役目を果していると考えられているが、その詳細な機構については不明の点が多い。例えばこれらの遷移金属元素とHとがいかに相互作用をしているのか、またMgにあってこれらの遷移金属元素のd電子がどのような状態にあるかは明らかでない。

本研究ではMg(最外殻電子配置3s²)との固溶度が遷移金属の中では例外的に大きいSc(3d¹4s²)とY(4d¹, 5s²)を添加元素として選んだ。Mg-Sc固溶体については水素の放出特性を調べる。Mg-Y固溶体についてはdHvA効果の測定を行い、MgにおけるYのd電子の状態について知見を得、Hとd電子との相互作用について考察する。

2.2 試料の作製方法

2.2.1 Mg-Sc合金

純度99.98%のMgと純度99.9%のSc粉末(-40メッシュ)を素材として用いた。溶解にはグラファイトるつぼを用い、溶解時には素材の酸化を防ぐため、るつぼのまわりを六沸化硫黄ガスでおおった。またMgの融点(923K)に比べてScの融点(1812K)がかなり高いため、Mgをできる限り高い温度(約1273K)にした上でSc粉末を添加した。またMgとScの比重差にもとづく偏析を防ぐため、溶解後直ちに溶液を鉄製鋳型の中に注ぎ込み急冷した。このようにして作製したMg-Sc固溶体のSc濃度は原子吸光法によって10a/oと決定された。なお、水素吸収後に求めたX線回折パターンからはScの水素化物に帰せられるものは観察されなかった。

2.2.2 Mg-Y合金

Mg-Scと同様の方法で、純度99.98%のMgと純度

99.9%のY粉末(-40メッシュ)とからMg-1a/oY母合金を作製した。この母合金を順次Mgで薄めることによって各種Y濃度のMg-Y希薄合金単結晶を作製した。単結晶育成法としてはブリッジマン法を採用し、Y濃度は原子吸光法で求めた。Yの濃度は0, 0.015, 0.056, 0.088a/oであった。合金元素Yが一様に分布していることはX線マイクロアナライザーで確認した。

2.3 実験方法

2.3.1 Mg-Sc合金

Mg-10a/oSc合金はやすりを用いて粉末にし、その水素吸収・放出特性をジーベルト法によって求めた。測定温度は623K, 673K, 723K、水素圧は0.1~5MPaの範囲であった。本測定に用いたMg-10a/oSc粉末の重量は0.367g、放出された水素ガスの体積は0.1MPa, 298.5Kのもとで測定した。

2.3.2 Mg-Y合金

dHvA効果の測定に用いたMg-Y単結晶試料の大きさは1×1×3mm³であった。dHvA効果は文献3)に記した装置を用い、低周波磁場変調法により測定した。

2.4 結 果

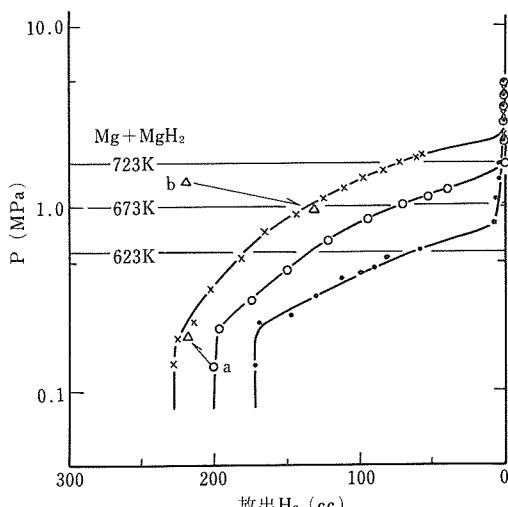


図1 飽和値迄水素を吸蔵させたMg_{0.9}Sc_{0.1}合金0.367gから各温度で放出された水素ガスの平衡圧と体積の関係(×:723K, ○:673K, ●:623K)
水素ガスの体積は常圧、室温(298.5K)で測定された点a, bからはじまって△点で終っている矢印は測定された放出曲線が熱平衡状態にあることを示している

図1に、飽和値迄水素を吸蔵させたMg-10a/oSc合金粉末を623K, 673K, および723Kの各温度で水素を放出させた時の水素放出量に対する平衡分解圧の関

係を示す。水素の放出過程は緩慢で、図1の各測定点を得るのに1時間要した。図1の放出特性には単純な系の場合に期待される水平部分は存在せず、常に傾いた曲線となっている。なお図には比較のため、Mg-MgH₂系の場合の623K, 673K, および723Kにおける平衡分解圧⁴⁾を水平な直線で示してある。

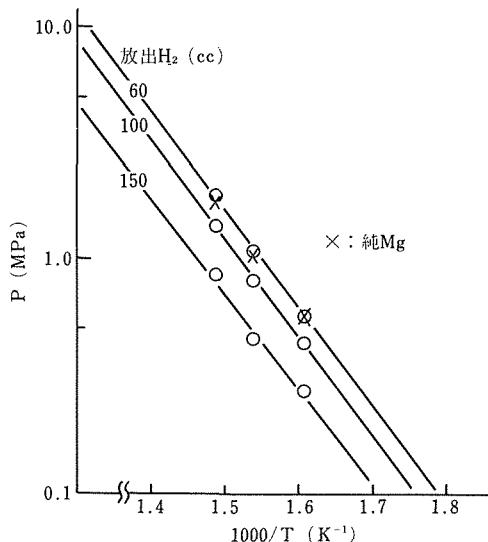


図2 水素ガス放出量を一定にした時の平衡圧と温度Tの逆数の関係
×印は純Mgのデータ⁴⁾である

図2は図1で求めた水素ガスの分解圧を $1/T$ でプロットし直したものである。図2には水素ガス放出量が60, 100, 150cm³ H₂の3つの場合についてプロットしてある。このプロットの傾きと $1/T=0$ の圧力Pから(Mg_{0.9}Sc_{0.1})H₂の形成エンタルピー- H_f と形成エントロピー- S_f とを求めることができる。えられた結果を表1に示す。 H_f , S_f のいずれもが水素ガス放出量にはあまり依存せず純Mgの場合の値に近いことが分る。

表1 (Mg_{0.9}Sc_{0.1})H₂の形成エンタルピー- H_f と形成エントロピー- S_f

放出水素量 (cm ³)	ΔH_f (kJ/molH ₂)	ΔS_f (kJ/(K·molH ₂))
60	-7.9	-14
100	-7.9	-14
150	-7.5	-13
(MgH ₂) ^a	(-7.44)	(-13.5)

a: 文献4)

次にMg-Y合金のdHvA効果について簡単に述べる。

dHvA信号の振動数Fと振巾の磁場依存性とからフェルミ面の大きさとサイクロトロン運動している電子の寿命とがそれぞれ求まる。その結果によると価電子数の差 $|AZ|=1$ がMg-Yと同一のMg-Li, Mg-In合金(ただし、d電子は存在しない)に比べて、Mg中のY原子による伝導電子の散乱は数倍大きい。またMg-Y合金のフェルミ面の大きさはYの添加によってほとんど変化しない。以上の結果はYのd電子がMg中でも依然としてd電子の性質を維持していることを示している。

2.5 考察

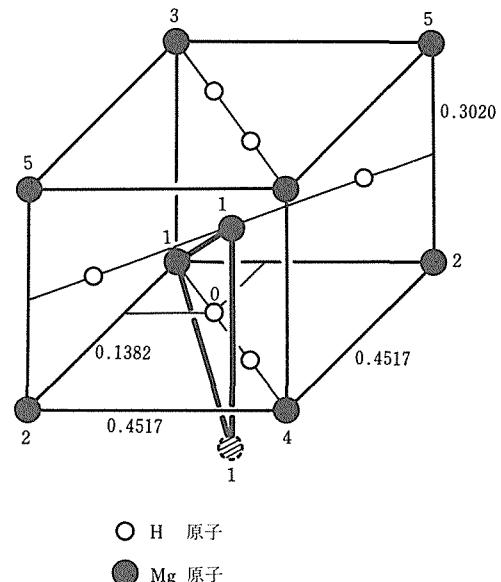


図3 MgH₂のルチル型結晶構造 (a=0.4517nm, c=0.3020nm)
番号1, 2, ……, 5は番号0の位置にいるH原子からみた第1, 第2, ……, 第5近接Mg原子位置を示す(番号1で示す3ヶのMg原子で構成される3角形に注意)

Mgの水素化物MgH₂はルチル型の結晶構造(図3)をもつ。各H原子(例えば図3の原子位置0)は3個のMg原子(原子位置1)に取囲まれ、Mg-H間の最短原子間距離は0.1954nmとなる。第2近接Mg原子までの距離は0.3348nmとなり、最短原子間距離に比べてはるかに大きい。この点に注意すると図1の結果、すなわち、0.367gのMg-10a/oScは以下に述べるように、180~230cm³の水素ガスを放出すること、放出特性が傾くこと、形成のエンタルピー、エントロピーは純MgからMgH₂の形成される場合に近いことが理解される。

いま分子式(Mg_{0.9}Sc_{0.1})H₂から期待されるMg-10a/o

Sc, 0.367g当りの水素ガス放出量は348cm³と計算される。これは実測値180—230cm³に比べてかなり大きい。この差に相当するH原子は最近接Mg原子3個のうち、1個以上がScで占められているH原子位置にあるものと考えられる。その結果、H原子はSc原子と強く結合し、H原子の放出が不可能になったものと考えられる。もしこの考え方方が正しいとすると、放出可能な水素ガス量は $343 \times (0.9)^3 = 248\text{cm}^3$ と計算され、実測値とほぼ一致する。また放出特性が傾くのはHからみて第2近接位置に占有するSc原子数にゆるく支配されているためであろう。Sc原子数が多い程そのHを放出するために必要な水素ガス圧は下る。水素ガス圧放出特性の主要部分が第一近接Mg原子3個によって支配されていることは、今回求めた H_f , S_f が純Mgの場合の値に近いことを意味し、表1の結果とよく一致する。

HとSc間の強い結合力を仮定すれば、Mg-Sc合金の水素ガス放出特性は定量的に理解されることが分った。これはMg-Y合金に対するdHvA効果の実験結果ともよく対応する。すなわち、Y電子はMg中でもd電子としての性質を留めている。このd電子がHと強い結合を形成しているものと考えられる。

2. 6 結 言

Mg-Sc固溶体の水素放出特性はScのd電子とHとの間の強い相互作用によって支配されている。この考えによって、水素ガス放出量、放出特性の傾き、水素化物の形成エンタルピー、エントロピーの値は容易に理解されることがわかった。

3 水素化物の電子状態

3. 1 緒 言

金属間化合物の水素吸蔵特性はその結晶構造と密接な関係にあることが経験的に知られている⁶⁾。CsCl型はよい水素吸蔵特性を与える結晶構造の1つであり、電子エネルギーが結晶構造の安定化の主因子になっている。ここで取上げるCoAlはCsCl型結晶構造をとり、電荷移動を伴う典型的な金属間化合物で、CsCl型結晶の特徴的な電子状態を研究するのに適した材料である。

本研究では、このCoAlの電子構造をバンド計算により調べた。すなわち、電子の運動方程式を第1原理に従って解き、電子状態を決定した。さらに、電子を角運動量成分に分けて計算し、夫々のエネルギー値、および空間分布を求めた。電荷移動については特に留意し、従来の曖昧な定義を再検討し、明確な電荷移動量を求めた。これらの結果を基にCsCl型金属間化合物と水素との反応を議論する。

3. 2 計算方法

金属中の伝導電子は原子核とそれを取りまく内殻電子から静電的相互作用を受ける。同時に伝導電子間の静電相互作用と交換相互作用も受けている。これらの相互作用を場のポテンシャルと見て、CsCl型結晶のもつ周期的ポテンシャルを計算した。この周期ポテンシャルのもとでの電子の運動方程式を解き、電子状態を求めた。CsCl型結晶の異種原子間にはイオン親和力の差により電荷移動がおこる。これにより電子の空間分布が変化し、これがポテンシャルに影響を与える、更に電子分布が変化する。このような影響を自己無着の状態まで計算するため、ポテンシャルの計算と運動方程式による電子状態の解を求める計算を繰り返し行なった。ポテンシャル $V(r)$ と原子核からの距離 r との積、 $rV(r)$ を物差しとして、これが1回前のものとの差が0.0007Ry a.u. 以下になった時収束したとみなした。一方、電荷移動に伴って構成原子の大きさも変化させた。電子の状態、特にd電子分布状態と原子半径とは負の相関関係にあり、一般にd電子を含む場合収斂が難しい。これを克服するため、1回の繰り返し計算当りの原子半径の変化量を小さく制限した⁷⁾。

エネルギーEの計算は結晶の立方対称性を考慮してブリリュアン帯の1/48の領域内の286個のk点について第7バンドまで行った。角運動量による成分解析は各エネルギー値について行い、全体の積分は四面体近似を用いて行った。

3. 3 電子構造

金属中の伝導電子は結晶全体を運動できる自由電子と原子の附近に局在するd電子に大別できる。計算によりえられたCoAlのエネルギー・バンドと自由電子との比較を図4に示す。フェルミ・レベル E_F 附近では計算されたバンドは自由電子のそれから大きくずれている。角運動量解析から、これはd成分の大きいものからなることがわかった。このようにCoAlをはじめ遷移金属を含むCsCl型結晶は自由電子近似から大きくずれた結合性の強い電子状態になっている。d電子の一部は結晶全体に拡がって運動しており、運動方向により電子状態が異っている。図5は Z_3 の対称性をもつバンドでのd電子の割合を示している。対称性と波数ベクトルの記号はBSW記号を用いて表わしてある。図5のdは Z_2 の対称性をもつバンドで、このバンドでのd電子の割合は波数ベクトルによらずほぼ一定である。一方bのバンドでのd電子の割合はX点よりM点に向うに従って減少し、d電子はaおよびcに

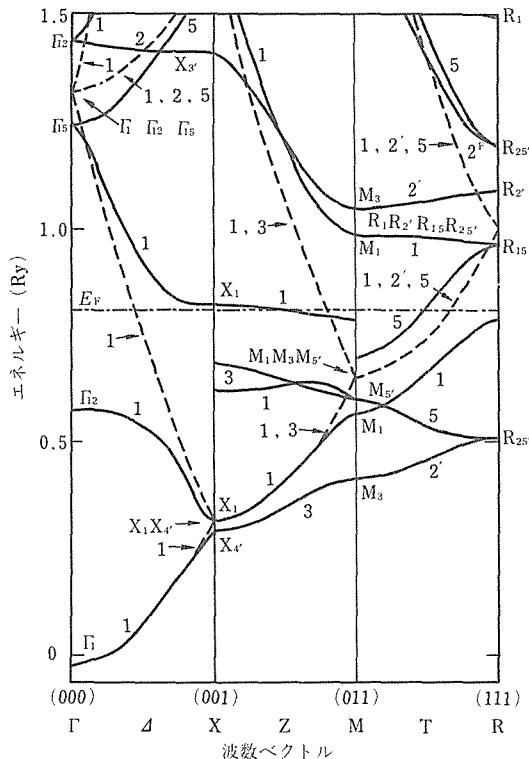


図4 計算されたCoAlのエネルギー-band
比較のため自由電子バンドを点線で示す

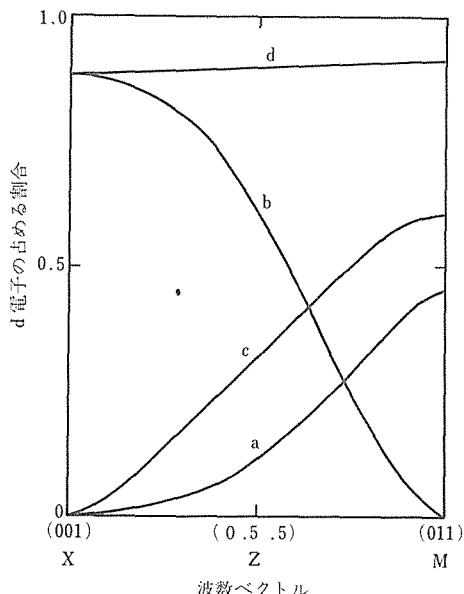


図5 各バンドでのd電子の占める割合

- (a) $X_4-Z_3-M_3$
- (b) $X_5-Z_3-M_5$
- (c) $X_3-Z_3-M_3$
- (d) $X_5-Z_2-M_5$

移動している。この事実は本解析の結果はじめて明らかにされたもので、d電子も変わらないものと変質するものとがあることが判った。フェルミ面の解析結果によれば、第6バンドはホール面でほぼ球状をしている。第7バンドは電子よりなるフェルミ面で、角状の突起は反応し易いd電子から出来ていて、水素を吸収したりすると突起はなくなると予想される。角運動量解析によりえられた、各原子位置に存在するs, p, d電子の状態密度曲線を図6に示す。Coの周りにd電子が存在するのは当然と考えられるが、Alの周りにもd電子が存在することは注目される。CsCl型結晶の結合力はd電子に負うところが大きく、相手の原子にもd電子を与えて強く結合しているが示されている。この機構は水素を吸収する時にも働くことが予想される。

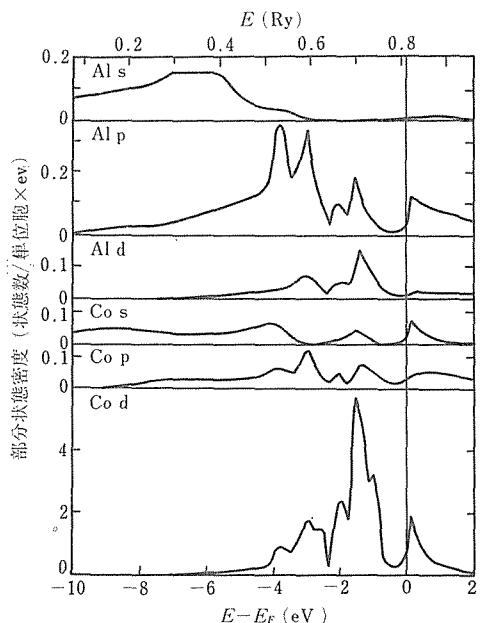


図6 部分状態密度曲線
Coのd電子に対しては1/10
に縮小して描かれている

3.4 電荷移動

各元素の電子親和力に差があるので合金にした場合、異種原子間に電荷移動が起こる。従来は電荷移動を各元素の周りに固有領域を決め、その領域から他方の元素への電子の移動で定義していた⁸⁾。この定義では、合金の場合、電子は結晶全体に動き回っているので固有領域を一義的に定義できず、電荷移動を量的には取扱えなかった。事実、本計算結果でも、空間電荷分布を示す図7にみられるように、イオン結晶にみられるような電荷分布の偏りはみられず、電荷移動は定義で

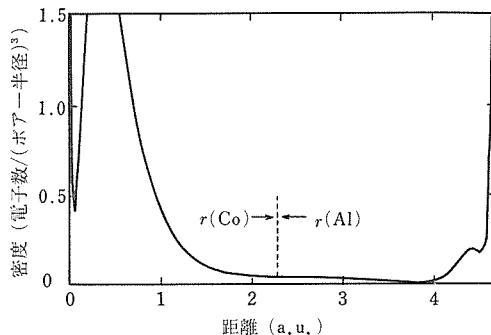


図7 CoAlの空間電荷分布
垂直の点線はポテンシャルから決めた原子球の境界を示す

きない。図7で、Co原子の側の高密度のピークはd電子によるものであり、両端の高密度ピークはs電子によるものである。本研究では、電荷移動を以下のようにして明確な定義づけを初めて行った。すなわち、電子の運動するポテンシャルを考察し、考えている伝導電子の周りの内殻電子と伝導電子による影響をポンティヤルに繰込むことによって原子位置に存在する正電荷と一様分布する電子の海にモデル化して置き直し、異なる元素間の電荷の差の半分で電荷移動を定義した。これにより合金になった時の原子の大きさが明確に定義され、電子状態の変化を明瞭に示すことが出来た。CoAlの場合、Al原子の大きさが、単体の場合に較べて9.4%も減少している結果がえられた。

このようにCsCl型結晶の特徴的な電子状態は主としてd電子に依存している。水素との反応もこのようなd電子が重要な役割を果すと予想される。電荷移動は遷移金属から非遷移金属においており、水素を吸収した場合にも水素に対し電荷移動がおきると考えられる。

3.5 結 言

優れた水素吸蔵性を与えるCsCl型結晶構造をもつCoAlの電子状態をバンド計算により調べた。えられた結果から、H原子はCoからd電子をもらって安定な水素化物をつくること、またCoから電荷移動がおこつてイオン結合的要素も働く結合をつくることが推論された。

4 水素の固溶状態

4.1 緒 言

水素原子Hは質量が小さく、金属中を酸素原子Oなどの他の格子間原子に比べて桁違いに速く拡散する。一方、金属中に固溶した水素原子は大きな格子膨張をひ

きおこすこともよく知られている^{9,10)}。このような格子膨張の原因はHについてはよくわかっていないが、Nb中のOについてはそのクラスターによるということが実験的に裏づけられている¹¹⁾。このことから、Hの場合もクラスターによるのではないかと推測されるが、今までクラスターを検出したという報告は出されていない。

クラスターの存在状態を調べるには弾性余効が最も適切な実験手段である。しかし、緩和が始まった直後の短時間の試料伸びと、緩和が充分完了するまでの長時間の伸びを高精度で測定する必要がある¹²⁾。従来測定されたデータには、この2点に対する注意が充分払われていないものが多い。弾性余効によるHの拡散の測定には通常Gorsky効果の測定が行われている。しかし、これには高度の実験設備と技術が必要なため、これまでJülichのグループの独壇場となっていた⁹⁾。

本研究の最終目標は、従来のデータを実験的に再検討し、Hでクラスターが存在するか否かを確かめることにあるが、本研究期間においてはまずクラスターの分離が充分に可能であるが、小規模で高精度の測定ができるGorsky効果測定装置を試作することを目的とした。

4.2 測定原理と装置概要

いま簡単のため、短冊状の試料を考える。試料の一端を固定し、他端に弾性限以下の曲げ応力を加えると、1つの試料面には張力が他方の面には圧縮応力が生じる。応力を加える前に一様に分布していた固溶Hは応力が加えられると、応力分布を緩和するように圧縮側から張力側へ拡散する。そして試料の応力分布と固溶Hが生ずる歪応力とが平衡した時点で巨視的なHの流れが止まる。試料に加えた応力をとり去ると、元に復するよう先と逆向きのHの流れが生じる。このような可逆的な歪緩和現象がGorsky効果である。この場合、試料の緩和歪 $\Delta\varepsilon$ は時間 t の関数として次式で表わされる。

$$\Delta\varepsilon = \sum_{i=1}^n \Delta\varepsilon_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

$$\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_{i\infty} - \varepsilon_{i0} \quad (2)$$

ここで、添字*i*は拡散する原子の種類、0および ∞ は緩和の開始時および完了時における試料の歪、 τ_i は緩和時間と表わす。Gorsky効果による歪の大きさからクラスターを分離するに必要な歪の測定精度を見積ると、 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ となる。Alfeldら¹²⁾と同程度の大きさの試料(0.8mm ϕ ×1.2mの線を10mm ϕ のスプリングコイル状に捲いたもの)を振ることにより歪を与えたすると、 10^{-7} rad程度の振れ角を検出しなければならない。

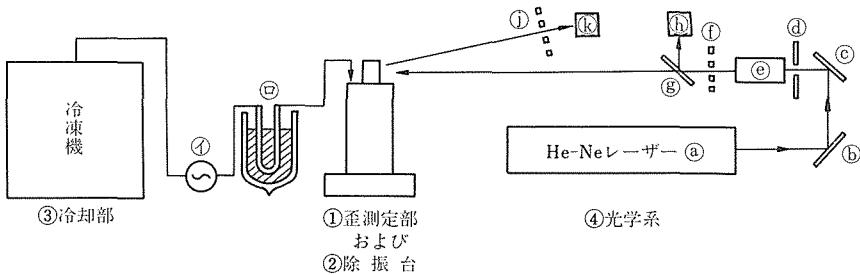


図8 Gorsky効果測定装置ブロック線図

a: He-Ne レーザー	b, c: ミラー	d: 繋り (ビンホール)
e: ビーム・エクスパンダー	f, j: 平行スリット (1mm巾/ライン)	
g: ビーム・スプレッター	h, k: 光センサー	①: ポンプ
		②: 热交換器

都市のように地表の振動が大きいところでは、このような高精度の測定は並の設備では難しい。この点が特別な測定場所を選び、高価な除振設備を必要とする理由である。一方、不純物によるHのトラップや試料の汚染を防ぐため、超高純度の試料を用い、真空中で測定する必要がある。しかし、振動を発生するような機械的な真空装置は用いられない。本研究においては、これらの問題点を安価で容易に避ける方法を思いつき、これを採用した。すなわち、試料を液体中に浸漬して測定する方法である。さらに都合のよいことには、NbやTaは試料表面の数原子層を酸化してやれば外からのHの侵入もまた内部へのHの流出もおきなくなることが知られている。このような方法で、特別な除振台なしで、歪として、 5×10^{-9} 以上の精度で測定出来ることがわかった。除振台を設ければ更に精度が向上することが期待される。

図8に試作したGorsky効果測定装置のブロック線図を示す。歪測定部①、除振台②、冷媒冷却部③、および光学系④から構成され、①は簡単にとりはずせるポータブル型になっている。②で冷却された冷媒（メチルアルコール、最低223K）はポンプ①のデュウ一容器に送られる。223K以下の低温が必要な場合は直接液体窒素により冷却するよう設計されている。

4.3 歪測定部

図9に試作した逆吊り振り型Gorsky効果測定装置の測定部の詳細を示す。測定には、まず試料Aの下端を固定しておき、上端を極めて薄いステンレスパイプ（精密級）T₁にとりつける。パイプには反射鏡mがついており、滑車Cを通してタンクスチレン線（50μmφ）wで吊り、他端に分銅Wをつける。試料には殆んど荷重がかからないよう分銅の重さを調節する。試料の歪の変化

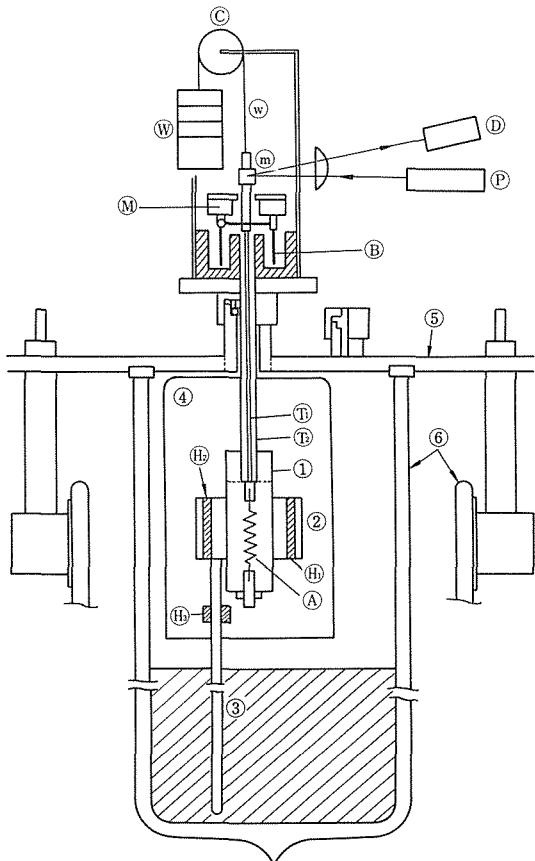


図9 Gorsky効果測定装置測定部詳細

A: 試料	B: オイルダンパー	C: 滑車
D: 光センサー	M: マグネット	
P: 光源	W: 分銅	T ₁ , T ₂ : ステンレスパイプ
H ₁ , H ₂ , H ₃ : ヒーター		m: ミラー
w: タングステン線	①: 試料容器	
②: ヒータユニット	③: 伝熱棒	
④: スチロホーム断熱材	⑤: 蓋	⑥: クライオスタッフ

は光源Pから出た光が反射鏡mの振れ角の変化により光セルDに入る光量が変化することから測定される¹³⁾。図9で①は試料温度を一定に保つための銅製の試料容器で、外側にヒーターH₂とH₃を埋め込んだ銅製円筒②を備えている。③はデュワ下部の冷媒に貯られた冷熱を試料容器に伝える伝熱棒である。流入する冷熱量は棒の太さと冷媒の温度で制御する。この試料容器部①～③はスチローホーム④で外気から断熱され、2重のデュアからなるクライオスタット中に収められている。これらの上端は外径10mmの厚肉のステンレスパイプT₂で歪測定部に接続されている。クライオスタットはゴム栓を介して蓋⑤に固定され、蓋は除振台にリジッドに固定されている。

本装置の温度制御は次の点に特に留意した。通常の弾性余効の測定と異り、小さな歪を高精度で、長時間にわたり測定する必要があるため、冷媒の気化による振動がはいり、気化熱が小さいため一定温度に長時間保つことの難しい液化ガスは使えない。このため、冷媒には液体を使用した。液体の場合、低温側の下限は冷媒の融点で制限され、現在のところ203Kが下限である。高温側は383K位まで測定可能である。これらの測定範囲で、試料部分で±0.1K以下の誤差で温度制御が可能である。このためには、温度コントローラーの安定度が±0.01K以下であることが必要で、タケダ理研のナノボルトメーターとマイコンを組合せて制御し、これを達成している。

4.4 光学系

一般にレーザ光源を利用して精密な測定を行う場合次の諸点に注意しなければならない。その1はレーザ光束の中心部と周辺部で強度むらが5%程度であること、その2は強度が時間に対し5%程度変動することである。我々はこれらの問題点を次のようにして解決した。第1の問題点については、図8に示したように高出力(50mW)のHe-Neレーザ①の中心部(0.2mmφ)の光束のみを絞り②を通して取出し、ビーム・エクスパンダー③で25mmφの平行ビームとして、解決した。第2点については、歪測定のためスリット④(1mmピッチ)を通った光束をビーム・スプリッター⑤で分割し、⑥のフォトセルでレーザ光強度をモニターし、⑦で測定された光量を補正した。このようにして、歪量にして 1×10^{-9} 以下の変化を検出できることを確認した。

4.5 結 言

従来、技術的に非常に難しく、設備費がかかるといわれてきたGorsky効果の測定が可成り安価で、かつ通常の実験室内で行えるような装置を試作した。成功

した主な理由は試料を液体中に浸すことにより、最も難しかった試料の微小振動の除去ができ、応力変化に伴う試料の振動のダンピング時間を短縮できたことがある。試料浸漬用の液体としては、粘性の最も低いペンタン・ヘキサンを現在用いているが、これで充分微小振動除去ができ、 10^{-9} 程度の歪の検出が可能である。

5 新しい水素の固形化の方法等の調査

5.1 緒 言

これまで水素の固形化は主として金属間の化合物の水素化物という形で行われ、実用化への努力が払われてきた。金属間化合物では初期の活性化の難しさや、繰返し使用している中に母体の化合物が分解したり、不純物ガスによる劣化がおこるなど多くの問題点が残されている。このような欠点を克服する努力と並行して、これ以外の方法で水素を吸収する方法が最近見直されている。本研究では、金属間化合物以外の方法で水素を吸収する方法を文献的に調査し、可能性の大きいものについては実験を行い、その水素吸収特性の詳細を調べた。

5.2 文献調査

文献調査の結果、水素を大量に吸収する可能性のあるものとして、活性炭^{14), 15)}、ガラス・ミクロ球^{16), 17)}、NiO・SiO₂^{14), 18)}、金属酸化物¹⁹⁾などが浮上した。それらの水素吸収量と文献の出所を表2に示す。なお表には比較のため、金属水素化物、および水素単体での単位体積当たりの含水素重量も併せて示した。

表にみられるように、活性炭は金属水素化物に比し、体積当たりの水素吸収量は小さいが、重量当たりではその2～3倍大きい。活性炭では吸収が効果的におきるためには液体窒素温度程度まで下げねばならないのがこの方法の欠点である。ガラス・ミクロ球による水素吸収はTeitel¹⁵⁾により提案され実験が行われた。その原理は次の通りである。中空の直径5～60μmのガラス球を～573Kに熱し、～25MPaの高圧水素にさらすとガラス壁を通して水素が球内に押込まれる。温度を下げると高圧の水素ガスは球内に閉じ込められる。水素が必要なときは球を高温に熱することにより、内から壁を通して水素が放出される。このようにガラス・ミクロ球では水素の出入れ時に～573Kという高温で、貯蔵時には25MPa程度の水素圧を要するが、持ち運びは室温でよく、運搬の手軽さ、安全性から水素を入れたミクロ球をプラスティックの袋に入れて貯蔵したり、水や圧縮空気を使ってパイプライン中を輸送する

表2 種々の物質の水素吸収量

物 質		比 重 (10^3kg/m^3)	水素吸収量		測定条件	文献
			kg/m ³	wt %		
活性炭	デグッサ F12/350	0.35	26	6.8	78K, 4.2MPa	14)
ガラス・ミクロ球			12	5.3	24MPa	11)
NiO・SiO ₂		0.67	23	3.4	78K, 4.2MPa	14)
		0.85	20	2.3	78K, 4.2MPa	14)
金属水素化物	LaNi ₅ H _{6.7} FeTiH _{1.95} Mg ₂ NiH ₄		85 96 81	1.55 1.88 3.73		
水 素	ガス 液 体 固 体		7.7 70.8 86.5	100 100 100	300 K, 15MPa 20K, 13K, 7KPa	

方法などが考えられている。NiO・SiO₂は文献上は表2にみられるように、大きな水素吸収性が報告されているが、後で述べるように我々の追試した試料では、殆んど有効な吸収特性はえられず、作成する試料により特性が大いに異なる可能性は残してはいるが、あまり水素吸収材料としては期待できないのではないかともわれる。遷移金属酸化物については水素が吸収されると報告されているが詳細はよくわかっていない。

以上の調査に基いて、文献上の特性値の確認並びに特性を改善する方法を検討するため、実験設備が整わないガラス・ミクロ球を除いた他のものについて、2, 3の実験を行った。

5. 3 水素吸収実験

5. 3. 1 活性炭

表3 実験に用いた活性炭の特性値

	比 重 (10^3kg/m^3)	比表面積 (10^3kg/m^3)	細孔容積 ($10^3 \text{m}^3/\text{kg}$)
クレハB A C	0.58	986	$\{0.27(\sim 1\text{nm})$
タケダシラサギC2X	0.351		$\{0.44(\sim 8\text{nm})$
ツルミG V	0.416		
デグッサF12/350 ^a	0.35	1250	1.25

a: 文献 14)

実験に用いた活性炭の種類とそれらの特性値を表3に示す。表には、デグッサF12/350のそれも比較的ため示した。これらの活性炭を用い、77Kで4.2MPa H₂までの水素吸収量を圧力の関数として求めた。結果をデグッサのデータ¹⁴⁾と比較して図10に示す。ここで H_s は吸収量全体を H_a は吸着量を表わす。デグッサF12/

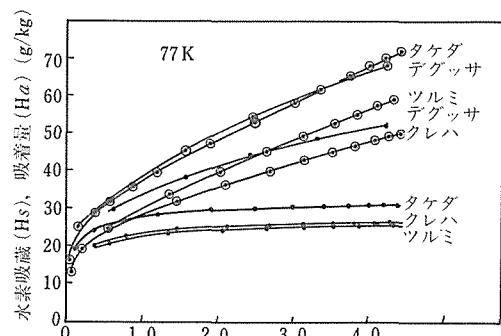


図10 各種活性炭の水素吸収特性

◎: H_s (全吸収量)

●: H_a (吸着量)

350に比し、実験でえられた4.2MPa H₂における吸着量は前者のそれの2/3~1/2、程度と小さい。また水素圧に対する H_a の増加はタケダ、クレハ、ツルミが1MPa附近でほぼ飽和するのに対し、デグッサのそれは~4.2MPaまで圧力とともに増加している。この違いが何によるのかよくわからないが、表3にみられる細孔容積の違いによるのではないかと推測している。

金属間化合物では表面にNiやPdをコーティングすると、水素の吸収速さが一段と増すことが知られている。活性炭にこのような処理を施した場合、どのような変化が起こるかクレハB A Cについて実験を行った。コーティングのための処理は次のようにして行った。まず試料を硝酸で洗浄し、汚物を除いた後、硝酸ニッケルの0.2Nの水溶液に浸漬した。その後372Kで乾燥し、633K H₂気流中で還元処理を施した。このよう

な処理によりNiをコーティングしたものとしないものについて、77K, 113K, 158K, 193K, および298Kで水素吸蔵特性を測定し、コーティングの効果を調べた。吸着量の圧力に対する変化を図11に示す。図にみられるように、4.2MPaでの吸着量はコーティングにより7%程度減少している。Niのコーティングによる重量増加分を差引いて、活性炭だけの単位重量当たりに直した水素吸蔵量は図に点線で示したように、コーティングしないものに比し4%程度増加している。一方、吸蔵速度はコーティングすることにより、いずれの温度でも1.5倍程度大きくなつた。 H_a (一定圧力における) 対 $1/T$ 曲線の解析の結果、コーティングにかかわりなく158K付近を境にして吸着機構が異なっている事、およびこの温度以下で吸着量が急激に増加する事が明らかになった。以上、コーティングにより、活性炭そのものの吸着量は僅かに大きくなるが、実効的な水素吸蔵量は少し減り、改善の効果はあまりないといえる。

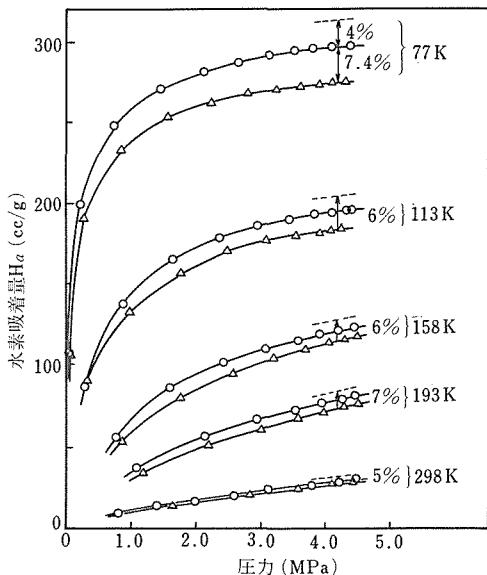


図11 クレハBAC活性炭の水素吸着量 H_a に及ぼすNiコーティングの影響

○: Niをコーティングしていない活性炭
△: Niをコーティングした活性炭

5. 3. 2 $\text{NiO} \cdot n\text{SiO}_2$

NiO と SiO_2 を化学量論的に混合し、1773Kで焼結して $\text{NiO} \cdot n\text{SiO}_2$ ($n = 1, 2, 3$) の試料を作製した。これらの試料を77K, 4.4MPa H_2 で水素吸蔵させた。吸蔵量はいずれの試料でも、この条件での水素量 13.3kg/m^3 に達するものがなく、有効な水素吸蔵性がないことが

わかった。文献値では 22.8kg/m^3 や 19.6kg/m^3 の水素吸蔵が報告¹⁴⁾されており試料の作製条件の違いが、吸蔵特性に大きな違いをもたらすものと推測される。

5. 3. 3 V_2O_5

遷移金属酸化物において顕著な水素吸蔵性を有するものとして WO_3 , MoO_3 , および V_2O_5 があり、それらの水素吸蔵量は酸化物1分子当たりそれぞれ、 ~ 0.3 , ~ 1.6 , および ~ 3.8 という報告¹⁵⁾が最近出された。しかし、圧力一組成等温線図を詳細に測定した報告は出されていない。本研究では、最も吸蔵量の多い V_2O_5 について、圧力一組成等温線図を求め、どれだけの分が可逆的に放出、吸蔵されるかなどを測定した。

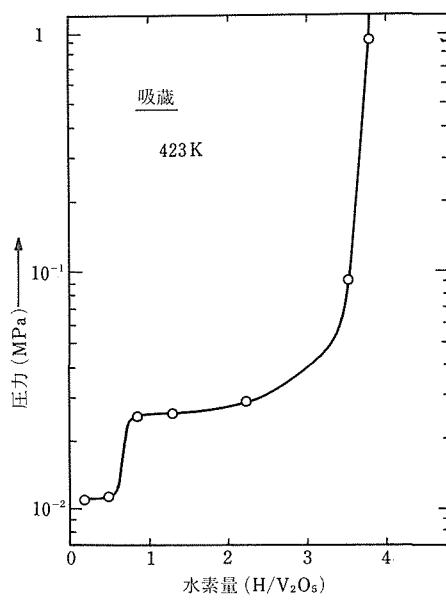


図12 V_2O_5 の水素吸蔵特性

表面にPtをコートした V_2O_5 粉末試料は343K以上で水素を吸蔵する。このような試料の423Kにおける圧力一組成等温線図を図12に示す。水素圧 1.5MPa で $\text{H}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ で $x = 3.8$ まで水素を吸蔵する。この値は文献¹⁵⁾に数値のみ与えられているものと一致する。また、圧力を 10^{-3}MPa 迄下げる放出される H_2 量は $x = 0.3$ であった。このように可逆的に吸蔵一放出される水素量は V_2O_5 でも少く、遷移金属酸化物は水素吸蔵材料としてはあまり期待できない。ただし、水素を吸蔵した V_2O_5 は異方的な超イオン伝導性、電気伝導性をもっており、低次元物質としての特性が優れていることがわかった。

5. 4 結 言

金属間化合物の水素化物以外の水素の固形化の方法

を文献的に調査し、実験的に検討した。文献調査の結果、活性炭、ガラス・ミクロ球、 $\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$ 、遷移金属酸化物が可能性をもつものとして選び出された。実験を行って、それらの水素吸蔵性を検討した結果、活性炭、ミクロ球は可成り有望な吸蔵材であるが、 $\text{NiO}\cdot\text{SiO}_2$ 、遷移金属酸化物はよい吸蔵材とはいえないことが結論された。活性炭は金属間化合物に比し、単位重量当たりの水素吸蔵量が大きいが、単位体積当たりの吸蔵量は小さいので、定置式貯蔵用材料としての用途が開けよう。ガラス・ミクロ球は輸送の面で小回りがきき、安全性の高い水素貯蔵法としての応用が拡がることが予想される。

参考文献

- Douglass, D.L.: "Hydrides for Energy Storage" (Andresen, A.F. et al eds.) Pergamon, (1978) p. 151.
- Toeppler, J., Bernauer, O. and Buchner, H.: J. Less-Common Metals, 43 (1880) 358.
- Ogawa, K., Aoki, H. and Nakatani, I.: J. Phys. Chem. Solids, 40 (1978) 468.
- Stampfer, J.F.Jr., Holley, C.E.Jr. and Suttle, J.F.: J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 3504.
- Hornbek, L.J., Fung, W.K. and Gordon, W.L.: Phys. Rev., B15 (1977) 4750.
- Wiswall, R.: "Hydrogen in Metals" (Alfeld, G. and Völkl, J. eds.) Springer Verlag, Berlin, (1979) p. 201.
- Okochi, M. and Lähdeniemi, M.: Proc. 10th Ann. Intern. Symp. Electronic Structure of Metals and Alloys, Gaussig, TU Dresden, (1980) p. 41.
- Slater, J.C.: "Quantum Theory of Molecules and Solids," vol. 2, McGraw-Hill (1965) p. 297.
- 深井有: 固体物理, 16 (1981) 253.; 17 (1982) 701.
- 寺倉清之: 日本金属学会会報, 20 (1981) 477.
- Okamoto, M.: Acta Met., 31 (1983) 1169.
- Shaumann, G., Völkl, J. and Alfeld, G.: Phys. Stat. Sol., 42 (1970) 401.
- 水林博, 奥田重雄: 日本金属学会々報, 20 (1981) 753.
- Carpetis, C. and Peschka, W.: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf. 4 (1978) 1433.
- Carpetis, C.: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., 2 (1980) 783.
- Teitel, R.J.: "Proc. DOE Chem. Energy Storage and Hydrogen Energy Systems Contract Review," Draft, (Nov., 1979) p. 39.
- Swisher, J.H.: J. Less-Common Metals, 73/74 (1980) 301.
- Singleton, A.H., Lapin, A. and Wenzel, L.A.: "Adv. in Cryogenic Engineering," vol.13, Plenum Press, NY, (1968) p. 409.
- Tinet, D., Estrade-Szwarckopf, H. and Fripiat, J.J.: "Proc. Miami Intern. Symp. on Metal-Hydrogen Systems," 13-15 (April, 1981) Miami Beach, Florida, p.495.

研究発表

(口頭)

- Nb-Mo合金のドハース・ファンアルフェン効果, 青木晴善, 小川恵一, 小林剛, 日本物理学会年会, 56. 10.
- De Haas-van Alphen Study of the Solute Atom Yttrium in Magnesium Host, Ogawa, K. and Aoki, H., Yamada Conf. V on Point Defects and Defect Interaction in Metals (1981), Kyoto.
- CaNi_5 の水素吸蔵における同位体効果, 吉川明静, 八木沢孝平, 日本金属学会秋期大会, 56. 10.
- Nb基Mo合金の電子状態, 小川恵一, 青木晴善, 日本金属学会春期大会, 57. 4.
- AB_5 水素化物の p - c - T 曲線のプラトー長さと結晶構造, 吉川明静, 松本武彦, 八木沢孝平, 日本金属学会春期大会, 57. 4.
- Hydrogen Adsorption and Electronic Structure of Magnesium Based Y and Sc Dilute Alloys, Ogawa, K., Aoki, H. and Kobayashi, T.: Intern. Symp. on Prop. and Appl. of Metal Hydrides II, (1982), Toba.
- Relationships Between Crystal Structure and Plateau Length of Pressure-Composition Isotherms of AB_5 Hydrides, Yoshikawa, A., Matsumoto, T. and Yagisawa, K., Intern. Symp. on Prop. and Appl. of Metal Hydrides II (1982), Toba.
- Mg 10 at% Sc固溶体の水素吸蔵特性, 小川恵一, 青木晴善, 日本金属学会春期大会, 57. 3.
- 弹性余効法によるNb中のOの固溶状態の測定, 岡本昌明, 学振133委員会研究報告, 101(1982, 3月) p. 13. 57. 3.

(誌上)

- De Haas-Van Alphen Study of the Solute Atom Yttrium in Magnesium Host, Ogawa, K. and Aoki, H.: "Point Defects and Defect Interaction in Metals" Univ. Tokyo Press. (1982), p. 329.
- Hydrogen Absorption and Electronic Structure of Magnesium Dilute Alloys, Ogawa, K., Aoki, H. and Kobayashi, T.: J. Less-Common Metals, 88(1982) 283.
- dHvA Effect Studies on the Electronic Structures of Metals and Alloys -Primarily of Mg-Y and Nb-Mo Alloys-, Ogawa, K. and Aoki, H., 文部省総合研究(A)報告集, 昭和57年度報告書(58年3月).
- Electronic Structure and Charge Transfer in CoAl , Okochi, M.: J. Phys. Soc. Japan, 51 (1982) 1166.
- Anelasticity Study on Mobility of Oxygen in Niobium, Okamoto, M.: Acta Met., 31 (1983) 1169.
- Relationships Between Crystal Structure and Plateau Length of Pressure-Composition Isotherms of AB_5 Hydrides, Yoshikawa, A., Matsumoto, T. and Yagisawa, K.: J. Less-Common Metals, 88 (1982) 73.
- Thermodynamic Analysis of Absorption Pressure-Composition Isotherms of CaNi_5H_x and CaNi_5D_x ($x=0\text{--}1.1$), Yagisawa, K., Yoshikawa, A. and Matsumoto, T.: J. Less-Common Metals, 99 (1984) 205.

金属間化合物 TiAlの延性向上に関する研究

経常研究
金属物理研究部
辻本得蔵, 橋本健紀
金属加工研究部
小口 醇, 信木 稔, 大田口稔
工業化研究部
菅 広雄
昭和56年度～昭和57年度

要 約

金属間化合物 TiAl は軽量 (比重3.6) でかつ優れた耐酸化性と高温強度をもっており、航空機用タービン・エンジン用材料として好適な新素材と考えられる。この材料が現在実用されていない最大の理由は常温延性の乏しさにある。

本研究では化合物 TiAl の溶解や加工などの製造面とならんで常温や高温における諸特性を調べた。また常温延性を改善するために第3元素を添加し、その働きを調べた。添加元素の中ではAgは特殊な挙動を示し、TiAl基合金に金属性を付与するとともに常温延性を向上させた。Ti-Al-Ag 3元状態図を作成することにより、Ag添加による延性向上はTiAl化合物相とAgの1次固溶体が平衡することから生じることが判明した。TiAl合金に対するAg添加の利害得失を検討した。

1 緒 言

金属間化合物における原子結合様式には金属結合的色彩の強いものから、共有結合的色彩の強いものまで広く分布する。すなわち、その特性としては金属からセラミックまで連続的に変化する。金属的特性は材料に展延性を与える、セラミック的特性は材料に耐磨耗性・耐食性・高温強度を与える。本研究の対象として選ばれた TiAl は金属結合が60%程度、共有結合が40%程度の化合物である、この化合物は典型的な金属に比べれば低延性・難加工性であるにしても、セラミックに比べれば延性は格段に優れている。そして部分的に混入するセラミック的特性は、この材料に優れた耐磨耗性・耐食性・高温強度を与えると期待される。さらに TiAl は成分原子に由来する軽量性と耐酸化性を兼ね備えており、軽量耐熱材料を開発するための好適な素材であると考えられる^{1~8)}。

最近のニッケル基耐熱合金は Ni₃Al をベースとした化合物相 γ' を容積比にして60%近く含有する。金属間化合物 γ' 基合金とも見なせるこのような材料では

高温強度を γ' 相が主として分担し、材料の延性をニッケルの1次固溶体が分担している⁹⁾。相補う機能をもつ2つの素材の混合組織という意味では、ニッケル基耐熱合金は複合材料的であるといえる。

TiAl基合金の延性向上を図るには2つの研究方向が考えられる。一つはニッケル基合金のような複相組織を実現することである。すなわち、化合物 TiAl と何らかの金属相を共存させて材料の延性を確保しようとする方向である。他の一つは TiAl を中心とする化合物相のみで金属組織学的工夫により延性を確保しようとする方向である。この2つの方法にはそれぞれ一長一短が存在する。本研究では前者が選ばれた。

TiAl をベースとした金属一化合物複相組織を実現するために、本研究では TiAl 合金の製造法と TiAl 相の塑性に関する検討と並んで、TiAl 相と共存し得る金属相の探査が行われた。その結果 TiAl 基合金の製造に際する問題点とともに化学量論組成に近い TiAl 相はある程度の延性をもつことが判明した。また TiAl 相は銀の1次固溶体と平衡することがわかったので Ti-Al-Ag 3元系平衡状態図を作成した。これらの結

果に基づき銀添加および無添加の TiAl 合金に対し、材料作成法を検討するとともに、熱処理と組織および機械的性質の関係を求めた。最後に銀添加の利害得失を検討した。

2 TiAl 基合金の溶解と加工

2. 1 溶解

活性金属であるチタンを大量に含む合金の溶解には通常水冷銅ルツボ式真空アーク溶解炉またはアルゴン・アーク溶解炉が用いられる。本研究では小量溶解でも可能な後者の方法が用いられた。電極は非消耗式タンゲステン電極である。溶解には原料を秤量・混合した後プレス成形により直径40mm, 厚さ15mm, 重さ100g のブリケットとし、その後アルゴン雰囲気中で溶解しボタンとした。その際ボタン・インゴットを裏がえして3度溶解を繰り返した。更に不均一をなくすためボタンを6ヶに切断し、再溶解を行なった。この方法により健全なボタンを得ることができた。

用いた原材料は純度99.99%のアルミニウム(本報告では特に指定しない限りmass %を用いる)、純度99.8%のスポンジ・チタン、および添加第3元素である。全ての第3元素は何らかの手段により小片とされた。

上記アルゴン・アーク溶解炉ではボタン以外の形状の材料、および100g を越える溶解は困難である。この点を開拓するため、TiAl合金の溶湯の活性度は純チタンのそれに比して著しく低いという特性を利用して、TiAl合金ボタンの耐火るつぼによる再溶解を試みた。

再溶解の一つの方法は図1のようにアルゴン・アー

ク溶解炉の銅るつぼを黒鉛やアルミナなどの耐火るつぼに置き換えることである。この溶解法ではアーク熱は湯の表面から伝達されるので、るつぼ壁は高周波溶解の場合程高温にならない。実験には内径65mm、深さ70mm程度のるつぼと、内径10mm、高さ200mmの押湯部付鋳型を用いた。黒鉛るつぼによる溶解は溶湯の温度上昇と湯流れが悪く、鋳込みに適さなかった。それ故アルミナるつぼを用いた溶解を主として行ない、得られた鋳造棒材を精密な圧縮試験に用いた。ただ残念なことにアークがるつぼ壁近くに移動するがあり、アークによる急加熱のためにアルミナるつぼの表面壁が破碎し、その破片が溶湯に散った。このため鋳込まれた棒材には介在物が分散し、ビッカースかたさは40程度増加した。

アルミナるつぼを用いて真空高周波炉でボタンを再溶解し、加熱した砂型に鋳込むことを試みた。この場合、湯流れは良好であったが、得られた第3元素無添加合金のビッカースかたさは300程度あり、かつ材料は非常にもろくなっていた。なお、この材料のボタンのビッカースかたさは200程度である。

2. 2 塑性加工

第3元素添加の有無にかかわらず通常の熱間圧延による可能な圧延率は10%以下であった。また鍛造は困難であった。しかしながら、TiAl基合金は難加工性であるにしても高温変形が全く不可能という材料ではない。熱間加工性は組成・組織・温度以外に歪速度・応力分布など各種因子により影響を受けるので、これらの点を踏まえた側圧付加押出しや恒温低速鍛造などが塑性加工材を得る有力な方法であると考えられる^{10,11}。このような実験の準備を行った。

割れ発生までに行ない得る冷間圧延率は第3元素無添加材ではたかだか10%であった。冷間加工に関しては TiAl相の高い加工硬化率が加工性を制約する主な因子であると考えられる。後に述べるように銀添加は TiAl基合金の性能を大幅に変化させる。銀添加合金では10%以上の冷間圧延が可能であり、例えば TiAl-40%Ag合金では可能な圧延率は30%を越える。

2. 3 切削加工

銀添加合金の切削は容易である。超硬工具(P10)を使う時には銀無添加材も次例のように切削加工が可能になる。すなわち、Φ10mmの素材の乾旋削には回転数3.3s⁻¹、工具送り量0.7~1.0mmでネガチブな工具すくい角(6°)を用いて行った。この時“こばかけ”が生じやすいので、これを防ぐには切り込み深さを0.5mmのように大きくとることが必要であった。

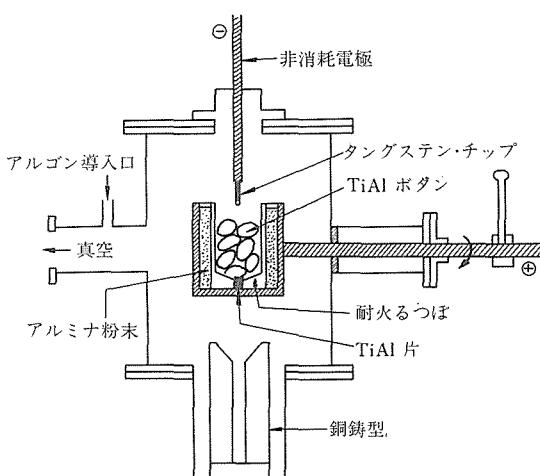


図1 アルミナるつぼと非消耗電極を用いる TiAl ボタンの再溶解法

3 第3元素無添加 TiAl 合金の性質

3. 1 実験方法

2. 1 節に述べた方法により作製した TiAl 2 元化合物ボタンより試験片を切り出し、鋳造材およびそれを熱処理した材料に対し、組織観察・かたさ測定・圧縮試験を行った。かたさ測定にはビッカース硬度計を用い、荷重は 98N とした。圧縮試験はインストロン型試験機に圧縮工具を取り付けて行った。予備的な圧縮試験では試験片の大きさは $3 \times 3 \times 6$ mm, ひずみ速度は $1.34 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。精密な圧縮試験では試験片の大きさは $\phi 8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, ひずみ速度は $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。試験温度により工具の材質を変えたが、工具強度の限界のためいくつかの試料では破壊に至るまで荷重をかけていない。なお精密な圧縮試験には図 1 の方法により溶製した $\phi 10 \text{ mm}$ の丸棒から試料を採取し、1573 K で 86.4ks の焼鈍を行った。

3. 2 TiAl 合金中のアルミニウム含有量と性質

TiAl 相は広い組成範囲をもち、例えば 1073 K ではアルミニウムを 35.5% から 44.7% まで固溶する。一般に金属間化合物の物性は組成に敏感である。このためアルミニウムを 36~42% 含む第3元素無添加の TiAl 合金を作成し、組成と延性の関係を調べた。

かたさ測定結果を図 2 に示す。図からわかるように材料のかたさは焼鈍により低下する。この原因は鋳造材は α_2 (Ti₃Al) と TiAl の 2 相組織であるが、焼鈍に

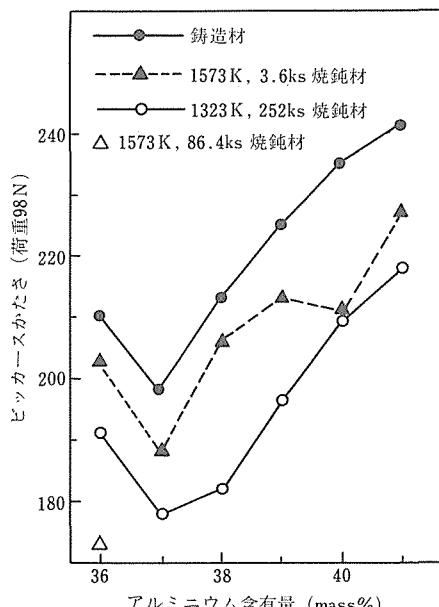


図 2 TiAl 2 元化合物のビッカースかたさ

より α_2 相が溶解して TiAl 単相組織になることがある。 α_2 相量の多い Ti-36%Al 合金を除く TiAl 2 元合金は 1323 K 252ks の焼鈍によりほぼ十分に軟化した状態に達する。図から 37% を越えればアルミニウム含有量増加とともに TiAl 合金のかたさは常に増加するといえる。

表 1 に簡単な圧縮試験の結果を示す。36.0% Al 合金の鋳造材と熱処理材の比較から両者の圧縮特性に本質的な差はないといえる。詳細に比べると、かたさの差を反映して鋳造材では熱処理材より耐力は大きくかつ延性は低下するが、その差はわずかである。一方 36.0% Al 合金と 41.7% Al 合金を比べると材料特性に著しい差がある。すなわち、36.0% Al 合金ではすべての温度で破壊までの歪量が 20% を越えるのに反し、41.7% Al 合金は 2% 以下の歪量と低い圧縮荷重で破壊する。

表 1 $1.34 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度における予備的圧縮試験結果

(a) Ti-36.0mass%Al 合金鋳造材

温 度 (K)	耐 力 (MPa)	圧縮強さ (MPa)	破壊ひずみ (%)
R. T.	384	1413	22.0
573	377	1544	21.9
773	362	>1216	>24.9
973	353	> 880	>52.4

(b) Ti-36.0mass%Al 合金, 1573 K, 7.2ks 烧鈍材

温 度 (K)	耐 力 (MPa)	圧縮強さ (MPa)	破壊ひずみ (%)
R. T.	341	>1385	>25.8
573	292	1432	25.2
773	280	>1340	>30.5
973	341	>1069	>41.7
R. T.*	288	1575	26.2

* ひずみ速度 $2.68 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

(c) Ti-41.7mass%Al 合金, 1573 K, 3.6ks 烧鈍材

温 度 (K)	耐 力 (MPa)	圧縮強さ (MPa)	破壊ひずみ (%)
R. T.	320	379	0.4
573	308	439	0.5
773	265	450	2.2
973	309	441	1.1

上述のようにアルミニウム含有量の多い TiAl 合金におけるかたさの増加は材料の著しい脆化を伴っている。脆化を防ぐにはかたさから推測して TiAl 合金中のアルミニウム含有量を 37.4% 以下に抑える必要があ

ろう。

精密な圧縮試験の結果を図3(a)と図4に示す。Ti-36%Al合金とTi-37%Al合金では圧縮特性に大きい差はない。これらの合金の特徴は1073Kまで耐力がほぼ一定であることと、低温で大きい加工硬化を示すことである。この強い加工硬化性は873K以上では温度上昇とともに低下する。図4はTiAl単相材料は耐熱材料として好適な大きい高温強度を保持することを示

している。

4 第3元素添加効果

金属——金属間化合物複相材料を実現するために、TiAlと平衡し得る金属相を探した。このため表2に示した13種類の合金を作成し、組織と性質を調べた。なお合金中のチタンとアルミニウムの質量比は64:36に固定されている。

表2 TiAl合金の性質における第3元素の影響

元素	添加量 (mass%)	ピッカースかたさ		変形能	耐酸化性
		铸造材	熱処理材		
Nb	30	511	223	もろい	良好
	40	—	242		
	50	677	—	非常にもろい	
	60	—	—		
V	20	511	474	もろい	良好
Cu	20	446	—	非常にもろい	
Fe	30	—	—	凝固の際に割れ発生	
Ni	30	—	—		
Co	30	—	—		
Ag	10	279	171	変形可能	
	20	285	176		
	30	226	129		
	40	209	166		

* 1213K, 605kS 烧純材

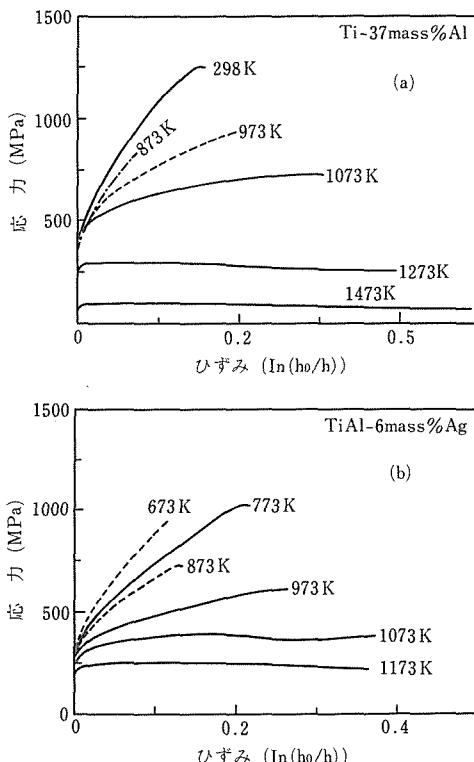


図3 TiAl基合金の圧縮試験における応力-歪曲線

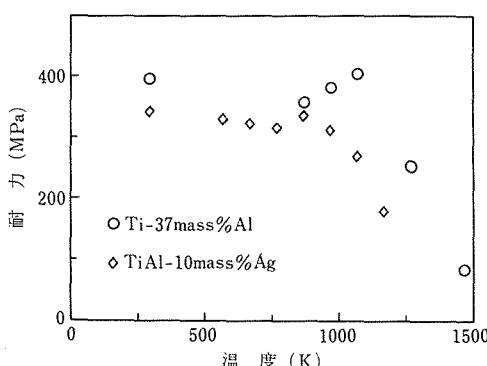


図4 0.2%耐力の圧縮試験温度依存性

得た結果を結論的に言えば、銀を除く全ての添加元素はTiAl基合金の延性をほとんど改善しないか、または非常に低下させた。一方銀添加合金では材料の切断・研磨などの過程で圧倒的に柔かく、かつ金属的な手触りが随所に感じられた。銀添加合金の顕微鏡組織を写真に示す。写真において黒く見える部分がTiAl相であり、白く見えるところが銀の1次固溶体である。次章で述べるようにTiAlとAgは擬2元系を形成し、包晶反応 $TiAl + \text{融液} \rightleftharpoons Ag$ をもつ。したがって凝固組織においてはTiAl粒の結晶粒界をAgの1次固溶体が埋める。このため銀添加合金においてはTiAl相同志の結晶粒界は存在しない。

以上述べたことから判るように、銀添加合金では金属——金属間化合物の複相組織が実現されており、常温延性も改善される。したがって以下では対象を銀添加TiAl基合金にしづて状態図的研究および諸特性の研究を行った。

記録を行った。

3 元系状態図の基礎として Ti-Al 2 元系^{12~14)}, Ti-Ag 2 元系¹⁵⁾ および Ag-Al 2 元系¹⁶⁾ 状態図を用いた。

5. 2 実験結果

X 線回折により同定された組織は、いづれも 2 元系状態図に見られる相から成り立っており、これらは TiAl₃(DO₂₂), TiAl(Ll₀), Ti₃Al(DO₁₉), (α-Ti)(A₃), Ti₃Ag(Ll₀), TiAg(Ll₀), Ag(A₁) など 7 種の結晶構造であった。

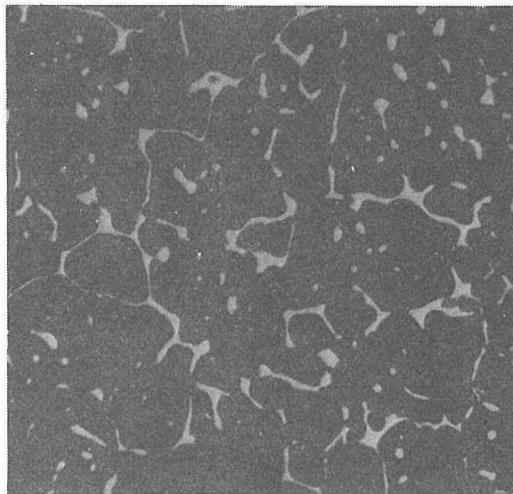


写真 TiAl-20mass%Ag 合金, 1273 K, 3.6ks 焼鈍材 X 300

5 Ti-Al-Ag 3 元状態図

5. 1 実験方法

Ti-Al-Ag 3 元系のほぼ全域にわたる約 40 ケの各種組成の合金を溶製し、熱処理材に対し走査電子顕微鏡による反射電子像観察、マイクロ・アナライザー（以下 EPMA と略記）による組成分析、粉末法 X 線回折を行った。また理学電機製“サーモフレックス”熱分析装置を用い融点および相変態温度を測定した。

ディフラクトメータによる X 線回折には、やすりがけにより作成の後歪取り焼鈍を行なった粉末とニッケルフィルターおよび波高分析器により単色化した Cu K_{α1} 線を用いた。

EPMA では加速電圧 15KV, 直径 1 μm の電子ビームを用い、Ti, Al, Ag 3 元素の特性 X 線強度の同時計測を行い、各相につき 3 点以上の点分析を行った。また被分析試料を交換する毎に、標準試料である純 Ti, Al, Ag の計測を行った。さらに TiAl, Ti₃Al, TiAg, Ti₃Ag 相に関しては、化学分析により組成値が求められている Ti-37%Al(TiAl 単相)合金、Ti-34%Al(TiAl+Ti₃Al 2 相)合金および Ti-58%Ag(TiAg+Ti₃Ag 2 相)合金の各相の計数を行い、計数値と組成のずれを求める、これを被測定相の補正に用いた。

熱分析には重さ約 50~80mg の円柱状試料を用い、アルゴン雰囲気中で室温から 1470 K までの昇温および冷却過程の示差熱曲線を記録した。温度変化の速度は 10 K/min を標準とし、場合によっては自然冷却過程の

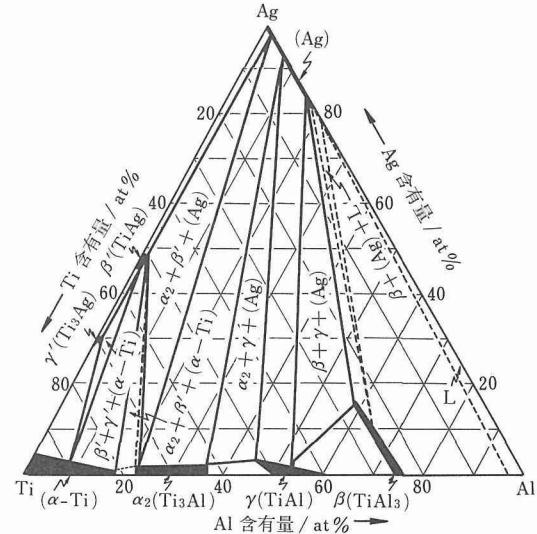


図 5 1073 K における等温断面図

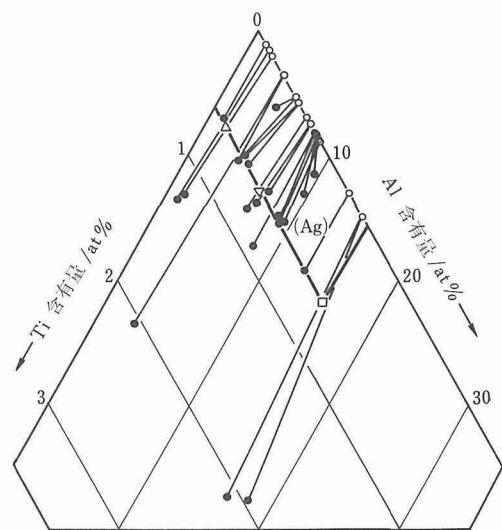


図 6 太線は銀の 1 次固溶体 (Ag 相) の固溶限、●は (Ag 相) を含む組織に対して EPMA によって得られた固溶限、△, ▽, □ は 3 相領域の合金に対して得られた値、⊖ は融点測定によって得られた Al 含有量

相分析によって得られた1073Kにおける等温断面図を図5に示す。図5の特徴はTi-Al側の金属間化合物TiAl₃, TiAlおよびTi₃Alのいづれもが銀の固溶体と平衡することである。図6に銀の1次固溶体の固溶限を太線で示す。データにバラツキがあるものの、太線が最も可能性の高い固溶限であると考えられる。TiAlとAgの1次固溶体は包晶反応に近い凝固様式をとることを図7に示す。

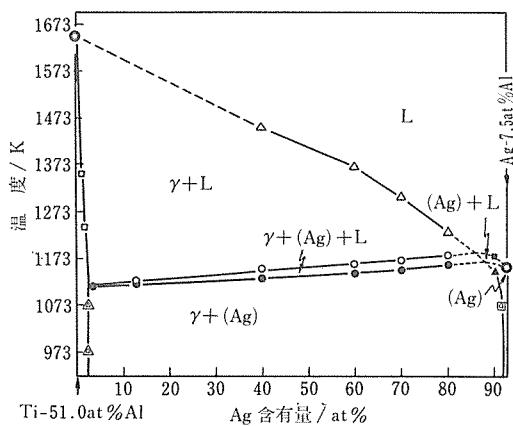


図7 Ti-51.0原子% Al と Ag-7.5原子% Al を結ぶ断面状態図

6 銀添加 TiAl 基合金の性質と評価

前章に述べたように銀添加により金属—金属間化合物複相組織が実現され、常温延性は改善される。このことは圧縮試験、圧延試験、曲げ試験により確認された。しかし引張試験を行うには現在至っていない。

銀添加合金に対する圧縮試験結果の1例を図3(b)と図4に示す。銀添加合金においても耐力は高温まで保持される。しかし耐力および耐力の低下が始まる温度は銀含有量とともに低下する。例えば銀を10%程度含む合金では耐力低下開始温度は図4のように873K前後であるが、50%Ag合金では673K程度となる。一方、加工硬化率は銀含有量とともに低下する。また銀添加は破壊までに行き得る変形量を減少させる傾向をもつ。加工硬化率と可能な圧縮率の低下が主因子になり、最大圧縮応力は銀含有量増加とともに減少する。この結果、例えば6%Ag合金の最大圧縮応力は773Kで1000MPaという低い値となる。

銀添加は原料費を高騰させるので、この点からは添加量をできるだけ低く、例えば10%以下に抑えるのが望ましい。銀を多量添加する時常温延性は大幅に改善させるが、銀固溶体の融点が低いので高温強度は低下

する。こういう意味で銀添加合金では延性と強度は両立しない。融点低下の原因是 TiAl と平衡する銀固溶体はアルミニウムを約4%含む点にある。

銀の節約および銀固溶体の融点上昇を期待してマンガンを第4元素として添加した合金を作製し、組織分析と融点測定を行った。銀—マンガン2元素状態図から得られる予測と異なり、TiAl相と平衡する銀相へのマンガンの溶解度は2%程度であった。しかしマンガン添加により銀固溶体に対するアルミニウムとチタンの溶解度はそれぞれ5.5%と2%に増加し、その融点は10K上昇した。この結果はマンガン添加はあまり有効でないことを示している。

7 結 言

本研究では金属—金属間化合物の複合組織とすることにより金属のもつ延性を利用しようとしたが、金属相が介在する限り材料としての性能の限界は金属相により制約される。最近の米国特許はバナジウムを少量含む TiAl 単相合金あるいは TiAl-Ti₃Al 2 相合金は優れた強度と延性の組み合わせをもつことを示したが¹¹⁾、金属相を含まない金属間化合物合金の開発はより高度な材料を指向する一つの方向であると思われる。

参 考 文 献

- 1) 金井恒行, 川畑 武, 和泉 修: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1978・10月), p. 119.
- 2) 川畑 武, 金井恒行, 和泉 修: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1979・10月), p. 133.
- 3) 川畑 武, 奥山雄毅, 和泉 修: 日本金属学会一般講演概要, (1980・10月), p. 205.
- 4) 竹園嘉識, 川畑 武, 和泉 修: 日本金属学会シンポジウム講演予稿, (1982・9月), p. 157.
- 5) Shechtman, D., Blackburn, M. J., and Lipsitt, H. A.: Met. Trans., 5 (1974), 1373.
- 6) Lipsitt, H. A., Shechtman D. and Schafrik, R. E.: Met. Trans. 6A (1975), 1991.
- 7) Sastry, S. M. and Lipsitt, H. A.: Proceedings of the Fourth International Conference on Titanium, AIME., (1981), p. 1231.
- 8) Martin, P. L., Lipsitt, H. A., Nuhfer, N. T. and Williams, J. C.: ibid. p. 1245.
- 9) Harada, H., Yamazaki, M., Koizumi, K., Sakuma, N., Furuya, N. and Kamiya, H.: Proceedings for High Temperature Alloys for Gas Turbines, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht-Holland, (1982), 721.
- 10) 太田口稔, 信木 稔, 海江田義也, 小口 醇: 塑性と加工, 23 (1982), 892.
- 11) Blackburn, M. J., and Smith, M. P.: U. S. Patent, No. 4294615, Oct. 13, 1981.
- 12) Tsujimoto, T. and Adachi, M.: J. Inst. Metals, 94 (1966),

- 358 ; 95 (1967), 146, 221.
13) 辻本得蔵, 足立正雄: 日本金属学会誌, 33 (1969), 606, 612.
14) Willey, L. A. and Margolin, H.: Metals Handbook, 8th ed., vol. 8, ASM, Metals Park, Ohio, (1973), 264, 344.
15) Eremenko, V. N., Buyanov, Yu. I. and Panchenko, N. M., Sov. Powder Met. Metal Ceram., 79 (1969), 562.
16) Shunk, F. A. and Elliott, R. P.: Illinois Inst. of Tech. Research Inst. Rep., (1972), B6082.

- 2) Ti-Al-Ag 三元系状態図, 橋本健紀, 辻本得蔵, 土肥春夫, 同 57.9.
3) 銀を含む TiAl 基合金の圧縮変形, 信木 稔, 橋本健紀, 小口 醇, 同 57.9.

(誌 上)

- 1) Ti-Al-Ag 3 元系状態図に関する実験的検討, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 47 (1983), 1036.
2) 銀を含む金属間化合物 TiAl 基合金の組織と諸特性, 辻本得蔵, 橋本健紀, 信木 稔, 菅 広雄, 日本金属学会誌, 48 (1984), 435.

(特 許)

- 1) 銀を添加した金属間化合物 TiAl 基合金, 辻本得蔵, 橋本健紀, 菅 広雄, 特公昭59-581, 59.1.7.

研究発表

(口 頭)

- 1) 銀を含む TiAl 基合金の組織と性質, 辻本得蔵, 橋本健紀, 菅 広雄, 日本金属学会, 57.9.

波長可変発光素子用半導体材料に関する研究

経常研究

金属物理研究部

増本 剛, 小口信行, 高橋 聰, 清沢昭雄

中谷 功

昭和56年度～昭和57年度

要 約

波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ の赤外領域で発振する高性能波長可変半導体レーザは、光化学スモッグの1次汚染物質である各種炭化水素気体の種類と濃度を赤外吸収分光法により迅速かつ精密に測定するための光源として重要視され、その開発が強く要請されている。

本研究においては、波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ で発振する波長可変半導体レーザダイオード用材料として有望なスピネル型クロームカルコゲン化合物半導体及び岩塩型鉛カルコゲン化合物半導体に着目し、これらの物質を用いた高性能ヘテロ接合レーザを作製するための基礎的な研究を行いつぎの結果を得た。

スピネル型クロームカルコゲン化合物半導体については、ヘテロ接合を作製するため、分子線エピタキシャル成長法により、 HgCr_2Se_4 及び CdCr_2Se_4 のエピタキシャル膜の作製を試みた。 HgCr_2Se_4 の場合は、 Hg の基板への付着係数が基板温度の上昇とともに急激に減少し、基板温度が室温から約350 K の間でのみ、 $\text{Hg:Cr:Se} \approx 1 : 2 : 4$ の組成比をもつ非晶質薄膜が得られた。基板温度を更に高くして HgCr_2Se_4 のエピタキシャル膜を得るために、 Hg の分子線強度のみを大きくする必要があるが、このための特殊分子線セルを試作した。 CdCr_2Se_4 の場合は、基板温度465 Kにおいてエピタキシャル膜が得られた。

岩塩型鉛カルコゲン化合物半導体については、同一物質による組成的ヘテロ接合を作製するため、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 及び $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ 固溶体における格子定数の組成依存性及び固溶限を明らかにし、また $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 固溶体については、室温における禁制帯幅を求めた。さらに、異物質ヘテロ接合用基板材料として2元の磁性半導体 EuS が適していることを見いだし、この単結晶を作製した。

また、気相エピタキシャル成長法の最近の動向を調査するとともに、蒸気圧の高い Hg や S を含む化合物の気相エピタキシャル成長に必要なエピタキシャル温度の低温化に対して、紫外光やレーザ光の照射を利用することを提唱した。

更に、特異な結晶構造及び結晶形態に起因した新しい物性及び新奇な機能性をもつ材料として、0次元の微粒子、1次元鎖状物質及び2次元層状物質に注目し、それらの研究の現状、問題点及び将来の展望について検討、整理を行った。

1 緒 言

波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ の赤外領域には、光化学スモッグの1次汚染物質として問題視されている多くの炭化水素気体の特性吸収線が存在する。これらの汚染気体の種類と濃度を赤外吸収分光法により迅速かつ精密に測定するための光源として、高性能波長可変半導体レーザの開発が強く要請されている。またこのような半導体

レーザは、現在理論的予測値まで低損失化が達成された石英系グラスファイバーより更に損失の少ない金属ハライドグラスファイバーを使った次世代の長距離光通信のための光源としても重要視されている。

これらの光源としての波長可変半導体レーザに関する研究は、まだ緒についたばかりで、高性能の半導体レーザを開発するためには、レーザ用発光材料及び基板用材料に関する基礎的な研究が必要である。

本研究においては、波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ の赤外領域で波長可変になる半導体レーザ用材料として有望視されるスピネル型クロームカルコゲン化合物半導体及び岩塩型鉛カルコゲン化合物半導体に関し、それらの薄膜作製並びに混晶における格子定数、固溶限及び禁制帯幅の測定を行うと共に、基板用材料も作製し、これらの物質を用いた高性能ヘテロ接合レーザを作製するための基礎的な研究を行った。

また、気相エピタキシャル成長技術の最近の進歩を整理、検討すると共に、上記の波長可変半導体レーザ用化合物半導体の紫外光照射による低温エピタキシャル成長の可能性について検討を行った。

更に、特異な結晶構造及び結晶形態に起因した新しい物性及び新奇な機能性をもつ材料として、0次元的微粒子、1次元鎖状物質及び2次元層状物質に注目し、それらの研究の現状、問題点及び将来の展望について検討、整理を行った。

2 スピネル型クロームカルコゲン化合物半導体に関する研究

2. 1 序

我々はスピネル型クロームカルコゲン化合物半導体 HgCr_2Se_4 の電子的及び光学的特性に関する詳細な研究の結果、この物質が発振波長を温度あるいは磁場により大きく変化させることのできる波長可変半導体レーザ用材料として極めて有望であることをすでに明らかにした。この波長可変半導体レーザを実現するためには、 HgCr_2Se_4 と同じ結晶構造であり、ほぼ等しい格子定数をもち、更に HgCr_2Se_4 より大きい禁制帯幅をもつ半導体単結晶基板上に、 HgCr_2Se_4 の単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる必要がある。

本研究においては、上記諸条件を満たす基板用半導体を選定し、まずその大型単結晶を作製し、ついでこの単結晶基板上に分子線エピタキシャル結晶成長法をもちいて HgCr_2Se_4 あるいは $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ の単結

晶エピタキシャル薄膜の作製を試みた。なお、 HgCr_2Se_4 と同族のスピネル型クロームカルコゲン半導体 CdCr_2Se_4 は、その電子構造が HgCr_2Se_4 とは異なっているため、レーザ用物質としては適さないが、これらの固溶体 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ においては、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ の組成領域において、レーザ発振する可能性がある。

2. 2 実験方法及び結果

HgCr_2Se_4 及び CdCr_2Se_4 は、半導体としては特殊なスピネル型の結晶構造をもつため、これらのエピタキシャル薄膜を作るための基板用材料として上記各種条件を満たす物質はわずかしかない。これらの基板用材料を表 1 にまとめて示す。これらの中で、偏析の少ない良質の大型単結晶が得られそうな HgIn_2S_4 及び CdIn_2S_4 を基板用材料として選んだ。これらの単結晶は、それぞれ HgS , In 及び S , Cd , In 及び S を化学量論比に秤量して石英容器に真空封入し、それぞれ融点以上の温度に保持して所要の化合物を合成した後、ブリッジマン法により作製した。得られた単結晶はいずれも約 $7 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ の大きさで、n 型の電気伝導性を示した。

まず、 HgCr_2Se_4 の単結晶エピタキシャル膜を作製するため、分子線源として HgSe , Cr 及び Se 粉末を使用し、それらを加熱することにより、 Hg , Cr 及び Se の基板への各入射分子線強度を、それぞれ 2×10^{21} , 2×10^{18} 及び $2 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ として薄膜を堆積させた。ここで基板として HgIn_2S_4 の (110) 面及び CdIn_2S_4 の (111) 面をもちいた。いずれの場合も、基板温度を室温にした場合には、 $\text{Hg} : \text{Cr} : \text{Se} \approx 1 : 2 : 4$ の組成比をもつ非晶質薄膜が堆積し、さらにこれらを HgSe 粉末と共に400°Cで熱処理すると、単相の HgCr_2Se_4 多結晶薄膜が得られる。また、基板温度を 373 K にした場合には、堆積した薄膜にはほとんど Hg が含まれず CrSe 系化合物のみが得られる。これらの結果は、以前 MgAl_2O_4 単結晶基板をもちいて行った実験

表 1 基板用材料

物 質	格子定数 (\AA)	HgCr_2Se_4 との 格子不整合(%)	禁制帯幅 (eV)	融 点 (°C)
MgAl_2O_4	8.059	25	—	2135
HgIn_2S_4	10.812	0.55	1.87(300K)	1030 ± 10
CdIn_2S_4	10.797	0.41	2.2 (300K)	1105
CdCr_2Se_4	10.745	0.074	1.32(300K) 1.16(4.2K)	—
$(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Cd}_{0.1})\text{In}_2\text{S}_4$	10.753	0	—	—

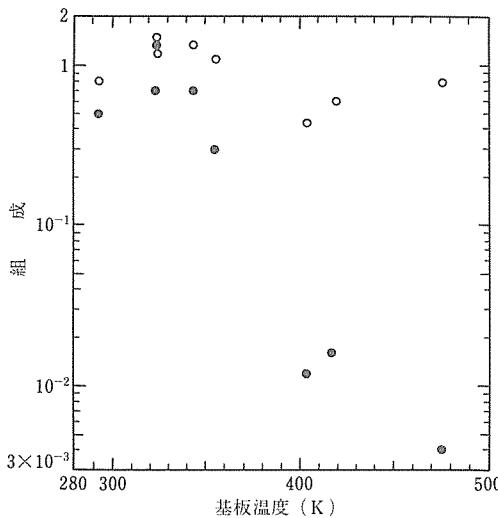


図 1 分子線法により作製した薄膜組成の基板温度依存性

組成は薄膜中の Cr の濃度で規格化した Hg 及び Se の濃度を、 $HgCr_2Se_4$ におけるそれらで更に規格化して、それぞれ I_{Hg}/I_{Cr} (●) 及び I_{Se}/I_{Cr} (○) として表わしてある

結果と同じである。図 1 には、Hg, Cr, 及び Se の各入射分子線強度を上述の値に保持し、 $MgAl_2O_4$ 単結晶基板上に堆積させた薄膜の組成の基板温度依存性を示す。室温から約350Kまでは、 $Hg : Cr : Se \approx 1 : 2 : 4$ の組成比をもつ非晶質薄膜が堆積するが、350K以上では薄膜に Hg がほとんど含まれなくなる。すなわち、Hg の付着確率は基板温度を高くすると急激に減少する。一方、Se の付着確率は基板温度に対してあまり大きな依存性をもたない。分子線法によりエピタキシャル薄膜を作製するためには、一般に基板温度を約420K以上に保持する必要があると考えられているので、本実験の場合は、図 1 から Hg の入射分子線強度のみを $2 \times 10^{21} m^{-2} \cdot s^{-1}$ よりさらに 2 衍以上大きくする必要があることがわかる。しかし、分子線源として HgSe 粉末を使う限り、Se の分子線強度を上述の $2 \times 10^{18} m^{-2} \cdot s^{-1}$ に固定して、Hg の分子線強度のみを大きくすることは不可能である。そのためには、Hg 及び Se の各元素を独立に分子線源としてもらいたいが、Hg は室温でも約 2×10^{-3} torr の大きな飽和蒸気圧をもつため、これを超高真空に保持する必要のある分子線エピタキシャル結晶成長装置内にいれることはできない。そこで、これを解決するために、図 2 に示す Hg 用の特殊分子線セルを試作した。これは、Hg 溜め A、Hg 分子線強度を調節するバリアブルリークバルブ B、及びノズル C より成っている。バリアブルリークバルブを全開にした場合の、この Hg 用特殊分子線セルの気

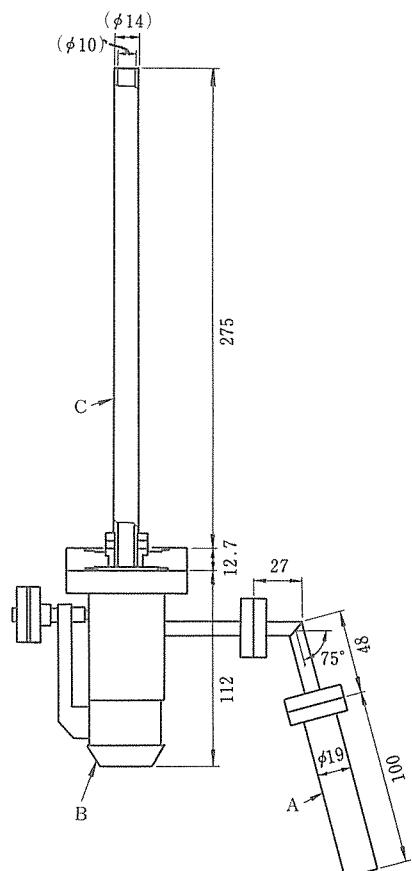


図 2 Hg 用特殊分子線セル

体分子流に対するコンダクタンスは、計算により $0.066 l \cdot s^{-1}$ と求まる。これよりこのセルから基板上へ入射する Hg 原子の分子線強度は、Hg 溜めを室温に保持した場合、Hg の飽和蒸気圧から $7 \times 10^{16} m^{-2} \cdot s^{-1}$ と求まる。この値は、分子線エピタキシャル結晶装置内に設置されている質量分析計による実測値 $1.3 \times 10^{17} m^{-2} \cdot s^{-1}$ とほぼ一致する。したがって、Hg の分子線強度のみを上述の $2 \times 10^{21} m^{-2} \cdot s^{-1}$ 以上にするためには、Hg の飽和蒸気圧から、Hg 溜めの温度を $200^{\circ}C$ 以上にする必要があることがわかる。現在この実験を継続して行っている。

つぎに、 $Hg_xCd_{1-x}Cr_2Se_4$ の単結晶エピタキシャル膜を作製するため、まず分子線源として、Cd, Cr 及び Se 粉末を使用し、 $CdIn_2S_4$ 単結晶の(111)面へ $CdCr_2Se_4$ エピタキシャル薄膜を作製する実験を試みた。図 3 には、基板温度を 465K、Cd, Cr 及び Se の各分子線強度をそれぞれ 2×10^{18} , 4×10^{18} 及び $3 \times 10^{19} m^{-2} \cdot s^{-1}$ に 50min 保持した場合に得られる薄膜の、断面に

における組成分布をスパッタリングオージェ電子分光法により調べた結果を示す。基板上に CdCr_2Se_4 が堆積していることがわかる。この薄膜は X 線回折の結果、基板と方位の一致した単結晶エピタキシャル薄膜になっていると考えられる。今後さらに作製条件を明確にするとともに、 Hg の分子線をも同時に基板に入射させて、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ の固溶体単結晶エピタキシャル膜を作製する必要がある。

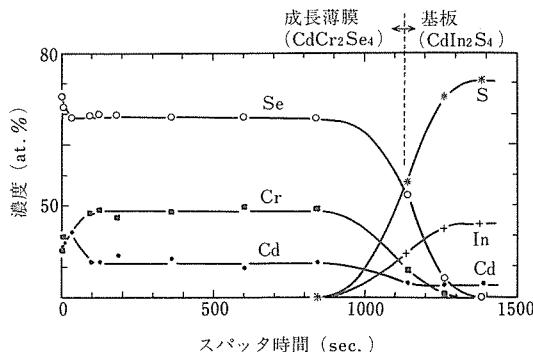


図 3 分子線法により得られた薄膜の、スパッタリングオージェ電子分光法により測定した組成分布

3 岩塩型鉛カルコゲン化合物半導体に関する研究

3. 1 緒言

岩塩型鉛カルコゲン化合物半導体は、他の InAs などのIII-V 族化合物半導体と比較して、禁制帯幅の温度依存性が大きいため、赤外線領域における波長可変半導体レーザ用材料として有望視されている。しかし、これらの物質を使った波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ で発振する半導体レーザは、現在まで $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.058$) 及び $\text{Pb}_{0.986}\text{Mn}_{0.014}\text{S}$ の p-n 同質接合により作製されているのみで、レーザの動作温度も 20K 以下と低い。

本研究においては、波長 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ において波長可変になる半導体レーザ用材料として、我々が新たに提案した 4 元固溶半導体 $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ (M は Cd , Mn あるいは Ge) について、格子定数、固溶限及び禁制帯幅などの基礎的性質を明らかにすることを目的とした。これらの結果に基づき同一物質における組成的ヘテロ接合を用いたレーザを作製すれば、これは従来のレーザより動作温度が大幅に上昇することが期待される。さらに、これらの組成的ヘテロ接合のほかに、岩塩型鉛カルコゲナイト半導体をレーザの発光層とする場合における異物質ヘテロ接合用基板材料として、2 元磁性半導体 EuS が適していることを見い出し、この単結晶作製を試みた。

3. 2 実験方法及び結果

$\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の格子定数及び固溶限の組成依存性を明らかにするため、つぎの方法により各種試料を合成した。すなわち、棒状 Pb 、粒状 S 及び Se 、並びに粉末 CdSe 、粒状 Mn 、あるいは粒状 Ge を、それぞれ $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の化学量論比に秤量して石英容器に真空封入し、予備反応後 1110°C で約 3 時間溶融し、水焼き入れを行った。つぎに得られたインゴット状の合成各試料を粉碎し、再び石英容器に真空封入し、850あるいは 950°C で 1 日熱処理した後水焼き入れを行った。このようにして得られた試料中に存在する各相及びそれらの格子定数は粉末 X 線回折法により決定した。図 4 には、熱処理温度を 950°C とした場合の $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ 及び $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ 、並びに熱処理温度を 850°C とした場合の $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ の格子定数の組成依存性を示す。これらの結果から、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の単相領域における格子定数の組成依存性は、 $a(x, y) = 5.936 - 0.418x + 0.191y$ と表わされ、また固溶限は $y = 0.5$ のとき $x \approx 0.23$ 、 $y = 1.0$ のとき $x \approx 0.32$ であることが明らかになった。

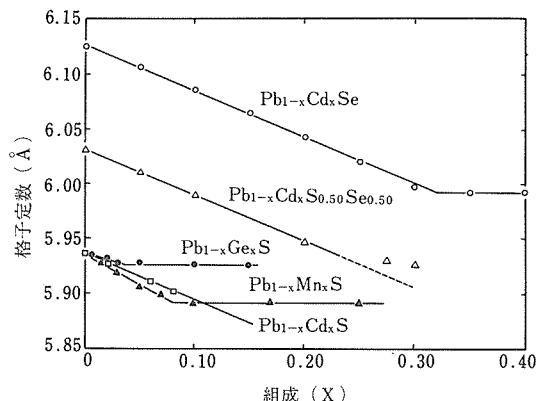


図 4 $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の格子定数の組成依存性
 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}$ だけは 850°C で他は 950°C で熱処理した

つぎに、 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の禁制帯幅を調べるため、まず得られた各種組成の粉末を原料として、閉管式昇華法により、原料部温度を 956°C 、単結晶析出部温度を 952°C に 4 日間保持して単結晶を作製した。得られた単結晶は (100) 面で囲まれた直方体状の形をもち、大きさは最大 $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$ であった。つぎにこれらの単結晶を (100) 面に平行に厚さ約 $200 \mu\text{m}$ まで鏡面研磨し、この板状試料をもちいて室温における光吸収スペクトルを測定した。一例として $\text{Pb}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の光吸収スペクトルを図 5 に示す。吸収係数は

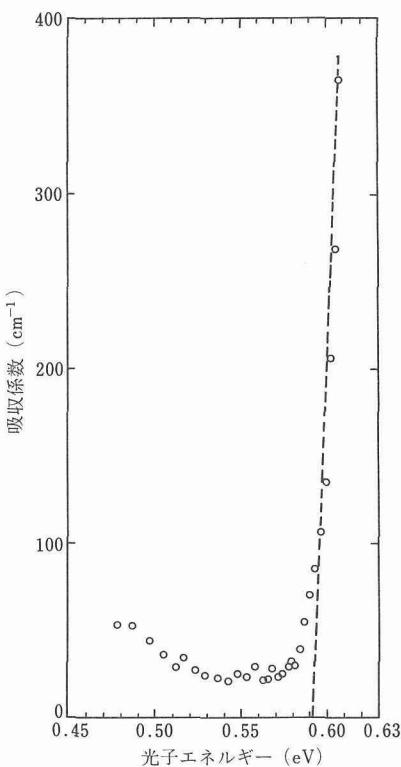


図 5 $\text{Pb}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ 単結晶の室温における光吸收スペクトル

光子エネルギー 0.59 eV 以上で急激に立ち上がり、この光子エネルギーが $\text{Pb}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$ の基礎吸収端すなわち禁制帯幅に対応していることがわかる。また、 0.58 eV 以下では光子エネルギーの減少とともに吸収係数はゆるやかに増加するが、これは自由電子による吸収に対応している。同様の方法により求めた種々の組成をもつ $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の室温における禁制帯幅を表 2 に示す。

表 2 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の室温における禁制帯幅

物質	禁制帯幅 (eV)
$\text{Pb}_{0.95}\text{Cd}_{0.05}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0.454
$\text{Pb}_{0.90}\text{Cd}_{0.10}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0.592
$\text{Pb}_{0.85}\text{Cd}_{0.15}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$	0.659
$\text{Pb}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Se}$	0.508

今後 $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 及び $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ についても、格子定数、固溶限及び禁制帯幅を求める必要がある。また、禁制帯幅を求める方法として、各種組成の単結晶を用いて p-n 同質接合半導体レーザを作

製し、その発振波長を調べる方法も検討すべきであろう。この方法は禁制帯幅の温度依存性を比較的容易に測定できる利点がある。写真 1 は、試作した $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{S}$ p-n 同質接合レーザダイオードを示す。このダイオードによりレーザ発振実験を行う予定である。

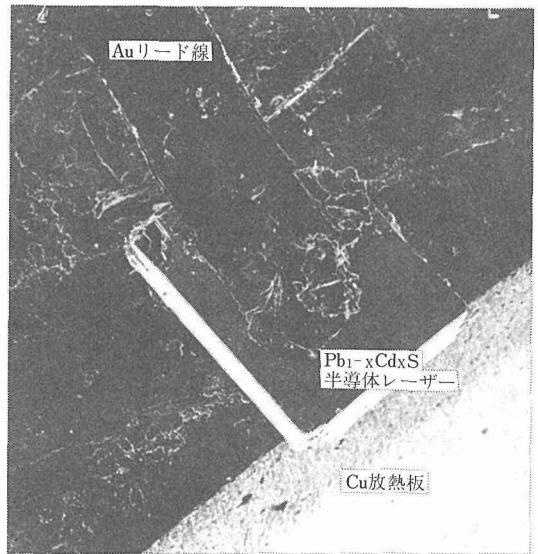


写真 1 $\text{Pb}_{0.98}\text{Cd}_{0.02}\text{S}$ p-n 接合レーザダイオード
大きさは $300 \times 600 \times 30 \mu\text{m}$

EuS については、これまでつぎのように報告されている^{1,2)}。岩塩型構造をもち格子定数は 0.596 nm 、融点は約 2400°C であり、n 型伝導を示す。また室温での比抵抗は、 Eu 過剰の条件で結晶成長させると数 $\Omega\text{ cm}$ 程度であり、これを真空焼鈍すると絶縁体となる。

本研究では、鉛カルコゲナイトレーザダイオードの基板材料として EuS を利用するので、低抵抗であることが必要である。したがって Eu 過剰のもとでブリッジマン法による結晶作製を行った。すなわち、まず市販の EuS 粉末 5 g づつをプレスし、 $11.3\text{ mm}\phi \times 12\text{ mm}$ のペレットとし、 20 g の EuS ペレットを内径 12 mm 、肉厚 2 mm のタンゲステンのつばに入れ、 1000°C で 1 時間真空焼鈍する。さらに 4 g の Eu を添加し、電子ビーム溶接により真空封入する。ついでブリッジマン法による結晶成長を行うがその実験条件はつぎのとおりである。 EuS の融点は約 2400°C であるが、 EuS と Eu の間に相が存在することは報告されていないので、 20 wt. \% の Eu 添加により融液生成温度の降下が予想される。一方、 Eu の蒸気圧は 2400°C で $50\sim 60$ 気圧と評価されるので、試料溶融の最高温度を 2400°C 、ブリッジマ

ン炉内のアルゴン圧を40気圧とすることとした。試料部下端が、この高温高圧溶融炉の最高温度部より3cm上方に位置するようにタンクステンるつばを設置し、約1500°Cまで自由昇温後、約7時間で2400°Cまで昇温させた。この溶融試料を約2400°Cに2時間保持した後、7mm/hの速度でるつばを降下させて結晶を育成した。この結晶成長実験により、タンクステンるつばが部分的に扁平に変形したが、これは、Eu過剰添加EuS試料の蒸気圧が予測よりはるかに低いことを示している。また過剰なEuはEuS結晶の上方に集中していた。

得られたEuS単結晶は良好なへき開性を示し、その格子定数は、成長開始端部と終了端部において差は認められず、0.5969nmであった。

今後、得られた単結晶の電気的性質を評価し、鉛カルコゲナイトレーザダイオード用基板としての適性を検討する。

4 気相エピタキシャル成長法に関する調査

4. 1 緒言

$HgCr_2Se_4$ 及び $Pb_{1-x}M_xS_{1-y}Se_y$ (M: Cd, Mn, Ge)は、波長可変半導体レーザダイオード用材料として有望である。これらを用いて効率の良いレーザダイオードを作製するにはダブルヘテロ接合構造が必要であるが、そのためには、これら物質のエピタキシャル成長技術が不可欠である。

一般に、気相エピタキシャル成長法は、液相エピタキシャル法に較べ、エピタキシャル成長温度が低いため、ヘテロ接合層間の拡散を抑制でき、また膜厚の制御性が良いという利点をもっている。本調査は、気相エピタキシャル成長法の最近の特徴を明らかにすると共に、 $HgCr_2Se_4$ 及び $Pb_{1-x}M_xS_{1-y}Se_y$ 化合物半導体の気相エピタキシャル成長法を検討するものである。

4. 2 気相エピタキシャル成長法の最近の特徴

化合物半導体の気相エピタキシャル成長法における最近の進歩や動向については、個々の物質や各種方法を中心に、いくつかの解説やレビューが見られる^{3)~7)}。

まず、エピタキシャル成長技術に対する要請が強まっていることが挙げられる。すなわち、化合物半導体の高純度、結晶学的完全性に加え、GaAsIC、高電子移動度トランジスター(HEMT)、人工超格子、ダブルヘテロレーザダイオード(DH・LD)等の作製のために、1)10nm程度の非常に薄い膜の厚さ制御、および2)異物質や固溶体による多層構造の形成が要請されている。

各種エピタキシャル成長法における動向としては、つきのことが特徴的である。

$GaCl_3$ や $AsCl_3$ を用いて高温基板上にエピタキシャル成長させるハライド化学気相法(ハライドCVD)では、高均一・大面積をねらいとして、従来の大気圧下での系にかわって、数torrに減圧した系を用いる試みが行われている⁸⁾。

$(CH_3)_3Ga$ などの有機金属化合物(MO: Metallo-Organic)と AsH_3 などの水素化物の高い反応性を利用して、熱分解的にエピタキシャル成長させるいわゆるMO・CVDにおいては、DupunisとDapkus⁹⁾によって、AlGaAs/GaAs DH・LDが作製され、MO・CVDによる膜の品質が証明されて以来、急速に研究が広がっている。この方法は、従来、組成制御の容易さ、量産性などの利点の反面、原料の純度が悪く、また分解反応時に生じる炭素による汚染が問題とされ、高品質のエピタキシャル成長が疑問視されていたものである。この方法においても、減圧下での成長、さらに超高真空の分子線エピタキシャル(MBE)装置内の成長が試みられている。

分子線エピタキシャル成長法においては、II-VI族化合物や鉛カルコゲナイトなど高蒸気圧物質のエピタキシャル成長のために、高真空環境内で加熱した経路を通じて分子流を通す方法(HWVD: Hot Wall Vapor Deposition)が工夫されている^{10), 11)}。

ハライドCVD法、MOCVD法及びMBE法それぞれにおいてDH・LDが作製できるようになった現在、GaAsのエピタキシャル成長を例として比較すると、各成長法の特徴が明らかである。いずれも成長層純度の指標である77Kでの電子移動度はほとんど同じである。成長速度は、ハライドCVD法及びMO・CVD法において約0.1μm/min., MBE法において約0.01μm/min.であり、膜厚制御性ではMBE法が優れている。また成長温度は、ハライドCVD法で約750°C, MO・CVD法で750~650°C, MBEで550°Cであり、各積層間の拡散を抑制するために必要な低温成長という点からもMBE法が優れている。

Siのエピタキシャル成長においても、減圧CVD法の試みやMBE装置中の成長など、上述の特徴と共に通する特徴が見られる。同時に、Siにおいては、3次元集積回路の開発が目標となり始めたことなどにより、不純物分布の急峻さを悪化させないためにも、低温におけるエピタキシャル成長が化合物半導体の場合以上に切実な問題となっている。この点で、紫外光照射によりSi結晶成長温度及び Si_3N_4 膜の析出温度を低下させることができるという初期の報告^{12)~14)}が改めて注目され、Siエピタキシャル膜、 SiO_2 及び Si_3N_4

膜の光 CVD に関する研究が活発になっている。

熊川ら¹²⁾は、 SiCl_4 の H_2 還元法において高圧水銀ランプによる紫外光を照射しながら、高周波加熱した基板あるいは電気炉で加熱した基板上に Si を結晶成長させた。その結果、基板の光照射によって結晶成長温度がさがる(780→735°C)こと及び結晶成長の活性化エネルギーが減少(25.4→23.3kcal/mol)することを示した。その原因として、 SiCl_4 気体分子の光分解や光励起ではなく、基板表面の活性化や SiCl_4 分子吸着後の表面反応活性化を挙げている。また Brekel と Severin¹⁴⁾ は、 Hg 蒸気を導入した $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{H}_4$ の反応系に低圧水銀ランプ光を照射しながら Si_3N_4 膜を析出させると、水銀増感作用によって、析出速度は光強度とともに増加することを報告している。

化合物半導体においても、薄い膜の多層構造を作ることで、層間の拡散を防ぐためにエピタキシャル成長温度をさらに低温化することが重要になっている。この目的に、 Si で実証された紫外光照射効果を利用すべきであろう。また光化学反応をエピタキシャル成長に利用する場合には、レーザの発展とそれによる光化学分野の発展に注目する必要があろう。レーザ発振波長はエキシマーレーザによって紫外域まで拡がり、出力の増大と共にパルスレーザではピコ秒パルスが実現している。これらによって、化学反応の選択的促進、光励起によるイオン化、表面反応の制御などの研究が進んでいる¹⁵⁾。これらを基礎として、化合物半導体においても、CVD法の改善の可能性およびレーザによる金属単原子気体の励起に基づく反応活性化や表面反応の選択的活性化により、MBE法におけるエピタキシャル成長温度の低温化をはかる可能性が考えられる。

4. 3 HgCr_2Se_4 の気相エピタキシャル成長法の検討

HgCr_2Se_4 の単結晶薄膜についてはまだ報告例がない。本研究では、 HgCr_2Se_4 のエピタキシャル膜作製を目指し、 HgCl_2 への HgCr_2Se_4 の溶解および CrCl_3 を用いる化学輸送法を試みたが成功しなかった。しかし CdCr_2Se_4 と HgCr_2Se_4 との間で等温エピタキシャル成長を行い、 Cd と Hg の相互拡散により濃度勾配をもつ $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体層をうることができた。以上の結果を踏まえ、またヘテロ接合素子作製を展望して、MBE法による HgCr_2Se_4 のエピタキシャル成長実験を開始した。しかし前に述べたように、 Hg 気体の基板への付着係数が小さいことが HgCr_2Se_4 のエピタキシャル膜作製困難の大きな原因であることが明らかとなった。すなわち、基板温度を350 Kと低くしたと

き初めて、 HgCr_2Se_4 組成をもつ膜の堆積が可能となる。一方、このように低い温度ではエピタキシャル成長は起こらない。

これを打開するために、Faurie と Million¹⁶⁾ による $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ の MBE 成長の報告を参考にして、 Hg 分子流密度の増大を図る工夫をするとともに、 Hg に較べて付着係数の大きい Cd に注目し、 $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$ 固溶体のエピタキシャル成長を目指している。もう一つの可能性としては、前述した光照射効果の利用が考えられる。 Si の場合のように、その機構は明らかでないが、紫外光照射によるなんらかの表面反応の活性化によってエピタキシャル成長が促進される可能性がある。これに加えて、 HgCr_2Se_4 の場合には、結晶成分である Hg 気体自身の $6^3\text{P}_1 \rightarrow 6^1\text{S}_0$ 遷移に伴う共鳴吸収(波長: 253.7 nm)により、水銀ランプの照射エネルギーは効率よく成長系に取り込まれることになる。その結果、 Hg 自身の励起による反応活性化や励起 Hg 原子の衝突による他原子及び表面へのエネルギー移動により、結晶成長反応が一層促進される可能性がある。また、 Se_2 気体分子の吸収帯は300~400 nm にあり、この波長域で Se_2 気体分子の前期解離も生ずる。したがって、紫外光照射による Se_2 気体分子の励起も反応活性化に寄与しうる。この目的に使用する光源の特性としては、 Hg の共鳴線(253.7 nm)の強度が強いとともに、紫外域全体にわたって強い光強度をもつことが必要である。

4. 4 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ 固溶半導体の気相エピタキシャル成長法の検討

鉛カルコゲナイト半導体によるレーザダイオードを目指したエピタキシャル成長⁴⁾は、セレン化物及びテルル化物を中心に、昇華法、MBE法及びHWVD法で試みられている。 PbS は、S蒸気圧を高くし、基板温度を300~400°Cと低くしたHWVD法で始めて成功している。このことは、Sの付着係数が小さいことを示している。また、これらの化合物でも、層間の相互拡散が問題であり、エピタキシャル成長温度が高い昇華法は適切でない。

本研究で扱う $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の場合には、Sの付着係数が小さいことに加え、さらにつぎの問題がある。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$ の x に関する固溶限は、温度依存性が大きく770 K以下では0.02~0.03以下となる¹⁷⁾。基板としては x の大きなもの($x \geq 0.1$)を用いる必要があるが、この場合、基板が固溶体として安定な温度はエピタキシャル成長温度として高すぎる、したがって、過飽和な Cd の析出反応が生じないような低温(≤ 620

K) が必要となる。

以上の検討から、 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ 固溶半導体のヘテロ接合レーザダイオードの作製法としては、HWVD 法がひとつ的方法として考えられる他、紫外光照射を加えた MBE 法が考えられる。後者の場合、付着係数の小さい S_2 気体分子の前期解離現象を伴う吸収帯が 250 ～ 300 nm に存在することから、水銀ランプの紫外光が効率よく成長系に取り込まれ、エピタキシャル成長反応が促進される可能性がある。

5 特殊形態物質群に関する調査

昭和 56 年度は天然のあるいは人工的に特異な外形及び内部構造をもたせた物質群、すなわち 0 次元的超微粒子、1 次元物質、並びに 2 次元構造の物質を対象とし、その特異な形態に起因して出現する新しい物性及び機能性に関して調査を行った。昭和 57 年度はその調査結果を踏まえて、非晶質 $Si_{1-x}C_x$ 、その他非平衡物質を合成するためにプラズマ分解法の実験に着手した。以下に調査の概要を述べる。

5.1 調査の範囲及び着目点

0 次元的超微粒子のように極めて小さい系及びその集合、直徑方向に自由電子のエネルギーの量子化が起こる程度に極端に細い 1 次元的纖維、また厚さ方向に量子化が起る程度に極めて薄い 2 次元的薄膜及びそれらの集合など極端な形態をもつ物質系は、3 次元的な拡がりをもつ通常の塊状物質では見られない著しく特異な振舞を示すことが多い。このような現象は、我々が大きい系だけを見ていたのでは経験することができない物理学上の原理的な一面に触れることができるという意味で、純粹物理学の面からも重要であり、興味もある。他方、応用面では、既存の物質に先端的な合成法、結晶成長法、あるいは特殊な加工法などプロセス技術を加え、このような極端な形態、及びそれらの集合状態を創り出すことにより、我々はこれらが示す特異な振舞を積極的に発現せしめ、3 次元的な塊状物質では果し得ない特異な機能性を持った新材料を手にすることができると予測できる。

この中で 2 次元系は最も性質を明確にしやすく、また性質をよく制御できるため、2 次元系のもつ特異性を利用した新しい機能素子の実現の曙光がすでに見えてはじめている。ジョセフソン素子、高電子移動度トランジスター(HEMT)、超格子素子などがそれである。しかし、0 次元系、1 次元系についてはまだそのような快挙は見られないようである。これにはいくつかの原因が考えられるが、要約すれば、基礎物理学の強力

な援護を受けながら、新素材として発展し、材料利用技術に結びつけるために必要な次の 3 つの条件が十分満足されていないためであると言えるであろう。

- (i) 物質としての基本的性質がよく規定されて、明確であること。(well defined)。
- (ii) 作製された材料の特性が、作製条件との関連においてよく個性づけられ、記述されていること。(well characterized)。
- (iii) 材料の特性がある程度意のままに制御されていること。(well controlled)。

本調査研究ではこれら条件の欠落が著しい 0 次元系、並びに 1 次元系を中心として、現状と問題点を整理し、同時に期待される新しい特性について予測し、新機能デバイスの実現に到達するため可能なルートを探るために調査を行った。

次節でその調査結果のいくつかを例示する。

5.2 調査結果

5.2.1 一方向異方性磁性体

表面を酸化その他の手段により反強磁性層で覆った強磁性微粒子は、反強磁性層側から界面交換相互作用により非常に大きい交換磁場を受けることになり、ヒステリシス曲線は一つの向きに大きくずれて非対象になり一方向異方性を示すようになる。この現象は古く Co/CoO 系超微粒子で発見された現象であるが、この他の強磁性／反強磁性、またはフェリ磁性／反強磁性の組み合せでも見つかっている。このように異なる磁性間でのミクロな相互作用系を積極的に創り出すことによりユニークな磁気記録媒体、磁気センサー、超硬磁石等の可能性も開けてくるであろう。

5.2.2 ウィーガンド磁気センサー及び生物学的磁気センサー

ウィーガンド磁気センサーは軸方向に異方性を持つ細線状の磁石で、半径方向に同心円状の磁気異方性勾配を付けたものであり、1974 年ウィーガンドによって開発された。このセンサーは変化する磁界を検出し、無電源で大きな電圧パルスを発生できるのが特徴である。伝書鳩や蜜蜂、またはある種のバクテリアの方向感覚をつかさどっている方向センサーもウィーガンドセンサーのような発想に基づく、高度にハイブリッド化した磁気センサーではないかと予想される。

5.2.3 強磁性コロイド(磁性流体)

強磁性コロイドはコロイド的サイズ(約 100 Å)の強磁性微粒子を電気分極した直鎖状有機分子で密に被覆し、凝集しないようにして、水、鉱物油等の液体に高濃度で分散させた粒子コロイドである。熱力学的バラ

メーターなどは全く高分子溶液と同等な液状の磁性体であり、実存しない液体金属強磁性体とマクロには等価な性質を示す。強磁性コロイドはシーリング作用、磁界による大きな光学的異方性の誘起、磁界による光回折効果、種々の周波数の電磁波に対する応答の周波数分散性などいづれも他の材料では果すことのできない特異な性質を呈する。さらに、磁界により大きなエントロピー変化も示すので、強磁性コロイドを作業物質とした高効率エンジンの実現も考えられ、大変夢のある材料である。

5. 2. 4 選択的光吸収、光透過フィルター

金属自由電子のプラズマ振動はバルク金属では縦波であるので直接光を吸収することはないが、金属微粒子においてその粒径が光波の波長より十分小さくなれば、光の電場と作用し合い強いプラズマ共鳴吸収が現われる。これは金属コロイドの極めて強い着色効果として古くから知られている現象である（例えば色ガラス、金ゾルの美しい透過色）。太陽エネルギーの集熱器、太陽電池の保護膜などのヒートミラーとダークミラーの一部に、この効果を応用したものが研究されている。前者は6000Kの黒体輻射である太陽光スペクトル（波長 $\lambda=0.3\sim2.5\mu\text{m}$ ）に対しては透明で、熱輻射による赤外光（ $\lambda=1\sim50\mu\text{m}$ ）に対しては反射が大きい（放射率が小さい）という性質をもったフィルターである。これには金属のマイクロブリッド、不純物（Sn）を多量にドープした半導体（In₂O₃）の微結晶膜が研究されている。一方ダークミラーというは太陽光スペクトルに対しては吸収率が高く、赤外光に対しては反射率が高いという選択的フィルターであるが、これにはCr、Au等の金属微粒子を酸化物等の誘電体中に分散させたものが研究されている。

比抵抗と電子濃度が適当な金属、及びそれらが温度依存性をもつ半導体微粒子を誘電率が適当な無機質、高分子のマトリクス中に分散させ、かつ多層膜化を行うなど、高度なハイブリッド化を行うことにより、これらの特性を一層高め、さらに高温の吸熱、蓄熱が可能であろうし、また上記2種類の逆の特性を示すフィルターすなわち太陽光スペクトルに対しては反射が大きく、熱輻射の赤外光に対しては透明なフィルター（ヒートウインドー）が構成できれば、電力消費のない室内的放射冷房など、応用分野は広いであろう。

5. 2. 5 1次元量子化による高移動度半導体及び高電導性纖維

自由電子のエネルギーが太さ方向に量子化する程度の超細線状の人工的一次元半導体を形成し、その中に

自由電子をとじ込めた系は大変興味深い。この系内を伝わる電子波はガラスファイバー中を伝搬する光波のモードのように、ほとんどフォノンによる散乱を受けないため、自由電子は非常に高い移動度（ $\sim 10^7\text{ cm}\cdot\text{v/sec}$ ）を示すことが理論的に予測されている。この現象は超高速電界効果型トランジスター等への応用が可能であろうし、またある種の半金属を用いて人工的な1次元系を構成することにより、銅より軽く、強く、かつ銅より高い電気伝導度をもつ線材を得ることも夢ではないであろう。むしろこの世の中で銅や銀が最も電気伝導度が高くなくてはならないという必然的な理由は全くないのである。

5. 2. 6 層状化合物のインターラーニングによる分子弁別

グラファイト、遷移金属カルコゲナイト及び粘土鉱物（バーミキュライト、モンモリロナイト、カオリイン等）の層状化合物は、その層間に特定の原子、分子、イオンあるいはラジカルを規則的に高密度に吸収する性質をもっている。これにより母体の層状物質とは著しく異なる物理化学的性質を示す、多種類の誘導体、すなわち層間化合物が誕生する。SbF₆⁻、AsF₅⁻等のラジカルをインターラートしたグラファイト層間化合物が銅よりも高い電気伝導度を示すことが見出され話題を呼んでいる。また、層間空間の大きいイオン吸蔵能力を利用したTaS₂/Liバッテリーは有名であり、層間の活性空間を利用した触媒、水素吸蔵及び同位体分離効果も検討されている。

粘土鉱物は層間に多量の水分子を吸蔵し、その性質は古くから農業に利用されている。また水吸蔵により層間がすべりやすくなるという性質は、そのような土質の地域で豪雨による地すべりや山くずれの災害をひきおこす原因ともなっている。一般に腐食有機物分子を大量に吸蔵し、その性質により肥沃な土壌が形成される。また腐食有機物と吸蔵したある種の粘土鉱物は、熱と圧力を受けることにより炭化水素（C_xH_y）を放出する。この現象は石油の起源を暗示していて興味深い。このように層状化合物の層間の化学的活性、または分子弁別機能を解明し、応用していくことにより特殊な分子センサー、分子ふるい、触媒など幅広い技術分野が開けてゆくであろう。

6 結 言

波長3～4μmで発振する波長可変半導体レーザダイオード用材料として有望なHgCr₂Se₄、Hg_xCd_{1-x}Cr₂Se₄およびPb_{1-x}M_xS_{1-y}Se_y（M：Cd, Mn, Ge）に

について研究し、つぎの結果を得た。

$HgIn_2S_4$ および $CdIn_2S_4$ を基板とし、分子線エピタキシャル成長法により $HgCr_2Se_4$ および $CdCr_2Se_4$ のエピタキシャル成長実験を行った。 $HgCr_2Se_4$ については、 Hg の基板への付着係数が基板温度の上昇とともに急激に減少し、基板温度が室温から約 350 K の間でのみ $Hg : Cr : Se \approx 1 : 2 : 4$ の組成比をもつ非晶質薄膜が得られた。基板温度を更に高くして $HgCr_2Se_4$ のエピタキシャル膜を得るために、 Hg の分子線強度のみを大きくする必要があるが、このための特殊分子線セルを試作した。 $CdCr_2Se_4$ については、基板温度 465 K においてエピタキシャル膜が得られた。

$Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ 、 $Pb_{1-x}Mn_xS$ 及び $Pb_{1-x}Ge_xS$ 固溶体における格子定数の組成依存性及び固溶限を明らかにし、また $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ 固溶体については、室温における禁制帯幅を光吸収スペクトルを測定することにより求めた。

気相エピタキシャル成長法の最近の動向を調査すると共に、蒸気圧の高い Hg や S を含む化合物の気相エピタキシャル成長において必要なエピタキシャル成長温度の低温化に関して、紫外光やレーザ光の照射によってその実現を図ることを提唱した。また、0 次元系並びに 1 次元系を中心として特殊形態物質群について調査研究を行い、一方向異方性磁性体、ウィーガンド磁気センサー、強磁性コロイド及び選択的光吸収、光透過用フィルター等について、現状と問題点を整理するとともに、期待される新しい物性およびデバイスとしての可能性について検討した。

参考文献

- 1) 中山忠久、寺西暎夫：応用物理、39 (1970), 492.
- 2) Reed T.B. and Fahey R. E. : J. Cryst. Growth, 8 (1971), 337.
- 3) 中西隆敏：応用物理、50 (1981), 1082.
- 4) 関保夫：応用物理、48 (1979), 460.
- 5) 岡本紘：応用物理、51 (1982), 158.
- 6) 松本俊：応用物理、49 (1980), 43.
- 7) Preier H. : Appl. Phys., 20 (1979), 189.
- 8) 吉田政治、寺尾博、渡辺久恒：第41回応用物理学会学術講演会予稿集 (1980), 596.
- 9) Dupnis R. D. and Dapkus P. D. : Appl. Phys. Lett., 31 (1977), 466.
- 10) Behrndt M. E. and Moreno S. C. : J. Vac. Science and Technology, 8 (1971), 494.
- 11) Lopez-Otero A. : Thin Solid Film, 49 (1978), 3.
- 12) Kumagawa, M., Sunami, H., T. Terasaki and J. Nishizawa : Jpn. J. Appl. Phys., 7 (1968), 1332.
- 13) Frieser R. G. : J. Electrochem. Soc., 115 (1968), 401.
- 14) Brekel C. H. J. v. d. and Severin P. J. : J. Electrochem. Soc., 119 (1972), 372.
- 15) 日本化学会編：化学総説 No. 26, 1980, レーザーと化学反応、学会出版センター
- 16) Faurie J. P. and Million A. : J. Cryst. Growth, 54 (1981), 582.
- 17) Calawa A. R., Mroczkowski J. A. and Harman T. C. : J. Electronic Mat., 1 (1972), 191.

研究発表

(口頭)

- 1) 分子線法による強磁性半導体 $HgCr_2Se_4$ 薄膜の作製、高橋聰、小口信行、増本剛、第42回応用物理学会講演会、56.10
- 2) 分子線法による強磁性半導体 $HgCr_2Se_4$ 薄膜の作製、増本剛、小口信行、高橋聰、第5回3元及び多元化合物国際会議、57.9
- 3) 強磁性半導体 $HgCr_2Se_4$ 薄膜の光吸収スペクトル、小口信行、増本剛、小口信行、第5回3元及び多元化合物国際会議、57.9

(誌上)

- 1) Electrical Properties of the N-type Ferromagnetic Semiconductor $HgCr_{1.9}In_{0.1}Se_4/Ag$ Schottky-Barrier Diode, N. Koguchi and K. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 19-3 (1980) 273.
 - 2) Influence of Nonstoichiometry on the Properties of Undoped $CdCr_2Se_4$, T. Kiyosawa and K. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 19-3 (1980) 203.
 - 3) $CdCr_2Se_4$ 単結晶基板上への固溶体膜の等温エピタキシャル成長、小口信行、増本剛、日本金属学会誌、45 (1981) 740.
 - 4) 強磁性半導体 $CdCr_2Se_4$ の $PS_{e_2}-\alpha_{CdSe}$ 状態図、清沢昭雄、増本剛、日本金属学会誌、46 (1982), 38.
 - 5) $PS_{e_2}-\alpha_{CdSe}$ Phase Diagram of Ferromagnetic Semiconductor, T. Kiyosawa and K. Masumoto, Trans. JIM. 24 (1983), 29.
- (特許)
- 1) 異質半導体接合物および製造法、小口信行、増本剛、特許 1049706, 56.6.
 - 2) 磁性半導体装置、増本剛、小口信行、オランダ特許 170-353, 57.9.
 - 3) 電気炉、中谷功、高橋聰、増本剛、星勉、特許出願中、57.8.

低合金鋼の熱処理による性能向上に関する研究

経常研究

エネルギー機器材料研究グループ

中島宏興, 山本重男, 荒木 透*

昭和55年～57年

要 約

本研究は高温圧力容器用低合金鋼の使用条件下における脆化挙動の解明及び機械構造用低合金鋼の被削性と熱処理組織及び冷間加工の関連の解明を目的とした。

高温圧力容器用低合金鋼では使用中に焼戻し脆化が生じることが問題点の一つである。本研究では使用状態に近い条件下における脆化挙動の解明を目的として、0.03%までのPを添加した2.25Cr-1Mo鋼について、25kgf/mm²までの応力を付加したときの脆化挙動を調べた。Pの含有量の低い鋼では応力付加の有無に関係なく脆化はほとんど生じなかった。しかし、Pの含有量の高い鋼では、応力を付加しない状態でもかなりの脆化が生じたが、応力を付加すると脆化はさらに増大することが明らかになった。

自動車用歯車や軸類の製造工程では部品素材をまず冷間加工して仕上り部品に近い形状とした後、切削加工によって必要とする寸法精度・仕上面粗さを得ている。このため、冷間加工材の被削性が問題となっている。本研究では冷間加工材の切りくず生成挙動について実験を行った。焼ならし及び球状化焼なまし組織の低合金肌焼鋼を冷間加工率30%及び50%で冷間自由据え込み鍛造し、これらの材料について切削時の構成刃先の生成挙動を中心として調べた。この結果、冷間加工材の旋削時の切りくずせん断角(θ)は未加工材に比べて増大しており、このため切削抵抗値も減少していることがわかった。この際、冷間加工率の影響はあまり認められないが、ミクロ組織の影響は大きく、焼ならし材の切削時の構成刃先は球状化材に比べて先端半径が小さく、工具すくい面を増すような形状となっていた。構成刃先内のミクロ組織も焼ならし材の方が複雑で、そのマイクロピッカース硬さも大きく、球状化材の切削時の構成刃先とは生成機構の点でかなりの相違点のあることが示唆された。一方、切りくず硬さは焼ならし材より球状化材の方が増しており、切りくずせん断域におけるひずみ量との関連で説明できた。また、ドリル穿孔時にも旋削の際と類似した構成刃先が生成しており、焼ならし材のドリル穿孔指数は球状化材よりも良好であった。しかし、冷間加工を行うことによってドリル穿孔指数は著しく劣化した。被削性との関連でまとめると、冷間加工することによって切削抵抗値、仕上面粗さは改善されたが、切りくず処理性とドリル穿孔性は劣化した。また、焼ならし材の方が切削抵抗値、ドリル穿孔性については良好であったが、切りくず処理性、仕上面粗さの点では球状化材の方が良好であった。

1 高温圧力容器用低合金鋼の焼戻し脆化

1. 1 緒言

2.25Cr-1Mo鋼などの高温圧力容器用低合金鋼は、石油精製の脱硫装置、アンモニア合成装置などの圧力容器に広く使用されている。これらの鋼では使用温度が焼戻し脆化温度域に相当し、使用中に焼戻し脆化が

生じることが大きな問題点の一つである。そこで、この鋼を脆化域に加熱保持した場合の焼戻し脆化については従来から多くの研究がなされている¹⁾。しかし、実際に圧力容器として使用される場合には加熱されるのみでなく応力が付加された状態になる。ところがこのような条件での脆化挙動についてはほとんど研究されていない。そこで、本研究では焼戻し脆化の原因となる不純物元素であるとされているPを添加した2.25

* 現在 株式会社神戸製鋼所

Cr-1Mo 鋼について、焼戻し脆化に及ぼす応力付加の影響を検討した。

1. 2 実験方法

試料は高周波誘導炉で60kg溶解し、20kg鋼塊に分鑄した。供試鋼の化学成分は表1に示すとおりである。上記鋼塊を1150°Cに1h加熱後、鍛造、圧延によって直径20mmの丸棒とした。

表1 供試鋼の化学成分(wt %)

鋼	C	Si	Mn	Cr	Mo	P
P 1	0.15	0.28	0.60	2.34	1.03	0.002
P 2	0.13	0.26	0.50	2.24	0.98	0.016
P 3	0.14	0.25	0.54	2.29	0.99	0.033
P 4	0.14	0.49	0.58	2.31	1.00	0.032

Sn, Sb, As : < 0.001, S : 0.006

焼入れは930°Cで2hのオーステナイト化加熱後水冷とした。焼戻しは650°C×1.1h, 680°C×2.9h, 720°C×4.4hの3水準とした。これらの焼戻しは焼戻しパラメータ[T(20+log t)]である。表1に示すと、それぞれ 18.5×10^3 , 19.5×10^3 , 20.5×10^3 に相当する。

脆化処理は、応力を付加しない場合には電気炉を用いて475°Cで100~1000h保持した。応力を付加した場合の脆化処理は、クリープ試験機を用いて10, 25kgf/mm²の応力を付加し、475°Cで100~1000h保持した。

脆化処理後の試験片をシャルピー衝撃試験片に機械加工し、-120~+100°Cで衝撃試験を行って遷移温度を測定した。遷移温度としては50%脆性破面遷移温度を採用した。焼戻し脆化の程度(以下脆化度といふ)は、脆化処理後の遷移温度と脆化処理前(焼戻しま)の遷移温度との差によって表した。

1. 3 実験結果及び考察

図1に焼戻しパラメータ 20.5×10^3 の場合の脆化度に及ぼす応力付加の影響を示す。まず応力を付加しない場合、Pをほとんど含有しないP1鋼では1000hの

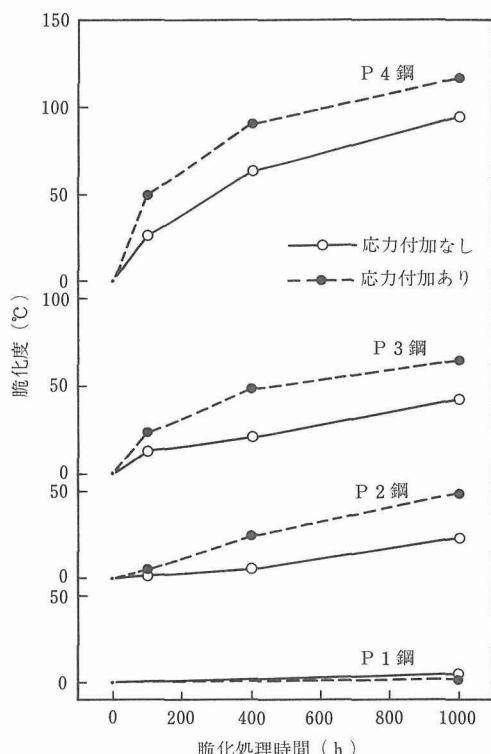


図1 脆化度に及ぼす応力付加(25kgf/mm²)の影響

脆化処理でも焼戻し脆化は生じなかった。ある程度のPを含有したP2鋼では100hではほとんど脆化しなかったが、時間の経過とともに脆化が生じ、1000hではかなり脆化した。含有P量を0.03%に増加したP3鋼では100hでもすでに脆化が認められ、1000h処理では脆化度は約40°Cであった。さらに、Pの含有量が高く(0.03%)しかもSiの含有量も高い(0.5%)P4鋼では脆化は著しく、1000h処理の脆化度は100°C近くに達した。

次に25kgf/mm²の応力を付加した場合、応力無付加ではほとんど脆化しなかったP1鋼では同様にほとんど脆化しなかった。しかし、応力無付加でも脆化の起

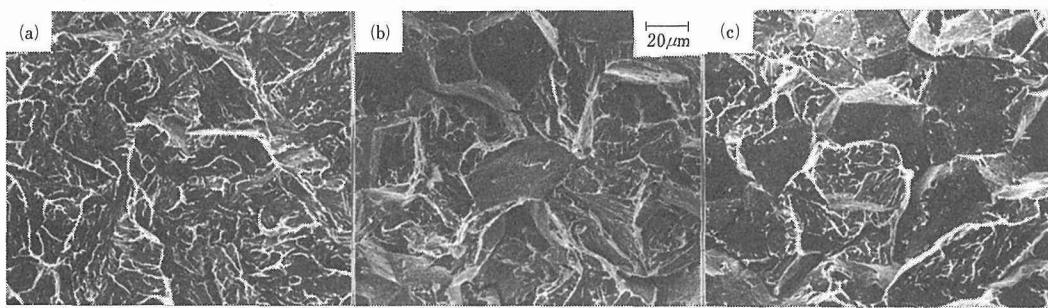


写真1 P3鋼の衝撃試験片の脆性破面

こったP 2, P 3, P 4鋼では、応力を付加するとその脆化度はさらに増大した。すなわち、応力の付加は焼戻し脆化を増大させることが明らかである。

焼戻し脆化の原因はPやSnなどの不純物元素が旧オーステナイト結晶粒界に偏析して粒界を脆化させることにあると考えられている²⁾。そして、焼戻し脆化が生じると、破壊の様式が粒内から粒界へ変化することが大きな特徴である。写真1にP 3鋼について衝撃試験後の脆性破面を示す。破壊は脆化処理前には粒内の擬へき開破壊によって進行したが(a), 応力を付加しないで1000hの脆化処理によって破面の約40%が粒界破壊に変化した(b)。そして、25kgf/mm²の応力を付加して1000h保持すると、粒界破壊の割合は約70%に増加した(c)。

脆性破面における粒界破壊の割合と脆化度の関係をP 4鋼について図2に示す。脆化度は粒界破壊率の増加とともに増加し、しかも応力無付加及び付加の両者

のデータは同一曲線上にある。このことは、応力付加による脆化度の増加は応力を付加しない場合と同様の原因すなわち粒界の脆化によってもたらされたことを示している。

今後さらに、このような粒界脆化の増加がPなどの不純物元素の粒界偏析の増加によるのか、応力の付加は飽和脆化量をも増加させるのか、などについて検討したいと考えている。

1. 4 小括

Pを0.03%まで添加した2.25Cr-1Mo鋼の焼戻し脆化に及ぼす応力付加の影響を調べた。得られた主な結果は次のとおりである。

応力を付加しないときに脆化が生じない場合には応力付加の影響は現れなかった。しかし、応力を付加しなくても脆化が生じる場合には応力の付加は脆化量を増大させた。

なお、この研究は昭和58年度「石炭利用新技術材料に関する研究」に引きつがれている。

2 構造用低合金鋼の被削性に及ぼす 冷間加工と組織の影響

2. 1 緒言

自動車のトランスミッションギヤーなどのギヤー類、シャフト類の製造工程では部品素材の被削性と冷間加工性が製品コストの点から重視されている³⁾。この背景としては、まず、著しく進展している切削加工工程の自動化・無人化運転によって変化しつつある生産方式がある。ついで、冷間加工技術の発展による部品素材の節約や生産速度の増大がある。現在、冷間加工性のすぐれた快削鋼の研究が盛んな理由は冷間加工と切削加工の組合せでは生産面で相乗的な効果が得られる事による。

この研究では冷間加工材の切削諸挙動への影響を検討した。用いた被削材は自動化した切削加工工程に適した材料として、被削性が良好でかつ安定している炭素量0.2%程度の肌焼鋼(SCM420鋼)である。この肌焼鋼はギヤー材の代表的鋼種であり、そして、肌焼鋼の生産量は構造用合金鋼の大半を占めている。冷間加

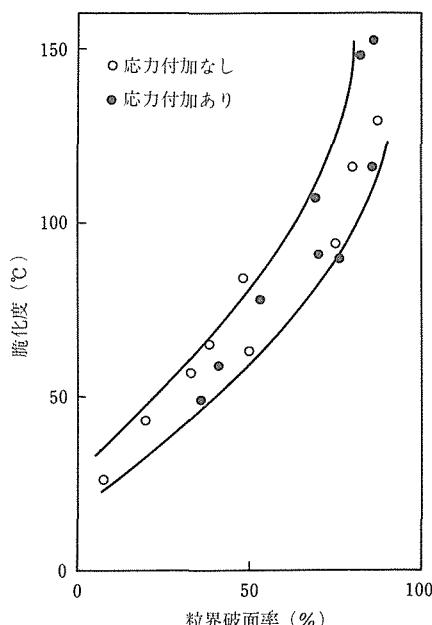


図2 脆化度と粒界破壊率の関係(P 4鋼)

表2 供試材の化学分析値(wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al
冷間加工材	0.22	0.29	0.72	0.023	0.016	1.05	0.20	0.036
比 較 材	0.19	0.29	0.76	0.019	0.005	1.03	0.18	0.045

Cu: 0.14, Ni: < 0.06, O: < 0.0031, N: 0.010

工に適したミクロ組織としては通常球状化焼なましが施される。ここでは比較材として焼ならし材についても検討した。これらのミクロ組織の肌焼鋼に異なる冷間加工率を加え、切りくず生成挙動に及ぼす組織と冷間加工率の効果について実験を行った。

2. 2 供試材

2. 2. 1 供試材の組成及び組織

50 t アーク炉を用いて溶製したAl 脱酸鋼を2.6 t 鋼塊とし、熱間圧延で直径 70mm とした³⁾。表 2 はその化学分析値であり、冷間加工材とその比較材では成分が若干異なる。

熱処理としては次の 2 種類を施した。

①球状化焼なまし(770°C × 2 h → 735°C → (-5°C/h)
→ 690°C, 空冷)

②焼ならし (900°C × 2 h, 空冷)

冷間加工は1250 t の油圧プレスを用いて圧下速度2.5 m/min で、冷間加工率30% 及び50% に自由据え込み鍛造した。なお、据え込みの際のつかみ部の冷間据え込み率は3 % であった。

表 3 に冷間加工率と熱処理組織の異なる供試材の記号を示す。N₀₃ 材及び S₀₃ 材は据え込みの際のつかみ部分を応力除去焼なまし処理して被削材とした。比較材 N_R は焼ならし材であり、S は球状化焼なまし材(以後、球状化材と表す)である。

表 3 冷間加工率と組織の異なる供試材の記号

	把み部	据え込み率		比較材
		30%	50%	
球状化焼なまし	S ₀₃	S ₃₀	S ₅₀	S
焼ならし	N ₀₃	N ₃₀	N ₅₀	N _R

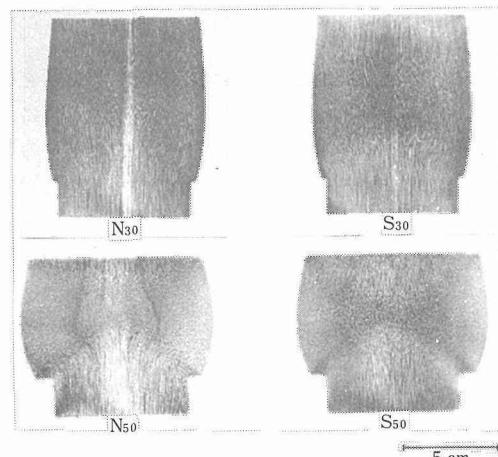


写真 2 冷間加工材のマクロ組織 (シュウ酸25 g, 過酸化水素13 g, 水1000ml の腐食液中で30分保持)

写真 2 に冷間加工材の中央断面のマクロ組織を示す。冷間加工率30%においては焼ならし材と球状化材でマクロ組織にあまり変化が認められない。しかし、冷間加工率50%において焼ならし材は球状化材に比べて、冷間加工による組織変化の領域が写真の上方側に拡大している。

冷間加工材のマクロ組織と硬さ測定にもとづいて図 3 に示す斜線範囲について、切削抵抗の測定、構成刃先の観察、ドリル穿孔、圧縮及びねじり試験片の採取を行った。

表 4 は被削性試験などを行った部分の冷間加工材の

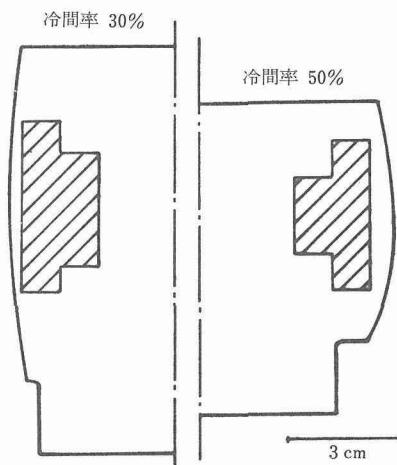


図 3 被削性試験などを行った冷間加工材の位置

表 4 被削性試験などを行った部分の平均硬さ

被削材	N ₀₃	N ₃₀	N ₅₀	S ₀₃	S ₃₀	S ₅₀	N _R	S
硬さ (Hv)	171	240	255	152	225	240	167	147

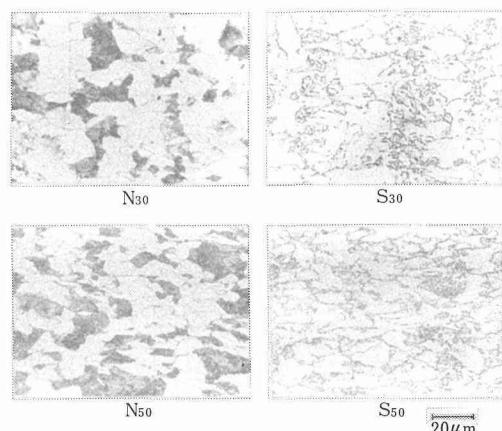


写真 3 被削性試験などを行った部分のミクロ組織

平均硬さである。比較材として用いた N_R 及び S 材は N_{30} 及び S_{30} 材より硬さが若干低い。なお、焼ならし材の冷間加工率30%の試料と球状化焼なましした冷間加工率50%の試料では硬さが近似している。

被削性試験などを行った部分のミクロ組織を写真3に示す。

焼ならし材について、フェライト相及びパーライト相の硬さに及ぼす冷間加工率の影響を示したのが図4である。フェライト相のマイクロビッカース硬さは冷間加工率の増大に伴って増しているが、パーライト相のマイクロビッカース硬さは冷間加工率が30%と50%ではあまり差ではなく、50%の加工率ではフェライト相に冷間加工の影響が集中していることが示唆される。

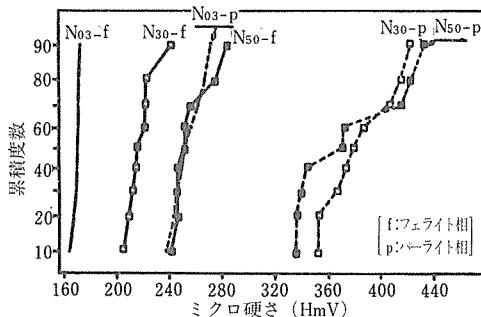


図4 フェライト相及びパーライト相の硬さにおよぼす冷間加工率の影響

2. 2. 2 供試材の機械的性質

切削状態に近似したひずみ速度及び温度域で被削材の機械的性質を調べた。図5は相打ちの楕型鍛造性試験機を用いて、常温から800°Cにおける衝撃圧縮による変形抵抗値(σ_t)⁴⁾を示したもので、平均ひずみ速度は $2.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ である。比較材として示した同一鋼種の焼ならし材(N_R)及び球状化材(S)に対して、冷間加工材は青熱脆性域まで変形抵抗値が大幅に増している。しかし、青熱脆性域のピーク値は不明瞭となっている。 N_{30} と S_{30} 材は被削材の硬さが近似していたが、変形抵抗値も近似したものとなっている。

図6は昇温域におけるねじり試験結果であり、ひずみ速度 $3 \times 10 \text{ s}^{-1}$ である。最大せん断応力(τ_t)は青熱脆性域において冷間加工率よりもミクロ組織の効果が強く現れており、 N_R 材に比較して青熱脆性域での τ_t は増しているがそのピークは不明瞭なものとなっている。破断ねじり回数は冷間加工率が増した試料で減少傾向を示している。破断ねじり回数が通常の中実丸棒試験片の値より低い原因はねじり試験片形状が外径

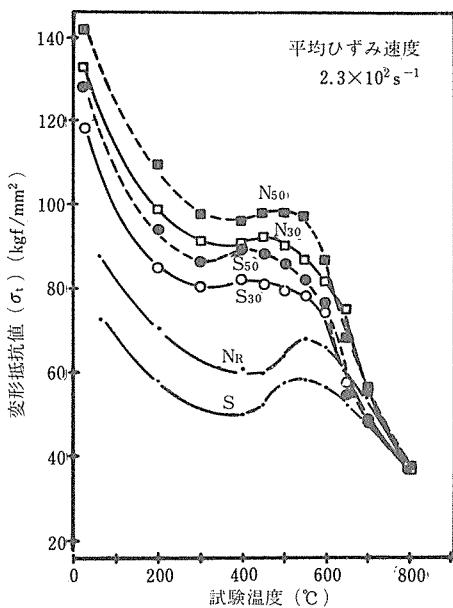


図5 常温から800°Cにおける冷間加工材の変形抵抗値

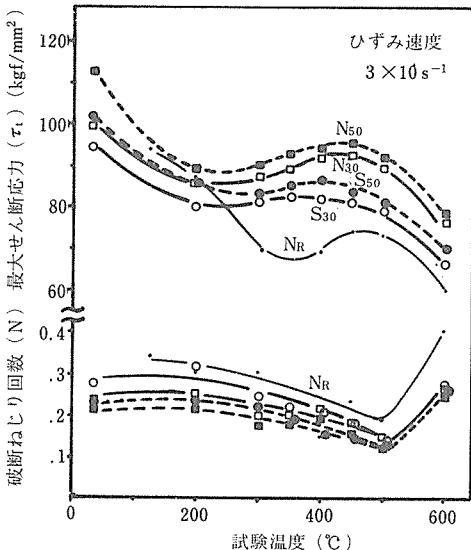


図6 昇温域における冷間加工材のねじり試験結果

9.0mm、内径6.0mm、平行部長さ4.0mmと薄肉であることによる。

圧縮及びねじり試験において青熱脆性域のピーク値が不明瞭な原因としては、冷間加工の際にフェライト相に蓄積されたひずみが、ピーク値の低温側に見られる σ_t 及び τ_t の極小温度域で低下しなかったことが示唆される。

2. 3 切削部の観察方法及び切削挙動の測定法

切削中の構成刃先の挙動を旋削及びドリル穿孔の際について調べ、さらに、旋削の際の切削抵抗分力、ドリル穿孔の際の穿孔指數を測定した。

切削中、工具先端に生ずる構成刃先の採取は構成刃先観察用刃物台を用いて行った⁴⁾。写真4は刀のつば状の部分を三次元切削中に、切削速度を上回る速度でバイトを切削部より離脱させることによって得た切りくずの生成状態である。このような切削部を図7に示すごとくA—A断面及び切りくずが流出するB—B断面について矢印の方向から観察した。この際、採取し

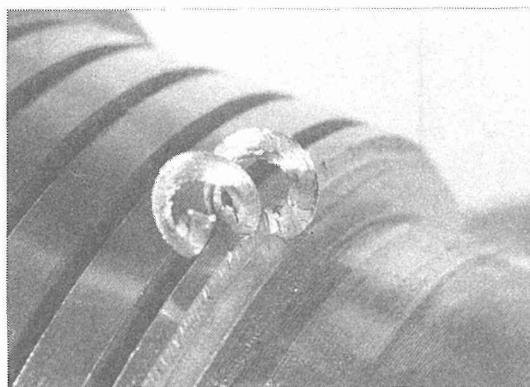


写真4 構成刃先観察用刃物台を用いて採取した切削部

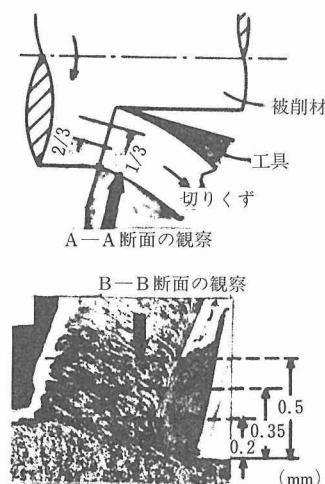


図7 構成刃先の観察方向

た切削部はニッケルメッキを行っている。構成刃先及び切りくずの硬さはマイクロビッカース硬さ計（荷重50g）で、A—A断面およびB—B断面の切削部について約10点測定し、その平均値を示した。

切削抵抗値の測定は工具に加わる主分力(F_c)、送り分力(F_s)、背分力(F_t)についてそれぞれ測定した。そして、切削中に得られた切りくず厚さと切削抵抗分力との関連から、切りくずせん断角(ϕ)および切りくずせん断域における単位面積当たりのせん断応力(τ_c)、圧縮応力(σ_c)を算出した⁵⁾。

ドリルによる被穿孔性は10mmドリルを用いて75kgfの定荷重で10mm深さ穿孔に要した時間の逆数を穿孔指數として示した。

ドリル穿孔時の構成刃先の挙動を調べるため、14mmφ×14mm長さの試料を三方締めチャックにくわえ、穿孔中にチャックを急速に緩めることでドリルと試料が同時に回転し、切りくずの生成状態が急停止したと同様な効果を得た。この際、切りくずがドリルに凝着するため、構成刃先の付着した切りくずだけを取り出して観察した。

2. 4 実験結果及び考察

2. 4. 1 旋削の際の構成刃先の生成状況

高速度鋼工具を用いた切削ではほとんどの場合構成刃先の生成を伴っており、その生成挙動は工具摩耗、切削抵抗、仕上面粗さに及ぼす影響が大きく重要である。

写真5に構成刃先を伴った切りくず生成状態を示す。観察面はA—A断面の2/3の位置である。まず、冷間加工の影響は写真5(a)のN₀₃とN₅₀材及び写真5(b)のS₀₃とS₅₀の比較に見られるごとく、冷間加工材の方が切りくず厚さを減少させている。冷間加工率30%の場合は50%の場合とあまり差のない切りくず生成状態であった。次に、ミクロ組織の影響を見ると、写真5(a)の焼ならし材は写真5(b)の球状化材に比べて構成刃先の先端半径が小さく、工具すくい角を増すような形状となっている。このため、生成する切りくず厚さも薄くなっている。このように冷間加工及び焼ならし材で見られる切りくず厚さの減少は切りくず処理性の点から好ましくない。さらに、切削速度の影響を見ると、切削速度40m/minでは平板状の構成刃先が生成し、切りくず厚さも10~20m/minの速度より増す傾向にある。

ここで、切削挙動を探る一環として切りくずせん断域におけるひずみ速度、ひずみ量におよぼすミクロ組織と冷間加工率の影響を検討する必要がある。切りくずせん断域における変形の開始から終了までの幅は切りくずが生成する際のひずみ速度に影響を与える⁶⁾。そして、切りくずせん断角(ϕ)の増減によるせん断域の変化は切りくずが受けるひずみ量に対応する⁷⁾。焼ならし材の場合、球状化材に比べてせん断域の幅は

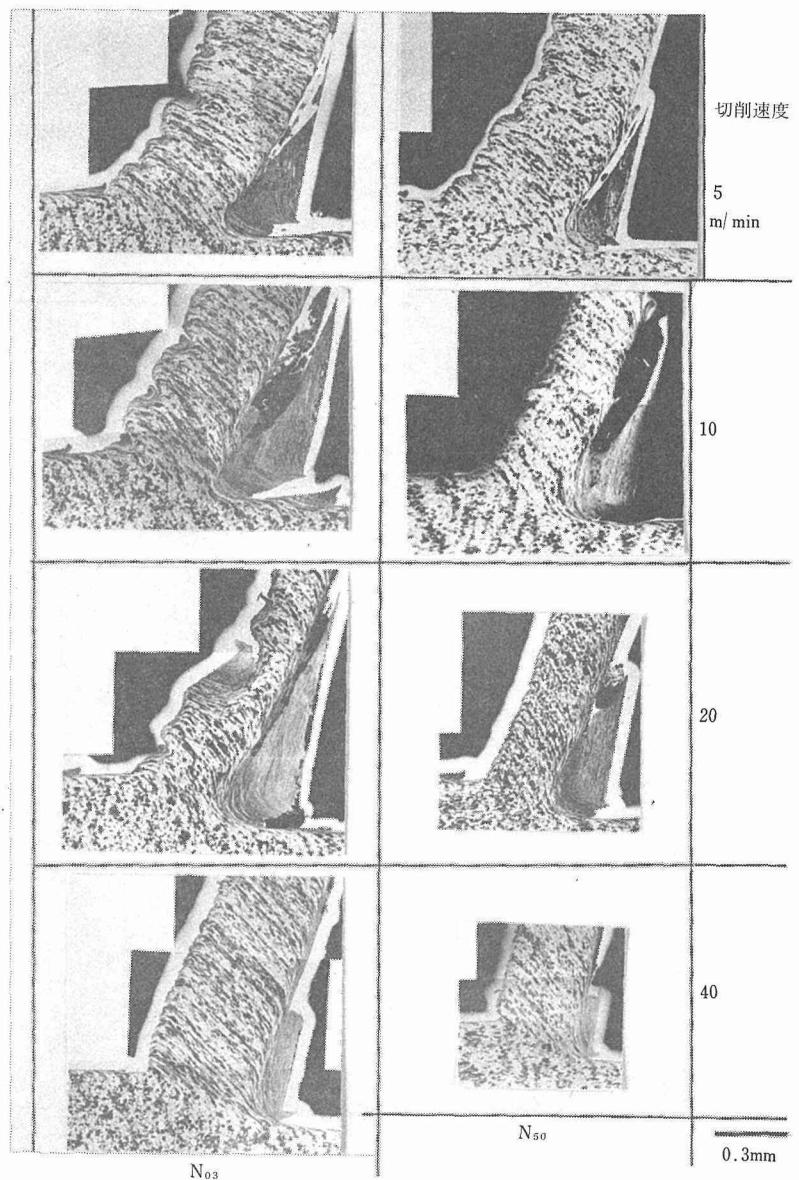


写真5(a) 各切削速度域における構成刃先を伴った切削部の様相
切削条件 工具 SKH51[8, 10, 6, 6, 15, 15, 0.3], D: 1.5mm, F: 0.2mm/rev.

パーライト相の存在及び構成刃先端半径が小さいことから縮小されているものであろうから、せん断ひずみ速度が増していることが推察される。しかし、せん断領域のひずみ量は切りくず厚さからみて球状化材の方が増している。そして冷間加工率の増加及び切削速度が30m/min ぐらいまでの増加ではひずみ量が減少している。

写真6は焼ならし材について、切削速度20m/minにおける切削部をA—A断面1/3及び2/3の位置で比較して観察したものである。冷間加工率の異なる場合でも、

1/3の方が2/3の位置より切りくず厚さが薄く、切りくずの流出速度が工具先端R側で増していることが分る。このことは切りくずが横向きにカールすることの一要因と考えられる。すでに、切りくずが生成の段階で速度差を生じている原因としては、構成刃先端の温度がR側で上昇し、切りくず裏面との見かけ上の摩擦係数を減少させていることが示唆される。

写真7はN50材を切削速度10m/minで切削時の状態をB—B断面から観察した場合である。切りくずの厚さは被削材の外周側で増しており、その分、切りくず

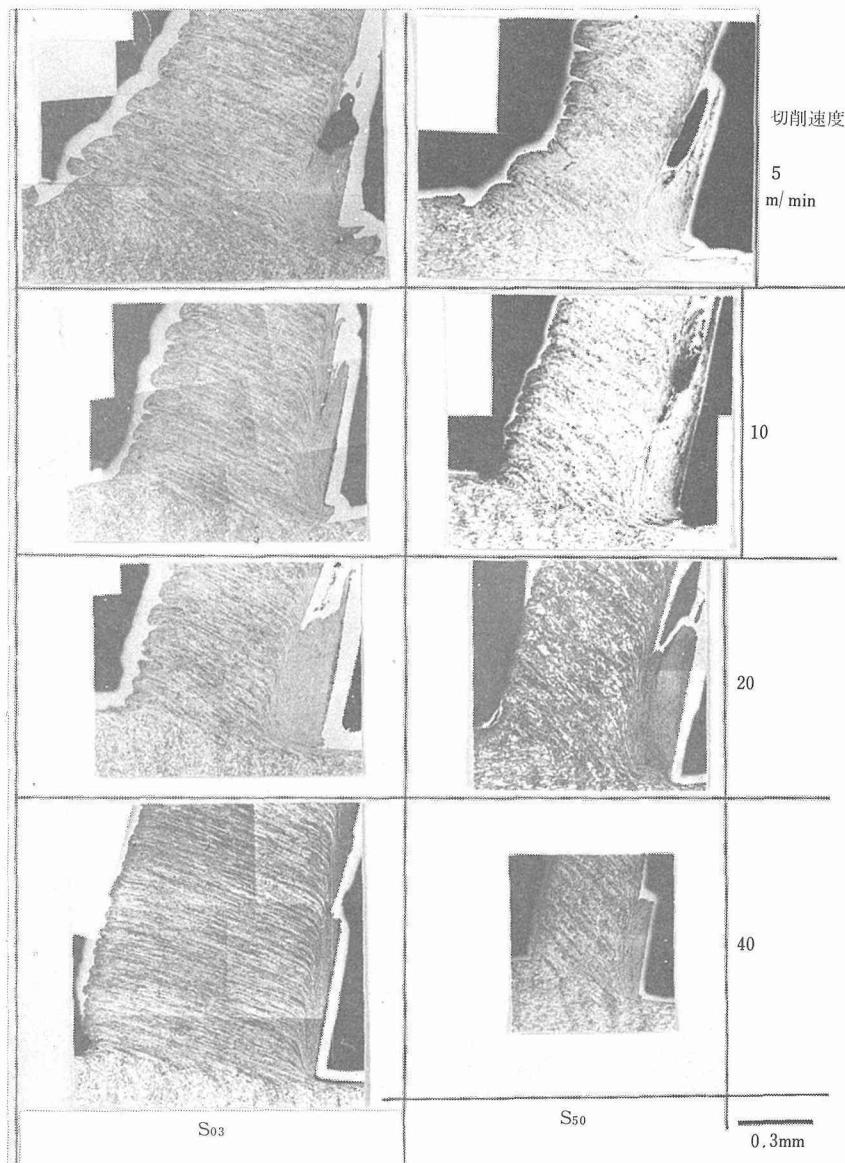


写真 5(b) 各切削速度域における構成刃先を伴った切削部の様相
切削条件 工具 SKH51[8, 10, 6, 6, 15, 15, 0.3], D : 1.5mm, F : 0.2mm/rev.

の流出速度が遅れ、切りくずが横向きに(外周側に)カールする原因となることを示している。

写真 8 は切削速度 20m/min における構成刃先の B-B 断面(0.2mm の断面位置)からの状態を示したものである。冷間加工しない S₀₃ と N₀₃ 材の切削時には構成刃先が切りくずにはじめに包まれた様な形で生成している。しかし、冷間加工材では切込深さ以上に構成刃先が横にはみ出している。冷間加工材の切削時の方が切削部

の温度上昇が激しく、構成刃先の生成を活発なものとしていることが予想される。構成刃先の内部組織は球状化材に比較して焼ならし材の切削時の方が複雑な様相を呈しており、その硬さは図 8 に示すごとく増大している。これらのこととは構成刃先の生成機構が球状化材と焼ならし材では異なることを示唆している。すなわち、構成刃先前方の切りくずと仕上面に分岐される領域の変形挙動は、焼ならし材の場合、まず軟かいフ

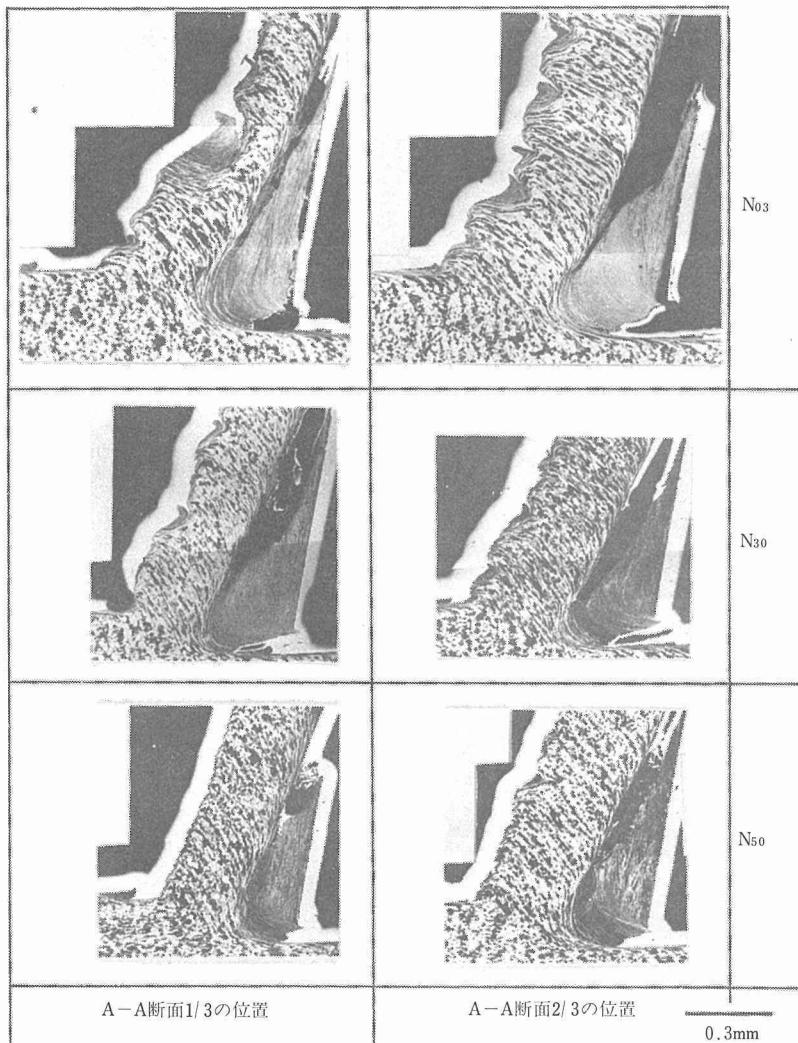


写真 6 焼ならし材を切削時のA-A断面1/3と2/3の位置における切削部の様相（切削速度：20m/min）

エライト相にひずみが集中し、ある程度加工硬化した段階で塊状パーライト相の変形が開始されるものであろうから、塊状パーライト相の分布状態によってはフェライト相が断続的な状態で青熱脆性域に達し、構成刃先の一部を形成するものであろう。これに対して球状化材の場合、切削部の変形規模に比較して球状パーライト相は微粒であり、ほぼ均一組織と見なしうる。このため、切削部における加工硬化の応力水準も構成刃先に近づくに従って順次増大し青熱脆性域に達するものであり、このような状態は継続的に行われているものであろう。

鋼を切削時の構成刃先の生成機構は青熱脆性現象に関連して説明されてきた⁸⁾が、青熱脆性はパーラ

イト相よりフェライト相で激しく生じる。10~30μmの塊状パーライト相を分散する焼ならし材と微細な球状セメンタイトを分散する球状化材では、構成刃先として供給される部分の均質性が異なると考えられる。むしろ、切削部の変形規模から推察して、球状化材は均一組織と考える方が妥当とも思われる。球状化材を切削時の構成刃先はその安定した形状から切削仕上げ面に対しては焼ならし材より悪影響は少ないようと思われる。

図9に切削速度5~40m/minの切削速度域で生じた切りくずの硬さと厚さの関連を示す。構成刃先の硬さとは逆に、表4の被削材の硬さに比べて切りくず硬さは球状化材で増す傾向にある。切りくず厚さは切りく

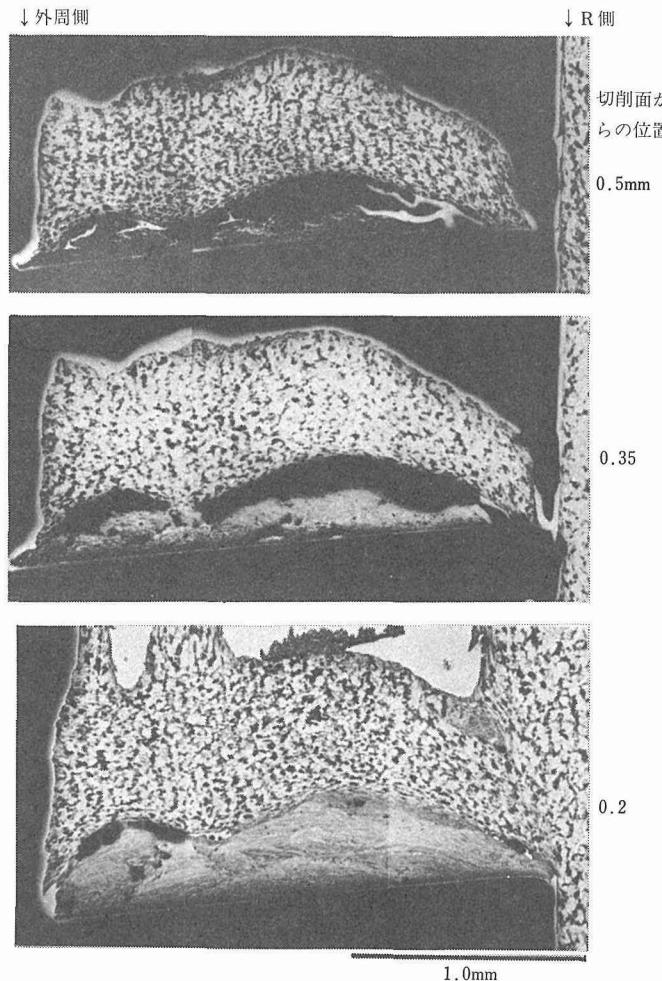


写真 7 焼ならし材 (N₅₀) を切削時の切削部を B—B 断面から観察した時の様相 (切削速度: 10m/min, 切削条件: 写真 5 と同じ)

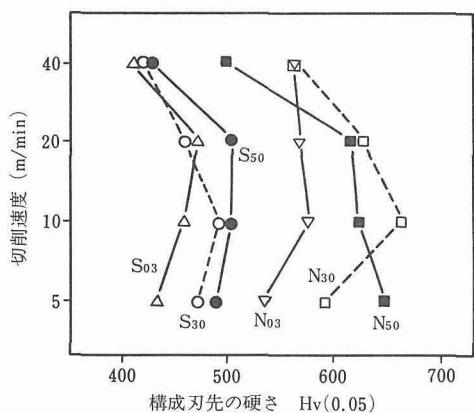


図 8 各切削速度域における構成刃先の硬さ

(切削条件: 写真 5 と同じ)

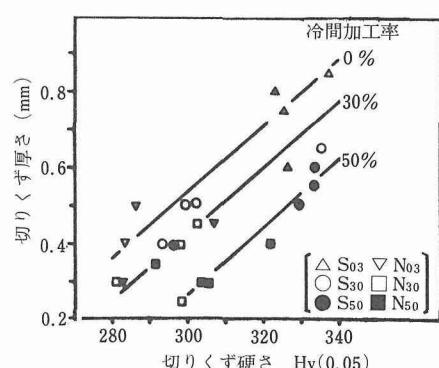


図 9 低速切削域における切りくずの硬さと厚さの関連

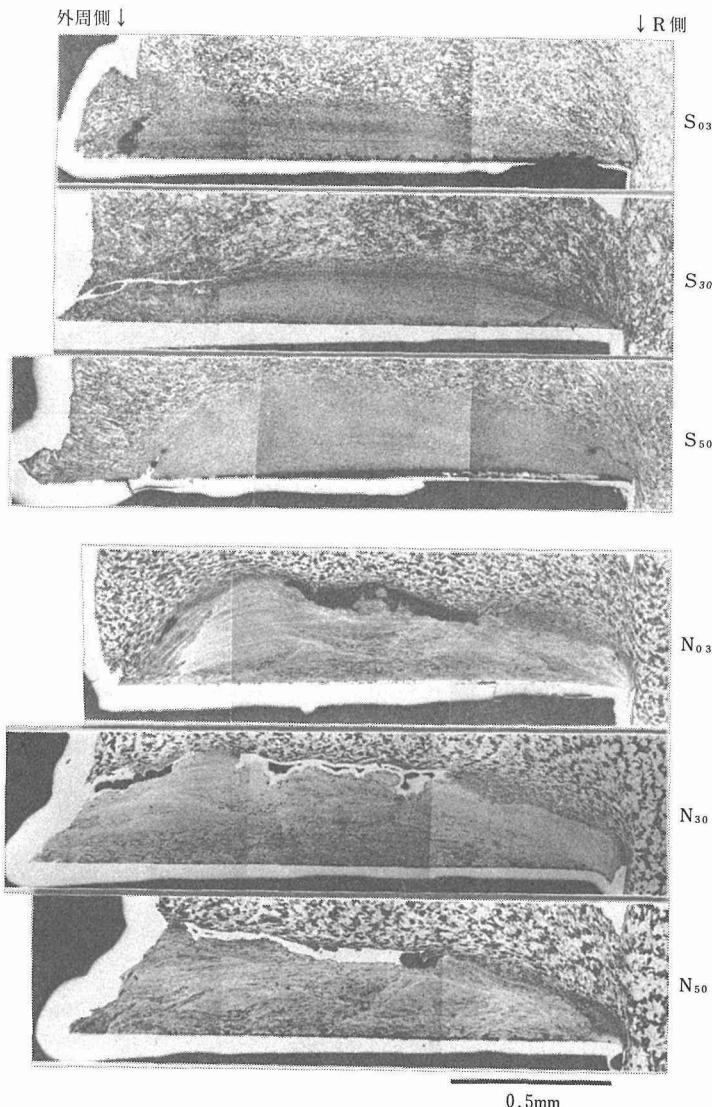


写真 8 構成刃先を B—B 断面 0.2mm から観察した時の様相
(切削速度 : 20m/min)

ずのせん断ひずみ量と対応するが、被削材の硬さが低いほど厚い切りくずが生成し、ひずみ量を増すことで切りくず硬さの増加割合を増している。このことは被削材の硬さが近似している N₃₀ と S₅₀ 材の切りくず硬さの比較において、S₅₀ 材の方が N₃₀ 材を上回っていることからも良くわかる。焼ならし材の切削においては切りくずせん断域において、塊状パーライト相が障害となってせん断領域を縮小させ、切りくず厚さを減少させたものと思われる。しかし、球状化材及び焼ならし材の中でも冷間加工率 50% の S₅₀、N₅₀ 材は切りくず

厚さが薄いにもかかわらず、その硬さは冷間加工率の少ない場合と大差ない。このことは、冷間加工によるひずみと切削によるひずみが相加された形で切りくず硬さに影響をおよぼしているためと思われる。

一方、球状化材の冷間加工率 0% の切りくず硬さは冷間加工率 50% の切りくず硬さと近似していた。この場合の切りくずのひずみ量を算出⁷⁾すると S₀₃ 試料の切りくずは約 3.9 であり、S₅₀ 試料の切りくずでは 2.8 程度である。しかし、S₅₀ 試料は冷間加工が加わっていることや切りくずがせん断する際のせん断ひずみ速

度が増していることを考慮すれば、双方の試料の切りくず硬さが近似していることの説明がなされると思われる。さらに、球状化材と焼ならし材の切りくず硬さはその厚さに関連して二つのグループに分離して認められた。

2. 4. 2 ドリル穿孔の際の構成刃先の生成状況

図10に示すごとく冷間加工材は比較材の NR 及び S 材に対して、大幅にドリル穿孔性を劣化させている。また、焼ならし材と球状化材で明瞭にドリル穿孔指数が異なっており、ミクロ組織と冷間加工の影響が顕著である。

写真9にドリル穿孔時の切りくず幅の中央付近の断面状態を示した。No₃ 及び So₃ 材を下穴なしで穿孔した場合に比較して、3 mm の下穴つきで穿孔時には生成する切りくずが薄くなっている。ドリル穿孔時の構成刃先は旋削時に生成したものと類似している。

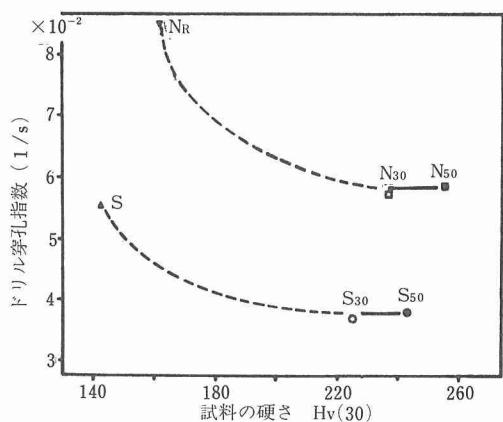


図10 冷間加工材のドリル穿孔指数 (ドリル: SKH51, 10mmφ, 荷重: 75kgf(定荷重), 穿孔深さ: 10mm)

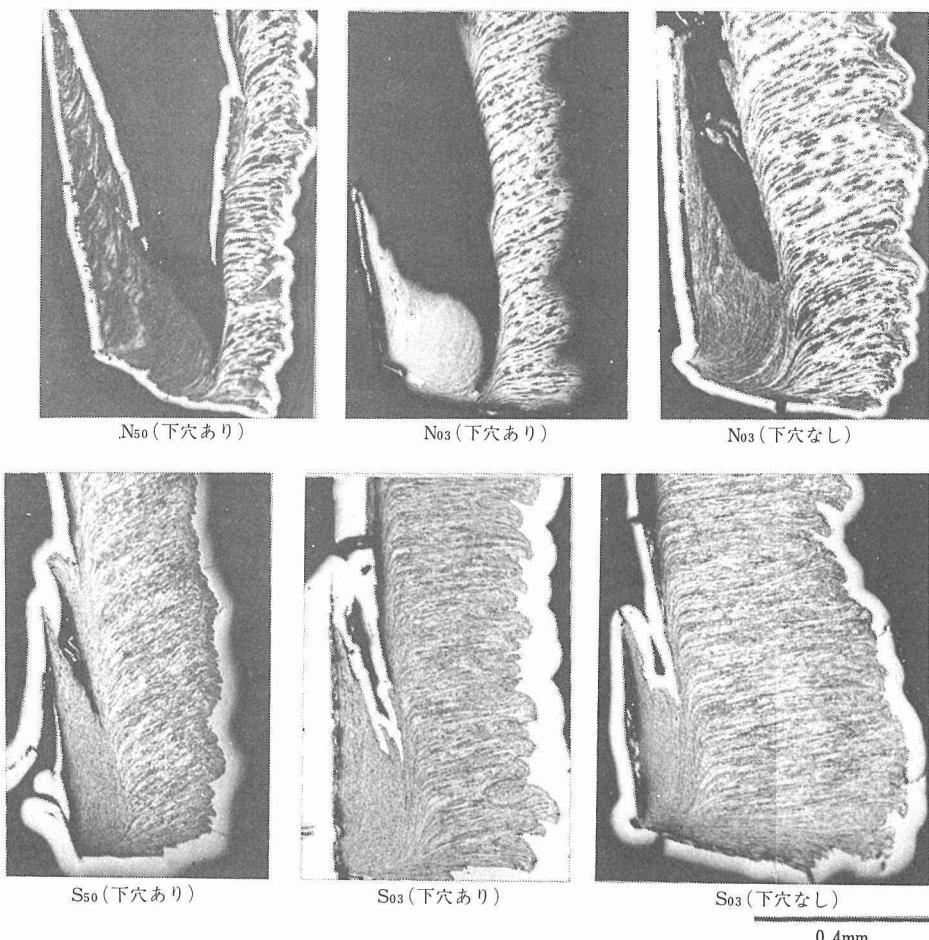


写真9 ドリル穿孔時の構成刃先の状態 (ドリル: 10mmφ, 回転数: 475rpm, 送り: 0.4mm/rev)

図11は焼ならし材及び球状化材のドリル穿孔時の切りくず生成状況を想定したものである。焼ならし材は一回転当たりの穿孔量 t_x が球状化材に比較して大きい。この原因は構成刃先がドリル先端を鋭利にするような形で生成していることによる。一方、生成する切りくずは球状化材の方が厚さを増している。そして、冷間加工材の穿孔時には t_x が被削材の硬さ増加に原因して相対的に減少していることが示唆される。

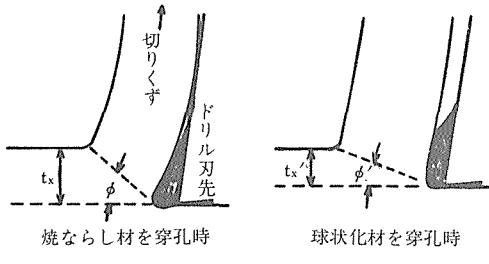


図11 焼ならし材と球状化材をドリル穿孔時の模式図

2. 4. 3 旋削の際の切削諸挙動

旋削時の $5 \sim 200 \text{ m/min}$ の切削速度域における切削抵抗分力を図12に示す。冷間加工率の影響としては30%及び50%では大差ないが、NR及びS材との比較においては主分力(F_c)、送り分力(F_s)、そして背分力(F_t)共に冷間加工材で減少しており、特に、 F_s と F_t は中速から高速切削域にかけて減少している。一方、焼ならし材と球状化材の F_c の差は冷間加工率の差より大きく、構成刃先の生成している切削速度域では焼ならし材の減少が著しい。この原因はすでに述べたごとく構成刃先の形状による。

図13に構成刃先が消滅した中速から高速切削域における切りくずせん断角(ϕ)及び切りくずせん断域における

せん断応力(τ_c)と圧縮応力(σ_c)を示す。 ϕ と σ_c は NR 及び S 材に対して冷間加工材で大幅に増している。 σ_c の増大は切削抵抗値の増大と対応するものであるが、同時に、 ϕ が増して切りくずせん断領域が縮小されていることから結果として切削抵抗値の減少を招いている。 σ_c の値は切削条件に近似した条件で行った被削材の変形抵抗値(σ_t)と対応しており、 ϕ との関連も認められる。しかし、 τ_c の値は NR 及び S 材で冷間加工材を上回っており、ねじり試験の際の最大せん断応力(τ_t)との対応が一義的でない。

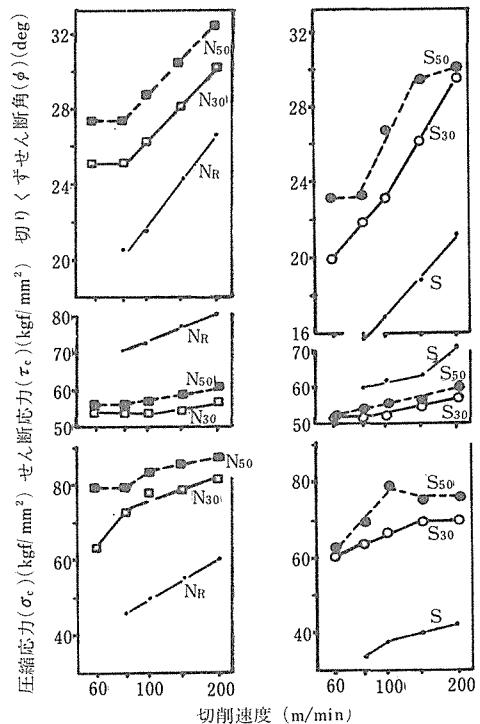


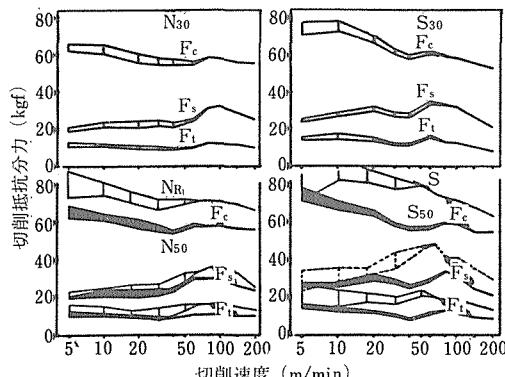
図13 中速から高速切削域における切削部の諸挙動

構成刃先が消滅した高速切削域では一般的に切削抵抗、仕上面粗さは改善されるが、工具摩耗と切りくず処理性は劣化する傾向を示す。この傾向は冷間加工した焼ならし材の切削において顕著と思われる。

2. 5 小括

低合金鋼焼鋼を焼ならし及び球状化焼なまし後、冷間で加工率30%及び50%の自由据え込み鍛造して、旋削及びドリル穿孔中の構成刃先と切削挙動におよぼす影響を検討した。その結果を以下に要約する。

1) 焼ならし材に冷間で50%の加工率を加えた材料の旋削時に切削抵抗値が最も小さかった。この理由は低速切削域では工具すくい角を増すような形の構成刃先

図12 冷間加工材を旋削時の切削抵抗値
工具 P 10(8, 10, 6, 6, 15, 15, 0.3)
D : 1.5mm, F : 0.2mm/rev

が生成し、その先端半径は小さく、薄い切りくずを生成させていることによる。そして、中速から高速切削域においては切りくずせん断域における単位面積当たりの圧縮応力 (σ_c) は増大するものの、切りくずせん断角 (ϕ) が増大していることによって切りくずせん断領域が縮小されることによる。

2) 冷間加工しない球状化材は旋削時の切削抵抗値が最も大きかった。特に、平板状で先端半径の大きい構成刃先が生成する低速側で著しかった。しかし、冷間加工することによって切りくず厚さが減少し、切削抵抗値も減少した。

3) 旋削の際、焼ならし材は球状化焼なまし材に比較して、構成刃先内のミクロ組織も複雑であり、その硬さも増していることから構成刃先の生成機構も異なることが示唆された。

4) 低速旋削域における切りくず硬さは焼ならし材より球状化焼なまし材の方が大きかった。切りくず厚さが増すことによって、切りくずせん断域でのひずみ量が増していることによる。冷間加工材と未加工材では冷間加工材の方が切りくず厚さが小さいにもかかわらず、切りくず硬さが近似しており、冷間加工によるひずみ量と切削によるひずみ量が相加された形で切りくず硬さに影響していることが推察された。

5) ドリル穿孔の際にも旋削時と類似した構成刃先が生成している。このため、焼ならし材の方が球状化焼なまし材よりドリル穿孔性は良好であった。しかし、冷間加工することにより双方の熱処理材ともドリル穿孔性が劣化した。

参考文献

- 1) 例えば、日本鉄鋼協会材料研究委員会：鋼の焼もどし脆化に関する研究、日本鉄鋼協会、(1976)。
- 2) Mulford, R.A., McMahon, Jr., C.J., Pope, D.P. and Feng, H.C.: Met. Trans. A, 7A (1976), 1183.
- 3) 被削性小委員会報告：精機学会・切削加工専門委員会(1982年10月)。
- 4) 荒木透、山本重男、内仲康夫：鉄と鋼, 54 (1968) 444.
- 5) 荒木透、山本重男：鉄と鋼, 57 (1971) 1912.
- 6) 白井英治：切削・研削加工学(上)，共立出版、(1974), P. 35.
- 7) 中山一雄：切削加工論、コロナ社、(1978), P. 18.
- 8) 山本重男、荒木透、金尾正雄：鉄と鋼, 65 (1979) 408.

研究発表

(口頭)

- 1) マルテンサイト相を混在させた鋼の被削性、山本重男、荒木透、中島宏興、日本鉄鋼協会第100回講演大会, 55. 10.
- 2) マルテンサイト相を混在させた快削鋼の被削性、山本重男、荒木透、中島宏興、日本鉄鋼協会第103回講演大会, 57. 4.
- 3) マルテンサイト相を混在させた鋼の被削性、山本重男、荒木透、中島宏興、日本熱処理技術協会第15回講演大会, 57. 12.
- 4) 2.25Cr-1Mo 鋼の焼戻し脆化に及ぼす応力の影響、中島宏興、山本重男、宮地博文、日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.

(誌上発表)

- 1) Influence of Various-Heat Treated Structures on the Machining Behavior of Medium Carbon Low Alloy Steel, S. Yamamoto, T. Araki and M. Kanao, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24 (1982) 183.
- 2) マルテンサイト相を混在させた鋼の切りくず処理性と工具摩耗、山本重男、荒木透、中島宏興、鉄と鋼, 71(1985) No. 6. (特許)
- 1) 被削性のすぐれた鋼の製造法、荒木透、山本重男、中島宏興、特許出願番号 昭55-17899.

難均質性合金材料の製造法に関する研究

経常研究

機能材料研究部

松尾 茂*, 大森梧郎, 上原重昭, 菅 広雄

昭和56年度～昭和57年度

要 約

比重差, 融点差が大きく, 互いにほとんど固溶しない元素間の合金系の溶製は一般に困難とされている。本研究ではそれらの合金系の均質化のための製造法を探り, 併せてそれらの機能材料としての可能性を検討することを目的とした。ここでは, 2液相分離型合金の製造法と難均質金属間化合物の製造法を探究することとした。とりあげた合金系は前者が制振材料あるいは超電導材料として期待される Al-Pb-Bi 系合金そして後者の金属間化合物は形状記憶効果を示す Ti-Ni 系合金である。

Al-Pb 系, Al-Bi 系は偏晶型の合金であり, それら合金の構成元素は互いにほとんど固溶せず, 溶融状態においても広い組成ならびに温度範囲にわたって 2 液相分離域があり, 比重差, 融点差も大きいことから, 通常の溶解法では重質部の沈降が優先して均質な鋳物は得られない。本研究では, 第 2 相である Pb-Bi 系合金が超電導材料として注目されていることに着目し, 複合材の製法にならって, 純 Al の円柱状インゴットの縦方向に開けた孔に, Pb-Bi 合金(15, 30, 50at%Bi) の溶湯を鋳込んで素材とし, それを溝ロール圧延, 線引きによって单芯線とした。そして, その单芯線を更に Al 管に詰め込んで重ね圧延, 線引きを繰返し, 芯材の数 1～350 本の $\phi 0.5\text{mm}$ の線材を試作した。超電導特性として, 外部磁場のないところでの許容電流値は 150～200A であるが, 外部磁界の大きさが増すにつれて許容電流値は急激に低下する。

TiNi 合金および Ti-28wt%Ni 合金の粉末の製造法として, 回転円錐法をとりあげ, 粉末の粒度分布, 形状等を検討した。Ti は活性であるので, 使用するるつぼを選定する必要がある。高温で各種るつぼ(アルミナ, マグネシア, 黒鉛)との反応性を検討した結果, 黒鉛の使用が最も汚染が少なかった。したがって, 溶融金属と接触する部分は黒鉛製のものが最適である。粗い粉末の場合 (TiNi + 100メッシュ, Ti-28wt%Ni 100～150メッシュ) は球形のものが少なく, 異形のもの, 細かい粉末の合体したものが多く製造された。いずれの合金においても, 粉末が細くなると, 球形のものが多くなる。Ti-28wt%Ni 合金は直径約 $60\mu\text{m}$, TiNi 合金では直径約 $100\mu\text{m}$ の粉末の生成頻度が最も高かった。また, 得られた粉末の表面は清浄であった。

1 Al-Pb-Bi合金多芯線の試作とその性質

1. 1 序

Al-Pb 系および Al-Bi 系は偏晶型の合金であり, それぞれ図 1 および図 2 に示すように, 2 液相分離域が広い組成ならびに温度範囲にわたって拡がっており, しかも, Al に対する Pb あるいは Bi の比重や融点の差が大きく, 更に, Al 中へ Pb あるいは Bi はほとんど固溶しない。このような過偏晶合金の凝固に際しては, 重力

偏析が著しく, 均質な合金の溶製は困難である。ところで, Al 基地中へ Pb あるいは Bi などの第 2 相が均質に分散した状態の合金を得ることができれば, 防振材料あるいは第 2 相の特性を活かした超電導材料¹⁾など機能材料として有望である。このような観点から, 非混合型の合金に関する報告も見うけられるようになってきている^{2)～4)}。本研究では, Pb あるいは Pb-Bi 系の超電導性¹⁾が活用できる材料として, Al-Pb-Bi 系合金をとりあげ, その製法として, 合わせ材の作製方式に従って, 線材への作製を試み, 併せて, 得られた材料の特性を調べて見ることにした。

* 現在 東京大学

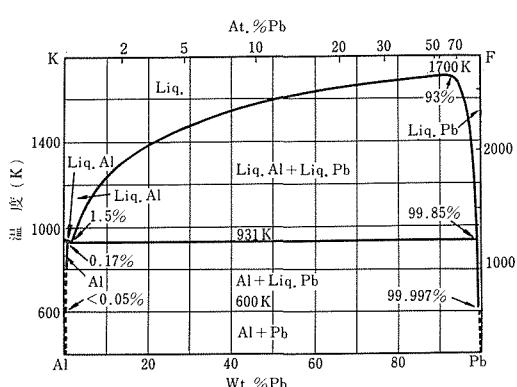


図 1 Al-Pb 2元平衡状態図

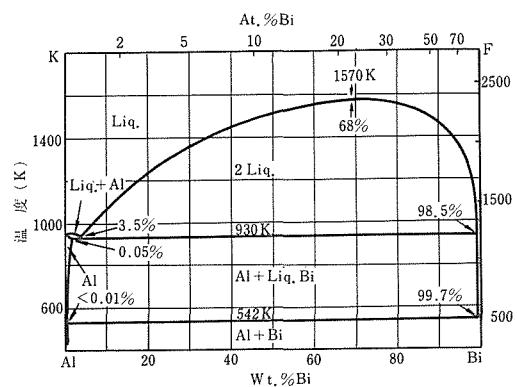


図 2 Al-Bi 2元平衡状態図

1. 2 実験方法

Al-Pb-Bi系合金の線材の作製には、合わせ材の製法をとり入れて行うこととした。線材の被覆材となる原料としてのAlは、純度99.996%そして寸法は直径10mm、長さ50mmの棒材である。一方、芯材となるPb-Bi系合金の製造に当たり、原料として準備したPbおよびBiの純度は、いずれも99.9%である。芯材の合金はPb-15at%Bi, Pb-30at%Bi および Pb-50at%Bi の3種類であり、これらの合金は軟鋼製坩堝を用いて溶製することとした。線材の被覆材となるAl棒材には、Al-10at%(Pb-Bi), Al-20at%(Pb-Bi) そして Al-30at%(Pb-Bi) に該当する合金となるように、芯材を詰めるべく、その棒材の中心に、それぞれ直径4.4mm, 5.8mm そして7.0mmの孔をあけた。このAl管材はベンジンなどで十分に洗浄し、573Kで3.6ksの焼なましを行った後、このAl管材の孔に、溶製したPb-Bi系合金を詰め、線材の素材とした。この素材は室温において、溝ロールを用いて、断面が1.5×1.5mmの角形になるまで、1パス数%の加工度で圧延し、さらに線引きを行うこと

によってφ0.5mmの単芯線を作製した。

多芯線の作製には、単芯線として前述と同様に、Al棒材(直径10mm、長さ50mm)に、Al-10at%(Pb-Bi), Al-20at%(Pb-Bi)に該当する合金となるように、Al棒材の中心にそれぞれ7mmおよび9mmの孔をあけ、それにPb-15at%Bi, Pb-30at%BiおよびPb-50at%Biの各溶湯を詰め込んだ後、7mmの孔に詰め込んだ素材は1mmφの線材にし、9mmの孔に詰め込んだそれは1.5×1.5mmの断面になるまで溝ロールで圧延し、単芯線とした。多芯線の作製には、新しいAl棒材に9mmの孔をあけて、その中に上述の単芯線を詰め込み、Al-10at%(Pb-Bi)の場合にはφ1mm単芯線を60本、Al-20at%(Pb-Bi)には1.5×1.5mmの角の単芯線を25本詰め込み、この、それぞれの素材を室温で溝ロールによる圧延と線引きにより線材とした。さらにこの工程を繰返すことによりAl-10at%(Pb-Bi)の場合は約350本、Al-20at%(Pb-Bi)の場合は約180本の単芯線を含む多芯線を作製した。

得られた線材は、光学顕微鏡による組織観察と、電位差計法による電気抵抗の測定そして2重構造の超電導マグネット装置を用いての臨界電流と磁界の関係を求めて超電導性を評価した。

1. 3 実験結果および考察

1. 3. 1 組織観察

Pb-Bi 2元平衡状態図⁵⁾を図3に示す。芯線であるPb-15at%Bi合金はPb側の単相の組織を示した。Pb-30at%Bi合金はβ単相であるが、各粒内に、包晶反応に基づく有核組織が認められた。Pb-50at%Bi合金には、Bi+β相から成っており、状態図より予想されるとおりの組織を示した。

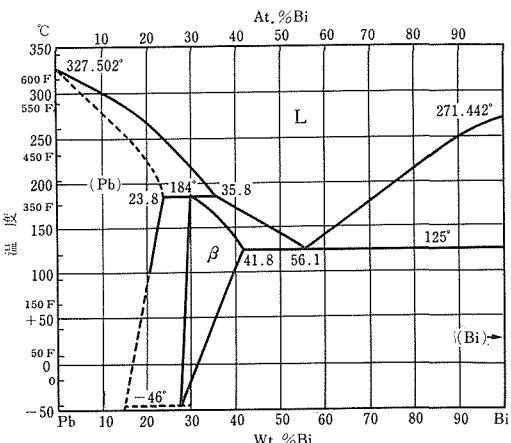


図 3 Pb-Bi 2元平衡状態図

写真1は単芯線として、外径10mmのAl管に芯材であるPb-Bi系合金を鉄込み、 $\phi 0.5\text{mm}$ の線材にした後の断面の組織である。白い部分はAl基地であり、中心の黒い部分は芯材であるPb-Bi系合金である。この芯材の断面形状は製造工程中の角形の溝ロールを使用した影響が現れている。写真2および写真3はそれぞれAl-10at% (Pb-50at% Bi) およびAl-20at% (Pb-50at% Bi) の断面組織を示したものであり、写真2においては、最終工程として、外径10mmのAl管を使用して芯材を約350本詰め込み、 $\phi 0.5\text{mm}$ の線材としたものであり、芯材が明瞭に分離している。写真3の芯材の濃度が20at%になると、芯材素線が相互に極めて近接するようになる。

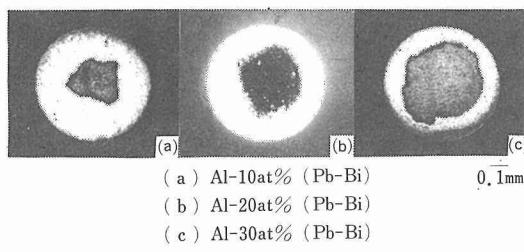
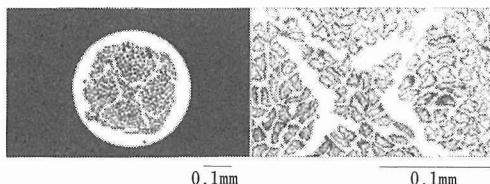
写真1 単芯線の断面 ($\phi 0.5\text{mm}$)

写真2 多芯線Al-10at% (Pb-50at% Bi)の断面

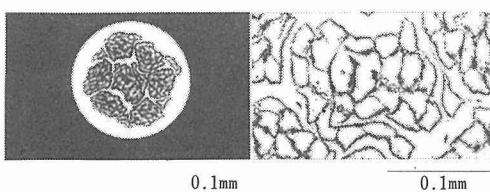
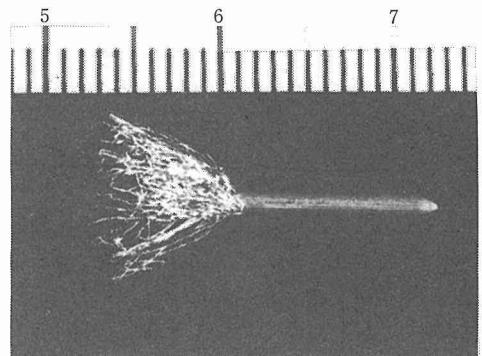


写真3 多芯線Al-20at% (Pb-50at% Bi)の断面

また、多芯線の場合も、単芯線と同様に、最初の円形から複雑な形に変形しているが、この点は溝ロールの形状まで含めて、特性の良いロールを使用することによって改善されよう。多芯線のPb-Bi合金芯材はAlの薄肉管で被覆された状態にあって、試作線材中にはこれらの素線が極細纖維状に配列されている。また、これらの素線の接合は室温加工のため、生じていない。

その一例を図4に多芯線を解体して示しておいた。芯材のPb-Bi合金の融点が低いため、Al被覆管同士の接合を促す高温加工はできない。

図4 多芯線の解体図
(Al-10at% (Pb-Bi) 約350本)

1. 3. 2 電気抵抗

図5および図6はそれぞれ単芯線および多芯線における比抵抗と温度との関係について、その一例を示したものであり、表1に、その測定結果をまとめておいた。これより、単芯線、多芯線ともにPb-Biの濃度が高くなると比抵抗も大きくなり、比抵抗の温度依存性も大きくなる。

複合線材の比抵抗の温度依存性については、Pb-Bi合金芯材の濃度が同じ単芯線と多芯線とでは類似した値を示しており、電気抵抗に対する芯材の数、その細さは影響しないことがわかる。本研究で試作したような複合線材の電気抵抗は、構成材であるAlと芯材合金のPb-Bi系合金のそれに依存する。芯材合金の比抵抗と濃度の関係は図7に示したが、Alの比抵抗に比較すれば10倍から数10倍大きいから、複合線材の抵抗に対

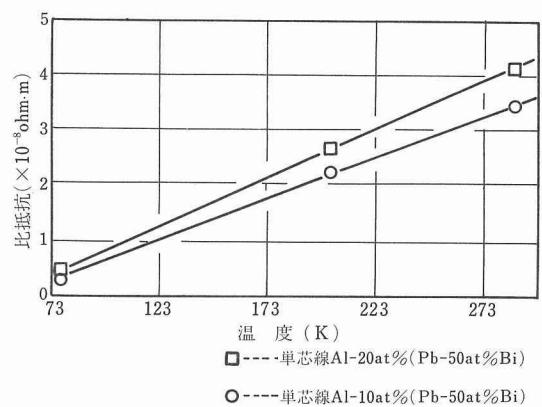


図5 比抵抗と温度との関係

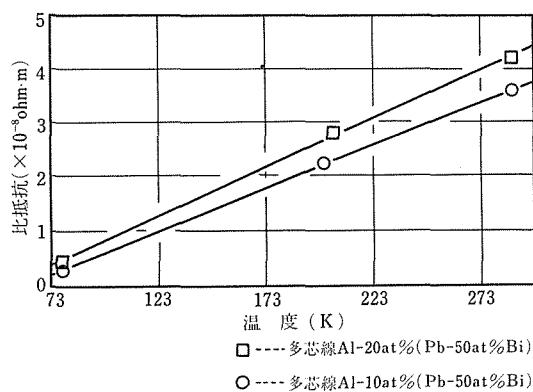


図 6 比抵抗と温度との関係

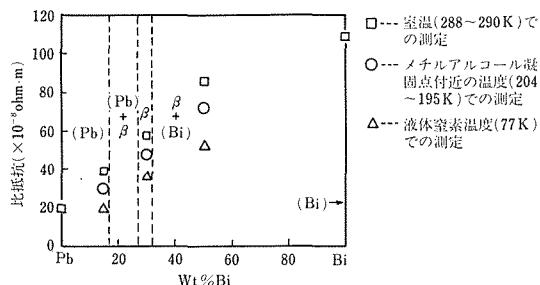


図 7 比抵抗とBi重量比との関係

する芯材のそれの寄与はたかだか数%に過ぎない。したがって、Pb-Bi芯材合金の比抵抗は合金組成によって大きく変化するが、複合線材自体の合成抵抗にはあまり寄与しないといえる。芯材合金の体積比が増せば抵抗は大きくなる。芯材合金の体積比の大きい複合線材の比抵抗の見掛けの温度係数が体積比の小さい場合のそれより大きいのは、芯材合金の比抵抗の温度係数が大きいことによるものと思われる。

1. 3. 3 超電導性

図 8 は、一定磁界における臨界電流の関係の一例を示したものである。図 9 は、これら一定の大きさの外部磁界中で徐々に電流を増し、10mm間隔に設置した電圧測定端子間で、電圧の発生が認められた電流値、この時の電流値を臨界値として、外部磁界の大きさと臨界電流値の関係を示したものである。これより、多芯線の場合は外部磁界の大きさが増せば、臨界電流値が急激に小さくなる。また、Pb-Bi合金芯材の組成および濃度による差はほとんど認められない。しかし、芯材であるPb-Bi系合金の融点が低いため、測定における電流端子の箇所のろう接に、適切な方法が確立されていないことから、測定値に関して厳密な論議することはできない。

多芯線の製法からくる被覆材の接合状態が超電導性

表 1 電気抵抗測定結果

試作試料		室温での比抵抗($\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)	メチルアルコール凝固点の比抵抗($\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)	液体窒素温度での比抵抗($\times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$)	温度係数78K~300K($\times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}/\text{K}$)
芯 線	Al-10at% (Pb-50at%Bi)	3.3782	2.1439	0.3187	1.475
	Al-20at% (Pb-50at%Bi)	4.1011	2.6260	0.3922	1.775
	Al-10at% (Pb-30at%Bi)	3.3288	2.0796	0.3136	1.425
	Al-20at% (Pb-30at%Bi)	4.0421	2.5636	0.3842	1.550
	Al-30at% (Pb-30at%Bi)	4.7855	3.0096	0.4637	2.075
	Al-10at% (Pb-15at%Bi)	3.2984	2.0564	0.3096	1.400
芯 線	Al-20at% (Pb-15at%Bi)	3.9748	2.3224	0.3780	1.600
	Al-30at% (Pb-15at%Bi)	4.6615	2.9229	0.4556	2.000
	Al-10at% (Pb-50at%Bi)	3.5660	2.2071	0.3483	1.450
	Al-20at% (Pb-50at%Bi)	4.2243	2.7063	0.4094	1.800
	Al-10at% (Pb-30at%Bi)	3.5945	2.2040	0.3518	1.550
	Al-20at% (Pb-30at%Bi)	4.2931	2.6549	0.4213	1.800
芯 材	Al-10at% (Pb-15at%Bi)	3.4281	2.0852	0.3325	1.450
	Al-20at% (Pb-15at%Bi)	4.0506	2.4968	0.3954	1.725
	Pb-50at%Bi	85.7924	72.3017	52.0394	15.775
	Pb-30at%Bi	56.7332	47.5815	35.6224	10.000
	Pb-15at%Bi	38.9668	30.1589	19.3699	9.025
	純Al (99.996%)	2.7187	1.6522	0.2427	1.150

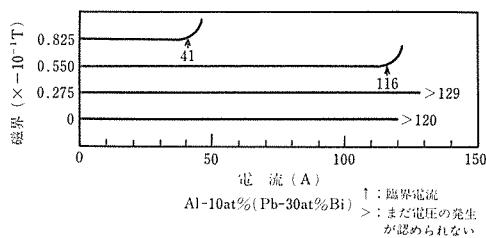


図8 一定磁界における臨界電流

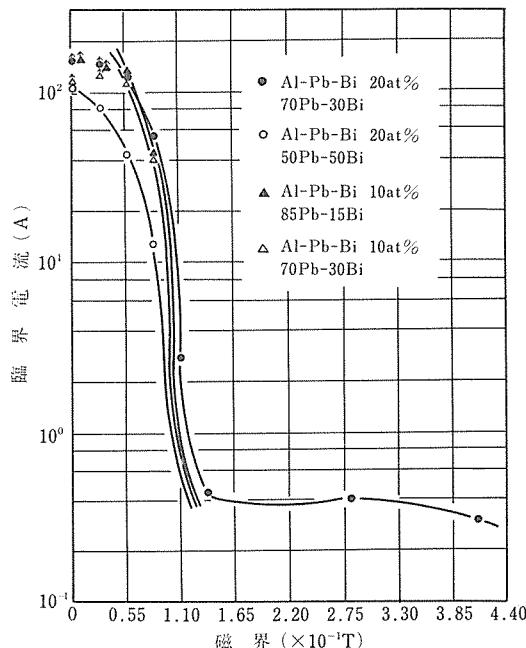


図9 臨界電流と磁界との関係

にどのような影響をおよぼすかを検討してみる。多芯線としては、前述した複合材の製法に従って作製したもの、それは、各単芯線の被覆材であるAlは互いに密着しているが、接合状態はない(非接合)。一方、素材の段階から、被覆材となるAl棒材に、上述の線材と同一の濃度になるように、数個の孔を開け、それに芯材合金を鋳込んだ後に線引きなどして線材としたもの、これは被覆材全体が一体(接合)である。このような、多芯線の被覆材が密着しているだけのもの(非接合)と一体となっているもの(接合)のそれぞれについて超電導特性を比較してみた。図10は臨界電流と磁界との関係を求めたものであり、試験には、いずれも電流端子の部分に、はんだ付けを施し、同一条件で行うようにした。これより、複合線材(非接合)および一体で作製した線材(接合)は、各試料でそれぞれ多少のばらつきはあるが、複合線材に比較して一体で作製した多芯線

の超電導性は優れている。したがって、芯材を包むAlが一体であることが望ましいようである。測定に関しては、電流端子の部分の問題は、なお解決されていないが、上述した性能を備えた線材を作製することは可能である。

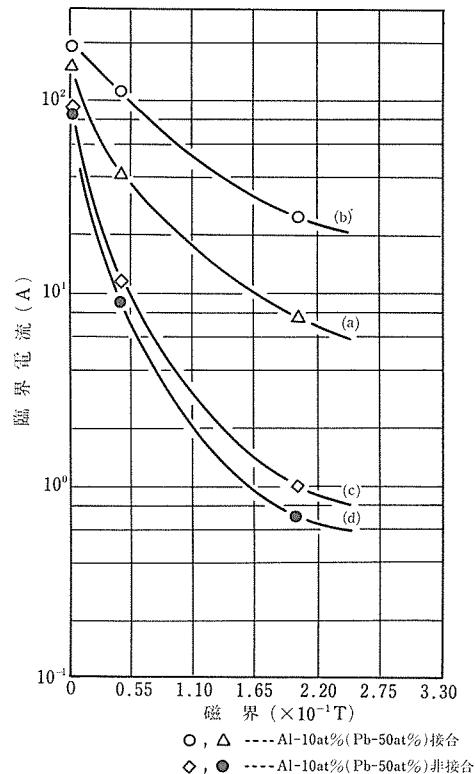


図10 臨界電流と磁界との関係

1. 4 小 括

Pb-Bi合金を芯材とするAl-Pb-Bi系合金の複合多芯線を試作し、その超電導材としての可能性を調べた。

Pb-Bi合金を芯材としてAlで被覆させた単芯線を、Al管に詰め込んで圧延および線引き加工を繰返し、複合線材としたものと、Alの棒材に多数の孔をあけて、それに芯材を鋳込んだ素材を加工して線材とした、いわゆる母相のAlが一体である線材の超電導性を比較した場合、一体のAlの母相で包まれた線材は、外部磁界のないところで、少くとも 1000 A/mm^2 程度の臨界電流密度を期待できることがわかった。ただし、外部磁界の大きさが増せば臨界電流値は急速に減少する。一方、超電導性測定の際には、とくに電流・電圧端子の接続の確保に改善すべき問題が残されている。

超電導特性の測定にご尽力いただいた筑波支所戸田技官に深謝する。

2 回転円錐を用いた金属粉末の製造

2.1 序

直径50μmから400μmの比較的大きな金属粉末を製造する方法として、アトマイジング法、回転電極法および真空アトマイジング法が実用化されている^{6,7)}。この他に電子線による溶解と回転円板を組み合せた方法^{6,7)}、水素化物の分解圧を利用する方法⁷⁾および回転円板による溶融金属粉霧を不活性ガスで冷却する急冷凝固法^{9,10)}等が開発中である。

本実験は当所で開発した回転円錐を用いた粉末製造法⁸⁾により、より小さく、形状および粒度のそろった粉末の製造を試みるとともにできた粉末の性質について検討した。

2.2 実験方法

本実験に用いた粉末製造装置の概略図を図11に示す。この装置は非消耗電極式アーク溶解炉に回転する円錐、耐火物製るつば、タンディッシュおよび冷却ヘリウムガス噴射管を取付けたもので、チャンバーの直径は、430mmの円筒形である。

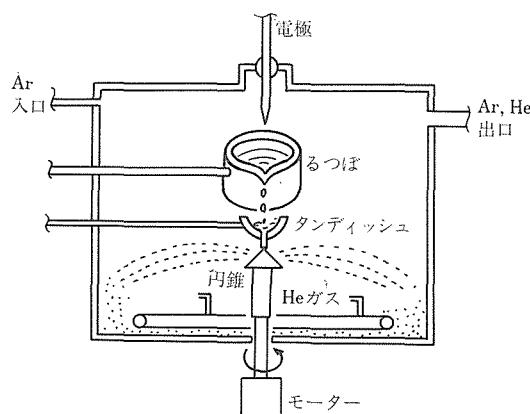


図11 金属粉末製造装置概略図

原料の金属を最大500gるつばに入れ、チャンバー内を0.1MPaのアルゴン雾囲気にしてアーク溶解により金属を溶解する。絶縁性の耐火物るつばを用いる場合は、るつばに穴を開け電極を埋めこんでアーク溶解を行った。金属が充分とけたところでアークを切り、あらかじめ高温に加熱しておいたタンディッシュに溶融金属を注ぐ。タンディッシュの底には3~5mmの小穴を開けておき、溶融金属はこの穴から毎分2000~40000

回の回転数で回転中の円錐の中心に落ち、回転円錐の遠心力により粉霧状になったところを噴射管から噴射されたヘリウムガスにより急速に冷却され、金属粉末となる。また、タンディッシュを省くるつばの底の中心に小穴を開けておき、直接溶融した金属を回転する円錐の中心に落して粉末を製造する実験も行った。

この装置を用いてこれまでに数種類の金属の粉末を製造しているが、本実験では融点が1585KのTiNi合金と融点が1216KのTi-28wt%Ni共晶合金⁵⁾について粉末の製造を試み、粉末の粒度分布、形状、組織等を検討した。X線回折はCuターゲットを用いて行い、粉末の形状の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。光学顕微鏡観察用試料の腐食液はHNO₃ 14ml, HF 4ml, H₂O 82mlの混液を用いた。TiNi合金の水素吸収特性に関する実験は673K, 4 MPaの水素雾囲気中でエメリー研磨したバルク材と本実験で得たTiNi合金粉末について行った。それぞれの試料が吸収する水素量の測定は水素の圧力変化を読みとる方法で行った。

本実験はごく限られた条件でしか行わなかったが、これは装置は通常のアーク溶解炉をわずかに改造して利用したもので、チャンバーの容量が小さいことと、冷却能力、これは主としてヘリウムガスの流量によるが、この能力が装置の制約を受けるためである。円錐の頂角は90度のものを使用したが、これは飛散する溶融金属を細かく、また、できるだけ広い範囲に分散させるためである。回転数は比較的高い範囲で行ったが、これはできるだけ金属の粒を細かくしてチャンバー内壁に到達する前に凝固させることを狙ったためである。これらの条件は赤インクを用いたシミュレーション実験の結果から設定した。

2.3 実験結果

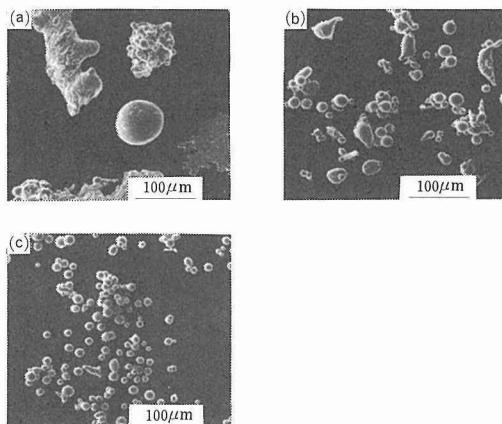
本実験の合金の構成元素であるチタンは高温で活性であるため、溶解中にるつばと反応することが考えられる。TiNi合金についてマグネシヤ、黒鉛またはアルミナ製るつばを用いてアーク溶解を行い、るつばに残ったTiNi合金中の不純物量（主として各種るつばとの反応によってTiNi合金中へ入ると考えられる不純物）を分析した結果を表2に示す。原料のチタン（純度、99.6wt%以上）に含まれる主な不純物はC 0.004wt% 0.036wt%, Mg < 0.06wt%, Fe 0.03wt%, N 0.003wt%であり、ニッケル（純度99.95wt%以上）に含まれるのは、C < 0.015wt%, Fe < 0.02wt%, S < 0.0015wt%, Cu 0.001wt%, Co 0.0005wt%である。表2から明らかなように酸素含有量は黒鉛、マグネシヤ、アルミナ製るつばの順に増加しており、特にアルミナの場合が著

表2 種々のるつぼを用いてアーク溶解を行った後のTiNi合金の主な不純物の分析値

るつぼ	分析値 wt%			
	Mg	C	Al	O
マグネシヤ	0.050	—	—	0.12
黒鉛	—	0.028	—	0.029
アルミナ	—	—	0.97	0.68

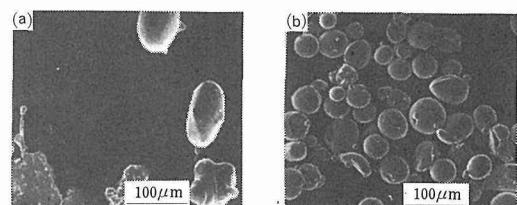
しく増加している。また、黒鉛の場合の炭素、マグネシヤの場合のマグネシウム、アルミナの場合のアルミニウムといずれも原料中に含まれる量よりは増加しているが、黒鉛を用いた場合が不純物の増加量は最も少なかった。この事より溶融金属との反応が最も少ないとされるるつぼは黒鉛であることがわかった。したがって、その後の実験には溶融金属と接触する部分はすべて黒鉛を用いた。黒鉛るつぼを用いて製造した粉末の酸素含有量は0.097wt%で、るつぼ中に残ったTiNi合金中の量よりも増加していた。

円錐の回転数32000rpmの条件で製造したTi-28wt%Ni合金の粉末を篩分けし、100~115メッシュ、250~270メッシュおよび400メッシュ以下の粉末を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果を写真4(a)(b)および(c)にそれぞれ示す。100~115メッシュの大きな粉末は球形のものは少なく、球形のもの他に球がつぶれてできたと思われる異形の粉末と、細かい球形の粉末が合体してできたと思われる粉末が観察される。写真4(b)および(c)から明らかなように粉末が細かくなるにつれて球形の粉末が多くなり、400メッシュ以下ではほとんど球形である。

写真4 Ti-28wt%Ni合金粉末の走査型電子顕微鏡写真
(a)100~115メッシュ, (b)250~270メッシュ
(c)-400メッシュ

TiNi合金の32~100メッシュおよび100~150メッシュの形態は写真5(a)および(b)にそれぞれ示す。

100メッシュよりも大きな粉末は球形のものが少なく、異形のものや細かい粉末が合体してできた粉末が多かった。100メッシュよりも細かくなると写真5(b)に示すように大部分が球形になるが、さらに細かくなるとほとんど球形になる。TiNi合金はTi-28wt%Ni合金よりも球形の粉末が製造しやすかった。

写真5 TiNi合金粉末の走査型電子顕微鏡写真
(a)32~100メッシュ, (b)100~150メッシュ

TiNi合金の粉末の形態観察から明らかのように100メッシュよりも大きな粉末では異形のものが多かったので、また、チャンバーの内壁にくっつき他の粉末と合体して大きくなつたと思われる粉末も多いので、大きな粉末を除外して100メッシュ以下の細かい粉末の粒度分布を測定した。この結果を図12に示す。縦軸は篩分けした粉末の重量パーセントを篩の網目の大きさの差で割った値で表示してある⁹⁾。TiNi合金の場合、直径約100μmの粉末の生成頻度が最も大きく、形狀はほとん

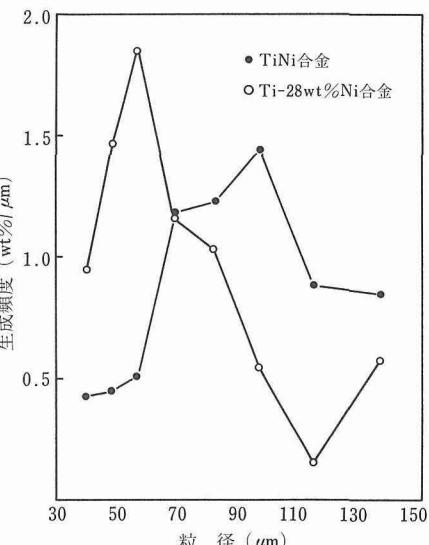


図12 TiNi合金およびTi-28wt%Ni合金粉末の粒度分布

ど球形であった。Ti-28wt%Ni合金の場合も100メッシュ以下の粉末の粒度分布を図12に同様に表わすと直径約60μmの粉末が最も多く、形状は大部分が球形であった。TiNi合金に比較して細かい粉末が多く得られることがわかる。

TiNi合金の200~250メッシュの粉末の表面の組織では写真6に示すように多角形の模様が多く観察される。Ti-28wt%Ni合金の250~270メッシュおよび400メッシュ以下の粉末の表面の組織を写真7(a)および(b)にそれぞれ示す。TiNi合金に見られるような模様は観察されなかつたが大きな粉末には凹凸が観察された。細かい粉末になると写真7(b)に示すようになめらかな表面になつているのが観察された。

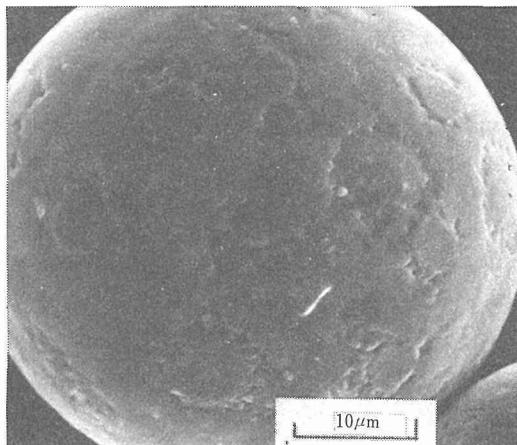


写真6 TiNi合金粉末(200~250メッシュ)の表面の走査型電子顕微鏡写真

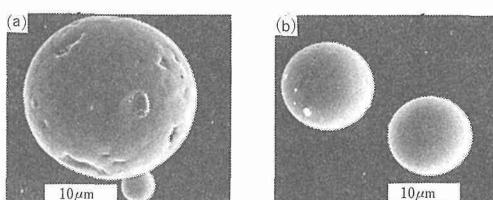


写真7 Ti-28wt%Ni合金粉末の表面の走査型電子顕微鏡写真
(a) 250~270メッシュ (b) -400メッシュ

TiNi合金の粉末の断面の光学顕微鏡組織を写真8に示す。写真8に示すように非常に細かい結晶粒と思われるような組織が多数観察されるが、1つ1つの結晶粒の区別は困難であった。この事から粉末の冷却速度は早いことが推測される。Ti-28wt%Ni合金も、非常

に細かい結晶粒が多数観察される。

Ti-28wt%Ni合金の筛分けした粉末についてX線回折を行うと、100メッシュの粉末と400メッシュ以下の細かい粉末の何れも Ti_2Ni とチタンのマルテンサイト相の回折線が観察され、本実験における冷却条件では非晶質等の非平衡相が得られないことが明らかになった。

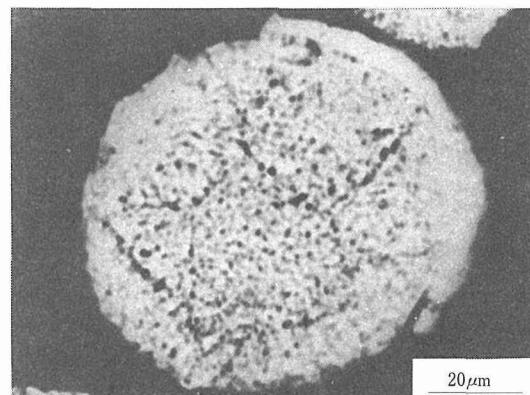


写真8 TiNi合金粉末の断面の光学顕微鏡組織

TiNi合金は水素を吸収する性質がある¹⁰⁾が、水素吸収速度は表面の状態によって影響を受ける¹¹⁾。本実験で得たTiNi合金粉末の表面の状態を検討するために673K, 4 MPaの水素雰囲気中で水素吸収量の測定を粉末とバルク材について行った。その結果を図13に示す。粉末はバルク材に比較して水素吸収速度が早く、本実験条件で山中ら¹⁰⁾が543~773Kで観察している水素吸収量(TiNiが吸収した水素の量を組成比で表わすと、 $H/TiNi=1.33$)にほぼ等しくなっている。この事は本実験で得たTiNi合金粉末は表面汚染が少なく清浄であることを示している。

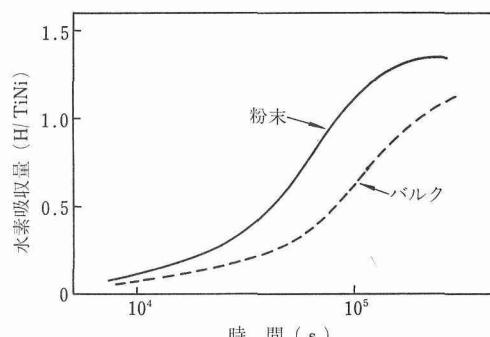


図13 TiNi合金粉末とバルク材の673K, 4 MPaの水素雰囲気中における水素吸収量と時間の関係

本実験で得た粉末が、粉末冶金用原料粉として適當であるか否かの検討を行った。TiNi合金粉を用いて室温で390MPaの圧力で圧縮したが圧粉体はできなかつた。一方、1273K、20MPaの圧力で3.6ksのホットプレスを行うと、また、高温高圧材料試験装置を用いて1213Kで200~800MPaの静水圧で3.6ks圧縮する(HIP処理)と密度の高い成形体ができた。

2.4 考 察

赤インキを用いたシミュレーション実験から円錐の回転速度が増すと細かい粉末が得られることがわかつた。本実験は円錐の回転速度が高い毎分32000回の回転数の条件で行った。図12の粒度分布から明らかのようにTiNi合金では直径約100μmの粉末の生成頻度が最も高かつた。一方、Ti-28wt%Ni合金では約60μmのものが最も高く、TiNiよりも細かい粉末が得られた。これはTiNi合金およびTi-28wt%Ni合金の溶融状態での表面張力や粘性が影響していると考えられる。

写真4および写真5から明らかのようにTiNi合金に比べてTi-28wt%Ni合金は球形の粉末は得にくかつた。これはTi-28wt%Ni合金は融点が低いために冷却条件が一定のもとでは、凝固するのに時間がかかり凝固する前に液滴がチャンバーの内壁に衝突したためと考えられる。そのためチャンバーの容量を大きくすると容易に球形のものが得られると考えられる。

金属の水素吸収速度はその表面の状態に大きな影響を受ける¹⁰⁾。図13から明らかのように水素の吸収速度はバルク材よりも粉末の方が大きく、本実験条件では山中ら¹⁰⁾が観察している水素吸収量(H/TiNi=1.33)にはほぼ等しくなっている。この事は表面積が粉末の方が大きいのでその影響もあると考えられるが、表面の汚染が少なく清浄であることを示している。TiNi合金粉末の酸素含有量は0.097wt%で、JIS 1種相当のスポンジチタンの酸素含有量に相当し、活性な金属の粉末としては汚染が非常に少ないといえる。

本実験で得た粉末は、成形にはホットプレス、HIP処理等が必要である。しかし、急冷されているために組織が細かい利点があるので、これを生かすためにより低温でのホットプレス、HIP処理等が有効であると考えられる。

2.5 小 括

回転円錐を用いて、Ti-28wt%Ni合金とTiNi合金の粉末の製造を試み、粉末の粒度分布、形状等の検討を行ない、次のような結論を得た。

1) 粉末の形状は、粗いもの(TiNi合金+100メッシュ、Ti-28wt%Ni合金100~115メッシュ)では球形のものが少なく、異形のもの、細かい粉末がくつついたものが多かつた。粉末が細かくなるにつれていずれの合金も球形のものが多くなつた。

2) Ti-28wt%Ni合金では直径約60μmの粉末の生成頻度が最も高く、形状は球形が大部分であった。TiNi合金では直径約100μmの粉末の生成頻度が最も高く、形状はほとんど球形のものが得られた。チャンバーを大きくすれば球形の粉末が多量に得られる可能性がある。

3) 得られた粉末の表面は比較的清浄であった。

参 考 文 献

- 1) Noto, K., Watanabe, K. and Muto, Y.: Sci. Rep. RI-TU, A-27 (1979), 220.
- 2) National Academy of Science, : "Material Processing in Space" Washington D. C., (1978).
- 3) Carruthers, J. R., : J. Crystal Growth, 42 (1977), 379.
- 4) Ahlborn, H. : Z. Flugwiss. Weltraumforsch., 1 (1977), 57.
- 5) "Metals Handbook" 8th Ed., Vol. 8 (1973), Edited. by Lyman, T., et al., ASM.
- 6) Lawley, A.: J. Metals, 33 (1981) 13
- 7) Lenel, F. V. and Ansell G. S.: "Powder Metallurgy" Metallurgical Treatises Edited by Tien J. K. and Elliott, J. F.: The Metallurgical Society of AIME, (1981) 345
- 8) 実用新案出願公報 昭和56-140477
- 9) 田村院司, 武田 健: 金材技研報告 5 (1962) 156, 7 (1964) 38
- 10) 山中一郎, 斎藤 宏, 染野 植: 日本化学会誌 (1975) 1267
- 11) Wiswall R. "Hydrogen Storage in Metals" Hydrogen in Metals Edited by Alefeld G and Völkl J., Springer-Verlag, Berlin, (1978) 201

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 回転円錐を用いた金属粉末の製造法 菅 広雄, 上原重昭, 小黒信高, 笹野久興, 鈴木敏之, 粉体粉末冶金協会秋季大会 57, 11.

相変態に及ぼす応力の影響に関する研究

経常研究

機能材料研究部

梶原節夫,

金属物理研究部

菊池武丕児,

昭和56年度～昭和57年度

要 約

低温における等温マルテンサイト変態の律速機構を明らかにする目的で、応力下における等温変態のKineticsを調べた。その結果、マルテンサイトの形状変化を緩和するためのすべり変形が変態を律速していることが明らかとなった。すなわち、これらのすべり変形を担うオーステナイト相中の格子転位の熱活性化運動が等温マルテンサイト変態のKineticsを支配しているのである。

1 緒 言

近年、低温におけるオーステナイト系材料として高マンガン鋼が注目されており、実際この種の新しい実用材料も開発されつつある。これらの合金の低温における相安定性は、合金設計の際重要な要素となる。外部応力をかけると変態温度以上であってもマルテンサイト変態することは周知の事実であるが、一方ある種の合金（特にMnを含むもの）ではマルテンサイト変態がきわめて低温でも等温的に進行するという現象がある。¹⁾⁻³⁾ このことはオーステナイト系材料を低温で使用する場合きわめて重要となるはずの問題であるが今日まであまり注目されていない。特に一定応力下での相安定性の問題は、オーステナイト系低温材料を長期にわたって使用する場合に必ず検討されねばならない事柄である。このような観点から、本研究では低温における等温マルテンサイト変態に及ぼす外部応力の影響をFe-Ni-Mn及びFe-Ni-Mn-Cを用いて調べ、等温変態の律速機構を解明した。

2 実験方法

使用した合金は、Fe-23Ni-4.0Mn及びFe-22Ni-3.6Mn-0.1C(wt.%)の2種である。前の合金は140Kでnose pointをもつC曲線をT.T.T. diagramにおいて示す。但し、その変態率は140Kにおいても極めて小さい。Fe-22Ni-3.6Mn-0.1C合金の場合は、外部応

力をかけない限り77-300Kの温度範囲で変態しない。2つの異った結晶粒径を得るために、0.5×4×15mm（ゲージ長さ）の試料を1373Kで30分又は1073Kで1時間オーステナイト化処理した。そして、50-80μmの結晶粒径のものと10-15μmのものを得た。等温変態テストは、77Kで種々の荷重をかけて行った。使用した試験機は通常のクリープ試験機でチャック部分を液体窒素に浸して試験を行った。マルテンサイト量の測定は、試料をおおうコイルからなる交流ブリッジ方式の磁気検出器によって行い、その精度は0.2%のマルテンサイト変態量を検出できる。この装置の原理は、常磁性のオーステナイトから強磁性のマルテンサイトに変態したときのコイルに生じるインピーダンスの変化を検出するのである。この装置の利点は変態量をいわば“in situ”に測定できることである。変態量の測定と同時に、試料の伸びも差動トランスによって連続的に測定した。

上記2種の合金の他に、オーステナイトの降伏強度の温度依存性を調べるためにFe-26Ni-3.8Mn合金を使用した。この合金は、77Kまでのどの温度で変形してもマルテンサイト変態しない。

3 結 果

図1(a),(b)は、Fe-23Ni-4.0Mnを77Kで種々の荷重をかけたときの変態量と伸びを保持時間に対してプロットしたものである。これらの図中の曲線上に示した

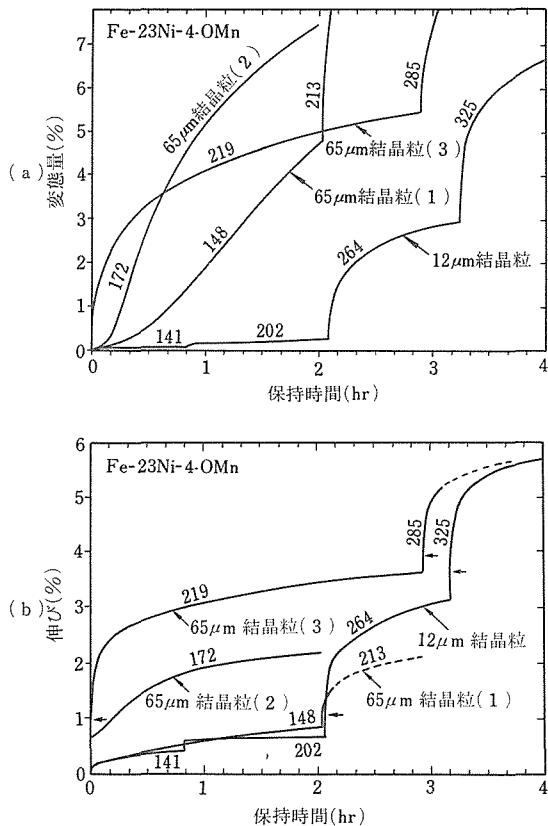


図1 77Kにおける応力下での等温マルテンサイト変態 (Fe-23Ni-4Mn)

(a)変態量 (b)変態に伴う試料の伸び

各々の曲線上に記してある数字は外部応力の値を MPaで示したものである

数字は外部応力を MPa の単位で示したものである。この試料は、結晶粒径の大きいものでも外部応力をかけなければ 77K でほとんど変態しない。これらの図にみられるように外部応力の効果は顕著である。まず第 1 に気づくことは、応力レベルがある値以上になると初期変態率が急激に増すことである。この臨界応力は結晶粒径が小さいほど大きい。そしてこの応力は、オーステナイト相の降伏応力に対応する。すなわち、結晶粒径が大きければ小さく、結晶粒径が小さければ大きくなる。表 1 に 77K における降伏応力を示す。この表に示した値は、降伏応力の温度依存性を 77K でも応力誘起変態しない Fe-26Ni-3.8Mn のそれと同じと仮定して、室温の値より推定したものである。(図 2 に Fe-26Ni-3.8Mn の温度依存性を示す) 図 1(a)にみられる初期変態率の急激な増加に対応し、図 1(b)に示すように、伸びの急激な増加が観測される。その他、図 1 で興味深いことは、219MPa と 172MPa の変態曲線が途中で交わる。

表1 77Kにおけるオーステナイトの降伏応力

合金の種類	結晶粒径(μm)	降伏応力(MPa)
Fe-23Ni-4.0Mn	12	255
	65	220
Fe-22Ni-3.6Mn-0.1C	14	300
	53	230

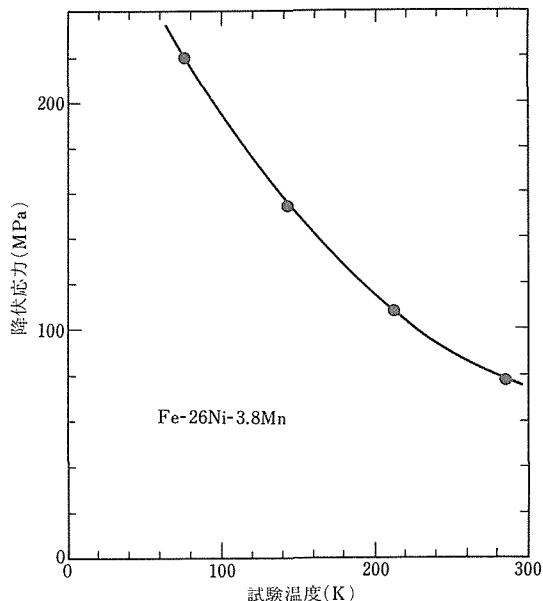


図2 オーステナイトの降伏応力の温度依存性 (Fe-26Ni-3.8Mn)

ていることで、外部応力の高い219MPaの方がより低い飽和値を示している。また、外部応力を急激に増大させると、変態量と伸びの急激な増加が起こる。

図3に、Fe-22Ni-3.6Mn-0.1C合金において外部応力を段階的に増加させたときの変態量及び伸びの変化

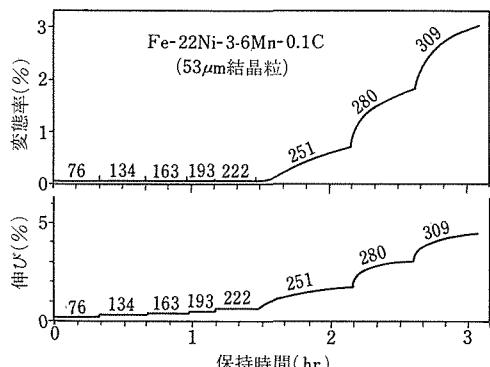


図3 Fe-22Ni-3.6Mn-0.1Cにおける等温マルテンサイト変態とそれに伴う伸び、荷重を段階的に増加させて調べた

を示す。図から明らかなように、この場合も、外部応力が降伏応力(230MPa)をこえたときはじめて変態はじめる。それに伴って塑性伸びも出始める。この合金の14μmの結晶粒径の場合、臨界応力は300MPa以上であるが、全く同様な現象が起こった。この事実は、観察された変態が歪誘起変態であるとの印象を与えるが、しかし、こういった考え方方は次の実験によつて否定される。変態する試料と全く変態しない試料の伸びの違いを知るために、Fe-26Ni-3.8MnとFe-23Ni-4.0Mnの試料を77Kで同じ荷重下で伸び及び変態量を測定した。両試料共、結晶粒径約10μm程度のものを使用した。図4にその結果を示す。降伏応力に近い264MPaの外部応力をかけたとき、Fe-26Ni-3.8Mnの場合はほとんど伸びが観測されないが、Fe-23Ni-4.0Mnの場合は相当量の伸びが観測された。後者の合金の変態曲線を図中に一点鎖線で示してある。マルテンサイトの形状変形による試料の伸び(%)は、簡単な計算により変態量(%)の約1/10と推定される。図4

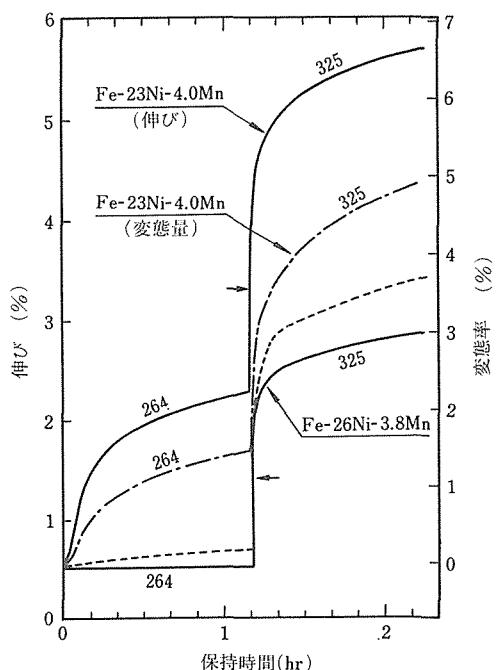


図4 外部応力下でマルテンサイト変態する試料(Fe-23Ni-4.0Mn)と変態しない試料(Fe-26Ni-3.8Mn)との伸びの比較
Fe-23Ni-4.0Mnの変態量は一点鎖線で示してある

の点線はこの変態の際の形状変形による伸びとFe-26Ni-3.8Mnの伸びとをたし合せたもので、これがFe-23Ni-4.0Mnの場合に期待されるべき伸びである。しかし、点線と実線(実測値)とは大きな相違があり、実

際に観測される伸びの方がはるかに大きい。この余分の塑性変形は、生成するマルテンサイト晶板によってひき起こされるものであると考えられる。すなわち、降伏応力 σ_y に近い外部応力がかかるとマルテンサイトの形状変形を緩和するために生じた転位は動きやすくなり、増殖して塑性変形が増加する。同様な結果は、結晶粒の大きな場合(約65μm)でも得られた。このような実験事実から、塑性変形がマルテンサイト変態を誘発したのではなくて、変態が塑性変形を誘起したということが結論できる。

4 考 察

等温マルテンサイト変態の律速機構を論じるために、本研究で得られた重要な実験事実を整理すると次のようになる。

- 1) 外部応力がある値以上になると初期変態率が急激に増加する。
- 2) この臨界応力はオーステナイトの降伏応力 σ_y と一致し、結晶粒径が小さくなると大きくなる。
- 3) 外部応力が σ_y に近い場合の変態曲線の飽和値は、外部応力がより低いものに較べて、ずっと小さな値を示す。
- 4) 等温変態テスト中に急に外部応力を増加すると、変態率及び伸びが急激に増大する。
- 5) 外部応力下で誘発された変態は、歪誘起変態ではない。

上記1)及び2)の事実は、外部応力がマルテンサイト変態するときに仕事をしその仕事量だけ化学駆動力を増加させるという通常よく行われる説明では理解できない。これらの事実は、外部応力がオーステナイト中の転位の熱活性化運動をたすけ、マルテンサイトの形状変形の塑性緩和を可能にするとしてはじめて説明され得る。このことは、筆者が以前に提唱したとおり⁴⁾、オーステナイト中の転位の運動が等温マルテンサイト変態の律速因子であることを意味している。上記の事実3)は、未変態部分の加工硬化によって説明される。すなわち、外部応力が σ_y に近いと形状変形の緩和に必要とされる以上の転位が変態の進行とともにどんどん増殖され、未変態部分の加工硬化がすぐに起こるために今度は逆に転位が動きにくくなつて変態がおさえられるのである。我々は、この事実をいわゆる "Partitioning effect" (未変態部分が少なくなつて変態率が減少すること) によって説明することはできない。上記の実験事実4)は次のように説明される。テスト中の外部応力の急激の増加は、オーステナイト中で動

き得る転位の数を急に増加させる。このことは、今まで加工硬化によって形状変形の緩和ができなかつたのが、急にできるようになることを意味し、変態率の急激な上昇をまねく。T.T.T. diagram に C 曲線が現れる原因は、図 2 に示すようにオーステナイトの降伏応力の温度依存性が大きいためであると考えられる。すなわち、温度低下とともに急激に σ_y が大きくなるため、塑性緩和に要するエネルギーが急に増大し、そのため変態率が低下するのである。

以上述べたように、本研究でみいだされた実験事実は、すべて「マルテンサイト変態における核発生の重要な条件として形状変形の塑性緩和が行われなければならない」という考え方によって説明される。従来の核発生に関するモデルはすべてこの点をみおとしている。最近の有力なモデルとして、Olson と Cohen によるものがあるが⁵⁾、これも同様で上記の諸実験事実を説明することはできない。形状変形の塑性緩和が転位の熱活性化運動によって行われれば、変態は等温的に進行するが、転位の運動が athermal に行われるならば断熱型変態をする。したがって、低温において等温マルテンサイト変態が起こらないようにするために、オーステナイト中の転位が熱活性化運動をしないようにしてやればよい。いいかえれば、オーステナイトの降伏応力の温度依存性がなければよいわけで、オーステナイト系低温材料は、安全性の面からいえばそのような材料を選ぶべきである。

参考文献

- 1) Kurdjumov, G. V. and Maksimova, O. P., Dokl. Akad. Nauk SSSR 61 (1948), 83. 73 (1950), 95. 81 (1951), 565. Met. Progr. January, 122 (1952).
- 2) Cech, R. E., and Hollomon J. H., Trans. AIME 197 (1953), 685.
- 3) Shih, C. H., Averbach, B. L., and Cohen, M., Trans. AIME 202 (1955), 183. 1265.
- 4) Kajiwara, S., Phil. mag., A, 43 (1981), 1483.
- 5) Olson, G. B., and Cohen, M., Met. Trans. 7A (1976), 1897, 1905, 1915.

研究発表

(口頭)

- 1) Fe-Ni 及び Fe-Ni-C 合金の逆変態によるオーステナイト相の安定化, 梶原節夫, 日本金属学会, 56. 11.
- 2) Fe-Ni-C マルテンサイトの逆変態によって生じたオーステナイト相中の炭素原子, 梶原節夫, 菊池武丕児, 同上.
- 3) 低温における等温マルテンサイト変態に及ぼす外部応力の影響, 梶原節夫, 日本金属学会, 57. 4.
- 4) Cu-Zn 合金におけるマルテンサイト変態のその場観察, 梶原節夫, 菊池武丕児, 同上.
- 5) Fe-Ni-C 合金のマルテンサイト相中における炭素原子の挙動, 梶原節夫, 菊池武丕児, 日本金属学会, 57. 9.
- 6) 低温における応力誘起等温マルテンサイト変態のその場観察, 梶原節夫, 菊池武丕児, 同上.
- 7) 等温マルテンサイト変態における外部応力の影響(II), 梶原節夫, 日本金属学会, 58. 4.
- 8) Fe-Ni-C マルテンサイト相中の炭素原子の低温における挙動, 梶原節夫, 菊池武丕児, 同上.

(誌上)

- 1) Dislocation Structures Produced by Reverse Martensitic Transformation in a Cu-Zn alloy, Kajiwara, S. and Kikuchi, T., Acta Met., 30 (1982), 589.
- 2) Effect of Applied Stress on Nucleation Rate of Isothermal Martensitic Transformation, Kajiwara, S., Proc. ICOMAT-82, J. Physique 43 (1982), C4-97.
- 3) HVEM In Situ Observation of Early Stage of Martensite Formation in Cu-Zn Alloys, Kikuchi, T. and Kajiwara, S., Proc. ICOMAT-82, J. Physique 43 (1982), C4-109.

モリブデン及びモリブデン合金の脆性改善に関する研究

経常研究

原子炉材料研究部

野田哲二, 平岡 裕, 森藤文雄, 岡田雅年,

吉田平太郎

溶接研究部

入江宏定

機能材料研究部

藤井忠行, 大庭幸夫

昭和55年度～昭和57年度

要 約

すぐれた高温強度と液体Naなどに対する耐食性を持つMo及びその合金を核融合炉や、原子炉材料としてまた一般の耐熱構造用材料として、将来利用することを考えると、Moに特有な脆性（主として粒界脆性）を改善することがどうしても必要である。本研究では、Moの脆性を改善するため、広角的観点から、種々の技法を用いて検討した結果について報告する。

(1) 不純物を多量に含むMoを水素とアルゴンの混合ガス中で溶解することにより、素材の純度を著しく向上させることができた。この精製法によって得られた純Mo鉄塊は、電子ビーム溶解Moに匹敵する室温延性と高温加工性を示した。

(2) 電子ビーム溶接したTZM合金の機械的性質を溶接の前後において比較検討し、溶接前の焼鈍の有効性を認めた。またMo-0.56%Nb合金の室温延性に及ぼす中性子照射の影響についても検討した。

(3) PM-Mo板の溶接部の脆性改善について、材料面と溶接技術面から検討した。PM-Moの製造過程で、Ca, Mg, Al, Si等の不純物を減少させれば、Mo中の酸素総量を減少させ得ることを見いだし、その結果として、溶接部に発生しやすい気孔をなくすことができた。また溶接時に電子ビームを振動させることによって、溶接組織を改善した。

(4) 二次再結晶を利用して圧延Mo板から巨大単結晶を製造する技法、条件について検討した。その結果、 $40 \times 180 \times 2 \text{mm}^3$ の単結晶板を得た。

1 水素アーケ溶解によるMoの純化と鉄塊の脆性

1. 1 まえがき

多結晶Moの延性を改善するためには、Mo中の不純物を極力下げることが一つの方法である。ここでは、水素の還元作用を利用して、水素雰囲気アーケ溶解によるMoの純化を検討した。

1. 2 実験方法

用いたMo素材は純度99.85%の直径約20mm、厚さ7mmに圧縮成型したブリケットである。粉末中の主な不純物は、C:100ppm, Si:90ppm, P:20ppm, S:10ppm, Fe:280ppm, Al:15ppm及びO>1000ppmである。酸素の量が多いのは粉末に吸着した水分量も

分析時に測定されたためである。溶解条件は、次のとおりである。水素とアルゴンの混合ガス（水素ガス0～30vol%）を $9.6 \times 10^4 \text{Pa}$ まで炉内に導入した後、アーケ電圧20V、電流300Aで所定の時間、試料を溶解した。溶解初期には、鉄塊中にかなりの量の酸化物などの不純物が混在するため鉄塊の形状は丸くはならず、また表面の光沢は得られなかった。しかし溶解時間とともに試料は丸くなり、結晶粒が粗大化した。

1. 3 実験結果

図1はMo粉末をAr+10%H₂雰囲気中で溶解した際のMo中の非金属元素量の経時変化を示している。この図からわかるように、いずれの元素も溶解時間とともに減少している。特に酸素量は顕著な低下を示し

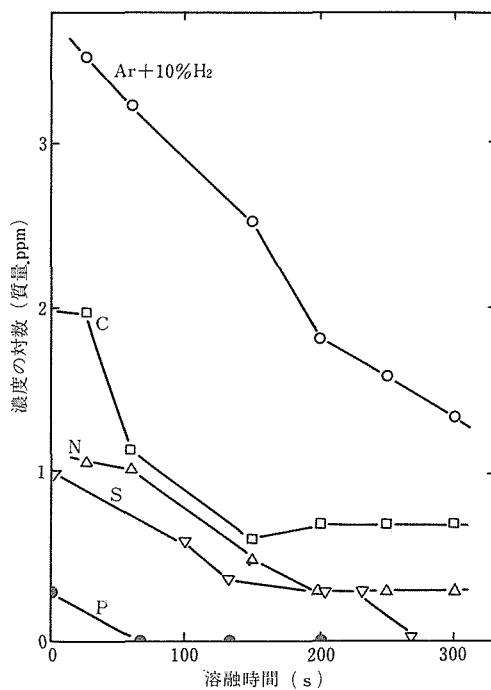


図 1 Mo 中の非金属不純物量と溶融時間との関係

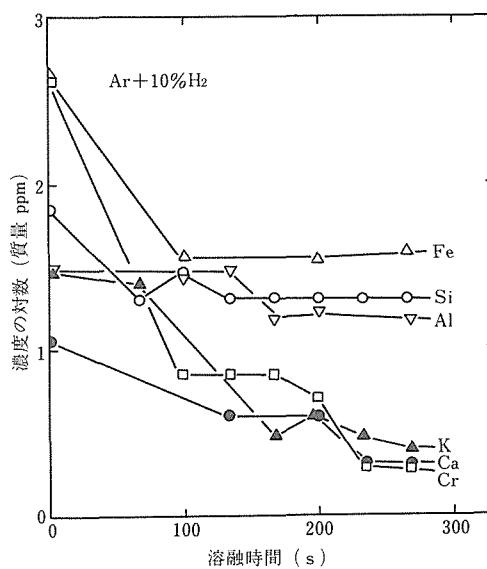


図 2 Mo 中の金属不純物量と溶融時間との関係

鋳塊の分析結果を示している。この溶解時間は、Mo 中の不純物濃度がほぼ一定となる時間である。またアルゴンのみの場合は、溶解時間を $10\% \text{H}_2$ 溶解の時間に合わせて 300 s とした。なおこの表には比較のために、 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空中、13 KV、0.5 A の条件で 6 パス溶解した電子ビーム溶解材 (EBM-Mo) の結果についても示した。この表からわかるように、水素を含む雰囲気中のアーケ溶解によって不純物濃度は、粉末に比較して約 2 衍低くなり、EBM-Mo とほぼ同程度になった。

このようにして得られた Mo 鋳塊の加工性を検討するため、まず最初に曲げ試験により評価を行った。曲げ試験は鋳塊より切り出した $2 \times 3 \times 25 \text{mm}^3$ の試験片に対して、クロスヘッド速度 $1 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で行った。

図 3 には曲げ角度と試験温度との関係を示している。アルゴンのみの雰囲気中で溶解した材料は 1223 K にお

表 1 Mo 中の不純物組成 (質量 ppm)

	C	O	N	Si	P	S	Fe	Al	Cu	Ca	K
ブリケット	100	3000	—*	90	20	10	280	15	10	11	30
アーケ溶解											
10% H ₂	8	15	2	20	1	1	38	15	3	2	2
5% H ₂	15	15	2	—	—	—	—	—	—	—	—
1% H ₂	13	15	2	—	—	—	—	—	—	—	—
Ar	6	960	13	70	—	10	260	15	6	5	5
EBM-Mo(比較材)	8	12	0	10	2	7	40	15	3	1	2

* : 未分析

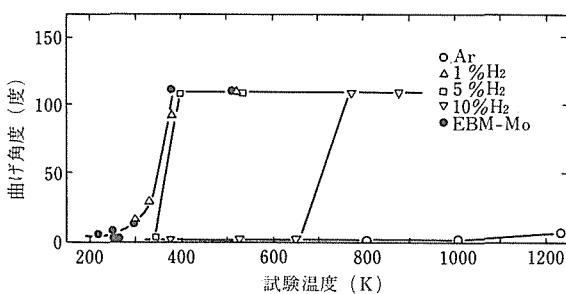


図 3 Mo 鋳塊の曲げ試験

いても弾性限度内で破断した。一方、精製した Mo については、1% H₂ 中で溶解した Mo の DBTT (延性一脆性遷移温度) は EBM-Mo とほぼ同程度であったが、10% H₂ 中溶解材は 600 K 以上でも脆性破壊を示した。化学分析の結果、この材料中には多量の水素が含まれていた。したがって、溶解時に固溶した水素が粒界破壊を促進させたものと思われる。

図 3 の結果から、1% H₂ 雰囲気中アーカ溶解材のDBTT が最も低いことが明らかとなった。この材料については、さらに加工性を詳細に検討するため衝撃圧縮試験を行った。

図 4 は種々の温度で、アルゴンのみ、1% H₂ 中アーカ溶解材および EBM-Mo を試験した時の変形抵抗を示している。図中の黒塗りはクラックの発生が認められたことを示す。

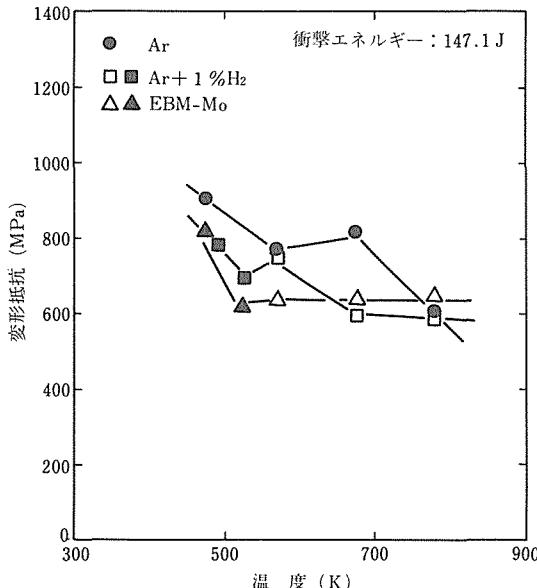


図 4 Mo の衝撃圧縮試験結果：黒塗りはクラックが生じたことを示す

れたことを表している。1% H₂ 中溶解材と EBM-Mo は、約 570 K 以上ではクラックを生ぜずに加工できることがわかる。

本研究の主な結果をまとめると、次のとおりである。水素を用いたアーカ溶解によって EBM-Mo 相当の高純度 Mo 鋳塊を得ることができた。この材料は約 570 K 以上で粒界割れを起こさずに加工できる。しかしそれより低温での加工が可能になるためには、鋳塊の純度を更に高める必要があると考えられる。

2 Mo合金の溶接及びその中性子照射

2.1 まえがき

代表的な Mo 合金である TZM 合金の電子ビーム溶接継手の機械的性質と電子ビーム溶解法で作製した Mo-0.56% Nb 合金の電子ビーム溶接継手の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響（日本原子力研究所との共同研究）について調べた。

2.2 電子ビーム溶接した TZM 合金の機械的性質

2.2.1 実験方法と結果

市販されている代表的な Mo 合金である TZM 合金について、電子ビーム溶接法により溶接した継手の機械的性質を引張試験により調べた。

図 5 及び図 6 に溶接前焼純（1773 K, 3.6 ks）が溶接

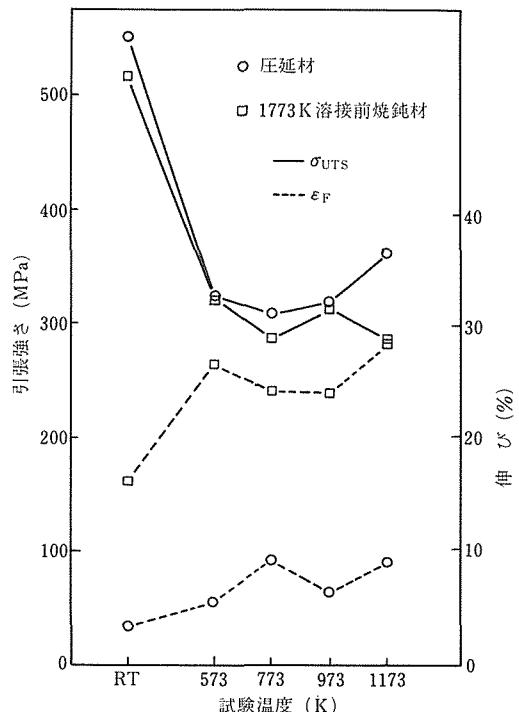


図 5 TZM 合金溶接継手の引張性質の温度変化

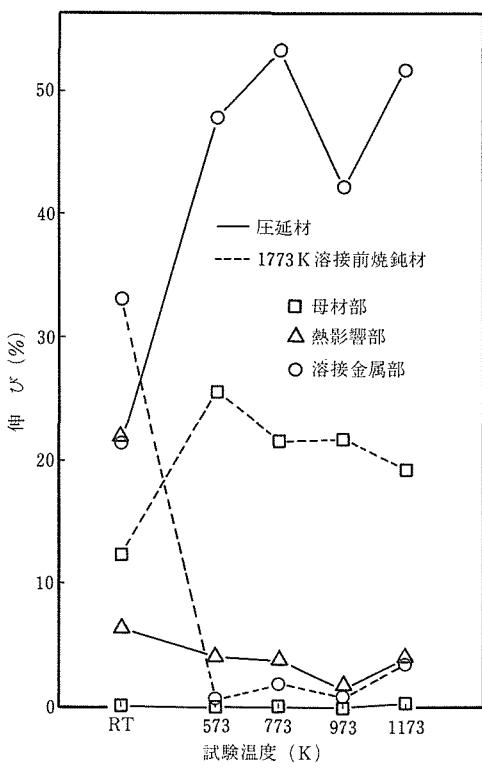


図 6 TZM 合金溶接継手の各部の伸びの温度変化

継手の引張強さと伸びに及ぼす効果と、溶接継手各部の伸びに及ぼす影響を試験温度に対して示した。

室温では、伸びに対しての溶接前焼鈍の効果が顕著であった。これは母材部の伸びの全伸びへの寄与が大きいためである。なお、溶接継手の強さについては、焼鈍した母材と同程度であった。

573K以上の温度では、圧延材の継手及び溶接前焼鈍した継手は、ほぼ同程度の強さを示した。また973～1173Kの温度で動的歪み時効が生じる場合が認められた。圧延材の溶接継手の母材部は伸びを全く示さず、溶接金属部に変形が集中した。一方、溶接前焼鈍した継手では、母材部の伸びが主体であった。破面観察の結果、室温では全て溶接金属部において破断しており、へき開破面が主であった。高温ではいずれも延性破面であった。また破断部は圧延材の継手では、溶接金属部であったが、溶接前焼鈍した継手では再結晶した母材部であった。

以上のようにして TZM 合金の電子ビーム溶接継手の機械的性質を調べてきたが、強さは焼鈍した母材と同程度であっても、溶接継手の延性低下はすべての試験温度において認められた。特に室温で高々10数%の

伸びしか示さないことは、実用化に際して十分とは言えない。そこでより低温まで延性低下の少ない Mo 合金の開発が必要となる。

2. 3 Mo-0.56% Nb 合金の溶接継手の機械的性質に及ぼす中性子照射の影響

2. 3. 1 実験方法と結果

図 7 に冷間加工及び再結晶焼鈍 (1673K, 3.6ks) した Mo-0.56% Nb 合金の母材及び溶接継手の中性子照射後の室温における応力-伸び曲線を示した。中性子照射は日本原子力研究所の JRR-2, VT-1 孔を用いて行い、照射量、照射温度は $5.1 \times 10^{19} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2}$, 1043K 及び $3.6 \times 10^{19} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2}$, 1073K であった。冷間加工した母材の引張強さは約 1000MPa であり、断面絞りを示した後破断した(伸びは約10%)。またその溶接継手は照射脆化が著しく伸びをほとんど示さずに破断した。(破断強度約 600MPa)。一方、再結晶焼鈍材は、母材、溶接継手ともにそれぞれ、19%, 24% と比較的良好な延性を示した。なお、溶接継手の降伏強度、引張強さはともに母材に比べて低い値を示した。

次に、溶接後焼鈍した Mo-0.56% Nb 合金の中性子照射後の引張特性を室温から 1273K の温度で調べた。

降伏強度、引張強さはともに試験温度の上昇につれ、それぞれ約 250MPa, 450MPa から約 100MPa, 200MPa

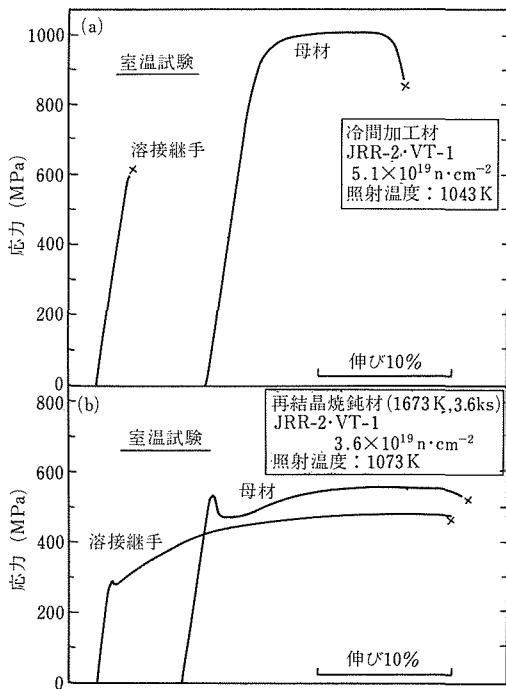


図 7 中性子照射後の Mo-0.56%Nb 合金の応力-伸び曲線

に低下した。伸びに関しては、室温で24%, 673~1073 Kでは20%前後、1273 Kでは約40%であった。これにより、今回の照射条件では試料のDBTTは室温以下であることが判明した。従来の結果は、約1073 Kで $1.2 \times 10^{20} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2}$ の中性子照射により、PM-Mo及びその浸炭材あるいはTZM合金の溶接継手は、いずれも室温で伸びを殆ど示さず、照射脆化が顕著であった。今回の結果は照射量が従来に比べて約 $\frac{1}{3}$ であり低かったことを考慮しなければならない。したがってMo-0.56%Nb合金の照射特性が実際に改善されたかどうかについて、今後更に検討しなければならない。

3 Moの溶接性の改善

3.1 まえがき

Moを更に広範囲の用途に供するための大きな障害の一つに溶接性の問題がある。溶接によりMoは著しく脆化する。本研究ではまず第一に材料面から溶接性の改善に取組んだ。粉末冶金Mo(PM-Mo)は溶解材(アーチ溶解材、電子ビーム溶解材AM-Mo, EBM-Mo)と比較して一次加工が容易であり、原料の歩留が良いなどの工学的及び経済的な利点から市販のMoの大部分を占めている。しかしながら通常PM-Moは溶解材に比べて不純物(特にガス成分)を多く含んでおり、これにより溶接時に気孔を形成しやすく、また得られる継手の性能が極めて劣る。気孔形成の原因としては溶接雰囲気による汚染と素材自体の純度の二つを挙げることができる¹⁾。後者については特にMoO₃²⁾あるいは酸化物、共晶反応物^{3,4)}が気孔形成に関与しているとされている。ここでは不純物量の低減を図り、気孔形成のない健全なPM-Moの溶接継手を得ることを

試みた。第二に溶接技術面から溶接性の改善に取組んだ。溶接による材料の脆化の原因の一つに溶接部組織を挙げることができる。すなわち凝固開始面(ポンド部)及び最終凝固面(溶接金属部中央)が溶接方向に平行でかつ試料面にはほぼ垂直な平面である。このような組織は割れの発生あるいは伝ばをより容易にするという点から非常に好ましくない⁵⁾。そこでこのような組織を解消あるいは変える目的で電子ビーム溶接時にビームを横振動させた。そして継手性能の向上を図った。

3.2 低酸素PM-Moの製造とその溶接性

3.2.1 実験方法と結果

表2は通常の製造工程に色々と手を加えて実験室的規模で製造したPM-Mo素材の化学組成を示したものである。比較のために市販のPM-Mo及びEBM-Moの値も示した。表2でCa, Mg: Fe, Ni, Cr及びO量の明らかな低減が認められたのはPM-1だけである。またPM-4はCa, Mg: Fe, Ni, Cr量はPM-1と同程度に低減されたが、Al, Si及びO量は他の素材に比べてかなり増えた。なお素材の板厚は全て約1mmであった。

次に各素材に対してメルトラン方式で電子ビーム溶接を行った。条件は加速電圧50kV、電子ビーム電流50mA、溶接速度 $30 \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。ビード表面及び断面と機械研磨により平滑にした後、電解研磨及びエッティングに供した。光学顕微鏡観察によりPM-1以外の素材では全て溶接部に粗大な気孔が認められた。溶接部の断面写真の一例を写真1に示した。

最後に気孔形成と素材の化学組成との関連性を検討した。素材中のO量と(Ca+Mg), (Fe+Ni+Cr)ある

表2 実験室的規模で製造したPM-Mo及び市販のPM-Mo, EBM-Moの化学組成

元素名	O	N	C	Ca	Mg	Fe	Ni	Cr	Al	Si
PM-1	14	4	6	3	< 1	30	5	11	7	20
PM-2	25	5	5	10	16	70	60	40	5	15
PM-3	23	5	6	4	10	60	41	24	6	< 15
PM-4	48	3	8	5	2	30	4	9	28	140
PM-5	27	4	6	8	9	70	75	37	7	20
PM-Mo	24	4	6	10	7	60	60	35	6	18
EBM-Mo	8	< 3	50	5	1	16	1	2	2	14

製造工程において手を加えた処理；

PM-1: 通常の工程に比べて高純度のMo原料を用いた

PM-2: 焼結時に脱酸材(パラフィン, 100ppm)を用いた

PM-3: 焼結を高純度(露点213K, O₂含有量 $1.97 \times 10^{-5} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)の水素中で行った

PM-4: PM-1と同じ工程であったが、Mo金属粉の製造工程において意図的でなくAl, Si(あるいはAl₂O₃, SiO₂)による汚染があった

PM-5: 热間加工を大気中ではなくて、シース圧延により行った

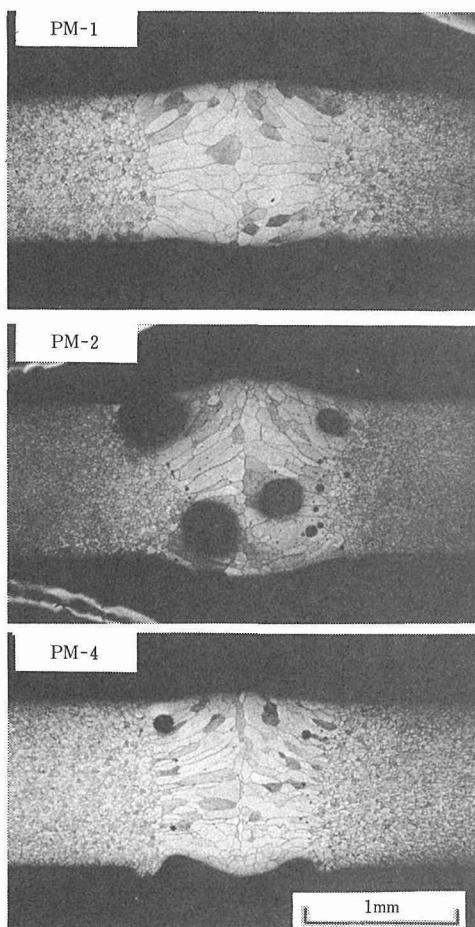


写真1 実験室的規模で製造したPM-Moの溶接部の断面写真

いは $(Al+Si)$ 量との相関性を調べた結果、次のことが推論できた。Ca, Mgはほとんど全てが、またAl, Siもかなりの部分が CaO , MgO あるいは Al_2O_3 , SiO_2 等の酸化物として存在している。これに対してFe, Ni, Crはごく一部だけが酸化物として存在している。また $(Ca+Mg)$ と $(Fe+Ni+Cr)$ 量の間には正の相関性があった。以上により、Ca, Mg(Fe, Ni, Cr)及びAl, Siが少なく、また結果的にO量が14ppm以下の素材を用いた場合、電子ビーム溶接時に気孔が形成されないことが判明した。

3. 3 ビーム振動を用いた電子ビーム溶接法の適用

3. 3. 1 実験方法と結果

供試材は市販のEBM-Mo(板厚1mm; C=170, O=8, N<3ppm)であった。溶接はメルトラン方式で電子ビーム溶接を行った。条件は加速電圧50kV、電子ビーム電流60mA、溶接速度 $30\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ であった。ビ

ム振動は溶接方向に直角に行った。周波数10Hzで、振幅を0.4, 0.8mmに増加した場合、溶接部組織は次のように変わった。凝固開始面及び最終凝固面はもはや平面ではなくて、試験片面にほぼ垂直な波状の曲面に変わった。またビーム振動により溶接部の幅は若干広くなつたが結晶粒径はほとんど変わらなかつた。

図8は溶接継手の203K及び293Kでの引張特性に及ぼすビーム振動の効果を示したものである。試験片平行部の寸法は $1\text{mm}\times 4\text{mm}\times 14\text{mm}$ でクロスヘッド速度は $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ であった。溶接後の熱処理は1173K, 3.6ksを行つた。ビーム振動を用いた場合、継手の破断強度あるいは引張強さ、伸びが増加した。また割れの伝ば経路については、ビーム振動を用いた場合、ボンド部あるいは溶接金属部中央の境界面に沿つてだけではなく他の個所をも通つて伝ばした(図9)。

以上まとめると、PM-Moの製造工程においてCa, Mg(Fe, Ni, Cr)及びAl, Siを低減した高純度Moを用いることにより、酸素量が14ppmの素材を得ることができた。この素材を用いて電子ビーム溶接を行つたところ、気孔を除去できた。さらに溶接部の組織を変える目的で、電子ビーム溶接時に溶接方向に直角に

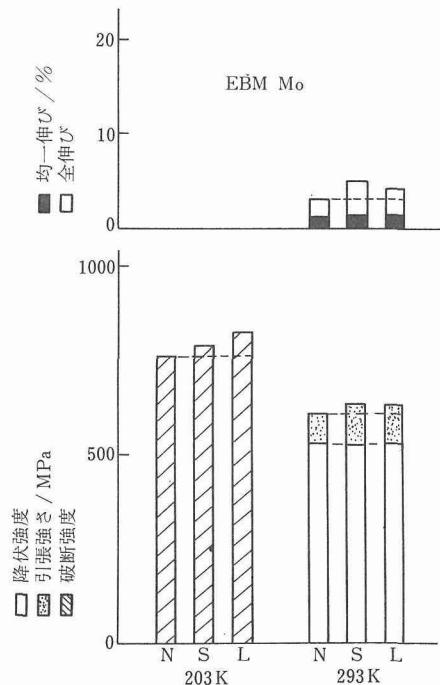


図8 電子ビーム溶接継手の203K, 293Kでの引張特性に及ぼすビーム振動の効果
N:ビーム振動なし, S:ビーム振動あり(周波数10Hz, 振幅0.4mm), L:ビーム振動あり(10Hz, 0.8mm)

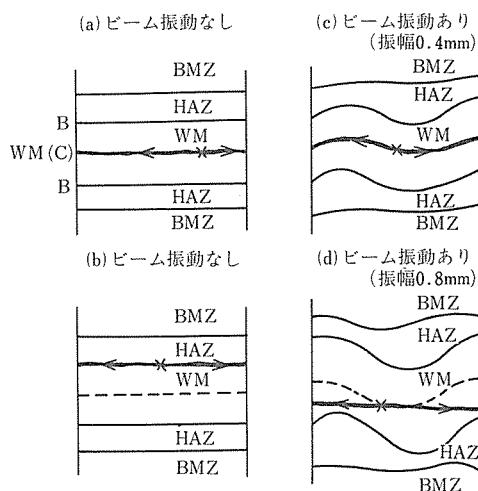


図9 溶接部における割れの伝ば経路に及ぼす電子ビーム溶接時のビームの横振動の影響
WM:溶接金属部, HAZ:熱影響部, BMZ:母材部,
WM(C):溶接金属部中央, B:溶接ボンド部

ビーム振動を行った。これにより継手の強度、延性を改善できた。

4 再結晶法によるMo巨大単結晶の製造

4. 1 まえがき

二次再結晶現象を利用して単結晶を製造するとき、加工されたB, C, C金属の高温における再結晶粒の成長はある種の不純物と量によって大きく影響されていることが3%珪素鋼板についてよく知られている^{6~10)}。この場合不純物として単独の元素ではなく通常、窒化物、炭化物、酸化物を分散させ、二次再結晶温度以下で微細な第二分散析出粒子として一次再結晶粒の正常結晶粒成長を抑制させる役割を果たさせることであるとされている。このことは再結晶粒成長の立場から一次再結晶粒の結晶粒界移動を抑制させ高温で微細分散相の固溶または粗粒化を生じさせることによって2次再結晶粒成長（異常結晶粒成長）を促進させるという

基本的な考えに基づいている。したがってMoに対しても適当な不純物と量を添加すれば二次再結晶現象により結晶粒成長を促進させ、巨大な結晶粒または単結晶を製造することが可能であると考えられる。本研究ではMo材料について高温焼鈍における結晶粒成長挙動に及ぼす不純物元素の役割を詳細に検討し明らかにすることを試みた。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

試料は粉末冶金法で作成したMo熱延板を用いた。（これらの熱延板は厚さ2mmで70%圧下率を有している。）以下の本文で何も添加していないMoを“ドープなしMo”と表わす。またCa及びMgの総量を20質量ppmから200質量ppmの範囲まで添加したMoを“ドープMo”と表わす。表3にドープなしMo(A-1)及びドープMo(B-1~B-6)熱延板の化学分析値を示す。実験用試料としては、上記熱延板を40mm×180mmの大きさに切削した。圧延による表面層の不規則変形層及び酸化膜等を除去するため、(10%弗酸+50%硝酸+40%硫酸)溶液で化学研磨を施し表面層を50μm除去した。

4. 2. 2 試料の焼鈍方法

高温焼鈍は縦型管状炉からなるタンクスチール・メッシュヒーターを備えた超高温超真空炉で1973から2573Kの温度範囲で等温焼鈍を行った。また炉内の真空度は10⁻³~10⁻⁵Paに保持した。各焼鈍温度における再結晶粒の粒径及びドープMo試料の二次再結晶開始温度(T_c)は保持時間の関数として決定した。

4. 2. 3 再結晶粒径の測定

各種試料の焼鈍後の再結晶粒径の測定は焼鈍後試料をMurakami液で腐食後、点計数法により直線測定法で求めた。

4. 3 実験結果及び考察

4. 3. 1 ドープなしMoとドープMo熱延板の高温焼鈍と再結晶粒成長の関係

図10にドープなしMoとドープMoに対して焼鈍温

表3 ドープなしMo及びドープMo熱延板の化学成分(質量ppm)

試料番号	Ca+Mg	Fe	Ni	Si	C	N	O
ドープなしMo A-1	0	30	20	20	10	0	10
ドープMo B-1	20	50	40	20	10	0	20
B-2	40	30	10	30	10	0	40
B-3	60	50	40	20	10	0	50
B-4	100	30	10	20	10	0	80
B-5	110	50	30	20	10	0	70
B-6	200	30	20	30	10	0	130

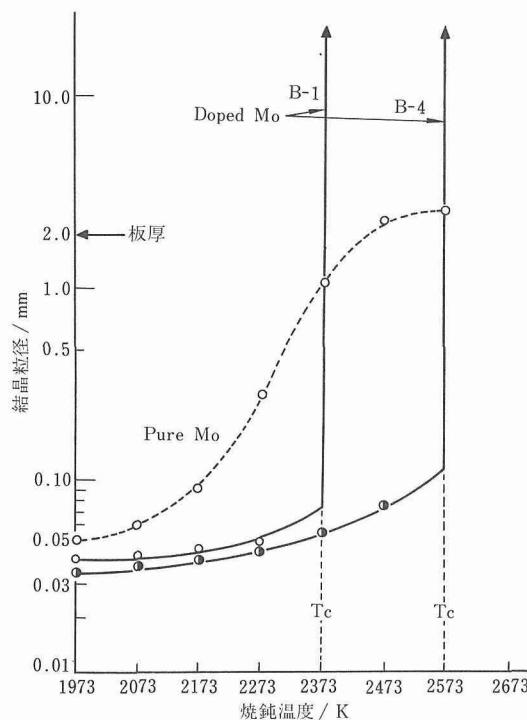


図10 ドープなし Mo(A-1)及びドープ Mo(B-1とB-4)の高温焼純温度と結晶粒径の関係(焼純時間, 3.6ks)

度の関数として平均結晶粒径を示す。ドープなし Mo の場合1973~2473 K の間では 50 μ m から 2 mm に平均結晶粒径が増加し、最終温度2573 K において板厚 2 mm にはほぼ対応した平均結晶粒径に達している。これに対して、ドープ Mo の場合、2373 K (B-1) または2573 K (B-4) まで殆ど平均結晶粒径の増加が認められない。その後の温度で B-1 及び B-4 試料共に急激な粒成長を生じる挙動をとる。これは一般に言われる異常結晶粒成長(二次再結晶)と称される現象とみなすことが出来る。このような結果は本実験に用いたすべてのドープ Mo(Ca+Mg=20~200 質量 ppm)に認められ、40×180×2 mm³の大きさの単結晶板が得られた。

この一連の結果は明らかにドープ元素である Ca 及び Mg がある化合物の形で高温焼純において粒成長に大きな役割を果していることを意味している。すなわち、細粒組織を形成する一次再結晶粒はある一定の高温焼純温度以内において粒成長がドープ元素によって抑制され、次いでさらに高温焼純において二次再結晶粒の異常結晶粒成長を促進させる効果をもたらしていると考えることができる。一例として最終高温焼純 2573 K, 3.6ks 保持した後のドープなし Mo 及びドープ

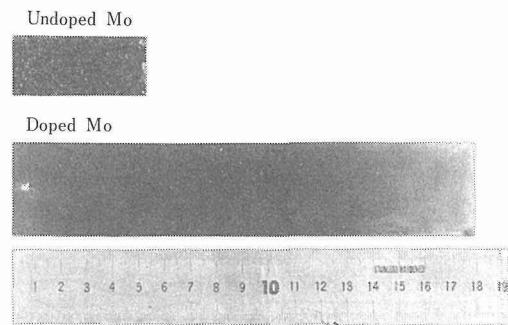


写真2 ドープなし Mo(A-1)とドープ Mo(B-1)の2573 K, 3.6ks 烧純後の典型的な金相組織(ドープなし Mo は多結晶、ドープ Mo は単結晶板)

Mo のマクロ組織を写真2に示す。

4. 3. 2 二次再結晶に及ぼすドープ元素量の効果

ドープ元素量が二次再結晶温度に及ぼす効果を調べるためにドープ元素量に対する高温焼純温度と時間との関係をプロットし図11に示す。本実験における二次再結晶温度(T_c)の決定は試料表面(30mm×30mm)が二次再結晶粒によってすべて浸食された時の温度と時間によって決定した。明らかに、二次再結晶温度(T_c)と時間との間には、ほぼ直線的な関係が存在し、さらにその温度と時間はドープ元素量に依存することがわかる。この関係はドープ元素として用いた Ca 及び Mg の化合物として考えられる Ca 及び Mg 酸化物が粒界に析出した後、高温で分解するのに必要な時間と温度がドープ量によって異なることを示唆していると考えられる。

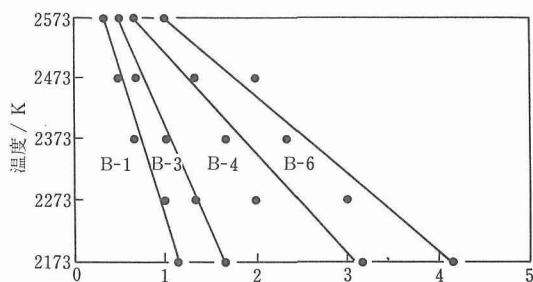


図11 ドープ Mo の2次再結晶開始温度と時間との関係

参考文献

- 1) Platte, W. N. : Weld. J., 36 (1957) 301-s.
- 2) Perry, T. C., Spacil, H. S. and Wulff, J. : Met. Progr., Feb. (1954).

- 3) Fisher, R. B. and Jackson, J. H. : Trans. Met. Soc. AIME, 188 (1950) 1149.
 - 4) Rengstorff, C. W. P. and Fisher, R. B. : ibid, 194 (1952) 157.
 - 5) Alekseenko, V. N. and Nerodenko, M. M. : Avt. Svarka, No. 81 (1975) 58.
 - 6) May, J. E. and Turnbull, D. : Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958) 769.
 - 7) Nakae, H. and Tagashira, K. : Trans JIM, 14 (1973) 15.
 - 8) Fiedler, H. C. : Trans. Metall. Soc. AIME, 221 (1961) 439.
 - 9) Pease, N. C., Johnes, D. W., Wise, M. H. L. and Hutchinson, W. B. : Met. Sci., 15 (1981) 203.
 - 10) Swift, W. M. : Metall. Trans., 4 (1973) 841.
- (口頭)
- 1) モリブデン溶接継手の靱性に及ぼすビーム振動の効果, 平岡裕, 岡田雅年, 入江宏定, 渡辺亮治, 溶接学会, EBW研究委員会, 57.2.
 - 2) 焼結モリブデン浸炭材の酸化雰囲気中の脆化, 平岡裕, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会, 57.4.
 - 3) ボロンを含んだ表面層形成によるモリブデン板の靱性改善, 平岡裕, 福富勝夫, 岡田雅年, 同上, 57.4.
 - 4) Effects of Beam Oscillation and Post-Weld Heat Treatments on the Ductility of EB-Welded Molybdenum, Y. Hiraoka, H. Irie, M. Okada & R. Watanabe, The 4th International Symposium of the Japan Welding Society, 57.11.
 - 5) モリブデン及びモリブデン合金の溶接性, 平岡裕, 岡田雅年, 入江宏定, 学振原子炉材料第122委員会, 57.5.
 - 6) 電子ビーム溶接した Mo-Nb, Mo-Zr および Mo-Re 合金の機械的性質, 平岡裕, 入江宏定, 岡田雅年, 溶接学会EBW研究委員会, 58.2.
 - 7) 2次再結晶法による Mo 単結晶の機械的性質に及ぼす島状結晶の影響, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 58.4.
 - 8) 2次再結晶法による Mo 単結晶の機械的性質に及ぼす結晶方位の影響, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 同上, 58.4.
 - 9) CTRガス冷却材環境における Mo 合金の機械的性質の改善, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 第2回核融合炉材料会議(シアトル, 米国) 56.8.
 - 10) 水素雰囲気中でアーク溶解した Mo の機械的性質, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 56.11.
 - 11) 水素一不活性ガス混合ガス中アーク溶解による铸造モリブデンの延性, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第7回真空冶金に関する国際会議。
 - 12) モリブデンの水素アークメルティング, 野田哲二, 日本鉱業会, 特殊金属に関する調査研究委員会。
 - 13) Mo 単結晶の製造と機械的性質, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 核融合炉材料研究会, 57.12.
 - 14) 二次再結晶法による Mo 単結晶の製造に及ぼす不純物の影響, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 58.4.
 - 15) 二次再結晶法による Mo 単結晶の製造に及ぼす集合組織の影響, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 同上, 58.4.

(誌上)

- 1) Improvement of Ductility of Molybdenum Sheet by Forming a Surface Layer Containing Boron, Y. Hiraoka, M. Fukutomi, M. Okada, J. Nucl. Mat., 99(2) (1981) 327.
- 2) Embrittlement of Molybdenum, Y. Hiraoka, T. Noda, M. Okada and R. Watanabe, "Mechanical Properties of BCC Metals" (ed. by M. Meshii), Met. Soc. AIME, (1982) 189.
- 3) Effects of Beam Oscillation and Post-Weld Heat Treatments on the Ductility of EB-Welded Molybdenum, Y. Hiraoka, H. Irie, M. Okada and R. Watanabe, Proc. of 4 JWS, (1982) 625.
- 4) Bend Properties of Electron-Beam-Welded Sintered-Molybdenum Sheet, Y. Hiraoka, H. Irie, M. Okada and R. Watanabe, Powd. Met. Inter., 14 (3) (1982) 148.
- 5) モリブデンに対するビーム振動を用いた電子ビーム溶接法の適用, 平岡裕, 入江宏定, 岡田雅年, 渡辺亮治, 溶接学会誌, 51 (2) (1982) 34.
- 6) Embrittlement of Sintered Molybdenum Predoped with Carbon in High-Temperature Helium Containing Oxygen, Y. Hiraoka, T. Noda and M. Okada, J. Less-Common Met., 91 (1) (1983) 167.
- 7) Improvement of Mechanical Properties in Sintered-Molybdenum Sheets by Reducing Oxygen Levels, Y. Hiraoka and M. Okada, Powd. Met. Inter., 16 (3) (1984) 122.
- 8) 低酸素含有粉末冶金モリブデン材の製造及びその溶接性, 平岡裕, 岡田雅年, 秋山隆, 山瀬保夫, 日本金属学会誌, 48 (1984) 945.
- 9) Improvement of Mechanical Properties of Mo alloys in CTR Gaseous Environment; J. Nucl. Mat., 104, (1982) 949. T. Noda, T. Kainuma, M. Okada, R. Watanabe.
- 10) Ductility of Cast Molybdenum by Arc-Melting in Hydrogen-Inert Gas Mixture; Proc. 7th ICVM, (1982) 1290.
- 11) アルゴン-水素混合ガス中における Mo アーク溶解: 日本金属学会誌, 48 (1984) 604. 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年。
- 12) Preparation of a Large-Scale Molybdenum Single-Crystal Sheet by Means of Secondary Recrystallization, T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and M. Okada, J. Less-Common Met., 96 (1984) 297.
- 13) Effects of Rolling Procedures on the Development of Annealing Textures in Molybdenum Sheets, T. Fujii, R. Watanabe, Y. Hiraoka and R. Watanabe, ibid, 97 (1984) 163.
- 14) Mo 単結晶の製造と機械的性質, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 核融合研究別冊(印刷中)。(特許)
- 1) モリブデン巨大粒または単結晶及びその製造法, 藤井忠行, 平岡裕, 渡辺亮治, 特願58-012928. 58.2.

FeSi₂熱電変換素子の実用化に関する研究

経常研究

機能材料研究部

西田 純夫, 岡本 昌明

金属物理研究部

磯田 幸宏, 増本 剛

昭和56年度～昭和57年度

要 約

耐熱, 耐酸化性が優れている遷移金属けい化物熱電材料の中から, 資源的に豊富な鉄とシリコンを原料とする鉄けい化物FeSi₂を取り上げ, 利用しやすい経済的な熱発電素子の製造法を確立する目的で行った。

化学量論組成の鉄けい化物FeSi₂は1259Kにおいて低温の半導体相から高温の金属相に変る半導体-金属遷移をもつ。そこで, まず(1)金属相を半導体相にする最適熱処理条件を明らかにし, ひきつづいて(2)Mn添加したp型とCo添加したn型FeSi₂を組み合せた熱発電素子の極めて量産性の高い製造技術を確立した。

(1) ϵ -FeSiと α -Fe₂Si₅の共晶合金は, 遷移温度1259K以下で熱処理することによって低温の半導体相(β相)になるが, 遷移温度より低い1128K付近の熱処理ではβ相の生成量が著しく減少する。またβ相の生成量の温度の関係は, 1128Kにおいて不連続的に変化することを比抵抗, 熱電能およびX線定量分析によって確認した。比抵抗の変化は, β相の生成量に伴って変化し, X線による定量分析より顕著であり, β相の量を観測するには比抵抗測定が効果的である。 β 相が焼結体試料から生成される速さは, 共晶ラメラ構造試料より著しく速く, その生成過程は熱処理温度1128K以上では, $\epsilon + \alpha \rightarrow \beta$ の包析反応である。しかし, 1128K以下においては, 主に $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ の分解と従属的な $\epsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$ の2段階にわたる反応である。高温の ϵ 相と α 相の共晶合金の焼結体からβ相の量を最も多く生成させる熱処理温度は1123Kであり, この温度はFeSi-Si系部分状態図の包析点1259Kより136K低いことを明らかにした。

(2) 高温の大気中で安定なFeSi₂の特徴を考慮して, p型とn型FeSi₂で構成した熱発電素子のp-n接合は直接接合した。また熱衝撃にも耐えるように素子の形状はU字型とし, 粉末プレス工程の単純化を図る充てん法も考案した。粉末成形体の焼結温度と密度, 焼結雰囲気と熱電特性の関係を調べ, 焼結雰囲気はロータリ・ポンプの到達真空度より2桁低い6.7Paで十分であることを明らかにした。3at% Mn添加したp型と1at% Co添加したn型FeSi₂を組み合せた熱発電素子は, 温度差800Kのとき, 開放電圧が0.44V, 単位体積当たりの出力が0.78Wcm/cm²(156W/kg)である。

1 はじめに

金属けい化物が古くからいろいろの分野で利用されているのは, それらがさまざまの物理化学的性質を示すからであろう^{1)～6)}。とくに遷移金属けい化物は, 電気伝導度の高い金属的性質を示すものや, 半導体, 半金属, 超伝導体, あるいは非化学不安定組成比をとる相や, 磁気的規則相をとるものなど, 結晶化学的にも

物理的にも興味ある性質をもつものが多い⁵⁾⁶⁾。それだけに, これらの化合物は利用の可能性を内包していると同時に, 固体物理の研究を促す恰好の対象物もある。最高けい化物の中で, CrSi₂, MnSi_{1.73}および, β -FeSi₂は熱電能が大きく, 比抵抗が割合小さいばかりでなく, 化学的に安定で1200K以上の高温大気中にも耐え, 機械的強度も一般のセラミック材料より大きい。したがって, これらは, 熱を電気に直接変換する

熱電変換素子（熱発電素子）として利用でき^{7)~9)}、高温発熱やラジオ・アイソトープを熱源とする発電器^{10)~12)}、ガス安全装置や温度制御用素子、ガス・石油ファン・ヒータの電源として注目されている^{13)~16)}。

これらのけい化物の中で、 CrSi_2 は p 型の縮退半導体^{7)17)~19)}、 $\text{MnSi}_{1.73}$ は強く縮退した p 型半導体であり²⁰⁾、高温用 p 型熱電材料として優れた性能をもつ。 β - FeSi_2 は真性半導体であるが、1259 K以上では金属相になる半導体-金属遷移をもっている^{8)21)~23)}。この半導体相は適性不純物を添加すると p 型にも n 型にもすることができ^{21)~23)}、また原料の鉄とシリコンが資源的にも豊富で安価なため、経済的な熱発電素子が得られるという特長をもつ。

本研究においては、実用性を考慮して FeSi_2 を取り上げ、次に示す2つの目的で研究を行った。まず(1)高温の金属相から低温の半導体相にする効果的な熱処理条件を明らかにするため、 $\text{Fe}-66.7\text{at\%Si}$ 組成をもつ $\text{FeSi}-\text{Fe}_2\text{Si}_5$ 共晶合金の焼結体から FeSi_2 半導体相が生成される過程を温度と時間の関係として調べた。ひきつづいて、(2)実用的な熱発電素子を開発する目的で、従来および(1)の基礎的研究に基づいて、 p 型と n 型を直接接合したU字型熱発電素子の安価な製造技術を確立した。

2 $\text{FeSi}-\text{Fe}_2\text{Si}_5$ 共晶合金の焼結体からの FeSi_2 の生成

2.1 高温の金属相と低温の半導体相

鉄けい化物 FeSi_2 は1259 Kにおいて低温の半導体相から高温の金属相に変わる半導体-金属遷移を示す²⁴⁾²⁵⁾。PitonとFayの状態図²³⁾によると、 $\text{Fe}-66.7\text{at\%Si}$ 組成は共晶点と包析点が存在し、共晶温度1485 Kと包析温度1259 Kの範囲では FeSi (ϵ 相)²⁶⁾と Fe_2Si_5 (α 相)²⁷⁾の共晶合金であるが、1259 K以下では化学量論組成の FeSi_2 (β 相)になる。また ϵ 相のSi固溶範囲は1 at%以下であるが²⁶⁾、 α 相は共析温度以上において広い固溶範囲をもち、 ϵ 相と α 相の共晶温度1485 Kでは12~20 at%のFe空格子点をもつ⁵⁾²⁷⁾。すなわち、 $\text{Fe}-66.7\text{at\%Si}$ 共晶合金における α 相の空格子点は約12 at%であり、この合金を包析温度より低温で熱処理することによって半導体的性質をもつ β 相が生成する^{24)25)27)~29)}。最近、坂田ら³⁰⁾は $\text{Fe}-66.7\text{at\%Si}$ 共晶合金を一軸方向性凝固によって ϵ 相と α 相からなるラメラ構造を育成し、973~1213 Kの温度範囲における熱処理温度と β 相の生成量の関係を調べているが、熱処理温度と熱電特性については全く触れていない。

一方、低温の β 相は $\text{Mn}^{25)31)}$ あるいは $\text{Al}^{8)12)32)}$ を添加すると p 型半導体になり、 $\text{Co}^{8)12)32)}$ を添加すると n 型半導体になる。これらの適性不純物を添加した β 相は耐熱、耐酸化性に優れ、熱電能が大きく比抵抗が小さいので高温の大気中で使用できる熱電材料として実用化が期待されているが³³⁾³⁴⁾、溶製材料は多孔質で亀裂が多くもろいため、 FeSi_2 熱電材料の製作には粉末冶金法^{8)22)31)~34)}が適している。しかしながら、 FeSi_2 熱発電素子の製造法を確立する上で重要な熱処理工程²²⁾²⁵⁾³²⁾³⁴⁾³⁵⁾、すなわち ϵ 相と α 相からなる共晶合金の温度と熱電特性の関係は明らかでない。

2.2 実験方法

けい化物熱電材料は構造敏感性でないため、原料として低純度の元素を用いても充分な熱電特性が得られる²²⁾³¹⁾³⁴⁾。したがって、この実験では実用性を考慮して安価な工業用純度のFe(99%)、Si(98%)を原料として使用した。これらの原料を $\text{FeSi}_{2.05}$ の組成になるように秤量し、高周波溶解炉で真空溶解し、無添加試料を作製した。ここでSiが過剰になっているのは粉末化の工程でFeが混入する量(2 mass%)を考慮したものである。またMnを添加した試料は真空溶解のとき、 MnSi_2 を1 mol%添加することによって作製した。

これらの溶製試料をスタンプミルで32メッシュ以下に粉碎し、さらに鉄製ボールミルを用いて2~3 μm の粉末にする。冷間プレスを行う前処理として、この粉末に結合剤および滑剤としてポリビニルアルコール(PVA)およびコロイド状パラフィン(マクセロン)を各1 mass%加えて約0.5 mmの団粒に造粒した。この団粒を油圧プレス機を用いて $2.94 \times 10^2 \text{ MPa}$ の圧力で成形し、充てん率63%，大きさ $7 \times 10 \times 35 \text{ mm}^3$ の圧粉体にする。この圧粉体を空気中において573~773 Kで予備加熱して結合剤と滑剤を完全に除去した後、1428 ± 5 Kで $10.8 \times 10^3 \text{ Pa}$ 真空焼結($1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa}$)を行うことによって焼結体を作製した。浮力法(JIS, Z-2505)で測定した焼結体の密度は $4.80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (気孔率4%)であった。

熱処理に用いる試料は、この焼結体をワイヤーソーで $2 \times 6 \times 9 \text{ mm}^3$ の大きさに切断したものであり、すべての試料表面は粒径0.5 μm Al_2O_3 粉末とバフを用いて鏡面研磨してある。石英管(厚さ、約0.1 mm)に真空封入($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)した各試料片は、包析温度より低い1073~1173 Kの温度範囲で時間を種々変えて熱処理した後、水焼入れを行った。また比較試料として用いた完全な β 相の無添加とMn添加試料片は坂田ら³⁰⁾によって報告されている高温および低温反応を考慮し、

まず1138Kで 1.8×10^5 sの高温熱処理した後、さらに1073Kで 3.6×10^5 sの低温熱処理を施すという2段階の処理によって反応を充分に促進させたものである。

室温における比抵抗 ρ はタケダ理研工業(株)のデジタルボルトメータ(TR6515D型)を用いて4端子法で測定した。熱電能 Q は、試料の両端に2K以内の温度差を与え、この温度差の範囲内で2対の銅ーコンスタンタン熱電対を用いて数点の熱起電力を測定し、温度差-熱起電力特性の傾斜から求め、Ptに対する値として表わした³⁶⁾。 ϵ, α および β 相の定量はKlugとAlexanderによる粉末X線法³⁷⁾を用いて、坂田ら³⁰⁾と同様の実験方法を行った。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 热処理温度と比抵抗および熱電能の関係

熱処理前の高温相(無添加試料)は金属的性質を示すので、室温における ρ は比較的低く、 $2.5 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ である。また充分に熱処理を施した低温相は半導体となり、室温の ρ は約 $10^{-1} \Omega \text{m}$ で、高温相から低温相になるとことにより ρ は約5桁変化する。したがって低温相の β 相がわずかに存在しても ρ は著しく大きくなり、定性的ではあるが、 β 相の生成量を ρ の測定値を通して推測することができる。

熱処理の時間を 7.2×10^3 s一定とし、温度を1073～1173Kの範囲で変化させたときの熱処理温度と比抵抗

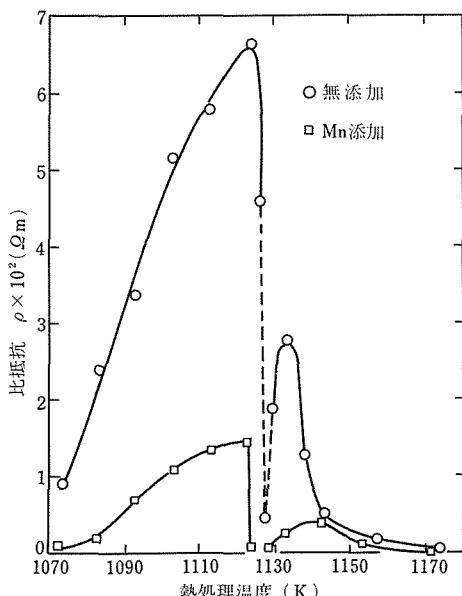


図1 热処理時間 7.2×10^3 s一定とした焼結FeSi₂-Fe₂Si₅共晶合金の比抵抗と熱処理温度の関係

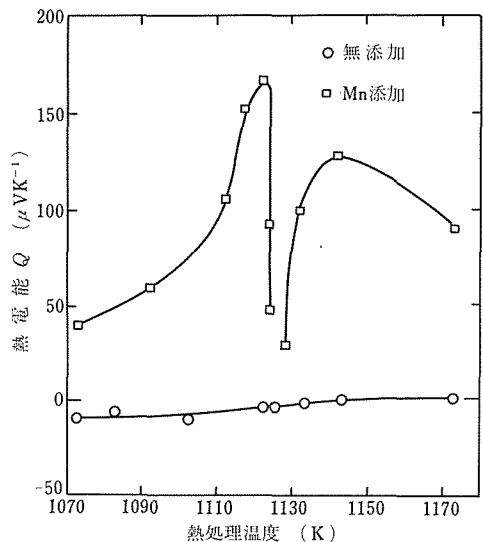


図2 热処理時間 7.2×10^3 s一定とした焼結FeSi₂-Fe₂Si₅共晶合金の熱電能と熱処理温度の関係

ρ および熱電能 Q との関係をそれぞれ図1および図2に示す。図1において ρ は1123～1133Kの温度範囲で急激に減少し、この付近において不連続となる。以後の記述において、この不連続の温度 T_c を境にして、 T_c 以下を低温熱処理、 T_c 以上を高温熱処理と呼ぶことにする。図1から低温熱処理における ρ が高温熱処理のそれに較べて大きく、低温側における β 相の生成量の方が多いことを示し、金属的な高温相から低温相の β 相が生成する反応に相違が生じていることがわかる。図2から知られるように、無添加試料の Q は小さな値であり、実験精度の範囲では、熱処理温度1128Kにおける不連続的な変化を示さないが、MnSi₂を1mol%添加した ρ 型試料の Q は図1における ρ の変化と類似の不連続性を示す。この理由は、無添加試料が β 相に変化することで真性半導体になり Q が小さな値を示すことに対し、Mn添加試料の β 相は ρ 型半導体としての性質が顕著に表われ、強調された形で Q が大きな値を示すためであると考えられる。

本研究の無添加試料から得られた T_c は1128Kであり、坂田ら³⁰⁾のラメラ構造の試料で得た1138Kより10K低い。この原因是、本実験において用いた原料が工業用低純度のため種々の未知の不純物を多く含んでいることによるものと考えられる。実際、図1および図2に示されるように、Mnを添加した試料の T_c は、無添加試料の T_c (図1)より6K低く

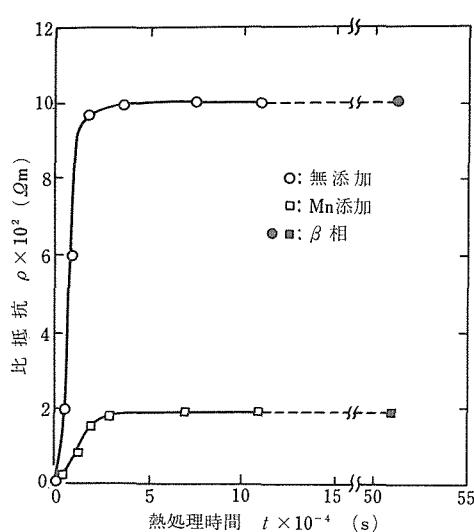


図3 热処理温度1113Kにおける焼結FeSi-Fe₂Si₅共晶合金の比抵抗と热処理時間の関係

なっている。

2. 3. 2 热処理時間と比抵抗の関係

热処理温度を β 相の生成量が比較的多い温度1113Kに保ち、热処理時間を変化させた無添加とMn添加試料の ρ （室温の値）の変化を図3に示す。この図から知られるように、無添加とMn添加試料ともに 1.8×10^4 sまでの ρ の増加は著しく大きく、 3.6×10^4 s以上では飽和の傾向が見られ、段階的に热処理し、完全な β 相にしたものとの ρ と同一の値になっている。この図中でMn添加試料が無添加試料より小さな値を示しているのは、Mnがアクセプタとして働き、正孔濃度が増加したためである。したがって热処理温度1113Kでは、 3.6×10^4 s热処理することによって、FeSi-Fe₂Si₅共晶合金の焼結体を完全な β 相にすることができる。また以上の热処理によって高温の金属相から半導体の β 相が生成される速度はラメラ構造をもつ試料の場合（ 1.8×10^6 sの热処理でも完全な β 相にならない。）よりも著しく速い。多結晶体内部の拡散は一般に単結晶内の拡散より速く、この原因は粒界拡散であると言われている³⁸⁾。したがって、粉末焼結体は単位体積当たりの粒界面積がラメラ構造より著しく大きく、粒界拡散によって β 相の生成速度が促進されると考えられる。

2. 3. 3 X線回折による同定と定量分析

焼結したままの高温相試料、1133Kで 7.2×10^3 s高温热処理した試料および1123Kで 7.2×10^3 s低温热処理した試料のX線回折图形をそれぞれ図4(a)、(b)およ

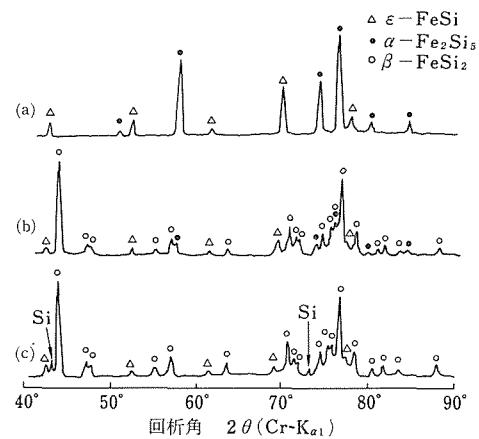


図4 烧結FeSi-Fe₂Si₅共晶合金(a)および热処理時間 7.2×10^3 s一定として1133K(b)と1123K(c)で热処理した試料のX線回折図

び(c)に示す。図4(a)では、 ϵ 相および α 相の2種類の回折線が見られ、焼結したままの試料では高温の ϵ と α の2相状態がクエンチされていることがわかる。また、この回折图形から得られた ϵ 相の積分強度の和 $\sum I_\epsilon$ と α 相の積分強度の和 $\sum I_\alpha$ の比は $\sum I_\epsilon / \sum I_\alpha = 0.145 \pm 0.005$ で溶製材料のものと一致し、焼結試料が共晶組成であることを確認した。図4(b)では高温热処理により β 相の回折線が強く現われているが、 ϵ 相および α 相の回折線もまだ残っていて、3相が共存している状態であり、包析反応が進行中であることがある。しかし低温処理の図4(c)では、 α 相の回折線が消滅し、強い β 相と弱い ϵ 相および新しいSiの回折線

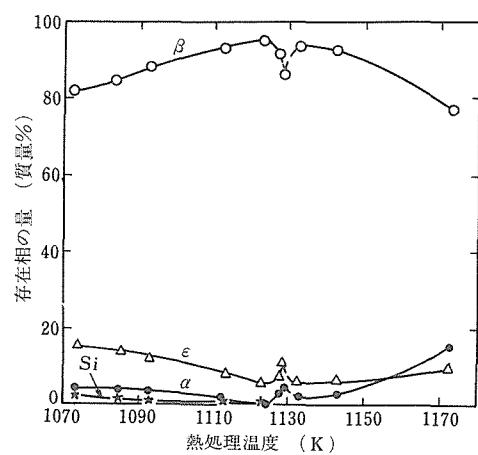


図5 热処理時間 7.2×10^3 s一定として種々の温度で热処理した焼結FeSi-Fe₂Si₅共晶合金中の ϵ -FeSi、 α -Fe₂Si₅、 β -FeSi₂および遊離Siの量

が検出され、高温試料で見られた α 相が β 相とSiに分解していることがわかる。

熱処理時間を 7.2×10^3 s一定とし、種々の温度で熱処理したFeSi-Fe₂Si₅共晶合金の焼結体のX線定量分析から得た ε 、 α 、 β およびSi各相の量と熱処理温度との関係を図5に示す。この図から知られるように、 β 相の量は温度上昇に伴って増加して1123Kで最大となり、 T_c の1128K付近で極小値をとり、さらに温度が上昇すると1133Kで極大を示し、それ以上では逆に温度上昇につれて減少する。この β 量の熱処理温度による変化は図1における ρ の変化と同じ傾向を示し、 ρ の変化を裏づけるような量的変化を示している。 ε 相および α 相の量は、 β 相の変化とは相対的な変化を示し、 T_c の1128K付近で極大となっている。

T_c 以下の低温処理では ε 相および α 相以外に遊離Siが検出され、Siの量は温度上昇とともに減少し、 T_c 以上では遊離Siは認められない。このことは α 相の量が T_c 以下の熱処理では少なく、 T_c 以上での熱処理で多くなっている事実とともに、 T_c 以下とそれ以上の温度範囲とでは、 β 相が高温相($\varepsilon + \alpha$)から生成される過程に大きな違いがあることを示唆している。この β 相がFeSi-Fe₂Si₅共晶合金の焼結体から生成される過程は、坂田らがラメラ構造の試料について得た結果³⁰⁾と同様に、 T_c 以下では主に $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$ と従属的な $\varepsilon + \text{Si} \rightarrow \beta$ との2段の反応が、 T_c 以上では $\varepsilon + \alpha \rightarrow \beta$ の反応が起きる。1135K以上では温度上昇に伴って β 相の生成量が減少しているが、この現象については現在まだ明らかでない。しかし上記の反応はラメラ構造でも焼結試料でも同じように起きており、試料の組織の相違によるものでなくFe-66.7at%Si合金そのものの性質であると考えられる。

以上の結果、 ε 相と α 相の共晶合金の焼結体から β 相を得るには、1123K以下の低温熱処理が効果的で、1113Kにおいて 3.6×10^4 s熱処理することによって完全な β 相になることを明らかにした。

3 FeSi₂熱発電素子の製造法

3.1 热発電素子の構成

熱発電素子の形状は、図6に示すように p 型半導体と n 型をπ字型に接合(a)するか、U字型に接合(b)する2つに大別することができる。しかし、高温用の熱発電素子は、 $p-n$ 接合部が1150K以上にもなるため、図6-(a)のような接合法では、 $p-n$ 接合用の金属やろう付け材料の耐熱、耐酸化性に左右され、FeSi₂の特徴を充分に發揮することができない。したがって、

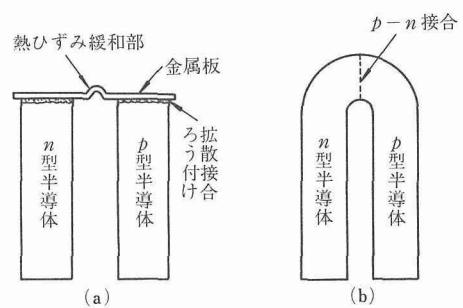


図6 热発電素子の $p-n$ 接合
(a)間接接合、(b)直接接合

FeSi₂熱発電素子は、図6-(b)に示したように、他の接合材料を用いることなく $p-n$ 接合部を接合する必要がある。この $p-n$ 接合部は急熱、急冷による熱衝撃にも耐えるように丸くし、量産性も考慮してU字型の底で接合するようにした。

熱発電素子の p 型分岐は、Al添加のものよりキャリアの制御が簡単で、しかも大きな熱起電力を得るため、Mn添加したFeSi₂を採用した。また素子の p 型および n 型分岐の適性不純物含有量は、従来の基礎的研究結果に基づいて、それぞれ3at%Mnおよび1at%Coとした。

これらの含有量は、(i)熱発電素子の熱起電力が大きく、しかも比較的大きな出力が得られることと、(ii)この素子の原料として用いるCoの価格は他のものよりも高価なため、使用量を少なくすることを考慮して決定した。

3.2 粉末成形体の焼結と熱処理

熱発電素子の各分岐に使用する粉末および造粒粉は前節2.2と同様な方法で準備した。U字型の粉末成形体は、写真1に示したダイスを使用して、粉末充てん

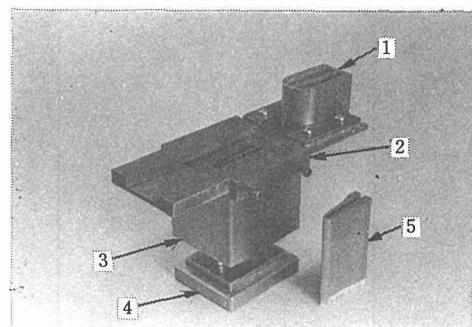


写真1 粉末成形ダイスと充てん補助具
1:充てん升、2:升ガイド、3:本体
4:下パンチ、5:上パンチ

ん用の升 1 に p 型および n 型造粒粉を別々に入れ、升ガイド 2 に沿って移動させ、ダイス本体に造粒粉を充てんした後、圧力約 $2 \times 10^2 \text{ MPa}$ で成形した。この成形体の充てん率は 60~62% である。すでに 2. 2 節で述べた方法で焙焼した後、焼結時間を $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ 一定として 1120~1450 K の範囲で焼結し、焼結体の密度と温度の関係を調べた。その結果を密度比（測定値と理論値の百分率）の温度依存性として図 7 に示す。

密度比の変化は、図 7 に見られるように焼結温度が 1250 K 以下、1250~1330 K および 1330 K 以上の 3 領域で傾斜が異なっている。1250 K 以下の変化は、粉末粒子間の接触部分における表面拡散が支配的なネックの成長によるもので、焼結の初期段階に対応している。1250~1330 K における密度比は大きな変化を示し、この温度領域は一次再結晶化によって焼結が著しく進行する焼結の中間段階に相当している。1330 K 以上では、結晶粒が正常成長して整粒化し、焼結孔が孤立する焼結の最終段階である⁹⁾。

焼結の中間段階では、焼結孔が連続的につながっているので、この状態で高温の大気中に長時間おくと、大気がこの孔を通して拡散するために試料内部まで酸化される。したがって、この状態での耐熱、耐酸化性は著しく劣化し、 FeSi_2 热発電素子の本質的な熱電性

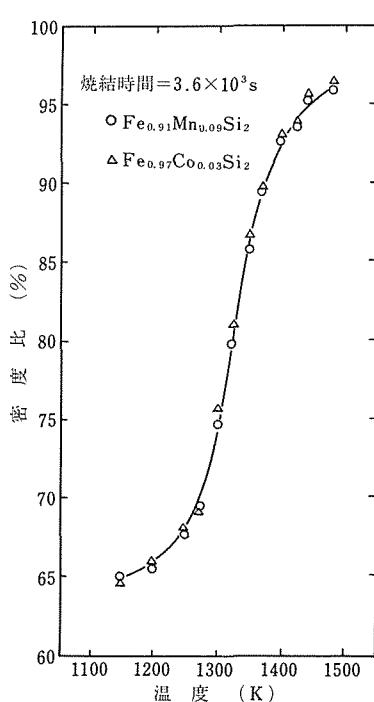
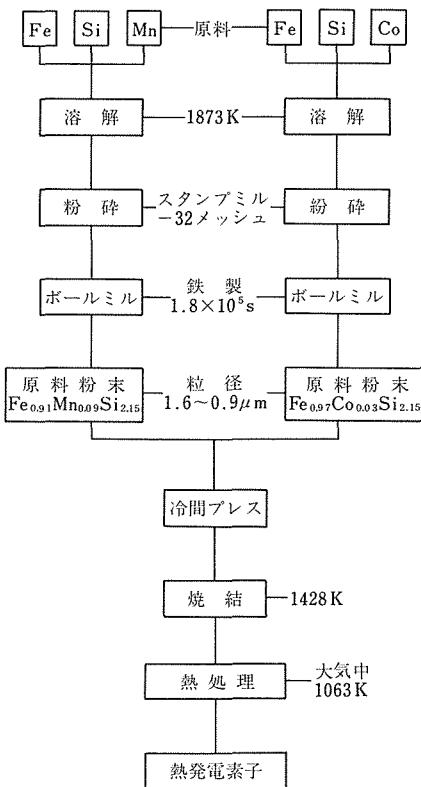


図 7 焼結温度と密度比との関係

図 8 FeSi_2 热発電素子の製造工程

能も得ることができない。また焼結の最終段階になると、焼結孔が孤立するため、大気は試料内部まで進行しなくなり耐熱、耐酸化性は著しく向上するが、結晶粒の粗大化のため機械的強度が小さくなることと、高温相 ($\epsilon + \alpha$) から低温の半導体相 ($\beta - \text{FeSi}_2$) にする熱処理時間が長くなる。

以上のことから考慮して、この実験では、密度比が 92~93% になり、しかも結晶粒があまり大きくならない焼結条件として、1423 K, $1.08 \times 10^4 \text{ s}$ で焼結した。高温の金属相から低温の半導体相にする熱処理は、前記 2 章の基礎的研究から得られた低温熱処理を採用し、大気中で 1013 K, $1.8 \times 10^5 \text{ s}$ とした。上記熱発電素子の製造工程のプロックダイヤグラムを図 8 に、U 型熱発電素子を写真 2 に示す。

3. 3 热発電素子の熱電特性

熱発電素子の温度差は ΔT は $p - n$ 接合部を小型ヒーターによって加熱し、 p 型と n 型の各分岐端を銅管に半田付して水冷することによって与えた。分岐端の温度 T_0 は $p - n$ 接合部温度の上昇に伴って高くなるので、冷却水の流量を変化させることによって T_0 が 300

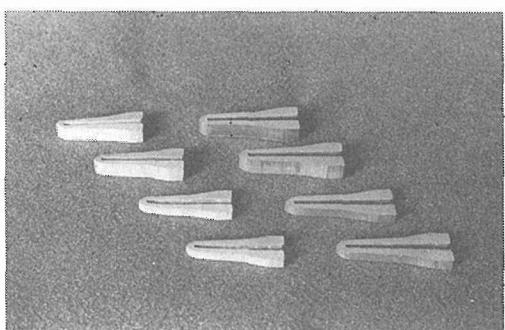


写真2 粉末成形体(右)とFeSi₂熱発電素子
上2段は出力用、下2段はセンサー用

±5 Kになるようにした。 $p-n$ 接合部温度と両分岐端の温度は、各部分に直径50 μmのPt-13%Rh熱電対をスポット溶接して測定した。これら3対の熱電対のPt線を利用して、熱起電力および通電したときの電圧降下を測定した。これらの測定は、タケダ理研のデジタル安定化電源、デジタル電圧計およびNECのPC-8000シリーズを組み合せた試作自動測定装置によって行った。

高真空(9.3×10^{-4} Pa)と低真空(6.7Pa)中で焼結

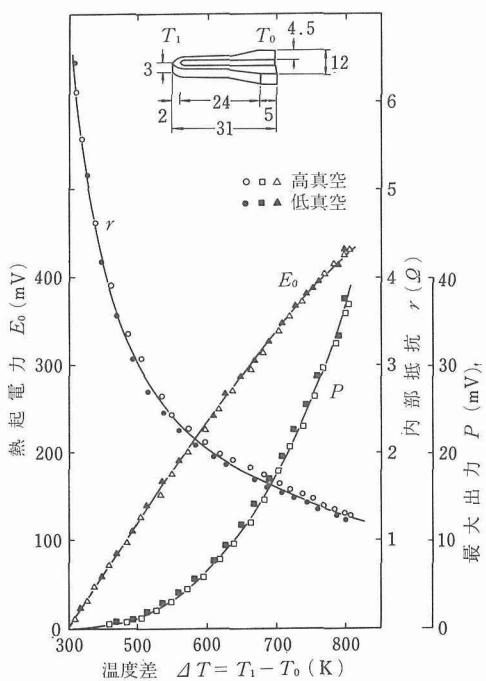


図9 高真空と低真空焼結によるFeSi₂熱発電素子の熱起電力、内部抵抗、最大出力と温度差の関係

した熱発電素子の熱起電力 E_o 、内部抵抗 r 、最大出力 P と ΔT の関係を図9に示す。この図に示されているように、 E_o 、 r 、および P は高真空と低真空中で焼結した試料の間で大きな差は認められず、低真空のものでも充分な熱電性能を示すことがわかる。したがって、図8中の焼結はロータリ・ポンプ程度の低真空中で行うことができる。

以上の結果、FeSi₂熱発電素子は低純度の工業用原料を用いても充分な熱電性能が得られることを明らかにし、安価で量産性の高い製造技術を確立した。

参考文献

- Brewer L., Searcy A. W., Templeton D. H. and Dauben C. H.: J. Amer. Ceram. Soc., 33 (1950), 291.
- Kieffer R., Benesovsky F. and Gallistl E.: Z. Metallk., 43 (1952), 243.
- Kieffer R., Benesovsky F. and Konopicky C.: Ber. Deut. Keram. Ges., 31 (1954), 223.
- Searcy A. W.: J. Amer. Ceram. Soc., 40 (1957), 413.
- Samsonov G. V.: Refractory Transition Metal Compounds, Academic Press, New York (1964).
- Muraka S. R.: Silicides for VLSI Applications, Academic Press, New York, (1983).
- Sakata T. and Tokushima T.: Trans Nat. Res. Inst. Metals, 5 (1963), 34.
- Ware R. M. and McNeill D. J.: Proc. Inst. Electr. Eng., 111 (1964), 178.
- Nishida I., Tokushima T. and Sakata T.: Trans Nat. Res. Inst. Metals, 8 (1966), 102.
- Morse J. G. and Harvey D. G.: 3rd United Nations Int. Conf., Peaceful Uses of Atomic Energy, 28 (1964), 217.
- Dieckamp H. M., Barent Jr. and Wetch J. R.: 3rd United Nations Int. Conf., Peaceful Uses of Atomic Energy, 28 (1964), 218.
- Jicha J. J., Vogt J. F. and Remini W. C.: Proc. 5th Int. Conf. Thermoelectric Energy. Conv., March 1984, Arlington, p. 1.
- 西田煎夫, 坂田君子, 坂田民雄, 徳島忠夫: 金材技研報告, 10 (1967), 315.
- Tokushima T., Nishida I., Sakata K. and Sakata T.: J. Mater. Sci., 4 (1969), 978.
- 西田煎夫, 木村 隆: エレクトロニクス, 8 (1972), 1103.
- 西田煎夫: 海洋開発, 23 (1973), 69.
- Shinoda D., Asanabe S. and Sasaki Y.: J. Phys. Soc. Jpn., 19 (1964) 269.
- 小島 勉: 育英工専紀要, 1 (1972), 109.
- Nishida I.: Mater. J. Sci., 7 (1972) 1119.
- Nishida I.: J. Mater. Sci., 7 (1972), 435.
- Ivanova L. D., Abrikosova N. Kh., Elagina E. I. and Khvostikova V. D.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Materialy, 5 (1969), 1933.
- Birkholz U. and Schelm J.: Phys. Stat. Sol., 27 (1968), 413.

- 23) Piton J. P. and Fay M. F. : C. R. Acad. Sci., C 266 (1968), 514.
- 24) Birkholz U. and Schelm J. : Phys. Stat. Sol., 34 (1969), K177.
- 25) Nishida I. : Phys. Rev., B 7 (1973), 2710.
- 26) Pauling L. and Soldate A. M. : Acta Cryst., 34 (1948), 212.
- 27) Sidrenko F. A., Gel'd P. V. and Dubrovskaya L. B. : Fiz. Metal. Metalloved., 8 (1959), 735.
- 28) Sidrenko F. A., Gel'd P. V. and Shumilov M. A. : Fiz. Metal. Metalloved., 9 (1960), 861.
- 29) Dusausoy P. Y., Pratas J., Wandji R. and Roques B. : Acta Cryst., B 27 (1971), 1209.
- 30) Sakata T., Sakai Y., Yoshino H., Fujii H. and Nishida I. : J. Less-Common Met., 61 (1978), 301.
- 31) 鎌田浩二, 西田勉夫, 増本 剛: 日本金属学会講演概要, 10月 (1976), 199.
- 32) Hesse J. and Bucksch R. : J. Mater. Sci., 5 (1970), 272.
- 33) 西田勉夫: 材料科学, 15 (1978), 72.
- 34) 小島 勉, 西田勉夫: 物理教育, 30 (1982), 138.
- 35) 小島 勉, 増本 剛, 西田勉夫: 日本金属学会講演概要, 4月, (1983), 272.
- 36) 西田勉夫, 坂田民雄: 金材技研報告, 8 (1965), 35.
- 37) Klug P. and Alexander E. : *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley-Interscience, New York, (1954), 410.
- 38) Chalmers B. : *Physical Metallurgy*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1959), 381.

研究発表

(口頭)

- 1) Bを添加したFeSi₂の熱電特性, 増本 剛, 磐田幸宏, 大越 恒雄, 西田勉夫, 中島 隆, 日本金属学会, 4月 (1982).
- 2) 新しい熱電半導体, 西田勉夫, 水素エネルギーシステム研究会, 1月 (1983).

(誌上)

- 1) Crystal Growth of Manganese Silicide MnSi_{1.73} and Semiconducting Properties of Mn₅Si₂₆, Kawasumi, I., Sakata M., Nishida I. and Masumoto K., Mater J. Sci., 16 (1981), 355.
- 2) 教材用熱発電器の試作, 小島 勉, 西田勉夫, 物理教育, 30 (1982), 138.
- 3) 热起電力が大きく, 安価な新熱発電材料, 西田勉夫, G & M, 9 (1982), 30.
- 4) パーソナルコンピュータによるフェルミ・デラックの計算とその応用, 大杉 功, 小島 勉, 西田勉夫, 物理教育, 31 (1983), 16.

(特許)

- 1) 热発電材料, 西田勉夫, 増本 剛, 特願昭57-166025, 特開昭59-56781.

粉末冶金による TiNi 合金の製造と諸性質に関する研究

経常研究

機能材料研究部

鈴木敏之, 笹野久興, 上原重昭, 中野 理

金属物理研究部

深町正利

昭和56年度～昭和57年度

要 約

複雑な形状の部品の製造に有利なことと、アーク溶解によるものよりも偏析の少ない、均質な組成の合金、あるいは黒鉛など、るつぼ材の混入のない合金を得るために、Ti粉とNi粉を原料とする粉末冶金によって TiNi 合金を製造するとともに、粉末冶金では避けることができない酸素レベルの上昇が諸性質に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、

- (1) 空隙の除去に及ぼす熱間静水圧圧縮の効果
- (2) 酸素がマルテンサイト変態に及ぼす影響
- (3) 性能評価の基準とするための記憶処理方法の確立

の 3 つのサブテーマを設定し実験を進め次の結果を得た。

1. 焼結によって TiNi 単相とした後、203 MPa 以上の静水圧を、1213 K で 3.6 ks 付加すれば密度比を 100 % とすることが可能である。但し、焼結と静水圧圧縮を同時に行うことは、いたずらに焼結時間を長くするので得策ではない。

2. Ti 粉と Ni 粉を原料とする粉末冶金によって製造した TiNi 合金の酸素レベルは、熱間静水圧圧縮後で 2000 ppm 以上であり、マルテンサイト変態温度は 273 K を大きく下まわる。しかし、比較的低温で時効すると、これを 300 K 近くまで高めることができである。

3. 形状記憶合金の重要な性能の一つである、逆変態に伴う回復力は、充分な冷間加工と、その後で施される適当な熱処理によって発揮させ得ること、すなわち 24% の冷間加工を施したものは、573 K で熱処理した場合に回復力が最大となり、熱処理温度の上昇とともに回復力は直線的に低下することがわかった。焼鈍によって回復力が極端に低下した場合は、再度 10% 以上の冷間加工と 573 K での熱処理が必要となる。

1 まえがき

形状記憶合金として用いられる等原子比の TiNi 合金は主として溶解法によって製造されている。しかし、消耗電極式のアーク炉によると、装入原料全体が溶湯になることがないので、偏析のない均一な組成のインゴットを得ることは難かしい。また、黒鉛るつぼを用いた高周波炉による溶解では炭素が混入し、これが炭化物を作り疲れ特性に悪影響をおよぼす可能性がある⁹。さらに、TiNi 合金は加工性や切削性がよくないので、複雑な形状の部品を作ることが困難である。

かかる問題点を解決するため、近年粉末冶金による TiNi 合金の製造が試みられている。それは、合金粉

を原料として HIP により成型焼結するもの^{2)~4)}、Ti 粉と Ni 粉を原料とし成型焼結するもの^{5)~8)}、Ti 粉と Ni 粉を原料とし、ホットプレスによって成型焼結して密度の上昇を図ったもの⁹⁾¹⁰⁾ に大別される。しかし、合金粉を原料とする場合を除き、TiNi 単相で且つ密度が溶解法に匹敵する TiNi 合金を得ることには成功していない。その原因是 Ti と Ni の拡散速度の違いにより、TiNi と Ni の界面に大量の空隙が生ずること⁷⁾¹¹⁾¹⁷⁾、Ti 粉中に含まれていた酸素が、室温ではほとんど TiNi 相には固溶せず、 Ti_4Ni_2O なる酸化物を形成することにある⁸⁾¹³⁾。

本研究は溶解法によって作られたものに匹敵する密度を有する TiNi 合金を、Ti 粉と Ni 粉を原料とする粉

末冶金によって得ることを目的として計画されたもので、次の3部より成っている。すなわち、

1) 焼結過程で発生する空隙除去に及ぼす熱間静水圧縮 (HIP) の効果

2) 酸素がマルテンサイト変態温度に及ぼす影響の

確認と熱処理による改良の可能性の検討

3) 性能評価の基準とするための形状記憶効果を最

大限に発揮させる処理法の確立

である。

2 TiNi混合圧粉体の焼結過程と空隙除去に及ぼす熱間静水圧縮の効果

2.1 緒言

理論密度¹⁴⁾に限りなく近い、すなわち溶解法によって作られたものに匹敵する密度を有する TiNi 合金を、Ti 粉と Ni 粉を原料とする粉末冶金によって得ることを目的として、できる限り酸素含有量の少ない Ti 粉を用い、先づ TiNi 単相とするための焼結条件を決定した。引続き、焼結過程で発生する大量の空隙を除去するための熱間静水圧縮の効果と本実験で用いたレベルの静水圧が焼結過程（拡散速度）に及ぼす影響について検討を加えた。

2.2 原料と実験方法

実験に用いた原料は JIS 2 種相当の Ti 粉（粒度 150 メッシュ以下）とカーボニルニッケル粉（粒径 3~7 μm）である。これらを Ti と Ni の原子比が 1:1 になるように秤量した後、エチルアルコール中に懸濁させ充分に攪拌混合した。次に、混合粉を 12 φ × 10 mm のペレットに 390 MPa で成型し、焼結条件の検討に用いた。また、高圧処理用の試験片は 10 × 7 × 35 mm に、同じく 390 MPa で成型した。

実験は、まず単相の TiNi を得るための焼結条件の検討を行った。すなわち、焼結温度を 973~1273 K とし、これらの温度に試料を最大 36 ks 加熱保持した後組織を調べた。なお、試料はいずれも $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa の真空中度の石英管に封入した後、約 0.1 k/s の昇温速度で加熱し、焼結温度に到達後所定の時間保持した。

次に、以下述べる 2 種の試料について熱間静水圧縮を行い、組織と密度の変化からその効果を調べた。試料(1)は圧粉体を 1273 K で 36 ks 焼結したもの、試料(2)は圧粉体を 973 K で 3.6 ks 予備焼結したものである。熱間静水圧縮は試料を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa の真空中度のパイレックス管に封入して高温高圧下材料試験装置¹⁵⁾内にセットし、1213 K で 203~810 MPa の静水圧をアルゴンガスにより 3.6 ks 加えることによって行った。試料

(2)については、熱間静水圧縮後さらに 1273 K で焼結し、諸性質の変化を調べた。なお、この熱間静水圧縮は金属加工研究部塑性第 2 研究室の協力により行ったものである。

焼結に伴う組織の変化は、X 線マイクロアナライザによる線分析、2 次電子像および特性 X 線像の観察と CuK α 線による X 線回折により追跡した。密度は試料の重量を空気中と 293 K の純水中で測定し、計算により求めた。

2.3 実験結果

2.3.1 TiNi 単相とするための焼結条件

Ti と Ni の混合粉を成型した後、973~1273 K で最大 36 ks 焼結した時の出現相における温度と時間の影響を図 1 に示す。973 K と 1073 K で焼結した場合、36 ks の焼結で TiNi 相が形成されるもののその量は少なく、1073 K でも Ti および Ni の固溶体も依然として観察され、拡散の進行はおそい、しかし、1173 K になると 36 ks では大部分が TiNi 相になる。1273 K では 3.6 ks の焼結ですでに Ti と Ni の固溶体は消失し、36 ks では完全に TiNi 単相となる。

焼結過程の各段階での典型的な組織を写真 1~4 に示す。いずれの写真にも平衡状態図上に存在する相のみが観察され、時間の経過とともに消長するが、その他に Ti と Ni の拡散速度の極端な違い¹⁶⁾によると考えられる空隙が生じている。なお、1273 K で 36 ks 焼結した焼結体の密度は $5.46 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ で、アーク溶解によって得た TiNi 合金の密度のほぼ 85% であった。

2.3.2 热間静水圧縮による空隙の除去

次に、1273 K で 36 ks 焼結して TiNi 単相となつたが、約 15% の空隙を内在している試料(1)と、圧粉体を 973 K で 3.6 ks 焼結して、組織的にはわずかに焼結が進ん

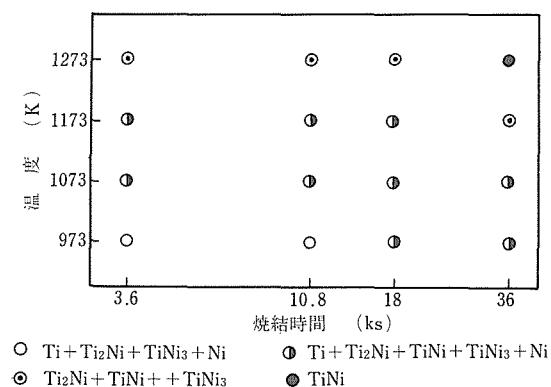


図 1 Ti と Ni の混合圧粉体を焼結したとき出現する相に及ぼす温度と時間の影響

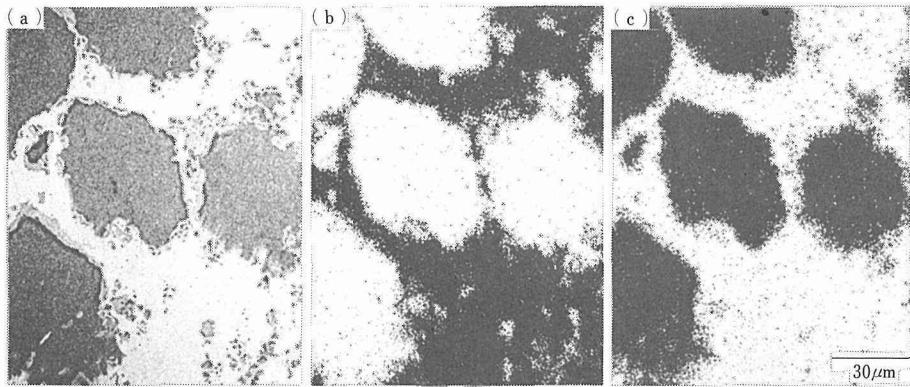


写真1 973Kで3.6ks焼結したTiNi圧粉体の2次電子像(a),
TiK_αの特性X線像(b)及びNiK_αの特性X線像(c)

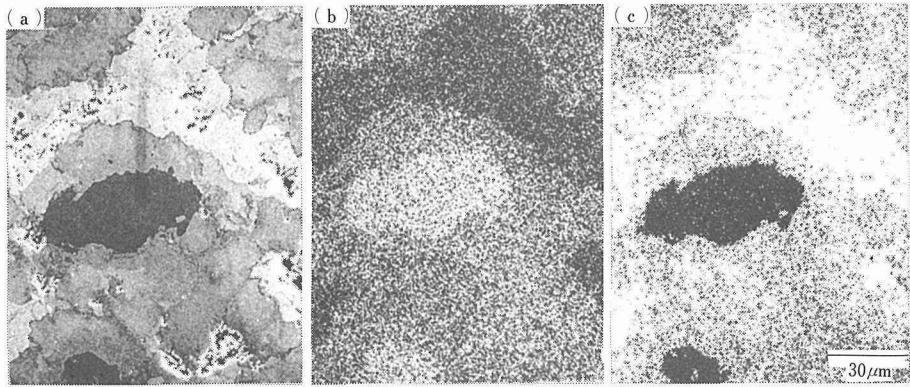


写真2 1073Kで3.6ks焼結したTiNi圧粉体の2次電子像(a),
TiK_αの特性X線像(b)及びNiK_αの特性X線像(c)

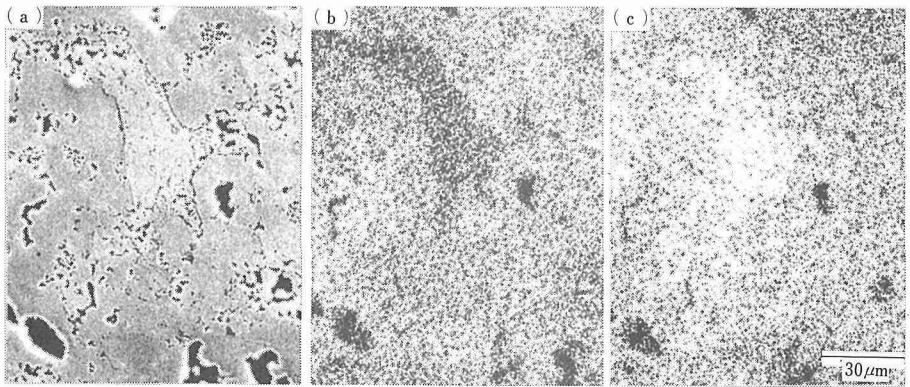


写真3 1273Kで3.6ks焼結したTiNi圧粉体の2次電子像(a),
TiK_αの特性X線像(b)及びNiK_αの特性X線像(c)

た試料(2)について、1213Kで3.6ks, 203, 405および810MPaの静水圧を付加する熱間静水圧圧縮を行った。圧縮後の密度を表1に示す。試料(1)では203MPaの圧縮で既に密度は溶解法によるもの¹⁴⁾の99.8%以上に到

達しており、405と810MPaでは100%となった。また、試料(2)は圧縮前後で組織的にはあまり変化がないものの、203MPaで $6.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ まで上昇した。

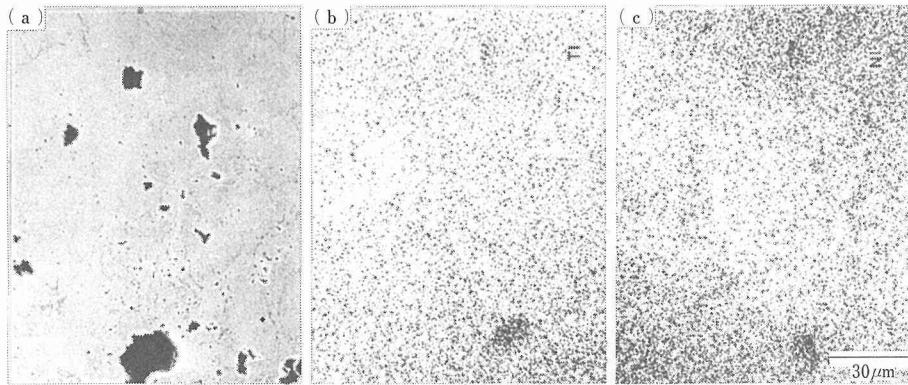


写真4 1273K 36ks 焼結したTiNi粉体の2次電子像(a),
TiK_αの特性X線像(b)及びNiK_αの特性X線像(c)

表1 焼結体の密度に及ぼす熱間静水圧圧縮の影響

(1213K, 3.6ks)

試 料	密度 $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$			
	焼 結 のま ま	203MPa	405MPa	810MPa
焼結体 (1273K, 36ks)	5.4~5.5	6.45	6.46	6.45
予備焼結体 (973K, 3.6ks)	4.9~5.0	6.45	6.45	6.46

写真5は試料(1)に1213Kで3.6ks, 405MPaの熱間静水圧圧縮を施した後のX線マイクロアナライザーによる2次電子像である。写真4に示した圧縮前の組織に認められた空隙は全く観察されない。

2.3.3 焼結過程に及ぼす静水圧の影響

一般に高い静水圧下での金属の拡散速度は、圧力を加えない場合よりも遅くなると考えられている¹⁶⁾。本実験のレベルの温度、静水圧下での焼結において、かかる影響が生ずるか否かを確認するために行った実験結果が写真6である。写真6(a)は試料(2)を1213Kで3.6ks, 203MPaの熱間静水圧圧縮を行った後のX線マイクロアナライザーによる2次電子像であり、写真6(b)は同じ試料(2)を静水圧を加えずに、同じ温度(1213K)で同じ時間(3.6ks)焼結した後の2次電子像である。写真6(a)では、NiおよびTiの固溶体が観察されるにもかかわらず、写真6(b)ではNiやTiの固溶体がほとんど認められず化合物相のみとなっており、合金化が進んでいることがわかった。

試料(2)を1213Kで3.6ks, 203MPaと405MPaの熱間静水圧圧縮を施した後、さらに1273Kで最大36ks再焼結を行った場合の密度の変化を図2に示す。この結果、組織はTiNi単相となるものの、密度は203MPaの

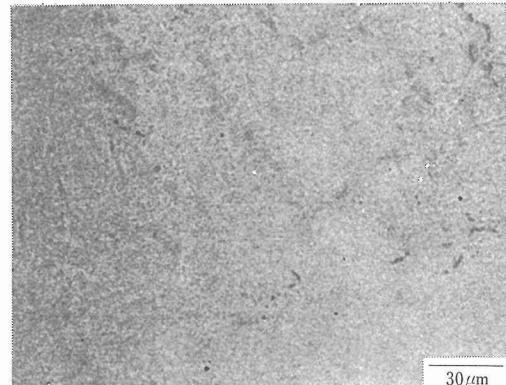


写真5 焼結によってTiNi単相とした後1213Kで3.6ks, 810 MPaの熱間静水圧圧縮を行った圧粉体の2次電子線

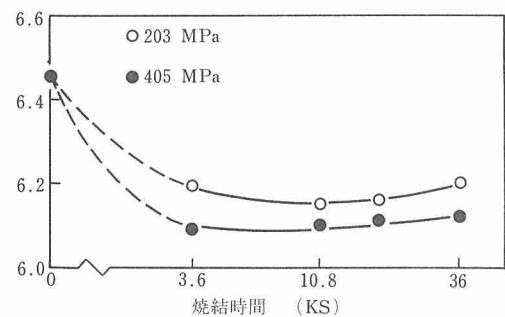


図2 予備焼結後1213Kで3.6ksの熱間静水圧圧縮を行ったTiNi圧粉体の、その後の焼結に伴う密度の変化

場合 $6.15 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 405MPaでは $6.10 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ まで低下した。

2.4 考 察

実験の結果、混合圧粉体は1273K, 36ksの焼結でTiNi単相となること、試料中に残存する15%に及ぶ空隙は、

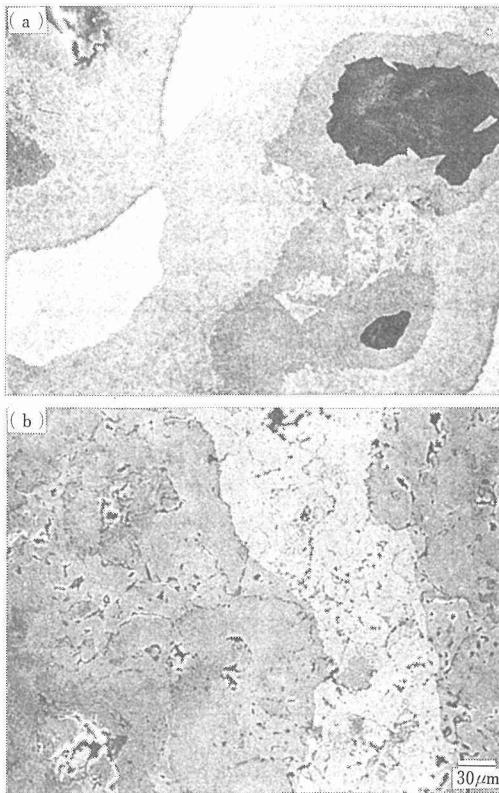


写真6 1213Kで3.6ksの焼結を203MPaの静水圧下(a)と真空中(b)で行ったTiNi圧粉体の2次電子像

その後の熱間静水圧圧縮によってほぼ完全に消滅させ得ることがわかった。残された問題として、もしも、焼結と静水圧圧縮を同時にい得るならば、製造工程は大幅に簡略化することができるであろう。そこで、焼結過程に及ぼす静水圧の影響について考察する。

数百MPa程度の静水圧下でのTiNi圧粉体の拡散の進み方は、写真6から明らかなように、静水圧を加えないものに比較するとはるかに遅い。また、図2から明らかなように、高い静水圧下で焼結を行った場合のほうが拡散の進み方は遅いとみてよいであろう。これは、静水圧を加えることによって、合金中の空孔の濃度が減少し、ひいてはそれが拡散係数を低下させると考えられることからも理解される¹⁶⁾。このことは静水圧を加えない場合は1273K、36ksでよいTiNi単相化のための焼結も、静水圧下では、同じ温度ならばはるかに長時間の加熱が必要であることを示唆しており、TiNi単相化と静水圧下での空隙の減少とを同時に行うことは、いたずらに焼結時間を長くするだけで得策ではないと考えるべきである。言いかえれば、混合粉からTiNi合金を作る場合は、まずTiNi単相とし、かかる後静水

圧を加えることによって空隙の消滅を図るべきであろう。

2.5 小括

溶解法によって作られたものに匹敵する密度を有するTiNi合金を、Ti粉とNi粉を原料とする粉末冶金によって得ることを目的として、熱間静水圧圧縮を含めてその製造法を検討し次の結果を得た。

(1) 粒度が150メッシュ以下のTi粉と粒径3~7μmのカーボニルニッケル粉を混合、成型した圧粉体は、1273Kで36ksの焼結でTiNi単相となるが、密度比は約85%である。

(2) TiNi単相で密度比85%の焼結体は203MPa以上の静水圧を1213Kで3.6ks付加することにより、密度比を99.8%以上にまで高めることができる。

(3) TiとNiの圧粉体を203MPa以上の静水圧下で焼結させると、圧力を加えない場合よりも拡散の進行ははるかに遅くなる。

3 TiNi合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす酸素の影響

3.1 緒言

原料粉であるTi粉とNi粉の酸素含有量は、スポンジチタン及び電解ニッケルよりも多く、加えて焼結過程でも酸素も吸収するので、粉末冶金で作ったTiNi合金の酸素含有量は溶解法によるものと比較すると非常に高い。これらの酸素は、TiNi合金の酸素固溶量が小さいために、 Ti_4Ni_2O または $Ti_4Ni_2O_x$ なる酸化物を形成し^{8) 13) 17) 18)}、その結果基地のNi量を増加させると考えられている¹³⁾。本実験では、まず粉末冶金によって作ったTiNi合金のMs点を検討するとともに、TiNi合金のMs点が酸素含有量によってどのように変化するかを、種々の酸素含有量のTiNi合金を用いて調べた。引続き、Ms点に及ぼす時効の影響について検討した。

3.2 実験方法

粉末冶金でTiNi合金を作る方法は前章で述べたので、ここでは省略する。一方、TiNi合金のMs点への酸素の影響を検討するため、非消耗電極型のアーケ溶解により、酸素を500~5200ppm含むTiNi合金を溶製し、熱間圧延により約2mm厚の板とした。これから試験片を切り出し、高真空の石英カプセル中で1273Kで3.6ks加熱した後水焼入れし、Ms点の測定に供した。次に同じ試験片を573、673及び773Kで360ksまで加熱し、時効に伴うMs点の変化を調べた。Ms点は、いずれも電気抵抗の温度変化から決定した。その他、X線マイクロアナライザによる析出物及び基地の組

成の分析、2次電子像、 $TiK\alpha$ および $NiK\alpha$ 特性X線像の観察、それに電子顕微鏡による組織観察を行った。

3.3 実験結果

3.3.1 粉末冶金によるTiNi合金のMs点

Ti粉とNi粉を原料とした粉末冶金によりTiNi合金を作り、それを1213Kで3.6ks、810MPaで熱間静水圧圧縮して空隙を除いた後、電気抵抗の温度変化を測定した。その結果を図3に示す。冷却時に電気抵抗の増加が認められるが、これは中間相（R相）の出現によるものと考えられるので^{19) 20)}、電気抵抗が減少に転ずる点即ち中間相からマルテンサイト相が生成を開始する温度をMs点とすれば、Ms点は247Kとなる。この温度は、溶解法で作った等原子比のTiNi合金のそれに比較すると非常に低い。なお、熱間静水圧圧縮後のTiNi合金の酸素含有量は2700ppmであった。

3.3.2 Ms点に及ぼす酸素の影響と析出物

次に、酸素を490、1000、1800、2800、5200ppm含有させたTiNi合金を作り、1273Kより水焼入れ後、Ms点を測定した結果を図4に示す。Ms点は酸素含有

量が増すにつれてほぼ直線的に低下し、5200ppmでは約100Kとなる。1273Kから水焼入れし、酸素を2800ppm含むTiNi合金のX線マイクロアナライザーによる2次電子像と $TiK\alpha$ および $NiK\alpha$ 特性X線像をそれぞれ写真7(a), (b)および(c)に示す。写真7(a)では析出物が観察され、その特性X線像である写真7(b)および(c)から、析出物は基地よりもチタン濃度が高く、ニッケル濃度が低くなっていることが判る。この析出物は酸素含有量が増すと大きくなり、また数も増加する。さらに、析出物の電子線回折を行うと、いずれも面心立方晶であった。Ti-Ni系の中間相で面心立方晶のものは Ti_2Ni だけである¹⁷⁾。また、Ti-Ni-O系では Ti_4Ni_2O が面心立方晶であり、格子定数は Ti_2Ni とほぼ等しい¹⁷⁾。析出物とそのまわりの基地の線分析の結果から、この析出物は Ti_4Ni_2O とみられる。守護ら¹³⁾も同様の析出物を観察している。

3.3.3 時効に伴うMs点の変化

このように、酸化物の形成によってMs点が低下した2800ppmの酸素を含むTiNi合金について、573, 673

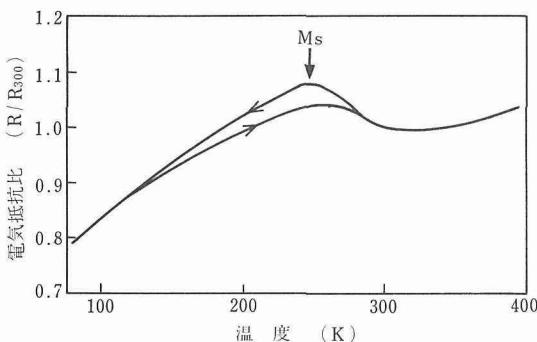


図3 1213Kで3.6ks、810MPaの熱間静水圧圧縮を行ったTiNi圧粉体の電気抵抗-温度曲線

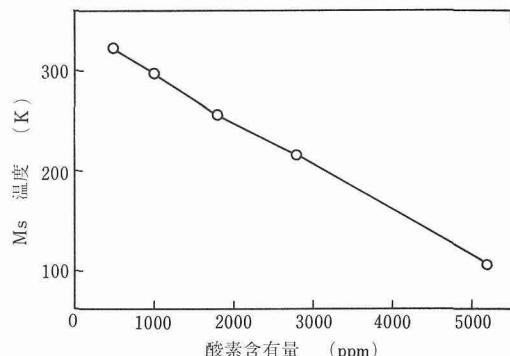


図4 等原子比TiNi合金のMs温度に及ぼす酸素の影響

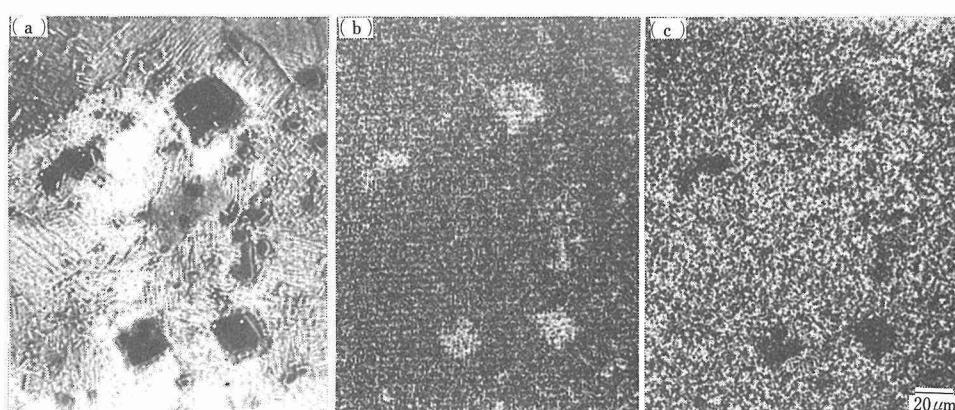


写真7 酸素を2800ppm含むTiNi合金の2次電子像(a), $TiK\alpha$ 特性X線像(b), および $NiK\alpha$ 特性X線像(c)

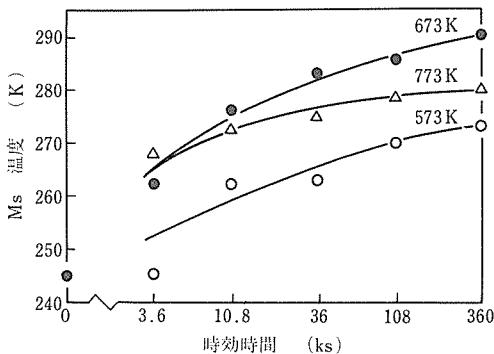


図 5 酸素を 2800 ppm 含む TiNi 合金の時効に伴う Ms 温度の変化

および 773 K で時効したときの Ms 点の変化を示したのが図 5 である。いずれの温度でも、時効すると Ms 点は上昇するが、最大 360ks の時効では 673 K の場合が特に Ms 点の上昇が著しい。酸素含有量の異なる TiNi 合金でも同じような傾向を示し、時効による Ms 点の上昇が観察された。

3.4 考 察

溶解法によって作製した TiNi 合金の Ms 点は図 4 に示すように、酸素含有量の増加に伴って低下する。これは含有酸素が Ti_4Ni_2O なる酸化物を形成し、酸化物が 1 分子できると、チタン 4 原子に対してニッケル 2 原子が消費されるために、基地のニッケル濃度は増大し、その結果 Ms 点が低下したと考えれば理解されよう。いま、等原子比の TiNi 合金中に含まれている酸素 1 原子についてチタン 4 原子とニッケル 2 原子が結合して Ti_4Ni_2O を形成したとき、基地のニッケル濃度がどのように変化するかを示すと次式のようになる。

$$C_{Ni} = 100 \times (50 - 2Co) / (100 - 6Co)$$

ここで C_{Ni} は酸化物形成後の基地のニッケル濃度、Co は合金中に含まれる酸素量でいずれも at% である。この式を使って、図 2 の酸素濃度と基地のニッケル濃度との関係を求めると図 6 のようになる。すなわち酸素を 2800 ppm (at% で 0.93) 含む場合、全部の酸素が Ti_4Ni_2O なる酸化物を作ると、基地のニッケル濃度は 51 at% となることを示している。したがって Ms 点の著しい低下は当然である。写真 7 に示すように Ms 点の低下した試料では、いずれも析出物が観察され、この析出物は Ti_4Ni_2O と考えられることがこれを支持する証拠である。

焼結後熱間静水圧圧縮した、酸素含有量 2700 ppm の TiNi 合金の Ms 点が図 3 に示すように約 250 K であるのに対し、溶解法で作った TiNi 合金の Ms 点は、酸素

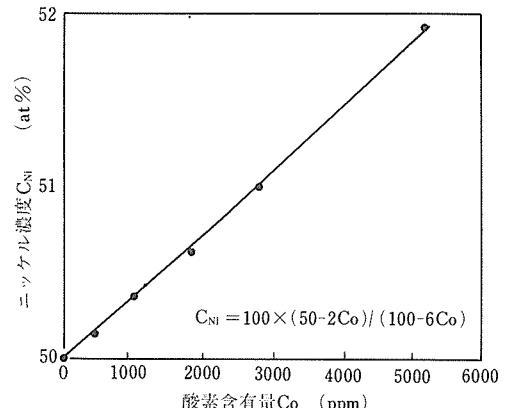


図 6 含まれている酸素が全部 Ti_4Ni_2O を形成したと仮定したときの酸素含有量と地のニッケル濃度との関係

含有量がほぼ同じ 2800 ppm であるにもかかわらず 220 K とさらに低くなっている(図 4)。これは、図 4 の試料が 1273 K より水焼入れしたのに対して、熱間静水圧圧縮の場合は、1213 K から 0.4 k/s で冷却しながら徐々に減圧しているので、冷却速度と残留歪が影響しているためと考えている。何故ならば、Ti-55at%Ni 合金において、1273 K から水焼入れした試料では $TiNi_3$ の析出物は認められないが、炉冷した場合は $NiNi_3$ の析出が観察されること²⁰、そして析出物 ($TiNi_3$) が生ずると、当然基地のニッケル濃度は減少し、結果的に Ms 点は上昇するはずだからである。また歪も Ms 点を高めることはよく知られている。

図 5 に示したように、酸素を添加した TiNi 合金を、573~773 K で時効すると、いずれも Ms 点の上昇が観察された。Ti-Ni 系平衡状態図で、TiNi 相の Ni 側の固溶度は温度の低下とともに大きく減少すると考えられている^{11) 22)}。したがって Ms 点の上昇は、酸化物の析出によってニッケル濃度が増した基地が、こんどは時効によって $TiNi_3$ を析出し、ニッケル濃度を減じたためと結論してよいであろう。本実験では 673 K の時効で最も高い Ms 点が得られた。しかし、酸素含有量の低い等原子比の TiNi 合金の Ms 点は約 330 K でこれよりまだまだ高い。Ti-55at%Ni 合金を 1273 K より水焼入れ後、種々の温度で 360 ks 時効した場合、773 K 以下では析出が完了していないことが観察されている²³⁾。したがって、さらに長時間の時効を行うと Ms 点はもっと高くなる可能性は充分あるとみてよいであろう。酸化物の生成を見込んで、あらかじめ Ti 量を多く配合することによって Ms 点を高めることも可能である。

3.5 小 括

TiNi 合金の Ms 点におよぼす酸素の影響と、時効に

伴う Ms 点の変化について検討し次の結果を得た。

(1) Ti 粉と Ni 粉を原料とする粉末冶金で作った TiNi 合金は酸素含有量が 2700ppm であり、 Ms 点は 247K であった。

(2) TiNi 合金の 1273K、水焼入れ後の Ms 点は酸素含有量が増すにつれて低下する。

(3) 2800ppm の酸素を含むため Ms 点が 215K となつた TiNi 合金を時効すると、Ms 点は上昇し、673K、360ks では 290K まで回復させることができた。

4 TiNi 合金の形状記憶特性に及ぼす冷間加工と熱処理の影響

4.1 緒言

近年、形状記憶合金として TiNi 合金の実用化が進められており^{24) 25)}、我々も粉末冶金による TiNi 合金の製造に関する基礎実験に取り組んでいる。そのためには、同法で製造した合金の性能評価の基準となるべき、溶解法によつた TiNi 合金の形状記憶特性を正確に把握する必要がある。しかしながら、形状記憶処理方法については、何が主要なポイントであるか未だ充分に明らかにされておらず、必ずしも最高の性能を引き出しているとは云えない。そこで、どのような製造履歴の合金に対しても形状記憶効果を最大限に発揮させるための記憶処理方法を確立すべく、種々の冷間加工率と熱処理の組合せについて回復力の測定を行い、検討を加えた。

4.2 実験方法

スポンジチタンとモンドニッケルを用いて、原子比 1:1 の TiNi 合金を非消耗電極型のアーカ溶解で溶製した。得られたボタンインゴットは熱間及び冷間圧延、スウェーペンジングそして線引きにより 1 mm ϕ の線とした。これを 573~1273K で各 3.6ks 加熱後水冷し、焼純に伴う引張り性質の変化を調べた。次に、表 2 に示す A、B 2 通りの処理を施した後、回復力の測定を行つた。すなわち、冷間加工率と回復力とは密接な関係があるとみられることを考慮して、先ず A の方法で記憶処理を行つた。この方法は、最終冷間加工率 24% の線材を 573~1073K で 3.6ks 記憶処理したものである。一方、B は焼純状態の試料の形状記憶効果を最大限に発揮させるために試みた方法である。即ち、最終冷間加工率 24% の線材を 873~1073K、3.6ks の焼純で一旦軟化させた後、新たに室温で 5% の引張り変形を与える、その後 573~773K で 3.6ks の記憶処理を行つたものである。記憶処理後は予歪みとして、室温で 5% の引張り変形を加えたまま変態点直上まで加熱し、逆変態に伴い発

表 2 回復力測定に先だって施した記憶処理

実験 A	冷間線引き (24%加工)	記憶処理 (573~ 1073K)			予 歪 (5%)	回復力 測定
		焼 純 (873~ 1073K)	加 工 (5% 引張り)	記憶処理 (573~ 773K)		
実験 B						

生する応力（回復力）を引張り試験機を用いて測定した。使用した引張り試験機は、真空加熱炉を取り付けたインストロン型の試験機である。その他、電子顕微鏡による組織観察も行った。

4.3 実験結果

4.3.1 热処理に伴う引張り性質の変化

線引きのまま及び線引き後 573~1273K で 3.6ks 烧純した試料の応力-歪曲線を図 7 に示す。図から明らかなように、線引きのまま及び 673K 以下で焼純した試料は、歪量の増加に伴つて急激な応力の上昇を示し、10~20% の歪で破断する。しかし、焼純温度が 773K 以上になると、温度の上昇に伴つて、低応力で大きな伸びが認められるようになり、破断強さは低下するが歪量は著しく増大する。

4.3.2 冷間加工材の記憶処理方法

線引き後直ちに種々の温度で記憶処理を施した A の場合の、逆変態に伴う回復力の測定結果の一例を図 8 に示す。この図は 573K で記憶処理を施した試料についてのもので、室温で 5% の予歪を加えたまま加熱すると、応力は約 473K までゆるやかに低下するが、その後は急激に上昇し、約 543K で最大値に達する。このような回復力の変化は 673K 以上で記憶処理を施した場合にもみられる。

室温で 5% の予歪を加えるのに必要な応力と逆変態に伴つて生じる最大の応力（回復力）との差と記憶処

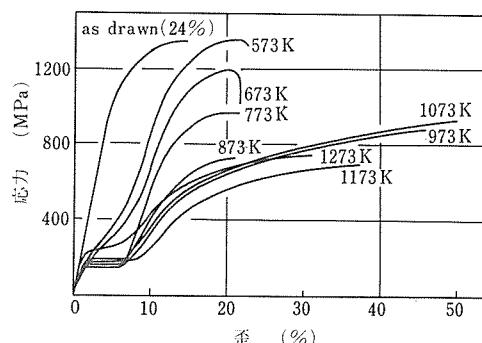


図 7 線引き後焼純した TiNi 線の応力-歪曲線

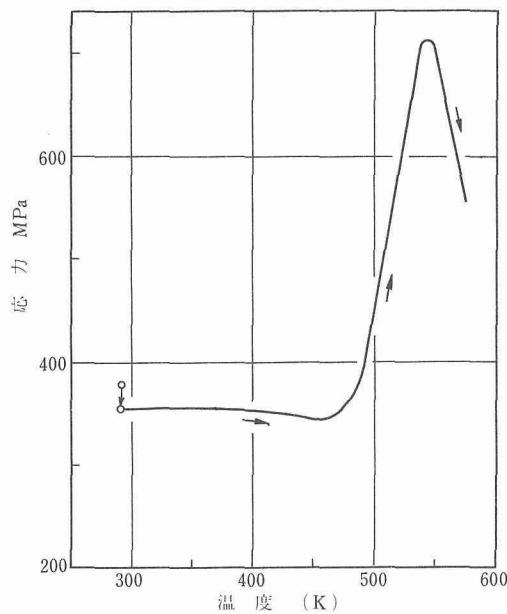


図8 573Kで3.6ks記憶処理した加工材の昇温に伴う応力変化

理温度との関係を図9に示す。応力差は記憶処理温度が573Kで最大となり、処理温度の上昇に伴って低下して873K以上では極くわずかとなる。写真8は応力差の最も大きい573Kで記憶処理を施したTiNi合金の透過電子顕微鏡組織である。

4. 3. 3 焼鈍材の記憶処理方法

焼鈍により一旦加工歪を取り除いた後、新たに5%

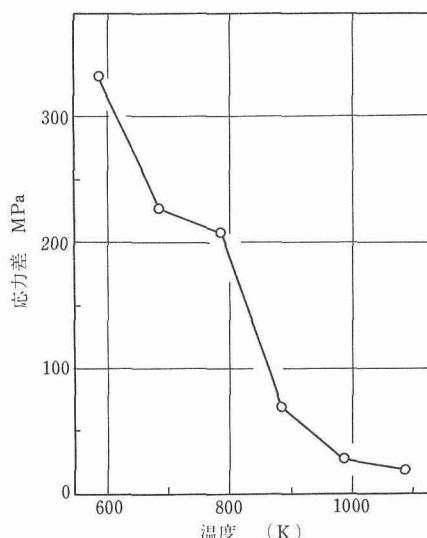


図9 加工材における5%の予歪を与えるのに必要な応力と回復力との差に及ぼす記憶処理温度の影響

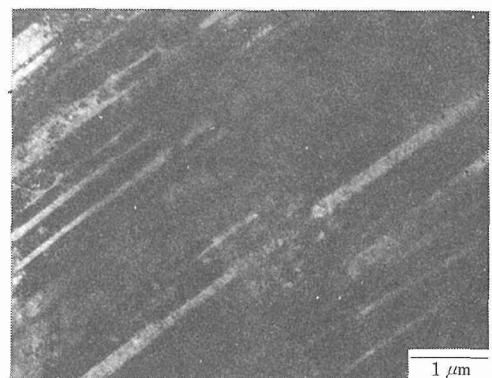


写真8 24%の冷間加工後573Kで記憶処理を施したTiNi合金の電子顕微鏡組織

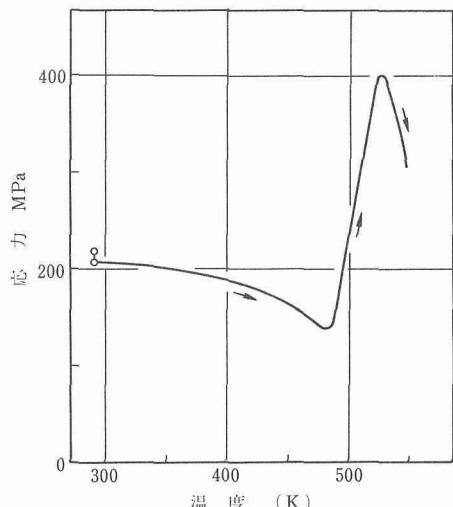


図10 573Kで3.6ks記憶処理した973K, 3.6ks焼鈍材の昇温に伴う応力変化

の加工を施した試料を記憶処理したBの場合の逆変態に伴う回復力の測定結果を図10に示す。この図は973Kで焼鈍後5%加工し、引続き573Kで記憶処理を施した試料についてのもので、昇温に伴う応力の変化は冷間加工材の場合とほぼ同様であった。焼鈍材についての回復力と5%予歪時の応力との差と記憶処理温度との関係が図11である。図から明らかなように、焼鈍温度973K、記憶処理温度573Kの試料が178MPaと最大の応力差を示すが、その他の処理条件ではいずれもこの値を下まわっている。

4. 4 考 察

図7の引張り試験の結果から明らかなように、冷間

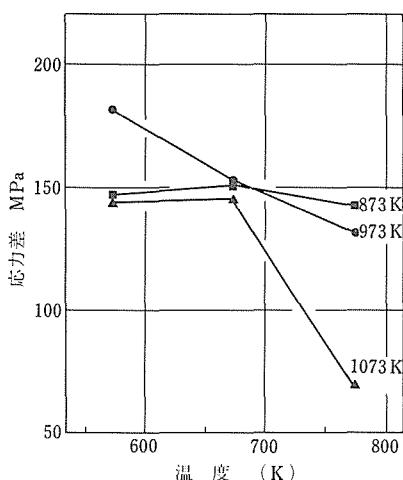


図11 焼純材における5%の予歪を与えるのに必要な応力と回復力との差に及ぼす記憶処理温度の影響 (パラメータは焼純温度)

加工の影響は焼純温度の上昇とともに取り除かれ、973 K以上では形状記憶合金独特の典型的な塑性挙動である、低い強度と極めて大きな伸びを示す。これは、マルテンサイト晶間の界面および双晶界面が容易に移動して、兄弟晶の食い合いによる変形が生ずるためと考えられている^{26) 27)}。

TiNi合金はAs点をこえて母相への逆変態が始まると、結晶構造の変化から大きな収縮を生ずることが知られている²²⁾。図8と図10の加工材および焼純材の応力-温度曲線における、室温より473 K近傍までの応力低下はマルテンサイト相の熱膨脹によるものとしても、その後の急激な応力の上昇は、この変態に伴う収縮に加えて、母相の応力-歪曲線がマルテンサイト相のそれとは著しく異なり、低い応力を示す塑性領域が全くないこと、言いかえれば、同じ歪量に対する応力は高温相である母相の方がはるかに大きいことによるものである²⁷⁾。最大の回復力を示した後の急激な応力の低下は、母相の熱膨脹と温度上昇に伴う流動応力の低下によるものと考えている。

本実験で得られたAs点及びAf点に対応するとみられる473 K及び523 Kの各変態温度は、これまで測定された温度と大きな差がある。即ち、Afについては、5%予歪を与えた後拘束しないで測定した結果は383 Kであり、その差は約140 Kである。これは、Clapeyronの式²⁸⁾から予測されるものであり、いくつかの報告でもほぼ同様の結果が得られている²⁹⁾が、それにしても本実験の結果は差が大きい。

4.5 小括

TiNi合金が示す形状記憶効果を最大限に発揮させるため、最適な記憶処理条件を確立することを目的として、種々の冷間加工率と記憶処理を組合せた試料について回復力の測定を行い次の結果を得た。

(1) 冷間加工の影響が充分に取り除かれ、低い強度と大きな伸びを示す焼純温度は973 K以上である。

(2) 冷間加工材(加工率24%)の記憶処理では、573 K、3.6ksの処理が最大の回復力を示した。すなわち室温で5%の予歪を加えた時の応力と逆変態に伴って発生する応力との差は325 MPaであった。記憶処理温度が上昇すると応力差は減少する。

(3) 焼純材の記憶処理では、973 Kで焼純後新たに5%の引張り変形を与える、573 Kで3.6ksの記憶処理を施した場合が最大の回復力を示し、応力差は178 MPaであった。

(4) 加工材と焼純材では、最高の記憶処理条件のものでも回復力の差が150 MPaもあることがわかった。したがって、大きい回復力を得るためにには、先ず充分な冷間加工を施した後、適量の加工歪が残存するような記憶処理を行う必要がある。

5 総括

本実験で得られた結果を総括すると次の如くなる。すなわち、

(1) Ti粉とNi粉を原料とする粉末冶金によってTiNi合金を製造する場合、焼結によってTiNi単相とした後、203 MPa以上の静水圧を、1213 Kで3.6ks付加すれば、密度比を100%とすることが可能である。ただし、焼結と静水圧圧縮を同時にすることは、いたずらに焼結時間を長くするので得策ではない。

(2) Ti粉とNi粉を原料とする粉末冶金によって製造したTiNi合金の酸素レベルは、熱間静水圧圧縮後で、2000 ppm以上であり、マルテンサイト変態温度は273 Kを大きく下まわる。しかし、比較的の低温で時効すると、これを300 K近くまで高めることが可能である。

(3) 形状記憶合金の重要な性能の一つである逆変態に伴う回復力は、充分な冷間加工と、その後施される適当な熱処理によって発揮させ得ること、すなわち24%の冷間加工を施したものは、573 Kで熱処理した場合に回復力が最大となり、熱処理温度の上昇とともに回復力は直線的に低下することが判った。焼純によって回復力が極端に低下した場合は、再度10%以上の冷間加工と573 Kでの熱処理が必要となる。

参考文献

- 1) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川 量, 本間敏夫: 選研集報, 38 (1982), 11.
- 2) Podob, M. T., Johnson, W. A. and Reichman, S. H.: Proceedings of the NITIOL Heat Engine Conference, NSWC MP79-441, (1978).
- 3) Johnson, W. A., Domingue, J. A. and Reichman, S. H.: Journal de Physique, 43 (1882), C4-285.
- 4) Johnson, W. A., Domingue, J. A., Reichman, S. H. and Sczerzenie, F. E.: Journal de Physique, 43 (1982), C4-291.
- 5) 大島信男, 柳下清孝: 粉体粉末冶金協会昭和55年度秋季大会講演概要集, (1980), 28.
- 6) 真島一彦, 祖浜嘉男, 三谷裕康: 粉体および粉末冶金, 28 (1981), 125.
- 7) 真島一彦, 祖浜嘉男: 粉体および粉末冶金, 29 (1982), 127.
- 8) 林 宏爾, 板橋正雄: 粉体および粉末冶金, 30 (1983), 218.
- 9) 船見國男, 関口行雄, 舟久保熙康, 鈴木雄一: 日本金属学会昭和56年度秋季大会講演概要, (1981), 266.
- 10) Sekiguchi, Y., Funami, K., Funakubo, H. and Suzuki, Y.: Journal de physique, 43 (1982), C4-269.
- 11) 平野賢一, 大内権一郎: 日本金属学会誌, 42 (1968), 613.
- 12) Bastin, G. F., and Rick, G. D.: Met. Trans., 5 (1974), 1817.
- 13) 守護嘉朗, 長崎昇治, 本間敏夫: 日本金属学会昭和58年度春季大会講演概要, (1983), 89.
- 14) Buehler, W. J. and Wiley, R. C.: Trans. ASM, 55 (1962), 269.
- 15) 小口 醇, 信木 稔, 大田口稔, 海江田義也: 日本金属学会誌, 42 (1978), 573.
- 16) Shewmon, P. G.: "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, New York, (1963), 81.
- 17) Mueller, M. H. and Knott, H. W.: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 674.
- 18) Wasilewski, R. J., Butler, S. R. and Hanlon, J. E.: Metal Sci. J., 1 (1967), 104.
- 19) Ling, H. C. and Kaplow, R.: Met. Trans., 11A (1980), 77.
- 20) 西田 稔, 加藤清一, 本間敏夫: 選研集報, 36 (1980), 55.
- 21) 鈴木敏之: 日本金属学会誌, 34 (1970), 337.
- 22) Wasilewski, R. J., Butler, S. R., Hanlon, J. E. and Worden, D.: Met. Trans., 2 (1971), 229.
- 23) 鈴木敏之, 増本 剛: 日本金属学会誌, 37 (1973), 39.
- 24) Perkins, J. ed.: "Shape Memory Effects in Alloys", Plenum Press, New York, (1975).
- 25) Wayman, C. M.: 日本金属学会会報, 19 (1980), 233.
- 26) Otsuka, K., Wayman, C. M., Nakai, K., Sakamoto, H. and Shimizu, K.: Acta Met., 24 (1976), 207.
- 27) Miyazaki, S., Otsuka, K. and Suzuki, Y.: Scripta Met., 15 (1981), 287.
- 28) Wall, F. T.: "Chemical Thermodynamics", W. H. Freeman and Co., San Francisco, (1958) p.159.
- 29) 例えば, Buehler, W. J. and Cross, W. B.: Wire J., 2 (1969), 41.

研究発表

(口頭)

- 1) 粉末冶金によるTiNiの製造とその性質, 上原重昭, 本間一広, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本金属学会, 56. 10.
- 2) TiNiの回復力に及ぼす加工と熱処理の影響, 中野 理, 西本直博, 小黒信高, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本金属学会, 57. 4.
- 3) 高温高压材料試験装置を用いて製造したTiNi圧粉体の性質, 上原重昭, 海江田義也, 大田口稔, 鈴木敏之, 粉体粉末冶金協会, 57. 11.
- 4) 回転円錐を用いた金属粉末製造法, 管 広雄, 上原重昭, 小黒信高, 笹野久興, 鈴木敏之, 粉体粉末冶金協会, 57. 11.
- 5) 粉末冶金によって製造したTiNi合金のマルテンサイト変態温度, 上原重昭, 笹野久興, 吉岡孝之, 本間一広, 鈴木敏之, 粉体粉末冶金協会, 58. 11.
- 6) Effect of Hydrostatic Pressure on the Sintering Characteristics and Density of Blended Elemental TiNi Compacts, Uehara, S., Sasano, H., Kaieda, Y. and Suzuki, T., 5th International Conference on Titanium, München, 59. 9.

(誌上)

- 1) Ti-50at%Ni 混合圧粉体の焼結過程と密度に及ぼす静水圧の影響, 上原重昭, 笹野久興, 海江田義也, 本間一広, 鈴木敏之, 粉体および粉末冶金, 31 (1984), 146.
- 2) Effect of Hydrostatic Pressure on the Sintering Characteristics and Density of Blended Elemental TiNi Compacts, Uehara, S., Sasano, H., Kaieda, Y. and Suzuki, T., Proceedings of the 5th International Conference on Titanium, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, (1985).
- 3) Effect of Hydrostatic Pressure on the Sintering Behavior and Density of Blended Elemental TiNi Compacts, Uehara, S., Sasano, H., Kaieda, Y. and Suzuki, T., Powder Metallurgy International, 17 (1985), (印刷中).

耐熱合金中の析出物の状態分析

経常研究

金属化学研究部

森本一郎, 高橋 務, 大野勝美, 藤原 純

清川政義, 松島忠久

エネルギー機器材料研究グループ

山崎道夫, 渡辺 亨

昭和56年度～昭和57年度

要 約

これまでの研究において開発して来た、合金中の析出物の同定、組成分析、析出量の決定などの状態分析の手法を用い、インコネル 617 中の析出物の変化を検討した。

インコネル 617 中の析出物は $M_{23}C_6$, M_6C , TiC , TiN , MoC , γ' であり、主析出物は M_6C , $M_{23}C_6$, TiC , TiN である。このうち時効とともに大幅に変化するのは $M_{23}C_6$ と M_6C であり、これの変化を主として検討した。

1000°C 時効材において、 $M_{23}C_6$ がかなり早い時期（約 1 h）に析出し、さらに M_6C への変化を開始（約 10 h）する。その後時間の経過とともに $M_{23}C_6$, M_6C はオストワルド成長により粗大化する。 M_6C は最初（約 10 h）急速に増加するが、その後の増加率は小さい。粗大化という外見上の変化にもかかわらず、時効による $M_{23}C_6$, M_6C はそれぞれの組成の変化は少ない。そのため材料の機械的性質も時効初期からあまり変化せず、インコネル 617 が安定な耐熱合金であることを裏付けるものとなった。

インコネル 617 中には組成の異なる 2 種類の M_6C が存在するとの報告があり、本研究でも M_6C の成因に 2 つの違ったプロセスがあることを観察したが、組成には差は認められなかった。

1 まえがき

ル 617 について、析出物の変化を主眼において検討した。

先に終了したテーマにおいては、何種類かの Ni 基耐熱合金中の析出物の同定、組成分析、析出量の決定など主として分析手法の開発を行い、それぞれ一応の成果を得た。特に抽出により析出物の同定を行う際の留意点を明らかにした。

今回はそれらの成果から、対象合金としてインコネ

2 試料の調整

インコネル 617 は前回の研究で用いた試料であるが、1100°C × 100 h 時効材及び 1000°C × 10000 h の長時間時効材を追加して検討した。表 1 に試料の化学組成を、表 2 に熱処理条件を示す。

表 1 インコネル 617 の化学組成(重量%)

Cr	Mo	Fe	Co	Al	Ti	Si	B	Mn	C	S	P	N	Ni
20.25	8.55	1.06	11.68	0.72	0.60	0.20	0.003	0.05	0.071	0.003	0.003	0.02	残

表 2 試料の熱処理

溶体化 1177°C × 1 h 空冷	時効 1000°C × 1, 10, 100, 1000, 10000 h
	900°C × 1000 h, 1050°C × 1000 h, 1100°C × 100 h
	いずれも空冷

3 実験方法

前回の研究で、光学顕微鏡では区別できない $M_{23}C_6$ と M_6C を走査型電子顕微鏡 (SEM) の二次電子線像ではっきりと区別できることを明らかにした¹⁾。その際試料をカーリング液で腐食して観察したが、その後反射電子線を用いれば試料を腐食しなくても両者を区別できることがわかった。そこで、今回は原則として腐食しない試料について、反射電子線による組成像を観察し、析出物の変化を調べ、さらにその量的変化を主として粒界析出物について定量化を試みた。また、 $M_{23}C_6$, M_6C の化学組成についても検討した。

4 実験結果と考察

4.1 機械的性質

図 1 は時効材の硬度を示す。1000°C × 10000 h はもち

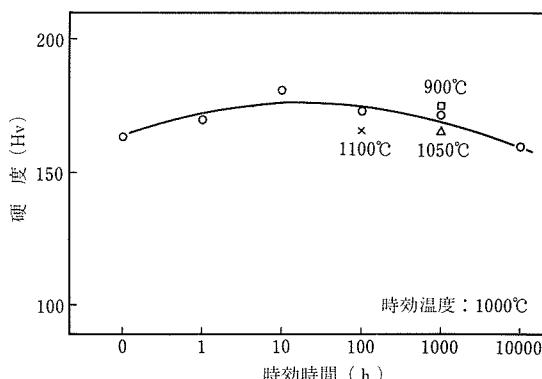


図 1 時効材のビッカース硬さ

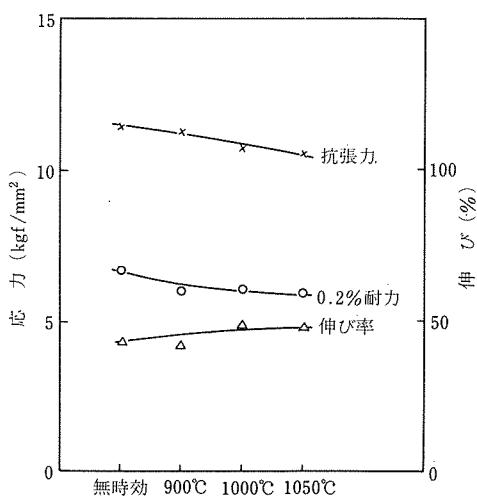


図 2 900°C における引張強さ

ろんのこと、1000 h 時効材でもかなりの過時効であるが、今回の目的は析出物の変化を明らかにすることであり、適正時効条件を求めるこことではないため問題とはしなかった。次に各温度1000 h 時効材についての短時間引張試験の結果を図 2 に示す。これらから時効条件による機械的性質の変化は小さいことが明らかになった。

4.2 組織の変化

インコネル 617 中の析出物の種類は先の報告で示したように、 M_6C , $M_{23}C_6$, $Ti(C, N)$, MoC , γ' である。追加した二つの時効材についても同じであった。これら析出物のうち量的に多いのは前の三つであり、特に時効により顕著に変化するのは $M_{23}C_6$ と M_6C があるのでこれに着目した。

$Ti(C, N)$ の構造及び挙動については後述する。写真 1 に SEM の組成像を示す。試料 A の溶体化材では粒界がからうじて認められるものの粒界析出物はなく、全面に未固溶の $Ti(C, N)$ が散在する。 $Ti(C, N)$ はすべての時効材に存在するので、以下その存在については述べない。試料 B では粒界に黒色析出物($M_{23}C_6$)がはっきりと認められ、粒内にも微細析出物として $M_{23}C_6$ が認められた。

M_6C は粒界にごくわずか認められるが、粒内には認められない。以下この1000°C × 1 h の時効材と比較しながら析出物の変化を調べた。試料 C では粒界、粒内共に白色の微細な M_6C が認められ、この時間から $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ の変化が開始するものと思われる。試料 D では全面で M_6C の増加が認められるが、粗大化はそれ程進んでいない。試料 E では全面で M_6C の増加と粗大化が認められるが、粗大化は粒内の方が著しく、また $M_{23}C_6$ はやや微細化している。この時効材を詳細に観察すると析出物の中に M_6C , $M_{23}C_6$ のいずれとも色調の異なるものが認められ、中間生成物が生じている。また、結晶粒界の形状も変り、粒界移動が起きているものと考えられる。試料 F では粒界析出物は三種類認められ、いずれも粗大化し、また一旦微細化した粒内の $M_{23}C_6$ も大きくなっているが、 M_6C の粗大化の方が著しい。

温度、時間の異なる時効材では、試料 G の粒界では大部分が粗大化した M_6C であり、一方粒内には多数の微細 $M_{23}C_6$ が析出し、粒界移動は認められない。試料 H の粒界は粗大化した M_6C と $M_{23}C_6$ 、粒内は微細 $M_{23}C_6$ が大部分であり、粗大化した $M_{23}C_6$ も少し認められる。粒内の粗大化した $M_{23}C_6$ は粒界移動の際移動しないものと考えられる。試料 I は全体的に析出物が少

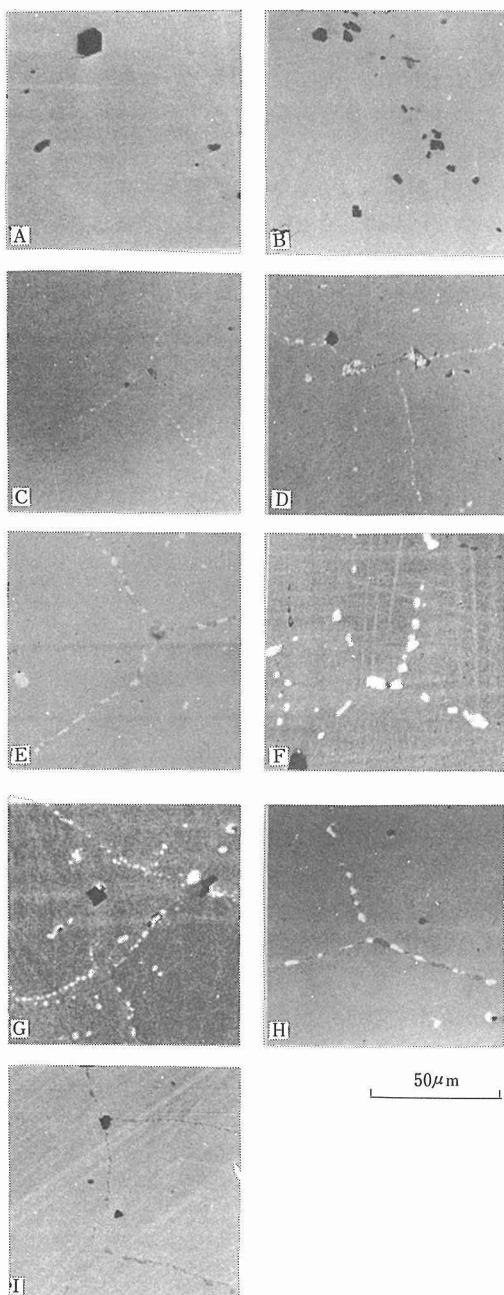


写真 1 時効材のSEM組成像

- | | |
|--|--|
| A. 溶体化材 | B. $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ |
| C. $1000^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ | D. $1000^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ |
| E. $1000^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ | F. $1000^{\circ}\text{C} \times 10,000\text{ h}$ |
| G. $900^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ | H. $1050^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ |
| I. $1100^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ | |

なく、析出物は固溶したものと思われる。粒界は大きな M_{23}C_6 と中間生成物で、 M_6C は認められず、また

粒内も M_{23}C_6 と中間生成物である。

このように 1000°C 時効材では、時間の経過とともに全面で M_{23}C_6 は M_6C へ急速に変化しつつ粗大化する。また粒界の移動も認められるが、結晶粒度は表 3 に示すようにあまり変化していない。

表 3 結晶粒度の変化

溶体化	1 h	10 h	100 h	1000 h	10000 h
2.3	2.3	2.2	2.0	1.8	1.5

(1000°C 時効材)

4. 3 粒界析出物

前述のように粒界での析出状態の変化が著しいので、これについて検討した。写真 2 に粒界近傍の SEM 組成像を示す。これらの写真は 4.2 の観察結果を説明するもので、溶体化材の粒界の存在が明瞭に認められる。 $1000^{\circ}\text{C} \times 10000\text{h}$ 時効材のみは粗大化しすぎて粒界近傍が明瞭でないので、低倍率の写真もあわせて示す。粒界の M_{23}C_6 と M_6C の存在比及び平均粒径を図 3、図 4 に示す。組織観察では M_6C はかなり増加しているようにみられるが、割合初期の段階では飽和状態に達している。析出物の平均粒径は時間の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して成長し、オストワルド成長であることが明らかである。組織観察からは M_{23}C_6 から M_6C への移行と炭化物の粗大化が認められるが、実際には M_6C はそれ程増加していないことが明らかとなった。

両析出物の存在比はそれらの構成元素の分配から生

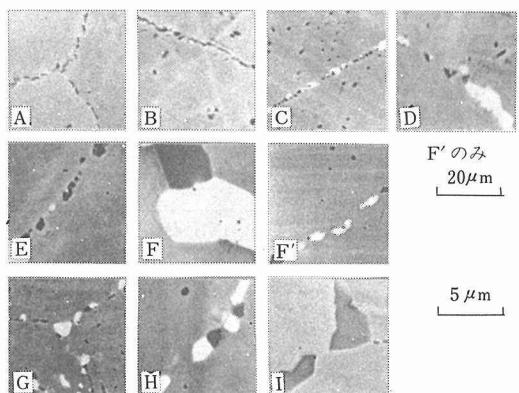


写真 2 粒界近傍の SEM 組成像

- | | |
|---|--|
| A. 溶体化材 | B. $1000^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ |
| C. $1000^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ | D. $1000^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ |
| E. $1000^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ | F. $1000^{\circ}\text{C} \times 10,000\text{ h}$ |
| F'. $1000^{\circ}\text{C} \times 10,000\text{ h}$ | G. $900^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ |
| H. $1050^{\circ}\text{C} \times 1000\text{ h}$ | I. $1100^{\circ}\text{C} \times 100\text{ h}$ |

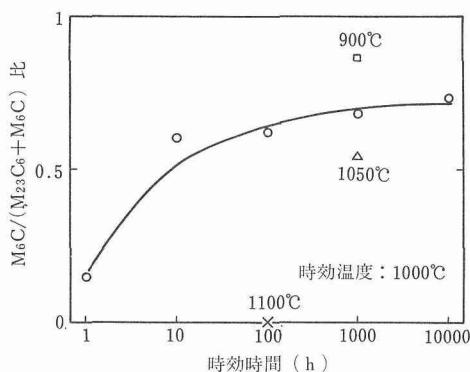
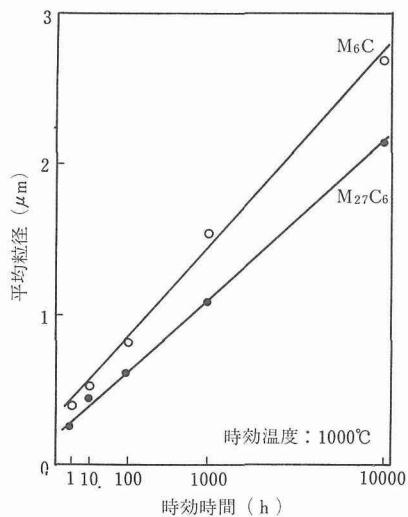
図 3 粒界の $M_{23}C_6$ と M_6C の存在比

図 4 粒界炭化物のオスワルド成長

する制約から、ある値で平衡に達するものと考えられる。

なお、 $1000^\circ\text{C} \times 10000\text{ h}$ 時効材では写真 3 に示すように他の時効材には認められなかった微細析出物が認められる。

これも $M_{23}C_6$ または M_6C の色調と異なるが、析出量が少ないため、抽出物のX線回折で確認できず、また微細なためXMAによる測定も不可能で、同定することはできなかった。

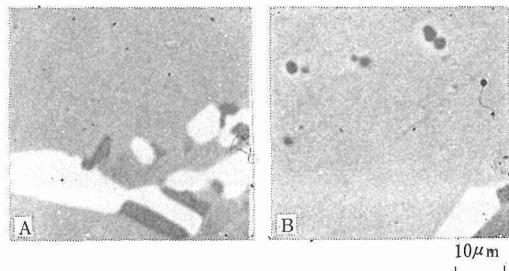


写真 3 長時間時効材に現れる微細析出物
A: 1000 h, 微細析出物なし
B: 10000 h, 微細析出物認められる。

4.4 粒界析出物の組成

4.2で述べたように両炭化物が粗大化し、XMAによる測定が可能になるのは $1000^\circ\text{C} \times 1000\text{ h}$ 時効材からであるので、これと 10000 h 時効材中の粒界析出物の化学組成を検討した。粒界に析出している $M_{23}C_6$ 及び M_6C を多数測定したが、それぞれの時効材中では組成の変動はきわめてわずかであった。その平均値を表 4 に示す。粒界にはこの他に中間生成物と思われるものが存在するが、この組成は一定ではなく、 $M_{23}C_6$ から M_6C への“中間物”であることがわかった。なお熱処理条件が本研究とかなり異なるが、Mankinsの結

表 4 粒界析出物の組成

$M_{23}C_6$	処理条件
$\text{Cr}_{17.94}\text{Ni}_{1.74}\text{Mo}_{2.63}\text{Co}_{0.56}\text{Fe}_{0.07}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{0.00}\text{Si}_{0.01}\text{C}_6$	$1000^\circ\text{C} \times 1000\text{ h}$
$\text{Cr}_{18.09}\text{Ni}_{1.64}\text{Mo}_{2.59}\text{Co}_{0.49}\text{Fe}_{0.06}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.02}\text{C}_6$	$1000^\circ\text{C} \times 10000\text{ h}$
Mankins : $\text{Cr}_{16.3}\text{Ni}_{2.9}\text{Mo}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.7}\text{C}_6$	$982^\circ\text{C} \times 379\text{ h}$
M_6C	
$\text{Mo}_{2.34}\text{Ni}_{1.41}\text{Co}_{0.49}\text{Cr}_{1.46}\text{Fe}_{0.03}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{0.19}\text{C}$	$1000^\circ\text{C} \times 1000\text{ h}$
$\text{Mo}_{2.46}\text{Ni}_{1.67}\text{Co}_{0.47}\text{Cr}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.01}\text{C}$	$1000^\circ\text{C} \times 10000\text{ h}$
Mankins : $\text{Mo}_{3.0}\text{Cr}_{2.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{C}$	$982^\circ\text{C} \times 379\text{ h}$
$\text{Mo}_{1.88}\text{Cr}_{1.86}\text{Ni}_{1.72}\text{Co}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{C}$	
TiCに接した M_6C	
$\text{Mo}_{2.39}\text{Ni}_{1.63}\text{Co}_{0.52}\text{Cr}_{1.25}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{Si}_{0.08}\text{C}$	$1000^\circ\text{C} \times 1000\text{ h}$
$\text{Mo}_{2.54}\text{Ni}_{1.53}\text{Co}_{0.49}\text{Cr}_{1.28}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.06}\text{Al}_{0.02}\text{Si}_{0.04}\text{C}$	$1000^\circ\text{C} \times 10000\text{ h}$

果²⁾も比較のため示した。

抽出した $M_{23}C_6$, M_6C の組成を先に報告したが³⁾, その組成は粒界, 粒内析出物の混合物と同じであり, ここに示したものは粒界析出物のものである。

1000 h, 10000 h 時効材中の $M_{23}C_6$, M_6C の組成は時効時間による差はほとんど認められない。一方 Mankins の値を考え合せると次のようなことが考えられる。すなわち析出状態の変化が時効の初期に急激で, あとはゆっくり変化するところから, 析出物の組成も最初大きく変化し, その後の変化は少ないものと考える。長時間時効により最終的に $M_{23}C_6$ は $Cr_{21}Mo_2C_6$ 型に, M_6C は $Mo_3(Cr, Ni)_3C$ 型に変化するものと考えられる。

4. 5 $Ti(C, N)$ の構造とその挙動

表4に示したように Mankins は二種類の M_6C を報告している。一つの合金中に組成の異なる“同型”析出物が同時に存在することは不合理のように思われる。これについて Mankins は, 耐熱合金ではこのような例がしばしば認められると述べているが, その理由は明らかでない。一方インコネル617には $Ti(C, N)$ は最初から粗大析出物として全体に一様に存在し, 時効時間によっても量及びサイズはほとんど変化しない。

次に試料中の $M_{23}C_6$, M_6C の析出位置を注意深く調べたところ, 次のようなことがわかった。1) $M_{23}C_6$ と $Ti(C, N)$ は隣接して存在しない。2) 早期に出現した $M_{23}C_6$ が M_6C に変化する。3) 主に粒内で必ず $Ti(C, N)$ に接して最初から M_6C として析出してくる場合がある。

このように M_6C 生成には二つの過程があるという観察結果と Mankins の報告した二種類の M_6C から考えると, 生成条件の差によって M_6C の組成が異なることは充分考えられる。表4には $Ti(C, N)$ に接して生成した M_6C の組成も示してある。しかし, この結果は $M_{23}C_6$ から変化して粒界を形成する M_6C と組成の上で差は認められない。そこでさらに一つの析出物内部, 例えは端と中心部とで各構成元素の濃度に差があるかどうかを検討した。その結果, $M_{23}C_6$ と M_6C は何と接していても析出物内部は均一濃度であることがわかった。一方 $Ti(C, N)$ はいわゆる炭窒化物ではなく, 粗大粒子のほぼ中心が TiN で, その周囲を TiC がと

りかこんでいる複合化物であることが明らかとなった。この場合でも TiC と TiN はそれぞれの内部においては濃度差は認められなかった。これまで M_6C は $Ti(C, N)$ に接しているとしてきたが, 実は外側の TiC に接していたことになる。またいずれの析出物でも内部で元素の濃度差が認められなかったことから, この温度での元素の拡散速度がかなり大きいことがわかる。さらに粒内 M_6C が必ず TiC に接して生成することから TiC は M_6C への炭素の供給源と考えるのが妥当であろう。Mankins のいう二種類の M_6C は, われわれの実験からは確認できなかったが, Mankins の報告のような短い時効材中には存在することも考えられ, 今後の問題として残っている。

5 まとめ

定性的な組織観察からはインコネル617中で析出物の著しい変化が起きているように考えられる。しかしそれらを定量的に検討した結果, 時効とともに大きく変化しているのは $M_{23}C_6$ と M_6C の粒径のみであり, それ以外の現象は時効初期から大きくは変化していない。そのため機械的な諸性質もほとんど変化しないことを明らかにした。

参考文献

- 1) Takahashi, T., Fujiwara, J., Matsushima, T., Kiyokawa, M., Morimoto, I. and Watanabe, T.: Trans, ISIJ, 18 (1978), 221.
- 2) Mankins, W. L.: Private communication.
- 3) 森本一郎, ほか: 研究報告集4, 昭和58年版, p. 212.

研究発表

(口頭)

- 1) X-ray fluorescence analysis of light elements by using total reflection mirror, Ohno, K., Fujiwara, J. and Morimoto, I., 国際原子分光学会議, 56.9.
- 2) 耐熱合金よりの抽出分離物中の酸素のけい光X線分析, 藤原純, 日本金属学会, 56.11.
- 3) インコネル617の熱処理による析出物の変化, 松島忠久, 高橋務, 清川政義, 渡辺亨, 森本一郎, 日本金属学会, 57.9.
- 4) XMAによる微細部分析と螢光X線分析, 大野勝美, 藤原純, 日本分析化学会, 57.9.
- 5) インコネル617の熱処理による炭化物の組成変化, 高橋務, 松島忠久, 清川政義, 森本一郎, 渡辺亨, 日本金属学会, 58.4.

チタン製鍊の連続化に関する研究

経常研究

製鍊研究部

亀谷 博, 長谷川良佑, 小川洋一

昭和55年度～昭和57年度

要 約

チタン製鍊については、実操業において現行クロル法の改良が進められているが、他方では現行法と異なり連続化の可能な新製鍊法の開発に絶えず関心が寄せられている。本研究では、沃化物熱分解法及び溶融塩電解法について、連続製鍊への発展の可能性を検討した。

沃化物熱分解については、従来のバッチ式織条加熱分解にかわる連続熱分解法として先端溶融法を開発し、 Ti 丸棒の製造への適用を試みた。真空吸上げによる $TiCl_4$ 融体の連続供給と先端溶融法による Ti 蒸気の連続熱分解によって、室温加工のできる高品質チタン棒（直径 1 cm）をつくりうることを実証した。さらに、熱分解原料である $TiCl_4$ の合成方法として、塩化物／沃化物転換について熱力学的検討を行い、現行クロル法の $TiCl_4$ 精製工程から沃化物熱分解によって Ti 丸棒を製造する場合を想定して、連続製鍊プロセスのフローシートを検討した。

溶融塩電解については、電解の連続化と生産性向上を可能にする懸濁電解法の適用を試みた。種粒子の製造では、回転電極法を改良し溶融塩懸濁電解に適した焼結を起こさない表面の平滑な球形粒子を得ることができた。この粒子を用いた懸濁電解実験により、粒子表面で電極反応が起り、表面に Ti が析出することを実証した。

1 はじめに

チタンは航空機材料や耐海水性の耐食材料などとして従来から特に重要な金属であり、製品の低廉化とともにその需要が大きく増大することが期待される。また最近では、 $Ti-Nb$ 超電導線材、 $Ti-Ni$ 形状記憶合金、 $Ti-Fe$ 及び $Ti-Mn$ 水素吸蔵合金などの機能材料への用途の拡大も期待されている。他方、チタンの製鍊については、現行クロル法において、 $TiCl_4$ 還元槽や $MgCl_2$ 電解槽の大型化並びにスポンジチタンの溶製法の改善などによる省エネルギー化が進められているが、同時に従来法とは異なり連続化の可能な新製鍊法の開発に関心が寄せられている。本研究では、いわゆる柔らかいチタンが得られる点で優れている沃化物熱分解法と、現在最もその実現が期待されている溶融塩電解法を採り上げ、連続製鍊法への発展の可能性を検討した。

2 沃化物熱分解法

2. 1 まえがき

いわゆる“沃度法”と称される従来の沃化物熱分解

法は、真空排気された密閉反応容器内にて沃化物の合成と白熱織条上での沃化物の熱分解を同時に行わせる粗金属の実験室的精製法であり、金属の一般的な製造法としてはバッチ式であることや熱分解速度が遅いことに問題がある。これらの問題点を克服して沃度法をチタン素材の製造法に発展させるためには、合成と熱分解の工程を最適条件のもとにそれぞれ独立の反応容器で行い、全体として沃素を循環させて連続化することが必要と考えられる。

そこで本研究では、熱分解工程として、従来の織条加熱分解法にかわる先端溶融連続熱分解法を開発し、チタン丸棒の製造について検討した。さらに、合成工程として、 $TiCl_4/Ti$ 転換による沃化物合成法について熱力学的考察を行い、両工程を連結して沃化物熱分解によるチタンの連続製鍊プロセスのフローシートを組み立てた。

2. 2 先端溶融法による $TiCl_4$ の連続熱分解

減圧排気下で、垂直に吊るした Ti 棒の下端を半溶融状態に保持し、その表面に下方よりオリフィスを通して $TiCl_4$ の予熱蒸気を吹付けて熱分解を行わせる先端溶融熱分解法について基礎実験を行った。

2. 2. 1 実験及び方法

Ti₄ 試料の合成には、工業用純 Ti の ingot の研削片と試薬 I₂ (99.9%) を用いた。生成 Ti₄ の蒸気を加熱石英管 (900°C) に接触させて、オキシ沃化物 (Ti₄O₁₂) を分解除去した後、凝縮させて Ti₄ 固体を得た。

熱分解装置の概略を図 1 に示す。反応管 (外径: 上部 30mm, 下部 15mm, 全長: 80cm) は石英製で、その他はガラス管を用いて実験の度ごとに組立てて解体を行った。Ti 棒の先端溶融には 2 ターンの高周波コイル (出力 10kW) を用い、Ti 棒下端とオリフィスとの間隔は昇降モータで調整した。Ti₄ 溶めを所定の温度に保持し、反応管内を真空ポンプで常時排気することにより、Ti₄ の上向き蒸気流を発生させた。また、Ti 棒低温部でのエッティング現象 (熱分解の逆反応) を防止するため、反応管内の圧力を測って 1 ~ 2 mmHg の Ar を絶えず内挿管内に流した。反応管から排出される蒸気を分離管 (外径 30 ~ 45mm, 長さ 120cm のガラス空筒) に導き、未分解の Ti₄ 蒸気を凝縮させて生成 I₂ と分離することを試みた。I₂ の捕集はトラップ (0 ~ -20°C) で行った。なお、実験中、反応条件をできるだけ一定にするため、Ti₄ 溶め内の Ti₄ 蒸気 (深紅色) の濃度を光電池で監視するとともに、あらかじめ求めた検量線を用いて光の透過度から蒸気圧を推定した。

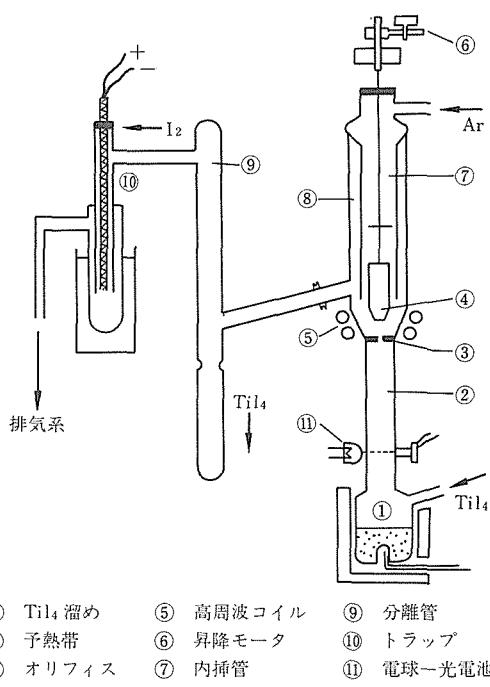


図 1 热分解装置

2. 2. 2 結果及び考察

Ti 棒の成長速度に影響を与える要因としては、Ti 棒の直径、Ti₄ 蒸気圧、Ti₄ 蒸発速度、Ti₄ 蒸気の温度、オリフィスの口径、オリフィス-Ti 棒下端との間隔、生成 I₂ の除去などと考えられるが、予備実験の結果をもとに Ti 棒の直径を 1 cm、オリフィスの口径を 1.6mm、下端との間隔を 1 cm とし、Ti₄ 蒸気を 900°C に予熱して以下の実験を行った。

毎回約 200g の試料を用い、Ti₄ 溶めの温度を調節して熱分解系への Ti₄ 供給速度を 16.5 ~ 108.7 g/h の間で変えた場合の結果を表 1 に示す。Ti 棒の成長速度は、Ti₄ の供給速度とともに大きくなるが、後者が過大になると Ti 棒のゆらぎや溶融表面のくずれのため、高周波磁場内にて先端溶融状態を安定に維持することがやや困難となった。実用上は No. 2, 3 における程度の供給速度、すなわちオリフィスからの蒸気流出速度が適当と見なされる。その際の Ti 棒の成長速度を、溶融先端の半球面を反応界面として、単位面積当たりの析出速度に換算すると 0.82 g/h, cm² であり、従来のバッチ法 (0.03 g/h, cm²)^{1,2)} や Ar 流通法 (0.0003 g/h, cm²)³⁾ に比べて熱分解速度は顕著に改善された。

表 1 热分解実験

No.	四塗化チタン			チタン棒		
	分圧 (mmHg)	蒸発 速度 (g/h)	反応 時間 (h)	增量 (g)	伸び (mm)	成長 速度 (g/h)
1	2.7	16.5	12.5	8.47	20.0	0.68
2	3.8	42	4.7	6.16	17.5	1.31
3	3.5	40	7.5	9.50	23.1	1.27
4	8.4	80	2.3	3.88	—	1.69
5	8.8	109	2.0	4.00	9.4	2.00
6	—	530	0.2	1.55	—	9.7
						21

(律速過程) 溶融先端表面でのガス境膜を通しての Ti₄ 蒸気の拡散と気-液界面における化学反応の逐次的進行を仮定すると、総括反応速度 r (g/mol, sec) は一般に次式で表わされる。

$$r = CS(x_0 - x^*) / (1/k_g + 1/k_c) \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 C は蒸気濃度 (g-mol/cm³)、 S は界面積 (cm²)、 x_0 、 x^* は気流バルク及び平衡における Ti₄ のモル分率 (~)、 k_g 、 k_c はそれぞれ境膜物質移動係数と化学反応速度定数でともに (cm/sec) の単位である。高温化学反応であるので $k_c \gg k_g$ を仮定すると、

$$r = CS k_g (x_0 - x^*). \quad \dots \dots \dots (2)$$

k_g は、拡散係数を D_{AB} (cm²/sec)、Ti 棒の直径を D (cm)

とすると、レイノルズ数 Re とシュミット数 Sc の関数として Ranz-Marshall の式⁴⁾ で求められる。

$$k_g D / D_{AB} = 2.0 + 0.60 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \dots \dots \dots (3)$$

(3)式での Re 数は Ti 棒についての値であるが、溶融先端に到達する蒸気の流速 v_∞ と、境膜と気流との平均温度における蒸気の粘度 μ 及び密度 ρ を用いて、 $Re = D v_\infty \rho / \mu$ で表わされる。本実験では反応系が減圧下にあるが、近似的に $v_\infty \rho$ が口径 d (cm) のオリフィス出口での値と同じであるとすると、 Re 数は Ti_4 蒸気の供給速度 $V = (\pi v_\infty d^2 \rho / 4)$ に比例するので、 A 、 B を係数として(2)、(3)式より(4)式の関係が得られる。

$$r = A + BCS (x_0 - x^*) \sqrt{V} \quad \dots \dots \dots (4)$$

実験条件下で $x^* = 0$ 、 $x_0 = 1$ 、 $S = \pi/2$ であるので、 C を一定とすれば r と \sqrt{V} は直線関係になる筈である。

表 1 のデータをもとに両者の関係を目盛ると図 2 の実線が得られ、境膜を通しての Ti_4 蒸気の拡散が律速であることが示唆された。なお、点線(I)は 1400°C で固相析出を行った場合、(II)は同温でときどき先端溶融を行った場合である。

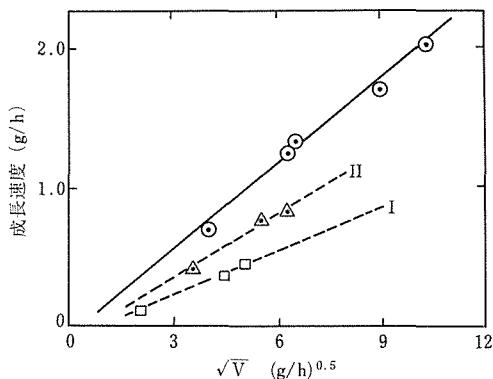


図 2 成長速度と \sqrt{V} の関係

($Ti_4 - I_2$ の分離) 反応管からの排出蒸気量が少ない場合、未分解 Ti_4 蒸気は分離管内にて容易に凝縮固化し、煙霧状の微細な粒子となって管底に自然落下した。しかし、蒸気量が増すに従い管壁に付着する量も増大した。その大半は管壁に振動を与えることで容易に脱落したが、時間とともに固着分も増した。分析の結果、落下した Ti_4 中の I_2 量は 0.5% 以下であったが、壁固着の Ti_4 中には 15% 以上の I_2 が含まれていた。なお、蒸留塔による分離も試みたが、減圧下で沸点が融点近くまで降下する結果 Ti_4 の液化量に不足を生じ、本実験の条件下では不適当と思われた。

(成長チタンの性状) 前述の熱分解試料をさらに、

手製の簡易蒸留装置で簡単に精製した Ti_4 試料からの熱分解チタンについてその性状を調べた。成長部断面の Hv 硬度は平均して 75~100 であり、周縁部に加工割れを起こすことなく厚さ 2 mm まで冷間圧延することができた。また、ガス系不純物の化学分析値は O : 240 ppm、C : 200 ppm、N : 150 ppm、H : 4 ppm で、N がやや高いことを除いて沃度法チタンに特有な良好な値を示した。また金属系不純物では B 及び Si などが検出された。これらの不純物の混入源としては原料チタンのほかに、吹込み Ar、真空シール材、反応容器材などがあり、さらに真空シールを通過して反応系内に流入する極微量の外気も汚染の原因となる。更に蒸留精製を完全に行うこと並びに装置の気密性を高めることによって、より良い品質のものが得られるであろう。

2. 3 吸上げによる Ti_4 の連続供給と Ti 丸棒の製造

Ti 棒を引上げつつ先端溶融法による Ti_4 の連続熱分解を実施することにより、表面の滑らかな Ti 丸棒を製造することが原理的には可能である。その際、長時間にわたる熱分解操業を支障なく進めて均一な太さの丸棒を得るために、反応系内における Ti_4 蒸気流の発生が常に安定していること並びに真空に近い減圧下にある反応系内に Ti_4 融体を連続的に供給できることが必要である。しかしながら、 Ti_4 は常温で固体であり、また空気に触ると酸化分解を生ずるので、通常の供給方法ではこれらの条件を満足することが難しい。そこで、反応系と外界との圧力差を利用して Ti_4 融体の真空吸上げ供給について基礎実験を行い、さらに吸上げ状態での連続熱分解実験を行って Ti 丸棒をつくりうることを実証した。

2. 3. 1 実験及び方法

吸上げ装置の概略を図 3、(a)に示す。 Ti_4 溶め (外径 6 cm、長さ 30 cm)、吸上げ管 (内径 13 mm、高さ 3 m)、上部溜め (外径 5 cm、長さ 40 cm) などすべてガラスでつくり、吸上げ管の途中にらせん部分を設けて管全体に弾力をもたせた。上下の溜めの加熱には割り型電気炉と温度調節計を用い、また吸上げ管は 4 部にわけてアスベスト被覆ニクロムヒータを巻いた後たて方向にスリットを残してカオウールで保温した。実験はあらかじめ Ti_4 溶めに Ar 雰囲気中で 1 回 2.5 kg の Ti_4 試料を装入しておき、装置全体を所定温度に加熱したのち真空ポンプにより所定の真空度に維持して行った。なお、吸上げ融体の突沸による Ti_4 の吹上げを監視するため、上部溜めにコンデンサー・マイクを装備して液面での気泡の発裂音を捉え、気泡の発生状況をレコーダに記録した。

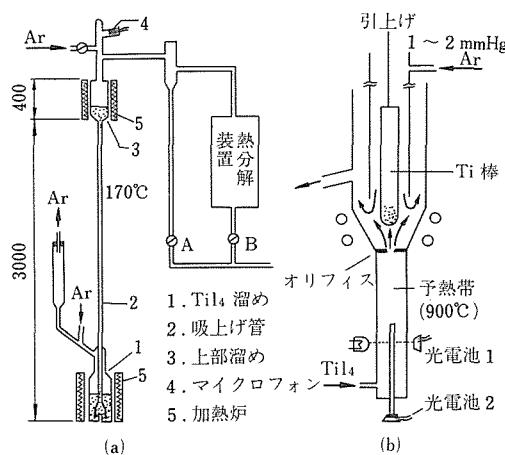


図3 連続熱分解のための実験装置
(a) Ti_4 融体吸上げ部
(b) 反応管主要部

熱分解装置は図1と同じであるが、反応管の下部を図3、(b)のように変形し上部溜めからの Ti_4 蒸気を導入した。また管底部に光伝達用の透明石英棒を立て、蒸気濃度のみでなく溶融先端の輝度を光電池で測定し、熱分解反応を円滑に進行させた。

2. 3. 2 結果及び考察

(1) 吸上げ実験

(吸上げ管) 予備実験として内径8mmの吸上げ管を用いて吸上げを行った結果、30cmHg程度の真空排気でも Ti_4 融体の吹上げを起こすことがわかったので、以下の実験では内径13mmの管を使用した。この吹上げ現象は、吸上げ時に融体から発生する気泡が集積し、 Ti_4 融体柱を分断するガス柱が形成されることによって起こることが観察された。

(気泡の発生) 170°Cで液面から300cmの高さまで吸上げたときの、気泡の発生状況を図4に示した。

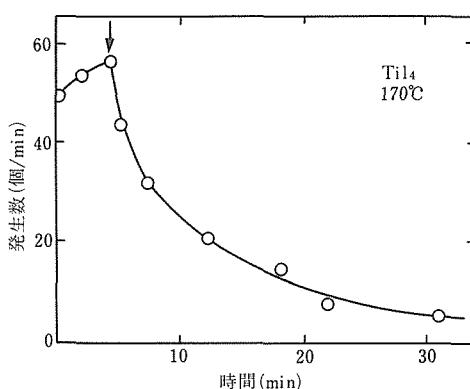


図4 気泡の発生状況

発生数は沸とう寸前(図中、↓印)に最大となった後、指標的に減少して30min後には5個/min程度に落ちつき、液面の状態も安定した様相を呈した。記録紙上の気泡破裂音のピーク高さから判断すると、気泡の大きさも時間とともに顕著に小さくなることがわかった。これらの気泡の成分は、 Ti_4 溜めに試料を装入・溶解した際に Ti_4 融体中に巻き込まれたArガス、試料中の不純物元素の蒸気及び Ti_4 の蒸気そのものの混合物と考えられる。

(吸上げ高さ) 図5に真空度と吸上げ高さの関係を示した。170°C(P_{Ti_4} : 4.8mmHg)及び200°C(P_{Ti_4} : 13.2mmHg)では、真空度に比例してほぼ直線的に吸上げ高さも増し、また良好な再現性が認められた。260°Cでは、20mmHg以上の真空度で沸とう状態を呈し、また290°Cになる濃い蒸気色のため気一液界面の位置を確認することが困難であった。これらの結果から、内径13mmの吸上げ管を用いた場合、安定な真空吸上げが可能な温度域は大略230°Cまでと見なされた。また実操業の場合は、あらかじめ Ti_4 融体のガス抜きをしておくことが望ましい。

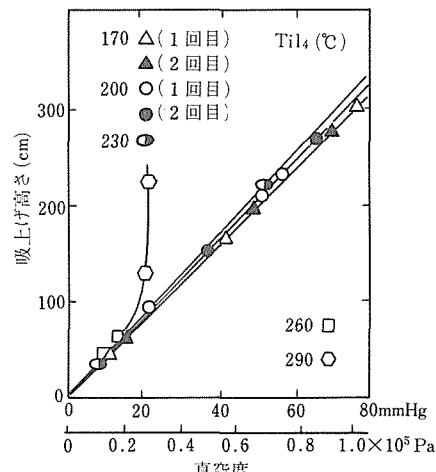


図5 真空度と吸上げ高さの関係

(Ti_4 融体の密度) 吸上げ高さが真空度に直線的に比例するものとして、170~290°Cにおける760mmHg相当の吸上げ高さから Ti_4 融体密度(g/cm^3)の温度変化を求めたところ、Klemmら⁵⁾がパラフィン浴中デジタルメータで測定した値とほぼ一致した。

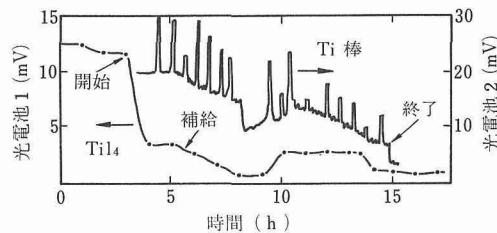
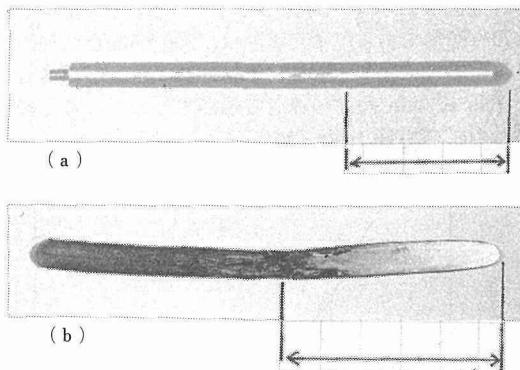
$$\rho = 3.42 - 0.0022(t\text{ }^{\circ}\text{C} - 150) \quad \dots \dots \dots (5)$$

なお、融点(150°C)における融解による Ti_4 の体積膨脹は約23%と見なされた。

(2) Ti 丸棒の製造

Ti₄ 融体の真空吸上げによる Ti₄ 蒸気の連続供給下で、先端溶融法による連続熱分解を行った。その際、熱分解についての前述の基礎実験の結果を参考にして、蒸気流速を過大にせずに溶融先端への Ti₄ 供給量を増加させる手段として、オリフィスの口径を前述(1.6mm)の $\sqrt{2}$ 倍に拡げた。その程度に拡大しても蒸気吹付けの効果は損われず、正味の熱分解時間 10 h、成長速度 1.8g/h、Ti₄ の分解率 31% で、はじめの Ti 棒(外径 10 mm、長さ 75 mm) の溶融先端をほぼ同じ太さで 28 mm 成長させることができた。

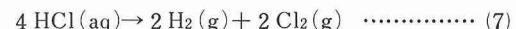
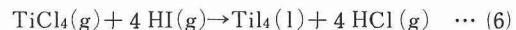
Ti₄ 蒸気濃度及び Ti 棒先端輝度からみた反応経過の例を図 6 に示す。光電池 2 (先端輝度) のピークは先端溶融を完全にするためほぼ定期的に高周波出力を高めたときの輝度の増大であり、全般的な漸減傾向は容器内の汚れのためである。また Ti₄ 融体吸上げ中の Ti₄ 溶めへの試料の補給を試みたが、そのことによる支障は特に無かった。成長 Ti 棒を 8 mm ϕ に圧延した丸棒を写真 1, (a) に示す。また、1.2.2 節で述べた成長 Ti 棒の圧延板(厚さ 2 mm)を写真 1, (b) に示す。

図 6 連続熱分解時の Ti₄ 蒸気濃度及び Ti 棒先端輝度写真 1 成長 Ti 棒の圧延品 (→成長部分)
(a) 丸棒(ϕ 8 mm), (b) 板(厚さ 2 mm)。

2.4 原料沃化物の合成

沃化物熱分解法を粗金属の精製法でなく金属の製造

法として捉える場合、熱分解原料である沃化物の合成法としては炭素を用いた酸化物の直接沃化と他のハロゲン化物から沃化物への転換が考えられる。前者は一般にオキシ沃化物の混入の危険性が高く、またチタン製錬の場合には鉱石の処理工程から合成 TiCl₄ の蒸留精製工程まで連続化が確立しているので、TiCl₄/Ti₄ 転換が可能であればその方が有利である。そこで、この転換について検討した結果、中間に水素を介在させると、熱分解工程で排出される沃素と TiCl₄/Ti₄ 転換反応を次のような循環反応プロセスで連結することができる。このプロセスについて熱力学的に考察した。

2.4.1 TiCl₄/Ti₄ 転換反応

関連物質の標準自由エネルギー値⁶⁾をもとに評価した反応(6)の ΔG_T° 値の温度変化を図 7 に示した。また、図の上下に Ti₄ 及び TiCl₄ の相状態の温度変化を附記したが、転換反応の進行に適当な温度域として ΔG_T° 値が負であり、かつ関連物質が固体ではない範囲を選ぶと 136~250°C である。

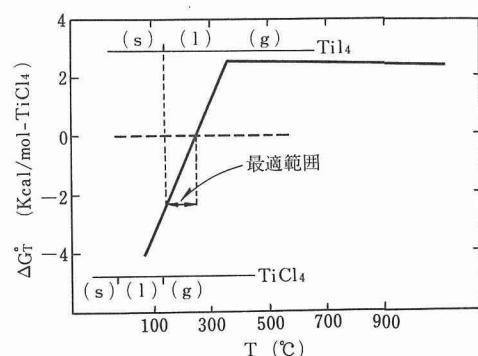


図 7 反応(6)の標準自由エネルギー変化

そこで次に反応温度が 150, 200 及び 250°C のときの原料成分のモル比が種々なる場合について、TiCl₄ の平衡転換率を計算した。いま、適当な触媒を用いて反応を気相で行わせたとすると、反応(6)の平衡は次の(9)式で表わされる。

$$K = \frac{P_{\text{HCl}}^4}{P_{\text{TiCl}_4} P_{\text{HI}}^4} \cdot P_{\text{Ti}_4}^* \quad \dots \dots \dots \quad (9)$$

ここで、 $P_{\text{Ti}_4}^*$ は Ti₄(l) の平衡蒸気圧である。気相における各成分のモル数を n で表わすと、全モル数 n_T は、

$$n_T = n_{\text{TiCl}_4} + n_{\text{HI}} + n_{\text{Ti}_4}^* + n_{\text{HCl}}. \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

また、全圧を 1 atm とすると各成分の分圧 P は、

$$P_{\text{TiCl}_4} = n_{\text{TiCl}_4} / n_T, P_{\text{HI}} = n_{\text{HI}} / n_T, P_{\text{TiI}_4} = n_{\text{TiI}_4}^* / n_T, P_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} / n_T \quad \dots \quad (11)$$

したがって、(9)式の平衡定数 K は次のようになる。

$$K = \frac{n_T n_{\text{HCl}}^4}{n_{\text{TiCl}_4} n_{\text{HI}}^4} P_{\text{TiI}_4}^* \quad \dots \quad (12)$$

ここで、原料成分の始めのモル数を n^* とすると、

$$n_{\text{HCl}} = 4(n_{\text{TiCl}_4}^* - n_{\text{TiCl}_4}) \quad \dots \quad (13)$$

$$n_{\text{HI}} = n_{\text{HI}}^* - 4(n_{\text{TiCl}_4}^* - n_{\text{TiCl}_4}) \quad \dots \quad (14)$$

$$n_{\text{TiI}_4}^* = n_T P_{\text{TiI}_4}^* \quad \dots \quad (15)$$

$$n_T = \frac{1}{1 - P_{\text{TiI}_4}^*} (n_{\text{TiCl}_4} + n_{\text{HI}}) \quad \dots \quad (16)$$

さらに、 $P_{\text{TiI}_4}^* = P_0$, $n_{\text{HI}}^* / n_{\text{TiCl}_4}^* = A$, $n_{\text{TiCl}_4} / n_{\text{TiCl}_4}^* = x$ とすると、(12)式は次のような x に関する 5 次式になる。

$$256(x+A)(1-x)^4 - K(1-P_0)x\{A-4(1-x)\}^4 = 0 \quad \dots \quad (17)$$

この(17)式の実根を計算することにより、 TiCl_4 の転換率 $f (=1-x)$ を求めることができる。

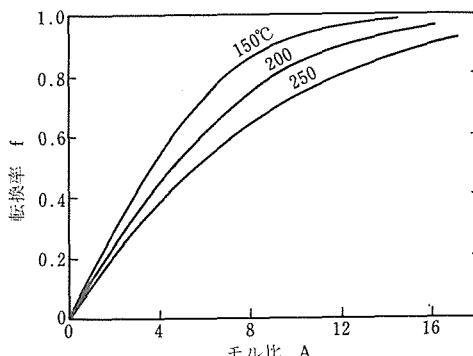


図 8 HI/TiCl_4 のモル比 A と転換率 f の関係

図 7 の ΔG_f° 値から求めた平衡定数 K と TiI_4 の蒸気圧²⁾ : $\log P (\text{mmHg}) = -3,054/T + 7.576$ の値を用いて、(14)式により算出した A と f の関係を図 8 に示す。また A , f 値と(13)~(16)式の関係から評価した、200°Cにおける平衡排ガス組成を表 2 に示す。平衡転換率は前述の温度範囲では HI と TiCl_4 の始めの装入モル比に依存し、当量 ($A = 4$) では 50% であるが、倍当量 ($A = 8$) では 80% になり、操業的には後者が適当とみられる。以上のように転換反応は平衡的には充分可能であり、かつ反応温度も低い利点があるが、速度論的問題については実験による確認を要する。

2. 4. 2 HCl の水溶液電解

表 2 に示したように転換工程の排ガスは TiCl_4 が減

表 2 200°C における平衡排ガス組成

	$A = 4$	$A = 8$	$A = 12$	$A = 16$
TiCl_4	13.4	3.2	0.9	0.3
HI	46.5	59.9	68.3	74.5
TiI_4	1.7	1.7	1.7	1.7
HCl	38.4	35.2	29.1	23.5

表 3 電解法³⁾ の比較

	Na 電解 Downs 槽	Mg 電解 Dow 法	HCl 電解 Uhde 槽
槽電圧 (V)	7	6 ~ 9	2.5
電流効率 (%)	85	75	—
電力原単位 (KWH/t-Ti)	22,000	17,600	5,200
浴 室 (°C)	600	700	80

少してほとんど HI と HCl から成っている。そこで、この排ガスの処理法としては、深冷分離 (沸点, $\text{HI} : -35.4^\circ\text{C}$, $\text{HCl} : -85^\circ\text{C}$) により HI を液化して HCl と分離し、さらにこの HCl を水に吸収させた後、水溶液電解にて H_2 と Cl_2 に分離して循環使用することが考えられる。水に対する HCl(g) の溶解度は $770\text{g}/\text{dm}^3\text{H}_2\text{O}$ (1 atm , 20°C) と大きく、また HCl の水溶液電解については Uhde 槽が知られている。なお、現行のチタン製錬法では、 $\text{Ti}, 1\text{t}$ の製造に対しクロル法では $\text{Mg}, 1\text{t}$, ハンター法では $\text{Na} 2\text{t}$ の各還元剤を溶融塩電解でつくりており、多量の電力を消費している。表 3 に電解法³⁾ の比較を示した。

2. 4. 3 HI の合成

反応(8)の逆反応は熱化学分解による水素製造の関連反応として比較的よく調べられている⁹⁾。反応(8)の ΔG_f° を図 9 に示す。500~800°C での HI の平衡生成率は 70~80% である。また実際に、300~500°C に加熱した白金アスペスト充填層に 1% I_2 蒸気を含む水素気流を $100\text{cm}^3/\text{min}$ 程度の速さで通過させたところ、40~95% の収率で HI(g) を得た。

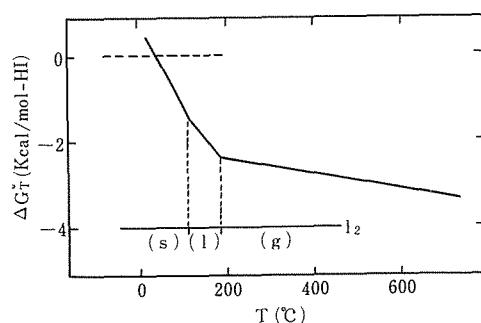


図 9 反応(8)の標準自由エネルギー変化

2. 4. 4 沃化物熱分解によるチタンの連続製錬プロセス

以上のような考えに基づき、 Ti_4 の連続熱分解と $TiCl_4/Ti_4$ 転換工程を連結して、チタン丸棒を製造する場合のフローシートを図10に示す。現行のチタン製錬法のあとに転換工程をつなぎ、合成した Ti_4 を蒸留精製して先端溶融法にて熱分解し、Ti 丸棒を得る。転換工程の排ガスを深冷により HI と HCl に分離し、前者を転換工程に戻し、後者をさらに水溶液電解にて Cl_2 と H_2 に分離する。次いで Cl_2 を TiO_2 の塩化工程に送り、 H_2 の方は熱分解工程で排出される I_2 と反応させて HI となし転換工程に循環させる。

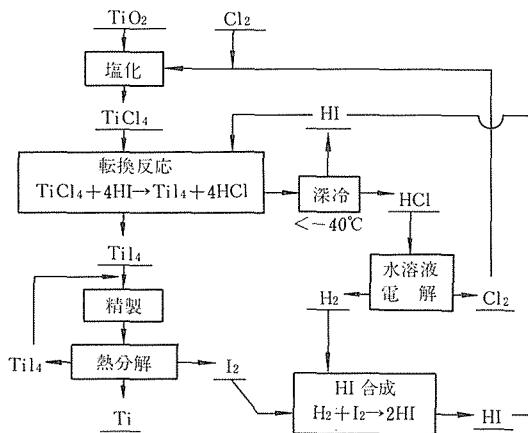


図10 沃化物熱分解によるチタンの連続製錬フローシート

2. 5 小括

いわゆる“沃度法”をチタン素材の製造法に発展させることを目的として、四沃化チタンの連続熱分解について研究した。

- (1) 沃度法を実験室的精製法から一般的な製造法に発展させるためには、合成工程と熱分解工程をそれぞれ独立の装置にて行い、全体として沃素を循環させて連続化することが必要である。
- (2) 热分解工程として、従来のバッチ式織条加熱熱分解に代わる先端溶融連続熱分解法を開発した。この方法は Ti 棒の半融先端にオリフィスからの Ti_4 蒸気流を吹付けて連続的に熱分解を行わせる方法であるが、蒸気の予熱と吹付けの効果によって Ti の析出速度は従来の $mg/cm^2 \cdot h$ のオーダから $g/cm^2 \cdot h$ に改善された。
- (3) Ti 棒を引上げつつ先端溶融連続熱分解を行うことによって、滑らかな表面を有する Ti 丸棒を得ることができる。その際、減圧下の反応系に大気中不安定な

Ti_4 を連続供給する手段として、 Ti_4 融体の真空吸上げによる方法を検討した。

(4) 吸上げ管からの Ti_4 融体の吹き上げを起こさずに安定な吸上げを行うためには、管内径が 13mm 以上、融体温度が 230°C 以下であることが望ましい。そのような条件下で約12時間の連続熱分解を行い、成長速度 3 mm/h、 Ti_4 の分解率 31%、室温加工のできる Ti 丸棒（直径 1 cm）を得た。

(5) 合成工程として、鉱石からの連続製造技術が確立されている $TiCl_4$ からの転換に注目し、 $TiCl_4/Ti_4$ 転換反応、HCl の水溶液電解及び HI 合成からなる循環反応プロセスを検討した。平衡計算の結果、HI/ $TiCl_4$ の装入モル比を倍当量にすると、200°C 近傍で約 80% の転換率になることがわかった。

(6) 上記の熱分解工程と合成工程を連結して、沃化物熱分解によるチタンの連続製錬プロセスのフローシートを組み立てた。

3 溶融塩懸濁電解

3. 1 まえがき

チタン製錬法の一つである溶融塩電解法は、古くより研究され、多くの特許・提案がなされているが、今日まで工業的な操業は行われていない。その理由としては、①電解浴中の水分による電流効率の低下、Ti 析出状態の劣化、②析出 Ti の酸化防止のために乾燥不活性ガス雰囲気が必要、③このため、成長陰極の取り出し、新しい陰極の挿入のために複雑な装置が必要、④陰極交換時における電解温度の変動により操業が不安定になる、⑤樹枝状析出 Ti とともに排出される電解浴が多い、⑥寿命が長く、エネルギーロスの少ない隔膜が得られていない、などを挙げることができる。

近年、水溶液を用いる金属電解において、従来の平板電極による平面的電解にかわり、金属粒子を用いて三次元的電解を可能にした懸濁電解法が発展してきた。この電解法の特徴は、①金属粒子を電極とすることにより電極表面積の飛躍的増大とそれによる容積当たりの生産性の飛躍的向上、②電解の連続化が可能、③電解槽を密閉することが容易、などである。

上記のような特徴をもつ懸濁電解法を Ti の溶融電解に適用し、Ti 電解の連続化を図ることを試みた。懸濁電解の形態としては、粒子を懸濁化させる手段により、流動層法¹⁰⁾、振動・揺動法¹¹⁾、回転羽根攪拌法¹²⁾などに分けられる。流動層法、振動・揺動法は金属粒子の懸濁化に送液ポンプ、貯液槽、複雑な振動・揺動装置を必要とする。高温かつ腐食性の強い溶融塩を取り

扱うことを考えると、電槽構造、附帯設備共に簡単なことが望ましく、回転羽根攪拌法が適している。

Ti の連続懸濁電解を実現するためには、電解槽の他にも溶融塩の浄液・再生装置、溶融塩の循環のための輸送ポンプ・パイプラインなど現在技術的に未確立の部分が多い。ここでは電解の部分のみとりあげ、種粒子の製法、粒子の懸濁状態、懸濁電解について基礎的な実験を行った結果を報告する。

3. 2 種粒子の製造

従来入手可能なクロール法 Ti 粒子 (32~48mesh) を用い懸濁電解を行ったところ、浴温度 650°C 以上で焼結現象が起り、特に 700°C では約10分程度で攪拌不能になることが判った。この Ti 粉子は、表面形状が極めて複雑で、これによっても焼結が促進される。一方、板状電極による電解実験からは、浴温度が 650°C 以上にならないと良好な Ti 析出が得られないことが判っていた。

粒子の焼結機構は、粘性流動、内部拡散、表面拡散、蒸発・凝縮に分けられるが、初期焼結の段階では表面拡散機構が支配的である。表面拡散機構の焼結速度式は、粒子半径を R、焼結によって生じた接触面の半径を x とすると次式で表わされる¹³⁾。

$$(x/R)^7 = K/R^4 \cdot t = K' t \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、K、K' は温度一定ならば一定の速度定数である。(1)式を用いることにより、直径 1 mm 以上で表面の平滑な球形 Ti 粒子で焼結の防止が可能であると推定された。そこでこのような球形粒子を得る方法として、回転電極法を選び実験した。

3. 2. 1 実験装置及び方法

図11に回転電極法による種粒子製造装置の概略を示す。真空排気装置に接続されている内径 430mm のステンレス製円筒容器の上蓋には、上下動可能な非消耗のタンクスチン水冷電極（陰極）を取り付け、底部には高速回転（数100~20000rpm）される Ti 試料極（陽極）を取り付ける。両極間にアークを発生させ、Ti 試料を溶解すると同時に飛散・凝固させ、粒子を回収する。溶解時には、单一あるいは混合不活性ガス雰囲気を保つことができる。

3. 2. 2 実験結果

(1) 粒子回収率の向上

実験に使用した容器の内径は、430mm と極めて小さく（モデル実験より推定すると理想的には1000~1500 mm が必要）、飛散した粒子の大部分は凝固以前に内壁に衝突・付着する。Ar 雰囲気で、回収粒子径 0.1~0.5 mm を目標にした実験では、20mmφ の試料極を 7000rpm

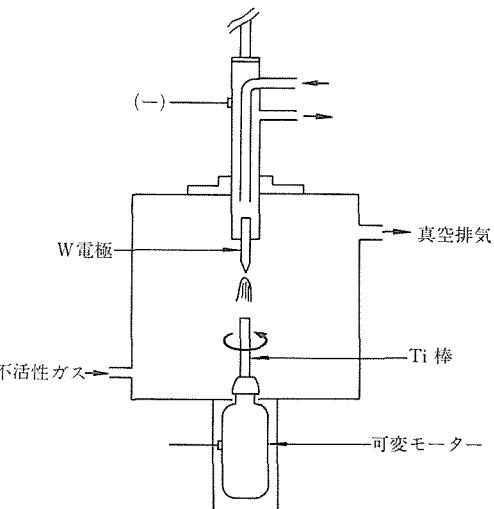


図11 種粒子の製造装置

で回転させた場合回収率は 2~3%，10mmφ の試料で 12000rpm の場合で約25%と試料径を減少させ回転数を増加することにより回収率は若干向上するが、いずれにしろ回収率は極めて小さい。そこで Ar よりも熱伝導度の大きな He ガスを液体窒素により冷却して容器内に導入することにより収率の向上を図り、80~90%の回収率を得た。しかし、He 雰囲気下では、アーク発生が不安定でしばしば溶解が中断した。また一様な溶解が起こらないため粒子の球形度も悪かった。結論として、容器内全体は上記のような冷却 He 雰囲気とし、試料極・タンクスチン極近傍に少量の Ar を流すことにより、球形度の高い Ti 粒子を回収率 80~90% で得ることができた。

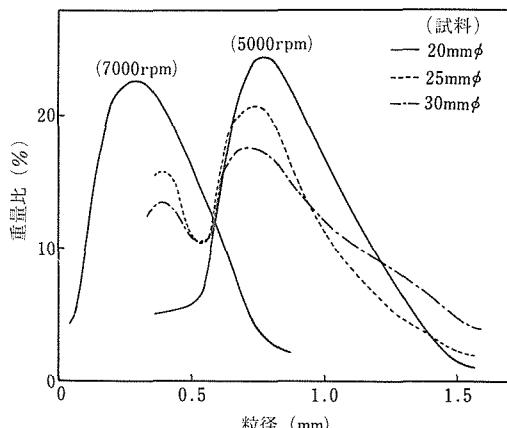


図12 回収 Ti 粒子の粒径分布

(2) 粒子の粒度分布

図12に試料径 20~30mm, 試料極回転数 5000~7000 rpm で回収された Ti 粒子の粒径分布を示した。同試料径では、回転数の増加に伴い平均粒子径は減少する。また同じ回転数では、試料径が大なるほど平均粒子径は小さくなるが顕著ではない。しかし収率は減少する。回転電極法により得られる粒子の粒径分布は比較的シャープであるが、粒径の大きな側に尾をひく傾向がみられた。

3. 3 粒子の懸濁状態

流体中の金属粒子の懸濁状態は、流体の速度・密度・粘性係数、粒子の密度・粒度・装入量などの影響を受け複雑に変化するため、定量的な取り扱いが困難である。ここでは、水モデル及び溶融塩中での Ti 粒子の懸濁状態を直接観察し、その際攪拌羽根の回転数とシャフトにかかるトルクを測定し、懸濁状態の変化を半定量的に把握することとした。内径 75mm の石英円筒容器内に径 73mm、幅 20mm の Ti 製パドル型 4 枚羽根を挿入し、水あるいは $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 溶融塩中で Ti 種粒子(平均粒径 ~ 1 mm) 60~300g を攪拌し観察した。

図13に攪拌羽根回転数とトルクの関係の一例を示した。190 rpm までは、トルクは回転数の上昇とともに一様に増加する。しかし、110 rpm 以下では懸濁状態は不均一で、攪拌羽根の近傍でのみ粒子が浮遊懸濁している。120 rpm 以上になると円周方向に一様な電解に適した懸濁状態が観察される。190 rpm 以上では流体内全体に粒子が浮遊懸濁し、懸濁濃度が著しく減少するため電解には適さない。同時にトルクの減少がみられる。120~190 rpm の懸濁層は高さ方向には均一でなく、底部から約 3 mm 高さまではゆるやかな回転運動、3~15 mm 高さでは回転羽根の周速度にほぼ等しい回転

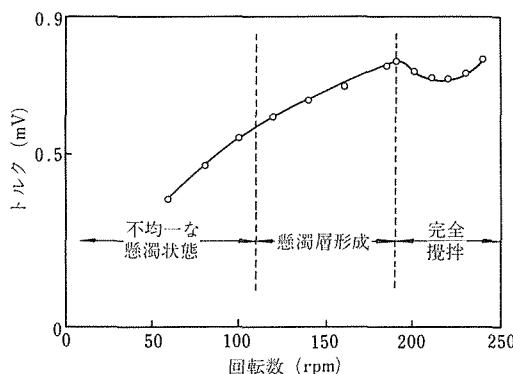


図13 回転数とトルクの関係

運動、15 mm 以上でサインカーブ類似の運動が観察された。溶融塩中では溶融温度 850 °C まで粒子の焼結は起らなかった。

3. 4 懸濁電解実験

3. 4. 1 実験方法

(1) 電解槽

図14に覗き窓を持つニクロム線炉を用いた実験装置の概要を示した。電解浴 750 g を収める容器は内径 75 mm、高さ 500 mm の透明石英製ルツボで、開口端にベークライト製フランジを取り付けた。ベークライト製の蓋にガス (He, HCl) 導入・排出管、試料装入管、熱電対保護管、円筒型の陽極を固定した。陰極は外径 15 mm のステンレス管の先端に接続した Ti 製 4 枚攪拌羽根とし、カーボンブラシにより電流を供給した。

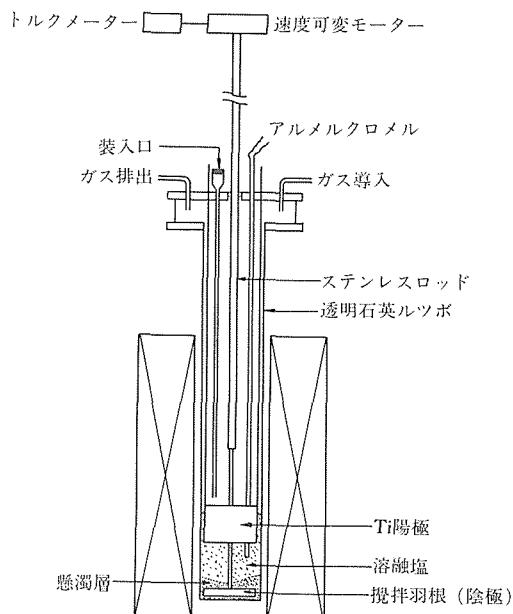


図14 電解槽の概略図

(2) 溶融塩の調整

用いた浴塩は、試薬特級の NaCl , KCl , MgCl_2 及び TiCl_4 の Ti 還元による TiCl_3 である。溶媒塩は個々に石英ルツボ内で最高 550 °C まで加熱しながら真空乾燥した。乾燥終了後の塩は、乾燥 Ar 雾閉気のグローブボックス内で所要量混合し、予備電解槽に装入した。予備電解槽内では、浴塩を真空溶解後 HCl ガス吹込みにより脱水処理し、周期反転電流による予備電解にて浴塩中の Ti の平均原子価を 2.2~2.3 として本電解に供した。

3. 4. 2 実験結果

図15に電解の経過の一例を示した。この例では、浴温度700°C, Ti粒子装入量255g, 搅拌羽根回転数150 rpmで総通電量は46Ahrである。電流値を1A(電流密度: 槽断面積に対して $2.3\text{A}/\text{dm}^2$), 5A, 10Aに増加させると槽電圧は0.21, 0.59, 0.84Vに上昇するが、一定電流下では電解の進行とともに槽電圧は徐々に減少し安定になる。一方回転トルクも安定し、懸濁状態が良好なことを示している。陰極電位は槽電圧と相似した変化を示すが、陽極電位はほぼ一定に保たれ、電解反応の抵抗が陰極側で減少していくことを示している。電解初期にトルクが不安定なのは、ルツボ底と搅拌羽根の間に粒子が巻き込まれていたためと考えられる。

電解後のTi粒子の断面顕微観察により、Ti粒子表面にTiが析出し成長していることが認められた(写真2)。しかし、陽極電流効率70%に対し陰極のそれは21%と低く、Ti粒子に対するそれは、粒子の溶解減、ハンドリングロスを見積っても数%に過ぎなかった。

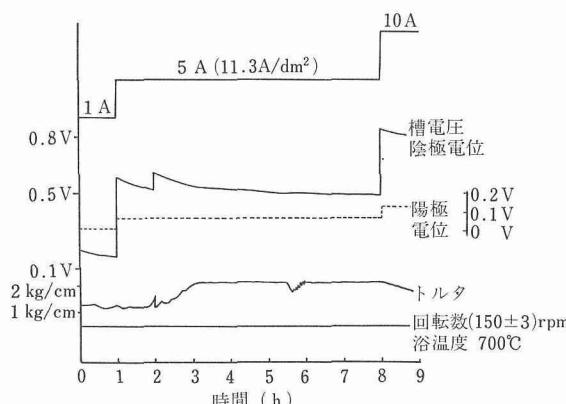


図15 電解の経過

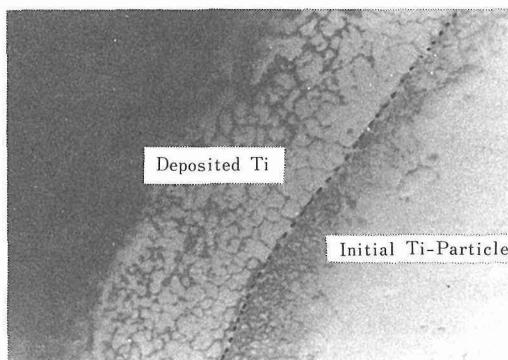


写真2 粒子表面に析出したTi層

3. 5 小括

- 1) 回転電極法により球形Ti粒子を製造し、この粒子を用いることにより850°Cまで焼結を起さずに安定な懸濁状態が得られた。
- 2) 上記の結果を踏まえた懸濁電解実験により、Ti粒子表面で電解反応が起こり、粒子が成長することを確認した。

参考文献

- 1) Runnalls, O. J. and Pidgeon, L. M.: J. Metals, 4 (1952), 843.
- 2) Shah, V. D. et al: J. Less-common Metals, 57 (1977), 109.
- 3) 香川、大野: 日本金属学会誌, 38 (1974), 581.
- 4) Ranz, W. E. and Marshall, Jr. W. R.: Chem. Eng. Prog., 48 (1952), 173.
- 5) Klemm, W. and Tilks, W.: Z. anorg. allgem. Chem., 207 (1932), 161.
- 6) JANAF Thermochemical Tables, 2nd Ed. NBS (1971).
- 7) O. クバシエウスキー他: “金属熱化学” 4th Ed. 産業図書 (1968).
- 8) 化学便覧(応用編), 日本化学会(1980).
- 9) 石川ら: 日本化学会誌, 1979, p. 1457.
- 10) Wilkinson, J. A. E.: Trans. Inst. Min. Met., 81 (1972), 157.
- 11) 亀谷 博, 森中 功: 日本鉱業会誌, 89 (1973), 165.
- 12) Kametani, H. and Ogawa, Y.: Erzmetall, 31 (1978), 175.
- 13) Herring, C.: J. Appl. Phys., 21 (1950), 301.

研究発表

- (口頭)
- 1) 先端溶融法による四沃化チタンの連続熱分解, 長谷川良佑, 亀谷 博, 日本鉱業会, 57.4.
 - 2) 四沃化チタンの連続熱分解によるチタン丸棒の製造, 長谷川良佑, 亀谷 博, 日本鉱業会, 58.4.
 - 3) 沃化チタンの熱分解及び塩化チタン/沃化チタン転換を含むチタンの連続製錬, 長谷川良佑, 亀谷 博, 日本鉱業会・特殊金属分科研究会, 59.10.
- (特許)
- 金属粒子の製造法, 特願56-149453, 58.12.27.

溶接境界部の強化に関する冶金的研究

経常研究

溶接研究部

北原 繁, 渡辺健彦, 雀部 謙, 岡根 功*

昭和55年度～昭和57年度

要 約

溶接部は、本来、種々の不連続性を有し材料の強度を低下させる要因の一つになっている。従って、これら不連続性に起因する脆弱部の現象を解明し強化することは、溶接部の信頼性を確保するために重要である。

本研究では、接合界面での諸現象のうち性能劣化に関与する因子を抽出してその発生機構及び強化法を冶金的見地より検討し、溶接境界部の強化に関する基礎資料を得るために、下記項目について研究を実施した。

(1)高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れに関する研究

溶接部に発生する割れの多くは、水素によって生じる低温割れであり、最も重大な欠陥である。その生因究明は溶接研究における重要課題となっている。

本研究では、水素による割れが溶接金属に接した溶融線部の粗粒域に特に発生しやすいことから、熱影響部に生じる部分溶融現象と割れ発生特性との相関を検討した。

供試材には、熱影響部に部分溶融現象の生じやすいHY80鋼(3Ni-1Cr-0.4Mo鋼)を使用した。結果は次のようである。熱影響部における水素の放出は硫化物系介在物とマトリックスとの界面及び液化したオーステナイト粒界で多く観察された。最高加熱温度の上昇とともに、熱影響部における割れ形態はオーステナイト粒内割れから粒界割れへと転じ、さらに、水素添加時の引張強さも低下し、部分溶融域の増加と密接な相関性が認められた。

(2)ろう接継手の接合部の強化に関する研究

ろう接継手の欠陥生成原因の一つとして、表面張力流によるろうの不整流れに着目し、温度分布と不整流れとの関係を検討した。この結果、ろう接時の溶融ろうの自由表面の形状と温度勾配がある一定の条件を満すときには、溶融ろうは特異な流動現象を示し、それによって接合欠陥が生成し得ることが明らかになった。

(3)溶射皮膜の積層粒子境界部の強化に関する研究

溶射皮膜における積層粒子境界部の結合強化を主目的として、Ni基合金のガス及びプラズマ溶射皮膜に溶融法、焼結法及び加圧焼結法等を適用し、皮膜の性能向上に対するこれら強化処理の効果について検討した。その結果、焼結処理により皮膜は緻密化、均質化され、積層粒子境界部の結合性が著しく向上する。この現象は、特に、加圧焼結処理皮膜において顕著であることが判明した。

1 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れに関する研究

1. 1 緒 言

溶接部に発生する割れの多くは、水素によって生じ

る低温割れであり、最も重大な溶接欠陥である。そのため、その生因究明さらには防止対策の確立は溶接研究における重要課題であり、これまでに非常に多くの研究がある。それによれば、溶接低温割れの発生に影響する因子として、i) 金属組織 ii) 水素の存在 iii) 引張応力の存在 等が挙げられており¹⁾、これらが同時にある程度満たされた時に割れが発生することが

*現在 豊橋技術科学大学

認識されている。このうち、ii) と iii) の因子に対しでは、それらの存在がなければ割れは生じないということは容易に肯定できるので、これらの点については他の研究にゆだねるとして、ここでは、i) の因子に関連して検討を行った。

水素による低温割れが、溶接金属に接した溶融線部(ボンド部)の粗粒域に特に発生しやすいことから、本研究では、融点近傍の温度に加熱されることによって熱影響部に生じる部分溶融現象と水素による割れとの関連性を検討した。

1.2 供試材ならびに実験方法

供試材としては、溶接を行った際に、熱影響部に部分溶融現象が起こりやすいHY80鋼(3Ni-1Cr-0.4Mo系鋼)を使用した。供試材の化学組成及び機械的性質を表1に示す。試験片の形状・寸法は図1に示すとおりであり、中央部の板厚は0.5mmである。図中の矢印は圧延方向()と板厚方向(Z)を示している。

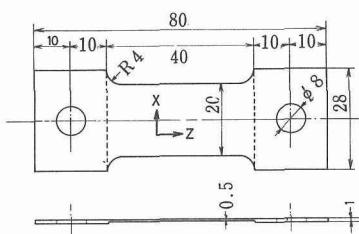


図1 試験片の形状・寸法

再現熱影響部は、試験片の中央部に鏡面研磨を施した後、アルゴン雰囲気炉内に装填し、直接通電によって急速加熱熱サイクルを付与して作製した。加熱速度は140°C/secであり、最高加熱温度は主として1410°C, 1430°Cと1450°Cとし、冷却は加熱電源を切って放冷した。

上記の熱サイクルを付与した試験片を試作した引張型の水素脆化割れ観察装置に装着した後、陰極電解法によって水素の添加を行いながら、一定の引張速度(4.33×10^{-2} mm/min)で負荷し、水素の放出及び割れの発生・伝ば等の様子を金属顕微鏡によって観察した。その際、荷重-伸び線図を記録し、割れ発生荷重等を測定した。なお、引張負荷の開始時期は、裏面から添加した水素が0.5mm厚の試験片を透過して、それが表

面に観察され始めた時点とした。試験片の中央部表面にはグリセリンを塗布して水素を気泡として観察した。また、電解液には5%硫酸水溶液を使用し、陽極電極には白金を用い、電流密度は0.3A/cm²とした。

1.3 実験結果及び考察

1.3.1 水素の放出箇所ならびに放出量の経時変化について

最初に、板厚0.5mmの試験片の表面からの水素の放出箇所を観察した。入手のままの母材について、水素の放出箇所を写真1に示す。細長く圧延方向に延ばさ

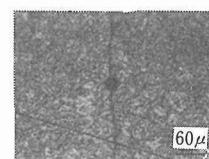


写真1 HY80鋼母材での水素の発生場所

れた介在物(分析の結果、MnS系介在物と判定された)。以後、硫化物系介在物と称し、介在物としてはこの硫化物系介在物についてのみ着目する)部での水素放出が観察される。水素の放出場所は、写真では判然としないが、詳細に観察すると、主として硫化物系介在物とマトリックスとの境界部であった。なお、水素気泡は写真中で黒い丸になって見える。また、写真2には最高温度1430°Cに加熱した場合の水素の放出箇所を示す。

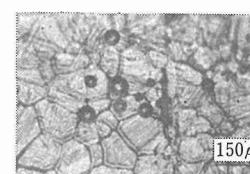


写真2 1430°Cに加熱された熱影響部での水素の発生場所

熱腐食のままの組織であるが、水素は液化した硫化介在物近傍あるいは液化したオーステナイト粒界部で放出する傾向にあり、これらはSavageら²⁾及び本間³⁾が実際の溶接部で観察した結果と一致している。水素の放出を直接観察した他の例としては、下田ら⁴⁾や大野ら⁵⁾の報告があり、彼らは介在物とマトリックスとの境界部や粒界三重点等からの水素の放出例を報告している。

表1 供試材の化学組成及び機械的性質

	C	Si	Mo	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Y.S. kgf/mm ²	T.S. kgf/mm ²
HY80	0.10	0.25	0.56	0.011	0.006	0.11	2.94	0.67	0.38	77	87

次に、引張負荷を連続的に加えた場合の試験片表面からの水素の放出速度の経時変化あるいは応力の増加に伴う変化の一例を図2に示す。縦軸は試験片表面からの水素放出速度を示し、横軸は引張負荷開始後の経過時間を示す。図は最高温度1430°Cに加熱した場合の例である。負荷開始後、10~15分位(荷重では約100~

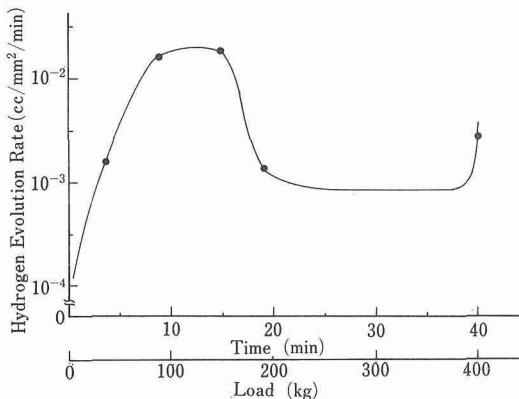


図2 1430°Cに加熱された熱影響部での水素の放出速度の経時変化

150kgf)で水素放出速度は極大値を示し、その後、時間の経過とともに減少し、しばらくその状態が続いた後、亀裂の生成に伴い再び水素放出速度が大きくなる傾向にあった。この傾向は、試験片の最高加熱温度の高低にかかわらず、ほぼ同じであった。ただ、負荷後、水素放出速度が極大となる時間は最高加熱温度が高い程、短時間側に移動する傾向が認められた。なお、亀裂の生成に伴い水素の放出速度が大きくなる傾向は菊田ら⁶⁾が電気化学的手法を用いて得られた結果と一致していた。図2に示した、水素の放出状況の観察例を写真3に示す。(a)は水素放出直後の状態、(b)は負荷開始後4分経過、(c)は15分経過、(d)は40分経過後の状態であり、亀裂が発生して、亀裂部からの水素放出が観察される。

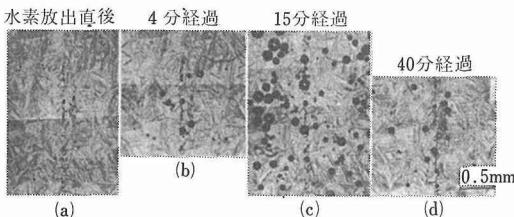


写真3 水素放出速度の経時変化の直接観察

水素の放出速度が、負荷後、時間の経過とともに、増加してピークを示して以後、放出速度が減少することは、ある荷重以上になると、鋼中に生じたミクロ的

な歪集中箇所へと水素が集積して行き、亀裂発生に必要なある臨界濃度以上になるまで表面からの水素放出量は減少する。その後、臨界値に達して、亀裂の発生に到ることを示唆している。

1.3.2 水素による割れの直接観察

再現熱影響部に水素を添加しながら、引張荷重を付加した際に発生する割れの様相を金属顕微鏡で直接観察した結果を次に示す。写真4は最高加熱温度が1410°Cの熱影響部の結果である。写真4の(a)に、負荷前の

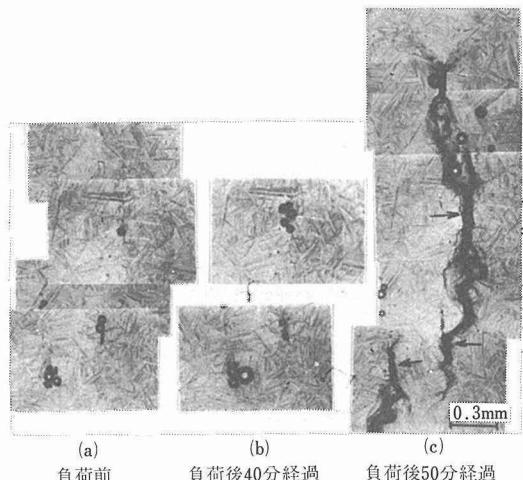


写真4 1410°Cに加熱された熱影響部での水素割れの直接観察

水素の放出箇所を示したが、硫化物系介在物部及び液化したオーステナイト粒界から水素が放出している。(本供試HY80鋼の場合、オーステナイト粒界の液化開始温度は高温顕微鏡による直接観察の結果、約1390°Cであった) (b)は負荷開始約40分後の状態である。(a)と同一箇所での水素の放出がより盛んになっている。(c)は負荷後約50分経過して、約65.6kgf/mm²の応力で割れの生じた状態である。割れは水素の放出が顕著であった硫化物系介在物部及び液化したオーステナイト粒界部(矢印)から発生して、これらの初期割れが大きな塑性変形を伴って互いに連なり、マクロな割れへと進展して行く様子が観察された。

次に、最高温度1450°Cに加熱して、硫化物系介在物部及びオーステナイト粒界に液化が顕著に生じた熱影響部における割れの観察結果を写真5に示す。写真5の(a)は割れ発生直後の様相である。割れ部には、写真4の最高加熱温度が低い場合に見られたような塑性変形がほとんど生じていないのが特徴的である。割れは多くの場合、粒界割れであるが、この粒界割れにも二

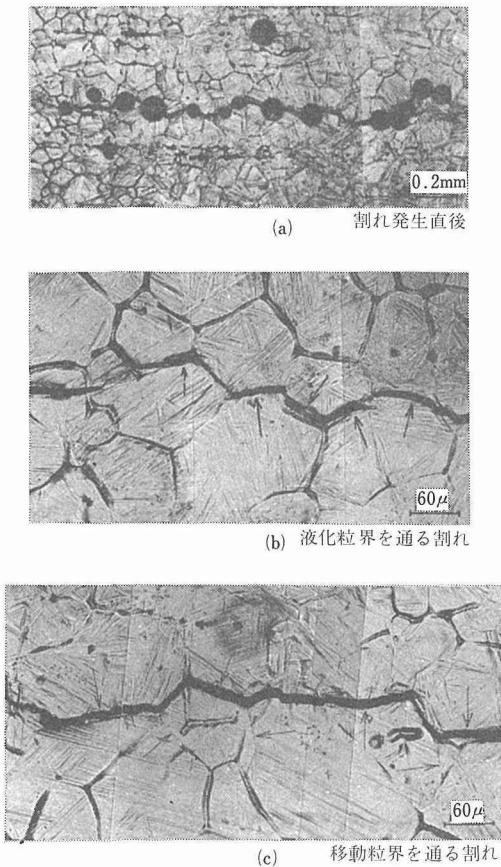


写真5 1450°Cに加熱された熱影響部での割れの観察

通りのタイプが観察された。一つは写真5の(b)に見られるような矢印で示した液化した粒界を通る割れと、もう一つは写真5の(c)に見られるような、一度液化した後に冷却途上で移動した粒界(矢印)を通る割れである。写真6は、やはり最高加熱温度が1450°Cの場合であるが、特に圧延偏析バンド(添加合金元素あるいは不純物等の偏析した圧延方向に延ばされている領域の意)部に液化が顕著に生じた熱影響部での割れの形態を示している。このような場合には、写真6の(a)に示したように、液化した圧延偏析バンド部からの水素の放出が盛んであり、そこから割れが発生している様子がしばしば観察された。(b)は実験終了後の割れ部の広域写真であるが、写真の左側に太く黒く見える液化した硫化物系介在物(矢印)近傍の液化した偏析バンド部では、それに沿った直線状の割れが発生しており、そこから離れるにつれて、わい曲した割れへと進展している様子が見られる。(c)と(d)は、写真(d)中のCとD領域の拡大写真であるが、(c)において、偏析バンドに移動

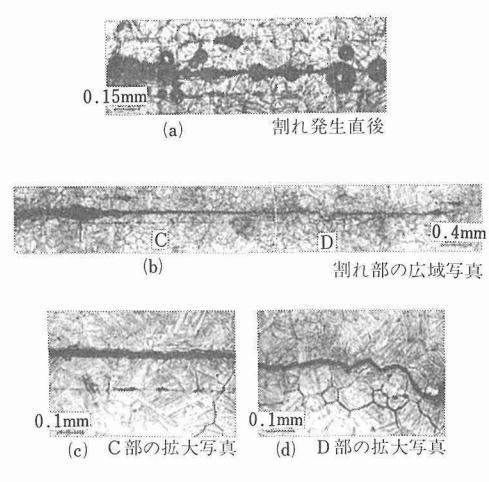


写真6 1450°Cに加熱され、バンド部での液化が激しい熱影響

を阻止された粒界を通る割れが観察される。また、(d)においては、最高加熱温度からの冷却途上で移動したオーステナイト粒界を通る割れが観察されており、やはり、この場合にも、写真5の場合と同様に、二通りのタイプの粒界割れが観察された。なお、写真5と6に示した最高加熱温度が1450°Cの熱影響部の場合、その引張強さは写真4に示した液化域の少ない場合に比して、かなり低下して約26kgf/mm²であった。

これまでに、最高加熱温度が1410°Cと1450°Cの熱影響部について割れの様相を観察してきたが、次にこれらの中間の温度1430°Cに加熱した熱影響部における割れの観察結果を写真7に示す。割れの発生は、水素の

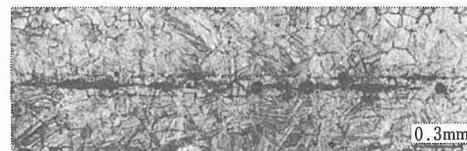


写真7 1430°Cに加熱された熱影響部での割れの観察

放出が活発で液化した硫化物系介在物を含む偏析バンド部及び液化したオーステナイト粒界部に起こり、その後、若干の塑性変形を伴い相互に連なって、粒界割れと粒内割れが混在したマクロな割れへと進展していた。図3は、この場合の荷重一変位線図であるが、曲線に少し変動の見られる約370kgfの荷重値(応力では37kgf/mm²)で液化部で初期亀裂の発生が観察された。なお、最高加熱温度が1410°Cと1450°Cの場合には、図3に見られるような荷重の変動は観察されなかった。その後、負荷の増加とともに、亀裂が進展して引張強

さは約48kgf/mm²であった。なお、引張強さは最高加熱温度が1410°Cと1450°Cの場合のほぼ中間の値であった。

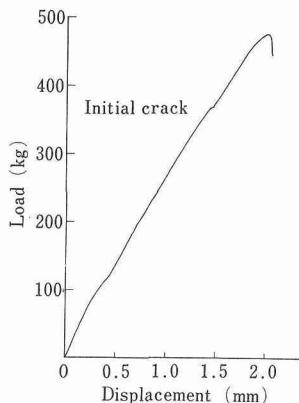


図3 荷重一変位線図

次に、最高温度1450°Cに加熱した熱影響部について、水素の添加を行わないで引張試験を行った結果、その引張強さは約108kgf/mm²であった。上述の水素添加時と比較して、水素の存在によって引張強さが大きく低下していることが判る。写真8に、最高加熱温度1450°Cの熱影響部を水素を添加しないで引張試験を行った際の試験片の表面組織を示す。熱腐食のままの組織

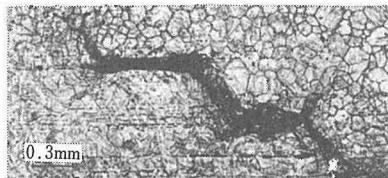


写真8 1450°Cに加熱された熱影響部での水素を添加しない時の割れ

であり、亀裂は硫化物系介在物部から発生して、大きな塑性変形を伴って、相互に連なっている様子が見られ、水素添加時と様相を異にしていた。

1.4 小括

HY80鋼を用いて、最高加熱温度を変えて熱サイクルを付与した再現熱影響部について、水素を電解チャージしながら一定の速度で引張った際の水素の放出状況、割れの形態や発生応力等について観察した。得られた結果は次のようである。

1) 水素の放出は硫化物系介在物とマトリックスとの界面及び液化したオーステナイト粒界で多く観察された。そして、その水素の放出量は引張負荷の増加に伴って極大値を示し、ある負荷以上で放出量は減少して、亀裂の発生直前から再び増加する傾向にあった。

2) 最高加熱温度を1410°C、1430°Cと1450°Cに変化さ

せた熱影響部について、水素を添加しながら引張った際の割れの様相を観察した結果、最高加熱温度1410°Cで部分溶融域の少ない熱影響部の場合には、一部液化した結晶粒界部と硫化物系介在物部から割れが発生して大きな塑性変形を伴い、ほとんどの場合、粒内割れを呈していた。最高加熱温度が1450°Cで部分溶融域が広く生じた熱影響部の場合には、割れは粒界割れの場合が多くなり、塑性変形はほとんど生じていなかった。また、最高加熱温度が1430°Cで部分溶融域の形成度合が前二者の中間の場合には、割れの形態も前二者の中間位であり、粒内割れと粒界割れが混在し、若干の塑性変形も生じていた。

3) 水素を添加することによって、熱影響部の引張強さは大きく低下したが、その低下の度合は最高加熱温度に依存し、加熱温度が高い程、低下度は大きくなることが判明した。

2 ろう接時の温度分布とろうの流れ

2.1 緒言

液体の自由表面に表面張力の勾配が存在すると、それによって生ずる表面圧力の差によって、液体の表面層は表面張力の大きい方へ移動する。この現象はマランゴニー効果と呼ばれ⁷⁾、溶融金属に対しても認められるものである。

表面張力の大きさは、液体の組成、及び温度によって変化するため⁸⁾、液体の自由表面に濃度差あるいは温度差が存在する場合、マランゴニー効果により液体の自由表面には濃度あるいは温度勾配を解消する方向に流れが生ずる。通常は温度差による自然対流（重力対流）が顕著に現れるために、表面張力流は無視し得る場合が多い。しかし、水平に静置された液体の自由表面や、宇宙空間のような微小重力下では無視し得ない結果を生むことがある。

一方、ろう接過程においては、加熱方法や継手形状等により接合部に温度勾配が生じる場合が多い。したがって、特殊な条件下ではろう接プロセスに対してマランゴニー効果を無視し得ない場合もあることが予想される。

このようなことから、ろう接の際の溶融ろうの自由表面に発生する表面張力流によるろうの流動について、いくつかのモデルを設定して検討した。なお、ここでは母材とろうとの冶金的反応は無視し得るものとし、濃度分布は均一であるとしている。

2.2 表面張力流

温度差に起因する表面張力の差によって生ずる表面

張力流は、液体の機械的な運動である「流動」によって運ばれる熱量と、量子論的な熱輸送現象である「伝導」によって伝達される熱量の比である無次元数によって特徴づけられる。この無次元数はマランゴニー数と名づけられ、次式で表される。

すなわち、表面張力流は液体の比熱 C_p 、密度 ρ 、温度当たりの表面張力変化 α 、温度差 ΔT 、代表長さ L 、熱伝導度 k 、粘性 η に依存する。同一液体では、温度分布と液体の形状のみに依存することになる。

表面張力に直接駆動されて動く液体は表面層だけであるが、その下の層も粘性により引きずられて動くので、表面層の流速が速ければ移動する液体の量は無視し得なくなり、いわゆるマランゴニー対流が発生する。対流は通常は液体が同一場所で循環する運動であるが、液体の動きが一方向だけで循環しない条件下では、表面張力流が一種のポンプ作用をし、液体は見かけ上全体が流動したような動きをする。

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 水平板上の液滴の流動

水平に静置された平板上の液滴の自由表面両端に温度差 $T_2 - T_1$ を持ち、 M_a がある一定値以上であると、図 4 に示すように、液滴表面には高温側から低温側へ向う表面張力流が発生し、液滴は低温側へ移動する。

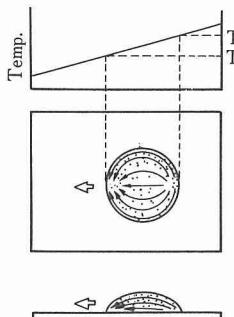


図4 水平平板上の液滴に
発生する表面張力流

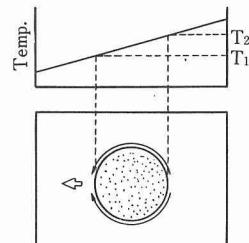


図5 水平平行二板間の液滴に発生する表面張力流

写真9は水平に静置した純ニッケル板の上に純銀をのせて真空中で溶融・凝固させたときの様子を示す。ニッケル板の大きさは、60×30mmである。(a)は温度分布を均一にして1,000°Cで2分間保持後、冷却したものである。次に、この試料の長手方向の一端を1,000°C(T_0)に、他端を1,080°C(T_0')にして6分間保持後、凝固させたものが(b)である。

表面張力流が発生するのは、 M_a が10³程度以上⁹⁾のときである。写真9(b)の場合、(1)式から、長手方向の

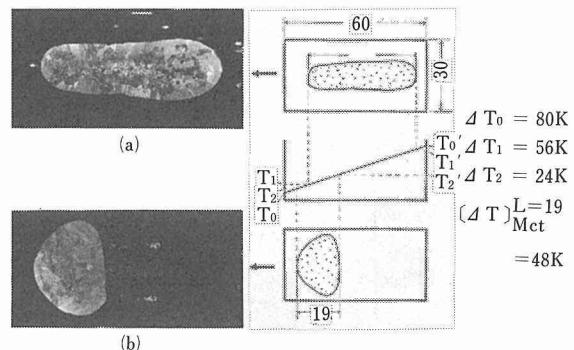


写真9 ニッケル板上の純銀の表面張力流による移動

温度差が 22°C 以上あれば $M_a > 10^3$ となる。したがって表面張力流が発生し、高温側から低温側へ溶融銀が運ばれた。

2. 3. 2 水平行二板間の液滴の流動

水平に静置された平行二板間の液滴の自由表面に温度差がある場合の一例を、図5に示す。自由表面は液体外周部のみであり、表面積は極めて小さい。

写真10は水平に静置した純ニッケルの平行二板間の

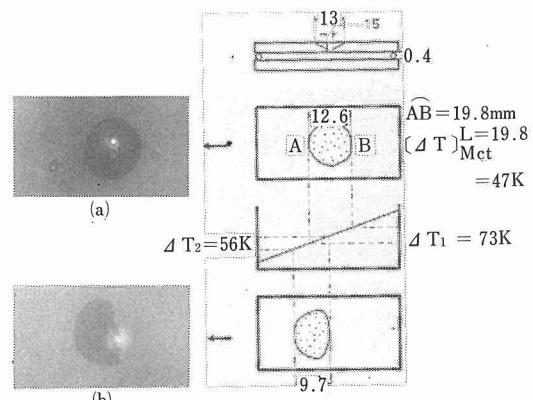


写真10 ニッケルの平行二板間の純銀の表面張力流による移動

純銀の動きである。(a)は温度分布を均一にし、上側の板の中央にある小孔(写真の白丸)から純銀を流入させて凝固したもののX線写真である。純銀は平行二板間ではほぼ円形になっている。(b)は(a)の試料を再び溶融させ、溶融銀の直径方向に約73°Cの温度差をつけて約6分間保持した後の状態である。写真(b)の場合、 $Ma > 10^3$ の条件を十分に満足しており、液滴外周の自由表面で高温側から低温側へ溶融銀が運ばれたことを示している。

2. 3. 3 パラフィンを用いたシミュレーション

ニッケル板と溶融銀の組合せにおいて、表面張力流によるポンプ作用で液体が全体として大きな変形及び

移動をすることが確認された。このような現象は実際のろう接過程においても発生しえるものと考えられる。特に複雑な形状や大型のものを真空炉あるいは雰囲気炉中でろう接する場合には温度勾配が生じやすいため、表面張力流による溶融ろうの流動が接合部の欠陥発生の原因になることが考えられる。

ろう接過程において欠陥生成の原因になると思われる流動様式をいくつか想定し、パラフィンを用いてシミュレーション実験を行った。流れの場の形状を相似にしてレイノルズ数を等しくすると、液体の種類が異なっても速度分布は相似になることが知られている¹⁰⁾。たとえば、純銀に対するレイノルズ数 $[Re]_{Ag}$ とパラフィンに対するレイノルズ数 $[Re]_{paraffin}$ を等しくなる条件を選べば、純銀の流れをパラフィンでシミュレートすることができる。

図6は、 $[Re]_{Ag} = [Re]_{paraffin}$ になる条件を示したもので、 ΔT は温度差、 L は代表長さである。すなわ

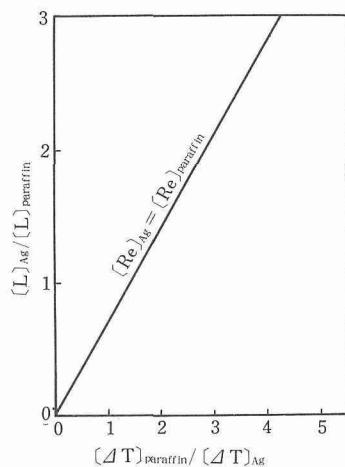


図6 純銀とパラフィンのレイノルズ数が等しくなる条件

ち、形状と寸法が同一の場合には、銀の場合の温度差の約1.4倍の温度差を与えると、銀の流れとパラフィンの流れが同じになる。

パラフィンを用いた流動実験の例を次に示す。

写真11は水平に静置されたガラス板上にパラフィンをのせ、ガラス板の長手方向に温度差をつけた場合の流動状態を示す。液体の流動に対する相似則を適用すると、写真9の純銀の場合の温度差30°Cに相当し、流動状態はかなり良く一致していると言える。

写真12は水平に静置したガラスの平行二枚間のパラフィンに温度差をつけたときの流動状態を示す。(a)では左が高温、右が低温であり、(b)では(a)に引き続き温度勾配を逆にしたものである。純銀の場合(写真10)に

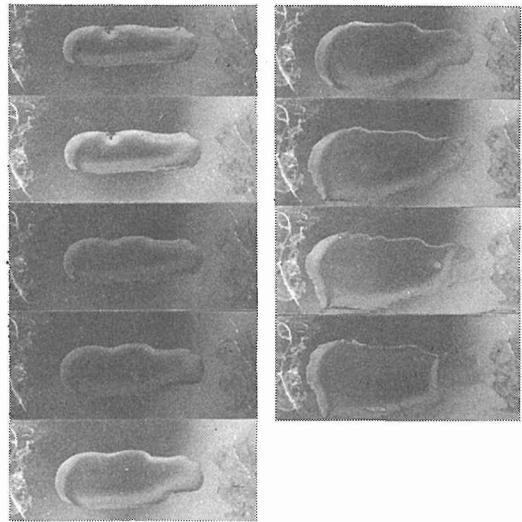


写真11 ガラス平板上のパラフィンの移動

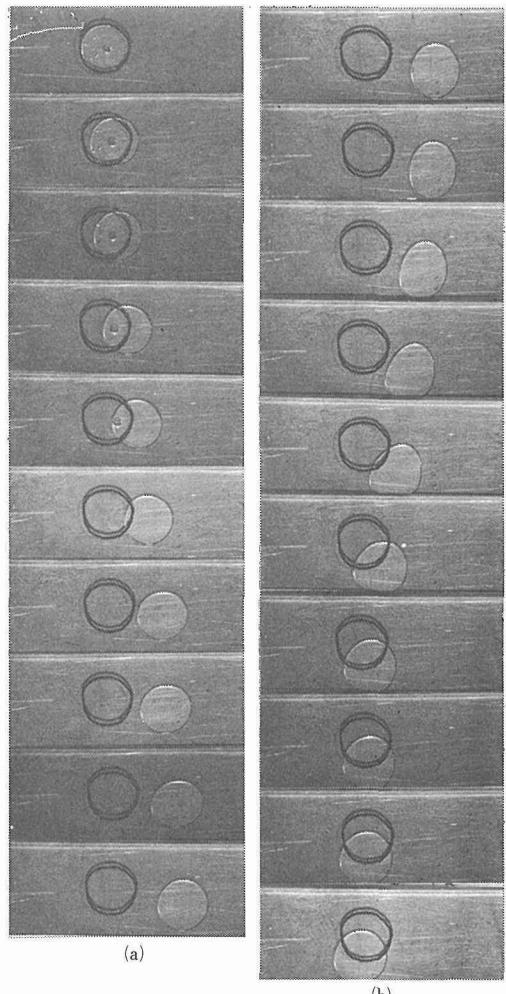


写真12 ガラスの平行二板間のパラフィンの移動

対してかなり動きが大きいが、純銀では酸化物等の不純物が自由表面に浮遊しやすいため、それによって表面流が妨げられるためと思われる。

写真13は、水平平行二板間の左の端にパラフィンを入れ、長手方向のパラフィン側が高温になるように温度差をつけたものである。高温側のパラフィンが表面張力流によるポンプ作用で低温側に運ばれるため、全体が低温側へ移動している。これは、純銀の場合に4分間で約40°Cの温度差をつけた場合に対応する。

写真14は、水平平行二板間に細長くパラフィンを置き、ガラス板の下にパラフィンを横切る方向に置いたりボン状の発熱体で局部的に加熱したときの様子を示す。発熱体の上は高温になるため、その部分の液体が低温部へ運ばれ、最終的には高温部で二つに分断されてしまう。これは、純銀の場合に約2分間に36°Cの温度差をつけた場合に相当する。

写真15は、水平平行二板の中央付近を線状に加熱しておき、長手方向に沿う一方の側からパラフィンを流入させた場合である。パラフィンは均一に流入させているが、高温部の液体は低温部へ運ばれるため、流入は不均一になり、高温部がくびれて最終的にはそこで分断される。これは、純銀では約140°Cの温度差をつけて約3分間経過したものに対応する。

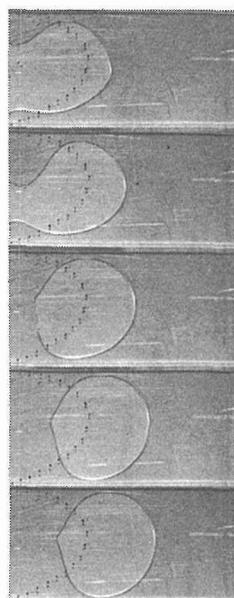
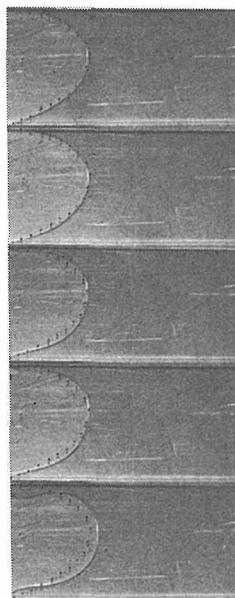


写真13 ガラスの平行二板間のパラフィンの移動、左が高温側

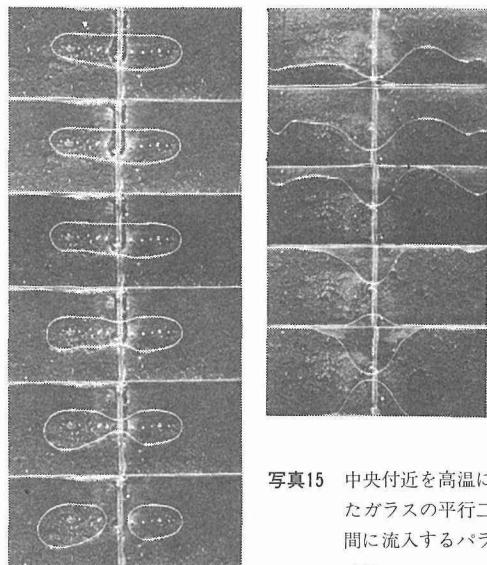


写真15 中央付近を高温にしたガラスの平行二板間に流入するパラフィン

写真14 ガラスの平行二板間のパラフィン、中央が高温

2.4 小括

これらの結果から、ろう接時の溶融ろうの自由表面の形状と温度勾配がある一定の条件を満すときには、溶融ろうは特異な流動現象を示すことがあり得ることが明らかになった。これらの流動の様子を代表的な型に分類すると、図4及び図5の他に、水平平行二板間の流動に対して図7～図9のようなモデルが考えられる。

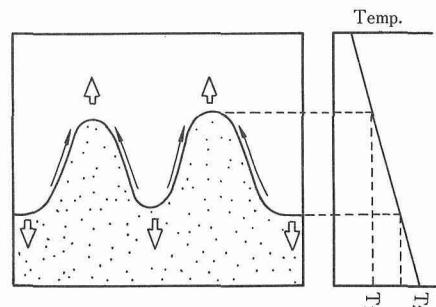


図7 自由表面の凹凸が増大する。

図7は自由表面が凸部を持ち、凸部に対して凹部の方が高温であるような温度勾配を持つ場合、凹部の液体は凸部へ運ばれるため、凹部はさらに深くなり、凸部はさらに突出する。温度勾配が逆であれば、凸部の液体が凹部へ運ばれ凹凸は小さくなる。

図8は自由表面の一部が高温である場合で、その部分の液体は低温部へ運ばれ、高温部は谷状になる。この

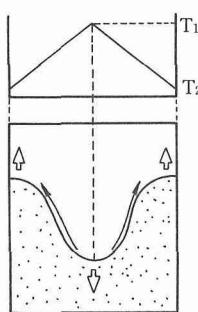


図8 自由表面に谷が形成される。

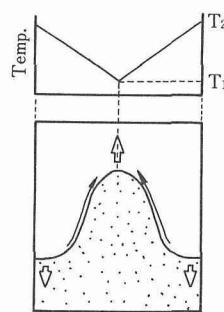


図9 自由表面に突起が形成される。

作用が著しい場合は、高温部で液体は分断される。

図9は自由表面の一部が低温である場合で、液体は低温部へ運ばれるため、突起ができる。

これらの流動現象は、ろう接時の接合部の欠陥生成の原因になり得るものと推定される。また、この現象を利用してろうの流れを制御することも考えられるであろう。

3 溶射皮膜の積層粒子境界部の強化に関する研究

3. 1 緒 言

溶射皮膜は、微細な溶融粒子の積層により形成されるため、皮膜内には気孔及び積層粒子境界に結合不良部が生成されやすい。溶射皮膜の緻密性、均質性及び結合性等の特性を向上させる方法として溶融法¹¹⁾、焼結法¹²⁾及び加圧焼結法¹³⁾等の強化処理技術があるが、これらのうち、加圧焼結法は、素材の材質変化及び熱歪等をほとんど発生させることなく皮膜強化が可能である特徴を有しているため、各種機器部材に対する合理的な表面被覆法として推奨されているものである。

本報告は、溶射皮膜の緻密化及び均質化等の特性、特に、結合性の向上を目的として、Ni基合金皮膜に、主として焼結法及び加圧焼結法を適用し、得られた皮膜について断面構造の観察、硬さ測定及び衝撃摩耗試験等を行い溶射皮膜の性能向上に対する強化処理の効果について検討した結果である。

3. 2 供試材及び実験方法

溶射材料として、耐摩耗性に優れ溶射溶融による被覆材料として実用されているNi基合金(Ni基Cr-B-Si系合金)粉末を使用した。溶射材料粉末の組成、粒度及び形状を、それぞれ、表2及び写真16に示す。また、溶射用素材は、厚さ6mmの軟鋼板(S S 41)である。

表2 Ni基合金粉末の組成、粒度(重量パーセント)

Ni	Cr	Si	B	Fe	C	Co	粒度(メッシュ)
73.2	14.0	4.5	3.0	4.2	0.6	0.5	145~325

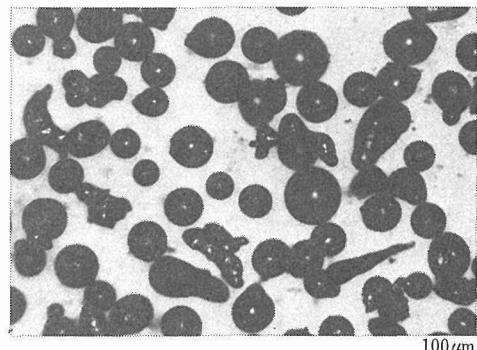


写真16 Ni基合金粉末の形状

溶射皮膜は、サンドブラスト処理(#36 SiC、空気圧490.3 KP_a)により粗面化した素材面に、Ni基合金を粉末式ガス溶射及びプラズマ溶射して形成した。皮膜厚さは約1mmである。

溶射皮膜の強化処理として、本実験では、真空中(9.3 mPa)での加熱(温度850, 900, 950°C)による焼結処理及び真空中(80 mPa)での加熱温度900°C、加圧力19.6 MPaの条件による加圧焼結処理を行った。また、比較のため、大気中での酸素ーアセチレン炎による溶融処理も行った。

溶射皮膜並びに強化処理皮膜の特性については、皮膜断面の光学顕微鏡観察により緻密化の状態を、また、皮膜断面内で無作為的に測定したマイクロビックース硬さのばらつきより皮膜の均質性を調べた。さらに、溶射皮膜の積層粒子境界部の結合性は、JISH 8664に規定されているプラスト衝撃摩耗試験に準じた方法により検討した。すなわち、溶射皮膜を直径22mmの孔を有するマスクで試験面以外の部分を遮蔽し、10.5 rpmで等速回転する円板上の直径304mmの円周上に固定して、皮膜面の垂直上方300mmの位置より647.2 KP_aの空気流で加速した粒度350~1190 μmの鉄粉(ISO G 5903に規定するG70, 100相当)を一定時間吹き付け、その間に減少した皮膜の重量を測定して摩耗速度を求めた。プラスト衝撃摩耗試験方法の概略を図10に示す。

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 細密性

Ni基合金のガス溶射皮膜及びこれの強化処理皮膜の

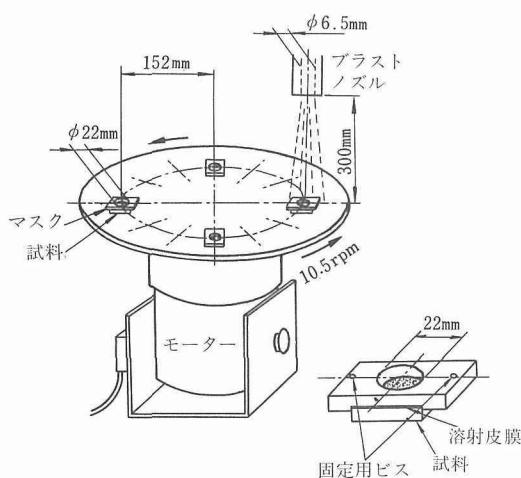
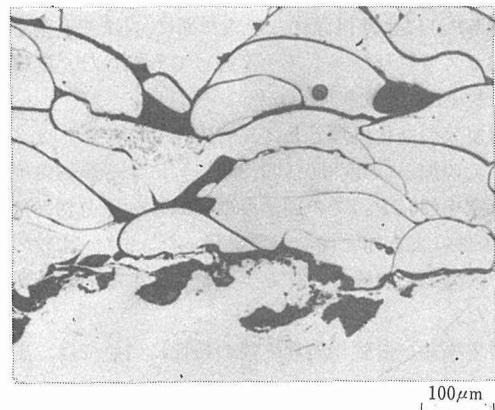
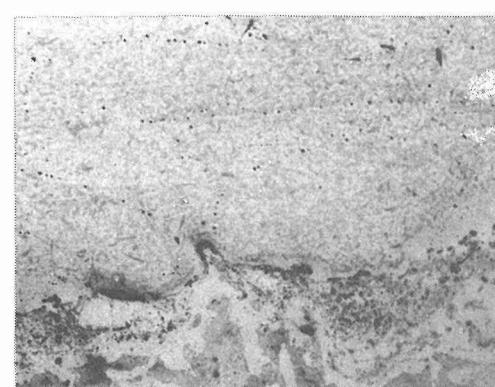


図10 プラスト衝撃摩耗試験の概略

断面構造を写真17に示す。



(a) 溶射のまま



(b) 焼結処理(真空中, 900°C 加熱)

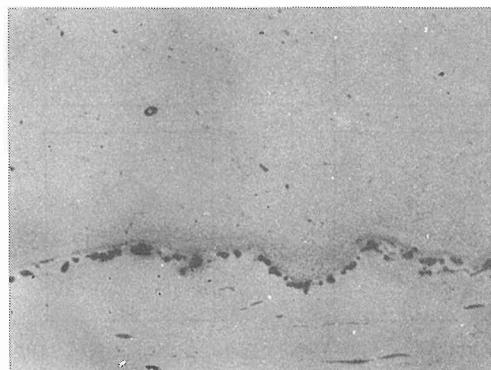
(c) 加圧焼結処理
(真空中, 900°C 加熱, 19.6 MPa 加圧) 100 μm

写真17 ガス溶射皮膜の断面構造

溶射のままの皮膜には、気孔及び積層粒子の境界部が明確に認められるが、これらは、焼結処理によりほとんど消滅し、積層粒子境界部に微小な気孔が残留する程度にまで緻密化されている。また、加圧焼結皮膜では、粒子境界部の微小気孔もほとんどみられず皮膜が一体化されている状態が観察され、皮膜の緻密化に対する加圧焼結処理の効果が顕著であることが判った。

強化処理による溶射皮膜の緻密化は、真空中での処理過程において、気孔中の気体が他の気孔及び積層粒子境界部の間隙を通って皮膜外に放出される結果、粒子の変形及び粒子間の密着が容易となり、相互の拡散が進行することによると考えられる。また、加圧焼結皮膜の緻密化が著しいのは、加圧によりこれらの現象がさらに促進されるためと考えられる。

3. 3. 2 均質性

表3は、溶射のままの皮膜及び強化処理皮膜の断面

表3 溶射皮膜の硬さ (マイクロビッカース/荷重200g)

	ガス溶射皮膜				プラズマ溶射皮膜	
	溶射のまま	焼結処理			溶射のまま	加圧焼結皮膜 900°C, 19.6 MPa
		850°C	900°C	950°C		
平均値 \bar{x}	775	639	625	739	773	758
標準偏差 σ	167	145	113	65	86	88
変動係数 ν	0.216	0.227	0.181	0.087	0.111	0.116
					Xi : 測定値	
					\bar{X} : 平均値	
					N : 測定点数	

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{N-1}}$$

$$\nu = \frac{\sigma}{\bar{X}}$$

について、マイクロビッカース硬さの平均値及び測定値より算出した標準偏差と変動係数を一覧したものである。

焼結処理したガス溶射皮膜では、温度の上昇に伴って硬さは高くなる傾向にあり、変動係数は小さくなっている。また、加圧焼結処理した皮膜の硬さはさらに高く、変動係数も小さくなっている。この場合、変動係数は、溶射のままの皮膜のそれに比していずれも著しく小さく、溶射皮膜が焼結及び加圧焼結処理により緻密化と同時に均質化されたことを示している。

一方、プラズマ溶射皮膜では、加圧焼結処理により、ガス溶射皮膜の場合に比べて変動係数が小さくなり、より均質化されている。これは、写真18に示す皮膜断面の元素分布状態が均一であることからも理解される。

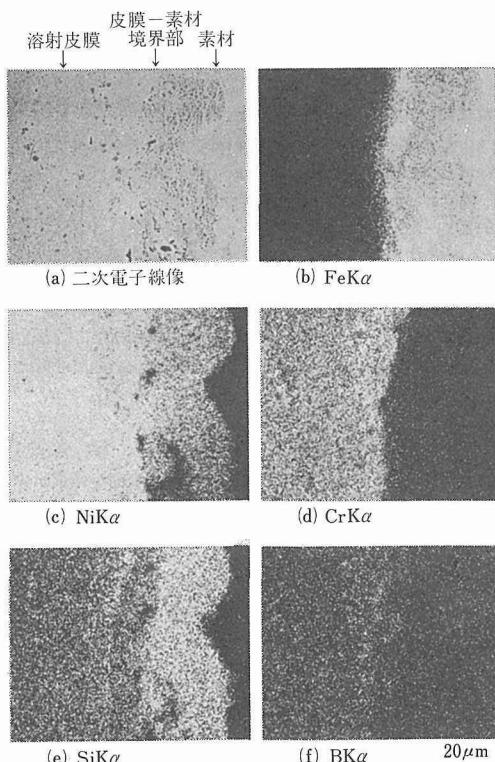


写真18 プラズマジェット溶射皮膜断面の元素分布
(加圧焼結処理)

3.3.3 結合性

Ni基合金のガス溶射皮膜及びこれを焼結処理した皮膜のプラスト衝撃摩耗試験結果を図11に示す。衝撃摩耗速度は、溶射のままの皮膜において著しく高いのに

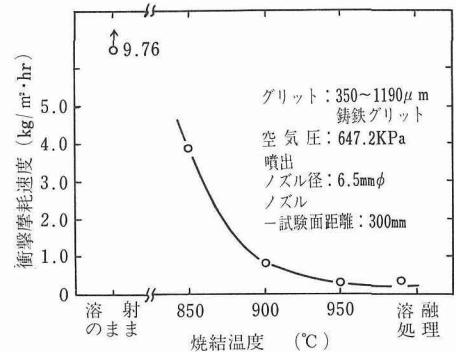


図11 ガス溶射皮膜のプラスト衝撃摩耗試験結果(焼結処理)

対し、焼結処理皮膜では、温度の上昇に伴って低くなり、900℃以上では溶融処理皮膜の場合とほぼ同等の摩耗性を示している。この現象は、写真19に示す摩耗痕の状態から、溶射のままの皮膜では、積層粒子の脱落による摩耗が支配的であるのに対し、焼結処理皮膜では、引っかきによる摩耗であることによるものと考えられる。

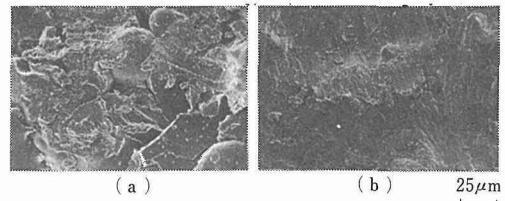


写真19 ガス溶射皮膜の摩耗痕
(a)溶射のまま
(b)焼結処理(真空中, 900℃加熱)

表4 溶射皮膜の衝撃摩耗速度

(kg/m²·hr)

ガス溶射皮膜		プラズマ溶射皮膜	
溶射のまま	加圧焼結処理 (900℃, 19.6MPa)	溶融処理 (980℃)	溶射のまま
9.76	0.25	0.50	6.86
			0.10

表4は、ガス及びプラズマ溶射皮膜とこれらの加圧焼結処理皮膜について行ったプラスト衝撃摩耗試験結果である。加圧焼結処理皮膜では、溶射のままの皮膜に比べていずれも摩耗性の向上が顕著に認められる。また、ガス溶射皮膜の焼結処理皮膜に比べても摩耗速度は低く、優れた耐衝撃摩耗性を示している。溶射皮膜の強化処理による衝撃摩耗性の向上は、積

層粒子境界の結合が強化されたことによるものであり、溶射皮膜の焼結及び加圧焼結処理は、皮膜の結合性向上に有効であることが判明した。

3. 4 小 括

溶射皮膜の緻密化及び均質化等の特性、特に、結合性の向上を主目的として、Ni 基合金のガス及びプラズマジェット溶射皮膜に溶融法、焼結法及び加圧焼結法を適用し、皮膜の能性向上に対するこれら強化処理の効果について検討した。その結果、Ni 基合金の溶射皮膜は、焼結処理により緻密化、均質化され、積層粒子境界部の結合性が著しく向上する。この現象は、特に、加圧焼結処理皮膜において顕著であることが判明した。

参 考 文 献

- 1) 例えば、福垣道夫、伊藤慶典：高張力鋼・低温用鋼の溶接、産業出版社、(1978), 104.
 - 2) Savage, W. F. et al : Welding, J. 55 (1976), 276-S-283-S
 - 3) 本間弘之：溶接冶金研究資料、WM-454-73, (1973), 1-32.
 - 4) 下田秀夫他：溶接学会誌、35 (1966), 1195-1202.
 - 5) 大野恭秀他：鉄と鋼、60 (1974), 1373-1380.
 - 6) 菊田米男他：溶接学会誌、46 (1977), 1004-1011.
 - 7) Marangoni, C. : Ann. Phys. Chem., 143 (1871). 337.
 - 8) Beer, S. Z. : Liquid Metals Chemistry and Physics, Marcel Dekker, New York, (1972), 161.
 - 9) Schwabe, D. : J. Crystal Growth, 43 (1978), 305.
 - 10) Landau, L. D. and Lifshitz, E. M : Fluid Mechanics, Pergamon Press, (1959), 203.
 - 11) 蓮井 淳：溶射工学、養賢堂、(1969), 66.
 - 12) 蓮井 淳、北原 繁：日本溶射協会誌、11 (1969), 324
 - 13) 北原 繁、岡根 功、蓮井 淳：溶接学会誌、41 (1972), 925.
 - 2) 高張力鋼溶接熱影響部における応力除去焼鈍割れについて、渡辺健彦、W. F. Savage, 溶接学会全国大会, 57. 4.
 - 3) 表面張力による溶融ろうの流動(I), 雀部 謙、岡根 功, 溶接学会全国大会, 57. 10.
 - 4) 表面張力による溶融ろうの流動(II), 雀部 謙、岡根 功, 溶接学会全国大会, 57. 10.
 - 5) 溶射皮膜の強化処理について、長谷川雅人、北原 繁、岡根 功、日本溶射協会学術講演大会, 56. 11.
 - 6) 複合溶射皮膜の加圧焼結処理、岡根 功、北原 繁、溶接学会全国大会, 57. 10.
 - 7) アルミ箔に溶射した膜の音響的特性、石田 守、百武 宏、北原 繁、日本溶射協会学術講演大会, 58. 11. (誌上)
 - 1) 高張力鋼溶接熱影響部における部分溶融域の形成について (第二報), 渡辺健彦、岡根 功, 溶接学会誌, 49 (1980), 305-308.
 - 2) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れと部分溶融 (第一報), 渡辺健彦、岡根 功, 溶接学会誌, 50 (1981), 657-663.
 - 3) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れと部分溶融 (第二報), 渡辺健彦、岡根 功, 溶接学会誌, 51 (1982), 309-314.
 - 4) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れと部分溶融 (第三報), 渡辺健彦、岡根 功, 溶接学会誌, 51 (1982), 837-843.
 - 5) A study on the Formation of Partially Melted Regions in Weld Heat-Affected Zone of High Strength Steel, T. Watanabe, Trans. Japan Welding Soc., 13 (1982) 19-29.
 - 6) せん断応力下におけるろう接縫手のろうの降伏、雀部 謙、岡根 功, 溶接学会誌, 51 (1982), 566-570.
 - 7) Ceramic base composite materials for powder spraying, Shigeru Kitahara, Isao Okane, Katsuyuki Shirai, Toshio Morimura, 10th International Thermal Spraying Conference Research Report, 80 (1983), 108.
- (特許)
- セラミック基複合粉末及びその製造法、北原 繁、岡根功、白井勝之、森村利男、特願昭55-134221、米国登録第4447501号、59. 5. 8.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れ、渡辺健彦、岡根 功、溶接学会全国大会, 55. 4.

圧接法における溶接条件の選定に関する研究

経常研究
溶接研究部
田沼欣司, 大橋 修
昭和55年度～昭和57年度

要 約

圧接法の多くは面状の継手を一度に形成させるため、他の方法に比べて高能率、高品質、少しづみ等の利点をもっている。しかし、母材の性質、表面状態、寸法形状等によって溶接諸条件が左右される。本研究ではこれらの諸因子を考慮した適正溶接条件を、フラッシュ溶接と拡散溶接を対象として、求めることを目的とした。

フラッシュ溶接では、フラッシュ過程が電気的過渡現象であるため、電源の諸特性の影響を受けるなど溶接条件因子が多く、最適条件の選択方法が確立されていない。本テーマは、フラッシュ現象を明らかにするとともに、フラッシュ過程の電流・電力と溶接継手の性能との関係を調べ、適正溶接条件を求める目的としている。供試材には板厚1.2mmの炭素鋼板を用い、等加速度方式によるフラッシュ溶接を行った。そして、溶接部の品質及びエネルギー効率の両面からみた適正フラッシュ溶接条件は、フリージングを発生しない条件範囲において、フラッシュ過程の電流・電力ができるだけ大きくなるような条件である。すなわち適正フラッシュ条件はフリージングの発生条件に近いところにあることを明らかにした。

拡散溶接では、 γ' 析出強化型Ni基鉄造合金をインサート金属を挿入、溶融し、等温凝固させて接合する液相インサート拡散溶接について検討した。Ni基鉄造合金の継手の常温・高温引張性能は母材並みであるが、クリープ破断性能は母材より劣ることが報告されている。しかし、継手のクリープ破断性能が母材並みでない原因は明らかでない。そこで、接合部での γ' 量及び介在物に着目し、これら因子の継手のクリープ破断性能への影響について検討した。TM-49及びMar M-247合金を用いて検討した結果、継手のクリープ破断性能は接合部の γ' 量の他、介在物の量にも影響される。そして、接合部の介在物の量を低減させるには、酸素と親和力の強いAl、Ti及びHfを含まないインサート金属を使用しなければならない。Al、Tiなどの γ' 形成元素を含まないインサート金属を用いた場合、溶体化処理温度で24h加熱すれば、接合部の γ' 量は母材の90%以上となり、継手のクリープ破断時間は、母材の約半分にまで向上することを明らかにした。

1 フラッシュ溶接について

1.1 はじめに

板厚1.2mmの炭素鋼及びステンレス鋼のフラッシュ溶接時のフラッシュの発生と消失の時間的割合、フラッシュ発生回数と溶接諸条件との関係についてはすでに報告した¹⁾。本報は、フラッシュ現象が溶接結果にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを目的とし、フラッシュ過程の電流、電力を測定するとともに溶接諸条件及び溶接継手の機械的性質との関係について検討した。

1.2 供試材及び実験方法

本実験に用いた鋼板 (SPCC及びS45C) の組成、試験材の寸法・形状、フラッシュ溶接機 (タイプAは低内部インピーダンス形、タイプBは高内部インピーダンス形の特性をもっている)、溶接条件範囲等は前報と同じである。フラッシュ過程の電流・電力は、まず電極間電圧と2次回路に挿入した小形シャントの出力をデータレコーダに記録したのち、A/D変換器を経てマイクロコンピュータによって求めた。溶接継手の機械的性質は溶接部の両面のばりを除去したのち、JIS Z 3126 (突合せ溶接継手の反復曲げ試験方法) に準じ評

価したほか、溶接部を曲率半径10mmのジグに沿って90度曲げた際に生じた割れの全長と溶接長(板幅)との比率によって評価した。

1. 3 実験結果及び考察

1. 3. 1 フラッシュ過程の電流・電力

フラッシュ過程の電流波形について前報では短絡相、フラッシュ相及び開路相と時間的に三つに区分した。本報では図1のように位相角が θ_1 ～ θ_3 の電流を短絡相の電流と呼び、フラッシュ相と開路相を含む θ_2 ～ θ_3 の電流をフラッシュ相の電流と呼ぶことにし、両者を合わせたものをフラッシング電流として表している。図2は、溶接用変圧器がタイプA、2次無負荷電圧(以下、 V_{20} と表す)が4Vの場合(以下、A-4.0と表す)のフラッシュ過程後半の各半サイクルの短絡相のピーク電流 I_{pb} 及びフラッシュ相のピーク電流 I_{pf} を示したものである。両電流ともかなりの変動があるが、各半サイクルの最大値は短絡相においてほとんど発生している。そして、各平均値は4.05kA及び2.85kAで明らかに短絡相の方が大きい。図3はフラッシュ過程後半の各半サイクルのピーク電流の平均値 \bar{I}_p と V_{20} との

関係を示したもので、低電圧領域では短絡相及びフラッシュ相の値とも V_{20} の影響を大きく受けているが、約6V以上ではあまり影響されていない。そして、本実験において、 I_{pb} と I_{pf} がほぼ等しくなるのはタイプAで V_{20} が約5V、タイプBでは6～7Vであり、電気回路の特性に依存している。更に、プラテンの加速度及び試験材の板幅の増大によって I_{pb} と I_{pf} は増大する傾向を有しているが、増加率は I_{pf} よりも I_{pb} の方が大きいという結果が得られている。

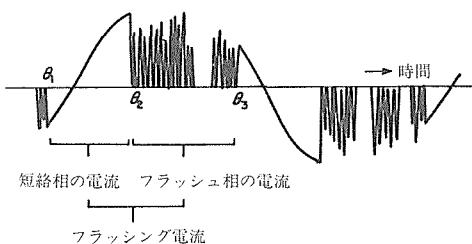


図1 フラッシュ電流波形の模式図

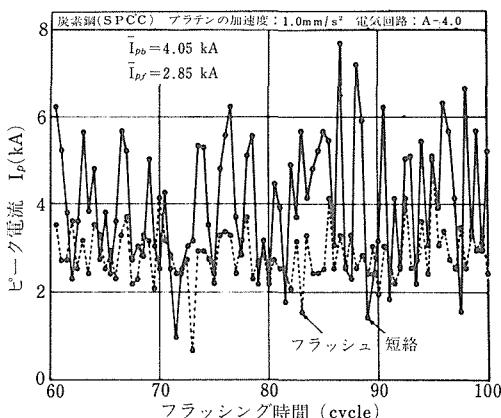


図2 フラッシュ過程後半の各半サイクルの短絡相のピーク電流及びフラッシュ相のピーク電流

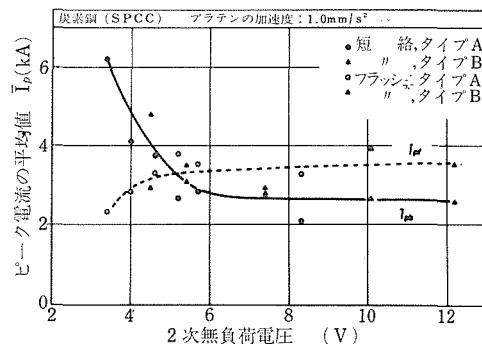


図3 フラッシュ過程後半の各半サイクルのピーク電流の平均値と2次無負荷電圧との関係

図4は、A-5.7の場合の各サイクルのフラッシング電流の実効値を示したものである。フラッシング電流は初期に急増するが、20サイクル付近から減少し始め、後半にはほぼ一定の値になっている。図中の破線は、フラッシュ時間を T_1 、 T_2 及び T_3 に分けた場合の各期間のフラッシング電流の回帰直線を表したものである。なお、 T_3 における平均電流 \bar{I}_p 、標準偏差 s 及び変動率 v を図中に示した。このような電流の時間的変化の傾向は V_{20} の異なる条件においてもほぼ同様であることを確認している。本実験では等加速度方式を用いているためフラッシング時間の中間点においては全フラッシュ代のうち残りの3/4がほぼ一定の電流によってフラッシングされていることになる。このフラッシュ過程の後半は、アセット過程とともに溶接部の品質を決定する重要な時期と考えられるので、その電流及び電力について次に検討する。

図5はフラッシュ過程の末期の実効電流と V_{20} との関係である。フラッシング電流の実効値は棒グラフの全長で表しており、図1で定義したように短絡相の電流の実効値(ハッチングの部分)とフラッシュ相の電流の実効値から成ることを意味している。 V_{20} の低下に伴ってフラッシング電流は徐々に増大しているが、

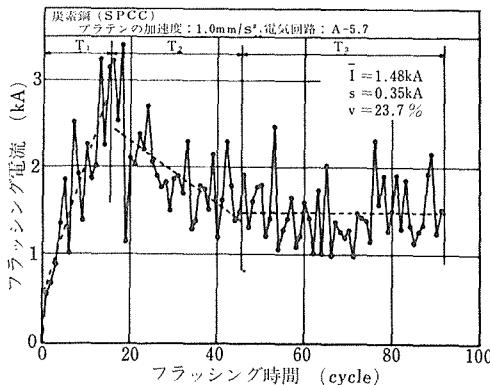


図4 各サイクルのフラッシング電流の実効値の時間的変化

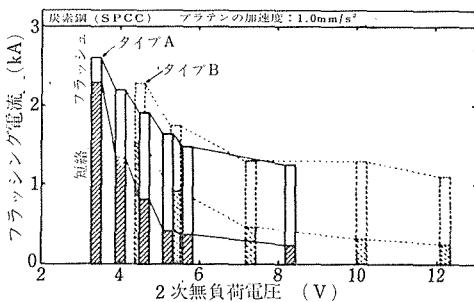


図5 フラッシュ過程後半でのフラッシング実効電流と2次無負荷電圧との関係

短絡相の電流の占める割合が著しく増大し、やがて短絡相の電流のみのフリージング現象を起こすことが推測できる。ところで、タイプAとBは V_{20} に対し同じような傾向を有しているが、両者の電流間には多少の差が認められる。これは横軸に無負荷電圧を用いたためであり負荷電圧で整理するならばその差はかなり小さくなるものと思われる。図6は溶接機から試験材に与えた電力と V_{20} との関係である。フラッシングに必要な電力は電気回路の特性及び V_{20} にほとんど無関係に約5kWとなっている。この結果は、単位時間当たりの金属の飛散量が本実験範囲内で一定になっていることによるものであり、アルミニウム合金の場合の一次側入力が V_{20} に影響されないという結果²⁾ともよく一致している。しかしながら、フラッシング電流と同様に電力を短絡相とフラッシュ相の電力とに分けた場合、両電力の割合が電気回路特性及び V_{20} によって著しく影響を受けていることがわかる。すなわち、 V_{20} が低いほど、またタイプAよりもBの場合の方が短絡相の電力の占める割合が大きくなっている。換言するなら

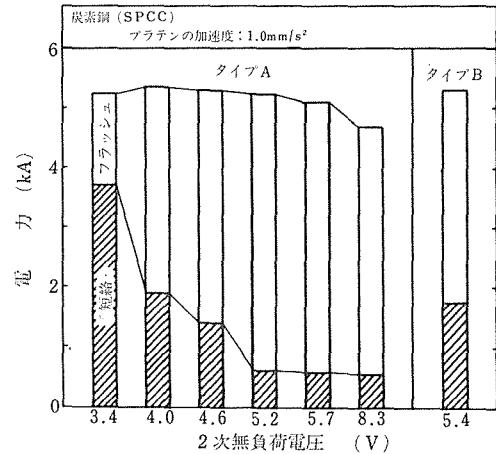


図6 フラッシュ過程後半における電力と2次無負荷電圧との関係

ば2次短絡電流の小さい電気回路ほど短絡相の電力が増大することを物語っている。フラッシュ過程の試験材の端面の状況を知ることは困難であり、本実験では一手段として短絡相における抵抗 $R\omega$ (Ω)を測定した。その結果から $R\omega$ は短絡相の発生時の位相角 θ_1 と時間 ωt によって次式で近似することができる。

$$R\omega = 0.002e^{-(\omega t - \theta_1)} \quad (1)$$

また、負荷電圧 V_2 が V_{20} の0.9倍であり、短絡相の期間内は正弦波形であると仮定すると、短絡相において試験材に投入される電力 P_b は次式で表すことができる。

$$P_b = \int_{\theta_1}^{\theta_2} v_2 \cdot i_b d\omega t = \frac{V_m^2}{R\omega} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin^2 \omega t d\omega t \quad (2)$$

ここに、 v_2 及び i_b は短絡相の電圧(V)及び電流(A)の瞬時値、 V_m は電圧の最大値(V)、 θ_2 は短絡相からフラッシュ相に移行する位相角である。図7は V_{20} に対する短絡相の電力の関係を(2)式による計算値と先の測定値とにより示したもので、それらの値がタイプA及びBともほぼ一致していることがわかる。なお、 θ_1 と θ_2 の値はフラッシュ過程末期の平均値を用いている。したがって、短絡相の位相角を測定することによってその電力を求めることができる。タイプBの短絡相の電力はタイプAのそれよりも常に大きく、特に5V付近では3~4倍に達している。

1. 3. 2 溶接継手の機械的性質

溶接継手の反復曲げ試験結果と V_{20} との関係は図8のとおりであり、アセット電流の有無にかかわらず

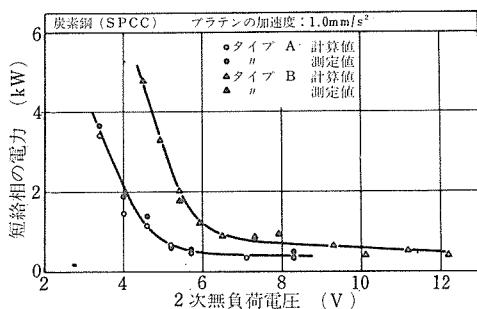


図 7 短絡相の電力と 2 次無負荷電圧との関係

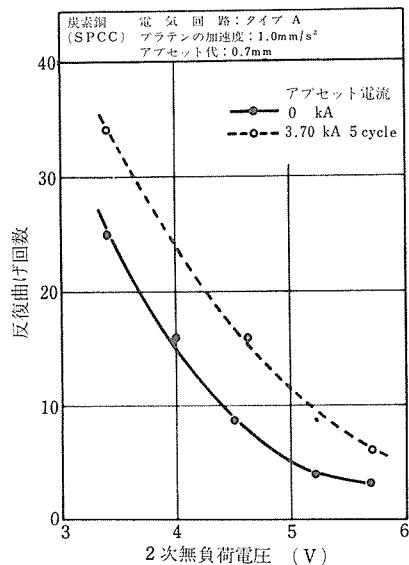


図 8 溶接継手の反復曲げ回数と 2 次無負荷電圧との関係

V_{20} の上昇は継手の機械的性質を低下させる。なお、母材の曲げ回数が約60回であるのに比べ継手は全体に劣っている。これは本実験が溶接部の品質に対するフラッシュ過程の影響を明確にすることを目的としているために比較的小さなアセット代を選択したことによるものである。図 9 は曲げ試験による割れ発生率で品質を評価した結果であり、図 8 と類似の傾向である。そして低電圧領域においてタイプBによる継手がタイプAのものよりも良好となっているが、これは、横軸を無負荷電圧で表示したためであり、図 5 と同様、負荷電圧で整理するならばタイプAとタイプBの差はほとんど無くなるものと思われる。

図10はアセット電流の効果を示すもので、健全な

ことを表している。例えば、アセット電流が零の A-3.4 と同等の継手を A-5.7 で得るには 6.5 kA のアセット電流が必要である。ところで、フラッシング電力は図 6 のように V_{20} に影響されていないことから、A-5.7 の条件では A-3.4 に比べてアセット時の電力が余分に必要となることが明らかである。したがって、省エネルギーの観点からは V_{20} の低い条件の選択が好ましいと考えられる。

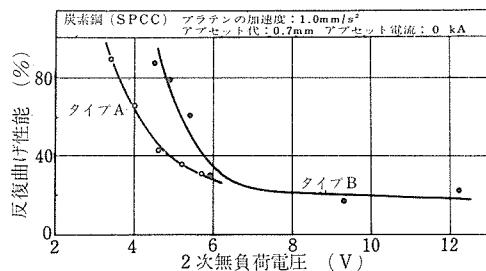


図 9 反復曲げ性能と 2 次無負荷電圧との関係

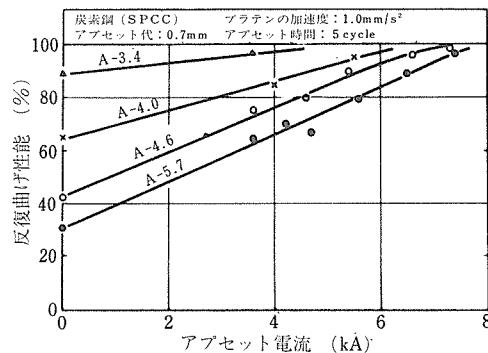


図10 反復曲げ性能に及ぼす 2 次無負荷電圧とアセット電流の影響

1. 3. 3 継手の機械的性質と諸条件との関係

写真 1 は A-3.4 と B-5.7 による S45C の溶接部の断面マクロ組織であり、熱影響部の領域（以下、HAZ の幅と呼ぶ）が V_{20} の影響を受けていることを示している。この HAZ の幅は図 11 のように V_{20} の上昇に伴って狭くなり、また低電圧域でタイプ B は A よりも多少広い、 HAZ の幅の大小は溶接部に吸収された熱量の大小に対応するもので、 V_{20} との関係は短絡相の電流及び電力、継手の性質などと類似の傾向を有している。フラッシュ溶接においては溶融金属の飛散及び輻射によって入熱の一部が失われることは本質的に避けられない。この熱損失については本報では論じないが、その量が V_{20}

表1 溶接部の品質と諸因子との相関係数

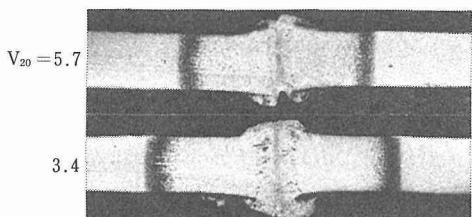


写真1 2次無負荷電圧5.7Vと3.4Vでの溶接部の断面マクロ組織

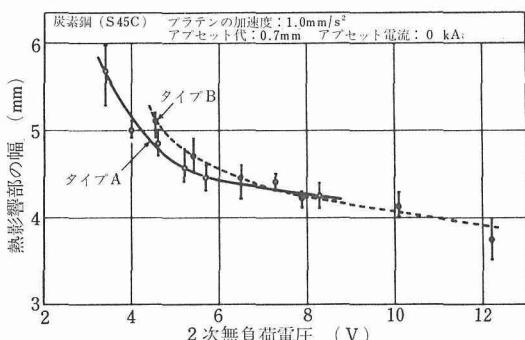


図11 溶接部の熱影響部の幅と2次無負荷電圧との関係

の低下に伴って減少していることは先の結果から明らかである。

以上の結果から、溶接部の品質と諸因子との定性的な関係が明らかであるが、表1に代表的な因子との相関係数を示した。ここで継手の機械的性質としては反復曲げ試験による結果を用い、各相の時間的割合とフラッシュ発生回数は前報の結果を用いている。表から明らかなように正の強い相関を有するものには次のような因子が含まれている。まず短絡相に関しては時間的割合 t_b 、ピーク電流の平均値 \bar{I}_{pb} 、実効電流 I_b 、電力 P_b 及びHAZの幅 W がある。これらのうちピーク電流については、その増大が溶接結果に悪影響を及ぼすという報告³⁾もある。しかし、本実験結果によるとピーク電流の増大は溶接部の品質向上させる作用を有している。一方、負の相関を有するものにフラッシュ相の各値及び V_{20} があり、相関が認められないものには全電力 P 及びフラッシュ発生回数 N がある。したがって薄板の低炭素鋼の良好な溶接部を得るために、フラッシュ相の時間を長くすることではなく、逆にできる限り短縮するような条件、すなわちフリージングを起こさない範囲で低い2次無負荷電圧とするか又は高加速度の条件を選択するのが有効であると考えられる。

因 子			相関係数
相	短 絡 t_b		0.98
	フ ラ ッ シ ュ t_f		-0.96
	開 路 t_o		-0.91
ピーク電流	最 大 I_{max}		0.93
	平 均 短 絡 \bar{I}_{pb}		0.98
	フ ラ ッ シ ュ \bar{I}_{pf}		-0.88
電 流	短 絡 相 I_b		0.99
	フ ラ ッ シ ュ 相 I_f		-0.96
	フ ラ ッ シ ング I		0.98
電 力	短 絡 相 P_b		0.98
	フ ラ ッ シ ュ 相 P_f		-0.97
	フ ラ ッ シ ング P		0.42
2 次無負荷電圧 V_{20}			-0.96
熱影響部の幅 W			0.99
フラッシュ発生回数 N			-0.79

更に、溶接部の品質の向上は V_{20} の低下のほか電気回路のインピーダンス増に伴う短絡相の電力増によっても期待できる。図12は、1次回路に抵抗を直列に挿入してインピーダンスを増加させたときの継手の曲げ試験の結果である。なお、横軸のインピーダンスの値は1次側に換算したものである。これらの結果からインピーダンスの増大は溶接部への入熱を増し、そして継手の機械的性質の向上に寄与していることが明らかであり、先の予想の正当性が実証されたことになる。

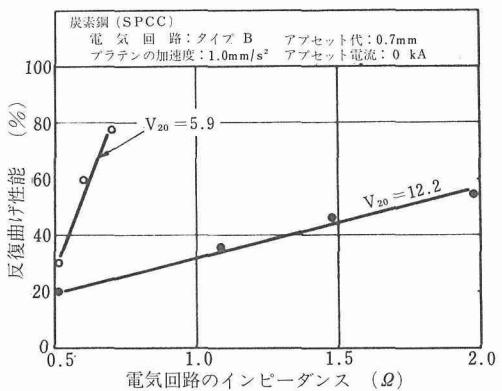


図12 溶接継手の反復曲げ性能と電気回路のインピーダンスとの関係

1.4 小括

等加速度方式による薄鋼板のフラッシュ溶接を行い、

フラッシュ過程の電流・電力を求め、それらを短絡相とフラッシュ相の値を分けることを試み、更に継手の機械的性質との関係について検討した。そして得られた結果を要約すると次のとおりである。

1) 等加速度方式によると、フラッシング時間の後半、すなわち全フラッシュ代の3/4に相当する部分がほぼ一定のフラッシング電流(実効値)によって飛散していること、そしてこの電流値は2次無負荷電圧の低下、試験材の断面積の増大及びプラテンの加速度の増大によって増す傾向にある。

2) プラテンの加速度の増大又は2次無負荷電圧の低下はフラッシュ過程の後半のフラッシング電流中に短絡相の電流の占める割合を増大させる。そして、短絡相の電流がフラッシング電流の70~80%になるようなフラッシュ条件を選定することが適当である。

3) フラッシュ発生に必要な電力は試験材の寸法及びプラテンの加速度によって決定され、2次無負荷電圧及び電気回路常数にほとんど影響されない。しかし、電力を短絡相の電力とフラッシュ相の電力とに分けた場合、両者の比は2次無負荷電圧及び電気回路常数に著しい影響を受ける。

4) 継手の機械的性質に対して、フラッシュ発生回数はほとんど相関をもたない。またフラッシュ相の電流・電圧及び2次無負荷電圧は負の相関をもっている。そして、短絡相の電流・電力及び溶接部の吸収熱量は正の相関をもっている。

5) 溶接部の品質及びエネルギー効率の両面からみた適正フラッシュ溶接条件とは、フリージングを発生しない条件範囲においてフラッシュ過程の短絡相の電流・電力ができるだけ大きくなるような条件である。換言するならば、適正フラッシュ条件はフリージングの発生条件に近いところにある。

2 γ' 析出強化型Ni基鉄造合金の液相インサート拡散溶接について

2. 1 はじめに

γ' 析出強化型Ni基鉄造合金の溶融溶接は、高温割れが発生して溶接が困難である。この種の合金の溶接に拡散溶接、特にインサート金属を溶融し、等温凝固させて接合する液相インサート拡散溶接-TLP法⁴⁾あるいはActivated Diffusion Bonding法⁵⁾とも呼ばれるが試みられている。

Ni基鉄造合金の液相インサート拡散溶接継手の常温・高温引張性能は母材並みであるが、クリープ破断性能は母材より劣ることが報告されている⁴⁾。例えば、Inconel 713C 継手のクリープ破断時間は母材の約15%である。最近インサート金属の組成及び挿入法の検討によって、クリープ破断性能が向上することが報告されているが⁶⁾、母材破断する継手は得られていない。また継手のクリープ破断性能が母材並みでない原因は明らかでない。この原因として、接合部の介在物及び γ' 相が考えられる。

そこで本実験では、接合部の γ' 相に着目して、その量に及ぼす接合条件因子の影響を調べ、接合部の γ' 相を母材並みに析出させるための条件選定の指針を求めた。更に接合部の γ' 量と継手のクリープ破断性能との関係を検討するとともに、接合部の介在物の影響についても検討した。

2. 2 供試材及び実験方法

実験にはクリープ破断性能に優れている2種類の γ' 析出強化型Ni基鉄造合金、つまり金属材料技術研究所で開発したTM-49及び実用合金であるMar M-247を使用した。母材及びインサート金属の組成を表2に示す。母材の組成的特徴として、TM-49では γ' 形成元素のTi量が多く、Mar M-247ではAl量が多い。両合金は高周波真空溶解炉で溶解し、直径6mmのクリープ試験片12本どりのロストワックス鋳型に鋳込み、湯道から γ' 観察のための試料を切り出した。インサート金属は真空溶解インゴットを粉碎して、粒径105 μm 以下の粉末を実験に用いた。インサート金属の組成は母材の組成に

表2 母材及びインサート金属の組成

母材	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	C	B	Zr	Hf	Fe
TM-49	Bal.	11.88	11.68	—	8.75	—	5.57	3.20	0.12	0.012	0.09	—	0.04
Mar M-247	Bal.	8.24	10.37	0.69	10.02	3.00	0.93	5.50	0.18	0.016	0.051	1.51	0.031
インサート金属	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Ti	Al	C	B	Zr	Fe	
TA-3	Bal.	11.47	10.91	—	7.99	—	—	—	0.04	2.57	—	0.64	
TB-3	Bal.	10.83	11.82	—	8.38	—	5.59	3.22	0.13	2.78	0.09	1.75	
MA-3	Bal.	8.17	10.02	0.72	9.69	3.01	—	—	0.003	2.63	—	0.58	

近づけるという観点から、インサート金属のTB-3はTM-49の組成に融点降下材のBを添加した。TA-3及びMA-3の組成はTM-49及びMar M-247の組成からCのほかOとの親和力の強い、Al, Ti, Hfを取り除いてBを添加した。これらのインサート金属の固相線温度は1050~1100°Cである。なお、TM-49及びMar M-247ではそれぞれ1220, 1250°Cである。

接合に際して、湯道(14×14×150mm)を7mmの厚さに切断し、これらの試料の接合面をエメリ研磨した後、アセトン中で超音波洗浄した。被接合面の間にインサート金属を挿入し、真空度 4×10^{-3} Paの溶接室で、TM-49では1180°C、Mar M-247では1230°Cで8分間保持して接合した。接合圧力は多くの場合3.9MPaである。インサート金属層の厚さは接合圧力に関係するが、この接合条件下ではTM-49で30μm、Mar M-247で20μmである。インサート金属はいったん溶融するが、時間の経過とともにBが母材に拡散して等温凝固している。引き続き接合した試験片をアルゴンガスとともに石英管に封じ込み、接合部の組成を均一化するための拡散処理及び γ' 析出処理を行った。これらの条件は母材の標準熱処理条件⁷⁾を基に選定した。

研磨した試料を腐食した後、走査型電子顕微鏡で γ' を観察した。 γ' 量は3箇所を撮影した写真を用い、点算法により算出した。

2.3 実験結果及び考察

2.3.1 γ' 相の観察

写真2はTM-49の接合部断面の走査型電子顕微鏡写真である。観察試料は接合後1200°C、24hの拡散処理に引き続き析出処理した。(A)は2次電子像、(B)及び(C)は反射電子の組成像及び凹凸像を示している。反射電子組成像は原子番号効果により、 γ' は黒く写る。(B)の組成像で黒く写った粒子は γ' と考えられる。またこの黒い粒子はX線マイクロアナライザ分析で γ' であることが確認されている。写真(A)と写真(B)の黒い粒子が一致していることから、2次電子像の黒い粒子は γ' であることがわかる。

本実験では、反射電子の組成像よりも高倍率で鮮明な2次電子像を用いて γ' を観察した。なお、母材には粒状 γ' 、炭化物及び接合部には見られなかった共晶 γ' が観察される。一方Mar M-247の接合部及び母材の組織構成はTM-49とほぼ同じであった。

2.3.2 接合部の γ' 量に及ぼす熱処理条件因子の影響

接合部の組成均一化の目的で行う拡散処理の時間が接合部の γ' 量にどのように影響を及ぼすかを調べた。母材の組成から酸素との親和力の強いAl, Ti及びHfを除いたインサート金属TA-3及びMA-3を用いて、それぞれTM-49及びMar M-247を接合した。引き続き母材の溶体化処理温度で各種の時間拡散処理を行い、更に析出処理を施した。写真3に拡散処理が2, 72hの接合部及び母材の2次電子像の一例を示す。(A)はMar M-247、(B)はTM-49の結果である。これらの写真から粒状 γ' 量を求め、図13に両合金について粒状 γ' 量と拡散処理時間との関係を示す。両合金とも母材の粒状 γ' 量は拡散処理時間に関係なくほぼ一定である。しかし接合部の粒状 γ' 量は拡散処理時間の経過とともに増加し、母材の値に近くなっている。この接合部の粒状 γ' 量の増加は、インサート金属が γ' 形成に必要なAl, Ti及びHfを含まないため、拡散処理時間の経過とともに、母材からそれらの元素が接合部に拡散していくためと考えられる。

次に、接合部の粒状 γ' 量に及ぼす拡散処理温度の影響を調べた。図14に各種の拡散処理温度での粒状 γ' 量と拡散処理時間との関係を示す。図は1000°Cでのクリープ破断試験を想定して、析出処理後1000°Cで24h加熱した。両合金とも拡散処理温度が一定の場合、接合部の粒状 γ' 量は拡散処理時間とともに増加し、ある値で飽和している。接合部の粒状 γ' 量の飽和値は拡散処理温度が低いほど小さい。拡散処理温度が低くなると母材で溶解しない γ' が見られ、母材の γ' 中のAl, Ti, Hfなどの γ' 形成元素の濃度が低くなる。その結果、接合部へ拡散する γ' 形成元素の飽和濃度が低くなり、 γ' 量が少なくなると考えられる。

接合部の γ' 量を母材の γ' 量に近づけるには、 γ' がすべて溶解する温度で、充分長い時間拡散処理を施せばよい。しかし、両合金とも溶体化処理温度以上の高い温度での拡散処理は、母材の部分溶融を生ずるため、拡散処理温度としては溶体化処理温度を上限とすべき

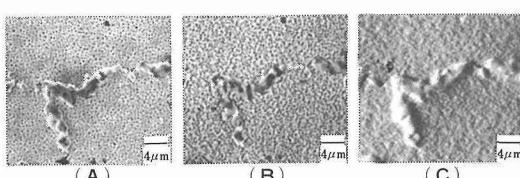


写真2 TM-49の接合部断面の走査型電子顕微鏡写真

(A) 2次電子像 (B) 組成像 (C) 凹凸像

接合条件: 1180°C, 8 min, 3.9MPa, TA-3
熱処理: 1200°C, 24h, AC+800°C, 20h,
AC+1000°C, 24h, WQ

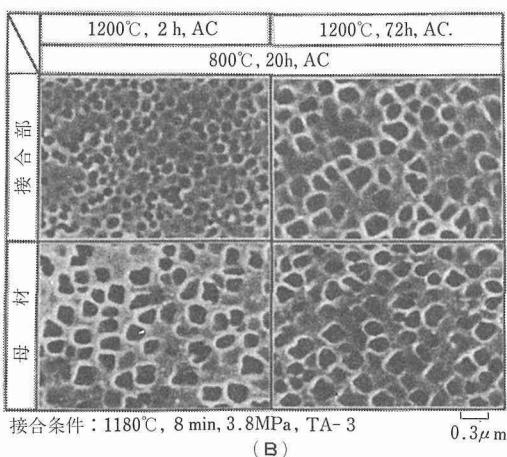
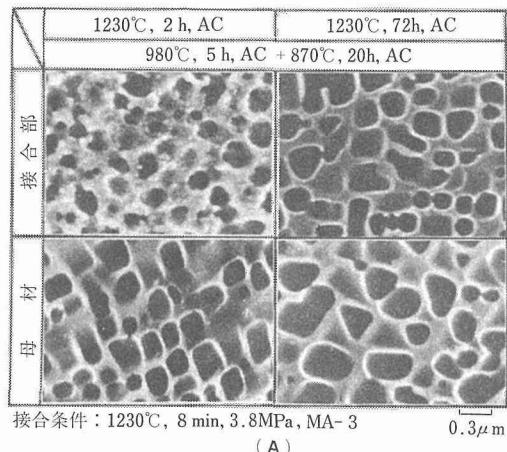


写真3 接合部及び母材の2次電子像
(A) Mar M-247 (B) TM-49

である。

2. 3. 3 接合部の γ' 量に及ぼす接合条件因子の影響

接合圧力及びインサート金属の組成が接合部の γ' 量にどのように影響するか検討した。

図15は γ' 形成元素を含まないインサート金属TA-3を用いて、TM-49を3.9及び0.5MPaで接合した接合部の γ' 量と拡散処理時間との関係を示している。接合圧力の高い方が接合部の γ' 量が多い。接合圧力3.9, 0.5 MPaではインサート金属層の厚さは、それぞれ30, 45 μm であった。圧力が高い程、インサート金属層が薄くなり、接合部の組成が短時間に母材並みになり、短時間の拡散時間で多くの γ' を析出するようになる。

インサート金属の組成の影響について検討した結果、Al, Tiなど γ' 形成元素を含むインサート金属の継手の

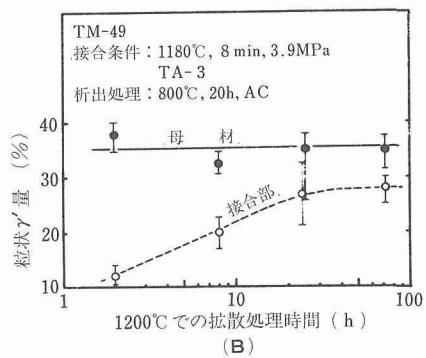
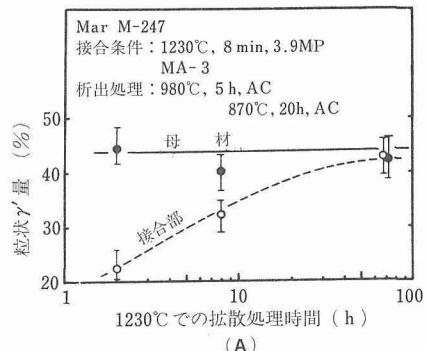


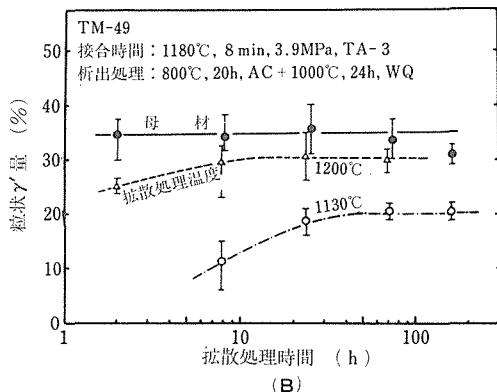
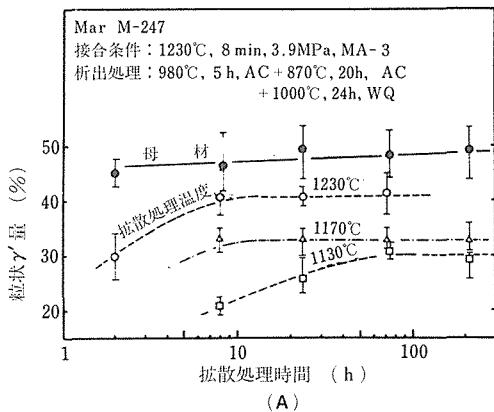
図13 粒状 γ' 量と溶体化温度での拡散処理時間との関係
(A) Mar M-247 (B) TM-49

場合、Al, Tiなどを含まないインサート金属と比較して、短時間の拡散時間で γ' が析出するが、接合境界部に多くの介在物を形成する原因にもなることがわかった。

2. 3. 4 接合部の γ' 量とクリープ破断時間との関係

各種の時間拡散処理を施した継手のクリープ破断試験を行った。図16はクリープ破断試験で荷重を加える直前までの熱履歴を与えた試料から測定した粒状 γ' 量とクリープ破断時間との関係を示している。図には γ と γ' の組成が一定で量比のみ異なる母材(H-1, H-2, H-3, H-5)の結果も合せて示している。TM-49の接合部及び母材の γ' 量の増加とともに、クリープ破断時間が長くなる。しかし、TM-49の継手の破断時間は、接合部と同じ量の γ' 量をもつ母材より短い。このように継手の性能が母材より劣るのは、継手がほとんど接合部の介在物のところで破断していることから、介在物が原因と考えられる。

以上の結果、継手のクリープ破断性能は、接合部での γ' 量と介在物量に大きく左右されることが明らかと

図14 粒状 γ' 量に及ぼす各種の温度での拠散処理時間の影響

なった。

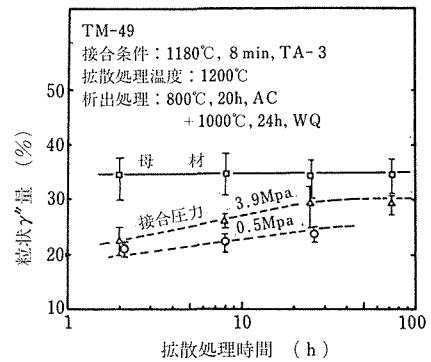
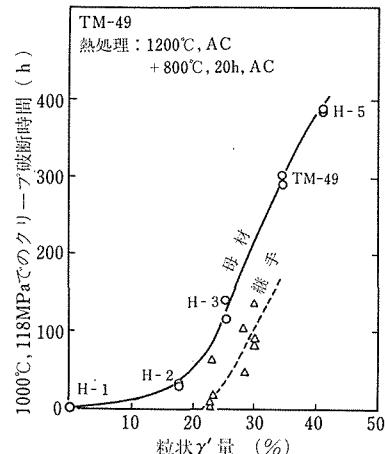
2.4 小括

γ' 析出強化型Ni基鉄造合金の液相インサート拠散溶接を行い、接合部の γ' 量に及ぼす接合条件因子の影響を調べ、さらに継手のクリープ破断時間への γ' 量の影響についても検討した。

1) 酸素との親和力の強いAl, Ti及びHfを含まないインサート金属を使用する際には、母材中のすべての γ' が溶解する温度で拠散処理せねばならない。Mar M-247及びTM-49とも、インサート金属層が20~30 μm の際、溶体化処理温度で24h加熱すれば、接合部の粒状 γ' 量は母材の粒状 γ' 量の90%以上析出する。

2) 接合部の粒状 γ' 量は接合圧力に影響され、接合圧力が高くなるほどインサート金属層が薄くなり、接合部の粒状 γ' 量は増加して、母材の粒状 γ' 量に近くなる。

3) Al, Tiなど γ' 形成元素を含むインサート金属を

図15 粒状 γ' 量に及ぼす接合圧力の影響図16 クリープ破断時間に及ぼす接合部の粒状 γ' 量の影響

使えば、 γ' の析出が容易となるが、接合部に介在物量が増える。

- 4) 継手のクリープ破断時間は、接合部の γ' 量の他、介在物にも影響される。
- 5) 接合部の γ' の析出、継手のクリープ破断性能において、TM-49及びMar M-247合金の組成の差の影響はない。

参考文献

- 1) 田沼、橋本: 溶接学会誌, 51(1982), 417~422
- 2) Curran, R. M., Patriaca, P. and Hess, W. F.: Welding J., 27(1948), 577S~592S
- 3) Shtidakin, V. A. and Orloy, B. D.: Weld. Prod., 1969 No. 9, 40~43
- 4) Duvall, D. S., Owczarski, W. A. and Paulonis, D. F.: Welding J., 43(1974), 203~214
- 5) Hoppin, G. S. III and Berry, T. F.: Welding J., 49(1970), 505S
- 6) 坂本、大隅: 溶接学会講演概要集, 26(1980), 178

- 7) Harris, K. and Schwer, S. E.: "Vacuum Induction Refining Mar M-247 for High Integrity Turbine Rotating Parts," Sixth International Vacuum Metallurgy Conference, 1979.

研究発表

(口頭)

- 1) Ni基鋳造合金の拡散溶接に関する研究(1), 大橋 修, 田沼欣司, 溶接学会春季全国大会, 55.4
 2) Ni基鋳造合金の拡散溶接に関する研究(2), 大橋 修, 田沼欣司, 磯田幸宏, 溶接学会春季全国大会, 56.4.
 3) Ni基鋳造合金の拡散溶接に関する研究(3), 大橋 修, 田沼欣司, 木村 隆, 溶接学会秋季全国大会, 56.10.
 4) フラッシュ溶接に関する研究(3), 田沼欣司, 大橋 修, 溶接学会秋季全国大会, 56.10.
 5) Ni基鋳造合金の拡散溶接に関する研究(4), 大橋 修, 田沼欣司, 溶接学会春季全国大会, 57.4.
 6) フラッシュ溶接に関する研究(4), 田沼欣司, 大橋 修, 溶接学会秋季全国大会, 57.10.

(誌上)

- 1) γ' 析出強化型Ni基鋳造合金の拡散溶接に関する研究(1), 大橋 修, 田沼欣司, 磯田幸宏, 溶接学会誌, 51(1982), 69
 2) フラッシュ溶接に関する研究(1), 田沼欣司, 橋本達哉* (*芝浦工大), 溶接学会誌, 51(1982), 417
 3) フラッシュ溶接に関する研究(2), 田沼欣司, 大橋 修, 溶接学会誌, 51(1982), 850
 4) Effect of Surface Roughness on Diffusion Welded Joints Ohashi O., Hashimoto T. (Shibaura Technical College), Trans. Nat. Res. Inst. Metal, 24(1982), 125
 5) フラッシュ溶接に関する研究(3), 田沼欣司, 大橋 修, 小保方貞夫(電元社), 長谷川和芳(電元社), 溶接学会誌論文集, 1(1983), 289
 6) Influence of Mutual Diffusion on Properties of Diffusion Welded Joints of Dissimilar Metals Ohashi, O. and Hashimoto, T. (Shibaura Technical College), Trans. Nat. Res. Inst. Metal, 25(1983), 219

(特許)

- フラッシュ溶接におけるクランプ方法, 田沼欣司, 小保方貞夫(電元社), 出願57-52181号

各種溶接姿勢による電子ビーム溶接施工法 に関する研究

経常研究

溶接研究部

入江宏定, 塚本 進, 稲垣道夫*

昭和55年度～昭和57年度

要 約

電子ビーム溶接は、その溶接機の大型化とともに、深溶込み、低変形特性を利用した圧力容器などの厚肉、超厚肉部材の溶接への適用が年々増加している。これらの溶接では、従来行われてきた下向姿勢での溶接だけでなく、横向、立向など種々の姿勢での溶接施工が不可欠となる。このため種々の溶接姿勢での溶接現象、特に大型構造物で行われる低速溶接での溶接欠陥の発生機構などを調べ、比較検討した。

部分溶込み溶接では、低速溶接時に縦割れやブローホールの原因となる局所的な凝固の遅れ（内部の異常なふくらみ）と表ビードのハンピング現象の発生と防止法について調べた。

局所的な凝固の遅れは、ビーム孔内で溶融金属の局部的なたまりが生じ、これと電子ビームの相互作用の結果二次溶融現象が生じ、周囲の固体金属が局部的に異常に溶融したためと考えられる。この凝固の遅れに及ぼす重力方向（溶接姿勢）の影響は本質的にはほとんどなかったが、溶融金属のたまる位置には影響を及ぼした。

部分溶込み時のハンピングビードは、下向高速溶接時に発生した液柱の不安定現象の結果によるものと、イレギュラービードが極端に周期的なコブを形成したものとがある。前者は下向姿勢よりも横向、さらには立向上進で発生しやすくなる。後者は立向上進でのみ発生し、溶融金属のビーム孔からの噴出及び孔への流入と重力の作用の結果生じたもので、ビームの照射角を変化させることで程度防止できる。

完全溶込み溶接では、上述の内部欠陥、表面ビードの観察のほか、裏ビードについても検討した。適正溶接条件範囲の広さは、立向下進、横向、下向、立向上進の順序である。これは高速側では表ビードのハンピング化、低速側では溶融金属の増加に伴う表・裏のイレギュラービードにより制約される。従って適正条件範囲を拡大するには、高速側でのハンピングの防止と低速側では溶融金属のスムーズな流動化が効果的である。後者については電子ビームの横方向振動の採用がある程度有効である。このときも部分溶込み時と同様の内部欠陥が発生する傾向があり、その防止法についても検討した。

1 緒 言

電子ビーム溶接は、電子ビームの大出力化と真空チャンバーの大型化あるいは局所真空装置の開発等、溶接機面での開発・実用化が進み、圧力容器等の大型構造物への利用が報告され始めた。¹⁻³⁾ これらの溶接では、従来の下向溶接は勿論のこと、他の姿勢での施工が要

求され、そこで高品質の溶接継手をうるための研究も盛んになって来ている。⁴⁻¹⁰⁾ しかしながら今日までの報告を見ると、個々の構造物や材料に各社の溶接機を適用し、そこで適正溶接条件を経験的に決定したものが大部分で、溶融金属の流動など溶接現象を基礎的に解明し、それに基づく溶接欠陥の発生機構の解明及びその防止法を検討したものは少ないと言える。

本研究では、各種溶接姿勢での施工指針を得るため、下向姿勢での溶接現象の解明を行い、これと各種姿勢

* 現在 日本溶接技術センター

での溶接現象との相異を比較する形で研究を進めた。これは従来から下向姿勢での研究が最も多く行われ、データも豊富であるためである。

2 部分溶込み溶接

2. 1 下向溶接における溶融金属の挙動と欠陥の発生

電子ビーム溶接においては、良く知られているように、電子ビーム直下に細長いビーム孔を形成しつつ溶接が進行する。この模様を図1に模式的に示した。

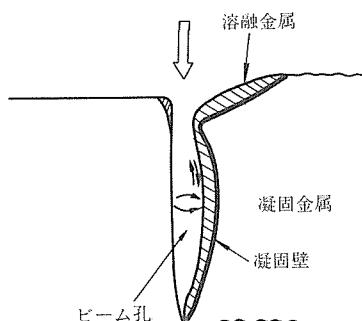
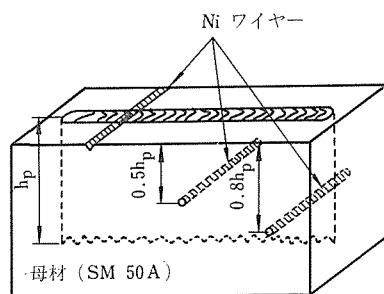


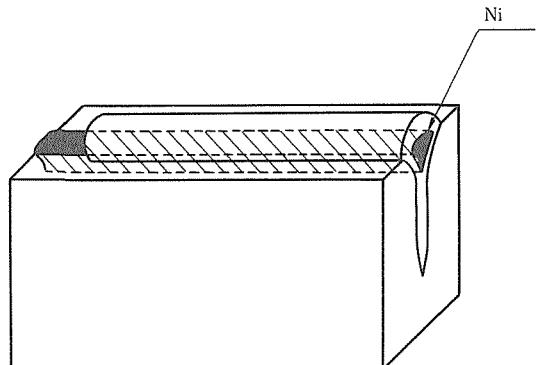
図1 ビーム孔並びに溶融金属の挙動

既に報告したように¹¹⁾、ビーム孔前面では、電子ビームが、ある周期性を持って母材を溶融する。溶融された金属は、ビーム孔周辺を回って後方へと送られ、周期的な激しい上下動を繰り返しながら、後方から凝固する。電子ビーム溶接では、このような現象を定常的に行いながら溶接を完了するが、母材の溶融から凝固までの過程は、溶接条件に大きく依存する。特に凝固した金属の先端面（以下凝固壁と称す）の形状は種々変化し、それに伴って本溶接法特有の欠陥も発生する。^{11),12)} そこでまず、最もポピュラーな下向溶接において、凝固壁の形状に及ぼす各種溶接パラメータの影響を調べ、これらと縦割れ発生との関係について検討を行った。

溶接に際しては、図2に示したように、溶接線もしくは溶接線と直角方向にNiを埋込んだ試験片を用い、溶接後のNiの分布状況から溶融金属の動き並びに凝固壁の形状を推察した。供試材には、主として溶接構造用鋼SM50Aを用い、メルトラン溶接を行った。図3に、その結果の一例として、各種溶接条件下での凝固壁の形状を模式的に示した。図のように、凝固壁は溶接速度の増大に伴い斜め後方へと傾斜する。またこの傾斜は、焦点位置が試料表面から遠ざかるにつれて大きくなる。低速（ $v_b=25\text{cm/min}$ ）では、ビーム軸とほぼ平行な凝固壁が形成されるが、溶接条件によっては、局



(a) 溶込み各位置への添加



(b) 表面への連続的な添加

図2 Niの添加方法

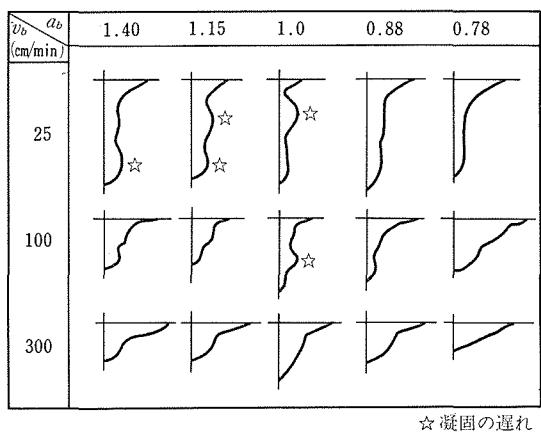


図3 各種溶接条件下での凝固壁

部的に湾曲した凝固壁（図中☆印の位置）となる。湾曲した位置では、凝固の進行が周辺と比べて遅れており、以下このような現象を局部的な凝固の遅れと称する。また遅れが生じる位置は、焦点位置によって異なり、焦点が試料表面にある時（ $a_b=1.0$ ）は、溶込み中央よりやや上部で、上焦点（ $a_b > 1.0$ ）では底部で

発生する。一方、下焦点 ($a_b < 1.0$) になると、凝固の遅れは全く観察されなくなる。写真1に、溶接金属部の縦断面でのこの様子を示す。

前述したように、溶接欠陥の発生は凝固壁の形状と密接に関連する。その一例として、写真2に示したような縦割れの発生が挙げられる。図4にその発生領域を示す。この領域はその形成位置及び機構に基づき3領域に分類できた。低速で $a_b = 1.0$ のA領域の溶込み形状は写真2(A)に対応するが、溶込み中央よりやや上部に局部的なビードのふくらみ及び凝固の遅れが発生し、縦割れを誘起した。低速のB領域 ($a_b > 1.0$) では写真2(B)に示すように、井戸型ビードのルート部に凝固の遅れが生じ、そこで縦割れが発生した。高速で広径の電子ビーム下のC領域では、凝固壁が後方に大きく傾斜しており凝固の遅れとは無関係に割れが発生した。

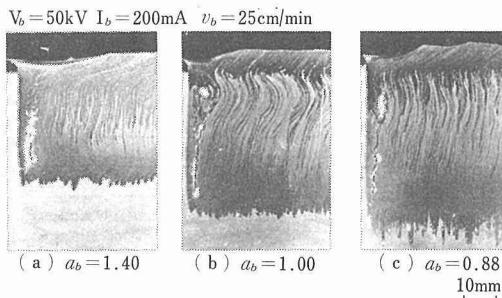


写真1 低速における凝固パターン

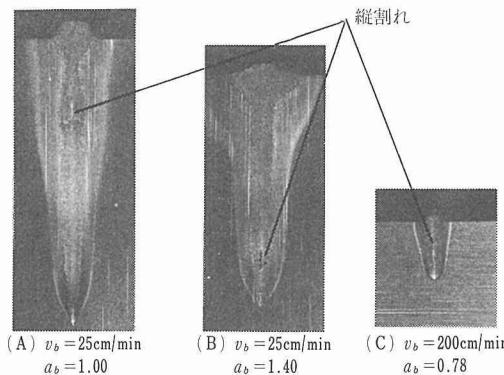


写真2 溶接金属に発生した縦割れ

このように凝固壁の形状と縦割れの発生を関連させて考えると、低速においては、凝固の遅れが生じた位置においてのみ、縦割れが発生している。すなわち、遅れが生じた位置では、溶融金属が凝固する際、すでに凝固した周囲から拘束を受け、最終凝固層ではひずみが集中する。その結果縦割れが生じやすくなつたも

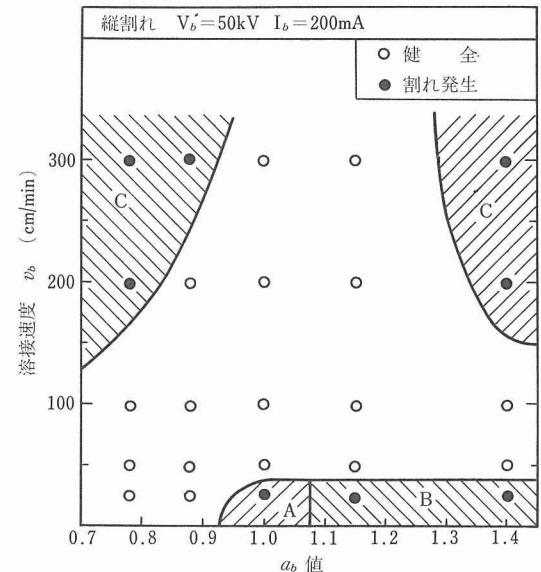


図4 縦割れ発生領域とその分類

のと考えられた。さらに、同条件において入熱量を増し、溶込み深さを大きくすると、遅れはさらに拡大し、大きなポロシティを伴うこともある。^{4,13)} このように、低速においては、局部的な凝固の遅れの存在が欠陥の発生と密接に関連している。

一方、高速では凝固の遅れと無関係に割れが発生しており、その原因を調べるために、水平断面の凝固壁を観察した。写真3にその結果を示したが、写真中黒く見える部分が添加したNiの偏折した箇所で、ある瞬間での凝固壁を示す。これを見ると、ビード中央での凝固壁は非常に狭く、しかもかなり後方へと引伸ばされている。また、この時の割れ破面をSEMにより観察すると、全面に渡って二次、三次のデンドライトが発達しており、かなり高温で瞬時に割れが発生したことがわかる。以上の結果より、高速で生じたC領域での縦割れは、細長く伸びた凝固壁の後端まで溶融金属が行き渡らずに生じた引け巣的な割れと考えられた。

写真3 高速における水平断面凝固壁
(表面から溶込み深さの1/2の位置)

2. 2 各種溶接姿勢下での溶込み深さ並びに溶融金属の挙動

前項で述べたように、各種溶接条件が異なつた場合、

溶融金属の挙動が異なり、これに伴って溶接欠陥の発生傾向も異なる。そこで次に、各種溶接姿勢下で溶接を行い、溶融金属の挙動に及ぼす重力の影響について検討を行ってみた。供試材は、前項と同様に溶接構造用鋼SM50Aを用い、横向、立向上進及び立向下進の姿勢で溶接を行い比較した。

溶込み深さを比較すると、溶接速度が100 cm/min以上の高速では姿勢間に差はないが、低速時には図5及び6に示すように条件によっては差が生じた。すなわち、下向姿勢を基準として比較すると、横向溶接では最大溶込みの得られる a_b 値より大きい所、特に $a_b \geq 1$ において溶込み深さが増大する。立向下進溶接では総じて a_b 値において溶込み深さは下向溶接時とほぼ同等であるが、立向上進溶接では逆に常に溶込み深さが下向溶接時のそれより大きい。

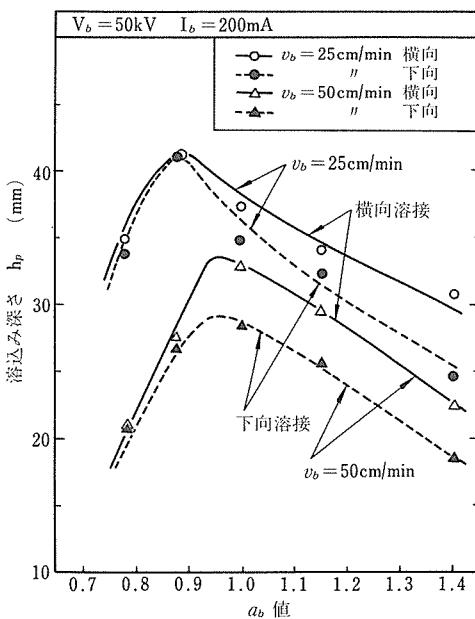


図5 横向及び下向溶接における溶込み深さの比較 (低速溶接時)

凝固壁も、高速では姿勢による影響が観察されず、下向溶接とほぼ同様な形状を示していた。図7に低速での各種溶接姿勢における凝固形態を示した。 $a_b > 1.0$ では、横向及び立向上進溶接において、溶込み中央部に若干の遅れが観察されるが、下向溶接で見られた底部での遅れはなくなる。 $a_b = 1.0$ になると、横向及び立向上進溶接では、中央部付近に非常に不規則な遅れを形成する。一方立向下進溶接では、下向溶接と同様中央やや上部に規則的な遅れを形成する。 $a_b < 1.0$ で

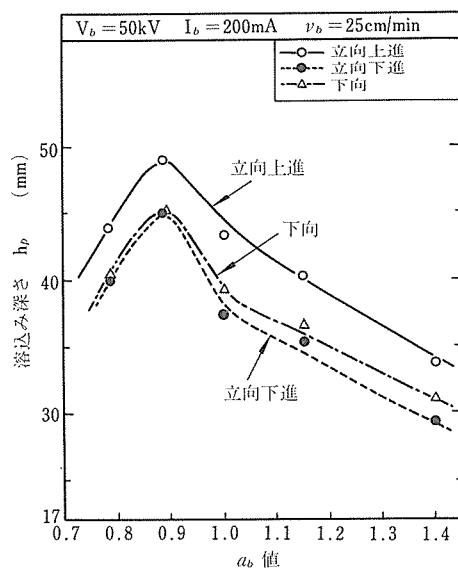


図6 立向及び下向溶接における溶込み深さの比較 (低速溶接時)

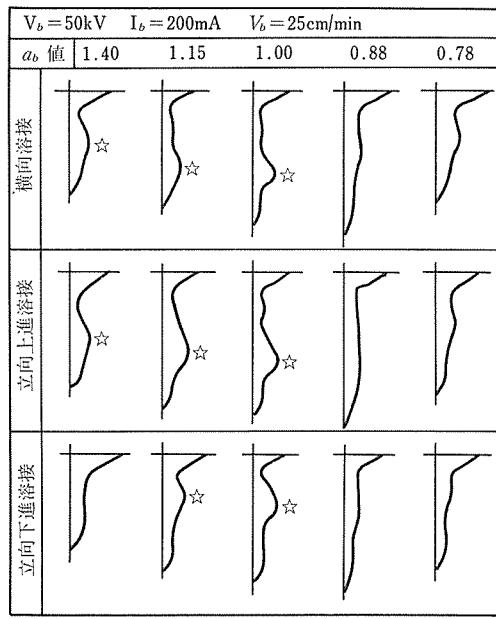


図7 低速における各種溶接姿勢での凝固壁

は、どの姿勢においてもビーム軸とほぼ平行な凝固壁を呈し、姿勢による形状変化はほとんど無い。

以上述べたように、特に高速で溶融金属量が少ない領域では、溶込み深さ並びに凝固壁の形状に及ぼす重力の影響は非常に小さい。また低速においては、 $a_b \geq 1.0$ の領域でその影響が大である。さらに、立向上進

及び横向溶接における凝固壁は類似した形状となり、立向下進溶接は下向溶接と類似した形状となる。

そこで次に、これらの原因について若干の検討を加えた。図8に低速溶接時のビーム孔並びに溶融金属の形態を模式的に示した。下向溶接においては、溶融金属がビーム孔を埋める方向に重力が働くため、電子ビームの進行が溶融金属により阻害され、溶込み深さが低下する。この効果は、立向下進溶接になるとさらに顕著となる。一方、立向上進及び横向溶接では、電子ビームの進行と直角方向に重力が働くため、電子ビームがスムーズに進行し、溶込み深さが増加する。しかしながら、ビーム孔内での溶融金属量が少ない状況では、下向及び立向下進溶接においても、電子ビームと溶融金属の相互作用が小さく、その結果溶接姿勢による影響は見られなくなる。このため、高速溶接、並びに低速でも特に溶融金属の流動が活発で、ビーム孔内でのたまりが少ない $a_b < 1.0$ の領域では、姿勢による差が小さくなつたと考えられた。

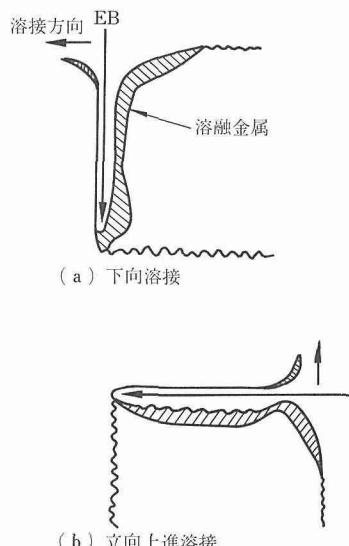


図8 低速時におけるビーム孔並びに溶融金属の形態

次に、欠陥の発生と関連の深い局部的な凝固の遅れについて考えてみると、図7に示したように、形成位置の違いはあるが、どの溶接姿勢でもほぼ同一条件下での発生が見られ、本質的な形成機構に及ぼす重力の影響は比較的小さいといえる。また、遅れが形成される $a_b \geq 1.0$ の領域では、電子ビームがビーム孔内に

入ってからしだいに発散するため、溶融金属をビーム孔外へと排出する推進力が小さい。このため、ビーム孔内には局部的に溶融金属がたまり、これがビームにより異常に加熱され、周囲を二次溶融することにより、遅れが形成されると考えられた。また、溶接姿勢によってその形成位置が異なるのは、重力方向の相違により、たまりの形成位置が異なつたためと考えられた。

以上の結果から、溶融金属の挙動に及ぼす重力の影響は、ビーム孔内での溶融金属量が多い時のみ、その効果が顕著に現われるといえる。また、溶融金属の挙動を決定する要因としては、電子ビームによる過熱で生じた金属蒸気圧がより支配的因子である。

このように溶接金属部の局所的な凝固の遅れ(異常ふくらみ部)は、溶融金属の局部的なたまりが原因である。これを防止するには、すでに報告したように¹²⁾、電子ビームの溶接線方向への振動による溶融金属の攪拌が有効と思われる。そこで横向姿勢で、とくに異常ふくらみの大きいSUS304鋼を用いて確認実験を行つた。結果を写真4に示す。このように小振幅のビーム振動により異常現象は完全に解消される。しかし写真で理解できるように本法は一般にルート部が著しく尖鋭化することが多く、スパイク、ポロシティ等のルート部の欠陥が発生しやすい状況になり、その使用には特に注意を要する。

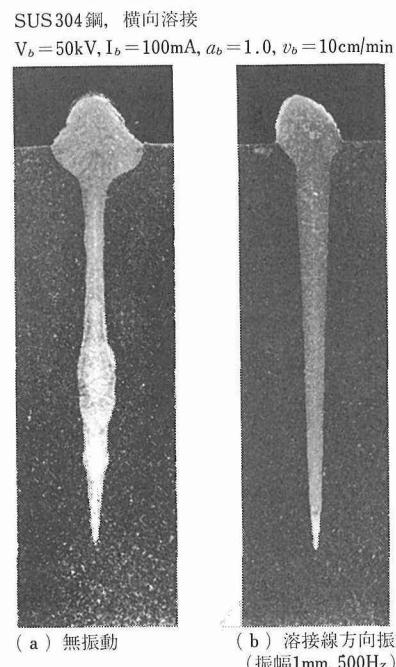


写真4 ビーム振動による凝固の遅れの改善

2. 3 各種溶接姿勢下でのハンピングビード形成現象

前項で述べたように、溶融金属の挙動に及ぼす溶接姿勢の影響は、ビーム孔内での溶融金属量が多いのみ顕著に現われる。一方ビード表面においては、ビーム孔内と比べてより多量の溶融金属が存在するため、溶接姿勢の影響がより顕著に現われると考えられる。そこで表面欠陥の一種であるハンピングビードの発生に及ぼす溶接姿勢の影響について検討を行った。

図9には、下向及び横向溶接におけるハンピングビード発生領域を示した。既に報告したように¹¹⁾、ハンピングビードは、溶接速度の増大に伴い、表面での溶融金属の形状が細長い円柱状となり、その長さが円周より長くなった時に、不安定現象を生じて形成される。下向溶接においては、 a_b 値が0.9から1.0の範囲でハンピングビードが最も発生しやすくなるが、これはアンダカットの発生により溶融金属が不安定な円柱形状になりやすいこと、さらには、ビード幅が狭いため溶融金属の曲率半径が小さくなり、より不安定現象を起こしやすくなるためである。横向溶接でのハンピングビード発生領域を図中の破線で示したが、下向溶接とほぼ同様な傾向ではあるが、若干ハンピングビードが発生しやすくなる。図10には、立向上進溶接でのハンピ

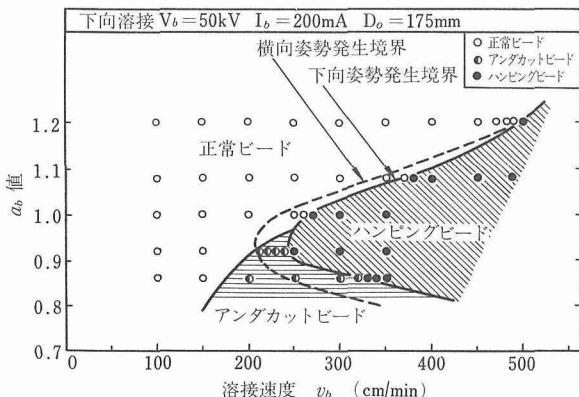


図9 下向及び横向溶接におけるハンピングビード発生領域

ングビード発生領域を示した。この場合、全溶接姿勢中最もハンピングビードが発生しやすく、極低速においてもその発生が見られた。さらに、 $a_b < 1.0$ では、全速度範囲でハンピングビードとなっていた。このように、立向上進溶接において溶接姿勢の影響が最も顕著に現われたため、以下立向上進溶接でのハンピングビード形成機構について検討を行った。

立向上進溶接でのハンピングビードは、その形状に

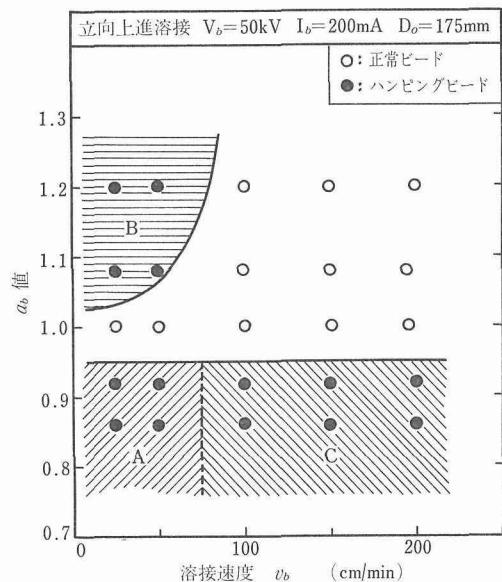


図10 立向上進溶接におけるハンピングビード発生領域

より図10に示す3つの領域に分類できた。写真5に、それぞれの領域におけるビード外観を示した。高速のC領域では、下向溶接の場合と同様なめらかなコブが形成されていたのに対し、低速のA及びB領域においては、1つのコブの中に多数のビードリップルが形成され、その形成機構が異なることが推定される。また、 $a_b > 1.0$ のB領域では、比較的なだらかなコブが形成されていたのに対し、 $a_b < 1.0$ のA領域では凹凸が激

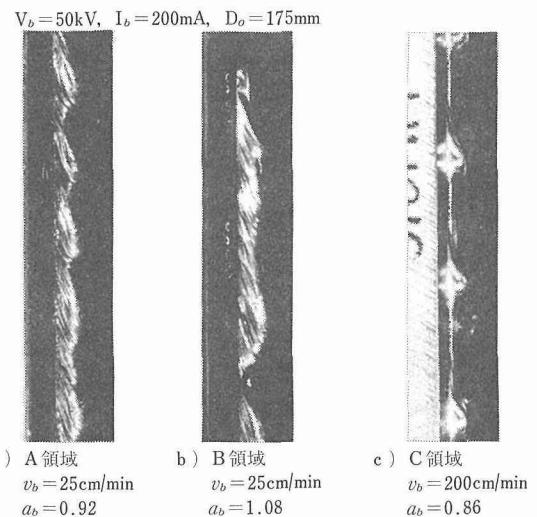


写真5 ハンピングビード外観

しく、ピッチの短いハンピングビードとなっていた。

そこで、それぞれの領域におけるハンピングビード形成機構を明らかにするため、高速度撮影によりその形成過程を調べた。その結果、C領域におけるハンピングビードは、下向溶接と同様に、表面での溶融金属が不安定現象を起こして形成されていた。また、不安定現象が立向上進溶接においておこりやすくなった原因としては、次のように考えられた。立向上進溶接においては、溶接の進行と逆方向に重力が働くため、後方へ向う湯流れが促進され、周辺流によるネイルヘッドの形成が抑制される。その結果ビード幅が減少するとともに、図11に示すように、後方への湯流れが強くなるため、特に $a_b < 1.0$ の領域ではクレータ長さが増大する。このため、表面での溶融金属の形状がより細長くなり、不安定現象を起こしやすくなつたと考えられた。

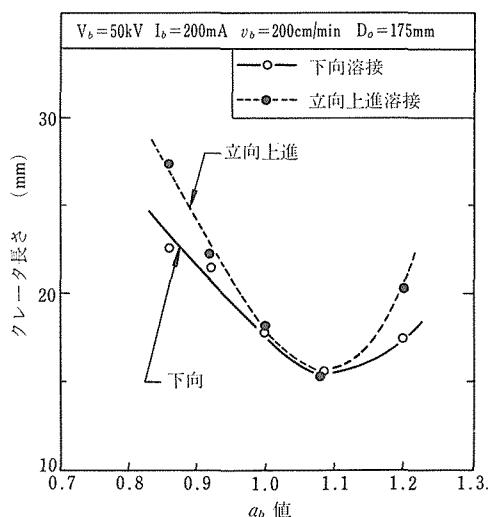


図11 クレータ長さに及ぼす溶接姿勢の影響

低速の場合、高速で見られた不安定現象は起こっておらず、溶融金属がすでに凝固した金属の上に積層と凝固を繰り返しながら、コブを形成するいわゆるイレギュラービードが極端になつたものである。図12に、その形成過程と各時点におけるクレータの形状を示した。図12(1)は、大きなコブが形成された時点であり、クレータが最も長くなる。また、クレータ後端には溶融金属が多量に存在するため、クレータはひょうたん形となり、くびれた部分が凝固する。次に送られてきた溶融金属は、凝固した部分の上に勢いよく積み上げられ、ビーム孔内へと戻るが、この間に凝固が一段高

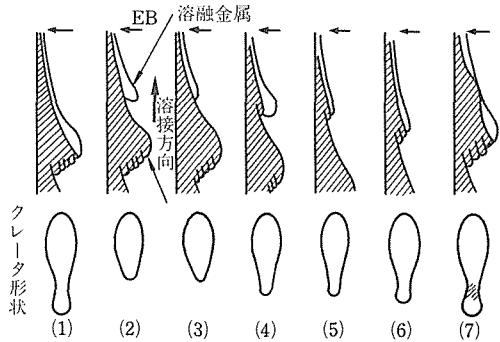


図12 低速型ハンピングビードの形成過程

く積み上げられる(図12(2)～(4))。さらに次々と送られてくる溶融金属は、同様に積層と凝固を繰り返しながらしだいにコブが大きくなり(図12(5),(6))、ついにはクレータの途中が凝固してハンピングビード形成の1周期が完了する(図12(7))。

ここで、溶融金属がこのように積層を繰り返す原因について考えてみると、溶融金属に働く重力の方向が溶接の進行方向と逆になるため、クレータ後端に溶融金属がたまりやすくなることが挙げられる。この効果は、クレータ長さが大きくなる程重力ヘッドが大きくなるため、より顕著となる。低速においては、 $a_b > 1.0$ の領域でクレータが最も長く、このためB領域においては、しだいにクレータ後端に溶融金属がたまり、なだらかなハンピングビードが形成されたと考えられた。一方 $a_b < 1.0$ の領域では、 $a_b > 1.0$ の場合よりもクレータが短くなるにもかかわらず、前述したような凹凸の激しいハンピングビードが形成された。これは、この場合電子ビームがビーム孔内に入つてから収束するため、金属蒸気圧が強く、その結果後方へ向う湯流れが激しくなり、急峻な積み上げがなされたためである。

このように、低速型ハンピングビードを形成する要因としては、クレータ長さに起因した重力ヘッドの大小並びに金属蒸気圧の大小に基づいた後方流の強さが挙げられる。すなわち、低速型ハンピングビードを抑制するためには、クレータを短くし、金属蒸気圧を緩和することが効果的であると考えられる。そこで、図13に示したように、電子ビームを偏向レンズにより後方へ傾け、後退角溶接を行つた。これは、偏向によりビームのエネルギー密度分布が変わり、溶融金属の流動が変化すること、さらには金属蒸気を斜め前方へと逃がすことにより、後方流を抑制することを目的とし

たものである。その結果、後方への湯流れが抑制され、写真 6 に見られるように、正常ビードの形成される領域が拡大した。特に a_b 値が 0.91 から 1.05 の範囲では、非常に健全なビードが形成され、低速型ハンピングビードの抑制に対し、ビーム偏向による後退角溶接が効果的であることが明らかとなった。

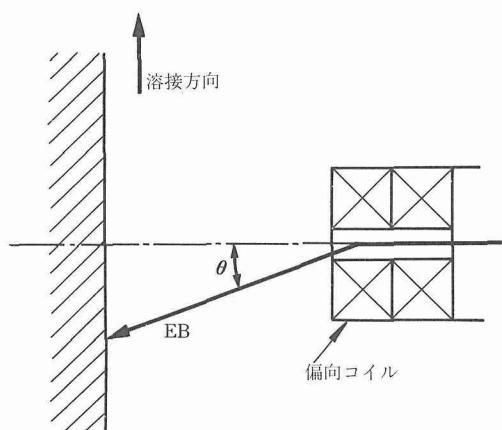


図13 ビーム偏向による後退角溶接

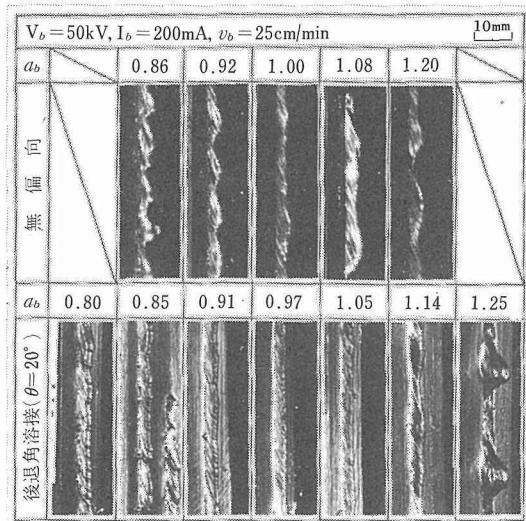


写真 6 後退角溶接によるハンピングビードの防止

3 完全溶込み溶接

電子ビーム溶接は溶込み深さが極めて大きいため、多くの場合、片面溶接による貫通溶接が行われる。このとき、前述のような異常溶融現象による内部欠陥、表ビードに発生するアンダーカット、ハンピングなど

の欠陥のほか、裏波ビードに発生する欠陥が問題となる。特に裏波ビードは、構造物の形状によっては機械的切削や補修溶接が困難なケースが多く、滑らかな形状を要求される。そこでSUS304鋼を用い、各種溶接姿勢における適正溶接条件範囲の比較検討、欠陥ビードの改善方法検討などを行った。

3. 1 ビード外観

ここで種々の実験で発生した表・裏ビードの形状を分類した。写真 7 に横向姿勢での典型的ビード外観を示す。低速で溶接を行ったとき、下向姿勢では、冷却速度の低下と重力の作用により、しばしば表ビードのない落ちビードが形成される。このような条件で横向溶接を行うと、ビードは十分盛上るが、不均一なイレギュラービードが形成される。溶接速度を上げていくと、表・裏とも滑らかな良好なビードが得られる。この場合においても、裏ビードは十分溶融幅の広い、すなわち高温の溶融金属により周囲の固体が溶融(二

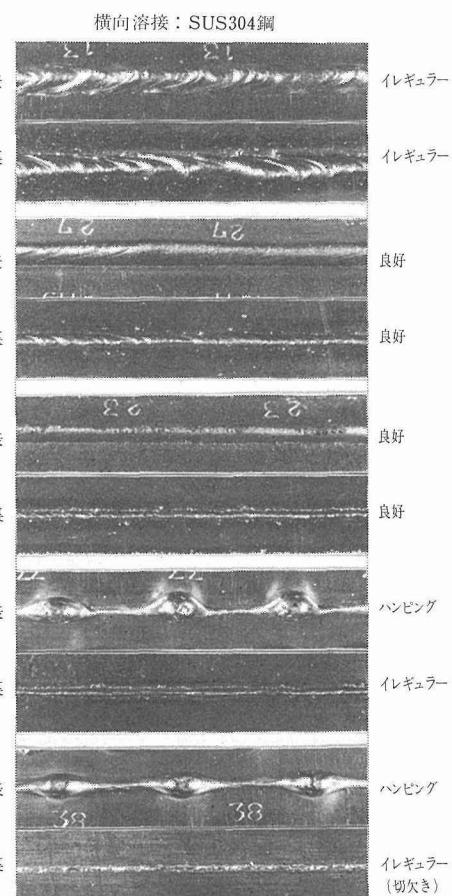


写真 7 横向溶接時の代表的ビード外観

次溶融)した、滑らかなビードと、電子ビームの直接溶融のみによる幅の狭いビードの2種類が存在する。さらに溶接速度を上げていくと、表ビードは第2、3節で述べたような高速でのハンピングビードとなり、そのとき裏ビードは細くて不均一(イレギュラー)なものや溶融金属が不足した切欠き(虫くいとも言う)になることが多い。

3.2 溶接姿勢と適正溶接条件範囲

一般に適正溶接条件範囲は板厚が小さい程広い。そこで下向姿勢でも溶接可能な25mm厚のステンレス鋼を選び、適正溶接条件範囲の姿勢間の比較を行った。図14と15にそれぞれ下向と横向、立向上進と立向下進での結果を示す。この厚さになると下向姿勢での適正溶接条件範囲は狭い。低速ではビードとなり、高速側では表ビードがハンピングになり、溶接速度が100~150cm/minが最適で、かつビーム電流を増加すると簡単に裏ビードがハンピングとなる。この点横向姿勢における適正条件範囲は下向時より広くなる。

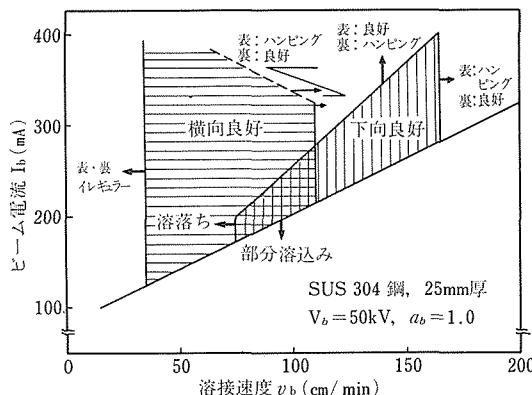


図14 下向及び横向姿勢における表裏ビード外観

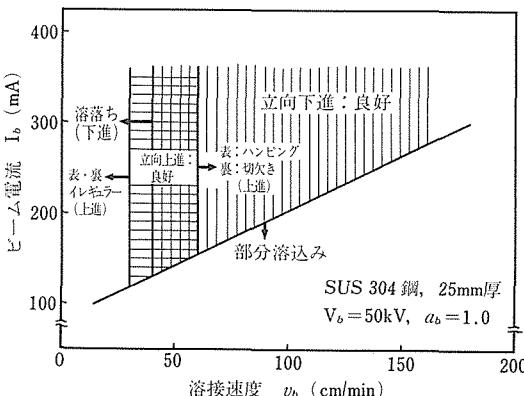


図15 立向上進と立向下進姿勢における表裏ビード外観

図14に示すように、重力による溶融金属の裏面への流動はなくなるため、低速側では溶落ちビードがなく、条件範囲が大幅に拡大される。他方表面での溶融金属もビーム孔内への流入がないためハンピングが発生しやすく、条件範囲は低速側に移る。この結果、溶接速度50~100cm/minでかつビーム電流の広範囲にわたり良好なビードが得られた。次に立向上進姿勢では条件範囲が極めて狭い。すなわち図15に示すように低速側では溶融金属は、第2、3節に述べたような積層形のハンピング(イレギュラー)ビードになり、高速側では、簡単に通常のハンピングが形成される。しかし適正溶接速度が選択されれば、ビーム電流の選択範囲は広い。立向下進溶接では適正溶接条件範囲は極めて広い。図15に示すように低速における溶落ちビードを除き、高速側でもほとんどハンピングが形成されない。これは溶融金属が重力によりビーム側へと戻され、再加熱される結果、溶融金属は裏面へと移動し、かつ表側での二次溶融も激しくなり、ビード幅が著しく増大するためである。したがってこのときのビード形状は表側は偏平で盛上りが少なく、裏側にビードが大きくなる。

以上の結果から、特定の溶接に対し、溶接姿勢を自由に選択できるとすると、条件範囲の広さは立向下進横向、下向、立向上進の順序となる。

また裏ビードだけを重視すると、表ビードがハンピングになる高速領域で良効な裏波が得られた。しかし、この結果は材質に依存し、炭素鋼においては表ビードがハンピングになるときは、裏ビードは溶融金属が不足する切欠き状となるため、十分な注意が必要である。

3.3 適正溶接条件範囲の拡大

上記のように、中厚以上の材料を溶接する場合、一般に適正溶接条件範囲は狭く、また板厚が大きくなるに従い、その範囲が狭くなる。そこで条件範囲の拡大を検討した。この方法としては当然2つの方法がある。第1は高速側の拡大である。高速側では表ビードがハンピングとなり、裏ビード幅は狭くなる。そこでハンピングの防止が重要な対象となる。これについては、すでに報告したが¹¹⁾、ここではビームのエネルギー密度分布についてのみ検討した。ハンピングの形成には表面での溶融金属の円柱化が重要である。一般に電子ビームのエネルギー密度分布が台形モード($ab < 1$)のときは円柱になりやすく、ガラスモード($ab > 1$)のときは平坦になりやすい。そこで電子ビームの焦点位置を変化させて実験を行った。図16と17に結果を示す。図には $ab = 1$ のときの適正条件範囲をも表示した。図

16は $a_b=0.92$ とし表面での密度分布を台形にしたときの結果である。 $a_b=1$ では $v_b > 100\text{cm/min}$ まであった条件範囲が、ハンピングが形成されやすくなり、 $v_b < 75\text{cm/min}$ にまで狭くなる。逆に図17のように $a_b=1.1$ とガウスモードにすると、適正条件範囲は $v_b=150\text{cm/min}$ まで拡大する。

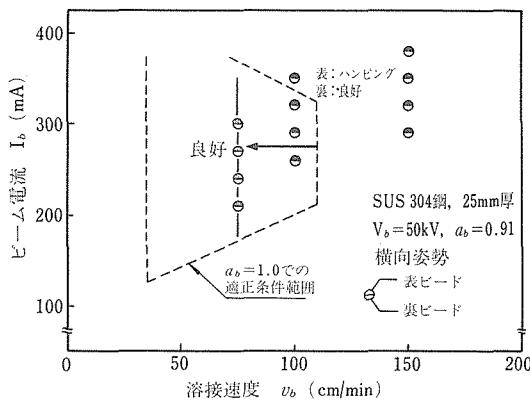


図16 ビード形状とビーム焦点位置

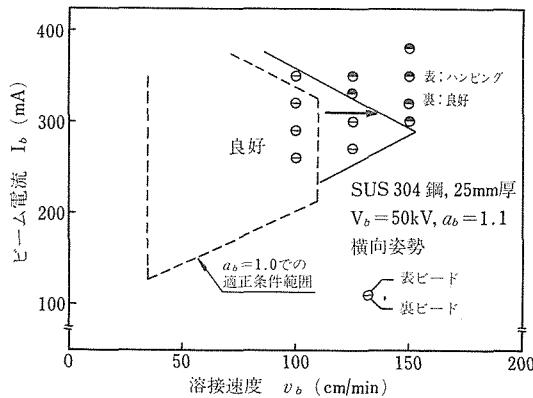


図17 ビード形状とビーム焦点位置

このように電子ビームのエネルギー密度分布モードを変化させることなどで、ハンピングの防止を行えばかなり条件範囲の拡大が期待できる。

次に低速側での適正溶接条件範囲の拡大について検討した。一般に電子ビーム溶接で低速の溶接条件が要求される場合は、板厚が大きくなり電子ビーム出力の制約上低速を採用しなければならないときや高速では割れなどの溶接欠陥が発生するために低速が要求される材料の溶接時である。したがって厚板・超厚板の溶接が非常に多い。そこでここでは30mm及び45mm厚のステンレス鋼を採用し、実験した。この場合、下向溶接は

困難なため横向溶接とした。

表・裏ビードを滑らかにするには、面上での溶融金属の挙動を急激なものから緩かなものにすることが、周囲の固体金属の二次溶融及びねれの観点から良好と思われる。この観点に立つと電子ビームの横方向の振動が1つの手段と考えられる。そこでビーム振動による改善の可能性を検討した。結果を図18に示す。図18は45mm厚での結果であるが、ビーム振動を施さないときは、表ビードは溶落ちになりやすく、裏ビードは凸形で不安定である。これに横振動を加えると表・裏とも安定した良好なビードが得られる。

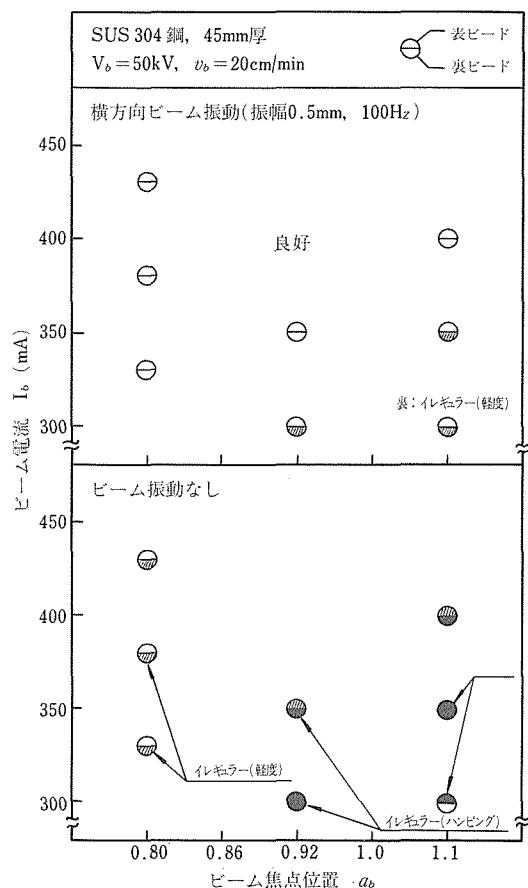


図18 ビーム振動によるビードの改善

このように横振動はビード改善に良好な結果をもたらすが、溶融部のどの点に効果があったかを調べた。図19に代表的な溶接部の断面形状へのビーム振動の効果を示した。図から明らかなように、電子ビームの横振動は表面側のビード形状に顕著な効果をもたらすのに対し、裏面側ではほとんど影響しなかった。この結

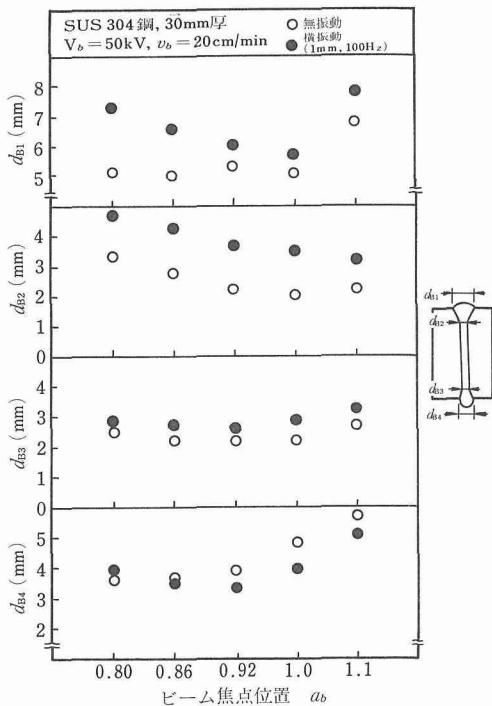


図19 溶込み形状の横方向ビーム振動依存性

果、ビーム孔（キャビティ）前面の固体壁に傾斜ができ、それに垂直に作用する金属蒸気の反作用（ジェット推進力）により溶融金属は表面側へと流動することにより、溶落ち気味の溶融金属の流動が補正され、表・裏とも均一な安定したビードが得られたものと思われる。一般にビードは d_{B1}/d_{B2} 又は d_{B4}/d_{B3} が大きい程平坦で良好であり、逆にこれらの比が小さくなるに従い凸形のビードとなる。この観点から見ると a_b を大きくした方（ガウスモード）が良好である。しかしながら、第2章で述べたように a_b を大きくすると、溶込み中央部にふくらみ（凝固の遅れ）が発生し、空洞や割れが形成されやすい。一般に完全溶込み溶接では部分溶込み溶接時程、顕著な凝固の遅れは形成されないが、小さな凝固の遅れは同様の条件で発生しやすい傾向にあった。たとえば、写真8に示すように、無振動下では $a_b \geq 0.92$ の条件で、溶込み内部にふくらみが形成され、空洞が存在した。これに横方向振動を印加すると表・裏ビードは改善されるが、内部欠陥は依然として残る（ただし、板厚が30mm以下では内部欠陥が改善される傾向にあった）。

横方向ビーム振動により溶接速度に関する適正条件

範囲は拡大された。しかしビーム焦点位置に関する改善は困難であった。この原因である内部欠陥の防止には、すでに報告したようにビームの溶接線方向の振動による溶融金属の攪拌が有効である。その結果を写真9に示す。このように内部欠陥が発生する条件下で溶

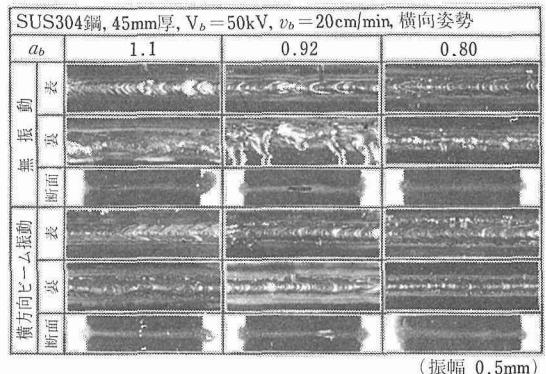


写真8 横方向ビーム振動による溶込み形状の改善

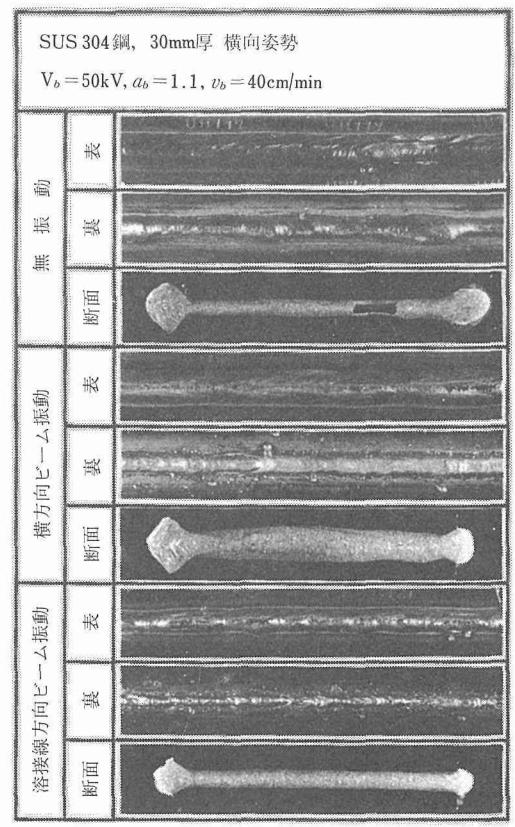


写真9 溶接線方向ビーム振動によるビード形状の改善

接線方向振動を印加すると、内部は細い平行な溶融部となり、異常溶融部は消滅する。反面、表ビードは凸形となり、裏ビードは激しいスパッタの噴出とともに細くかつイレギュラー（虫くい）状となる。従って溶接線方向振動では部分的改善しか得られない。これを補う方法として両者の併用が考えられる。しかし両者を同時に印加（すなわち横円運動）したのでは裏ビードの荒れは解消しなかった。この結果、両者を併用する際には横方向振動を主とし、これに溶融金属を適宜攪拌する程度の溶接線方向振動を印加するなどの工夫が必要である。

4 結 言

各種溶接姿勢における電子ビーム溶接現象を、姿勢間での相異を比較する形式で系統的に調べ、良好な溶接継手を得るために適正溶接条件の選択の指針を得た。さらに溶接欠陥の発生機構を内部欠陥と表・裏面ビード不整について研究し、それらの欠陥を防止し適正溶接条件を拡大するための方法も検討した。

参 考 文 献

- 1) 喜田久直, 中崎隆光, 坪 洋二, 志田朝彦: 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-226-79 (1979)
- 2) 佐藤昭三, 下山仁一, 高野元太ほか: 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-299-82 (1982)
- 3) 熱田稔雄, 永井裕善, 安田耕三: 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-306-83 (1983)
- 4) Shida T., Kita H., Okamura H., and Kawada Y.: IIW Doc. IV-239-78 (1978), 溶接学会誌46 (1977) 888
- 5) 堀本孝雄, 志田朝彦ほか: 溶接学会誌論文集2 (1984) 240-245
- 6) 荒田吉明, 富江通雄ほか: 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-288-82 (1982)
- 7) 田中甚吉, 小菅茂善, 国定泰信: 溶接学会誌49 (1980) 44-42, 電子ビーム溶接研究委員会資料EBW-284-82 (1982), 同 EBW-308-83 (1983)
- 8) 松田昭三, 永井裕善, 安田耕三: 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-262-81 (1981)
- 9) 有田幸司, 沼田 淳, 井上周平: 同上 EBW-295-82 (1982), 同 EBW-309-83 (1983)
- 10) 森 英介, 永井裕善ほか: 同上 EBW-322-83 (1983)
- 11) 稲垣道夫, 橋本達哉, 入江宏定, 塚本 進: 金材技研研究報告集, 1 (1980), 1
- 12) 稲垣道夫, 橋本達哉, 入江宏定, 塚本 進: 金材技研研究報告集, 3 (1982), 145
- 13) 田村広治, 佐藤駿彦, 電子ビーム溶接研究委員会資料, EBW-120-74 (1974)
- 1) 入江宏定, 稲垣道夫(溶接技術センター), 橋本達哉(芝浦工大), 溶接学会昭和55年度春季全国大会, 55. 4.
- 2) Feedback Control of Welding Parameters for Improvement of Electron Beam Weld., H. Irie, S. Tsukamoto, M. Inagaki(日本溶接技術センター) & T. Hashimoto(芝浦工大), International Conference on Welding Research in the 1980's
- 3) 電子ビーム溶接におけるビーム特性と溶込み形状, 入江宏定, 塚本 進, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会昭和55年度秋季大会, 55. 10.
- 4) 電子ビーム溶接におけるハンピングビード形成現象(第3報), 塚本 進, 入江宏定, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会昭和55年度秋季全国大会, 55. 10.
- 5) 高炭素鋼の電子ビーム溶接, 塚本 進, 入江宏定, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 上月秀徳(兵庫県工業試験場), 溶接学会昭和56年度秋季全国大会
- 6) Welding Defects and Molten Metal Behavior in Electron Beam Welding, S. Tsukamoto, H. Irie & M. Inagaki(日本溶接技術センター) The 4th International Symposium of the Japan Welding Society
- 7) 電子ビーム溶接における溶融金属の挙動(第1報), 塚本 進, 入江宏定, 溶接学会昭和58年度秋季全国大会
- 8) 電子ビーム溶接における溶融金属の挙動(第2報), 塚本 進, 入江宏定, 溶接学会昭和58年度秋季全国大会(誌上)
- 1) 電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究(第5報), 入江宏定, 橋本達哉(芝浦工大), 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会誌, 48 (1980), 1005
- 2) Investigation on Factors Influencing Weld Penetration Depth in Electron Beam Welding, H. Irie, T. Hashimoto(芝浦工大) & M. Inagaki(日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Met. 21 (1979) 58
- 3) 電子ビーム溶接溶込み過程のミクロ的観察, 入江宏定, 橋本達哉(芝浦工大), 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会誌, 50 (1981) 1125
- 4) Drilling Process in Electron Beam Welding, H. Irie, T. Hashimoto(芝浦工大) & M. Inagaki(日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981) 121
- 5) Power Density of Electron Beam in Beam Hole of Electron Beam Welding, H. Irie, T. Hashimoto(芝浦工大) & M. Inagaki(日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 23 (1981) 258
- 6) 電子ビーム溶接におけるハンピングビード形成現象(第1報), 塚本 進, 入江宏定, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 橋本達哉(芝浦工大), 溶接学会誌, 51 (1982) 286
- 7) 電子ビーム溶接におけるビーム特性と溶込み形状(第1報), 入江宏定, 塚本 進, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会誌, 51 (1982) 941
- 8) ハンピングビード形成に及ぼすビーム電流の影響, 塚本 進, 入江宏定, 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会誌, 51 (1982) 867
- 9) 電子ビーム電流による溶込み深さの制御, 入江宏定, 橋本達哉(芝浦工大), 稲垣道夫(日本溶接技術センター), 溶接学会誌, 52 (1982) 287
- 10) Welding Defects and Molten Metal Behavior in Low Speed Electron Beam Welding, S. Tsukamoto & H. Irie, Welding in The World, 1984年度掲載予定

研 究 発 表

(口頭発表)

- 1) Al-Zn-Mg合金の電子ビーム溶接部における時効性, 塚本 進,

溶接構造用鋼の湿式水中溶接低温割れ感受性に関する研究

経常研究
溶接研究部
福島貞夫, 衣川純一, 福島 孟
昭和55年度～昭和57年度

要 約

海洋構造物の水面下の損傷を直ちに修理するための湿式水中溶接の実用化が望まれているが、溶接割れの問題が解決されていない。

しかし、昨今における構造用鋼の溶接性の向上には目覚しいものがあり、これらの最新の鋼材を導入して適切な施工を行えば、湿式水中溶接部の割れを防止しうることが期待される。

この見地より、湿式水中溶接に使用する鋼材と溶接条件の選定に際してその基礎資料とするため、この溶接による熱影響部の粗粒域に含まれるマルテンサイト量、粗粒域のビッカース硬さ及びインプラント形溶接割れ試験の限界破断応力を測定し、それぞれの結果を示す次の実験式を作成した。

1. マルテンサイト量 M (%)は、ボンド部における800°Cから500°Cまでの冷却時間 $S_{(800-500°C)}$ (s) を約3～11sとする範囲で、

$$M = (270 \cdot \log S_{(800-500°C)} - 24.6) \cdot C_{eq} - 163 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 115$$

2. ビッカース硬さ Hv (10kgf) は、 $S_{(800-500°C)}$ を約3～4sとする範囲で、

$$Hv = 563 \cdot P_{CM} - 123 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 315$$

4～11sでは、

$$Hv = (885 \cdot \log S_{(800-500°C)} - 117) \cdot C_{eq} - 449 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 483$$

3. 限界破断応力 $(\sigma_{cr})_{imp}$ (MPa, 試験片: WES 1104-1 B号) は、 $S_{(800-500°C)}$ を約3～11sとする範囲で、

$$(\sigma_{cr})_{imp} = \{ (1.72 \cdot \log S_{(800-500°C)} - 2.42) \cdot C_{eq} - 0.239 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 0.956 \} \times 10^3$$

ただし、計算値が230MPaを下回れば、 $(\sigma_{cr})_{imp}$ は230MPaに一定するものとする。

ここで、 C_{eq} はJIS G 3106に採用されている炭素当量 (wt. %), P_{CM} はWES 3001の規定する溶接割れ感受性組成 (wt. %) である。

1 緒 言

湿式水中溶接(以下、水中溶接と略称する。)は、溶接対象の形状と寸法に制約されないこと及び支援設備を簡略にしうることなどの乾式溶接にはない利点をもっているが、未解決の問題も多く、実用されるに至っていない。ことに、熱の吸収体である環境水によって溶接箇所が急冷され、硬化すること及び溶接アークによって解離した環境水が水素の供給源として作用することによる溶接割れの問題はその主要なるものである。

この問題に関しては、水中におけるビード下溶接割れ試験¹⁾、窓形拘束溶接割れ試験²⁾、重ね継手溶接割れ試験^{3,4)}、斜めY形溶接割れ試験^{1,4~9)}及び引張拘束割れ試

験¹⁰⁾の結果が報告されており、総じて、割れを生ずることなく溶接しうる鋼材の引張強さの上限は500MPa、降点では、350MPa付近と見られる。

ただし、これらの試験結果の多くはJIS G 3106の規定するSM系ないしはこれと同等な非調質型の鋼材を用いて得られたものであり、鋼材メーカーで開発と実用化が進められている制御圧延及び制御冷却などの加工熱処理を施した溶接割れ感受性の低い鋼材を導入すれば、より高い強度水準の鋼材についても、割れの生じない水中溶接を行いうる可能性が残されている。

したがって、水中溶接における鋼材の化学組成及び溶接部の冷却特性と熱影響部の硬化及び溶接割れ感受性との関係を明らかにすることは、單に、現時点にお

ける水中溶接の限界を示すのみならず、今後の水中溶接法、更に、それに適合する鋼材の開発に際して、それらの方向を探るための基礎資料を提供するものと考える。

この見地より、水中溶接における上記の諸事項の間の定量的な関係を得ることを目的として、この溶接による熱影響部の粗粒域に含まれるマルテンサイト量、粗粒域のビッカース硬さ及びインプラント形溶接割れ試験* の限界破断応力を測定し、これらに及ぼす鋼材の化学組成及びボンド部における800°Cから500°Cまでの冷却時間の影響を示す実験式を作成した。

鋼材の化学組成のパラメータとしては、対象とする性質の異なるいくつかの炭素当量が提案されており¹¹⁾、大別して、Mnの効果を小とするもの(Cの効果の1/40¹²⁾ないし1/16¹³⁾と大とするもの(1/10¹⁴⁾ないし1/3¹⁵⁾がある。ここでは、前者の代表として、日本溶接協会規格 WES 3001-1983「溶接用高張力鋼板」の規定する溶接割れ感受性組成：

$$P_{CM} (\text{wt. \%}) = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B,$$

後者については、JIS G 3106「溶接構造用圧延鋼材」に採用されている炭素当量：

$$C_{eq} (\text{wt. \%}) = C + Si/24 + Mn/6 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14$$

を選び、実験式の作成の過程で両者の適否を比較した。

2 供試鋼及び試験方法

供試鋼はJIS-SM41A, B, SM50B, SM58Q 及びこれらと同等な強さをもつものである。それらの化学組成を表1に、機械的性質、ミクロ組織の構成比及び非金属介在物の清浄度を表2に一覧し、順に、鋼1, 2, 3, ……, 9, 11, 12, 13, 21, 22と称することとする。これらの供試鋼のC量は0.09wt.%から0.24wt.%まで、P_{CM}は0.18wt.%から0.28wt.%まで、また、C_{eq}は0.31wt.%から0.44wt.%までの範囲にある。

水中溶接の熱源としては、プラズマジェットを併用するプラズマアーク¹⁶⁾を用い、表3に示す環境と溶接条件のもとで下向きのビード溶接を行った。なお、水中で効果的な予・後熱を施すことは困難であるので、

表1 供試鋼の化学組成

番号	JIS	熱処理	厚さ (mm)	化 学 組 成 (wt. %)														
				C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	O	N	C _{eq} ^{**}	P _{CM} ^{***}	
1	SM41A	圧延のまま	19	.18	.25	.72	.015	.014	.01	.02	.01				.001	.005	.31	.23
2	SM41A	"	19	.15	.28	.97	.020	.012	.04	.02	.01				.002	.007	.33	.21
3	SM41B	"	19	.17	.04	1.00	.011	.009	.02	.03	.01				.008	.002	.34	.22
4	SM41B	"	12	.19	.04	1.02	.011	.010	.03	.02	.02						.37	.24
5	SM41A	"	12	.24	.04	.84	.017	.020	.01	.02	.01				.009	.004	.38	.28
6	SM41A	"	25	.21	.04	1.20	.012	.009	.01	.02	.01				.012	.003	.41	.27
7	SM50B	"	19	.16	.36	1.39	.018	.009	.01	.02	.02				.002	.004	.41	.24
8	SM50B	"	12	.16	.42	1.39	.017	.011	.02	.01	.01						.41	.24
9	SM58Q	焼入れ焼戻し	19	.15	.30	1.40	.015	.005	.01	.24	.03	.12	.06				.44	.25
11	SMA41B	圧延のまま	19	.10	.21	.69	.030	.005	.29	.09	.42						.31	.18
12	SMA50B	"	19	.09	.43	1.00	.020	.006	.28	.10	.44		.05		sol.Al	.37	.20	
13	SMA58Q	焼入れ焼戻し	19	.09	.39	1.08	.014	.003	.34	.13	.55	.03	.04	Nb		.41	.21	
21		加工熱処理*	19	.11	.04	1.36	.017	.002	.01	.01	.01	.01	.05		.033	.35	.19	
22		"	19	.11	.29	1.34	.021	.007	.01	.02	.01		.20	.032	.35	.19		

* スラブ加熱→製品の中間厚みに熱間圧延→水冷+空冷→Ac₃点直上でオーステナイト化→製品厚みに熱間圧延→空冷

** C_{eq} (wt. %) = C + Si/24 + Mn/6 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14
(JIS G 3106)

*** P_{CM} (wt. %) = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B
(WES 3001-1983)

* 外周に切欠きをもつ棒状の試験片(インプラント試験片)を母材(支持板)にあけた穴に試験片の端面と母材の表面が同一面となるまで挿入し、母材の表面にビード溶接を行って両者を一体化した後直ちに試験片に引張荷重を加え、試験片が破断しない限界の応力(限界破断応力)を求める試験

表2 供試鋼の機械的性質、ミクロ組織の構成比及び非金属介在物の清浄度

番号	機械的性質				ミクロ組織の構成比** (%)		非金属介在物の清浄度*** (%)		
	降伏応力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び* (%)	硬さ Hv (10kgf)	フェライト	パーライト	dA	dB	dC
1	3.0×10^2	4.6×10^2	33	124	86	14	.03	.00	.03
2	3.0	4.6	26	141	81	19	.10	.00	.01
3	2.7	4.2	34	120	84	16	.13	.02	.04
4	2.8	4.5	31	133	73	27	.20	.03	.03
5	2.9	4.6	27	146	74	26	.20	.00	.03
6	2.7	4.4	31	137	71	29	.10	.00	.03
7	3.7	5.3	38	153	77	23	.09	.00	.01
8	4.0	5.4	23	154	78	22	.04	.00	.03
9	5.9	6.6	28	219	焼戻しマルテンサイト		.04	.00	.00
11	3.2	4.6	31	139	87	13	.02	.00	.03
12	3.7	5.1	28	155	87	13	.08	.00	.02
13	6.0	6.7	38	215	焼戻しマルテンサイト		.05	.00	.00
21	3.6	4.7	51	145	78	22	.02	.02	.03
22	4.6	5.4	38	165	79	21	.03	.00	.01

* 標点距離: 50mm

** 線分法により定量した。

*** JIS G0555に規定された点算法(視野数: 60, 倍率: $\times 1000$)により定量した。

dA: 加工によって粘性変形した介在物(硫化物, けい酸塩など)の清浄度

dB: 加工方向に集団をなして不連続に並んだ粒状介在物(アルミナなど)の清浄度

dC: 粘性変形をしないで不規則に分散する介在物(粒状酸化物など)の清浄度

表3 溶接環境, 溶接条件及び溶接部より放出される拡散性水素量

溶接環境			水道水		
深さ(水面より母材の表面までの距離)			(cm)		
水温			(°C)		
溶加材			送給しない。		
電源			直流, 垂下特性		
無負荷電圧			132		
電極性			棒マイナス		
ト一チ			文献16)中のFig. 1 参照		
シールド材			送給しない。		
プラズマジェット			アルゴン, 4		
プラズマガス及び流量			(l/min)		
アーケ電流			(A)		
同電圧			(V)		
プラズマアーク			20		
電極一母材間の距離			(mm)		
電流 I			(A)		
電圧 E			(V)		
溶接速度			v (cm/min)		
溶接入熱			60EI/v ($\times 10^4$ J/cm)		
ピーク温度から100°Cまでの冷却時間 S _(P-100°C) (S)			2.8		
800°Cから500°Cまでの冷却時間 S _(800-500°C) (S)			2.8		
拡散性水素量 H _w (ml/溶接金属100g)			{		
			28		
			27		
			25		
			25		
			27		
			22		
			24		
H _w の平均					

予・後熱に替えて、ボンド部におけるピーク温度から100°Cまでの冷却時間 $S_{(P-100°C)}$ が24 s, 44 s 及び95 s となるようにプラズマアークの溶接入熱を3段階に変化させた。

環境水中への著しい熱伝達を伴う水中溶接においては、母材への蓄熱が小であるので、ボンド部における800°Cから500°Cまでの冷却時間 $S_{(800-500°C)}$ と上記の $S_{(P-100°C)}$ との関係は、母材の形状・寸法及び溶接長にはほとんど依存することなく、母材の片幅が4 cm 以上、かつ、溶接長が14 cm 以上である場合は、ほぼ一律に次式で示された：

$$S_{(800-500°C)} = 0.115 \cdot S_{(P-100°C)}$$

すなわち、24 s, 44 s 及び95 s の $S_{(P-100°C)}$ に対応する $S_{(800-500°C)}$ は、それぞれ、2.8 s, 5.1 s 及び10.9 s である。*

水中溶接部より放出される拡散性水素の捕集はビード溶接(長さ:11.5 cm)の終了後60ないし110 s の時点より行い、水銀中で240 h 置換して定量した。それぞれの溶接入熱のもとで定量した溶接金属100 g 当たりの水素量 H_w を表3中に記入してある。参考のため、

表4 水中被覆アーク溶接部より放出される拡散性水素量

溶接入熱 ($\times 10^4 \text{J/cm}$)	100°C までの 冷却時間 $S_{(P-100°C)}$ (s)	拡散性水素量 (ml/100g)	
		溶着金属 100 g 当たりの値 H_d	溶接金属 100 g 当たりの値 H_w
1.5	32	42	22
		49	29
		52	29
		平均 48	平均 27
1.9	36	57	27
		46	27
		50	24
		平均 51	平均 26
2.4	41	49	23
		54	25
		40	22
		平均 48	平均 23

溶接環境、電源：表3 参照

溶接棒：JIS D4301, 4 mm ϕ

*これらの $S_{(800-500°C)}$ を得る溶接入熱を他の熱源を用いた水中溶接に関する報告^{17,18)} から引用すれば、

2.8 s: 被覆アーク溶接では、 $1.4 \times 10^4 \text{J/cm}$ ¹⁷⁾,

5.1 s: 同、 $2.4 \times 10^4 \text{J/cm}$ ¹⁷⁾ 及び

10.9 s: サブマージアーク溶接において、 $1.4 \times 10^4 \text{J/cm}$ ($340 \text{A} \times 41 \text{V}, 60 \text{cm/min}$) よりわずかに小¹⁸⁾

となる。ただし、いずれも母材の厚さは9 mm、溶接姿勢は下向きである。

水中で溶接した被覆アーク溶接部より放出される水素量についても定量を行い、表4に示す結果を得た。これらの結果より、水中溶接部の H_w は、水深が浅い場合、溶接法及び溶接入熱によって大きく変化せず、約20ないし30 mlの範囲にあるものと見なしうる。

以上の3段階の $S_{(800-500°C)}$ とほぼ一定の水準の H_w のもとでWES1104に準じてインプラント形溶接割れ試験を行い、それぞれの限界破断応力を求めた。インプラント試験片はWES1104の規定するスパイラル切欠き付の1B号であり、供試鋼の厚さの1/2の位置より試験片の長さ方向が圧延方向となるように採取した。図1には、インプラント試験片及び支持板の寸法を記してある。なお、1B号のインプラント試験片の切欠きの底部における形状係数を試算したところ、おおむね6.5と見積られた(付録参照)。

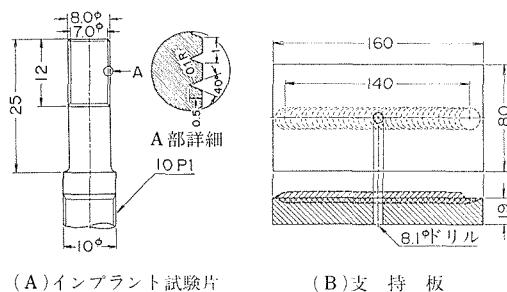


図1 インプラント試験片及び支持板

破断に至らなかったインプラント試験片は中心軸に沿って切断後マルテンサイト量の定量とビッカース硬さ(荷重: 10 kgf)の測定に供した。マルテンサイト量の定量に際しては、ピクリン酸ソーダ中で6 Vの電解腐食、次いで、2%ナイタルと10%ピクランの1対1混合液により化学腐食を施した組織に見られる凹凸のある灰色部をマルテンサイトと判定し、その比率を線分法(走査距離: 20 mm以上, Hurlbut カウンタ使用)により決定した。

別に、マルテンサイトのみによる組織の硬さ測定を試みたが、供試鋼はいずれも焼入性に乏しく、所要の組織が得られなかった。そこで、800°Cから500°Cまでの冷却時間を2.8 sとする粗粒域に含まれるマルテンサイトのブロック上でマイクロビッカース硬さ(荷重: 10 gf)を30点測定し、その平均値をもってマルテンサイトの硬さに代えることとした。

3 結 果

図2は炭素量C (wt. %), 溶接割れ感受性組成PCM (wt. %) 及び炭素当量C_{eq} (wt. %) とマルテンサイトのブロック上で測定したマイクロビッカース硬さmHv (M)との関係をそれぞれを直線で近似して得られる相関係数rとともに示したものである。mHv (M)はC量と最もよい相関を示し、両者の関係は図中に記した式で与えられた。

PCM 及びC_{eq}と粗粒域のマルテンサイト量M、ビッカース硬さHv 及びインプラント形溶接割れ試験の限

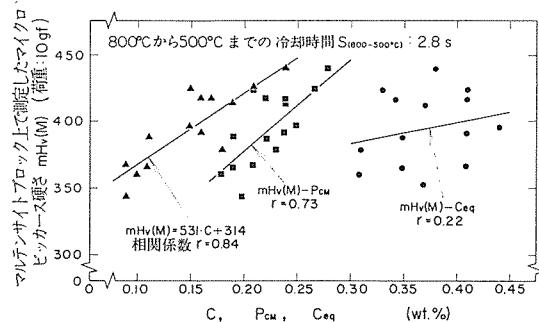


図2 C, PCM, C_{eq} とマルテンサイトブロック上で測定したマイクロビッカース硬さとの関係

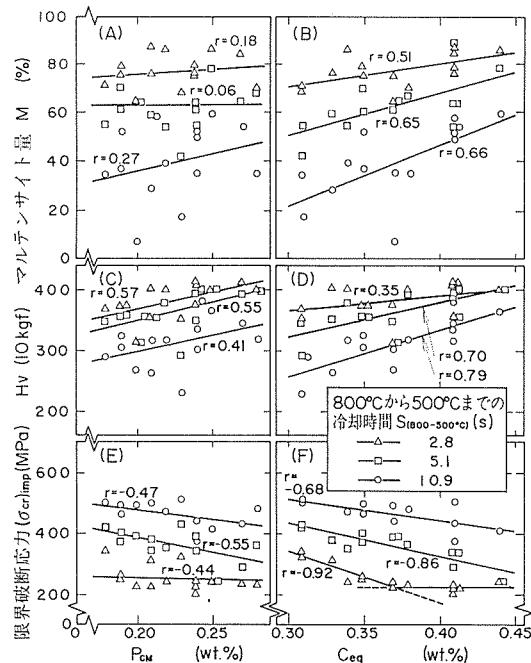


図3 PCM, C_{eq} と粗粒域のマルテンサイト量、ビッカース硬さ、インプラント形溶接割れ試験の限界破断応力との関係

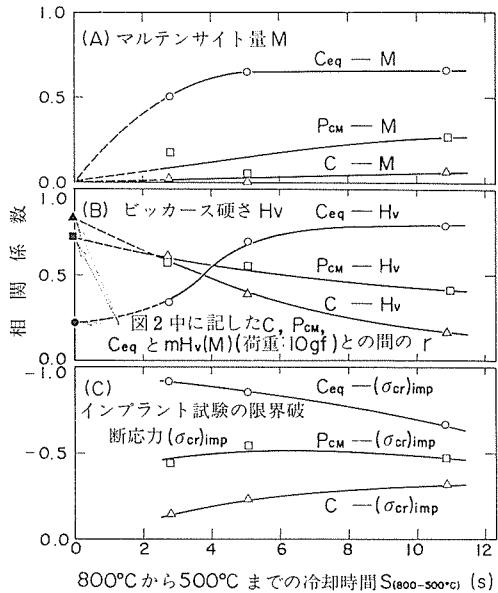


図4 800°Cから500°Cまでの冷却時間とC, PCM, C_{eq}—マルテンサイト量、硬さ、限界破断応力との相関係数との関係

界破断応力(σ_{cr})_{imp}との関係を図3に示す。同図より、PCM, C_{eq}とM, Hv, (σ_{cr})_{imp}との間の相関係数rは冷却の緩急によって変化していることがわかる。更に、PCMとC_{eq}に加えて、C量とM, Hv, (σ_{cr})_{imp}との間のrも計算し、これらのrと800°Cから500°Cまでの冷却時間S(800-500°C)との間に図4に示す関係を得た。なお、同図(B)のS(800-500°C) = 0 sには、本来は、マルテンサイトのみよりなる組織のビッカース硬さとC, PCM, C_{eq}との間のrを記入するべきであるが、このような組織が得られなかつたため、図2中に示したS(800-500°C) = 2.8 sにおけるマルテンサイトブロックのマイクロビッカース硬さmHv (M)とC, PCM, C_{eq}との間のrを記入してある。

図4 (A)より、マルテンサイト量MはC_{eq}と比較的よい相関を示すこと、また、(B)より、ビッカース硬さHvはS(800-500°C)が3 sに達しない急速な冷却のもとではC量、3ないし4 sの場合はPCM、4 sを超えるとC_{eq}とよい相関を示すことになること、更に、図3 (F)及び図4 (C)より、限界破断応力(σ_{cr})_{imp}は、冷却が緩やかな場合のみならず、S(800-500°C)を2.8 sとする急速な冷却のもとでもPCMよりもC_{eq}とよい対応を示すことがわかる。

したがって、S(800-500°C)を約3 sから11 sまでとする本実験の範囲でM, Hv 及び(σ_{cr})_{imp}の実験式を作

成するすれば、それぞれの形式としては次のものが適当である：

$$M(\%) = a_1 \cdot C_{eq}(\text{wt. \%}) + b_1$$

$S_{(800-500^\circ\text{C})} < 4 \text{ s}$ において、

$$Hv = a_2 \cdot P_{CM}(\text{wt. \%}) + b_2$$

$S_{(800-500^\circ\text{C})} \geq 4 \text{ s}$ では、

$$Hv = a_3 \cdot C_{eq}(\text{wt. \%}) + b_3$$

$$(\sigma_{cr})_{imp}(\text{MPa}) = a_4 \cdot C_{eq}(\text{wt. \%}) + b_4$$

上記の諸式に含まれる直線の勾配 a_1, a_2, a_3, a_4 及び切片 b_1, b_2, b_3, b_4 が冷却時間 $S_{(800-500^\circ\text{C})}$ に依存することは図 3 に見られるとおりであり、これらを $S_{(800-500^\circ\text{C})}$ の対数で整理して図 5 を得た。同図において、これらの勾配及び切片はおおむね $\log S_{(800-500^\circ\text{C})}$ と直線関係にあり、それぞれの関係は図中に示した式で与えられた。

したがって、求める実験式は次のようになる：

水中溶接部の粗粒域に含まれるマルテンサイト量 $M(\%)$ は：

$$M = (270 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} - 24.6) \cdot C_{eq} - 163 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} + 115 \quad \dots (1)$$

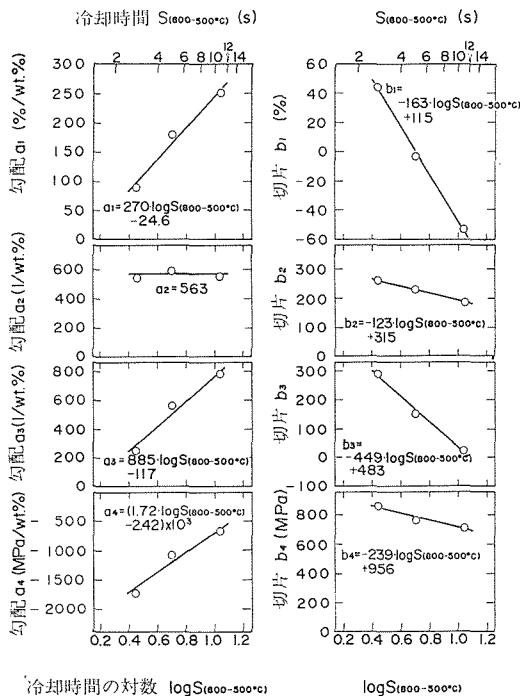


図 5 800°C から 500°C までの冷却時間 $S_{(800-500^\circ\text{C})}$ (s) の対数と実験式の勾配 a_1, a_2, a_3, a_4 及び切片 b_1, b_2, b_3, b_4 との関係

この領域のビッカース硬さ Hv (荷重: 10kgf) は、 $S_{(800-500^\circ\text{C})}$ が約 4 s に達しない場合は；

$$Hv = 563 \cdot P_{CM} - 123 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} + 315 \dots (2-1)$$

4 s 以上では；

$$Hv = (885 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} - 117) \cdot C_{eq}$$

$$- 449 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} + 483 \dots (2-2)$$

水中におけるインプラント形溶接割れ試験の限界破断応力 $(\sigma_{cr})_{imp}$ (MPa) は：

$$(\sigma_{cr})_{imp} = \{ (1.72 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} - 2.42) \cdot C_{eq} - 0.239 \cdot \log S_{(800-500^\circ\text{C})} + 0.956 \} \times 10^3 \dots (3-1)$$

ただし、この式より算出される $(\sigma_{cr})_{imp}$ が 230 MPa を下回れば；

$$(\sigma_{cr})_{imp} = 230 \dots (3-2)$$

に一定する (図 3 (F) 参照)。

上記の諸式より算出した粗粒域のマルテンサイト量 M 、ビッカース硬さ Hv 及びインプラント形溶接割れ試験の限界破断応力 $(\sigma_{cr})_{imp}$ と測定したそれらとの対応を図 6 に示す。 M は(1)式により $\pm 18\%$ 、 Hv は(2-1)式 ($S_{(800-500^\circ\text{C})} < 4 \text{ s}$) 及び(2-2)式 ($S_{(800-500^\circ\text{C})} \geq 4 \text{ s}$) により ± 48 、また、 $(\sigma_{cr})_{imp}$ は(3-1)ないし(3-2)式により ± 56 MPa の精度 (標準偏差の 2 倍) で与えられる。

図 6 中に見られる測定値の実験式からの偏差は鋼中

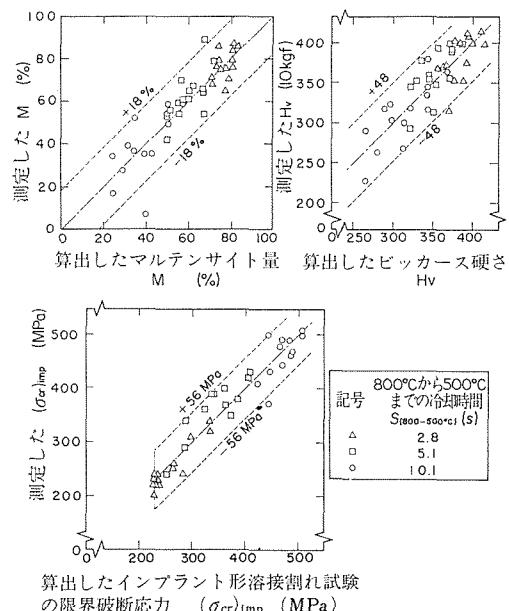


図 6 実験式より算出した粗粒域のマルテンサイト量、ビッカース硬さ、インプラント形溶接割れ試験の限界破断応力と測定したそれらとの関係

のS量ないしは非金属介在物に関する項が実験式に含まれていないことに起因するものとも考えられる^{19~21)}。そこで、これらの偏差とS量(表1)あるいは介在物の清浄度(表2)との関係について調べたが、その結果は図7の通りであり、明確な相関は認められなかつた。

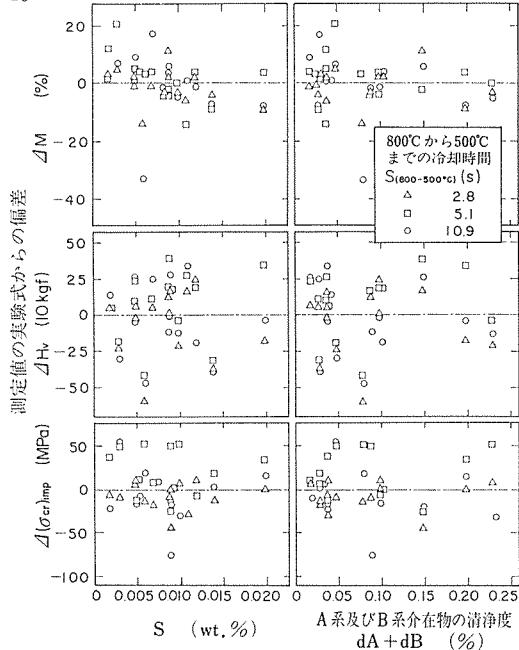


図7 鋼中のS量、非金属介在物の清浄度と測定値の実験式からの偏差との関係

ΔM : マルテンサイト量の偏差
 ΔH_V : ビッカース硬さ(10kgf)の偏差
 $\Delta(\sigma_{cr})_{imp}$: インプラント形溶接割れ試験の限界破断応力の偏差

4 考 察

従来より、マルテンサイトの機械的性質は侵入型に固溶するC量のみに依存することが知られており²²⁾、マルテンサイトブロックの硬さがC量と最もよく相関することを示す図2の結果はこれを裏付けるものである。

したがって、C量と粗粒域の硬さH_Vとの相関、あるいは、Cの効果を高く見積るP_{CM}とH_Vとの相関が冷却が急速になるほど向上することを示す図4(B)の結果は、冷却が急速になるに伴ってマルテンサイト量が増大し、増大したマルテンサイトの硬さがC量のみに依存することによるものと説明しうる。

一方、同じ図4(B)において冷却が緩やかになるほどH_VとC_{eq}との相関が向上していることから、フェライト、パーライト及びベイナイトなどの拡散型変態の

生成物の硬さはP_{CM}よりもC_{eq}に依存するものと見なしうる。

このように、拡散型変態の生成物の硬さがC_{eq}に依存するものとすると、図4(C)において限界破断応力(σ_{cr})_{imp}が冷却の緩急によらずC_{eq}とよい相関を示している理由は次のように考察される：

まず、急速な冷却のもとでは、マルテンサイト量が多いこと並びに水中溶接部に多量の拡散性水素量が含まれること(表3参照)の2つの因子が重なり、低い負荷応力のもとでHydrogen-assisted cracking(HAC)²³⁾が生ずる。このような場合には、旧オーステナイトの粒内に微小空洞の合体やテアリッジが形成され難いので²³⁾、写真1に示す破断部の断面マクロ組織(S_(800~500°C)=2.8 s)に見られるように、旧オーステナイト粒界割れを主体とした破断が生ずるであろう。

ところで、写真2(写真1のⒶ、Ⓑ及びⒸ部)に見られるように、旧オーステナイト粒界は拡散型変態に際して核生成の場となり、その近傍には、拡散型変態の生成物が粒内に優先して析出する。

したがって、急速な冷却のもとで、HACが旧オーステナイト粒界を伝播するようになる水素量と負荷応力の組合せ及び旧オーステナイト粒界が拡散型変態の生成物で占められるようになる冷却条件のいずれもが満たされた場合には、旧オーステナイトの粒内に残るマルテンサイトの硬さはC量ないしP_{CM}に依存するものの、HACが伝播する旧オーステナイト粒界の硬さはC_{eq}に依存することとなる。このような場合には、限界破断応力(σ_{cr})_{imp}もC_{eq}とよい相関を示すものと考えられる。

次に、冷却が緩やかになり、拡散型変態の生成物が増大するにつれて、旧オーステナイト粒界割れ及び粒内割れのいずれが生じても、HACは拡散型変態の生成物を伝播するようになる。その硬さはC_{eq}に依存するので、限界破断応力(σ_{cr})_{imp}もC_{eq}とよい相関を示すものと考えられる。

ところで、一般に、マルテンサイトの溶接割れ感受性は高いものとされているが、写真2では、旧オーステナイトの粒内に多量のマルテンサイトが存在するにもかかわらず、HACは拡散型変態の生成物の析出した旧オーステナイト粒界を伝播している。

この理由は次のように説明しうる：

急速な冷却はマルテンサイト量を増大させるのみならず、残余の組織の中でM_s温度の直上で析出したベイナイト量の占める比率をも高いものとする。M_s温度の直上で析出したベイナイトの溶接割れ感受性はマル

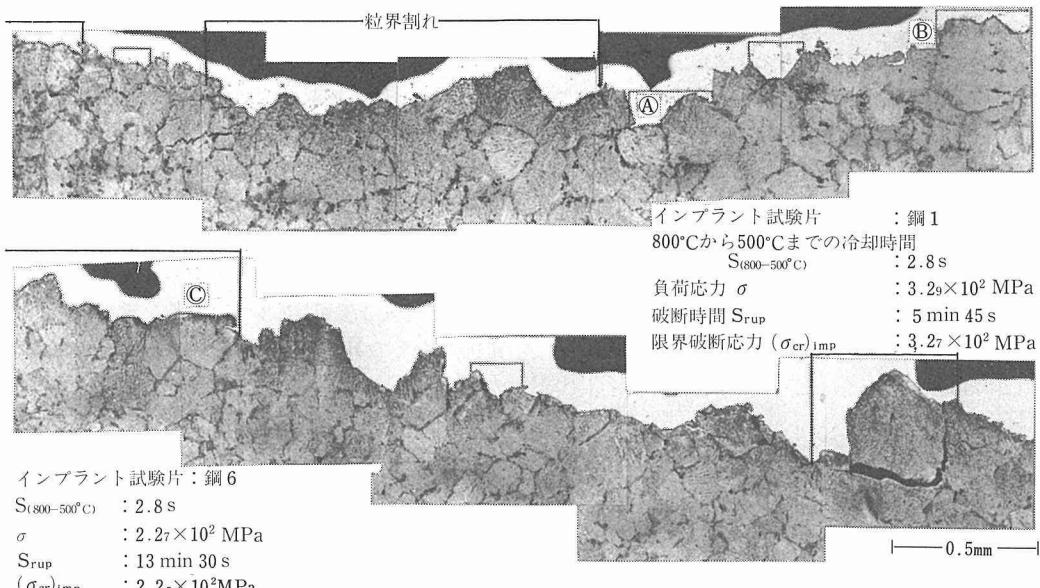


写真 1 インプラント試験片の破断部の断面マクロ組織

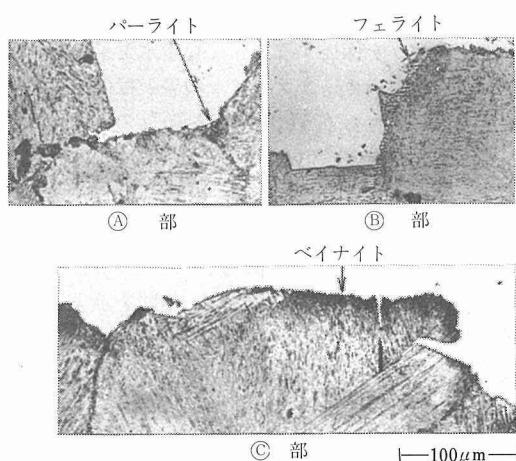


写真 2 写真 1 中に示したⒶ、Ⓑ及びⒸ部のミクロ組織

テンサイトのそれと大差ないので^{24,25)}、この種のペイナイトが析出した旧オーステナイト粒界の溶接割れ感受性もマルテンサイトよりなる粒内のそれと大差ないものと見積られる。更に、水素が旧オーステナイト粒界を選択的に拡散する効果が重畠されれば、旧オーステナイト粒界がHACに対して最弱の部分となりうる。ひるがえって、空気中の溶接における鋼材の溶接割れ感受性が C_{eq} よりも P_{CM} とよい相関を示すものとする従来の知見²⁶⁾は、関与する水素量が少なく (1-5 ml/溶着金属100 g²⁶⁾)、旧オーステナイト粒内割れの

HACが支配的となること並びに旧オーステナイト粒内の大部分をマルテンサイト {その硬さは C_{eq} よりも P_{CM} とよい相関を示す (図 2)。} が占めることによるものと推論される。

5 結 言

湿式水中溶接における粗粒域のマルテンサイト量、ビッカース硬さ及びインプラント形溶接割れ試験の限界破断応力を律する鋼材の化学組成のパラメータとして、溶接割れ感受性組成 P_{CM} (WES 3001) と炭素当量 C_{eq} (JIS G 3106) を選び、両者の適否を比較した結果に基づいて、それぞれについて次の実験式を作成した：

- 粗粒域に含まれるマルテンサイト量 M (%) は、ボンド部における800 °Cから500 °Cまでの冷却時間 $S_{(800-500°C)}$ (s) を約3-11sとする範囲で；

$$M = (270 \cdot \log S_{(800-500°C)} - 24.6) \cdot C_{eq}$$

$$- 163 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 115$$
- この領域のビッカース硬さ Hv (荷重: 10 kgf) は、 $S_{(800-500°C)}$ を約3-4 s とする範囲で；

$$Hv = 563 \cdot P_{CM} - 123 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 315$$
- 4-11 s では；

$$Hv = (885 \cdot \log S_{(800-500°C)} - 117) \cdot C_{eq}$$

$$- 449 \cdot \log S_{(800-500°C)} + 483$$
- インプラント形溶接割れ試験の限界破断応力 $(\sigma_{cr})_{imp}$ (MPa, 試験片: WES 1104-1B号) は、

$S_{(800-500^{\circ}\text{C})}$ を約3—11s、溶接部に含まれる拡散性水素量を溶接金属100g当たり約20—30mlとする条件のもとで；

$$(\sigma_{cr})_{imp} = \{ (1.72 \cdot \log S_{(800-500^{\circ}\text{C})} - 2.42) \cdot C_{eq} - 0.239 \cdot \log S_{(800-500^{\circ}\text{C})} + 0.956 \} \times 10^3$$

ただし、計算値が230 MPaを下回れば；

$$(\sigma_{cr})_{imp} = 230$$

に一定する。

以上の諸式はJIS SM41A, B, SM50B, SM58Q及びこれらと同等の強さをもち、C量を0.09—0.24wt.%, PCMを0.18—0.28wt.%, C_{eq}を0.31—0.44wt.%とする鋼材に適用される。

3. 項の実験式及び図3(F)はC_{eq}の低い鋼材を選び、溶接入熱を大きくして冷却を緩やかにすればインプラント形溶接割れ試験の限界破断応力が高くなる割れに対して安全側となることを示しており、この方向で溶接割れを防止することを示唆するものである。

ただし、この限界破断応力は湿式水中溶接の環境下での鋼材の割れ感受性の指標、すなわち、材料の特性の一つと解されるものであり、溶接割れは材料の特性のみならず作用する応力とその集中の状況にも支配されるから、割れの防止に要する限界破断応力の値を定めるには、実際の溶接継手を模擬した溶接割れ試験の結果が必要となろう。

参考文献

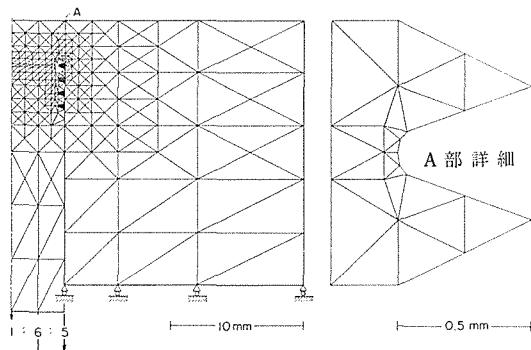
- 例えは、安藤精一、朝比奈敏勝、鶴羽正敏：溶接学会昭和48年度秋季全国大会講演概要—第13集—(1973)346—347
- Grubbs, C. E. and Seth, O. W.: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, Paper No. 1620(1972)
- 峰久節治、坂端伸治、白木良典、小西一郎、柳瀬文勇：第69回溶接冶金研究委員会資料、No. WM-662-77(1977)
- 益本功、松田一夫、長谷川正義：溶接学会誌、50-9(1981)881—887
- 河村本雄、山口清人、吉田清、田所円平：溶接技術、20-6(1972)53—68
- Ozaki, H., Naiman, J. and Masubuchi, K.: Welding J., 56-8(1977)231s—237s
- 安藤精一、朝日奈敏勝、吉原成昌：溶接学会昭和53年度春季全国大会講演概要—第22集—(1978)198—199
- 蓮井淳、菅泰雄、渡辺雅彦：溶接学会昭和56年度春季全国大会講演概要—第28集—(1981)34—35
- 橋本達哉、横田武男：溶接学会昭和58年度秋季全国大会講演概要—第33集—(1983)180—181
- 星良秀夫、真喜志康二、菊田米男、松田福久：溶接学会論文集、1-3(Nov. 1983)420—425
- 例えは、Winterton, K.: Welding J., 40-6(1961) 253s—258s
- Suzuki, H. and Tamura, H.: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 5-3(1963)96—106

- 伊藤慶典、岩永寛：溶接学会誌、36-9(1967)994—1002
- Heuschkel, J.: Welding J., 28-3(1949)135s—152s
- 寺崎俊夫：鉄と鋼、67-16(1981)2715—2723
- 蓮井淳、衣川純一、菅泰雄：溶接学会誌、42-1(1973)18—28
- 蓮井淳、菅泰雄：溶接学会誌、48-12(1979)1077—1083
- 蓮井淳、菅泰雄、関水信之：溶接学会誌、48-9(1979)689—695
- 平井征夫、皆川章、坪井潤一郎：溶接学会昭和55年度秋季全国大会講演概要—第27集—(1980)244—245
- 菊田米男、荒木孝雄、広瀬明夫、古賀康友：溶接学会昭和56年度春季全国大会講演概要—第28集—(1981)18—19
- 菊田米男、荒木孝雄、広瀬明夫、張文誠、加賀博史：溶接学会昭和57年度春季全国大会講演概要—第30集—(1982)84—85
- 例えは、Winchell, P. G. and Cohen, M.: Trans. ASM, 55(1962)347—361
- Beachem, C. D.: Metallurgical Transaction, 3-2(1972)437—451
- Bonizewski, T., Watkinson, F., Baker, R. G. and Tremlett, H. F.: Brit. Weld. J., Jan. (1965)14—36
- 中村治方、橋垣道夫：溶接学会誌、38-9(1969)1021—1034
- 伊藤慶典、別所清：溶接学会誌、37-9(1968)983—991

付録 WES 1104-1 B号インプラント試験片の切欠きの底部における形状係数

支持板に溶接された標記の試験片の有限要素への分割を図A-1に、ボンドに隣接する切欠きの底部を含む面内における軸方向の応力の計算結果(無次元で表示)を図A-2に示す。なお、計算に際しては、ポアソン比を0.3とし、また、平面問題の弾塑性解析プログラム^{A-1)}を軸対称問題用に改めたものを使用した。図A-2より、ボンドに隣接する切欠きの底部における形状係数は、6.5程度と推定される。

A-1) 山田嘉昭著「塑性・粘弹性」、日本鋼構造協会編 コンピュータによる構造工学講座、II-2-A、培風館(1972) pp. 173—235



図A-1 支持板に溶接されたインプラント試験片の有限要素への分割

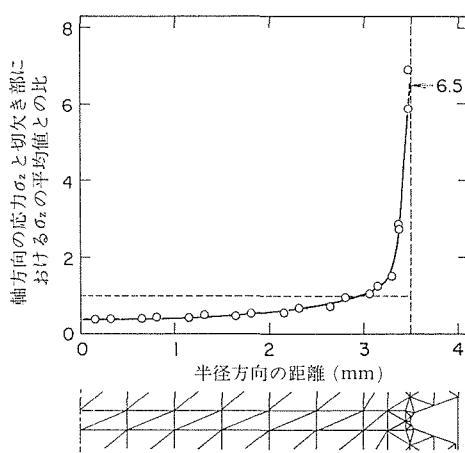


図 A-2 ボンドに隣接する切欠きの底部を含む面内における軸方向の応力の計算結果(無次元で表示)

研究発表

(口頭)

- 1) 湿式水中プラズマ溶接における溶接姿勢の検討, 福島 益, 福島貞夫, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 57.4.
- 2) 湿式水中溶接におけるマルテンサイト量, 硬さ及び低温割れ感受性に及ぼす鋼材の炭素当量の影響(続報), 福島貞夫, 衣川純一, 福島 益, 溶接学会全国大会, 57.4.

- 3) 湿式水中プラズマ溶接におけるアーク推力, 福島 益, 福島貞夫, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 59.10.

(誌 上)

- 1) 湿式水中溶接における粗粒域のマルテンサイト量, 硬さ及び低温割れ感受性に及ぼす鋼材の炭素当量の影響, 衣川純一, 福島貞夫, 溶接学会誌, 51-3 (1982) 297-303
- 2) Heat-Affection of JIS-SM Steels during Underwater Wet Welding, Kinugawa, J., Fukushima, S. and Fukushima, T., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24-3 (1982) 125-133
- 3) Preliminary Experiment on Improvement of Underwater Wet Plasma Welds Using Filler Metals, Fukushima, S., Fukushima, T. and Kinugawa, J., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 24-4 (1982) 207-217, UNDERWATER WELDING (Proceedings of the International Conference held at Trondheim, Norway 27-28 June 1983 under the auspices of the International Institute of Welding), PERGAMON PRESS (1983) pp. 147-154
- 4) Cooling Characteristics and Microstructures of Underwater Wet Plasma Welds in Pressurized City Water, Fukushima, T., Fukushima, S. and Kinugawa, J., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 26-2 (1984) 122-132

(特許)

- 1) 水中溶接法, 福島貞夫, 福島 益, 衣川純一, 登録1134370号, 58.2.14
- 2) 湿式水中溶接装置, 福島 益, 登録1217552号, 59.7.17

複合的表面処理によるアルミニウムと鉄鋼の防食に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

福島敏郎、福田 豊、福田芳雄

昭和55年度～昭和57年度

要 約

各種の表面被覆を複合することによって、鉄鋼及びアルミニウムの海水中又は地中における耐食性を格段と向上させることを目的として研究を行った。

まず、塗装鋼の防食性を向上させるため、鋼板表面に各種の異種金属を析出した後、電着塗装を行う方法について研究した。析出させる金属としては、塗膜下の腐食生成物のち密化及び緩衝能の増加を意図したCuと、電極電位が素地鋼より卑でカソード防食効果の期待されるZn、酸素還元反応の抑制による防食作用が考えられるCrを選んだ。このほか、Znの場合には腐食生成物のコロイド粒子が微細で流し出しあり、その上、微酸性水溶液によってもZnが溶解されるので、シュウ酸塩処理を施してZnそのものの防食性を向上させることを試みた。また、鋼のアノード部の面積を減少することにより防食するという考え方で、表面に人工さびを形成させた後、電着塗装を行った。塗装鋼の耐食性を塩水噴霧試験(14d)により評価した。Cuを析出した場合鋼の腐食が著しく促進され、Zn析出の場合は塗膜のふくれが顕著であった。Crを析出した場合耐食性が最も優れており、さび鋼がこれに次いで良好であった。これらの結果から、鋼上の人工さび形成により塗装鋼の防食性向上の見通しがついた。

一方、アルミニウムを13M硫酸液(20°C)中でアノード酸化することにより生成した皮膜に対して、前処理なしに直接細孔中へNiを電析することができた。このような電析は薄い硫酸溶液で生成した皮膜には起こらない。電析の挙動及び機構と皮膜構造の関係を調べ、次のような結果を得た。皮膜構造：中性のほう酸溶液中での13M皮膜の再アノード酸化挙動を調べた結果、バリヤー層中には多数の空隙が存在していることが確認された。この空隙は皮膜が多量のSO₄²⁻を含み、この一部が水洗によって取り除かれるために生ずるもので、酸化物を通して素地金属にまで達している。電析挙動：電析は70 g / dm³ NiSO₄ · 7H₂O - 30 g / dm³ H₃BO₃(20°C)溶液中で、最初は小さいカソード電流0.05A / dm²で15min、引続き1.45A / dm²で45min電析する2段電解法を行った。1段目の小さい電流で空隙に十分な電析核を生成させたのち、2段電解を行うと均一な電析が可能となり、耐食性と耐摩耗性を増加することができた。

1 緒 言

構造用又は土木用の鉄鋼及びアルミニウムの海水中又は地中における防食が重要な課題になっている。従来知られている塗装、めっき、アノード酸化などの単純な表面処理には被覆の不連続性、素地金属との電位の違い、接着性、硬さなどに関して防食性能上一長一短がある。しかしこれらの性質を複合することにより防食性を格段と向上させる可能性のあることが予想される。そこでそれぞれの被覆に固有の性質を基本的に

見直すとともに、上述の見地から有効と考えられる各種の被覆法を組み合わせた表面処理について研究を行った。

鉄鋼に関しては、塗装鋼の防食性を向上させるために、鋼板表面に各種の異種金属を析出した後、引続き電着塗装を行う方法を研究した。

析出させる金属としては、腐食生成物のコロイド化学的性質に影響を与え、さびをち密化し、さびの緩衝能を増加する効果¹⁾の期待されるCuと、電極電位が素地鋼より卑でカソード防食効果のあるZn、酸素還元の

過電圧を上昇させて腐食を抑制する作用のあるCr²⁺を選んだ。

このほか、Znについては腐食生成物のコロイド粒子が微細で流出しやすく、その上、微酸性水溶液によつてもZnが溶解されるので、シュウ酸塩皮膜の化成によつてZn自体の防食性を向上させることを試みた。また、鋼のアノード部の面積を減少することにより防食するという考え方で、表面に人工さびを形成させた後、電着塗装を行つた。

13M硫酸溶液中において生成したAlのアノード酸化皮膜(13M皮膜)は、従来知られている1.5M皮膜に比べて生成速度、構造及び性質が異なつており、バリヤー層を介して素地金属に達する空隙が存在していることが見いだされた。この空隙を利用し何らの前処理なしにNiめっきが可能であることが実験的に確認された。めっきによつて酸化皮膜の細孔を充填できれば皮膜の防食性の向上及び硬質化に役立つばかりでなく皮膜に種々の機能を付与することができると考えられる。

近年、超微粒子金属を用いる磁気、光学、化学及び電気的機能に關した報告が目立つようになつた³⁾。これらの超微粒子とアノード酸化皮膜へ電析した金属柱の大きさは近似しており、機能上の特性も似ていると考えられる。とくに13M皮膜の場合には、SO₄²⁻を多量に含むと同時に、通常の皮膜細孔よりも細かい空隙中の金属析出ができる。その上、析出金属の量と大きさを制御できるので、超微粒子のNiを電析した皮膜は触媒などの新しい機能材料として利用できると予想される。著者らの研究によれば、13M皮膜の場合には、バリヤー層の前処理を施さなくとも直流2段電解法によりNiの均一電析を効率よく行うことができた。

2 金属析出などと電着塗装の複合処理

2.1 実験方法

冷間圧延鋼板SPCC(100×50×1 mm)をトリクロルエチレン中に浸漬し超音波洗浄を行つてから、塩酸酸洗(1:1 vol)、水洗、金属析出、水洗後電着塗装を行つた。

Cuの析出は、CuSO₄·5 H₂O 50kg/m³水溶液(25°C)中に浸漬する置換めっきにより行つた。Crは、CrO₃45kg/m³ + H₂SO₄ 0.45kg/m³水溶液(48°C)中において20A/dm²で2 min電解することにより析出した(アノードPb板)。これは、いわゆるTFS用の低濃度浴であり、高濃度のサージェント浴の場合より水和酸化物層の厚いめっきが生成する⁴⁾。なお、通常の電解時間は数sであるが、厚くしてCrの効果を顕著にするため長時間析出した(高電流密度電解のため、鋼板のサイズは100×25×1

mmとした)。Zn析出試料としては、溶融亜鉛めっき鋼板(SPCC Z18)を用い、超音波洗浄、硫酸酸洗(1%)、水洗後電着塗装した。Znのシュウ酸塩皮膜は、塗装前に1%H₂C₂O₄·2 H₂O(25°C)中に5 min浸漬することにより化成した。このほか、鋼板に人工さびを形成させた後電着塗装を行つた。

電着塗装を採用した理由は、塗装条件を定量的に制御できるためである。塗装浴には、ポリブタジエン系水溶性塗料の10%溶液(7 dm³)を用いた。カソードとして304ステンレス鋼板を用い、試験片をアノードとして(極間距離10cm)、40Vの定電圧で2 min電解した(25°C)。その後、水洗、水切り、セッティング(5~7 min)を行つてから、180°Cで20min焼付乾燥した。乾燥塗膜の厚さは、断面の顕微鏡観察により測定した。塗装鋼の耐食性は塩水噴霧試験により評価した。この場合、素地に達するスクラッチを塗膜につけて、試験片の端部をみつろうで被覆してから試験した。

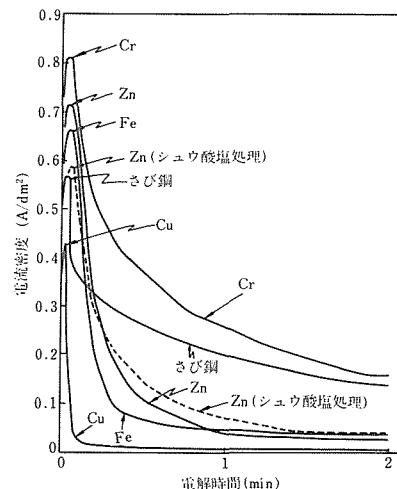


図1 種々の被覆鋼の電着塗装における電流-時間関係
(ポリブタジエン系樹脂塗料10%, 25°C, 40V)

2.2 実験結果

2.2.1 電着塗装に及ぼす下地の影響

図1に各種被覆鋼を電着塗装する際の電流-時間の関係を示す。40Vの定電圧を与えると、電流は急に増加し、ピークを経てから減少した。ピーク電流は下地金属とその表面状態に依存し、Cr>Zn>Fe>Zn(シュウ酸塩処理)>さび鋼>Cuの順であった。しかし1分以後の電流値はCr>さび鋼>Zn(シュウ酸塩処理)≥Fe≥Zn>Cuの順で、Crめっき鋼とさび鋼の場合、電流の減少度合が小さかった。

乾燥塗膜の厚さは、表1に示すように、塗装時の電流の大きいCrめっき鋼とさび鋼の場合に厚く、電流の小さなCuめっきでは薄かった。これらの中間の電流値を示したFeとZnの場合、塗膜厚さも中間の値であった。なお、さび鋼の場合には塗膜厚さがかなり不均一であった。

表1 電着塗膜^{*}の厚さに及ぼす下地の影響

下地金属	塗膜の厚さ (μm)
Cr	73~80
さび鋼	20~36
Zn	20
Zn (シュウ酸塩処理)	20
Fe	20
Cu	13

* ポリブタジエン系樹脂塗料10%, 25°C
40V, 2 min, 焼付: 180°C, 20min

2.2.2 塗装鋼の耐食性に及ぼす下地の影響

各種の塗装鋼を2週間塩水噴霧試験した結果を写真1に示す。

鋼板素地に塗装したものは、スクラッチ部にさびの発生が著しく、その周囲にかなり広範囲にわたって塗膜のはく離とふくれが生じていた(a)。

Znめっきの場合には、スクラッチ及びそれ以外の部分にも白色の腐食生成物が認められ、塗膜のふくれもかなり生じていた(b)。シュウ酸塩処理を施すと、腐食生成物の量及び塗膜のふくれは幾分減少した(c)。

Cuを析出した場合は、全面にさびが生じていた(d)。当初期待したCuによるさびのち密化には、乾湿の繰り返しが必要であるので、塩水噴霧試験のように常時濡れた環境での試験は適当でない。そこで塗装前のCu析出鋼を塩水による乾湿繰り返し試験を行った。しかしその結果、さびが著しく生成し、ち密化できなかつた。

Crめっき鋼の場合は、スクラッチのところにわずかにさびがみられるだけで、その他の面にふくれやさびは発生していなかった(e)。

下地がさび鋼の場合には、スクラッチのところからさびが生じ、その付近にいくらくかふくれがみられた。また、スクラッチから遠く離れた所に直径1mm程度の、さびを伴うふくれが1個観察された(f)。

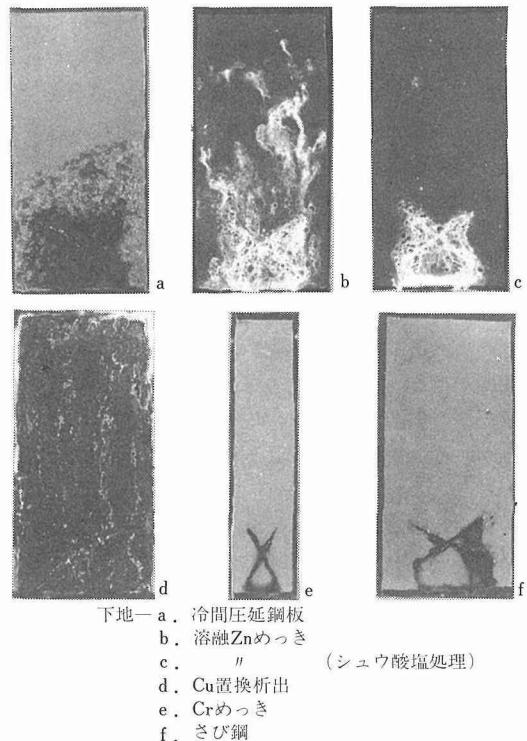


写真1 2週間塩水噴霧試験後の各種塗装鋼

2.3 考察

塗装鋼の表面に素地まで達するスクラッチをつけて塩水噴霧試験する場合、酸素の拡散しやすい塗膜/素地界面の近傍がカソードとなり、酸素の拡散し難いスクラッチ底部がアノードとなって腐食が開始する。

カソードでは酸素還元反応によってOH⁻が生成するので、塗膜が侵され、いわゆるカソードはく離やカソード型ふくれが生じやすいのであろう(写真1a)。

下地がZnめっきの場合は、FeよりもZnが卑なので、素地鋼の腐食は防止できる。しかしZnは溶けやすいので白色の腐食生成物が生じ、塗膜のふくれやはく離も生じやすかった(b)。シュウ酸塩処理を施しても顕著な効果はみられなかった(c)。

Cuが存在すると、Fe²⁺の溶出が促進され、さびのち密化はできなかった(d)。スクラッチのないところでも塗膜中を水と酸素は比較的早く浸透し素地に到達するので、全面において腐食が促進されたのであろう。局部アノードでは溶出したFe²⁺の加水分解が起こり、生じたH⁺の作用で塗膜の劣化が比較的早く進むといわれている。Cu析出の場合は主にアノード型ふくれ→塗膜損傷→素地露出の過程で全面的に腐食されたものと考えられる。

これらに対し、Crめっき鋼とさび鋼の場合には耐食

性が良好であった。一見したところ、これらは他に比べて塗膜が厚いためにその耐食性が良いと考えられる。しかし、それだけでなく、スクラッチ付近の塗膜下のCrやさびの横方向の溶解が遅いためとも考えられる。なお、塗膜の厚さは電着塗装時における下地金属の溶解性に依存すると報告されている⁵⁾。

塗装下地がCrめっきの場合は、極めて優れた耐食性を示した(e)。クロメートは酸素還元反応を抑制するといわれている²⁾。しかしこの処理には、毒性問題のほか、高電流密度電解を必要とし、電流効率が低いという問題がある。

さび鋼の場合、スクラッチ付近の塗膜のはくりやふくれが、鋼及びZnめっき鋼の場合に比べてかなり少なかった(f)。これは、カソードで生じたOH⁻により塗膜下のさびが溶解し難いためであろう。ただし、水溶液が塗膜を浸透して素地に到達すると、さびの還元反応がカソード反応として起き、素地鋼の腐食を促進する⁶⁾おそれがある。スクラッチから離れたところに観察されたふくれがそのような腐食促進作用で生じたものかもしれない。さび層が不均一で、その薄い所がアノードとなって溶出したFe²⁺の加水分解によって、酸性ふくれが生じたものと考えられる。均一なさび層が形成できれば、アノード部の面積が減少し、防食性が向上できると思われる。

2.4 小 括

鉄鋼の塗装による防食性を向上させるため、鋼表面に各種金属の析出と電着塗装による複合処理を施し、塩水噴霧試験(14d)により耐食性を評価した。その結果は次のとおりである。

1)酸洗した鋼に塗装した場合、スクラッチ部の腐食及びその周囲の塗膜のはくりとふくれが著しかった。

2)下地がZnめっきの場合、鋼の腐食は防止できるが、Znの腐食のために塗膜のはくりやふくれが生じた。シュウ酸塩処理を行っても顕著な防食効果はみられなかった。

3)Cuを析出すると、鋼の腐食が促進され、全面にわって塗膜が劣化し、さびが生じた。

4)Crめっき鋼の場合、塗膜にふくれやさびがみられず、耐食性が最も優れていた。しかしこの処理は高電流密度を必要とし、電流効率が低い。

5)鋼板に人工さびを形成させた後塗装したものは、Crめっき鋼に次いで耐食性が良好であった。

以上の結果から、鋼上の人工さびの形成により塗装鋼の防食性向上の見通しがついた。

3 アノード酸化と金属電析の複合処理

3.1 実験方法

3.1.1 試料

Al板A1100P-H18(50×20×1 mm, 枝付き)を用い、トリクロルエチレン中で超音波脱脂し、つぎに5%水酸化ナトリウム溶液(50°C)中でエッティングし、10%硝酸溶液中でストマット除去後水洗して実験に供した。

3.1.2 電解条件

a)アノード酸化条件

対極として鉛板(100×50mm)2枚を試料の両側におき、電解液には13M硫酸溶液(温度20°C及び30°C, 空気攪拌)を用いた。定電圧電解(30, 35, 40及び45V)の場合には、電解時間を変えて皮膜厚さの異なる試料を調製した。定電流電解の場合には、アノード電流密度*i_a*=1A/dm²及び2A/dm²、電解時間*t_a*=10, 20, 30及び40minとした。皮膜厚さはバーマスコープ(HELMUT FISHER(㈱EC 3型)により測定した。なお微小直流電流により再化成の実験をする場合には、化成電圧を30, 33, 35, 38, 40, 43, 及び45Vとし、*t_a*=5minでアノード酸化した。

b)微小直流電流による再化成条件

試料はa)項の方法によりアノード酸化を行った。対極にはAl板(100×50mm)2枚を試料板の両側に置き、0.5M₃BO₃-0.05MNa₂B₄O₇溶液(pH=7.4, 25°C)を用いた。試料は*i_a*=0.1A/dm²で定電流電解を行った。

C)Ni電析条件

対極としてカーボン板(100×50mm)2枚を試料板の両側に置いた。電解液には70g/dm³NiSO₄·7H₂O+30g/dm³H₃BO₃浴(温度=20°C, pH=4.1, マグネチックスターによる攪拌)を用い、カソード電流密度*i_c*は1段電解が0.05A/dm², 2段電解が1.45A/dm²とした。表面状態を観察しながら均一な電析が得られる電解条件を追求した。

3.1.3 電析Niの定量

Ni電析試料を硝酸(1+1)20cm³を含む100cm³ビーカーに入れて約5min加熱し、Niを溶解する。溶液を冷却したのち50cm³メスフラスコに移し、蒸留水で標線まで希釈し、その一部をとて原子吸光分析にかけた。

3.1.4 Niの電析状態

皮膜はアノード電流密度*i_a*=1A/dm²を*t_a*=20min与えて生成した。Ni電析の条件は、1段電解*i_{c,1}*=0.05A/dm², *t_{c,1}*=15min, 2段電解 *i_{c,2}*=1.45A/dm² *t_{c,2}*=15min又は45minとした。析出したNiの皮膜内

の分布をX線マイクロアナライザにより調べ、酸化皮膜表面の電析状態を光学顕微鏡(暗視野)により観察した。

3.2 実験結果

3.2.1 定電圧アノード酸化における*i*-*t*曲線

図2に示すとおり、いずれの試料の場合にもアノード酸化開始時にいったん*i_a*は約3.6A/dm²という大きい値を示すが、数秒後には0.2~0.3A/dm²の極少値に減少し、その後、再び増加して30Vでは0.6A/dm²、35Vでは0.8A/dm²の定常値になった。40V及び45Vの場合には、電解開始数秒後に0.2~0.3A/dm²の極小値を示してから2.0~2.5A/dm²まで上昇し、その後、電流は振動をともない緩やかに減少することが認められた。振幅は*t_a*の経過とともに小さくなり、同時に*i_a*も徐々に減少した。

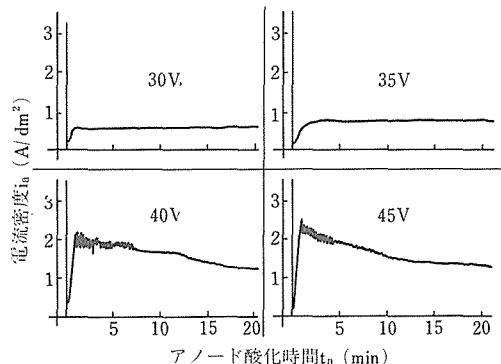


図2 定電圧におけるアノード時間と電流密度の関係

3.2.2 微小直流電流による再化成

種々の条件で皮膜化成した試料を定電流密度で再化成し、V-t関係を測定した(図3)。いずれの場合にも初期に電圧Vの立ち上がり(約1.5V)があり、その後電圧は電解時間tとともに増加するが、その勾配dV/dtは皮膜化成電圧が低いほど大きかった。化成電圧が30、33、35、38、40、43及び45Vの場合、V-t曲線にそれぞれ7.5、10.5、15.0、17.7、26.3、30.0及び39.8sに屈曲点が認められた。

3.2.3 Ni電析状態に及ぼす1段電解と2段電解の影響

電解条件によるNiの電析状態を表2に示す。カソード電流密度*i_c*=0.05A/dm²の1段電解のみでは電解時間12min後に試料表面が均一に黒色となったが、60minまで電解を継続しても細孔をNiで充填できなかった。これは電気量不足のためと考えられる。1段電解を0.05A/dm²で5~10min行ってから引き続き1.45A/dm²で2

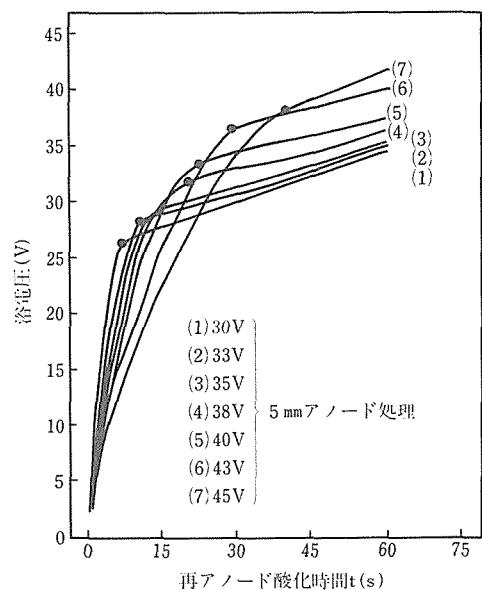


図3 0.5M₃BO₃—0.05MNa₂B₄O₇ (20°C)中再アノード酸化時の浴電圧と酸化時間の関係

段電解したところ、10min後に試料表面から水素ガスが発生してスボーリングが起こった。そこで、1段電解を長くとって12~15minとし、2段電解を45min以上行ったところ試料表面がうすい灰色になった。このとき試料表面とAl素地の間をテスターで調べると導通したので、細孔がNiによって充填されていることが確認できた。1段電解を0.05A/dm²、15minとし、2段電解の電流を、2.89A/dm²および3.86A/dm²に増加したところ25minで試料表面は均一な灰色になった(表3)。

3.2.4 アノード酸化皮膜の厚さとNi電析の関係

表4は*i_a*=1A/dm²で化成した皮膜の厚さを種々変えてNi電析に対する効果を調べた結果を示すものである。皮膜厚さ4.3~13.0μmの試料は、1段電解60minのみでは表面が均一に黒色のままであり、Niの析出量としては不十分である。1段電解に2段電解を組合せると試料表面はうすい灰色を呈するようになり、Niが細孔を充填した後、試料表面を均一に被覆したことが明らかである。しかし、皮膜が18.5μmのように厚い場合には、Niの均一な析出は不可能であった。1段電解のみでも5min以上でスボーリングが発生した。

3.2.5 Niの電析状態に及ぼすアノード酸化温度の影響

得られた結果を表5に示す。ただし皮膜化成電流を2A/dm²とした。化成温度20°C、厚さ10.6μmの皮膜は1段電解*t_{c,1}*=15min、2段電解*t_{c,2}*=45min行うと、表

表2 Ni電析状態における1段電解と2段電解の影響

ニッケル電析時間(min)		表面 状態
1段電解0.05A/dm ²	2段電解1.45A/dm ²	
60		□
5	10	×
10	10	×
12	48	◎
13	47	◎
15	5	○
15	10	○
15	15	○
15	25	○
15	35	○
15	45	◎

◎均一電析(灰色)

○不均一電析(灰色の表面に黒色の斑点が存在している)

□不均一電析(黒色)

×スボーリング

表3 2段電解時のカソード電流密度と表面状態の関係
(1段電解0.05A/dm², 15min)

カソード電流密度 (A/dm ²)	表面状態
2.89	◎
3.86	◎
4.83	×

◎均一電析(灰色)

×スボーリング

面がNiによって均一に被覆された。しかし、厚さ22.4 μm のように厚い皮膜は $t_{\text{c},2}=1\text{ min}$ 後にスボーリングが認められた。化成温度30°Cの場合には厚さ22.0 μm の皮膜でも $t_{\text{c},2}=45\text{ min}$ によってスボーリングを起こさずNiによって均一に被覆することができた。29.7 μm 皮膜については、 $t_{\text{c},1}=14\text{ min}$ 後に水素ガスの発生にともなってスボーリングが認められた。

3. 2. 6 Ni電析状態に及ぼすアノード酸化電圧と皮膜厚さの関係

種々の化成電圧で皮膜厚さの異なる試料を調製したのち、Ni電析(1段0.05A/dm²で15min, 2段1.45A/

表4 電析における酸化皮膜厚さの影響

アノード酸化			ニッケル電析時間 (min)		表面 状態
アノード酸化 時間 (min)	浴電圧 (V)	皮膜 厚さ (μm)	1段電解 0.05 A/dm ²	2段電解 1.45 A/dm ²	
10	39	4.3	60 15	— 45	○ ◎
20	38	9.5	60 15	— 45	○ ◎
30	42	13.0	60 15	— 45	○ ◎
40	43	18.5	5	—	×

◎均一電析(灰色)

○均一電析(黒色)

×スボーリング

表5 電析におけるアノード酸化温度の影響

アノード酸化				ニッケル電析時間 (min)		表面 状態
浴温度 (°C)	アノード酸化 時間 (min)	浴電圧 (V)	皮膜 厚さ (μm)	1段 電解 0.05 A/dm ²	2段 電解 1.45 A/dm ²	
20	10	38	10.6	15	45	◎
	20	41	22.4	15	1	×
30	20	40	22.0	15	45	◎
	30	43	29.7	14	—	×

◎均一電析(黒色)

×スボーリング

dm²で45min)により均一にNiを充填できるような皮膜限界厚さを調べた結果、図4に示すとおり、化成電圧30, 35, 40及び45Vの場合、それぞれ9, 9.7, 12.5及び15.5 μm であった。このように、化成電圧が高いほど皮膜が厚くても均一に電析させることができた。これに対しスボーリングの発生する皮膜厚さの限界は、化成電圧30, 35, 40及び45Vでは、それぞれ10, 11.5, 14.5及び20.5 μm であった。そしてスボーリングが発生する条件と均一な電析により灰色の表面が得られる条件の中間に、灰色の表面に黒色の斑点を生じる領域があることが判明した。

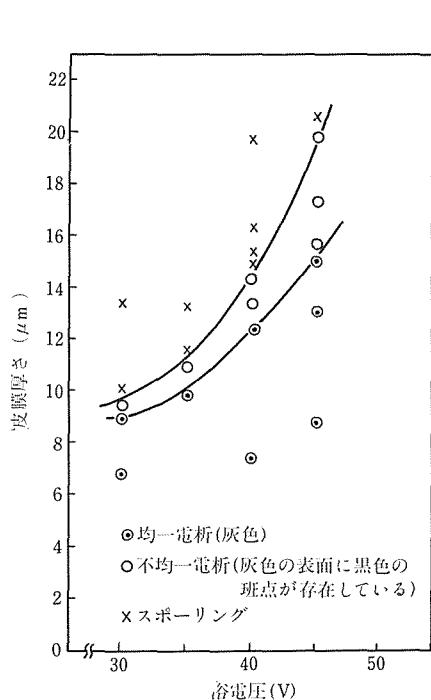


図4 アノード酸化皮膜の厚さとNi電析の関係

3. 2. 7 Ni電析状態とV-t曲線との関係

図5に、 $i_a = 1 \text{ A/dm}^2$ 、20minで化成した皮膜のNi電析のさいのV-t曲線を示す。いずれも1段電解の初期には電圧は2.9Vに達し3min後には2Vまで減少した。そして(a)の1段電解時間 $t_{c,1}=60\text{min}$ の場合には2Vで定常状態となった。(b)及び(c)のように $t_{c,1}$ を10min及び15min行い、引き続いて2段電解に移ると(b)では電圧が増大してスパッタリングが発生するが、(c)では4.9Vで定常状態になり均一電着が進行した。

3. 2. 8 電析したNi量

アノード電流密度 $i_a = 1 \text{ A/dm}^2$ で $t_a = 10\text{min}$ 及び 20min アノード酸化した皮膜に対しNi電析の1段電解を15min行い、引き続いて2段電解の時間による電析量の変化を測定した(図6)。 $t_a = 10\text{min}$ 及び 20min で生成したアノード酸化皮膜について電析速度($t_c = 25\text{min}$ まで)は $0.24\text{mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 及び $0.25\text{mg/cm}^2 \cdot \text{min}$ であり、両者の間にはほとんど相違がなかった。 $t_c = 25\text{min}$ 以後は直線より外れるようになり、45min後の電析量は、それぞれ 9.76mg/cm^2 及び 10.14mg/cm^2 となった。

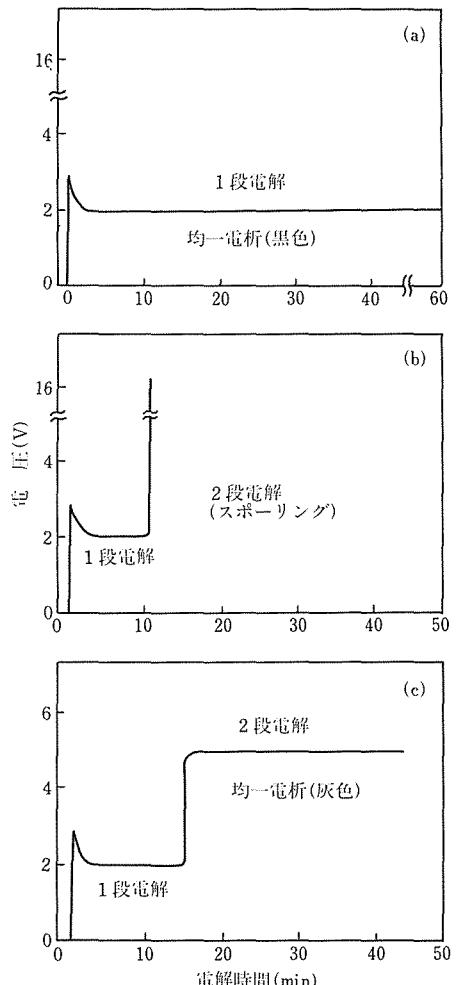


図5 Ni電析状態とV-t曲線との関係

3. 2. 9 Ni電析状態の観察

写真2の特性X線像によると、1段電解 $t_{c,1}=15\text{min}$ において写真(a)に示すとおり、地金とバリヤー層界面にNiが点状に存在している。 $t_{c,1}=15\text{min}$ 及び2段電解時間 $t_{c,2}=15\text{min}$ 電析した試料(写真b)ではバリヤー層の空隙と細孔がNiによって充填され、1部は皮膜の外表面にまでおよんでいる。 $t_{c,2}=45\text{min}$ (写真c)では皮膜の表面がNiによって全面的に覆われている。光学顕微鏡による皮膜表面の観察(写真3)によると、 $t_{c,1}=15\text{min}$ $t_{c,2}=15\text{min}$ の条件では(写真a)、電析していない個所が認められる。しかし、 $t_{c,2}=45\text{min}$ の条件では写真bのように瘤状ではあるが全面がNiによって覆われてい

る。なお写真3の(a)及び(b)は、写真2の(b)及び(c)に対応している。

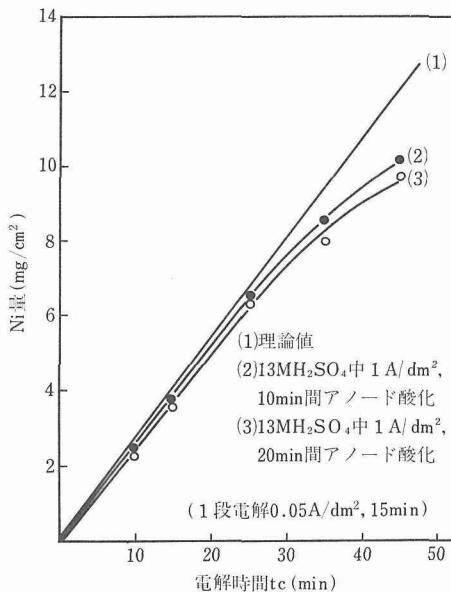
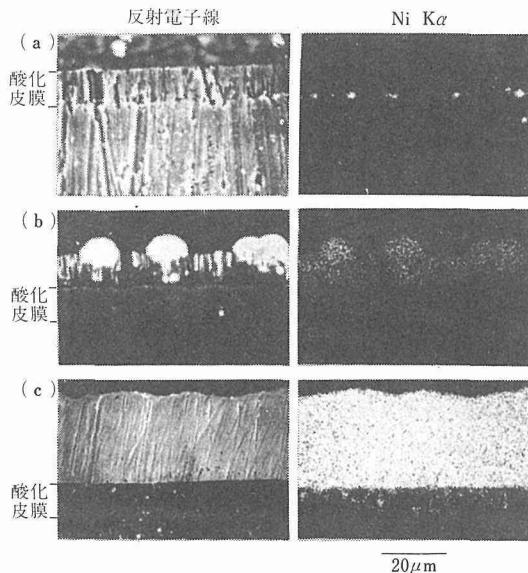


図6 2段電解における電析Ni量と電解時間の関係



アノード酸化皮膜 $1\text{ A}/\text{dm}^2$, 20min

(a) 1段電解 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

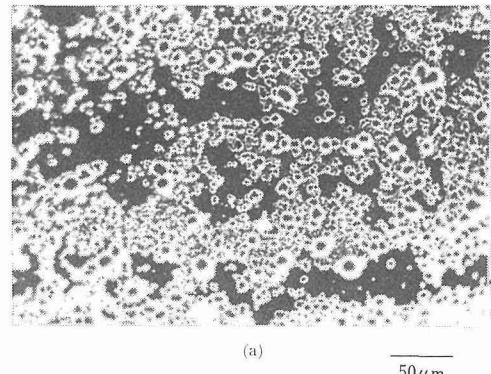
(b) 1段電解 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

2段電解 $1.45\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

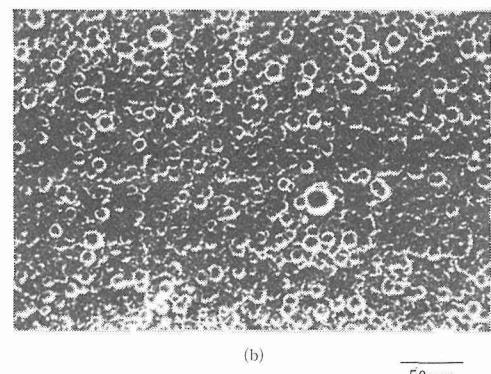
(c) 1段電解 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

2段電解 $1.45\text{ A}/\text{dm}^2$, 45min

写真2 皮膜内のNiの分布



(a)



(b)

(a) 1段電解 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

2段電解 $1.45\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

(b) 1段電解 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$, 15min

2段電解 $1.45\text{ A}/\text{dm}^2$, 45min

写真3 皮膜表面に析出したNi量(暗視野)

3. 2. 10 耐食性及び耐摩耗性

アノード酸化のままと、これに均一電析した試料について塩水噴霧試験を24時間行った結果両者の間にはほとんど相違が認められなかった。しかし、摩耗性試験の場合には、均一電析した試料の方が約3倍の耐摩耗性を示し、硬質化できることが明らかになった。

3. 3 考察

3. 3. 1 アノード分極挙動と皮膜内 SO_4^{2-} 量

13M溶液を用いたアノード酸化の過程において、化成電圧が高くなるにつれてバリヤー層中にとり込まれる SO_4^{2-} 量は増大する。ここで SO_4^{2-} は Al^{3+} に配位結合し

て存在し、皮膜には全体に分布していると考えてよい。電圧が十分高いときには、これに加えて硫酸アルミニウムの析出が起こる。これは Al^{3+} の溶解が著しく、孔底の溶液中における (Al^{3+}) と (SO_4^{2-}) の積が硫酸アルミニウムの溶解度積の値を上回るためである。硫酸アルミニウムの沈澱はある程度の大きさをもち、その量は時間とともにしだいに蓄積するので電気抵抗を増大させ、電流密度が緩やかに減少することになる(図2)。

3.3.2 バリヤー層の空隙の生成と空隙率

13M硫酸溶液を用い Al を $1\text{ A}/\text{dm}^2$ の定電流でアノード酸化した場合、 $t_a = 5\text{ min}$ における浴電圧は約37Vである。これに相当するバリヤー層の厚さは $330\text{ \AA}^{4)}$ である。本研究によれば、このようにバリヤー層が厚いにもかかわらず、直接的にNiめっきが可能であった。この理由は、つぎのようにバリヤー層に空隙があるためである。空隙の生成は、皮膜中に SO_4^{2-} が40%も含まれており、これが水洗のさい OH^- と置換して脱離することによるものであろう。 SO_4^{2-} のサイズは OH^- のそれよりも大きく、その置換が起これば実体積の減少により空隙が生ずるのは、容易に想像されるところである。この空隙のあるものはバリヤー層を貫通して Al 素地に達しており、電析の拠点になるものと考えられる。

つぎに、微小直流電流による再化成により13M皮膜のバリヤー層の構造を調べた結果について考察する。図3のV-t曲線の屈曲点は、その時点で新しい酸化物による空隙の充填が終了したことを示す。屈曲点にいたるまでのV-t曲線の傾きはバリヤー層の空隙の密度に反比例する。13M皮膜については皮膜の化成電圧 E_a が高いほど曲線の傾きがゆるく空隙密度が高いことがわかる。これは上記のように E_a が高いほど SO_4^{2-} 含量が大きく、バリヤー層に空隙ができやすいこととして容易に理解できる。V-t曲線の屈曲点までの通過電気量から空隙の体積を計算することができる。 Al^{3+} の輸率を0.4⁷⁾ として空隙を充填する Al_2O_3 の密度を3.5と仮定すると、化成電圧30V及び40V皮膜については、屈曲点の電気量が $0.75\text{ C}/\text{dm}^2$ 及び $2.63\text{ C}/\text{dm}^2$ 、空隙の体積は $1.42 \times 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ 及び $4.82 \times 10^{-7}\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ である。また、バリヤー層を占める空隙の割合はバリヤー層厚さを33nmとすると、30V皮膜で約5%、40V皮膜で約15%となる。

3.3.3 Niの電析過程

Niの電析は2段に分けて行い、標準的には $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 15 min 、2段目は $1.45\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 $\sim 45\text{ min}$ とするが、どのような過程で電析が進行するのであろうか。

a)電解の1段目。電流効率はほとんど100%近く、これによってバリヤー層の空隙部でのNiによる充填が完了すると考えられる。 $0.05\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 15 min で析出するNiの体積は、Niの密度を8.9とすると $1.53 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ と計算できる。この値は前項に述べたバリヤー層の空隙体積よりもかなり大きいので、1段目の電解においてNiはバリヤー層の空隙のみならず、細孔のかなりの部分を埋めるものと理解できる。すなわち、 $i_a = 1\text{ A}/\text{dm}^2$ 、 $t_a = 5\text{ min}$ ($T = 20^\circ\text{C}$)で化成した皮膜(厚さ $8\mu\text{m}$)の孔径は 20 nm 、孔の体積は $1.84 \times 10^{-5}\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ であるから孔の約80%は埋められているのであろう。ただし、Niは孔を底から順次充填してゆくのではなく、はじめNiの析出は樹枝状におこり、ついでこれが太って行くものと(図7)考えられる⁸⁾。図4のV-t曲線において、

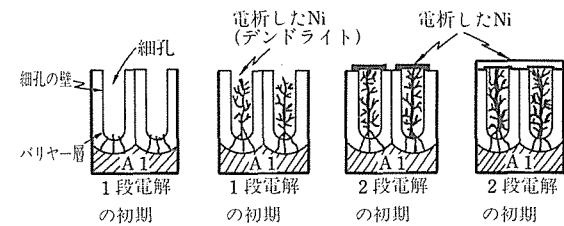


図7 電析の生長過程モデル

V値は初期に大きく $2\text{--}3\text{ min}$ で定常値に低下する。この時点でバリヤー層の空隙の充填は終了したものと考えられる。これは前述の空隙体積から考えても妥当と思われる。Ni電析の(真の)電流密度は空隙充填時には高く、それが完了するとともに多少とも低下し、これに対応して電析の過電圧が低下するので、これが電圧変化として表れたものである。

b)電解の2段目。電流効率は 25 min までは100%近く、それ以上になるとしだいに低下する。図7に示すように皮膜の外表面に均一なNi層をつくるように電析が進行する。真の電流密度は十分小さいので、樹枝状の恐れはない。Ni層の厚さは電流効率100%として計算すると 45 min で $30\mu\text{m}$ 程度となる。

3.3.4 スポーリングの原因

電流密度を大きくすると、Niの析出及び H_2 発生の速度が増加する。このときに消費された Ni^{2+} は細孔及びバリヤー層の空隙を通して拡散により補給されるが、それにはある程度の遅れが避けられない。これに対し H_2 発生に使われる H_2O 分子の量はほとんど変わらない。その結果、電流密度の高いときは H_2 発生の分担電流が

大きくかつ、その逃げ道（細孔、バリヤー層の空隙または析出Ni層の空隙）が狭い場合には、バリヤー層の空隙を通し皮膜を剥離するように作用すると推察される。スポーリングを起こす電流密度の値はNi電析の段階及び時期によって当然左右される。また、もとの皮膜が厚くなるほどH₂発生の電流分担割合が増大し（Ni²⁺が補給しにくいため）、しかも発生したH₂ガスが逸散しにくいでスポーリングは起こりやすいことが容易に理解できる。

スポーリングはあくまで局所的な現象である。その個所では水酸化ニッケルの生成が⁹⁾認められるが、これはH₂の発生により生じたOH⁻がNi²⁺と反応して生成したものである。また当然のことながらバリヤー層の空隙が多いほどスポーリングは起こりにくい。13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜は、通常の薄い硫酸溶液で生成した皮膜に比べて空隙が多くNiめっきしやすいことがよく理解できる。

3.4 小括

アルミニウム表面に13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜について、2段直流電解によりNiを電析させる方法を見いだした。この方法に関連して得られた知見はつぎのようである。

(1)微小直流電流による皮膜の再化成により、バリヤー層には空隙が存在すること、また皮膜化成電圧が高いほど、体積が大きいことを示した。40V皮膜では空隙体積は $4.82 \times 10^{-7} \text{cm}^3/\text{cm}^2$ であった。

(2)バリヤー層の空隙は素地金属まで達している。微小カソード電流により空隙内にNiを析出し、これを電析核として大きな電流でNiめっきを行うことができる。

(3)第1段目の微小カソード電流としては0.05A/dm²、2段目の電流としては1.45A/dm²程度が適当である。これによりスポーリングを起こさずに均一な電析が可能である。

4 結論

塗装鋼の防食性を向上させるため、複合的表面処理について検討した結果、犠牲アノード作用を有するZn、さびの固化と酸の緩衝作用に役立つCuは効果がなく、不動態皮膜を生成するCrは最も優れていることが判明

した。人工さびを形成させたものはCrについて効果があった。

つぎに、アルミニウム表面にアノード酸化皮膜を生成する場合、電解液に13M硫酸を用いると、皮膜のバリヤー層に微細な空げきを生じることを見いだし、さらにこの空げきを活用して直接Niめっきをかける条件を明らかにした。この方法により、非晶質アルミナ、硫酸塩、および金属超微粒子の含有比を制御可能な混合物をつくることができた。

参考文献

- 1) Suzuki,I. and Hisamatsu,Y. :J.Electrochem.Soc., 127(1980), 2210
- 2) 前田重義：複合塗装技術と耐食性シンポジウム（第1日目），(1980), 1.
- 3) 宇田雅広：化学と工業, 36(1983), 72.
- 4) 金属表面技術便覧、金属表面技術協会編、改訂新版、(1979), p. 299.
- 5) 田中 忠、新藤芳雄：日化、(1978), 336.
- 6) Evans,U.R. : Corr. Sci., 9 (1969), 813.
- 7) 高橋英明、永山政一：金表誌, 27(1976), 338.
- 8) Tajima,S. and Ogata, M. : Electrochimica Acta, 13 (1968), 1845.
- 9) 尾形幹夫：製品科学研究所成果発表要旨、(1977), 17.

研究発表

(口頭)

- 1) アルミニウムのアノード酸化皮膜の生成と溶解に及ぼす硫酸浴中のAl₂(SO₄)₃とMgSO₄の影響、福田芳雄、福島敏郎、金属表面技術協会第63回学術講演大会, 56, 3.
 - 2) アルミニウム上のアノード酸化皮膜へのニッケルの電析、福田豊、福島敏郎、金属表面技術協会第63回学術講演大会, 56, 3.
 - 3) 高濃度硫酸浴中で生成したAlのアノード酸化皮膜、福田豊、福島敏郎、金属表面技術協会第66回学術講演大会, 57, 10.
- (誌上)
- 1) アルミニウムのアノード酸化皮膜の微視孔中のニッケル及び亜鉛の電析、福田芳雄、福島敏郎、金表誌, 33(1982), 232.
 - 2) Anodic Oxidation of Aluminium in Sulphuric Acid containing Aluminium Sulphate or Magnesium Sulphate, Fukuda Y. and Fukushima T., Electrochim. Acta, 28 (1983), 47.
 - 3) 13Mおよび1.5M硫酸溶液中のアルミニウムのアノード酸化挙動、福田豊、福島敏郎、金表誌, 35(1984), 189.

循環水中における金属材料の腐食防食に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄

昭和55年度～昭和57年度

要 約

最近のホテル、病院、集合住宅では、集中式給湯設備を備えることは必須の条件ともなっている。給湯配管材料としては従来の亜鉛めっき鋼管に替って、耐食性並びに施工性に優れたりん脱酸鋼管が多く用いられるようになった。しかし、孔食、潰食（エロージョン・コロージョン）、青水現象などの腐食障害を生ずる場合があり原因の解明と対策の確立が望まれている。潰食は過大な流速が主因であり、青水は遊離炭酸による低pHによるものと考えられている。孔食については地域性や配管部位による発生頻度の偏りが見られるものの、発生機構や具体的な対策が確立していない。

ヨーロッパの硬水地域では給水用鋼管にやはり孔食発生事例が多く、原因の究明や対策技術の開発が進められている。とくに焼鈍した軟質管に頻度が高いことから鋼管内面に残存する炭素質フィルムに注目されている。

本研究では本来耐食性に優れた鋼に生ずる孔食の原因を解明するため、まずわが国の大都市のビルに発生した給湯鋼管の孔食事例について疫学的に解析し、次いで電気化学的手法を用いて孔食発生の基本的条件を究明した。またそれらの結果を踏まえて、ビル給湯配管系の条件を模擬したループ試験を行い、とくに残留塩素濃度を規定して孔食の再現を試みた。以上の結果を総合して、孔食防止のための要件を提案した。

1 給湯鋼配管に生ずる孔食事例

国内の孔食事例を分類すると、東京及び札幌地区に多く、大阪、名古屋地区には比較的の発生件数が少なく、また小規模配管系や暖房など閉鎖系では少ない。諸外国では給湯系に比べて給水系の事例が圧倒的に多い¹⁾。わが国で見られる給湯系の孔食についてはスウェーデンに類似の形態が見いだされている。Mattssonらは²⁾このような軟温水で生ずる孔食をType 2と呼んで、ヨーロッパ硬水地域のType 1孔食と区別している。

図1はホテルの代表的な給湯配管系統図³⁾を示したものである。受水槽に貯えられた水は一旦、屋上の高架水槽に揚げ、ここから貯湯槽に送られ加熱される。この例では高層系と低層系の二系列に分けられ、高層系の客室、低層系は厨房、浴室等に供給されている。過剰の温水は返湯管を通って貯湯槽で再加熱される。

東京都内3ヶ所のビルで行われた孔食事例調査では³⁾、早いもので竣工後2年余で孔食による漏水を経験している。写真1は漏水を生じた鋼管の概観及びピット断面の顕微鏡写真を示す。aは典型的な孔食でピット上に緑青のクラストを生じている。bは漏水を生じたものの潰食によるものでピット部には腐食生成物がみられず、馬蹄形の侵食跡が観察される。

事例調査に基づいて、ピット断面を模式的に示すと図2³⁾のごとく表わされる。ピット上の緑青色の盛上りは塩基性硫酸銅 ($Cu_4SO_4(OH)_6$) で、写真2に示すごとく粗な針状結晶を呈している。その下のピット内は赤褐色の Cu_2O で詰っており、写真3に示すごとく立方晶を呈している。またピットと緑青色のクラストとの境界には薄い CuO と Cu_2O からなる膜を生じ、孔を通じてつながっている。ピット部以外の皮膜はほぼ三層に分けられ、最内層は Cu_2O 及び CuO からなる黒色の酸

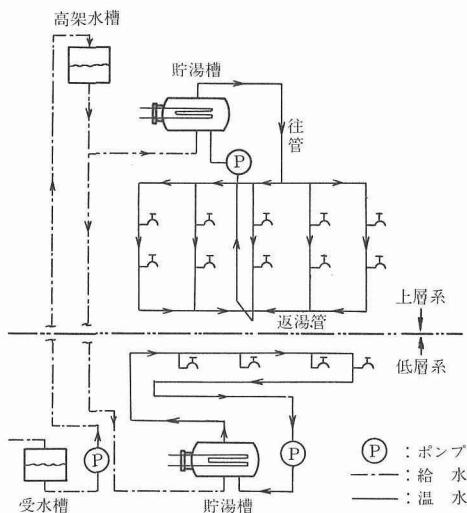


図1 ホテルにおける給湯配管系の模式図

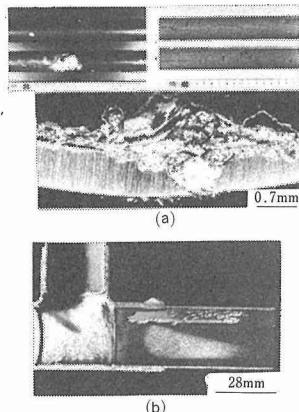


写真1 銅管の孔食(a)及び潰食(b)事例

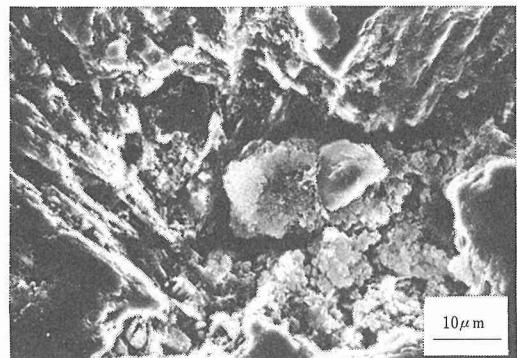


写真2 ピット上に生じた緑青のSEM写真

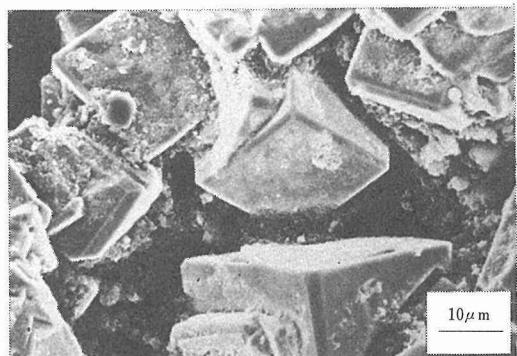


写真3 ピット内に生じたCu2O結晶

化物層が、外層には褐色の非晶質膜を生じている。また孔食部以外の中、外層の皮膜には SiO_2 が20%（重量比）以上もとりこまれていることが、皮膜の化学分析及び赤外分光分析によって確認されている³⁾。可溶性珪酸濃度の高い水（例えば利根川系）では銅表面の酸化皮膜中に珪酸銅（ CuSiO_3 ）が次第に富化してくる。硝酸溶液中で銅基板を溶解すると、薄い透明な珪酸塩皮膜の剥離してくるのが観察される。わが国の河川水の珪酸濃度が世界平均値に比べてはるかに高いことから、給湯銅管に生ずる孔食はType2に分類されるもの、わが国固有の孔食形態とも考えられる。

2 銅の孔食電位の測定

一般に不動態化により耐食性が付与される金属は、ステンレス鋼に代表されるように塩化物及び酸化剤が共存する条件で、不動態皮膜が破壊され、孔食を生ずることがある。孔食発生の難易は電気化学的手法を用いて孔食電位を求ることによって評価することは可

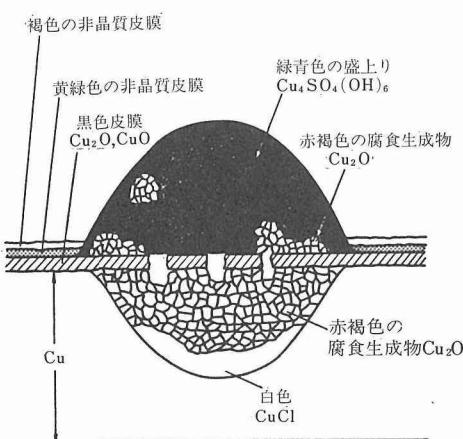


図2 ピット断面の模式図

能である。

図3^{4), 5)}は人工水道水(60°C)を用いて銅管の分極特性を求めるための小型ループ試験装置を示す。表1は人工水道水の水質分析結果を示す。試料銅管内を試験水が流通し(0.2m/s), 外部の飽和カロメル基準電極に対して銅管内面の電位を測定しうるようになっている。図4⁴⁾は模擬人工水中で銅管の電位をポテンショスタットにより、それぞれ一定に保持したときの電流の定常値を示す。分極測定に先立ち、24時間水中に浸漬後も不動態化現象はみられず、電位と電流の対数値の間にほぼ直線関係が認められ、ターフェル直線関係を示している。銅表面に生成する皮膜はターニッシュフィルムと呼ばれ、時間の経過に伴って皮膜は成長し

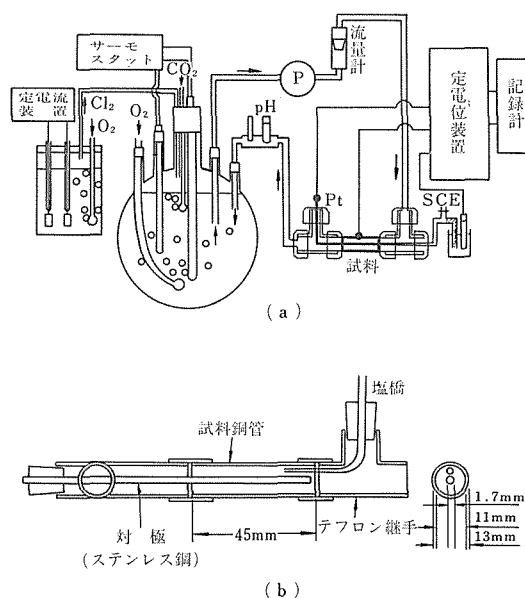


図3 電気化学測定用の小型腐食試験ループ(a)と銅管試料(b)

表1 人工水道水の水質

温 度 (°C)	60
pH	7.8
導電率 (μS/cm)	377
溶存酸素 (mg/l)	5
Mアルカリ度 (CaCO ₃ , mg/l)	30
HCO ₃ ⁻ (")	36.6
Cl ⁻ (mg/l)	42.6
SO ₄ ²⁻ (")	76.8

て耐食性を示すもので、ステンレス鋼のような速かな不動態化はみられない。図4においてそれぞれの電位に一定時間保持した銅管内面を観察すると+150mV(SCE)以上の場合に微小なピットの兆候が認められることから、+150mVを孔食臨界電位とみなし、ピット発生の目安とした。

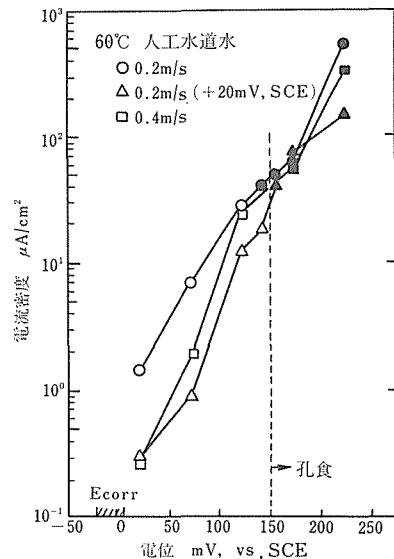


図4 人口水(60°C)中における銅管の電位と電流の関係、分極測定前に自然電位または+20mV(SCE)で24時間予備処理

3 孔食再現実験⁶⁾

電気化学的手法を用いた基礎的検討を行い、銅管の電位が+150mVに達すると孔食を発生する可能性があることを明らかにした。現実の給湯配管系においてどのような条件下で銅管の電位が孔食発生の臨界値に達しうるかを検討した。銅は電気化学的に貴な金属であり、水道水もとくに腐食性環境であるとは考え難い。このような腐食性の弱い環境で耐食性の材料が容易に孔食を生ずる場合、それを実験的に再現するためには腐食性要因を忠実に模擬した上、なるべく長期試験を行うことによって評価しなければならない。図5⁵⁾はビルの給湯配管系の条件を実験室的に模擬した腐食試験ループの模式図で、独立した3系統のループを有している。試験水はステンレス鋼(304)製タンク(65l)で水質調整され、管径の異なる銅管を通じて循環し、水流速の影響を求めた。タンク内の水は毎時5l排出

され、水道水が補給される。塩素ガスは食塩電解法で発生させ、 $N_2 + O_2$ 混合ガスとともにタンクに吹込み、残留塩素濃度を電解電流とタイマーによつて調整した。水のpHは CO_2 ガスの吹込みにより調整した。溶存酸素濃度は N_2 と O_2 の流量比を調整し、冬期の溶存酸素濃度を想定してほぼ10ppmとした。水温、導電率、DO、pHは常時モニターするとともに、マイクロプロセッサーによりデータを一定時間ごとに表示、記録した。銅管内面の電位は室温の飽和カロメル電極に対して圧力シールと液絡を兼ねた塩橋を介して測定した。試験水のベースとした水道水及び模擬液の水質分析結果を表2に示す。表中に注目した水質因子をアンダーラインで示した。

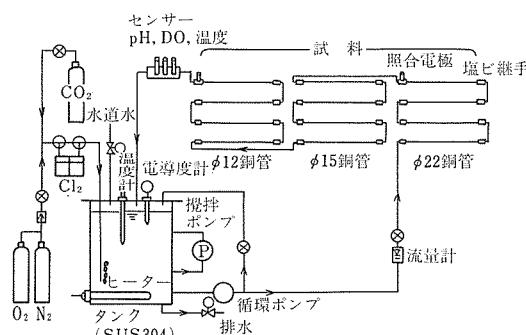


図5 ビル給湯配管系を模擬した腐食試験ループ

表2 水質分析結果

	Loop 1	Loop 2	原水
温 度 (°C)	58.9	57.6	20.1
pH	6.93	6.89	7.01
導電率 ($\mu S/cm$)	231	308	217
溶存酸素 (mg/l)	8.2	6.6	10.0
Mアルカリ度 ($CaCO_3$, mg/l)	33.9	85.1	40.8
HCO_3^- (")	41.3	103.8	49.8
総硬 度 (")	67.8	68.2	67.6
カルシウム硬 度 (")	48.8	49.0	48.4
マグネシウム硬 度 (")	19.0	19.2	18.8
Cl^- (mg/l)	26.2	32.0	19.2
SO_4^{2-} (")	39.3	37.1	37.9
SiO_2 (")	19.9	19.6	19.5
HCO_3^-/SO_4^{2-}	1.05	2.80	1.31
飽和指數	-0.97	-0.61	-1.49
残 留 塩 素 (mg/l)	2	3	1

図6はpH 7.0、残留塩素2mg/lの条件で測定した銅管の電位と経過時間の関係を示す。ほぼ80日経過後から次第に電位は上昇し、100日では+150mVに達している。この傾向は流速及びカーボンフィルムの有無にほとんど依存しない。162日の実験後には銅管内面に微小ピットの発生がみられ、深いもので0.2mmに達した。

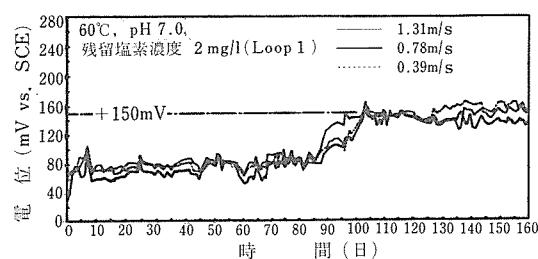
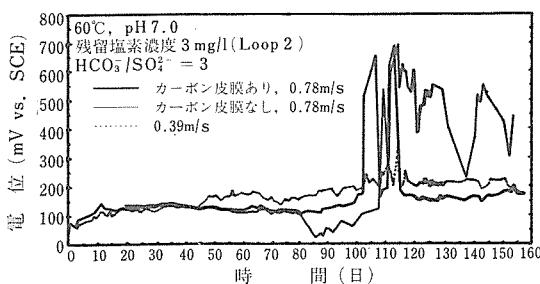
図6 溫水(60°C)中における銅管電位の経時変化
(pH 7.0, 残留塩素 2 mg/l)

図7はpH 7.0、残留塩素濃度3mg/l、 $HCO_3^- = 100$ mg/lの条件で銅管の電位の経時変化を求めた結果である。全般に高い電位を推移し、100日経過する頃から+600mV以上の高い電位が観測された⁷⁾。156日の実験後には内面に炭酸カルシウムの析出とともに孔食による緑青色のクラストの生成がみられた。孔食の形態はピット深さに比較して口径が大きいものであった。緑青色の腐食生成物は塩基性炭酸塩で、硬水地域で見られるType 1と類似性がみられた。Type 2孔食の防止対策としてMattssonら²⁾が提案しているアルカリ度の上昇は本実験において孔食発生はみられたが、図6に比べて残留塩素による腐食性が高いことを考慮しても、ピットは浅く、アルカリ度の上昇は腐食抑制的に作用することは明らかである。このようなアルカリ度の効果はピット内のpH緩衝能を高めて液性が酸性化するのを妨げる効果によるものと考えられる。

図7 溫水(60°C)中における銅管電位の経時変化
(pH 7.0, 残留塩素 3 mg/l, $HCO_3^- = 100$ mg/l)

4 孔食発生機構と防止対策

銅管の孔食事例の疫学的な解析、電気化学的手法による孔食電位の測定結果から、これらの条件を踏まえて銅管に孔食を再現しうること、その際に生ずるピットの形態や皮膜組成は実配管に見いだされるピットとほぼ同じであることが明らかになった。

図8は60°CにおけるCu-H₂O系について熱力学データから求めた電位-pH図である⁴⁾。図中のE_pは孔食発生の臨界電位として求められた+150mVを示す。Cu₂Oが安定な領域にある限り、E_pより低く、孔食は発生しえない。またpH4.5以下ではCu²⁺の安定域となり、皮膜を形成しえず、全面腐食あるいは青水現象を生ずる。また塩化物が存在すると、CuClなどの塩化物錯体を形成しやすく、その安定域はやや卑な電位にまで広がる。現実に見いだされるピット底部の塩化物の濃縮を考慮すると、ピット部はCu-CuCl-Cu₂Oの三者の共存平衡条件にあると考えることができる⁵⁾。孔食事例の解析結果ではピット入口部のpHは3～4であった³⁾。銅の局部腐食に電位-pH平衡図を適用すると、ピット部は図8のP点で表わされ、Cu-CuCl-Cu₂Oが平衡して共存する条件とみなすことができる。この領域は局部アノードの条件とみることができるから、銅管の示す混成電位は少くともこの電位以上でなければならない。実測されたE_pはP点より十分高い電位域にある。

銅の自然電位をCuOの安定域である、+150mVにまで高める原因は何によるものであろうか。

温水中の銅管の腐食におけるカソード反応として

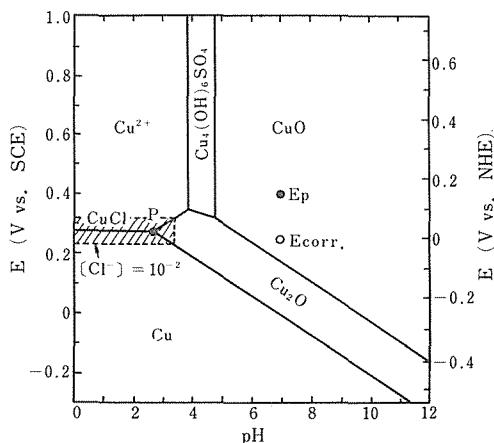
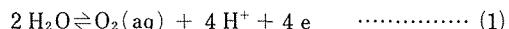


図8 Cu-H₂O系電位-pH図
(60°C, 人工水道水, [Cl⁻]=10^{-2.9}[SO₄²⁻]
=10^{-3.1}, [Cu²⁺]=10⁻²(mol/l)

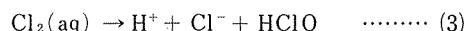
は溶存酸素及び残留塩素の還元反応が考えられる。溶存酸素系の平衡電位は次式で表わされる。



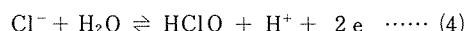
$$E(60^\circ\text{C}) = 1.250 - 0.0661\text{pH} + 0.165 \log a_{\text{o}_2} \quad (2)$$

実験条件から、 $a_{\text{o}_2} = 10^{-2.7}\text{mol/l}$ (16mg/l) に対してpH 7.0では $E = +733\text{mV}$ をうる。

一方、水中の塩素(Cl₂)は次式に従って不均化する。



すなわち、残留塩素の実体はHClOであり、残留塩素の平衡電位は次式



$$E(60^\circ\text{C}) = 1.468 - 0.0331\text{pH}$$

$$+ 0.0331 \log a_{\text{HClO}}/a_{\text{Cl}^-} \quad \dots \quad (5)$$

ただし、 $\text{pH} < \text{pK}_1 = 7.4$ (60°C)

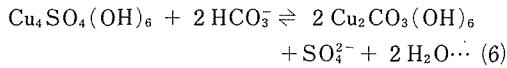
が成立する。残留塩素 71mg/l は $a_{\text{Cl}^-} = 1.2 \times 10^{-3}\text{mol/l}$ に対応するので、残留塩素濃度 3mg/l に対する平衡電位は+1189mVと計算される。通常、水道水では残留塩素濃度は溶存酸素濃度の1/10にすぎないが高い酸化力を有している。

平衡電位の比較からは溶存酸素のみでも十分、臨界電位を越えうるが、一般に溶存酸素の還元反応の過電圧は高く、溶存酸素を飽和に含む場合でも残留塩素が存在しないと銅管の電位は+80mV(SCE)程度の低い電位にとどまる。それに対して微量の残留塩素の存在でも電位を著しく高めることから、カソード反応として残留塩素の役割は大きいことがわかる。

以上の平衡論的考察から、ピット内Cl⁻の濃縮を伴って酸性化していることを前提とし、銅管に生ずるピットの成長機構とその反応は図9のごとく表わされる⁶⁾。ピット内のアノード反応素過程はCu⁺イオンとしての溶解であり、電気的中性条件が満たされたように沖合からのCl⁻イオンの泳動を伴ってCuClを生成する。初期にはCuClは不安定で加水分解によってCu₂OとHClを生成し、酸性化するが、次第にCuClとしても安定に存在しうるようになろう。一部のCu⁺イオンは拡散により外方に向い、Cu²⁺に酸化され、SO₄²⁻及び微酸性条件で緑青の成分であるCu₄SO₄(OH)₆を沈澱する。一方、カソード反応はピット周囲で溶存酸素及び残留塩素の還元反応が起る。このように孔食の成長は小面積のピット部アノードとそれを取囲む比較的広い面積のカソードの間に構成される電池作用と考えられよう。

さて、Type 1とType 2孔食の差異を特徴づけるものとしてピット部に生ずる緑青の組成の相違があげられている¹⁾。すなわち、Type 1では塩基性炭酸銅 (Cu₂

$\text{CO}_3(\text{OH})_2$ が Type 2 では塩基性硫酸銅からなる場合が多い。両者の平衡関係は熱力学データに基づいて次式のごとく表わされ、pH に依存しないことが示される⁹⁾。



$$\log[\text{SO}_4^{2-}] = 2\log[\text{HCO}_3^-] = 2.6 \quad \dots (7)$$

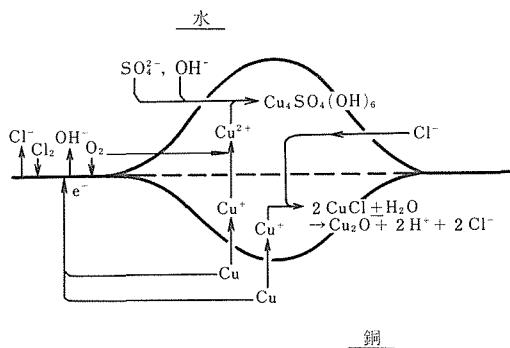


図9 銅管のピット成長機構を示す模式図

図10は水質分析結果をもとに $[\text{SO}_4^{2-}]$ と $[\text{HCO}_3^-]$ を両対数軸にとて孔食事例の結果をプロットしたものである⁹⁾。図中の直線 b は式(7)に基づいて塩基性炭酸銅と塩基性硫酸銅の共存する条件を示し、直線 c は Mattsson らが提案したインデックスで、c 直線より上方の条件で Type 2 孔食を生じやすいとしている。同図において孔食事例調査¹⁰⁾でえられた実測値が熱力学的に導びかれた関係をよく満足しており、クラストの組成は水質に基づいてきまり、孔食機構の本質に係るものではないと考えられる。図11は同様にして軟水では $\text{CuCl}(\text{OH})_3$ の生成の可能性がないことを示している。

一方、Type 1 孔食の電位モニター結果、及び再現実験結果によれば、塩基性炭酸銅のクラストを生ずる場合には銅管の電位が +300mV (SCE) 以上の高い値を示す¹¹⁾。すなわち、マラカイトを生成する条件では pH、アルカリ度が高いため、カルサイト (CaCO_3) の析出とも相俟って緻密で、不透過性のクラストを生成するために電位が高くなるものと推測される。

一般にわが国の水は軟質で、しかも可溶性珪酸を多く含む水としてヨーロッパ硬水地域と、きわだった特徴を示す。給湯銅管内面に生ずる酸化膜中にはシリカ成分が富化され、しばしば $\text{Cu}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として X 線的にも検出される。硝酸溶液中で銅基板を溶解すると珪酸塩の透明膜が遊離するのがみられ、Type 1 孔食での炭

素質フィルムの遊離と類似している。一方、可溶性シリカ濃度が極端に低いびわ湖系の水を使用する大阪地区に孔食事例が少ないととも関連しよう。最近、銅管の孔食抑制効果が見いだされたフイチン酸の水中添加¹¹⁾は CuO の生成を抑制するとともに、皮膜中へのシリカのとり込みが著しく減ずることが明らかになっている。このように Type 2 孔食においてはシリカの皮膜中へのとり込みが銅管の電位を孔食臨界電位に高めるに大きく寄与しているものと考えられる¹²⁾。

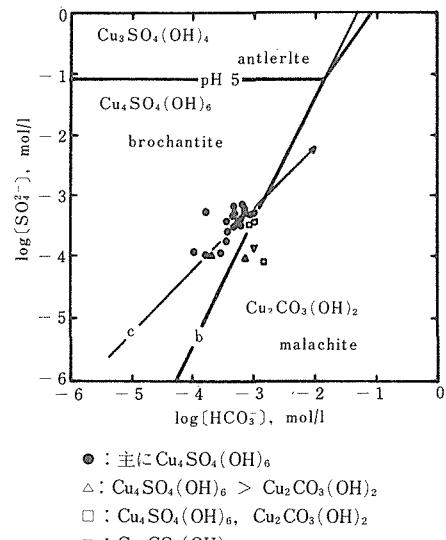


図10 水中の HCO_3^- 及び SO_4^{2-} 濃度と生成する緑青の関係

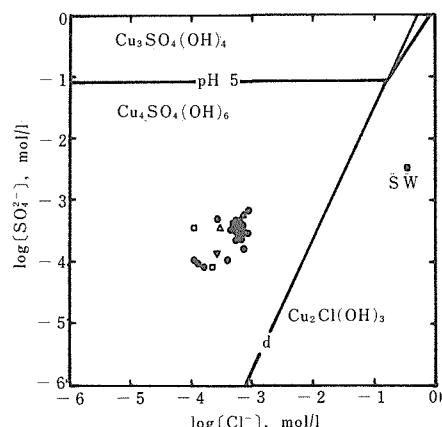


図11 水中の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度と生成する緑青の関係、SWは海水

5 まとめ

大都市の高層ビル給湯配管系に生ずる銅管の孔食は低pH、低アルカリ度の軟水で起こるType2に分類されるものの、残留塩素濃度及び溶性シリカの影響などわが国固有の特徴もみられる。銅管の孔食発生に対して臨界電位が存在することは硬水地域のType1においても見いだされているが、製管工程で付着する炭素質フィルムによるとしている。しかし、本研究ではType2に対して環境中の強い酸化剤である残留塩素と、材料側因子としてCuO皮膜とそれに随伴するシリカが銅管の電位を臨界電位に近づける大きな要因であることを明らかにした。これらの知見に基づく孔食防止対策は化学的及び物理的方法による残留塩素濃度の低減、CuO及び珪酸塩皮膜の生成を抑制する水処理及びインヒビターの適用が考えられよう。

参考文献

- 1) Lucey, V. F.: Br. Corros. J., 2 (1967), 175
 - 2) Mattsson, E. and Fredriksson, A. M.: Br. Corros. J., 3 (1968), 246
 - 3) 佐藤史郎 他: 防食技術, 31 (1982), 3
 - 4) 馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄: 防食技術, 30 (1981), 113
 - 5) 馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄: 防食技術, 30 (1981), 161
 - 6) 藤井哲雄: 伸銅技術研究会誌, 21 (1982), 1
 - 7) Fujii T., Kodama T., and Baba T.: Corros. Sci., 23 (1984), 901
 - 8) Pourbaix, M.: Corrosion, 25 (1969), 267
 - 9) 小玉俊明: 防食技術, 21 (1980), 361
 - 10) 佐藤史郎、勾坂善代治、山内重徳: 住友軽金属技報, 18 (1977) 117.
 - 11) Cornwell, F. J., Wildsmith, G. and Gilbert, P. T.: Br. Corros. J., 8 (1973), 202
 - 12) 山本博司、国枝 博: 腐食防食協会、'83春季大会講演予稿集, p. 196 (1983)
 - 13) 馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄: 防食技術, 34 (1985), 10
- 研究発表
- (口頭)
- 1) 給湯銅管の孔食に関する事例調査及び電気化学的研究、第21回伸銅技術研究会講演会, 56. 11.
 - 2) 銅管の孔食に関する温水ループ試験、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、日本金属学会昭和56年秋期大会, 56. 11.
 - 3) 銅管の孔食形態と水質の関係、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、日本金属学会昭和57年秋期大会, 57. 9.
- 4) Fresh Water in Japan and Corrosion of Plumbing Materials, Kodama, T. and Fujii, T., Int. Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building (Tokyo), (1982, Mar.)
 - 5) Effect of Residual Chlorine on the Pitting Corrosion of Copper Tubes in Hot Water, Fujii, T., Kodama, T. and Baba, H., Int. Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building (Tokyo), (1982, Mar.)
 - 6) 流電陽極試験における海水水質の変化について、小玉俊明、藤井哲雄、馬場晴雄、第29回腐食防食討論会(名古屋), 57. 10.
 - 7) 温水中における銅管の孔食及びフィチン酸による抑制効果、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、腐食防食討論会'84 春期大会, 59. 5.
- (誌上)
- 1) 温水中における銅管の孔食電位の測定、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、久松敬弘、石川百合子、防食技術, 30(1981), 113.
 - 2) 温水による銅管の孔食に及ぼす酸化剤添加の影響、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、久松敬弘、防食技術, 30(1981), 161.
 - 3) 給湯銅管の孔食に関する事例調査及び電気化学的研究、藤井哲雄、伸銅技術研究会誌, 21(1982), 1.
 - 4) Fresh Water in Japan and Corrosion of Plumbing Materials, Kodama, T. and Fujii, T., Proc. Int. Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, (Tokyo), (1982), 34.
 - 5) Effect of Residual Chlorine on the Pitting Corrosion of Copper Tubes in Hot Water, Fujii, T., Kodama, T. and Baba, H., Proc. Int. Symposium on Corrosion of Copper and Copper Alloys in Building, Tokyo, (1982), 104.
 - 6) 給水配管の腐食と水質、藤井哲雄、防錆管理, 27(1983), 85.
 - 7) 赤水と水質、藤井哲雄、防食技術, 32, (1983), 609.
 - 8) 炭素鋼管の腐食に及ぼす淡水水質及び水流条件の影響、藤井哲雄、小玉俊明、馬場晴雄、防食技術, 31 (1982), 637.
 - 9) 淡水の水質と配管材料の腐食、小玉俊明、日本金属学会会報, 21(1982), 666.
 - 10) 淡水用タンクの電気防食におけるアノードの最適化配置、小玉俊明、藤井哲雄、馬場晴雄、防食技術, 33, (1984), 343.
 - 11) Effect of Water Quality on Pitting Corrosion of Copper Tube in Hot Soft Water, Fujii, T., Kodama, T. and Baba, H., Corros. Sci. 23 (1984), 901
 - 12) 温水中における銅管の孔食及びフィチン酸による抑制効果、馬場晴雄、小玉俊明、藤井哲雄、防食技術, 34 (1985), 10.
 - 13) 水の腐食性と金属の耐食性、藤井哲雄、日本金属学会会報, 23 (1984), 805
- (特許)
- 1) 電解質抵抗降下の自動的補正方法、小玉俊明、藤井哲雄、特許第1236429号
 - 2) 含クロム鋼の腐食試験液の製造法、小玉俊明、藤井哲雄、出願番号58-098785

溶接止端部からの疲れき裂の発生と伝ばに関する研究

経常研究

疲れ試験部

二瓶正俊, 今野武志, 佐々木悦男, 西島 敏

昭和54年度～昭和57年度

要 約

橋梁, 車輌, 圧力容器など, 実構造物の疲労破壊の大半が, その形状的不連続部ないしは溶接欠陥などから生じることが知られている。疲労破壊に至るまでの寿命は, 疲労き裂の発生とその伝ばに費やされ, 後者については Paris の経験則で表わされることが知られている。この疲労き裂伝ば特性データは, いま, なんらかの欠陥検査方法により疲労き裂が検出された場合, その構造物の残存寿命を評価するために用いられている。一方, 従来の破断寿命 N_f の代りに, 疲労き裂発生寿命 N_c を設計の基準として用い, 構造物の疲労設計の信頼性向上を図ろうとする動きもあり, 実際に N_c 基準の疲労設計指針案も提案されているが, それに対して十分なデータの裏付けがないのが現状と考えられる。本研究は, そのような情勢を背景とし, N_c 基準での疲労特性を求めるための合理的な N_c の定義の検討, 及び構造物を対象としたき裂発生寿命予測の可能性を検討する基礎として計画された。そのため, 平板切欠試験片の疲労試験を行い, 切欠底からの疲労き裂伝ば挙動を調べることにより, N_c を定義するき裂長さとして, $a_i = 0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ を推奨した。

また, そのような定義に基づく N_c 基準での寿命予測を試みた。疲労過程中のヒステリシスエネルギーの累積の結果, 疲労破壊が生じるとし, 疲労損傷に対する平均応力効果を考慮して, 等価ヒステリシスエネルギーを疲労損傷のクライテリオンとして提案した。これを用いて, 平板切欠材に対するき裂発生寿命予測を行ったところ, 実験結果と傾向として良い一致を示した。これにより, 材料の基本的な疲労特性として, 繰返し応力一ひずみ曲線及びひずみ比 $R_e = -1$ の疲労データを求めておくことにより, 試験条件あるいは負荷条件が異なる場合の一般切欠材に対して疲労寿命予測が可能と考えられる。

1 まえがき

実構造物の疲労破壊の大半が, その形状的不連続部ないしは溶接部に生じる溶接欠陥などから生じることが知られている。疲労破壊に至るまでの寿命は, 疲労き裂の発生と, その伝ばに費やされ, 後者については Paris の経験則で表されることが知られており, なんらかの欠陥検査方法により疲労き裂が検出された場合, その構造物の残存寿命を評価するために用いられている。一方, 従来の破断寿命 N_f の代りに, 疲労き裂発生寿命 N_c を設計の基準とする疲労設計指針(案)も提案されているが¹⁾, それに対して, 十分な量の裏付けデータがないのが現状と考えられる。本研究は, そのような情勢を鑑み, N_c 基準で疲労特性を求める, 合理的な N_c の定義の検討, 及び構造物を対象としたき裂発生寿

命予測の可能性を検討するための基礎に資するために計画された。

2 疲労き裂発生寿命を定義するき裂長さ

疲労き裂の発生時点を工学的に定義することは, N_c 基準の疲労特性を求め, それを用いて構造物の疲労寿命予測の可能性を検討する場合, 重要な問題となる。疲労き裂の発生は, 局部的な疲労変形の累積の結果, すべり線が発生し, やがてミクロなき裂への成長からマクロなき裂への成長, 進展という一連の過程上有ると考えられる。工学的には, 実用上, マクロな疲労き裂の成長過程で定義せざるを得ず, 本報告では, そのマクロなき裂成長過程のどの時点で, き裂発生を定義すべきかを, 切欠底からの疲労き裂の初期伝ば過程を調べることにより検討した。

表 1 供試材の化学成分

(wt. %)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B
SM50B	0.17	0.33	1.47	0.022	0.011		<0.01	<0.01	<0.01	0.027	
SM58	0.19	0.63	1.15	0.013	0.005						
HT80	0.13	0.19	0.94	0.014	0.006	0.051	0.025	0.46	0.14	0.027	0.006

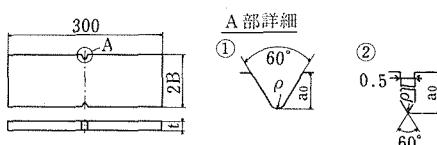
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Ti
A5083-O	0.005	0.13	0.18	0.72	4.64	0.13	0.009

表 2 供試材の機械的性質

	0.2%耐力 σ_y (N/mm ²)	引張強さ σ_B (N/mm ²)	伸び δ (%)	ピッカース 硬さ H_v (10kgf)	2×10 ⁷ 回 疲れ強さ σ_w (N/mm ²)	動的0.2% 耐力 σ_{yc} (N/mm ²)	き裂伝ばの しきい値 ΔK_{th} (N/mm ^{3/2})
SM50B	413	541	25	156	280	310	340
SM58	466	657	32	190	330	400	235
HT80	794	823	25	289	360	498	256
A5083-O	162	312	36	85	160	309	101

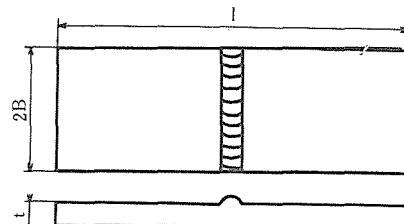
2. 1 疲労試験

疲労試験は、±20tonf 油圧サーボ形疲労試験機を用い、試験速度 10Hz、軸荷重制御で行った。供試材としては、構造用鋼及びアルミ合金を用い、それらの化学成分及び機械的性質はそれぞれ、表 1、表 2 に示した。疲労試験片は図 1 に示すような平板両側切欠試験片とした。切欠底に接して、試験片表面に 3/100mm のポ



材料	t	2B	ρ	a_0	切欠形状	Kt	記号
SM50B	9.0	57.0	1.0	3.5	①	4.1	50-4
		59.0	2.5	4.5	①	3.1	50-3
		52.0	2.5	1.0	①	2.2	50-2
SM58	6.0	77.0	0.13	4.5	②	—	58-01
		77.0	0.15	13.5	①	—	58-02
		76.0	1.0	3.0	①	4.1	58-4
		72.0	2.5	1.0	①	2.2	58-2
HT80	13.0	57.0	1.0	3.5	①	4.1	80-4
		59.0	2.5	4.5	①	3.0	80-3
		52.0	2.5	1.0	①	2.2	80-2
A5083	8.0	66.0	1.0	3.0	①	4.0	A-4
		68.0	2.5	4.0	①	3.0	A-3
		62.0	2.5	1.0	①	2.2	A-2

図 1 平板切欠試験片



t (mm)	2B (mm)	l (mm)
9	25	400
	50	400
	160	800
40	13	400
	50	400

図 2 突合せ溶接継手試験片

リウレタン線を貼付し、疲労き裂の発生に伴い、この貼付した導線も一緒に破断することを利用して、疲労き裂発生の自動検出を行った。したがって、本報告の場合、このポリウレタン線の破断で、き裂発生寿命 N_c を定義しており、その時のき裂長さは、0.2~0.5mm 程度であった。溶接継手試験片としては、表 1 及び表 2 に示す SM50B 鋼と同一チャージの突合せ溶接継手を用い、その試験片寸法、形状は図 2 に示した。突合せ溶接継手の場合には、プログラム荷重により、ビーチマークを破面上につくり、それから、板厚方向のき

裂深さが0.3mm程度になった時点を N_c とした。また、平板切欠試験片のき裂伝ば速度は導線の破断後、ひき続き20倍の読み取り望遠鏡を用いて測定し、突合せ溶接継手の場合は、ピーチマーク間隔を計測することにより求めた。

2. 2 結果

2. 2. 1 N_c と N_f の関係

き裂発生寿命 N_c と破断寿命 N_f との関係を図3に示した。平板切欠材の結果は材種によらず、ほぼ直線で表され、その回帰直線の95%信頼区間の下限を求める式次のようにになった。

$$(N_c/N_f)_L = 0.42 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

これは、JSSCの値¹⁾よりいくらくか小さくなっている。突合せ溶接継手の結果(図中×, ⊗)もほぼ同様な傾向になっている。また、鋭い切欠(切欠半径, $\rho \leq 0.3\text{mm}$)の場合(図中●, ▽)は(1)式から外れており、高繰返し数側で(1)式に近づく傾向にあった。

2. 2. 2 平板切欠材の疲労き裂伝ば挙動

図4に、例としてSM50B鋼平板切欠材についての疲労き裂伝ば速度一応力拡大係数範囲($da/dN - \Delta K$)曲線を示した。 ΔK の計算には、図中に示すようなTadaらの式²⁾を用いた。鋼の場合、材種によらずき裂伝ばの初期では、切欠の影響により、比較的高いき裂伝ば速度を示し、き裂の進展に伴い、この値が減少していく、あるき裂長さに達した後は、定常の $da/dN - \Delta K$

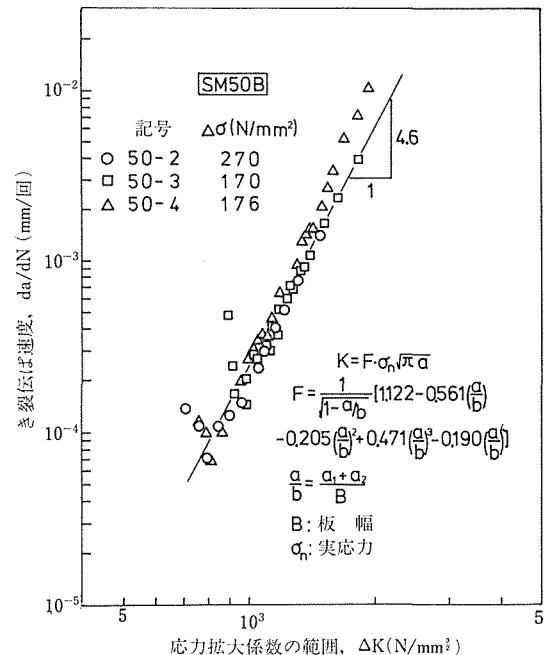


図4 SM50B鋼平板切欠材の疲労き裂伝ば特性

関係を示した。

2. 2. 3 溶接継手の疲労き裂伝ば挙動

SM50B鋼突合せ溶接継手の止端部からのき裂伝ば挙動を図4と同様に、 $da/dN - \Delta K$ 曲線として図5に示した。 ΔK の計算には、図中に示すように表面き裂の計算式を用い、Kobayashiら³⁾による補正を行ったが、Gurney⁴⁾が提案したような、余盛形状に起因する応力集中の影響は、ここでは考慮していない。図中の式で、 a は板厚方向のき裂長さ、 ϕ は第2種の完全楕円積分、 M_e はKobayashiらによる補正係数である。図中に示した破線は、SM58鋼表面切欠材の結果⁵⁾である。一般に、鋼の場合、き裂伝ば挙動に対して材種の影響はほとんど無いとされ、これから、溶接継手の場合も、平板切欠材の場合と同様に、き裂伝ばの初期では、定常状態の $da/dN - \Delta K$ 関係から外れているのがわかる。

2. 3 考察

切欠底及び溶接止端からのき裂伝ばの初期の挙動を検討するため、本研究で得られた一般的な傾向を強調して、模式図として図6に示した。縦軸は、あるき裂伝ば速度における定常状態(例えば図4の実線)の応力拡大係数の範囲 $\Delta K'$ を、実測値 ΔK で無次元化した値をとり、横軸には、切欠底及び溶接止端からのき裂長さ a_0 をそれぞれ初期切欠深さ a_0 、及び溶接余盛高

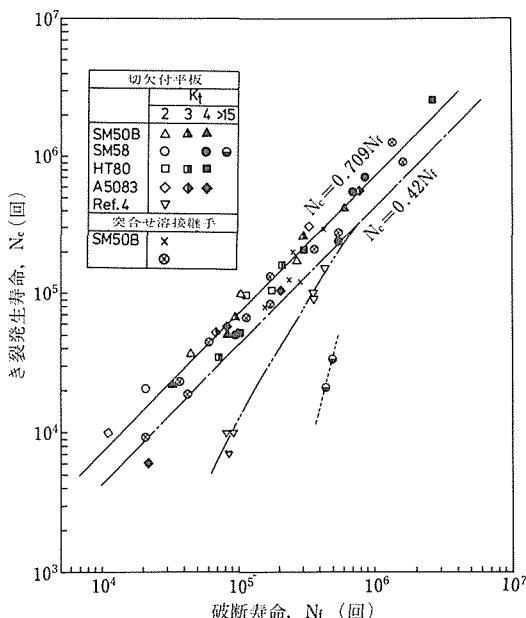


図3 N_c と N_f の関係

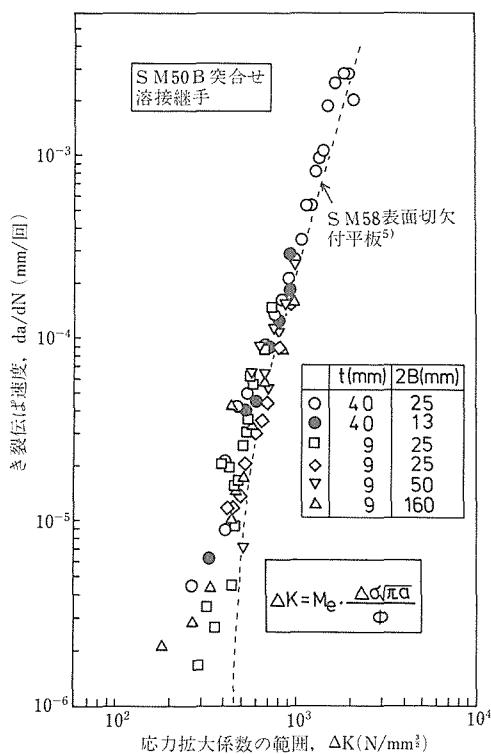


図 5 SM50B 鋼突合せ溶接継手の疲労き裂伝ば特性

き h で無次元化して示した。平板切欠材及び溶接継手の両方とも、き裂伝ばの初期では $\Delta K'/\Delta K$ の値は 1 より大きくなっていた。鋭い切欠を持つ平板切欠材の場合、 $\Delta K'/\Delta K$ は、 $\delta a = \delta a_c$ で極小値を示し、その後 1 に漸近していった。一方、鈍い切欠の場合、極小値を示すことなく 1 に漸近していった。突合せ溶接継手

の場合は、平板切欠材の鈍い切欠の場合と同様な傾向を示した。この場合の δa_c の値としては、 $\Delta K'/\Delta K$ の値が 1 に達した時のき裂長さとした。この図から、き裂発生を定義するき裂長さとして、物理的意味があると考えられるのは次の(1)及び(2)であろう。

(1) $a_i = \delta a_c$

$\delta a \leq \delta a_c$ の領域では、切欠材の塑性変形の影響を直接的、あるいはき裂面における圧縮残留塑性ひずみの影響を介して間接的に受けているものと考えられ、 $\delta a > \delta a_c$ では、その影響域を脱しつつある段階と考えられる。したがって、 δa_c までは、切欠底における塑性変形の影響を強く受けているということで、き裂の発生と伝ばの一つの境界と考えられる。

(2) $a_i = a_0$ (又は h)

$\delta a = a_0$ では切欠の影響はまったく無くなる。したがって、これもまた一つの境界と考えることができる。

その他の定義として、次の(3)が考えられる。

(3) $a_i =$ 任意のき裂長さ

本研究の場合、 $a_i = 0.3\text{mm}$ 程度である。実際に、目視できるき裂で考えると、 $a_i = 0.5\sim 1.0\text{mm}$ が普通であろう。溶接継手では、試験片表面で 2~3 mm 程度のき裂長さと考えられる。

以下、実験結果をもとにして、上述の a_i の定義について考察してみる。上記(1)の方法で定義される寿命を N_{a_c} 、上記(2)の方法で定義される寿命を N_{a_0} 、本研究で用いた $a_i = 0.3\text{mm}$ から求まった寿命を N_c とし、破断寿命 N_f との比で図 7 のように示し、き裂発生を定義する上述の方法により、実際にき裂発生寿命がどのように変化するかを調べた。これから、鈍い切欠材 ($\rho \geq 1\text{ mm}$) や溶接継手の場合、 $N_c/N_f \geq 0.7$ では、き裂発生の定義にほとんど依存していないのがわかる。一方、

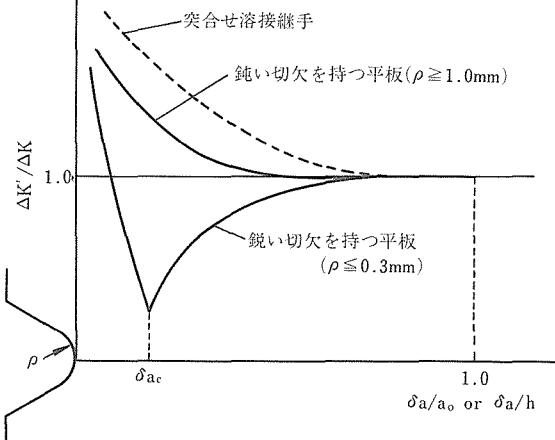


図 6 切欠底からの疲労き裂伝ば挙動(模式図)

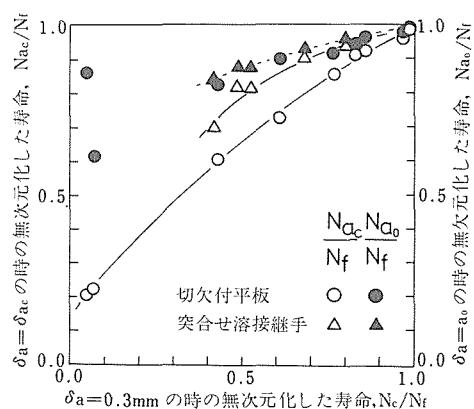


図 7 き裂発生寿命の定義による影響

$N_c/N_f \cong 0.5$ では、き裂発生の定義により、寿命は最大30%程度異なる。この領域は、溶接継手に対して $\delta_{ac} = 0.8 \sim 1.5\text{mm}$ 、平板切欠材に対しては $\delta_{ac} = 0.5 \sim 1\text{mm}$ 程度になっている。鋭い切欠材の場合 ($\rho \leq 0.3\text{mm}$)、その定義により、き裂発生寿命は大きく異なる。一般的な溶接継手についても、(1)式の関係が成り立つと考えられるから、き裂発生寿命がその定義により大きく変動しないような条件を考えると、き裂発生を定義するき裂長さとしては、あまり小さなき裂長さ（例えば $a_i \leq 0.3\text{mm}$ ）を用いず、むしろ、いく分大きな値（例えば $a_i = 0.5 \sim 1\text{mm}$ 程度）を用いた方が、得られるデータ間のばらつきが小さく、また、異なる研究機関で得られた N_c データの相互比較には有利と考えられ、その場合、前述の切欠の影響を直接あるいは間接に受けているか受けていないかの境界のき裂長さ δ_{ac} に近い値になるとされる。

2. 4 小括

疲労設計の安全性向上のため、従来の破断寿命 N_f に代り、き裂発生寿命 N_c を疲労破壊の基準にしようとする動きがある。しかし、疲労き裂の発生は、工学的にき裂の伝ば過程で定義せざるを得ず、疲労き裂長さがどの程度になった時点を N_c として定めたらよいか、 N_c データの異なる研究機関でのデータ相互利用の上からも問題となる。そこで、切欠底からの疲労き裂の初期伝ば過程を調べることにより、 N_c を定義するき裂長さ a_i としては、いく分大きな値、 $a_i = 0.5 \sim 1\text{mm}$ を用いた方が、得られるデータ間のばらつきが小さくなると考えられる。

3 き裂発生寿命の予測

疲労き裂の発生は、材料の局部的な疲労破壊と同意であり、局部的に繰返された塑性変形に伴う疲労損傷の結果生じると考えられる。いま、ある材料において、

異なる部材形状の局所的な応力又はひずみ関係がまったく同じだとすると、それらは局所的に等しい疲労損傷を受けており、図 8 に示すように、構造物寸法に比べてずっと小さな平滑試験片を考えると、この小型平滑試験片の破断寿命が、構造物のき裂発生寿命 N_c と等価になる。これが、Topper ら⁶⁾が、疲労損傷に対して提案した局所応力概念で、最近の A S M E, A W S 等の設計指針にも、この考え方を採用している。この局所応力概念に基づく構造物あるいは構造部材の寿命予測の手順をブロック図として図 9 に示した。図中、左側の部分が局所応力及びひずみの推定に関わる部分、右側の破線に囲まれた部分が推定した応力、ひずみから疲労寿命予測を行う部分である。現在、航空機を中心とした変動荷重下の寿命予測が、このような局所応

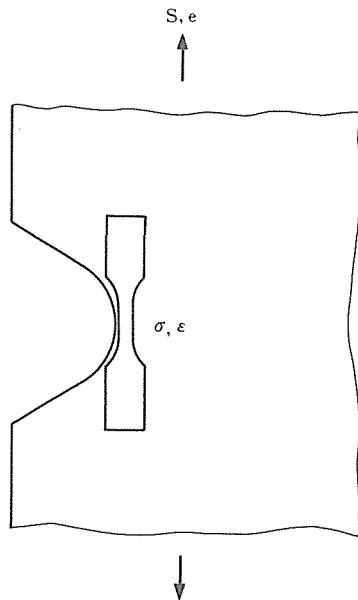


図 8 局所応力概念の模式図

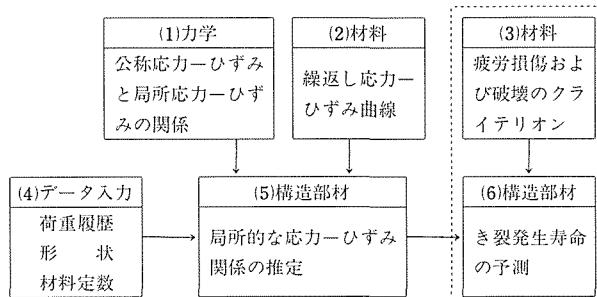


図 9 疲労寿命予測のブロック図

力概念を用いて行われているが、その寿命予測精度は、まだ Factor of 10 以上の誤差があると言われ、その誤差の要因の中でも大きいのは、(1)の切欠材における公称応力と局所応力との関係式の問題と、(3)の疲労破壊のクライテリオンを含めた疲労損傷式の問題であると考えられる。以下では、主として(3)の問題を中心に取り扱い、寿命予測の可能性を検討する。

3. 1 疲労損傷パラメータの精度

3. 1. 1 疲労損傷パラメータ

もしも、疲労過程中的応力—ひずみ関係が、完全に両振りの状態にあるならば、寿命予測に用いる基準曲線としては、通常用いられている ε_{ta} — N_c あるいは、 ε_{pa} — N_c 曲線で十分と考えられる。しかし、平均ひずみ（又は平均応力）が負荷された場合（実構造物に対する実際の負荷条件は、大部分そのようになる）、図 10 に示すように、平均ひずみにより異なったひずみ—寿命曲線が得られ、寿命予測に用いる基本曲線としては、解析対象となる応力—ひずみ履歴と同一のものが必要となり、その組合せは膨大な数に達することが考えられる。そこで、それらの平均値が負荷された時の応力—ひずみ履歴を、平均値が無い状態に置き直すためのパラメータ、つまり疲労損傷パラメータが多くの研究

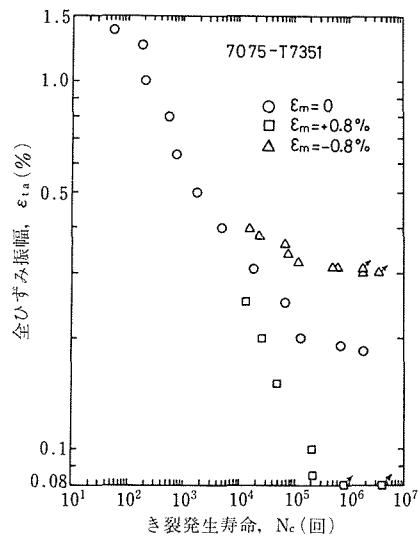


図 10 平均ひずみがある場合の ε_{ta} — N_c 関係

者により提案されている^{7), 8), 9), 10), 11), 12)}。それらはすべて、平均応力の影響のみを評価している。これは、平均ひずみの影響が、疲労寿命が 100 回程度以下の超低サイクル領域以外、現れることによる。

表 3 疲労損傷パラメータ

疲労損傷パラメータ(実験値), P_E	疲労抵抗値(解析値), P_R
(a) $P_{SWT} = \sqrt{\sigma_{max} \cdot \varepsilon_a \cdot E}$	$\sqrt{\sigma_f'^2 (2N_c)^{2b} + \sigma_f' E \varepsilon_f' (2N_c)^{b+c}}$
(b) $\varepsilon_{eq} = \sigma_{cr}/E + \varepsilon_{pa}$ ($\sigma_{cr} = \sigma_a / (1 - \sigma_m / \sigma_f')$)	$\frac{\sigma_f'}{E} (2N_c)^b + \varepsilon_f' (2N_c)^c$
(c) $Z_d = \frac{2.9}{2E} \Delta \sigma_{eq}^2 + \frac{2.5}{1+n'} \Delta \sigma \Delta \varepsilon_p$ ($\Delta \sigma_{eq} = \frac{3.72}{(3-R)^{1.74}} \Delta \sigma$)	$\sigma_f' (2N_c)^b \left[0.64467 \frac{\sigma_f'}{E} (2N_c)^b + \frac{10}{1+n'} \varepsilon_f' (2N_c)^c \right]$
(d) $A_H = \frac{1-n'}{1+n'} \Delta \sigma \Delta \varepsilon_p$	$4 \frac{1-n'}{1+n'} \sigma_f' \varepsilon_f' (2N_c)^{b+c}$
(e) $A_T = \frac{2}{1+n'} \sigma_a \varepsilon_{pa} + \frac{\sigma_a^2}{2E}$	$\sigma_f' (2N_c)^b \left[\frac{2}{1+n'} \varepsilon_f' (2N_c)^c + \frac{\sigma_f'}{2E} (2N_c)^b \right]$
(f) $P_K = \sqrt{(\sigma_a + k \sigma_m) \cdot \varepsilon_a \cdot E}^{1/2}$	$\sqrt{\sigma_f'^2 (2N_c)^{2b} + \sigma_f' E \varepsilon_f' (2N_c)^{b+c}}$
(g) $P_{eff} = \sqrt{\sigma_a^2 \cdot \sigma_{max}^{1-\gamma} \cdot \varepsilon_a \cdot E}$	$\sqrt{\sigma_f'^2 (2N_c)^{2b} + \sigma_f' E \varepsilon_f' (2N_c)^{b+c}}$
(h) $P_{HAI} = \Delta \sigma_{eff} \cdot \Delta \varepsilon_{eff}^{3/2}$	$\left[\sigma_f' (2N_c)^b - \sigma_0' \right] \left[\frac{\sigma_f'}{E} (2N_c)^b + 2 \left(1 - 2^{-\frac{1}{n'}} \right) \varepsilon_f' (2N_c)^c \right]$ $\left(2^{1-\frac{1}{n'}} \cdot E \varepsilon_f' (2N_c)^c \left(1 - \frac{\sigma_0'}{\sigma_f' (2N_c)^b} \right)^{\frac{1}{n'}} \right)$ $= \sigma_0' + 2 \left(1 - 2^{-\frac{1}{n'}} \right) \varepsilon_f' E (2N_c)^c$

1), 2) k と γ は材料定数、3) $\Delta \varepsilon_{eff}$ と $\Delta \sigma_{eff}$ の値は、次式を用いて計算した

$$\Delta \varepsilon_{eff} = 2\varepsilon_a - \frac{\sigma_a - \sigma_m}{E} - 2 \left(\frac{\sigma_a - \sigma_m}{2K'} \right)^{\frac{1}{n'}} \quad \dots \dots \dots (a) \quad \Delta \varepsilon_{eff} = \frac{\Delta \sigma_{eff}}{E} + 2 \left(\frac{\Delta \sigma_{eff}}{2K'} \right)^{\frac{1}{n'}} \quad \dots \dots \dots (b)$$

いま、疲労損傷パラメーター疲労き裂発生寿命曲線を次式のように表わす。

$$P_1(\Delta\sigma, \Delta\varepsilon, \sigma_m) = P_2(2N_c) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ただし、 $\Delta\sigma$ 、 $\Delta\varepsilon$ はそれぞれ応力範囲、ひずみ範囲、 σ_m は平均応力とする。つまり、(2)式の左辺で表されるデータの組がある値に達した時、その寿命が N_c となることを示している。もし、定常状態の繰返し応力—ひずみ曲線として、

$$\Delta\varepsilon = f(\Delta\sigma) \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

を考え、これを(2)式に代入すると、(2)式は応力範囲及び平均応力、それと寿命との関係を表す式となり、通常、設計に良く用いられている $\sigma_a - \sigma_m$ 曲線あるいは、 $\sigma_{max} - \sigma_{min}$ 曲線と一致することになる。このような平均応力効果を評価するための応力とひずみの関数形として検討に用いたものを表 3 に示す。表の左側の欄には、用いた疲労損傷パラメータを、右側には対応する解析式を示した。表中の P_{eff} は本研究で、新たに提案

したものである。解析式中の各材料定数は、両振りの疲労データについての(4)式による Manson-Coffin 式を用いた回帰、及び(5)式の線形 n 乗硬化則による繰返し応力—ひずみ曲線から得られる。

$$\varepsilon_a = \sigma_t'/E \cdot (2N_c)^b + \varepsilon_t'(2N_c)^c \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$\varepsilon_a = \sigma_a/E + (\sigma_a/K')^{\frac{1}{n}} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

ただし、(4)式中の σ_t' 及び ε_t' の値は繰返し数が $\frac{1}{2}$ 回の時の値として求めている。

3. 1. 2 解析手順及び解析に用いたデータ

疲労損傷パラメータが正しく平均応力の影響を評価しているならば、種々の平均応力がある場合の疲労データを疲労損傷パラメータを用いて求めた値は、両振りの疲労データの結果、すなわち表 3 の右側の欄の解析式による値と一致するはずである。そこで、表 4 及び表 5 に示すような鋼及びアルミ合金の疲労実験データを用いて、表 3 に示した疲労損傷パラメータの平均応力効果評価精度を調べた。表中、42CrMo4 は Cr 鋼

表 4 解析に用いた材料の化学成分

材料	成 分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	Cu	Zn
42 Cr Mo 4		0.43	0.28	0.71	0.033	0.028	—	1.09	—	—	0.17	—	—
49 Mn Vs 3		0.45	0.29	0.81	0.027	0.057	—	0.16	—	0.09	—	—	—
Ck 45		0.50	0.26	0.69	0.015	0.029	—	0.10	—	—	0.066	0.17	—
StE 690		0.15	0.53	0.87	0.011	0.004	—	0.63	0.22	—	0.038	—	0.09
N-A-XTRA 70 (17 Mn Cr Mo 33)		0.16	0.68	0.86	0.016	0.017	—	0.78	0.32	—	0.034	—	—
GS 13 Mn Ni 63		0.15	0.412	1.4	0.015	0.009	1.01	0.028	0.010	0.004	—	—	—

材料	成 分	Si	Mn	Cr	Mg	Ti	Zn	Cu	Fe
Al Mg 4.5 Mn		0.19	0.72	0.096	4.82	0.01	0.085	0.026	0.30
Al Zn Mg 1		—	—	—	1.2	—	4.5	—	—

表 5 解析に用いた材料の機械的性質

材 料	静 的				動 的			n'
	$\sigma_{0.2}$ [N/mm ²]	σ_B [N/mm ²]	δ [%]	σ_t [N/mm ²]	σ_{yc} [N/mm ²]	K' [N/mm ²]		
42 Cr Mo 4	998	1,111	23	1,525	679	1,683	0.146	
49 Mn Vs 3	556	840	44	1,152	510	1,512	0.175	
Ck 45	531	790	23	1,271	452	1,392	0.181	
StE 690	810	872	18		550	1,210	0.127	
N-A-XTRA 70	851	929	11	1,446	650	1,371	0.120	
GS 13 Mn Ni 63	312	501	26		357	896	0.148	
Al Mg 4.5 Mn	298	363	13		338	555	0.080	
Al Zn Mg 1	280	360	10		313	689	0.127	

で、JIS-SCr440材に相当、49MnVs3はJISに対応する規格はないが、Mn-V鋼、Ck45はJIS-S45C鋼相当、StE690、N-A-XTRA70(17MnCrMo33)は両方とも80キロ級高張力鋼、GS13MnNi63はMn-Ni鉄鋼、AlMg4.5MnはJIS-A5083、AlZnMg1はJIS-7000系Al合金にそれぞれ対応している。

3. 1. 3 結果及び考察

表3のPEとPRの比を各実験点について求め、その平均値を示したのが図11である。横軸は、検討に用いた疲労損傷パラメータ、縦軸は解析に用いた供試材で、図中の3つのコラムは、それぞれ図中に示すように、平均ひずみが0、正、及び負のデータに対する結果である。コラムの高さが1になれば $PE = PR$ であることを示している。図中、 $\epsilon_m = 0$ のデータに対して1より外れているものがあるが、これは疲労損傷パラメータと疲労寿命に対する回帰ではなく、(4)式及び(5)式から得られる諸定数を用いて、表3の解析式から PR を求めていることによる。この図から、変動荷重下の疲労

寿命推定に良く用いられているSmithら⁷⁾によるPswtやMorrow⁸⁾による ϵ_{eq} は、実測寿命と推定寿命との間に、ファクター3のばらつきがあることがわかった。また、材種によっては、この値が、もっと大きくなる場合もあった。ヒステリシスエネルギーは、平均応力効果を評価していないため、大きなばらつきを示す。Bergmannら¹¹⁾が用いたPk、及び新たに本研究で提案したPeffは、両者とも、最も良い寿命推定精度を示している。また、表3からもわかるように、Pk及びPeffは、その数式表示の中に材料定数を含むため、基本的には、各材種ごとにその材料定数を求める必要がある。しかしながら、図11に示したように、 $k = 0.4$ 及び $\gamma = 0.5$ の値を用いても、十分な寿命推定精度が得られることがわかった。

3. 1. 4 小括

疲労損傷に及ぼす平均応力効果を評価するために提案されている疲労損傷パラメータについて、その平均応力評価精度、言い換えると寿命予測精度について調

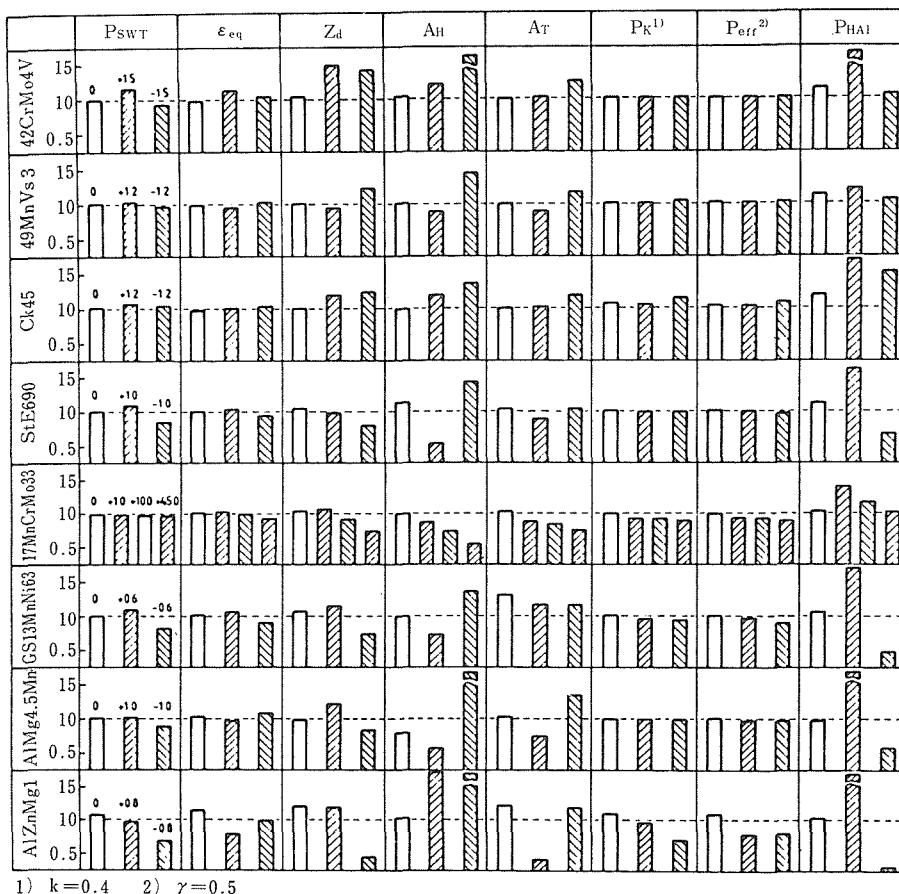


図11 疲労損傷パラメータの平均応力効果評価精度

べた。その結果、今回検討した諸パラメータの中では Bergmann らによる P_K 及び、本研究で提案した新しいパラメータ P_{eff} が最も良い寿命予測精度を示すことがわかった。なお、この研究は、著者の一人が、西ドイツ、ダルムシュタット工科大学に滞在中に行われた。検討に用いたデータはすべて、ダルムシュタット工科大学で得られた疲労実験データであることを附記しておく。

3. 2 疲労破壊のクライテリオンを基にした疲労損傷パラメータ

疲労破壊が、応力とひずみの関数として表されるある損傷量 $D(\sigma, \epsilon)$ の累積の結果生じるとする考え方方はほぼ定着している。前節で検討に用いた疲労損傷パラメータも本来、そのような物理的意味を持つものであろうが、一部を除き、厳密な意味での疲労損傷量としての物理的意味を検討したものではない。単に、平均応力効果を評価するための応力とひずみとを組み合せた関数として用いた。そこで、本研究では、近年、低サイクル領域での疲労損傷評価に用いられているヒステリシスエネルギー¹³⁾による疲労データの整理を試みた。

3. 2. 1 疲労試験

ヒステリシスエネルギー論に基づく疲労解析をするための疲労試験を、図12(a)に示すような SM50B 鋼(表1、表2と同一チャージ)、平滑疲労試験片を用い、ひずみ速度を $0.2\%/\text{sec}$ とするような軸ひずみ制御で行った。並行して、負荷条件の影響も合わせて検討するため、図12(b)に示すような試験片を用いた4点曲げ荷重下の表面ひずみ制御平面曲げ疲労試験を行った。疲労寿命としては、試験片に $0.5\sim 1\text{ mm}$ 程度のき裂が発生し、その開口が目視で確認できる寿命をき裂発生寿命として用いた。

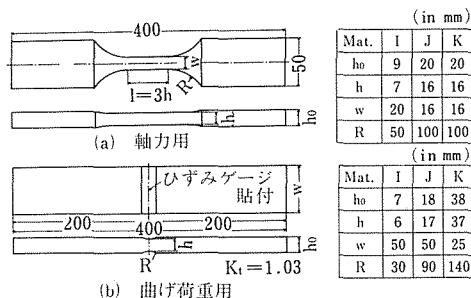


図12 SM50B鋼ひずみ制御疲労試験片

3. 2. 2 結果

図13に、SM50B鋼の軸力下、ひずみ比 $R_e = -1$ の時の繰返し応力ーひずみ曲線を示した。従来、用いら

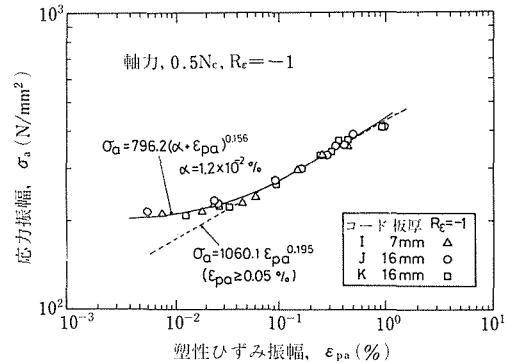


図13 繰返し応力ーひずみ曲線

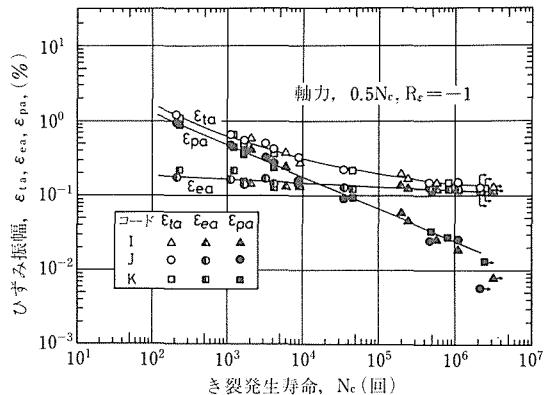


図14 ひずみー寿命曲線(ひずみ比: -1)

れている線形 n 乗硬化則(図中の破線)では、実験結果を十分に表すことはできず、本研究では図中の実線で示すような非線形硬化則を用いた。図14には、軸力下、 $R_e = -1$ の時のひずみー N_c 曲線を(4)式の Manson-Coffin 式に従って表示した。この図から、(4)式中の各材料定数の値として、

$$\sigma_f' = 494.46\text{N/mm}^2, \quad \epsilon_f' = 0.13104,$$

$$b = -0.0491, \quad c = -0.4339, \quad E = 206000\text{N/mm}^2$$

の値がそれぞれ得られた。

図15には、ひずみ比、 $R_e = 0$ の場合の平面曲げ荷重下と軸力下の強度の比較を、全ひずみ振幅の比として示した。従来、曲げ荷重下の疲労強度の方が、軸力下の疲労強度よりも強くなると言われており、板厚(t)が 17mm 及び 37mm の場合はそのようになっている。しかし、 $t = 6\text{mm}$ の薄板の場合にはそれが必ずしも成立しないことがわかる。また、図中には、荷重制御曲げ荷重下のデータも示したが、ひずみ制御のデータとは明らかに異なる傾向を示した。この場合、全ひずみ振幅を破壊のクライテリオンとして用いて整理

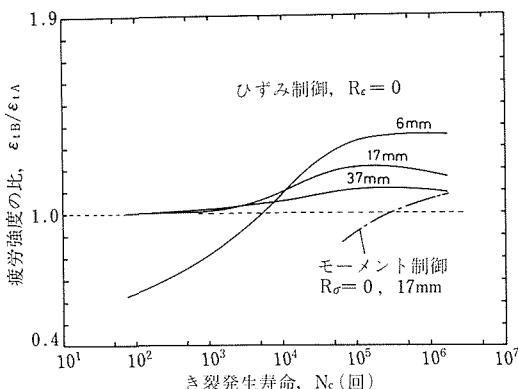


図15 曲げと軸力との強度比

したわけであるが、この図からも明らかなように、負荷条件、試験片寸法等に依存してくる。実構造物の場合、種々の板厚があり、また負荷条件も異っており、ひずみを疲労破壊のクライテリオンとする立場をとる限り、構造物ごとに、あるいは負荷条件ごとに多くの疲労データを要することになる。本研究では、この点を考慮して、統一的な解釈のため、疲労破壊のクライテリオンとして、ヒステリシスエネルギーを用い、実験結果の検討を行った。

3. 2. 3 考察

3. 1 節で得られた結果からも明らかなように、(6)式のヒステリシスエネルギー(表3の A_H)は平均応力効果を評価することができず、疲労損傷パラメータとしては用いることができない。

$$\Delta w_p' = (1-n')/(1+n') \cdot \Delta \sigma \cdot \Delta \varepsilon_p \quad \dots \dots \dots (6)$$

ただし、 n' は線形 n 乗硬化則の加工硬化指数である。そこで、前述したように非線形硬化則を用い、さらに平均応力効果を評価できるように、(7)式で表される両振りの状態と等価な、等価ヒステリシスエネルギーを導いた。

$$\begin{aligned} \Delta w_{peq} &= (1-n) \cdot \Delta \sigma \cdot \Delta \varepsilon_p / (1+n) (1-\sigma_m/\sigma_f')^{0.5} \\ &+ 2\Delta \sigma \cdot a_{eq} / (1+n) (1-\sigma_m/\sigma_f')^{0.5} (1-\alpha \sigma_m/\sigma_f')^{1/2n} \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (7)$$

ただし、 n 及び a_{eq} は、両振りの疲労データに対する非線形繰返し応力-ひずみ曲線としての(8)式から求まる。

$$\sigma_{eq} = K_{eq} (a_{eq} + \varepsilon_{pa})^n \quad \dots \dots \dots (8)$$

なお、添字 eq は両振りと等価なことを表す。

図16にSM50B鋼について、軸力下の $\Delta w_{peq} - N_c$ 曲線を示した。試験条件の差があるにもかかわらず、ほぼ同一の曲線上にのっており、(7)式で十分に、平均応

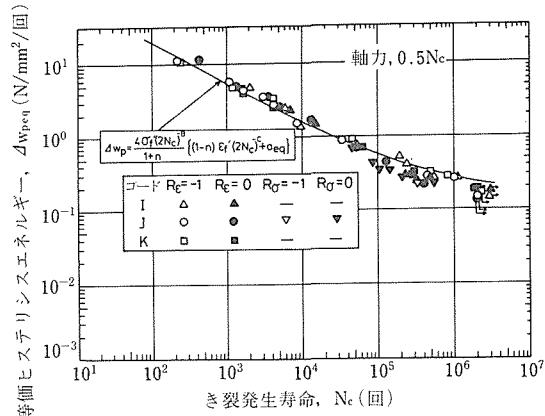


図16 等価ヒステリシスエネルギーと寿命との関係(軸力)

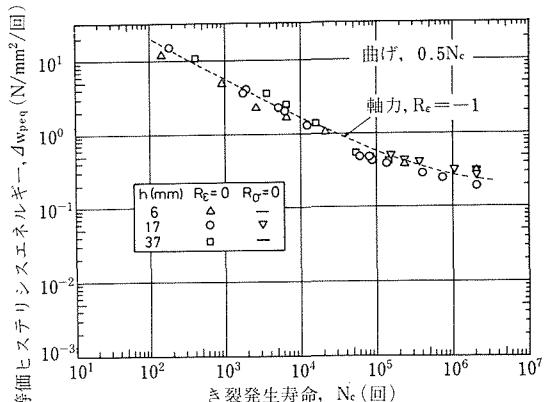


図17 等価ヒステリシスエネルギーと寿命との関係(曲げ)

力効果を評価できていることがわかる。図中の実線は軸ひずみ制御、 $R_\epsilon = -1$ に対する解析式で(9)式のようになり、実験結果はこれと良い一致をしている。

$$\Delta w_{peq} = 4\sigma_f'(2N_c)^b \{ (1-n) \varepsilon_f' (2N_c)^c + a_{eq} \} / (1+n) \quad \dots \dots \dots (9)$$

図17には、平面曲げ荷重下の疲労データについて、試験片表面の実応力を公称曲げ応力から推定し、(7)式の等価ヒステリシスエネルギーで整理したものを示した。図中の破線は(9)式である。これから、軸力下の疲労と平面曲げ荷重下の疲労は、全く同じ破壊のクライテリオンにあると言える。つまり、図15で現れた曲げと軸力の強度差も、ひずみのみを破壊のクライテリオンとしていたためで、(7)式の等価ヒステリシスエネルギーを破壊のクライテリオンとして用いれば、軸力データと曲げのデータとは一致すると考えられる。

等価ヒステリシスエネルギーを疲労損傷パラメータとして用いれば、軸ひずみ制御、 $R_\epsilon = -1$ のデータから、任意の平均応力がある場合の、また、実応力を推

定すれば、平面曲げ荷重下の場合でも、寿命予測が可能になると考えられる。

3. 2. 4 小括

SM50B鋼を用い、軸ひずみ制御の疲労試験を行った。並行して、表面ひずみ制御の平面曲げ疲労試験も行い、軸力下と曲げ荷重下の疲労特性を統一的に解釈するため、等価ヒステリシスエネルギーを導いた。その結果、この等価ヒステリシスエネルギーを疲労損傷パラメータとして用いれば、軸ひずみ制御データからの平面曲げ荷重下における疲労寿命予測も可能であることがわかった。

3. 3 平板切欠材の疲労寿命予測

図9に従って、平板切欠材について疲労寿命予測を試みた。切欠材における公称応力と局所応力の関係式としては、Neuber則¹⁴⁾に対し、平均応力効果を考慮した次式を用いた。

$$\sigma_{\text{eq}} \cdot \varepsilon_{\text{eq}} = K_f^2 \cdot g(S_a, S_m)/E \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

K_f は切欠感度係数、 S_a, S_m はそれぞれ公称応力振幅、公称平均応力を表わす。

(7)～(10)式を用いることにより、任意の K_f に対する、き裂発生寿命 N_c の予測が行える。さらに、破断寿命を N_f として、(11)式のようにき裂発生寿命 N_c と、き裂伝ば寿命 N_p の和を考え、き裂伝ば寿命を(12)式のように求めた。

$$N_f = N_c + N_p \quad \dots \dots \dots \quad (11)$$

$$N_p = \int_{a_i}^{a_f} da / C \Delta \sigma^m \cdot f(K_f, a) \cdot a^{\frac{m}{2}} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

C 及び m はそれぞれ $da/dN - \Delta K$ 関係の定数及び指数、関数 f は切欠による応力集中の効果を評価する。

この結果を図18に示した。図中の○、△、□はそれぞれ、SM50B鋼平板切欠材の $K_f = 2, 3, 4$ の場合

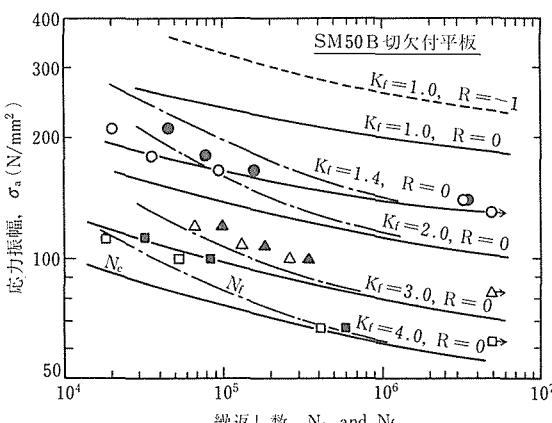


図18 平板切欠材についての疲労寿命予測

のき裂発生寿命として得られた実験点、黒くぬりつぶしてあるのは破断寿命の実験点である。また、図中の実線は、(7)～(10)式から求めた $\sigma_a - N_c$ 推定曲線、一点鎖線は、(11)、(12)式から求まる $\sigma_a - N_f$ の推定曲線である。推定した $\sigma_a - N_c$ 曲線及び $\sigma_a - N_f$ 曲線は、 $K_t = K_f$ と仮定した場合、実験結果とほぼ平行にずれているのがわかる。本研究の場合、 $K_t = 0.86K_f$ とすると、形式的に、これらの推定曲線と実験結果とが一致するようになるが、この $K_t - K_f$ 関係については、今後、さらに検討する必要があると考えられる。

4 まとめ

き裂発生寿命(N_c)基準での疲労特性を求めるため平板切欠材について、切欠底からの疲労き裂伝ば挙動を調べ、 N_c を定義するき裂長さとして $a_i = 0.5 \sim 1 \text{ mm}$ を推奨した。また、そのような定義における N_c 基準での寿命予測を試みた。疲労過程中のヒステリシスエネルギーの累積の結果、疲労破壊が生じるとし、疲労損傷に対する平均応力効果を考慮して、等価ヒステリシスエネルギーを疲労損傷のクライテリオンとして提案した。これを損傷パラメータとして用いて、平板切欠材に対する疲労寿命予測を行ったところ、実験結果と、傾向として良い一致を示した。これにより、材料の基本的な疲労特性として、繰返し応力-ひずみ曲線及び $R_e = -1$ の疲労データを求めておくことにより、試験条件あるいは負荷条件が異なる場合の一般切欠材に対しての疲労寿命予測が可能と考えられる。

参考文献

- 日本鋼構造協会疲労設計指針・同解説(案): JSSC, 10 (1974), 22.
- Tada, H., Paris, P. C. and Irwin, G. R.: The Stress Analysis of Crack Handbook, Del Research Corp. Hellertown, Pa., (1973).
- Kobayashi, A. S. and Moss, W. L.: Proc. 2nd. Int. Conf. on Fracture, Brighton (1969).
- Gurney, T. R.: The Welding Institute, Members Report, E/62/75 (1975).
- Nihei, M., Kamakura, M. and Sasaki, E.: Trans. J. W. S., 7 (1976), 115.
- Topper, T. H., Wetzel, R. M. and Morrow, JoDean: J. of Materials, JMLSA, 4 (1969), 200.
- Smith, K. N., Watson, P. and Topper, T. H.: J. of Materials, JMLSA, 5 (1970), 767.
- Morrow, JoDean: Fatigue Design Handbook, Soc. Auto. Eng., (1968).
- Landgraf, R. W.: American Soc. Mech. Eng., ASTM STP 519, (1973), 213.
- Heitmann, H. H.: Dissertation an der T. H. Aachen, 1983

- (in German).
- 11) Bermann, J. W. and Seeger, T.: 2nd European Colloquium on Fracture, Darmstadt, 1978, VDI-Fortschriftberichte. 18-6 (1979).
 - 12) Haibach, E.: Proc. of SEE-Conf, 1978, Warwick, UK., Paper No. 11.
 - 13) Klee, S.: Veröffentlichungen der Institut für Statik und Stahlbau der T. H. Darmstadt, Heft 22 (1973) (in German).
 - 14) Neuber, H.: J. of Applied Mech., Trans. ASME, 28 (1961), 544.
 - 2) Damage Parameters for Constant Strain-Controlled Fatigue Data with Several Levels of Mean Strain and Stress, Nihei, M., Heuler, P., Boller, Ch. and Seeger, T., Report of Fachgebiet Werkstoffmechanik, T. H. Darmstadt, FF-12/1983.
 - 3) Evaluation of Mean Stress Effect on Fatigue Life by Use of Damage Parameters, Nihei, M., Heuler, P., Boller, Ch. and Seeger, T., to be presented in Int. J. of Fatigue (1985).
 - 4) ヒステリシスエネルギー論による曲げ疲労強度の予測, 二瓶正俊, 今野武志, 日本造船学会論文集, 156 (1984).
 - 5) 疲労損傷パラメータを用いた寿命予測, 二瓶正俊, Heuler, P., Boller, Ch., Seeger, T., 日本造船学会論文集, 156 (1984).

研究発表

(誌上)

- 1) 亀裂発生寿命に及ぼす切欠形状の影響, 二瓶正俊, 今野武志, 佐々木悦男, 日本造船学会論文集, 146 (1979), 323.

高温疲れ過程に関する研究

経常研究

疲れ試験部

金尾正雄, 金澤健二, 山口弘二

材料強さ研究部, 疲れ試験部併任

池田省三

昭和55年度～昭和57年度

要 約

高温低サイクル疲れでは、塑性変形を伴う繰返し変形により材料は軟化あるいは硬化の変形挙動を示し、き裂の発生、伝ば過程を経て破壊に至るのが一般的である。特に高温では試験中の析出や回復などにより複雑な変形挙動を示したり、また条件によっては粒界き裂の発生、伝ばなどの特徴が現われる。本研究は、高温低サイクル疲れ過程を、(1)繰返し変形挙動を金属組織変化との対応のもとに、また、(2)き裂発生、伝ば挙動をひずみ波形依存性との関連のもとに、断面、破面の観察をとおして、検討したものである。

(1) 繰返し硬化するSUS316-HP鋼とSB49鋼は、初期の転位密度は低く、繰返し変形によって転位密度は増加し、セル寸法は小さくなつた。繰返し軟化するSCMV4-NT鋼はベイナイト変態により多量の転位が導入されており、繰返し変形によって回復が進み、転位密度は減少し、セル寸法は大きくなつた。繰返し硬化及び軟化現象は、転位密度の増加、減少によって説明できた。また、各鋼とも疲れ試験によって形成されたセル寸法と応力振幅との間には、両対数表示で傾き-0.5の直線関係が認められた。

(2) SUS 316-B鋼に対する873Kにおける低速対称三角波、低速・高速非対称三角波及び引張保持台形波による試験では、高速対称三角波試験に比べ疲れ寿命は低下し、破壊形態は粒界破壊が支配的となつた。低速対称三角波試験では、繰返し粒界すべりのもとで、酸化の影響があつて粒界き裂は表面から発生、伝ばする。低速・高速非対称三角波試験では、引張側の一方に向に粒界すべりが蓄積され、粒界の三重点でくさび形のき裂が形成され、また引張保持台形波試験では保持時間中に粒界にボイドが形成され、それらが連結して破壊に至る。

1 緒 言

火力、原子力発電プラント、化学プラントなどの高温機器に使用される高温構造材料では、装置の起動・停止、出力変動に伴う繰返し熱応力により低サイクル疲れが問題となる。そのため、高温機器の設計、保守・管理に際しては、高温構造材料の高温低サイクル疲れ特性を充分に明らかにしておくことが、機器の安全性、信頼性を確保する上で必要なことになっている。このような背景のもとに金属材料技術研究所では、国産実用金属材料の疲れ特性データシート作成業務を実施しており、その一環として高温低サイクル疲れ特性のデータシートを作成している。

高温低サイクル疲れでは、塑性変形を伴う繰返し変

形により材料は軟化あるいは硬化の変形挙動を示し、き裂の発生、伝ば過程を経て破壊に至るのが一般的である。特に高温では試験中の析出や回復などにより複雑な変形挙動を示したり、また、条件によっては粒界き裂の発生、伝ばなどの特徴が現われる。

本研究は、データシート作成のために行われた試験を中心にして、高温低サイクル疲れ過程を、繰返し変形挙動を金属組織変化との対応のもとに、また、き裂発生、伝ば挙動を断面、破面の顕微鏡観察をとおして、検討したものである。

2 繰返し変形挙動と組織変化

2. 1 まえがき

高温構造材料の高温疲れによる組織変化の研究は主

としてオーステナイト・ステンレス鋼^{1)~4)}によって進められている。また、クロム・モリブデン鋼⁵⁾、ニッケル基合金⁶⁾などの研究もあるが、実際に使われる材料では熱処理条件や疲れ条件は非常に多岐にわたるため、繰返し軟化、硬化挙動との対応など、少し立ち入って考えると不明なことが多い。そこで、ここでは比較的用途の広い鋼の中から、繰返し硬化する材料としてSUS 316鋼とSB 49鋼、繰返し軟化する材料としてSCMV 4鋼の3種に的を絞り、それぞれの材料について広範囲な条件にわたって行われた高温低サイクル疲れ試験後の組織を透過電子顕微鏡で観察し、繰返し硬化や軟化の特徴と、転位配列や析出の状態などの関係を検討した。

2. 2 実験方法

対象とした材料は熱間圧延ステンレス鋼板SUS 316-HP、ボイラ及び圧力容器用炭素鋼板SB49、同クロム・モリブデン鋼板SCMV 4-NTの3種類で、いずれも金材技研疲れデータシート^{7)~9)}の作成に供したものである。化学成分、熱処理条件を表1に示す。

疲れ試験は、直径6mm、長さ15mmの平行部を有する平滑試験片に対して、±50kNサーボ油圧式引張圧縮疲れ試験機を用いて行った¹⁰⁾。試験片の加熱は電気抵抗加熱炉によった。

本研究では疲れ試験後の組織を加速電圧500kVまたは200kVの透過電子顕微鏡で観察した。

表1 供試材の化学成分、熱処理条件

化学成分(製品分析値wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
SUS 316-HP	0.05	0.70	1.10	0.037	0.003	12.60	17.05	2.24
SB 49	0.26	0.26	0.77	0.007	0.012			
SCMV 4-NT	0.11	0.24	0.51	0.005	0.002		2.29	0.99
熱処理条件								
SUS 316-HP	1373K/0.5h水冷							
SB 49	1173K/4h空冷→893K/3.5h空冷							
SCMV 4-NT	1203K/1h空冷→873K/1h空冷→913K/0.5h炉冷							

2. 3 ひずみの繰返しに伴う硬化、軟化挙動¹⁰⁾

繰返しひずみに伴う応力範囲の変化の様子は温度条件によって異なるが、SUS 316-HP、SB 49鋼は全体的に繰返しひずみに伴う応力範囲は大きくなり、繰返し硬化の傾向を示し、SCMV 4-NT鋼では繰返し軟化の傾向を示す。特にSUS 316-HP鋼では673、773K、SB

49鋼では573Kにおいて硬化が著しい。

疲れ寿命の約1/2の繰返しひずみに対する応力振幅(4σ/2)をその試験の代表値とし、同一塑性ひずみ振幅に対する応力振幅の温度依存性をみると、SUS 316-HP鋼では773Kで応力振幅のひずみ速度依存性は負に、973Kで正になる。SB 49鋼では573Kで応力振幅は極大を示し、応力振幅のひずみ速度依存性は、473、573Kで負に、773Kで正となる。一方SCMV 4鋼では応力振幅は試験温度が高くなるのに伴い、ほぼ単調に減少し、773、873Kで正のひずみ速度依存性を示す。

2. 4 高温低サイクル疲れにおける組織変化

2. 4. 1 SUS 316-HP熱間圧延ステンレス鋼板

(1) はじめに

既に報告¹¹⁾²⁴⁾されている316オーステナイト・ステンレス鋼の高温疲れにおける組織観察は棒材を素材としたものでオーステナイト相(γ相)のみに注目したものが多いが、本供試材である熱間圧延鋼板にはδフェライト相が含まれている。δ相の存在は脆化をもたらす相の形成とも関係があるので、δ相の部分にも注目して組織を観察した。なお、本供試材におけるδ相は圧延面に平行に、とぎれながら延びており、平均含有量は1.5%であった。熱処理をした試験前の転位密度はγ、δ相も約10¹³/m²で、既に若干のM₂₃C₆がδ相の列の切れ目に存在している。

(2) 疲れ組織の観察結果

γ相の疲れ試験後の組織は、既報¹¹⁾²⁾と同じであるが、今回新たにセル構造から亜粒界構造へ遷移する温度が、ひずみ速度の低下によって低くなることが認められた。

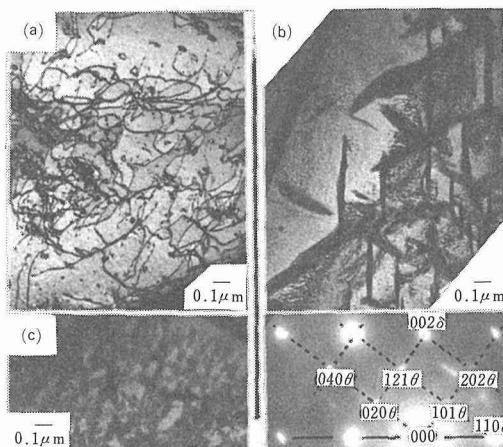
673K以下の疲れ試験片のδ相内における転位配列は、純鉄¹¹⁾¹²⁾で観察されている疲れ組織と類似していた。773K以上の試験では、表2に示す析出物が主に形成されていた。773Kにおける疲れ及び時効によるδ相の組織を写真1に示す。ひずみ速度10⁻³s⁻¹、全ひずみ範囲2×10⁻³の疲れ試験では、一部のδ相には析出物はなく、写真1(a)のように孤立した刃状転位が観察された。この形態の刃状転位は移動し難い状態にあることを示しており、この温度域において変形応力が高いことと対応している。表2によると試験片平行部(疲れ試験部分)ではつかみ部(時効材)よりも早目に析出が起こっている。また、つかみ部及び全ひずみ範囲が5×10⁻³の場合には析出物は板状だが(写真1(b)),全ひずみ範囲が2×10⁻²では写真1(c)のように微細であった。後者の条件では、変形によって導入された多数の転位が析出物の核となり、大きく成長する以前に炭素が潤滑するが、前者の条件では転位が少なく、核

表2 試験片平行部及びつかみ部のδ相内に形成された主な析出物

ひずみ速度 (s ⁻¹)	全ひずみ範囲 10 ⁻²	試験時間 (ks)	平行部(疲れ試験部分)			つかみ部(時効材)		
			773K	873K	973K	773K	873K	973K
10 ⁻³	2	7~10	微細M ₃ C	M ₂₃ C ₆ 及び 微細炭化物	M ₂₃ C ₆		板状M ₃ C	M ₂₃ C ₆
	0.5	151~324	板状M ₃ C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆	板状M ₃ C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆
10 ⁻⁵	2	446~1000	微細M ₃ C	M ₂₃ C ₆	σ	板状M ₃ C	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆

が少ないので遠方から炭素を集めて、大きく成長したものと思われる。

Cohen¹³⁾によると塑性変形による拡散の促進は、転位が拡散路を与えることによるものとされている。σ相の形成がつかみ部よりも疲れ試験部分で早いことは、M₂₃C₆の形成後もその周辺に塑性変形が起こっていることを意味している。σ相自身は変形し難く、破壊の起点になると考えられている。しかし、σ相が形成された条件でも、疲れ寿命の著しい低下は認められなかった⁷⁾。その理由は変形応力の低い、延性に富むγ相によってσ相が囲まれているためと考えられる。



(a)ひずみ速度: 10⁻³ s⁻¹, 全ひずみ範囲: 2 × 10⁻²
 (b)324ks, 時効による板状セメンタイト及び回析图形
 (c)ひずみ速度: 10⁻⁵ s⁻¹, 全ひずみ範囲: 2 × 10⁻²
 による細かなセメンタイト

写真1 773 Kにおける疲れ及び時効によるδ相の組織

(3) 検討

γ相に形成されたセルまたはサブグレインの大きさと疲れ寿命の約1/2における応力振幅 ($\Delta\sigma/2$) を剛性率Gで割った値との関係を図1に示す。ここでセルまたはサブグレインの大きさは、2万倍の写真に任意の

線を引き、セル壁または亜粒界との交点の数を、その線の長さで割った値である。範囲は標準偏差を示す。図1によるとおおむね、傾斜が-0.5の直線のまわりにデータが分布した既報²⁾の結果と一致したが、973 Kで試験時間が150ks以上を要したデータは、高応力または大きなセル寸法側に離れた。

セル内の転位密度ρの平方根にGb (bはバーガースベクトルの大きさ) を掛けた値と応力振幅の関係を図2に示す。ばらつきはあるが、973 Kで長時間を要し

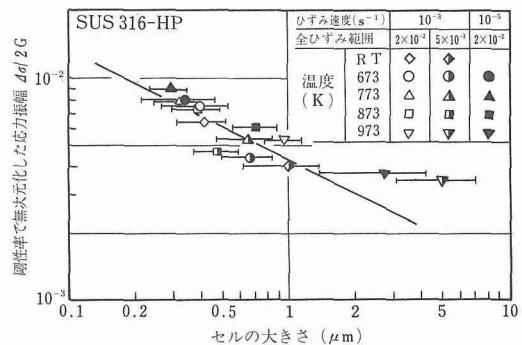


図1 SUS316-HP鋼におけるセルの大きさと応力振幅との関係

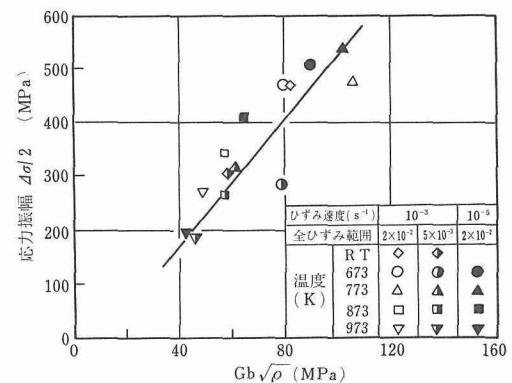


図2 SUS316-HP鋼におけるセル内の転位密度と応力振幅との関係

た試験の結果を含め全体的に直線関係で表すことができる。

本供試材が既報¹⁾²⁾の316鋼と異なる点は、 δ 相の存在と、 γ 相内の析出部の密度が高いことである。図1で平均的な直線関係から離れたデータのある理由としては、析出硬化による可能性がある。なお、ここでの析出硬化は、単純なオロワン応力の加算では小さすぎ、析出物が転位密度の増殖を加速する方法で、変形応力の増加に寄与するものと考えられる。

2.4.2 SB49ボイラ及び圧力容器用炭素鋼板

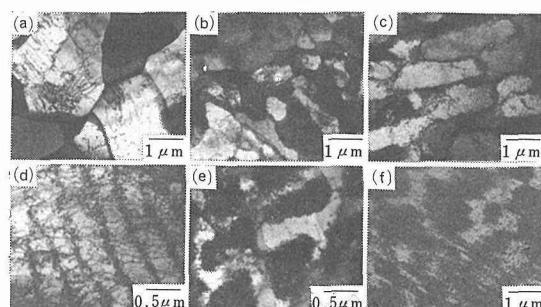
(1) はじめに

炭素を含む鉄の高温疲れによる組織は、0.007%の炭素を含む純鉄で調べられた研究¹⁴⁾があるが、実用炭素鋼では418K以下で若干の研究¹⁵⁾¹⁶⁾があるにすぎない。

本供試材は標準的なフェライト・パーライト組織で、パーライト域は全体の18%あった。フェライト相の平均粒径は約20 μm であり、ポリゴン化した転位が $3 \sim 30 \times 10^{12}/\text{m}^2$ あった。最も高温で長時間の疲れ試験に相当する773K、800ksの時効試験では組織の変化は認められなかった。

(2) 疲れ組織の観察結果

観察された疲れ組織をA～Eの5種類に分類し、写真2に示す。それらの特徴は以下の通りである。(A)亜粒界構造：セル境界がポリゴン壁になっている。(B)亜粒界に近いセル構造：セル境界は完全なポリゴン壁ではないが、透過電子顕微鏡で厚さフリンジが観察できる程セル壁が薄いもの。(C)方位差のあるセル構造：セル壁にある程度の厚さがあり、ミスオリエンテーションを作っている普通のセル構造。(D)並んだセル壁構造



(a) (A)亜粒界構造(773K, ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}:10^{-3}\text{s}^{-1}$, 全ひずみ範囲 $\Delta\varepsilon:1.89 \times 10^{-2}$)
 (b) (B)亜粒界に近いセル構造(573K, $\dot{\varepsilon}:10^{-5}\text{s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon:1.94 \times 10^{-2}$)
 (c) (C)方位差のあるセル構造(473K, $\dot{\varepsilon}:10^{-3}\text{s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon:4.9 \times 10^{-3}$)
 (d) (D)並んだセル壁構造 (573K, $\dot{\varepsilon}:10^{-3}\text{s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon:1.80 \times 10^{-2}$)
 (e) (E)転位のクラスタ(473K, $\dot{\varepsilon}:10^{-3}\text{s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon:5.6 \times 10^{-3}$)
 (f) ペイン構造(573K, $\dot{\varepsilon}:10^{-3}\text{s}^{-1}$, $\Delta\varepsilon:4.9 \times 10^{-3}$)

写真2 SB49鋼の代表的な疲れ組織

：ミスオリエンテーションを作らない長いセル壁が平行に並んでいる構造。(E)転位と転位ループのクラスタ¹⁷⁾及びペイン構造¹⁸⁾。写真2(f)はペイン(葉脈)の切口である。観察された疲れ組織を最も適切と考えられる組織構造に分類し、各組織の占める割合を矩形内の面積比で表し、図3に示す。組織の不均一性は573Kを中心とした青熱脆性域及びひずみ範囲が小さい場合に顕著になる傾向がある。亜粒界構造は773Kで顕著に存在し、亜粒界に近いセル構造は室温でも存在したが、青熱脆性域では比較的少なかった。並んだセル壁構造と転位ループのクラスタは青熱脆性域で形成されやすく、またひずみ範囲が小さい場合やひずみ速度が遅い場合に形成されやすかった。図3における実線は繰返し硬化の指標として、応力振幅の代表値と0.2%耐力との差を示している。すでに述べたように、573K付近で顕著な硬化があり、573, 673Kではひずみ速度の遅い方が硬化量が大きい。なお、0.2%耐力はひずみ速度の遅い方が小さかった。

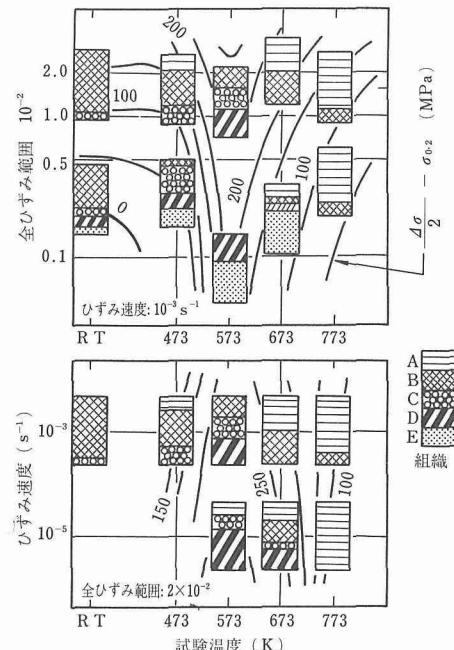


図3 写真2で分類したSB49鋼の疲れ組織の試験条件に対する分布と繰返し硬化量

(3) 検討

セルの大きさと応力振幅を剛性率で割った値との関係を図4に示す。データは両対数グラフ上ではほぼ傾き-0.5の直線に沿って分布している。

Keh¹⁹⁾によると、セル壁が転位の再配列によって亜粒界になる温度は、脱炭した純鉄で約823Kである。本観察のように室温でセル壁が亜粒界のようになるのは、塑性変形によって回復が促進されることを意味している。青熱脆性温度域で「並んだセル壁構造」や「ベイン構造」ができやすく、亜粒界構造ができにくいのは、この温度域では炭素と転位の固着により、回復が遅らされるためと考えられる。変形を持続させるためには、新しい転位を次々に発生させる必要があり、転位密度は増加し、セルの寸法は細かく、変形応力は増大する。組織の不均一性は、塑性ひずみの不均一性を示すものと考えられる。平均的には全ひずみ範囲が大きい場合に亜粒界的な構造の占める割合が大きく、並んだセル壁構造やクラスタの占める割合は小さい。亜粒界の部分でひずみが大きくなっている可能性が高い。全ひずみ範囲が小さいとき、組織の不均一性が目立つ傾向にある。そこでは全ひずみに対する弾性ひずみの割合は大きく、塑性ひずみの割合は小さいので、ある極部において変形応力の増加があるとその場所の塑性ひずみは急減する。したがって試験片内において、塑性ひずみの場所による相違が顕著になるものと思われる。

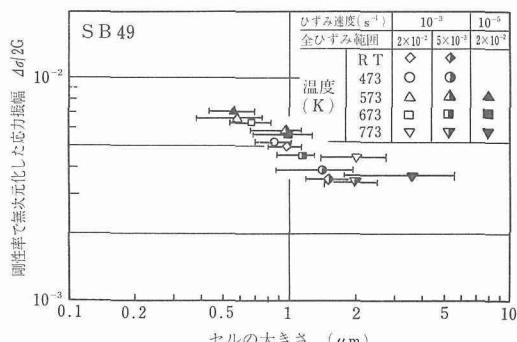


図4 SB 49鋼におけるセルの大きさと応力振幅との関係

2.4.3 SCMV 4-NTボイラ及び圧力容器用クロム・モリブデン鋼板

(1) はじめに

Jones と VanDenAvyle⁵⁾は焼なましした 2 1/4Cr-1Mo 鋼 (80% フェライト, 20% パーライトまたはベインライト) の疲れによる組織変化を調べ、繰返し軟化は強化に寄与していた固溶化した Mo-C ペアが次第に減少することによると結論を下している。本供試材である焼ならし、焼もどしした 2 1/4Cr-1Mo 鋼の繰返し軟化量は Jones らの場合よりもはるかに大きく、室温で

も軟化する。このような繰返し軟化は疲れ試験中の転位の再配列によるものと考えられるので、この点を確認する。

熱処理後の本供試材はベイナイト 95% とフェライト 5% を含むもので、代表的なベイナイト組織を写真3に示す。棒状の $M_{23}C_6$ 、主に粒界にある大きな球状の析出物、針状の Mo_2C が熱処理後の状態すでに存在している。ベイナイト組織の母相は、曲がった亜粒界で分割され、 $1 \sim 3 \times 10^{14}/m^2$ の高い密度の転位を含んでいる。フェライト領域の転位密度は約 $2 \times 10^{13}/m^2$ で、 Mo_2C 炭化物が存在する。疲れ試験条件のうち最高温で最も長い試験時間に相当する 873K で 800ks の時効では、両相とも転位組織の変化は認められなかった。

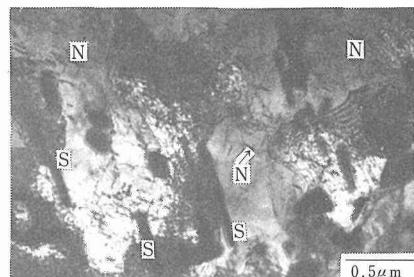


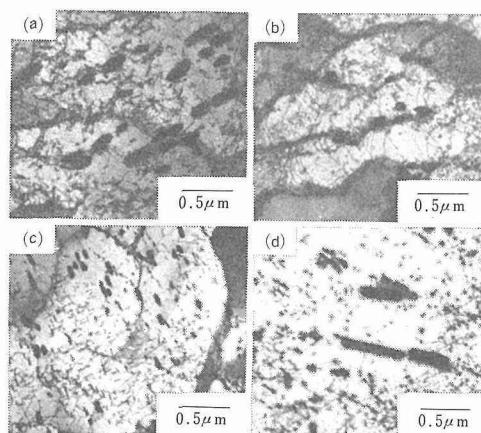
写真3 SCMV 4-NT鋼の代表的なベイナイト組織
N: 針状炭化物
S: 棒状炭化物

(2) 疲れ組織の観察結果

疲れ破壊後のベイナイト領域における代表的な組織を写真4に示す。(c)と(d)のように 773K 以上での疲れでは、明らかに転位密度と亜粒界の密度は減少した。(a)と(b)のように 673K 以下の疲れ試験では、小さな転位ループ、からみ合った転位、セル壁が形成されている。しかし孤立した転位の密度は減少し、孤立転位の間隔は増加した。疲れ試験後の炭化物密度には顕著な差はなかった。873K で 54ks 以上の時間にわたった疲れ試験では針状炭化物の球状化が始まり、1Ms 以上の試験ではほとんど球状化した。

(3) 検討

ベイナイト組織におけるセル内部の転位密度の平方根と応力振幅との関係を図5に示す。応力振幅は孤立転位密度の減少とともに低下する。また応力振幅を剛性率で割った値とセルの大きさの関係を図6に示す。573 と 673K の疲れ試験では、セルが小さくなる傾向を示すが、室温及び 773K 以上では試験中にセルは大き



(a) 室温, ひずみ速度 $\dot{\epsilon}: 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 全ひずみ範囲 $\Delta \epsilon: 5 \times 10^{-3}$
 (b) 573 K, $\dot{\epsilon}: 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\Delta \epsilon: 2 \times 10^{-2}$
 (c) 773 K, $\dot{\epsilon}: 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\Delta \epsilon: 2 \times 10^{-2}$
 (d) 773 K, $\dot{\epsilon}: 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $\Delta \epsilon: 2 \times 10^{-2}$

写真 4 SCMV 4-NT 鋼のベイナイト領域の代表的な疲れ組織

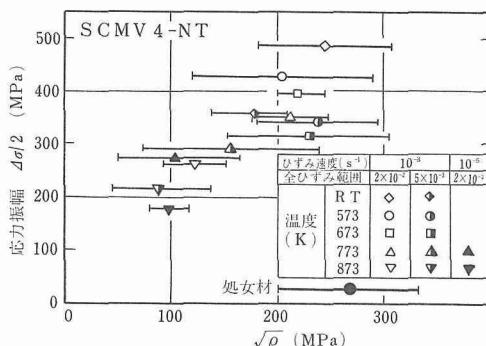


図 5 SCMV 4-NT 鋼のベイナイト領域における孤立転位密度と応力振幅との関係

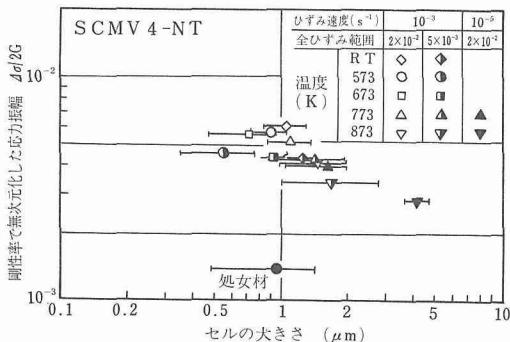


図 6 SCMV 4-NT 鋼のベイナイト領域におけるセルの大きさと応力振幅との関係

くなった。

1203 K からの冷却過程で起るベイナイト変態は、大きなひずみ場を作り、多数の転位の導入をもたらす。これらの転位は、973 K での焼戻しの後には多角形化した亜粒界を形成するようになる。873 K における 1Ms の単純加熱ではこの構造は変化しないが、繰返し変形下では写真 4 のように、明瞭な回復が起こる。図 5, 6 に示したように、転位密度の減少とセル寸法の増加は、応力振幅を減少させるので、軟化は転位の消滅によるものと考えられる。

一般に繰返し変形による飽和応力は、ひずみ振幅の増加とともに大きくなる²⁰⁾。繰返し途中でひずみ振幅を小さくすると、その時点から繰返し軟化する²¹⁾。よく焼鈍された材料は繰返し硬化するが、予ひずみを与えた材料は、繰返しひずみの振幅が予ひずみより小さければ軟化を示す²¹⁾。ベイナイト変態は大きな予ひずみを与えた状態に相当しており、繰返し軟化したものと言える。

2.5 考察

本研究で調べた 3 種類の鋼の疲れ試験によって形成されたセル寸法と応力振幅との関係を図 7 にまとめて示す。なお応力振幅は剛性率で、セル寸法はバーガースペクトルで無次元化してある。また Abdel-Raouf らの純鉄¹⁴⁾と Pratt よる純銅²²⁾の結果も合せて示した。彼らの結果は平均セル直径で報告されているので、ここでは平均横断面に直すための修正を加えてある。

Abdel-Raouf ら¹⁴⁾は応力振幅 (σ) とセル径 (d) との関係を $\sigma = \sigma_0 + A/\sqrt{d}$ (σ_0 , A は定数) で整理しているが、図 7 で (▲) で示したデータに相当する組織写真を見ると亜粒界が平行に並んでおり、その平均間隔をとると測定点は矢印の先に移動し、純銅と同じように

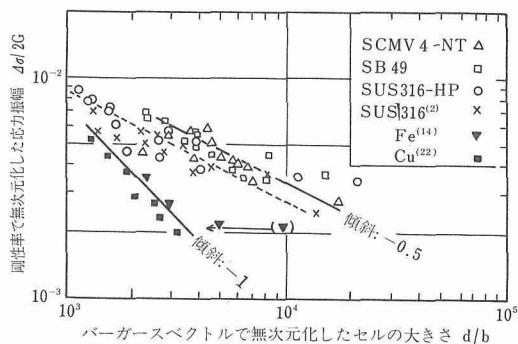


図 7 バーガースペクトル及び剛性率で、それぞれ無次元化したセルの大きさと応力振幅との関係

傾斜がほぼ-1の直線で近似できる。種々の方法で変形を受けた純金属に形成されるセル寸法と変形応力との関係についてはStakerら²³⁾によってまとめられており、両対数表示で傾き-1の直線の関係にある。一方本研究で得られた結果は、既に報告されている316鋼の結果¹²⁾と同様に-0.5の傾きの直線にのっている。図8に応力振幅とセル寸法の逆数との関係を示すが、実用材料ではセル寸法の逆数を0に外挿したとき、応力振幅は0にならない。これは合金硬化によるものと考えられる。図7で言えば、合金硬化の効果はセル寸法が大きい場合に顕著に現われ、セル寸法が大きい側のデータが高応力側に持ち上げられるので、全体の傾斜が-1よりも小さくなったものと考えられる。

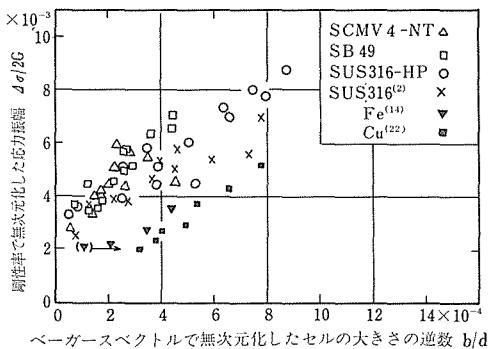


図8 セルの大きさの逆数と応力振幅との関係

2. 6 小 括

繰返し硬化するステンレス鋼SUS316-HP、炭素鋼SB49、及び繰返し軟化するクロム・モリブデン鋼SCMV 4-NTの3種の材料について、広範囲の温度、ひずみ速度、全ひずみ範囲にわたって行われた低サイクル疲れによる組織変化を調べ、次の結果を得た。

(1) 繰返し硬化するSUS316-HP鋼とSB49鋼は、初期の転位密度は低く、繰返し変形によって転位密度は増加し、セル寸法は小さくなった。繰返し軟化するSCMV 4-NT鋼はベイナイト変態により多量の転位が導入されており、繰返し変形によって回復が進み、転位密度は減少し、セル寸法は大きくなった。繰返し硬化及び軟化現象は、転位密度の増加、減少によって説明できた。

(2) 熱間圧延で作られたSUS316-HP鋼板には、1.5%のδフェライト相が含まれていた。δフェライト相内にはM₃C、M₂₃C₆、σ相の析出物が確認され、単純な時効に比べ繰返し変形による疲れ過程中の方が早い時期に析出が始まった。

(3) SB49鋼では、特に青熱脆性温度域及び全ひずみ範囲が小さいときに、疲れ組織の不均一性が顕著であった。573Kにおける著しい繰返し硬化は、ひずみ時効による回復の抑制に伴う組織の細分化によるものであった。

(4) 各鋼種とも疲れ試験によって形成されたセル寸法と応力振幅との間には、両対数表示で傾き-0.5の直線関係が認められた。

3 高温低サイクル疲れき裂の発生と伝ば

3. 1 まえがき

高温低サイクル疲れ寿命は繰返しひずみの与え方、例えばひずみ速度やひずみ波形に大きく依存することが知られている。これは変形様式にクリープ変形の特徴の一つである粒界すべりなどが含まれ、いわゆるクリープ疲れ相互作用下の破壊現象になるため、高温構造材料の寿命を評価する上で重要な問題である。

ここでは、高温低サイクル疲れ寿命のひずみ波形依存性とき裂の発生、伝ば形態との関係についての基礎的知見を得るために、結晶粒界が明確なオーステナイト・ステンレス鋼SUS316について実験、検討を行った。

3. 2 実験方法

供試材料は1323K水冷による固溶化処理されたオーステナイト・ステンレス鋼棒SUS316-B(化学成分wt. %: C: 0.07, Si: 0.53, Mn: 1.66, P: 0.023, S: 0.008, Ni: 10.73, Cr: 16.75, Mo: 2.23)である。試験片形状、疲れ試験機は2. 2で述べたものと同じである。ひずみ波形は図9に示す6つの波形を用いた。すなわち、(a)と(b)はひずみ速度がそれぞれ $6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の対称三角波形、(c)と(d)は引張・圧縮両側保持と引張保持の台形波形である。立ち上がりのひずみ速度は $6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で、保持時間は120s～3.6ksである。(e)と(f)は高速・低速及び低速・高速の非対称三角波形で、高速と低速のひずみ速度はそれぞれ $6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ である。試験は773Kを行った。

疲れ破壊後の試料断面における微小き裂及び破面の観察は走査型電子顕微鏡によった。

3. 3 結果及び考察

全ひずみ範囲と破壊までの繰返し数との関係を図10に示す。対称三角波形ではひずみ速度の小さい条件の方が寿命は低下する。また低速・高速非対称三角波形では、低速のひずみ速度と同じ対称三角波形の寿命よりもさらに低下する。一方高速・低速非対称三角波形の

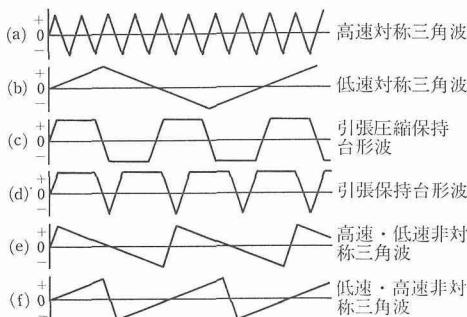
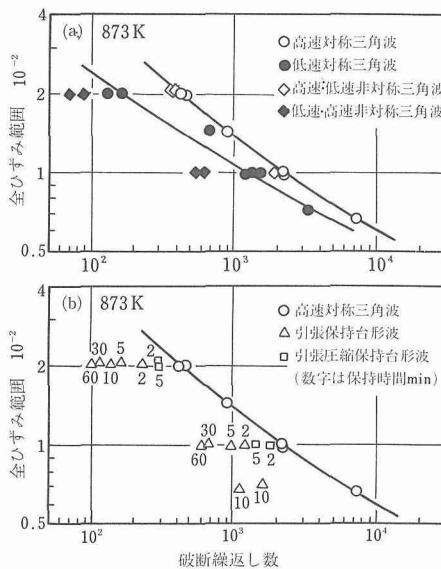


図9 ひずみ波形

図10 (a)対称及び非対称三角波試験の結果
(b)台形波試験の結果
全ひずみ範囲と破壊までの繰返し数との関係

寿命は高速のひずみ速度と同じ対称三角波形の寿命とほとんど変わらなかった。引張保持台形波形では保持時間が長くなるほど寿命は低下するが、両側保持では300sまでの保持時間の範囲では寿命の低下はわずかである。対称三角波形でひずみ速度が $6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のときは、疲労特有のストライエーションが破面全体に観察され、粒内破壊となる。き裂は試験片表面で発生し、1サイクルごとにストライエーションを形成しつつ内部に伝ばす。ひずみ速度が $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のときの破面及び試料断面の様子を写真5に示す。破壊形態は粒界破壊になるが、断面の観察では試験片内部の粒界に

は微小き裂はほとんど認められず、き裂は表面における粒界で発生し、粒界に沿って伝ばし破壊するものと考えられる。

低速・高速非対称三角波試験による破壊は写真6(a)に示すように粒界破壊が支配的で、その特徴は粒界面が非常に滑らかなことである。その試験片の断面を観察すると、荷重軸に対して垂直な内部の粒界に、微小なくさび型き裂が数多く認められた(写真6(b))。一方、高速・低速非対称三角波試験の破面は明瞭なストライエーションが形成される粒内破壊の様相を示していた。

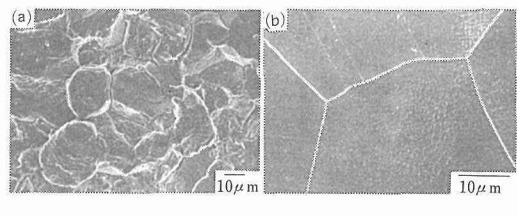
(a) 破面 (b) 断面
773K, ひずみ速度: $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
全ひずみ範囲: 2×10^{-2}

写真5 低速対称三角波試験の破壊形態

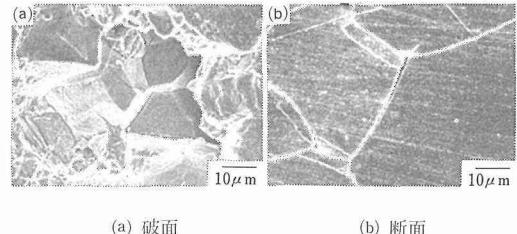
(a) 破面 (b) 断面
773K, ひずみ速度: $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} / 6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,
全ひずみ範囲: 2×10^{-2}

写真6 低速・高速非対称三角波試験の破壊形態

3.6ksの引張保持台形波試験の破面は写真7(a)のように粒界破壊となり、その粒界面には小さなディンプルが見られるのが特徴である。同試験片の断面には、写真7(b)に示すように、荷重軸に対しほぼ垂直な内部の粒界に小さなボイド型のき裂が認められた。したがって引張保持台形波試験では、試験片内部の粒界にボイド型のき裂が形成され、それらが連結して破壊に導くき裂となるため、写真7(a)のようなディンプルでおおわれた粒界破壊になるものと考えられる。なお、引張・圧縮両側保持台形波試験の破面はストライエーションが観察される粒内破壊で、断面においても写真7(b)のような粒界にそったボイドは観察されなかった。

Coffinは真空中における試験結果に基づいて、大気

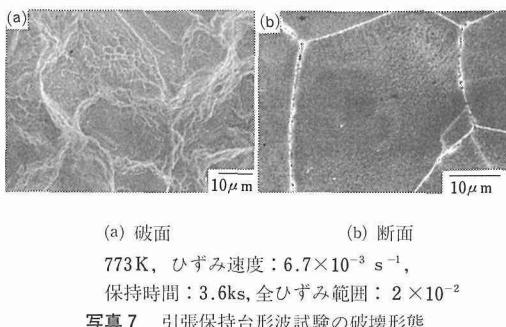


写真7 引張保持台形波試験の破壊形態

中試験で現われる高温低サイクル疲れ寿命の温度、ひずみ速度あるいは周波数依存性は、酸化に起因するものであると結論している²⁴⁾。しかし、引張保持台形波の保持効果は、White²⁵⁾や鶴戸口²⁶⁾らによると、真空中でも存在し、真空中の台形波試験の疲れ寿命は大気中の台形波試験の疲れ寿命ほど低下しないが、真空中の対称三角波試験の寿命より低下する。

破面観察によれば、三角波試験の粒界破壊はクリープ破断のくさび型き裂の破壊に、また台形波試験の粒界破壊はクリープ破断のポイド型き裂の破壊に類似していた。低ひずみ速度の対称三角波試験の場合、粒界疲れき裂はクリープのくさび型き裂と同様な機構で形成されるとと思われるが、繰返し変形下での粒界すべりはクリープと異なり正負に変動するので、酸化の影響がなければ、粒界すべりは同一粒界面上で単に繰返すだけとなり粒界き裂の発生、伝ばは起らず、真空中の試験では粒内き裂が伝ばし破壊に導く。酸化の影響によってはじめて粒界すべりが可逆的でなくなり、粒界き裂が発生、伝ばすことができ、粒内き裂の発生、伝ばより速くなれば、破壊は粒界型になるものと考えられる。この場合、粒界き裂の発生、伝ばは酸化の影響を受ける表面から起り、酸化の影響のおよばない試験片内部の粒界には主き裂以外の微小き裂は形成されない。

低速・高速非対称三角波形の場合、引張変形中には粒界すべりは起こるが、圧縮変形中には起こらない。したがって粒界すべりは引張側の一方向に蓄積するために、粒界の三重点にくさび型のき裂が発生しやすくなる。このようなき裂は酸化の影響の有無にかかわらず形成されるので、主き裂以外にも試験片内部の粒界にも多くのくさび型き裂が観察されたものと思われる。なお、高速・低速非対称三角波形の場合は、粒界すべりは圧縮側に蓄積するために、粒界三重点でのくさび型き裂は形成されにくかったものと思われる。

引張保持台形波試験のように粒界ポイド型破壊になる場合、ひずみ保持中にポイド型き裂が粒界のあちこちに一たん発生すれば、酸化の影響がなくてもそれらのき裂が連結して、き裂は伝ばしうるものと思われる。なお、引張・圧縮両側保持台形波試験では、引張側ひずみ保持中にポイド型き裂が生じても、圧縮側ひずみ保持中にポイドは圧縮焼結されてしまう可能性があり、破壊は粒内型になる。

粒界破壊の形態はひずみ波形に依存するが、いずれの場合でも、粒界破壊になる場合は疲れ寿命は低下している。低速度の対称三角波形の場合には酸化の効果も粒界破壊を起こすために重要な因子となっているが、これらの破壊は粒界すべりなどクリープ疲れ相互作用下の破壊現象と考えられる。

3.4 小 括

オーステナイト・ステンレス鋼SUS316-Bを供試材とし、高温低サイクル疲れ寿命のひずみ波形依存性とき裂の発生、伝ば形態との関係について調べた。なお試験温度は873Kとした。

(1) 高速対称三角波形、高速・低速非対称三角波形、及び引張圧縮保持台形波による試験では、疲れ寿命はほとんど変らず、破壊形態の特徴はストライエーション形成による粒内破壊であった。

(2) 低速対称三角波形、低速・高速非対称三角波形、及び引張保持台形波による試験では、高速対称三角波試験に比べ疲れ寿命は低下し、破壊形態は粒界破壊が支配的となった。

(3) 低速対称三角波試験では、繰返しの粒界すべりのものと、酸化の影響があつて粒界き裂は表面から発生、伝ばし、内部の粒界ではき裂は発生しない。低速・高速非対称三角波試験では引張側の一方向に粒界すべりが蓄積され、粒界の三重点でくさび形のき裂が形成され、それらが連結して最終破壊に至る。引張保持台形波試験では保持時間中に粒界にポイドが形成され、それらが連結して破壊に至る。したがって、この場合ディンプルでおおわれた粒界破面になることが特徴である。なお、三重点におけるくさび形の粒界き裂及び粒界ポイドは酸化の影響がなくても形成される。

4 結 言

本研究で得られた知見などは各小括において述べた。これらの知見は高温構造材料の高温低サイクル疲れ損傷を評価するに際して基礎となるものである。現に、昭和58年度から開始された科学技術振興調整費研究“構造材料の信頼性評価技術に関する研究”的うち、

“クリープ疲労損傷の定量的評価法の開発”に関する研究の基盤の一部となり、研究は引き継がれて行われている。

参考文献

- Challenger, K. D. and Motteff, J., Met. Trans., 3 (1972), 1675.
- 山口弘二, 金澤健二: 日本金属学会誌, 40 (1976), 315.
- Eximi, A. M. and Motteff, J., Met. Trans., 13A (1982), 1577.
- 田中照夫, 井川孝, 星野和夫, 鉄と鋼, 68 (1982), 809.
- Jones, W. B. and Van Den Avyle, J. A., Met. Trans., 11A (1980), 1275.
- Gell, M. and Lerevant, G. R., ASTM STP 520, (1973), 37.
- 金属材料技術研究所, NRIM FDS No. 15, (1979).
- 金属材料技術研究所, NRIM FDS No. 22, (1980).
- 金属材料技術研究所, NRIM FDS No. 7, (1978).
- 金尾正雄, ほか, 金属材料技術研究所研究報告集 3 (1982), 66.
- Mc Grath, J. T. and Bratina, W. J., Phil. Mag., 11 (1965), 429.
- Ikeda, S., Trans. Japan Inst. Met., 20 (1979), 235.
- Cohen, M., 金属学会会報, 9 (1970), 271.
- Abdel-Raouf, H., Topper, T. H. and Plumtree, A., ASTM STP 520, (1973), 300.
- Wilson, D. V. and Tromans, J. K., Acta Met., 18 (1970), 1197.
- Pohl, K., Mayr, P. and Macherach, E., "Defects, Fracture and Fatigue" ed. Sie, G. C. and Provan, J. W., Nijhoff, (1983), P. 147.
- Segall, R. L., Partridge, P. G. and Hirsch, P. B., Phil. Mag., 6 (1961), 1493.
- Bashinski, S. J., Bashinski, Z. B. and Howie, A., Phil. Mag., 19 (1969), 899.
- Keh, A. S., "Direct Observation of Imperfections in Crystal", ed. Newkirk, J. B. and Wernick, J. H., Interscience, New York, (1962), P. 213.
- Coffin, L. F. and Tavernelli, J. F., Trans. AIME, 215 (1959), 749.
- Feltner, C. E. and Laird, C., Acta Met., 15 (1967), 1621.
- Pratt, J. E., Acta Met., 15 (1967), 319.
- Staker, M. R. and Holt, D. L., Acta Met., 20 (1972), 569.
- Coffin, L. F., ASTM STP 520, (1973), 5.
- White, D. J., "Thermal Stress and Thermal Fatigue", Butterworth, (1971), P. 3.
- 山中一由, 朝田泰英, 鶴戸口英善, 三橋俊行, 日本機械学会論文集, 46 (1980), 1329.

研究発表

(口頭)

- SUS316鋼におけるクリープ・疲労相互作用下の破壊形態, 山口弘二, 金澤健二, 日本材料学会第18回高温強度シンポジウム, 55, 10.
- SUS316ステンレス鋼の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本鉄鋼協会, 56, 10.
- 2.25Cr-1Mo鋼の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本金属学会, 57, 4.
- ボイラ用炭素鋼板SB49の高温低サイクル疲労組織, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本金属学会, 58, 4.
- 高温低サイクル疲労に伴ってSUS316ステンレス鋼に含まれるδフェライト相に形成される析出物, 池田省三, 金澤健二, 山口弘二, 日本鉄鋼協会, 59, 10.

FeCo規則化合金の加工性改善に関する研究

経常研究

機能材料研究部

川原浩司

昭和56年度

要 約

金属間化合物は機能面において優れた特性を有する材料が多いが、一般的に成型加工が困難であるという問題をかかえている。FeCo合金は融点まで安定した構造をとる化合物ではないが、規則化によってそれと同等の状態が得られる。この合金は規則化の進行とともに脆化するが、バナジウムやクロムを少量添加することで加工性が大幅に改善できることが古くから知られている。したがって、この特定元素の少量添加による加工性改善機構を解明することによって、それを金属間化合物へ適用すべく、この合金の靭性に及ぼす添加元素の効果を詳細に検討した。

従来から知られているバナジウムやクロム以外に、炭素・モリブデン・タンタル・ニオブ・ニッケルなども有効であることを見いだした。なかでも炭素は脱・浸炭が可能であるから、それを駆使して、これまで有害とされていた不純物元素は副次的であることをつきとめた。熱処理を工夫して各種の組織と靭性の関係を追い、これまで考えられてきた結晶粒微細化説を論駁した。規則化にともなって必ず脆化したが、冷間圧延を72%以上施せば必ずしも脆化しない臨界値の存在を見いだした。

諸現象の考察から添加元素の効果を次のような考え方で統一的に説明した。有効添加元素Xが Co_3X なる化合物を析出すれば、この析出相の周辺はFeCoの規則格子を形成できないゾーンが生じ、局部的に塑性を容易にするゾーンが発生し、全体的に加工性が改善される。濃度変化による不規則が局部的に形成されて、材料全体の靭性を向上させる考え方である。

1 緒 言

原子比で等比なFeCo合金は最大の飽和磁化率を示す軟磁性材である。電磁石のポールピース、コンピューターのリードスイッチ、小型軽量の発電機・電動機などに用いられ、今後もその材質の性能向上とともに使途が増々ひらかれるようとしている。この合金は磁性特性自体にも興味深い現象があり、多くの研究が行われているが、一方において、脆い材料の加工性改善という観点からも注目に値する合金である。すなわち、FeCo合金は非常に脆くほとんど加工できないにもかかわらず、少量のバナジウム添加と熱処理の工夫によって大幅に加工性が改善できるからである¹⁾。その後、クロムも有効であることが判明した²⁾。以来、この少量の添加元素による加工性改善の機構に関する研究は盛んであるが、いまだに解明されてはいない。

筆者は、金属間化合物、なかでもCsCl系化合物の靭性改善に興味をいただき、その研究に従事してきたが、上記のFeCo合金におけるバナジウムの効果に着目し、

その機構の究明を試み、一定の成果を得たので以下に概観する。

2 FeCo合金の靭性改善に及ぼす各種添加元素の効果

これまでバナジウムとクロムの二種のみが有効な元素として知られていたが、その他の元素に関してはまったく情報がなかった。炭素・窒素・酸素・硫黄などは有害と考えられていた。しかし、炭素は脱酸効果を有するから必ずしも有害とはいえない。バナジウムとクロムに共通した点のひとつは炭化物形成元素であるということである。同様な作用をもつより強力な元素としてジルコニウムがある。モリブデンは比較的その作用が弱い。この作用の強弱の効果は効力と相関があるだろうか。強力な酸化剤であるベリリウムやアルミニウムの添加はどうか。各側面から、18種の元素の添加を試み、加工の難易度を検討した³⁾。

用いた原料は、電解鉄と電解コバルトのほか、バナジウム、ボロン、ベリリウムはフェロアロイを、他は

99.9%の純金属を用いた。

得られた鋳塊は、各種の目的で溶製したため、形状・大きさ・溶解の方法などに統一がみられない。2 kg以上の試料は高周波溶解、300gr 以下はアルゴン中でアーケ溶解した。試料マーク、S・M・Gはそれぞれ120, 120, 270gを示し、K・Fは3.8と2.3kgである。

合金の基本組成はほぼ鉄とコバルトの等比からなり、添加量は原子%で0.01から4%の範囲内で行った。

熱間加工性を見るには、鋳塊を1050~1200°Cで2時間加熱した後、熱間鍛造および熱間圧延を施した。2 kg以上の試料は5mm厚の板へ熱間圧延した。300g以下の試料は15mm径の鋳塊を5mm角に熱間鍛造した。冷間加工性は、それらの板と角材を1100°Cから水塩水中へ焼入した後に冷間圧延して調べた。

表1に熱間加工と冷間加工性に及ぼす各種18種の添加元素とその量の効果を示した。熱間加工が不可能であった試料は大きな鋳塊からなる2%Mo, 2%W, 2%Taと、小さな鋳塊のAg, Auと0.01%Cであった。Mo, W, Taは小型鋳塊で可能であり、炭素も0.1%以上で有効であったから、熱間鍛造がまったく不可能であったのはAu, Agを添加した試料だけであると結論できる。

冷間圧延ができなかった試料は約半数にもなる。大型鋳塊では2%Nb、小型ではAl, Be, B, Cu, Mn, Si, Ti, Zrの他、1%V, 0.1以下のCの場合がそれに当たる。冷間圧延が可能であった試料は、2%Ni, 2%以上のV, 0.5%以上のCr・Mo・W・Ta・Nb・Cであつて、結局、18種の元素のうちではFeCoに有効な元素はV・Cr・Mo・W・Ta・Nb・Ni・Cであり、有効でなかったのはAu・Ag・Al・Be・B・Cu・Mn・Si・Ti・Zrであった。

FeCo合金の脆化は不純物元素、特に、炭素・酸素・窒素・硫黄などに影響されるとみられている⁴⁻⁷。バナジウムやクロムが有効なのは、これらが不純物元素と反応し、安定した化合物を形成し、その有害元素の効果を弱める、いわゆる清掃効果のためといわれる。この効果の大小は自由エネルギーの値から近似的ではあるが予測できる⁸。

炭素は有害ではなく有効元素であったが、これは一見するの炭素によって脱酸された結果であるともみられるから、酸素が有害であることを示唆しているとも解せる。しかし、強力な脱酸剤と考えられるBe, Al, Zr, Ti, Siなどは効果がなく、むしろ中間的な強さの元素であるC, V, Nb, Taならびに、もっとも弱いと予想されるW, Mo, Niなどに効果があった。というこ

表1 FeCo合金の加工性における各種添加元素の影響

試料名	化学組成(原子%)			加工性	
	Fe	Co	X	熱間加工	冷間圧延
M 5	49.5	49.5	1V	good	no
S 1	50	49	1V	good	no
S 2	50	49	2V	good	good
S 3	49	48	3V	good	good
S 4	48	48	4V	good	good
M16	49.75	49.75	0.5Cr	good	good
M17	49.5	49.5	1Cr	good	good
M14	49	49	2Cr	good	good
S 5	50	48	2Cr	good	good
K 2	49	49	2Cr	good	good
M18	49.75	49.75	0.5Mo	good	good
M19	49.5	49.5	1Mo	good	good
S 6	50	48	2Mo	good	good
K 3	49	49	2Mo	no	—
M20	49.75	49.75	0.5W	good	good
M21	49.5	49.5	1W	good	good
S 7	50	48	2W	good	good
K 4	49	49	2W	no	—
M24	49.75	49.75	0.5Ta	good	good
M25	49.5	49.5	1Ta	good	good
S 10	50	48	2Ta	good	good
K 7	49	49	2Ta	no	—
M26	49.75	49.75	0.5Nb	good	good
M27	49.5	49.5	1Nb	good	good
S 11	50	48	2Nb	good	good
K 8	49	49	2Nb	good	no
M22	49.75	49.75	0.5Ti	good	no
M23	49.5	49.5	1Ti	good	no
S 8	50	48	2Ti	good	no
K 5	49	49	2Ti	good	no
S 9	50	48	2Zr	good	no
K 6	49	49	2Zr	good	no
M11	49	49	2Ni	good	no
S 12	50	48	2Ni	good	good
K 9	49	49	2Ni	good	no
S 21	49	49	2Ni	good	no
S 13	49	49	2Cu	good	no
K 10	49	49	2Cu	good	no
S 14	49	49	2Al	good	no
K 11	49	49	2Al	good	no
S 15	49	49	2Au	no	—
S 16	49	49	2Ag	no	—
G 6	49	49	2Mn	good	no
G 7	49	49	2B	good	no
G 8	49	49	2Be	good	no
G 9	49	49	2Si	good	no
G 12	49	49	0.01C	no	—
G 13	49	49	0.1C	good	no
G 14	49	49	0.5C	good	good
G 15	49	49	1C	good	good
G 10	49	49	2C	good	good

とは、酸化の強さは関係がないとみなせる。同様なことが、酸化物だけではなく、炭化物、窒化物、硫化物の形成されやすさにおいてもみられる。

清掃効果は以下の事態が生ずれば減退する。(1)反応生成物が試料内にとどまり不利な性質をもたらす、(2)溶解・凝固過程で添加元素が鉄またはコバルトと優先的に反応し安定な相を形成するなどである。このような事が起これば清掃効果は減退か消失するとみられる。これら事態の生起の可能性はある程度は二元系状態図から予想できる。例えば、ZrとBをみれば、これらはいずれもFeとCoと安定な化合物を形成する。Fe₃Zr, Zr₂Co₁, Fe₂B, Co₃Bなどである。予想したように、Zr及びB添加の結果は樹枝状晶間に安定な化合物が存在していた³。したがって、ZrやBの添加が有効でなかったのはひとつにはこのような安定相の形成のために不純物を清掃する効果が不十分であったからであるともいえる。しかし、Al, Si, Mnなどは強力な酸化剤であるが、顕微鏡下では介在物は確認できなかったにもかかわらず韌性改善に効果がなかった。一方、C, Ta, Nbは第二相が認められず改善効果は十分であった。韌性改善と顕微鏡観察には相関が認められなかつた。換言すれば、不純物の存在とその除去はFeCo合金の韌性に対し決定的な要因ではないことを暗示しているとみなせよう。

韌性改善の効力から添加元素を二分できるが、それぞれのグループ内での共通点を考察した。特に、添加元素とFeまたはCoとの化合物に注目した。第一は、溶融状態から初晶として晶出すると考えられる化合物、第二は、固溶状態から析出によって形成される化合物である。以後、前者を凝固型化合物、後者を拡散型化合物と便宜上呼ぶ。よく知られている二元系状態図⁹⁾⁻¹³⁾

を参照し、添加元素がつくりうるFeまたはCoとの可能な化合物を網羅し、表2のような分類を試みた。

表2から理解されるように、双方のグループに共通点がある。有効元素グループにはCo₃Xの成分の、しかも拡散型化合物が必ず関与しており、有効でないグループではそれが関与していないことである。厳密にいえば、Co₃Ni, Co₃Ti, Co₃Mnなどの化合物は不明な点が多い。Co₃Tiはどのタイプか不明瞭であり、Co₃Mnは中性子回折でのみ存在が報じられ、Co₃Niは原子散乱因子からみてCo₃Mnよりも確認は困難である。この三種の化合物を考えなければ、有効元素は例外なく拡散型Co₃Xの化合物を形成するという共通点が明らかになる。そして、有効でない元素間には、凝固型化合物、すなわち、初晶として安定な化合物が晶出する共通点が見られる。

3 炭素添加の効力

FeCo合金の韌性向上に有効である元素は、従来から知られていたV, Crは勿論であるが、新たにMo, W, Ta, Nb, Ni, Cなどもそうであることが判明した³⁾。なかでも炭素が有効であることは、その拡散の容易なことから、添加効力の機構を究明するのに好都合である。すなわち、脱炭・浸炭が可能で、多くの要因のなかから炭素のみの効果をとり出すことができるからである。

0.5と2%Cの試料を溶製した¹⁴⁾。2%Cの鋳造組織を写真1に示したが、ペーライトを呈していた。750°Cから900°Cの間で加熱するとそのペーライト中の炭

表2 添加元素とFe, Coがつくる化合物の韌性改善の効力から見たひとつの分類

化合物の型	有効元素							有効でない元素									
	C	V	Cr	Ni	Nb	Mo	Ta	W	Be	B	Al	Si	Ti	Mn	Cu	Zr	Ag
拡散型	Co ₃ C	Co ₃ V	Co ₃ Cr (Co ₃ Ni)	Co ₃ Nb	Co ₃ Mo	Co ₃ Ta	Co ₃ W	Co ₃ Ti (Co ₃ Mn)									
	CoV ₃	CoCr [*]	CoNi ₃			Co ₅ Ta											
凝固型	Fe ₃ C	FeV [*]	FeCr [*]	FeNi ₃	FeNb [*]	Fe ₂ W		FeBe ₁₁	Fe ₃ Al	Fe ₅ Si	Fe-Mn		FeZr ₄				
	CoV [*]		CoNb	CoMo [*]	Co ₂ Ta	Co ₇ W ₆		CoBe	Co ₃ B	CoAl	Co ₅ Si	Co ₃ Ti		Co ₁₁ Zr ₂			
			Co ₂ Nb	Co ₇ Mo ₅	CoTa			Co ₂ B	Co ₂ Al ₃	Co ₂ Si	Co ₂ Ti		Co ₄ Zr				
					CoTa ₂			Co ₄ Al ₃	CoSi	CoTi		Co ₂ Zr					
	Fe ₃ C			Fe ₂ Nb ₃	FeMo [*]	Fe ₂ Ta	Fe ₃ W ₂	FeBe ₂	Fe ₂ B	FeAl ₂	FeSi	Fe ₂ Ti		Fe ₅ Zr			
				Fe ₂ Nb	Fe-Mo			FeBe ₅	FeB	Fe ₂ Al ₅	FeSi ₂	FeTi		Fe ₂ Zr			

(*) : sigma phase

化物は容易に球状化し、冷間圧延も容易であった。写真2は、90%冷延後に800°C 1時間処理して得られた球状化炭化物を示したものである。

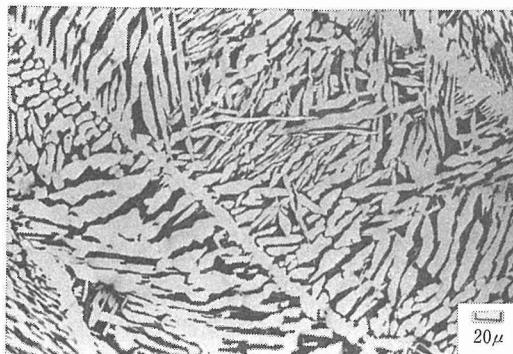


写真1 FeCo-2C の铸造組織

脱炭はいずれの試料も水素気流中900~1050°C、10時間の処理で十分に進行した。一例を写真3に示した。写真2と比べ、脱炭の進捗状況が理解できる。表3に脱炭前の各種焼鍛条件による機械的性質を示したが、炭素が存在している限りは800°Cから焼入した場合に伸びが14%位もある。ところが、脱炭によって脆化が生じた。表4には、0.5%Cの試料に関する脱炭、再

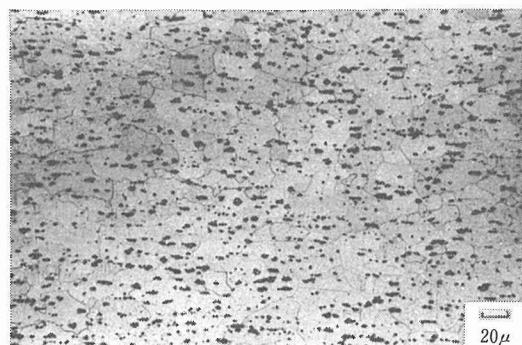
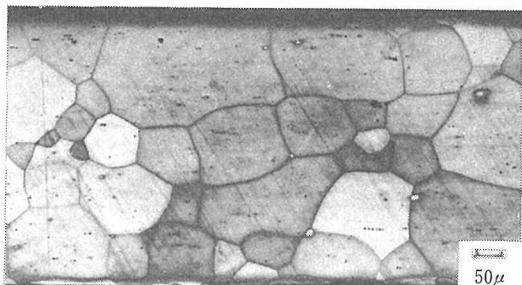
写真2 FeCo-2C合金の球状炭化物
(90%冷延後800°C 1時間加熱)

写真3 FeCo-2Cの脱炭組織

表3 FeCo-C合金の機械的性質における焼鍛温度の影響

炭素含有量 (原子%)	圧延条件	焼鍛条件(°C)	機械的性質	
			伸び(%)	引張強さ(kg/mm ²)
2	熱延	as hot rolled	1.3	67.4
		1100WQ	10.5	98.6
		800WQ	14.5	68.7
	84%冷延	as cold rolled	1.0	126.4
		1100WQ	8.0	119.6
		800WQ	13.8	81.4
0.5	90%冷延	1050IBQ	14.5 17.5	76.8 77.5
		900IBQ	15.5 16.8	63.2 64.4
		800IBQ	14.3 14.8	67.3 69.4

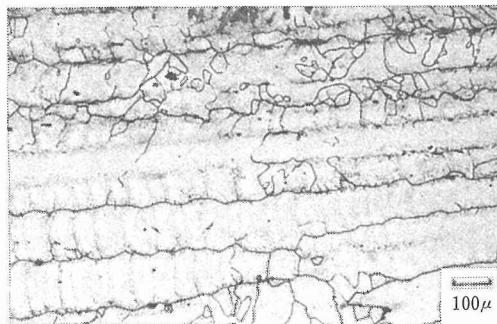
表4 FeCo-C合金の機械的性質における脱炭・浸炭の効果

炭素含有量 (原子%)	熱処理条件	焼鍛(°C)	機械的性質	
			伸び(%)	引張強さ(kg/mm ²)
0.5	1050°C 10時間脱炭	800 IBQ	0.3 0.5 3.3 9.0 11.5	15.5 32.3 33.3 41.5 46.7
	900°C 10時間脱炭	800 IBQ	4.0 5.5 6.5	42.6 43.3 48.2
	1050°C 10時間脱炭後に再び浸炭	800 IBQ	13.0 13.5	69.4 85.4
	900°C 10時間脱炭後に再び浸炭	800 IBQ	11.0 16.0	62.7 72.7
	封入後1050°C 10時間加熱	800 IBQ	17.0 20.5	62.6 65.7
	封入後900°C 10時間加熱	800 IBQ	13.5 17.0	65.6 65.9

浸炭、炭素の出入を抑制した熱処理などの影響が示されている。脱炭試料はバラツキが大きいが明らかに脆化の傾向がみられる。強さも減じている。脱炭した試料を再び浸炭した場合、靭性は脱炭前の値にまで回復しているのがみえる。熱処理による結晶粒の粗大化の効果を検討するため、石英管に封入し脱炭を防止して脱炭処理と同等の熱処理を施し比較したが、結晶粒の粗大化は脱炭と同等であったにもかかわらず、脆化はまったくみられないことが判った。脆化・靭性の回復は炭素の存在と密接に関係していると結論できる。

4 FeCo-2V合金の組織と機械的性質

この合金の熱処理に先だって、熱膨張計によって変態点を測定した。フェライトがオーステナイト化を開始する温度は約925°Cで、その終了は約980°Cであった。逆にオーステナイトからフェライトが発生する温度は約910°Cで、その終了は約840°Cであった。925から980°Cの間は二相共存が可能な温度である。980°C以上はオーステナイト単相で、840°C以下はフェライト単相である。但し、730°C以下では規則化が生ずる。



a) 鋳造組織



b) 热延材（透過電顕）組織

写真4 FeCo-2V合金の組織

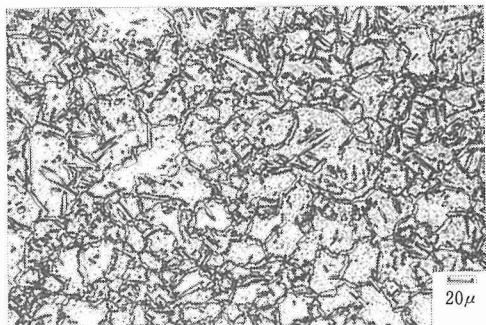
鋳造材は粗く大きな柱状晶を呈していた。写真4に熱延板と比較して示してある。写真5は1100°Cから焼



写真5 FeCo-2Vのマルテンサイト組織



a) 鋳造材



b) 热延材



c) 热延後にマルテンサイト変態した試料

写真6 FeCo-2V合金の組織におよぼす前処理の影響

入して得られたマシブマルテンサイトである。転位の多い組織である。写真6は、950 °Cの二相域から焼入して得た混合組織であるが、その熱処理前の状態が最終組織に決定的に影響を及ぼすことが理解できる。すなわち(a)は鋳造材、(b)は熱延材、(c)は熱延板を前もってマルテンサイト変態させたもので、それらを950 °Cから焼入した写真である。針状または島状の部分がマルテンサイトで他はフェライトである。(c)がもっとも均質かつ微細な混合組織からなっている。

730 °C以下の加熱は規則化の進行と同時に γ 相の析出がよく知られている¹⁵⁾。Fiedler¹⁶⁾は、 γ 相を抽出し、 γ 相の平均値を65%Co, 22%V, 13%Feであったと報告した。筆者も γ 相をレプリカ法で抽出し、分析電顕によって個別的に解析し、平均値を64%Co, 21%V, 15%Feであるとした¹⁵⁾。実によい一致がみられる。

5 冷間圧延の効力¹⁷⁾

FeCo-2V合金においてPinnelら¹⁸⁾は加工を加えると靭性が増すことを述べている。筆者も前報で同様な挙動を報告した¹⁴⁾。Shaskovらは一連の化合物の実験から¹⁹⁾、そのような挙動は不純物元素が加工によって稀薄化されるからであると指摘している。これらの問題点を詳細に検討した。

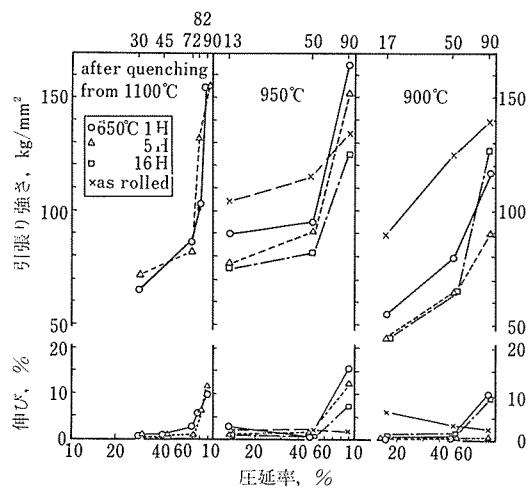


図1 規則化による脆化と冷間加工の効果

図1に示したのは、三種の組織について規則化にともなう脆化が冷間圧延とどう関係するかの比較である。1100°Cから焼入して得たマシブマルテンサイト、950 °Cの二相共存域からの混合組織、900 °Cからのフェライト単相組織の三種の各々を各圧延率ごとに規則化処理して引張試験した値である。いずれの組織においても、圧延率が低い場合は規則化処理によって脆化して

いるが、マルテンサイト組織にみられるように、72%以上の圧下では必ずしも処理後に脆化せず、圧下率とともに靭性が現われているのが判る。

6 FeCo合金の靭性改善機構に関する考察

脆弱なFeCo合金はある種の元素を添加することによって靭性は改善できるが、その機構は明らかにされていない。従来まったく指摘されていない観点から筆者はひとつの機構を提案した。それは次のような事実を踏まえている。

(a) FeCo合金の靭性を改善した元素は Co_3X を析出しうる合金系であり、実験の限りでは、C, V, Cr, Mo, W, Ta, Nb, Niなどが有効であった³⁾。

(b)炭素の効力を検討した段階で¹⁴⁾、今まで脆化の要因とされていた不純物元素は、主因でないことを解明できた。

(c)組織と機械的性質の研究で¹⁵⁾、バナジウム添加の効力はマルテンサイト化による微細化とする説が否定できた。鋳造材の粗大結晶柱を有する組織であっても、フェライト域からの焼入によって十分に靭性が生じたからである。

(d)熱処理を工夫して組織をいかに均質かつ微細化しても、規則化にともなう脆化は阻止できなかった¹⁵⁾。

(e)ある臨界値以上に冷間圧延した場合、規則化による脆化は起こらず、かえって強さと靭性が平行して上昇した¹⁷⁾。

(f)臨界値以上に冷延した試料は、冷延で生じた格子欠陥を800 °C焼純によって一掃しても、後の規則化処理で必ずしも脆化せず、また、集合組織・結晶粒の形状などの影響もなかった¹⁷⁾。

(g)十分に規則化して得た析出相は Co_3X に近い組成を呈した¹⁵⁾。

これらの諸現象を統一的に説明するためにひとつのモデルを提案した。簡約すれば以下の如くである。添加元素Xは、Fe及びCoと固溶体を形成し、時効処理に際して Co_3X なる相を析出し、各析出相の周りは規則化を抑制するゾーンが形成され、このようなゾーンの体積率の増加と分布密度によって材料全体に靭性が生まれる、ということである。FeCoの規則格子はCsCl型である。FeとCoが等量に近い合金であれば、CsCl型格子の形成は容易で、焼入状態ですでに規則化は若干進行していた¹⁵⁾。一般に、規則合金の転位は対をなして運動するからクロスすべりが起こり難い。そのため応力集中の解放の機会が少なく、脆化につながるといわれている²⁰⁾⁻²²⁾。

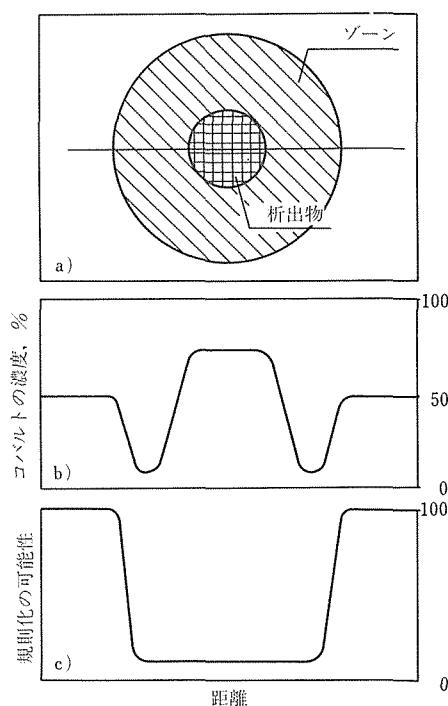


図2 析出相の周りに起こる組成変化とそれによる規則度の変化

図2に、提案したモデルを模式的に示した。a)のように、中央に析出相 Co_3X が生じ、その周りにその析出相の形成によってもたらされた組成変動帯がある。b)はa)の中央を横切った時のコバルトの可能な濃度変化を示してある。ゾーン内はコバルトが欠乏していると考えられる。c)は上記のような濃度変化のために析出相内とゾーン内は CsCl 型の規則化が起こり難いことを推定した図である。このようなゾーンを Local Concentration-Disordered zones, すなわち LCDゾーンと略称する^{3), 14), 15), 17)}。

FeCoにVを添加した場合、固溶体に Co_3V に近いクラスターが存在しているらしい。したがってVを含まない合金に比べ、含んだそれは同一焼入条件下では靭性が高く、厚さ5mm、巾50mm、長さ200mmの板でも氷塩水焼入後であれば冷間圧延は容易であった。そのクラスターを起点に後に Co_3V を析出し、その周りにLCDゾーンを形成するが、このゾーンの分布はV添加量と冷間圧延率に強く依存する。V量を一定とした場合、クラスターの平均距離は圧延率の増加とともに短くなる。したがって、ある程度以上に圧延した合金は規則化処理を施しても、クロスすべりを起こしやすいこのLCDゾーンが密に分布しているため、ゾーン以外の領域が規則化し脆化を起こしても、このゾ

ーンのために靭性を維持できると考えられる。

このモデルはFeCo合金の統一的解釈のために提案したものであるが、他の材料にも応用しうると考えられる。表2に類した分類が可能であれば実現性が高い。

参考文献

- 1) White, J.H. and Wahl, C.V.: U.S. Patent, 1,862,559 (1932).
- 2) Stanley, J.K.: Trans. AIME, 172 (1947) 374.
- 3) Kawahara, K.: J. Mat. Sci., 18 (1983) 1709.
- 4) Stanley, J.K.: Trans. ASM, 42 (1950) 150.
- 5) Stoloff, N.S. and Davies, R.G.: Progress in Materials Science, 13 (1966) No.1.
- 6) Chen, C.W.: J. Appl. Phys., 32 (1961) 348S.
- 7) Jordan, K.R. and Stoloff, N.S.: Trans. JIM, suppl., 9 (1968) 281.
- 8) Elliot, J.F. and Gleiser, M.: Thermodynamics for steelmaking (Pergamon, 1960).
- 9) Hansen, M. and Anderko, K.: Constitution binary alloys (McGraw Hill, 1958).
- 10) Elliot, R.P.: Constitution of binary alloys, First supplement (McGraw Hill, 1965).
- 11) Shunk, F.A.: Constitution of binary alloys, Second supplement (McGraw Hill, 1969).
- 12) Moffatt, W.G.: Binary phase diagram Handbook (General Electric Company, 1976).
- 13) Pearson, W.G.: A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (Pergamon, 1958).
- 14) Kawahara, K.: J. Mat. Sci., 18 (1983) 2047.
- 15) Kawahara, K.: ibid, 18 (1983) 3427.
- 16) Fiedler, H.C. and Davis, A.M.: Met Trans., 1 (1970) 1036.
- 17) Kawahara, K.: J. Mat. Sci., 18 (1983) 3437.
- 18) Pinnel, M.R. and Bennett, J.E.: Met. Trans., 5 (1974) 1273.
- 19) Shashkov, D.P., Shinyagov, A.Ye., and Ioffe, G.A.: Phys. met. metallogr., 41(4) (1976) 164.
- 20) Stoloff, N.S., and Davies, R.G.: Acta Met., 12 (1964) 473.
- 21) Marcinkowski, M.J. and Chessin, H.: Phil. Mag., 10 (1964) 837.
- 22) Pinnel, M.R., and Bennett, J.E.: IEEE Trans. Magn. mag 11 (1975) 901.

研究発表

(口頭)

- 1) FeCo-2V 規則化合金のミクロ組織と靭性
川原浩司, 日本金属学会第84回講演会 (1979年4月)

(講演)

- 1) Effect of additive elements on cold workability in FeCo alloys. Kawahara, K. J. Mat. Sci., 18 (1983) 1709.
- 2) Effect of carbon on mechanical properties in $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ alloys. Kawahara, K. J. Mat. Sci., 18 (1983) 2047.

- 3) Structures and mechanical properties of an FeCo-2V alloy. Kawahara, K. J. Mat. Sci, 18 (1983) 3427.
- 4) Effect of cold rolling on the mechanical properties of an FeCo-2V alloy. Kawahara, K. J. Mat. Sci, 18 (1983) 3437.
- 5) Occurrence of shear bands in order-disordered FeCo-2V alloy. Kawahara, K. J. Mat. Sci, 19 (1984) 949.
- 6) A possibility for developing of high strength soft magnetic materials in FeCo-X alloys. Kawahara, K. and Uehara, M. J. Mat. Sci, 19 (1984).

粒子分散鋳造法の研究

経常研究

金属加工研究部

菊地政郎, 生井 亨, 大沢嘉昭, 武田 徹,
皆川和巳,
昭和56年度

要 約

金属の地に粒子を均一に分散させた金属系粒子分散材では、その金属と粒子の種類との組合せにより優れた耐熱、耐摩耗、耐食、防振性などが期待できる。

本研究は、噴霧法による粒子分散鋳造材の製造に関する技術基盤の確立を目的として実験的研究を行ったものである。

具体的には、まず基地金属としてはアルミニウム合金鋳物3種A(AC-3A)材を使用し、これの各200gを900°Cに溶解し、5~10kgf/cm²圧力のArガスで噴霧した。分散粒子としては、ここではSiC(平均粒径34~220μm), Al₂O₃(平均粒径32~155μm), 黒鉛(平均粒径39~313μm)を使用した。また粒子の搬送には、搬送ガス圧力0.5kgf/cm²のN₂ガスを使用した。その結果、上記各粒子は基地金属中に良く分散しているのが観察できた。

本研究により、粒子の比重分離、あるいは凝集分離などの懸念はいちおう解消され、噴霧法により粒子分散鋳造材の製造が可能であることを証明した。

けれども本法には、まだまだ解明を要する点も多いと考えられ、噴霧法の利点を最大限に活用した技術開発、材料開発が必要と考える。これにより従来の手法では得られない機能と特性を持った小物から大物までの複合材料が直接、鋳造品として得られるのでその幅広い応用と関連加工技術への波及効果が期待できると考えられる。

1 緒 言

金属の地に粒子を均一に分散させた金属系粒子分散材では、その金属と粒子の種類の組合せにより優れた耐熱、耐摩耗性などが期待できる。

本研究は、噴霧法による粒子分散鋳造材の製造に関する技術基盤の確立を目的としている。本研究の手法は、粉末冶金における液体噴霧装置による微粉の製造法の原理を応用するものであるが、噴霧には水のかわりに不活性ガスを使用している。すなわち、種々の溶融金属をArあるいはN₂ガスなどにより噴霧し、同時にこの噴霧状金属中に適当な種類と粒径の固体粒子を搬送、混合させ、直ちに鋳型中に鋳造することを特徴としている。

2 実験方法

実験に使用した装置の概略を図1に示す。本装置は試作したものであり、種々改良と工夫の途上にある。

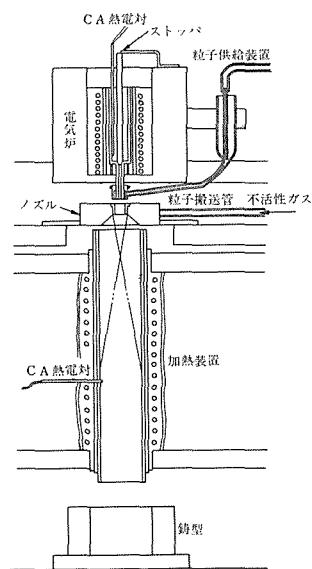


図1 噴霧分散鋳造装置

また基地金属としては Al 系, Cu 系, Fe 系などが考えられるが、ここではまず表 1 に示す Al 系合金を使用した。表 1 のアルミニウム合金鉄物 3 種 A(AC-3A)材各 200g を図 1 の黒鉛のつば中で 900°C に溶解し、表 2 の噴霧条件で噴霧した。分散粒子としては、ここでは表 3 に示す SiC, Al₂O₃, 黒鉛を使用した。これら粒子の搬送条件を表 4 に示す。

表 1 原材料：アルミニウム合金鉄物 3 種 A(AC-3A) の化学組成(%)

Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Al
0.2以下	10.0~13.0	0.1以下	0.3以下	0.8以下	0.3以下	残部

表 2 噴霧条件

ノズル噴出部径	22mm ϕ
ノズル噴出部間隙	0.1mm
噴出ガス	Ar
噴霧ガス圧力	5, 7, 10 kgf/cm ²

表 3 分散粒子の密度と平均粒径

分散粒子	密度, g/cm ³	平均粒径, μm
SiC	3.2	34, 115, 220
Al ₂ O ₃	3.9	32, 115, 155
黒鉛	2.2	39, 125, 313

表 4 粒子の搬送条件

搬送ガス	N ₂
搬送ガス圧力	0.5 kgf/cm ²
搬送ガス流量	4 l/min
搬送管内径	5 mm ϕ

3 実験結果と考察

まず粒子の分散に及ぼす噴霧ガス圧力の影響を調べた。その結果を図 2, 写真 1 (Al₂O₃ 粒子の場合) に示す。図 2 の実験条件内では噴霧ガス圧力と分散粒子の体積率とのあいだには明瞭な関係が認められる。すなわち、同じ噴霧ガス圧力 5 kgf/cm² において分散粒子体積率は、SiC が最も高く、ついで Al₂O₃, 黒鉛の順に低くなっている。さらに、これより噴霧ガス圧力が 7~10 kgf/cm² と高くなるにつれて SiC の体積率は増加するのに反して、Al₂O₃ と黒鉛は減少する傾向が認められる。この原因は、いまのところ不明ではあるが

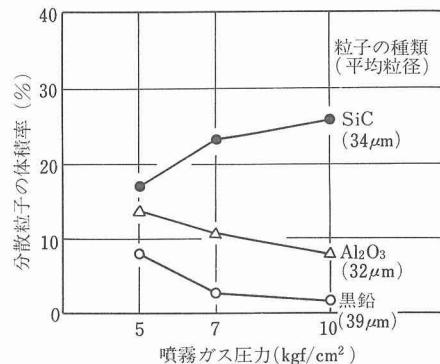


図 2 粒子の分散に及ぼす噴霧ガス圧力の影響

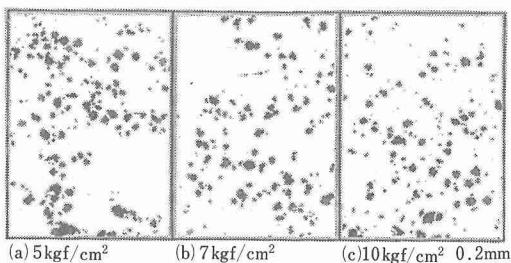


写真 1 噴霧ガス圧力と粒子の分散状態 (Al₂O₃ 粒子, 平均粒径 32 μm)

分散粒子の体積率を高めるには、すなわち効率よく、噴霧により粒子分散するには粒子の種類に応じて適当な噴霧ガス圧力を選定する必要のあることがわかる。

さらに、これには分散粒子の平均粒径が重要な関連をもつと思われる。分散粒子の平均粒径と体積率との関係を図 3, 写真 2 (Al₂O₃ 粒子の場合) に示す。ここでは噴霧 Ar ガス圧力は 5 kgf/cm², 流量は 100 l/min 一定とした。図 3 に明らかなように、ここではいずれも同じ傾向が認められる。すなわち、分散粒子の平均粒径が大きい程、体積率は高い。粒子は粒子の平均粒

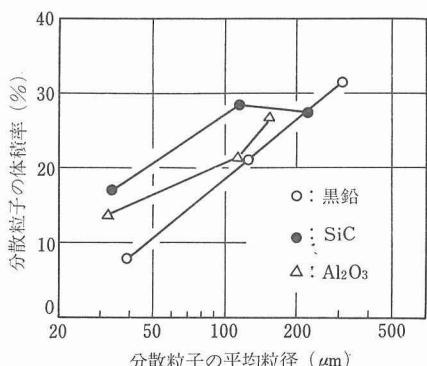


図 3 分散粒子の平均粒径と体積率との関係(噴霧 Ar ガス圧力 5 kgf/cm², 流量 100 l/min)

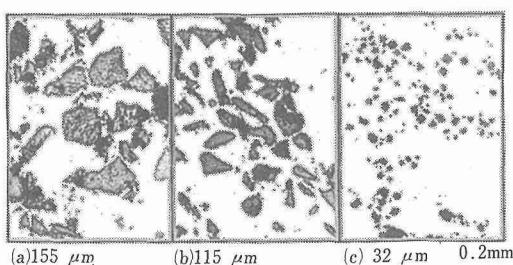


写真2 アルミナ粒子の平均粒径と分散状態

径が大きい程、分散させやすいといえよう。これと反対に粒子の平均粒径が小さい程分散させにくい。以上の傾向は各粒子に共通しているが、同一粒径ではSiCが最も入れやすく、ついでAl₂O₃、黒鉛が分散させにくい。

以上の実験的研究から噴霧法による粒子分散鋳造材の製造は可能であると考えられる。

4 結 論

噴霧法による粒子分散鋳造材の製造の可能性を検討するための実験的研究を行った。まず噴霧分散鋳造装置を試作し、ついでAl系合金について粒子分散条件を解明し、噴霧法により粒子分散鋳造材の製造が可能であることを明らかにした。本研究により、粒子の比重分離、あるいは凝集分離などの懸念はいちおう解消することができた。けれども、本法には解明を要する

点も多いと考えられる。噴霧法の利点を最大限に活用した技術開発、材料開発が進められれば、従来の手法では得られない機能と特性を持った小物から大物までの粒子分散鋳造材の製造が可能となり耐熱、耐摩耗、耐食、防振材料等幅広い応用と、関連加工技術への波及効果が期待できると考える。

研究発表

(口頭)

- 1) ねずみ鋳鉄におけるばら状黒鉛の生成、菊地政郎、生井亨、大沢嘉昭、堀合直(日本楽器製造㈱), 日本鋳物協会, 56. 5.
 - 2) ばら状黒鉛鋳鉄の生成条件と観察、菊地政郎、生井亨、大沢嘉昭、笠井裕司(日本楽器製造㈱), 豊田篤志(日本楽器製造㈱), 日本鋳物協会, 56. 10.
 - 3) Thermal Deformation Characteristics of Metal Mold Materials, Namai T., Kikuchi, M., Ohsawa, Y., The 49th International Foundry Congress, 7.6 International Commission, 1982, 4, Chicago.
 - 4) 噴霧法による粒子分散鋳造材の製造、菊地政郎、生井亨、大沢嘉昭、日本鋳物協会, 57. 5.
- (特許)
- 1) ねずみ鋳鉄の鋳造法、菊地政郎、生井亨、特許第1111822号, 57. 9. 16.
 - 2) ねずみ鋳鉄の鋳造法(A), 菊地政郎、生井亨、特許第1239482号, 59. 11. 13
 - 3) ねずみ鋳鉄の鋳造法(B), 菊地政郎、生井亨、特許第1239483号, 59. 11. 13

省エネルギー型クリープ試験用加熱炉の開発*

クリープ試験部

清水 勝, 村田正治, 馬場栄次

要 約

クリープデータシート作成のために、昭和41年度～昭和43年度にかけて約1100台の各種クリープ試験機を整備した。これらの試験機は当時の最高の技術水準に対応したものであり、試験機用加熱炉に関しては、消費電力について特別の措置を講じてある。しかし、近年のエネルギー事情の変化に対処するために省エネルギー的な観点から加熱炉の消費電力の削減を更に進めることが必要となってきた。

本報告では、このような事情により加熱炉の改良の検討を行い、その結果省エネルギー型の加熱炉を開発した経緯を述べる。すなわち、加熱炉の熱特性の測定結果に基づき、充填材としては従来の焼結珪土（パーライト）よりも断熱性を向上させたセラミックファイバー（シリカアルミナ系）材を用い、断熱煉瓦についても高アルミナ質を採用した省エネルギー型加熱炉を試作した。その結果、この加熱炉は従来のものと比べて消費電力が約40%も低減された。また重量が約4割軽減され、表面温度も大幅に低下し、外部への熱の放散も小さくなつた。これにより、波及的にクリープ試験室の室温を一定に維持するための冷凍機の出力低減もはかられ、結局、トータルな消費電力は改良前に比べて50%近くまで低減できるとの予測を得た。この開発した加熱炉は、昭和57年度以降、クリープ試験部における省エネルギー型加熱炉のプロトタイプとなった。（原稿受理日 昭和59年8月15日）

1 緒 言

当研究所では昭和41年度より、約1100台のクリープ試験機を使用して、国産の高温用金属材料を対象としたクリープデータシート作成のためのクリープ及びクリープ破断試験を行っている¹⁾²⁾。これらの試験では、最長10万時間（約11年半）にも及ぶ高温の連続加熱を行うため、クリープ試験機を設置した当初より加熱炉の消費電力削減には特別の考慮をはらってきた。すなわち、加熱炉は、例えば単式クリープ試験機用の場合、外径300mm、内径70mm、長さ500mmの円筒型電気抵抗炉で、かなり大型なものとして充分な熱容量を有するとともに、外皮に厚さ1mmの304ステンレス鋼板を用い、熱放射による損失を少なくするようにした³⁾。それでもこのクリープ試験用加熱炉による年間の消費電力量は例年約420万kWhにもなり、それに試験機室の空気調和のためのターボ冷凍機の消費電力量約140万kWh

を加えると、年間約560万kWhという多量の電力を消費していた。

このような実情下において、近年の省エネルギー推進の観点、また電力料金の上昇に対応して、加熱炉の消費電力のよりいっそうの削減が必要となってきた。そのため、長時間クリープ試験用に用いられている円筒型電気抵抗炉の省エネルギー化をはかるためにいくつかの実験を行つた。その結果、消費電力の低い高効率加熱炉を開発したのでここに報告する。

2 在来型加熱炉の特性評価

2. 1 実験方法

まず改造前の加熱炉について、その電気的及び熱的特性を明らかにするために、以下のような実験を行つた。実験に使用したクリープ試験用加熱炉は単式用（400-800°C）及び6連複式用（400-800°C）である。これらの加熱炉はいずれも縦型の円筒型電気抵抗炉でその寸法は単式のものが外径300mm、内径70mm、長さ500mmで、複式が外径500mm、内径170mm、長さ750mmである。

単式クリープ試験機用加熱炉は、図1に示すように、

* 材料強さデータシート、クリープデータシートの作成(I)昭和41年度～昭和55年度及び同(II)昭和56年度～昭和60年度に関連する技術報告。

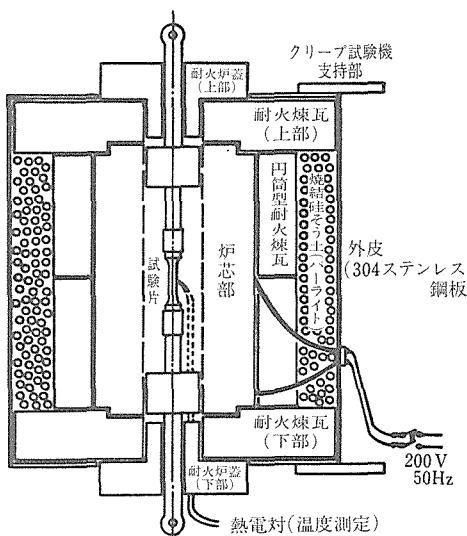


図 1 在来型加熱炉の断面(模式図)

炉芯部に均熱用の円筒型耐火煉瓦、その外側の外皮(厚さ 1 mm のステンレス鋼板)との間に保溫材として粒状の焼結珪そう土(パーライト)が詰められている。このほか、炉芯支持用の半円形耐火煉瓦が上下に配置され、加熱炉をクリープ試験機に取付けるために、その外側の鋼板と連結した支持部を有している。また複式クリープ試験機は、引張荷重系が 6 連で、各連に 3 本まで試験片の装着が可能で、加熱炉芯部には 6 分割した円筒状のステンレス鋼製の均熱管が配置されている。

これらの加熱炉の発熱部においては、炉芯上下方向での温度分布を一様にするために、ニクロム(直径 1.4 mm)あるいはカンタル(直径 1.6 mm)の電熱線は上中下に三分割されている。図 2 は代表的なクリープ試験加熱炉の配線図で、SCR 制御回路、温度分布抵抗回路(V_{R1} , V_{R2} , R_3 , R_4) 及び発熱部抵抗回路(H_1 , H_2 , H_3) などから構成されている。このほか、加熱炉の温度調節用センサーとして炉芯部に白金測温抵抗体(R_{pt})が挿入されている。電力計及びオシロスコープを図 2 の端子(H_1 , C)間に接続して、消費電力の測定と SCR 制御を行った。更に発熱部への入力電圧と加熱電流を測定して、電力の有効消費量を求めた。SCR による温度制御は、図 3 のように、白金測温抵抗体により温度を検出し、温度調節計による設定値との違いを増幅してゲート回路を通じて SCR 制御角を変化させることで、発熱部への電力制御を行うものである。図 4 は加熱炉の消費電力測定回路で、AC200V 電源を

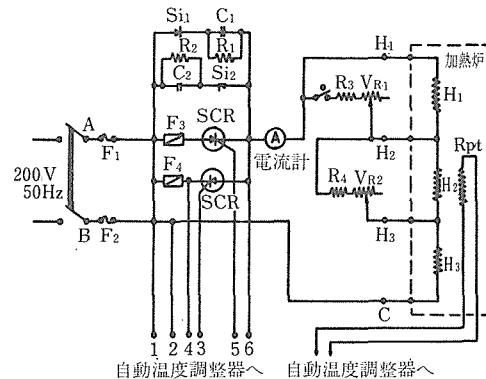


図 2 加熱炉の配線図

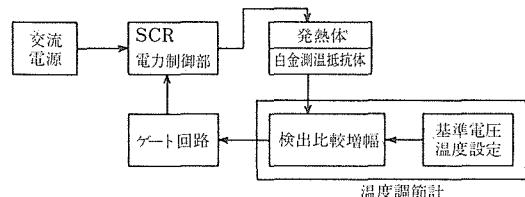


図 3 SCR による温度制御のブロック図

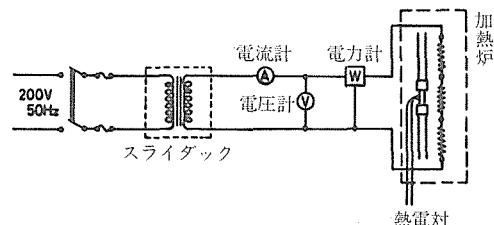


図 4 消費電力の測定回路

スライダックにより降圧させた電圧を発熱体に負荷させた。

2. 2 結 果

単式加熱炉について、温度に対する発熱体両端の電圧(V)、ゲート回路による SCR 制御角(π)の変化及び消費電力(P)を図 5 に示す。SCR 制御角を大きくすることにより電圧とともに発熱体回路へ流れる電流が制限されて低温度となり、SCR 制御角を小さくするとその逆となる。消費電力は当然のことながら温度の上昇とともに増加する。

図 6 及び図 7 はそれぞれ単式及び複式クリープ試験機用加熱炉の消費電力を測定したものである。一般に、加熱電流(I)と加熱温度(T)との関係は直線的である

が、消費電力は高温側で勾配がやや急になる傾向がみられる。これは、高温側では炉外への熱放散が大きくなるためと考えられる。

どは各社の技術的なポテンシャルにまかせた。したがって試験機製造者の違いにより、図8の例のように、消費電力に差がみられる。このことは、加熱炉を改良することにより消費電力低減の可能性を示唆している。

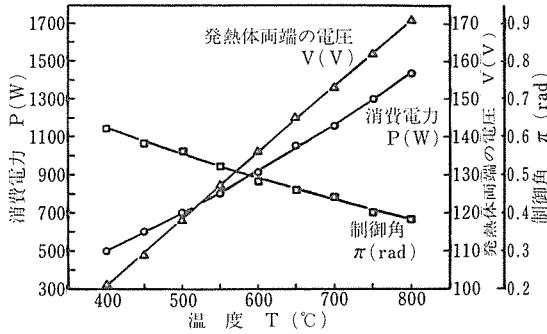


図5 単式用加熱炉の入力電圧、SCR制御角及び消費電力の温度依存性

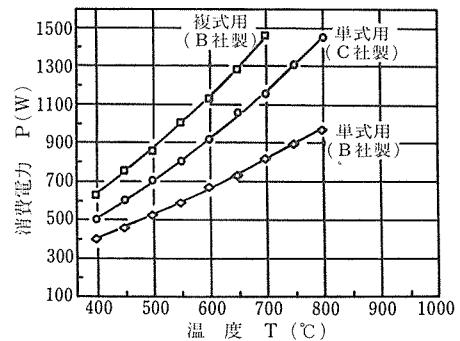


図8 試験機種別加熱炉の消費電力の比較(改造前)

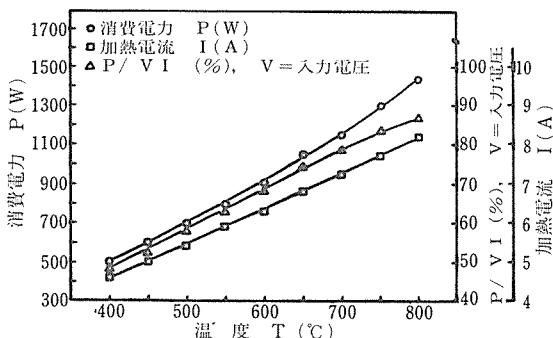


図6 単式用加熱炉の電気的特性

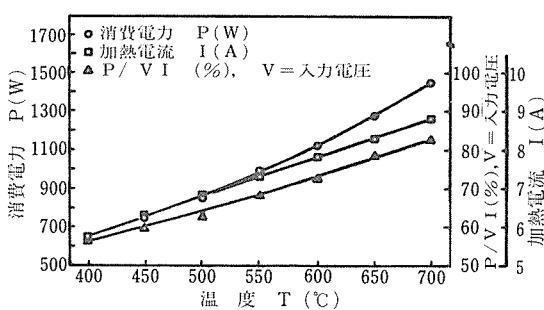


図7 複式用加熱炉の電気的特性

クリープデータシート作成に用いているクリープ試験機は、当研究所の仕様に基づいて数社の試験機メーカーより購入したものであるが、加熱炉や温度調整器な

消費電力低減の程度の目安として最高使用温度1150℃の直荷重式クリープ試験機がある。この試験機の加熱炉は、単式用と比べて炉芯構造が簡素で、断熱性に優れ、熱処理炉などで実績のあるセラミックファイバー⁴⁾⁵⁾を充填材に用いている。この炉の電気的特性を図9に示すが単式及び複式用と比べて消費電力が少なく、省エネルギーの観点から優れていることがわかる。例えば650℃において比較すると、単式では約700-1100W(図6、図8)、複式では約1300W(図7、図8)であるのに対して、直荷重式では約400Wである。

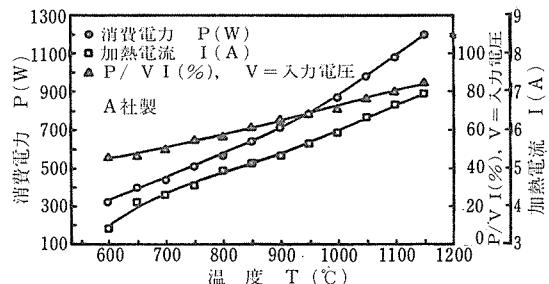


図9 直荷重用加熱炉の電気的特性

3 省エネルギー加熱炉の試作

前節の測定結果に基づき、在来型の単式クリープ試験機用加熱炉について、主として次の四点に着目して、図10に示すような改良を行った炉を試作した。

(1) 炉芯の外周の円筒型耐火煉瓦(かさ比重2.4)を切除く。

- (2) 上下部の半円形耐火煉瓦を高アルミナ質断熱煉瓦(かさ比重1.4)と取換える。
- (3) 充填材を焼結珪そう土(パーライト)からセラミックファイバー(シリカーアルミナ系)へ換える。
- (4) 中央部でより長い均熱部を得るために、耐熱炉芯管への電熱線の巻き方に充分な考慮を払う。

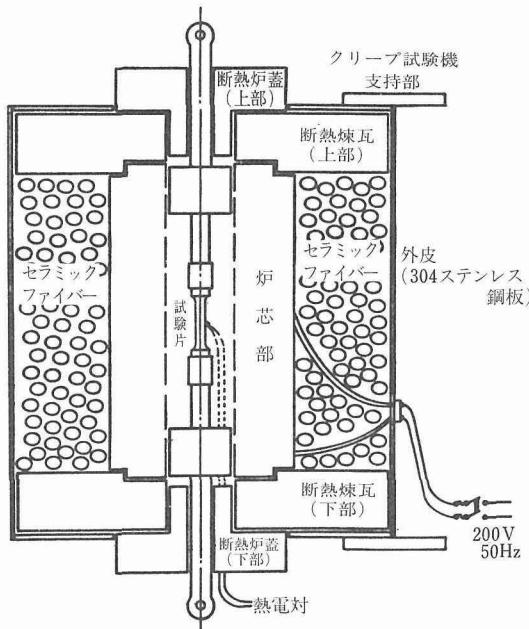


図10 省エネルギー型加熱炉の断面(模式図)

写真1に加熱炉の改造の過程及び試験機への取付け状態を示した。これらの改良により、加熱炉の重量は改造前の約40kgfから約25kgfへと約4割も軽減できた。このような加熱炉の軽量化は後述する省エネルギーに有効なばかりでなく、加熱炉の交換や試験作業における安全性や作業能率の向上に役立った。

改良前及び改良後の加熱炉について、600°Cからの冷却曲線を比較したものが図11である。温度が半減(600 → 300°C)するまでの時間は改造前の約200minから、改造後には約300minへと大幅に伸びており、断熱・保温性が改良されたことを示している。

このような省エネルギー型加熱炉への改造を材料試験機メーカー3社(A, B, C)へ5台ずつ依頼した。そして改良の前後における消費電力を比較すると図12のようであった。A社及びC社は前に述べたような改良を行ったが、B社では更に断熱効果を高めるために充填材に高温用と普通用のセラミックファイバーを層状にして、その間をアルミ箔で仕切っている。このよ

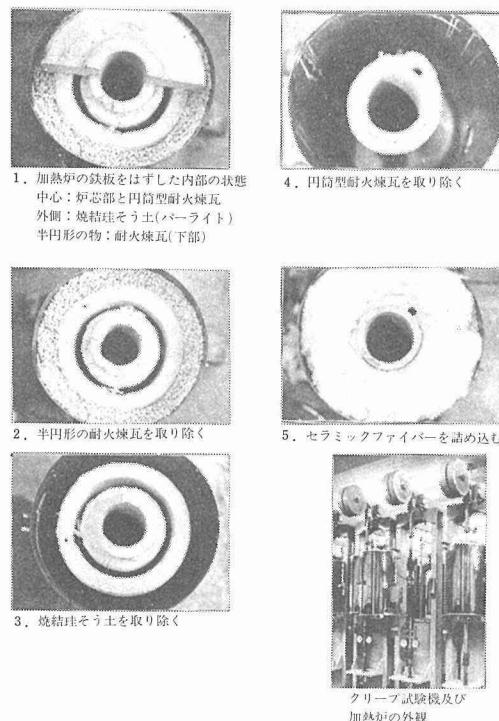


写真1 加熱炉の改造の過程(1~5)

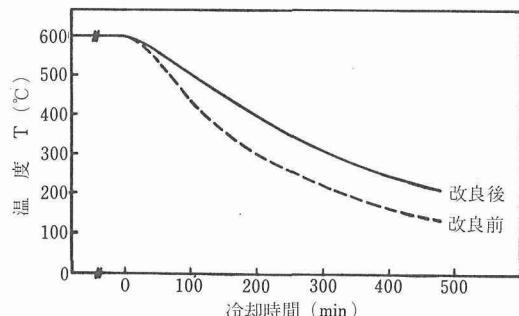


図11 単式用加熱炉の熱的特性の比較

うな改良により改造前と比べてA社及びC社では約40%, B社では約50%にも消費電力を削減できた。しかし、改造のためのコストはA社及びC社の方式に比べて、B社のものはその約3倍も要することから、改造の必要な試験機台数(約750台)や経済性を総合的に考慮してA社及びC社による方式が最もメリットが高いと判断した。

なお、750台の加熱炉が改良されることにより、熱放散が低減され、密閉式のクリープ試験室の熱バランスからいって、室温冷却用のエネルギーの低減がはから

れ、冷凍機の出力低減となり、結局、トータルな消費電力は改良前に比べて50%近くまで削減できることが期待される。

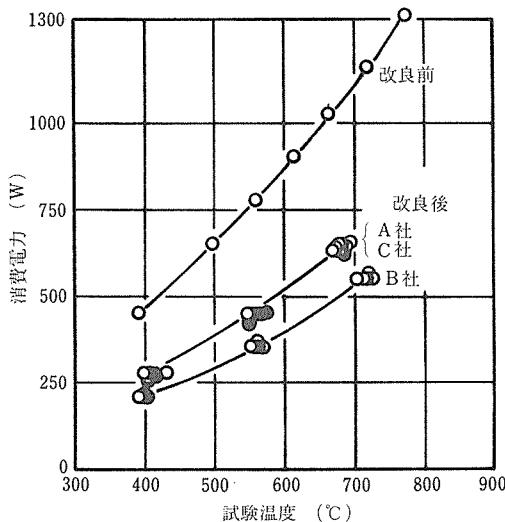


図12 試験温度と消費電力の関係(単式用、製造社別)

4 結 言

単式クリープ試験機用加熱炉の構造及び充填材に関する検討を行い、下記のような省エネルギー型加熱炉を開発し、消費電力を改造前の約60%に節約できた。そして波及的に冷凍機の出力低減もはかられるので、結局、トータルな消費電力は50%近くまで削減される

ことが期待される。

1) 炉芯の上下部にこれまで配置されていた半円形の耐火煉瓦、耐火用の炉蓋は取除き、断熱煉瓦と断熱用炉蓋に取換える。

2) 炉芯管と外皮との間の円筒型耐火煉瓦及び焼結珪そう土(パーライト)を取除き、充填材には保温効率の高いセラミックファイバーを用いる。

3) 電熱線による炉芯への巻線ピッチを再検討して、最適な温度分布が得られるようにした。

ここで開発された省エネルギー型加熱炉をプロトタイプとして、昭和57年度以降、3年計画で約750台の単式クリープ試験機の加熱炉を改造している。

謝 辞

省エネルギー型加熱炉の改造・試作に当たっては、(株)島津製作所、(株)東京衡機製造所及び東伸工業(株)の協力を得た。関係者各位にお礼申し上げる。

また、横井 信部長及び池田定雄主任研究官からは設計・試作の各段階において、有益なご助言をいただいたことを感謝します。

参 考 文 献

- 1) 横井 信: 材料, 22(1973), 188.
- 2) 横井 信, 池田定雄, 伊藤 弘, 馬場栄次: 鉄と鋼, 65(1979), 2076.
- 3) 横井 信ほか: 金属材料技術研究所研究報告集, 4(1983), 50.
- 4) 木村 勇: 金属, 50, No.7, (1980), 21.
- 5) 山下光雄, 若松 直: 鉄と鋼, 69(1983), 1961.

科学技術庁金属材料技術研究所

編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長 横 井 信

研究報告集 小 委 員 長 倉 部 兵 次 郎

委 員 清 水 義 彦

〃 迅 本 得 蔵

〃 萩 原 益 夫

〃 林 武 次 郎

〃 宮 地 博 文

〃 森 中 功

〃 八 木 晃 一

事 務 局 管理部企画課普及係

研 究 報 告 集 6

(昭和60年版)

昭和60年2月10日 印刷

昭和60年2月25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) 359-3841(代)
