

研 技 材

1962

科学技術庁

NO.10

ニ ュ ー ス

金属材料技術研究所

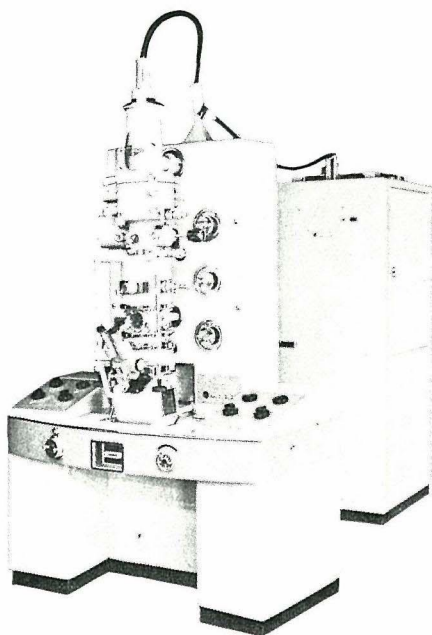
||||| HU-11A 型 電 子 顕 微 鏡 |||||

過去25年以上にわたって電子顕微鏡は、金属表面の微細構造を調べるのに非常に大きな役割を果たしてきた。しかし最近になって電子顕微鏡自身の性能向上により10 Å以下の分解能が得られると共に、試料作製技術の進歩ともあいまって、金属材料の内部構造に関する深い知見が得られるようになった。特に透過電子顕微鏡により金属結晶薄膜の格子欠陥を直接観察する方法は、1956年英国の Hirsch 達により開発されて以来、急速な発達をとげ、格子欠陥に関する研究に非常に大きな貢献をなしてきた。このように透過法による実物試料の直接観察は、この観察視野の電子回折と相補って、塑性変形、熱処理

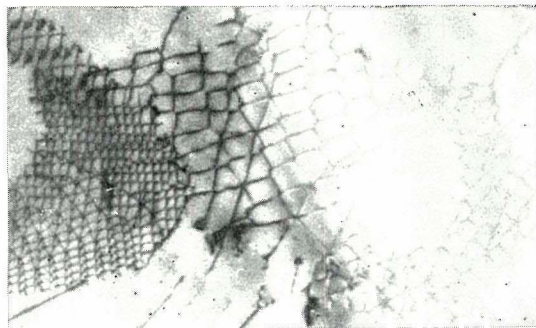
による相変態等の変化を直接且つ連続的に観察することが出来る非常に有力な手段となってきた。この点に堪がみ、当所としてもいささか遅きに失したが、今年度になりようやく実物試料観察用として本装置を設置し、この方面の研究を開始した。

本装置の主な特長は次のとおりである。

- (1) 7 Åの高い分解能をもっている。
- (2) 倍率可変範囲は、 $\times 400 \sim \times 250,000$ できわめて広く、球面、非点、わい像および色収差が非常に少ない。
- (3) 新しい電源安定回路を採用しているため、電気的安定度が従来のもより高い。
- (4) 約 $100\mu\text{A}$ の電子ビームにより、像の観察を中断することなく、試料を約 800°C まで加熱することができる。
- (5) ビーム照射による試料の汚染を防ぐため、試料汚染防止装置が設置されている。
- (6) 露出の適正をはかり、シャッター・ショックを除くため、自動露出計を設け、ビームを適正露出時間、電気的に開閉する。



HU-11A型電子顕微鏡



高純度クロムにおける転位の網目構造を示す透過電子顕微鏡写真(倍率27,000)(300°C で8.3%圧延後、 950°C で2時間真空焼鈍したもの)

SiHCl₃ の精留と還元凝縮廃液の赤外吸収スペクトル

半導体用 Si の原料として SiHCl₃ (Trichlorosilane) は最も重要なものであり、その精製や水素還元の際の諸条件を研究することは大きな意義をもつ。既報の小型装置では純度、析出状態、収率などの関係を知るうえになお不十分であったので製錬研究部非鉄製錬研究室では設備を大きくし中間試験を行なった。

原料 SiHCl₃ は Union Carbide Corporation のもので 99.67% SiHCl₃ の純度を持ち、他に SiCl₄ メチル基をもつシラン誘導体、金属塩化物などを含むので、これら不純物除去のため透明石英製精留塔を作製した。精留塔は内径 20mm、充填部長さ 2m で 1 塔には石英単巻らせんを他の 1 塔には 18—8 不銹鋼デキソンを充填した。理論段数はそれぞれ 30 段と 80 段であった。缶は 2 l のフラスコ、初留、主留採取容器もともに透明石英フラスコを用いた。スループットの調節は缶側から取りだした U 字管中に電導性溶液（亜硝酸ソーダの Diethylen glycol 飽和溶液）を入れ内外差圧を電氣的に取り出し缶加熱ヒーターを断続した。塔頂には冷媒（塩化カルシウム水溶液、0°C〜5°C）冷却の凝縮器をもうけ、タイマーで 15 または 30 対 1 で精留を行なった。凝縮器以外にも導管、初主留受器などへは冷媒を流した。なお精留雰囲気はアルゴンに保持した。使用した精留塔を写真 1 に示す。

単巻らせん充填塔においても、18—8 不銹鋼デ

キソン充填塔精留でもともに SiHCl₃ の精製効果が認められることは、一つには採取した缶残液、初、主留分 SiHCl₃ を水和焼成した SiO₂ の定性スペクトルからわかり、さらには精留 SiHCl₃ を次の水素還元に送り Si の析出を行なった後、これを単結晶に引上げたものについて比抵抗、ボロンペースなどの性質を測った結果、未精留物の水素還元で得られた Si では 0.8ppb ボロンペースのものが、デキソン精留 SiHCl₃ からえられた Si では 0.41ppb を示したことから確認された。

その外水素還元過程から排出されるガスを固体炭酸で冷却凝縮した還元廃液を約 1.3 l とり石英単巻らせん充填塔で精留したところ、SiHCl₃ と SiCl₄ にほぼ明瞭に分離回収できることが精留温度や比重測定などから認められた。

この還元凝縮廃液（H₂/SiHCl₃ モル比で 10 以下の水素還元）の組成は重量比で SiHCl₃ 約 34, SiCl₄ 66 で、これから推して低モル比の水素還元では、4SiHCl₃=Si+3SiCl₄+2H₂ 以外に SiHCl₃+H₂=Si+3HCl の反応があずかっていることがわかった。

なお凝縮廃液中の最初に分留物の比重が原料 SiHCl₃ のそれより小さかったのでこの点の検討のため、凝縮廃液、廃液精留物、試料 SiHCl₃、試薬 SiCl₄ の各々について赤外吸収スペクトルをとって比較した。セルは NaCl で液体試料厚さは 0.1mm であった。この結果凝縮廃液の主体は SiCl₄ と SiHCl₃ であることが確認されるとともに、凝縮廃液ならびにそれを精留したときの最初の初留物のスペクトルグラフにだけ、SiH₂Cl₂ に帰属する変角振動における波数 870 の縦ゆれ振動 (A) (wagging), 953 のはさみ振動 (B) (bending) の線が検出されこれは水素還元のプロセス中生成したものであることがわかった。(図 1 参照)

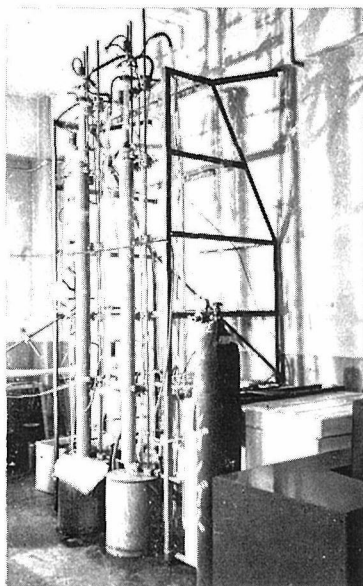


写真 1 SiHCl₃ 精留塔

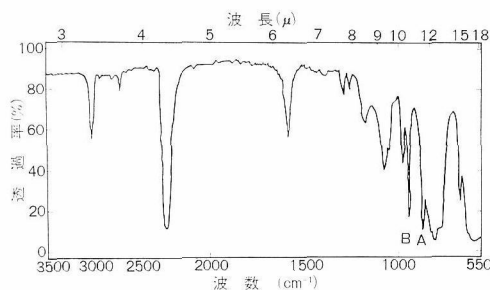


図 1 還元廃液精留により得られた初留分の赤外吸収スペクトル

高張力鋼の溶接割れにおよぼす水素の影響について（続）

引張強さ 80~90kg/mm² の高張力鋼（HT80）溶接部の割れについて微量の溶解水素が悪影響をおよぼすことはすでに「材技研ニュース、1961年 No. 1」において述べたが、今回はその後明らかにされた実験結果のいくつかについて述べ、ご参考に供したい。

高張力鋼の比較的厚板（板厚20~30mm）の初層溶接時に発生するルート割れは溶接材料研究部融接材料研究室において詳しく研究が行なわれているが、その研究結果から次のようなルート割れの発生機構が考えられている。高張力鋼溶接部は急熱急冷の溶接熱サイクルを受けて焼入硬化しているが、溶接終了後、時間の経過と共に溶接線方向と溶接線直角方向の2軸引張応力が溶接部にかかってくる。特にルート部のような断面の不連続切欠き部分では当然3軸応力状態となり降伏現象が起っている。溶接部には更に溶接アーク発生中に高温で吸収された拡散性水素が溶接部の急冷により過飽和状態となって固溶している。溶接終了後、時間の経過と共に過飽和の拡散性水素は拡散により大気中および母材部へ向って逃散していく。その時にルート部の水素濃度が局部的に高くなり、組織、応力状態、拡散性水素濃度の三者により定まる破壊条件がみたされるとはじめてルート部に割れが発生する。

以上述べたようなルート割れの発生機構の妥当性を確認するための実験は材技研で開発した高張力鋼溶接継手の TRC 試験（引張拘束割れ試験）により行なっているが、それとは別個に次のような実験結果からも確認できる。

ルート割れの研究に使用しているスリット型拘束割れ試験片を用いて、図1に示したように溶接後の冷却途中、Ms 点を通過した直後に試験片を種々の温度に保った低温槽中に投入してルート割れの発生状況を調べた。試験片は代表的なHT80である T-1 鋼を使用したのもその Ms 点（400°C）以下の温度から急冷しても組織的な変化はほとんどない。この種の急冷により影響をうけるのは溶接金属中の固溶水素の拡散速度である。低温槽の温度が低いほど、拡散が緩慢になり、したがってルート部がルート割れ発生に必要な水素濃度に到達するまでの時

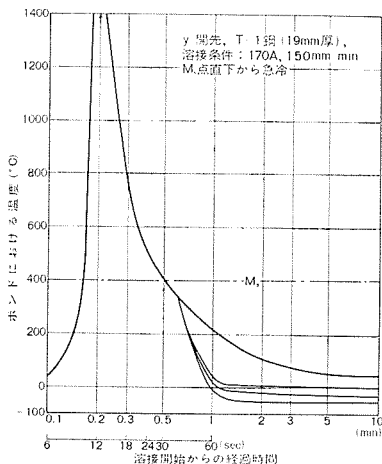


図1 Ms 点直下からの急冷試験片の溶接熱サイクル曲線

間が長くなり、その結果ルート割れ発生までの潜伏期間（incubation time）が長くなるはずである。

実験結果を図2および図3に示した。図2はU開先試験片を使用し、ルート部から溶接金属中にルート割れが発生する場合の結果であり、図3はY開先試験片を使用し、ルート部から溶接熱影響部にルート割れが発生する場合の結果である。いずれの場合もルート割れの発生時期は開先面間の微小変位をダイヤルゲージを利用して測定した。両図に示された結果によると室温から温度が低下するにしたがって確かにルート割れ発生の潜伏期間が長くなり、その活性化エネルギーを求めると大よそ9940~9950cal/gr. atom となる。この値は α 鉄中の水素の拡散の活性化エネルギーと良く一致している。図3において試片の保持温度が室温より高くなると潜伏時間が長くなる傾向がみられるが、これは高温による脱ガスのため鋼の水素脆化が減ずる傾向と一致している。

図2および図3を比較して興味ある点はY開先の場合のルート割れの発生がU開先の場合に比べて相当おくれ

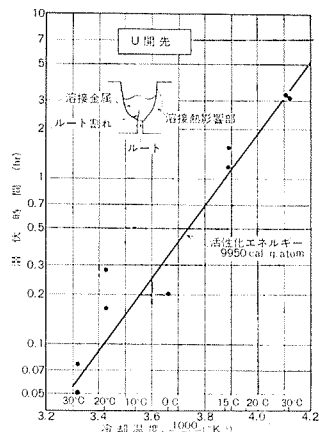


図2 Ms 点直下からの急冷試験片の冷却温度とルート割れ発生までの潜伏時間の関係（U開先）

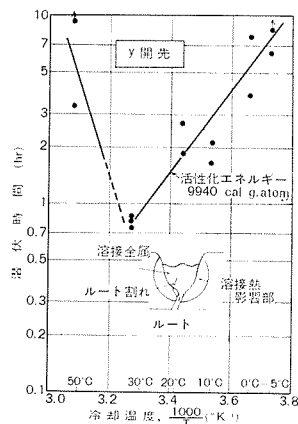


図3 Ms 点直下からの急冷試験片の冷却温度とルート割れ発生までの潜伏時間の関係（Y開先）

という結果である。この理由としてU開先では急冷により水素が過飽和となった溶接金属中にルート割れが発生するので拡散性水素の集合が比較的短時間に終るが、Y開先ではルート割れが溶接熱影響部に発生するので拡散性水素は溶融線をこえて水素濃度の低い熱影響部に拡散し、集積せねばならないため比較的時間がかかることが考えられる。

以上簡単に述べたように、高張力鋼溶接部のルート割れの本質が鋼の水素脆化であることは明らかであり、高張力鋼の溶接性もその面から検討することが必要である。

月例所内研究報告会

9月24日(月), 25日(火), 26日(水), 27日(木)の4日間にわたり, 下記のとおりに行なった。

- | | |
|--|--|
| ○ 鉄の降伏点と変形速度
金属物理第1研究室 武内 技 官 | ○ アミンによる混合希土の有機溶媒抽出について
特殊冶金研究室 武内 技 官 |
| ○ 珪素鉄単結晶の引張変形(第2報)
金属物理第3研究室 田岡 部長 | ○ 有機溶媒抽出における分相性について
特殊冶金研究室 柴崎 一郎 |
| ○ 珪素鉄単結晶の圧延組織
金属物理第3研究室 古林 技 官 | ○ 原子炉用 Zn 合金の溶接が腐食に及ぼす影響(第3報)
腐食研究室 清水 室 長 |
| ○ Ni-Cr 合金の加熱温度および時間による酸化膜表面の構造変化
金属化学第2研究室 武井 技 官 | ○ 冷却池中におけるマグネシウム被覆の腐食
腐食研究室 池田 技 官 |
| ○ SiHCl ₃ の水素還元および熱分解の熱力学的考察(高純度珪素の製造に関する研究II)
非鉄製錬研究室 黒沢 室 長 | ○ 電磁誘導における冷間圧延極軟鋼板の焼鈍状況の検査
非破壊検査研究室 伊藤 技 官 |
| ○ SiHCl ₃ の精留および赤外吸収スペクトルによる実験(高純度珪素の製造に関する研究III)
非鉄製錬研究室 和田 岳 夫 | ○ 18Cr-12Ni ステンレス鋼のバネ特性並びにその他の諸性質に及ぼす添加元素の影響
電気磁気材料第1研究室 鈴木 技 官 |
| ○ SiHCl ₃ の水素還元の間中試験(高純度珪素の製造に関する研究IV)
非鉄製錬研究室 黒沢 室 長 | ○ 水銀陰極電解法により製造した鉄微粉末磁石の磁気特性
電気磁気材料第2研究室 石川 技 官 |
| ○ 精錬の諸条件と生成単結晶の関連性(高純度珪素の製造に関する研究V)
非鉄製錬研究室 和田 岳 夫 | ○ 原子炉用 HT70 高張力鋼大型溶接継手のクリープ・ラプチャー試験
融接材料研究室 岡根 技 官 |
| ○ Mn 鉱石の性状および還元に関する研究
非鉄製錬研究室 新谷 光 二 | ○ 压力容器用高張力鋼の溶接用CCT図について
融接材料研究室 宇田 技 官 |
| ○ Si-Mn 鋼の焼戻特性
鉄鋼研究室 星野 技 官 | ○ HT70鍛鋼の溶接用CCT図について
融接材料研究室 宇田 技 官 |
| ○ Cr-Mo 肌焼鋼の恒温変態曲線について
鉄鋼研究室 中島 技 官 | ○ 高張力鋼溶接部のルート割れに関する研究(第3報)
融接材料研究室 中村 技 官 |
| ○ Cr-Ni-Mn 系ステンレス鋼の組織および機械的性質に関する研究
特殊鋼研究室 河部 技 官 | ○ 高張力鋼溶接部のルート割れに関する研究(第4報)
融接材料研究室 中村 技 官 |
| ○ Cr-Ni ステンレス鋼の諸性質に及ぼす成分および組織の影響(Ti, Nb の影響)
特殊鋼研究室 河部 技 官 | ○ 高張力鋼溶接割れ試験結果と溶接用CCT試験結果の対応について
融接材料研究室 中村 技 官 |
| ○ ニッケル基分散強化合金の機械的性質の研究(第2報)
非鉄金属研究室 高橋 技 官 | ○ 減圧下における溶融鉄と坩堝材の反応
鉄製錬研究室 郡 司 室 長 |
| ○ 分散強化型合金のクリープについて
非鉄金属研究室 飯田 技 官 | ○ 腐食疲れによる被害の進行について
静的強さ研究室 岩元 室 長 |
| ○ 13Cr 鋼の衝撃値およびクリープ 破断強さに及ぼすオースファージングの影響
特殊鋼研究室 細井 技 官 | ○ Fe-Al 合金の耐食性の研究
工業化第1研究室 尾沢 技 官 |
| ○ Cr-Ni ステンレス鋼における各相間の合金元素の分配とδフェライト量と磁性の関係
特殊鋼研究室 河部 技 官 | ○ 電子ビーム溶接に関する研究(第3報)
圧接材料研究室 松田 技 官 |
| ○ No. 64合金に及ぼすBの影響
耐熱合金研究室 渡辺 技 官 | ○ 電子ビーム溶接に関する研究(第4報)
圧接材料研究室 松田 技 官 |
| ○ 原料石炭の性質と加炭現象の関係について
鑄造研究室 栗原 技 官 | ○ 点溶接現象に関する研究(第1報)
圧接材料研究室 田沼 技 官 |
| ○ 真空処理した鋳鉄の組織並びに機械的性質について
鑄造研究室 菊地 技 官 | ○ 超音波接合について(第1報)
圧接材料研究室 犬塚 技 官 |
| ○ 噴霧銅粉末の見掛け密度低下に及ぼす微量添加元素の影響
粉末冶金研究室 武田 技 官 | ○ 摩擦溶接に関する研究(第1報)
特殊溶接材料研究室 福島 技 官 |
| | ○ 磁気駆動アークによるパイプの突合わせ溶接
特殊溶接材料研究室 福島 技 官 |
| | ○ プラズマジェットによる溶射の研究(第1報)
特殊溶接材料研究室 北原 技 官 |
| | ○ エレクトロスラグ溶接の研究(第3報)
特殊溶接材料研究室 倉元 技 官 |

(通巻46号)

発行所 科学技術庁 金属材料技術研究所

編集兼発行人 吉 村 浩
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1の10

東京都目黒区中目黒2丁目300番地
電話 目黒(712)3181(代表)