

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1996 No.7

ニュース

極高真空用長寿命ゲッター材料／
耐熱ハステロイXR合金のクリープ特性／
高性能チタン基複合材料

組成を自ら制御する極高真空用材料

— ニオブ膜／チタン複合材料のゲッター作用 —

次世代におけるナノスケールの新材料創製には、材料表面に気体分子の吸着が起こらないような極高真空の環境が不可欠である。当研究所では 10^{-12} 気圧の超清浄真空空間を実現するとともに、極高真空用材料として、金属の表面自由エネルギーの働きを利用した新しい材料の創製にも取り組んでいる。金属基板上に別の金属を蒸着して真空中で加熱すると、基板元素が特定の飽和濃度をもって表面に偏析する。その飽和濃度は広い温度範囲において一定で、イオンスパッタリングなどで表面層を破壊されても、再度加熱すれば表面自由エネルギーの働きによって容易に元の組成に戻る（図1、2）。つまり材料自らが一定の表面組成を持つように自己制御する。

本研究では、チタン基板上にニオブ膜を形成させた系に特に着目して実験を重ねている。この系ではニオブ膜上にチタンが偏析し、これを500K程度に通電加熱すれば、残留気体を膜の中に拡散させて取り込むというゲッター作用を発揮する。表面にニオブとチタンの両原子が存在していることが重要で、チタン原子が気体分子を効率よく吸着し、ニオブ膜がこれを素早く取り込むことによってゲッター作用が発現していると推測される。極高真空

用のゲッター材料として、フィラメントの周辺部やマイクロエミッターなどの真空デバイスの周辺部での利用が期待される。また、ニオブ膜はチタンとの密着性が高く、蒸着後に曲げることも可能で、加工上有利である。

稼働使用中はイオン衝撃などで表面が破壊されても簡単に取り替える訳にはいかないので、連続的な破壊作用にも即応して元の組成に回復することが必要である。そこで、種々の温度でのイオン衝撃下において組成が一定に保たれる条件を調べた。図3は、試料を飽和濃度になるまで加熱した後に各設定温度にし、 7.50×10^{-3} nm/sの研削速度でスパッタリングしながら表面組成を観察した時の組成の時間変化を示している。回復効果のため高温では室温よりチタン濃度が高くなっている。735K、775K程度で組成の時間変化がほとんど無くなり、 7.50×10^{-3} nm/s程度の成長速度で組成が回復していることが分かる。様々なスパッタリング条件で温度変化を調べたところ、組成回復の活性化エネルギーは196kJ/molで、ゲッター作動温度である500K～700Kで1原子層／（数十分～1分）のスパッタリングが起きても組成を一定に保つことが明らかになった。

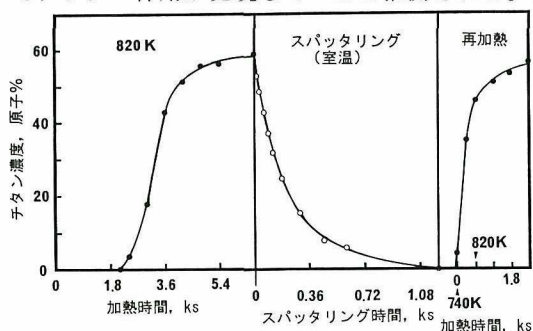


図1 チタンがニオブ膜上に偏析し、表面がイオン衝撃により破壊された後も組成が回復する様子

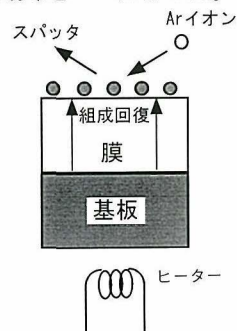


図2 イオン衝撃下での組成回復の模式図

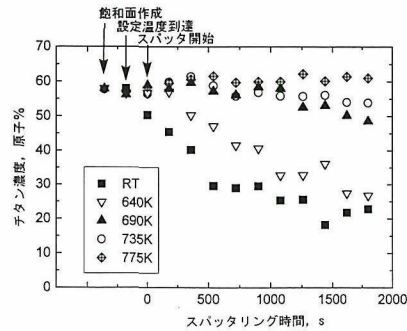


図3 7.50×10^{-3} nm/sの速度でスパッタリングしながら表面組成を観察した時の組成変化

高温ガス炉用耐熱合金ハステロイXRのクリープひずみ特性

－ 高温構造設計におけるクリープひずみ式の改良提案 －

高温ガス炉では炉心からの熱の取り出し効率を高めるために、熱媒体として800℃以上の不活性ガス（ヘリウム）が使われる。その熱交換器は耐熱性のみならず加工性に優れた金属材料で作られる。当研究所は、高温ガス炉技術の向上のため、日本原子力研究所との共同研究で同研究所が茨城県大洗町に建設中の高温工学試験研究炉（HTTR）に使用されるNi基耐熱合金ハステロイXRを用いて、クリープひずみ特性を詳細に検討して、クリープ変形を考慮した高温構造設計に必要な強度評価法の研究を進めている。

一般に、どんな耐熱金属材料であっても、高温で荷重が連続的に加わると、変形が時間とともに進行する、いわゆるクリープ現象が避けられない。高温で長期間使用される各種の構造物・機器の安全性、

効率性を確保するためには、構造材料の高温クリープ特性を理解して、それに基づいた構造設計を行うことが不可欠である。

本研究ではHTTR用に開発された耐熱合金ハステロイXRについて、700～1000℃で最長約2万5千時間まで広い応力範囲で得られたクリープひずみ試験データを詳細に検討したものである。その結果、この材料のクリープ変形曲線には図1に示すような二つのタイプがあることがわかった。Aタイプは金属材料の典型的なクリープひずみ挙動を示すもので、一定の温度・荷重により、負荷直後に（クリープ）ひずみ速度が急速に低下する遷移（初期）領域、ほぼ一定のひずみ速度で変形する定常（最小）クリープ域、そしてひずみ速度が時間とともに増大して破断に至る加速域という明瞭な3領域を持つ。他方、

Bタイプでは二段の定常域が現れるもので、900℃以上の高温・低応力側で顕著となる。

このような二つのタイプのクリープ変形挙動は図2の応力－破断曲線図において、斜線で示した温度・応力条件を境にして生ずることを見出している。このような知見はハステロイXR合金のような材料を用いて高温構造設計を行う場合、より正確なクリープひずみ式を確立するために有用である。例えば、クリープひずみを考慮して、5%の最大許容ひずみに到達する時間を求めるときに、従来の古典的なクリープひずみ式（Aタイプを仮定）で算出した予測時間（ t_1 ）は実測から得られる時間（ t_2 ）と大きく隔たっている。このように、実用材料の長時間クリープでは非古典的なクリープ変形挙動をも含めたひずみ－時間式を採用することにより、高温構造設計におけるクリープひずみ解析をより高い精度と信頼性で行うことができるようになる。

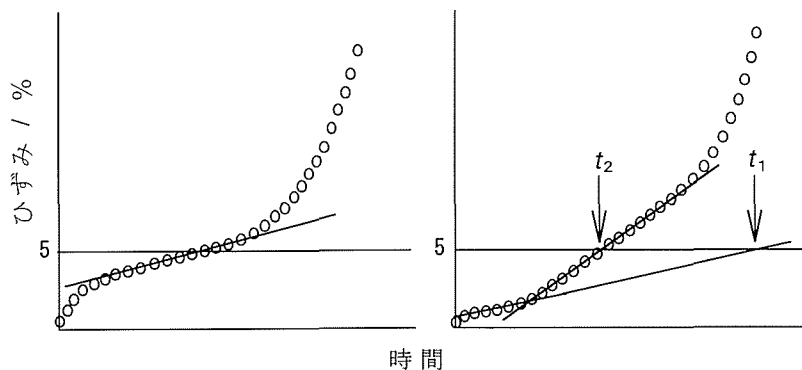


図1 ひずみ量5%に到達する時間の計算例（模式図）

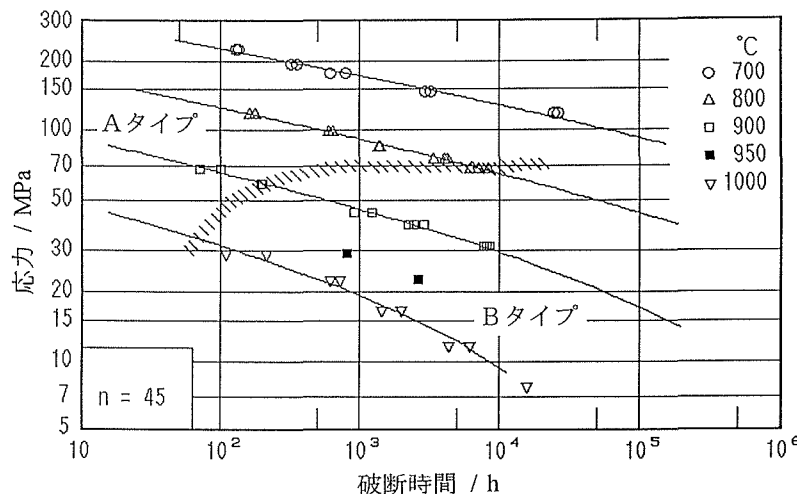


図2 ハステロイXRのクリープ変形挙動の領域図

粒子強化型チタン基複合材料の高性能化

— 微細組織制御により高サイクル疲労強度を大幅に改善 —

基質であるチタン合金にTiB（硼化チタン）、TiC（炭化チタン）などのセラミック粒子を分散させた粒子強化型チタン基複合材料は、比強度（強度／密度）が鉄やニッケル合金と比較して大きく、また、耐熱性、耐摩耗性にも優れるため、新しいタイプの軽量構造材料として、近年、注目を集めている。

このようなチタン基複合材料を構造部材として使用するに際しては、高サイクル疲労強度（その材料の引っ張り強さ以下の応力が長期間、周期的に作用する際に材料中に損傷が累積する現象を高サイクル疲労、破壊に到る限界の負荷応力を高サイクル疲労強度と呼ぶ）が重要視される。機器の信頼性を高める観点から、この値は高いほど望ましい。

当研究所では、従来手法の製品よりも著しく高い疲労強度を持つチタン基複合材料の新しい製造技術の開発に成功したので、以下に紹介する。

粒子強化型チタン基複合材料は、従来から溶解法と粉末冶金法で製造されている。当研究所では、これらの製法で作られたチタン基複合材料の疲労き裂の発生箇所を走査型電子顕微鏡を用いて詳細に研究してきた。その結果、強化セラミックス粒子がTiBあるいはTiCの場合には、疲労き裂の発生箇所はセラミック粒子の内部あるいは粒子と基質との界面ではなく、常に複合材料の基質中に存在しているという事実を見出した。このことは、高サイクル疲労特性は粒子の含有量だけではなく基質の金属組織にも大きく依存することを示唆している。

この材料を溶解法で製造する場合、鍛造・圧延は通常高温の β 相（bcc構造）単相域で行い、その後徐冷するので、基質は細長い α 相が一方方向に揃った、いわゆる、コロニー粒組織と呼ばれる金属組織となる。また、粉末冶金法で製造する場合でも、真空焼結は β 相単相域（通常1200℃以上）で行われ、その後徐冷されるので基質の金属組織はコロニー粒組織となる。写真(a)に、Ti-6Al-2Sn-

4Zr-2Mo/10TiB（重量％）複合材料の例を示す。写真中、白い針のように見えるのがTiB粒子である。

チタン合金では、同一の組成であっても鍛造、熱処理などの履歴の違いにより基質は様々な金属組織を呈し、その中で高サイクル疲労強度はコロニー粒組織を持つ場合が最も低く、他方、微細な針状の α 相組織の場合が最も高いことが知られている。このような従来の知見に基づけば、写真(a)のような基質のコロニー粒組織を微細な針状の α 相組織へと変化、制御出来れば、高サイクル疲労強度は大幅に改善されることが期待される。そこで、試料を高温の β 相域から水中に焼入れ、一旦、基質のコロニー粒組織を消滅させてマルテンサイト組織とし、その後、 α - β 相2相域（通常900℃前後）に保持する2段の新しい熱処理を試みた。写真(b)から明らかなように、この熱処理法は基質を極めて微細な針状の α 相組織に変えていることが分かる。

この新しい手法により製造されたTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の高サイクル疲労強度特性は図の通りである。新しい手法によると（曲線c）繰返し数 10^7 回における疲労強度は580MPaが得られ、基質合金（曲線a）あるいは従来法（曲線b）によるものと比べて著しく高い特性を示している。

このように、新製法による粒子強化型チタン基複合材料は、従来製品に比べて基質の金属組織が極めて微細になり、高サイクル疲労強度が著しく向上することから、今後、航空機、自動車などの産業分野において有効に活用されると期待される。

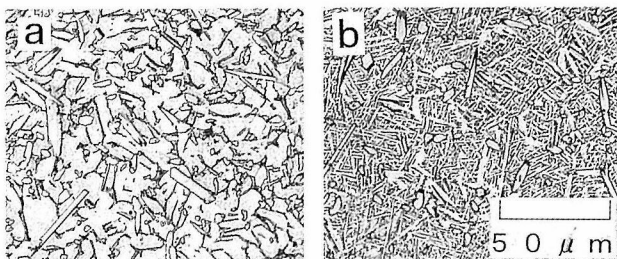


写真 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の光学顕微鏡写真。
a：従来の粉末冶金法による製造，b：当研究所の新しい手法による製造

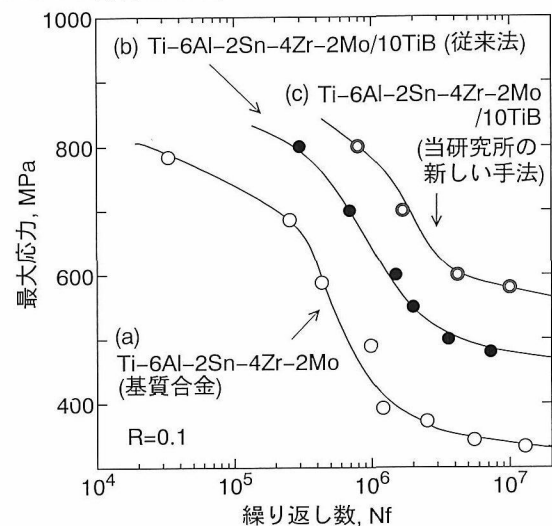


図 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金およびTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の高サイクル疲労強度（いずれも粉末冶金法による製造）

◆短 信◆

●受 賞

科学技術庁長官賞（創意工夫労者表彰）

反応制御研究部 上平一茂

「その場観察式結晶育成装置の改良」

環境性能研究部 竹内悦男

「疲労き裂伝ば試験法の改善」

特別研究官付 井出邦和

「微量成分濃縮分離のための固相抽出法の考案」

第5研究チーム 皆川和己

「高圧水ジェット内部特性検出プローブの考案」

以上4名は職域における技術の改善向上につくし功績が認められ、平成8年4月15日、上記の賞を受けた。

日本塑性加工学会賞

組織制御研究部 城田 透、田頭 扶、木内 学

（以上連名）

「半熔融状態での加圧溶浸および接合による金属－セラミックスの複合材の製造」が日本塑性加工学会において、認められ、平成8年5月11日、上記の賞を受けた。

日本鑄造工学会小林賞

組織制御研究部 佐藤 彰

大沢嘉昭

荒金吾郎

高森 晋（以上個別に表彰）

論文「鑄鉄の凝固組織におよぼす超音波振動の影響」が優秀と認められ、平成8年5月27日、上記の賞を受けた。

科学技術庁長官賞（業績表彰）

力学特性研究部 平賀啓二郎

先端構造材料の力学特性の研究において超合金の機能特性の発現機構を解明し、非磁性鉄基超合金を開発し極低温機器の高性能化に貢献した。

反応制御研究部 渡辺敏昭

金属材料の溶解技術の研究において新素材及び新合金の製造に寄与する完全非接触型コールドクルーシブル溶解法の開発に貢献した。

環境性能研究部 太田昭彦

金属材料の疲労破壊の研究において溶接継手の疲労強度の低下原因を解明し、溶接構造物の信頼性向上に貢献した。

第5研究グループ 新谷紀雄

金属材料の損傷機構の研究においてクリープボイドの生成過程を解明し、修復法を確立し構造材料の信頼性・機能性向上に貢献した。

以上4名は平成8年5月19日、上記の賞を受けた。

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
粒子分散材の製造方法	8. 4. 30	08-109407	大沢嘉昭、荒金吾郎、高森 晋、佐藤 彰

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
酸化物超伝導体の製造法	8. 3. 19	2033530	前田 弘、井上 廉、関根 久、他2名（三菱重工業株式会社との共有特許権）
酸化物高温超電導体の製造法	8. 4. 25	2045803	浅野稔久、田中吉秋、福富勝夫、前田 弘
熔融金属への超音波振動の付加方法	8. 4. 25	2045807	大沢嘉昭、生井 亨、佐藤 彰、荒金吾郎
高空間分解能CsI蛍光膜の製造方法	8. 4. 25	2045824	山内 泰、岸本直樹
超電導成形体とその製造方法	8. 4. 16	2507880	佐藤充典、木村秀夫、沼澤健則、前田 弘

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(企画室直通)、
FAX (0298)53-1005

通巻 第452号
編集兼発行人
問 合 せ 先
印 刷 所

平成8年7月発行
武 藤 英 一
企画室普及係
前 田 印 刷 株式会社
茨城県つくば市東新井14-5