

低放射化核融合炉構造材料における核変換元素の影響

原子力研究

第2研究グループ

山本徳和、永川城正、福澤安光、安藤 勉^{*1}、村瀬義治、八木晃一、白石春樹^{*2}

力学特性研究部

貝沼紀夫^{*3}

環境性能部

阿部富士雄^{*4}

精密励起場ステーション

野田哲二

平成8年度～平成12年度

要 約

原型炉以降の核融合炉の第一壁及びブランケットで使用される構造材料候補の最右翼である低放射化フェライト鋼について、中性子照射によって材料内に生成する核変換ヘリウムが惹起するヘリウム脆化に対する高温・長時間での耐性を調べた。種々の低放射化フェライト鋼に α 線照射でヘリウムを高温注入し、核融合炉環境でのヘリウム生成を模擬した試料を用いて照射後クリープ試験を実施した。実験に使用した全ての低放射化フェライト鋼が、873 Kを上限としたそれぞれの想定最高使用温度において、原型炉での最大蓄積量と考えられているヘリウム量(1,000 appm)を含む全てのヘリウム量レベルで、ヘリウム脆化に対する良好な耐性を示し、ヘリウムによるクリープ特性の有意な劣化や、粒界破壊の誘発は認められなかった。またヘリウム脆化のメカニズムに関する検討の結果、ヘリウムを粒内に効率よく留めて粒界への移動を妨げることがヘリウム脆化の抑制に繋がることが、ヘリウム脆化が粒界に存在するエネルギー的に安定でないヘリウム気泡の不安定成長によって引き起こされることを定量的に明らかにした。

1 緒 言

核融合炉では、炉を構成する機器が炉心プラズマからの高エネルギー中性子によって照射され、機器に使用されている種々の材料が誘導放射能を帯びる、いわゆる「放射化」と呼ばれる現象が起こる。この現象は環境安全性、廃棄物処理及び社会的受容性の観点から極めて重大であり、材料に生じる誘導放射能の低減化を図ることは、核融合炉開発における最重点課題のひとつに数えられている。とりわけ核融合エネルギーを電気エネルギーに変換できることをプラント規模で実証する使命を負う原型炉¹⁾以降の炉では、材料が実験炉レベルより遙かに高い線量で照射されることから、この問題の重要度は格段に増すものと考えられる。中でも第一壁やブランケットで用いられる構造材料は、プラ

ズマに最も近く、放射化が著しいために、その低放射化には格別の関心が払われている。一方、これらの材料は上で述べた高エネルギー中性子の重照射に代表される厳しい核融合炉環境下で健全性を維持し続ける必要があり、核融合炉の実用化のために原型炉以降を指向した高性能低放射化構造材料の開発が強く望まれている。

本研究は、核融合炉用先進構造材料である低放射化フェライト鋼等を研究対象とし、中性子による照射損傷の内、中性子と材料構成原子の核反応によって材料内部に発生する核変換元素が引き起こす特性変化、特に核変換ヘリウムによって惹起される可能性がある力学的特性の劣化(ヘリウム脆化)、に注目して、各材料に対する影響の程度を比較・検討・評価し、将来の原型炉用低放射化核融合炉構造材料の開発に寄与することを目的とする。併せて、合金設計に有益な指針を得るために、特性変化が起こるメカニズムの解明を目指す。このため本研究では、サイクロトロンによるイオン照射(α 線照射)でヘリウムを内部に注入し

^{*1} 退官

^{*2} 現在：原子力安全委員会

^{*3} 現在：アジアエンジニアリング株式会社

^{*4} 現在：評価ステーション

主要性能

1. 真空排気系
 - ・真空度(試験中): $< 5 \times 10^{-7}$ Torr
2. 加熱及び温度測定・制御系
 - ・試験温度: 573 K ~ 1073 K
 - ・均熱性: < 2 K (平行部+fillet部)
 - ・温度測定精度: ± 2 K
 - ・温度制御精度: ± 1 K
3. 荷重付加・測定系
 - ・最大付加荷重: 50 kg
 - ・荷重付加精度: ± 20 g
 - ・荷重測定精度: ± 20 g
4. 伸び測定系
 - ・最大測定伸び: 20 mm
 - ・伸び測定精度: 1 μ m
 - ・伸び測定感度: 0.1 μ m
5. データ記録系
 - ・コンピュータ: 温度、荷重、伸び、真空度のデータを任意の時間間隔(> 1 sec.)で取得
 - ・打点記録計: 温度、伸び

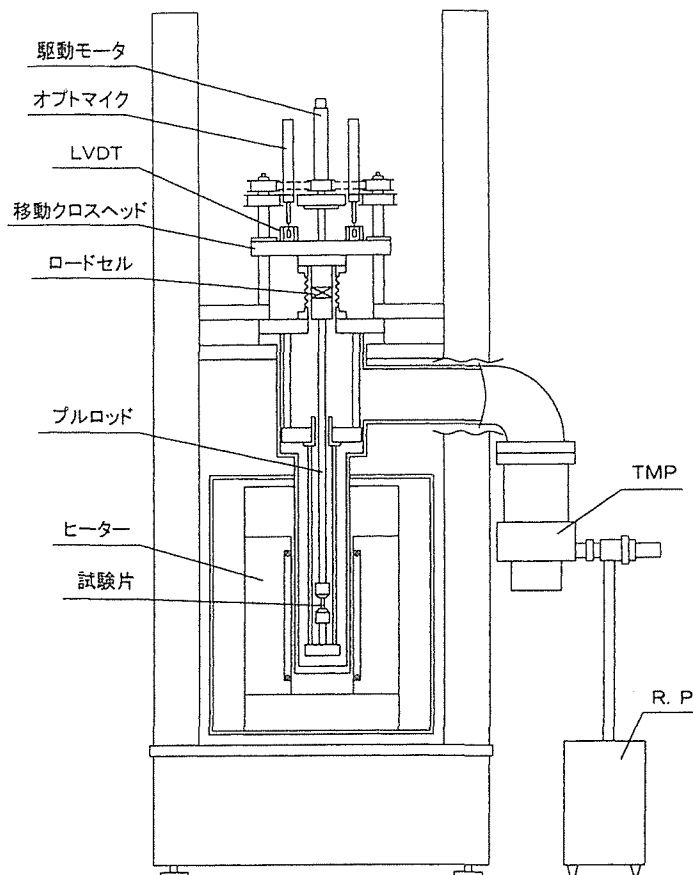


図1 電気機械サーボ・クローズドループ・フィードバック式クリープ試験機の概略図及び主要性能

て、核変換効果を模擬した試験片について、力学特性データを取得し、それぞれの材料の性能を比較・検討する。この際、ヘリウム脆化が発現し易いとされる長時間試験²⁻⁴⁾であるクリープ試験を実施する。また、破断試験片等に対して電子顕微鏡等を駆使した組織観察・分析を実施し、得られたデータと特性変化の相関を明らかにするとともに、現象を説明する理論モデルの構築を通して、核変換元素による特性変化機構の解明を試みる。

2 イオン照射微小試験片用クリープ試験装置の開発

2.1 装置開発の必要性

先にも述べたように、中性子照射を受けた材料では、核変換反応によって内部に発生するヘリウム等のガス元素が力学特性に大きな影響を与えることが知られている。この現象を調べるため、種々の原子炉照射、イオン照射やトリチウムトリック等の様々な手法を用いて研究が行われている。この中でイオン照射は、照射試料の放射化が小さい、実験パラメータの制御が比較的容易である、試料へのガス元素導入速度が大きく、加速試験ができる等の利点を持ち、有力な実験手段のひとつであるとされている。

ところがイオン照射では、一般に荷電粒子の材料中での

侵入深さが浅いために、特性評価に当たって、場合によっては厚みが数十 μ m という極めて薄い試験片を用いざるを得ず、信頼性の高い試験データを得るためには、使用する試験機に通常バルク材用のものにはない高い精度が求められる。特にクリープ試験においては、高温での長時間試験の間、常に高真空度を維持して酸化等による試験片の劣化を防ぐとともに、破断時間の応力依存性が高い場合などには、全試験期間を通して荷重変動を数十g以下に抑える必要が生じる。既存形式のクリープ試験機でこのような要件を満足するのは不可能であり、電子制御を利用した新しいタイプの試験機の開発が必要となる。

2.2 開発したクリープ試験装置の概要および性能

図1は開発したクリープ試験機の概略図を主要性能とともに示したもので、試験機の形式は電気機械サーボ・クローズドループ・フィードバック式となっている。なお、加熱系は試験片の均熱性を重視して外熱式にしてある。試験片にかかる荷重はロードセルで常時計測され、所定荷重からのずれに応じて発せられるPID信号に従って、駆動モータが移動クロスヘッドを動かすことにより荷重のずれが補正される。移動クロスヘッドの左右には差動トランス

Job No.: 149 T [K] : 919.4 ± 1.14 [2σ] Vac. [Pa] : 1.6e-05 ± 5.7e-06 [2σ]
 Sample : 7807-M10 σ [MPa] : 144.6 ± 0.50 [2σ]
 tr [sec.]: 74910
 er [%] : 27.02252

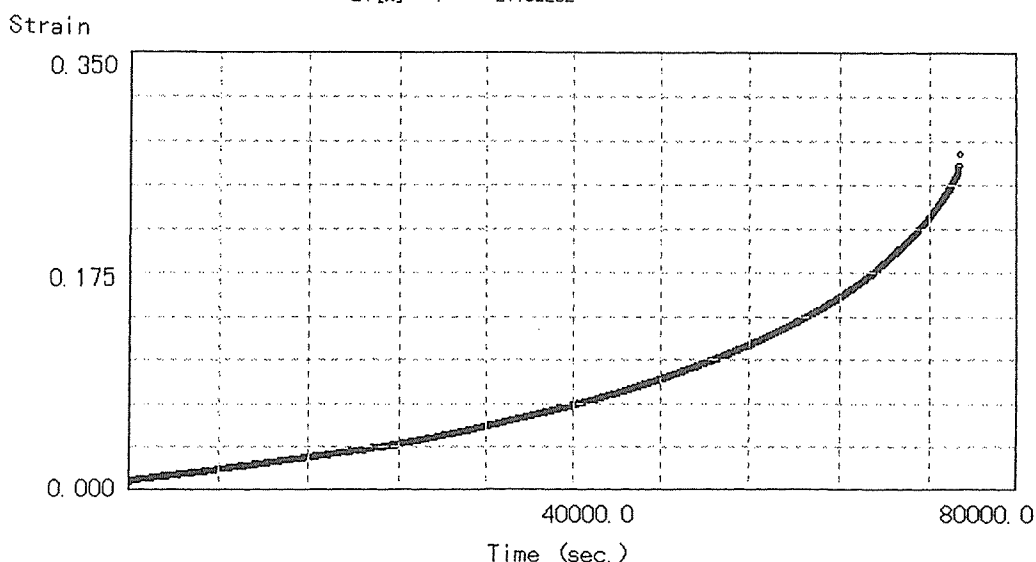


図 2 電気機械サーボ・クローズドループ・フィードバック式クリープ試験機によるクリープ試験の例

が配され、クロスヘッドが動いたときに発生する変位を PID 信号としてオプトマイクに入力し、それによってオプトマイクの内蔵モータが差動トランスのコアを元の位置に戻す方向に動作する。その際に、同じくオプトマイクに内蔵されるエンコーダが発するパルス信号を利用して試験片伸びが測定される。試験片、プルロード及びロードセル等は真空チャンバーに収納され、高真空に保持されることにより、正確な荷重測定が可能となり、かつ試験片に有意な断面減少をもたらす酸化が抑制される。試験機の監視およびデータ収集はコンピュータによって行われ、1台のコンピュータが4台の試験機を順次監視しつつ、温度、荷重、伸び、真空度のデータを集積する。

本試験機システムを使用して、Fe-Ni-Cr系オーステナイト合金および低放射化フェライト鋼のクリープ試験を実施した。なお試験片のゲージ部は、長さ10mm、幅4mm、厚み0.2~0.06mmであった。試験結果の一例を図2に挙げる。これらのクリープ試験においては、温度勾配が存在する中で正確な荷重測定を行えるようにロードセル出力を補償する回路を付加し、また冷却水流量を流量調整によって一定にする等のきめ細かな注意を払うことにより、試験中の荷重精度を概ね±20g以下にすることができた。また、試験片伸びに関して上で述べた手法を採用することによって、伸びの測定精度が1μmとなった。これらの値は、以前に我々がイオン照射微小試験片用に開発した直荷重型の試験機に比べて、荷重精度が約1/5、伸び測定精度が約1/10となっており、顕著な性能向上が見られる。更に破断

時間が千時間を超える試験を実施した場合でも、試験中の温度変動は±1℃以下に抑えられ、本試験システムを用いることによって、微小薄板試験片においてもバルク材の試験基準を満たすクリープ試験が実施できることが明らかとなった。

2.3 小 括

イオン照射材のクリープ特性を調べるために、図1に掲げる性能を有する新しい方式の微小薄板試験片用高精度クリープ試験機を開発した。

3 各材料の耐ヘリウム脆化特性の評価

3.1 はじめに

低放射化を指向した核融合炉構造材料の開発は1980年代後半より精力的に進められており、幾つかの候補材料が提案されている。その中で通常の耐熱フェライト鋼のMo、Nb添加をW、V、Taで置き換えた低放射化フェライト鋼は、工業的成熟度の観点から、特にヨーロッパ各国及び我が国において最も有力な材料として位置づけられている⁹⁾。低放射化フェライト鋼は、これ以外にも熱的性質に優れているほか、ボイド・スウェリングや照射下クリープが小さく、またヘリウム脆化に対しても優れた耐性を持っているとされている⁹⁾。ところが同材料の良好な耐ヘリウム脆化特性は、引張試験や曲げ試験などの短時間の試験で確認されただけであり、ヘリウムによる劣化が著しいとされる長時間試験²⁻⁴⁾はほとんど行われておらず、原型炉の開発

に向けて早期のデータ取得が望まれている。

本研究ではこの要請を受けて、標準的な低放射化フェライト鋼である F82H-IEA, F82H-PreIEA 及び、より高温での使用が期待できる 9Cr3WVTa の 3 種類の材料について、サイクロトロンでの α 線照射によってヘリウムを導入し、核融合炉での核変換効果を模擬した試験片を用いて、照射後（ヘリウム注入後）クリーブ破断試験を実施した。

3.2 F82H-IEA

3.2.1 実験方法

本実験の供試材は、IEA（国際エネルギー機関）の下での世界的なラウンドロビン試験⁷⁾の対象となった F82H-IEA (Fe-0.09% C-7.82% Cr-1.98% W-0.19% V-0.04% Ta-0.07% Si-0.1% Mn-0.003% P-0.001% S) で、日本鋼管株式会社において大型溶解（5 トン）されたものである。クリーブ試験片は、焼準（1313K, 2.4 ks）及び焼戻（1023K, 3.6 ks）を受けた厚み 25 mm の板材から、放電加工及び機械

研磨によって作製した。なお、これらの熱処理によって材料は平均粒径 113 μm の完全なマルテンサイト組織になっていた。作製されたクリーブ試験片の寸法形状を図 3 に示す。試験片の厚みが極めて薄いのは、後述するように、 α 線の侵入深さが小さいためである。

ヘリウム注入は金属材料技術研究所の材料照射専用小型サイクロトロンを用いて実施した。照射ターゲットの様式

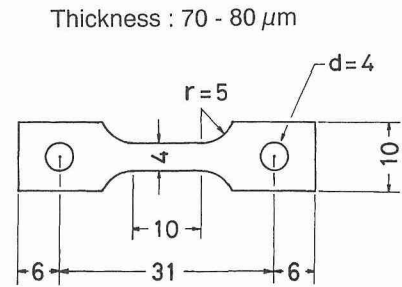
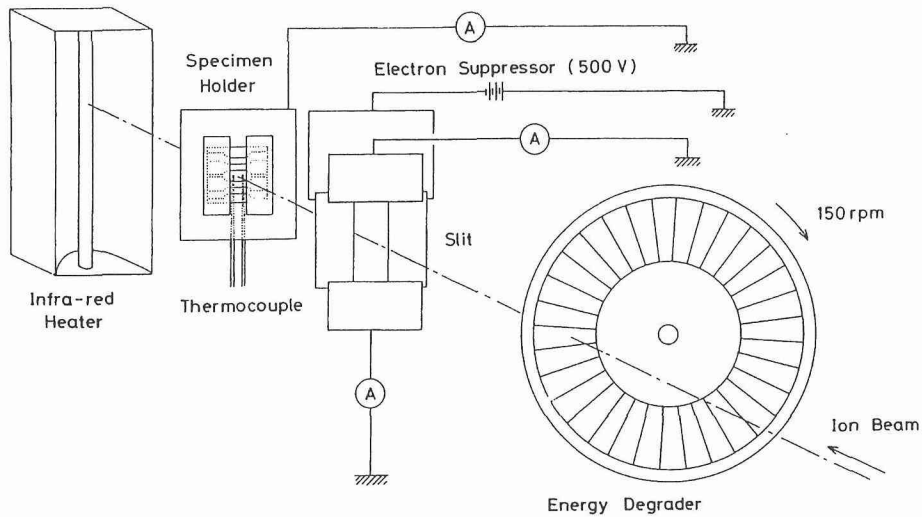


図 3 クリーブ試験片（寸法単位：mm）



典型的な Beam Profile

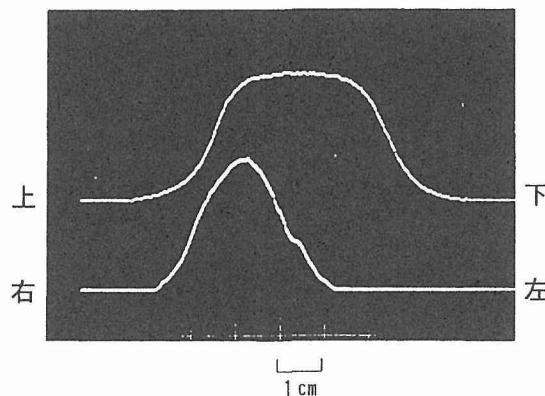


図 4 照射チャンバー内部模式図及び典型的なビーム・プロファイル

図と典型的なビームの空間強度分布を図4に示す。サイクロトロンからの α 線(20 MeV)は、回転する32枚の厚みの異なるAl箔からなるエネルギー減衰器に通過することによって、エネルギーを0 MeVから20 MeVまで変化させられた後に試験片に照射され、4枚の試験片の厚み方向全体にヘリウムが均一に導入される。なお、20 MeVの α 線の試料への侵入深さはSRIM96コードで⁸⁾82.5 μm と評価され、この値から上述の試験片厚みを決定した。また、縦及び横方向の均一性はビームを走査させることによって達成される。実験中の試料温度は照射部の中央に置かれたダミー板に点溶接した2対のK熱電対で常時測定され、照射中のビーム揺動に由来する所定温度からのずれは、試料後方に配された応答速度の速い赤外線ランプヒーターによって補償される。

試料へのヘリウム注入を実施した温度は、F82Hの最高使用温度である823 Kで、ヘリウム注入速度 $1.1\sim 1.4\times 10^{-3}$ appm/sで、注入ヘリウム量が100 appm及び300 appmになるまで照射を行った。照射中の温度変動は6 K以下であり、左右の熱電対の温度差は15 K以下であった。

注入後クリープ試験はヘリウム注入と同じ823 Kで、上記「2.」で詳述したクリープ試験機を用いて真空中で行い、破断時間が概ね4 Msまでのデータを得た。なお、試験中の応力変動及び温度変動は、それぞれ ± 1 MPa および ± 1 K以下であった。また、クリープ特性に対するヘリウムの効果を明らかにすることを目的として、ヘリウムは注入されていないが注入材と同じ履歴を持つコントロール材も同様のクリープ試験に付した。これらの試験の破断材は全て走査型電子顕微鏡(SEM)による破面観察に供せられ、破断モードに及ぼすヘリウムの効果が調べられた。

3. 2. 2 実験結果及び考察

図5は100 appmと300 appmの二つのヘリウム注入レベルにおいて、ほぼ同じ応力でクリープ試験を行ったヘリウム注入材とコントロール材のクリープ曲線を比べたものである。図から分かるように、100 appm注入の場合は両者の間に差はないといえるが、300 appmではヘリウムによって破断時間が長くなっている。同様の傾向はクリープ破断線図(図6)においても認められ、得られたデータポイントから判断する限り、ヘリウムの導入によって破断時間が約5倍になっている。表1はクリープ破断時間を付加応力についての指数則(破断時間 \propto 付加応力 $^{-n}$)で整理したときの指数を掲げたものである。それぞれの注入レベルにおいて注入材とコントロール材の値がほぼ一致しており、このことはヘリウムによって破断機構が影響されなかったことを示唆している。なお表1の数値から計算すると、300 appm注入のようにクリープ破断時間の応力依存性が高い場合は、荷重精度が ± 100 gであっても本実験の応力範囲で破断時間に約3倍の誤差を生じ、微小薄板試験

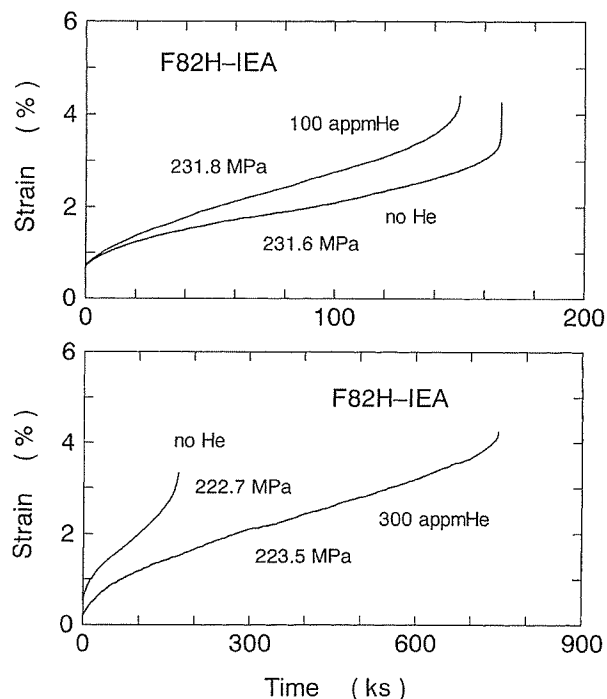


図5 F82H-IEAのヘリウム注入材($C_{He}=100, 300$ appm)と対応するコントロール材の823 Kクリープ曲線の比較

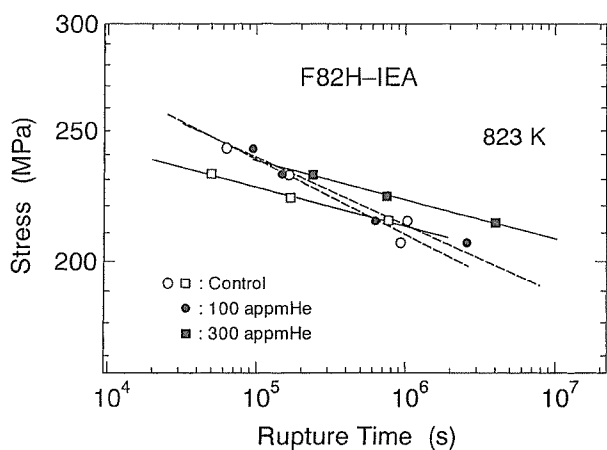


図6 F82H-IEAのヘリウム注入材及びコントロール材のクリープ破断線図

片の実験には「2.」で述べたような高精度試験機の開発が必要であることが分かる。

前段で述べたように、実験データ点で比較する限り、300 appm注入においてはヘリウムによって破断時間が約5倍に延長したことが見て取れる。通常の場合、5倍の差は十分に大きなものであり、有意であると考えられるが、本実験のようにクリープ破断時間の付加応力依存性が大きいとき(表1参照)は、応力の僅かな違いによって破断時間が大きく異なるので、5倍という差が意味を持つか否かは即

断できない。そこで、この違いが真に意味を持つものかどうかを判断するために統計学的手法で解析を行った。具体的には「該当するデータを回帰して得られた破断時間の推定値と、対応する別のデータセットの破断時間の実験値が一致する。」(例えば、「ヘリウムを 300 appm 含む試片の試験結果を回帰して得られた破断時間推定値と、同じ実験条件で得られた同コントロール試片の破断時間実測値が一致する。))を帰無仮説として、t 検定を実施した。表 2 はその結果をまとめたものである。表中の数字は帰無仮説が棄却される有意水準(実測値と推定値が一致しないと判断が誤っている確率)の最大値を示している。ここで問題にしたヘリウムを 300 appm 含む試片と同コントロール試片については、どの場合でも有意水準最大値が 5~10% であるので、これら 2 者の差があることは統計学的に確認されたと見なせる。差異の原因については、300 appm ヘリウム含有試験片においては結晶粒内に微細なヘリウム気泡な

いしはクラスターが析出し、転位運動の障害になったものと考えられる。

一方クリープ破断伸びに関しては、図 7 に示されるごと

表 1 F82H-IEA の He 注入試片及びコントロール試片の 823 K における破断時間クリープ指数則 ($t_r \propto \sigma^{-n}$; $ln t_r$ [sec.] = $A - n ln \sigma$ [MPa]) 定数

He 注入量	試験片の種類	A	n
100appm	He 注入材	121	19.9
	コントロール材	110	17.9
300appm	He 注入材	201	34.6
	コントロール材	198	34.4

表 2 F82H-IEA の He 含有試片及びコントロール試片のクリープ破断時間に関する t 検定における最大有意水準

実 測		推 定 (回 帰 式)			
		100ppm		300ppm	
		He含有試片	コントロール試片	He含有試片	コントロール試片
100appm	He 含有試片	> 50 %	> 50 %	20 %	10 %
		50 %	> 50 %	20 %	10 %
		30 %	> 50 %	5 %	40 %
		50 %	20 %	10 %	> 50 %
	コントロール試片	> 50 %	> 50 %	40 %	10 %
		> 50 %	> 50 %	20 %	10 %
		> 50 %	30 %	5 %	30 %
		20 %	40 %	5 %	20 %
300appm	He 含有試片	40 %	30 %	> 50 %	10 %
		10 %	5 %	40 %	5 %
		5 %	2 %	> 50 %	10 %
	コントロール試片	5 %	5 %	5 %	> 50 %
		5 %	10 %	5 %	40 %
		> 50 %	> 50 %	5 %	> 50 %

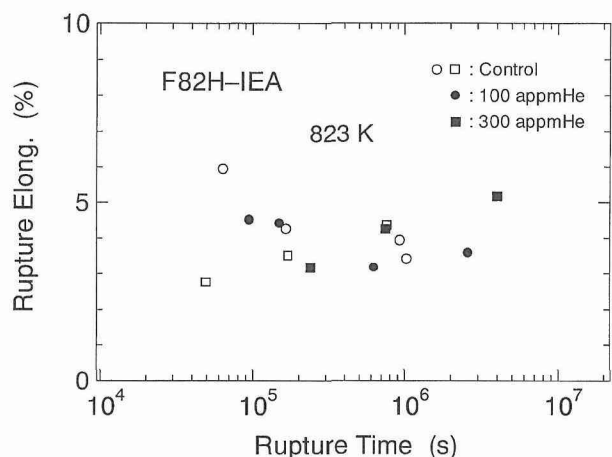


図 7 F82H-IEA のヘリウム注入材及びコントロール材におけるクリープ破断伸びと破断時間の関係

表 3 823 K でクリープ破断した F82H-IEA の He 注入材及びコントロール材の平均クリープ破断伸び

He 注入量	注入材 (%)	コントロール材 (%)
100appm	3.9 ± 1.3	4.4 ± 2.2
300appm	4.2 ± 2.0	3.5 ± 1.6

± : 2σ 信頼限界

く、100 appm 注入材、300 appm 注入材及びそれらのコントロール材ともデータ点のばらつきが大きいが、平均値で比べれば表 3 に掲げるとく値に有意差はなく、ヘリウムの影響は認められなかった。

次にクリープ破断面の SEM 観察結果について記す。ヘリウム脆化は、材料中での溶解度が低く、粒界との親和性の高いヘリウムが粒界に凝縮することによって引き起こされる一種の粒界脆化である。そこでヘリウム脆化が実際に起こったかどうかを判定するに当たっては、ヘリウムの導入によって粒界破壊が誘発ないしは促進されたか否かを調べるのが重要である。このような目的で行った F82H-IEA のクリープ破断試験片の破面観察の典型例を図 8 に示す。この例を含めて、ヘリウム注入量に拘わらず全てのヘリウム注入材及びコントロール材が同図に示されるように百パーセント粒内延性破壊を呈しており、ヘリウムによる粒界破壊の誘発は見られなかった。観察された破壊形態はナイフ・エッジ型 (図 8 の左の 2 図) 及びディンプル型 (同図の右の 2 図) に大別される。このうちディンプル型破面の割合を図 9 に、またその平均値を表 4 に示す。これら二つの破壊形態の量比についてもヘリウムの影響は認められず、過去に実施されたフェライト鋼のクリープ試験や引張試験で幾つかの報告^{9,10)}があったヘリウムによる

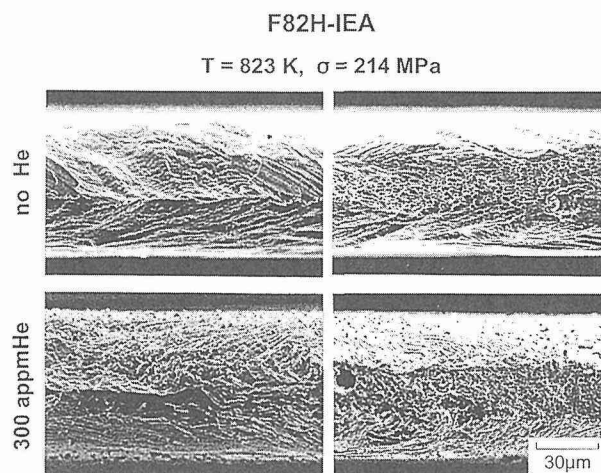


図 8 823 K でクリープ破断した F82H-IEA の破面; 上図: コントロール材 (破断時間: 770 ks)、下図: ヘリウム注入材 (破断時間: 4.02 Ms)

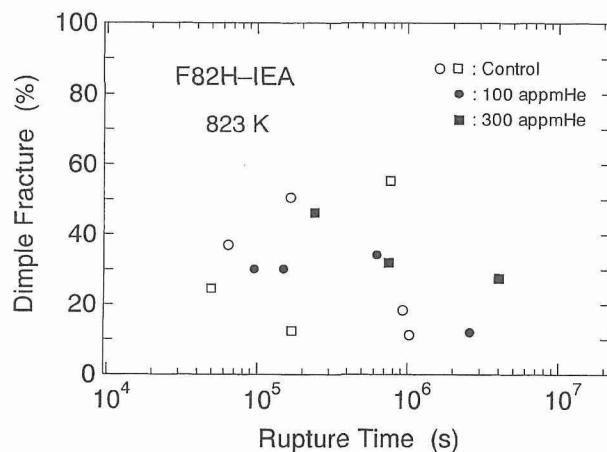


図 9 クリープ破断した F82H-IEA のヘリウム注入材及びコントロール材におけるディンプル破面率を破断時間の関係

表 4 823 K でクリープ破断した F82H-IEA の He 注入材及びコントロール材のクリープ破断面に占めるディンプル破断率平均値

He 注入量	注入材 (%)	コントロール材 (%)
100appm	26 ± 20	29 ± 36
300appm	35 ± 20	31 ± 44

± : 2σ 信頼限界

ネッキング傾向の抑制もなかった。

3.2.3 小 括

国際エネルギー機関で核融合炉構造材料参照材に選定され、世界的規模で研究が進められてきた代表的な低放射化フェライト鋼である F82H-IEA の耐ヘリウム脆化特性を調べることを目的として、ヘリウム注入後クリープ試験を実施した。得られた主な結果は以下の通りである。

1) F82H-IEA は、同鋼の最高使用温度である 823 K において、ヘリウム注入量が 300 appm に至るまでクリープ破断強度及び破断伸びの劣化がないことが明らかとなった

2) クリープ破断した試験片に対する破面観察の結果、ヘリウム含有材も対応するコントロール材も完全な粒内延性破壊で破断が起っており、ヘリウムによる粒界破壊の誘発がないことが分かった。

3.3 F82H-PreIEA

3.3.1 実験方法

F82H-IEA と同じく大規模 (5 トン) 溶製された F82H-PreIEA (Fe-0.1% C-7.5% Cr-2.1% W-0.18% V-0.03% Ta-0.09% Si-0.07% Mn-0.003% P-0.003% S) を用いて、「3.2.1」で詳述した実験方法を踏襲し、高濃度ヘリウム注入後にクリープ試験を行った。

供試材に加えた熱処理は同鋼の標準熱処理 (1313 K, 2.4 ks+1013 K, 7.2 ks) で、この処理により供試材は約 24 μ m の結晶粒径を持った完全なマルテンサイト組織になっている。試験片へのヘリウムの導入は、前節と同じくサイクロトロンでの α 線照射を利用して、本材料を核融合炉環境で使用するときの上限温度であるとされる 823 K で実施した。ヘリウム注入速度は 1.5×10^{-3} ppm/s で、注入量は 1,000 appm であった。この量は典型的な核融合原型炉¹⁾でブランケット交換時までに蓄積される最大ヘリウム量に相当する。ヘリウム注入後クリープ試験では、試験温度を注入温度と同じ 823 K とし、破断時間 \sim 4 Ms (約 1,000 時間) までの長時間データを収集した。なお、照射中等の熱履歴の効果を補償し、ヘリウム効果を正確に評価するために、ヘリウム注入材と同じ熱履歴を持つ非照射材であるコントロール材に対してもクリープ試験を実施した。破断試験の破面はヘリウムによる粒界破壊の有無を調べるために SEM で観察された。

3.3.2 実験結果及び考察

図 10 は上記のようにして得られたクリープ試験結果の一例で、概ね等しい付加応力の下で得られたヘリウム注入材と非注入材のクリープ曲線が描かれている。また、図 11 には本実験での全ての試験結果がクリープ破断線図としてまとめてある。これらの図から分かるように、クリープ破断時間ないしは破断強度については、ヘリウム注入材とコントロール材の間に差異があったとは言い難い。表 5 は、図 11 に描かれたデータを破断時間の応力指数則 (破断時

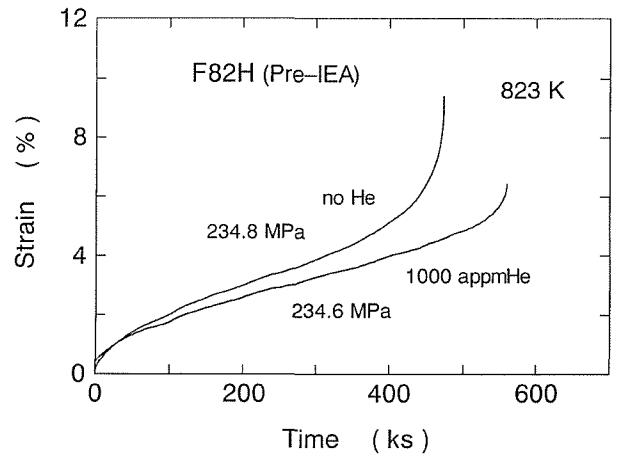


図 10 F82H-PreIEA のヘリウム注入材 ($C_{He}=1,000$ appm) と対応するコントロール材の 823K クリープ曲線の比較

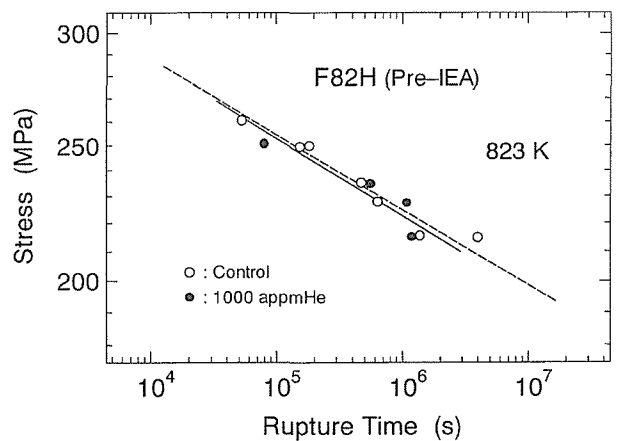


図 11 F82H-PreIEA のヘリウム注入材及びコントロール材のクリープ破断線図

表 5 F82H-PreIEA の 1,000 appm He 注入試片及びコントロール試片の 823 K における破断時間クリープ指数則 ($t_r \propto \sigma^{-n} : \ln t_r [\text{sec.}] = A - n \ln \sigma [\text{MPa}]$) 定数

試験片の種類	A	n
He 注入材	111	18.1
コントロール材	115	18.6

間 \propto 付加応力 $^{-n}$) で整理して、最小二乗法で算定した定数を示したものである。図 11 中の直線は、この解析結果をもとに描かれている。表 5 に記されたように、注入材とコントロール材の定数はほぼ一致しており、本実験の範囲内ではヘリウムによるクリープ破断時間の低下はなかったと結論できる。

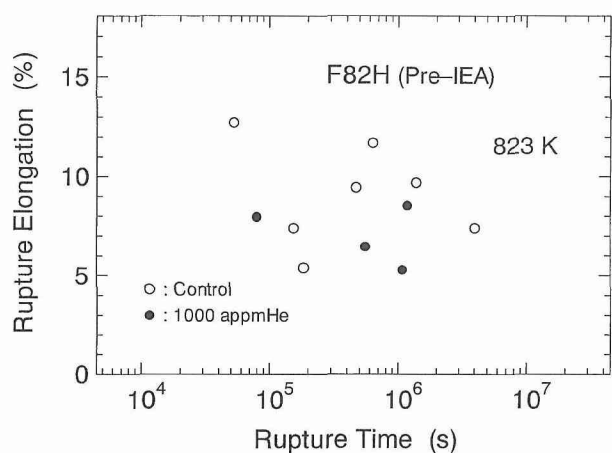


図 12 F82H-PreIEA のヘリウム注入材及びコントロール材におけるクリープ破断伸びと破断時間の関係

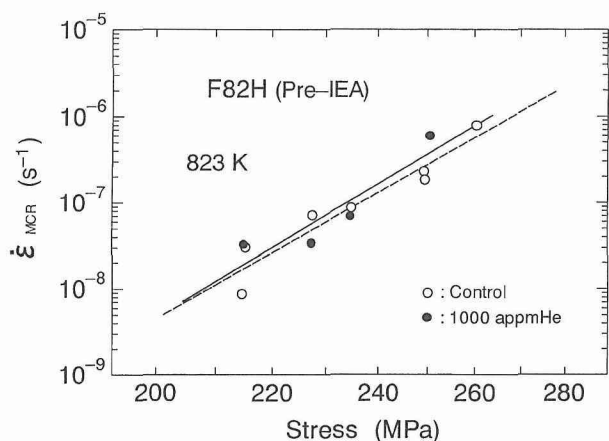


図 13 F82H-PreIEA のヘリウム注入材及びコントロール材における最小クリープ速度と付加応力の関係

同様のことはクリープ破断伸びについても言える。図 12 には破断伸びを破断時間に対してプロットした図が掲げているが、注入材、コントロール材とも破断伸びが破断時間に対して明確な依存性を示していない。このためヘリウムの効果について判断するのは困難であるが、破断伸びの平均値を比較したところ、注入材、コントロール材の伸びの値は、 $7.5 \pm 2.9\%$ 及び $9.1 \pm 5.2\%$ ($\pm 2\sigma$ 信頼限界) となり、平均破断伸びは 2σ の範囲で互いに重なり合っていて、有意差は認められなかった。

図 13 及び表 6 には最小クリープ速度に関する実験結果及び解析結果が示してある。図 13 のプロットや表 6 の最小クリープ速度の応力指数則の定数に関する統計解析結果から分かるように、最小クリープ速度についてもヘリウム注入材とコントロール材で違いがなく、ヘリウムの導入によって最小クリープ速度が大きく変化することがなかったことが見て取れる。

クリープ破断した試験片の破面形態を SEM で観察した

表 6 F82H-PreIEA の 1,000 appm He 注入試片及びコントロール試片の 823 K における最小クリープ速度のクリープ指数則 ($\dot{\epsilon}_{\min} \propto \sigma^m : \ln \dot{\epsilon}_{\min} [1/\text{sec.}] = B + m \ln \sigma [\text{MPa}]$) 定数

試験片の種類	B	m
He 注入材	-123	19.5
コントロール材	-117	18.4

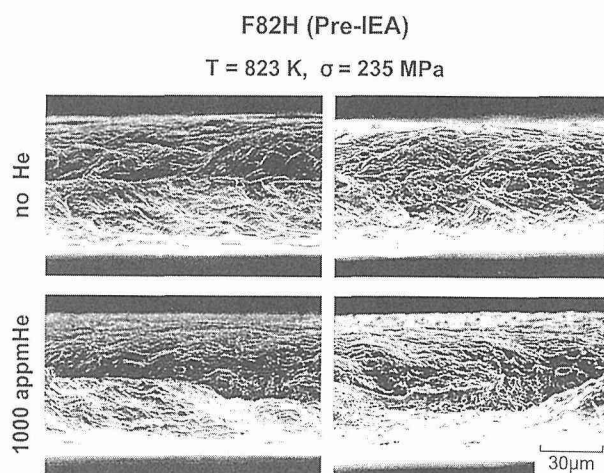


図 14 クリープ破断した F82H-PreIEA のヘリウム注入材 (下図: $t_r=559$ ks) 及びコントロール材 (上図: $t_r=473$ ks) で見られる破壊様式

ときの典型的な観察結果を図 14 に示す。コントロール材、ヘリウム注入材ともナイフ・エッジ型 (左上図及び左下図)、ディンプル型 (右上図及び右下図) の双方の形態が認められるが、何れにせよ破断が 100% 粒内延性破壊で起こっており、ヘリウムによる粒界破壊の誘発は全く観察されなかった。

3.3.3 小 括

核変換ヘリウムが低放射化フェライト鋼の高温・長時間力学特性に及ぼす影響を調べることを目的として、標準的な低放射化フェライト鋼のひとつである F82H-PreIEA を用いて、核融合原型炉で想定される条件 (ヘリウム濃度: 1,000 appm、使用温度: 823 K) を模擬した高温ヘリウム注入後クリープ試験を実施した。以下に列記するように、同鋼は本実験の範囲内 (破断時間: 約 1,000 時間まで) で高温ヘリウム脆化に対して良好な耐性を示した。

- 1) 高温 (823 K) で高濃度のヘリウム (1,000 appm) が注入されたにも拘わらず、クリープ特性には有意な劣化は認められなかった。
- 2) クリープ破断面はヘリウムの導入後もコントロール材

と同様に完全な粒内延性破壊を呈しており、ヘリウムによる粒界破壊の誘発は皆無であった。

これらの結果は、低放射化フェライト鋼が核融合炉照射環境で高温長時間に至るまで高い耐ヘリウム脆化特性を維持しうる可能性を示唆するものであり、同鋼が原型炉用材料として有望であることを示している。

3.4 9Cr3WVTa

3.4.1 はじめに

「3.1」でも述べたように、低放射化フェライト鋼は耐照射性や熱的特性に優れ、また冷却材との両立性が良好である等の長所を備えており、原型炉以降の核融合炉において第一壁/ブランケット構造材料の有力候補となっている。しかしながら同鋼は高温クリープ特性をはじめとした耐熱性に難があり、核融合発電に軽水炉発電やCO₂回収型火力発電などの他の低CO₂放出型大規模発電と競合しうる経済的を持たせるためには、使用できる温度を高めることが必要とされている。

そこで本研究では、成分調整によってF82H-IEAやF82H-PreIEAよりも耐熱性を高め、溶解材としては最も耐熱性に優れると思われる材料を用いてヘリウム注入後クリープ試験を行い、耐ヘリウム脆化特性を調べた。

3.4.2 実験方法

実験に使用した材料は、当研究所で開発された9Cr3WVTa鋼(Fe-0.17C%-9.2Cr%-3.1W%-0.16%V-0.10%Ta-0.007%B-0.008%O-0.003%N)である。同材料は高純度素材から高周波真空溶解によって17kgインゴットとして溶製され、熱間鍛造及び熱間圧延を経た後に冷間圧延と中間焼鈍を繰り返して、0.9mm厚の板材に加工された。クリープ試験片は、この板材から図3の形状に打ち抜かれ、表面及び側面の機械研磨によって表面状態が整えられた。最終熱処理は焼準(1373K, 1.8ks)及び焼戻(1073K, 3.6ks)で、試験片に対してこの処理を施すことにより、結晶粒径約27μmの完全なマルテンサイト組織にしてある。本供試材は、この状態で良好な高温クリープ強度と低温衝撃特性を両立させており、また他の鋼種に比べて照射硬化も小さくなっている¹²⁾。

ヘリウム注入はF82H-IEA及びF82H-PreIEAのときと同じく、サイクロトロンを利用してα粒子を試験片に打ち込むことによって行い、注入速度 1.6×10^{-3} appm/sで約100ppmのヘリウムを導入した後にクリープ試験を実施した。なお、α線照射温度及びクリープ試験温度は共に873Kであり、標準的な低放射化フェライト鋼であるF82H-IEAやF82-PreIEA実験温度より50K高くなっている。

3.4.3 実験結果

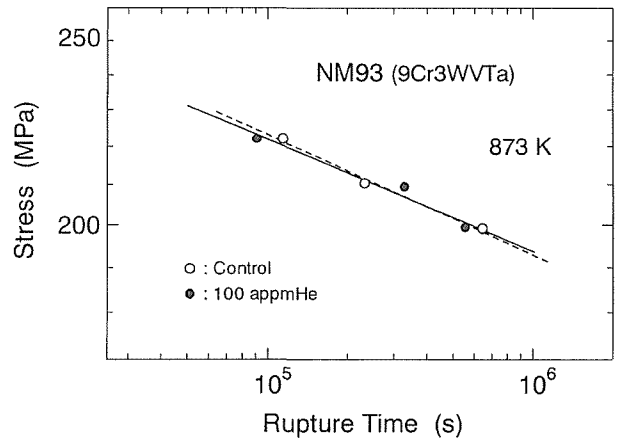


図 15 9Cr3WVTaのヘリウム注入材及びコントロール材のクリープ破断線図

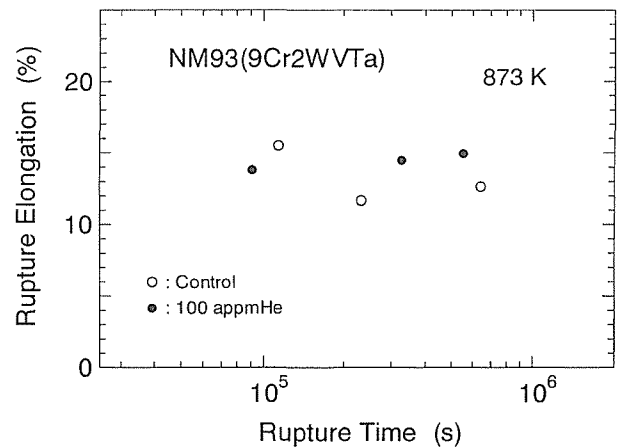


図 16 9Cr3WVTaのヘリウム注入材及びコントロール材のクリープ破断伸びと破断時間の関係

得られたクリープ試験の結果を、ヘリウムは含まないがヘリウム注入材と同じ熱履歴を加えたコントロール材のデータと共に、図15及び図16にまとめる。これらの図には、より低温で試験を行ったF82H-IEA及びF82H-PreIEAで見られたのと同様の状況が観察され、9Cr3WVTaについては873Kにおいてもヘリウムによるクリープ特性の有意な低下は認められず、同鋼がヘリウム脆化に対して優秀な耐性を有することを示唆する結果が得られた。

3.4.4 小括

本実験では高温での使用が期待される低放射化フェライト鋼9Cr3WVTaの100 appmヘリウム注入材のクリープ試験を873Kで実施し、同鋼のクリープ破断強度及び破断伸びがヘリウムによって低下しないことを明らかにした。

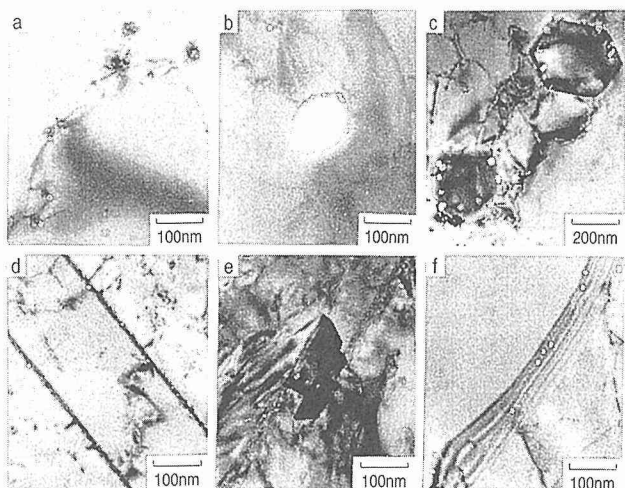


図 17 ヘリウム注入後クリープ破断した Fe-25% Ni-15% Cr 合金中のヘリウム気泡; a), b), c): 析出物上の気泡、d): 双晶上の気泡、e), f): 粒界上の気泡

4 ヘリウム脆化の抑制と機構解明

4.1 安定ヘリウム気泡

「3.2.2」で言及したように、ヘリウムは材料中での溶解度が極めて低いため、特に高温においてはヘリウム原子が互いに凝集し、図 17 に示されるような、内部にヘリウム原子を含む空洞（これを「ヘリウム気泡」と言う）を形成する。そこで本研究では、クリープ試験で破断したヘリウム含有試験片を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察して得られたヘリウム気泡のサイズ分布を元に、ヘリウム脆化についての理論的検討を展開した。このような手法においては、先ず第一段階として個々の気泡の安定性について考察することが重要である。従来は観察している気泡がクリープ試験で応力がかかっている状況下で安定であったものとして解析を実施してきたが、実際には破断時に付加応力がゼロとなる応力緩和が起こり、気泡がこの新しい条件下で安定状態に移行するため、気泡からの原子空孔が放出される。本研究ではこの事実を反映して、気泡が応力緩和後の安定状態にあるとして計算を実施し、種々の検討を行った。計算に使用した組織データを取得した試験片のリストを表 7 に掲げる。試験温度以外の実験パラメータが広範囲に渡っていることが見て取れる。

ヘリウム気泡の安定状態は気泡の成長速度式を利用することによって求めることができる。すなわち成長速度がゼロになるときが、気泡の自由エネルギー曲線の極小及び極大点に相当し、極小点に当たるときは気泡が安定状態にあることを意味し、更に極小点の一つしかない場合には平衡状態にあることになる。この際に必要なことは成長速度を正確に評価することである。この点に関して我々は、上記で述べた応力緩和の問題以外にも、高圧力状態のヘリウム気泡に対しても適応できる Lenard-Jones ポテンシャル型の剛体球状態方程式を採用し、かつ近似式等を用いないコ

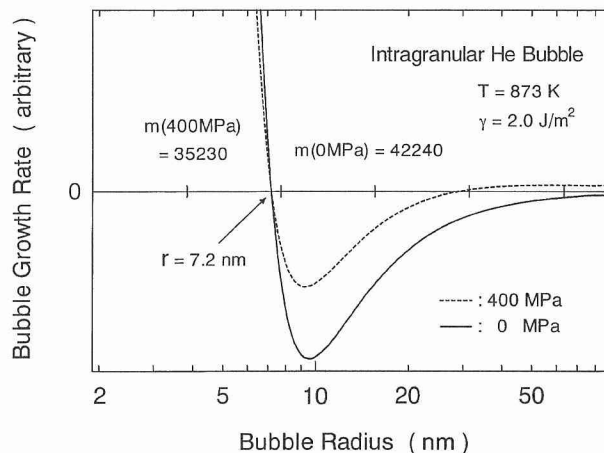


図 18 数値計算で求めた粒内ヘリウム気泡成長速度の気泡半径依存性

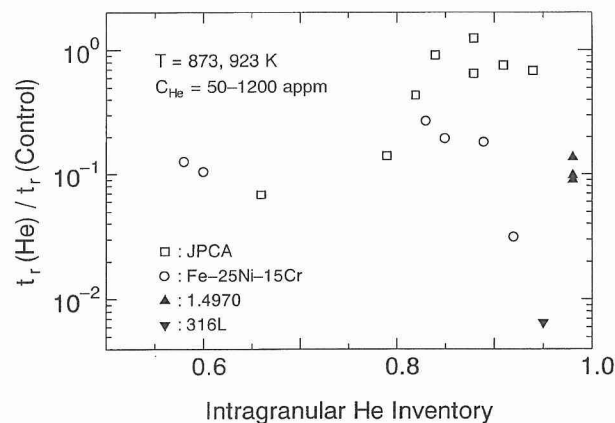


図 19 ヘリウム注入材とコントロール材のクリープ破断時間比と粒内ヘリウム保持率の関係

ンピュータの数値計算で直接成長速度を計算する方法を開発し、この方法で気泡成長速度を精度よく評価した。

4.2 ヘリウムの粒内捕獲と材料のヘリウム脆化特性

図 18 は、上記で述べた応力緩和を考慮したときと考慮しなかったときで、成長速度及び気泡内のヘリウム原子数がどの程度異なるかを例示したものであり、半径が 7.2 nm の粒内気泡について評価してある。図中の曲線は気泡成長速度の気泡半径依存性を示しており、当然のことながら応力緩和がある場合とない場合で曲線形状が異なっている。それぞれの曲線で成長速度が正の値から負の値に変化する点で気泡は安定となる。図から分かるように、半径 7.2 nm の気泡内に含まれるヘリウム原子数は、応力緩和がないとき、すなわち 400 MPa の応力が印可されているときは 35,230 個であるが、応力がゼロのときには 42,240 個と算定され、大きな相違が生ずる。前節で述べたように、本研究では後者の考え方を採用し、この条件下で求めた個別の気泡についての原子数を総計することにより、粒内及び粒界

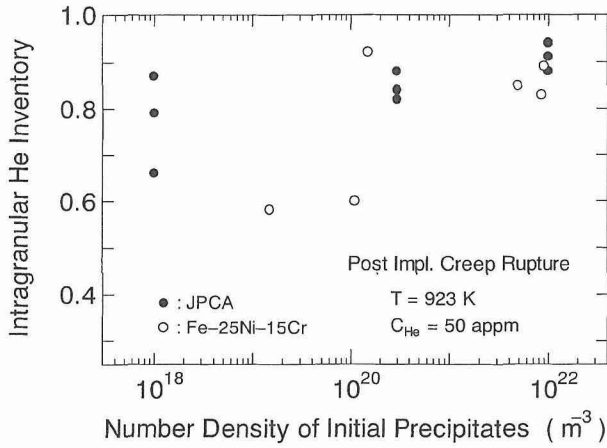


図 20 粒内ヘリウム保持率と粒内初期析出物の数密度との関係

でのヘリウムの存在比を求めた。

このようにして導出したヘリウムの粒内保持率を横軸に、ヘリウム注入材とコントロール材の破断時間比を縦軸にプロットしたのが図 19 である。図示されているそれぞれの合金について、ヘリウム粒内保持率が大きいほどヘリウムによる破断時間の低下が小さくなる傾向があることが分かる。このことは、ヘリウムの粒内捕獲を促進することによって、材料のヘリウム脆化に対する感受性の抑制が期待できることを示唆している。従って材料の性能改善のためには、高い粒内保持率が何によって達成されているかを明らかにすることが重要である。

以前から TEM の定性観察によって粒内析出物上にヘリウム気泡が数多く生成していることが分かっており、これが粒内保持率を高めている可能性がある。この仮説を確かめるために、粒内析出物とヘリウムの粒内保持率の関係を調べた。結果を図 20 に示す。図に見られるように、粒内析出物密度が大きいほどヘリウムの粒内捕獲率が高い傾向にあり、上記の推論が検証された。この結果は、粒内析出物のような強力な気泡捕獲場所の粒内高密度分散が、耐ヘリウム脆化特性の改善に寄与しうることを示唆するものである。

上でも述べたように、粒内析出物のヘリウム気泡捕獲によってヘリウムの粒界への移動が妨げられ、ヘリウム脆化の低減化に寄与するであろうことは、過去においても定性観察レベルでは視認されていた。しかしながら、我々がやって行った応力緩和を考えない計算では図 19 や図 20 に描かれたような明確な傾向は認められず、定量的には確認されていなかった。今回実施した応力緩和を考慮した計算を通して、実験結果をより明快に説明できるようになり、評価方法に改善が見られた。

4.3 粒界臨界ヘリウム気泡とヘリウム脆化

図 21 はヘリウムによって誘発された粒界破壊の例を表

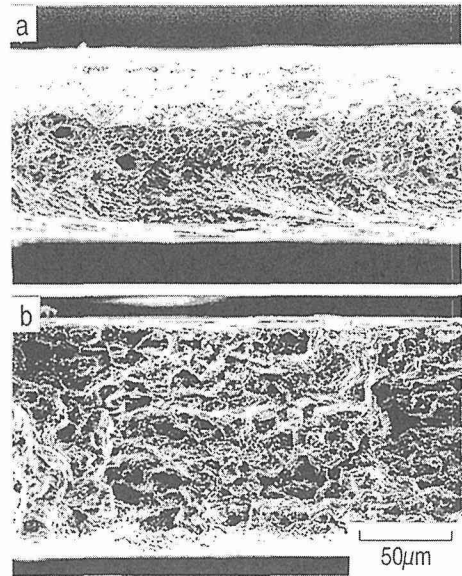


図 21 クリープ破断した Fe-25% Ni-15% Cr-Ti, P 合金の破面 (T=923 K, $\sigma=160$ MPa) ; a) : コントロール材 ($t_r=1.14$ Ms)、b) : ヘリウム注入材 ($C_{He}=60$ appm, $t_r=1.07$ Ms)

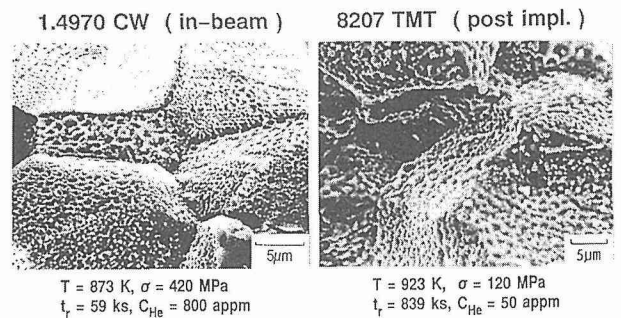
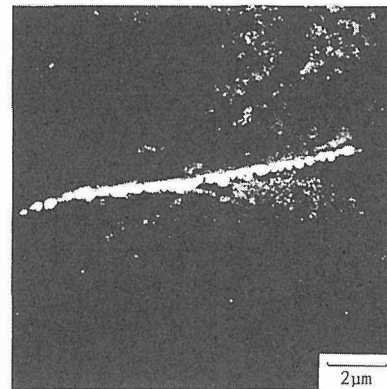


図 22 クリープ破断したヘリウム含有試験片の粒界破面拡大図

1.4970 CW (in-beam)



T = 873 K, $\sigma = 410$ MPa
 $t_r = 34$ ks, $C_{He} = 700$ appm

図 23 クリープ破断したヘリウム含有試験片の粒界における粗大ヘリウム気泡

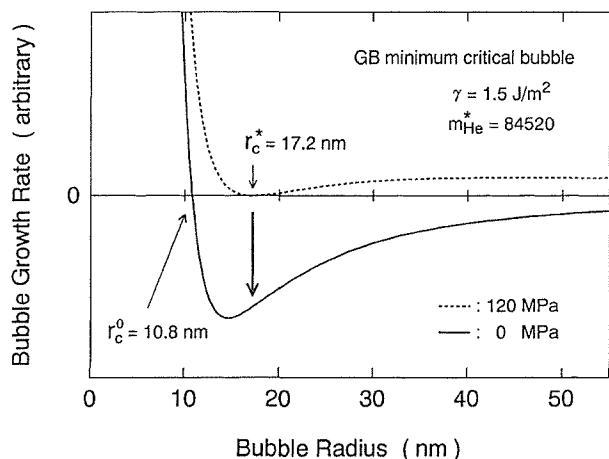


図 24 数値計算で求めた粒界臨界ヘリウム気泡成長速度の気泡半径依存性と臨界半径 (温度: 923 K、付加応力: 120 MPa, 0MPa、気泡界面エネルギー: 1.5 J/m²)

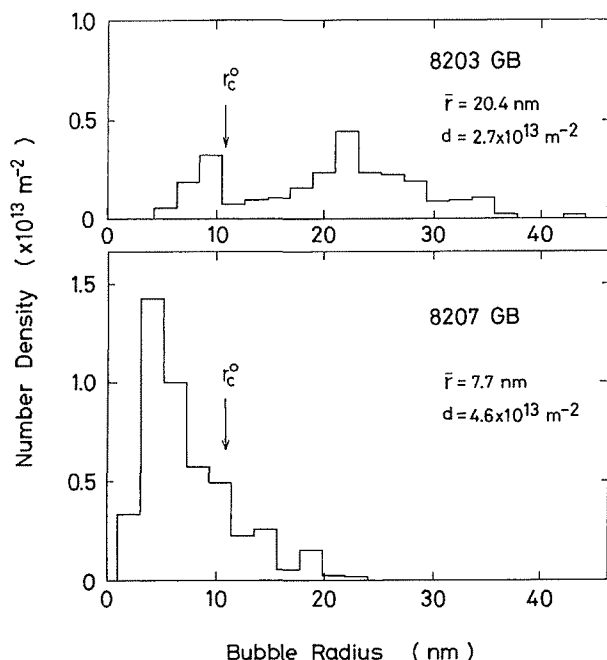


図 25 ヘリウム注入後クリープ破断した 82 系合金で観察された粒界ヘリウム気泡サイズ分布と応力緩和後の臨界気泡半径の関係

した SEM 写真である。このような粒界破面を拡大して見ると、多くの場合において図 22 に掲げるような数百 nm から数 μm の大きさのディンプルが全面に分布しているのが認められる。一方、ヘリウムによって粒界破壊を起こした試験片の TEM 観察においては、図 17 e)、f) に掲げたような小さな粒界ヘリウム気泡が認められるほか、観察例は少ないものの図 23 のように上述の粒界破面のディンプルとほぼ匹敵する大きさの空洞が見られる場合がある。以上の一連の観察結果は、粒界ヘリウム気泡の成長によって粒

界破壊が引き起こされたことを想起させるものである。これを受けて様々な理論的考察が行われた結果、現象を説明する有力な説のひとつとして、粒界ヘリウム気泡にはある種の臨界サイズが存在し、これより大きな気泡が不安定成長を起すことによって粒界破断に至るという粒界臨界ヘリウム気泡説がある。

本研究では、上記「4.1」で述べた気泡成長速度の計算法を応用して、粒界臨界ヘリウム気泡サイズを求め、TEM 観察で実際に得られた粒界気泡のサイズ分布と比べることによって、ヘリウム脆化に至るメカニズムを検討した。

図 24 は臨界気泡サイズを算定した例を掲げたものであり、923 K で 120 MPa でクリープ試験をした場合を示している。同図に描かれた 2 本の曲線の内、点線の方が応力負荷状態での臨界気泡の成長速度式を表している。ここでは成長速度は半径 r^* でゼロである以外は常に正の値であり、気泡は常に成長を続けることになる (不安定成長)。ところがクリープ破断によって付加応力がゼロになると成長速度は実線のようになり、気泡は新しい外的条件下で空孔を排出して、半径が r^0 になるまで収縮することになる。実際に TEM 観察を行うのは応力緩和後であるので、気泡の半径が r^0 より大きいか小さいかが不安定成長の分かれ目になる。図 25 はヘリウム注入材のクリープ破断試験片に対する TEM 観察で実際に得られた粒界におけるヘリウム気泡のサイズ分布の例で、図中には当該実験条件のもとの臨界気泡半径の大きさも併せて表示してある。サイズ分布測定に使用した TEM 試料は破断部のごく近傍から採取されており、観察結果は破断直前の状態を反映していると考えられる。従ってクリープ破断時に粒界には相当数の超臨界気泡 (臨界サイズを超える気泡) が存在したことになる。

同様の解析は表 7 に掲載した全ての試料について実施した。表 8 は DIN 1.4970 CW と AISI 316L CW の場合の結果を示したものである。何れの場合も表中の s_c (臨界半径以上の大きさを持つ粒界気泡の平均間隔) の値は数百 nm となり、クリープ破断したヘリウム含有材の粒界破面上のディンプル間隔との間により対応が見られた。この事実は表 7 に掲げた全ての試料に関しても同じく当てはまり、臨界サイズ以上の粒界気泡の不安定成長によってヘリウム脆化が誘発されたことが窺える。応力緩和効果を含まない計算では、表 7 に示した内の 4 試料について臨界サイズ以上の気泡が存在しないと結論され、実験結果と整合しなかった。このことは計算に応力緩和効果を取り入れることの重要性を強く示唆するものである。

4.4 小 括

粒界ヘリウム気泡の成長速度を介して気泡の安定性に関する議論を展開し、得られた結論を現実に観察された気泡サイズ分布と照合することによって、ヘリウム脆化のメカ

表 7 微細組織データを取得したヘリウム注入試験片のクリープ試験パラメータ

材 料 ^{*)}	公 称 組 成	クリープ	試験温度	付加応力	注入He量	He注入速度
		試験モード	[K]	[MPa]	[appm]	[appm/s]
DIN 1.4970 CW	15Ni15Cr-Ti-C	照射中	873	400-470	150-1200	2×10^{-2}
AISI 316L CW	12Ni18Cr-low C	照射中	873	240-300	170-500	3×10^{-2}
JPCA SA	16Ni15Cr-Ti-C	照射後	923	185-237	50	6×10^{-4}
JPCA TMT	16Ni15Cr-Ti-C	照射後	923	180-320	50	$4-9 \times 10^{-4}$
8201 TMT	25Ni15Cr-Ti-C	照射後	923	119	50	9×10^{-4}
8202 TMT	25Ni15Cr-Zr-C	照射後	923	119	50	8×10^{-4}
8203 TMT	25Ni15Cr-V-C	照射後	923	119	50	1×10^{-3}
8204 TMT	25Ni15Cr-V-N,C	照射後	923	119	50	8×10^{-4}
8206 TMT	25Ni15Cr-Ti,Nb-C	照射後	923	118	50	9×10^{-4}
8207 TMT	25Ni15Cr-V,Ti-C	照射後	923	120	50	1×10^{-3}

*) SA: 溶体化処理材、CW: 加工材、TMT: 加工熱処理材

表 8 粒界臨界ヘリウム気泡に関する組織データ

材 料	クリープデータ		粒界臨界ヘリウム気泡		
	付加応力	He 濃度	r_c^0	d_c	s_c
	[MPa]	[appm]	[nm]	[m^{-2}]	[nm]
DIN 1.4979 CW	470	150	4.2	1.7×10^{12}	7.7×10^2
	440	420	4.5	8.7×10^{13}	1.1×10^2
	420	570	4.7	3.5×10^{13}	1.7×10^2
	400	1200	4.9	5.1×10^{13}	1.4×10^2
AISI 316L CW	300	170	6.3	3.8×10^{13}	1.6×10^2
	240	500	7.7	5.9×10^{13}	1.3×10^2

r_c^0 : 応力緩和 (応力=0) 後の粒界臨界ヘリウム気泡半径

d_c : 臨界半径を超える大きさを持つ粒界気泡 (超臨界気泡) の面密度

s_c : 臨界半径を超える大きさを持つ粒界気泡 (超臨界気泡) の平均間隔

ニズム等について機構論的検討を加えた。成長速度を求めるに当たっては、現実に存在する高圧力のヘリウム気泡にも適応できる剛体球方程式を使用し、コンピュータの数値計算で成長速度を直接計算する手法を用いると共に、材料が破壊したときの応力緩和も考慮した律式を行い、これまでにない高い精度で成長速度を求めた。得られた主な成果を以下に記す。

1) 粒内及び粒界に存在する個々のヘリウム気泡に内包されるヘリウム原子数を求め、粒内と粒界に存在するヘリウムの量比を算定した。ヘリウムの粒内存在比が大きいほどヘリウム脆化が抑制される傾向があることを定量的に証明した。また、粒内析出物の数密度が大きいほど、ヘリウムの粒内捕獲率が大きくなっており、脆化の低減に有効であることを定量的に検証した。このことは有力なヘリウム捕獲サイトの粒内高密度分散によって、ヘリウム脆化を低減できる可能性を示すものである。

2) 粒界ヘリウム気泡が不安定成長を起こす境目となる臨界粒界サイズを求め、実際に TEM で観察された粒界気泡サイズ分布と比較した。粒界には相当数の超臨界気泡（臨界サイズより大きな気泡）が存在しており、ヘリウム脆化が超臨界気泡の不安定成長によって引き起こされたことを示す有力な証左を得た。

5 結 言

核融合炉原型炉の第一壁/ブランケット構造材料で最有力候補^{13,14)}となっている低放射化フェライト鋼の高温・長時間における耐ヘリウム脆化特性を評価することを目的として、核融合炉中性子による核変換ヘリウム生成効果を模擬した一連のヘリウム注入後クリープ試験を実施した。また、ヘリウム脆化に関する機構論的検討を加え、検討結果をクリープ破断試験片で得られた観察結果と照合することにより、ヘリウム脆化のメカニズムの解明に寄与すると共に、将来の材料性能改良に向けての合金設計の指針となる知見を得た。本研究で得られた結果を列記すると、以下のようによまとめられる。

1) 微小試験片用高性能クリープ試験機の開発

イオン照射された薄板微小試験片のクリープ特性を評価するために、従来型とは全く異なった電子制御式の高精度・高真空クリープ試験装置を開発した。同試験装置は長時間に至るまで±20 gの精度で荷重を制御できる。これにより、荷電粒子の材料中への侵入深さが浅いために必然的に薄板試験片を使用しなければならないイオン照射材についても、通常のバルク材と同等の精度でクリープ試験が実施できるようになった。

2) 低放射化フェライト鋼の耐ヘリウム脆化特性の評価

IEA（国際エネルギー機関）の下での世界的規模でのラウンドロビン試験の対象となった F82H-IEA, F82H-PreIEA 及び、より高温での使用が期待できる 9Cr3WVTa

の3種類の低放射化フェライト鋼に関して、サイクロトロン¹⁵⁾の α 線照射によりヘリウムを注入して核融合炉での核変換効果を模擬した試験片を用いて、それぞれの鋼の最高使用温度（823 K 及び 873 K）で最大破断時間 1,000 時間程度までの照射後クリープ破断試験を実施した。なお注入ヘリウム量は、最大で原型炉のブランケット寿命までの蓄積量に相当する 1,000 appm とした。ヘリウムを含まないコントロール材との試験結果の比較から、これら3種類の鋼ともヘリウムの導入によってクリープ特性（破断時間、破断伸び、最小クリープ速度）が劣化しないこと、また粒界破壊が誘発されないことが明らかになった。

これらの結果は、今まで重要とされながらも研究が行われていなかった低放射化フェライト鋼のクリープ特性に対する核変換ヘリウムの影響を調べたものであり、本研究によって、低放射化フェライト鋼が短時間だけではなく、長時間に至るまで高温ヘリウム脆化に対して強い耐性を持ちうるということが初めて示唆された。

3) ヘリウム脆化機構に関する検討

ヘリウム気泡の成長速度式を、気泡の内圧が高いときにも適用できる剛体球方程式を用い、かつクリープ破断後の応力緩和を考慮して、律式化した。コンピュータの数値計算によって成長速度を今までにない高精度で評価することができた。

この手法を活用して粒内のヘリウム保持率を定量的に評価し、マトリックス中に強力なヘリウム気泡の析出場所を高密度分散させて、粒内でのヘリウム捕獲率を上げることによってヘリウム脆化を軽減できることを示した。また、粒界気泡が不安定成長を起こす臨界気泡サイズを評価し、実際に観察された気泡サイズ分布と比較することにより、ヘリウム脆化が臨界気泡サイズを超える気泡の不安定成長によって引き起こされることを示した。

以上の研究成果を踏まえ、今後は研究対象により先進的な低放射材料を加え、クリープ試験のみならず疲労試験や引張試験も実施し、力学特性に及ぼす核変換ヘリウムの効果を総合的に評価する予定である。また、ヘリウム脆化の機構論的検討に関しては、速度論的な観点からの考察を加え、寿命等に関する予測式の構築を目指す。

参考文献

- 1) 原子力委員会 核融合会議 報告書、「核融合研究開発の推進について」(1992.4).
- 2) Matsumoto, K., et al., J. Nucl. Mater. 67 (1977) 97.
- 3) van der Schaaf, B., de Vries, M.I. and Elen, J.D., Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, eds. Bleiberg, M.L. and Bennet, J.W., (AIME, New York, 1977) p. 97.
- 4) Yamamoto, N., et al., J. Nucl. Sci. Technol. 28 (1991) 1001.
- 5) Kohyama A., et al., Fusion Engrg. Des. 41 (1998) 1.
- 6) Klueh, R.L., Ehrlich, K. and Abe, F., J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 116.
- 7) Hishinuma, A., et al., J. Nucl. Mater. 258-263 (1998) 193.

- 8) Ziegler, J.F., Biersack, J.P. and Littmark, Z., The Stopping and Range of Ions in Solids (Pergamon Press, New York, 1996).
- 9) Schroeder, H. and Stamm, U., Proc. 14th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials Vol I, eds. Packan, N.H., Stoller R.E. and Kumar, A.S., ASTM STP 1046 (ASTM, Philadelphia, 1990) p. 223.
- 10) Hasegawa, A., Yamamoto, N. and Shiraiishi, H., J. Nucl. Mater. 202 (1993) 266.
- 11) Seki, Y., et al., Proc. 13th Int. Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion Research (Washington, USA, 1990), IAEA-CN-53/G-1-2.
- 12) Abe, F., et al., J. Nucl. Sci. Technol. 31 (1994) 279.
- 13) 原子力委員会 核融合会議 計画推進小委員会 報告書, 「中期的展望に立った核融合炉構造材料の開発の進め方について」(1995).
- 14) 原子力委員会 核融合会議 計画推進小委員会 報告書, 「中期的展望に立った核融合炉第一壁構造材料の開発の進め方について」(2000.5).
- 15) 山本徳和, 永川城正, 芝清之, 日本金属学会 1999 年 春期大会, 1999.3
- 13) 軽イオン照射試験片用高精度クリープ試験機の開発, 山本徳和, 永川城正, 日本原子力学会 1999 年 春の年会, 1999.3
- 14) Effects of Helium Implantation on Creep Rupture Properties of Low Activation Ferritic Steel F82H IEA Heat, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., The 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-9), October 10-15, 1999, Colorado Springs, USA
- 15) Creep Rupture Properties of Helium Implanted Low Activation Martensitic Steel for Nuclear Fusion Application, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., The 8th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CFEMS-8), November 1-5, 1999, Tsukuba, Japan
- 16) 高濃度ヘリウムを含む低放射化マルテンサイト鋼 F82H のクリープ挙動, 山本徳和, プラズマ・核融合学会 第 16 回 年会, 1999.11
- 17) 高濃度ヘリウムを注入した低放射化マルテンサイト鋼のクリープ特性, 山本徳和 他, 日本金属学会 2000 年 春期大会, 2000.3
- 18) 低放射化マルテンサイト鋼 F82H の耐高温ヘリウム脆化特性, 山本徳和 他, 第 3 回核融合エネルギー連合講演会, 2000.6
- 19) Irradiation Effects on Fatigue & Creep Properties of F82 H, Yamamoto, N., et al., IEA Workshop on Reduced Activation Ferritic Steels, November 2-3, 2000, Tokyo, Japan
- 20) Creep Response of Low Activation Martensitic Steel to Large Concentration Helium Implantation, Yamamoto, N., et al., The 6th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering, December 4-6, 2000, Kasuga, Japan
- 21) Creep Behavior of 8Cr2WVTa Martensitic Steel Designed for Fusion DEMO Reactor — An Assessment of Helium Embrittlement Resistance —, Yamamoto, N., et al., The 7 th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures (CREEP7), June 3-8, 2001, Tsukuba, Japan
- 22) ヘリウム含有 Fe-Ni-Cr 合金クリープ破断材の微細組織観察, 山本徳和, 村瀬義治, 永川城正, 日本金属学会 2001 年 秋期大会, 2001.9
- 23) Creep Behavior of Reduced Activation Martensitic Steel F82H Injected with a Large Amount of Helium, Yamamoto, N., et al., The 10th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-10), October 14-19, 2001, Baden-Baden, Germany

研究発表

(口頭)

- 1) Bubble Microstructure and its Correlation to Creep Rupture Properties in Austenitic Alloys Implanted with Helium, Yamamoto, N., et al., The 4th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering, August 26-28, 1996, Sapporo, Japan
- 2) Ti 及び P を添加したオーステナイト合金のヘリウム脆化, 山本徳和 他, 日本金属学会 1996 年 秋期大会, 1996.9
- 3) Fe-Ni-Cr オーステナイト合金におけるヘリウム脆化, 山本徳和, 日本原子力学会 第 20 回「照射関連法の高度化」研究専門委員会, 1997.1
- 4) ヘリウムを注入したオーステナイトモデル合金のクリープ破断特性に及ぼす Ti, P 複合添加の効果, 山本徳和 他, 日本金属学会 1997 年 春期大会, 1997.3
- 5) Helium Embrittlement of Ti and P Added Austenitic Alloys Crept at 923 K, Yamamoto, N., et al., The 4th Int. Symp. on Fusion Nuclear Technology (ISFNT-4), April 6-11, 1997, Tokyo, Japan
- 6) Microstructural Observation on Helium Implanted and Creep Ruptured Fe-25% Ni-15% Cr Alloys Containing Various MC and MN Formers, Yamamoto, N., et al., The 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-8), October 26-31, 1997, Sendai, Japan
- 7) Effect of Combined Addition of Ti and P on Creep Rupture Properties of Helium Implanted Fe-25% Ni-15% Cr Alloy, N. Yamamoto, N., et al., The 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-8), October 26-31, 1997, Sendai, Japan
- 8) MX 形成元素を添加した Fe-25% Ni-15% Cr 合金におけるヘリウム脆化, 山本徳和 他, 日本原子力学会 1998 年 春の年会, 1998.3
- 9) ヘリウムを注入した F82H-IEA ヒート材のクリープ破断特性, 山本徳和, 永川城正, 芝清之, 日本金属学会 1998 年 秋期大会, 1998.9
- 10) サイクロトロンを用いたヘリウム脆化研究, 山本徳和, 原子力基盤クロスオーバー研究平成 10 年度第 2 回原子力用材料研究会, 1998.11
- 11) 低放射化フェライト鋼 F82H のクリープ特性に及ぼすヘリウムの効果, 山本徳和, 永川城正, 芝清之, プラズマ・核融合学会 第 15 回年会, 1998.12
- 12) α 線照射した低放射化マルテンサイト鋼のクリープ破断試験, 山本徳和, 永川城正, 芝清之, 日本金属学会 1999 年 春期大会, 1999.3
- 13) 軽イオン照射試験片用高精度クリープ試験機の開発, 山本徳和, 永川城正, 日本原子力学会 1999 年 春の年会, 1999.3
- 14) Effects of Helium Implantation on Creep Rupture Properties of Low Activation Ferritic Steel F82H IEA Heat, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., The 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-9), October 10-15, 1999, Colorado Springs, USA
- 15) Creep Rupture Properties of Helium Implanted Low Activation Martensitic Steel for Nuclear Fusion Application, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., The 8th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (CFEMS-8), November 1-5, 1999, Tsukuba, Japan
- 16) 高濃度ヘリウムを含む低放射化マルテンサイト鋼 F82H のクリープ挙動, 山本徳和, プラズマ・核融合学会 第 16 回 年会, 1999.11
- 17) 高濃度ヘリウムを注入した低放射化マルテンサイト鋼のクリープ特性, 山本徳和 他, 日本金属学会 2000 年 春期大会, 2000.3
- 18) 低放射化マルテンサイト鋼 F82H の耐高温ヘリウム脆化特性, 山本徳和 他, 第 3 回核融合エネルギー連合講演会, 2000.6
- 19) Irradiation Effects on Fatigue & Creep Properties of F82 H, Yamamoto, N., et al., IEA Workshop on Reduced Activation Ferritic Steels, November 2-3, 2000, Tokyo, Japan
- 20) Creep Response of Low Activation Martensitic Steel to Large Concentration Helium Implantation, Yamamoto, N., et al., The 6th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering, December 4-6, 2000, Kasuga, Japan
- 21) Creep Behavior of 8Cr2WVTa Martensitic Steel Designed for Fusion DEMO Reactor — An Assessment of Helium Embrittlement Resistance —, Yamamoto, N., et al., The 7 th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures (CREEP7), June 3-8, 2001, Tsukuba, Japan
- 22) ヘリウム含有 Fe-Ni-Cr 合金クリープ破断材の微細組織観察, 山本徳和, 村瀬義治, 永川城正, 日本金属学会 2001 年 秋期大会, 2001.9
- 23) Creep Behavior of Reduced Activation Martensitic Steel F82H Injected with a Large Amount of Helium, Yamamoto, N., et al., The 10th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-10), October 14-19, 2001, Baden-Baden, Germany

(誌上)

- 1) Bubble Microstructure and its Correlation to Creep Rupture Properties in Austenitic Alloys Implanted with Helium, Yamamoto, N., et al., Proc. 4th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering (1997), p. 161.
- 2) Helium Embrittlement of Ti and P Added Austenitic Alloys Crept at 923 K, Yamamoto, N., et al., Fusion Engrg. Des., 41 (1998), 111.
- 3) Microstructural Observation on Helium Implanted and Creep Ruptured Fe-25%Ni-15%Cr Alloys Containing Various MC and MN Formers, Yamamoto, N., et al., J. Nucl. Mater., 258-263 (1998), 1628.
- 4) Effect of Combined Addition of Ti and P on Creep Rupture Properties of Helium Implanted Fe-25%Ni-15%Cr

- Alloy, Yamamoto, N., et al., *J. Nucl. Mater.*, 258-263 (1998), 1634.
- 5) サイクロトロンを用いたヘリウム脆化の研究, 山本徳和, クロスオーバー研究会資料「原子力複合環境用材料の照射効果と材料対策」(1998), p. 41.
 - 6) An Evaluation on Helium-Embrittlement-Resistance of Low Activation Ferritic/Martensitic Steel F82H, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., *J. Nucl. Sci. Technol.*, 36 (1999), 713.
 - 7) Creep Rupture Properties of Helium Implanted Low Activation Martensitic Steel for Nuclear Fusion Application, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., *Key Engng. Mater.*, 115 (2000), 171.
 - 8) Effects of Helium Implantation on Creep Rupture Properties of Low Activation Ferritic Steel F82H IEA Heat, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiba, K., *J. Nucl. Mater.*, 283-287 (2000), 400.
 - 9) 耐照射新材料, 野田哲二, 山本徳和, *化学工業*, 51 (2000), 595.
 - 10) Creep Behavior of 8Cr2WVTa Martensitic Steel Designed for Fusion DEMO Reactor —An Assessment of Helium Embrittlement Resistance—, Yamamoto, N., et al., *Proc. 7th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures* (2001), p. 49.
 - 11) Creep Behavior of 8Cr2WVTa Martensitic Steel Designed for Fusion DEMO Reactor —An Assessment of Helium Embrittlement Resistance—, Yamamoto, N., et al., *JSME International Journal*, A45 (2002), 14.
 - 12) Creep Response of Low Activation Martensitic Steel to Large Concentration Helium Implantation, Yamamoto, N., et al., *Proc. 6th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering* (2000), in press.
 - 13) Creep Behavior of Reduced Activation Martensitic Steel F82H Injected with a Large Amount of Helium, Yamamoto, N., et al., *J. Nucl. Mater.*, to be published.

低エネルギーイオンによるシリコン初期酸化過程の研究

振興調整費：重点基礎研究

第2研究グループ

中村（板倉）明子^{*1}、北島正弘^{*2}

力学特性研究部

平野敏幸^{*3}

第4研究グループ

知京豊裕^{*4}

平成12年度

要 旨

シリコン表面の酸化時に生じる表面応力は、半導体デバイスなどの分野でも重要な研究であるが、実験手段が少ないためあまり研究されてこなかった。我々はプラズマ中の酸素イオン、あるいは活性酸素原子を利用してシリコン表面の酸化を行い、0~5 nm 程度の極薄膜の形成中に生じる表面応力の変動を測定した。また、エネルギーを制御したイオン酸化によってどのような応力が生じるかを考察するため、低エネルギーのイオン銃を設計、試作し、終段レンズ分離型低エネルギーイオン銃で、2eV まで低エネルギー化を実現した。低エネルギーの酸素イオン銃を微小応力測定装置と組み合わせることによって、プラズマ酸化による応力測定で含まれていた中性原子、電子、バイアス印加効果などの影響をのぞいた純粋な酸化応力を測定することができた。また、低エネルギーイオン銃を用いた他の実験では、これまで行ってきた低エネルギーのイオン損傷の研究を拡大して、中エネルギーから高エネルギーにかけての広いエネルギー範囲で、点欠陥と応力との関係を見出した。

1 緒 言

物質の表面や表面近傍は内部とは異なる性質を持ち、そのため最表面から始まる酸化反応はその初期段階において特異な振舞いを示す。特に半導体デバイスとして使用されるシリコン表面の酸化物絶縁層は薄膜化が求められており、極薄膜での電気特性や機械的特性が問題になってきている。表面応力は薄膜絶縁膜の耐性、信頼性を議論する上で重要なキーワードであるが、薄膜での測定が困難なため実測の結果報告はあまりない。知られている現象としては、高温に加熱することによるシリコン基板のゆがみや熱応力の発生が、素子の微細化や高集積化に伴って、信頼性低下の原因として問題になってきている。また酸化膜を形成したとき、熱応力以外にも、表面での Si と SiO₂ の格子定数の違いによる真性応力が発生することがわかっている^{1,2)}。しかしこれらの応力もシリコン、酸化物の界面に形成される構造緩和層の存在で左右されるので、解明されているとは言い難い。

我々はシリコン基板の酸化中に生じる表面応力について、単結晶試料の微小な歪みを直接検出するという方法で研究を行ってきた^{3,4)}。プラズマを用いて、シリコン (001) 表面を数ナノメートル酸化すると、酸化膜厚に伴った引っ張り応力や圧縮応力が生じることが分かった。第2章に実験装置について、第3章にプラズマ酸化中の応力についてまとめる。また、プラズマにはイオンの他に中性粒子や電子も存在するので、酸化に係わる粒子と酸化反応の関係を厳密に解釈するのは困難である。そこで、表面及び表面近傍の酸化反応の評価として、シリコン酸化を酸素イオンのエネルギーを変えて行い、酸素結合サイトに関連した表面応力の変化を検出することを試みた。そのため、酸化源としてのイオン銃を設計、製作した。第4章には低エネルギーイオン銃の開発と性能評価をまとめる。性能評価として、希ガスイオンの照射によるシリコン表面損傷の実験を行った。この実験は希ガスイオン照射の研究としても興味深い結果が出たので、第4章に合わせて報告する。また、第5章には製作したイオン銃からのイオンを用いたときのシリコン表面の酸化応力測定を、プラズマを用いた酸化実験との比較、検討と合わせて報告する。

^{*1} 現在：材料研究所物性解析研究グループ

^{*2} 現在：材料研究所物性解析研究グループ

^{*3} 現在：材料研究所力学機構研究部

^{*4} 現在：ナノマテリアル研究所ナノデバイス研究グループ

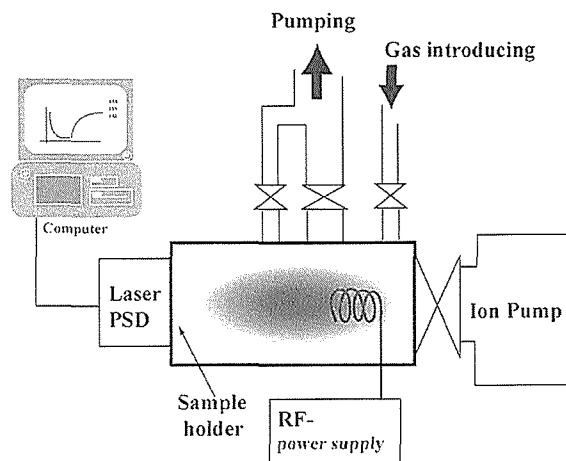


図 1 真空容器等酸化実験装置 (プラズマ酸化のセッティング中)

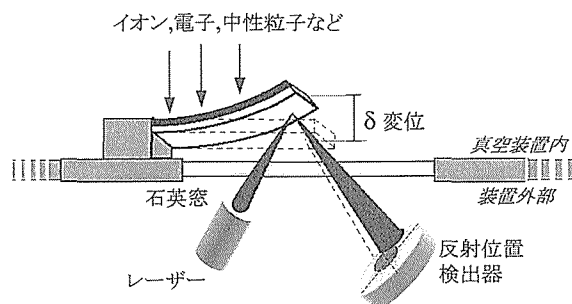


図 2 応力測定システム

2 微小応力測定システムの開発

2.1 実験装置

酸化をはじめとする表面反応時の応力測定の実験は、全て図 1 の真空容器内で行った。真空容器はターボ分子ポンプとイオンポンプで排気し、130 度 36 時間のベーキング後に、到達圧力 4×10^{-7} Pa に達する。ただし、図 1 に一例として描き入れたプラズマ照射等の実験中には、可変開口バルブを介してターボ分子ポンプのみで排気を行い、容器内の圧力がプラズマ発生に必要な中間流領域になるよう制御した。また、イオン銃作動時には、イオン化室のみを真空容器本体とは別のターボ分子ポンプで作動排気し、真空用基本体の真空はイオンポンプで保った。なお、応力測定は、真空容器内側の壁面の石英窓からおよそ 2 mm の位置に応力測定用の試料を取り付けて行った (図 2 参照)。応力検出システムの詳細については 2.2 節で述べる。

3 章のプラズマ酸化は酸素ガス圧 1.3 Pa、周波数 13.5 MHz、500 W の RF 放電によって生成した酸素プラズマにより行った。プラズマにより生じる温度上昇によって生じることが予想される熱応力の効果は、片面に金属を蒸着し

た試料のバイメタル現象を用いて実測し、数時間の連続的なプラズマ照射後でも 1°C 程度の温度上昇であることを確認している。これはプラズマ中心から試料を離し、リモートプラズマを利用して十分遅い速度で酸化を行っているためである。なお、この温度変化は SiO_2 と Si 間に生じる熱応力に換算すると、後に述べる真性応力に対して十分小さいとみなすことができる。希ガスイオン照射時の表面損傷の実験に関しても、プラズマを用いる場合はほぼ同じ実験条件としている。

4 章のイオン銃を用いた希ガス照射実験および酸化実験には、応力測定試料の正面に、イオン銃口が約 20 mm の距離に来るようにイオン銃を据え付けて実験を行った。応力測定試料が、イオン銃の静電レンズ系を通してイオン化室を直視するので、輻射熱による試料の昇温とそれによる熱応力が懸念されたが、試料位置での温度変化は実験中に 1 度以内と小さく、十分無視できる値と見なした。

2.2 微小応力測定システム

表面反応中の微小応力を検出するために、原子間力顕微鏡の探針として用いられるカンチレバーの短冊形のレバー部分を試料とし、光てこ法で歪みの測定を行った。カンチレバーは Si (001) の単結晶、厚みは 1 から $4\mu\text{m}$ 程度。フッ化水素および脱イオン水で洗浄後、真空容器内で 700°C で 30 分間アニールして洗浄した。真空容器の壁に取り付けた試料をプラズマで酸化しながら、表面応力によって生じる試料の歪みを、真空装置外部から入射したレーザー光の反射光位置から測定した⁴⁾。反射位置検出装置は、位置検出と共に総光量の変化を検出して読み出し信号を規格化することによって、反射率の変動による歪みの位置精度の低下を防いだ。試料の歪みは、検出された試料先端の変位を δ 、酸化膜厚を t としたときに、等方弾性体理論により導かれた Stony の公式

$$\sigma = \delta E h^2 / 3L^2 (1 - \nu) t$$

を用いて、応力 σ に換算した⁵⁾。ここで L は試料の長さ ($450\mu\text{m}$ 程度)、 h は試料の厚さ ($1 \sim 4\mu\text{m}$)、 E と ν はそれぞれヤング率とポアソン比である。ただし数原子層程度の薄膜の決定は困難であり、また不確定であるため、以下の実験結果は酸化層全体の作る応力 $t\sigma$ の形で表示した。なお、応力検出系と真空容器を一体化してポンプ系からの振動を抑えることによって、検出感度は試料先端の変位にして 1\AA の分解能を達成した。これは応力に換算すると $2 \times 10^{-4} \text{N/m}$ である。この値は、最表面のみの構造変化や高分子の吸着による応力変動⁶⁾、極微量の点欠陥が引き起こす表面応力⁷⁾ の検出にも十分なので、関連の研究に大いに活用されている。

3 プラズマを利用したシリコン酸化中の応力変動

3.1 実験と結果

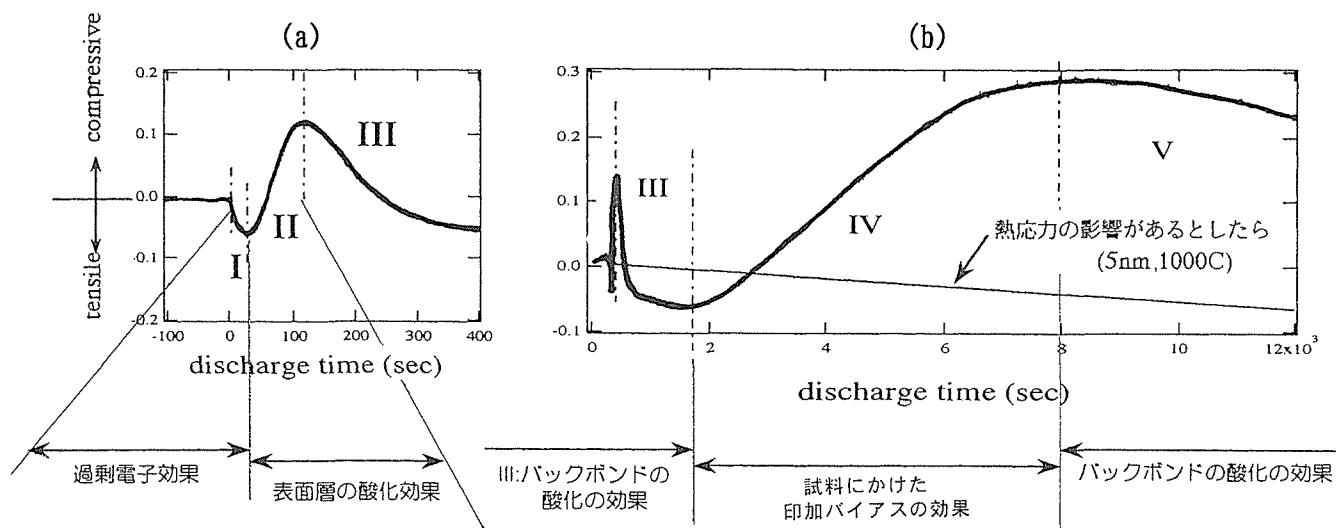


図 3 プラズマ酸化による応力変動

(a) 酸化開始直後の応力変動 (b) 長時間酸化時の応力変動

縦軸は応力で正方向が引っ張り応力、負方向が圧縮応力に相当する。横軸は反応時間。

試料には 45 V の正バイアスを印加した。参考のため、応力を I から V 間での範囲に区分し、現在考えられているそれぞれの応力の原因を書き込んだ。I ; 過剰電子効果、II ; 表面層の酸化効果 (図 4 (a) の引っ張り応力に相当)、III ; バックボンドの酸化効果 (図 4 (b) の圧縮応力に相当)、IV ; 試料にかけた印加バイアスの効果、V ; バックボンドの酸化効果。

シリコン表面のプラズマ酸化中の応力変動の時間変化を測定した。試料にバイアスを印加する事で、プラズマ中から試料に照射される粒子をある程度制御し、酸化速度を変えることができる⁸⁾。正バイアス、負バイアスを印加して酸化したときの、典型例を示す。図 3 は試料に正バイアス (+45 V) をかけて酸化させたときの応力である。横軸は酸化時間、縦軸はプラス側が引っ張り応力、マイナス側が圧縮応力に対応する。図 3 (a) は酸化開始から 400 秒ほどの初期のもので、大きく 3 つの部分に分けることができる。酸化が始まると、まず、数秒から数十秒の間、急な圧縮応力が見られる (I)。これはすぐに 40~150 秒の間に現れる引っ張り方向の応力 (II) で緩和され、そのまま絶対値としても引っ張り応力が現れはじめる。しかし、150 秒のところで 0.14 N/m の最大引っ張り応力にあった後は、再び圧縮方向の応力 (III) が発生する。この後も酸化を続けると、もう一度 IV の引っ張り応力を経て V では緩やかに圧縮成分が現れる (図 3 (b) 参照)。V の圧縮成分は、我々の測定範囲内では逆向きの応力に転じることはなかった。

これらの応力カーブの 5 つの区分を示す振舞いは、試料バイアスを 0 V から +45 V までかけた範囲で同様である。また、応力の時間変化 (応力カーブの傾き) は正の試料バイアスが大きくなるに従って急になる。これは単純に正バイアスを大きくすると酸化速度が速くなるためである⁸⁾。

一方、負バイアスをかけて酸化したときの応力は、酸化の初期において正バイアス時とは全く異なった振る舞いを示した。図 4 で灰色の線で示すように、負バイアス (-60 V) をかけて酸化したときの応力カーブは正バイアス時に

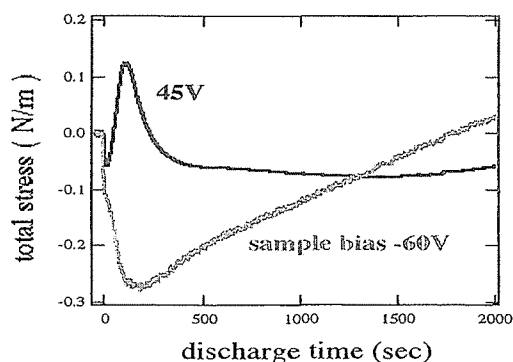


図 4 プラズマ酸化初期に現れる応力変動 (バイアス印加効果)

黒線は酸化バイアス +45V を印加、灰色線は -60 V を印加して酸化を行っている。

現れた I、II の領域が欠落していた。長時間の酸化で現れる応力については、定性的にはバイアス依存性がなかった。これらの酸化時間に対する応力変動の描く曲線は、プラズマ条件の違いにより生じてしまう酸化速度の変化によって時間依存性のみ多少変化したが、応力変動の形に関しては、同一の印加バイアスについては非常に再現性がよく、変動は数パーセントの範囲に入っていた。

3.2 考 察

3.2.1 プラズマ酸化膜厚

試料にバイアスをかけた状態でプラズマ酸化を行うと、バイアスに依存して酸化速度が異なる⁸⁾。酸化膜の光学定

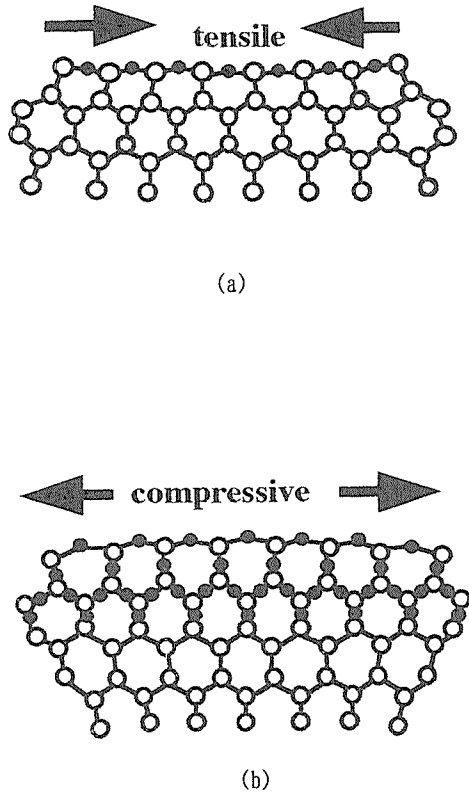


図 5 酸化中に現れる表面構造の模式図
 正バイアスを印加して酸化した場合。○；シリコン原子、●；酸素原子。
 (a) 図 3 で 150 秒に現れた引っ張り応力発生時の構造。
 (b) 図 3 で 1,000 秒前後に現れた圧縮応力発生時の構造。

数として、 SiO_2 のバルクの値 ($n=1.46$) を用いて偏光解析法からおおよその膜厚を同定すると、+45 V のバイアス時には 10,000 秒で 5 nm、-60 V 時には 10,000 秒で 2.5 nm 程度である。非常に緩やかな酸化であり、また表面が平坦であることから、酸化層は層状成長⁹⁾していると考えて以下の応力の考察を行った。応力測定終了後、4nm 以上の膜厚においてオージェ分光法により深さ方向分析を行うと、酸化膜厚は偏光解析法の測定とほぼ等しい値が出た。裏面の酸化状態についてもオージェ分光法で確認したが、自然酸化膜程度の膜厚であった。この裏面の酸化層は大気搬送時に生じたものであり、応力実験の測定中に、裏面の酸化膜の影響が現れることはない判断した。

3.2.2 プラズマ酸化応力変動 (正バイアス時)

試料に正バイアスをかけて酸化した場合に現れる応力について考察する。正バイアスを印加したとき、試料にはプラズマ中の電子、励起酸素原子、そして酸素の負イオンが照射される。

図 3 の領域 I で現れた十数秒間の圧縮応力は、酸化がある程度進んだ状態 (II 領域や III 領域) で酸化を中断し、再

びプラズマを発生して酸化を再開した場合にも現れる。よって、これはシリコンが酸化したことによって生じた定常的な真性応力ではないことがわかる。このプラズマ開始直後の圧縮応力は、正バイアスをかけたときに顕著なため、プラズマ中の電子が関与していると考えられる。II 領域の引っ張り応力について、以下のモデルを提案した³⁾。図 5 はシリコン (001) 面を横方向から見た図で、酸化前の表面としては紙面に垂直にダイマー列が並んでいる表面である。直列して隣り合ったそれぞれのダイマー中に酸素が入り込むことによって、ダイマー列とダイマー列の間隔が短くなり、新たな吸着サイトができる。そこに酸素が吸着することにより酸素の架橋 (Oxygen-bridge) ができ、直列した左右のダイマーを形成していたシリコン原子を引っ張る。その結果、(a) のように表面が収縮した形になる。カンチレバーは (001) ウェハの $\langle 011 \rangle$ 方向に方位を合わせてつくられており、表面は (1×2)、(2×1) のダイマー構造を持つドメインが交互に現れているはずである¹⁰⁾。酸化によってこの酸素架橋に起因する収縮が起こり、引っ張り応力として検出されたと考えられる。これら I、II の応力は酸化前の試料の表面状態に強く依存する。酸化前に表面をアルゴンイオンで叩いて荒した試料の酸化では、I、II の応力は検出されなかった¹²⁾。最表面層の酸化が終了し、下層のボンドに酸素が入り始めると、III 領域の圧縮応力が現れる (図 5 (b) 参照)。

IV の領域に関しては、現在の所、決定的な解釈は行っていない。この領域は正バイアス、負バイアスをかけて酸化したときの双方の応力に見られるので、ある程度酸化が進んで三次元の構造ができた後に起こる構造転移の可能性も無視できない。しかし、印加バイアスをゼロにすると同時に消えるので、酸化膜が出来たことに起因する真性応力ではなく、バイアス起因の電気的な応力であると考えられる。真性応力を測定する実験としてはこの効果を回避する必要があるが、プラズマを用いた実験では難しい。最後の V の圧縮応力は酸化を続けても引っ張り応力に転じなかった。古くから解釈されているように、Si と SiO_2 の格子定数の違いに起因する体積膨張のためだと考えられる。

3.2.3 プラズマ酸化応力変動 (負バイアス印加時)

試料に負バイアスをかけた場合、酸化に関与するのは主にプラズマ中の酸素の陽イオンであると考えられる。プラズマ中の酸素イオンは、印加電圧により運動エネルギーを持ってシリコン表面を衝撃する。

図 4 の灰色の線で示したように、負バイアスをかけながら酸化したときの応力カーブは、一見して正バイアス時に現れた I、II の領域がないように見える。まず I 領域に関しては、負バイアスにより電子の流入が妨害されるのでこの領域が消えたと考えられる。一方、陽イオンは印加したバイアスによって加速されて表面に当たる。この運動エネ

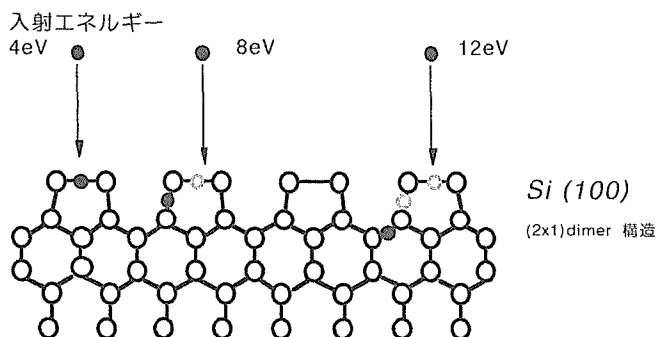


図 6 酸化中に現れる表面構造の模式図

負バイアスを印加して酸化した場合。図 4 の灰色線 0 ~ 200 秒に現れた大きな圧縮応力の構造。中性酸素原子に運動エネルギーを与えて、表面に直入射した場合の分子動力学計算の結果を参考にした。○; シリコン原子、●; 酸素原子、○; 酸素原子が滞在、移動した跡。

ルギーにより、酸素は酸化初期から表面第 1 層ではなく、もっと下層のボンドの中に入り込む。最表面層のダイマー間への吸着に起因する II 領域の引っ張り応力がないのはそのためである。下層のボンドに入った酸素は体積膨張を引き起こし、正バイアスの III 領域と同様に圧縮側の応力を作る。図 6 は原子状酸素を運動エネルギーを持ってシリコン表面に直入射したときの酸化の安定位置を分子動力学から求めた図である。ダイマー内やダイマー列間など最表面のサイトを酸素原子が酸化できるのは、運動エネルギーが 4 eV 程度のみである。特に、12eV 以上では酸素は、ダイマー間、第 1 バックボンドを経由してシリコンの第 2 原子層以下のサイトを酸化するので、酸化時には体積膨張が起こる事が説明できる。

3.3 小 括

シリコン表面をプラズマ酸化したことによる真性応力は、Si-Si 原子間に酸素が入り込むことにより格子定数が変わり、そのために発生する圧縮応力が知られていた。しかし、実際に数ナノメートルまでの酸化を行いながら実時間で応力を測定すると、圧縮応力のみではなく、引っ張り応力や圧縮応力が繰り返し観測された。この中には酸化方法としてプラズマを使用していることに起因する電子の影響、印加バイアスの影響など、シリコンの酸化に直接関わらない応力も含まれている。

4 低エネルギーイオン銃の開発

4.1 設計コンセプト

酸化に伴う応力測定の実験における、イオン、中性原子、電子などの影響を厳密に解釈するには、プラズマを利用した酸化では様々な効果を分離できない等の制約が大きい。また、応力測定試料にかかる印加バイアスの影響なども考

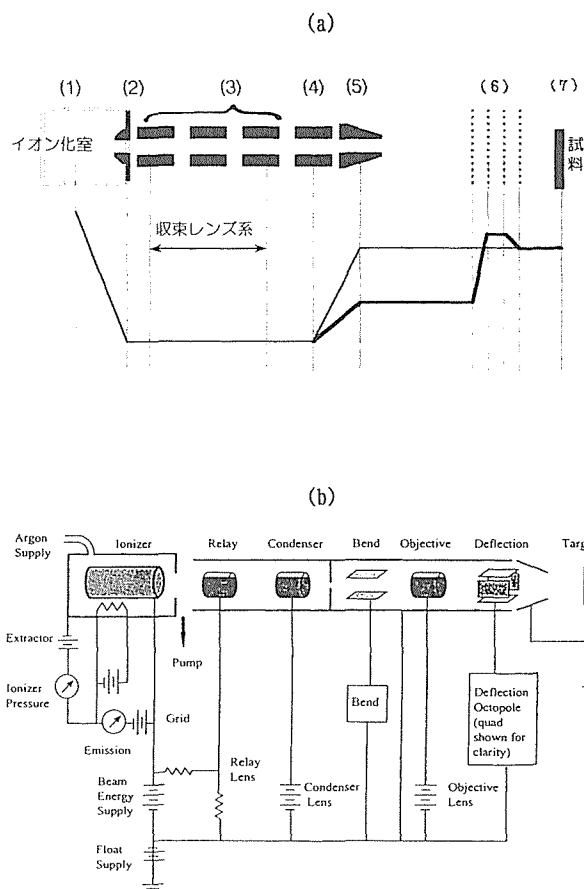


図 7 低エネルギーイオン銃の模式図

(a) 終段レンズ分離型イオン銃のコンセプト、(1) イオン化室、(2) 引き出し電極、(3) 集束レンズ系、(4) 集束レンズ系、(5) 減速電極およびディフレクター、(6) 終段レンズ系あるいはエネルギーセレクター、(7) 試料

(b) 一般的なフローティングタイプのイオン銃

慮に入れなければならない、この現象については解明されているとは言い難いので、不確定要素が大きくなっていってしまう。

低エネルギーの酸素イオンを用い、シリコン表面の酸素の吸着位置（浸入深度）を制御しながら酸化するために、最小エネルギー 5eV 以下の低速度、かつエネルギーの揃った酸素イオンを発生できるイオン銃を試作した。既存のイオン銃（収束レンズ 2 段およびディフレクター付き、フローティングタイプ）で、試料とイオン銃の電位差を下げることで理論的には低エネルギーのイオンを試料表面に当てることが出来るが、実際には空間電位やイオン銃口から試料位置間のイオンの広がりによって、必要なイオン電流値を得ることが出来ない。また、試料に印加バイアスを与えることによって、真性応力以外の電氣的な応力を検出してしまうことが分かっているので、試料にはバイアスをかけないこと、あるいは試料バイアスをイオンエネルギーとは独立に制御できることが必要である。図 7 に通常のフ

ローティングタイプのイオン銃の模式図 (b) と、試作した終段レンズ分離型低エネルギーイオン銃の模式図 (a) を示す。終段レンズ分離型低エネルギーイオン銃では、試料直前の位置に試料側から支持しイオン銃本体とは分離した最終段のレンズ系 (アインツェルレンズ型、あるいはグリット型) を付加し、コントロールのみをイオン銃側から行う。終段レンズの電圧を試料のそばで固定しておくことによって、試料周辺の電位を安定させておく目的のためである。また、試料直前まである程度の速度を持ったイオンをとばし、直前で減速することによって、イオンの広がりを抑え、単位面積あたりのイオン流量をあげることも目的としている。(a) の下に書いたイオン電位の図が示すように、終段のレンズは、エネルギーセクターとしても用いることができる。最終的には、酸素またはクリプトン等の希ガスイオンで、5eV 以下の低エネルギー化実現を目標とした。

4.2 性能評価

まず、イオン銃本体の設置と共に銃のイオン化室を作動排気するシステムを、真空容器に増設した。これは、酸素イオンを生成する際に、高圧の酸素によってフィラメントが劣化するのを防ぐためであり、また、生成イオン内に不純物イオンが混入するのを防ぐためである。フィラメント材は、一般的に、酸素に対してはタングステンより白金等の方が耐性が強いとされているが、タングステンフィラメントの線径を太くした物の方が、線径の細い他のフィラメント材よりもフィラメント電流値が安定しているので、実験中の銃の制御の為にタングステンフィラメントを用いた。

イオン銃の銃口から 20 mm の試料位置に、20×20 mm の金属板において、イオンエネルギーとイオン流量の測定を行った。図 7 (a) の引き出し電極 (2) を 1,000 V に固定、(3), (4) のレンズ系のうち 1 段レンズをほぼ 700~800 V、2, 3 段レンズでは微調整を行い、(5) の減速電極の値を 0~1,000 V まで変化させて測定した。(2) と (5) の差がイオンエネルギーとなる。図 8 に示すように、イオンエネルギー 140 eV 以上ではイオン電流は 1.5 μA 以上でほぼ安定しており、少なくとも単位面積あたり 0.37 μA/cm² 以上となり、イオン電流としては実験に充分であることが分かった。イオンエネルギー 10 eV においても、0.1 μA/cm² 以上の電流値が得られることが分かる。また、この値は電流を読み込んでいた金属板のサイズがイオンのスポット径よりも十分大きいため、実際には中心部分の電流はこれより大きい。応力測定試料はそのもっとも電流値の高い部分に図 7 (a) の (5) のディフレクターを用いて調整する必要がある。たとえば 1,000 eV のイオンについてはスポット径が 2 mm 以下なので、66 μA/cm² のイオン流量が得られるが、低エネルギーイオンになると、スポット径が大きくなるた

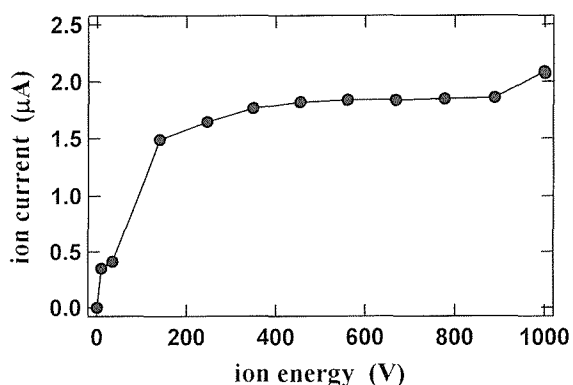


図 8 低エネルギーイオン銃の性能。
アルゴンガスを用いた場合のイオン電流とイオンエネルギー

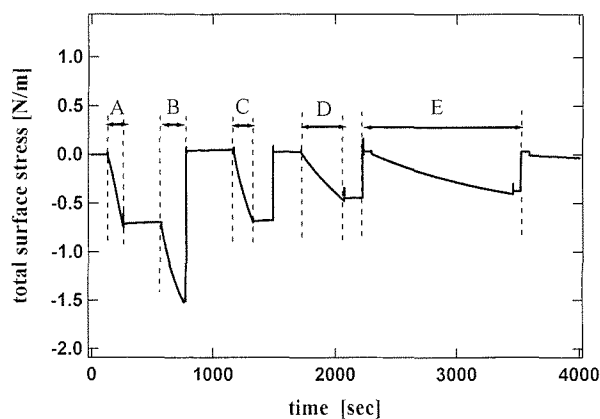


図 9 イオン照射中の応力変動
縦軸は応力で正方向が引っ張り応力、負方向が圧縮応力に相当する。横軸は反応時間。
クリプトンイオン照射エネルギーは A; 1,000 eV, B; 1,000 eV, C; 500 eV, D; 200 eV, E; 100 eV、時間 t= 780, 1,500, 2,200, 3,375 sec でそれぞれ、応力のゼロ点を補正している。

め、それぞれのイオンエネルギーでの調整が必要である。

4.3 クリプトンイオンを用いた試運転 (イオン照射実験と考察)

シリコン及び酸化表面に 2 eV から 2,000 eV の範囲での不活性イオンを照射し、表面応力の変動を測定した。図 9 に、室温のシリコン試料へのクリプトンイオン照射時の応力変動を示す。縦軸正方向が引っ張り応力、負方向が圧縮応力に相当する。A のエネルギー 1,000 eV のクリプトンイオン照射時の応力変動では、照射時間と共に圧縮応力が直線的に増大する。照射を中断すると応力の変動も止まるので、この応力が電氣的、あるいは動的ではないということ、また、この時間内での応力緩和現象は起きていないことが

分かる。再び B で 1,000 eV のクリプトンイオンを照射すると、圧縮応力の増大が見られた。図を見やすくするために、B の照射の後、応力のゼロ点を修正した (-1.5 N/m を 0.0 N/m にシフトさせた)。C では 500 eV のクリプトンイオンを照射している。A, B と比較して傾き (stress/time) の大きな違いは見られなかった。それに対して、D (200 eV) および E (100 eV) では、傾きが小さくなっていった。

実験結果をまとめる。シリコン表面に中速度 (100-500 eV) の Kr イオンを照射すると、エネルギーに依存した圧縮性の直線的な応力変動が観察された。これはシリコン表面にエネルギーに依存した欠陥ができるためである。500 eV 以上になると、応力の照射時間依存性にエネルギーによる違いは見られない。このエネルギー範囲での欠陥生成率が飽和しているためと推測される。2-50 eV の低速イオンの照射については、やはり圧縮性の応力が現れたが、短時間で飽和し一定値を示した。このエネルギー範囲のイオンの浸入深さは 1~2 ナノメートルであり、その範囲での表面構造が充分乱れてしまったためと思われる。これは、試料バイアスによりプラズマ中の正イオンを加速して行ったアルゴン衝撃の結果とも一致していた⁷⁾。

一方、酸化表面に 30 eV 程のクリプトンイオンを照射すると、引っ張り応力が現れた。これは圧縮性の真性応力を作っていた酸化物に欠陥が生じ、圧縮性応力が減ったため、見かけ上引っ張り応力として観測されたためである。

4.4 小 括

終段レンズ分離型低エネルギーイオン銃を試作した。試料直前の位置に試料側から支持しイオン銃本体とは分離した最終段のレンズ系を付加し、コントロールのみをイオン銃側から行ってクリプトンイオンで、2 eV まで低エネルギー化を実現した。中エネルギーから高エネルギーにかけての希ガスイオン照射の実験では、これまで行ってきた低エネルギーのイオン損傷の研究を拡大して、広いエネルギー範囲での点欠陥と応力との関係を見出した^{7,11)}。

5 酸素イオン銃を用いたシリコン酸化中の表面応力変動

5.1 実験および結果

40 eV の低速イオンによるシリコン酸化を行った。図 10 (a) に、酸素イオン照射中の応力変動をしめす。このエネルギーでは、シリコンのバックボンドから酸化が始まるので、圧縮性の応力のみが観測された。イオン電流値で酸化速度が決まるので、横軸を比較することは出来ないが、酸化に従って、圧縮応力が大きくなっているのが分かる。プラズマ利用時のイオン酸化と酸化膜厚の関係から推測すると、(a) の 2,000 秒付近では、酸化膜の成長が止まって、そのため応力が変わらなくなったと考えられる。

5.2 プラズマ酸化との比較、考察

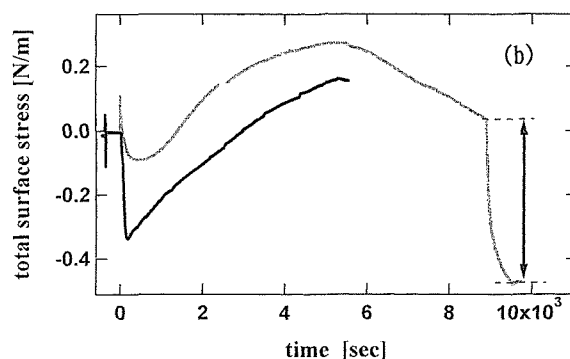
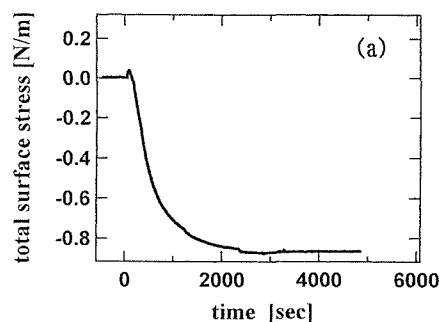


図 10 酸素イオン照射中の応力変動

(a) 低エネルギー酸素イオン銃を用いた場合。

(b) プラズマを用いた場合。灰色線；試料バイアス +45 V、黒色線；試料バイアス -40 V。

時間 $t = 9,000 \text{ sec}$ で試料印加バイアスをゼロにしている。矢印は、バイアス変化によって変動した応力。

図 10 (b) にプラズマ酸化中の応力変動の図を示す (図 4 の長時間範囲の図である)。灰色の線が正バイアス印加時、黒の実線が負バイアス印加時である。負バイアス印加時にはプラズマ中の酸素イオンが酸化に係わるのでイオン銃による酸化と直接比較することが出来る。プラズマ酸化と比較すると、(b) の負バイアス印加時 (イオン酸化) の応力で 50 秒以降に現れる引っ張り応力の成分、つまり、4.3 節で説明したプラズマ酸化である程度酸化が進んだときに現れてしまう試料バイアスの効果 (引っ張り応力側に生じる) は、(a) のイオン銃を用いたイオン酸化では現れないことが分かる。(b) 図の正バイアス印加時の応力で 9,000 秒の所での急な変化はプラズマ酸化を続けたまま、一時的に試料バイアスをゼロにしたために現れたものである。つまり、図中の両矢印のおよそ 0.5 N/m の応力は、酸化による値ではない。イオン銃で生成したイオンを用いた酸化実験では、この効果を除外することが出来るため、真性応力のみを測定することが出来る。

なお試料バイアスが応力に及ぼす効果は、酸化の実験と

は別の着眼点から見ても非常に興味深い。本イオン銃を用いた実験と、プラズマからのイオン酸化を比較することによって、今後、試料に対する電気的な条件が応力に及ぼす影響についても、研究を進めていくことを考えている。

5.3 小 括

シリコンのプラズマ酸化応力の研究を拡大し、エネルギーを制御したイオン酸化によってどのような応力が生じるかを考察するため、低エネルギーのイオン銃からの低速イオンを用いて酸化を行った。低エネルギーの酸素イオン銃を微量応力測定装置と組み合わせることによって、これまでプラズマ酸化による応力測定で含まれていた中性原子、電子、バイアス印加効果などの影響をのぞいた純粋な酸化応力を測定することができた。

6 結 言

我々はシリコン表面の微小な応力を測定するために、高検出感度を持つ応力測定システムを開発し、酸化中の応力を実時間で測定した。その結果、プラズマ酸化の極初期に、これまで知られていなかった引っ張り応力が存在することが分かった。この応力は、シリコンの第1原子層の構造に起因する物であることが確認されている。また、プラズマ酸化応力の研究を拡大し、イオン酸化によってどのような応力が生じるかを考察するため、低エネルギーのイオン銃を設計、試作した。終段レンズ分離型低エネルギーイオン銃で、2eVまで低エネルギー化実現を実現した。低エネルギーの酸素イオン銃を微量応力測定装置と組み合わせることによって、プラズマ酸化による応力測定で含まれていた中性原子、電子、バイアス印加効果などの影響をのぞいた純粋な酸化応力を測定することができた。酸素ガス使用下での銃のフィラメント寿命が短い等の問題点があるため改造の余地は残るが、不活性イオンについては低エネルギーの粒子が欠陥を生成する過程を広いエネルギー範囲において実時間で測定することが出来た。

参考文献

- 1) E. Kobeda and E.A. Irene, J. Vac. Soc. Technol., B6, 574 (1988).
- 2) D. Sander and H. Ibach, Phys. Rev., B43, 4263 (1991).
- 3) A.N. Itakura, T. Narushima and M. Kitajima, Trans. MRS-J, 24 (1999) 75.
- 4) 板倉明子, 成島哲也, 倉品貴之, 北島正弘, 寺石和夫, 山田有場, 宮本明, 真空 42, 929 (1999).
- 5) G.G. Stony, Proc. R. Soc. London Ser., A82, 172 (1909).
- 6) A.N. Itakura, T. Narushima, M. Kitajima, R. Berger, Ch. Gerber and J.K. Gimzewski, J. Vac. Soc. Jpn., 43, 431 (2000).
- 7) 成島哲也, 板倉明子, 河邊隆也, 北島正弘, 表面科学 22, 64 (2001).

- 8) K. Kitajima, I. Kamioka, K.G. Nakamura, Phys. Rev., B53, 3993 (1996).
- 9) K. Watanabe, K. Kato, T. Uda, K. Fujita, M. Ichikawa, Phys. Rev. Lett., 80, 345 (1998).
- 10) R. Wissendanger, D. Buegler, G. Tarrach and H.J. Guentherodt, Surf. Sci. Lett., 232, 1 (1990).
- 11) T. Narushima, A.N. Itakura, T. Kawabe and M. Kitajima, Appl. Phys. Lett., 79, 605-607 (2001).

研究発表状況

(口頭)

- 1) T. Narushima, M. Kitajima, A.N. Itakura, T. Kawabe, N. Ueda, "Real-time Observation of Relaxation of Disorder-induced Surface Stress", 47th Am. Vac. Soc. Symposium, Boston, (2000).
- 2) A.N. Itakura, T. Narushima, M. Kitajima, R. Berger, "Desorption Induced Change in Surface Stress of Self-assembly Alkanethiol Monolayer on Au", 47th Am. Vac. Soc. Symposium, Boston, (2000).
- 3) 成島哲也, 板倉明子, 北島正弘「シリコン表面応力の研究: 結晶乱れによる応力の発生」第61回応用物理学学会学術講演会, 札幌, (2000)
- 4) 成島哲也, 板倉明子, 北島正弘「シリコン表面応力の研究: 結晶乱れによる応力の電子照射による緩和」第61回応用物理学学会学術講演会, 札幌, (2000)
- 5) 板倉明子, 北島正弘「クリプトン酸素混合プラズマによるシリコン酸化中の表面応力変動」第41回真空に関する連合講演会, 大阪, (2000)
- 6) 板倉明子, 北島正弘「希ガス希釈酸化中のシリコン表面の応力変動」日本物理学会第55回年次大会, 新潟, (2000)
- 7) 成島哲也, 三木一司, 板倉明子, 河邊隆也, 北島正弘「低エネルギーイオンおよび電子照射により改質された Si (001) 表面の STM 観察」第48回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2001).

(誌上)

- 1) T. Narushima, A.N. Itakura, T. Kawabe, M. Kitajima, "Effect of Surface Disorder on the Surface Stress of Si (100) during Oxidation", Appl. Surf. Sci., 159-160, pp. 25-29 (2000).
- 2) A.N. Itakura, T. Narushima, M. Kitajima, K. Teraishi, A. Yamada, M. Miyamoto, "Surface Stress in thin Silicon Oxide Layer", Appl. Surf. Sci., 159-160, pp. 62-66 (2000).
- 3) T. Narushima, A.N. Itakura, T. Kawabe, M. Kitajima, "Electron-stimulated surface stress relaxation of Si", Appl. Phys. Lett., 79, 605-607 (2001).
- 4) 板倉明子, 成島哲也, 北島正弘, 「クリプトン酸素混合プラズマによるシリコン酸化中の表面応力変動」真空 44, 206-208 (2001).

(特許)

- 1) [表面欠陥検出法およびその装置] 中村明子, 北島正弘, 成島哲也, 特願 2000-345695, H 12.11.13
- 2) [欠陥性表面応力の緩和方法] 中村明子, 北島正弘, 成島哲也, 特願 2000-361747, H 12.11.28 (H 13.11.13 追加補正申請中)
- 3) [酸化膜ストレス緩和方法およびその方法を用いた酸化膜構成体] 中村明子, 北島正弘 特願 2002-5858, H 14.1.15

構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究 —金属間化合物材料の水素化物形成による脆化挙動の解明—

振興調整費総合研究

第3研究グループ 中村森彦、阿部英司、熊谷達夫*1、GAO Kewei*2

平成10年度～平成12年度

要 約

TiAl 基金属間化合物を高水温水素ガス暴露することにより水素化物の形成などのマイクロ組織変化が生じるか、材料はどのように脆化するのか、水素ガス環境中での脆化挙動はどのようなものか、などを調べ、本基金属間化合物の環境脆化低減の指針を得るとともに、他の金属間化合物や鉄鋼材料との脆化の違いを検討した。得られた結果は次の通りである。

1) 1073 K で3時間1気圧の純水素ガスに暴露することにより Ti-49at% Al はおよそ 200~300 wtppm の水素を吸蔵し、室温から 573 K での真空中引張試験により脆化を示した。脆化は γ 単相材に比べて (γ +ラス) 2 相材で軽減された。2) 1073K・3 時間の水素ガス暴露材中には、X 線や透過電顕によって水素化物は観察されなかった。高分解能電顕観察によれば、2 相材中のラスを構成している微細 ($\alpha_2+\gamma$) ラメラ組織にはラメラ境界にアモルファス相の存在が認められた。3) Ti-48Al-2Cr-2Nb γ 単相材では、室温真空中でおよそ 4% の伸びを示すが、純水素ガス中では 1% に伸びが減少する。こうした水素環境脆化は 973 K までの実験すべてにおいて認められた。4) Ti-48Al-2Cr-2Nb γ 単相材では、4% 以下の真空中引張予歪みによって水素ガス中引張延性は低下する傾向を示し、真空中引張予歪みは水素ガス環境脆化を改善するよりはむしろ促進することが明らかとなった。こうした結果は、TiAl 基金属の水素環境脆化が水素侵入によって材料内部に形成される水素化物によるものではなく、材料内部における固溶水素によって生じ、室温近傍のみならず高温までの温度領域で生じること、また、脆化する箇所は鉄鋼材料や L1₂ 型金属間化合物とは異なり、結晶粒界ではない。さらに、TiAl 基金属の水素による脆化には塑性変形により導入される転位によってもたらされる局所的な水素の集積がき裂の発生伝播に大きな役割を果たしていることを示唆している。

1 緒 言

TiAl 基金属間化合物材料は軽さと高温高強度を兼ね備えた構造材料として研究開発が進められ、実用化が始まりつつある。しかしながら、いくつかの問題点が残されている。その一つは、室温大気中における環境脆化^{1,2)}で、大気中の湿気と材料表面の反応で生じる水素による脆化と考えられている。したがって、環境脆化の低減のための方策を考えるためには水素による脆化挙動を把握しておく必要がある。また、航空宇宙関連機器などへの利用が考えられているため、水素利用推進システムや水素侵入環境下での機械的性質の変化、特に脆化挙動を明らかにする必要がある。

TiAl 基金属は多くの Ti を含み、陰極チャージ³⁾や高温高圧水素ガス暴露⁴⁾により多量の水素を導入することにより水素化物の形成が認められているため、Ni₃Al 系、Co₃Ti 系基金属間化合物材料の環境脆化で認められている粒界破壊と異なった破壊様式が考えられるとともに、脆化挙動

においても異なった様相を呈する可能性がある。そこで、TiAl 基金属間化合物材料を高水温水素ガス暴露することにより水素化物の形成などのマイクロ組織変化がどのように生じるか、高温水素ガス暴露によって材料はどのように脆化するのか、水素ガス環境中での脆化挙動はどのようなものか、などを調べる。このために、材料を恒温加工と熱処理を行ってマイクロ組織を制御して、高温水素ガス暴露を行い、ミクロ的因子とマクロ的脆化挙動がどのように関係しているかを検討し、今後の TiAl 基金属間化合物材料の環境脆化低減の指針を得るとともに、他の金属間化合物材料や鉄鋼材料との脆化の違いを明らかにする。

2 実験方法

用いた TiAl 基金属間化合物材料は、Ti-49Al および Ti-48Al-2Nb-2Cr (at%) で、化学組成は、各々 Ti-49.0 at% Al (C : 0.01, Si 0.01, Mn : 0.02, Fe : 0.04, Ni : 0.02, O : 0.020, N : 0.002, H : 0.0003 (wt%))、Ti-48.19 at% Al-1.97 at% Nb-2.02 at% Cr (C : 0.008, Si : 0.007, Mn : <0.005, Fe : 0.10, Ni : 0.02, O : 0.053, N : 0.0041, H : 0.0009 (wt%)) である。

*1 現在：防衛大

*2 STA フェロー、現在：北京科技大



図 1 Ti-49Al のマイクロ組織：熱処理温度
(a) 1423 K, (b) 1573 K and c) 1703 K

熱処理による組織制御を容易にするために、前者では消耗型真空アーク溶解により溶製した後、1473K で恒温鍛造により円盤状に 73% 加工し、後者ではインダクションスカル溶解により溶製した後、1473 K で熱間押し出し（押し出し比およそ 1 : 7）により直径およそ 16 mm の棒状に加工した。

水素環境脆化を調べるため、インストロン型引張試験機を用いて、一定のクロスヘッド速度（主に 0.2 mm/min、初期歪み速度： $2.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ）で引張試験を行った。試験環境は真空（ $< 1.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ）、1 気圧純水素ガス流、および大気中、試験温度は Ti-49Al 合金では室温から 573 K、Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金では室温から 973 K である。試験は各温度で 15 分保持後開始した。同一条件での試験には原則 3 本の試験片を用い、得られた引張特性値には平均値を用いている。

引張試験片は平行部長さ 15 mm、平行部断面積 $1.5 \times 4 \text{ mm}$ の板状試験片で、円盤状鍛造材あるいは押し出し材より放電加工により切りだし、表面研磨した後マイクロ組織を整えるための熱処理を行った。熱処理後、機械研磨および電解研磨をして表面欠陥を除去した後引張試験に供した。

マイクロ組織調製のための熱処理と得られたマイクロ組織は次の通りである。Ti-49Al 恒温鍛造材では Ar ガス中 1423 K・4 時間の加熱により等軸 γ -TiAl 単相組織（図 1a）、1573 K・2 時間の加熱により等軸 γ 相粒中に α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl ラスをもつ ($\alpha_2 + \gamma$) 2 相組織（図 1b）、1703 K・30 分の加熱により完全 α_2/γ ラメラ組織（図 1c）が得られた。Ti-48Al-2Nb-2Cr 押し出し材では 1313 K・50 時間の加熱により、等軸のほぼ γ 単相組織（図 2）が得られた。

一部の試験片では、高温水素ガス環境暴露後のマイクロ組織変化、引張特性を調べるために、1 気圧純水素ガス気流中、1073 K での加熱処理をした後水素ガス気流中で炉冷した。

水素ガス暴露後の試験片中の水素量は 1200 K 以上までの昇温脱離試験前後の重量変化から推定した結果、1073 K・3 時間暴露材では 200~300 wtppm であった。昇温脱離試験速度は 200 K/h で放出水素量の変化は四重極質量分析計によって測定した。

また、高温水素ガス暴露によるマイクロ組織変化を調べるために、光学顕微鏡、X 線回折、走査電顕（SEM）、透過電

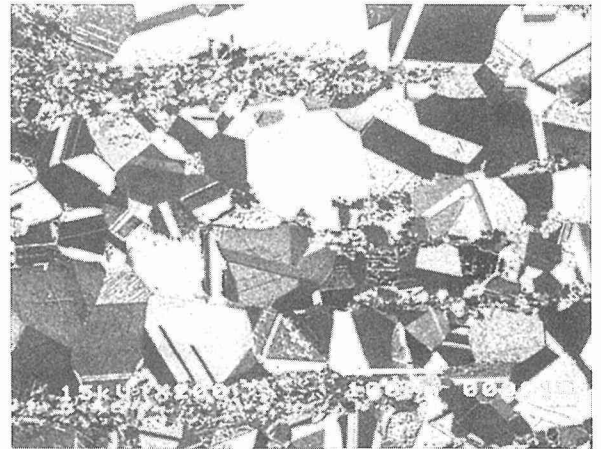


図 2 Ti-48Al-2Cr-2Nb のマイクロ組織
(2 次電子線像)

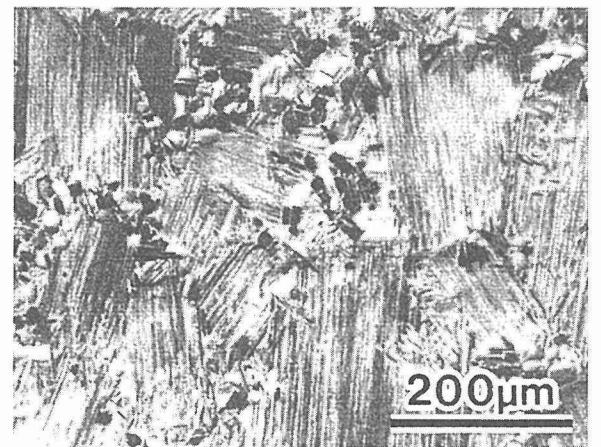


図 3 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金のマイクロ組織
(1673 K・1 時間熱処理)

顕（TEM）を用いた。

3 実験成果

3.1 高温水素ガス暴露によるマイクロ組織変化

Ti-48Al-2Nb-2Cr 押し出し材から熱処理後、直径 4 mm × 長さ 5 mm の円柱状試料を切り出し、高温水素ガス暴露試験

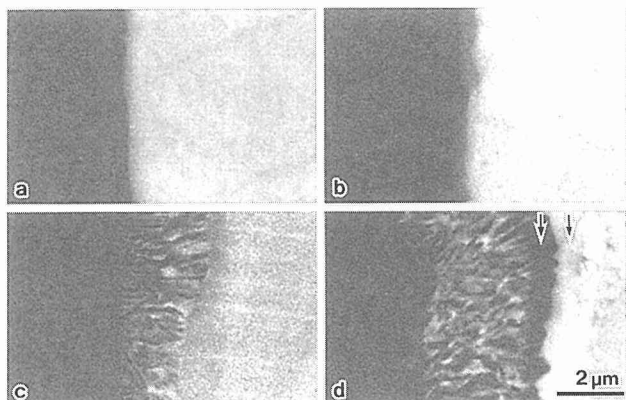


図4 γ/α_2 ラメラ組織試験片断面の反射電子像
(a) 未水素暴露、(b) 1h、(c) 6h、(d) 24h、1073 K 水素暴露。

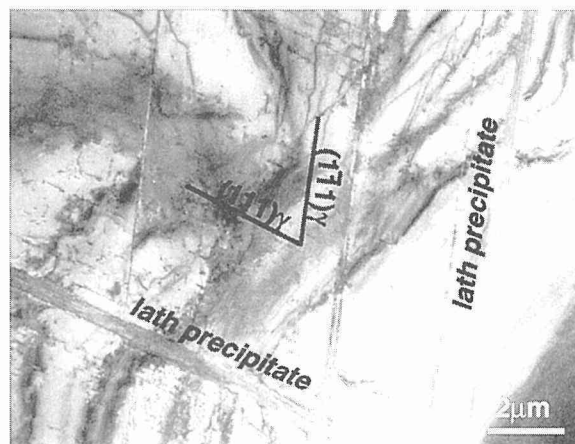


図5 Ti-49Al₂ 相合金の透過電顕組織
(γ 粒内でのラス形成)

を行った。暴露試験は炉内を真空引きした後高純度水素ガス中、1073 K・1~24 時間で行った。高温水素ガス暴露後の試験片は、長手方向に垂直になるように試料中心で切断し、切断面の光学顕微鏡およびSEM観察を行った。X線回折は、円柱試料の両端の平面部を暴露ままの状態調べた。

高温水素暴露試験には比較的粗大で均質なラメラ組織材(図3)を用いた。1073 K・1日の水素ガス暴露した合金のマイクロ組織は、水素暴露前の組織と比較すると、試料表面部近傍、中心部ともにマイクロ組織変化は認められない。しかし、試料表面には図4 (SEM 反射電子像) に示すように非常に薄い被膜が形成される。

水素ガス暴露前は試料表面に被膜は認められないが(図4 a)、1073 K・1時間の暴露により約0.5 μ mの薄い被膜が形成される(図4 b)。1073 K・6時間の暴露では被膜は2~3 μ mまで厚くなるとともに、被膜の中は白、黒、灰色のコントラストの混在した複雑な組織を呈するようになる(図4 c)。さらに長時間の1073 K・1日間の暴露を行うと、図4 dに示すように被膜は5~6 μ mまで厚くなるとともに、図4 cに示した被膜とマトリクス γ 相の間に黒と白の2つのフィルム状の層(図中2つの矢印で示した)が形成されるようになる。

これらの被膜のX線回折結果によると、水素ガス暴露前の試料、1時間水素ガス暴露材では γ 相以外の相の確認はできず、6時間暴露材では γ 相に加えてTiO₂および水素化物と考えられるピークが認められた。1日暴露材では、 γ 相とともにTiO₂、Al₂O₃および水素化物と考えられるピークが観察された。

これらのX線回折結果と図4に示したSEM観察結果から、長時間高温水素ガス暴露によりTiAl合金の表面にはTiO₂、Al₂O₃とともに水素化物から構成される被膜が形成されたものと考えられる。暴露時間が長くなるとこれらの被膜とマトリクス間には黒と白のコントラストを示す層が形成されるが、白色のコントラストを示すものほど

Ti原子の濃度が高いことを考慮すれば、被膜側にAl₂O₃、母相側に α_2 -Ti₃Alのフィルム状の層が形成されたものと推測される。

以上のようにTiAl合金の高温水素ガス暴露(1073 K)による組織変化について調べた結果、試料表面にはTiO₂、Al₂O₃、水素化物で構成されると考えられる皮膜が形成され、暴露時間が長くなるとこれらの被膜と母相の間にAl₂O₃、 α_2 -Ti₃Alと考えられるフィルム状の層が形成されることが分かった。また、硬さ試験によれば被膜近傍の母相で著しい増加傾向を示したが、内部では逆に減少傾向を示した。すなわち、長時間の高温水素ガス暴露によってTiAl合金試験片の表面には水素化物が酸化物と共に形成されるが、試験片内部に水素化物が形成されているかどうかは不明である。さらに、TiAl合金の引張特性は試験片の表面状態に大きく依存して変化するため⁹⁾、試験片内部に侵入した水素が合金のマイクロ組織にどのような効果を及ぼすかを知ることが大切である。そこで、次に高温水素ガス暴露したTiAl合金のマイクロ組織を透過電顕を用いて調べた。

Ti-49 at% Al合金の組織をラスを含む γ 等軸粒組織(2相組織)に調整し、引張試験片と同じ1.5 mm厚の板状試験片を切り出して1073 K・3時間水素ガス暴露した後、透過電顕によりマイクロ組織を観察した。

図5は2相組織合金の代表的TEM組織を示す。ラスは母相 γ 相の{111}面に平行に形成している。これらのラスは{111} γ //(0001) _{α_2} と<110> γ //<1120> _{α_2} の方位関係をもつ微細な α_2/γ ラメラ構造⁶⁾をしており、制限視野回折(SAED)パターンを図6aに示す。

高温水素ガス暴露の前後で母相 γ 相に観察できるような変化はなく、水素化物は認められない(図6b)。しかしながら、水素暴露後の α_2/γ ラスには大きな変化が生じている。すなわち、図6cに示すように、SAEDパターンにはア

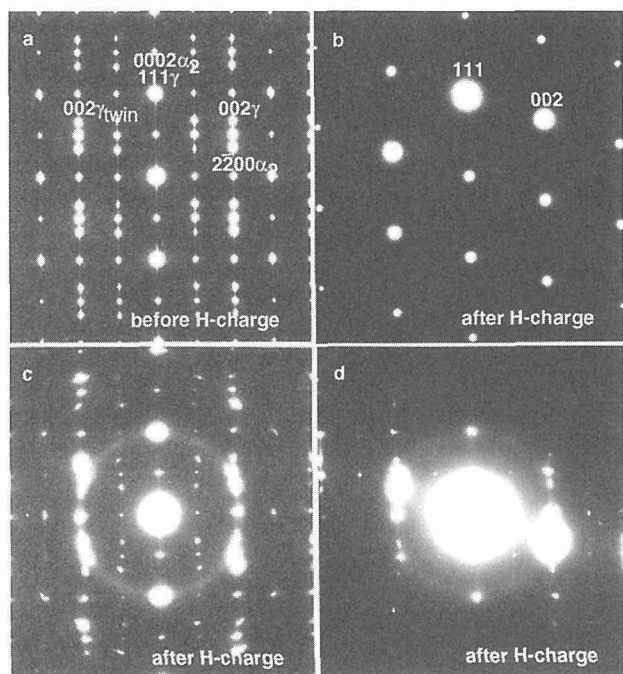


図 6 電子回折パターン
 (a) 水素暴露前、(b)-(d) 水素暴露後
 (a), (b), (d) : ラス、(b) マトリックス

モルファス状態に現れるハローが見られる。こうしたハローパターンは水素暴露前の試料では、図 6a に示したように認められない。また、図 6c の γ 相および α_2 相の回折スポットは広がっており、これらの相に大きなひずみが生じていることがわかる。ハローパターンは水素暴露試料に共通に認められ、また、試料を tilt することによりハローリングは弱くなる (図 6d) から、アモルファス領域に異方性があることが予想される。

図 7a は図 6c の SAED パターンの方向にとった高分解能電顕像である。この写真からラスが厚さ数 10 nm の α_2 と γ 相板から出来ていることがわかる。写真中矢印で示すように α_2/γ 界面では格子像のコントラストがはっきりしていない。これは図 7b に図 7a の枠で囲った部分の拡大図ではっきりと認められる。この写真から、相境界の付近の狭い領域が厚さ数 nm のアモルファス領域に対応していることがわかる。また、ここに示すようにアモルファス領域の層状の形態が図 6c や d で示すハローパターンの強度変化を上手く説明している。EDS による微細組成分析によると、アモルファス領域の Ti/Al 比は α_2 相のものほとんど等しい。 α_2/γ 相境界の特徴は水素暴露前と違っており、水素暴露前の試料ではラスの α_2/γ 相境界は原子レベルで平らである。

これらの観察結果をまとめると、「高温水素ガス暴露した TiAl 基合金試験片の表面には、長時間の暴露により水素化物が酸化物と共に認められるが、試験片内部では γ 相においても α_2 相においても水素化物は観察されない。た

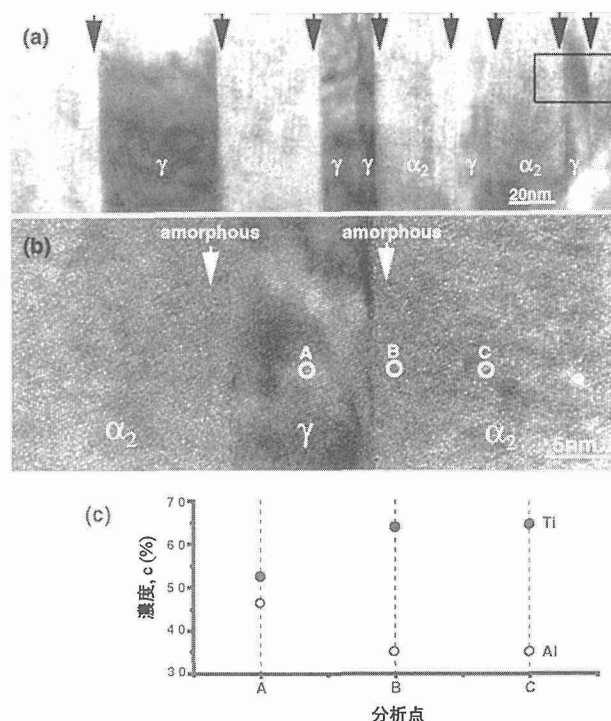


図 7 (a) ラスペットの高分解能電顕像 (α_2 - γ 微細ラメラ)
 (b) (a) の枠内の拡大像、(c) EDS によるマイクロ化学分析
 (直径 1 nm 以下の電子プローブ使用)
 注意] アモルファスと α_2 相の Ti/Al の比は近似的に同じで (Ti-36.0 \pm 2.0 at.% Al)。

だし、ラス中の γ/α_2 微細ラメラ境界における α_2 相にアモルファス相が存在する。」ことが明らかとなった。

3.2 高温水素ガス暴露した ($\gamma+\alpha_2$) 2 相合金および等軸 γ 単相合金の引張破断挙動

Ti-49 at% Al は恒温鍛造後に熱処理することによってマイクロ組織を変えることができる。図 1 に示すように 1423 K, 1573 K, 1703 K から室温まで冷却することにより等軸粒 γ 単相組織、板状などの析出相を含む γ 等軸粒 2 相組織、完全ラメラ組織が得られる。

これら 3 種類のマイクロ組織をもつ材料のうち、完全ラメラ組織材は真空中であってもほとんど引張延性を示さなかったので、引張試験は前 2 者について行った。

図 8 に (γ +ラス) 2 相合金の真空中室温における引張変形挙動の例を示す。未水素暴露材では良好な室温延性を示すものの、水素暴露材では延性は著しく低下するとともに降伏強度の上昇が認められる。水素暴露材は Ar ガス中 823 K への加熱によって、未水素暴露材には及ばないものの大きく延性を回復し、また降伏強度も未水素暴露材と同様になる。473 K, 573 K での応力~塑性ひずみ曲線も図 8 と同様に、高温水素ガス暴露による引張延性の低下と降伏強度の上昇が認められる。また、加工硬化率の上昇も見ら

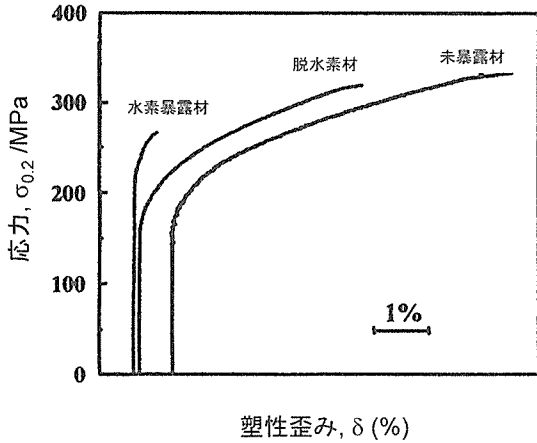


図 8 2相合金の室温真空中の応力～ひずみ曲線の例

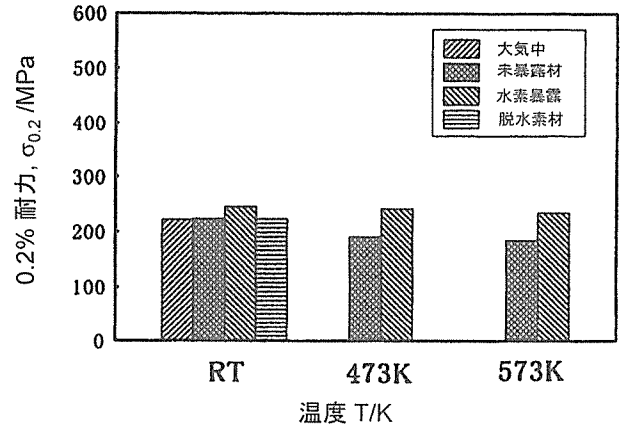


図 10 2相合金の0.2%耐力

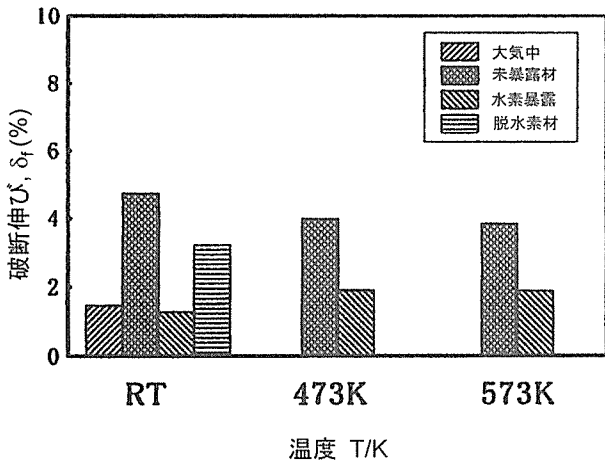


図 9 2相合金の塑性伸び

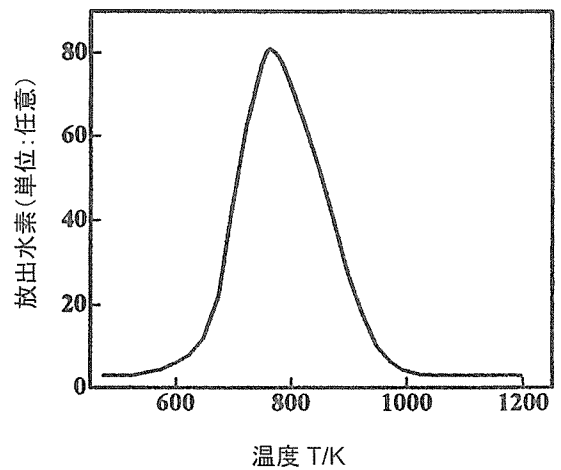


図 11 1073 K 水素暴露した2相合金のTDスペクトル

れる。

図 9 に破断伸びの試験温度および高温水素ガス暴露による効果を示す。比較のために、未水素暴露材の室温大気中、および水素暴露後 Ar ガス中加熱材の室温真空中での破断伸びも示してある。水素ガス暴露により破断伸びはいずれの温度でも低下している。特に室温での低下が大きい。すなわち、室温だけでなく、473 K, 573 K においても水素暴露が延性低下に及ぼす効果が大きいことを示している。また、未水素暴露材の大気中での伸びは水素暴露材とほぼ同じで、大気環境による脆化が大きいことを示している。水素暴露後 Ar 中加熱材では、未水素暴露材の伸びまでは回復しないものの、大きな伸びの回復が認められる。

図 10 に 0.2% 耐力の試験温度および高温水素ガス暴露による効果を示す。高温水素暴露により 0.2% 耐力はいずれの温度でも若干上昇し、未水素暴露材の室温大気中、水素暴露後 Ar 加熱材の室温真空中での 0.2% 耐力は未水素暴露材の真空中と同様な値を示す。すなわち、高温水素ガ

ス暴露によって試験片中へ導入された水素は 0.2% 耐力を上昇させる効果を持つ。

高温水素ガス暴露した試験片中の水素の温度による放出挙動を調べるために、水素の昇温脱離 (TD) 試験を行った結果を図 11 に示す。図 11 は水素暴露試験片の TD 試験結果で、およそ 650 K から水素の放出が始まり、1050 K で放出はほとんどなくなる。TD 試験前後の試験片の重量変化から水素濃度を推定すると約 300 wppm である。一方、水素暴露後 Ar ガス中加熱した試験片の TD 試験の結果では、900 K 以上でわずかな水素の放出が見られるだけで、Ar ガス中加熱によって水素暴露後の試験片中の水素はほとんど放出されることがわかる。また、引張試験温度である室温～573 K においては水素はほとんど放出されないことを示している。これらの結果は、図 8～図 10 において示された各温度での引張特性の変化が高温水素ガス暴露によって試験片中に導入された水素によってもたらされることを示している。

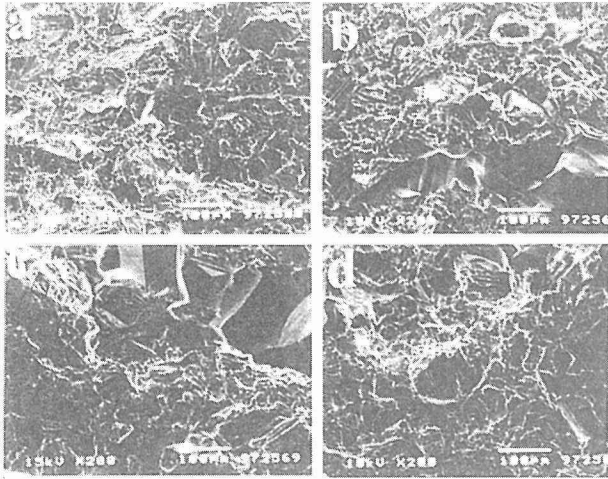


図 12 水素暴露していない 2 相合金の引張破面
a) 室温, b) 473 K, c) 573 K, d) 大気中室温

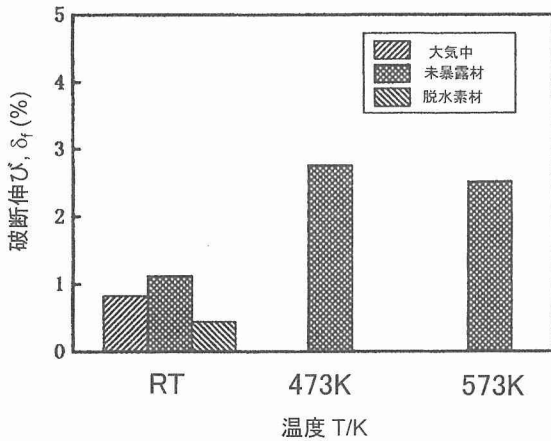


図 13 γ 単相合金の塑性伸び

図 12 に真空中引張破断した未水素暴露材の SEM 観察破面を示す。一般に、破面は粒界割れと擬劈開割れが混在したものとなっている。室温では擬劈開様破面を呈するが試験温度が 473 K, 573 K では粒界破面が多くなる傾向がある。室温大気中での破面も真空中破面と同様に擬劈開割れと粒界割れが混在する。水素暴露材の破面は未水素暴露材の破面と同様に粒界割れと擬劈開割れの混在した破面で、大きな変化は認められない。

図 13 に γ 等軸粒合金の破断伸びの試験温度などによる変化を示す。未水素暴露材の伸びは 473 K, 573 K で 2.5% 以上に大きくなるが、水素暴露材では、いずれの温度でも伸びは認められず、すべて 0.2% 耐力以下の応力で早期破断を示す。一方、水素暴露後 Ar 中加熱脱水素材では、わずかではあるが伸びの回復が認められる。また、未水素暴露材の室温大気中試験では若干の伸びの低下が認められる。図 14 に 0.2% 耐力の温度変化を示す。温度上昇により

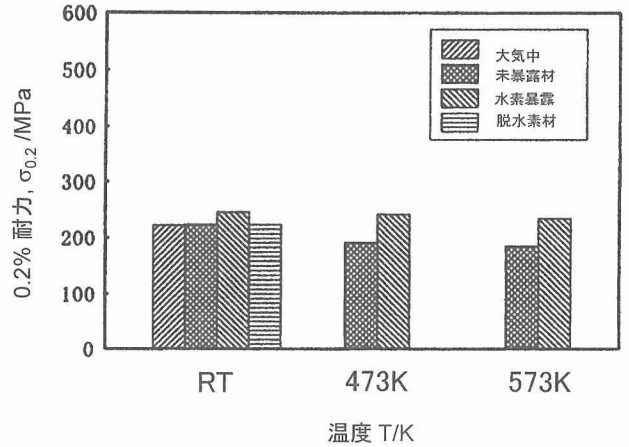


図 14 γ 単相合金の 0.2% 耐力

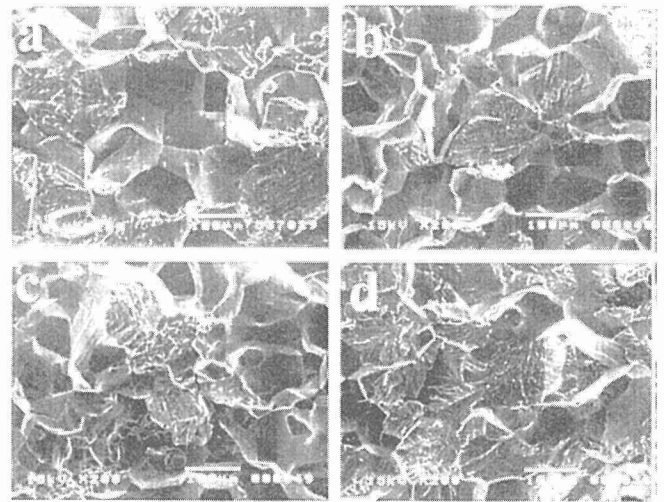


図 15 水素暴露 γ 単相合金の引張破面
a) 室温, b) 473 K, c) 573 K, d) 大気中室温

0.2% 耐力の低下が認められる。一方、未水素暴露材、水素暴露後 Ar 中加熱材、未水素暴露材の大気中試験では 2 相合金と同様 0.2% 耐力の変化は認められない。

図 15 に γ 等軸粒合金未水素暴露材の真空中引張破面を示す。2 相合金と同様に粒界割れおよび擬劈開割れの混合破面であるが、2 相合金に比べて粒界割れの割合が大きい。温度が高くなると粒界破面の割合はさらに大きくなる。一方、室温大気中での破面は真空中破面に比べて擬劈開様破面の割合が大きくなる傾向にある。水素暴露材の真空中引張破面では、図 15 に比べて、各温度で擬劈開様破面の割合がおおきくなる傾向がある。

高温水素暴露した γ 等軸粒試験片の TD 試験結果によれば、水素放出は 700 K 付近から始まり、1150 K 付近まで続く。TD 試験前後の重量変化より水素濃度を推定すると約 230 wppm で、2 相合金の場合の約 300 wppm とほぼ同じ含有水素量である。

以上の結果は次のようにまとめられる。

1073 K 水素ガス暴露による Ti-49 at%Al の脆化はミクロ組織により影響を受け、 $(\gamma + \text{ラス})$ 2 相組織合金では γ 単相組織合金に比べ、同一の水素ガス暴露でも室温～573 K で比較的大きな引張延性を示す。一方、水素暴露した γ 単相組織材では室温～573 K では引張延性を示さず、すべて 0.2% 耐力以下の応力で早期破断を示した。また、水素暴露した 2 相材では、耐力、加工硬化率の上昇が認められる。1073 K 水素暴露した 2 相材、単相材共に光顕、X 線、電顕観察によれば、水素化物は認められない。したがって、水素暴露による引張特性の変化は、試験片中に侵入した固溶水素によってもたらされると考えられる。

3.3 高温水素ガス雰囲気中の脆化挙動

前節で述べたように、Ti-49Al₂ 相材では 1～2% の伸びが得られた。そこで、2 相材を用いて、室温～573 K での高温水素ガス暴露材および未暴露材の真空中引張特性、未暴露材の水素ガス中引張特性を比較検討した。

図 16 に 0.2% 耐力の 573 K までの温度依存性を示す。未暴露材の真空中耐力は温度上昇によって低下する傾向にあるが、未暴露材の水素ガス中、水素暴露材の真空中耐力は温度上昇によってほとんど変化しない。573 K までの温度では真空中水素暴露材、水素ガス中未暴露材の耐力はほぼ同じ値をもち、真空中未暴露材に比べて高い値をもつ。

図 17 に伸びの温度依存性を示す。未暴露材の真空中伸びはいずれの温度においても 4% 程度と比較的良好で、573 K までの温度上昇により若干低下する傾向が認められる。一方、水素暴露材、未暴露材水素ガス中の伸びはおよそ 2% と真空中の未暴露材と比較して小さく、脆化が認められ、温度上昇で若干の増加の傾向も認められる。すなわち、Ti-49Al ($\gamma + \text{ラス}$) 2 相材では、水素環境脆性は 573 K でも生じる。高温水素暴露材にも水素化物の存在が X 線、電顕によって観察されなかったから、ここで認められた脆化は固溶水素によるものと考えられる。

図 18 に室温および 573 K での破面の SEM 写真を示す。真空中未暴露材、暴露材、水素ガス中未暴露材ともに、室温においては劈開様破面を示し、脆化に対応した破面変化は見られない。573 K においても脆化に対応した破面の変化は認められないが、試験温度の上昇によって粒界割れが多く見られるようになる。したがって、水素脆化は基本的に破面形態の変化をほとんど伴わず、劈開割れ強度を低下することによって生じると考えられる。

Ti-49Al ($\gamma + \text{ラス}$) 2 相材において室温から 573 K の温度範囲で水素環境脆化が認められたので、Ti-48Al-2Cr-2Nb γ 単相材 (図 2) を用いて室温から 973 K の温度範囲での未暴露材の引張特性を真空中および水素ガス中で比較した。本温度範囲を選んだ理由は、TiAl 基合金の引張強度は 1073 K 以上で急激に低下し、延性は急激に上昇するため、

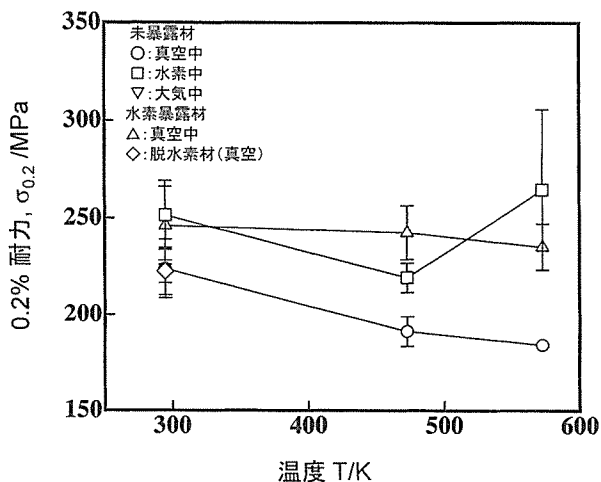


図 16 2 相合金の 0.2% 耐力の温度依存性

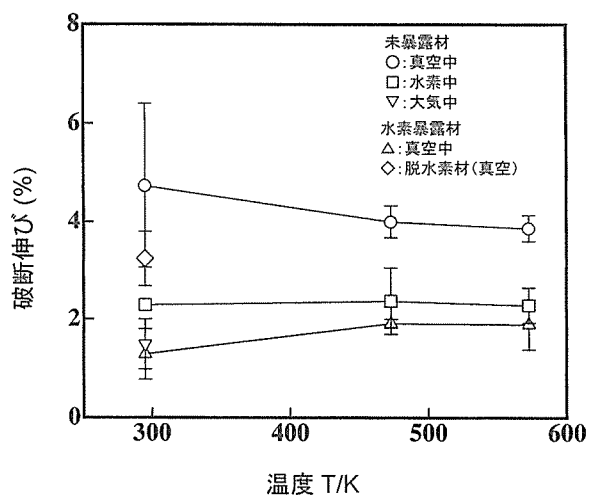


図 17 2 相合金の伸びの温度依存性

脆化の発現が期待できないこと、水素ガス推進システムにおいて必要とされる温度が 923 K とされている⁷⁾ためである。

図 19 に 0.2% 耐力の温度依存性を示す。耐力は真空中、水素ガス中で同様の温度依存性を示すが、水素ガス中で若干高い。また、573 K で耐力は低下するがそれ以上の温度ではほとんど変化は認められない。図 20 に引張強度の温度依存性を示す。引張強度から評価する限り、573 K 以上では水素環境脆化はほとんど認められないように見える。

図 21 に伸びの温度依存性を示す。973 K までのすべての温度において水素ガス中で伸びの低下が認められる。すなわち、Ti-48Al-2Cr-2Nb では 973 K の高温でも真空中で平均 5% の伸びが水素ガス中ではおよそ 2.5% まで低下し、水素環境脆化が生じることを示している。

室温から 973 K の引張破面は、Ti-49Al と同様、各温度において真空中と水素ガス中で破面に相異は認められず、

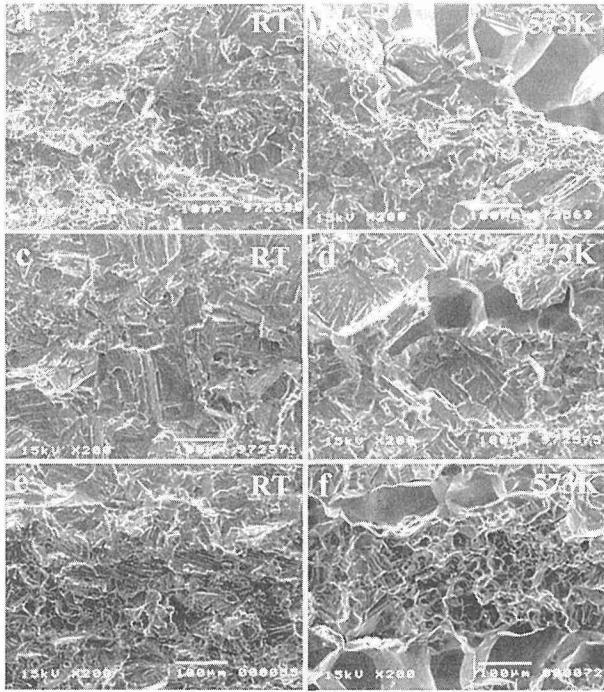


図 18 2 相合金の引張破面
 (a), (b): 真空中試験: 水素暴露しない試験片
 (c), (d): 真空中試験: 水素暴露試験片
 (e), (f): 水素中試験: 水素暴露しない試験片

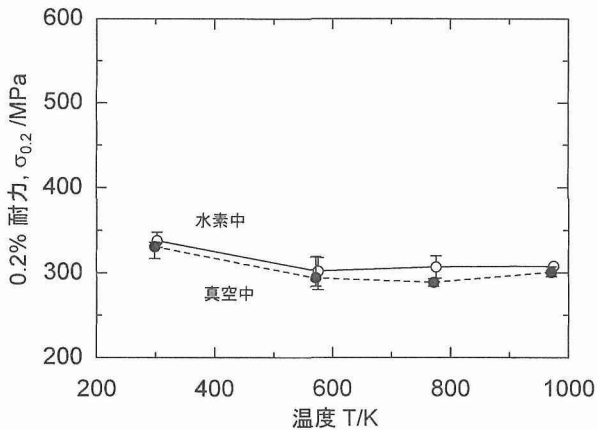


図 19 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金の 0.2% 耐力の温度依存性

室温では共に劈開破面が主である。試験温度が上昇するにつれて粒界割れが多くなり、973 K においてはほとんど粒界割れのみが観察されるが、真空中に比べ、水素ガス中における破面において若干の劈開割れが認められる。

以上のように、鉄鋼材料の水素脆性⁸⁾や L1₂ 金属間化合物の環境脆化の温度依存性^{9,10)}と異なって TiAl 基合金では 973 K の高温まで水素ガス環境中で伸びの低下が認められる。

3.4 水素環境脆化に対する予歪み効果

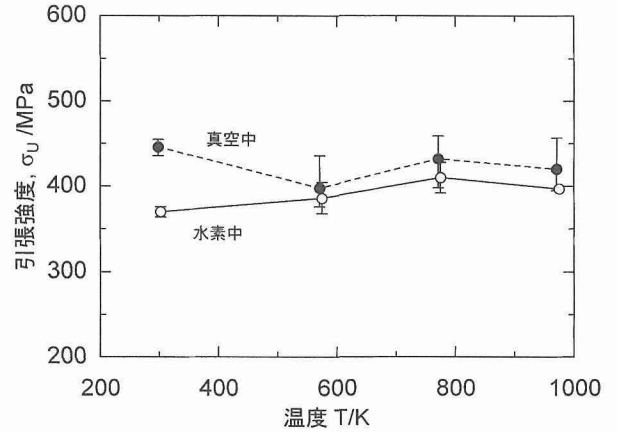


図 20 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金の引張強度の温度依存性

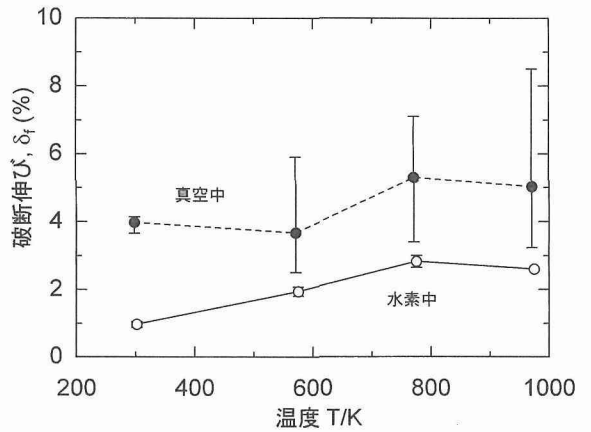


図 21 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金の伸びの温度依存性

TiAl 基合金においても真空中で比較的良好な室温伸びを示す場合がある。L1₂ 型金属間化合物 Ni₃ (Si, Ti) において予歪みが水素脆化を低減するに効果を持つことが報告されている¹¹⁾ので、TiAl 基合金において同様な効果が期待できるかどうかを Ti-48Al-2Cr-2Nb の γ 単相材 (図 2) を用い、室温および 573 K で真空中予歪みを与え、除荷した後水素ガス中再試験を行うことにより検討した。また、水素ガス中での引張変形中に水素による損傷がどの程度生じるかを調べるために水素ガス中で予歪みを与えて除荷した後、真空中で再引張試験を行った。予歪み温度と再荷重温度は同じである。

図 22 に室温で予歪み + 再試験した試験片の応力～伸び曲線の例を示す。真空中予歪み + 水素ガス中再試験の場合、水素ガス中予歪み + 真空中再試験の場合共に、予歪み曲線と再試験曲線はなめらかにつながっており、特に再試験時に予歪み後の除荷・再荷重の間で生じる効果は認められなかった。図 23 に 573 K における同様な応力～伸び曲線の例を示す。室温の場合と異なって真空中予歪みでも水素ガス中予歪みでもその後の再試験初期には変形応力の上

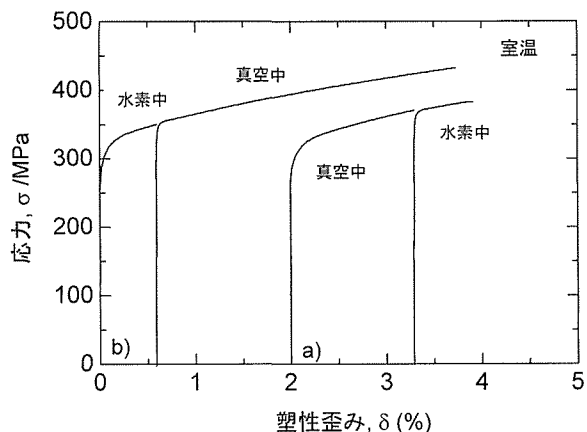


図 22 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金の応力～伸び曲線の例（室温真空中+水素中試験）

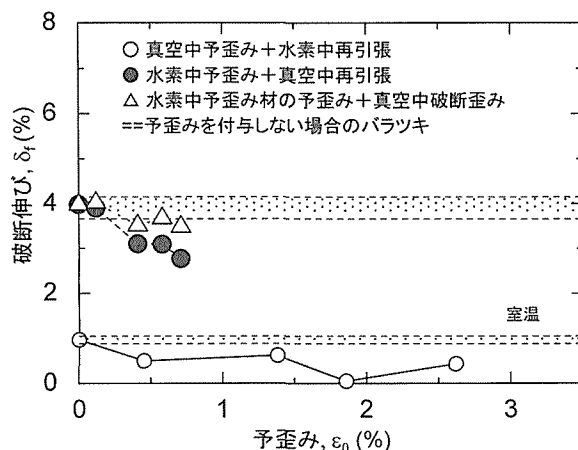


図 24 室温伸びに及ぼす予ひずみ効果（Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金）

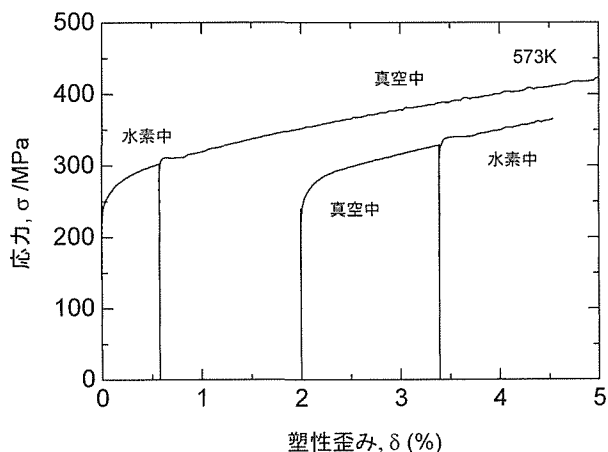


図 23 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金の応力～伸び曲線の例（573K 真空中+水素中試験）

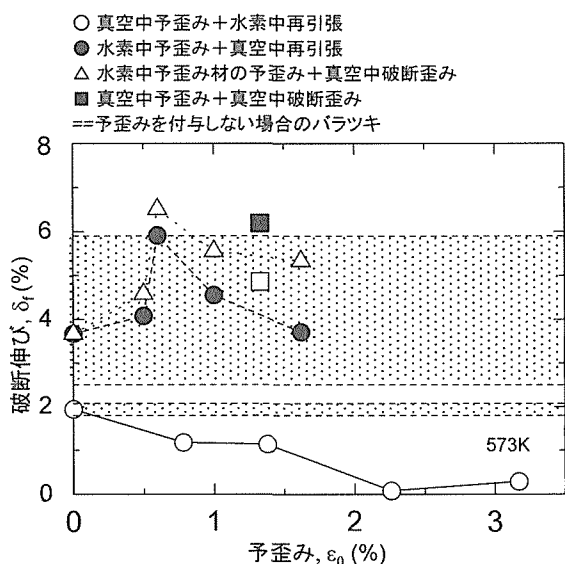


図 25 573K 伸びに及ぼす予ひずみ効果（Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金）

昇が認められる。変形応力のこうした挙動は歪み時効が生じていることを意味しているが、予歪み、再試験共に真空中で行った場合にも同様な大きさの変形応力の上昇が認められるから、この歪み時効に水素が関与しているとは考えにくい。

図 24 に室温真空中あるいは水素ガス中予歪み後の水素ガス中あるいは真空中での再引張試験による伸びの変化を示す。図中破線で囲まれた部分は予歪みを与えない場合の伸びのバラツキの範囲を表す。真空中予歪み量の増加に伴って再試験時の伸びは低下する傾向を示す。すなわち、本実験範囲の真空中予歪みは環境からの水素トラップなどの効果をもたらさず、むしろ変形組織を導入することにより水素脆化を促進すると考えられる。水素ガス中予歪みを与えた場合には、再試験時の伸びもまた予歪み量の増加に伴って低下する。しかしながら、この場合には、予歪み量と再試験時の伸びの合計は予歪み量の増加と共に減少傾向にはあるが、予歪みなしの真空中伸びのバラツキから考え

ると予歪みはほとんどないと考えられる。すなわち、本実験範囲の水素ガス中での予歪みによる変形組織は、その後の真空中での塑性変形にほとんど影響を与えないと考えられる。

図 25 に 573 K における再試験時の伸びの予歪み依存性を示す。室温におけると同様に、真空中予歪みは水素ガス中再試験時の伸びを減少させる傾向をもつ。また、水素ガス中予歪みは真空中再試験時の伸びにほとんど影響を与えない。

4 検 討

4.1 高温水素ガス暴露によるマイクロ組織変化

TiAl 基合金の高温水素ガス暴露 (1073 K) による組織変

化について調べた結果、試料表面には TiO_2 、 Al_2O_3 、水素化物で構成されると考えられる皮膜が形成され、暴露時間が長くなるとこれらの被膜と母相の間に Al_2O_3 、 α_2 - Ti_3Al と考えられるフィルム状の層が形成されることが分かった。硬さ試験では被膜近傍の母相で著しい増加傾向を示したが、内部では逆に減少傾向を示した。

一方、1073 K 水素ガス暴露によりラスと等軸 γ 粒からなる 2 相合金のマイクロ組織変化を高分解能電顕を用いて調べた結果、「1. 母相 γ 相中には水素化物は認められない。2. ラス中微細 α_2/γ ラメラ組織の相境界に沿って α_2 相領域にアモルファス相領域が認められる。3. このアモルファス相は Ti-Al-H 系で生じ、透過電顕内で昇温することにより 1000 K 付近で結晶相となる。」ことが明らかとなった。

Ti-Al 系合金では、広い組成範囲にわたってアモルファス相の自由エネルギーが結晶相よりもはるかに高いことが知られている¹²⁾。実際、Ti-Al 合金のアモルファス相は非常に冷却速度の速いスパッター蒸着によって得られている^{12,13)}。したがって、本実験で得られたアモルファス相は Ti-Al₂ 元相として存在するのではなく、Ti-Al-H₃ 元相として存在すると考えるのが妥当であろう。すなわち、固溶した水素はアモルファス相を安定化すると考えられる。透過電顕内で水素暴露材を昇温しながら観察すると、1000 K まで昇温した後はアモルファス相はナノ結晶相に変化することが確かめられている。こうしたことから、最初、水素は α_2/γ 相境界を通して急速にバルク試料中に拡散し、ついで α_2/γ ラス内の α_2 相板に選択的に固溶する。こうした過程で α_2/γ 相境界付近の α_2 相がアモルファス相に変化すると考えられる。

4.2 高温水素ガス暴露した ($\gamma+\alpha_2$) 2 相合金および等軸 γ 単相合金の引張破断挙動

高温水素ガス暴露が引張特性に及ぼすマイクロ組織の影響について考える。

TiAl 基合金における水素の拡散速度は明らかでないが、Ti 中の水素の拡散データを用いると¹¹⁾、1073 K では厚さ 1.5 mm の板状試験片中に数分でかなり均一に拡散することが予想される。したがって、1073 K・3 時間の水素ガス暴露によって、ごく表面付近を除いて水素はかなり均一に分散していると予想される。実際、水素暴露した試験片の表面を除去した後 TD 試験を行うと表面除去しない試験片と同様な水素放出曲線が得られ、また、TD 試験前後の重量変化から推定される水素濃度にも変化が見られない。

また、2 相合金の水素濃度が γ 等軸粒合金に比べて高いことは、合金中に存在する α_2 相や γ/α_2 ラメラ界面に水素が濃縮される可能性を示唆しており、 α_2 相に酸素や水素のような不純物が優先的に固溶することが知られている¹⁴⁻¹⁶⁾。また、 γ/α_2 ラメラ界面近傍の α_2 相中に水素濃度の上昇を示唆する結果も電顕観察によって得られていること

は前節で述べた。

図 8～図 10 に見られる高温水素暴露による変化から、内在水素は引張延性を低下させるだけでなく、0.2% 耐力の上昇の増大をもたらしている。光顕観察、X 線回折、電顕観察では γ 相、析出物ラス中に水素化物が認められていないから、固溶水素が耐力に影響を及ぼしていると考えられる。

破面は、水素暴露材と未水素暴露材ともに基本的には粒界割れと擬劈開様割れの混在したものである。図 12 と図 15 を比較して明らかなように、未水素暴露材の破面では、2 相試験片に比べて γ 等軸粒試験片で粒界割れが多く認められ、2 相試験片中に存在するラスが粒界割れを抑えて、引張延性を改善していると考えられる。一方、水素暴露材では未水素暴露材に比べて、 γ 等軸粒試験片に擬劈開割れの増加が認められたが、2 相試験片では、大きな変化は見られない。 γ 等軸粒試験片での水素暴露による大きな延性の低下は、擬劈開割れの増加、粒界割れの減少と関係していることを示している。

4.3 高温水素ガス雰囲気中の脆化挙動

3.3 節で述べたように Ti-49Al 合金は、室温から 573 K の温度範囲で、水素ガス中未暴露材は水素暴露材に近い 0.2% 耐力、伸びを示すが、引張試験後の含有水素量には著しい違いがある。また、 α -Ti 中の水素の拡散速度から推定すると、水素ガス中において引張試験片表面から拡散によって侵入する水素は著しく少なく、引張変形中に転位によって試験片中に導入される水素によって水素ガス中未暴露材では脆化が生じると考えられる。すなわち、水素ガス環境中での脆化では、変形中に転位によって導入され、局所的に集積した水素が効果をもち、平均として高い水素含有量を必ずしも必要としないと考えられる。水素含有量が多い高温水素暴露材においても脆化に効果のある水素は、転位によって局所的に集積した水素であるため、水素含有量が著しく多いにも関わらず、水素ガス中未暴露材と同様な脆化を示すものと推測される。

Ti-48Al-2Cr-2Nb では 973 K までのすべての温度において水素ガス中で伸びの低下が認められる。すなわち、973 K の高温でも真空中で平均 5% の伸びが水素ガス中ではおよそ 2.5% まで低下し、水素環境脆化が生じる。水素ガス中での伸びにはバラツキが少ないのに対して、真空中の伸びにはバラツキが大きい。水素ガス中では塑性変形に伴って転位によって導入される水素の局所的集積が試験片の破断を決めるため、試験片自身の表面における欠陥などのバラツキが伸びに大きな影響を与えないのに対して、真空中ではこれらの欠陥などが伸びに効果を持つため伸びのバラツキが大きくなると考えられる。

973 K の高温になると水素の拡散速度は大きくなり、試験片表面から内部への多量の水素の拡散が生じているはず

である。しかしながら、Ti-49Al に認められるように、多くの水素を含有する高温水素暴露材と水素ガス中未暴露材の室温から 573 K での伸びに大きな違いが認められないから、Ti-48Al-2Cr-2Nb における高温水素環境脆化も室温付近と同様に、塑性変形中の転位によって試験片内へ導入された水素の局所的集積によると考えられる。

また、破面観察によれば、TiAl 基合金における水素ガス環境は、Ni₃Al などの L1₂ 型金属間化合物と異なって粒界割れを助長することによる脆化ではなく、むしろ劈開割れを助長することによる脆化であると考えられる。

4.4 水素環境脆化に対する予歪み効果

室温において真空中で引張変形によって与えた予歪みは、その後の水素ガス中再引張試験時の変形応力に影響を与えず、伸びは増加するよりもむしろ低下する傾向を示した。573 K においても真空中予歪みは真空中再試験時の変形初期以外は室温同様変形挙動に影響せず、再試験時の伸びの低下をもたらす。すなわち、室温および 573 K において真空中引張予歪みによって導入した変形組織は環境から侵入する水素のトラップサイトになって水素脆化を低減するよりはむしろ、破壊の発生サイトになって水素侵入によってもたらされる脆化を助長するように働くと考えられる。

水素ガス中での引張延性の低下が引張変形の過程で徐々に形成される変形組織によってもたらされるならば、水素ガス中での与えた予歪みはその後の真空中伸びに影響を与えると考えられるが、図 24 と 25 にかかわるように、水素ガス中予歪みはその後の伸びにほとんど影響を与えないように思われる。

図 26 に室温真空中における高温水素暴露材の引張特性を示す。多量の水素を含有する暴露材は水素ガス中未暴露材よりも高い 0.2% 耐力を持ち、含有水素が強度に対して効果を持つが、伸びは水素ガス中未暴露材よりも小さな値を示し、多量の含有水素の効果は認められない。すなわち、Ti-48Al-2Cr-2Nb においても水素による脆化は塑性変形中の転位運動によって局所的に集積された水素がき裂の発生伝播に大きく寄与して、試験片中に存在する水素の直接の効果は少ないことを示している。

TiAl 基合金は、水素化物が形成される様な苛酷な環境下でなくとも、微量の水素が塑性変形に伴って集中的に侵入する様な環境下であれば脆化を生じる可能性があり、また、こうした水素脆化は室温だけでなく 700°C までの高温でも生じるから、本系合金を安全に使用するためには、微量の水素侵入によって生じる脆化を低減するマイクロ組織あるいは化学組成を制御した合金、あるいは、延塑性・伸びの絶対値が水素侵入環境下でも大きな合金を追求する必要がある。さらに進めて、微量水素侵入環境下でのクリープ挙動、疲労挙動の把握も必要となろう。

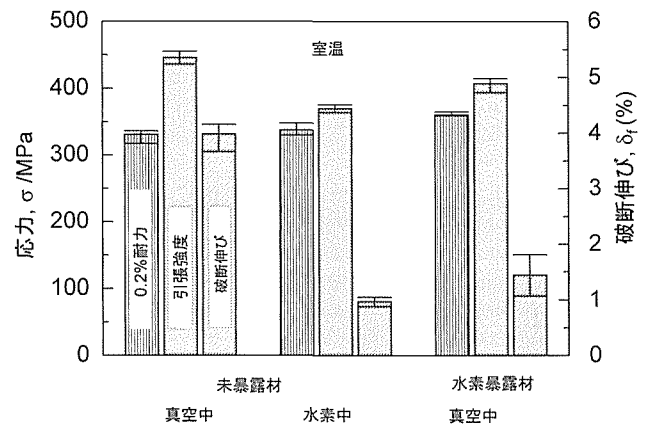


図 26 Ti-48Al-2Cr-2Nb 単相合金水素暴露試験片と未暴露試験片の室温引張特性の比較

5 結 言

TiAl 基金属間化合物を高温水素ガス暴露することにより水素化物の形成などのマイクロ組織変化が生じるか、水素ガス環境中での脆化挙動はどのようなものか、などを調べた。その結果、水素環境脆化は水素侵入により形成する水素化物ではなく、固溶水素によって生じ、室温のみならず 973 K の高温まで生じること、脆化は結晶粒界で優先的に生じるのではなく、劈開様破面により粒内で生じることを明らかにした。また、本基金属間化合物の水素脆化には塑性変形により導入される転位がもたらす局所的な水素の集積が大きな役割を果たしていることが示唆される。したがって、本系合金を安全に使用するためには、熱処理等によりマイクロ組織を制御して微量の水素侵入によって生じる脆化を低減する、あるいは延塑性・伸びの絶対値を水素侵入環境下でも大きくすることが必要である。

参考文献

- 1) M. Nakamura, K. Hashimoto and T. Tsujimoto : J. Mater. Res., 8 (1993) 68.
- 2) M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki : Met. Trans., 25A (1994) 321.
- 3) K. Li et al. : Hydrogen in Materials, ed. by A.W. Thompson and N.R. Moody, TMS, 1996, p. 809.
- 4) 沼田英夫 : 日本金属学会誌, 64 (2000) 862.
- 5) 村田洋治, 神永敏雄, 佐久間隆昭, 辻本得蔵, 中村森彦 : 日本金属学会誌, 64 (2000) 1012.
- 6) T. Kumagai and M. Nakamura : Scripta Mater., 34 (1996) 1147.
- 7) R.K. Jacobs et al. : Hydrogen Effects in Materials, ed. by A.W. Thompson and N.R. Moody, TMS, 1996, p. 331.
- 8) K. Farrell and A.G. Quarrell : J. Iron Steel Inst., 202 (1964) 1002.
- 9) M. Takeyama and C.T. Liu : Mater. Sci. Eng., A153 (1992) 538.
- 10) T. Takasugi and M. Yoshida : J. Mater. Sci., 26 (1991) 3032.

- 11) C.L. Ma, T. Takasugi and S. Hanada : Acta Mater., 44 (1996) 1349.
- 12) H. Onodera, T. Abe and T. Tsujimoto : Current Advances in Materials and Processes, 6 (1993) 627.
- 13) E. Abe, M. Ohnuma, M. Nakamura : Acta Mater., 47 (1999) 3607.
- 14) M.J. Kaufman, D.G. Konitzer, R.D. Shull and H.L. Fraser : Scripta Metall., 20 (1986) 103.
- 15) V.K. Vasudevan, M.A. Stucke, S.A. Court and H.L. Fraser : Phil. Mag. Lett., 59 (1989) 299.
- 16) R. Uemori, T. Hanamura and H. Morikawa : Scripta Metall. Mater., 26 (1992) 969.

研究発表

(口頭)

- 1) TiAl 基合金のミクロ組織と脆化挙動, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本鉄鋼協会春季講演大会シンポジウム, 1999.3.
- 2) Embrittlement of Ti-49Al alloy exposed to a high temperature hydrogen gas, GAO Kewei, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1999.11.
- 3) Effect of environment on Ti-49Al alloy, GAO Kewei, KUMAGAI Tatsuo, NAKAMURA Morihiko, NUMATA Hideo, 6th JAPAN International SAMPE Symposium & Exhibition, 1999.10, Tokyo.
- 4) 水素チャージした Ti-49Al 合金の微細組織, 阿部英司, GAO Kewei, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 2000.3
- 5) 水素ガス暴露した TiAl 基合金の引張変形挙動, GAO Kewei, 阿部英司, 中村森彦, 日本鉄鋼協会春季講演大会シンポジウム, 2000.3.
- 6) TiAl 基金属間化合物材料の水素ガス環境中脆化挙動, 中村森彦, GAO Kewei, 阿部英司, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会シンポジウム, 2001.3.
- 7) Microstructure and HE of Ti-49Al, GAO Kewei, NAKAMURA Morihiko, IUMRS-ICAM'99 (5th Inter. Conf. On Advanced materials), 1999.6, Beijing, China.
- 8) Different effects of hydrogen on Ti-49Al alloy in different test environment, GAO Kewei, NUMATA Hideo, NAKAMURA Morihiko, Corrosion NACE Expo 2000 Annual Conference & Exposition, 2000.3, Orland, USA.
- 9) Microstructure and property change of Ti-49Al alloy induced by hydrogen-charging, ABE Eiji, GAO Kewei,

NAKAMURA Morihiko, Material Research Society Fall Meeting, 2000. 11-12, Boston, USA.

(誌上)

- 1) Effect of Environment on Ti-49Al Alloy, K.W. Gao, T. Kumagai, H. Numata, M. Nakamura, Proc. 6th Japan International SAMPE Symposium, p. 378, (1999).
- 2) Ti-48at%Al 合金の常温延性に及ぼす表面状態の影響, 村田洋治, 神永敏雄, 佐久間隆昭, 辻本得蔵, 中村森彦, 日本金属学会誌, 64-11 (2000), 1012
- 3) Environmental Embrittlement Caused by Hydrogen for Intermetallic Compounds : Preliminary Model of Ductility Reduction, M.Nakamura, T. Kumagai, Metall. Mater. Trans. A, 30A (1999), 3089.
- 4) Microstructures and hydrogen embrittlement of Ti-49Al alloy, K.W. Gao, M. Nakamura, Intermetallics, 8 (2000), 595.
- 5) Local Amorphization in Hydrogen-Charged Two-Phase TiAl Alloy, E. Abe, K.W. Gao, M. Nakamura, Scripta Mater., 42 (2000), 1113.
- 6) Effect of hydrogen on tensile properties of Ti-49 at.%Al alloy, K.W. Gao, M. Nakamura, Scripta Mater., 43 (2000), 135.
- 7) Microstructure and property change of Ti-49Al alloy induced by hydrogen-charging, E. Abe, K.W. Gao, M. Nakamura, Proc. on High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IX (MRS Sympo. Proc. vol. 646), p. N 7.3.1, (2001).
- 8) TiAl 基合金のミクロ組織と脆化挙動, 熊谷達夫, 中村森彦, “構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究-1”, 1999, p. 92, 日本鉄鋼協会.
- 9) 水素ガス暴露した TiAl 基合金の引張変形挙動, K.W. Gao, 阿部英司, 中村森彦, “構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究-2”, 2000, p. 113, 日本鉄鋼協会.
- 10) 軽量耐熱金属間化合物材料の研究開発動向と将来展望, 中村森彦, “技術予測シリーズ : 21 世紀に期待される技術~その将来展望”, 2000.9, p. 109, 日本ビジネスレポート.
- 11) TiAl 金属間化合物の光学顕微鏡組織, 新野辺幸市, 友田陽, 中村森彦, 橋本健紀, 軽金属, 50-10 (2000), 527.
- 12) TiAl 基金属間化合物材料の水素ガス環境中脆化挙動, 中村森彦, GAO Kewei, 阿部英司, “構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究-3”, 2001, p. 118, 日本鉄鋼協会.

プラズマソースイオン注入による表面改質に関する研究

経常研究

第4研究グループ第2サブグループ

新野 仁*¹、貝瀬正次*¹、池野 進*¹

機能特性研究部第5研究室

篠原嘉和*¹、今井義雄*¹

第3研究グループ第4サブグループ

橋本健紀*²

平成10年度～平成12年度

1 研究の背景と目的

プラズマソースイオン注入はガスプラズマ中に材料を置き材料に負の高電圧パルスバイアスを印加し、プラズマ中の正イオンを高エネルギーに加速して材料表面から注入する表面改質法である¹⁾。この方法は従来のビームライン型イオン注入法と比較して、3次元的に複雑な形状をした物体の表面にも、物体を回転する操作なしに一度にイオン注入できることや、注入コストが低いと広い応用範囲に利用できる特長がある。またイオン注入法により得られた表面改質層を、他の物理的および化学的蒸着法による表面被覆層と比較すると、基材と被膜の界面での原子混合層の厚さを大幅に増加できるため密着力の優れた表面改質層が得られる可能性がある。これらの原理的な利点はあるが未解決の問題点もあり、まだ他の方法を凌いで広く利用されるには至っていない。本研究ではプラズマソースイオン注入の実験を様々な条件で行い、その特性を明らかにし、プラズマソースイオン注入の新しい効果的な利用法を見いだす。

また本研究ではイオン注入の材料開発への利用のための実験的研究を行う。イオン注入法を用いると室温で固体物質中に他元素を強制的に注入できるため、物質合成法として極めてユニークであり他の方法で得られない物質が得られる。そこで炭素基板に窒素イオンを種々の条件で注入し、超硬質物質と期待されているC₃N₄化合物をイオン注入で作製する方法を探索する。さらに、高温用耐摩耗材料としてのγTiAlとAlN、TiB₂及びSiCの複合金開発におけるイオン注入表面改質法の適用について検討する。このため複合金の表面層を合金元素添加により改質し、摩耗特性に及ぼす影響について調べる。

2 プラズマソースイオン注入による表面改質

2.1 緒言

プラズマソースイオン注入はプラズマ中に置かれた物体に負のパルス状高電圧をかけ、プラズマ中の正イオンを加速して物体の表面にイオン注入するため、複雑な形状の立体物の表面全体に一度に均一にイオン注入処理を施すのに適している。従って従来のビームライン型イオン注入に比べて処理速度の大幅な向上が期待されている。しかしプラズマが侵入しにくい小さな孔の内面などではイオン注入量が他の部分よりも少なくなる問題点もある。プラズマはガス圧が高いほどプラズマシースの厚さが薄くなり小さな孔の内部にまで侵入しやすくなると考えられるが、一方でアーク放電などの異常放電を起こしやすくなり物体表面に傷が付く危険性が考えられる。そこでガス圧を変化させてプラズマイオン注入の実験を行い、放電状態の変化を調べる。

約2 Pa以上のガス圧では、高電圧パルスにより誘起されたグロー放電プラズマが発生し、外部プラズマ源によるプラズマと一緒にプラズマイオン注入に寄与する。またこの条件では外部プラズマを切っても高電圧パルスによるプラズマだけでプラズマイオン注入ができる。アセチレンガス中でプラズマイオン注入により炭素膜（水素を含む）を作製する場合、外部プラズマ源を用いる場合にはチャンパー内壁にも炭素膜が付着するのに対し、高電圧パルスによるプラズマだけを用いる場合にはプラズマが基材の周囲に集中して発生するためチャンパー内壁への炭素膜の付着が非常に少なく、メンテナンスが容易になる利点がある。しかし、この方法ではガス圧が高いことからイオンとガス分子との衝突によりイオンエネルギーが低下していると考えられ、炭素膜の膜質や基板との密着性に悪影響を及ぼすことが考えられる。ただし、パルス電圧がかかっていない時にはプラズマが消滅しているのでプラズマCVDによる膜の堆積は行われない。この事はむしろ膜質や密着

*¹ 現在：物質・材料研究機構、材料研究所、エネルギー変換材料研究グループ

*² 退職

プラズマソースイオン注入装置

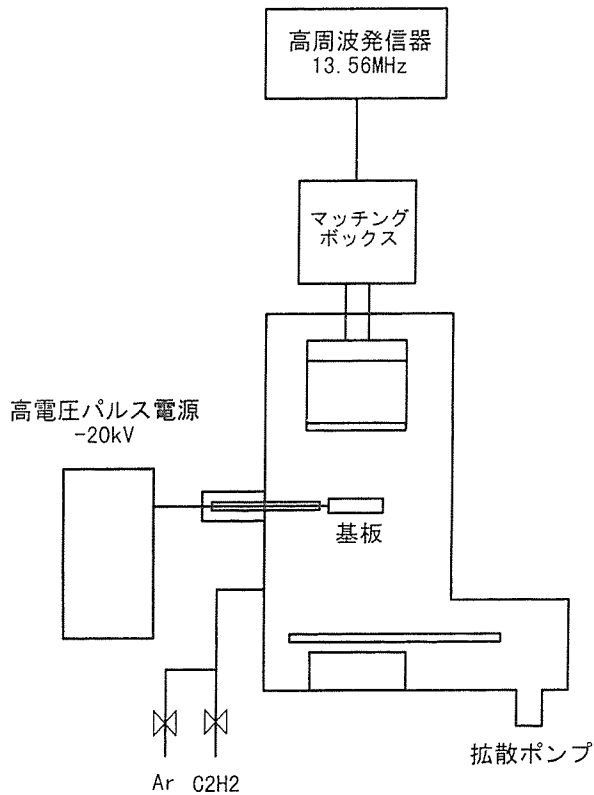


図 1 プラズマソースイオン注入装置の模式図

性に良い影響を及ぼすと考えられる。またプラズマの発生するガス圧を下げる目的で基板に永久磁石を取り付けてプラズマイオン注入を行い最低動作ガス圧に及ぼす影響も調べる。この高電圧パルスによるプラズマだけを用いたプラズマイオン注入による炭素膜の作製について作製条件と堆積速度の関係を調べ、ラマン分光によるキャラクタリゼーションおよび配管継ぎ手部品に被覆したときの摩擦抵抗への影響についても調べる。

2.2 実験方法

図 1 に放電状態とガス圧の関係を調べるために用いた実験装置を示す。装置は真空チャンバー、高周波電源、高電圧パルス電源、ガス導入系、高電圧フィードスルーおよび試料ホルダーより成る。プラズマを発生させるための高周波電源は周波数 13.56 MHz で最大出力 300 W である。高電圧パルス電源は直流高電圧発生回路と電子管 (4PR-1000 A) を使用したパルス発生回路より構成される。最大パルス電圧は -20 kV、最大パルス電流は 1 A、パルス幅は 10 ~ 20 μs、パルス繰り返し周波数は 100 ~ 1000 Hz、パルス形状は方形で立ち上がり時間は 0.5 μs、立ち下がり時間は 1.6 μs であった。ガスはアセチレンとアルゴンの混合ガスを用いた。長さ 200 mm の高電圧フィードスルーのチャン

実験装置

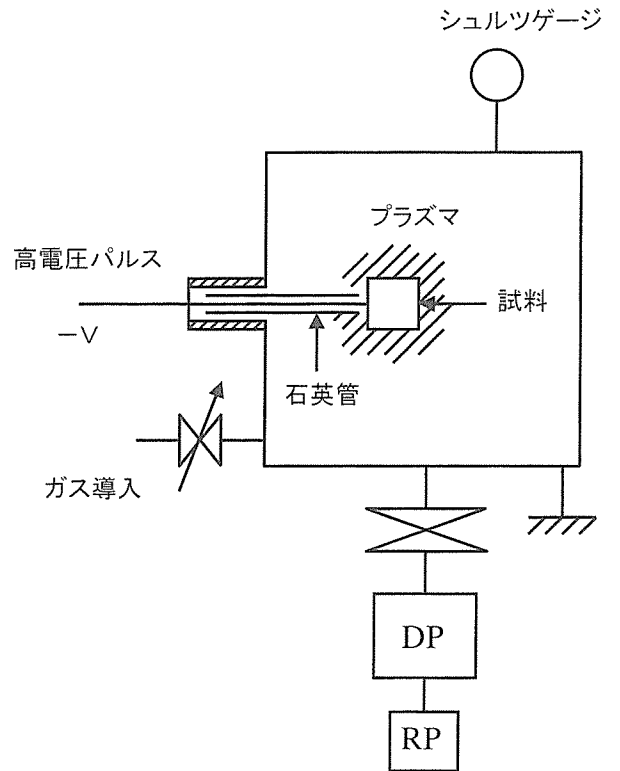


図 2 パルス高電圧に伴うグロー放電を利用したプラズマソースイオン注入装置の模式図

バー内の電極は放電防止のため石英管で覆い、電極先端にアルミニウム製の試料ホルダー (30×40×1 mm) を取り付け、試料として 15×15×1 mm のガラス基板を 2 枚取り付けた。基板上に堆積した被膜の膜厚を段差計により測定し、堆積速度を求めた。

図 2 にパルス高電圧に伴うグロー放電を利用したプラズマイオン注入の実験装置を示す。真空チャンバーは 600 mm φ×600 mm の SUS304 製で、ガスはアセチレン、アルゴン、酸素の混合ガスを用いた。試料はスライドガラスおよびステンレス製配管継ぎ手部品を用い、高電圧フィードスルーの電極の先端に取り付けたアルミニウム板の試料ホルダー上にのせてパルス電圧を印加した。図 3 に試料および試料ホルダーを示す。また膜構造を調べるためラマンスペクトルを測定した。さらに低摩擦係数である炭素膜を配管継ぎ手部品に被覆し、低摩擦による締め付けトルクへの影響を調べた。また最低動作ガス圧に及ぼす磁場の影響を調べるため高電圧フィードスルーの先端の試料ホルダーに永久磁石 (35 mm φ×5 mm) およびガラス基板 (15×10×1 mm) を取り付けてパルス高電圧を印加した。ガス圧とパルス電圧を変えてパルス電流を測定し、放電状態を観察した。

2.3 結果と考察

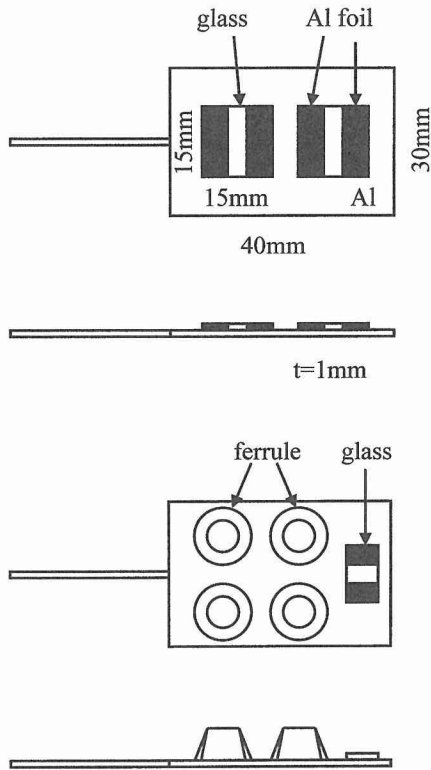


図 3 試料ホルダーの模式図

2.3.1 プラズマソースイオン注入におけるパルス電圧誘起放電の発生とガス圧の関係

図 4a に低ガス圧中で高周波プラズマがないときにパルス電圧をかけたときの電圧電流波形を示す。パルスの立ち上がりと減衰の時に電流のピークが観察されるが、これは電源とフィードスルーを接続する線や試料ホルダーとチャンバーの間の浮遊容量による変位電流で、試料に流れる電流ではない。高周波プラズマを発生させた状態でパルス電圧をかけたときの電圧電流波形の例を図 4b に示す。この場合、パルスの立ち上がりの時の電流ピークに続いて時間とともに減衰する電流が観察されるが、これが試料および試料ホルダーに流れる電流であり電子電流、イオン電流、2次電子電流を含んでいる。

まず、ガス圧およびガス組成を変えてプラズマ中でパルス電圧をかけ、パルス電圧とパルス電流の関係を調べた。高周波出力は進行波を 100 W としたが、反射波は主としてガス圧に依存し 50~80 W であった。パルス電流と電圧の関係はアセチレンとアルゴンの組成比にはあまり依存せず、全ガス圧に依存して変化した。ガス圧が高い場合には図 4c に見られるように電流波形は正常なプラズマイオン注入で見られる波形とは大きく異なっており、異常な放電が生じていると考えられる。

一方、ガス圧が高い場合には高周波プラズマがない場合でも図 4d に示すようにパルス電流が流れることが観察された。この時、図 5 に示すように試料ホルダーを取り囲ん

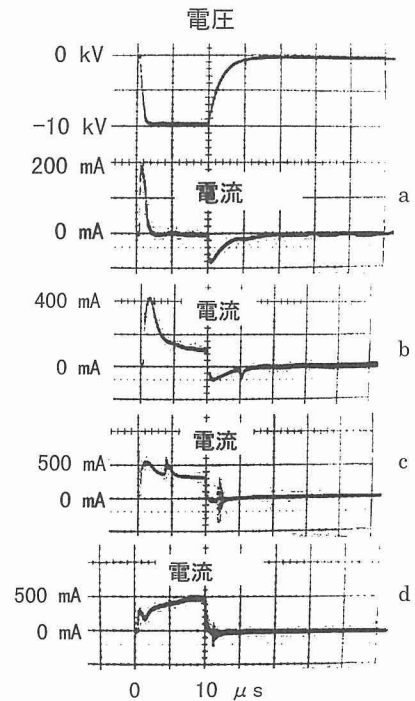


図 4 プラズマソースイオン注入における電圧電流波形

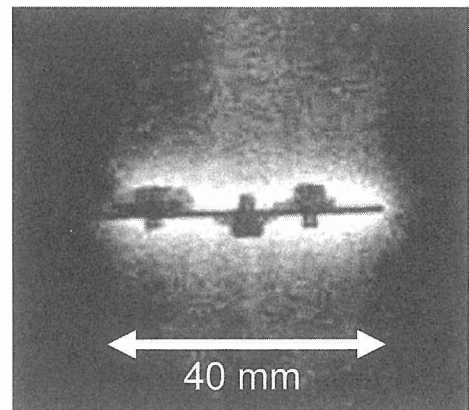


図 5 試料ホルダーを取り囲んで発生するプラズマ

でプラズマが発生しているのが観察された。従ってこのパルス電流は高電圧パルスにより誘起された放電にともなうプラズマと考えられる。この高電圧パルスによるプラズマは試料ホルダーの表面付近に集中して発生しているが、このことは複雑な形状の立体物の表面に沿ってプラズマが発生する可能性を示唆しており、小さな孔の内面へのイオン注入に役立つ可能性がある。また通常は高周波プラズマ中でアセチレンの反応生成物がチャンバー内壁に大量に堆積するが、高電圧パルスによるプラズマのみを利用してプラズマソースイオン注入を行えばチャンバー内壁への堆積はほとんどない。

2.3.2 パルス高電圧に伴うグロー放電を利用したプラズマイオン注入による炭素膜の作製

実験結果

1. 堆積速度のガス圧、パルス電圧依存性

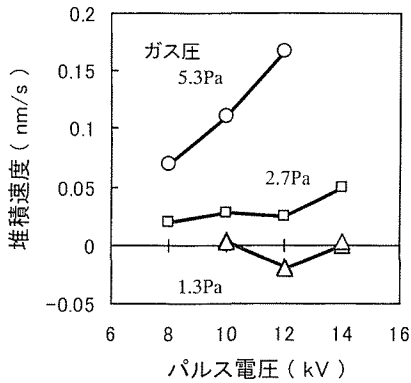


図 6 堆積速度のガス圧、およびパルス電圧依存性

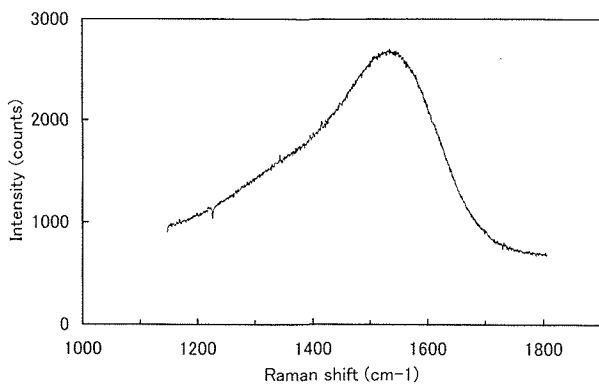


図 7 パルス高電圧に伴うグロー放電を利用したプラズマソースイオン注入により堆積した炭素膜のラマンスペクトル

(1) アセチレンガス圧とパルス電圧の影響

アセチレンガス中でのパルス電圧によるプラズマを用いたプラズマイオン注入について、炭素膜の堆積速度に及ぼすガス圧とパルス電圧の影響を調べた。試料はスライドガラスを用い、パルス幅は 10 μ s、パルス繰り返し数は 1 kHz、時間は 1 h で行った。図 6 に実験結果を示す。図から分かるように、堆積速度はガス圧が高いほど大きかった。これはガス圧が高いほどプラズマ密度が大きいこと、およびイオンとガス分子との衝突によりイオンエネルギーが低下しておりスパッタ率が小さいためと考えられる。

堆積速度はガス圧が 5.3 Pa より高い領域ではパルス電圧が高いほど大きかったが、これはパルス電圧が高いほどグロー放電によるプラズマの密度が大きいためと考えられる。ガス圧が 2.7 Pa のときは堆積速度はパルス電圧の増加に従って増加したが途中パルス電圧が 12 kV 付近で少し減少しそれを過ぎると再び増加した。これはパルス電圧の増加に従って単調に増加するプラズマ密度の影響と最初増

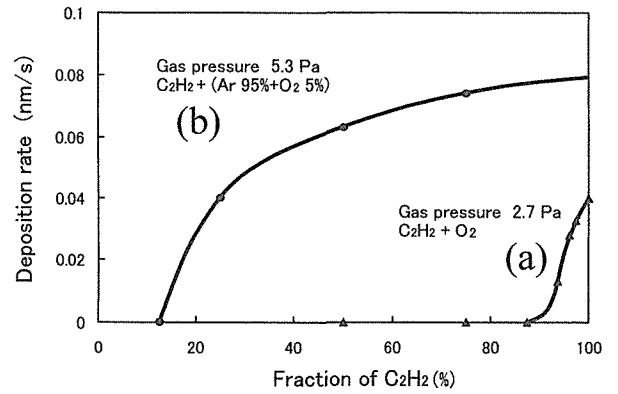


図 8 堆積速度のアセチレン、アルゴンおよび酸素混合ガスのガス組成比による変化

加するがパルス電圧が 12 kV 付近で最大となりそれ以上のパルス電圧では減少に転ずるスパッタ率の影響が複合してこのような複雑な変化をしたものと考えられる。ガス圧が 1.3 Pa のときは堆積速度はほとんど 0 かマイナスであった。これはプラズマ密度が小さいことと、イオンとガス分子との衝突が少なくイオンエネルギーが高くスパッタ率が大きいためと考えられる。図 7 に得られた炭素膜のラマンスペクトルを示す。スペクトルは約 1550 cm^{-1} にピークを持ち、DLC (diamond like carbon) 膜のラマンスペクトルの形状と一致している。

(2) アセチレン、アルゴン、酸素混合ガスの影響

アセチレンと酸素の混合ガスについて濃度比を変えて炭素膜の作製を行った。ガス圧は 2.7 Pa、パルス電圧は -10 kV、パルス幅は 10 μ s、パルス繰り返し周波数は 1 kHz、時間は 1 h であった。図 8 (a) に濃度比と膜堆積速度の関係を示す。混合ガス中の酸素濃度が増加すると堆積速度は急激に減少し、アセチレン 88%、酸素 12% で堆積速度は 0 になった。これは酸素イオンにより炭素膜が酸化され CO や CO₂ として失われるためと考えられる。

次にアセチレンとアルゴン希釈酸素 (95% アルゴン + 5% 酸素) の混合ガスについて濃度比を変えて炭素膜の作製を行った。他の条件は同じでガス圧は 5.3 Pa であった。図 8 (b) に濃度比と膜堆積速度の関係を示す。この場合にはアルゴン希釈酸素濃度の増加に対する堆積速度の減少は緩やかで、アセチレン 12%、アルゴン希釈酸素 88% で堆積速度 0 になった。この結果から本実験ではアルゴンイオンによる炭素膜のスパッタリングの影響は小さく、酸素イオンによる酸化除去効果が支配的であると考えられる。

(3) 配管継ぎ手の締め付けトルクへの影響

炭素膜は摩擦係数が小さい特長があるので、配管継ぎ手の締め付けの際の固体潤滑剤として利用できる可能性がある。そこで本実験では配管継ぎ手部品 (フェルール) にプラズマイオン注入により炭素膜被覆を行い、締め付けトルクに及ぼす影響を調べた。

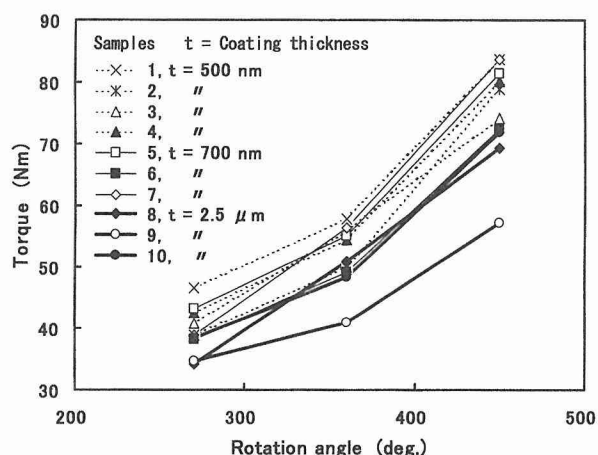


図 9 色々な厚さの配管継ぎ手部品（フェルルール）上の炭素膜に対するトルクと回転角の関係
膜厚：○；500 nm、△；700 nm、●；2.5 μm

先ず、アセチレン中でのパルス電圧によるプラズマを用いたプラズマイオン注入により、ステンレス製配管継ぎ手部品に炭素膜を被覆した。ガス圧 5.3 Pa、パルス電圧 -12 kV、パルス幅 10 μs、パルス周波数 1 kHz、処理時間 4 h で被覆したところ被膜は自然に剥離した。このとき同時に被覆したガラス基板の膜は剥離せず、膜厚は 2.5 μm であった。一方、他の条件は変えず、ガス圧 1.3 Pa、パルス電圧 -15 kV で時間 0.5 h、ガス圧 2.7 Pa、パルス電圧 -14 kV で時間 1 h、ガス圧 5.3 Pa、パルス電圧 -12 kV で時間 4 h と低ガス圧から順にガス圧を上げながら処理して被覆した膜は剥離せず、膜厚は 2.5 μm であった。これは高ガス圧ではガス散乱によりイオンエネルギーが低下するためステンレス基板と炭素膜の界面における密着力が弱く、また低ガス圧から順にガス圧を上げながら被覆した膜では堆積初期のイオンエネルギーが高いため界面の密着力が強かったためと考えられる。500 nm ~ 2.5 μm の異なる膜厚の炭素膜を被覆した配管継ぎ手部品を使用して締め付けトルクを測定した結果を図 9 に示す。締め付けトルクは炭素膜の膜厚が厚いほど小さく、炭素膜による潤滑効果があることが分かった。

(4) 最低動作ガス圧に及ぼす磁場の影響

ガス散乱によるイオンエネルギーの低下を防ぐためにはガス圧を下げる必要がある。このため永久磁石を取り付けて高電圧パルスによるグロー放電を行った結果、最低動作ガス圧は磁石のない場合の 1.3 Pa から 5.2×10^{-1} Pa に下がり、低ガス圧でパルス電圧によるプラズマを利用したプラズマイオン注入を行うことができた。プラズマは永久磁石表面で濃く基板周囲には薄いプラズマが発生した図 10。永久磁石を取り付けた状態ではガス圧が 1.3 Pa 以上でパルス電流が電源容量 (1 A) を越えたため実験は 1.3 Pa 以下で行った。

2.3.4 小 括

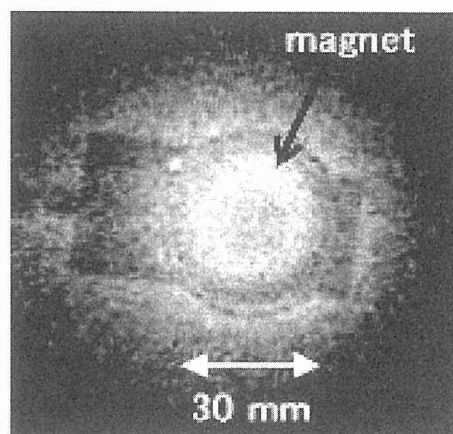


図 10 永久磁石の周囲のプラズマ
ガス圧； 8×10^{-1} Pa、パルス電圧；-20 kV

アセチレン、アルゴンの混合ガスを用いたプラズマソースイオン注入の実験を種々の条件で行い、次のような結果が得られた。

- (1) パルス電流と電圧の関係はアセチレンとアルゴンの組成比にはよらず、全ガス圧によって変化し、ガス圧が 5.2 Pa 以上の場合には通常のプラズマイオン注入で見られる減衰型の電流波形とは異なる電流波形が見られた。
- (2) ガス圧が高い場合の電流波形の変化は高電圧パルスにより誘起された放電によるものであった。この放電は高周波プラズマがなくても発生し、試料電極の周囲に局在して密着するプラズマを発生した。このプラズマは小さな孔の内壁などのプラズマが入りにくい部分へのイオン注入量を増加させ、イオン注入の均一化に役立つ可能性が考えられる。
- またアセチレンガスおよびアセチレン、アルゴン、酸素の混合ガス中でのパルス高電圧によるグロー放電プラズマを利用してプラズマイオン注入を行い、次のような結果が得られた。
- (3) ガラス基板の表面に炭素膜を作製し、膜堆積速度に及ぼすガス圧、ガス組成、パルス電圧の影響を調べ、低ガス圧では膜が堆積せず基板がスパッタエッチングされる効果があることが分かった。
- (4) 酸素との混合ガス中では炭素膜の酸化除去効果があることが分かった。
- (5) 得られた炭素被膜のラマン散乱は DLC と同じスペクトルを示した。
- (6) 配管継ぎ手部品への炭素膜被覆の結果締め付けトルクが低減した。
- (7) 永久磁石を取り付けたことにより最低動作ガス圧は 5.2×10^{-1} Pa に下がり、低ガス圧でパルス電圧によるプラズマを利用したプラズマイオン注入を行うことができた。これは注入するイオンのエネルギーを低下させないために必要である。

3 イオン注入による超硬 C_3N_4 の創製

3.1 はじめに

硬質材料として DLC (Diamond like carbon)、BN、 Si_3N_4 などがよく知られているが、1980 年代、Liu, Cohen ら²⁾ によって $\beta-C_3N_4$ 化合物の硬度がダイヤモンドより高いと発表されて以来、非常に大きな注目を集めている。ダイヤモンドの硬さは $10,000 \text{ kgf/mm}^2$ で体積弾性率は 435 GPa 、一方、 $\beta-C_3N_4$ の体積弾性率は計算上 483 GPa が得られている。 $c-C_3N_4$ はさらに高い硬度を有すると考えられている。 C_3N_4 化合物の作製方法としてこれまでに種々の方法、例えば反応性スパッタリング、イオンアシスト蒸着法、カソードアークプレーティング法などが報告³⁻⁷⁾ されている。しかし、いずれの方法においても満足いく硬さが得られていない。その原因として C_3N_4 化合物のなかで $\beta-C_3N_4$ は構造的に非常に不安定であり、計算上硬度が最も低い $\alpha-C_3N_4$ ($\beta-C_3N_4$ の体積弾性率 189 GPa) が比較的安定な構造であるため、これまでの報告では、生成物は $\alpha-C_3N_4$ 構造を示している。さらに、窒素原子は拡散速度が速いため、組成比 $N/C = 1.33$ の窒素過剰炭素膜を作製することは難しい。このためダイヤモンドの硬さにせまる C_3N_4 化合物の合成はいまだ成功していない。また、作製された膜は非晶質構造を示しており、結晶性 C_3N_4 化合物は確認されていない。しかし、炭素、窒素は資源的にも環境的にも作製において問題ない物質であり、 C_3N_4 化合物は将来的に宇宙、真空環境下のしゅう動部のコーティング材として応用されることが期待される。そこで本実験では C_3N_4 構造の薄膜材料を作製することを目的とし、まず、スパッタリングで各種基板上に炭素膜を作製し、次に窒素イオンを照射して C_3N_4 化合物の創製を試みた。

3.2 試料と実験方法

3.2.1 炭素膜の作製方法

炭素膜は単元のマグネトロンスパッタリング装置を用いて蒸着した。ターゲットは直径 6 インチ、厚さ 5 mm のグラファイト。基板 ($10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$) にはサファイヤ、Si の単結晶、Ni, Ti, Al の純金属、そしてステンレス鋼の SUS 304 及び 321、さらに低合金鋼の 9Cr 系を用いた。Ni, Ti, Al, 9Cr 系はエメリー研磨のみ、ステンレス鋼は電解研磨で平滑、鏡面に仕上げ、基板表面の表面粗さの影響を調べた。スパッタリングガスは Ar 及び N をそれぞれ単独で導入し比較検討した。蒸着中のチャンバー内圧力は 6 Pa とした。ターゲット-基板間距離は $30 \sim 65 \text{ mm}$ の間で変動した。なお、基板加熱は行っていないが、蒸着中の最高到達温度は 453 K であった。このスパッタリング条件での蒸着速度は $0.45 \sim 1.7 \text{ nm/sec}$ である。窒素ガス導入で蒸着した場合は、Ar ガス導入の場合に比べ $4 \sim 5$ 倍速い蒸着速度であった。膜厚が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の炭素膜試料を作製した。

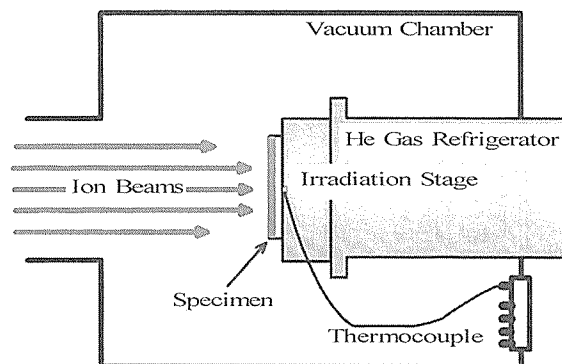


図 11 イオン注入装置に取り付けた試料冷却装置の模式図

3.2.2 窒素イオン注入

注入イオンはシングルの N イオンである。加速電圧は $150 \sim 180 \text{ KeV}$ とし、照射中の電流密度は $40 \sim 55 \mu\text{A/cm}^2$ とした。注入量は $1 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ である。この注入条件における N イオンの飛程は $0.1 \mu\text{m}$ 程度と見積もった。今回の実験では、一般的に行われている室温注入と試料を極低温まで冷却した状態で注入した場合の 2 通りを行い、照射中の試料温度の影響を調べた。図 11 は試料の冷却方法を示したもので、ターゲットチャンバーに循環型 He ガス冷却による照射ステージを組み込み、試料を 30 K 前後まで冷却出来るようにしてある。なお、試料近傍に取り付けた熱電対により照射中の試料温度をモニターし、本実験ではイオン照射により約 15 K 温度が上昇した。照射後、試料温度を 2 時間かけて室温まで上げた。なお、室温照射では試料は約 100 K 上昇した。

3.2.3 炭素膜の評価

各種基板上に形成した炭素膜試料、窒素イオン注入用した試料及びイオン注入後クエンチ熱処理した試料について X 線測定 (JEOLXR-3500 型、 $\text{CuK}\alpha$) により構造を調べた。また、炭素膜表面の形態を走査電顕 (SEM) により観察した。

3.3 結果と考察

3.3.1 基板、スパッタリングガス種の比較検討

エメリー研磨のみの Al 基板上に成膜した試料の SEM 観察結果を図 12 に示す。Ar ガスで蒸着すると、1 時間スパッタで約 $1 \mu\text{m}$ の炭素膜が得られ、基板の研磨傷が観察される (図 12. a)。窒素ガススパッタでは約 $5 \mu\text{m}$ の厚さとなり、その表面には微細なクラックが膜全面にわたって生成しているのが認められる (図 12. b)。このクラックの発生は、本スパッタリング条件での形成膜に引張応力が働いているものと考えられる。そこでさらに基板の距離を近づけてスパッタ粒子のエネルギーを高めて蒸着したところ、クラックの生成密度は減少したが微細なクラックは確認されている。図 13 は電解研磨した SUS321 基板上に成膜し

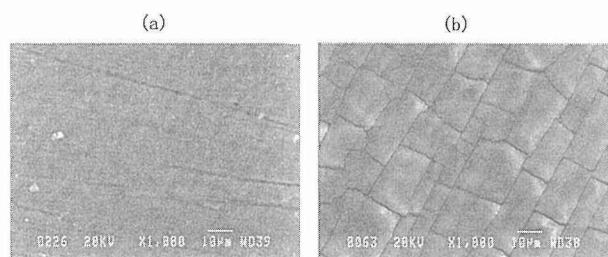


図 12 Al 基板上に作製した炭素膜の SEM 観察写真

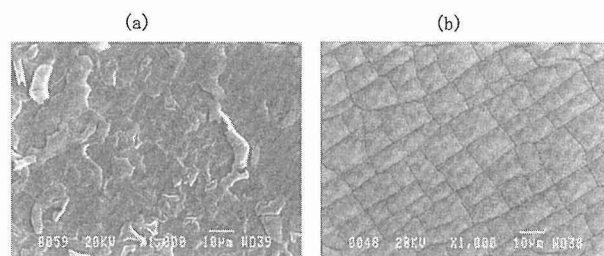


図 13 SUS321 基板上に作製した炭素膜の SEM 観察写真

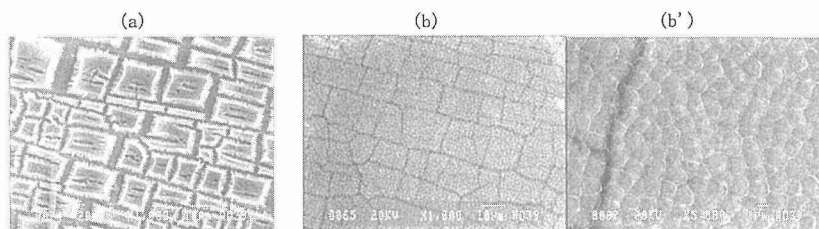


図 14 Al 基板上に作製した炭素膜（スパッタリング導入ガスは N）に N イオン注入した試料の SEM 観察写真

た試料の SEM 観察結果を示す。Ar ガスで蒸着した場合、膜厚が $2\mu\text{m}$ になると、膜表面に凹凸が生じるようになる（図 13. a）。この結果は Al 基板上に蒸着した場合でも同様で、形成膜に圧縮応力が働いていることを示している。窒素ガス蒸着ではやはり微細なクラックが生成している（図 13. b）。このことから、表面の凹凸や微細なクラックの生成は基板の種類や表面の粗さに依存しておらず、膜の内部応力が原因と考えられた。つまり本スパッタリング条件においては、Ar ガスによる蒸着の場合は圧縮応力、N ガスによる蒸着の場合は引張応力が生じる傾向にあることがわかった。

3.3.2 窒素イオン注入結果

Al 基板上に窒素ガスで蒸着した膜に窒素イオン照射した試料の SEM 観察結果を図 14 に示す。注入量及び試料温度が異なる条件で比較した。窒素ガスで作製した厚さ $5\mu\text{m}$ 試料に室温で窒素イオンを $5 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 照射すると、蒸着時に形成されたクラックの領域で損傷が大きく、基板の地が露出するほどダメージを受けている（図 14. a）。残った膜にも新たな亀裂が生じており、膜表面およびクラックから N イオンが発散していると考えられた。一方、同じ注入量を極低温で照射した場合には、膜の損傷は少なく（図 14. b）、膜表面にブリスタリングが認められた（図 14. b'）。このブリスタリングは注入量を $1 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ まで減らしても観察されている。これは、試料温度を極低温から室温まで上げた時、注入された窒素が拡散により凝集して生じたものと理解された。

次に、Ar ガスで成膜した試料の場合を図 15 に示す。室温照射では窒素イオン照射により膜表面に新たな亀裂が生成しているのが認められた（図 15. a）。しかし、亀裂の生

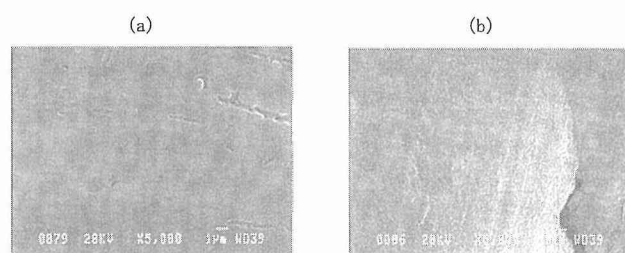


図 15 Al 基板上に作製した炭素膜（スパッタリング導入ガスは Ar）に N イオン注入した試料の SEM 観察写真

成密度は小さく、膜の損傷も少ないことから、さきほどの N ガス成膜の試料より多くの窒素が残っていると予想される。また、試料を冷却して照射した場合には同じくブリスタリングが観察されている（図 15. b）。SUS321 基板においても上記の Al 基板成膜試料と同様の結果であった。

以上の結果から、基板の種類や表面粗さに関係なく、室温照射では膜の損傷が著しい。注入された窒素は膜から発散していると考えられた。一方、極低温照射の場合は、注入された窒素がブリスタリングを形成して膜内部に残存しているという結果が得られた。その結果、Ar ガスを用いて作製した炭素膜は膜内部に圧縮応力が残留し、N ガスで作製した炭素膜には引張応力が働いていることが判明した。この原因は、Ar と N では質量が異なるため、ターゲットのグラファイトにイオン化したガス粒子が衝突した時、飛び出したグラファイトの原子、クラスターのエネルギーに差が生ずるためと考えられる。また、蒸着した炭素膜内部に取り込まれた N 原子は拡散係数が高いため、膜表面から N の拡散、発散に伴ない体積収縮が生じ、基板との拘束から引っ張り応力が生じると考えられた。両ガスで作製した

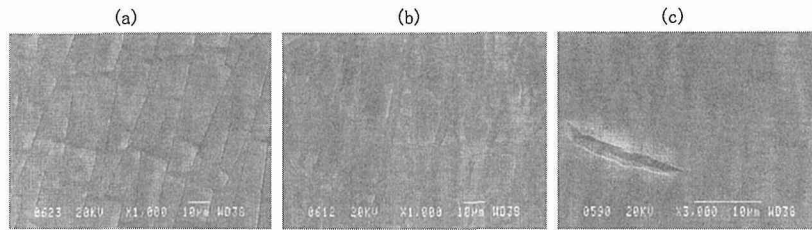


図 16 SUS321 基板上に作製した炭素膜（スパッタリング導入ガスは N）に N イオン注入し、さらにクエンチ熱処理を行った試料の SEM 観察写真

炭素膜は非晶質であった。これらの炭素膜試料に N イオンを照射してイオン照射誘起偏析による C_3N_4 構造の生成を期待した。照射中の試料温度を一般的な室温照射と冷却照射ステージを用いた極低温照射で比較した。それによると、室温照射では炭素膜の損傷が著しく、さらに注入した N イオンの膜からの離脱が顕著であり、イオン注入法では C_3N_4 化合物の作製は困難であるというこれまでの報告と一致した。一方、本研究で行われた極低温イオン照射では、炭素膜内部に N のプリスタリング（気泡状態）が認められた。つまり、炭素膜内部に高濃度の N 領域を形成することが初めて可能となった。しかし、この N は N 原子単体ではなく N_2 でエネルギー的安定状態にあることがその後の測定で判明した。 C_3N_4 化合物は形成されていない。

3.3.3 イオン注入後のクエンチ熱処理結果

イオン注入結果から、室温照射では注入された窒素は大部分が膜から抜け出ている。一方、極低温に試料を冷却した状態で照射した場合は、ほとんどの窒素が膜内部にあると予想される。そこで、この極低温注入試料を熱処理により C_3N_4 化合物が生成するかどうか調べた。熱処理方法は、窒素の拡散を抑制するため急加熱、急冷却のクエンチ処理とした。高温の炉内に試料を挿入し、30 秒後引き出して大気中冷却を行った。図 16 に窒素ガスで SUS321 基板上にスパッタリング成膜した試料のクエンチ処理後の SEM 観察結果を示す。573 K ではほとんど変化は見られないが、773 K の場合は成膜時に生成していた微細クラックの幅が広がる傾向が認められた（図 16. a）。さらに 973 K になるとクラック領域に著しい損傷が確認された（図 16. b）。これは、極短時間熱処理ではあるが炭素が酸素と反応して炭酸ガスとなって発散したものと考えられる。一方、同じ窒素ガス成膜試料に窒素イオンを 30K の極低温に保持した状態で 5×10^{17} ions/cm² 照射したあとにクエンチ処理した場合には、図に見られるようにクラック領域での損傷は比較的少なく、プリスタリングは残存している（図 16. c）。しかし、局部的に割れが生じておりここから注入された窒素イオンは多少抜けていると考えられる。

3.3.4 XRD 測定結果

これまで炭素化合物の構造解析にはラマン分光測定が行われているが、近年、X 線測定で C_3N_4 化合物の指数付け

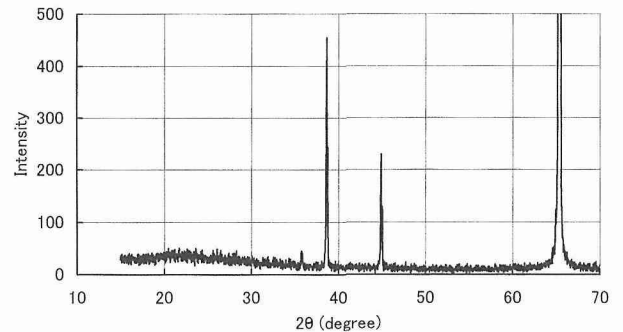


図 17 Au 基板上に作製した炭素膜（スパッタリング導入ガスは N）に N イオン注入した試料の X 線回折

が報告⁸⁾されており、本実験ではこれを参考に XRD 測定を行った。図 17 は Al 基板に N ガスで蒸着した膜厚 $5 \mu\text{m}$ 試料に 45 K の低温で窒素イオンを 5×10^{17} ions/cm² 照射した場合の XRD 測定結果である。得られた X 線ピークは全て Al からのもので、注入前とほとんど変化は認められなかった。膜はアモルファスのままである。また、注入後、953 K \times 30 sec. のクエンチ処理後の X 線測定結果においても明確な C_3N_4 化合物の形成は検出されていない。今回の実験では、イオン注入の特異な現象である照射誘起偏析による C_3N_4 化合物の形成あるいはクエンチ処理における熱反応による化合物の合成は確認されなかった。以上の結果から、レーザーによる高温極短時間クエンチ処理あるいは炭素イオンの再注入による自己イオンビーム励起結晶成長を期待するなどの新たなプロセスが必要と考えられた。

そこで新たに、蒸着した炭素膜内部に C_3N_4 化合物を形成するのではなく、基板表層に形成することを試みた。つまりイオン注入の特徴である熱スパイク効果を活用するものである。まずマグネトロンスパッタリングにより膜厚 $0.08 \mu\text{m}$ の炭素膜を Au 基板上に成膜した。その試料を 30 K の極低温まで冷却、保持し、N イオンを加速電圧 100 KeV で 2×10^{17} ions/cm² 照射した。照射した N イオンは炭素膜に衝突して炭素原子を Au 基板まで強制変位させる。一方、N イオン自身も平均進入深さは約 $0.1 \mu\text{m}$ であるので炭素膜内部を通過し Au 基板に到達する。そのとき運動エネルギーを熱エネルギーに変え化合物形成の反応を促進す

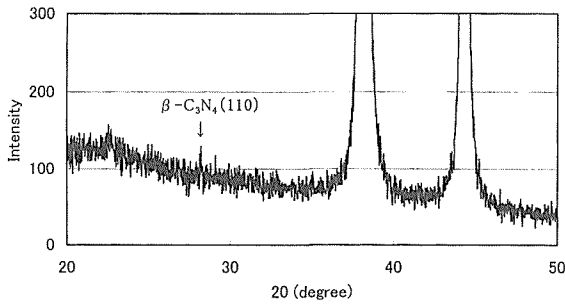


図 18 Au 基板上に作製した炭素膜（スパッタリング導入ガスは N）に N イオンを注入した試料の X 線回折

る。図 18 は、そのイオン注入試料を X 線測定した結果を示したものである。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の (110) ピークが確認された。ピーク自体は小さいが、これまでの作製方法では X 線測定で検出できなかったことから、今回の作製手法は $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 化合物の合成に活路を開く画期的なプロセスといえる。今後、さらに炭素膜の厚さ及び N イオン注入条件の最適化を図ることにより、 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 化合物の生成量を向上することが可能であると考えられる。

3.4 小 括

マグネトロンスパッタリングにより各種基板上に炭素膜を形成し、スパッタリングガス、基板及び基板表面粗さの影響を調べた。また、これら炭素膜に窒素イオンを室温あるいは極低温に冷却した状態で照射して試料温度の影響を比較検討した。以下の知見を得た。

- 1) スパッタリングにおいて、N ガス導入による成膜は引張応力が生じ、微細なクラックが認められる。Ar ガス導入の場合は圧縮応力となり、表面が凹凸になる。この結果は基板の種類、表面粗さに依存しない。
- 2) N ガス導入成膜試料に N イオン注入した場合、室温での照射では膜のクラック領域の損傷が顕著になり、N イオンは膜から発散したと考えられる。一方、極低温で注入すると、膜にプリスタリングが形成され、ほとんどの N イオンが膜内部に残存していると予想される。
- 3) XRD 測定結果から、室温そして極低温で N イオン注入した試料ともピークの変化は認められず、CN 化合物は検出されていない。また、プリスタリングが生じた試料をクエンチ熱処理したが CN 化合物は確認出来なかった。
- 4) 熱スパイク効果を利用したイオン注入プロセスにより $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の (110) ピークが確認された。膜厚が比較的薄い $0.08\mu\text{m}$ の炭素膜を Au 基板上に成膜、その試料を極低温で N イオンを照射した。照射した N イオンは炭素膜に衝突して炭素原子を Au 基板まで強制変位させる。一方、N イオン自身も炭素膜内部を通過し Au 基板に到達する。そのときイオンは運動エネルギーを熱エネルギーに変えて反応を促進し、 C_3N_4 構造を有する化合物が形成されたものと考えた。

4 表面硬化層による TiAl-セラミックス 複合金の摩耗特性改善

4.1 緒 言

TiAl 金属間化合物は軽量で高い高温強度を持ち、その耐摩耗特性は鉄鋼などの通常金属に比べて優れている⁹⁾。また衝撃に対する靱性値はセラミックスより高い利点がある。しかし、その硬度がセラミックスの 1/5~1/10 と低い^{10,11)}、また融点もセラミックスより低いため使用温度が限られる欠点がある。TiAl 金属間化合物とセラミックスの複合金を作製すれば両者の長所を生かして高温用耐摩耗材料が得られる。しかし TiAl 金属間化合物とセラミックスの複合金の摩耗特性はまだ詳しく調べられていない。

複合金の組織はその製造方法により変化し、機械的性質に影響を与える。特に複合金の表面層の機械的性質は摩耗特性に重要な影響を及ぼす。比重の異なる TiAl とセラミックスを均一に分散させるため、粉末を用いてホットプレス法で複合金を作製した。 $\gamma\text{-TiAl}$ と AlN, TiB_2 及び SiC の粉末を用いた。AlN, TiB_2 及び SiC は高温強度の高いセラミックスである。セラミックスの濃度は 3at%~40at% とした。さらに複合金の表面層の硬度を向上するため、合金元素 Sb を 5at% 添加してその効果を調べた。酸化物系のセラミックスは酸素が $\gamma\text{-TiAl}$ の靱性値を著しく下げるので使用しなかった¹²⁾。

4.2 実験方法

原料粉末は 300 メッシュの $\gamma\text{-TiAl}$, AlN, TiB_2 及び SiC を用い、ボールミルで 60 時間混合した後、高温でホットプレスした。カーボンダイスを用い、焼結温度 1423 K、圧力 6 MPa、時間 3.6 Ks の条件で 2×10^{-3} Pa の真空中で行った。図 19 にボールミルによる混合、ホットプレスの条件の模式図を示す。表 1 に $\gamma\text{-TiAl}$, AlN, TiB_2 及び SiC の物理的性質を示す。表 2 は複合金の成分を示す。試料の大きさは直径 20 mm、高さ 20 mm であった。焼結したままの状態及び研磨後の試料表面の硬度はマイクロピッカース計により測定し、結晶構造は X 線回折装置により解析した。

摩耗特性の測定には大越式試験機を用い、大気中、室温で行った。試験片の荷重は 20.6 N~125 N、摩擦距離は 200 m、摩擦速度は 0.2 m/s~3.6 m/s で試験を行った。相手材には焼き入れした S54C を用い、その硬度は 650 であった。図 20 に摩耗試験機の原理を示す。

4.3 結 果

図 21 に試料の研磨面と摩耗痕を示す。研磨組織は 30~50 μm の結晶粒の粒境にセラミックスが分散した組織になっている。試料表面は 50~100 μm の硬い層になっていた。摩耗痕は摩耗溝に細かい摩耗粒子が分散している。摩

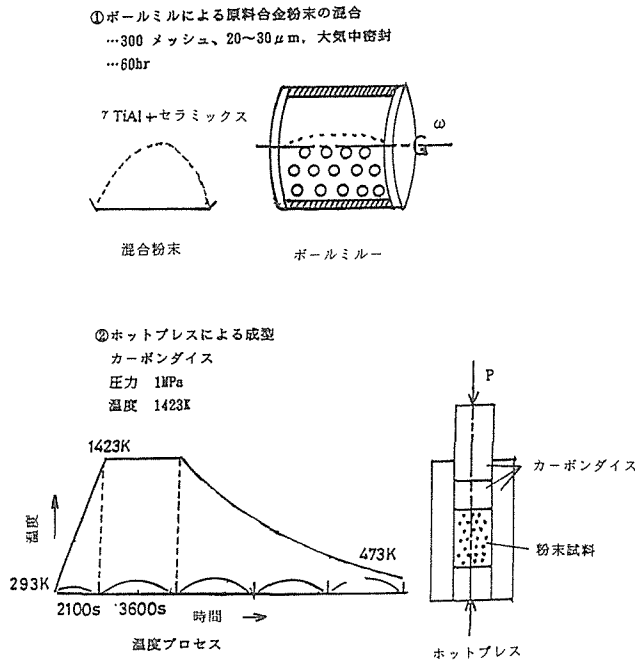


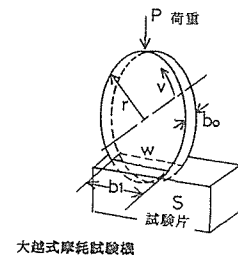
図 19 ホットプレス法による複合金の作製
 a) ボールミルによる混合 b) ホットプレスによる成型

表 2 複合金の γ TiAl とセラミックスの濃度

1 TiAl- 3at%A1N	19 TiAl- 3at%SiC
2 TiAl- 5at%A1N	20 TiAl- 5at%SiC
3 TiAl-10at%A1N	21 TiAl-10at%SiC
4 TiAl-20at%A1N	22 TiAl-20at%SiC
5 TiAl-30at%A1N	23 TiAl-30at%SiC
6 TiAl-40at%A1N	24 TiAl-40at%SiC
7 TiAl- 3at%TiB ₂	25 TiAl- 3at%SiC- 5at%Sb
8 TiAl- 5at%TiB ₂	26 TiAl- 5at%SiC- 5at%Sb
9 TiAl-10at%TiB ₂	27 TiAl-10at%SiC- 5at%Sb
10 TiAl-20at%TiB ₂	28 TiAl-20at%SiC- 5at%Sb
11 TiAl-30at%TiB ₂	29 TiAl-30at%SiC- 5at%Sb
12 TiAl-40at%TiB ₂	30 TiAl-40at%SiC- 5at%Sb
13 TiAl- 3at%TiB ₂ - 5at%Sb	
14 TiAl- 5at%TiB ₂ - 5at%Sb	
15 TiAl-10at%TiB ₂ - 5at%Sb	
16 TiAl-20at%TiB ₂ - 5at%Sb	
17 TiAl-30at%TiB ₂ - 5at%Sb	
18 TiAl-40at%TiB ₂ - 5at%Sb	

表 1 γ TiAl とセラミックスの物性

構造	融点	ビッカース硬度
γ TiAl L1 ₀ a = 3.976 c = 4.4049	1723K	300
AlN ウルツ a = 3.08 c = 4.93.	2673K	1200
TiB ₂ AlB ₂ a = 3.0245 c = 3.2326	3253K	3370
SiC ウルツ a = 3.076 c = 5.048 (分解)	2473K	3140



$$\text{比摩耗量 } W_s = \frac{\text{摩耗して削られた量}}{\text{ローターのした仕事}} = b l^2 b_0 / 8 r P d$$

図 20 大越式試験機の原理

耗溝が明瞭に観察されるのは摩耗損失量が多いことを表す。従って TiAl-40 at%A1N, TiAl-40 at%SiC, TiAl-40 at%TiB₂ の順番に耐摩耗特性が上がっているのがわかる。

表 3 に研磨面と表面層の硬度を示す。複合金がかなりの濃度のセラミックスを含んでいるのに関わらず、研磨面の硬度は低いことがわかった。表面層の硬度は TiAl-TiB₂ 合金において TiB₂ 濃度の増加とともに著しく増加するが、TiAl-AlN 合金では AlN 濃度が増加してもほとんど増加していなかった。TiAl-SiC 合金でもかなり表面硬度は増加するが、TiAl-TiB₂ 合金ほどの増加は認められなかった。Sb 添加により表面層の硬度は、TiAl-Sb-TiB₂ 合金の場合には TiAl-TiB₂ 合金にやや比べ低下した。TiAl-Sb-SiC 合金の場合には TiAl-SiC 合金に比べて表面層の硬度は増加した。

図 22 a と図 22 b はそれぞれ荷重 P と摩擦速度 v の増加によつて TiAl-3 at%A1N と TiAl-40 at%A1N の比摩耗率 W_s の変化を示す。摩擦距離 l は 200 m である。TiAl-3 at%A1N においては、20.6 N の荷重では、2.0 m/s 以下の摩擦速度で表面硬化層も研磨面も比摩耗率が実用合金ステライトより大きいことがわかった。またいずれの荷重でも 0.2 m/s 以下の摩擦速度では比摩耗率が実用合金ステライトより大きく、耐摩耗性は劣った。TiAl-40 at%A1N においてはいずれの荷重でも 0.2 m/s 以下の摩擦速度で研磨面と表面硬化層の比摩耗率が実用合金ステライトより大きかった。図 23 a と図 23 b に TiAl-20 at%A1N の表面硬化層と研磨面の X 線回折パターンを示す。この場合の表面硬化層は Al₂ TiO₅ であることがわかる。また γ TiAl と AlN からの回折線の他、Ti₂AlC からの強い回折線が認められる。

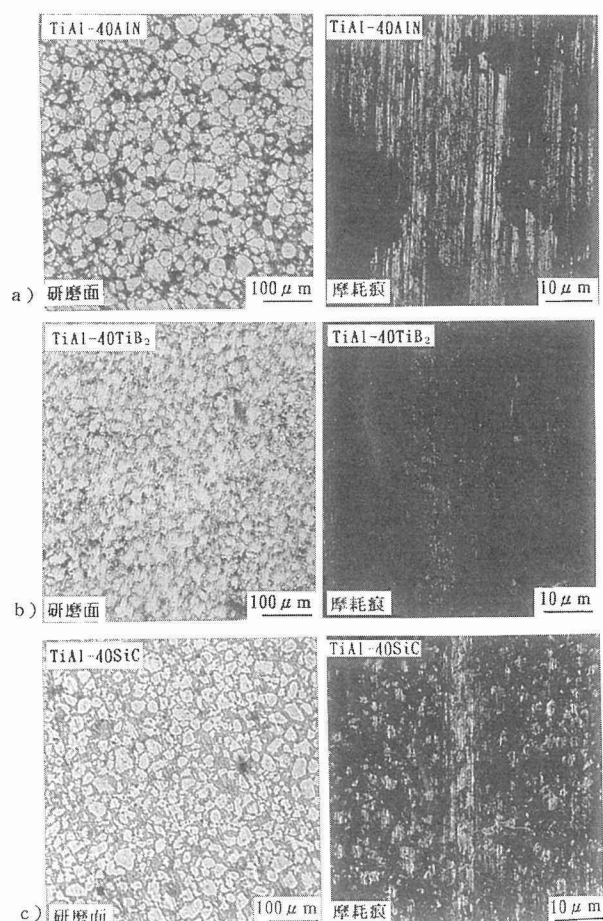


図 21 試料の研磨面及び摩耗痕
 a) TiAl-40 at% AlN b) TiAl-40 at% TiB₂ c) TiAl-40 at% SiC

図 24 a と図 24 b はそれぞれ TiAl-3 at% TiB₂ と TiAl-30 at% TiB₂ の荷重と摩擦速度を増加させた場合の比摩耗率の変化を示す。表面硬化層の存在により、TiAl-3 at% TiB₂ では 1.0 m/s 以上の摩擦速度で比摩耗率がステライトより小さく、耐摩耗性が上昇している。また表面硬化層の存在により、TiAl-30 at% TiB₂ ではいずれの摩擦速度でも比摩耗率がステライトより小さく、耐摩耗性が上昇している。図 25 a と図 25 b に TiAl-5 at% TiB₂ の表面硬化層と研磨面の X 線回折パターンを示す。この場合の表面硬化層も Al₂ TiO₅ であることがわかる。また γ -TiAl と TiB₂ からの回折線他、Al₃ AlC からの強い回折線が認められる。

図 26 a と図 26 b はそれぞれ TiAl-3 at% SiC と TiAl-40 at% SiC の荷重と摩擦速度を増加させた場合の比摩耗率の変化を示す。TiAl-3 at% SiC においては表面硬化層も研磨面も摩擦速度が 0.2 m/s では比摩耗率がステライトより大きく、耐摩耗性が劣ることがわかった。一方 TiAl-40 at% SiC においては、表面硬化層の比摩耗率は測定したすべての摩擦速度でステライトより小さく、耐摩耗性が上昇することがわかった。図 27 a と図 27 b に TiAl-10 at% SiC の表

面硬化層と研磨面の X 線回折パターンを示す。その表面硬化層はほとんど α -Al₄ SiC₄ であり、少量 Al₂ TiO₅ を含んでいることが示される。表面硬化層と研磨面にはその他、Al₃ AlC からの強い回折線が観測された。

図 28 a と図 28 b に TiAl-TiB₂ と TiAl-TiB₂-Sb における表面硬化層の比摩耗率の TiB₂ 濃度による変化を示す。TiAl-TiB₂ では 30 at% 以上の TiB₂ 濃度で、TiAl-TiB₂-Sb では 5 at% 以上の TiB₂ 濃度で比摩耗率がステライトより小さく、耐摩耗性に優れることがわかった。図 29 a と図 29 b に TiAl-5 at% TiB₂ と TiAl-5 at% TiB₂-5 at% Sb の表面硬化層の X 線回折パターンを示す。Sb 添加により Al₂ TiO₅ からの回折強度が相対的に上がっているのが認められる。

図 30 a と図 30 b に TiAl-SiC と TiAl-SiC-Sb における表面硬化層の比摩耗率の SiC 濃度による変化を示す。TiAl-SiC では 10 at% 以上の SiC 濃度で、TiAl-SiC-Sb では 20 at% 以上の SiC 濃度で比摩耗率がステライトより小さく、耐摩耗性が優れていることがわかった。Sb 添加はこの合金系では耐摩耗性に悪影響を与えることがわかった。図 31 a と図 31 b に TiAl-10 at% SiC と TiAl-10 at% SiC-5 at% Sb の表面硬化層の X 線回折パターンを示す。Sb 添加により Al₂ TiO₅ からの回折強度は相対的に減少した。

4.4 考察及び結論

摩擦速度が 1 m/s 以上ではいずれの合金もステライトより耐摩耗特性が良好であるが、1 m/s の摩擦速度に対してはセラミックスの種類とその濃度によって耐摩耗特性が大きく変化した。これは一般にホットプレス法で作製した複合合金の硬度が成分セラミックスの硬度を大幅に下回ったことによる。これは γ -TiAl とセラミックスが溶着していないためと考えられる。

しかし、 γ -TiAl-TiB₂ と γ -TiAl-SiC においてはセラミックスの濃度が高くなり、表面に酸化膜の層が形成されると、その硬度は γ -TiAl と各種セラミックスの中間の値となり、低速度から高速度まで耐摩耗特性が良好になった。特に γ -TiAl-TiB₂ では 5% Sb の添加により表面層における酸化物の割合が増加し、Sb が酸化物の靱性の強化と相まって¹³⁾、複合合金の耐摩耗特性を向上させた。 γ -TiAl-SiC では 5% Sb の添加により表面層における酸化物の割合が減少する傾向にあり、その硬度は上昇するが耐摩耗特性を向上させることが出来なかった。

4.5 小 括

高温用耐摩耗材料を開発するため、ホットプレス法で γ -TiAl と AlN, TiB₂ 及び SiC の複合合金を作製して、その摩耗特性を調べた。セラミックスの濃度は 3 at% ~ 40 at% とした。さらに複合合金の表面層の硬度を向上するため、合金元素 Sb を添加してその効果を調べた。

摩耗特性の測定は大越式試験機を用いて室温、大気中で

表 3 表面硬化層と研磨面のビッカース硬度と摩擦速度 0.2 m/s の耐摩擦特性 (スライドより良好 o, 劣る x)

	TiAl-3at%AlN	5at%AlN	10at%AlN	20at%AlN	30at%AlN	40at%AlN
表面硬化層	596	816	716	979	997	935
	x	x	x	x	x	x
研磨面	217	372	337	432	558	518
	x	x	x	x	x	x
	TiAl-3at%TiB ₂	5at%TiB ₂	10at%TiB ₂	20at%TiB ₂	30at%TiB ₂	40at%TiB ₂
表面硬化層	1292	1069	1102	1409	1814	1810
	x	x	x	x	o	o
研磨面	509	560	514	542	640	886
	x	x	x	x	x	x
	TiAl-3at%TiB ₂ -5at%Sb	5at%TiB ₂ -5at%Sb	10at%TiB ₂ -5at%Sb	20at%TiB ₂ -5at%Sb	30at%TiB ₂ -5at%Sb	40at%TiB ₂ -5at%Sb
表面硬化層	1623	1850	1477	1348	1933	1596
	x	o	o	o	o	o
	TiAl-3at%SiC	5at%SiC	10at%SiC	20at%SiC	30at%SiC	40at%SiC
表面硬化層	793	1028	1037	1480	1290	1409
	x	x	o	o	o	o
研磨面	387	366	572	674	627	672
	x	x	x	x	x	x
	TiAl-3at%SiC-5at%Sb	5at%SiC-5at%Sb	10at%SiC-5at%Sb	20at%SiC-5at%Sb	30at%SiC-5at%Sb	40at%SiC-5at%Sb
表面硬化層	1094	1623	1615	1856	1704	1463
	x	x	x	o	o	o

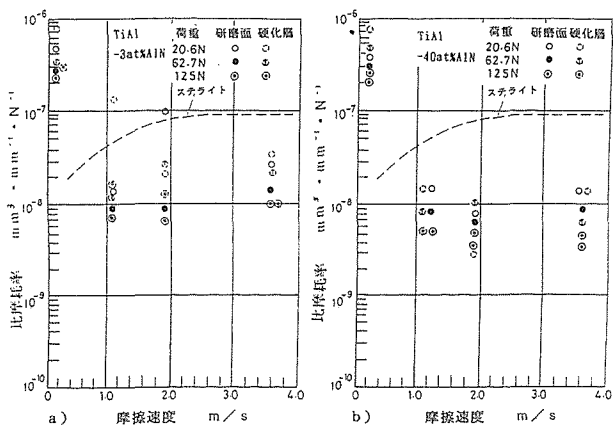


図 22 a) TiAl-3at%AlN b) TiAl-40at%AlN の研磨面と表面硬化層の比摩耗率の摩擦速度と荷重による変化

行った。複合合金の摩耗特性は表面状態により大きく影響を受けた。ホットプレス条件及び Sb 添加による表面状態の変化を X 線回折により調べた。

その結果、 γ TiAl と各種セラミックスの複合合金の摩耗特性は摩擦速度に大きく影響を受けた。1 m/s 以上の摩擦速度ではいずれのセラミックスの種類と濃度でも実用合金ステライトに比べて複合合金の耐摩耗特性は向上した。し

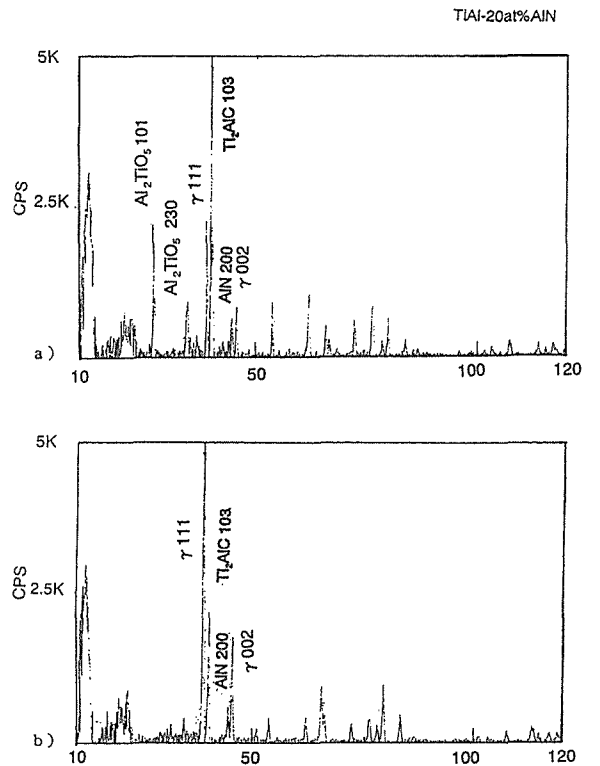


図 23 TiAl-20 at%AlN の表面硬化層 a) と研磨面 b) と X 線回折

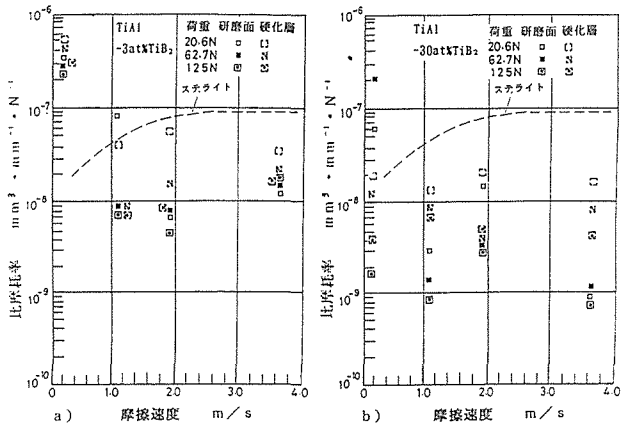


図 24 a) TiAl-3at%TiB₂ b) TiAl-30at%TiB₂ の研磨面と表面硬化層の比摩耗率の 摩耗速度と荷重による変化

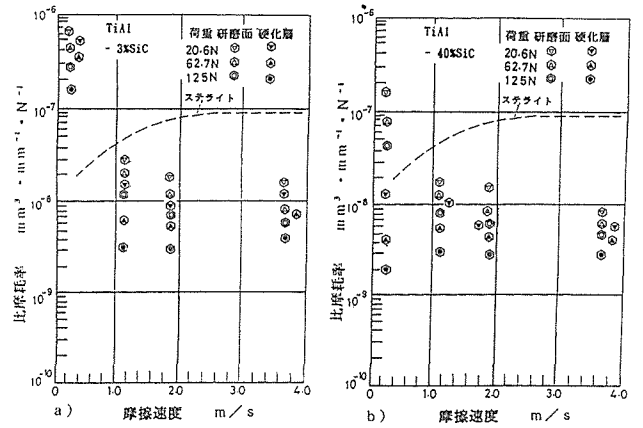


図 26 a) TiAl-3at%SiC b) TiAl-40at%SiC の研磨面と表面硬化層の比摩耗率の摩耗速度と荷重による変化

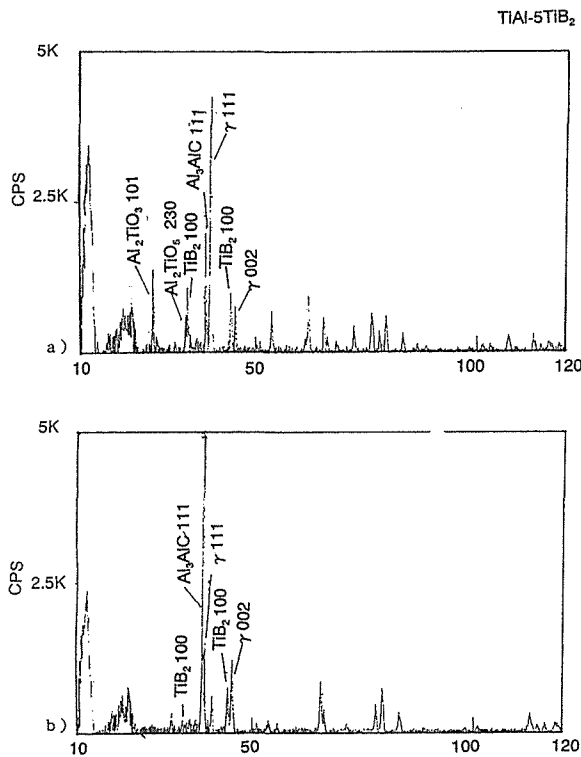


図 25 TiAl-5 at%TiB₂ の表面硬化層 a) と研磨面 b) と X線回折

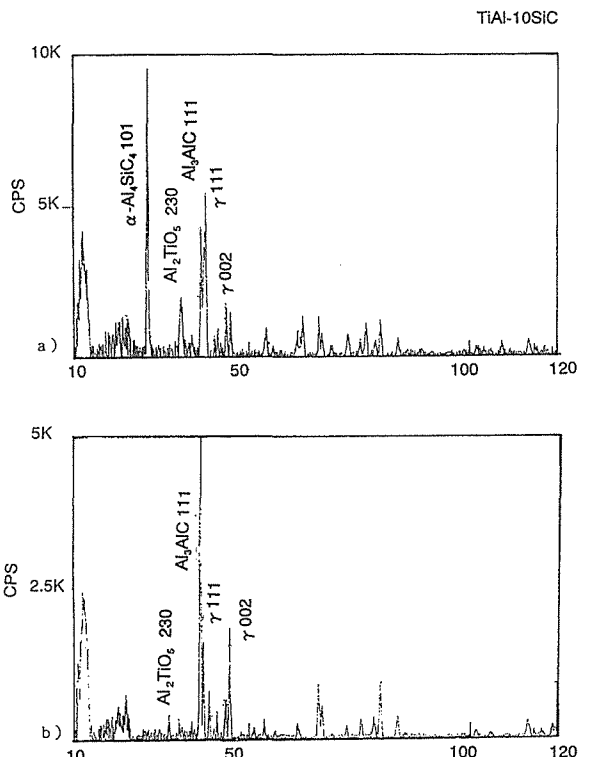


図 27 TiAl-10 at%SiC の表面硬化層 a) と研磨面 b) と X線回折

かし 1m/s 以下の摩擦速度では、セラミックスの種類と濃度により、ステライトに比べて耐摩耗特性が向上する場合としない場合があった。

TiAl-30at%TiB₂~40at%TiB₂ と TiAl-10at%~40at%SiC でステライトより性能の高い複合合金がえられた。5%Sb 添加は TiAl-TiB₂ 合金に有効で、表面層の靱性が増加し、TiAl-5at%~40at%TiB₂-5at%Sb 合金でステライトより耐摩耗特性が向上した。しかし TiAl-SiC 合金に対

しては表面層の硬度は増加するが、SiC 濃度の低い TiAl-3at%SiC~10at%SiC-5at%Sb 合金でステライトより耐摩耗特性が劣化した。

5 結 言

プラズマソースイオン注入において外部プラズマ源を用いずに、パルス電圧によるグロー放電を利用したプラズマイオン注入を行うと、基材表面の形状に沿ったプラズマが

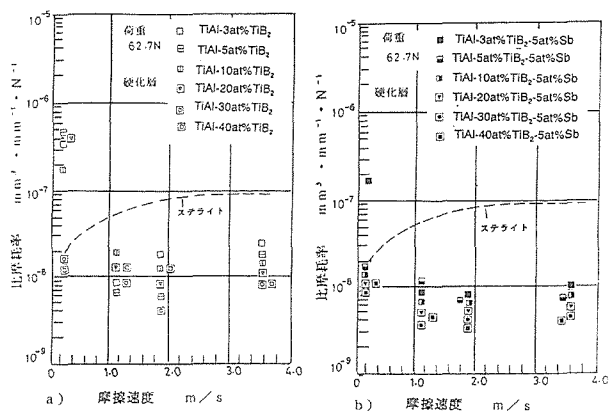


図 28 a) TiAl-3at% \sim 40at%TiB₂ b) TiAl-3at% \sim 40at%TiB₂-5at%Sb の表面硬化層の比摩耗率の摩擦速度による変化 荷重 62.7 N

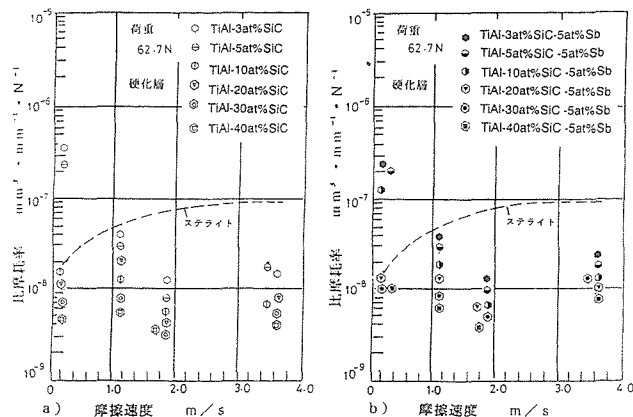


図 30 a) TiAl-3at% \sim 40at%SiC b) TiAl-3at% \sim 40at%SiC-5at%Sb の表面硬化層の比摩耗率の摩擦速度による変化 荷重 62.7 N

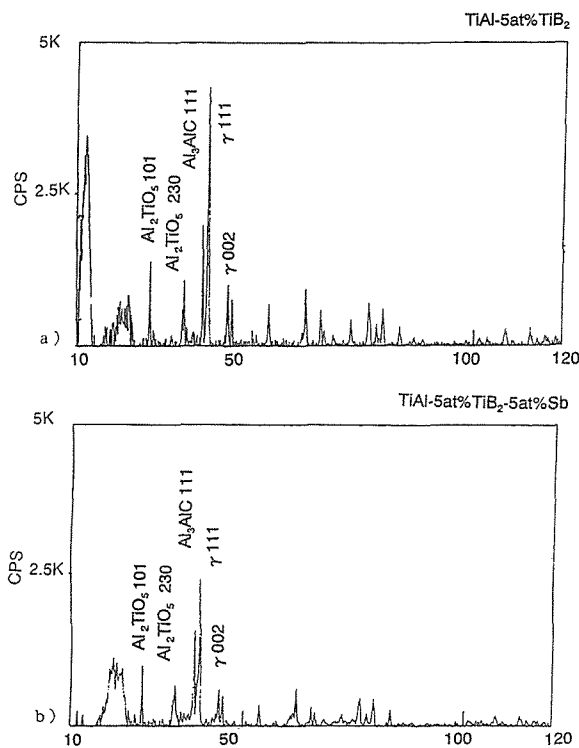


図 29 a) TiAl-5at%TiB₂ と b) TiAl-5at%TiB₂-5at%Sb の表面硬化層の X 線回折

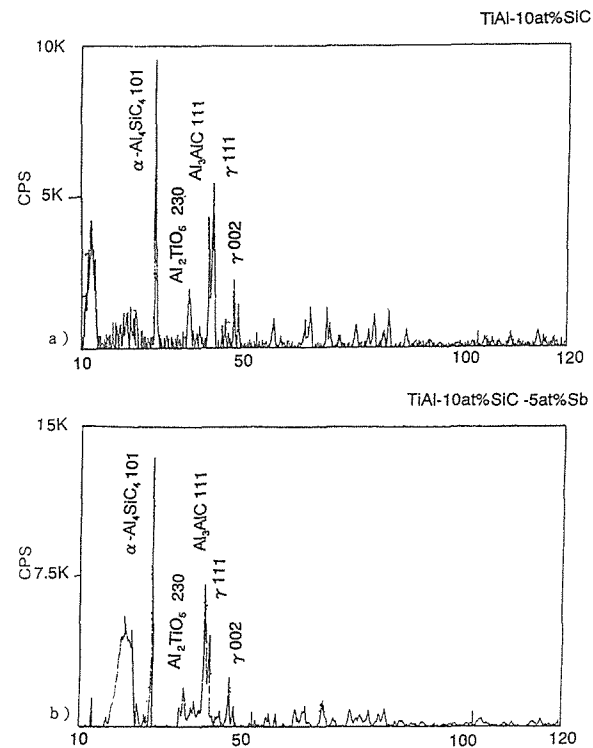


図 31 a) TiAl-10at%SiC と b) TiAl-10at%SiC-5at%Sb の表面硬化層の X 線回折

基材付近に局在するため、均一にイオン注入や被覆ができる。またプラズマ CVD によるチャンパー内壁の汚染がほとんどない利点がある。動作ガス圧が高いとガス散乱によるイオンエネルギーの低下のため基材との密着性が損なわれるが、永久磁石の導入により動作ガス圧を下げられる見通しが得られた。

またイオン注入を利用した超硬物質 C₃N₄ 化合物の合成実験において、マグネトロンスパッタにより作製した

CN 膜に窒素イオン注入を行った結果、β-C₃N₄ の生成が X 線回折により確認された。また高温用耐摩耗材料としての γTiAl と AlN, TiB₂ 及び SiC の複合金開発において TiAl-TiB₂ 複合金の摩耗特性は Sb 添加による表面層の靱性の増加により向上することが分かった。従ってイオン注入を利用した表面改質により TiAl-TiB₂ 複合金の摩耗特性向上も期待される。

参考文献

- 1) J.R. Conrad, J.L. Radtke, R.A. Dodd, F.J. Worzala and N. C. Tran, *J. Appl. Phys.* 62, 4591 (1987).
- 2) A.Y. Liu and M.L. Cohen. *Science*, 245 (1989) 841.
- 3) S. Veprek, J. Weidman and F. Glatz. *J. Vac. Sci. Technol.* A13 (1995) 2914.
- 4) D. Li, S.Lopez, Y.W. Chung, M.S. Wong and W.D. Sproul. *J. V. Sci. Technol.* A13 (1995) 1063.
- 5) 神崎昌郎, 松室昭仁, 林 敏行, 村松睦生, 山口勝美. 第12回イオン注入表層処理シンポジウム, (1996) 31.
- 6) P.Merel, M.Chaker, M. Tabbl and M. Moisan. *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 3814.
- 7) Y. Taki, T. Kitagawa and O. Takai. *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 4901.
- 8) S.L. Sung, T.G. Tsai, K.P. Huang, J.H. Huang and H.C. Shih. *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 148.
- 9) Y.W. Kim, *JOM*, 41 (1989) 24.
- 10) J.A. Hawk and D.E. Alman, *Scripta Met.* 32 (1995) 728-730.
- 11) C.L. Chu and S.K. Wu, *Scripta Met.* 33 (1995) 139-143.
- 12) T. Kawabata, T. Abumiya and O. Izumi, *Acta Met.* 40 (1992) 2557-2567.
- 13) S. Ikeno and K. Hashimoto, *Material Science Forum Vols* 308-311 (1999) pp. 295-300.

研究発表

(口頭)

- 1) プラズマソースイオン注入による炭素膜形成過程に及ぼす Ar 及び C₂H₂ ガス圧の影響, 新野 仁, 日本金属学会, 1999.11.
- 2) パルス高電圧によるグロー放電プラズマを用いた PBII 法による炭素被膜の作製, 新野 仁, 日本金属学会, 2000.3.
- 3) TiAl-AlN 及び TiAl-TiB₂ の摩耗特性, 池野 進, 日本金属学会 横浜国大 2000 年 3 月 予稿集 p. 177.
- 4) スパッタリングによる超硬質炭素膜作製, 貝瀬正次, 表面技術協会, 2000.9.
- 5) パルス電圧によるアセチレンプラズマ中でのプラズマイオン注入による炭素膜被覆, 新野 仁, 日本金属学会, 2000.10.
- 6) パルス高電圧に伴うグロー放電を利用したプラズマイオン注入による炭素膜の作製, 新野 仁, 石岡邦江, 北島正弘,

- 第16回イオン注入表層処理シンポジウム, 2000.11.
- 7) 窒素イオン注入した炭素膜の構造変化, 貝瀬正次, 第16回イオン注入表層処理シンポジウム, 2000.11.
- 8) 高電圧パルスによるグロー放電を用いたプラズマイオン注入の最低動作ガス圧に及ぼす磁場の影響, 新野 仁, 日本金属学会, 2001.3.
- 9) Deposition of carbon films by plasma based ion implantation using glow discharge plasma ignited by high voltage pulses applied to substrates, Shinno, H., Ishioka, K. and Kitajima, M., The sixth International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2001. 6., Kanazawa.
- 10) パルス高電圧によるグロー放電を用いたプラズマイオン注入のイオンエネルギー分布のシミュレーション計算, 新野 仁, 日本金属学会, 2001.9.
- 11) TiAl-TiB₂-Sb 及び TiAl-SiC-Sb の摩耗特性, 池野 進, 日本金属学会 九州産業大 2001 年 9 月 予稿集 p. 299.

(誌上)

- 1) Wear Properties of Surface-Oxidized TiAl-Sb, S. Ikeno and K. Hashimoto, *Material Science Forum Vols* 308-311 (1999) pp. 295-300.
- 2) Deposition of carbon films by plasma based ion implantation using glow discharge due to high pulse voltage, Shinno, H., Ishioka, K., Kitajima and M., *Proceedings of the sixteenth symposium on surface layer modification by ion implantation*, pp. 53-56, (2000).
- 3) 窒素イオン注入した炭素膜の構造変化, 貝瀬正次, 第16回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (2000. アイオニクス), pp. 47-52.
- 4) Deposition of carbon films by plasma based ion implantation using glow discharge plasma ignited by high voltage pulses applied to substrates, Shinno, H., Ishioka, K. and Kitajima, M., *Proceedings of the sixth International Symposium on Sputtering & Plasma Processes*, pp. 269-272, (2001).
- 5) Deposition of carbon films by plasma based ion implantation using glow discharge plasma ignited by high voltage pulses applied to substrates, Shinno, H., Ishioka, K. and Kitajima, M., *Vacuum*, (to be published).

超伝導マグネットのコイル電流密度向上のための要素技術開発

振興調整費：流動促進研究

第4研究グループ

井上 廉*1、菊池章弘*1、飯嶋安男*1、吉田勇二*2

平成10年～平成12年度

要 約

急熱急冷・変態法による Nb₃Al 線材で得られる、優れた J_c を実際の応用におけるコイル電流密度向上に、結びつけるため、銅の複合による安定化技術の開発を試み、Cu イオンプレーティングと Cu メッキの組み合わせる事や、Cu 複合した線材を更に HIP 処理する事で、Nb/Cu 界面での良好な接合が得られ、安定化に寄与する事を明らかにした。また、急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材で優れた J_c が得られる原因を明らかにするため透過電顕による組織観察を行った。変態で生成した Nb₃Al 中には数十 nm 間隔で積層欠陥が多量に発生している事、及び積層結果周辺で Al 濃度が高くなっている事を発見した。この積層欠陥は Nb₃Al 化合物中の最も有力なピン止めセンターである。さらに、電顕で得られた知見に基づき、高温で、パルス状熱処理で高温変態を起こし、強磁場特性を向上させる2段階急熱急冷処理法の考案に至った。一方、急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材に対する添加元素効果を研究中、Cu 添加が、高磁場特性向上に極めて有効である事を見出した。Cu 添加した線材では急冷処理時に、bcc 相から Nb₃Al 相への変態が起るため、直接 Nb₃Al が生成するように観察されるが、変態が高温で行われているため、Cu 添加により高磁場特性が大幅に向上したと考えられる事を明らかにした。その他、本研究では急熱急冷変態法を他の系の超伝導線材作成法に拡張する事を試み、Nb₃(Al, Ge) の線材化で、有望な結果を得た。

1 緒 言

近年、我々は急熱急冷・変態法と呼ばれる Nb₃Al 極細多芯線材の新製造法を開発することに成功した。この製法では極細多芯構造の Nb/Al マイクロ複合体線を通電過熱により 2,000°C に急熱し、次いで Ga 浴中を通電させ、急冷する事で Nb-25 at% Al 過飽和固溶 bcc 合金フィラメントを生成する。次いでこの線材を 700～850°C で追加熱処理して Nb₃Al₁₅ フィラメントに変態させる製法である。この追加熱処理は、変態を誘発させる作用と結晶長距離秩序度を回復させる作用がある。このようにして得られた Nb₃Al 線材は現在の实用 Nb₃Sn 超伝導線材の3～5倍大きい J_c 値を持っている。一般に、コイル電流密度を向上させるには J_c を高めるだけでなく、超伝導線材の安定度を高める必要があり、純 Cu などの電気伝導度の優れた材料を超伝導線材に複合する必要がある。ところが、急熱急冷法処理は Cu の融点をはるかに越える高温で、行われるため、Cu 複合は急熱急冷処理後に行わなくてはならない。単純に急熱急冷処理した線材に Cu メッキをしてみると、Cu と Nb (線材マトリックスが Nb のため表面は Nb となっている) の界面にクラックが発生し (図1)、界面における電気抵抗、熱抵抗が大きいため、安定度が悪い。Cu 複合に

よる線材の安定度を高めるため、次のような検討を進めた。

2 Cu 複合による急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材の安定化

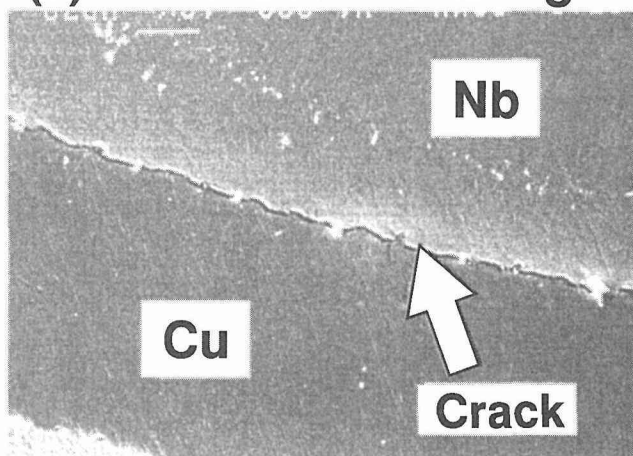
より安定度を高めるため、Cu/Nb 界面の接合の改善に努めた。その一つの方法が Cu イオンプレーティングによる前処理の利用である。この方法は急熱急冷処理後の線材に、イオンプレーティングにより 1 μm の厚みで Cu を被覆し、その上に Cu を 10～100 μm 電気メッキする方法である。強固な Nb/Cu 界面が得られ、図2に示すように Nb₃Al 線材が安定化する事が確認された。イオンプレーティング前処理では、20 cm の線材の処理に 20 sec かかったため、10 km 長の線材では、単純計算では、10⁷ 秒 (約 280 時間) かかる事となる。ただし、イオンプレーティングが起っている空間中で、線材を 20 回程度折り曲げて、イオンプレーティングする方法が等が考えられ、実質的なイオンプレーティング速度を 20 倍以上に向上させる事は比較的容易で、10 km 長程度の線材の安定化には、このような安定化法で工業的に対応できる。ただし、Cu メッキが複合法として割高である事から、安定化線材の製造コストが高くなる欠点がある。

もう一つ別個の Nb₃Al 線材の安定化法が Cu/Nb の拡

*1 現在：超伝導材料研究センター

*2 現在：退官

(a) without Ion-Plating



(b) with Ion-Plating

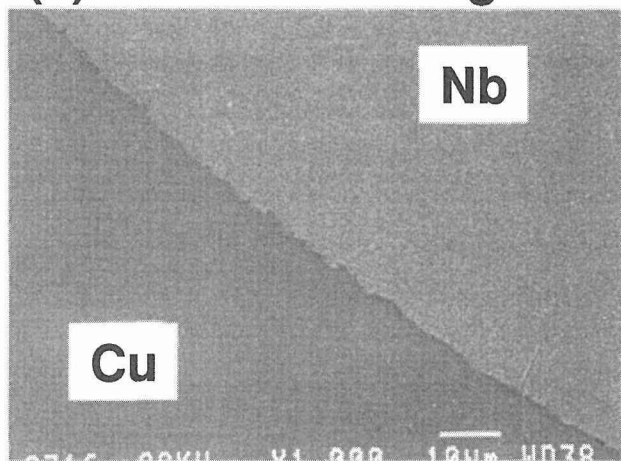


図 1 Nb と Cu の境界の SEM 写真

散接合の研究から考案された。Cu として無酸素銅円盤を使い、Nb 円盤と重ね合わせ、真空中で 550°C 以上、20 kg/mm² 以上の圧縮応力下で、1 時間の処理を行うと、接触面が強固な Cu/Nb 接合界面となる事が見出された。興味深い事にタフピッチ銅を使った場合は、良好な Cu/Nb 接合は得られなかった。そこで、急熱急冷処理後の Nb₃Al 線材に無酸素銅のパイプを被せ、軽く伸線加工した後、両端を真空封入し、アルゴン雰囲気下で、500 気圧で 550°C、1 時間の HIP 処理を施したところ、良好な Nb/Cu 界面接合が得られ、安定化した線材となる事が確認された。この安定化法は、線材の形が丸線でも、平角線でも、また、あらゆる Cu 比の線材に対しても適用可能であり、大量に製造すれば、線材製造コスト上昇もそれほど引き起こさない事から、安定化法として今後が期待できる。

3 TEM 観察により明らかにされた急熱急冷法

Nb₃Al 線材の微細組織

種々の条件で作製した急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の

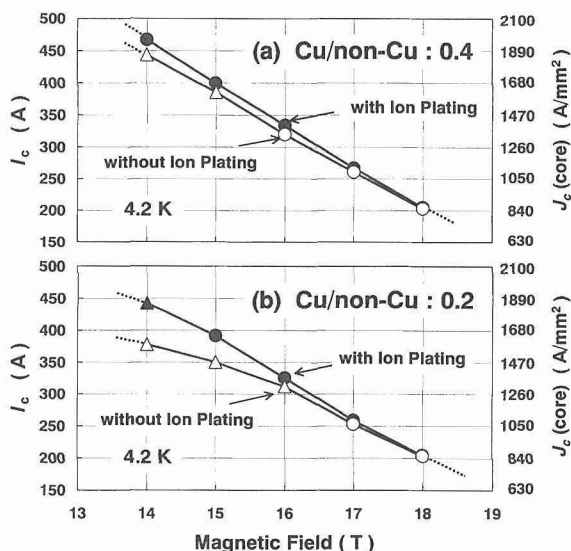


図 2 Cu で安定化した急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の I_c-B (J_c-B) 特性。Cu イオンプレATING有無、Cu/non-Cu Ratio の影響を比較している

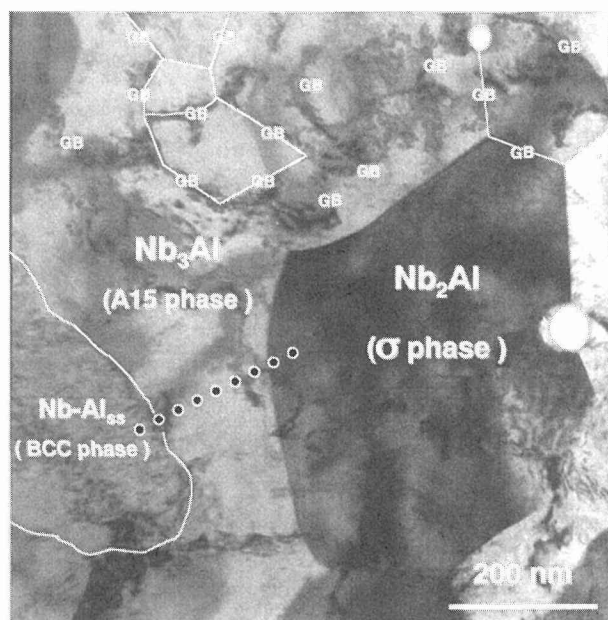


図 3 拡散反応で生成した Nb₃Al の TEM 組織 (① bcc 相、② σ 相、③ A15 相)

金属組織を TEM 観察する事により、この線材で優れた超伝導特性が得られる原因が徐々に明らかになりつつある。まず、急熱急冷処理の最高到達温度が低い場合、線材中に過飽和 bcc 合金は生成されず、A15 相が直接生成する。この状態で、最も高い T_c 及び H_{c2} (4.2 K) を示す試料を TEM 観察してみると、図 3 に示すような組織が観察された。A15 相の他、σ 相 (Nb₂Al) や Nb に Al がわずかに固溶した bcc 相が観察される。A15 相の結晶粒径は数十～数

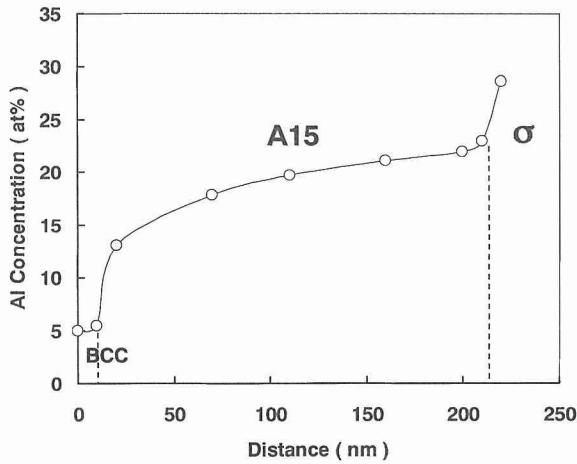


図 4 拡散生成した Nb₃Al 中の Al 濃度変化 (図 3 の点線部分に対応している)

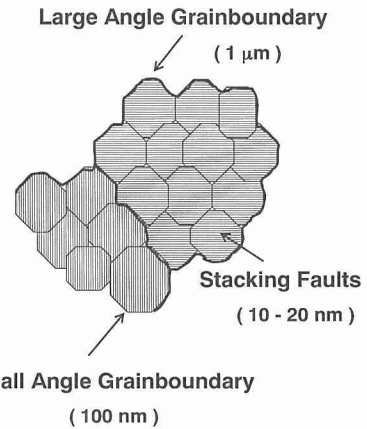


図 6 急熱急冷・変態法で作製した Nb₃Al 中の密度の異なる 3 種類の階層構造を持つ格子欠陥の模式図

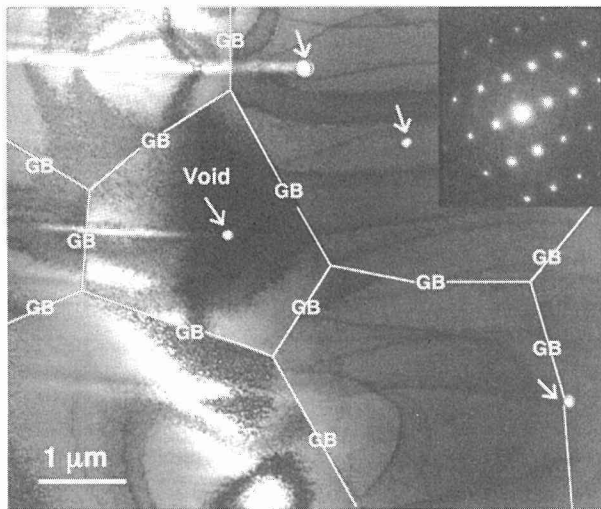


図 5 急熱急冷処理で生成した Nb-Al 過飽和 bcc 固溶体の TEM 組織写真

百 nm とブロンズ法で作られた Nb₃Sn の結晶粒径と同程度であるが、この線材の示す J_c は低い。また、A15 相は、図 4 に示すように拡散生成の特徴とも言える Al 濃度に勾配を持つ結晶粒から構成されている。さらに拡散反応で生成した Nb₃Al は積層欠陥を含まないという特徴を持っている。

bcc 過飽和固溶体が形成される条件で急熱急冷処理を行った試料の TEM 写真を図 5 に示す。bcc 過飽和固溶体の結晶粒は 2~5 μm と比較的大きく、結晶粒内はほぼ均一な組成を有している。また、100 nm 程度の直径のポイドがいくつか粒内、及び粒界に観察された。この試料に 800°C で 12 h の追加熱処理を行うと過飽和 bcc 固溶体から A15 相へ変態する。熱処理後、全てが A15 相に変態している事が確認できた。A15 相の結晶構造は図 6 に示す様に複雑な階層構造をなしている事が観察された。まず、大傾角粒界

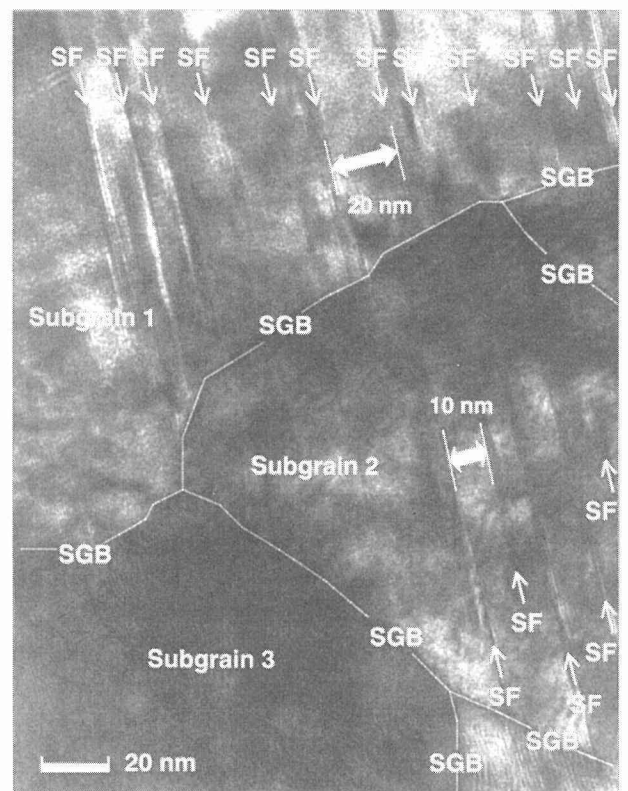


図 7 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 中に観察される積層欠陥

で囲まれた A15 相結晶粒の大きさは 1 μm 程度で、過飽和 bcc 固溶体の結晶粒より小さい。それぞれの A15 相結晶粒は 100 nm 程度の径のサブ結晶粒の集合体から構成されていて、サブ結晶の粒界は小傾角粒界で構成されていて、同一結晶粒の中のサブ結晶はほぼ、同一の結晶方位を持っている。さらに興味深い事に、サブ結晶の内部に図 7 に示すように 10~20 nm 間隔で平行に多数の積層欠陥が生成していることが観察された。この積層欠陥は結晶粒界、又は

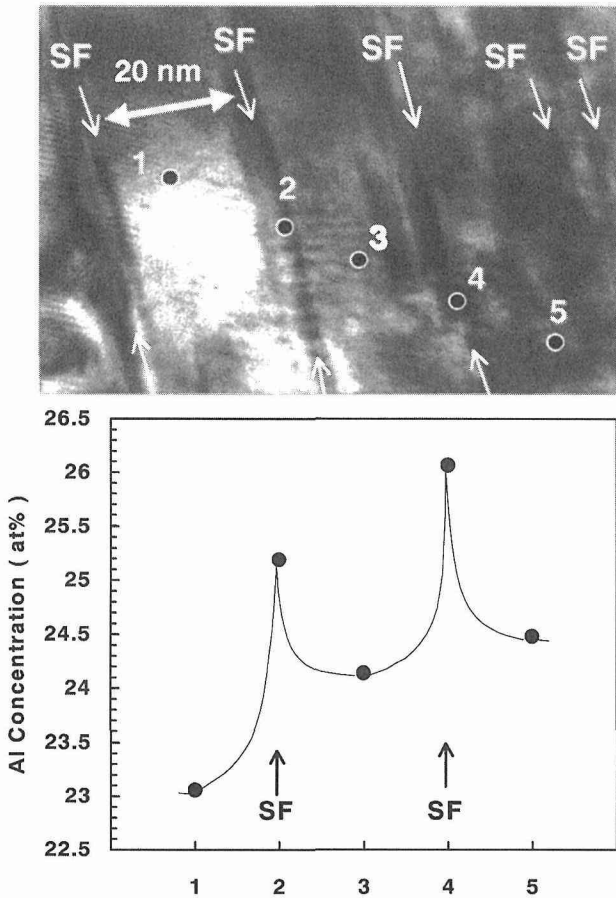


図 8 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 中の積層欠陥 (SF) 周辺の Al 濃度の変化。組成分析を行った場所を TEM 写真で示した

サブ粒界で途切れている。

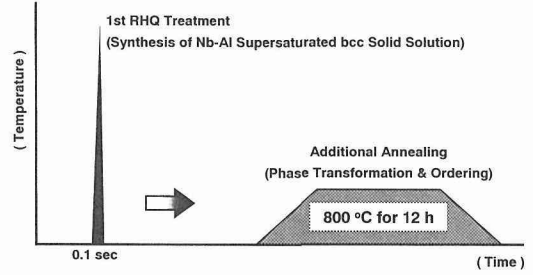
さらに、積層欠陥近傍の組成分析によると、図 8 に示す様に、Al 濃度が積層欠陥近傍で、高くなっている。逆にいうと、Al に富んだ積層欠陥が導入される事で、A15 相の組成は化学量論組成より Nb に富んだ組成にずれる。

急熱急冷・変態法 Nb₃Al 相中に 3 種類の格子欠陥が見出されたわけであるが、まず、大傾角粒界はその密度があまりに低いためこの急熱急冷・変態法 Nb₃Al の大きい J_c を説明できる有効ピン止めセンターにはなりえない。また、小傾角粒界は比較的高温で長時間の熱処理すると消失する傾向がみられるが、このような試料でも比較的大きい J_c を示す事から、やはり有効ピン止めセンターとは考えられない。一方、積層欠陥は 1 つあたりの要素ピン止め力は小さいが、極めて大量に存在するため、総合的に大きいピン止め力をもたらすと考えられる新しいピン止めセンターである。

4 2 段急熱急冷法の提案

過飽和 bcc 固溶体が A15 相へ変態する時、変態温度で安定な Nb に富んだ組成の A15 相が生成し、余分な Al は

(a) RHQT (Rapidly-Heating/Quenching & Transformation) Process



(b) DRHQ (Double Rapidly-Heating/Quenching) Process

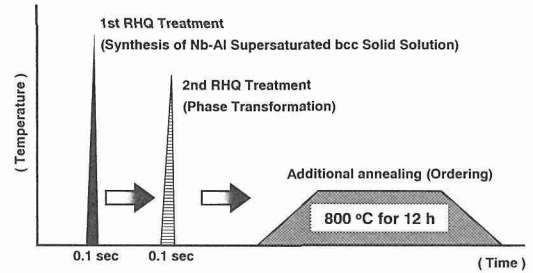


図 9 従来の急熱急冷・変態 (RHQT) 法と新たに提案された 2 段急熱急冷 (DRHQ) 法の熱処理パターンの比較

積層欠陥を形成する事で消費されるとすると、平衡状態図に従い、もっとも拡散距離の短い拡散が優先する変態反応が起きたと考えられる。一般に A15 相化合物は化学量論組成で、最も高い T_c を示す事が知られている。急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の T_c は 17.6 K 程度であり、これは明らかにアーク溶解で作製した化学量論組成の Nb₃Al の T_c = 18.7 K より低い。これは、積層欠陥が形成されたため、組成が化学量論組成より Nb に富んだ組成へずれたためである。そこで、化学量論組成の A15 相が安定する高温でパルス状に熱処理し、変態させたら、もっと優れた超伝導特性が得られないかと考え、提案された Nb₃Al 線材の製造法が 2 段急熱急冷法である。この製法では、急熱急冷処理後、線材にパルス状の高温変態熱処理を急熱急冷変態装置を使って加える。図 9 に急熱急冷・変態法及び 2 段急熱急冷法の典型的熱処理パターンを示す。この製法で得られたベストの T_c は 18.3 K、ベストの H_{c2} (4.2 K) は 29.6 T にもなり急熱急冷・変態法の Nb₃Al で得られたベストの T_c = 17.7 K やベストの H_{c2} (4.2 K) = 26.1 T に比べ、大幅に改善された。ただし、低磁場下での J_c は急熱急冷法 Nb₃Al 線材の J_c を下回った。これは、2 段急熱急冷処理により、化学量論組成に近い Nb₃Al が生成したため、変態に伴う余剰 Al が少なくなり、余剰 Al の吸収機構としての積層欠陥の必要度が下がり、積層欠陥濃度が低下し、ピン止め力が低下したためと考えられる。実際に TEM 観察によっても、2 段急熱急冷処理により積層欠陥濃度の低下が認められた。2 段急熱急冷処理による Nb₃Al 線材は、今後、安定化線材作成法の検討、最適製造条件の検討、コイル巻き線技術確

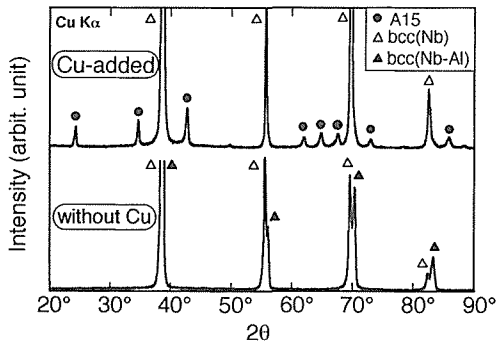


図 10 Cu を添加した場合と、添加しなかった場合の急熱急冷処理後の線材の典型的な X 線回折パターン。外側に Nb が付いているので、Nb (bcc 相) の回折パターンは常に観察される

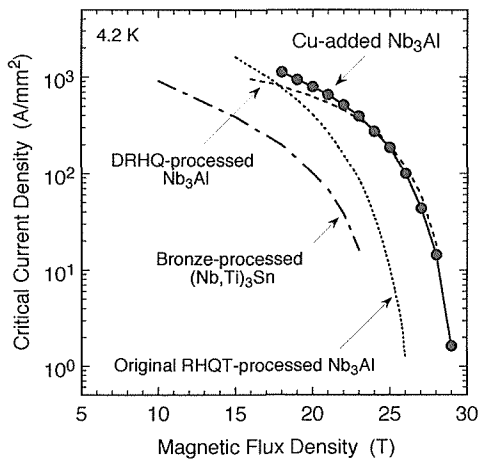


図 11 2 段急熱急冷 (DRHQ) 法、Cu 添加急熱急冷による Nb₃Al 線材の J_c-B 特性を、高磁場特性の優れた実用 (Nb, Ti)₃Sn 線材及び急熱急冷・変態 (RHQT) 法 Nb₃Al 線材と比較して示した

立等、多くの研究課題を残してはいるが、高磁界での overall J_c が極めて高いことから、新しい高磁場発生用超伝導線材として有望である。

5 急熱急冷法 Nb₃Al 線材への Cu 添加効果

急熱急冷変態法 Nb₃Al 線材の特性をさらに改善するため、Mg, Ag, Cu 等の第 3 元素添加の効果を調べていた所、Cu 添加で超伝導特性の顕著な向上が観察された。具体的な実験方法は、まず Al に 2 at% の Cu を添加した丸棒を Nb パイプに挿入した複合体を伸線加工し、できた線材をさらに Nb パイプ中に複合することで、極細多芯構造の Nb/Al-Cu 複合線材を作製する (この製法を Rod-in-tube と呼ぶ)。この複合線材を急熱急冷処理したところ、過飽和 bcc 固溶体が生成する条件で急熱急冷処理を行っても A15 相が直接生成した (図 10)。しかも、長距離秩序度を改善す

るための熱処理を行った所、2 段急熱急冷処理した Nb₃Al 線材に近い優れた T_c 及び H_{c2} が得られた。さらに、驚くべき事には J_c 特性が、高磁場中のみならず、比較的低磁場中でも改善され、19 T で 1,000 A/mm² もの高い J_c (4.2 K) が得られた。この J_c 値は極細多芯構造の線材で得られた、最高の値である。TEM 観察によると、急熱急冷処理後の A15 相中に明瞭な積層欠陥が認められた。

この事実から、次の事が推定される。すなわち、Cu 添加は bcc 相を不安定にさせ、急熱急冷処理時の冷却時に、bcc 相→A15 相の変態を起こした。このため、変態は高温で起り、高温で安定な化学量論組成に近い Nb₃Al が生成したため、T_c 及び H_{c2} が著しく改善された。また、変態後、高温にさらされる時間が、極めて短いため、格子欠陥の粗大化が抑制され、ピン止めセンターとして働くようになったため、あらゆる磁界領域で J_c が向上したものと考えられる。Cu 添加急熱急冷法 Nb₃Al 線材についても、今後、安定化線材作成法の検討、最適製造条件の検討、コイル巻き線技術確立等、多くの研究課題を残してはいるが、高磁界での overall J_c が極めて高いことから、新しい高磁場発生用超伝導線材として有望である。図 11 に 2 段急熱急冷法、Cu 添加急熱急冷による Nb₃Al 線材の J_c-B 特性を、高磁場特性の優れた実用 (Nb, Ti)₃Sn 線材及び急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材と比較して示した。この新しい線材の高磁場特性がいかに素晴らしいかが理解できる。

6 Nb₃(Al, Ge) の線材化

急熱急冷法は大きな可能性を持った熱処理法である。通常、高熱処理は冷却に時間がかかるため、数十分以下の信頼性のある高温熱処理は極めて難しいが、急熱急冷法は 0.1 秒以下の高温熱処理を可能とする。従って、高温でのみ安定な相の拡散合成に使用すると、極めて細かい組織の高温相を得る事ができる。金属系超伝導体は一般に細かい組織ほど、高い J_c が得られるので、急熱急冷法を他の系の超伝導体の作成に利用するのは興味深い。Nb₃(Al, Ge) は、T_c が高いのみならず、H_{c2} (4.2K) が A15 化合物中最高である。そこで、我々は急熱急冷法を Nb₃(Al, Ge) 極細多芯線製造に適用する事を試みた。

まず、Al-20 at%Ge のインゴットをタンマン溶解炉で作製する。この合金は、溶製したままでは、脆い Ge のデンドライト晶を多量に含むため、加工性に乏しい。400 度近傍の熱処理と軽度の冷間加工を繰り返す事で、Ge 相は 1 μm 程度の径の球状に変化し、良好な加工性を示すようになる。この Nb-20 at%Ge 合金丸棒を Nb パイプ中に挿入し、rod-in-tube 法で極細多芯構造の複合線材 Nb/Al-20 at%Ge を作製する。この複合線材を使って急熱急冷処理したところ、条件をいろいろずらしても過飽和 bcc 相は生成せず、A15 相が優先的に生成する。Nb₃Al 線材と同様に、700 ~ 800 °C の追加熱処理をすると、長距離秩序度が改善され、

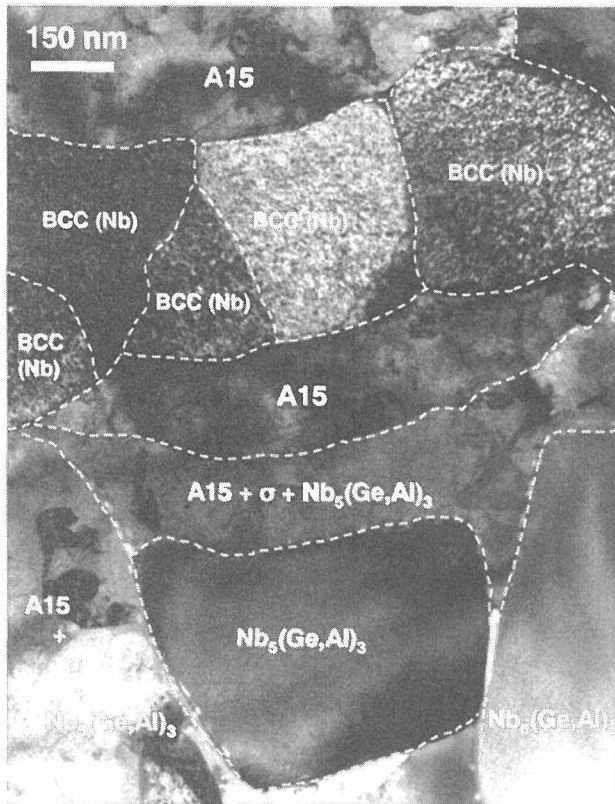


図 12 急熱急冷処理後、追加熱処理した Nb₃(Al, Ge) 線材中のフィラメント部の TEM 写真

超伝導特性が大幅に向上した。この線材で、得られた最高の T_c は 19.3 K、最高の H_{c2} (4.2 K) は 39 T にも到達した。J_c (4.2 K) も、高磁場での J_c はかなり大きく、22 T で 270 A/mm² と実用超伝導線材を上回る高い値を示した。しかしながら、低磁場での J_c はあまり伸びず、実用線材に比較して低い値しか得られなかった。TEM 観察によると A15 相中には積層欠陥は観察されない。しかし、この化合物の安定な組成域は化学量論組成まで広がっている。従って、従って、積層欠陥の有無で、この A15 相化合物の生成ルートが bcc からの変態か、拡散反応起源のものか断定することはできない。また、図 12 に示す様に、フィラメント中に Nb₅(Al, Ge)₃ 相が多量に生成しているため A15 相 Nb₃(Al, Ge) の体積率が小さい事が問題である。もし、線材処理条件等の最適化により、Nb₅(Al, Ge)₃ 相の生成量を減らし、その分、Nb₃(Al, Ge) 相の生成量増大に回す事ができれば、J_c を 2~3 倍増大できるので、実用的に大きな意味がある。

研究発表

(口頭)

- 1) Nb₃Al 線材化プロセスの歴史的展開；井上 廉，シンポジウム「エネルギー変換・貯蔵等を目指した先進化合物超伝導材料の開発」10 年 4 月。

- 2) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 導体の開発；中川和彦，岩城源三，千田敬司，森合英純，竹内孝夫，飯嶋安男，井上 廉，田川浩平，木吉 司，伊藤喜久男，和田 仁，小林典男，シンポジウム「エネルギー変換・貯蔵等を目指した先進化合物超伝導材料の開発」10 年 4 月。
- 3) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の大容量化 (II)；中川和彦，岩城源三，福田州洋，森合英純，竹内孝夫，飯嶋安男，井上 廉，木吉 司，伊藤喜久男，和田 仁，低温工学・超電導学会 10 年 5 月。
- 4) Effects of Additional Elements to Nb₃Al Multifilamentary wire Fabricated by Rapid-Heating/Quenching Process, 飯嶋安男，菊池章弘，井上 廉，竹内孝夫，ASC '98 Sep-98.
- 5) イオンプレーティングによる急熱急冷/変態・Nb₃Al 超電導線材への銅安定化層の被覆；菊池章弘，福富勝夫，飯嶋安男，竹内孝夫，井上 廉，日本金属学会 10 年 9 月。
- 6) 急熱急冷/変態 Nb₃Al 超電導線材の安定化におけるイオンプレーティングの効果；菊池章弘，福富勝夫，飯嶋安男，竹内孝夫，吉田勇二，井上 廉，低温工学・超電導学会 10 年 10 月。
- 7) 急熱急冷した Nb₃(Al, Ge) 多芯線材における臨界電流密度の向上；菊池章弘，飯嶋安男，吉田勇二，井上 廉，低温工学・超電導学会 11 年 6 月。
- 8) Improved Critical Current Density of Rapidly-Heating/Quenching Processed Nb₃(Al, Mg) and Nb₃(Al, Ge) Multifilamentary Wires；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，浅野稔久，湯山道也，EUCAS '99 Sep-99.
- 9) 急熱急冷法 Nb₃Al 極細多芯超伝導線材への第 3 元素添加効果；飯嶋安男，菊池章弘，吉田勇二，井上 廉，低温工学・超電導学会 11 年 11 月。
- 10) 急熱急冷した Nb₃(Al, Ge) 多芯線材における臨界電流密度の向上 (2)；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，湯山道也，低温工学・超電導学会 11 年 11 月。
- 11) 急熱急冷法 Nb₃Al 超伝導線材への元素添加の効果；飯嶋安男，菊池章弘，吉田勇二，井上 廉，日本金属学会 11 年 11 月。
- 12) Nb₃(Al, Ge) 超伝導線材の急熱急冷法による作製；菊池章弘，飯嶋安男，吉田勇二，井上 廉，伊藤喜久男，小菅通雄，日本金属学会 11 年 11 月。
- 13) 急熱急冷法により作製した Nb₃Al 超伝導線材の TEM 組織観察；菊池章弘，菊池武正兄，飯嶋安男，井上 廉，日本金属学会 11 年 11 月。
- 14) 急熱急冷法 Nb₃(Al, Ge) 超伝導線材における Ge 添加量の影響；菊池章弘，飯嶋安男，吉田勇二，井上 廉，伊藤喜久男，小菅通雄，日本金属学会 12 年 3 月。
- 15) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材における過飽和 BCC 固溶体と A15 相の微細組織構造；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，原 徹，日本金属学会 12 年 3 月。
- 16) Cu 添加した急熱急冷法 Nb₃Al 超伝導線材の超伝導特性と TEM 観察；飯嶋安男，菊池章弘，井上 廉，湯山道也，日本金属学会 12 年 3 月。
- 17) RHQO 法 Nb₃Al 線材の超伝導特性と微細組織；飯嶋安男，菊池章弘，井上 廉，湯山道也，低温工学・超電導学会 H 12/5.
- 18) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 多芯線材の組織と超伝導特性；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，低温工学・超電導学会 H 12/5.
- 19) DRHQ プロセスによる新しい Nb₃Al 多芯線材；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，低温工学・超電導学会 H 12/5.
- 20) 急熱急冷法による Nb₃(Al, Ge) 多芯線材作製条件の検討；菊池章弘，飯嶋安男，井上 廉，小菅通雄，伊藤喜久男，低温工学・超電導学会 H 12/5.

- 21) 急熱急冷法 Nb₃Al 線材における添加元素効果 ; 井上 廉, 飯嶋安男, 菊池章弘, 先進 A15 型化合物超伝導線材シンポジウム H12/6.
 - 22) 急熱急冷法 Nb₃Al 線材の特性向上と微視的組織 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 先進 A15 型化合物超伝導線材シンポジウム H12/6.
 - 23) Cu-added Nb₃Al multifilamentary superconductors having high J_c in high fields ; 飯嶋安男, 菊池章弘, 井上 廉, 湯山道也, ASC2000 Sep-00.
 - 24) Microstructures of Rapidly-Heated/Quenched and Transformed Nb₃Al Multi-filamentary Superconducting Wires ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, ASC2000Sep-00.
 - 25) Nb₃Al Conductor fabricated by DRHQ (Double Rapidly-Heating/Quenching) Process ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, ASC2000 Sep-00.
 - 26) Nb₃ (Al, Ge) Multifilamentary Wires Made by the Rapidly-Heating/Quenching Process ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 小菅通雄, 伊藤喜久男, ASC2000 Sep-00.
 - 27) 急熱急冷法を適用した Nb₃ (Al, Ge) 線材 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 吉田勇二, 井上 廉, 小菅通雄, 伊藤喜久男, 日本金属学会 H12/10.
 - 28) DRHQ プロセスによる新しい Nb₃Al 線材の開発 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 日本金属学会 H12/10.
 - 29) CCE 法と RHQT 法により作製した Nb₃Al 線材の変態処理条件と超伝導特性 ; 齊藤 栄, 菅原弘治, 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 日本金属学会 H12/10.
 - 30) Cu 添加量を変化させた急熱急冷法 Nb₃Al 線材の超伝導特性 ; 飯嶋安男, 菊池章弘, 井上 廉, 湯山道也, 低温工学・超電導学会 H12/10.
 - 31) DRHQ プロセスによる新しい Nb₃Al 線材の開発 (2) ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 吉田勇二, 低温工学・超電導学会 H12/10.
 - 32) RHQT 法 Nb₃Al 線材の臨界電流密度 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 吉田勇二, 日本金属学会 H13/3.
 - 33) CCE 法と RHQT 法により作製した Nb₃Al 線材の高磁場における J_c 特性 ; 菅原弘治, 齊藤 栄, 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 日本金属学会 H13/3.
- (誌上)
- 1) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 導体の開発 ; 中川和彦, 岩城源三, 千田敬司, 森合英純, 竹内孝夫, 飯嶋安男, 井上 廉, 田川浩平, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田仁, 小林典男, プロシーディング「エネルギー変換・貯蔵等を目指した先進化合物超伝導材料の開発」(1998) p43-48.
 - 2) NEW Nb₃Al MULTIFILAMENTARY CONDUCTOR AND ITS APPLICATION TO HIGH FIELD SUPERCONDUCTING MAGNET ; 井上 廉, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 木吉 司, 福田州洋, 中川和彦, 岩城源三, 森合英純, PHYSICA B 246-247 (1998) p364-367.
 - 3) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 導体の開発 ; 中川和彦, 福田州洋, 岩城源三, 千田敬司, 森合英純, 竹内孝夫, 飯嶋安男, 井上 廉, 田川浩平, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田 仁, 小林典男, 低温工学, Vol. 33, No. 9, (1998) p623-628.
 - 4) Nb₃ (Al, Ge) Multifilamentary Conductor Fabricated Continuously by Rapid-Heating Rapid-Quenching Process ; 飯嶋安男, 井上 廉, 小菅通雄, 竹内孝夫, Proceedings of 15th International Conference on Magnet Technology, Part Two, (1998) p1040-1043.
 - 5) Development of Nb₃ Al Superconducting Wires Fabricated by Rapid-Quenching and Transforming Process ; 中川和彦, 福田州洋, 岩城源三, 森合英純, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 木吉 司, 伊藤喜久男, 井上 廉, 和田 仁, 小林典男, Proceedings of 15th International Conference on Magnet Technology, Part Two, (1998) p977-980.
 - 6) High field performance of Nb₃Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from bcc solid solution ; 小菅通雄, 竹内孝夫, 湯山道也, 飯嶋安男, 井上 廉, 和田 仁, 福田州洋, 岩城源三, 酒井修二, 森合英純, B. ten Haken, H.H. ten Kate, Proceedings of EUCAS '97, (1998) p1607-1610.
 - 7) Effects of Additional Elements to Nb₃Al Multifilamentary wire Fabricated by Rapid-Heating/Quenching Process ; 飯嶋安男, 菊池章弘, 井上 廉, 竹内孝夫, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 9, No. 2, (1999) p2696-2701.
 - 8) Enhanced current capacity of jelly-roll processed and transformed Nb₃Al multifilamentary conductors ; 竹内孝夫, 田川浩平, 木吉 司, 伊藤喜久男, 小菅通雄, 湯山道也, 和田 仁, 飯嶋安男, 井上 廉, 中川和彦, 岩城源三, 森合英純, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol.9, No. 2, (1999) p2682-2687.
 - 9) 急熱急冷・変態法 Nb₃Al 線材の安定化に対する銅イオンプレートの効果 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 福富勝夫, 井上 廉, 低温工学, Vol. 34, No. 10, (1999) p515-523.
 - 10) 急熱急冷法 Nb₃Al 線材における添加元素効果 ; 井上 廉, 飯嶋安男, 菊池章弘, プロシーディング「先進 A15 型化合物超伝導線材シンポジウム」(2000) p37-43.
 - 11) 急熱急冷法 Nb₃Al 線材の特性向上と微視的組織 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, プロシーディング「先進 A15 型化合物超伝導線材シンポジウム」(2000) p44-51.
 - 12) New Nb₃Al-Based A15 Multifilamentary Wires with High J_c in High Fields ; 飯嶋安男, 菊池章弘, 井上 廉, Cryogenics 40 (2000) p345-348.
 - 13) Cu-added Nb₃Al multifilamentary superconductors having high J_c in high fields ; 飯嶋安男, 菊池章弘, 井上 廉, 湯山道也, IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 10, No. 1, (2001) p3976-3979.
 - 14) Microstructures of Rapidly-Heated/Quenched and Transformed Nb₃Al Multifilamentary Superconducting Wires ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol.10, No.1, (2001) p3615-3618.
 - 15) Nb₃Al Conductor fabricated by DRHQ (Double Rapidly-Heating/Quenching) Process ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol. 10, No. 1, (2001) p3968-3971.
 - 16) Nb₃ (Al, Ge) Multifilamentary Wires Made by the Rapidly-Heating/Quenching Process ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 小菅通雄, 伊藤喜久男, IEEE Trans. Appl. Supercon., Vol. 10, No. 1, (2001) p3984-3987.
- (特許)
- 1) Nb₃Al 化合物系超伝導線材の製造方法及びその方法で得られる超伝導線材 ; 菊池章弘, 井上 廉, 福富勝夫, 岩城源三, 中川和彦, 登録 10-262727.
 - 2) 冷間加工可能な 2 相共晶合金とその製造方法 ; 井上 廉, 吉田勇二, 飯嶋安男, 蔡 安邦, 登録 11-059907.
 - 3) Nb₃ (Al, Ge) または Nb₃ (Al, Si) 極細多芯超伝導線の製造方法, 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 登録 11-158826.
 - 4) Cu 添加 Nb₃Al 極細多芯超伝導線材とその製造方法, 井上 廉, 飯嶋安男, 菊池章弘, 登録 11-354906.
 - 5) Nb₃Al 極細多芯超伝導線材の製造方法 ; 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 登録 2000-105489.
 - 6) Nb₃ (Al, Ge) または Nb₃ (Al, Si) 極細多芯超伝導線の製造方法, 菊池章弘, 飯嶋安男, 井上 廉, 登録 2000-167971.

新規三元系形状記憶合金薄膜の開発

重点基礎研究

第5研究グループ 第2サブグループ

石田 章、澤口孝宏、佐藤守夫

平成12年

要 約

近年、ミクロンオーダーの微小流路を刻み込んだチップ上で化学反応を行うマイクロリアクターや、DNAチップなど各種のマイクロシステムが提案されている。これらマイクロシステムを構成する要素のうち、マイクロポンプやマイクロバルブなどの微小流体を取り扱うデバイスには、大きな変位量と発生力を達成できる形状記憶合金薄膜マイクロアクチュエータが期待されている。

形状記憶合金のアクチュエータ動作は、マルテンサイト変態と呼ばれる相変態に伴う形状変化を利用することから、その動作特性は形状記憶合金の材料特性に強く依存する。特に、マルテンサイト変態温度はアクチュエータの作動温度を決定づける重要なパラメータであり、室温での安定動作や高温でのアクチュエータ動作を実現するためには、マルテンサイト変態温度を高くしなければならないが、Ti-Ni二元系では最高でもマルテンサイト変態開始温度（Ms点）は60℃程度に限界がある。

本プロジェクトでは、従来のスパッタリング装置よりも組成制御に有利なカーセル型マグネトロンスパッタリング装置を用いて新しい多元系合金薄膜の組成制御技術を開発した。また、この方法を用いて作製したTi-Pd-Ni三元系高温形状記憶合金薄膜において、薄膜では初めてMs点が200℃以上の形状記憶効果を達成した。また、非化学量論組成の薄膜に適当な熱処理を施すことにより、析出効果や固溶硬化を利用した形状記憶特性の改善が可能であることが判明した。特に、500℃で1時間熱処理した薄膜では、母相中に微細に析出したTi₂Pd型構造の板状析出物による整合ひずみ場を利用することにより、Ms温度約220℃において、(440 MPa・2.5%)の(発生力・変位量)を達成できた。

さらに、新規三元系形状記憶合金薄膜としてTi-Zr-Ni系高温形状記憶合金スパッタ膜を開発した。700～500℃の低温で熱処理した(Ti_{35.0}, Zr_{15.4})Ni_{49.7}合金薄膜において、(Ti, Zr)Ni母相とTiZrNi₃相の二相からなるサブミクロン・オーダーの複相組織を形成させることにより、靱性を大幅に向上させ、従来の材料では脆くて不可能であった外部応力下での形状記憶効果の発現に成功した。また、この結果、500℃熱処理膜はMs温度約100℃において、(600 MPa、3%)もの(発生力・変位量)を達成した。

1 研究の背景と経緯

近年、ミクロンオーダーの微小流路を刻み込んだチップ上で化学反応を行うマイクロリアクターや、DNAチップなど各種のマイクロシステムが提案されている。これらマイクロシステムを構成する要素のうち、マイクロポンプやマイクロバルブなどの微小流体を取り扱うデバイスには、圧電アクチュエータや静電アクチュエータなどの従来のマイクロアクチュエータに比較して、大きな変位量と発生力を達成できる形状記憶合金薄膜マイクロアクチュエータが期待されている。特に、スパッタリング法により作製したTi-Ni系合金薄膜は、半導体プロセスを利用したマイクロマシン作製プロセスへの組み込みが容易であることや、鉛などの有害な元素を含まないことも実用化に有利な点とされている¹⁻³⁾。

本研究室では、1991年以来、Ti-Ni系合金スパッタ膜の組織と形状記憶特性に関する研究を行ってきた。その結果、薄膜においてもバルク材に匹敵する形状記憶特性、二方向形状記憶特性、超弾性が確認できたほか、薄膜特有の非平衡組織を利用することにより形状記憶特性が改善できることも見出している⁴⁻⁸⁾。本研究室で開発したTi-Ni二元系形状記憶合金薄膜の形状記憶特性は既に実用レベルを達成しており、現在、Si基板上にTi-Niスパッタ膜を堆積させた積層構造のマイクロアクチュエータの作製とその特性評価など実用化に向けた研究も行っている。

一方、形状記憶合金のアクチュエータ動作は正・逆のマルテンサイト変態に伴う形状変化を利用することから、その動作特性は形状記憶合金の材料特性に強く依存する。Ti-Ni二元系では、マルテンサイト変態温度や温度ヒステ

リシスなど、いくつかの材料固有の性質に限界があるため、より高性能な形状記憶合金薄膜アクチュエータを得るためには、新しい三元系合金薄膜の開発が必要とされている。特に、アクチュエータの作動温度を決定づける支配因子であるマルテンサイト変態温度は組成や組織に敏感な変数であるが、Ti-Ni 二元系では最高でもマルテンサイト変態開始温度 (Ms 点) が 60°C 程度である。このため、近年、室温での安定動作を実現するために、Ti-Ni 系合金より固有の変態温度が高い新しい形状記憶合金薄膜の開発に期待が高まっている。高温形状記憶合金薄膜の候補材料の一つは、バルク材において高温形状記憶効果が報告されている Ti-Pd-Ni 系などの三元系形状記憶合金である。すでにいくつかのグループが Ti-Pd-Ni 三元系合金薄膜の作製を行っているが⁹⁻¹¹⁾、その組成や組織が形状記憶特性に及ぼす影響について、材料学的な立場から詳細に調査した例は少ない。

三元系合金スパッタ膜に関する研究が少ない理由の一つは、その組成制御の難しさにあると考えられる。本プロジェクトではこの問題を克服するために、従来のスパッタリング装置よりも組成制御に有利なカラーセル型マグネトロンスパッタリング装置を用いた。本プロジェクトでは、まず多元系合金薄膜の組成制御技術を確立するために、Ti-Pd-Ni 系をモデル合金として様々な組成の薄膜の作製を試みるとともに、薄膜ではまだ実現されていない Ms 点 200°C 以上の高温形状記憶効果を実現することを目的とした。また、この多元系合金薄膜の組成制御技術を用いて、バルク材では形状記憶効果が確認されていない新しい三元系形状記憶合金薄膜として、Ti-Zr-Ni 系形状記憶合金スパッタ膜の開発に取り組んだ。

2 Ti-Pd-Ni 系形状記憶合金薄膜の組成制御と高温形状記憶効果

2.1. 緒言

Ti-Pd-Ni 系形状記憶合金は、共に原子比が 50 : 50 の金属間化合物である TiNi と TiPd の擬二元系として、TiNi-TiPd または Ti (Pd, Ni) の様に表すことができる¹²⁾。TiNi および TiPd の高温相はいずれも B2 型構造であり、それぞれ低温相の B19' 型構造 (TiNi)¹³⁾ あるいは B19 型構造 (TiPd)¹⁴⁾ に熱弾性型のマルテンサイト変態を示す。Ti (Pd, Ni) のマルテンサイト変態温度は TiNi における室温付近の Ms 点から TiPd における 500°C 以上の Ms 点まで Pd 含有量が増加するに従って連続的に変化させられるため¹²⁾、高温形状記憶合金として最も実用化に適した材料とされており、バルク材において幅広く研究されている¹⁵⁾。薄膜に関する研究も徐々に始まっており、TiNi の Ni サイトを 21.8 at.% の Pd で置換した薄膜において Ms 点が 100°C 以上の形状記憶効果も報告されている⁹⁾。また、Pd 含有量を変化させることにより、バルク材と同様にマ

ルテンサイト変態温度を室温付近から 500°C 以上まで変化させられることも報告されている¹¹⁾。

一方、Ti-Pd-Ni 系合金の形状記憶特性は高温ほど劣化するため、加工硬化、固溶硬化や析出硬化など、種々の組織制御を利用した機械的特性の改善が必要であることが指摘されている¹⁶⁾。また、Ti-Ni 二元系合金薄膜では、組成を化学量論組成から Ti 過剰あるいは Ni 過剰として適当な熱処理を施すことにより、バルク材と同様の Ti₂Ni や Ti₂Ni₃ などの析出物や、G.P. ゾーンなど薄膜特有の組織を利用することにより、形状記憶特性を改善できることが報告されている^{6)-8), 17)}。Ti-Pd-Ni 系合金薄膜において実用可能なレベルの形状記憶特性を得るためには、このような組織制御が有効であると考えられるが、組成制御の難しさから、Ti-Pd-Ni 系合金薄膜の組織と形状記憶特性について定量的な調査を行った報告はほとんどなされていない。

本プロジェクトでは、次節で述べる新しい成膜装置を用いた組成制御技術を確立し、様々な組成の Ti-Pd-Ni 系合金スパッタ膜の作製を試みた。目的組成として、Pd 含有量はバルク材のデータ¹²⁾を参考にして 25 at.% 以上とし、これまで薄膜では達成されていない 200°C 以上の Ms 点における形状記憶効果の達成を目指した。また、薄膜の微細組織制御を利用した形状記憶特性の改善を目的として、非化学量論組成 (Ti 過剰, Ti 不足) の Ti-Pd-Ni 系合金スパッタ膜の作製を試み、薄膜の組織および形状記憶特性に及ぼす組成の影響を調査した。

2.2. 成膜装置

成膜装置はカラーセル型マグネトロンスパッタリング装置を用いた。図 1 に装置の構成の概念図を、従来の合金ターゲットを用いたスパッタリング装置と比較して示す。従来の装置 (図 1 (a)) では、真空チャンバーの底部に取り付けられた合金ターゲットからスパッタされた原子が、真空チャンバー上部の基板上に堆積するが、構成元素のスパッタ率の違いから、通常、基板上に堆積する薄膜の組成はターゲットの組成とは異なる。Ti-Ni 二元系では、ターゲット上に Ni よりもスパッタ率が小さい Ti のチップを適当量置くことによりこの組成のズレを補償することが広く行われている。この方法では、組成の再現性が得られにくく、また基板面内の組成分布も生じるなどの問題があり、特に三元系ではそれらが顕著となる。

一方、図 1 (b) に示すカラーセル型マグネトロンスパッタリング装置では、6 枚のガラス基板を取り付けた円筒状基板ホルダを高速 (60 rpm) で回転させながら、これを取り巻く構成元素の各純金属ターゲットを、それぞれ独立に制御された直流電源を用いてスパッタリングを行う。各ターゲットに投入する電力を独立に変化させることにより、任意の組成の多元系合金薄膜を基板上に成膜することが可能となる。また、原理上基板の回転軸方向の組成が均

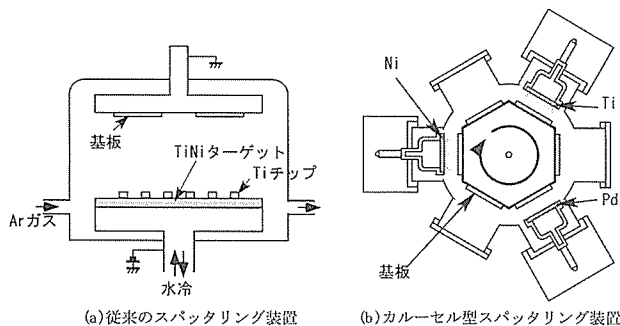


図 1 成膜装置の概念図

表 1. 各ターゲットの消費電力と組成および膜厚の関係

記号	電力 (W)	組成	膜厚 (μm)
T51.2PN	Ti: 800; Pd: 70; Ni: 133	Ti _{51.2} Pd _{27.0} Ni _{21.8}	7.0
T49.5PN	Ti: 800; Pd: 79; Ni: 148	Ti _{49.5} Pd _{28.5} Ni _{22.0}	7.8
T47.9PN	Ti: 800; Pd: 89; Ni: 157	Ti _{47.9} Pd _{29.8} Ni _{22.3}	8.2
T45.6PN	Ti: 800; Pd: 70; Ni: 183	Ti _{45.6} Pd _{26.3} Ni _{28.1}	8.1

一になるほか、ターゲットのエロージョンなどによる各元素の成膜速度の経時変化を制御できるため、膜厚方向の組成を均一にすることも可能となる。

2. 3. 組成および出現相

成膜は、Ar 圧 0.3 Pa 下で 2 時間行った。表 1 に Ti-Pd-Ni 系合金薄膜作製に用いた各純金属ターゲットの投入電力の組み合わせと、2 時間の成膜によって得られた薄膜の組成および膜厚を示す。薄膜の組成は ICP 発行分光分析法 (ICP-AES) で分析した。また、膜厚は薄膜の質量と密度より算出した。(Pd, Ni) サイト中の Pd の含有量は、26~30 at.% の範囲であった。Ti と (Pd, Ni) の比率は 50 : 50 の化学量論組成よりも Ti 過剰側組成の Ti_{51.2}(Pd_{27.0}Ni_{21.8}) 薄膜、ほぼ化学量論組成の Ti_{49.5}(Pd_{28.5}Ni_{22.0}) 薄膜、Ti 不足側組成の Ti_{47.9}(Pd_{29.8}Ni_{22.3}) 薄膜および Ti_{45.6}(Pd_{26.3}Ni_{28.1}) 薄膜など、4 種類の異なる組成の薄膜が得られた。以下、それぞれの薄膜について Ti 含有量で組成を代表させて、T51.2PN、T49.5PN、T47.9PN および T45.6PN と表記する。

X 線回折 (日本電子製 JDX-3500、CuK α 線、35 kV、300 mA) の結果、図 2 (a) に示すように、いずれの組成の薄膜もスパッタリング直後ではアモルファス状態を示した。結晶化のために、 2.7×10^{-5} Pa の真空中、700°C の各温度で 1 時間、熱処理を行った。赤外線イメージ炉を用いることにより、室温から所定の温度までの昇温時間が約 1 分の急速加熱を行い、冷却はアルゴンガス急冷を用いた。熱処理後の薄膜の X 線回折図を図 2 (b) に示す。いずれの組成の薄膜も熱処理により結晶化したことが確認された。

T51.2PN 薄膜および T49.5PN 薄膜は、主相として B19 型構造のマルテンサイト相を示した。T47.9PN 薄膜は B19

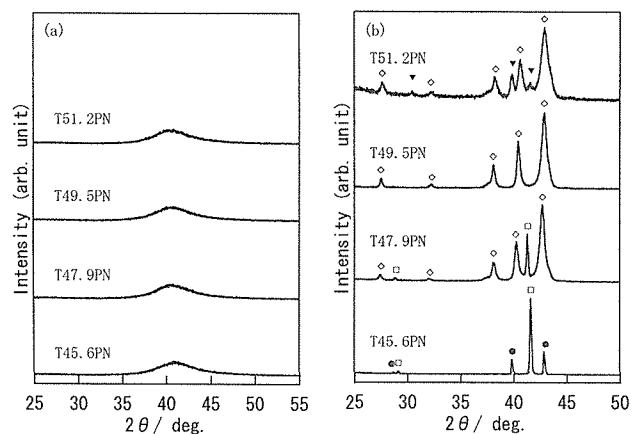


図 2 各組成の (a) アズ・スパッタ膜および (b) 700°C、1 時間熱処理膜の X 線回折図
(◇ : B19 相、□ : B2 相、▼ : Ti₂Pd 相、● : Ti₂Pd₃ 相)

相に加えて B2 型構造の母相からの回折ピークも示した。T45.6PN 薄膜では B2 相が主相であり、B19 相の存在は確認されなかった。Ti (Pd, Ni) 合金は B2 型構造の母相から B19 型構造のマルテンサイト相にマルテンサイト変態することが知られている¹⁸⁾。X 線回折の結果から、T51.2PN 薄膜および T49.5PN 薄膜では Ms 点が室温以上に、T47.9PN 薄膜では Ms 点が室温以上で Mf 点が室温以下に、T45.6PN 薄膜では Ms 点が室温以下にあると考えられる。すなわち、高温形状記憶効果を得るには、T51.2PN 組成および T49.5PN 組成が望ましいと考えられる。

また、Ti (Pd, Ni) 相の外に、Ti 過剰組成の T51.2PN 薄膜は Ti₂Pd 型構造の析出物、Ti 不足組成の T45.6PN 薄膜は Ti₂Pd₃ 型構造の析出物からのピークを示した。T49.5PN 薄膜および T47.9PN 薄膜の X 線回折図中に析出物からのピークは確認されなかった。これらの薄膜は Ti (Pd, Ni) 単相であると考えられる。これらの結果は、バルク材において報告されている結晶構造および状態図¹⁹⁾ とよく一致する。

Carousel 型スパッタリング装置を用いて多元系合金薄膜を作製する場合、回転する基板ホルダーの側面に取り付けられた基板上に、周囲に配置された純金属ターゲットから飛来するスパッタリング原子が順次堆積していくことになり、基板ホルダーの回転速度が遅い場合には基板の膜厚方向に組成分布を生じる一種の積層膜となる。従って、合金膜の作製を目的とする場合には、膜厚方向の組成の均一性が問題となるが、X 線回折の結果から、得られた薄膜中に出現する各相は平衡状態図とよく対応しており、合金化は十分に進行していると考えられる。

2. 4. 形状記憶特性

形状記憶特性は、一定の引っ張り荷重下におけるひずみ

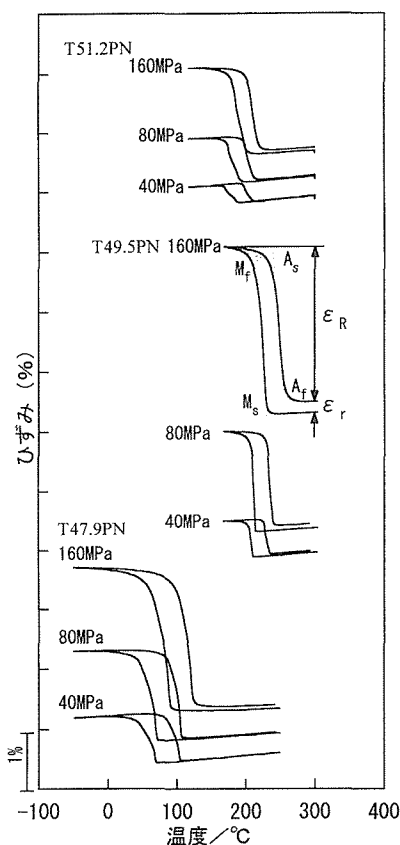


図 3 700°C で 1 時間熱処理した各組成の TiPd-Ni 系合金薄膜のひずみ-温度特性

—温度特性により評価した。ひずみ-温度特性の測定は、小型引っ張り試験器を用いて、ゲージ長さ 5 mm × 幅 0.4 mm に切り出した膜厚 7~8 μm の試験片に対して、40、80、160 MPa の各一定荷重下、-100°C~250°C の測定温度範囲で行った。

図 3 に各組成の薄膜の各一定荷重下におけるひずみ-温度特性を示す。T51.2PN、T49.5PN および T47.9PN の三組成の薄膜が、各一定荷重下のひずみ-温度曲線中、ある特定の温度領域において、降温時の膨張および昇温時の収縮を示している。降温時の膨張は、マルテンサイト変態に伴う結晶構造の変化 (B2→B19) により、外力が与える優先方位へとマルテンサイト・バリエーションが再配列したことに起因すると考えられる。一方、昇温時の収縮は、マルテンサイト逆変態に伴う結晶構造の反対方向の変化 (B19→B2) により、試料が外力に逆らって高温時の形状に戻ろうとする効果、すなわち、形状記憶効果に起因すると考えられる。T49.5PN 薄膜は実験に用いた温度範囲において形状記憶効果を示さなかった。図 3 に示すように、ひずみ-温度曲線から、接線法によりマルテンサイト変態開始温度 (Ms)、マルテンサイト変態終了温度 (Mf)、逆マルテンサイト変態開始温度 (As)、および逆マルテンサイト変態終了温度 (Af) を算出した。また、回復ひずみおよび残留ひ

ずみを算出して、形状記憶効果を評価した。

形状記憶効果を示した三組成の薄膜のうち、T49.5PN 薄膜が最も高い変態温度を示した。40 MPa 下での Ms、Mf、As および Af の値はそれぞれ、210°C、203°C、226°C および 235°C であり、負荷応力が増加するに従ってわずかに上昇を示した。温度ヒステリシスは約 20°C であり、これまでに報告されている値と一致した。この値は Ti-Ni 二元系合金薄膜において報告されている温度ヒステリシス 30°C よりも小さい。これは、Ti-Pd-Ni 系のマルテンサイト変態時の B2 型構造から B19 型構造への格子変形が、Ti-Ni 二元系における B2 型から B19' 型構造への格子変形に比べて小さいことに起因すると考えられる。このことは、実用上、アクチュエータとして高い応答速度を得る上で、Ti-Ni 二元系よりも有利な点と考えられる。この薄膜の回復ひずみは 40MPa 下で 0.7% であるが、負荷応力が増加するに従って増加し、160 MPa 下では 2.9% に達する。一方、残留ひずみも負荷応力の増加に従って増加し、160 MPa 下では 0.3% の残留ひずみを生じる。これは、薄膜中に塑性ひずみを生じたことを示唆しており、この回復不可能な永久ひずみのために形状記憶特性は劣化する。

T51.2PN 薄膜の変態温度は T49.5PN 薄膜よりわずかに低く、Ms、Mf、As および Af の値はそれぞれ、189°C、168°C、195°C および 210°C であった。この薄膜は T49.5PN 薄膜よりも小さい伸びを示した。回復ひずみと残留ひずみは 160 MPa 下それぞれ 1.5%、0.05% であり、変形量は小さいもののほぼ完全な形状記憶特性を示した。これは、Ti₂Pd 第二相による析出効果に起因すると考えられる。

T47.9PN 薄膜の変態温度は三組成のうち最も低く、Ms、Mf、As および Af の値はそれぞれ、70°C、36°C、82°C および 103°C であった。一方、回復ひずみと残留ひずみは 160 MPa 下それぞれ 2.5%、0.05% であり、T49.5PN 薄膜と同程度の大きな回復ひずみと、T51.2PN 薄膜と同程度に小さな永久ひずみを同時に達成することができた。この薄膜は X 線回折の結果、T49.5PN と同様に Ti (Pd, Ni) 単相と考えられるが、Ti 不足組成であることから、過剰な Pd および Ni が Ti サイトを置換することによる固溶硬化により、降伏応力が向上したためと考えられる。

2.5. 小括

カラーセル型スパッタリング装置を用いて、純金属ターゲットから、多元系の合金薄膜を作製できることが確認できた。また、各純金属ターゲットに投入する電力を独立に制御することにより、合金薄膜の組成制御を試みた結果、Ti と (Pd, Ni) の比率が 50 : 50 の化学量論組成よりも Ti 過剰側の Ti_{51.2}(Pd_{27.0}Ni_{21.8}) 薄膜、ほぼ化学量論組成の Ti_{49.5}(Pd_{28.5}Ni_{22.0}) 薄膜、Ti 不足組成の Ti_{47.9}(Pd_{29.8}Ni_{22.3}) 薄膜および Ti_{45.6}(Pd_{26.3}Ni_{28.1}) 薄膜など、4 種類の異なる組成の薄膜が得られた。

スパッタリング直後の薄膜はアモルファス状態を示したことから、各組成の薄膜に対して 700°C で 1 時間結晶化熱処理を施し、形状記憶特性の測定を行った。その結果、Ti_{49.5}(Pd_{28.5}Ni_{22.0}) 薄膜において、薄膜では初めて Ms 点が 200°C 以上の形状記憶効果が得られた。また、薄膜の組成を化学量論組成から Ti 過剰側とした Ti_{49.5}(Pd_{28.5}Ni_{22.0}) 薄膜や、Ti 不足側とした Ti_{47.9}(Pd_{29.8}Ni_{22.3}) 薄膜において、それぞれ析出効果や固溶硬化を利用した形状記憶特性の改善が可能であることが判明した。

3 Ti_{51.2}(Pd_{27.0}Ni_{21.8}) 薄膜の組織制御と形状記憶特性

3.1. 緒言

前章において、高温で形状記憶特性を示した二組成の薄膜 T51.2PN、T49.5PN のうち、Ti 過剰組成の T51.2PN 薄膜 (Ti_{51.2}(Pd_{27.0}Ni_{21.8})) は、Ti₂Pd 型構造の第二相による析出効果により降伏応力が上昇することについて述べた。この薄膜に種々の熱処理を施し、析出物の分布形態など薄膜の微細組織を制御することにより、形状記憶特性をさらに改善する事が期待される。本章では、薄膜の微細組織および形状記憶特性におよぼす熱処理温度の影響を明らかにする目的で、様々な温度で熱処理した T51.2PN 薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM) 組織観察と形状記憶特性の測定を行った。

3.2. 熱処理温度と組織

組織観察は透過型電子顕微鏡 (日本電子製 2000FX II および 200CX) を用いて、加速電圧 200 kV で行った。TEM 観察用の薄片試料の作製には、95 vol.% 酢酸 + 5 vol.% 過塩素酸中、電解研磨を用いた。

図 4 に 500°C、600°C および 700°C の各温度で 1 時間、真空熱処理を行った T49.5PN 薄膜および T51.2PN 薄膜に対し、低倍率で撮影した透過電子顕微鏡組織写真を示す。T49.5PN 薄膜は、X 線回折の結果と同様に Ti (Pd, Ni) 単相を示し、平均粒径は約 1 μm であった。熱処理温度が上昇しても、粒径はほとんど変化せず粒成長は見られなかった。一方、T51.2PN 薄膜の平均粒径は 1 μm よりやや小さく、組織は明瞭な熱処理温度依存性を示した。

図 5 (a)、(b) にそれぞれ 500°C で 1 時間熱処理した T51.2PN 薄膜の粒内組織の明視野像と、この領域からの電子線回折パターンを示す。電子線回折パターンは母相の [100] 方位に平行な電子線を用いて得られた。図 5 (a) より、粒内に互いに直交した二種類の方位 A、B に沿って板状の析出物の断面と考えられるコントラストが現れているのがわかる。板状析出物の平均直径は 100 nm よりやや小さく、厚さは数 nm 程度であった。析出物 A、B の方位は図 5 (b) の電子線回折図中、母相の (001) 面および (010) 面のスポットが現れる方位と直交しており、これら粒内の

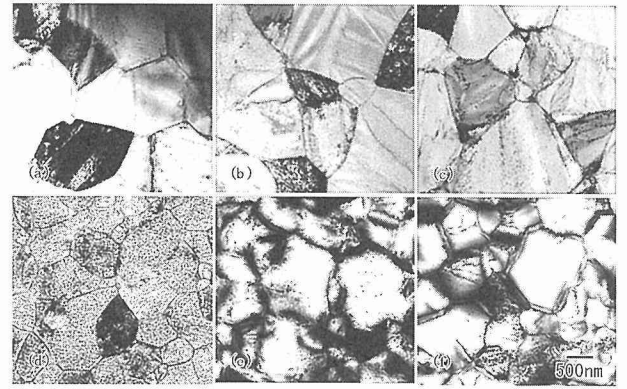


図 4 (a) 500°C、(b) 600°C、(c) 700°C で 1 時間熱処理した T49.5PN 薄膜および、(d) 500°C、(e) 600°C、(f) 700°C で 1 時間熱処理した T49.5PN 薄膜の透過電子顕微鏡組織写真

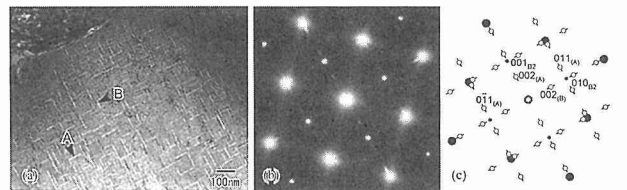
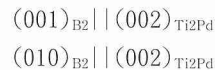


図 5 500°C で 1 時間熱処理した T51.2PN 薄膜の透過電子顕微鏡組織 (a) 明視野像、(b) [100]_{B2} 電子線回折パターン、および (c) 解析結果 (●: [100]_{B2}, ◻: [100]_{Ti2Pd(A)}, ◉: [100]_{Ti2Pd(B)})

析出物の板面が母相の {100} 面上にあることが示唆される。また、図 5 (b) の電子線回折図中には <100> 方位に沿ったストリークとエキストラ・スポットが観察される。これらのエキストラ・スポットを含む電子線回折パターンは、B2 相の [100] 方位および Ti₂Pd の [100] 方位に対して計算された電子線回折パターンの重ね合わせにより、図 5 (c) のように表すことができる。計算には B2 型構造の TiPd⁽¹⁴⁾ および、MoSi₂ 型 (C_{11b}) 構造の Ti₂Pd⁽²⁰⁾ の結晶学的データを用いた。パターンの重ね合わせは以下に示す二種類の方位関係に従った。



前者の方位関係を有する Ti₂Pd によって析出物のバリエーション A、後者の方位関係を有する Ti₂Pd によって析出物のバリエーション B が同定される。また、以上の結果、粒内の板状析出物は Ti₂Pd 型 (C_{11b}) 構造を示し、{001} 面を板面、母相の {100} 面を晶癖面として析出していること、および母相と以下の方位関係を有していることが判明した。



析出物の平均直径は、熱処理温度が上昇するに従って増大した。また、分布形態も粒内から粒界へと変化している

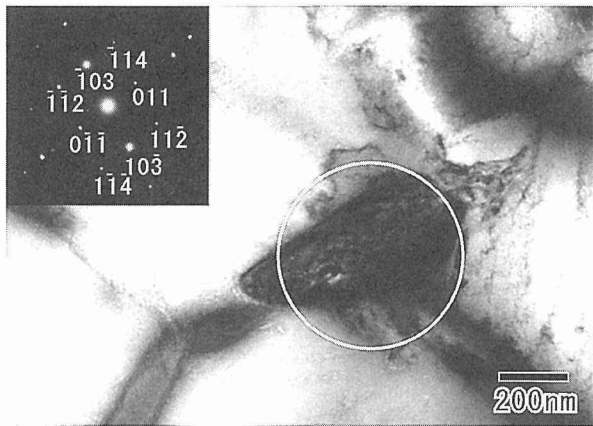


図 6 700°C で 1 時間熱処理した T51.2PN 薄膜の透過電子顕微鏡写真

ことが図 4 (d)-(f) からわかる。600°C で熱処理した薄膜は主に粒界に平均直径約 300 nm の板状析出物を示した。また、粒内にもいくつかの析出物が観察された。700°C で熱処理した薄膜は粒界に平均直径約 500 nm の析出物を示し、粒内にはほとんど析出物が見られなかった。図 6 に 700°C で 1 時間熱処理した T51.2PN 薄膜の粒界析出物の明視野像を示す。図中に円で示した領域からの電子線回折パターンは Ti_2Pd の [3-11] 方位の回折パターンで指数付けすることができる。この結果、T51.2PN 薄膜中に存在する析出物は粒内・粒界いずれに対しても Ti_2Pd 型構造と同定された。また、図 4 (f) において、700°C で熱処理した T51.2PN 薄膜の組織中、一つの母相結晶粒に着目すると、これを取り囲む粒界の板状析出物のいくつか、お互いの板面の方向が平行または垂直なる方位関係がある。これは、粒内の Ti_2Pd 析出物と母相との上述の方位関係が、粗大化した粒界の析出物と母相との間にも成立していることを示唆すると考えられる。

近年、Schlossmacher らによって、 $Ti_{54}Ni_{36.8}Pd_{9.2}$ なる組成の焼結体合金ターゲットから作製された薄膜を 500°C で熱処理することにより、同様の方位関係を有する Ti_2Pd 型構造の板状析出物が母相粒内に生成することが報告されている²¹⁾。この薄膜には同時に Ti_2Ni 型構造の析出物も存在しており、熱処理温度を 700°C まで上昇させるに依り、 Ti_2Pd 析出物は消失し、 Ti_2Ni 析出物のみとなる。このことから、Schlossmacher らの薄膜における Ti_2Pd 析出物は低温での熱処理でのみ生じる非平衡な析出物であると考えられる。一方、本研究で観察された Ti_2Pd 析出物は、700°C での熱処理でも消失することなく熱的に安定である。この違いは、両者の Pd 含有量の違いに起因すると考えられる。すなわち、(Pd, Ni) サイトを置換する Pd 含有量が少ない組成では Ti_2Ni 型構造、Pd 含有量が多い組成では Ti_2Pd 型構造の析出物が安定であると考えられる。

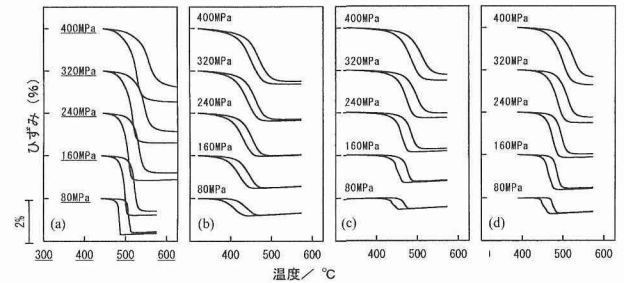


図 7 (a) 700°C、1 時間熱処理した T49.5PN 薄膜、および (b) 500°C、(c) 600°C、(d) 700°C、1 時間熱処理した T51.2PN 薄膜のひずみ-温度特性

3.3. 熱処理温度と形状記憶特性

図 7 に各温度で熱処理した T49.5PN 薄膜および T51.2PN 薄膜のひずみ-温度特性を示す。T49.5PN 薄膜のひずみ-温度特性は熱処理温度を変化させても変化しなかった。これは T49.5PN の組織が熱処理温度によって変化せず Ti (Pd, Ni) 単相であったことに起因すると考えられる。図中、T49.5PN 薄膜に対しては 700°C 熱処理試料のひずみ-温度特性のみ代表して示す。一方、T51.2PN 薄膜のひずみ-温度特性は熱処理依存性を示した。

図 8 に各試料のひずみ-温度曲線から求めた Ms 点、残留ひずみ、回復ひずみの負荷応力依存性を示す。いずれの薄膜も Ms 点は負荷応力の増大により、Clausius-Clapeyron の関係に従ってほぼ直線的に上昇していることがわかる。Ms 点の応力依存性を応力零に対して外挿する事により求めた無負荷状態での Ms 点は、700°C で熱処理した T49.5PN 薄膜が 209°C、500°C、600°C および 700°C で熱処理した T51.2PN 薄膜がそれぞれ 145°C、174°C および 185°C であった。700°C で熱処理した T49.5PN 薄膜の Ms 点はバルク材において報告されている値²²⁾ とほぼ一致した。

T51.2PN 薄膜の Ms 点がこれよりも低くなる原因には、母相の組成と組織に関するいくつかの因子が考えられる。組成に関しては、(Pd, Ni) サイトを置換する Pd の含有量と Ti/(Pd, Ni) 比が変態温度に強く影響することから、三元系における変態温度の予測は、特に析出物を含む組成領域において複雑であり、注意を要する。このうち Ti/(Pd, Ni) 比は単相領域中、化学量論組成よりも Ti 不足側において変態温度を低下させるものであり、Ti 組成 1 at.% 低下につき約 100°C もの変態温度の低下をもたらすが²²⁾、本章の実験に供した二組成ではこの影響はほとんどないと考えられる。Pd の含有量については、バルク材のデータ¹²⁾ より、Pd 組成 1 at.% の減少につきおよそ 10°C の変態温度低下が予測されるが、T51.2PN 薄膜の Pd 組成は T49.5PN 薄膜と比較して 1.5 at.% 少ない程度であり、15°C 程度の温度低下が説明できるにすぎない。

一方、固溶硬化や析出硬化など、何らかの強化機構によ

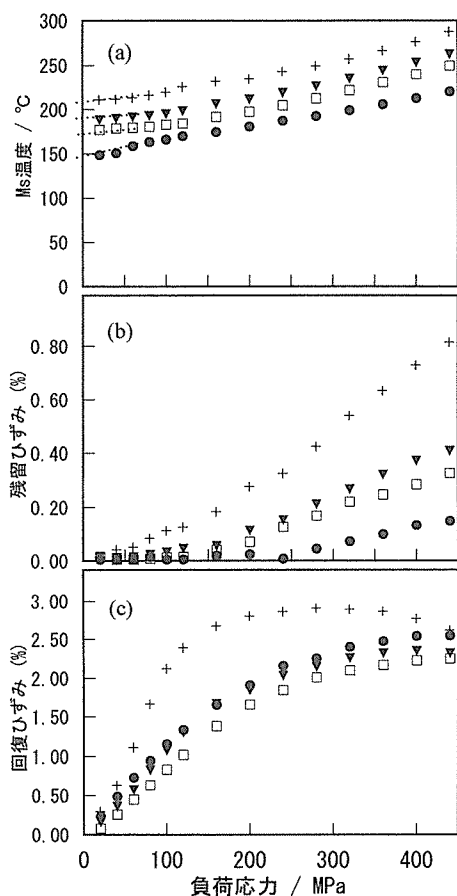


図 8 T49.5PN 薄膜 (+ : 700°C) および T51.2PN 薄膜 (● : 500°C, □ : 600°C, ▼ : 700°C) の (a) Ms 温度、(b) 残留ひずみ、(c) 回復ひずみの応力依存性

る母相の硬化により、マルテンサイト変態のせん断変形が妨げられ、マルテンサイト変態温度が低下することが、いくつかの理論予測²³⁾あるいは実験により報告されている。図 8 (b) に示すように、T51.2PN 薄膜の残留応力は T49.5PN 薄膜よりも小さく、熱処理温度が低下するに従ってさらに小さくなっており、変態温度の低下によく対応している。この残留ひずみは薄膜中に生じた転位の運動による塑性ひずみ为主原因と考えられるから、T51.2PN 薄膜における残留ひずみの低下は、微細組織の変化による母相の硬化を示唆すると考えられる。以上の考察から、T51.2PN 薄膜の変態温度低下は母相の硬化が主因子と考えられる。

各温度で熱処理した T51.2PN 薄膜の残留ひずみと微細組織を比較すると、500°C で熱処理した T51.2PN 薄膜が最も残留ひずみが小さく、粒内に微細に分布した板状の Ti₂Pd 型析出物が最も母相の硬化に寄与していることが示唆される。時効熱処理した Ni 過剰組成の Ti-Ni 系合金薄膜では、Ti₃Ni₄ 析出物が {111}_{B2} 面を晶癖面として母相と整合に析出していることが報告されている⁷⁾。また、結晶化温度直下など低温で熱処理した Ti 過剰組成の Ti-Ni 系合金薄膜では、G.P. ゾーンに似た微小な板状析出物が観察さ

れており、高分解能電子顕微鏡観察により、晶癖面は {100}_{B2} 面であることも判明している¹⁷⁾。これらの微細な整合析出物は母相中に整合ひずみ場を生じさせ、母相の硬化に寄与すると考えられており、通常、粒径 100 nm 以下の微細な析出物が有効とされる。前節で述べたように、T51.2PN 薄膜の Ti₂Pd 析出物と母相とは、(100)_{B2} || (001)_{Ti2Pd}, [010]_{B2} || [100]_{Ti2Pd} なる方位関係を有している。また、析出物の {001}_{Ti2Pd} 面と母相 {100}_{B2} 面は原子配列が一致しており、格子常数の差も 3% 程度と小さい。従って、Ti₂Pd 析出物は母相と整合している可能性があり、平均粒径も 100 nm よりやや小さい。以上の考察より、500°C で熱処理した T51.2PN 薄膜における残留ひずみの低下は Ti₂Pd 型板状析出物による整合ひずみ場に起因する析出硬化であると推察される。

T49.5PN 薄膜の回復ひずみの応力依存性は、三つの応力領域に分類することができる。第一に、0~160 MPa までは負荷応力の増加に従って回復ひずみは単調に増加する。この領域では応力の増加に従って、マルテンサイト・バリエーションの優先方位配列が進行していると考えられる。200~360 MPa の応力領域では、回復ひずみはほぼ一定の値を示し、360 MPa 以上では応力の増加に従って回復ひずみはわずかに減少している。回復ひずみの減少は残留ひずみの増加と対応していることから、転位の増殖による加工硬化が回復ひずみ減少の原因と考えられる。残留ひずみが小さい T51.2PN 薄膜では、熱処理温度の低下に伴う残留ひずみの減少に従って、高応力側における回復ひずみの低下も小さくなっていることが図 8 (b)、(c) から確認される。

3.4. 小括

様々な熱処理温度で熱処理した Ti_{51.2}(Pd_{27.0}Ni_{21.8}) 薄膜の透過電子顕微鏡組織と形状記憶特性の関係を調査した。Ti₂Pd 型析出物は板状を示し、平均粒径は 500°C 熱処理膜で 100 nm よりわずかに小さく、熱処理温度の上昇に伴って増加し、700°C 熱処理膜では約 500 nm であった。また、Ti₂Pd 析出物と母相とは、(100)_{B2} || (001)_{Ti2Pd}, [010]_{B2} || [100]_{Ti2Pd} なる方位関係を有していることが判明した。薄膜の塑性変形に起因する残留ひずみは熱処理温度の低下に伴って減少し、500°C で 1 時間熱処理した薄膜が最も良好な形状記憶特性を示した。この薄膜は 440 MPa 下、Ms 温度 212°C、回復ひずみ 2.53% を示し、塑性ひずみは 0.14% と小さかった。これは、母相粒内に微細に析出した Ti₂Pd 型板状析出物による整合ひずみ場に起因する析出硬化であると考えられる。

4 Ti-Zr-Ni 系形状記憶合金薄膜の組織と形状記憶特性

4.1. 緒言

TiNi の Ti サイトを Zr で置換した、(Ti, Zr) Ni 合金

は、TiNi と同様に B2 型構造から B19' 型構造へ熱弾性型のマルテンサイト変態を示し、Zr 含有量が増加するに従いその変態温度が上昇することが知られている^{24,25)}。しかし、この材料は非常に脆く、難加工性を示すため試験片の加工も困難であり、引っ張り荷重下における形状記憶特性に関する報告例はほとんどない。このため、貴金属を含まず Ti-Pd-Ni 系に比べて安価であるなどの利点を有しておりながら、実用化には不向きな材料とされてきた。これは、母相粒界に Ti₂Ni 型構造析出物や MgZn₂ 型構造の TiZrNi ラーベス相 (λ₁) などが粗大に析出し^{26,27)}、粒界破壊が生じやすくなるためと考えられている。

一方、Ti-Ni 二元系を中心とした形状記憶合金薄膜の組織と形状記憶特性に関するこれまでの研究の結果、適当な熱処理を施して作製したスパッタ膜の微細組織や非平衡組織が、薄膜の機械的特性の改善に有効であることが判明している。これは、スパッタ膜がバルク材と比較して容易にアモルファス状態を得やすいことを利用したものであり、幅広い合金系に対して応用可能かつ有効な組織制御技術と考えられる。本プロジェクトでは、種々の組成の Ti-Zr-Ni 系薄膜を作製し、様々な熱処理を施すことにより、その組織制御および機械的特性の改善を行い、この新しい三元系高温形状記憶合金薄膜の開発を試みた。Ti (Pd, Ni) 合金との類推から、(Ti, Zr) Ni 合金の組織および機械的特性は、Zr 含有量と (Ti, Zr) /Ni 比とに依存すると予想される。Zr 含有量はバルク材のデータ²⁶⁾を参考に、Ms 点 100°C 以上をねらって 15 at.% として、(Ti, Zr) /Ni 比が 50 : 50 の化学量論組成や Ni 過剰側あるいは Ni 不足側の比化学量論組成の薄膜を作製し、透過電子顕微鏡による組織観察およびひずみ-温度特性の測定を行った。

4.2. 組成および出現相

成膜方法および組成制御方法は、Ti-Pd-Ni 系合金薄膜と同様に、カルーセル型多元マグネトロンスパッタリング装置を用いて、各純金属ターゲットに投入する電力を制御することによって行った。投入電力に関する条件と得られた薄膜の組成、膜厚の関係を表 2 に示す。成膜条件その他の実験方法の詳細は 2.2 節および 2.3 節で述べた条件および実験方法に準ずる。Zr 含有量はいずれの薄膜も 15 at.% 程度であった。Ni 不足組成の (Ti_{35.7}, Zr_{14.9}) Ni_{49.4} 薄膜、これよりやや化学量論組成よりの (Ti_{35.0}, Zr_{15.4}) Ni_{49.7}、Ni 過剰組成の (Ti_{33.4}, Zr_{14.8}) Ni_{51.7} など、組成の異なる三種類の薄膜が得られた。以下、Ni 組成で代表させてそれぞれ TZN 49.4、TZN 49.7、および TZN 51.7 の様に表す。いずれもスパッタリング直後の膜はアモルファス状態を示した。図 9 に示差走査熱量計を用いて、窒素ガス中、昇温速度 10°C/min で測定した DSC 曲線を示す。いずれの曲線も結晶化に対応すると考えられる発熱ピークが観察される。ピーク温度によって求めた結晶化温度は、TZN 49.4 薄膜および

表 2 Ti-Pd-Ni 系合金薄膜における各ターゲット消費電力と組成および膜厚の関係

記号	電力 (W)	組成	膜厚 (μm)
TZN49.4	Ti: 598; Zr: 156; Ni: 342	Ti _{35.7} Zr _{14.9} Ni _{49.4}	7.2
TZN49.7	Ti: 565; Zr: 160; Ni: 334	Ti _{35.0} Zr _{15.4} Ni _{49.7}	7.5
TZN51.7	Ti: 541; Zr: 153; Ni: 349	Ti _{33.4} Zr _{14.8} Ni _{51.7}	7.1

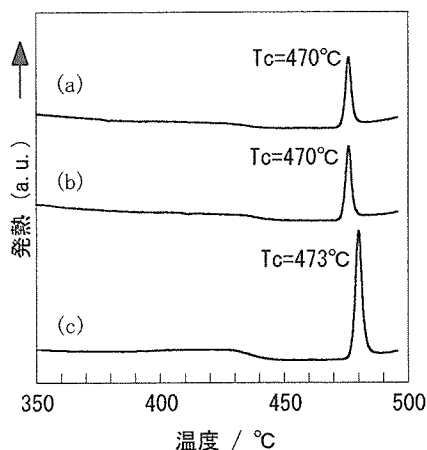


図 9 (a) TZN49.4 薄膜、(b) TZN49.7 薄膜、および (c) TZN51.7 薄膜の DSC 曲線

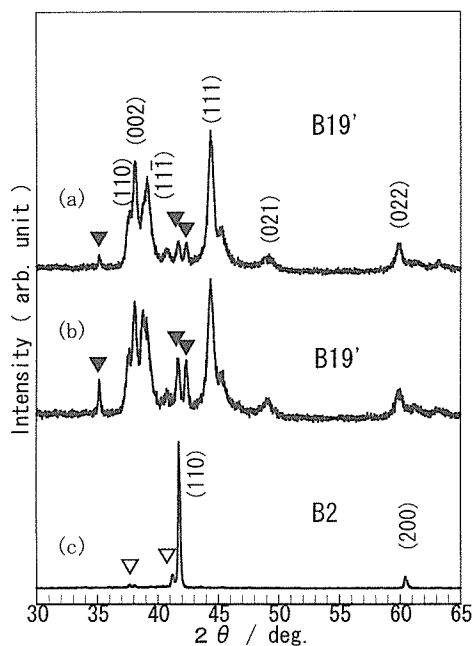


図 10 700°C、1 時間処理した (a) TZN 49.4 薄膜、(b) TZN 49.7 薄膜、および (c) TZN 51.7 薄膜の X 線回折図 (▼: λ₁ 相、▽: 未同定析出物)

TZN 49.7 薄膜が 470°C、TZN 51.7 薄膜が 473°C であった。各組成の薄膜に対して 700°C、1 時間の熱処理を施し、X 線回折による構造解析を行った。各薄膜の X 線回折パ

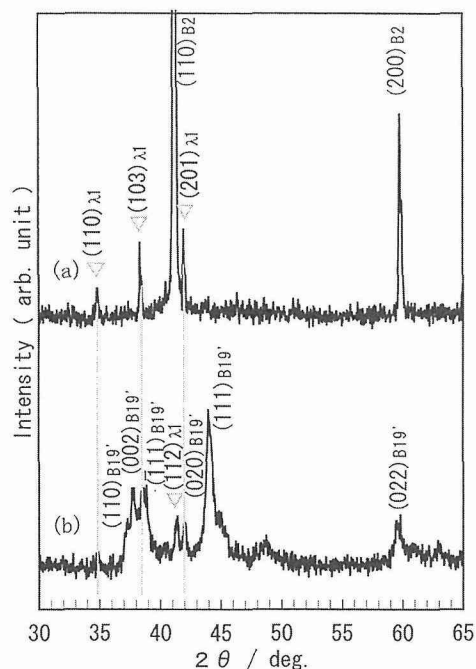


図 11 (a) 250°C、および (b) 室温で測定した TZN49.7 薄膜の X 線回折図

ターンを図 10 に示す。主相は TZN49.4 薄膜および TZN49.7 薄膜において B19' 型構造の (Ti, Zr) Ni マルテンサイト相、TZN51.7 薄膜において B2 型構造の (Ti, Zr) Ni 相（以下母相）であった。また、このほかいずれの薄膜においても析出物の存在が確認された。図 11 に高温 X 線装置を用いて測定した TZN49.7 薄膜の 250°C における X 線回折パターン（図 11 (a)）を、室温における結果（図 11 (b)）と比較して示す。主相はマルテンサイト逆変態により B19' マルテンサイト相から B2 母相に変化していることがわかる。一方、析出物からのピークは室温における回折パターンとはほぼ同じ位置に確認された。これら、TZN49.4 薄膜および TZN49.7 薄膜中の析出物は λ_1 相²⁷⁾ によって指数付けされた。TZN51.7 薄膜の析出物は、Ti-Ni 二元系あるいは Zr-Ni 二元系の平衡状態図²⁸⁾ より、 Ti_3Ni_4 、 Ti_2Ni_3 、 Zr_2Ni_7 、または Zr_7Ni_{10} などが候補として考えられるが、いずれの構造によっても図 10 (c) のピークを同定できなかった。

X 線回折の結果から、高温形状記憶効果を得るには、室温で低温相である B19' マルテンサイト相を示す TZN49.4 薄膜および TZN49.7 薄膜が望ましいと考えられる。これら、Ni 不足側非化学量論組成の薄膜は、透過電子顕微鏡組織観察あるいは形状記憶特性の測定において、ほぼ同等の結果を示した。これは両者の組成の差がもともとわずかであり、状態図中同じ組成領域（B2 相 + λ_1 相の二相領域）に存在することに起因する。また、この結果、この組成領域において Ti-Zr-Ni 系合金薄膜の組織および形状記憶特性が組成に敏感ではないことも示唆している。以上の理由に

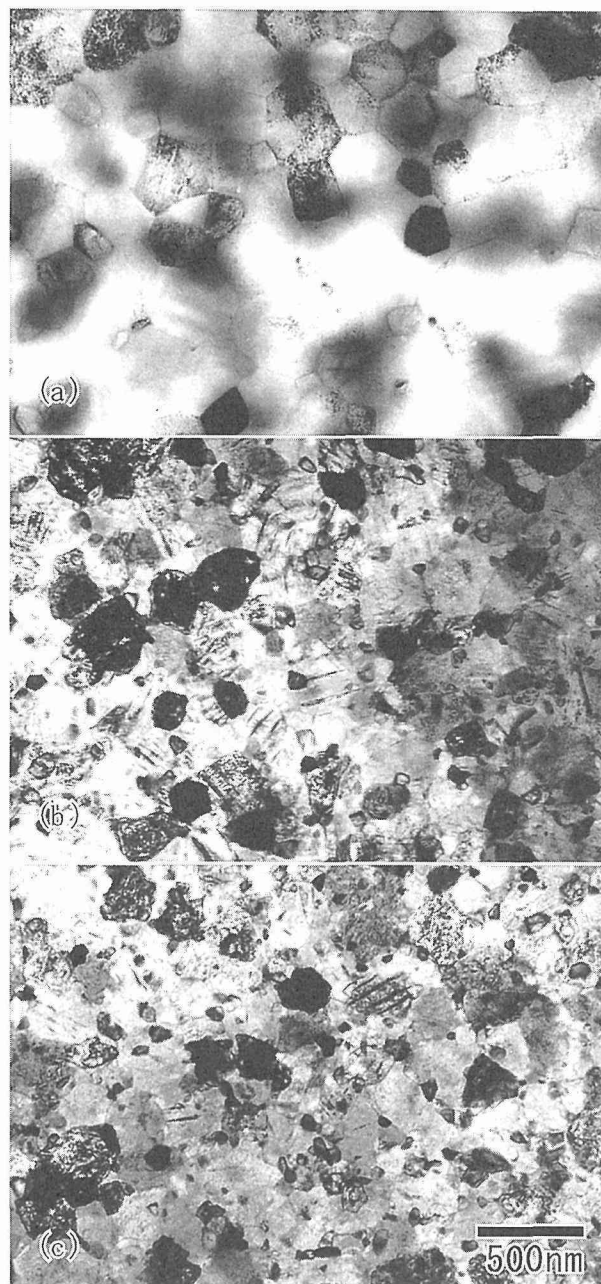


図 12 (a) 700°C、(b) 600°C、(c) 500°C で 1 時間熱処理した TZN49.7 薄膜の透過電子顕微鏡組織

より、次節以降では TZN49.7 組成薄膜を供試材として、様々な熱処理温度で熱処理した薄膜の組織と形状記憶特性について述べる。

4.3. 組織

図 12 に 700°C、600°C および 500°C の各温度で 1 時間熱処理した TZN49.7 薄膜の透過電子顕微鏡組織写真を示す。母相粒界および析出物のコントラストを明瞭に観察するため、組織観察は加熱ホルダを用いて 250°C で行った。いくつかの結晶粒に対して制限視野電子線回折法による構造解析を行った結果、X 線回折の結果と同様に B2 相および λ_1

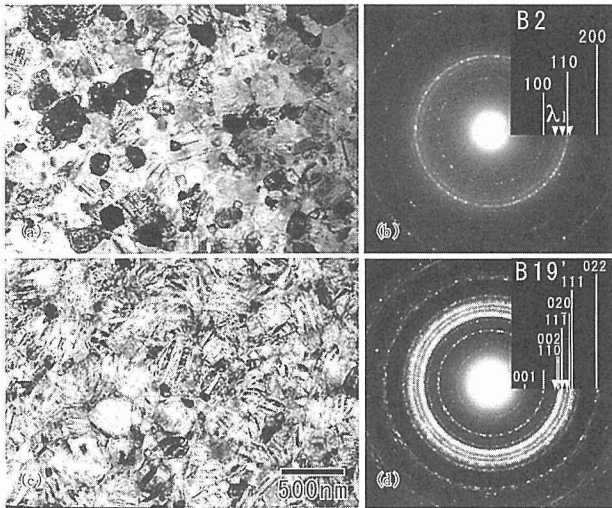


図 13 600°C で 1 時間熱処理した TiZr49.7 薄膜の透過電子顕微鏡組織
250°C における (a) 明視野像と (b) 電子線回折パターン、および室温における (c) 明視野像と (d) 電子線回折パターン

相の存在が確認された。結晶粒の平均粒径は母相が約 350 nm、 λ_1 相が約 180 nm であった。結晶粒径がさらに小さい 600°C および 500°C で熱処理した薄膜に対しては、次のように各結晶粒を同定した。まず、250°C で撮影した明視野像 (図 13 (a)) とこれに対応する電子線回折パターン (図 13 (b)) に示されるように、600°C で熱処理した薄膜においても出現相は B2 相および λ_1 相であることが確認された。また、室温で撮影した電子線回折パターン (図 13 (d)) から、母相は室温において B19' 型相にマルテンサイト変態していることがわかる。これに対応する明視野像中 (図 13 (c)) には、双晶組織を示す母相と λ_1 相を明瞭に区別して観察することができる。TEM 組織写真から求めた λ_1 相の平均粒径は約 70 nm であった。また、各温度で撮影した明視野像を比較して同定された母相結晶粒の平均粒径は約 200 nm であった。500°C 熱処理膜に対しても同様にして、各結晶粒を同定した。 λ_1 相および母相の平均粒径はそれぞれ約 60 nm、170 nm であった。

以上の結果、700°C~500°C で 1 時間結晶化熱処理した Ti-Zr-Ni 系合金薄膜がサブミクロン・オーダーの微細組織を示すこと、および熱処理温度の低下に従って粒径が減少することが判明した。Ti-Zr-Ni 系合金のバルク材における母相および λ_1 相の粒径は通常 10 μ m のオーダーであり、薄膜における母相および λ_1 相の平均粒径はこれに比較して 2 桁程度も小さい。薄膜におけるサブミクロン・オーダーの微細組織は、アモルファスからの結晶化過程が固相中の原子拡散に律速されるために、結晶粒の成長速度が極めて小さいことに起因すると考えられる。スパッタ膜におけるこのような結晶粒の微細化は Ti-Ni 系や Ti-Pd-Ni 系

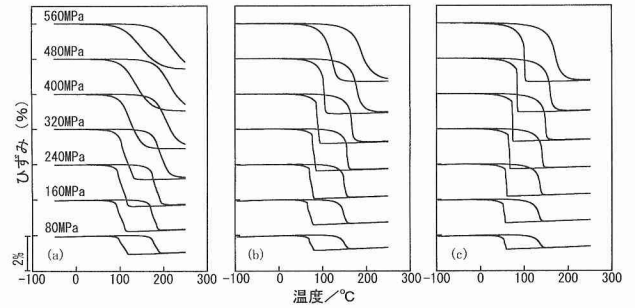


図 14 (a) 700°C、(b) 600°C、(c) 500°C で 1 時間熱処理した TiZr49.7 薄膜のひずみ-温度特性

などにおいても確認されているが、Ti-Ni 系合金薄膜および Ti-Pd-Ni 系合金薄膜における母相の粒径は 1~数 μ m 程度である。Ti-Zr-Ni 系合金薄膜においてさらに微細な組織が形成された原因としては、粒界に析出した λ_1 相のピン止め効果などが考えられる。

4. 4. 形状記憶特性

図 14 に 700°C から 500°C の各温度で 1 時間熱処理した TiZr49.7 合金薄膜の、各荷重下におけるひずみ-温度特性を示す。いずれの薄膜も 600 MPa までの引っ張り荷重下における熱サイクル試験で破断することなく、バルク材では脆く、引っ張り試験が不可能であった Ti-Zr-Ni 系合金の靱性が大幅に向上していることが確認された。また、いずれの試料においても B2 型から B19' 型構造へのマルテンサイト変態に起因すると考えられる形状記憶効果が確認された。Ms 点は 700°C 熱処理膜が 80 MPa 下で 117°C であり、負荷応力が増加するに従って上昇した。また、熱処理温度が低下するに従って Ms 点は低下した。熱処理条件による Ms 点の変化は析出物の成長に伴う母相の組成変化と母相の強化に起因すると考えられる。変態温度に及ぼす組成の影響を予測するためには、母相中 Ti サイトを置換する Zr 原子の含有量と (Ti, Zr) /Ni 比を正確に定量する必要があり、本実験では組成の影響を予測することは困難である。一方、ひずみ-温度曲線から求められる各熱サイクル試験の残留ひずみは、熱処理温度が低下するに従って減少した。これは熱処理温度が低いほど、すべり変形を生じる臨界の応力が上昇していることを示しており、母相が硬化したことを意味している。これは、熱処理温度の低下に伴う Ms 点の低下とよく対応する。

0.1% 以上の残留ひずみを生じる臨界応力によってすべり臨界応力を定義すると、700°C 熱処理膜および 600°C 熱処理膜のすべり臨界応力は、それぞれ 330 MPa および 520 MPa であった。500°C 熱処理膜は 600 MPa でもほぼ完全な (残留ひずみが 0.1% 以下の) 形状記憶効果を示した。一方、回復ひずみはいずれの薄膜も 400 MPa 以上で 3% 程度の値を示した。熱処理温度の低下に伴うすべり臨界応力の

上昇は母相の粒径の減少と対応しており、母相硬化の原因として結晶粒径の微細化による Hall-Petch 効果が考えられる。また低温で熱処理した薄膜は粒径数 10 nm オーダーの微細な λ_1 析出物を含んでいることより、 λ_1 相による析出効果も考えられる。

4.5. 小括

700~500°C の低温で熱処理した (Ti_{35.0}, Zr_{15.4}) Ni_{49.7} 合金薄膜において、(Ti, Zr) Ni 母相と TiZrNi λ_1 相の二相からなるサブミクロン・オーダーの微細組織が観察された。これらの薄膜は十分な延性を示し、600 MPa 下での熱サイクル試験でも破断することなく、B2 型構造から B19' 型構造へのマルテンサイト変態に起因する形状記憶効果が確認された。また、これにより Ti-Zr-Ni 系では初めて引っ張り荷重下における高温形状記憶特性の発現に成功した。残留ひずみは、熱処理温度の低下に伴う母相粒径の減少に従って減少し、500°C 熱処理膜は 600 MPa でもほぼ完全な形状記憶効果を示した。

5 総括

従来のスパッタリング装置よりも多元系合金薄膜の組成制御に有利な、カルーセル型マグネトロンスパッタリング装置を用いて、新しい多元系合金薄膜の組成制御技術を開発した。各純金属ターゲットに投入する電力を独立に制御することにより、種々の組成の Ti-Pd-Ni 三元系高温形状記憶合金薄膜を作製することに成功した。

また、700°C で 1 時間結晶化熱処理を施した Ti_{49.5} (Pd_{28.5} Ni_{22.0}) 薄膜において、薄膜では初めて Ms 点が 200°C 以上の形状記憶効果が得られた。さらに、薄膜の組成を化学量論組成から Ti 過剰側とした Ti_{49.5} (Pd_{28.5} Ni_{22.0}) 薄膜や、Ti 不足側とした Ti_{47.9} (Pd_{29.8} Ni_{22.3}) 薄膜において、それぞれ析出効果や固溶硬化を利用した形状記憶特性の改善が可能であることが判明した。特に、500°C で 1 時間熱処理した薄膜では、母相と (100)_{B2} || (001)_{Ti2Pd}, [010]_{B2} || [100]_{Ti2Pd} なる方位関係を有する Ti₂ Pd 型構造の板状析出物を微細に析出させることにより、形状記憶特性を改善することに成功した。この薄膜は 440 MPa の負荷応力下、Ms 温度 212°C、回復ひずみ 2.53% を示し、塑性ひずみは 0.14% と小さかった。これは、マイクロアクチュエータとして、220°C においても 440 MPa の発生力と、2.53% の変位量を同時に達成できることを意味しており、高温形状記憶合金薄膜として実用に十分な形状記憶特性が達成されたといえる。

さらに、本プロジェクトで開発された新しい多元系合金薄膜の組成制御技術を用いることにより、新規三元系形状記憶合金薄膜として Ti-Zr-Ni 系高温形状記憶合金スパッタ膜を開発した。700~500°C の低温で熱処理した (Ti_{35.0}, Zr_{15.4}) Ni_{49.7} 合金薄膜において、(Ti, Zr) Ni 母相と

TiZrNi λ_1 相の二相からなるサブミクロン・オーダーの微細組織が観察された。これらの薄膜は十分な延性を示し、600 MPa 下での熱サイクル試験でも破断することなく、B2 型構造から B19' 型構造へのマルテンサイト変態に起因する形状記憶効果が確認された。また、これにより Ti-Zr-Ni 系では初めて引っ張り荷重下における高温形状記憶特性の発現に成功した。(Ti_{35.0}, Zr_{15.4}) Ni_{49.7} 合金薄膜の残留ひずみは、熱処理温度の低下に伴う母相粒径の減少に従って減少し、500°C 熱処理膜 600 MPa でもほぼ完全な形状記憶効果を示した。この薄膜の 600 MPa における Ms 点は約 100°C、回復ひずみは約 3% である。この結果、マイクロアクチュエータとして実現可能な発生力と変位量の組み合わせは (600 MPa, 3%) であり、Ti-Ni 二元系のチャンピオン・データ (600 MPa, 6%) にも匹敵し得るほどの形状記憶特性を達成した。

参考文献

- 1) 石田 章: あたりあ, 40 (2001) 44.
- 2) 石田 章: 工業材料, 49 (2001) 46.
- 3) S. Miyazaki and A. Ishida: Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 106.
- 4) A. Ishida, A. Takei and S. Miyazaki: Thin Solid Films, 228 (1993) 210.
- 5) M. Sato, A. Ishida and S. Miyazaki: Thin Solid Films, 315 (1998) 305.
- 6) A. Ishida, M. Sato, A. Takei, K. Nomura and S. Miyazaki: Metall. Mater. Trans. 27A (1996) 3753.
- 7) A. Ishida, M. Sato, A. Takei and S. Miyazaki: Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 1349.
- 8) A. Ishida, K. Ogawa, M. Sato and S. Miyazaki: Metall. Mater. Trans. 28A (1997) 1985.
- 9) S. Miyazaki, T. Hashinaga, K. Yumikura, H. Horikawa, T. Ueki, A. Ishida: Smart Materials, SPIE, 2441 (1995) 156.
- 10) S. Miyazaki, K. Nomura, A. Ishida and S. Kajiwara: J. Phys. IV FRANCE, 7 (1997) C5-275.
- 11) E. Quandt, C. Halene, H. Holleck, K. Feit, M. Kohl, P. Schlossmacher, A. Skokan, K.D. Skrobanek: Sens. Actuators A53 (1996) 434.
- 12) N.A. Matveeva, Yu.K. Kovneristyi, A.S. Savinov, V.P. Sivokha, V.N. Khachin: J. Phys. 43, suppl. 12 (1982) C4-249.
- 13) K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu: Phys. Stat. Sol., 5 (1971) 457.
- 14) H.C. Donkersloot, J.H.N. Van Vucht: J. Less-Common Met. 20 (1970) 83.
- 15) 例えば、大塚和弘: あたりあ, 37 (1998) 125.
- 16) K. Otsuka, K. Oda, Y. Ueno, Min Piao, T. Ueki and H. Horikawa: Scripta Metall. Mater., 29 (1993) 1355.
- 17) S. Kajiwara, T. Kikuchi, K. Ogawa, T. Matsunaga, S. Miyazaki: Phil. Mag. Lett. 74 (1996) 137.
- 18) V.P. Sivokha, A.S. Savvinov, V.P. Voronin and V.N. Khachin: Phys. Met. Metall. 56 (1983) 112.
- 19) N.G. Boriskina, E.M. Kenina, in: H. Kimura, O. Izumi (Eds.): Titanium '80 Science and Technology, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1980, p. 2917.
- 20) M.V. Nevitt, J.W. Downey: Trans. AIME 224 (1962) 195.
- 21) P. Schlossmacher: Mater. Lett. 31 (1997) 119.

- 22) S. Shimizu, Ya Xu, E. Okunishi, S. Tanaka, K. Otsuka, K. Mitose : Mater. Lett. 34 (1998) 23.
- 23) E. Hornborg : Acta Metall. 33 (1985) 595.
- 24) K.H. Eckelmeyer : Scripta Metall., 10 (1976) 667.
- 25) S.F. Hsieh and S.K. Wu : J. Alloys and Compounds, 270 (1998) 237.
- 26) S.F. Hsieh and S.K. Wu : J. Alloys and Compounds, 266 (1998) 276.
- 27) V.V. Molokanov, V.N. Chebotnikov, and Yu.K. Kovneristy : Izv. Akad. Nauk SSSR, vol. 25 (1989) p. 61.
- 28) V.N. Eremenko, E.L. Semenova and L.A. Tretyachenko : Dopovidi akad nauk Ukrain'skoi, RSR, 50 (1988) 76.

研究発表

(口頭)

- 1) Ti-Pd-Ni スパッタ膜の高温形状記憶効果, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 表面技術協会, 2000. 3.
- 2) カルーセル型マグネトロンスパッタリング法により作製した Ti-Pd-Ni 形状記憶合金薄膜, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田章, 日本金属学会, 2000. 3.
- 3) Ti-Pd-Ni high temperature shape memory thin films formed with carousel type magnetron sputtering apparatus, T. Sawaguchi, M. Sato, A. Ishida, Fifth European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys 2000. 9, Como.
- 4) (Pd, Ni) 過剰 Ti-Pd-Ni 薄膜の形状記憶特性に及ぼす熱処理の効果, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 日本金属学会, 2000. 10.
- 5) Ti-Pd-Ni 高温形状記憶合金薄膜の開発, 第 10 回インテリジェント材料シンポジウム, 2001. 3.
- 6) Ti-Zr-Ni 合金スパッタ膜の形状記憶特性, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 日本金属学会第 128 回大会, 2001. 3.
- 7) Sputter-deposited Ti-Zr-Ni High Temperature Shape

Memory Thin Films, T. Sawaguchi, M. Sato, and A. Ishida, International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies and Shape Memory Materials (SMST-SMM), 2001.9, Kunming.

- 8) $(\text{Ti}_{35.0}\text{Zr}_{15.4})\text{Ni}_{49.7}$ スパッタ膜の形状記憶効果と組織, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 日本金属学会, 2001. 9.
- 9) $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ スパッタ膜の形状記憶特性に及ぼす Ti_2Pd 型板状析出物の効果, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 日本金属学会, 2001. 9.

(誌上)

- 1) 形状記憶合金スパッタ膜? 最近の話題, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 表面技術, 52 (2001) 76.
- 2) 形状記憶合金薄膜の研究と今後の展望, 石田 章, まてりあ, 40 (2001) 44.
- 3) Ti-Pd-Ni high temperature shape memory thin films formed with carousel type magnetron sputtering apparatus, T. Sawaguchi, M. Sato, and A. Ishida, Journal de Physique IV (2002), in press.
- 4) Microstructure and Shape Memory Behavior of $\text{Ti}_{51.2}(\text{Pd}_{27.0}\text{Ni}_{21.8})$ and $\text{Ti}_{49.5}(\text{Pd}_{28.5}\text{Ni}_{22.0})$ Thin Films, T. Sawaguchi, M. Sato, A. Ishida, Materials Science and Engineering A (2002) in press.
- 5) Sputter-deposited Ti-Zr-Ni High Temperature Shape Memory Thin Films, T. Sawaguchi, M. Sato, A. Ishida, Materials Science Forum, (2002) in press.
- 6) The grain size effect on the shape memory behavior of $(\text{Ti}_{35.0}\text{Zr}_{15.4})\text{Ni}_{49.7}$ thin films, T. Sawaguchi, M. Sato, A. Ishida, Materials Science and Engineering A, to be submitted.

(特許)

- 1) Ti-Zr-Ni 系高温形状記憶合金薄膜とその製造方法, 澤口孝宏, 佐藤守夫, 石田 章, 特願 2001-091103, 2001. 3. 27.

超強磁場発生技術の高度化に関する研究

人当研究費研究

木吉 司^{*1}、佐藤明男^{*1}、浅野稔久^{*1}、小菅通雄^{*11}、和田 仁^{*1}、
松本文明^{*1}、沼澤健則^{*1}、竹内孝夫^{*1}、松本真治^{*1}、伊藤喜久男^{*1}、
湯山道也^{*1}、永井秀雄^{*1}、伴野信哉^{*1}、尾崎 修^{*1}、森田 裕^{*2}、
小柳 圭^{*1}、藤平潤一^{*1}、陳 弘範^{*3}、中山博之^{*4}、宇田雅広^{*1}、
安宅光雄^{*5}、若山信子^{*6}

平成 10 年～平成 12 年度

要 約

地上で可変的な重力環境を実現する手段として、磁気力の利用が考えられている。金属材料技術研究所では、そのために空間的に均一で強い磁気力場 ($\text{grad } B^2/2$) を発生させる超伝導マグネットの開発を行っている。しかしながら、どのようなコイル配置にすれば、空間的に均一で高い磁気力場を得ることが出来るかについてはこれまで研究がなされていない。それゆえ、非線形計画法を用いてマグネット形状の検討を行い、その結果を用いて試作機を設計、製作した。

本機は伝導冷却型超伝導マグネットとして運転するための冷却システムへの組み込みを終え、設計通りの磁気力場を発生していることも確認した。マグネットの性能試験の後、本機はタンパク質結晶成長実験に用いられ、良質なタンパク質結晶が本機を利用することで生成できることが確認されている。

1 研究の背景

1.1 反磁性体の磁気浮上

全ての物質は強磁性、常磁性、反磁性、反強磁性等の何らかの磁性を有しており、磁場中では磁場分布と物質の磁氣的性質によって磁気力が働くことになる。磁気力 F_m は

$$\vec{F}_m = \int \nabla \frac{\mu_0 \chi \vec{H} \cdot \vec{H}}{2} dv \quad (1)$$

で表される。ここで、 χ 、 μ_0 は磁化率、真空の透磁率である。

現在まで磁気力を利用した応用としては、磁化率の大きな強磁性体のみが主に用いられており、磁化率の小さな反磁性体に磁気力を応用するものが殆ど無かった。しかしながら近年、超伝導マグネットと水冷式の常伝導マグネットを組み合わせたハイブリットマグネットによる強力な磁場と勾配磁場を用いて、生きたカエルや水等の反磁性体を磁気力にて浮上させることが出来ると報告されて以来¹⁾、世

界中の強磁場発生施設にてガラスや生体物質等の様々な反磁性体の浮上実験や、その応用に向けた研究が盛んに行われるようになってきた²⁾。

反磁性体の磁化率は磁場依存性が殆ど無く、(1)式は

$$\vec{F}_m = \int \frac{\chi}{2\mu_0} \nabla (\vec{B} \cdot \vec{B}) dv = \int \frac{\chi}{2\mu_0} \nabla |B|^2 dv \quad (2)$$

と表される。この変換において磁化率の異方性は無いと仮定し、磁界 H の代わりに磁束密度 B を用いた。(2)式より分かるように、反磁性体に働く磁気力は磁化率が決まると、磁場強度の二乗の勾配に比例することになる。 H_2O の場合、重力を磁気力で打ち消すためには、 $1360 \text{ T}^2/\text{m}$ の磁場と勾配磁場の積が必要となる。このような大きな磁場と勾配磁場の積を得るには 15 T 以上の強磁場を発生できる超伝導マグネットが必要となる。

1.2 タンパク質結晶成長

人間の遺伝子の解読はほぼ完了し、次の課題として、遺伝情報を基に作られるタンパク質の機能解明が残っている。タンパク質の働きは、そのタンパク質分子の形に基礎を置いているので、タンパク質の機能を解明するためには、その分子構造を3次的に理解することが重要となっ

^{*1} 現在：材料研究所・材料基盤センター・強磁場研究グループ

^{*2} 現在：日立製作所

^{*3} 現在：Korea Electrotechnology Research Institute

^{*4} 現在：島津製作所

^{*5} 現在：産業技術総合研究所・環境調和技術研究部門

^{*6} 現在：産業技術総合研究所・人間系特別研究体

てきている。

タンパク質の立体構造を解析する手段として、NMR（核磁気共鳴）を用いる方法と X 線結晶回折を用いる方法の 2 つがある。前者は分子量の限界があり、あまり大きな分子量を持つタンパク質の構造解析には不向きであるが、水溶液試料のまま測定できるので、生体内のタンパク質により近い状態のまま構造解析が出来る利点がある。一方、X 線結晶回折では、分子量の限界は無いという利点があるが、欠陥の少ない良質なタンパク質結晶を作製する必要がある。しかしながら、タンパク質の結晶作製方法は確立されていないのが現状であり、良質な結晶を得るために多くの時間が費やされている。

近年、スペースシャトル等を用いた宇宙実験で作製したタンパク質結晶は品質が良く、X 線結晶回折の分解能が向上したという報告がなされている³⁾。この現象の最も大きな理由として、地上でタンパク質結晶を水溶液から析出させて作製する時には、温度差や濃度差による自然対流が発生し、タンパク質結晶の品質を落としているが、スペースシャトル内の重力と遠心力が釣り合った微小重力空間では、そのような自然対流が発生しないからと考えられている。

1.3 磁気力を利用したタンパク質結晶成長

スペースシャトルを利用したタンパク質結晶成長実験を行う機会は少なく、作製時間も限られたものになる。通常、タンパク質結晶を作製するために必要な時間は数週間から 1 ヶ月程度である。よって、地上にて簡単に長時間安定した微小重力環境を作ることが、タンパク質結晶成長の分野で強く望まれている。それを実現する方法として磁気力を用いることが有効であると提案されている⁴⁾。なぜなら、磁気力は原子又は分子一つ一つに作用する力であり、水中での浮力等と違い重力と同様に物体に作用する力となるからである。

重力は空間的に均一なので、磁気力も空間的に均一である必要がある。そのためには、(2)式より分かるように磁場強度の二乗のグラジエント（この物理量のことをこれ以降“磁気力場”と呼ぶことにする）が空間的に均一でなければならない。

以上の理由より、空間的に均一で強度の大きな磁気力場を発生させる超伝導マグネットの開発を始めた。

2 ソレノイド状超伝導マグネットの発生する磁気力場

図 1 に示すように、ソレノイド状の超伝導マグネットのボア内部に反磁性体が存在すると、その反磁性体には(2)式より、以下で表される磁気力 F_m が働くことになる。

$$\vec{F}_m = \int \frac{\chi}{2\mu_0} \nabla |B|^2 dv \quad (3)$$

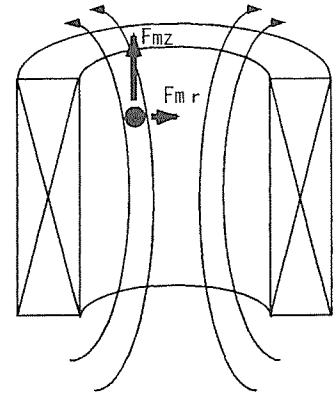


図 1 ソレノイドマグネットボア内の反磁性体に働く磁気力

ソレノイド状のマグネットが発生する磁場は軸対称であるので、磁気力も軸対称になり、円筒座標系での磁気力の周方向成分がゼロになる。よって、円筒座標系で磁気力の各成分を表すと

$$\begin{aligned} F_{m_z} &= \int \frac{\chi}{2\mu_0} \left(\frac{\partial B_r}{\partial z} B_r + \frac{\partial B_z}{\partial z} B_z \right) dv \\ F_{m_r} &= \int \frac{\chi}{2\mu_0} \left(\frac{\partial B_r}{\partial r} B_r + \frac{\partial B_z}{\partial r} B_z \right) dv \\ F_{m_\theta} &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

となる。磁気力の方向は反磁性体の場合（すなわち χ が負の場合）、磁場強度の弱い方に向くので、図 1 に示すようにマグネットの赤道面より上方では鉛直上向きの力が働き、径方向には中心軸に向かう方向に力が働くことになる。磁気力の大きさや向きは対象となる物体の磁化率と磁束密度分布に依存した量であるので、磁気力の被積分項の表式において磁束密度の分布に依存する部分のみを取り出し、その項を磁気力場 f_m と定義することにした。以降、磁気力場に関して議論していくことにする。中心軸上では磁場と勾配磁場の径方向成分はゼロになるので(4)式は、

$$\begin{aligned} \vec{f}_m &= \nabla |B|^2 \\ f_{m_z} &= \frac{\partial B_r}{\partial z} B_r + \frac{\partial B_z}{\partial z} B_z \\ f_{m_r} &= \frac{\partial B_r}{\partial r} B_r + \frac{\partial B_z}{\partial r} B_z \end{aligned} \quad (5)$$

となる。更に中心軸上では磁場の径方向成分はゼロになるので、(5)式は以下のように軸方向成分のみとなり、その大きさは磁場の軸方向成分とその勾配の積となる。

$$\begin{aligned} f_{m_z} &= \frac{\partial B_z}{\partial z} B_z \\ f_{m_r} &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

理想的な均一磁気力場とは(5)式の f_{m_z} が空間的に一様で、 f_{m_r} がゼロの状態のことである。

3 最適設計手法

表 1 最適設計計算での設計条件

内層コイルの巻線内径	106mm
コイルの径方向間隔	10mm
コイルの径方向厚み	50mm以下
充填率	60%
通電電流値/臨界電流値	0.8
試料空間内の磁気力場の均一度	
軸方向成分の変動	1.0%以下
径方向成分と軸方向成分の比	2.0%以下
導体	NbTi 超伝導導体
裸径	0.40mm
絶縁被服径	0.45mm
銅比	1.3

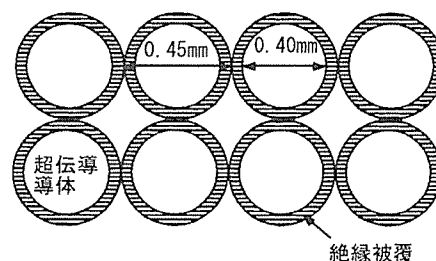


図 2 超伝導コイルの巻線部の断面構造

超伝導マグネットは素粒子加速器、核融合、磁気浮上列車、磁気分離、発電機、電力貯蔵、MRI、NMR 等に用いられてきており、その発生する磁場の要求仕様は様々である。しかしながら、本研究が目指す磁気力場が空間的に均一になるようなものは今までには無かった。それ故、どのようなマグネット形状が均一な磁気力場を発生するのに最も有効であるかは研究されていず、一から研究する必要があった。よって、非線形計画法の一つである拡張ラグランジアン乗数法⁵⁾を用いてどのような配置の超伝導マグネットが最も効率良く空間的に均一で強い磁気力場を発生することが出来るのかの検討を行った。

3.1 最適設計の条件

2 個の同軸に配置したソレノイドコイルを考え、それらは NbTi 超伝導導体で巻線されていると仮定した。その他の設計条件を表 1 に示す。

以上の条件の下で、磁気力場が最大となるようなマグネット形状を非線形計画法の一つである拡張ラグランジアン乗数法を用いて求めた。表 1 の各条件の設定理由を以下に述べる。

3.1.1 内層コイルの巻線内径

均一磁気力場発生用マグネットはタンパク質結晶成長実験に用いられるので、室温ボア内に試料とその温度調節装置を配置する必要がある。そのため、50 mm 以上の室温ボア径が要求されている。径 50 mm の室温ボアから換算すると、最内層コイルの巻線内径は 86 mm 以上でなければならない。タンパク質結晶成長実験のみでなく他の物質の浮上試験等も考慮して、径で 20 mm 余裕を持った 106 mm と設定した。

3.1.2 コイル径方向間隔

コイル間隔内にはコイル外層側の絶縁層、コイル保護用真鍮巻線部、巻枠、コイル内層側の絶縁層の入る空間が必要である。各層の厚みは、1 mm、1.5 mm、3.5 mm、1 mm

であるので、外層コイルと内層コイルの空隙を 3 mm 以上とすると、コイル巻線部での径方向の空隙は 10 mm 以上必要になる。よって、10 mm と設定した。

3.1.3 コイル径方向厚み

コイルは巻線終了後、巻線部内での隙間を無くするためにワックスやエポキシ樹脂等によって含浸されることになる。含浸することにより、巻線部内での電磁力による導体の動きを抑える効果が得られ、クエンチが発生し難いコイルになる。含浸する時には内部まで含浸材が行き渡るように真空容器内で含浸を行うことが一般的である。しかしながらコイルの巻線部の厚みが大きい場合、含浸材が巻線部内部に行き渡らなくなり、期待通りのコイルの特性が得られないことがある。よって、コイルの巻厚みは 50 mm 以下とした。

3.1.4 充填率

コイル巻線部の総断面積に対する導体部分（絶縁被覆は除く）の総面積の比を充填率と呼び、裸径 0.4 mm、絶縁被覆径 0.45 mm の超伝導線を図 2 に示すように整列巻した場合の充填率は、理想的には 62% になる。巻線の乱れ等を考慮して、充填率を 60% に設定した。

3.1.5 通電電流値/臨界電流値

超伝導導体の臨界電流値は温度と磁場が決まれば決定する量であり、超伝導マグネットはそれ以上の電流値で運転することは出来ない。臨界電流値近くまで励磁すると、超伝導マグネットの安定性が低下し、僅かな擾乱でも常伝導状態に轉移しやすくなる。よって、用途に応じて臨界電流値に対して余裕をもった電流値で運転することになる。臨界電流値に対する通電電流値の比を、密巻の超伝導マグネットとして一般的な値である 80% に設定した。

3.1.6 試料空間内の磁気力場の均一度

重力を磁気力で打ち消す場合、理想的には磁気力場の鉛直成分が均一で、それ以外の成分がゼロで無ければならない。しかしながら、有限なサイズの超伝導マグネットで磁気力を発生させる場合には必ず磁気力場の不均一が生じる。タンパク質結晶成長実験で要求される均一度は径 10

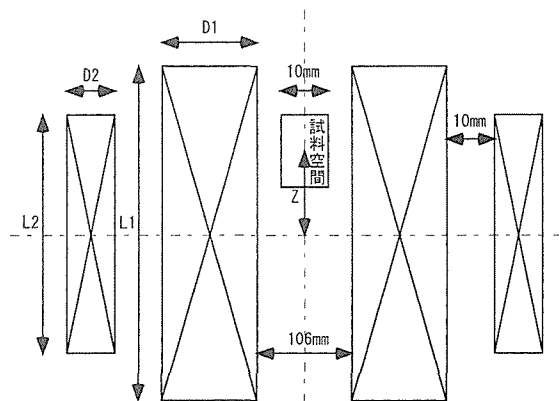


図 3 最適設計計算に用いた設計変数

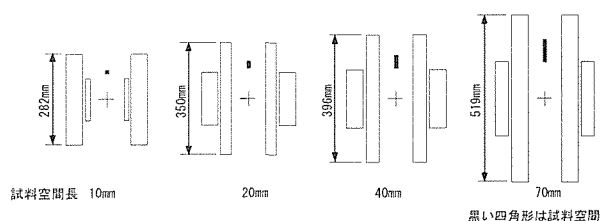


図 4 各試料空間長さの最適設計結果

mm の円筒状の試料空間内で磁気力の軸方向成分の揺らぎが 1% 以内、径方向成分と軸方向成分の比が 2% 以内である。

3.1.7 超伝導導体

現在実用化され広く使われている超伝導導体は合金の NbTi 超伝導導体と金属間化合物の Nb₃Sn 超伝導導体である。前者の臨界磁場は 4.2K で約 10 T であり、発生磁場が 10 T 以下の領域で使用されている。この導体の特徴は合金であるのでひずみ加わっても超伝導特性が大きく劣化しないことにある。後者は、4.2K での臨界磁場が約 20 T 以上と高く、高磁場を必要とする超伝導マグネットに用いられている。しかしながら、金属間化合物であるのでひずみによって超伝導特性が劣化しやすい。よって、比較的小型の曲率が大きな超伝導コイルの場合、巻線後に加熱処理することによって Nb₃Sn 超伝導相を生成させる必要がある。以上の理由から、試作機として取り扱いの簡単な NbTi 超伝導導体を使用することを考えた。銅比は市販品の中で一般的に低い値である 1.3 とした。

最適設計をするに当たり、図 3 に示すようにコイル厚みと長さ及び試料空間位置を設計変数にとった。試料空間の形状は超伝導マグネットと同軸の円筒形とし、径 10 mm、長さを 10 から 70 mm まで変化させて、それぞれの場合で最適設計計算を行った。

3.2 最適設計結果

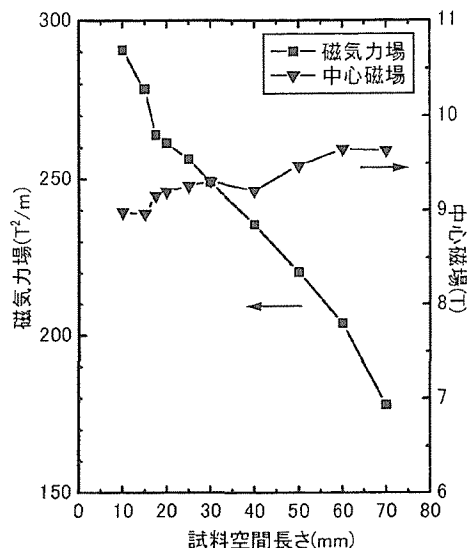


図 5 磁気力場の強度と中心磁場の試料空間長さ依存性

図 4 に試料空間長さ 10、20、40、70 mm での最適設計結果を示す。図中の黒い四角形が試料空間部分である。試料空間長さが 10 mm の場合、内層コイルよりも外層コイルのほうがコイル長さが長い形状になっているが、それ以外の場合では外層コイルより内層コイルのほうが長くなっている。試料空間はいずれの場合でも、内層コイルと外層コイルそれぞれの上端部之间存在している。

また図 5 に試料空間長と最適設計結果での磁気力場の最大値及び中心磁場の関係を示す。図 5 より分かるように得られる磁気力場の大きさは試料空間長さが大きくなるに従い小さくなっており、試料空間長さが約 16 mm の所で磁気力場の大きさが不連続になっている。これは、16 mm 以下のときは内層コイルのほうが外層コイルより短く、16 mm 以上の場合、外層コイルのほうが内層コイルより短くなっていることによって生じた不連続性である。中心磁場は大きく変化することなく 9 T から 9.5 T の範囲を外れていない。その理由として、中心磁場の大きさは使用する導体の臨界磁場に大きく依存しているためであると考えられる。

4 プロトタイプ I マグネットの製作

NbTi 超伝導導体のみを用いて均一磁気力場発生用超伝導マグネットの試作機を製作した。以降、本機のことをプロトタイプ I マグネットと呼ぶことにする。

プロトタイプ I マグネットの磁気力場の均一度に関する仕様は先に行った最適設計計算でのサンプル長さ 20 mm の時と同じとした。それ故、試料空間長さ 20 mm での最適設計結果を基にして詳細設計を行った。その際、中心磁場を 9.2 T から 9.0 T に落とし、その代わりに、通電電流値を 4.5 A 上昇させ、外層コイルの巻厚みを減らした。

プロトタイプ I マグネットの諸元を表 2 に示す。また、

表 2 プロトタイプ I マグネット諸元

	内層コイル	外層コイル
巻線内径 (mm)	106.0	187.9
巻線外径 (mm)	167.2	255.0
巻線長さ (mm)	355.2	156.1
層数	66	72
巻数	53327	25559
線種	NbTi 超伝導体	NbTi 超伝導体
裸線径 (mm)	0.4	0.4
被覆線径 (mm)	0.44	0.44
銅比	1.3	1.3
通電電流値 (A)		30.5
磁場 (T)		9.0
磁気力場 (T ² /m)		240
試料空間内の磁気力場の均一度		
軸方向成分の変動		1.0%以下
径方向成分と軸方向成分の比		2.0%以下

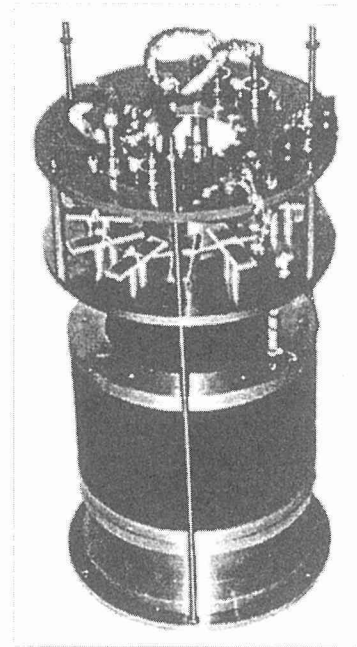


図 7 プロトタイプ I マグネット外観写真

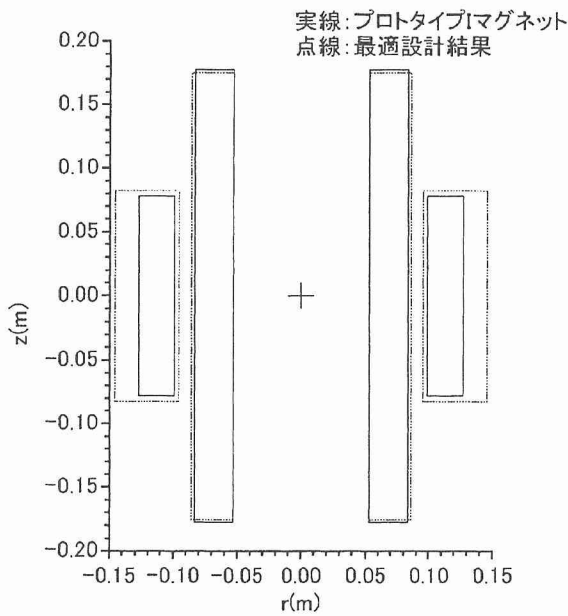


図 6 プロトタイプ I マグネットの断面図

コイルの断面形状を図 6 に最適設計結果と比較できるように示す。外観写真を図 7 に示す。マグネットの上部にはクエンチ保護用のダイオードが配置していることが分かる。

4.1 磁場分布

本マグネットの磁場分布を図 8 に示す。図より分かるように最も大きな磁場が発生するのは内層コイルの最内層赤道面上であり、その大きさは、中心磁場が 9 T の時、9.3 T である。外層コイルでの最大磁場は同様に最内層赤道面上に発生し、その値は 4.2 T である。

4.2 磁気力場分布

本マグネットの中心軸上での磁気力場の分布を図 9 に示

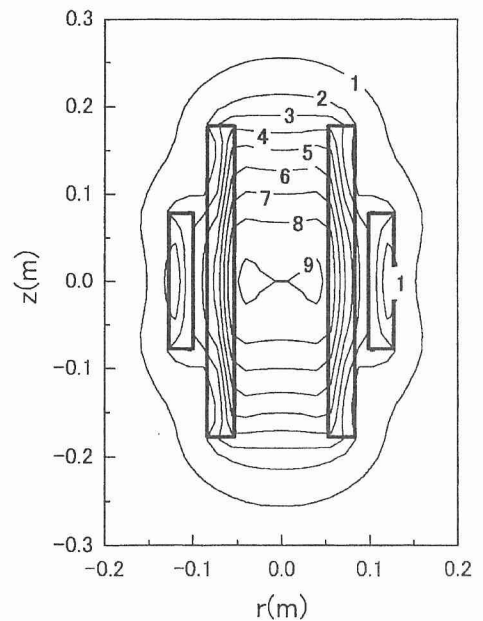


図 8 プロトタイプ I マグネットの磁場分布

す。軸上では磁気力場の均一な領域は、軸方向位置で 90 mm から 150 mm の間にあることが分かる。しかしながら径方向の均一度を考慮に入れると、仕様を満たす試料空間は軸方向位置 90 mm から 110 mm の長さ 20 mm の直径 10 mm の円筒空間だけになる。そのことは、ボア内部の径方向と軸方向の磁気力場の均一度分布を示す図 10 を見ることによって分かる。

磁気力場のベクトル図を図 11 と図 12 に示す。前者はボ

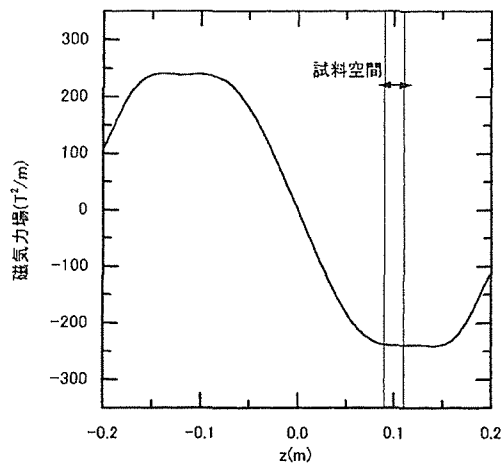


図 9 プロトタイプ I マグネットの軸上磁気力場分布

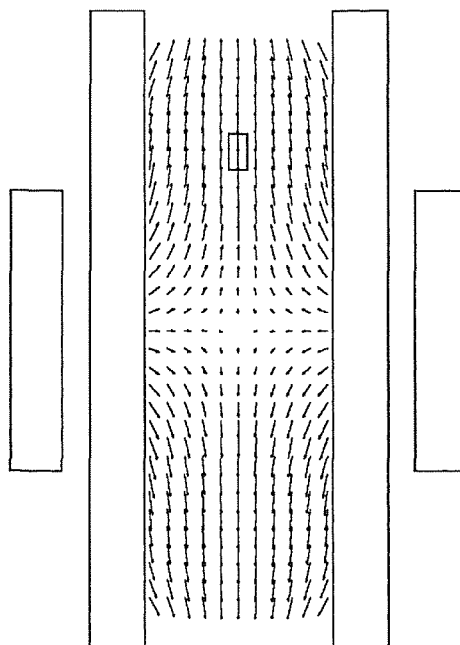


図 11 プロトタイプ I マグネットのボア内磁気力場ベクトル図
ボア内の四角形は試料空間を示す

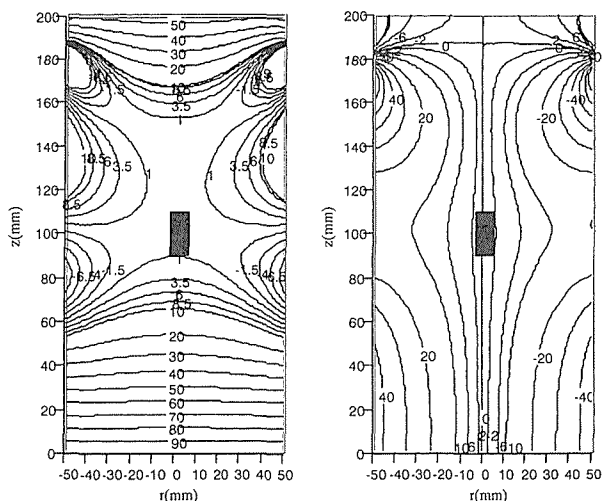


図 10 プロトタイプ I マグネットの磁気力場の均一度
左図が磁気力場の軸方向成分の揺らぎ、右図が磁気力場の径方向成分と軸方向成分の比の分布を示す

ア内の広範囲に関するものであり、後者は試料空間付近に関するものである。両者ともベクトルの方向は反磁性体にかかる力の向きを表すために反転させている。図 12 を見ると反磁性体にかかる磁気力は鉛直上向きに大きさが等しく揃っていることが分かる。

4.3 クエンチ保護回路

プロトタイプ I のインダクタンスは 334 H であり、定格電流 30.5 A を通電した場合の蓄積エネルギーは 155 kJ となる。この蓄積エネルギーは密巻の超伝導マグネットの中では比較的小さいので、内層コイルと外層コイルのそれぞれに 2 個ずつ方向の違うダイオードを並列に接続することにした。ダイオードの常温での電流容量は 300 A であり、オン電圧は約 1 V である。また、マグネットの運転温度である 4 K 付近でのオン電圧は約 5 V である。クエンチ

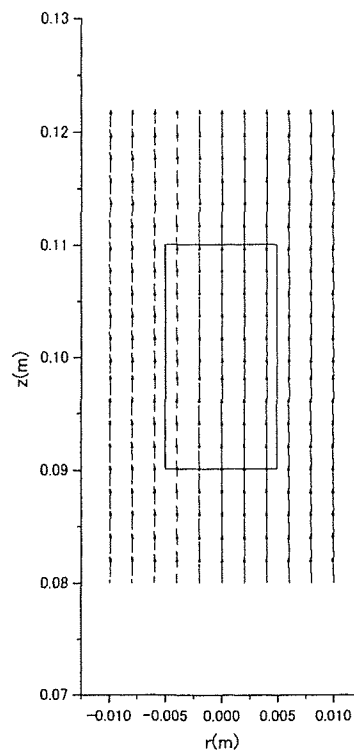


図 12 プロトタイプ I マグネットの試料空間付近の磁気力場ベクトル図
四角形は試料空間を示す

保護回路図を図 13 に示す。

このクエンチ保護回路でのクエンチ解析を行った。解析を簡単にするためにダイオードのオン電圧の温度依存性は

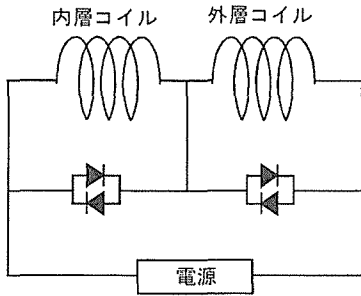


図 13 プロトタイプ I マグネットのクエンチ保護回路

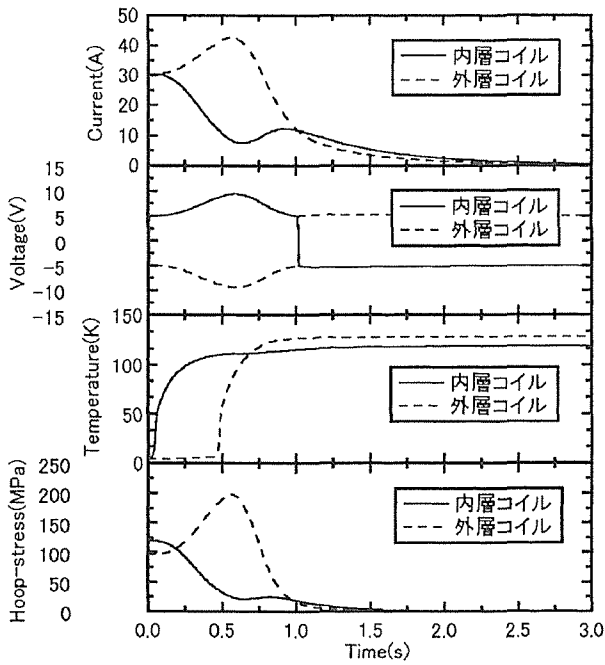


図 14 プロトタイプ I マグネットのクエンチ解析結果
(内層コイルで初期クエンチ発生)
上から各コイルの電流、電圧、温度、周方向応力の変化を示す

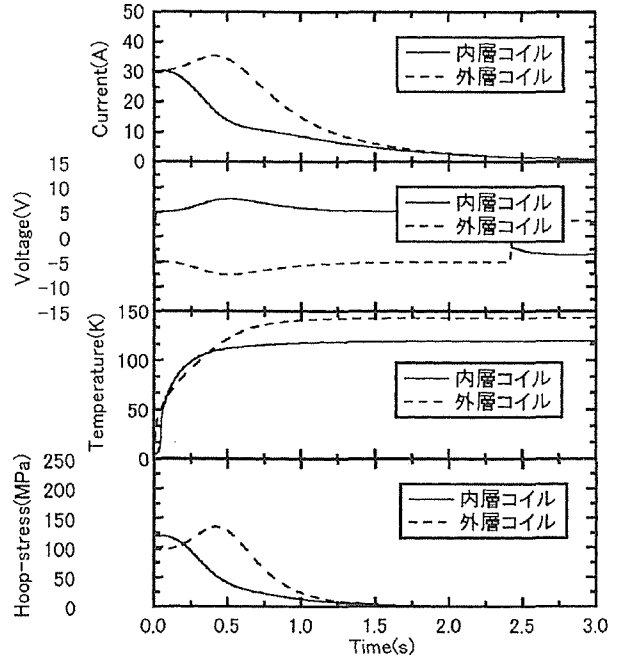


図 15 プロトタイプ I マグネットのクエンチ解析結果
(外層コイルで初期クエンチ発生)
上から各コイルの電流、電圧、温度、周方向応力の変化を示す

無視し、5 V に固定した。図 14 に内層コイルの赤道面最内層でクエンチが生じた場合のクエンチ時の電圧、電流、温度、巻線部にかかる周方向応力を示す。図 15 には外層コイルの赤道面最内層でクエンチを起こした場合の結果を示す。以上の解析結果より、コイル内のクエンチ後の温度は 150 K 以下に抑えられており、焼損することが無いと考えられる。また、巻線部に働く最大の周方向応力も 200 MPa 以下に抑えられている。通常 NbTi 超伝導体の 0.2% 耐力は 300 MPa 以上であるので、巻線部の塑性変形によるマグネットの特性劣化がクエンチによって生じないと考えられる。

4.4 4.2 K 液体ヘリウム中での励磁試験

本マグネットを液体ヘリウムにて浸漬冷却した状態でマ

グネットの励磁試験を行った。最初のクエンチは通電電流 28.625 A (定格電流値の 93.9%) で起き、クエンチを起こしたコイルは内層コイルであった。その後、液体ヘリウムを注液しなおし再度励磁試験を行ったが、30.375 A (定格電流値の 99.6%) でクエンチが起きた。1 回目のクエンチと同様にクエンチを起こしたコイルは内層コイルであった。1 回目より 2 回目の方がクエンチを起こす電流値が上昇したのは、トレーニング効果であると考えられる。以上 2 回のクエンチ時の内層コイルと外層コイルの電圧挙動を図 16 と図 17 に示す。両者を観ると、クエンチ発生直後、内層コイルの発生電圧がプラス側に生じており、最初にクエンチを起こしたコイルは内層コイルであることが分かる。2 回目のクエンチ時のほうが電圧波形の変化が時間的に早くなっているものの、波形の形状は殆ど同様である。このことはクエンチした部位が同じであるか、または近くであると考えられる。2 回目のクエンチ時の電圧波形の時間的な変化が早くなっているのは、クエンチ時の電流値が 1 回目より高いので、その分常伝導層の発生の割合が大きくなっているためであると思われる。

クエンチ解析結果の図 14 と実際のクエンチ時の電圧波形を比較すると、実測値ではクエンチ後約 0.5 秒後に電圧波形に窪みが生じているが、解析結果ではその変化は見られない。この違いが生じた理由としては、解析ではダイオードのオン電圧の温度依存性を無視し 5 V で一定であると仮定しているが、実際には温度依存性が有り、クエンチ

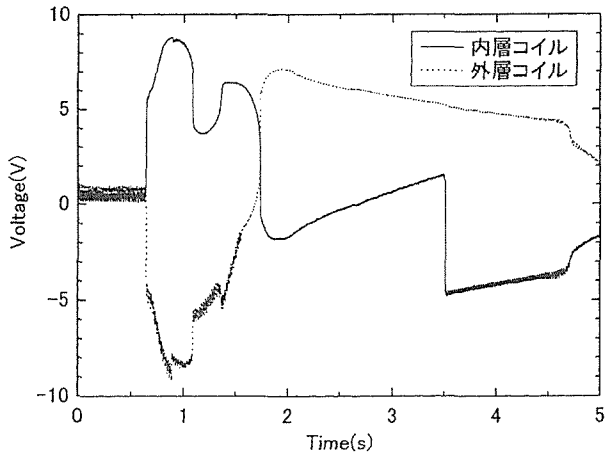


図 16 プロトタイプ I マグネットの液体ヘリウムによる浸漬冷却状態での 1 回目のクエンチ時の電圧挙動 (クエンチ電流は 28.625 A)

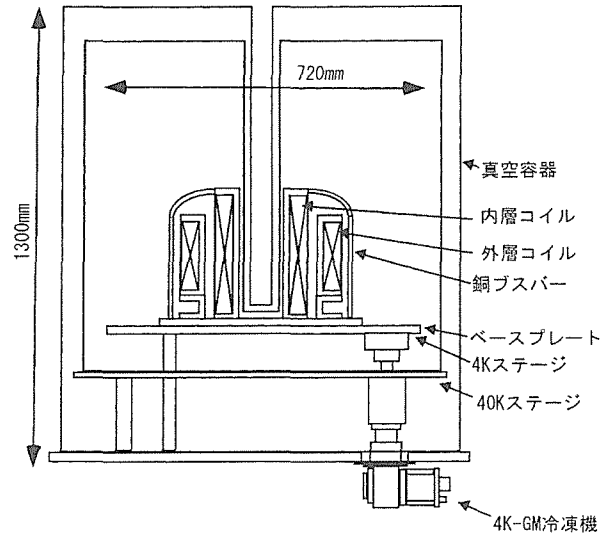


図 18 冷却システムの概略図

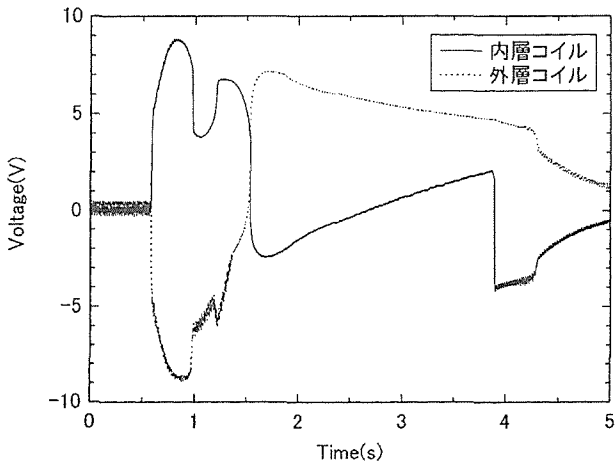


図 17 プロトタイプ I マグネットの液体ヘリウムによる浸漬冷却状態での 2 回目のクエンチ時の電圧挙動 (クエンチ電流は 30.375 A)

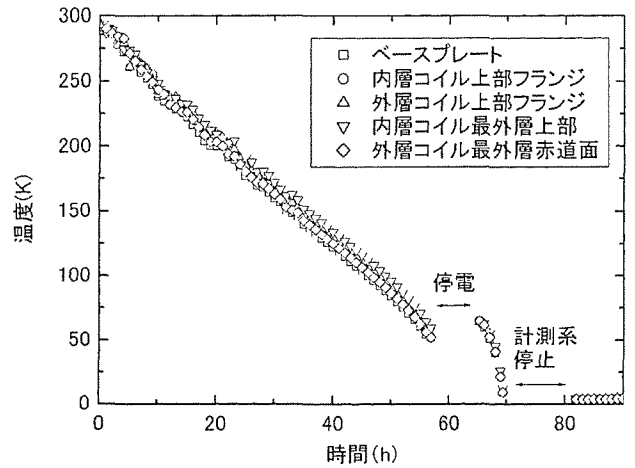


図 19 プロトタイプ I マグネットの伝導冷却型での冷却曲線

中にダイオードの温度が上昇したことによると考えられる。

2 回のクエンチの後、30 A (定格電流値の 98.4%) まで励磁し、そのまま 5 分間電流を保持することによって 30 A までは安定に運転できることを確認した。

4.5 冷凍機伝導冷却型化と励磁試験

液体ヘリウム中での励磁試験の後、冷凍機伝導冷却型マグネットへの改造を行った。この改造によって、マグネットは液体ヘリウム等の寒剤を必要とせず、4K-GM 冷凍機のみにて 4K まで冷却でき、励磁も可能となる。

冷凍機には 4K で 1 W の冷凍能力がある 4K-GM 冷凍機を 2 台使用し、冷凍時間の短縮を計った。冷却システムの模式図を図 18 に示す。冷却システムのサイズがプロト

タイプ I マグネットと比較して大きく、真空容器内に余裕があるのは、本冷却システムがプロトタイプ I マグネット専用ではなく、マグネットの試験用として汎用使用する物であるからである。マグネットは冷凍機の 4K ステージに熱的に接触している無酸素銅のベースプレート上に配置されている。また、マグネット全体で温度差が生じず均等に冷却するために、各コイルの巻棒上部フランジとベースプレートとを無酸素銅のブスバーを通して熱的に接触させ、コイルの上下から冷却できるようにした。更に、コイルの軸方向の温度差を小さくするために、巻棒の内側と巻線部の最外層に銅のテープを貼り付けた。

本冷却システムでの冷却試験結果を図 19 に示す。冷却時に一度停電によりマグネットの温度が上昇しているが、そのロス分を含めても 4K までの冷却時間は約 70 時間である。4K に冷却後、励磁試験を行った。その結果 28.9 A

(定格電流値の 94.8%) で最初のクエンチを起こした。この値は 4.2 K 液体ヘリウム中での最終的なクエンチ電流値 30.375 A (定格電流値の 99.6%) よりも低くなっているが、この原因としては、伝導冷却型への改造時にマグネットに加わった振動等により巻線部内で微小なズレが生じたことが考えられる。その後、更なる励磁試験を行い、クエンチ電流は 29.5 A (定格電流値の 96.7%) まで上昇し、トレーニング効果を示した。29.5 A 以上の通電は行わず、伝導冷却型マグネットとして 28.0 A (定格電流値の 91.8%) で安定に運転できることを確認し、励磁試験を終了した。通電電流 28.0 A の時、中心磁場は 8.26 T であり、試料空間の磁気力場は 200 T²/m である。

4.6 磁気力場分布の測定

プロトタイプ I マグネットの磁気力場を 2 通りの方法で測定した。一つは常磁性体のバナジウム小片にかかる磁気力を測定する方法である。この方法は磁気力を直接測定するものである (以下、直接測定方法と呼ぶ)。バナジウムは金属の中で最も質量磁化率の大きな常磁性体である。もう一つの方法は磁場と勾配磁場を別々に測定し、それらの測定値から間接的に磁気力場を求める方法である (以下、間接測定方法と呼ぶ)。磁場はホール素子で測定し、勾配磁場は直径 10 mm の円筒に 100 回巻線したピックアップコイルをマグネットの中心軸上を移動させ、ピックアップコイルに発生する誘導電圧から測定する。

4.6.1 直接測定方法

直接測定方法での装置の概略図を図 20 に示す。バナジウムにかかる磁気力と重力の合計をロードセルで測定し、その測定結果から重力を差し引くことで磁気力場を求めた。バナジウムの位置は図中に示すマンガニン線の抵抗測定端子をバナジウムと共に移動させ、4 端子法で測定したマンガニン線の抵抗値の大きさから求めた。測定結果を図 21 に示す。この時の、プロトタイプ I マグネットの通電電流値は 23.09 A であり、中心磁場は 6.81 T である。それ以上発生磁場を強くすると、マグネット赤道面から下方でバナジウムに働く鉛直上向きの磁気力が重力よりも大きくなり、ロードセルで過重を計れなくなるからである。図中の点線は磁気力場の計算値である。図より分かるように、磁気力場の分布は計算結果と同じ結果になっている。

4.6.2 間接測定方法

間接測定方法での装置の概略図を図 22 に示す。装置の構成はバナジウムを使用したものとはほぼ同じである。違いは、バナジウムの代わりにホール素子またはピックアップコイルが取り付けられ、ロードセルが取り除かれている点である。

ピックアップコイルに発生する誘導電圧 V は

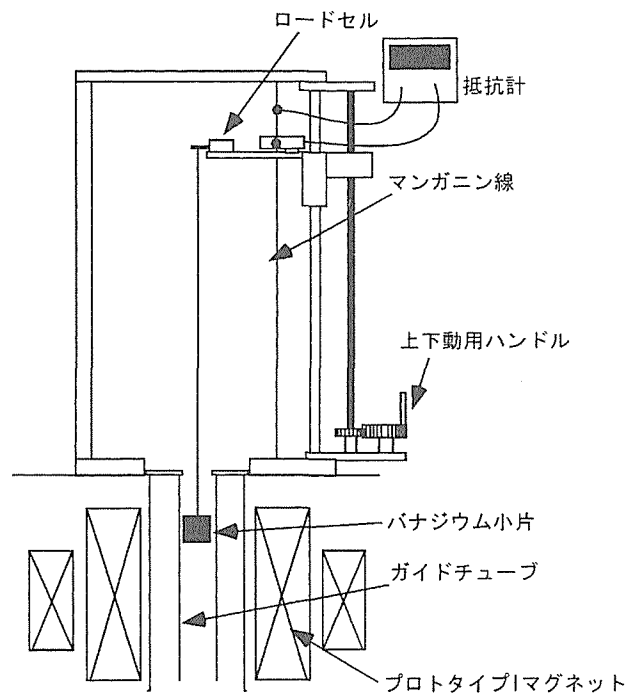


図 20 直接測定方法装置の概略図

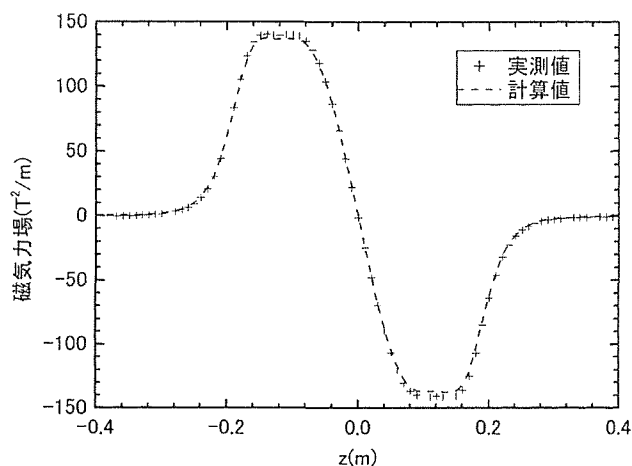


図 21 直接測定方法で測定した磁気力場分布

$$V = SN \frac{\partial B}{\partial t} = SNv \frac{\partial B}{\partial z} \quad (7)$$

となり、ピックアップコイルの誘導電圧と移動速度から勾配磁場 $\partial B / \partial z$ の分布が測定できる。ここで、 S 、 N はピックアップコイルの断面積と巻数であり、 v はピックアップコイルの移動速度である。磁場と勾配磁場の測定結果を図 23、24 に示す。また、それらの磁場と勾配磁場の測定結果を掛け合わせて求めた磁気力場の分布も図 25 に示す。それぞれの図中での点線は計算値である。磁場、勾配磁場、磁気力場の分布はどれも計算結果と一致していることが分かる。

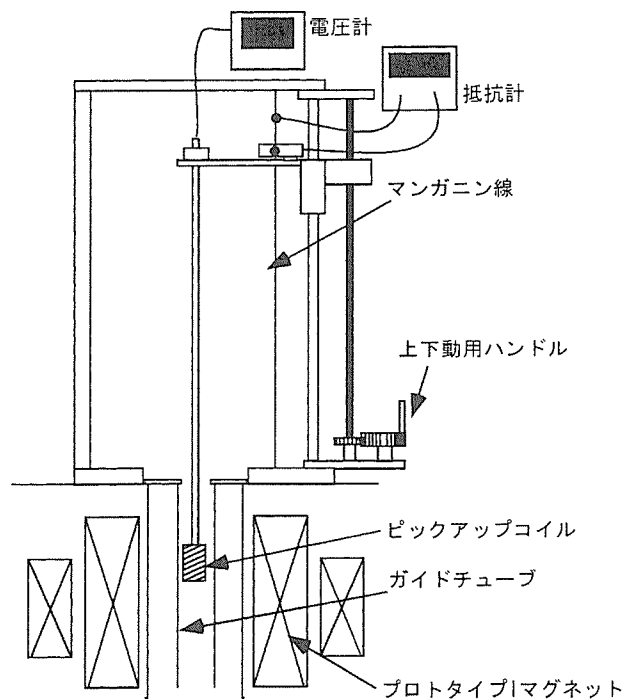


図 22 間接測定方法装置の概略図

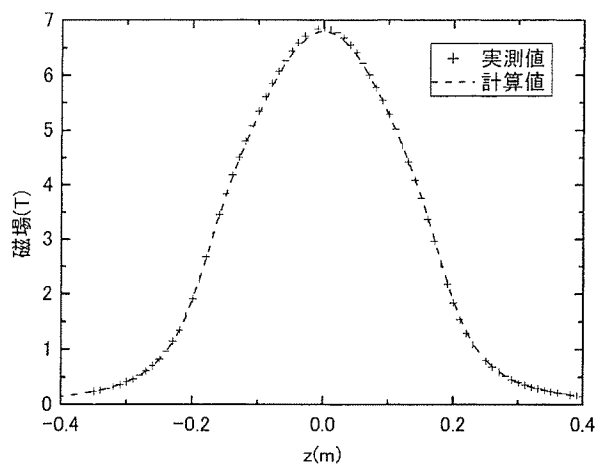


図 23 ホール素子で測定した磁場分布

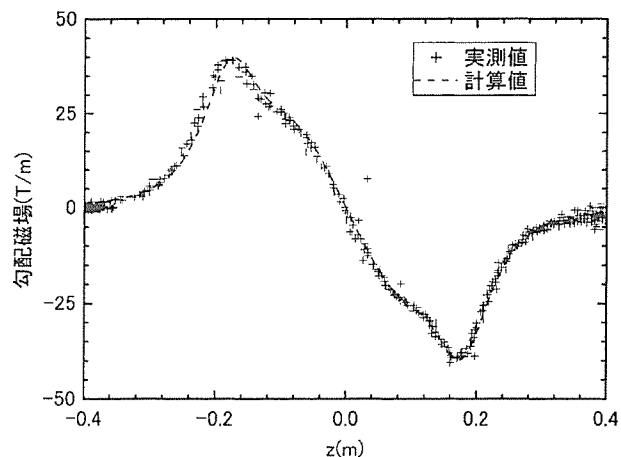


図 24 ピックアップコイルで測定した勾配磁場分布

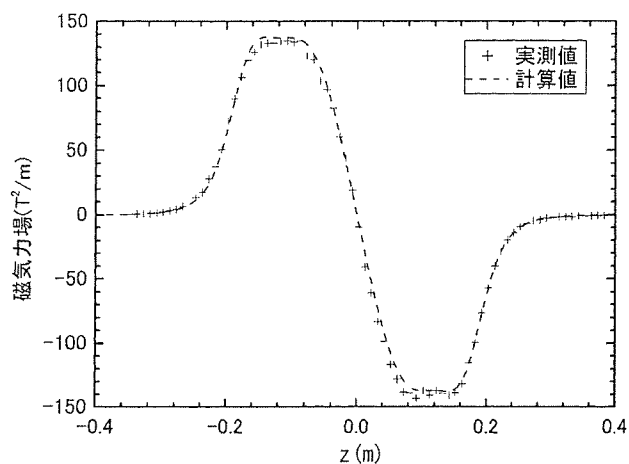


図 25 間接測定方法で測定した磁気力場分布

4.7 小括

プロトタイプ I マグネットは励磁試験、磁場測定の後、専用の伝導冷却型の冷凍システムに組み込み、現在は産業総合技術研究所・関西センター・人間系特別研究体にてタンパク質の結晶成長実験に用いられている。本マグネットを用いて製作したタンパク質結晶での X 線回折の解像度は磁場を利用せずに生成した試料よりも向上することが確認されている⁶⁾。今後、更に強い磁気力場を発生する超伝導マグネットによってタンパク質結晶の品質がより向上し、生体に関する多くのタンパク質の機能解明に繋がると

期待される。

5 まとめ

最適設計手法を用いて空間的な均一度を保ったまま最も強い磁気力場を発生することが出来る超伝導マグネットのコイル形状を求めた。その結果を用いて、実際に均一な磁気力場を発生する超伝導マグネット（プロトタイプ I マグネット）を設計、製作した。プロトタイプ I マグネットは NbTi 超伝導導体で巻線された 2 コイルから構成されており、定格電流値 30.5 A で中心磁場 9 T、磁気力場 240 T²/m を発生できる設計である。

液体ヘリウムにプロトタイプ I マグネットを浸漬冷却して励磁試験を行い、定格電流値の 98.4% まで安定に通電できることを確認した。この時の中心磁場、磁気力場は 8.84 T、230 T²/m である。

その後、液体ヘリウム等の寒剤を必要としない伝導冷却型超伝導マグネットに改造を行った。伝導冷却型マグネットとして励磁試験を行い定格電流値の 96.7% まで励磁で

きることを確認した。

本機は専用の冷却システムに組み込み後、産業総合技術研究所・関西センター・人間系特別研究体にてタンパク質の結晶成長実験に使用されており、磁気力場を利用した低重力環境中で作製したタンパク質結晶では X 線回折の解像度が向上することが確認された。

今後、更に強い磁気力場を発生する超伝導マグネットによってタンパク質結晶の品質がより向上し、生体に関する多くのタンパク質の機能解明に繋がると期待される。

参考文献

- 1) E. Beagnon, R. Tournier, *Nature* 349, 470. (1991)
- 2) M. Motokawa, I. Mogi, M. Tagami, M. Hamai, K. Watanabe and S. Awaji, *Physica B: Condensed Matter*, Volumes 256-258, 2 December 1998, Pages 618-620. (1998)
- 3) E.H. Snel, et al., *Acta Cryst.*, vol. D51, pp. 1099-1102. (1995)
- 4) N.I. Wakayama, et al., *J. Crystal Growth*, vol. 178, pp. 653-656. (1997)
- 5) A. Ishiyama and K. Shimizu, *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 28, No. 1 pp. 919-922, January (1992)
- 6) 安宅光雄, 「極限環境における現象」研究領域シンポジウム講演要旨集, p. 45. (2001)

研究発表

(口頭)

- 1) 均一磁気力発生超伝導マグネットの開発, 木吉 司, 和田 仁, 尾崎 修, 中山博之, 若山信子, 安宅光雄, 低温工学・超電導学会, 1998. 5
- 2) 超伝導マグネット, 木吉司, 平成 10 年度 7 大学大学院合同セミナー, 1998. 8
- 3) 磁気力を利用した仮想的可変重力環境 (2) 気泡の挙動, 若山信子, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田 仁, 日本化学会第 75 秋季年会, 1998. 9
- 4) 均一磁気力発生超伝導マグネットの開発 (2) -冷却・通電試験-, 森田 裕, 木吉 司, 和田 仁, 尾崎 修, 中山博之, 陳 弘範, 低温工学・超電導学会, 1998. 10
- 5) 磁気刺激対象の体積変化に対する最適コイル径の検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 第 34 回日本脳波・筋電図学会学術大会, 1998. 11
- 6) 3次元解析による磁気刺激の局在性の検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 第 2 回新磁気科学シンポジウム, 1998. 11
- 7) タンパク質結晶成長用均一磁気力場発生超伝導マグネットの開発, 森田 裕, 木吉 司, 和田 仁, 尾崎 修, 中山博之, 陳 弘範, 安宅光雄, 若山信子, 第 2 回新磁気科学シンポジウム, 1998. 11
- 8) 磁気力による重力制御と気泡の挙動, 若山信子, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田 仁, 第 2 回新磁気科学シンポジウム, 1998. 11
- 9) 最適磁気刺激の 3次元解析による検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 第 14 回日本生体磁気学会, 1999. 5
- 10) 均一磁気力場発生超伝導マグネットの設計手法, 尾崎 修, 木吉 司, 和田 仁, 森田 裕, 中山博之, 低温工学・超電導学会, 1999. 6
- 11) 均一磁気力発生超伝導マグネットの開発 (3) -磁気力分布測定-, 森田 裕, 木吉 司, 和田 仁, 尾崎 修, 中山博之, 藤平潤一, 低温工学・超電導学会, 1999. 6
- 12) 垂直方向の磁気力を利用した対流制御, 若山信子, J. Qi, 矢部 彰, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田 仁, 日本マイクログラフィティ応用学会第 15 回学術講演会, 1999. 10
- 13) 頭部磁気刺激のバーチャルカソードの検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 玉利陽三, 第 29 回日本脳波・筋電図学会学術大会, 1999. 11
- 14) コンパクトハイブリッドマグネット, 浅野稔久, 小柳 圭, 松本真治, 木吉 司, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1999. 11
- 15) 磁場方向可変超伝導マグネットの開発, 松本真治, 木吉 司, 尾崎修, 小柳 圭, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1999. 11
- 16) コンパクトハイブリッドマグネット用冷凍機冷却超伝導コイルの概念設計, 小柳 圭, 浅野稔久, 松本真治, 木吉 司, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 1999. 11
- 17) 均一磁気力場発生超伝導マグネットの設計手法 (2), 尾崎修, 木吉 司, 松本真治, 和田 仁, 藤平潤一, 小柳 圭, 中山博之, 低温工学・超電導学会, 1999. 11
- 18) リアルモデルを用いた頭部磁気刺激の 3次元解析による検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 玉利陽三, 第 39 回日本エム・イー学会大会, 2000. 5
- 19) 経頭蓋磁気刺激解析, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 玉利陽三, 第 15 回日本生体磁気学会大会, 2000. 5
- 20) 強磁場発生技術の現状, 和田 仁, 木吉 司, 第 47 回応用物理学関係連合講演会, 2000. 3
- 21) ヘリカル型超伝導電磁推進船の基礎研究, 西垣和, Ciwen Sha, 武田 実, Yan Peng, Kuo Zhou, Ahua Yang, 須山 大樹, Qin Jun Qing, Luguang Yan, 木吉 司, 小宮通雄, 湯山道也, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 2000. 5
- 22) 動的光散乱法による高磁場下でのニワトリ卵白リゾチーム結晶成長における分子集合過程の観察, 田中晋平, 安宅光雄, 木吉 司, 日本生物物理学学会, 2000. 9
- 23) 磁場方向可変超伝導マグネットの開発 (2), 松本真治, 尾崎修, 藤平潤一, 小柳 圭, 木吉 司, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 2000. 10
- 24) 酸化物パワーリード評価装置の製作, 藤平潤一, 木吉 司, 松本真治, 尾崎 修, 小柳 圭, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 2000. 11
- 25) 酸化物系金属系ハイブリッドマグネットのクエンチ保護方法, 尾崎 修, 松本真治, 木吉 司, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 2000. 11
- 26) 高温超伝導伝導冷却マグネットの永久電流モード運転, 小柳 圭, 藤平潤一, 福島敬二, 尾崎 修, 松本真治, 木吉 司, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, 2000. 11
- 27) TML でのマグネット開発, 木吉 司, 浅野稔久, 松本真治, 中山博之, 尾崎 修, 小柳 圭, 藤平潤一, 福島敬二, 和田 仁, 第 4 回新磁気科学シンポジウム, 2000. 11
- 28) 3次元解析による磁気刺激コイル形状の検討, 中山博之, 木吉 司, 和田 仁, 湯ノ口万友, 玉利陽三, 第 4 回新磁気科学シンポジウム, 2000. 11
- 29) Superconducting Magnets for Generating Uniform Magnetic Force Field, T. Kiyoshi, O. Ozaki, H. Nakayama, H.-B. Jin, H. Wada, N. Wakayama and M. Ataka, 1998 Applied Superconductivity Conference, 1998.9, Palm Desert, California.
- 30) Research Program on Materials Processing in High Magnetic Fields at Tsukuba Magnet Laboratory, H. Wada, A. Fukuzawa, T. Kiyoshi, H. Ohtsuka and K. Ohara, The 23rd Annual Cocoa Beach Conference & Exposition: An International Conference on Engineering Ceramics and Structures, 1999.1, Cocoa Beach, FL.
- 31) Use of Magnetic Force to Control Convection, N.I.

- Wakayama, J.Qi, T. Kiyoshi, K. Itoh, H. Wada and A. Yabe, The International Symposium on Optical Science Engineering and Instrumentation, 1999. 7, Colorado Convention Center, Denver, Colorado
- 32) Development of Cryocooled Superconducting Magnet Generating Uniform, H. Morita, T. Kiyoshi, H. Wada, O. Ozaki, H. Nakayama, N.I. Wakayama and M. Ataka, INTERMAG 99, 1999.5, Hyundai Hotel, Kyongju.
- 33) Measurements of Uniform Magnetic Force Field Profiles, J. Fujihira, T. Kiyoshi, O. Ozaki, K. Koyanagi, S. Matsumoto, H. Nakayama, H. Wada and H. Morita, 16th International Conference on Magnet Technology, 1999. 9, Ponte Vedra Beach, Florida.
- 34) Compact Hybrid Magnet, T. Asano, K. Koyanagi, S. Matsumoto, T. Kiyoshi and H. Wada, 16th International Conference on Magnet Technology, 1999. 9, Ponte Vedra Beach, Florida.
- 35) Magnet Development Activities at TML/NRIM, T. Kiyoshi, T. Asano, S. Matsumoto, O. Ozaki, K. Koyanagi, H. Nakayama, J. Fujihira and H. Wada, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999. 11, Omiya.
- 36) Magnetic Stimulation to Human Cranium, H. Nakayama, T. Kiyoshi, H. Wada, K. Yunokuchi and Y. Tamari, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999. 11, Omiya.
- 37) Numerical Simulation of Convection in Real Magnets -for Controlling Effective Gravity and Convection-, J.Qi, N.I. Wakayama, T. Kiyoshi, O. Ozaki and H. Wada, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999. 11, Omiya.
- 38) Design Study of Superconducting Magnets to Generate Uniform Magnetic force Fields, O. Ozaki, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, H. Wada, K. Koyanagi, J. Fujihira and H. Nakayama, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999. 11, Omiya.
- 39) NbTi Superconducting Magnet for Uniform Magnetic force Field Generation, J. Fujihira, T. Kiyoshi, O. Ozaki, K. Koyanagi, S. Matsumoto, H. Nakayama, H. Wada and H. Morita, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999. 11, Omiya.
- 40) 7-T Cryocooler-Cooled Superconducting Magnet with a 400-mm Room-Temperature Bore, K. Koyanagi, T. Asano, S. Matsumoto, T. Kiyoshi and H. Wada, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999.11, Omiya.
- 41) Design of Superconducting Magnets for Continuous Change of Field-Direction, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, O. Ozaki, K. Koyanagi and H. Wada, International Workshop on Chemical Physical and Biological Processes under High Magnetic Fields, 1999.11, Omiya.
- 42) Recent Advances in High Field Magnets at TML, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, T. Asano and H. Wada, RHMF 2000, 2000. 7, Port.
- 43) Resistive Insert Magnet for a 37.3 Tesla Hybrid Magnet, T. Asano, K. Koyanagi, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, M. Kosuge, M. Yuyama, A. Sato, H. Wada, M. Hoshino and Y. Dozono, RHMF 2000, 2000.7, Port.
- 44) Design Study of Superconducting Magnets for Uniform and High Magnetic Force Field Generation, O. Ozaki, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, K. Koyanagi, J. Fujihira, H. Nakayama and H. Wada, ASC 2000, 2000. 9, Virginia Beach.
- 45) New Method to Damp Natural Convection and Its Application to Protein Crystal Growth, N.I. Wakayama, J.Qi, C. Chengwe, M. Ataka, T. Kiyoshi, H. Wada and S.X. Lin, 2000 MRS Fall Meeting, 2000. 11, Boston, Massachusetts.
- (誌上)
- 1) 酸化物系金属系ハイブリッドマグネットのクエンチ保護方法, 尾崎 修, 木吉 司, 松本真治, 和田 仁, 電気学会論文誌 B, 121 (2001), 1276.
 - 2) Case Study on Quench Evolution and Passive Protection of High Tc Superconducting Pancake Coil, L.Y. Xiao, T. Kiyoshi, O. Ozaki and H. Wada, Cryogenics, 39 (1999), 293.
 - 3) Superconducting Magnets for Generating Uniform Magnetic Force Field, T. Kiyoshi, O. Ozaki, H. Morita, H. Nakayama, H.-B. Jin, H. Wada, N.I. Wakayama and M. Ataka, IEEE Trans. on Applied Superconductivity, 9 (1999), 362
 - 4) Use of Vertical Magnetization Forces in Materials Processing, N.I. Wakayama, J.Qi, C. Zhong, T. Kiyoshi, K. Itoh and H. Wada, Trans. Materials Research Society of Japan, 25 (2000), 487
 - 5) Electrochemical Measurement of Dissolved Oxygen from Atmosphere in a Highly Homogeneous Magnetic Field, S. Kishioka, A. Yamada, R. Aogaki, T. Kiyoshi, A. Goto and T. Shimizu, Chemistry Letters, (2000), 656
 - 6) Elementary Study on Superconducting Electromagnetic Ships with Helical Insulation Wall, K. Nishigaki, C. Sha, M. Takeda, Y. Peng, K. Zhou, A. Yang, D. Suyama, Q.J. Qing, L.Yan, T. Kiyoshi and H. Wada, Cryogenics, 40 (2000), 353
 - 7) Recent Advances in High-Field Magnets at TML, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, T. Asano and H. Wada, Physica B, 294-295 (2000), 535
 - 8) Resistive Insert Magnet for a 37.3-Tesla Hybrid Magnet, T. Asano, K. Koyanagi, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, M. Kosuge, M. Yuyama, A. Sato, H. Wada, M. Hoshino and Y. Dozono, Physica B, 294-295 (2000), 635
 - 9) Design Study of Superconducting Magnets for Uniform and High Magnetic Force Field Generation, O. Ozaki, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, K. Koyanagi, J. Fujihira, H. Nakayama and H. Wada, IEEE Trans. on Applied Superconductivity, 11 (2001), 2252
 - 10) Control of Vertical Acceleration (Effective Gravity) between Normal and Microgravity, N. I. Wakayama, C. Zhong, T. Kiyoshi, K. Itoh and H. Wada, AIChE Journal, 47 (2001), 2640
- (特許)
- 1) 均一磁気力発生磁石, 木吉 司, 和田 仁, 若山信子, 特願平 10-137220, 1998. 5. 19 ;

過飽和歪エネルギーをトリガーとした低摩擦真空材料の創製に関する研究

総合研究

極高真空場ステーション

土佐正弘、笠原 章、後藤真宏

極限場研究センター

吉原一紘

平成 11 年～平成 12 年度

要 約

表面偏析現象の利用により自己組織形成する六方晶窒化ホウ素混合銅薄膜の過飽和歪エネルギーを解析・制御することによって低摩擦真空材料、および、超高密度磁気記録メディア材料のための表面改質技術の確立をめざし、高周波マグネトロンコスパッタ蒸着法により最適低摩擦特性が得られる条件を確定するとともに、偏析六方晶窒化ホウ素 (h-BN) 混合膜を薄片上に作製し、その薄片の湾曲度から混合層の内部応力を求めることによってその形成メカニズムをエネルギーダイアグラムから説明するとともに、さらに、雰囲気圧力を変えて荷重を変えながら摩擦特性を測定できる摩擦評価装置を用いて偏析 h-BN 混合薄膜の超高真空中低荷重下における摩擦特性を in-situ で観察し、真空雰囲気低摩擦化および低荷重下低摩擦表面改質被膜としての性能を実証することができた。

1 緒 言

表面偏析する六方晶窒化ホウ素膜 (h-BN) は、基板面に垂直方向に c 結晶軸が配向する多層構造層に形成されやすい^{1,2,3)} ために BN の六角網面状 c 面間の結合力が a 軸方向に比べ格段に小さく劈開が起こりやすくなる。このために基板に対して水平に力が働くと六角網面状の BN 原子層が容易に滑るため摩擦力は小さくなる。そこで、高周波マグネトロンコスパッタ蒸着法により励起した過飽和歪エネルギーを利用して自己組織化機構を発現させ、これにより形成される偏析 h-BN 混合銅薄膜を全体配列制御により材料表面の低摩擦被覆膜として表面改質技術への応用をはかるべくその形成メカニズムを解明し、さらに、自己組織化利用表面改質層の低摩擦特性のメカニズムを解明するとともに、低摩擦真空駆動系材料、および、超高密度磁気記録ディスクメディア材料としての諸性能を検討することにより、低摩擦化表面改質技術として確立することを試みた。

2 方 法

SUS304 ステンレス鋼板 (膜厚 1 mm の板および 20 μ m 箔の各基板) を混合膜被覆基板として用い、純銅ターゲットディスク表面に h-BN 焼結体片を乗せたもの (ディスク配置面積で約 20%) をアルゴンイオンで同時にスパッタエッチングすることにより、基板上に h-BN/Cu 混合膜を

蒸着し、これを試料とした。このように作製した試料表面の組成分布および表面モフォロジーは、走査型オージェ電子分光分析器 (最小分析径 15 nm 以下) を用いて観察し、試料の湾曲による変位と膜厚を光学顕微鏡および表面段差計によりそれぞれ測定し、発生した内部応力を Stony の式⁴⁾より求めた。また、試料表面上に異なる表面自由エネルギー成分を持つ H₂O ならびに CH₂I₂ 溶液を滴下し、その接触角の値から、Young, Dupre, Fowlers⁵⁾ の式を用いて、表面自由エネルギーの分散成分と双極子相互作用成分をそれぞれ算出した。さらに、大気圧雰囲気から超高真空までの広い圧力雰囲気下での摩擦係数 μ は、当研究所で試作した超高真空表面ナノ摩擦力評価装置^{6,7)}を用いて in-situ で測定を行った。

3 実験結果

3.1 最適偏析 h-BN 混合銅膜厚および低摩擦表面モフォロジーの観察

h-BN 片を配置した銅ターゲットを用いて高周波マグネトロン励起プラズマにより同時スパッタリングプロセスにより共蒸着時間を変えて異なる膜厚となる偏析 h-BN 混合銅膜を SUS304 ステンレス鋼基板上に作製した。図 1 に成膜時間の異なる試料の表面形態の 2 次電子像の観察結果を示す。成膜開始 5 分後に約 60 nm 径の微小粒状構造体が表

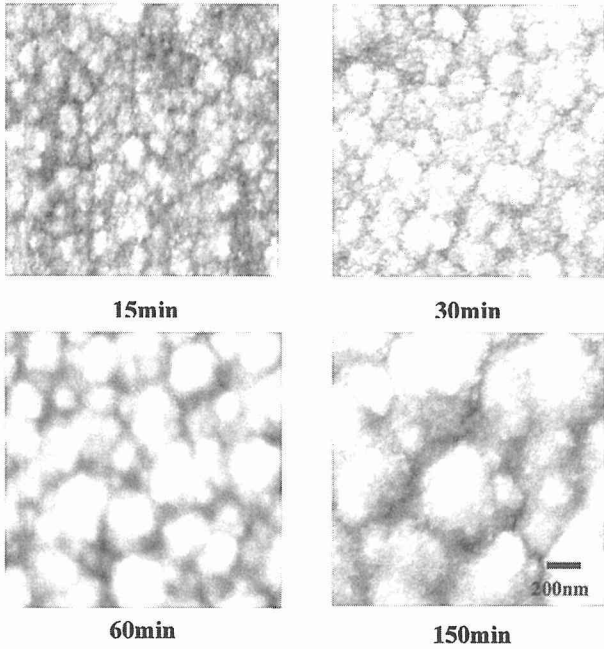


図 1 成膜時間の異なる試料の表面形態の二次電子像

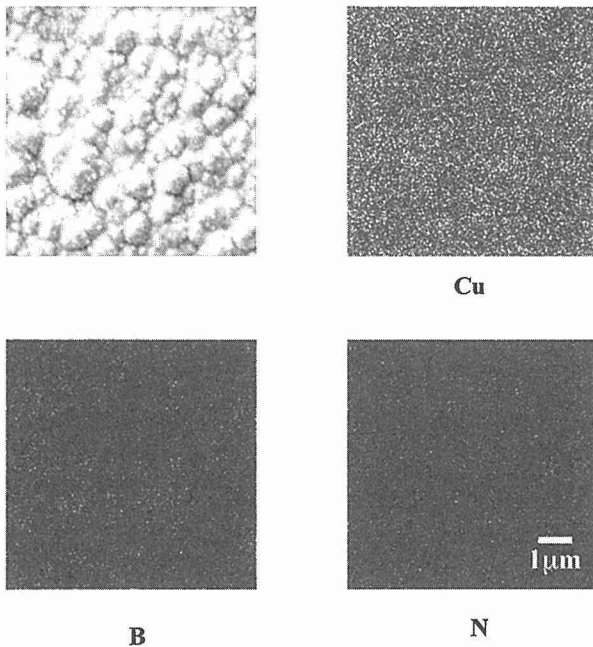


図 2 150分成膜後の表面形態とCu, B, Nの各元素分布

面に多数形成されており、成膜時間が長くなるにつれ30分後に約100nm径、150分後に約430nm径に成長していくことがわかる。図2に150分後の元素分布を示す。Cu、B、Nの各元素ともに15nm径の分解能以下に膜表面に均一に分布していることから、作製膜にはCu、h-BNが均一に混合しているわかる。図3に基板の成膜時間による温度変化を示す。基板温度は成膜時間とともに60分後には約430Kまで上昇し、その後平衡となる。基板温度が低

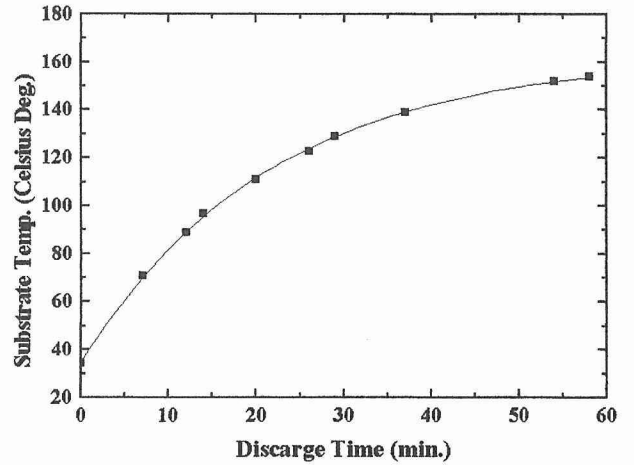


図 3 基板の成膜時間による温度変化

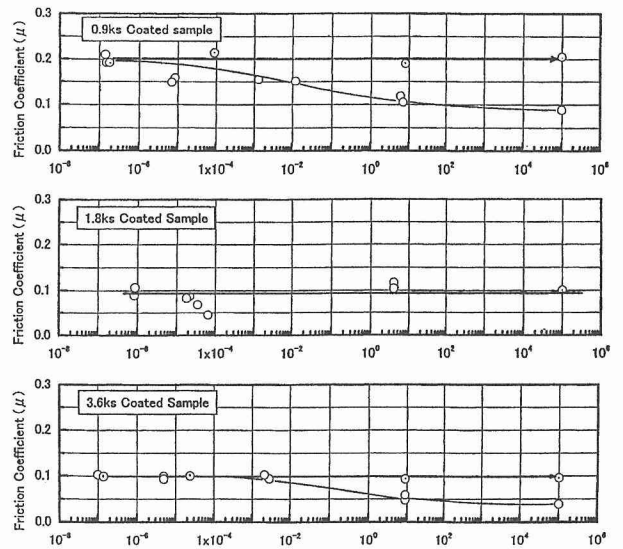


図 4 作製試料の摩擦係数の雰囲気真空圧力依存性

い初期の状態では、CuとBNが基板に堆積した後、急冷されるために微小なナノサイズの粒状島構造が形成され、その後、基板温度の上昇に伴いこれらの粒子の合体が促進され成長していくものと考えられる。試料の摩擦測定の結果を図4に示す。大気圧から徐々に雰囲気圧力を下げながら観察していったところ、1.8ksで作製した被膜が 10^{-6} Pa以下まではほとんど変動なしに0.1の摩擦係数を示し、それ以上長い蒸着時間でも、また、それ以下の短い時間でも作製した被膜では、摩擦係数が雰囲気圧力が低下するにつれ増大することが示された。これは成膜時間とともに平滑表面のまま混合膜が厚みを増していくのではなく、成膜時間とともに基板温度の上昇や膜の応力の緩和促進によって微細な島構造の成長など表面のモフォロジーが変化していくことが観察され、これが、大気圧から超高真空域の広い雰囲気圧領域における摩擦変動に影響を及ぼしているものと

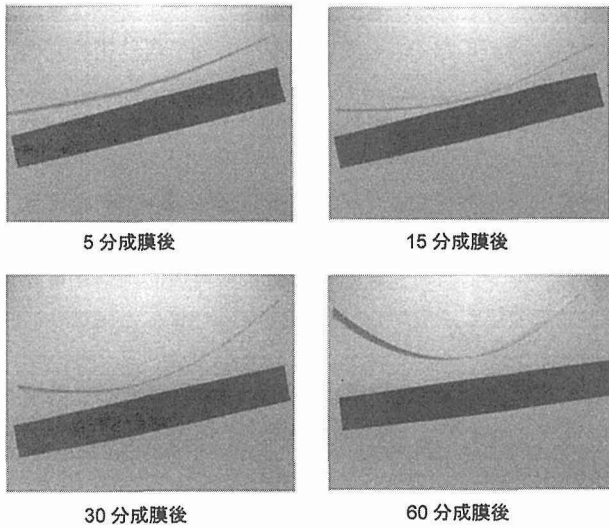


図 5 混合膜が被覆された箔試料の湾曲現象

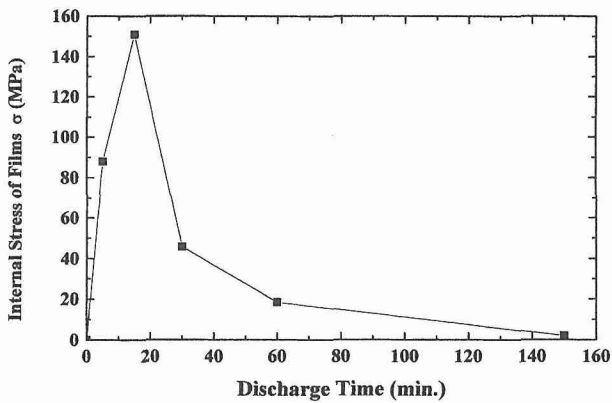


図 6 膜中に発生した内部応力の成膜時間変化

考えられる。

3.2 h-BN 混合銅薄膜からの h-BN の低温偏析のメカニズムの解明

混合膜が被覆されたステンレス鋼箔試料は図5に示すように、膜中に発生した内部圧縮応力のために大きく鋼基板側へ湾曲した。図6に膜の内部応力と成膜時間の関係を示す。成膜時間とともにひずみエネルギーが蓄積されていき、30分後には約150 Mpaの最大の圧縮応力となり基板温度上昇による粒子構造成長により緩和されていくことがわかる。図7に表面エネルギーの分散成分と双極子相互作用成分の成膜時間による変化を示す。双極子成分は内部歪みエネルギーの変動に近い動きを示すが、一方、分散成分は粒子サイズなど表面のモフォロジーに関して変動していることがわかる。図8に示すように表面偏析のエネルギーダイアグラムを用いて h-BN の低温偏析促進のメカニズムを検討した。通常の BN 蒸着プロセスでは、h-BN 蒸着層は結晶面がアトランダムに形成されるため、歪みエネ

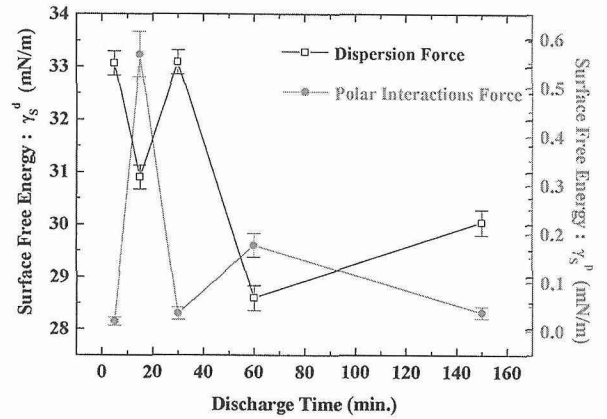


図 7 表面エネルギーの分散成分と双極子相互作用成分の成膜時間による変化

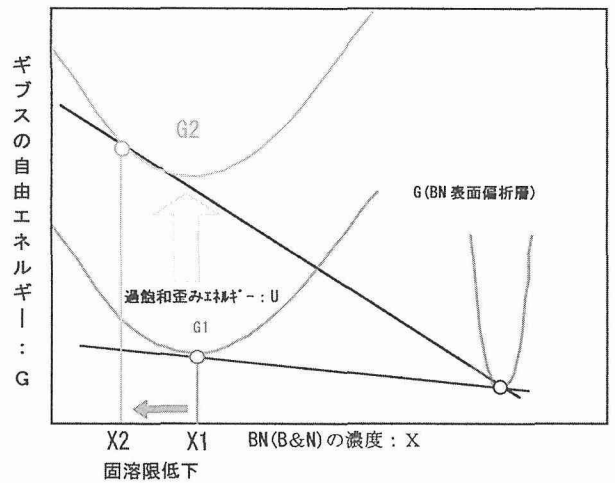


図 8 混合膜における h-BN 偏析の駆動力：過飽和歪みエネルギー

ルギーもそれほど大きくならないが、スパッタリングプラズマ蒸着という非平衡プロセスを用いることにより、Cu 蒸着膜中に過飽和に B および N を強制過飽和固溶させることによって Cu の格子歪みが大幅に増大し、このよう膜内に増大した歪みエネルギーが、室温に近い低温で表面偏析現象を起こすドライビングフォースとして h-BN がその結晶 c 面が基板に平行になるよう混合膜内に創製されるものと考えられる。すなわち、自由エネルギーダイアグラムにおいて B と N の自由エネルギーに対して過飽和強制固溶により生じた歪みエネルギーが付加されることにより B と N の Cu 膜中の固溶限界がさらに低下し、その結果、60 K 程度の温度上昇でも BN 偏析が促進されるとともに、さらに、微小な島状の粒子構造体が形成し成長していったものと考えられる。

3.3 表面改質層として h-BN 混合銅薄膜の摩擦性能評価

混合膜表面の諸条件下での摩擦特性を評価するために、

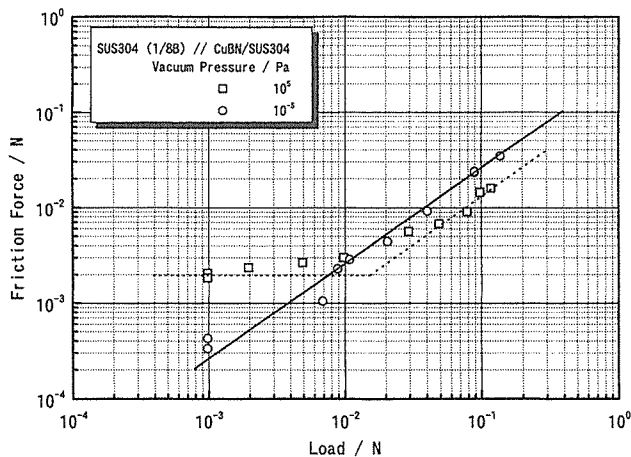


図 9 作製試料の摩擦係数の印可加重による変動

1013 hPa の大気圧から 10^{-6} Pa 台以下の超高真空圧までわたる可変圧力雰囲気領域において摩擦力測定をサブ N から cN ~ mN レベルまでの印可荷重下で in-situ で行える摩擦力評価システムを用いた。その結果を図 9 に示す。混合膜は、雰囲気真空圧力を低下させて場合にも、ほぼ 0.1 以下と安定した低摩擦係数が示され、また、cN レベルの低荷重下においても h-BN 焼結体の摩擦係数 ($\mu \sim 0.2$) とほぼ同等もしくはやや高い程度 ($\mu \sim 0.3$) となり、さらに、超高真空中においては h-BN 焼結体の摩擦係数が上昇していくのとは異なり、低摩擦係数を mN レベル以下の超低加重下でも維持できることが示された。以上のように作製した混合膜は雰囲気環境や荷重にかかわらず優れたマイクロトライボロジー特性を有するといえ、したがって、先進表面改質層として低ガス放出性の低摩擦真空駆動系材料、および、ナノギャップ摩擦接触式の超高密度磁気記録メディア材料等への応用が期待される。

4 考 察

本研究において、自己組織形成する共蒸着六方晶窒化ホウ素偏析 (h-BN) 混合銅薄膜の過飽和歪エネルギーの全体配列制御によって低摩擦真空材料のための表面改質技術の確立するとともに最低摩擦が得られる形成条件・機構を見出すことができた。特に、偏析 h-BN 混合層の内部歪エネルギーを評価することにより形成機構をエネルギーダイヤグラムから示すとともに、さらに、雰囲気圧力と荷重を変えながら摩擦特性を測定できる試作器を用いて偏析 h-BN 混合薄膜の超低荷重下および超高真空中における摩擦特性を in-situ で実測し、低摩擦化表面改質技術としての性能を実証できた点で当初計画していた目的はほぼ達成できた。また、共蒸着混合膜の偏析による自己組織化は第 I 期で見出すことができ、膜の低摩擦特性も優れたものになる可能性が示されたため、さらに、第 II 期では、形成の最適条件の決定とエネルギーダイヤグラムによる形成機構

の解明を行うことができ、したがって、目標設定は適切であったと考えられる。さらに、偏析制御を自己組織化の観点から捉えて過飽和歪みエネルギーの増大により励起して低摩擦共蒸着 h-BN 偏析銅膜を創製した報告例はこれまでなく、新しい材料創製プロセスを見出し、さらに、その駆動力をエネルギーダイヤグラムから示すことができた点で材料物性の分野においても高く評価されている。さらに、本研究成果である自己組織化による材料構造制御プロセスは、従来の単なる低摩擦材料の組み合わせ系と異なり、摩擦特性を支配する微構造をナノレベルから制御できる革新的材料開発手法であり、省エネ化や省力化など高性能マイクロトライボロジー材料開発分野への波及効果は大きいものがある。

5 結 言

低摩擦真空駆動材料や超高密度磁気記録メディア材料のための表面改質技術の確立をめざし、コ・スパッタ蒸着法を用いて低摩擦特性が得られる自己組織化偏析 h-BN 混合銅被膜作製の最適条件を確定するとともに、h-BN 混合膜を薄片上に作製し、その薄片の湾曲度から混合層の内部応力を求めることによってその形成メカニズムをエネルギーダイヤグラムから説明するとともに、さらに、雰囲気圧力を変えて荷重を変えながら摩擦特性を測定できる摩擦評価装置を用いて偏析 h-BN 混合薄膜の超高真空中低荷重下における摩擦特性を in-situ で観察し、真空雰囲気低摩擦および低荷重下低摩擦表面改質被膜としての性能を実証できた。

参考文献

- 1) 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 第 33 巻, p. 520, (1990)
- 2) M. Tosa and K. Yoshihara: Vacuum, p. 1873, (1990)
- 3) 土佐正弘, 板倉明子, 吉原一紘, 日本金属学会報, 第 30 巻, p. 775, (1993)
- 4) G.G. Stony, Proc. R. Soc. London Ser., A82 (1909) 172
- 5) 北崎寧昭, 畑 敏雄, 日本接着協会誌, 8 (1972) 131
- 6) 土佐正弘, 笠原 章, 金 龍成, 吉原一紘, 表面科学, 第 21 巻, p. 434, (2000)
- 7) 笠原 章, 金 龍成, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 第 43 巻, p. 986 (2000)

研究発表

(口頭)

- 1) 真空中における低荷重下での摩擦計測評価, 土佐正弘, 笠原章, 吉原一紘, 日本材料科学会講演大会, 11. 5.
- 2) Surface Modification of Vacuum Chamber with Boron Nitride Segregation, M. Tosa, A. Itakura, M. Yoshitake, Y.S. Kim and K. Yoshihara, VASSCAA1, Tokyo, Sept. 1999.
- 3) Surface Cleanness of Substrates Transported by XHV Integrated Process, M. Tosa, K.S. Lee, Y.S. Kim, A. Kasahara and K. Yoshihara, VASSCAA1, Tokyo, Sept. 1999.

- 4) Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride Synthesized from the Mixture of Cu/B/N Film by Surface Segregation Phenomena, K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, VASSCAA1, Tokyo, Sept. 1999.
 - 5) Hexagonal Boron Nitride Film Substrate for Fabrication of Nanostructures, K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, VASSCAA1, Tokyo, Sept. 1999.
 - 6) Friction Measurement of Vacuum materials, A. Kasahara, M. Tosa, Y.S. Kim and K. Yoshihara, VASSCAA1, Tokyo, Sept. 1999.
 - 7) Friction Evaluation and Development of Vacuum Materials for Tribological System, M. Tosa, A. Kasahara Y.S. Kim and K. Yoshihara, American Vacuum Society 46th International Symposium, Seattle, Oct. 1999.
 - 8) 六方晶窒化ホウ素の表面偏析の促進, 日本真空協会, 金 龍成, 土佐正弘, 笠原 章, 吉原一紘, 11, 11.
 - 9) 真空中における摩擦力測定, 笠原 章, 金 龍成, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本真空協会, 11, 11.
 - 10) 表面偏析のイオン照射による影響, 土佐正弘, 三石和貴, 福田芳雄, 笠原 章, 古屋一夫, 吉原一紘, 日本真空協会, 11, 11.
 - 11) ステンレス鋼の真空摩擦特性の向上, 土佐正弘, 金 龍成, 笠原 章, 吉原一紘, 日本金属学会, 11, 11.
 - 12) 真空摩擦特性に及ぼすステンレス鋼の表面性, 笠原 章, 土佐正弘, 金 龍成, 吉原一紘, 日本表面科学会, 11, 12.
 - 13) Micro Friction Force measurement of Thin Films Prepared by Co-sputtering Deposition technology, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, 1999 MRS fall meeting, Boston, Nov. 1999.
 - 14) Super clean Substrate Transport by Extreme High Vacuum Integrated Process with Levitation Transport Systems, M. Tosa, K.S. Lee, A. Kasahara and K. Yoshihara, 6th European Vacuum Conference, IPNL, Lyon, Dec. 1999
 - 15) Surface Analysis and Properties of the Surface Segregated Hexagonal Boron Nitride Layer on Cu/B/N Thin Film, Y.S. Kim, M. Tosa, K.S. Lee, A. Kasahara and K. Yoshihara, 5th International Symposium on Advanced Physical fields, NRIM, Tsukuba, March 2000
 - 16) The properties of hexagonal Boron Nitride Layer Synthesized by surface segregation, K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, 5th International Symposium on Advanced Physical fields, NRIM, Tsukuba, March 2000
 - 17) Measurement of Friction Force in a High Vacuum, 5th International Symposium on Advanced Physical fields, A. Kasahara, Y.S. Kim, M. Tosa, and K. Yoshihara, NRIM, Tsukuba, March 2000
 - 18) Super Clean Transport with Levitation Transfer Systems Installed in Extreme High Vacuum Integrated Process, M. Tosa, Y.S. Kim, K.S. Lee, A. Kasahara and K. Yoshihara, 5th International Symposium on Advanced Physical fields, NRIM, Tsukuba, March 2000
 - 19) Fabrication of Monolayer Thin Film for Advanced Substrate, M. Tosa, Y.S. Kim, A. Kasahara and K. Yoshihara, 5th International Symposium on Advanced Physical fields, NRIM, Tsukuba, March 2000
 - 20) 真空摩擦特性に及ぼすステンレス鋼の表面性, 笠原 章, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本材料科学会, 12, 5.
 - 21) RSM 利用材料暴露実験の試料提案, 土佐正弘, 国際宇宙ステーションロシアサービスモジュール利用材料実験ワークショップ, 12, 7.
 - 22) Friction Force Measurement of type 304 Stainless Steel in a High Vacuum, A. Kasahara, M. Tosa, M. Goto and K. Yoshihara, American Vacuum Society 47th International Symposium, Boston, Oct. 2000
 - 23) Surface Cleanness of Substrates Transported with Levitation Transfer System Installed in an Extreme High vacuum Integrated system, M. Tosa, A. Kasahara, M. Goto and K. Yoshihara, American Vacuum Society 47th International Symposium, Boston, Oct. 2000
 - 24) 六方晶窒化ホウ素偏析道薄膜の表面構造と表面自由エネルギーの測定, 後藤真宏, 笠原 章, 土佐正弘, 吉原一紘, 日本真空協会, 12, 10.
 - 25) 真空用摺動材料の表面あらさとその摩擦力, 笠原 章, 後藤真宏, 土佐正弘, 吉原一紘, 第 41 回真空に関する連合講演大会, 日本真空協会, 12, 10.
 - 26) 窒化ホウ素表面偏析の TEM による構造変化の観察, 土佐正弘, 笠原 章, 後藤真宏, 吉原一紘, 第 41 回真空に関する連合講演大会, 日本真空協会, 12, 10.
- (誌上)
- 1) 真空材料の摩擦特性, 笠原 章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 42 (1999) 447.
 - 2) 六方晶窒化ホウ素の表面偏析の促進, 金 龍成, 笠原 章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 43 (2000) 243.
 - 3) 真空中における摩擦力の測定, 笠原 章, 金 龍成, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 43 (2000) 411.
 - 4) 高真空領域における摩擦力の測定, 笠原 章, 金 龍成, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 43 (2000) 986.
 - 5) ステンレス鋼の真空摩擦特性に及ぼす表面処理の効果, 土佐正弘, 笠原 章, 吉原一紘, 表面科学, 21 (2000) 434
 - 6) 超高真空中における摩擦特性の評価, 土佐正弘, 笠原 章, 吉原一紘, 月刊トライボロジー, 156 巻, 8 号, 2000 年, 50 頁.
 - 7) RSM 利用材料暴露実験の試料提案, 土佐正弘, 国際宇宙ステーションロシアサービスモジュール利用材料実験ワークショップ報告集, 2000 年, 117 頁
 - 8) 六方晶窒化ホウ素・銅混合薄膜の特性制御の試み, 後藤真宏, 笠原 章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 44 (2001) 139.
 - 9) 高真空摺動用ステンレス鋼の最適表面粗さ, 後藤真宏, 笠原章, 土佐正弘, 吉原一紘, 真空, 44 (2001) 139.
 - 10) 窒化ホウ素表面偏析の透過型電子顕微鏡による構造変化の観察, 土佐正弘, 三石和貴, 福田芳雄, 後藤真宏, 笠原 章, 古屋一夫, 吉原一紘, 真空, 44 (2001) 378.
 - 11) Surface Cleanness of Substrates Transported by XHV Integrated Process, M. Tosa, K.S. Lee, Y.S. Kim, A. Kasahara and K. Yoshihara, Applied Surface Science, 169 (2001) 689.
 - 12) Mechanical Properties of Hexagonal Boron Nitride Synthesized From the Mixture of Cu/B/N Film by Surface Segregation Phenomena, K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, Applied Surface Science, 169 (2001) 420
 - 13) Hexagonal Boron Nitride Film Substrate for Fabrication of Nanostructures, K.S. Lee, Y.S. Kim, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, Applied Surface Science, 167 (2001) 415.
 - 14) Surface Segregation of hexagonal Boron Nitride and its Surface Properties, Y.S. Kim, K.S. Lee, J. Lee, M. Tosa, A. Kasahara and K. Yoshihara, J. Vac. Sci. Technol., A19 (2001) 1013.
 - 15) Super clean Substrate Transport by Extreme High Vacuum Integrated Process with Levitation Transport

- Systems, M. Tosa, K.S. Lee, A. Kasahara and K. Yoshihara, Vacuum 60 (2001) 167
- 16) Characteristics of Thin Films of Hexagonal Boron Nitride Mixed with Copper Controlled by a Magnetron Co-sputtering deposition Technique, M. Goto, A. Kasahara, M. Tosa, T. Kimura and K. Yoshihara, Applied Surface Science, 7279 (2001)1.
- (特許)
- 1) 表面が改質された真空材料とその表面改質方法, 笠原章, 後藤真宏, 土佐正弘, 吉原一紘, 特願許第 3010214 号, 11. 12. 10.
 - 2) 真空用摺動材料の表面処理方法およびその表面処理方法による真空摺動, 笠原章, 後藤真宏, 土佐正弘, 吉原一紘, 13. 3. 出願
 - 3) 表面エネルギー制御による低摩擦化コーティング法, 後藤真宏, 笠原章, 土佐正弘, 吉原一紘, 13. 9. 出願

極高真空環境の創製による超伝導 LDOS プローブの開発

重点基礎研究

極高真空場ステーション

藤田大介、石毛桂子、大木泰造

第1研究グループ

羽多野毅、高野義彦、有澤俊一

平成12年度

要 約

量子力学的効果を発現する極微構造体の電子状態、とりわけ低次元フェルミ面を可視化するための新しい走査プローブ顕微鏡の概念を構築し、その実現のための基盤となる要素技術の開発を行った。極微構造体、即ちナノメートルスケールの構造体は一般に2次元性や1次元性の顕著な低次元物質である。このような低次元物質が発揮する特異な機能や物性は、極微領域における局所状態密度 (Local Density of States : LDOS) を精密にプローブすることにより理解と解明が実現される。このような極微領域 LDOS を実空間において精密に計測し、数学的処理を付加することにより k 空間において低次元フェルミ面を可視化するための双空間局所状態密度プローブを提案した。この LDOS プローブは走査トンネル顕微鏡 (STM) のプローブである探針のフェルミ準位近傍における局所状態密度を最適化することにより実現可能である。さらに、対象物の LDOS は探針 LDOS とのコンボリューションであることから、フェルミ準位近傍において LDOS が顕著な極大を示す超伝導物質のプローブ化を目指した。また、超伝導現象を引き起こす極低温環境で探針表面の清浄性を維持する必要性から、極高真空環境が必要不可欠であり、様々な極限環境実現のための技術開発を行った。高感度の LDOS プローブ手法の確立により、原子構造とフェルミ面形状の同時可視化が実現され、低次元物性解明が促進されるものと期待される。

1 緒 言

近年、極高真空環境に代表される超清浄環境を用いて低次元構造を有する人工極微構造体の創製に関する研究が活発に行われ、様々な新規効果を有する機能性量子素子への応用が試みられている。このような低次元物質の有する量子機能は、ナノスケールでの電子状態、即ち局所状態密度 (Local Density of States : LDOS) に強く依存している。固体表面の局所状態密度をナノメートルスケールにおいて観測可能な計測手法は、走査トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy : STM) がほぼ唯一の手法である。STM により効率的に対象の LDOS を可視化するためには、プローブである STM 探針のフェルミ準位近傍における局所状態密度を明らかにし、可能であれば、制御・最適化することが重要である。また、計測される STM 像は対象の LDOS とプローブの LDOS とのコンボリューションであることから、プローブの LDOS が鋭い極大ピークをフェルミ準位近傍において示すように制御することができれば、計測される STM 像に対して、試料の

LDOS を敏感に表現させることが可能になる。フェルミ準位近傍において LDOS が顕著な極大を示す物質群としては、超伝導物質は遷移点以下でこれを満足する。また、超伝導現象を引き起こす極低温環境で探針表面の清浄性を維持する必要性から、極高真空環境が必要不可欠である。本研究の目的は極高真空・極低温環境の創製と状態密度を制御した STM プローブ、特に超伝導物質による STM プローブを開発することにより高感度の局所状態密度プローブ手法を確立するための要素技術を開発することである。本手法の確立により、原子構造とフェルミ面形状の同時可視化が可能となり、低次元機能物質の物性解明に寄与するものと考えられる。

2 理論的背景

2.1 トンネル電流と状態密度の関係

STM によるナノスケールの計測において、探針 LDOS と対象となる試料の LDOS とが測定結果 (トンネル電流) に対して如何なる形式で表現されるかを理論的に考察して

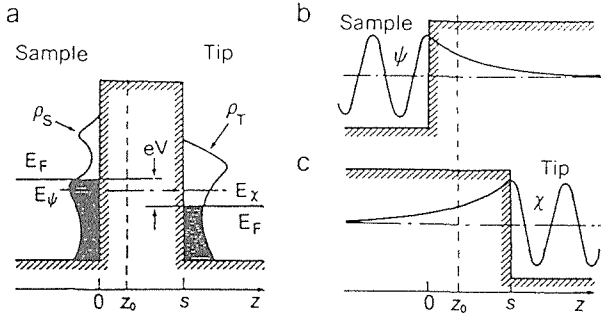


図 1 MIM トンネル接合における Bardeen による理論的アプローチを示す模式図。a に示すような結合系の Schrodinger 方程式を解く代わりに、b と c に示す 2 個の副系に分離し、Fermi の黄金律を用いてトンネル電流を導く

みる。このような金属/絶縁体/金属トンネル (MIM) 接合を理解する上で最も広く用いられている理論手法は Bardeen により開発された時間依存摂動的アプローチであり、その模式図を図 1 に示す [1]。Bardeen はまず系を 2 個のサブシステムに分離し、各系の電子状態を定常状態の Schrödinger 方程式を解くことにより得た。トンネル現象により電子の移送するレートは時間に依存する摂動論により計算でき、電子の移送振幅、即ちトンネル行列要素 M は分割面 (separation surface) における 2 個のサブシステムの表面波動関数の重なりにより決定される。換言すれば、トンネル行列要素 M は 2 個のサブシステム間の $z = z_0$ の分割面における面積分により決定される。

$$M = -\frac{\eta}{2m} \int_{z=z_0} \left(\chi^* \frac{\partial \phi}{\partial z} - \phi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS \quad (1)$$

ここで χ および ϕ は 2 個のサブシステムにおける電子の波動関数であり、電子の移送レートは Fermi の黄金律により求められる。即ち、エネルギー準位 E_ϕ にある波動関数 ϕ の電子がエネルギー準位 E_χ の状態 χ へトンネルする確率 w は以下のように表現される。

$$W = \frac{2\pi}{\eta} |M|^2 \delta(E_\phi - E_\chi) \quad (2)$$

実際に計測されるべきトンネル電流 I はすべての状態にわたって総和をとることにより得られる。有限温度下ではサブシステムの電子は Fermi 分布関数に従うが、熱的揺らぎ $k_B T$ が計測のエネルギー分解能より小さければステップ関数により近似できることを考慮すると、バイアス電圧 V における全トンネル電流は以下の様に表現される。

$$I = \frac{4\pi e}{\eta} \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (3)$$

ここで $\rho_S(E)$ と $\rho_T(E)$ は各々 2 つのサブシステム (sample と Tip) における状態密度である。トンネル行列要素 M は事象の時間範囲内においてはほぼ一定と見なせることから、トンネル電流 I は下記のように 2 個の電極の

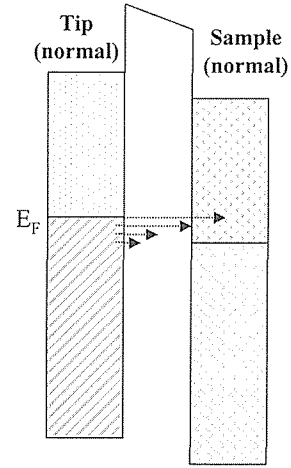


図 2 サンプル側に正バイアスをかけた場合の探針 LDOS からサンプル LDOS へのトンネル過程の模式図 (探針・試料ともに金属の場合)

状態密度の畳み込み (convolution) により表現できる。

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (4)$$

ここで重要なことは計測結果であるトンネル電流に対して、探針の状態密度と計測対象 (試料) の状態密度が同じ重みで寄与していることである。即ち、計測結果から試料の状態密度のみを抽出するためには探針の状態密度の知識を十分に得ていることが必要である。探針の状態密度がどのように STM 計測に影響を及ぼすかを次に考察してみる。試料に対して正のバイアスを印加した場合の、探針 LDOS と試料の LDOS との関係を図 1 に模式的に示した。探針及び試料ともに金属状態である場合、電流はバイアスにほぼ比例し、 $I-V$ 曲線は原点に対してほぼ対称な線形関係になる。とくに、探針金属が貴金属などに代表されるような電子状態が自由電子的、即ち s 波動的である場合、状態密度はステップ関数的になり、トンネルコンダクタンスは以下のように表現できる。

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(E_F - eV) \quad (5)$$

即ち、トンネル電流の微分表示であるトンネルコンダクタンスは試料の局所状態密度に比例する。一方、探針物質が超伝導物質である場合、超伝導遷移温度以下では、電子はクーパー対を形成し、Bose-Einstein 凝縮を起こすために、局所状態密度は図 3 に示すように非常に鋭いインパルス応答関数的になる。その結果、つまり、バイアス電圧に相当するエネルギー準位の試料の局所状態密度を選択的に抽出可能な STM 計測が可能となる。本研究の主眼は超伝導物質による STM 探針の作製を試み、探針としての可能性を探ることである。

2.2 双空間 STM

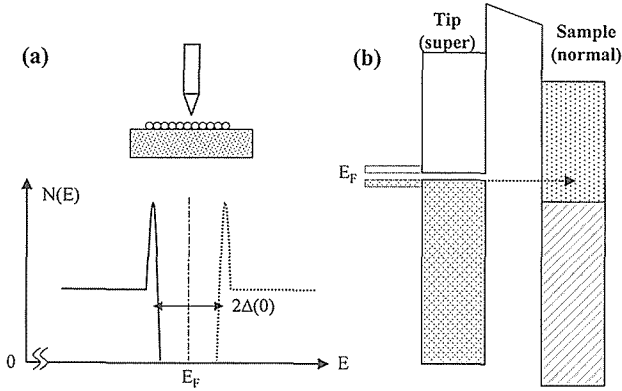


図 3 a: 探針が超伝導状態の場合の局所状態密度. b: サンプル側に正バイアスをかけた場合の探針 LDOS からサンプル LDOS へのトンネル過程の模式図 (探針が超伝導、試料が金属の場合)

本研究において表面局所状態密度を STM により実空間において高感度に計測することにより、実空間における局所状態密度や電子状態 (トンネル分光) に関する情報が得られるのみならず、数学的変換処理を付加することにより、表面電子構造に関する k 空間における情報を得ることができる。これは、実空間像が 2 次元もしくは 1 次元表面電子波の重ね合わせ (量子力学的干渉) により生じた定在波であれば、そのフーリエ変換された像は 2 次元波数空間 (k 空間) のイメージとなることを利用している。電子状態の特徴的指標であるバンド構造や表面ブリルアンゾーンは k 空間における電子状態を表現したものである。すなわち、STM による実空間計測と数学的処理 (フーリエ変換と逆フーリエ変換) を組み合わせることにより、実空間と k 空間の両方の情報を得ることができる。このような STM の用法を k 空間 STM (k -space STM) もしくは双空間 STM (Dual-space STM) と呼んでいる [2]。従来、表面のバンド構造や 2 次元フェルミ面は角度分解紫外光電子分光 (Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; ARUPS) により計測されてきた。この手法では、プローブであるフォトンビームを絞ることが困難であるため、マクロな領域の平均的情報として計測されてきた。一方、STM はナノメートルスケールの実空間像を容易に得ることが可能である。すなわち、 k 空間 STM により、ナノメートルスケールの領域における電子状態を探索するプローブを得ることが可能となる。

次に双空間 STM を実現するための必要条件を考察する。基本的には対象は 2 次元系もしくは 1 次元系の自由電子が表面ナノ構造内と伝搬し、その結果として、電子波の干渉効果により局所状態密度に生じる変調構造 (波動的には定在波) が物理的実在でなければならない。表面散乱ポテンシャルの周囲において 2 次元電子波の形成する表面局所状態密度の変調構造 ($dN/dE(E, x) = n(k_{\parallel}, x)$) は、

下記のように表現できる。

$$n(k_{\parallel}, x) = n_0(1 - J_0(2k_{\parallel}x)) \quad (6)$$

ここで、 x は散乱ポテンシャル中心からの距離、 k_{\parallel} は 2 次元波数、 n_0 は LDOS の平均値、 J_0 はゼロ次のベッセル関数である。このような波の干渉効果が明瞭に観測されるためには電子波が比較的長い距離を非弾性散乱されることなく伝搬できることが必要である。即ち、コヒーレンス長が十分に長いことが重要である。コヒーレンス長 l は、位相コヒーレンスを失う特性時間 τ とフェルミ速度 v_F により、 $l = \tau v_F$ として定義できる。不確定性原理より $\Delta E \Delta t \approx \hbar/2\pi$ であり、かつエネルギー E は $(\hbar/2\pi) 2k_F^2/2m$ であるから、

$$\tau \approx \frac{\hbar^2 k_F}{m \Delta E} \approx \frac{\hbar^2 k_F}{m \Delta k_F} \quad (7)$$

ここで $\tau \approx l$ と仮定すると、 $l \approx \hbar^2 k_F / \Delta k_F$ である。フェルミ分布関数を微分することにより、 $\Delta E \approx 3.5 k_B T$ であるから、

$$l \approx \frac{\hbar^2 k_F}{\Delta k_F} = \frac{\hbar^2 k_F}{3.5 m k_B T} \quad (8)$$

即ち、温度を低くするほどコヒーレンス長は長くなる。ちなみに金表面の場合、室温ではコヒーレンス長は約 5 nm であるのに対し、30 K では約 50 nm に達する。従って、電子波の干渉効果を反映した局所状態密度を可視化するためにはコヒーレンス長が計測すべきナノ領域に対して十分に大きくなるような温度領域まで冷却することが必要となる。

3 実験方法

本研究では、局所状態密度制御された探針により対象の局所状態密度を高分解能で計測可能な STM プローブを世界に先駆けて実現するための基盤となる技術開発を行い、低次元機能物質の電子構造解明へ応用を試みる。そのために、① 極限環境創製技術の開発及び STM 計測システムの高精度化、② 低次元表面構造の創製、③ 状態密度制御探針の開発、及び④ STM 局所状態密度計測への応用、の 4 つの要素技術の開発、材料創製及び計測実験をおこなった。極限環境創製技術の開発としては、極高真空環境を創製するための低ガス放出性材料開発に代表される材料創製技術の開発とテクニカルに到達真空度を向上させる要素技術の開発をおこなう。低ガス放出材料としては、低温磁場環境や電子分光系で使用可能な非磁性かつ低ガス吸着特性及び低 2 次電子放出特性の新規材料の開発を試みる。とくに超高真空中熱処理により自己修復性のある安定被膜作製手法として、表面析出現象を利用する。従来からの炭素固溶ニッケル合金の表面析出過程の研究蓄積を基盤として、非磁性ニッケル系合金の探索と材料創製をおこなう。STM 計測システムの高精度化のためには、多面的雑音低減技術、即ち、外部からの振動を除去するための除振機構の導入、音声による雑音を低減するためのシステム防音機構の導入、及び外部電気系統からの雑音混入を低減するための

高効率システム電源の導入、を試みた。対象となる低次元表面構造としては、2次元自由電子的表面状態と準周期的2次元超格子ポテンシャル構造を有するAu(111)再構成表面に着目し、極高真空環境において原子レベルで清浄な表面を創製する。局所状態密度の制御された探針の材料としては、遷移金属的電子状態を有するW、自由電子的な電子状態を有するAg、Au、金属超伝導物質であるNb、Nb₃Sn、さらに新規に登場したMgB₂や酸化物系超伝導物質であるBSCCOなどに着目し、様々な手法によるSTM探針化を試みた。創製された探針のSTMとしての特性を試験し、低温における電子波干渉効果によるAu(111)表面の変調LDOS構造の計測をおこなった。

4 実験結果及び考察

4.1 極限環境の創製と計測システム高度化

LDOSプローブの実現のためには、低温環境と極高真空環境の実現が必要条件である。極高真空創製技術に関しては、ガス放出速度のより小さな材料及び残留気体分子の吸着確率の小さな材料表面の創製という材料開発の面と排気システムの効率向上・圧力計測システムの高感度化などの真空工学的技術開発が重要である。材料開発の面では、新たに自己修復型表面安定化機構を有する低ガス放出性の材料を開発した。この材料はCu-Ni合金(コンスタンタン合金)に対して炭素を固溶させた合金である。これは超高真空中における固溶した炭素の高配向性表面析出現象を応用した材料であるが、表面析出現象を利用した極高真空用低ガス放出性材料として、従来、我々のグループより報告されてきた高配向性6方晶BN析出ステンレス材料[3]や高配向性グラファイト析出ニッケル[4]と同様の作製原理に基づく。超高真空中において400°C以上に加熱保持することにより、炭素原子が表面に偏析し、さらに3次元的に成長する。これを表面析出現象と呼んでいるが、下地の面方位に関係なく、最安定面であるグラファイト基底面(basal plane)が表面を被覆するように配向する。従来、当グループでは純ニッケルに炭素を固溶させたNi-C合金において同様の機能があることを報告してきた。しかし、強磁性体であるニッケルを主体とした材料は、容易に磁化してしまうため、電子分光などの低速電子を扱う超高真空用材料としては適さない欠点があった。今回、我々のグループが開発した銅-ニッケル-炭素合金は非磁性の銅-ニッケル合金組成を利用しており、完全非磁性である。また、析出するグラファイトは金属表面と比較して非常に安定であり、特に基底面上では、室温においてほとんど残留気体分子ガスは吸着しない特性がある。図4にグラファイトの析出した部分と清浄金属部分のオージェスペクトル及び大気暴露前後の炭素被覆領域のオージェスペクトルを示す。炭素被覆により表面が安定化され、大気暴露によっても大気中の酸素及び水分子などの活性な気体分子の吸着が起きていない

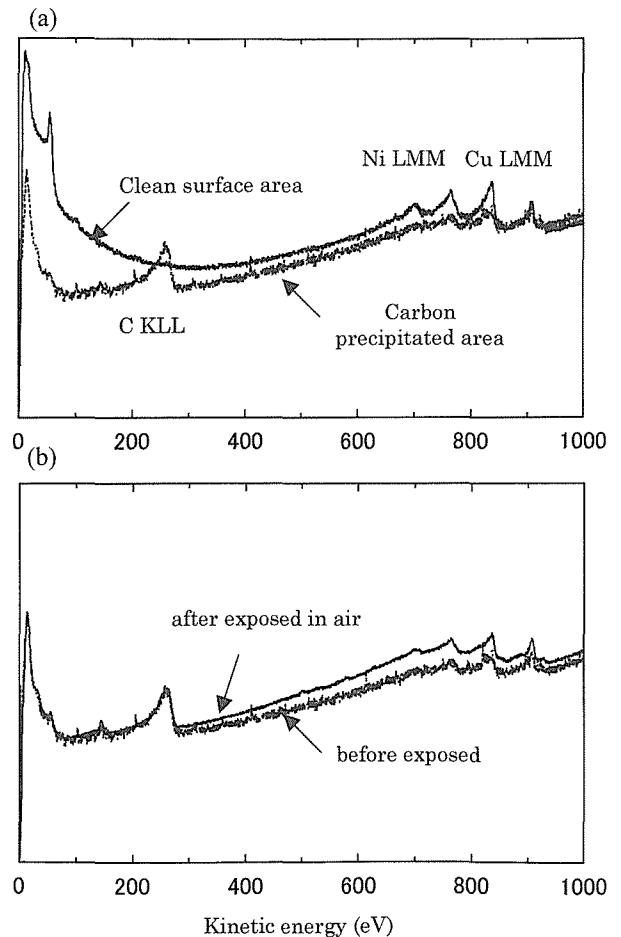


図4 (a) 超高真空中にて600°C加熱前後のC固溶Cu-Ni合金のオージェスペクトル (b) 大気暴露前後の600°C加熱処理C固溶Cu-Ni合金のオージェスペクトル

ことがわかる。また、炭素被覆により2次電子放出量が大幅に低減されていることがわかる。このような2次電子低減作用は電子分光器としての応用を考えた場合、直接的に迷走電子の低減につながり、計測システムの高感度化にとって有用な作用である。

次に、既存の超高真空低温STM装置において、金属探針及び清浄表面の創製・維持には、極高真空環境は必要不可欠である。この観点から、極高真空(10^{-12} Torr台)を既存超高真空装置においても実現可能な真空要素技術の開発を行った。具体的には、温度分布の均一性に配慮したシステムの長時間ベーキング、チタン昇華フィラメントの徹底した脱ガス処理、及び極高真空測定可能な真空ゲージシステムの導入である。これらを既存超高真空STM装置に適用することにより、液体ヘリウム冷却時において従来の到達圧力(3×10^{-11} Torr)から極高真空領域(9×10^{-12} Torr)に到達することに成功した。さらに今後、真空ポンプの排気速度容量を増大させる技術開発により、さらに低い圧力領域を得ることが可能である。

また、STM探針の完全な超伝導状態を長時間維持する

ためには、極低温が必要であり、既存の低温 STM 装置の冷却下限温度低下への技術的改良措置を行った。現行のシステムでは、液体ヘリウムのクライオスタットにより 12 K の到達温度が得られていたが、クライオスタット内の圧力を低減させるポンピングシステムの導入により、従来下限である 12 K よりさらに低い 8.7 K を達成することに成功した。このような温度領域は超伝導状態を十分に達成するには十分とはいえないが、これは既存の装置を部分的に改良することに限定した処理のためである。今後、クライオスタットのタンクおよびシールドを複層化するなどの抜本的改良措置を施すことにより、4 K 以下の温度を目指す予定である。

既存の STM 装置は低温 UHV 装置であり、ヘッドに物性解析のために光ファイバー検出システムを装備している。STM ヘッド部分は液体ヘリウムクライオスタットの下にバネにより懸垂されることにより除振される構造であった。このような設計は比較的外部からの擾乱に対して影響を受けやすいため、原子分解能を日常的に得ることは容易ではない。考えられる外部からの擾乱としては、外部からの振動や電気的雑音と考えられる。STM 計測システムの高精度化のためには、短期間で実現可能な対策を施した。まず、単純なバネ懸垂除振機構に Sm-Co 磁石を挿入し、ヘッドの Cu ブロックに発生する Eddy 電流を利用した振動ダンピングシステムを設計・導入した。さらに床面からの振動導入を低減するために、空気バネ式の除振台を新たに設計し、システム全体を除振台上に設置することにした。外部からの振動は音声や対流による空気伝搬により影響を及ぼすことから、システム全体を防音するスクリーン機構を設計・導入した。さらに、外部電気系統からの雑音混入を低減するため、安定した 100 V 50 Hz 交流波形を合成する高効率システム電源 (2 kW) の導入を行った。これらの雑音除去対策は、基本的に短期間で既存 STM 装置の高度化をはかるために可能なものをほぼすべて試みたものであり、これにより HOPG や Si (111) 表面の原子分解能計測が可能になった。しかしながら、抜本的な対策は堅牢かつコンパクトな STM ヘッドを設計・開発することであり、今後、さらに外部擾乱に対して強固かつ安定な STM 装置開発を継続的に進める必要がある。

4.2 2次元表面ナノ構造の創製

2次元表面電子状態の特徴的な対象として、本研究において研究ターゲットとした表面ナノ構造は主に Au (111) 表面である。この表面は2つに意味で特殊な特徴を有している。第一に、Au (111) 表面は2次元自由電子ガスと見なせる表面状態 (Shockley surface state) を有している。即ち、最表面の電子波は図5に示すような自由電子的な2次元バンド分散を構成し、ARUPS によれば2次元フェルミ面は等方的な円であると考えられている [5]。第2の特

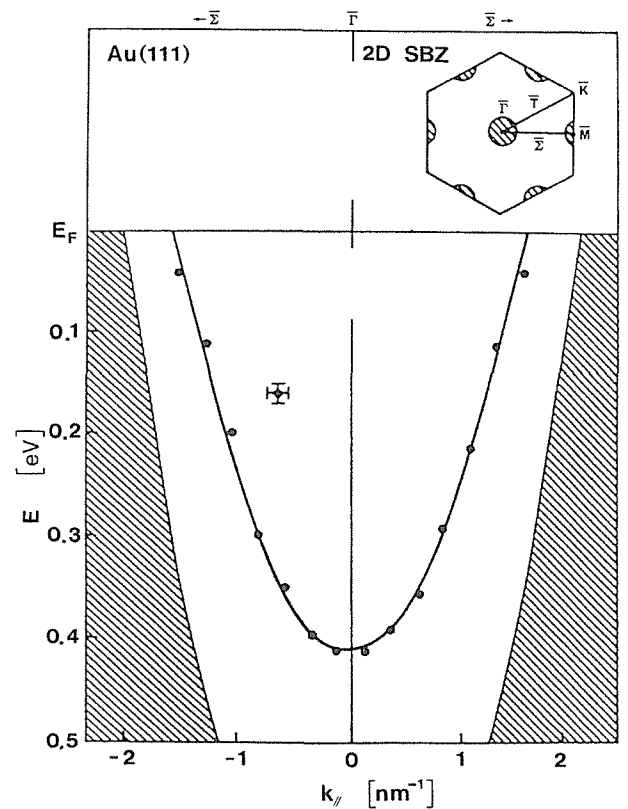


図5 金 (111) 表面の表面電子状態のバンド図および2次元表面ブリルアンゾーンと2次元フェルミ面。放物線のバンドは最表面の電子は2次元自由電子ガスであることを示す

徴は、1次元的な表面再構成構造 (Au (111) $-22 \times \sqrt{3}$) を有することである。この構造においては、最表面に4%過剰な金原子を有することに起因する表面歪 (応力) を緩和するための緩和機構により表面に応力ドメイン (stress domain) が形成されている (図6参照)。Au (111) 再構成表面のユニットセルの断面図 (図6 (a)) に示されるように、表面には FCC 領域 (ABCABC 積層タイプ) と HCP 領域 (ABCABA 積層タイプ) が遷移領域 (ソリトン壁: Soliton Wall) を介して交互に現れる。このような再構成構造 ($22 \times \sqrt{3}$ 構造) は1軸方向のみにおいて応力を緩和しているため、1次元的構造である。しかし、FCC (111) 表面は、実際には3回対称性を有しており、そのため、周期的に応力ドメインが約 120° ずつ回転することにより、より等方的に応力を緩和しなければならない [6]。このようなドメインの周期的な交替により一次元的な1対のソリトン壁がジグザグパターンを示すが、このパターンはヘリングボーン構造 (杉綾模様) と呼ばれている。一方、このような FCC 領域と HCP 領域とでは表面におけるポテンシャルに差があることが報告されている [7]。即ち、表面にポテンシャルの異なった構造が周期的に構成されており、2次元超格子構造が自己組織的に形成されている。このよ

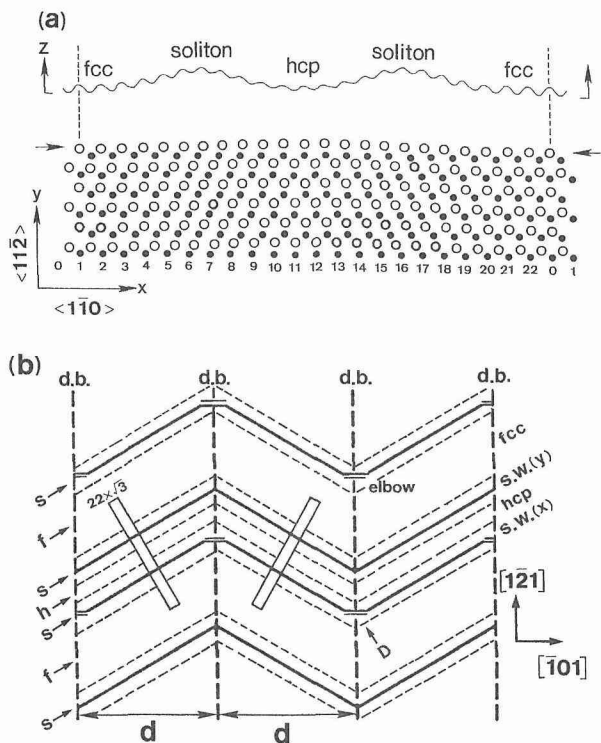


図 6 Au (111) 再構成表面の模式図. a: ユニットセルの断面図. FCC 領域と HCP 領域が遷移領域 (Soliton Wall) を介して交互に現れる. b: $22 \times \sqrt{3}$ 構造は 1 次元的構造であるため、周期的に応力ドメインが約 120° ずつ回転する

うなポテンシャルの違いは表面 2 次元自由電子波の存在確率にも影響を与えることは容易に予測される。実際、STM による低温定在波計測によりソリトン壁に沿った定在波による局所状態密度が顕著であることが報告されている [8]。このようなナノ構造かつ低次元性物質である Au (111) 再構成表面は電子波の量子力学的干渉効果による LDOS の変調構造 (定在波) を観測する上で最も適した対象であると考えられる。

Au (111) 単結晶表面は、真空薄膜エピタキシャル成長法によって作製した。劈開したマイカ単結晶基板を真空中 600 K に保持しながら、0.1 nm/s の成長速度で金を堆積することにより、単結晶薄膜を作製する。これを超高真空中においてさらに 600 K アニールとアルゴンイオンスパッター清浄化 (1 keV) を繰り返すことにより、原子レベルで清浄な再構成表面を得ることができる。このような清浄化処理により図 7 に示すような原子レベルで清浄な Au (111) 表面を得ることができる。表面にはストレスドメインが方向変換するところでソリトン壁のエルボー部分に転位が入り、原子が 1 列状に隆起している点が興味深い。さらにフーリエ変換処理することにより、k 空間での逆格子イメージングが可能である。また、ヘリングボーン構造をより明瞭に示した STM 像とその k 空間像を図 8 に示す。

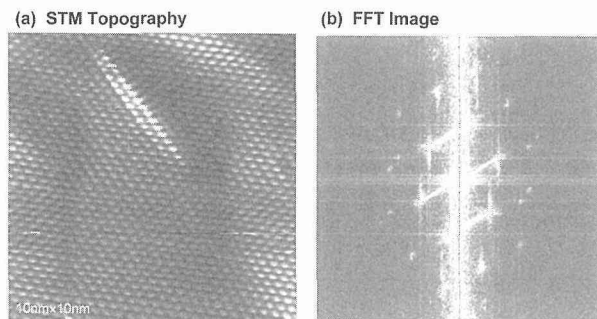


図 7 (a) 室温における Au (111) 再構成表面の $22 \times \sqrt{3}$ 構造の原子分解能 STM トポグラフィー ($V_{\text{gap}} = -0.5$ V, $I = 0.25$ nA) (b) STM 像のフーリエ変換イメージ (電解研磨 W 探針)

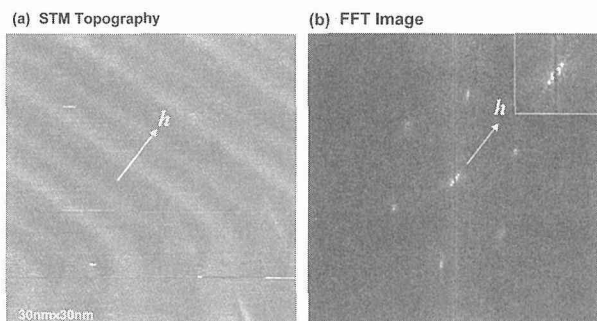


図 8 (a) Au (111) 再構成表面のヘリングボーン構造 (ストレスドメイン) を示した原子分解能 STM トポグラフィー ($V_{\text{gap}} = -0.5$ V, $I = 0.25$ nA). 支配的なドメインのベクトルを矢印で示す. (b) STM 像の 2D フーリエ変換イメージ (電解研磨 W 探針). 1 次元的なラインの k 空間像が点として矢印方向に並んでいる (右上に拡大図挿入)

ここで 1 個のストレスドメインでのヘリングボーン構造を規定するヘリングボーンベクトル h を定義する。これは $22 \times \sqrt{3}$ 構造のユニットセルに相当する長さを持ち、ソリトン壁と直交するベクトル、即ち $[110]$ 方向のベクトルとして定義される。図 8 (b) における k 空間像において原子構造に起因する逆格子点のほかに、原点付近においてベクトル h 方向に等間隔に並ぶ点の列が観測される (原点付近の拡大図を右上に挿入)。これらの点列は支配的なストレスドメインのヘリングボーンパターンをフーリエ変換したものといえる。観測された点列のインターバル (約 1.0 nm^{-1}) より $22 \times \sqrt{3}$ 構造のユニットセル長が求められる。その値 ($6.3 \text{ nm} = 2\pi/1.0 \text{ nm}^{-1}$) は、 $22 \times \sqrt{3}$ 構造の提案されたモデルと良い一致を示している [9]。

4.3 状態密度制御探針の開発

本研究課題においての最も重要な確立すべき技術は、状態密度を制御した STM 探針を創製する技術である。とく

に重要な点は従来困難であった超伝導材料による探針の開発である。開発対象は、s 波的な状態密度を有する探針として Ag・Au 探針、金属系超伝導体としては、Nb・Nb 合金・MgB₂、さらに酸化物系高温超伝導体としては BSCCO 系を選択した。探針作製手法としては、①バルク線材の電解研磨法、②既存 W 探針への薄膜被覆法、③既存探針への接合法の 3 種類を試みた。電解研磨法は、高純度のバルク材から作成可能であることから、不純物の非常に少ない純粋な探針の製造に適している。しかし、STM にとって重要な先鋭な探針を作製する技術は、W などの一部の金属を除けば確立されてない。一方、薄膜被覆法は、既存の STM 探針に被覆することから、あらかじめ電解研磨により先鋭な探針を用意できれば、曲率半径 100 nm 程度の先鋭な探針を得ることが可能である。欠点は純度がスパッターターゲット自体の純度や作製真空チャンバー内の活性残存ガス種の分圧により制限されることである。③の接合法はビスマス系ウィスカーや MgB₂ など電解研磨や薄膜被覆が容易ではない材料を直接探針の先端に接着する手法である。この手法はビスマスウィスカーのような針状材料に適しているが、一般の材料では先鋭な探針を得るためには、さらに集束イオンビーム (FIB) 法などによる微細加工を施すことが必要である。

Ag 探針は探針 LDOS が s 波的な物質として、電解研磨法及び薄膜被覆法により作製を試みた。電解研磨法の場合、高純度線材 (99.99% 純度) を素材とし、電解液として過塩素酸のエタノール溶液を用いて、室温直流法 (10~15 V) により作製した。その光学顕微鏡像を図 9 (a) に示す。この探針は比較的鋭い先端を得ることが可能であり、STM として Au (111) 面のステップ分解能計測は容易に達成できる。さらに光ファイバー探針に Ag 薄膜を被覆し、STM 探針として使用する試みも行った。これは、STM トンネル電流により誘起される光子を同時計測する目的である。この場合も STM としては Ag (111) 面の原子ステップ分解能が得られている。Au 探針は電解研磨した W 探針に Au 薄膜を DC マグネトロンスパッタリング法 (1 kV) にて成膜することにより作製した。膜厚は 100 nm であり、STM として原子分解能が得られている。

金属系超伝導体探針として、Nb の場合は高純度線材 (99.95%) からの電解研磨 (電解液: 弗酸 + 硝酸のメタノール溶液) により STM 探針を作製した。その光学顕微鏡像を図 9 (b) に示す。先端曲率はミクロンオーダーであり、今後さらに先端先鋭化条件を最適化する必要がある。この探針の STM 分解能は Ag 探針よりさらに良好であり、Au (111) 表面のヘリングボーン構造を分解する能力がある。最終的には、探針状態によっては電解研磨 W 探針程度の分解能が得られるものと期待される。Nb 合金系の場合はスパッター法による高純度 Nb₃Sn ターゲットからの薄膜被覆法により探針を創製した。電解研磨された

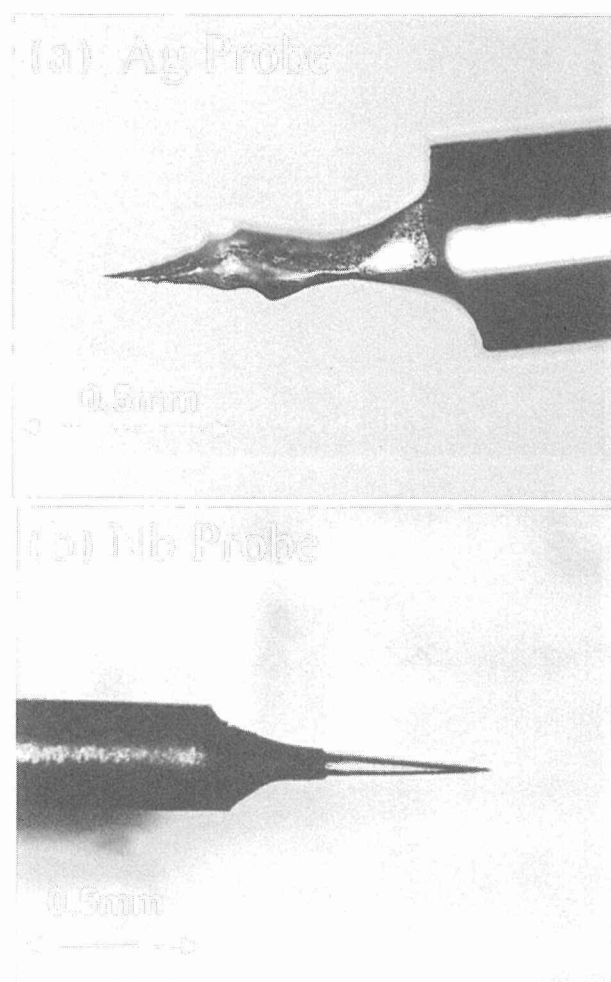


図 9 電解研磨法により作製した純金属 STM 探針の光学顕微鏡像. (a) 純度 99.99% の銀探針. (b) 純度 99.95% のニオブ探針

W 探針上に DC マグネトロンスパッター法により Nb₃Sn 薄膜を被覆 (膜厚 360 nm) することにより作製された STM 探針の走査電子顕微鏡像を図 10 (a) に示す。電解研磨された W 探針の先端曲率が十分に小さいため (~10 nm)、及び薄膜成長モードが島状成長であるため、薄膜被覆後においても先端曲率半径は ~100 nm とかなり先鋭な探針が得られている。酸化物系として、状態密度制御探針に選択した材料は、当所にて開発された Bi 系ウィスカーである [10]。この手法で創製される超伝導物質は、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} (2212) である。創製されたウィスカーは Ag 探針へ銀ペーストにて接合した。得られたビスマス系ウィスカー探針の光学顕微鏡像を図 10 (b) に示す。この探針の低温 STM 実験により、ウィスカー内部は超伝導相であるが、表面層は厚い絶縁層にて覆われていることが判明した。これは通常の 20 分程度の Ar スパッタリングによっては除去できないため、より効率的なその場浄化方法 (例: オージェデプスプロファイリング) を考案することが今後の課題である。

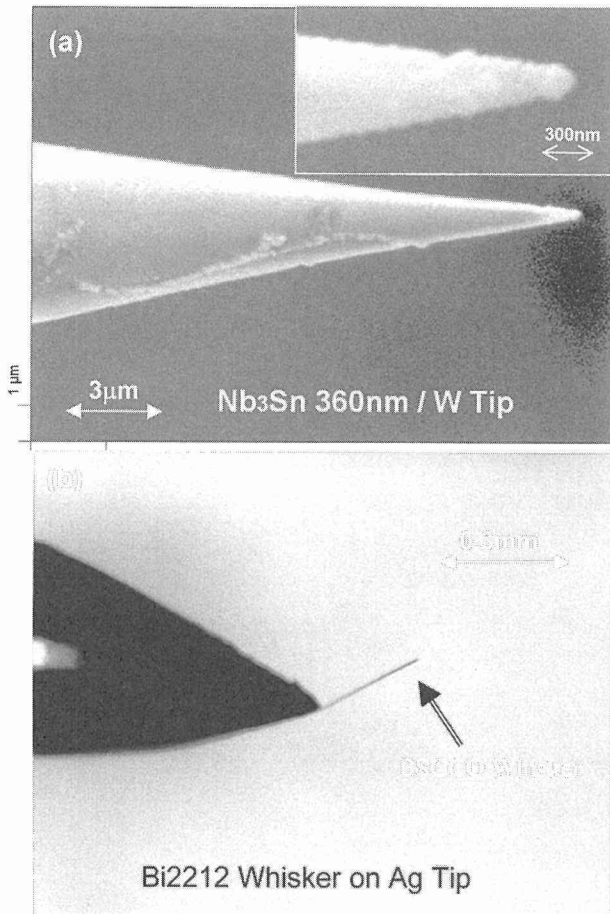


図 10 電解研磨された W 探針上に DC マグネトロンスパッター法により薄膜被覆 (膜厚 360 nm) することにより作製された Nb₃Sn 探針の SEM 像

4.4 表面局所状態密度マッピング

局所状態密度を計測する上での、測定条件の最適化、フーリエ変換処理を含む効率的なデータ解析手法の確立、計測システムの低雑音化を行うことにより、計測手法としてほぼ確立することができた。計測装置としての性能を証明するために、2次元系としては自由電子的な表面状態を有する金最密面の電子波の低温における振る舞い、特に定在波による局所状態密度の変調構造を LDOS 可視化することを試みた。さらに、表面電子波の干渉パターンを包含する LDOS 像を 2次元フーリエ変換することにより、2次元フェルミ面を抽出した。まず、最初に電解研磨 W 探針により得られた Au (111) 表面の低温 (27 K) における、フェルミ準位近傍の LDOS 可視化像、及びその 2D-フーリエ変換により抽出された k 空間像 (2次元フェルミ面) を図 11 に示す。非常に小さなバイアス電圧 ($\pm 1 \sim 2$ mV) を用いて STM トポグラフィー像を計測することによりフェルミ準位近傍のみの LDOS を抽出することができる。このような極小バイアスを用いて STM 像をとること (極小バイアス法) により、初めて効率的に 2次元電子波の定

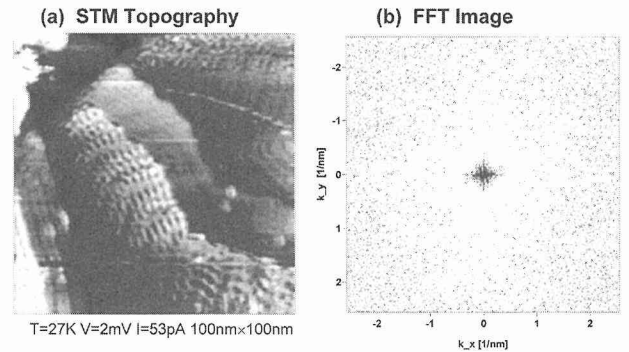


図 11 電解研磨 W 探針による Au (111) 表面の低温 (27 K) における、フェルミ準位近傍の LDOS 可視化像 (a) 及びその 2D-フーリエ変換により抽出された 2次元フェルミ面 (b)

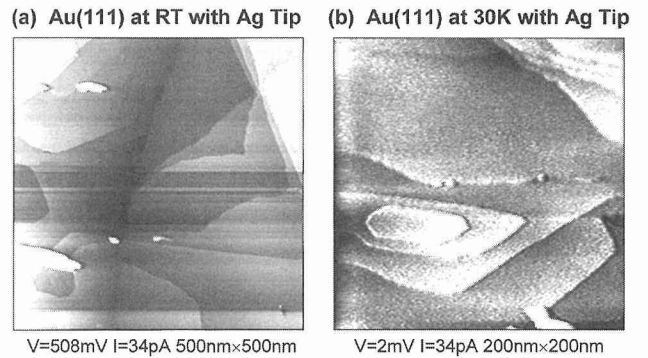


図 12 (a) 電解研磨 Ag 探針による Au (111) 表面の室温における STM トポグラフィー像. (b) 低温 (30 K) におけるフェルミ準位近傍の LDOS 可視化像

在波を可視化できるようになった [8]。このようにして得られた LDOS 像はトポグラフィーによる形状に付加・重畳された顕著な変調構造を有している。この変調構造は 2次元電子波の量子力学的干渉効果により生じた定在波である。このような定在波を包含した実空間 LDOS 像を 2次元フーリエ変換して得られる k 空間像は、フェルミ準位でのフェルミ波数 k の電子波の伝搬に関する特徴を表現している。この場合、2D フェルミ面はほぼ円形であり、等方的な電子波の伝搬を表している。しかしながら、実空間像においては、LDOS 変調構造はヘリングボーン構造の影響を強く受けており、k 空間での波動の伝搬にも影響を及ぼしている可能性が指摘されている [11]。より高精度の計測により、局所領域での 2D フェルミ面の形状を決定していくことが重要である。

次に s 波ライクの局所状態密度を有する Ag 探針の場合の STM 特性を示す。図 12 (a) は電解研磨 Ag 探針による Au (111) 表面の室温における STM トポグラフィー像であり、ステップ分解能があることが実証されている。一方、図 12 (b) に示される、低温 (30 K) におけるフェルミ準位

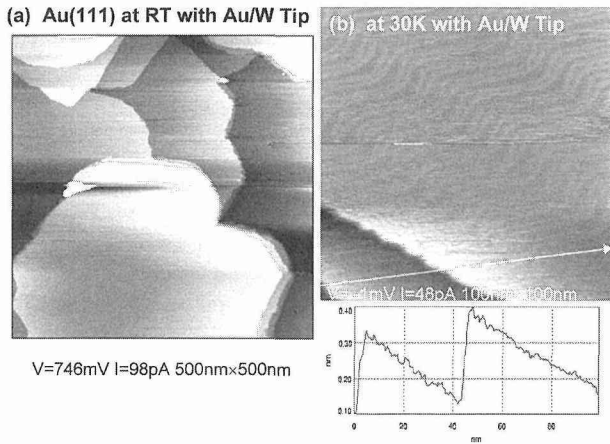


図 13 (a) 金被覆された電解研磨 W 探針による Au (111) 表面の室温における STM トポグラフィ像. (b) 低温 (30 K) におけるフェルミ準位近傍の LDOS 可視化像及び線プロファイル.

近傍の LDOS 可視化像は、図 11 の場合とはかなり異なっている。W 探針の場合に顕著に観測された定在波による LDOS 変調構造の振幅は、Ag 探針の場合にはかなり減少していることがわかる。これは、s 波動的電子状態を有する Ag の場合、フェルミ準位付近の局所状態密度がステップ関数的であることに起因していると考えられる。同様に s 波動的局所状態密度を有する Au 探針の STM 計測特性を図 13 に示す。探針は金被覆された電解研磨 W 探針であるが、この探針作製法では比較的先端形状を鋭い状態に保持できる。図 13 (a) のように室温における Au (111) 表面の STM トポグラフィ像は明瞭なステップ分解能を示すほか、さらにヘリングボーン分解能も容易に得られている。図 13 (b) に示す低温 (30 K) におけるフェルミ準位近傍の LDOS 可視化像は、ヘリングボーン構造を明瞭に示しているにも関わらず、Ag 探針の場合と同様に定在波による LDOS 変調構造の振幅は比較的小さい。その断面ラインプロファイルは、ステップ端近傍での干渉構造による振幅が 0.01 nm 程度であることを示している。このように定在波振幅が小さくなるのは、Ag 探針における説明と同様にフェルミ準位近傍で探針 LDOS にピークなどの特徴のない s 波動的特性によるものと考えられる。

次に極低温では典型的な金属系超伝導物質であり、 T_c 温度以上では遷移金属的バンド特性を示す Nb 探針の場合の STM 特性を示す。電解研磨法により作製され、真空中にて清浄化された Nb 探針による Au (111) 表面の室温における STM トポグラフィ像と原子分解能 STM 像を図 14 (a) (b) に示す。一般にステップ分解能とヘリングボーン分解能は室温では容易に得ることができる。探針状態の良好な場合は、図 14 (b) に示すように金属表面の原子分解能計測も可能である。Nb 探針は貴金属探針より高分解能化が達成しやすいが、これは探針構成物が比較的高融点で

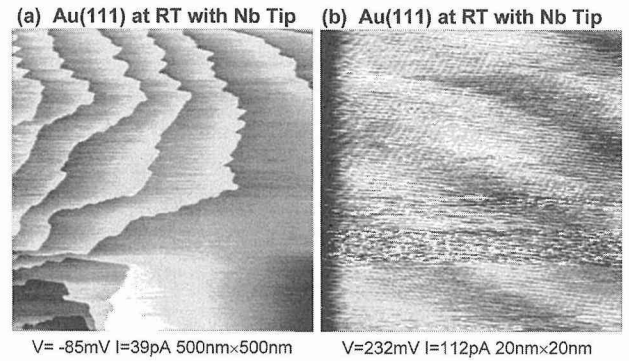


図 14 電解研磨 Nb 探針による Au (111) 表面の室温における STM トポグラフィ像 (a) と原子分解能 STM 像 (b).

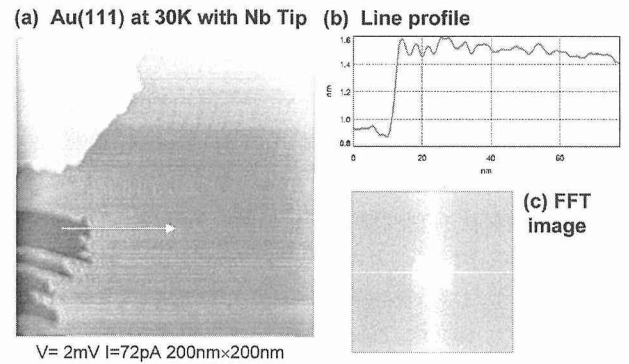


図 15 (a) 電解研磨 Nb 探針による Au (111) 表面の 30 K における LDOS 可視化. (b) その断面ラインプロファイル. (c) その 2D フーリエ変換による k 空間イメージ.

あることから、探針先端での表面拡散速度が比較的小さいことに起因すると考えられる。図 15 (a) に電解研磨 Nb 探針による Au (111) 表面の 30 K における LDOS 可視化像を示す。W 探針の場合と同様に、定在波形成による LDOS の振動構造がステップ端より顕著に観測される。その断面ラインプロファイルを図 15 (b) に示すが、ステップ端近傍での振動振幅は 0.1 nm 程度に達し、貴金属探針の場合よりも顕著に増大している。その結果、図 15 (c) に示す 2D フーリエ変換による k 空間イメージにおいても、2D フェルミ面に相当する構造が現れている。W 探針と比較して振動の減衰が大きいのは、探針先端形状の差によるものと考えられる。即ち、Nb 探針のほうが先端形状はより鈍く、より広い領域の LDOS とカップリングするために、振動の減衰が大きいものと推定できる。Nb 探針においても先端先鋭化のための技術開発を行う必要がある。今回の計測では、超伝導状態に達することができなかったが、今後、極低温での安定な STM 装置の開発により、超伝導状態での高精度観測の実現により、さらに高感度 LDOS 計

測の達成が期待される。

5 結 言

局所状態密度を高精度に計測可能な新しいナノプローブ技術として LDOS プローブを提案し、その理論的根拠、実用化のための基盤要素技術開発、状態密度制御探針の開発、及び新しいプローブによる LDOS 可視化実験を行った。理論的考察より、探針 LDOS の計測結果に及ぼす効果を明らかにし、探針 LDOS を制御することが重要であることを示した。さらに超伝導状態ではフェルミ準位近傍での状態密度が極大になることから、超伝導 LDOS プローブの開発により、測定結果であるトンネル電流像が対象の LDOS を顕著に反映したものなることを示した。また、極限環境創製技術として、STM 装置の極高真空創製技術と低温化技術を確立した。さらに、システムの高精度化をはかるために、除振、防音、電気雑音等の擾乱除去システムの確立を行った。また、局所状態密度の異なった様々な物質、特に超伝導物質による STM 探針の作製技術の開発、及びそれら特殊な LDOS 制御探針の STM 法による LDOS 可視化特性を調べた。その結果、STM として十分に動作可能な状態密度制御探針、特に超伝導 LDOS 探針を創製することに成功した。

本研究のような状態密度を制御した探針によるナノ領域での高精度な LDOS 可視化の試みは、世界的にみても例がない。本研究により、局所状態密度の異なった探針では STM 計測によって得られる表面定在波による LDOS 変調構造の振幅に大きな差異が生じることが明らかになった。これは、探針の LDOS 状態を最適化することにより、より高精度に試料表面のナノ領域における電子状態を STM 法により解明できる可能性を示したものといえる。今後、さらに優れた LDOS 制御探針を開発することにより、実用的なナノ領域の低次元物性解析手法として確立することが重要である。

参考文献

- 1) J. Bardeen, Phys.Rev.Lett., 6 (1960) 57
- 2) D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejo, T. Sato and M. Iwatsuki, Surf. Sci., 423 (1999) 160
- 3) 藤田大介, 吉原一紘, 本間禎一, 日本金属学会誌 14 (1993) 324
- 4) D. Fujita and T. Homma, Surface and Interface Analysis, 19 (1992) 430
- 5) S. D. Kevan and R.H. Gaylord, Phys. Rev. B, 36 (1987) 5809
- 6) S. Narasimhan, D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1564
- 7) W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, and M.F. Crommie, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1469
- 8) D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejo, T. Sato and M. Iwatsuki, Phys. Rev. Lett., 78 (1997) 3904
- 9) U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies, Ch. Woll, Phys. Rev. Lett., 54 (1985) 2619
- 10) T. Hatano, Y. Takano, A. Ishii, A. Fukuyo, S. Arisawa

and K. Togano, Physica C, 362 (2001) 296

- 11) D. Fujita, K. Amemiya, T. Yakabe, H. Nejo, T. Sato and M. Iwatsuki, Surf. Sci., 423 (1999) 160

研究発表

(口頭)

- 1) Quantum Effects Observed by Scanning Tunneling Microscopy, D. Fujita, K. Ishige and T. Ohgi, First International Symposium on Biomimetic Materials Processing, Nagoya, Japan, 2001.1
- 2) New Local Density of States Mapping Techniques for Low Dimensional System in Ultrahigh Vacuum, D. Fujita and K. Ishige, 6th International Symposium on Advanced Physical Field, Tsukuba, Japan, 2001.3
- 3) Development of a Photon Detection STM for Inelastic Light Emission, D. Fujita, W. Deng, K. Ishige and T. Ohgi, AVS 47th International Symposium, Boston, USA, 2000. 10
- 4) STM 発光用 Ag 被覆ファイバー探針, 石毛桂子, Wenli Deng, 藤田大介, 日本表面科学会第 20 回講演大会, 2000.11
- 5) 高感度トンネル電子誘起光子可視化システム用 Ag 被覆ファイバー探針の作製, 石毛桂子, Wenli Deng, 藤田大介, 第 48 回応用物理学関係連合講演会, 2001.3

(誌上)

- 1) New Local Density of States Mapping Techniques for Low Dimensional System in Ultrahigh Vacuum, D. Fujita and K. Ishige, Proceedings of 6th International Symposium on Advanced Physical Field, pp 290-294, 2001
- 2) 不純物表面偏析・析出現象とその応用, 藤田大介, 熱処理, 41 (2001) 16
- 3) STM Induced Photon Emission from Adsorbed Porphyrin Molecules on a Cu(100) Surface in Ultrahigh Vacuum, D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, H. Nejo, T. Okamoto, S. Yokoyama, T. Kamikado and S. Mashiko, Surface Science, 454-456 (2000) 1021.
- 4) Photon Emission Induced by Tunneling Electrons from a Cu(100) Surface Covered with Porphyrin Molecules D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, K. Ishige, T. Okamoto, S. Yokoyama, T. Kamikado and S. Mashiko, Surface Science, 493 (2001) 702.
- 5) Charging effects in gold nanoclusters grown on octanedithiol layers, T. Ohgi, H. -Y. Sheng, Z. -C. Dong, H. Nejo and D. Fujita, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2453
- 6) Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy of silver deposited octanedithiol self-assembled monolayers, T. Ohgi, D. Fujita, W. Deng, Z.-C. Dong and H. Nejo, Surface Science, 493 (2001) 453
- 7) ステンレス鋼の極薄酸化膜と超・極高真空への影響, 藤田大介, 真空, 投稿中
- 8) Ni および Cu-Ni 合金における固溶炭素の表面偏析現象とその応用, 大西桂子, 藤田大介, 真空
- 9) Development of a synthesis technique and characterization of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} whiskers, T. Hatano, Y. Takano, S. Arisawa, A. Ishii, K. Togano and A. Fukuyo, IEEE. Trans. Appl. Supercond. 11 (2001) 2846
- 10) Growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O high-T_c superconducting whiskers, Takeshi Hatano, Yoshihiko Takano, Akihiro Fukuyo, Akira Ishii, Shunichi Arisawa, Kazumasa Togano, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 26 (2001) 1061
- 11) Bi 系 2212 ウィスカーの合成と十字型ジャンクションの固

極高真空環境の創製による超伝導 LDOS プローブの開発

有ジョセフソン接合特性, 羽多野毅, 高野義彦, 福代明広,
石井明, 有沢俊一, 戸叶一正, JAERI-Review 2001-008
(2001) 7.

作製方法”

(特許)

- 1) 藤田大介, 石毛桂子, 金属材料技術研究所, “トンネル電子による光子計測のための走査トンネル顕微鏡探針及びその

- 2) 中嶋 健, 原 正彦, 藤田大介, 理研, 物質材料研究機構, “近接場光学/走査型トンネル顕微鏡複合装置用透明導電膜/金属二重コーティング光ファイバー探針” 出願中
- 3) 藤田大介, 石毛桂子, 大木泰造, 物質・材料研究機構, “自己修復型低ガス放出・低2次電子放出材料”

リサイクル性に優れた無添加合金製造技術の開発に関する研究

環境庁研究

フロンティア構造材料研究センター

佐藤 彰

材料創製ステーション

大澤嘉昭、荒金吾郎、高森 晋、殷 福星、長井 寿、梅澤 修、

川原浩司（客員研究官）、大橋 修（客員研究官）、

エコマテリアル研究チーム

皆川和己、原田幸明

プロセス制御研究部

山本重男

平成 8 年度～平成 12 年度

概 要

本研究では製造技術を工夫することによってリサイクル阻害添加物を含まなくても済む、代替の高リサイクル性「無添加」合金素材を開発することを目的とした。内容としては以下の 4 項目について研究目標を立て研究を遂行した。

- 1) 高リサイクル性防振合金の開発：制振鋼板に代替する高防振合金材料の開発を行った。その結果、M2052 という優れた防振合金を開発した。これは、Mn-20Cu-5Ni-2Fe(at%) の基本組成を持ち、優れた制振性能を示す。様々な方法で、制振特性を評価するとともに、そのメカニズムについて明らかにした。
- 2) 高リサイクル性焼結鉄合金の開発：鉄-鉄コンポジット焼結合金材料の開発を行った。鉄と鉄とからなる焼結複合材料の創製方法を開発した。また粉末粒子の大きさを制御するため、新しいハイブリッド粉末作製法を開発した。
- 3) 高リサイクル性アルミニウム鋳造合金の開発：微細化元素が不要な結晶粒微細化プロセス技術の開発を行った。アルミニウム鋳造合金に一般に使用されている微細化剤を利用することなく微細な結晶粒組織を持つインゴットの創製を検討した。その結果、急冷すると同時に強攪拌を加えるという方法、凝固時に超音波振動を加える方法を開発した。
- 4) 高リサイクル性快削鋼の開発：鉛を使用しない快削鋼の開発を行った。被削性の改善はもちろんのこと、鉛快削鋼の製造時のように環境汚染及びリサイクル性の困難さがなく、切削剤の廃液による環境汚染も生じない快削鋼の開発に成功した。

1 研究の背景と目的

再生資源の利用促進に関する法律（リサイクル法）が、第 1 種指定製品（自動車等 5 品目）においては、「使用後に容易にリサイクルできるように構造・材質等を工夫すべきである」としているように、製品に使用される素材自体のリサイクル性を高めることが社会的に重要となってくる。

自動車等における金属系素材リサイクルにおいて、再資源化は低品位でしかなされておらず、多量の固形廃棄物をも生み出している。金属系廃棄物からのリサイクル性向上を阻害している原因の 1 つに、金属素材における各種添加物がある。すなわち、添加物が素材自体の再資源化を困難

にしている。したがって、阻害要因である添加物を必要としない材料創製技術を確立すれば、リサイクル性を画期的に向上させ、廃棄物減量か、再資源化を促進することができる。この観点から、本研究では製造技術を工夫することによって阻害添加物を含まなくても済む、代替の高リサイクル性「無添加」合金素材を開発することを目的とする。

内容としては以下の 4 項目について研究目標を立て研究を遂行した。

- 1) 高リサイクル性防振合金の開発：制振鋼板に代替する高防振合金材料の開発を行う。
- 2) 高リサイクル性焼結鉄合金の開発：鉄-鉄コンポジ

ト焼結合金材料の開発を行う。

- 3) 高リサイクル性アルミニウム鋳造合金の開発：微細化元素が不要な結晶粒微細化プロセス技術を開発する。
- 4) 高リサイクル性快削鋼の開発：鉛を使用しない快削鋼の開発を行う。

2 高リサイクル性防振合金の開発

2.1 緒言

機械、器具から発生する騒音は人間にとって耳障りな、健康にも悪影響を及ぼして有害なものである。また、振動は機器の機能や精度を低下させ、構造体の破壊を招くおそれがある。近年、生活環境の快適性と機器の高機能・コンパクト化のニーズが高まっており、振動・騒音の低減技術の開発がさまざまな分野でますます注目されている。振動・騒音低減には、① 機器の質量を増やし剛性を高める、② 共振を回避する、③ 機器に振動減衰装置を取り付ける、④ 装置の構造部材を制振材料で作製することで減衰させるなどの方法がある。しかし、①、②は設計面での大きな制約となり、実施が困難な場合が多い。③は振動減衰装置を付加することによって、機械のコンパクト化が阻害され、コストが上昇することから当然望ましくない。そのため、④の構造部材自身が振動を減衰させる能力をもつ制振材料の使用が最も効果的な制振対策といえる。自動車分野では、軽量化は燃費効率の改善、地球温暖化防止につながる一方で、高機能かつ軽量の制振材料が必然的に重要となる。その結果、制振材料は振動低減機能だけでなくコストパフォーマンス、高強度化、更にリサイクル性も要求されている¹⁾。

2.2 実験方法

制振合金の制振性の評価は、対数減衰率と内部摩擦がある。これらを測定するには、加振器、信号検出器、信号処理装置を組み合わせて用いられている。板状試料の固定方式から、片持ち梁法、二本吊り法と両端自由中央加振法に分けられる。本研究では、これらの方法を駆使して新制振合金を開発する研究を行った。この結果、MnをベースにしたM2052合金はMn-20Cu-5Ni-2Fe (at%)の基本組成を持つ制振合金を開発した。この合金の高性能化するため微量元素含有量を変化させたり、熱処理方法を変化させたりして、減衰能の変化を調べた。またX線回折、透過電子顕微鏡観察により、制振性のメカニズムの解明を検討した。

2.3 実験結果及び考察

M2052合金を固溶体化温度から室温までの徐冷処理により優れた制振性能が発揮することを見いだした。制振特性の測定結果の例として減衰能の変化を調べた結果を図1に示す。図1は900℃で固溶体化処理した3種類の合金、

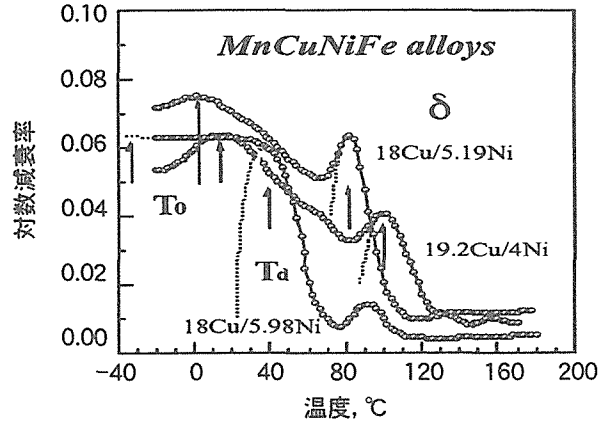


図1 Mn-19.2Cu-4Ni-2Fe, Mn-18Cu-5.19Ni-2FeとMn-18Cu-5.98Ni-2Fe (at.%)合金の温度に対する対数減衰率 δ の変化

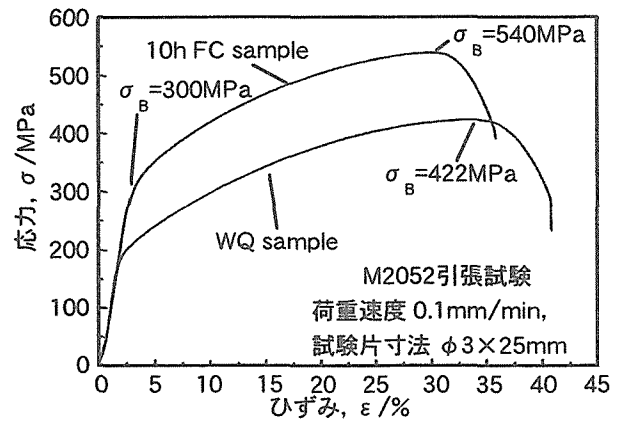


図2 M2052制振合金の引張曲線

即ちMn-19.2Cu-4Ni-2Fe, Mn-18Cu-5.19Ni-2FeとMn-18Cu-5.98Ni-2Fe (at.%)の温度に対する対数減衰率 δ とヤング率 E の変化である。

ヤング率 E の変化曲線は、合金組成によって異なる温度で極小値を示す。この極小値は相変態温度を表すことが、高温X線実験によって確かめられた。この図では、ピークが2種類観察されるが、高温側のピークは相変態によるもの、低温側のピークは双晶変形によるものである。これらのピークがより高温側で、なおかつ重なるようになれば、減衰能は安定して得られることになる。このようにして、合金設計を行った。

図2の引張曲線で示したように、M2052制振合金は高い減衰性能を持ちながら、引張強さが540MPa、均一伸びが30%など、一般的な構造部材として十分に使用できる力学性能を有することがわかる。

図3にインパルスハンマーを使ったインパクト試験で得られたリング状M2052合金の振動減衰効果を示す。これ

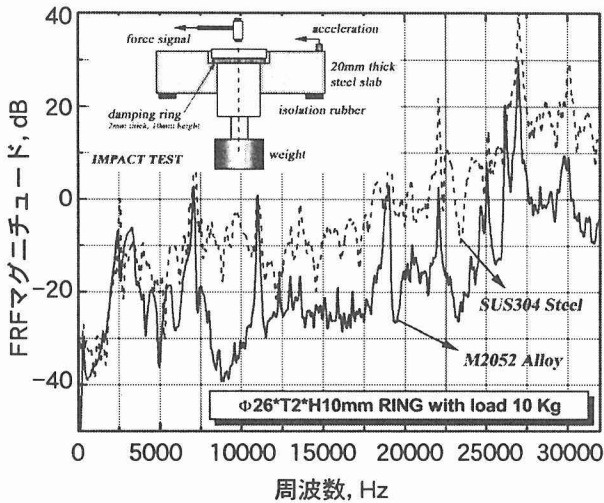


図 3 インパクト試験で得られたリング状 M2052 合金の振動減衰効果

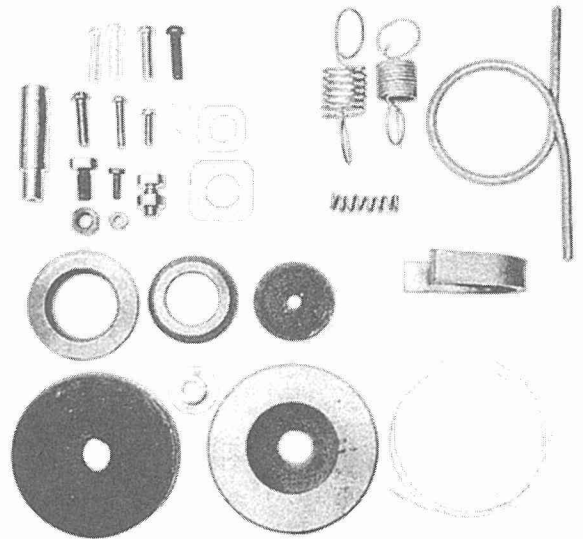


図 5 M2052 合金から作られた具体的な製品例

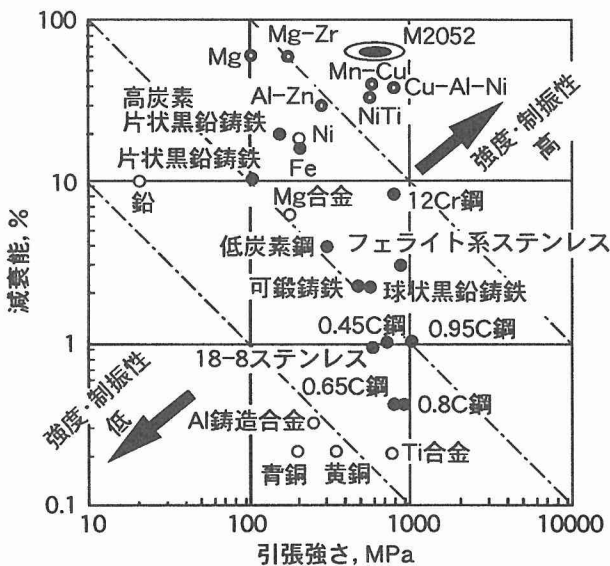


図 4 一般金属と制振合金の減衰性能と引張強度の比較図

は実用を考慮した減衰能評価試験である。φ26×T2×H10 mm のリングを介して 200×200×10 mm の軟鋼板の中心部に荷重をかける。リングの断面に約 1 MPa の応力を与える。中心部にハンマリングを行い、鋼板の角の位置に加速度センサーを設置し、中心部から伝達してくる振動を測定する。時間に伴う加速度と力の変化信号からこの振動システムの周波数応答関数 (FRF) が求められる。ステンレス鋼のリングと比べて、5 k~30 kHz の周波数範囲に M2052 合金は大きな制振効果を示した。振動伝達実験の結果と一致して、10 kHz 付近の騒音レベルが従来の制振リングより大きく下がったことが明らかになった。

図 4 に一般金属と制振合金の減衰能と引張強度を示す。基本性能として強さと、制振性能のバランスから見ても優

れた材料であることがわかる。

M2052 制振合金の振動減衰メカニズムは、熱処理条件を変化させた試料を電子顕微鏡、X 線回折などで詳細に調べた。この結果、相変態による生成する双晶界面、あるいは磁気ドメイン界面の移動が減衰に大きく寄与することが明らかになった。これは相変態を通して (FCC) 面心立方構造の高温 γ 相は FCT 結晶構造となる。変形ひずみを減らすために {110} 双晶方位を持つ領域が低温で現れる。隣接する領域の γ 相の c 軸は、変態前の FCC 構造の γ 相 <100> 軸のうち異なる 2 軸にそれぞれ沿っている。FCT 構造の γ 相では、Mn 原子の磁気モーメントが c 軸に平行になって整列し、反強磁性のドメインも双晶界面を挟んで生成する。このような双晶界面、あるいは磁気ドメイン界面の移動が外部応力によって誘起され、振動エネルギーを消耗することが合金の減衰性に寄与することが明らかになった。

図 5 に M2052 合金から作られた具体的な製品例を示す。ボルト・ナット、ネジ、台座、ワッシャー、パイプなどが作られている。また、溶接加工と表面加工は容易にできることが確認されている。この合金は、成形加工性に優れて、熱間・冷間加工や機械加工が容易である。また、0.1 mm 径の細線や 0.05 mm 厚の箔までの作製も可能である。現在、M2052 合金制振リングは某社の高級乗用車に搭載している。

3 高リサイクル性焼結鉄合金の開発

3.1 緒言

粉末冶金法による焼結機械部品の多くは自動車部品に使われている²⁾。近年では、自動車の高級化にともない気筒数の増加、補機部品の増加の傾向と焼結機械部品の高性能化が要求され、使用条件が過酷となり、高性能材料の開発

が活発に行われている。焼結機械部品の高性能化を指向するには鉄系材料に第3元素を添加し組織の微細化や高密度化させて材料特性を向上させている。しかし、これらの材料のリサイクル性を考えた場合、材料特性を向上させている第3元素は主に酸化物として除去処理を施しているが、これらは酸化しにくい溶鋼からの分離が困難³⁾で主要素材のリサイクル材に混入し低品位化の原因となり廃棄処分されてしまうケースが多い。そのため分離不可能な第3元素を含有してリサイクル性を阻害する焼結鉄合金に代替する高強度焼結鉄合金材料の開発を目指した。

リサイクル性に富み、従来材と同等以上の特性を有した材料を開発するには、単純な組成で製造プロセスにより組織制御された材料でなければならない。そこで、注目したのが神戸製鋼所(株)で開発された冷間線引き強加工鉄繊維(サイファー繊維)⁴⁾である。このサイファー鉄繊維を繊維として鉄粉末をマトリックスとした粉末冶金法による繊維強化複合材料(Fe-Fe コンポジット材料)の創製を検討した。

さらに、材料の高純度化や組織の均一微細化の要求に応えられる手法として液体急冷凝固技術がある。この技術は様々な合金へ適用されている。この液体急冷法は過飽和固溶合金、第2相の微細均一分散やアモルファスを得ることが可能となる。しかし、これらの特徴を有する材料は粉末や薄帯状で得られ、これらをバルク化する技術として粉末押出法やスプレーフォーミング法が開発されている。前者の場合バルク化するまでの工程が多く品質管理が非常に難しい。これに対して後者の場合ではバルク化が容易にでき、しかも生成時の粒子分散や雰囲気制御による第2相の微細均一分散などが予測される省プロセスとして注目されている⁵⁾。また、このプロセスを利用することで再溶解しても機能性を有した要素を容易に再現でき、材料のリサイクルが可能である。

このプロセスを応用し生成時に機能性要素を内部に均一分散させたりリサイクル性に優れた微細粉末、あるいは表面に窒化物や酸化物相を有した急冷凝固微細粉末をディポジションさせる高強度焼結鉄合金粉末ディポジション装置の設計・開発を行い、この装置を利用して高強度焼結鉄合金粉末の微細化を促進させる新たな粉末製造技術(ハイブリッド噴霧法)の開発を行った。また、このハイブリッド噴霧法での粉末の微細化機構を解明し、生成された微細粉末をそのままディポジションさせる方法を検討した。

3.2 実験方法

サイファー繊維は(神戸製鋼所) 100 μ m 径のものを用いた。マトリックス粉末には市販のカーボニル鉄粉末(平均粒子径 5 μ m)を用いた。サイファー繊維表面とマトリックス粉末表面への修飾粒子は金属材料技術研究所で開発された水素アークプラズマ法⁶⁾にて作製した鉄超微粒子(平均

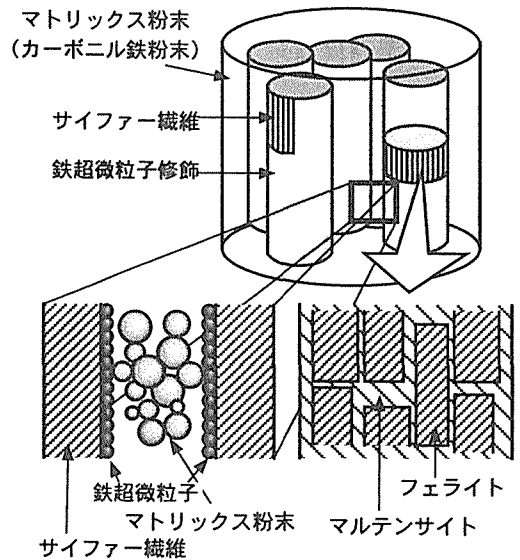


図 6 Fe-Fe コンポジット材料の概念図

粒子径 50 nm) を安定化処理したものをを用いた。

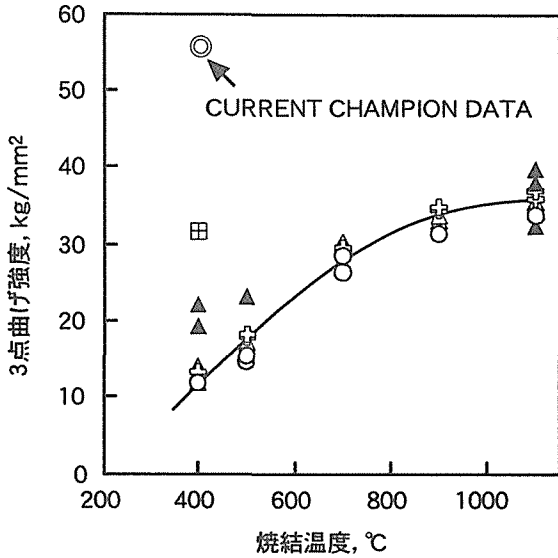
サイファー繊維表面への鉄超微粒子コーティングはエタノール溶液を浸したスラリーによってサイファー繊維表面へ塗布した。その後、焼結は水素雰囲気中で 400 $^{\circ}$ C ~ 1100 $^{\circ}$ C まで変化させた。焼結体は3点曲げ試験を行いそれぞれの機械的特性を測定した。また、破断面を SEM 観察し修飾粒子/修飾粒子/修飾サイファー繊維の接合界面での結合過程を調べた。

高強度焼結鉄合金粉末ディポジション装置の開発を行った。これはガスアトマイズと円心噴霧をハイブリットしたものである。噴霧チャンバー内には高速回転する遠心盤を装着し、ガスジェットにより噴霧された微細融滴を高速回転により飛散させて微細粉末を製造させるような構造とした。作製した粉末、ならび積層した試料の粒度分布や、SEM 観察を行った。

3.3 結果及び考察

この研究では、同じ合金系からなる複合材料の創製を試みた。鉄の繊維と鉄の粉末からなる焼結材料である。図6にその概念図を示す。繊維としては、神戸製鋼所で開発された強加工繊維(サイファー繊維)を使用した。このサイファー繊維は特殊熱処理を施しフェライト母相に微細な針状マルテンサイトを強化分散させた複合組織となっている。線材は連続冷間線引き工程を経て 15~100 μ m 径までに加工されたものである。

このサイファー繊維の強度は常温では 4000 MPa 以上を示すが、723 K 以上の熱処理を施すと冷間加工により作製された微細構造組織が破壊されてしまうためサイファー繊維が持つ高強度特性を低減させてしまう。そこで、低温焼結に優れている鉄超微粒子に着目し、低温域での焼結を加



- : カーボニル鉄粉末焼結体
焼結温度 400°C × 60min
- △ : 0.1%サイファー繊維複合焼結体(薄く修飾)
焼結温度 400°C × 60min
- ▲ : 0.6%サイファー繊維複合焼結体(薄く修飾)
焼結温度 400°C × 60min
- 田 : 0.6%サイファー繊維と薄く修飾した
修飾粒子の複合焼結体
焼結温度 400°C × 60min
- ⊕ : ステンレス繊維(ナスロン繊維)の複合焼結体
焼結温度 400°C × 60min
- ◎ : 0.6%サイファー繊維と薄く修飾した
修飾粒子の複合焼結体
焼結温度 250°C × 30min ⇒ 400°C × 60min

図 7 各複合焼結体の3点曲げ強度と焼結温度の関係

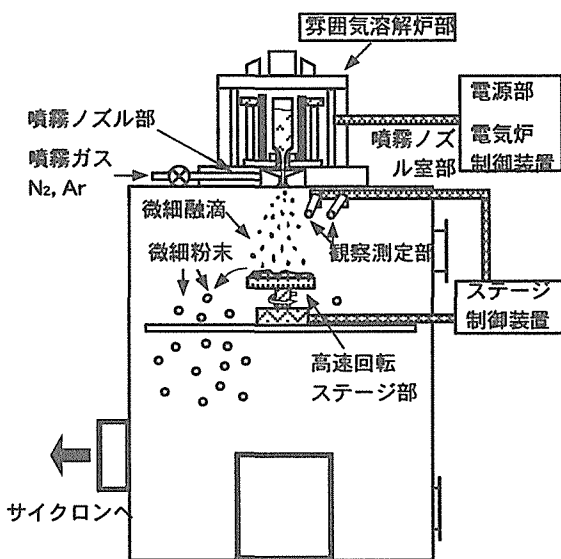


図 8 高強度焼結鉄合金粉末ディポジション装置の概略

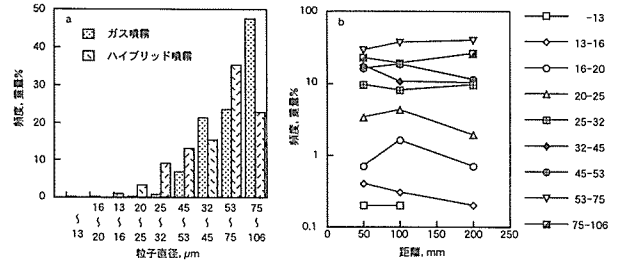


図 9 各種噴霧法によって得られた粒子直径分布 a: ガス噴霧法とハイブリッド噴霧法による粒度分布の違い b: ハイブリッド噴霧法によって得られる粒子の場所による違い

速する鉄超微粒子を結合要素として適用し、サイファー繊維表面に鉄超微粒子を均一修飾させる方法とマトリックス粉末であるカーボニル鉄粉末表面に鉄超微粒子を均一修飾させる方法を確立させ、サイファーを繊維として鉄粉末をマトリックスとした粉末冶金法による Fe-Fe コンポジット材料の創製を行った。これにより図7に示す様に、低温で焼結することにより、高温焼結よりも優れた機械的性質の材料を創製することができることがわかった。

この材料の特性は、粉末の大きさに極めて敏感である。そこで、ハイブリッド噴霧法を開発し、通常ガス噴霧法よりも粒度のそろった細かい粉末を作製することを試みた。本製造法は、溶湯を微細な溶滴に分裂できるガス噴霧法と粉末を緻密化でき、粒度を制御できる遠心噴霧法を合体させたものである。その概念図を図8に示す。熔融金属をいったんガス噴霧法により数10~数100μm代の均一な溶滴に分裂させ、遠心盤上全面に直接ガス噴霧流を用いて吹き付け、遠心盤上に安定な薄い溶融膜を形成し、高速回転により飛散させることで金属融体でも敵状分裂やヒモ状分裂の分裂形態を可能とすることができ、微細かつ粒度の揃った活性金属粉末の創製が可能となった。

図9にハイブリッド噴霧法で製造した粉末とガス噴霧法で製造した粉末の粒度分布を示す。ガス噴霧法で製造した粉末は粒度が粗い側にピーク値を示し、100μm以上の粉末が多く生成されている。これに対して、ハイブリッド噴霧法で製造した粉末は100μm以上の粗い粉末が減少し、細かい粉末が増加している。噴射口から50mmに遠心盤を設置した場合、ガス噴霧の噴霧角度は40°であるためガス噴射の軌道は遠心盤中央から約20mm内に吹き付けられる。そのため微細溶滴が効率よく遠心盤上に吹き付け、遠心盤上に薄い溶融膜を形成したために微細な液滴として高速回転により飛散されたものと考えられる。

4 高リサイクル性アルミニウム鋳造合金の開発

4.1 緒言

近年、地球温暖化防止対策としてCO₂の削減や環境への負担を考慮して使用材料の軽減による省エネルギー化が求

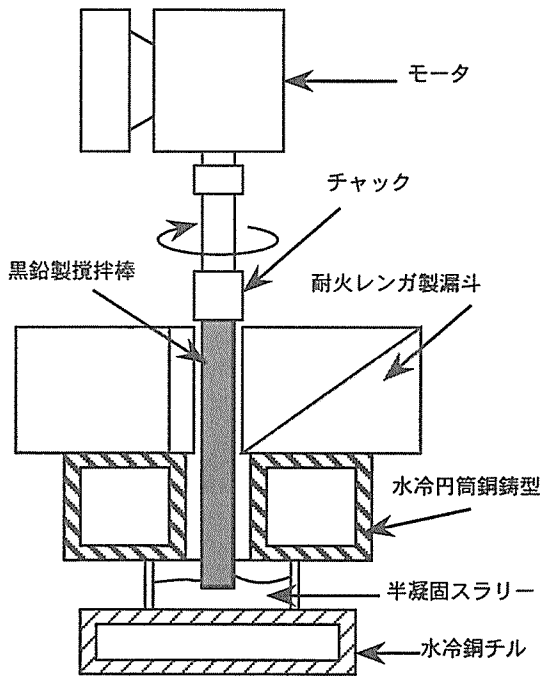


図 10 急冷強攪拌装置

められている。材料の軽量化には素材強度の向上が要求され、一般に結晶粒組織の微細化や合金化が図られている。しかし合金元素の混入は材料のリサイクルにおいて問題となる。そのため結晶粒組織の微細化が望まれている。 casting processにおける素形材の製造時の凝固結晶粒微細化は冷却速度に大きく依存し、微細な組織を得るには冷却速度が速いほうがよい⁷⁾。一般の鋳物や大きな鋳塊においては大きな冷却速度を得ることが困難なため、微細化剤が用いられている。アルミニウム合金においては1949年にCibula⁸⁾によってTiの微細化効果が見いだされて以来工業的に広く使われているが、リサイクルの上で大きな問題となっている⁹⁾。またAl-Si合金などではNa Sr Sbなどを用いて共晶Siの微細化を図っている。このように工業的には第3元素を用いてアルミニウムの高強度化を押し進めているがリサイクルの面から再利用しにくい第3元素を添加しない casting processによる微細化技術の確立が望まれている。そこで本研究では新しい casting processとして急冷強攪拌法と超音波振動を直接溶融金属に付加する process について研究した。

4.2 実験方法

新しい casting processとして急冷強攪拌法について研究した。図10は急冷強攪拌法の装置の概略である。溶融金属は耐火レンガ製の漏斗により、黒鉛攪拌棒と鑄型との間隙に流し込み、水冷銅鑄型（以後鑄型と呼ぶ）によって急冷される。このとき鑄型内に設置されている黒鉛製の攪拌棒により攪拌を行う。攪拌棒の最高回転速度は 167s^{-1} (10,000

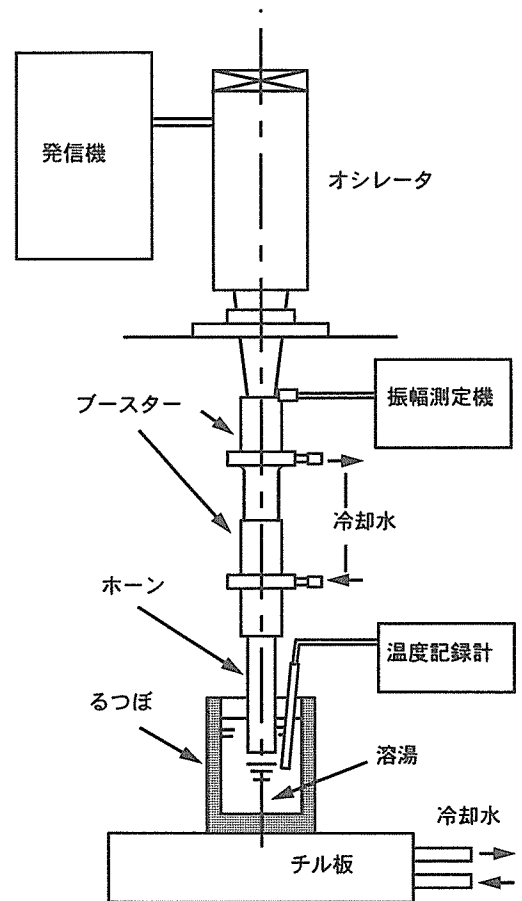


図 11 超音波振動装置

rpm) である。試料は攪拌の効果がわかりやすい過共晶のAl-20%Si合金を用い、過熱度100Kで急冷攪拌凝固装置に注湯した。試料100gを電気抵抗炉で過熱度150Kで溶解し、過熱度20~100Kで耐火レンガ製漏斗に約50g/sの速度で鋳込んだ。凝固組織を観察するために半凝固金属スラリーを水冷銅板上に受けた。

超音波振動を直接溶融金属に付加する process について研究した。超音波振動凝固装置を図11に示す。この装置は周波数自動追尾型であり、超音波発振器（出力1200W、周波数19kHz）、振動子、振幅測定器、2段の水冷ブースター、ホーン、鑄型及び温度計測器で構成されている。ホーンはサイアロン製ストレート形で直径20mm、長さ288mmである。本実験で用いた超音波振動のホーンの振幅は約20μmである。振動付加実験に用いたAl-Si合金は亜共晶組成としてAl-6mass%Si（以下%を用いる）、過共晶組成としてAl-18%Siになるように行った。溶解は電気炉を用い800gを1070Kで溶解し、2個の内径40mm、高さ90mmのCO₂型に鋳込み、一方に超音波振動を付加し、他方は比較用としてそのまま凝固させた。実験後の試料は縦に二分し、顕微鏡試料を採取しマイクロ組織を観察した。過共晶の初晶Siの解析には顕微鏡写真を画像解析し、単位面積あ

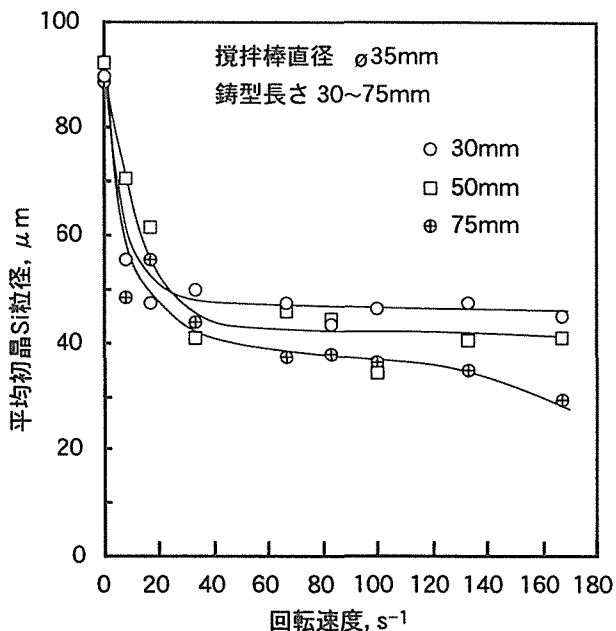


図 12 初晶 Si 粒径に及ぼす攪拌棒回転速度と鋳型長の影響

たりの初晶 Si の個数と初晶 Si の 1 個あたりの等価円直径を求めた。

4.3 実験結果及び考察

図 12 に急冷強攪拌法により直径 35 mm の攪拌棒を使用した場合の初晶 Si の平均粒径（等価円直径）の結果を示す。鋳型長さが長くなるほど初晶 Si の平均粒径は小さくなった。また、鋳型長さが 30 mm 及び 50 mm のときは、攪拌速度が 50s⁻¹程度まで、初晶 Si の平均粒径は急激に小さくなった。しかし、鋳型長さが 75 mm のときは、攪拌速度が速くなるにつれてゆるやかではあるが、初晶 Si の平均粒径は小さくなる傾向にある。鋳型長さが 75 mm、攪拌速度 167s⁻¹で行った実験で得られたスラリー中の初晶 Si の平均粒径の大きさは 23μm であった。計算から攪拌速度が 50s⁻¹程度までは、潜熱量が奪われる割合は攪拌速度の上昇にしたがって急激に増加する。また、鋳型長さが長くなるほど、鋳型によって奪われる熱量が増加している。すなわち、鋳型と攪拌棒との間に鋳込まれた溶融金属は、鋳型長さが長くなるほど、攪拌速度が高くなるほど急冷され、初晶 Si 粒径が小さくなると同時に攪拌により破碎されてさらに微細になるものと考えられる。このことは、初晶 Si の平均粒径の測定結果から確認できると言える。

図 13 に Al-18% Si 合金の結果を示す。振動付加により単位面積あたりの初晶 Si の個数が大きく増加し、結晶粒径も小さくなり、振動無しに比較して試料内での初晶 Si の分布に変化が少ない。初晶 Si の単位面積あたりの個数はホーン直下で多くなり、そこでは 1 個あたりの等価円直径も小さくなる傾向を示す。973 K から共晶線まで振動付

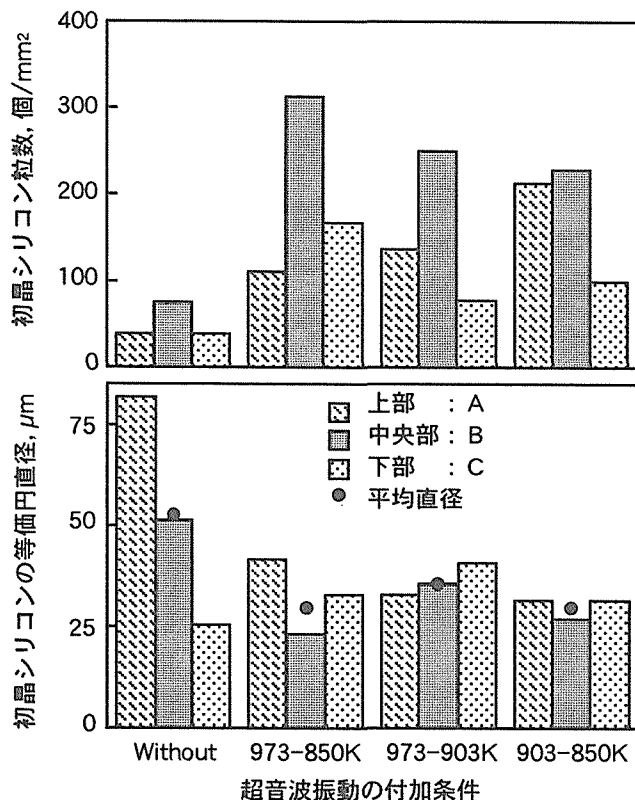


図 13 超音波振動付加による初晶シリコンの粒数及び粒径変化

加した場合の加重平均の等価円直径は約 30μm である。本実験では CO₂ 型に鋳造し超音波振動を付加することにより初晶 Si の微細化に成功した。超音波振動を付加した場合の結晶粒の微細化効果は、超音波振動付加により溶湯の凝固時の核生成が促進され、溶湯内に生じる流れで鋳型内全体を満たすと考えられる。

5 高リサイクル性快削鋼の開発

5.1 緒言

自動車部品を始めとする機械部品に多く使われている鉛快削鋼は製造の際の環境汚染およびリサイクル性の困難さから、その製造中止の動きが強い¹⁰⁾。このために、我国だけでなく欧米においても鉛快削鋼の代替材の開発が活潑である¹¹⁾。

一方、鉛快削鋼の快削能は高速度工具鋼との関連で発揮されてきた。このために現在の主流工具である超硬工具では十分な快削能が発揮し難くなっている。加えて、鉛快削鋼の切削では切削部の冷却および潤滑を目的として切削剤が用いられている。しかし、切削剤の廃液による環境汚染も深刻化しており、ドライ切削の研究が進められている。

快削鋼の開発については高強度化も求められている。すなわち、現在の切削加工工程は引張強さ 1000 MPa 程度の被削材を上限として構築されているが¹²⁾、生産性の向上および機械部品の軽量化・小型化を推進するため高強度快削

鋼の開発が急がれている。

以上のように鉛快削鋼の代替材の開発に際しては被削性の改善は勿論のこと、さらに1) 環境汚染、2) リサイクル性、3) 切削工具、4) ドライ切削、5) 高強度化、が考慮される必要がある。

このような観点からマイクロ組織の被削性に及ぼす影響、切削工具の摩耗に及ぼす介在物の影響、仕上げ面粗さの向上、工具摩耗、切屑処理性、切削抵抗の改善を目的としてそれぞれ検討してきた。

5.2 実験方法

マイクロ組織の被削性に及ぼす影響では、供試材料は市販の SCM420 鋼および SCM435 鋼を用いた。マルテンサイト相を鋼中に混在させるために試料を A_{c3} 点以上の $850\sim 880^\circ\text{C}$ のソルトバスで加熱・保持後、 A_{c3} 点以下の 700°C のソルトバス中に急速挿入し、保持時間を変化させた後水冷した。焼きならし材は 850°C から空冷したものであり、比較材として用いた SCM420 の球状化材は 750°C に 2h 保持後、炉冷を行ったものを用いた。

切削工具の摩耗に及ぼす介在物の影響では、基本組成は S45C 材であり、他に SUJ2 相当の材料を用い、材料溶製時に Ti で脱酸した。比較材としては、それぞれ同一条件で溶製した Al 脱酸鋼を用いた。

切削性試験旋盤を用いて切削抵抗分力（主分力： F_c 、送り分力： F_s 、背分力： F_t ）を測定した。そして、特殊刃物台を用いて急停止状態の切削部を採取し、構成刃先の先端部分における切りくずと仕上面に分岐する領域、切りくず裏面の変質流動層 ($F\mu$) について観察した。

5.3 実験結果及び考察

マイクロ組織の被削性に及ぼす影響では、マルテンサイトとフェライト混合組織にすることにより切削抵抗を減少させることができることがわかった。この原因は切りくずせん断領域で発生したマイクロクラックおよび切りくず裏面の変質流動層に関連していることを明らかにした。

切削工具の摩耗に及ぼす介在物の影響では、図 14 に Al 脱酸鋼と Ti 脱酸鋼 S45C 相当を切削したときの工具摩耗を示す。S45C とは機械構造用炭素鋼である。Ti 脱酸鋼で、工具摩耗がかなり抑えられていることがわかる。Ti 脱酸鋼中に生成する Ti 系の低融点酸化物が工具摩耗の進行を著しく抑制するためである。酸化物は切削中に工具面に付着・堆積して切屑の擦過から工具を保護することがわかった。

仕上げ面粗さの向上を目的として、被削材の硬さ（材料特性）について検討した。焼き戻しによって硬さを変化させた軸受鋼を切削形態の異なる鋸刃切削、ドリル切削、旋削し切削抵抗を調べた。図 15 に硬さが異なる試料を旋削するときの切削抵抗を示す。他の加工法も同様に被削材の硬

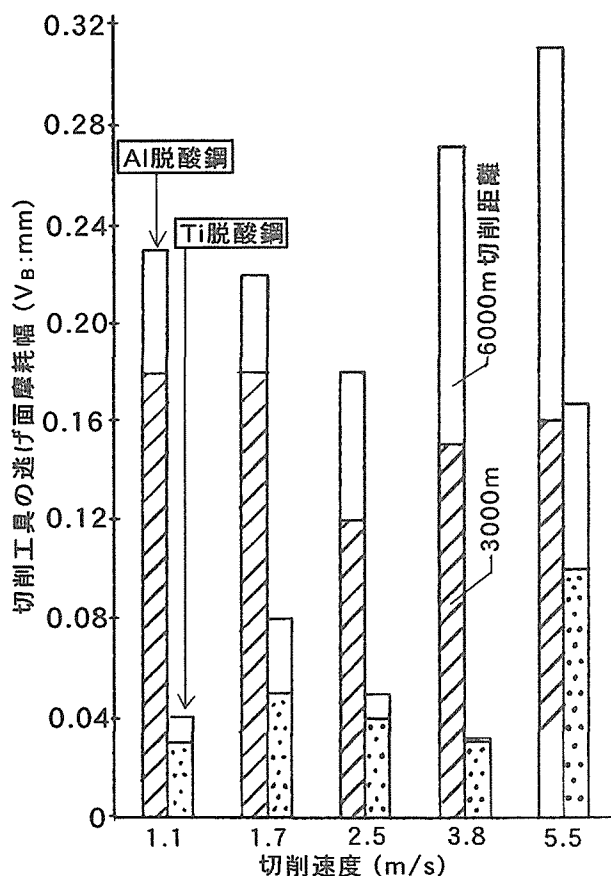


図 14 Al および Ti 脱酸鋼を各切削速度で切削時の逃げ面摩耗 (VB) (工具: P10, $D_c: 1.5\text{ mm}$, $f: 0.2\text{ mm/rev}$)

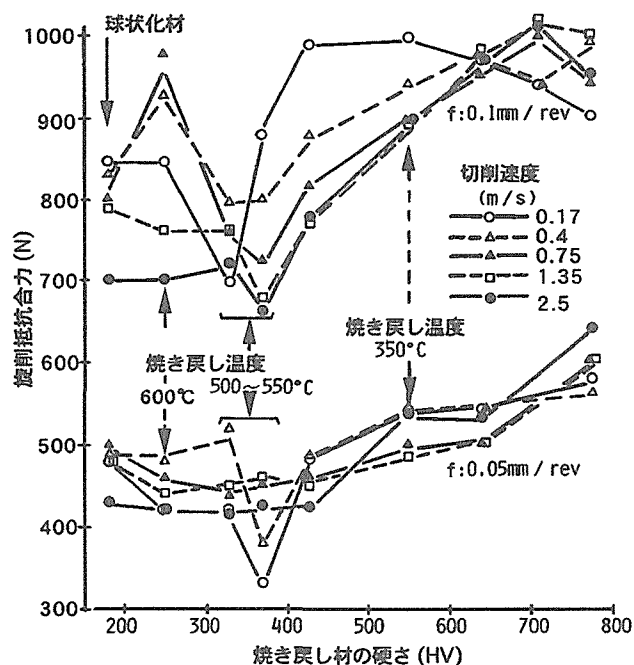


図 15 焼き戻し材と球状化材の旋削抵抗合力

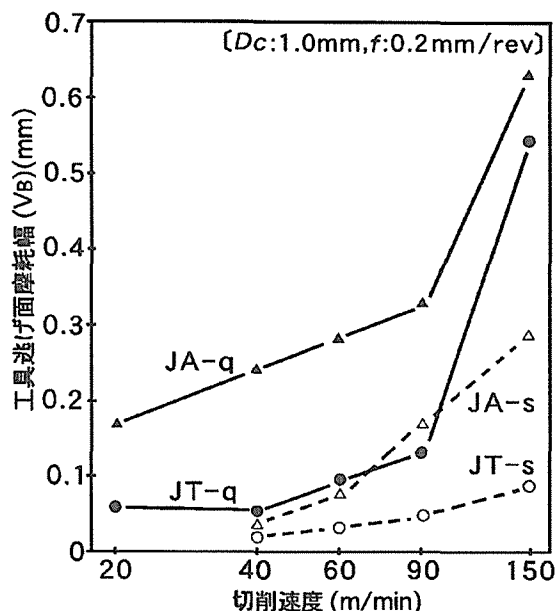


図 16 各切削速度域における焼入・焼戻し材を切削後の工具摩耗 (切削距離: 500 m)

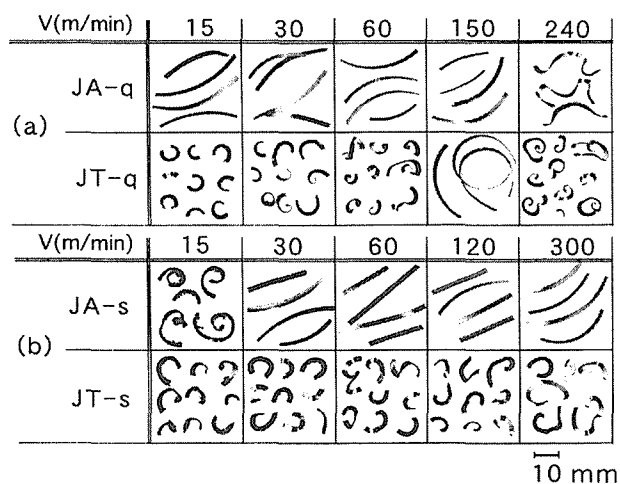


図 17 Al および Ti 脱酸鋼を各速度で切削時の切屑形状

さ HV 350 近傍に切削抵抗の極小値があり、仕上げ面粗さの向上に寄与することを見出した。図 16 は SUJ2 相当の材料で Ti 脱酸したものと Al 脱酸したものの工具摩耗特性を調べたものである。SUJ2 とは高炭素クロム軸受鋼である。Ti 脱酸したものが工具摩耗を抑制していることがわかる。また、組織を球状化することにより工具摩耗特性が向上する。

工具摩耗、切屑処理性、切削抵抗の改善を目的として検討では、ボロン添加した S45C 鋼中には窒化ボロンを含む複合酸化物が分散し、切削抵抗および切屑処理性が優れていた。切削抵抗は変質流動層 (Fμ) の厚さと、切屑処理性は窒化ボロンを含む複合酸化物の分散と関連していること

を明らかにした。

このような知見から実用規模の快削鋼について、特に切屑処理性について調べた結果が図 17 である。Ti 脱酸することにより、切屑の長さが短くなり切屑処理性が優れていることがわかる。

以上の結果「鉛フリー高強度快削鋼」の開発に成功したといえる。この快削鋼は自動車部品を始めとする機械加工部品の軽量・小型化に大きな役割を果たすことが予想される。

6 研究のまとめ

本研究ではリサイクルしやすい材料を開発すること、あるいはそのために必要なプロセス条件を検討することを目指して実験を行ってきた。4つの項目についてその成果を簡単に述べる。

1) 高リサイクル性防振合金の開発

M2052 という優れた防振合金を開発した。これは、Mn-20Cu-5Ni-2Fe (at%) の基本組成を持ち、優れた制振性能を示す。様々な方法で、制振特性を評価するとともに、そのメカニズムについて明らかにした。

2) 高リサイクル性焼結鉄合金の開発

鉄と鉄からなる焼結複合材料の創製方法を開発した。また粉末粒子の大きさを制御するため、新しいハイブリッド法という粉末作製法を考案した。

3) 高リサイクル性アルミニウム鋳造合金の開発

アルミニウム鋳造合金に一般に使用されている微細化剤を利用することなく、微細な結晶粒組織をもつインゴットの創製を試みた。急冷すると同時に強攪拌を加えるという方法と、凝固時に超音波を加えるという方法を考案した。

4) 高リサイクル性快削鋼の開発

被削性の改善は勿論のこと、鉛快削鋼の製造時のように環境汚染およびリサイクル性の困難さがなく、切削剤の廃液による環境汚染も生じない快削鋼の開発に成功した。

研究遂行にあたり研究方針を明確に打ち出すことができたこと、現象をつかむのに十分な量のデータが得られたこと、実用化に耐えうる材料も開発できたことなどから、この研究の意義は大きいと考えている。

参考文献

- 1) S. Inoue : Noise Control 23 (1999) 386-390.
- 2) 平野 : 自動車技術, Vol. 43, No. 6, (1989) p. 63.
- 3) 岡, 海老原, 大木 : 自動車技術, Vol. 43, No. 6, (1989) p. 13.
- 4) 柚島, 勝亦, 金築 : 日本金属学会会報第 28 卷 (1989), 1879.
- 5) L.H. Show : The International Journal of Powder Metallurgy, 33 (1997).
- 6) 宇田, 大野 : 表面化学 5 (1984), 426.
- 7) 神尾彰彦 : 鑄造工学, 68 (1996), 1075.
- 8) A. Cibula : J. Inst. Metals, 76 (1949-50), 321.
- 9) 中村 崇 : まてりあ, 35 (1996), 1290.
- 10) 高津 紘, 坂井伸一 : 有害廃棄物, 中央法規, 67.

- 11) 荒木 透: 金属, 48 (1987) 10, 2.
 12) 切削加工専門委員会 ADI WG: 精密工学会 (1993), 23-44.

研究発表

(誌上)

- 1) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Temperature Dependent Damping Behavior in a Mn-19Cu-6Ni-2Fe alloy Continuously Cooled in Different Rates from the Solid Solution Temperature", Scripta Materialia, 38 (1998), 1341-1346.
- 2) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Solid Solution Treatment Improved Damping Behavior in an As-cast and Cold-rolled Mn-20Cu-5Ni-2Fe Alloy", Zeitschrift fur Metallkunde, 89 (7) (1998), 481-486.
- 3) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: Effect of Solid Solution Treating on the Microstructure and Damping Behavior of MnCuNiFe Alloys, J. Materials Science and Technology, 14 (4) (1998), 299-307.
- 4) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Decomposition of High Temperature γ_{Mn} Phase during Continuous Cooling and Resultant Damping Behavior in Mn 74.8 Cu 19.2 Ni 4.0 Fe 2.0 and Mn 72.4 Cu 20.0 Ni 5.0 Fe 2.0 Alloys", Materials Transactions, JIM 39 (8) (1998), 841-848.
- 5) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "X-Ray Diffraction Characterization of the Decomposition Behavior of γ_{Mn} Phase in a Mn-30at.% Cu Alloy", Scripta Materialia, 40 (1999) 9, 993-998.
- 6) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Modulated Microstructure Observation in a Slowly Cooled Mn-19.7 Cu-7.9Ni-2Fe (at.%) Alloy", Zeitschrift fur Metallkunde, 90 (1999) 6, 456-460
- 7) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Decomposition Behavior of the γ_{Mn} Solid Solution in a Mn-20Cu-8Ni-2Fe(at.%) Alloys Studied by a Magnetic Measurement", Mater. Trans. JIM, 40 (1999), 451-454.
- 8) Kohji Kawahara and Fuxing Yin: "A New-type Damping Materials, M2052 Alloy", J. Vac. Soc. Jpn., 42 (1) (1999), 11-17.
- 9) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara: "Decomposition Behavior of the γ_{Mn} Phase in Mn-Cu and MnCuNiFe Alloys during Aging within the Miscibility Gap", Proc. of Solid-Solid Phase Transformation Conference, Kyoto, Japan, ed. by K. Otsuka and T. Miyazaki, Japan Institute of Metals, (1999), 113-116.
- 10) K. Halada, K. Minagawa, K. Ijima: "Problems and Possibilities of Iron Powder Metallurgy from the Environmental View", Recent Progress in Iron Powder Metallurgy (1996).
- 11) K. Halada, K. Minagawa, H. Okuyama, S. Ohno, N. Itsubo: "Porous Fe-Fe Composite as an Environment Conscious Materials (Ecomaterial)", Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 16(1996), 73.
- 12) K. Minagawa, K. Halada, S. Ohno, H. Okuyama: "Ecobalance Consideration on a Recyclable Fe-Fe Composite", 2nd International Conference on Ecobalance, (1996), 568.
- 13) K. Minagawa, K. Halada, H. Okuyama, S. Ohno, N. Itsubo: "Production of Recyclable Fe-Fe Composite Materials", The Third International Conference on Ecomaterials, Tuskuba, Japan, (1997.9).
- 14) Yoshiaki Osawa, Goro Arakane, Susumu Takamori, Akira Sato: "Refining of Graphite Particles in Cast Iron by Applying Ultrasonic Vibration to Their Melts", Processing and Fabrication of Advanced Materials IV, The Institute of Materials, (1998), 15-22.
- 15) 大澤嘉昭, 荒金吾郎, 高森 晋, 佐藤 彰, 大橋 修: "アルミニウム合金の結晶粒微細化に及ぼす超音波振動の影響", 鑄造工学, 71 (1999), 98-103.
- 16) Susumu Takamori, Goro Arakane, Yoshiaki Osawa, Fuxing Yin, Koji Kawahara, Kazumi Minagawa, Kohmei Halada, Shigeo Yamamoto, Akira Sato: "Manufacture Processing of Recyclable Simple-System Alloys", Environmental Conscious materials-Ecomaterials, The Conference of Metallurgists 2000, Ottawa, (2000. 8), 259-271.
- 17) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara, "Phase Decomposition of the γ_{Mn} Phase in a Mn-30at.% Cu Alloys During Aging": Acta Materialia, 48 (2000), 1273-1282.
- 18) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara, "Tetragonal Distortion Induced {101} Twinning and Structural Modulation of γ_{Mn} Phase in a Mn-20% Cu Alloy": Zeitschrift fur Metallkunde, 91-9, (2000), 749-754.
- 19) Fuxing Yin, Yoshiaki Ohsawa, Akira Sato and Kohji Kawahara, "Damping Behavior and Mechanical Properties of a MnB Particle-Reinforced INCRAMUTE Composite": TMS Second International Conference on Processing Materials for Properties, PMP2000, San Francisco November 5-8, 2000, 179-184.
- 20) 大澤嘉昭, 高森 晋, 荒金吾郎, 梅澤 修, 佐藤 彰, 大橋 修: "超音波振動による Al-Si 合金の固液共存域での初晶形態変化", 鑄造工学, 72 (2000) 3, 187-192.
- 21) 大澤嘉昭, 佐藤 彰: "超音波振動による凝固組織の微細化", 鑄造工学, 72 (2000), 733-738.
- 22) 山本重男, 高森 晋, 大澤嘉昭, 佐藤 彰: "鉛フリー高強度快削鋼の工具摩耗", 日本金属学会誌, 65 (2001), 611-617.
- 23) 殷 福星, 高森 晋, 大澤嘉昭, 佐藤 彰, 川原浩司: "加工性及びリサイクル性に優れた M2052 制振合金の開発", 日本金属学会誌, 65 (2001).
- 24) G. Aragane, Y. Osawa, S. Takamori, A. Sato, "Solidification Processing for Grain Refinement of Non-Ferrous Metals and Alloys": Proc. of Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials II (1997) 83-91

(口頭)

- 1) 殷 福星, 大澤嘉昭, 佐藤 彰, 川原浩司: "MnCuNiFe 合金の振動減衰特性に及ぼす合金組成と熱処理の影響", 日本金属学会第 120 回全国公演大会 (1997.3).
- 2) 殷 福星, 大澤嘉昭, 佐藤 彰, 川原浩司: "Ni 添加量による緩冷固溶体化した MnCuNiFe 合金の振動減衰性", 日本金属学会第 121 回全国公演大会 (1997.9).
- 3) 皆川和己, 奥山秀男, 大野 悟, 伊坪徳宏, 原田幸明: "リサイクル可能な Fe-Fe 複合材料のエコバランスによる考察", 日本鉄鋼協会全国講演大会 (1997.3).
- 4) 皆川和己, 原田幸明: "ガス噴霧と遠心噴霧を複合した粉末製造法による微細粉末の作製", 日本金属学会第 121 回全国公演大会 (1997.9).
- 5) 皆川和己, 原田幸明: "ハイブリッド噴霧法を利用したパウダーフォーミング", 粉体粉末冶金協会秋期講演大会 (1997. 11)

- 6) 山本重男：“マイクロ組織の異なる材料の切削仕上げ面表層域の観察”，砥粒加工学会学術講演会（1997.9）.
 - 7) 殷 福星，大澤嘉昭，佐藤 彰，川原浩司：“Mn-20Cu-8Ni-2Fe (at.%) 合金における時効処理による γ 相の相分離挙動”，日本金属学会全国講演大会（1998.9）.
 - 8) 皆川和己，原田幸明，奥山秀男，大野 悟，伊坪徳宏：“リサイクル性に優れた Fe-Fe 複合材料の製造”，日本金属学会第 122 回全国講演大会（1998.3）.
 - 9) 皆川和己，原田幸明：“ハイブリッド噴霧法による粒子ディポジションについて”，日本金属学会第 123 回全国講演大会（1998.10）.
 - 10) 皆川和己，原田幸明，太田口稔，津崎兼彰：“原料粉末性状による温間緻密化への影響”，粉体粉末冶金協会秋期大会（1998.11）.
 - 11) 大澤嘉昭，荒金吾郎，高森 晋，佐藤 彰，大橋修：“アルミニウム合金の凝固に及ぼす超音波振動の影響” 日本铸造工学会全国講演大会（1998.5）.
 - 12) 大澤嘉昭，荒金吾郎，高森 晋，佐藤彰，大橋修：“固液共存域で等温保持した AISi 合金の超音波振動による初晶形態変化”，日本铸造工学会第 134 回全国講演大会（1999.5）.
 - 13) 高森 晋，焦 育寧，荒金吾郎，大澤嘉昭，佐藤 彰：“冷却曲線に基づいたアルミニウム合金中の微量元素の含有量の推定”，日本铸造工学会第 134 回全国講演大会（1999.5）.
 - 14) 山本重男：“高リサイクル性快削鋼の開発”，日本鉄鋼協会，創形創質工学部会，切削・切断フォーラム，第 8 回講演討論会（1999.5）.
 - 15) 皆川和己，原田幸明，太田口稔，津崎兼彰：“鉄粉末の温間強加工成形体の引張特性におよぼす粒子サイズの影響”，粉体粉末冶金協会（1999.6）.
 - 16) 殷 福星，大澤嘉昭，佐藤彰，川原浩司(有)BBM：“インクラミュート合金の力学特性と制振挙動に及ぼすホウ化マンガ粒子の添加効果”，日本金属学会 秋期大会 名古屋大学，（2000.10.1-3）.
 - 17) 殷 福星，大澤嘉昭，佐藤 彰，川原浩司(有)BBM：“機械インピーダンス法を用いた M2052 制振合金の歪み振幅と振動周波数に依存する減衰挙動の解明”，日本金属学会秋期大会，名古屋大学，（2000.10.1-3）.
 - 18) 殷 福星，川原浩司：“M2052 合金の減衰性能に及ぼす歪み振幅と振動周波数の効果”，制振工学研究会，2000 年度技術交流会，工学院大学，（2000.11.30）.
 - 19) 山口道征，殷 福星：“制振合金及び汎用樹脂の制振特性”，制振工学研究会，2000 年度技術交流会，工学院大学，（200.11.30）.
 - 20) 川原浩司，殷 福星：“Mn 系制振合金—M2052 について”，第二回高減衰材料フォーラム，新日鐵幕張研究センター（2000.9.11-12）.
 - 21) 山口道征，殷 福星：“制振合金の制振特性 振幅依存性及び共振共振特性について”，日本音響学会 2000 秋期大会，岩手県立大学，（2000.9.20-22）.
 - 22) 大澤嘉昭，佐藤 彰：“超音波振動による微細結晶粒組織材の創製”，日本鉄鋼協会鑄鍛品工学フォーラム研究会（200.3.10）名古屋工研.
 - 23) 大澤嘉昭，高森 晋，佐藤 彰，大橋 修：“Al-Si 合金の凝固組織形成に及ぼす超音波振動の影響”，日本铸造工学会第 136 回全国講演大会（2000.5.22），P15 名古屋中小企業振興会館.
 - 24) 大澤嘉昭，高森 晋，佐藤 彰，大橋 修：“超音波振動による結晶粒微細化と微細化機構”，平成 12 年度日本材料科学会学術講演大会（2000.5.26），113-116，東京 工学院大学.
 - 25) 大澤嘉昭：“超音波振動による結晶粒の微細化”，铸造加工講習会（2001.3.8），岩手県工業技術センター.
 - 26) G. Aragane, Y. Osawa, S. Takamori, A. Sato：“Solidification Processing for Grain Refinement of Non-Ferrous Metals and Alloys”，1997 TMS Annual Meeting, Indianapolis, USA (Sep. 17. 1997).
- (特許)
- 1) 皆川和己，原田幸明，大野 悟，奥山秀男：“粉末粒子の粉碎法と粒子修飾法”，特許第 2916611.
 - 2) 皆川和己，原田幸明，大野 悟，奥山秀男：“金属微細粉末の製造法”，特許出願番号 09-256972.
 - 3) 殷，大澤，佐藤，川原：“高強度制振合金とその製造方法”，特開 2001-134271.
 - 4) 山本重男，高森 晋，大澤嘉昭，木村 隆，佐藤彰：“鉛フリー高強度快削鋼”，特願 2001-189797.

コールドクルーシブル溶解法による高融点金属の溶製技術に関する研究

経常研究

担当研究部及び研究従事者

材料創製ステーション

福澤章、櫻谷和之、渡邊敏昭*、岩崎智、小林能直

平成9年度～平成12年度

要 約

コールドクルーシブル溶解の特徴は、浮揚溶解法のため坩堝材からの汚染がなく、高融点金属、活性金属の溶解を可能にするとともに、強還元性及び活性なフラックスを含め任意の組成のフラックスを用いることができることなど、様々な特徴を有した装置である。

本研究では、まず既存の電源を用いて浮揚溶解量を鉄換算で最大2kgを得るため、るつぼとコイルの設計、製作を行い、所期の性能を達成した。この装置を用いて、Ti-O系、Nb-Ti系高融点合金の溶製技術を検討した。また、蒸気圧の高いCr系合金については小型のコールドクルーシブルを用い漸踏み実験を行った。

Ti-O系では2色温度計の高温における融体と固体の放射率比の問題が残るものの、コールドクルーシブル浮揚溶解法と非接触測温を組み合わせるにより、今まで不可能であった高温で活性な金属・合金の溶融温度測定の可能性を示した。

高融点金属のNb及びNb-Ti合金の溶製を試みた結果、融点2470℃の純Nbを完全に溶解でき、2800℃以上で溶融状態を保持することが確認された。凝固組織は焼結材と異なり、通常溶解材と同様の凝固組織が得られた。

小型炉によるCr合金の溶解実験では、るつぼ、コイル、浮揚試料の相対的位置の最適化が図られれば、2000℃以上の高融点金属材料の溶解が可能であること、また、コールドクルーシブルはCrのような蒸気圧の高い金属の蒸発ロスを格段に抑制できる溶解法であることが確かめられた。

1 緒 言

アルミナ、マグネシア等の酸化物の耐火物るつぼを使用した一般的な金属及び合金の溶解法においては、チタン等の活性金属では溶融状態において耐火物るつぼと反応するため、高純度の材料を得ることは非常に困難である。また、高融点金属の融点はこれらの耐火物るつぼのそれよりも高いため、耐火物るつぼを使用しての溶解は不可能である。そこで、これらの金属・合金の溶製法として、金属を浮揚させながら溶解することが可能なコールドクルーシブル型非接触高周波誘導溶解法による溶製技術の研究を進めてきた。本研究の目的は、従来の研究成果を踏まえうえて、二重電源方式のコールドクルーシブル浮揚溶解法により、高融点金属・合金及びこれを含む金属間化合物を溶製し、従来法では得られない均質溶融・凝固組織の材料を創製することである。

高融点金属は融点が高いばかりでなく、比重も大きい

(例えば、Nb:8.6, Ta:16.6, Mo:10.2)ため、浮揚溶解が容易ではない。単一の高周波電源を使用した場合、浮揚力を高めるため周波数を低くすると、加熱が十分でなくなり、溶解ができなくなる。また、同じ電力投入量の場合、高周波電源の周波数が高いものを使用すれば、加熱に対しては有効であるが、浮揚力が低下し、水冷るつぼ壁に接触して溶解ができなくなる。この欠点を補うため、コールドクルーシブルに上下二つのコイルを使用して、下コイルには比較的低い高周波電流を、上コイルには高い周波数の電流を印加し、それぞれを制御する(二重電源方式)ことにより加熱及び浮揚に適した操業条件の開発研究を推進してきた。

この技術を高融点金属のコールドクルーシブル浮揚溶解に応用することにより、高融点金属・合金の均質溶解が可能となり、従来の粉末冶金法による多孔質組織、あるいはアーク溶解・電子ビーム溶解法のような逐次溶解の積層凝固組織とは全く異なった、清浄で均質かつ緻密な凝固組織

*平成11年3月退官

が得られる可能性がある。

2 高融点金属用浮揚溶解装置の設計

始めに、溶解材料の量と物性値を考慮し、コールドクルーシブルの形状、コイルの形状、二重電源方式による高周波電力の出力、周波数等の条件を検討し、目的にあったコールドクルーシブル、コイル等の溶解装置の設計を行った。

2.1 設計の指針

コールドクルーシブルを設計するに当たって、以下の条件を考慮した。

1) 既存ユーティリティの条件

高周波電源容量	上コイル用電源	150 kW	10~50 kHz
	下コイル用電源	100 kW	3~10 kHz
冷却水	供給圧力	10 kg/cm ² G	
	供給量	25m ³ /h (50 A 配管)	

既存雰囲気気容器 (900 mmφ×1000 mm) 内に格納

2) コールドクルーシブルの条件

- ・溶解温度 3000°C を目標
- ・内容積 浮揚溶解量を鉄換算で 2 kg とする。このときの体積は 300 cm³ に相当。今までの研究成果より、浮揚溶解材料の体積はコールドクルーシブル内容積の 60% 程度が良好であることより、コールドクルーシブル内容積を 500 cm³ とする。

・形状

内径と深さの比	今までの研究成果より、1.5~2 が適当である。
セグメント数	多い方が望ましいが、セグメント自体の水冷を考慮した数とする。
スリット幅	どのスリットにも磁束が均等に入るように考慮し、使用周波数と浸透深さの関係よりなるべく少なくする。
内部形状	上下コイルの役割分担 (加熱と浮揚) を考慮し、コールドクルーシブル内壁に角度を付ける。
エッジ	エッジ部には、うず電流が集中し部分的に加熱される傾向があるので、面取りをする。

- ・材質 電気伝導性、熱伝導性を考慮して、無酸素銅を使用する。

・水冷方法

どのセグメントも均等冷却できるように考慮する。冷却水配管の対称性、セグメント内の冷却水路の加工精度、冷却水排水の圧損失、冷却水の停留等に配慮し、冷却効率を上げる。

・誘導加熱の効率向上

コールドクルーシブル重量の軽量化により、コールドクルーシブル自体の熱損失を少なくする。ワークコイルと被加熱物との距離を小さくする。コールドクルーシブルの肉厚を減らす。

・組立

実験装置の機能として、メンテナンス及び修理を考え、分解できる構造とする。熱履歴によるコールドクルーシブルの変形を防止する構造とする。各セグメントの位置が固定され、多少の外力が作用してもコールドクルーシブルが変形しない構造とする。

3) ワークコイルの条件

- ・コイル断面形状 角コイルを使用するが、放電防止のため角にアールのついたものを使用する。

- ・巻数 溶解材料の物性値により上下二つのコイルの分担割合を考慮する。コイル端子電圧をなるべく低く押さえ容器内での放電を押さえる。

- ・コイルの形状 コイル一巻き一巻きの間隔を最小に取り、漏洩する磁束を小さくし電磁気的な効率を上げる。

上コイルと下コイルの間の距離をできるだけ小さくし、効率を上げる。コイルとコールドクルーシブルを密着させ、誘導加熱と浮揚力の効率を上げる。

- ・絶縁処理 周波数の高いほどコイルの端子電圧が高くなり放電を起こしやすくなるので絶縁ワニスに浸漬し、加熱乾燥を繰り返し絶縁を完璧に行う。

- ・組立 実験装置の機能として、溶解材料の種類によってコイルを交換できる構造とする。

4) 製作上の条件

- ・精密加工 浮揚溶解では、浮揚熔融金属は常にとどの方向からも同じ力を受けていないと安定性に欠けるため、コールドクルーシブル形状の対称性が重要であり、精密な機械加工が必要となる。

冷却水路の穿孔、加工に関しても、

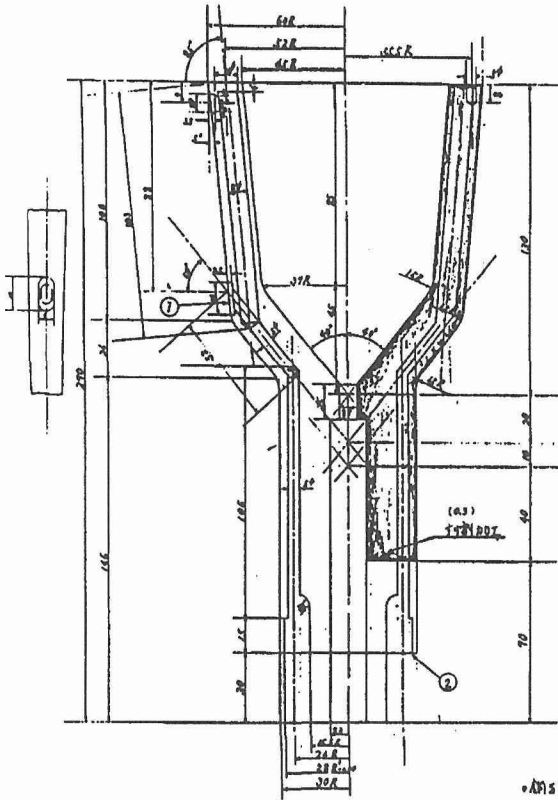


図1 コールドクルーシブル断面図

表面荒さや僅かな径の差が冷却水量に影響を及ぼし、均等な冷却ができなくなる。

・ロウ付け加工

銅製のコールドクルーシブルには、多数のロウ付け加工が必要とされるが、ロウ材質、ロウ付け温度、ロウ付け時の熱変形に注意を要する。特に、銅と同じ熱膨張率を持つ熱変形を押さえる治具を必要とする。更に、一体型コールドクルーシブルのため、スリットへのロウの流れ込みによるスリットの閉塞等を考慮する。

5) その他の条件

・漏洩磁束対策

漏洩磁束による損失を少なくする対策として、溶解炉組立に必要となるねじは非磁性のプラスチック製を使用する。加熱されることを望まない部材は、ワークコイルからできるだけ遠ざける。

2.2 高融点金属用浮揚溶解装置の製作

以上のような設計指針及び条件に基づいて、コールドク

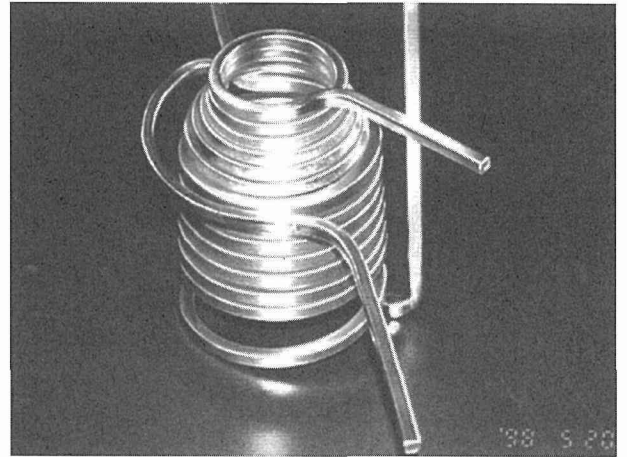


写真1 酸洗い後の上下コイル (逆置)

ルーシブル、ワークコイルの設計を行った。設計した図面は多数あるが、そのうちの一部を以下に示す。

2.2.1 設計図面

図1は、コールドクルーシブル本体及びワークコイルとコイル製作用金型の図面である。コールドクルーシブルの内径と深さは、 $90\phi \times 130\text{mm}$ 、セグメント数は20である。壁の傾斜は上部が 57° 、下部が 40° である。セグメント内の冷却水路は、下部が $5\text{mm}\phi$ 、上部が $8\text{mm}\phi$ である。ワークコイルは、上下コイルの役割分担を考慮して、数種類のものを設計した。

2.2.2 ワークコイルの製作

コイルをコールドクルーシブルの形状に沿って巻き上げることが、浮揚効率を上げる上で非常に重要である。そのためコールドクルーシブルと同じ形状の軟鋼製のコイル製作用金型を作成し、これにコイルを巻きつけた。巻きつけたときにコイルの断面が変形しないように、銅製の角パイプの中にはアルミナの細粒を詰め、ある程度の張力を保ちながらガスバーナーで加熱しながら巻き付けることにより、断面形状の歪みを防いだ。

巻き終わったコイルは、型からはずし、中に詰めたアルミナ細粒を取り除き、焼き鈍し処理を行い、ひずみを除去する。次いで、焼鈍時に表面に付着した酸化物を酸洗いした後、透明絶縁フィルムテープを多重に重ね巻きし、更にその上に、ガラステープを多重に重ね巻きする。写真1は酸洗い後の上下コイルを示す。絶縁をテープ巻きつけた後、上下コイルのセンターの一致、コイルの対称性保持のため、再度、コイル用金型に被せて、変形等を取り除き、上下コイルを結束し一体化する。ワニスの含浸処理は、コイルをワニス中にどぶ浸けした後、加熱乾燥を数十回繰り返し、一定の厚みになるまでコーティングし、表面の色が銍色から黒褐色になるまで行った。

2.2.2 コールドクルーシブルの製作

図1に示すコールドクルーシブルの製作は外注とした

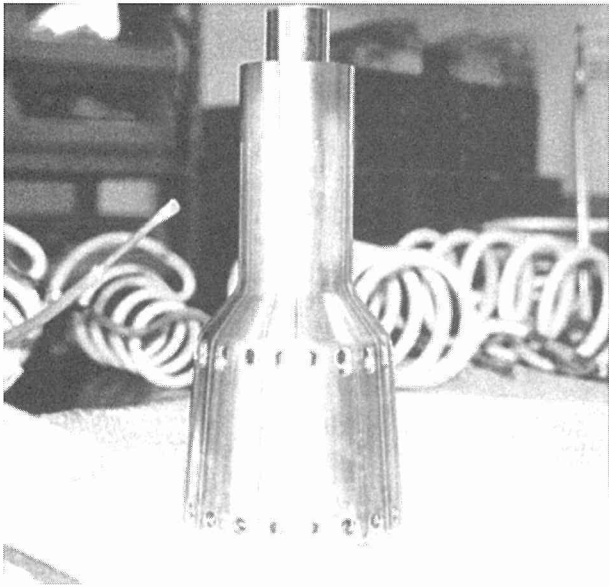


写真 2 放電加工後の本体 (逆置)

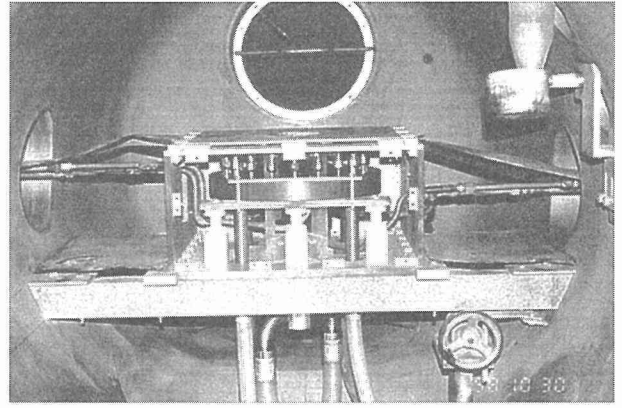


写真 4 チャンバー内組み込み

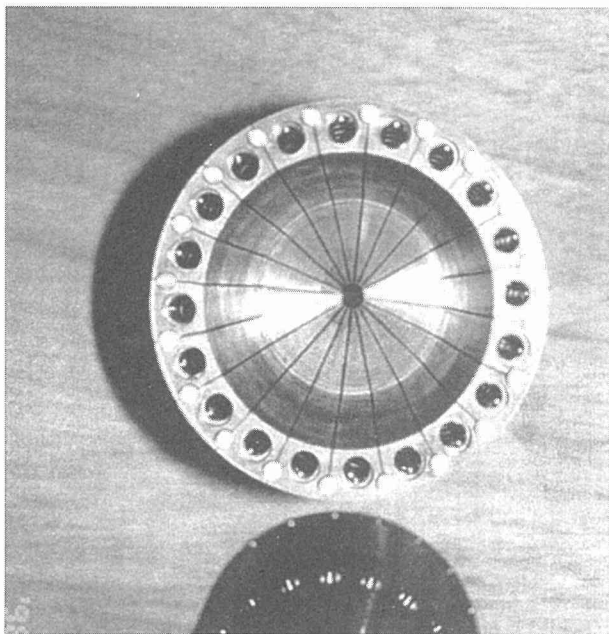


写真 3 上から見たところ

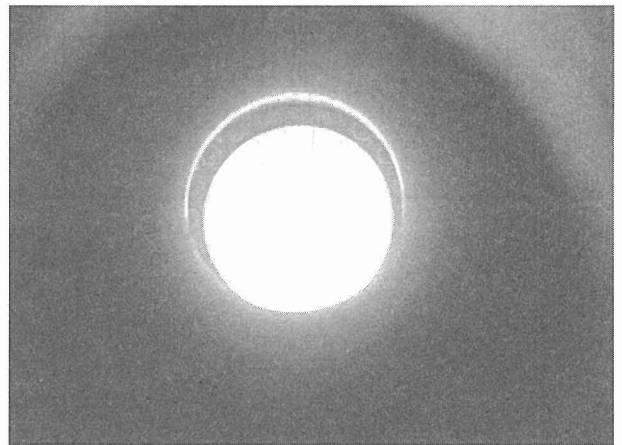


写真 5 試験溶解 (電解鉄 2kg)

が、事前に入念な打ち合わせを行い、製作中も何度も確認作業を行った。写真 2 は、放電加工機によるスリット加工後のコールドクルーシブル本体である。写真 3 は、写真 2 のコールドクルーシブル本体を上部から見たものである。スリット上にピンを配することにより、スリット幅の変形防止とセグメントの対称性を確保している。

コールドクルーシブルに出入りする冷却水系はロウ付けで取り付けた。ロウ付けにあたっては変形を防ぐため、多くの治具を作成した。写真 4 は、ロウ付け加工後のコールドクルーシブル本体と排水マニホールドを組み立てているところである。20 個の排水路すべてが同じ圧損になるようにし、どのセグメントも均等に冷却される構造とした。

写真 4 は、雰囲気容器内に、浮揚溶解装置すべてを組み込んだものである。ただし、溶解炉ケースの内部が見られるように、ケースの前板は取り外してある。

写真 5 は、雰囲気容器内において弱減圧アルゴン雰囲気下で、電解鉄 2kg を試験溶解しているものである。

写真 5 は、雰囲気容器内において弱減圧アルゴン雰囲気下で、電解鉄 2kg を試験溶解しているものである。

3 高融点金属材料の溶製

コールドクルーシブル浮揚溶解法による高融点金属材料の溶製技術としては、以下のような技術を確立する必要がある。

1) 溶解原料の形状と溶解原料装入の形態

溶解原料の形状は、粒状、粉状、チップ状、ブロック状などさまざまであり、また、これらのコールドクルーシブル内への装入形態により、電力変換効率低下、スタート時の電流の流れ (過電流によるトリップ)、コールドクルーシブルと溶解原料間でのアーク発生等の問題が生じることが

ある。これらを解決するためには、コイルの高加熱効率範囲での、溶解原料形状による適正な装入量と装入形態を選択し、溶けていくときの棚つき現象などのトラブルを無くし、適正な浮揚溶解状態を保持することが重要である。

更に、各種原料による追装方法の技術も重要となる。

2) 急速溶解技術

溶解原料の棚つき現象や、溶解過程での熔融金属のコールドクルーシブル壁への付着等のトラブルを避けるため、溶解原料毎の、初期電力のかけ方から溶解に至るまでの急速溶解に対応したパワーコントロールは、非常に重要である。

3) 測温技術

熱電対による測温は、高周波誘導溶解法では、周波数によっては電磁誘導による障害を被って不可能である。更に、高融点材料の溶解では、温度と熔融金属に耐えうる保護管は存在しないため、非接触温度計を用いた測温技術は重要である。

3.1 Ti-O 合金の溶製とその熔融温度の測定

3.1.1 緒言

始めから 2500℃ を越すような超高融点金属の溶解を試みた場合、コールドクルーシブルを溶損するおそれがあったので、1700℃ 程度の高い融点を持つ Ti-O 合金で実験を開始することとした。

チタンのような化学的に活性である金属を通常の耐火物るつぼを使用して溶解すると、るつぼとの反応により熔融金属の組成は変化し、その熔融温度を測定するのは困難である。コールドクルーシブル浮揚溶解法では、この溶解法の特徴である非接触溶解のため、このような金属を溶解してもその組成を一定に保つことができる。そこで、コールドクルーシブル浮揚溶解法により Ti-O 合金を溶解し、2 色温度計で非接触測温を行うことにより、この合金の熔融温度の測定を試みた。

3.1.2 装置及び実験方法

実験に使用したコールドクルーシブルは、内径 90 mmφ、深さ 130 mm、内容積 500 cm³、スリット数 20 で、上コイルは 10mm 角 8 巻、下コイルは 8mm 角 5 巻で、上コイルには 50 kHz、下コイルには 9.5 kHz の異なる周波数を使用する 2 電源による加熱方式を採用した。

Ti-O 合金は、チタンスクラップ (0.023% Fe, 0.050% O, 0.004% N, 0.003% C) と粉末状の試薬 TiO₂ (4N) を所定の酸素量になるように配合し、コールドクルーシブル内にチタンスクラップと試薬を層状に装入し浮揚溶解後、均一成分になるように十分熔融状態を保持し、るつぼ内で凝固させたものを試料とした。酸素濃度 0.05% (チタンスクラップのみを溶解したもの) から 12% までの試料 18 個を溶製した。

短冊状 (3cm 角で、厚さ 0.5~3mm) のチタンスクラッ

プの溶解時は、角がコールドクルーシブル壁に接触していると、その間でアークを発生するため、角の接触部ができるだけ少なくするような置き方を採った。また、できるだけ棚つき現象と溶解時に溶け始めた熔融部のコールドクルーシブル壁への接触が起きないように溶解材料の装入方法を採った。

溶解は、雰囲気容器内で減圧とアルゴンパージを繰り返して、容器内の酸素を十分に減少させた後、弱減圧のアルゴン雰囲気下で行った。チタンは酸素をよく吸収することが知られているが、この雰囲気下では酸素濃度 0.05% のチタンスクラップのみを溶解したのもでも、溶解後の酸素濃度の増加は認められなかった。

1 回の溶解量は 1.2 kg としたが、高酸素濃度の場合、粉末状の試薬の容積が大きくなるため、コールドクルーシブル内に入れられる分だけを溶解し、凝固後残部を追加装入し再度溶解する方法を採った。

TiO₂ 量にもよるが、高周波電力を投入してから、おおむね、2~3 min で溶け落ちるような急速溶解を行い、均一成分になる熔融状態を 5 min 保持した後、電力を落とした。電力投入後は、溶解物の加熱状況及び浮揚状況をテレビモニターで監視しながら、また、2 色温度計による浮揚溶湯表面の温度を見ながら 2 電源それぞれの電力の調整を行っている。

熔融温度の測定は、供試材を再度浮揚溶解して溶け落ち後、溶湯が所定温度になった時点で、高周波電源を切り、溶湯が凝固する際の表面温度を連続的に 2 色温度計で計測し、冷却温度曲線の変化より液相線温度、固相線温度を読み取った。

2 色温度計では、物質とその表面状態により若干放射率が異なるため、純チタン (上記チタンスクラップ) の試料について、3.5 mmφ の石英管を保護管とした熱電対 (JIS B タイプ、0.5 mmφ) を溶湯が凝固する直前に溶湯の表面近傍に挿入し、2 色温度計による溶湯表面の表示値と比較することにより、凝固点温度での校正を行った。この場合、挿入時の表面温度が高すぎると、石英管及び熱電対と熔融合金が反応して測温ができない。また、挿入時の表面温度が低すぎると、熱電対への伝熱が不足するため凝固点の温度が検出できなかった。挿入時の溶湯温度と挿入のタイミングの試行錯誤を繰り返し、正常な熱分析曲線が得られる条件を見出した。

3.1.3 実験結果

図 2 は、0.05% O の試料について、2 色温度計による表面温度の冷却曲線と、凝固直前に熱電対を挿入したときの温度を記録させたものである。2 色温度計での凝固時の表示温度は、1788℃、このときの熱電対の表示温度は 1688℃であった。これより、2 色温度計は、実温度より 100℃ 高く表示するものとして校正した。以下の実験結果の温度は校正した値を使用している。

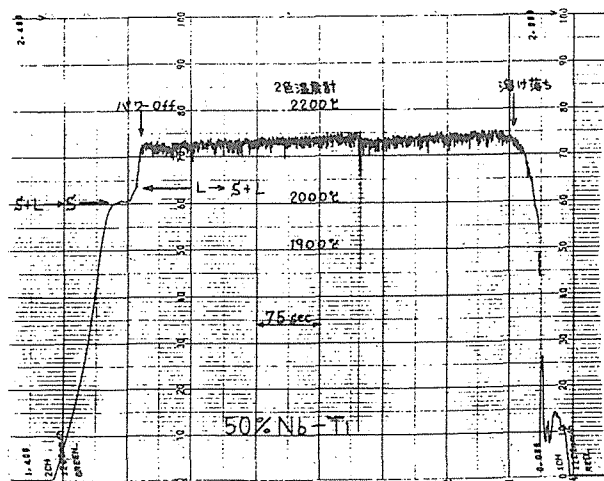


図 2 2色温度計の校正

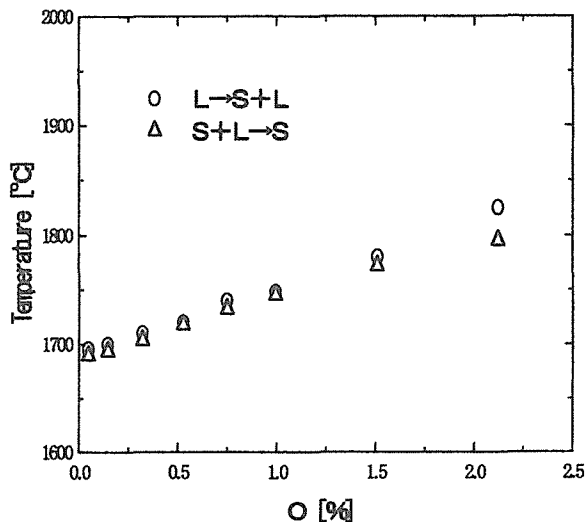


図 4 低酸素域の相変化

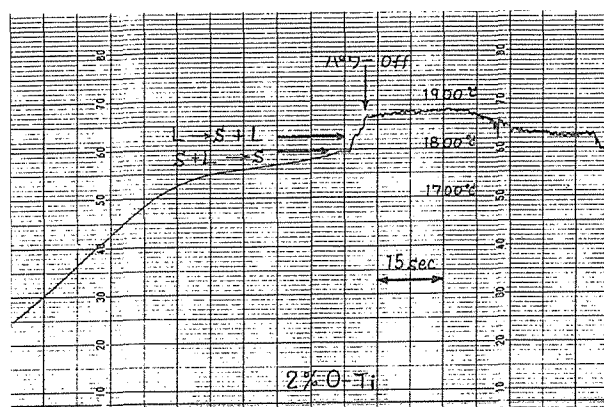


図 3 冷却曲線の一例

図 3 は、冷却温度曲線の一例を示したものである。測定試料は、2% O である。試料が溶け落ちると、2色温度計は 10°C 程度の振れ幅を示すようになる。目視によれば、このとき浮揚溶湯は誘導電磁気力によりかなり激しく攪拌されている。電力投入を停止すると、浮揚溶湯は、落下しコールドクルーシブル壁に接触すると同時に浮揚溶湯は静止して冷却が始まる。静止すると同時に2色温度計の振れ幅は無くなり、冷却が急激に進行す 1825°C である。更に冷却が進み、凝固が完了すると冷却曲線の傾きが変化する。この、を凝固終了温度とした。この場合の凝固終了(固相線)温度(△)は、1795°C である。このように、一般的な熱電対を使用した熱分析と同じものが、2色温度計による表面温度の連続冷却曲線で得られることがわかる。

図 4 は、低酸素濃度域(2% 以下)での液相線温度、固相線温度を示したものである。酸素濃度の増加と共に融点の温度は上昇していくが、低酸素濃度域では、固液共存の温度範囲が狭いことが測定されている。ここで、酸素濃度を 0% に外装すると、1668°C が得られる。なお、2色温度計の

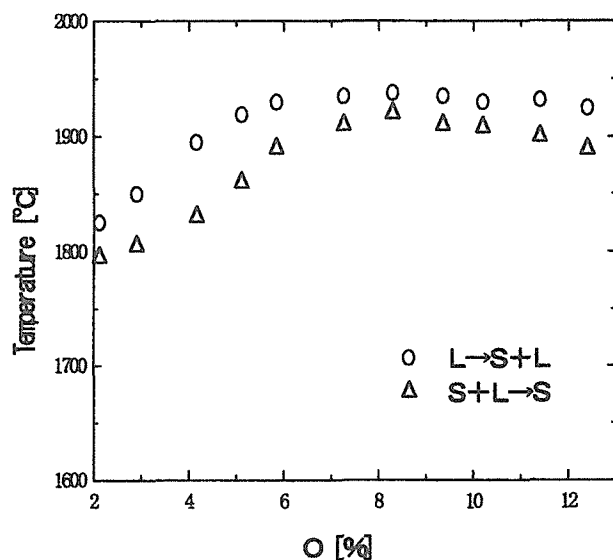


図 5 高酸素域の相変化

出力、記録計の読みの誤差から生ずる温度の誤差は、±5°C と推定される。

図 5 は、高酸素濃度域(2 から 12%)での測定結果を示したものである。固液共存の温度範囲が 4% 近傍で最大となり、更に高酸素濃度になると固液共存の温度範囲が小さくなり、8% 近傍を境に広がっていくことが測定された。8.3% O では、L→αTi の反応が 1938°C で起きていることが観察された。

図 6 は、J.L. Murray らが監修した Ti-O 状態図を示したものである。□記号(E.S. Bumps ら)、○記号(T.H. Schofield ら)の結果は、試料をゆっくり昇温し、ある温度から急冷して内部の組織を観察し、溶融物が見られた温度を固相線温度として求めたもので、液相線温度の測定は行っていない。また、温度に関しても、25°C 程度の誤差範

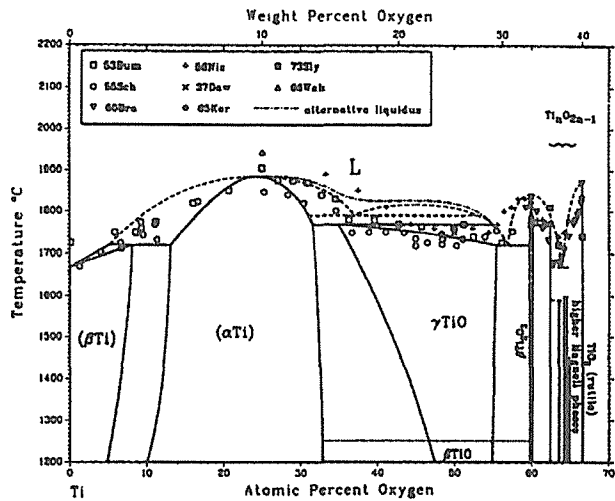


図 6 Ti-O 状態図

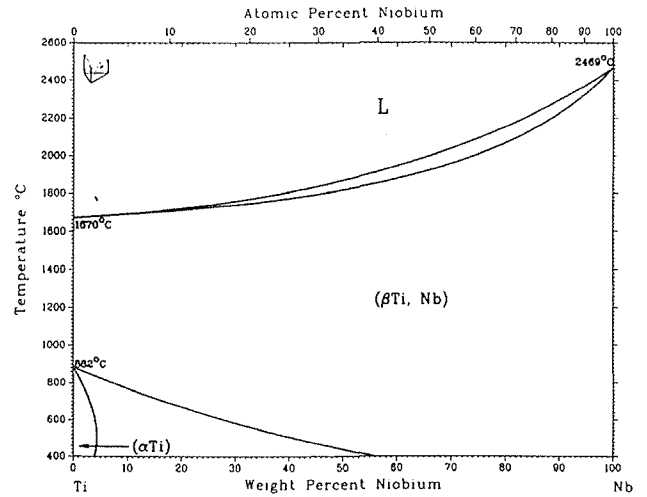


図 8 Nb-Ti 系状態図

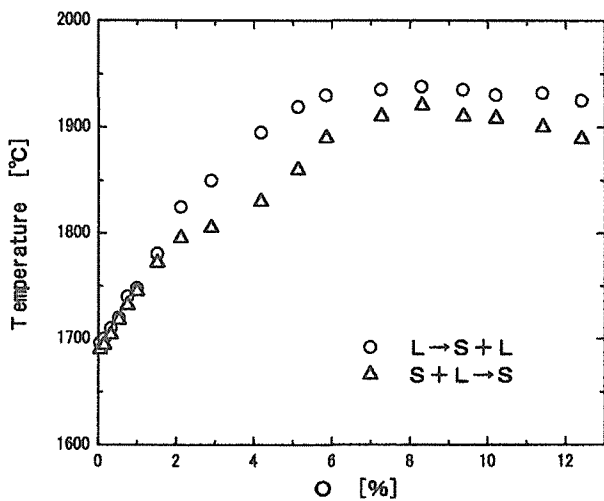


図 7 Ti-O 系の相変化

囲を持っている。この状態図によれば、10% O で、L→αTi の反応が 1885°C 付近で起きており、今回の実験結果より約 50°C 低い値を示している。図 7 に今回の測定結果のまとめを示した。

3.1.4 小括

2 色温度計の高温における融体と固体の放射率比が同一なものとして扱えるかどうかの問題が残るものの、このようにコールドクルーシブル浮揚溶解法と非接触測温を組み合わせるにより、今まで不可能であった高温で活性な金属・合金の溶融温度測定の可能性が示された。

3.2 Nb-Ti 合金の溶製

3.2.1 緒言

1700°C 程度の高い融点を持つ Ti-O 合金の溶製が出来ることがわかったので、次に、2500°C 付近に融点を持つ Nb

と Ti との合金の溶製を試みた。図 8 に示すように²⁾、この合金は全率固溶体を作ることが知られているが、Nb、Ti の密度は、それぞれ、8.6、4.5、融点は、それぞれ、2469°C、1670°C とされ、大きくかけ離れているため、溶解時に重力偏析、溶け残りを生じるおそれがある。そこで、これらを守る溶製方法の開発を目指した。

3.2.2 装置及び実験方法

実験装置（コールドクルーシブル、ワークコイル、溶解雰囲気）は、3.1.2 と同じであるので省略する。は、純度 99.9% で、主な不純物は、0.027% Ta、0.028% Ni、0.004% C、0.003% Fe、0.003% Si、0.003% W であり、形状は、3~5 mm の粒状である。Ti は、3.1 で使用したものと同一短冊状(3 cm 角で、厚さ 0.5~3 mm) のチタンスクラップである。

50% Nb-Ti、80% Nb-Ti、100% Nb の 3 種類の合金の溶製を行った。50% Nb-Ti は、Nb 600g、チタンスクラップ 600g、80% Nb-Ti は、Nb 1600g、チタンスクラップ 400g、100% Nb は、Nb 2000g を溶解原料とした。溶解重量を変えたのは、密度の違いによる溶解時の体積を考慮したものである。

チタンスクラップを浮揚溶解した場合、コールドクルーシブル下部から装入物の溶解が始まり、溶融物の直上のものから徐々に溶解していく。このため、Nb-Ti 合金の溶製の場合は、一番下層に、チタンスクラップを置き、その上に Nb を置き、またその上にチタンスクラップというように交互に積み重ねる装入方法を採用した。80% Nb-Ti では、装入量の 2/3 程度をはじめから 100% Nb は、残りの 1/3 程度を追装した。100% Nb では、全量をはじめから装入した。

50% Nb-Ti の場合、電力投入から、2 min で全量が溶け落ちた。溶け落ち時の温度は、2130°C を示し、40s 後に 2144°C まで上昇し、その後 2120~2130°C を保った。目視では完全に溶解していたので、溶け落ちから 7 min 後に電

力投入を終了し、コールドクルーシブル内で固化させた。

80% Nb-Ti の場合、電力投入から、2 min 30s 後、初期装入の未溶解の Nb が見られたが、Nb の追装を開始した。3 min 7s 後、全量が溶け落ち、このときの温度は、2420°C を示した。その後、2390~2410°C を保った。目視では完全に溶解していたので、溶け落ちから 5 min 後に電力投入を終了し、コールドクルーシブル内で固化させた。

100% Nb の場合は、全量が 3~5 mm であるため、高周波がかかりづらく、また途中で棚つりを起こしたため、電力投入から、10 min 後にようやく全量が溶け落ち、このときの温度は、2846°C を示した。その後、2850~2860°C を保った。目視では完全に溶解していたので、溶け落ちから 6 min 後に電力投入を終了し、コールドクルーシブル内で固化させた。

固化した試料は中心軸で半分に切断後、切断面を研磨し、フッ酸-硝酸溶液にて腐食しマクロ組織の観察に供した。

3.2.3 実験結果

図 9 は、50% Nb-Ti を浮揚溶解しているときの 2 色温度計の記録である。Ti-O 合金の溶製と同様、浮揚溶解時に

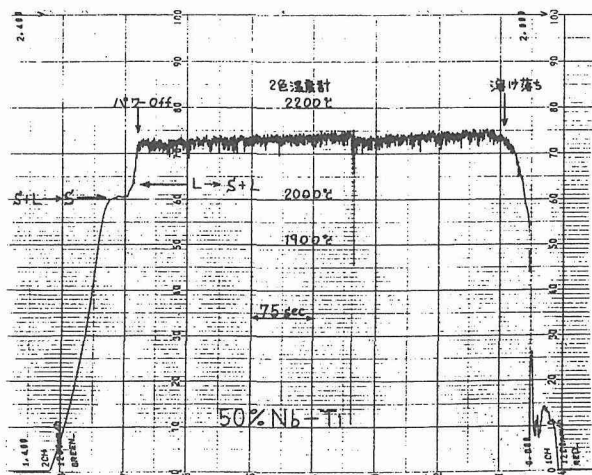


図 9 50% Ti-Nb 合金の溶解記録

は、温度に振れ幅を生じているが、電力投入を終了すると振れはなくなり、温度は急速に低下する。L→S+L と S+L→S の反応が起きるところで、冷却曲線の傾きが変化しているのがわかる。

写真 6 は、各試料の浮揚溶解後のマクロ組織である。

50% Nb-Ti では、電力投入終了時コールドクルーシブルに接した所と、表面に 5~10 mm の柱状晶が、その内部には 2~3 mm の等軸晶が観察される。また中央上から 10~20 mm の所に引け巣を生じている。80% Nb-Ti では、下部から 15 mm の所まで未溶解の Nb がみられる。50% Nb-Ti ではこのような未溶解の Nb はみられなかったが、Nb 量が多くなると、溶解の初期に溶ける Ti に Nb が鑄ぐるまれ、比重差でそのまま下部に沈殿し、その部分で Nb が十分に拡散が進む温度に達せず、そのために最後まで溶け込まなかったものと考えられる。

この部分を除いて、全体は非常に細かい等軸晶が観察され、柱状晶は観察されなかった。また中央上から 5~35 mm の所にまで引け巣を生じている。

100% Nb では、電力投入終了時コールドクルーシブルに接した所と、表面から内部に向かって柱状晶が伸び、等軸晶は全く観察されなかった。また、側面からと表面から伸びた柱状晶がぶつかったところには、ブローホールが観察された。

いずれのマクロ組織でも、従来の粉末冶金法による多孔質組織、あるいはアーク溶解・電子ビーム溶解法のような逐次溶解の積層凝固組織とはならず、均質かつ緻密な凝固組織が得られた。

3.2.4 小括

高融点金属の Nb 及び Nb-Ti 合金のコールドクルーシブル浮揚溶解法による溶製を試みた結果、以下のことがわかった。

- 1) 100% Nb でも、コールドクルーシブルで溶解が可能で、多孔質組織あるいは積層凝固組織とはならず、均質かつ緻密な凝固組織が得られた。
- 2) 比重が大きくかつ融点が高い高融点金属の合金を溶

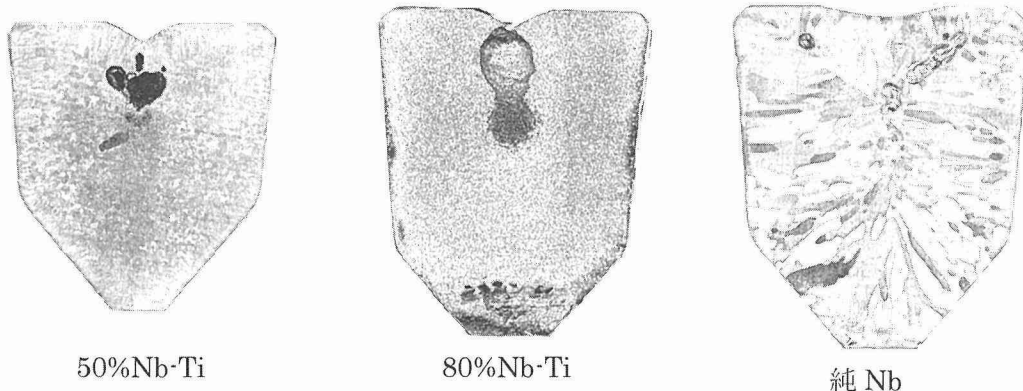


写真 6 マクロ組織

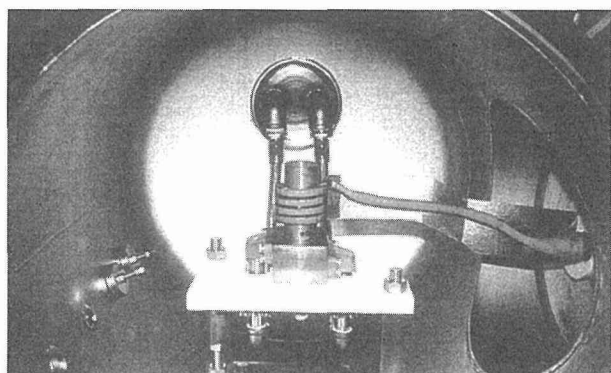


写真 7 小型コールドクルーシブル

製する際には、融点の低い合金を溶製し、これに高融点金属を追装していくような溶製法をとる必要がある。

3.3 Cr 合金の溶製

3.3.1 緒言

Ni 基超合金に代わる耐熱材料として種々の高融点合金が候補として取り上げられている。Cr は Ni に比べ熱膨張係数と密度が低く、熱伝導率が高いなど耐熱材料として望ましい物理的性質を有している。このため Cr 基合金は Cr の蒸気圧が比較的高いことが指摘されることはあるが、経済性からは可能性のある系といえる。ここでは Cr-Fe、Cr-Ta および Cr-Nb の 2 元系合金の溶解を試みた。

3.3.2 装置と方法

全くの試行実験のため、これまでと異なり小型のコールドクルーシブル溶解装置を用いた。その仕様の概略は、200 kHz、50 kW の電源で、るつぼ内径 30 mm、鉄換算 50 g の溶解能力である。チャンバー内の様子を写真 7 に示す。溶解原料は純度 3N 以上の粉末 (-100 mesh) を用い、所定の組成比で 300 g を混合後 HIP (98 MPa, 1200°C, 2 h) で焼結したものから切り出した。

実験方法は溶解原料 30 g をるつぼに挿入後、チャンバー内の雰囲気をも 70 kPa の Ar ガスに置換し、溶解実験を行った。加熱、溶解および凝固過程を目視観察するとともに、2 色温度計による測温を行った。溶解および最高温度を確認するとともに冷却温度曲線により融点を推定した。

3.3.3 結果と考察

溶解原料として粉末の HIP 処理材を用いたことにより、Ta のような高融点金属も溶け残ることなく完全溶解できることが EPMA 等の観察からも確認された。表 1 に合金組成、溶解後の常温における密度、溶解時の最高到達温度、状態図から読み取った融点、冷却曲線から読んだ融点および過熱度を示す。

試料重量がわずかであるにもかかわらず、実測融点はほぼ状態図から推定した値に近く、この温度域における 2 色温度計の精度は大略 ±20~30°C の誤差範囲にあったといえる。最も高融点で高密度の Cr-Ta 系が 300°C 近い過熱度

表 1 Cr 合金の溶解結果

合金系	組成 (a%)	密度 (g/cc)	最高温度 (°C)	融点 (°C)		過熱度 (°C)
				推定	実測	
Cr-Fe	Fe30	7.25	1840	1690	1750	90
Cr-Ta	Ta25	10.15	2150	1900	1880	270
Cr-Nb	Nb60	7.77	1930	1870	1850	80

を得られたことは、用いたコールドクルーシブルがより高融点合金の溶解の可能性を示すものといえる。しかし、密度 7 台の Cr-Fe、Cr-Nb 系の過熱度が 100°C に至らなかった。この違いについて以下に検討する。

コールドクルーシブル溶解において最適の溶解条件を決める主な因子として、るつぼ形、状、コイル位置、電源周波数、供給電力、対象金属の導電度、密度、表面張力があげられる。なお、これらの因子のうち、導電度と表面張力はデータが見当たらないため検討対象からははずした。密度の異なる合金に高周波電力をかけた場合、低密度の溶湯は高密度の溶湯に比べピンチ力により、るつぼ中心線上に絞られる結果、コイルから遠のき誘導過熱を受けにくくなり、過熱度が上がらなかったと考えられる。このことから、低密度溶湯の溶解には過剰のピンチ力をかけずに溶解するために、より周波数の高い電源が望ましいといえる。

また、いずれの溶解においても、Cr 単体の溶解に比べかなり Cr 蒸発量が抑えられた。なお、炉内は Ar 雰囲気としていること、および従来の高融点材用の溶解に用いられる電子ビーム溶解、プラズマ溶解あるいはアーク溶解のような限られた範囲を超高温加熱する溶解法に比べ、面で誘導加熱するコールドクルーシブルが Cr のような蒸気圧の高い材料に適した溶解法であることが認められた。

3.3.4 小括

小型炉にもかかわらず、るつぼ、コイル、浮揚試料の相対的位置の最適化が図られれば、2000°C 以上の高融点金属材料の溶解が可能であることが確かめられた。また、Cr のような蒸気圧の高い金属の溶解においても、他の高融点金属溶解法に比べその蒸発ロスを格段に抑制できることが認められた。

4 結 言

以上、コールドクルーシブル溶解法の高性能化、高機能化を検討し、るつぼの改良を重ね、Ti 系、Nb 系、Cr 系合金の溶解を試みた結果、本溶解法が高融点および活性金属・合金の溶解法として溶解制御性、信頼性、精錬性に優れた機能を有することが一層明らかになった。今後、本溶解法の多方面への応用、展開が期待される。

参考文献

- 1) Murray, J.L. and Wriedt, H.A., The Materials Information Society, Binary Alloy Phase Diagram. Murray, J.L., ibid.

軽水炉用構造材料の高経年劣化損傷評価の高度化に関する研究

基礎研究

損傷機構研究部

片田康行、松島志延、佐藤俊司、大橋重雄、黒沢勝登志

環境性能研究部

入江宏定

組織制御研究部

春日井孝昌、衣川純一、松村由樹、穎娃一夫、浅井義一

平成8年度～平成12年度

要 約

軽水炉用構造材料、特に劣化模擬材料に対する環境劣化損傷感受性を明らかにするとともに、損傷の発現機構をミクロな観点から調べ、マクロ損傷との相関性について検討する。これらの知見は、設計基準等における設計裕度の定量化並びにき裂損傷の発生時期に関する高精度予測に資する。供試材は原子力圧力容器用低合金鋼、ステンレス鋼及びニッケル基合金である。得られた成果のうち主要なものは以下の通りである。

(1) ショットピーニング (SP) 処理を施した SUS304 鋼を用いて、定ひずみ速度試験 (CERT) と定荷重速度試験 (CLRT) の比較検討を行った結果、SP により硬化した材料の応力腐食割れ特性は、CERT と CLRT では、応力-ひずみ曲線の形状はよく似ているが、荷重-時間曲線の形状は大きく異なった。硬化した材料の荷重-時間曲線の形状は、無処理材のものとはほぼ一致し、両者の割れ感受性に本質的な差はないことがわかった。また、SP 材と無処理材を比較すると、新生面の活性度を表すピーク電流には差がなかったが、SP 材の再不動体化が著しく遅くなっているのがわかった。

単位面積当たりの新生面から溶出した金属量を求めると、SP 材は無処理材の約 2.5 倍であった。

(2) 高温水中の飽和 MnS に浸漬した低合金鋼 A533B の腐食に及ぼす温度と酸素の影響について検討した結果、低合金鋼 A533B の高温水腐食に及ぼす MnS、温度および溶存酸素の影響を調べた結果、腐食減量の程度は、非脱気+MnS > 非脱気+MnS なし > 脱気+MnS > 非脱気+MnS なしの順に低下していくことがわかった。また、非脱気+MnS の場合、腐食減量は 448 K 付近で極大値を示した。

(3) 空気飽和の溶存酸素を含む 563 K の高温水環境下で、鋭敏化処理を行った 600 合金を用いて高温水中における腐食疲労 (CF) / 応力腐食割れ (SCC) 相互作用を検討した結果、CF/SCC 複合条件下のき裂伝ば速度は CF および SCC をそれぞれ単独に行った場合より 3~5 倍程度加速することから、同供試材には CF/SCC 重畳効果が認められることが明らかになった。

(4) 窒素添加のステンレス鋼を対象に 0.5 M-HCl 溶液中でミクロな孔食発生挙動を調べるとともに、試料表面の性状や窒素含有量とカンチレバーに作用する原子間力と変位曲線の傾きの関係を調べた結果、316LN 鋼では窒素添加とともに孔食発生電位が上昇すること、高 Mn 添加 316LN 鋼では不動態維持電流が窒素の増加とともに小さくなることが明らかになった。また、ステンレス鋼表面に形成された不動態皮膜の粘弾性挙動を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した結果、不動態皮膜の粘性は、分極電位の増加とともに低下することが明らかになった。

(5) 局部腐食電位分布法を用いてレーザ処理部の電位を計測した結果、広域面積を評価するためには長時間を必要とし、SCC のような粒界評価を行うためには、3% NaCl 水溶液中では介在物での電位勾配が大きくなり十分な鋭敏化領域の評価が困難であった。しかし、8N-HNO₃ 水溶液中での腐食電位勾配分布は、粒界腐食が顕著で溶接金属部及び熱影響部鋭敏化領域で局部電位勾配が顕著に大きくなり、粒界腐食感受性が高いことが判った。また、レーザ溶融凝固処理により新たに発生した熱影響部での鋭敏化領域については、ほとんど存在しないか、存在しても極めて微弱で計測困難であった。この結果、レーザ急冷凝固処理を

施すことにより、溶接金属部は熱影響部の鋭敏化部の粒界耐食性は改善されることが判明した。

(6) ひずみの計測により残留応力を算出した結果、空気のゆらぎのあるアーク側や裏面においてひずみ-時間変化を連続的に計測することが可能となった。He を注入した試料の計測の結果、高速冷却では溶接金属部にはおおきなバブルの形成はないが、熱影響部 (HAZ) では一様な形成が観察された。一方冷却速度が遅くなると溶融金属部にもバブル形成が観察され、熱影響部では dislocation にトラップされていた。5~10 appm He ドープ試料においてはバブルが観察されず、この量が電子ビームやレーザの急冷凝固処理における許容 He 残留量と思われる。

(7) 材質劣化損傷領域線図については、既存の文献データを用いてプロトタイプのリレーショナルデータベースを構築し、これを用いて高温水環境下の劣化・損傷に対する破壊機構線図作成並びに損傷値予測のための基礎的検討を行った結果、粒界破面率は、溶存酸素 (DO) 濃度が 0~8 ppm の範囲で 20~100% に対応して変化することがわかった。また SCC き裂深さは、DO 濃度が約 7 ppm 以上になると急激に増加し最大で 2 mm に達することがわかった。また、粒界破面率と pH の関係を調べると、pH 値が 5~10 に対応して粒界破面率は 100~約 60% に変化すること、また SCC 最大き裂深さについては、同じ pH の変化範囲で 2~1 mm のき裂深さに対応することがわかった。

1 緒言

原子力発電プラントの安全性、信頼性を高めるためには、その基盤となる構造材料、とくに、放射性物質の閉じこめを担う圧力バウンダリー用の材料の健全性を長期間にわたり確保するため、冷却水環境下の挙動を十分に把握し、設計や安全運転に反映させる必要がある。このような観点から、当機構においては、昭和 55 年から現在まで安全研究を継続している。対象材料としては、圧力バウンダリーを構成する圧力容器用低合金鋼、一次系配管用炭素鋼、ステンレス鋼および蒸気発生器伝熱管用ニッケル基合金等で、主として腐食疲労、応力腐食割れ並びに関連の局部損傷機構の解明等に関する研究を行ってきた^{1,7)}。これらの研究成果は、昭和 63 年度金属材料技術研究所報告集 9「軽水炉用金属材料の腐食疲労と応力腐食に関する研究 (中間報告)」および同じく研究報告集 14「軽水炉用金属材料の腐食疲労-応力腐食割れ相互作用に関する研究」としてとりまとめられている。

本研究では、原子力発電プラントの高経年化に伴う構造材料の劣化について、材質劣化特性と高温水環境での劣化特性との相互作用を明らかにするとともに、材質劣化が顕著である溶接施工部を対象にレーザー処理法等により損傷の拡大防止と回復評価を図り、さらに、得られたデータをもとに損傷領域線図の作成を目指すものである。

1 材質/環境劣化相互作用

各種劣化模擬材料に対する環境劣化損傷感受性を明らかにするとともに、損傷の発現機構をミクロな観点から調べ、マクロ損傷との相関性について検討する。これらの知見は、設計基準等における設計裕度の定量化並びにき裂損傷の発生時期に関する高精度予測に資する。

2 溶接部劣化損傷回復評価に関する研究

溶存酸素や塩素イオンなどの SCC 発生原因要素を厳しく制御した環境下においても、長年に使用される原子炉において、最も材質劣化損傷の厳しい部位は溶接部及び溶接

熱影響部である。すでに初期に建設された沸騰水型原子炉 (BWR) においては、シュラウドなどのオーステナイト系ステンレス鋼の溶接熱影響部における SCC の発生が報告されている。そこで表面に微細な劣化損傷が発生した、あるいは劣化損傷発生の可能性のあるステンレス鋼溶接部及び溶接熱影響部を対象として、レーザによる再溶融-急冷凝固処理による材質特性回復を目的として研究を行った。

3 材質劣化損傷領域線図の作成

高温水環境下の材料劣化損傷特性に対する影響因子、溶接部材の疲労挙動および損傷回復評価データを中心に、材質劣化損傷領域線図を作成し、原子炉用構造物設計における材料選択や材料損傷評価精度の向上等に資する。

2 材質/環境劣化相互作用

2.1 表面硬化 SUS304 鋼の高温水中応力腐食割れ

2.1.1 はじめに

SUS304 鋼等のオーステナイト系ステンレス鋼は、高経年劣化現象の一つとして中性子照射等により材質硬化を引き起こす場合がある。このような材料に対して SCC 感受性を評価する場合、U ベンドや C リング試験のような従来の定ひずみ試験法ではひずみ付加時に急激な内部応力の上昇が生じるため適切な SCC 試験・評価が困難となる。そこで硬化材に対して定荷重試験法の適用の妥当性を検討する目的で、SP 処理を施した SUS304 鋼を用いて、CERT と CLRT の比較検討を行った²⁾。

2.1.2 実験方法

供試材として市販の SUS304 鋼 (C : 0.06 wt.%) を用いた。試験片は 3φ×20 mm の試験部を持つ丸棒引張試験片とした。試験片は加工後、1323 K で 1.8 ks の溶体化処理を施し、一部の試験片は溶体化後、923 K で 7.2 ks で鋭敏化処理を行った。熱処理後の試験片に対し、鋼球により 10~50 分のショットピーニングを行った。応力腐食割れ試験は、流速 5 L/hr の循環型オートクレーブを用い、561 K の

脱気または非脱気の高温純水中で行った。CERT は、ひずみ速度 $8.3 \times 10^{-7}/s$ で行った。定荷重試験は、無加工の溶体化材について前記の CERT 試験条件で得られた応力-ひずみ曲線に近似した直線を当てはめ、120~300 kg は、0.07 kg/min で、300 kg 以上は 0.02 kg/min の荷重速度で行った。

2.1.3 実験結果及び考察

鋭敏化材について非脱気水中での CERT の結果は、予想されたように、SP 材が無処理材に比べて、硬化しており、著しく小さなひずみ量で破断した。鋭敏化した SP 材について、割れを起こしやすい非脱気環境中での CERT と CLRT の結果を図 1 に示した。CLRT で、ひずみ量が 2~5% で荷重が殆ど変化しないのは、この区間での伸びが急速であったためで、割れが入ったことによると推定される。両試験とも、ほぼ同程度のひずみ量で破断し、SCC 破面率もあまり差がなかった。しかし、CLRT の方がやや小さい荷重で割れに至っているが、2% 以下の応力-ひずみ (S-S) 曲線の形状は殆ど同じであった。また SCC が起こりにくい脱気水中では、CERT による S-S 曲線は CLRT のそれとよく一致した。一方、これらの結果を、時間をファクターにして見ると、図 2 に示したように CERT と CLRT の試験時間は大きく異なっていた。S-S 曲線では、CERT と CLRT は先にも述べたようによく似た挙動を示したが、応力-時間曲線は、無処理材の CERT のそれとほぼ同じであった。これは、無処理材の S-S 曲線に CLRT の荷重速度を当てはめたのであるから、当然であるが、両者の最大荷重とそれまでの時間がほぼ一致していることは、両者の割れ感受性に本質的な差がないのではないかと考えられる。硬化した材料を CERT で評価することによって、破断ひずみ量が小さくなり、一見割れ感受性が高くなっているのは、硬化した材料の本質的な割れ感受性を評価していないためであると考えられる。SP の程度により表面の硬化の程度が異なるので、割れ感受性が低い脱気環境中で試験すると、図 3 に示したように SP の時間が長くなるに伴って、硬化していることが判る。しかし、割れが起こりやすい非脱気環境中での CERT による応力腐食割れ感受性には明確な差は認められなかった。

SP 材と無処理材を比較すると、SP 材は無処理材に比べて破断ひずみ量は著しく小さく、破断荷重は大きくなった。一方、この結果を時間をファクターに、両材の割れ感受性を CLRT で比較すると、割れ時間も破断荷重も、やや SP 材が大きくなった。SCC の機構として、皮膜の破壊とそれによって出現した新生面からの金属の溶出の関係を考察するため、両材料について高温水中でのひずみ電極挙動を調べた³⁾。図 4 はほぼ同量の急速ひずみを与えた SP 材と無処理材のひずみ電極挙動を比較したもので、新生面の活性度を表すピーク電流には差がないが、SP 材の再不動体化が著しく遅くなっているのがわかる。これらの結果を

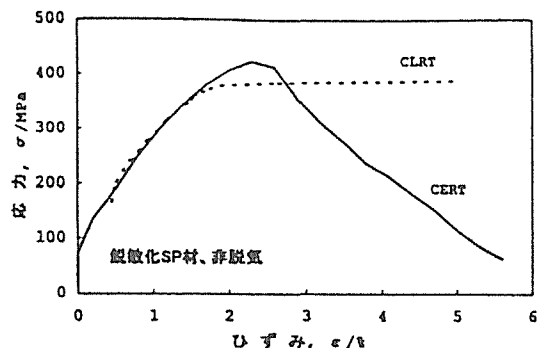


図 1 CERT と CLRT の S-S 曲線 (鋭敏化ショットピーニング材、非脱気)

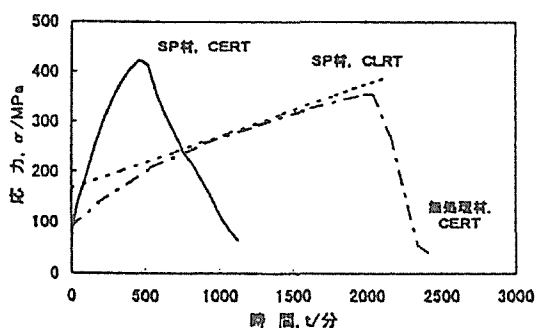


図 2 加重の経時変化 (鋭敏化材、非脱気)

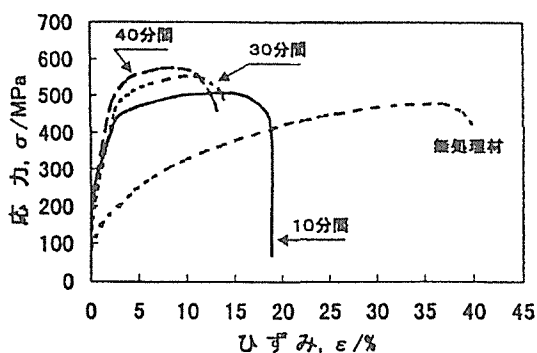


図 3 ショットピーニング時間の影響

もとに単位面積当たりの新生面から溶出した金属量を求めると、SP 材は無処理材の約 2.5 倍であることがわかった。

2.1.4 小括

硬化材に対して定荷重試験法の適用の妥当性を検討する目的で、ショットピーニング (SP) 処理を施した SUS304 鋼を用いて、定ひずみ速度試験 (CERT) と定荷重速度試験 (CLRT) の比較検討を行った結果、以下のような結論を得た。

(1) SP により硬化した材料の応力腐食割れ特性は、CERT と CLRT では、応力-ひずみ曲線の形状はよく似

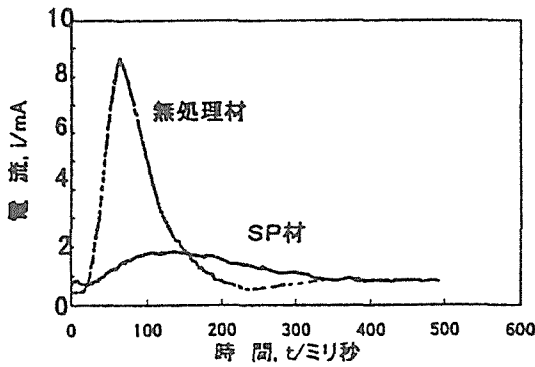


図 4 ひずみ電極挙動の比較

ているが、荷重-時間曲線の形状は大きく異なった。硬化した材料の荷重-時間曲線の形状は、無処理材のものとはほぼ一致し、両者の割れ感受性に本質的な差はないことがわかった。

(2) SP材と無処理材を比較すると、新生面の活性度を表すピーク電流には差がなかったが、SP材の再不動体化が著しく遅くなっているのがわかった。単位面積当たりの新生面から溶出した金属量を求めると、SP材は無処理材の約2.5倍であることがわかった。

2.2 低合金鋼の高温水腐食に及ぼす MnS と温度の影響⁷⁾

2.2.1 はじめに

低合金鋼では、Sは主としてMnSとして存在し、き裂先端部の液のpHを低下して水素脆化を誘起すると考えられている。MnSの溶解挙動については松島ら⁸⁾の研究があるが、ここでは、さらに高温水中の飽和MnSに浸漬した低合金鋼A533Bの腐食に及ぼす温度と酸素の影響について検討した。

2.2.2 実験方法

供試材は、JIS SQV2A (ASTM A533B cl.1 相当) の圧力容器用低合金鋼で、大きさ15×25×2t mmの平板試験片を用いた。オートクレーブ中に粉末のMnS 0.3または0.5 gを白金容器に入れ、561 Kにおいて48 h以上保持し、MnSが飽和した溶液を試験液とした。MnSの予備溶解後、一部の水溶液を取り出して室温においてpHを計測した。試験片をオートクレーブ中に取り付け、373~561 Kで48 hの浸漬試験を行った。腐食生成物除去のためHCl 500 cm³/dm³+ヘキサミン 3.5 g/dm³中に室温で10 min浸漬した。

2.2.3 実験結果及び考察

腐食試験後の試験片表面の腐食生成物は大部分が黒色であったが、非脱気で373および448 Kの場合、赤さびと黒さびの発生が認められた。これらの試験片には、腐食生成物を除いた後孔食が観察され、また、後述するように、他の試験片と比較して腐食減量が多い傾向にあった。なお、

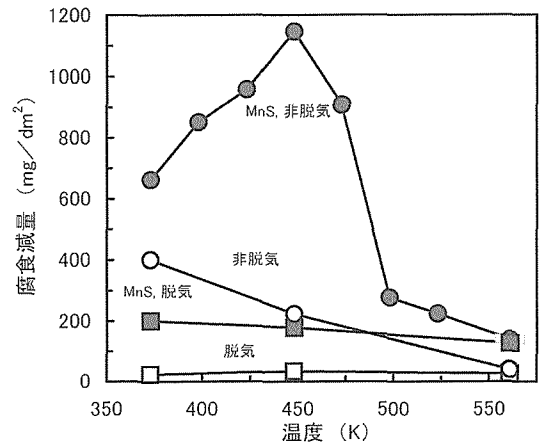


図 5 A533B 鋼の腐食に及ぼす MnS と温度の影響

MnSを予備溶解した後の水溶液のpHは約3.7であり、試験後にはpHは5~7程度になった。このように水溶液が中性化するのには、MnSの溶解で生成するであろうSO₄²⁻、またはH₂Sが金属との反応によって消耗したためと推定される。

図5は、A533Bの腐食速度に及ぼすMnSと温度の影響を示したものである。MnSが存在し、かつ温度が低いほど腐食量の多いことが判明した。また、腐食に及ぼす溶存酸素の影響も顕著であった。図より、全体的な腐食減量の程度は、非脱気+MnS>非脱気+MnSなし>脱気+MnS>非脱気+MnSなしの順に低下した。また、非脱気+MnSの条件では、450 K近傍で極大値が認められた。通常、化学反応速度は高温ほど大きい、溶存酸素の腐食に及ぼす影響については必ずしも一致した見解は得られていない。本研究のように高温で腐食量が低下したのはおよそ次の通りと考えられる。すなわち、水は高温になるほど非水溶媒の誘電率に近づくとともに、生成した沈殿膜の保護作用は高温側で著しく、腐食量が減少して溶存酸素とMnSの影響が少なくなったものである。

2.2.4 小括

高温水中の飽和MnSに浸漬した低合金鋼A533Bの腐食に及ぼす温度と酸素の影響について検討した結果は、次のとおりであった。

(1) 低合金鋼A533Bの高温水腐食に及ぼすMnS、温度および溶存酸素の影響を調べた結果、腐食減量の程度は、非脱気+MnS>非脱気+MnSなし>脱気+MnS>非脱気+MnSなしの順に低下していくことがわかった。また、非脱気+MnSの場合、腐食減量は448 K付近で極大値を示した。

2.3 600 合金の高温水中腐食疲労/応力腐食割れ相互作用

2.3.1 はじめに

CFとSCCの両タイプが同時に作用することによって

環境助長割れ (EAC) の複合効果が現れ、腐食環境下での材料のき裂損傷速度が加速されることが考えられる。そこで複合負荷応力によるインコネル 600 合金の腐食疲労き裂伝ば速度を検討した。さらにこれらの結果を SEM による破面観察結果とともに考察しステンレス鋼鋭敏化材における結果と比較検討した。

2.3.2 実験方法

供試材は市販のインコネル 600 合金 (Cr: 15.3 重量%, Ni: 75 重量%) である。熱処理として、1423 K×1.8 ks と 973 K×1.8 ks の鋭敏化処理を行った。用いた試験片はコンパクトテンション型試験片 (板幅: 25 mm、板厚: 12.5 mm) である。き裂長さの測定はグリップゲージを用いたコンプライアンス法により行った。試験環境条件としては試験温度 563 K、溶存酸素濃度 7 ppm の純水とした。負荷条件としては図 6 に示すように、疲労試験 (タイプ 1)、

定負荷速度試験 (タイプ 2) およびタイプ 1 とタイプ 2 を組み合わせた複合試験 (タイプ 3) とした。タイプ 3 については 2 種類の負荷速度条件下で行った。

2.3.3 実験結果及び考察

図 6 はタイプ 1~3 のデータについて、時間基準で表示したき裂伝ば速度と応力拡大係数範囲 (ΔK) あるいは最大応力拡大係数 (K_{max}) の関係を示したものである。タイプ 3 については 2 種類の負荷速度の結果を示した。図より、タイプ 1 の結果とタイプ 2 の結果を比較するとタイプ 1 の方が約 10 倍ほど高いき裂伝ば速度を示していることがわかる。従ってタイプ 1 のデータとタイプ 2 のデータを単純に線形加算したものをタイプ 3 のデータを比較するとタイプ 3 のデータがさらに 3~5 倍程度の加速を示していることがわかる。タイプ 3 のデータは CF と SCC の重畳効果以外に平均応力が時間とともに増加していくことから応力比効果が同時に組み込まれていることになるが、タイプ 3 の試験は少なくともタイプ 1 の初期の応力比と同じ条件で開始しているため、実験曲線の初期段階を比較すると応力比の差はなく CF/SCC の重畳効果は明らかであると考えられる。またタイプ 3 のデータについて負荷速度を変えて実験した場合、遅い負荷速度の場合のき裂伝ば速度が若干加速する傾向が見られた。

タイプ 1~3 の試験後の試験片破面の SEM 観察結果より、タイプ 1 の場合、破面は疲労破壊に特有なストライエーション模様を含む粒内破面であった。タイプ 2 については明瞭な粒界破面を呈していた。タイプ 3 の場合は粒界割れが支配的であったが、部分的に粒内破面が混在しているのが認められた。以上の破面観察結果より、タイプ 3 の CF/SCC 複合試験では粒内破壊に粒界破壊が加わることによりき裂伝ば速度の加速を引き起こすことが明らかになった。

すでに報告しているステンレス鋼鋭敏化材を用いて行っ

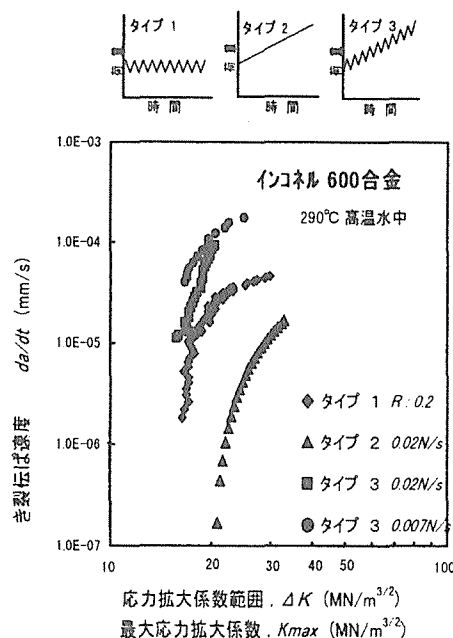


図 6 き裂伝ば挙動の CF/SCC 重畳効果

た同様の結果⁹⁾とインコネル 600 合金の結果を比較したところ、両材料は、いずれの負荷形式についても同じようなき裂伝ば挙動を示しているが、600 合金の方がこの試験条件下では若干局部損傷感受性は低いように思われる。

2.3.4 小括

複合負荷応力によるインコネル 600 合金の腐食疲労き裂伝ば速度を検討するために、空気飽和の溶存酸素を含む 563 K の高温水環境下で、CT 型試験片を用いて 3 種類の荷重負荷方法で試験を行った。さらに SEM による破面観察結果とともに考察してステンレス鋼鋭敏化材における結果と比較検討した結果、次の結論を得た。

(1) 鋭敏化処理を行った 600 合金を用いて高温水中腐食疲労 (CF) / 応力腐食割れ (SCC) 相互作用について調べた結果、CF/SCC 複合条件下のき裂伝ば速度は CF および SCC をそれぞれ単独に行った場合より 3~5 倍程度加速することから、同供試材には CF/SCC 重畳効果が認められること等が明らかになった。

2.4 窒素添加ステンレス鋼の耐食性と表面性状

2.4.1 はじめに

局部腐食の評価には、腐食の起点となる孔食やすき間腐食の発生挙動を捉えることが重要となる。ここでは、供試材として軽水炉用構造材料として使用されている窒素添加のステンレス鋼を対象にプローブ顕微鏡を用いてミクロな孔食発生挙動を調べるとともに、試料表面の性状や窒素含有量とカンチレバーに作用する原子間力と変位曲線の傾き等の関係を調べた。

2.4.1 実験方法

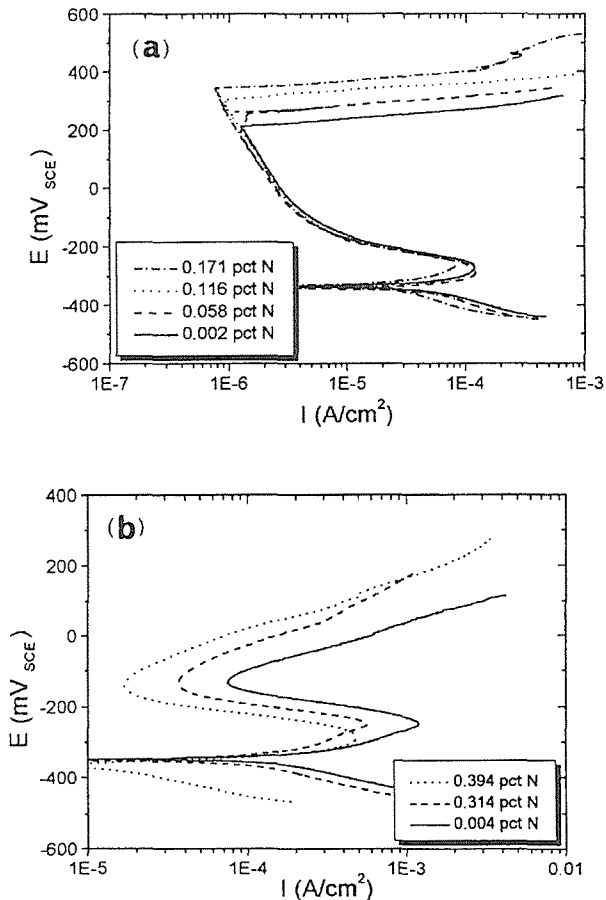


図 7 (a) 316LN ステンレス鋼、(b) Mn 添加 316 ステンレス鋼の 0.5 M-KCl 水溶液中でのアノード分極曲線に及ぼす窒素添加効果

供試材はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L をベースに介在物元素をできるだけ低減化して窒素濃度を変えた LN 材 (N : 0.002, 0.058, 0.116, 0.171 重量%)、および窒素溶解度を高めるため 20% Mn を添加して窒素量を変えた Mn 材 (N : 0.004, 0.314, 0.394 重量%) の 2 種類である。介在物の解析には SEM、分析電子顕微鏡 (EDS)、原子間力顕微鏡 (AFM) およびケルビンフォース顕微鏡 (KFM) を用いた。また AFM を用いて原子間力とカンチレバー変位曲線の傾きから試料表面の不動態皮膜性状についても調べた。

2.4.3 実験結果及び考察

窒素添加の低 Mn・高 Mn ステンレス鋼の人工海水中の局部腐食試験の結果、何れの鋼種も窒素含有量が増加するほど耐食性が向上することがわかった。また高 Mn 鋼の耐食性は低 Mn 鋼のそれより劣ることを明らかにした。高 Mn 添加鋼の耐食性低下の理由は必ずしも明らかではないが、Mn 添加により介在物の生成頻度が高まりその部位が腐食の起点となる可能性が考えられる。

図 7 に、(a) 316LN ステンレス鋼及び (b) Mn 添加 316

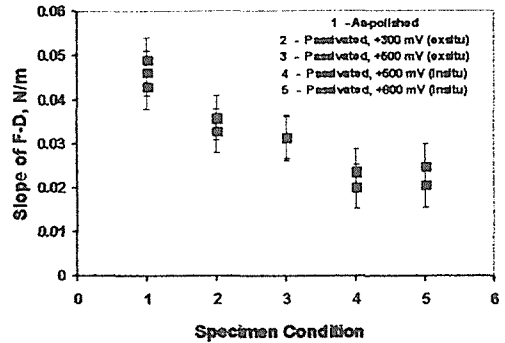


図 8 316LN 鋼の F-D 曲線の傾きに及ぼす表面状態の影響

LN ステンレス鋼の 0.5 M-KCl 溶液中でのアノード分極曲線示す¹⁰⁾。316LN 材では窒素含有量の増加とともに孔食発生電位が高くなる傾向にあり、また高 Mn 316LN 材では窒素の添加とともに不動態維持電流が小さくなっていった。窒素を添加することにより耐食性が向上することがわかった。0.1 M-NaCl 溶液中で高 Mn 鋼の孔食発生後の表面電位分布を KFM により測定した結果、腐食の有無によりピット境界に明瞭な電位の違いが認められ、腐食側の電位が貴となる結果を示すことがわかった。さらに高 Mn 鋼のすき間腐食領域にある介在物 (アルミナ/シリカ) によりその表面電位像が逆転するという興味深い結果が得られた。この結果は、介在物が腐食の発生にどのように寄与しているかを調べる有効な手法となる可能性を示している。また、AFM 観察時におけるカンチレバーに作用する原子間力 (F) と変位 (D) の関係は、図 8 に示すように、316LN ステンレスでは¹¹⁾、分極電位が高くなるほど F-D 曲線の傾きは低下することが明らかになった。このことからアノード分極電位が高いほど粘性の低い不動態皮膜が形成されているものと考えられる。

2.4.4 小括

窒素添加のステンレス鋼を対象にプローブ顕微鏡を用いて 0.5 M-HCl 溶液中でマイクロな孔食発生挙動を調べるとともに、試料表面の性状や窒素含有量とカンチレバーに作用する原子間力と変位曲線の傾き等の関係を調べた結果、次の結論が得られた。

- (1) 316LN 鋼では窒素添加とともに孔食発生電位が上昇すること、高 Mn 添加 316LN 鋼では不動態維持電流が窒素の増加とともに小さくなることが明らかになった。
- (2) ステンレス鋼表面に形成された不動態皮膜の粘弾性挙動を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価する手法を提案した。
- (3) 不動態皮膜の粘性は、分極電位の増加とともに低下することが明らかになった。

3 溶接部劣化損傷回復評価に関する研究

3.1 はじめに

すでにレーザー処理による損傷部処理には、レーザー肉盛り補修やレーザーショットピーニングによる圧縮応力付加処理が認可され適用されているが、本研究の目的は、粒界腐食やピッチング腐食が発生した部位あるいはその可能性のある溶接部及び溶接熱影響部を再溶融し損傷部を処理すると同時に急冷凝固によりその耐食性を向上させることを目的としている。したがってこのような処理は、対残留放射能対策のためにも、また急冷凝固の目的のためにもファイバー伝送水中 YAG レーザ処理が好ましいが、本装置に対する予算措置がなされなかったため、高速電子ビームあるいは高速 CO₂ レーザによる処理凝固処理により模擬して行った。

レーザー溶融凝固による材質劣化損傷回復において次の3点が課題となる。

1. レーザ溶融凝固処理により耐食性向上の可能性についての検討
2. レーザ溶融凝固処理に伴う新熱影響部での残留応力の発生についての検討
3. 長期使用照射材料の電子ビーム溶融凝固処理による He バブルの発生についての検討

なお、本実験に使用した材料はシュラウドなどに多用されている SUS304 ステンレス鋼である。

3.2 レーザ溶融凝固処理により耐食性向上の可能性

3.2.1 耐食性評価法

本研究では局部腐食評価が重要であるため、マイクロ探針による局部腐食電位分布測定法を採用した。図9にその原理図を示す。試験溶液中で参照電極(白金)と試料間に1~2Vの低電圧直流電圧を印加し、先端径10μmの振動電極(=白金製)を評価対象表面上20μm±10μm上下振動させながら、対象試料全面に走査し、母材、溶接部、熱影響部、レーザー処理部の各表面における局部腐食電位を計測する。このため溶接部の余盛り部分は切削し平坦に研磨して行う。

3.2.2 レーザ処理法

すでに上述したように、実機でのレーザー処理は水中パルス YAG レーザ処理が好ましい。しかし本研究では図10に示す CO₂ レーザ溶融処理を行った。CO₂ レーザは定格出力6kWの装置を使用し、出力5kW、レーザーモード TEM のニアシングルモードである。さまざまな予備実験の結果、本装置により溶融金属流動がスムーズで滑らかな溶融凝固部が形成される溶融速度限界は333mm/secであった。これと溶込み深さの確保と駆動系の信頼性を前提とし、溶融速度は167mm/minを選択した。このような急冷凝固処理により合金元素及び不純物元素の粒界などでの偏析の抑制により耐食性の改善が期待される。したがって重要なパラメータとしては凝固速度である。本条件下における凝固速度は熱非平衡のため正確に求めることは困難であ

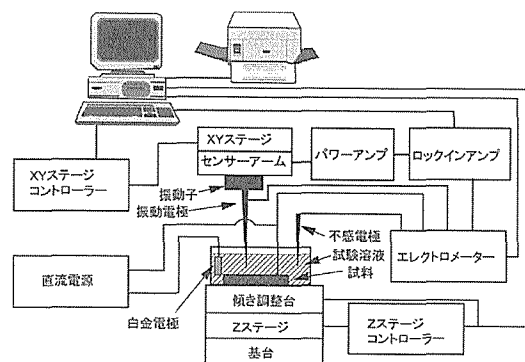


図9 振動電極による局部電位分布計測装置原理図

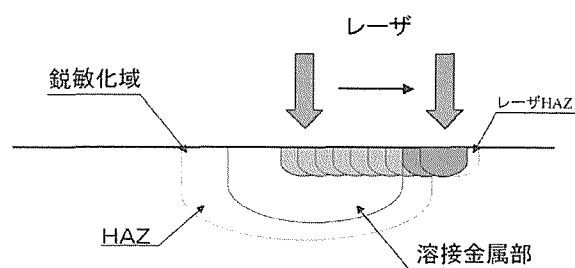
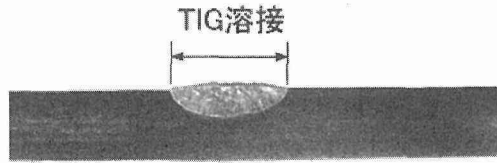


図10 溶接部及び熱影響部のレーザー急冷凝固処理原理

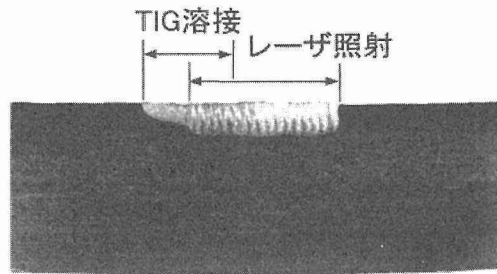
るが、通常利用されている一次デンドライトアーム間隔と凝固速度の関係を外挿して求めた結果では $10^4 \sim 10^5 \text{ ksec}^{-1}$ であり、通常報告されている TIG 溶接での 10^2 ksec^{-1} に比べ極めて大きい。レーザー処理は溶接線方向に上記条件でメルトランさせて行うが、1回の処理幅は1mm程度である。したがって図10に示すように広面積の処理は、レーザーを溶融幅の1/2ピッチでずらして溶融することにより行った。また通常原子炉の溶接ではサブマージアーク溶接や MIG 溶接、手溶接の大入熱溶接が用いられるが、本研究では TIG 溶接により実施した。レーザー処理例として図11に、TIG 溶接部と TIG 溶接部及び溶接熱影響部の半分の領域をレーザー処理したときの断面形状を示す。

3.2.3 3% NaCl 水溶液中耐食性評価結果

以上の局部腐食特性評価とレーザー処理法を用いて、通常用いられている3% NaCl 水溶液の腐食環境下で耐食性について評価した。図12は TIG 溶接材について評価した結果である。このときの TIG 溶接条件は100~150A、溶接速度20mm/sである。図のように TIG 溶接材の場合、局部電位勾配は溶接金属部と熱影響部最外部が大きく、腐食されやすいことが判る。この溶接材表面を腐食試験後観察した結果が図13である。熱影響部では粒界腐食が顕著に認められ、とくに熱影響部最外部では粒界腐食が顕著で局部電位勾配測定結果と対応しており TIG 溶接による鋭敏化領域である。3% NaCl 水溶液中での局部電位分布測定に



(a) TIG 溶接部



(b) TIG 溶接+レーザー処理部

図 11 TIG 溶接部 (板厚 6 mm) とレーザー急冷凝固処理部 (10 mm) の断面マクロ写真

鋼 種 : SUS304
板 厚 : 4mm
試験溶液 : 3%NaCl
電 圧 : 1V

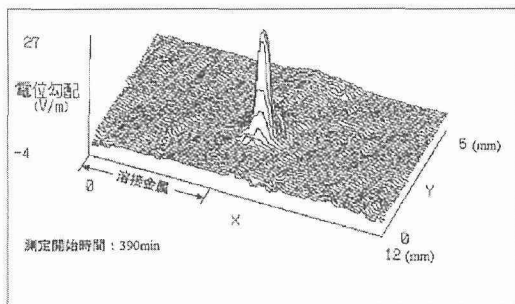
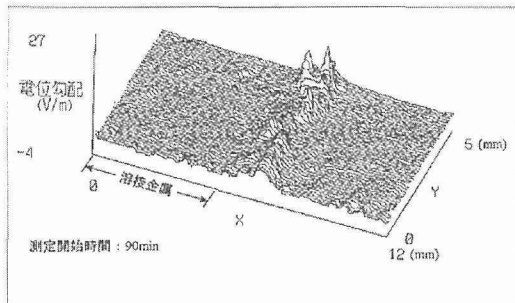


図 12 TIG 溶接試料の 3% NaCl 水溶液中での局部電位勾配分布計測結果

において、図 12 に示されるように、90 分での短時間浸漬試験では鋭敏化領域においてわずかであるが局部電位勾配が増大し、鋭敏化部分の評価が可能である。しかし 390 分後

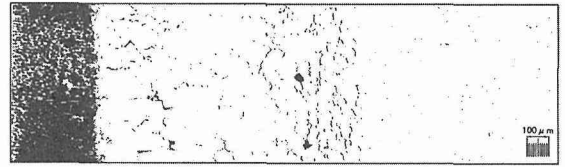


図 13 TIG アーク溶接部での腐食マクロ写真

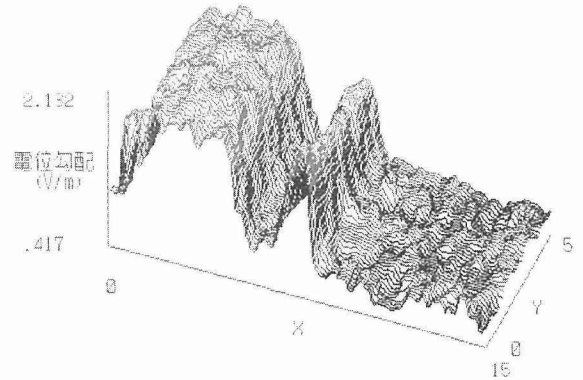


図 14 8N-HNO₃ 水溶液中での TIG 溶接部及び熱影響部での局部電位勾配分布

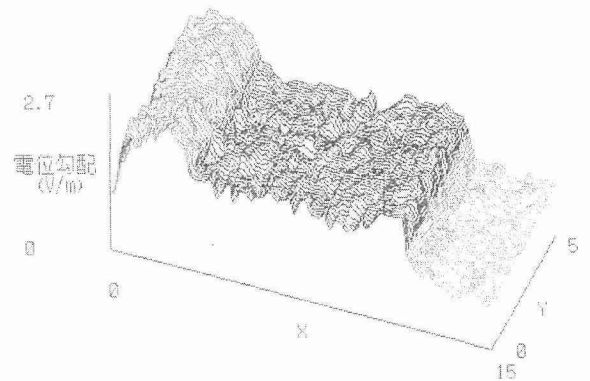


図 15 8N-HNO₃ 水溶液中での TIG 溶接のレーザー急冷凝固処理の局部電位勾配分布

の計測では、この腐食電位勾配のほとんど増大は消失し、介在物での電位勾配が極端に大きくなる。広域面積を評価するためには長時間を必要とするため、SCC のような粒界評価を行うためには、3% NaCl 水溶液中では介在物での電位勾配が大きくなり十分な鋭敏化領域の評価が困難であった。

3.2.4 8N-HNO₃ 耐食性評価結果

以上のように 3% NaCl 水溶液中での耐食性評価が非常に困難であったため、加速試験として粒界腐食の顕著な過不動態領域における腐食試験を実施した。図 14 は 8N-HNO₃ 水溶液中での腐食電位勾配分布を計測したものである。本水溶液中では、粒界腐食が顕著で溶接金属部及び熱

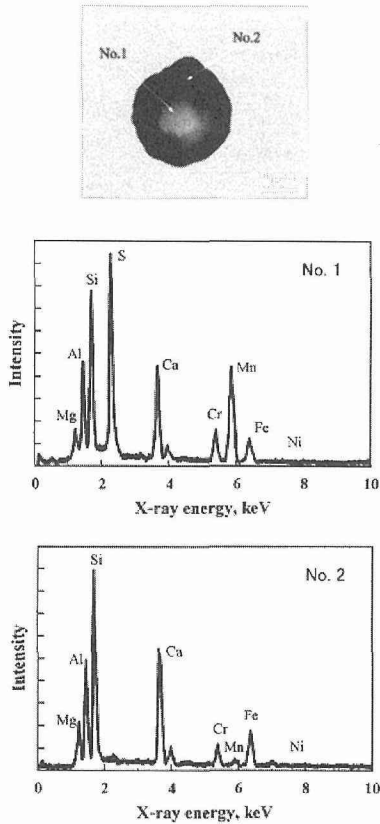


図 16 母材部における介在物とEDX分析結果

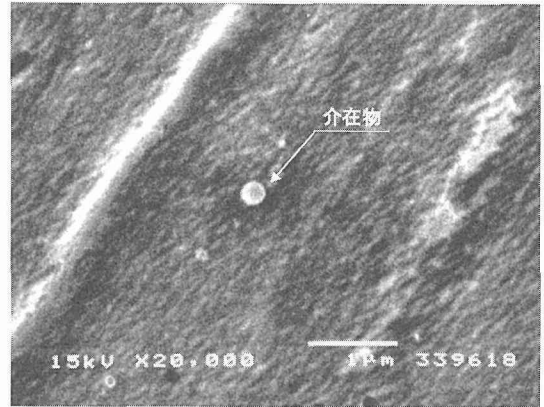


図 17 レーザ凝固処理部における介在物

試料名 : 検査2
測定日時 : 2001年 6月18日 18時45分 1秒
測定-ジオメトリ : パラメータ

加速電圧 : 15.0 kV 取り出し角度 : 30.00°
検出時間 : 136.45 秒 有効時間 : 100.00 秒

分析結果

元素	(keV)	濃度%	原子%	化合物	重量%	モル%
C_K	0.28	9.58	0.44		0.0225	
O_K	0.52	7.25	0.13		0.0233	
Al_K	1.49	0.72	0.03		0.0035	
Si_K	1.74	3.19	0.05		0.0209	
Cr_K	5.41	17.91	0.35		0.1883	
Fe_K	6.40	53.65	0.85		0.4994	
Ni_K	7.49	7.39	0.33		0.0592	
合計		100.00			100.00	

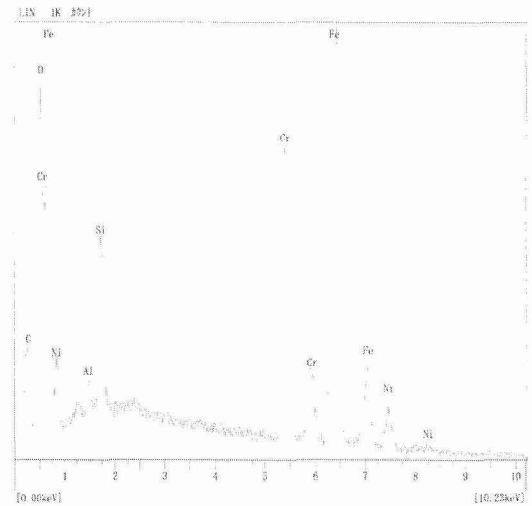


図 18 レーザ急凝固処理で観察された介在物のEDX分析

影響部鋭敏化領域で局部電位勾配が顕著に大きくなり、粒界腐食感受性が高いことが判る。この溶接部及び熱影響部のレーザー処理を施した試料で局部電位勾配分布を計測した結果が図 14 である。各部分の特性を比較評価するため、レーザー処理は溶接金属の中央部から熱影響部にかけての表面の一方に施した。図 15 に示されるように粒界腐食環境下では、局部電位勾配は溶接金属部、レーザー処理部及び母材の順序で低くなり、レーザー処理を施すと溶接金属部、熱影響部結晶粒粗大化部及び鋭敏化領域はすべて同じ電位勾配を示し、母材と鋭敏化部分の中間の耐食性を示した。なお本試験の結果では、レーザー溶融凝固処理により新たに発生した熱影響部での鋭敏化領域については、ほとんど存在しないか、存在しても極めて微弱で計測困難であると思われる。

3.2.5 TIG 溶接部とレーザー処理部における金属学的な考察

介在物：ステンレス鋼母材では、図 16 に示す大きな (2~3 μm 程度) 介在物が、3% NaCl 水溶液中での腐食試験表面において多数存在した。一方 TIG 溶接部及びレーザー処理部では図 17 に示すように 0.2~0.3 μm と非常に小さな介在物となり個数も非常に減少する。その発生箇所は一定していなかった。介在物の EDX による成分分析を実施した。図 16 には母材で観察された介在物の分析結果の一

例を示す。中央部と周辺部に分けられ、中央部 (No. 1) では Mn と S が大きく Si や Al も含まれ、周辺部では Mn が少なく Si や Al が中心である。この結果中央部では MnS 系の介在物が中心と思われる。一方 TIG 溶接部やレーザー処理部の介在物の分析結果、図 18 に示されるように、Mn はほとんど検出されず、Si や Al と O が検出され Si (あるいは Si-Al) 系の酸化物と思われる。

合金元素の偏析：TIG 溶接部もレーザー処理部においても dendrite 状凝固組織になり、初晶 δ -フェライトが観察される。TIG 溶接部のフェライトは網目状となっているのに対し、レーザー処理部は直線的に延びている。そのフェ

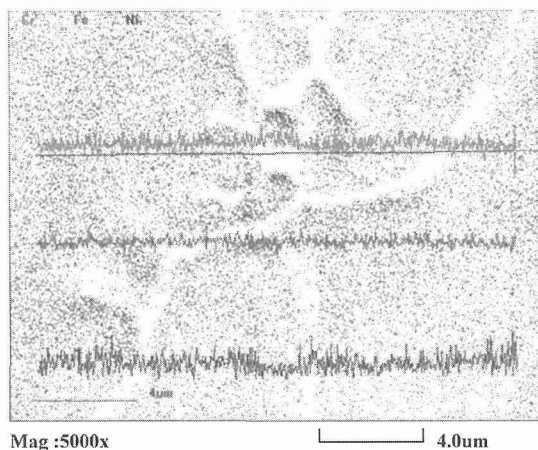


図 19 TIG 溶接金属部の EPMA 線分析結果

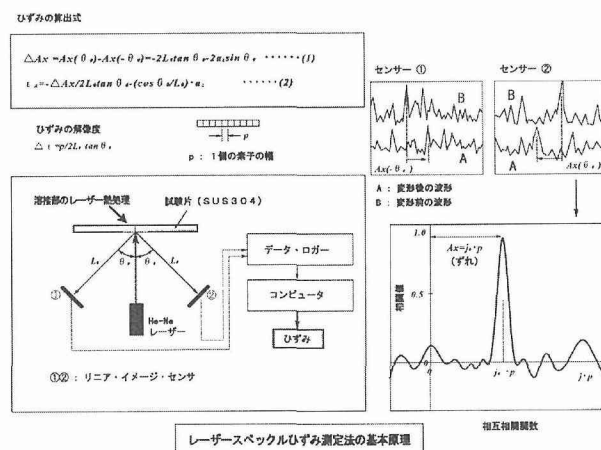


図 21 レーザスペckル法によるひずみ測定原理

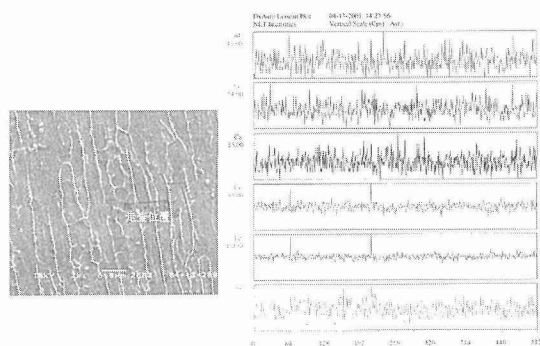


図 20 レーザ凝固組織と EPMA 線分析結果

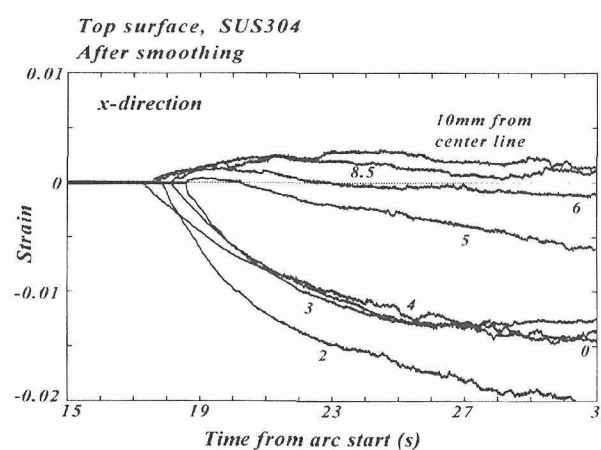


図 22 レーザスペckル法によるアーク溶接各部のひずみの時間変化測定結果

ライト間距離は図 19 及び図 20 に示すように著しく異なり、レーザ処理部の凝固速度が著しく大きいことが分かる。合金元素での成分分析結果を同図に示すが、TIG 溶接部ではフェライト部分の Cr がわずかに濃化され、Ni がわずかに減少している。一方レーザ処理部では合金元素の偏析は観察されなかった。したがって冷却速度の遅い溶接部では凝固に伴う合金元素の偏析が十分考えられ、一方レーザ急冷凝固処理では合金元素の偏析はほとんどないものと思われる。

以上の結果より、レーザ急冷凝固処理を施すことにより、溶接金属部は熱影響部の鋭敏化部の粒界耐食性は改善される。これは SCC が溶接引張り残留応力と $Cr_{23}C_6$ の析出による粒界表面の Cr 欠乏及び S などの不純物元素の析出により引き起こされるため、一旦合金元素や不純物元素の析出した溶接金属部や鋭敏化領域をレーザにより再溶融し、急冷凝固処理によりこれらを抑制する効果は発揮されたものと思われる。

3.3 レーザ溶融凝固処理に伴う新熱影響部での残留応力の発生についての検討

レーザ溶融凝固処理により、新たな熱影響部と残留応力

が発生する。上記の腐食試験ではこの領域での腐食の感受性増大は観察されなかったが、実際の施工法確認試験などでは残留応力の挙動を把握する必要がある。レーザ処理は高速で、かつ溶融金属部近傍に残留応力が発生するため、通常のひずみゲージなどによる計測は困難である。そこで本研究では、非接触で局部ひずみの計測できるレーザスペckル法について残留応力計測の可能性を検討した。図 21 はレーザスペckル法の原理を示す。図中左下に示すようにレーザ（単色光）の光源を測定箇所照射し、その面からの乱反射光を両側に配置された検出素子アレー（センサー）により計測する。溶接中及び溶接後の熱履歴の中で刻々変化する反射信号を計測すると図右上図のような、計測毎の信号を図中情報の式に基づき相関関数を求めると、図中右下のように特徴のあるピークが得られる。この位相差がその時間間隔で発生したひずみ量である。このようにひずみ量の時間変化を追跡することにより、溶接により発生した全ひずみを計測することができる。残留応力は計測

されたひずみから有限要素法 (FEM) 弾塑性解析により求めることが可能である。

本計測法を、アーク溶接に適用した結果が図 22 である。図は表面側での X 軸 (溶接線方向) に適用した例であるが、ビード中央及び近傍では圧縮ひずみが時間とともに増大し、中央部から離れ熱影響部では引張りひずみが発生している。

さらに本装置を改良し、図 23 に示すように 2 セットのセンサーを設置し、X 軸及び Y 軸の同時に計測することを試みた。その結果を図 24 に示す。図は凝固過程も計測可能であることを確認するためアーク溶接での裏面、ビード中央において計測した結果である。このようにひずみの時間変化は X 軸ひずみは時間とともに圧縮応力の増大を示し、Y 軸ひずみは引張り応力で凝固直後にピークを示その後ほぼ一定の値を示す。

この結果空気のゆらぎのあるアーク側や裏面においてひずみ-時間変化を連続的に計測することが可能となる。レーザー処理はアーク溶接に比べ極めて高速で行ないかつ局部ひずみとなるが、計測時間及び場所の分解能は、計測用レーザーの径と輝度、センサーアレーのピッチ間隔およびコンピュータ処理速度 (CPU のクロック周波数) に依存する。従ってコンピュータ処理の急速な高度化に伴い、十分評価が可能であると思われる。

3.4 長期使用照射材料のレーザー溶融凝固処理による He バブルの発生についての検討

原子炉において経年劣化を経験している材料は、その使用箇所によっては中性子照射などにより、材料中に He が発生していることが予想される。そのような箇所にレーザー溶融凝固処理を施すと He が集合してバブルを形成する可能性がある。そこでレーザー処理における He バブル形成の可能性について実験を行った。材料中への He の導入は材料の原子炉中照射が困難なため、200 keV のイオン注入装置と用いて模擬した。したがって He ドープ量は厚さ方向に変化する。He 注入し、レーザー溶融処理を施した試料はドープ量が最大となる箇所まで電解研磨により減肉し、FE-TEM でバブルの発生状況を観察した。レーザー溶融実験ではシールドガス雰囲気中においても表面が酸化され、電解研磨による TEM 試料の作成が極めて困難であることが判明した。そこで同じ高密度エネルギー源である電子ビームにより真空中溶融処理を施した。図 25 は溶融方法の模式図を示す。He 注入の裏面側を高速で電子ビームを照射し、裏面側から He ドープ量が最大となる面まで電解研磨を施し試料を作成した。He ドーピング量は 2, 5, 10, 20, 200 appm である。電子ビーム照射中試料は両側から上下に銅ジグにより押さえ、強制的に急冷した。冷却速度は銅ジグの押さえ位置により調整した。He バブルの形成は He ドープ量と電子ビーム照射時のピーク温度と冷却速度

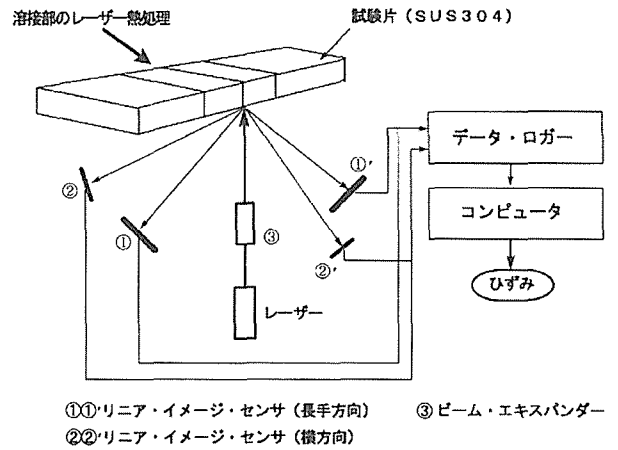


図 23 レーザスペックル法による 2 次元ひずみ測定法原理

SUS304, 4.2mm thick.
155A, 120mm/min, Just below weld pool

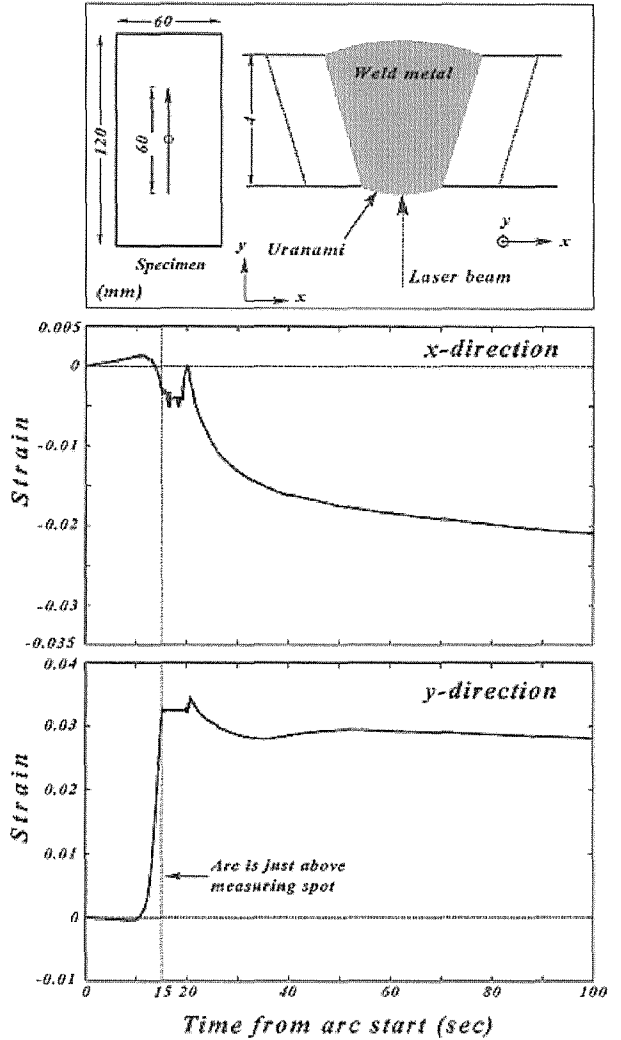


図 24 TIG 溶接裏波ビード状での 2 次元ひずみ測定結果

に依存した。裏面での熱電対計測及び熱伝導方程式により冷却速度を求め観察した結果が図 26 及び図 27 である。図は He = 200 appm において、冷却速度 128 K/s と 39 K/s

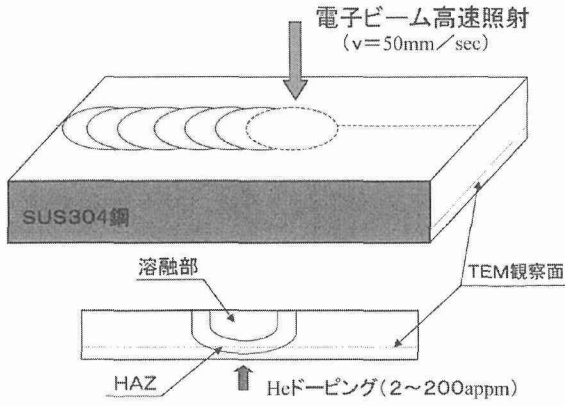


図 25 YAG 溶融を模擬した電子ビーム照射法による He バブル形成実験法

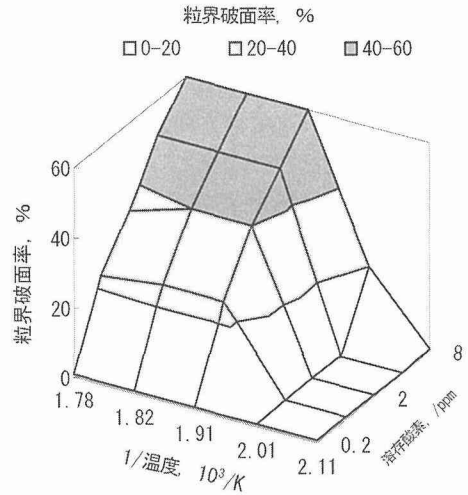


図 28 SSRT 試験における粒界 SCC 線図の例

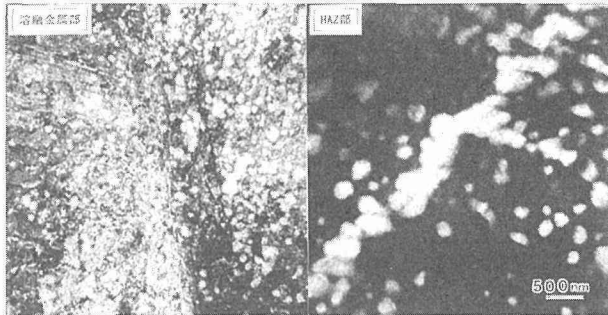


図 26 低冷却速度 (39 K/s) 電子ビーム溶融処理における He バブル (He ドープ量: 200 appm)

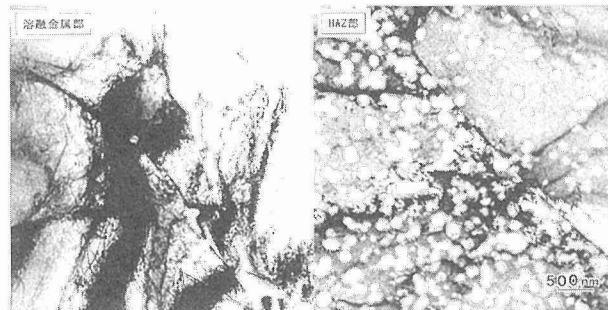


図 27 高冷却速度 (128 K/s) 電子ビーム溶融処理における He バブル (He ドープ量: 200 appm)

のときの観察結果である。高速冷却では溶接金属部にはおおきなバブルの形成はないが、熱影響部 (HAZ) では一様な形成が観察された。一方冷却速度が遅くなると溶融金属部にもバブル形成が観察され、熱影響部では dislocation にトラップされていた。さまざまな照射実験の結果、5~10 appm ドープ試料においてはバブルが観察されず、この量が電子ビームやレーザーの急凝固処理における許容 He 残留量と思われる。なお本 He バブル形成実験は、(社)発電

設備検査協会鶴見試験研究センターと共同で実施したものである。

4 材質劣化損傷領域線図の作成

4.1 はじめに

材質劣化損傷領域線図の作成を進めるにあたり、既存の文献データを用いてプロトタイプのリレーショナルデータベースを構築し、これを用いて高温水環境下の劣化・損傷に対する破壊機構線図作成並びに損傷値予測のための基礎的検討を行った。

4.2 参考文献

本データベースの基になった SCC データは既存の関連の文献を参照した¹²⁾。本データベースには、SUS304 ステンレス鋼を中心に、高温水環境下の SCC 試験結果が収録されており、その件数は約 200 件である。SCC 試験方法としてはシングル U ベンド試験、ダブル U ベンド試験、低ひずみ速度試験 (SSRT) 法で得られたものであり、SCC 損傷評価因子としては、伸び、き裂深さ、割れ発生率、粒界 (粒内) 破面率の各因子を収録した。

4.3 材質劣化損傷領域線図からの知見

SCC 損傷値と各影響因子との相関関係を調べた結果、粒界破面率と DO 濃度の関係を見ると、粒界破面率は DO 濃度の上昇とともに増加すること、またデータ点の上限値を結ぶ線が粒界 SCC の DO 濃度に対する発生限界線を与えることがわかった (図 28)。次にダブル U ベンド試験結果において、SCC き裂の発生がより顕著であった内側試験片について、その最大き裂深さと DO 濃度の関係を調べると、き裂深さは DO 濃度が 7 ppm 近傍を境にして急激に増加することがわかった。粒界破面率と pH の関係において、pH が 5~7 の高温領域で粒界破面率が 60%~80% に

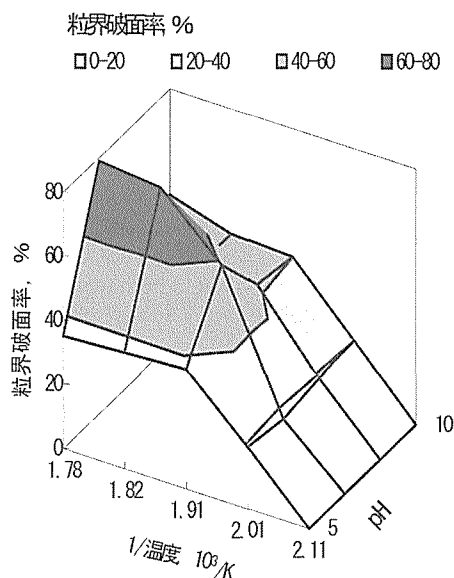


図 29 SSRT 試験における粒界 SCC 線図

対応して変化していることがわかった (図 29)。さらに、SCC き裂深さと pH の関係を見ると、同じ pH の変化に対してき裂深さは 2 mm ~ 1 mm まで変化しているのがわかった。粒界破面率と試験片の伸びの関係をみると、データのばらつきは大きいですが粒界破面率の 0 ~ 100% の変化に対して試験片の伸びは 70 ~ 20% と負の相関を示すことがわかった。

4.4 小括

既存の文献データを用いてプロトタイプのリレーショナルデータベースを構築し、これを用いて高温水環境下の劣化・損傷に対する破壊機構線図作成並びに損傷値予測のための基礎的検討を行った結果、次の結論が得られた。

(1) 粒界破面率は、DO 濃度が 0 ~ 8 ppm の範囲で 20 ~ 100% に対応して変化することがわかった。また SCC き裂深さは、DO 濃度が約 7 ppm 以上になると急激に増加し最大で 2 mm に達することがわかった。

(2) 粒界破面率と pH の関係を調べると、pH 値が 5 ~ 10 に対応して粒界破面率は 100 ~ 約 60% に変化すること、また SCC 最大き裂深さについては、同じ pH の変化範囲で 2 ~ 1 mm のき裂深さに対応することがわかった。

参考文献

- 1) 原子力安全委員会「原子力施設等安全研究年次計画 (平成 8 年度 ~ 平成 12 年度)」, 平成 8 年 3 月。
- 2) 松島, 崔, 第 43 回腐食防食討論会, 1996. 6, p. 45.
- 3) 片田他, 金属材料技術研究所年報, 平成 8 年度。
- 4) 中村他, 金属材料技術研究所研究報告集 19, 平成 9 年 3 月, p. 205.
- 5) 中村他, 金属材料技術研究所研究報告集 14, 平成 5 年 1 月, p. 17.
- 6) W.R. Kanne Jr., Welding Journal, Vol. 67, No. 8, 1988, p.

33.

- 7) 黒沢, 片田, 日本鉄鋼協会第 134 回秋季講演大会, CAMP-ISIJ, Vol. 10 (1997), p. 1370.
- 8) 松島他, 材料と環境, 42 (1993), p. 636.
- 9) 大橋, 片田, 日本金属学会第 119 回秋季講演大会講演概要集, (1996), p. 305.
- 10) Y. LIM, et al., Proc. of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science (EMCR' 2000), Budapest, 2000.
- 11) U.K. MUDALI and Y. KATADA, Proc. of 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Science (EMCR' 2000), Budapest, 2000.
- 12) 「SCC 環境因子評価に関する研究」共同研究報告書, 腐食防食協会, 昭和 54 ~ 56 年

研究発表

(口頭)

- 1) 片田, 松島, “高温水中すき間腐食形態の原子間力顕微鏡による観察”, 日本材料学会第 45 期学術講演会講演論文集 (1996), p. 123.
- 2) 大橋, 石原, 松島, 片田, “高温水中におけるステンレス鋼の腐食疲労と応力腐食割れの相互作用”, 日本金属学会第 119 回秋季講演大会 (1996), p. 305.
- 3) 片田, 佐藤, “圧力容器用低合金鋼の高温水中低サイクル疲労強度の温度依存性”, 日本鉄鋼協会第 132 回秋季講演大会, 材料とプロセス (1996), p. 1472.
- 4) 中東, 青野, 堀井, 上杉, 入江, “ステンレス鋼中のヘリウム挙動に及ぼす溶接熱影響の効果”, 日本金属学会第 119 回秋季講演大会 (1996).
- 5) 黒沢, 片田, “低合金鋼の高温水腐食に及ぼす MnS と温度の影響”, 日本鉄鋼協会第 134 回秋季講演大会, CAMP-ISIJ, Vol. 10 (1997), p. 1370.
- 6) 中東, 堀井, 入江, “ステンレス鋼中のヘリウム挙動に関する基礎的検討 (第 3 報)” 日本金属学会第 120 回春季講演大会 (1997), p. 68.
- 7) 中東, 堀井, 入江, “ステンレス鋼中のヘリウム挙動に関する基礎的検討 (第 4 報)” 日本金属学会第 121 回秋季講演大会 (1997), p. 271.
- 8) 片田, 佐藤, 黒沢, “高温水中腐食疲労挙動に及ぼす MnS 存在物の影響”, 日本機化学会第 75 期通常総会講演会講演論文集 (II) (1998), p. 590.
- 9) 村松, 黒田, “レーザースペックル利用による溶接施工時の高温ひずみ測定 (仮題)” 日本機化学会, M&M' 98, 材料力学部門講演概要集, Vol. B, p. 265.
- 10) 大橋, 片田, 軽水炉用構造材料の高温水中腐食疲労 - 応力腐食割れ相互作用, 腐食防食協会腐食防食討論会 (平成 11 年 5 月)
- 11) 村松, 黒田, アーク溶接途上のひずみ測定 - アーク側からの測定を試み -, 溶接学会秋季全国大会, 1999 年 11 月。
- 12) 村松, 黒田, アーク溶接途上, 溶融池近傍のひずみ測定の試み, 溶接学会溶接構造シンポジウム, 1999 年 12 月。
- 13) 大橋, 片田, 軽水炉用構造材料の高温水中腐食疲労 - 応力腐食割れ相互作用, 日本金属学会秋季講演会, 1999 年 11 月。
- 14) 村松, 黒田, 志賀, アーク溶接途上のひずみ測定 (第 2 報) - レーザースペックルひずみ測定法による結果に影響する因子の検討 -, 溶接学会秋期大会 (H12)
- 15) 村松, 黒田, 志賀, アーク溶接途上のひずみ測定 (第 3 報) - レーザースペックルひずみ測定法による各種鋼材の相変態の検出 - 溶接学会秋期大会 (H12)。

(誌上)

- 1) 村松, 黒田, グロス, “レーザースペックル法による溶接部の相変態途上のひずみ検出”, 溶接学会論文集, 14, 4 (1996), p. 741.
- 2) Y. KATADA and S. Sato, “Effect of Crevice on Low Cycle Fatigue Behavior of Pressure Vessel Steel in High Temperature Pressurized Water”, Proceedings of Symposium on Localised Corrosion and Environmental Cracking (SOLCEC), 1997 (Kalpakkam, India).
- 3) Y. KATADA and S. Sato, “Effect of Temperature on Corrosion Fatigue Behavior of Low Alloy Steels in High Temperature Water”, Proceedings of the Eighth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System, 1997 (Florida, USA).
- 4) Y. KATADA & K. KUROSAWA, “The Role of MnS Inclusions on Environmentally Assisted Cracking in High Temperature Water”, ASME PVP, Vol. 386 (1999), p. 249.
- 5) 颯娃, 入江, 春日井, SUS304L と Zr 拡散接合部の耐食性, 鉄と鋼, Vol. 85, No. 5 (1999), 405.
- 6) Y. KATADA and K. KUROSAWA, The role of MnS inclusions on environmentally assisted cracking in high temperature, ASME Pressure Vessel & Piping Conference, Boston, (August, 1999).
- 7) Y. KATADA and K. KUROSAWA, The role of MnS inclusions on environmentally assisted cracking in high temperature, ASME-PVP, Vol. 386 (1999), p. 249.
- 8) Y. KATADA and S. OHASHI, Interaction between CF and SCC of structural materials for LWR in high temper-

ature water, ICPVT-9, Sydney, (April, 2000).

- 9) J. KIM and Y. KATADA, The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of Type 316L and 20% wt% Mn-substituted Type 316L stainless steels, EMCR'2000 (2000).
- 10) U.K. MUDALI and Y. KATADA, Electrochemical atomic force microscopic studies on passive films of nitrogen-bearing austenitic stainless steel, EMCR'2000 (2000).
- 11) Y. KATADA and S. OHASHI, CF/SCC Interaction of structural materials for LWR in high temperature water, ASME-PVP, VANCOUVER, (August 2002).

(その他)

- 1) 金属材料技術研究所年報 平成8年度 (1998).
- 2) 平成8年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第37集), (1998), 7-1.
- 3) 平成9年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第38集), (1999), 7-1.
- 4) 平成10年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第39集), (2000), 7-1.
- 5) 平成11年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第40集), (2001), 7-1.

(参考資料)

- 1) 金属材料技術研究所研究報告集 19 (1997), 205.
- 2) 金属材料技術研究所研究報告集 19 (1997), 287.
- 3) 金属材料技術研究所研究報告集 19 (1997), 331.

原子炉用新構造材料の長時間高温疲労に関する研究

基盤研究

フロンティア構造材料研究センター

評価ステーション

山口弘二、小林一夫、木村 恵、下平益夫

力学特性研究部

山崎政義、渡辺 隆

本郷宏通

平成7年度～平成12年度

要 約

本研究は、高速実証炉など21世紀の高温機器用構造材料として新たに開発された316FR鋼の長時間高温疲労強度特性の評価と、316FR鋼をベースに化学成分や結晶粒度を調整したさらに高温強度特性に優れた材料の設計指針を得ることを目的としたものである。

得られた結果の1つは以下のとおりである。316FR鋼の対称三角波の疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を500℃から600℃の間で系統的に検討した結果、疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性は、著者らが開発したパラメータ解析法で統一的な評価ができ、かつ、ひずみ速度が $10^{-6}/s$ までの超低ひずみ速度域の寿命予測とその実験的な検証が出来た。

2番目の結果は以下のとおりである。316FR鋼のクリープ疲労寿命特性をさらに向上させる目的で、炭素、窒素、マンガン、クロムなどの主要元素を調整して創製した材料や、結晶粒の微細化を加工熱処理で行った材料について、クリープ疲労寿命やクリープ破断特性などを評価した結果、ベースとなる316FR鋼のクリープ疲労寿命に対し、低炭素化(0.002 wt%)と、細粒化(粒度番号7)の複合効果で、約3倍の長寿命化が図れることを明らかにした。

1 緒 言

我が国の高速増殖炉の原型炉「もんじゅ」における原子炉容器、配管、熱交換器などの一次構造部材には、使用実績のあるオーステナイトステンレス鋼 SUS304 が使われた。次の段階となる大型実証炉など将来の高速増殖炉では、安全性を確保した上で、経済性の向上を計る必要がある。そのために、

- 1) 機器の小型化、薄肉化、一体化などによる構造簡素化、
 - 2) 高温化による発電効率の上昇、
 - 3) 機器の長寿命化、及び、安全性の確保
- などが必要であると指摘されている。

高速増殖炉に限らず、高温機器に対しては高温クリープ強度や高温疲労寿命などに優れた新構造材料を開発し、それを適用することは安全性、経済性向上にとって有効な手段と考えられている。そのためには材料開発とともに、開発された新材料について各種材料強度基準特性値を整備し

ておくことが必要である。

本研究の目的は

- 1) 高速実証炉の構造材料として開発されたオーステナイト系316FR鋼の材料強度基準作成のための高温疲労強度特性の系統的な評価
- 2) 316FR鋼をベースにしたより高温強度に優れた材料の開発とその高温強度特性の評価の2つである。

科学技術庁は電源開発促進対策特別会計で三菱重工業(株)に「新高温材料による高温構造部材の実機適用性に関する研究」というテーマでの研究を委託した。この委託による技術開発で得られた成果を有効に活用し、また、より信頼性を高めるため、国研の立場から本研究が実施されたものである。

2 316FR鋼の高温疲労特性の評価

2.1 緒 言

316FR鋼は、高速炉実証炉などの高温機器用に開発され

た新構造材料である^{1,2)}。この材料を実機に適用していくためには、新材料として各種材料強度基準を明確にしていなければならない^{3,4)}。そのなかで高温低サイクル疲労寿命特性は、高温機器が起動停止などによる温度変化の繰返しを受ける場合、その機器の稼働寿命を支配する重要な材料特性と考えられている⁵⁾。

原子力高温機器の設計では、負荷履歴を模擬してひずみ保持台形波などの非対称波形を用いたクリープ疲労寿命特性が重要となる⁶⁾が、それに加え、繰返しひずみ速度が $10^{-3}/s$ の基準的な対称三角波形の疲労寿命曲線が広い温度範囲において必要となる⁷⁾。また、 $10^{-6}/s$ 、 $10^{-8}/s$ の超低ひずみ速度の疲労寿命曲線も設計上考慮しておく必要がある⁸⁾。

本章は、新材料 316FR 鋼について対称三角波の疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を系統的に把握するため、温度、ひずみ速度、及びひずみ範囲などの実験条件を広範囲に設定してデータを採取し、これらの寿命データを解析した結果を述べる。解析法としては、疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性が評価でき、かつ超低ひずみ速度域の疲労寿命について外挿予測ができることから、著者らが提案しているパラメータ法⁹⁾を用いた。超低ひずみ速度の実験的検証としては $10^{-6}/s$ のひずみ速度試験を実際に行った。長時間疲労試験後の破面観察のため、破面上の酸化皮膜の剝離を試みた結果などについても言及する。本報告では、これらを第 1 次の実験と呼ぶことにする。

316FR 鋼のクリープ疲労については第 3 章で述べるが、本章では第 2 次の実験として、鋸歯状波形と引張保持台形波形が重畳した場合に 316FR 鋼の破損繰返し数がどれだけ低下するのかを安全確認のために行った検証実験の結果についても言及する。詳細な実験方法、結果等は 1 次の結果、解析と区別するため、2.5 節で述べる。

2.2 供試材と第 1 次の実験条件 (対称三角波)

316FR 鋼の化学成分は表 1 に示す。316FR 鋼は、通常の SUS316 鋼をベースにして、炭素を 0.008% まで低く抑えて炭化物の粒界析出を抑え、代わりに窒素を 0.073% まで添加して固溶強化をはかったものである¹⁾。そのため、粒界炭化物の析出に起因するクリープ破断延性の低下が抑えられ、長時間のクリープ破断、クリープ疲労及び高温疲労寿命特性の向上などが期待されている^{1,2)}。

素材は 50 mm 厚の圧延鋼板で、溶体化熱処理は 1050°C、60 分で行っている。金属組織写真は図 1 に示すように、結晶粒径の平均は約 50 μm 程度のオーステナイト単相である。表 2 は、室温及び 550°C における引張特性である。

疲労試験は、ひずみ制御で行い、疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を検討するため、ひずみ波形は対称三角波とした。試験温度は、500、550、600°C の 3 温度、ひずみ速度は $10^{-2}/s$ から $10^{-5}/s$ までとした。超低ひずみ速度域の検

表 1 供試材の化学成分 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N
0.008	0.58	0.84	0.026	0.002	11.21	16.91	2.21	0.007	0.073

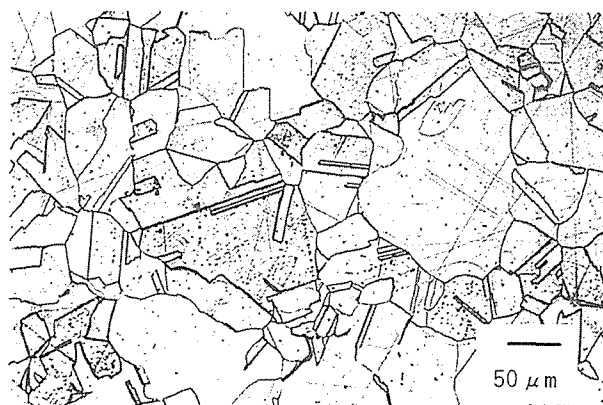


図 1 供試材の金属組織写真

表 2 供試材の引張試験特性

温度 °C	0.2% 耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
R. T.	271	573	62
550	128	406	44

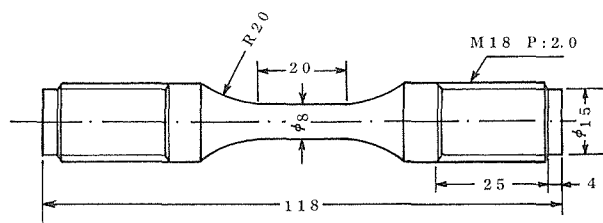


図 2 疲労試験片の形状 (mm)

証実験としては、550°C において超低ひずみ速度として $10^{-6}/s$ の寿命試験を行った。

疲労試験片は平滑中実丸棒で、平行部直径が 6 mm から 10 mm のものを、試験機によって使い分けた。板からの切り出しは、50 mm 板厚の 1/4、または 3/4 の位置から圧延方向が試験片長手方向になるようにした。疲労試験機は、ひずみ速度が $10^{-3}/s$ 以上は通常の油圧サーボ疲労試験機、 $10^{-5}/s$ 以下のひずみ速度はサーボモータ駆動のカムレバー型長時間疲労試験機¹⁰⁾を用いた。カムレバー型試験機の疲労試験片形状は、図 2 に示した。

破面上の酸化皮膜は、オーステナイトステンレス鋼でも長時間試験では厚くなり、破面観察に支障を来す場合がある。本研究では、陰極酸洗法¹¹⁾を応用した。この方法は、酸液中で破面を陰極にし、陰極に発生する水素ガスが酸化

皮膜を機械的に剥離するものである。電解条件は、5% リン酸水溶液中で、電流密度 0.07 A/cm²、時間は 2 時間とした。

2.3 解析方法

低サイクル疲労寿命を支配する最も重要な因子は、繰返し塑性ひずみ範囲と考えられている。しかし、疲労試験は全ひずみ範囲で制御され、工学的にも疲労設計曲線は、全ひずみ範囲と疲労寿命の関係で表される。そのため、全ひずみ範囲と疲労寿命の関係式において温度やひずみ速度依存性が評価できることが好ましく、そのため今回はパラメータ法を採用した。

周知のように、クリープ破断強度に対する温度 (T)、破損時間 (tr) 依存性を評価するために、次のようなパラメータ

$$P_c = T(\log tr + C)$$

が広く採用されている。このパラメータは Larson-Miller パラメータ¹²⁾ と呼ばれ、C はパラメータ定数である。

疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を統一的に評価するため、クリープ破断に対する Larson-Miller パラメータを修正して、次に示すような新しいパラメータを導入した⁹⁾。

$$P = T(\log N_{25} - A \log \dot{\epsilon} + B) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、T は絶対温度、 $\dot{\epsilon}$ は対称三角波形のひずみ速度、N₂₅ は疲労寿命、A、B はパラメータ定数である。

さらに、このパラメータと全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t$ の関係を、

$$P = A_0 + A_1 \log(\Delta\epsilon_t - \Delta\epsilon_0) \dots\dots\dots(2)$$

という数式で表示できると考えた。これは、いわゆる S-N 曲線に見かけの疲労限 $\Delta\epsilon_0$ の存在を仮定した Stromyer、あるいは Langer の式¹³⁾ を使ったことを意味する。

式(1)、(2)のパラメータ定数は、式(1)と式(2)を等しいと置き、 $\log N_{25}$ を目的変数として、

$$\log N_{25} = (A_1/T) \log(\Delta\epsilon_t - \Delta\epsilon_0) + A \log \dot{\epsilon} + (A_0/T) - B \dots\dots\dots(3)$$

と整理して、 $\Delta\epsilon_0$ の値を順次設定しながら最小自乗法で決定できる。詳細については、文献⁹⁾を参照されたい。

2.4 実験結果 (第1次) と考察

2.4.1 試験結果

ひずみ速度が 10⁻²/s、10⁻³/s の比較的ひずみ速度の速い結果について、ひずみを全ひずみ範囲、塑性ひずみ範囲、弾性ひずみ範囲の 3 つに分けて、それぞれのひずみと疲労寿命の関係でプロットした一例が図3である。図3は 550℃の結果で、同様な結果が 500℃、及び 600℃でも得られている。図3から明らかなように、塑性ひずみ範囲と疲労寿命の関係 (△印)、いわゆる Manson-Coffin 式は広範囲の疲労寿命範囲では折れ曲がる傾向が明瞭に認められる。この傾向は、他の温度でも同様に認められ、本実験で低サイクルから 10⁶ サイクルの高サイクルまでの広範囲な疲労

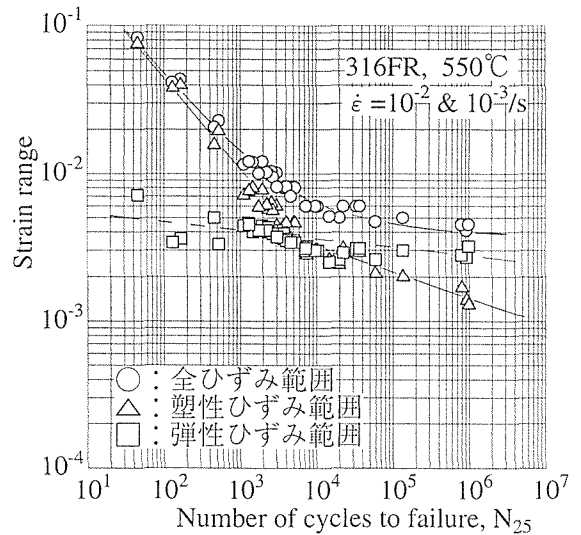


図3 316FR 鋼の 550℃ の疲労寿命曲線

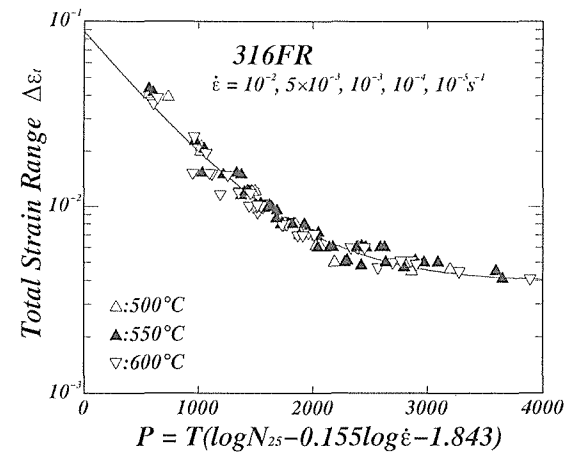


図4 316FR 鋼のパラメータ解析によるマスター曲線

寿命が得られたために初めて明らかとなったことである。従来はひずみ制御の疲労低試験は 10² サイクルからせいぜい 10⁴ サイクル程度までの低サイクル域の実験しかされなかったため、高サイクル域で折れ曲がる現象は認識されてこなかった。しかし、この様な傾向がフェライト系の耐熱鋼などでも 10⁴ サイクル以降で起きることが、最近の NRIM 疲労データシート¹⁴⁾でも明らかになっている。10⁵、10⁶ サイクル域までの超高サイクルひずみ制御疲労データの蓄積は、最近始められたことであり、Manson-Coffin 式がこのように折れ曲がる要因は、まだ不明である。今後データシート等で各種材料のデータがもう少し揃ってから検討する考えである。

低ひずみ速度の結果は、次章以下のパラメータ解析を行った結果とともに示すことにする。

2.4.2 パラメータ法による解析結果

図4はひずみ速度が 10⁻⁶/s 以外の全データについてパ

ラメータ法で解析した際のマスター曲線である。また、表 3 にそのパラメータ定数を示す。図 4 のように、横軸に式 (1) のパラメータを用いてデータ整理すると、全温度、全ひずみ速度のデータが 1 本の曲線上に分布する様子がよくわかる。

式 (3) に表 3 のパラメータ定数の値を代入すれば、疲労寿命のひずみ速度依存性と、疲労寿命の温度依存性を曲線表示することが出来る。その結果の一例が図 5 と図 6 である。図 5 は 550°C における疲労寿命のひずみ速度依存性を示しており、白抜きプロットは実験データそのもの、黒印が $10^{-6}/s$ の超低ひずみ速度の検証実験結果である。図 5 から、ひずみ速度が $10^{-6}/s$ の外挿予測曲線の破線と、検証実験データの黒印は比較的良好に一致していることがわかる。

図 6 は、疲労寿命の温度依存性を示したもので、ひずみ速度 $10^{-2}/s$ の結果である。温度範囲が狭いため、それほど大きな温度依存性は無いことがわかる。

これらの図から、316FR 鋼の疲労寿命のひずみ速度、温度依存性は、パラメータ解析法で比較的良好に評価出来るといえる。また、超低ひずみ速度の $10^{-6}/s$ の寿命予測曲線は、実験データによって、検証できたといえる。

2.4.3 繰返し応力-ひずみ特性

繰返し変形特性は、一般に材料の初期状態に応じて、加工硬化、あるいは軟化した後、定常状態に達して飽和する傾向がある。今回の 316FR 鋼は、溶体化熱処理を施しているため、繰返し加工硬化を示した。高温では析出時効硬化も重畳するため、図 7 のように繰返し加工硬化は顕著に起こる。低ひずみ範囲の実験では、加工硬化は飽和せず、破断寸前まで応力が増加する様子が分かる。

低ひずみ範囲の図 7 のような現象は 1、2 のオーステナイトステンレス鋼の高温疲労や室温疲労で報告されており^{15,16,17)}、この鋼種の共通の現象とも考えられる。高温の SUS316 鋼の試験¹⁵⁾では、今回の供試材と同様に 10^4 回以降から繰返し加工硬化を示している。また、室温の SUS304 鋼の試験^{16,17)}においても、破断寸前まで応力が増加する挙動が現れている。その際、同一の低ひずみ範囲の試験において、 10^5 サイクル前後で破断したものは、応力の増加が余り起こらないうちに破断する。一方、疲労寿命が 10^7 サイクル以上となり破断しなかったものは、応力は増加しつづけ、加工硬化が飽和しない。それに伴い塑性ひずみ範囲は 0.0015 程度まで減少し、ほとんど弾性的変形になる¹⁷⁾。

繰返し変形特性のもうひとつの示し方として繰返し応力-ひずみ曲線がある。繰返し応力-ひずみ曲線は、個々の疲労試験の代表値で表すコンパニオン法と、一本の試験片から求めるインクレメンタル法がある。オーステナイト鋼では、一般に両者の結果は一致せず、今回の 316FR 鋼も図 8 のように同様である。コンパニオン法の結果で、低ひずみ

表 3 316FR 鋼のパラメータ定数

A	B	A ₀	A ₁	Δε ₀
0.155	-1.843	-1505	-1400	0.0040

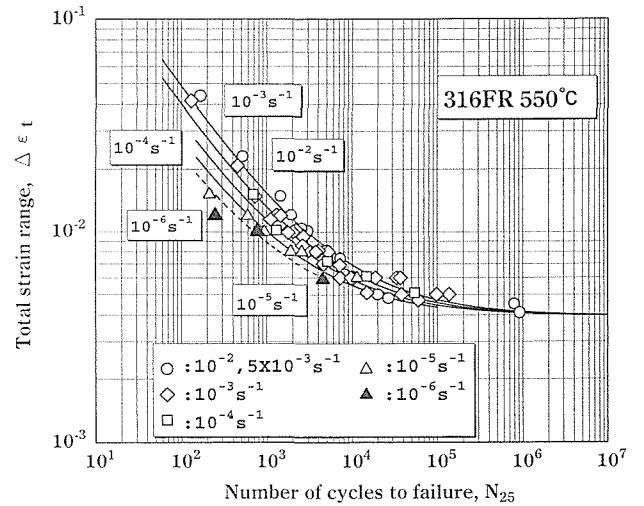


図 5 316FR 鋼の 550°C における疲労寿命のひずみ速度依存性

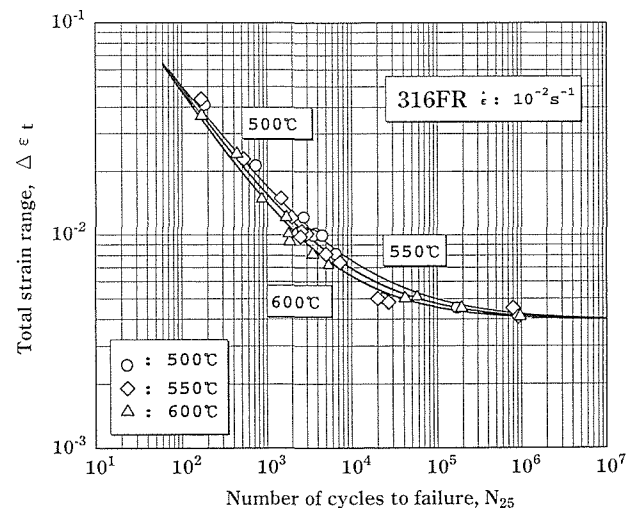


図 6 316FR 鋼のひずみ速度 $10^{-2}/s$ における疲労寿命の温度依存性

範囲の試験、特に 0.003 以下のひずみ振幅での異常な挙動は、各低ひずみ範囲試験において繰返し加工硬化特性が破損直前で更に大きくなる結果が反映されている。

550°C における 316FR 鋼の繰返し応力-ひずみ曲線は、図 8 のように、コンパニオン法の結果ではひずみ速度効果が存在する、また、インクレメンタル法の結果では最大ひずみ振幅の大きさに依存する、など複雑な特性を示す。しかし、各低ひずみ範囲の試験では繰返し応力は増加しつづ

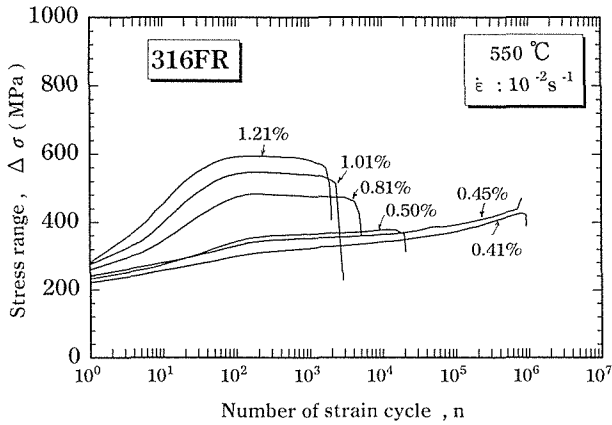


図 7 繰返しひずみに伴う応力の変化

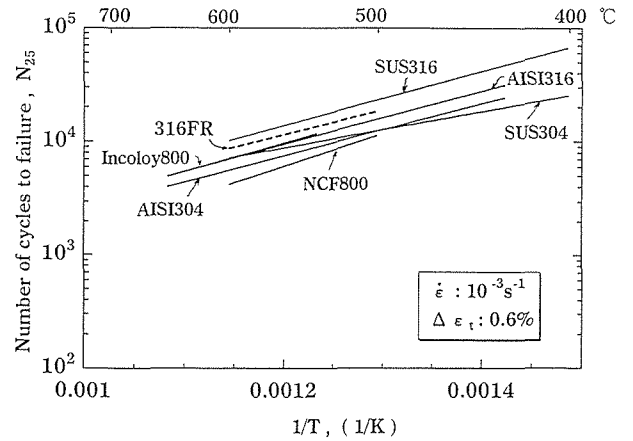


図 9 疲労寿命 $\log N_{25}$ の温度の逆数依存性
 $\Delta \epsilon_t = 0.6\%$

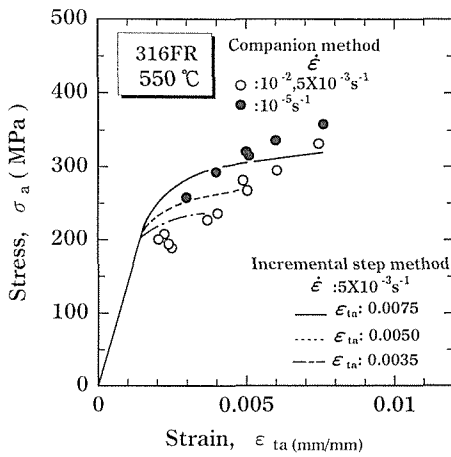


図 8 繰返し応力-ひずみ曲線

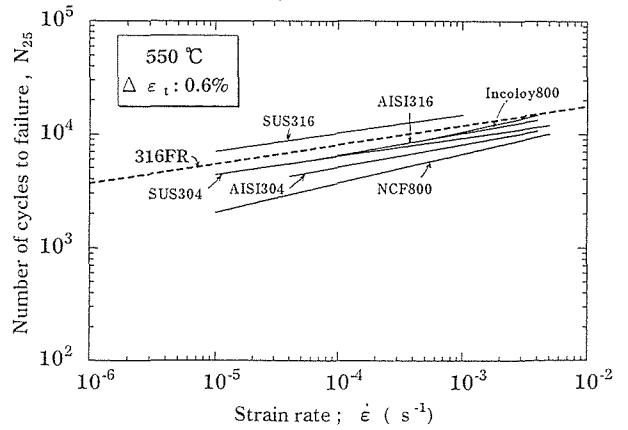


図 10 疲労寿命 $\log N_{25}$ のひずみ速度依存性
 $\Delta \epsilon_t = 0.6\%$

け、塑性ひずみは小さくなり、弾性的な変形特性になる。その結果、さらに低ひずみ範囲の試験では見かけの疲労限が現れると考えてよいだろう。

2.4.4 他の材料との比較

新構造材料 316FR 鋼と従来のオーステナイト系耐熱鋼の比較を、疲労寿命の温度、ひずみ速度依存特性から検討してみよう。式(3)と表3のパラメータ定数を用いれば、 $\log N_{25}$ に対する $1/T$ プロット、あるいは $\log N_{25}$ に対する $\log \epsilon$ プロットすることができる。これらは、いわゆるアレニウスプロットと呼ばれるものである。図9と図10が、それぞれのアレニウスプロットの結果で、これらの図に、各種オーステナイトステンレス鋼 (SUS304, 316 及び NCF 800 鋼それぞれ2ヒートづつ) の結果¹⁴⁾もプロットすることによって、比較することが出来る。両図とも $\Delta \epsilon_t = 0.6\%$ の結果を示しているが、今回の 316FR 鋼は、従来鋼6ヒートの結果に比べやや長寿命側に位置している。 $\Delta \epsilon_t = 1\%$ の結果は図示を省略したが、ほぼ6ヒートのばらつきの中間に位置していた。従って、今回の 316FR 鋼は、対称三角

波の高温疲労寿命特性について、通常のオーステナイトステンレス鋼に比べ、同等、あるいは同等以上の疲労寿命を持つと言える。また、ひずみ速度が $10^{-6}/s$ まで特に異常な寿命低下は無いと結論することができる。

2.4.5 疲労破壊形態

疲労破面の観察では、試験温度 550°C の結果について、ひずみ速度の影響の観点から検討した。ひずみ速度が 10^{-2} から $10^{-4}/s$ までは、ひずみ範囲の大小に関わらず、ほぼ粒内破壊で、図11に示すような明瞭なストライエーション模様が、ほぼ破面全体で容易に観察された。

一方、ひずみ速度が $10^{-5}/s$ でひずみ範囲が 0.6% の場合、試験期間が約半年となり、破面は厚い酸化皮膜に覆われ SEM 観察が困難となる。そのため、陰極酸洗いで処理すると、図12(a)のように明瞭なストライエーション模様が認められ、粒内破壊であることがわかった。図12(b)には、処理前の破面写真を示す。厚い酸化皮膜は非電導性のため、SEM 内ではハレーションを起こしやすく白っぽく見え、かつ下地の (a) のような疲労模様を覆い隠す。

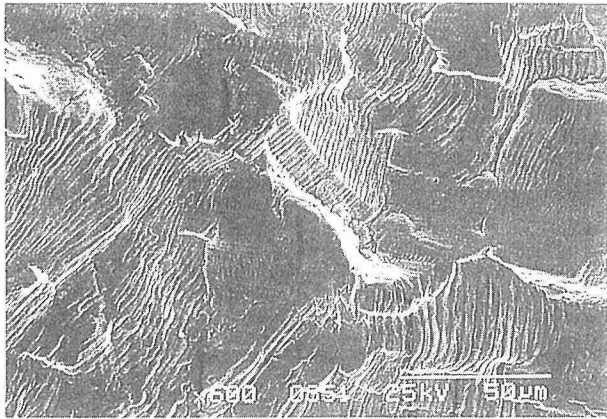
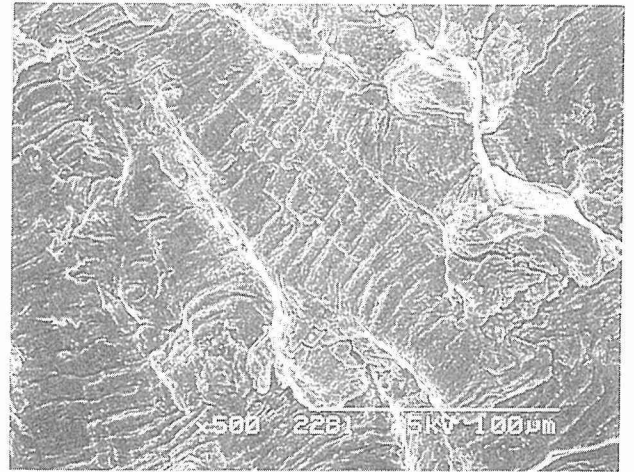
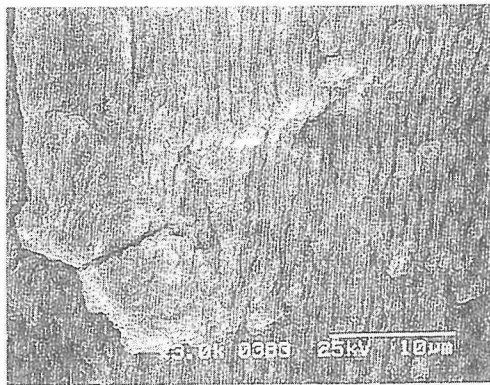


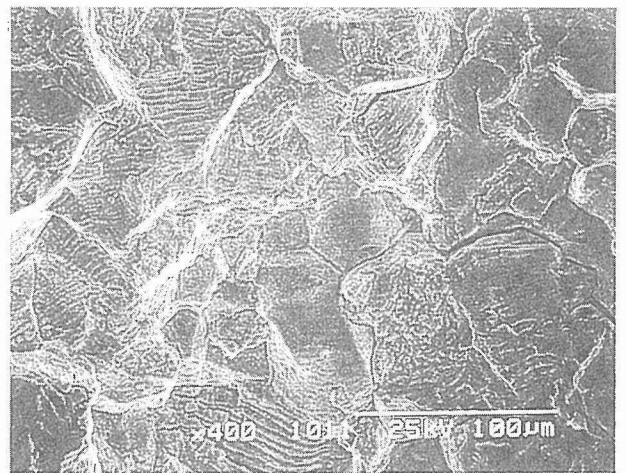
図 11 550°C、 $\dot{\epsilon}=5 \times 10^{-3}/s$ 、 $\Delta\epsilon_t=0.98\%$ の試験における破面写真



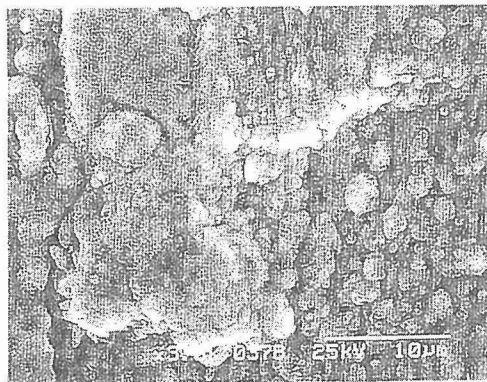
(a) き裂起点近傍の様相



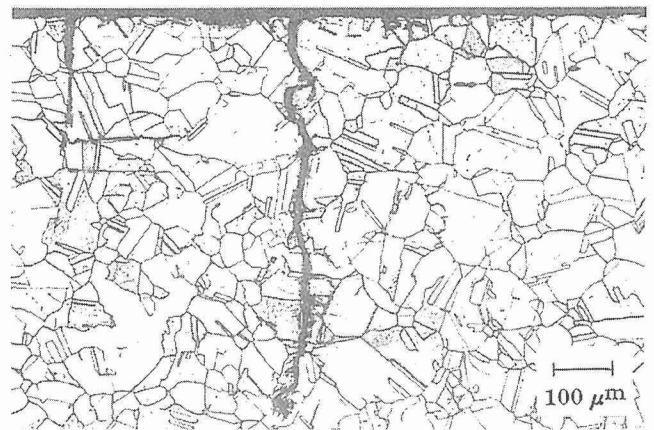
(a) 処理後の破面の様相



(b) 混合破壊の様相



(b) 処理前の破面の様相



(c) 断面き裂の様相

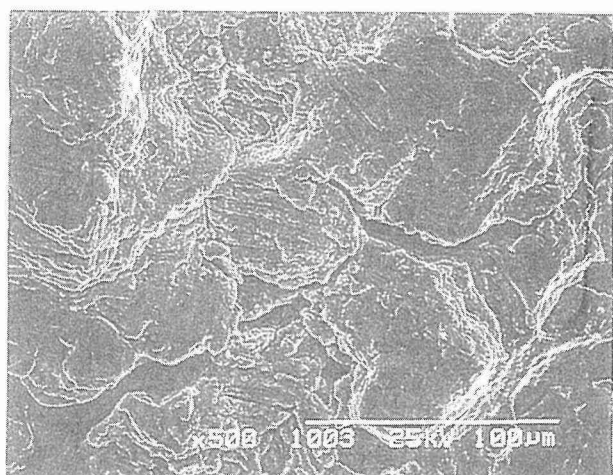
図 12 550°C、 $\dot{\epsilon}=10^{-5}/s$ 、 $\Delta\epsilon_t=0.60\%$ の試験における破面写真

(a) 処理後の破面の様相、(b) 処理前の破面の様相

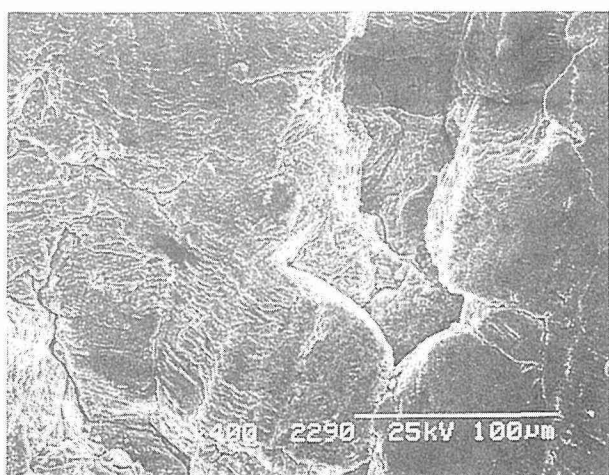
図 13 550°C、 $\dot{\epsilon}=10^{-5}/s$ 、 $\Delta\epsilon_t=1.20\%$ の試験における破面、及び断面写真

また、ひずみ速度が $10^{-5}/s$ で、ひずみ範囲が 1.2% の場合も、図 13 (a) のようにき裂の起点近傍ではストライエーション模様が観察された。しかし、一部粒界破壊模様が混

在した領域が図 13 (b) のように認められた。破面全体は、図 13 (c) の断面き裂写真のように比較的粒内破壊的であった。



(a) $\Delta \epsilon_t = 1.00\%$ の破面の様相



(b) $\Delta \epsilon_t = 1.20\%$ の破面の様相



(c) $\Delta \epsilon_t = 1.20\%$ の断面き裂の様相

図 14 550°C、 $\dot{\epsilon} = 10^{-6}/s$ の試験における破面、及び断面写真

ひずみ速度が $10^{-6}/s$ で、ひずみ範囲が 1% の場合、図 14 (a) のようにき裂の起点近傍では、ストライエーション模様と粒界破壊模様が混在した領域があり、 $10^{-5}/s$ の場合とほぼ同様であるが、ひずみ範囲が 1.2% になると、図 14 (b) のようにストライエーション模様はわずかになる。破

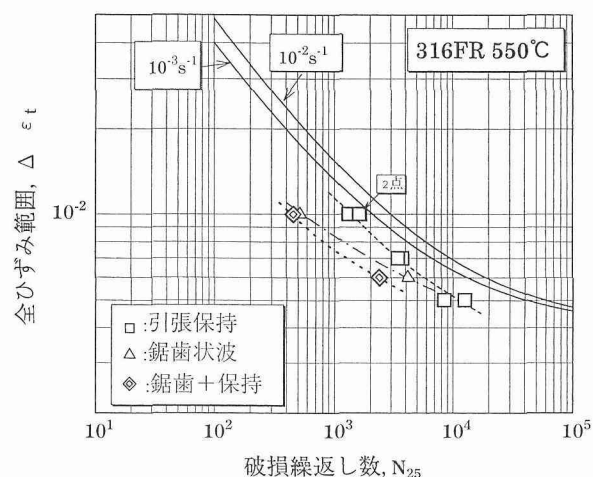


図 15 316FR 鋼の非対称波形の疲労寿命と重畳波の寿命予測

面全体を断面き裂でみると、図 14 (c) のように、 $10^{-5}/s$ の場合よりもよりはるかに粒界破壊的な傾向となっていた。

2.5 第 2 次の試験計画（組合せ波形）と結果

2.5.1 第 2 次試験計画

第 2 次の疲労試験の内容は、slow-fast の鋸歯状波と鋸歯状波に引張ひずみ保持が重畳した波形の 2 種類の試験である。この試験の目的は、低速の対称三角波に比べ、非対称の slow-fast 波の疲労寿命の低下はどの程度になるか、引張ひずみ保持波と比べてどちらの波形の方が寿命低下が大きいか、及び slow-fast 波に引張ひずみ保持が重畳すると寿命はさらにどの程度低下するのか、複合波形の寿命予測法などを明らかにすることである。鋸歯状波の slow 側のひずみ速度は $10^{-6}/s$ 、fast 側のひずみ速度は $10^{-3}/s$ とした。保持時間は 1 時間とした。

用いた試験機はサーボモータ駆動のカムレバー式疲労試験機である。この試験機は、油圧サーボ式疲労試験機に比べ、高ひずみ速度の試験には適しないが、 $10^{-3}/s$ のひずみ速度の試験は可能であることは確認済みである。

2.5.2 第 2 次の試験結果と寿命予測

第 2 次の非対称波形の試験結果をグラフ化すると図 15 のようになる。図 15 で 1 時間引張ひずみ保持波のデータは、文献³⁾ から引用した。立ち上がりのひずみ速度は、 $10^{-3}/s$ である。この図から slow-fast 波は、ひずみが大いところでは寿命の低下が著しいことがわかる。ひずみが 0.5% 程度と小さくなると、slow-fast 波と 1 時間引張保持波はほぼ同等レベルまで寿命低下するようである。非対称波形のクリープ疲労寿命特性は、寿命低下が著しいため高温機器の安全設計などにとっては重要な特性である。

slow-fast 波と 1 時間ひずみ保持が重畳した複合波形の寿命予測方法として、直線損傷則で検討してみる。直線損傷則に従えば、各ひずみ範囲ごとに、次式

$$1/N_{SHF} = 1/N_{SF} + 1/N_H$$

が成り立つと考えらる。ここで、 N_{SHF} は鋸歯状波と 1 時間保持が重畳した波形の疲労寿命、 N_{SF} は鋸歯状波の疲労寿命、 N^H は 1 時間引張ひずみ保持台形波の疲労寿命である。実際にひずみ範囲が 1% と 0.6% における重畳波形の疲労寿命を図 15 のデータから計算してみると、

$$1\% \text{ の場合} \quad 1/N_{SHF} = 1/520 + 1/1500$$

$$\text{から } N_{SHF} = 386、$$

$$0.6\% \text{ の場合} \quad 1/N_{SHF} = 1/4175 + 1/6000$$

$$\text{から } N_{SHF} = 2462、$$

と求まる。

実際の複合波形の疲労寿命は

$$1\% \text{ の場合} \quad 458 \text{ 回}$$

$$0.6\% \text{ の場合} \quad 2206 \text{ 回}$$

であり、上のような直線損傷則から複合波形の寿命をほぼ予測することができると考えられた。

316FR 鋼のクリープ疲労特性、特に引張保持波のクリープ疲労特性については、次章で検討する。

2.6 小 括

新構造用高温材料として開発された 316FR 鋼の対称三角波の疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を 500°C から 600°C で検討した結果、以下のような結論が得られた。

1) 疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性は、著者らが以前に提案したパラメータ法で評価することができた。さらに、ひずみ速度が $10^{-6}/s$ までの超低ひずみ速度域までの寿命予測の実験的検証が出来た。

2) ひずみ範囲の小さい高サイクル域の繰返し加工硬化は非常に顕著となり、繰返し応力-ひずみ特性から、このようなひずみ範囲では、ほぼ弾性域での繰返し負荷となることから、見かけ上の疲労限の存在を示唆していた。

3) 他のオーステナイトステンレス鋼のパラメータ解析結果と比較すると、今回の 316FR 鋼の対称三角波の高温疲労寿命特性は、同等以上であると言えた。

4) 疲労破面は、ひずみ速度が $10^{-2}/s$ から $10^{-4}/s$ までは粒内破壊の様相を呈し、明瞭なストライエーションが存在した。ひずみ速度が $10^{-5}/s$ 、 $10^{-6}/s$ になると、粒内破壊と粒界破壊の混合となっていた。

5) slow-fast 波とひずみ保持が重畳した波形の寿命予測は、直線損傷則から可能であることが明らかとなった。

3 オーステナイト系新高温構造材料の開発とクリープ疲労特性の評価

3.1 緒 言

オーステナイト系の新高温構造材料として、SUS316 鋼を改良し低 C、高 N 化された 316FR 鋼が高速増殖炉などに開発され^{1,2)}、現在この材料の材料強度特性データの整備が活発に行われている。例えば、クリープ変形、クリープ破断データなどに加え、高温低サイクル疲労、ひずみ保

表 4 316FR、及び開発材の化学成分

材料	C	Si	P	Mn	Ni	Cr	Mo	N	結晶粒度	備考(化学成分の特徴)
316FR	0.008	0.58	0.026	0.84	11.21	16.91	2.21	0.073	5	基準材
AM1	0.003	0.5	0.026	0.99	12.05	17.05	2.22	0.075	mixed, 3-5	low C
AM2	0.007	0.5	0.026	0.99	12.02	17.04	2.22	0.0813	mixed, 3-5	low C
AM3	0.011	0.5	0.025	0.99	12	17.06	2.21	0.0828	mixed, 3-5	standard
AM4	0.01	0.47	0.025	3.77	11.88	16.43	2.18	0.0828	5	high Mn
AM5	0.01	0.47	0.026	7.75	11.95	16.37	2.19	0.1527		high Mn
AM6	0.003	0.47	0.005	7.83	11.79	17.7	2.18	0.148		high Mn, low P
AM7	0.003	0.48	0.015	7.83	11.79	17.74	2.18	0.1492		high Mn, low P
AM8	0.003	0.48	0.026	7.83	11.81	17.81	2.19	0.1509	5	high Mn
ST1	0.001	0.03	0.024	0.03	16.1	18	0	0.002	4	low C, low N, high Ni, no Mo
ST2	0.001	0.03	0.023	0.03	16.1	14.2	0	0.001	3	low C, low N, high Ni, low Cr
ST3	0.001	0.03	0.078	0.03	16	18	0	0.002	4	low C, low N, high Ni, no Mo
ST4	0.002	0.03	0.023	0.03	16	18	1	0.002	4	low C, low N, high Ni
ST5	0.001	0.03	0.023	0.03	15.9	18	2.12	0.002	4	low C, low N, high Ni
ST6	0.002	0.48	0.024	0.98	12	17.1	2.16	0.077	5	low C
S1	0.003	3	0.024	0.1	16.6	15.5	0.01	0.052	5	low C, high Si, low N
S3	0.003	0.5	0.025	1	11.9	16.8	2.23	0.0759	5	low C
S4	0.004	2.9	0.023	0.1	13.9	16.8	2.22	0.0689	5	low C, high Si
S3-F	0.003	6.5	0.025	1.0	11.9	16.8	2.23	0.0799	7	fine grains of S3
ST5-F	0.001	0.03	0.023	0.03	15.9	18	2.12	0.002	7	fine grains of ST5
ST6-F	0.002	0.48	0.024	0.98	12	17.1	2.16	0.077	7	fine grains of ST6
FR-F1	0.011	0.5	0.025	0.99	12	17.06	2.21	0.0828	7	fine grains of 316FR

持台形波や鋸歯状波のクリープ疲労^{3,6)}、及び第 2 章で記述した超低ひずみ速度の三角波の疲労寿命¹⁸⁾などが取得され、これらの結果から高温疲労設計曲線の作成^{19,20)}なども試みられている。

更に、高温強度の向上を目指して、316FR 鋼の化学組成の変動の影響や添加元素を増減させることによる改良開発研究が、科学技術庁の電源開発促進対策特別会計の委託研究に取上げられた^{21,22)}。

本研究は、高温機器の使用寿命を決定する⁵⁾といわれる熱疲労寿命、いわゆるクリープ疲労寿命の向上を図るための材料設計指針を得ることを目的とした委託研究^{21,22)}の評価の一環として行われたものである。

材料開発のベースを 316FR 鋼として、炭素、窒素等の微量添加元素やマンガン、クロム、ニッケル等の主要元素の増減や、オーステナイト結晶粒度の調整などの手法で創製した材料について、クリープ破断やクリープ疲労特性を評価した。また、各種創製材のクリープ疲労寿命を統一的に評価するために、クリープ破断延性で規準化したひずみ範囲分割法で解析した。

3.2 供試材と試験条件

3.2.1 供 試 材

表 4 に、本研究で用いた供試材の化学成分、結晶粒度、及び備考欄に化学成分の特徴を示す。

溶解は、50~300 kg の真空溶解である。基準となる 316FR 鋼は工業規模の 1000 kg 電気炉溶解である。加工は、すえ込み鍛造 (upsetting)、あるいは熱間圧延されて、板厚を 25 mm としている。ただし、基準の 316FR 鋼だけは板厚 50 mm である。溶体化熱処理は、加工後に 1050°C/30 min で行っている。細粒材は、S3-F、ST5-F、ST6-F、FR-F1 のように末尾に F を付けている。細粒化は、溶体化熱処理後に冷間圧延をして、950~975°C/30 min の再熱処理をし、粒度番号を 7 まで上げている。

材料、化学成分等の特徴を要約すると、以下のようなになる。材料名で AM と名付けられた第 1 ステップ (AM シリーズ) では、AM3 が基準的な 316FR 鋼とほぼ同じ化学成分で、AM1、AM2 が低 C 化したもの、AM4~8 は窒素

の固溶量を上げるため、高 Mn 化、高 N 化したものである。ただし、このシリーズでは加工がすえ込み鍛造のためか、AM1, AM2, AM3 の結晶粒組織は混粒（粒度番号で 3~5）となっていた。

第 2 ステップの ST シリーズでは、加工は熱間圧延である。ST6 が 316FR 鋼の化学成分から低 C 化したものである。従って、化学成分は AM1 と同じになるが、結晶粒組織は AM1 に比べ均一となっている。その他の ST 材は低 C 化、低 N 化して、強度を犠牲にしても、Cr、Ni、Mo 等を調整して、延性の向上を狙ったものである。

第 3 ステップの S1、S4 は Si を添加したもので、S3 は低 C 化したもので ST6 と同じものである。S3-F、ST5-F、ST6-F、FR-F1 は、それぞれ S3、ST5、ST6、316FR 鋼を加工熱処理で細粒化したものである。

3.2.2 試験条件

クリープ破断試験は、試験温度が 550℃ で、クリープ破断時間が約 10² から 10⁴ 時間程度になるような負荷応力を設定して試験を実施した。試験片は、直径 10 mm の標点間距離 50 mm を標準としたが、一部の供試材については、直径 6 mm で標点間距離 30 mm を用いた。

クリープ疲労試験は、試験温度が 550℃ で、ひずみ制御の引張側 3 時間ひずみ保持波を用いて、ひずみ範囲は 1% で実施した。疲労試験片は、直径 8 mm の標点間距離 16 mm を標準とした。用いた疲労試験機は、長時間クリープ疲労試験のために設計されたサーボモータを駆動源とするカムレバー式のものである¹⁰⁾。立ち上がりのひずみ速度は 5×10⁻⁴/s とした。対称三角波形の疲労試験は、油圧サーボ型試験機を用いた。引張試験は、ひずみ速度が 1.25×10⁻³/s で行った。

3.3.1 クリープ破断特性

3.3 結果と考察

図 16~図 18 は表 4 のなかから典型的な材料を選んで、クリープ応力と破断時間、及び破断延性と破断時間の関係をそれぞれプロットしたものである。基準となる 316FR 鋼厚板材の結果を比較のため黒丸印で示した。破断延性値 D は、破断絞り φ (%) から次式

$$D = \ln(100/100 - \phi)$$

で求めた。クリープ破断延性には Dc、引張破断延性には Dp と添字を付けた。なお、引張破断延性は、横軸の破断時間 0.1 時間のところに便宜的にプロットしている。

図 16 は、ステップ 1 の AM シリーズの内、高 Mn 化した AM4、AM5、AM8 の結果である。クリープ破断応力は、316FR 鋼よりそれぞれ若干上下する程度であるが、クリープ破断延性は、3 材料とも低くなっている。特に、AM8 が長時間側で顕著な低下を示す。図には示さなかったが、低 C 化した AM1 や AM2、及び AM3 は 316FR 鋼とほぼ同じ成分材にも関わらず、破断延性は非常に低くなった。AM1~AM3 は、表 4 に示したように粗大粒が含まれ、混

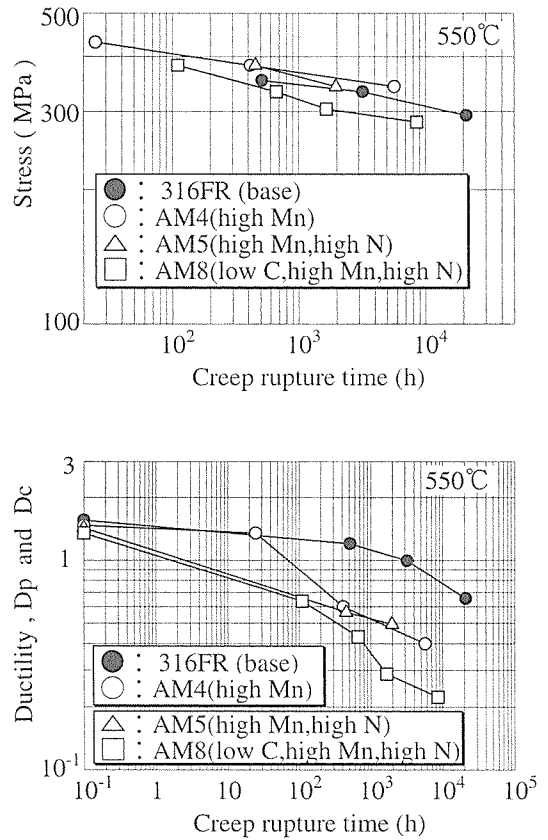


図 16 AM 材のクリープ、及びクリープ破断延性

粒が原因で、クリープ破断延性が向上しなかったものと考えられる。また、AM4~AM8 の高 Mn 化、高 N 化した鋼では、σ 相の粒界析出などがクリープ破断延性低下の原因であろうと考えられている²¹⁾。

図 17 は、316FR の基本組成から低 C 化だけ行った ST6、S3 の結果である。クリープ破断応力は、若干低い、クリープ破断延性は 316FR 鋼を凌駕している。特に S3 は顕著に向上している。析出物は、316FR 鋼に比べ、粒界炭化物が少ないと報告されている²³⁾。

図 18 は、細粒材の結果である。クリープ破断応力は、ST5-F 以外 316FR とほぼ同等で、クリープ破断延性は 4 材とも 316FR 鋼より向上している。粒界への析出は、細粒のぶんだけ離散的になると言われている²⁴⁾。

図は省略したが、低 C、低 N 化して、強度を下げ、延性を期待した ST1~ST5 のクリープ破断試験結果は、クリープ破断強度は 1/2 程度までさがっても、クリープ破断延性は 316FR 鋼と大きな違いは出なかった。また、Si を添加して延性を期待した S1、S4 材は、今回の結果からはクリープ破断延性の向上にはつながらなかった。

3.3.2 クリープ疲労特性

図 19 に各シリーズごとのクリープ疲労寿命を棒グラフで示した。基準となる 316FR 鋼の厚板材の結果は、同一試験条件 (Δε_t=1%、3 時間引張保持) で、約 1,000 回であ

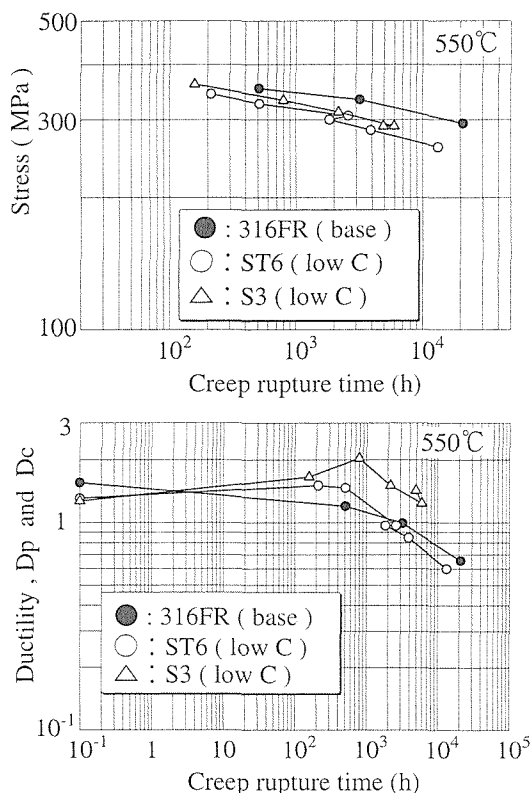


図 17 低C材のクリープ、及びクリープ破断延性

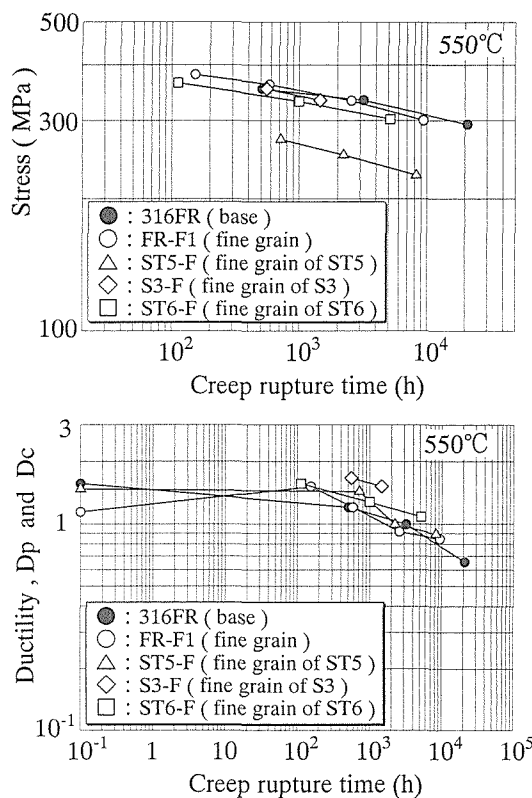


図 18 細粒材のクリープ、及びクリープ破断延性

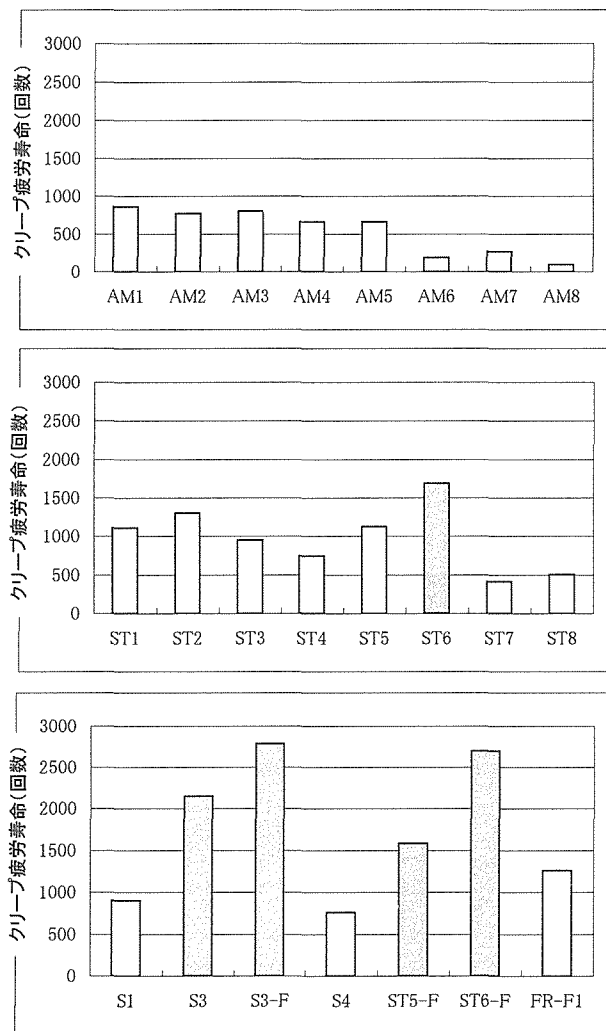


図 19 316FR 鋼をベースにした開発材のクリープ疲労寿命の棒グラフ

る^{3,6)}。316FR 鋼を凌駕する 1,500 回以上の材料に対しては、ハッチングで示した。最も長寿命化が図れた材料は、低C化され、かつ細粒化された S3-F と ST6-F で、2,785 回と 2,696 回となり、3 倍近く長くなった。次は、低C化だけされ細粒化されていない S3、及び ST6 で、それぞれ 2,147 回、1,688 回であった。細粒化だけの効果は、ST5-F と FR-F1 であるが、それぞれ 1,581 回、1,260 回であった。従って、低C化と細粒化の複合効果がクリープ疲労寿命を顕著に向上させると結論できる。

逆に、クリープ疲労寿命が最も短い方は、高 Mn 化された第 1 ステップの AM8、AM6 などであり、AM8 は 96 回と最低であった。AM4~AM8 の高 Mn 化、高 N 化した材料は、クリープ破断と同様に σ 相の粒界析出がおり、粒界破壊が促進されてクリープ疲労寿命も低寿命になったと考えられる。AM1~AM3 は、混粒組織であるため、粒度 3 の粗大粒が粒界破壊を促進させたと考えられる。

低C、低N化した ST1~ST5 は、強度が下がっても、ク

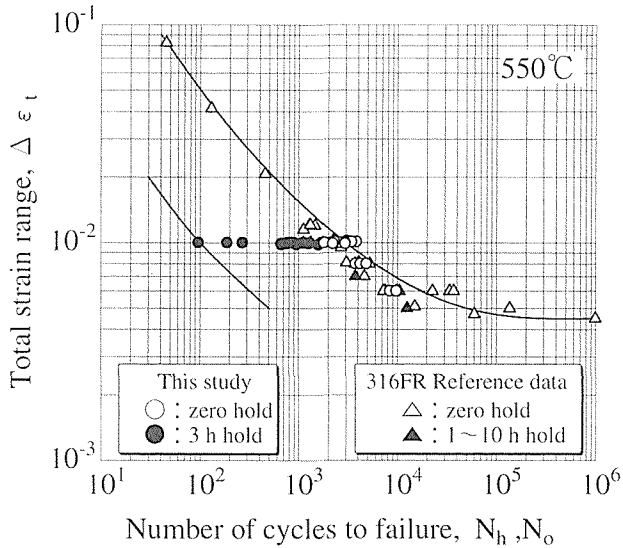


図 20 316FR、及び開発材のクリープ疲労寿命曲線

クリープ破断延性は向上しなかったため、クリープ疲労寿命に対しても大きな効果はなかった。Si 添加の S1、S4 材もクリープ疲労寿命の向上はなかった。

クリープ疲労寿命特性を全ひずみ範囲を縦軸とする S-N 曲線で示すと図 20 のように、黒丸印ようになる。対称三角波の結果は、各本供試材の結果（白丸印）に加え、316FR 鋼の文献データ^{3,20)}（白三角印）も付け加えてある。

本研究ではクリープ疲労寿命は、316FR 鋼に比べ著しく短いもの（96 回）から長いもの（2,785 回）までが得られたが、対称三角波（保持時間無し）の疲労寿命は、各供試材とも 316FR 鋼とほとんど同じになっていた²⁰⁾。

3.3.3 クリープ疲労破面形態

図 21 に典型的なクリープ疲労破面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

図 21 (a) は、最短寿命 (Nh=96) の AM8 の破面で、ほぼ全面が写真のような粒界破壊である。き裂は、表面、内部のいたるところから微細に発生している模様であった。

図 21 (b)、(c) は、316FR 鋼とほぼ同程度 (Nh=1,125) のクリープ疲労寿命を示した ST5 の破面である。表面から 1 mm 前後のところには (b) のようにストライエーションが観察され、それ以上の深さでは (c) のように粒界破壊の部分が明瞭に認められた。

図 21 (d)、(e) は、クリープ疲労寿命が 1,582 回と比較的長い、細粒の ST5-F の破面である。一部粒界破壊も認められるが、全体的には破壊形態は粒内支配形といえ、明瞭なストライエーションが数多く観察された。

クリープ疲労破面の粒界破面率は、クリープ疲労寿命と反比例の相関があることは、これまでの各種オーステナイトステンレス鋼でも観察されている²¹⁾が、今回の供試材でも同様の傾向が認められる。

3.3.4 クリープ破断延性で基準化したひずみ範囲分割法

による解析

Halford, Hirschberg, Manson は、金属材料のクリープ疲労寿命の解析法としてひずみ範囲分割法²⁵⁾を提案しており、ひろく認識されている。さらに、クリープ破断延性値で基準化したひずみ範囲分割法²⁶⁾も提案しており、今回の結果に対して、後者の方法を用いて解析した。

図 22 は、その結果である。黒丸印は、316FR 鋼の三角波の疲労試験 (zero hold) のデータは、クリープひずみ成分がない完全な塑性ひずみの繰返しと考え、 $\Delta\epsilon_{pp}N_{pp}$ の関係としてプロットしたものである。その関係式は

$$\Delta\epsilon_{pp}N_{pp}^{0.6} = 0.5D_p \dots\dots\dots(4)$$

として表される。すなわち、引張破断延性値 D_p は、各 316FR 鋼の 550°C の引張試験結果は材料にほとんど依存しないため、その平均値として 1.6 の値を用いることで、1 本の線で表すことが出来ることを意味している。

クリープ疲労寿命は、3 時間保持台形波のデータから Manson の云う interaction damage rule の式²⁵⁾から計算で求めた。 $\Delta\epsilon_{cp}N_{cp}$ の関係式は、

$$\Delta\epsilon_{cp}N_{cp}^{0.6} = 0.2D_c^2 \dots\dots\dots(5)$$

で表され、各材料のクリープ破断延性値 D_c の 2 乗に依存する関係が得られた。Halford らは、オーステナイト系ステンレス鋼に対しては、 $\Delta\epsilon_{cp}N_{cp}^{0.6} = 0.2D_c^{0.6}$ なる式を提案している²⁶⁾が、今回の材料に対しては以下の検討のように D_c の 2 乗が適当のようである。

クリープ疲労寿命が最も長かった S3-F は、 $\Delta\epsilon_{cp}N_{cp}$ の関係においても、最も長寿命側の灰色三角印としてプロットされる。この S3-F 材のクリープ破断延性値は、図 17 のように実験範囲内での最長破断時間の値を採用すると $D_c = 1.5$ となり、式 (5) は図 22 において最も長寿命側の点線となり、S3-F の灰色三角印のプロットとよく一致することがわかる。

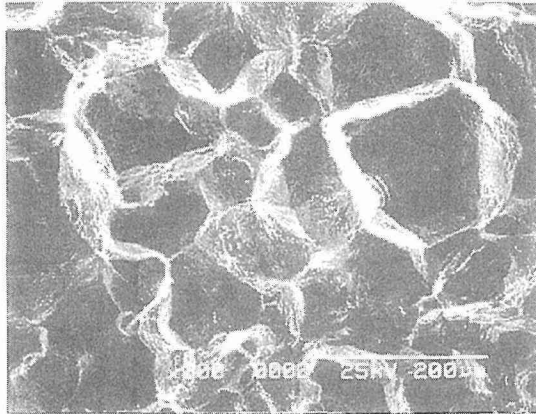
クリープ疲労寿命が最も短かった AM8 材は、 $\Delta\epsilon_{cp}N_{cp}$ の関係では、最も短寿命側の灰色三角印としてプロットされる。AM8 のクリープ破断延性値は図 16 のように $D_c = 0.174$ であるから、式 (5) は図 22 では最も低寿命側の点線として書かれ、AM8 の灰色三角印のプロットと一致する。

その他の材料はこれら線の間にプロットされ、式 (5) も中間に書かれる。例えば、 D_c の値が中間的な、 $D_c = 0.562$ の S4 材では、図 22 に示しているように中間的な位置にデータがプロットされ、式 (5) と一致する。

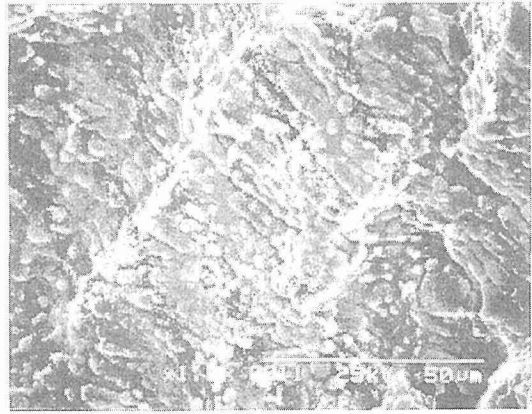
以上のように、各 316FR 鋼のクリープ疲労寿命は、クリープ破断延性値で基準化したひずみ範囲分割法で統一的に評価出来ることが明らかとなった。

3.4 小 括

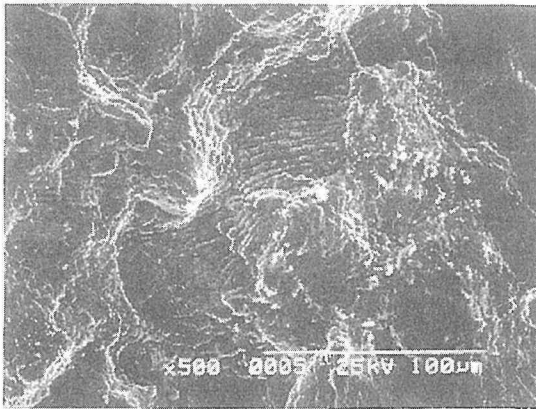
SUS316 鋼を改良した 316FR 鋼のクリープ疲労寿命特性を向上する目的で、炭素、窒素、マンガン、クロムなどの主要元素を調整して創製した材料や、結晶粒の微細化を



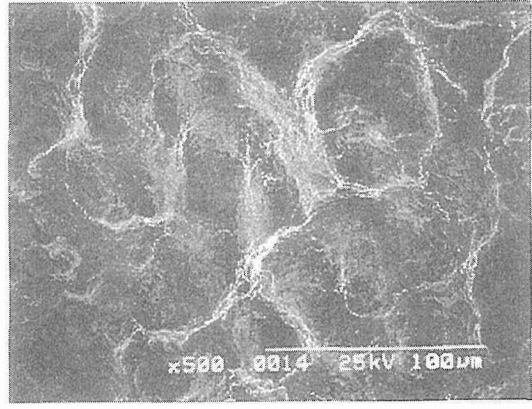
(a) AM8 ; high Mn



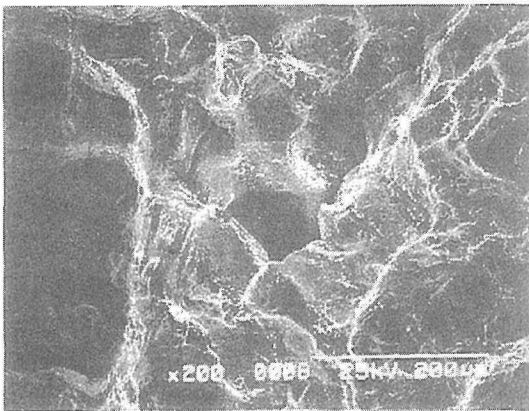
(d) ST5-F ; fine grains of ST5 (a=1mm)



(b) ST5 ; low C, low N, high Ni (a=1mm)



(e) ST5-F ; fine grains of ST5 (a>1mm)



(c) ST5 ; low C, low N, high Ni (a>1mm)

図 21 クリープ疲労破面写真

加工熱処理で行った材料について、クリープ疲労寿命やクリープ破断特性などを評価した。クリープ疲労試験は、550℃、引張ひずみ保持3時間の台形波で、全ひずみ範囲1%で行った。その結果、以下のことが明らかになった。

1) 316FR 鋼のクリープ疲労寿命が約 1,000 回に対し、低炭素化 (0.002~0.003 wt%) し、かつ細粒化 (粒度番号 7) した材料は、2,785 回と約 3 倍に長寿命化が図れた。

2) 一方、高マンガン (3.77~7.83 wt%) 化、高窒素

(0.15 wt%) 化した材料では、クリープ疲労寿命が 100 回を下回るものもあった。

3) 各材料のクリープ疲労寿命の長短は、その材料のクリープ破断延性の大きさと相関があることから、クリープ破断延性値で基準化したひずみ範囲分割法で解析することによって、各種 316FR 鋼のクリープ疲労寿命を統一的に評価することが出来た。

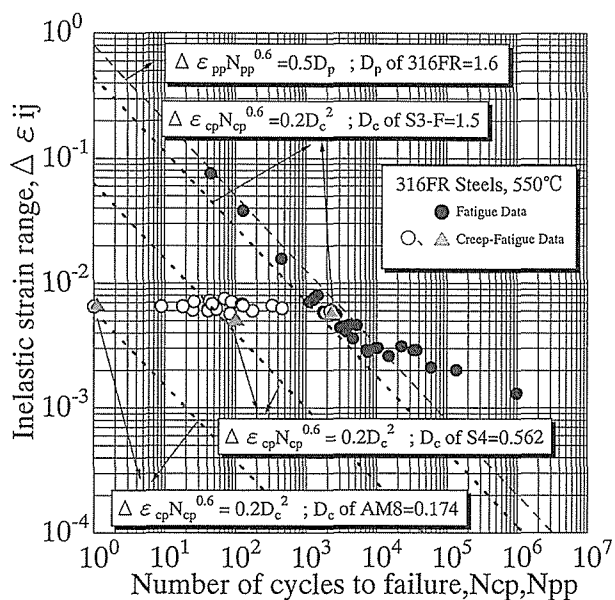


図 22 クリープ破断延性で基準化した非弾性ひずみとクリープ疲労寿命の関係

4 結 言

本研究は、平成7年度から平成12年度までに金属材料技術研究所で実施した電源多様化技術開発評価研究「原子炉用新構造部材の長時間高温疲労に関する研究」の成果をまとめたものである。

その内容は、高速実証炉など21世紀の高温機器用構造材料として開発された316FR鋼の各種材料特性評価と、316FR鋼をベースにさらに高温強度特性の向上を目指して材料設計指針を得るために、材料創製した材料の高温強度特性評価を行った結果を記述したものである。

第1章では、研究背景、研究目的等を記述し、第2章では、新構造用高温材料316FR鋼について、対称三角波の疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性を500°Cから600°Cの間で検討した結果をまとめた。第2章で得られた成果の主な点は、以下のとおり。

疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性をパラメータ解析法で系統的な評価ができ、また、ひずみ速度が 10^{-6} /sまでの超低ひずみ速度域までの寿命予測と実験的検証が出来た。

第3章では、316FR鋼のクリープ疲労寿命特性をさらに向上する目的で、炭素、窒素、マンガン、クロムなどの主要元素を調整して創製した材料や、結晶粒の微細化を加工熱処理で行った材料について、クリープ疲労寿命やクリープ破断特性などを評価した結果を記述した。第3章で得られた成果の主な点は、以下のとおり。

ベースとなる316FR鋼のクリープ疲労寿命に対し、低炭素化(0.002 wt%)と細粒化(粒度番号7)の複合効果で、約3倍の長寿命化が図れた。また、各材料のクリープ疲労寿命をクリープ破断延性で規準化したひずみ範囲分割法で統一的に評価することが出来た。

参考文献

- 1) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇, 田下正宣, 西田隆: 鉄と鋼, 75 (1989), 1346.
- 2) 中澤崇徳: 日本機械学会平成7年度材料力学部門講演論文集, Vol. B, 盛岡 (1995), 337.
- 3) 大野勝巳, 堂崎浩二, 藤岡照高, 裕川正之, 田口耕世, 古藤広之: 日本機械学会第73期総会講演論文集(II), 習志野 (1996), 127.
- 4) 和田雄作: 動燃技報, No. 80 (1991), 21.
- 5) R.P. Skelton: High Temperature Fatigue Properties and Prediction, Edited by R.P. Skelton, Elsevier Applied Science, p. 987.
- 6) 大野勝巳, 堂崎浩二, 藤岡照高, 田口耕世, 古藤広之, 裕川正之: 日本機械学会第73期総会講演論文集(II), 習志野 (1996), 129.
- 7) ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section, Case N-47-23, ASME, 1986.
- 8) 永田 敬, 和田雄作, 今津 彰, 二瓶 勲, 岡林邦男, 土家 毎雄, 榎原安英: 動燃技報, No. 65, (1988), 39.
- 9) 山口弘二, 小林一夫, 井島 清, 西島 敏: 鉄と鋼, 79 (1993), 1284.
- 10) 山口弘二, 西島 敏, 井島 清, 金澤健二: 鉄と鋼, 72 (1986), 1952.
- 11) 友野理平: 腐食・防食用語辞典, オーム社, p. 1975.
- 12) 横井 信, 門馬義雄: 鉄と鋼, 65 (1979), 831.
- 13) B.F. Langer: Trans. ASME, J. Basic Eng., Series C, 84 (1962), 389.
- 14) NRI Fatigue Data Sheets, No. 86, NRI, 2000.
- 15) C.E. Jaske, N.D. Frey: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 104 (1982), 137.
- 16) NRI Fatigue Data Sheets, No. 15, NRI, 1979.
- 17) 鈴木直之, 太田昭彦: 溶接学会講演概要第53集, (1993), 236.
- 18) 小林一夫, 山口弘二, 加藤誠一, 西島 敏, 藤岡照高, 中澤崇徳, 古藤広之, 伊達新吾: 日本機械学会論文集(A編), 64 (1998), 545.
- 19) 日本電気協会編, 平成8年度 高速増殖実証炉用構造設計方針に関する調査・検討報告書, 平成9年3月.
- 20) 日本溶接協会編, 明日のエネルギーの礎に—高速炉新材料の実用化に向けて, 平成11年5月.
- 21) 中澤崇徳, 天藤雅之, 小松 肇, 加口 仁, 古藤廣之, 山口弘二, 山崎政義: 圧力技術, 36 (1998), 383.
- 22) 黒目 和也, 加口 仁, 伊達新吾, 中澤崇徳, 天藤雅之, 山口弘二, 小林一夫, 山崎政義, 本郷宏道: 日本材料学会 第36回高温強度シンポジウム前刷集, (1998), 50.
- 23) 中澤崇徳, 藤田展弘, 木村英隆, 小松 肇, 古藤広之, 加口 仁: 鉄と鋼, 83 (1997), 317.
- 24) 中澤崇徳, 小松 肇, 高橋由紀夫, 伊達新吾: 鉄と鋼, 84 (1998), 142.
- 25) G.R. Halford, M.H. Hirschberg and S.S. Manson: Fatigue at Elevated Temperatures, ASTM STP 520, (1973), p. 658.
- 26) G.R. Halford, J.F. Saltsman and M.H. Hirschberg: Pro. Conf. Environmental Degradation of Eng. Mater., Virginia Polytechnic Institute & State University, Blacksburg, 1977, 599.

研究発表

(口頭)

- 1) 高温疲労のパラメータ解析と疲労限の物理的意味, 小林一夫, 山口弘二, 日本機械学会 材料力学部門講演会, 平7. 8.
- 2) 高温構造材料の疲労寿命予測, 山口弘二, 小林一夫, 西島, 日本材料学会第33回高温強度シンポジウム, 平7. 12.
- 3) 316FR鋼の高温疲労寿命特性, 山口弘二, 小林一夫, 日本機械学会第73期通常総会講演会, 平8. 4.
- 4) 316FR鋼の高温疲労寿命特性と破面観察, 小林一夫, 山口弘二, 日本鉄鋼協会第132回秋季講演大会, 平8. 9.
- 5) 多層盛溶接した316FR鋼溶接継手のクリープひずみ特性,

- 本郷宏通, 山崎政義, 渡部隆, 門馬義雄, 衣川純一, 中澤崇徳, 日本鉄鋼協会 第 132 回秋季講演大会, 平 8. 9.
- 6) 316FR 鋼厚板溶接部のクリープ変形と破断挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部隆, 衣川純一, 門馬義雄, 中澤崇徳, 日本材料学会第 34 回高温強度シンポジウム, 平 8. 12.
 - 7) SUS304 ステンレス鋼の疲労下限界近傍の破面解析, 木村恵, 松岡三郎, 山口弘二, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 133 回春季講演大会, 平 9. 3.
 - 8) SUS304 ステンレス鋼の疲労破面解析, 木村恵, 松岡三郎, 山口弘二, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 134 回春季講演大会, 平 9. 9.
 - 9) 各種高温材料の高温低サイクル疲労における圧縮ひずみ保持効果, 小林一夫, 山口弘二, 木村恵, 下平益夫, 材料学会第 35 回高温強度シンポジウム, 平 9. 12.
 - 10) 低炭素・中空素型 316 鋼溶接金属のクリープ挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 日本材料学会第 35 回高温強度シンポジウム, 平 9. 12.
 - 11) FBR 機器長寿命化のための新構造材料の開発及び組織と強度の相関に関する研究, 黒目也, 加口仁, 伊達新吾, 中澤崇徳, 天藤雅之, 山口弘二, 小林一夫, 山崎政義, 本郷宏通, 日本材料学会第 36 回高温強度シンポジウム, 平 10. 12.
 - 12) オーステナイト系新構造材料のクリープ疲労寿命特性, 小林一夫, 山口弘二, 山崎政義, 中澤崇徳, 加口仁, 天藤雅之, 日本鉄鋼協会 第 138 回秋季講演大会, 平 11. 11.
 - 13) フェライト系及びオーステナイト系耐熱鋼のクリープ疲労特性, 山口弘二, 木村恵, 小林一夫, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12. 1.
 - 14) 316FR 鋼溶接金属のクリープ特性, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部隆, 田辺龍彦, 衣川純一, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12. 1.
 - 15) Creep-Fatigue Lives of Ferritic Heat-Resisting Steels, Comparing with Austenitic Stainless Steels, Kouji Yamaguchi, Proceedings of NRIM-MPA Workshop of on High Cr Steels for Elevated Temperature Plants, 平 13.3.
 - 16) Long-Term Fatigue Properties at High-Temperatures for Ferritic Heat-Resistant 12Cr-2W Steel, Kazuo Kobayashi and Koji Yamaguchi, Inter. Conf. on Creep 7, 2001, Tukuba.
 - 17) Creep-Fatigue Interaction for Advanced Ferritic Heat-Resisting Steels, Megumi Kimura and Koji Yamaguchi, Inter. Conf. on Creep 7, 2001, Tukuba.
 - 18) Effect of Microstructural Changes During Creep on The Creep Rate at 823K in Type 304 Heat-Resistant Steel, Masayoshi Yamazaki, Hiromichi Hongo, Takashi Watanabe, Kazuhiro Kimura, Hirosada Irie and Takashi Matsuo, Inter. Conf. on Creep 7, 2001, Tukuba.
 - 19) High Temperature Fatigue Properties of Ferritic and Austenitic Steels, Kazuo Kobayashi, Megumi Kimura, Koji Yamaguchi, Kazuya Kurome, Shingo Date, Hitoshi Kaguchi, Hiroyuki Koto, Takanori Nakazawa, Masayuki Tendo, 4th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, 2001, Tukuba.
 - 20) High Temperature Low Cycle Fatigue Standard Testing -JSME Recommendation-, Koji Yamaguchi, Masao Sakane, 4th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, 2001, Tukuba.
 - 21) フェライト系とオーステナイト系耐熱鋼の高温疲労特性, 山口弘二, 小林一夫, 木村恵, 日本機械学会 材料力学部門講演会, 平 13.8.
- (誌上)
- 1) 各種高温材料の低サイクル疲労寿命評価, 山口弘二, 小林一夫, 西島 敏, 配管技術, 37 (1995), 61.
 - 2) 高速増殖炉用 316FR 鋼の高温疲労寿命特性, 小林一夫, 山口弘二, 加藤誠一, 藤岡照高, 中澤崇徳, 古藤広之, 伊達新吾, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 38 (1997), 25.
 - 3) 金属材料の高温疲労特性, 山口弘二, 小林一夫, 西島 敏, 金澤健二, 検査技術, 2 (1997), 1.
 - 4) 316FR 鋼の高温疲労寿命特性, 小林一夫, 山口弘二, 加藤誠一, 西島 敏, 藤岡照高, 中澤崇徳, 古藤広之, 伊達新吾, 日本機械学会論文集, 64 (1998), 545.
 - 5) 高温低サイクル疲労における圧縮ひずみ保持効果, 小林一夫, 山口弘二, 圧力技術, 36 (1998), 27.
 - 6) SUS304 ステンレス鋼の疲労破面解析, 木村恵, 山口弘二, 松岡三郎, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 39 (1998), 101.
 - 7) オーステナイト系耐熱鋼のクリープ速度-時間曲線と微細組織変化, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部隆, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 39 (1998), 111.
 - 8) 316FR 鋼厚板溶接継手における溶接金属および熱影響部のクリープ変形挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 中澤崇徳, 材料, 48 (1999), 116.
 - 9) 316FR ステンレス鋼のクリープ疲労寿命向上と寿命評価に関する研究, 小林一夫, 本郷宏通, 伊達新吾, 山口弘二, 中沢崇徳, 黒目也, 山崎政義, 加口仁, 天藤雅之, 圧力技術, 38 (2000), 12.
 - 10) 炭素鋼の中温高サイクル疲労特性, 木村恵, 山口弘二, 金澤健二, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 40 (2000), 443.
 - 11) 材料試験と設計規格, 山口弘二, 設計者のための材料試験法基礎, 日本機械学会, (2000), 1.
 - 12) フェライト系耐熱鋼のクリープ疲労と高温疲労データシート, 木村恵, 小林一夫, 山口弘二, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 41 (2001), 147.
 - 13) Long-Term Fatigue Properties at High-Temperatures for Ferritic Heat-Resistant 12Cr-2W Steel, Kazuo Kobayashi and Koji Yamaguchi, The 7th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 485.
 - 14) Creep-Fatigue Interaction for Advanced Ferritic Heat-Resisting Steels, Megumi Kimura and Koji Yamaguchi, The 7th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 481.
 - 15) Effect of Microstructural Changes During Creep on The Creep Rate at 823K in Type 304 Heat-Resistant Steel, Masayoshi Yamazaki, Hiromichi Hongo, Takashi Watanabe, Kazuhiro Kimura, Hirosada Irie and Takashi Matsuo, The 7th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 389.
 - 16) High Temperature Fatigue Properties of Ferritic and Austenitic Steels, Kazuo Kobayashi, Megumi Kimura, Koji Yamaguchi, Kazuya Kurome, Shingo Date, Hitoshi Kaguchi, Hiroyuki Koto, Takanori Nakazawa, Masayuki Tendo, 4th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, (2001), 143.
 - 17) High Temperature Low Cycle Fatigue Standard Testing -JSME Recommendation-, Koji Yamaguchi, Masao Sakane, 4th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, (2001), 179.

編集委員会研究報告集小委員会

委員長	中村森彦
副委員長	熊倉浩明
委員	下野昌人
委員	西村睦
委員	打越哲郎
委員	沼澤健則
委員	高森晋
委員	小泉裕
委員	塚本史郎
委員	関口隆史
事務局	研究業務部業務推進課交流推進係

研究報告集 24

平成 15 年 1 月 27 日印刷

平成 15 年 1 月 31 日発行

発行所 独立行政法人 物質・材料研究機構
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL (029) 859-2858 (ダイヤルイン)
FAX (029) 859-2854

印刷所 前田印刷株式会社 筑波支店
〒305-0033 茨城県つくば市東新井 14-3
TEL (029) 851-6911