

ISSN 0285-7030

研究報告集 14

平成 5 年版

科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集14(平成5年版)の発行にあたって

平成5年版の研究報告集をお届け致します。本報告集は平成2年度に終了した研究課題（プロジェクト研究18テーマ，経常研究22テーマ，調査研究2テーマ，計42テーマ）の研究成果を取録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は，その時々々の学協会に口頭又は誌上で発表しておりますが，本報告集ではそれらを集大成し，総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果が皆様に十分ご理解いただけ，広く活用されるようになることを期待しております。

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

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

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

平成5年1月

金属材料技術研究所
所長 新 居 和 嘉

研究報告集 14

平成5年度版

目 次

特 別 研 究

高性能発光素子用金属間化合物材料の開発に関する研究	1
---------------------------	---

原 子 力 研 究

核燃料再処理装置溶接部の耐食性に関する研究	17
-----------------------	----

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	29
--------------------------------	----

材料強度データシート

クリープデータシートの作成(III)	43
--------------------	----

科学技術振興調整費

(総合研究)

極高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究	65
--------------------------	----

化学物質設計等支援のための知識ベースシステムに関する研究	75
------------------------------	----

(重点基礎研究)

Pd被覆した合金膜の水素のトラッピング現象に関する研究	87
-----------------------------	----

浮揚溶解凝固技術に関する基礎的研究	93
-------------------	----

シンクロトロン放射光(SR)を利用したX線CTによる応力負荷状態における 複合材料の内部観察	97
---	----

走査型トンネル顕微鏡による金属/水溶液界面の測定に関する研究	107
--------------------------------	-----

表面局部損傷のモニタリング技術に関する基礎的研究	115
--------------------------	-----

極低温、強磁場下変形による相変態に関する研究	123
------------------------	-----

(個別重要国際共同研究)

強磁場による強い電子相関を有する物質の物性と電子構造に関する研究	131
----------------------------------	-----

磁気浮上溶解法による溶融金属・酸化物間反応に関する研究	137
-----------------------------	-----

高強度・高導電材料を用いた強磁界マグネットに関する研究	141
超電導特性の測定評価法に関する研究	145
燃焼合成法に関する研究	149

他省庁経費研究

SO _x , NO _x 固体電解質センサーの開発に関する研究	153
--	-----

経 常 研 究

強い電子相関を有する金属間化合物の合成と物性に関する研究	165
固相反応によるアモルファス生成過程の計算機実験に関する研究	173
水素分離用合金膜に関する研究	187
チタン合金の強靱化機構と特性向上に関する研究	195
高強度構造材料のフレッキング疲労特性向上に関する研究	207
材料設計のための知識の抽出と体系化に関する研究	219
フタロシアンニ錯体による新合成技術に関する基礎研究	231
構造制御された薄膜中における物質の拡散現象に関する研究	241
ビーム法による表面界面の微視的構造制御と電子物性に関する基礎的研究	253
一方向凝固組織材料の創製に関する研究	259
不均質溶解・凝固材の凝固に関する研究	269
界面接合における界面素反応の解析に関する研究	275
粒子デポジションによる皮膜形成現象に関する研究	287
プラズマを利用した化学計測法の開発に関する研究	299
金属材料の物理分析手法の高度化に関する研究	309
金属系材料開発に伴う分析法の確立に関する研究	323
すべり系の差に基づくTiAlの疲労損傷発生機構の変化に関する研究	337
高温損傷制御と寿命延長化に関する研究	345
電子線リソグラフィによる損傷過程の解明に関する研究	355
硫化物環境における圧力容器鋼の性能評価に関する研究	363
高温静荷重及び繰返し荷重下のき裂発生及び成長挙動の評価に関する研究	369
環境下における接合界面近傍の疲労き裂伝ば特性評価に関する研究	379

調 査 研 究

微小重力環境における融液の攪拌に関する調査研究.....	387
超清浄真空空間の利用に関する調査研究.....	393

高性能発光素子用金属間化合物材料の開発に関する研究

特別研究

表面界面制御研究部

小口信行, 清沢昭雄^{*1}, 高橋 聡, 知京豊裕,

橋本伸哉^{*2}, 藤原 純^{*3}, 吉原一紘^{*4},

新居和嘉^{*5}, 秋葉重幸^{*6}

昭和 61 年度～平成 2 年度

要 約

波長 2~4 μm の中赤外領域に光の透過域をもつ新しいファイバー材料であるフッ化物ガラスを使えば、現在実用化されている石英ガラスファイバーを用いた光通信システムの無中継間隔を 2 桁程度、すなわち 1000km 以上にのばすことが可能であると考えられている。このシステムを実現するためには、ファイバー材料の開発ばかりではなく、光源としてこの波長領域で発振する高性能半導体レーザを開発する必要がある。本研究においては、III-V および IV-VI 族化合物半導体を対象として、中赤外光領域においてレーザ発振する可能性のある材料を探索し、これらの材料の薄膜作製法を確立し、ダブルヘテロ接合あるいは量子井戸構造を作製して、この波長領域におけるレーザの動作温度の高温化を図ることを目的とした。

その結果、III-V 族化合物半導体においては、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ レーザを作製するために、InSb 基板と閉じ込め層の間に $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成勾配層を挿入すれば平坦な界面をもつヘテロ接合が形成可能であることがわかった。また、Ga 分子線は光の共鳴吸収を利用した 2 光子励起によりイオン化されることが明らかになり、薄膜成長時の基板温度を低温化し、良質の薄膜を成長させるための指針が得られた。さらに、IV-VI 族化合物半導体においては、新しい材料である $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Sr}_y\text{S}$ がレーザ材料として有望であることがわかった。MBE によりこの薄膜の厚さを単原子の精度で制御する技術を確立するとともに、 $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Sr}_y\text{S}/\text{PbS}$ ダブルヘテロ接合および多重量子井戸型レーザを作製した。 $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Sr}_y\text{S}/\text{PbS}$ ダブルヘテロ接合をもちいて、この波長帯では最も動作温度の高い 240K でも発振するレーザを作製することに成功した。

1 緒 言

現在、波長 0.7 μm から約 2 μm までの近赤外光領域で、室温において連続発振する半導体レーザが各種の III-V 族化合物半導体により作製されており、これらは、レーザディスク用光源あるいは石英ガラスファイバーを用いた光通信用光源として既に実用化されている。

これに対して、この領域をはずれた波長、すなわち 0.7 μm より短波長の可視光領域、および 2 μm より

長波長の赤外領域で室温で発振する半導体レーザの開発は遅れている。

本研究においては、波長 2 μm 以上の中赤外光領域における半導体レーザ用材料を開発の対象とした。この領域における半導体レーザは、従来光通信用光源としてはほとんど注目されておらず、高分解能スペクトロスコーピや汚染気体検出などの限られた分野への応用が進められてきたに過ぎない。

石英系ガラスファイバが材料的にほぼ完成の域に達した現在、2 μm 以上の長波長帯に透過域を持つ新しいファイバ材料の研究が活発に行われるようになってきた。この波長帯ではレーザ散乱が減少し、例えば Zr 系のフッ化物ガラスファイバでは、波長 2.55 μm

*1 死去

*3 退官

*5 現在：所長

*2 現在：東京水産大学

*4 現在：第 4 研究グループ

*6 客員研究官 (KDD)

において原理的には 10^{-3} dB/km という極低損失を実現できる可能性があると考えられている。現時点では、これらの材料は光損失がやっと 1dB/km を切る程度になってきたところであり、0.15dB/km しか光損失のない石英系を凌駕するファイバ材料になり得るかどうかは不明である。しかしこのような極低損失ファイバが実現すれば、石英系に比較し 1~2 桁以上、すなわち 1000km 以上の長距離無中継伝送のできる可能性があり、光源としての中赤外光領域の半導体レーザの重要性は飛躍的に増大するであろう。この波長帯における半導体レーザ研究の当面の目標は、フッ化物ガラスファイバ系で最も研究の進んでいる、Zr 系フッ化物ガラスファイバの透過損失が極小になる波長 $2.55 \mu\text{m}$ において室温で動作する半導体レーザを開発することである。現在この目標を目指して、各種の III-V 族あるいは IV-VI 族化合物半導体を用いた研究が活発に行われている。

本研究においては、新物質の探索、新しい薄膜作製法の確立、及び構造の低次元化を図ることにより、長距離光通信用半導体レーザのための構造制御された金属間化合物材料の開発を図ることを目的とした。

2 中赤外半導体レーザ用材料

2.1 はじめに

レーザの動作温度を上昇させるためには、半導体レーザの構造として図 1 に示すダブルヘテロ接合(単一あるいは多重量子井戸構造を含む)が用いられる。図の例では、n 型基板上に、n 型閉じ込め層、活性層、p 型閉じ込め層がエピタキシャル成長によって形成されている。この構造は活性層にキャリア(電子および正孔)を注入し、またキャリアと発生した光を閉じ込めるために必要である。これらの注入、閉じ込めが効率良く行われるためには、ダブルヘテロ接合を構成する材料に対して次の条件が課せられる。

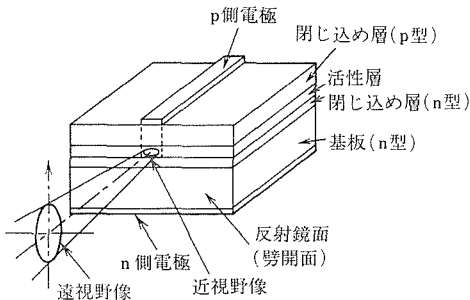


図 1 半導体レーザの構造

- (1) 活性層材料は直接遷移型バンド構造をもつこと。
- (2) 活性層のエネルギーギャップは、閉じ込め層のエネルギーギャップより小さいこと。
- (3) 活性層の屈折率は、閉じ込め層の屈折率より大きいこと。
- (4) 活性層と閉じ込め層および基板の格子定数が等しいこと。
- (5) 抵抗率が低く、容易に入手可能な単結晶基板が存在すること。

中赤外光領域の半導体レーザに関しては、これらの条件を満たす材料として、各種の III-V 族および IV-VI 族化合物半導体がある。ここでこの分野における従来の研究をふりかえり、本研究において解決すべき問題点を明確にしよう。

2.2 III-V 族化合物半導体

III-V 族化合物半導体では、III 族元素として Al, Ga および In, また V 族元素として P, As および Sb を考慮にいとると 9 種類の 2 元化合物が存在する。しかし、波長 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 帯の半導体レーザを作製するためには、これらの 2 元化合物だけでは上記の条件をすべて満足する材料を選び出すことはできない。そのためこの波長帯においても、近赤外光領域における半導体レーザと同様、エネルギーギャップ、屈折率、および格子定数に関する選択の自由度を高めるために、3 元あるいは 4 元混晶の組み合わせによりレーザが作製されている。これらの混晶の等エネルギーギャップ曲線および等格子定数曲線を図 2 に、また等比誘電率曲線を図 3 に示す。ここで比誘電率 ϵ と屈折率 n との間には、 $\epsilon \sim n^2$ の関係があるので、図 3 は屈折率の大小関係を表している。

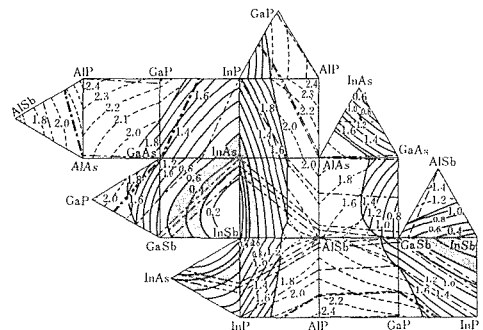


図 2 III-V 族化合物半導体混晶の等エネルギーギャップ曲線(単位は eV) および等格子定数曲線。細い実線は直接遷移型のエネルギーギャップを、また点線は間接遷移型のエネルギーギャップを表わし、太い実線はこれらの境界組成を示す。等格子定数曲線(一点鎖線)は 2 元化合物に格子整合する組成を表わす

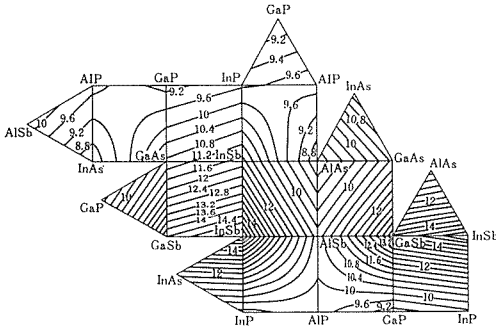


図3 III-V族化合物半導体混晶の等比誘電率曲線

図2において影をつけた部分は、エネルギーギャップの大きさが0.3~0.6eVの混晶であり、波長2~4 μ m帯レーザの活性層材料になり得る。これらの材料のなかで、現在まで研究の行われているのは、活性層/閉じ込め層/基板の組み合わせとして、InAs_{1-x-y}P_xSb_y/InAs_{1-x-y}P_xSb_y/InAs、Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y/Ga_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_y/GaSb、及びIn_{1-x}Ga_xAs/InP_{1-y}As_y/InPがある。

まずInAs_{1-x-y}P_xSb_y/InAs_{1-x-y}P_xSb_y/InAsに関しては、KobayashiとHorikoshiの先駆的な研究がある。この系では、InAsに格子整合する組成は $y=0.47x$ 上で得られるが、彼らは液相エピタキシャル成長法により、InAs基板上にInAs_{0.94}P_{0.04}Sb_{0.02}を活性層とするダブルヘテロ接合を作製し、そのレーザ特性を測定した。このレーザの77Kにおける発振波長は約3 μ m、しきい値電流密度は3kA/cm²であり、パルス発振の最高動作温度は145Kであった。その後この系を用いて、波長2.55 μ mで光るレーザがAkibaらにより作製されている。彼らは液相エピタキシャル成長法を用い、InAs_{0.81}P_{0.12}Sb_{0.07}を活性層とするダブルヘテロ接合を作製し、パルス発振の最高動作温度が55Kであることを報告している。この系のレーザの動作温度が低い原因として、活性層と閉じ込め層との間のエネルギーギャップ差が小さいことがあげられる。この値は、KobayashiとHorikoshiの作ったレーザでは0.05eVであり、Akibaらのレーザでは、0.04eVにすぎない。これを改善するためには、格子整合状態でPの割合を大きくする必要がある。

次に、Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y/Ga_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_y/GaSbに関しては多くの研究があり、いずれも2.4 μ m以下の波長ではあるが室温でパルス発振が達成されている。Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_yではGaSb基板に対して $y=0.91x$ 上の組成が格子整合条件を与える。この系では、格子整

合条件のもとではエネルギーギャップの増大とともに屈折率も同時に大きくなるため、閉じ込め層材料としてGaSbに格子整合したGa_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_yが用いられている。Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y系では $0 \leq x \leq 0.7$, $0.30 \leq y \leq 0.80$ の範囲に大きな溶解度ギャップが存在し、この組成領域では熱平衡状態では固溶体が得られない。現在までこの系のレーザは、熱平衡に近い結晶成長法である液相エピタキシャル法により作られているため、活性層のエネルギーギャップの大きさは0.52eV以上、すなわちレーザの発振波長が2.4 μ m以下に限られている。この系において、非平衡状態における結晶成長法であるMOCVD法により溶解度ギャップ内の組成をもつ固溶体薄膜の得られることが最近報告されているが、まだ波長2.55 μ mにおいて室温で動作するレーザの報告はない。

3元混晶In_{1-x}Ga_xAsにおいては、InAsとGaAsが全率固溶するので、上述の溶解度ギャップにもとずく発振波長の制限がない。In_{0.82}Ga_{0.18}Asを活性層とし、これと格子整合するInP_{0.46}As_{0.54}を閉じ込め層とするレーザがCVD法により作られている。ただし、In_{1-x}Ga_xAsおよびInP_{1-y}As_yと格子整合する2元の化合物は存在しないので、この場合InPを基板とし、基板と閉じ込め層の間にInP_{1-y}As_yの組成勾配層を推積させることにより格子不整合の緩和が図られている。この結果波長2.44 μ mにおいて最高210Kまでのパルス発振が観測されている。

このような基板と閉じ込め層との間に組成勾配層をいれて格子不整合の緩和を図る手法はIn_{1-x}Ga_xAs/In_{1-y}Ga_yP/InPなどの近赤外光レーザにおいても成功を収めている。波長2.55 μ mで発振するレーザをこの組成勾配層を利用して作製するためには、In_{1-x}Ga_xSb/In_{1-y}Al_ySb/InSbも有望な系と考えられるが、まだ研究は行われていない。この系は、前述のIn_{1-x}Ga_xAs/InP_{1-y}As_y/InP系と比較すると、活性層と閉じ込め層との間のエネルギーギャップ差が大きくとれるので、高温動作のためには適している。

III-V族化合物半導体においては、少数キャリアの寿命に対するバンド間オージェ効果の寄与が大きくなり、内部量子効率が小さな値に制限されてしまうため、波長2 μ m以上での室温発振は困難であろうという理論的な予測がある。バンド間オージェ効果とは、励起された半導体中の電子と正孔が再結合する際に光を放出せず他のキャリアを励起する現象であり、励起エネルギーが最終的には熱に変換される非発光再結合過程である。図4に、GaSbに格子整合したGa_{1-x}In_x

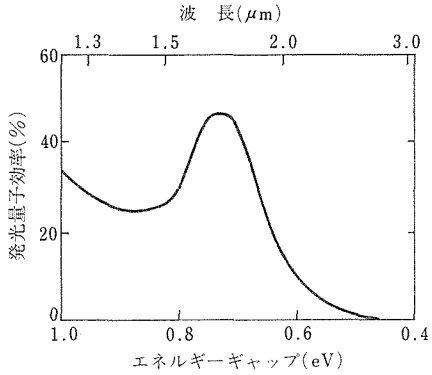


図4 GaSbに格子整合した組成をもつ $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y$ レーザの発光量子効率

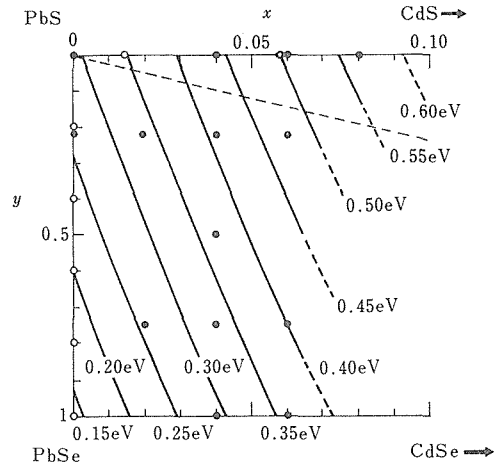


図5 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ の15Kにおける等エネルギーギャップ曲線、●、○印は測定点を表わす

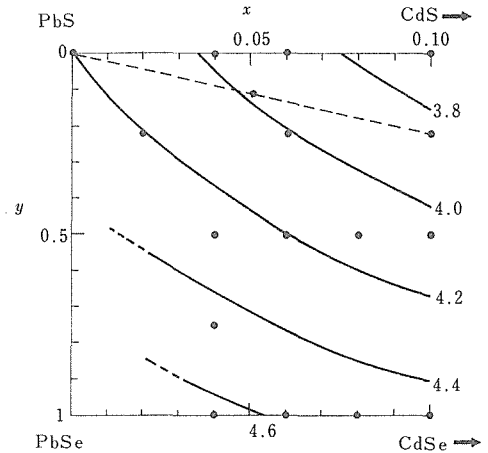


図6 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ の室温における等屈折率曲線、●印は測定点を表わす。測定波長は3.08 μ mである

$Sb_{1-y}As_y$ レーザに関して、バンド間オージェ効果を考慮に入れて Sugimura により計算された 300K における発光量子効率の波長依存性を示す。この図より、たとえば波長 2.2 μ m における発光量子効率は波長 1.8 μ m における発光量子効率より約 1 桁小さいだろうと予測される。しかし、Caneau らによれば前述の $Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y/Ga_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_y/GaSb$ レーザでは波長 2.2 μ m におけるしきい値電流密度は 1.7kA/cm² であり、波長 1.8 μ m における値にほぼ等しい。このことは、上記の予測ではバンド間オージェ効果の大きさを過大評価していることを意味しており、III-V 族化合物半導体においても室温動作の可能性を示唆している。

2.3 IV-VI 族化合物半導体

この材料では、従来 4 μ m 以上の波長領域において多くのレーザが作製されており、これらは高分解能スペクトロスコピィのための重要な光源になっている。しかし、この材料では、波長 2~4 μ m 帯の中赤外光領域における半導体レーザ材料としての検討はあまり進んでいない。この波長帯においても格子整合系ダブルヘテロ接合によるレーザの作製が可能であることが初めて報告されたのは、 $PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y/PbS$ においてである。従来、この波長帯では $Pb_{1-x}Cd_xS$ の p-n 接合レーザあるいは格子不整合を含む $PbS_{1-y}Se_y/PbS/PbSe$ ダブルヘテロ接合レーザが作製されていたが、 $PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y/PbS$ において、IV-VI 族化合物半導体でも格子整合系の採用が、動作温度の上昇に著しい効果のあることが示された。図5に岩塩型の結晶構造をもつ $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ の 15K における等エネルギーギャップ曲線、図6に 300K における波長 3.08 μ m での等屈折率曲線を示す。これらの図

で、点線は PbS に格子整合する固溶体組成を表している。なお 300K における等エネルギーギャップ曲線は、図5の値より 0.134eV 大きい値になる。図5および図6よりこの系において PbS を基板および活性層、 $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ を閉じ込め層とする格子整合型ダブルヘテロ接合レーザの作製が可能であることがわかる。しかし、この系における問題点は大きな溶解度ギャップの存在である。薄膜成長に適していると考えられる 300~600°C の温度では Cd はただが 5% 程度しか固溶しなく、熱平衡に近い結晶成長法を採用する限り、活性層と閉じ込め層の間で大きなエネルギーギャップ差および屈折率差をとることは困難である。

このため PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y/PbS レーザは、非平衡状態の結晶成長法である MBE 法によって作製されている。MBE 法によれば、300°C で Cd を約 10% 固溶させることができる。

この系では現在まで Pb_{0.95}Cd_{0.05}S_{0.89}Se_{0.11} を閉じ込め層とすることにより、波長 3.27 μm で 200K までのパルス発振が観測されている。このレーザのしきい値電流密度の温度依存性を図 7 に示す。図には、この系について Sawatari により計算されたバンド間オージェ効果を考慮にいれた、しきい値電流密度の理論値も同時に示してある。実験値は理論値よりまだ 2 桁以上も大きく、基板、活性層および閉じ込め層の結晶性を改善することにより、さらに高温での動作が可能になると期待される。

2 元の IV-VI 族化合物半導体で最もエネルギーギャップの大きい物質は上述の PbS であるが、この PbS を活性層とする通常のダブルヘテロ接合を利用する限り、そのエネルギーギャップの値から考えて、室温におけるレーザの発振波長は約 2.9 μm より短波長にはならない。室温で 2.55 μm で光るレーザを作製するためには、活性層を単一あるいは多重量子井戸構造にする必要がある。図 8 は、井戸層として PbS を、また障壁層として Pb_{0.90}Cd_{0.10}S_{0.78}Se_{0.22} を用いた場合の多重量子井戸からの室温におけるレーザ発振波長を、クロネニヒペニモデルに基づいて計算した結果である。この図より、たとえば井戸層を約 6nm (20 原子層)、障壁層を約 3nm (10 原子層) とする多重量子井戸構造をつくることできれば、波長 2.55

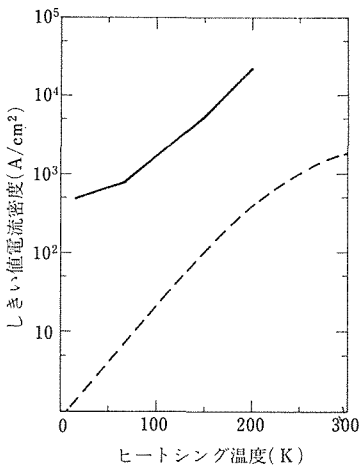


図 7 PbS/Pb_{0.95}Cd_{0.05}S_{0.89}Se_{0.11}/PbS ダブルヘテロ接合レーザのしきい値電流密度の温度依存性。点線は理論値を表わす

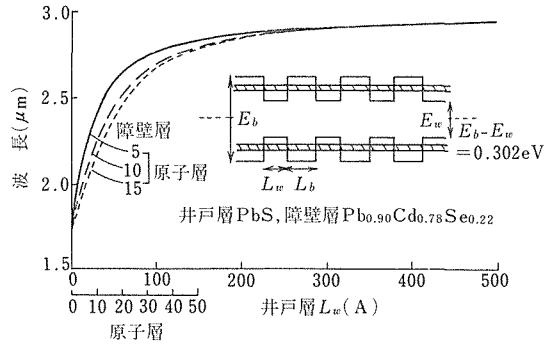


図 8 PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y 多重量子井戸型レーザの室温における発振波長の計算値

μm での発振が可能であることがわかる。このためには、これらの材料の単原子層成長制御技術の確立が必要である。

2.4 小 括

以上述べてきたように中赤外光半導体レーザに関する従来の研究は数多くあるが、この動作温度を上昇させるためには、さらに以下の研究が必要であることがわかる。

すなわち III-V 族化合物半導体に対しては、MBE によりレーザを作製することを考慮にいと、対象となる材料は飽和蒸気圧の高い P を含まない材料、すなわち Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y/Ga_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_y/GaSb および In_{1-x}Ga_xSb/In_{1-y}Al_ySb/InSb に限られる。このうち Ga_{1-x}In_xSb_{1-y}As_y/Ga_{1-x}Al_xSb_{1-y}As_y/GaSb は大きな溶解度ギャップの存在のため、波長 2.55 μm で発振させることは困難である。一方 In_{1-x}Ga_xSb/In_{1-y}Al_ySb/InSb に関しては、活性層と閉じ込め層の間のエネルギーギャップ差および屈折率差が上述した他の材料の組み合わせよりも大きくできるにもかかわらず、研究がまったくおこなわれていない。この理由は、活性層と閉じ込め層との間で格子定数を一致させることはできて、これらと格子整合する 2 元化合物の基板が存在しないためである。したがって、今後これらと格子整合する 3 元混晶基板を使うか、InSb 基板と閉じ込め層の間に組成勾配層をいれてレーザを作製する必要がある。またこの系ばかりではないが、一般に、量子井戸構造を利用して動作温度を上昇させ、発振半値幅の狭いレーザを作製するためには、組成変化が急峻で平坦なヘテロ接合を作製する必要がある。このためにはできるだけ低い基板温度で良質の薄膜を作る必要があり、分子線をイオン化して、構成原子の表面拡散を促進させることは有効な方法であろう。

さらに、IV-VI族化合物半導体に関しては、PbSを活性層とするレーザの研究をさらに続ける必要がある。この際量子井戸構造レーザを作製するためには、PbSの単原子層成長制御技術の確立が必要である。

3 III-V族化合物半導体に関する研究

3.1 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}/\text{InSb}$ に関する研究

3.1.1 はじめに

2.2において述べたようにIII-V族化合物半導体の中で中赤外光領域でレーザ発振する可能性のある有望な材料として $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ がある。この系においては、活性層と閉じ込め層の間のエネルギーギャップ差および屈折率差が他のIII-V族化合物半導体の組み合わせよりも大きくできる。しかしこの系における問題点は、活性層と閉じ込め層の間で格子定数を一致させることはできても、これらと格子整合する2元化合物の基板が存在しないことにある。そこで、本研究においてはこれらと格子整合する3元化合物半導体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ および $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ 単結晶の育成を試みたが、いずれも成功しなかった。 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ については均一組成の単結晶を得ることはできたが、レーザ用基板材料として必要な低抵抗化が達成できなかった。また $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ については、帯域溶融法により多結晶体の単結晶化を試みたがMBE成長に必要な大きさの5mmx5mm程度の大きさの単結晶を得ることはできなかった。

本報告においては、レーザ構造を作るためのもうひとつの可能性、すなわち活性層あるいは閉じ込め層と格子整合はしないが容易に入手可能な2元化合物InSbを基板として選び、基板と閉じ込め層の間に組成勾配層をいれることにより良質の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ ヘテロ接合を作製する試みについて述べる。

3.1.2 実験方法

実験には、液体窒素シュラウドで囲まれた容量 40cm^3 のクヌッゼンセルを4本、および加速電圧30kVの反射高速電子線回折装置(RHEED)を備えたMBE装置を使用した。クヌッゼンセルにいたIn, Ga, AlおよびSbを分子線源とし、約5mmx5mmの大きさをもつInSb(001)を基板とした。

3.1.3 結果および考察

室温において波長 $2.55\mu\text{m}$ で光るレーザを作製するためには、活性層の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ のエネルギーギャップを 0.486eV 、すなわち組成 x を0.56にする必要がある。また、この活性層に対して $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 閉じ込め層の格子定数を一致させるためには、その組成 y

を0.51にする必要がある。この組成の閉じ込め層をInSbバッファ層の上に 430°C の基板温度で約 $1\mu\text{m/h}$ の速度で堆積させると成長開始後約20sでRHEED図形は透過型の点状の回折図形に変化する。基板温度を 500°C にしてもこの様子は変わらない。これはバッファ層のInSbと閉じ込め層の $\text{In}_{0.49}\text{Al}_{0.51}\text{Sb}$ との間の3.3%の格子不整合度に起因した3次元成長が起こることを意味している。なおInSb基板上にInSbバッファ層を 430°C の基板温度で約 $1\mu\text{m/h}$ の速度で成長させた場合は、成長中の表面からはSb安定化擬(1x3)の超構造をもつストリーク状のRHEED図形が得られ、この場合は原子的な規模で平坦な表面が得られる。

InSbバッファ層の上に組成 y が0から0.51まで線形に変化するような $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 組成勾配層を基板温度 500°C 、速度約 $1\mu\text{m/h}$ で成長させた。この時組成勾配を緩やかにするほど表面の平坦性は改善される。組成勾配を $0.14\mu\text{m}^{-1}$ 、すなわち格子定数の勾配を $0.0092\mu\text{m}^{-1}$ として成長させた厚さ $3.6\mu\text{m}$ の組成勾配層の表面形態の微分干渉顕微鏡による観察結果を図9(a)に示す。表面の凹凸はまだ激しいが、この表面のRHEED図形は透過斑点の位置に節のあるストリーク状になり、組成勾配層をいれない場合に比較して表面が平坦になっていることがわかる。さらに、組成勾配を $0.071\mu\text{m}^{-1}$ 、すなわち格子定数の勾配を $0.0046\mu\text{m}^{-1}$ として成長させた厚さ $7.2\mu\text{m}$ の組成勾配層の表面形態の微分干渉顕微鏡による観察結果を図9(b)に示す。表面の平坦性はさらに改善され、RHEED図形もほぼストリーク状になる。またそれぞれの表面を化学エッチングした場合に現れるエッチピット密度も、前者は $7\times 10^5\text{cm}^{-2}$ であるのに対し後者は $7\times 10^4\text{cm}^{-2}$ と減少する。このエッチピット密度は基板における値 $1\times 10^3\text{cm}^{-2}$ よりまだ多いが組成勾配の緩やかな層を挿入することにより減少することがわかった。

3.1.4 小 括

良質の $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ ダブルヘテロ接合と

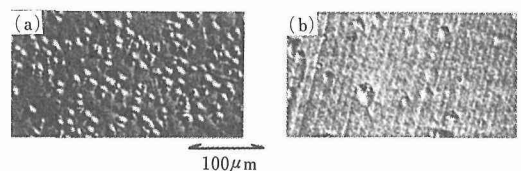


図9 $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{S}_b$ 薄膜表面の微分干渉顕微鏡写真
(a)組成勾配 $0.14\mu\text{m}^{-1}$, (b)組成勾配 $0.071\mu\text{m}^{-1}$

InSb (001) 基板状に成長させるために InSb と $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ 閉じ込め層の間に $\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ の組成勾配層を成長させた。組成勾配を $0.071 \mu\text{m}^{-1}$ とすることにより、組成勾配層をいれない場合に比較し表面の平坦性および結晶性は大幅に改善されることがわかった。したがってこの上に $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}/\text{In}_{1-y}\text{Al}_y\text{Sb}$ を成長させれば、平坦な界面をもつ良質のダブルヘテロ接合ができると考えられる。

3. 2 Ga 分子線の光励起イオン化に関する研究

3. 2. 1 はじめに

一般に量子井戸構造を利用してレーザの動作温度を上昇させ、発振半値幅の狭いレーザを作製するためには、組成変化が急俊で平坦な界面をもつヘテロ接合を作製する必要がある。このためにはできるだけ低い基板温度で良質の薄膜を作る必要がある。最近おこなわれている MEE (移動促進エピタキシー法) は、 300°C 程度の低い基板温度でも良質の GaAs 薄膜を作製できるため注目されているが、この方法は、Ga と As 分子線の交互供給を必要とするため、プロセスが、特に厚い薄膜を作る際に複雑になる。Ga 分子線をイオン化しその内部エネルギーを利用することにより、通常の MBE 成長においてもエピタキシャル薄膜成長時の基板温度を低温化することが可能と考えられる。本研究においては、この目的のため、共鳴吸収を利用した 2 光子励起により Ga 分子をイオン化することを試みた。

3. 2. 2 実験方法

本実験に使用したレーザの配置をその光路とともに図 10 に示す。MBE 装置に内蔵してあるクヌッセンセルから強度 5×10^{14} 個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ の Ga 分子線を放出し、この分子線と直交するように波長 308nm のエキシマーレーザ光 (λ_2) および色素レーザ光を第 2 次高調波発生器を通過させることにより得られるレーザ光 (λ_1) を同時に照射した。 λ_1 の波長は波長 294.3 から 294.4nm の間で連続的に変化させた。エキシマーレーザ光は 17ns のパルス幅をもち、繰り返し周波数は 500Hz である。1 パルス当りのエネルギー密度は

$4 \text{ nJ}/\text{cm}^2$ である。また、色素レーザ光の 1 パルス当りのエネルギー密度は $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。Ga 分子線のイオン化率は、分子線にレーザ光を照射した後のイオン電流を検出することにより調べた。

3. 2. 3 結果および考察

波長 308nm のエキシマーレーザ光 (λ_2) と色素レーザにより得られる波長可変レーザ光を Ga 分子線に照射した場合の、波長 λ_1 に対するイオン電流の変化を図 11 に示す。同図で (a) は波長 λ_1 を 294.3nm から 294.4nm まで変化させた場合のイオン電流である。波長 294.347nm にピークをもつイオン電流が観測される。このイオン電流スペクトルの半値幅は 0.23 cm^{-1} であり、この値は励起レーザ光のスペクトル半値幅 0.28 cm^{-1} にはほぼ等しい。同図 (b) はイオン電流スペクトルのピーク付近を拡大したものであるが、同図で矢印で示した波長の間で分子線に入射するエキシマーおよび色素レーザ光を遮断してある。この図よりレーザ光を照射しなければイオン電流が発生しないことが分かる。

以上の現象は Ga 分子線のレーザ光による 2 光子吸収イオン化に対応していると考えられる。すなわち、まず波長 λ_1 のレーザ光の共鳴吸収により Ga 分子の $\text{P}_{3/2}$ から $\text{D}_{5/2}$ への遷移が起こる。この遷移は理論計算により 294.364nm で起こると考えられており、本実験における結果とはほぼ一致する。この遷移が起こった後、波長 308nm のエキシマーレーザ光の吸収によりイオン化が起こる。イオン電流の大きさから見積もった Ga イオン密度は $6 \times 10^9/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であり、これは Ga 分子線が 1.2×10^{-5} の割合でイオン化されていることを示している。

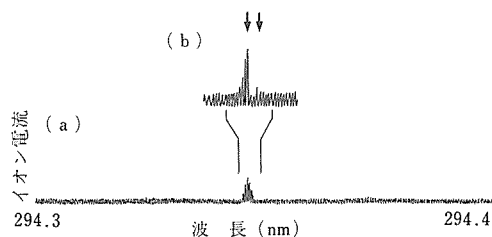


図11 イオン電流の励起光波長依存性

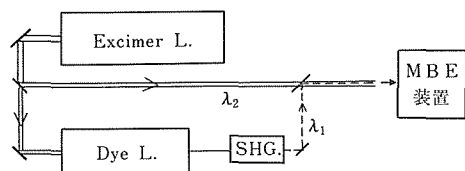


図10 実験に用いたレーザの配置

3. 2. 4 小括

Ga 分子の P-D 遷移に対応するレーザ光の共鳴吸収を利用した 2 光子励起により、Ga 分子は 1.2×10^{-5} の割合でイオン化されることが明らかになった。この割合でイオン化された Ga 分子線と As_4 分子線をもち

いてGaAsのMBE成長を試みたが、得られた試料の電圧-容量特性を測定した結果は、イオン化しないで作製したGaAs膜の電圧-容量特性と変わらず、イオン化の効果がGaAs薄膜の電氣的に活性な欠陥には影響を及ぼしてはいないと考えられる。この効果を確認するためには、今後レーザー光を鏡により多重反射させることにより実効的なイオン化率を増加させた実験を試みる必要がある。

4 IV-VI族化合物半導体に関する研究

4.1 PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y/PbS 単一量子井戸の作製

4.1.1 はじめに

半導体レーザーの動作温度を上昇させるために、レーザーの活性層を多重または単一量子井戸構造にしてレーザー発振のしきい値電流密度を低下させる手法が一般的に考えられている。またこの量子井戸構造は、上述したように、レーザーの発振波長を制御するためにも有効である。本研究においては、PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y/PbS 単一量子井戸構造をMBEにより作製し、そのフォトルミネッセンス特性を測定することにより、この構造のレーザー材料としての性能を評価した。

4.1.2 実験方法

実験には、液体窒素シュラウドで囲まれた容量40cm³のクヌッゼンセルを4本、および加速電圧30kVの反射高速電子線回折装置(RHEED)を備えたMBE装置を使用した。クヌッゼンセルにいったPb, Cd, SおよびSeを分子線源とし、約5mmx5mmの大きさをもつPbS(001)を基板とした。フォトルミネッセンスの測定には励起用レーザーとして、波長1.45μmで光る出力2W/cm²のInGaAsPレーザーを用いた。

4.1.3 結果と考察

PbSのバッファ層を成長させる前に、PbS基板をS分子線照射下で温度450°Cで30min加熱することにより基板表面の清浄化をおこなった。この処理をおこなった後の基板表面のRHEED図形は、表面の凹凸が激しいことを示す透過型の回折図形であったが、この表面に300°Cで約1μmの厚さのPbSを堆積させると、<110>方向には5倍、<100>方向には2倍の超構造をもつ平坦な表面からのストリーク状の回折図形が得られた。この状態の基板表面にPbSを成長させると、RHEEDの鏡面反射点強度は成長の時間とともに振動する。成長後の薄膜の厚さを測定した結果、この振動の1周期はPbSの1原子層の成長に対応していることがわかった。

図12にPbS成長時におけるRHEED鏡面反射点強度振動の基板温度依存性を示す。また、図13には振動の振幅の基板温度依存性を示す。ここで振幅は第2周期目の振幅をとり、鏡面反射点強度で規格化してある。振幅が最も大きくなる基板温度は、Pbの分子線強度に依存し、分子線強度が $3.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の場合は約120°Cで極大を示すが、これが $6.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の場合は約240°Cに極大が現れる。この原因は、基板温度が高いと、付着したPb原子の表面拡散が大きくなり、より大きなテラスを形成するために単原子層成長をしているにもかかわらず振動強度が小さくなり、また振動は持続せず、一方、基板温度が低すぎると付着したPb原子がキンクやステップまで

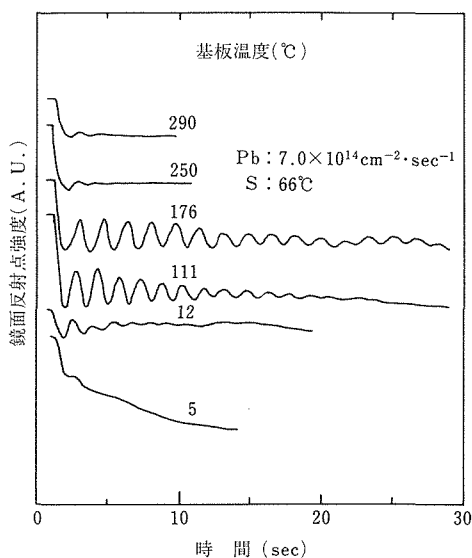


図12 RHEED振動の基板温度依存性

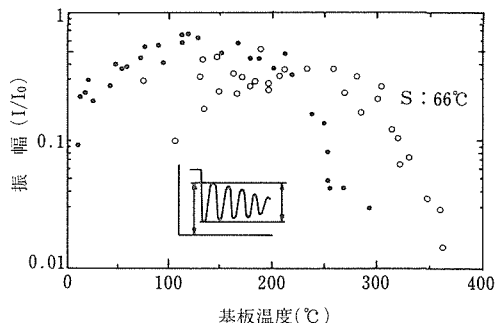


図13 RHEED振動強度の基板温度依存性
黒丸はPb分子線強度が $3.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の場合、白丸はこれが $6.5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ の場合の結果である。

拡散できず、3次元成長しやすくなり振動が持続しないためと考えられる。

図14に振動の周期の基板温度依存性を示す。振動の周期は基板温度には依存しないことがわかる。図15には基板温度188°Cにおける振動の周波数すなわち成長速度と振幅のPb分子線強度依存性を示す。成長速度はPb分子線強度に比例し、Pb原子の付着係数は1である。また、図16には基板温度222°Cにおける振動の周波数と振幅のS分子線強度依存性を示す。S分子線強度の増加にともない、表面に付着したPb原子が十分表面拡散をする前にS原子に捕獲されやすくなるため、振幅は減少するが、周波数は、ほとんど変化しない。

同様のRHEED鏡面反射点強度振幅はPbCdSSeのMBE成長時にも観測された。以上の結果、PbSおよびPbCdSSeの薄膜をMBEにより作製する場合の単原子層成長制御技術が確立された。

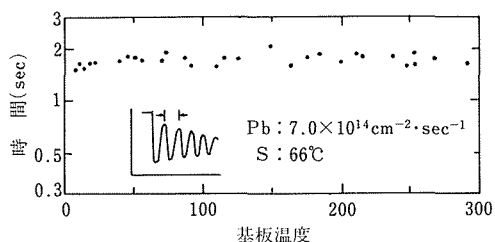


図14 RHEED振動周期の基板温度依存性

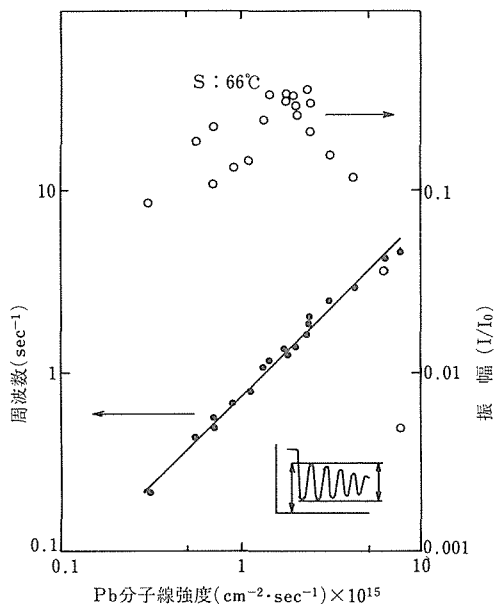


図15 RHEED振動のPb分子線強度依存性

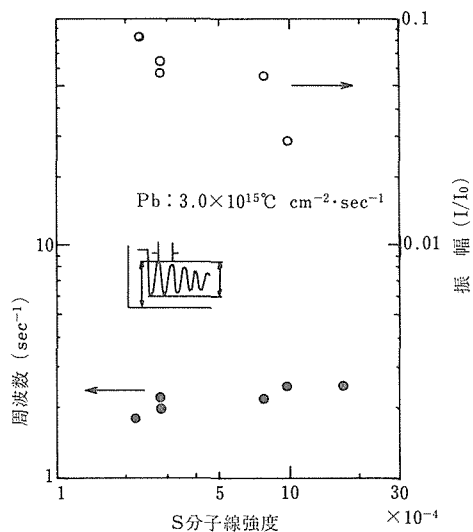


図16 RHEED振動のS蒸気圧依存性

つぎにこのRHEED強度振動を利用して、一枚のPbS基板上に、25、35および50原子層の厚さをもつPbSエピタキシャル薄膜をそれぞれ厚さ100nmの $Pb_{0.90}Cd_{0.10}S_{0.78}Se_{0.22}$ エピタキシャル薄膜ではさむように成長させた。厚さ2.3 μm のPbS薄膜もバルク状参照試料として同じ基板上に成長させた。またこの構造の表面には、厚さ200nmの $Pb_{0.90}Cd_{0.10}S_{0.78}Se_{0.22}$ エピタキシャル薄膜をキャップ層として成長させた。成長時の基板温度は、250°Cに保持した。なおこの $Pb_{0.90}Cd_{0.10}S_{0.78}Se_{0.22}$ はPbSと格子定数が一致する。

図17に15、50および297Kにおいて測定したフォトルミネッセンススペクトルを示す。150K以下の温度で3つの異なった厚さをもつ単一量子井戸からの発光が観測された。バルク状のPbSからの発光は、30K以上の温度で観測された。それぞれのルミネッセンスのピーク波長の温度依存性は $6 \times 10^{-4} eV/K$ であり、この値はPbSのエネルギーギャップの温度依存性と一致した。15Kにおける各量子井戸層からのフォトルミネッセンスピーク波長を図18に示す。図には、クローニツヒベニィモデルに基づいて計算したフォトルミネッセンスピーク波長も同時に示してある。なおこの計算においては、PbSとPbCdSSeの間のバンドオフセットの値がまだ求まってはいないので、この値をパラメータとしてある。この図より、測定値は計算値より短波長側にずれていることがわかる。この不一致はPbSとPbCdSSe界面においてCdあるいはSeが拡散したため、井戸層幅の減少あるいは井戸層

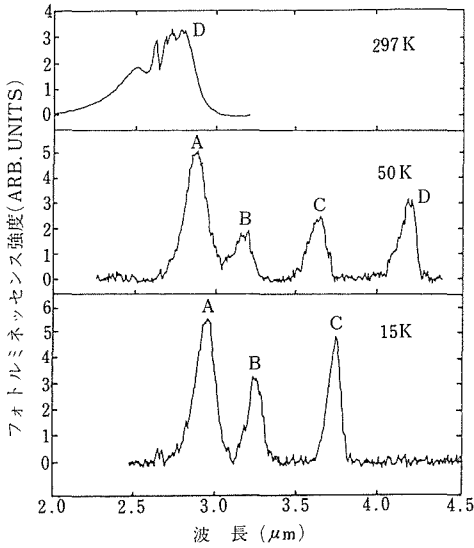


図17 PbS-PbCdSSe単一量子井戸構造のフォトルミネッセンススペクトル。A、B、CおよびDはそれぞれ25、35、50原子層のPbS量子井戸、およびPbSバルクからの発光に対応する

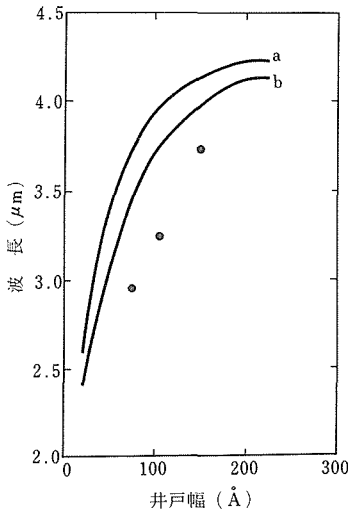


図18 15Kにおけるフォトルミネッセンスピーク波長の井戸幅依存性実線 aは $\Delta E_c = \Delta E_g$ または $\Delta E_v = \Delta E_g$ 、bは $\Delta E_c = \Delta E_v$ と仮定して計算した理論値

のバンドギャップエネルギーの増加がおこったことによると考えられる。これを確認するため、フォトルミネッセンスの測定に使用した試料を、成長時の温度と同じ250°Cで、成長時間とほぼおなじ3時間真空中で熱処理を行った。成長したままの試料と熱処理後の試料の15Kにおけるフォトルミネッセンススペクトル

ルを図19に示す。この図より熱処理によりフォトルミネッセンス波長がさらに単波長側にずれることがわかる。ここで図18における測定値と計算値のずれが量子井戸層の厚さが減少したことに起因すると仮定すると、25、35および50原子層の量子井戸の厚さが、界面におけるCdあるいはSeの拡散によりそれぞれ15、25および35原子層に減少していると考えられる。本実験にもちいた試料は添加物を加えていないが、いずれの層もN型の電気伝導性を示し、そのキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 程度である。これは各層の化学量論的な組成のずれに起因しており、したがって各層にはキャリア濃度と同程度のVI族元素の空孔が存在すると考えられる。本実験における試料では界面における拡散は空孔を介した機構により生じていると考えられるので、IV族元素Pbを置換したCdよりはむしろVI族元素を置換したSeの拡散が優勢に起こると推測される。

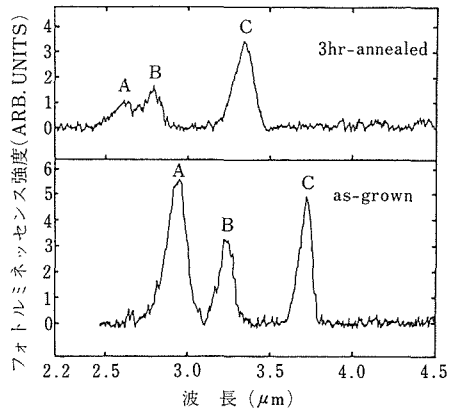


図19 成長したままの試料と熱処理後の試料のフォトルミネッセンススペクトル。a、bおよびcはそれぞれ25、35および50原子層の量子井戸からの発光に対応している

4. 1. 4 小 括

PbSのMBE成長時におけるRHEED強度振動を初めて観察し、この振動の1周期がPbSの1原子層の成長に対応していることを明らかにした。また、この振動を観察するための薄膜成長条件を明らかにした。この結果に基づいて、単原子の精度で厚さを制御したPbS/PbCdSSe単一量子井戸構造を作製した。得られた試料のフォトルミネッセンスを測定した結果、PbS井戸層とPbCdSSe閉じ込め層の間の界面においてSeの拡散がおこり、組成変化の急峻なヘテロ接合は得られないことが分かった。

4. 2 PbS/Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS ダブルヘテロ接合レーザーに関する研究

4. 2. 1 はじめに

上述の PbS/PbCdSSe 系においては、PbCdSSe の大きな溶解度ギャップの存在のため、非平衡状態における結晶成長法である MBE をもちいても Cd は 10% 程度しか固溶しない。そのため、この場合活性層と閉じ込め層の間のエネルギーギャップ差は約 0.3eV、屈折率差は 8% 程度しかとれない。

一方、3 元固溶半導体 Pb_{1-y}Sr_yS においては、SrS が PbS と同じ岩塩型の結晶構造をもち、しかもこの 2 つの化合物は全率固溶することが知られている。また、SrS は室温におけるエネルギーギャップの大きさが約 4.5eV と大きく、屈折率は 2.1 と小さいため、Pb_{1-y}Sr_yS は PbS レーザ用の閉じ込め層材料として注目されている。しかしこの 3 元固溶半導体は Sr 組成 y の増加にともない、格子定数が増加するため、PbS との間で格子整合させることができない。そこで本研究においては、PbS と格子整合する 4 元固溶半導体 Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS を新たに閉じ込め層材料として選び、PbS/PbCdSrS ダブルヘテロ接合レーザーを MBE により作製した。図 20 に Pb_{1-x}Cd_xS および Pb_{1-y}Sr_yS から推測される Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS の 300K における等エネルギーギャップ曲線、等屈折率曲線を示す。図中破線で示した組成をもつ 4 元固溶半導体が PbS と格子整合する。

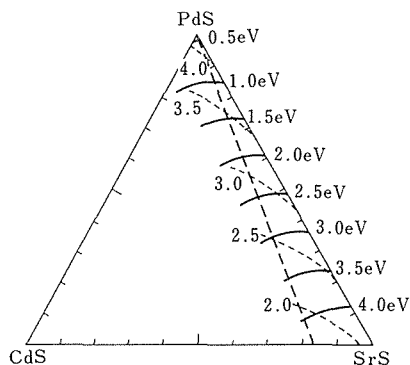


図20 Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS の 300K における等エネルギーギャップ曲線 (実線) および等屈折率曲線 (点線)。破線は PbS と格子整合する組成を表わす

4. 2. 2 実験方法

上述した MBE 装置と同じ装置をもちい、Pb, Cd, Sr および S 単体を分子線源とした。P 型添加物として Tl を、N 型添加物として Bi をもちいた。基板は無

添加 PbS 単結晶の (001) 面およびこの面を <011> 方向に 2° 斜め研磨した大きさ約 5mmx5mm のウェーハをもちいた。温度 370°C に保持した基板の上に、PbS バッファ層、Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS 第 1 閉じ込め層、PbS 活性層、Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS 第 2 閉じ込め層、PbS キャップ層を順に堆積させた。この際、各層の厚さをそれぞれ 0.5, 3.0, 0.6, 3.0 および 0.4 μm にし、バッファ層、第 1 閉じ込め層には Bi を添加し、第 2 閉じ込め層およびキャップ層には Tl を添加した。活性層へは何も添加しなかったが、N 型の伝導性を示した。各層のキャリア濃度は、室温で 5x10¹⁸cm⁻³ であった。作製した試料の P 型面には Au を、また N 型面には In をそれぞれ蒸着し電極とした。この試料を 0.4mmx0.15mm の大きさにへきかいすることによりレーザー素子を作製した。素子の厚さは 0.3mm にした。レーザーの特性は幅 1 μsec、繰り返し周波数 13Hz のパルス電流を素子に流すことにより測定した。

4. 2. 3 結果および考察

表 1 に作製したレーザー素子の閉じ込め層の組成、活性層と閉じ込め層の間の格子整合度、エネルギーギャップ差および使用した基板の面方位をまとめて示す。エネルギーギャップ差はいずれの素子も一定でほぼ 0.4eV にした。各素子のレーザー発振のしきい値電流密度の温度依存性を図 21 に示す。この図より、しきい値電流密度は格子整合度が良くなるにつれ低くなり、最高動作温度は上昇することがわかる。また、同図より同じ格子整合度をもつ試料でも (001) 面から 2° 傾いた基板上に作製した試料のほうが、(001) 面上に作製した試料より、動作温度が高くなることがわかる。この原因は、傾いた基板を使うことにより活性層と閉じ込め層の間の界面が平坦化し、この界面におけるレーザーの発振波長程度の周期をもつ凹凸での光の散乱損失が減少したためと考えられる。第 1 閉じ込め層の表面の凹凸を図 22 に示す。(001) 面よりこの面

表 1 作製した Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS レーザの閉じ込め層の性質と使用した基板の種類

ゲイ オード	閉じ込め層組成		格子定数	エネルギー ギャップ (eV)	基 板
	x	y			
1	0	0.08	1.1×10 ⁻³	0.40	(001)
2	0.003	0.07	8×10 ⁻⁴	0.39	(001)
3	0.003	0.07	8×10 ⁻⁴	0.39	2° off
4	0.005	0.06	5×10 ⁻⁴	0.37	(001)
5	0.005	0.06	5×10 ⁻⁴	0.37	2° off

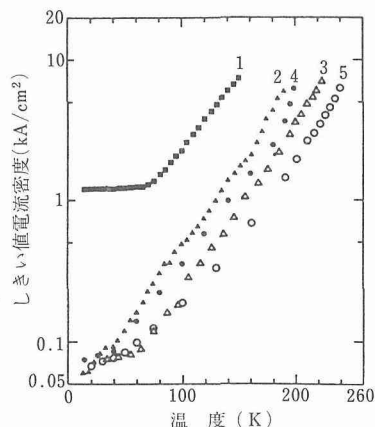


図21 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS$ ダブルヘテロ接合レーザのしきい値電流密度の温度依存性

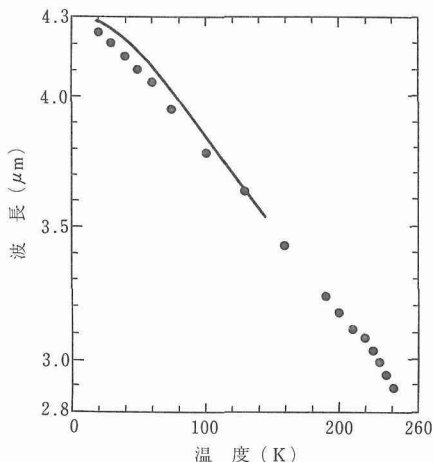


図23 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS$ ダブルヘテロ接合レーザの発振波長の温度依存性。実線はPbSのエネルギーギャップの温度依存性を示す

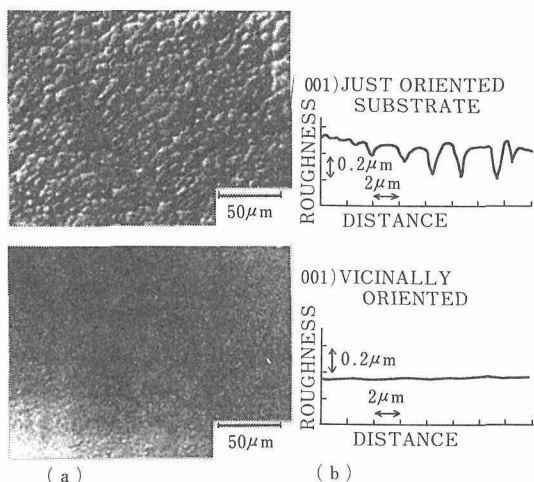


図22 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS$ 薄膜の表面形態
(a)光学顕微鏡写真 (b)荒さ計による測定結果

から 2° 傾いた面に堆積させた試料の方が平坦な表面の得られることがわかる。この現象は、傾いた面をもつ基板ではステップフロー成長が進行するため平坦な表面が得られることに起因していると考えられる。図 23 には、レーザ発振波長の温度依存性を示す。これは PbS のエネルギーギャップの温度依存性と一致しており、PbS 活性層における発光であることがわかる。以上の結果、(001) から 2° 傾いた基板上に成長させた $Pb_{0.935}Cd_{0.005}Sr_{0.06}S$ を閉じ込め層材料とすることにより、最高動作温度 240K をもつレーザを作製できることが明らかになった。

4. 2. 4 小括

従来 PbS レーザ用閉じ込め層材料としては、

$Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ が唯一 PbS と格子整合する材料として提案されていたが、本研究の結果、この材料よりエネルギーギャップ差および屈折率差がさらに大きくとれる格子整合型閉じ込め層材料として、 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS$ が有望であることが分かった。この材料を使い、さらに (001) から 2° 傾いた基板をもちいることにより従来の PbS/ $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ ダブルヘテロ接合レーザにおける最高動作温度 200K をうまわる 240K の温度でも動作するレーザを作製することに成功した。

4. 3 PbS/ $Pb_{1-y}Sr_yS$ 多重量子井戸型レーザに関する研究

4. 3. 1 はじめに

PbS をもちいて室温で波長 $2.55 \mu m$ で光るレーザを作製するためには、前述したように量子井戸構造を利用する必要がある。この量子井戸構造を PbS/ $Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y$ 系で作製しようとするとき、4. 1 でのべたように界面において S と Se の相互拡散が生じ、その結果量子井戸のフォトルミネッセンス波長が計算値からずれてしまう。IV 族元素である Pb だけを他の元素で置換した $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS$ は界面における構成元素の拡散という観点からも量子井戸型レーザ材料として有望であると考えられる。

本研究においては、PbS/ $Pb_{1-y}Sr_yS$ 多重量子井戸を作製し、そのフォトルミネッセンス特性を測定して、界面での拡散の効果を調べるとともに、この多重量子井戸により光・キャリア分離閉じ込め型レーザを実際に作製した。

4. 3. 2 実験方法

PbS 井戸層/Pb_{0.94}Sr_{0.06}S 障壁層の厚さがそれぞれ 12/12, 25/12 および 50/12 原子層からなる多重量子井戸層を 250°C に保持した N 型 PbS (001) 基板上に MBE により作製した。それぞれの多重量子井戸は 8 周期で構成した。この量子井戸の厚さは成長中の RHEED 強度振動を観察することにより制御した。

多重量子井戸型レーザは、厚さ 25 原子層の PbS 井戸層および厚さ 12 原子層の Pb_{0.94}Sr_{0.06}S 障壁層 8 周期からなる多重量子井戸層を活性層とし、この両側を厚さ 200nm の Pb_{0.94}Sr_{0.06}S ガイド層ではさみ、さらにこの両側を厚さ約 3 μm の Pb_{0.92}Sr_{0.08}S の閉じ込め層ではさみ構造にした。電気伝導型は、基板から活性層までは無添加の N 型、それより表面側は TI を添加して P 型にした。電極構成およびレーザ特性の測定方法は 4. 2. 2 に記述したものと同一にした。

4. 3. 3 結果および考察

各多重量子井戸構造および厚さ 100nm のバルク参照試料から観察されたフォトルミネッセンスのピーク波長を光子エネルギーに換算した値の測定温度依存性を図 24 に示す。図にはクローニッヒベニモデルに基づいて計算した値も実線で示してある。実測値と計算値は良い一致を示す。このことから PbS/Pb_{1-x}Cd_xS_{1-y}Se_y 量子井戸で問題となった界面における構成元素間の相互拡散が、この場合は生じていないと考えられる。またフォトルミネッセンスは 200K までしか観測されなかったが、この値を 300K まで外挿すると、室温で 2.55 μm (0.486eV) の波長で光るレーザを作製するためには、井戸層および障壁層の厚さをそれぞれ 25 および 12 原子層にする必要があることがわかる。

光・キャリア分離閉じ込め型レーザの発振波長の温度依存性を図 25 に示す。この波長はフォトルミネッセンス波長と一致する。またレーザ発振のしきい値電流密度の温度依存性を図 26 に示す。低温側ではしきい値電流密度の温度依存性は小さく、これは格子整合度の良くない界面の存在を反映している。このレーザの最高動作温度は 135K であった。

4. 3. 4 小 括

PbS を井戸層 Pb_{1-y}Sr_yS を障壁層とする多重量子井戸を作製し、そのフォトルミネッセンスを測定した。このフォトルミネッセンス波長はクローニッヒベニモデルから予測される値と良い一致を示し、界面における構成元素間の相互拡散の影響がこの場合は無視できることがわかった。

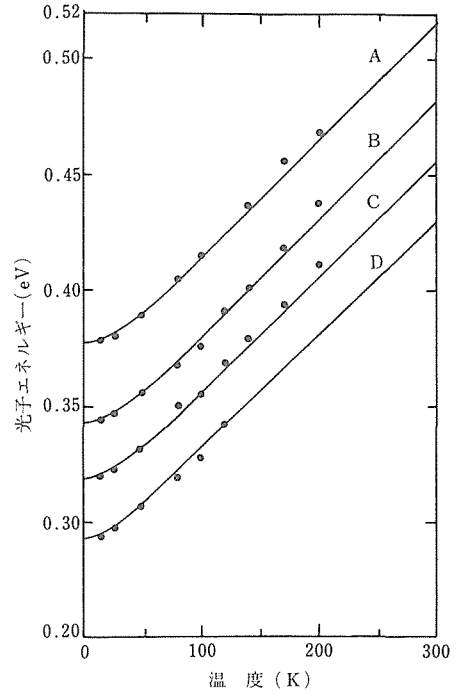


図24 PbS/Pb_{0.94}Sr_{0.06}S 多重量子井戸構造のフォトルミネッセンスピークエネルギーの温度依存性。PbS/Pb_{0.94}Sr_{0.06}S の厚さは (A) 12/12、(B) 25/12、(C) 50/12 原子層であり (D) は厚さ 1.0 μm の PbS バルクからのフォトルミネッセンスである。実線は理論値で示す

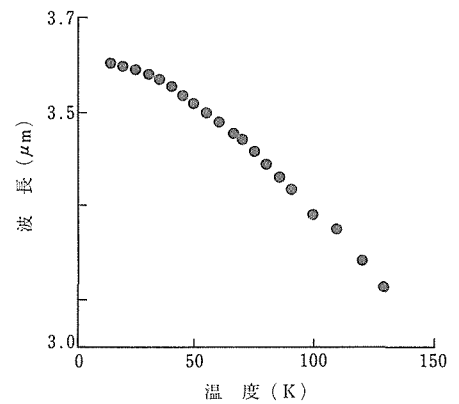


図25 光・キャリア分離閉じ込め型 Pb_{1-y}Sr_yS/PbS 多重量子井戸レーザの発振波長の温度依存性

この多重量子井戸を活性層とし、Pb_{1-y}Sr_yS をガイド層および閉じ込め層とする PbS 系では初めての量子井戸型レーザを作製した。このレーザの最高動作温度は 135K であったが、PbS と格子整合度のさらに良い Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS を障壁層、ガイド層および閉じ込め

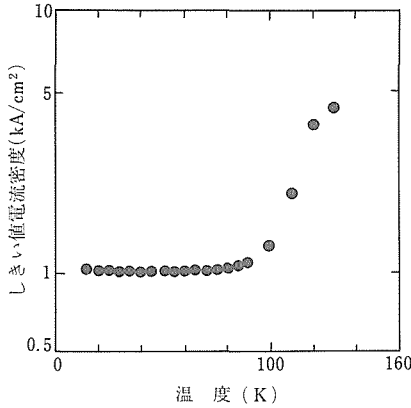


図26 光・キャリア分離閉じ込め型 $Pb_{1-x}Sr_xS/PbS$ 多重量子井戸レーザーのしきい値電流密度の温度依存性

層とすることによりさらに高温での動作が可能になると考えられる。

5 結 言

本研究においては、III-VおよびIV-VI族化合物半導体を対象として、中赤外光領域においてレーザー発振する可能性のある材料を探索し、これらの材料の薄膜作製法を確立し、ダブルヘテロあるいは量子井戸構造を作製して、この波長領域におけるレーザーの動作温度の高温化を図ることを目的とした。

その結果、III-V族化合物半導体においては、 $In_{1-x}Ga_xSb/In_{1-y}Al_ySb$ レーザを作製するために、InSb 基板と閉じ込め層の間に $In_{1-y}Al_ySb$ の組成勾配層を挿入すれば平坦な界面をもつヘテロ接合が形成可能であることがわかった。また、Ga 分子線は光の共鳴吸収を利用した2光子励起によりイオン化されることが明らかになり、薄膜成長時の基板温度を低温化し、良質の薄膜を成長させるための指針が得られた。さらに、IV-VI族化合物半導体においては、新しい材料である $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS$ がレーザー材料として有望であることがわかった。MBEによりこの薄膜の厚さを単原子の精度で制御する技術を確立するとともに、 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS$ ダブルヘテロ接合および多重量子井戸型レーザーを作製した。 $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS$ ダブルヘテロ接合をもちいて、この波長帯では最も動作温度の高い240Kでも発振するレーザーを作製することに成功した。

また、本研究を遂行する過程において、気相法により作製したCdTe単結晶基板上に、まずIn分子線を照射すると大きさのよくそろったIn微小液滴ができ、

その後Sb分子線を照射するとInSbエピタキシャル微結晶が成長することが明らかになった。この方法は、今後量子井戸構造よりさらにレーザーの動作温度を上昇させることが可能と考えられている量子井戸箱レーザーを作製するための有効な方法になると期待される。

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) PbS の MBE 成長時における RHEED 振動の観察, 小口信行, 清沢昭雄, 高橋聡, 橋本伸哉, 応用物理学会, 1987. 3.
- 2) RHEED 強度振動を利用した PbS 量子井戸の作製, 橋本伸哉, 小口信行, 秋葉重幸, 応用物理学会, 1987. 10.
- 3) エキシマおよび色素レーザーによる MBE 装置中での光励起 Ga イオンの生成, 清沢昭雄, 小口信行, 応用物理学会, 1987. 10.
- 4) CdZnTe 単結晶の育成とその評価, 高橋聡, 小口信行, 応用物理学会, 1987. 10.
- 5) PbS/PbCdSse 単一量子井戸構造の MBE による作製とフォトルミネッセンス特性, 橋本伸哉, 小口信行, 高橋聡, 秋葉重幸, MBE 国際会議, 1988. 9.
- 6) MBE による PbS/PbCdSrS3um 帯レーザーの作製とその特性, 小口信行, 橋本伸哉, 清沢昭雄, 高橋聡, 応用物理学会, 1989. 4.
- 7) Mg 添加 GaAs-MBE へのレーザー照射効果, 清沢昭雄, 小口信行, 応用物理学会, 1989. 4.
- 8) InSb 基板上への組成勾配層を含む InAlSb のエピタキシャル成長, 橋本伸哉, 小口信行, 応用物理学会, 1989. 4.
- 9) InSb 基板上への組成勾配層を含む InAlSb のエピタキシャル成長, 橋本伸哉, 小口信行, 結晶成長国際会議, 1989. 8.
- 10) MBE による PbS/PbCdSrS 多重量子井戸型レーザーの作製, 小口信行, 高橋聡, 応用物理学会, 1989. 9.
- 11) MBE による PbS/PbCdSrS 多重量子井戸構造の作製, 知京豊裕, 橋本伸哉, 高橋聡, 小口信行, 藤原純, 吉原一紘, 応用物理学会, 1989. 9.
- 12) InSb 基板上への組成勾配層を含む AllnSb/GalnSb 構造のエピタキシャル成長, 橋本伸哉, 小口信行, 応用物理学会, 1989. 9.
- 13) レーザ照射による GaAs 低温 MBE 成長, 清沢昭雄, 小口信行, 応用物理学会, 1989. 9.

(誌 上)

- 1) Solid Solubility Range and Lattice Parameter of Semiconducting PbCdSse for Mid-Infra-Red Lasers, Kiyosawa, T., Takahashi, S. and Koguchi, N. Phys. Stat. Sol., **111**(1989), K21.
- 2) Molecular Beam Epitaxial Growth and Photoluminescence of Pbs/PbCdSse Single Quantum Wells, Hashimoto, S., Koguchi, N., Takahashi, S. and Akiba, S. J. Crystal Growth, **95**(1989), 599.
- 3) 中赤外光半導体レーザー, 小口信行, 材料科学, **26**(1989), 109.
- 4) PbS/PbSrS Multi-Quantum Well Laser Emitting in the Mid-Infrared Wavelength Region, Takahashi, S., Koguchi, N., Chikyow, T., Kiyosawa, T., Fujiwara, J. and Yoshihara, K., Electron. Lett., **26**(1990), 1716.
- 5) Double-heterostructure $Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS/PbS/Pb_{1-x-y}Cd_xSr_yS$ Lasers Grown by Molecular Beam Epitaxy, Koguchi, N. and Takahashi, S., Appl. Phys. Lett., **58**(1991), 799.

- 6) Partial Phase Diagram of New Quarternary Semiconductor
 $Pb_{1-x}Mn_xS_{1-y}Se_y$ for Mid-IR Lasers. Kiyosawa, T., Takahashi, S. and Koguchi, N., J. Mater. Sci., **27**(1992)5303.

特 許

固溶半導体レーザー用材料, 高橋聡, 橋本伸哉, 清沢昭雄, 小口信行, 1989. 3. 出願

核燃料再処理装置溶接部の耐食性に関する研究

原子力研究

組織制御研究部

中村治方, 入江宏定, 渡辺健彦^{*1}, 顚娃一夫

塚本 進, 村松由樹, 黒田聖治

環境性能研究部

藤井哲夫^{*2}, 馬場晴雄

昭和 61 年度～平成 2 年度

要 約

核燃料再処理プロセスにおいては、高温の硝酸処理を行うため、溶出した核分裂生成物からのイオンによる腐食電位上昇と相まって、オーステナイトステンレス鋼製装置の粒界腐食を生ずる。母材に対して溶接部は結晶粒が粗大化しており、その影響は深刻である。

本研究は、そのような溶接部の耐食性の一層の向上をはかるため、溶接部の性状と耐食性の関係を解明し、耐食性の点から溶接部に求められる特性値を明らかにするとともに、バルブメタルについての耐食性評価法について検討を行った。

オーステナイトステンレス鋼のティグ溶接部の結晶粒微細化をはかるため、特殊なパルスティグ溶接法を開発し、母材並みに結晶粒がこまかい溶接部がえられた。また、通常のティグ溶接溶融池に磁気攪拌を与えて溶接金属結晶粒微細化をはかったが、その効果は特殊なパルスティグ溶接法には及ばなかった。

このような方法で結晶粒が微細化したオーステナイトステンレス鋼ティグ溶接部の耐粒界腐食性は従来からのティグ溶接部のそれよりも格段にすぐれていることが確められた。さらに溶接金属化学組成や移動粒界と耐食性の関係も明らかにした。

オーステナイトステンレス鋼の電子ビーム溶接部の耐食性は極めてすぐれており、実用上、問題がないものと判断された。

このような溶接部の耐食性をより改善するため、ティグ溶接部接液表面のレーザーによる表面改質処理を検討した。CO₂ レーザを用いた表面溶融凝固では結晶粒微細化は困難であったが、急冷凝固による結晶粒界偏析抑制効果により粒界耐食性は向上した。ただ、316N6 ステンレス鋼では凝固割れを伴い、その割れ防止の課題が残された。

CO₂ レーザによる表面層合金化よりもクラディングの方が耐食性向上に有効と考えられ、Ti 及び Ta のクラディングを試み、その溶融・凝固に関する基礎的知見を得ることができた。

一方、Ti, Zr 等のバルブメタルは、酸化性イオンを含む硝酸溶液環境下において、良好な耐食性を示すが、その耐食性評価を交流インピーダンス法を用いて検討した。その結果、酸化性イオンが共存する場合には、容量性半円が極端に大きくなり、完全に不働態化したことを示すに留まったが、沸騰硝酸単味であれば、交流インピーダンス法により求めた分極抵抗値と重量減から求めた腐食速度の間には妥当な相関が認められた。

また、バルブメタルとオーステナイトステンレス鋼を組合せた場合のガルバニック電流の測定結果から、その値が小さく、Ti の場合を除きガルバニック腐食の影響は認められなかった。

*1 現在：新潟大学工学部

*2 退官

1 緒 言

核燃料再処理装置の中でも、溶解槽、酸回収蒸発缶等は極めて強い腐食環境下で使用されるため、それらの構造材料については、オーステナイトステンレス鋼のほかに、チタン、ジルコニウム等のいわゆる、バルブメタルの使用も検討されている。オーステナイトステンレス鋼については、特にその溶接部が腐食されやすいことが知られており、耐食安全性向上のため、溶接部についての対策が強く望まれている。

使用済みの核燃料は高温の硝酸溶液中で溶解処理されるが、その際、溶出する核分裂生成物からのイオンが溶液の腐食電位を高め、ステンレス鋼に対して過不働態域の粒界腐食をひきおこす。母材に対して溶接部は結晶粒が粗大化しており、そのため粒界浸食が深く進行して漏洩その他の不具合を生じやすい。

本研究は、そのような溶接部の耐食性の一層の向上をはかるため、溶接部の性状と耐食性の関係を解明し、耐食性の点から溶接部に求められる特性値を明らかにするとともに、バルブメタルについての耐食性評価法の検討を行うものである。

ステンレス鋼溶接部の耐食性を向上させるために、(1)溶接部の結晶粒を母材並みに微細化する、(2)溶接部の結晶粒界偏析を軽減する、(3)溶接部の接液表面改質を行い、耐食性の向上をはかることが考えられる。本研究はこのような考えにそって進めた。

2 ティグ溶接部の結晶粒微細化

核燃料再処理装置の溶接部は高品質であることが要求されるため、専らティグ溶接法や電子ビーム溶接法が用いられる。特に、ティグ溶接法では、アークによる加熱・溶融・凝固のために、一般的に溶接部の結晶粒が粗大化する。本研究ではパルス電流（脈動電流）を利用する方法と磁気攪拌を利用する方法により結晶粒微細化の可能性を検討した。

2.1 パルスティグ溶接による方法

2.1.1 パルス条件と溶接ビード形成

パルスティグ溶接においては、平均電流や溶接速度などのパラメータを一定にしても、ベース電流値 (I_b) やベース電流時間 (t_b) とピーク電流に時間 (t_p) の比, t_b/t_p , パルス周波数 (f) が変化すると、ビード形成状態が大きく変化する。今回の目的は、十分な溶込みを得てかつ結晶粒の微細化をはかることにあるため、平均電流値を極端に小さくしてかつピーク電流値の極めて大きな溶接条件での溶接の可能性を

討した。

供試材として、板厚 4mm の SUS310S 鋼板を用いて、トランジスタ制御直流電源によるパルスティグ溶接を行った。パルス条件として、短形波で平均電流値 (I_{av}) 50A, $t_b/t_p=9$ とし、 I_b と f が変化した時のビード形成状態を図 1 に示した。 $f=25\sim 30\text{Hz}$ を中心に、ハンピングビード形成領域があり、さらに低周波数側にトンネルビード形成領域が存在した。これらの領域ができることは大きなピーク電流 (350~400A) を極めて短時間通電することに起因している。ハンピング現象は、パルス周波数が溶融池の共振周波数があるいはそれに近い値になると、激しい揺動が起こって発生すると考えられ、この領域は避ける必要がある。一方、トンネルビード形成領域は、例えば裏波溶接などの用途には利用できると判断される。

$I_{av}=50\text{A}$, $I_b=10\text{A}$, $f=2.5\text{Hz}$ の条件下で、 t_b/t_p を変化した時のビード幅と溶込み深さを図 2 に示した。 t_b/t_p の値が大きくなると、ビード幅と溶込み深

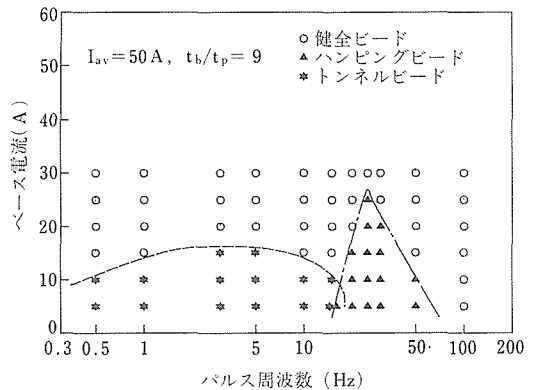


図 1 ビード形成におよぼすパルス周波数 (f) とベース電流 (I_b) の影響

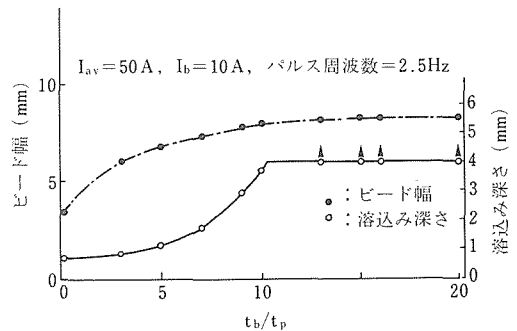


図 2 ビードパラメータと t_b/t_p の関係

さはともに増加し、その値が11より大きくなると、溶込みは4mmの板厚以上となり、溶け落ちを生ずる。

2. 1. 2 パルスティグ溶接部の平均結晶粒径

溶接部の結晶粒径の測定を溶接ビード中央の縦断面とボンド近傍の熱影響部断面について行った。測定した平均結晶粒径をパルス周波数に対して図示すると、 $t_b/t_p=9$ の場合、図3の様になる。熱影響部の粒径は $f=20$ 位まではほとんど変化しないが、その後、急激に粗粒化した。溶接金属の粒径は $f=2.5$ で最小となり、 f の増大とともに粗大化するが、ハンピングビードが生ずる周波数近傍で小さくなっている。

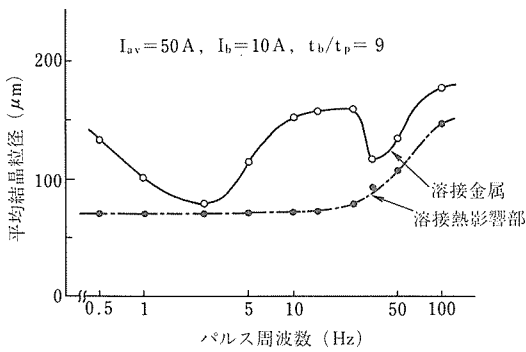


図3 溶接部平均結晶粒径とパルス周波数の関係

以上の結果から、 $I_a=50A$ 、溶接速度 $6cm/min$ で溶接を行った際に、溶接金属及び熱影響部の結晶粒が微細化する条件は、 $f=2.5Hz$ 、 $t_b/t_p=9\sim 10$ 、 $I_b < 10A$ であることが判明した。なお、アークの発生・維持の容易さから、ベース電流の最低値は $10A$ が妥当と思われる。また、母材の結晶粒径は約 $70\mu m$ であり、溶接部において $70\sim 80\mu m$ という母材並みの微細化がはかれたことは極めて注目すべき結果である。

今回のパルスティグ溶接により溶接部結晶粒の微細化がはかれた原因は次の様に理解される。まず、熱影響部に関しては、平均溶接入熱が極めて小さいために粗粒化がほとんど生じないものと考えられる。つぎに溶接金属中に通常発生する柱状晶が粒状晶に変わるの、2つの原因が考えられる。第1に、今回のパルスティグ溶接では、溶湯の攪拌や流動が特に激しいことから、樹枝状晶の枝の溶離説によって粒状晶が形成される可能性は極めて高い。第2に、組成的過冷による粒状晶核生成の可能性が以下に示すように認められる。すなわち、組成的過冷度を決める要因は凝固界面における温度勾配 (G) と結晶成長速度 (R) であり、 G/\sqrt{R} の値が凝固組織形態を決めるひとつの目安とされている。

二次元熱伝導解析によりこの値を計算した結果、 $t_b/t_p=9$ の場合には表1に示すようになる。これによると、パルス周波数が $2.5Hz$ 以上で G/\sqrt{R} が急激に小さくなっている。 G/\sqrt{R} が小さくなるほど、組成的過冷は大きくなり、凝固形態は柱状晶から粒状晶へと変化しやすくなる。凝固組織形態の周波数依存性は図3からも判るが、それを模式的に示したのが図4である。周波数 $0.5Hz$ や $1Hz$ の場合は、 G/\sqrt{R} が大きいために、(a)に示す様に溶融線から成長した柱状晶が次のパルスによる溶融までに成長しきってしまい、細粒化は達成されない。次に、 $2.5Hz$ 近傍のパルス周波数では G/\sqrt{R} は小さくなるために、(b)に示すように、溶融線から成長した柱状晶は容易に粒状晶に変化し、粒状晶の成長途上で次のパルスによる溶融が起り、結果的に図にみられるように大部分が粒状晶で占められ

表1 表1 パルス周波数による G/\sqrt{R} の変化

パルス周波数 (Hz)	1.0	0.5	2.5	5.0	7.14	10.0
$G/\sqrt{R} (^{\circ}K \cdot min^{1/2} \cdot cm^{-3/2})$	15719	7229	744	36	19	8

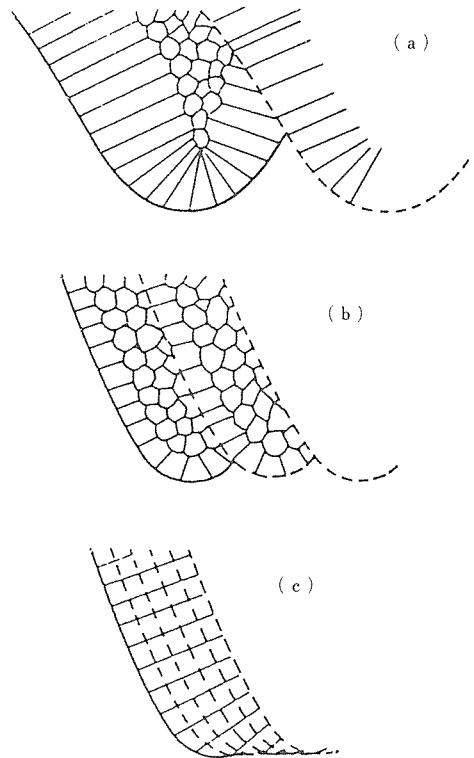


図4 パルス周波数が $0.5Hz$ (a)、 $2.5Hz$ (b) および $10Hz$ (c) 時の凝固形態説明の模式図

るようになる。パルス周波数がさらに大きくなると、 G/\sqrt{R} はより小さくなり粒状晶化する傾向は増すが、一方ではパルス間隔が短くなるために、凝固距離も短くなり、かつパルスによる再溶融後のエピタキシ成長によって、(c)に示すような順次つながった形となり、結果的に柱状晶が大勢を占めることになると考えられる。図3に示した実験結果は以上の考え方を支持するものである。

2.2 磁気攪拌による方法

2.2.1 ビード形状におよぼす電磁攪拌の影響

前節に述べたと同一のSUS310S鋼板(板厚4mm)を用いて、通常の通常のティグ溶接を行い、その際、図5に示すような要領で裏面に励磁コイルを置き、交番磁場を与えてローレンツ力による溶融池の周期的反転攪拌を行った。

平均のビード幅及び溶込み深さにおよぼす磁場周波数と磁場強さの影響を調べた結果、ビード幅は磁場周波数が小さいほど、大きくなり、溶込み深さは2Hz近傍で最小となった。磁場深さの増大は溶湯の攪拌による二次溶融効果が強く現われ、その結果としてビード幅および溶込み深さは増加傾向を示した。

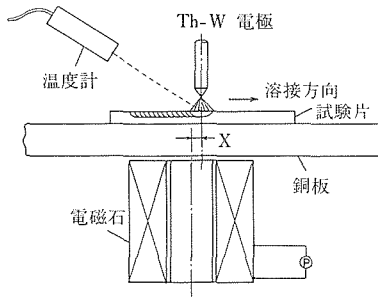


図5 電磁攪拌併用のティグ溶接要領

2.2.2 電磁攪拌時の溶接金属平均結晶粒径

電磁攪拌条件と溶接金属結晶粒径との関係について検討した結果、磁場周波数0.5~1Hzとし、磁場強さが0.04T以上で顕著な微細化効果が認められた。いま、磁場強さ0.05T、磁場周波数0.5Hzとして、溶接電極の磁場中心からの溶接線方向距離(溶接進行方向を+とする。図5参照)Xを変化した場合、溶接金属の結晶粒径は図6に示すようになり、溶接電極が磁場中心より1~2cm溶接進行方向に位置する時に最も細粒化し、約120 μ mとなることがわかる。

磁気攪拌による細粒化の機構としては、溶湯の反転流による一次デンドライトアームの溶融分断によって

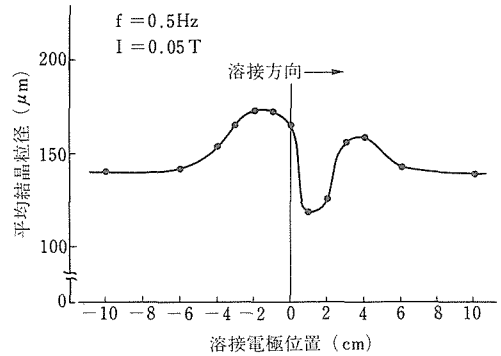


図6 溶接金属平均粒径と電磁攪拌の溶接線方向位置の関係

一次デンドライトの成長が阻止され、一次デンドライトアームの溶融片の存在及び強制流に起因する凝固界面前方部での組成的過冷の増大による粒状・細粒化機構が重畳されて、細粒化が達成されたものと思われる。

3 ティグ溶接部の粒界腐食特性

前項までに述べたステンレス鋼溶接部の結晶粒微細化法の中、パルスティグ溶接による方法では熱影響部及び溶接金属の両者にわたって結晶粒が微細化するが、磁気攪拌による方法では原理的に溶接金属のみしか細粒化できないし、またその程度もパルスティグ溶接による方法と較べると小さい。

再処理装置では接液面での耐食性を確保することが必要のため、溶解槽内面のように裏波溶接で仕上げた後に、その耐食性を保証する必要があるところには、今回のパルスティグ溶接による裏波溶接が適していると判断される。そのため、ティグ溶接部の耐食性評価もパルスティグ溶接を中心に行った。

わが国の核燃料施設の技術基準に規定されている、R-SUS310Nb母材(0.01C-25.3Cr-20.2Ni-0.25Nb)板厚4mmとRY-310ULC各種溶加材(0.002/0.007C-2.0/7.4Mn-25Cr-20Ni)線径1.2mmを用いて、従来のティグ溶接と今回開発したパルスティグ溶接部の両者による溶接部の耐食性を比較した。

腐食試験は、再処理腐食環境を再現するように、六価クロムイオンを含む沸騰硝酸溶液(4N HNO₃+10gr Cr⁺⁶/l)を用いて、過不動態域での粒界腐食特性を評価した。腐食液は48h毎に更新して、144hまで腐食試験を行い、試験後の断面顕微鏡検査により最大粒界侵食深さを求めた。

試験結果を図7に示した。これによると、溶加材の組成が変わってもパルスティグ溶接部の耐粒界腐食性

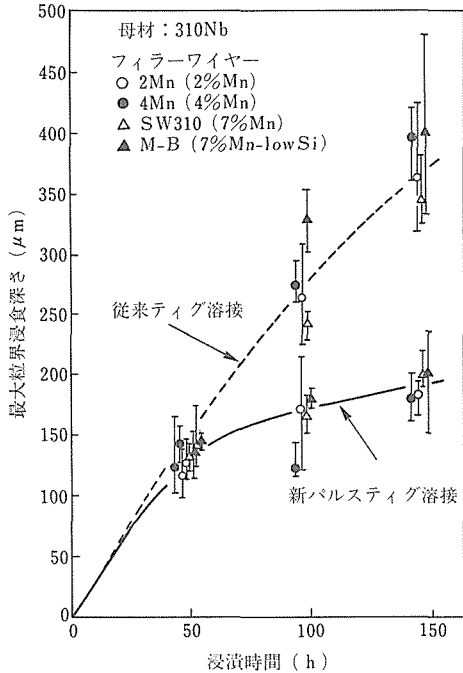


図7 ティグ溶接法の相違による溶接部粒界耐食性の向上効果

は従来のティグ溶接部のそれよりも格段にすぐれており、ほぼ耐食性が倍増している。これは主としてパルスティグ溶接部の結晶粒微細化による効果と理解されるが、母材と比較すると、平均結晶粒径が若干大きい程度であるに拘らず、最大粒界浸食深さはかなり大きい。これは圧延・熱処理された母材と溶融・凝固のままの溶接金属で、粒界偏析状況が異なるためと推察される。

溶接金属化学組成と耐食性の関係を明らかにするために、極低炭素の25Cr-20Niステンレス鋼組成のSi, Mn, S, P, Ce及びTa量を変化させた試作鋼板(2mm厚、溶体化処理材)上に、ティグ溶接法によりビードオンプレート溶接して腐食試験を行った。

過不動態下の耐食性におよぼすSiの影響については、母材について Armijo の研究¹⁾がある。本研究においてもSi量を0.005~3.33%の間で変化させその影響を調べた結果、図8を得た。粒界浸食深さは0.44~0.80%Si量で大きくなっており、溶接金属部及び母材部共、その変化傾向は Armijo の結果と一致していた。しかし本研究ではSi量が2%以上になっても粒界浸食深さはかなり大きく、この点は Armijo 等の結果と異なっている。

Mnの影響については、約0.9%以上で溶接金属及び母材の粒界耐食性が改善されたが、添加量がさらに

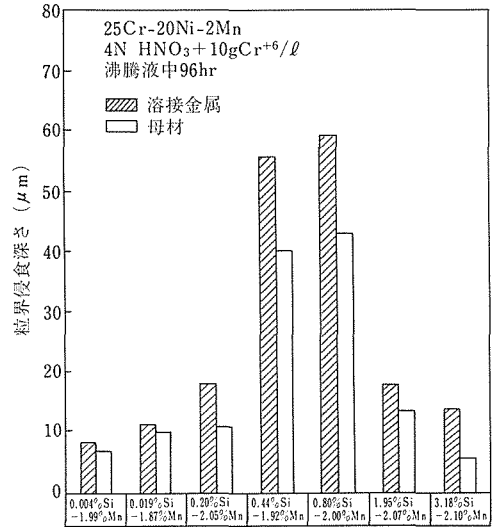


図8 25Cr-20Ni系ステンレス鋼溶接部の粒界耐食性におよぼすSiの影響

多くなってもその効果はほとんど変らなかった。

S量の増加は溶接金属の粒界浸食深さを極端に増大したが、これは凝固粒界に偏析したSが粒界の耐食性を非常に劣化させることを示唆している。Ceを0.026%添加することにより高S含有溶接金属(0.047%S)の場合でもその粒界耐食性はかなり改善される。これは、Ce硫化物が凝固途上で形成することにより、粒界に偏析する凝固S量が低減するためと理解される。

P量の増加も溶接金属の粒界耐食性を著しく劣化させるが、Pの凝固粒界偏析を低減させるに適当な添加元素がないため、原材料のP量コントロールを十分に行う必要がある。

Taの添加は粒界耐食性にほとんど影響しないことがわかった。

溶接金属の組織観察を詳細に行った結果、粒界浸食は凝固粒界と一致しているオーステナイト粒界に沿って進行し、オーステナイト粒界が凝固後の粒界移動により凝固粒界から離脱したところでは、粒界腐食の進行が止まっている様子が認められた。これはS, PやSi等が偏析した凝固粒界から離脱移動したオーステナイト粒界はこれらの元素偏析が少なく、粒界耐食性が高いことを示唆している。従って、溶接金属のオーステナイト粒界を積極的に移動させる(再結晶させる)ことにより粒界耐食性の向上が期待できる。この点を確かめるため、溶接金属に曲げ塑性ひずみを与え、1375K及び1573Kに4分間加熱保持した後に腐食試

験を行った。比較のため、ひずみを付与しないで同一熱処理を行った溶接金属の腐食試験結果も併せて図9に示した。ひずみ付加後、1375K加熱を行うと、溶接金属の粒界侵食深さは溶接のままの場合に比して約1/3になり、期待した通りの効果が認められた。1573Kに加熱した場合には、ひずみの有無に関わらず、その粒界侵食深さは溶接のままに比べて浅くなっており、母材と同程度であった。

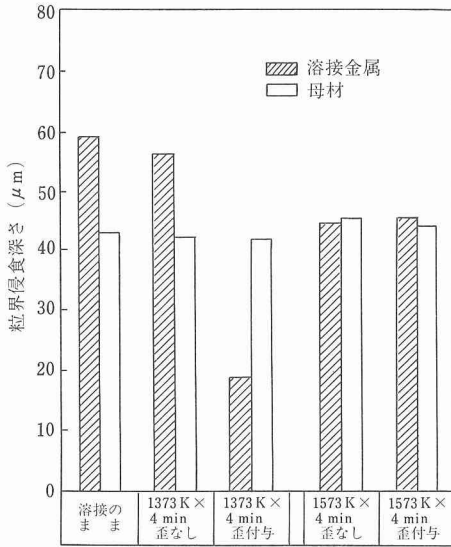


図9 25Cr-20Ni系ステンレス鋼溶接部の粒界耐食性におよぼす粒界移動の影響

4 電子ビーム溶接部の耐食性

オーステナイトステンレス鋼の電子ビーム溶接性は鋼種により相違し、最も一般的なSUS304鋼にくらべ、310Nb鋼は溶け落ちを生じやすく、適正溶接条件範囲が狭い。板厚4mmの場合、溶け落ち防止のため、溶接速度を150cm/min以上に保つことが必要であるが、ビーム焦点位置が母材表面より上方もしくは下方のいずれの位置にあっても滑らかなビード形成がえられた。

電子ビーム溶接部では溶接熱影響部の粗粒化はほとんど生ぜず、溶接金属柱状晶断面径も母材の粒径とほぼ等しく、ディスク溶接の場合に比較して極めて小さい。

R-SUS310Nb鋼板の電子ビーム溶接部について、ティグ溶接部と同様な腐食試験を行った結果、溶接金属に粒界侵食の状況は認められたが、通常のティグ溶

接の場合ほど、深い侵食は生じなかった。腐食減量からみると、溶接部は母材と同程度か、むしろ母材より少ない傾向であった。

電子ビーム溶接金属中央部では、両側から伸びてきた柱状晶が衝突して粒界が一線上に並び、この粒界が母材表面に垂直であるため、この部分が選択的に脱粒する可能性が危惧される。この点を確認するために、長時間の腐食試験を実施したが、写真1に示すように、溶接金属中央部の直線状の粒界では選択的に腐食が進行しないことが判明した。

以上の結果から、本研究で使用したR-SUS310Nb鋼では、電子ビーム溶接部の過不働態での耐食性は極めてすぐれており、実用上、問題がないものと判断された。

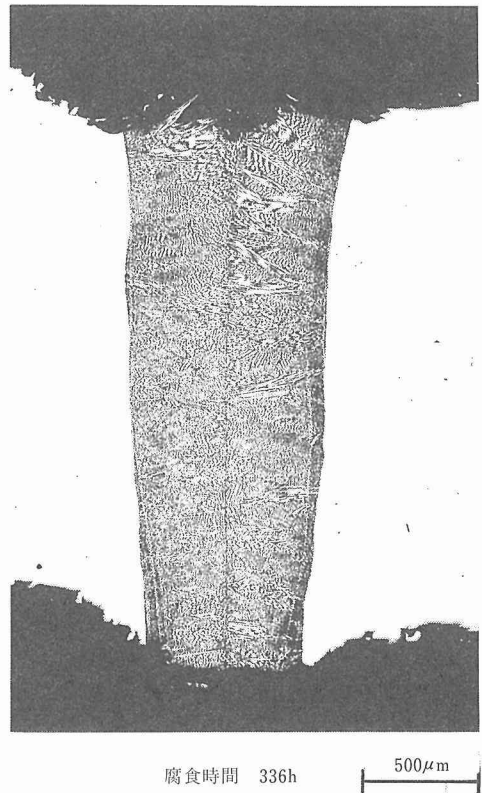


写真1 310Nb鋼電子ビーム溶接金属の腐食状況

5 レーザによる表面改質

TIG溶接部の耐食性の改善を集中熱源特性の優れたレーザーによる表面改質を用いて検討した。すでに上記のアーク溶接に関する研究において明らかなように、

TIG 溶接の耐食性の劣化は結晶粒の粗大化と粒界への不純物元素などの析出によるものと考えられる。そこで改善方法として次の項目について検討を行った。

- (1) 急凝固現象による結晶粒の微細化
- (2) 急凝固による不純物元素等の粒界析出抑制
- (3) 表面層合金化
- (4) 耐食性クラッド層の形成

5.1 使用レーザー装置と溶融特性

本研究では 5kWCO₂ レーザを使用した。図 10 に示すように、特に断らない限りレーザーと同軸上にシールドガスを流し、レーザー照射を行った。レーザーは広い表面積を均質深さで溶融処理するため、可能な限りの大きいビーム径を採用し、モードは均質エネルギー密度分布型のマルチモードを主として使用した。マルチモードビームにより溶込み深さの一定した溶融形態が達成できるが、レーザー特有のキーホールと平坦溶融間に不連続な溶融形態（遷移状態）が発生し、溶込み深さは 0.2, 3mm 以下の均質深さか 2, 3mm 以上のキーホールしか得られず、この中間での溶融深さは達成できなかった。この中間の溶込み深さは低パワーでのキーホール溶融を行いビームオシレーションにより達成できるが、対象としたステンレス鋼では頻繁に割れが発生する。このため実験では図 10 に示すように溶込み深さ 0.3mm 以下の直線マルチラン溶融により TIG 溶接部全面を処理した。

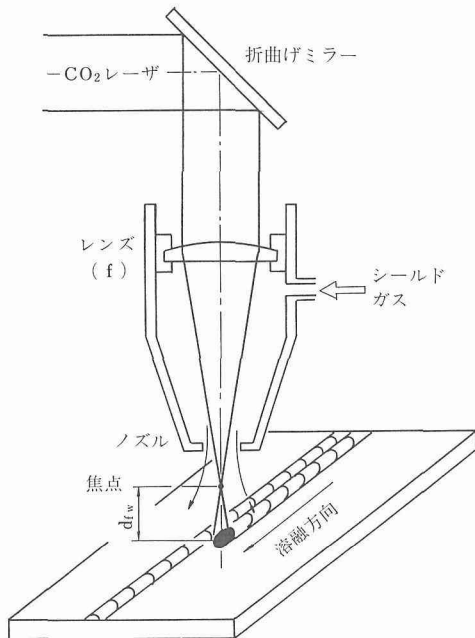
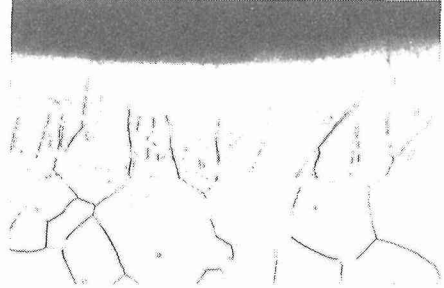


図 10 レーザ照射法

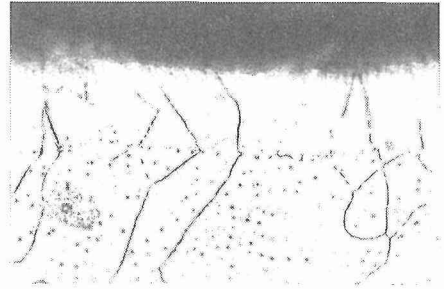
5.2 結晶粒の微細化

最初に連続またはパルスレーザー照射により溶融状態からの急凝固により結晶粒が微細化できるかどうかについて検討した。結果としては写真 2 に示すように凝固組織は微細化するが結晶粒界は TIG、母材とも素地の粒界がそのまま成長しており微細化は単純な溶融プロセスでは困難であった。

母材レーザー処理



TIG溶接部レーザー処理



100μm

写真 2 レーザ溶融処理部の結晶粒

5.3 粒界偏析の抑制

TIG 溶接部の凝固過程においては最終凝固部分に P, S 等の不純物や合金元素の偏析が発生する。対象としたステンレス鋼における粒界の直接観察は困難であるが、これらの析出のために粒界腐食が加速されている可能性が十分予想される。そこでレーザーによる集中熱源特性を利用した場合の急凝固固層の形成により、不純物等が粒界に析出することなく固溶したいわゆる均質化層の形成が期待できる。この観点からレーザーによる高速表面溶融処理を行った。本実験の場合、溶融速度 10m/min において、凝固 dendrait 組織のアーム間隔測定結果から $10^5 \sim 10^6$ K/S が達成され、TIG 溶接部の 10^2 K/S に比べ著しく大きくこの均質化効果が十分期待できる。そこでレーザーのマルチラン溶融により TIG 溶接部全面を溶融凝固処理を行い、その腐食

特性を観察した。腐食結果を図 11 に示す。腐食条件は TIG 溶接部のそれと同じである。図は 96 時間浸漬後の断面での粒界腐食深さの度数分布（正規化）を示したものである。図から明らかなようにレーザー処理を施した腐食深さ分布は TIG 溶接部のそれに比べ著しく浅い方に移行している。その平均深さを見ると前者は後者のほぼ 1/2 となっている。しかし腐食の深いものも若干観察されたが、これはレーザー処理部に割れが発生していたためと考えられる。使用した完全オーステナイトステンレス鋼は高温割れ感受性が高く、このような割れの危険性は十分である。そこで溶接後の熱処理などさまざまな検討を行ったが、 δ フェライト相が形成された場合を除き割れを防止することはできなかった。このため割れは急冷凝固過程における非常に大きいひずみ速度による高温割れと考えられる。

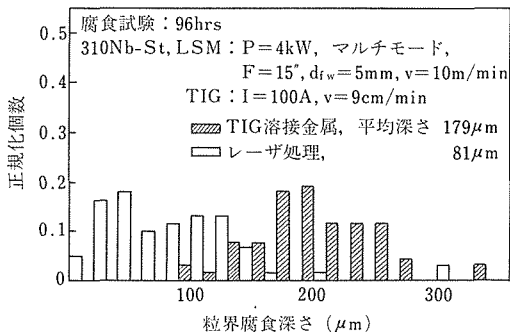


図 11 腐食試験結果

このようにレーザーによる高速溶融凝固処理により粒界腐食は著しく改善されることが明確になった。しかし高速処理は割れ発生を伴うため、上述のような耐食性の改善を多少犠牲にしても深い溶融凝固処理によりひずみ速度を低減し、レーザー処理することが好ましい。しかし 5.1 項に述べたようにレーザー溶融の遷移現象のため、直ちに中間での溶込み深さを確保することが困難であり、遷移現象の少ない大出力 YAG の利用や遷移現象を抑制する研究が必要である。

5.4 表面層合金化

レーザーは母材への熱影響を最小限にして表面層に合金元素を添加することが可能である。そこで合金化処理を検討した。炭素鋼に Ni を添加した実験では比較的容易にマクロ的に均質に合金元素を添加できる合金化処理が可能である。そこでアーク溶接での合金元素の影響に関する研究結果に基づき、3.2wt% Si 添加について検討した。しかし 3.2Si 材にの溶融実験の結果

本材料では結晶粒界のほぼ 1/2 に割れが発生した。このような処理材に腐食試験を施した結果、当然レーザー処理層は最初に脱粒し最悪の結果となった。したがって合金化での課題は添加元素の検討が不可欠である。

5.5 クラディング

レーザークラディングは構造物内部へのレーザー照射が容易なため、再処理装置の内面処理には適している。この観点から、レーザークラディングの可能性について検討した。クラディングは添加材料の表面への肉盛りであるため希望する合金組成の表面層が得やすい特徴がある。目的とするステンレス鋼の耐食性を改善するためにはステンレス鋼とほぼ腐食電位が同じものが望ましい。この観点からクラッド材料として Ta または Zr を選択した。両金属は高温酸化性が顕著であり、特に Zr 粉末は爆発性があるため Ta のクラッドを試みた。耐酸化の観点から非常に高純度の希ガス雰囲気での作業が望ましいが、実施工程を考慮すると雰囲気チャンバーを設置することは困難と思われ、シールド方法について検討した。図 10 に示すようなシールド方法では空気の巻き込みが顕著で Ta は燃焼する。そこで特殊なシールドボックスを考案しノズル先端に取り付けた。

クラッド材の添加法の検討の結果、粉末状の供給が最も均質で良好であった。実験ではあらかじめ Ta 粉末を所定の厚さで母材表面に塗布しこれにレーザーを照射した。Ta 表面層の形成では母材との材料特性が極端に異なるためさまざまな障害が予想される。特に Ta-Fe, Ni, Cr 間には多くの中間化合物の形成の可能性があり、初層に Ta-ステンレス鋼を十分混合させた層とを形成し、2, 3 層で純 Ta 層に近づけようとすると初層に割れを形成した。そこで初層からできるだけ母材による希釈を抑制する必要がある。このために連続照射パワーを変化させたときの母材の溶融深さを図 12 に示す。図では参考のため Ti をクラッドしたときの結果も示すが、Ti では比較的母材溶融量が少なく、適当なパワーで母材溶融を調整することが可能であるのに対し、Ta では非常に不安定な微小溶融が得られた後、わずかのパワー上昇で急激に母材が溶融し、かつ深さも Ti 時に比べ著しく増大する。この原因としては Ta 粉末が黒色粉末でレーザー光を吸収し易いことのほかに、残留（混入）酸素との酸化発熱反応と母材との発熱反応などが考えられる。このように連続照射では母材のクラッド層への混入が大きく好ましくない。そこでパルス照射を試みた。照射条件は図 13 に示すように、パルス照射時は材料を静止させ、

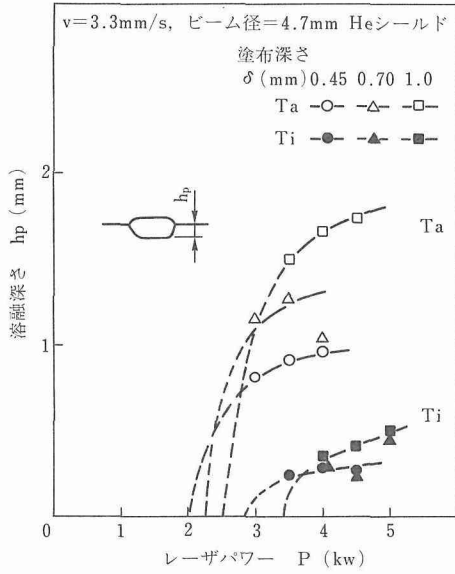


図 12 パウダー供給及びレーザー照射条件と溶融形状

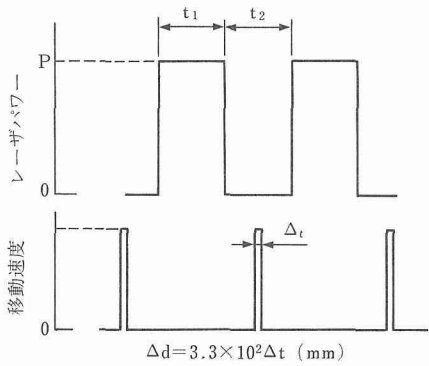


図 13 パルスレーザー照射法

照射間に一定距離を移動させる方式とした(連続パルス照射-連続移動では連続照射の結果と同じ結果となる)。なお実際はテーブルの慣性が大きくかつレーザーの単パルス発振は困難で、1パルス-1移動は困難であるため5パルス-1移動となった。実験の結果Ta粉末は最初焼結状態となりやがて熔融する。そして母材はTaからの熱伝導により熔融するため連続移動照射のような溶融金属の流動が防げ、写真3のように母材溶融部のクラッド層への混入は著しく防止され、Ta 90%以上の組成のクラッド層が形成された。しかしTa溶融部は表面張力により凝集しやすく、母材が露出するところが発生する。これを防止するためにはTa粉末の供給を塗布ではなく照射部分に連続的に外

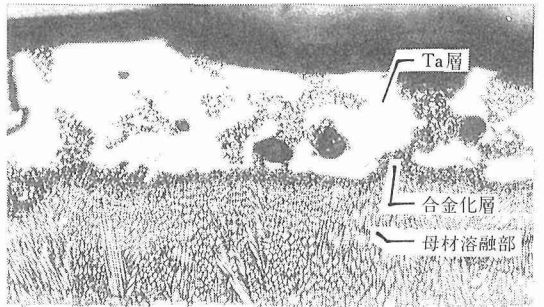
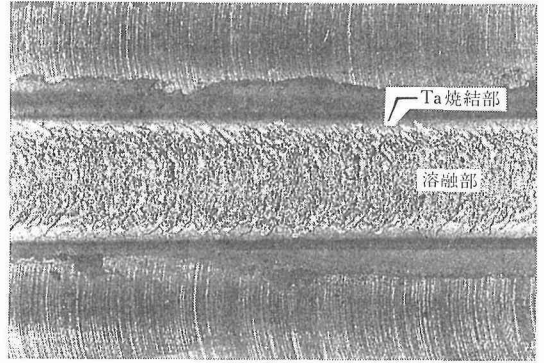


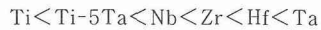
写真3 レーザパルス照射によるTaクラッド層

部から供給する方法の検討が必要である。

6 バルブメタルの耐食性評価

Ti, Zr 等、いわゆるバルブメタルは、酸化性イオンを含む硝酸溶液環境下において、良好な耐食性を有することが知られている。

Ti は純硝酸沸騰溶液 (8N-HNO₃) 中では約 0.56mm/y の顕著な腐食速度を示したが、酸化イオン (Cr⁶⁺) が存在する時にはその値が 10⁻³mm/y と激減した。その他のバルブメタルについては、酸化性イオンの有無にかかわらず良好な耐食性を示した。バルブメタルの耐食性順位は、



と判断された。

図 14 に沸騰硝酸 (4N 及び 8N) 環境下の各種バルブメタルの陽極分極曲線測定結果を示した。腐食電位は浸漬時間の経過とともに、貴になっていったが、耐食性が良いほど、腐食電位が高いことが判る。図において、Zr を除いて典型的な不働態化を示しているが、

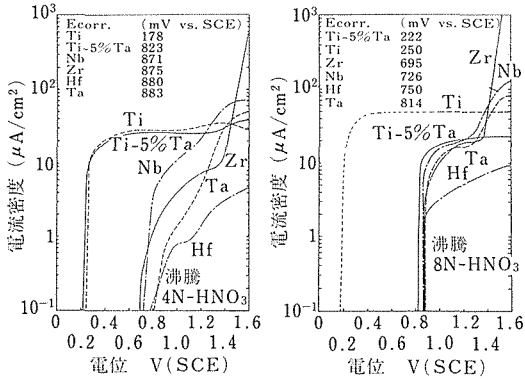


図 14 各種パルブメタルの陽極分極曲線：(a) 4N-HNO₃, (b) 8N-HNO₃

Zrについては1.4Vをこえると急激に電流の増加が認められ、局所的な浅い腐食が認められた。不動態化電流の値はほぼ腐食速度順位に変化しているため、パルブメタルの腐食速度は基本的に不動態皮膜の安定性に支配されているものと理解される。

Ti及びTi-5Taについて沸騰硝酸溶液中で測定した分極曲線から求めた直流分極抵抗の逆数(R_p^{-1})と重量減から求めた腐食速度(C.R.)の間には、次式まで示される直線関係が認められた。

$$C.R.(g/m^2 \cdot h) = 156[R_p^{-1}(\Omega^{-1} \cdot cm^{-2})]^{0.935}$$

酸化性イオンが共存する場合には、この直線関係から若干のずれを生じる。これは酸化性イオンが含まれると腐食電位がそのレドックス電位に近くなり、分極電流が腐食反応以外のレドックス反応電流を含むようになるためと考えられる。

交流インピーダンス法²⁾を用いて、パルブメタルの沸騰硝酸溶液中での分極抵抗の周波数依存性をコール・コールプロットして、低周波数側半円の実数軸へ外挿した交点から分極抵抗を求めた。

Tiについては、硝酸濃度が高くなると、図15に示すように容量性半円のほかに誘導性半円が認められ、その大きさは時間の経過によっても変化しないことがわかった。容量性半円が時間とともに大きくなることは、Ti上の不動態皮膜の安定性が増すことを示している。

Ti-5Taについて、同様な試験を行った結果を図16に示した。この場合は誘導性半円は認められず、容量性半円の直径がTiの場合と比較して大きく、Ti-5Ta合金の表面皮膜の耐食性が極めて優れていることがわかる。表面皮膜のXPS分析結果によると、主にTa₂O₅からなる酸化物が表面層に生成しているためと

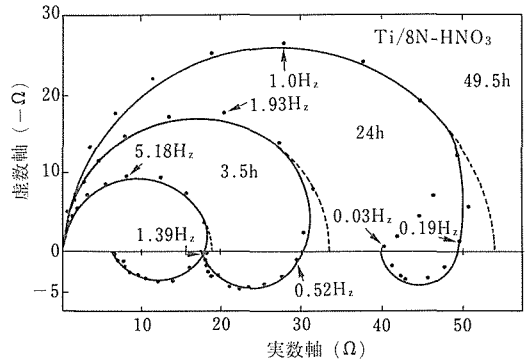


図 15 沸騰8N-HNO₃中におけるTiの交流インピーダンス特性の経時変化

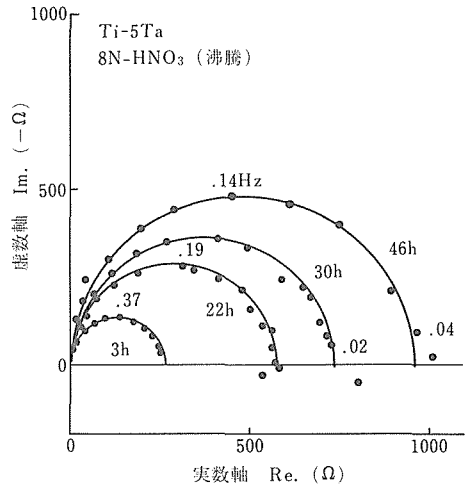


図 16 沸騰8N-HNO₃中におけるTi-5Ta合金の交流インピーダンス特性の経時変化

考えられる。

酸化物イオン(Cr⁶⁺)が共存する場合、Ti及びZrについて求めた交流インピーダンス測定結果を図17(a)および(b)に示した。いずれも容量性半円は極端に大きくなり、完全に不動態化したことを表わしている。

酸化性イオンが共存する場合には判定困難であるが、沸騰硝酸溶液単味であれば、交流インピーダンス法により求めた分極抵抗値と重量減から求めた腐食速度の間には妥当な相関が認められた。

実際の再処理プラントではTi, Zr等のパルブメタルがオーステナイトステンレス鋼と組合せて使用されることが多い。その場合に電気化学的に貴なパルブメタルがステンレス鋼の耐食性におよぼす影響は不動態皮膜の電気化学的特性に依存すると考えられる。いま、

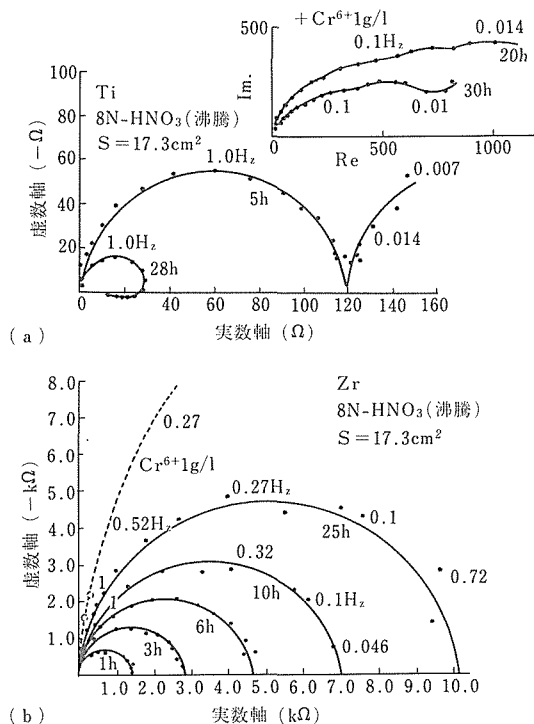


図 17 Ti および Zr の交流インピーダンス特性におよぼす Cr^{+6} イオン添加の影響

酸化物イオンが共存する沸騰硝酸溶液中でステンレス鋼と各種バルブメタルの間のガルバニック電流を測定した結果、Ti と T-5Ta では $10 \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値が測定されたが、Zr, Nb, Hf についてはその値が $0.1 \sim 0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と極端に小さかった。また、バルブメタルと組合せた場合の腐食状況については、粒界腐食であるため、重量減で求めた腐食評価では詳細に把握し難いが、Ti と組合せた場合のみ若干の腐食量の増加が認められた。その他のバルブメタルの組合せでは、ステンレス鋼単独の腐食状況と変らなかつた。

7 結 言

オーステナイトステンレス鋼を用いた核燃料再処理装置溶接部の耐食安全性向上のため、(1)溶接部の結晶粒を母材並みに微細化する、(2)溶接部結晶粒界偏析を軽減する、(3)溶接部の接液表面改質を行う、方向で研究を行った。

オーステナイトステンレス鋼のティグ溶接部の結晶粒微細化をはかるため、特殊なパルスティグ溶接法を開発した。これによると、平均電流値を極端に小さくしてかつピーク電流値の極めて大きなパルス溶接条件

を選定することにより、十分な溶込みを得てかつ結晶粒の微細化をはかることができた。その結果、溶接部の耐食性はほぼ倍増することが明らかとなった。

通常のティグ溶接溶融池に磁気攪拌を与えて溶接金属結晶粒微細化をはかったが、その効果は特殊なパルスティグ溶接法には及ばなかつた。

溶接金属化学組成に関して、合金元素及び不純物元素の耐食性におよぼす影響を明らかにし、特に S 及び P 量を低く抑える必要のあることを示した。

溶接後の加工・再結晶による溶接金属結晶粒界移動が粒界耐食性向上に効果があることを示し、粒界腐食が粒界清浄度と関連が深い点とこのような手法による溶接部耐食性向上策の可能性を示唆した。

オーステナイトステンレス鋼の電子ビーム溶接について、R-SUS310 Nb 鋼を用いて適正溶接施工条件で行った溶接部の耐食性は極めてすぐれており、実用上問題がないものと判断された。

ティグ溶接部を CO_2 のレーザーにより表面改質を行い、耐食性向上をはかる試みに関して、表面溶融凝固では結晶粒微細化は困難であったが、急冷凝固による結晶粒界偏析抑制効果により粒界耐食性は向上したが、310 Nb 鋼では凝固割れ防止の課題が残された。

レーザーによる表面層合金化よりもクラディングの方が耐食性向上に有効と考えられ、Ti 及び Ta のクラディングを試み、その溶融・凝固に関する基礎的知見を得ることができた。

一方、Ti, Zr 等のいわゆるバルブメタルの耐食性評価を交流インピーダンス法を用いて検討した。その結果、酸化物イオンが共存する場合には、容量性半円が極端に大きくなり、完全に不働化したことを示すに留まったが、沸騰硝酸酸味であれば、交流インピーダンス法により求めた分極抵抗値と重量減から求めた分極抵抗値及び腐食速度の間には妥当な相関が認められた。

バルブメタルとオーステナイトステンレス鋼の異種金属接触によるガルバニック腐食に関しては、Ti の場合を除き、ガルバニック腐食の影響は認められなかつた。

参 考 文 献

- 1) Armijo, J. S. : Corrosion, **24** (1968), 24
- 2) Lorenz, W. J. and Marrsfield F. : Corrosion Science, **21** (1981), 647

研究発表

(誌上)

- 1) 渡辺健彦, 中村治方, 額娃一夫: 溶接学会論文集, **5** (1987), 16
- 2) 渡辺健彦, 中村治方, 額娃一夫: 溶接学会論文集, **6** (1988), 132
- 3) 渡辺健彦, 額娃一夫, 中村治方: 高温学会誌, **14** (1988), 185
- 4) Ei, K. Watanabe, T. and Nakamura, H.: Proc. 5th International Sympo. JWS, (1990), II-947

- 5) Irie, H., Ei K., Watanabe, T. and Nakamura, H.: Proc. 5th International Sympo. JWS, (1990),II-953
- 6) Fujii, T. and Baba, H.: Corrosion Sci., **31** (1990), 275
- 7) Fujii, T. and Baba, H.: Proc. 11th Int. Corrosion Congress (1990), 4. 383

特許

- 1) 金属材料のバースティグ溶接法, 渡辺健彦, 中村治方, 特願昭60-219143, 60.10.3

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

原子力研究

第 5 研究グループ

永田徳雄, 石原只雄, 松島志延, 片田康行,

佐藤俊司, 大橋重雄

昭和 62 年度～平成 2 年度

要 約

軽水炉の構造要素の中でもっとも高度の安全性が要求される压力容器の材料について、冷却材環境下の材料健全性を評価するため、高温高压水中のき裂の発生、伝ばに及ぼす腐食疲労-応力腐食割れ相互作用や環境因子の影響等について検討した。供試材料は実機と同様の压力容器用低合金鋼 JIS SQV2A 圧延材及び SFVQ1A 鍛造材である。得られた成果のうち主要なものは以下の通りである。

(1) 疲労と低ひずみ速度引張りの重畳試験が可能な複合負荷試験装置を試作し、実機負荷条件下のき裂損傷を想定した腐食疲労-応力腐食割れ相互作用を検討した。その結果、き裂伝ば速度に現れるほど顕著な相互作用は認められなかったが、破面観察結果にはその特徴が認められた。

(2) 疲労き裂伝ば挙動に及ぼす影響因子として、流速、溶存酸素、PWR 環境、溶接組織の影響を検討した。その結果、き裂伝ば速度は流速と溶存酸素濃度に強く依存し、流速が遅いほど、また、溶存酸素濃度が高いほどき裂伝ば速度の加速が認められた。一方、溶接組織には依存せず、溶接材のき裂伝ば挙動は母材のそれで代表できることを明らかにした。

(3) 環境助長き裂進展機構の解明のため、高温純水中の電気化学計測技術を確立し、き裂伝ばにおける流速と溶存酸素の影響を調べた。その結果、流速が遅いほど、すなわち、き裂伝ば速度が遅いほど卑な腐食電位を示し、その程度は硫黄含有量の多いほど顕著であった。一方、腐食電位と溶存酸素の関係はき裂伝ば速度の溶存酸素濃度依存性と必ずしも一致しなかった。これは、腐食電位の計測は試料表面の現象であり、き裂のすき間内の環境を反映していないためと考えられる。

(4) 一方、き裂破面の MnS 介在物の溶解挙動をすき間を模擬して調べ、溶解はすき間内では 473K 以上、自由表面では 523K 以上で生じ、すき間内の方が加速されることを明らかにした。これらの検討結果から、高温水中のき裂伝ば機構は、MnS 介在物の溶解によりき裂内の pH が低下し、マトリックスの溶解と水素脆化によりき裂が促進されるものと考えられる。

(5) 高温高压水中低サイクル疲労試験により疲労寿命のひずみ速度依存性を検討した結果、SFVQ1A 材よりも SQV2A 材の方が顕著であること、その相違は MnS 介在物によるピットの密度に依存することを明らかにした。

(6) 高温水中疲労寿命特性及びき裂伝ば特性と ASME Code Sec. III 及び XI の基準曲線の対比ではいずれも十分安全側にあることから、本研究に使用した压力容器用低合金鋼は原子炉冷却材環境下で十分な安全裕度を有していると結論される。

1 緒 言

軽水冷却型原子炉による原子力発電は、今やわが国

の電力の約 1/3 を占める中核エネルギー源に成長し、その安全運転は世界的命題である。しかしながら、美浜 2 号原子炉の蒸気発生器伝熱管破損事故¹⁾等に見る

ように、原子炉機器を構成する材料の損傷はプラントの信頼性を著しく損ない、経済的損失もきわめて大きい。プラントの安全性、信頼性を高めるためには、その基盤を構成する構造材料、とくに、放射性物質の閉じ込めを担う圧力バウンダリの材料の環境中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、当研究所においては、わが国の軽水炉安全性研究年次計画に沿って、昭和55年度より、圧力バウンダリを構成する圧力容器、一次冷却系配管、蒸気発生器伝熱管等の材料である炭素鋼、低合金鋼、オーステナイトステンレス鋼、ニッケル基合金について、軽水炉冷却材環境下の腐食疲労、応力腐食割れに関する研究を推進し、国産材料の健全性に及ぼす冷却材環境の影響を究明してきた。これらの研究成果は昭和63年度研究報告集9「軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究(中間報告)」²⁾として取りまとめられている。

前記研究は、第1期(昭和55~57年度)、第2期(昭和58~61年度)に亘って推進されたが、本研究はその第3期に相当するもので、もっとも高い信頼性が要求される圧力容器の材料について、環境中き裂損傷速度に及ぼす実機負荷モードの影響を明らかにするとともに、き裂の発生と進展に及ぼす影響因子を解明することを目的としている。研究は、大きく分けて、1. き裂損傷挙動の検討、2. 影響因子の検討、3. 電気化学測定、4. 腐食疲労特性試験について実施した。その主たるものは、き裂損傷挙動では、実機負荷モードの損傷加速現象を評価するための複合負荷装置の試作と重畳効果の検討、影響因子については、疲労き裂伝ば挙動に及ぼす流速、溶存酸素等の影響の検討、電

気化学測定では、高温水中で外部照合電極を用いた腐食電位と環境き裂の検討、腐食疲労特性試験では、圧力容器用鋼の腐食疲労特性及びデータベース化に関する試験研究である。

2 供試材料と試験装置

本研究で用いた供試材料は、圧力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル低合金鋼圧延材 JIS SQV2A (ASTM A533B cl. 1 相当) 及び圧力容器用調質型低合金鋼鍛造材 JIS SFVQ1A (ASTM A508 cl. 3 相当) の2鋼種である。環境き裂損傷は鋼中不純物、とくに、硫黄の影響を受けるため、試験内容によって硫黄含有量の異なる材料を用いた。すなわち、前者においては硫黄含有量が0.014wt%の材料(中S材という)及び0.007~0.004wt%の材料(低S材)を、また、後者においては、0.003wt%の材料を採用した。これらの供試材料の化学成分を表1に示す。溶接継手材の試験に用いた母材(SFVQ1A)及び溶接金属の化学成分を表2に示す。

試験装置としては、腐食疲労-応力腐食割れ相互作用の試験に SERT 試験装置を改造した荷重容量±9.8kNの複合負荷試験装置を使用した。また、腐食疲労試験には、軽水炉冷却材環境が模擬できる流量可変型ループを有する動的荷重容量±98kNの腐食疲労試験装置、並びに流量10L/hのループを有する荷重容量±49kNの腐食疲労試験装置を使用した。疲労き裂伝ば試験は、ほとんどの場合、繰返し速度0.0167Hz(1cpm)、応力比0.2の正弦波定荷重振幅試験を行った。一方、低サイクル疲労試験では、ひずみ速度が $10^{-1}\%/s \sim 10^{-3}\%/s$ の三角波完全両振り試験を行っ

表1 圧力容器用低合金鋼供試材料の化学組成(wt%)

		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V
I	SQV2A低S材	0.19	0.24	1.28	0.008	0.007	0.64	0.19	0.04	0.45	tr
II	SQV2A低S材	0.17	0.24	1.37	0.003	0.004	0.60	0.07	0.02	0.46	—
	同 中S材	0.21	0.29	1.45	0.007	0.014	0.65	0.03	0.03	0.51	—
III	SFVQ1A 材	0.17	0.28	1.38	0.003	0.003	0.74	0.15	—	0.48	0.003

表2 溶接継手材の化学組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Cu	Co	B	Sn	As	Pb	N
母材	0.18	0.20	1.40	0.003	0.003	0.74	0.17	0.47	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—
溶接金属	0.07	0.30	1.13	0.008	0.005	0.84	0.07	0.46	0.001	0.03	0.006	0.013	0.0006	0.001	0.002	0.001	0.010
溶接棒	0.09	0.19	1.64	0.006	0.005	0.90	0.07	0.45	<0.01	0.02	0.02	0.002	0.0001	0.002	0.002	0.001	0.006

た。試験環境は主としてBWR（沸騰水型炉）冷却材を模擬した561K, 7.8MPa, 溶存酸素（DO）濃度100~200ppbの高温純水とした。高温水中のき裂長さの測定は、LVDT（Linear Variable Differential Transformer）を用いたコンプライアンス法により行った。疲労き裂伝ば速度は7点多項式近似法³⁾を用いて求めた。

3 低合金鋼の腐食疲労-応力腐食割れ相互作用

3.1 はじめに

腐食疲労と応力腐食割れの両モードが作用することによって環境助長き裂損傷が相乗して、腐食環境下の材料のき裂損傷速度が加速されることが考えられる。実炉環境下における腐食疲労と応力腐食割れの重畳によるき裂損傷の加速効果を評価するために、繰返し荷重と低ひずみ速度引張り荷重の重畳が可能な複合負荷試験装置を試作し、压力容器用鋼の高温水中き裂損傷挙動を検討した。

3.2 実験方法

供試材料として、JIS SQV2A 低合金鋼低S材を用い、温度563K, 圧力9.8MPa, 溶存酸素濃度2000ppbの高温高圧純水中で、複合負荷試験を行った。図1はSERT試験装置を改造した複合負荷試験装置である。負荷モードとしては、図2に示すように応力比一定の腐食疲労試験（モード1）、ひずみ速度の異なる低ひずみ速度引張り試験（モード2）及びその組合せによる複合負荷試験（モード3）を実施し、き裂損傷速度に及ぼす腐食疲労と応力腐食割れの相互作用

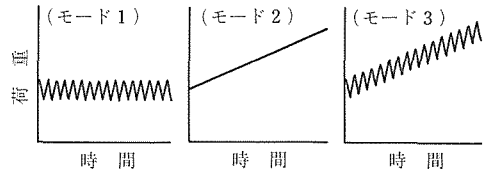


図2 負荷モードの模式図

の影響について検討を行った。試験片としては、小型コンパクトテンション（CT）型試験片（幅W=25mm, 厚さB=6.25mm）を用い、上記環境下において、繰返し負荷と低ひずみ速度負荷の組合せによる複合負荷試験を中心に実施し、き裂伝ば速度及びき裂損傷形態に及ぼす複合負荷条件の影響について調べた。試験は、モード1の繰返し速度0.167Hz, 荷重振幅1.96kN, 応力比0.40及び0.66の正弦波による試験と、モード2の低ひずみ速度条件の組合せ負荷試験により実施し、複合負荷の影響について検討した。なお、低ひずみ速度負荷では、応力腐食割れを加速するために、Gabettaらの式⁴⁾からき裂先端におけるひずみ速度を $4.0 \times 10^{-7}/s$ と評価して試験を実施した。また、試験後の破面形態を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察して腐食疲労と応力腐食割れの相互作用について詳細に調べた。

3.3 実験結果及び考察

図3は、上記試験条件のうちモード1及び3の条件下で得られたき裂長さaと繰返し数Nの関係を示したものである。これらの曲線の傾向を詳細にみるといずれもややS字形の伝ば曲線を示しているのがわかる。これらの疲労き裂伝ば曲線から求めた疲労き裂伝ば速度を応力拡大係数範囲（ ΔK ）に対して整理したものが図4である。図中にはASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. XI, Appendix A⁵⁾の参照曲線が同時に示されている。また図中の斜線で示したバ

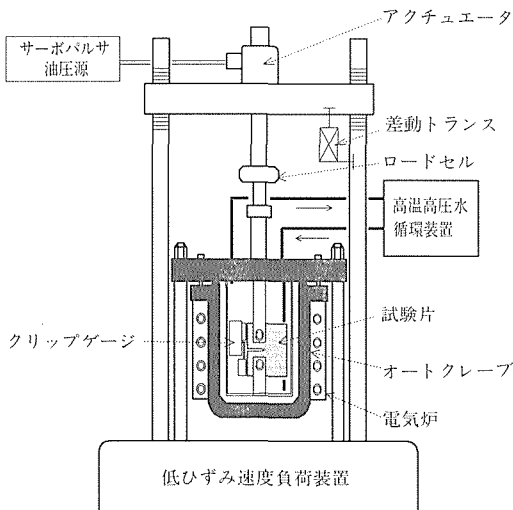


図1 複合負荷試験装置概略図

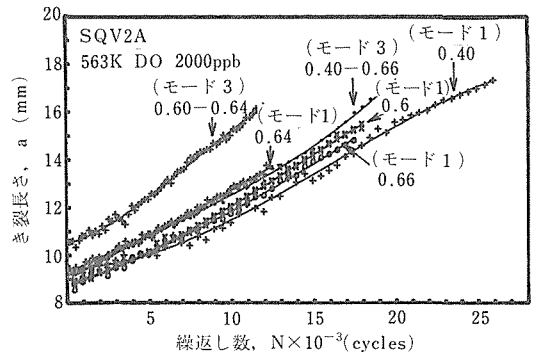


図3 各負荷モードにおけるa-N曲線（図中の数値は応力比）

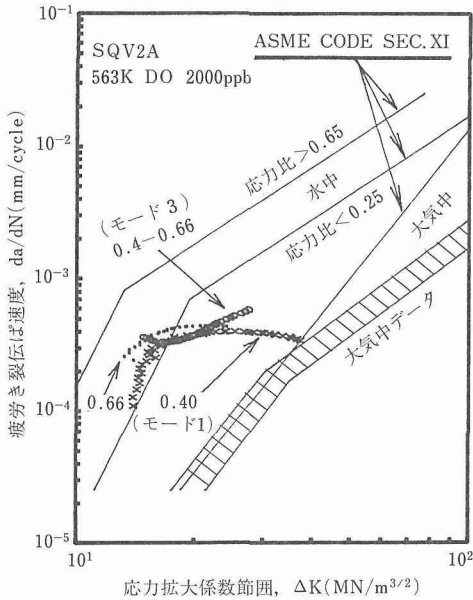


図4 各負荷モードにおけるda/dN-ΔK曲線

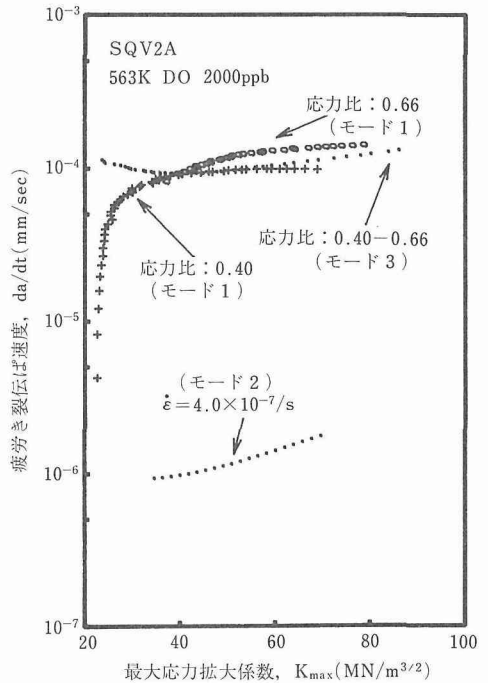


図5 各負荷モードにおけるda/dt-Kmax曲線

ンドは比較のため併記した供試材料の室温大気中のデータである。図にみるように、いずれの応力比のデータについても、試験初期の低ΔK領域においては、大気中のデータと比べて10倍以上の加速が認められるが、ΔKの増加とともにその加速の程度は低下し、大気中のデータに近づく傾向を示していることがわかる。これらのデータからき裂伝ば速度に及ぼす応力比依存性は必ずしも明瞭ではないが、細かくみると、応力比が高いほどき裂伝ば速度は若干加速しているようである。

図3および図4は、モード1型の波形のような繰返し数依存型の現象に対しては有効な表示方法であるが、モード2あるいはモード3のような時間依存型の現象については必ずしも適切な表示法ではない。そこで、モード1~3の結果を同時に表示して比較するため、繰返し数基準のき裂伝ば速度 (da/dN) を時間基準のき裂伝ば速度 (da/dt) に変換して最大応力拡大係数 K_{max} との関係を示したものが図5である。比較のため、応力比が0.4~0.66のデータについてのみ表示した。図より、荷重振幅1.96kN、応力比0.40~0.66の負荷モード3の複合負荷によるき裂伝ば速度曲線と負荷モード1におけるき裂伝ば速度曲線とを比較すると、重畳効果によるき裂伝ば速度の加速は明瞭でなく、応力比、ひずみ速度の変動を考慮しても有意差は認められなかった。これは、一般に、フェライト鋼はオーステナイト鋼に比べて応力腐食割れ感受性

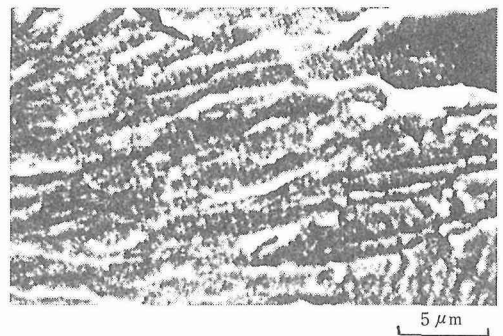


写真1 負荷モード3により生じた破面

が低いため、重畳効果が顕著に現れなかったものと考えられる。しかしながら、写真1に示すように、負荷モード3の試験を行った試料破面のSEM観察結果には、疲労に伴う縞状のストライエーションとともにそれらに直角方向に擬脆性的なりバーパターン状のファセットが認められた。このような破面は負荷モード2の試験条件下で観察された応力腐食割れ破面⁶⁾とも似ていることから、複合負荷条件下においては腐食疲労に応力腐食割れの重畳効果が作用している可能性が高いと考えられる。

3.4 小括

以上のように、低合金鋼を用いた腐食疲労-応力腐

食割れ相互作用については、き裂伝ば速度に現れるほど顕著な相互作用は認められなかったが、破面観察結果からはその可能性が高いことがわかった。応力腐食割れが顕著な鋭敏化処理を施したステンレス鋼では、その効果はより顕著に現れる可能性が高いものと推測されるが、それは今後の課題である。

4 環境助長割れに及ぼす影響因子の検討

4.1 はじめに

軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水中における圧力容器の健全性評価については、腐食疲労を中心に疲労き裂の発生や伝ば挙動を含めて、それらの影響因子や環境助長割れ機構に関する研究が行われている⁷⁾⁻¹³⁾。高温水中で疲労き裂伝ば挙動に及ぼす流速の影響について、Ticeら¹³⁾は、これまでに得られているPWR模擬環境でのデータをもとに、流速と材料中の硫黄(S)含有量の関係における環境助長割れ(EAC)の発生領域線図を提案している。従来の流速効果に関する実験では、主にオートクレーブ内での平均的な流速の大小を比較の対象としており、環境助長割れ機構の解明という観点からみるとより定量的な現象の把握が必要となる。本研究では、同環境下におけるより詳細な流速効果を調べるとともに、環境助長割れ機構解明の基礎的知見を得る目的で、オートクレーブ内に設けたノズルを用いて、圧力容器用低合金鋼のCT型試験片の切欠部に直接高温水を吹き付け、き裂先端部に高流速を与えるという手法を提案し、この手法を用いて環境助長割れに及ぼす流速の影響を調べた。さらに本装置を用いて、バルブ切替を併用した流速切り替え試験を行い、同時に測定した試験中の腐食電位と流速効果との関係についても検討した。この結果は5.2の電気化学計測の項で述べる。

軽水型原子炉の圧力容器は、低合金鋼の厚肉圧延材及び鍛造材の大型溶接構造物でステンレス鋼の内張りを介して冷却材に接しているが、その健全性評価においては、材料が直接冷却材に触れることを仮定して材料の環境中疲労挙動に関する研究が行われている⁹⁾⁻¹⁷⁾。実際の構造物での健全性評価には、母材部に比べて溶接部の方が材料組織の違いや潜在欠陥の可能性が高いことなどを考慮すると、溶接部を含む材料の評価が重要であると考えられる。

4.2 き裂伝ば速度の流速依存性

4.2.1 実験方法

通常の腐食疲労試験では、試験水はオートクレーブの蓋板注入孔より導入されるため、平均の流速は

10^{-4} m/s程度である。そこで、疲労き裂伝ば時の流速の影響を調べる目的で、図6に示すように、オートクレーブ内の試験片前部に内径3mmのノズルを設置し、板厚25mmの1TCT試験片の切欠部に直接高温水を吹き付ける方法で、き裂先端部に高流速を与えた。その際の平均流速は約2m/sである。供試材には圧力容器用低合金鋼JIS SQV2A中S材(S=0.014wt%)及び低S材(S=0.004wt%)の2種類を用いた。

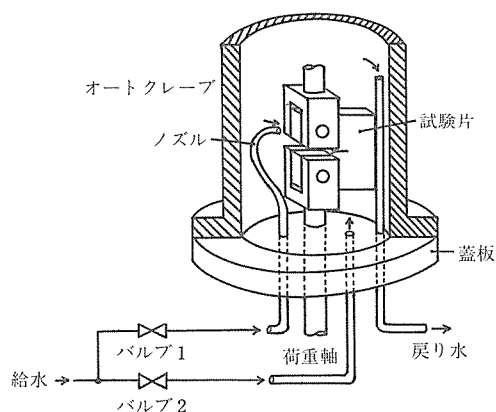


図6 オートクレーブ内の試験水の流れ

4.2.2 実験結果及び考察

図7は中S材及び低S材の疲労き裂伝ば速度に及ぼす流速の影響を比較したものである。図にみるように、両材ともき裂伝ば速度は低流速の方が高く、流速の影響が明瞭に認められる。しかし、その程度は材料で大きく異なり、低S材の約1.5倍に対して中S材では最大4倍程度加速しており、中S材の流速依存性が高い。そこで、吹き付けノズルの口径及び高圧ポンプの速度を変えて、流速依存性を調べた。この場合、室温大気中条件下に対する高温水中条件下の疲労き裂伝ば速度の比 $A^* = (da/dN)_{\text{water}} / (da/dN)_{\text{air}}$ で表した流速の関係は、図8のようになった。流速の影響は低流速側で顕著であり、高流速側では流速依存性は小さいことがわかる。試験片破面のSEM観察によれば、低流速下の中S材にはMnS介在物近傍に擬へき開破面が観察され、一方高流速下ではストライエーション状模様の破面が観察された。

以上の結果より、高温水中で疲労き裂伝ば挙動に及ぼす流速の影響は、材料中の硫黄(S)含有量に強く依存し、低S材より中S材の方がより顕著な環境加速効果を示すことがわかった。流速が減少するにつれて

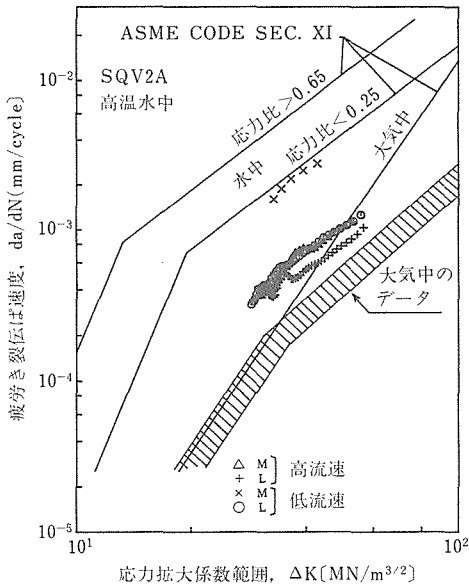


図7 da/dN-ΔK曲線に及ぼす流速の影響

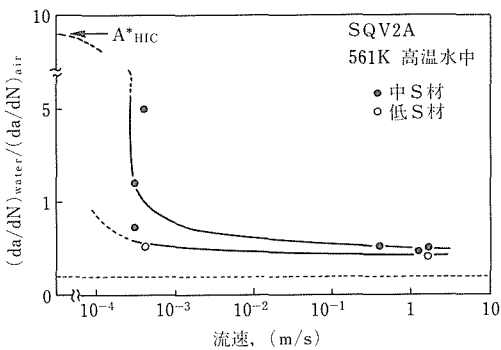


図8 疲労き裂伝ば速度の流速依存性

A*が増加しているが、このA*にはおそらく水素誘起割れ(HIC)と関連づけられる最大限界値(A*_{HIC})が存在すると予想される。このように疲労き裂伝ば速度が流速依存性を示す理由としては以下のようなことが考えられる。すなわち、疲労き裂が伝ばするにつれて試験片のき裂先端近傍の微小領域における水化学因子、例えばpHや溶存酸素濃度等が、バルクのそれらとかなり異なってくるためであろう。き裂先端近傍とバルクにおける水化学因子に関するこのような差は、後述するように、MnSの溶解が関与していることから、低S材より中S材の方が大きくなると考えられる。低流速の条件下では、き裂先端近傍の水素イオン濃度は吹き付けによるバルク水との入れ替えがない

め増加する傾向にあり、その結果、き裂新生面のアノード溶解が促進されると考えられる。一方、高流速の条件下では、き裂先端の水が吹き付けによって吹き飛ばされ、そこでの水素イオン濃度がバルクのそれとほぼ等しくなり、新生面の溶解が抑制されると考えられる。

4.3 き裂伝ば速度の溶存酸素濃度依存性

4.3.1 実験方法

前報²⁾において、疲労き裂伝ば速度は8000ppbの高溶存酸素(DO)濃度下で著しく加速されることを明らかにした。そこで、DOの影響を詳細に調べるため、SQV2A低S材の1TCT試験片を用い、BWR模擬環境の条件下でDO濃度を1ppb~8000ppbの範囲で変化させてき裂伝ば速度のDO濃度依存性を検討した。

4.3.2 実験結果及び考察

図9は、DO濃度を変えて得られたda/dN-ΔK曲線から、特定のΔK値におけるDO濃度とき裂伝ば速度の関係を示したものである。図より、DO濃度が1000ppb以上になるとき裂伝ば速度は大きく加速するが、それ以下では、き裂伝ば速度に及ぼすDO濃度の影響はほとんど認められないのがわかる。BWR及びPWRの運転環境のDO濃度はそれぞれ100~200ppb及び5ppb以下に制御されているが、それらの条件下では、き裂伝ば速度はDO濃度にはほとんど依存しないといえることができる。

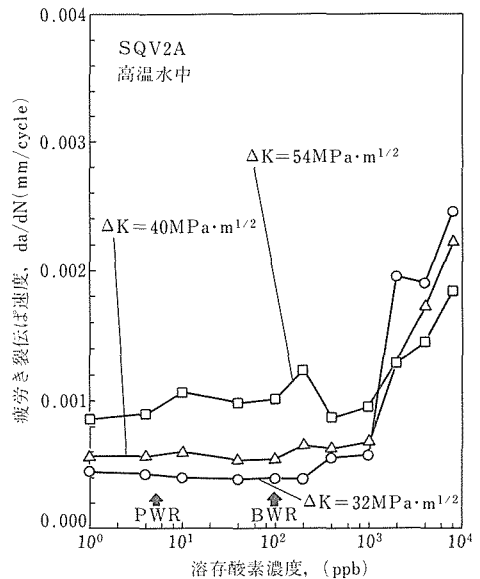


図9 疲労き裂伝ば速度の溶存酸素濃度依存性

4. 4 溶接継手材の疲労き裂伝ば挙動

4. 4. 1 実験方法

本研究では、実機と同等の条件下でサブマージーク溶接された圧力容器用低合金鋼 SFVQ1A の試験用溶接継手材を用いて、BWR 冷却材環境を模擬した高温高压水中での疲労き裂伝ば挙動に及ぼす溶接組織及び残留応力等の影響を調べた。試験片は 1TCT 型試験片で、試験片採取方向は、ASTM E399¹⁸⁾ に準拠して、図 10 に示す L-S、L-T、T-S、T-L の 4 方向を採用した。ただし、供試材料は鍛造材であるため、便宜上、その延伸方向を L 方向とした。試験片の採取方向は、実機圧力容器溶接部位におけるき裂が、フープ応力及び軸方向応力のもとで、それぞれ板厚方向及び表面方向に進展するモードを評価するように切出されている。

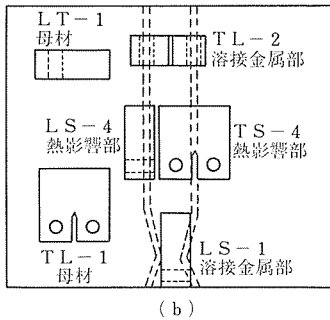
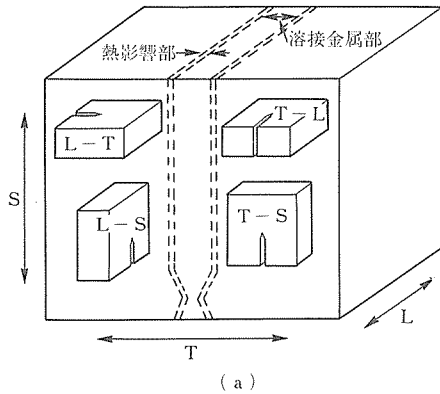


図10 溶接継手材試験片の採取方向(a)と採取位置(b)

4. 4. 2 実験結果及び考察

溶接材では残留応力の発生や、硬さ、組織の変化が生じる。本溶接継手材のビッカース硬さ試験を行った結果、溶接金属部及び熱影響部 (HAZ) は母材に比べて約 20% 程度の硬さの上昇があった。また、残留応力分布についてもひずみゲージ法¹⁹⁾により調べた

結果、残留応力は、もっとも高い溶接ルート部近傍で 200MPa 程度であった。図 11 は、そのような溶接継手材の溶接金属部、熱影響部及び母材の疲労き裂伝ば速度と ΔK の関係をまとめて示したものである。図中に示した斜線部のデータは、本供試材料と類似の SQV2A 低 S 材の室温大気中のデータである。一般に大気中では、疲労き裂伝ば挙動に及ぼす鋼種の違いがほとんどみられないことから²⁰⁾、本材料の室温大気中のデータもこのバンド内に取りうるものと考えられる。この図にみるように、いずれの部位についても、データは比較的狭いバンド幅内に集まっている。また、高温水中のデータを大気中のそれと比較すると、高温水による環境の影響はき裂伝ば速度にして 2 倍程度の加速を示しているに過ぎない。溶接金属部及び熱影響部のき裂伝ば挙動はいずれも母材と同様の傾向を示しており、その影響は認められない。残留応力の影響については、残留応力値は試験片採取前の溶接平板素材における値であり、試験片の残留応力は、細分化により低下するため、影響しなかったものと考えられる。また、これらの結果を見る限り、疲労き裂伝ば挙動に及ぼす組織依存性に有意差はないと考えられる。

ASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. XI⁵⁾には、原子炉機器の供用中検査時に参照される疲労き裂伝ば曲線が規定されている。図 11 において、これらの参照曲線と本実験結果を比較すると、水中の参照曲線に比べて実験データはかなり低く、大気中の参照曲線と

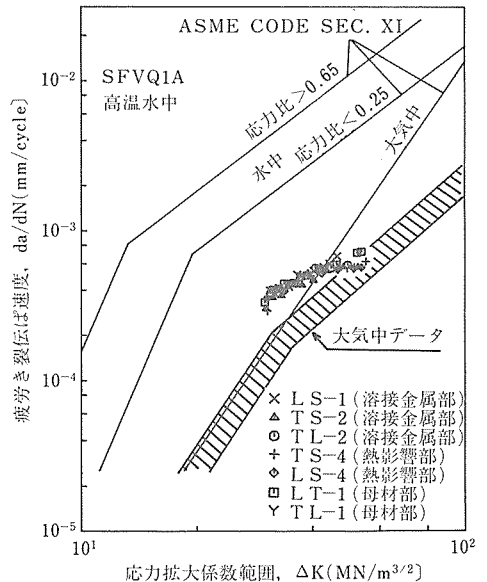


図11 溶接継手材の $da/dN - \Delta K$ 曲線

ほぼ同じような伝ば速度を示しており、本供試材料は十分な安全裕度を有していることがわかる。また、本実験より、供用中の欠陥評価において、溶接部の腐食疲労の評価は母材部のそれで代表できると結論される。

4. 5 環境助長割れに及ぼす PWR 環境の影響

4. 5. 1 実験方法

軽水炉の BWR と PWR では、冷却材の温度、圧力、DO 濃度、pH、炉水添加物等の条件が異なるため、き裂伝ば挙動に及ぼす炉型の相違を検討する必要がある。これまで、BWR 環境を模擬した高温純水環境下の評価を行ってきたが、ここでは PWR 冷却模擬環境下の試験を実施し、炉型の相違を検討した。既存の純水環境中の腐食疲労試験装置に薬液と水素ガスの添加が可能な循環装置を付設し、PWR 模擬環境を整備した。試験条件として、温度：593K、圧力：12MPa、ほう酸濃度：6000ppm、水酸化リチウム：2ppm、水素添加量：1.24mg/L とした。供試材料は SQV2A 低 S 材である。

4. 5. 2 実験結果及び考察

図 12 は、得られた PWR 環境下のき裂伝ばデータ (×) を BWR 環境下のき裂伝ばデータ (○) と比較して示し、炉型の影響をみたものである。図にみるように、同一試験条件下では、PWR 環境中のき裂伝ば速度は BWR 環境中よりもやや低く、環境の相違による有意差があるようにみえる。疲労き裂伝ば速度に及ぼす炉型の影響についてはデータベースを用いた比較

検討も行われている²¹⁾²²⁾。それによれば、DO 濃度が高い BWR 環境下のき裂伝ば速度は PWR 環境下のそれより若干高くなる傾向が認められている。これらの傾向は、DO 濃度依存性だけをみた図 9 において有意差が認められなかった結果と幾分異なっている。これは、BWR 環境が純水環境であるのに対して、PWR 一次冷却材環境はほう酸や水酸化リチウムの添加による pH 調整並びに水素添加による DO 濃度の低減が図られており、単に DO 濃度の低減だけでなくその相乗効果によるもの、あるいは水素添加によって DO 濃度が 1ppb 以下の溶存酸素計の計測限界以下にまで低下した効果によるものであろう。

4. 6 小 括

環境助長割れに及ぼす影響因子として、流速、溶存酸素、PWR 環境、溶接組織の影響を検討した結果、き裂伝ば速度は流速、溶存酸素濃度には強く依存するが、溶接組織に依存しないことがわかった。前報に示したごとく温度依存性も強いことから、環境助長割れは材料が置かれる環境に強く依存すると結論される。

5 高温水中き裂損傷の電気化学的挙動

5. 1 はじめに

高温高圧水条件下における圧力容器用鋼の環境助長き裂の機構解明とその定量化のために、電気化学的手法を含む系統的な検討が不可欠である。本研究では、まず、高温水条件下で疲労き裂伝ば試験中の腐食電位測定技術を確立し、次いで、き裂伝ば速度の DO 濃度依存性及び流速依存性の試験において腐食電位を調べ、環境助長割れにおける電気化学特性の検討を行った。一方、き裂伝ば速度は複雑な温度依存性²⁾¹¹⁾を示し、また、鋼中の S 量に依存する。そこで、高温水中のき裂内部を模擬したすき間内の MnS の溶解に及ぼす温度の影響を、自由浸漬面とで比較して調べ、腐食疲労き裂伝ば挙動に対する MnS の溶解の役割を検討した。

5. 2 き裂伝ばの電気化学的挙動

5. 2. 1 実験方法

高温水中の腐食電位の計測は圧力平衡型外部照合電極 (Ag/AgCl, 0.1M-KCl) により測定した。試験環境は BWR 模擬環境 (温度：561K、圧力：8MPa、DO 濃度：200ppb、電導度：<0.2 μS/cm) である。DO 濃度の設定は 1ppb～8000ppb の範囲で行った。また、流速の影響を効率よく調べるため、図 6 に示す装置を用いて、バルブの切り替え操作によりノズルを通して高温水を吹き付ける場合 (高流速) と、オー

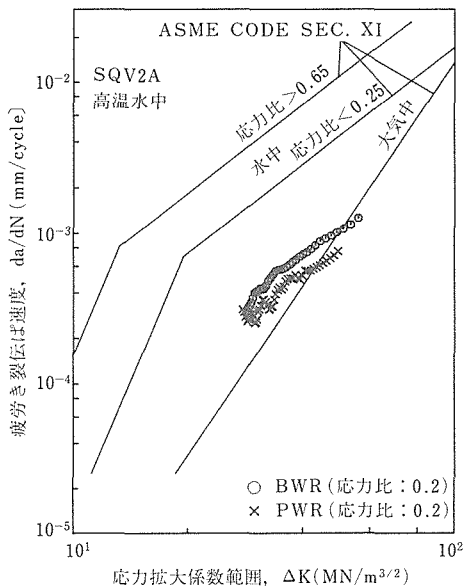


図12 da/dN-ΔK曲線に及ぼすPWR/BWR環境の比較

トクレーブ蓋板から注水する場合（低流速）との交互の流速切り替え試験を行った。試験中の平均流速は前者で約 2m/s, 後者で約 3×10^{-4} m/s である。

5. 2. 2 実験結果及び考察

図 13 は, SQV2A 中 S 材及び低 S 材について腐食電位と DO 濃度の関係を見たものである。図より, 両鋼種とも, DO 濃度が 20ppb のときもっと卑な腐食電位を示し, DO の増加とともに貴の方向へ増加する傾向がみられた。また, 両曲線を比較すると, 中 S 材の方がより卑な電位を示しているのが認められた。これは, 銅中の MnS 介在物の溶け出しにより発生した水素イオンによるカソード反応に起因するものと考えられる。4.3 節の図 9 にみるように, き裂伝ば速度の DO 濃度依存性は 1000ppb 以上の DO 濃度範囲でき裂伝ば速度が増大する傾向が認められた。これと図 13 を比較すると, 腐食電位の DO 濃度依存性は必ずしも対応しているとはいえない。これは, 腐食電位の計測は試料表面の現象であり, CT 試験片のき裂のすき間内の環境を反映しているとはいえないからである。厳密な比較はできないが, 両結果を電気化学的にみると, 図 13 の低電位域は, 分極曲線の活性態域から低電位域のカソード側に対応し, 図 9 は, 分極曲線の不動態域から過不動態域にかけてのアノード側に対応しているものと考えられる。

一方, 図 14 は, 流速切り替え試験におけるき裂成長曲線と, それに対応した腐食電位の変化を示したものである。前報でも示したように, 高流速から低流速に切り替わるとともに, き裂成長は急速に加速し, その逆の切り替えは急速に減速しているのがわかる。それと同時に, 腐食電位は貴な電位から卑な電位, 卑な

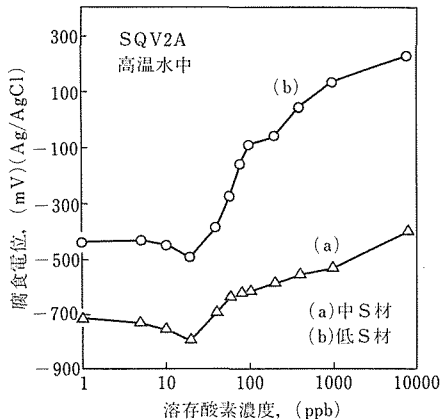


図13 腐食電位と溶存酸素濃度の関係

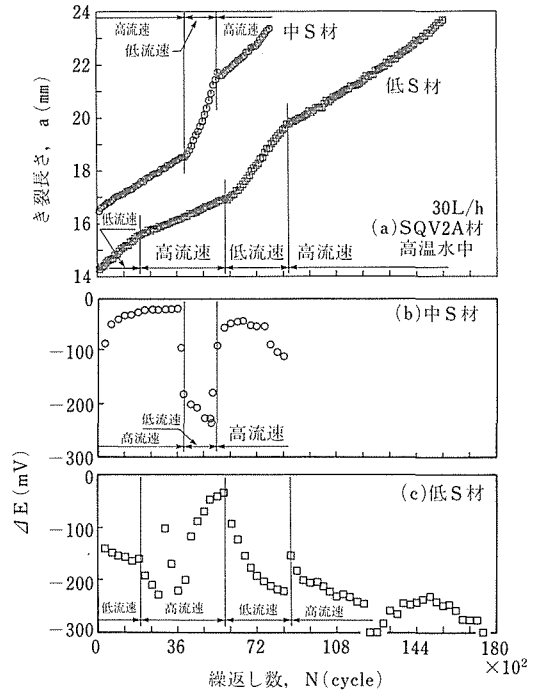
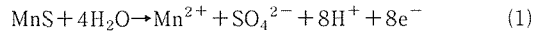


図14 疲労き裂進展と腐食電位に及ぼす流速の影響

電位から貴な電位に変化しており, その変化の程度は中 S 材の方が著しい。この電位変化の理由として二つ考えられる。一つには, 吹き付け停止に伴い, き裂のすき間内における溶存酸素濃度が低下したことによる, いわゆる通気差電位によるものである。二つ目の理由としては, すき間内における MnS の溶解や, カソード反応による pH の低下である。高温水環境下における MnS 溶解に伴う化学反応式は, 次式のように与えられる²³⁾。



(1)式より, MnS の溶解が進むにつれて水素イオンが増加し, pH が低下することになる。すき間内において pH が低下することは, Combrade ら²⁴⁾の実験結果において示されている。図 14 において, 流速切り替え時に対応した電位低下部分の曲線の傾きに注目すると, 中 S 材の方が急激に低下しているのがわかる。これは, 中 S 材の場合, カソード反応による水素イオンの生成が活発であるため, 系の電位が卑の方へ引き下げられたものとみることができる。き裂のすき間内において, pH の低下により, き裂先端部の金属の溶解がどの程度促進されるのか, あるいは, き裂先端部に拡散した水素が, MnS 介在物とどのように結びついて水素ぜい化割れを引き起こすのか, 等について

は局部現象を詳細にモニターし定量的な把握が可能な、微小電極等による高温水環境下でのき裂面内部の水化学に関する直接計測技術の確立が必要であろう。

5. 3 鋼中 MnS 介在物の溶解挙動

5. 3. 1 実験方法

供試材料として、MnS の溶解挙動がわかりやすいように、SQV2A 中 S 材を主として使用した。また、比較のために一部低 S 材も使用した。試験片は約 10mm×10mm×1mm の薄片状で、CT 試験片破面の L-S 面が観察となるように切り出し、湿式で鏡面研磨した。き裂面内部を模擬するため、図 15 に示すように、試験面に同材を密着させてすき間を作り、すき間内での腐食挙動を自由表面と比較した。試験環境の純水の DO 濃度は 200ppb とし、試験温度は常温から 561K までとした。373K 以上の試験には流量 30L/h の循環型オートクレーブを、373K 以下の試験には恒温槽を用いて、所定の温度の純水中に 72 時間浸漬した。浸漬後の MnS の状態を SEM で観察し、浸漬前の状態と比較した。

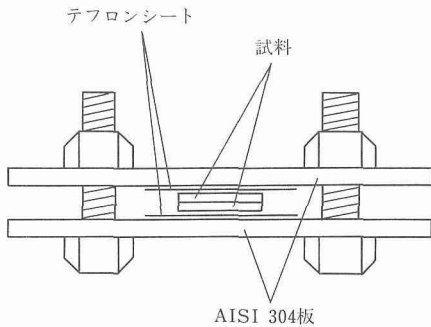


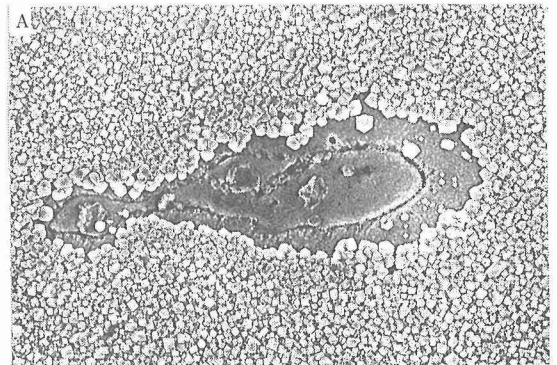
図15 試料装着の模式図

5. 3. 2 実験結果と考察

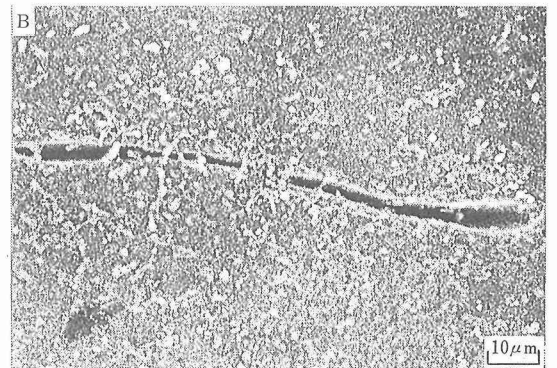
MnS の溶解の状況を模式的にまとめたのが表 3 である。MnS の溶解はすき間内では 473K、自由表面では 523K 以上で起り、高温ほど溶解が速く、また、すき間内の方が溶解が加速された。写真 2 に、423K におけるすき間内及び 561K における自由表面でのそれぞれの MnS 介在物周辺の溶解状況の例を示す。鋼中の MnS は圧延方向に引延ばされた楕円状で、試験片の採取方向により MnS の接液部の形状が異なるため、試験片採取方向についても検討したが、溶解挙動に差はなかった。また、低 S 材の溶解挙動は、MnS の分布に差はあるものの個々の MnS の形態は同じであり、溶解挙動にも差はみられなかった。

表 3 MnS の溶解形態の温度依存性

温度 (K)	溶解形態の模式図	
	すき間内	自由表面
423		
448		
473		
523		
561		



423K 529ks BWR, DO : 0.2ppm,



561K BWR, DO : 0.2ppm,

写真 2 低合金鋼中 S 材の腐食形態の例 (A : すき間内、B : 自由表面)

前報²⁾で報告した疲労き裂伝ば速度の温度依存性と比較して考えると、448K 以上でき裂伝ば速度が再び上昇する理由の一つとして、すき間内での MnS の溶解挙動が関与していると考えられる。すなわち、MnS が溶解し始める 473K からき裂伝ば速度が上昇し始め、溶解が加速されるにつれて伝ば速度も上昇する。MnS

がき裂の進展を加速する機構としては、MnSの溶解に伴うpHの低下により母材の溶解が加速されることと、疲労き裂内のMnSの溶出痕自身がき裂の経路として働くことが考えられる。高温水中環境下での応力腐食割れについても、き裂の進路にあるMnSが溶解し、割れを進展させていくという報告がある²⁵⁾。

5.4 小 括

外部照合電極を用いた高温水中の電気化学測定により、疲労き裂伝ばにおける流速及び溶存酸素濃度依存性を腐食電位の面から捕えることができた。また、MnSの溶解挙動が環境き裂損傷を支配していることを明らかにした。電気化学測定においては、しかし、き裂先端の挙動を捕らえるほど精緻な計測には成功していない。環境助長き裂損傷の機構解明に対して、高温水中の電気化学計測は有力な手段である。き裂損傷の機構解明、環境劣化のモニタリング、材料寿命予測のためのミクロな電気化学計測手法の開発は今後の課題である。

6 腐食疲労特性試験

6.1 はじめに

高温高圧水中の低サイクル疲労試験は、これまで、圧力容器用低合金鋼及び配管用炭素鋼について繰返し速度⁷⁾²⁶⁾²⁷⁾、溶存酸素⁷⁾²⁶⁾等の影響や、ASME Code Sec. III²⁶⁾の設計疲労曲線との関係²⁹⁾³⁰⁾が調べられてきた。また、近年、国産材料の疲労強度に関して系統的な研究^{31)~34)}が行われてきている。これらによれば、フェライト鋼の疲労寿命は、大気中に比べて高温水中では大きく低下する場合があること、ひずみ速度や溶存酸素等の力学因子や環境因子に強く依存すること、などが明らかになってきている。本研究では、圧力容器用低合金鋼SFVQ1A材及びSQV2A低S材について高温高圧水中で低サイクル疲労試験を実施し、疲労寿命に及ぼす各種因子の影響を調べ、腐食疲労き裂の発生挙動を検討した。

本章では、さらに、軽水炉安全性研究を通じて得られた疲労寿命特性やき裂伝ば特性のデータベース化と成果の応用について述べ、締めくくりを行った。

6.2 高温水中の低サイクル疲労特性

6.2.1 実験方法

疲労試験片として平行部直径8mm、平行部長さ16mmのテストセクションをもつ長さ130mmのつば付中実丸棒試験片を採用した。試験片の採取方向は、試験片中心軸が鍛造または圧延方向に平行及び直角の2方向とした。試験片のひずみの測定は、上下のつば

に連動するマグネットコアの動きをステンレス鋼製の細管を介して大気中に置かれた差動トランスで電氣的に検出する方法を用いた。軸ひずみの制御は、あらかじめ室温大気中で、クリップゲージを用いて平行部ひずみとつば間ひずみの補正曲線を求め、それを用いてひずみの補正を行った。高温高圧水中の低サイクル疲労試験は、2章に述べた試験条件により、 $10^{-1} \sim 10^{-3} \% / s$ の範囲のひずみ速度で行った。さらに、溶存酸素濃度を変えてその依存性を調べた。

6.2.2 実験結果及び考察

図16は両鋼種の高温水中のS-N曲線に及ぼすひずみ速度の影響を示したものである。SFVQ1A材では、ひずみ速度によらずほぼ同じ傾向を示すのに対して、SQV2A材では、ひずみ速度が低下するとともに疲労寿命が低下し、 $\Delta \epsilon_1$ が小さいほど低下の幅は大きく、明瞭なひずみ速度依存性が認められる。

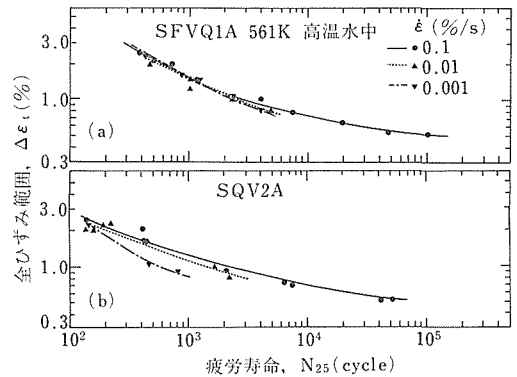


図16 S-N曲線に及ぼすひずみ速度の影響

一方、 $\Delta \epsilon_1 = 0.7 \sim 0.8 \%$ 、 $\dot{\epsilon} = 0.1 \% / s$ の一定条件下で、DO濃度を10~8000ppbの範囲で変化させ、疲労寿命のDO濃度依存性を調べた。その結果を図17に示す。図にみるように、両鋼種とも、200ppb以下では疲労寿命はほとんど変わらず、DO濃度の影響は認められないが、それ以上では寿命が顕著に低下し、1000ppb以上では低濃度域の1/2~1/3に低下する複雑なDO濃度依存性が認められた。このように、疲労寿命に低下の遷移が現れるという結果は、低合金鋼²⁶⁾³⁵⁾や炭素鋼³⁵⁾でも見出されており、炭素鋼では100ppb~500ppbとやや低DO側に遷移が移行している。

試験した両鋼種は、鍛造材と圧延材の違いはあるが、成分的には表1にみるようにほぼ同等であり、組織的にもベイナイト組織で、室温の機械的性質も類似し

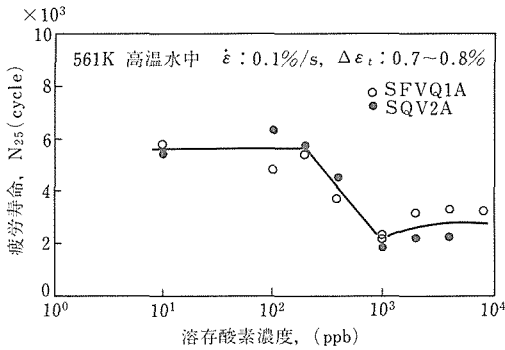


図17 疲労寿命の溶存酸素濃度依存性

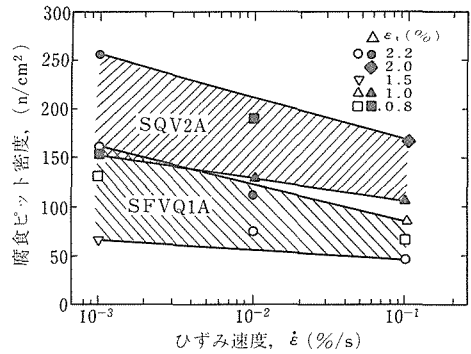


図18 腐食ピット密度とひずみ速度の関係

ている。しかし、不純物としてのS、Pの含有量は、SQV2A材の方がSFVQ1A材より2倍以上多い。高温水中においては、フェライト鋼の疲労き裂伝ば挙動は不純物S含有量に強く依存することが知られている³⁶⁾³⁷⁾。すなわち、S含有量が0.010wt%以上ではS量に依存して著しい加速を示すことが明らかになってきている。これに照してみると、両者のS含有量は0.010wt%以下であり、S含有量の違いはとくに問題になるようにはみえない。一方、Pの影響については、圧力容器用鋼の場合、中性子照射下での延性-脆性遷移温度を高める元素として注目されている³⁸⁾³⁹⁾。しかし、高温水環境下の疲労き裂伝ば速度に及ぼす影響については、現在のところ、加速要因になるとの報告はない。延性材料の低サイクル疲労き裂は、一般に、すべり変形によって生じた入り込みや、介在物が応力集中点となって発生すると考えられている。高温水中では、材料の表面にマグネタイトの酸化膜が形成されるが、また、表面の非金属介在物の溶出により、腐食ピットが発生し、これがき裂の発生点によるものと考えられる。腐食ピットの発生頻度は $\Delta\epsilon_t$ によらないとして、 $\dot{\epsilon}$ との関係を見たのが図18である。 $\Delta\epsilon_t$ を包絡するバンドで2鋼種を比較すると、発生頻度は、いずれの場合も、定性的にひずみ速度の低下とともに増大し、環境中浸漬時間に比例するといえることができる。さらに、いずれの $\dot{\epsilon}$ においても、発生頻度はSFVQ1A材よりもSQV2A材の方が大きいことは明白であり、図16に示されたひずみ速度依存性がSQV2A材の方が大きいことと一致している。以上のことから、高温水中の低合金鋼平滑材の疲労損傷メカニズムとして、疲労き裂は、材料表面に存在するMnSの溶出によって生じた腐食ピットを起点として発生し、伝ばすること、き裂の発生は、伝ば過程に比べて、鋼中S含有量に敏感であることと結論されている。

ASME Boiler & Pressure Vessel Code Section III²⁸⁾には、原子炉機器の設計疲労曲線が規定されている。この疲労曲線は、大気中のデータの最適曲線をもとに、形状効果、使用環境の相違などを考慮して、一定の安全係数をかけて定められている。本実験データを仮想応力に換算し、設計疲労曲線と比較したものを図19に示す。図にみるように、本実験データは設計疲労曲線よりも長寿命側にあり、ひずみ速度 $10^{-1}\%/s$ の高温水中のデータでは約10倍、応力で約2倍の裕度が認められる。すでに述べたように、ひずみ速度依存性はSQV2A材の方が大きい、ひずみ速度が $10^{-3}\%/s$ に低下しても設計疲労曲線より高く、本鋼種における健全性は十分保持されているものと認められる。

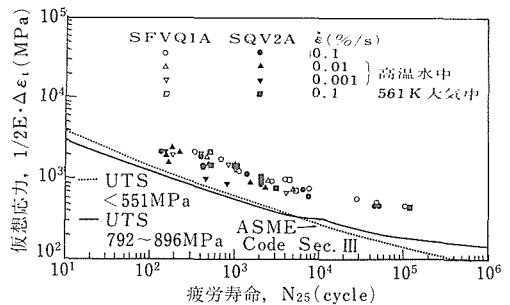


図19 ASME設計疲労曲線と疲労寿命の比較

6.3 データベース化

軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水環境下における圧力容器用低合金鋼の環境助長割れに関する研究は、これまで世界的に活発に進められてきており、とくに、NRC(米国原子力規制委員会)とEPRI(米国電力研究所)の呼びかけで発足したICCGR(International Cyclic Crack Growth Rate)委員会を中心に、

軽水炉冷却材中のき裂伝ばに関するデータベースを構築し、設計及び欠陥評価コードの改良に資するため精力的な研究¹⁰⁾⁴⁰⁾が行われてきた。さらに、日本国内では、日本原子力研究所を中心に腐食疲労専門部会(JCF)が発足し、評価手法の確立のための共通試験の実施やデータの収集等が行われた¹⁷⁾。本研究のデータの一部もJCFを通してEPRIのき裂伝ばデータベース(EDEAC)へ提供されている。また、日本原子力研究所では、JCFでの活動で得られたデータをも含む原子力材料データベース(JMPD)⁴⁰⁾を構築し、原子力関連材料の研究に使用されている。この他に、日本高圧力技術協会でもまとめられた腐食疲労関連のデータベース(FADAL)²¹⁾²²⁾にも、本研究で得られたデータの一部が入力されており、このデータベースは、その後、米国での疲労設計基準であるASME Code Sec. IIIの見直しのための貴重なバックデータとなっている。

6. 4 小 括

圧力容器用低合金鋼 JIS SFVQ1A 材及び SQV2A 材について、561K、7.8MPa の高温高圧水中で低サイクル疲労試験を行い、疲労寿命に及ぼすひずみ速度 ($10^{-1}\%/s \sim 10^{-3}\%/s$)、及び溶存酸素濃度 ($10 \sim 8000\text{ppb}$) の影響を調べるとともに、両鋼種の腐食疲労き裂の発生挙動について、比較検討を行った。その結果、SQV2A 材の疲労寿命は、SFVQ1A 材に比べて、高温水中で明瞭なひずみ速度依存性を示し、ひずみ速度の低下とともに疲労寿命は低下することがわかった。一方、溶存酸素濃度依存性は両鋼種で同様の傾向を示し、200ppb 以下では寿命はほぼ一様であったが、それ以上の濃度では著しく低下した。腐食疲労き裂は、表面の MnS 介在物が溶出してできた腐食ピットを起点に発生しており、S 含有量の違いが両鋼種の腐食疲労挙動を支配しているものと考えられる。

軽水炉安全性研究を通じて得られた冷却材環境下の疲労寿命特性やき裂伝ば特性について極力データベース化に務め、国内外における成果の利用を図った。

7 結 言

本報告は、原子力研究「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」(昭和62年度~平成2年度)の成果を取りまとめたものである。緒言でも触れたように、本研究は、昭和55年度から発足した原子力安全性研究「軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究」の第3期に相当するもので、昭和61年度までの第1・2期の成果を取

りまとめた「軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究(中間報告)」においては、主として、応力腐食割れについて報告したのに対して、本報告では、圧力容器用低合金鋼の腐食疲労の成果を中心に取りまとめた。従って、軽水炉材料に関する安全性研究の全貌を理解して頂くためには、上記中間報告を合わせて参照されるよう希望する。

軽水炉安全性研究においては、冷却材環境を模擬した高温高圧水中におけるマクロな材料特性、すなわち、腐食疲労特性や応力腐食割れ挙動を力学特性の観点から捕え、設計基準あるいは供用中検査基準に示される基準曲線との対比において、材料の環境中の健全性の評価を行った。さらに、材料の環境助長き裂損傷に及ぼす影響因子を検討し、損傷メカニズムの解明を試みた。これらの一連の研究によって、軽水炉圧力バウンダリを構成する材料特性をほぼ理解できるようになったのではないかと考える。

参 考 文 献

- 1) 原子力安全委員会、関西電力(株)美浜発電所2号炉蒸気発生器伝熱管破損事故について、(平成4年3月)
- 2) 永田徳雄他:「軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究(中間報告)」, 金属材料技術研究所研究報告集9, (昭和63年度) p. 21.
- 3) ASTM Standard E647-78T (1978).
- 4) Gabetta, G. and Torronen, K.: Proc. the 2nd IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth, Sendai, Japan, NUREG/CP-0067, 2 (1986), 131.
- 5) ASME Boiler & Pressure Vessel Code Sec. XI (1980).
- 6) 国谷治郎, 菅野正義, 正岡 功, 佐々木良一: 防食技術, 32 (1983), 649.
- 7) 樋口 洵, 坂本 博: 鉄と鋼, 71 (1985), 1025.
- 8) 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行: 鉄と鋼, 75 (1989), 1928.
- 9) 例えば, Proc. of the 3rd IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth, (1990).
- 10) Tomkins, B.: Int. J. Pres. Ves. & Piping, 40 (1989), 331.
- 11) Katada, Y. and Nagata, N.: Corrosion Science, 25 (1985), 693.
- 12) Katada, Y., Nagata, N., and Sato, S.: Int. J. Pres. Ves. & Piping, 48 (1991), 37.
- 13) Tice, D. R., Atkinson, J. D., and Scott, P. M.: NUREG/CP-0067, 1 (1986), 251.
- 14) 永田徳雄, 片田康行: 鉄と鋼, 72 (1986), S564.
- 15) Bamford, W. H.: J. Eng. Mater. Tech., 101 (1979), 182.
- 16) 中島 甫, 庄子哲雄, 辻 宏和, 高橋秀明, 近藤達男: 材料, 31 (1982), 710.
- 17) Kitagawa, H., Nakajima, H., Nagata, N., Sakaguchi, Y. and Iwadata, T.: NUREG/CP-0067, 1 (1986), 135.
- 18) ASTM Standard E 399.
- 19) 太田昭彦, 佐々木悦男: 金属材料技術研究所疲れデータシート資料3 (1984).
- 20) 太田昭彦, 前田芳夫, 小管通雄, 町田 進, 吉成仁志: 日本溶接学会論文集, 7 (1989), 391.

- 21) 日本高圧力技術協会：DBA-85 臨時専門研究委員会成果報告書(1987).
- 22) 日本高圧力技術協会：DBA-86 臨時専門研究委員会成果報告書(1988).
- 23) Choi, H. et al. : Corrosion, **38** (1982), 136.
- 24) Combrade, P., Foucault, M., and Slama, G. : NUREG/CP-0067, **2** (1986), 201.
- 25) 安齋英哉, 国谷治郎, 正岡 功, 斎藤英世 : 第 34 回腐食防食討論会講演集, (1987), p307.
- 26) 仲尾元六, 山崎 均, 木村征二, 西岡章夫, 山内正博, 三浦康公 : 第 30 回腐食防食討論会予稿集, (1983), p20.
- 27) 北川正樹, 藤本輝雄, 大友 暁 : 腐食防食協会 '83 春期学術講演大会講演予稿集, (1983), p51.
- 28) ASME, Boiler & Pressure Vessel Code Sec. III (1986).
- 29) Hale, D. A., Wilson, S. A., Kass, J. W., and Kiss, E. : J. Eng. Mater. Tech., **103** (1981), 15.
- 30) Scott, P. M., Tomkins, B., and Foreman, A. J. E. : J. Pres. Ves. Tech., **105** (1983), 255.
- 31) 日本溶接協会 TFC 小委員会成果報告書 JWES-AE-8401 (1984).
- 32) 日本溶接協会 TFC 小委員会成果報告書 JWES-AE-8502 (1985).
- 33) 日本溶接協会 TFC 小委員会成果報告書 JWES-AE-8604 (1986).
- 34) 日本溶接協会 TFC 小委員会成果報告書 JWES-AE-8702 (1987).
- 35) Iida, K., Kobayashi, H., and Higuchi, M. : NUREG/CP-0067, **2** (1986), 385.
- 36) Van Der Sluys, W. A. and Emanuelson, R. H. : NUREG/CP-0067, **1** (1986), 199.
- 37) Atkinson, J. D. and Forrest, J. E. : NUREG/CP-0067, **2** (1986), 153.
- 38) 菊竹哲夫 : 原子力工業, **30** (1986), 73.
- 39) Hawthorne, J. R. : Nucl. Tech., **59** (1982), 440.
- 40) Jones, R. L. : NUREG/CP-0067, **1** (1986), 93.
- 41) 横山憲夫, 塚田 隆, 中島 甫 : JAERI-M 90-237 (1991).
- 7) 圧力容器用鋼の高温水中腐食電位および疲労き裂伝ばに及ぼす溶存酸素の影響, 片田康行, 永田徳雄, 佐藤俊司, 日本鉄鋼協会第 120 回講演大会, 2. 9.
- 8) 高温水中における低合金鋼の腐食疲労き裂伝ば速度に及ぼす繰返し負荷と低ひずみ速度負荷の組合せの影響, 大橋重雄, 石原只雄, 片田康行, 永田徳雄, 日本金属学会第 107 回講演大会, 2. 9.
- 9) Dissolution Behavior of Mns Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water, S. Matsushima, Y. Katada, S. Sato and N. Nagata, The 7th Asian Pacific Corrosion Control Conference (APCCC), 1991. 8.
- 10) 圧力容器用鋼の高温水中疲労き裂伝ば速度に及ぼす応力比の影響, 片田康行, 佐藤俊司, 永田徳雄, 日本鉄鋼協会第 122 回講演大会, 3. 10.

(誌 上)

- 1) Effects of Environmental Factors on Fatigue Crack Growth Behaviour of A533B Steel in BWR Water, N. Nagata and Y. Katada, Trans. of the 9th Int. Conf. on SMiRT, **F** (1987), 167.
- 2) 高温高圧水中における圧力容器用鋼の疲労き裂伝ば挙動の直接観察, 永田徳雄, 片田康行, 鉄と鋼, **74** (1988), 718.
- 3) 圧力容器用低合金鋼の高温水中における低サイクル疲労挙動, 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行, 鉄と鋼, **75** (1989), 1928.
- 4) Low Cycle Fatigue Behaviour of Low Alloy Steels in High Temperature Pressurized Water, N. Nagata, S. Sato and Y. Katada, Trans. of the 10th Int. Conf. on SMiRT, **F** (1989), 209.
- 5) 高温水による鋭敏化 304 ステンレス鋼の粒界応力腐食割れに及ぼす酸化皮膜の役割, 大橋重雄, 石原只雄, 日本金属学会誌, **54** (1990), 919.
- 6) Fatigue Crack Growth Behaviour and Corrosion Potential of A533B Steels in High Temperature Pressurized Water, Y. Katada, N. Nagata, and S. Sato, Proc. of the 4th Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Threshold, **III** (1990), 1819.
- 7) Low Cycle Fatigue Behavior of Pressure Vessel Steels in High Temperature Pressurized Water, N. Nagata, S. Sato and Y. Katada, ISIJ International, **31** (1991), 106.
- 8) Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water, S. Matsushima, Y. Katada, S. Sato, and N. Nagata, Corrosion Control-7th APCCC, **1** (1991), 112.
- 9) 低合金鋼溶接材の高温水中疲労き裂伝ば挙動, 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行, 材料と環境, **40** (1991), 323.
- 10) Fatigue Crack Growth Behaviour in Low Alloy Steel Welded Joints in High Temperature Pressurized Water, S. Sato, N. Nagata, and Y. Katada, Corrosion Engineering, **40** (1991), 391.
- 11) Optical Observations of Fatigue Crack Growth Behaviour of a Low Alloy Pressure Vessel Steel in High Temperature Pressurized Water, Y. Katada, N. Nagata and S. Sato, Int. J. of Pres. Ves. & Piping, **48** (1991), 37.
- 12) STP42 炭素鋼の高温水中における応力腐食割れに及ぼす温度および応力の変動の影響, 大橋重雄, 石原只雄, 材料と環境, **41** (1992), 224.
- 13) 原子炉構造材料の低サイクル疲労データ集, 飯田國廣他, JAERI-M 91-224 (1992).

研究発表

(口 頭)

- 1) Effects of Environmental Factors on Fatigue Crack Growth Behaviour of A533B Steel in BWR Water, N. Nagata and Y. Katada, The 9th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT), 1987. 8.
- 2) 低合金鋼の低サイクル疲労特性と腐食挙動, 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行, 日本鉄鋼協会第 114 回講演大会, 62. 10.
- 3) 高温高圧水中疲労き裂伝ば挙動に及ぼす流速の影響と腐食電位, 片田康行, 永田徳雄, 日本鉄鋼協会第 116 回講演大会, 63. 11.
- 4) Low Cycle Fatigue Behaviour of Low Alloy Steels in High Temperature Pressurized Water, N. Nagata, S. Sato and Y. Katada, The 10th Int. Conf. on SMiRT, 1989. 8.
- 5) 圧力容器用鋼溶接継手の高温水中疲労き裂伝ば挙動に関する研究, 永田徳雄, 片田康行, 佐藤俊司, 日本鉄鋼協会第 118 回講演大会, 1. 10.
- 6) Fatigue Crack Growth Behaviour and Corrosion Potential of A533B Steels in High Temperature Pressurized Water, Y. Katada, N. Nagata and S. Sato, The 4th Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Threshold, (1990).

クリープデータシートの作成 (Ⅲ)

材料強度データシート

環境性能研究部

田中千秋, 八木晃一, 池田定雄*¹, 伊藤 弘,
馬場栄次, 清水 勝, 田中秀雄, 横川賢二,
永井秀雄, 金丸 修, 久保 清, 村田正治,
大場敏夫, 九島秀昭, 宮崎秀子, 木村一弘
田淵正明, 丸山公一*², 長島伸夫

管理部会計課

大和田恵子

機能特性研究部

今井義雄

材料設計研究部

山崎道夫*³, 宮崎昭光, 金子隆一

損傷機構研究部

横井 信*⁴, 山口弘二, 新谷紀雄, 江頭 満

第 5 研究グループ

門馬義雄, 山崎政義, 坂本正雄, 芳須 弘,

本郷宏通, 渡部 隆

表面界面制御研究部

貝瀬正次

昭和 61 年度～平成 2 年度

要 約

金材技研クリープデータシート作成の第Ⅲ期では, 第Ⅰ期及び第Ⅱ期に実施した高温用金属材料の 10 万時間目標のクリープ破断データシート作成を引継ぐとともに, 第Ⅱ期に構想をスタートした非弾性解析用クリープ変形データシート作成の実施計画が立てられ, 実行に移された。また, 近年, 高温機器用構造材料として重要性が高まっている 9Cr 系鋼について計画が立てられ, 材料のサンプリング, そして試験が開始された。

昭和 61 年度に, 本プロジェクトの最終目標である 10 万時間を超えるクリープ破断データを含むクリープデータシート (B 版) が初めて刊行された。その後, 今期中に B 版は 12 材種について出版された。

金材技研クリープデータシート作成に係わって得られたデータや試験片を使って, クリープ変形特性, 応力リラクセーション特性, クリープ破断特性, 寿命予測などの研究が行われ, 多くの成果が得られた。また, 信頼性の高いデータを出すために行われたクリープ試験技術に関しても, 熱電対の劣化要因が検討され, その成果は日々のクリープ試験活動に役立てられている。

金材技研クリープデータシート作成及びその活動に係わって行われた研究の成果は, 金属材料の高温強度の信頼性向上に寄与し, ひいては高温構造物の安全性の確保・信頼性の向上に資するものと確信する。

*¹ 現在; 東伸工業株式会社, *² 客員研究官 (東北大学), | *³ 現在; 西東京科学大学, *⁴ 現在; 東海大学

1 緒 言

火力発電プラントや石油化学プラントなどはわが国の産業基盤を支える重要な施設である。これらの高温機器・構造物が万一破壊事故を起こした場合、社会的、経済的また周辺環境への影響は極めて深刻であり計り知れない。このため、高温構造物の設計・製造にあたっては、安全性を確保するため、各国とも法令などにより材料の設計許容応力値が定められ、構造材料の適用に制限が加えられている。昭和30年代、わが国ではまだ高温用金属材料の高温強度特性に関して信頼できるデータの蓄積が乏しく、許容応力値は米国の諸外国の例を参考に決められていた。このような状況から、国産材料に関して長時間クリープデータを取得することが望まれていた¹⁾。

金属材料技術研究所では、このような背景のもとに産学官各界の協力を得て、昭和41年度から各種の代表的な国産高温用金属材料を対象としてクリープデータシート作成に着手した。この計画は、10万時間を含む長時間クリープ特性データを国産高温用金属材料に関して系統的に取得し、その結果をクリープデータシートとして広く公表するとともに、長時間クリープ特性を解明して、高温機器・構造物の安全性の確保や信頼性の向上に寄与することを目的としたものである。

本報告は、昭和61年度～平成2年度に実施されたクリープデータシート作成の第Ⅲ期計画の成果と、データシート作成に並行して行われた各種研究成果を取りまとめたものである。クリープデータシート作成の経緯、昭和41年度～昭和60年度までの第Ⅰ期及び第Ⅱ期の成果に関しては既報の研究報告書にまとめられており²⁾³⁾、また、クリープデータシートの内容に関しては別報で詳しく報告されている⁴⁾ので、ここでは第Ⅲ期計画に係わる要点のみを記した。

2 クリープデータシートの作成

2.1 計画の進捗状況

昭和41年度に開始されたクリープデータシート作成計画は、昭和41年度～昭和55年度を第Ⅰ期、昭和56年度～昭和60年度を第Ⅱ期として進められ、昭和61年度からの第Ⅲ期へと継続された。第Ⅰ期はクリープ破断試験データシート作成の計画、実施と数万時間までの破断データを含むクリープデータシートの出版の時期として、第Ⅱ期は第Ⅰ期の継続と非弾性解析用クリープデータシートを作成するための計画の時期として特徴づけられる。

第Ⅲ期は、(1)第Ⅰ期から継続して実施されてきたクリープ破断試験データシート作成で10万時間を超えるデータが得られたことから、本プロジェクトが当初から目標としてきたクリープデータシートとしての完成版を出版すること、(2)第Ⅱ期に構想が立てられた非弾性解析用クリープデータシート作成のための実行計画の策定とそれに基づくクリープ変形試験を実施すること、(3)超々臨界圧火力発電プラントや高速増殖炉などの高温機器で将来使われることが予想される高温用金属材料についてクリープデータシートを作成することに関して調査を行い、それに基づいて計画を策定し、実施することが目標とされた。以下にそれぞれの項目の進捗状況を記述する。

2.2 長時間クリープ破断データの取得

長時間クリープ破断データシート作成のために第Ⅱ期までにサンプリングした試験材料は、41材種・361ヒートである。これらの材料は金材技研クリープデータシート連絡分科会(日本鉄鋼協会高温強度研究委員会に設置)を通じて産・学界から要望されたものである。これに加え、近年、金属材料の製造において新溶解法の採用など製造プロセスに著しい進歩がみられることから、高温金属材料の中で広範囲に使用され、特に重要度の高い2.25Cr-1Mo鋼(STBA24)及び18Cr-8Ni鋼(SUS304HTB)の新溶製材を昭和60年度にそれぞれ1ヒートずつサンプリングした。これらの材料について、一部の耐熱合金を除いて、10万時間目標の長時間クリープ破断試験を実施中である。

将来のエネルギープラントとして、資源エネルギーの有効利用や地球環境問題との係わりから、効率がよく、エネルギーを高度に利用し、環境に与える影響が少ない超々臨界圧火力発電プラントや高速増殖炉などの高温機器が注目されている。これらの高温機器での構造部材には9Cr系鋼が多く使われると予想される。そこで、第Ⅲ期では9Cr系鋼について数鋼種を候補材とし、クリープデータシートを作成することに関して調査を行った。その結果、Mod.9Cr-1Mo鋼と9Cr-2Mo鋼がクリープデータシート材として有望であったことから、それらの材種のサンプリングの内容、試験規模、試験条件、試験方法、実施日程などの試験計画を立案した。

昭和63年度に開催した金属材料技術研究所材料強度データシート懇談会・クリープ検討会(昭和61年6月で日本鉄鋼協会高温強度研究委員会金材技研クリープデータシート連絡分科会が廃止され、その後この機能は、昭和63年度から金属材料技術研究所内に

表1 9Cr系鋼のクリープデータシート作成計画

材種	素材形状	ヒート数	試験内容	試験条件	
				温度	応力
Mod.9Cr-1Mo鋼	管	3	主としてクリープ破断	500~700℃	約7水準 ($<10^5$ h)
	板	2	主としてクリープ変形	450~650℃	約7水準 ($<10^5$ h)
9Cr-2Mo鋼	管	1	主としてクリープ破断	500~700℃	約7水準 ($<10^5$ h)
	板	1	主としてクリープ変形	450~650℃	約7水準 ($<10^5$ h)

設置された材料強度データシート懇談会が果たすことになった)でこの計画が審議され、表1に示す9Cr系鋼のクリープデータシート作成計画が進められることになった。材種は上記のように、Mod.9Cr-1Mo鋼と9Cr-2Mo鋼とし、それぞれの材種について管(チューブ)と板を採取した。各素材形状ごとのヒート数は表に示すとおりで1製造会社で1ヒートづつサンプリングした。管材は主としてクリープ破断試験を行い、板材は主としてクリープ変形試験を行うこととした。試験条件は表に示すように本材が実機で使用される温度を中心として、10万時間データの取得を目指すこととした。クリープデータシート作成に使うMod.9Cr-1Mo鋼と9Cr-2Mo鋼は、一部高温疲労データシート作成のために先に購入済みのものを除いて、平成元年度及び平成2年度に購入され、計画どおりに作業は進捗している。

クリープデータシート作成のための試験材料に関しては、従来からの選択基準を設け、候補材を選定してきた⁴⁾。しかし、近年、金属材料の研究が進み、多くの新材料が提案され、その使用が検討され、一部では使用され始めている。このため、将来多くの高温機器で使用され、国民の安全に深く係わり、重要と考えられる新材料に関しては基準参照データとしてのクリープデータシートを作成することが必要であると考えられた。9Cr系鋼の計画はこのような考え方に基づいて策定された。これと同じ考え方で低炭素・中窒素316鋼を取り上げることにした。この材料に関しては今のところ規格を作るような動きがみられないので、当面SUS316HP材の新溶製材とみなして作業を進める予定である。SUS316FR(低炭素・中窒素316鋼の原子力関係者間での呼称)のクリープデータシート作成は、表2に示すように、今のところ板材・1ヒートについて進める計画である。試験材料は平成元年度

表2 SUS316FRのクリープデータシート作成計画

素材形状	ヒート数	試験内容	試験条件	
			温度	応力又は全ひずみ
板	1	主としてクリープ変形	500~750℃	約8水準 ($<10^5$ h)
		リラクゼーション	500~750℃	0.10~0.25% ($<10^4$ h)

に購入を終え、作業は計画どおりに進捗している。

2.3 長時間クリープ変形データの取得

高速増殖炉はクリープが問題となる温度領域で使用されることから、これまでの軽水炉とは違って、新しい考え方に基づいて設計される。この新しい設計の考え方、すなわち「解析による設計(design by analysis)」では、非弾性構造解析を行う場合にクリープ変形データに基づいて作られた等時応力・ひずみ線図が必要とされる。米国機械学会(ASME)の設計基準の中に代表的な金属材料の長時間の等時応力・ひずみ線図が与えられているが、その妥当性についての実証的なデータは乏しく、わが国の材料に適用した場合の安全裕度も不明であった。そこで、代表的な5種類の高温構造材料について数万時間に達する長時間クリープ変形試験を実施し、等時応力・ひずみ関係を明らかにして、クリープデータシートとして公表することが第Ⅱ期で計画された³⁾。この計画は、昭和57年5月に開催された日本鉄鋼協会金材技研クリープデータシート連絡分科会で審議され、具体化されることとなった。しかし、使用する試験機の整備、試験条件、試験材料の選択に時間を要し、実行計画の策定は第Ⅲ期に継続された。

昭和57年度に立てられた計画では各材種について6ヒート以上の試験をするという大規模なものであ

た。第Ⅲ期ではこの計画を見直し、使用できる試験機の台数や試験実施予算などの点から縮小することとし、計画の練り直しを行った。練り直された計画は、昭和63年度に開催された金属材料技術研究所材料強度データシート懇談会クリーブ検討会で審議された。表3はクリーブ変形データシート作成計画の概要を示す。各材料とも従来のクリーブ破断データシート作成などで、長時間クリーブ伸びを計測してきたヒートを本データシート作成の中心的なヒートとし、それに新しいヒートを一部加えることとした。このように本計画では製造された年代がやや古い材料が主力になっているが、試験条件は範囲を広くとって、充実した等時応力・ひずみ線図を作成することに主眼を置いている。また、本計画では設計基準からも、そしてクリーブ構成方程式の検証の点からも重要な応力リラクセーションデータを取得することも目標としている。表3に示した計画に基づき計画は順調に進められている。

2. 4 クリーブデータシートの刊行

昭和41年度にクリーブデータシート作成計画が始まってから、多数の材種の多数のヒートについてクリーブ試験が行われてきた。この結果は、金属材料技術研究所クリーブデータシートとして昭和46年度か

表3 クリーブ変形データシート作成計画

材種	ヒート数	試験内容及び試験条件	
		クリーブ変形	リラクセーション
2.25Cr-1Mo	3	400~650℃ 12応力水準/温度	400~600℃ 0.10~0.25%
SUS304	5	450~750℃ 13応力水準/温度	500~700℃ 0.10~0.25%
SUS316	2	500~850℃ 11応力水準/温度	500~750℃ 0.10~0.53%
SUS321	1	550~750℃ 8応力水準/温度	
NCF800H	2	550~850℃ 11応力水準/温度	600~700℃ 0.10~0.25%

ら逐時発表してきた。金属材料技術研究所クリーブデータシートは原則として各材種ごとに1分冊にまとめ、発行順に通し番号(NRIM/CDS/No.)を付けて刊行している。各材種のデータシートはおおよそ1~2万時間、3~5万時間、そして10万時間のデータが得られた時点でそれぞれ初版、A版そしてB版として発表している。表4に各版に記載されるクリーブデータシートの内容を示す。B版は、10万時間を超

表4 クリーブデータシートの内容

	初版	A版	B版
製造履歴	○	○	○
化学成分	○	○	○
引張強度データ	○	○	○
引張強度図	○	○	統計的評価
クリーブ破断データ	~10 ⁴ h	3~5×10 ⁴ h	≥10 ⁵ h
応力-破断時間図	○	○	統計的評価
クリーブ破断強度の予測	—	ヒートごと、全ヒート(最近)	ヒートごと、全ヒート
主破断曲線	—	—	○
設計線図	—	統計的評価	統計的評価
瞬間ひずみのデータ	—	—	○
指定ひずみに達した時間のデータ	—	—	○
第3期開始点の時間データ	—	—	○
最小クリーブ速度のデータ	—	—	○
指定ひずみ・第3期開始点・破断時間の図	—	—	○
応力-最小クリーブ速度の図	—	—	統計的評価
破断時間-最小クリーブ速度の図	—	—	統計的評価
受入れ材の金属組織写真	○(最近)	○	○
破断試験片の外観写真	—	—	○
最長破断時間材の金属組織写真	—	—	○
試験片採取方法	—	○	○
試験方法	—	○	○
統計的評価方法	—	一部	○
供試材製造会社	—	—	○

える長時間クリープ破断データに加えて、材料の製造履歴、化学成分、クリープひずみデータ、試験前後の金属組織などの内容を含み、クリープデータシートとしてはそれぞれの材種についての最終版といえるものである。

表5は第Ⅲ期に出版したクリープデータシートの一覧である。今期の昭和61年度にクリープデータシート作成で悲願であったB版が初めて刊行された。これはボイラ・熱交換器用鋼管のSTBA24(NRIM/CDS/No.3B)とSUS304HTB(NRIM/CDS/No.4B)の2分冊である。図1及び図2はそれぞれの材種の10万時間設計図を示す。これらの線図は10

万時間の実データをもとにして作られており、極めて信頼性の高いものである。

両材種の後、B版は続々出版され、第Ⅲ期中に出版したB版は12材種に及んでいる。また、今期で、第Ⅰ期に計画した材種の全てのクリープデータシート初版が出版された。これは、平成2年度に出版したNRIM/CDS/No.41で、化学プラント用のNi基合金NCF600である。

2. 5 今後の計画

クリープデータシート作成計画の中で第Ⅲ期までに約3割が終了できた。今期にサンプリングされた9Cr系鋼を含めて、まだ今後に残されている試験の規

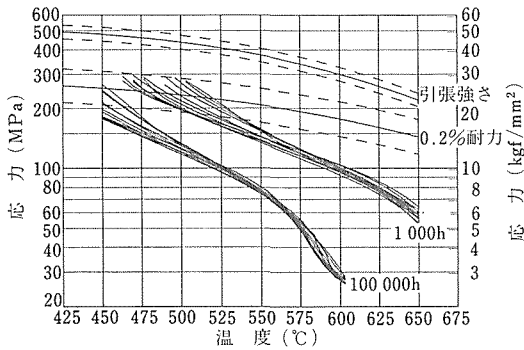


図1 2.25Cr-1Mo鋼 (STBA24) の10万時間設計線図

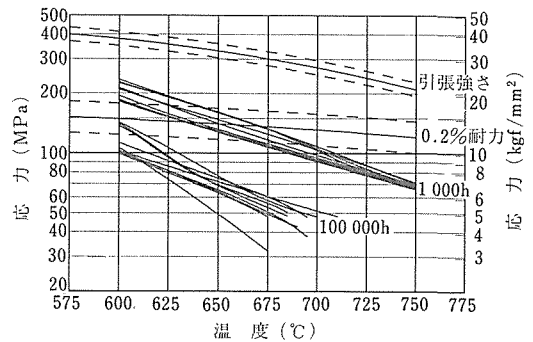


図2 18Cr-8Ni鋼 (SUS304HTB) の10万時間設計線図

表5 第Ⅲ期(昭和61年度～平成2年度)に出版したクリープデータシート

年度	CDS No.	規格	主要化学成分	用途
昭和61	3B	STBA24	2.25Cr-1Mo	ボイラ・熱交換器
	4B	SUS304HTB	18Cr-8Ni	ボイラ・熱交換器
昭和62	5B	SUS321HTB	18Cr-10Ni-Ti	ボイラ・熱交換器
	18B	SBV 2	1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni	ボイラ・圧力容器
	14B	SUS316-HP	18Cr-12Ni-Mo	反応機器
	39	NCF750-B	Ni基15.5Cr-2.5Ti-0.7Al-1Nb-7Fe	原子炉・ガスタービン
昭和63	15B	SUS316-B	18Cr-12Ni-Mo	一般
	23B	S590	Fe基20Cr-20Ni-20Co-W-Mo-(Nb+Ta)	ガスタービン
	24B	Inconel 700	Ni基15Cr-28Co-Mo-Ti-Al	ガスタービンプレード
	30B	X45	Co基25Cr-10Ni-7.5W-B	ガスタービン
	平成1	9B	ASTM A470-8	1Cr-1Mo-0.25V
29B		Inconel 713C	Ni基13Cr-4.5Mo-0.75Ti-6Al-2.3(Nb+Ta)-Zr-B	ガスタービンプレード
34A		U500	Ni基19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B	ガスタービンプレード
40		STB510	0.2C-1.3Mn	ボイラ・熱交換器
平成2	16B	SCH22-CF	25Cr-20Ni-0.4C	リフォーマ炉
	35A	SCMV2NT	1Cr-0.5Mo	圧力容器
	36A	ASTM A542	2.25Cr-1Mo	圧力容器
	41	NCF600TB,B,P	Ni基15.5Cr-8Fe	化学プラント

模は大きい。表6は、クリープデータシートの従来の刊行経緯と今後の発行計画を示す。表中の網をかけた棒グラフの左端は試験材料のサンプリング時期に対応している。この表から、材料をサンプリングしてからB版ないしはB版に相当するA版の出版までに20年から30年を要していることが読み取れるであろう。クリープデータシート作成計画を完了するまでには後10数年かかる予定である。クリープデータシート作成では、クリープ試験に係わる試験装置だけでなく、建物や電気・空調設備なども長期間安定して維持されなければならない。これらの施設設備は老朽化が進んでおり、本計画の完遂のためには今後更に多くの努力が必要とされる。

上述のように今期に初めてB版が刊行されたが、今後続々出版される予定である。B版はクリープデータシートとしては最終版のものであり、表4に示したようにクリープ特性を表示する数値データはほぼ全て記載されている。しかし、クリープ変形データの解析結果や破断した試験片の金属組織観察に関してクリープデータシートは必ずしも十分な情報を提供しているとはいえない。そこで、今後行われる第IV期ではこれらの情報が公表できる資料集の出版を検討していくことが必要であると考えられている。

金属材料技術研究所は平成5年度に筑波に全面移転する。この移転に際して、クリープデータシート作成に関する業務は、既に多くの試験片が長時間試験を実施中であることから、現東京地区で継続して実施することとし、このための試験設備は東京地区に残すことになった。

3 クリープデータシート作成に係わって実施した研究成果

3.1 熱電対の劣化原因の検討

長時間クリープ試験に使用したPR (Pt-12.8% Rh/Pt) 熱電対の熱起電力は、試験温度が高くなり、使用時間が長くなるほど、図3に示すように劣化量(試験前の校正値と試験後の校正値の差)が大きく、またそのばらつきも大きくなることを以前に報告した⁵⁾。本研究は、引き続き、長時間クリープ試験に使用したPR熱電対素線の体積抵抗率を測定し、その変化量から熱電対の不均質度を推定するとともに、不均質度とPR熱電対の構成元素(Pt,Rh)の酸化や耐火物による汚染との関連性を調べ、熱電対の劣化原因について検討したものである⁶⁾。図4は600°Cで120000h使用した熱電対素線の各部(標点距離;

25mm)の体積抵抗率 ρ の測定結果を示す。Pt素線の ρ は炉外の劣化していない部分と比較してわずかしき変化していないが、Pt-Rh素線の ρ は、測温接点からの距離 L_d と校正時の挿入深さ L_i の比 L_d/L_i が約0.7まで(素線の表面が黒く変色していた、以後、黒ずみと呼ぶ)、炉外の値に比べて大きく変化している。図中の ΔE の値は、新品と使用後の同極の熱電対素線を組み合わせた熱電対を作り、測定した熱起電力で、Pt-Rh素線の材質変化が生じていることを示しており、体積抵抗率の測定結果と対応している。熱電対素線の劣化に関しては局部寄生熱起電力の測定でも同様の結果が得られた。したがって、PR熱電対の劣化は主としてPt-Rh素線が関与していることがわかった。熱電対の不均質部にはPt及びRhの酸化物の富化が認められた。これらの酸化物の多くは高温型及び高圧型の酸化ロジウムであり、これが劣化の要因であると考えられた。

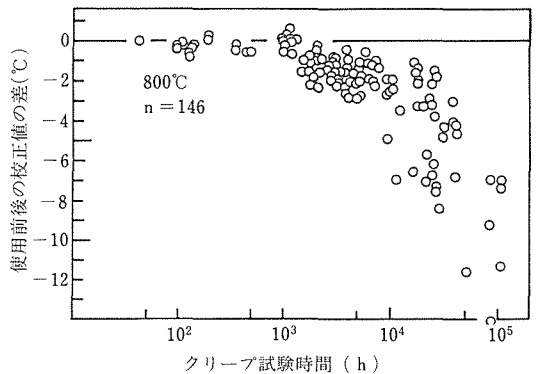


図3 PR熱電対の劣化量

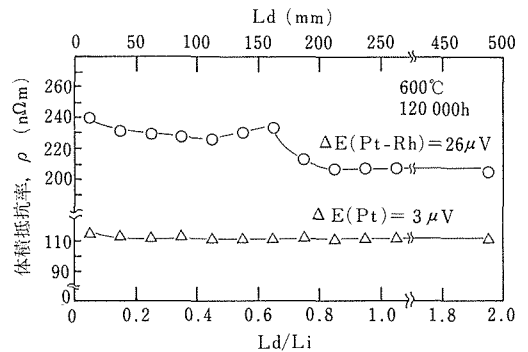


図4 600°Cで120000h使用したPR熱電対素線の体積抵抗率変化
 L_d : 測温接点からの距離 (mm)
 L_i : 校正炉の挿入深さ (mm)
 ΔE : 校正値の差

Pt-Rh 素線で不均質度が観測された部分には必ず黒ずみが観察され、不均質度と黒ずみとは密接に関連していた。500°C までの温度で使用した熱電対の黒ずみは焼なまし処理により消え、ほぼ元の熱起電力を示すまでに回復したが、550°C 以上で使用した熱電対は焼なまし処理だけでは不均質度は除去できなかった (図 5 は 600°C の例)。

図 6 は 600°C で使用した PR 熱電対の熱起電力の

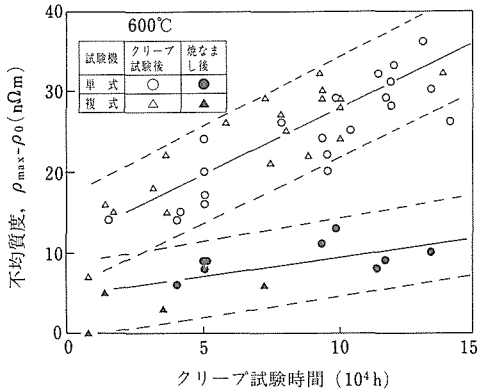


図 5 600°C のクリープ試験に使用した PR 熱電対の Pt-Rh 素線の不均質度に及ぼす試験時間及び焼なましの影響
--- : 95%信頼区間

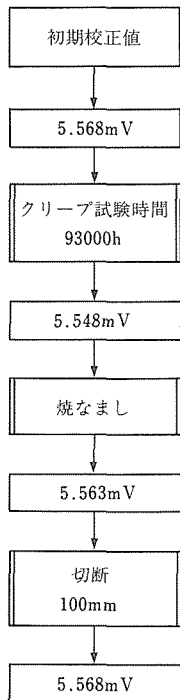


図 6 600°C で使用した PR 熱電対の回復履歴

回復履歴を示す。焼なまし処理のみでは試験前の熱起電力値は得られず、熱起電力の回復量は劣化量の約 3/4 であり、 L_d/L_i の値が約 0.4 まで Pt-Rh 素線表面の変色はなお残っていた。そこで、この変色部分を完全に切除し、再び先端を溶接して熱電対を作成したところ、その熱電対では使用前と同じ熱起電力が得られた。この結果から、長時間使用した PR 熱電対は測温点から約 100mm 切りとり、再製すれば熱起電力値は回復することがわかった。

3. 2 長時間クリープ変形特性

(1) クリープ変形挙動の分類

クリープ変形挙動は金属組織変化などの影響を受け、複雑な振舞いをする⁷⁾⁸⁾。このため、長時間クリープひずみデータを表現する適切なクリープ曲線表示式を検討するためには、各材種のクリープ変形挙動の特徴を把握することが重要であると思われる。本研究は、ひずみ速度の時間変化で変形挙動の特徴を明瞭に掌握できることを示し、この関係を基にクリープ変形挙動の分類を行い、クリープ変形特性の温度・応力依存性を明らかにするとともに、クリープ曲線表示式の基本型を提案したものである⁹⁾¹⁰⁾。

図 7 は、2.25Cr-1Mo 鋼についてクリープ曲線及びクリープひずみ速度と破断時間比との関係でみられた代表的なクリープ変形挙動を示す。図に示すように、2.25Cr-1Mo 鋼では大別すると 4 つのクリープ変形挙動のタイプがみられた。本研究では、これらをそれぞれ

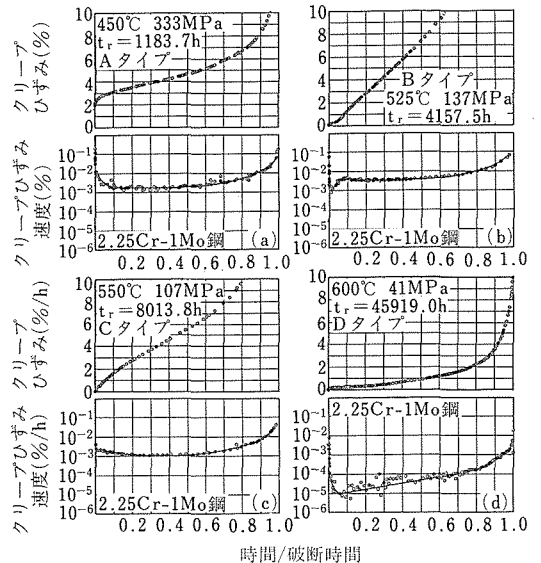


図 7 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ変形挙動、(a) A タイプ、(b) B タイプ、(c) C タイプ、(d) D タイプ

れA~Dタイプと呼ぶことにした。A~Dタイプの特徴は以下のものである：

(a) Aタイプ；遷移一定常一加速クリープと3つの過程を経るクリープ挙動で、古典的なクリープ曲線を描くタイプである。

(b) Bタイプ；2つのクリープひずみ速度の極小値を有するクリープ曲線である。

(c) Cタイプ；遷移クリープ終了後すぐに加速クリープへ移行するタイプであるが、遷移クリープ域が長いものである。Cタイプの遷移クリープ域は破断寿命の30%であり、他のタイプ(約1%から15%)に比べて長い。

(d) Dタイプ；遷移クリープ終了後直ちに加速クリープへ移行するタイプで、寿命のほとんどが加速クリープ域で占められている。

図8は2.25Cr-1Mo鋼のクリープ変形挙動をクリープ試験の温度・応力条件ごとに分類したものである。低温・高応力側では、古典的なクリープ曲線を描くAタイプであるが、高温・低応力になるに従い、B→C→Dタイプへと移行しており、本鋼種がボイラチューブとして使用される条件ではCあるいはDタイプの変形挙動となると推察される。

図9はSUS321鋼のクリープ変形挙動について分析した結果である。本鋼種ではA及びDタイプのみが観察され、しかも広い温度・応力条件でDタイプのクリープ変形挙動を示すことがわかった。以上の結果から、いずれの材種のクリープ変形挙動も4つのタイプのいずれかで特徴を表すことができ、高温・低応力、すなわち長時間クリープ条件では寿命のほとんどが加速クリープ域で占められるDタイプのクリープ変形挙動になることが明かとなった。

表7は、A~Dタイプでのクリープ変形挙動を示すクリープ曲線についての表示式を示す。表中の表示式を用いて描いた曲線と実データとを比較したところ、5%以下のクリープひずみに対してはおおよそ表すことができた。なお、Bタイプの表示については金属組織変化に関する情報が必要である。

(2) クリープ曲線の修正θ法による評価

高温・低応力でのクリープ曲線は遷移クリープと加速クリープとからなることを前節に示した。多くの金属材料は高温に曝されていると析出物が析出し、強化される。しかし、これらの析出物は熱的に不安定なため粗大化し、徐々に強度は低下する。クリープ変形中ではこれらの現象と母相の変形による加工硬化とが、試験開始時から連続して、同時に進行していると考えられる。EvansとWilshireは、クリープによる硬化と軟化がこのように同時に起こっているとして、クリープ曲線表示式(θ投影法)を提案している¹¹⁾。このθ法に対して、丸山らは硬化と軟化に関する速度定数αを同一とした修正θ法を提案している¹²⁾、

$$\epsilon = \epsilon_0 + A \{1 - \exp(-\alpha t)\} + B \{\exp(\alpha t) - 1\} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0, A, B, α は実測のクリープ曲線を最もうまく表現するように求められる定数である。本研究は、

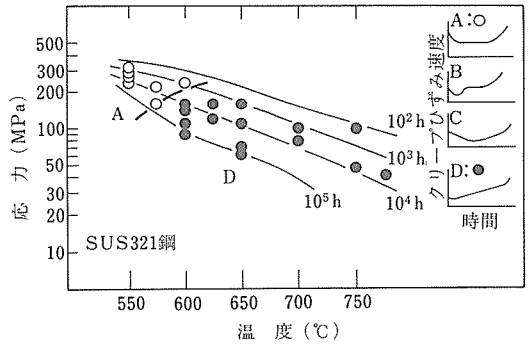


図9 SUS321鋼のクリープ変形挙動の分類

表7 4種類のクリープ変形挙動の表示式

タイプ	表示式
A	$\epsilon_c = \epsilon_T \{1 - \exp(-rt)\} + \dot{\epsilon}_{m1} t$
B	$\epsilon_c = \epsilon_T \{1 - \exp(-rt)\} + \dot{\epsilon}_{m1} t + \dot{\epsilon}_{m2} t$ $\dot{\epsilon}_{m1} : 0 < t < t_1, \dot{\epsilon}_{m2} : t > t_1$ $t_1 : 第2定常クリープ開始時間$
C	$\epsilon_c = \epsilon_T \{1 - \exp(-rt)\} + \epsilon_A \{\exp(pt) - 1\}$
D	$\epsilon_c = \epsilon_A \{\exp(pt) - 1\}$

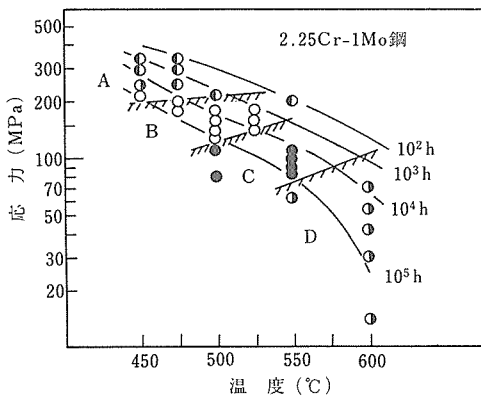


図8 2.25Cr-1Mo鋼のクリープ変形挙動の分類

2.25Cr-1Mo 鋼に本方法を適用した場合の長時間クリープ曲線及び寿命の予測性を検討したものである¹³⁾。

図 10 は、2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ曲線に修正 θ 法を適用した場合の例を示す。図中の実線は、クリープ曲線を最適に表現するために求められた4つの定数を用いて、計算されたクリープひずみ ϵ 及び式(1)を微分して求めたクリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を示す。式(1)から計算されたクリープひずみ及びクリープひずみ速度は、寿命の80%まで、実測値をよく表現できている。

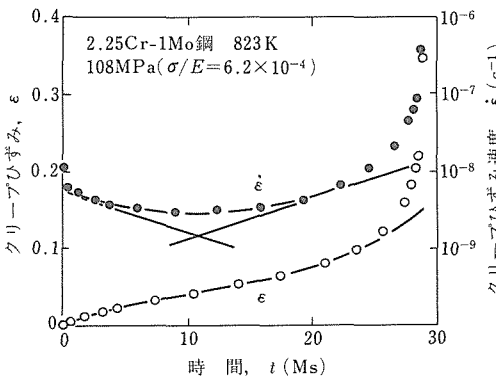


図10 修正 θ 法により求めたクリープ曲線と実測値の比較

図 11, 12, 13 はそれぞれ各クリープ曲線を最もよく表現するように求められた ϵ_0 , α , A と B の応力・温度依存性を示す。 ϵ_0 は応力に関して比例関係を示した。 α は温度及び応力に依存しており、図 12 は 823K の温度を基準として示されている。 α の温度依存性はアレニウス型であり、その活性化エネルギー Q_D は 350kJ/mol であった。823K で基準化された α 値は応力に関して1本の曲線で表された。 A は応力だけに依存していた。 B は温度及び応力に依存しており、823K で基準化された B 値は応力に関して簡単な式で表現できた。このように、式(1)の各定数 ϵ_0 , α , A 及び B は温度及び応力に関して簡単な関数で関係付けられることがわかった。

得られた ϵ_0 , α , A 及び B と温度及び応力との関係を低応力側に外挿し、長時間クリープ曲線の予測を試みた。図 14 は予測したクリープ曲線と実測値との比較を示す。外挿値を使って計算したクリープ曲線は実測値とよく一致しており、修正 θ 法によって3次クリープ域を含めて長時間クリープ曲線をかなりよく予測できることがわかった。

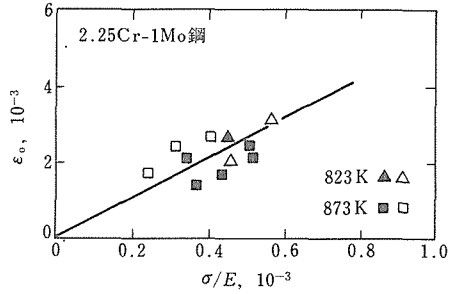


図11 ϵ_0 の応力依存性
△, □; 焼ならし・焼もどし材のデータ
▲, ■; 焼なまし材のデータ

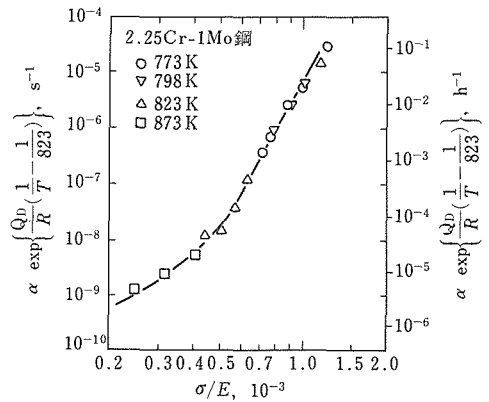


図12 速度定数 α の σ/E 依存性

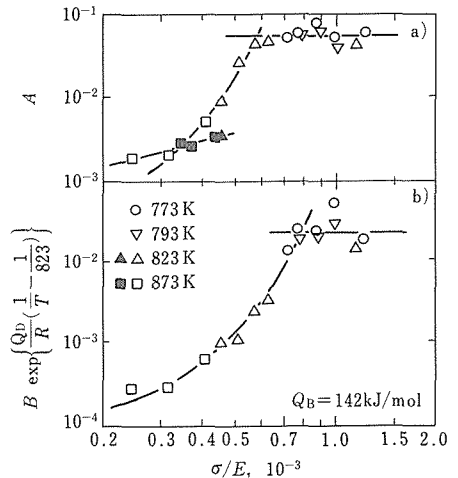


図13 A 及び B の応力依存性

修正 θ 法から破断寿命を予測することもできる。この場合にあらかじめ破断パラメータ P と破断時間 t_R との関係性を求めておく必要がある。両値の対数の間に

は、直線関係が認められ、簡単な式で表示できた。修正 θ 法を用いて破断寿命を予測した結果を図15に示す。予測値は実測した破断寿命とよく一致している。修正 θ 法を用いて破断寿命を予測する場合には、 $P-t_R$

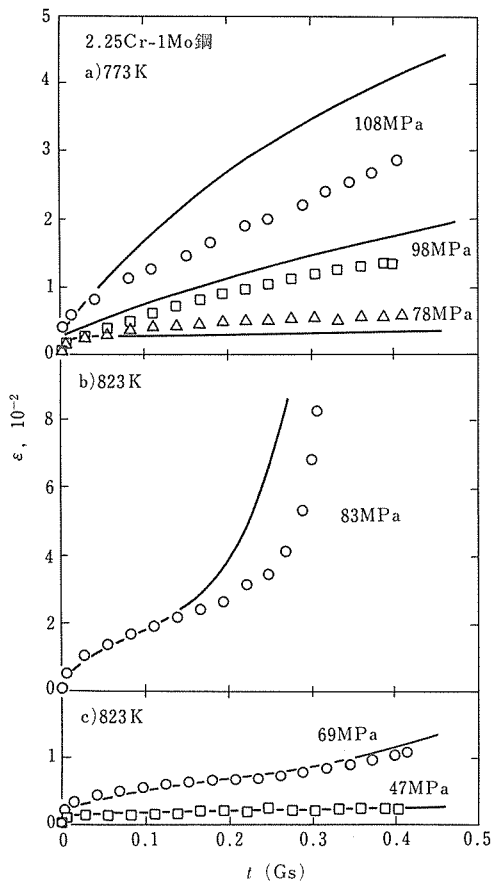


図14 クリープ曲線の予測(実線)

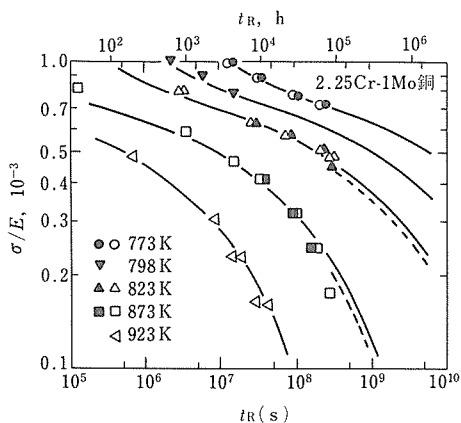


図15 破断時間(t_R)の予測

関係ともに、破断ひずみ ϵ_r をあらかじめ与える必要がある。図15は、 ϵ_r を0.2及び0.05とした場合の予測破断寿命を示す。どちらの値を取っても破断時間への影響は少なく、2.25Cr-1Mo鋼に関しては ϵ_r 値の選択は大きな問題ではないことがわかった。

3.3 応力リラクセーション特性

(1) 残留応力の簡便な予測法の提案

高温構造材料について応力リラクセーションデータを取得することは、試験機台数が必ずしも多くなく、高度な試験技術を必要とすることから容易なことではない。また、公表されているデータも多くはない。クリープに関するデータの中では応力-破断時間関係に関するものが最も多く、また長時間までのデータも得られている。そこで、本研究は、クリープ破断強度と応力リラクセーション特性との関連を検討し、応力リラクセーション特性を簡便に予測する方法について提案したものである¹⁴⁾。

図16は、1Cr-Mo-V鋼について全ひずみ0.20%で応力リラクセーション試験を行って得られたリラクセーション曲線を示す。各温度とも残留応力(σ_r)は直線的に減少しており、全ひずみ値を変えた場合も同様の傾向であった。このようなリラクセーション曲線は2.25Cr-1Mo鋼などの低合金鋼でも共通にみられ、

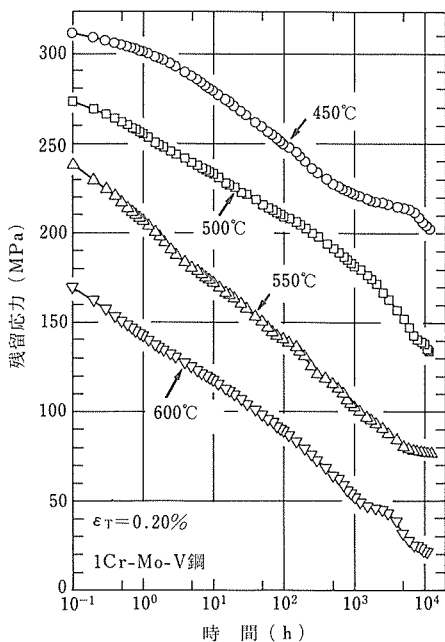


図16 1Cr-Mo-V鋼の全ひずみ0.20%の場合の応力リラクセーション曲線

リラクセーション曲線を劇的に変化させる金属組織変化がオーステナイト鋼のように起こらないためと考えられる。

クリープ変形挙動を正確に表現できる構成方程式を得ることは容易ではない。また得たとしても、表現が複雑であってはそれから応力リラクセーション挙動を簡便に予測することは困難である。

リラクセーション曲線を詳細に検討すると、初期の応力緩和量とその後の残留応力値とが関係しているのではないかと推測された。すなわち、図17に示すように、応力リラクセーション試験における初期応力値(σ_0)と同じ応力値でクリープ試験をしたときに得られる最少クリープ速度で、応力リラクセーション挙動が評価できるのではないかと考えられた。そこで、応力リラクセーション試験における初期応力値(σ_0)と同じ応力値でのクリープ試験から得られた最少クリープ速度と、リラクセーション曲線の所定時間での残留応力低下率 $\{(\sigma_0 - \sigma_r) / \sigma_0\}$ との関係調べた。

図18は、1Cr-Mo-V鋼について450~600°C、全ひずみ0.20%で得られたリラクセーション曲線の所定時間での残留応力低下率を示す。残留応力低下率と最少クリープ速度との間には試験温度に関係なく、所定時間ごとに一定の関係がみられる。この関係はリラ

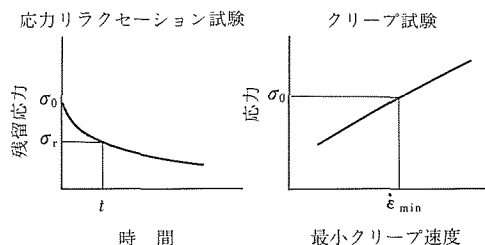


図17 応力リラクセーション曲線とクリープ試験から得られる応力-最小クリープ速度関係の模式図

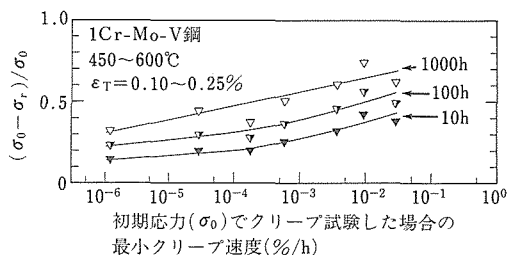


図18 1Cr-MO-V鋼の全ひずみ0.20%の場合の残留応力低下率 $(\sigma_0 - \sigma_r) / \sigma_0$ と応力リラクセーション試験の初期応力 (σ_0) でクリープ試験した場合の最小クリープ速度との関係

クセーション試験の全ひずみ値にも関係なく、また他の材種の結果を加えても一定であった。

最少クリープ速度と破断時間との間にはよく知られた Monkman-Grant の関係がある。そこで、図18の関係で最少クリープ速度の代わりに破断時間を用いてみた。図19は4種類のフェライト鋼についての残留応力低下率と破断時間との関係を示す。ここでの破断時間は、応力リラクセーション試験の初期応力値(σ_0)と同じ応力値でクリープ試験した場合に得られる破断時間である。残留応力低下率と破断時間との間には、ばらつきはあるものの、一定の関係が見いだされる。

上述の関係を基に応力リラクセーション挙動を予測することを試みた。その方法を図20に示す。この方法によれば、クリープ変形に関するデータなしに残留応力を予測できる。すなわち、引張試験での応力-ひずみ線図から全ひずみに相当する初期応力値(σ_0)

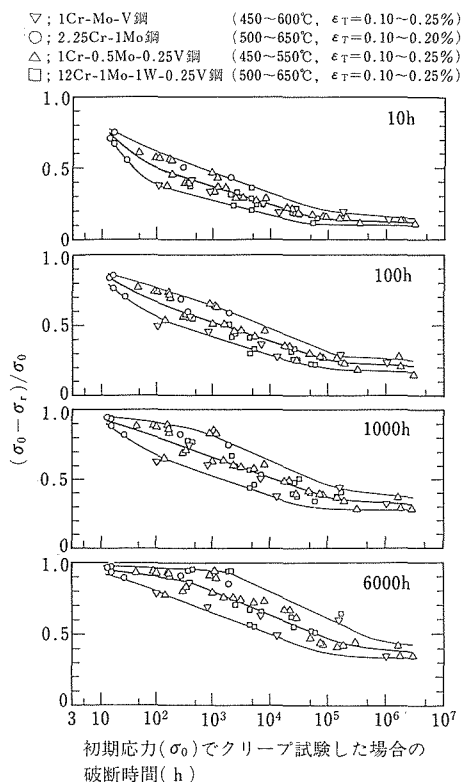
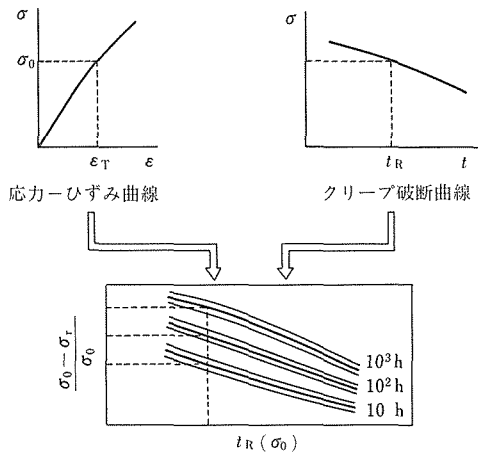


図19 1Cr-Mo-V鋼、2.25Cr-1Mo鋼、1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼の残留応力低下率 $(\sigma_0 - \sigma_r) / \sigma_0$ と応力リラクセーション試験の初期応力 (σ_0) でクリープ試験した場合の破断時間との関係

を得、その応力値でのクリープ試験の破断時間 (t_R) が応力-破断時間曲線から得られれば、図 19 の残留応力低下率-クリープ破断時間線図を使って所定時間での残留応力値 (σ_r) を求められる。この手法を用いて予測した残留応力値と実測値との比較を図 21 に示す。本方法による予測値は、各温度とも 6000h まで実測値とよく一致している。同図には、Norton 則や遷移クリープを表示する構成方程式を使って計算した予測値も示した。本方法は、遷移クリープを表示する構成方程式を使って計算する方法と同程度の予測ができています。このことから、本方法はクリープ曲線データを使うことなしに、簡便に、しかもかなりの精度で長時間までの応力リラクセーション挙動が予測できることがわかった。

(2) NCF800H の応力リラクセーション特性

本研究は、NCF800H 合金について応力リラクセーション試験を行い、温度及び全ひずみの影響を検討するとともに、応力リラクセーション挙動と金属組織変化との関連を検討したものである¹⁵⁾。図 22 は 600~750°C で、全ひずみを 0.20% として応力リラクセーション試験を行い、得られたリラクセーション曲線を示す。リラクセーション曲線は温度によって複雑



残留応力低下率とクリープ破断時間との関係

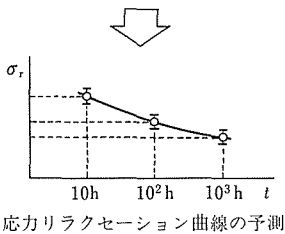


図20 残留応力予測法の新提案

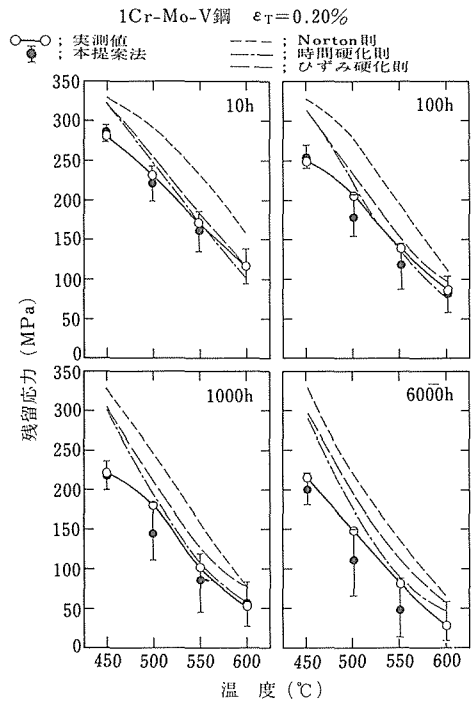


図21 本方法及び従来の構成式から予測された残留応力と実測値との比較

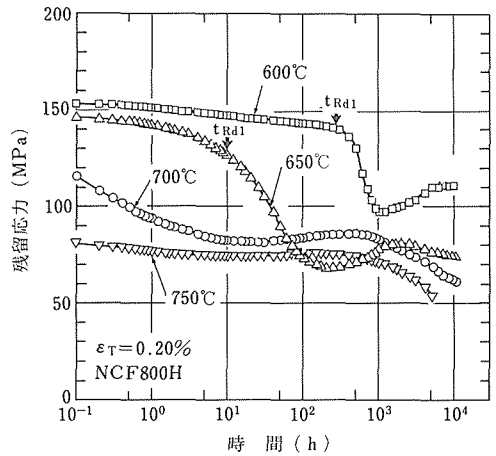


図22 NCF800H合金の応力リラクセーション曲線

な振舞いをしている。600°C では約 300h で、650°C では約 10h で残留応力値が急激に減少していた (図中にそれぞれ t_{Rd1} と示す)。図 23 は、650°C のクリープ曲線を示す。NCF800H 合金は 2 段の定常クリープを示すことがわかる。図中で第 1 の定常クリープが終わり、加速に移る時間を t_{ci} とする。リラクセーション試験における t_{Rd1} とクリープ試験にお

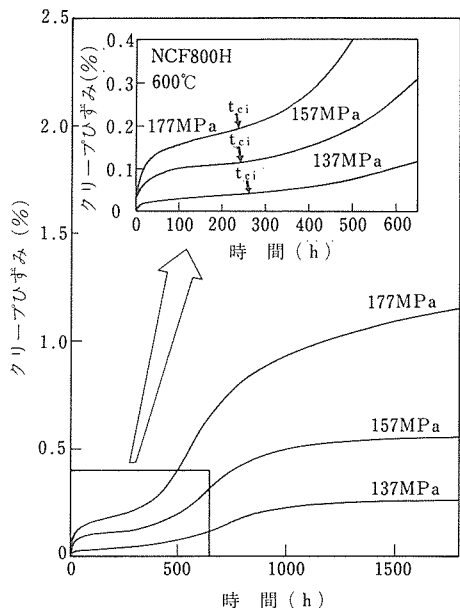


図23 NCF800H合金の600°Cでのクリーブ曲線

ける t_{ci} とは各温度とも一致していた。このことから、リラクセーション曲線で見られた残留応力の急激な減少はクリーブ変形抵抗の低下と関係していることがわかった。

NCF800H 合金には、SUS316 鋼⁸⁾と同様に、残留応力が上昇する現象（マイナスリラクセーション）がみられた。マイナスリラクセーションは試験中の材料の縮みに関係している。炭化物が析出すると、それにもなると固溶炭素量が低下して格子定数が減少する。固溶炭素が全て試験中に析出すると計算された縮みによる残留応力値の上昇は約 100MPa であった。この値は、実測値の 40~50MPa とオーダ的には一致していた。このことから、残留応力の上昇は、炭化物の析出ともなう固溶炭素量の低下による材料の縮みが原因と考えられるが、 γ' 相の析出が原因であるという報告もあり¹⁶⁾、まだ今後の検討が必要である。

3. 4 長時間クリーブ破断特性

(1) フェライト系耐熱鋼の基底クリーブ強度

高温構造部材の余寿命を精度よく予測することが必要とされている。このため、高温用金属材料の長時間での強度要因を解明しようとする研究が活発に行われている。しかし、広い範囲の鋼種にわたって金属組織変化に伴う強度低下を系統的に把握し、長時間クリーブ強度を定量的に評価するという研究は見あたらない。長時間クリーブ破断強度を推定する方法として、パラ

メータ外挿法が提案されているが、精度よく推定できる手法はいまだない。

フェライト系耐熱鋼では、図 24 に示すように、応力破断時間曲線に屈曲が生じ、曲線の勾配が長時間側で再び小さくなって、逆 S 字型の曲線を示すことが知られている。これは、2つの強化機構が存在し、それらが有効に働く時間域が異なるためであると考えられている。この従来の考え方と異なるモデルが Bolton らによって提案された¹⁷⁾。Bolton らのモデルによっても、逆 S 字型の曲線にみられる屈曲は組織変化に基づく強度低下により生じるという点で、これまでの見解と大差ない。しかし、長時間での勾配が再び小さくなって一定値になるのは、別の強化機構が働くようになったのではなく、完全になまされて安定な組織に達したことによるとした点でこれまでの考え方と大きく異なる。本研究は、金材技研クリーブデータシートの膨大な量のクリーブ破断データを用い、応力—破断時間曲線が逆 S 字型の形状になる機構を検討し、フェライト系耐熱鋼の長時間クリーブ強度を的確に把握することを目的として行ったものである¹⁸⁾。

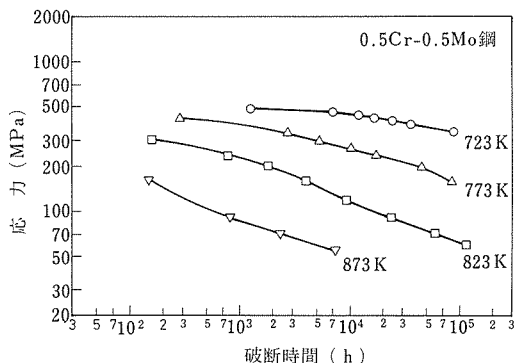
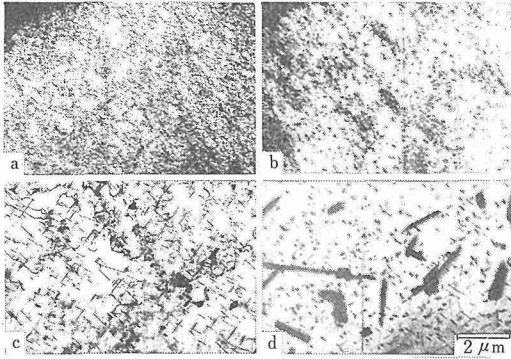


図24 0.5Cr-0.5Mo鋼の応力—破断時間曲線

図 24 の応力—破断時間曲線において逆 S 字型の挙動がみられた 823K の破断試験片の透過電顕組織を写真に示す。観察はフェライト粒内で行った。最も短時間の破断材 (a, 約 200h) では転位密度が著しく高く、微細な炭化物の析出が認められる。約 2000h で破断した試験片では転位密度が低下しており、粒状炭化物が多数認められる (b)。約 20000h で破断した試料では粒状炭化物に加え、針状炭化物が多量に析出しており、転位密度は著しく低下している (c)。約 110000h の破断材では炭化物の粗大化が進行し、転位密度も低い。



a) $\sigma = 294\text{MPa}$, $t_r = 155.8\text{h}$
 b) $\sigma = 196\text{MPa}$, $t_r = 1,778.3\text{h}$
 c) $\sigma = 88\text{MPa}$, $t_r = 23,788.3\text{h}$
 d) $\sigma = 59\text{MPa}$, $t_r = 112,776.4\text{h}$

写真 823K、応力294、196、88及び59MPaでクリープ破断試験した0.5Cr-0.5Mo鋼の透過電顕組織

図 25 は破断材のフェライト粒内の硬さと破断時間との関係を示す。破断時間の増加に従って硬さは減少しているが、823Kでは約 10000h を、873K では約 1000h を超えるとほぼ一定値を示している。硬さが一定値を示す時間域は、応力—破断時間曲線の勾配が再び小さくなる時間域 (図 24) とほぼ一致している。これらのことから、この時間域を超えると析出炭化物の粗大化により析出強化の効果が消失し、その後強度がそれ以下には低下しない一定レベルに到達し、そのため応力—破断時間曲線の勾配が小さくなり、逆 S 字型の形態を呈したと考えられる。

以上の結果を整理し、強化量 (変形抵抗) の変化及び応力—破断時間曲線の形態を図 26 に模式的に示す。この図に示すように、析出炭化物の粗大化により析出分散強化量がある時間を超えると急激に低下し、それ

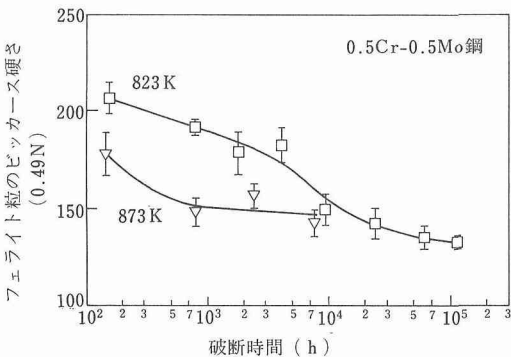


図25 823及び873Kでクリープ破断試験した0.5Cr-0.5Mo鋼のフェライト粒のビッカース硬さの変化

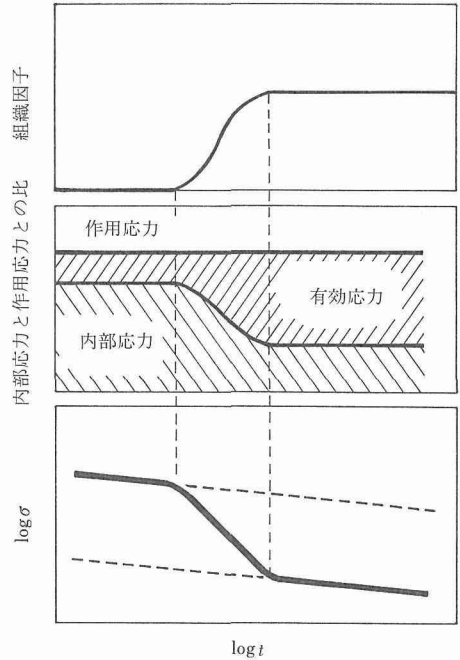


図26 内部応力及びクリープ寿命に及ぼす組織変化の影響を説明した模式図

に対応して内部応力が低下する。長時間側では析出分散強化量はほとんど消失し、内部応力がそれ以上低下しない一定値に達したため、応力—破断時間曲線が逆 S 字型を呈したと考えられる。すなわち、この現象は組織変化に基づいて析出分散強化という 1 つの強化機構が働かなくなり、マトリックスの強度 (以後基底強度と呼ぶ) によってのみクリープが支えられるようになったためであって、2 つの強化機構が働く時間域が異なったり、変形機構が変化したために生じたのではないと推論された。

材料の長時間クリープ強度を評価する場合には、基底強度に対応した長時間でのクリープ破断強度を検討する必要があると推察された。そこで、数種類のフェライト系耐熱鋼について基底強度に達した場合の長時間クリープ破断強度を検討した。図 27 は、0.5Cr-0.5Mo 鋼、2.25Cr-1Mo 鋼及び 1Cr-1Mo-0.25V 鋼の応力—破断時間曲線を示す。基底強度に達したと思われる長時間側では、3 鋼種の強度がある共通した値に収斂する傾向がみられる。そこで、より広い範囲の材種について長時間クリープ強度を比較することを試みた。結果を図 28 に示す。この図では、Cr 無添加の 0.5Mo 鋼から 12%Cr を含む 12Cr-1Mo-W-V 鋼まで、10 種類のフェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度が

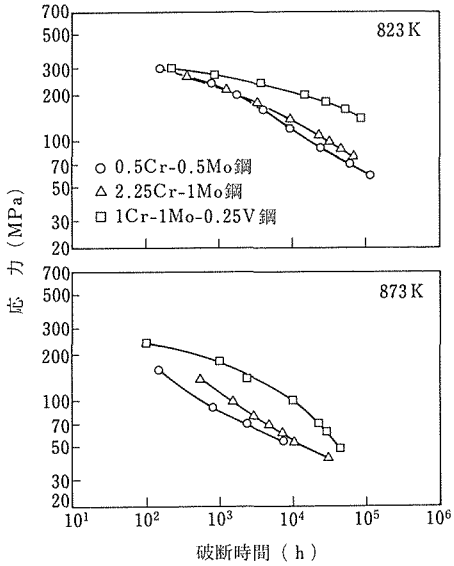


図27 0.5Cr-0.5Mo鋼、2.25Cr-1Mo鋼、1Cr-1Mo-0.25V鋼の823及び873Kの応力-破断時間曲線

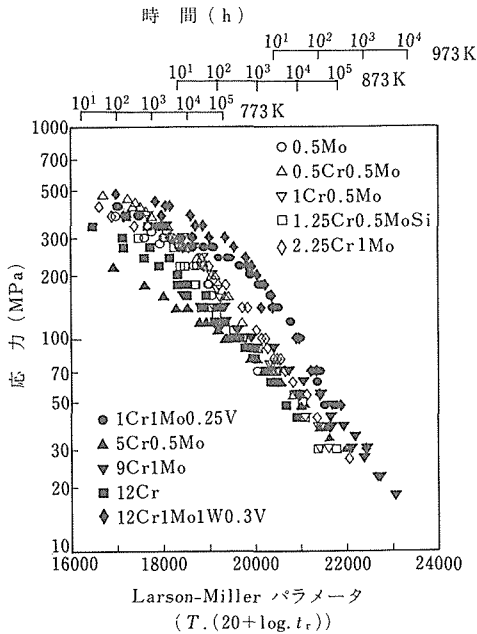


図28 フェライト系耐熱鋼の応力とLarson-Millerパラメータとの関係

比較されている。高応力側ではクリープ破断時間に4桁程度の差が認められるが、低応力側、すなわち高温・長時間側では鋼種による強度差が小さくなり、ある強度レベルに収斂する傾向が認められる。以上の結果を先の結果と併せて考察すると、応力-破断時間曲

線において逆S字型が生じ、長時間での安定な組織に対応したクリープ強度は、鋼種によらず、フェライト系耐熱鋼に共通した基本的なクリープ強度であると考えられる。

(2) クリープ破断強度に及ぼす酸化の影響

金材技研では、2.25Cr-1Mo鋼について2種類の試験片(STBA24の場合は直径6mm, SCM4-NTの場合は直径10mm)を使って10万時間を超えるクリープ破断データを得ているが、高温・長時間でSTBA24の強度低下が大きく、この要因として試験片の表面酸化が考えられた。本研究は、直径の異なる3種類の試験片を新たに作り(10mm, 6mm, 4mm)、酸化減肉量から寿命低下を定量的に推定することを試みたものである¹⁹⁾。

クリープ伸びによる影響が少ない試験片肩部の直径減少量を測定した。図29に示すように、酸化層の厚さはLarson-Millerパラメータで整理できた。酸化による直径減少の影響を考慮して次式でクリープ破断時間(t_R)を推定した；

$$t_R = (1/K) [1 - \{1 + CK(r-1)/S^r\}^{1/(1-r)}] \quad (2)$$

ここで、 K ：酸化の速度、 C 及び r ：材料定数、 S ：応力である。

酸化の影響を考慮して式(2)により予測した破断時間と実測値との比較を図30に示す。図に示すように、低温側では酸化の影響を過大に見積もっているが、高温側では予測値は実測値とはほぼ一致している。

(3) Ni基耐熱合金 Inconel 713Cの長時間クリープ破断強度

本研究は、金材技研クリープデータシート作成のた

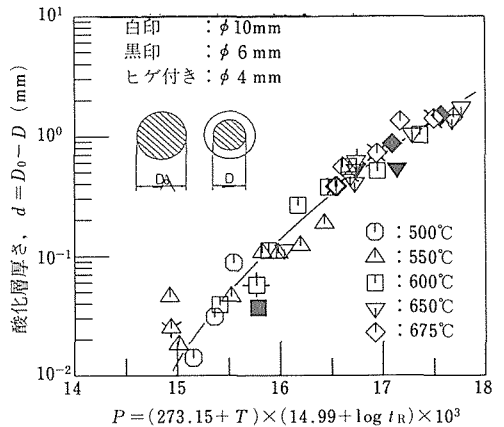


図29 2.25Cr-1Mo鋼の酸化速度

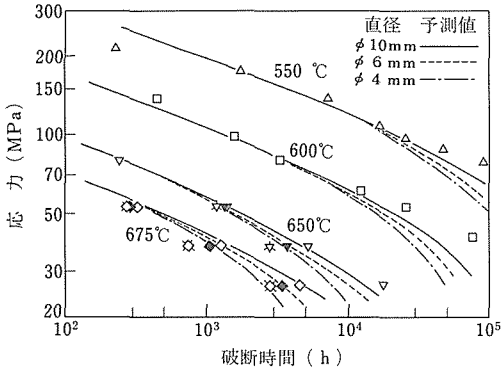


図30 予測破断時間と実測値との比較

めにサンプリンした Inconel 713C 铸造超合金の中から4ヒートを選び、5万時間を超えるクリープ破断強度について γ' の形状及び量との関係を検討したものである²⁰⁾。

4ヒートのクリープ破断試験結果を図31に示す。Bヒートは他の3ヒートに比べてクリープ破断強度が低い。破断試験片の金属組織観察を行ったところ、Bヒートの γ' 相は丸いが、他の3ヒートの γ' 相は板状であった。Ni基耐熱合金の合金設計で使用されている格子定数のミスマッチの計算方法²¹⁾を用いて、4ヒートのミスマッチを計算したところその値は、観察された γ' 相の形状とよく相関していた。このことから、ヒートによるクリープ破断強度の違いは、ヒートによる化学成分の違いが γ - γ' 相間のミスマッチをもたらし、そのミスマッチの程度の違いによって応力軸に垂直に成長する γ' 相の形状が違ったためと考えられた。

3.5 寿命予測

国内の火力発電プラントは既に設計寿命を超えて運転されているものが半数を超え、経年火力設備の余寿

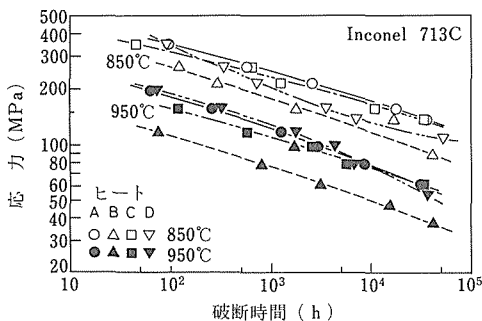


図31 Inconel 713Cの850及び950°Cの応力-破断時間曲線

命評価技術の開発が急務となっている。本研究は、実機ボイラで長時間使用されたボイラ鋼管についてクリープ強度評価を行ったもので、中部電力(株)との共同研究として行ったものである²²⁾²³⁾。そのうち、本報告ではクリープデータシート作成に関連した部分のみ記す。

実機から試験片を採取して破壊試験法により強度評価する方法は、最も直接的で確実な方法であり、ボイラ鋼管では運転停止時に試料のサンプリングが行えることから従来から広く採用されている。余寿命予測のためには、実機での使用温度や応力よりも高い温度や応力で試験する加速試験法が用いられる。この場合に、応力加速は適さず、実機の使用応力と同じ応力で温度を高めた温度加速試験の方が有効であると報告されている²⁴⁾。本研究は、長時間使用材の余寿命評価に際して使用する等応力-温度加速試験法、すなわち Iso-stress 法の限界や問題点について検討したものである。

Iso-stress 法では、応力は同じにして温度を変えた試験が行われる。この試験結果を図示する場合に、寿命予測のための外挿法で Manson-Haford パラメータまたは Manson-Succop パラメータが成立つとすれば、温度(T_k)と破断時間の対数($\log t_R$)との関係は直線になる。すなわち、試験応力を寿命推定したい応力値に合わせ、試験温度を目的の温度よりも高めに数条件設定して短時間試験を行い、 T_k - $\log t_R$ 線図を描き、直線外挿すれば目的の温度の破断時間が推定される(図32)。

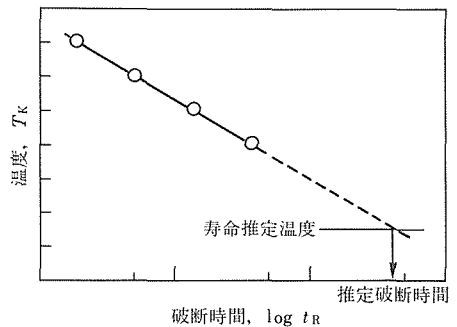


図32 Iso-stress法による破断時間の推定法

図33は、金材技研クリープデータシート作成で既に長時間破断データが得られている材種を使い、Iso-stress法で寿命予測した結果を示す。予測値と実測値とはほぼ一致している。この結果から、Iso-

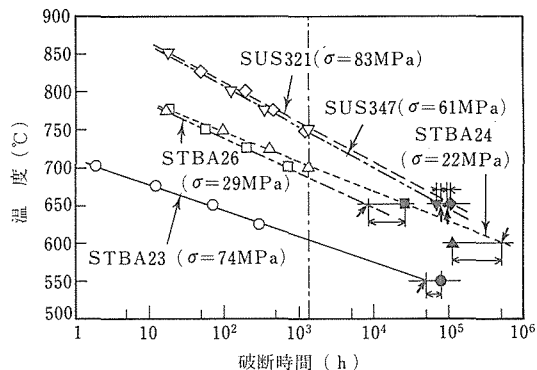


図33 Iso-stress法による寿命予測結果
 ←; 短時間試験から直線外挿した予測値
 ●▲■▼◆; 長時間実測データ

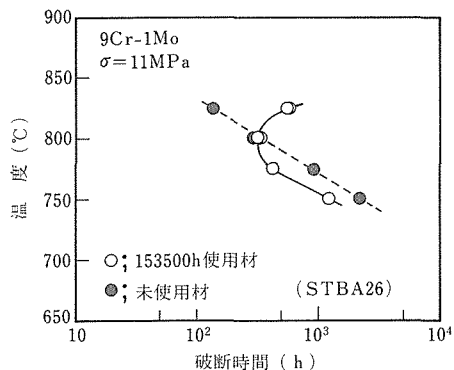


図35 STBA26鋼管の153500h使用材と未使用材のIso-stress試験結果の比較

stress法を用いれば約1000h以内の短時間試験結果から長時間破断寿命がおおよそ予測できることがわかった。

図34は、153500h使用したボイラ鋼管からサンプリングした試料のIso-stress試験結果である。STBA23及びSTBA24については直線外挿により寿命予測ができていたが、STBA26は試験温度が高すぎるためか、温度と破断時間との間に直接関係がみられない。図35は、STBA26についての153500h使用材と未使用材とのIso-stress試験結果の比較である。使用材と未使用材とで温度—破断時間関係は異なっている。未使用材には炭化物の析出のみが認められたが、使用材では炭化物のほかに窒化物が同定された。高温での破断試験片には窒化物が固溶し、再析出したような組織が観察された。このことから、Iso-stress法による余寿命予測では、温度加速した場合の金属組織変化についての配慮が必要であることがわかった。

4 結 言

昭和61年度から平成2年度までに実施したクリープデータシート作成(Ⅲ)に関わるデータシート出版活動及び研究活動の成果について記述した。金材技研クリープデータシートは世界的にも信頼性を有するデータシートとして認められているが、これを維持するためにクリープ試験に関する技術やノウハウが数多く蓄積されている。これの公表については一部熱電対のところでふれたが、十分とはいえない。このため、金材技研が保有しているクリープ試験技術については、近いうちに総括的に公表する機会を持ちたいと考えている。

昭和41年度の開始された本プロジェクトも20年を超えた。この間に蓄積されたデータや試験片は膨大な数になっている。数値データに関してはクリープデータシートとして公表されているが、クリープデータシートに記載されない解析結果については本報告書に記載したように研究論文として公表されている。これらの貴重なデータが散逸し、検索し難くならないように、また少しでもより有効に使用していただくように公表方法を検討して行きたいと考えている。

なお、我々が取得した系統的で膨大なクリープデータに基づいて、当研究所と日本科学技術情報センター(JICST)とが共同研究を行ってクリープに関するデータベース(疲労データを併せて材料強度データベースと称する)が構築され、JICSTより一般に提供されている(平成2年3月から)ことを追記しておく。

謝辞

金材技研クリープデータシート作成計画が発足して

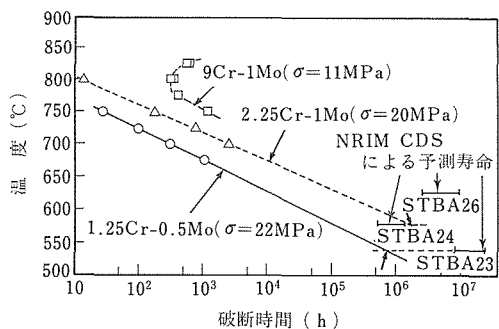


図34 153500h使用材のIso-stress法による寿命予測

から既に20年以上が経過した。この間、学協会や産業界を始め、各方面の方々から賜った御指導、御協力に対して感謝したい。特に、本プロジェクトの計画などに有意義な御意見をいただいた日本鉄鋼協会・クリープ委員会(高温強度研究委員会)の各位に心から謝意を表したい。日本鉄鋼協会・高温強度研究委員会・金材技研クリープデータシート連絡分科会(主査:田中良平東工大名誉教授)の活動は昭和61年6月で終了した。この間、材料のサンプリングなどで御指導、御協力いただいた委員各位に謝意を表します。昭和63年度から金属材料技術研究所の材料強度データシート懇談会・クリープ検討会が設けられ、今期に行った9Cr系鋼などの試験計画に関して貴重な意見をいただいた。委員各位に感謝の意を表します。

所内においては、管理部材料試験業務課の担当者の日夜の電気・空調設備の維持・管理業務のサポートなくしては、信頼性の高い長期連続試験は不可能である。またデータシートに関わる情報交換のサポートも貴重である。更に、計測解析研究部の物理分析及び化学分析に関するサービスもクリープデータシートの充実に多に役だっている。関係の方々に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) クリープ試験技術研究組合: 材料試験所設置に関する要望書, 昭和38年9月20日.
- 2) 横井 信, ほか64名: 金属材料技術研究所研究報告集, **4** (1983), 50-70.
- 3) 田中千秋, ほか30名: 金属材料技術研究所研究報告集, **9** (1988), 39-52.
- 4) 横井 信, 池田定雄, 伊藤 弘, 馬場栄次: 鉄と鋼, **65** (1979), 2076-2087.
- 5) 伊藤 弘, 江頭 満, 宮崎秀子, 門馬義雄, 横井 信: 鉄と鋼, **72** (1986), 1944-1951.
- 6) 門馬義雄, 伊藤 弘, 江頭 満, 馬場栄次, 宮崎秀子, 田中千秋: 鉄と鋼, **75** (1989), 665-672.
- 7) 横井 信, 新谷紀雄, 田中秀雄: 学振123委員会研究報告, **5** (1974), 113-124.
- 8) 大場敏夫, 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料, **36** (1987), 117-122.
- 9) 坂本正雄, 八木晃一, 森下 弘, 久保 清, 門馬義雄, 田中千秋: 材料, **39** (1990), 674-680.
- 10) 坂本正雄, 森下 弘, 八木晃一, 門馬義雄, 田中千秋: CAMP-ISIJ, **1** (1988), 1832.
- 11) Evans, R. W. and Wilshire, B.: Creep of Metals and Alloys, Inst. Met., London, (1985), 197-243.
- 12) 丸山公一, 原田千里, 及川 洪: 材料, **34** (1985), 1289-1295.
- 13) Maruyama, K., Kushima, H. and Watanabe, T.: ISIJ Int., **30** (1990), 817-822.
- 14) 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋: 材料, **39** (1990), 888-894.
- 15) 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋: 日本材料学会第27回高温強度シンポジウム前刷集, (1988), 36-40.
- 16) Tavassoli, A. A. and Pozarnik, F.: J. Nucl. Mater., **120** (1984), 293-303.
- 17) Bolton, C. J., Dyson, B. F. and Williams, K. R.: Mater. Sci. Eng., **46** (1980), 231-239.
- 18) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, **77** (1991), 667-674.
- 19) 金子隆一, 本郷宏通, 長島伸夫, 門馬義雄, 田中千秋, CAMP-ISIJ, **1** (1988), 900.
- 20) 永井秀雄, 横川賢二, 森下 弘, 八木晃一, 田中千秋, CAMP-ISIJ, **1** (1988), 1919.
- 21) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕, 佐久間信夫, 古屋宣明, 神谷久夫: 学振123委員会研究報告, **24** (1983), 67-89.
- 22) 金丸 修, 清水 勝, 大場敏夫, 八木晃一, 加藤雄平, 服部健司: 火力原子力発電, **41** (1990), 326-334.
- 23) Kanemaru, O., Shimizu, M., Ohba, T., Yagi, K., Kato, Y. and Hattori, K.: Int. J. Pres. Ves. & Piping, **48** (1991), 167-182.
- 24) Hart, R. V.: Metals Technol., **3** (1976), 1-7.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) STBA24の10万時間のクリープ破断特性及びクリープ変形特性, 田中千秋, 門馬義雄, 清水 勝, 宮崎昭光, 金子隆一, 横井 信, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 2) SUS304HTBの10万時間クリープ破断特性及びクリープ変形特性, 田中千秋, 門馬義雄, 宮崎昭光, 今井義雄, 森下弘, 横井 信, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 3) 2 1/4Cr-1Mo鋼のクリープひずみの特性評価, 坂本正雄, 八木晃一, 金子隆一, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 4) 多層溶接した308溶接金属の高温強度特性, 門馬義雄, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 村松由樹, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 5) 304/308ステンレス鋼溶接継手の複合モデルによる高温強度評価, 山崎政義, 門馬義雄, 渡部 隆, 本郷宏通, 田中千秋, 日本溶接協会, 61. 10.
- 6) 金材技研におけるクリープデータシート作成の現状と将来, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会高温強度研究委員会シンポジウム, 61. 11.
- 7) SUS304及び316鋼のクリープ変形挙動の分類, 坂本正雄, 八木晃一, 久保 清, 森下 弘, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 8) 308溶接金属のクリープ破断特性に及ぼす溶接施工条件の影響, 山崎政義, 門馬義雄, 渡部 隆, 本郷宏通, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 9) Inconel 700の長時間クリープ特性, 永井秀雄, 森下 弘, 伊藤 弘, 門馬義雄, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 10) 2 1/4Cr-1Mo鋼, 304及び316ステンレス鋼のクリープひずみ変形挙動の分類, 坂本正雄, 八木晃一, 森下 弘, 久保清, 門馬義雄, 日本材料学会第25回高温強度シンポジウム, 62. 12.
- 11) Cr-Mo-V鋼の遷移クリープ挙動に及ぼす焼きもどし時間の影響, 本郷宏通, 大井成人(東工大), 松尾 孝(東工大), 菊池 實(東工大), 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- 12) 2.25Cr-1Mo鋼クリープ破断寿命に及ぼす酸化の影響, 金子隆一, 本郷宏通, 長島伸夫, 門馬義雄, 田中千秋, 日本鉄鋼

- 協会, 63. 4.
- 13) 弾性限の上下でのクリープ挙動の相違, 丸山公一(東北大), 田中千秋, 及川 洪(東北大), 日本鉄鋼協会, 63. 4.
 - 14) SUS321 鋼のクリープ変形挙動の特徴と表示式, 坂本正雄, 森下 弘, 八木晃一, 門馬義雄, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
 - 15) Ni 基耐熱合金 Inconel 713C の長時間クリープ破断特性に及ぼす γ' 相の影響, 永井秀雄, 横川賢二, 森下 弘, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
 - 16) 1Cr-Mo-V 鋼及び 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間応力リラクゼーションにおける残留応力の予測, 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋, 日本材料学会第 26 回高温強度シンポジウム, 63. 12.
 - 17) 長期使用ボイラ鋼管の内圧クリープ破断強度と Iso-stress 法による寿命予測, 金丸 修, 清水 勝, 大場敏夫, 八木晃一, 加藤雄平(中部電力), 服部健司(中部電力), 日本鉄鋼協会, 元. 4.
 - 18) An Examination of Constitutive Laws by High Temperature Creep of Engineering Materials, Maruyama, K. (東北大), Tanaka, C. and Oikawa, H. (東北大), 19th Canadian Fracture Conference, 1989. 5.
 - 19) Udimet-500 合金の長時間クリープ破断特性と微細組織変化, 横川賢二, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 元. 10.
 - 20) NCF800H 合金の長時間応力リラクゼーション特性, 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋, 日本材料学会第 27 回高温強度シンポジウム, 元. 12.
 - 21) フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 2. 4.
 - 22) Creep Embrittlement and its Prevention in Cat Reformer Equipment, Nomura, T. (日本鋳業), Tanaka, H., Kushima, H. and Yagi, K., API 55th Refining Meeting, Technical Symp. on Materials & Corrosion, 1990. 5.
 - 23) 304 ステンレス鋼の EBW, GTAW 及び SAW による突合せ溶接継手の長時間クリープ破断強度評価, 山崎政義, 渡部隆, 本郷宏通, 門馬義雄, 田中千秋, 溶接学会, 2. 10.
 - 24) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ曲線及び破断寿命の修正 θ 法による評価, 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一(東北大), 日本鉄鋼協会, 3. 4.
- (誌 上)
- 1) Creep-Rupture Properties of GTWA and EBW Joints of 304 Stainless Steel, Monma, Y., Yamazaki, M., Hongo, H. and Watanabe, T., IIW Doc. IX-1390-86, IIW-86, Tokyo, (1986).
 - 2) 長時間クリープ試験に使用した PR 熱電対の劣化, 伊藤 弘, 江藤 満, 宮崎 秀子, 門馬義雄, 横井 信, 鉄と鋼, 72(1986), 1944.
 - 3) SUS304 の高温クリープ変形に伴う材質劣化, 木村一弘(東工大), 九島秀昭, 松尾 孝(東工大), 菊池 實(東工大), 学振 123 委員会研究報告, 27 (1986), 35.
 - 4) 長時間クリープ試験に使用した PR 熱電対の劣化挙動と使用上の対策, 伊藤 弘, 江藤 満, 宮崎 秀子, 馬場栄次, 門馬義雄, 学振 123 委員会研究報告, 27 (1986), 21.
 - 5) NRIM クリープデータシート作図システム, 宮崎昭光, 森下弘, 松崎恵子, 門馬義雄, 金材技研研究報告集, 7 (1986), 201.
 - 6) ハステロイ XR のクリープ特性について, 武藤 康(原研), 羽田一彦(原研), 小川 豊(原研), 池田定雄, 共同研究成果報告書, JAERI-M88-003, (1986).
 - 7) Cr-Mo-V 鋼の遷移クリープ挙動に及ぼす焼きもどし時間の影響, 大井成人(東工大), 本郷宏通, 松尾 孝(東工大), 菊池 實(東工大), 学振 123 委員会研究報告, 29(1988), 1.
 - 8) 長時間クリープ試験に使用した PR 熱電対の劣化要因とばらつき要因, 門馬義雄, 伊藤 弘, 江藤 満, 馬場栄次, 宮崎秀子, 田中千秋, 鉄と鋼, 75 (1989), 665.
 - 9) 析出強化合金の非熱的降伏応力でのクリープ挙動遷移, 丸山公一(東北大), 太田裕樹(東北大), 田中千秋, 及川 洪(東北大), 学振 123 委員会研究報告, 30 (1989), 169.
 - 10) Creep Rupture Strength under Internal Pressure on Type 347 Stainless Steel for Superheater Tubes after Prolonged Service, Kanemaru, O., Ohba, T., Kaneko, T., Yagi, K., Tanaka, C., Fushimi, T. (中部電力) and Sakai, M. (中部電力), Trans. Nat. Res. Inst. Met., 31 (1989), 80.
 - 11) Long-Term Creep Curve Prediction Based on the Modified θ Projection Concept, Maruyama, K. (東北大), Tanaka, C. and Oikawa, H. (東北大), Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technol., 112 (1990), 92.
 - 12) 長期使用ボイラ鋼管の内圧クリープ破断強度と Iso-stress 法による寿命予測, 金丸 修, 清水 勝, 大場敏夫, 八木晃一, 加藤雄平(中部電力), 服部健司(中部電力), 火力原子力発電, 41 (1990), 326.
 - 13) 2.25Cr-1Mo 鋼, 304 及び 316 ステンレス鋼のクリープ変形挙動の分類, 坂本正雄, 八木晃一, 森下 弘, 久保 清, 門馬義雄, 田中千秋, 材料, 39 (1990), 674.
 - 14) 1Cr-Mo-V 鋼及び 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間応力リラクゼーションにおける残留応力の予測, 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋, 材料, 39 (1990), 888.
 - 15) フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度の基本特性, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 学振 123 委員会研究報告, 31 (1990), 1.
 - 16) Prediction of Long Term Creep Curve and Rupture Life of 2.25Cr-1Mo Steel, Maruyama, K. (東北大), Kushima, H. and Watanabe, T., ISIJ International, 30 (1990), 817.
 - 17) フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度の基本特性, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 77 (1991), 667.
 - 18) Life Prediction by the Iso-stress Method of Boiler Tubes after Prolonged Service, Kanemaru, O., Simizu, M., Ohba, T., Yagi, K., Kato, Y. (中部電力) and Hattori, K. (中部電力), Int. J. Pres. Ves. & Piping, 48 (1991), 167.
- (クリープデータシート)
- 1) NRIM CDS/No.3B, STBA24 (2.25Cr-1Mo 鋼管), (1986).
 - 2) NRIM CDS/No.4B, SUS304HTB (18Cr-8Ni 鋼管), (1986).
 - 3) NRIM CDS/No.5B, SUS321HTB (18Cr-10Ni-Ti 鋼管), (1987).
 - 4) NRIM CDS/No.18B, SBV 2 (1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼板), (1987).
 - 5) NRIM CDS/No.14B, SUS316-HP (18Cr-12Ni-Mo 鋼板), (1988).
 - 6) NRIM CDS/No.39, NCF 750-B (Ni based 15.5Cr-2.5Ti-0.7Al-1Nb-7Fe, 棒), (1988).
 - 7) NRIM CDS/No.15B, SUS316-B (18Cr-12Ni-Mo 鋼棒), (1988).
 - 8) NRIM CDS/No.30B, X45 (Co based 25Cr-10Ni-7.5W-B, 鋳造品), (1988).

クリープデータシートの作成(III)

- 9) NRIM CDS/No.23B, S590 (Fe based 20Cr-20Ni-20Co-W-Mo-(Nb+Ta), 棒), (1989).
- 10) NRIM CDS/No.24B, Inconel 700 (Ni based 15Cr-28Co-Mo-Ti-Al, 棒), (1989).
- 11) NRIM CDS/No.34A, U500 (Ni based 19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B, 鍛造品及び鋳造品), (1989).
- 12) NRIM CDS/No.40, STB 510 (0.2C-1.3Mn 鋼管), (1989).
- 13) NRIM CDS/No.9B, ASTM A470-8 (1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼品), (1990).
- 14) NRIM CDS/No.29B, Inconel 713 (Ni based 13Cr-4.5Mo-0.75Ti-6Al-2.3 (Nb+Ta) -Zr-B, 鋳造品), (1990).
- 15) NRIM CDS No.16B, SCH22-CF (25Cr-20Ni-0.4C, 鋳造管), (1990).
- 16) NRIM CDS No.35A, SCMV 2 NT (1Cr-0.5Mo 鋼板), (1990).
- 17) NRIM CDS No.36A, ASTM A542 (2.25Cr-1Mo 鋼板), (1991).
- 18) NRIM CDS/No.41, NCF 600 (Ni based 15.5Cr-8Fe, 棒, 板及び管), (1991).

極高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究

科学技術振興調整費総合研究

第4研究グループ

吉原一紘

表面界面制御研究部

土佐正弘，吉武道子

昭和63年度～平成2年度

要 約

著者らは従来から真空容器用材料として広く用いられているステンレス鋼について、表面析出現象を用いてその表面を低ガス吸着性のものに改質する事を試みてきた。本研究では、BNとSUS304鋼の混合物からなる混合皮膜を作製することにより、低ガス吸着性のBNを600K程度のベーキング温度近傍で真空容器表面に生成させ、このように低温で析出したBNで覆われたステンレス容器からのガス放出速度をスルーット法で測定した。

BNの低温析出法として、SUS304鋼円盤上にBNの小板を並べたものをターゲットとし、高周波マグネトロンスパッタ蒸着法を用いて、SUS304鋼基板表面にBNとSUS304鋼の混合皮膜を作製した後、真空中600K以上の温度で焼鈍するプロセスを開発した。本プロセスを実際の真空チャンバー内壁の被覆に応用するために、同軸円筒型高周波マグネトロンスパッタ電極を試作し、小型の真空容器の内面処理に適用した結果、BNとSUS304鋼の混合皮膜が真空チャンバーの内壁面のほぼ全面にわたって均一に被覆された。引き続き、この容器を真空に引きながら700Kで25hr加熱したところ、容器壁内面に均一なBN膜が生成した。この容器からのガス放出速度をスルーット法で測定した結果、まったく同様の熱処理(700K, 25hr)をしたBN被覆無しのステンレス鋼に比較して約1桁ガス放出速度が小さくなった。

この結果から、これまでの真空チャンバーが極高真空チャンバーへと容易に高性能化された。

一方、極高真空の作製には真空容器からのガス放出を低減化する技術と同時に、排気能力の高い真空ポンプを作製することが必要である。著者らはTi上にNb膜を蒸着し、それを真空中で800K程度の比較的低温で加熱することにより、酸素や一酸化炭素に対して473Kで内部拡散型のゲッター作用を持つTi析出膜を作製することができた。このようなゲッター膜は、あらかじめ制御した部分にのみTi膜を作製することができ、かつサブリーションポンプのような高温を必要としない。したがって、析出Ti膜/Nb膜/Tiという材料は、電子銃やイオン銃のフィラメントのすぐ近くに組み込むことが可能で、フィラメントやフィラメントの熱により起こる周辺からの脱ガスに対するゲッターポンプ用材料として有望であることが明らかになった。このようなポンプは、極高真空下での表面解析や物質作製技術の向上に寄与すると期待される。

1 緒 言

真空度が 10^{-10} Pa以下という極高真空は、実質的に汚染物質が存在しない超清浄真空空間といっても差し支えない。非常に清浄な表面や界面あるいは超高純度物質の物質を作り、更に、それを利用して新しい特

性や機能を持つ材料を思うがまま創製するためには、このような清浄環境の利用が不可欠である。しかしながら、現在の真空技術では、 10^{-9} Pa程度が限界であるため、清浄表面を維持することができず、単原子・分子レベルで新材料を創製しようとする試みに対しては十分であるとはいえない。このような極高真空技術

を確立するためには、ガス放出の少ない真空容器材料を開発することが重要な課題の一つとなっている¹⁾。

著者らは従来から真空容器用材料として広く用いられているステンレス鋼について、表面析出現象を用いて、その表面を改質する事を試みてきた。その結果、SUS304 ステンレス鋼にホウ素 (B) と窒素 (N) を添加して真空中で加熱することにより、その鋼表面に窒化ホウ素 (BN) が析出することを見いだした²⁾。析出した BN が覆った表面には酸素や炭素はほとんど吸着しなかった。更に、セリウムを鋼中に添加することにより、BN の表面析出を促進し、鋼表面を BN で 75% 以上覆うことに成功した³⁾。この BN は、六方晶の結晶構造 (h-BN) を持ち、表面法線方向に c 軸が平行になるように配向性を持って結晶成長することが報告されている⁴⁾。昇温脱離法を用いて BN が表面析出した鋼のガス放出特性を調べた結果、BN に覆われた表面には水分や一酸化炭素は吸着しにくいことが観察され、この材料は真空容器用材料として優れたものになることが明らかになった^{4,5)}。しかしながら、鋼表面へ BN を析出させるためには 900K 以上に鋼を加熱しなければならず、このため真空容器用材料として汎用性に欠けるという問題点があった。

この問題点を解決するには、BN 皮膜を真空容器壁内面に蒸着することが考えられるが、一般に BN 皮膜の密着性は良くなく、ベーキング等の加熱により容易に剥離してしまう。したがって密着性に優れた h-BN 皮膜を容器壁内部に形成させる技術を開発する必要がある。

そこで、本研究では、BN と SUS304 鋼の混合物からなる皮膜を作製することにより、低ガス吸着性を持つ BN の表面析出温度を 600K 程度のいわゆるベイク温度近傍まで下げる技術を開発し、この技術を用いて実際に小型の真空容器内壁面に BN を析出させ、この真空容器からのガス放出を低減化する技術と同時に、排気能力の高い真空ポンプを作製することが必要である。著者らは薄膜中では物質が高速で拡散する現象があることを見いだした。例えば、Ti 上に Nb 膜を蒸着して真空中で加熱すると Nb 膜上に Ti 薄膜が析出する。この Ti 薄膜は真空中で 800K 程度に加熱すると析出するので、サブリメーションポンプのように高温に加熱することなく Ti 膜を形成することができる。そこで、本研究では、この Nb 膜上への Ti 膜の析出現象を利用して、Ti 析出膜/Nb 蒸着膜という系を非蒸発型ゲッターポンプ用材料として使用することを検討した。

2 研究方法

2.1 BN 析出条件の検討

基板は市販の厚さ 0.8mm の SUS304 ステンレス鋼鋼板から 10mm 平方に切り出したものを用いた。SUS304 鋼の化学組成を表 1 に示す。この基板を、エメリー研磨し、さらにダイヤモンドペースト (粒径: 0.25 μm) で研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行った後、その表面に BN と SUS304 の混合体皮膜 (混合膜) を作製した。

表 1 SUS304 ステンレス鋼の化学組成 (mass%)

P	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	8.67	18.04	0.033	Val.

BN と SUS304 鋼の混合体の表面への蒸着には高周波マグネトロンスパッタ蒸着法を用いた。ターゲットは基板と同じ組成の SUS304 鋼製の 2 インチ ϕ の円盤と 5mm 平方の純度 99.9% の小板から成る。BN 板は鋼製円盤上に放射状に配置し、その鋼円盤表面を覆う BN の割合は約 18.7% とした。このターゲットを用い、0.53Pa のアルゴン雰囲気中で BN と SUS304 を同時にスパッタリングすることにより、BN と SUS304 の混合体を基板上に蒸着した。蒸着条件を表 2 にまとめて示す。

基板上に混合膜を作製後、 10^{-4} Pa 以下の真空度を維持したまま、蒸着室に連結している加熱室に移した。この加熱室において、基板を傍熱加熱によって 10^{-6} Pa 以下の真空度を保ったまま、昇温速度 1K/s で各所定の温度 (500K, 600K, 700K) まで加熱し、この温度で保持しながら表面の組成変化を観察した。

表面組成の分析には、ビーム径 35nm の走査型

表 2 蒸着条件

蒸着プロセス ターゲット	高周波マグネトロンスパッタ法 窒化ホウ素焼結体(純度99.9%)を一部 表面に載せた SUS304 ステンレス鋼製 円盤
スパッタガス	0.53Pa のアルゴンガス(純度99.999%)
基板	SUS304 ステンレス鋼板
基板温度	雰囲気温度
高周波電力密度	5.1Wcm ⁻²
蒸着速度	0.67nms ⁻¹
膜厚	1.2 μm

AES (PHI660) を、また、表面に存在する元素の化学結合状態の分析には Mg の $K\alpha$ 線を線源とした XPS (PHI5400) をそれぞれ用いた。更に、深さ方向の組成分析にはアルゴンイオン銃を用いた。スパッタリング速度は、既知の厚さの Ta_2O_5 についてスパッタリングし、Ta もしくは O のピーク高さが半減する位置までの時間から求めたものを用いた。なお、表面組成はオージェピーク高さから純元素に対する相対感度表を用いて求めた。

混合皮膜中のガス吸着特性については、混合膜を蒸着した基板を大気中 (室温 24°C 、温度約 70%) に 3.6ks 暴露し、その表面に存在する C と O の組成を AES で測定することにより評価した。比較試料としては、蒸着基板と同じ熱処理を施した未蒸着 SUS304 鋼板を用いた。

2. 2 小型真空容器のガス放出特性

2. 2. 1 同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極

実際に小型真空容器内壁に BN を蒸着するために同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を試作した。この電極の外観写真を図 1 に示す。円筒の内部には磁石が挿入され、磁石の最適位置は外部から磁石をベローズにより移動させることにより調整することができる。電極本体は表 1 に示す組成の SUS304 鋼からできており、六角形をしている。このステンレス鋼電極表面には、ネジ止めにより「2. 1.」に記述した BN の小板を最大 66 個までとりつけることができるようになっている。最大 66 個までとりつけたとき、BN はステンレス基板の面積の約 30% を占める。電極は 114mm のフランジに接続されている。したがって、 114mm のフランジがある真空容器に挿入し、高周波を導入すれば、電極がステンレス鋼と BN の混合のターゲットとなり、挿入した真空容器の内壁を基板として、ステンレス鋼と BN の混合皮膜を蒸着すること

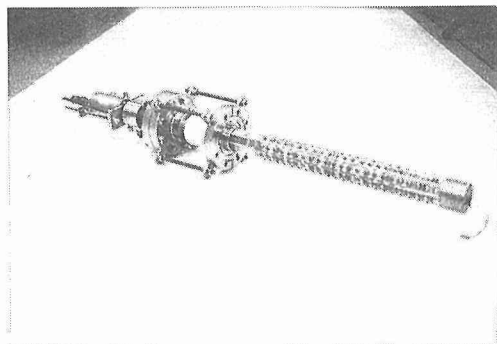


図 1 試作したマグネトロンスパッタ電極

ができる。蒸着時の Ar ガス圧は 0.53 Pa 、導入高周波電力は 300 W である。

2. 2. 2 小型真空容器

小型真空容器の外観写真を図 2 に示す。この小型真空容器の上端には 114mm のフランジがとりつけられ、同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極が挿入できるようになっている。下端には 203mm のフランジがとりつけられ、真空排気装置に接続できるようになっている。小型真空容器は GBB 処理をしたものをそのまま使用した。この容器の表面積は約 0.2 m^2 である。

小型真空容器内には数カ所サンプリング用の試験片がとりつけられるようになっており、蒸着膜の表面分析及び膜厚測定にはこのサンプリング用の試験片を用いた。小型真空容器はマントル型ヒーターにより 700 K まで加熱できるようになっている。

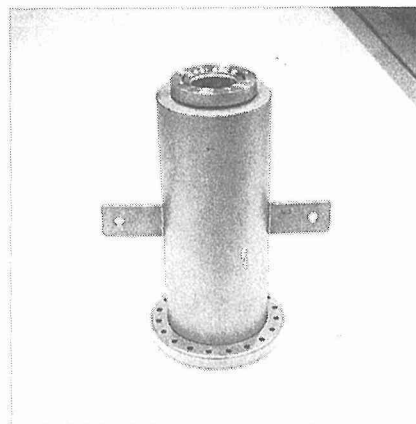


図 2 小型真空容器

2. 2. 3 ガス放出速度の測定

ガス放出速度の測定はスループット法を用いた。真空排気には排気速度 500 l/s と 190 l/s のターボ分子ポンプを直列に接続したのを用いた。上記の BN 表面処理をした小型真空容器をこの真空排気系に接続すればガス放出速度が測定できる。ヌードイオンゲージを小型の真空容器とマニフォールドにそれぞれとりつけその間にオリフィスを挿入した。オリフィス径は 4 mm とした。

この場合、比較試料としては、BN 表面処理を行わずに熱処理条件のみを同一とした小型真空容器を用いた。

2. 3 内部拡散型Getterポンプの試作

純度 99.9% の Ti 板を $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ に切

り出したもの、及び、Ti ワイヤー 1mm φ × 100mm をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨した。これらのTi板とTiワイヤーの上に、0.53Paのアルゴンガスを用いてNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法で約1.5 μm蒸着した。Tiワイヤーは析出Ti膜の四重極質量分析計によるゲッター作用測定に用い、その他の実験にはTi板を用いた。

3 研究成果

3.1 BN析出条件の検討

基板表面に作製した直後の混合膜のオージェスペクトルを図3の(a)に示す。蒸着直後の表面には鋼成分のFe, Cr, 及びNiの他にピーク高さの低いBのスペクトル(組成:約6%)とピーク高さの高いNのスペクトル(組成:約16%)が観察される。Bのスペクトルの形状は179eVに深い谷があるという点で単体のBの形状⁶⁾と似ている。また、Nのスペクトルの形状は偏析窒素⁷⁾や窒化クロムのNの形状⁸⁾と良く似ている。一方、Crもピーク高さは、ステンレス鋼の清浄表面のピーク高さ⁶⁾よりも高くなっており、Crも鋼表面に濃縮していることがわかる。鋼表面に偏析するNはCrと共偏析しやすく表面のN量が増すと、Crの表面濃度も増加することが報告されている⁹⁾。XPSで各元素の化学結合エネルギー値を求めると、表面に存在するB_{1s}の値とN_{1s}の値はそれぞれ単体のBの値(187.3eV¹⁰⁾、表面偏析したNの値(396.9eV⁷⁾、及び窒化クロムの値(397.2eV¹¹⁾と良く一致している。これらのことから、混合膜中のNはCrと共偏析することによって表面に濃縮したものであり、このためにNはその結合状態が化合物であるCrNに近い状態で存在しているものと考えられる。したがって、作製直後の混合膜の表面には単体のB

と濃縮したNが存在していることがわかる。この濃縮窒素層の厚さをアルゴンイオンスパッタリングで見積もるとその厚さは約5nmであり、また、アルゴンイオンで膜表面を削って求めた膜内部(膜表面からの深さ:約0.2 μm)のBとNの組成はAES分析の結果、それぞれ、約9%と約3%であった。

図3の(b)に、基板表面に作製した混合膜を600Kで86.4ks加熱した後のオージェスペクトルを示す。焼鈍後の混合膜表面にはピーク高さが非常に低くなったFe, Cr, Niのスペクトルとピーク高さが高くなったB(組成:約58%)とN(組成:約35%)のスペクトルが観察される。BとNのスペクトルの形状はStulenら¹¹⁾によって報告されたBNの形状と一致している。一方、XPSで化学結合エネルギー値を求めると、表面に存在するB_{1s}の値とN_{1s}の値はそれぞれ、190.3eV, 397.9eVであったが、これらの値はStulenとHamlinらが報告したBNのBの値(190.4eV⁹⁾とNの値(398.2eV¹²⁾と良く一致している。したがって、加熱により混合皮膜表面に濃縮したBとNはBNとなっていることがわかる。なお、BN析出膜の厚さをアルゴンイオンスパッタリングにより見積もると、その膜厚は約15nmであった。析出したBNの分布状態をSAMで調べた。図4に600Kで86.4ks加熱した膜表面のB及びNの各オージェ像と2次電子像(SEM)を示す。BとN、すなわち、BNがほぼ全面を覆っていることを示している。また膜には、熱処理による亀裂、剝離や隆起等の欠陥は観察されず、密着性にも優れていることがわかる。

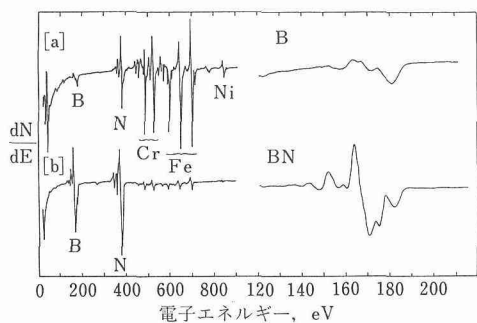


図3 BN/SUS304鋼混合皮膜のオージェスペクトル (a)蒸着したまま (b)加熱後

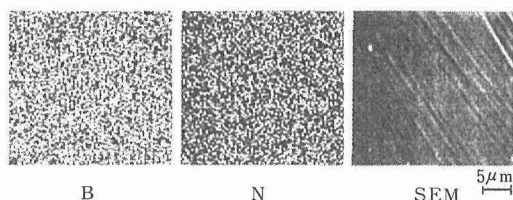


図4 BN/SUS304鋼混合皮膜の加熱後のSEM像とBとNのオージェ像

図5に600K焼鈍による表面組成の時間的变化を示す。縦軸は相対感度を用いて求めた表面層の濃度で横軸は加熱時間を示す。なお、基板温度が600Kに達するまでに約300sを要した。加熱開始直後からBとNの濃度が増加し、それにともないFeの濃度が減少していき、36ks後にほぼ一定となる。観測されたBとNの濃度は1:1になっていないが、これは表面濃

度の計算方法が純元素に対する相対感度をそのまま用いており、化学結合状態による相対感度の変化、オージェ電子の脱出深さなどを考慮していないためである。混合膜を作製した基板を700K及び500Kに加熱したときの表面組成変化を調べた結果をそれぞれ図6と図7に示す。600Kの場合と比べて、700Kの場合にはBNの析出速度が大きくなることわかる。

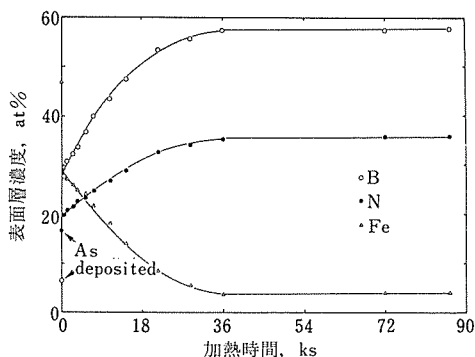


図5 600Kで加熱したときのBN/SUS304鋼の表面組成変化

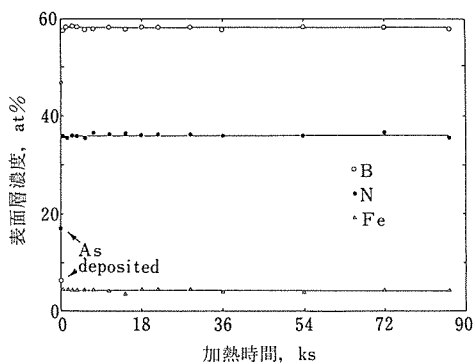


図6 700Kで加熱したときのBN/SUS304鋼の表面組成変化

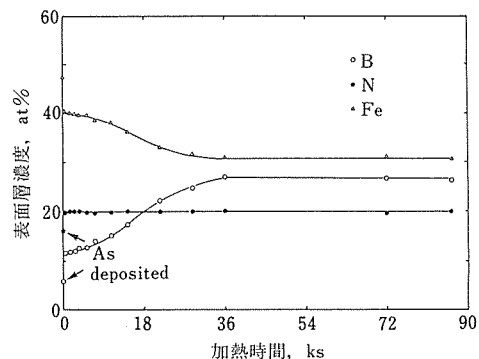


図7 500Kで加熱したときのBN/SUS304鋼の表面組成変化

3. 2 小型真空容器のガス放出特性

3. 2. 1 小型真空容器内面へのBN皮膜の析出

同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極に66個のBN小片をとりつけ、小型真空容器に挿入し、300Wの高周波を導入し、蒸着を行った。

図8に内円筒表面に蒸着したBN/SUS304混合皮膜の厚さの蒸着時間の変化を示す。内円筒に均一に蒸着できているかどうかを調べるため、5カ所にサンプリング用の試験片をとりつけ、一定の蒸着時間の経過の後、試験片を取り出し、膜厚計で調べた。図8の記号は試験片の取付位置である。図8からわかるように、この同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を用いるとほぼ円筒内面に均一に混合皮膜が蒸着していることがわかる。また、蒸着時間とともに膜厚も増加しており、蒸着速度はおおよそ0.25 $\mu\text{m/hr}$ と見積もれる。

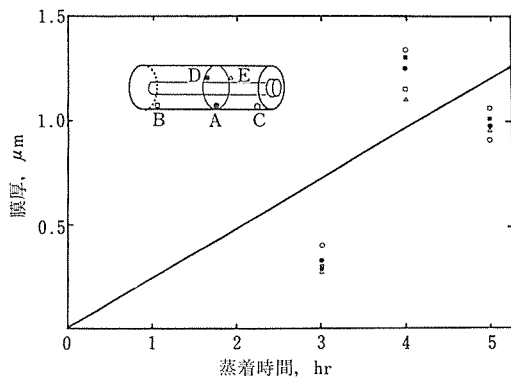


図8 小型真空容器壁内面への蒸着速度

次に、BN/SUS304鋼混合皮膜を4時間蒸着した小型の真空容器表面にマントル型ヒーターをとりつけ、真空 (10^{-7}Pa) に排気しながら670Kで6hr加熱した。図9は図8に示すDの位置の試験片の表面組成の変化である。小型真空容器は蒸着後蒸着装置からはずし真空排気装置にとりつける際に、いったん大気にさらされるため、as receivedの段階ではOが吸着しているのがわかる。このときの表面に観測されるBの量は「3. 1.」の試験の時とほぼ同量であるが、Nの量は著しく少ない。これはいったん大気にさらされることにより、Oが吸着してNを置き換えたためであろう。しかし、670K、6hr加熱した後は図9からわかるようにBNが表面に析出している。

3. 2. 2 ガス放出速度

同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を用いてBN/SUS304鋼混合皮膜を300W、4hr蒸着した小型

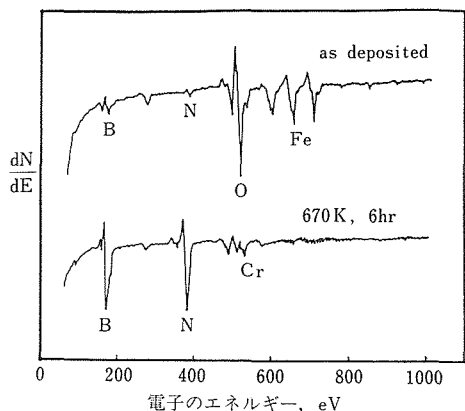


図9 BN/SUS304混合皮膜を蒸着した小型真空容器壁内面のオージェスペクトル

真空容器を700K, 25hr間、真空中で加熱した。その後、この容器を大気に5hr暴露した後、スルーポット法によりガス放出速度を測定した。24hr真空排気後、200°Cでベーキングを開始し、24hrベーキングを行った後、ベーキングを終了した。比較のために、全く同形の小型真空容器（内面処理はGBB処理）を700K, 25hr加熱したもののガス放出速度も同時に測定した。結果を図10に示す。図10からわかるように、大気からの排気速度はBN処理をしたものの方が小さく、表面に吸着していたガス成分量が少ないとい

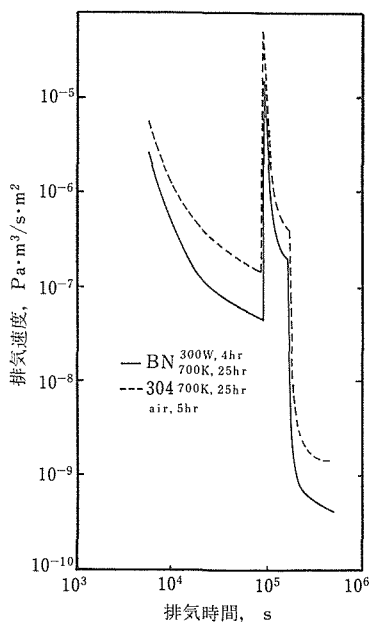


図10 小型真空容器からのガス放出速度

うことを示している。ベーキング後もガス放出速度は小さく最終的に $4 \times 10^{-10} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$ となり、BN処理をしないものに比べて約1桁小さくなることがわかる。

3.3 内部拡散型ゲッターポンプ

3.3.1 TiのNb膜中の拡散

Nb膜を蒸着したTi板に熱電対をスポット溶接し、オージェ電子分光装置(PHI158)内にセットした。 10^{-7} Pa 台の真空中で770K~880Kの各温度に加熱し、表面組成の時間変化を調べた。

Ti基板にNb膜を蒸着した試料は800Kでは、約2時間で表面にTiが観測されだし、その後徐々に増加した。Tiの濃度は約80%まで増加した後は、ほぼ飽和した。Tiが表面に観測されるまでの時間を各温度で測定し、各温度におけるTiのNb膜中での拡散係数Dを次の式(1)より求めた。

$$D = x^2 / (2t) \tag{1}$$

ここで、xはNb膜の膜厚、tはTiが表面に観測されるまでの時間である。

このようにして求めた拡散係数の温度変化は、770Kから880Kの範囲で、 $D (\text{m}^2\text{s}^{-1}) = 5.6 \times 10^{-2} \exp(-220/RT)$ と表される。ただし、活性化エネルギーの単位は kJmol^{-1} である。この活性化エネルギーの値は、TiのNbバルク中での拡散の活性化エネルギー、 370 kJmol^{-1} のほぼ60%である。このような小さな拡散の活性化エネルギーは、表面拡散に対応すると考えられる。

800Kで3.5時間加熱して、Tiが表面濃度65%まで析出した試料の、深さ方向の組成変化をアルゴンイオンスパッタをしながらオージェピーク強度を測定することにより調べた結果を図11に示した。析出したTiはごく表面付近に濃縮しており、その厚さは300Å程度であった。この図ではNb膜中にはTiが存在していないように見えるが、測定限界以下の濃度でTi

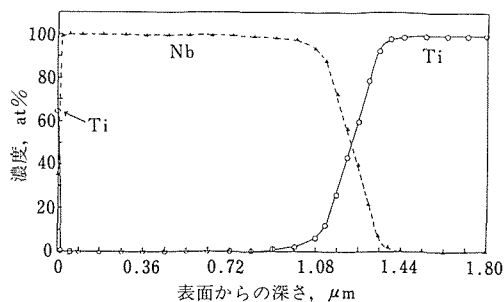


図11 Nb膜上にTiが析出したときの深さ方向の組成分布

がNb膜の隙間に存在していると推定される。

Tiを析出させた試料を走査型オージェ電子分光装置(Phi660)に導入し、TiとNbのオージェピーク強度の分布を調べた結果、析出したTiはNb膜上に均一に分布していた。

3.3.2 析出Ti膜上での気体のGetter作用

Nb膜を蒸着したTi板を真空中で820Kに加熱し表面にTiが現れた後加熱をやめて室温まで放冷した。酸素をバリアブルリークバルブから10L (2.66 × 10⁻⁶Pa = 2 × 10⁻⁸Torr, 500s) 導入後、試料を加熱しながら表面組成の変化を測定した。その結果を図12(a)に示す。参考のために図12(b)にTi基板のみを真空中で加熱したときの表面組成の変化を示した。

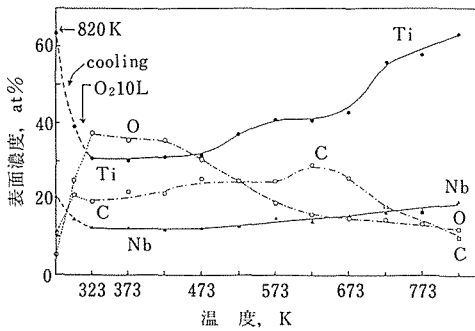


図12 (a) Nb膜上に析出したTi膜上での表面組成の温度変化

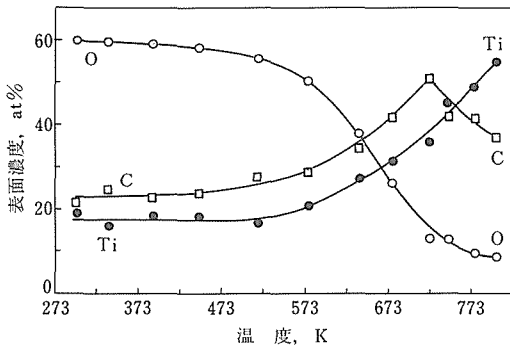


図12 (b) Ti基板上での表面組成の温度変化

析出Ti膜上の方が、酸素が減少し始める温度が473K、炭素が減少し始める温度が673Kと、いずれもTi基板上に比べ約100K低い。したがって、析出Ti膜上では、吸着した酸素や炭素が比較的低温で内部に拡散すると考えられる。

次に、Nb膜を蒸着したTiワイヤーを真空装置内で、

通電により820Kに加熱してTi薄膜を析出させた。室温まで放冷後、イオンポンプをきって10⁻⁶Pa台でさきのTiワイヤーを通電加熱により昇温しながら、四重極質量分析計により真空装置内の気体の量の変化を測定した。これにより、残留ガスに対するGetter作用を調べた。図13には、m/e=32(O₂)の気体によるイオン電流の変化を実線で示した。イオンポンプをきったために、真空容器内壁からの脱ガスによりイオン電流は破線のように増加した。このときのイオンゲージによる真空度は10⁻⁶Pa台であった。試料の温度変化は点線で示してあり、試料温度が473K以上ではイオン電流が試料を加熱しないときに比べ減少しており、O₂が減少していることがわかる。図14には、試料を加熱したときに、加熱しなかった場合に比べてどれだけイオン電流が減少したか(図13中にΔIで示した量)を、m/e=32及び28(主にO₂とCO)の気体について、試料温度に対して示した。TiワイヤーにNb膜を蒸着してNb膜上にTiを析出させた材料は、酸素及び一酸化炭素に対して、473K以上で内部拡散型のポンプ作用を持つことが明らかになった。なおこの際の昇温速度は約14K/secである。

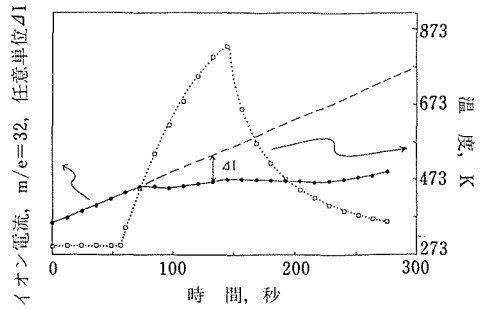


図13 Nb膜上に析出したTiを加熱したときのマススペクトルm/e=32のイオン電流の変化

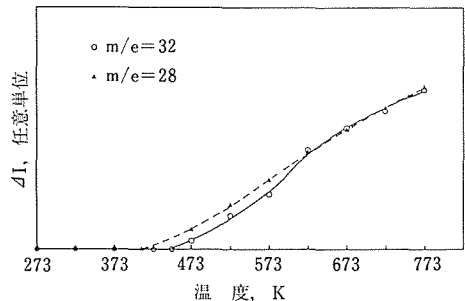


図14 m/e=32、28のイオン電流減少量の温度変化

4 考察

4.1 BN析出の機構

加熱によって混合膜中に存在するBとNが膜表面に拡散し、表面で結合し、BNとなって表面を覆っていく。膜内部から析出したBN膜は表面自由エネルギーを下げるように表面を覆って行くが、表面自由エネルギーがある程度下がると表面を覆うことができなくなる。しかしながら、析出物が膜のマトリックス中で析出すると、周囲の格子を歪ませるために歪みエネルギーが発生するが、膜表面に存在する場合には、そのような歪みエネルギーが小さくなる。また、膜のマトリックス中に粒子となって析出するよりも、膜表面にフラットな層として析出する方が曲率半径が大きくなるために界面エネルギーが減少する。このように、析出物は膜内部で析出するよりも膜表面で析出する方がエネルギー的には有利なため²⁾、BとNは更に供給されていき、BN膜の厚さが増加していき、600Kで86.4ks後には、約15nmに達する。

混合膜表面にはBNが500Kくらいから析出し始めることがわかったが、この析出開始温度は、鋼にBとNを溶解して添加した固体表面へのBN析出温度よりも約400Kも低い。この低温析出は、膜中の膜表面層の濃縮Nと高濃度の点欠陥の2点に起因すると考えられる。すなわち、①固体表面へのBNの析出条件として、マトリックス中にBとNが固溶していること¹³⁾が、また、BNの表面析出のプロセスの第一段階としてNの表面偏析が必要であるという¹⁴⁾ことが報告されている。作製した混合膜の場合には、Nが表面偏析するとともに表面層に十分な窒素濃度が既に得られている。このために析出課程が短絡化されることにより、BNの表面析出が促進される。②スパッタ蒸着による皮膜形成の課程で膜内部に多量の格子欠陥が形成される¹⁵⁾。このような点欠陥が媒体となって、原子の位置交換が容易に行われるために、BとNの膜表面への拡散が促進される。

混合膜を被覆した基板を熱処理して、表面にBNを析出させた後、室温大気中で暴露した。3.6ks放置した後の表面のオージェスペクトルを図15に示す。同じ熱処理を施したSUS304鋼表面(b)と比較すると、混合膜表面(a)に観察されるCやOのピークは小さくなることわかる。このことから600Kで析出したBN表面には気体の吸着量が少なくなることがわかった。なお、このようにBN表面にわずかに観察されたCとOは混合膜表面においてBNが覆い尽くせなかつ

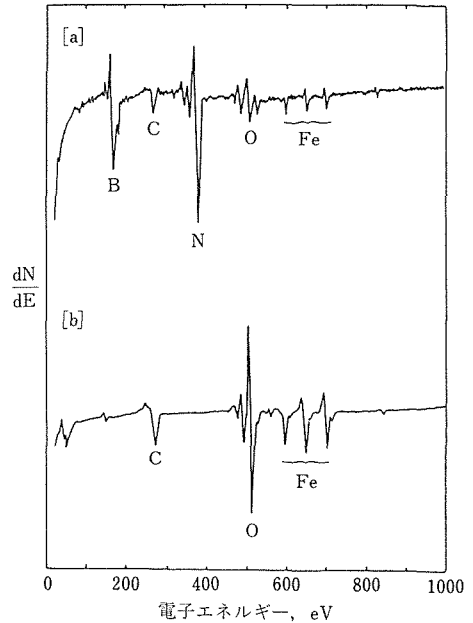


図15 加熱処理したBN/SUS304混合皮膜(a)とsus304鋼(b)の大気暴露後の表面組成

た局所部分に吸着したものであり、BNが完全に表面を被覆した場合には観測されなくなると考えられる。

4.2 ガス放出速度

BN処理をしたガス放出速度はベーキング後でもBN処理をしないものに比べて約1桁小さかった。このことはBN膜が固体内部から出てくるHの拡散の障壁になっていることを示唆するものであるが、この点に関しては今後検討する必要がある。また、ガス放出速度の測定に際し、ヌードイオンゲージを用いたが、この領域でのガス放出速度の測定にはヌードイオンゲージからの放出ガス量が無視できないため、正確な測定には低ガス放出の真空ゲージの使用が不可欠である。

4.3 薄膜のGetter作用

Ti金属上では酸素や一酸化炭素は解離吸着することが知られている。Tiは酸素や炭素を固溶する。そこで析出Ti膜の上に述べたGetter作用は、析出Ti膜上に解離吸着した酸素や一酸化炭素が、Ti膜中に固溶し、Nb膜の隙間に存在するTiを通して基板Tiまで拡散することによって起こっていると推定される。

5 結言

5.1 BN析出条件の検討

高周波マグネトロンスパッタ法を用いてBNと

SUS304 鋼の混合物からなる BN/SUS304 鋼混合膜を鋼基板上に作製した。

(1) 500K 以上の加熱により BN が表面析出し、更に 600K 以上の加熱により、混合膜表面のほぼ全面を BN で覆うことができた。

(2) 600K の低温で混合膜表面に析出した BN でもその表面は気体の吸着に対して不活性であった。

(3) BN/SUS304 混合膜はその表面を低温で容易に低ガス吸着性 BN で覆うことができるため、極高真空容器壁の内壁被覆用材料として有望である。

5. 2 小型真空容器のガス放出特性

試作した同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を用いて小型真空容器壁内面に BN 処理を行い、スルーブット法によりガス放出速度を測定した。

(1) 小型真空容器壁内面にほぼ均一に BN/SUS304 鋼混合皮膜を蒸着することができ、その蒸着速度は約 $0.25 \mu\text{m/hr}$ であった。

(2) 混合皮膜を蒸着した小型真空容器を 670K 以上で加熱すると真空容器壁内面に BN 膜が形成された。

(3) スルーブット法により BN 処理された小型真空容器からのガス放出速度を測定した結果、未処理の容器に比べて約 1 桁ガス放出速度が小さくなり、最終的には $4 \times 10^{10} \text{Pam}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ の値が得られた。

5. 3 内部拡散型ゲッターポンプ

Ti 上に Nb 膜を蒸着し、それを真空中で 800K 程度の比較的低温で加熱することにより、酸素や一酸化炭素に対して 473K で内部拡散型のゲッター作用を持つ Ti 析出膜を作製することができた。

(1) ゲッター膜は、あらかじめ制御した部分にのみ Ti 膜を作製することができ、かつサブリメーションポンプのような高温を必要としない。

(2) 析出 Ti 膜/Nb 膜/Ti という材料は、電子銃やイオン銃のフィラメントのすぐ近くに組み込むことが可能で、フィラメントやフィラメントの熱により起こる周辺からの脱ガスに対するゲッターポンプ用材料として有望である。

参 考 文 献

- 「極高真空・発生・計測・利用技術に関する調査報告書」(1988 年、科学技術庁)
- 吉原一敏, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **47** (1983) 941
- Yoshihara, K. Tosa, M. and Nii, K.: J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985) 1804
- 藤田大介, 田中彰博, 本間禎一: 真空, **29** (1985) 120
- 吉原一敏, 土佐正弘, 新居和嘉: 真空, **29** (1986) 374
- Davis, L.E., and MacDonald N.C.: H 法 andbook of Auger

Electron Spectroscopy 2nd Ed., Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1978)

- Diekmann, W., Planzer, G. and Grabke, H.J.: Surf. Sci., **218** (1989) 507
- Uebing, C., Viehhaus, H. and Grabke, H.J.: Appl. Surf. Sci., **32** (1988) 363
- Briant, C.L. and Mulford, R.A.: Met. Trans., **A13** (1982) 745
- Stulen, R.H. and Bastasz, R.: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 940
- Wagner, C.D. and Riggs, W.M.: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1979)
- Hamlin, K., Johannson, G., Gerius, V., Nording, C. and Siegbahn, K.: Phys. Scr., **1** (1970) 277
- Minami, Y., Tohyama, A. and Amada, T.: J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 1585
- 藤田大介, 潘 俊徳, 本間禎一, 雀部 実: 真空, **32** (1986) 131
- Maissel, L.I. and Glang, R.: Handbook of Thin Film Technology, MacGraw-Hill, New York, (1970)

研究発表

(口 頭)

- BN を過飽和に含んだ SUS304 ステンレス鋼薄膜の h-BN 析出挙動, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本表面科学会, 63, 12
- Ti 膜中への Cu の拡散と化合物生成, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 元. 4
- 基板上に形成させた SUS304/BN 膜の表面に窒化ホウ素を析出させた極高真空材料の作製, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本金属学会, 元. 4
- Ti 基板上に蒸着した Nb 膜中への Ti の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 元. 9
- Surface Precipitation of Boron Nitride on Surface of Stainless Steel/Boron Nitride Films, Tosa, M. and Yoshihara, K., 11th International Conference on Vacuum, 1989, 10
- Ti 基板上に蒸着した Nb 膜上への Ti 薄膜の析出挙動, 吉武道子, 吉原一敏, 日本真空協会, 元. 10
- 低温で表面析出した BN 皮膜の低ガス吸着特性, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本真空協会, 元. 10
- 低ガス吸着性 BN の低温析出挙動, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本表面科学会, 元. 10
- Cu-Ti 系における速い拡散, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 2. 4
- 金属薄膜中における高速拡散の駆動力, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 2. 9
- Nb 膜中の Ti の高速拡散現象に及ぼす膜作製法の影響, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 3. 4

(誌 上)

- Nb 蒸着膜中の Ti の拡散, 土佐正弘, 吉原一敏, 表面科学, **10** (1988) 939
- 蒸着膜中における Ti の高速拡散, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会誌, **55** (1991) 727
- Ti 基板上に蒸着した Nb 薄膜上への Ti 薄膜の析出とそのゲッターポンプ作用, 吉武道子, 吉原一敏, 真空, **33** (1990) 199
- 表面析出現象を利用した低ガス放出性 BN の低温被覆法—極高真空容器壁用材料の開発, 土佐正弘, 吉原一敏, 真空, **33**

(1990) 520

- 5) Cu 基板上に蒸着した Ti 膜と Cu との反応拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, **54** (1990) 778
- 6) Nb-Ti 系における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, **54** (1990) 778
- 7) Surface Precipitation of boron nitride on the surface of stainless steel/boron nitride films, Tosa, M. and Yoshihara, K. : Vacuum **41** (1990) 1873
- 8) BN 処理した小型真空容器からのガス放出挙動, 土佐正弘, 吉武道子, 吉原一紘, 真空 **33** (1991) 62
- 9) 蒸着膜中における Ti の高速拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, **55** (1991) 727

特 許

- 1) 高真空容器用材料の低温被覆法, 土佐正弘, 吉原一紘, 特開平 2-153065, 2. 6
- 2) 内部拡散薄膜型ゲッター材料, 吉武道子, 吉原一紘, 特願平 2-28438, 2. 4
- 3) High-Vacuum Vessel and its Production Method, U.S. Pat. Application, 07-491428, 1990. 3
- 4) Method of Sputtering a Mixture of Hexagonal Boron Nitride and Stainless Steel onto a Steel Vessel and Heating the Film so as to Precipitate the Boron Nitride onto the Film Surface, U.S. Pat. Application, 07-836041, 1992. 4

化学物質設計等支援のための知識ベースシステムに関する研究

科学技術振興調整費総合研究

材料設計研究部

山崎道夫*, 星本健一, 山縣敏博,

大野勝美, 小野寺秀博, 原田広史, 横川忠晴

昭和 61 年度～平成 2 年度

要 約

金属材料開発に役立つ知識ベースシステムの在り方を探るため、対話型合金設計システム、及び研究論文を知識源とする発想支援知識ベースシステムの構築を試みた。現在当所で使われている合金設計システムでは、知識は手続き型のプログラムの中に埋め込まれており、そのバリエーションを産み出すことは多大の労力を要するばかりでなく、全く別の研究要素が入り込んで来るため、開発現場に知識ベースを直接応用することはむづかしい。一方、研究情報が溢れている現在、研究者の欲しい情報を提供してくれる発想支援システムは極めて利用価値が高い。本研究で開発されたシステムは未だプロトタイプの域を出ないが、知識内容を今後充実させることにより、有効な開発支援ツールとなることが期待できる。

1 緒 言

金属材料は先史時代から人類の文明と共に発展してきた。紀元前にヒットライト文明と共に生まれた鉄器が 20 世紀後半の日本の経済的躍進の原動力となるまでに数千年の時を経過し、その間、中世の錬金術、近代に入ってからの大規模精錬技術の発展に遭遇しながらも、いまだに金属材料は完全な理論的理解からは程遠い状況にある。先端技術の粋を誇る大規模製鉄プラントも、いわば体験的知識の集積の上に立って始めて生まれたものである。材料開発にしても、理論は定性的な方向づけを行うに過ぎない場合が多く、試験片の製造とテストの繰り返しの中から長い年月と人手をかけて生み出されるのが一般的である。近年の情報処理技術の発展にともなって、コンピュータを利用した合金設計¹⁻⁴⁾等も行われるようになったが、その基礎はあくまでも実験データの統計処理のごとき経験的知識に置かれている。従って、これからの材料開発を合理的に推進するには、従来得られている膨大な知識をコンピュータ化し、最新の知識処理技術を活用して、人間の気づかなかった側面を掘り起こすことが重要な課題となろう。しかしながら多くの知識を単にら列するだけ

では新しい知識を生み出すことにはならず自ずからこれも人間の知識に基づいた知識処理の方向付けが必要である。

そこで本研究は、材料設計の要求仕様が示されたときに、それに対応する候補金属を選定し、その金属において生じる物性変化を支配する基本因子を抽出し、そこで制御可能な因子の最適化をはかることの出来るシステムの開発を目標とした。特に、例え幼稚ではあっても実際に動くシステムの開発を目指した。そのため、知識ベースシステムを開発する上で問題になる条件について様々なノウハウの獲得をはかりながら知識ベースシステムを開発し、具体的な例を用いてその有効性の検討を行った。

以上の認識の上にならって本研究では、開発の主体はあくまで研究者であり、本研究で開発するシステムはその発想を支援する役割を担うことを主たる目的とする立場にならって、以下の検討を行った。

(1) 従来の手続き型合金設計プログラムと知識との結合による機能拡張,

(2) 合金開発に関する知識の整理と、その利用システムの開発,

これらのうち(1)では実際に行っている合金設計を手本として、その発想手順、結論に到達するまでのプロセスの検討を行い、(2)では知識ベース基本仕様作成

*現在、西東京科学大学

のための合金知識の分類整理を行い、研究論文に代表される最先端の知識を収集整理して知識ベースとし、これを用いてまず知識検索システムを構築し、そして最終的には基礎から応用までの全般的知識を集積した材料設計知識ベースシステムを目指した。

2 従来の手続き型合金設計プログラムと知識との結合による機能拡張

現在、当研究所で行われている Ni 基超耐熱合金¹⁾及び Ti 合金の合金設計プログラム⁵⁾のフローを解析し、データ部分と知識部分とを抽出、整理を行い、このプログラムをより汎用化する方向で、データベース、知識ベースの構成等につき検討を行った。

2.1 $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金設計支援システムの作成¹⁾²⁾³⁾

2.1.1 システムの目的

このシステムは、基本的には組成が与えられたとき相平衡の評価を行って、各種の相の出現可能性及びその量の推定と、それから導かれる特性を推定するものである。相平衡の評価に関しては、

A) 二元系平衡状態図の重ね合わせにより推定を行う、
B) 多元合金の実測データをベースとして統計的手法により推定を行う、

C) 熱力学的各種パラメータを用いて推定を行う、
の3種類の方法を用意している。組織の推定精度は B), C), A) の順であるが、B) 法は処理温度が現状では限られており、C) 法は入手できないパラメータがあったりするため、精度の落ちる A) 法も用意されている。特性はまず、有害相の出現可能性の判定によりふるいわけし、その後で欲しい機能の推定を行う。この推定も主として統計的手法によるが、実験的に得られた知識が暗に含まれていることは当然である。

実際のシステムは仕様を与えられて最適値を提示するものではなく、与えられた組成に対して推定される各種特性の絶対値と、組成及び熱処理温度、使用温度に対するそれら特性の変化傾向とを表示し、ユーザと対話形式で合金の検討を進める形を取っている。なお、加工量は 80%、加工温度は $(T_{\beta}-10) \sim (T_{\beta}-60)$ K の一定条件とした。

2.1.2 システムの構成

システムのフローチャートを図 1 に示す。ユーザーインターフェースはメニュー選択+逐次選択式である。すなわちメインメニューで項目を選び、所望の情報を得る。さらに、その項目に関していくつかの質問（各元素の濃度変化に対する微係数を求めるかな

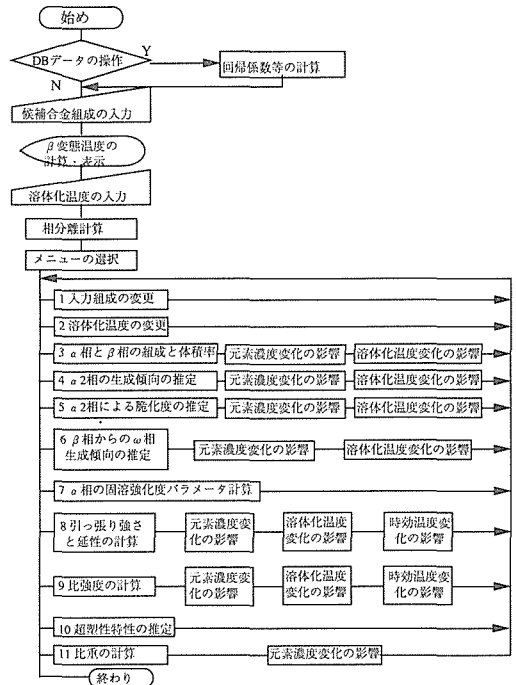


図 1 対話型 Ti 合金設計支援システムのフローチャート

ど)に答える。

イ) システムの機能

ユーザーは以下の項目について希望の値を入力する。システムは必要な計算を行った後、ユーザーの選択に応じて合金特性を表示する。

入力：1) 組成 (wt%)

2) 溶体化温度

以上の2つは、必須データである。

3) 時効温度

4) 超塑性加工温度

以上を入力した後、ユーザーは以下のメニューから知りたい項目を選択する。

1) β -trunsus 温度

2) α , β 相の組成と量

3) 比重

4) α 相からの α_2 相の生成傾向

5) α_2 相による脆化度

6) β 相からの ω 相の生成傾向

7) 300°C における引っぱり強さと延性

8) 300°C における比強度

9) 超塑性特性

1) から 8) までの項目を選択すると、それらの値あるいはグラフが表示されるとともに、さらにサブメニ

ューとして、組成並びに温度変化にたいする項目値の微係数を求めることができる。

ロ) 特性値計算法

A 法:

- 1) α , β 相分離計算の分配係数及び多元系における β 面の方程式を 2 元系状態図のデータから求める。
- 2) 与えられた組成から相分配計算を行う。
- 3) 既存の合金から特性値を計測し、相の組成と特性値との関係を重回帰分析によって求める。
- 4) 相の組成を重回帰式に当てはめ求める特性値を推定する。

B 法:

- 1) α , β 相分離計算の分配係数及び β 面の方程式を既存の合金に関する α 相と β 相の分析組成データから求める。

2) -4) は A 法と同様である。

ハ) 推定に使用する知識

プログラムの中で応用されている知識は以下のとおりである。しかし、これらはいずれも手続き型のプログラムの中に生め込まれており、知識ベース化はされていない。

1) α 相からの $\alpha 2$ 相の生成傾向

・ (Al 等量-9) で表示。Al 等量が 9 以下では $\alpha 2$ 相は生成しない。

2) $\alpha 2$ 相による脆化度

・ V_{α} (α 相の体積率) = 1 で Al 等量が 9 の時、脆化度を 0 とし Al 等量が 12 の時、脆化度を 100 と規定する。

・ Al 等量が 9 以下では脆化しない。

・ Al 等量が 12 以下では 100%脆化する。

3) β 相からの ω 相の生成傾向

・ 一原子当りの価電子数 e/a (β 相, 平均) が 4.07 以下では、 ω 相は生成せずマルテンサイト変態が起きる。

・ e/a (β 相, 平均) が 4.07~4.18 では焼き入れ ω 相が出る可能性が高い。

・ e/a (β 相, 平均) が 4.07~4.30 では時効 ω 相が出る可能性が高い。

・ 時効 ω 相の推定量 (時効温度を 350°C とする)

$$\frac{4.30 - (e/a)_{\beta}}{4.30 - 4.07} \times 100 (\%)$$

4) 超塑性特性

・ 加工温度と α 相の体積率に関係する m 値が大きいくほど超塑性特性が優れている。

良さ = $(m/0.422) * 100$

但し $m = -17.128(\theta - 1.095)^2 - 0.514(V_{\alpha} - 0.426)^2 + 0.422$

ここで $\theta = T/1000$, T は変形温度(K)

2. 1. 3 システムの改良

Ti 合金と同様のシステムは Ni 基超耐熱合金についても、その手続き型合金設計プログラム⁶⁾を元に作成した。これについての詳細な記述は省略するが、利用者の意見をまとめると、両システムを通じて次のような問題点が指摘された。

1) 各元素に対する微係数が求められる項目については、その係数をあらかじめ求めておき、与えられた組成をどの様に変化させると、より良い特性(複数)が得られるかというようなコンサルテーション機能を加える。

2) 上に記した機能をつくるためには各項目がどのような値と傾向を取るのが望ましいのかを各々の項目と各項目間の関係について与えておく必要がある。まず、各項目に大きな値を取る方がいいとか小さい方がいいというパラメータを与え、原組成をある程度変化させた時の値を提示するシステムを作る。次に、項目間の関係が関係式によって表される場合のみを対象とするシステムに進む。最終的に、項目間の関係が的確に表されていない場合をも対象とするシステムに拡張させる。

3) このプログラムに暗黙に含まれている合金知識を取り出し、知識ベースに蓄えることにより、それらのルールの変更や追加ができるようにする。即ち、いずれの場合も主たる知識はプログラム内に手続きとして埋め込まれているが、日進月歩の研究成果を材料設計に取り入れて行くためにも、また異なったプロセス技術を取り込むためにも、新しい手続き型プログラムと新しいファクトデータが必要となる。この点を容易にするためには、柔軟性の高い知識主導型のプログラムの開発が是非とも必要である。

2. 2 小括

合金設計を支援するための対話型システムを開発した。このシステムは従来から行われている合金設計のプログラムのユーザーインターフェースの構成を解析・整理し、対話型プログラムに改良したものであるが、依然として手続き型のプログラムであることには代わりはない。したがって、研究の進歩等によるプログラムの変更に対しては、全面的な見直しが必要となる。この点を解決するためにはプログラム中の手続き、データ及び知識をそれぞれ独立に管理する必要がある。

こうすることによって新しい知識，アルゴリズムの導入，新しい，より信頼性の高いデータの利用等に柔軟に対応できる物となる。その点から，次章以降に述べる知識ベースを中心としたシステムの開発が必要となる。

3 合金設計用発想支援システム

3.1 知識ベースの基本仕様作成のための合金知識の分類整理

一般の金属材料開発に関する知識は曖昧かつ複雑であり，知識ベースを用いて具体性のある開発指針を導出することは現在のところ難しい。そこで，知識ベースシステムの基本仕様を作成するためにまず合金知識を分類整理して，いわゆる合金世界と言われるものを体系的に整理する必要がある。しかし冶金学の知識は古くから積み重ねられた経験の集積であり，これを記述する理論体系も完備しているとは言いがたい。したがって金属材料全体について，一般論として知識を記述し切めることは極めてむずかしい。そこで本研究では，当研究所で合金開発の実績の豊富な Ni 基超耐熱合金を中心として知識の収集，整理，分類を行い，補足的に Ti 合金についての整理も行った。

作業は以下の項目について行った。

イ) 知識ベースシステムの基本概念の検討

金属系新材料開発支援知識ベースシステムに関して，Ni 基超耐熱合金及び Ti 合金に関し，この専門領域を対象分野とした合金設計の世界像の調査及び，現在の知識工学に於ける知識表現手法を調査し，これへの適用可能性を検討した。

ロ) 材料データベース及び知識ベースの基本仕様作成

合金データのデータ構造を検討した。ミクロ組成，プロセス，合金特性・理論とあわせ，合金設計の観点からデータベースの基本仕様として具備すべき概要を検討した。Ni 基，Ti 基合金の世界を知識表現手法として現在最も能力が高いとされるフレーム理論でどこまで表現可能であるかの検討を行った。図 2 及び図 3 に合金知識のフレームによる表現の例を示す。

ハ) データベースの管理機構，知識ベースの推論機構の基本仕様の検討

- 1) 合金データベースのデータ構造の検討
- 2) メタデータ及び，データディクショナリ/ディクトリの検討
- 3) 上記の 1), 2) をまとめたデータベースの管理機構の基本仕様の検討
- 4) 知識ベースに対する推論方式の基本仕様の検討

FRAME								
スロット名	指	データ型	スロット値			デモン		
AKO		FRAME	Ni 基超耐熱合金					
原料		frame	Ni 基超合金原料					
元素組成	R	Table	元素	Wt%	元素	Wt%	元素	Wt%
			Ni	40.0 ~ 80.0	W	0 ~ 12.5	Nb	0 ~ 2.7
			Al	1.5 ~ 7.0	Hf	0 ~ 1.5		
			Co	0.0 ~ 20.0	Zr	0 ~ 1.0		
			Cr	5.7 ~ 22.5	Fe	0 ~ 1.0		
			Ti	0.0 ~ 5.0	V	0 ~ 2.5	C	0.05-0.3
			Ta	0.0 ~ 9.0	Mo	0 ~ 10.0	B	0 ~ 0.3
プロセス			Ni 基超合金プロセス					
合金設計			Ni 基超耐熱合金の合金設計					
			frame	γ 相				
			frame	γ' 相				
			frame	γ'' 相				
			frame	炭化物相				
			frame	ホウ化物相				
			frame	酸化物相				
			frame	α-W相				
			frame	T C P 相				
相の量比	R	Table	相名	γ	γ'	γ''	炭化物	ホウ化物
			%					
			相名	α-W	T C P	σ	η	
			%					
			frame	固溶強化型 Ni 基超耐熱合金				
			frame	析出強化型 Ni 基超耐熱合金				
			frame	分散強化型 Ni 基超耐熱合金				
			frame	分散強化型 + 固溶強化型合金				
			frame	分散強化型 + 析出強化型合金				
			frame	Ni 基超耐熱合金 熱処理				
			frame	Ni 基超耐熱合金 接合				
			frame	Ni 基超耐熱合金 表面処理				

図 2 Ni 基超耐熱合金知識のフレームによる表現

FRAME		Alloy713C						
スロット名	指	データ型	スロット値			デモン		
AKO		FRAME	(普通) 精密铸造析出強化型 Ni 基超耐熱合金					
元素組成	R	Table	元素	Wt%	元素	Wt%	元素	Wt%
			Ni	74.168	W	—	Nb	2.0
			Al	6.1	Hf	—		
			Co	—	Zr	0.10		
			Cr	12.5	Fe	—		
			Ti	0.8	V	—	C	0.12
			Ta	—	Mo	4.2	B	0.012
プロセス		frame	普通精密铸造					
		frame	γ 相 of Alloy713C					
		frame	γ' 相 of Alloy713C					
		frame	炭化物相 of Alloy713C					
SFE	Q	実数	5.06					
ミスマッチ	Q	実数	-0.00051					
格子定数の和	Q	実数	7.16046					
γ 相量	Q	実数	0.486					
γ' 相量	Q	実数						
炭化物相量	Q	実数						
クリープ破断強さ	Q	Table	816°C	100H	42.2(42.3)	1000H	30.9(31.1)	
			982°C	100H	14.8(14.8)	1000H	9.1(9.2)	
			1093°C	100H	4.5(4.5)	1000H	—	
			(その他の特性)					
is-a		frame	Alloy713C-A 社製					

図 3 具体的合金に関する知識のフレーム表現

討

5) 入出力の検討

ニ) 知識ベースシステムの基本仕様の作成

以上をまとめて、金属系新材料開発の支援を行うために知識ベースシステムの具備すべき概要を検討した。

3. 2 合金設計のための支援環境

合金の設計において合金設計者は、金属に関する一般知識や、設計者自身が蓄えた過去のデータあるいは設計手法、既存の合金の特性とその成分および生成方法等を参考に、新たな合金の設計を行う。

しかしながら個人の情報量は、自ずと限られてくるものであり、また合金設計に関する情報は多種多様にわたり、膨大な情報量となっているのが現状である。このような膨大な情報を、人間が管理し、応用していくにはやはり限界がある。そこで合金設計に関する知識を整理し、必要な情報を的確に素早く合金設計者に提供できる環境が、必要となってくる。そこで大量の情報を保存し、しかも高速で検索することに優れたコンピュータと、柔軟な思考をする研究者との対話により、研究者の発想を支援するシステムの実現を目指した。

3. 3 システムの概念設計

本研究で開発するシステムはコンピュータをエキスパートに見立てた、合金知識に関するコンサルテーションシステムとし、利用者は耐熱合金分野の専門家を想定した。作業としてはすなわち、

a) 合金設計に関する知識を記述した知識ベースの作成、

b) 文章による問い合わせに対して、記憶された知識を基に推論を行い、その結果を、根拠と共に提示する機能を持つシステムとする。専門知識のソースとしては、合金に関する研究論文を用いる。

本システムは、研究者とコンピュータとの間の自由なディスカッションを想定し、受け付ける質問の形としては、当面以下の6種類を想定した。

a) 説明要求/検索要求： 概念またはものについての概略説明を求める。

b) 手段/方法/条件説明要求： ある結果を得るための手段、方法、条件についての説明を求める。

c) 要因説明要求： 影響因子に関する問い合わせ。

d) 結果の予測の要求： ある条件、方法、手段を取ったとき推論される事実についての説明要求。

e) 影響説明要求： ある条件、方法、手段によって影響を受けるものを呈示することを要求する。

f) 真偽判定要求： 「ある条件、方法、手段によってある結論が得られる」という命題が正しいか否かの判定を要求する。

システムの概要を図4に示す。

3. 4 知識の整理と表現

本システムの知識ベースは研究論文を要約したものからなっている。そのために、研究者がまず論文を読み、その要約票を作成した。要約票に含まれる情報は

- 1) 論文名
- 2) 著者
- 3) 所属機関

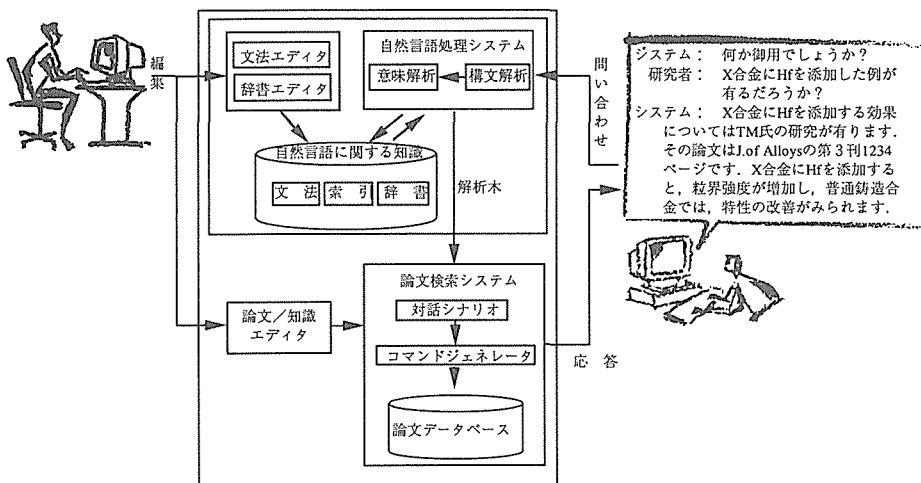


図4 合金設計発想支援システムの全体構成

- 4) 文献名
- 5) 抄録日
- 6) 抄録者
- 7) 対象分野
- 8) 研究目的
- 9) 研究方法
- 10) 結果, 考察及び結論

である。またこれらは

- 1) 論文
- 2) 合金
- 3) 実験方法
- 4) 実験結果

の4つの知識ベースに分けて収められている。知識ベースはいずれもフレーム型である。その構成を図5~8に示す。

結論部は連想四つ組という形式で知識表現した。これはひとつの結論を

- 1) 対象 (Object)
- 2) 属性 (Attribute)
- 3) 値 (Value)
- 4) 条件 (Condition)

の連想表記により表すものである。各項目の内容は、論文に書かれている内容を意味素に分解し、それぞれ

の意味素の関係を構造的(木構造)に表現したものである⁶⁾。解析の1例を図9に示す。検索や推論は、この木構造を意識したパターンマッチにより行なう。論文の内容の表現を構造化することで、単純なキーワード検索より、ユーザの意図したものに忠実なデータの検索が行える。

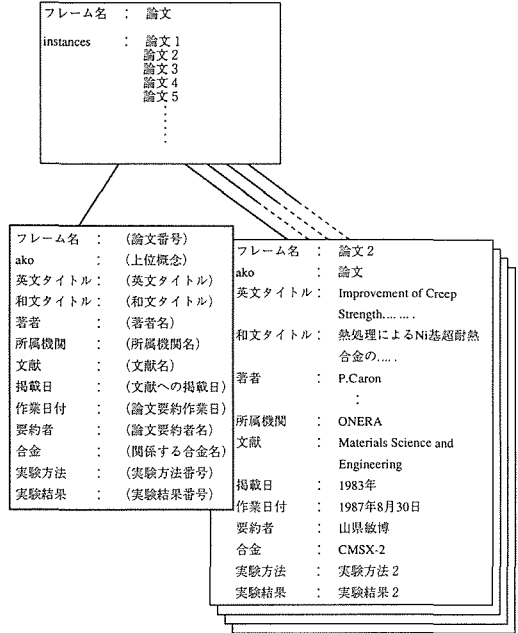


図6 合金に関する知識のフレーム表現

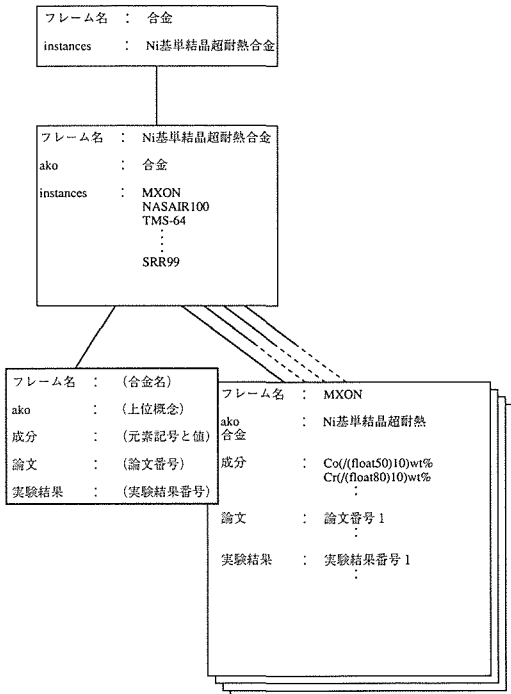


図5 論文に関する知識のフレーム表現

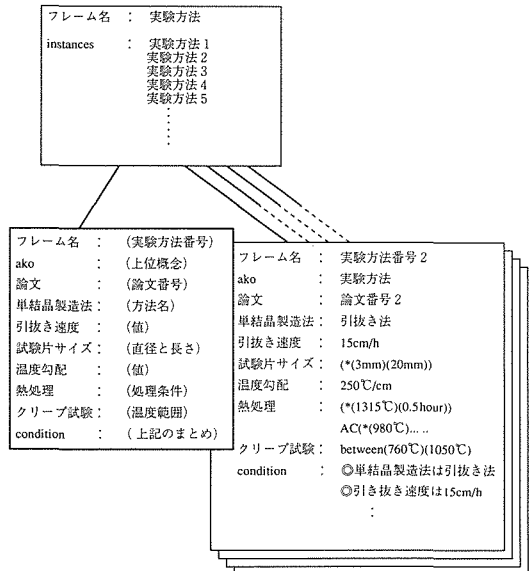


図7 実験方法に関する知識のフレーム表現

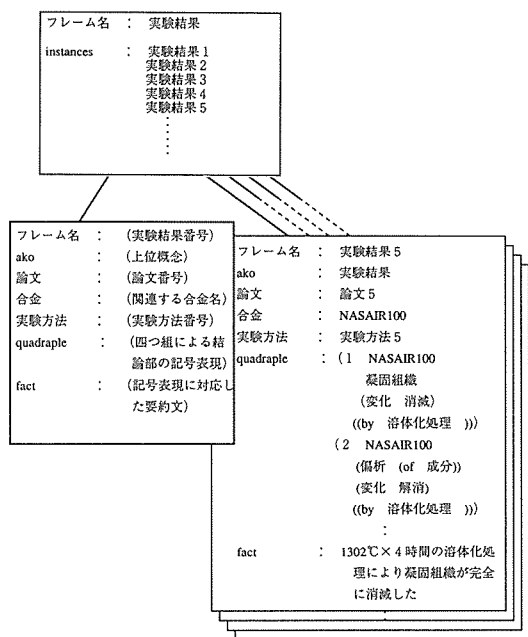


図 8 実験結果，考察及び結論のフレーム表現

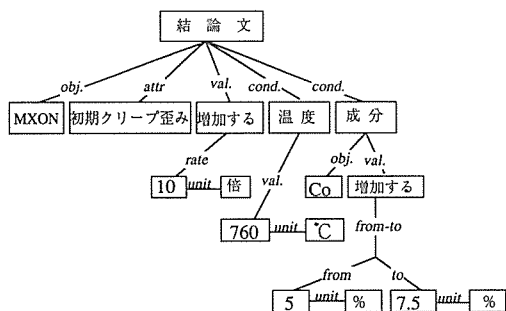


図 9 「MXON の Co が 5% に増加すると、760°C におけるクリープ歪みが約 10 倍になる」と言う結論部の解析木

3. 5 対話シナリオ

3) 対話シナリオシステム

これは質問に対する処理を決定するシステムである。質問文の意味を解釈し、検索・推論の命令を検索・推論システムに送り、その結果を受けてユーザへの回答を出力する。質問文に対する対応は以下の通りである。

イ) 質問文が「フレーム」+「スロット」の場合、

ex. 論文 1 の著者は？

まず、その「フレーム」の「スロット」の「ヴァリュア (値)」を取り出し、その「フレーム」が属する「フレームベース」にデータ処理のフレームが存在すれば、その処理法に従って〈値〉を回答する。データ処理のフレームがなければ、シナリオで記述してある

方法で〈値〉を回答する。

ロ) 質問が「ヴァリュア」+「フレーム」の場合

ex. T.Kahn の論文は？

まず、「ヴァリュア」の条件リスト (上位概念のデータ) を取り出し、それから「フレーム」の属する「フレームベース」内で「ヴァリュア」の条件リストに適合する「フレーム」の下位概念を〈値〉として取り出す。次に「フレームベース」内にデータ処理フレームが存在すれば、その処理法に従って〈値〉を回答する。データ処理のフレームがなければ、シナリオで記述してある方法で〈値〉を回答する。

ハ) 質問文が「quadruple オブジェクト」+「quadruple アトリビュート」の場合

ex. MXON のクリープ強さについて説明して下さい

まず、「quadruple オブジェクト」を四つ組対象、「quadruple アトリビュート」を四つ組属性とし、条件リスト (結論の「フレーム」等) を取り出す。それから「フレーム」の中で quadruple スロットの四つ組対象、四つ組属性と一致する「ヴァリュア」に対応する fact スロットの「ヴァリュア」を〈値〉として取り出し、シナリオにより回答する。

ニ) 質問文が「quadruple オブジェクト」の場合

まず、条件リスト (結論の「フレーム」等) を取り出し、その条件下で quadruple スロットの四つ組対象と一致する「ヴァリュア」に対応する fact スロットの「ヴァリュア」を〈値〉として取り出し、シナリオにより回答する。

ホ) 質問文が「quadruple アトリビュート」の場合

まず、条件リスト (結論の「フレーム」等) を取り出し、その条件下で quadruple スロットの四つ組対象と一致する「ヴァリュア」に対応する fact スロットの「ヴァリュア」を〈値〉として取り出し、シナリオにより回答する。

ヘ) 質問文が「quadruple コンディション」の場合

まず、条件リスト (結論の「フレーム」等) を取り出し、その条件下で quadruple スロットの四つ組対象と一致する「ヴァリュア」に対応する fact スロットの「ヴァリュア」を〈値〉として取り出し、シナリオにより回答する。

ト) 質問文が「フレーム」の場合

ex. 論文 1 について説明して下さい

その「フレーム」が下位概念を有するもので、かつその「フレーム」が属する「フレームベース」内に下位概念説明用の説明文生成フレームが存在すれば、その処理方法に従って種々の「スロット」の値を回答す

る。また下位概念を有せずかつ「フレームベース」内にその「フレーム」自体を説明するための説明文生成フレームがあれば、その処理方法に従って回答する。説明文生成フレームを有しない場合にはシナリオに記述してある方法で回答する。

チ) 質問文が「quadruple オブジェクト」+「quadruple アトリビュート」+「quadruple ヴァリユー」の場合

ex.MXON の μ 相が消滅する

結論フレームベース内のフレームの quadruple スロットの四つ組パターンマッチによって、一致する「ヴァリユー」に対応する fact スロットの「ヴァリユー」を〈値〉として取り出し、シナリオで記述してある方法で回答する。また quadruple ヴァリユーが異なる〈値〉も、付加情報として取り出して回答する。

なお、自然言語解析システムは構文解析システムと意味解析システム、及びそれらが利用する文法と辞書から構成される。日本語処理システムは日本語で入力された質問を文法に従って解析し、次の7つの文に分類し、対話シナリオシステムに質問を引き渡す。

説明要求文

検索要求文

手段検索要求文

条件検索要求文

真偽判定要求文

終了要求文

解析不能文

なお、本システムに用いた日本語構文解析システムは、本プロジェクトとは別に京都大学工学部情報工学科、西田豊明氏により開発されたものである。

3. 6 システムの作成

システムのプロトタイプはパーソナルコンピュータ上に LISP により構築した。その後いくつかの経緯を経て、最終的には SPARC STATION-1 (Sun Microsystems inc.) 上で稼働するものとした。

3. 6. 1 PC によるシステム

(1) システム概要

システムはパーソナルコンピュータ (NEC PC 9801) MS-DOS 上で IC-LISP を用いて記述されている。知識は耐熱合金に関する研究者が専門誌に掲載された論文を要約し、これを SE がコンピュータに入力した。

収録した論文数は8編、辞書は専門用語及び質問・応答に使われる一般用語を合わせ約500語を収容している。コンピュータの容量から、構文解析及び

意味解析を簡略化する一方、知識ベース及び辞書も上記以上に拡大することは不可能であった。

(2) 使用例

使用に際して、ユーザーはパーソナルコンピュータのキーボードから、日本語の自然言語によって質問を入力し、システムと対話を行う。以下にいくつかの対話例を示す。なお対話中で you はユーザーであり、copper はシステムのニックネームである。

you: 論文の一覧表を出してください

copper: 次のような論文があります。

1 論文 1

タイトル: 高性能単結晶超耐熱合金の開発と特性評価

2. 論文 2

タイトル: 熱処理による……

you: T.Kahn の論文は?

copper: 次のような論文があります。

1 論文 1

タイトル: 高性能単結晶超耐熱合金の開発と特性評価

2 論文 7

タイトル: 単結晶超耐熱合金中の γ ' 相の一方方向粗大化

you: その内、論文 1 について説明してください

copper: 論文 1

タイトル: 高性能単結晶超耐熱合金の開発と特性評価

著者 : T.Khan

P.Caron

C.Duret

所属機関: 1 ONERA

you: MXON の Co を増加するとどうなるか?

copper: MXON について次のことがわかっています。

論文 1 実験結果 6

MXON 合金の Co を 5% から 7.5% に増加すると、760 度 C, 750Mpa における初期クリープ歪が約 10 倍になる

論文 1 実験結果 7

MXON 合金の Co を 5% から 7.5% に増加すると、760 度 C, 750Mpa におけるクリープ破断寿命は約 65% に減少する

:

:

論文4 実験結果10

MXON 合金の Co を 7.5% にすると、 μ 相が増大する

you: MXON の μ 相が消滅する

copper: 次のようなデータが有ります

論文1 実験結果15

MXON 合金における μ 相の生成は、溶体化時間を長くするとなくなる

copper: μ 相については次のようなデータも有ります

論文1 実験結果9

MXON 合金における μ 相の生成は、溶体化時間を長くするとなくなる

論文1 実験結果10

MXON 合金の Co を 7.5% にすると μ 相が増大する

(3) PC システムに関するまとめ

自然言語を用いた対話による合金知識検索システムを開発する目的で、研究論文の結論部を知識ベースとしたプロトタイプのシステムをパーソナルコンピュータ上で作製し、実用化の可能性と問題点を検討した結果、論文の結論を要約した短い文の集合を知識ベースとして作製しておくことにより、ある条件が合金の特性に与える影響、合金の特性を変えるための条件等について応答することの出来ることを確認した。また、同義語、反意語、関連語等の辞書を用意しておくことにより、矛盾する結論、あるいは類似の結論等を指摘できることを確認した。しかし、このシステムの構築と利用を通じて以下の問題点が明かとなった。

イ) パーソナルコンピュータ上でこのようなシステムを運用するのは、応答速度が遅く、また容量が小さすぎ、実用システムとはなりがたい。

ロ) 実験条件を考慮した推論を行う必要がある。

ハ) 冶金学の常識を知識ベース化して、推論に利用する必要がある。

ニ) 現システムは一つのルールによる単純な推論しか行えないが、多段階の推論を行えるようにする必要がある。

ホ) 受け入れる質問のバリエーションを増やす必要がある。

ヘ) 知識の修正、追加、削除を行うエディターが必要である。

ト) 辞書の修正を行うエディターが必要である。

以上の問題点を解決するため、

イ) システムをより大型で高性能の計算機に移植し、

ロ) システムにエキスパートシェルを導入する。

ハ) さらに基礎知識の導入も含めた全体システムの見直し、再構築を行い、材料設定の出来る知識ベースシステムの開発を行った。

3. 6. 2 EWS によるシステム

パーソナルコンピュータによるシステムの問題点を解決するために、より大容量で、高速なエンジニアリングワークステーション上で稼働するシステムの開発を行った。特にパーソナルコンピュータによるシステムと異なる点は

イ) コンピュータが高速化、大容量化したため、大量の知識を扱えるようになった。

ロ) 知識処理及び管理機能をより高度化するために、市販のエキスパートシェル (NTT 社製 KBMS) を導入した。この結果、知識のグルーピングによる管理が可能となり、基礎知識や、一ユーザー個人の知識も扱えるようになった。

ハ) 知識処理の高機能化の結果、知識の編集を半自動化して対話的に行えるようになった。

等の点である。

特に、知識管理、処理のために、本研究グループに参加している NTT によって制作されたエキスパートシェル KBMS を使用することとした。これにより知識処理が高速化されるとともに、より高度の管理が出来るようになった。例えば結論部の知識に含まれる「条件」部分と実験方法知識ベースとは、当然相補って完全な情報となる。すなわち

4.1) 暗黙条件 (implicit condition : 実験方法に相当)

4.2) 明示条件 (explicit condition : 結論部に記述されている条件に相当)

と記述することが妥当であると考えられる。さてここで試験条件はひとつの論文に含まれる結論部では共通であるから、個々の連想四つ組に記述するのは甚だ効率が悪い。そこでこれらの情報は KBMS のフレームシステムを用いて図 10 のように表現した。こうして、実験方法についてはクラス実験方法のインスタンスに記述し、連想四つ組 (結論部クラスのインスタンス) とはインスタンス変数を用いてリンクすることができ知識の記述が簡便化された。

(1) 知識ベース管理プログラム

1) user I/F

ユーザとの対話を円滑に行うためのモジュールである。初心者でも操作できるように。メニュー (ウィンドウ・タイプまたはプルダウン・メニュー) による操作を多くしている。また一度に複数の項目を参照でき

```
(defclass 論文
  :element (論文ヘッダ実験方法結論部)
)
(defclass論文ヘッダ
  :iv (タイトル著者...)
)
(defclass実験方法
  :iv (試験片 生成法...)
)
(defclass結論部
  :iv (文 対象 属性 値 条件)
)
(add-method '結論部 'new
  (lambda (quadpaperobjattrval)
    (let ((inst (create-instance '結論部 quad
      '対象 obj
      '属性 attr
      '値 val
      '条件 cond))))
      (attach-element-instance paper inst))))
```

図 10 実験方法と実験条件/結果との関連性の記述

るように。画面をウィンドウ分割している。具体的には本システムを稼働させるコンピュータとして SUN ワークステーションを用い、その上で稼働するウィンドウシステムを利用してシステムを動かしている。

2) perser

一般に自然言語解析は形態素解析、構文解析及び意味解析の3つの解析からなる。本システムの形態素解析では、入力文に含まれるすべての文字に対し、索引からシステムの理解できる単語を検索し、その単語が文中に含まれているかどうかを調べ、単語を分離して行く。この結果、入力された文章は分かち書き処理される。

本システムの自然言語解析では、文法に意味解析の解析手法を記述することにより、意味解析を省略している。このような文法を意味文法と呼ぶ。意味文法は、解析木のノードにこのシステムのドメインにおいて意味を持つ名前を与え、それにより文法を記述したものである。意味文法を用いると構文解析の結果得られた解析木を、意味解析においてウオークスルーしなければならないという手間を省くことができる。本システムは入力文に対して、意味文法を用いてボトムアップ・バージングを行っている。ボトムアップ・バージングとは、形態素から文法を適用することにより解析木のサブツリーを生成し、さらにサブツリーに文法を適用していき、解析木をリーフから生成していく構文解析の方法である。

3) 知識ベース

自然言語処理のための知識(辞書、辞書)と合金設計の発想を支援するための知識(論文データ、一般知識)から構成した。

(2) 検索/推論プログラム

検索/推論プログラムは、KBMS で記述している。このプログラムは、知識ベース管理プログラムで作成された知識ベースをもとに、検索推論を行なう。知識

はフレームとルールで表現され、特に論文の結論部は連想四つ組の表現形式をとる。

図 11 にシナリオと検索のためのルールの例を記述する。

論文や普通の知識は、KBMS の“グループ”を用いてグルーピングした。これにより、検索や推論をグループ単位に行なえ、システムの動作効率が向上する。また対立する知識や背景となる知識といった知識毎にグルーピングすれば、個別に検索/推論を行ない、さらにその結果を組み合わせた結論を導くといった、複数の知識ベースによる協調推論が可能になる。KBMS ではルールをルールセットにまとめ、ルールの発火を制御するルール(メタルール)を記述することが容易である。したがって検索/推論の方法そのものを、種々の条件により変えることが容易に実現できる。

3. 7 データ編集機能の拡張

辞書、文法及び知識ベースの充実を図るため、各種のエディタを制作した。とくに知識ベースエディター

```
(defclass local-knowledge
  :element (論文)
)
(defclass シナリオ)
(d defclass 四つ組を探す
  :super (シナリオ)
  :v ((current-context nil))
  :iv ((context nil)
      (local-knowledge nil)
      (対象 any)
      (属性 any)
      (値 any)
      (条件 any)
      (該当四つ組 nil))
)
(defruleset (探索ルールセット) "" )
(defrule (検索ルールセット 四つ組を探すルール) ""
  (frame (local-knowledge ?local-0)
    (context ?ctx ! ?ctx
      (equal ?ctx
        (get-class-variable ?script
          current-context))
      (local-knowledge ?local-0)
      (対象 ?obj-0)
      (属性 ?attr-0)
      (値 ?val-0)
      (条件 ?cond-0)
      (該当四つ組 ?quad-list))
    (group (?local-1 ?paper-0)
      (frame (local-knowledge ?local-1& ?local-0)
        (frame (論文 ?aper-0))
        (group (?paper-1 ?header ?exp ?quad)
          (frame (論文 ?paper-1& ?paper-0))
          (frame (論文ヘッダ ?header))
          (frame (試験方法 ?exp)
            (frame (結論部 ?quad&
              (not! (member ?quad ?quad-list))
              (対象 ?obj-1!
                (similar ?obj-0 ?obj-1))
              (属性 ?attr-1!
                (similar ?attr-0 ?attr-1))
              (値 ?val-1!
                (similar ?val-0 ?val-1))
              (条件 ?cond-1)))
            (test (or (similar ?cond-0 ?cond-1)
              (similar-cond ?cond-0 ?exp)))
            (call (put-variable ?script '該当四つ組
              (cons ?quad ?quad-list))))))
```

図 11 シナリオと検索のためのルールの例

としてはエンドユーザーがシステム内のデータとの整合性を意識せずに、論文データベースを編集できる機能を開発した。

ユーザは論文に記述されている知識を連想四つ組に書き換え、それを自然言語で入力すればよい。入力された知識は

1) 自然言語解析され、その結果をユーザーに提示する。

2) 解析結果が誤っていればユーザーとの対話により、ユーザーが意図した構文に直す。

3) 連想四つ組のインスタンスを生成する。このとき既に生成されている連想四つ組と矛盾がないかチェックする。このチェックは構造的なものと、知識内容についての両方である。ただし知識の矛盾は警告だけで知識の登録そのものには影響はない。実際どちらの知識が正しいかは、システムでは判断できず、もしかすると人間でも判断がつかない可能性もある。

3. 8 小 括

自然言語を用いた対話により合金知識を検索する「発想支援システム」を開発する目的で、研究論文の結論部を知識ベースとしたプロトタイプシステムをパーソナルコンピュータ上で作製し、実用化の可能性と問題点を検討した結果、論文の結論を要約した短い文の集合を知識ベースとして作製しておくことにより、ある条件が合金の特性に与える影響、合金の特性を変えるための条件等について応答することの出来ることを確認した。また、同義語、反意語、関連語等の辞書を用意しておくことにより、矛盾する結論、あるいは類似の結論等を指摘できることを確認した。しかし、このシステムの構築と利用を通じて以下の問題点が明らかとなった。

イ) パーソナルコンピュータ上でこのようなシステムを運用するのは、応答速度が遅く、また容量が小さすぎ、実用システムとはなりがたい。

ロ) 実験条件を考慮した推論を行う必要がある。

ハ) 冶金学の常識を知識ベース化して、推論に利用する必要がある。

ニ) 現システムは一つのルールによる単純な推論しか行えないが、多段階の推論を行えるようにする必要がある。

ホ) 受け入れる質問のバリエーションを増やす必要がある。

ヘ) 知識の修正、追加、削除を行うエディターが必要である。

ト) 辞書の修正を行うエディターが必要である。

以上の問題点を解決するため、システムをより大型で高性能の計算機に移植するとともにシステムの知識管理部分を、エキスパートシェル KBMS をもちいて記述した。さらに基礎知識の導入も含めた全体システムの見直し、再構築を行い、材料設計支援の出来る知識ベースシステムの開発を行った。知識ベースの構築には対話型の知識編集エディターを制作し、一般ユーザーが知識入力を容易に出来るものとした。

4 結 言

金属材料開発に役立つ知識ベースシステムの在り方を探るため、対話型合金設計システム、及び研究論文を知識源とする発想支援知識ベースシステムの構築を試みた。具体的な合金設計システムでは知識は手続き型のプログラムの中に埋め込まれており、そのバリエーションを産み出すことは全く別の研究となってしまいうため、開発現場に知識ベースを直接応用することはむづかしい。しかし、知識を陽の形で管理し、手続きを知識の一部として利用することにより、研究者の発想の進展に容易に追従できるシステムの構築が可能と思われる。

一方、研究情報が溢れている現在、研究者の欲しい情報を提供してくれる発想支援システムは極めて利用価値が高い。全体を通じて、

イ) 金属材料は構造の定義がきわめて難しく、「組成+プロセス」の形が最も現実的であるが、プロセスの定量的表現がまた、不明のパラメータを含むなど極めて難しい。

ロ) 構造、組織に関してもその表現が難しい。

ハ) 仕様に関しても定量的表現をとることが難しいことが多い。

ニ) 例え、理想的構造が決定できたとしても、それを実現するプロセスが存在する保証はない。など、困難な点が挙げられる。

以上の状況を踏まえ、材料開発における知識利用の第一歩として、自然言語を用いた、対話型の知識検索システムを作製した。パーソナルコンピュータによるシステムでは、容量及び速度の制限により、実用的なシステムとはなりえなかったが、基本的な機能確認を行うことが出来た。さらに、本格的なシステムとして、エンジニアリングワークステーション及びエキスパートシェル KBMS を用い、より実用に近い検索システム及び知識編集用のツールを開発できた。今後はより高度な対話を実現するために、抽象的な知識と具体的なファクトデータを含む総合的な情報を管理・利用す

るとともに、人間の専門家の行っている発想法をシミュレートしてゆくなどにより高度なシステムの実現を図って行きたい。

参 考 文 献

- 1) 小野寺秀博, 山崎 道夫: チタニウム・ジルコニウム, Vol. 36, No. 3 (1988), 14
- 2) Onodera, H., Ohno K., Yamagata Y. and Yamazaki M.: Proc. of the 6th World Conf. on Titanium, Canne, France, 1988, 1191
- 3) Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M.: Trans. ISIJ, Vol. 28 (1988), 802
- 4) Harada, H., Ohno, K., Yamagata, T., Yokokawa, T. and Yamazaki, M.: Superalloy 1988, Proc. of the 6th International Symposium on Superalloy, The Metallurgical Soc., 1988, 305
- 5) Hoshimoto, K. and Yamazaki, M.: Computer Aided Innovation of New Materials, Doyama, M., Suzuki, T. and Yamamoto, R. (Editors), North-Holland, 1991, 873
- 6) Barr, A. and Feigenbaum, E. A. 編, 田中幸吉, 淵 一博訳: 人口知能ハンドブック第1刊, 共立出版(株) 1983, 320
- 7) 同上, 390

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金設計支援エキスパートシステムの開発, 横川忠晴, 小野寺秀博, 山崎道夫, 星本健一, 昭和63年4月, 日本金属学会

- 2) 合金設計のための発想支援知識ベースシステムの開発, 星本健一, 横川忠晴, 山崎道夫, 杉原祥弘, 1992年1月, 応用力学講演会

(誌 上)

- 1) 超塑性加工に適したチタン合金の設計: 小野寺秀博, 山崎道夫, チタニウム・ジルコニウム, Vol. 36, No. 3 (1988), 14
- 2) Design of Superplastic Titanium Alloys Having Improved Strength-Density Ratio: Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M. Proc. of the 6th World Conf. on Titanium, Canne, France, 1988, 1191
- 3) Phase Calculation and Its Use in Alloy Design Program for Nickel-Base Superalloys: Harada, H., Ohno, K., Yamagata, T., Yokokawa, T. and Yamazaki, M. Superalloy 1988, Proc. of the Sixth International Symposium on Superalloy, The Metallurgical Soc., 1988, 305
- 4) Methods for Calculation of $\alpha - \beta$ Equilibria in Multicomponent Titanium Alloys: Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T. and Yamazaki, M. Trans. ISIJ, Vol. 28 (1988), 802
- 5) クリープ破断寿命予測式を用いた単結晶超合金の設計: 原田広史, 山縣敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, vol. 30 (1990), No. 3, 251
- 6) Some Aspects on the Computer Utilization in Materials Design Division on NRIM: Hoshimoto K. and Yamazaki, M. Computer Aided Innovation of New Materials, Doyama, M., Suzuki, T. and Yamamoto, R. (Editors), North-Holland, 1991, 873

Pd 被覆した合金膜の水素のトラッピング現象に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

機能特性研究部

天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄

平成 2 年度

要 約

酸化し易い合金膜を水素分離膜として使用する場合には水素透過度が大きく、しかも酸化し難い Pd ような材料で被覆をする必要がある。本研究では有望な水素分離用合金膜として著者らが見いだした V-15at%Ni 合金膜に Pd を被覆した材料を試料とし、その試料における水素のトラッピング現象を 373~673K の温度範囲で調べ、またその現象を取り除く方法を検討した。以下のことが明らかとなった。(1)機械研磨することにより生じる表面加工層は約 473K 以下で顕著な水素のトラッピング現象を引き起こす。(2)Pd 皮膜と合金膜との界面に残存している酸化皮膜も低温での水素のトラッピング現象を引き起こす。(3)合金膜中の侵入型不純物、特に酸素原子は 673K においても水素の透過度を有効に減少させるが、Y, Ti, Zr 等の脱酸剤を適量加えることによりその影響を取り除くことができる。(4)脱酸処理によっては上記の低温でみられる水素のトラッピング現象を抑制する効果は認められなかった。このトラッピング現象は主に表面の影響に基づいていると結論した。

1 緒 言

水素分離用合金膜としては Pd-Ag 基合金膜が実用化されているが、その他の合金膜は酸化および水素脆性などの問題が解決されていないために実用化されていない。これらの問題が解決できれば既存の Pd-Ag 基合金膜よりも特性が格段に優れたものが得られる可能性がある。著者らはこれまでの研究で、V に Ni, Co あるいは Mo を 10~30at% の範囲内で適量添加すると V の水素透過度を大きく減じることなく水素脆性が改善できることを見いだした^{1)~3)}。このような合金の膜に Pd を被覆して水素透過特性を調べた結果、Pd 被覆前の合金膜の表面処理が異なれば水素透過度が著しく異なること、また約 473K 以下において顕著な水素のトラッピング現象が起こることなどを見いだした⁴⁾。

Pd 被覆した合金膜を水素が透過する際の主な障害としては、表面の吸着ガス、被覆界面および合金膜内に存在する不純物、格子欠陥、合金構成元素などが考えられる。合金構成元素に起因する障害として、例えば V-Ni 合金の場合、Ni の増大とともに水素の透過度、固溶度および拡散係数が減少する¹⁾²⁾。これは Ni 原

子とその近傍の水素が入り得る侵入型位置をある程度ブロックするという考えで説明できる²⁾。一方、V 中の不純物、特に O^{5)~7)}, N^{5)~7)} および C^{5)~7)} などの侵入型不純物と水素の相互作用に関してもかなり調べられているが、水素の透過中に起こるこれら不純物によるトラッピング現象に関する詳細な機構は明らかにされていない。

本研究においては Pd 被覆した V-15at%Ni 合金膜を研究対象とし、この材料についての水素のトラッピング現象を調べ、それを取り除く方法を検討することを目的とした。V-15at%Ni 合金は水素透過度が比較的大きく、水素脆性を起こし難いことから有望な水素分離膜用材料になると考えられ、本研究はそのための基礎研究である。

2 実験方法

2.1 試料作製

溶製する合金の素材として純度が 99.7mass% の V および 99.97mass% の Ni を使用した。また、合金中の侵入型不純物、特に固溶している O の水素透過度に及ぼす影響を調べることを目的とし、合金溶製時に脱酸剤を添加した試料も作製した。脱酸剤としては純

度が約 99.9% の Y, Ti および Zr を使用した。合金の溶製は Ar 雰囲気中のアーク溶解法で行った。脱酸剤の添加量は 0.025~0.5at% の範囲で変えた。表 1 に原料および溶製した V-15at%Ni 合金中の C, N および O の分析値を示している。これらの侵入型不純物がどの程度固溶しているかは明らかではないが、合金中には O の 0.075at% を含めて総量で約 0.15at% 含んでいる。

溶製した各 100g のボタン状合金インゴットを約 1×10^{-4} Pa の真空中 1573K で 14.4ks 間の均一化処理をした。次に、2mm 厚の板を切り出し、1.2mm 厚まで冷間圧延した。それらの板から直径 12mm ディスクを切り出し、エメリー紙およびアルミナを用いて研磨し、約 1×10^{-4} Pa の真空中 1573K で 14.4ks 間保持してから Ar ガスを吹き付けて急冷した。各円盤状試料はフッ酸：硝酸：乳酸=1：1：1 の研磨液を用いて化学研磨した後、 $1 \mu\text{m}$ のアルミナで軽く研磨してからただちにパルスメッキ法を用いて約 $0.1 \mu\text{m}$ 厚の Pd メッキをした。

表 1 V-15at%Ni 合金およびその原料中の侵入型不純物

	O at%	N at%	C at%
V	0.082	0.010	0.025
Ni	<0.005	<0.005	<0.048
V-15Ni	0.075	0.024	0.056

2. 2 水素透過実験

試料の水素透過度と拡散係数をガス透過法で測定した¹⁾。水素透過度は東洋テクニカ製質量流量計(ST-10)を用いて測定した。拡散係数は time-lag 法を用いて測定した。測定温度範囲は 373~673K, 水素ガスの圧力範囲は 1.2~303kPa であった。水素ガスは 7 ナイン純度のものを使用した。比較試料として直径 12mm, 厚さ 0.7mm の Pd 板を使用した。水素透過特性の良好な再現性は空气中 573K で 600s 間のベーキング処理⁸⁾をすることにより得られた。

3 実験結果

図 1 には V-15at%Ni 合金の試料に Pd メッキする前の表面処理の相違が水素透過度に及ぼす影響を調べた結果を示している。白丸で示しているデータはエメリー紙およびアルミナで研磨後化学研磨してから Pd メッキした結果であり、白四角は化学研磨をしないで

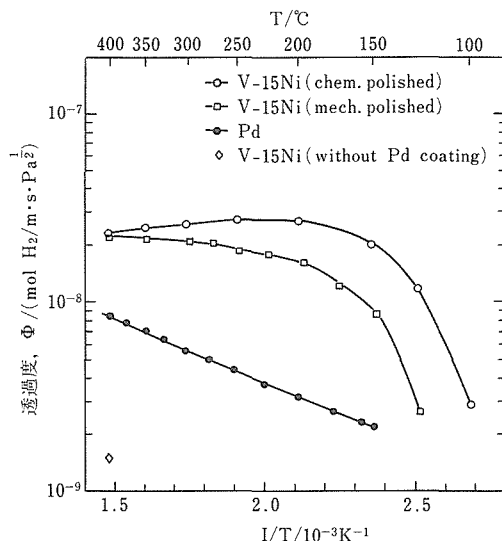


図 1 Pd膜⁸⁾および化学研磨、機械研磨あるいはベーキングしたV-15at%Ni合金膜の水素透過度の温度依存性

Pd メッキをした結果を示している。また、比較のために化学研磨後 Pd メッキをしていない試料および比較試料とした Pd の水素透過度を測定した結果も示している。Pd メッキをしていない試料もベーキング処理をしているため表面酸化が十分に進行した状態である。その水素透過度は著しく低い。Pd メッキをした試料はいずれも約 473K 以下において顕著な水素のトラッピング現象を示している。また機械研磨後 Pd メッキした試料の水素透過度は化学研磨したものより小さくなっており、その傾向は低温ほど著しくなっている。これは機械研磨によって生じた変形層が水素透過の障害になっていることを示唆している。これ以後は化学研磨した試料のデータを示す。

図 2 には V-15at%Ni 合金膜中の水素透過度の圧力依存性を 473K と 573K において調べた結果を示している。この結果から 1.2~303kPa の水素圧力範囲においては水素透過度が低圧側において僅かに減少する傾向は見られるが、約 40kPa 以上では圧力依存性は認められない。ただし、473K での透過試験においては上流側の水素圧が約 300kPa で試料に亀裂が生じた。

図 3 には V-15at%Ni 合金溶製時に脱酸剤として Y, Ti あるいは Zr を添加した試料の水素透過度の温度依存性を脱酸剤を添加していない試料のそれと比較して示している。473~673K の温度範囲においては Y, Ti および Zr を 0.05at% 添加した試料の水素透過度は添加していない試料のそれより大きくなっており、Y,

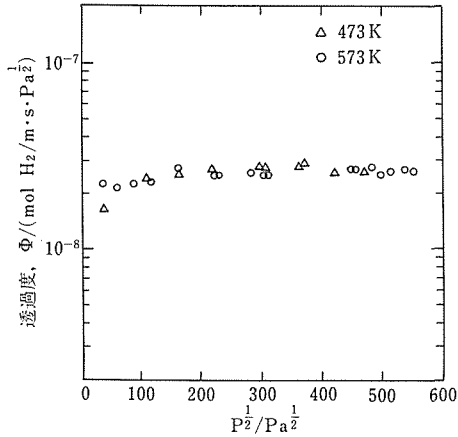


図2 473Kおよび573KにおけるV-15at%Ni合金の水素透過度の圧力依存性

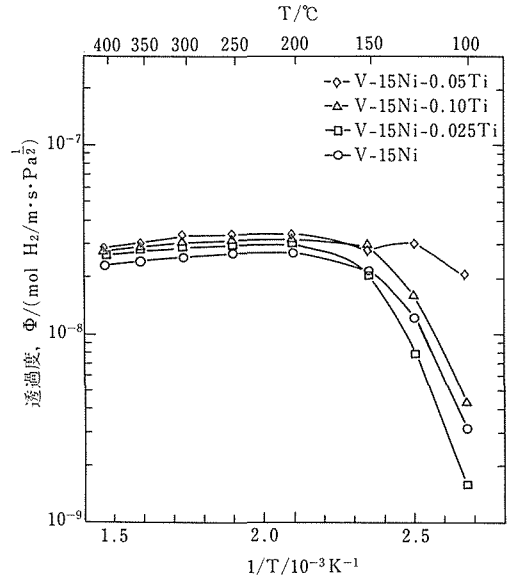


図4 V-15at%Ni合金および0.025、0.05および0.10at%Tiを含有しているV-15at%Ni合金膜の水素透過度の温度依存性

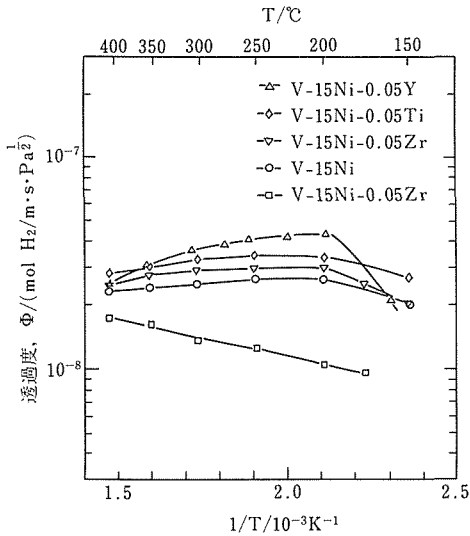


図3 V-15at%Ni合金膜の水素透過度温度依存性

Ti, Zrの順にその添加効果は大きい。一方、Zrを0.5at%添加した試料のそれは添加していない試料と比較してむしろ小さくなっている。

図4はV-15at%Ni合金への脱酸剤としてTiの適量を調べた結果を示している。Tiを0.025、0.05および0.10at%添加した試料においては、0.05at%添加した試料の水素透過度が473K以上において最も大きくなっている。約473K以下においては明確なトラッピング現象が程度の差はあるが認められる。この結果は約473K以下においてみられる水素のトラッピング現象には固溶Oはそれほど寄与していないことを示唆している。

図5にはtime-lag法で測定したV-15at%Ni合金膜中の水素の拡散係数の温度依存性を示している。比較のためにPd⁽⁸⁾およびV⁽⁹⁾中の水素の拡散係数も示している。求められた合金試料中の水素の拡散係数はPd中のそれより大きいV中のそれより著しく小さ

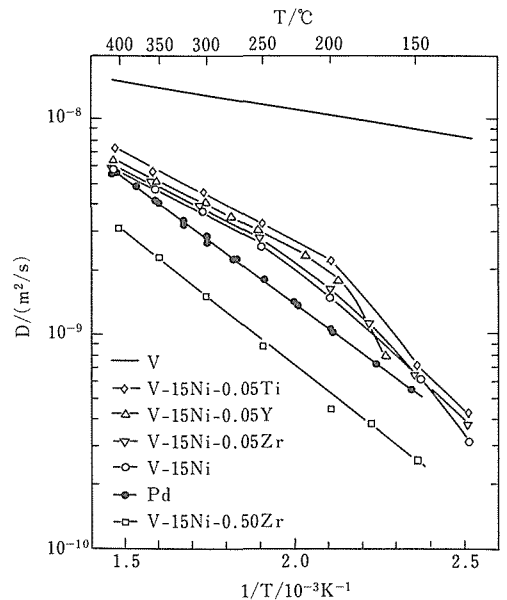


図5 V-15at%Ni合金、V⁽⁹⁾およびPd⁽⁸⁾の水素拡散係数の温度依存性

4 考察

い。0.5at%のZrを添加した試料の水素の拡散係数はPdのそれより小さくなっている。

図6にはV-15at%Ni合金試料およびそれにY, TiあるいはZrを添加した試料について、本研究において求められた水素の透過度 Φ と拡散係数Dから式： $\Phi = D \cdot K$ ，を用いて計算した水素固溶度K (Sievertsの係数)を求めた結果を示している。比較のためにV¹⁰⁾およびPd⁸⁾中の水素固溶度の温度依存性も示している。V-15at%Ni合金の水素固溶度は同じ温度でVのそれと比較すると一桁以上小さいが、Pdのそれに比べると大きく、低温ほどその差が顕著になっている。また、TiあるいはZrを少量添加しても水素固溶度には明瞭な変化は認められない。Yを0.05at%添加した試料の温度勾配はV-15at%Ni合金試料のそれとほぼ同じであるが、水素固溶度はかなり大きくなっている。

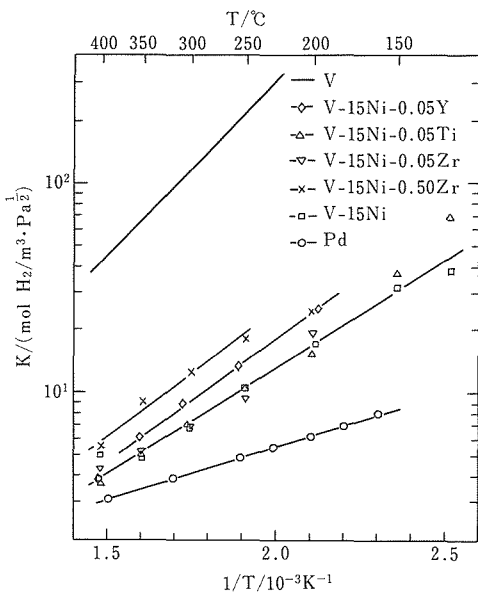


図6 V-15at%Ni合金、V⁹⁾およびPd⁸⁾の水素固溶度係数の温度依存性

V-15at%Ni合金に脱酸剤としてY, TiおよびZrをそれぞれ0.05at%添加した試料をEPMAを用いて分析した結果、各脱酸剤は合金に均一に分散していることが明らかとなったが、酸化物として存在しているかどうかは析出物が微小過ぎるためか確認できなかった。しかし、ZrO₂およびY₂O₃と思われる比較的大きな析出物も少量観察された。

V-15at%Ni合金の溶製時にTi, Zr, Y等の脱酸剤を侵入型不純物の量と同程度添加すると、その合金膜の水素の透過度および拡散係数は脱酸剤を添加していない合金膜と比較して473~673Kの温度範囲において10~60%大きくなることが明らかとなった。Ti, Zr, Yのような脱酸剤を添加すると単に固溶Oが酸化物となるばかりでなく、固溶NおよびCもそれぞれ窒化物および炭化物になると考えられる。今回の結果から固溶している侵入型不純物は水素の透過度と拡散係数を効果的に減少させることが明らかとなった。また、図3および図4に示しているように、脱酸剤の添加量が適量を超えると合金中の水素の拡散係数が逆に小さくなる傾向が見られたが、このことは固溶している侵入型不純物が化合物になるために必要な量以上に脱酸剤を添加すると、過剰な脱酸剤自身が水素をトラップすることを示している。V中の水素の拡散係数に与えるTi, Zr等の置換型元素の影響に関しては江口と諸住¹¹⁾およびTanakaとKimura¹²⁾らの報告がある。

PetersonとSchlader¹³⁾もV中のOは水素の拡散係数を大きく減少させるが水素固溶度に関してはほとんど影響を与えないという結果を報告している。彼らはこの結果はMcNabbとFoster¹⁴⁾、Oriani¹⁵⁾、Koiwa¹⁶⁾らの深いトラップモデル、すなわち局所的な相互作用では説明できず、むしろサドルポイントエネルギーが変化するのではないかと考察している。この考えの根拠の一つとして深いトラップモデルが正しければ水素濃度依存性およびトラップの飽和現象が認められるはずであるが認められなかったことを指摘している。本研究においても図2に示しているようにそのような水素濃度依存性は認められなかった。水素濃度依存性があるとしても水素濃度が低い場合に認められると考えられる。Qiら¹⁷⁾もV中のNによる水素のトラップの機構はOrianiの深いトラップモデルでは説明できず、各Nの周りに浅い多量のトラップサイトがあると仮定すれば実験結果をうまく説明できると報告している。本研究結果も、PetersonとSchlader¹³⁾およびQiら¹⁷⁾と同様な考えに基づいて、固溶している侵入型不純物の存在により水素が低いエネルギーで拡散できるサイトが減少する、言い換えれば水素が透過するための有効面積が減少するとすればうまく説明できる。表2には本研究で求められた473~673Kの温度範囲におけるV-15at%Ni合金試料、それに0.05at%のY, TiあるいはZrを添加した試料

表2 V-15at%Ni合金膜中の水素の拡散($D=D_0 \exp(-E_d/KT)$)における振動数項 D_0 および活性化エネルギー E_d に及ぼす脱酸剤(Ti, YあるいはZr)の影響

alloy	D_0 $10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$	E_d kJ/molH
V-15Ni	1.13	16.4
V-15Ni-0.05Ti	1.32	16.1
V-15Ni-0.05Y	1.18	16.2
V-15Ni-0.05Zr	1.28	16.8
V-15Ni-0.50Zr	1.09	33.1

および0.5at%のZrを添加した試料の水素の拡散係数 D における振動数項 D_0 と活性化エネルギー E_d ($D=D_0 \exp(-E_d/RT)$) を示している。この結果から明らかかなように0.5at%のZrを添加した試料のように、脱酸剤が多い場合には E_d が大きくなっているが、脱酸剤が適量の場合には D_0 が大きくなっている。このことは固溶 O のような侵入型不純物が化合物として補足され減少すると、拡散する水素原子のまわりのジャンプ可能なサイトの数が増大することを示唆している。また、Zrのような脱酸剤が多いとそれ自身が水素をトラップすることを示唆している。

V-15at%Ni合金においてみられる約473K以下における顕著な水素のトラッピング現象は図4に示したように脱酸剤を添加した試料においても認められた。いずれの試料においても473K以上で測定した水素透過度は良い再現性を示したが、それより低温においては水素透過度の再現性は良くなく、表面状態によって著しく変化した。したがって、低温においては表面の影響が顕著になると考えられる。本研究では試料の表面にパルスメッキ法によりPdメッキを施したが、この方法だとメッキ界面の酸化皮膜を取り除くことは可能であり、これが低温における水素透過の主な障害になると考えられる。しかし、このようにメッキ界面の酸化皮膜が薄い場合には、なぜ473K以上では水素透過の大きな障害にならないのかは現時点では明らかではない。一つの試料の測定温度範囲における水素透過度の温度依存性は可逆的なので、考えられる機構としては、(1)酸化皮膜を構成している O と、水素の相互作用エネルギーに温度依存性があり、低温ほど大きくなる。(2)酸化皮膜の水素透過に及ぼす熱膨張の影響が大きい(基板の熱膨張の影響も含む)、(3)酸化皮膜が473K以上で基板に固溶し、それより低温になれば再析出する、などの機構が考えられる。どのような機構が実際に起こっているかを明らかにするためには今

後の研究が必要である。

図3からも明かなように、V-15at%Ni合金の特徴として水素のトラッピング現象が顕著でない473K近傍までは温度が低下しても水素透過度は減少せずむしろ増大する傾向がみられる。これは図6に示しているようにV-15at%Ni合金の水素固溶度の温度依存性が大きいことによって説明できる。すなわち温度の低下に伴う水素の拡散係数の減少を固溶度の増大で補っている。したがって、このような合金膜は473Kのような比較的低温で経済的に水素ガスを精製、分離できる材料として有望である。

5 結言

Pd被覆したV-15at%Ni合金膜において、水素がトラップされる因子を調べ、それらの障害因子を取り除く方法を検討した。特に、Pd被覆処理をする前の合金膜表面の状態および合金膜中の侵入型不純物の水素透過特性に及ぼす影響を373~673Kの温度範囲において調べた。得られた主な結果を以下に示す。

(1) Y, TiあるいはZrを不純物酸素と同程度の0.05at%添加した試料の473K以上における水素の透過度および拡散係数はそれらを添加していない試料と比較して大きな値を示した。

(2) V-15at%Ni合金においては約473K以下でみられる顕著な水素のトラッピング現象は脱酸剤を添加した試料においても認められた。この現象は主に表面の影響に基づいていると考察した。

(3) 水素透過時における固溶 O と水素の相互作用は強い近距離の相互作用では得られた結果をうまく説明できず、固溶 O は水素の透過のための有効面積を効果的に減少させると結論した。

参考文献

- 1) 天野宗幸, 佐々木靖男, 中村恵吉, 西村 陸, 古牧政雄, 柴田美智男: 金属材料技術研究所研究報告集, 11 (1990) 277
- 2) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M.: Mater. Trans. JIM, 32 (1991) 501
- 3) 西村 陸, 古牧政雄, 天野宗幸: 日本金属学会春期大会講演概要, (1989), p.277
- 4) Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C.: J. Less-Common Metals, 172 (1991) 727
- 5) Chang, H.Y. and Wert, C.A.: Acta Metall., 21 (1973) 1233
- 6) Westlake, D.G. and Ockers, S.T.: Metall. Trans. A, 19A (1988) 67
- 7) Peterson, D.T. and Schlader, B.J.: Metall. Trans. A, 6A (1975) 339
- 8) Amano, M., Nishimura, C. and Komaki, M.: Mater. Trans. JIM, 31 (1990) 404

- 9) Völkl, J., Schaumann, G. and Alefeld, G.: *J. Phys. Chem. Solid*, **31** (1970) 1805
- 10) Fromm, E. and Gebhardt (eds.): *Gas und Kolenstoff in Metallen*, Springer, Berlin, (1976).
- 11) 江口豊明, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **41** (1977) 795
- 12) Tanaka, S and Kimura, H.: *Trans. JIM*, **20** (1979) 647
- 13) Peterson, D.T. and Schlader, B.J.: *Metall. Trans. A*, **19A** (1988) 67
- 14) McNabb, A. and Foster, P.K.: *Trans. TMS-AIME*, **227** (1963) 618
- 15) Oriani, R.A.: *Acta Metall.*, **18** (1970) 147
- 16) Koiwa, M.: *Acta Metall.*, **22** (1974) 1259
- 17) Qi, Zh., Volkl, J. and Wipf, H.: *Scripta Metall.* **16** (1982) 859
- 2) V-Ni 合金膜の水素透過特性に及ぼす侵入型酸素の影響, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会秋期大会, 9月 (1990)
(誌 上)
- 1) Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium-Plated V-Ni Alloy Membranes, Amano, M., Komaki, M and Nishimura, C.: *J. Less-Common Metals*: **172-174** (1991) 727
- 2) Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys, Nishimura, C. Komaki, M. and Amano, M., *Mater. Trans. JIM*, **32** (1991) 488
- 3) V-Ni 合金膜の水素透過特性に及ぼす脱酸剤添加の影響, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会誌, **56** (1992) 729

研究発表

(口 頭)

- 1) Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium Plated V-Ni Alloy Membranes, Amano, M., Komaki, M and Nishimura, C.: *Int. Sym. on Metal-Hydrogen Systems*, Sep. 2-7, (1990), Banff, Alberta, Canada.

特 許

- 1) 水素分離用合金膜, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸, 特願平 2-134179

浮揚溶解凝固技術に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

反応制御研究部

櫻谷和之, 福澤 章, 渡邊敏昭, 古山貞夫,

岩崎 智

組織制御研究部

三井達郎

平成 2 年度

要 約

コールドクルーシブルを用いた金属及び合金の最適浮揚溶解条件を求めるための基礎的データの構築を目的として, 本研究では, コールドクルーシブルのスリットの浮揚力への影響をより詳しく調べるため, スリット数が 1 から 24 までのコールドクルーシブルやスリット幅の異なったコールドクルーシブルを使用し, 更に, 電源周波数を 3~10kHz まで変化しこの影響も考慮した実験を行った。

1 緒 言

金属及び合金を溶融凝固し, 素材化する場合の問題点の一つとして, るつぼ材質による汚染あるいはるつぼの使用できない高温度といった溶解条件の制約が常に存在している。そこで, るつぼを使用せずに金属を浮揚させながら溶解するコールドクルーシブル溶解法の研究開発が進められている。コールドクルーシブル溶解法では, 従来行われていたレビテーション溶解法に比較して多量の溶融金属を安定して浮揚できるため, 新しい材料プロセッシング技術として最近大いに注目を集めている。

コールドクルーシブルを用いた浮揚溶解法では, コールドクルーシブルの形状, コイル形状, 被浮揚物の形状及び, 電源周波数などが浮揚状態に大きく影響することが知られている。前回は, 最適な浮揚状態を得るための基礎的研究として, コールドクルーシブル内の固体金属球に働く浮揚力を直接測定し, コールドクルーシブルについては, その分割数, スリット幅, 高さを, コイルについては, 巻数, 断面形状, コールドクルーシブルとの相対位置を, 被浮揚物については, その材質, コールドクルーシブルとの距離を変化した場合の浮揚力への影響について報告した^{1,2)}。

本研究では, コールドクルーシブルのスリットの浮揚力への影響をより詳しく調べるため, スリット数が

1 から 24 までのコールドクルーシブルやスリット幅の異なったコールドクルーシブルを使用し, 更に, 電源周波数を 3 ~ 10kHz まで変化しこの影響も考慮した実験を行った。

2 装置及び実験方法

2. 1 浮揚力測定装置

図 1 に浮揚力測定装置の概略を示す。浮揚力の測定は前回とまったく同じ手法に従ったが, スリット数が 1 の場合は, スリットに起因する半径方向の力のため金属球が斜めに持ち上がるため, この力を打ち消し金属球が移動しないように支えを使用した。このとき金属球をつるした棒と支えとの間の摩擦による浮揚力の減少を極力少なくする構造とした。

浮揚力測定に使用した金属球は, 直径 52mm ϕ の銅

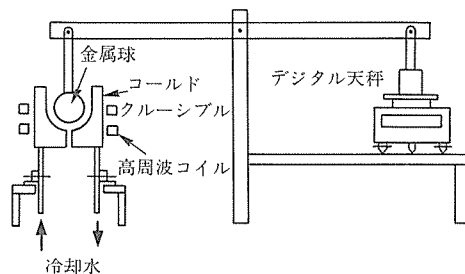


図 1 浮揚力測定装置の概略

球で、コールドクルーシブルとの距離は4mm一定とした。

2.2 コールドクルーシブル

今回浮揚力測定に使用した銅製コールドクルーシブルは7個で、その寸法形状を表1に示す。また今回使用したコールドクルーシブルの高さはすべて70mmである。

スリット数の影響を調べるために用いたコールドクルーシブルの分割数、すなわちスリット数(N)は、1, 6, 8, 12, 24の5種類で、そのスリット幅(s)は0.5mmである。スリット幅の影響を調べるために、N=6で、s=0.5, 1.0, 3.0の3種類のコールドクルーシブルを用いた。

浮揚力を測定したコールドクルーシブルとコイルの組合せ(Case1~3)とその位置関係を、図2に示した。

表1 コールドクルーシブルの寸法形状

No.	スリット数 N	スリット幅 s mm
1	1	0.5
2	6	0.5
3	6	1.0
4	6	3.0
5	8	0.5
6	12	0.5
7	24	0.5

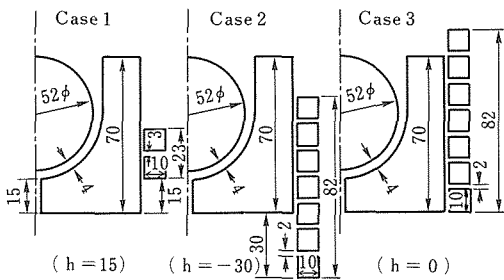


図2 コールドクルーシブルとコイルの組合せとその位置関係

2.3 コイル

水冷ワークコイルは銅製で、その巻数(T)は2及び7巻で、内径はいずれも100mmφとした。断面形状は、図2に示したように、10×10mmで、肉厚は1mmである。コイル間隔は、2巻は3mm、7巻は2mm、コイル高さは、2巻は23mm、7巻は82mmで

ある。

2.4 電源

今回使用した高周波電源は、最大出力100kW、周波数3~10kHzのサイリスタインバータ方式の電源である。コイル形状及びコールドクルーシブル分割数に応じて、周波数切換え器、整合変圧器、コンデンサを調節することにより目的周波数での測定実験を行った。

3 実験結果

3.1 コイル及びコイル位置の浮揚力への影響

図3にスリット数1のコールドクルーシブルと2巻コイルの組合せの場合のコイル位置と浮揚力の関係を示した。このときの周波数は3kHzである。測定範囲内では、コイル位置によって浮揚力は大きく変化はしないが、h=15のときに最大となっている。この浮揚力が最大となる位置は、前回報告したスリット数12の場合と一致している。

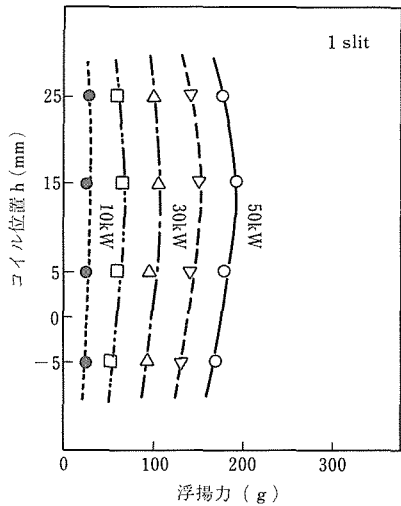


図3 コイル位置と浮揚力の関係(スリット数1、2巻コイル)

図4にスリット数1と24のコールドクルーシブルと7巻コイルの組合せの場合のコイル位置と浮揚力の関係を示した。このときの周波数も3kHzである。スリット数1の場合は2巻コイルと比較すると同じ出力でも2倍以上の浮揚力を示すが、コイル位置による浮揚力の変化は同様の傾向を示し、測定範囲内では大きくは変化しないが、h=-10のときに最大値を示した。

一方、7巻コイルとスリット数24の場合には、コイル位置によって浮揚力は大きく変化し、h=-30のと

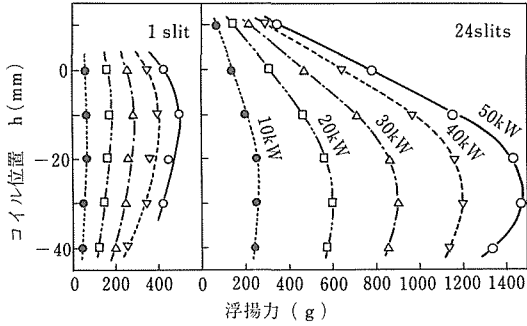


図4 コイル位置と浮揚力の関係 (スリット数1及び24、7巻コイル)

きに最大の浮揚力を示した。

以上の浮揚力測定結果から、最大の浮揚力を示すコイル位置として、2巻では $h=15$ (Case 1), 7巻では $h=-30$ (Case 2) を選択して、スリット数及びスリット幅の影響を調べた。

更に、7巻コイルを使用して50%Al-50%Cu合金の浮揚溶解を試みたが、目視ではあるが浮揚溶湯が最も安定した状態が得られたのが、 $h=0$ のところであったので、浮揚力最大と溶湯安定の比較のため、この位置をCase 3とし、同様の浮揚力測定も行った。

3.2 スリット数の浮揚力への影響

図5にCase 1 (2巻コイル, $h=15$) の場合のスリット数の浮揚力への影響を周波数3, 6, 10KHzの場合について示した。スリット数が増加すると、浮揚力も増加するが、スリット数に比例して浮揚力は増加していない。周波数が3から10KHzに増加するとき同じ出力での比較を行うと浮力は、6KHzは3KHzの65%程度に、10KHzは3KHzの48%程度に減少する。この減少の割合は、スリット数にはほとんど影響されない。

図6にCase2 (7巻コイル, $h=-30$) の場合のス

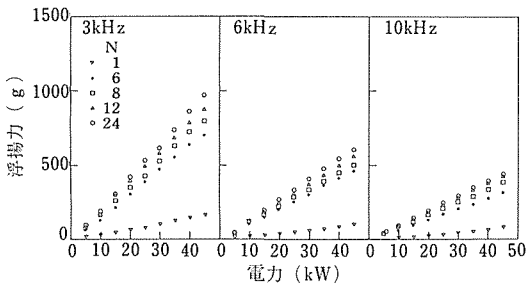


図5 スリット数の浮揚力への影響 (Case 1)

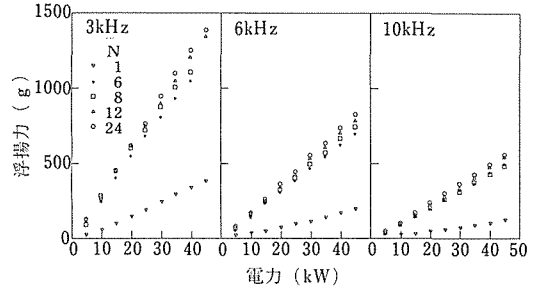


図6 スリット数の浮揚力への影響 (Case 2)

リット数の浮揚力への影響を周波数3, 6, 10KHzの場合について示した。スリット数及び周波数の影響に関しては、Case1の場合とほぼ同じ傾向を示すが、同じ出力で比較すると、浮揚力は約50%増加している。

図7にCase3 (7巻コイル, $h=0$) の場合のスリット数の浮揚力への影響を周波数3, 6, 10KHzの場合について示した。Case1及び2と異なって、スリット数1の場合を除いて、スリット数の増加にともない浮揚力が減少する逆転現象がみられる。また、どの周波数の場合でも、このスリット数の増加にともなう浮揚力の逆転現象がみられる。

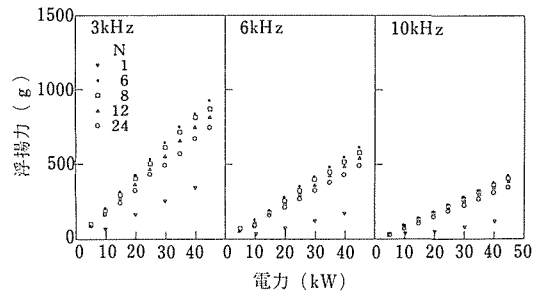


図7 スリット数の浮揚力への影響 (Case 3)

3.3 スリット幅の浮揚力への影響

図8にスリット数6の場合のスリット幅の影響を、3つのCaseについてそれぞれ周波数の影響も含めて示した。Case1及び2の場合、スリット幅が増加すると、浮揚力も増加しているが、Case3の場合には必ずしもこのとおりにはない。

4 考察

前報の磁界解析の結果では、浮揚力の増加は金属球に投影されるスリットの断面積と中心穴の断面積の和に相当する穴が中心に開いていると仮定することによ

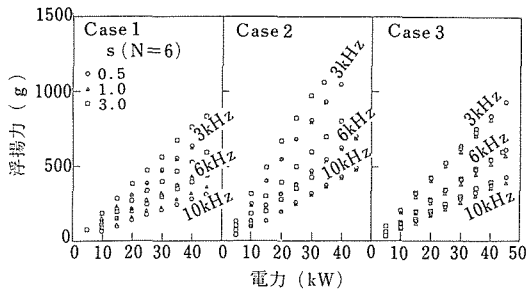


図8 スリット幅の浮揚力への影響 (スリット数 $N=6$)

り、シミュレーションと実測値の間により一致がみられた。しかしながら、今回 Case3 のようにこれでは説明できない現象がみられたので、この点について考察する。

浮揚力は、コールドクルーシブルを流れるうず電流とこれに誘導される金属球に流れるうず電流との反発力のほかに、スリットや中心穴を通過する磁束によって金属球に流れるうず電流によるものがある。スリット数が1の場合には、磁束流入量は非常に少ないため浮揚力は前者の寄与が大きい。スリット数、スリット幅、中心穴径が増え磁束流入量が増加すると、後者の寄与が大きくなる。一方、スリット数が増加することにより、コールドクルーシブルに発生するうず電流は減少すると考えられるため、前者の寄与の割合はますます減少する。したがって、スリット数が大きい場合は、磁束の流入状況が浮揚力を支配するようになる。

Case1 及び2のように浮揚力が最大となるコイル位置を選択した場合には、スリットから流入する磁束が金属球を押し上げる方向に作用する。そのため、スリット数の増加及びスリット幅の増加、すなわち磁束の流入量の増加が直接浮揚力の増加に結びつく。ところが、Case3 のようなコイル位置を選択した場合には、スリットから流入する磁束が金属球を締め付ける方向

あるいは若干押し下げる方向に作用するため、スリット数が増加するに従って、押し下げる力が増えることによる逆転現象がみられると考えられる。

また、Case3 の場合に浮揚溶湯が最も安定した状態を保つ理由も、スリットから流入する磁束が浮揚溶湯を締め付け、コールドクルーシブル内にとじこめようとする方向に力が働くからであると考えられる。

5 結 言

コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力は、スリットの数、幅、及び電源周波数の増減だけでなく、コイル位置、コイル形状(巻数、高さ)も因子として考慮する必要があることが判明した。今後は、今までの実験結果をもとに、浮揚溶湯の形状制御や温度制御に関して調べる予定である。

参 考 文 献

- 1) 福澤章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭: 日本鉄鋼協会特定基礎研究会材料電磁プロセシング部会第3回部会提出資料(1990. 2. 13)
- 2) 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤章, 武達男, 山口仁, 森田公: 材料とプロセス, 3(1990)-311

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力の実測と解析, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤章, 武達男, 山口仁, 森田公, 平成2年電気学会産業応用部門全国大会, (平成2. 8)
- 2) Measurement of Levitation Force toward a Metal Ball in Cold Crucible, Fukuzawa, A., Sakuraya, K., Watanabe, T., Take, T., Yamaguchi, H., Morita, T., ISEM-Sendai 1991. 1, Sendai
- 3) 浮揚溶解型コールドクルーシブルのスリットの浮揚力への影響, 福澤章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭: 日本鉄鋼協会特定基礎研究会材料電磁プロセシング部会(平成3. 5)
- 4) コールドクルーシブルのスリット及び周波数の浮揚力への影響, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤章, 武達男, 森田公, 日本鉄鋼協会(平成3. 10)

特 許

- 1) 浮上溶解装置 福澤章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 武達男, 特願平02-335978, 平2. 11. 30

シンクロトロン放射光 (SR) を利用した X 線 CT による応力 負荷状態における複合材料の内部観察

科学技術振興調整費重点基礎研究

損傷機構研究部

増田千利, 田中義久, P. Mahajan*¹

(株)日立製作所

宇佐美勝久, 平野辰巳

平成 2 年度

要 約

金属基複合材料 (MMC) は、その優れた比強度、比弾性率、高温特性のために、構造用材料として自動車、航空宇宙をはじめとする先端技術分野で利用が期待されている。MMC の構造材料としての利用を考えると重要になるのが機械的性質である。MMC の機械的性質は繊維とマトリックスとの界面剥離、内部繊維の破断、破断した繊維の端部における応力集中、その後のき裂の成長過程に強く依存し、さらにそれらはマトリックス、繊維の組合せ、MMC の製造条件や試験法等により異なる。このためにこれらの破壊過程を非破壊的手法により評価することが、MMC の破壊機構を解明する上で重要と考えられる。これは MMC の製造プロセスの最適化に役立つだけでなく、より信頼性の高い複合材料の強度設計を可能にすると期待される。著者らはシンクロトロン放射光を利用した X 線 CT 装置により分解能 $10\ \mu\text{m}$ にて複合材料の内部繊維、界面剥離、破断繊維の観察に成功している。本研究では、複合材料の破壊プロセスを調べるために、X 線 CT 装置と組み合わせて使用する、応力負荷装置の開発を行い、内部繊維の破壊、損傷程度のその場観察を試みた。

長繊維強化 MMC では、一層のシート状の試験片を作成し、X 線透過像を利用して破壊プロセスのその場観察を試みた結果、内部繊維の破断、強化繊維の引き抜け等の観察が可能であった。これは界面特性と力学特性との関係を明らかにする上において有用な情報を与えるものと期待できた。

X 線 CT による粒子分散強化 MMC のその場観察を試みた結果、最大引張強度付近までの観察では、無負荷時に比べボイドの発生はほとんど変化しないが、荷重の増加とともにボイドが大きくなっていった。さらに、破断寸前の結果では、ボイドが発生していた。

以上の検討の結果、今回開発した X 線 CT 装置と組み合わせた応力負荷装置を用いて、MMC の破壊過程を非破壊的に計測可能であり、破壊特性と関連する繊維破断長さ (1 本の繊維が数カ所で破断した時の破断長さ) や引き抜け長さ等の情報が得られることが確認できた。

1 緒 言

複合材料中には繊維とマトリックスとの間の界面剥離、マトリックス材の未浸入部としてのボイド、場合によっては介在物の内在欠陥が存在する。この他に衝撃による内部損傷やき裂等が存在することもある。これらの各種の欠陥や損傷評価を行うために超音波探傷

法があるがその適用例は少ない。最近では、複合材料の内部解析に超音波顕微鏡を利用した例¹⁾が報告されるようになってきたが、まだまだ、少ないのが現状である。

複合材料の破壊過程は複雑で、C, B, SiC などの強化繊維とアルミニウムなどをマトリックスとした金属基複合材料 (MMC) の場合には繊維とマトリックスとの界面において、製造時に高温で反応を生じ繊維が劣化し、Kelly-Tyson²⁾の式で予測した強度を大きく

*¹ STA フェロシップ制度による研究員

下回るとされている。このような力学特性を解明するためには、繊維とマトリックスとの界面剥離、内部繊維の破断、破断した繊維の端部における応力集中等やき裂の成長過程を非破壊的に評価することが重要となってくる。著者ら³⁾⁻⁵⁾はシンクロトン放射光を利用したX線CTにより、分解能10 μ mにて複合材料の内部繊維、界面剥離、破断繊維の観察に成功している。本研究では、複合材料の破壊プロセスを調べるために、X線CT応力負荷装置の開発を行い、内部繊維の破壊、損傷程度のその場観察を試みた。

2 金属基複合材料のX線吸収係数

金属基複合材料のX線の透過率を計算する単純なモデルを図1に示す。まず板の複合材料で内部に板状の強化繊維が含まれる場合を考える。MMCのX線透過強度は式(1)で与えられる。

$$\begin{aligned} I/I_0 = & \exp \left((-\mu/\rho)_m \rho_m t_m \right) \\ & \exp \left((-\mu/\rho)_f \rho_f t_f \right) \\ & \exp \left((-\mu/\rho)_c \rho_c t_c \right) \end{aligned} \quad (1)$$

$$t_0 = t_m + t_f + t_c$$

ここで複合材料の板厚を t_0 、またマトリックスの厚さ

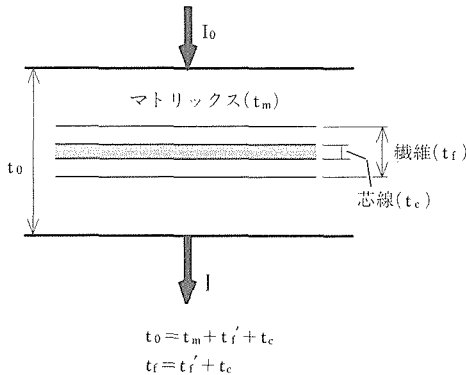


図1 複合材料のX線透過率計算モデル

を t_m 、強化繊維全体の厚さを t_f とする。強化繊維がその内部に芯線を含む場合を考えると、 t_f は繊維そのものの厚さ t_f 、芯線の厚さ t_c に分けられる。一方 I_0 はMMCを挿入する前のX線強度、 I はMMCを透過してきたX線の強度である。また μ 、 ρ はそれぞれX線の線吸収係数および密度である。

マトリックスおよび繊維の構成元素のX線吸収係数をX線のエネルギーに対してまとめたのが表1である。なお表中には示していないが、ボロン繊維の芯線であるタンゲステンのX線吸収係数はこれらの元素に対して非常に大きい。式(1)は実験で使用するX線のエネルギーやモノクロメータ等を検討するだけでなく、MMCの試験片寸法や、透過像やCT像の解析に使用する。

3 実験方法

3.1 X線CTシステムと応力負荷装置の開発

X線CT装置のシステムを図2に示す。シンクロトン放射光からのX線をシリコン(400)のモノクロメータで単色化し、シート状のX線を試料に入射し、透過X線を2次元撮像管(X線撮像管の1検出素子の大きさは5.33 μ m)で検出する。撮像管からの出力

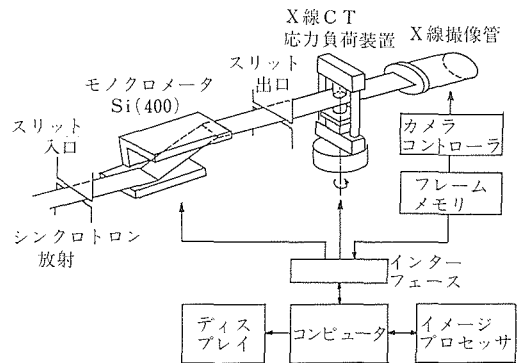


図2 X線CT装置のシステム

表1 複合材料構成元素のX線吸収係数のまとめ

エネルギー 元素, 材料	10keV	15	20	25	30	密度 ρ (g/cm ³)	E=20keVにお ける線吸収係数 (1/cm)
	質量吸収係数 (cm ² /g)						
B	1.38	0.47	0.31	0.24	0.21	2.54	0.79
C	2.45	0.77	0.43	0.31	0.25	2.25	0.97
Al	27.50	8.80	3.42	1.80	1.13	2.70	9.23
Si	34.50	10.60	4.40	2.33	1.46	2.42	10.65
SiC	24.90	7.65	3.21	1.72	1.10	3.12	10.02

はカメラコントローラを介して2バイトのフレームメモリ(1024×960)に記録される。これを各1度ごとに180度まで繰り返し計測し、各角度に対し得られたX線透過強度からコンピュータを用いて、最大40断層までの画像を1回の計測で構築することが可能である。なお以下の実験ではX線のエネルギーはいずれも20keVとした。

開発したX線CT装置と組み合わせて使用する応力負荷装置を写真1に示す。装置は高精度の横(Y)、縦(Z)、回転(R)の各テーブルと負荷用テーブルから構成され、2本柱方式、最大引張荷重2kNとした。特に、回転精度は分解能に影響を及ぼすため、偏心誤差 $2\mu\text{m}$ 、面振れ $5\mu\text{m}$ 以内とした。本装置では、荷重が負荷されたとき、回転精度に影響を及ぼさないよう、上下のクロスヘッドと2本の柱で応力が閉じるように設計されている。また、X線強度を実験の前後で計測する必要があり、このため一旦試料を光軸からはずし、その後元に戻さなければならない。回転中心軸のずれによる再構成画像のぼけをできるだけ小さくするために、試料位置の再現性を $0.5\mu\text{m}$ 以内とした。そのほか、試験片を上下同時に回転させるためのギヤを付けたり、CT計測のための細かい工夫を行った。

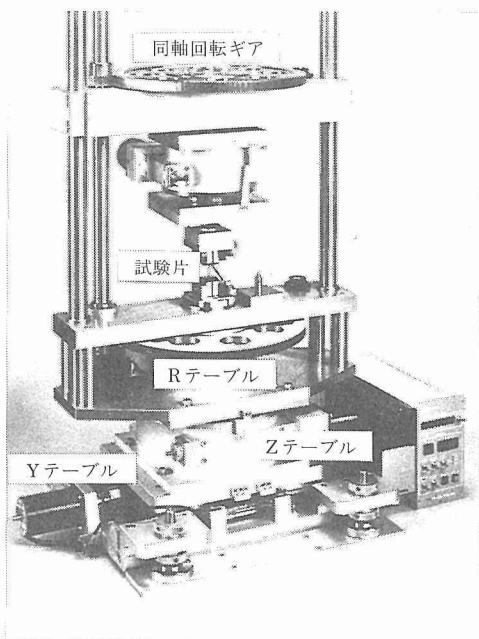


写真1 X線CT応力負荷装置

3.2 一方方向連続繊維強化アルミニウム合金基複合材料

アルミニウム合金基複合材料(MMC)の破壊形態に及ぼす強化繊維の影響を検討するために炭化珪素(SiC)とボロン繊維(B)を選んだ。表面を厚さ約 $3.5\mu\text{m}$ のCでコーティングしたSiC繊維($140\mu\text{m}\phi$ で $30\mu\text{m}\phi$ のC芯線を含む、SiC(C)/C)およびB繊維($140\mu\text{m}\phi$ で $15\mu\text{m}\phi$ のW芯線を含む、B(W))で強化した一層の $70\times 70\text{mm}$ の板状のアルミニウム合金A6N01(Al-0.5Si-0.35Fe-0.35Cu-0.5Mn-0Mg)基複合材料をホットプレスにより作成した。ホットプレスは温度 590°C 、真空 $6\times 10^{-5}\text{Torr}$ 、圧力30MPa、20分間保持の条件にてそれぞれ行った。

図3に試験片形状を示す。平行部長さ約15mm、厚さ約0.5mmとなるように機械加工を行った。破壊位置を推定するために、試験片中央に幅約0.3mm、長さ約1mmの圧痕を導入した。試験は連続的に引張荷重を与えながら、圧痕部のX線透過像をVTRに記録した。また、試験片端部にはAEセンサを取り付けて、AEと荷重の信号も同時に記録した。その際のAEの出力感度は、内部繊維の破断を検出するように設定した。

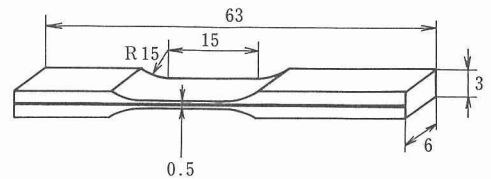


図3 一方方向繊維強化複合材料の試験片形状

3.3 粒子分散強化アルミニウム合金基複合材料

試作した応力負荷装置の性能を検討するためにX線CTの実験に適した試験片を準備した。X線CTは3.1項において述べたように試験片を回転させるために、板材より丸棒の方が都合がよい。このために試験片加工が容易で、しかもX線CTで強化繊維が観察可能なMMCを選んだ。SiC粒子(平均粒径約 $70\mu\text{m}$)をアルミニウム合金(Al-6Si)に分散させたMMC(体積含有率約10%)を用いた。これは鋳造法で作成されたものである。

図4に試験片形状を示すが、試験部の直径は2mmの丸棒とした。また、CT計測は試験片寸法や使用するX線のエネルギーによっても異なるが、計測時間は約0.5~2時間であった。その間に、応力負荷によるつかみ部での滑りが生ずることのないようにしてはならない。そのために、つかみ部はネジ方式とし

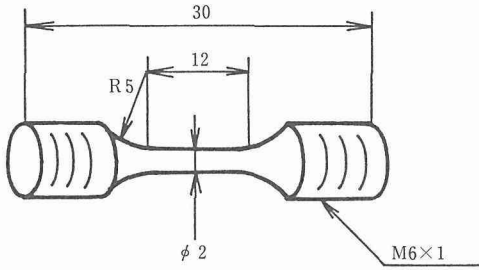


図4 粒子分散強化複合材料の試験片形状

た。CTの計測は、試験片平行部中央付近を目標として、無負荷時、0.2%耐力、最大引張応力、破断直前のそれぞれについて負荷を停止し、10断層のCT画像を取り込んだ。

4 実験結果および考察

4.1 X線透過像による一方向連続繊維強化アルミニウム合金基複合材料の引張り破壊過程の観察

図5及び6にSiC(C)/C/A6N01及びB(W)/A6N01複合材料の荷重-変位曲線をそれぞれ示す。

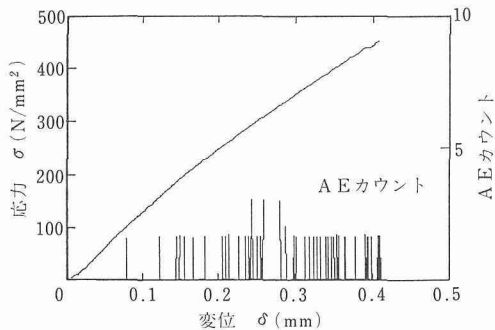


図5 SiC(C)/Al複合材料の荷重-変位曲線

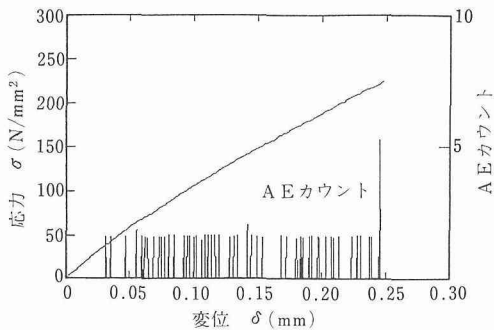


図6 B(W)/A6N01複合材料の荷重-変位曲線

図中の変位軸上に示した垂直な線は引張り変形中に受信したAE信号のカウン트를表す。線の長さが長い方が破断繊維の数が多いことを表す。

図5のSiC(C)/C/A6N01の場合について検討する。引張り荷重変位曲線は2段に折れ曲がっている。すなわち引張り荷重が0~100N/mm²の範囲とそれ以上の範囲において曲線の傾斜が異なる。0~100N/mm²の範囲では曲線の傾斜が大きい。その後100N/mm²~破断応力の範囲においては傾斜はその前に比べて低下している。曲線の傾斜が変化し始める変位に対応してAE信号が多くなる。そこでAE信号の出現し始めた荷重において試験を中断して、試験片の切り欠き部近傍を注意深くX線透過像を観察した。

写真2(a),(b)はそれぞれSiC(C)/C/A6N01材の破断直前と破断直後のX線透過像の観察結果を示す。写真の上下方向が荷重方向である。中央の白く見えているのが圧痕で、SiC, Al, CのX線の吸収係数の大きさは表1からAl>SiC>Cとなる。このためにCが最も明るく、Alが最も暗く見えることになる。写真2(a)において上下方向に白く細く見えるのが、SiC繊維の芯線であるC繊維である。またその外側にはSiC繊維が見えるはずであるが、表1からわかるようにAlとSiCとのX線吸収係数の差はわずかであるために、両者に区別はしにくい。なお体積含有率は11%

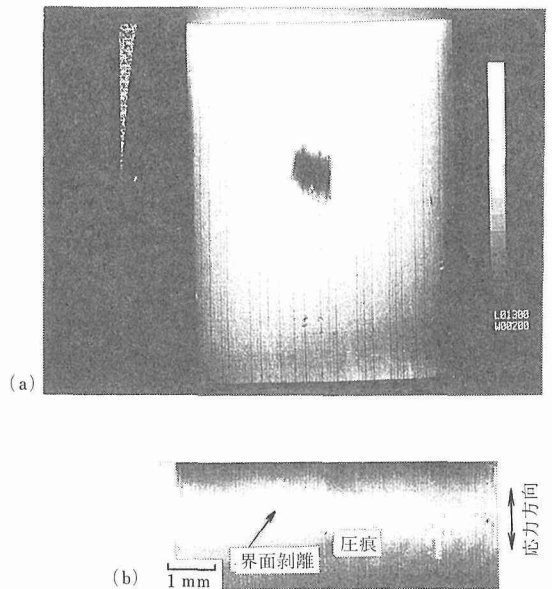


写真2 SiC(C)/C/A6N01複合材料のX線透過像の観察結果 (a)破断直前、(b)破断直後

であった。

写真2(a)の時点では荷重変位曲線上においてAE信号がかなり計測されている。圧痕の下側に白い芯線のCが破断した跡が数カ所観察される。AlとSiCとのX線吸収係数の差が小さいために明瞭ではないが、破断の寸法が大きいことから芯線のみでなくSiC繊維も破断していると考えられる。また右上側には上下方向に2カ所破壊が生じているところが観察される。しかしAE信号に比べて繊維の破断は非常に少ない。

写真2(b)において白く細いC芯線を挟んで約200 μm の幅で上下方向に白く見えるのは繊維が剥離している部分である。剥離部の長さは大きいもので約0.9mmである。同一繊維でも剥離が複数の間のマトリックス部分にはき裂が観察されない。また初期に付した圧痕は広がり、剥離は圧痕の左右に観察される。

写真2(b)において強化繊維が破断しているにもかかわらず、マトリックスは破壊していないことから、マトリックスが塑性変形していると考えられる。このために破断繊維の上下の間隔が広がり、引き抜けたと考えられる。すなわちSiC(C)/C繊維が破断した後、マトリックスの塑性変形が生じ、板厚方向に絞れてMMC全体の破断に至ると考えられる。

次にB(W)/A6N01材について述べる。なおB繊維の体積含有率は約11%であった。引張り応力と変位との関係はSiC(C)/C/A6N01材の場合とほぼ同様であった。しかし破壊応力はSiC(C)/C/A6N01材に比べ約60%低下していた。これから今回用いたB(W)/A6N01材はSiC/A6N01材に比べて強度が低い。

次にX線の透過像観察例を写真3(a),(b)に示すが、これはB(W)/A6N01材の荷重負荷前のものと、破断直後のものである。写真の上中方向が荷重方向である。WはX線をほとんど透過しないために、写真中で黒く、しかもW線は15 μm ϕ であるために細く見える。BはAlに比べ透過率が約10倍高いために、W芯線の両側に白く細く見える。さらにその外側にグレーに見える部分がマトリックスである。内部繊維の数は全部で25本であり、等間隔に配列していないことがわかる。W芯線が密なところはB繊維が固まっているところである。

圧痕により導入した切欠き部近傍に複数の繊維の破断が確認される。写真3(a)からも明らかなように、繊維とマトリックスとの界面剥離は非常に小さく、繊維が微細に壊れている。なおこの場合の繊維の破断状況は写真2(b)のSiC(C)/C/A6N01の場合とは非常

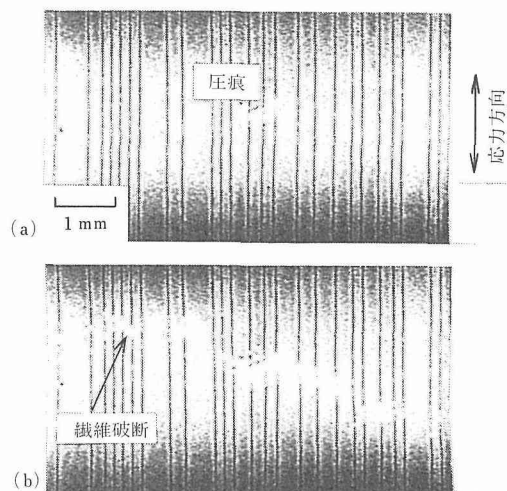


写真3 B(W)/A6N01複合材料のX線透過像の観察結果
(a)試験前、(b)破断直後

に異なる。

X線の透過像の結果から繊維の破断長さを測定して、繊維とマトリックスとの界面せん断強度 τ_i を計算で求める。

$$\tau_i = \sigma_f d / 2l_c \quad (2)$$

ここで σ_f 、 d はそれぞれ繊維の引張り破断強度、繊維の直径である。また l_c は繊維の臨界破壊長である。SiC(C)繊維の場合には、繊維そのものの σ_f は約375,000N/mm²、 $d=140 \times 10^{-6}\text{m}$ である。写真2(b)において l_c を計ると長いもので約0.5~1.0mmである。せん断応力 τ_i は470~230N/mm²となる。この値はSiC(C)/C/Ti-6Al-4V複合材料で得られている τ_i の約250N/mm²⁶⁾に比べて大きい。またCコーティング層厚さが約1.5 μm と今回使用したSiC(C)/C繊維より薄い場合SiC繊維で強化したA6061複合材料の例ではせん断応力は約40及び70N/mm²⁷⁾が報告されている。表面のCコーティングの厚さが違うが、これをとりあえず参考として、今回使用したSiC繊維の l_c を概算すると、約2.5~3.0mmとなる。今後超音波顕微鏡を用いたMMCの内部観察、あるいは表面研磨による繊維の直接観察などから、 l_c についての検討を行う予定である。

一方B(W)/A6N01材に関しても同様な検討を試みた。破断繊維の長さを写真3(b)上で測定すると、0.1~0.2mm程度とSiC(C)/C/6N01材の繊維破断長さに比べて小さい。これを l_c と見なし、式(2)から τ_i を計算すると、約2,500~4,000N/mm²が得られ、

これはB繊維の引張り強度⁸⁾に近い。このためにB繊維の1次破壊による弾性エネルギー解放に伴う2次破断したものと推測される。

4.2 X線CTによる粒子分散強化複合材料のその場観察

図7にSiC粒子強化複合材料の荷重-変位曲線を示す。図中に矢印で示したa)の無負荷の状態、b)の0.2%耐力付近、c)の最大引張強度付近、d)の破断寸前付近での各位置で負荷を停止しCTの計測を行った。その結果を写真4(a), (b), (c)及び(d)に示す。写真は応力軸方向に対して直角な断面のCT画像である。また、応力負荷することによって、試験片が歪むために、同一箇所での断層写真を撮ることは困難である。したがって、a), (b), (c), (d)の各写真は同一箇

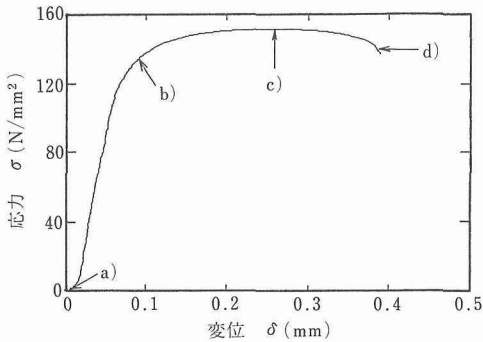


図7 SiC粒子強化複合材料の荷重-変位曲線

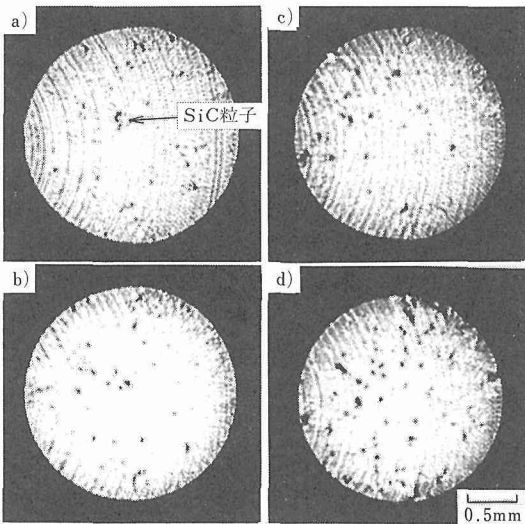


写真4 SiC粒子強化複合材料のX線CT断層像
(a)試験直前、(b)0.2%耐力付近
(c)最大荷重付近、(d)破断直前

所での写真ではない。

無負荷状態での観察例をa)に示す。X線の線吸収係数はSiCの方がAlに比べ若干小さいために、Alに比べわずかに白く見えるのがSiC粒子である。黒く点状に見えるのがAlとSiC粒子との界面に生じているボイドである。本粒子分散複合材料は鋳造で作成されており、製造時に粒子と粒子との間にマトリックスがうまく入り込まなかったものと思われる。また、縦方向の曲線状のラインはCT特有のアーティファクトと呼ばれる擬似画像である。0.2%耐力付近の観察結果をb)に示すが、ボイドの発生率またその大きさはa)の無負荷時と比べあまり変化していない。

最大引張強度付近の観察結果をc)に示す。ボイドの数は無負荷の場合と同程度であるが、ボイドの大きさが大きくなっているようである。また、左斜め上側に白い点が認められている。これは、重元素の不純物と考えられる。

破断直前の結果をd)に示すが、ボイドの発生率が多くなっており、また、その大きさも大きくなっている。これらのことから、今回のSiC粒子分散強化複合材料では、マトリックスと粒子との境界からボイドが発生し最大引張強度付近からボイドが成長し始め破壊に至るものと考えられる。

図8はX線CT写真上で計測したボイドの数Nと、ボイド1個の平均面積を塑性ひずみと関連させて示したものである。まずボイドの数は塑性ひずみが約1.7%まではほとんど増加しないが、塑性ひずみがそれ以上となると増加し始めている。これは試験片の絞り始めるひずみに大略対応している。一方ボイドの面積は塑性ひずみの増加とともに増えるが、ひずみが1.7%以上ではほぼ一定になっている。

この結果から、最大応力までは、ボイドの数は増加

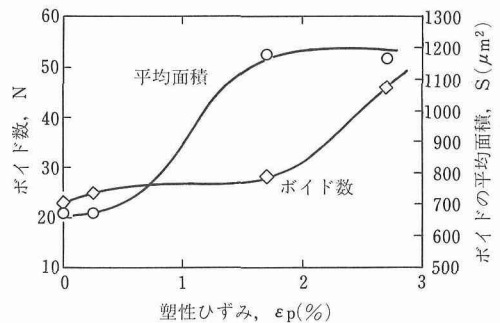


図8 SiC粒子強化複合材料のX線CT像から測定したボイドの数、面積と塑性ひずみの関係

せず、すでに MMC 中に含まれるボイドが応力あるいはひずみとともに広がり、面積が増加する。最大応力を過ぎて、MMC に絞りができると、ボイドが発生して、その数が増す。この場合平均のボイドの面積が約 $1200 \mu\text{m}^2$ であるから、ボイドを円と仮定するとその半径は約 $20 \mu\text{m}$ となる。写真 7(b) から破面にみられるディンプルの径はほとんどが $10 \mu\text{m}$ 以下であり、ディンプルではないことがわかる。

5 破面観察

MMC の X 線透過像観察および断層像観察に用いた試験片の引張り破面を走差型電子顕微鏡により調べた。代表的な破面観察例を写真 5, 6, 7 に示す。写真 5 に SiC (C) /C/A6N01 材の場合を示す。写真 5(a) のマクロ写真で板厚中央に丸く灰色に見える部分が SiC 繊維であり、さらに黒味を帯びている部分が SiC 繊維が引き抜けた部分である。板厚の減少がみられる。特に SiC 繊維が密集している部分では減少が少なく、繊維のない部分では減少が大きい。

高倍率で繊維の周囲を観察した写真 5(b) において、

記号 A で示す部分は SiC 繊維であるが、その周囲には板幅方向に $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の空洞が観察される。これは繊維とマトリックスとの界面の剥離が生じたためである。その空洞の周囲にはすべり線が観察される。その左には SiC 繊維が引き抜けた跡である変形した穴が観察される。穴の周囲には微細な割れが認められる。これは SiC 表面にコーティングされた C 層が繊維から剥離してマトリックス側に残ったために現れたものと考えられる。これからマトリックスとコーティングの C とが反応している可能性が高いと考えられる。なお繊維間にはディンプルも観察される。破面観察と写真 2 の X 線透過像観察から、まず強化繊維である SiC が破壊し、その後マトリックスの破壊が生じると考えられる。

図 5 の引張り—変位曲線と計測された AE 信号とを関連させて検討する。破面観察の結果と併せて考えると、SiC 繊維が破断する他に、界面において SiC 繊維の表面にコーティングされた C が SiC 繊維から割れて剥離する過程、さらに剥離した C が微細に割れる過程において AE 信号が発生する可能性がある。この

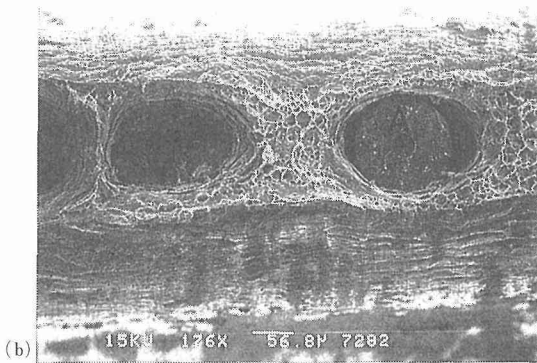
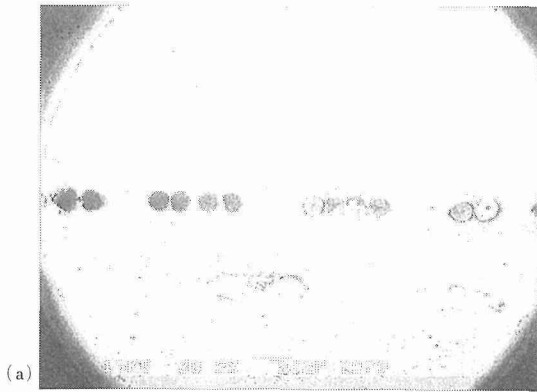


写真 5 SiC(C)/C/A6N01 複合材料の引張り破面
(a)低倍率観察、(b)高倍率観察

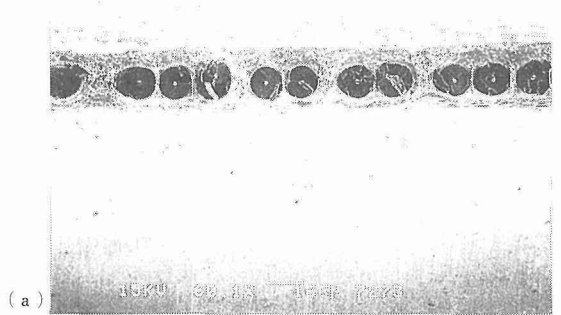


写真 6 B(W)/A6N01 複合材料の引張り破面
(a)低倍率観察、(b)高倍率観察

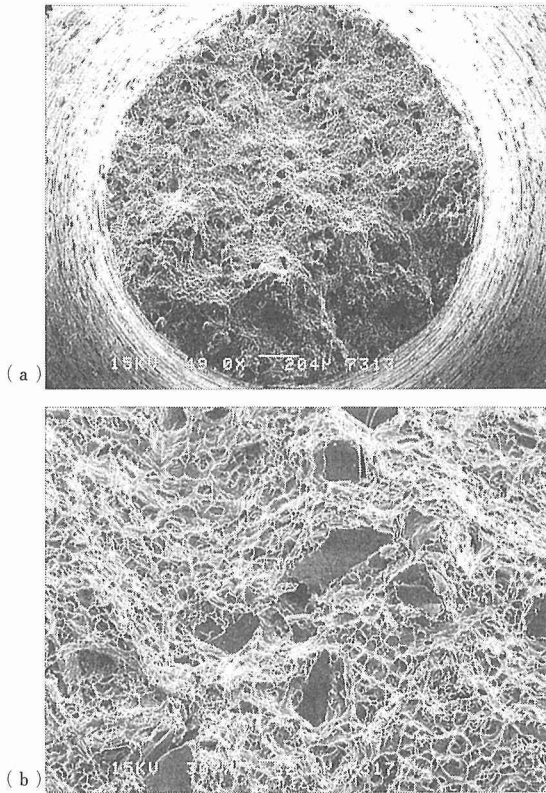


写真7 SiCp/Al複合材料の引張り破面
(a)低倍率観察、(b)高倍率観察

他、SiC 繊維の芯線の C の破断にともなう AE 信号発生も考えられる。これらが AE 信号と繊維の破断とが一致しなかった原因であるとも考えられる。

B (W) /A6N01 材の破面観察例を写真6に示す。写真6(a)のマクロ写真上で丸く黒味を帯びている部分がB 繊維である。B 繊維の中心にわずかに白く点状に見えるのが W 芯線である。これから SiC (C) /C/A6N01 材とは異なり、繊維の引き抜けは観察されない。この結果は X 線の透過像とよく対応する。

繊維の周囲を高倍率で観察した結果が写真6(b)である。中心の黒味を帯びた部分が繊維である。その中心に白く見えるのが W 芯線である。B 繊維の外側はマトリックスである。まず B 繊維の破面は非常に平坦で上半分に上下方向に白いラインが観察され、これはハックルゾーンの可能性が高い。これから B 繊維の破壊は、下側の繊維の表面からき裂が発生し、上側方向に成長したと推測される。なお B 繊維の破面上に白く見えるのは、B 繊維の破片が乗っているためと考えられる。

B 繊維の周囲にはすべり線とその外側にディンプル

が観察される。繊維とマトリックスとの界面剥離はほとんど観察されない。これは B 繊維とマトリックスとが試験片製造時に界面反応により、B 繊維が劣化したためと考えられる。本製造条件下では α -AlB₁₂ が B 繊維表面に島状に形成されるとされている⁹⁾。このために α -AlB₁₂ が形成された部分では繊維表面では点状の欠陥あるいは応力集中源が存在し、それが破壊の起点となる可能性が大きい。しかし破面上でその痕跡を調べたが、見いだすことはできなかった。

今後 MMC のマトリックスを溶かし繊維を抽出して、繊維表面を詳細に観察する必要がある。破面は示さなかったが、B 繊維が縦割れしている場合も観察された。このような繊維の割れが、引張り過程で生じているとすれば、AE 信号として受信されるはずである。

なお SiC (C) /C/A6N01 材に関しても破面、X 線透過像観察を行った。この場合使用した SiC (C) 繊維は SiC (C) /C 繊維とは異なり、表面に C のコーティングが施されていない。このために試験片製造時に繊維とマトリックスとが直接接触し、界面で反応が生じることになり、SiC 繊維の劣化が起こる。この場合の破壊現象は B (W) /A6N01 材と同様であった。また破面観察でも、繊維の引き抜けはほとんどなく、界面剥離も少なかった。

一方 SiCp/Al 材の破面観察例を写真7に示す。写真7(a)はマクロ破面観察結果である。破面上に黒く点状に見えるのが SiC 粒子である。高倍率観察例を写真7(b)に示すが、灰色に見えるのが SiC 粒子であるが、その界面近傍にポイドあるいは界面剥離が認められる。またその外側のマトリックス中にはせん断ディンプルが観察される。

SiCp 粒子が密集している部分を観察した結果では SiC 粒子間にはせん断ディンプルが観察される。これから SiC 粒子近傍ですべり分離はほとんど生じておらず、延性破壊が支配的であると言える。

6 結 言

今回、開発した X 線 CT 計測用応力負荷装置を用いて、応力負荷状態におけるアルミニウム合金をマトリックスとした金属基複合材料 (MMC) の内部損傷の観察を試みた。その結果をまとめると以下のようになる。

1) 一方向繊維強化 MMC では表面に C をコーティングした SiC 繊維 (SiC (C) /C) と B 繊維 (B (W)) を約 11% 含有した 6N01 アルミ合金基 MMC の引張り強度は、前者が約 460N/mm²、後者で約 220N/mm²

と異なっていた。また試験中の AE 信号は両 MMC とともに荷重—変位曲線上で傾斜が変化する荷重範囲以上から検出された。

2) SiC (C) /C/A6N01 材及び B (W) /A6N01 材の応力負荷過程における X 線透過像を観察結果、引張り破壊機構が両者で異なっていた。前者では繊維とマトリックスとの界面における剥離が生じ、繊維の引き抜けが観察されたのに対し、後者では剥離はほとんど認められず、B 繊維の破壊長さが非常に小さかった。

3) X 線透過像写真から測定した繊維の引き抜け長さや破断長さから、繊維の界面せん断強度を推定した結果、SiC (C) /C/6N01 材では SiC (C) /C/A6061 材の場合に比べて約 5 倍ほど大きかった。SiC/A6001 材の値を基に繊維の臨界破断長を概算すると約 2.5~3.0mm となった。一方 B (W) /6N01 材の場合には繊維の破断長さから計算されるせん断強度は繊維そのものの引張り強度に近い値となった。これから繊維の 1 次破断により解放される弾性エネルギーによる 2 次破断が生じたものと考えられた。

4) 一方向繊維強化 MMC の引張り破面観察の結果、SiC (C) /C/6N01 材の場合には、繊維とマトリックスとの界面の剥離が生じていた。また SiC 繊維表面の C コーティング層は SiC 繊維からはがれ、マトリックス側に残り、細かい割れが認められた。一方 B (W) /6N01 材の場合には、界面の剥離は観察されなかった。繊維の周囲にはすべり線が観察され、その外側ではディンプルが認められた。これから B 繊維が破壊した後、繊維を中心にマトリックスがすべり変形し、ディンプルを形成しながら破壊したものと考えられる。

5) SiC 粒子分散強化アルミニウム合金 MMC の X 線断層像から、内部に含まれる粒子や製造欠陥であるボイド等が観察できた。ボイドは試験片の絞りが現れるようになると、大きく成長すること、さらにボイドの数も増加する傾向が認められた。破面観察の結果、粒子の周りには界面剥離やボイドも認められた。

6) SiC 粒子強化 MMC の CT 像から、ボイドの数と、ボイド 1 個の面積を調べ、塑性ひずみとの関係を検討した結果、最大応力まではボイドの数は一定で、面積の増加が認められた。最大応力以上で絞りが認められると面積が一定で、数が増加しはじめた。ボイドを円と仮定して面積からその半径を求めると約 20 μ m となった。

以上のように連続繊維強化 MMC 及び粒子分散強化 MMC の引張り変形過程における内部損傷は X 線透過像および断層像を基に解析可能であり、今回開発した

装置は有効であることが確認できた。今後本装置を用いた実験により、製造過程より生じた内在欠陥、界面剥離等がどのように力学特性に影響を及ぼすかを定量的に解析することが可能であると思われる。複合材料の破壊プロセスを検討する上において有用な情報を得ることが期待できるものと思われる。

参考文献

- 1) 田中義久, 増田千利, 宮坂千晶, 内野文雄; 材料, **41** (1992) p1061
- 2) Kelly A. & Tyson W.R., in "High Strength Materials," V.F. Zackey, ed., John Wiley & Sons, (1965), 578
- 3) 田中義久, 増田千利, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 今井良雄, 塩田一路, 古林英一, 岩崎博; 鉄と鋼, **78** (1992) p500
- 4) Hirano T., Eguchi S., and Usami K.: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) p135
- 5) Suzuki Y., Usami K., Sakamoto K., Kozaka H., Hirano T., Shiono H., and Kohno H.: Jpn. J. Appl/Phys., **27** (1988) p461
- 6) Yang J.-M., Jeng S.M., and Yang C.J., Mat. Sci. Eng., **A138** (1991) 155-167
- 7) Roman I. and Aharonov R., Acta Met. Mater., **40** (1992) 477
- 8) 田中, 増田, 材料, **40** (1991) p869
- 9) 篠原, 本田, 大蔵, 鉄の鋼, **75** (1989) p1478

研究発表

(口頭)

- 1) SRX 線 CT による複合材料の内部繊維観察条件の検討, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 今井良雄, 塩田一路, 古林英一, 岩崎博, 日本鉄鋼協会秋期講演大会, 平成 1, 9
- 2) SR を用いた単色 X 線 CT による金属複合材料の内部観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, PF シンポジウム, 平成 2, 2
- 3) SR を用いた単色 X 線 CT による金属複合材料の内部破断繊維観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 日本金属学会第 106 回講演大会, 平成 2, 4
- 4) 超音波顕微鏡による MMC の内部観察, 田国義久, 増田千利, 日本材料学会第 7 回 X 線材料強度シンポジウム, 平成 2, 7
- 5) Observation of Inner Fibers for Metal Matrix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, ASM Int. Symp. of Nondestructive Characterization of Materials, (1991-5), Karuizawa.
- 6) シンクロトロン放射光を用いた X 線 CT による金属基複合材料の応力負荷中における内部損傷のその場観察, 田中義久, 平野辰巳, 宇佐美勝久, 増田千利, 鰐川周治, 日本金属学会秋期講演大会, 平成 4, 10

(誌上)

- 1) 超音波顕微鏡, 増田千利, 金属, 1988, 82
- 2) 超音波顕微鏡の複合材料評価への応用, 増田千利, 金属, 1991, 29
- 3) 超音波顕微鏡による金属基複合材料 (MMC) の損傷評価に及ぼす影響因子の検討, 田中義久, 増田千利, 宮坂千晶, 内野文雄, 材料, **41** (1992) 1061

- 4) シンクロトロン放射光を用いた X 線 CT による金属基複合材料の内部繊維観察, 田中義久, 増田千利, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 今井良雄, 塩田一路, 古林英一, 岩崎博, 鉄と銅, 47 (1992) 500
- 5) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, Nondestructive Testing and Evaluation, 7 (1992) 779
- 6) Reaction-layer Debonding Using Shear Lag Model, Zeitschrift für Metallkunde, P. Mahajan, C. Masuda, Y. Tanaka, (1993年1月号掲載予定)

走査型トンネル顕微鏡による金属/水溶液界面の測定に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究
環境性能研究部
松岡三郎, 升田博之*¹, 長島伸夫
平成2年度

要 約

腐食, 腐食疲労, 応力腐食などの水溶液中で生じる材料損傷を高倍率でその場観察するため, 水溶液中で稼働する走査型トンネル顕微鏡 (STM) を製作した。この STM を用い, 金, 純鉄薄膜, 低合金鋼 SNCM439, オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の表面を, 1% NaCl と 0.1% HNO₃ 水溶液中のアノードとカソード電位域で観察した。その結果, 材料と環境のすべての組合せ条件下で STM によるその場観察ができることがわかった。最高倍率は X と Y 走査範囲で 70nm, すなわち金属原子数で約 200 個相当であった。また, 時間経過とともに連続観察で得た STM 像を差分することにより, 微小腐食量を定量的に評価することが可能になった。

1 緒 言

水溶液中において金属材料の腐食や腐食疲労などの材料損傷を高倍率でその場観察することは重要である。しかしながら, 従来の走査型電子顕微鏡 (SEM) などの観察手法, 電子線マイクロアナライザ (EPMA) やオージェ電子分光法 (AES) などの表面分析法では, 試料を真空中で取扱わなければならないため, 水溶液中で表面状態をその場観察することはできない。これに対し, 最近開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM)¹⁾ は原子レベルで観察と分析の両方を可能にし, さらに真空中のみならず大気中や水溶液中においても使用できる。このため, 半導体やバイオの分野で STM を用いた研究が活発に行われているが, 金属破壊研究への応用もすでに開始されている^{2)~4)}。

本研究では, 水溶液中で使用できる電気化学 STM を製作し, 1%NaCl と 0.1%HNO₃ 水溶液中で電気化学反応を起こしている金属表面をその場観察した結果について報告する。

2 電気化学 STM

真空中や大気中で使用する STM は, 探針と試料を

1nm 程度に近づけたとき, その間に流れる 1nA オーダーのトンネル電流を測定することを原理とする。しかし, STM を電気化学反応の起こる水溶液中で使用する場合, トンネル電流よりはるかに大きいファラデー電流が生じるため, 真空中または大気中 STM のように探針と試料だけで試料表面を観察することは不可能である。そこで, 図 1 に示すように, 探針と試料 (WE) に加え, 参照電極 (RE) と対極 (CE) を設け, かつバイポテンシオスタットを用いることにより, 探針と試料の電位を別々に設定できるようにする⁵⁾。さらに, 探針は先端数 μm を残してエポキシ樹脂でコーティングし, ファラデー電流を含めた外乱因子が入り込まないようにする。これにより, 電位制御下におい

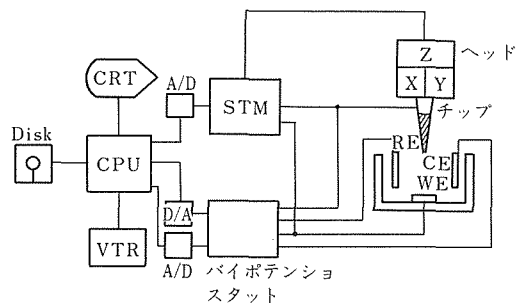


図1 電気化学STMのシステム図

*1現在：損傷機構研究部

て、試料と探針の間には大部分トンネル電流が流れる状態を設定することが可能となる。STMヘッドは水平方向走査範囲 $9 \times 9 \mu\text{m}$ 、垂直方向走査範囲 $3 \mu\text{m}$ のものを用いた。探針の材質はタングステンである。バイポテンシオスタットの電位設定範囲は $\pm 1.999\text{V}$ 、電流測定範囲は $1\text{pA} \sim 10\text{mA}$ である。腐食セルは直径 30mm 、高さ 15mm のテフロン性で、参照電極はピーエール社の Ag/AgCl 微小電極、対極は白金電極を用いた。STM観察に際しては約 10cc の溶液を腐食セルに注入して行った。

STMデータの取り込みと画像表示はパーソナルコンピュータを用いて行った。データはA/DコンバータによりX方向走査速度 $2 \sim 10\text{Hz}$ で 256×256 点を取り込み、表示は 256×128 点の鳥かん図で行うとともに、画像ボードを用いて 256×256 画素、 256 階調のグレースケールイメージも併用した。これら一連のコンピュータ処理は開発した機械語プログラムによりリアルタイムで行った。

3 分極特性測定

試料と探針の分極特性は、図1のシステムを併用し、パーソナルコンピュータにより自動測定した。電位の設定はD/Aコンバータにより行い、まずポテンシオスタットに初期電位を -1.1V を設定し、増加速度 $120\text{mV}/\text{min}$ でアノード方向に任意の電位に達するまで操作できるようにした。同時に、電位と電流をペアにしてA/Dコンバータでコンピュータ内に取り込んだ。なお、電位は Ag/AgCl 参照電極に対する値であり、今後同じとする。

4 供試材と測定環境

供試材は金、純鉄薄膜、SNCM439鋼、SUS304鋼である。金は腐食の起こらない材料、純鉄薄膜は図2に示すように膜厚約 $60 \mu\text{m}$ に圧延したもので、その縦断面における圧延方向の結晶粒径が $3 \sim 5 \mu\text{m}$ と小さく、STM走査範囲 $9 \times 9 \mu\text{m}$ と比較し、粒界での腐食を観察するのに適した材料である。SNCM439鋼は実用低合金鋼の一例、SUS304鋼は不動態域を持つステンレス鋼の一例として採用した。STM観察にあたっては、表面を最終的に $0.05 \mu\text{m}$ 径のアルミナでバフ研磨した試料を用いた。なお、SNCM439とSUS304鋼の化学成分と機械的性質は文献(6)に示す。

測定環境は $1\% \text{NaCl}$ 及び $0.1\% \text{HNO}_3$ 水溶液である。 $1\% \text{NaCl}$ 水溶液は海水環境を模擬しており、 $0.1\% \text{HNO}_3$ 水溶液は粒界腐食を観察するために用いた。

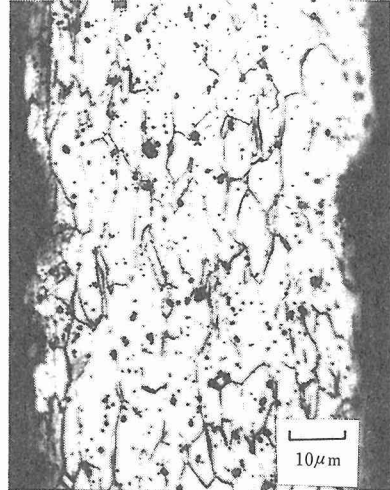


図2 純鉄薄膜縦断面の組織写真

5 実験結果と考察

5.1 分極特性

水溶液中においてSTM観察を行う前に、試料と探針の分極特性を調べた。

図3は $1\% \text{NaCl}$ 水溶液中における試料の分極特性である。金の腐食電位は -0.1V 付近である。SUS304鋼の腐食電位は -0.4V であり、これよりアノード側では水平部の不動態域が見られる。純鉄薄膜とSNCM439鋼においては腐食電位は $-0.5 \sim -0.4\text{V}$ 付近にあり、それ以上の電位ではアノード溶解している。カソード電位域ではすべての金属に対して酸素拡散限界電流密度を示す水平部が見られる。

図4に $0.1\% \text{HNO}_3$ 水溶液中での試料の分極特性を示す。どの試料の場合とも図3の $1\% \text{NaCl}$ 水溶液中の

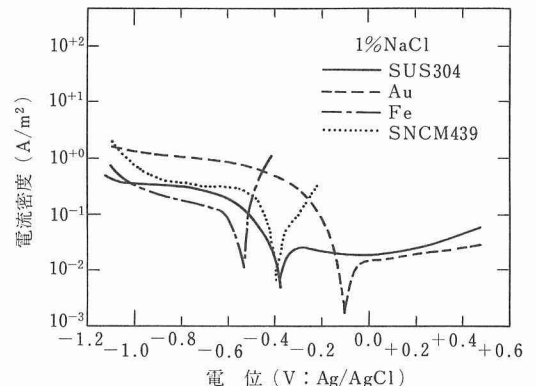


図3 $1\% \text{NaCl}$ 水溶液中での試料の分極特性

結果に似ているが、カソードとアノード領域での電流密度は大きい傾向となった。

図 5 と 6 はタングステン探針の 1%NaCl と 0.1% HNO_3 水溶液中における分極特性である。両水溶液中ともに腐食電位は -0.3V 近傍にある。STM 観察

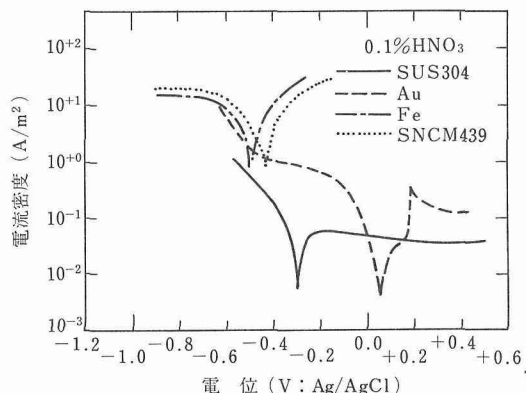


図 4 0.1% HNO_3 水溶液中での試料の分極特性

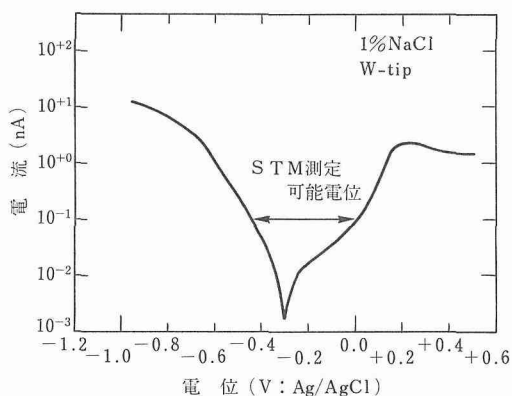


図 5 1%NaCl水溶液中でのタングステン探針分極特性

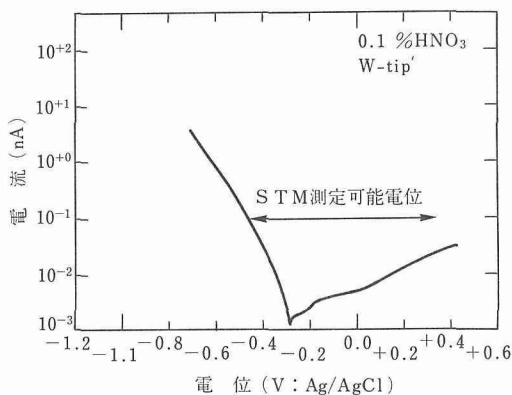
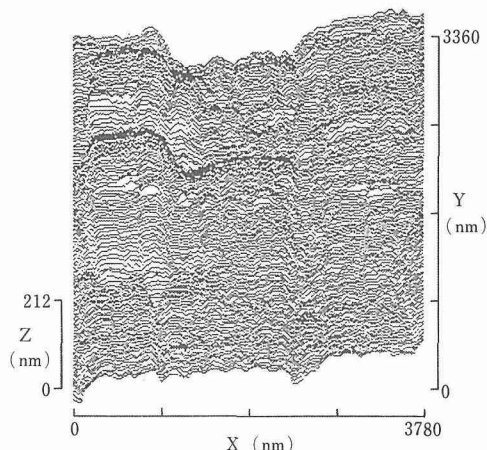


図 6 0.1% HNO_3 水溶液中でのタングステン探針の分極特性

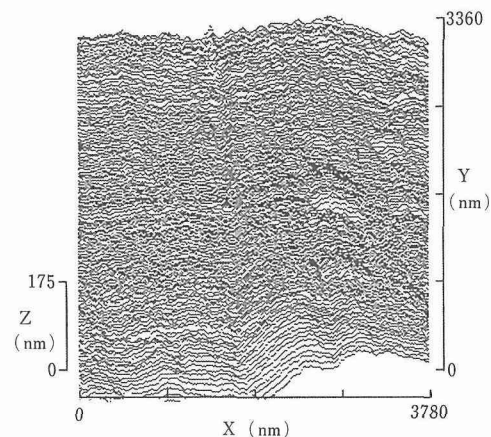
はトンネル電流を 1nA 前後で行ったが、トンネル電流に比べ、探針に流れ込むファラディ電流を 0.1nA 以下にするため、探針の電位は図中に水平の矢印で示す範囲に設定した。これ以外の電位では探針に流れるファラディ電流の占める割合がトンネル電流に対して大きくなるため、良好な STM 像は得られなかった。

5. 2 1%NaCl 水溶液中の STM 像

図 7 は金の STM 像であり、(a)が大気中、(b)が 1%NaCl 水溶液中の結果である。大気中においては、トンネル電流 $I_t=1\text{nA}$ 、トンネル電圧 $V=10\text{mV}$ 付近で観察すると、良好な STM 像が得られる^{2)~4)}。(a)の大気中の STM 像も $I_t=1\text{nA}$ 、 $V=8\text{mV}$ で得られており、最終バフ研磨による 50nm 程度のステップが観察された。(b)の 1%NaCl 水溶液中でも同様な条件で、同様な像が得られた。この場合、バイポテンシオスタ



(a) 大気中。 $I_t=1\text{nA}$ 、 $V=8\text{mV}$



(b) 1%NaCl水溶液中。 $I_t=2.91\text{nA}$ 、
 $E_t=-21\text{mV}$ 、 $E_w=-17\text{mV}$ 、 $V=4\text{mV}$

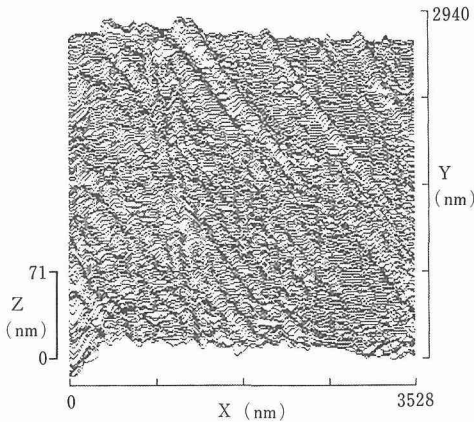
図 7 金のバフ研磨面の STM 像

ットにより探針と参照電極間の電位 $E_t = -21\text{mV}$ 、試料と参照電極間の電位 $E_w = -17\text{mV}$ が独立に設定され、トンネル電圧は $V = E_w - E_t = 4\text{mV}$ で与えられる。

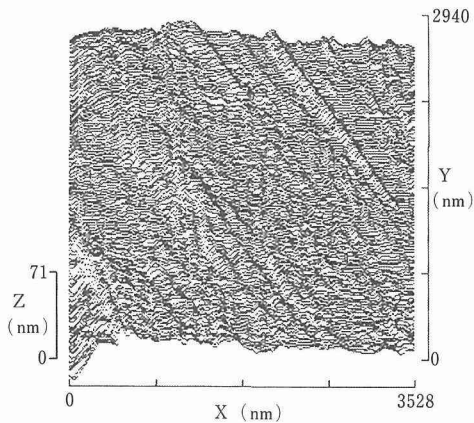
図8はSUS304鋼の1%NaCl水溶液中の不動態域におけるSTM像の一例である。この時の測定条件は $I_t = 1.93\text{nA}$ 、 $E_t = 80\text{mV}$ 、 $E_w = 0\text{mV}$ 、 $V = 80\text{mV}$ である。(a)を測定開始時とすると、(b)は6分後の像である。不動態域であるため、(a)と(b)で測定された電流密度 i_w は後述の図9や10のアノード溶解時の値より一桁以上小さく、これに対応し、両像の間で6分の時間差があるにもかかわらず、表面形状変化はほとんど認められない。斜めの凹凸はバフ研磨痕であると考えられる。Z方向のスケール長さはXとY方向の1/4であるが、それに対しては71nmが与えられている。したがって、斜めの凹凸は実際には極めて小さい

ことになる。図7の金の場合の凹凸もバフ研磨痕であると考えられるが、Z方向のスケールからわかるように、SUS304鋼に比べ、凹凸は大きい。この差は金のほうが軟かいためであると考えられる。

図9は純鉄薄膜横断面の1%NaCl水溶液中のアノード域でのSTM像である。測定条件は $I_t = 1.85\text{nA}$ 、 $E_t = -250\text{mV}$ 、 $E_w = -500\text{mV}$ 、 $V = -250\text{mV}$ である。(a)を測定開始時とすると、(b)は2分後の像である。(a)と(b)で試料の電流密度 i_w はともに 4.38A/m^2 であり、アノード溶解していることがわかる。図7と8におけるZ方向のスケールの比較から、図9の試料表面の凹凸はアノード溶解のために極めて大きく、かつ(a)と(b)の2分間の間に試料表面は

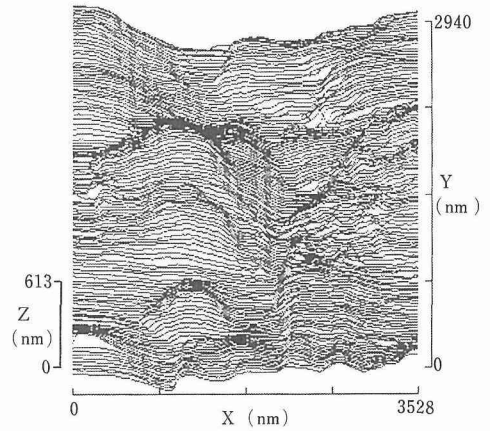


(a) 0分, $i_w = 0.16\text{A/m}^2$

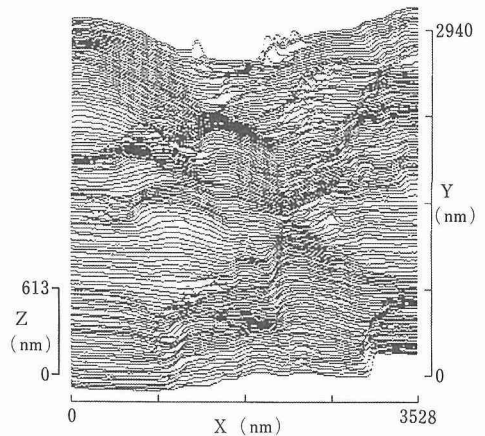


(b) 6分後, $i_w = 0.18\text{A/m}^2$

図8 1%NaCl水溶液中の不動態域でのSUS304鋼のSTM像
 $I_t = 1.93\text{nA}$, $E_t = 80\text{mV}$, $E_w = 0\text{mV}$, $V = -80\text{mV}$



(a) 0分, $i_w = 4.38\text{A/m}^2$

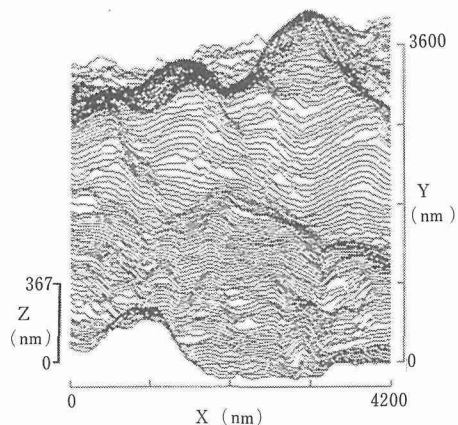


(b) 2分後, $i_w = 4.38\text{A/m}^2$

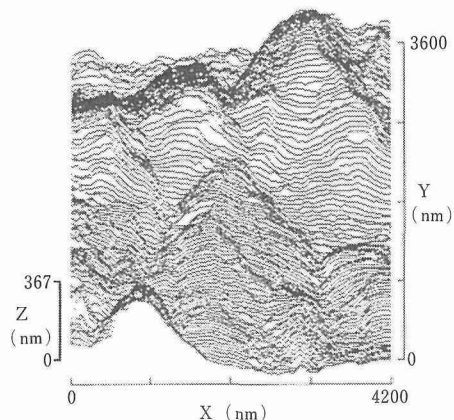
図9 1%NaCl水溶液中のアノード域での純鉄薄膜のSTM像
 $I_t = 1.85\text{nA}$, $E_t = -250\text{mV}$,
 $E_w = -500\text{mV}$, $V = -250\text{mV}$

変化していることがわかる。

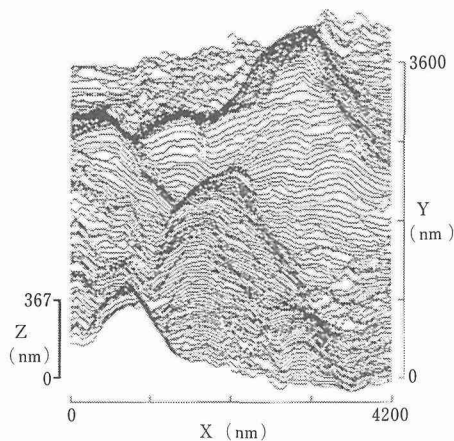
図 10 には SNCM439 鋼のアノード域における STM



(a) 0分, $i_w=6.80\text{A/m}^2$



(b) 4分後, $i_w=6.80\text{A/m}^2$



(c) 12分後, $i_w=6.80\text{A/m}^2$

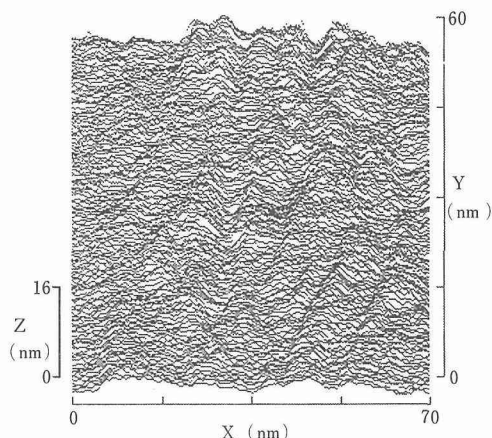
図10 1%NaCl水溶液中のアノード域でのSNCM439鋼のSTM像
 $I_t=2\text{nA}$, $E_t=-550\text{mV}$, $E_w=-530\text{mV}$, $V=20\text{mV}$

像の一連を示す。測定条件は $I_t=2\text{nA}$, $E_t=-550\text{mV}$, $E_w=-530\text{mV}$, $V=20\text{mV}$ である。(a)を測定開始時とすると,(a)と(c)は4分後と12分後の像であり,それぞれ $i_w=6.8\text{A/m}^2$ であった。図9の純鉄薄膜の場合と同様に, i_w の値に対応してアノード溶解が生じ,表面形状は大きく変化した。

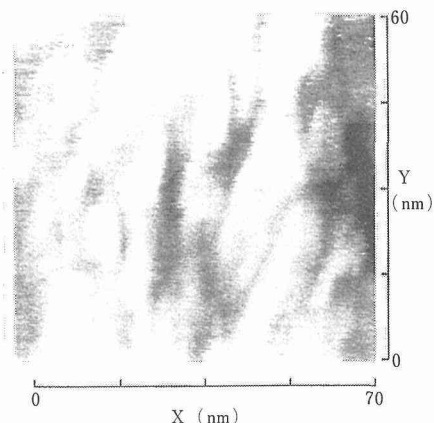
図11にSNCM439鋼のアノード溶解面の高倍率像を示す。しかし,測定条件は $I_t=1\text{nA}$, $E_t=-115\text{mV}$, $E_w=-552\text{mV}$, $V=-437\text{mV}$ とし,アノード電位域からカソード電位域に移して観察を行った。X方向走査範囲70nmは鉄原子数にしてほぼ200個に相当している。このような高倍率においても凹凸が観察でき,その周期は20nm程度であった。

5.3 0.1% HNO_3 水溶液中のSTM像

図12は0.1% HNO_3 水溶液中における金のSTM像



(a) 鳥かん図



(b) グレーイメージ

図11 1%NaCl水溶液中で得たSNCM439鋼溶解面の高倍率STM像
 $I_t=1\text{nA}$, $E_t=-115\text{mV}$,
 $E_w=-552\text{mV}$, $V=-437\text{mV}$

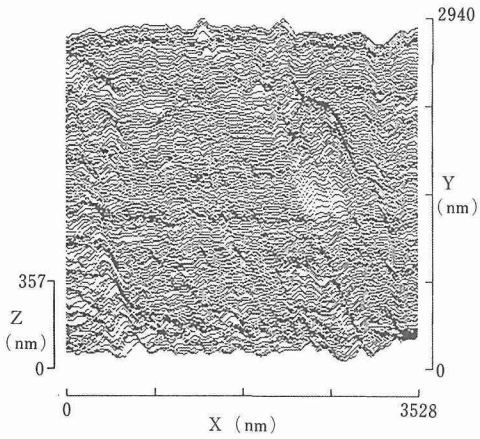
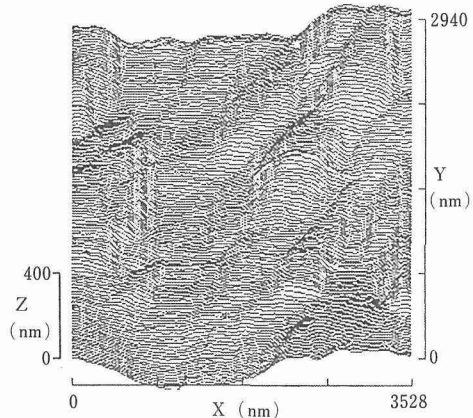
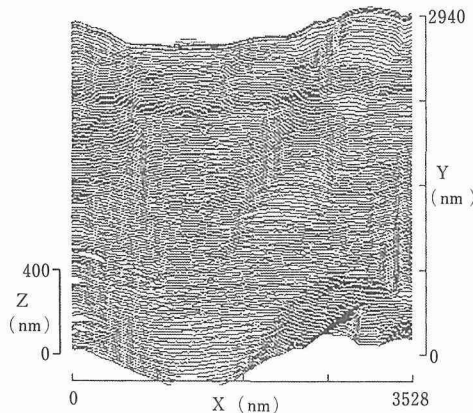


図12 0.1% HNO_3 水溶液中のカソード域での金のSTM像
 $I_t=0.64\text{nA}$, $E_t=-200\text{mV}$,
 $E_w=-217\text{mV}$, $V=-17\text{mV}$



(a) 0分, $i_w=-1.76\text{A/m}^2$



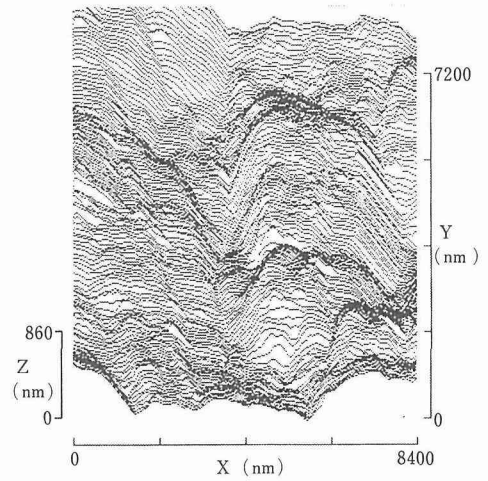
(b) 4分後, $i_w=-1.50\text{nA}$

図13 0.1% HNO_3 水溶液中のカソード域でのSUS304鋼のSTM像
 $I_t=1.85\text{nA}$, $E_t=-300\text{mV}$,
 $E_w=-330\text{mV}$, $V=-30\text{mV}$

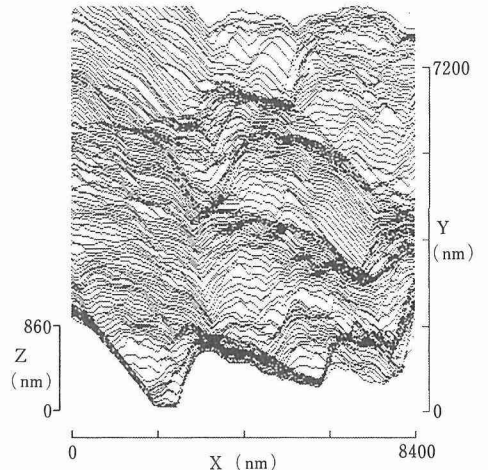
である。測定条件は $I_t=0.64\text{nA}$, $E_t=-200\text{mV}$, $E_w=-217\text{mV}$, $V=-17\text{mV}$ であり、カソード域での測定である。このような条件下でもバフ研磨による傷が観察された。

図13はSUS304鋼のカソード電位域におけるSTM像の例である。測定条件は $I_t=1.85\text{nA}$, $E_t=-300\text{mV}$, $E_w=-330\text{mV}$, $V=-30\text{mV}$ であり、(a)と(b)の間で4分間の差がある。カソード域であるにもかかわらず、(a)と(b)の間で像が変化している。この原因としては、明確ではないが、表面に水酸化皮膜が形成されたことが考えられる⁶⁾。

図14は純鉄薄膜縦断面の0.1% HNO_3 水溶液中のアノード域でのSTM像を示す。測定条件は $I_t=1\text{nA}$,



(a) 0分, $i_w=4.16\text{A/m}^2$

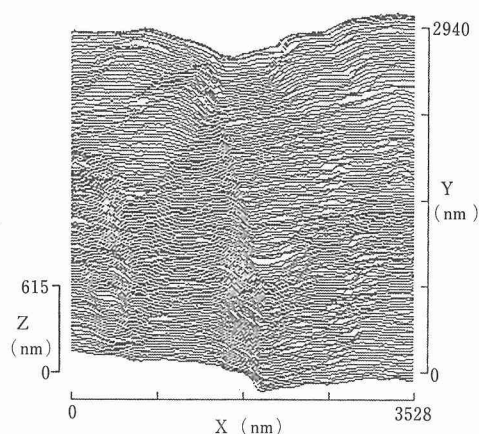


(b) 14分後, $i_w=4.71\text{A/m}^2$

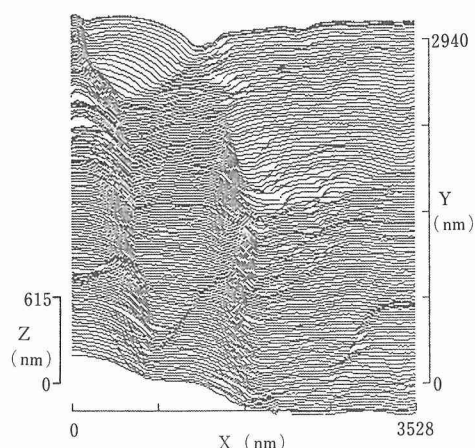
図14 0.1% HNO_3 水溶液中のアノード域での純鉄薄膜のSTM像
 $I_t=1\text{nA}$, $E_t=-210\text{mV}$,
 $E_w=-141\text{mV}$, $V=69\text{mV}$

Et = -210mV, Ew = -141mV, V = 69mV である。(a)と(b)の間には14分の差があり、それぞれ $i_w = 4.16$ と 4.71A/m^2 であり、表面の凹凸は著しく、両像の間で異なっている。0.1% HNO_3 水溶液中では粒界が選択的に腐食される。図2から純鉄薄膜縦断面では3~5 μm の細長い結晶粒が観察される。そこで、図14のX方向走査範囲は8400nmであるから、少なくとも一つの結晶粒界がSTM像内に含まれていることになる。図14のほぼ中央の大きな溝は粒界腐食と関係すると考えられるが、図9の1%NaCl水溶液中でも同じようなSTM像が得られているので、結論づけることはできない。

図15はSNCM439鋼の0.1% HNO_3 水溶液中のア



(a) 0分, $i_w = 2.26 \text{A/m}^2$



(b) 26分後, $i_w = 3.20 \text{A/m}^2$

図15 0.1% HNO_3 水溶液中のアノード域でのSNCM439鋼のSTM像
It = 1.85nA, Et = -390mV,
Ew = -420mV, V = -30mV

ノード域でのSTM像である。測定条件はIt = 1.85nA, Et = -390mV, Ew = -420mV, V = -30mV である。(a)と(b)の間には26分の差があり、それぞれ $i_w = 2.26$ と 3.20A/m^2 である。純鉄薄膜の場合と同様に、像間で差がある。また、(b)の左側では粒界面が露出したように見えるが、この鋼の旧オーステナイト粒径が約50 μm であることを考えると、結論づけることはできない。

以上、1%NaClと0.1% HNO_3 水溶液中のカソードからアノード電位域において、STMにより4種類の金属表面のその場観察が可能であることがわかった。特に、アノード電位域では時間経過にともなう表面形状変化を追跡することができた。以下では、このようなアノード溶解挙動を定量的に評価することについて述べる。

5.4 アノード溶解の定量的評価

STMはXとY方向の面内データに加え、Z方向すなわち高さデータを有している。そこで、試料表面がアノード溶解している場所、所定の時間差をもって取得された2つのSTM像を差し引くと、その時間内の溶解量を求めることができる。図16は図10で(a)から(c)のSTM像を差し引き、1%NaCl水溶液中で12分間に生じたSNCM439鋼の溶解量の二次元マップである。色の濃い部分が溶解量が少ない場合に対応させてある。このようにして求めた溶解量を腐食速度で表示し、最大値、最小値、平均値について表1にまとめた。図16に対応しては最大値で0.45nm/sec, 最小値で0.13nm/sec, 平均値で0.27nm/secとなった。

一方、アノード電流密度を i_w とすると、腐食速度

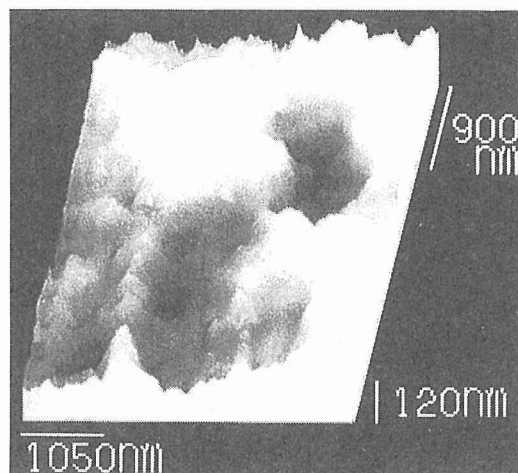


図16 1%NaCl水溶液中でのSNCM439鋼の溶解量の2次元マップ。図10(a)から図10(c)の差し引き像

表1 1%NaCl水溶液中でのSNCM439鋼の腐食速度

差し引き 対象像	STM像より求めた速度			計算より求めた 腐食速度
	最大値	最小値	平均値	
図10(a)-(b)	0.89nm/sec	0.03nm/sec	0.32nm/sec	0.25nA/sec
図10(b)-(c)	0.50nm/sec	0.02nm/sec	0.25nm/sec	
図10(a)-(c)	0.45nm/sec	0.13nm/sec	0.27nm/sec	

dh/dt は次式で与えられる。

$$dh/dt = i_w M / ZF \rho \quad (1)$$

ここで、M は平均原子量 (=55.8g/mol)、Z は反応価数 (=2)、F はファラデイ定数 (=96500C)、 ρ は密度 (=7.9g/cm³) である。式(1)より求まる腐食速度を表1に追加して示したが、それはほぼSTM観察より求めた平均腐食速度と一致しており、2つのSTM像を差し引くことにより腐食挙動を定量的に評価できることがわかる。さらに図16と表1につき詳細に考察すると、1%NaCl水溶液中ではSNCM439鋼は全面腐食形態であるにもかかわらず、短時間内ではほとんど腐食溶解していない面と平均腐食速度の3倍以上の速さで腐食している部分があることがわかる。このことは巨視的に全面腐食している場合にも非常に小さな領域を単位として腐食溶解が交互に進展していることを示している。

上述したように、STMは水溶液中での金属表面の高倍率その場観察を可能にするばかりできなく、2つのSTM像を差し引くことにより、腐食溶解量を定量的に求めることが可能である。これらの結果は今後腐食、応力腐食割れなどの研究に極めて大きな貢献はたすものと思われる。

6 結言

本研究では、4種類の金属を用い、1%NaClと0.1% HNO_3 水溶液中でSTM観察を行った。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) 探針と試料の電位を別々に設定できるバイポテンショスタット及びコーティングした探針を用いるこ

とにより、水溶液中においてカソードからアノードの広範囲な電位域に渡ってSTMを用いた高倍率のその場観察が可能となった。

(2) アノード電位域における純鉄薄膜とSNCM439鋼のSTM観察では、腐食溶解による表面形状の経時の変化をとらえることができた。さらに、時間差のある2つのSTM像を差し引くことにより、腐食溶解量を定量的に評価できた。

参考文献

- 1) Binning, G., Rohrer, H., Gerber, Ch., and Weibel, E.: Appl. phys. Lett., **40** (1982), 178
- 2) 松岡三郎: 鉄と鋼, **75** (1989), 1943
- 3) 松岡三郎, 住吉英志, 石川圭介: 日本機械学会論文集, **56A** (1990), 2091
- 4) 住吉英志, 松岡三郎, 石川圭介, 二瓶正俊: 日本機械学会論文集, **57A** (1991), 2237
- 5) Itaya, K. and Tomita, E.: Surface Science, **201** (1988), 507
- 6) Matsuoka, S., Masuda, H. and Shimodaira, M.: Metall. Trans. A, **21A** (1990), 2189

研究発表

(口頭)

- 1) 電気化学STMによる水溶液中の金属表面のその場観察, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 日本機械学会, 3. 3.
 - 2) 走査型トンネル顕微鏡による低合金鋼の微小腐食機構の研究, 升田博之, 松岡三郎, 長島伸夫, 腐食防食協会, 3. 5.
 - 3) 環境強度と走査型トンネル顕微鏡, 松岡三郎, 日本機械学会, 3. 11.
 - 4) 1%NaCl水溶液中におけるステンレス鋼のその場STM観察, 長島伸夫, 升田博之, 松岡三郎, 日本機械学会, 3. 11.
 - 5) 画像差分法による微小反応の定量測定, 升田博之, 松岡三郎, 長島伸夫, 腐食防食協会, 3. 11.
 - 6) Micro-corrosion behavior of steel in aqueous Solution, 升田博之, 松岡三郎, 長島伸夫, STM/STS '91, 3. 8.
- (誌上)
- 1) 走査型トンネル顕微鏡による低合金鋼の微小腐食機構の研究, 升田博之, 松岡三郎, 長島伸夫, 材料と環境, **40** (1991), 754
 - 2) 電気化学STMによる水溶液中の金属表面のその場観察, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 日本機械学会論文集, **57A** (1991), 2270
 - 3) In-situ observation on metal surfaces in aqueous solution with an electrochemical STM, JSME International Journal, 1992年10月号に掲載

表面局部損傷のモニタリング技術に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

第5研究グループ

片田康行, 佐藤俊司

平成2年度

要 約

本研究では、軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水条件下で、圧力容器用鋼の腐食損傷評価のために、交流インピーダンス法を導入した評価手法の確立を図るとともに、同手法を局部損傷の一形態であるき裂伝ば挙動に適用して、環境助長割れ機構の解明に資することを目的とし、以下の二つの項目について検討した。1. 評価手法の検討：圧力容器用低合金鋼の腐食試験片を用いて、交流インピーダンス法による高温水中電気化学計測技術の確立を図る。2. 損傷過程の検討：1. の評価手法により、同材料のWOL (Wedge Opening Loading) 型試験片を用いてき裂伝ばに伴う金属の溶出速度等の電気化学的データを求め、環境助長割れ機構のモデル化のための基礎データを得る。

高温水条件下において、外部照合電極を用いた交流インピーダンス法による計測システムを構築するとともに、圧力容器用低合金鋼の関連の電気化学的基礎データを得ることができた。さらに、WOL型試験片を用いてインピーダンス特性を調べた結果、き裂の有無による特性の違いが明瞭に現れたことから、交流インピーダンス法が局部損傷評価へ適用できる可能性があることが明らかになった。

1 緒 言

原子炉圧力容器材料が寿命まで高度な材料健全性を維持し、適正な寿命評価を行うためには経年変化現象を的確に把握する必要がある。実環境下での原子炉圧力容器の経年劣化現象には中性子照射脆化、腐食疲労や応力腐食割れに代表される環境助長割れ、中性子照射誘起応力腐食割れ等がある。当研究所ではこれまで特に軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水中における環境助長割れ挙動に関する一連の研究を行ってきており、本研究もその一環として位置づけられている。高温高圧水環境下での環境助長割れ挙動に及ぼす影響因子には力学的因子（応力比、繰り返し速度等）、環境因子（温度、溶存酸素濃度、pH等）、材料因子（不純物含有量、材料組織等）があるが、実際には上記の因子が複雑に作用している¹⁾。これまで同環境下で、疲労き裂成長挙動に及ぼす温度効果²⁾、繰り返し速度効果³⁾、応力比効果⁴⁾、流速効果⁵⁾、鋼中の硫黄含有量の影響⁵⁾など種々の研究が行われてきた。その結果、高温水中疲労き裂伝ば速度は448K付近で極小、373Kで極大となるような不連続な温度依存性を示す

こと、低繰返し速度、高応力比並びに材料中の硫黄含有量が高いほど環境加速が顕著となること等の主要な影響因子が明らかになってきた。同環境下における環境助長割れ機構を解明するにはこのような因子の影響の程度を定量的に把握することが必要であり、そのためには電気的視野からのアプローチが不可欠である。

金属材料の腐食現象は、金属と溶液の界面での電荷移動を伴う電極反応に帰着することができる。従って、腐食系の反応を電気化学的手法により捉えようとする研究は従来よりなされてきており、交流インピーダンス法もその一つである。界面の挙動を特徴づけるものにインピーダンスがあり腐食系のインピーダンス測定を行うことにより、系の物性や電極反応機構を特徴づけることができる。交流インピーダンス法は非定常法の代表的な一つであり、金属の腐食をはじめ電析・溶解、不動態、不動態皮膜上での酸化・還元反応の研究に適用されている⁶⁾。また、最近では計測技術の向上にともなって腐食反応機構の研究・腐食速度の測定などに適用されつつある⁷⁾。交流インピーダンス法は、これまで主に室温近傍の全面腐食現象を対象に用いられてきており、局部損傷評価への適用例はほとんどな

い。また軽水炉環境を模擬した高温高圧水中で交流インピーダンス法を適用した例としては、杉本ら⁸⁾の研究を除いてほとんど報告されていないのが現状である。

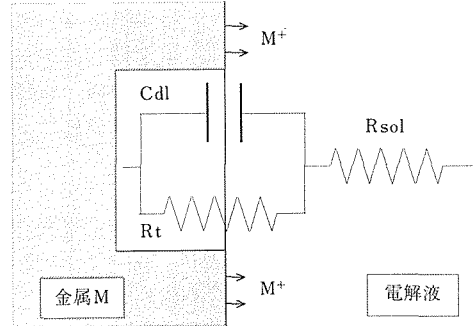
そこで本研究では、まず交流インピーダンス法による高温高圧水中電気化学計測技術の確立を図ると共に、同環境下において同手法の局部損傷評価への適用の可能性を探ることを目的とし、そのための関連基礎研究を行った。また本研究の特徴である交流インピーダンス法の局部損傷評価への運用のため、切欠き材としてWOL (Wedge Opening Loading) 型試験片を用いた。同試験片には、き裂面内部の液性の情報を捉えるため、試験片板厚中央部にき裂伝ば方向に平行な貫通孔を設けてあり、これに外部照合電極のルギン管が装着できるようにして、できるだけき裂面内の電気化学情報が得られるようにした。

2 交流インピーダンス法

一般に電気化学系は、〈電極/電解質/電極〉のサンドイッチ構造をしており、電極と電解液との接合面である界面では、電極中の電子と電解液中のイオンとが相接し反応が起きている。この界面で起こる電極反応は、界面の物理的な条件及び界面の物性によって支配されることが予想され、この界面の挙動を特徴づけるものにインピーダンスがある⁹⁾。このインピーダンスと交流には次のような関係がある。界面に外部から電場がかかると、界面をはさんで符号の異なる電荷が蓄積し、いわゆるコンデンサー（電気二重層）が形成される。この界面にある周波数の交流信号（電圧、電流）を入力すると、コンデンサーの充・放電が起こり、見かけ上この界面に電流が流れる。このとき界面への入力信号と出力信号の間には、その周波数に対応した位相のずれが生じる。従って広い周波数帯域の信号に対する定常応答を測定することにより系のインピーダンス特性を求めることができる。つまり交流インピーダンス法による測定の方法は、系の時間的変化を周波数の関数として捉え、電極系の電極反応抵抗、電気二重層容量、液抵抗等の電気素子による等価回路を求めることにある⁷⁾（図1参照）。しかしながら実際の界面での腐食系は単純な等価回路で与えられるものではなく、反応抵抗は一般には種々の電極反応過程が組み合わされたインピーダンスとして与えられることになり、その等価回路も複雑なものとなる⁹⁾。

交流インピーダンス法のもう一つの特徴として、腐食系の腐食機構の推定が可能ながあげられる。すなわち腐食系の電極反応過程の形式（電荷移動律速、

拡散律速、化学反応律速等）に対応した Cole-Cole プロットが得られるため、同プロットの形状から系を支配する律速過程が推定できるし、また拡散定数等の反応パラメータの推定も可能である⁹⁾。



Rsol : 液抵抗 Cdl : 電気二重層容量
Rt : 電極反応抵抗

図1 界面状態と等価回路の関係模式図

3 実験方法

供試材は、压力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル鋼 JIS G3120 SQV2A (ASTM A533B cl.1 相当) の中硫黄材 (M 材) である。素材は板厚 38mm の圧延材で、熱処理として 1173K 水焼入れ、933K × 5hr の空冷及び 873K × 25hr (冷却速度 323K/hr) の応力除去焼純 (SR) 処理を行ったものである。本供試材の化学成分及び機械的性質をそれぞれ表1及び表2に示す。本研究で用いた試験片は平板試験片及びWOL (Wedge Opening Loading) 型試験片の2種類で、それらの形状・寸法をそれぞれ図2

表1 供試材の化学成分 (wt%)

材 料	C	Si	Mn	P	S
S Q V 2 A	0.21	0.29	1.45	0.007	0.014
材 料	Ni	Cr	Mo	Cu	
S Q V 2 A	0.65	0.03	0.51	0.03	

表2 供試材の機械的性質 (室温)

材 料	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸 び (%)	絞 り (%)
S Q V 2 A	454	601	29	68

及び図 3 に示す。平板試験片は供試材の分極曲線を求めるためのもので、図に示すようにリード線取付用の柄が設けてある。平板試験片の前処理として、全面をエメリー紙 150~800 番まで研磨した後アセトンを用いて洗浄を行い、試験に供した。WOL 型試験片には、図に示すように、き裂内面での液性情報をよりの確にとらえるため切欠き底より板厚中央部に貫通孔を設け、その先端に外部照合電極のルギン管が装着できるようにした。WOL 型試験片は、交流インピーダンス測定試験を行う前に大気中で予き裂を導入した。き裂長さを測定するため、試験片の切欠き部周辺を両面にわたりエメリー紙 150~600 番までまで研磨し最終的に、予き裂方向に対して研磨方向が直角になるようにした。その後アセトンで洗浄した後予き裂導入を行った。

予き裂の導入には、予き裂導入試験機を用いて

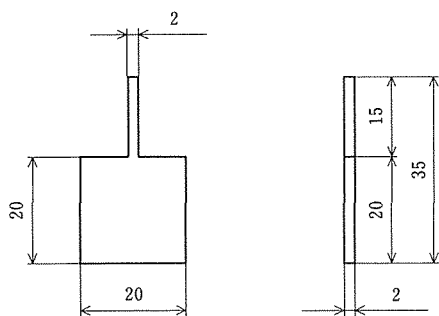


図 2 平板試験片の形状および寸法 (mm)

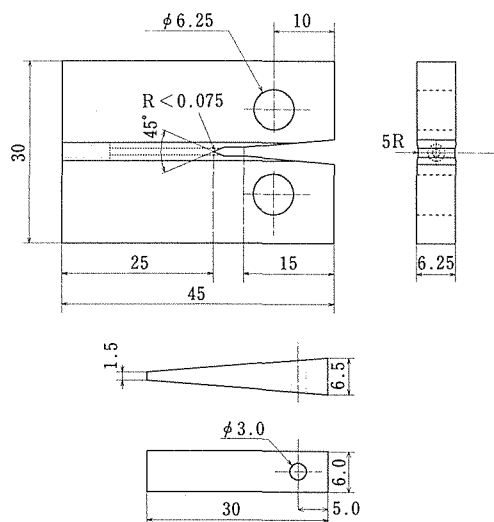


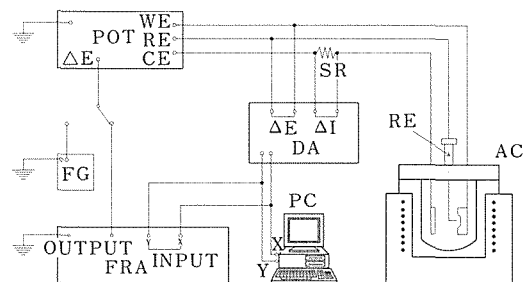
図 3 WOL型試験片の形状及び寸法 (mm)

ASTM E647¹⁰⁾に準拠して行い、最終予き裂長さは約 2mm とした。また試験中にき裂を伝ばさせるため、あらかじめき裂部を 29.4MPa の荷重で開口し、図 3 に示したくさびを用いて定変位負荷を与えた後オートクレーブに装着した。

本研究で用いた表面局部損傷評価装置は、軽水炉冷却材模擬環境下で原子炉構造物等の腐食モニタリングのための交流インピーダンス測定が行えるように作製されたもので、内容積 2L の小型オートクレーブ、高温高压水用外部照合電極、交流インピーダンス測定装置及びポテンシostat等の電気化学測定機器びにデータ解析装置からなる。本実験装置の概略図を図 4 に示す。使用した電気化学測定装置は、周波数応答解析装置、GP-IB 付きポテンシostat/ガルバノスタット、差動アンプ及び任意関数発生装置にパーソナルコンピューターを接続したシステムで、連続自動測定が可能である。電極系は、照合電極、試料極 (平板試験片、WOL 型試験片) 及び対極 (白金) からなる 3 電極方式を用いた。

用いた照合電極は圧力平衡型外部照合電極 (Ag/AgCl) である。電極容器にはジルカロイとジルコニウムを使用し、内外全表面にわたって酸化皮膜で覆い電極容器と電極液、試験液との電気的絶縁をとるようにした。Ag/AgCl 電極棒については先端以外は熱収縮テフロンチューブで被覆して用いた。液絡管として酸化ジルコニウムのチューブを用いて液絡を行った。電極ホルダーは水冷されているため Ag/AgCl 電極部が常温に近く、長時間使用した場合でも電極の劣化が少なく再現性が良好な極めて安定した測定が可能であった。室温での基礎データ取得には、照合電極としてカロメル電極を採用した。

オートクレーブを使用し高温で測定を行う場合の試



POT: ポテンシostat RE: 高温高压水用外部照合電極
FRA: 周波数応答解析装置 AC: オートクレーブ
PC: データ解析装置 FG: 関数発生装置 DA: 差動アンプ

図 4 実験装置の概略図

料極 (A: 平板試験片, B: WOL 型試験片), 対極 (白金) 及び照合電極の液絡管の先端との位置関係を図 5A 及び B に示した。平板試験片と導線 (ステンレス線) 及び対極 (白金) と導線 (白金線) との接続はスポット溶接により行い, WOL 型試験片と導線 (ステンレス線) の接続は試験片後片部でネジ止めした。それぞれの導線は, オートクレープと接触しないように熱収縮型テフロンチューブで被覆した。また対極の下にはテフロン製の板を置きステージと電氣的絶縁をとるようにした。

試験液は, 0.1mol/L の Na_2MoO_4 溶液とし, 脱気のため測定前に窒素ガスにより 1hr 程度のパブリングを行った。分極測定及び交流インピーダンス測定における測定条件をそれぞれ表 3 及び 4 に示す。

4 実験結果及び考察

4.1 分極特性試験

4.1.1 脱気の影響

図 6 に, 室温の 0.1mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で, 自然電位から 1.0V (vs SCE 以下同じ) までの電位範囲で電位掃引速度を 1mV/sec として求めたアノード・カソード分極曲線に及ぼす脱気の有無の影響を示す。図において, 曲線 1 は脱気を行わなかったもので, 自然電位 -0.26V から電位の上昇に伴い活性態域を示

表 3 測定条件(分極測定)

1. 分極モード相対	(平衡電位基準), 絶対電位
2. 分極電位	-9.999~+9.999V
3. 分極待ち時間	0~356400sec
4. 印加電圧	707.1~1.061Vrms
5. 電流レンジ	1.0×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 1.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} , 1.0×10^{-1} , 1.0A/V
6. 開始周波数	100 μ ~100kHz
7. 終了周波数	100 μ ~100kHz
8. 掃引密度	1.0~512step/sweep
9. 掃引遅延時間	0.1, 1.0, 10, 100sec
10. 積分条件	固定積分
11. 積分回数	1, 10, 100, 1000回

表 4 測定条件(交流インピーダンス測定)

1. 分極モード相対	平衡電位基準
2. 分極電位	0.0V
3. 分極待ち時間	10sec
4. 印加電圧	9.900mVrms
5. 電流レンジ	1.0×10^{-2} A/V
6. 開始周波数	100kHz
7. 終了周波数	100mHz
8. 掃引密度	240step/sweep
9. 掃引遅延時間	0.1sec
10. 積分条件	固定積分
11. 積分回数	10回

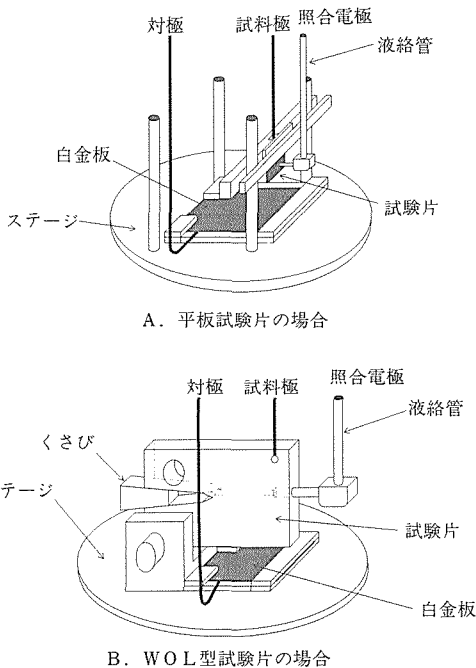


図 5 オートクレープ内での電極系の位置関係

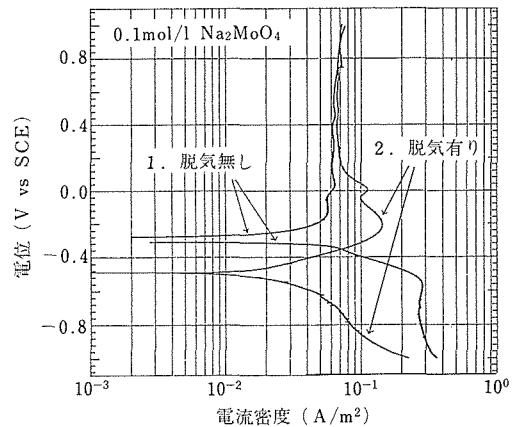


図 6 アノード・カソード分極曲線における脱気の影響 (室温)

さずに-0.1V 付近以上の電位において不動態域が認められた。曲線 2 は窒素ガスで 1hr のバブリングによる脱気を行ったものである。自然電位-0.5V から活性態域を示し、+0.2V 付近以上の電位において安定した不動態域が認められた。また不動態保持電流は両曲線ともほぼ等しいこと、脱気を行った方が自然電位が卑の方へ低下することが分かった。

中性溶液中の腐食系に及ぼす溶存酸素の影響としては次の 2 つが考えられる。1 つには酸素還元反応によりカソード反応速度を促進させる作用であり、他の 1 つは金属表面の酸化膜を安定にし金属の溶解速度を減少させる作用である¹¹⁾。図 6 の曲線 1 に注目すると、電流密度が低いことや活性態域を示さずに不動態域が認められることは前述したように酸素の影響が大きく作用しているものと思われる。また自然電位についてはアノード反応とカソード反応のバランスによって決定されるため、脱気を行った方が自然電位が低下していると思われる。このことは低合金鋼の腐食電位と溶存酸素との関係を調べた文献¹²⁾の結果とも一致することがわかった。

4. 1. 2 電位掃引速度の影響

図 7 に供試材の室温での 0.1mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で、自然電位から 1.0V (vs SCE 以下同じ) までの電位範囲で電位掃引速度を 1, 20, 100, 200mV/sec と変化したときのアノード分極曲線を示した。図の曲線 1-4 は、それぞれ電位掃引速度を 1, 20, 100, 200mV/sec の各条件のもとで得られたものである。電位掃引速度が 1mV/sec の場合、自然電位-0.5V から活性態域を示し、+0.2V 付近以上の電位で不動態域を示しているのに対し、電位掃引速度を 20, 100,

200mV/sec と増加させていくに従って活性溶解型アノード分極曲線を示しているのが分かる。この現象は電位掃引速度が速く分極が急速に行われるため、金属の溶解速度が再不動態化速度に比べて速くなったためと思われる。この傾向は掃引速度を速くするに従って顕著に現れている。

4. 1. 3 温度の影響

図 8 は、供試材の室温から 561K までの 0.1mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で、自然電位から +1.0V (vs Ag/AgCl 0.1M-KCl 以下同じ) までの電位範囲で、電位掃引速度を 1mV/sec としてアノード分極曲線に及ぼす温度の影響を示したものである。図 8 の曲線 1 は室温のもので曲線 2, 3, 4 はそれぞれ温度を 373, 473, 561K とし得られたものである。室温及び 373K においては自然電位から活性態域を示さないまま不動態域を示しており 373K においては過不動態域も示している。また 473K 及び 561K においては活性態域-不動態域-過不動態域を示している。また自然電位は温度上昇に伴い低下し、不動態保持電流は増加していることが認められた。自然電位は、4. 1. 1 項でも述べたように、溶存酸素濃度や温度の影響を大きく受け、溶存酸素濃度の低下や温度の上昇は自然電位を低下させる方向に作用する。また図 8 において、473K 及び 561K において活性態域を示しているのは温度上昇に伴い金属の溶解が活発になり不動態皮膜が壊れたためだと考えられる。

また 561K においてアノード分極曲線に及ぼす試験片の浸漬時間の影響を捉えるため、561K 到達直後の測定と 168hr 保持した後の測定結果を図 9 に示す。2 つの曲線は活性態域での形状は異なるが不動態域及び

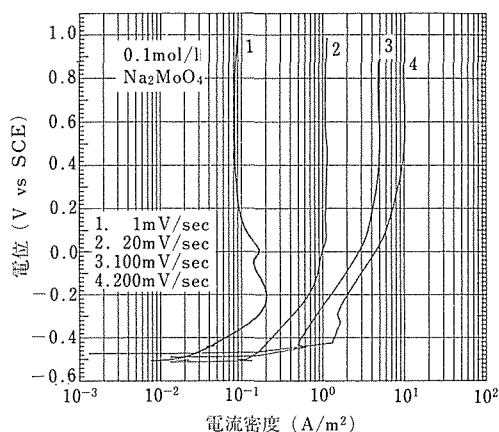


図 7 アノード分極曲線における電位掃引速度の影響 (室温)

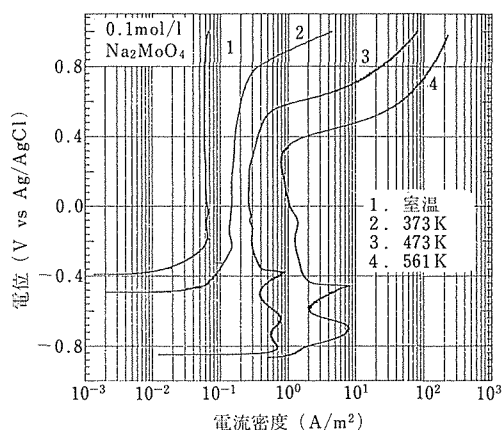


図 8 アノード分極曲線における温度の影響

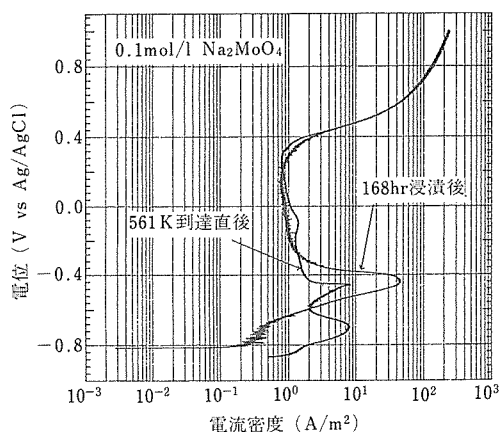


図9 アノード分極曲線における浸漬時間の影響 (561K)

過不動態域ではほぼ同じ傾向を示した。両曲線の差は時間の経過に伴い金属の溶解が進んだためと思われる。

4. 2 交流インピーダンス測定

4. 2. 1 温度の影響

図10(a)及び(b)は、供試材(平板試験片)の室温及び561Kでのそれぞれの温度において、0.1mol/L Na₂MoO₄水溶液中で得られたインピーダンス応答をゲインと周波数の関数で表したボード線図の例として示したものである。実線がゲイン、点線が位相差を示す。

図10(a)の室温のデータについては、本実験の周波数範囲でゲイン曲線の安定部(横軸に平行な部分)が認められず、さらに広い周波数領域での実験が必要であることが分かる。また(b)に示すように高温においては、20kHz以上の高周波数領域でノイズの影響が顕著である。図10のデータを含む室温から561Kまでの応答をCole-Coleプロット表示したものが図11である。図中の曲線1-4はそれぞれ温度が室温、373、473、561Kにおける結果である。図中の各曲線の直線部分の傾き(tan θ)を求めると室温、373、473、561Kではそれぞれ4.84、2.67、1.97、1.25と高温に至るほどtan θは減少していることが分かる。また室温においては虚数部の負の領域において下向きの円弧が認められた。

温度上昇に伴うtan θの減少には、酸化皮膜の形成による金属の溶け出しの抑制や熱流束による電気二重層内の金属イオンの拡散の促進などが影響していると考えられる。また室温の結果で下向きの円弧が現れる理由としては、文献⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽¹³⁾によると、腐食系に化学吸着反応が支配的である場合に認められると考えられて

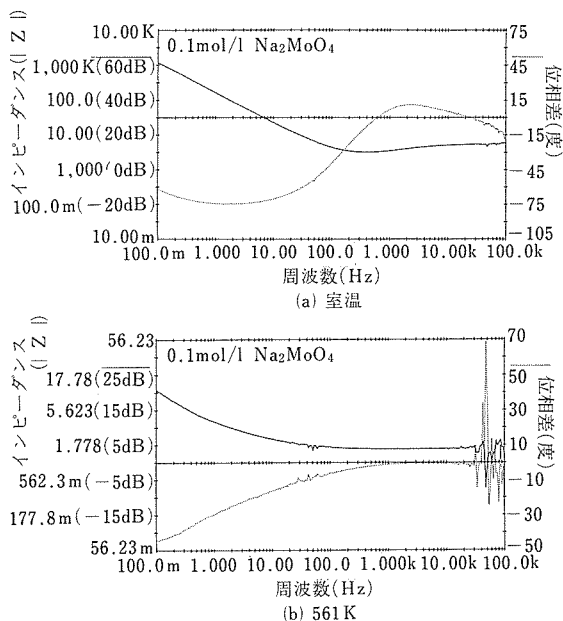


図10 各温度におけるインピーダンス応答のボード線図表示(平板試験片)(2)

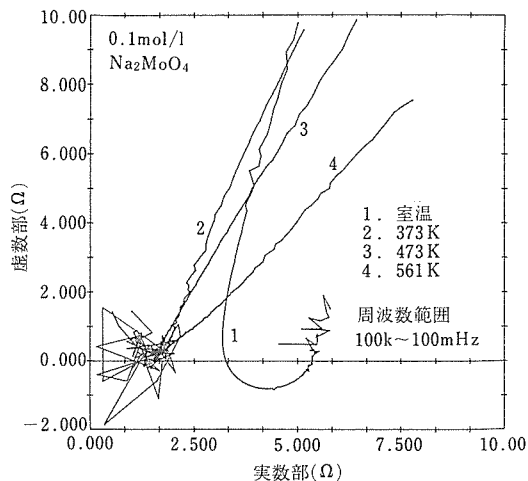


図11 各温度におけるインピーダンス応答のCole-Coleプロット表示(平板試験片)

いるが、本実験環境下でも同様な事が起きているか否かについてはさらに検討する必要がある。

4. 2. 2 き裂の有無とインピーダンス特性

図12は、室温の0.1mol/L Na₂MoO₄水溶液中で、WOL型試験片を用い、切欠きのみの場合と予き裂を導入した場合のそれぞれについて得られたインピーダンス応答をCole-Coleプロット表示したものである。

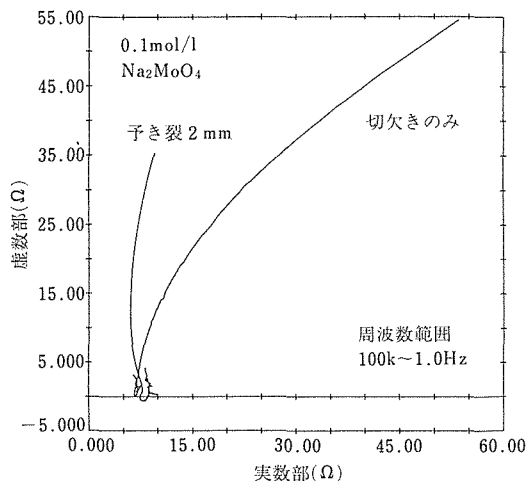


図12 き裂の有無によるインピーダンス応答のCole-Coleプロット表示(室温)

図中の2つの曲線を比較すると、き裂が導入されている方が直線部分の傾き($\tan \theta$)が大きいことが認められた。これはき裂の存在により腐食面積が増加したため金属の溶け出しが促進され、さらに拡散が進行した結果だと考えられるがさらに検討が必要である。

図12よりき裂の有無によりインピーダンス応答に顕著な変化が現われたことは、同手法が局部損傷評価へ適用できる可能性を示す第一歩であるといえる。

4. 2. 3 測定技術の検討

高温高圧水環境下で交流インピーダンス測定を行った際の問題点を列挙し、その原因及び解決法について検討を行った。

4. 2. 3. 1 高周波数領域でのノイズ対策

図10(b)の例に示すように20kHz以上の高周波数領域で測定値のばらつきが認められた。この原因としては、導線と熱収縮型チューブにおけるすきま腐食が考えられる。このことは室温において導線を試験液に接触させないようにして測定を行うと、高周波数領域におけるノイズ影響が消滅したことから明らかである。そこでその対策の一つとしては、導線をステンレス線から白金線に交換し、被覆によるすき間をなくすことなどが考えられる。

4. 2. 3. 2 試験片の被覆方法

き裂面での腐食機構を的確に捉えるため、き裂面以外の試験片表面の被覆が必要である。今回は、予き裂導入前に高温水中に長時間保持することにより酸化皮膜をつける方法を採用したが、この方法では試験片の絶縁は必ずしも完全ではない。その他の方法としてジ

ルコニア蒸着、プラズマプレーなどがあるが試験片が図2に示すような複雑な形状であり、また高温高圧水環境であることから完全な被覆は技術的に難しく、今後さらに検討する必要がある。

4. 2. 3. 3 インピーダンス測定と分極曲線

高周波数から低周波数の広範囲で測定を行うと指数関数的に測定時間が延びるため測定初期と終了時では腐食の進行により試料表面が変化することが考えられる。図9に示したように、分極測定前に試験片を168時間高温水中に浸漬した場合としない場合とについて両者のアノード分極曲線の相違を比較した結果、両曲線の活性領域の形状がかなり異なっているのが分かった。インピーダンス測定においては、保持電位として自然電位のほか、供試材の分極曲線に対応した種々の電位に保持して測定を行うため、とくに低周波数領域における測定時間の長さや試料の環境中における経時変化の関係を十分考慮する必要がある。

4. 3 破面観察

走査型電子顕微鏡による破面観察結果を写真(a)及び(b)に示す。(b)は(a)の予き裂先端部及びき裂伝ば部の拡大写真である。破面には球状の腐食生成物が認められた。高温水中におけるき裂伝ば量は平均で約20 μm で、この範囲内で進行方向に対して直角に複数のき裂が認められた。

5 結 言

圧力容器用調質型マンガ・モリブデン・ニッケル銅JIS G3120 SQV2A (ASTM A533B cl.1相当)の平板試験片及びWOL型試験片を用いて、軽水炉冷却材模擬環境下での電気化学計測技術の確立を図り、さらに交流インピーダンス法の局部損傷評価への適用の可能性を検討するため分極測定ならびに交流インピーダンス測定を行い、以下のような結論を得た。

- 1) 軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水中において、交流インピーダンス測定を含む電気化学計測が可能なシステムを確立した。
- 2) 高温水環境下で平板試験片の分極曲線に及ぼす脱気の影響を調べた結果、脱気した方が自然電位が低くなるのが分かった。
- 3) 平板試験片の分極曲線に及ぼす温度の影響を室温から561Kまでの範囲で調べた結果、温度の上昇と共に分極曲線の電流密度が増加し、自然電位は卑の方へ低下することが分かった。
- 4) 平板試験片を用いて室温から561Kまでの温度範囲で、交流インピーダンス特性に及ぼす温度の影響を

調べた結果、Cole-Cole プロット表示においていずれの温度においても右上がりの直線を示し、この環境における溶解が拡散律速型の腐食であることが分かった。またこれらの直線の傾きは温度の上昇にとともに減少

することが分かった。

5) WOL 型試験片の予き裂材及び切欠き材を用いて高温水中におけるインピーダンス特性を比較した結果、Cole-Cole プロット表示においていずれも拡散律速型の右上がりの直線を示した。またこれらの直線の傾きは、切欠き材より予き裂材の方が大きいことがわかった。

6) WOL 型試験片を用いてインピーダンス特性を調べた結果、き裂の有無による特性の違いが明瞭に現れたことから交流インピーダンス法が局部損傷評価へ適用できる可能性があることがわかった。

参考文献

- 1) 庄子哲雄, 日本機械学会誌, 89(1986), 165.
- 2) Katada, Y. and Nagata, N., Corrosion Science, 25(1985), 693.
- 3) Van Der Sluys, W. A. and Emanuelson, R. H., Proc. of the 2nd IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth, 1(1985), 199.
- 4) Bamford, W.H. : ASME Trans. Journal of Pressure Vessel Technology, 102(1980), 433.
- 5) Katada, Y., Nagata, N. and Sato, S., Proc. of the 4th International Conference on Fatigue and Fatigue Thresholds, Honolulu(1990), 1819.
- 6) 水流 徹, 春山志郎, 阿南正治, 防食技術, 27(1978), 449.
- 7) 水流 徹, 腐食防食協会第 71 回シンポジウム報会, 交流インピーダンス測定の実用, (1987), 1.
- 8) 杉本克久, 細田敬三, 防食技術, 34(1985), 63.
- 9) 藤嶋 昭, 相沢益男, 井上 徹, 電気化学測定法(上), 技報堂出版, (1984), 209.
- 10) ASTM Standard E647-78T(1978)
- 11) 伊藤伍郎, 改訂 腐食科学と防食技術, コロナ社, (1979), 96.
- 12) Atkinson, J. D. and Forrest, J. E., Corrosion Science, 2(1985), 153.
- 13) 大塚俊明, 腐食防食協会第 71 回シンポジウム報告会, 交流インピーダンス測定の実用, (1987), 21.

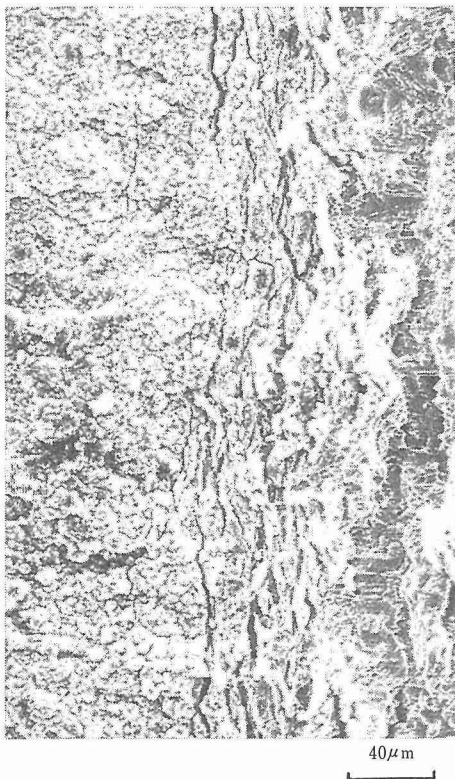
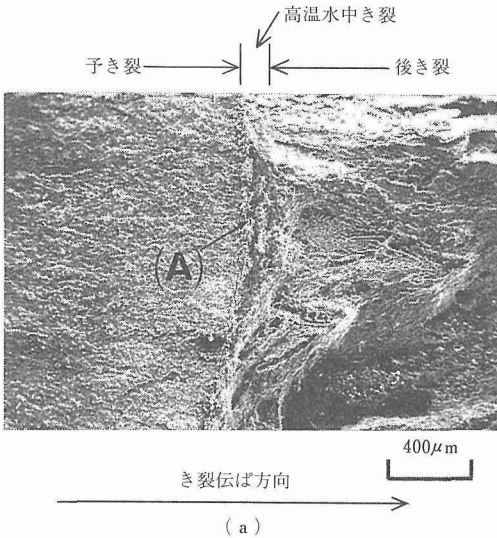
研究発表

(口 頭)

- 1) Fatigue Crack Growth Behaviour and Corrosion Potential of A533B Steels in High Temperature Water, Katada Y., Nagata N. and Sato S., The 4th International Conference on Fatigue and Fatigue Threshold, (1990).
- 2) 圧力容器用鋼の高温水中腐食電位及び疲労き裂伝ばに及ぼす溶存酸素の影響, 片田康行, 永田徳雄, 佐藤俊司, 日本鉄鋼協会第 120 回講演大会, 2. 9.

(誌 上)

- 1) Fatigue Crack Growth Behaviour and Corrosion Potential of A533B Steels in High Temperature Water, Katada V., Nagata N. and Sato S., 材料, 41(1992), 1648.



(b) (a)の拡大図

写真 破面観察の例

極低温，強磁場下変形による相変態に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

第1研究グループ

長井 寿，緒形俊夫，由利哲美，梅澤 修

石川圭介

平成2年度

要 約

準安定オーステナイト系ステンレス鋼の相変態に及ぼす強磁場，変形の影響を定量的に評価することを目的として，変形治具の開発，相変態定量法の検討をまず行い，変形と相変態の定量的関係を調べた。

通常の10T級の超電導マグネットでは試験試料空間が内径20mmφ以下と小さく，十分な機械試験ができない。そこで，50mmφの内径を持つ比較的口径の大きいマグネットの使用を想定して，最大2t程度の荷重負荷でもって，小型引張試験片に変形を加えることのできる変形負荷機構を試作した。

さらにオーステナイト相が常磁性であるのに対して，相変態によって生成するbccマルテンサイト相が強磁性であることを利用して，液体ヘリウム温度での磁化曲線から変態量が0.3%以上の範囲で精度良く定量化する方法を定める。

次に300系のオーステナイト系ステンレス鋼における変形と変態量の関係を調べた。304L鋼と316LN鋼は，4Kまでの冷却ではbccマルテンサイト相は生成しない。316LN鋼は室温での破断までの形でも安定であるが，304L鋼ではbccマルテンサイト相が若干生成する。77K以下では両鋼とも変形によって変態し，磁場はそれをさらに助長させる傾向があることがわかった。

1 緒 言

超電導磁石が発生する強磁場を利用した未来技術である，核融合炉，超電導発電機，リニアモーターカーなどの研究が活発に行われている。これらの実用化において高性能で高信頼性の構造材料を提供できるかどうかがキーポイントの一つとなる。

超電導磁石周辺の極低温環境で使用される構造部材には，加工性，経済性などとともに，高強度，高靱性，非磁性，耐食性など種々の特性が同時に要求される。これらの総合的要求を最もよく満たすものは，過去の使用実績からもオーステナイト系ステンレス鋼であると見なされている。このことは，実際に1980年代以降種々の高強度高靱性極低温構造用鋼が開発されたが，基本的にはオーステナイト系ステンレス鋼をベースとしたことから裏付けられる¹⁾。

なかでも，SUS304L(-LN)，SUS316(-LN)などの準安定オーステナイト系ステンレス鋼は極低温構造

材料として広範に使用されており，機械的特性に関するデータも比較的整備されている。しかし，準安定オーステナイトは低温で不安定化し，bccマルテンサイトに変態するが，この変態は変形，磁場等によって助長されることが古くから知られている²⁾(単なる冷却で変態しない場合でも変形等によって不安定化する)。bccマルテンサイトは，強磁性であるため構造材の磁化を増加させるばかりか，母相よりも靱性が低いと考えられており，極低温構造材料では避けるべきものとされている。

近年，これら極低温構造材料の磁場中での機械的性質に関心が高まり，いくつかの先駆的な実験が行われた³⁾⁻⁵⁾。しかし，例えば破壊靱性値が磁場中でどう変化するのかについてみても，ある場合は大きく低下し，あるものは逆に向上するなど，得られた結果は錯綜しており，統一的な理解は得られていない。

図1は従来報告されている結果や著者らが東大，東芝と共同で行った結果⁶⁾について，磁場印加(0T

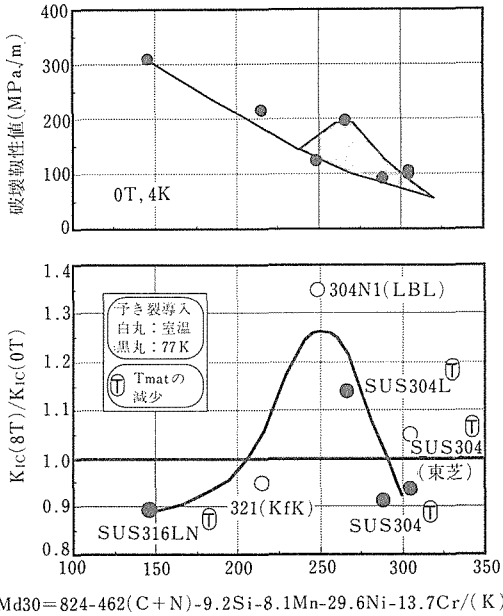


図1 各種準安定オーステナイト系ステンレス鋼における破壊靱性値(4K)の磁場印加(0T→8T)による破壊靱性値変化の割合とMd30の関係。Md30は30%の塑性変形により50%マルテンサイト変態が生じる温度。また図中T_{mat}は、図2におけるき裂成長域でのΔJ/Δaを示す(Δaはき裂進展量)

→8T)による破壊靱性値の変化の割合($K_{IC}(8T)/K_{IC}(0T)$)をオーステナイト相の安定度の尺度の一つであるMd点⁷⁾の関数として整理したものである。この解析によるとある安定度の領域では磁場印加によって破壊靱性値の上昇があるということもできるが、そう結論付けるには十分なデータが得られているとは言いがたい。

破壊靱性値が変化するだけでなく、図2に示すように、き裂成長域でのJカーブの傾きが磁場中で低下する現象が公表データの範囲内では共通して観察されている。これは工学的には、磁場中ではき裂進展がより急激に起こる危険性を示唆している。

磁場がこれら機械的性質に及ぼす影響を明確にすることは超電導機器の安全性を確実なものにしていく上で避けることのできない課題である。しかし、複雑な結果を解きほぐしていくためには以下のように基本的な検討課題が考えられる。

その一つは強磁場中での破壊靱性値評価法の統一である。従来のデータはいくつかの異なった方法によるものであり、試験法の違いによる差が現れている可能性も否定できない。技術的にもさらに検討すべき問題

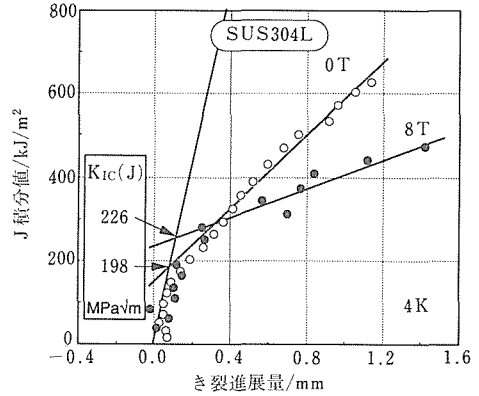


図2 SUS304L鋼におけるJ曲線の測定例。8T中で破壊靱性値が向上することを示す

点もいくつか含んでおり、今後の系統的な検討が期待される。機械試験においては荷重、変位の測定が基本となるが、これらの測定には通常歪ゲージが利用されている。ところが、歪ゲージの出力は磁場の影響を大きく受ける。したがって、少なくとも出力が磁場によって校正されていることが必要となる。理想的には磁場の影響を受けない測定法を用いることが望ましい。

もう一つはオーステナイト相の安定度の解析である。機械的性質の変化が冶金学的な因子によるものと、それはマルテンサイト変態と不可分であることは明らかである。しかし、安定度は、従来、主に変態開始温度で評価されている。しかし、機械的性質と安定度を関連させるためにはそれだけでは不十分で、変態量と温度、変形量、磁場強さ等との定量的な関係を把握する必要がある。特に破壊機構の解明やそれを基礎としたコンピューターシミュレーションによる構造設計、機械的性質の解析には不可欠なデータとなる。

しかし、このような観点で実用材料において、変形、磁場等によるマルテンサイト相生成を定量的に調べた報告はほとんどない。これは、主に磁場中における実験の困難さ、変態量計測の不確定さなどの基本的な問題からきている。したがって、本研究では比較的容易にしかも精度良く、変形、磁場による変態量を計測できる手法を確立することによって、基本的データの蓄積に資することを目指した。具体的には、

- 1) 磁場中での変形付加装置の試作、
- 2) 変態量の計測手法の検討、
- 3) 準安定オーステナイト系ステンレス鋼での変態量の実測 を行なった。

2 小型変形負荷ユニットの試作

破壊靱性試験等の通常の機械的試験を行うためには最低でも 200mm φ 程度の試験空間が必要である。しかし、既存の 10T 級超電導マグネットではそれに十分な試験空間を持つものはない。そこで、50mm φ の内径を持つ比較的口径の大きいマグネットの使用を想定して、最大 2t 程度の負荷でもって、小型引張試験片に変形を加えることのできる変形負荷機構を試作した(図 3)。

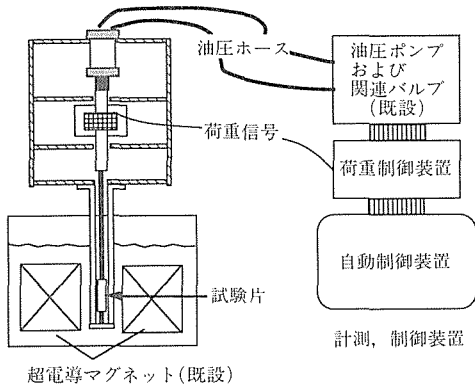


図 3 小型荷重負荷ユニット構成概略図

この変形負荷機構はパーソナルコンピュータで制御され、所定のプログラムにそった荷重を油圧によって発生できる。これによって対象となるオーステナイト系ステンレス鋼に破断までの所定の変形量を加えることができることを確かめた。治具は主としてチタン合金を素材とし、ロードセルは磁気シールドし、変位計はリニアゲージを使用し、極力磁場の影響を受けにくいように配慮した。当初、304L 鋼による治具を製作したが、予備試験中に同鋼の磁化が比較的大きいこと及び作業上より軽量化が望ましいことが分かったので、Ti-6Al-4V 合金を用いて超電導磁石中に挿入される部分の改造を行った。

本装置の基本仕様は以下のとおりである。

発生荷重範囲：200-2000kg

荷重制御精度：ランプ波、台形波、正弦波など

最大周波数：1Hz

操作：マニュアルおよびパソコン制御

試験片寸法：板状試験片(図 4 のとおり)。板厚は 2-3mm が望ましい)

(荷重最低範囲、制御精度は油圧バルブ関連部品の補

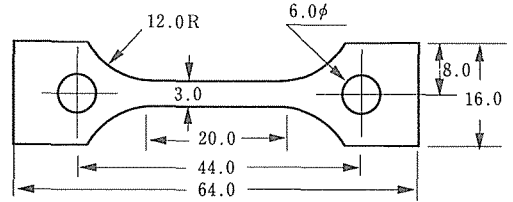


図 4 試験片の形状

充によって改善可能であるが、とりあえずの試験には上記性能で十分である。)

3 相変態定量法の検討

変態量の定量には組織写真法、X 線回析法などがあるが、簡易で集合組織の影響を受けない方法として磁化測定法がある。これはオーステナイト相が一般に常磁性であるのに対して、相変態によって生成する bcc マルテンサイト相は強磁性であることを利用している。また、将来、磁場中での構造部材の挙動を数値解析する際に部材の磁化量を用いる必要性が考えられる。さらに磁場による相安定性の変化にも磁化量を加味するべきであると指摘されている。したがって、液体ヘリウム温度で 8T 前後までの磁化曲線を求めることにより、強磁場中での磁化を直接評価するだけでなく、変態量の計測も同時に可能である方法が好都合である。

磁化曲線から変態量を計測する手法として、初期透磁率から求める方法があるが、ここでは後述するような理由から、平賀が試みた飽和磁化から変態量を定量化できる方法⁸⁾について検討した。

3.1 試験素材および磁化測定法

1 章で述べた著者らが破壊靱性値測定で用いた試料と同じロットから試験素材を入手した。それらの化学組成を表 1 に示す。SUS316L 鋼は参考のために用いた。

4K での磁化測定法の検討には、4K で種々の量の変形量を加え、あらかじめ組織観察法と室温での磁化測定法の組み合わせから変態量を定量した SUS304L 鋼と SUS316LN 鋼を用いた。両鋼は、4K までの冷却だけでは bcc マルテンサイト相の生成は認められな

表 1 供試材の化学成分(wt%)

	C	Mn	Ni	Cr	Mo	N
304L	0.020	0.82	9.67	18.36	—	0.047
316LN	0.019	0.84	11.16	17.88	2.62	0.18
316L	0.020	0.86	12.33	17.77	2.12	—

った。

4Kでの磁化測定には Vibrating Sample Magnetometer, VSM (EG & PARC 社製, モデル 4500) を用い, 0 から 8T の範囲の磁化曲線を測定した。

3. 2 磁化曲線の比較

図 5 に本研究で用いた材料の無ひずみ材の磁化曲線を他のオーステナイト鋼と比較して示す。図中 JN2 は高マンガン鋼の一種で, マンガン添加によって磁化が著しく抑えられている。一方, N280, 310S 鋼などの高ニッケル鋼は強磁性的成分が無視できない形状を呈している。316L, 316LN, 304L はこの比較の中では常磁性的な形状を示し, 初期透磁率からの評価に問題がないように思われる。もちろん, これらの室温での磁化曲線は常磁性である。

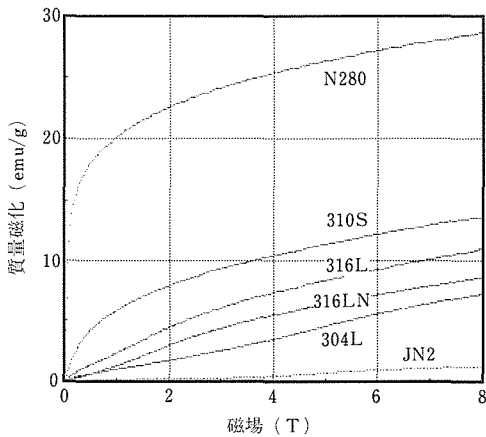


図 5 各種オーステナイト鋼の 4K での磁化曲線

しかし, 図 6 に示すように弱磁場の領域での磁化曲線を比較すると, 1T 以上での磁化の大きさの順序が 0.2T 以下では 316LN, 304L で逆転していることがわかる。また明らかに初期透磁率に差が認められるが, これらはすべてオーステナイト相であるので, 初期透磁率からの判断では変態量の評価に大きな問題が生じる危険性が示唆される。

図 7 は三鋼種の交流帯磁率 (但し測定値は相対尺度) の温度変化を示したものである。この結果は, 三鋼種とも 20 から 50K の範囲で磁気変態点を有していることを如実に物語っている。オーステナイト相であるにもかかわらず, 4K での初期透磁率に大きな違いが見られる一因にこの磁気変態点の存在をあげることができる。

また, この測定での最高磁場は 0.05T 程度と見積

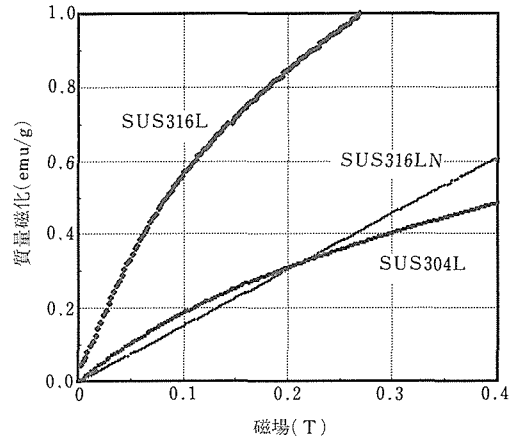


図 6 図 5 中の三鋼種の弱磁場域での磁化曲線の比較

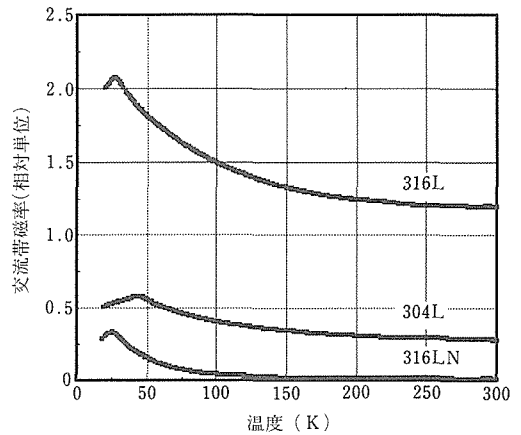


図 7 304L, 316LN, 316L 鋼の交流帯磁率の温度変化

れるので, 20K 以下での値の相対的違いは VSM 測定の結果と良く対応している。すなわち, より強磁場ではこれらの磁気変態点⁹⁾が変化することも示唆している。したがって, 将来, 本研究におけるような変態量定量を種々の温度で行なう必要があることを考慮すると, 初期透磁率による定量がますます危険であることが明確になる。

一方, 強磁場域, 特に 4T 以上での磁化曲線は, 例えば図 6 におけるすべての鋼種で見ても, ほぼ平行になっていることが注目される。これは, 強磁場中で磁区の方がほぼそろってしまうことと対応して考えれば, 平賀らが検討したように, なるべく強磁場域からの磁化曲線の接線が磁化軸を切る (y 切片) 切片を bcc 量と対応させる方法が有効である。ただし, ここでは, とりあえず高ニッケル鋼などは対象外とし

ておく。

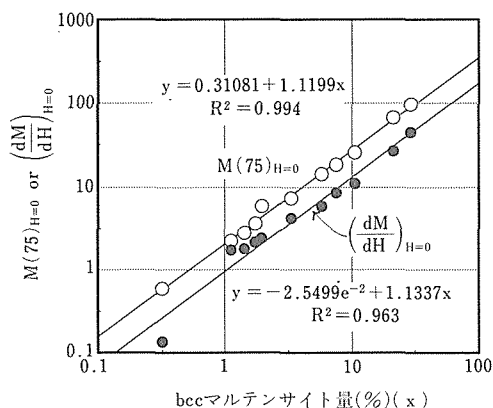
3. 3 変態量の定量法の検討

図8はあらかじめ別の方法でbcc量(0.3%から約30%の範囲)を求めておいた磁化曲線の4Kでの磁化曲線より計算した、初磁化率、 $(dM/dH)_{H=0}$ およびy切片、 $M(75)_{H=0}$ とbcc量との関係と比較したものである。 $M(75)_{H=0}$ は7.5Tまでの磁化曲線の高磁場側接線の磁化軸y切片を表わす。この比較より明らかなことはbcc量が数%以上では相関関係に大きな差がないが、数%以下ではy切片法が極めてよい相関関係を示すのに対して初磁化率法ではあまりよい相関関係が得られないことを示している。しかも、y切片法では測定範囲全域で極めて良好な相関関係が得られている。

以上の検討より、bccマルテンサイト量は、

$$\text{bcc マルテンサイト量 (\%)} \quad x = 0.534 \times M(75)_{H=0}^{0.886}$$

の実験式にしたがって決定した。ここで、Mの単位はemu/gである。



$$\begin{aligned} &\text{bccマルテンサイト量 (\%)} \quad x \\ &= 0.534 \times M(75)_{H=0}^{0.886} \end{aligned}$$

図8 bccマルテンサイト量と初磁化率、 $(\frac{dM}{dH})_{H=0}$ 、及び高磁場(7.5T)側の磁化曲線の接線から求めた磁化軸の切片(y切片)、 $M(75)_{H=0}$ との相関関係の比較

4 変形および磁場の影響の検討

先に述べたように304L、316LN双方ともオーステナイト相は単なる冷却では不安定化せず、また4Kで8Tまでの磁場に対しても安定であった。しかし、変形に対しては不安定化した。図9からわかるように

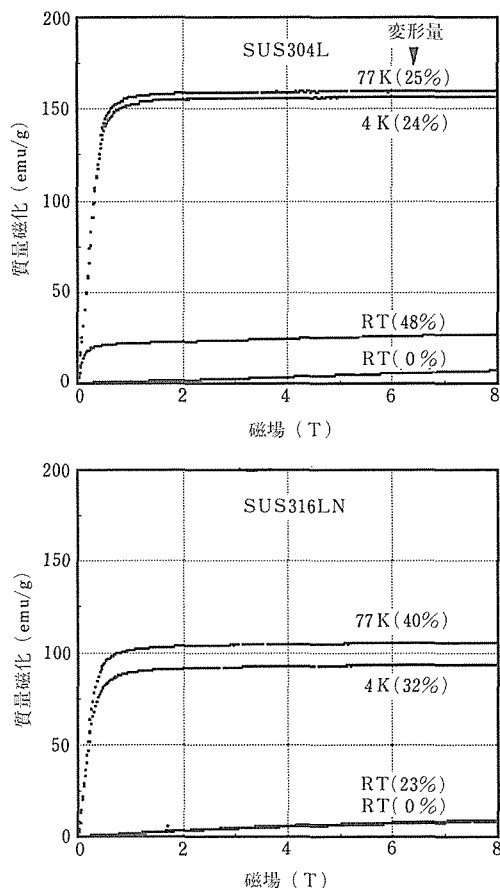


図9 304L、316LN鋼の室温、77Kでの変形による4.2Kにおける磁化曲線の変化

SUS316LN鋼については室温での破断までの変形でも安定であるが、304L鋼ではbccマルテンサイト相が若干生成する。77K以下では両鋼とも変形によって容易に変態し、両鋼とも4K、77Kで同程度の不安定性を示した。また、図10には304L鋼の場合のより細分化した塑性変形量の磁化曲線への影響を示したが、室温の例でわかるようにごくわずかな変態生成量でもより精細に定量できる可能性を示している。

図11は4Kでの変形量による変態生成量のゼロ磁場と8T磁場での相違を両鋼について比較的大まかに調べた結果である。これから、316L鋼では8T程度の磁場が変形による変態にほとんど影響を及ぼさないが、304Lでは助長させる傾向があることを読み取ることができる。

5 結言

本研究の遂行によって、少なくとも4Kの磁場中に

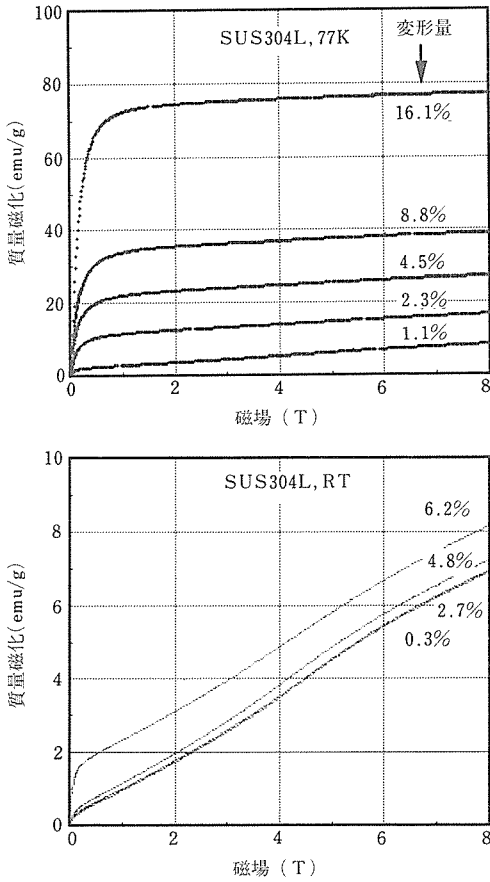


図10 304L鋼の ← → 室温および77Kでの各変形量付加による4Kにおける磁化曲線の変化

おける変形，磁化の変態量を計測するための実験手法を確立し，簡便で効率的に，かつ極めて正確に変態量を定量できるようになった。これらによって，初歩的なデータであるが，304L鋼と316LN鋼におけるオーステナイト相の変形，磁場による不安定度の相違を定量的に把握できるようになった。

6 今後の研究課題

任意の温度における磁場中での変形を可能にし，データを系統的に蓄積することによって，bcc相生成量と磁化量に関する定量的データが完備し，磁場中での機械的性質の評価に資するようにならなければならない。また，ここでは触れなかったが，変態の別の生成物であるε相の定量等についての検討も必要である。

一方，平行して各種機械的性質に及ぼす磁場の影響を明確にしていく研究の推進も大いに期待されている。

謝 辞

本研究の遂行に当たっては科学技術振興調整費による「新材料の試験評価技術に関する国際共同研究」中のサブテーマ「極低温構造材料」グループ内の共同研究を基礎とした。すなわち，特に強磁場中での機械試験については，東京大学工学部材料学科柴田浩司助教授，江村聡氏（修士課程，現本研究力学特性研究部），栗田泰司氏（修士課程）および（株）東芝 総合研究所 村瀬暁博士らとの共同実験および緊密な連絡のもとでの研究成果によるところが大きい。これら諸氏を初めとした関係各位に心から感謝申し上げたい。

また，磁化測定に当たっては当研究所，上原満博士，浅野稔久，吉田勇二両氏等のご指導，ご教授を賜った。深く感謝したい。

参 考 文 献

- 1) 長井 寿，石川圭介：熱処理，**30** (1990)，21
- 2) 例えば，清水謙一：日本金属学会会報，**25** (1986)，392
- 3) Fukushima, E., Kobatake, S., Tanaka, M., and Ogiwara, H. : Adv. Cryog. Engineer. Mater., **34** (1988)，367
- 4) Yanagi, H., Nyilas, A., and Specking, W. : Proc. International Symposium on New Developments in Applied Superconductivity, Osaka, 1988, 10
- 5) Chan, J.W., Glazer, J., Mei, Z., Kramer, P.A., and Morii, Jr., J.W. : Acta Metall. Mater., **38** (1990)，479
- 6) Murase, S., Kobatake, S., Tanaka, M., Tashiro, I., Ogiwara, H., Shibata, K., Nagai, K., and Ishikawa, K. : Proc. 3rd Inter. Toki Conf. on Plasma Physics and Controlled Nuclear Fusion, Toki, 1991, 12
- 7) 野原清彦，小野 寛，大橋延夫：鉄と鋼，**63** (1977)，212
- 8) 平賀啓二郎：博士論文（東北大学），(1988)
- 9) Collings, E.W. and Cappelletti, R.L. : Cryogenics, **25** (1985)，713

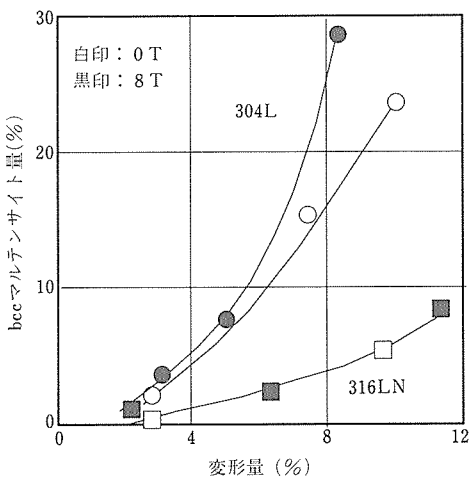


図11 304L、316LN鋼における4Kでの変形の際のbccマルテンサイト生成量に及ぼす磁場の影響

研 究 発 表

(口頭および論文)

- 1 極低温における高 Ni 鋼, Fe-Cr-Ni 鋼のマルテンサイト変態に及ぼす磁場の影響, 栗田泰司, 江村 聡, 藤田康造, 長井寿, 石川圭介, 柴田浩司, 日本金属学会 1991 年周期講演大会, 1991. 11

- 2 Effects of Magnetic Fields on Martensitic Transformation and Serration of Austenitic Fe-Ni and Fe-Cr-Ni Steels, Kurita, Y., Emura, S., Fujita, K., Nagai, K., Ishikawa, K., and Shibata, K., ICOMAT-92, Montrey, USA, 1992. 7

強磁場による強い電子相関を有する物質の物性と電子構造に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

基礎物性研究部

青木晴善, 宇治進也, 清水 禎

第1研究グループ

井上 廉, 浅野稔久, 坂井義和

平成2年度

要 約

フランスの CNRS 傘下のグルノーブル強磁界磁石研究所, ルイネール研究所と強磁界関連技術の開発と利用に関する共同研究を行った。特に $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の磁性と伝導および InSb の量子極限の伝導については, 相互の研究施設を利用して共同研究をおこなった。

1) $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の電気抵抗の温度依存性, 磁場依存性, Ce 濃度依存性を系統的に調べ, また, 精密磁気測定を行い, この系の磁気転移および磁気転移と伝導現象の関係を明らかにした。

2) InSb の強磁場, 超低温での電流磁気効果を調べ, 量子極限においては電気伝導度テンソルの σ_{xy} が一定のまま, 対角成分 σ_{xx} がゼロとなる新しい状態が実現していることを明らかにした。

1 緒 言

当研究所では, 現在種々のタイプの強磁界マグネットを開発中である。このうち超精密マグネットシステムはほぼ完成し, それを利用した研究が始まっている。磁界中での物性測定に多くの経験と実績を有しているグルノーブル強磁界磁石研究所および CNRS 傘下の付属研究所との共同研究により (イ) 磁界発生システム, 磁界中測定システムおよび測定技術の改良, 開発を行うとともに, (ロ) これらを利用して強い電子相関を有する物質の物性と電子構造を明らかにすることを目的とした。また, この目的のために相互の研究者の交換派遣を行った。

本報告書ではこのうち共同で測定を行った酸化物超電導体 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の磁性と電気伝導に関する研究および InSb の量子極限での伝導現象に関する研究について報告する。

2 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の磁性と電気伝導

2.1 序

T' 相構造をもつ超電導 214 系酸化物, R_{2-x}

Ce_xCuO_4 ($R=Nd, Sm, Pr, Eu$) は Cu イオンが 4 つの O イオンに平面的に囲まれた構造を持ち, CuO_2 2 次元面内で伝導がおこる。他の高温超電導酸化物と異なり, キャリヤーがホールではなく電子である点がこの系の特徴である¹⁾。また, これら 214 系酸化物は, 還元処理をした後でのみ超電導が出現することが知られている。これに対して, $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ は上記の酸化物と同じ結晶構造を持ちながら, 還元処理を行っても超電導を示さない。最近 Gd_2CuO_4 において 270K で起こる Cu スピンの反強磁性転移や 6.8K で起こる Gd モーメントの反強磁性転移の他に, 他の系ではまったく見られていないような 7.8K と 15K で新しい磁氣的相転移が磁化率測定より明らかにされた²⁾。この 2 つの新しい相転移は Cu スピンの再配列によるものと考えられており, この系のみが超伝導が出現しないという事実との関連からも興味深い。

このように他の系では見られない Cu スピンのユニークな磁氣的転移が Gd_2CuO_4 に見られており, この転移が伝導にどのように影響するのか調べるのは興味深い。我々は, この転移の輸送現象に対する影響を調べるために, as-grown の $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の純良単

結晶を作製し、その抵抗、磁気抵抗をCe濃度に対して系統的に調べた。また、 $X=0.1$ の単結晶について磁化率を測定し、磁気抵抗の結果との関連を調べた。

2.2 試料の作製と実験方法

単結晶 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ は CuO フラックスで作製した。 CuO と Gd_2O_3 と CeO_2 をモル比で 80:19:1 で混合し、1100°C まで昇温し、その温度で約 6 時間維持した後 950°C まで 1°C/時の割合で温度を下げ、結晶を成長させた。その後室温まで 100°C/時で温度を下げた。得られた単結晶は光沢面を持つ板状をしており、 c 軸はその面に対し垂直である。典型的な単結晶のサイズは $0.7 \times 0.4 \times 0.03 \text{ mm}^3$ であった。Ce 濃度は EPMA より決定した。

単結晶の 2 次元伝導面内に電流を流し、面内の電気抵抗測定を 4 端子法で行った。電極はインディウム合金を超音波はんだ付けし、さらにその上に銀ペーストで Cu 線を接着した。

磁化率については、SQUID 磁束計を用い高感度測定を行った。本測定はフランスの J. Beille (ルイネール研究所, CNRS) によって行われた。抵抗、磁気抵抗および磁化率測定にはすべて as-grown 単結晶を用いた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 抵抗の温度変化と Ce 濃度依存

as-grown 単結晶 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096$) の抵抗の温度変化を図 1 に示す。235K で抵抗は幅広い極大を示し、110K で幅広い極小を持った後、低温で増大し、12K 以下で異常な振る舞いをしめす (挿入図)。

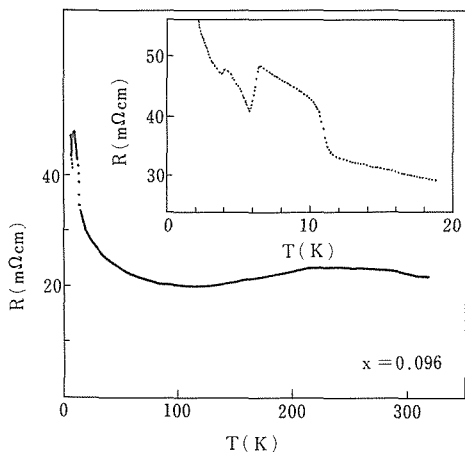


図 1 as-grown 単結晶 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096$) の 2 次元伝導面内の抵抗率の温度変化。挿入図に 20K 以下の抵抗の温度変化を拡大して示した

同様な抵抗の幅広い極大、極小は $0.083 < x < 0.165$ の範囲の単結晶で観測された。また低温域での異常な振る舞いは $0.060 < x < 0.165$ の範囲で観測された。

図 1 に見られるように、温度を下げるに従って、抵抗は 11.5K で急激に上昇し、5.8K で極小をとった後、4K でカスプを持つ。さらに低温域での抵抗の増大は、キャリアーの局在によるものと思われる。

抵抗の幅広い極大を示す温度を T_{max} 、極小を示す温度を T_{min} を定義し、その Ce 濃度依存性を図 2 に示す。抵抗の幅広い極小は同じ結晶構造を持つ $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($R=Nd, Pr, Sm$) でも観測されている³⁾⁻⁵⁾。すでに我々が報告しているように抵抗の極小は Ce イオンのつくるランダムポテンシャルによるキャリアーの局在効果に依るものと考えられ、その Ce 濃度依存性 (T_{min} は Ce 濃度とともに減少) は、Ce 置換による電子キャリアー増加の効果として理解できる。一方、抵抗の幅広い極大は Pr 系でのみ見つかっており、 Cu スピンの反強磁性転移 (T_N) が T_{max} の付近で起こっていることから、 Cu スピンの反強磁性揺らぎと密接に関連していると思われる。Gd 系において、 Cu スピンの T_N は Ce 濃度とともに下がると考えられるので (実際、Pr 系では T_N は Ce 濃度とともに小さくなるのが実験的に確かめられている⁶⁾)、 T_{max} の Ce 濃度依存性は定性的に Pr 系の結果と矛盾しない。

2.3.2 磁気抵抗

12K 以下の抵抗の異常な振る舞いは、Gd モーメン

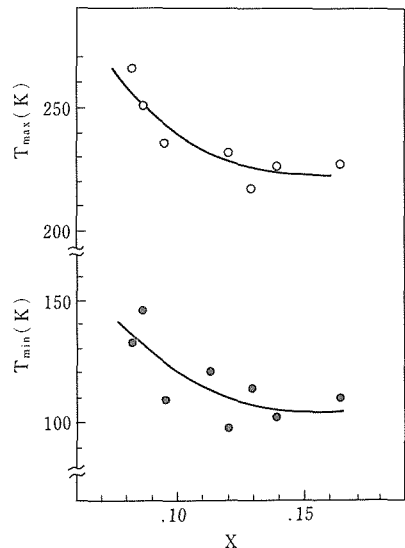


図 2 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ において、抵抗が幅広い極大を示す温度 (T_{max}) と極小を示す温度 (T_{min}) の Ce 濃度依存性

トおよびCuスピンの磁気的状態と密接に関連していると思われる。そこでこの抵抗異常と磁性との関連を調べるために磁場下での抵抗の温度変化を測定した。図3には磁場を2次元伝導面に垂直方向にかけたとき(H//c-軸)の抵抗の低温域での温度変化を示してある。4K (T_{p1})で見られたカuspと5.8K (T_{p2})と11.5K (T_{p3})で見られた抵抗の増大現象が、磁場の増加とともに抑えられ、4Tの磁場では抵抗異常がほとんど見られないのがわかる。図4には T_{p1} 、 T_{p2} および T_{p3} の磁場依存性(H//c-axis)を示した。 T_{p2} は磁場に依らず一定であるのに対して、 T_{p1} および T_{p3} はそれぞれ T_{p2} に近づいていくのがわかる。注意すべきことは T_{p2} での抵抗値が磁場に依らず一定値を取っていることである。磁場を2次元面内にかけたときでも、同様に抵抗異常が磁場とともに抑えられるが、その抑制効果はこの磁場方向がより顕著で0.3Tの低い磁場で抵抗異常は完全に消えてしまう。

X=0.1の単結晶の磁化測定結果より、磁場(H=0.08T)を面内にかけた時、8Kで磁化が極大を持ち、

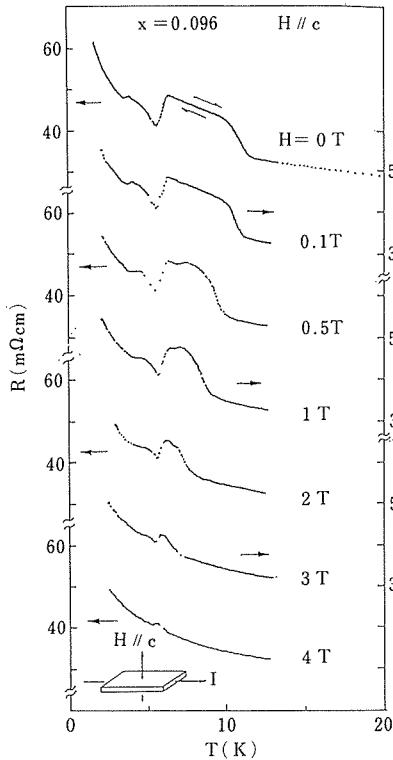


図3 磁場を2次元伝導面に垂直にかけた時(H//C-軸)のas-grown単結晶 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096$)の低温域での抵抗の温度変化

極大となる温度は磁場を上げて行くに従い下がることがわかった。この転移は抵抗異常が現れる T_{p3} に対応する。試料が微量なため、これ以外の磁化の異常は観測できなかった。

Ceを置換していない Gd_2CuO_4 の磁化率と比熱測定結果はすでに報告されており^{2),7)}, Gdモーメントの T_N が6.8Kであり、 T_N が磁場にほとんど依存しない事が明らかにされている。図3及び4に示した様に、磁場に依存しない抵抗異常を示す温度は T_{p2} であることから、 T_{p2} がGdモーメントの T_N であることが推測される。 T_{p2} ($x=0.096$)が5.8Kと、6.8K ($x=0$)より若干低いのは、Ce置換によりGdモーメント間の磁気的相互作用が弱められた結果と見ることができ(Ceイオンはこの結晶中では非磁性となっている)。

単結晶 Gd_2CuO_4 の精密磁化率測定結果は15Kから270K (Cuスピンの T_N)の範囲でGdサイトで内部磁場が発生していることを示しており、これは270Kで秩序化したCuスピンの偏極しているためと理解されている。またこの測定で見られている7.8Kと15Kの磁化異常は磁場に強く依存し異方的であり、磁場下

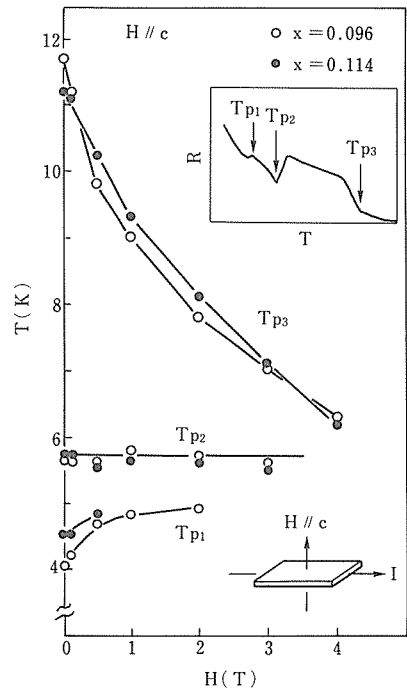


図4 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096, 0.114$)において、抵抗異常を示す温度(T_{p1} 、 T_{p2} および T_{p3})の磁場依存性(H//C-軸)

で抑制されることなどから、Cu スピンの再配向によるものと結論されている。この磁化測定の結果から類推すると、抵抗異常が見られる T_{P1} や T_{P3} は磁場に強く依存することから、抵抗の2つの異常はCu スピンの再配向によるものであると推測できる。 T_{P2} での抵抗値が磁場によらず一定であることは、Gd のモーメントの秩序化により、Cu スピンの再配向転移が抑えられたことを意味している。

図5には、8Kでの磁気抵抗の角度依存性の結果が示してある。角度は磁場がc軸と平行になる時、0度にとり、磁場は常に電流方向と垂直な面内を通るように試料を回転した。磁場強度が0.03Tから0.29Tの範囲では、c軸の両側で磁気抵抗はピークを示し、このピークの現れる角度は磁場とともに大きくなる。0.49Tではこのピークは見られなくなる。この原因は今のところ明かではない。x=0.114の試料でも同様の測定を行ったが、このようなピークはみられなかった。磁気抵抗の急激な立ち上がりは(矢印で図中に示してある)、磁場を増大するに従い0度に近づいてい

くのがわかる。この立ち上がりは明らかに T_{P2} と T_{P3} の間の温度範囲の抵抗の増大が、磁場によって抑えられていくことに対応する。

図5で示した磁気抵抗の急激な立ち上がりの現れる角度と磁場との相関を調べるため、その時のかけた磁場と角度を図6に示した。この図より、磁場が5度から70度の広い範囲で $1/\sin(\theta)$ に比例する事がわかる。この振る舞いは、磁場の2次元面内の磁場成分が一定の値をとるとき、 T_{P2} と T_{P3} の温度範囲の抵抗の増大を引き起こす相転移が抑えられることを意味している。磁化測定結果の異方性から、この温度範囲で起こっているCuスピンの磁気秩序の再配向は2次元面内あることが予想されているが、この磁気抵抗の結果から明らかのように、この再配向は面内の磁場に非常に敏感で、再配向のエネルギー利得はせいぜい0.1K程度であることが明らかとなった。また大きな異方性は、結晶構造の2次元性すなわちCuスピン間の交換相互作用の大きな異方性を反映していると考えられる。

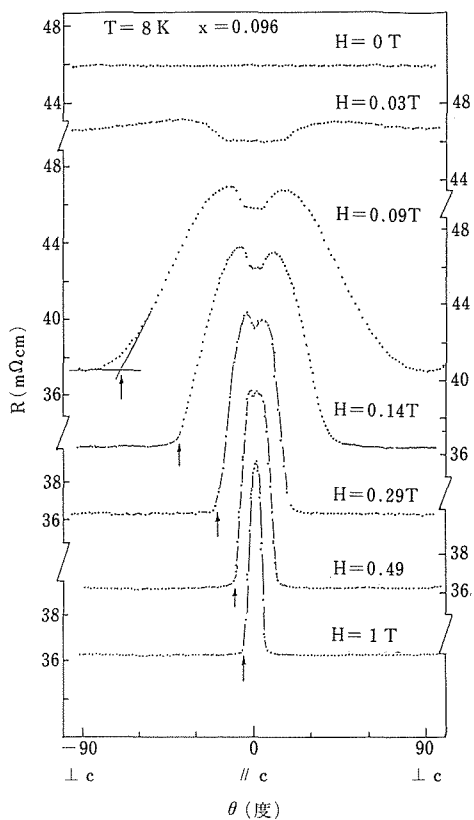


図5 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096$) の8Kでの磁気抵抗の異方性。横軸は磁場とc軸とのなす角度

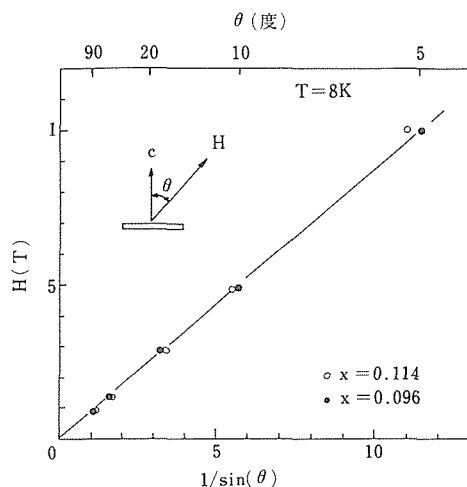


図6 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($x=0.096, 0.114$) の磁気抵抗の異方性測定結果において、かけた磁場(H)を磁気抵抗が急激に立ち上がる角度(θ)に対して、 $1/\sin(\theta)$ でプロットした

2.4 結言

as-grown 純良単結晶 $Gd_{2-x}Ce_xCuO_4$ を作製し、抵抗、磁気抵抗をCe濃度に対して系統的に調べることで、CuスピンやGdモーメントの特異な磁気的性質が伝導にどの様に寄与しているかを明らかにした。また磁気的性質を知るために、磁化の精密測定を行った。酸化物高温超伝導体及びその関連物質において、

超伝導そのもののメカニズムが磁性と密接に関連していると思われることから、その2次元伝導と磁性との相関に非常に興味を持たれている。本研究対象であるGd系は、Ce濃度に対して系統的にその磁気的性質が変化することから、2次元伝導と磁性との相関を調べる上で非常に有利であり、実際にさまざまな磁気的性質に起因すると思われる伝導異常が発見された。この発見が伝導に対する磁性の役割を知る有用な手がかりになることを期待したい。

3 InSbの量子極限での伝導

3.1 序

ドーブ量が多い半導体は金属的伝導をもっている。乱れた金属系では電子—電子間相互作用のためにフェルミレベル近傍の一電子状態密度に影響を与え、例えば、3次元電子系では低温で電気伝導が \sqrt{T} の温度依存性を示すことが知られている。電子—電子相互作用を考慮すると、強磁場中でホール伝導度成分 σ_{xy} は一定で伝導度テンソルの対角成分 σ_{xx} 、 σ_{zz} が低温でゼロになる新しい“ホール絶縁体”の存在の可能性が指摘されている⁸⁾。このことを検証するための実験がグルノーブル強磁界磁石研究所で行われており、その存在を示唆する結果が得られている。当研究所でグルノーブル強磁界磁石研究所からの派遣研究員A.G.M-Jansenとともに強くドーブされたInSbで磁気抵抗及びホール抵抗の測定について詳細な実験を行った。

3.2 実験方法

電子密度 10^{16}cm^{-3} のInSbの単結晶からスパークカッターを用いて測定のための足を持つ形状のサンプルを切り出した。サンプルのサイズは1mm角x10mm長さである。当研究所の16Tマグネットトープローディング希釈冷凍機システムを用い、AC法を用いて、磁気抵抗、ホール抵抗を測定した。

3.3 結果と考察

図7に1.0Kおよび51mKで測定した横磁気抵抗率 ρ_{xx} の磁場依存性を示す。横磁気抵抗にシュブニコフドハウス振動が重畳しており、約6Tで最後のランダウレベルのうち上向きスピンのレベルがフェルミレベルを横切り、いわゆる量子極限の状態となる。低磁場では二つの温度で磁気抵抗の大きさに差はないが、高磁場側では温度の低下とともに磁気抵抗が減少することがわかる。図8に高磁場で磁場を一定にした場合の横磁気抵抗の温度変化を $\log T$ に対してプロットしてある。横磁気抵抗は $\log T$ に比例して減少していることがわかる。

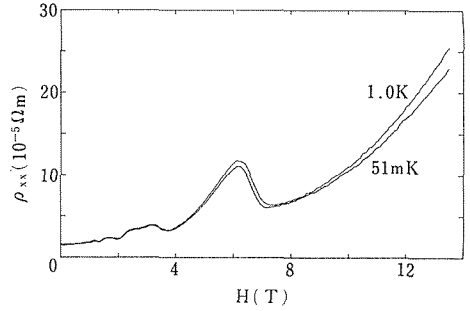


図7 1Kおよび50mKでのInSbの横磁気抵抗

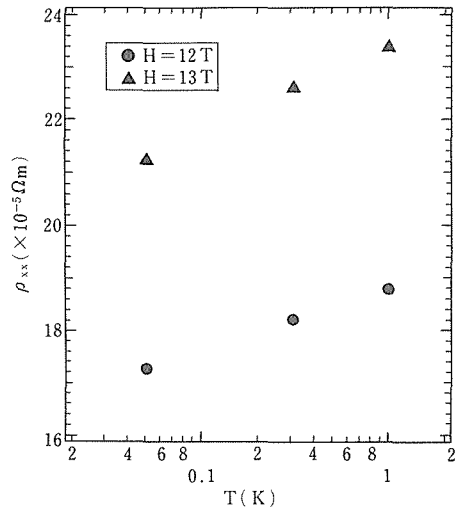


図8 12テスラおよび13テスラでの横磁気抵抗率の温度変化

一方、図9に1.0Kで測定したホール抵抗率 ρ_{xy} の磁場依存性を示す。温度を50mKまで下げてもホール抵抗の磁場依存性は図7に示した1.0Kの時と定量的に一致しており、温度依存性がない。

伝導度テンソルの対角成分 σ_{xx} は抵抗率テンソル ρ_{ii} を用いて

$$\sigma_{xx} = \rho_{xx} / (\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2) \quad (1)$$

とあらわされる。強磁場においては

$$\rho_{xy} / \rho_{xx} = \omega_c \tau \gg 1 \quad (2)$$

が成り立つので、式(1)は

$$\sigma_{xx} \sim \rho_{xx} / \rho_{xy}^2 \quad (3)$$

となる。 ρ_{xy} は温度によらず一定であったので、対角成分 σ_{xx} が $\log T$ に比例して減少することを示してい

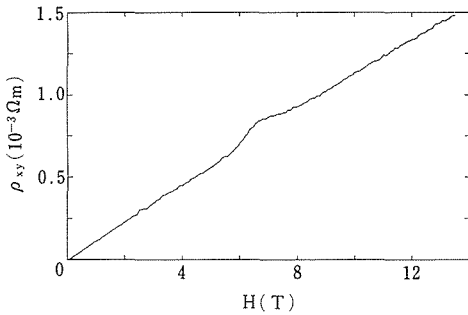


図9 50mKでのInSbのホール抵抗率

る。また、一方

$$\rho_{xy} \sim 1/\sigma_{xy} \quad (4)$$

であるので、非対角成分は温度によらず常に有限の値を持つ。すなわち強磁場、低温の極限では伝導度テンソルの対角成分がゼロとなり非対角成分が有限の値を持つ状態が出現していることを示している。類似の現象が2次元電子系の弱局在や量子ホール効果で見いだされているが、本実験の様な3次元電子系では例がない。

さらに、縦磁気抵抗の測定や磁場の方向に対して試料の設定の方向を変えて同様な実験を行った。また、試料を変えて同様な実験を繰り返した。この結果、次のような事実が明らかになった。温度を下げるにしたがって ρ_{xx} は減少するが、その温度依存性は必ずしも $\log T$ では表されない。定量的な結果については磁場に対する試料設定の方向依存性およびサンプル依存性があることが見いだされた。また、 ρ_{xx} 、 ρ_{xy} はそれぞれまったく独立には測定できていず、お互いに影響を与えていることが見いだされた。試料にステップ等

などの形状変化を意図的に与えた試料で、同様な測定を行ったところ、試料成形の際に生じる形状の微細な凹凸が電流分布に乱れを与え、相互に影響を与えていることが示された。

3. 4 結語

本実験結果から定性的には量子極限でいままで見い出されていない新しい状態が実現されていることが確認された。しかあ、定量的な実験結果を得るためには形状効果による影響をさらに詳しく調べる必要がある。

参 考 文 献

- 1) Tokura, Y., Takagi, H. and Uchida, S., Nature 337 (1989) 345
- 2) Ishii, T. and Matsuda, A., Solid State Commun. 75 (1990) 765
- 3) Uji, S. and Aoki, H., Physica B165 & 166 (1990) 1537
- 4) Uji, S., Shimizu, T. and Aoki, H., Proc. Int. Workshop on Electronic Properties and Mechanism of High T_c Superconductors, Tsukuda, Japan (1991) 395
- 5) Uji, S., Shimizu, T. and Aoki, H., Physica C185-189 (1991) 1309
- 6) Thurston, T. R., Phys. rev. Lett. 65 (1990) 263
- 7) Thompson, J. D., Phys. Rev. B39 (1989) 6660
- 8) Murzin, S. S., Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 44 (1986) 45

研 究 発 表

(口 頭)

Phase Transitions in As-grown Gd_{2-x}Ce_xCuO₄ Single Crystals, Uji, S., Shimizu, T., Matsushita, A. and Aoki, H., March Meeting of American Physical Society (1992)

(誌 上)

Phase Transitions in As-grown Single Crystals of Gd_{2-x}Ce_xCuO₄, Uji, S., Shimizu, T. and Aoki, H., Proc. of International Workshop on Electronic Properties and Mechanisms of High T_c Superconductors, Tsukuda, Japan, (1991) 399

磁気浮上溶解法による溶融金属・酸化物間反応に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

反応制御研究部

福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福沢安光

平成 2 年度

要 約

現在, 別途研究開発中のコールドクルーシブル型非接触溶解装置に反応, 精製機能を持たせるために 1 手段としてエレクトロスラグリファイニング法の非接触化を検討した。無容器状態で表面張力の低いスラグを空間に保持することは難しいが, 金属表面にスラグを薄くコーティングする事ができれば可能であると考え, Si を含む鉄を 200kHz 高周波電源のコールドクルーシブル炉で試みた結果, 表面に SiO₂ の膜を生成することを確認した。また, 4MHz 電源による酸化物の溶解性について検討した。

1 緒 言

コールドクルーシブル型非接触溶解法は, るつばの耐火度の問題やるつばからの溶湯の汚染といったるつばに起因する制約のない, 高融点あるいは活性金属の溶解法として注目されている。そのため高純度材の溶解法として期待されている。しかし, 溶湯に触れずに不純物を除去し純度を上げることは難しく, 高純度材の純度を落とさずに溶解する例はあるが, これまでに完全非接触状態で溶湯の精製を試みた例は Nb, Zr 中のガス量の低減がある程度である。

非接触状態で溶湯の高純度化を図る手段の一つは気液反応, すなわち雰囲気真空あるいは制御された気相成分下で不純物を気化抽出する方法である。しかし, 精製の可能性の範囲をより広げるには, エレクトロスラグリファイニングにみられるような, 液液反応すなわち溶湯とフラックス(スラグ)間反応を非接触状態で行わせることが期待される。

一般に, 酸化物などの無機物質も融点以上ではかなりの導電性を有し, 高周波誘導加熱による溶解あるいは熔融状態の保持, 昇温は可能である。しかし, 表面張力は溶融金属より低い。そのため, コールドクルーシブル内で, 水冷銅るつばに接触せずに溶融金属の表面をフラックスが薄く覆うようにできれば, 非接触溶解法で液液精製を行う可能性があるということになる。濡れ性の問題から, フラックスが溶湯を完全に覆うことができなくても, 非接触溶状態を保てれば精製上は

問題ないといえる。以上のことから本研究は, コールドクルーシブルによる非接触液液反応の可能性に関する基礎的検討を目的とする。

現在の高温スラグ・メタル精製反応を解析する上での基礎となる平衡値は, るつば容器の制約を受けてその材質(アルミナ, マグネシアなど)飽和の状態での値しか与えられていないため, 高炉, 転炉内で起きている耐火物から溶けこむ成分が不飽和状態での反応の真の平衡値は得られていない。しかし, 二液相の浮上溶解が可能になれば, 実炉内反応と同一の系をコールドクルーシブル内に作ることができ, 反応がどの方向にどれだけ進み得るかの評価が可能になり, 精製プロセス向上に貢献するものと期待される。

2 実験装置

コールドクルーシブル実験には現在 3kHz, 100kW, 30kHz, 50kW, および 200kHz, 30kW の高周波電源を目的に応じて使っている。このうち本実験に用いたのは, 当時最も確実に浮上溶解が可能であった 200kHz 電源である。

コールドクルーシブル本体の構造は図 1 に示す通りである。外径 48mm, 長さ 80mm の銅の棒の上端から 5mm 下がった後, 直径 25mm の半球状にえぐり, 下端から直径 25mm の穴を深さ 57.5mm までドリルであけた後, 上端から棒を縦方向に 8 等分する深さ 70mm の切り込みをフライスで入れセグメントとした。このため各セグメントの下端はつながっていることか

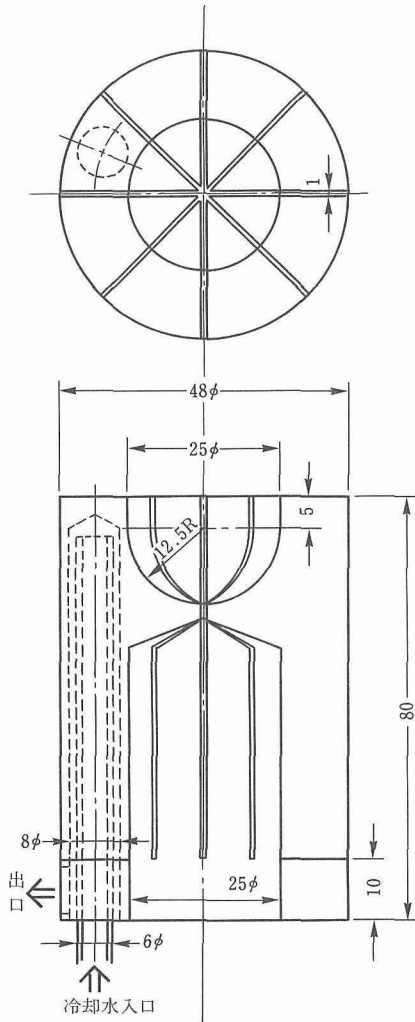


図1 200kHz用コールドクルーシブル構造図

ら、各セグメントの電位は同一に保たれる。セグメント間のクリアランスはフライスの刃厚で決まり、この場合1mmであった。セグメントの冷却は、下端から行って来い式の冷却水供給構造とした。

コイルは直径10mmの銅パイプを用い、コールドクルーシブルに電力がかかるように、2重巻きで10ターン巻いた。

また、高周波印加時の酸化物の融解性を見るため、4MHz、7kWの高周波電源を用いてその観察を行った。酸化物も融点を超えれば導電性になるものが多いが、金属と違い表面張力が低いため、コールドクルーシブルで浮かすことは難しい。そのため、容器としてはアルミナを用いた。周波数が高いためにコイル径は30~50mmとし、直径8mmの銅パイプを3~5ター

ン巻いたものを使用した。

3 実験結果と考察

3.1 酸化被膜生成実験

200kHz高周波電源を用い電解鉄25gを溶解し、浮上溶解状態を観察したところ(写真1)、電解鉄中の吸蔵ガスのボイリング激しく、安定した浮上状態は得られなかった。ボイリング鎮静化のため0.5gのメタリックシリコンを添加し電解鉄中の酸素を脱酸した結果、脱酸生成物であるSiO₂を主体とする酸化被膜で溶鉄表面が覆われる現象が観察された。生成した被膜は観察した限りでは、コールドクルーシブルに付くことなく溶鉄表面を全面的に覆っており、石英棒でつつくと棒の先に被膜が針状に伸びて付いてくることから、被膜は十分軟化していることがわかった。

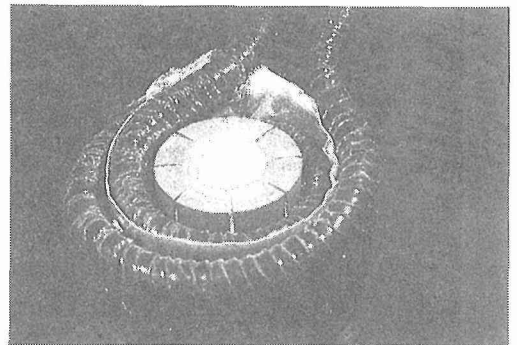


写真1 浮揚中の溶鉄

浮上状態の溶湯にスラグがどのように接触するかによって、コールドクルーシブル内でスラグ・金属反応を安定して進行するか否かが決まる。すなわち、溶湯表面上のスラグが付着ぬれ¹⁾を呈する場合は、極端な場合里芋の葉の上の水滴のように、溶湯表面を滑って溶湯下部に回り込み、コールドクルーシブルと接し冷やされることにより、熱的不均衡状態を生ずる可能性がある。このため、溶湯表面上のスラグは拡張ぬれか浸漬ぬれ¹⁾の条件を満たす必要がある。

そのため、溶鉄上のスラグのぬれ方を検討する。一般に、2種の解け合わない液体の界面は図2で表され、点Pにおける表面張力、界面張力のバランスは次式で与えられる。

$$\gamma_m = \gamma_s \cos \alpha + \gamma_{sm} \cos \beta \quad (1)$$

ここに γ_m 、 γ_s 、 γ_{sm} ：それぞれ金属、スラグ表面張力、およびスラグ金属界面張力。

高温融体の表面張力、界面張力の値はかなり幅があ

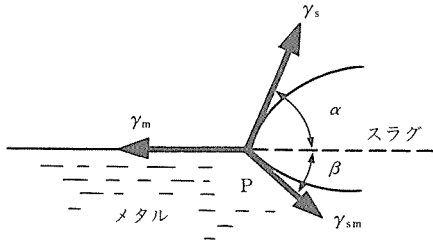


図2 2液相界面における張力の関係

るのが現状であるが、(1)式に溶鉄とスラグの表面張力をそれぞれ 1.6N/m、0.5N/m とし、溶鉄・スラグ間の界面張力を文献²⁾で与えられている最大値 1.2N/m とおき、接触角 α 、 β を文献²⁾で与えられている最小値、それぞれ $19^{\circ}00'$ 、 $10^{\circ}30'$ を入れることにより等号の向きを見ると、右辺は 1.65N/m となり、左辺の溶鉄の表面張力より大きくなり、この場合スラグは溶鉄上に広がらないことになる。しかし、これはスラグが関係する張力が最大に効いた場合で、接触角は α 、 β それぞれ上の値プラス 40° 、 12° の範囲にあり、(1)式において左辺が大、すなわちスラグは溶鉄表面を覆う傾向にあるといえる。なお、本観察実験試料の被膜の厚さは測定していないが、上記の添加 Si がすべて酸化したとすれば、密度を $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定して約 0.5mm の被膜を形成することになる。

3. 2 酸化物融解試験

4MHz の高周波による酸化物の融解性について定性的な検討を行った。対象としては高炉スラグに似せた $\text{CaO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 2 : 1$ スラグ、低融点の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ スラグ FeO リッチなスラグおよび Si であ

る。

その結果、半導体である Si および FeO 単体の粉末はそれぞれ 4cm、2cm のるつぼで自溶したが、他の酸性スラグの融解には起融剤（黒鉛、白金などの導電性発熱体）が必要であった。ただし、製鋼用スラグも 2.5cm のるつぼで自溶したが、これは塩基性スラグで T.Fe が 20% 程度含まれていたことから、比抵抗が低くなったためと思われる。

文献²⁾の比抵抗データと本融解試験を対比すると、4MHz、7kW の電源で解かせる限界は、比抵抗値 $0.1\ \Omega\text{cm}$ 以下であることがわかった。また、 $1\ \Omega\text{cm}$ 以上では起融剤の助けが必要で、さらに、比抵抗が $20\ \Omega\text{cm}$ を超えると、起融剤を除くと溶融状態を維持できないことが認められた。しかし、コールドクルーシブルでスラグ・メタル反応を行う際には、溶湯が起融剤として存在するため、より比抵抗の高いスラグでも可能といえる。

4 結 言

以上、非接触状態でのスラグ・メタル反応の可能性に関する瀬踏み実験の結果、200kHz と 4MHz 電源を貴重させることにより、メタル、スラグともに浮上状態に保ち、かつスラグも加熱しつつ反応を制御する可能性が期待できることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 例えば、表面および界面、渡辺信淳、共立出版、1973. p. 122
- 2) 溶鉄・溶滓の物性値便覧、日本鉄鋼協会、1972. p. 159

高強度・高導電材料を用いた強磁界マグネットに関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

第1研究グループ

前田 弘, 井上 廉, 和田 仁, 田中吉秋,

伊藤喜久男, 竹内孝夫, 浅野稔久,

坂井義和, 木吉 司, 岩佐幸和*1

平成2年度

要 約

本研究では、常電導強磁界マグネットを開発する業績で国際的に評価の高い米国マサチューセッツ工科大学（MIT）附属フランシスピッター国立磁石研究所との共同研究で、種々の強磁界用高強度・高導電材料の開発と評価を行い、さらにその材料を使用した強磁界マグネットに関して製作面、設計面からの検討を行った。

開発対象材料としてはCu-Nb合金、Cu-Ag合金の線材を、また、対象とする常電導強磁界マグネットとして主にパルスマグネットを考慮した。Cu-Ag合金線材についてはかなり興味深い結果が得られたので、詳細に製造条件の検討を行った。

1 常電導強磁界マグネットにおける高強度・高導電材料開発の重要性

パルスマグネットや水冷銅マグネット等の常電導マグネットを使った強磁界発生技術の開発が世界各国で進められてきており、これらの強磁界は、今日、物性研究や材料開発・評価研究に不可欠な道具となりつつある。常電導強磁界マグネットでは、マグネット中のジュール発熱を低減することと、強力な電磁力に耐えうる構造にすることが最重要である。機械的強度が強く、かつ高導電特性を持つ导体材料の開発は、上述の常電導強磁界マグネットに必要とされる2条件を満たし易くするため、極めて重要である。

一般に銅合金には図1に示すような導電率と強度の関係が見られ、強度を増そうとして、合金化すると導電率が急激に低下する現象が見られる。例外的にCu-Nb合金インゴットを冷間強加工した線材で、かなり優れた機械的強度と導電率の共存が報告されている。このCu-Nb合金線は銅マトリックス中に太さ数十～数百nmのNbフィラメントが多数分散した線材で、この極めて細いNbフィラメントの分散により線材が強化されると考えられている。

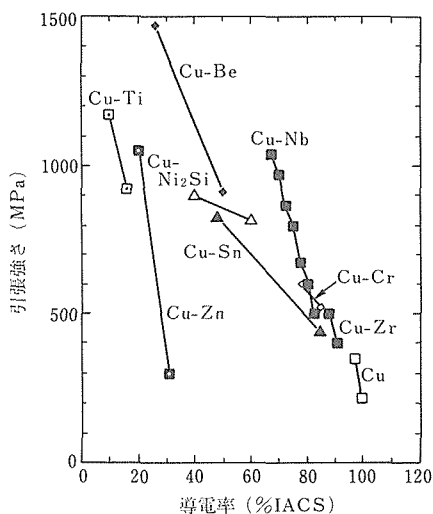


図1 種々の銅合金の導電率と引張強度の関係

金属材料技術研究所では80T級ロングパルスマグネットを開発するため、まず最初にCu-Nb合金線材の開発と、それを使った小型パルスマグネットを試作試験することにより、パルスマグネット開発指針を立てることを試みた。また、これと並行して、種々の高強度・高導電銅合金の開発を進め、パルスマグネット导体材料としての評価を行った。これらの合金中で、

*1米国MIT附属フランシスピッター国立磁石研究所)

Cu-Ag 合金が極めて優れた高強度・高導電特性を持つことを見いだした。

2 Cu-Nb 合金線材の問題点

米国 MIT 付属フランシスピッター国立磁石研究所では Cu-Nb 合金線を使用した 69T の小型パルスマグネットの製作に成功している。当研究所で開発中の 80T 級ロングパルスマグネット計画の発端は、この Cu-Nb 合金線材を使ってパルスマグネットをより大型化すれば 80T 級磁界が発生可能になるのではないかという発想にあった。ところが、Cu-Nb 合金線材とそれを使った小型パルスマグネットの試作を行っていく過程で Cu-Nb 合金特有のいくつかの問題点が明瞭になってきた。

Cu-Nb 合金の問題点は以下の通りである。

① ニオブの融点と銅の沸点が接近しているため、溶製した Cu-Nb 合金インゴットの組成がずれ易く、線材特性が一定しない。対策として、粉末焼結法の採用が提案されているが、この場合、表面酸化の問題が新たに生ずる。

② ニオブが活性金属であるため、坩堝材料と反応しやすい。対策として、消耗電極の採用またはカルシア坩堝の採用が提案されている。しかしこの場合、大型化が難しい、不純物を混入しやすい等の問題が新たに生ずる。

③ インゴット冷却速度により、インゴットの凝固組織が異なり、特性も異なってくる。すなわちインゴットの端部と中央部で特性が異なる。対策として、粉末焼結法の採用が提案されているが、表面酸化の問題が新たに生ずる。

④ 優れた特性を得るには、断面減少率 99.97% 以上の強度の冷間加工が必要であり、当所が必要とする大型パルスマグネット用の導体線材を得るには、直径 400mm 以上の大型インゴットの作製技術を確立しなくてはならない。対策として、多数の小さな Cu-Nb 合金インゴットから出発し、それを伸線加工し、次いで、銅パイプ中に、この多数の Cu-Nb 合金線を束ねて、複合化、大型化し、さらに伸線加工して強加工を実現する方法が提案されている。しかし、複合加工技術の開発や線材製造コストの増加が新たな問題となる。

以上の問題点を全て満足するような技術的解を得るのは容易ではない。したがって、Cu-Nb 合金の問題点を正面から克服する研究を行うよりも、新しく類似の特性を持つ繊維分散強化銅合金を開発する研究の方が実り多い結果をもたらすかもしれないという予測の

基に、種々の銅基合金の研究開発を並行して進めた。

3 Cu-Ag 合金線材の開発

Cu-Nb 合金に匹敵する優れた特性を保ち、しかも前節で述べた問題点を持たない導電材料を見出す手段として、Cu-Nb 2 元合金系と類似の状態図を持つ Cu-X 2 元合金系を調べてみることは極めて有効である。この目的で、Cu-Cr、Cu-Mo 及び Cu-Ag 合金を調べた。何れの合金においても興味深い結果が得られたが、特に画期的な結果が Cu-Ag 合金で得られた。

Cu-Ag 合金は共晶合金で、ごく僅かの Ag を固溶した Cu 相と、ごく僅かの Cu を固溶した Ag 相の 2 相から構成される。いずれの相も導電率が優れている。銅基の Cu-Ag 合金を冷間伸線により強加工すると、**図 2** に示すように Cu マトリックス中に Ag フィラメントが多数分散した構造の線材が得られる。

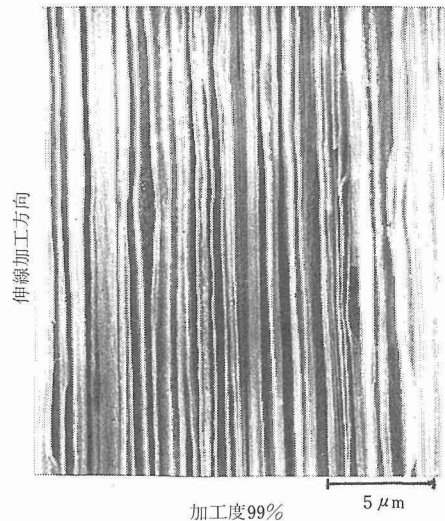


図2 伸線加工した Cu-16at%Ag 合金の走査電顕写真。

この線材は**図 3** に示すように、強加工のみでもある程度、優れた導電率と機械的強度を示す。加工途中で 450°C での中間焼鈍を施すと、Cu 相から微細な Ag が、また、Ag 相から微細な Cu が析出し、導電率がさらに向上し、しかも強度も向上する。中間焼鈍を 1 回施した線材では、Cu-Nb 合金で得られたベストの値に匹敵する特性が得られ、2 回以上、中間焼鈍を繰り返した場合は Cu-Nb 合金を凌ぐ優れた特性が得られる。

Cu-Ag 合金のもう 1 つの優れた点は、比較的少ない加工度で、優れた機械的強度が得られることである。

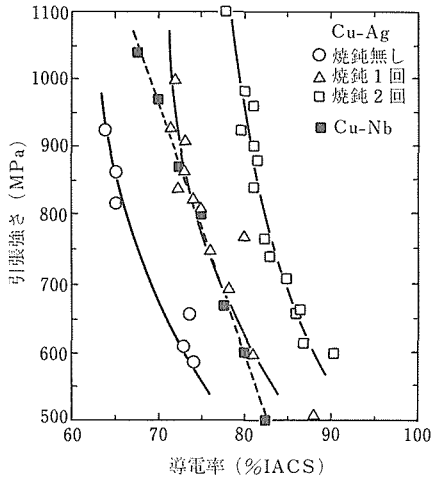


図3 Cu-Ag合金とCu-Nb合金で得られた導電率と引張強度の関係

図4に示すように、断面減少率が99%程度の冷間伸線加工で、99.97%加工のCu-Nb合金線に匹敵する高強度が得られる。

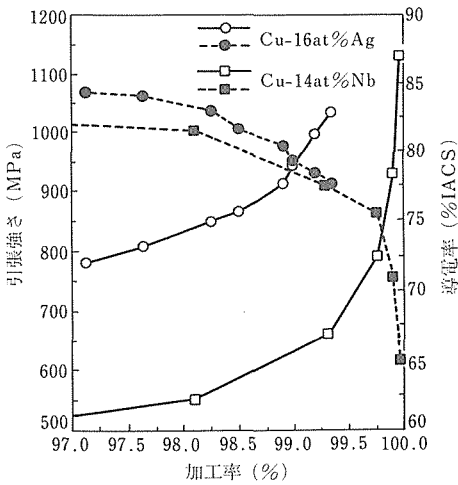


図4 Cu-16at%Ag合金及びCu-14at%Nb合金の引張強度と導電率の加工度(断面減少率)依存性

平成2年度は高強度・高導電材料のCu-Ag合金に関して、当所の研究者を派遣し、MIT 付属フランシスピッター国立磁石研究所の保有する高磁界マグネット設備や極低温設備を使って、抵抗の温度変化と磁気抵抗を測定し、高磁界マグネット用導体材料としての評価を行った。また、Cu-Nb合金を使ったパルスマグネットのMITでの製作経験から、Cu-Ag合金線材を使った場合の巻き線技術の開発に配慮しなくてはならない点について助言を受けた。

MITでの測定により、Cu-Ag合金の高磁界中での抵抗の増加は、他の銅基合金と類似しており、この磁気抵抗の増加は高磁界でも飽和傾向が見られず、マグネットの設計上、この点を考慮しなくてはならないことがわかった。また、MITでのCu-Ag合金の極低温での抵抗測定の結果では、極低温での抵抗値は室温の30%程度に減少する。しかし、この減少の度合は鈍銅(14%程度)に比べると顕著ではない。これはマトリックスのCu相にAgがまだ若干固溶していることによるものと思われる。当研究所で計画しているパルスマグネットは励磁スタート時の温度が極低温(77K)なので、設計上、極低温での電気抵抗が鈍Cuより大きいことを考慮する必要がある。

研究発表

(口頭)

- 1) 高強度・高導電材料としてのCu-Ag合金の性質(第1報), 坂井義和, 井上 康, 前田 弘, 日本金属学会02.9.
- 2) 高強度・高導電材料としてのCu-Ag合金の性質(第2報), 坂井義和, 井上 康, 前田 弘, 日本金属学会02.9.

(誌上)

- 1) Fibrous Chromium and Molybdenum Fabricated by Cold Working Cu-Cr and Cu-Mo Binary Alloys, Takeuchi, T., Togano, K., Inoue, K., and Maeda, H., J. of Less Common Metals, 157 (1990), 25.
- 2) Development Project of High-Field Facilities at NRIM, Inoue, K., Kiyoshi, T., Asano, T., Itoh, K., Takeuchi, T., Wada, H., and Maeda, H., Physica B 164 (1990), 21.

特許

- 1) 高強度・高導電性導合金とその製造方法, 坂井義和, 井上 康, 前田 弘, 特願平成 2-209239 2.8.

超電導特性の測定評価法に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

第1研究グループ

和田 仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生,

湯山道也, L.F.Goodrich^{*1}, S. Bray^{*1},

J. W. Ekin^{*1}, R.Goldfarb^{*1}

平成2年度

要 約

超電導材料の試験評価法に関して米国国立標準技術研究所と共同研究を実施した。酸化物超電導材料の臨界電流測定法では、測定技術上の課題である電極発熱の問題に取り組み、パルス電流法を精緻化することにより、銀ペースト電極でも充分高精度で臨界電流を測定できる技術を開発した。また、Nb₃Snに続く金属系超電導材料として期待されているNb₃Al線材の横方向圧縮応力効果の測定を行い、臨界電流の応力による劣化がNb₃Sn線材よりも著しく小さいことを明らかにした。

1 はじめに

酸化物超電導体の発見を契機に超電導材料の実用化に対する期待は世界的に高まっている。一方、材料が多様化した結果、従来の測定技術が必ずしも適用できない状況も生じている。これに対応するには、新しい超電導材料の特性を適切に測定する技術を確立することが必要である。このためには、超電導材料の開発に関して実績を有する当研究所が、超電導材料に関して米国の標準的測定法を開発した国立標準技術研究所(NIST)と協力することが極めて有効である。本研究では、両研究所が協力し、先進金属系および酸化物超電導材料の実用上重要な諸特性の測定評価法を検討する。

研究の実施に当たっては当研究所が試料の設計、開発を、NIST側が測定装置の設計、開発を主に担当し、以下のテーマについて相互に研究者を派遣して共同測定を行なうこととした。

- a. 酸化物系超電導材料の臨界電流の測定
- b. 先進金属系超電導材料の交流損失の測定
- c. 測定自動化のためのコンピュータプログラムの開発

平成2年度は、当方の研究者がNISTを訪問し、そ

れぞれ当方で準備した酸化物超電導体の臨界電流測定およびNb₃Al極細多芯線の応力・歪効果測定を共同で実施した。

2 酸化物超電導材料の臨界電流の測定

高温酸化物超電導体の臨界電流の測定には、従来の金属系材料にはなかったいくつかの技術上の課題¹⁾があるが、なかでも電極での発熱の問題が重要である。これは電流リードと超電導体との接触面での抵抗が大きいことによるもので、発熱によって熱起電力が生じ、また、試料温度が上昇する。発熱を避けるためにバルク材では接触面に予め銀または金をコーティングしたのち、高温で熱処理するなどの方法²⁾で接触抵抗の低減が図られている。しかし、これらの方法は試料の特性を変えてしまう恐れがあり、また、簡便性に問題がある。一方、ある程度接触抵抗の大きい場合でも精度よく臨界電流を測定する方法として、パルス法がある。パルス法は、ミリ秒程度の通電時間で臨界電流を測定するので、電極での発熱の影響を抑えるのに有効な方法である。反面、ノイズが生じ易く、高感度の測定が難しい欠点がある。

本年度は、パルス法による臨界電流測定技術の確立を目指して、パルス電源の大容量化や超電導シミュレータ(超電導体の電流電圧特性を模擬する回路)の開発を行なった。また、いくつかの手法で作られた酸

*1米国国立標準技術研究所(NIST)

化物超電導体の臨界電流をパルス法によって測定し、通常の dc 法で測定した値と比べることにより、接触抵抗の及ぼす影響を調べた。

パルス電源としては、dc 測定に使用するバッテリー電源を、0.1 ミリ秒の立ち上がり時間で所定の電流値（最大 50A）に到達できるように改造した。電流の制御部とデータ取り込み部で構成される測定装置は、コンピュータにより自動化した。また、100A までの臨界電流を模擬できるパッシブ型超電導シミュレータ（図 1）を試作し、測定装置の性能チェックに使用した。その結果、パルス幅を 5 ミリ秒まで狭めても、通常の判定基準である $1\mu\text{V}$ で精確に臨界電流を決定できることを確認した。

測定試料として、Bi 系酸化物超電導体（2223 相）を使用した（表 1）。試料 H1 と M1 は焼結法で作製した円板ペレットから短冊状（H1：20mmx3.8mmx1.4mm，M1：18mmx3.4mmx1.3mm）に切り出したもので、電流容量を抑えるために試料中央部の幅を約 1.8mm とした。試料 D5 は MgO 基板状に塗布法で作製した酸化物膜（35mmx3mmx17 μm ），試料 F1 は粉末法による銀シーステープ材（28mmx2.7mmx0.13mm，酸化物断面積：1.5mmx0.4mm）であった。電流リードとの接続は試料 H1，M1 及び D5 は銀ペーストで行い、約 200 $^{\circ}\text{C}$ にてベーキングしたのに対し、試料 F1 は通常の PbSn ハンダで接続した。臨界電流は 77K，無磁界下で測定した。なお電圧ノイズを抑えるために、試

料の固定や誘導電圧の除去には充分注意を払った。

dc 法及びパルス法での測定した臨界電流の測定値（それぞれ $I_c(\text{dc})$ ， $I_c(\text{pulse})$ ）を表 1 に示す。表中にある R_c は、試料が無抵抗状態にある時の電流リード間の電圧から通電電流を除して求めた電極接触抵抗値、また、 P_c は電極での発熱量（ $=R_{cx} [I_c(\text{pulse})]^2$ ）である。

表より明らかなように、試料の形状や R_c によらず、 P_c が充分小さければ dc 法とパルス法で測定値に差はない。一方、 P_c がある限界値（約 1W）以上になると両者に差がでる。すなわち、dc 法での測定値は発熱による温度上昇で低下し始めることがわかった。また、パルス法は、接触抵抗が数 10W ある場合でも精確に臨界電流を測定できることが確認できた。

液体窒素の核沸騰のために最大熱流束を約 15W/cm 2 とし、銀ペーストの表面で一様に冷却されると仮定して求めた P_c 値、約 20W に比べて、上述の限界値はかなり値が小さい。これは、恐らく電流リードに近い銀ペースト部分に発熱領域が局在したためであろう。銀ペースト材やベーキング方法を吟味する必要がある。

本共同研究により、パルス法は接触抵抗が比較的大きい場合に有効な測定方法であることがわかったが、今回測定に用いた試料の臨界電流密度はせいぜい 10^3A/cm^2 であった。この方法が、 10^5A/cm^2 オーダーの実用的な臨界電流密度をもつ酸化物線材でも適用できるかについては今後検討していく。

3 Nb₃Al 極細多芯線の応力・歪効果

超電導線材の応力/歪効果の研究においては、従来、荷重を線材の軸方向に負荷したときの臨界温度や臨界電流特性の劣化が主に検討されてきた。最近、Nb₃Sn 線材の軸（縦）方向に垂直（横方向）に圧縮応力を負荷した場合、軸方向引張り応力に比べ、線材の臨界電流特性を著しく劣化させることが報告され注目されている³⁾⁻⁶⁾。そこで当研究所で開発され、Nb₃Sn 線材に匹敵する高磁界臨界電流特性を示す Nb チューブ法 Nb₃Al 線材について、横方向圧縮応力下における臨界電流特性を調べた。

外径 0.6x0.5mm 2 の楕円状で 850 $^{\circ}\text{C}$ において 1 時間熱処理した芯数 1728000 本、芯径約 80nm の極細多芯 Nb₃Al 線について 4K の液体ヘリウム中で試料線材に磁界、電流、荷重を同時にまた互いに垂直に負荷して臨界電流測定を行なった。荷重の負荷方法は、固定したステンレス製のアンビル上に試料を置き、荷重

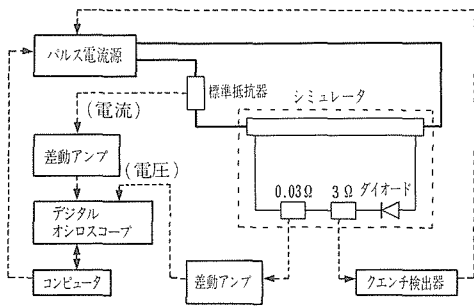


図 1 臨界電流測定回路（パルス法）と超電導シミュレータ

表 1 酸化物試料の臨界電流測定値

試料番号	形状	R_c	$I_c(\text{dc})$	$I_c(\text{pulse})$	P_c
H 1	焼結バルク材	0.14 Ω	5.99A	6.5A	5.9W
M 1	同	0.12	9	15	27
D 5	焼結薄膜(MgO基板)	0.15	0.030	0.030	0.00013
F 1	銀シース材	0.00045	1.03	1.03	0.00048

伝達棒の底部に取り付けたもう一方のステンレス製のアンビルを試料の上から押しつけることにより行なった。試料の上から押しつけるアンビルは、試料に一樣に荷重が負荷されるように旋回心軸の働きを持つように工夫がされている。電圧リードはアンビルと試料との接触面ではなく、2つのアンビル間のすきま側の試料面にハンダ付けした。電圧リード間隔は約5mmである。圧縮応力は、圧縮荷重を荷重方向に投影した試料面積で除して求めた。

図2に3T, 6T および9Tの磁界中における荷重を負荷する前の値で規格化した臨界電流の横方向圧縮応力依存性を示す。臨界電流は圧縮応力により単調に減少した。この臨界電流の応力による劣化は、Nb₃Sn線材において観察されているのと同様に、2つの段階に分けられることがわかった。即ち、応力が700MPaを越えるまでは、荷重を除去すると臨界電流は荷重を負荷する前の値に完全に回復し、700MPaを越えると荷重を除去しても完全には回復せず、臨界電流に永久的な劣化が生じた。ただ、本Nb₃Al線材の700MPaという非可逆応力値は、Nb₃Sn線材の150~200MPaの非可逆応力値に比べ著しく大きな値であった。臨界電流が可逆的に劣化する範囲における臨界電流の磁界による劣化率は、磁界が増加する程大きく、500MPaの応力では3T, 6T, 9Tの磁界中でそれぞれ5%, 7%, 9%であった。

横方向圧縮応力による臨界電流の劣化をNb₃Sn線材と比較した場合、例えば9Tで臨界電流が20%劣

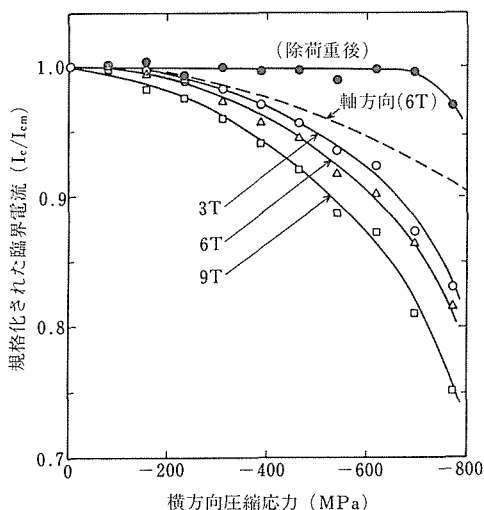


図2 Nbチューブ法Nb₃Al線材の荷重負荷前の値で規格化された臨界電流の横方向圧縮応力依存性

化する応力が、本Nb₃Al線材では700MPaであるのに対し、Nb₃Sn線材では130MPaである。このように本Nb₃Al線材の臨界電流の横方向圧縮による劣化は、軸方向応力の場合と同様Nb₃Sn線材よりも著しく小さいことが明らかになった。

次に臨界電流の横方向圧縮応力依存性を軸方向引張り応力依存性と比較したい。そのためには横方向圧縮荷重が負荷されたときの線材内部の応力/歪状態を調べる必要がある。いま簡単のために複合線材の代わりに単体の円盤の応力状態を考える。図3に示すように半径Rの円盤にy軸方向に両側から点荷重Pが負荷されるときの点Q(x,y)における垂直応力 σ_x , σ_y およびせん断応力 τ_{xy} は、弾性論によれば⁷⁾円盤が平面応力状態にあると仮定すると、

$$\sigma_x = -2P \sin^2 \theta \cos^3 \theta / \pi (R-y) - 2P \sin^2 \theta_1 \cos^3 \theta_1 / \pi (R+y) + P / \pi R \quad (1)$$

$$\sigma_y = -2P \cos^4 \theta / \pi (R-y) - 2P \cos^4 \theta_1 / \pi (R+y) + P / \pi R \quad (2)$$

$$\tau_{xy} = -2P \sin \theta \cos^4 \theta / \pi (R-y) - 2P \sin \theta_1 \cos^4 \theta_1 / \pi (R+y) \quad (3)$$

である。ここで θ および θ_1 はy軸と荷重の作用点と点Qを結ぶ線分間の角度である。式(1), (2), (3)から点Qにおける主応力 σ_1, σ_2 ($|\sigma_1| > |\sigma_2|$)を求めると、 σ_1 は殆どy軸に平行な圧縮応力であり、一方 σ_2 は殆どx軸に平行な引張り応力でその大きさは小さい。そこで以後 σ_2 を無視し、 σ_1 のみを考慮する。いま線材内部においてNb₃Alフィラメントが

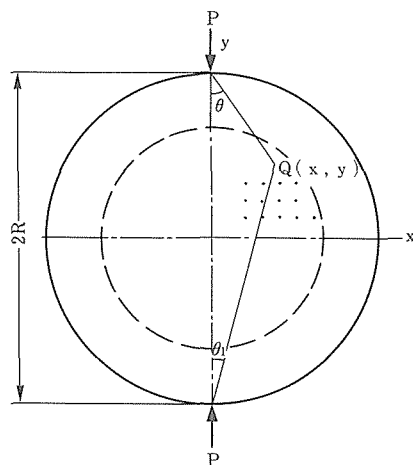


図3 半径Rの円盤に点荷重Pが作用するときの円盤内の点Q(x, y)と角 θ, θ_1 の関係

位置すると仮想される円盤内の破線で囲まれた領域での応力分布状態を調べる。その場合破線で囲まれた領域を格子状に分割し、分割された小領域格子の中心の位置（格子点）における応力で小領域に生じる応力を表わすことにする。図4は図3の円盤の破線内の領域における主応力 σ_1 の分布状態を示す。縦軸は横軸の応力レベルに相当する応力が生じている格子点の数の比を表わし、横軸の応力レベルは主応力 σ_1 の最大値と最小値の間の応力範囲を8等分してある。ここで平均主応力値は応力レベルが1に相当する。また平均応力値は、圧縮荷重を線材の荷重負荷方向への投影面積で除して求めた場合の応力値の1.8倍になる。図4は円盤内部で応力状態が位置により大きく変化していることを示している。従って、実際のNb₃Al線材においてもNb₃Alフィラメントに生じる応力は線材全体にわたって同じではなく、場所によって大きく変化していると考えられる。

図5は線材の臨界電流の圧縮応力依存性の実験値と計算値の比較を示す。計算値は臨界電流の軸方向応力依存性と図4の応力分布を基にして評価した。この場合臨界電流の軸方向応力依存性は、引張り応力側のデータのみであるので、引張り応力側と圧縮応力側で臨界電流の依存性は同じであると仮定した。また、Nb₃Alフィラメントに生じる応力は、Nb₃Alのヤング率が明かでなく、軸方向引張りの場合の応力-歪曲線

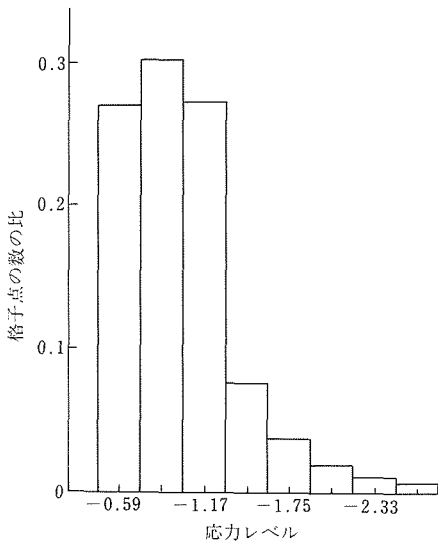


図4 円盤内部の応力分布状態；縦軸は円盤内を格子状に分割したとき、横軸の応力レベルに相当する応力が生じる格子点の数を表わす。横軸は点荷重Pにより格子点に生じる圧縮の主応力を平均値で規格化した数値を表わす

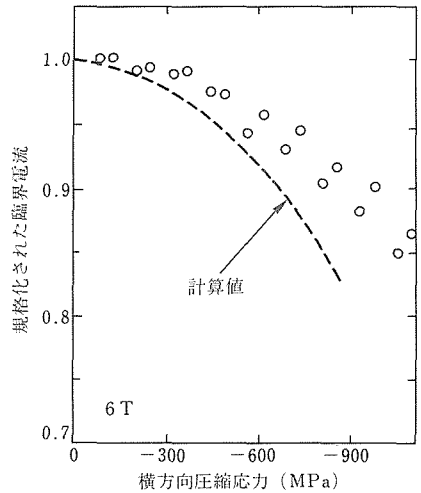


図5 荷重負荷前の値で規格化された臨界電流の横方向応力依存性の実験値と計算値の比較

から計算できないため線材全断面積当りに生じる応力で代用した。このようにNb₃Alフィラメントに生じている応力の評価が粗いものであることを考慮すると、軸方向引張りの場合の臨界電流の応力依存性を基にして評価した図5の横方向荷重負荷の場合の線材の臨界電流の応力依存性の計算値は、実験値とほぼよい一致を示すと見なされる。この結果は、Nb₃Al超電導フィラメントの臨界電流の応力依存性は軸方向と横方向とで大きな相違はないことを示唆している。

参考文献

- 1) Goodrich, L. F. and Bray, S. L. : Cryogenics 30(1990), 667
- 2) Ekin, J. W., Larson, T. M., Bergren, N/F., Nelson A. J., Swartzlander, A. B., Kazmerski, L. L., Panson, A. J. and Blankenship, B. A. : Appl. Phys. Lett. 52(1988), 1819
- 3) Ekin, J. W. : J. Appl. Phys. 62(1987)4829
- 4) Specking, W., Goldacker, W. and Flukiger, R. : Adv. Cryog. Eng. 34(1988), 569
- 5) Summers, L. T. and Miller, J. R. : IEEE Trans. Magn. 25 (1989), 1835
- 6) Boshman, H. and van der Klundert, L. J. M. : Adv. Cryo. Eng. 36(1990),93
- 7) Bezuho, N. I. : 弾塑性論, 日刊工業新聞(東京, 1956) pp. 144-194

研究発表

(口頭)

- 1) Nb₃Al線材の横方向圧縮応力効果, 黒田恒生, 伊藤喜久男, 湯山道也, 和田仁, J. W. Ekin, S. Bray, 低温工学協会, 3.11. (誌上)
- 1) Critical-Current Degradation in Nb₃Al Wires due to Axial and Transverse Stress, Kuroda, T., Wada, H., Bray, S. and Ekin, J. W., Nucl. Eng. Design/Fusion 13(1993), in print.

燃焼合成法に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

第3研究グループ

海江田義也, 太田口稔, 小黒信高, Z. A. Munir*¹

平成2年度

要 約

本研究では燃焼合成の研究で高いレベルを維持している日本両国機関の共同研究によって、燃焼合成法による化合物材料の創製、ならびに合成した材料の特性評価の基礎研究を行う。これによって、燃焼合成に関する学問的基盤を高め、将来の応用研究への展開をはかることを目的とした。今回は本研究の対象系として、Ti-Nを選択し、希薄な窒素ガス中の燃焼合成機構の基礎的解明を行った。

1 緒 言

耐熱高硬度被覆材料として注目されているTiN化合物の現在の主流となっている製造方法は、Ti粉末を窒素ガス中あるいはアンモニアガス中で1200°C程度に加熱する直接窒化法、あるいは還元窒化法または気相法などである。これらの方法は、合成に長時間を要するのが欠点である。きわめて短時間で合成することができる方法として、日米両国で高いレベルにある燃焼合成法を用いる方法によってもTiNは合成できる。現在までの燃焼合成の研究結果によると、原料に窒素ガスを用いると、原料中に含まれる窒素がTi原料に比べて希薄であるために高圧の窒素ガスを用いて、原料中の窒素の含有率を高める必要があることが分かっている¹⁾。高圧の窒素ガスを用いると発熱量が多く、粉末Tiの原料集合体の外側が先に激しく反応して、溶解し、緻密な液体TiNの厚い膜を作ってしまう、内部に窒素ガスが十分に入り込めなくなり、外側は100%のTiNとなっても、内側の部分のTiNへの転換率は非常に低いという結果がでている。

この欠陥を克服する一つの解決策として、既にできあがっているTiNを希釈材として原料中に混入し、反応時の温度を下げて原料の溶解を防ぎ、TiNへの転換率を上げるという技術もある。この場合はおよそ50~100気圧で行う。

本研究では、窒素ガスの圧力を極端に小さくして、

発熱量と温度を下げ、マクロな溶解を防いで、窒素ガス進入を容易にし、反応を原料集合体内部までゆっくり進行させ、TiNへの転換率を上げる方法を探求すると共に、この希薄な窒素ガスを用いる実験を通じて、TiNと窒素ガスの燃焼合成の機構を基礎的に明らかにしようとするものである。

2 TiNの熱力学的関係

まず最初に原料のTiと窒素ガスの混合物とTiN化合物の温度に対するエンタルピーの変化を調べてみた。図1にこの関係をグラフにして示す。これによれば室温付近で反応を起こさせると、断熱温度が4889Kになり、Tiの融点(1933K)はもちろんTiNの融点(3220K)をもはるかに越えることが分かる。従って、一旦反応を起こさせると、るつぼの中に入っているTi粉末集合体の外側の窒素ガスに直接接している部分が溶解し、内部に窒素ガスが進入するのを妨げることが理解できる。また、原料に液体窒素を用いたとしても、その低温に与える影響は無視できる程小さいことも分かる。

3 実験方法

原料のTiは大阪チタニウム製の粉末1種類のみにした。原料の窒素は高純度窒素ガス(>99.999%)を用いた。

Tiの粉末の原料に比べると窒素ガスはきわめて希薄なので、反応中にどのように原料粉末内部に浸透させるかが重要となる。そこで図2に示すような、「普

*¹アメリカ合衆国カリフォルニア大学デビス校

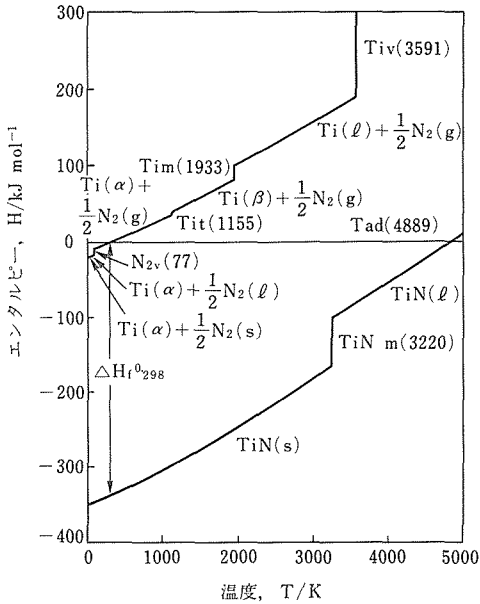


図1 Ti、窒素ガス及びTiNのエンタルピーの変化

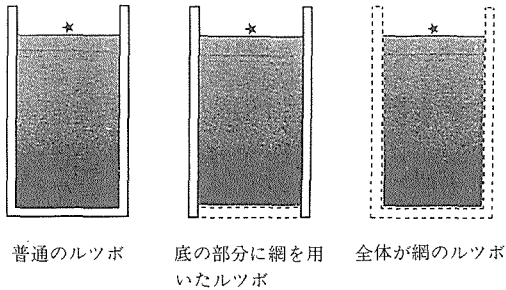


図2 実験で使した3種類のルツボ

普通のルツボ」と、「底の部分に網を用いたルツボ」, 「全体が網のルツボ」の3種類のルツボを用いて、窒素ガスの浸透方法を変えた。また、窒素ガスの浸透の程度を変えるために、粉末の充填度を変えた実験も行った。燃焼合成の伝播速度は複数の熱電対を用い、トランジェント・レコーダーで測定した。

4 実験結果と考察

Ti原料に純Ti粉末を用い、TiNの希釈材は用いなかった。窒素原料としては、通常の燃焼合成で用いる高圧のガスではなく、常圧(0.1MPa), 1/2気圧(0.05MPa), 1/4気圧(0.025MPa)の希薄な窒素ガスを用いて実験を行った。実験方法で示した3種類のルツボと、充填度を変えた数多くの燃焼合成の実験

を行い、伝播速度VとTiNへの転換率 η を測定した。この実験の結果を伝播速度に対するTiNへの転換率 η で整理したものを図3に示す。これによれば、TiNへの転換率は窒素ガスの圧力にはよらず、燃焼合成の伝播速度に依存していることは明かである。つまり、伝播速度が高く、約10mm/sec程度だとTiNへの転換率は20%~30%程度だが、伝播速度が遅く、0.1mm/secであると、50%近くになる。つまり伝播速度が遅い程、反応を起こしている反応帯への窒素ガスの供給がスムーズに行われて、転換率が上昇するものと考えられる。

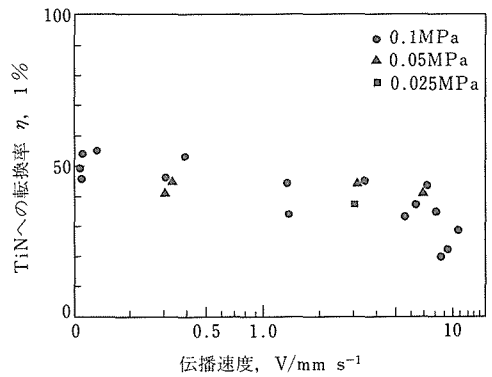


図3 3種類の窒素ガス圧下での燃焼合成伝播速度VとTiNへの転換率 η

次に、このような低い窒素ガス圧力でも、TiNへの転換ができることが明らかになったので、窒素ガス圧力を0.1MPa(大気圧)の一定にして、ルツボの形式の違いを調べてみた。この実験の際には、原料は純チタンの場合と、発熱を抑えて原料の溶解等を防ぎ、TiNへの転換率を上げる目的で、原料中に適当な量のTiNをあらかじめ混入しておく実験も行った。図4にこの結果を示す。横軸には原料中のTiNの混入率 ρ を、立て軸には燃焼合成の結果としてのTiNへの転換率 η を示す。まず、原料が100%Tiの場合には窒素ガスの進入が難しい「普通のルツボ」の場合が46%と最も転換率が良く、底部から窒素ガスが容易に進入できる「底の部分に網を用いたルツボ」が40%で次で、ルツボの周囲から窒素ガスの進入がもっとも容易であると期待できた「全体が網のルツボ」が23%といちばん転換率は悪かった。実験前の期待とは逆になるこの原因は、反応の激しさが異なることである。「全体が網のルツボ」の場合は、反応開始の点火を行うと、窒素ガスの供給は十分なので、激しく

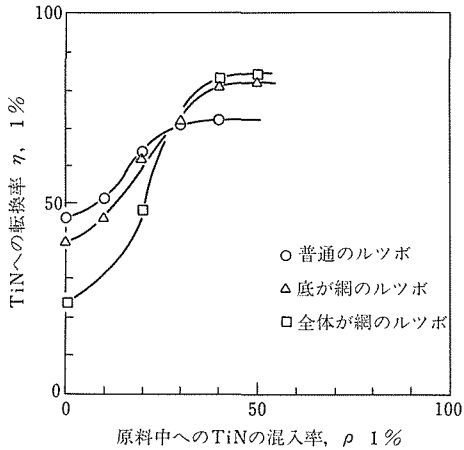


図4 0.1MPa (大気圧) の窒素ガス圧下におけるTiNへの転換率。3種類のルツボを使用した

反応し、窒素ガスの供給が十分なルツボの周囲を選択的に合成の伝播が進む。このときの伝播の速度はきわめて早く、かつ合成温度が高くて、反応したTiNが容触する。このため、原料粉末の周囲には100%TiNの緻密な殻ができてしまい、原料粉末集合体の内部への窒素ガスの進入を妨げて反応を止めてしまうのである。従って原料粉末全体のTiNへの転換率が低くなってしまふ。一方、普通のルツボで燃焼合成を行うと粉末上部の点火点付近だけが十分な反応を起こし、TiNへの転換率を上げるために、あたかもルツボに蓋をしたようになる。従って、ルツボの内部にある粉末へは窒素ガスの供給が円滑にいかなくなるので、伝播の速度は非常に遅くなるが、反応が止まることはない。しかし、このことが逆に幸いして、全体のTiNへの転換率を上げるのである。

ついで、原料中へあらかじめTiNを混入して燃焼合成を行わせると、混入の割合に応じてTiNへの転換率はそれぞれ上昇する。初期混入率が30%位までは転換率の順位は変わらないが、「全体が網のルツボ」の転換率 η の上昇率が高い。これは、TiNの混入によ

って、燃焼合成温度が適当に下がり、反応したTiNが容触する現象も少なくなって、粉末の周囲にTiNの緻密な殻ができて原料粉末集合体の内部への窒素ガスの進入を妨げる現象が起きにくくなることによる。こうなると、周囲のどこからでも窒素ガスが進入できる形式のルツボの方が、反応がより良く進むことになる。ちょうど30%の初期混入率で、どの形式のルツボも同じ転換率70%になる。30%以上の初期混入率では「普通のルツボ」よりも「底の部分の方が転換率は高くなり、初期混入率が50%で最高の約80%の転換率が得られる。しかし、初期混入率が50%を越えると、1気圧の窒素ガスでは燃焼合成反応を起こさなくなる。ここで注意すべきは、初期混入率と転換率は直線関係にはないことである。すなわち、あらかじめ大量にTiNを混入しておくと、未反応のTi粉末の濃度が薄く、0.1MPa (1気圧) 程度の圧力では粉末集合体内部のTi粉末のところまで十分に窒素ガスが進入できにくいことを示している。

5 結 言

TiNを燃焼合成法で製造する場合、窒素原料に希薄なガスを用いた場合は、TiNの生成率は反応の伝播速度が遅いほど良くなる。この反応の伝播速度に対するTiNの生成率の逆依存性は、反応が激しいと粉末集合体の外側を選択的に反応が伝播して、内部への窒素ガスの進入を妨げてしまう現象と関係がある。反応が穏やかであると、反応の伝播速度も遅くなり、反応帯への窒素ガスの供給が十分に行える結果、TiNの生成率が上昇するのである。原料中へあらかじめ最終生成物のTiNを混入しておくと、TiNの生成率は上がるが、混入率が50%を越えると、点火して反応を維持させることが困難となった。

参 考 文 献

- 1) Borovinskaya, P. and Loryan, V. E. : Sov. Pow. Met. Cer., (1979), 501

SO_x, NO_x 固体電解質センサーの開発に関する研究†

他省庁経費研究

反応制御研究部

中村博昭*¹, 小林幹彦, 笠原 章*¹,

小川洋一, 砂金宏明, 森中 功*²

昭和 63 年～平成 2 年度

要 約

大気及び排気ガス中の SO_x, NO_x の計測の高度化には、現行の被検ガスのサンプリングによる方法に替わる直接・連続測定が可能な小型、軽量、高精度の測定機器の開発が重要である。固体電解質を用いた酸素センサーは、自動車などの排気ガス対策や、各種の工程制御に利用されているが、従来の SO_x 用の固体電解質は学術的興味から研究されており、イオン伝導性、熱的・化学的安定性からもセンサーとして不適当であり、また NO_x 用の固体電解質については、ほとんど研究されていない。

本研究では、SO_x, NO_x の計測の向上を図るため、固体電解質を用いたセンサーとして適している種々の化合物の探索と合成法の検討を行った。

SO_x 用の固体電解質として硫酸塩と酸化物とからなる M₂O-B₂O₃-M₂SO₄ (M=Li, Na, K) の各系を合成する方法として、各種化合物を溶解して急速冷却法で試料を非晶質化をさせた。この方法で合成した試料は、固体電解質として可能性のある 10⁻³(S・cm⁻¹)以上の電気伝導度(σ)を示し、分極測定からイオン伝導体であった。合成した K₂O-B₂O₃-K₂SO₄ と Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄ とを、濃淡電池の固体電解質として SO_x センサーを作り起電力測定をした。低濃度用のセンサーでは、0.5ppm 以上の測定値(V)と計算値とがほぼ同じであり、高濃度用のセンサーは、10～1000ppm の測定範囲内の起電力値と理論値とが完全に一致している。また、センサーのガス濃度に対する起電力の応答性は、測定ガスの急激な変化に対し約 1 分であった。

NO_x センサー用の固体電解質として加圧焼成による合成法で作った Ca(NO₃)₂-NaNO₃ 系は、NaNO₃ を固溶させたことによる電気伝導度の増加が認められた。Ca(NO₃)₂-NaNO₃ と CaNO₃-NaNO₃ とも、200°C 以下の低い温度において 10⁻³(S・cm⁻¹)以上の高い電気伝導度を示し、センサー用の固体電解質として可能性があることを見出した。

硫化物の示すさまざまな特性の中には、平衡硫黄分圧あるいは硫化物の生成時の硫黄分圧による依存性を示すものがある。この種の特性は新しいセンサー材料の可能性を探索するうえで興味深い。そこで、カルコゲン化合物の液相合成として、ZnS の誘電的性質、および PbS の第二鉄イオンによる湿式酸化速度について検討を行った。ZnS 試料を用いた実験では、定電位酸化あるいは熱処理による誘電的性質の変化を調べ、電位が低い場合および硫黄分圧が高い場合に顕著な変化を示すことがわかった。

1 SO_x, NO_x の固体電解質センサーの開発

1. 1 緒 言

大気汚染物質であるさまざまな酸化物のガスは、自然環境の中からも発生しており、それらが空気中のオゾンなどと混ざりながら、化学反応を起こし低濃度の酸性雨となり自然浄化されていく。しかし、人類の生活の向上に比例して種々の化学物質の排出量は、年々

増加の一途をたどっていることから、地球表面を覆っている厚さわずか数 10km の限りある大気には、排出

*¹現在：環境性能研究部 *²退官

† サブテーマは 2 つある。

1 つは、SO_x, NO_x 固体電解質センサーの開発に関する研究

他は、カルコゲン化合物の液相合成と電気化学特性

前者 昭和 63 年～平成 2 年度

後者 昭和 63 年～平成元年度

されるおびただしい化学物質の受入口となっている。

大気中に放出された種々の化学物質には、地球環境の中で自然循環（大気、大地、海洋、生物圏間など）によって分解されていく化学物質や、非常に分解されにくい化学物質が存在しており、地球表面の自然環境が持ち合わせている浄化作用による処理能力に限界が生じて、必然的にあふれた化学物質が大気中に滞留する。このことは産業の発達に比例して増加する化石エネルギーの燃焼や各種反応工程から排出される硫黄酸化物・窒素酸化物にも同じことが言える。また、排出された硫黄酸化物や窒素酸化物は、大気中での自然浄化作用によってさらに酸化され、自然環境で発生する酸性の霧や雨（水素イオン pH5.6）よりも、はるかに酸性度の強い霧や雨¹⁾となり森林を枯死させるとともに、植生帯（熱帯林、温帯林、亜寒帯林、草原等）の減少をもたらせ、湖や沼などの魚を死滅させるなど生態系に著しい被害をあたえ、さらに歴史的な価値のある遺跡や建造物が崩れ始めるなど、地球の各地でさまざまな悪影響を及ぼすことになる。また、最近の研究では、酸性雨が杉花粉の発生を増加させる原因の一つに挙げられており、さらにNO_xの増加に伴って、動物などの抗体に影響を及ぼし害を与えていると言う報告²⁾もあることから、地球上で生活を営む生態系を保護していく上で、法規制によって、発生源での排出量の規制、あるいは自然環境や生活環境での汚染状況を監視するための計測が行われている。

大気汚染物質の計測は発生源における高濃度の測定から、自然環境における低濃度の測定までできる測定範囲の広い装置で行われている。しかしこれらの測定装置は同一の測定原理であっても、汚染物質と共存している水蒸気、還元性の物質、各種のガス、塵埃等の物質が存在するので、汚染物質を正確に測定するために、幾つもの異なった対策を施す必要がある。そのため測定装置自身がかなり大がかりになり可搬性に欠けたり、リアルタイムでの測定ができないなどの問題を抱えているので、これらを克服できる新しいセンサーの開発が強く望まれている。

固体電解質を用いたセンサーは、小型で軽量であるので、さまざまな化合物について研究が行われているが、実用面で利用できるセラミックス（複合化合物）は非常に少なく、化合物を実際に固体電解質として利用するためには、物理的および化学的に安定であり、しかも高いイオン伝導性を示すなど、特異な性質を持った化合物が必須条件である。ZrO₂系の固体電解質を使った酸素センサーは、測定方法がシンプルであり

リアルタイムでの計測ができることから、自動車の排気ガスの制御や生産工程における各種ガス中の酸素の測定に広く利用されており、固体電解質を用いた濃淡電池型のセンサーも測定方法の一つと言える。

固体電解質の研究において、酸化物と同じ結晶構造をもつ硫化物について、固体電解質としての可能性を明らかにするために、各種の高純度硫化物の電気伝導機構について明らかにするなどの基礎的研究を行ってきた³⁾⁻⁷⁾。また応用研究として硫黄を含む化合物と酸化物から成る複合化合物の合成法を検討するなどして、従来検討されなかった各種の化合物を熔融し急冷して合成するガラス質の固体電解質の検討も行っており、その中には高いイオン伝導性を示す電気伝導物質を見付けるなどしてきた⁸⁾⁹⁾。

本研究では、これまでの研究成果⁸⁾⁹⁾を基にSO_x、NO_xの測定に適した固体電解質を使ったセンサーを開発するため、センサー用の固体電解質としてSO_x、NO_xのガスを識別できると考えられる化合物及び組成比を明らかにし、それぞれの化合物に最も適している合成方法によって合成を行った。得られた試料のインピーダンス測定、吸湿性の測定、熱分析を行い、固体電解質として使用した場合の最適条件の検討と、固体電解質をもちいたセンサーの起電力測定を行った。

1. 2 実験方法

種々の化合物をSO_x、NO_x用の固体電解質として使用するためには、高イオン伝導体に成るように化合物を合成する必要があり、固体電解質を合成するのに用いる材料となる化合物の性質は、熔融温度、分解温度、蒸気圧、吸収性などが異なっているために、化合物の性質に適合した合成をする方法が必要となる。

ここでは、種々の化合物を合成する方法について検討を行い、それぞれの化合物に最も適した合成方法によって固体電解質となる試料を作り、電気伝導度の測定を行った。さらに、 $10^{-3}(\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1})$ 以上の電気伝導度が得られた試料については、濃淡電池型のセルの固体電解質用として使い、起電力測定を行った。

1. 2. 1 試料の秤量方法

SO_x、NO_x用の固体電解質として合成する高純度試薬の中には、空気中に含まれる水蒸気のために、吸湿や潮解などが起こり、著しく重量変化を起こす化合物から、ほとんど変化を起こさない化合物まで幅広く存在している。本研究で使用する試薬の吸湿に関する影響は、SO_xセンサー用の試薬と、NO_xセンサー用の試薬とに完全に分けることができる。SO_xセンサー用の一部の試薬は吸湿に対して重量が変化する試薬もあ

るが、ほとんどの試薬は吸湿性に対して比較的強いので、除湿した部屋で秤量を行った。NO_x センサー用として使用したほとんどの硝酸塩は空気中の水蒸気によって重量が増加したり潮解するので、窒素ガスを充たしてあるステンレス製のグローブボックスを用いて秤量と調整を行った。

1. 2. 2 試料の合成

化合物の合成には、イオン伝導性を妨げる不純物の混入をできる限り最小限に抑えた方法が必要である。不純物の混入を最小限に抑えている本研究での合成方法には、大まかに分けると焼結法、溶解法、加圧焼成法の三種類がある。

SO_x, NO_x 用の固体電解質に用いる試薬の性質は色々であり、試薬の性質に最も適合した合成法である溶解した融液を非晶質化する合成方法と、加圧焼成による合成方法によって試料を作り、固体電解質としての種々の測定を行った。

1. 2. 2. 1 溶解法による合成

溶解は、種々の化合物を完全に溶解して均一に合成する方法を用いた。

この実験の溶解法による合成に使う電気炉は、SiCの発熱体を使い、試料の溶解には白金坩堝を用いた。溶解に使う試料の組成は、M₂O-B₂O₃-M₂SO₄ (Li, Na, K) の成分を主体に、各種の高融点の酸化物を固溶させた。固体電解質として使用する試料は、種々の組成を溶解して合成を行っているの、溶解する組成によっては高い温度で溶解しても分離して混ざり合わないことが、作成した状態図から推察できる。このことから本研究においてセンサー用の固体電解質となる試料は、溶解した試料が分離しない範囲内で組成比の調整を行い、化合物が完全に溶解し混ざり合うまで時間をかけて溶解をして合成した。

1. 2. 2. 2 非晶質化

融液を急速に冷却することによって種々の化合物を非晶質化することができる。

本実験では、金属板を用いて溶液を挟んで急速に冷却して非晶質（ガラス質）の板状にする方法を取り入れた。金属板を用いて非晶質化する方法では、溶液の冷却速度や金属板の熱容量が非晶質化の条件となるので、金属板の材質や熱容量・冷却条件などの検討を行い、合成する試料の試薬と組成比によって、最も適した金属板の材質と冷却速度とを選んで、固体電解質用の試料を非晶質化した。得られた非晶質体には急速冷却によって熱的な歪みが蓄積されているので、熱的な歪みを取り除くために電気炉中で熱処理を施して安定

な非晶質体を合成した。

1. 2. 2. 3 加圧焼成による合成

化合物を固体電解質として使うには、固体電解質の使用温度における熱的な安定性が必要である。化合物の中には、固体電解質として使用する温度で分解などしないで安定であるが、しかし化合物を高い温度で合成する過程では、合成する温度で分解してしまうものや、蒸気圧が高くて目的とする組成比に合成することができない化合物が存在する。

新しく化合物を合成する温度で分解や蒸発をさせない合成方法を開発すれば、固体電解質となる化合物の種類が広がり、固体電解質を利用できる範囲も必然的に広がってくると考えられる。本実験では多重アンプルを使い、封入したガスによって加圧して焼成した。この合成方法は、化合物の分解や蒸気圧を押さえる従来にはないやり方である。

1. 2. 3 耐湿度測定

SO_x, NO_x 用の固体電解質として使う母材となる試薬は、水蒸気の影響を受けやすく固体電解質として使用する場合においても、湿度による影響が考えられる。合成した固体電解質の湿度による影響を改善することによって、固体電解質としての取扱を容易にする必要がある。そこで、図1に示す方法で酸化物を添加した試料の湿度に対する影響について検討を行った。すなわち、合成した高いイオン伝導性を示す組成をベースに、種々の酸化物を固溶させた固体電解質の粉末を作り、この粉末を25°C、湿度30%で24時間放置後、赤外分光観察（FT-IR）と重量変化による測定を行っ

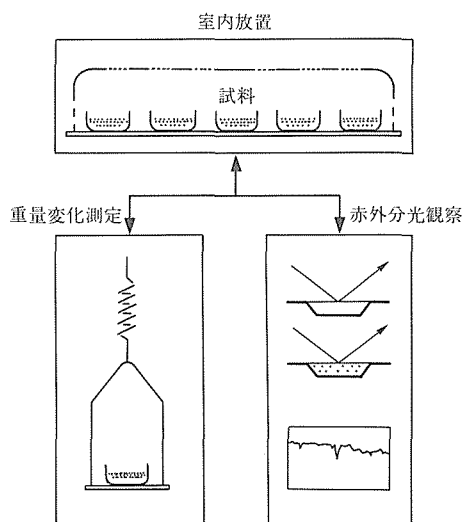


図1 耐湿度測定の概略

た。

1. 2. 4 分極測定

合成した試料を濃淡電池型の固体電解質として用いるには、イオン伝導体であることが必要条件である。合成した化合物のイオン伝導性を確認するには、固体電解質として用いる温度において、直流電圧を印加により移動した荷電イオンが、電極近傍で蓄積されることから電気抵抗の増加を測定することによって明らかにすることができる。その測定方法は、試料の両端に一定電圧を印加して、この時の電流の経時変化を測定することによって、測定した電流から電気抵抗の経時変化が計算から求めることができ、電気抵抗が急激な速度で増加すればイオン伝導体であることを確認できる。図2には、分極測定に使用した装置の外観図を示してあり、図3は、分極測定の主要部分である装置の概略図を示した。図から明らかなように、定電圧分解をさせるための電極は、白金製の球を使用して試料に接触させた電極状態を1/1000mmで軟化膨張の観察しながら測定するための特殊な構造をしている。

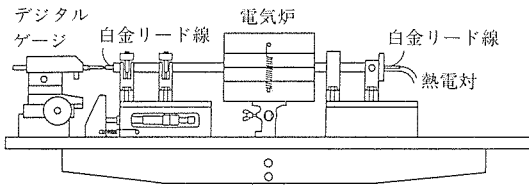


図2 分極測定装置の外観

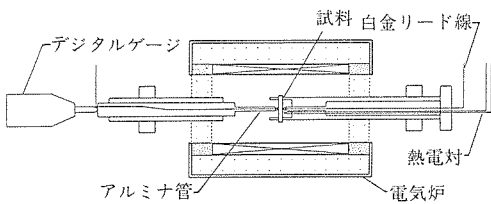


図3 分極測定のセルの概略

1. 2. 5 SO_x 濃度の測定

合成した種々の化合物のSO_x用固体電解質としての可能性は、合成した化合物(固体電解質)を隔膜として、両側に濃度の異なったSO_xガスを置き、固体電解質の界面に固定したリード線間に発生した電圧とSO_x濃度との関係を検討することにより、確認することができる。

本研究での起電力の測定に際しては、実験誤差を最小限に抑えるために、温度の制御とSO_x濃度の調整

に細心の注意を払った。図4には、起電力測定のための装置の構成図を示してあり、温度調整はPID方式の調節器を使い0.1°Cの調整が可能である。また広範囲のSO_xの調整には、O₂・SO₂の混合ガスと質量流量調節器を組み込んだガスコントローラーを併用して行なった。電極室に流れるガス流量の測定は、質量流量計と石けん膜流量計とを併用して確かかつ正確に行なった。図5には、実験に使用したガスコントローラーの構成図が示してある。また図6には、起電力測定に使用した起電力測定用セルの概略図が示してある。

1. 2. 6 NO_x 濃度の測定

NO_xセンサー用の固体電解質として性能を確認するために、NO_xガスを広範囲に調整する必要があるが、種々のNO₂/O₂の濃度の加圧容器を使った混合ガスは販売されていない。そこで、パーメションチューブを使った市販されている装置と、同チューブを使って試作した装置とを組合せた標準ガス発生装置を試作した。NO_xガス発生用のパーメションチューブは、テフロン製のチューブからできており、このチューブ内部に液化NO₂を入れ、NO₂ガスを拡散させる構造に

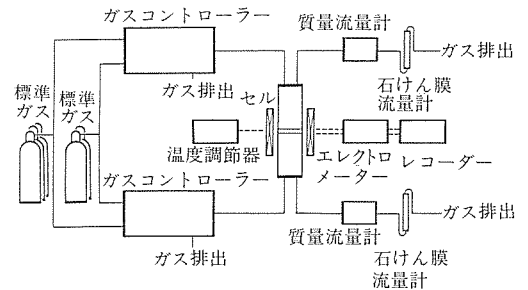


図4 SO_x用起電力測定装置の構成

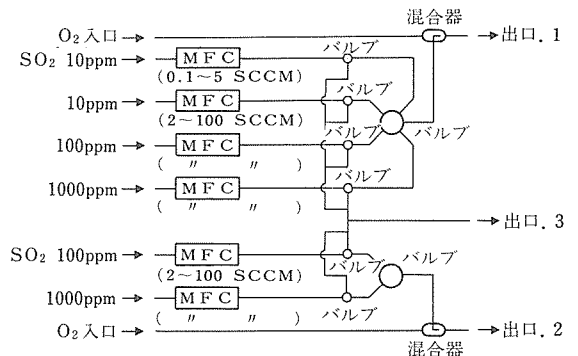


図5 SO_xガスコントローラーの構成

なっている。NO_xの発生量は、パーメションチューブの重量変化をガス量に計算して求めるか、同チューブのNO₂ガスの拡散速度から計算して求める。図7には、実験に使用したNO_x用起電力測定装置の構成図を示してある。幾つものパーメションチューブ内に導かれるO₂のガス調節には質量流量調節器を使った。

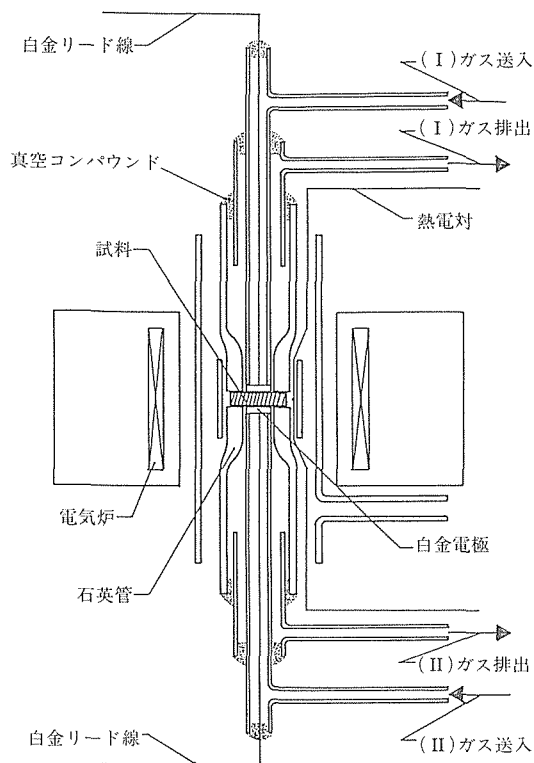


図6 起電力測定のためのセルの概略

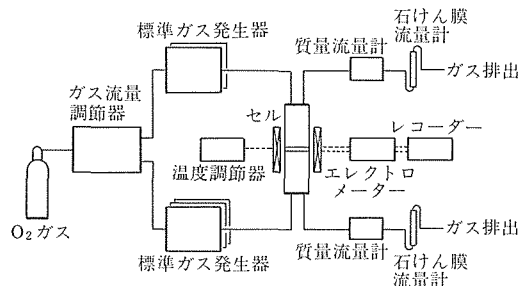


図7 NO_x用起電力測定装置の構成

1. 3 固体電解質の探索と起電力測定

固体電解質は種々の化合物を合成したセラミックスからできており、固体電解質の中で最も利用されているZrO₂系は、焼結によってZrO₂の中に異原子価

(二価、三価)の種々の酸化物を固溶させて、高い酸素イオン(アニオン)伝導体を得られている。しかし、ZrO₂の固体電解質のように、アニオンが移動するSO_x, NO_xセンサー用の固体電解質を合成した研究報告は現在のところ見当たらないことから、人為的に化合物を調整(合成)して、イオン半径の大きなアニオン伝導体を作ることは非常に難しいといえる。

SO_x, NO_xセンサー用の固体電解質としては、SO₄²⁻, NO₃⁻等の大きなイオンが移動する化合物の探索を行うよりも、カチオン伝導であってもSO_x, NO_x等のセンサー用の固体電解質として用いることは理論的に可能である。ここではアルカリ金属イオンであるカチオンが移動して、高イオン伝導体となる固体電解質を見付けるとともに、センサー用の固体電解質としての可能性を明らかにするため、電気伝導度、分極、起電力測定を行った。

1. 3. 1 固体電解質の探索

1. 3. 1. 1 SO_x用固体電解質の探索

今までの研究において、酸化物・硫酸塩等の化合物を溶解し急速に冷却して合成した非晶質の複合化合物は、10⁻³(S・cm⁻¹)以上の高イオン伝導性を示し固体電解質としての可能性があることを見付けている⁸⁾。今までの研究で明らかにした組成以外について探索を行うとともに、高いイオン伝導性を示すガラス化(非晶質化)する多元系の範囲を明らかにする研究を行った。

1. 3. 1. 1. 1 SO_x用固体電解質のガラス化範囲

SO_xセンサー用の固体電解質として可能性のある4種類の系について、ガラス化する組成比の範囲の検討を行った。試料は、酸化物および硫酸塩の試薬を所定のモル比の組成になるように秤量した後、白金ロジウム製の坩堝を使い、シリコニット炉を用いて1100~1200°Cの温度で溶解した。溶解した試料のガラス化する範囲を明確にするために、溶液の鑄込み温度と試料の厚みを一定の条件に保って、溶液を固体にした。

図8~10は、実験によって得られたLi₂O-B₂O₃-Na₂SO₄, Li₂O-B₂O₃-K₂SO₄ および CaO-B₂O₃-Li₂SO₄それぞれの三元系の状態図であり、固体にしたときにガラス化したものを図の中では白丸印で示してあり、また溶液を急速に冷却しても固体が結晶化した試料については黒丸印で表してある。さらに秤量した試料を溶解したときに溶解した液体が混ざり合わないで、2相に分離していることが確認された組成比の部分については×印で示してある。三元系のそれぞれの状態図

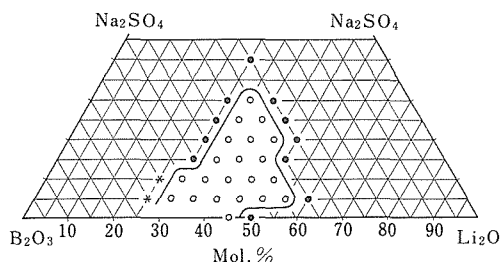


図8 Li₂O-B₂O₃-Na₂SO₄系のガラス化範囲

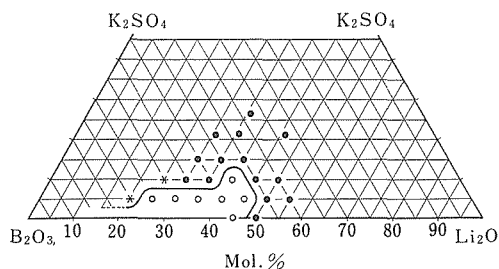


図9 Li₂O-B₂O₃-K₂SO₄系のガラス化範囲

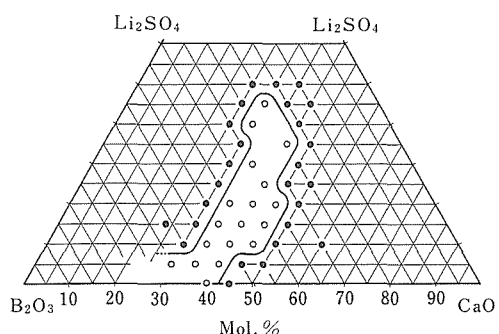


図10 CaO-B₂O₃-Li₂SO₄系のガラス化範囲

から明らかなように、実線の内側がガラス化した組成の範囲である。これらの試料の中で最もガラス化範囲が広い試料は Li₂O-Na₂SO₄ であった。

1. 3. 1. 1. 2 SO_x 用固体電解質の電気伝導度

電気伝導度測定用の試料は、酸化物・硫酸化物の特級試薬を所定モル比になるように秤量して、白金坩堝を用いて溶解し急速に冷却する方法によって、ガラス化した無色透明の固体を合成した。合成した固体が持ち合わせている固有の電気伝導度を正確に測定するために、合成した固体の表面の凸凹をエミリー紙を使い取り除いてから、ダイヤモンドペーストを用いて表面を鏡面仕上げして電気伝導度測定用の試料を作成した。

電気伝導度測定用の電気炉とセルの構造および測定装置。方法は、硫化物系と同様に行った^{3)~7)}。図11と図12には実験によって得られた 45Li₂O-50B₂O₃-5Na₂SO₄ および 40CaO-55B₂O₃-5Li₂SO₄ の電気伝導度を示してある。図11の中にある白丸はガラス質の試料で、図12の黒丸は、結晶化した試料の電気伝導度と温度の関係である。この図から明らかなようにガラス質の電気伝導度は、約 300°C 以上の温度において固体電解質として使用可能な 10⁻³ 以上の

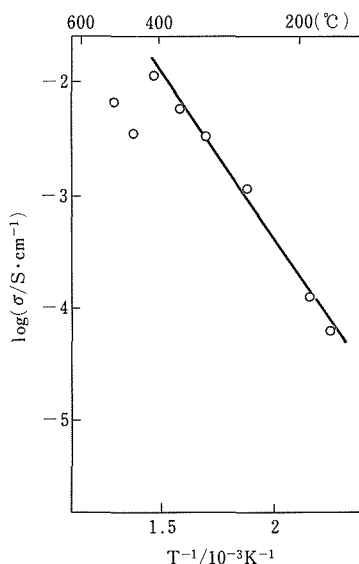


図11 45Li₂O-50B₂O₃-5Na₂SO₄の電気伝導度

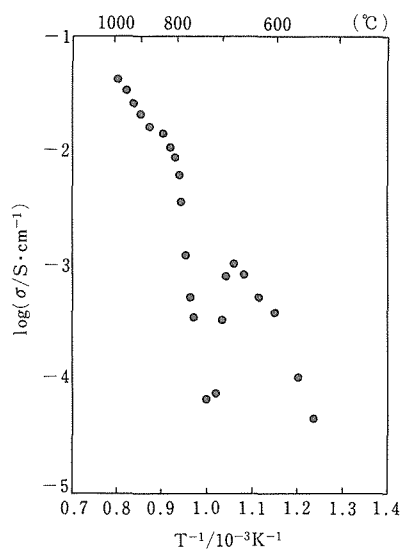


図12 40CaO-55B₂O₃-5Li₂SO₄の電気伝導度

高い電気伝導度を示している。図 12 の 40CaO-55B₂O₃-5Li₂SO₄ は、M₂O-B₂O₃-M₂SO₄ (Li, Na, K) 系とは異なり 800°C 以上の高温に耐える固体電解質であることが明らかになった。

1. 3. 1. 1. 3 SO_x 用固体電解質の定電圧分極

固体電解質は、イオン伝導体の固体である必要があるが、合成した化合物がイオン伝導体であることを確認するため前述したように、一定の電圧で分極させることによってイオン伝導体であることを確認する方法を用いた。図 13 は、Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄(Al₂O₃) の分極したときの抵抗の経時変化を表したものであり、この図から明らかなように、僅か数秒で分極が起きて電気抵抗が著しく増加することが確認できた。このことからイオン伝導体であることが明らかになった。

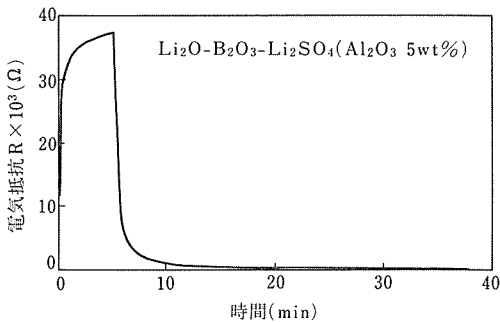


図13 電気抵抗の経時変化

ディスクの両面を研磨してから、電気伝導度測定用のホルダーにセットして、約 180~400°C の温度範囲で電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定用の電気炉とセルの構造および測定装置・方法は、SO_x 用固体電解質の探索と同様に行った。

図 14~16 は、実験によって得られた CsNO₃-NaNO₃, Ca(NO₃)₂ および Ca(NO₃)₂-NaNO₃ の電気伝導度の測定値と、温度との関係を示してある。図から明らかなように、CsNO₃-NaNO₃ と Ca(NO₃)₂-NaNO₃ の電気伝導度(σ)は、かなり低い温度において 10^{-3} (S \cdot cm⁻¹) を超えていることから、NO_x 用の固体電解質としての可能性があることが明らかになった。また図 15 と図 16 の比較からは、Ca(NO₃)₂ に NaNO₃ を固溶させたことによる電気伝導度の増加が認められた。

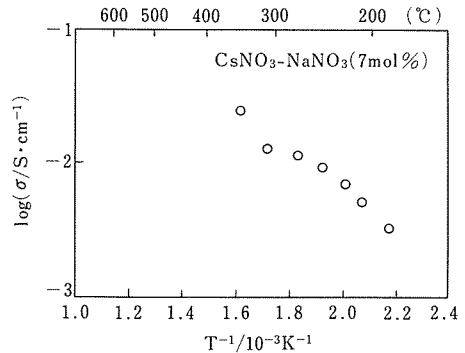


図14 CsNO₃-NaNO₃系の電気伝導度

1. 3. 1. 2 NO_x 用固体電解質の探索

NO_x 用の固体電解質用の材料となる硝酸塩は、吸湿性がありさらに通常の焼成による合成法では、熱分解して目的とした組成比の固溶体を合成することが難しかった。特級試薬の硝酸塩をアルゴン雰囲気グローブボックス内で試料調整し、加圧成形した硝酸塩のディスクを、石英製の二重構造のアンブル内に窒素ガスとともに封入した。このときの窒素ガスは焼成温度において計算上 5 気圧になるように調整し、加圧しながら焼成する合成法によって、CsNO₃-LiNO₃ 系の硝酸塩を合成できることを明らかにした。この合成法で NO_x センサー用の種々の試料を作り探索を行った。

1. 3. 1. 2. 1 NO_x 用固体電解質の電気伝導度

石英製の二重アンブルを用いた加圧合成法により種々の硝酸塩系の緻密なディスクが得られた。このデ

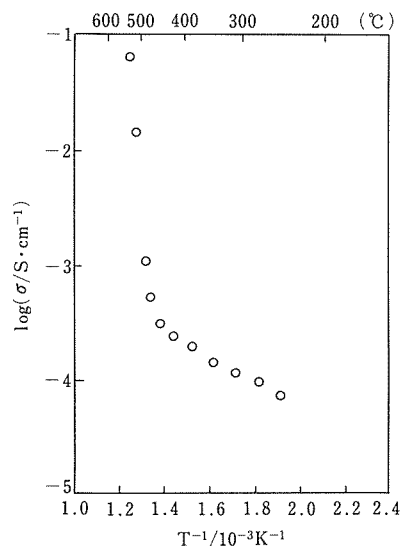


図15 Ca(NO₃)₂の電気伝導度

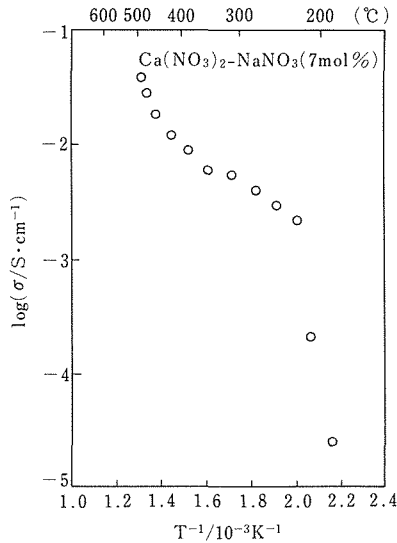


図16 Ca (NO₃)₂ - NaNO₃系の電気伝導度

1. 3. 2 固体電解質を用いた起電力測定

センサー用の固体電解質として使用が可能であるかを確認する最も確実な方法は、固体電解質を使った濃淡電池を作ることであり、濃淡電池では固体電解質を隔膜として両側に濃度の異なるガス (SO₂/O₂) 室を設けることによって、両側に取付けた電極 (リード線) に起電力が発生する。発生した起電力は、Wagner¹⁰⁾ の式から両側のガスの濃度差に比例した起電力が発生する。理論的には、簡単に起電力が得られるように思われているが、実際には、固体電解質を挟んだ両側の電極反応 (電解質界面の三相の反応) を全く同じ状態にしたとき理論的な値が得られるものである。本研究においては、電極界面での反応が起きやすいようセンサーの構造に様々な工夫を凝らして図6の起電力測定用のセルを作り、起電力の測定を行った。

1. 3. 2. 1 起電力測定

SO_x 濃度の測定装置は、図6に示してあるタイプの起電力測定用のセルを使用して、固体電解質には合成した K₂O-B₂O₃-K₂SO₄ 系の試料を用い、固体電解質の両面に被検ガス室と標準ガス室とを設け、ガス室には固体電解質表面に電極とリード線とを取付けた構造から成っている。また起電力の測定では、それぞれのガス室に広範囲の濃度に調整が可能であるガスコントローラーから、任意の濃度に調整した SO_x ガスをガス室に導いてガス室にセットしたリード線間の起電力の測定を行った。

図17の○印は、温度973Kにおいて、100ppm

(SO₂/O₂) の濃度の標準ガスを用い、被検ガスに50~1000ppmのSO₂濃度の範囲に用いたときの起電力とSO₂濃度との関係を示したものである。図の中の実線は、計算によって求められた理論値であり、図から明らかなように、実測値と理論値の勾配は同一あり、センサー用の固体電解質として可能性を持った試料が得られた。また、測定値と理論値の違いについては検討中である。図18は、K₂O-B₂O₃-K₂SO₄系の試料を固体電解質として使い、973K温度において、20ppmの濃度の標準ガスを用い、被検ガスを0.2から15ppmの濃度範囲で変化させたときの起電力とSO₂濃度の関係を示したものである。0.5ppmの濃度以上の被検ガスでは、理論値の勾配に沿った起電力が得られていることから、0.5ppm以上の濃度のSO_xを測定できることが明らかになった。図19は、Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系の試料を固体電解質として、923Kの温度で標準ガスを100ppmの濃度にし、被検ガス濃度10~1000ppm範囲とした時の、起電力と

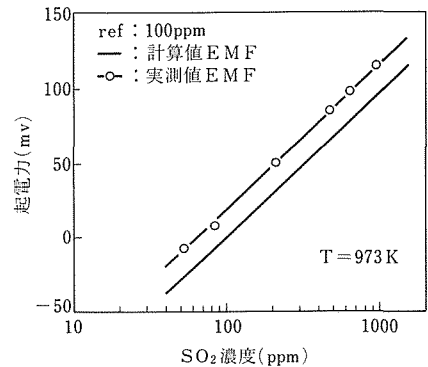


図17 K₂O-B₂O₃-K₂SO₄系固体電解質の起電力測定結果(1)

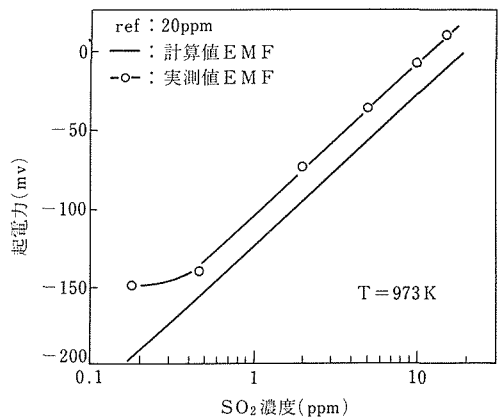


図18 K₂O-B₂O₃-K₂SO₄系固体電解質の起電力測定結果(2)

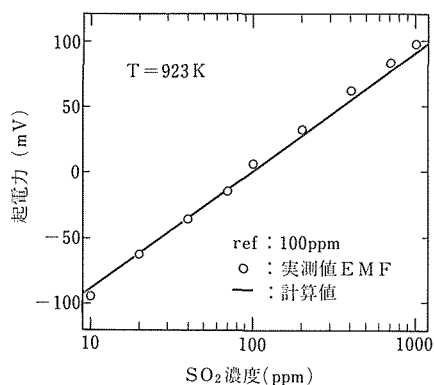


図19 Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系固体電解質の起電力測定結果

SO₂濃度の関係を示したものである。図から明らかなように、測定した値と計算で求めた値とが一致しており、固体電解質のイオン輸率は、1で有ることが推察できる。このことからセンサー用の固体電解質として可能性を持った試料が得られたと考えられる。

1. 3. 2. 2 起電力の応答性

固体電解質を使ったセンサーの応答性を確認する方法には色々あるが、その中の一つに急激なガス濃度の変化に対して、応答する起電力の変化を測定する方法がある。

図20は、Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系の固体電解質を用い、標準極側のSO₂のガス濃度を165ppm、被検ガス濃度を13ppmとして起電力を測定中に、被検ガス濃度を急激に減少・増加させたときの、起電力変化を測定した結果を示してある。ガス濃度の変化に対して起電力は、約1分間で応答している。センサーとしては、リアルタイムで応答することが望ましいが、実験で使用した起電力測定用のセルの構造上から、ガス室(電極室)に留まるガスの存在が無視できなくなり、ガスの濃度の変化に対してガスが入れ替わる時間が必要となり、約1分の応答時間を要しと考えられる。

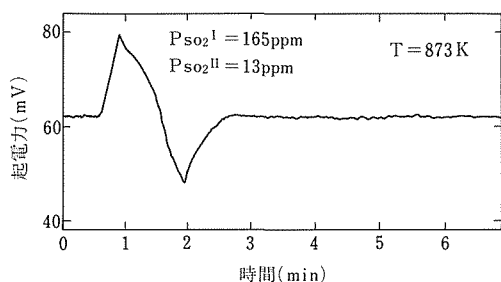


図20 Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系固体電解質の応答性

1. 4 小 括

大気汚染物質である、SO_x, NO_xを測定するために、固体電解質を用いたセンサーについて検討を行った。

(1) 種々の化合物について、固体電解質として適している化合物の探索と合成法の検討を行い、SO_x用の電解質として硫酸塩と酸化物とからなるM₂O-B₂O₃-M₂SO₄(M=Li, Na, K)の各系を取り上げ、これらの試料を溶解・急速冷却法による非晶質化手法で作った。

(2) (1)の方法で合成した試料は、固体電解質として可能性のある10⁻³(S·cm⁻¹)以上の高い電気伝導度(σ)を示し、分極測定からイオン伝導体であることが判明した。

(3) SO_x用電解質として合成したM₂O-B₂O₃-M₂SO₄の各系の非晶質化(ガラス化)範囲は、M₂O-B₂O₃側からM₂SO₄側に、ガラス化する範囲が縮小していることが明らかになった。

(4) 合成したK₂O-B₂O₃-K₂SO₄を濃淡電池型の低濃度用のセンサー用の固体電解質として用い、0.2~10ppm(SO₂/O₂)の測定では、0.5ppm以上の起電力値(V)と理論からの計算値との勾配の比較ではほぼ同じであった。

(5) Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系を固体電解質としてSO_xセンサーを作り、10~1000ppm(SO₂/O₂)の範囲で起電力測定をした。測定範囲内において起電力値と理論値とが完全に一致していたことから、センサーに用いた固体電解質のイオン輸率は、1であった。

(6) 固体電解質を使ったセンサーのガス濃度の変化に対する起電力の応答性は、測定ガスの急激な濃度変化に対して起電力(E. M. F)は約1分で応答し、センサー用の固体電解質として使用できることが明らかになった。

(7) NO_xセンサー用の固体電解質として加圧焼成による合成法で作ったCsNO₃-NaNO₃とCa(NO₃)₂-NaNO₃との合成試料は、Ca(NO₃)₂にNaNO₃を固溶させたことによる電気伝導度の増加が認められ、何れの試料とも200℃以下の低い温度において10⁻³(S·cm⁻¹)以上の高い電気伝導度を示し、センサー用の固体電解質として可能性があることを見出した。

2 カルコゲン化合物の液相合成

2. 1 緒 言

カルコゲンとは造鉛石元素という意味であり、カルコゲン化合物は一般には酸素、硫黄、セレン、テルル、ポロニウム、の5元素の化合物を指す。この中で酸化

物および硫化物は、その種類からいっても実用性からいっても重要な化合物である。酸化物は比較的合成し易くまた安定であることから、その合成法や特性などがよく調べられている。一方、硫化物にはPbSのように古くから知られている半導体があるにもかかわらず、酸化物ほどはその性質について研究されていない。

ここでは、硫化物の中から誘電体としてZnS、半導体としてPbSをとりあげて、ZnSについては各種亜鉛精鉱および閃亜鉛鉛粉末とその湿式酸化処理あるいは熱処理後の比誘電率を測定し、処理条件と比誘電率との関係を調べた。またPbSについては、硫化物の反応性に関する研究の1つとして、第2鉄イオンによる湿式酸化反応に及ぼす各種因子の影響について検討を行った。

2.2 ZnSの液相合成とその誘電的性質

2.2.1 試料

主として神岡産の亜鉛精鉱を用いたが、他に3種の精鉱および6種の粉末閃亜鉛鉛を用いた。神岡産亜鉛精鉱は平均粒子径14 μ mで、53.6mass%Zn, 3.47%Fe, 32.0%Sの精鉱としては平均的な組成を持つ。粉末閃亜鉛鉛は、88 μ m以下および88-250 μ mのそれぞれ2通りに篩別したもので、0.7-13%Feであった。X線分析の結果、用いた試料の主成分はいずれも閃亜鉛鉛であることが確認された。湿式酸化は、90°Cの硫酸酸性溶液中で、pHおよびPt-飽和カロメル電極(SCE)で測定した電位が一定となるよう硫酸溶液および過マンガン酸カリウム溶液を添加して行い、所定の反応率に達した時点で試料を取り出し、洗浄・乾燥して測定に供した。

熱処理試料は、真空封入した石英管の一端に精鉱、他端に亜鉛板または硫黄を置き、精鉱のある部分は500°Cに、他端は140-350°Cに30時間保持して作製した。処理後は炉冷して取り出したが、焼結は認められず、熱処理前後での粒子径に変化はなかった。

2.2.2 測定方法

1.2mmの間隔をおいて立てた94×76mmの2枚の銅板の間に、粉末試料を一定加重で充填し、1kおよび120Hzで、試料充填によるコンデンサー容量の変化を読みとり、試料の誘電率(ϵ_s)および試料充填層の誘電損失($\tan \delta_x$)を次式により計算した。

$$\tan \delta_x = \frac{1}{2\pi f C_x R_x} \quad (1)$$

$$\frac{\epsilon_x - \epsilon_0}{3\epsilon_x} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_0}{\epsilon_s + 2\epsilon_x} d \quad (2)$$

ここでf:測定周波数, C_x :充填層容量, R_x :充填層抵抗, ϵ_x :充填層誘電率, ϵ_0 :真空の誘電率, d:充填率である。

さらに誘電分散に関するデバイの式¹¹⁾を用いて低周波数における比誘電率 ϵ_L^* , 誘電緩和時間 τ を求めた。

2.2.3 測定結果

図21に4種の精鉱を電位-0.05V~0.7Vで反応率0.5まで湿式酸化したときの ϵ_L^* の変化を示した。いずれも同じような傾向を示し、電位0.45V以上では湿式酸化前の試料より小さい値となるが、電位がこれより減少するに従い増加していき、神岡産精鉱の場合0.15Vで最大値となった。

図22は熱処理前後の試料の τ と ϵ_L^* の関係を示し

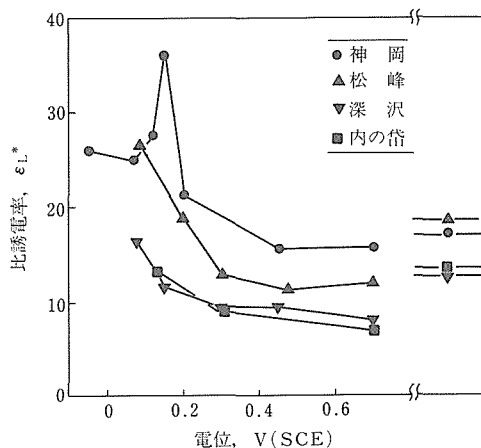


図21 精鉱の ϵ_L^* と湿式酸化電位との関係 右端は未処理試料の ϵ_L^*

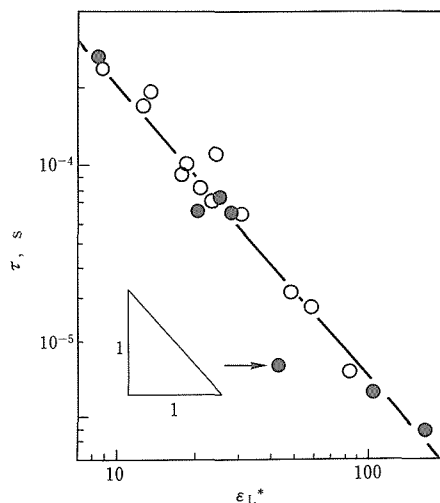


図22 ϵ_L^* と τ との関係 ●:熱処理試料、○:未処理試料

たものである。いくつかの誘電的性質の相互の関係はデバイの理論で与えられているが、デバイの理論では与えられていない τ と ϵ_L^* の間にも弱い相互関係が存在することがわかる。熱処理による硫黄分圧の制御範囲は硫黄または亜鉛板の温度に対応した $10^{-19.9} \sim 10^{-0.72}$ であるが、図中に矢印で示した黒丸は、 $10^{-0.72}$ で処理した試料である。図22において高硫黄分圧で熱処理した試料のみが、図中の破線よりはずれているということは、精鉱および閃亜鉛鉱は低硫黄分圧の条件で生成したことを示唆している。すなわち、高硫黄分圧で処理した場合と低硫黄分圧で処理した場合とで異なる相関があるものと思われる。

2. 3 PbSの湿式酸化反応

硫化物半導体であるPbSは生成時の硫黄分圧によりn型あるいはp型の半導体となる両性半導体であり、その反応性と半導体的性質については液相合成の条件と関連して興味をもたれる。ここでは反応性として、PbSの第2鉄イオンによる湿式酸化反応について検討した。この反応の速度論的研究は、鉛の湿式製錬と関連して多くの報告があるが、決定的な結論は得られていない。ここではこれまでに公表された最近の文献をもとに、湿式酸化速度に及ぼす各種因子の影響について考察を加えた。

2. 3. 1 資 料

PbSの第2鉄イオンによる湿式酸化に関して、1)

速度論的な検討がなされており、2) 実験条件として普遍的な因子を考慮した最近の文献として、文献12)~18)がある。これらの文献はいずれもPbSの湿式酸化速度に及ぼす温度、粒子径、第2鉄イオン濃度および食塩濃度の影響のいずれかについて調べている。

用いられている反応速度式は次の4種類であり、得られた結論も1通りではない。

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_d t \quad (3)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_c t \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \Big|_{t=0} = k_0 \quad (5)$$

$$\left(\frac{W}{S}\right)^2 = k_p t \quad (6)$$

ただし α ：反応率、 t ：時間、 k ：速度定数、 W ：反応量、 S ：反応表面積である。

2. 3. 2 速度式に関する検討

前述したように、実験的に得られた反応曲線の解析のために4種の異なる速度式が用いられており、得られた結論もまた異なる。逆に異なる速度式を用いたために異なる結論が得られたとも言える。したがって、結論にとらわれずにそれぞれのデータを比較するために、やや強引ではあるがすべてを同じ速度式で比較する必要がある。このために各速度式の速度定数相互の関係を次のようにして求めた。

表1 反応速度定数の各種因子の依存性のまとめ

Rath <i>et al.</i> ¹²⁾	
5M NaCl	$k_d = 1360d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{0.76} \exp(-42700/RT)$
0M NaCl	$k_d = 3520d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{0.76} \exp(-50600/RT)$
Warren <i>et al.</i> ¹³⁾ and Kim <i>et al.</i> ¹⁴⁾	
0.08-0.1M FeCl ₃	$k_d = 1.31 \times 10^8 d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{0.523} \exp(-72100/RT)$
0.15-0.5M FeCl ₃	$k_d = 7.65 \times 10^7 d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{0.21} \exp(-72100/RT)$
0.5-0.8M FeCl ₃	$k_d = 5.20 \times 10^7 d_0^{-1} \exp(-72100/RT)$
Dutrizac ¹⁵⁾	
0.01-0.1M FeCl ₃	$k_d = 217d_0^{-2} [\text{FeCl}_3]^{1.84} \exp(-43100/RT)$
0.1-2M FeCl ₃	$k_d = 1.73d_0^{-2} [\text{FeCl}_3]^{-0.27} \exp(-43100/RT)$
1-4M NaCl	$k_d = 2.28d_0^{-2} [\text{FeCl}_3]^{-0.27} [\text{NaCl}]^{1.27} \exp(-45200/RT)$
Fuerstenau <i>et al.</i> ¹⁶⁾	
50°C, 0.05-0.1M FeCl ₃	$k_d = 47.7d_0^{-1.77} [\text{FeCl}_3]^{2.25} [\text{NaCl}]^{0.48} \exp(-33900/RT)$
50°C, 0.1-0.8M FeCl ₃	$k_d = 0.315d_0^{-1.77} [\text{NaCl}]^{0.48} \exp(-33900/RT)$
Kim <i>et al.</i> ¹⁷⁾	
0M NaCl	$k_d = 5.25 \times 10^4 d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{1.2} \exp(-53200/RT)$
3M NaCl	$k_d = 977d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{2.2} [\text{NaCl}]^{1.2} \exp(-34300/RT)$
Arai <i>et al.</i> ¹⁸⁾	
Kamioka mine	$k_d = 600d_0^{-1} [\text{FeCl}_3]^{0.886} \exp(-40500/RT)$
Galena mine	$k_d = 30150d_0^{-0.635} [\text{FeCl}_3] \exp(-44200/RT)$

・ k_d と k_c (3)式と(4)式の比を取り、中間的な値として $\alpha = 0.5$ を代入して $k_d = 0.178k_c$ を得た。

・ k_c と k_0 (4)式を $t=0$ において t で微分し(5)式と等置することにより $k_0 = 3k_c$ を得た。

・ k_d と k_p (6)式は塊状試料に対して適用される式であるから試料の表面積変化と粒子径変化の関係式を代入して $k_d = 1.16k_p / (6495r_0)^2$ を得た。

2. 3. 3 各種因子の依存性に関する検討

2. 3. 2 で得られた関係式を用いて、すべてのデータを k_d に統一して表すことができた。次いで可能な限り生データにさかのぼり、 k_d に及ぼす各種因子依存性を計算し直し、表1に示した。実験者により実験範囲が異なるので、各実験範囲の中間的な値である次の値を標準条件として使用した。

温度：50°C 第2鉄イオン濃度：0.2M
 粒子径：100 μ m 食塩濃度：0 および 3M

標準条件下での依存性を調べた例として、図23に速度定数の第2鉄イオン濃度依存性を示した。このような標準条件下での比較により、1) 文献ごとの速度定数の差は、従来考えられていたほど大きいものではないこと、2) 第2鉄イオン濃度依存性は0.1Mを境にして大きく異なること、3) この依存性の変化がこれまでの不一致の主原因であること、などが明らかにされた。

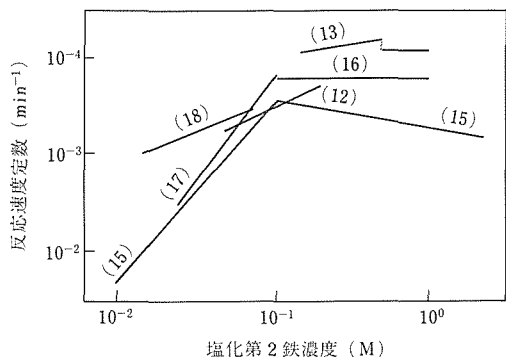


図23 速度定数の塩化第2鉄濃度依存性
 図中の数字は文献番号と対応

参 考 文 献

- 1) 内嶋善兵衛：科学, **55**(1988), 444.
- 2) 国立機関公害防止等試験研究費総合プロジェクト検討集会, 平成1年3月.
- 3) 中村博昭, 群司好喜：日本金属学会誌, **47**(1983), 490.
- 4) Nakamura, H. Ogawa, Y. Gunji, K. and Kasahara, A. : Trans. JIM, **25**(1984), 692.

- 5) Nakamura, H. Ogawa, Y. Gunji, K. : Trans. JIM, **25**(1984), 698.
- 6) 中村博昭, 笠原 章：日本金属学会誌, **50**(1986)975.
- 7) Ogawa, Y. Nakamura, H. Kasahara, A. : Mater. Trans. JIM **30**(1989)908.
- 8) 中村博昭, 宮代 寛：特許願第 63-210582, 特許第 1613275号.
- 9) 笠原 章, 中村博昭, 森中 功, 宮代 寛：特許願第 63-210582.
- 10) Wagner, C. : Z. Phys. Chem., **B21**(1933)25.
- 11) 大石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之：誘電体現象論, 電気学会, (1984), p124.
- 12) Rath, P. C., Paramguru, R. K. and Jena, P. K. : Trans. IMM., **97**(1988), C150.
- 13) Warren, G. W., Kim, S. H. and Henein, H. : Met. Trans., **18B**(1987), 59.
- 14) Kim, S. H., Henein, H. and Warren, G. W. : Met. Trans., **17B**(1986), 29.
- 15) Dutrizac, J. E. : Met. Trans. **17B**(1986), 5.
- 16) Fuerstenau, M. C., Chen, C. C., Han, K. N. and Palmer, B. R. : Met. Trans., **17B**(1986), 415.
- 17) Kim, S. S. and Kim, I. B. : J. Korean Met. Soc., **18**(1980), 586.
- 18) Arai, K., Majima, H. and Izaki, T. : J. Min. Met. Inst. Japan, **95**(1979), 359.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) SO_x, NO_xの固体電解質センサーの開発に関する研究, 中村博昭, 笠原 章, 森中 功, 環境庁, 総合プロジェクト検討会, H. 1. 3.
- 2) Li₂O-B₂O₃-Li₂SO₄系固体電解質によるSO_xセンサー, 笠原章中村博昭, 森中 功, 日本金属学会, H. 1. 10.
- 3) SO_x, NO_xの固体電解質センサーの開発に関する研究, 中村博昭, 笠原 章, 小川洋一, 環境庁, 総合プロジェクト検討会, H. 4. 1.

(誌 上)

- 1) SO_x, NO_xの固体電解質センサーの開発に関する研究, 森中功, 中村博昭, 笠原 章, 環境庁, 環境保全成果集 昭和63年度版, H. 1. 9.
- 2) Positive Hole Conductivity of Solid Scandium Sulfide, Ogawa, Y., Nakamura, H. and Kasahara, A., Mater. Trans. JIM, **30**(1989), 908.
- 3) SO_x, NO_xの固体電解質センサーの開発に関する研究, 笠原章, 中村博昭, 小川洋一, 環境庁, 環境保全成果集, 平成1年度版, H. 2. 9.
- 4) SO_x, NO_xの固体電解質センサーの開発に関する研究, 中村博昭, 笠原 章, 小川洋一, 環境庁, 環境保全成果集, 平成2年度版, H. 3. 9.
- 5) Kobayashi, M., Dutrizac, J. E. and Toguri, J. M. : Can. Met. Quart., **29**(1990), 201.

特 許

- 1) SO_xセンサー用複合固体電解質およびその製造法, 笠原 章, 中村博昭, 森中 功, 宮代 寛, 特願昭 63-210582, 6. 3, 9, 16.
- 2) 金属硫化物の製造方法, 中村博昭, 小川洋一, 笠原 章, 田中正博, 特願平 1-182609, 1. 8, 11.

強い電子相関を有する金属間化合物の合成と物性に関する研究

基礎物性研究部

青木晴善, 宇治進也

表面界面制御研究部

矢田雅規, 中村恵吉

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

強い電子相関を有する Ce および U を含む金属間化合物の電子構造の解明を行うとともに、それらの超薄膜の合成を試み、擬 2 次元構造に由来する物性の変化や新しい現象の探索を行った。

1) CeSi_2 および CeSb の良質エピタキシー超薄膜の MBE を行うとともに、それらの電流磁気効果の測定を行なった。

1000°C に保持した Si (001) 表面に Ce を蒸着する事により CeSi_2 (001) 単結晶超薄膜を合成した。0.5nm の Ce 蒸着量は 1 ユニットセル厚さの CeSi_2 膜を形成する量に相当し、1nm 以上の蒸着量では電氣的に連続した薄膜が得られた。10nm 以上の厚膜では電流磁気特性はバルク単結晶と同じである。大きな界面、表面散乱があるにもかかわらず、結晶場分裂の大きさ、低温での重い電子のコヒーレントな状態の形成などの CeSi_2 の基本的性格は 3nm 蒸着膜まで保たれている。また、薄くなるにしたがって、電気伝導に対する近藤効果による磁氣的散乱の寄与が増大する効果が見い出された。

Ce と Sb をサファイア (0001) 面上に同時蒸着する事によって CeSb (100) 単結晶膜を合成した。厚膜ではバルク単結晶と同じ電気伝導特性が得られた。しかし、薄膜は大気中ではきわめて不安定で電流磁気特性を測定することはできなかった。

2) ドハースーフアンアルフェン (dHvA) 効果を用いて、 CeSb および UGe_2 の電子構造を調べた。

CeSb では電子構造に関して重要な論争点に密接に関係する新しい周波数ブランチを見出した。

UGe_2 では有効質量比が 2 から 25 にわたる多数の周波数ブランチを観測した。この結果から a, b 軸に沿った多数のシリンダー状や楕円体状のフェルミ面が存在することを明らかにした。また、大きな有効質量を持つ伝導電子の存在からこの物質では f 電子は遍歴していることを議論した。

1 緒 言

Ce や U の化合物の中には f 電子間の相互作用や f 電子と伝導電子との相互作用により、興味ある物性を示すものが多数ある。本研究ではこれらの金属間化合物の電子構造を明らかにすると共に、それらの超薄膜の作製を試み、その擬 2 次元構造に由来する物性の変化や新しい現象の探索を行うことを目的とした。

2 章では CeSi_2 および CeSb の単結晶超薄膜の作製の試みと電流磁気効果について述べる。また、3 章では CeSb および UGe_2 のドハースーフアンアルフェン効

果を用いた電子構造の測定結果についてのべる。

2 金属間化合物の超薄膜の合成と物性

2. 1 序

物質のサイズを小さくしていくと量子力学的な効果が顕著に現れるようになる。特に半導体においてはド・ブロイ波長が長いために、試料サイズが比較的大きくてもサイズ効果を顕著に観測することができ、現在メゾスコピック系の物理として大きな研究フィールドを形成しつつある。しかし、金属物質ではサイズ効果を顕著に観測するためには、物質を数原子オーダー

の大きさまで小さく、または薄くしなければならない。特に電気抵抗などの輸送現象においては、多くの試みがあるが量子力学的サイズ効果を顕著に示した例はほとんどない。また、とくに金属薄膜においては良質の薄膜を合成することは困難で、通常10nm以下の薄膜では電子の局在現象が生じてしまう。

一方高密度近藤物質と呼ばれている一群の金属間化合物は、近藤効果による電子の散乱、低温における重い電子のコヒーレントな状態の形成、RKKY相互作用による磁性秩序状態の形成など量子力学的効果が顕著に輸送現象に現れる系である。近藤電子雲の形成、RKKY相互作用などが系の限られたサイズにより影響を受けるために、その変化が顕著に輸送現象に反映されると期待される。また、サイズによる物性の変化を調べるとこれらの系でまだ充分理解されていない近藤効果とRKKY相互作用との間の相互作用、コヒーレントな状態のミクロな形態などについて解明の手がかりを与える可能性がある。

本研究は金属間化合物、とくに高密度近藤物質の超薄膜を作製し、そのサイズ効果を引き出そうとする最初の試みである。本テーマでは空気中でも安定で高品質の超薄膜の合成が期待できるCeSi₂、および磁場と温度の関数として多様な磁気構造を有するCeSbを対象として試みた。

2. 2 CeSi₂

2. 2. 1 序

CeSi₂は α -ThSi₂タイプの結晶構造を持ち、a軸及びc軸方向の格子定数はそれぞれ0.4184nmおよび1.3856nmである。Siの空孔が形成されやすく、バルク単結晶では $x=1.89$ 以下のものしか単結晶作製に成功していない。また、空孔の量によって物性が異なる¹⁾。CeSi_xと著したとき、 x が1.83より大きい時には、低温まで常磁性である。その電気伝導の特性は常温では近藤効果による散乱が顕著に現れ、低温でコヒーレントなヘビーフェルミオン状態が形成されると、磁気抵抗は正となり、抵抗の温度変化は電子-電子散乱により温度の2乗に比例するようになる。 x が1.83より小さいときには低温では強磁性となる。本研究ではこの様な電気伝導に現れる振舞いが膜の厚さと共にどの様に変化していくかを調べた。

2. 2. 2 薄膜のMBE合成

CeSi₂単結晶薄膜は加熱したSi基板上にCeを蒸着し、界面でのシリサイド反応を利用することによって合成した。用いたSi単結晶基板は(001)面の研磨基板であり、Ceは純度99.9%のものを用いた。Ceは

蒸着前にMBE装置の超高真空中で完全に溶解し、これによってガス不純物および低融点不純物を除去した。Si基板は脱脂した後アンモニアと過酸化水素水の混合液中で煮沸し、さらにフッ化水素水につけ表面にSi酸化膜を形成した。これを超高真空中で加熱することにより表面酸化物を除去し、清浄なSi表面を得た。MBEの到達真空度は 5×10^{-9} Pa以上であり、蒸着中でも 8×10^{-8} 以上に保持されていた。蒸着中基板は1000°Cに保持し、蒸着後ただちにヒーターを切り基板の温度を下げた。Ceの蒸着はe-ガンによって行い、蒸着速度は0.025nm/sである。

2. 2. 3 シリサイド膜の成長過程と構造

CeSi_x膜の成長過程、及び結晶構造、膜構造は反射型高エネルギー電子回線折(RHEED)、X線回折および走査電子顕微鏡によって調べた。写真1(a)、(b)、(c)にSi(001)表面、Ceを10nm、0.5nm蒸着させた後のRHEEDパターンを示す。また、図1に10nm蒸着した膜のX線回折の結果を示す。これらの結果からSi(001)表面にCeSi₂(001)面がエピタキシー成長していることがわかる。しかし、写真1(b)に見られるようにRHEEDパターンはかなりスポッティーであり、膜は完全に平坦ではなく3次元の凹凸があることが分かる。高温で保持すると3次元的成長がシリサイド形成と同時に促進されることを示し

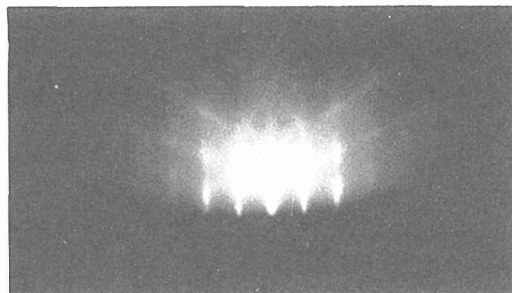


写真1(a) Si(001)表面のRHEEDパターン

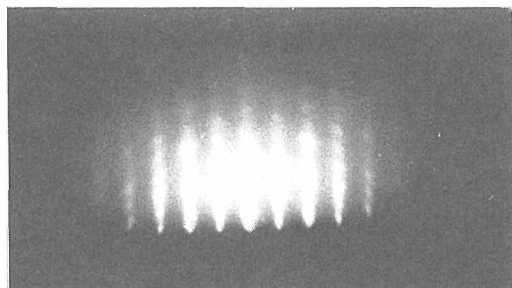


写真1(b) Ceを10nm蒸着した膜のRHEEDパターン

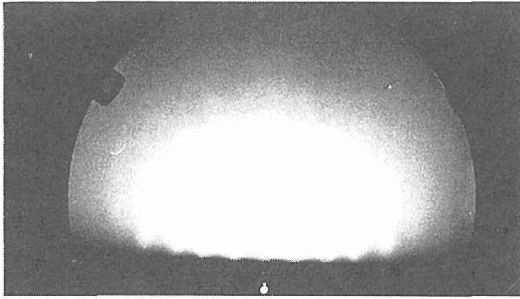


写真1(c) Ceを0.5nm蒸着した膜のRHEEDパターン

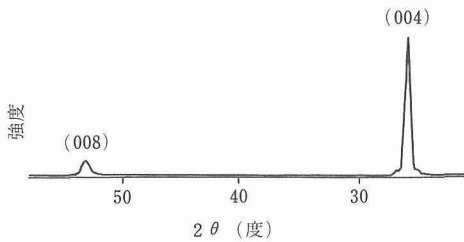


図1 Ce10nmを蒸着した膜のX線回折パターン

ている。CeSi₂とSiでは格子常数に約20%の違いがあり、界面での歪を緩和するために3次元の成長が起こっているためと考えられる。できるだけ連続した平坦な薄膜を得るために、必要な量のCeを蒸着後ただちに基板のヒーターを切った。Ce0.5nmの蒸着量は約1ユニットセルの厚さのCeSi₂膜を形成するCeの量に相当する。以後それぞれの膜を蒸着したCeの量で表す。

2.2.4 薄膜の電気伝導

1nm以上のCeの蒸着量では電気的に連続した膜が得られた。図2にいろいろな厚さのCeSi_x膜の電気抵抗の温度変化を示す。電気抵抗の値は300Kの値で規格化して、温度の対数に対してプロットしてある。10nmの膜の電気抵抗の温度変化はいままで報告されているバルク単結晶試料のもの¹⁾と定性的に同一である。膜厚を減少させていくと、抵抗-温度曲線の180K近傍に瘤が形成され、その相対の高さは膜厚の減少とともに増大していくが、ピークはほぼ同じ位置に存在する。また、電気抵抗はピークに向かってほぼlogTに対して直線的に増大する。

低温での伝導電子の状態を調べる目的で磁気抵抗および電気抵抗の詳しい温度変化を調べた。図3に4.2Kでのそれぞれの厚さの膜の磁気抵抗を示す。磁気抵抗の値は磁場がない時の値で規格化してある。3nm以上の膜では磁気抵抗は正であり、磁場の2乗

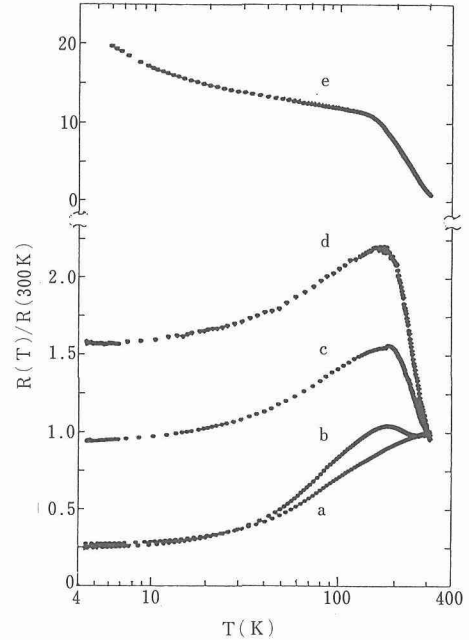


図2 CeSi_x膜の電気抵抗の温度依存性。抵抗値は300Kの値で規格化し、logTに対してプロットしてある。(a)10nm、(b)6nm、(c)3nm、(d)1.5nmおよび(e)1nmCe蒸着膜

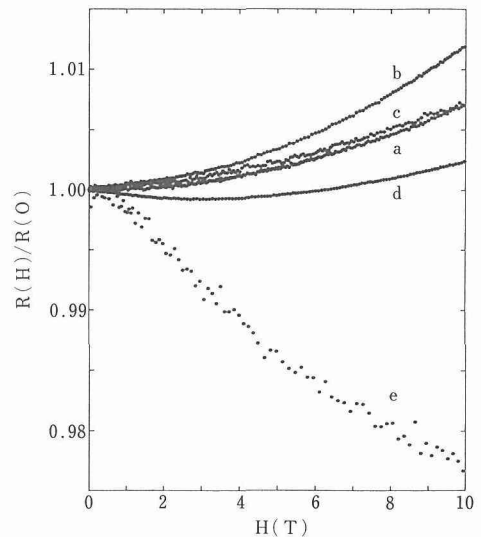


図3 4.2KでのCeSi_x膜の磁気抵抗。磁場がない時の値で規格化してある。(a)10nm、(b)6nm、(c)3nm、(d)1.5nmおよび(e)1nm蒸着膜

に比例して増大する。すなわち、電子がバンド的な伝導をしていることを示している。1.5nmの膜では磁気抵抗は低磁場ではわずかに負であるが高磁場側では正になる。また、1nmの膜では負となる。図4に4.2K

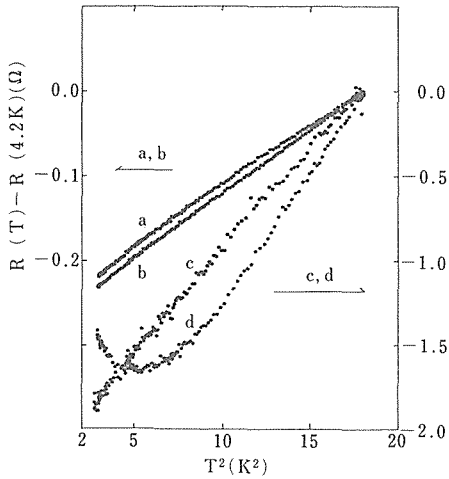


図4 4.2K以下での膜抵抗の温度変化。T²に対してプロットしてある。(a)10nm、(b)6nm、(c)3nm、および(d)1.5nm Ce蒸着膜

以下での膜抵抗の増加を T² に対してプロットしてある。3nm 以上の膜では膜抵抗は T² に比例して増大し、コヒーレントな電子—電子散乱が起きていることを示唆している。1.5nm の膜では高温部側では T² に比例して増大するが低温では減少する。

2. 2. 5 考 察

3nm やそれ以上の膜厚の膜で観測された正の磁気抵抗および低温での電気抵抗の T² 依存性は、これらの膜では低温でコヒーレントなヘビーフェルミオン状態が形成されていることを示唆している。これらの膜では表面や界面の散乱が起こっているはずであり、実際 3nm の膜では 6nm の膜に比べて約 10 倍も膜抵抗が増える。また、いずれの膜も磁気抵抗の増加が大きくない。上記の結果は本薄膜での表面、界面散乱は不純物散乱と異なり、コヒーレントなヘビーフェルミオン状態の形成にあまり影響を与えないことを示している。1.5nm 以下の膜で観測された低温での電気抵抗の増大と負の磁気抵抗は 2 つの原因が考えられる。表面または界面散乱により電子の弱局在が起り始めたためであり、また、散乱によりコヒーレントな電子状態の形成が阻害され、近藤効果による磁気的な散乱が低温でも残っているためと考えられる。

図2で電気抵抗—温度曲線の瘤の高さが膜厚とともに系統的に増加することが示された。佐藤ら¹⁾は CeSi_{1.89} 単結晶の電気抵抗—温度曲線から LaSi₂ の電気抵抗—温度曲線を引くことによって、CeSi_{1.89} での電気抵抗への磁気的散乱の寄与を求めた。それによる

と磁気的散乱による電気抵抗は 200K でピークを有する瘤をもつ抵抗—温度曲線となる。瘤は理論的には近藤効果による散乱、結晶場分裂の大きさおよびコヒーレント状態の形成の 3 つの効果が複合して形成されることが知られている²⁾。観測された瘤は高温側では logT 依存性を持って増加し、近藤効果による散乱であることを示している。また、ピークの温度は膜厚によらず CeSi_{1.89} とほぼ同じである。比較的厚い膜では低温での電気伝導の振舞いはバルク単結晶と同じである。また、薄い膜の電気抵抗—温度曲線は CeSi₂ と同じ結晶対称性と同程度の結晶場分裂の大きさを仮定し、コヒーレントな状態を考慮しない計算結果と定性的によく一致する²⁾。このことから、瘤を形成する散乱が磁気的なものであること、またその散乱は CeSi_x 膜によるものであることを示している。すなわち、CeSi_x 膜においては膜厚の減少とともに磁気的散乱の寄与が格子震動の寄与に比べて相対的に増大することを意味している。

Chen と Giordano³⁾は Au の Fe 希薄合金の薄膜で近藤効果による磁気的散乱の膜厚依存性を調べた。磁気的散乱による電気抵抗の増大は膜厚の減少とともに減少する。彼らは膜厚の減少とともに近藤遮蔽電子雲の半径が減少するためであると解釈している。表面的には相反する本実験の結果は以下のような解釈が考えられる。

i) CeSi₂ では高温において、Ce のスピン同志になんらかの相関がすでに存在し、各 Ce はそれぞれ全く独立には散乱に寄与しない。磁気的散乱の効果は各スピンが伝導電子をそれぞれ独立に散乱すると考えた場合よりも小さい。膜厚の減少と共に結晶場分裂の大きさなど CeSi₂ の基本的な性質はほぼ保ったまま、スピン同志の相関がこわれはじめ、各スピンは独立に散乱に寄与しはじめ、その結果として磁気的散乱の寄与が増大する。

ii) 高温においては界面の伝導帯に電子が存在し、それらも伝導に寄与し、同時に CeSi_x 膜内にも侵入し、散乱を受ける。Ce 原子一個あたりの伝導電子は膜厚が薄いほど実質的に増大し、Chen と Giordano の実験の有効な近藤遮蔽電子雲の半径が増大したことに相当し、磁気的散乱が増える。

2. 2. 6 結 語

本実験は金属間化合物の輸送現象において量子学的サイズ効果を引き出そうとする最初の試みであり、定性的にはそれが可能であることを明らかにした。しかし、定量的に物理を議論するためには、まだ表面や界面状

態など、はっきりと把握しなければならない点が多数あり、今後より詳細な実験が必要である。

2. 3 CeSb
2. 3. 1 序

CeSb は NaCl 構造を有し、その格子常数は 0.321 nm である。磁場および温度の関数として複雑な磁気構造を有することが知られている⁴⁾。低温では (100) 面内で Ce のスピンは強磁性的に整列しており、各磁気相では上向きスピ (\uparrow) と下向きスピ (\downarrow) の (100) 面の積み重なり型が異なる。例えば、8K 以下で磁場を増加させていくと 3 つの磁気相 S2 相 ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$)、S' 相 ($\uparrow\uparrow\downarrow$) 及び F 相 (\uparrow) が次々現れる。したがって、例えば最も単純な膜厚サイズ効果の現れ方は 2.2nm 以下の膜に対しては S2 相は存在しないことである。膜厚に対する磁気構造の変化を調べる目的で CeSb の超薄膜の合成を試みた。

2. 3. 2 MBE 合成

CeSb はサファイア (0001) 基板上に Ce と Sb を同時蒸着することによって合成した。Ce の蒸着方法は $CeSi_x$ 膜の場合と同様である。Sb は 99.9999% の純度のものを用いた。サファイア基板は脱脂後、硫酸水およびフッ化水素水によって処理し洗浄した。基板温度は 1000°C に保ち蒸着後ただちにヒーターをきり温度を下げた。Ce と Sb の蒸着速度はそれぞれ 0.03nm/s である。

2. 3. 3 CeSb 膜の成長と構造

Ce-Sb 系の状態図を図 5 に示す。CeSb 以外にもいくつかの金属間化合物が存在する。蒸着による合成条件を知る目的で、Ce と Sb のそれぞれの蒸着レートおよび基板温度を変化させて、CeSb の合成条件を求めた。基板温度が 600°C 以上では Ce と Sb の蒸着割合によらず、CeSb (100) 面が基板に平行に成長することが見いだされた。写真 2 に Ce と Sb をそれぞれ 6nm 同時蒸着した場合の RHEED パターンを示す。CeSb (100) 面がエピタキシー成長していることがわかる。しかし、パターンはスポッティであり、膜成長よりも 3 次元的成長が優先的に起こっていることを示している。

図 6 に 100nm の厚膜の電気抵抗の温度変化を示す。報告されているバルク単結晶のものと定性的によく一致するが、残留抵抗がきわめて大きい。一方、超薄膜は大気中ではきわめて不安定であり、電流磁気効果を測定することはできなかった。CeSb の薄膜については真空中でそのまま物性を測定する手段が必要である。

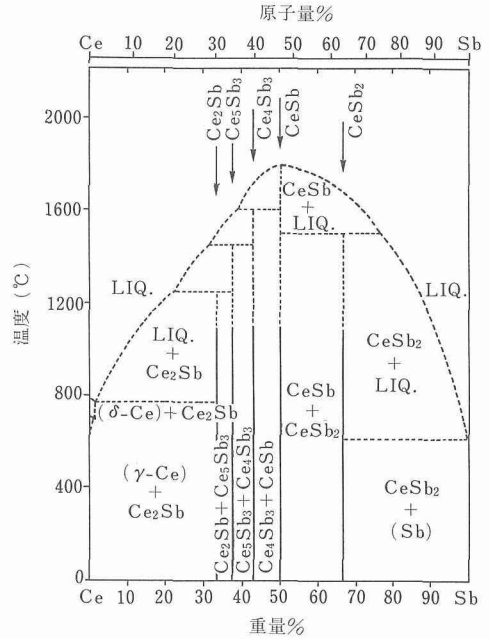


図 5 Ce-Sb の 2 元状態図

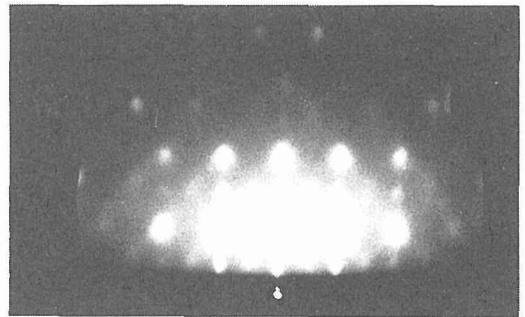


写真 2 Ce と Sb をそれぞれ 6 nm 同時蒸着した時の RHEED パターン

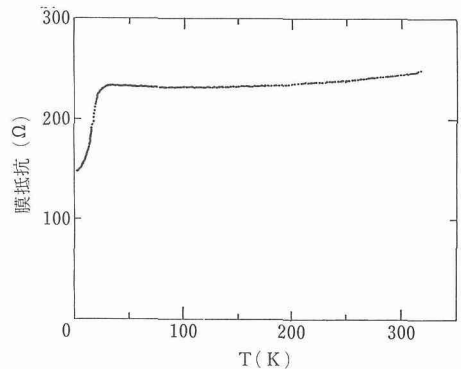


図 6 CeSb100nm 膜の膜抵抗の温度変化

3 強い電子相関を有する金属間化合物の電子構造

3.1 序

Ce または U の金属間化合物は f 電子同志または他の伝導電子との相互作用によって、多様な興味ある物性を示す。それらの物性は電子構造に由来しており、とくに f 電子の状態、すなわち遍歴か局在か、また他の伝導電子とどのような相互作用がなされているかを明らかにすることが重要である。ここではその中でも磁性的に興味ある振舞いを示す CeSb と UGe₂ の電子構造をドハースーファンアルフェン効果を使って調べた。

3.2 CeSb

3.2.1 緒言

CeSb は 2. 3. 1 に述べたように温度と磁場の関数として多様な磁気構造をとる物質である。その磁性の起源については多くの説がある。F 相、S' 相、S2 相のそれぞれの相でのドハースーファンアルフェン効果の実験が以前我々によってなされている^{5,6)}。この実験結果は二つの全く異なったモデルによって説明が試みられている。一つは f 電子を局在させ伝導電子との弱い相互作用を考えたモデル (局在モデル)⁷⁾ であり、もう一つは f 電子と伝導電子の強い混成を考えた (p-f 混成モデル) である⁸⁾。2つのモデルはそれぞれいままで観測されたブランチとは異なるブランチが存在することを予測している。すなわち、局在モデルは図7に示した α 、 β_1 、 β_2 、 β_3 のそれぞれの対に対して交換相互作用で分離したもう一対のブランチが存在する。また、p-f 混成モデルでは混成によって生じた重いホール面から生じるブランチが存在するはずである。したがって、いままで観測されていない新しいブランチが存在するかどうかを調べることはそれぞれのモデルの正しさを検証するために重要である。

3.2.2 結果と考察

図7に従来観測されていたブランチに加えて (○), 新しく観測されたブランチ (●) を示す。この周波数近傍では、低周波の高調波や組合せ周波数が存在するが、そのいずれも新しいブランチに相当せず、観測された新しいブランチは基本振動によるものであることを示している。

一方、最近北沢ら⁹⁾は〈001〉方向で我々の観測した周波数とは異なる新しい周波数の振動が存在すると報告している。そして、その振動は p-f 混成による重いホール面からの信号であると断定している。彼らは注意深く、基本振動の高調波の可能性については検討

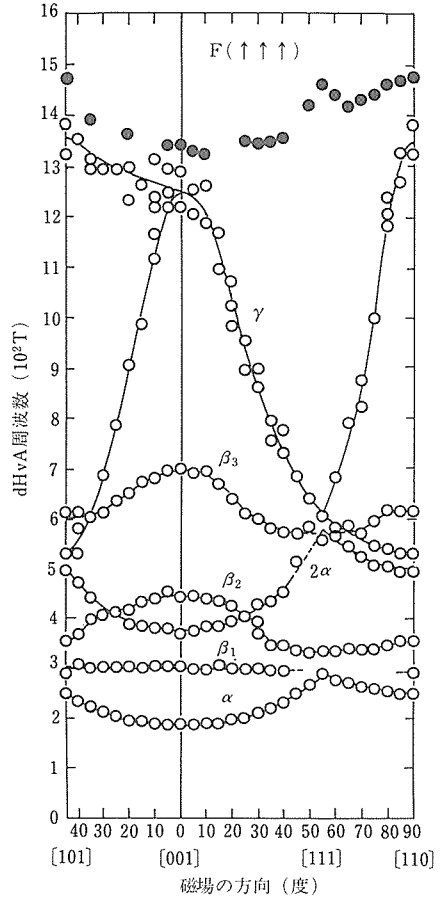


図7 CeSbのF相におけるdHvA周波数のブランチ。新しいブランチを黒丸で示す

したが、組合せ周波数については考慮しなかった。本物質では有効質量が軽いために、低温では dHvA 振動同志の磁氣的相互作用によって組合せ周波数が生じる。観測したとされる周波数は γ と α の 2 倍の組合せ周波数にきわめて近く、かれらの新しい周波数は基本振動でない可能性がある。

上記の二つのモデルはともにブランチの形が図の新しいブランチとよく似たブランチの存在を予測している。局在モデルの予測するもう一つの α ブランチは非常によく形が一致している。しかし、定量的な一致はよくなく、また、 β_1 、 β_2 、 β_3 と対をなすブランチは今の所観測されていない。一方、p-f 混成モデルによる重いホール面からのブランチは周波数が実験値に近く、その違いは〈110〉方向で約 100T である。ブランチの形は〈001〉方向で実験とはやや異なっている。

有効質量の大きさは両方のモデルの正しさを検証す

るよい目安となるが、本実験では最も高い磁場と低い温度でのみ信号が観測されたので有効質量を決定できなかった。今後、より高い磁場での実験が必要である。

3.3 UGe₂

3.3.1 序

UGe₂ は斜方晶の結晶構造を有し、キュリー温度が 52K の非等方的な強磁性物質である。c 軸方向に U 原子あたり 1.43 μ_B の自発磁気モーメントを有する。a 軸, b 軸は非容易軸である。磁気的な性質からは U の 5f 電子は局在している可能性が高いと考えられている¹⁰⁾。伝導電子の性質を調べる目的でドハースーファンアルフェン効果の測定を行った。

3.3.2 実験結果と考察

図 8 に dHvA 周波数の角度依存性を示す。6.5x10³T から 1.1x10⁴T にいたる多数の周波数が観測された。高い周波数については拡大したスケールで図 9 に示してある。周波数の高い 4 つのブランチは広い角度範囲にわたって観測することができ、その角度依存性は θ を b 軸からの傾けた角度とするとほぼ $1/\cos(\theta)$ で表すことができる。したがって、これらのブランチはシリンダー状の形状を持つフェルミ面から生じていると考えられる。シリンダー状のフェルミ面の存在は、b 軸及び c 軸方向に種々の開いた軌道を持つことを示している磁気抵抗の実験結果とも一致している。一方 6.46x10³T のブランチは b 軸から磁

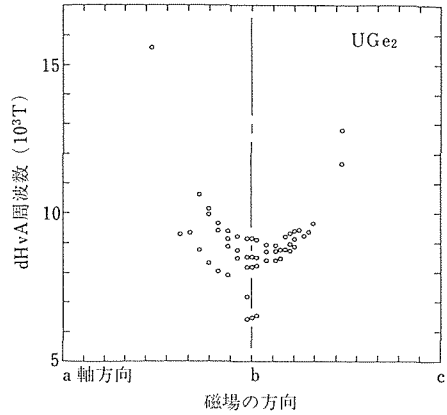


図 9 高い周波数の b 軸の周りの角度依存性

場方向を傾けていくと、急に消滅する。1x10³T 以下の周波数のブランチの角度依存性から、a 軸および b 軸に沿ったシリンダー状や楕円体状の小さなフェルミ面が多数存在することを示している。

図 8 に示されているように同じような角度依存性を示すいくつものブランチが存在する。このことはフェルミ面が凹凸の激しいものであるか、あるいは強磁性的な交換相互作用により上向きスピンと下向きスピンのブランチにわかれているためと考えられる。

表 1 に観測した a, b, c 軸方向での各ブランチの周波数と有効質量を示す。観測された有効質量は約 2m₀ から 25m₀ の大きさのものまでである。観測された 25m₀ の有効質量は、この物質の電子比熱係数が 35mJ/K² · mol であることを考えると大きな値である。もし、5f 電子が局在しているとすると、このような大きな有効質量は考えにくい。本物質では 5f 電子は

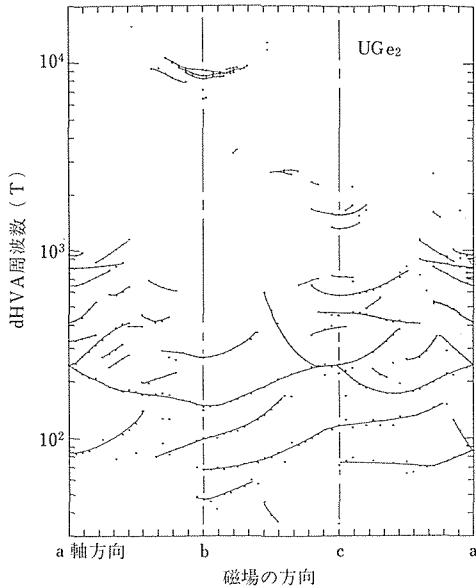


図 8 UGe₂ の dHvA 周波数の角度依存性

表 1 UGe₂ の a, b, c 軸方向での各 dHvA 周波数と有効質量

a 軸方向		b 軸方向		c 軸方向	
F(×10 ² T)	m [*] /m ₀	F(×10 ² T)	m [*] /m ₀	F(×10 ² T)	m [*] /m ₀
9.46		91.4	15.3	15.5	8.5
8.09	5.1	85.3	14.8	13.0	9.2
7.57		81.9	16.7	7.18	
7.21		64.6	24.5	5.73	9.7
6.48	5.6			4.48	3.9
4.14	3.9			3.88	3.1
3.28	4.2	2.66	4.3	2.46	3.0
2.44	3.8	1.40	2.3	2.20	
0.86	1.6	1.00		1.17	1.4
		0.68		0.72	
		0.47		0.35	

UPt₃と同様に遍歴しており、スピンゆらぎが重要な役割を果たしていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) Sato, N., Mori, Satoh, Miura, T. and Takei, H., J. Phys. Soc. Jpn., **57** (1988) 1384-.
- 2) Kashiba, S., Maekawa, S., Takahashi, S. and Tachiki, M., J. Phys. Soc. Jpn., **55**(1986)1341-.
- 3) Chen, G. and Giordano, N., Phys. Rev. Lett., **66** (1911) 209-.
- 4) Rossat-Mignod, J., Burllet, P., Villain, J., Bartholin, H., Wang Tchong-Si, Florence, D. and Vogt, O., Phys. Rev., **B16** (1977) 440-.
- 5) Aoki, H., Crabtree, G. W., Joss, W. and Hulliger, F., J. Appl. Phys., **57** (1985) 389-.
- 6) Aoki, H., Crabtree, G. W., Joss, W. and Hulliger, F., J. Magn. Mater., **52** (1985) 385-.
- 7) Normann, M. R. and Koelling D. D., Phys. Rev., **B33** (1986) 6730-.
- 8) Kasuya, T., Sakai, O., Harima, H. and Ikeda, M., J. Magn. Mater., **76 & 77** (1988) 46-.
- 9) Kitazawa, H., Kwon, Y. S., Oyamada A., Takeda, N., Suzuki, H., Sakatsune, S., Satoh, T., Suzuki, T. and Kasuya, T., J. Magn. Mater., **76 & 77** (1988) 40-.
- 10) Menovsky, A., de Boer, F. R., Frings, P. H. and Franse J. J. M., High Field Magnetism, ed. Date, M. (North-Holland, Amsterdam, 1983) p.-.

- 11) Onuki, Y., Yun, S. W., Umehara, I., Sato, K., Sakamoto, I., Hunt, M., Meeson, P., Probst, P. A. and Springford, J. Phys. Soc. Jpn., **60** (1991) 2127-.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 超電導アモスファス Cr-BN 膜の磁性と伝導, 青木晴善, 宇治進也, 松本武彦, 小川恵一, 牧野好美, 物理学会 64.4
- 2) CeSb の高周波ブランチについて, 青木晴善, G. W. Crabtree, W. Joss, F. Hulliger, 物理学会 64.4
- 3) 超電導アモルファス Cr-BN 膜の磁性と電気伝導 II, 青木晴善, 宇治進也, 小川恵一, 牧野好美, 物理学会 64.10
- 4) Ce 化合物の MBE 合成と物性, 青木晴善, 宇治進也, 矢田雅規, 磯田幸夫, 物理学会, 2.10
- 5) 重い電子系 UGe₂ のドハースーファンアルフェン効果, 佐藤和彦, 大貫惇暁, 宇治進也, 清水 禎, 青木晴善 3.10 (誌 上)
- 1) New High Frequency dHvA branch of CeSb, Aoki, H., Crabtree, G. W., Joss, W. and Hulliger, F., J. Magn. Mater., **97** (1991) 169-.
- 2) MBE Growth of CeSi₂ Thin Films and Their Electrical Transport Properties, Aoki, H., Yata, M., Isoda, Y. and Uji, S., J. Magn. Mater., **104-107** (1992) 1905-.
- 3) De Haas-van Alphen Effect in UGe₂, Satoh, K., Yun, S. W., Umehatra I., Onuki, Y., Uji, S., Shimizu T. and Aoki, H., J. Phys. Soc. Jpn., **61** (1992) 1827-.

固相反応によるアモルファス生成過程の計算機実験に関する研究

経常研究

基礎物性研究部

楠 克之, 榎本正人*¹, 小口多美夫

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

近年, 従来の液体急冷法に替わって, 固相反応によるアモルファス合金の合成法が注目を浴びている。しかし, 本来安定である筈の結晶相が, 何故, 準安定なアモルファス相に変態するのかについては不明な点が多い。そこで, 原子レベルの計算機シミュレーションを実行し, この現象の解明を試みる。

本研究では, 単結晶および拡散対の焼鈍, 単結晶の引っ張りを Lennard-Jones 型原子間ポテンシャルを用いた分子動力学法によってシミュレートし, 構造の変化を調べた。その結果, 単体および原子空孔のみを含む系では結晶のアモルファス化が起こらないこと, 合金系では, 混合エンタルピーの大小にかかわらず負の大きな過剰体積を発生する系, あるいはプロセスにおいてアモルファス化が起こることが示された。

1 緒 言

1983 年に La-Au 結晶相境界においてアモルファス相が自発的に生成するという現象が発見されて以来¹⁾, 従来の液体急冷法に代わって, 拡散対法, メカニカルアロイング法, メカニカルグライディング法, 圧延, 照射, 加圧等種々の固相反応によるアモルファス製造法が開発されてきた²⁾。この現象に関しては, 現在膨大な量の実験データが蓄積しているが³⁾, 熱力学的には, 本来安定相である結晶が何故準安定相であるアモルファスに自発的に変態するのかは今だに不明な点が多い。これについては, いくつかのモデルが提案されているが⁴⁾, 後節に示すように完全なものではない。このような問題に関しては, 原子レベルで直接的に反応の素過程を追跡するのが現象の解明のためには最良の方法である。これは実験的には現在のところ非常に困難であるが, 現象の本質を損なわない程度にモデル化した系とシミュレーション手法(分子動力学法)を用いた原子レベルでの計算機実験では可能である。また, 計算機実験で得られる, 個々の原子の座標, 運動量の時々刻々の値, およびそれらの総体としての熱力

学的変数は, 計算結果に対する理論的な検討にも有効に用いることができる。

ここでは, 分子動力学法を用いた計算機シミュレーションによって, 固相反応によるアモルファス生成の素過程を解析した研究結果を報告する。まず, 2 節では反応プロセスのモデル化と分子動力学法的手法, そして, 得られた結果に対する構造解析の方法の主なものについて簡単に述べる。本研究では, ①単結晶の焼鈍(単体, 含原子空孔, 合金), ②異種金属結晶からなる拡散対の焼鈍, ③単結晶(単体, 合金)の一軸引っ張り, を Lennard-Jones 型原子間ポテンシャル(以後 LJP と略記)を用いて行った。その結果を 3 節に示す。シミュレーションの結果を総合すると, これまでに言われてきたような「大きな負の混合エンタルピー (ΔH_{mix}) の発生」が結晶相のアモルファス化のために本質的なのではなく, 反応中の「過剰体積 (ΔV_{mix}) の増加に伴う配置エントロピーの増加」が本質であると結論される。

2 シミュレーション手法

2.1 系のモデリング

2.1.1 原子間ポテンシャル

固相反応による結晶相のアモルファス化現象(以後,

*¹現在: 茨城大学工学部

SSA (Solid State Amorphization) と略記) は、単体の系では発見されていない。SSA を起こす合金系について言える一般的な傾向は、① 構成元素の原子半径差が大きく、② 負の大きな混合のエンタルピーを持つことである。これらは液体急冷法によってアモルファス化する (以後 ALQ (Amorphization by Liquid Quenching Method) と略記) 合金系についても一般的に言える傾向である。ALQ では、さらに共晶組成近傍の合金がアモルファス化しやすいという傾向があるが、SSA ではかなり広い合金組成にわたってアモルファス化することが知られている。原子半径と混合のエンタルピーをモデル化するためには、原子間相互作用パラメータを決定する因子として、適当な原子間ポテンシャルを考え、その最小値とそれを与える距離を現実の物質の物性値に近くなるように設定すればよい。本研究では、原子間ポテンシャルとして、計算時間の節約のために、距離 r_c にカットオフを持つ Lennard-Jones 型の 2 体ポテンシャル、

$$\phi(r) = \epsilon \{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + C + D \}, \quad (1)$$

を用いた。このポテンシャルのパラメータ ϵ , σ , C , D の値を適当に決めることによって、単体および合金化合物相の凝集エネルギーと格子定数を再現することができる。ただし、このポテンシャルの再現できる結晶構造は、fcc および、軸比 c/a が $(8/3)^{1/2}$ に等しい場合の理想的な hcp 構造である。また、このポテンシャルでは融点、弾性定数は再現できない。LJP では、 σ の値が原子間の最近接距離に近い値を与えるので、これを結合半径と定義することにする。

2. 1. 2 系の構造

SSA の製造プロセスと主なものは、初めに記したように、① メカニカルアロイング法と、② 拡散対の焼鈍法である。このうち前者のプロセスでは、金属素材を強加工するため原子空孔をはじめ様々な格子欠陥が結晶格子中に導入されるものと考えられる。本研究では、計算機のメモリーの制限からあまり大きな格子欠陥は導入できないこと、また、予備的実験から、孤立型の格子間原子の生成のためには非常に大きなエネルギーを要すること、分裂型格子間原子の生成のためにも (孤立型ほどではないにしても) 原子空孔の生成に比べて大きなエネルギーが必要であることが明らかになったので、原子空孔のみが導入されている fcc 単結晶についてシミュレーションを実行し、その組織変化について完全結晶の場合と比較した。

次に、拡散対の焼鈍をシミュレートするため、結晶

方位の異なった 2 枚の異種元素から成る結晶層を系の全ポテンシャルが最小になる条件で張り合わせ一定温度で焼鈍し、その界面の構造変化を調べた。これらのシミュレーション実験では、3 次元空間の全ての方向について周期的境界条件を課した。

以上のシミュレーション実験の結果から、後に示すように、SSA の本質として「過剰体積の増加に伴う大きな配置エントロピーの増加」を考慮する必要のあることが示唆されたので、さらに次のようなシミュレーション実験を行いこれを確認した。すなわち、SSA 反応が本質的に過剰体積の増加に伴う配置エントロピーの増加に基づくものであるならば、結晶に強制的に過剰体積を導入することができるのであればどんな方法でも、アモルファスを作ることができる筈である。このようなプロセスのモデルとして、結晶の体積を強制的に膨張させ、その構造変化を単体の場合と比較した。この場合、体積膨張は一軸方向への引っ張りによって行い、周期境界条件をこの引っ張り方向に垂直な 2 方向に課した。

2. 2 分子動力学法

分子動力学法とは、原子・分子から成る系中の各粒子についてニュートンの運動方程式を解き、それらの位置と運動量を決める手法である。この手法は、同じディスクリートの手法であるモンテカルロ法と異なって時間をあらわに表現できるため、輸送係数や時間を含む相関係数など非平衡状態の問題を取り扱うのに適当な手法といえる。本研究では、時々刻々の結晶相の構造変化のその場観察、原子拡散の様相、動径分布関数のおよび系のエネルギーの時間変化等を知る必要があるため、計算機実験の手法として分子動力学法を採用した。

ニュートンの運動方程式の解法としては、Verlet のアルゴリズム⁵⁾を用いた。すなわち、系の全ポテンシャルエネルギーを Φ 、粒子 i の感ずる力を F_i としたとき、時刻 t および微小時間 Δt に関して、

$$\Phi = \sum \sum \phi(r_{ij}), \quad (2)$$

$$F_i = -\sum \nabla_i \phi(r_{ij}), \quad (3)$$

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i + F_i/m \cdot (\Delta t)^2 - r_i(t - \Delta t), \quad (4)$$

$$v_i(t) = \{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)\} / 2\Delta t, \quad (5)$$

が成り立つ。ここで、 r_i および v_i はそれぞれ粒子 i の座標と速度である。

系を所定の温度 (T) に昇温した後、これらの方程式を (N , T , V) 保存のもとに (ここで、 N は全粒子数)、カノニカルアンサンブル系について解いた。

(N, T, P) 保存にできなかったのは、圧力 (P) の絶対値は $k\epsilon/\sigma^3$ を単位として 10^{10} 以内に収まっているものの、系のサイズが小さいことに起因する圧力の揺らぎが非常に大きく、これをコントロールして圧力一定の条件で実験を行うと計算コストが大きくなること、および、本研究の結論に重要な示唆を与える過剰体積の効果を強調するためには、むしろ系の全体積 (V) 一定の条件下でシミュレーションを実行すべきであると判断したためである。

系の温度は、運動量スケール法⁶⁾を用いてコントロールした。また、計算効率を上げるために簿記法⁵⁾と Minimum-Image-Distance 法⁷⁾を用い、パラメータは σ , ϵ でスケールした。すなわち、熱力学的パラメータは、m を原子の質量として、時間は τ ($\tau = (m/\epsilon)^{1/2}/\sigma$)、長さは σ 、エネルギーは ϵ 、温度は $k\epsilon$ を各々単位としてスケールされる。

2. 3 構造解析の方法

分子動力学法で得られた系の座標データから、その系の原子オーダーでの微視的構造を決定する方法として、Voronoi 解析法⁸⁾ (以後 VA (Voronoi Analysis) と略記)、配向秩序パラメータ^{9,10)} (以後 BOO (Bond Orientational Order) と略記)、部分動径分布関数 (以後 PRDF (Partial Radial Distribution Function) と略記) 等の特徴を調べる方法がある。ここでは、これらの解析法のうちの主なものについて簡単に記す。

2. 3. 1 Voronoi 解析

この方法は、空間を 2 粒子間を結ぶ線分の垂直 2 等分面で分割し、ある粒子を囲む最小多面体 (以後 VP (Voronoi Polyhedron) と略記) がどんな形をしているかを知ることによってその系の構造を決定するものである。例えば、結晶が fcc であればその VP は bcc 結晶の Brillouin Zone と同じ形をとる。この場合、VP を構成する面の角数で ($n_3, n_4, n_5, n_6, \dots$) のように指数付けすると、(0, 6, 0, 8, 0) と表現される。bcc 結晶ではこの指数は (0, 12, 0, 0)、準結晶の基本格子である正 20 面体構造では (0, 0, 12, 0, 0) となる。

2. 3. 2 配向秩序パラメータ

粒子 i, j 間のベクトルを極座標 ($r, \theta_{ij}, \phi_{ij}$) で表すとき、 Q_{lm} を次式で定義する。

$$Q_{lm} = \sum Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})/N_b, \quad (6)$$

ここで、 Y_{lm} は球面調和関数、 N_b は粒子 i の VP に関する結合の数とする。粒子間に特定の向き (配向) が多ければ Q_{lm} の値はそれに対応した特定の値をとる。

Q_{lm} は座標軸のとりかたに依存するので、新たに Q_l , W_l という座標軸のとりかたによらない 2 次および 3 次の不変量を定義する。

$$Q_l = (4\pi/(2l+1) \sum |Q_{lm}|^2)^{1/2}, \quad (7)$$

$$W_l = \sum_{m_1+m_2+m_3=0} \begin{pmatrix} 111 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} Q_{lm_1} Q_{lm_2} Q_{lm_3}. \quad (8)$$

ここで、(8)式の係数は Wigner の 3j 記号である。さらに、 W_l の次元によらない値 \hat{W}_l を次式で定義する。

$$\hat{W}_l = W_l / (\sum |Q_{lm}|^2)^{3/2}. \quad (9)$$

$l=6$ の場合には、fcc, bcc, sc 等の立方晶の場合には W_6 の絶対値が ~ 0.0132 となるのに対し、アモルファスの局所準安定構造と考えられている正 20 面体構造の \hat{W}_6 の値は ~ -0.170 であることが知られている。したがって、 \hat{W}_6 の値を調べれば系が結晶なのかアモルファスなのかを座標データからのみから判定できることになる。

2. 3. 3 動径分布関数

ある粒子から距離 r だけ離れた場所にある粒子の分布密度を $n(r)$ 、系の体積、粒子数を各々 V, N とするとき、動径分布関数は、

$$g(r) = V/N \cdot n(r)/4\pi r^2, \quad (10)$$

で定義される。g(r) の値は、OK で、結晶では δ 関数のたし合わせとなるが、アモルファスの場合には r の大きな値に対して 1 になる。

3 シミュレーション実験の結果と解析

3. 1 単結晶の焼鈍

前節で述べたように、SSA 反応を引き起こすメカニカルアロイングの際に導入される格子欠陥には原子空孔をはじめとして様々なものが考えられるが、ここではまず完全結晶、原子空孔、孤立型格子間原子、分離型格子間原子について各々の原子の感ずるポテンシャル、

$$\Phi = \sum \phi(r_{ij})/2, \quad (11)$$

を調べた。その結果、格子間原子は安定には存在し得ないことが分かった。特に孤立型格子間原子は非常に不安定で、導入直後から数原子距離動き回った後 $\langle 100 \rangle$ 分離型格子間原子対となった。 Φ/ϵ の値を表 1 に示す。この結果をふまえ、本実験では、① 完全

表1 原子の感じるポテンシャル,
 $\Phi_i = \sum \phi(r_{ij})/2.$

	Φ / ϵ
完全結晶	-1.08 ± 0.05
原子空孔	-1.00 ± 0.02
<100> 分離型 格子間原子	-0.56 ± 0.02

結晶の場合、②原子空孔を含む場合、③不純物原子を含む場合、④不純物原子と原子空孔の両方を含む場合、についてそれぞれ、格子定数を単位として3x3x3のサイズ(系中に含まれる原子数は108)の単結晶をOKから昇温後、一定温度(2000K)下で構造緩和させた。溶媒金属原子(A)としてはZr、溶質金属原子(B)としてはCuの配位数が12の場合の結晶の凝集エネルギーを再現するようなLJP¹¹⁾を用いた。この場合、不純物原子同士のポテンシャルは、結合エネルギー(ポテンシャルの最小値に対応)、結合半径とも溶媒原子よりも小さくなる。なお、これらのポテンシャルが作るfcc結晶の融点は、各々約9000Kと5000Kである。また、異種原子間の結合半径は同種原子間のポテンシャルの平均値に等しくとり、かつ、その結合エネルギーを変えた3種類の場合について調べた(図1)。これらのポテンシャルパラメータの値を表2に示す。

シミュレーションの結果、①完全結晶の場合、②原子空孔を含む場合、③不純物原子を含む場合、どの場合も、系中の原子配列はアモルファス構造をとることがなかった。(表3)。(②の場合には、原子空孔の数を増加させていくと、その割合が約20%に達した時に結晶構造を維持できなくなって液相に転移した。)④不純物原子と原子空孔の両方を含む場合には、異種原子間のポテンシャルの形によらず、原子空孔濃度が低い限り、結晶の状態を保持し続けるが、原子空

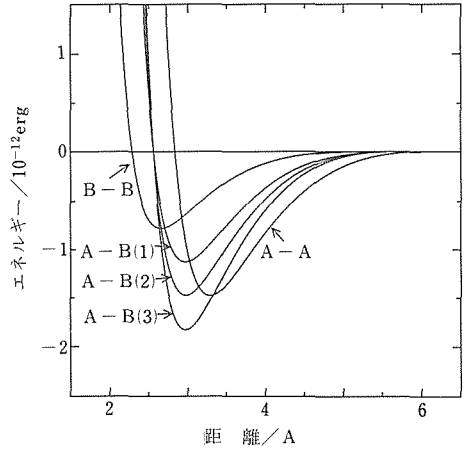


図1 単結晶合金の焼鈍のシミュレーション実験に用いたポテンシャル

表3 単結晶の焼鈍中の構造変化に及ぼすポテンシャル、原子空孔濃度(C_v)、合金濃度(C_b)の効果。
 Cr.: 結晶のまま, Am.: アモルファス化。

C_v	C_b	A-B(1)	A-B(2)	A-B(3)
0	0	Cr.	Cr.	Cr.
0	0.1	Cr.	Cr.	Cr.
0.1	0	Cr.	Cr.	Cr.
0.02	0.1	Cr.	Cr.	Cr.
0.1	0.1	Am.	Am.	Am.

孔濃度が高くなると(約10%),アモルファス構造に緩和していくことが分かった。後者の場合について、図2に(100)面上への原子振動の軌跡を、図3に動径分布関数の時間推移を示す。図2では、原子空孔の周囲の原子の大きな変位をきっかけとして結晶構造が崩れていく様子が示されている。不純物原子の存在なしにはこのようなことが起こらないことから判断すると、この結果は、結晶がアモルファス相に崩れてい

表2 合金単結晶の焼鈍に用いたポテンシャルパラメータ

	A-A	B-B	A-B(1)	A-B(2)	A-B(3)
ϵ / erg	1.07×10^{-11}	5.09×10^{-12}	7.80×10^{-12}	1.02×10^{-11}	1.26×10^{-11}
$\sigma / \text{Å}$	2.73	2.22	2.47	2.47	2.47
$C / \text{Å}^{-1}$	-2.62×10^{-2}	-2.58×10^{-2}	-2.61×10^{-2}	-2.61×10^{-2}	-2.61×10^{-2}
D	0.198	0.166	0.183	0.183	0.183
$r_c / \text{Å}$	6.0	5.112	5.556	5.556	5.556
$m / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	91.22	63.55			

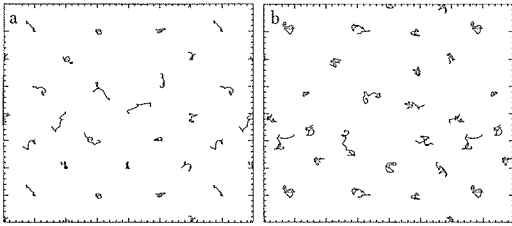


図2 原子空孔を含む面上の原子の軌跡の(100)面上への投影。a) 1~3400ステップ。大きな変位をしているのは、原子半径の小さなB原子。b) 3401~6800ステップ

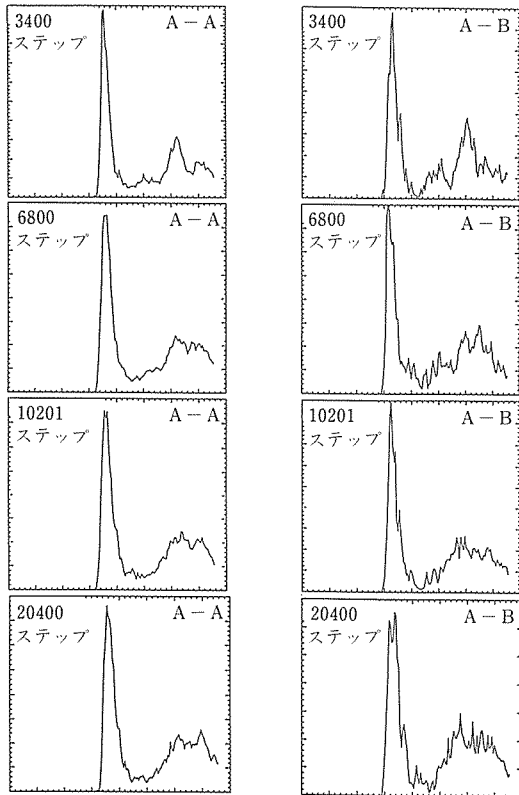


図3 原子空孔を含む単結晶合金の部分動径分布関数の時間変化

くためには、サイズの異なった原子による結晶格子の非対称的な変形が必要であることを示している。一方、図3では、アモルファスに特徴的な第1ピークと第2ピークのスプリットングが認められる。このピークスプリットングは、アモルファス構造の中に準結晶の基本格子である正20面体、(icos)が多数存在していることを意味している¹²⁾。また、このようなスプリットングは、別のランダム構造をとる液相にはない

ものである¹³⁾。今回得られた動径分布関数のパターンは、液相急冷の原子シミュレーションで得られているものとよく似ている¹²⁾。また、このシミュレーションで得られた座標データについてVAを行った結果、(0, 0, 12, 0, 0)の指数を持つ原子が約3%存在することが分かった(表4)。さらに、この指数と近親関係にある5角面数の多い指数、(0, n, 12-2n, m, 0) (n, mは整数)の、全体に占める割合は57%になる。この結果も、液相急冷のシミュレーションにて得られている結果¹⁴⁾とよく似ており、固相反応法で生成するアモルファスの原子レベルでの構造は、液相急冷法で生成するアモルファスとはほぼ同じであることが分かった。この構造中のVPの面の角度の度数分布を図4に示す。そのパターンは、DRP (Dense Random Packing) によって作ったZr-Cu合金系のアモルファスの構造¹¹⁾とよく似ている。また、この構造から計算されるVPのBOOの \hat{W}_6 の平均値は約-0.1であり、icosを多く含む構造であることが分かった。

さて、現実の結晶では特別な環境下でない限り、10%もの原子空孔を含むことはない(融点直下で、

表4 原子空孔濃度が0.1の場合に生成したアモルファスのVP分割による多面体の指数。(原子数は108, $t=118.802\tau$)

面の数	指数	頻度	面の数	指数	頻度
12	(0,0,12)	3	14	(2,0,8,2,2)	1
	(0,2,8,2)	2		(2,2,4,4,2)	1
	(1,2,6,2,1)	1		(2,2,3,6,1)	1
13	(0,1,10,2)	6	15	(0,1,10,4)	3
	(0,4,4,5)	4		(0,2,8,5)	4
	(0,3,6,4)	6		(0,3,6,6)	1
	(0,3,7,2,1)	1		(0,3,7,4,1)	3
	(1,0,9,3)	1		(0,4,5,5,1)	2
	(1,2,5,5)	1		(0,5,3,6,1)	1
	(1,3,4,4,1)	1		(1,2,6,5,1)	1
14	(2,2,3,5,1)	1	(1,2,7,3,2)	1	
	(0,1,10,3)	1	(1,3,4,6,1)	1	
	(0,1,13)	2	(1,4,3,5,2)	2	
	(0,2,8,4)	13	(2,1,7,3,1)	1	
	(0,3,6,5)	4	(2,3,2,6,2)	1	
	(0,3,7,3,1)	1	(2,4,1,5,3)	1	
	(0,4,4,6)	6	2,		
16	(1,1,8,3,1)	2	(0,2,8,6)	2	
	(1,2,7,2,2)	2	(1,2,6,6,1)	2	
	(1,3,5,3,2)	1	(1,3,5,5,2)	2	
	(1,4,2,6,1)	1			
			その他	4	

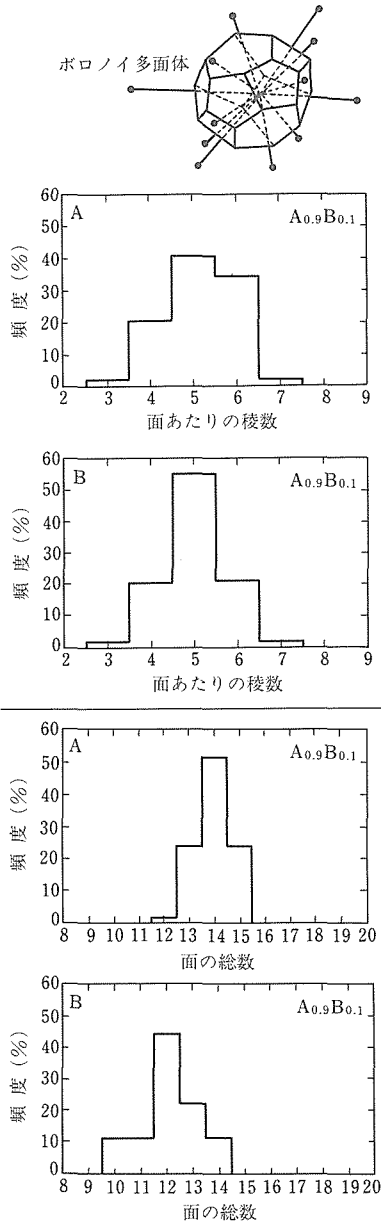


図4 固相反応によって生成したアモルファス中のポリノイ多面体の面についての構造解析結果。原子半径の大きなA原子を中心としたポリノイ多面体の面の数が原子半径の小さなB原子のそれより多いのは、A、B原子間に働く引力によってなるべく密になろうとするため

高々 10^{-1} %のオーダーである)。しかし、メカニカルアロイングのような粉碎と圧着を繰り返す強加工プロセスでは、非常に高い密度の不整合界面ができるため局所的にはこのような多くの原子空孔を熱平衡状態を越えて(強制的に)含まれるのと似た状況になる可

能性は十分にあると考えられる。

3. 2 異種金属結晶から成る拡散対の焼鈍

2つの異なった元素(A, B)から成るfcc単結晶をOKで全ポテンシャルエネルギーが最小になるように貼り合わせて、X-Y面に平行な粒界面を2枚含み(A/B/A)の薄膜のサンドイッチ構造を持つ拡散対を作った。La-Au系¹⁾, Zr-Cu系¹⁵⁾, Zr-Ni¹⁶⁾系等, アモルファス化する拡散対では構成元素間の原子半径差が大きいことを考慮し, A, B結晶の格子定数比を設定した。また, 周期境界条件が成立するようなA, B結晶間の方位関係を選んだ。シミュレーションには①モデル系と, ②La-Au系を想定した結晶を用いた。このうち, ①では異種原子間の結合半径と混合のエンタルピーを種々変えた場合について, また, ②ではLa-Au系金属間化合物の結晶構造と凝集エネルギーを再現する原子間のポテンシャルパラメータを用いた場合についてシミュレーションを実行した。

① モデル系

A-A, B-B原子間のポテンシャルとしては, 単結晶の焼鈍のシミュレーション実験に用いたZrとCuのLJPを, 周期境界条件を満たすように少し変えたものを用いた。A-Bポテンシャルとしては, a) 結合半径(σ_{AB})がA-A, B-Bポテンシャルの結合半径の平均値に等しく, かつ, 大きな負の混合エンタルピー(ΔH_{mix})を発生する系, σ_{AB} がA-A, B-Bのいずれよりも短く, b) ΔH_{mix} が小さい系, c) 大きな負の ΔH_{mix} を発生する系の3種を仮定した。これらのポテンシャル・パラメータの値を表5に示す。b), c)の場合, AとBが合金化してできる化合物結晶相の本来の自由体積はもとのAおよびB結晶の体積の和よりも小さくなる。このため, 系全体の初期の体積が保存されるという拘束条件のもとでシミュレーションを実行した場合, もし合金化するならば, 系b, cは負の過剰体積を発生することになる。A, B結晶の格子定数比を0.8とし, 周期境界条件が成立する方位関係として(011)_A//(017)_B, <100>_A//<100>_Bを選んだ(図5)。この拡散対は544個のA原子と1010個のB原子を含む。これらの原子に0.1K程度に相当するランダムな初期速度を与え, 2000ステップ(1ステップ=0.002 τ , $\tau=1.03 \times 10^{-13}$ s)間放置した。その後10k/10ステップの速度で拡散対を2000kまで昇温し, その温度で約65 τ 保持して(図6)その構造変化の様子を部分動径分布関数と原子位置の観察から調べた。この構造緩和中の圧力は, $-1.4 \times 10^5 \sim +2 \times 10^4$ atmの範囲内で変化した。(図7)。

表5 モデル系の拡散対の焼鈍に用いたポテンシャルパラメータ

	A-A	B-B	A-B(a)	A-B(b)	A-B(c)
ϵ/erg	1.07×10^{-11}	5.04×10^{-12}	1.26×10^{-11}	6.09×10^{-12}	9.12×10^{-12}
$\sigma/\text{\AA}$	2.73	2.21	2.47	1.77	1.74
$C/\text{\AA}^{-1}$	-2.62×10^{-2}	-2.54×10^{-2}	-6.41×10^{-2}	-5.48×10^{-3}	-6.82×10^{-3}
D	0.198	0.164	0.182	0.023	0.047
$r_c/\text{\AA}$	6.0	5.112	5.556	5.556	5.556
$m/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	91.22	63.55			

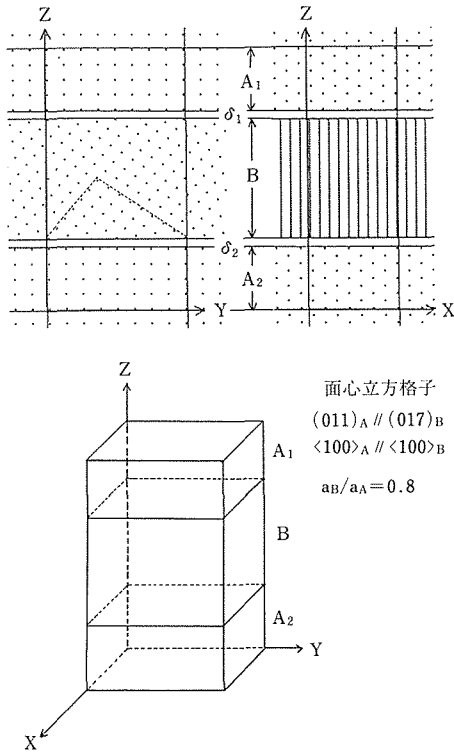


図5 拡散対の焼鈍のシミュレーション実験で設定したモデル系の構造

次にこの結果について記す。

(i) 構造変化

図8に、系aのPRDFの時間変化を示す。A-A, B-BペアについてのPRDFは時間の経過によらず、この系がfcc結晶のままであることを示している。この系は、負の大きな混合のエントルピーを発生することのできる系であるため、A-B原子対を増加させるような方向に反応が進み、合金化あるいはアモルファス化しそうなものである。しかし、それが起こらないのは、A, B結晶の界面の原子が強く拘束されており、かつ、合金化による体積減少(負の過剰体積)が起こ

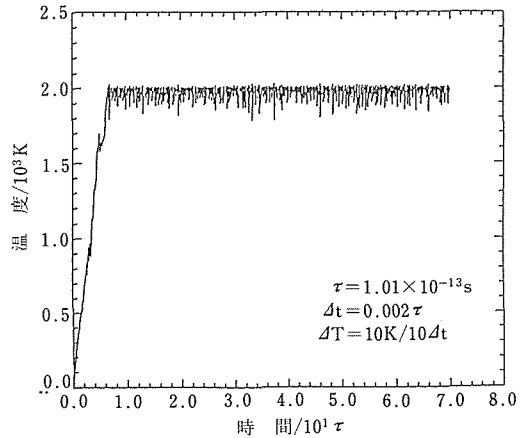


図6 拡散対の温度変化

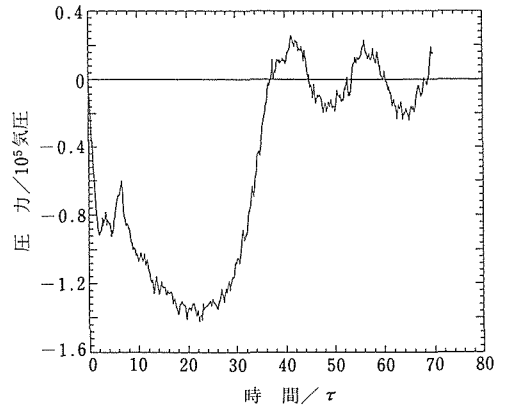


図7 アモルファス化した拡散対の内部圧力の変化。合金の自由体積が単体の時のそれより小さいため、初期の緩和では圧力が減少する。アモルファス化してボイドを形成した後は、圧力は0に戻る。長時間側の圧力変化は、系中の原子数が小さいことに起因する揺らぎによる

らないため、界面の原子が動き回れないためであると考えられる。

図9に系bのPRDFの時間変化を示す。A-A, B-B

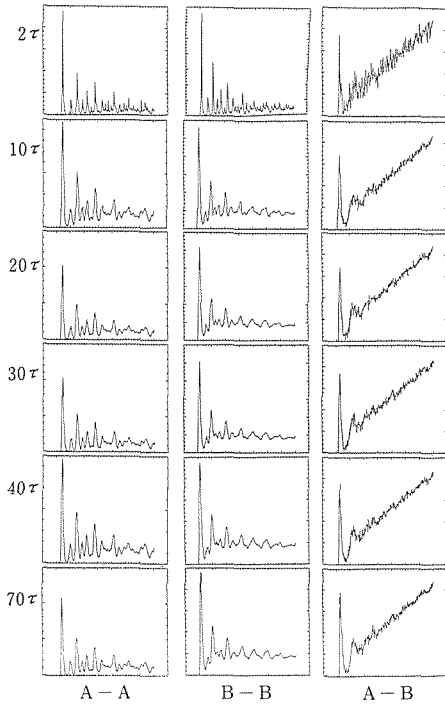


図8 アモルファス化しない系の部分動径関数。時間が経過しても、A-A、B-B対ともfcc結晶のパターンのままである

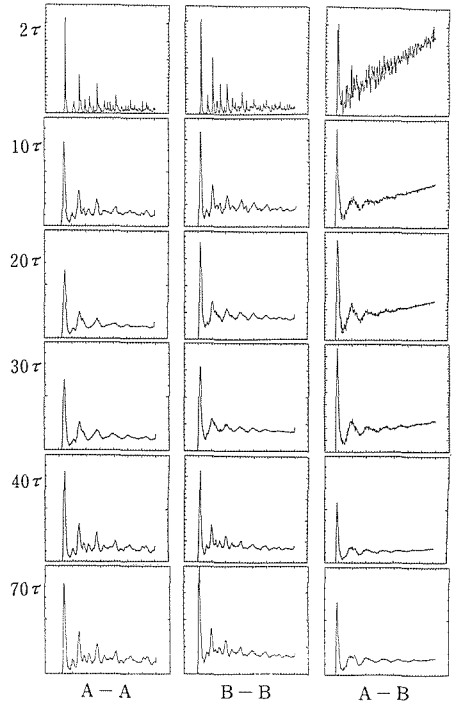


図9 アモルファス化する系の部分動径関数。時間の経過につれて、A-A、B-B対ともfcc結晶からアモルファスのパターンに変化する。長時間の焼鈍の後は、ボイドの形成とともに元の結晶の構造に戻る。A-B対の長距離側の分布関数が時間の経過につれて減少しているのは、A、B結晶間の相互拡散によって合金化したことを示している

ペアについてのパターンは約 20 τあたりからこの系が結晶からアモルファス化し 70 τでは再び結晶化していることを示している。また、A-Bペアの遠方側のパターンが時間の経過に伴って低下しているのは長範囲の原子拡散が起こっていることを示している。系cのPRDFについても系bの場合と同様の結果が得られた。

図10に、系a、bの原子のX-Z面上への投影を示す。各々、PRDFと対応した構造変化が認められる。系bの場合には20τあたりから、もとのA-B界面近傍にボイドが形成される。実際のZr-Ni系等の拡散対の焼鈍実験でも、このようなボイドの形成が認められている。¹⁷⁾

図11に、系bの原子の70τにおけるX-Z面上への投影をA、B原子別を示す。A原子が目だった変位をしていないのに比べてB原子がかなり大きく移動(拡散)しているのが分かる。また、アモルファス相の中から規則的な原子配列を持った相が現れてきていることが認められる。

以上の結果は、「大きな負の混合エンタルピー」が結晶のアモルファス化にとって必ずしも必要な条件で

はないことを示すと共に、混合の際の過剰体積が負で大きな値の場合にアモルファス化が起こることを示している。

(ii) 原子の拡散挙動

図12に、初期にX=0の面上にあったB原子のX-Z面上への投影の時間推移を示す。系aのB原子の拡散が極わずかなのに比べて、系bのB原子の拡散は大きい。図13に示す原子の平均自乗変位からも同様のことが言える。系bの場合、B原子の拡散は3つのステージに分けられる。ステージIは構造緩和初期のアモルファス形成過程における高速拡散、ステージIIはアモルファス化の終了後のボイド(Kirkendall Void)の形成と発達に伴う(ボイドからの)原子の掃き出し、ステージIIIはボイドの完成とアモルファス相の結晶化に伴う原子拡散の減速に対応している。平均自乗変位と拡散係数を結ぶEinsteinの式、

$$\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 6DT + C, \tag{12}$$

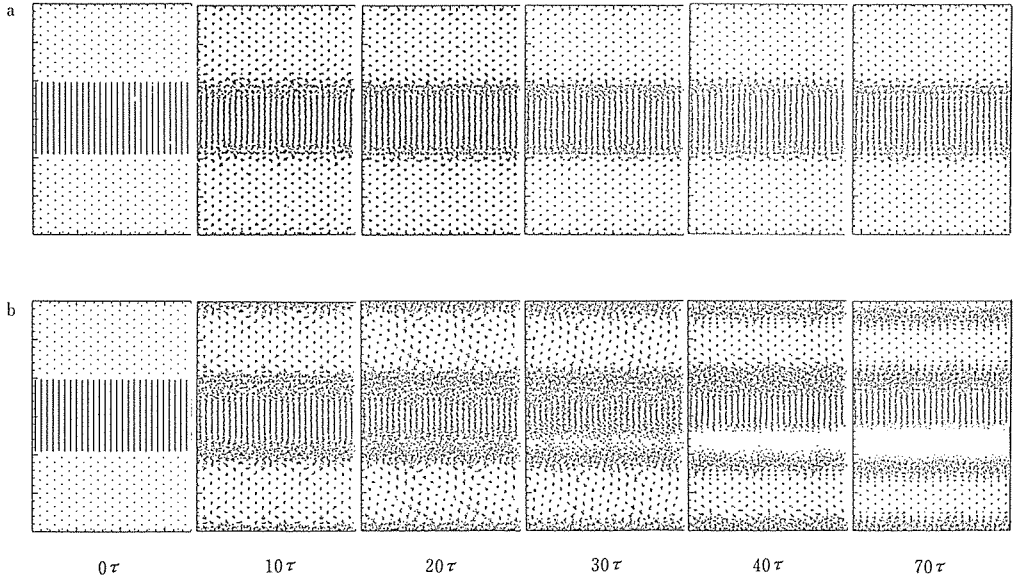


図10 系 a、b の原子の X-Z 面上への投影の時間変化

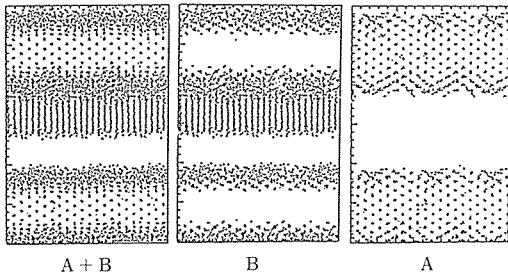


図11 系 b の原子の 70τ における X-Z 面上への投影

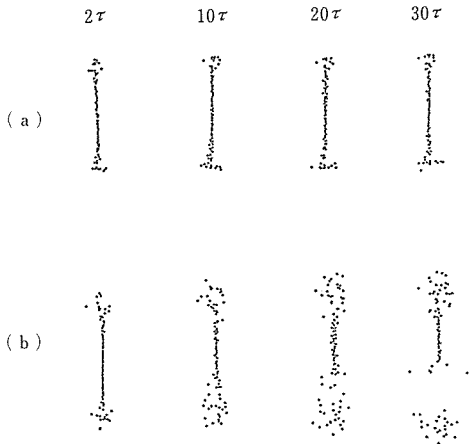


図12 初期に X=0 の面上にあった B 原子の X-Z 面上への投影

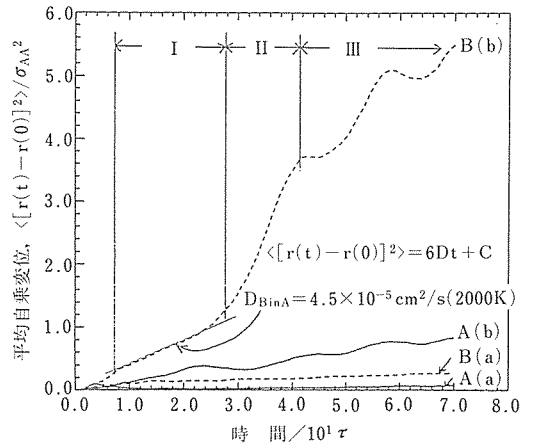


図13 系 a、b の A、B 原子の平均自乗変位

から、ステージ I における系 b の B 原子の拡散係数は $4.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ と計算される。この値は、固相反応により結晶—アモルファス相転移を起こし、かつ高速拡散系¹⁸⁾でもある合金系の不純物拡散係数(例えば、Zr 中の Cu 原子の不純物拡散係数の 2000K における外挿値 $5.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹⁹⁾)にほぼ等しい。

(iii) 系のエネルギー変化

図 14 に系 a、b の全エネルギー(運動エネルギーと位置エネルギーの和)の時間変化を示す。系 a では、昇温後、温度が一定になった後は全エネルギーは一定となる。これは、(本シミュレーション実験が体積が

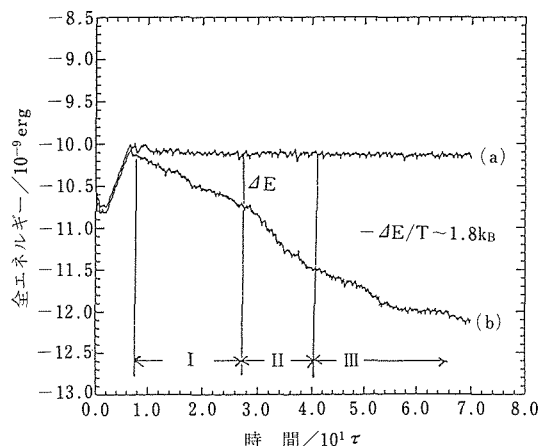


図14 系 a、b の内部エネルギーの時間変化

一定という条件下で行われていることを考慮すると) エントロピーの変化を伴っていないことを示している。これに対し、系 b では温度がほぼ一定になる 7τ あたりから、全エネルギーが前項の各ステージに対応して漸減していくのが認められる。これは、この系においては原子拡散に伴う A, B 原子の混合により、(混合のエネルギーが負のため) 系の全ポテンシャルエネルギーが低下して発熱反応が起こったことを示している。

② 擬 La-Au 系

前項では、アモルファス化する系の例として、過剰体積の効果を強調するために、A-B 原子間の結合半径が σ_{AA} および σ_{BB} のいずれよりも小さい場合を設定した。このため、この系では一旦アモルファス化したものの系のエネルギー状態が不安定なため、さらに安定なエネルギー状態へと構造変化が起こり、ボイドを形成して再結晶してしまった。異種原子間の結合半径が、このように非常に小さな例は現実には希であると考えられるので、次により現実的な合金系として La-Au 系を想定し、前項と同様のシミュレーション実験を行った。これを以下に記す。

576 個の La 原子と 960 個の Au 原子から成る結晶を $(100)_{La} // (100)_{Au}$, $\langle 013 \rangle_{La} // \langle 013 \rangle_{Au}$ 貼り合わせ拡散対を作った。この拡散対を 600K に保持し、前項と同様にその PRDF, 原子変位, および、エネルギーの変化を $10^4 \tau$ ($\tau = 0.196ps$) までモニターした。計算の実行には、fcc-La, fcc-Au, および、LaAu (B27 型), La₂Au (C37 型) 等の、単体と金属間化合物の格子定数と凝集エネルギーを再現する LJP を用いた。(図 15, 表 6)。この場合、La-Au 間のポテンシャルから決まる異種原子間の結合半径は同種

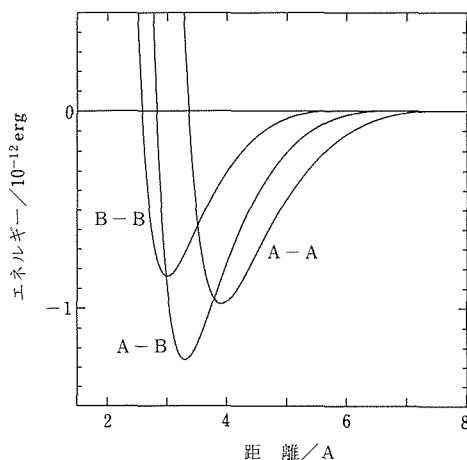


図15 擬La-Au系拡散対の焼鈍のシミュレーション実験に用いたポテンシャル。AはLa、BはAu

表 6 擬 La-Au 系の拡散対の焼鈍に用いたポテンシャルパラメータ

	A-A	B-B	A-B
ϵ/erg	6.41×10^{-12}	5.48×10^{-12}	7.84×10^{-12}
$\sigma/\text{\AA}$	3.27	2.45	2.74
$C/\text{\AA}^{-1}$	-1.75×10^{-2}	-2.33×10^{-2}	-1.69×10^{-2}
D	0.164	0.166	0.140
$r_c/\text{\AA}$	7.543	5.657	6.600
$m/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	138.91	196.97	

原子間の結合半径の平均よりやや小さいため、上記化合物の合成に伴って 3% 程度体積が減少する。また、この系では、La, Au 単体金属結晶の凝集エネルギーが各々 102.0, 87.3kcal/mol であるのに対し、化合物結晶である LaAu および La₂Au のそれは各々 107.3, 107.1kcal/mol⁽²⁰⁾ であるため、混合のエントロピーは負になる。この系についてのシミュレーション実験の結果、以下のことが分かった。すなわち、結晶粒界の構造緩和に伴い、初期の約 50τ で La 相がまずアモルファス化した。その後、各々の相間の原子拡散による合金化が進み、約 4000τ で Au 相内でもアモルファス化した。(図 16, 17)。また、生成したアモルファス相は、前項のモデル系の場合と異なり、安定に存在し続けた。図 18 にこの系の全エネルギーの時間変化を示す。前項のモデル系の場合と同様に、時間の経過につれて系の全エネルギーは低下し続ける。系全体がアモルファス化した後も、エネルギーが低下するの

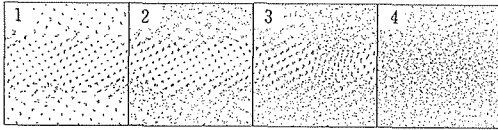


図16 擬La-Au系拡散対中の原子のX-Z面上への投影
1) 50 τ , 2) 100 τ , 3) 2000 τ , 4) 4000 τ

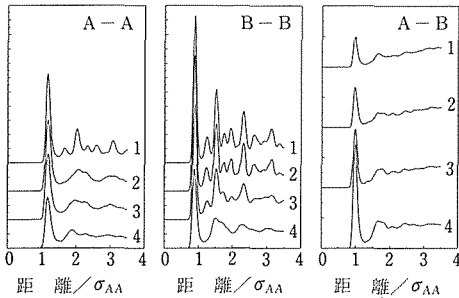


図17 擬La-Au系の部分動径関数の時間変化
1) 50 τ , 2) 100 τ , 3) 2000 τ , 4) 4000 τ

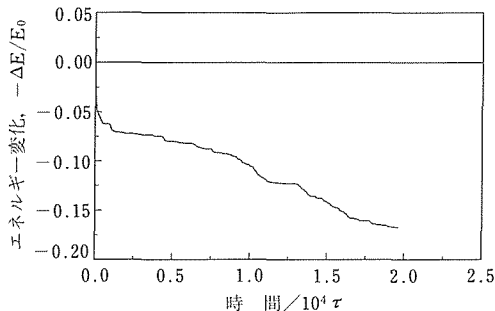


図18 擬La-Au系の内部エネルギーの時間変化

は原子拡散による合金化が進むためであると考えられる。

前項に記したように、単結晶の焼鈍のシミュレーション実験では、原子空孔を多く含む合金単体がアモルファス化したという結果が得られた。この結果と今回の結果を考え合わせると、擬La-Au系では、界面近傍の初期の合金化に伴って発生する負の過剰体積が原子配置の自由度を増加させ、配置エントロピーを増大させることにより、自由エネルギーの低下をもたらすように系の構造の変化(すなわちアモルファス化)が起こったという推測が成り立つ。

3.3 合金結晶の体膨張

結晶のアモルファス化現象についての前項までの結果から分かった「過剰体積」の役割の重要性を確認す

る目的で、本項では、単体結晶および合金結晶を強制的に体膨張させた場合の構造変化を調べる。

前項と同じく、fcc-La, fcc-Au および La-Au 系化合物の格子定数と凝集エネルギーを再現する LJP を使い、2842 個の La 原子から成る fcc 結晶(格子定数を単位として $7 \times 7 \times 14$ のサイズ)、およびその一部をランダムに Au 原子で置換した結晶を作った。次に、これらの結晶の Z 軸に垂直な上下の面をチャックとし、温度を 600K に保持したまま、X-Y 面内での周期境界条件のもとに、X-Y 面の面積は固定し、Z 軸方向($\langle 001 \rangle$)に一定速度 $0.0025 \times$ 格子定数/ τ ($\tau = 0.196 \text{ps}$)で 12~18% 引っ張り、強制的に体積膨張させた。結晶構造と系の熱力学変数の変化を追跡するために、PRDF、原子位置、BOO(配向秩序パラメータ)、およびエネルギーの変化を $10^3 \tau$ までモニターした。その結果は以下のとおりである。

単体結晶では、約 14% までの膨張に対しては、ほぼ一様な弾性変形が起こった。それ以上の変形に対しては、結晶の部分的回転が起こった。(図 19)。この組織は、PRDF と BOO による解析の結果 fcc 構造であることが分かった。一方、合金結晶では、約 3% までの膨張に対してはほぼ一様に弾性変形したが、約 11% 以上の膨張で部分的にアモルファスが形成された(図 20)。引っ張りの停止後短時間(約 100 τ)で緩和が起こり、アモルファス相中から結晶相とボイドの形成が認められた(図 21)。これらの結果から、体膨張によって LJP 結晶はアモルファス化すること、この場合、原子サイズの異なった第 2 の元素の存在が必要であることが分かった。

さて、本項のようなモデルが実際に成り立つ場合があるか否かを検討してみる。例えば、メカニカルグラ

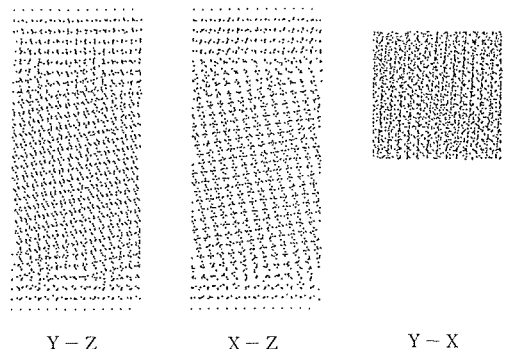


図19 fcc-Laの単体結晶をZ軸方向に17.9%引っ張った時の、原子のY-Z、X-Z、Y-X面上への投影。結晶の部分的な回転が起こるが、fcc構造は保たれる

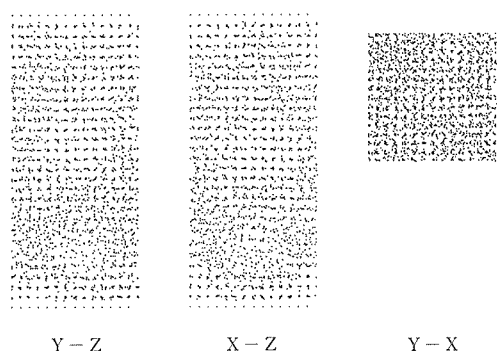


図20 La-Au合金の単結晶を14.3%引っ張った後、2 ps経過した時の構造変化。結晶が部分的にアモルファス化する

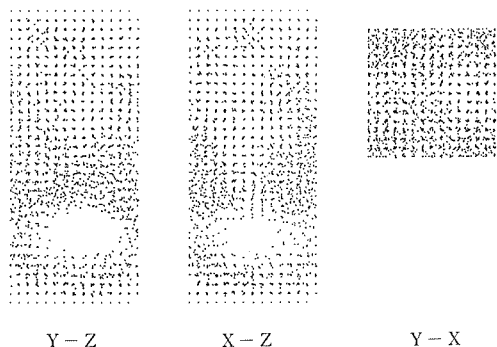


図21 La-Au合金の単結晶を14.3%引っ張った後、680ps経過した時の構造変化。ボイドの形成とともに、アモルファス相も元の結晶相に緩和していく

インデイング等のような強加工を合金に施した場合には、ボールとボールとの衝突の際に、ボールに挟まれた狭い領域に存在する試料部分には非常に大きな圧縮応力が働くと同時に、その領域から外れた部分との境界には、逆に引っ張り応力が働くことが考えられる。ボールどうしの衝突は短時間のうちに終わるため、試料には塑性変形しきれないで瞬間的に大きな引っ張り応力のかかる部分ができる可能性がある。このような場合には、本項で行ったモデル実験のような状況が実際に生じるものと考えられる。

4 結 言

シミュレーション実験の結果から明らかになったように、固相反応によって結晶からアモルファスが生成されるためには、大きな負の過剰体積 (ΔV_{mix}) を発生させる合金系 (あるいはプロセス) が必要である。この場合、「大きな負の混合エンタルピー」は、拡散対が合金化するためにはプラスに作用するであろうが、

アモルファス化のための十分な条件ではない。ただし、合金化に際しての過剰体積と混合のエンタルピーの間には Kubaschewski の指摘した相関があるので²¹⁾、大気圧下における拡散対の焼鈍のような静的なプロセスでは、一般には、大きな負の混合エンタルピー (ΔH_{mix}) を発生する合金系はアモルファス化しやすいと考えられる。

また、モデル系の拡散対の焼鈍の際に見られるような、結晶→アモルファス→結晶、という構造の変化は、「系は、一時的に (かつ、局所的に) 最もエントロピーの高い状態をとって、より安定な状態の構造へと遷移してく」という、Ostwald の Entropy Step Rule²²⁾ が成立していることを示唆している。

単体結晶ではなく合金結晶のみがアモルファス化するのには、アモルファス化のためには結晶の対称性を崩すために大きさの異なった原子対がランダムに配置される必要があることを物語っている。

さて、「過剰体積」の存在は、「配置エントロピー」を増加させると同時に、系の「ポテンシャル」をも高くするので、その「自由エネルギー」に対する寄与を正しく見積もることは単純ではないと考えられる。これらの熱力学的変数間の諸関係を、本研究で行ったような非平衡系について定式化する作業が、今後の課題として残されている。

参 考 文 献

- 1) Schwarz, R. B. and Jhonson, W. L. : Phys. Rev. Lett., **51** (1983), 415
- 2) Mat. Sci. Eng., **97** (1987).
- 3) J. Non-Cryst. Sol., **117/118** (1990).
- 4) Jonson, W. L. : Prog. in Mat. Sci., **30** (1986), 81
- 5) Verlet, L. : Phys. Rev., **159** (1983), 98.
- 6) Woodcock, I. V. : Chem. Phys. Lett., **10** (1971), 257.
- 7) 樋渡保秋 : 固体物理, **17**, (1982), 141.
- 8) Finney, J. L. : Proc. Roy. Soc. London, **A319** (1970), 479.
- 9) Steinhardt, P. J., Nelson, D. R. and Ronchetti, M. : Phys. Rev., **B28** (1983), 784.
- 10) "Bond-Orientational Order in Condensed Matter Systems", ed. by Strandburg, K. J., Springer-Verlag, New York, (1992).
- 11) Kobayashi, S., Maeda, K. and Tekeuchi, S. J. Phys. Soc. Japan, **48** (1980), 1147.
- 12) Maeda, K. and Takeuchi, S. : Tech. Rep. ISSP., **A954** (1979).
- 13) Waseda, Y. : "The Structure of Non-Crystalline Materials", McGraw-Hill, New York, (1980).
- 14) Watanabe, M. S. and Tsumuraya, K. J. Non-Cryst. Sol., **117/118** (1990), 187.
- 15) Newcomb, S. B. and Tu, K. N. : Appl. Phys. Lett., **48** (1986), 1436.
- 16) Jonson, R. W., Ahn, C. C. and Ratner, E. R. : Appl. Phys. Lett., **54** (1989), 795.

- 17) Schroder, H., Samwer, K. and Koster, U. : Phys. Rev. Lett., **54** (1985), 197.
- 18) 楠 克之, 井野博満, 西川精一, 日本金属学会報, **16** (1977), 1699.
- 19) Hood, G. M. and Schultz, R. J. : Phys. Rev., **B11** (1975), 3780.
- 20) Miedema 法を用いて計算した値, Miedema, A. R. : J. Less-Common Met., **41** (1975), 283.
- 21) Kubaschewski, O. and Evans, E. : "Metallurgical Thermochemistry", 2nd ed., Pergamon Press, London, (1955).
- 22) Turnbull, D. : Metall. Trans., **12B** (1981), 217.
- 2) 分子動力学法による粒界のアモルファス化のシミュレーション, 楠 克之, 日本金属学会, 2. 10
- 3) 分子動力学法による粒界のアモルファス化のシミュレーションII, 楠 克之, 日本金属学会, 3. 4.
- 4) レナード・ジョーンズ結晶の塑性変形中の組織変化とポテンシャル分布, 楠 克之, 石橋 清, 日本金属学会, 3. 10.
- 5) 体膨張による結晶のアモルファス化, 楠 克之, 日本金属学会, 3. 10.
- 6) "Molecular-Dynamics Study of Grain Boundary Amorphization", K. Kusunoki, International Workshop on Computational Materials Science, Tsukuba Science City, Aug. 23-24, 1990.
- 7) "Molecular-Dynamics Study of Crystal-to-Amorphous Phase Transformation", K. Kusunoki, Second International Conference on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering - CAMSE '92, Yokohama, Sept. 22-25, 1992.

研究発表

(口 頭)

- 1) 固相反応によるアモルファス生成過程のシミュレーション, 楠 克之, 日本金属学会, 1. 4.

水素分離用合金膜に関する研究

経常研究

機能特性研究部

天野宗幸, 西村 陸, 古牧政雄

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

Pd 被覆した V-Ni 合金膜および V-Mo 合金膜の水素分離膜としての評価を 373～673K の温度範囲で行った。評価した内容は、水素の透過度および拡散係数に及ぼす温度、水素圧力、合金組成、表面処理、熱処理、Pd 被覆処理等の影響および水素脆性に関してである。主に以下のことが明らかとなった。(1) V-Ni 合金膜および V-Mo 合金膜において Pd よりも大きな水素透過度を示し、473K においても水素脆性を起こし難い Ni あるいは Mo の最適値は、それぞれ約 15at% および 30at% である。(2) V-Ni 基合金においては析出相が存在すると延性が損なわれるので、強固固溶体の状態で使用する必要がある。(3) V-Mo 合金膜の表面における水素の固溶速度は V-Ni 合金のそれより速い。

1 緒 言

近年、環境問題が重要視されるようになったことから、水素はクリーンエネルギーとしての用途が飛躍的に増大することが予想されるが、現在も高純度水素は半導体および光ファイバーの製造、アンモニア、メタノール等の原料などに多量に使用されている。水素ガスの精製法としては拡散法、吸収法、深冷分離法、吸着法などが開発されている。この中で最も高純度の水素が得られるのは合金膜を使用する拡散法であり、既に Pd-Ag 基合金膜が実用化されている。しかし、Pd-Ag 基合金膜は高価であり、473K 近傍のような低温における水素透過度は大きくない。したがって、Pd-Ag 合金膜よりもより安価で、しかも低温における水素透過性能が優れている合金膜の開発が期待されている。

著者らは、これまでの研究において、Ni あるいは Co を 10～15at% 含有している V-Ni および V-Co 合金膜が水素分離膜用材料として有望であることを見いだした⁽¹⁾⁻⁽²⁾。これらの合金の大きな特徴は、V よりも耐水素脆性に優れており、しかも水素透過度は Pd のそれよりも大きいことである。本研究においては上記合金膜の中でも水素透過特性が優れていると思われる V-Ni 合金膜について、水素分離用合金膜としての組成、熱処理、表面処理および Pd 被覆処理等の最適化を一つの目的とした。また、新規な V 基水素分離

用合金膜の探索も目的の一つとした。本研究報告においては、V-Ni 合金膜の水素透過特性に関する研究成果と合金膜探索の過程で水素透過特性が優れていることを見いだした V-Mo 基合金膜の水素透過特性に関する研究成果を報告する。合金膜中を水素が透過する際に水素をトラップするさまざまな機構があり、それらの機構を調べる研究も重要であった。水素のトラッピング現象に関する主な研究は平成 2 年度の科学技術振興調整費の重点基礎研究で行ったので、得られた研究成果は別の研究報告および論文にまとめられている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。

2 実験方法

2.1 試料作製

合金の素材として純度が 99.7mass% の V、99.97mass% の Ni および 99.9mass% Mo を使用した。合金の溶製は Ar 雰囲気中のアーク溶解法で行った。V-Ni 基合金として V-10at% Ni および V-15at% Ni 合金を溶製した。V-Mo 合金として V-10at% Mo、V-15at% Mo、V-20at% Mo、V-30at% Mo および V-50at% Mo 合金を溶製した。

V-Ni 基合金において、溶製した各 100g のボタン状インゴットを約 1×10^{-4} Pa の真空中 1573K で 14.4ks 間の均一化処理をした。次に、2mm 厚の板を切り出し、1.2mm 厚まで冷間圧延した。水素透過試験用試料としては圧延した板から直径 12mm のディ

スクを切り出した。また、引張用試料として1x1x30mmの角棒を切り出した。それらの試料は通常の機械研磨法で研磨した後、約 1×10^{-4} Paの真空中1573Kで1.8ks保持してからArガスを吹き付けて急冷した。V-15at%Ni合金の試料の一部は急冷した後、1273Kで518ks間の時効処理を行った。水素透過用円盤試料は1 μ mのアルミナで軽く研磨してから電気メッキ法を用いて約0.1 μ m厚のPdメッキをした。引張試験用試料への水素添加はガス反応法を用いた。

V-Mo合金は各100gのボタン状インゴットを1523Kにおいて14.4ksの均質化処理を行った後、厚さ約1mm、直径12mmの円盤を切り出した。それらを機械研磨後Pdメッキして水素透過用試料とした。また、断面が約1mm²の棒状試料を切り出し、水素圧力-組成等温曲線測定用試料とした。

2.2 水素透過試験および引張試験

水素の透過度と拡散係数はガス透過法を用いて求めた⁽¹⁾。水素透過量は東洋テクニカ製質量流量計を用いて測定した。水素拡散係数はtime-lag法を用いて求めた。測定温度範囲は373~673K、使用した水素ガスの圧力範囲は1.2~303kPaであった。水素ガスは7ナイン純度のものを使用した。比較試料として直径12mm、厚さ0.7mmのPd板を使用した。

引張試験はインストロン型試験機を用いて行った。温度調節はシリコンオイルバスを用いて行った。歪速度は 5×10^{-3} /sであった。

3 実験結果

3.1 V-Ni合金

図1はV-10at%Ni合金およびV-15at%Ni合金の水素透過度の温度依存性をPdのそれと比較して示している。V-15at%Ni合金については時効した試料の水素透過度も示している。水素透過度はV-10at%Ni合金が最も大きく次に時効したV-15at%Ni合金が大きい。しかし、それらは低温において水素圧を上げると亀裂を発生しやすかった。例えば、V-10at%Ni合金は473Kにおいて上流側の水素圧が200kPaで亀裂が発生した。また、時効したV-15at%Ni合金は413Kにおいて100kPaで亀裂が発生した。一方、溶体化処理をしているV-15at%Ni合金は473Kでは水素圧が304kPaまで亀裂が発生しなかった。

写真1は時効処理をしたV-15at%Ni合金の光学顕微鏡組織を示している。EPMAを用いて分析した結果、母相はVNi_{0.136}の組成式で、また析出相はVNi_{0.351}の組成式で表されることがわかった。

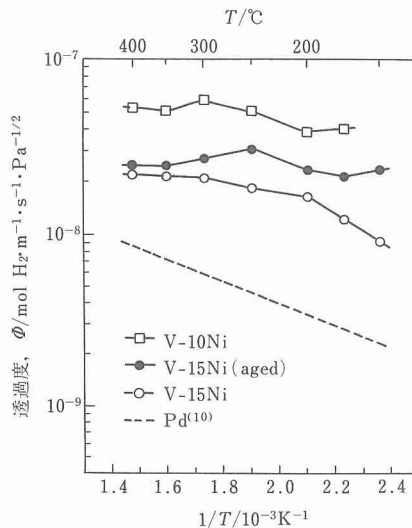


図1 V-10at%Ni合金膜、溶体化処理および溶体化処理後時効処理したV-15at%Ni合金膜およびPd膜の水素透過度の温度依存性

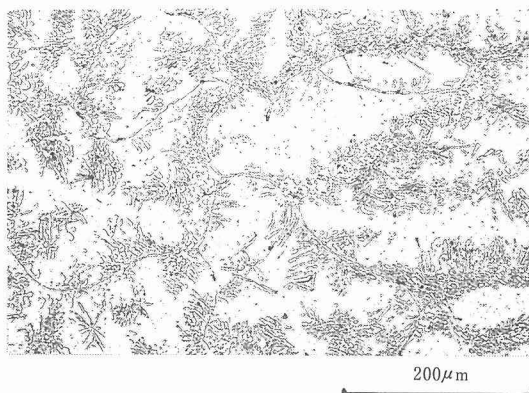


写真1 溶体化処理後1273Kで518ks間の時効処理をしたV-15at%Ni合金の光学顕微鏡組織

図2はV-10at%Ni合金およびV-15at%Ni合金中の水素の拡散係数の温度依存性を示している。V⁽⁶⁾中のそれも比較のために示している。合金試料においては水素透過度の大きい試料が水素の拡散係数も大きくなっている。

図3は573K、623Kおよび673KにおけるV-10at%Ni合金の水素圧力-組成等温曲線を示している。測定した温度範囲においてはプラトーは見られないので固溶体であることがわかる。

図4は473K、573K、623Kおよび673KにおけるV-15at%Ni合金の水素-圧力組成等温曲線を示している。この試料も測定温度範囲においてプラトーは見

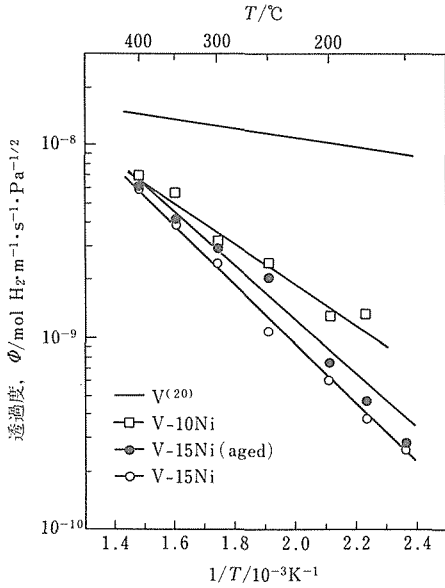


図2 V-10at%Ni合金、溶体化処理及び溶体化処理後時効処理したV-15at%Ni合金およびV中の水素拡散係数の温度依存性

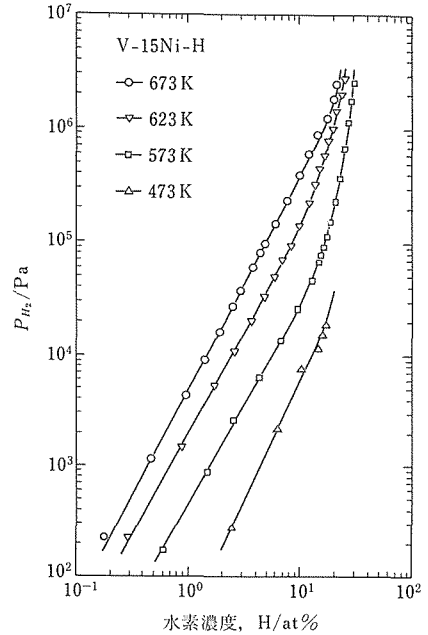


図4 V-15at%Ni合金の水素圧力-組成等温曲線

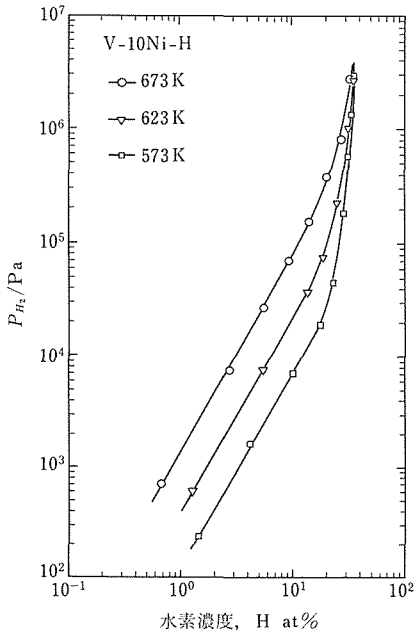


図3 V-10at%Ni合金の水素圧力-組成等温曲線

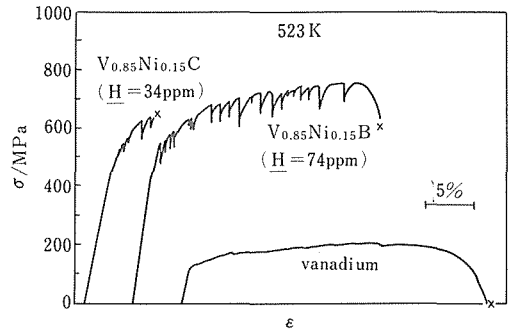


図5 Vおよび水素を34ppmおよび74ppm含有しているV-15at%Ni合金の523Kにおける引張応力-歪曲線

られない。

図5は水素を34ppmおよび74ppm含有しているV-15at%Ni合金およびVの523Kにおける引張応力-歪曲線を示している。合金試料の変形応力はVの

それに比較して著しく高く、しかも水素含有量が少ない試料においては変形量も多い。応力-歪曲線に不連続性が見られるが、引張試験後のSEM観察で、合金試料においては双晶変形とすべり変形の両方が起きていることが明らかとなった。一方、時効処理を行ったV-15at%Ni合金においては0.3%しか伸びなかった。

3.2 V-Mo合金

図6は作製したV-Mo合金の格子定数を測定した結果を示している。この系は全率固溶体であり、作製した試料の格子定数はVegardの法則によく従っている。

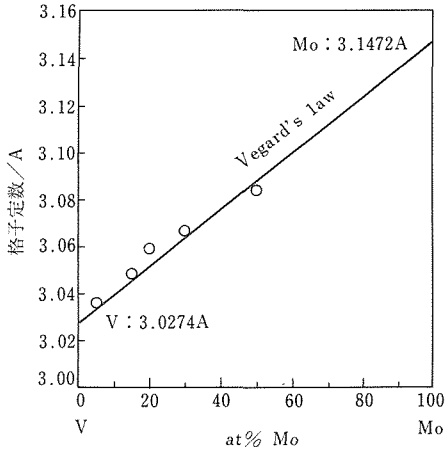


図6 V-Mo合金の格子定数

図7はMoを10, 15, 20, 30および50at%含有しているV-Mo合金試料および比較試料としたPdの水素透過度の温度依存性を示している。V-Mo合金もV-Ni合金のNiの影響と同様にMoの量が少ないほど水素透過度は大きい。亀裂が発生する上流側の水素圧はV-Ni合金に比較して低くなった。亀裂が発生した温度と圧力の例を上げると、V-15at%Mo合金では473K, 6.7kPa, V-20at%Mo合金では523K, 101kPa, V-30at%Mo合金では、573K, 152kPaでそれぞれ亀裂が発生した。一方、V-50at%Moでは

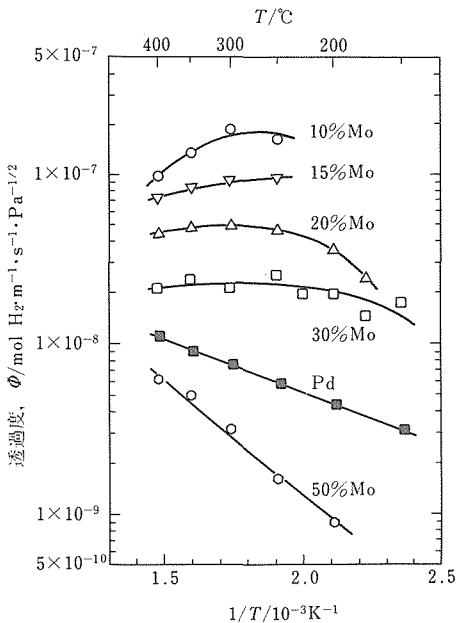


図7 V-Mo合金膜およびPd膜の水素透過度の温度依存性

V-15at%Ni合金と同様に473K, 203kPaにおいても亀裂が発生しなかったが、図から明らかなようにその水素透過度はPdのそれらよりも著しく小さくなっている。

図8はMoを10, 20, 30および58at%含有しているV-Mo合金試料中の水素の拡散係数を測定した結果を示している。Moの量が増大するにつれて水素の拡散係数が減少している。

図9は573KにおけるV-10at%Mo合金および

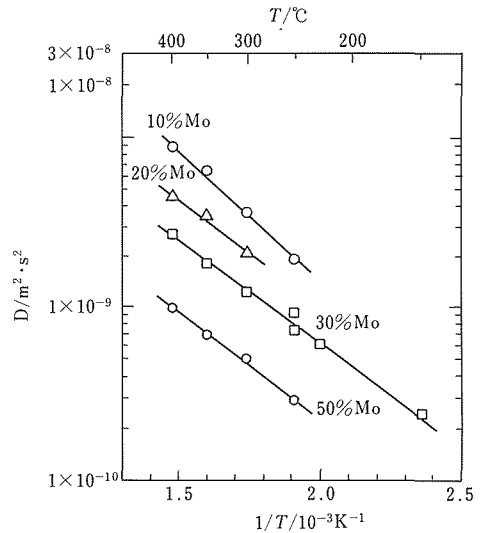


図8 V-Mo合金の水素拡散係数の温度依存性

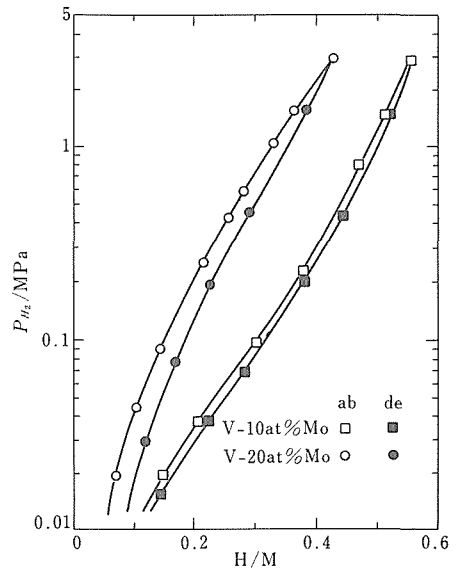


図9 V-10at%Mo合金およびV-20at%Mo合金の573Kにおける水素圧力-組成等温線

V-20at%Mo 合金の水素吸収、放出の際の圧力—組成等温曲線を示している。いずれの曲線にもプラトーは見られない。

4 考 察

4. 1 V-Ni 基合金膜の水素透過特性

V-Ni 合金膜の水素透過特性の大きな特徴は、図 1 にその典型的な例を示しているように約 473K までは温度が低下しても水素透過度が減少していないことである。これは図 2, 3 および 4 から明らかなように V-Ni 合金においては温度の低下とともに水素の拡散係数は減少するが水素の固溶度の増加率がそれよりも大きいことに起因している。すなわち、水素透過度は水素の拡散係数と固溶度の積で表されるため、水素の拡散係数が減少してもそれ以上の割合で水素の固溶度が大きくなれば水素透過度は温度は減少しない。図 1 から明らかなように Pd の水素透過度は温度の低下とともに減少しているがこれは Pd の水素固溶定数の温度低下に伴う増加率が V-Ni 基合金のように大きくないことに起因している。

以上のことから V-Ni 合金膜は 473K 近傍においても高性能な水素分離膜として使用が可能と考えられる。しかし、低温で使用する場合には Ni 量を多くし、水素の固溶度を適当に小さくした合金膜を使用する必要がある。上記したように V-Ni 合金膜は温度の低下とともに水素の固溶度が増大する現象をうまく利用しようとしているが、低温での水素の固溶度が大き過ぎると水素固溶に伴う体積変化が大きくなり、亀裂発生の原因になる。473K 近傍で上流側の水素圧を数気圧にする場合には Ni が約 15at% 含有した合金を使用する必要があることが本研究において明らかとなった。

Ni 量を多くすると亀裂が発生し難くなる理由として、Ni 原子は水素が入り得る侵入型位置をブロックする効果があるため、水素の固溶度が小さくなり、また水素原子がクラスターし難くなるために水素化合物が形成され難くなることに基づいていると考えられる。この考えを支持するものとして以下のような結果がある。

水素圧力—組成等温曲線において純 V の場合は 473K では 10^2 - 10^3 Pa の圧力範囲において水素化物の生成に基づくプラトーが認められるが⁷⁾⁸⁾、V-15at% Ni 合金の場合には図 4 から明らかなようにプラトーは見られない。これは V に Ni を添加するとミスシビリティギャップが低温側へ移動することを示唆している。

表 1 には V に Ni²⁾、Co⁹⁾、Fe⁹⁾、Cr⁹⁾ および Ti⁹⁾ を 10at% 添加した場合の 673K、 10^5 Pa における水素固溶度の変化を V¹⁰⁾ と比較して示している。この表から Ni を 1 原子添加すると水素原子 1.8 個分の固溶度が減少することが分かる。また、表から Ni、Co、Fe および Cr などの水素と吸熱的に反応する元素は水素原子が入るべき位置をブロックし、逆に Ti のような水素と発熱的に反応する元素は水素をトラップすることを示唆している。

表 1 V に 10at% の Ni, Co, Fe, Cr あるいは Ti を添加した場合の 673K, 10^5 Pa における水素固溶度 (H/M) の変化

	H/M	$\left(\frac{\partial(H/M)}{\partial N_M}\right)_{T,P}$	Ref.
V	0.306	—	(2)
V-10Ni	0.126	-1.8	present work
V-10Co	0.020*	-2.9	(9)
V-10Fe	0.032*	-2.7	(9)
V-10Cr	0.069*	-2.4	(9)
V-10Ti	0.445*	+1.4	(9)

また、Ni の固溶量が多くなると図 2 に示しているように水素の拡散係数は減少する。表 2 は図 2 から求めた振動数項 D_0 と水素拡散の活性化エネルギー E_d ($D = D_0 \exp(-E_d/RT)$) を示している。活性化エネルギーは固溶 Ni が増大するにつれへ大きくなっていく。

表 2 図 2 から求めた V-Ni 合金中の水素の拡散における振動数項 D_0 と活性化エネルギー E_d

	D_0 (m ² /s)	E_d (kJ/mol of H)
V-10Ni	2.3×10^{-7}	20
V-15Ni	1.3×10^{-6}	30
V-15Ni(aged)	8.2×10^{-7}	27

図 10 には V-10at%Ni 合金および V-15at%Ni 合金の水素固溶定数 K を、 $K = \Phi/D$ の関係から求めた場合と平衡状態すなわち水素圧力—組成等温曲線から求めた場合を比較している。いずれの試料においても水素透過試験から求めた K の値は平衡状態から求めた値よりも小さくなっている。この結果は、V-Ni 合金膜試料においては水素透過試験の際の試料表面での水素分離および固溶反応は平衡ではないことを示唆している。この原因の一つとして Pd 被覆界面が清浄で

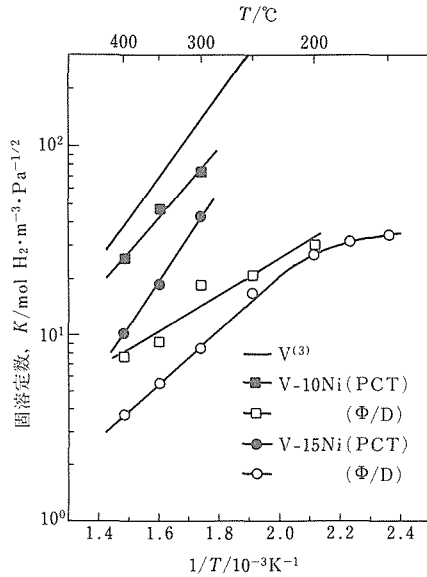


図10 V-Ni合金およびVの水素固溶定数の温度依存性。黒丸は水素圧力一組成等温曲線から、また白丸は水素透過度を水素拡散係数で割ることにより求めた

はないことが挙げられる。清浄界面の形成が可能になれば更に優れた水素分離膜が得られることが予想できる。Pdの場合には上記両方法で求めてもほぼ等しいKの値が得られている¹¹⁾。

4. 2 V-Mo合金膜の水素透過特性

本研究においてMo濃度の高いV-Mo合金膜も水素分離膜として有望であることを見いだした。しかし、V-Mo基合金の水素透過特性は機械的性質も含めて、まだ検討すべきことが多く残っていると思われる。MoはNiと同様にVの水素透過度を大きく減少させることなく水素脆性を改善することが明らかとなったが図7の説明の所で記してあるように、水素透過試験において亀裂の発生を防ぐためにはNiよりも多く添加する必要があった。

図3と図9の比較から明らかなように、同一水素圧において熱平衡的に求めたV-10at%Mo合金の水素固溶量はV-10at%Ni合金のそれとほぼ同じであり、また図2と図8の比較から明らかなように両合金における水素の拡散係数もほぼ同じである。しかし、図1と図7の比較から明かなように水素透過度はV-10at%Mo合金の方が著しく大きい、したがってこの水素透過度と拡散係数から水素固溶度を求めるとV-10at%Mo合金の水素固溶度は見掛け上V-10at%Ni合金のそれより著しく高いことになる。このことはV-Mo合金よりも速く、水素透過時により平衡値

に近い値になることを示唆している。

5 結 言

Pd被覆したV-Ni合金膜およびV-Mo合金膜の水素透過特性を373~673K温度範囲で調べた結果、NiあるいはMoの組成を適量にすれば、473Kのような低温においても使用できる水素分離膜として有望な材料になることが明らかとなった。得られた主な結果を以下に示す。

(1) V-NiおよびV-Mo合金膜の水素透過度の温度依存性は小さかったが、これは温度の低下にともない水素の拡散係数が減少するとほぼ同じ割合で水素固溶度が增大することに起因していることを明らかにした。

(2) V-15at%NiおよびV-30at%Mo合金膜は、473Kにおいて上流の水素圧が数気圧でも亀裂を発生せず、しかもPd膜よりも大きな水素透過度を示した。

(3) V-15at%Ni合金の523Kにおける引張試験において、溶体化処理をした後、析出処理をした試料はほとんど伸びを示さなかったが、溶体化処理をしたままの試料は数十パーセント以上の伸びを示した。その変形には双晶変形とすべり変形が同時に起こっていた。

(4) V-Mo合金膜の表面における水素固溶反応速度はV-Ni合金膜のそれに比較して速いことが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) 天野宗幸, 佐々木靖男, 中村恵吉, 西村 睦, 古牧政雄, 柴田美智男: 金属材料技術研究所研究報告集, **11** (1990), 277.
- 2) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M.: Mater. Trans. JIM, **32** (1991), 501.
- 3) Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C.: J. Less-Common Metals, **172** (1991), 727.
- 4) 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会誌, **56** (1992), 729.
- 5) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄: 金属材料技術研究所研究報告集, **14** (1992), 印刷中
- 6) Schaumann, G., Völkl, J. and Alefeld, G.: Phy. Status Solidi, **42** (1970), 401.
- 7) 藤田欽一郎, 黄 燕清, 多田政義: 日本金属学会誌, **43** (1979), 601.
- 8) Alefeld, G. and Völkl, J. (Ed.): Hydrogen in Metals II, Springer, Berlin, (1978), p. 63.
- 9) 江口豊明, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1025.
- 10) Veleckis, E. and Edwards, R. K.: J. Phys. Chem., **73** (1969), 683.
- 11) Amano, M., Nishimura, C. and Komaki, M.: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 404.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) V-Mo合金の水素透過特性, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸,

- 日本金属学会, 1989. 4.
- 2) V-Ni 合金の水素透過特性と機械的性質, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 1989. 9.
 - 3) Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium Plated V-Ni Alloy Membranes, Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C.: Int. Sym. on Metal-Hydrogen Systems, Sep. 2-7, (1990), Banff, Alberta, Canada.
 - 4) V-Ni 合金膜の水素透過特性に及ぼす侵入型酸素の影響, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会, 1990. 9. (誌 上)
 - 1) Effects of High Concentration CO and Co₂ on Hydrogen Permeation through the Palladium Membrane, Amano, M., Nishimura, C. and Komaki, M., Mater. Trans., JIM, **31** (1990), 404.
 - 2) ZrNi の燃焼合成における反応過程, 西村 睦, 天野宗幸, 海江田義也, 日本金属学会誌, **54** (1990), 603.
 - 3) Reaction Process in the Combustion Synthesis of ZrNi, Nishimura, C., Amano, M. and Kaieda, Y., Mater. Trans., JIM, **31** (1990), 471.
 - 4) Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium-Plated V-Ni Alloy Membranes, Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C., J. Less-Common Metals, **172-174** (1991), 727.
 - 5) Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys, Nishimura, C. Komaki, M. and Amano, M., Mater. Trans., JIM, **32** (1991), 501.
 - 6) V-Ni 合金の水素透過特性に及ぼす脱酸剤添加の影響, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸, 日本金属学会誌, **56** (1992), 729.
- (特 許)
- 1) 水素分解離膜, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 柴田美智男, 特願昭 63-88128, 特開平 1-262924
 - 2) 水素分離用合金膜, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 特願平 1-84693, 特開平 2-265631
 - 3) 水素分離用合金膜, 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸, 特願平 2-134179

チタン合金の強靱化機構と特性向上に関する研究

経常研究

力学特性研究部

貝沼紀夫, 萩原益夫, 森藤文雄, 宗木政一

高橋順次, 河部義邦

第2研究グループ

藤田充苗

第3研究グループ

海江田義也

組織制御研究部

入江宏定, 大橋 修

昭和63年度～平成2年度

要 約

航空・宇宙や海洋などの先端的技術分野では、軽くて強い、すなわち比強度の高い材料が必要とされている。そこで本研究は高比強度材料であるチタン合金に注目し、航空機の機体材料を主な対象として、チタン合金の高比強度と高靱性の発現機構を明らかにし、その応用と各種加工技術の組み合わせにより、これら特性の向上をはかることを目的とした。その研究内容は、1) 析出硬化型チタン合金の高性能化、2) 急冷凝固粉末冶金法によるチタン合金の高性能化、3) 接合部の性能向上、の3つに分けられる。

析出硬化型チタン合金の高性能化については、次の二つの研究を行った。一つは0.2% Erを添加したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のEr₂O₃粒の微細化と疲労特性を検討し、Er₂O₃粒の微細分散法を確立し、微細分散法は疲労特性の低下を軽減させることを明らかにした。他の一つは同じTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の強度、延性及び靱性のβ結晶粒径依存性を検討し、時効硬化材の強度は粒径依存性を示さないが、延性は示し、また靱性は結晶粒径依存性を示さず、強度のみに依存することを明らかにした。

次に、急冷凝固粉末冶金法(PREP法)によるチタン合金の高性能化については、PREP法を通常のα-β型のチタン合金に適用した場合には微細な2相組織が得られ、高い疲労強度が付与された。また、α-β型合金基質中にPREPチタンアルミナイドを均一に分散させるという粒子強化型のチタン基複合材料に関しては、特にクリープ特性に複合化の効果が明瞭に現れた。

接合部の性能向上については、電子ビーム溶接継手にHIP処理を施すと、継手の疲労強度が改善されることを明らかにした。また、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al(15-3)合金とTi-6Al-4V(6-4)合金の拡散溶接性を検討し、拡散接合は6-4合金は容易であるが、15-3合金は困難であることが明らかになった。

1 緒 言

航空・宇宙や海洋などの先端的技術分野では、軽くて強い、すなわち比強度の高い材料が必要とされている。そこで本研究は高比強度材料であるチタン合金に注目し、航空機の機体材料を主な対象として、チタン合金の高比強度と高靱性の発現機構を明らかにし、その応用と各種加工技術の組み合わせにより、これら特性

の向上をはかることを目的として行ったものである。

具体的には、1) 析出硬化型チタン合金の高性能化、2) 急冷凝固粉末冶金法によるチタン合金の高性能化、3) 接合部の性能向上、の3つの内容の研究を行った。

2 析出硬化型チタン合金の高性能化

2.1 β型チタン合金の結晶粒の微細化と疲労特性

β型チタン合金はβ-transus温度以上に加熱すると

結晶粒の粗大化が顕著になることは良く知られている現象であり、微細粒が得にくい材料である。結晶粒の微細化と粒成長を抑制するためにB, Er およびYなどの微量添加が有効であることが知られている⁽¹⁾。しかし、これらの添加元素は疲労特性を低下させるため好まれない添加元素であり、含有量の制限を受けているのが現状である。我々はこの疲労特性の低下はTiB₂, Er₂O₃ および Y₂O₃ の分散粒子径が1 μm以上と比較的大きいため、疲労クラックの起点となることに起因するものであり、もし分散粒子径を極めて微細に分散すれば、微細粒子は疲労クラックの起点とはならず疲労特性の低下はないと考えた。

本研究では、代表的なβ型チタン合金の1つであるTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金に0.2%Erを添加したのについて、Er₂O₃粒の微細分散制御と微細分散された材料の引張及び疲労特性を検討した。

2. 1. 1 Er₂O₃の微細分散制御

チタン合金にErを添加すると合金中に残留している酸素と容易に結合してEr₂O₃の酸化物になる。Er₂O₃は図1に示すように高温になると完全に固溶し、固溶曲線が得られることが、先の研究で⁽¹⁾明らかになっているので、これを利用し、Er₂O₃の微細分散制御を考えた。その手順は、高温溶体化処理(1200°C 30分)後水焼入れ 冷間加工(75%圧延) Er₂O₃微細析出処理(800°C 1h), の順である。試料は約100gのボタン状溶解材と約5Kgのプラズマ電子ビーム溶解材を用いて、Er₂O₃の微細化処理をし、約0.3 μmのEr₂O₃粒子分散を得ることができた。これを75%

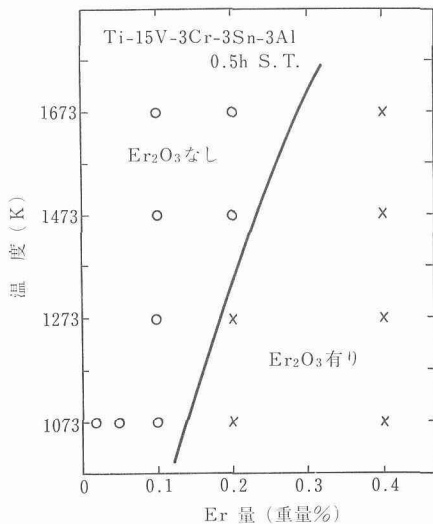


図1 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のEr₂O₃の固溶曲線(1)

冷間圧延した後、焼鈍材(800°C 30分後水焼入れ)と時効材(水焼き入れ後450°Cと500°C時効)とした。しかし、1200°Cの溶体化処理において、100gインゴット材ではEr₂O₃が完全に固溶したが、5Kgインゴット材では写真1に示すように、未固溶のEr₂O₃が残留していた。5Kgのインゴット材で完全に固溶しなかった理由についてはまだ明らかにされていない。

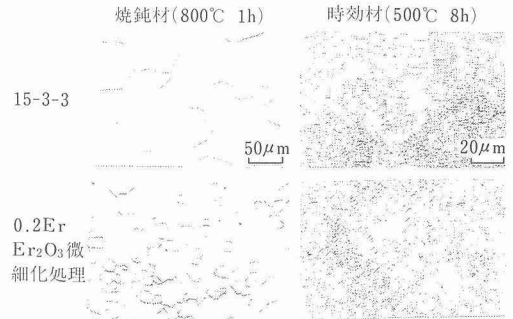


写真1 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のEr₂O₃粒を微細粒化した0.2Er材と無添加材の焼鈍および時効硬化状態の光顕組織

2. 1. 2 Er₂O₃の微細分散した材料の引張と疲労特性

5Kgインゴット材の室温引張特性の結果を表1に示す。焼鈍材では0.2Er材の強度は無添加材に比べ、わずかに低いが、伸びはいずれも26%と大きい値を示す。この強度の低下はEr₂O₃の形成に伴う固溶酸素量の減少、すなわち酸素の固溶強化が低下したことに起因すると考えられる。一方時効硬化材では0.2Er材の強度は無添加材に比べて焼鈍材と同様わずかに低い値を示す。また時効硬化温度の低いものほど強度が高くなり、伸びは焼鈍材よりも低い値を示す。

応力比: R=0.1, のパイプロフォア-疲労試験による疲労特性の結果を図2に示す。15-3-3合金の疲労

表1 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の0.2%Er添加材と無添加材の室温引張り特性

試料	条件	0.2%耐力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
15-3-3	800°C 1h	72.0	75.2	25.8	75.7
15-3-3	450°C 8h	118.6	130.0	12.4	36.9
15-3-3	500°C 8h	108.4	117.4	16.4	53.5
0.2Er	800°C 1h	70.7	74.1	25.7	66.0
0.2Er	450°C 8h	111.6	124.1	13.6	38.0
0.2Er	500°C 8h	105.4	115.7	15.9	50.2

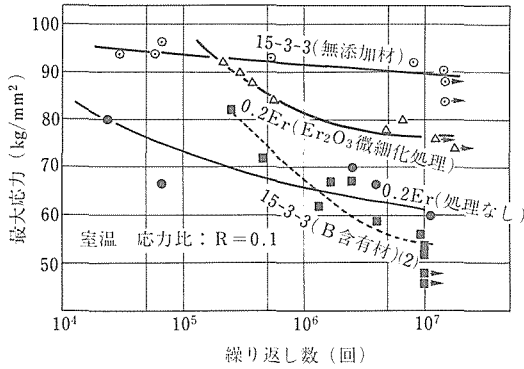


図2 Ti-15V-3Cr-3Al合金の Er_2O_3 と TiB_2 粒子の種々の分散状態における疲労特性

特性は無添加材が最も高く、B含有材(粗大な TiB_2 を含有する)が最も低い⁽²⁾。また Er_2O_3 粒の微細分散処理した材料の疲労特性は無処理材に比べて向上が認められるが、無添加材に比べれば低く、その低下は軽減される。 Er_2O_3 粒の微細分散処理材は写真1に示したように残留 Er_2O_3 粒がわずかに存在しているために、疲労特性がわずかに劣っているが、もしも全ての分散粒子を微細化することが可能ならば疲労特性の低下はなくなり、Erなどの含有量の制限を受ける必要がなくなると考えられる。この疲労試験の結果は分散粒子を微細化すれば疲労特性の低下が軽減すると考えた我々の考え方を支持するものであった。

2. 2 β 粒径と時効組織の影響

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金は、Ti-10V-2Fe-3Al合金よりも β 相の安定度が高く設定されているが、 β 型合金の中では比較的安定度の低い合金である。したがって、熱処理条件によってはTi-10V-2Fe-3Al合金と同様の組織変化にもとづく機械的性質の劣化が懸念される。

本研究は、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の機械的性質におよぼす組織の影響を把握するため、強度、延性および靱性におよぼす β 粒径と組織の影響を調べたものである。

2. 2. 1 強度、延性および靱性の β 結晶粒径依存性

溶体化処理を973Kから1173Kの各温度で3.6ks行い、 β 粒径の影響を検討した。しかしながら、この溶体化処理では未再結晶加工組織のままの $\beta + \alpha$ 二相状態から、部分再結晶組織の β 単相状態を経て、完全再結晶組織の β 単相組織となる組織変化を生じている。 β 粒径は、1023Kから1173Kの溶体化処理温度の上

昇にともない約 $50\mu\text{m}$ から増大し、1173Kで $330\mu\text{m}$ に達する。

図3は、1023K以上の溶体化材と773K、28.8ks時効材の0.2%耐力と β 粒径の関係を示したものである。溶体化材の0.2%耐力は、 β 粒径の細粒化にともない上昇し、Hall-Petchの関係が成立し、 k_2 は $1.89\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。このことから、溶体化処理温度にともなう粒径変化の中に未再結晶粒内の転位などの加工組織の影響が含まれていたとしても、図の直線の勾配を変えるほどの大きなものではないことがわかる。

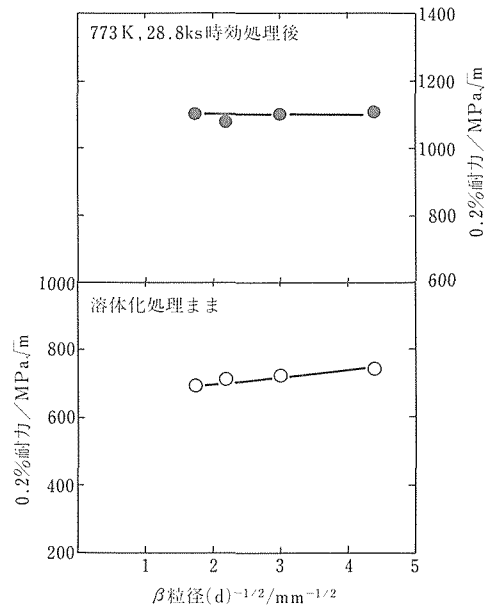


図3 0.2%耐力と β 粒径の関係

ところが、773K、28.8ks時効後の0.2%耐力は、溶体化状態と異なり、粒径に依存せずほぼ一定の1098MPaを示し、Hall-Petchの関係が成立しない。Froesらは、 α 相の析出硬化を利用する β 型チタン合金の耐力と、時効 α 相の間隔を統計処理し、耐力が α 相の析出間隔に逆比例する実験式を提案している。本実験の773K、28.8ks時効材の耐力にHall-Petchの関係が成立しないのは、上述のFroesらの式に従ったためと考えられる。すなわち、本実験の773K、28.8ks時効処理がいずれの溶体化処理温度に対しても過時効状態のため、粒内に析出する α 相の量や間隔がほぼ一定であったものと考えられる。

これに対して、図4の時効材の伸びと絞りの延性

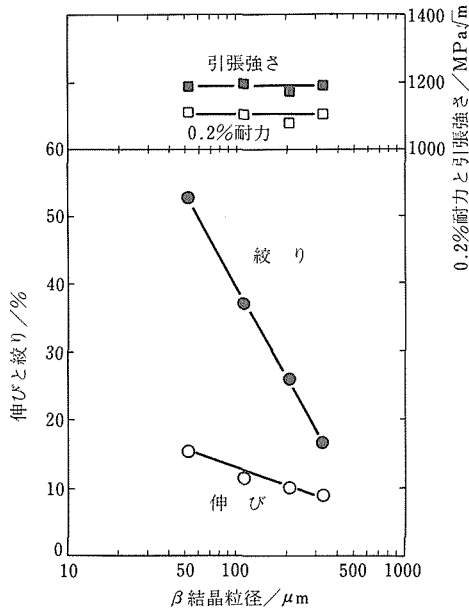


図4 強度と延性に及ぼす β 結晶粒径の影響

値には粒径依存性が認められる。応力—伸び線図から、試験片破断までの全伸びのうち、均一伸びはいずれの粒径の場合もほぼ同じで粒径依存性を示さない。したがって、伸びの粒径依存性は、均一伸び後破断にいたるまでの局所伸びに依存していることが明らかである。すなわち、局所的な変形が開始すると、結晶粒径の大きさに応じて応力集中の程度が異なり、結晶粒の粗大化にともない粒界での応力集中が高まり破断が促進されると考えられる。

また図5の β 粒径と靱性の関係において、切欠引

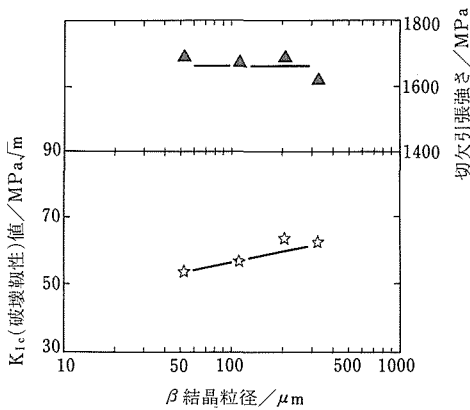


図5 K_{Ic} (破壊靱性) 値と切欠引張強さに及ぼす β 結晶粒径の影響

張強さは1600MPa以上で粒径依存性を示さないが、 K_{Ic} (破壊靱性) 値は細粒材から結晶粒の粗大化にともないわずかに上昇する傾向を示す。この理由は不明であるが、他の研究者⁽³⁾も同様の現象を報告している。

2. 2. 2 低温時効材の組織と機械的性質

図6と7は、1073K、3.6ks 溶体化処理後、573Kから923Kで時効処理を施した試料の強度と延性および切欠引張強さの関係を示したものである。623Kと673K時効材では全体の傾向からはずれ、両者の関係の劣っていることがわかる。透過電子顕微鏡の電子線

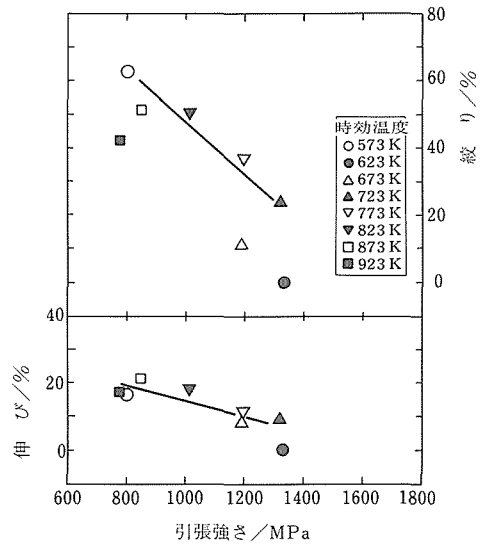


図6 28.8ks時効材の引張強さと伸び、絞りの関係

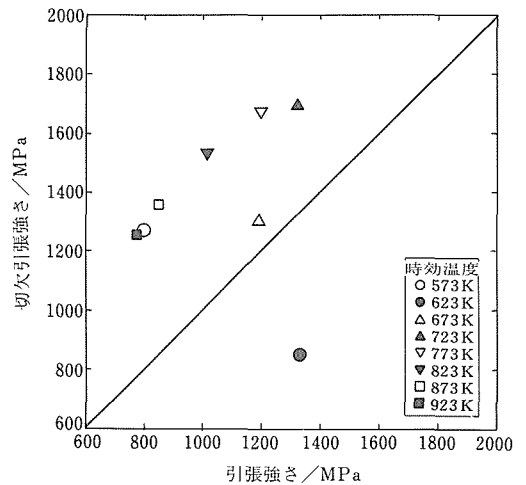


図7 28.8ks時効材の引張強さと伸び、絞りの関係

回折から 623K 時効材の析出物が 673K 以上の高温側の時効材と同様に α 相と同定されたが、28.8ks の時効硬さ曲線は 623K と 723K に極大を有する不連続の時効硬化現象を示した。この不連続性を α 相のみの析出反応の変化として解釈することはできない。すなわち、623K 時効の場合には α 相が析出する前に他の析出反応が発生し、時効時間の経過にともない α 相に遷移したのではないかと考えられる。この前段階で発生した析出物が ω 相であるか β' 相であるかを明らかにすることはできなかったが、これらのいずれかの析出反応が 623K の時効の初期に起り、これを析出核として微細でマトリックスと整合な α 相が析出したため、アルミニウム合金やマルエージ鋼の場合と同様に析出物をせん断するタイプの変形が生じ、応力集中が促進されて脆化したものと推察される。

2. 3 小 括

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金に 0.2% Er を添加し、 Er_2O_3 粒を微細分散する方法を、すなわち Er_2O_3 粒を高温で完全に固溶させ、水焼入れ後、冷間加工と Er_2O_3 の時効析出 (800°C 1h) させることにより確立した。この方法により得られた Er_2O_3 粒の微細分散材は疲労特性の低下を軽減させることが明らかになった。

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の機械的性質におよぼす β 粒径と時効組織の影響を検討し、次の結論を得た。

(1) β 粒径は 1023K から 1173K の溶体化処理温度の上昇にともない約 50 μm から増大し、1173K で 330 μm に達する。

(2) 1173 から 1023K の溶体化ままの 0.2% 耐力は結晶粒の微細化にともない直線的に上昇し、Hall-Petch の関係が成立する。しかし、773K で 28.8ks 時効処理すると、0.2% 耐力は 350~400MPa 上昇し、約 1100MPa で一定となり、Hall-Petch の関係は成立しない。

(3) しかしながら、773K、28.8ks 時効材の伸びと絞りは粒径依存性を示し、結晶粒の粗大化にともない低下する。

(4) 一方、切欠引張強さは、 β 粒径に依存せず一定となるが、 K_{IC} は、結晶粒の粗大化によりやや上昇する。

(5) 次に、時効組織の影響については、1073K、3.6ks 溶体化材を 573K から 923K で時効処理すると、28.8ks 時効材で 623K と 723K に極大を有する特異な時効硬化挙動を示した。両温度とも α 相が同定されたが、両者の析出過程は異なり、623K 時効では、 ω

相あるいは β' 相が最初に析出して α 相に遷移するのに対し、723K 時効では、 α 相が直接析出したものと考えられる。

(6) 上記の二つの極大は、ほぼ同一の硬さと引張強さを示すが、延性と切欠靱性は、高温側の 723K 時効材と比べ低温側の 623K 時効材では著しく劣っている。低温時効材では微細な針状の α 相が析出しているのに対し、高温時効材ではやや大きな棒状あるいはレンズ状の α 相が析出している。この析出形態の違いが延性と切欠靱性に大きな影響をおよぼしたものと考えられる。

3 超急凝固粉末冶金法によるチタン合金の高度化

チタン粉末冶金技術の一手法である超急凝固粉末冶金法 (Rapid solidification) は、最終チタン製品と同一組成の超急凝固粉末を熱間静水圧プレス (HIP) あるいはホットプレスを用いて緻密化し、所定の形状のチタン製品に仕上げるものである。本手法は、工業的には、機械加工工程の簡略化、歩留まりの向上などにより製造コストの低減が見込まれ、また、材料学的には、成分元素の均質化、固溶限の拡大、金属組織の超微細化などにより、著しく優れた機械的特性を持つ新しいタイプのチタン合金の創製が可能になると期待されている⁽⁴⁾。

超急凝固合金粉末の製造方法に関しては既に多くの方法が提案されているが、これらの中でプラズマ回転電極法 (Plasma Rotating Electrode Process, 以降 PREP と略す) は、溶滴の凝固速度は $10^2 \sim 10^4$ K/秒と遅い部類に属するが、雰囲気、装置自体からの汚染が極めて少ない高純度な合金粉末を製造することが可能であり、新しいチタン合金の創製とその評価を試みる上で有用な方法である。回転電極法の原理は、高速回転している合金の丸棒 (回転電極) の先端を溶解し、遠心力により飛散した溶湯の顕熱を雰囲気ガスに奪わせるものである。本研究では、まず、この PREP 式超急凝固合金粉末製造装置を試作することから始めた。次に、本装置を用いて PREP Ti-6Al-4V (Ti-6-4) 合金及び PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (Ti-6242) 合金粉末の製造を試みた。また、このような合金粉末を HIP 処理により緻密化し、その金属組織、引張り特性、疲労特性を調べた。さらに、本研究では、PREP Ti-6242 を基質としチタンアルミナイド (Ti_3Al , TiAl) を強化相とした粒子強化型のチタン基複合材料を製造し、複合化による高温強度特性の向上の可能

性について検討した。

3. 1 PREP 合金粉末の製造

回転電極として長さ 190mm のチタン合金製の丸棒を用いた。ただし掴み部分が 60mm あり、実際の溶解部分の長さは 120mm 程度であった。回転電極はモーターに直結しており、最大 20000rpm までの回転が可能である。溶解の熱源として移行型のヘリウムプラズマアークを用いた。電極電流は最大 500A まで印可可能である。プラズマトーチのノズル径は 5mm が最適であった。

電極回転数：4,000 あるいは 10,000rpm、電極径：20mm の条件で製造した PREP Ti-6-4 合金を写真 2 に示す。これらの写真より、個々の粉末は真球であること、粉末の粒径は一樣ではなく、直径が 500 μm 以上の大きな粒径の粉末グループ（一次粒子）と直径が 100~300 μm の小さな粒径の粉末グループ（二次粒子）の 2 つのグループに明瞭に区別出来ること、さらに、一次粒子のみならず二次粒子においても回転数が増加するとその粒径は減少すること、などが概括的に理解出来る。また、一次粒子の個数と二次粒子の個数とはほぼ等しいことも判明した。これら粉末の生成機構に関しては今後とも検討を必要とする。電極径が 32mm と大きくなり、また、回転数も 20,000rpm と速くなると一次粒子の直径と二次粒子のそれとは極めて接近するようになり、写真の上で両者を識別することは困難であった。この条件で製造した PREP Ti-6-4 合金の累積重量分布を図 8 に示す。平均粒径 d_{50} は 180 μm である。

3. 2 HIP 処理した PREP チタン合金粉末の引張り及び高サイクル疲労特性

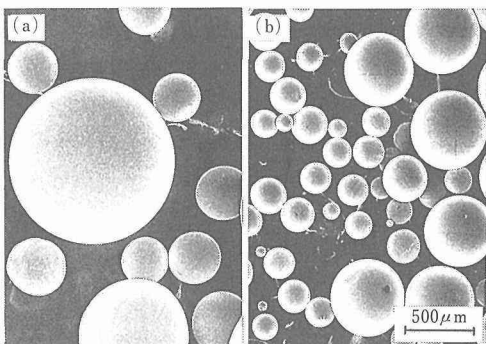


写真 2 プラズマ回転電極 (PREP) 法で製造した Ti-6Al-4V 合金粉末の概観写真
(a) 回転電極の直径: 20mm、回転数: 4,000 回/分
(b) 回転電極の直径: 20mm、回転数: 10,000 回/分

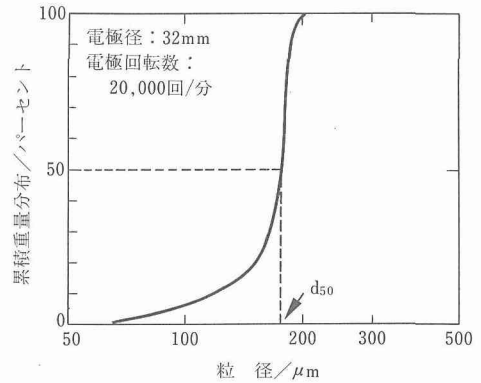


図 8 プラズマ回転電極 (PREP) 法で製造した Ti-6Al-4V 合金粉末の累積重量分布

機械試験に供した PREP 合金粉末の製造は、電極回転数: 15,000rpm、電極径: 32mm、電極電流: 200A、電極電圧: 38V の製造条件を用いた。この時の電極の溶解速度は $8 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$ であった。得られた PREP 合金粉末をステンレス製の円筒状容器に充填し、1203K で 98MPa、10.8ks の条件で HIP 処理を行った。なお、Ti-6242 回転電極の酸素量は 320ppm であり、HIP 処理材のそれは 600ppm であった。HIP 処理材の金属組織は、写真 3 に示すように、両合金ともアスペクト比の小さい針状の α 相（白く見える相）と β 相（黒く見える相）とからなる微細な 2 相組織である。引張り試験結果を表 2 に、また、PREP Ti-6242 の高サイクル疲労特性を図 9 に示す。

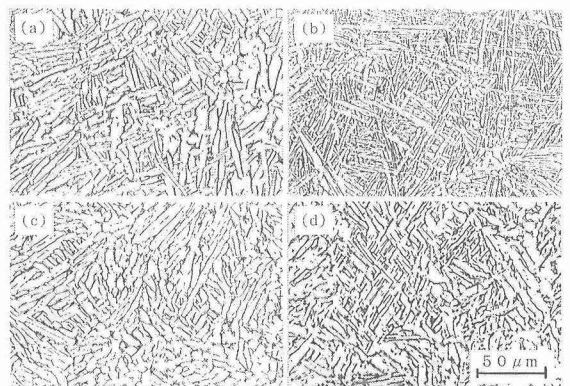


写真 3 プラズマ回転電極 (PREP) 法及び粉末混合法で製造した Ti-6Al-4V 及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金の金属組織写真
(a) 粉末混合 Ti-6Al-4V
(b) 粉末混合 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo
(c) PREP Ti-6Al-4V
(d) PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo

表2 プラズマ回転電極(PREP)法、素粉末混合方法及び溶解法で製造した α - β チタン合金の機械的性質

合金	製造方法	降伏強さ MPa	引張り強さ MPa	伸び %	絞り %	10 ⁷ 回における 疲労強度, MPa	疲労強度比
Ti-6Al-4V	素粉末混合法*	862	951	15	42	588	0.62
	PREP法	872	960	16	31		
	溶解法**	862	970	13	24	598	
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	素粉末混合法*	990	1088	15	26	647	0.59
	PREP法	853	941	15	30	568	
	溶解法**	833	940	12	25		

* 筆者らが開発した新しい素粉末混合法

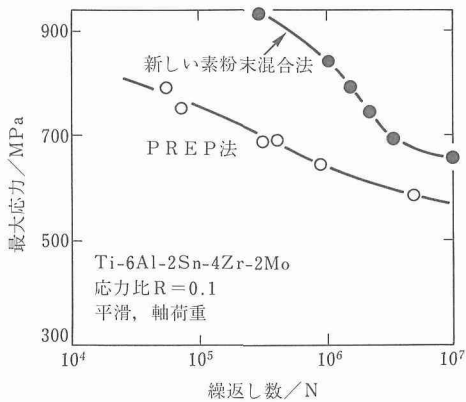
** β 単相域から水焼入れ後、 α - β 2相域でHIP処理

図9 プラズマ回転電極(PREP)法及び素粉末混合法で製造したTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金の高サイクル疲労強度

次にこのような結果を、新しい素粉末混合法で製造した合金の金属組織、機械的特性と比較してみる。この新製造法は筆者らが考案したもので、真空焼結合金を β 単相域から焼入れた後にHIP処理を行うものである。金属組織に関しては、両製造法合金とも極めて似通った形態を呈している。両製造法とも、hcpマルテンサイト組織を α - β 2相域でHIP処理する、という共通の工程を経るため類似した金属組織が現れたと考えられる。引張り特性に関しては素粉末混合法合金の方が高い降伏強さ、引張り強さを示しているが、これは合金中の高い酸素量(約2500ppm)に起因したものであろう。Ti-6242合金の高サイクル疲労強度も全サイクルに渡って素粉末混合法合金の方が高い値を示している。しかしながら、10⁷回における疲労強度比は素粉末混合法合金で0.59、PREP合金で0.60とほぼ同じであり、これより、疲労強度に及ぼす微視組織の効果は両製造法合金とも等しいと考えられる。

これは、両製造法合金ともその金属組織は同一であったという観察事実と合致するものである。

以上調べたようにPREP法を通常の α - β 型のチタン合金に適用した場合には微細な2相組織が得られ、これはとりわけ優れた疲労特性の付与に効果的であることが判明した。このような成果を踏まえつつ、平成3年度からの新規テーマでは、ErやYなどの希土類元素を大量に含むPREP合金粉末の製造とHIP処理材の機械的特性を評価しており、PREPならではの酸化物分散強化型の高温用チタン合金の創製を行っている。

3.3 PREP超急凝固粉末冶金法によるチタン基複合材料の製造

本研究では、PREP Ti-6242を基質とし30体積%のPREP Ti₃AlあるいはTiAlを強化相とした粒子強化型のチタン基複合材料の製造を試みた。複合材料は、両PREP合金粉末をV型混合器を用いて混合し、これを1000K/200MPaの条件でHIP処理することにより製造した。代表例として、TiAlで強化したTi-6242基複合材料の金属組織を写真4に示す。

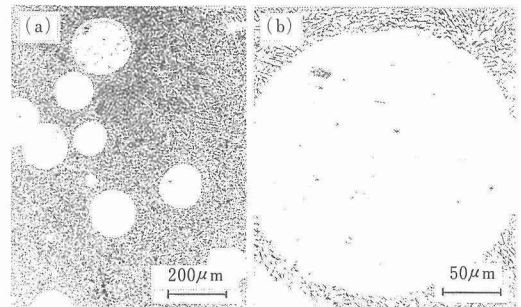


写真4 PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質中に30体積%のPREP TiAlが分散している粒子強化型チタン基複合材料の金属組織写真

PREP TiAl は、元の真球状の形を維持したまま基質中に均質に分散していることが解る。また、TiAl の周辺部には厚さ 10 μ m 程の輪のような反応相領域が連続して形成されている。

引張り試験結果を図 10 及び 11 に示す。Ti₃Al は引張り強さに関しては Ti-6242 を越える優位性はなく、これを複合化しても基質の特性改善に寄与はしない。室温延性は Ti₃Al が律速しており皆無に等しい。TiAl の降伏強さは、900K までは Ti-6242 よりも低い

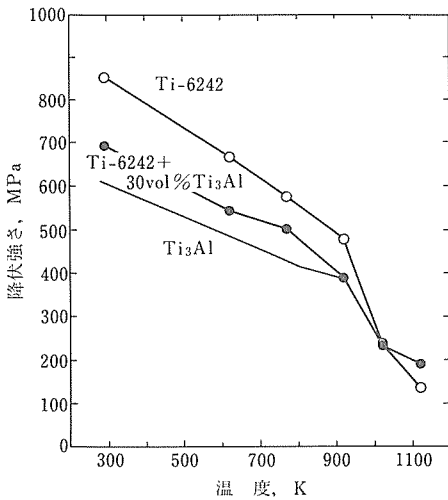


図10 PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質中に30体積%のPREP Ti₃Alが分散している粒子強化型チタン基複合材料の引張り強さ

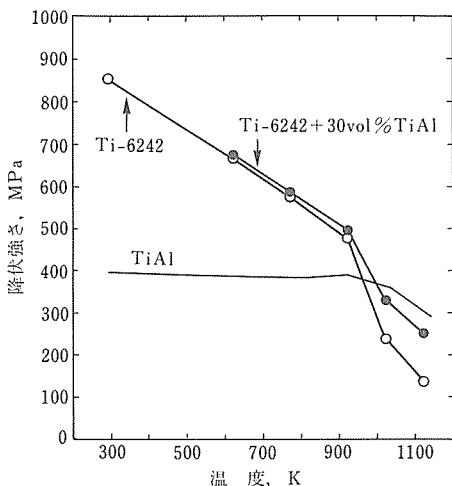


図11 PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質中に30体積%のPREP TiAlが分散している粒子強化型チタン基複合材料の引張り強さ

900K 以上ではこの関係は逆転する。TiAl を 30 体積%含む複合材料の降伏強さは、特に 700K 以上で基質のそれよりも高い値を示しており、基質よりも高温強度の優れた材料を複合化したことの効果がある程度認められる。600K 位までの延性は、やはり TiAl が律速しておりほぼ零である。このように引張り試験のように速い歪速度で試験するような場合には、複合化の効果はそれほど顕著ではない。しかしながら、図 12 から明らかなように、クリープ試験のように極めて遅い歪速度で試験する場合には、高温特性の優れた第 2 相を分散させた効果が明瞭に認められる。クリープ特性の改善の効果は特に TiAl を分散させた場合が著しい。

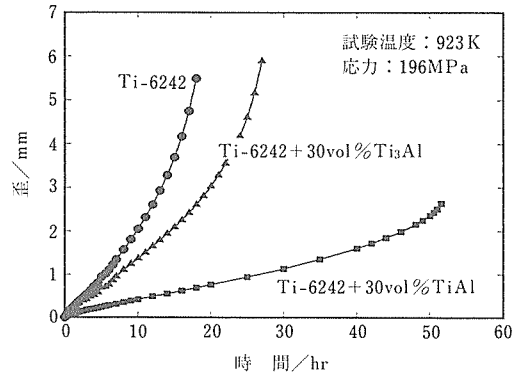


図12 PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質中に30体積%のPREP Ti₃AlあるいはTiAlが分散している粒子強化型チタン基複合材料のクリープ特性

今後は、より効果的な強化相の選択、その最適含有量・分布状態、強化機構、などを順次詳細に検討していく必要がある。また、平成 3 年度からは、基質は酸化物の分散により強化しこれを更に高温特性の優れた第 2 相で一層強化するという手法を用いて、新しいタイプの複合材料の開発を推進している。

3.4 小 括

PREP 法を通常の α - β 型のチタン合金に適用した場合には微細な 2 相組織が得られ、高い疲労強度が付与された。また、 α - β 型合金基質中に PREP チタンアルミナイドを均一に分散させるという粒子強化型のチタン基複合材料に関しては、特にクリープ特性の上に複合化の効果が明瞭に現れた。

4 接合部の性能向上

Ti 合金の電子ビーム溶接継手は母材と比較して、

強度と靱性は良好であるが、疲労強度が著しく低下すること、またこの低下の原因が溶接金属に発生した気孔によることを、これまでに明らかにした。そこで、気孔を消滅のためのHIP処理によって電子ビーム溶接継手の疲労特性の改善を試みた。さらに、気孔を発生させない拡散接合継手の溶接性を検討した。

4. 1 HIP処理による疲労強度の改善

気孔の発生原因究明と気孔消滅によって疲労強度が向上するか否かを明確にするため、2種類のTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金(以下15-3合金と略)の電子ビーム溶接継手にHIP処理を施し、疲労特性をまず検討した。

実際には、不純物元素が少ない15-3合金(A)と多い合金(B)の2種類使用した。両合金とも、厚さ12mmまで熱間圧延し、800°Cx1hrWQの溶体化処理を施し、両側から0.25mmずつ研削した板に溶接を行った。溶接は、ビードオンプレートの方法で、加速電圧50KV、ビーム電流80mA、溶接速度25cm/min、焦点は板表面より上にずらした位置(ab=1.15)で行った。その後、1000atm、1088Kx3hrのHIP処理を行った後、773Kx8hrの時効処理を施し、疲労試験を行った。疲労試験は、電磁共振型の試験機を用い、周波数80HzでR=0.1の条件で行った。

HIP処理を施した継手と施さなかった継手との硬さ分布を測定した結果、両者には硬さの差が認められなかった。したがって、この処理を施したことによって、母材や継手の強度は大きく変化しない。図13に、15-3合金(A)の母材、電子ビーム溶接継手とHIP処理した継手の疲労試験結果をS-N線図として示す。母材に比べ溶接継手の疲労強度は著しく低下し、測定値のばらつきも大きい。HIP処理した継手は、しなか

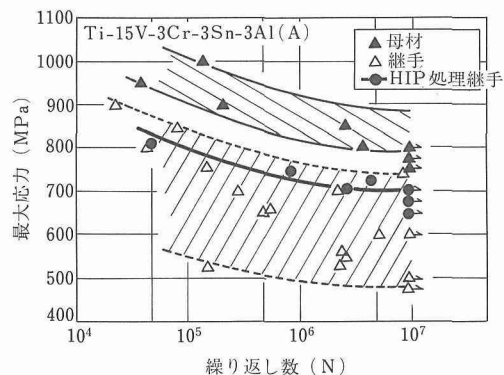


図13 母材、溶接継手、HIPを施した溶接継ぎ手のS-N曲線の比較

った継手の上限の強度と等しく、この処理によって継手の疲労強度が明らかに上昇する。写真5に示すように、処理しなかった継手の疲労破壊起点は気孔であるが、処理した継手の起点部には、破断位置が溶接金属であるにもかかわらず気孔は認められない。すなわち、継手の疲労強度を低下させる気孔が消滅し、疲労き裂発生が抑制されたことが解る。しかし、処理後も継手の疲労強度は母材よりわずかに低下する。一方、不純物の多い合金(B)の溶接継手にこの処理を施すと、母材と同等の疲労強度まで高められた。15-3合金の溶接継手にHIP処理を施すと気孔が消滅し、疲労特性が改善されることを明らかにした。

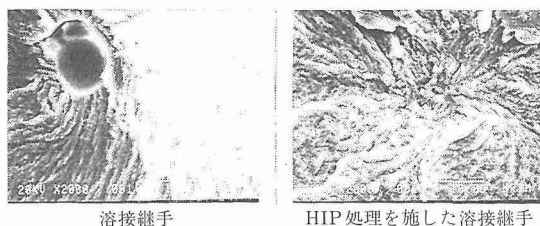


写真5 溶接継手とHIP処理を施した溶接継手の疲労破壊起点を比較した走査電子顕微鏡写真

4. 2 拡散接合継手の性能

電子ビーム溶接のような熔融溶接法では溶接金属で気孔が発生し、疲労強度が著しく低下するので、拡散接合を15-3および6-4合金に施し、それらの溶接性を検討した。

不純物の少ない15-3合金(A)と6-4合金を供試材とした。接合表面を、機械研削後600番のエメリー紙で研磨し、アセトンで洗浄した。接合は試作した拡散接合機を用いて次の条件で行った。接合温度；1073~1273K、接合圧力；2MPaと10MPa、接合時間；10と60min、雰囲気； 10^{-3} Pa以下。接合後、15-3合金は1073Kx1hrの溶体化処理を施し、773K°C x8hrの時効し、6-4合金は1123Kx1hr焼鈍処理をそれぞれ行った。引張試験、破壊靱性試験と試験後の破面、接合界面の顕微鏡組織を観察し、接合性を調べた。

図14に、圧力；2MPa、時間；60minで種々の温度で拡散接合した15-3合金と6-4合金の拡散溶接継手の引張特性を示す。15-3合金では、接合温度が1173K以下の場合、継手の引張強さ及び伸び・絞り

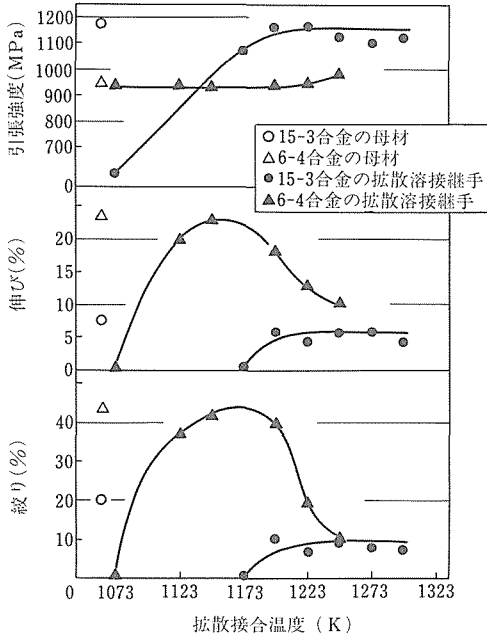


図14 15-3と6-4合金の拡散溶接継手の引張特性と接合温度との関係（接合圧力：2MPa、接合時間：60min）

断するため、十分な強度と延性が得られない。1198K以上では、いずれも母材で破断し、ほぼ母材の引張強さと等しく、伸び・絞りもほぼ母材の値に達している。接合温度が1173Kの時、15-3合金の伸び・絞りは母材より低い値を示すが、6-4合金のそれはほぼ母材のそれと同等である。このことから、15-3合金は6-4合金より拡散接合しがたいと考えられる。

接合圧力を10MPaと高くしても、引張特性の傾向は圧力の低い場合と変わらなかった。また、継手の破壊靱性値はいずれの条件でも母材より低い値を示した。

4.3 小 括

電子ビーム溶接継手にHIP処理を施すことによって、溶接金属に発生した気孔が消滅するので、溶接継手の疲労強度が著しく改善される。

15-3と6-4合金の拡散溶接性を検討した結果、15-3合金は接合温度が約1173K以下で継手強度、伸び、絞りがほぼ母材のそれより低い値を示す。6-4合金では、接合温度が1173Kでも母材の引張特性と同等の値が得られた。これらのことから15-3合金は6-4合金より拡散接合しがたいと考えられる。しかし、このことを明確にするには、拡散接合時の超塑性挙動を把握する必要がある。

5 結 言

本研究は高比強度材料であるチタン合金に注目し、航空機の機体材料を主な対象として、チタン合金の高比強度と高靱性の発現機構を明らかにし、その応用と各種加工技術の組み合わせにより、これら特性の向上をはかることを目的とした。その研究内容は、1)析出硬化型チタン合金の高性能化、2)急凝固粉末冶金法によるチタン合金の高性能化、3)接合部の性能向上、の3つに分けられる。

析出硬化型チタン合金の高性能化については、次の二つの研究を行った。一つは0.2%Erを添加したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のEr₂O₃粒の微細化と疲労特性を検討し、Er₂O₃粒の微細分散法を確立し、微細分散材は疲労特性の低下を軽減させることを明らかにした。他の一つは同じTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の強度、延性及び靱性のβ結晶粒径依存性を検討し、時効硬化材の強度は粒径依存性を示さないが、延性は示し、また靱性は結晶粒径依存性を示さず強度のみに依存することを明らかにした。

次に、急凝固粉末冶金法（PREP法）によるチタン合金の高性能化については、PREP法を通常のα-β型のチタン合金に適用した場合には微細な2相組織が得られ、高い疲労強度が付与された。また、α-β型合金基質中にPREPチタンアルミナイドを均一に分散させるという粒子強化型のチタン基複合材料に関しては、特にクリープ特性の上に複合化の効果が明瞭に現れた。

接合部の性能向上については、電子ビーム溶接継手にHIP処理を施すと、継手の疲労強度が改善されることを明らかにした。また、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al（15-3）合金とTi-6Al-4V（6-4）合金の拡散溶接性を検討し、拡散接合は6-4合金は容易であるが、15-3合金は困難であることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) The effect of yttrium, erbium and boron additions on the microstructure and mechanical properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy. Kainuma, T. and Kawabe, Y., Proceedings of the 6th World Conference on Titanium. (1989). 849.
- 2) 日本でチタン材料について何を研究しているか、藤田充苗, 日本鉄鋼協会チタン材料研究会(1989). 217.
- 3) The effects of hot working variables on the microstructure of metastable beta phase in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy, Kohsaka, Y., Ishikawa, M. and Ouchi, C., THERMEC-88ISIJ, by Tamura, I., (1988). 612.

- 4) Titanium Rapid Solidification Technology, F. H. Froes and D. Eylon, ed., The Metallurgical Society, 1986, pp. 1-331.

研究発表

(口頭)

- 1) Ti-24V 合金の組織と硬さに及ぼす Al, Zr, Sn の影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本金属学会, 63.10.
- 2) HIP 処理を施した Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の電子ビーム溶接継手の疲労特性, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 63.10.
- 3) Ti-15Mo-2Fe-3Al 合金の高温機械的性質, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 1.4.
- 4) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金時効特性に及ぼす Ca と Er 添加の影響, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 1.9.
- 5) 焼入れした β 型チタン合金の透過電顕組織, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 2.4.
- 6) β 型チタン合金の試料作成時の水素吸収と組織, 貝沼紀夫, 河部義邦, 日本金属学会, 2.10.
- 7) The effect of aging treatment on the mechanical properties of β -titanium alloys. Muneki, S., Kawabe, Y., Kainuma, T. and Takahashi, J., 2nd Japan International SAMPE Symposium, 3. 12.
- 8) ベータ型チタン合金の高サイクル疲労特性, 宗木政一, 河部義邦, 貝沼紀夫, 高橋順次, 日本金属学会, 4.4.
- 9) HIP 技術のチタン粉末冶金への応用, 萩原益夫, 第 21 回等方加圧加工研究会, 2.1.
- 10) 素粉末混合法によるチタン合金の高性能化, 萩原益夫, 三浦伸, 高橋順次, 海江田義也, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 2.9.
- 11) 粉末冶金法による高温用チタン基複合材料の創製, 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 有本伸弘, 海江田義也, 日本鉄鋼協会, 3.10.
- 12) TiC 粒子で強化したチタン基複合材料の製造と機械的性質, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 有本伸弘, 日本鉄鋼協会, 4.4.
- 13) Microstructure and tensile properties of titanium-based composites produced by powder metallurgy, Hagiwara, M., Emura, S., Takahashi, J., Kawabe, Y. and Arimoto, N., 7th World Conference on Titanium, San Diego, 4. 6.
- 14) Property enhancement of α - β titanium alloys by blended elemental P/M method, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y. and Miura, S., 7th World Conference on Titanium, San Diego, 4. 6.

(誌上)

- 1) The effect of beta grain size on strength, ductility and toughness of the beta-type titanium alloys, Muneki, S., Kawabe, Y., Kainuma, T., and Takahashi, J., Proc. of the 1st Japan SAMPE Symposium (1989), 81
- 2) Mechanical properties and age hardening behavior of electron beam welded zone in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloys, Fujita, M., Kawabe, Y., Kainuma, T., and Irie, H., 6th World Conference on Titanium, (1989), 275
- 3) チタン合金の破壊靱性 β 型, 宗木政一, “日本でチタン材料について何を研究しているか”, 日本鉄鋼協会チタン材料研究会報告集, (1989), 103
- 4) Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金の強靱性におよぼす β 粒径と時効組織の影響, 宗木政一, 河部義邦, 貝沼紀夫, 高橋順次, 日本金属学会誌, 55 (1991), 158
- 5) The effect of aging treatment on the mechanical properties of β -titanium alloys. Muneki, S., Kawabe, Y., Kainuma, T. and Takahashi, J., Proc. of the 2nd Japan International SAMPE Symposium, (1991), 418
- 6) 素粉末混合 Ti-6Al-4V 合金の疲労特性に及ぼす微視組織の影響, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸, 鉄と鋼, 76 (1990), 2182.
- 7) 組織制御を施した素粉末混合法 Ti-5Al-2.5Fe 合金の製造とその機械的性質, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸, 平野忠男, 長崎俊介, 鉄と鋼, 77 (1991), 139.
- 8) α - β 合金の組織制御を施した素粉末混合法による高性能化, 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 山口弘二, 下平益夫, 三浦伸, 鉄と鋼, 77 (1991), 2131.
- 9) Ti 基粒子分散強化合金, 萩原益夫, 金属, (1992), no. 5. 41.
- 10) Fatigue property enhancement of α - β titanium alloys by blended elemental P/M approach, Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y. and Miura, S., ISIJ Intern., 31 (1991), 922.
- 11) Mechanical properties of particulate reinforced titanium-based metal matrix composites produced by the blended elemental P/M route, Hagiwara, M., Emura, S., Kawabe, Y., Arimoto, N. and Suzuki, H., ISIJ Intern., 32 (1992), 909.

特許

- 1) 粒子分散型チタン基複合材料の製造方法, 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 海江田義也, 有本伸弘, 特願平 04-042659, 4. 2.

高強度構造材料のフレッティング疲労特性向上に関する研究

経常研究

力学特性研究部

角田方衛, 中沢興三, 浜野隆一, 丸山典夫

河部義邦

損傷機構研究部

西島 敏, 藤井哲雄*¹

表面界面制御研究部

斎藤一男

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

(1)高張力鋼および Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労寿命へのパッド押付け力の影響について調べた。そして寿命は比較的小さい押付け力で極小値を示すことを明らかにした。これは押付け力と摩擦力が狭い固着域に集中するためと考えられる。

(2)高張力鋼の海水中フレッティング疲労挙動に及ぼすカソード防食の影響について調べた。そして海水中自然腐食下のフレッティング疲労強度は大気中のそれに比べて著しく低下するが、カソード防食により大気中のそれに比べて高くなることを明らかにした。これは、主き裂内の電解生成物のき裂閉口効果によってき裂伝播寿命が増加するためである。

(3) Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労挙動への環境の影響について調べた。人工海水中のフレッティング疲労強度は大気中のそれに比べて全般に低いこと、そして STA 処理材の LiCl-CH₃OH 中のフレッティング疲労強度は通常疲労強度の約 2 倍に達することを明らかにした。これらはき裂先端の新生面の電気化学的挙動および passire-active cell の生成挙動により説明できる。

(4)高強度鋼表面上にマグネトロンスパッタリングとイオンミキシングにより被膜を作製し、塩水中での腐食疲労挙動を調べた。両法の併用により被膜の密着性が良好となり、水素脆化による疲労寿命の低下が防げることが明らかになった。

1 緒 言

フレッティング疲労とは、摩耗と繰返し応力が同時に作用する材料表面に微視き裂が発生し、伝播して破壊に至る現象である。フレッティング疲労破壊はボルト結合部、タービンローターはめあい部、ワイアー、人工股関節、機械要素などで生じる。金属材料のフレッティング疲労の耐久限度応力は、一般に、通常疲労の耐久限度応力に比べて1/2以下である。またフレッティング疲労強度は環境に対して敏感なところがある¹⁾。したがってフレッティング疲労の破壊機構を解明し、その破壊強度向上を目指すことは重要である。

フレッティング疲労に関する研究は実用材料の種類別の研究、力学的あるいは破壊力学的観点からの研究が多い^{2),3)}。

本研究は上記のことを考慮してフレッティング疲労破壊挙動と押付け力、摩擦係数、接触面挙動、環境などとの関係を基礎的に解明することを目的とした。

2 高張力鋼およびチタン合金のフレッティング疲労への押付け力の影響

2.1 はじめに

構造材料の疲労強度がフレッティングによって著しく低下することはよく知られた現象である。フレッティング疲労には多くの因子が関与する。それらの因子の一つである押付け力についてこれまでに多くの研究

*¹現在：江東電気（株）

者によって研究されてきた。大部分の結果はフレットング疲労寿命は押付け力の増加とともに減少することを示した⁴⁾。しかしながら、フレットング疲労寿命はある押付け力で極小値を示すという論文が一つあった⁵⁾。このように押付け力の影響に関しては不明の部分があり、十分に理解されているとは言えない。そこで高張力鋼とチタン合金を用いて、種々の押付け力下でフレットング疲労挙動を調べた。

2. 2 実験方法

(1) 対象材料

高張力鋼の化学成分は 0.18% C-0.32% Si-1.26% Mn-1.04% Ni-0.60% Cr-0.49% Mo-0.26% Cu-0.059% Al, そしてチタン合金の化学成分は 6.34% Al-4.11% V-0.14% Fe-0.20% O である。両材料の力学的性質を表 1 に示す。チタン合金は STA 処理が施されている。

表 1 高張力鋼とチタン合金の機械的性質

	0.2%P.S. (MPa)	U.T.S. (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
鋼	920	1010	15	70
チタン合金	1010	1100	15	30

(2) 試験方法

フレットング疲労試験の模式図と、試験片とパッドの形状をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。試験片とパッドは同一材料を用いた。試験片表面およびパッド接触面は 0 番エメリー紙で研磨後アセトンで脱脂した。試験中のパッドと試験片間の摩擦力はパッド中心部側面に貼ったひずみゲージにより求めた。パッド端部と試験片間の相対すべり振幅は特殊な小型伸び計を用いて測定した。

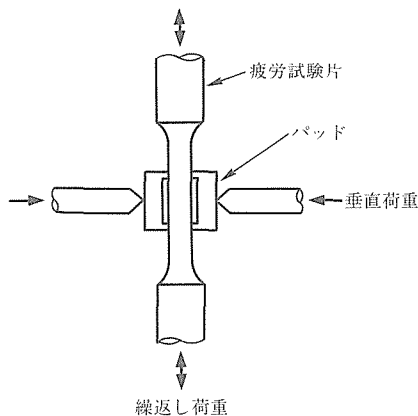


図 1 フレットング疲労試験模式図

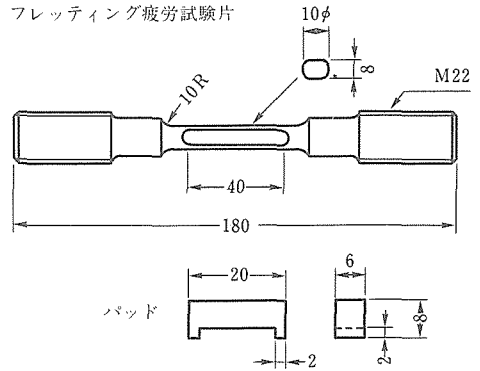


図 2 試験片とパッドの形状

± 10 トン電気油圧型疲労試験機を用いた。パッド押付け力は試験機本体油圧源から分岐した。応力波型はサイン波、軸荷重、応力比 0.1、応力繰返し速度は 20 Hz、試験環境は実験室大気（相対湿度 40~70%）を用いた。なお、通常疲労試験片は応力集中係数 1.08 の砂時計型を用いた。

2. 3 結果

応力振幅 180, 250 および 350MPa におけるフレットング疲労寿命への押付け力の影響を図 3 に示す。これらの応力振幅における通常疲労の寿命はすべて $>10^7$ 回である。応力振幅 350MPa において、フレットング疲労寿命は押付け力 15MPa で 10^5 回以下に急速に減少する。その後押付け力増加とともに寿命はゆるやかに減少し、80MPa 以上では一定値になる。しかしながら、応力振幅 250MPa の場合、フレット

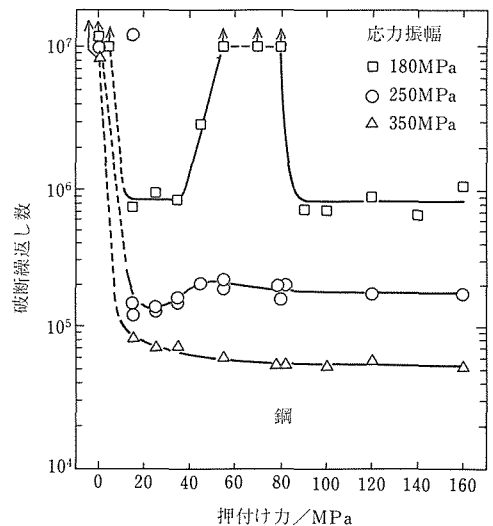


図 3 高張力鋼の破断繰返し数と押付け力との関係

ィング疲労寿命は約 25MPa の押し付け力で極小値を示す。その値は約 1.4×10^5 回である。押し付け力の増加とともに寿命は増加し、そして 55MPa で極小値 2×10^5 回を示す。その後寿命は再び減少し、80MPa で一定値になる。応力振幅 180MPa の場合のフレット疲労寿命と押し付け力との関係は応力振幅 250MPa の場合の傾向と類似している。押し付け力 25, 80 および 120MPa のフレット疲労の S-N 曲線を図 4 に示す。

チタン合金のフレット疲労寿命と押し付け力との関係を図 5 に示す。図 5 は図 3 に示した押し付け力 250MPa の高張力鋼の場合と類似した傾向を示している。押し付け力 20 および 50MPa のフレット疲労の S-N 曲線を図 6 に示す。

応力振幅 250MPa で破断した高張力鋼試験片の主なき裂発生個所の頻度分布を図 7 に示す。頻度は、パッド接触面を繰返し応力軸方向に 5 等分して、押し

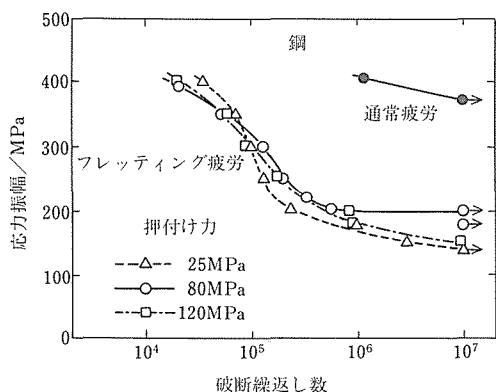


図 4 高張力鋼の応力振幅と破断繰返し数との関係

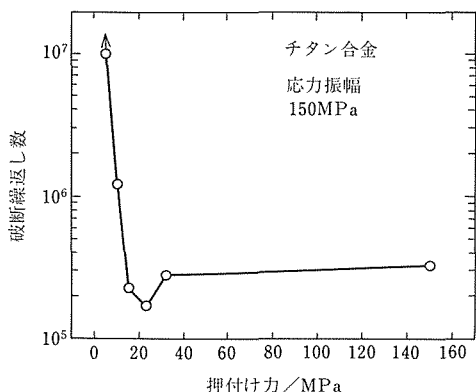


図 5 Ti-6Al-4V合金の破断繰返し数と押し付け力との関係

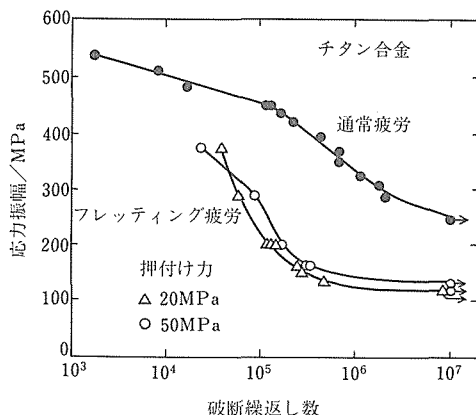


図 6 Ti-6Al-4V合金の応力振幅と破断繰返し数の関係

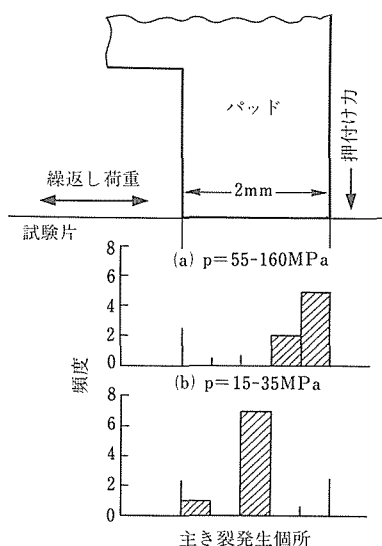


図 7 高張力鋼における応力振幅250MPaでの接触面上
主なき裂発生個所の頻度分布

け力を 2つの範囲に分けて示されている。押し付け力が 55~160MPa の範囲では、大部分のき裂はパッド接触面の外端部近くで発生していた。しかしながら、フレット疲労寿命が極小値を示す押し付け力 15~35MPa の範囲では、き裂発生個所はパッド接触面の中央部に集中していた。応力振幅 180MPa の高張力鋼試験片およびチタン合金試験片の主なき裂発生個所も図 7 と類似した傾向を示した。

SEM でパッド接触面を観察した結果、接触面中央部には固着域が、そして固着域の両側にはすべり域が存在し、両域の境界付近で主なき裂は発生していた。押し付け力が低いと固着域は存在せず、フレット疲労

劣寿命が極小値を示す押付け力下では固着域は狭く、そして押付け力が大きくなると固着域は広がった。

2.4 考察

フレットング疲労においては摩擦剪断応力がパッド接触面上に作用し、そこで応力集中が生じる。フレットング損傷による疲労寿命の減少は応力集中によるき裂発生寿命の減少とフレットングによる初期のき裂伝播の加速によると考えられる。したがって摩擦応力が大きくなると、寿命は短くなる。摩擦応力は押付け力の増大とともに大きくなるので、図3に示した応力振幅が350MPaの場合の寿命が押付け力とともに短くなる結果は摩擦応力の増大によって説明することができる。しかしながら、フレットング疲労寿命-押付け力曲線に極小値が生じる場合は摩擦応力振幅によって説明することはできない。

フレットング損傷の模式図を図8に示す。すべり域では接触面は著しい摩耗損傷をうけ、パッドの端から摩耗粉があふれる。垂直荷重は摩耗粉を通して加わるので、すべり域に作用するネットの押付け応力は平均押付け応力より低くなる。一方、固着域ではネットの押付け応力は平均押付け応力より高くなる。その結果両域の境界で応力集中を生じる。寿命が極小値を示す押付け力下では固着域は非常に狭い。したがって、寿命が極小値を示す押付け力下では、固着域とすべり域の境界で大きな応力集中が生じていると考えられる。すなわち、寿命が極小値を示すのは、摩擦力が接触面の中央に集中するためであり、その結果主き裂は接触面中央部から発生する。

相対すべり様式の押付け力による変化とフレットング疲労寿命との関係の模式図を図9に示す。

2.5 小括

高張力鋼において、応力振幅350MPaの場合フレットング疲労寿命は押付け力の増加とともに単調に

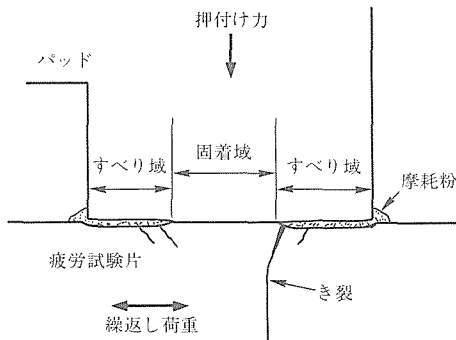


図8 フレットング損傷の模式図

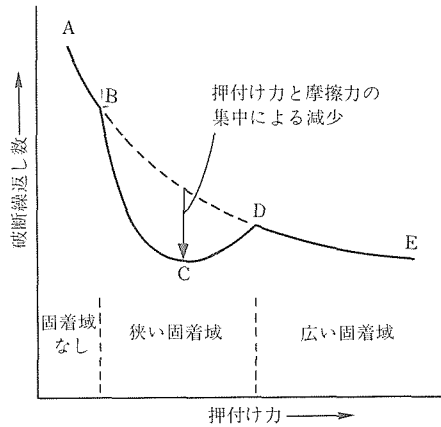


図9 ある応力振幅下におけるフレットング疲労寿命への押付け力の影響の模式図

減少した。応力振幅が250および180MPaの場合寿命は低い押付け力で極小値を示し、中間の押付け力で極大値を示し、そして再び減少した。チタン合金においても類似した傾向がみられた。主き裂の発生箇所は押付け力に依存した。押付け力が高く、固着域が広いときは主き裂はパッド接触面外端部から発生した。押付け力が低くそして固着域が狭いときは、主き裂はパッド接触面中央部から発生した。

3 高張力鋼の海水中フレットング疲労に及ぼすカソード防食の影響

3.1 はじめに

海水中自然腐食下における鋼のフレットング疲労寿命は、通常の腐食疲労寿命に比べて著しく短い¹⁾。その寿命低下は初期のフレットング損傷による腐食ピット形成の加速が原因の一つと考えられる場合⁶⁾もあり、フレットング損傷部の防食はフレットング疲労寿命向上に寄与するものと予想される。

適正なカソード防食は鋼の海水中疲労寿命を著しく改善すること知られている。しかし、切欠きの有無や応力振幅、応力比などの試験条件によってはカソード防食の効果が少なく、かえってカソード防食下の疲労寿命は自然腐食下のそれよりも低下することがある⁷⁾。

本研究は海水中における高張力鋼のフレットング疲労に及ぼすカソード防食の影響を検討することを目的とした。

3.2 実験方法

880MPa級高張力鋼および580MPa級高張力鋼(HT60)を用いた。化学成分および機械的性質を表2

表2 高張力鋼の化学成分と機械的性質

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Al	Fe	0.2%P.S. U.T.S. (MPa)	絞り (%)	伸び (%)
800MPa grade HT60	0.18	0.32	1.26	0.001	0.003	1.04	0.60	0.26	0.46	0.059	Bal.	917	1010	70
	0.12	0.30	1.26	0.014	0.002	0.49	0.12	0.15	0.15	—	Bal.	618	669	—

に示す。フレッティング疲労試験方法および用いた試験片の寸法形状は2.2に示したものと同様である。パッド接触面圧を80MPa一定とし、繰返し負荷は、正弦波形、繰返し速度1, 5および20Hz、軸荷重応力比R=0.1の荷重制御で行った。海水は空気をハブリングにより飽和溶解させたASTM D1141-75による人工海水を用い、海水の温度は298Kに制御した。カソード防食にはZn犠牲陽極(-1,030mV vs Ag/AgCl)を用いた。繰返し数に伴う損傷累積挙動からき裂の発生および伝播挙動を調べるため、ある繰返し数だけフレッティング疲労試験をした後、パッドを取りはずし、引続き同一応力振幅で通常の疲労試験に移行する寿命試験を行った。以後、この疲労試験を中断フレッティング疲労試験と呼ぶ。

3.3 結果

880MPa級鋼のフレッティング疲労のS-N曲線を図10に示す。通常疲労のS-N曲線を併記する。海水中カソード防食下のフレッティング疲労寿命は自然腐食下および大気中のそれぞれに比べて、高応力振幅ではほぼ同じであるが、低応力振幅では著しく長寿命である。

HT60鋼の5Hzにおける大気中、海水中自然腐食下およびカソード防食下のフレッティング疲労のS-N曲線を図11に示す。寿命は自然腐食下で最も短く、カソード防食下で最も長い。このように、80MPa級鋼およびHT60鋼ではともに、カソード防食によ

てフレッティング疲労寿命は著しく向上し、大気中のそれより長寿命である。

880MPa級鋼の $\sigma_a=300\text{MPa}$ におけるフレッティング疲労寿命と繰返し速度との関係を図12に示す。寿命は大気中では繰返し速度にほとんど依存しない。しかし、寿命は繰返し速度が遅くなるとともに、海水中自然腐食下では短くなり、そして海水中陰極防食下では長くなる。

摩擦係数の応力振幅に対する変化を図13に示す。横軸に相対すべり振幅を併記する。応力振幅が低いとき、摩擦係数は各環境下で変わらない。応力振幅が高いとき、摩擦係数の大きさは大気中、海水中自然腐食下、カソード防食下の順になり、応力振幅の増加とと

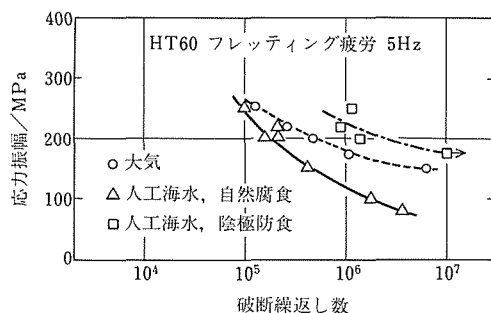


図11 HT60鋼の各種環境下のS-N曲線

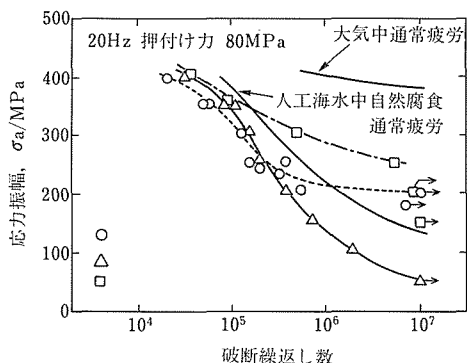


図10 880MPa級鋼の各種環境下のS-N曲線

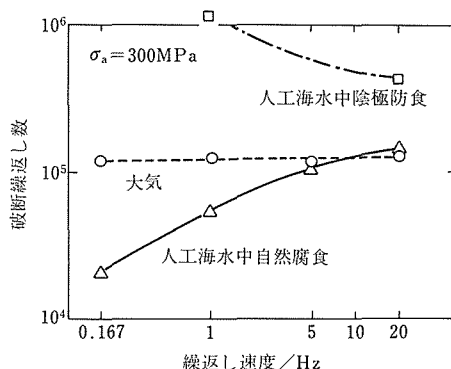


図12 880MPa級鋼のフレッティング疲労寿命と繰返し速度との関係

もにそれぞれ飽和して一定値に近づく傾向を示す。20Hzの場合も類似した傾向を示す。またHT60鋼においても図13とほぼ同じである。海水中自然腐食下の摩擦係数が小さいのは、海水および腐食生成物の潤滑効果によると考えられる。海水中カソード防食下では、CaやMgを含む白色の電解生成物が生じ試験片表面に付着する。カソード防食下では海水の効果に加えてこの電解生成物の潤滑効果が大きいので摩擦係数が自然腐食下よりも低下すると考えられる。

中断フレット疲労試験結果を図14に示す。横軸はフレット疲労繰返し数Nf、縦軸はNfを含む破断までの全寿命Ntを表す。Nf=0上の実験点は通常疲労寿命を、Nt=Nf上の点は純フレット

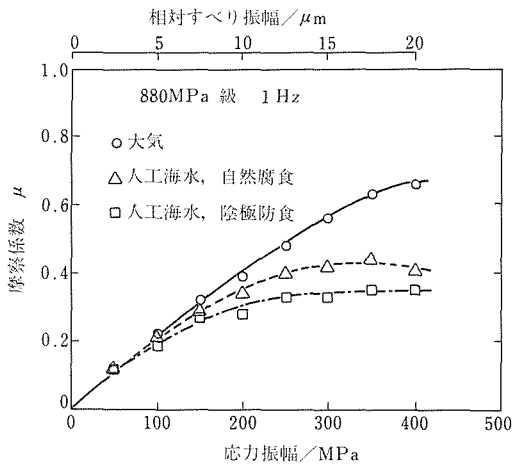


図13 880MPa級鋼における摩擦係数への環境の影響

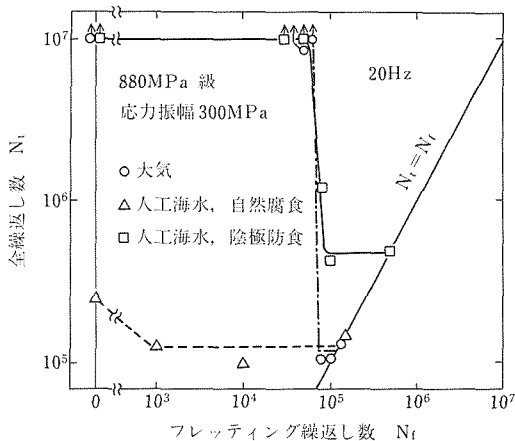


図14 880MPa級鋼の中断フレット疲労試験結果

グ疲労寿命を示す。海水中自然腐食下では 10^3 回(全寿命の1%未満)のNfによって寿命は低下し、純フレット疲労寿命に一致する。一方、カソード防食下では、 5×10^4 回以下のNfでは、Ntは 10^7 回より大きい。Nfが 8×10^4 になるとNtは急激に低下し、Nfが 1×10^5 ではNtは約 5×10^5 に低下し、純フレット疲労寿命に等しくなる。すなわち、損傷は 1×10^5 回(全寿命の約20%)で飽和する。大気中では、損傷は 8×10^4 回(全寿命の約66%)で飽和する。Ntの急激な低下はフレットによるき裂の発生とき裂伝播の加速に対応する。

3.4 考察

高張力鋼の海水中自然腐食下のフレット疲労は、フレットにより腐食ピットの形成が加速され、その分だけ通常疲労と比べ寿命が低下する場合(グループ1)と、フレットによるき裂の発生とき裂伝播の加速によって寿命が低下する場合(グループ2)に分類され、どちらに属するかは鋼種および繰返し速度に依存する⁶⁾。図14において、880MPa級鋼の海水中自然腐食下20Hzにおけるフレット疲労はグループ1に属する。カソード防食下では、腐食ピットの形成が阻止され、 7×10^4 回までのフレット繰返し数で 10^7 回以上の寿命を示し、 1×10^5 回以上のフレット繰返し数で純フレット疲労寿命に一致した。したがって、フレットによる腐食ピット形成加速→ピット底にき裂発生というグループ1の過程を経ずに、カソード防食によって大気中同様、直接フレットによるき裂発生へと遷移した。

図14中、カソード防食下および大気中においてNfが $\sim 10^5$ 回付近のNtの急激な低下はフレットによるき裂の発生とそのき裂伝播の加速に対応するもので、Nfが 1×10^5 回以上での損傷飽和は、き裂が長くなってフレットの影響域を脱したことを意味し、それ以上のフレットはき裂伝播に何ら影響を与えないことを示している。カソード防食下の損傷飽和繰返し数(1×10^5 回)は大気中のそれ(8×10^4 回)よりやや大きく、これは両環境下の摩擦係数の相違によってき裂発生とそのき裂伝播の加速が影響を受けたためと考えられるが、両者に大差はない。損傷飽和後の破断までのき裂伝播繰返し数は、大気中において約 4×10^4 回、カソード防食下において約 4×10^5 回であり、カソード防食下の方が大気中より著しく長い。したがって、カソード防食によるフレット疲労寿命の向上は主にき裂伝播寿命が長くなったため

である。この伝播寿命の増加は、大気中におけるき裂伝播寿命より著しく長いことから、主に電解生成物によるき裂閉口効果に起因したと考えられる。

3.5 小括

(1) 高張力銅の海水中自然腐食下のフレット疲労寿命は大気中より著しく低下するが、カソード防食によって著しく向上し、大気中のそれより長くなる。また、カソード防食下の寿命は繰返し速度が小さいほど長い。

(2) カソード防食下におけるフレット疲労損傷部の摩擦係数は自然腐食下よりも低い、しかしカソード防食による寿命向上に対するこの摩擦係数低下の寄与は小さい。

(3) カソード防食による寿命向上は、主き裂内の電解生成物のき裂閉口効果によってき裂伝播寿命が増加したためである。

4 Ti-6Al-4V合金のフレット疲労強度と環境

4.1 はじめに

チタン合金は比強度が高く、そして耐食性が優れているので、生体用材料、海洋構造用材料、原子力発電機器用材料、航空・宇宙構造用材料として先端産業分野での需要が期待されている、しかしながら、チタン合金は焼付きを生じやすい、摩耗強度が低い、摩擦係数が高いなどトライボロジー特性に難点がある。フレット疲労特性は摩耗、摩擦係数などの影響を受け、そしてそれらは環境の影響を著しくうけるので、チタン合金のフレット疲労挙動への環境の影響を十分に理解することは重要であるが、これまでにこの問題に関してほとんど研究されていない。そこで組織の異なる2種類のTi-6Al-4V合金を用いてフレット疲労特性と環境との関係について調べた。

4.2 実験方法

2.2(1)で述べたチタン合金と同じ化学組成のチタン合金を用いた。STA処理とAnneal処理を施した。Anneal材の引張強度は984MPa、耐力は926MPa、伸びは16%、織りは29%であった。STA材の組織は球状化した初折 α および微細 α が折出した β から成る。一方Anneal材の組織は初折 α と α 境界に存在する β とから成る。

応力繰返し速度と試験環境以外の試験方法は2.2(2)で述べた方法と同じ方法である。応力繰返し速度は20Hz、10Hz、2Hz、1Hzを用いた。

試験環境は、基準環境としての(a)室温大気中以外

に、(b)人工海水(約28°C、空気飽和)、(c)イオン交換水(約28°C、空気飽和)、(d)CH₃OH(約28°C、空気飽和)、(e)0.6MLiCl-CH₃OH(約28°C、空気飽和)を用いた。環境(d)および(e)下でチタン合金の表面に不安定な不働態皮膜を生成すると考えられ⁸⁾、その程度は後者において大きい。

4.3 結果

(1) 摩擦係数

各種環境下の摩擦係数 μ を応力振幅 σ_a の関数として図15に示す。摩擦係数はイオン交換水中で最も高く、CH₃OHあるいはLiCl-CH₃OH中で最も低い。摩擦応力 f は、 $f = \mu P$ であるから、 μ への環境の影響は f への環境の影響と同じである。

(2) 疲労強度

Anneal材の20Hzにおける各種環境下の通常疲労強度を図16に示す、大気中の10⁷回疲労強度は約230MPaである。人工海水中およびイオン交換水中の疲労強度は大気中の疲労強度とほぼ等しい。CH₃OH中およびLiCl-CH₃OH中の10⁷回疲労強度はそれぞ

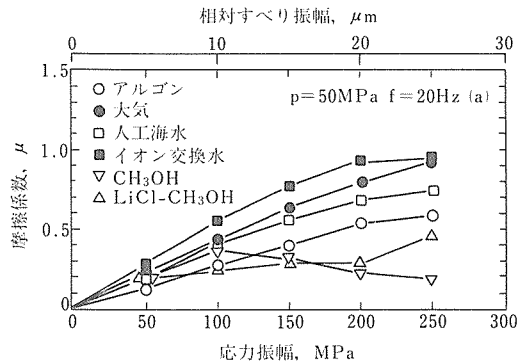


図15 各種環境下の摩擦係数

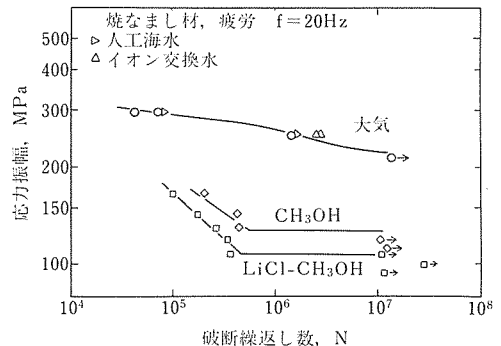


図16 Anneal材の各種環境下の通常疲労のS-N曲線

れ 125MPa および 105MPa である。

Anneal 材と STA 材の疲労強度を 図 17 に示す。大気中の疲労強度は高応力振幅側では STA 材が高いが、低応力振幅側では逆転して Anneal 材の方が高くなる。CH₃OH 中では疲労強度は Anneal 材ではほぼ同じである。LiCl-CH₃OH 中では、STA 材の疲労強度の方が低い、10⁷ 回疲労強度は Anneal 材では 105MPa であったが、STA 材では約 50MPa である。

(3) フレッシング疲労強度

大気中のフレッシング疲労強度を 図 18 に示す。その強度は通常疲労強度に比べて高寿命側で著しく低下する。フレッシング疲労強度は Anneal 材と STA 材ではほぼ同じであり、10⁷ 回強度は約 130MPa である。

STA 材の人工海水中のフレッシング疲労強度を 図 19 に示す。海水中のフレッシング疲労強度は大気中のそれに比べて全般に低い。

STA 材のイオン交換水中のフレッシング疲労強度を 図 20 に示す。イオン交換水中では 20Hz および 1Hz の場合とも押付け力 20MPa の寿命は押付け力

50MPa の寿命に比べて約 1 桁長い。1Hz 下の寿命は 20Hz 下の寿命に比べて長い。イオン交換水中の寿命は、押付け力 50MPa の場合大気中の寿命に比べて大きな相違はみられない。しかし、押付け力 20MPa の場合、大気中の寿命に比べて著しく長くなる。

Anneal材の LiCl-CH₃OH 中のフレッシング疲労強度を 図 21 に示す。長寿命側では、フレッシング疲

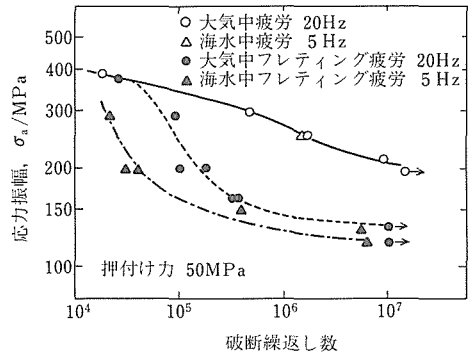


図19 人工海水中のフレッシング疲労強度

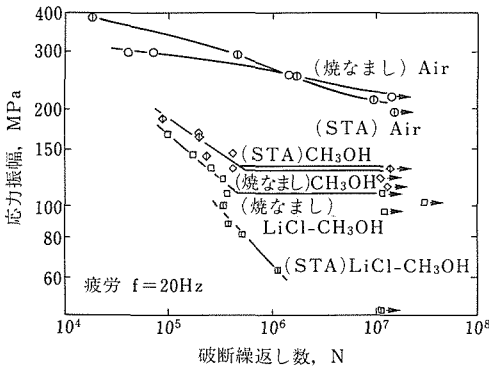


図17 通常疲労のS-N曲線のAnneal材とSTA材の比較

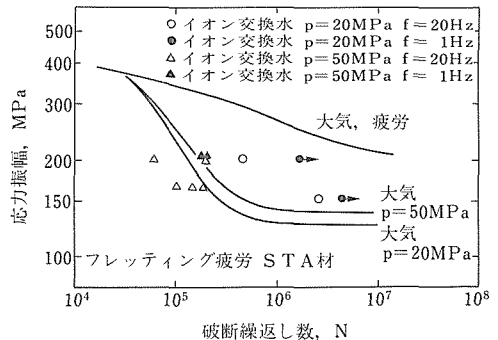


図20 イオン交換水中のフレッシング疲労強度

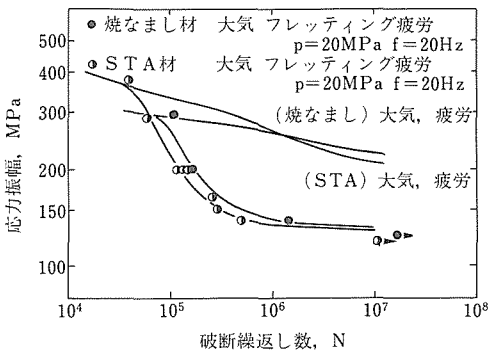


図18 大気中のフレッシング疲労強度

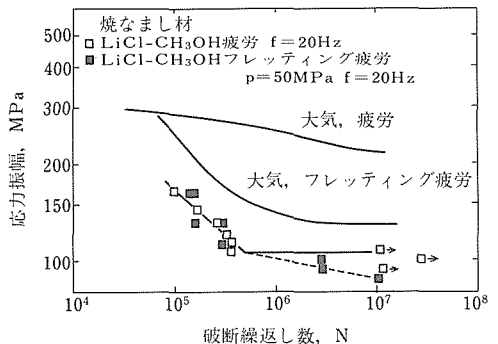


図21 Anneal材のLiCl-CH₃OH中のフレッシング疲労強度

疲労強度は通常の疲労強度に比べて多少低いが、全般には両強度の相違はごくわずかである。

STA 材の LiCl-CH₃OH 中のフレット疲労強度を図 22 に示す。Anneal 材の結果を併記する。STA 材のフレット疲労強度は、LiCl-CH₃OH 中では通常疲労強度に比べて約 2 倍になる。

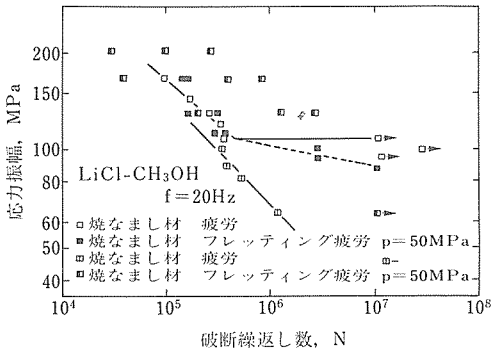


図22 STA材のLiCl-CH₃OH中のフレット疲労強度

4. 4 考 察

人工海水中では、図 19 に示したように平滑試験片の通常疲労強度は大気中の強度とほぼ同じである。人工海水中の da/aN は大気中の da/aN に比べて高い⁹⁾。これは荷重が繰返されるごとにき裂先端で新生面が形成され、それが活性化したアノードとなり、その他の不動態表面がカソードとなり、溶存酸素還元による passive-active cell を形成、アノード溶解が進行するためと考えられる。したがって、平滑試験片の通常疲労強度が海水中と大気中でほぼ同じなのは、平滑試験片の寿命を律速するき裂発生に対して海水は影響を及ぼさないためと考えられる。チタン合金は海水中ではき裂発生を促進する孔食をほとんど生じない。

一方、図 19 に示したように、人工海水中のフレット疲労強度が大気中の強度に比べて全般に低いのは、フレット疲労においては全寿命に対してき裂伝播寿命の占める割合が大きく、そのき裂伝播過程で海水による加速が生じていること、さらにパッド接触面で常に新生面が海水に触れるのでき裂発生寿命が短くなるためと思われる。

イオン交換水中 1Hz で 1.63×10⁶ 回繰返した後のパッド接触面の様子を図 23 に示す。パッド接触部には深さ約 50 μm のフレット損傷が存在する。20Hz の場合は損傷の程度は小さい。またイオン交換水中の da/dN は大気中の da/aN とほぼ同じである。

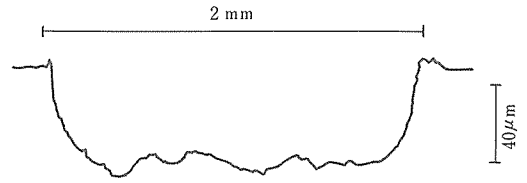


図23 σ_a : 200MPa, p : 20MPa, f : 1Hz, N_f : 1.63×10⁶ イオン交換水中のフレット損傷部断面図

したがってイオン交換水中 1Hz において寿命が長くなるのは、フレット疲労下でき裂が発生してもそれらは研削され、き裂発生過程でより多くの繰返し数が費やされるためと考えられる。

LiCl-CH₃OH 中通常疲労下の試験片表面ではチタン合金は不働態皮膜は不安定である⁸⁾ので、局所的にランダムに膜は破壊する。破壊された個所がアノード、残存膜がカソードとなり、passive-active cell を形成するとともに、高い応力が繰返し作用するので、より深い鋭いピットへ成長していく。あるピット底でき裂が発生、伝播して破断に至る。フレット疲労下では、STA 材において特に、パッド接触部では応力が繰返されるたびに膜は破壊されて新生面が生じるので、新生面がアノード、パッドが接触しない部分がカソードとなって cell を形成する。その結果新生面以外では腐食ピットを形成するのが困難になる。ところが新生面上で発生しようとするピットは接触面上で生じる摩耗粉によって繰返しのたびに研削されるので、き裂発生源となるピットに成長することは困難であると考えられる。

4. 5 小 括

- (1) Ti-6Al-4V 合金の人工海水中フレット疲労強度は大気中のそれに比べて全般に低い。
- (2) Ti-6Al-4V 合金のイオン交換水中のフレット疲労寿命は繰返し速度が遅いほど長い。
- (3) Ti-6Al-4V 合金の LiCl-CH₃OH のフレット疲労強度は組織の影響を著しくうける。STA 材の 10⁷ 回フレット疲労強度は通常疲労強度の約 2 倍である。

5 高強度鋼の表面処理と腐食疲労寿命特性

5. 1 はじめに

構造材料の表面近傍で発生した疲労き裂は、内部へ進展していく。材料が腐食環境にさらされると、疲労き裂の進展過程は加速される。とくに構造用高強度鋼の場合、腐食反応の結果生じる外来性水素により、極

端に疲労寿命が低下する欠点を有している。そこで表面処理を施して、腐食疲労寿命の改善を図ることが考えられる。

構造材料の表面改質法として、セラミックス被覆が注目されている。しかし動的荷重下への適用例は少なく、とくに腐食疲労特性に及ぼすセラミックス被覆の影響については不明点が多い。

本研究では、高強度鋼の腐食疲労寿命特性へのセラミックス被覆の有効性を検討することを目的とした。また、高強度鋼の耐食性を改善できる金属系クロム被覆との比較評価を試みた。

5. 2 実験方法

(1) 対象材料

JIS SNCM 439 鋼 (0.4% C, 0.72% Cr, 1.65% Ni, 0.24% Mo, 0.80% Mn) を 1113K で油焼入れた後に 813K で焼戻し、引張強さを 1200MPa に調整した。砂時計型疲労試験片に加工した。表面を 4/0 エメリー紙で最終研磨し、アセトンで脱脂した。

(2) 表面処理

熱履歴を与えずに被覆処理するために、ターゲットとして 3N 級 Cr および $ZrO_2 + 6vol\% Y_2O_3$ 円板を用いた。皮膜生成時の反応槽の真空度を 10^{-2} torr にし、加熱温度を 423K に保持して、Ar イオンによるマグネトロンスパッタリング蒸着を行なった。蒸着時間は 180ks とし、 $0.037 \mu m$ 厚の皮膜を作製した。蒸着後、 $10^{16} \sim 10^{17}$ 個/cm² の Ar イオンを用いて皮膜と鋼の界面をイオンミキシングした。

(3) アノードおよびカソード分極試験

エポキシ樹脂でコーティングして裸面積を 10mm² とした試験片を 293K の 3.5% 食塩中に 300ks 浸漬し、自然腐食電位を求め、1mV/s の走査速度で分極した。自然腐食電流密度をターフェル線を外挿して求めた。

(4) 疲労寿命試験

疲労試験は油圧サーボ試験機により、応力比が 0.1、応力繰返し速度 1 および 15Hz の正弦波の条件で行った。試験環境は相対湿度 50% の大気、および 295K に保持された 3.5% の食塩水である。水溶液中では飽和銀/塩化銀電極に対して -1.2V のカソード分極を施した。

(5) X 線解析および電顕観察

X 線回折 (CuK の線) および SEM により構造解析および被膜表面観察を行った。

5. 3 結果および考察

(1) 表面処理法と被膜の密着性

基板への被膜の密着性を調べるため、マグネトロンスパッタ法による蒸着膜材およびその蒸着膜にイオンミキシングを施し被膜材についてオージェ電子分光分析を行ない、厚さ方向のクロム濃度分布を求めた。界面近傍の濃度分布曲線は、マグネトロンスパッタ材に比べてイオンミキシング材において、なだらかな分布を示した。すなわち、イオンミキシングにより被膜の密着性は改善された。ジルコニア被膜についても同様な効果が得られた。この密着性の改善効果は、同一の応力振幅 (520MPa) 負荷後の SEM 観察によっても確認された。このように疲労試験の早期にマグネトロンスパッタ材の被膜は剥離したが、イオンミキシングを併用した被膜は剥離しなかった。

(2) 表面処理法とカソード分極特性

図 24 は各種表面処理した疲労試験片に 3.5% 食塩水中にて -1.2V vs Ag/AgCl のカソード分極を施しながら疲労試験中に求めたカソード電流—試験時間曲線を示す。母材では -12.0mA の電流が生じるのに対し、表面処理材ではカソード電流値が -3.9mA に低下することがわかる。蒸着後イオンミキシング法を併用することにより、カソード電流値をさらに低下させることができる。すなわち、繰返し応力負荷中で被膜の密着性を改善し、腐食反応を抑制するためには、マグネトロンスパッタ蒸着後イオンミキシングを行うことが必要である。密着性の改善された試験片ではカソード分極性は膜の種類に依存しなくなっている。

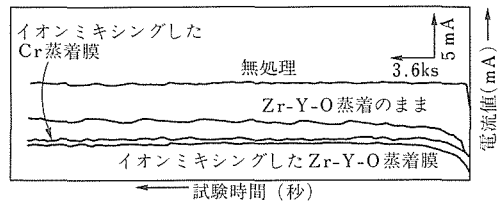


図24 疲労試験中のカソード電流—試験時間曲線

(3) 疲労寿命試験結果

図 25 にジルコニウムのマグネトロンスパッタ材およびイオンミキシング材の疲労寿命試験結果を示す。腐食疲労寿命がマグネトロンスパッタ材でも改善されること、さらにイオンミキシングの併用が有効であることがわかる。

5. 4 小 括

マグネトロンスパッタ法単独でも被膜の作製は可能であるが、供試材の疲労寿命を改善し、応力負荷中で

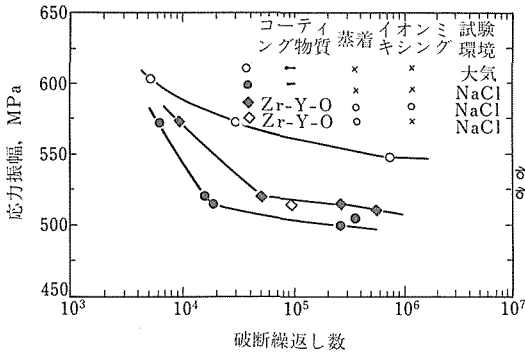


図25 ジルコニアのマグネトロンスパッタ材およびイオンミキシング材の疲労寿命特性

も安定な被膜とするためには、イオンミキシング法の併用が欠かせない。イオンミキシング処理により、被膜の密着性が良好となり、構造用高強度鋼の耐食性が改善され、外部環境からの水素の浸入を抑制することができ、水素脆化による疲労寿命の低下を防げることが明らかになった。

6 結 言

高強度構造材料を用いて、フレッティング疲労強度へのパッド押付け力、摩擦係数、接触面挙動、環境などとの関係の基礎的解明を試みた。そして

- (1) フレッティング疲労寿命は比較的低い押付け力で極小値を示し、それは接触面の固着域への応力集中と密接な関係を有していること、
- (2) 高張力鋼の海水中のフレッティング疲労寿命は、カソード防食を施すとき裂開口を生じ、大気中の寿命より著しく長くなること、
- (3) Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労強度はき裂伝播速度の環境による加速および不動態皮膜の安定性に著しく影響されること、
- (4) 高強度鋼の水素脆化による疲労寿命の低下は表面被膜による耐食性向上により防げることなどを明らかにした。

これらの成果は高強度構造材料のフレッティング疲労強度向上に対して寄与することが大である。

参 考 文 献

- 1) 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦: 鉄と鋼, **74** (1988), 725
- 2) 例えば武藤睦治, 軽部進, 佐藤豊一, 田中紘一, 角田英治: 日本機械学会論文集 (A 編), **56** (1990), 694
- 3) 中村真行, 服部敏雄, 坂田寛, 石塚達郎: 材料, (1991), 1453

- 4) 例えば, Endo, K., and Goto, H., *Wear*, **38** (1976), 311
- 5) Harris, W. J., : *Metallic Fatigue*, Pergamon Press, New York, (1961), p. 166
- 6) 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫: 鉄と鋼, **76** (1990), 917
- 7) 角田方衛, 丸山典夫: 鉄と鋼, **73** (1987), 349
- 8) Dawson, D. B.: *Mettall. Trans. A*, **12** (1981), 791
- 9) 角田方衛, 丸山典夫, : 鉄と鋼, **74** (1988), 1854

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 高張力鋼の海水中フレッティング疲労における損傷飽和, 中澤興三, 角田方衛, 丸山典夫, 日本鉄鋼協会, 63, 11
- 2) Ti-6Al-4V 合金の大気中におけるフレッティング疲労強度, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 日本鉄鋼協会, 63, 11
- 3) Ti-6Al-4V 合金の大気中のフレッティング疲労に及ぼす接触面圧の影響, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 日本鉄鋼協会, 63, 11
- 4) 高張力鋼の大気中および海水中フレッティング疲労に及ぼす接触面圧の影響, 中澤興三, 角田方衛, 丸山典夫, 日本鉄鋼協会, 元. 4
- 5) 環境脆化と疲れき裂開閉口挙動, 浜野隆一, 日本金属学会, 元. 4
- 6) 各種環境下のTi-6Al-4V のフレッティング疲労特性, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 日本鉄鋼協会, 元. 9
- 7) Fretting Fatigue of High Strength Steels in Seawater, Nakazawa, K., Sumita, M., and Maruyama, N., EVALMAT 国際会議 (神戸), 元. 11
- 8) Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労損傷への環境の影響, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 日本鉄鋼協会, 2, 9
- 9) 疲れき裂の発生・初期成長に及ぼす腐食環境の影響, 浜野隆一, 日本鉄鋼協会, 2, 9
- 10) Effect of Contact Pressure on Fretting Fatigue of High Strength Steel and Titanium Alloy, Nakazawa, K., Sumita, M., and Maruyama, N., ASTM シンポジウム (アメリカ), 2, 11
- 11) 表面処理した高強度鋼の疲れ特性, 浜野隆一, 坂井義和, 入江安定, 齋藤一男, 日本金属学会, 2, 9

(誌 上)

- 1) Ti-6Al-4V 合金の低応力拡大係数域における大気中疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **74** (1988), 365
- 2) Ti-6Al-4V 合金の低応力拡大係数域における人工海水中疲れき裂伝播特性の解析, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **74** (1988), 1854
- 3) Ti-6Al-4V 合金の大気中におけるフレッティング疲労強度の解析, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 鉄と鋼, **76** (1990), 262
- 4) 高張力鋼の海水中フレッティング疲労における損傷飽和, 中澤興三, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **76** (1990), 917
- 5) 高張力鋼の海水中フレッティング疲労に及ぼすカソード防食の影響, 中澤興三, 角田方衛, 丸山典夫, 鉄と鋼, **76** (1990), 1552
- 6) Fretting Fatigue of High Strength Steels for Chain Cables in Sea Water, Nakazawa, K., Sumita, M., Maruyama, N., and Kawabe, Y., *ISIJ International*, **29** (1989), 781
- 7) Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労強度に及ぼす試験環境の影響, 丸山典夫, 角田方衛, 中澤興三, 鉄と鋼, **77** (1991), 290

- 8) Fretting Fatigue of High Strength Steels in Seawater, Nakazawa, K., Sumita, M., and Maruyama, N., Proceedings of EVAL-MAT '89, B3-4 (42), (1989), 151
- 9) Effect of Contact Pressure on Fretting Fatigue of High Strength Steel and Titanium Alloy, Nakazawa, K., Sumita, M., and Maruyama, N., ASTM STP 1159 (1992), 115
- 10) フレッシング腐食疲労下における海洋構造物用材料の寿命評価, 角田方衛, 中澤興三, 「腐食損傷を受ける鉄鋼材料の寿命・余寿命評価マニュアル」, 日本鉄鋼協会, 特定基礎研究会, 構造材料の信頼性評価技術部会研究成果報告書 (1991), 235
- 11) 高張力鋼の人工海水中陰極防食下における応力振幅急変下の疲労き裂発生と伝播, 丸山典夫, 角田方衛, 鉄と鋼, 78 (1992), 640

特 許

- 1) 水素脆化防止表面処理法, 浜野隆一, 坂井義和, 齋藤一男, 特許願 03-065284