

材料設計のための知識の抽出と体系化に関する研究

経常研究

材料設計研究部

星本健一，栗原 豊，宮崎昭光，金子隆一，

横川忠晴，岩田修一*¹

第2研究グループ

藤田充苗

昭和63年度～平成2年度

要 約

材料データの統計処理手法による知識抽出を目的とし，一般に流布されたデータを用いた知識抽出及び材料設計の可能性を検討した。特に画像データの処理の一手法として官能検査をとりあげた。対象は合金の顕微鏡組織写真とし，特徴点の種類，専門家及び非専門家による見方の違いなどを検討した。Ti-6Al-4V合金の6種類の熱処理組織について，15組のペアの類似度の判定を依頼し，その回答を多次元尺度法によって解析した。大まかに言って金属組織は結晶粒の形状，異方性及び微細さ3成分により表現された。さらに多くのサンプルを用いて解析することにより，定量化の難しい金属組織の状態を表現する手法の開発が期待される。

次に，金属学に特有な図形データのコンピュータ処理を目指し，2元合金状態図のデータベース化とデータ抽出法に関して検討を行い，ソフトウェアの開発を行った。データの獲得はイメージスキャナを用いて画像を数値化する一方，線，ノード，領域等を区分けし，それらに液相，化合物，混合状態等の指定を行ってデータベース化した。データの読みだしでは，組成，温度等を指定すればそこに存在する相，量比，結晶構造などの情報を出力する。パーソナルコンピュータの利用が一般化した現在，手軽な情報源から高度の知識，データを得られるこのようなシステムの開発は，大きな意義を持つ。

1 緒 言

おそらく有史以前から人類は材料に関する膨大な知識を蓄えてきたが，それらの系統的な取扱手法の確立は未だ不十分と言わざるを得ない。今日でも材料開発においては，多くの経験の中から偶然に得られた知識が重要な役割を果たす事が多い。一方，近年のハードウェア及びソフトウェアの両面にわたる情報処理技術の飛躍的な発展は，材料開発の面においても極めて有力な手段を提供してくれる。本研究は，従来，経験的要素の多かった材料開発のプロセスをシステムティックに行う手法の実現を目標として，知識獲得，知的ゲートウェイ，獲得した知識の合目的的な体系化などのための処理手法についての基礎的な検討を行うものである。

材料に関する知識としては，

イ) 明確な論理により，定量的な評価が可能なもの。

ロ) 定性的な論理により記述可能なもの。

ハ) 断片的な経験的知識の集積。

等，様々なレベルの物がある。この中でイ)は単純な計算，あるいはシミュレーションの手法が適用できる。しかし，人間の長年培ってきた材料に対する知識はロ)及びハ)に属するものが圧倒的に多い。そこで本研究ではそれらの知識を取り上げ，コンピュータを用いた材料開発支援にいかに関与できるかを検討した。

コンピュータによるこの種の問題解決の手法としては，言語により表現された抽象的知識をプロダクションルールあるいは述語論理等を用いて知識処理し，結論を求める手法が多く検討されている。しかし，IF～THEN～という知識を幾つ積み重ねても，新しい概念を創造できるわけではない。また言語による表現は，言外に極めて多くの意味を含んでおり，現在の知識ベ

*¹客員研究官（東京大学工学部）

スではそれらすべてを包含した推論を行うほどに、知識そのものが整理されていない。そこで本研究では、画像等で表現された材料情報、特に専門家が感覚的にとらえている情報の取扱いや一つのマスター情報を中心として、様々な付随的情報が組合わさっている材料情報の処理について検討し、材料設計にいかに関与するかの検討を行った。

2 材料設計のための知識抽出

2.1 緒言

近年、計算機を利用した各種材料設計方法がさかんに研究されている。さらに人工知能(AI)を適用しようという機運が高まっている¹⁾。主として、重回帰分析を初めとする統計的手法が応用されている²⁻⁴⁾。そこで取り扱われるデータは数値データである。しかし、材料設計では光学顕微鏡組織(以後組織と略記)のような画像データも取り扱わなければならない。今回は画像データに注目し、その数量化方法を官能検査^{2,3)}並びに多次元尺度法⁵⁻⁷⁾を用いて検討した。

まず、官能検査は、視覚、聴覚、味覚など人の感覚を測定尺度とした特性の評価法の一つで、サンプル間の違いを絶対距離(類似度等)で表す。また、官能検査は食品、化粧品、衣料品等の品質管理・製品開発などに利用されている。

次に、多次元尺度法について1例をあげて説明する。例えば、一枚の地図があるとすると、物差しがあれば地図上の地点間の直線距離を測るのは簡単である。ところが逆に地点間の距離が与えられたとき、これらの距離がうまく表現できるように地点の位置を定め、地図を修復する作業はそれほど簡単にはいかない。多次元尺度法は、この距離から地図を作り出す困難な作業を我々に代わって行ってくれるツールのようなものである。要するに、官能検査で得られた個々のサンプル間の絶対距離から、各サンプルの意味ある位置関係を決定する方法が多次元尺度法である。これを数学的には絶対距離から位置関係を求めるために固有方程式で表し、これを解く方法である。そして、官能検査によって各組織間の類似度を測定し、その結果を多次元尺度法によって解析したところ、専門家と非専門家との見方の違い、さらには専門家の知識の一部に付いても明らかとすることができた。

2.2 組織の官能検査方法

官能検査には、Ti-6Al-4V合金(6.55 Al, 4.20 V, 0.28 Fe, 0.13 O, 0.005 C, 0.007 N, 0.002 H (wt%))について写真1に示す6種類の形態の異なる組織を

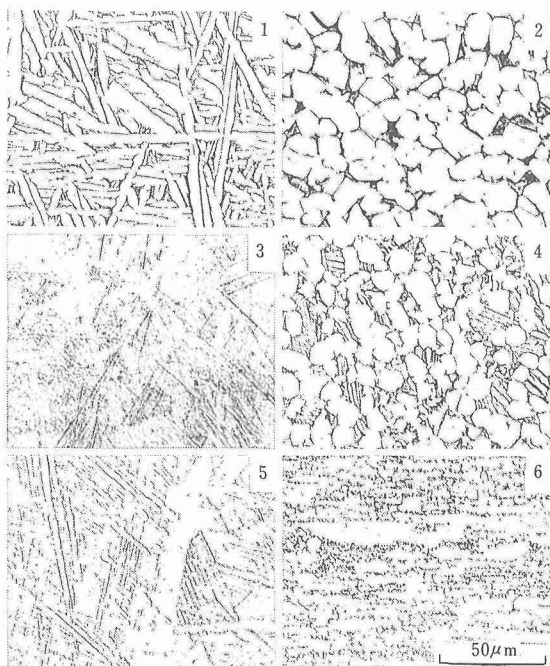


写真1 官能検査に用いたTi-6Al-4V合金の光学顕微鏡組織写真

- 1) 1050°C×5min→WQ+950°C×1.5h→AC
- 2) 950°C×1.5h→AC
- 3) 1050°C×5min→WQ
- 4) 950°C×1.5h→WQ+700°C×2.0h→AC
- 5) 1050°C×5min→AC
- 6) 700°C×2.0h→AC

使用した。各組織は、30mm角棒を950°Cでφ10mm丸棒に圧延した後、写真1の中に示す6種類の条件で熱処理を行ったものである。組織の類似度の判定は、一対比較法²⁾で行った。すなわち、6種類の組織から2種類の組織について、下記の類似度の基準(1:非常に似ている, 2:似ている, 3:やや似ている, 4:どちらも言えない, 5:あまり似ていない, 6:似ていない, 7:全然似ていない)をもうけて行った。判定の回数は6C2であるから15通りになる。パネラー(判定者)としては、当研究所の研究者41名、工学部系学生16名の合わせて57名に依頼した。そのうち、Ti合金に関する専門家は12名で、さらにTi-6Al-4V合金を取り扱ったことのある専門家は4名であった。

判定の客観性を高めるため、パネラーには判定を行う組織の合金組成及び熱処理条件などを提示しないで検査を実施した。

2.3 官能検査結果と多次元尺度法による解析結果並びに考察

2.3.1 全パネラーの場合

全パネラーを対象とした官能検査結果の統計量を表 1 に示す。判定を行った 15 通りの組合せに対する類似度の平均、最小値、最大値及び標準偏差を示している。表 1 の組織番号 2 と 5 の比較において、類似度の最小値と最大値がそれぞれ 5 と 7 であり、しかも標準偏差が小さい。したがって、2 と 5 番の組織はパネラー全員が「似てない」と判定していることがわかる。他の組織の比較については、最小値と最大値に大きな差が認められ、標準偏差も大きな値となっている。この統計量からは、各組織の相互関係を把握することは困難である。そこで、これらの点を明らかにするため多次元尺度法による解析を試みた。全パネラーの判定結果を多次元尺度法によって解析し、各因子軸に対する 6 種類の組織の固有ベクトルを表 2 に示す。また、表 2 に示した 3 つの因子軸に対する各組織の各固有ベクトルを三次元図として表した。その図を図 1 に示す。図 1 中の数字は、写真 1 に示す各組織の番号に対応する。表 2 より、第一因子軸 (C1)、第二因子軸 (C2) 及び第三因子軸 (C3) の累積寄与率は、それぞれ約 73%、94% 及び 98% である。この結果から 15 通りの組織間の類似度は 3 つの因子軸に要約できたと考える。すなわち組織は 3 種類の特徴によって判定されていることを示している。

これら 3 つの因子軸はどのような意味があるのか。また、どのような特徴を表しているのかを以下で述べる。まず、第一因子軸の固有ベクトルは、第一因子軸に対する各組織の重み（影響度）を表すものである。

表 1 全パネラーに対する官能検査結果の統計量判定を行った 15 通りの組合せに対する平均、最小値、最大値及び標準偏差を示す

写真番号	平均	最小	最大	標準偏差
1-2	6.47	3	7	0.91
1-3	4.18	1	7	1.56
1-4	5.42	1	7	1.58
1-5	3.11	1	7	1.70
1-6	6.04	3	7	1.28
2-3	6.61	2	7	0.77
2-4	2.54	1	7	1.14
2-5	6.56	5	7	0.63
2-6	5.35	2	7	1.48
3-4	5.97	2	7	1.18
3-5	1.86	1	6	1.08
3-6	5.81	3	7	1.14
4-5	5.95	2	7	1.20
4-6	5.33	2	7	1.35
5-6	5.81	3	7	1.13

すなわち、各重みの絶対値が大きいほど因子軸に対して影響力が大きいことになる。なお、重みの符号は正の影響、負の影響を表す。それでは、第一因子軸はどんな意味を持っているかを解析してみる。まず、6 個の重みの中で組織番号 2 の重みが -0.586 (絶対値) と一番大きい。次に組織番号 3, 5 の重みが 0.403, 0.413 と大きい。そこで、組織番号 2 と組織番号 3, 5 の特徴を見ると前者が球状で後者が針状の組織であることが読み取れる。このことから、第一因子軸は組織の形状を表す軸と考えた。同様に、第二因子軸では、重みが負の組織番号は 3, 5, 6 で、重みの大きさでは組織番号 6 が -0.823 と飛び抜けて大きく、他は約 0.10 以下と小さい値を示している。重みが正の組織

表 2 表 1 に示した官能検査結果の多次元尺度法による解析により求めた組織因子の固有ベクトル

写真番号	因子番号		
	第一因子 (C1)	第二因子 (C2)	第三因子 (C3)
1	0.369	0.321	0.301
2	-0.586	0.203	-0.136
3	0.403	-0.102	-0.811
4	-0.364	0.409	0.013
5	0.413	-0.008	0.446
6	-0.235	-0.824	0.186
累積寄与率	73.09	93.91	98.46

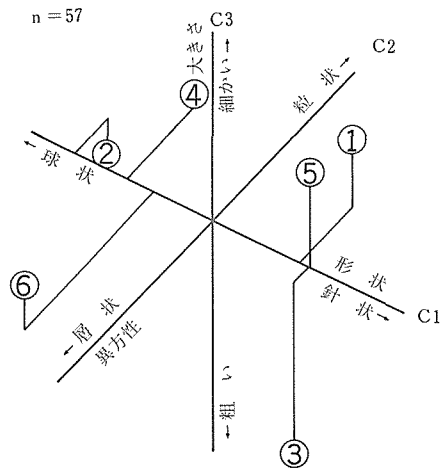


図 1 全パネラーに対する官能検査結果の多次元尺度法による解析結果 (丸で囲んだ数字は写真の番号に対応)

番号は 1, 2, 4 で、重みはそれぞれ 0.320, 0.203, 0.409 となっている。そこで、組織を重みの符号別に分けて見ると、前者では層状の方向性の有る組織が見られ、後者では塊状で方向性の無い組織が見られた。このことから、第二因子軸は組織の方向性を表す軸と考えた。第三因子軸では、重みが負の組織番号は 2, 3 で、重みの大きさでは組織番号 3 が -0.811 と飛び抜けて大きく、組織番号 2 は -0.136 と小さい値を示している。重みが正の組織番号は 1, 4, 5, 6 で、重みはそれぞれ 0.301, 0.013, 0.446, 0.186 となっている。そこで、組織を重みの符号別に分けて見ると、前者では細かな模様の組織が見られ、後者では粗い模様の組織が見られた。このことから、第三因子軸は組織の細かさを表す軸と考えた。

以上のことから、一般に組織を観察するとき、第一に組織の形状、第二に組織の方向性、そして第三に組織の細かさの順に注目していることが明らかとなった。次に、専門家の観察力とも言うべき専門知識を用いて、どのように組織の相違を判断しているかの解析を進めた。

2.3.2 専門家の場合

全パネラーの中から、Ti 合金について深い知識を持つ専門家 4 名について、持っていると思われる知識の特徴を解析した。その結果を表 3 及び図 2 に示す。図 2 より、組織を幾何学的に見た場合は全パネラーの場合と大きな差はないようである。しかし、寄与率が 8% 以下ではあるが、C3 軸は組織の細かさの見かたが全パネラーの場合と異なる。全パネラーは、組織番号 1 と 5 が類似していると判定した。一方、専門家は、組織番号 3 と 5 が類似していると判定し

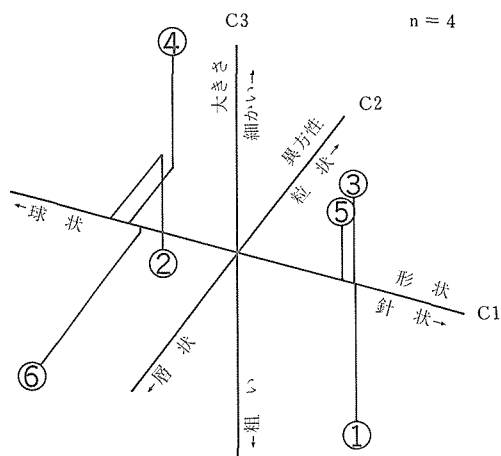


図 2 Ti-6Al-4V合金専門家についての官能検査解析結果 (丸で囲んだ数字は写真の番号に対応)

ている。後述するが、組織番号 3 と 5 は、熱処理工程が一回である。組織番号 1 は、熱処理工程が二回である。そこで、専門家の見地から製造方法を踏まえた考察をしてみた。C1 軸上では、正側に組織番号 1, 3, 5 の組織が存在し、これらは加熱温度 1050°C から総じて水冷など冷却速度の早い処理をした組織が集まっている。負側の組織番号 2, 4, 6 の組織は加熱温度 950°C 及び 700°C の温度から炉冷など比較的冷却速度の遅い処理をした組織が集まっている。したがって、C1 軸は冷却速度に関係がある軸と考えられる。次に、C2 軸上では正側に組織番号 2, 4 の組織が存在し、これらは加熱温度 950°C の中程度の温度で熱処理を施した組織である。また、負側には組織番号 6 の組織が存在し、それは加熱温度 700°C の低温で熱処理を施した組織である。また、組織番号 1, 3, 5 の組織は C2 軸上の 0 付近にあった。このことから、C2 軸は熱処理温度の高低に関係がある軸と考えられる。最後に、C3 軸上では正側に組織番号 3, 4, 5 の組織が存在し、これらはβ域からの処理及び溶体化時効処理を施したものであった。さらに負側には組織番号 1, 2, 6 の組織があり、それらは焼戻し及び焼鈍を施したものであった。このことから、C3 軸は熱処理工程の複雑さを表しているものと考えられる。そこで、本考察に関して専門家 4 名に対し面接調査を行い Ti 合金の組織一般に関する知識を考慮して判定したかを確認した。その結果専門家 4 名共、組織を幾何学的に見るだけでなく、さらに組織から熱処理条件なども合わせて読み取り、類似度の判定を行ったことの証言を得た。

表 3 専門家に対する官能検査結果の多次元尺度法による解析より求めた組織因子の固有ベクトル

写真番号	因子番号		
	第一因子 (C1)	第二因子 (C2)	第三因子 (C3)
1	0.413	0.048	-0.626
2	-0.471	0.411	-0.428
3	0.425	0.028	0.360
4	-0.401	0.342	0.489
5	0.381	0.015	0.236
6	-0.348	-0.843	-0.030
累積寄与率	65.37	92.75	100.00

2.3.3 組織の特徴と特性値との関係

Ti-6Al-4V 合金専門家の類似度の判定結果をもとに多次元尺度法によって計算された組織の特徴とその合金の機械的特性との間にいかなる関連があるかを検討した。さらに、組織の特徴を用いて引張り特性予測の可能性も検討した。

まず、表 4 に、今回の検査に使用した組織を有する合金の引張り特性を示す。表 5 には、3つの軸の各組織の固有ベクトルと表 4 に示す引張り特性との単相関係数を計算し示した。表 5 より、0.2%耐力と組織の細かさとの間には相関係数で 0.812 と高い相関が認められる。その結果を図 3 に図示したところ、組織の細かさは -1 から 1 の間に点在し、かつ 0.2%耐力と正の相関の傾向がみられる。また、引張り強さと組織の細かさとの間の相関係数は 0.792 で、その関係を図 4 に図示したところ、組織の細かさは -1 から 1 の間に点在し、かつ引張り強さとの間に正の相関の傾向がみられる。次に、伸びと組織の形状との間には相関係数で 0.721 あり、その関係を図 5 に図示したところ、組織の形状が球状ではままとまっているが、

表 4 官能検査に用いた 6 種類の Ti-6Al-4V 合金の引張り特性

写真番号	0.2% 耐力 (MPa)	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
1	849.9	974.9	18.2	3.3
2	868.0	928.6	24.3	25.8
3	1082.6	1198.1	4.2	5.8
4	990.7	1052.8	18.8	22.3
5	905.3	1045.0	11.0	3.3
6	1027.6	1073.7	17.6	18.0

針状では伸びの軸に対して点状に在している。針状のデータを調べたところ組織の細かさが針状では明確で、粗

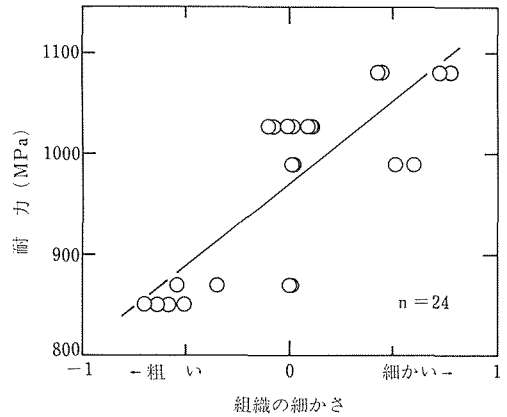


図 3 4 人の専門家の検査結果における、組織の細かさ (C3の値) と 0.2%耐力との関係

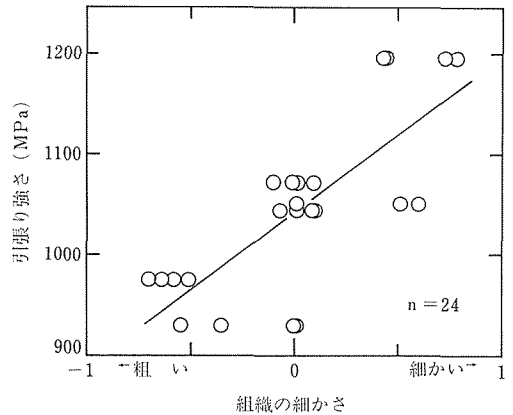


図 4 4 人の専門家の検査結果における、組織の細かさ (C3の値) と引張り強さとの関係

表 5 表 4 に示した引張り特性の値と表 3 に示した固有ベクトル C1, C2, C3 との間の相関係数

	0.2% 耐力	引張り強さ	伸び	絞り
0.2% 耐力 (MPa)	1.000			
引張り強さ (MPa)	0.909	1.000		
伸び (%)	-0.605	-0.878	1.000	
絞り (%)	0.035	-0.361	0.706	1.000
組織の形状 (C1)	0.026	-0.368	0.721	0.977
組織の異方性 (C2)	0.386	0.261	-0.070	-0.046
組織の大きさ (C3)	0.812	0.792	-0.614	0.047

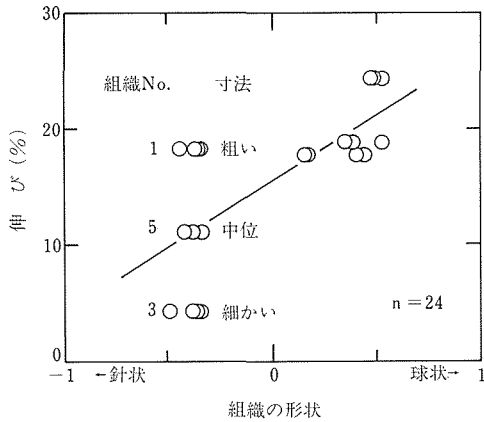


図5 4人の専門家の検査結果における、組織の形状 (C1の値) と伸びとの関係

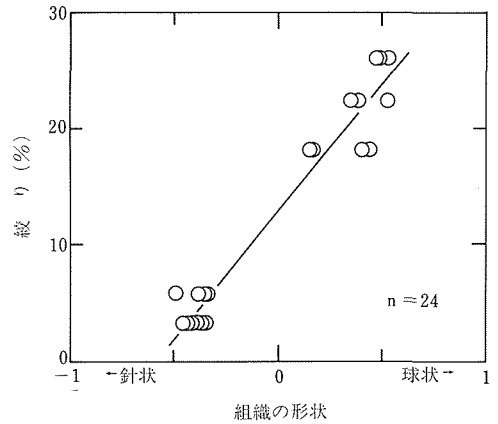


図6 4人の専門家の検査結果における、組織の形状 (C1の値) と紋りとの関係

い組織ほど伸びが大きい傾向にある。一方、紋りと組織の形状との間には相関係数で0.977と非常に高い相関が認められる。その結果を図6に図示したところ、データが球状と針状で明確に分かれ紋りとの関係が顕著に表れた。

組織の特徴を用いて引張り特性を精度良く予測するため、組織の特徴と引張り特性との相関係数を重回帰分析によって求めた。その結果を表6に示す。表6より、特性値としては引張り特性、説明変数としては組織の特徴として重回帰式並びに各式の重相関係数を示す。その結果、0.2%耐力、引張り強さ、伸び並びに紋りに対する各式の重相関係数が、ほぼ0.900以上に向上した。このことは、組織から特性値を精度良く推定するという目的を十分満たしていることを意味

している。すなわち、0.2%耐力と組織の細かさとの単相関係数は0.812であったが、組織の方向性を加えた重相関係数では0.899となり、寄与率もほぼ0.810と良好な値になっている。引張り強さと組織の細かさの間の単相関係数は0.792であったが、組織の形状及び組織の方向性を加えることによって、重相関係数を0.911と向上させることが出来た。同様に寄与率も0.830となった。伸びと組織の形状との間の単相関係数は0.721であったが、組織の細かさを加えた重相関係数では0.947と向上し、寄与率も0.897となった。紋りは組織の形状との単相関係数が0.977と非常に高いため重相関係数を求めても向上は認められなかった。

以上のように、組織の特徴を数量化した組織の特徴

表6 引張り特性と、固有ベクトルC1、C2、C3との重回帰分析結果

	0.2% 耐力 (MPa)	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	紋り (%)
組織の形状 (C1) + : 球状 - : 針状	—	-74.8	11.2	21.9
組織の異方性 (C2) + : 層状 - : 等方的	81.0	53.4	—	—
組織の寸法 (C3) + : 細かい - : 粗い	170.2	163.8	-9.7	—
定数	954.0	1045.8	15.6	13.0
相関係数	0.900	0.911	0.947	0.977

と引張り特性との関係は表 6 に示したが関係式で示すと以下ようになる。

$$Y1=954.02+80.97 X2+170.19 X3$$

$$Y2=1045.83-74.77 X1+53.43 X2+163.77 X3$$

$$Y3=15.64+11.19 X1-9.66 X3$$

$$Y4=12.99+21.87 X1$$

ここに、

Y1：0.2%耐力，Y2：引張り強さ，Y3：伸び，Y4：絞り

X1：C1（組織の形状），X2：C2（組織の方向性），X3：C3（組織の細かさ）

上記の結果を、組織から引張り特性を予測するエキスパート・システムに使用する場合について検討する。まず、タイプの異なる組織を見本として用意し、その組織について専門家の官能検査結果と引張り特性との相関関係を関係式で表し、エキスパート・システムに組み込んでおく。このシステムを用いて、非専門家が任意の組織の引張り特性を予測しようとする時、見本として用意した組織と照合して類似の組織のタイプを選定することによって、専門家の知識を利用した引張り特性の予測が可能となる。すなわち、幾何学模様の観点からの判定力は、専門家と非専門家は同等であるので、専門家の知識である、組織と引張り特性との関係をシステムに与えておけば、非専門家でも組織から引張り特性の予測が可能である。

2.4 小 括

組織の類似度について官能検査を実施し、多次元尺度法等の統計的手法を用いることによって以下のことが明らかになった。

1) 金属光学顕微鏡組織のような画像の特徴を抽出するには、官能検査と多次元尺度法による解析が有益である。その解析によれば、非専門家を含めたパネラー全体と専門家では、組織の幾何学的な特徴の判定には大きな相違は認められなかった。

2) 非専門家を含むパネラーの結果から、非専門家について推測すると組織を幾何学的な絵ないしは模様としてとらえてはいるが、専門家が識別する、「組織の形状」、「組織の方向性」及び「組織の細かさ」の特徴を非専門家でも相対比較を行うと捉えることが可能であることが明らかになった。

3) 専門家は、組織を幾何学的な模様として捉える他に、組織の成因となる製造条件や引張り特性をも組織の類似度判定に考慮しているものと考えられる。すなわち、組織は非常に多くの情報を含んでおり、さらに解析を進める必要がある。

4) 組織の特徴を数量化することによって、組織の特徴と特性値との関係を回帰式及び重回帰式で表示でき、明確に表現できることが明らかになった。

3 材料設計のための知識処理

3.1 緒 言

状態図は、相変態を考慮する上での基本的な材料情報であり、世界的規模でそのデータベース（以後 DB と略）の構築が進められている。しかし、手軽にその DB を利用できるまでには至っていない。そこで、材料分野の図形情報をパーソナルコンピュータ（以後 PC と略）上で DB 化するための例として、状態図をとりあげた。状態図のパーソナル DB 構築にもそのデータモデルを考慮しなければならない。

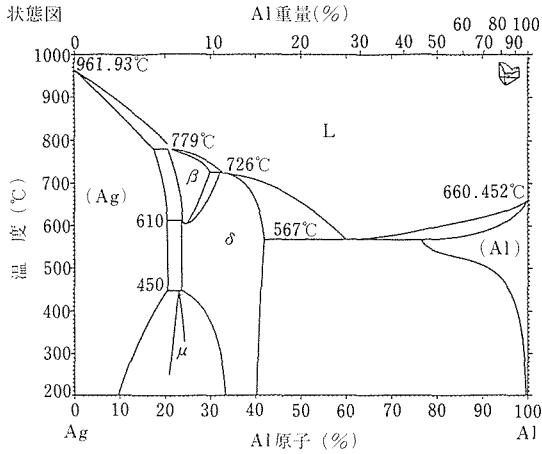
状態図は画像と属性情報からなっている。画像は、一般にデータ量が多く、データ加工も難しい。そのため、画像を数値データへ変換し、DB のデータ構造を工夫して格納すれば、PC でもデータ加工が容易になり、相の割合等の表示も可能となる。また、属性情報についてもデータ構造を効率的にすれば、状態図集にない検索機能を付与することが可能となる。たとえば、状態図集では、合金系を特定することによって必要な状態図を容易に選択できるが、例えばある元素量が多い組成では共析反応を示す状態図を網羅的に抽出するといった作業にはかなりの時間を要する。この場合もデータ構造をうまく工夫すれば、相変態温度や組成を特定した状態図群の検索も容易になる。

そこで、まず二元系合金状態図を対象として、画像の数値データへの変換を行い、各合金系の図中の点、線、領域の格納方法をまず検討した。次に、各系で生成する化合物や相の変態の種類、変態の生じる温度や組成範囲さらに生成相の相名、結晶構造などの DB 化を行い、状態図 DB の検索や、利用機能の向上が図れるような、また格納したデータが充分活用できるようなデータ構造を検討した。さらに、パソコン上にメニュー方式でデータを検索するユーザインターフェースを作成した。

3.2 状態図のデータ構造

3.2.1 状態図の情報分析

対象とした状態図情報の例を図 7 に示す。これらは材料関係のハンドブック⁸⁾、状態図集⁹⁾等から収録した物で、データベースは状態図の画像と A, B, C のテーブルで示される属性情報とで構成されている。画像は、点、線、領域の要素に分解できる。それらは、合金毎の図形テーブルに格納することにした。各要素



A) 状態図の掲載一覧表

	(*状態図が存在するもの)			
	Hansen	Elliot	Shunk	ASM
Ag-Al	1*	1	1	252*
As	4*	2*		
Au	5*	3*		252*
B	7	4		
Ba	7*			
Be	9*	4	1	252*
Bi	10*		1	252*
C	11		2	

B) 系の三相共存状態とその反応

反応	組成 at.% Al		温度 °C	反応の種類
	組	織		
(Ag) + L ⇌ β	17.4 ± 1.0	21.6 ± 0.5	778 ± 2	Peritectic
β + L ⇌ δ	29.8 ± 1.0	32.7 ± 1.0	726 ± 3	Peritectic
(Ag) + β ⇌ δ	20.3 ± 1.0	23.7 ± 0.5	610 ± 3	Peritectoid
β ⇌ δ		24.4 ± 0.4	603 ± 4	Congruent
L ⇌ δ + (Al)	61.0 ± 2.0	41.9 ± 0.5	76.5 ± 0.5	Eutectic
(Ag) + δ ⇌ μ	20.4 ± 1.0	23.5 ± 0.7	450 ± 3	Peritectoid
L = (Ag)		0	961.93	Melting point
L = (Ag)		100	660.452	Melting point

C) 結晶構造データ

相	組成 at.% Ag	Pearson の記号	空間群	Strukturbericht 表記	代表例
(Ag)	0.0	cF4	Fm3m	A1	Cu
β	20.5 to 29.8	cI2	Im3m	A2	W
δ	22.9 to 41.9	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg
μ	~21 to 24	cP20	P4 ₃ 2	A13	βMn
(Al)	100	cF4	Fm3m	A1	Cu

(a) -300 °C.

図7 二元合金の状態図情報の例

は、それに付随する特徴や状態に関する属性と連携して意味を持つので、属性情報と連結可能なデータ構造にしなければならない。

属性情報のAは各合金の状態図が、4種類の状態図集に収録されているか否か、収録されていればそのページ数を記述した索引テーブルである。Bは各合金で生じる相変態反応や反応の種類を示す相変態反応テーブルである。Cは相名、固溶限や結晶構造を示す相特徴テーブルである。これらのテーブルから“希望の合金系の状態図はあるか、あるとすればどの状態図集の何ページにあるか?”、“その合金系にはどんな相

変態反応があり、その反応が生じる温度と組成範囲は?”、“その合金系に現れる相の固溶限や結晶構造は?”などを知ることができる。

3. 2. 2 図形テーブル

状態図の図形に関する情報は、表7に示すようなデータ項目からなるデータを図形テーブルに格納した。すなわち、何系の状態図であるかを特定するための状態図ID(識別子)、構成要素である点、線、領域および縦と横軸の項目から成っている。それぞれの項目は、さらに詳細なデータ項目で表現した。

表7 図形テーブルのデータ構造

項目	データ形式	内容
図形名	図形ファイル名	合金系
点	(点ID、X/Y座標値)	融点、共晶点
線	(線ID、構成点数、構成点ID群、線種類)	固相線、液相線 金属間化合物
領域	(領域ID、構成線数、構成線ID群)	生成相 金属間化合物
軸	(上/下限組成/温度)	組成軸、温度軸

点は、どの点を特定するための点ID、点の位置を明らかにするXとY座標の値のデータ項目で表現することにした。線は、どの線を特定するための線ID、点線か実線かを区別するための線種、線を点の集合として表すこととしたので線を構成する点の数およびそれぞれの点のXとY座標の値のデータ項目で表現することにした。なお、線種の項目は状態図で不確定部分や磁気変態点を点線や一点鎖線で表したり、また、共晶や包晶などの変態反応線あるいは化合物は直線であり、他の曲線の相境界線と区別するために必要なものである。領域は、どの領域かを特定するための領域ID、領域を構成する線の数及びそれぞれの線の線IDで表現することとした。

上記のようなデータ項目についてのデータを図形テーブルに格納しておけば、状態図の特定相の領域がどの線で取り囲まれ、それぞれの線がどのような座標点を通っているかは線IDを順次たどって行くことによって明らかに出来る。

縦軸に付いては状態図に示されている上限と下限の温度を格納するデータ項目、横軸については軸の両端の組成と単位(wt%かat%)のデータ項目によって表した。

図形に関するデータ項目のデータは、主として結晶

粒界の認識プログラム¹⁰⁾を応用した図形処理プログラムによって状態図のバイナリデータから数値データに自動的に変換し、その値を図形テーブルに格納した。

3. 2. 3 属性情報の各テーブルの相互関連づけ

状態図集では特定した合金系の状態図や属性情報は容易に検索できるが、特定した変態や相に係わる状態図群を検索するのは困難である。これは、BとCテーブルがAとのみ関連づけられているためである。B-C間を関連づけるには、合金系を特定しても一つの変態反応に対して複数の生成相が係わり、逆に特定の相は複数の変態反応に係わっているが、その数は不定であることを解決できるデータ構造にしなければならない。B、Cの変態反応式や相の種類は合金を特定することによって、DB内の唯一の情報(unique)となる。Bテーブルでは同種類の変態反応名が存在することがある。これをuniqueにするには、合金組成や温度の特定が必要であるとは言ってもない。試作したDBでは、これをuniqueな情報となるまで特定しなかった(DB上で最小単位を反応名とした)。なぜなら、変態反応の種類や相の存在範囲のように、温度と合金組成の2つを特定しなければ、uniqueとならないデータ項目は画像で補うべき

であると考えたからである。

上記のA、B、Cテーブル間の相互関連をインデックスを用いてDB上に表現する方法を考えた。インデックスを作る前にDB上で合金系や相変態反応、相をuniqueにするためのID(キー)を作り、これを格納するID項目をそれぞれのテーブルに設けた。Aの索引テーブルでは合金系に、Bの相変態反応テーブルでは相変態反応式に、Cの相特性テーブルでは相名に重複のないようにつけた5桁の番号をIDとした。さらに相には α 、 β など合金系に係わらず同一の名称を用いる場合があるので相変態反応式と相名については合金系別に番号を付け、合金系別IDも作った。

各テーブル間の関連付けは表8に示すようなテーブル構造によって行った。すなわち、A-B、A-Cの関連付けは、各テーブルのレコードに合金系IDを記述した。B-C間の関連付けは特定した合金系について考慮すればよいので、Bには一つの変態反応に係わる全ての相のIDをインデックスに記述した。またCには一つの相に係わる変態反応のIDをインデックスに記述した。これにより、どの相がどの反応に係わり、どの反応によって生成された相であるか等の関連を容易に知ることができる。

表8 変態反応と相名とを用いてA、B、Cテーブルを関連付けたデータ構造

A : 集録データ

ID	System	ASM	A.Fig	Hansen	H.Fig	Elliott	E.Fig	Shunk	S.Fig	ASM.Fig Name	……
1	Ag-Al	252	1	1	1	1	0	1	0	AGAL.PIC	
2	Ag-As	0	0	4	1	2	0	0	0	AGAS.PIC	
⋮	⋮	⋮									
74	Al-Au	256	1	68	1	0	0	16	0		

B : 相 変 態

Sys.ID	System	Reaction	R.ID	Type	Compo.1	Compo.3	Compo.3	Temp.	R-P.ID
1	Ag-Al	(Ag)+L= β	1	Peritectic	17.4	21.6	20.5	778.0	1
1	Ag-Al	β +L= δ	2	Peritectic	29.8	32.7	32.1	726.0	2
⋮	⋮	⋮							

R-P.ID	P.ID
1	1
1	2
2	2
2	3

C : 相 (結晶構造)

Sys.ID	System	P.ID	Phase	Compo.1	Compo.2	Pearson	Struktur	Spc.Grp	Proto.ID	P-R.ID
1	Ag-Al	1	(Ag)	0.0	0.0	cF4	A1	Fm3m	1	1
1	Ag-Al	2	β	20.5	29.8	cI2	A2	Im3m	15	2
⋮	⋮									

P-R.ID	R.ID
1	1
1	3
1	6
2	1
2	2

また、状態図や元素特性データ¹¹⁾を結合するために、A, B, C の各テーブルに状態図 ID や元素 ID を格納する項目を設けた。

3.3 システム構成

状態図情報は図形テーブル、索引テーブル (A テーブル)、相変態テーブル (B テーブル)、相特性テーブル (C テーブル) の各テーブルに格納した。その他、元素に関する原子量等の情報を格納したテーブルも用意した。これらのテーブルは dBASE III の DBMS によって管理することにした。この DBMS はデータの検索に SQL (データベース操作言語: Structured Query Language) に相当するコマンドを用いなければならない。

3.4 ユーザーインターフェース

利用者が DBMS のコマンドに習熟していなくても検索を容易に行えるよう、検索コマンドを自動的に生成できる。図 8 に示すようなメニュー対話型のユーザーインターフェースを試作した。手順は以下のようである。

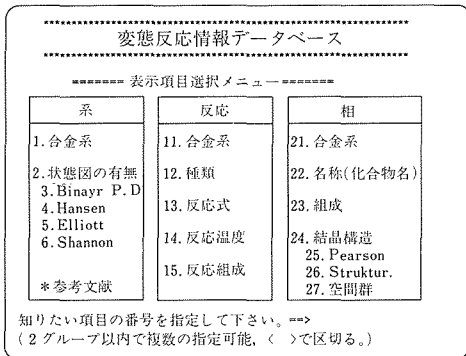


図 8 対話型変態反応情報データベースのメインメニュー

1. 表現すべき項目をメニューにより選択する。
2. 検索のため条件を設定する項目を選択する。
3. 選択された条件項目について検索条件を決定する。
4. 表示項目と条件項目からデータベーステーブルを選択し、テーブル間の結合用コマンドを作成する。
5. 選択した項目と条件を検索コマンドの構文形式に翻訳する。
6. 検索コマンドを dBASE III に発行する。

異なったテーブルにあるデータ項目間にわたった複雑な検索例として、“Al 合金系で、500~1,000°C で起こる共晶反応式と、それに関係する相の結晶構造

は?” の場合の検索コマンドと結果を図 9 に示す。表示項目は、B テーブルにある合金系、相変態反応温度、反応式、C テーブルの相名、結晶構造 (Pearson) とした。検索条件は C テーブルの相変態反応温度を 500~1,000°C、反応の種類を“Eutectic”とした。このメニュー対話型ユーザーインターフェースを用いることによって、データベースシステムの検索コマンドを自動的に発行でき、しかも DB 内のデータ項目名を意識することなく、容易に必要なデータの検索が可能となることが確認された。

<コマンド>

```
.SELECT 1
.USE PHASE INDEX P-RID ALIAS A
.SELECT 2
.USE REACTION INDEX R-PID ALIAS B
.SET RELATION TO R-PID INTO A
.LIST FOR 'Al'$SYSTEM .and. R_TEMP='Eutectic';
.and. R_TEMP>500 .and. R_TEMP<1000;
FIELDS SYSTEM,R_TEMP,R_FORM,A->P_NAME,A->PEARSON
```

<結果>

NO.	SYSTEM	R_TEMP.	R_FORM	P_NAME	PEARSON
11	Ag-Al	567.0	L=δ+(Al)	δ	hP2
12	Ag-Al	567.0	L=δ+(Al)	(Al)	cF4
103	Ag-Be	644.0	L=(Al)+(αBe)	(Al)	cF4
104	Ag-Be	644.0	L=(Al)+(αBe)	(αBe)	hP2
:	:	:	:	:	:

図 9 検索例: Al 合金系で500から1000°Cの温度範囲で起こる共晶反応の反応式とそれに関する相の結晶構造は?

3.5 利用例

図形テーブルの応用例として、マルテンサイト変態点をどんな種類の元素がより低下させるかを検討した。低下の度合は、高温相の自由エネルギーが等しくなる温度組成線である To 線の勾配が一つの目安になる。To 線は理論的には自由エネルギー計算によって求めなければならないが、状態図における 2 相領域において高温相と低温相の中央線を経験的に用いることが多い。このような考えを Ti-X 二元系状態図のデータに適用し、Ti 合金の β → α マルテンサイト変態点をどの元素がどの程度低下させるかを調べてみた。その結果を表 9 に示す。表には本システムで求めた 400°C にお

表 9 変態反応情報データベースを用いた Mo 当量の推定

研究者 \ 元素	Mo	V	Cr	Mn	Fe
R.I. Jaffee	1.0	0.8	1.5	1.85	3.0
S.R. Seagle	1.0	0.66	1.58	1.53	2.85
N.V. Ageev	1.0	0.56	1.22	2.07	2.15
本システムによる推定値(400°C)	1.0	0.6	1.8	2.7	2.8

ける勾配を Ti-Mo 系の勾配で除した値と、Ti 合金系における種々の Mo 当量式の各元素の係数とを比較してある。両者の値はほぼ一致した傾向にあると言えよう。従って、図形を数値データとして表現することによって、正確な情報がない場合の簡便な予測にも使用できることがわかる。

属性情報の応用例として、合金の固溶限と原子半径の大きさとの関係を調べた。図 10 は溶媒金属を Ni とした場合の各溶質金属の固溶限を縦軸に、Ni との原子半径比を横軸に表したものである。原子半径が 15% 以上異なる場合には固溶体を殆ど作らないことがわかる。この現象は固溶限の Hume-Rothery の 15% 法則としてよく知られている^{12,13)}が、相変態 DB で純金属側に生成する相の固溶限のデータを検索した結果でも確認できる。Ni 以外の金属についても同様なことを容易に確認できた。

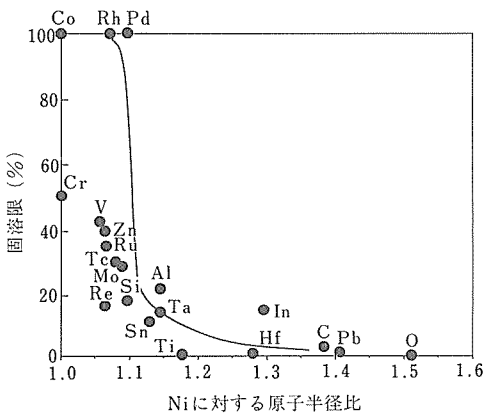


図10 Niに対する各元素の固溶限と原子半径との関係

3. 6 小 括

二元系合金の状態図情報のデータモデルを考慮して、DB を試作し、以下のことを明かにした。

1) 画像と属性情報からなる状態図情報において、画像は数値データに変換し、点、線、領域の要素に分割して図形テーブルに表現した。属性情報は状態図索引、相変態反応、相特性の3種類のテーブルを用いて表現した。各テーブル間の関連付のために合金系、反応、相を特定するIDの導入を試みた。このIDの導入によって、検索可能なデータ項目の組合せが飛躍的に増加した。

2) DB 上のデータ検索に特殊な言語を必要としない、検索用ユーザーインターフェースの作成によって検索が容易になった。

3) 試作した DB の利用例として、Ti 合金における Mo 当量の推定や溶質金属の固溶限についての Hume-Rothery の 15% 法則の確認が容易に行えることが明かとなった。

4 結 言

材料情報の中で極めて価値が大きいにもかかわらずコンピュータ処理の難しい画像情報について、そこからの、いわゆるマシンリーダブルな形での知識の抽出について検討する一方、画像、図形情報を含む総合的材料情報のファイリングについて検討した。

画像情報からの知識抽出に関しては、金属組織写真の解析に官能検査の手法を適用した。すなわち組織の類似度についての官能検査結果に、多次元尺度法等の統計的手法を用いることによって以下のことを明らかにした。

1) 金属光学顕微鏡組織のような画像の特徴を抽出するには、官能検査と多次元尺度法による解析が有益である。

2) 専門家は、組織を幾何学的な模様として捉える他に、組織の成因となる製造条件や引張特性をも組織の類似度判定に考慮しているものと考えられる。すなわち、組織は非常に多くの情報を含んでおり、さらに解析を進める必要がある。

3) 組織の特徴を数量化することによって、組織の特徴と特性値との関係を回帰式及び重回帰式で表示でき、明確に表現できる。

また、知識処理に関しては、二元系合金の状態図情報のデータモデルを考慮して、DB を試作し、以下のことが明かにした。

1) 画像と属性情報からなる状態図情報において、画像は数値データに変換し、点、線、領域の要素に分割して図形テーブルに表現した。属性情報は状態図索引、相変態反応、相特性の3種類のテーブルを用いて表現した。各テーブル間の関連付のために合金系、反応、相を特定するIDの導入を試みた。このIDの導入によって、検索可能なデータ項目の組合せが飛躍的に増加した。

2) DB 上のデータ検索に特殊な言語を必要としない、検索用ユーザーインターフェースの作成によって検索が容易になった。また試作した DB の利用例として、Ti 合金における Mo 当量の推定や溶質金属の固溶限についての Hume-Rothery の 15% の法則の確認等が容易に行えることが明かとなった。

参 考 文 献

- 1) 星本健一：材料科学, **26** (1989), 202
- 2) 増山元三郎, 三浦 新：工業における官能検査 ハンドブック, 日科技連出版社, 1971, p. 1, p. 287
- 3) 野中敏雄：日本経営工学会・昭和50年度春季研究発表会予稿集, 1975, 179
- 4) 栗原 豊, 藤田充苗：材料科学, **24** (1988), 150
- 5) 高根芳雄：多次元尺度法(1985), 東京大学出版社, p. 8
- 6) 栗原 豊, 金子隆一, 星本健一, 藤田充苗：材料とプロセス, **2** (1989), 1457
- 7) 金子隆一, 栗原 豊, 星本健一, 藤田充苗：材料とプロセス, **3** (1990), 1926
- 8) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善(1974)
- 9) Thaddeus B. Massalski et al. editor: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM (1986)
- 10) 武内朋之：粒界画像の欠陥の自動修復, 画像解析による材料評価部会研究成果報告書, 日本鉄鋼協会(1987)
- 11) 星本健一他：金属材料技術研究所研究報告集 **11** (1990), 231
- 12) 横山 享：合金状態図読本, オーム社(1981)
- 13) B. W. Chan editor: Physical Metallurgy, North-Holland & Publishing Co. (1965)

研 究 発 表

(誌 上)

- 1) パーソナルコンピュータによる2元系状態図データベースとその利用, 横川忠晴, 藤田充苗, 星本健一, 材料科学, **27** (1990), 249
- 2) Some Aspects of Computer Utilization in Materials Design Division of NRIM, K. Hoshimoto and M. Yamazaki, Computer Aided Innovation of New Materials, North-Holland, 1991, 873
- 3) 官能検査による金属組織の特徴抽出, 栗原 豊, 金子隆一, 星本健一, 藤田充苗, 材料科学, **28** (1991), 245
- 4) 二元合金の相変態情報データベース, 横川忠晴, 藤田充苗, 材料科学, **29** (1992), 38

フタロシアニン錯体による新合成技術に関する基礎研究

経常研究

反応制御研究部

砂金宏明, 加賀屋豊, 長谷川良佑*¹

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

(1) 4-*t*-ブチルフタロニトリルと酢酸プラセオジウム(III)の混合物を約 300°C で加熱することにより, かさ高い-*t*-ブチル基を側鎖基としてもつビス(テトラ-*t*-ブチルフタロシアニナト)プラセオジウム(III), Pr⁴Pc₂, (Pc=フタロシアニン環)を複数の異性体の混合物として合成した。Pr⁴Pc₂は置換基をもたない LnPc₂ (Ln=ランタノイドイオン)と比較して有機溶媒への溶解度は 100-1000 倍以上大きいことがわかった。

(2) Pr⁴Pc₂はトルエン溶液中において不対π電子特有の ESR シグナルを示し, 溶液中でラジカルであることがわかった。また Pr⁴Pc₂と PrPc₂との電子吸収スペクトルの相似から PrPc₂も同様にラジカルであると推定した。

(3) LnPc₂は, 大きいドナー数をもつ溶媒中で青色, 小さいドナー数をもつ溶媒中では緑色をそれぞれ呈し, 電子吸収スペクトルの顕著な溶媒依存性を示した。Pr⁴Pc₂の電子吸収スペクトルの溶媒依存性は原子番号の小さい Ln の LnPc₂錯体よりむしろ原子番号の大きい Ln 錯体のそれに近く, *t*-ブチル基は不対π電子の安定化に寄与していると推定される。

(4) 電解質水溶液中に浸した PrPc₂蒸着薄膜は電解質の種類と濃度によって異なる複雑なサイクリックボルタモグラムを示した。特に酸化波は電解質の水溶液中における拡散律速であり, その電位は電解質濃度の対数に一次に依存することがわかった。しかしながらこの酸化波は, PrPc₂の電子移動反応だけに対応するものではないことがわかった。

1 緒 言

大環状共役π電子系化合物である金属フタロシアニン(MPc, Pc=C₃₂H₁₆N₈, 図 1a)は, 可視領域におけるその特徴的な吸収特性のため, 古くから顔料として工業的に重要な地位を占めてきた¹⁾。近年はこれらの化合物について光電特性²⁾, PHB 効果³⁾, 電気化学特性⁴⁾, 化学的吸着特性⁵⁾等の諸性質が見いだされるようになり, 単に顔料としてだけでなく太陽電池, 光記録材料, 酸化還元触媒等への応用が研究され始めている。当研究室においても, プラセオジウムを含むサンドイッチ構造(図 1b)のフタロシアニン錯体が有機溶媒中ならびに薄膜状態において, 化学的或は電気化学的の反応に伴って, 可逆的に青・緑・赤の三色を呈することを見だし, エレクトロクロミック表示素子材料としても有望であることを示した⁶⁾。一方, フタロ

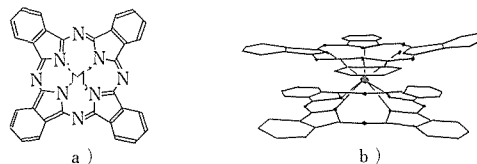


図 1 a) 金属フタロシアニン, MPc
b) サンドイッチ型の 2 層構造のフタロシアニン錯体

シアニン錯体はその構造が, 生化学的に重要なクロロフィル, シトクローム, ヘモグロビン等の化合物が共通に有するポルフィリン骨格に極めて似ているために, これらの生体内物質のモデル化合物としても注目を集めている⁷⁾。

しかしながらこれらのフタロシアニン錯体は共通して機械的に極めて脆弱であり, それ故に単結晶あるいは多結晶等バルクのままで, 実用化は困難であるように思われる。従ってこれらの錯体を薄膜化することは, 実用化の観点から, 重要な意味を持つと考え

*¹現在: 計測解析研究部

られる。

フタロシアニン錯体の薄膜化については真空蒸着法が行われているが⁸⁾、この乾式の製膜方法は均質な膜の作成が困難であるだけでなく、特に前述のプラセオジウム錯体のように熱的に不安定な化合物の薄膜化においては熱分解等の副反応を伴い⁹⁾、成膜の収率が低下する。従ってLB法や溶媒キャスト法等の湿式の製膜方法を用いる方が望ましい。しかしながらフタロシアニン錯体は一般に溶媒に難溶であり、湿式法による製膜が困難である。またこの難溶性は純物質の合成や溶液中における物性測定の大きな妨げとなっている。従ってこれらの錯体を一般の溶媒に可溶化することは、溶液から析出させることにより錯体を薄膜化できるといふ実用上の観点で有意義であるばかりではなく、錯体分子の個々の物性の測定や純物質の合成をも容易にすると考えられる。本研究は、フタロシアニン環に置換基を導入することにより、フタロシアニン錯体を一般の溶媒に可溶化させるとともに、置換基の導入が錯体の性質に与える影響を明らかにすることを目的として行われた。

2 実験

2.1 試薬

酢酸プラセオジウム(III)・7水和物, $\text{Pr}(\text{OAc})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は、塩化プラセオジウム(III)の水溶液に炭酸ナトリウムの飽和水溶液を加えて得られた塩基性炭酸塩の沈殿を希酢酸 ($3\text{mol}/\text{dm}^3$) に溶かすことにより合成した。酢酸セリウム(III)は、酸化セリウム(IV)を塩酸 ($3\text{mol}/\text{dm}^3$) で処理して塩化セリウム(III)とした後、酢酸プラセオジウムの場合と同様に処理して合成した。他のランタノイド(III)の酢酸塩は、酸化物を熱希酢酸 ($3\text{mol}/\text{dm}^3$) に溶かして合成した。4-*t*-ブチルフタロニトリルは既知の方法¹⁰⁾で合成した。その他の試薬は市販の試薬特級純度のものをそのまま用いた。溶媒は特に断わらない限り、市販品(試薬特級)をそのまま用いたが、分光学的測定に用いた溶媒は既知の方法¹¹⁾で精製した。尚、本文中で溶媒の略称に用いた記号は次の通りである。AC; アセトン, BN; ベンゾニトリル, DMF; N, N'-ジメチルホルムアミド, DMSO; ジメチルスルホキシド, Et_2O ; ジエチルエーテル, MA; メタノール, NB; ニトロベンゼン, PY; ピリジン, TEA; トリエチルアミン, TOL; トルエン。

2.2 錯体の合成

2.2.1 ビス(テトラ-*t*-ブチルフタロシアニナト)プラセオジウム(III), $\text{Pr}^{\text{t}}\text{Pc}_2$ の合成

0.40gの $\text{Pr}(\text{OAc})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と2gの4-*t*-ブチルフタロニトリルの混合物を密閉容器中約300°Cで1時間かくはんしながら加熱すると濃緑色の融溶液となり、室温まで放冷すると固化した。この粗生成物を少量のジクロロメタンに溶かし、濾過して不溶物を取り除いた後、ロータリーエバポレータで蒸発乾固させた。この固体を約30mlの*n*-ヘキサンに溶かし、濾過して不溶物を取り除いた後、アルミナカラム(Merck, アルミナ90, ϕ 1cm×30cm)に吸着させた。はじめ、*n*-ヘキサンで青色の PcH_2 が、続いて30%トルエン/*n*-ヘキサンで緑色の $\text{Pr}^{\text{t}}\text{Pc}_2$ がそれぞれ溶離された。緑色の成分を集めてロータリーエバポレータで濃縮し、緑色の粉末を得た。元素分析結果, C; 71.55%, H; 5.83%, N; 14.01%。計算値($\text{PrC}_{96}\text{H}_{96}\text{N}_{16}$ として)C; 71.40%, H; 5.99%, N; 13.88%、この錯体は少なくとも5種類以上の異性体(3.7参照)の混合物であることが、薄層クロマトグラフィー(Merck, シリカゲル60; 30%トルエン/*n*-ヘキサン)によりわかった。

2.2.2 ビス(フタロシアニナト)プラセオジウム(III), PrPc_2 の合成

1gの $\text{Pr}(\text{OAc})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と3.84gのフタロニトリルの混合物を密閉容器中約300°Cでかくはんしながら約1時間加熱すると、赤紫色の固体となった。この固体を無水酢酸200ml, アセトン200ml, およびメタノール200mlで順次洗浄し風乾した。この固体のうち1gを200mlのクロロホルムでソックスレー抽出(3日間)した。このクロロホルム溶液を濾過して不溶物を取り除いた後、シリカゲルカラム(Merck, シリカゲル60, ϕ 3cm×50cm)に吸着させた。はじめにジクロロメタンで少量の青色の PcH_2 が、続いて2%メタノール/ジクロロメタンで緑色の PrPc_2 がそれぞれ溶離された。緑色の成分を集めてロータリーエバポレータで濃縮し、緑色の針状微結晶を得た。元素分析結果, C; 66.05%, H; 3.01%, N; 19.03%。計算値($\text{PrC}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_{16}$ として)C; 65.92%, H; 2.77%, N; 19.23%。

2.2.3 その他のビス(フタロシアニナト)ランタノイド錯体, LnPc_2 の合成

その他の LnPc_2 (Ln=La, Ce, Eu, Ho, Yb)錯体も PrPc_2 と同様に合成し、電子吸収スペクトルおよびIRスペクトルで同定した。

2.2.4 錯体の薄膜の作成

$\text{Pr}^{\text{t}}\text{Pc}_2$ 薄膜は、 $\text{Pr}^{\text{t}}\text{Pc}_2$ のジクロロメタン溶液を

SnO₂ コーティング導電性ガラス（セントラル硝子株式会社製，板厚 1.1mm，抵抗値 11 Ωcm⁻²，比抵抗 5 × 10⁻⁴ Ωcm）上に塗布し，デシケーター（シリカゲル入り）中で溶媒を蒸発させて作成した。PrPc₂ 蒸着薄膜は Pr¹Pc₂ 塗布膜と同じ基板を用い，既知の方法⁹⁾で作成した。

2. 2. 5 分光測定

電子吸収スペクトルは，島津製作所製 UV-160A 自記分光光度計に記録した。IR スペクトルおよび ESR スペクトルは日本電子製 JIR-100 型 FTIR 分光計および日本電子製 JES-PE2XG 分光計によりそれぞれ測定した。これらの測定は，特に断わらない限り室温で行った。

2. 2. 6 電気分解

定電位電解およびサイクリックボルタンメトリーは北斗電工製 HB111 関数発生器および理化電子製 F-42CP 型 X-Y 記録計に接続した北斗電工製 HA501 ポテンショスタットを用い，通常の三電極法により 25.0 ± 0.5°C で測定した。測定に用いた作用電極，対向電極，および参照電極には，錯体薄膜付き導電性ガラス電極，白金電極，および飽和カロメル電極（SCE）をそれぞれ用いた。電解質溶液は，脱イオン水を用いて測定直前に調整し，窒素で脱酸素した後に電解に用いた。

3 結果および考察

3. 1 置換体 Pr¹Pc₂ の合成およびその溶解度

Pr¹Pc₂ は無置換体 PrPc₂ とほとんど同じ方法で合成することができた。Pr¹Pc₂ 錯体の電子吸収スペクトル（図 2）および IR スペクトル（図 3）は，*t*-ブチル基

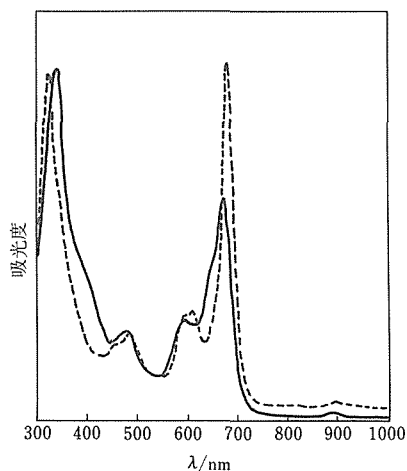


図 2 Pr¹Pc₂ (—) および PrPc₂ (---) のジクロロメタン溶液中における電子吸収スペクトル

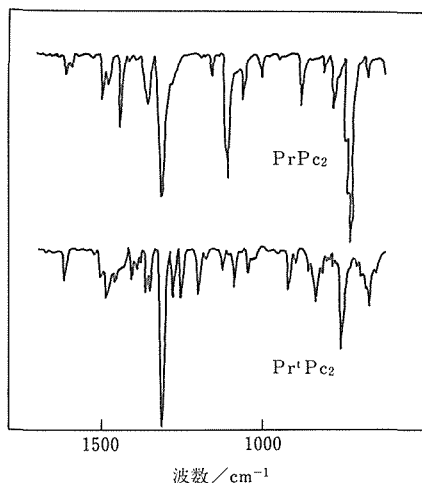


図 3 Pr¹Pc₂ および PrPc₂ 錯体の IR スペクトル

による吸収をのぞいて，無置換体の電子吸収スペクトルおよび IR スペクトルとそれぞれほとんど一致し，置換基の導入は錯体の分子構造ならびに電子状態には大きな影響を及ぼさないことがわかった。電子吸収スペクトルにおける Q 帯（λ = 671nm）は無置換体のそれよりも多少ブロードニングを起しているが，(3. 7) で述べる様に，数種類の異性体の存在によるものと考えられる。置換体 Pr¹Pc₂ の種々の有機溶媒中への溶解度は，無置換体のそれよりもはるかに大きく，例えばジクロロメタン中における錯体の飽和濃度は，PrPc₂ が $\sim 2 \times 10^{-4}$ mol/dm³ であるのに対し，Pr¹Pc₂ では $> 3 \times 10^{-2}$ mol/dm³，またアセトン中では PrPc₂ が $< 10^{-6}$ mol/dm³ であったのに対し，Pr¹Pc₂ では $> 3 \times 10^{-2}$ mol/dm³ となり，100–1000 倍以上の溶解度の向上が得られた。また PrPc₂ がまったく不溶であったジエチルエーテルおよび *n*-ヘキサンにも可溶となり，飽和濃度はそれぞれ $> 3 \times 10^{-2}$ mol/dm³ および $\sim 2 \times 10^{-4}$ mol/dm³ であった。置換基の導入は，錯体の分子自身の性質よりむしろ錯体の分子間相互作用に大きな影響を与えていることを示している。一般にフタロシアニンは，分子間の相互作用が溶媒—溶質間の相互作用よりも強いために，一般の溶媒に難溶である¹⁾。*t*-ブチル基の導入により錯体の溶解度が増大した理由としては，かさだかい *t*-ブチル基による立体障害のために錯体の分子間相互作用が阻害され，溶媒—溶質間の相互作用が相対的に強くなったことが考えられる。

3. 2 Pr¹Pc₂ の有機溶媒中におけるエレクトロクロミズム

Pr¹Pc₂ のジクロロメタン溶液を等モル量の NOBF₄ で酸化すると、溶液の色は徐々に緑から赤橙色へと変化した。また等モル量の水素化ホウ素テトラエチルアンモニウムで還元すると、溶液の色は徐々に緑から青へと変化した。酸化後および還元後の溶液の電子吸収スペクトル (図 4) は無置換体 PrPc₂ 錯体の酸化後および還元後のスペクトルにそれぞれよく似ている。このことから *o*-ブチル基の導入は PrPc₂ のエレクトロクロミックな性質にはほとんど影響を及ぼさないことがわかった。

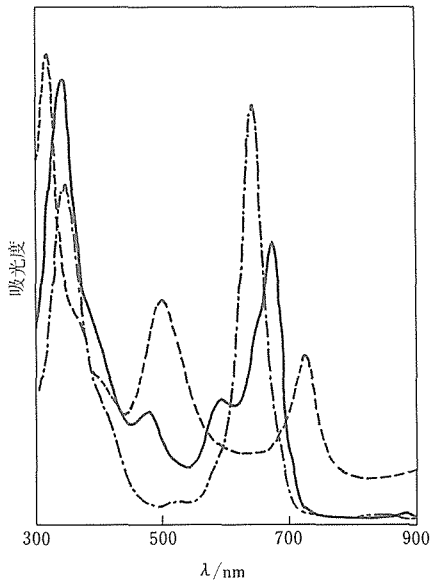


図 4 Pr¹Pc₂ (—)、Pr¹Pc₂⁺ (---)、および Pr¹Pc₂⁻ (— · —) のジクロロメタン溶液中における電子吸収スペクトル

3. 3 Pr¹Pc₂ の ESR

トルエン中の Pr¹Pc₂ は、室温~85K において $g=2.0090$ に線幅 0.55mT のシグナル (図 5) を示した。この g 値と線幅の狭さは、共役 π 電子系全体に非局在化した不対電子に特有のものであり¹²⁾、トルエン溶液中において Pr¹Pc₂ は有機ラジカルとして安定に存在していることがわかった。同様の ESR シグナルが、PrPc₂ 薄膜についても観測されており⁶⁾、また Pr¹Pc₂ と PrPc₂ の溶液中における電子吸収スペクトルの相似から、分子状態では両者とも有機ラジカルとして存在していると考えられる。

3. 4 LnPc₂ および Pr¹Pc₂ のソルバトクロミズム

Pr¹Pc₂ 錯体の電子吸収スペクトルは溶媒依存性をほ

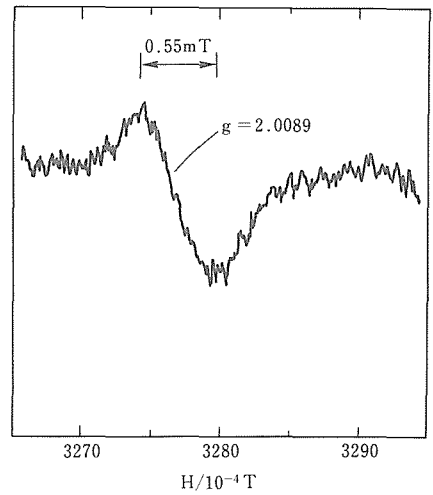


図 5 トルエン溶液中における Pr¹Pc₂ 錯体の ESR スペクトル (室温)

とんど示さず、トリエチルアミン中で青色を示す以外には、調べたどの溶媒中でもほとんど同じスペクトルを示し、緑色を呈した (図 6 および表 1)。PrPc₂ 錯体は顕著なソルバトクロミズムを示し、溶媒の種類により異なった色を呈した (図 7, 表 2)。表 3 に種々の溶媒パラメータとその溶媒中において PrPc₂ の呈する色を示した。表 3 から明らかに、錯体の電子吸収スペクトルは溶媒のドナー数 (DN)¹³⁾ のみ依存し、アクセプター数 (AN)、比誘電率 (ϵ)、あるいは双極子モーメント (μ) 等の他の溶媒パラメータには依

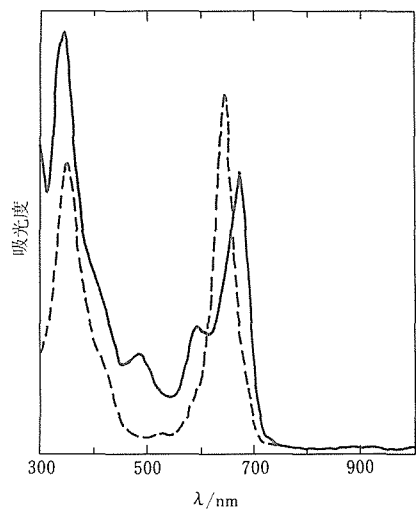


図 6 Pr¹Pc₂ 錯体のピリジン (—) およびトリエチルアミン (---) 溶液中における電子吸収スペクトル

表1 各種溶媒中における Pr^{IV}Pc₂ 錯体の電子吸収スペクトルの極大波長

溶媒	B-band	Q-band	その他の吸収帯
	λ max/nm	λ max/nm	λ max/nm
CH ₂ Cl ₂	339	672	479, 593, 884
C ₆ H ₆	340	669	479, 591, 885
TOL	339	679	400 ^{sh} a), 478, 589, 887
NB	b)	672	483, 594, 889
AC	337	668	475, 586, 879
MA	336	672	478, 594, 650 ^{sh} , 894
Et ₂ O	338	666	472, 585, 885
DMF	341	669	482, 593, 650 ^{sh} , 881
DMSO	340	671	487, 595, 885
PY	343	672	484, 594, 881
TEA	348	634	

a) 添字 sh は肩吸収を示す。

b) 溶媒による吸収に隠れる。

表2 各種溶媒中における PrPc₂ 錯体の電子吸収スペクトルの極大波長

溶媒	B-band	Q-band	その他の吸収帯
	λ max/nm	λ max/nm	λ max/nm
CH ₂ Cl ₂	322	679	456 ^{sh} 2), 482, 608, 902
CHCl ₃	324	681	460, 480, 604, 902
TCB	326	679	460, 482, 610, 902
C ₆ H ₆	323	679	460, 480 ^{sh} , 604, 889
NB	—b)	681	460, 482, 612, 902
BN	334	638	585 ^{sh} , 670 ^{sh}
AC	333	630	580 ^{sh}
MA	333	635	585 ^{sh} , 670 ^{sh}
DMF	334	635	585 ^{sh} , 670 ^{sh}
DMSO	334	636	585 ^{sh} , 670 ^{sh}
PY	334	637	585 ^{sh} , 670 ^{sh}
TEA	333	638	585 ^{sh} , 670 ^{sh}

a) 添字 sh は肩吸収を示す。

b) 溶媒による吸収に隠される。

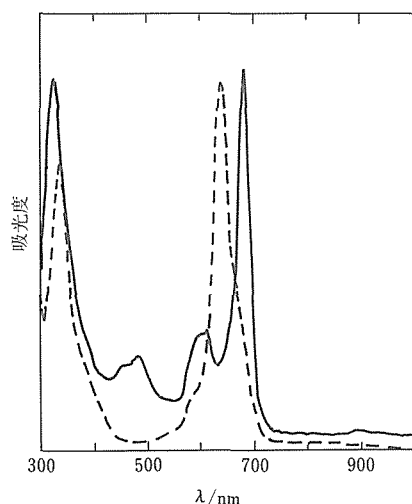


図7 PrPc₂ 錯体のジクロロメタン (—) およびピリジン (---) 溶液中の電子吸収スペクトル

存しない。即ち PrPc₂ はドナー数の小さい溶媒中では緑色、ドナー数の大きい溶媒では青色を示す。パラフィン中に懸濁させた PrPc₂ の固体スペクトル (図8) は、緑色の溶液のスペクトルとほとんど一致することから、錯体の青色は、錯体と溶媒分子との相互作用によって発色されるものと考えられる。青色の溶液のスペクトルは PrPc₂ の還元型とほとんど同じスペクトルを示すこと、および錯体のスペクトルが溶媒のドナー数だけに依存することから、錯体の青色の発色は、次に述べるような溶媒分子から錯体への電子移動によるものと考えられる。(3. 3) で述べたように PrPc₂ は

表3 溶媒の物理化学的性質と錯体の呈する色との関係

溶媒	D N	A N	ε	μ	錯体の呈する色
				Debye ^{a)}	
CH ₂ Cl ₂	~ 0 ^{b)}	20.4	7.77	1.62	green
CHCl ₃	~ 0 ^{b)}	23.1	4.81	1.02	green
TCB	~ 0 ^{c)}	—	—	1.25	green
C ₆ H ₆	0.1	8.2	2.284	0	green
NB	4.4	14.8	34.82	4.21	green
BN	11.9	15.5	25.20	4.14	blue
AC	17.0	12.5	20.7	2.90	blue
MA	19	41.3	32.63	1.66	blue
DMF	26.6	16.0	36.71	—	blue
DMSO	29.8	19.3	46.9	3.9	blue
PY	33.1	14.2	12.3	2.20	blue
TEA	61	—	—	—	blue

a) 1 Debye=3.333×10⁻³⁰cm

b) ジクロロエタンの D N に等しいと仮定

c) クロロベンゼンの D N に等しいと仮定

カチオンラジカルであり、電子不足の化学種である。ドナー性の高い溶媒中では、溶媒和に伴う電子供与によって、錯体のフタロシアニン環の電子密度が増大し、還元型のスペクトルを示す。これに対しドナー性の低い溶媒中では、錯体は溶媒からの電子供与を受けないので、フタロシアニン環の電子密度は変わらず、固体スペクトルと同じスペクトルを示す。

同様のソルバトクロミズムが La ともび Eu 錯体にも見られたが、Ho および Yb 錯体には顕著なソルバトクロミズムは観測されず、トリエチルアミン (DN

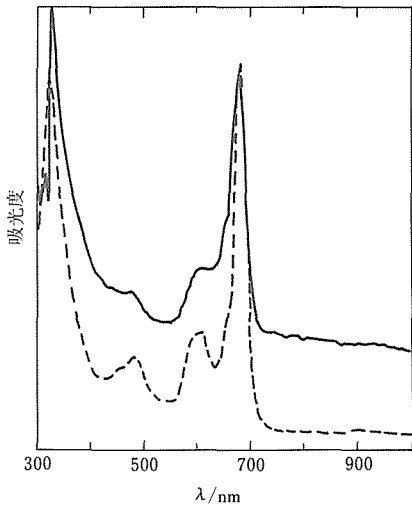


図8 パラフィン中に懸濁させたPrPc₂の固体スペクトル(——) およびジクロロメタン溶液中のPrPc₂のスペクトル(----)

=G1¹³⁾ 中ではじめて青色を呈した。CePc₂ は例外であり、ドナー数の小さい溶媒中でも青色を示した。CePc₂ の電子吸収スペクトルの異常性については、現在経常研究「特殊な分子構造をもつ金属錯体の合成と性質に関する研究」で引続き研究中であり、Ce4f 電子が関与していることが示唆されている¹⁴⁾。図9に種々の LnPc₂ および PrⁱPc₂ 錯体の Q 帯の溶媒依存性を示したが、この図から明らかに原子番号の小さい元素(軽希土類元素)では溶媒依存性は大きく、原子番

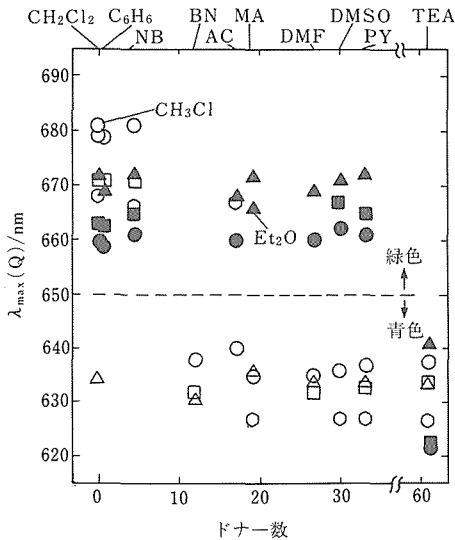


図9 LnPc₂錯体のQ帯極大波長と溶媒のドナー数の関係
□; LaPc₂, △; CePc₂, ○; PrPc₂, ◻; EuPc₂
■; HoPc₂, ●; YbPc₂, ▲; PrⁱPc₂

号の大きい元素(重希土類元素)ではほとんど溶媒依存性は示さない。また PrⁱPc₂ は重希土類元素錯体同様ほとんど溶媒依存性を示さない。この現象は、錯体のラジカルとして安定性という観点から、次のように説明が可能である。希土類金属元素のイオン半径は原子番号が増えるにしたがって減少するが¹⁵⁾、それともなって錯体分子内のフタロシアン環の面間距離も減少すると予想される。実際に、これまでに PrPc₂¹⁶⁾、NdPc₂¹⁷⁾、および LuPc₂¹⁸⁾ 錯体について単結晶 X 線構造解析が行われており、フタロシアン環間の距離はそれぞれ 300pm, 294pm, および 269pm であることが結告されている。環状π電子共役系が~300pm 程度まで接近すると、π電子軌道の重なりが大きくなるために¹⁹⁾ 不対電子が安定し、溶媒による電子供与を受けなくともカチオンラジカルが安定するためと考えられる。面間距離の減少による不対電子の安定化については、現在経常研究「特殊な分子構造をもつ金属錯体の合成と性質に関する研究」でさらに詳細に検討している。また PrⁱPc₂ の場合は、フタロシアン環に導入された *tert*-チル基の電子供与性のためにカチオンラジカルが安定化されるものと考えられる。

3.5 PrPc₂ 蒸着薄膜の電気化学的性質

PrPc₂ 蒸着薄膜は、用いた電解質の種類によって異なるサイクリックボルタモグラムを示した。0.2mol/dm³ 塩化ナトリウム水溶液中ならびに同濃度の過塩素酸ナトリウム水溶液中に浸した PrPc₂ 薄膜の代表的なサイクリックボルタモグラムを図10に示す。塩化ナトリウムを用いた場合の PrPc₂ 蒸着薄膜のサイクリックボルタモグラムは可逆な系のボルタモグラムよりも複雑で、非可逆な酸化波 I および非可逆な還元波 II が観測された。電位を 0V (vs. SCE) からアノード方向に掃引すると、酸化波 I で薄膜の色は徐々に緑から赤へと変化した。電位を 1.4V でカソード方向に折り返すと再還元波 I が現れ、膜の色は青へと変化した。電位を再びアノード側に折り返すと再酸化波 II が現れ、薄膜の色は緑に戻った。酸化波 I および還元波 II のピーク電位においてそれぞれ定電位電解を行った後の薄膜の電子吸収スペクトルを図11に示す。薄膜の電解後のスペクトルとジクロロメタン溶液中での酸化・還元後のスペクトルとの相似性から、酸化波 I および還元波 II は式(1)および(2)の変化にそれぞれ対応するものと考えられる。



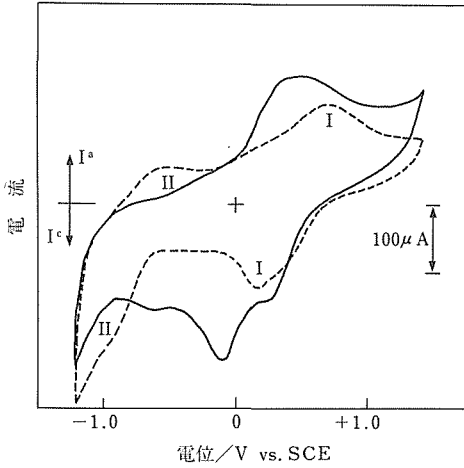


図10 導電性ガラス電極上に蒸着したPrPc₂膜のサイクリックボルタモグラム
 — 0.2mol dm⁻³ NaClO₄水溶液中
 - - - 0.2mol dm⁻³ NaCl 水溶液中
 (掃引速度 v=100mV/s)

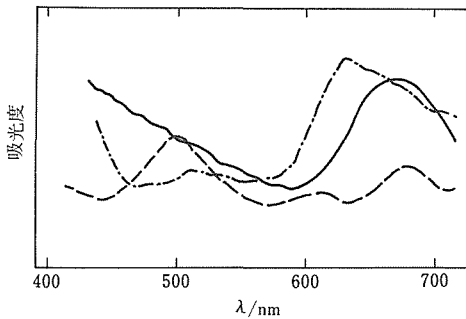


図11 導電性ガラス表面に蒸着したPrPc₂のスペクトル変化。
 —; 始状態、- - -; -1.0V (vs. SCE) で電解後、および- · - ·; +0.9V (vs. SCE) で電解後のスペクトル

酸化波Iおよび還元波Iのそれぞれのピーク電位 E_p^a および E_p^c は塩化ナトリウム濃度の対数に一次に依存し、濃度が高いほどピーク電位はカソード方向にシフトした(図12)。還元波IIについてはガラス電極の電位窓の限界付近に現れるため、酸化波Iと同様の解析はできなかった。酸化波Iおよび還元波Iにおけるそれぞれのピーク電流 I_p^a および I_p^c は掃引速度 v の1/2乗にほぼ一次に依存して増大していることから(図13)、この電位における電極反応の律速段階は水溶液中のイオンの電極表面への拡散にあると考えられる。

過塩素酸ナトリウム水溶液中に浸したPrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムは塩化ナトリウム水溶液中

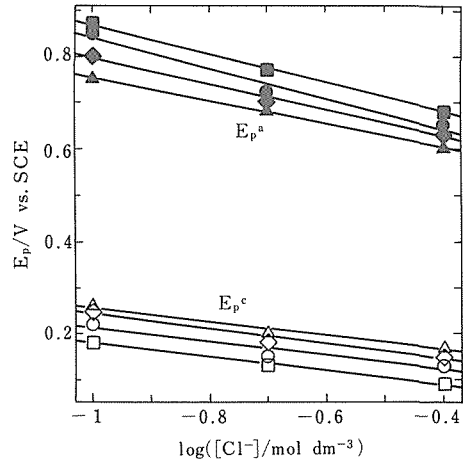


図12 NaCl水溶液中に浸したPrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電位対Cl⁻濃度の対数のプロット(掃引速度△, ▲; v=20mV/s, ◇, ◆; 50mV/s, ○, ●; 100mV/s, □, ■; 200mV/s)

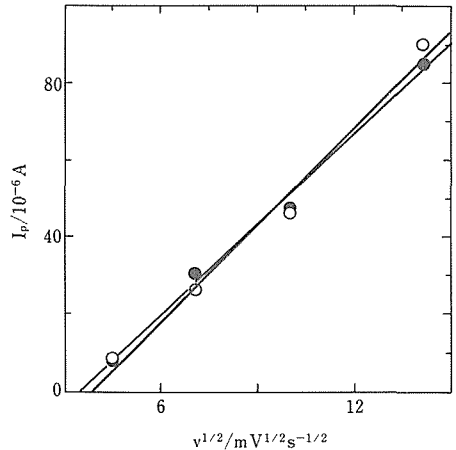


図13 0.2mol/dm³ NaCl水溶液中に浸したPrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電位の掃引速度依存性 (○; I_p^a, ●; I_p^c)

のものよりも複雑で、複数の波が重なったと思われる形状の酸化波と還元波がアノード方向に観測された。電極電位をこの酸化波よりアノード側に掃引すると薄膜の色は緑から赤へと変化し、電位を折り返して還元波よりカソード側に掃引すると再び薄膜は緑色となった。このことからこの酸化還元波の対は式(1)の反応していると考えられる。塩化ナトリウムを用いた場合と比較すると、過塩素酸ナトリウムを用いた場合には、明らかに反応(1)がより低い電位で起こっている。電位をカソード側に掃引しても緑↔青の変化は観測されなかった。塩化ナトリウム水溶液中の場合と同様、

酸化波および還元波のピーク電流（それぞれ I_p^a および I_p^c ）は掃引速度 v の $1/2$ 乗に一次に依存して増大し（図 14），水溶液中の電解質の電極表面への拡散が律速段階であると考えられる。酸化波および還元波のピーク電位（それぞれ E_p^a および E_p^c ）は，塩化ナトリウムの場合と同様に，過塩素酸ナトリウム濃度の対数に一次に依存し，濃度の増加と共にカソード方向にシフトした（図 15）。

電解質の拡散律速と電解質濃度依存性の両者を説明できる最も単純なモデルは次の通りである。

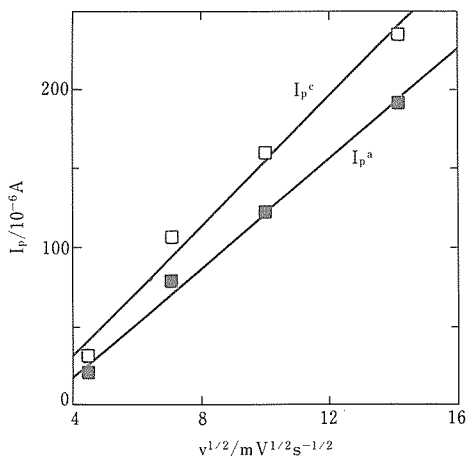


図14 0.2mol/dm³ NaClO₄水溶液中に浸した PrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電流の掃引速度依存性 (□: I_p^c , ●: I_p^a)

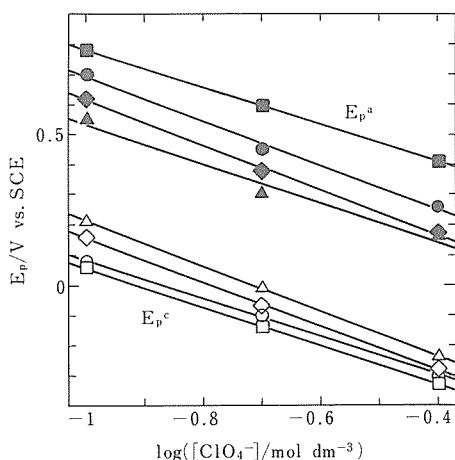
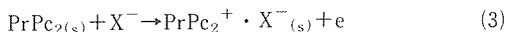


図15 NaClO₄水溶液中に浸した PrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電位対 ClO₄⁻濃度の対数のプロット (掃引速度△, ▲; $v=20\text{mV/s}$, ◇, ◆; 50mV/s , ○, ●; 100mV/s , □, ■; 200mV/s)



ここで添字 (s) は固相にある化学種であることを意味し， X^- は Cl^- または ClO_4^- である。即ち，水溶液中の陰イオンが電極表面へ拡散し，電極表面の錯体の酸化生成物とイオン対を形成して電極表面上に残るというモデルである。このモデルに Nernst の式を適用すると，(4) 式となる。

$$E = E^\circ + (2.303RT/F) \log \{a(\text{PrPc}_2)/a(\text{PrPc}_2^+)\} \quad (4)$$

ここで E および E° はそれぞれ電極電位および標準電位であり， R ， T ，および F は気体定数，温度，およびファラデー定数をそれぞれ表し， $a(Y)$ は化学種 Y の活量を表す。酸化生成物 PrPc_2^+ の溶解度積 K_{sp}

$$K_{sp} = a(\text{PrPc}_2^+)a(X^-) \quad (5)$$

を代入すると ($T=298\text{K}$)，(4) 式は

$$E = E^\circ + 0.059 \{ \log K_{sp} - \log a(X^-) \} \quad (6)$$

となり，電解質濃度依存性が説明できる。また塩化ナトリウムと過塩素酸ナトリウムを用いた場合での酸化電位の違いは， $\text{PrPc}_2^+ \cdot \text{ClO}_4^-$ と $\text{PrPc}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$ の溶解度積が異なるためと解釈できる。しかしながら，このモデルから導かれる電位対 $\log [X^-]$ のプロットの直線の傾きは約 -60mV となるはずであるが，実験結果から得られた傾きは塩化ナトリウムを用いた場合で $-150 \sim -300\text{mV}$ ，過塩素酸ナトリウムを用いた場合で $-600 \sim -750\text{mV}$ といずれも理論値より大きい負の値となった。サイクリックボルタモグラムの複雑な形状は，実際に起こっている電極反応が(3)式だけの単純な過程ではないことを示しており，電解質の薄膜表面への吸着や薄膜内部の電解質の拡散等の過程も関与していることが考えられる。

3. 6 Pr'Pc₂ 薄膜の電気化学的性質

塩化ナトリウムおよび過塩素酸ナトリウム水溶液中に浸した Pr'Pc₂ 薄膜のサイクリックボルタモグラムはブロードかつ不明瞭で，良好な波を示さなかった。塩化ナトリウム水溶液中に浸した Pr'Pc₂ 薄膜の代表的なサイクリックボルタモグラムを図 16 に示す。Pr'Pc₂ 電位を 0V (vs. SCE) からアノード方向に掃引すると，薄膜は $+0.7\text{V}$ 付近で徐々に緑から赤に変化し， $+1.4\text{V}$ で電位をカソード側に折り返すと $+0.5\text{V}$ 付近で緑色が再び現れ，さらに -0.9V 付近で青色となり，電位を -1.2V でアノード側に折り返すと -0.6V 付近で再び緑色となった。薄膜の電子吸収スペクトルを図 17 に示す。Pr'Pc₂ 薄膜のエレクトロクロミックな性質は無置換体 PrPc₂ と良く似ているが，Pr'Pc₂ のサイクリックボルタモグラムは PrPc₂ のそれ

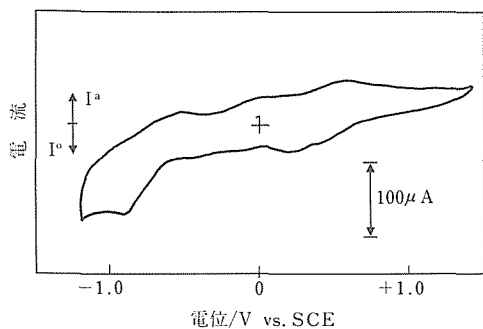


図16 導電性ガラス電極上に塗布したPr¹Pc₂膜の0.2mol/dm³NaCl水溶液中におけるサイクリックボルタモグラム (掃引速度 v=100mV/s)

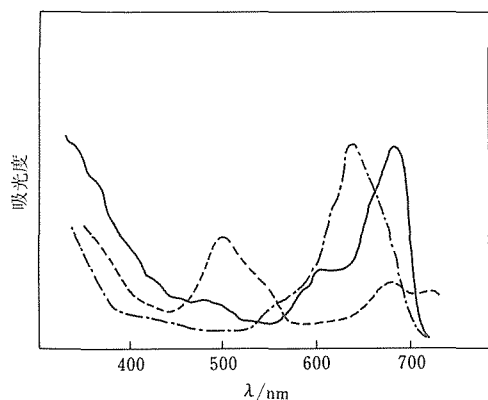


図17 導電性ガラス表面に塗布したPr¹Pc₂のスペクトル変化。—: 始状態、---: -1.0V (vs. SCE) で電解後、- · - · -: +0.9V (vs. SCE) で電解後、·····: +0.9V (vs. SCE) で電解後

と比べて極めて不明瞭であった。この現象は(3. 6)にも述べるように、多くのPr¹Pc₂の異性体の存在に起因すると考えられる。PrPc₂薄膜が複雑なサイクリックボルタモグラムを示すことは(3. 5)に述べた通りであるが、酸化還元電位の微妙に異なる異性体の混合物であるPr¹Pc₂の場合には、さらにサイクリックボルタモグラムが複雑化し、ブロードニングを起こしたものと考えられる。

3. 7 Pr¹Pc₂の異性体に関する考察

本研究で合成したPr¹Pc₂中のテトラ-*t*-ブチルフタロシアニン環は4分子の4-*t*-ブチルフタロニトリルを縮合させたものであるので、図18に示す様に4種類の異性体の混合物であると考えられる。Pr¹Pc₂はそのフタロシアニン環2単位が約45°捻れた状態で互いに平行に向き合った構造をとっている¹⁶⁻¹⁸⁾、図18と同様の考察を行うと、理論的には42種類の

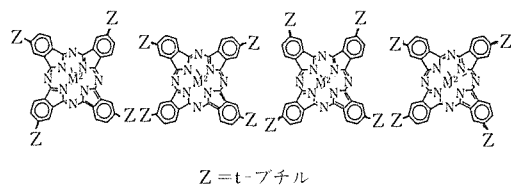


図18 理論的に存在が予想されるM¹Pc₂の異性体

Pr¹Pc₂の異性体が考え得る。Pr¹Pc₂の電子吸収スペクトルおよびサイクリックボルタモグラムがPrPc₂よりブロードであることは既に述べたが、その理由として、これらの異性体がそれぞれ微妙に異なる吸収帯やボルタモグラムを示し、その結果全体としてのスペクトルやボルタモグラムがブロードニングを起こしていることが考えられる。

4 結 言

一般に溶媒に難溶なフタロシアニン錯体に-*t*-ブチル基とかさ高い置換基を導入することにより、錯体の溶解度を100倍以上向上させることがわかった。その結果、ジクロロメタン等の低沸点溶媒に溶解した溶液を導電性ガラス基板上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより、室温で錯体の薄膜を作成できることがわかった。またこの薄膜がPr¹Pc₂と同様にエレクトロクロミックであることがわかった。さらに有機溶媒中におけるESR測定が可能になり、Pr¹Pc₂錯体が、単分子で有機ラジカルとして存在していることが明らかになった。またPr¹Pc₂のソルバトクロミックな性質から、*t*-ブチル基は錯体中の対称π電子の安定化に寄与していると考えられる。

しかしながらPr¹Pc₂錯体は多くの異性体の混合物であり、単一の化学種ではない。A. Aviramらは1分子が1素子として作用する分子素子の概念を提唱している²⁰⁾、厳密に分子レベルで素子を構築しようという観点から考慮すると、Pr¹Pc₂のように微妙に性質の異なる異性体の混合物であるような系は好ましくない。薄膜のサイクリックボルタモグラムにおいてPrPc₂の系の方が良好な結果を示したことは、単一の化学種を用いることの重要性を示唆しているように思われる。

しかしながら一般の溶媒に可溶になることは緒言にも述べた様に多くの利点をもたらすので、置換基の導入により、錯体の化学的性質・電子状態・分子構造に大きな影響を与えずに溶解度だけを向上できたことは十分な成果といってよいと思われる。多数の異性体の

存在という問題が未解決であるが、これは本研究で取り上げた π -ブチル基がかさ高いために、1つのフタロシアニン環に4個の置換基しか導入できないことに由来する。即ち8個の置換基を等価に導入できる置換基を用いれば、即ち(高度の有機合成の知識と技術が要求されるが)出発物質として4-置換フタロニトリルの代わりに4,5-二置換フタロニトリルを用いれば解決できると考えられる。

さらに金属錯体を分子素子材料として捉える場合、錯体の分子としての固有の性質を把握することが不可欠である。例えば、本研究で取り上げたPrPc₂薄膜のサイクリックボルタモグラムは非常に複雑であり、単純な電子移動反応だけでは説明できないことがわかった。この現象が錯体分子固有の性質に由来するのか、あるいは薄膜となって初めて発現する性質であるのかを明らかにすることは、分子素子材料としての金属錯体の特性を活性するための方向付けをする上で重要である。今後は、錯体の性質を分子構造・電子状態に基づいて分子レベルで捉え、把握することを研究の中心にすえていく予定である。

参 考 文 献

- 1) Moser, A. H. and Thomas, A. H.: "The Pethalocyanines, Vol. II", Boca Raton FL, CRC Press Inc., (1983).
- 2) Meier, H., Albrecht, W., Zimmerhackl, E., Hanack, M. and Metz, J.: *Synth. Met.*, **11** (1985), 333.
- 3) Friedrich, J. and Haarer, D.: *Angew. Chem.*, **96** (1984), 96.
- 4) Darwent, J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **17** (1980), 205.
- 5) Nieuwenhuigen, M. S., Nederlof, A. J., and Barendsz, A. W.: *Anal. Chem.*, **60** (1988), 230.
- 6) Isago, H. and Hasegawa, R.: *Chem. Express*, **4** (1989), 233.
- 7) Barltrop, J., Martin, B. B., and Martin, D. F.: *Microbios.*, **37** (1983), 95.
- 8) Snow, A. W. and Barger, W. R.: In Leznoff, C. C. and Leber, A. B. P.: "Phthalocyanines: Properties & Applications", New York, VCH Publications, (1983), p362-367.
- 9) Isago, H. and Hasegawa, R.: *W-Ti-RE-Sb* **88**, (1988), 1223.
- 10) Hanack, M., Metz, J., and Pawlowski, G.: *Chem. Ber.*, **115** (1982), 2836.

- 11) Riddick, J. A., Bunger, W. B., and Sakano, T. K.: "Techniques of Chemistry, Vol. II. Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification." 4th ed., New York, (1986).
- 12) Ough, E., Gasyna, Z., and Stillman, M. J.: *Inorg. Chem.*, **30** (1991), 2301; Nyokong, T., Gasyna, Z., and Stillman, M. J.: *Inorg. Chem.*, **26**(1987), 548.
- 13) Gutmann, V.: "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", New York, Springer-Verlag, (1968).
- 14) Isago, H. and Shimoda, M.: *Chem. Lett.*, (1992), 147.
- 15) Shannon, R. D.: *Acta Cryst.*, **A**, **32** (1976), 751.
- 16) Darovsky, A., Wu, L. Y., and Shew, H. S.: *Acta Cryst.*, **C**, **47** (1991), 1836.
- 17) Kasuga, K., Tsutsui, M., Petterson, R. C., Tatsumi, K., Van Opendenbosch, N., Pepe, G., and Meyer, Jr, E. F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980), 4835.
- 18) De Cian, A., Moussavi, M., Fischer, J., and Weiss, R.: *Inorg. Chem.*, **24** (1985), 3162.
- 19) Konami, H., Hatano, M., and Tajiri, A., *Chem. Phys. Lett.*, **166** (1990), 605.
- 20) Aviram, A. and Ratner, M. A.: *Chem. Phys. Lett.*, **29** (1974), 277.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) ビス(フタロシアニナト)プラセオジウム(III)錯体の吸収スペクトルに及ぼす溶媒効果, 砂金宏明, 加賀屋豊, 長谷川良佑, 日本化学会, 63. 9.
- 2) Solvatochromism of Bis(phthalocyaninato)lanthanoid(III) Complexes, Isago, H. and Kagaya, Y., 1989 還太平洋国際化学会議, 1989. 12, Honolulu.
- 3) ビス(フタロシアニナト)セリウム混合原子価錯体, 砂金宏明, 下田正彦, 日本化学会, 2. 10.
- 4) フタロシアニンを配位したビスマス(III)錯体の合成と性質, 加賀屋豊, 砂金宏明, 錯体化学討論会, 2. 10.
- 5) ビス(フタロシアニナト)セリウム混合原子価錯体の合成と性質, 砂金宏明, 下田正彦, 錯体化学討論会, 2. 10.

(誌 上)

- 1) Deposition of Bis(phthalocyaninato)praseodymium(III) on Conducting Glass Substrate, Isago, H. and Hasegawa, R.: *W-Ti-RE-Sb* **88**, (1988), 1223.
- 2) Characterization and Electrochromism of Bis(phthalocyaninato)praseodymium(III) Films, Isago, H. and Hasegawa, R.: *Chem. Express*, **4** (1989), 233.

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

経常研究

表面界面制御研究部

吉原一紘*¹, 池田雄二*², 土佐正弘, 吉武道子

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

本研究は金属材料とセラミック及び金属薄膜という組み合わせについて、その問題点や特性を探り新しい材料開発の基礎的知見を得ようとするものである。

(1) セラミック薄膜

各種ステンレス鋼をオージェ電子分光分析装置内で加熱して硫黄の表面偏析速度を測定した。次に同じ鋼にアルミナコーティングを施し、繰り返し加熱試験を行ってコーティング膜の剝離性を調べた。その結果硫黄の偏析速度が大きい材料ほど剝離が激しいことが分かった。また希土類金属 (REM) を添加した鋼では硫黄の偏析もアルミナの剝離も抑制された。さらに X 線光電子分光法の測定から、アルミナ/鋼界面に硫黄が偏析すると界面での化学結合状態が変化することが分かった。これらの結果から、硫黄は界面に偏析してアルミナと鋼との結合力を弱め剝離を助長するが、REM は硫黄を硫化物として鋼内部にトラップすることにより表面偏析を抑え、したがって剝離を抑制すると結論した。またイットリア分散も REM 添加と同様に硫黄偏析とアルミナの剝離を抑制した。これらの結果はコーティング技術開発の指導原理の一つになると同時に、高温酸化スケールの剝離抑制機構を理解するための基礎的知見にもなる。

(2) 金属薄膜

基板金属上に異種金属薄膜を蒸着すると、膜金属はバルクの金属とは異なる特性を有するので、新しい機能をもつ材料ができるのではないかと期待される。本研究ではニオブ—チタン—銅のうちから二つの金属を選び、一方を基板他方を薄膜とする 6 通りの組み合わせについて、基板金属元素が膜金属の表面へ拡散する現象を 10^{-7} Pa の真空中で測定した。温度はバルク拡散が無視できる 800K 近傍である。その結果、拡散が起こらない組み合わせもあるが、チタンを基板にした系は二つともチタンが拡散し膜表面に濃縮することが分かった。しかも基板金属元素の表面濃縮層はスパッターにより除去しても加熱により再生する。また薄膜中における基板金属の拡散の活性化エネルギーはバルク中における値の約 60% であった。したがってチタンなどの表面濃縮は膜の粗い粒界等に沿って高速拡散し、膜表面に拡がって表面自由エネルギーを下げることにありと考えられ、この機構は新しい機能材料を創る原理として期待できる。

1 緒 言

近年金属材料に対する要求が厳しくなり、また多様化して来ているのでバルクとしての金属材料単独ではその全てに対応できなくなりつつある。そこで異種材料との組み合わせがいろいろ試みられているが、そこにはまた新しい問題が発生すると同時に、バルクでは得られない特性を発現できる可能性がある。本研究は、金

属材料とコーティング膜という組合せについて、界面の性質や構造を制御することによって新しい技術を発展させるための指導原理を確立し、また新しい材料を開発するためのシーズを創り・育てようとするものである。

2 セラミック薄膜

2.1 序

金属材料の高温における耐食性は古くから研究されてきているが、耐食性を上げるために Cr や Al の添

*¹現在：第 4 研究グループ

*²現在：損傷機構研究部

加量を増やせば、クリープ特性などが低下するという泣き所がある。その対策として、Cr や Al の添加量を抑える代わりに、セラミックコーティングによって耐食性を確保するという方法がある。しかしセラミックと金属という全く性質の異なった物質を剥離しないように接合するには、また別の対策が必要となる。たとえばセラミックと金属の間の熱膨張率の差による応力を緩和するというような力学的観点からの対策もその一つである。一方、表面化学的観点からはセラミックと金属との界面における接合性が問題になる。すなわち接合力を高めるための対策は何か、また接合力を弱める因子は何で、その対策は何かということである。前者に関しては、TiC の界面析出が有効であること、また TiC を界面析出させるために必要な条件などを報告した¹⁾。後者については、高温酸化スケールの剥離に関する研究²⁾から S の界面偏析が接合を弱める因

子ではないかと考えられた。そこで本研究においては、S の界面偏析と Al₂O₃ コーティング膜の剥離との相関関係を明らかにするとともに、S の偏析を抑制する手段として希土類金属 (REM) の添加効果および Y₂O₃ 分散効果を調べた。

また剥離を抑制することができても、合金元素がコーティング膜中へ拡散して行くと、次第に膜が劣化していく可能性がある。そこで膜への拡散状態も調べた。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料

表 1, 2 に用いた試料の分析結果を示す。硫黄濃度の異なる 304 ステンレス鋼、市販の 304 および 321 系ステンレス鋼、310S 系ステンレス鋼で REM を添加したものとししないもの、数種類の酸化物分散型合金 (ODS 合金) などである。ステンレス鋼については、

表 1 用いたステンレス鋼の化学組成 (mass%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	REM	Ti	Fe
304-10	0.04	0.56	1.49	0.022	0.001	9.39	18.83			Bal.
304-97	0.06	0.50	1.48	0.024	0.0097	10.07	18.53			Bal.
304-181	0.06	0.50	1.48	0.025	0.0181	10.04	18.49			Bal.
304-A	0.070	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12			Bal.
304-B	0.07	0.47	0.83	0.029	0.007	8.65	18.14			Bal.
304-C	0.08	0.34	1.08	0.027	0.013	8.9	18.7			Bal.
304-D	0.063	0.55	0.92	0.031	0.005	8.79	18.61			Bal.
304-E	0.013	0.34	1.18	0.030	0.013	8.86	19.08			Bal.
304-F	0.059	0.57	1.83	0.033	0.009	9.02	18.90			Bal.
310S	0.04	0.94	1.68	0.030	0.007	19.99	24.79			Bal.
310S-0.1La	0.064	0.59	1.03	0.019	0.011	20.1	25.6	0.102		Bal.
310S-0.15La	0.064	0.62	1.09	0.019	0.003	20.0	25.5	0.150		Bal.
310S-0.05MM	0.060	0.61	1.05	0.022	0.035	20.0	25.9	0.048		Bal.
310S-0.1MM	0.061	0.57	1.03	0.018	0.021	20.0	25.9	0.106		Bal.
310S-0.18MM	0.072	0.60	1.02	0.020	0.016	20.1	25.2	0.175		Bal.
Fe-20Cr-32Ni-0.05Ce	0.036	2.28	0.25	0.011	0.004	32.29	20.05	0.05		Bal.
321	0.054	0.57	1.06	0.036	0.005	9.91	17.3		0.42	Bal.
321-0.033Ce	0.023	0.50	1.59	0.005	0.0024	12.52	17.95		0.75	Bal.

MM : misch metal (70%Ce-30%La)

表 2 用いた ODS 合金の化学組成 (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Co	Cr	Al	Ta	W	Mo	Ti	Y	O
MA6000-1.1Y ₂ O ₃	0.08	0.03	0.01	0.005	0.006	—	Bal.	—	14.9	4.09	1.69	4.14	2.01	2.25	0.93	0.58
TMO-1.1%Y ₂ O ₃	0.05	—	—	0.005	0.003	—	58.4	9.7	5.9	4.2	4.7	12.4	2.0	0.8	Y ₂ O ₃ =1.11	
MA956-0.52Y ₂ O ₃	0.018	0.10	0.093	0.007	0.004	Bal.	—	—	19.76	4.60	—	—	—	0.37	Y ₂ O ₃ =0.52	

約1mm厚に圧延後 Ar 中 1373K で 7.2ks 焼鈍した。また ODS 合金はメカニカルアロイングによってつくられたもので、押し出し加工後 1505K, 1227K, 1118K で順次熱処理し、長手方向と直角に約 1mm 厚に切断した。これらをダイヤモンド懸濁液で最終研磨し、アセントで洗浄した。

2. 2. 2 表面偏析測定

S の表面偏析速度を比較するために、オージェ電子分光装置 (AES) 内に各試料をセットし、1100K に加熱しながら S の表面濃度を測定した。

2. 2. 3 Al₂O₃ コーティング

マグネトロンスパッター法によって行った。スパッター条件は表 3 に示すとおりである。コーティング時間は 3.6ks, 膜厚は約 1 μm であるが、一部 7.2ks, 2 μm 厚のものもある。

表 3 Al₂O₃ 蒸着条件

ターゲット	焼結アルミナ(99.9%)
スパッタガス	Ar(99.999%), 0.5Pa
高周波出力密度	51kw・m ⁻²
蒸着速度	0.3nm・s ⁻¹
膜厚	1 ~ 2 μm

2. 2. 4 繰り返し加熱

Al₂O₃ でコーティングした試料は自動的に上下する型型炉の中に吊し繰り返し加熱した。1 サイクルは、1100 または 1200K で 10ks (2.8h) 加熱し 2ks (33min) 冷却するというものである。雰囲気はシリカゲルで乾燥した大気圧の O₂ 気流である。繰り返し回数は剥離程度により必ずしも一定ではなく、1 回から 72 回にまでおよぶ。終了後走査型電子顕微鏡 (SEM) または光学顕微鏡による表面状態の観察を行った。

2. 2. 5 拡散焼鈍

一部の試料については、1200K において 86.4ks (24h) の連続加熱を行った。そして試料断面について X 線マイクロアナライザー (EPMA) によりコーティング膜中への Mn と Cr の拡散状態を調べた。

2. 3 結果および考察

図 1 は S の表面偏析速度であるが、S 濃度の高いものほど偏析速度が大きい。次にこれらのステンレス鋼に Al₂O₃ コーティングして 3 回の繰り返し加熱を行ったときの表面状態を写真 1 に示す。表面偏析速度の大きいものほどコーティング膜の剥離が激しい。この傾向は市販の 304 ステンレス鋼にも現われている。

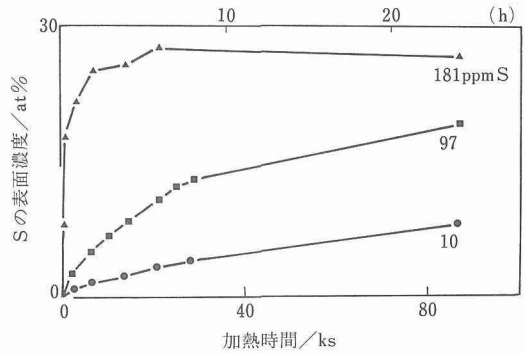


図 1 S 濃度の異なる 304 ステンレス鋼上における S の表面偏析速度 (1100K)

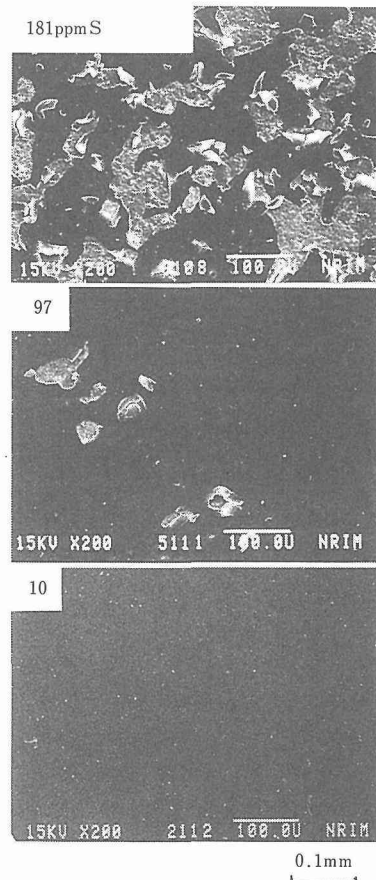


写真 1 図 1 の 304 ステンレス鋼に Al₂O₃ コーティングを施し、O₂ 中、1100K で 10ks ずつ 3 回繰り返し加熱したときの表面状態

特に S 濃度を低く抑えていない市販鋼では、いずれも S 偏析速度が大きく (図 2), したがって剥離も激しい (写真 2)。やや偏析速度の小さい 304-D 鋼で

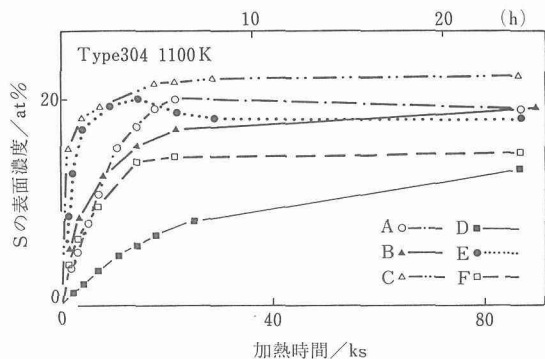


図2 6種の市販304ステンレス鋼におけるSの表面偏析速度(1100K)

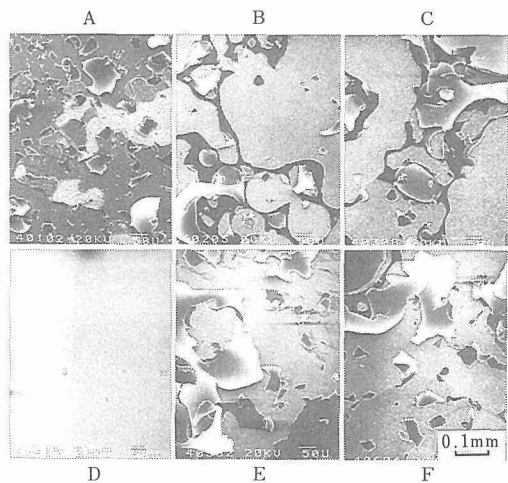


写真2 図2の304ステンレス鋼にAl₂O₃コーティングを施し、O₂中1100Kで10ksずつ2回繰り返し加熱したときの表面状態

は剥離も少なかった。

図3と写真3はREM添加の効果を調べたものである。REM添加によってS偏析速度が小さくなると、Al₂O₃コーティング膜の剥離も少なくなる傾向が明瞭に認められる。304鋼の結果と併せて考えると、S偏析が剥離を助長することは明らかであると思われる。また非常に活性な元素であるREMは、Sを硫化物として合金内部にトラップするため、表面偏析を抑え、したがって剥離を抑制するものと考えられる。図3と写真3によるとLaとCeの合金であるミッシュメタル(MM)はLaよりもSをトラップする効果が見える。しかしそれは各合金のS濃度の違いによるものであって、REMの性質によるものではない。表4は図3の試料についてREMとSの濃度

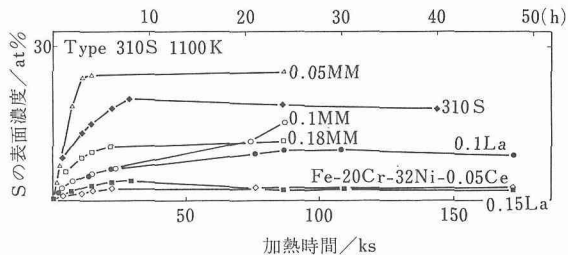


図3 310S系ステンレス鋼および20Cr-32Ni鋼上におけるSの表面偏析速度(1100K)

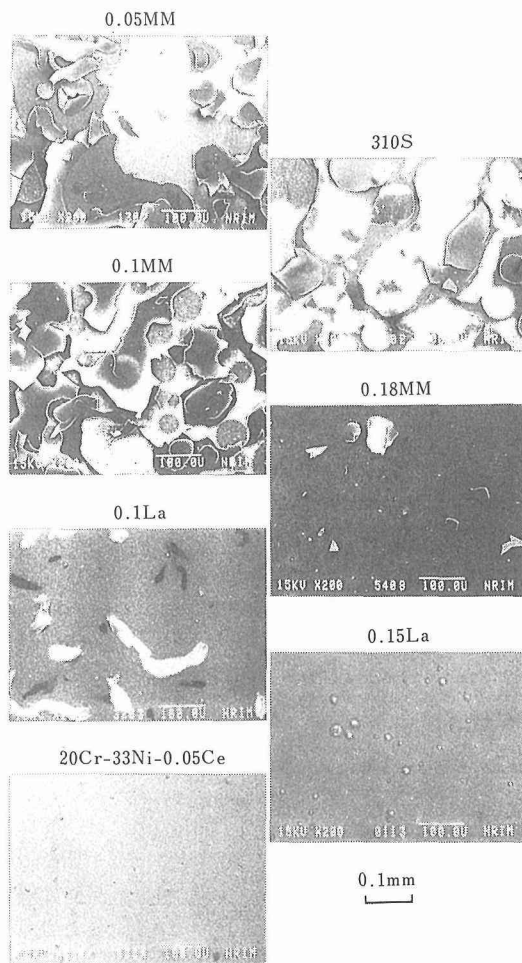


写真3 図3のステンレス鋼にAl₂O₃コーティングを施し、O₂中、1200Kで10ks加熱したときの表面状態

比(at%)を示したものである。REM添加量が少なくても、S濃度も低ければ表面偏析と剥離が抑えられるのである。

図4と写真4(上,中)は2種類のODS合金の結果を示している。Sの表面偏析は非常に抑制されてお

表4 SUS310S鋼中のREMとSの濃度比(at%)およびコーティング膜の剥離の程度

鋼種	S	REM	REM/S	剥離
310S-0.05MM	0.060	0.019	0.32	激しい
310S-0.1MM	0.036	0.042	1.2	激しい
310S-0.1La	0.019	0.040	2.1	中程度
310S-0.18MM	0.027	0.069	2.6	中程度
Fe-20Cr-32Ni-0.05Ce	0.007	0.020	2.9	極微
310S-0.15La	0.005	0.059	11.8	極微

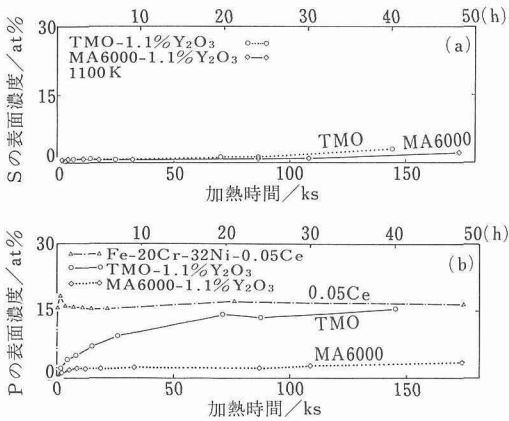


図4 (a)ODS合金上におけるSの表面偏析速度(1100K)
(b)ODS合金およびCe添加ステンレス鋼上のPの偏析速度(1100K)

り(図4(a)), それに対応してコーティング膜の剥離もよく抑えている(写真4上, 中)。REM添加合金と同様, Y₂O₃分散合金も耐酸化性に優れていることは古くから知られているが, その理由はこれまで明らかでなかった。本研究で得られた結果はS偏析の抑制効果が大きいことを示している。

上述の結果は, SがAl₂O₃/合金界面に偏析して剥離を助長するであろうことを非常に強く示唆している。しかし, AES測定は合金表面について行ったものであり, Al₂O₃との界面にもS偏析が起こることを直接証明するものではない。そこで界面にもS偏析が起こることを確かめるために行った実験の結果を図5に示す。S偏析速度の大きい310S-0.05MMにAl₂O₃コーティングを施し, AES装置内にセットした。その表面には図5(a)のようにOとAlしか見られない。次に装置内で1100Kにおいて10ks加熱したが, その段階で剥離は起こらなかった。しかし冷却過程で剥離が起こり金属面が露出したので, その面を分析すると(b)のようにSの大きなピークが現われた。これによ

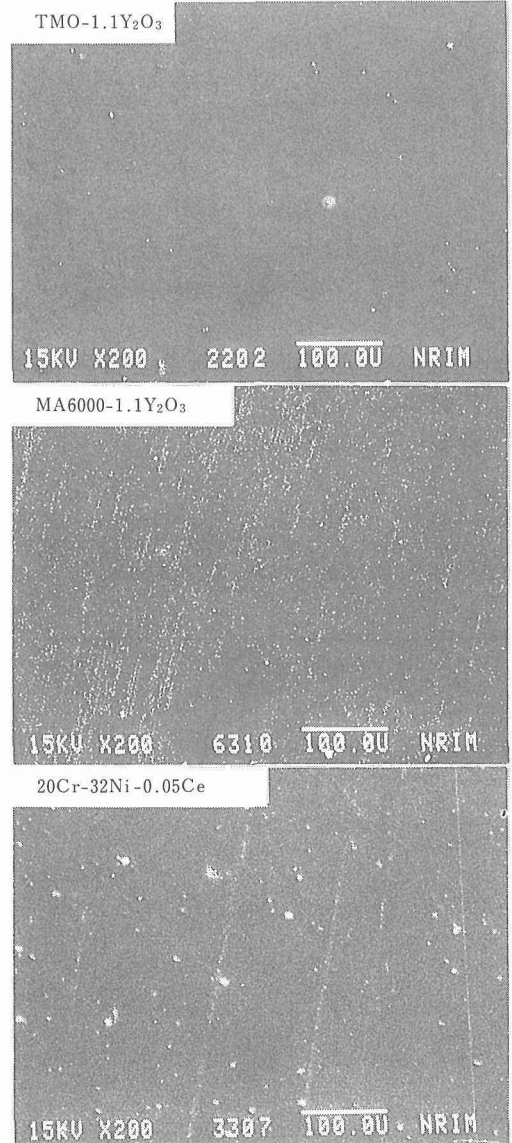


写真4 図3の合金にAl₂O₃コーティングを施し, O₂中, 1100Kで10ksずつ20回繰り返し加熱したときの表面状態

りコーティング膜の下でもS偏析が起こっていることが分かる。

Sは金属材料を脆化させる元素としてよく知られているので, Al₂O₃/合金界面の結合をも弱くするであろうことは予想できるが, 実際に界面で何が起きているかは明らかでない。そこで界面における変化を調べるために, 1/3モノレーヤー程度のAl₂O₃コーティング膜のX線光電子分光法(XPS)による測定を行った。図6(a)はS偏析の多い310S-0.05MMにコーティングしたままのO1sピークを示す。b)は

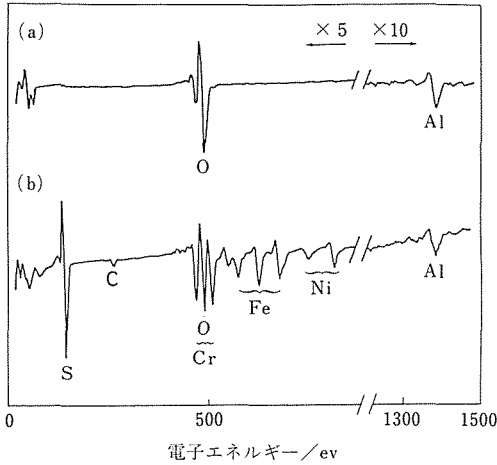


図5 Al₂O₃コーティングを施したステンレス鋼310S-0.05MMのオージェスペクトル(a)加熱前(b)1100Kで10ks加熱後、コーティング膜が一部剥離して下地が露出している

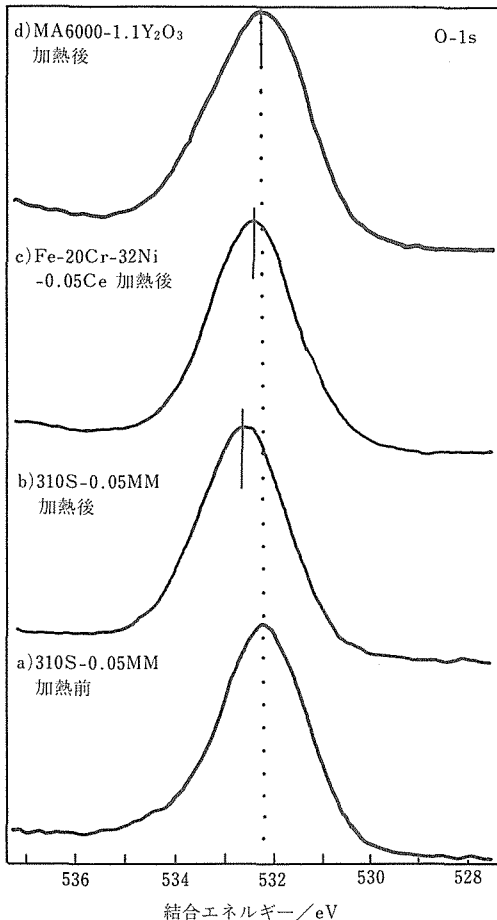


図6 Al₂O₃表面のXPSスペクトル (O1s)

1100Kで3.6ks加熱後のピークであるが、明らかなピークシフトが見られる。しかしCeでS偏析を抑えた合金ではピークシフトが非常に小さく(c), Y₂O₃でS偏析を抑えたものではシフトがなかった(d)。この結果はSがAl₂O₃—合金の結合を弱くするであろうという推定を強力に支持するものである。

Pも金属材料を脆化させるので、S同様剥離をも助長するのではないかと考えられる。しかしPの影響を単独に調べようとしても、通常S偏析の方が強く、P表面濃度は非常に小さい。しかし図3(b)に示すように、Fe-20Cr-32Ni-0.05Ceの場合はCeによってSの偏析が抑えられたので、Pの表面偏析が顕著である。ところがこの合金上のコーティング膜の剥離は、SもPも抑えたMA6000-1.1Y₂O₃と比較して決して激しくない(写真4下)。すなわちPは剥離に対してあまり悪影響をもたないことが分かる。

以前報告したように¹⁾、TiCの表面析出も剥離を抑えるのに有効である。S偏析を抑えると同時にTiCを表面析出させれば、よりよく剥離を抑制できるのではないかと考えられる。図7は6種類の合金をAES装置内において1100Kで86.4ks加熱したときのオージェスペクトルである。S偏析の激しいもの1種類、S偏析は抑制されるがTiCの析出はないもの4種類、S偏析が抑制されかつTiCの析出があるもの1種類である。写真5はこれらにAl₂O₃コーティングを施し1100Kで72回の繰り返し加熱を行ったあとの表面状態を示す。S偏析の激しい310S-0.05MMは剥離も激しいので3回の加熱にとどめた。後の5種類については剥離はほとんど見られなかった。しかし表面が荒れたり、小さな酸化物ノジュールが吹き出ししたりしたものが多い。その中でTiC表面析出がおきたMA956-0.52Y₂O₃合金のコーティング膜は最も健全

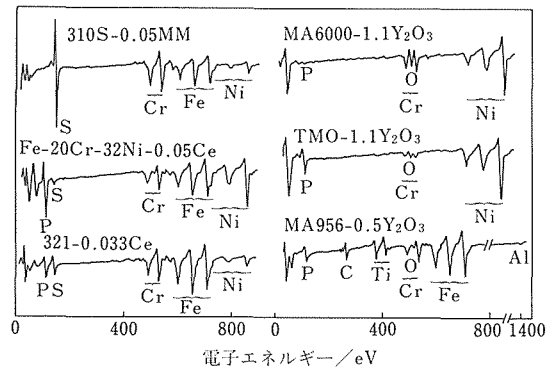


図7 1100Kで86.4ks加熱した後のオージェスペクトル

で、金属光沢が残っていた。この結果はS抑制とTiC析出の相乗効果を示すものと考えられる。

写真5からも分かるように、コーティング膜の剥離は抑制できても表面が荒れたり黒く変色することが多い。このようなコーティング膜の変質は、合金元素が膜中へ拡散することによって起こるのではないかと考えられる。図8は1200Kで86.4ks拡散焼鈍した試料断面をEPMAによって線分析した結果である。非分散合金ではMnとCrが Al_2O_3 コーティング膜の表面まで拡散しているが、ODS合金では拡散が抑制されている。これはODS合金の一つの特性として今後さらに解明すべに点であると考えられる。

したがってコーティング膜の剥離を抑えることができる。

(3) Sはコーティング膜/合金界面に偏析し、膜と合金との結合力を弱くする。

(4) Pの偏析はコーティング膜の剥離にはあまり影響しない。

(5) S偏析抑制とTiC表面析出の相乗効果も期待できる。

(6) コーティング膜中へ合金元素が拡散すると膜を劣化させるが、 Y_2O_3 分散による拡散の抑制が期待できる。

3 金属薄膜

3.1 序

金属材料表面にコーティング処理をする時に、密着性を向上させるために中間層を挿入するという事は、金属箔を圧着する場合や塗装前のめっき処理等、広く行われている。当研究所でも、超電導加速器空洞材料として、銅基板上にニオブ膜を蒸着する際にチタン膜を中間層として挿入すると密着性が向上することを見いだしている⁽³⁾。電子デバイスの作製プロセスでは、電極用金属膜の密着性を向上させるために中間層を挿入する以外に、デバイスそのものを蒸着によって作製することが多いが、いずれの場合でも蒸着後のプロセスにおいて加熱をすると、時に予期しない反応が起こることが観測されている⁽⁴⁾。上記の銅基板上にチタンを中間層としてニオブ膜を蒸着したのも、加熱処理によりチタンがニオブ膜中を拡散してニオブ膜表面に達することが報告されている⁽⁵⁾。このように元々は薄い材料を得ることが目的であった薄膜であるが、原子・分子といった気体状態から基板上で急冷されてできる蒸着膜は一種の準安定状態にあると考えられ、蒸着膜上ではバルクとは異なった反応が起こることが期待され、新たな材料を生む可能性がある。

本研究では、上記のニオブ—チタン—銅のうちから二つの元素を選び、それぞれを基板元素、膜元素とする6通りの組み合わせについて、蒸着薄膜中の拡散・反応を観察し、基板元素が蒸着膜中をバルク中に比べ 10^5 倍以上速く拡散して膜表面にある一定の組成を持って濃縮するという特異な現象を見いだした。その挙動を観測し駆動力を考察したところ、膜の表面自由エネルギーの低下が駆動力であると考えられることがわかった。このような、薄膜の表面エネルギーを利用して、基板元素の濃縮した膜表面/蒸着膜/基板というサンドイッチ構造をつくるというのは、新しい

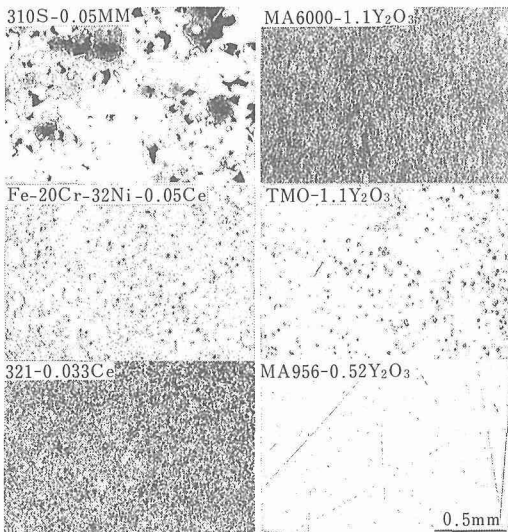


写真5 図7の合金に Al_2O_3 コーティングを施し、 O_2 中、1100Kで10ksずつ72回繰り返し加熱したときの表面状態 (光学顕微鏡写真)

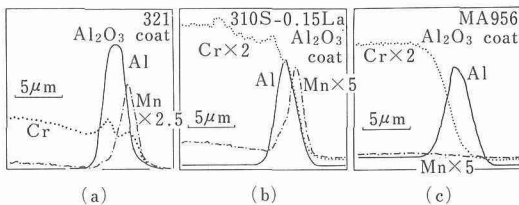


図8 Al_2O_3 コーティングを施し、1200Kで86.4ks加熱した後の断面の濃度プロファイル

2.4 結論

(1) 硫黄の表面偏析が大きい合金ほど、 Al_2O_3 コーティング膜の剥離が激しい。

(2) REMまたは Y_2O_3 添加によりSの表面偏析を、

機能性表面製法として利用できると期待される。

3.2 実験

3.2.1 蒸着

基板としては、純度 99.9% の Ti 板、純度 99.9% の Nb 板、純度 99.9% の Cu 板をそれぞれ 10mm×10mm×1mm に切り出し、エメリー紙、粒径 0.25 μm φ のダイヤモンドペーストで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄したものを用いた。

蒸着は 0.53Pa のアルゴンガスを用いた高周波マグネトロンスパッタ法により行った。作製した試料は、① Nb 膜/Ti 基板、② Ti 膜/Nb 基板、③ Ti 膜/Cu 基板、④ Cu 膜/Ti 基板、⑤ Cu 膜/Nb 基板、⑥ Nb 膜/Cu 基板の 6 通りである。

3.2.2 表面の組成・化学状態の観測

膜を蒸着した試料に、Pt—PtRh 熱電対をスポット溶接し、オージェ電子分光 (AES) 装置内にセットして、10⁻⁷Pa の真空中で電子衝撃方式により一定温度に加熱しながら表面組成の変化をビーム径約 200 μm φ の AES で観測した。

試料の深さ方向の組成変化は、加速電圧 2kV のアルゴンイオンでスパッタをしては AES を測定することを繰り返して観測した。この際、アルゴンイオン照射範囲は 1mm×1mm、電子ビーム径は約 20 μm φ である。

AES による各元素の表面濃度 C_i の定量は、オージェスペクトルの微分スペクトルのピーク高さ H_i から相対感度 S_i を用いて次式により求めた。

$$C_i = (H_i / S_i) / \sum_x (H_x / S_x) \quad (1)$$

ただし、S_x の値として、ハンドブックの値⁽⁶⁾Nb: 0.27, Ti: 0.45, Cu: 0.21 を用いた。Nb—Ti 系の実験の際は、純 Nb、純 Ti からのオージェピーク強度を用いて Nb と Ti の相対感度を求めて、Nb: Ti=1: 1.7 を使ったが、ハンドブックの値を用いて得られた濃度とはほぼ同じ値になった。

(1) 式を用いる定量では、各元素のピークエネルギーの電子の脱出深さで決定される 0.5~2nm 程度の深さの平均濃度を求めていることになる。

加熱しながらの AES スペクトルは、PHI 社のモデル 558 を用いて測定し、アルゴンイオンスパッタによる深さ方向分析、およびオージェピークによる元素の二次元分布測定は PHI 社の SAM モデル 660 を用いて行った。

3.2.3 拡散係数の計算

表面拡散においては拡散は二次元的であるが、ある方向への直線拡散距離を x とすると、体拡散が無視で

きる場合には、拡散係数 D は (2) 式で近似できることが知られている⁽⁷⁾。

$$D = x^2 / (2t) \quad (2)$$

高速拡散現象は後に述べるように、基板元素が薄膜粒界に沿って体拡散が無視できる状態で表面拡散していると見ることができる。そこで、表面に基板元素のピークが現われるまでの時間を t、蒸着膜の膜厚を x として (2) 式を用いて、蒸着膜中の基板元素の拡散係数 D を計算した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 表面層の生成

チタン基板上にニオブ膜を 1.5 μm 蒸着し、真空中で 800K に加熱したときの表面組成の変化を図 9 に示す。加熱時間は 800K に達してからのものである。初めは表面はニオブで覆われているが、8ks 程度経過した後にチタンが表面に現れ、加熱時間とともにチタン濃度は増加して約 80% で飽和した。1.5 μm のニオブ膜を拡散するのに 8ks 程度しかかからないというのは、この拡散がバルクの中に比べ非常に速いことを示している。以下、バルクと異なる反応を見いだすという観点から、本実験の加熱はすべてバルク拡散がほぼ無視できる温度範囲で行っている。

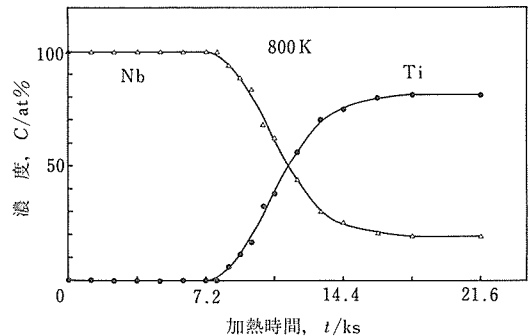


図 9 チタン基板上にニオブ膜を蒸着した試料を 800 K に加熱した時の表面組成の変化

図 10 には、ニオブ膜を蒸着したチタン基板を 800K で 12.6ks 加熱した後に、深さ方向の組成変化を調べた結果を示した。最表面で 60% 以上の濃度を持っていたチタンはごく表面にしか存在していないことがわかる。ニオブ膜とチタン基板界面で組成分布が緩やかになっているのは、スパッタリングによる影響で、実際の界面は蒸着した時と同程度に急峻で相互拡散は起きていなかった。また、チタンが濃縮した層をスパッタリングにより除去した後に再加熱をすると、すぐに

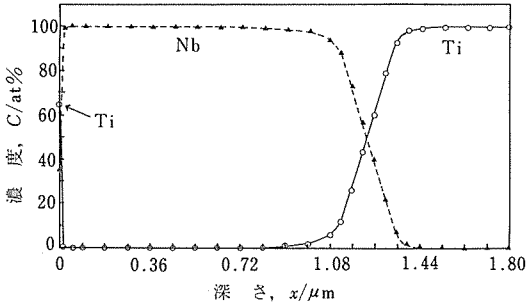


図10 ニオブ膜を蒸着したチタン基板を800 Kで12.6ks加熱した時の深さ方向の組成変化

チタン濃縮層が再生された。

次に基板物質と膜物質を逆にして、ニオブ基板にチタン膜を蒸着して真空中で850Kに加熱した。このときの表面組成の変化を図11に示す。100.8ks たってもニオブは表面に現れなかった。

上の実験結果から、基板元素が膜表面に濃縮する現象は基板と膜の元素の組み合わせに依存すると予想される。そこで、他のいくつかの系においても同様な実験を行った。図12a)は銅基板上にチタン膜を蒸着した後720Kに加熱したときの銅の表面濃度変化を示している。基板元素である銅がチタン膜表面に現れて約5%で飽和した。基板と膜の組み合わせを逆にして、チタン基板上に銅膜を蒸着して650Kに加熱したときの表面でのチタン濃度の変化を示したのが図12b)である。この場合は、基板と膜の組み合わせを逆にしても基板元素であるチタンが表面に現れ、約6%で飽和した。ニオブ基板上に銅膜を蒸着して870Kに加熱したときの表面でのニオブ濃度の変化を図13a)に示した。一定時間後にニオブが表面に現れ飽和濃度に近づ

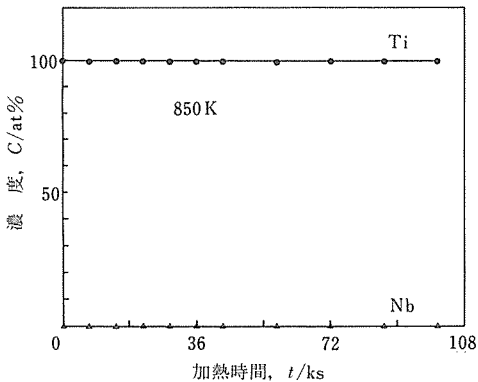


図11 ニオブ基板上にチタン膜を蒸着した試料を850 Kに加熱した時の表面組成の変化

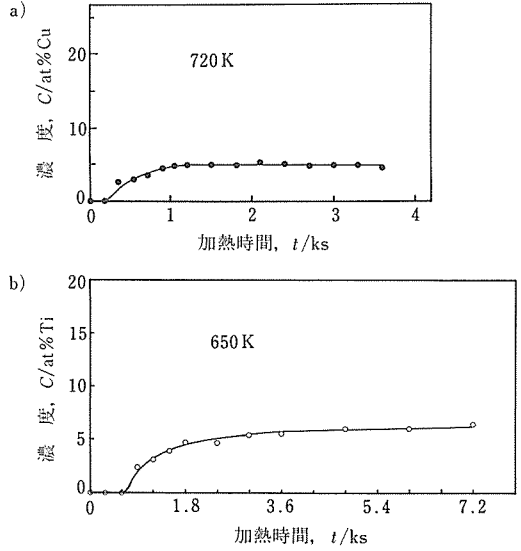


図12 a) チタン膜を蒸着した銅基板上でのCuの濃度変化
b) 銅膜を蒸着したチタン基板上でのTiの濃度変化

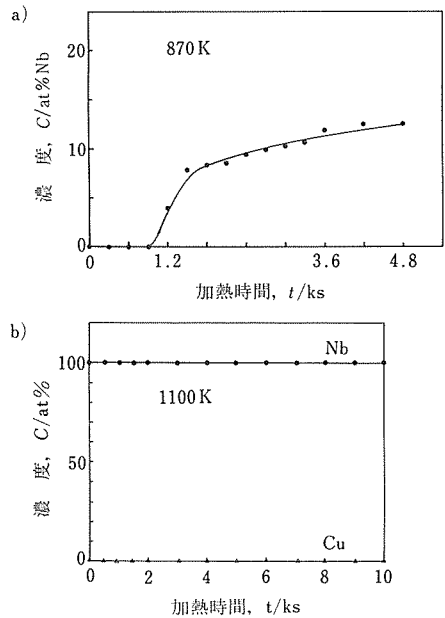


図13 a) 銅膜を蒸着したニオブ基板上でのNb濃度変化
b) ニオブ膜を蒸着した銅基板上での組成変化

く挙動を示した。一方、銅基板上にニオブ膜を蒸着して加熱した場合には、図13b)に示したように銅は表面に現れなかった。

基板元素が膜表面に現れた、銅膜/ニオブ基板、銅膜/チタン基板、チタン膜/銅基板の組み合わせにお

いて、基板元素が表面に現れたときの深さ方向の組成変化を示したのが図14である。いずれの場合でも表面に現れた元素は表面近傍に濃縮していた。

この現象の特徴をまとめると、①基板元素が表面に現れるかどうかが基板元素と膜元素の組み合わせによること、②表面に現れた元素が表面近傍に濃縮していること、③さらに基板元素の濃度が膜表面で飽和すること、④スパッタリングにより基板元素の濃縮した表面層を除去しても再加熱により容易に再成すること、があげられる。これらの点から、基板元素が膜表面で一定の組成を持った偏析層を形成することにより膜の表面自由エネルギーが低下するが、それがこの現象の駆動力となっていると考えられる。表面に基板元素の濃縮が観測されなかった場合は、基板元素が膜表面で偏析すると膜の表面自由エネルギーが増加すると考えられる。

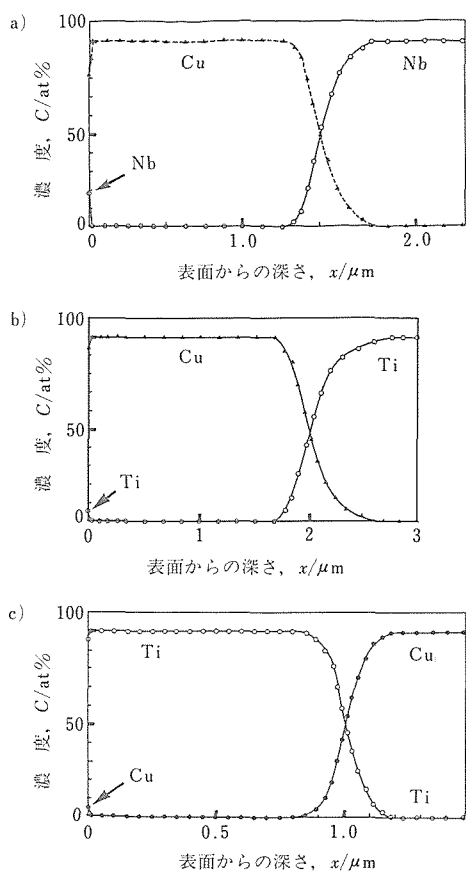


図14 基板元素が表面に現れた時の深さ方向の組成変化
 a) Cu膜/Nb基板、 b) Cu膜/Ti基板、
 c) Ti膜/Cu基板

3. 3. 2 膜表面への拡散の速さ

基板元素の濃縮している表面層/膜元素/基板元素という、サンドイッチ構造は基板元素が膜表面まで拡散することによって生成するが、さきに述べたように基板元素が膜表面に到達するまでの時間は、バルク中の拡散係数から予想されるものよりずっと速い。そこで、加熱温度を変えて基板元素が膜表面で観察されるまでの時間を測定し、(2)式により拡散係数の温度変化を求めた。

図15はチタン基板上にニオブ膜を蒸着して、加熱温度を770Kから880Kの間で変化させて求めたチタンの拡散係数の温度変化である。横軸は温度の逆数、縦軸は拡散係数を対数目盛りでプロットしてある。図中の直線から、拡散の振動数項 D_0 は $5.6 \times 10^{-2} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、活性化エネルギー E は 220kJmol^{-1} と求まる。この活性化エネルギーの値は、TiのNbバルク中の拡散の活性化エネルギー、 $370 \text{kJmol}^{-1(8)}$ のほぼ60%である。また本実験から求められた D_0 の値は、Nbバルク中の値 $4 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1(8)}$ の約 10^3 倍であった。

他の、表面に基板元素が現れた系においても同様に拡散係数の測定を行った。その結果、いずれもバルク中の体拡散の活性化エネルギーの60%程度の活性化エネルギーで拡散が起きていることが明らかになった。バルク中の体拡散の活性化エネルギーの60%程度というのは、バルクにおける表面拡散の活性化エネルギーに対応することが知られている⁽⁹⁾。図10、図

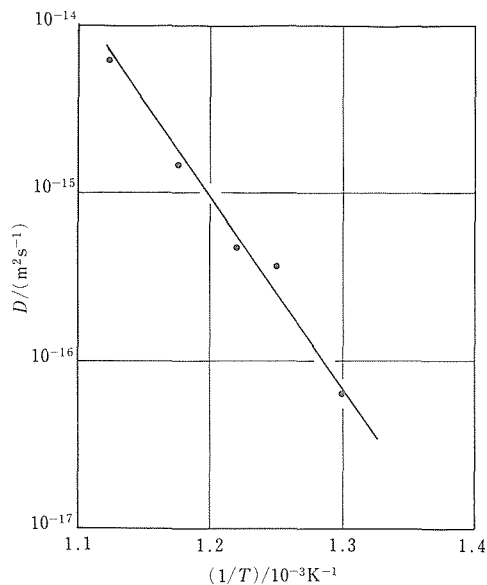


図15 チタンのNb膜中における拡散係数の温度変化

14 の深さ方向の組成分析において、膜表面近傍以外には膜中に基板元素が検出されなかったことから、基板元素の膜中の拡散経路は、体積にすると膜中のごく限られた部分と考えられる。拡散の活性化エネルギーが小さいことと合わせ、基板元素は膜の粒界に沿って拡散していると考えられる。

3. 4 ま と め

ニオブ—チタン—銅のうちから二つの元素を選び、それぞれを基板元素、膜元素とする6通りの組み合わせについて、バルク拡散が無視できるよう低温で加熱して基板元素の膜表面への拡散現象を観測した。その結果、組み合わせによっては基板元素が膜中ではバルク中の約60%という小さい活性化エネルギーで拡散し、膜表面で一定の組成を持って濃縮することを見いだした。この現象は、膜の表面自由エネルギーの低下を駆動力として、基板元素が膜の粒界に沿って表面拡散することによって起こると考えられる。図16にそのモデル図を示した。

このような、薄膜の表面自由エネルギーを利用して、基板元素の濃縮した膜表面/蒸着膜/基板というサンドイッチ構造をつくるというのは、機能性表面をつくる新しい方法として利用できると期待される。

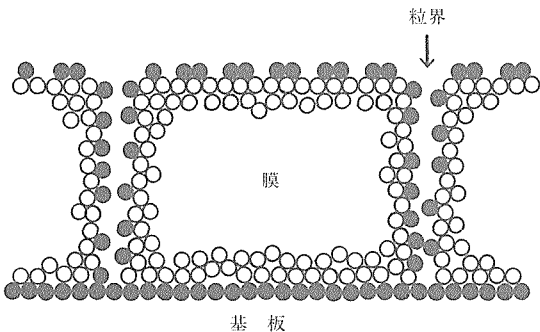


図16 基板元素が膜中を拡散して表面に濃縮するモデル図

参 考 文 献

- 1) 研究報告集 11, 金属材料技術研究所 (1990), p. 129.
- 2) Ikeda, Y., Nii, K. and Yoshihara, K.: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. to Trans. J. Inst. Met., **24** (1983), 207.
- 3) 土佐正弘, 吉原一敏, 浅野清光, 小島融三, 光延信二, 斉藤健治, 向山晋一: 表面科学, **9** (1988), 615.
- 4) "Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials", p. 476: edited by D. Gupta and P.S. Ho, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A.
- 5) 土佐正弘, 吉原一敏: 表面科学, **10** (1989), 939.

- 6) Davis L.E., MacDonald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E. and Weber R.E.: "Handbook of Auger Electron Spectroscopy". Perkin-Elmer Corp. (1978).
- 7) 本多記念財団: "Structure and Properties of Metal Surfaces", 丸善, (1973), p. 280.
- 8) 日本金属学会編: "金属データブック", 丸善, (1984), p. 27-28.
- 9) Allen B.C.: Met. Trans. **3** (1972), 2544.

研究発表

(口 頭)

- 1) イオウ, 酸素の偏析による Fe (100) 面の XPS スペクトル変化, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 63, 11.
- 2) 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, 1, 4.
- 3) 下地からコーティング層へ拡散する元素・しない元素, 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本金属学会, 1, 4.
- 4) Adherence of Al₂O₃ Coating Layer to Steels—Detrimental Effect of S and Beneficial Effect of REM and TiC—, Ikeda, Y., Tosa, M., Yoshihara, K. and Nii, K., 2nd International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Advanced Materials, 1989, 5, Les Embiez, France.
- 5) Al₂O₃ コーティング層の剥離に対する分散 Y₂O₃ と P の影響, 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一敏, 日本金属学会, 1, 9.
- 6) 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, 1, 9.
- 7) 酸化スケールおよび Al₂O₃ コーティング層の剥離の比較, 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一敏, 腐食防食討論会, 1, 10.
- 8) Cu—Ti 系薄膜における速い拡散, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会, 2, 4.
- 9) 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.
- 10) TiC と Y₂O₃ による Al₂O₃ コーティング層の剥離抑制, 池田雄二, 吉武道子, 新居和嘉, 日本金属学会, 2, 9.
- 11) 分散 Y₂O₃ による微量元素の拡散抑制, 池田雄二, 矢田雅規, 日本金属学会, 3, 4.

(試 上)

- 1) Detrimental Effect of S Segregation to Adherence of Al₂O₃ Coating Layer in High Temperature Oxidation, Ikeda, Y., Tosa, M., Yoshihara, K. and Nii, K., ISIJ Int., **29** (1989), 966.
- 2) Adherence of Al₂O₃ Coating Layer to Steels: The Detrimental Effect of Sulphur and the Beneficial Effect of Rare Earth Metals, Ikeda, Y., Tosa, M., Yoshihara, K. and Nii, K., Mater. Sci. Eng., **A120** (1989), 179.
- 3) Cu 基板上に蒸着した Ti 膜と Cu との反応拡散, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会誌, **54** (1990), 778.
- 4) Nb—Ti 系における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一敏, 日本金属学会誌, **54** (1990), 1013.
- 5) Ti 基板に蒸着した Nb 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), 198.
- 6) Enhanced Adherence of Al₂O₃ Coating Layer by Concurrent S Suppression and TiC Surface Precipitation, Ikeda, Y., Yoshitake, M., Yoshihara, K. and Nii, K., ISIJ Int., **31** (1991), 162.
- 7) 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.
- 8) Cu 膜/Ti 基板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, **55** (1991), 773.
- 9) Mechanism for Beneficial Effect of Y_2O_3 Dispersion for Protective Coating, Ikeda, Y. and Yata, M., ISIJ Int., **31** (1991), 750.
- 10) Nb膜/Ti基板およびTi膜/Nb基板系の高速拡散現象における膜の構造・組織の影響, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会誌, **56** (1992), 89.
- 11) Surface Segregation of Substrate Element on Metal Films in Film/Substrate Combinations with Nb, Ti and Cu, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., Surface and Interface Analysis, (in press).

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

経常研究

表面界面制御研究部

斎藤一男, 貝瀬正次, 松島忠久, 上原 満

池田省三, 林 和範 *¹

昭和 63 年～平成 2 年度

要 約

本研究は、イオンビーム法による材料表面界面の結晶構造、組成制御を通してその電子構造に関わる材料特性、超伝導性、磁氣的性質、原子結合性を改質する機構を解明することを目的とした。本報告では、巨大磁気モーメントを持つことで最近注目されている強磁性材料 Fe_{16}N_2 窒化物のイオンビーム法による合成について述べる。すなわち、低温 (10K) あるいは室温 (300K) において窒素イオン注入を行い注入温度の違いによる窒化物相の生成過程を調べ、非平衡窒化物 Fe_{16}N_2 の合成条件を検討した。

1 緒 言

本研究は、イオンビーム法による材料表面界面の結晶構造、組成制御を通してその電子構造に関わる材料の超伝導性、磁氣的性質、原子結合性を改質する機構を解明することを目的としている。Ar イオンビームによる Bi 系超伝導性酸化物の超伝導特性の改質、N イオンビームによる金属間化合物 TiAl の異種金属結合性の改質については、別に報告している^{1,2)} 本報告では、巨大磁気モーメントを持つことで最近注目されている強磁性材料 Fe_{16}N_2 窒化物のイオンビーム法による合成について報告する。

鉄窒化物の一種である Fe_{16}N_2 (体心正方晶構造, $a = 5.72\text{\AA}$, $c = 6.29\text{\AA}$) は、3d 遷移金属合金の 1 原子当りの電子数と飽和磁束密度 (B_s) の相関を示す Slater-Pauling 曲線の限界を越えて 2.83T という巨大な飽和磁化を持つことが実験的に示されて以来、高 B_s 磁性材料として注目されている。この相は、Kim と高橋³⁾ が窒素雰囲気中で蒸着した Fe-N 膜に含まれていることを最初に報告し、その後多くの研究者が各種の方法でその合成を試みたが成功しなかった。最近になって、分子線エピタキシャル法 (MBE)⁴⁾ により InGaAs 基板上の蒸着した単結晶膜が高い飽和磁化を

示し、その構造と磁性が確認されるまでに到った。また、イオン注入法による Fe_{16}N_2 多結晶の作製も行われている。⁵⁾ しかし、その生成機構は、まだ不明の点が多く合成条件は、確立していない。また、巨大磁気モーメントを説明する理論も現在のところない。

図 1 に Fe_{16}N_2 の結晶構造⁶⁾ を示すが、一般的には、鉄マルテンサイト中に固溶した窒素が規則化した規則相とみなされている。^{7,8)} 通常、 α Fe 中の窒素の固溶度は少ないこと、高温では Fe_4N と α Fe に分解してしまうことなどから熱平衡的な手法では Fe_{16}N_2 を合成

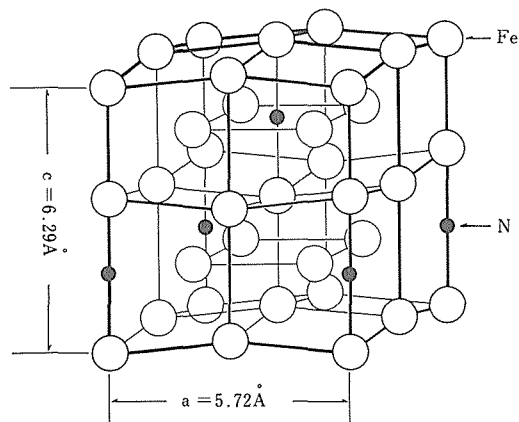


図 1 Fe_{16}N_2 の結晶構造

*¹現在：(株)新日本製鉄, エレクトロニクス研究所

することは難しいと考えられている。そこで、本研究では、非熱平衡的な元素添加法であるイオン注入法を利用し、低温(10K)あるいは室温(300K)において窒素イオンを注入し、それぞれの温度における窒化物相の生成過程を調べ、注入温度の違いによる非平衡窒化物 $Fe_{16}N_2$ の合成条件を検討した。

2 イオン注入法による鉄窒化物 $Fe_{16}N_2$ の合成

2.1 試料と実験方法

ECR スパッタ法により(001) MgO 基板上に約200nmの鉄薄膜を蒸着した。得られた膜は、X線回折の結果から(001)配向のエピタキシャル膜であった。このFe膜に膜厚方向に均一の窒素濃度11.1% ($Fe_{16}N_2$ の組成に対応)になるように窒素イオンの多重注入を行った。表1にその注入条件を示す。これは、PROFILE CODE⁹⁾による計算から求めたもので、その濃度プロファイルを図2に示す。イオン注入は、試料をヘリウムガス冷凍機に接続した試料ステージに取り付け、低温10~30Kおよび室温~300Kで行った。イオンビームによるビーム加熱を避けるためにビーム電流密度は、 $0.6 \mu A/cm^2$ 以下とした。注入試料は、石英ガラス管に真空封入し423K, 1hの熱処理を行った。注入試料の構造解析は、X線回折法(XRD)により行い、窒素の深さ分布は、オージェ電子分光法(AES)により測定した。

2.2 実験結果と考察

図3には、注入前のFe蒸着膜のXRD図形を示す。

表1 注入条件

エネルギー	イオン種	注 入 量
130 (KeV)	N	1.45×10^{17} (ions/cm ²)
130	N ₂	1.75×10^{16}
80	N ₂	1.15×10^{16}
40	N ₂	0.70×10^{16}

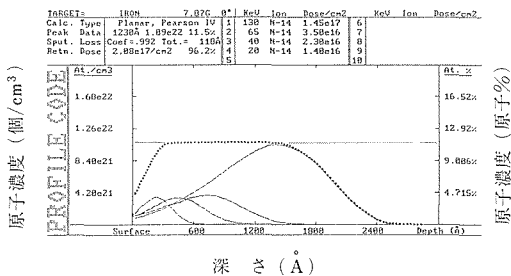


図2 PROFILE CODE⁹⁾による窒素の深さ分布(点線で示す)

MgO 基板からの回折線以外には、Feの(002)線のみが認められ(001)配向膜であることが分かる。この膜に室温で窒素イオン注入した試料から得られたXRD図形(回折角度範囲20度~100度)を図4(a)に示す。図5(b), (c)にその拡大図を示す。窒素注入により回折角度65度近傍の α Fe(002)回折線は、その強度を減少し新たに低角側に α' マルテンサイト(002)による回折線が現れる。図上部に α Fe(002), α' マルテンサイト(020), α' マルテンサイト(002)および $Fe_{16}N_2$ (004)回折線の位置を示すが、

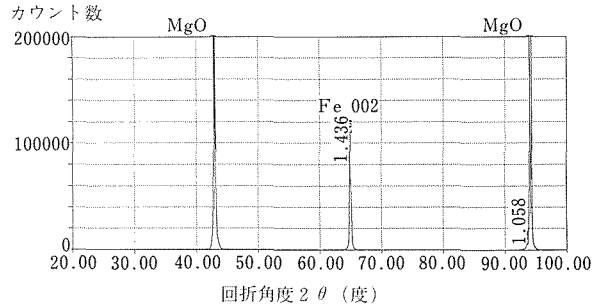


図3 (100) MgO基板上に蒸着したFe薄膜のXRD図形

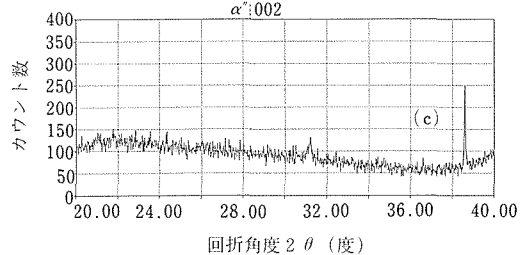
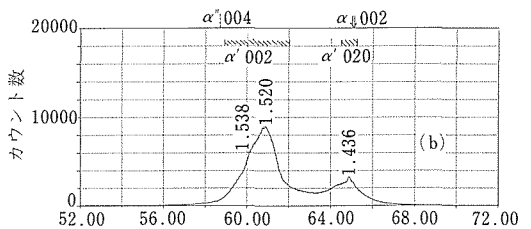
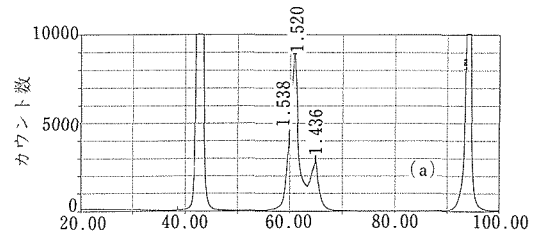


図4 室温窒素注入材のXRD図形

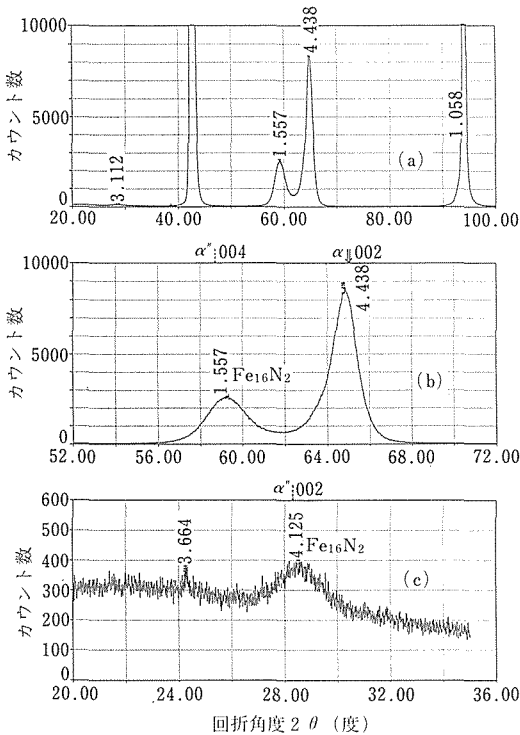


図5 室温注入材の423K熱処理後のXRD図形

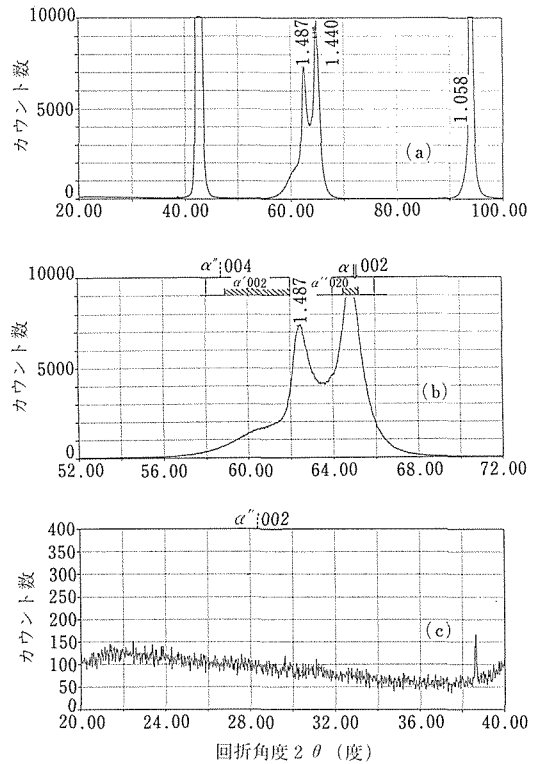


図6 低温窒素注入材のXRD図形

我々の実験では注入のままでは Fe_{16}N_2 は形成されていない。この試料を 423K で 1h 熱処理した後の XRD 図形を図 5 に示す。その拡大図の図 6(b) において α' マルテンサイト (002) 線が低角側にシフトし Fe_{16}N_2 (004) 線が出現する。さらに図 5(c) では 28 度近傍に Fe_{16}N_2 (002) が現れる。以上の結果から、室温注入のままでは注入窒素は α Fe 格子中に入り込み窒素固溶マルテンサイトを形成するが、その後の比較的低温 423K での熱処理により窒素は規則化を起こし図 1 に示すような Fe_{16}N_2 相となることが明らかとなった。

次に低温 (10~30K) で窒素注入した試料の XRD 図形を図 6 に示す。図 6(b) の拡大図において α Fe (002) 線の低角側に現れる α' マルテンサイト回折線の様相が室温注入の場合に比べて異なっている。すなわち、本来のマルテンサイト (002) 線より高角側に 1 つのピークが現れ強度の低いブロードなマルテンサイト回折線と共存して現れている。その後 423K で 1h の熱処理すると図 7(b), (c) に見られるように Fe_{16}N_2 相の (004) と (002) 線が現れる。室温と低温で Fe_{16}N_2 相の形成挙動に差異があるか確か

めるために回折線の半値幅を求めた。その結果を表 2 に示す。室温注入試料の場合に比べて低温注入試料の方が Fe_{16}N_2 の (002) 及び (004) 回折線の半値幅は小さい。これは、低温注入した試料に形成される Fe_{16}N_2 の方が良質の結晶であることを示す。

さて、 α 鉄中の注入窒素の侵入位置には a 軸上あるいは b 軸上格子間位置 (以下、 a , b 位置と呼ぶ) と c 軸上格子間位置 (以下、 c 位置と呼ぶ) がある。いま、薄膜面に垂直方向を c 軸方向にとると、窒素が a 位置あるいは b 位置を占有するときは、X 線から見た格子面間隔は、変化が小さく、一方、 c 位置にはいると格子面間隔は、増加すると考えられる。室温注入の場合、 α' マルテンサイトが熱力学的に安定なため注入窒素は、主に c 格子間位置を占有し、 α' マルテンサイトが形成されることが考えられる。一方、低温注入の場合には、非平衡条件下で a 位置あるいは b 位置の占有確率が生ずるため、むしろ α Fe の窒素固溶体が形成されることが考えられる。これは、見方を変えれば c 軸が膜面内と垂直方向を向く 2 方向の α' マルテンサイト相が共存して形成されると見なすこともできる。その結

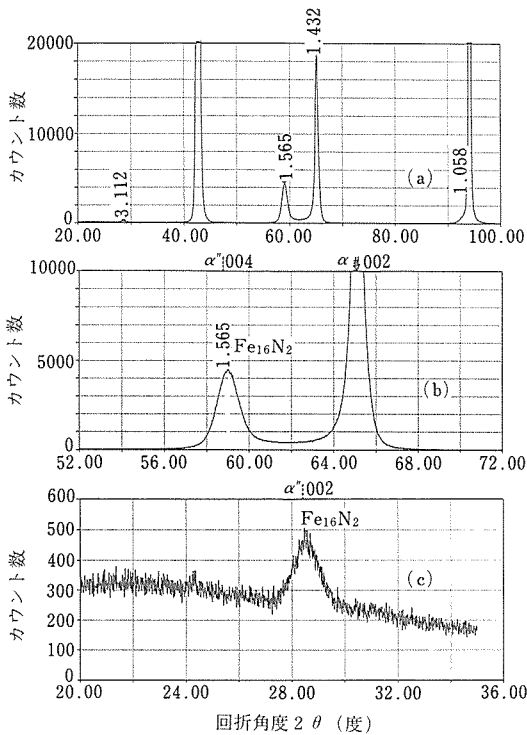


図7 低温注入材の423K熱処理後のXRD図形

表2 低温注入あるいは室温注入により形成された Fe₁₆N₂ の X線半値幅の差異

注入温度	半値幅(度)	
	Fe ₁₆ N ₂ (002)	Fe ₁₆ N ₂ (004)
低温 (10~30K)	1.12	1.36
	1.13	1.13
室温 (~300K)	2.04	2.04
	1.74	2.08

果、面間隔の増加の小さい高角側のピークと低角側のブロードな α' ピークが共存して観察されることが考えられる。

これらの窒素注入試料を 423K でアニールすると窒素が再配列して Fe₁₆N₂ を形成する。室温注入では、c 軸が膜面に垂直な α' マルテンサイトが形成されるが、この相は、高温で安定な相なのでアニールによる Fe₁₆N₂ への変態の駆動力が小さいと考えられる。一方、低温注入により形成される α Fe の窒素固溶体は、非平衡構造であり、内部弾性エネルギーが高く不安定と考えられる。したがって、アニールにより窒素は非

平衡状態の格子間位置 (a 位置あるいは b 位置) から吐き出され c 位置に再配列して Fe₁₆N₂ を形成することがエネルギー的に有利になる。

AES 組成分析の結果、膜中の平均窒素濃度は、低温注入試料および室温注入試料とも 6~8% であった。このように所定の計算値 11.1% よりもかなり低い値となるのは、(001) 配向膜への垂直注入を行ったためチャネリングにより平均飛程が増加したこと、注入中に窒素が試料表面から逃げたことなどが考えられる。いずれにしても注入窒素の量が所定の濃度 11.1% に達していないことは、Fe₁₆N₂ が膜中に一様に形成されずに部分的に分散して生成されることになり Fe₁₆N₂ 窒化物の体積比が小さいことになる。このような注入窒素濃度の減少は、Fe (001) 方向のチャネリング効果によると考えられるので、今後注入条件としてオフチャネリング方向から注入する必要がある。また、磁気測定により低温注入と室温注入で形成された Fe₁₆N₂ 膜の結晶性および磁気性異方性の差異を明らかにする必要がある。

2.3 結 言

(001) 配向の鉄薄膜に低温 (10~30K) と室温 (~300K) において N イオンを注入し非平衡窒化物 Fe₁₆N₂ の合成を行った。その結果、低温注入と室温注入ではそれぞれ異なる格子定数を持つ α 固溶体あるいは α' マルテンサイトが形成された。すなわち、室温注入では、主に熱力学的に安定な α' マルテンサイトが形成されるが、低温注入では、α Fe の窒素固溶体が非平衡相として形成されると考えられた。窒素注入試料を比較的低温 423K で 1h のアニールすると Fe₁₆N₂ 相が形成された。XRD 図形における Fe₁₆N₂ (002) および (004) 回折線の位置は、低温注入の場合の方が理想的な値に近く、また、半値幅も小さかった。低温注入で形成される α Fe の窒素固溶体は、アニールにより非平衡状態の窒素を吐き出し再配列して Fe₁₆N₂ 結晶に変態すると考えられる。一方、室温注入では、c 軸が膜面に垂直な α' マルテンサイトが形成されるが、この相は、高温で安定相なのでアニールによる Fe₁₆N₂ への変態の駆動力が小さいと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 辻本得蔵他：金属材料技術研究所研究報告集, 12 (1991), p. 97.
- 2) 斎藤一男他：金属材料技術研究所研究報告集, 12 (1991), p. 12.

- 3) Kim T. K. and Takahashi M. : Appl. Phys. Lett. **20** (1972), 492.
- 4) Sugita Y., Mitsuoka K., Komuro M., Hoshiya H., Kozono Y. and Hanazono M. : J. Appl. Phys. **70** (1991), 5977.
- 5) Nakajima and Okamoto S. : Appl. Phys. Lett. **56** (1992), 92.
- 6) Jack K. H. : Proc. Roy. Soc. London, **A208** (1951), 216.
- 7) Rauschenbach B. and Kolitsch A. : Phys. stat. sol. **(a) 80** (1983), 211.
- 8) Rauschenbach B., Kolitsch A. and Hohmuth K. : Phys. stat. sol. **(a) 80** (1983), 471.
- 9) Manning I. and Mueller G. P. : Comput. Phys. Commun. **7** (1974), 85.
- 7) Thermal Spike and Displacement Effects in BiSrCaCuO Superconducting Thin Films by Ar Ion Beams, Saito, K. and Kaise, M., 7th Intern. Conf. on Surface Modification of Metals by Ion Beams, Washington DC, USA (1991).
- 8) Structural Changes and Aging Behavior of Ar Ion Irradiated BiSrCaCuO Thin Films, Kaise, M. and Saito, K., 7th Intern. Conf. on Surface Modification of Metals by Ion Beams, Washington DC, USA, (1991).

(誌 上)

- 1) Displacement Damage Effects and Related Phase Changes of Ar Ion Irradiated BiSrCaCuO System Superconducting Thin Films, Saito, K. and Kaise, M. : Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 2) Thermal Spike and Displacement Damage Effects in BiSrCaCuO thin films by Ar ion Beams, Saito, K. and Kaise, M., Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 3) Structural Changes and Annealing Behavior of Ar Ion Irradiated BiSrCaCuO Thin Films, Kaise, M. and Saito, K. : submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 4) Ar イオン照射による Bi 系超伝導酸化物薄膜の超伝導特性の改質, 貝瀬正次, 齋藤一男 : 日本金属学会誌, 投稿中.
- 5) Nitrogen Ion Implantation into Intermetallic Compound TiAl, Saito, K. and Matsushima, T., Mater. Sci. Eng., **A114** (1989), 355.
- 6) 窒素イオン注入による金属間化合物 TiAl の表面改質, 松島忠久, 齋藤一男 : 日本金属学会誌, 印刷中.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Ar イオン照射による Bi 系超伝導酸化物薄膜の熱スパイク効果と損傷効果, 齋藤一男, 貝瀬正次, 日本金属学会, 平成 2. 4.
- 2) Ar イオン注入による Bi 系超伝導酸化物薄膜の構造変化と時効特性, 貝瀬正次, 齋藤一男, 日本金属学会, 平成 2. 4.
- 3) Ar イオン注入による Bi 系超伝導酸化物薄膜の Ca 組成制御と超伝導特性, 貝瀬正次, 日本金属学会, 平成 2. 9.
- 4) Ar イオン照射による Bi 系超伝導酸化物薄膜の原子変位効果と相変化, 齋藤一男, 貝瀬正次, 日本物理学会, 平成 2. 9.
- 5) N イオン注入した金属間化合物 TiAl の曲げ強さ, 松島忠久, 齋藤一男, 日本金属学会, 1990. 4.
- 6) 窒素イオン注入した金属間化合物 TiAl の腐食環境下での曲げ強さ, 松島忠久, 第 13 回イオン工学シンポジウム, 1990. 6.

一方向凝固組織材料の創製に関する研究

経常研究

組織制御研究部

佐藤 彰, 生井 亨, 大沢嘉昭, 荒金吾郎

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

金属合金の凝固プロセッシングを利用することにより、一方向凝固組織材料を製造すること、及び、新素形材料を開発することを目的として、以下の 4 項目について検討し、大略次のような結果を得た。

1. 無鑄型引き上げ連鑄法：本法により、凝固温度範囲の大きい Al-Cu 及び Al-Si 合金の一方向凝固組織から成る丸棒を製造することができた。また、耐火物製の成形器を用いることにより、種々の断面形状を有する純アルミニウム棒材を製造することも可能であることを明らかにした。
2. 遠心鑄造法による複合材料の製造：初晶 Si の分布を遠心力による偏析を利用して制御することにより、材料の特定の部位の耐摩耗性及び熱膨張特性を向上させることを検討した。初晶 Si は遠心力により試料の外周部に偏在する傾向が認められ、その分布に対応して材料特性も変化していることも明らかにされた。
3. 溶融金属への超音波振動の付加：溶融金属への超音波振動を付加する方法として、振動伝達媒体を媒介する方法及びアルミナ被覆鋼ホーンを用いる方法を検討した結果、これらの方法により、鋼ホーンの溶損を防止し、凝固組織を微細化することができた。
4. 一方向凝固の基礎研究：Al-Cu 合金を用い、温度勾配を一定とし、凝固速度と溶質濃度を変化させた実験を行った結果、これらが低下するとデンドライトは粗大化することが確認された。

1 緒 言

金属合金を融解して液体とした後、鑄型に注入して凝固させることにより、1 工程で製品を作製する鑄造法は、①低コストの製品を製造する、②他のプロセッシング法では得られない特性を有する製品を製造する、の 2 つの研究分野に大別できる。最近では鑄造法の第 3 の分野として、①と②を組み合わせ、凝固プロセッシングによってのみ得られる特性を有する製品形状に近いニアネット・シェイプ製品を製造するプロセスが研究されている。長い結晶粒が一方に整列した材料は、通常の方法で製造された多結晶材料にない種々の特性を有している。このような材料は、一方向凝固法により製造することができる。無鑄型引き上げ連鑄法は、長さ方向に完全に一方向凝固した組織から成る長尺の丸棒の製造に適しており、かつ、様々な断面形状の棒材を製造することも可能と考えられた。ま

た、一方向凝固組織材料の対照材料の製造、新材料の研究開発のために凝固プロセッシングを利用したプロセス、新素形材料を開発することも目的である。

2 無鑄型引き上げ連鑄法による Al-Cu 及び Al-Si 合金丸棒の製造¹⁾

2. 1 目 的

無鑄型引き上げ連鑄法の主な特長は、ブ레이크アウトがないため、完全プログラムオートメーションが容易に達成できること、完全一方向凝固組織材を創製できること、及び、断面形状が変化するテーパ付き棒材などを製造できることである。ここでは、共晶凝固型の Al-Cu 合金及び Al-Si 合金を用いた実験結果について述べる。

2. 2 実験方法

試作無鑄型引き上げ連鑄装置²⁾により、直径 30mm 以下の丸棒を製造した。本装置は、合金の溶解保持炉、

ストランドの引き上げ機構，冷却装置および回転装置からなる。装置および実験手順の詳細は，ここでは省略する²⁾。1，2，5mass%Cu 合金（以下 mass% を使用する）及び6，12，18%Si 合金を用いた。実験条件：溶湯の過熱度（平衡状態図³⁾の液相線温度と溶湯の温度との差）-65~80K，引き上げ速度（6.7~41.7） $\times 10^{-5}$ m/s，水の流量 2.5×10^{-5} m³/s，N₂ ガスの流量 1.0×10^{-3} m³/s。

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 鑄塊の寸法形状

図1は得られた5%Cu 合金鑄塊の直径におよぼす溶湯の過熱度と引き上げ速度の影響を示す。図には99.70%Al（以下純Alと呼ぶ）の結果（x印）も併記してある。鑄塊（ストランド）の直径は，冷却強さが一定の場合，低引き上げ速度，低過熱度のときに大きい。合金鑄塊の直径は純Alのものより小さく，特に，18%Si 合金では，負の過熱度のときにしか直径約15mmの丸棒を製造することができなかった。

本法においては，溶湯の顕熱および凝固の際の潜熱が凝固界面とガス及び水スプレー位置との間の熱伝導によって抜熱されるので，合金の熱伝導度が鑄塊の直径に大きい影響を及ぼすものと考えられる。文献(4)から熱伝導度を求め，合金の熱伝導度と鑄塊直径との関係を図2に示す。6%Si 合金の場合の直径が他のものとの関係より小さいが，ほぼ直線関係にあることが分かる。

図3は得られた18%Si 合金丸棒のテーパーにおよぼす引き上げ速度と溶湯の過熱度の影響を示す。負のテーパーは先細，正のテーパーは先太を示す。比較の

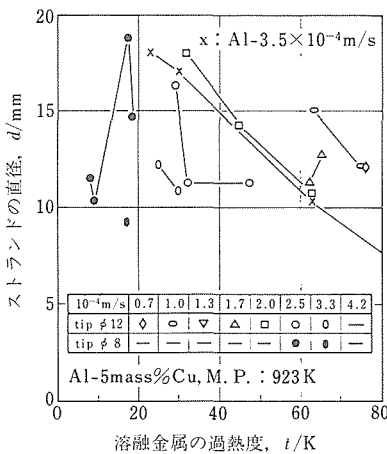


図1 5%Cu合金鑄塊の直径におよぼす溶湯の過熱度と引き上げ速度の影響

ために純Alの結果も併記してある。低引き上げ速度，低過熱度のときにテーパーが大きくなる。

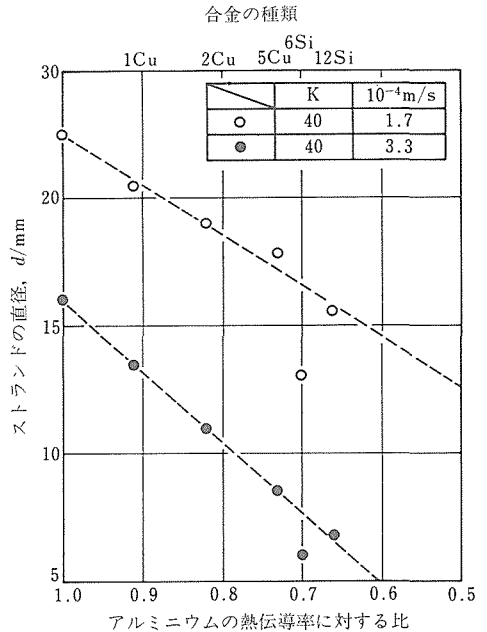


図2 鑄塊の直径におよぼす合金の熱伝導度の影響。溶湯の過熱度：40K、引き上げ速度：1.7 $\times 10^{-4}$ および3.3 $\times 10^{-4}$ m/s。

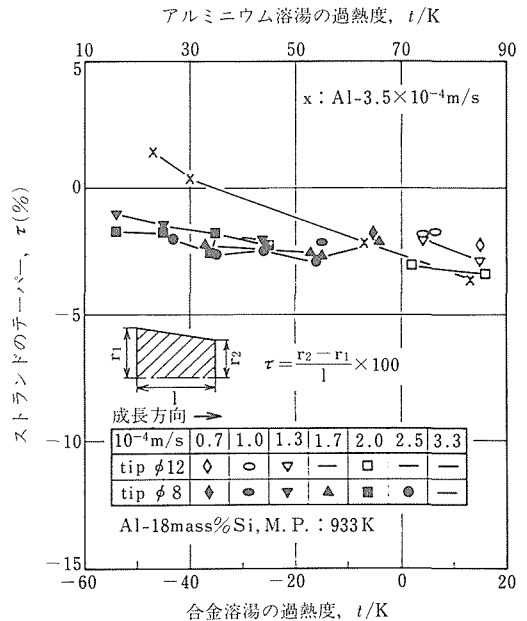


図3 18%Si合金鑄塊のテーパーにおよぼす溶湯の過熱度と引き上げ速度の影響

2. 3. 2 鋳塊の組織

図4は(a)5%Cu, (b)6%Si, (c)12%Si, (d)18%Si合金鋳塊の代表的な縦断面のマクロ組織を示す。鋳塊は完全な柱状晶から成る。合金元素濃度が上昇すると、柱状晶の数が増加する傾向が見られた。1~5%Cu合金鋳塊のマクロ組織では十字模様の組織が観察され、6%Si合金では初晶 α 相は十字模様ではなく、様々な形状であった。共晶組成の12%Si合金では小さい α 相が良く発達しており、過共晶組成の18%Si合金では初晶シリコンが周囲に α 相を伴って晶出するのが見られた。

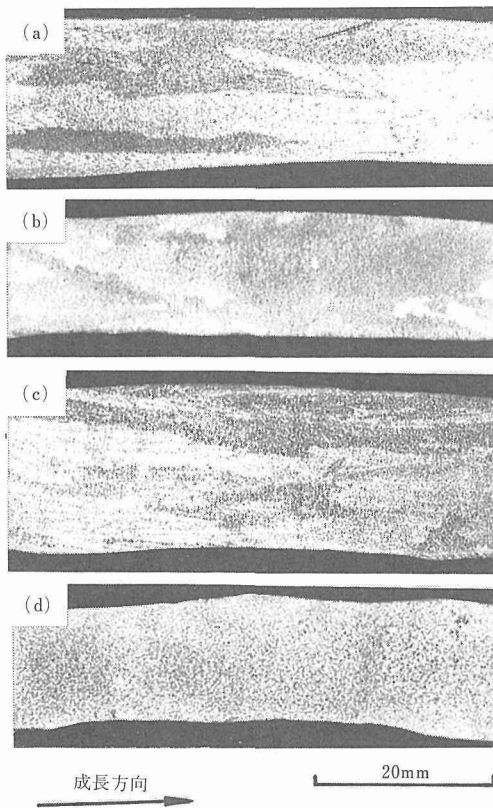


図4 鋳塊のマクロ組織。(a)5%Cu, 47K, 2.5×10^{-4} m/s, (b)6%Si, 22K, 2.0×10^{-4} m/s, (c)12%Si, 23K, 2.0×10^{-4} m/s, (d)18%Si, 4K, 1.3×10^{-4} m/s.

2. 3. 3 鋳塊の表面状態

鋳塊の表面状態はストランド回転速度が低く、溶湯の過熱度が高く、引き上げ速度が高い方が良好となる傾向があり、合金元素濃度の影響は顕著ではない。

2. 3. 4 低過熱度溶湯からの柱状晶の成長

柱状晶を安定して成長させるには、合金元素濃度、

温度勾配、成長速度の間に最適値がある⁵⁾。このため、溶湯の過熱度が低いと引き上げ速度を低くする必要があり、スタートアップが難しくなるので、溶湯の過熱度は低くしてはならない。

2. 3. 5 溶湯及び鋳塊の分析値

溶湯及び鋳塊の合金元素濃度の分析により、凝固精錬 (Solidification Refining) の可能性を調べた。Al-Cu合金では不確かであったが、Al-Si合金では凝固精錬が行われたと考えられた。

2. 4 小 括

得られた結果はおおよそ以下のようである。

- (1) 凝固温度範囲が広くても、また、共晶凝固する場合でも、基本的には、凝固温度範囲のない純Alの実験結果と同じく、鋳塊の直径は溶湯の過熱度、引き上げ速度、及び冷却の強さによって決まる。
- (2) 溶湯の過熱度、引き上げ速度、冷却の強さが同じとき、合金鋳塊の直径は純Al鋳塊のものより小さく、これは合金の熱伝導度が小さいためと考えられる。
- (3) 合金鋳塊の組織は完全一方向凝固柱状晶から成る。
- (4) 鋳塊横断面において観察されるデンドライトの大きさは、鋳造条件と無関係に、同一直径鋳塊ではほとんど同じ大きさである。
- (5) 合金鋳塊の表面状態は合金特有の光沢を示し、合金元素濃度が及ぼす影響は少ない。

3 無鋳型引き上げ連鋳法による異形断面形状アルミニウム棒材の製造⁶⁾

3. 1 目 的

ここでは、鋳塊の断面形状が円形ではない純Al (Al: 99.70mass%以上) 棒材を製造する方法と実験結果について述べる。

3. 2 実験方法

前記の無鋳型引き上げ連鋳装置²⁾を用い、外接円の直径が30mm以下の様々な断面形状の棒材を作製した。純Al溶湯の過熱度は23~90Kであった。実験手順には耐火物製の成形器の操作が加えられている。

3. 3 実験結果及び考察

3. 3. 1 成形器の形状

図5は丸棒製造中の本法の模式図である。鋳造中には10~25mmの溶湯柱が形成されている。この溶湯柱を希望の形状に成形すれば、様々な断面形状の棒材を容易に製造できるものと考えられた。棒材の断面形状を決定する成形器の条件、スタートアップの容易さ、実験中のトラブルの起き易さなどを調査した。

図6は以上の調査結果から決定した成形器の形状と、異形断面形状棒材を製造中の本法の模式図である。溶湯柱の高さは、ノズル大きさ、引き上げ速度、溶湯の過熱度、及びストランド冷却の強さによって決定され、溶湯の表面酸化膜の強さ、表面張力及び粘性、ノズルの溶湯との濡れ性などによって影響されると考えられる。

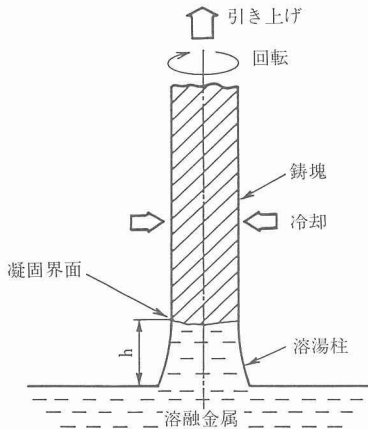


図5 無鋳型引き上げ連続法による丸棒製造中の模式図

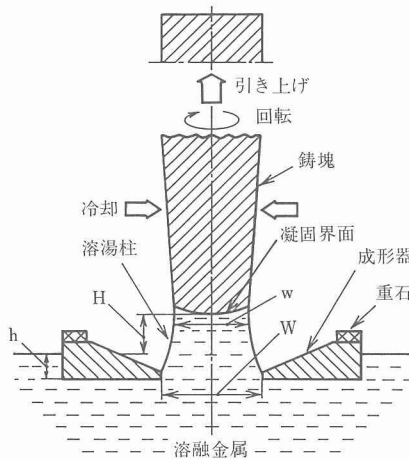


図6 成形器の形状を用いた無鋳型引き上げ連続法による异形断面棒材製造中の模式図

3. 3. 2 棒材の寸法形状

図7は15x15mmの正方形棒材のストランド形成率(成形器のノズル平均辺長に対する鋳造されたストランドの平均辺長の比率, %)に及ぼす引き上げ速度、溶湯の過熱度の影響を示す。溶湯の過熱度と引き上げ速度が低下するに従って、形成率が上昇する。

図8は外接円の直径が25mmの星形ノズルを用いて製造した棒材の横断面形状を示す。棒材の断面形状は、形成率が約75%(c)まではノズルの断面形状と似ているが、これ以下(d)になると、はじめに凹角が消え、さらに形成率が低下すると円形になる。これは溶湯の表面張力により溶湯の表面が小さくならうとすること、および、ノズル材料との濡れ性が悪くノズルの角隅部に溶湯が進入しないことが原因と考えられる。

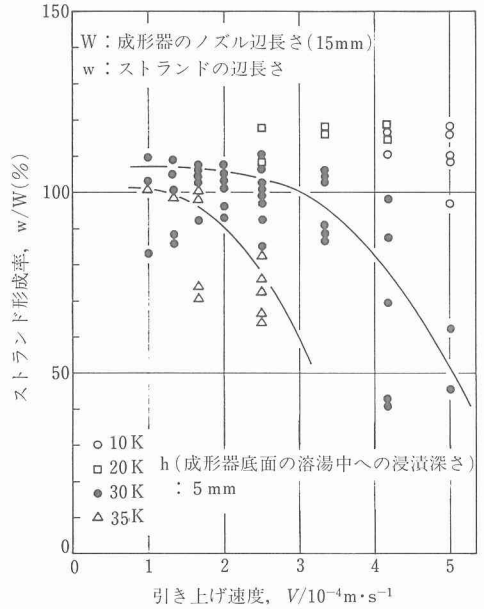


図7 正方形棒材のストランド形成率におよぼす引き上げ速度と溶湯の過熱度の影響

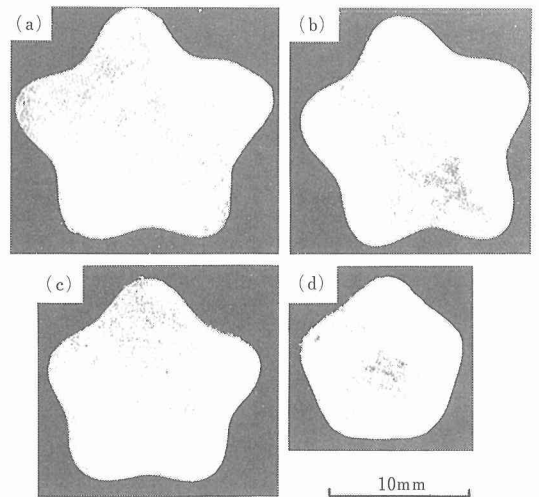


図8 星形棒材の断面形状。形成率: (a) 79%、(b) 76%、(c) 71%、(d) 53%

3. 3. 3 マクロ組織

図9は形成率115%の正方形棒材の横および縦断面マクロ組織を示す。縦断面マクロ組織から、棒材は完全一方向凝固柱状晶から成ることが分かる。横断面マクロ組織では、結晶粒が不明確であり、柱状晶の成長方向がほぼ同じであることを示す。

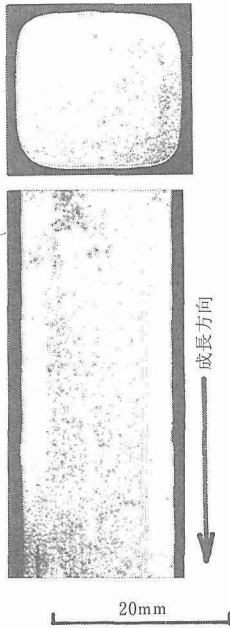


図9 正方形棒材のマクロ組織。形成率：115%

3. 3. 4 鋳塊の表面状態

表面状態は、丸棒の場合と同様に、高引き上げ速度、高溶湯過熱度のときに良好になる。

3. 4 小 括

得られた結果をまとめると以下のようである

- (1) 本法において引き上げの際に形成される溶融金属柱を、耐火物製の成形器により断面形状を規定し、様々な断面形状の棒材を製造することができる。
- (2) 様々な断面形状のノズルを有する成形器により、引き上げ速度、溶湯の過熱度、冷却の強さを制御し、ノズルの断面形状と似た断面形状を有するテーパ付き棒材などを製造することができる。
- (3) 得られた棒材の結晶は、長さ方向に完全一方向凝固した柱状晶である。
- (4) 成形器のノズル断面形状と似た断面形状のテーパ無し棒材を製造するには、形成率（成形器のノズル大きさに対するストランド大きさの比率，%）が90～95%に保持する条件で製造することが望ましい。

(5) 形成率が50%より低下するにしたがって、溶融金属の表面張力によりストランドの角隅部が丸みを帯びて、円形断面形状に近づく。

4 遠心铸造した過共晶 Al-Si 合金の組織と特性

4. 1 目 的

過共晶 Al-Si 合金を一方向徐凝固させることにより初晶 Si の分布を制御し、材料の特定の部位だけの耐摩耗性及び熱膨張特性を向上させることが明らかにされた⁷⁾。さらに、その分布を制御する重力偏析を助長させる目的で遠心铸造法の適用を考え、種々の条件で過共晶 Al-Si 合金の遠心铸造実験を行った。

4. 2 実験方法

たて型遠心铸造装置にφ120x60mmのキャビティを有する鋳型（図10）を取り付け、所定の回転数に達してから Al-25mass%Si 合金溶湯 830g を注湯した（以下 mass%，℃，rpm を使用する）。試料の溶製条件を表1に示す。得られたリング状铸造試料（外径120mm，内径80mm，高さ60mm）を縦に切断し、厚さ10mmの試料を2個採取し、その一方を検鏡試料にそしてもう一方を各種材質試験に供した。材料試験としては、摩耗、硬さ及び熱膨張試験を行い、得られた特性と組織すなわち初晶 Si の分布状況との関連

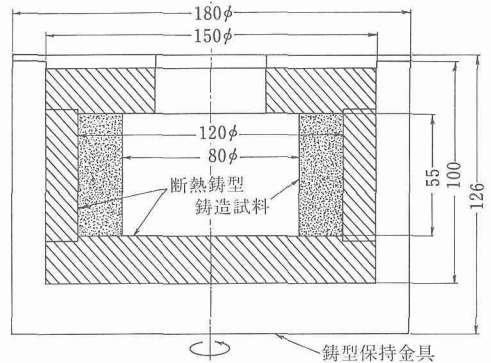


図10 遠心铸造装置の鋳型回転部

表1 試料溶製条件

因子	水 準
鋳込温度	760, 800, 860℃
回 転 数	0, 400, 500, 700, 800rpm
溶湯処理	無, 微細化処理
鋳 型	断熱鋳型, 黒鉛鋳型
冷却方法	自然放冷, 強制冷却

を検討した。

4. 3 実験結果

表 2 に得られた試料の一覧を、そして図 11 にその試料の代表的なマクロ組織を示す。初晶 Si の分布は無回転の場合は全面的にはほぼ均一であるが、回転数が

高くなるにつれて外周部に偏在する傾向が認められる。初晶 Si の微細化におよぼす溶湯処理の影響は特に認められなかったが、黒鉛鑄型の場合はその急冷効果による微細化と均一化の傾向が顕著であった。

図 12 は試料断面の硬さ分布を示したもので、マク

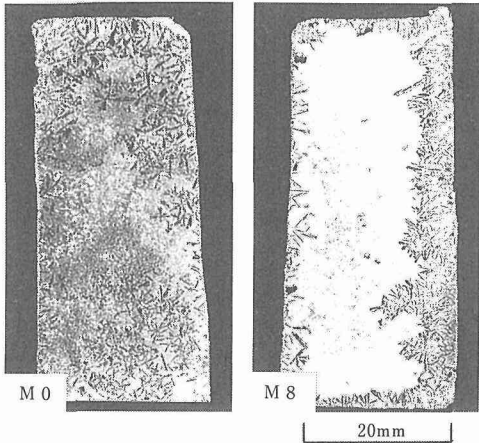


図11 鑄造試料のマクロ組織

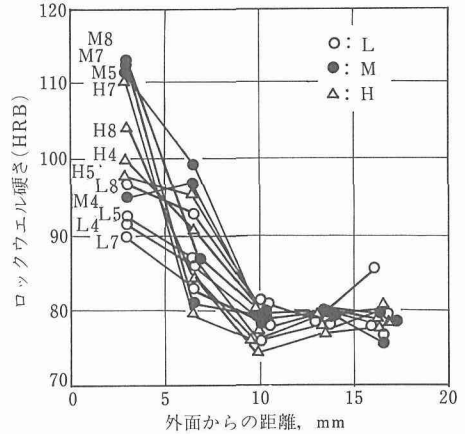


図12 試料断面の硬さ分布

表 2 試料一覧

試料記号	鑄込温度, °C	回転数, rpm	溶湯処理	鑄 型	冷却方法
L 0	760	0	無	断熱鑄型	自然放冷
L 4	760	400	無	断熱鑄型	自然放冷
L 5	760	500	無	断熱鑄型	自然放冷
L 7	760	700	無	断熱鑄型	自然放冷
L 8	760	800	無	断熱鑄型	自然放冷
M 0	800	0	無	断熱鑄型	自然放冷
M 4	800	400	無	断熱鑄型	自然放冷
M 5	800	500	無	断熱鑄型	自然放冷
M 7	800	700	無	断熱鑄型	自然放冷
M 8	800	800	無	断熱鑄型	自然放冷
H 0	860	0	無	断熱鑄型	自然放冷
H 4	860	400	無	断熱鑄型	自然放冷
H 5	860	500	無	断熱鑄型	自然放冷
H 7	860	700	無	断熱鑄型	自然放冷
H 8	860	800	無	断熱鑄型	自然放冷
M 4 P	800	400	有	断熱鑄型	自然放冷
M 7 P	800	700	有	断熱鑄型	自然放冷
M 4 Q	800	400	無	黒鉛鑄型	自然放冷
M 7 Q	800	700	無	黒鉛鑄型	自然放冷
M 4 A	800	400	無	断熱鑄型	強制空冷
M 7 A	800	700	無	断熱鑄型	強制空冷
M 7 G	800	700	無	断熱鑄型	粒子投入*
M 7 C	800	700	無	断熱鑄型	粒子投入*
M 7 F	800	700	無	断熱鑄型	粒子投入*

(注) *投入粒子：G；黒鉛，C；カーボランダム，F；フェロシリコン

口組織に見られる初晶 Si の分布とよく対応している。

図 13 は大越式迅速摩耗試験機による摩耗試験の結果で、初晶 Si が多量に分布している試料の外周部のほうが耐摩耗性が優れている傾向のあることを示している。

図 14 は鑄造試料内の位置とその熱膨張係数 (α) との関係を示したもので、平均熱膨張係数 (α_{20-250}) と初晶 Si の分布との間に良好な対応が認められる。すなわち、初晶 Si が多量に分布している試片の α は

約 $17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と 25% 以上も大きな値になっている。このような材料は、材料の表裏で温度差を生じ、熱歪みが問題となるような場合には有利になると考えられる。

4. 4 考 察

本研究で使用した 25%Si 合金の場合、初晶 Si は約 750~577 $^{\circ}\text{C}$ の温度区間にわたって溶湯から晶出し、その間に遠心力 (G) を受けて移動することになる。この場合、溶湯の密度 (ρ_L) と初晶 Si 粒子の密度 (ρ_S) の大小関係が問題になる。すなわち、 $\rho_L > \rho_S$ でなければ初晶 Si は外周部に移動しないことになる。

4. 5 小 括

(1) 過共晶 Al-Si 合金 (25%Si) を回転数 800rpm 程度で遠心鑄造することにより、初晶 Si の分布が大きく変化している試料が得られた。

(2) この試料の各部について、硬さ、摩耗及び熱膨張試験を行った結果、材料特性の変化と初晶 Si の分布との間に関連が認められた。

(3) このような初晶 Si の分布が制御された材料については、部分的に硬さ、耐摩耗性あるいは低熱膨張性が求められる部位への適用が有利と考えられた。

5 ホーンを用いた熔融金属への超音波振動の付加

5. 1 緒 言

熔融金属にホーンを用いて超音波振動を付加する場合には、振動を伝達するホーンに種々な問題が生じる。ホーンの特長としては、a) 室温から熔融金属の融点までの機械的強さ及びエロージョン抵抗が大きいこと、b) 耐熱衝撃性が高いこと、及び c) 熔融金属と反応しないことが要求される⁸⁾。これらの要件を満たすホーン材料を見いだすことは非常に困難である。そこで、本研究では、高融点金属への振動付加が可能で、ホーンの熔融金属への溶解などが生じない方法として、1) 熔融金属とホーンとの間に振動伝達媒体を媒介して超音波振動を付加する。2) セラミックスを被覆した銅ホーンにより、熔融金属へ超音波振動を付加する方法を開発することにした。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 超音波振動凝固装置

超音波振動凝固装置の概略は、超音波発振器 (出力 1.2kW, 19kHz)、振動子、振幅測定器、2 段の水冷ブースタ、ホーン (鋼製 SNC631)、るつば、温度計測器および水冷銅板から構成されている。装置の概略図は報告集に記した⁹⁾。

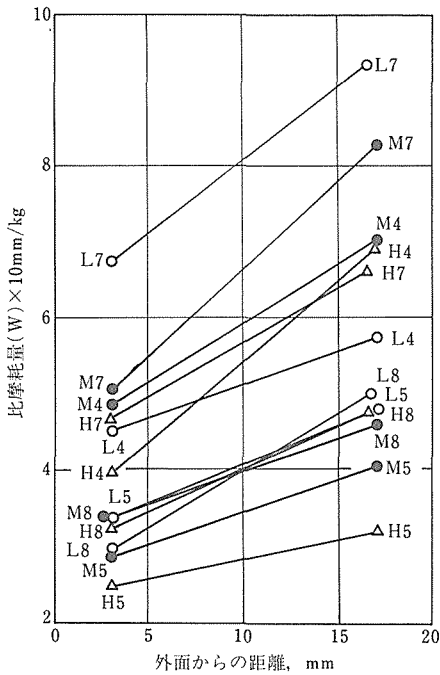


図13 試料中の位置と比摩耗量

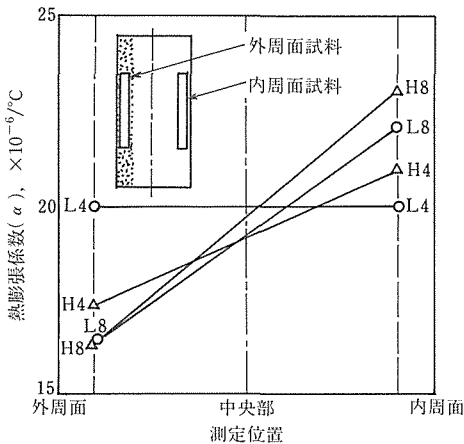


図14 試料内の熱膨張係数の変化

5. 2. 2 融体を媒介した方法

金属溶湯としては、Zn (99.99mass%Zn, 以下特に記さないときは mass% を用いる) 及び Al-4.5%Cu 合金を用いた。振動伝達融体としては、1) 溶融金属の凝固終了まで超音波振動を付加するため溶融金属より融点が低く、2) 鋼ホーンと溶融金属の双方とも反応せず、3) 密度が溶融金属の密度よりできるだけ小さいこと、などが要求される。本研究では溶融塩を用いることにした。塩として、融点が 613K である共晶組成の LiCl-42mol%KCl を選定した。溶融塩の密度は 673K で $1.65 \times 10^6 \text{g/m}^3$, 1073K で、 $1.53 \times 10^6 \text{g/m}^3$ である。溶融金属および溶融塩とも $1.4 \times 10^{-3} \text{m}^3$ の体積となる量を、内面をアルミナ被覆した鉄製のつぼにて電気炉中で溶解した。Zn の溶解温度は 873K, 振動付加開始温度は 823K であり、Al-4.5%Cu 合金では、それぞれ、1098K, 1027K である。振動付加は Zn, Al-4.5%Cu 合金とも、完全凝固終了となる 673K までとした。ホーンの溶融塩中への浸漬深さが得られる鋳塊の凝固組織におよぼす影響を検討した。実験終了後の塩は粉碎し、水で洗浄して除去した。鋳塊は縦方向に切断してマクロ組織を観察した。

5. 2. 3 アルミナ被覆鋼ホーンによる方法

鋼ホーンの溶融金属へ浸漬される先端部をプラズマ溶射法により Al_2O_3 で被覆した。このホーンを用いて、直接溶融金属への超音波振動付加を行い、凝固組織に及ぼす超音波振動の影響を検討した。溶融金属としては、mushy 凝固様式の Al-4.5%Cu 合金、偏晶凝固様式の Al-20%Sn 合金および過共晶凝固様式の Al-18%Si 合金の 3 種類を用いた。断熱繊維で包んだ 6 番粘土黒鉛のつぼを鉄製容器に入れて試料を溶解し、この容器を水冷銅板上に置き超音波振動付加実験を行った。溶解量は 1.0kg, 溶解温度は過熱度 70K とした。溶湯の過熱度が 50K になったとき、予め振動させておいたホーンを下げ、溶湯中に 10mm 浸漬させ、所定の時間振動を付加した後、ホーンを引き上げるか、あるいはそのまま振動を停止させた状態で試料を凝固させた。凝固後の試料を切断し、マクロ組織および試料の上部、中部、下部のミクロ組織を観察した。

5. 3 実験結果

5. 3. 1 融体を媒介した方法

溶融塩を媒介した振動付加実験において、鋼ホーンは溶融金属に侵食されることはなかった。図 15 に示すように、この方法で Zn 及び Al-4.5%Cu 合金鋳塊の凝固組織を微細化することができた。

5. 3. 2 アルミナ被覆鋼ホーンによる方法

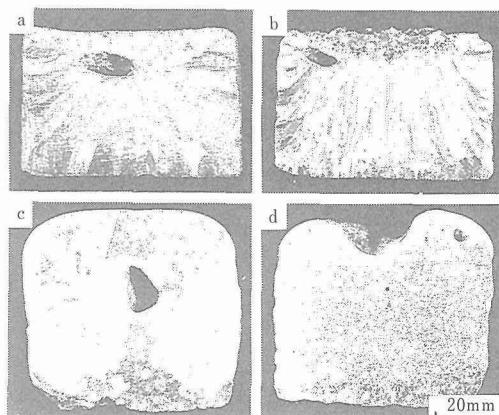


図15 振動伝達融体を介して超音波振動を付加した凝固組織 a : Zn, 振動無し, b : Zn 表面10mm で振動付加, c : Al-4.5%Cu, 振動無し, d : Al-4.5%Cu 表面10mm で振動を付加

プラズマ溶射法によりアルミナ被覆した鋼ホーンは、溶融金属と反応せず、溶融金属への超音波振動付加に適することが分かった。このホーンを用いて Al-4.5%Cu 合金溶湯に超音波振動を付加した結果を図 16 に示す。これから凝固組織が著しく微細化したことが確認される。Al-20%Sn 合金溶湯に超音波振動を付加した場合、組織が微細化するほかに、Sn の偏析が著しく改善された。Al-18%Si 合金の場合には、初晶 Si が微細化し、均一に分散した。

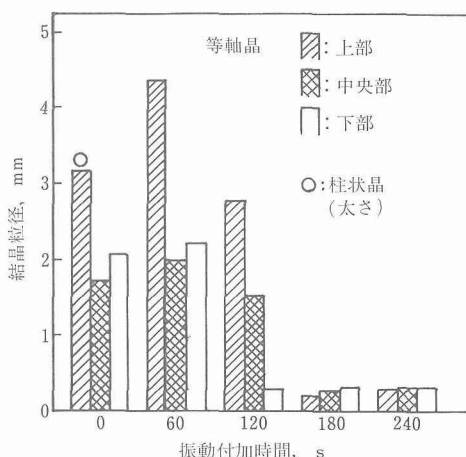


図16 アルミナ溶射ホーンによる超音波振動付加時間と結晶粒径との関係 (Al-4.5%Cu合金)

5. 4 小 括

溶融金属へ超音波振動を付加する方法として、振動伝達融体を媒介する方法およびアルミナ被覆鋼ホーン

による方法について検討した。銅ホーンが侵食されることなく、凝固組織を微細化できることが分かった。

6 一方向凝固実験

6.1 目的

一方向凝固法は、金属の凝固組織形成を研究するのに適した方法である。本研究においては、凝固速度と温度勾配を独立に変化させることのできる一方向凝固炉を試作した。凝固条件が凝固形態におよぼす影響を調べるのが目的である。連続鋳造法の導入により、銅の鋳造時における鑄片の縦割れやひび割れ、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態に伴う不均一凝固やその変態応力による割れなど、いくつかの問題¹⁰⁾⁻¹³⁾が生じてきたことが指摘されている。これらの問題を解決するために、包晶反応組成域近傍における凝固過程を基礎的に解明することを最終目的とし、Al-Cu合金を用いて一方向凝固の予備実験を行った。

6.2 実験方法

装置は、縦型の電気炉とそれを移動させる駆動部、試料を急冷するための水タンクからなる。詳細については、報告集に記した⁹⁾。

実験試料は、Al (99.99mass% Al, 以下 mass% を用いる) と Al-39.5%Cu 合金を原料として溶製した。目標組成は、Al-2, 5, 10%Cu 合金である (以下この目標組成で呼ぶ)。600g の合金を黒鉛るつぼを用いて電気抵抗加熱炉で溶解し、Ar ガスを 600s 吹き込んで脱ガスした。 ϕ 10mmx250mm の金型に鑄込み鑄塊を作製した後、これをスエーピングにより ϕ 4.5mm にして再溶解用試料とした。実験手順は報告集と同じである⁹⁾。凝固条件は以下の通りである：炉の上昇温度； 3.3×10^{-6} , 1.0×10^{-5} , 1.7×10^{-5} m/s, 炉の温度勾配；3873K/m, 炉の移動距離；60mm。

6.3 実験結果及び考察

試料の分析値は、目標組成が 2, 5, 10%Cu 合金について、それぞれ、2.3, 5.6, 10.9%Cu であった。試料は、完全な一方向凝固組織になっており、炉の移動距離とほぼ等しい長さの試料を凝固させることができた。

図 17 は、得られた試料の 1 例として 2%Cu 合金の dendrite 先端の組織写真を示す。(a), (b), (c) はそれぞれ 1.7×10^{-5} , 1.0×10^{-5} , 3.3×10^{-6} m/s の速度で炉を移動させたものである。(a) と (b) では、初晶 α は dendrite 状に成長し、dendrite 間隙に共晶ラメラが観察される。全体的に 2 次, 3 次アームが細かな粒状になっている。(c) では、2 次, 3 次

アームがあまり観察されず柱状に近い 1 次アームが観察される。5%Cu および 10%Cu 合金試料においても同様な傾向が見られ、炉の移動速度が遅くなるほど dendrite は粗大化していた。Cu 濃度が高くなるほど dendrite は細くなる傾向にあった。

図 18 は、2 次アーム間隔 d と凝固時間 θ (2 次アームが融液と接している時間) との関係を示す。 d と θ とを直線で近似したときの直線の傾きは、溶質濃度に無関係に約 0.37 であり、 d は溶質濃度の上昇によりわずかに低下している。この傾きの値は、これまでの研究結果とほぼ同じである¹⁴⁾。

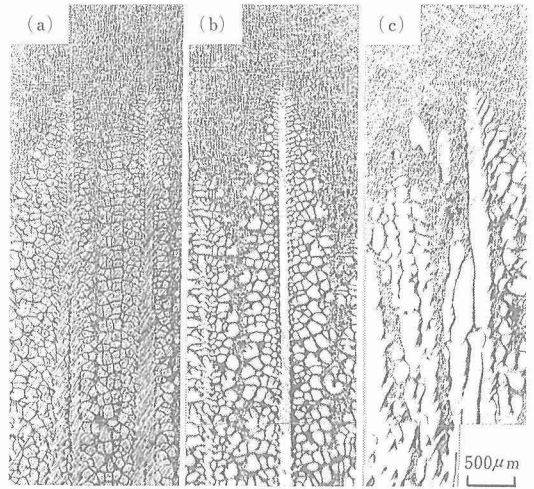


図 17 Al-2mass%Cu の dendrite 先端の組織
(a) 1.7×10^{-5} m/s, (b) 1.0×10^{-5} m/s, (c) 3.3×10^{-6} m/s

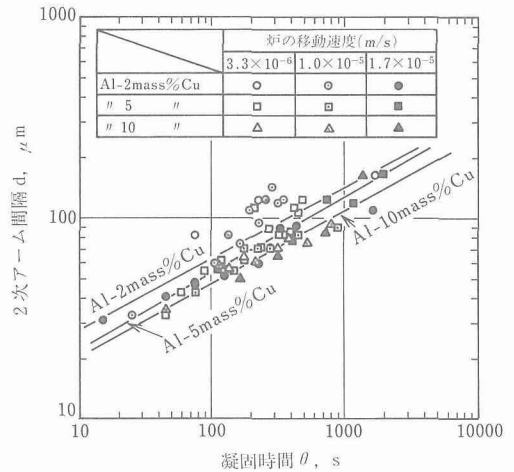


図 18 Al-2, 5, 10mass%Cu 合金の 2 次アーム間隔 d と凝固時間 θ との関係

6. 4 小 括

Al-Cu 合金を用いて温度勾配は一定とし、凝固速度を変化させた実験を行った結果、凝固速度が遅いほどデンドライトは粗大化し溶質量の増加とともに細くなる。

7 結 言

金属合金の凝固プロセッシングにより、新材料または新素形材の創製に寄与することを試みた。無鋳型引き上げ連鋳法による一方向凝固組織の創製、遠心鋳造法による複合材料の製造、超音波振動付加による微細凝固組織材料の創製、一方向凝固基礎実験について検討した。それぞれの項目について、さらに検討すべき細目があるが、今後は、特に、微細凝固組織材料の創製について研究する予定である。

参 考 文 献

- 1) 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎: 日本金属学会誌, **54** (1990), 201.
- 2) 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎: 日本金属学会誌, **52** (1988), 572.
- 3) Binary alloy phase diagrams, ed. by T. B. Massalski, J. L. Murry, L. H. Bennett, and H. Baker, American Society for Metals, (1986), Metals Park.
- 4) アルミニウムハンドブック, 軽金属協会編集および発行, (1982), P. 23.
- 5) W. Kurz and D. J. Fisher: Fundamentals of solidification, Trans Tech Publications, (1986), P. 9.
- 6) 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎: 日本金属学会誌, **52** (1990), 1236.
- 7) 生井 亨, 大沢嘉昭, 佐藤 彰: 鋳物, **61** (1989), 328
- 8) 堀 芳郎; 金属, **28** (1958), 452.
- 9) 佐藤 彰, 生井 亨, 大沢嘉昭, 荒金吾郎: 金属材料技術研究所報告集, **11** (1990), 333.
- 10) 佐伯 毅, 大口 滋, 溝口庄三, 山本利樹, 三隅秀幸, 常岡聡: 鉄と鋼, **68** (1982), 1773.
- 11) A. GILL and J. K. Brimacombe: Ironmaking Steelmaking, **3** (1982), 76.
- 12) 溝口庄三: 日本金属学会報, **26** (1987), 490.
- 13) 高橋忠義: 鉄と鋼, **16** (1986), 26.
- 14) K. P. Young and D. H. Kirkwood: Metall. Trans., **6** (1975), 179.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Preparation of aluminum rods with a moldless upward continuous casting apparatus, A. Sato, Y. Osawa and G. Aragane, TMS Annual Meeting, 1989. 2.
 - 2) 無鋳型引き上げ連鋳法による異形断面アルミニウム棒材の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 1984. 4.
 - 3) プラズマ溶射被覆ホーンによる Al 合金溶湯への超音波振動の付加, 大沢嘉昭, 生井 亨, 佐藤 彰, 日本鋳物協会, 1989. 5.
 - 4) 遠心鋳造した過共晶 Al-Si 合金の組織と特性, 生井 亨, 大沢嘉昭, 佐藤 彰, 日本鋳物協会, 1989. 10.
 - 5) 無鋳型引き上げ連鋳法による異形断面形状アルミニウム合金棒材の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 1990. 9.
- (誌 上)
- 1) 無鋳型引き上げ連鋳法による Al-Cu および Al-Si 合金丸棒の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会誌, **54** (1990), 201.
 - 2) コンボキャスト法 II, 佐藤 彰, 鋳物, **62** (1990), 12.
 - 3) 無鋳型引き上げ連鋳法による異形断面形状アルミニウム棒材の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会誌, **54** (1990), 1236.
 - 4) Production of Al-Cu and Al-Si alloy rods by a moldless upward continuous casting process., A. Sato, Y. Osawa, and G. Aragane. Mater. Trans., JIM, **32** (1991), 77.

特 許

- 1) セラミックホーンを用いた超音波発振装置, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 葉石秀機, 長森啓二, 瀬尾光作, 特願平 01-005887, 1. 1. 17.
- 2) 溶融金属への超音波振動付加方法, 大沢嘉昭, 生井 亨, 佐藤 彰, 荒金吾郎, 特願平 01-067486, 1. 3. 22.
- 3) 引き上げ連続鋳造法とその装置, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 特公平 3-72375, 1991. 11. 18.

不均質溶解・凝固材の凝固に関する研究

経常研究

組織制御研究部

大森梧郎, 中野 理, 三井達郎, 菅 広雄

佐久間信夫

第1研究グループ

戸叶一正*¹

昭和63年度～平成2年度

要 約

合金を構成する各元素間の比重, 融点の差が大きく, 相互にほとんど固溶限を持たない偏晶型の合金系は, 通常の溶解法では均質な組織を有する鋳塊を得ることは極めて困難である。ところで, こういった合金系に属するもののうち, 均質な鋳塊が得られるならば, 超伝導材, 電子機器材, 制振材等として, その機能の活用が期待されるものとして, Al-Pb, Al-Bi, Al-In, Ni-Ag などがある。このような観点から本研究では, それら合金系のうち Al-Pb を用い, 急速凝固法による均質鋳塊の製造を試み, 基礎的データを得ると共に特性評価を行った。

まず, Pb 量として過偏晶側の 30mass% までの Al-Pb 合金を準備し, 合金製造のための基礎的データを得ることにした。溶解は高周波誘導溶解炉を用い Ar ガス雰囲気のもとで均一液相状態まで加熱して行い, その溶湯を水冷式金型に急速に鋳込むことにより急速凝固を試みた。Al 中への Pb の分散の状態を冷却速度と組織の関係で求めた。

Al 基地中への Pb の分散の状態は急速凝固の際の2液相分離域の冷却速度が影響し, その速度は鋳塊の質量, Pb 濃度の影響を受け, それらが増すと遅くなる。凝固組織は, その冷却速度に極めて敏感であり, 冷却速度が速いほど Pb 粒子は微細且つ均質に分散するようになる。

また, 本系合金には Al と Pb との電気的陰性度の差から耐食性に難点があることが予測される。そこで実用性をも考慮し, 更にその表面特性を活用する事も含めて溶融 Pb めっきを試行した。

溶剤については, その主体を $ZnCl_2$ と $SnCl_2$ とすることで基地の Al-Pb 合金とめっき材の Pb の濡れ性, 接合性とも改善されることを明らかにした。種々検討しためっき法の中では基地上に溶解溶剤を塗布, 冷却固化させた後, 溶融 Pb を滴下させるようにめっきする方法が優れていた。

1 緒 言

Al-Pb 系合金は偏晶点を Al 側 (931K で Pb 量 1.5mass%) にもち, 過偏晶側に (Pb 量 99.85mass%) 広い濃度範囲と高温側の広い領域にわたって2液相分離域を有する。¹⁾ また, Al と Pb は相互にほとんど固溶限をもたず, 比重も Al の 2.7 に対し, Pb は 11.3 とその差は大きい。こういった Al-Pb 系合金を通常の方法で溶解した場合, 重質の Pb の沈降が優先し2層分離状態を生ずる。このような難均

質型合金の均質組織質化に関する研究は従来取り上げられて来てはいるが,²⁻⁸⁾ なお, 満足すべき結果は得られていないのが現状である。ところで, Al-Pb 系合金の均質化が溶解法で可能となれば, これに類似した Al-Bi, Al-In, Ni-Ag 系などの偏晶型合金製造にも通ずるデータが得られることになり, 超伝導材, 軸受材, 制振材, 電子機器材等としてその機能の実用化も期待出来る。

こういった観点から, 本研究では, Al-Pb 合金を溶解法によって組織の均質化を図ることにし, 状態図に基づく高温の均一液相状態からの急速凝固を試み鋳塊製造のための基礎的データを得ることにした。

一方, 均質 Al-Pb 合金には Al と Pb との電気的陰

*¹現在: 表面界面制御研究部

性度の差から耐食性に難点があることが予測される。そこで、実用化を考慮しためっきとその表面特性の活用として、蓄電池、放射線遮蔽板等の軽量化が図れることの可能性をも鑑み、溶融 Pb めっきを試行することにした。

2 実験方法

実験に用いた原料は、純度 99.99mass% 以上の Al と 99.9mass% 以上の Pb である。合金組成として、Pb 濃度は過偏晶側の 5, 10, 15, 20 および 30mass% とした。溶解は高周波誘導雰囲気溶解炉を用い、細片状にした原料の Al をアルミナ坩堝中に挿入し、Ar ガス雰囲気のもとで溶かした後、所定量の Pb を溶湯中に添加し、状態図に基づく miscibility gap 温度以上の 1923K まで加熱し、約 5min 保持して行った。鑄込みは炉内に設置した水冷式金型（幅：150×高さ：40&80×厚さ：5&10&20mm の各鑄塊が得られるように調整出来る）に素早く鑄込んだ。鑄塊製造の段階において基礎的データを得る手段として、凝固の過程の冷却速度を求めた。測定は鑄型を通して直接溶湯に接する R 熱電対を挿入し、トランジェントコンバータ（サンプリングタイム：5 μ s~25ms, 最大メモリー：4000 ワード）を通して行い、均一液相域、2 液相分離域、固液共存域等の各領域における平均の冷却速度として求めた。測定箇所は鑄物正面の底部、中部、上部及び側面中間部より鑄物中心部に向ってその中間部とした。

得られた鑄物については、組織観察、比重の測定等を行い、冷却速度と組織の関係、鑄塊の健全性などを求めた。溶融 Pb めっきの被めっき材としては組織の均質化が確認された Al-Pb 合金を用いた。また、母材 Al と溶融 Pb めっきに関する基礎的データを得るため、純度 99.99% Al インゴットも用いた。溶融めっきに先立ち、各試料はエメリー紙研磨（#400）、脱脂を施し、更に約 3% の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、水道水によって十分水洗した後乾燥した。溶融 Pb めっきに際しては、溶剤を用いることにした。溶剤としては、Pb の融点直下であること、アルミニウムの安定な酸化皮膜を破壊するもの、更にアルミニウム基地及び Pb が互いに接着出来るよう働きかけるものであることをそれぞれ考慮し、ZnCl₂、NH₄Cl、NaF からなるもの（溶剤 A）、そして更に SnCl₂ を加えたもの（溶剤 B）を用いた。各々の組成は表 1 に示したとおりである。それぞれ溶剤の調整は各試薬を所定量秤取し、十分に混合した後、磁器製坩堝中で溶剤 A は

表 1 溶剤の組成

溶 剤	塩 化 物	組成 (mass%)
(A)	ZnCl ₂	85~95
	NH ₄ Cl	5~15
	NaF	1~3
(B)	ZnCl ₂	35~92
	SnCl ₂	3~50
	NH ₄ Cl	5~15
	NaF	1~3

600~625K、溶剤 B は 550~580K に加熱し、溶融状態にして行った。めっき法には溶融 Pb を溶剤で覆い、それに試料を浸漬する一浴法、溶剤浴、溶融 Pb 浴を準備する二浴法など種々試みた。めっきの評価は、光顕による表面および断面組織、更に接触角を求めることによって行った。

3 実験結果及び考察

3. 1 均質組織をもつ合金溶製に関する研究

図 1 はトランジェントコンバータを用いて測定した冷却曲線の一例であり、均一液相状態からの冷却に伴い 2 液相分離開始点 (miscibility gap) で屈曲が現れるようであり、更に偏晶反応温度に相当する点にも屈曲が現れる。この 2 液相分離開始温度、偏晶温度

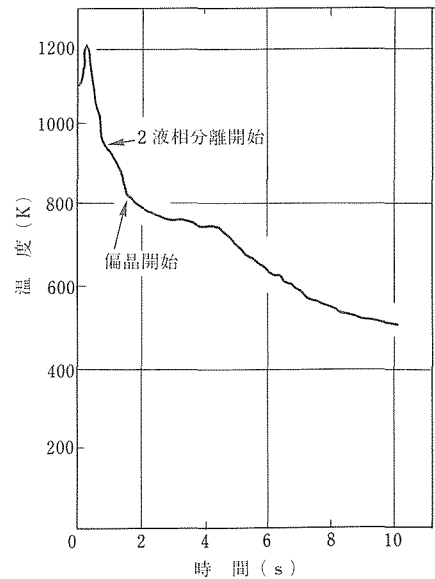


図 1 Al-5 mass% Pb 合金の急速凝固にともなう冷却曲線。鑄塊厚さ 5 mm、高さ 40 mm、測定箇所は板面中央の鑄塊中心部。

は平衡状態図におけるそれよりも低く、過冷の現象を生じていることがわかる。ところで、本実験においては、組織に影響を及ぼすのは2液相分離域における冷却速度と考えられるので、その領域の冷却曲線の接線から冷却速度を求めた。図2は2液相分離域における冷却速度と铸塊厚さ(質量)の関係を示したもので、予測されたとおり、質量が増すと冷却速度は遅くなる。

図3は2液相分離域における冷却速度に及ぼすPb量の影響を示した。これよりPb量が増すにつれて冷却速度は遅くなる。このような現象を引き起こす主な原因として、凝固の潜熱、熱伝導性があげられる。⁹⁾

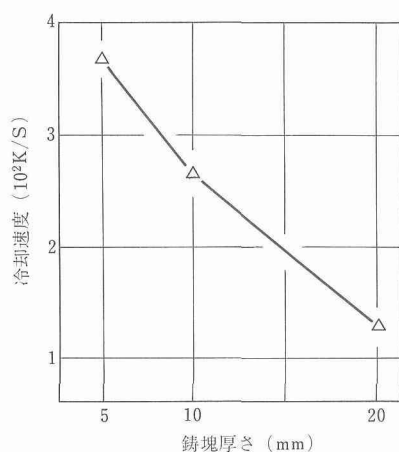


図2 2液相分離領域の冷却速度に及ぼす铸塊厚さの影響。Al-10mass%Pb合金、測定箇所は板面中央の铸塊中心部。

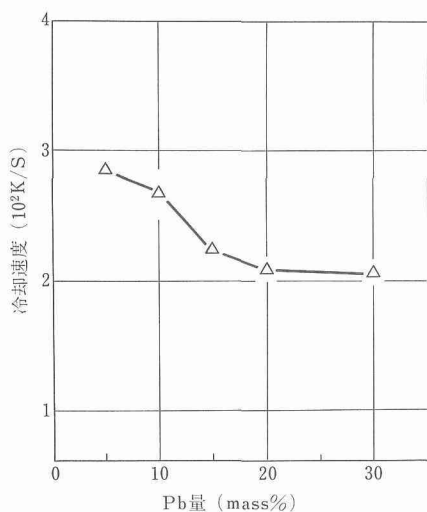


図3 2液相分離領域の冷却速度に及ぼすPb量の影響。铸塊厚さ10mm、測定箇所は板面中央の铸塊中心部。

ところで、Alの凝固の潜熱は 10.75 (kJ/mol) であり、Pbのそれは 4.77 (kJ/mol) であるので、それによる影響は考えにくい。一方、Pbの熱伝導率は、液体状態においてAlのそれよりも小さい[933KにおいてAlは94.03, Pbは21.0 ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)]ことから、Pb量の増加に伴って熱伝達の阻壁が増すことになり、冷却速度を遅くする原因をなしていると考えられる。凝固組織として、その1例を写真1に示したが、Al基地中に存在する粒状のPb粒子はPb濃度が一定の場合、冷却速度が速いほど微細且つ均一に分散しており、Pb濃度が増せば冷却速度が遅くなり、粒子の分布は粗となるとともに、粒度の不均質性も増すようになる。また、同一濃度の合金においても铸型側壁と内部では組織に差が認められ、Al基地中へのPbの分布の状態は冷却速度に極めて敏感であるといえる。実験を通し、ほぼ均質な組織の合金が得られるのは2液相分離域の冷却速度が $4.0 \times 10^2 \text{K/s}$ 以上を要することがわかった。

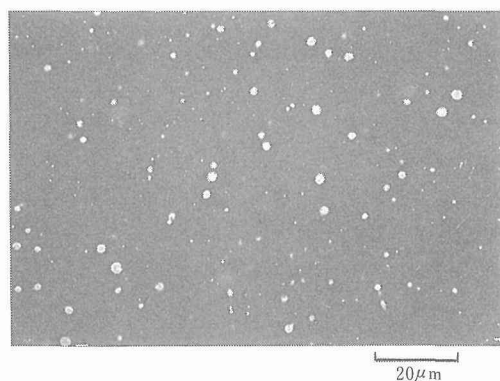


写真1 Al-5 mass% Pb合金の急速凝固組織SEM像(基地のAl相は黒色、Pb粒子は白色)。観察箇所は板面中央の铸塊中心部。铸物の大きさ:幅150,高さ80,厚さ5(mm)。

3.2 溶融Pbめっきに関する研究

純AlおよびAl-Pb系合金に対する溶融Pbめっきには溶剤の使用は避けられないと考え、母材の主成分であるAlとめっき材のPbに関与する溶剤をとりあげることにした。溶剤として、 ZnCl_2 および SnCl_2 はそれぞれ母材Alおよびめっき材のPbと置換反応を生ずることが期待出来る。また、Sn中にZnが若干固溶することを考慮すると、母材の表面とめっき材にそれぞれ置換したZnとSnとは互に反応を起すことが期待される。従って、これらの溶剤の混合塩は有効な溶剤となり得るであろうと考えた。更に溶融塩の融

点はPbの融点直下であることが望ましいので融点を下げ、且つ溶融Pbの表面の活性化も期待出来るNH₄Clの添加を試みた。また、Alの表面の安定な酸化皮膜を除去するため、NaFの添加も試みた。

準備した溶剤の組成を表1に示した。

溶融めっき法としては、以下の方法を試み比較検討した。

(1)ホットプレート上に溶融溶剤を塗布した試料に溶融Pbを滴下 (2)試料に溶融溶剤を塗布し、固化した後、溶融Pbを滴下 (3)試料を溶融溶剤に浸漬させた後、Pb浴に浸漬 (4)溶融Pbを溶融溶剤で覆った一浴中に試料を浸漬して行う。

めっきの状態は、肉眼、機械的剥離、断面の光顕観察、EPMAによる成分分析および接触角の測定により評価した。まず、準備した溶剤A、Bはいずれも母材Alと溶融Pbとの濡れ性は改善されると受け止められた。めっきの操作は上記試行より、(1)、(2)の方法において良好な結果を得たが、(3)、(4)の方法によってめっきを行うにはかなり高度の制御を要する事を示唆する結果を得た。

母材AlおよびAl-Pb合金とめっき材Pbとの濡れ性の評価の1つとして求めた接触角(θ)を合金濃度との関係で整理し、図4に示した。溶剤AよりBの方が接触角は小さく、濡れ性は優れていることがわかる。溶剤Aを用いた場合、合金濃度が増すことにつれて接触角は若干減少する傾向を示すが、溶剤Bでは、Pb濃度~10mass%で最小を示すようである。

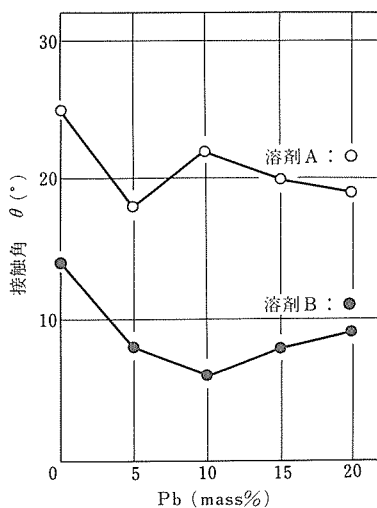


図4 Al-Pb合金のPb量と溶融Pbとの濡れ性(接触角)に及ぼす溶剤の影響。

これはAl基地中におけるPbの分布状態に影響されることを示唆しているものと受けとめた。

溶剤AよりBの方が濡れ性が優れていることから、溶剤AにSnCl₂の添加が効果をあげていることがわかる。基地とめっき層そして界面近傍などをEPMAを用いての組織観察と組成分析を行い、めっき状態の評価を試みた。溶剤A、Bいずれを用いた場合でも基地内に存在するPb粒子のうち、特に表面における自由表面をもつそれはめっき材であるPbと融合している。溶剤Aの使用において、Znはめっき処理境界面に濃度が高く、そしてZnが基地のAl側へ拡散しているのが示唆された。この現象については、Al-Zn系2元状態図¹⁾より、めっき温度相当の623Kで、ZnはAl中に容易に拡散することに相応している。一方、ZnとPbは包晶型¹⁾であり、固体では相互にほとんど固溶せず、2相分離してしまうが、めっきの界面のところ、Zn中にPbが混入した状態となっていた。溶剤Bの使用において、Snの基地中への存在は認められないが、SnとZnは共晶型¹⁾であることもあり、その境界に共晶組織が認められた。一方、Sn中にZnが若干固溶することから、めっき処理中に相互に関与することは考えられるところである。他方、SnはPb中に比較的少量に固溶しSn中にもPbは固溶限を持ち共晶温度も低いことから、めっき層のPb側へのSnの拡散が認められ、共晶組織も観察された。

このような結果から溶融Pbめっきには溶剤を介しての接合が有効であることが明らかとなった。基地側、めっき側へそれぞれ拡散、共晶等の働きを持つ元素を含む溶剤、特に溶剤Bは本実験の場合、効果が顕著であることがわかった。

4 結 言

融点差、比重差が大きく、相互にほとんど固溶限をもたない難均質合金である偏晶型合金の均質鋳塊製造を目的とし、Al-Pb合金を用い、製造手段として均一液相状態からの急速凝固を試みた。とりあげた手法において、組織の均質化に及ぼす因子は状態図に基づく2液相分離域での冷却速度と考えられる。

本実験では、この冷却速度と組織の関係を求めることにより基礎的データを得ることが出来た。また、Al-Pb合金は耐食性に難点があることが予測されるところから、溶融Pbめっきを試み、溶剤を用いためっき法について基礎的知見を得た。以下に得られた結果を要約して述べる。

(1)急速凝固の際の2液相分離域における冷却速度は、

- 合金の質量および Pb 濃度が増すほど遅くなる。
- (2) 凝固組織は、冷却速度に極めて敏感であり、冷却速度が速いほど、Pb 粒子は微細且つ均質に分散するようになる。ほぼ均質な組織を得るには、2 液相分離域における冷却速度が $4 \times 10^2 \text{K/s}$ 以上であることを要する。
- (3) Al-Pb 合金の溶融 Pb めっきには、溶剤として ZnCl_2 と SnCl_2 を用いることが有効であることが明らかとなった。
- (4) めっき法を種々検討したが、Al-Pb 合金の基地上に溶融溶剤を塗布し、冷却固化した後、溶融 Pb を滴下することで優れた濡れ性、接合性が示された。

参 考 文 献

- 1) "Binary alloy phase diagrams" ASM,(1986).
- 2) Ang, C. Y. and Lacy, L.L. : NASA Document, TMX 58173 (1976).
- 3) Löhberg, K., Dietl, V. and Ahlborn, H. : NASA Technical Memorandum 78125(1977).
- 4) Mackay, M. L., Cawley, L. J. and Kingsbway, G. R. : Automotive engineering, 113(1976).1.
- 5) Ghiles, S. and Markworth, A. : NASA Technical Memorandum 78125(1977).
- 6) Carlberg, T. and Fredriksson, H. : Met. Trans., 11 A (1980), 1665.
- 7) 池田徹之, 西 成基 : 日本金属学会誌, 46(1982), 645.
- 8) 神尾彰彦, 手塚裕康, 能井真次, 高橋恒夫. : 軽金属, 33(1983), 179.
- 9) "金属データブック" : 日本金属学会編 (丸善). (1987).

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Al-Pb 合金の冷却速度と Pb 粒子の関係, 佐久間信夫, 中野理, 大森梧郎. 日本金属学会秋期大会, 1988. 11.
- 2) Al-Pb 合金への Pb 被覆, 中野理, 大森梧郎, 佐久間信夫, 本間一広. 日本金属学会秋期大会, 1988. 11.
- 3) 急冷凝固 Al-Pb 合金鋳物の凝固過程の解析, 中野理, 佐久間信夫, 大森梧郎, 本間一広. 日本金属学会秋期大会, 1989. 11.

界面接合における界面素反応の解析に関する研究

経常研究

組織制御研究部

雀部 謙, 福島貞夫

昭和 63 年度～平成 2 年度

1 緒 言

本研究では、液相/固相間の反応による界面接合と固相/固相間の反応による界面接合における界面反応について調べた。

前者では固体金属上の溶融合合金液滴のぬれ先端付近の固/液界面構造を調べ、ぬれ現象との関係を検討した。

後者では、急冷することにより得られる非晶質金属の特質を失うことなく溶接する方法を開発するために、数種類の非晶質合金箔の接合を試みて特性を調べた。

2 液相/固相反応の解析

2.1 緒言

固体上の液体のぬれは、固体の表面エネルギー、液体の表面エネルギーおよび固体/液体間の界面エネルギーの三者の釣合の問題として、いわゆるヤング-デュプレの平衡関係¹⁾²⁾で表されることは良く知られている。従来、この関係から固体金属と液体金属間のぬれ現象を定量的に取り扱おうとする試みが数多くなされているが、限られた特殊な系を除いて成功していない。

ぬれに対するヤング-デュプレの平衡関係は熱力学的に極めてはっきりと根拠づけられており、ぬれを定量的に扱う考え方として原理的に誤りではないとされている。それにもかかわらず、ろう接のような現実のぬれを扱うにはあまり実際的ではなく、非力であるとさえ言われるのは、次の理由によるものと考えられている。

ぬれは表面エネルギーおよび界面エネルギーの釣合として表現できるが、それらのエネルギーは表面あるいは界面の数原子層の組成に依存し³⁾⁴⁾、バルクの組成に直接支配されているわけではない。表面あるいは界面にはそれらのエネルギーを低下させる特定の示素が偏析し、その組成は液体においても固体においても

しばしばバルクの組成とは著しく異なることが知られている⁵⁾⁶⁾。したがって、表面や界面に対してバルクの組成に対する物性値や熱力学のデータなどをそのまま導入すると、しばしば実際とはかけ離れたものとなる。さらに、液体と固体間の界面エネルギーを直接測定することは困難である。

一方、最近の表面分析技術の発展により、液体および固体表面に関する理解が飛躍的に進み、固体上の液滴のぬれ先端付近の表面構造を解析する試み⁷⁾⁸⁾も行われているが、ぬれに対して支配的な意味を持つと考えられる界面についての情報は得られていない。また、固/液界面の構造および界面エネルギーについての理論的解析や実験も行われているが、固体と液体間の相互作用が極めて小さいという限られた系についてのみ第 1 近似的理解がなされている段階と言える⁴⁾⁹⁾。

すなわち、界面エネルギーを直接測定することができないことに加えて、固/液間の界面の構造が把握できないために界面エネルギーを計算等により定量的に推定することが困難であり、したがって、ぬれ現象を定量的に議論することができない。

そこで、本研究では固体金属上に合金融液がぬれ広がる際の固液界面の構造を調べ、ぬれ現象を定量的に把握するための指針を得ることを目的とした。

固体は純 Cu とし、液体側は Cu との溶解度が相互に極めて小さい Pb をベースとし、それに各種の第 2 元素を添加した合金を用いた。数種の組み合わせの中で Sn-Pb 合金が Cu に対してもっともぬれが良く、典型的な挙動を示すので、この組み合わせを代表例として報告する。

2.2 実験方法

母材は無酸素 Cu (99.99%) とし、液体側は高純度材料を用いて所定の組成の Sn-Pb 合金を調整して用いた。

Su-Pb はんだ用水溶性フラックスを塗布した Cu 母材を 250°C に加熱保持し、その上に塊状の Su-Pb 合

金をのせて所定時間溶融させたのち、約 200°C に加熱した高速 Ar ガスで液体部分を急速に吹き飛ばし、固相/液相界面付近を露出させて急冷したものを試料とした。この試料の液滴先端付近の組成分布を、オージェ電子光装置 (AES) により二次元的または三次元的に調べた。

液滴先端 (最外周部) には液体成分が極めて薄い層となって数十~数百 μm のリング状に広がり、いわゆるハローを形成する。AES 分析では主としてハロー部分を分析した。AES 分析の場所を図 1 に示す。

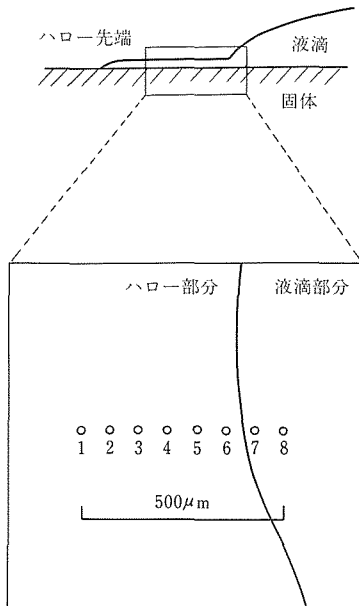


図 1 AES分析位置

2. 3 実験結果

図 2 および図 3 は、それぞれ 90Pb-10Sn 合金および 60Pb-40Sn 合金を Cu 板上で溶融させ、広がり始めた直後 (溶融を始めてから約 5 秒後) に液体部分を吹き飛ばして急冷したのものについて、ハロー先端付近の表面の Cu, Pb および Sn の相対濃度を示したものである。両組成合金において、ハローの最先端部は Sn であり、数十 μm 内側で Pb が検出された。Cu が約 80% 程度検出されていることから、液体成分により覆われているのは固体表面の約 20% 程度であると考えられる。

さらに内部の構造を調べるために、露出した表面の図 1 に示した場所を Ar スパッタリングで削りながら、深さ方向の組成分布を測定した。

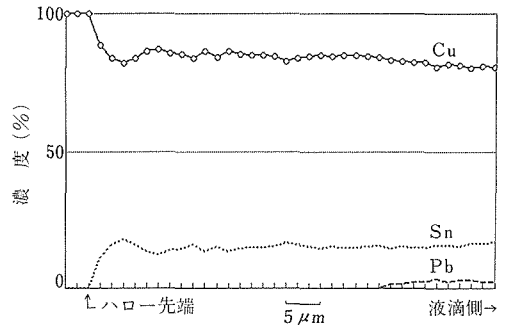


図 2 Cu板上の90Pb-10Sn合金のぬれ先端部の組成

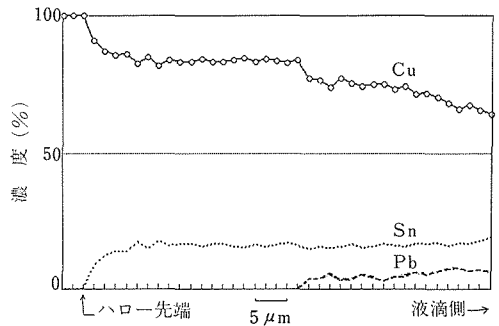


図 3 Cu板上の60Pb-40Sn合金のぬれ先端部の組成

図 4 および図 5 は、液滴先端付近 (図 1 の 8 の位置) を Ar スパッタリングで深さ方向削りながら分析したものである。両組成合金ともに、母材との界面では Pb は検出されず、溶融直後に界面はすぐ Sn で覆われたことを示している。

図 6 は 45Pb-55Sn 合金について、ぬれが十分に平衡に達してから液体部分を吹き飛ばしたのものについて、液滴の直径方向の縦断面の組成分布を調べたものである。測定位置は、図 6 の上部に示した静止液滴模式図の 1~8 の部分で、横軸の位置 1~8 がそれぞれの位置に対応する。図中の数字は Pb と Sn の比を Sn の等濃度線で示したものである。

液滴を吹き飛ばす高速ガスの平均流速は約 50 m/sec であったので、図 6 は液体表面がガスに引きずられてかなり高速で移動した後の組成分布であると考えられる。したがって、ガスに引きずられて突然動きだした境界と固体に接触して静止している境界との間に挟まれた液体の垂直方向の速度分布¹⁰⁾を概算し、その速度分布に応じて液体が移動したと仮定して移動分を補正し、概念的に元の状態に戻した組成分を図 7 に示す。図 7 では、傾斜している等濃度線の方向が

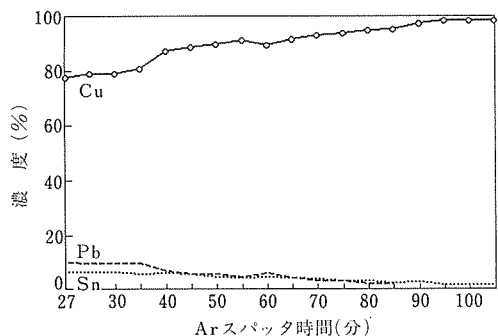


図4 Cu板上の90Pb-10Sn合金液滴先端部の深さ方向の組成分布

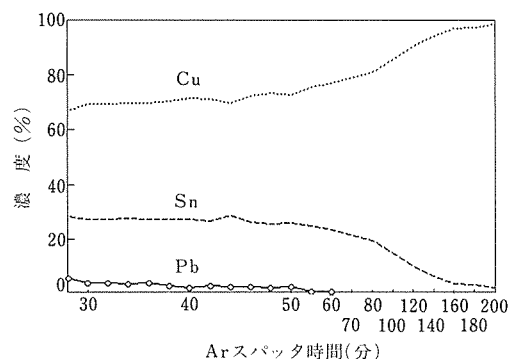


図5 Cu板上の60Pb-40Sn合金液滴先端部の深さ方向の組成分布

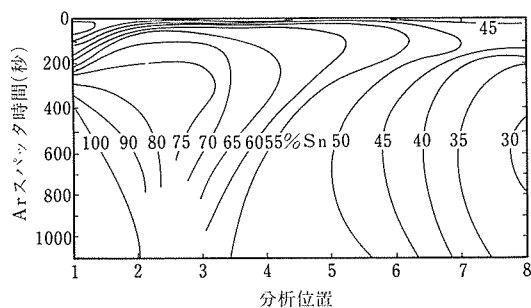
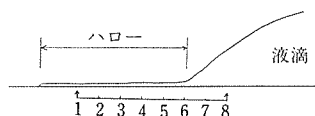


図6 Cu板上の45Pb-55Sn合金のぬれ先端部縦断面の組成分布 (補正前)

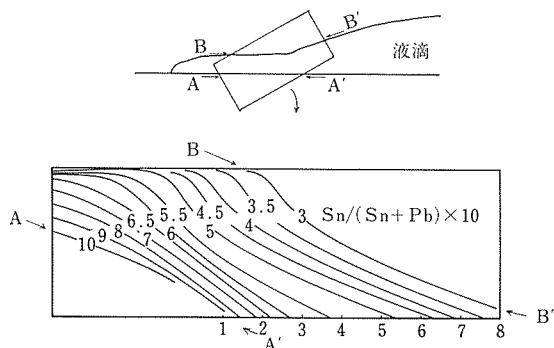


図7 Cu板上の45Pb-55Sn合金のぬれ先端部縦断面の組成分布 (補正後)

ら離れるにしたがって Sn 濃度が減少し、吹き飛ばされて露出した面では Sn 濃度が約 30% となっている。すなわち、バルクの合金組成は 45%Pb-55%Sn であったが、ハロー部分では固体側に Sn が、表面側に Pb が著しく濃化したことを示している。

同様の実験を 90Pb-10Sn 合金についても行い、熔融直後及びぬれが平衡に達するまで保持した後の界面構造を調べた結果、やはり界面への Sn の著しい濃化が認められた。

2. 4 考 察

2. 4. 1 液滴先端の界面構造

上記の結果から、液滴外周に形成されるハローの先端は Sn であり、固体との界面には極めて高濃度の Sn 層が形成されることが分かった。これらの Sn 層は、液体合金が固体と接触すると急速に形成されると考えられる。一方、固体 Cu 上の Sn-Pb 合金のハローの表面はほぼ 100%Pb であることが報告されている⁶⁾。

これらのことから、熔融 Sn-Pb 合金が固体 Sn に接すると、まず、Sn の層が固体 Cu 上に広がり、その後を Pb を含んだ合金が追従して広がると考えられる。その結果形成される液滴のぬれの先端付近の断面構造は、模式的に示すと図 8 のようなものであろう。

このことは、ぬれによる自由エネルギー変化との関係で次のように考えることができる。

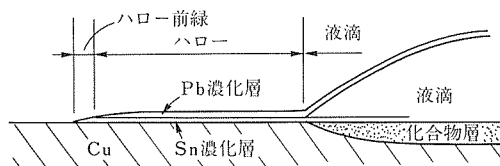


図8 ぬれ先端部の断面構造

ほぼ水平方向に相当している。ハローと母材界面には Sn が著しく濃化して Pb は検出されていない。界面が

界面エネルギーは界面をはさんで接触している元素間の相互の溶解度と対応し、一般に溶解度が大きいほど界面エネルギーは小さくなる⁵⁾。金属間化合物が形成される場合は異種原子間の親和力が大きく、結果的に界面エネルギーの低下度が大きいことを意味している。Pb に対する Cu の溶解度はかなり小さく、Cu 上の Pb のぬれは余り良くないが、Pb に Sn を添加すると飛躍的にぬれが良くなるのは、Sn が Cu と金属間化合物を生成することにより界面エネルギーを大きく低下させるためと考えられる。Cu と Sn-Pb 合金の界面に Sn が 1 原子層広がる速度は、金属間化合物 Sn₃Sn の生成速度から計算すると約 80ms であり¹¹⁾、極めて速い。したがって、Pb-Sn 合金が Cu と接すると Sn が急速に界面に吸着し、界面エネルギーを大きく低下させる。他方、表面エネルギーを低下させる Pb¹²⁾ は液体表面に数原子層の厚さで濃化し、表面と界面でのこれらの特異現象により、系全体としてのエネルギーが低下してぬれが生じることになる。

2. 4. 2 界面エネルギーとぬれ

図 9 は、Bailey らが Cu 板上の Sn-Pb 合金の広がり面積と合金組成の関係を調べた結果¹³⁾で、良く知られてるものである。しかし、Sn50%程度のところぬれがもっとも良く、その両側で次第にぬれが低下する理由についてはさまざま議論されたが良く分かっていない。この点について、前述のぬれ先端の界面構造から次のように考えることができる。

広がり面積は拡張ぬれの一つの指標であり、接触角の変化にはほぼ対応する。表面エネルギーおよび界面エネルギーの生成消滅とヤング-デュブレの平衡関係から、広がりぬれは熱力学的には拡張の仕事 W_s として次のように表される¹⁴⁾。

$$W_s = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l \tag{1}$$

$$= \gamma_l (1 - \cos \theta) \tag{2}$$

固体 Cu の表面エネルギー γ_s および液体 Sn-Pb 合金の表面エネルギー γ_l とバルクの液体組成との関係は次に示すように知られているが、界面エネルギー γ_{sl} とバルクの液体組成との関係は知られていない。

Cu に対する Pb のぬれにおいて、Pb に Sn を添加すると界面エネルギーが大きく低下すると考えられることは前にみた通りである。本研究においては 10% Sn-Pb 合金において界面に急速な Sn の濃化が認められ、45Sn-55Pb 合金では固液界面は Sn のみであった。したがって、Pb に Sn を添加すると、45%より少な

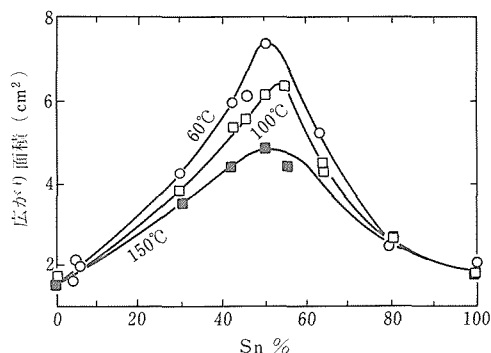


図 9 Cu板上のSn-Pb合金の広がり (Baileyら¹⁾による)

い Sn の添加で界面はすでに Sn の偏析が飽和し、界面エネルギーはほぼ最小値に達していると考えられる。一方、Cu-Pb の界面エネルギーは 450mj/m² 程度¹⁵⁾であり、73Sn-27Pb 合金と Cu との界面エネルギーは 90mj/m² 程度¹⁶⁾であることが報告されている。これらのことから、Sn-Pb 合金と Sn との界面エネルギー γ_{sl} はバルクの組成に対して図 10 に示すような傾向を持つと推定される。

図 10 にはさらに γ_l ¹¹⁾ と合金組成の関係を描き入れてある。また、 γ_s は 1600mj/m² 程度である¹⁷⁾ことから、これらの値を用いて(1)式により W_s を求めたものを同時に記入した。

求めた W_s は Sn 濃度 50%程度でもっとも大きく、図 9 のぬれの傾向と良く一致している。

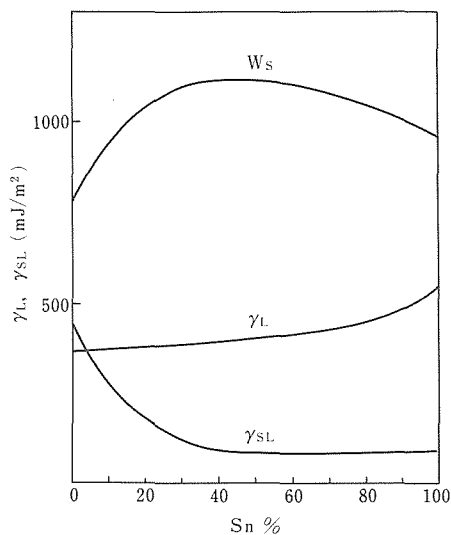


図10 推定される界面張力と拡張ぬれの仕事

以上のことから、ぬれ先端の界面構造を知ることにより、界面エネルギーについての理解を深めることができ、ぬれを定量的に扱うために有効な情報が得られるものと考えられる。

2.5 小 括

固体 Cu と液体 Sn-Pb 合金界面の組成を調べ、ぬれ先端の界面構造を推定した。

その結果を基に Cu 板上の Sn-Pb 合金の拡張ぬれ仕事 W_S を概算し、従来知られていたぬれ挙動と対比させたところ、その傾向は良く一致した。

本実験遂行に当たり、材料の提供をいただいた三菱マテリア(株)吉田秀昭氏ならびにタルチン(株)横井重己氏に感謝の意を表します。

3 非晶質金属の接合

3.1 緒 言

非晶質金属は結晶質金属に比べて磁気的な性質が優れていることから、磁気シールド材やコイルの心材として利用されている。しかし、非晶質金属の弱点のひとつは、再加熱を受けることで結晶化してその特性を失うことである。したがって、このような材料を接合しようとするればおのずから常温圧接のように加熱を必要としない方法が優先する。

接合部分の温度上昇が少ないと考えられている超音波圧接の適用^{18), 19)}や、結晶化を生じる時間を与えないほどの極短時間で接合が完了するような方法としての爆発圧接の適用²⁰⁾が成功をおさめている。

本研究では、対象として非晶質合金箔が溶融合金を冷却用のロールに吹きつけて凝固させることで製造されることに注目し、瞬時に加熱溶融することで接合部周辺への熱の影響を抑えるとともに、溶融部分において製造時と同様な冷却過程が得られれば融接による接合が可能であろうと考えた。コンデンサ式スポット溶接はこの考えに合致する方法である。なお、抵抗スポット溶接の適用については、Hock の報告¹¹⁾、小嶋らの発表²²⁾がある。

3.2 供試母材箔及び溶接機

供試母材箔はいずれも磁性材料として用いられるものである。それらの化学組成と箔の平均厚さを表 1 に示す。

溶接機は手製のもので、充電電圧及びコンデンサ容量は可変としてある。写真 1 は使用した溶接機の全景である。また、図11に電気回路の構成を示す。

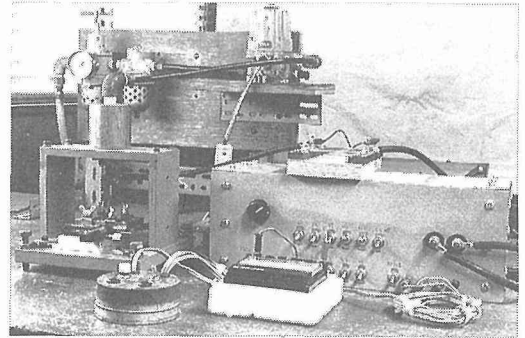


写真 1 溶接機全景

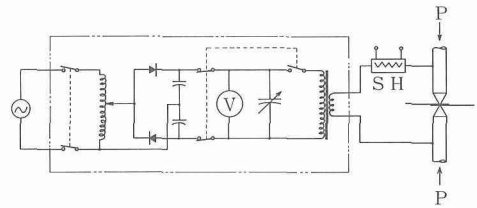


図 11 電気回路の構成

3.3 溶接電流の通電サイクル

コンデンサ式のスポット溶接機では、溶接時間（放電時間）はコンデンサの容量と放電回路の電気特性で決まる。写真 2 (a) は二次側（電極側）に挿入された直流抵抗の両端における電圧波形として測定した溶接電流波形の例である。使用した溶接機の特徴から、コンデンサ容量が 50 μ F, 100 μ F, 200 μ F, 300 μ F のそれぞれに対して溶接時間はほぼ 0.22ms, 0.30ms, 0.42ms, 0.52ms と非常に短い時間になっている。写真 2 (b) は上下電極間での降下電圧波形の例である。

表 1 母材箔の化学組成と平均厚さ

母材箔	化学組成 (原子%)						平均厚さ (μ m)	備 考
	Fe	Ni	Co	Mo	Si	B		
A 箔	66.61	—	17.42	—	0.99	15.0	30	METGLAS 2605CO
B 箔	40.93	38.29	—	3.95	—	16.8	28	METGLAS 2826MB
C 箔	4.12	1.43	69.55	1.52	11.7	11.7	25	METGLAS 2705M
S 箔	80.10	—	—	—	7.63	12.27	21	METGLAS 2605S-2

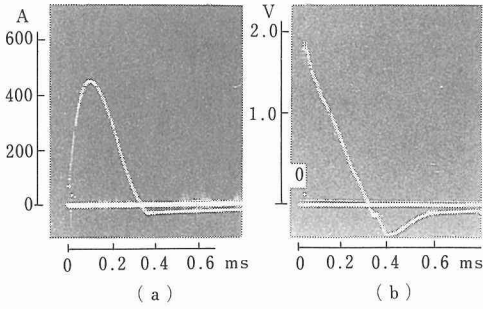


写真2 溶接電流波形及び電極間電圧波形の例

通電開始直後には電極と母材箔並びに母材箔間の接触抵抗によって高い電極間電圧を示すが、時間の経過とともに電圧は低下してゼロになる。この電流波形と電圧波形から計算によって求めた瞬時入力（瞬時の電流値と電圧値との積として求める）の波形を図12に示す。この図において時間軸（横軸）と曲線によって囲まれる部分の面積がナゲットに投入されたエネルギーになる。この例ではコンデンサに蓄積されたエネルギー（ $=CV^2/2$ ）の約6%が投入エネルギーになっている。このことは電源回路や導体中でのエネルギー損失が大であることを意味する。同図には、瞬時電圧を瞬時電流で除して求めた電極間の抵抗変化をも示してある。初期の接触抵抗は通電によって急速に低下し、以後その低下の割合は緩慢になり、瞬時入力が最大値を通過したのちは抵抗値はごく緩やかな勾配で直線的に低下する。金属の抵抗は温度の上昇に伴ってほぼ直線的に増加するという一般的な傾向を考えると、抵抗が直線的に低下する部分すなわち入力波形の後半部分

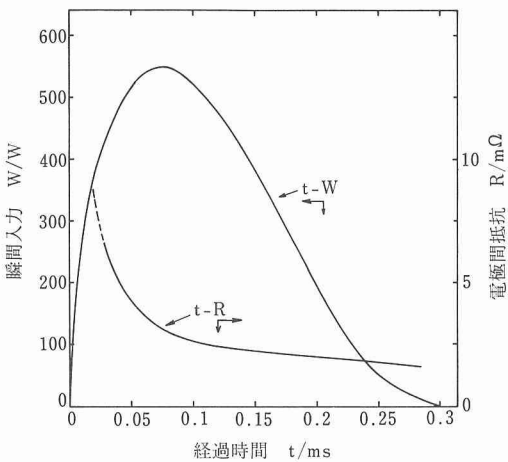


図12 瞬時入力並びに電極間抵抗の時間的変化

ではナゲットの形成は行われぬものと推察される。
 なお、コンデンサ容量を一定にして充電電圧を増すと溶接電流の最大値も増す。このことは、コンデンサ容量並びに電極加圧力を一定にして充電電圧を増加した場合に接触部分における電流密度を増すことにつながり、発熱の効率は大きくなるが、過度の電流では電極の溶着などを生じる不都合が起こる。

3.4 1点スポット溶接継手の引張せん断強さ

長さ40mm、幅8mmの短冊に母材箔を切り出し、重ね代を約7mmとしてその中央に1点のスポット溶接を行ったのち、引張せん断試験を実施した。溶接条件として変化させることが可能なものは、コンデンサ容量、充電電圧及び電極加圧力の3種類である。そこで、溶接条件の表示方法としては、コンデンサ容量、充電電圧、電極加圧力を並記する方式とした。すなわち、100 μ F-175V-2.1Nのように表わす。なお、三つのうちの一つの因子を一定にした場合には残りの二つの因子を並記して条件を示す。

図13はB箔を母材とした場合の、充電電圧をパラメータとして示した電極加圧力と継手の引張せん断強さの関係を示す一例である。図には、同一条件で作製した5本の継手の値とその平均値が示してある。継手強さはスポット1点当たりの耐え得る力として示し

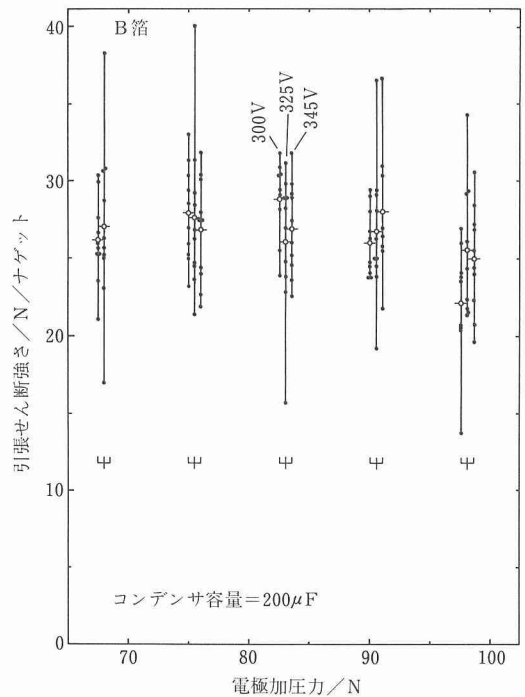


図13 B箔1点スポット溶接継手の引張せん断強さの例

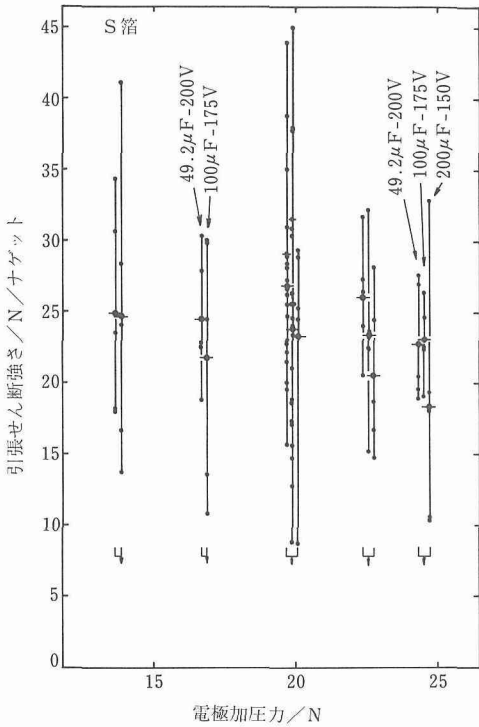


図 14 S 箔 1 点スポット溶接継手の引張せん断強さの例

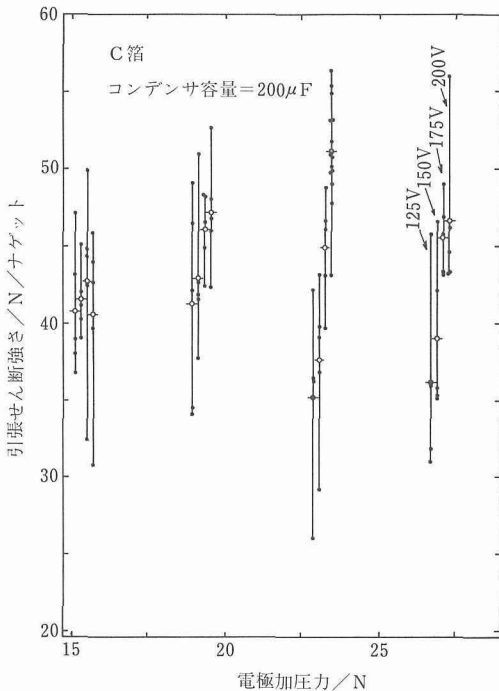


図 15 C 箔 1 点スポット溶接継手の引張せん断強さの例

た。

図 14 は S 箔を母材とした場合の、図 15 は C 箔を母材とした場合の結果である。

B 箔の継手では引張せん断強さの平均値は 25～30N/spot の範囲にあり、電極加圧力を増したことで 1 溶接点中にナゲットが分散して形成され、力を分担している。これに対して、S 箔の継手では引張せん断強さの平均値は一連の実験範囲のうちの良好な結果のもので 25N/spot 程度であるが、引張せん断破壊の形態が B 箔とは異なっている。C 箔では引張せん断強さの平均値が 35N/spot 以上、最も良いもので 51N/spot となり、供試箔 4 種類のうちの最高値を示した。A 箔では B 箔に比べて強さはさらに得にくかった。

3. 5 継手の破壊モード

1 点のスポット溶接継手の引張せん断破壊の例を写真 3 (a), (b) に示す。継手強さが得られなかった A 箔及び B 箔ではナゲットが一方の箔から抜け出すか又は割れて飛散消滅した状態が観察される。これは両箔で得られるナゲットが結晶化して脆くなったためであり、溶接条件によって溶接直後にすでにナゲットの周辺にナゲットを囲む形で割れが生じているものも観察された。これに対して S 箔及び C 箔では、ナゲットの周辺部で発生した割れは母材へ伝播している。とくに良好な引張せん断強さが得られた C 箔では、割れの発生によって生じた開口部が引張せん断応力を解放することで割れは停止している。これは、使用した試験機が定変位速度型のものであることによる。S 箔では、発生した割れは瞬時に母材中を伝播するため試験片は分離した。両者の破壊形態の差は母材箔の切欠靱性の差によるものと思われる。

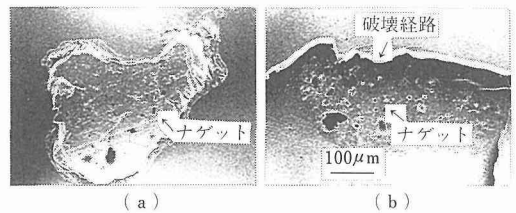


写真 3 1 点スポット溶接継手の引張せん断破壊状況 (SEM 像)

3. 6 引張せん断負荷状態での 90° 曲げ

供試箔のいずれもがコイルやトランスの心材に用いられるものである。そこで、心材を巻く作業を想定して、引張せん断負荷を加えた状態での 90° 曲げを行

い、継手の延性（加工性）を検討した。引張せん断負荷は後方引張力を、90°曲げは角形コイルのコーナ部に継手が位置した場合を想定したものである。

試験に用いた箔はB箔とC箔である。前者はナゲットの数を増すことで実際の加工に対応できるか否かを確かめるため、後者はどの程度の後方引張力まで耐え得るかを確かめるために採用した。写真4(a)は試験機の全景である。90°曲げたときに継手部（溶接線）がロールコーナー部に位置するように試験片を取り付け、重錘を負荷したのち静的に曲げる。4回の曲げ戻しを行って継手が破壊しなければさらに0.5kgの重錘を負荷して同様の曲げ戻しを行う。この操作を破

壊が生じるまで繰り返し、破壊が生じたときの荷重によって継手の強さを表わす。写真4(b)は引張せん断負荷の状態で90°曲げた継手部のクローズアップである。

表2は試験結果の抜粋である。B箔では充電エネルギーと電極加圧力を増すことで曲げに対する抵抗は多少増加する。しかし、コイル巻に耐えるまでには到らない。C箔では試験機の最大容量の負荷の下でも曲げによって破壊しないものが得られている。また、溶接点の数を増すことで後方引張力に対する抵抗力も増すことがわかった。これはナゲットがかなり延性を持っていることによる。C箔の延性を示す例として、密着曲げを行ったナゲット表面のSEM像を写真5に示す。

3.7 溶接ナゲットのX線回折結果

非晶質状態であるか否かの判定は、X線回折結果から二体分布関数 $g(r)$ あるいは構造因子 $S(Q)$ を算出して行すが、ここでは簡単に母材部分からの回折因

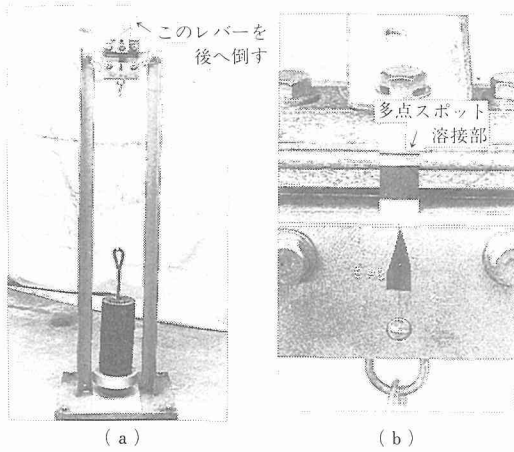


写真4 引張り曲げ試験機全景(a)と90°曲げた状態での継手部のクローズアップ(b)

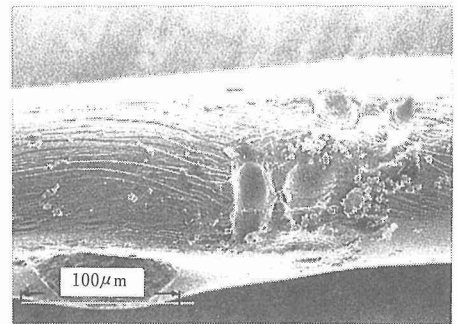


写真5 C箔ナゲットの密着曲げ時の表面状態 (SEM像)

表2 引張負荷の下での繰り返し曲げ試験結果

母材箔	溶接条件 (μ F-V-N)	溶接点数/ 溶接ピッチ	試験結果
B箔	200-200-27.0	5/1.5	29-1R, 34-1R, 34-2R, 34-3B, 39-0R, 44-1R
	300-200-50.1	5/1.5	44-4R, 54-0B, 59-3B, 59-4R, 69-3R
	300-200-50.1	5/2.5	39-1R, 44-3B, 54-3R, 69-2R, 74-1R
	200-300-83.1	5/2.5	54-2R, 54-4R, 59-3B, 59-4B, 74-1R
	200-345-90.6	5/2.5	49-4R, 54-1B, 54-1B, 54-2R, 64-2R
C箔	200-190-23.1	3/2.5	88-1B, 88-1B, 93-4R, 108-3R, 123-2R
	200-190-23.1	5/1.5	137-3B, 147-3R, 172-OK, 172-OK, 172-OK
	200-190-23.1	5/2.5	137-1B, 157-2B, 172-1B, 172-1R, 172-OK

備考：

- 1) $\times\times-\times B(R)$ ： $\times\times$ は引張荷重をNで、 \times は破壊までの曲げ回数、Bは曲げたときに破壊したことを、Rは曲げ戻したときに破壊したことを示す。
- 2) -0Bは引張負荷を加えた時点で破壊したことを示す。
- 3) -OKはその負荷の下で4回の曲げ戻しによっても破壊しなかったことを示す。
- 4) 溶接ピッチはmmで示す。
- 5) 最大曲げ角度は90°、曲げ半径は2.5mm。

形とナゲットからのそれを比較して、結晶化の有無を調べた。

図 16(a), (b)は C 箔及び B 箔のそれぞれにおける母材箔からの回折図形とナゲットからのそれを対比して示したものである。写真 3 からもわかるように、ナゲットの大きさは 0.3~0.4mm 程度と小さいため、マイクロディフラクトメータ（理学電機 PSPC/MDG）によって測定している。C 箔では、ナゲット及び母材からの回折図形の間に相違は認められず、ナゲットは非晶質の状態を保っていることがわかる。これは写真 5 に示した密着曲げ結果とも符合する。これに対して B 箔ではナゲットからの回折図形に明らかに結晶性のピークが重畳しており、継手強度の劣化の原因がナゲットの結晶化によることを裏付けている。

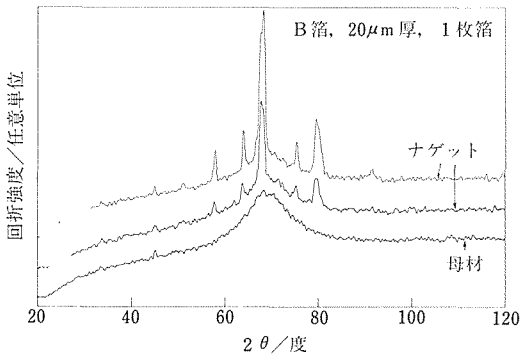
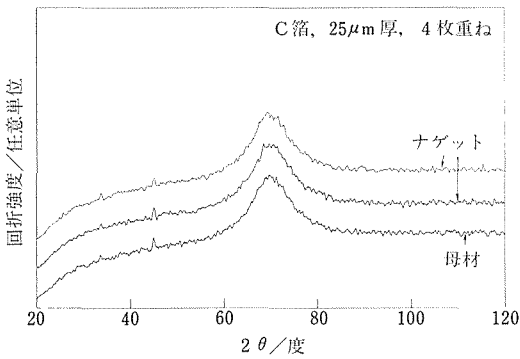


図 16 ナゲット部分の X 線回折結果の例

3. 8 非晶質箔のスポット溶接性に対する一考察

以上述べたごとく、対象母材によってナゲットが結晶化するものと非晶質の状態を保つもののあることがわかった。そこで、これらの差異を表わせるパラメータが何かを検討した。

増本らは、非晶質化の容易さは、対象とする合金の熔融温度 T_m と結晶化温度 T_x との比 T_x/T_m で示し得

ることを報告^{23), 24)}している。そこで、本実験の供試箔についてこれらの値を求めることにした。示差走査熱測定 (DSC) はアルゴン気流中で 293K から 1673K までを 0.33K/s の加熱速度で昇温して行い、求めた DSC 曲線から、最初の発熱ピークを T_x 、最初の吸熱ピークを T_m として読み取った。DSC 曲線の一例を図 17 に、また、4 種類の箔に対する T_m 、 T_x 、 T_x/T_m の値を表 3 に示す。 T_x/T_m の値は、C 箔、S 箔、B 箔、A 箔の順に小さくなっており、この順序は 4 種類の箔の溶接の容易さに対応した。すなわち、非晶質化の容易な組成の合金ほどコンデンサ式スポット溶接が容易であるという、いわば当然の結論になった。

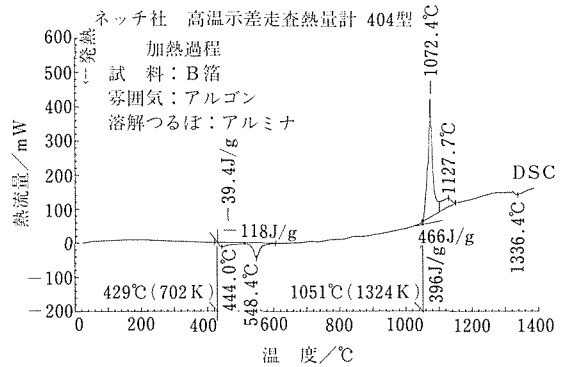


図 17 示差走査熱測定(DSC)結果の例

表 3 示差走査熱測定結果

母材箔	A箔	B箔	C箔	S箔
熔融温度 T_m (K)	1393	1324	1373	1413
結晶化温度 T_x (K)	700	702	793	787
温度比 T_x/T_m	0.503	0.530	0.578	0.557

3. 9 レーザビームによるスポット溶接の可能性

C 箔については、4 枚重ねの抵抗スポット溶接ナゲットにおいても、X 線回折の結果、結晶化を生じていないことが判明している。このことは、C 箔ではある程度冷却が緩和されても非晶質の状態を保つことを意味している。そこで、短時間のパルス照射が容易な YAG レーザを用いてスポット溶接の可能性を検討した。種々の予備実験を通じて、最終的に以下の手法で溶接が可能であることが判明した。

まず、2枚重ねの C 箔をスライドガラスを押え板に用いて銅板上に固定する。レーザービームの焦点位置は、照射するパルスエネルギーによって上下の箔が溶着し

なくなる寸前までデフォーカスする。このような条件下で得られたナゲットの密着曲げ試験の結果を写真6に示す。レーザービームの照射時間(パルス幅)を1msとして得られたナゲットでも密着曲げによって割れを生じていない。すなわち、ナゲットは結晶化していないことを示している。一方、A箔、B箔、S箔では一枚の箔を同様な固定方法で、かつ、同様なデフォーカスビームを用いて0.4msのパルス幅で溶接しても、得られたナゲットは結晶化し、90°曲げによって簡単に割れた。また、C箔においても、焦点を絞ったレーザービームを用いると、得られたナゲットは結晶化することが確認された。このC箔における結果は、溶融金属の過熱度(その合金の溶融温度以上に加熱される程度)が溶接結果に影響を与えることを暗示している²⁵⁾。

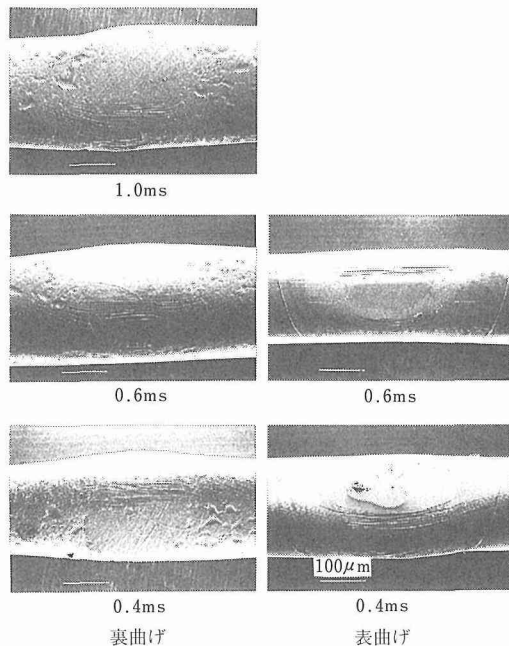


写真6 YAGレーザースポット溶接によるC箔ナゲットの密着曲げ時の表面状態(SEM像)

3. 10 小 括

以上述べたごとく、非晶質合金箔の抵抗スポット溶接性は、対象とする箔の化学組成に大きく依存する。供試4種類の中ではコバルト基合金箔(C箔)で良好な継手が得られ、C箔に対しては抵抗スポット溶接の実用化の可能性がある。また、C箔についてはレーザービームによるスポット溶接も可能と判断された。

今後の課題として、接合プロセスとしては、電極による冷却効果の検討、とくに、電極と母材との間での接触熱抵抗の問題、溶接時の溶融金属の過熱度が溶接結果に与える影響の定量化、供試箔の表面粗さ、すなわち、均一な形状のナゲットを作るための工夫などが残されている。母材の溶接性に対しては、結晶化温度と溶融温度との比 T_x/T_m の有意性の確認が残されている。

この実験を遂行するにあたり、継手の引張試験に便宜を与えられた機能5研塩田一路室長、微小部分のX線回折測定に協力を戴いた(株)リガクの各位、示差走査熱測定に格別の配慮を賜った極東貿易(株)並びにNetzsch社の各位、YAGレーザー溶接機の使用を含めて有益な助言を賜ったミヤチテクノス(株)の各位並びに供試箔の一部を供与された日本非晶質金属(株)の各位に紙面を借りて御礼を申し上げる。

4 結 言

固相/液相間の反応に関しては固/液界面の構造を解析することを試み、ぬれの定量的議論に有効な手段であることが分かった。

固相/固相間の反応に関しては、非晶質金属箔の抵抗スポット溶接を試み、実用化の可能性と問題点を明らかにした。

参 考 文 献

- 1) Young, T. : Trans. Roy. Soc. (Philosophical) **95**(1805), 65-87
- 2) Dupre', A. : "Theorie Mecanique de la Chaleur", (Paris, 1869), 368
- 3) Lea, C. : "A Scientific Guide to Surface Mount Technology", Scotland, Electrochemical Publ. Ltd., (1988), 317
- 4) Warren, R. : J. Metals Science, **15**(1980), 2486-2496
- 5) Eustathopoulos, N. : Intern. Met. Reviews, **28**(1983), No. 4, 189-210
- 6) Sakurai, T., Hashizume, T., Kobayashi, A., Sasaki, A. and Hyodo, S. : Physical Review B, **34**(1986), No. 12, 8. 374-8390
- 7) Lea, C. : Proc. 8, International Vacuum Congress, Vol. 2, Soc. Francaise du Vide, Paris, 1980, 467-470
- 8) Smith, G. C. and Lea, C. : Surface and Interface Analysis, Vol. **9**, **145**(1986)
- 9) Miedema, A. R. and den Broeder, F. J. A. : Z. Metallkde, Bd. **70**(1979)H. 1, 14-20
- 10) Batchelor, G. K., 橋本英典訳, 「流体力学」, 東京電気大学出版局, (1972), 191
- 11) Kay, P. J. and Mackay, C. A. : Trans. Inst. Material Finishing, **54**(1976), 68
- 12) Carroll, M. A. and Warwick, M. E. : Materials Science and Technology, Vol. **3**(1987), 1040-1045
- 13) Bailey, G. L. J. and Watkins, H. C. : J. Institute of Metals,

- 80(1951-52), 57
- 14) 日本金属学会編, 金属物性基礎講座 10「界面物性」, 丸善(1976), 197
- 15) Coudurier, L., Euststhopoulos, N., Joud, J. C. and Desre, P. : J. Chim. Phys., **74**(1977), 289
- 16) Smith, G. C. and Lea, C. : Surface and Interface Analysis, Vol. **9**, **145**(1986)
- 17) Miedema, A. R. : Z. Metallkde, Bd. **69**(1978), H. 5, 287-292
- 18) 松岡信一:精密機械, **50**(1984), 969.
- 19) Kreye, H., Hammerschmidt, M. and Reiners, G. : Scr. Metall., **12**(1978), 1059.
- 20) Cline, C. F. and Hopper, R. W. : Scr. Metall., **11**(1977), 1137.
- 21) Hock, S. : Rapidly Quenched Metals, Elsevier Science Publishers B. V., (1985), 1771.
- 22) 小嶋昌俊, 玉置維昭, 国立龍己:溶接学会全国大会講演概要第**44**集(1989), 204.
- 23) Hagiwara, M., Inoue, A. and Masumoto, T. : Metall. Trans. A, **12A**(1981), 1027.
- 24) Hagiwara, M., Inoue, A. and Masumoto, T. : Mater. Sci. Eng., **54**(1982), 197.
- 25) Sellger, R. and Löser, W. : Acta Metall., **34**(1986), 836.

研究発表

(誌 上)

- 1) 固体 Cu/液体 Sn-Pb 合金のぬれ先端の界面構造, 雀部謙, 大橋修, 溶接学会論文集, 投稿中
- 2) 固体 Cu/液体 Sn-Pb 合金の界面エネルギーとぬれ, 雀部謙, 大橋修, 溶接学会論文集, 投稿中
- 3) Fe-Si-B 合金非晶質箔のスポット溶接, 福島貞夫, 春日井孝昌, 溶接学会論文集, **7**(1989), 186
- 4) 鉄系およびコバルト系非晶質箔のスポット溶接, 福島貞夫, 春日井孝昌, 溶接学会論文集, **8**(1990), 343
- 5) 鉄系及びコバルト系非晶質合金箔のスポット溶接 (第2報), 福島貞夫, 春日井孝昌, 溶接学会論文集, **9**(1991), 457

粒子デポジションによる皮膜形成現象に関する研究

経常研究

組織制御研究部

黒田聖治, 福島 孟, 北原 繁, 丸尾 大*¹

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

粉末粒子を基板上に堆積させて皮膜を形成させる粒子デポジション法の一つであるプラズマ溶射法を取り上げ、皮膜形成現象について検討した。このプロセスでは各種材料の粉末が高速・高温のプラズマジェットによって溶融され、高速の飛行粒子となって基板に衝突する。本研究では、まず、溶融粒子が固体表面に衝突し広がった後にどの程度の速度で冷却されるかについて検討した。この冷却現象は非常に高速でしかも微小な領域で起きるために直接測定することは困難である。そこで積層粒子間の熱伝達係数を皮膜の厚さ方向の熱伝導率より推算し、その値に基づいて冷却速度を計算すると 10^6K/s 以上になりえることを示した。

次に、固体上に付着した粒子は凝固後の冷却中に熱収縮しようとするが、下面にある固体によって拘束されるために粒子内に引張りの面内応力が発生する。この急冷応力は、皮膜の密着性に影響したり、変形の原因ともなるので重要である。そこで各種材料の急冷応力を基板の曲率を皮膜作製中にその場測定することによって計測し、基板温度に対する依存性を系統的に調べた。その結果、高温強度の高い合金では 100MPa オーダーの急冷応力が発生するのに対し、セラミックスでは 10MPa 程度の応力しか発生しないことなどが明らかとなった。また応力の基板温度に対する依存性から急冷応力の値を決定している応力緩和機構（クリープ、塑性変形、マイクロクラックなど）を提案した。

最後に、こうした結果に基づき、皮膜中の残留応力の予測式を導いた。

1 緒 言

粉末粒子を基板上に堆積させて表面皮膜を形成させるプロセスとして、溶射法、オスプレイ法などがある。なかでも、プラズマジェットを用いて粉末を加熱・溶融そして加速するプラズマ溶射法は、熱源であるプラズマジェットが高温・高速であるため皮膜形成可能な材料の幅が広く、金属、合金、セラミックス、サーメットなどの厚膜（ $100\mu\text{m}$ オーダー）を高速で大面積に形成できる特長がある。そのため、航空機、製鉄、製紙、自動車など各種産業で必要とされる表面保護皮膜を形成するプロセスとして広く実用されている。また、近年、センサ、音響材料など機能性皮膜としての用途も徐々に開かれようとしている。

今後、更に応用分野を広げるためには新しい材料、用途への適用だけでなく、皮膜性能の信頼性向上が重

要な課題であり、そのためにはプラズマ溶射プロセスの基礎現象の理解が必要である。基礎現象の研究から、所望の皮膜特性を安定的に得るにはプロセスをどのように制御すれば良いのか、あるいはある材料を溶射して十分な特性が得られない場合に溶射条件の調整などによって特性を向上させる可能性があるのかといった実用的な問題にも見通しが与えられるようになることが望まれる。

プラズマ溶射の原理とプロセス内部の基礎現象の相互関係を模式化して図 1 に示す。現象とそれらの特徴づけるパラメータは太線で、外部から直接制御できるプロセスパラメータは破線で、溶射粒子の状態、皮膜の特性などは細線で囲われている。矢印の向きに従ってプロセスを考えると、まずアーク放電によってプラズマを発生するトーチの様々な変数によってプラズマジェットの状態が決まり、そこに投入された粉末粒子がプラズマジェットとの相互作用の結果、加熱加速されていわゆる溶射粒子になる。この粒子が基板表面

*¹客員研究官（大阪大学）

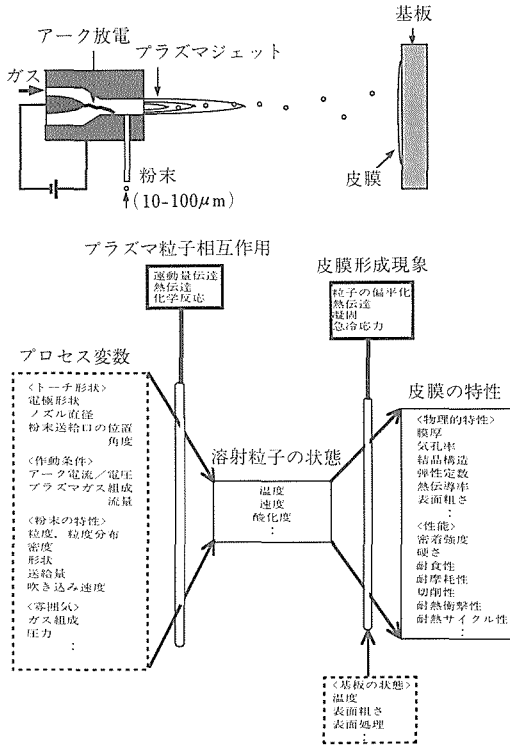


図1 プラズマ溶射プロセスの原理と基礎現象

に衝突し、広がり、急冷されて凝固・収縮したものが積み重なって皮膜が形成される。その際には熱収縮が拘束されるために応力が発生する。

当研究所ではプラズマジェットと粉末粒子の相互作用を研究する手段として、飛行粒子の温度、速度の非接触測定法を開発しているが^{1,2)}、本報告では皮膜形成現象に焦点を当て、溶融粒子の固体表面への衝突・凝固現象、凝固後の冷却中に発生する急冷応力と皮膜の残留応力発生機構について述べる。

2 溶射粒子の衝突・凝固現象

2.1 変形と冷却

図2に示すような溶融粒子の衝突・変形の過程と、冷却・凝固の過程を比較すると、溶射で通常用いられるような粒径(10~100 μm)の高速溶融粒子(100~400m/s)が衝突する場合には前者のほうがはるかに速い現象であると考えられており、通常この二つの現象は切り離して考察されている³⁾。

溶融粒子の変形に要する時間を推測してみる。直径50 μm 、飛行速度100m/sの粒子がその直径と等しい距離を移動する時間は0.5 μs であり、衝突によってこれが減速することを考えに入れれば数 μs 程度の時

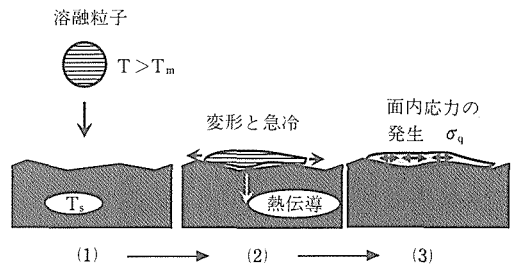


図2 溶融粒子の衝突、変形、冷却過程

間で変形は終了していると推測される。その変形過程は粒子の溶融状態、過熱度、固体表面の形状などによって異なると考えられるが、10~50 μm 程度の粉末を溶射し皮膜の断面を見ると、扁平粒子の厚さは材料によらず2~3 μm になっていることが多い。しかし、平滑面に溶射粒子を受け止めて顕微鏡で観察すると、写真に示すように多くの場合、円形だけでなく複雑な形をした飛沫が見受けられ、変形中に液膜、液糸の分裂といった不安定現象が起きていることが推測される。粒子の変形は運動エネルギーが表面エネルギーと粘性によって散逸する熱に変換される過程として考えられるが、完全に溶融した液滴が平面上で円形のディスクに変形するとして、最終的な変形量をWeber数とReynolds数で表す式が得られている⁴⁾。アルミナ溶射皮膜中の粒子の扁平率と良く一致するとの報告もある⁵⁾。

一方、付着粒子の冷却速度は皮膜のミクロ組織を支配する重要なパラメータであるが、直接測定することは困難である。モデル計算する場合には、付着粒子の厚さが広がり比べて充分小さいため通常一次元の熱伝導問題として計算される。この際、冷却の形態を決定するのがBiot数 Bi と呼ばれる無次元数で、 h_i を付着粒子下面と基板あるいは既に堆積している皮膜表面との間の熱伝達係数、 w を付着した扁平粒子の厚さ、 K_0 を粒子の熱伝導率とすれば、 $Bi = h_i w / K_0$ で与えられる。もし $Bi \gg 1$ であれば界面の熱抵抗は無視できるが、 $Bi \ll 1$ であれば熱伝導が境界で律速されて境界部に大きな温度勾配が発生する。当然ながら冷却速度は前者の方が大きい。溶融金属液滴を高速でターゲットに衝突させるガン法などで報告されている h_i の値は $10^5 \sim 10^6 \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 程度であり⁶⁾、これを用いて $w = 3 \mu\text{m}$ 、 $K_0 = 10 \sim 100 \text{W/mK}$ を入れて計算してみると $Bi = 0.3 \sim 0.03$ となる。こうした類推から従来は冷却の形態としては界面律速に近いものと考えられている。

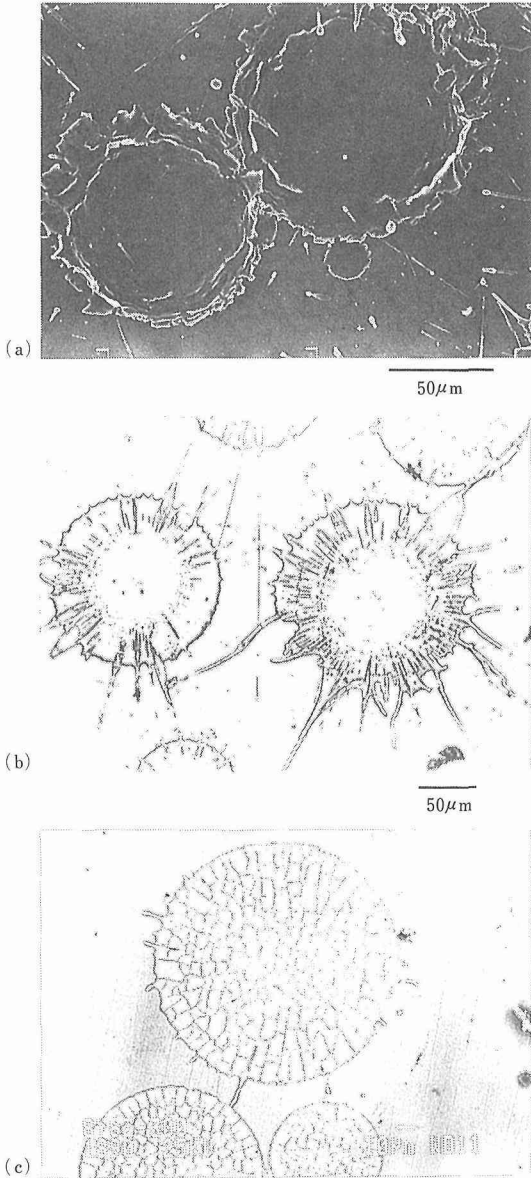


写真 研磨されたステンレス鋼上に付着した溶射粒子
(a)Ni-20Cr合金、(b)アルミナ、
(c)ZrO₂-8%Y₂O₃（部分安定化ジルコニア）

溶射粒子と固体表面の熱伝達係数 h_i を直接測定することは困難だが、皮膜の厚さ方向の熱伝導率から間接的に推測することはできる。図3に示すように、皮膜を厚さ w の層からなる多層体として考え、層間の熱伝達係数を h_i 、層内の熱伝導率を K_0 とすると、多層体の厚さ方向の見かけの熱伝導率 K は、

$$K = \frac{K_0}{1 + (K_0/h_i w)} = \frac{K_0}{1 + (1/B_i)} \quad (1)$$

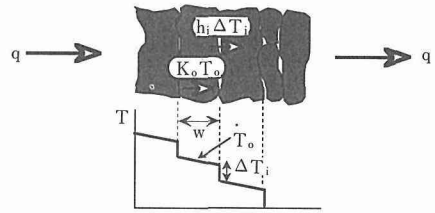


図3 皮膜の多層体モデル

で与えられ、 K を測定すれば逆に h_i を求めることができ、形式的ではあるが B_i も推測できる。そこで、溶射皮膜の厚さ方向の熱伝導率の測定を行ない、層間の熱抵抗について考察する。

2.2 溶射粒子の急冷応力

表面皮膜の内部応力は皮膜の密着強度や他の特性に影響を与える重要な問題である。

溶射による皮膜形成プロセスでは以下の機構によって皮膜内に応力が発生すると考えられる⁷⁾。

1) 溶射粒子の急冷：図2に示すように、溶射粒子は基板あるいは既に積層した皮膜上に衝突して広がり急冷される。その際の熱収縮が拘束されるために応力が発生し常に引っ張り応力である。

2) 巨視的な熱収縮量の差：この応力は基板と皮膜が共に冷却されるときに発生する巨視的な応力で、溶射された皮膜を連続体とみなして取り扱うことができる。熱膨張率と温度分布によって、発生する応力は引っ張りにも圧縮にもなり得る。

3) 固相での相変態にもなう体積変化⁸⁻⁹⁾。

これらの応力の中で、粒子が急冷されることによる応力は溶射プロセスに特有のものである。この急冷応力の発生機構は図2に示すように溶射された粒子の熱収縮がその下の固体によって拘束されることである。一つの溶射粒子が固体表面に衝突し広がって扁平状になると、その粒子が保有していた熱は主として相手の固体に熱伝導によって奪われ粒子温度は急速に低下する。このような溶射粒子の衝突・凝固の過程は通常の溶射条件下では各粒子毎に独立と考えて良いことが示されている¹⁰⁾。凝固後、更に粒子温度が下がるにつれてその面内方向の熱収縮が拘束されるが、その拘束の程度は粒子と相手の固体との結合や付着粒子の幾何学的な形状によって異なる。

表1に数種の材料について常温での熱膨張率、ヤング率、100Kの温度変化に対応する熱ひずみと、それが完全に拘束された場合に発生する応力を示した。これから明らかなように、わずか100Kの温度変化に

表1 各種材料の熱膨張率, ヤング率, 100 Kの温度変化に対するひずみ, およびそれが完全に拘束された際に予測される応力

材料	熱膨張係数 α_0 ($10^{-6}K^{-1}$)	ヤング率 E_0 (GPa)	$\alpha_0\Delta T$ (10^{-3} strain for $\Delta T=100K$)	$\alpha_0\Delta TE_0$ (MPa)
Mo	4.9	325	0.49	160
Ni	12.8	200	1.28	255
Al	23	71	2.3	162
Al ₂ O ₃	8	370	0.8	300

対しても 100MPa 以上の応力が容易に発生し得る。溶射粒子と固体表面の結合が強固で冷却中の温度変化が十分大きければ、固体に対して十分薄い膜内の塑性流動は制限されるために材料の単軸での降伏応力よりも大きい応力が発生する可能性がある。しかし、図4に示すような各種の応力緩和過程によって実際の応力は理論上の最大値 σ_0 よりも小さな値となる。したがって、実際のプロセスで様々な材料についてどのような機構でどの程度応力が緩和されるを知ることが重要である。

溶射皮膜の残留応力に関連して急冷応力の存在は指摘されてきたが^{11,12)}、多くの研究では皮膜と基板の熱膨張率差や温度勾配による巨視的な応力だけが考慮されてきている^{3,13,14)}。近年、当研究所では、溶射中の基板の曲率をその場で連続的に測定することによって多数の溶射粒子の平均的な急冷応力を求められることを明らかにした。その結果、急冷応力は皮膜の厚さが約 10 μm を越えると基板の材料に依存しなくな

ること、373K 以下に保たれた基板に Mo, Ni, Al, 80Ni-20Cr 合金の4種類の金属材料粉末を溶射した場合、急冷応力は 10~100MPa の範囲で Al~Mo < Ni < 80Ni-20Cr 合金の順となる事などが明らかにされた^{7,15)}。

また、溶射中の熱的、力学現象の解明と溶射皮膜中の応力状態を明らかにする目的でいくつかの数値モデルが提案されている^{14,16,17)}。Gill と Clyne は、数値モデルの計算結果と溶射中の基板の曲率変化を対応させて調べた結果、

- 1) 急冷応力をモデルに取り入れる必要があること、
- 2) 適正な皮膜の物性値(熱膨張率, ヤング率, 熱伝導率など)を用いる必要があること

を指摘している¹⁷⁻¹⁸⁾。以前より、溶射皮膜の熱あるいは機械的物性値の中には、緻密な材料とかなり異なるものがあることが知られていたが、系統的なデータや解析は少ない。

本報告では、まず、固体表面での溶射粒子の急冷過程を検討する手掛かりとして、積層粒子間の層間熱抵抗について検討する。また、皮膜の巨視的な熱応力を求めるために必要な皮膜のヤング率と熱膨張係数の測定を行なう。次に急冷応力の基板温度と溶射雰囲気に対する依存性を系統的に調べ、応力緩和機構の働きを検討する。高温での急冷応力を主に減圧溶射(LPPS)を用いて、低温では主に大気中溶射(APS)を用いて測定する。また急冷応力の粉末粒度依存性、セラミック-金属複合皮膜の急冷応力についても考察する。

3 実験方法

3.1 粉末の特性と溶射条件

用いた粉末の純度と粒度を表2に示す。APSおよびLPPSそれぞれの溶射条件を表3に示す。またAPSにおいてはプラズマトーチの両端に空冷ノズルを取り付け空気流量を制御することによって、溶射中の基板

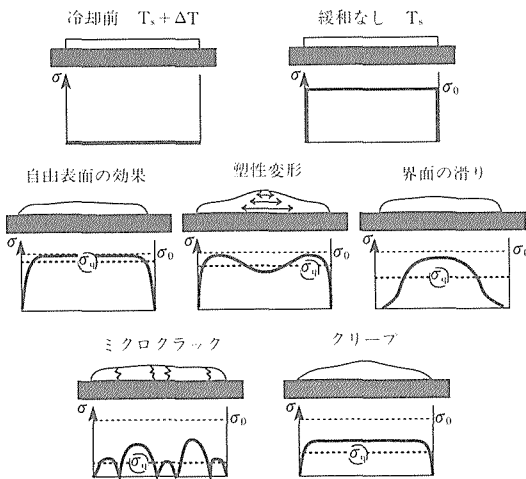


図4 急冷応力の緩和機構のモデル

表2 粉末の特性

材料	純度または組成 (wt%)	粒度 (μm)
Al	90.76	-88+10
Ni	99	-44+10
Mo	99.8	-53+10
Ni-20%Cr	Ni=79.2, Cr=19.7	-44+10
NiCrAlY	Al=5.31, Cr=16.57, Y=0.5	-44+10
Al ₂ O ₃	99.8	-44+10
ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃	ZrO ₂ =90.78, Y ₂ O ₃ =8.15	-44+10

表3 溶射条件
L P P S

粉末	プラズマガス		他のパラメータ				
	1次ガス, 流量 (l/min)	2次ガス, 流量 (l/min)	アーク電流(A) 電圧(V)	粉末送給量 (g/min)	粉末送給ガス Ar(l/min)	チャンバー圧 (mbar)	ノズル直径 (mm)
Ni	Ar, 50	H ₂ , 4	700 A, 50 V	38	2.5	200	7
Ni-20%Cr	Ar, 50	H ₂ , 4	700 A, 50 V	26	2.5	200	7
Mo	Ar, 50	H ₂ , 10	700 A, 60 V	24	2	200	7

溶射距離：300mm, トーチ移動速度：0.1m/s

A P S

粉末	プラズマガス, 流量 (l/min)	アーク 電流(A), 電圧(V)	粉末送給量 (g/min)	粉末送給ガス流量 Ar(l/min)	ノズル直径 (mm)
Al	Ar, 45	600 A, 30 V	1	2.5	8
Ni	Ar, 45	600 A, 30 V	8	2.5	8
Ni-20%Cr	Ar, 45	600 A, 30 V	10	2.5	8
Mo	Ar, 45	600 A, 30 V	10	2	8
NiCrAlY	Ar, 45	600 A, 30 V	0~14	2.5	8
Al ₂ O ₃	Ar, 45	600 A, 30 V	5	2.5	8
ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃	Ar, 45	1200 A, 30 V	0~25	2.5	8

溶射距離：100mm, トーチ移動速度：0.18m/s

温度を制御した。

3. 2 熱伝導度の測定

試料は直径 8mm の円柱の端面に溶射して皮膜を形成し、これを厚さ 1~2mm の円板に機械加工して作成した。アルミナについては、板厚 5mm の軟鋼板に円形のくぼみをプレスし、その中に溶射してから軟鋼板に切り込みを入れて皮膜を取りだし両面を研磨して試料とした。皮膜の熱拡散率の測定には、レーザフラッシュ法¹⁹⁾を用い、各材料の、密度、標準的な比熱データを用いて熱伝導率に換算した。測定は真空中で行い、各材料の融点の 6 割程度の温度まで昇温したのち 573K まで放冷し、試料室中に大気を導入して雰囲気熱伝導度に与える影響を調べた。

3. 3 ヤング率の測定

溶射皮膜のヤング率の測定には三点曲げ試験法を用いた。基板温度の影響を見るためそれぞれの粉末について最大の空冷と空冷なしの二つの場合について皮膜を形成した。その結果、前者の場合、溶射中の基板温度は 373K 以下に保たれ後者の場合 673 から 773K の間に保たれた。皮膜のヤング率の測定のためには皮膜を基板から引き剥がし単体とすることが望ましい。この目的のために基板上に錫を薄く溶射し、その上に目的の皮膜を 1~2mm の厚さ溶射し、その後、錫を加熱溶融して皮膜を剥がした。

上記の方法は高温の基板には適用できないが、皮膜

との密着性に乏しい材料(例えばアルミナ)や、急冷応力が大きい材料(例えば Ni-20%Cr) のような場合、皮膜は溶射中に自然に剝離する傾向があり、溶射後に容易に引き剥がすことができた。しかし、モリブデンやアルミニウムの場合、皮膜を基板から引き剥がすことが困難であり、皮膜と基板を一枚の貼り合わせ板として見なし、そのばね定数から皮膜のヤング率を計算する方法をとった²⁰⁾。

3. 4 熱膨脹率の測定

溶射皮膜の熱膨脹率はレーザ干渉計型の膨脹計²¹⁾を用いて測定した。図 5 に示すように、この膨脹計では Fizeau 干渉計を構成している 2 枚のガラス板の間に試料が挿入されており、試料長の変化を干渉縞の

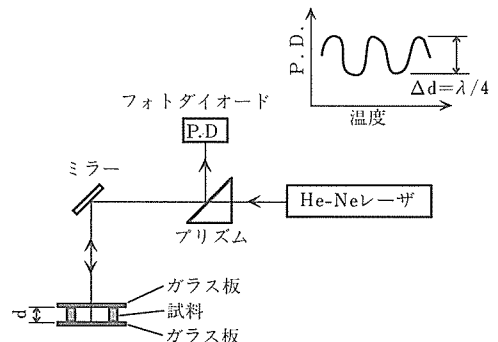


図5 レーザ干渉計型熱膨脹計の構成

生滅を数えることによって測定するので $\lambda/4$ ($\lambda = 632.8\text{nm}$: He-Ne レーザ光の波長) 以上の分解能が容易に得られる。試料はヤング率測定用の試料の一部を切り出し厚さ方向の膨脹を室温から573Kまで測定しその間の膨脹量を温度幅で割って膨脹率とした。

3. 5 急冷応力の測定

APS については図6に示す装置によって溶射中の基板曲率をその場測定することによって急冷応力を求めた^{7,15)}。基板の温度は冷却空気の流量によって制御し、予熱によって一定の平衡温度に達してから粉末を供給して皮膜を形成した。長方形の基板(2×15×100mm)表面をまずアルミナ粉でブラスト処理して粗面化し、その後ブラスト処理による残留応力を取り除くために 10^{-6}Torr の真空中でアニールシアセトン中で超音波洗浄した。こうして準備した基板を熔融石英製のナイフエッジ上に固定し、その裏面中央部の変位を溶射中に連続的に測定した。この変位は基板の曲率(1/R)に比例(第一次の近似)している。曲率の皮膜厚さ h_d に対する変化率から溶射粒子の急冷による皮膜中の平均面内応力 $\sigma_q(T_s)$ は次式によって求められる^{22,23)}。

$$\sigma_q(T_s) = \frac{E_s(T_s)h_s^2}{6(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial h_d} \left(\frac{1}{R}\right) \quad (2)$$

ここで $E_s(T_s)$, h_s , ν はそれぞれ基板の温度 T_s でのヤング率, 厚さおよびポアソン比である。

LPPS ではその場測定の装置が使用できないために若干異なる方法を用いた。APS での実験から薄板の基板に基板と同じ材料を溶射した場合、溶射終了後の試料の曲率は冷却後までほとんど変化しないことが分かっている⁷⁾。これは皮膜と基板の熱膨脹率に差がないこと、2~3mmの厚さの試料では溶射中に発生する定常的な温度勾配は、曲率変化として検出できないほど小さいことによる。LPPS についても溶射チェン

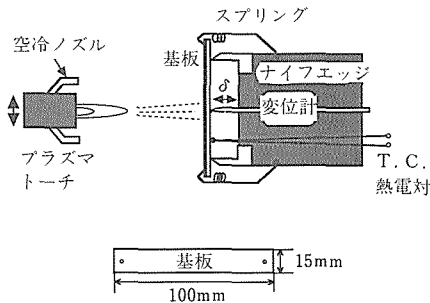


図6 基板の曲率のその場測定装置

バーのガラス窓から試料の側面をビデオ撮影して調べたところ、溶射終了後には試料の曲率変化は認められなかった。従って APS 用と同様の寸法のモリブデンとニッケル基板を図7に示すように試料ホルダーに固定し、その裏面に2対の熱電対をスポット溶接して溶射中の基板温度を測定した。モリブデン、ニッケル、ニクロム粉末を皮膜が0.1~0.4mmの厚さになるように溶射し、その際の基板の温度 T_s としては2対の熱電対によって測定される溶射中の平均温度を採った。放冷後、試料を取りだし、溶射中の温度分布が均一な上端から70mmの部分の形状を遊動顕微鏡で測定した。曲率としては、溶射前後の形状の差を取る事によって初期変形の影響を除去した後、最も一致する円弧を計算してその半径から求めた。この曲率から Brenner と Senderoff によって与えられた次式を用いて急冷応力 $\sigma_q(T_s)$ を求めることができる²⁴⁾。

$$\sigma_q(T_s) = \frac{E_s(T_s)h_s(h_s + \beta^{5/4}h_d)}{6 R(1-\nu)h_d} \quad (3)$$

ここで β は皮膜と基板の温度 T_s でのヤング率の比 $E_d(T_s)/E_s(T_s)$ であるが、簡単のため1/3として計算した。これは後に述べるように溶射皮膜のヤング率の実測値の傾向に概ね一致する²⁵⁾。厳密にはそれぞれの皮膜についてヤング率を測定すれば良いが、本実験では皮膜は基板に比べて十分薄いため、括弧の中の第二項は第一項に比べてかなり小さくこの程度の近似で十分である。

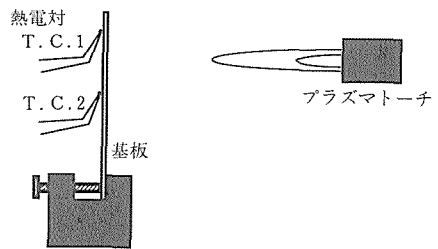


図7 減圧溶射用の基板の配置

3. 6 金属-セラミック複合皮膜の溶射

2種類の粉末を混合して溶射した場合の急冷応力がどうなるかは、興味深い問題である。近年、溶射によって金属基複合材料を製造したり、断熱性のセラミックスと耐食性の合金の複合割合を連続的に変化させて熱応力を緩和するための傾斜機能材料などの研究が進められている。こうした応用においても、皮膜内に蓄

積された応力は重要である。ここでは、部分安定化ジルコニア $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ と NiCrAlY 合金の複合皮膜について、両者の複合割合を変化させた場合の急冷応力を測定した。皮膜の作成には図8に示すように2台のプラズマ溶射トーチを用い、基板上で混合した²⁶⁾。

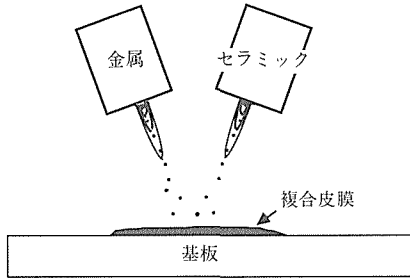


図8 2台のトーチを用いた金属-セラミック複合皮膜溶射法

4 結果と考察

4.1 熱伝導度

図9(a)にLPPSで作成したMoとアルミナ皮膜の熱伝導度 K の測定結果を示す。曲線はデータブックの値で、アルミナは緻密な α -アルミナのものである。溶射されたアルミナは準安定の γ 相がほとんどであり、焼結などの加熱処理を行うと安定相の α に変態する。この2層の結晶構造は異なり γ 相の方が熱伝導率は低いといわれているが、緻密な γ -アルミナが得られないためにデータはない。約573Kで大気を導入したところ、アルミナ皮膜の熱伝導度は約2倍に上昇したが、Mo皮膜では変化は認められなかった。図9(b)は(a)から式(1)によって求めた h_i の値であり、アルミナの K_0 として α -アルミナの値を用いた場合と、その1/2の値を γ -アルミナの K_0 の推測値とした場合の両者について計算結果を示した。Mo皮膜の h_i は約 10^8 、アルミナ皮膜では $10^6 Wm^{-2}K^{-1}$ 程度の値となっており、Biとしては、それぞれ3、0.3という値になりかなり大きい。数 μm の厚さの層が重なった構造を有していて、なお積層方向の熱伝導率が緻密材の数分の一程度ということは、層間の熱抵抗は非常に小さいということである。これは固相での計算であり、粒子が溶融状態で付着した場合の h_i が同じ値になるという保証はないが、 μm オーダーの厚さの溶融膜についてこうした h_i の値を用いると $10^7 \sim 10^8 K/s$ 程度の冷却速度が計算される⁶⁾。したがって過熱度を300Kと

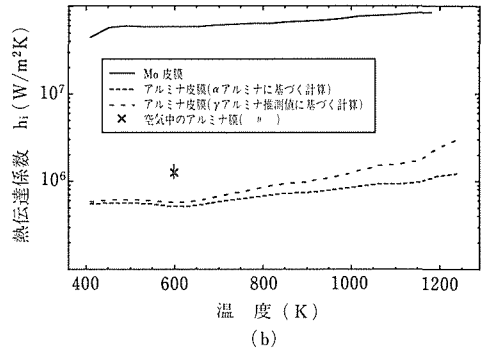
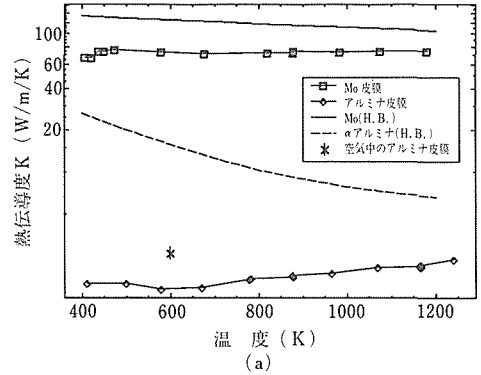


図9 (a)減圧溶射で作製したMoとアルミナ皮膜の熱伝導度、(b)計算された層間熱伝達係数 h_i

するとそれだけの温度低下が生じる時間は $3 \sim 30 \mu s$ 程度と推測され、凝固潜熱も考えにいれなくてはならないが、粒子変形の間にまったく凝固は起きていないとは言い切れず、より詳細な研究が必要なることを示している。

4.2 ヤング率

測定された溶射皮膜のヤング率の値 E_d と、緻密な材料の値 E_0 の比較を図10に示す。点線は $E_d = E_0/3$ の関係に対応しており、金属系の皮膜はほぼこの直線上に乗っているように見えるが、溶射されたアルミナ

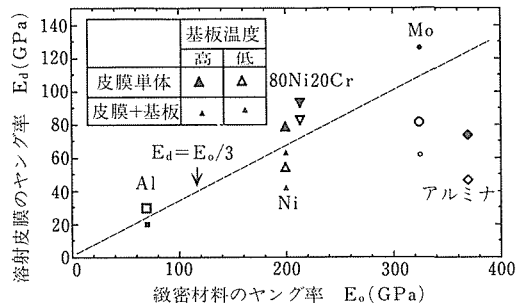


図10 溶射皮膜のヤング率と緻密材料の標準値の比較

の値はかなり小さい。Ni と Mo の結果から見ると貼り合わせ板による測定は、単一材による測定より 20~25% 小さなヤング率を与える傾向があり、皮膜と基板の密着が完全ではなく多少の滑りがあるためにこうした結果になっているものと推察される。高温と低温の基板に溶射して作成した皮膜の値を比較すると、前者のほうが若干高めの値を示しており、溶射された粒子間の結合がより強い事によるものと考えられる。

4. 3 熱膨張率

測定された溶射皮膜の熱膨張率の値を標準的なバルクの値と比較して図 11 に示す。データにかなりのばらつきはあるものの、全体としてはバルクと同等の値を示している。溶射皮膜の構造上の特長は、気孔や割れ、酸化物などである。皮膜中の気孔や、割れはどんな形状をしていても熱膨張率差による応力を発生しないので熱膨張率には影響を与えないはずである。また、金属材料を大気中で溶射した場合、酸化物の影響が考えられるが、その量は通常は全体として熱膨張率に有意な変化を与えるほどのものではなく、このような結果となると考えられる。

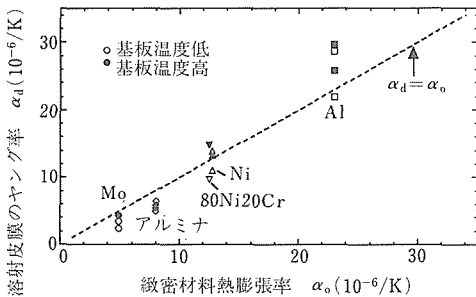


図11 溶射皮膜の熱膨張率と緻密材料の標準値の比較

4. 4 急冷応力

急冷応力の測定値を基板の温度を横軸にして図 12 に示す。表 3 の条件で大気中で実現できる最高の基板温度は 723K であり、LPPS で実現できる最低の平均基板温度は 593K であった。したがって、結果として APS のデータは低温側、LPPS のデータは高温側で両者は約 100K の範囲で重なり合っている。LPPS では基板の冷却は自然放冷によったため、基板の温度を低く保つには溶射トーチの移動サイクル間に休止期間を入れ、基板の温度が所定値まで低下したら次のサイクルを行うという方法を採用した。その結果、溶射中の平均温度が 673K の場合には、溶射 1 サイクルの間に基板の温度が 473K から 873K に上昇している。

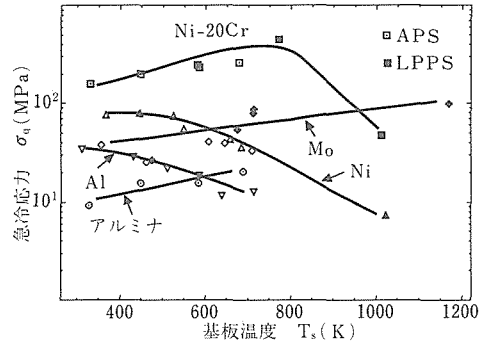


図12 各種材料の急冷応力の基板温度依存性

973K 以上の場合、予熱後に連続的に溶射しており、溶射中の試料は熱平衡に近い状態なので基板の温度変化は 50K 以下である。APS と LPPS のデータを比較すると、どの材料についても両者は一つの曲線上に分布しており急冷応力が雰囲気にはそれほど依存しないように見える。

純金属に着目すると、低融点の fcc 金属である Ni と Al では急冷応力は基板温度と共に低下するが、高融点の bcc 金属である Mo では温度と共に徐々に増加し 1173K でも約 100MPa の値を示す。Ni-20Cr 合金の急冷応力は純 Ni に比べて著しく大きく、温度と共に上昇し 773K で 450MPa となるがそれ以上の温度では急激に減少する。これとは対照的に、アルミナの急冷応力は 10MPa 程度と小さく温度と共にわずかに上昇する。

図 13 に、急冷応力のデータを基板温度 T_s を各材料の融点 T_m で規格化した温度を横軸にとってプロットし直した。図 14 にはクリープひずみ速度 $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$ を発生するための温度応力線図を 3 種類の金属材料について示した²⁷⁾。この程度の高ひずみ速度であれば、数 ms と考えられる冷却時間内にも 10^{-3} ストレインオーダの変形による応力緩和が計算上起こり得る。これらクリープ線図上で $T/T_m = 0.6$ の応力値はそれぞれ 40MPa (Al)、60MPa (Ni)、300MPa (Ni-20Cr) である。表 1 に示したように、100K の温度低下で 100MPa オーダの応力が発生し得るわけで、付着粒子の温度が T_m から $T/T_m = 0.6$ に低下する間に 10^{-3} ストレインオーダのひずみが生じて応力緩和に働く可能性がある。当然ながら、基板温度 T_s が十分に高ければ、急冷後の溶射時間中に連続的にクリープ変形が進行しえる。こうした半定量的考察によって Al と Ni に見られる急冷応力の温度上昇に伴う

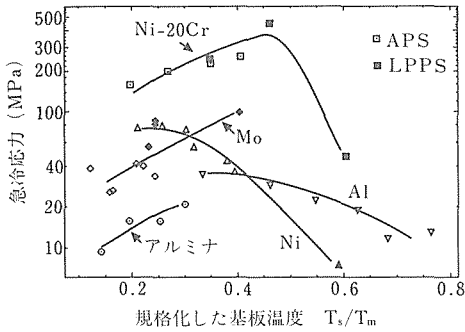


図13 急冷応力の各材料の融点で規格化された基板温度に対する依存性

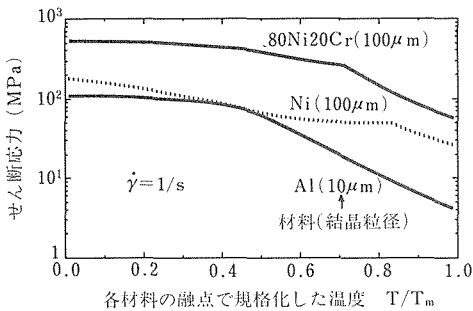


図14 代表的材料のクリープ歪速度 $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$ に対応する温度応力線図

低下のおもな原因はクリープと考えられ、また Ni-20%Cr 合金についても十分に温度が上がれば応力緩和機構として働くと考えられる。また他の応力緩和機構として塑性変形や、堆積粒子間の滑りなども考えられる。Ni 合金は Ni や Al と比べて、降伏応力も高く、クリープ変形に対する抵抗も大きい結果、高い急冷応力が現れると理解できる。

Mo, Ni-Cr 合金やアルミナにおいて急冷応力が基板温度にともない上昇することは、材料自身の性質からは説明できない。図 10 に示したように室温で測定される皮膜のヤング率は皮膜形成時の基板温度が高い程大きくなる傾向がある。これは溶射粒子間の結合が基板温度に伴って上昇しているためと推測されるが、そうすると粒子が付着して収縮する際にもより強く拘束されていることになる。したがって、材料自身の軟化が顕著にならないような温度範囲では付着粒子の拘束度が基板温度とともに上がるために急冷応力も増加すると推測される。

アルミナの急冷応力は、緻密な α -アルミナの降伏応力に比べて 2 桁以上も小さい。溶射されたアルミ

ナはほとんどが準安定の γ 相でありその降伏応力は、 α 相よりも小さいと推測されるが、それを考えに入れてもなにか他の機構によって応力緩和が生じていると考えられる。最も明らかな説明は写真に示したようなマイクロクラッキングによって応力が開放されているとするものである。しかし、もし皮膜と基板の界面で破壊が生じなければ、これ程大きな応力緩和が皮膜内のクラッキングによってのみ生じるとは考えにくい。Agrawal と Raj は延性金属の基板上に作成したシリカ皮膜について皮膜と基板界面の剪断強度を求めた²⁸⁾。基板を引っ張って塑性変形させ、その際、発生するシリカ皮膜内のクラックの間隔と、皮膜の引っ張り強度から界面の剪断強度を計算する。彼らは界面にサイン波状のせん断応力分布を仮定して、皮膜内にクラックが生じた後の皮膜内の応力分布を示しているが、応力値は皮膜の引っ張り強度と同オーダーである。

彼らの実験の薄膜に比べて、ここで考えている溶射粒子の厚さと広がり比はかなり大きい。更に通常、溶射皮膜内には写真に示されるようなかなりの小さい球状粒子が含まれている。これらは、溶融粒子が固体表面との衝突によって分裂した結果生じたものである。こうした低アスペクト比の付着粒子中の急冷応力は自由表面での面内応力が消失することからかなり小さくなると予測される。(図 4 の自由表面による応力緩和参照) 更に、おそらくマイクロクラッキングと同時に層間のすべりがセラミックスでも起きているだろうと考えられる。アルミナの急冷応力が非常に小さいことはこうした事の総合的な結果と考えられる。

ここで、図 4 に示した応力緩和機構の中で層間のすべりとマイクロクラッキングの二つだけがバルクとしての溶射皮膜の弾性係数を低下させる効果があることに注意する必要がある。したがって実際の皮膜の弾性係数 $E_d(T_s)$ を用いて表 1 のやり方で急冷応力を計算しても実測された急冷応力 σ_0 よりも一桁大きくなる。

図 15 に、これまでの考察を整理する意味で溶射された粒子の温度が T_m から T_s に低下する間に粒子内の応力が変化する様子を模式的に示す。点線は、応力緩和がまったく働かない場合の仮想的な応力変化曲線である。(a) 金属粉末の場合、もし低温の基板に溶射されれば付着粒子内の応力は様々な応力緩和機構によって抑えられながらも単調に増加する。もし T_s が十分に高ければ、粒子内の応力は更に大きく緩和され、更に T_s でも等温クリープ変形によって応力低下が進行する。(b) セラミック粒子の場合、局所的な応力

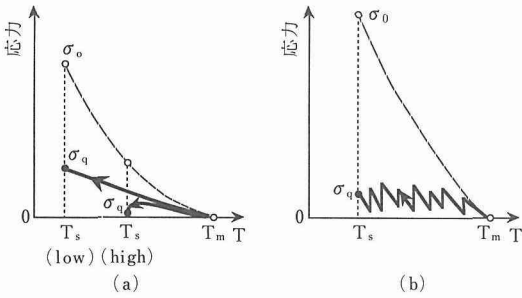


図15 粒子内応力の時間的変化の模式図、(a)金属、(b)セラミック

はマイクロクラッキングが進行するにつれて鋸歯状に変化し、皮膜全体での平均応力は低い値に留まる。

4.5 粉末粒度の影響

図16に粗いNiCr合金(74~105 μm)を同様の条件で大気中溶射した際の急冷応力を標準粒度(10~44 μm)のNiCr合金とNiとともに示す。粗粒の急冷応力は標準粒度のもの1/3程度に減少しており、低温側ではNiを下回っている。一定の条件のプラズマジェットで異なる粒度の粉末を溶射した場合、粒子の温度や速度がかなり異なることがわかっている^{1,2)}。本研究で用いている装置で、750A、30Vのアークプラズマジェットに粒度の異なるMo粉末を投入し、溶射距離100mmでの粒子速度、温度を測定した結果によると、粒度が10~44 μm の時、110m/s、2870Kであるのに対し、74~105 μm の時、80m/s、2710Kとなっており、温度、速度ともこの距離では粗粒の方が低く、この傾向はNiCr合金でも同様であろうと推測される。その結果として、粗粒の方が溶射粒子間の結合が弱く粒子間の滑りなどによって急冷応力が緩和

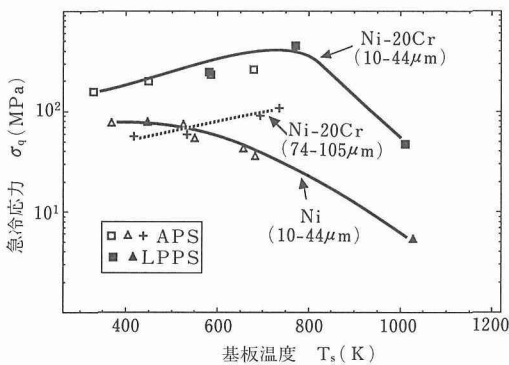


図16 粒度の異なるNi-Cr合金とNiの急冷応力の基板温度依存性

されているものと思われる。また、基板温度が高くなると急冷応力が上昇する傾向はやはり粒子間の結合が強まっていることに対応していると推測される。

4.6 複合皮膜の急冷応力

ZrO₂-8%Y₂O₃とNiCrAlY合金の複合割合を連続的に変化させた傾斜組成皮膜の断面組織と各混合比での急冷応力の測定結果を対応させて図17に示す。この際、溶射中の基板の温度は623~673Kに保った。ZrO₂-8%Y₂O₃を35%混合すると急冷応力は半分以下まで低下する。これは、マイクロクラックが多数入ったセラミック層によってNiCrAlY合金の急冷応力が効果的に緩和されているためと推察される。現在、このような傾斜組成皮膜を高性能の耐熱壁として利用すべく鋭意検討されている。その際の一つの重要な問題が皮膜内に発生する熱応力をいかに緩和するかであり、皮膜作成時の応力はその後の使用環境下での応力問題の初期条件として考慮する必要があるだろう。

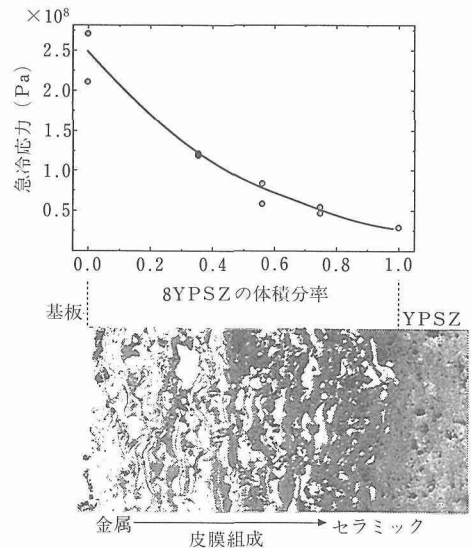


図17 金属-セラミック傾斜組成溶射皮膜の断面組織と各混合割合での急冷応力

4.7 溶射皮膜の残留応力の予測

以上の結果を総合すると、溶射皮膜形成後、室温まで放冷された時点での皮膜内応力、すなわち皮膜中の残留応力を、ある程度単純化した条件下で予測することができる。仮定として

- 1) 皮膜厚さ h_d は基板の厚さ h_s に比べて十分に薄い、
- 2) 溶射中は基板の温度は一定温度 T_s に保たれる、
- 3) 溶射された粒子は基板温度 T_s まで急冷される、

4) 溶射終了後、皮膜と基板は等温度に保たれながら室温 T_0 まで冷却される。

5) 固相での体積変化を伴う相変態は生じない。

1) の仮定によって膜厚方向の応力は無視できるので等方面内応力の問題になる。実際の溶射施工においても多くの場合に、予熱と溶射中の冷却によって皮膜の密着性を高めたり、施工物の過熱を避けることが行われており、2~4) の仮定も非現実的なものではない。更に溶射皮膜と基板の結合が強固であり、溶射後の冷却中に材料が弾性的に振る舞うと仮定すると、最終的な皮膜中の残留応力 σ_r (T_0) は急冷応力と熱収縮差による巨視的な応力の重ね合わせとして単純に次式で表せる。

$$\sigma_r(T_0) = |\sigma_q(T_s)|/E_d(T_s) + (\alpha_d - \alpha_s)(T_s - T_0)E_d(T_0), \quad (4)$$

ここで σ_q (T_s) は堆積した溶射粒子内に発生した急冷応力の平均値、 E_d (T) は皮膜の温度 T におけるヤング率、 α_d 、 α_s はそれぞれ皮膜と基板の熱膨張率である。図 18 に (4) 式に基づいて、残留応力 σ_r の基板温度 T_s に対する依存性を模式的に示す。 $\alpha_d = \alpha_s$ 又は $T_s = T_0$ であれば冷却時に熱応力は発生しないので各溶射粒子が急冷時に拘束されたはずみは保存され皮膜内には引っ張りの応力が残留する。 $\alpha_d < \alpha_s$ の場合、 T_s が上昇するにつれて引っ張りの残留応力が減少し、次式で与えられる $T_s = T_s^*$ で符号が変わってそれ以上の温度で溶射した場合、残留応力は圧縮となる。

$$T_s^* = \frac{\sigma_q(T_s^*)}{E_d(T_s^*)(\alpha_s - \alpha_d)} + T_0. \quad (5)$$

$\alpha_d > \alpha_s$ の場合にはこうした符号の変化はなく常に引っ張りの残留応力となる。どちらの場合も、皮膜と基板の熱膨張係数が異なる場合には、溶射時の基板温度が高いほど放冷時に発生する熱応力の寄与が支配的

になる。

このモデルに従って、各材料の特性値が皮膜内の残留応力に及ぼす影響について検討してみる。アルミナやジルコニアのような脆性材料では、急冷応力が非常に小さく、また基板の金属との間に大きな熱膨張率差が存在するケースが多いので、その結果熱応力が残留応力を支配すると考えられる。(ただし応力や熱伝導の計算では、皮膜の熱伝導率や、ヤング率がバルクとかなり異なることを考慮に入れる必要がある。更に、こうした物性値は、気孔率から単純な複合則では割り出せないで、一般的には直接測定する必要がある。²⁵⁾ 一方、金属系の材料については、とくに高温強度に優れた合金では急冷応力が非常に高い値となり残留応力を支配する要因となりえる。

5 結 言

溶融粒子が固体表面に衝突、変形し急冷凝固する現象について熱伝導および力学的観点から検討した。積層粒子間の熱伝達係数は $10^6 \sim 10^8 \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ であり、こうした値から附着粒子について 10^6K/s 以上の冷却速度が計算される。

急冷応力に関しては以下のようにまとめられる。柔らかい fcc 金属の Al と Ni においては基板温度が 373K の時、急冷応力は 30~80MPa の値であるが、温度が上昇するにつれて低下する。Mo も同程度の値をしめすが、実験した温度範囲である $0.5T_m$ 付近までは温度にともなって上昇する傾向がある。Ni-Cr 合金は用いた材料中、最高の急冷応力を示し、室温付近での 100MPa から 773K で 450MPa にまで上昇し、それ以上の温度で急激に低下する。アルミナの急冷応力は 10~20MPa 前後と非常に小さく、わずかに正の温度依存性を示す。これらはそれぞれの温度で各材料に支配的な応力緩和機構によって決まっていると考えられる。

現在、こうした急冷応力の値や、皮膜の熱機械的物性値を取り入れたより詳細な数値モデルが開発されており、今後各種の溶射皮膜の応力状態の予測や制御に有効となろう。

また、皮膜中の応力と他の特性、例えば耐熱性、耐磨耗性、密着性との関係などについて今後、更に研究が必要である。また、皮膜のマイクロ組織の検討が、その形成過程を考察する上で重要になる考えらる。

謝辞

APS の実験に関しては高木広氏(当時、芝浦工業大学)に熱心に協力して頂いた。レーザ干渉計式の熱

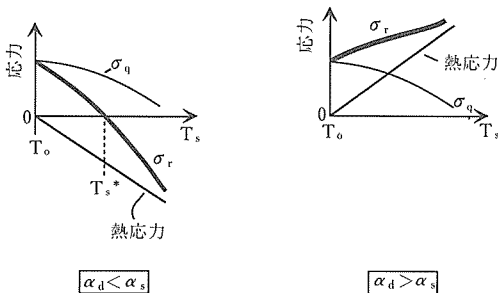


図18 溶射皮膜の残留応力の予測

膨張率測定は、東芝硝子の岸井貫博士（現、千葉工業大学）にお願いした。本研究の一部は、黒田が原子力開発在外研究員制度によって英国ケンブリッジ大学、冶金、材料科学科に1989年9月から1990年8月まで滞在中に行なわれた。その間、T. W. Clyne 博士、S. C. Gill 氏には終始、有益な討論をしていただいた。LPPS の実験に関しては K. Roberts 氏から熱心な協力を頂いた。また、レーザフラッシュ法による熱拡散率の測定はマンチェスター工科大学の R. Taylor 博士の研究室で行なわせて頂いた。当研究所での各種装置の試作にあたり技術課、魚津良雄、門井稔、田中正博、松田忠治、宮代寛、山内功の諸氏に懇切なる協力を頂いた。また、溶射皮膜の物理分析にあたり、計測研究部、磯田幸宏、土肥春夫両氏から懇切なる協力を頂いた。昭和電工からは、一部の溶射材料を提供頂いた。また、プラズマ応用技術研究会（未踏技術協会、丸尾大委員長）の委員諸氏から有益な示唆を受けることも多かった。これらの方々への協力を深謝します。

参 考 文 献

- 1) Kuroda, S., Fujimori, H., Fukushima, T. and Kitahara, S. : Trans. Jpn. Welding. Soc., **22**(1991), 82.
- 2) 黒田 聖治, 福島 孟, 北原 繁, 藤森 秀木 : 溶接学会論文集, **8**(1990), 132.
- 3) Apelian, D., Paliwal, M., Smith, R. W. and Schilling, W. F. : Int. Metals Rev., **28**(1983), 271.
- 4) Madjeski, J. : Int. J. Heat. Mass. Transfer, **19**(1976), 1009.
- 5) Vardelle, A., Vardelle, M. and Fauchais, P. : Plasma Chem. Plasma Process., **2**(1982), 255.
- 6) Jones, H. : Rep. Prog. Phys., **36**(1973), 1425.
- 7) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S. : Vacuum, **41**(1990), 1297.
- 8) Ballard, W. E. : Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, Griffin, London, 4th edn., 1963, p.785.
- 9) Harris, S. J., Cobb, R. C. and James, H. : Proc. 10th Int. Thermal spraying Conf., Essen, 1983, Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH., Düsseldorf, 1983, p. 245.
- 10) Zaat, J. H. : Ann. Rev. Mater. Sci., **13**(1983), 9.
- 11) McPherson, R. : Thin Solid Films, **83**(1981), 297.
- 12) Ballard, W. E. : Metal Spraying and the Flame Deposition of Ceramics and Plastics, Griffin, London, 4th edn., 1963, p. 387-393.
- 13) Marynowski, C. W., Halden, F. A. and Farley, E.P. : Electrochem Technol., **3**(March-April 1965), 109.
- 14) Lee, D. : Int. J. Mech. Sci., **25**(1983), 543.
- 15) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S. : Thin Solid Films, **164** (1988), 157.
- 16) Rickerby, D. S., Scoott, K.T., Eckold, G. and Lloyd-Thomas, D. : Proc. 1st Plasma-Technik-Symp., Vol.2, Lucerne, 1988.
- 17) Gill, S. C. and Clyne, T. W. : Proc. 7th Cimtec World Ceramic Cong., P. Vincenzini (ed.), 1990, paper No.S1.2A-L07.
- 18) Gill, S. C. and Clyne, T. W. : Metall. Trans., **21B**(1990), 377.
- 19) Taylor, R. : High Temp. Hig Press., **4**(1972), 649.
- 20) Timoshenko, S. P. and Gere, J. M. : Mechanics of Materials, D. Van Nostrand, N. Y., 1972, p. 142.
- 21) Hahn, T. A. : J. Appl. Phys., **51**(1970), 5096.
- 22) Stoney, G. : Proc. Roy. Soc. London, **A82**(1909), 172.
- 23) Nix, W. D. : Metall. Trans., **A20**(1989), 2217.
- 24) Brenner, V. and Senderoff, S. : J.Res. Natl. Bur. Stand., **42**(1949), 105.
- 25) Kuroda, S. and Clyne, T. W. : Thin Solid Films, **200**(1991), 49.
- 26) Fukushima, T., Kuroda, S. and Kitahara, S. : Proc. 5th Int. Symp. Jpn. Welding. Soc., Tokyo, April, 1990, Vol.1, 393-398.
- 27) Frost, H. J. and Ashby, M. F. : "Deformation-Mechanism Maps", Pergamon, Oxford, 1982.
- 28) Agrawal, D. C. and Raj, R. : Acts Metall., **37**(1989), 1265.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 溶射粒子速度のモニタリング, 溶接学会, 黒田 聖治, 藤森 秀木 (当時, 慶応大学大学院), 福島 孟, 北原 繁, 昭 63. 4.
- 2) 溶射中の試料変形と残留応力発生過程, 溶接学会, 黒田 聖治, 福島 孟, 北原 繁, 平 1. 4.
- 3) 溶射粒子温度のモニタリング, 溶接学会, 黒田 聖治, 藤森 秀木 (当時, 慶応大学大学院), 福島 孟, 北原 繁, 平 1. 4.
- 4) Monitoring of thermally sprayed particles using thermal radiation. Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Fujimori, H., Y., Tomita and Horiuchi, T., Int., Thermal Spray Conf., 1989. 6, London.
- 5) Generation mechanisms of residual stresses in plasma sprayed coatings, Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., 11th Int. Vacuum Cond., 1990. 9, Cologne.
- 6) 溶射粒子の計測と皮膜形成現象, 黒田 聖治, プラズマ応用技術シンポジウム : 溶射技術の現状と将来の動向, 平 2.11.
- 7) プラズマ溶射現象, 黒田 聖治, 溶接冶金シンポジウム (2) : 厚膜形成による高度材料機能化, 平 2. 12.

(誌 上)

- 1) Generation mechanisms of residual stresses in plasma sprayed coatings, Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Vacuum, **41**(1990), 1297.
- 2) 熱放射を利用した溶射粒子温度と速度の測定, 黒田 聖治, 福島 孟, 北原 繁, 藤森 秀木 (当時, 慶応大学大学院生), 溶接学会論文集, **8** (1990) 132.
- 3) プラズマ溶射現象, 黒田 聖治, 溶接冶金シンポジウム (2) : 厚膜形成による高度材料機能化, 東京, 1990. 12, p. 37-49.
- 4) The quenching stress in thermally sprayed coatings, Kuroda, S. and Clyne, T. W., Thin Solid Films, **200**(1991), 49.
- 5) The origin and quantification of the quenching stress associated with splat cooling during spray deposition, Kuroda, S. and Clyne, T. W., Proc. 2nd Plasma-Technik Symp., Lucerne, June, 1991, Vol. 3, p. 273-283.
- 6) Measurement of temperature and velocity of thermally sprayed particles using thermal radiation, Kuroda, S., Fujimori, H., Fukushima, T. and Kitahara, S., Trans. Jpn. Welding. Soc., **22**(1991)82.

プラズマを利用した化学計測法の開発に関する研究

経常研究

計測解析研究部

斎藤守正, 広瀬文雄

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

直流グロー放電と高分解能、高精度質量分析計とを組み合わせた方法で、測定パラメータのイオン強度に及ぼす影響、高純度モリブデン中の超微量不純物の定量、溶液試料の分析、グロー放電におけるイオン化機構について検討した。グロー放電における測定パラメータである試料の大きさ、試料形状、試料放電位置、放電電流、放電電圧と元素のイオン強度との関係を詳しく検討した結果、試料形状によってはイオン強度に影響を与えなかったが、試料放電位置、放電電流、放電電圧によってイオン強度に大きく影響を与えた。試料放電位置はイオン引き出しスリットから 8～9mm の所で最大イオン強度が得られたが、他の条件は一定で行う必要があることを確かめた。これら得られた条件を用いて高純度モリブデン中の超微量不純物の定量に応用した。本法で正確な定量に必要な相対感度係数は、スパークイオン源質量分析法で得られた値から計算して求め、満足すべき結果を得た。特に U, Th の検出下限はそれぞれ 0.6, 0.3ppb であった。マトリックス、元素による偏析の影響を少なくすることが可能な溶液試料法を検討した。溶液に高純度グラファイト棒を浸し、ドープする簡単な方法により、溶液試料で定量が可能であることがわかった。この方法を鉄鋼標準試料に応用し、満足すべき結果を得た。以上得られた結果を基に、放電ガスに通常用いられる Ar ガス以外に Kr, Xe ガスを用いて得られる元素のイオン強度を詳しく検討して Penning イオン化の割合を求めた。Ar, Kr, Xe ガスを用いて得られる元素の相対感度係数を比較したが、これらの放電ガス間では相対感度係数の値に差が無いことを確かめた。この結果から、Ar ガスでは Penning イオン化される P, S, As, Se の元素について、Xe ガス（一部 Kr ガスも）では Penning イオン化されない性質を利用して Penning イオン化の割合を求めた。その割合は 75～85% であった。グロー放電におけるイオン化機構を一部量的に明らかにできたが、これは新しい化学計測法の開発に役立つことが期待できる。

1 緒 言

プラズマの一種である直流グロー放電は、薄膜生成、材料表面のエッチング等に広く用いられており、材料開発に欠かせない手法の一つになっている。材料開発の高度化に伴いそしてグロー放電の高度な制御技術が必要になるに従い、グロー放電の反応素過程や、プラズマとターゲットの表面との相互作用などを明らかにすることが強く望まれるようになってきた。しかし、グロー放電プラズマは複雑現象であるため、明らかでない点が多い。

また、グロー放電は安定したイオン源、光源であるため、質量分析法や発光分析法と組み合わせることにより固体試料中の超微量不純物など高精度な定量法とし

ての適用が最近注目されている。しかし、グロー放電におけるイオン化機構、発光過程など明らかでない点が多いため、これらの方法で正確な定量には標準試料を必要とするなど問題点が多く残されている。更に、加速したイオンなどによりスパッターした粒子をイオン化して測定するスパッター粒子質量分析法 (SNMS) が、正確な定量が高感度のできる方法として注目を浴びつつある。スパッター粒子のイオン化にグロー放電が利用できる可能性があり、この点からもグロー放電におけるイオン化機構を明らかにすることは新しい化学計測法の開発につながる可能性がある。そこで、本研究はグロー放電のイオン化機構を明らかにすることを主な目的とした。

高感度、高精度、高分解能の質量分析計と直流グ

ロー放電を組み合わせたVG9000グロー放電質量分析計が導入されたので、まず装置の種々の測定パラメータがイオン強度に及ぼす影響について詳しく検討した。この結果を高純度モリブデン中のU, Thを含む超微量不純物の定量に応用し満足すべき結果を得た。更に、本法は通常固体試料を用いるので試料偏析による影響、マトリックスの影響が存在する。したがってこれらの影響を小さくすると考えられる溶液試料の検討を行った。また、放電ガスに通常用いられるArガスの代わりにKr, Xeガスを用いて得られる元素のイオン強度等を詳しく検討し、グロー放電における主なイオン化機構を量的に明らかにした。これら得られた結果について報告する。

2 測定パラメータのイオン強度に及ぼす影響

2.1 はじめに

ホローカソード型イオン源を用いて、放電電流、電圧、真空度等がイオン強度に及ぼす影響を低分解能四重極質量分析計で測定・検討した結果が報告されている^{1),2)}。しかし、この報告では低分解能四重極質量分析計を用いたため、測定パラメータのイオン強度に及ぼす影響を十分には明らかにできなかった。そこで、我々は高分解能VG9000質量分析計を用いて、直流グロー放電における測定パラメータのイオン強度に及ぼす影響について詳細に検討した。検討した項目は試料の大きさ、試料放電位置、試料形状、放電電流、放電電圧とイオン強度との関係などである。

2.2 実験方法

使用した装置はVG9000質量分析計、放電セルはタンタル電極と石英筒からなるいわゆる“Simple cell”である。用いた試料はピン状試料で、鉄鋼標準試料NBS SRM 1261, 1262, 1263, 1264, 耐熱合金標準試料JEARI R9 (Hastelloy X) である。

2.3 結果及び考察

2.3.1 試料の大きさ

長時間放電を続けると元素の定量結果がばらつくことがあった。これは試料が放電でエッチングされ、大きさが変化したためと考えられたので、ピン状試料の大きさ(径)と相対感度係数(RSF)の関係を調べた。その結果の一部を図1に示す。RSFの値は、鉄鋼標準試料NBS SRM 1261, 1262, 1263, 1264, 耐熱合金標準試料JEARI R9 (Hastelloy X)を用いて、(1)式によって求めた。

$$RSF = \text{イオン強度比}(I_x/I_{Fe})(\text{ppm}) / \text{標準値}(\text{ppm}) \quad (1)$$

図1からわかるように、試料が大きくなるに従って

RSFの値が大きくなる元素、変化しない元素、小さくなる元素があることが確かめられた。したがって、測定に用いる試料の大きさは一定としなければならないことがわかった。

次に、試料形状について検討した。通常用いられるピン状試料は棒状、角型のものであるので、この二種類についてAs, Snの元素で調べた。棒状、角型のピン試料の放電部の面積はほぼ等しくなるように配慮した。その結果を図2に示す。図2よりわかるよう試料形状によってはRSFの値が変わらない。しかし、放電電流を一定にして、放電電圧を0.6kVから0.9kV

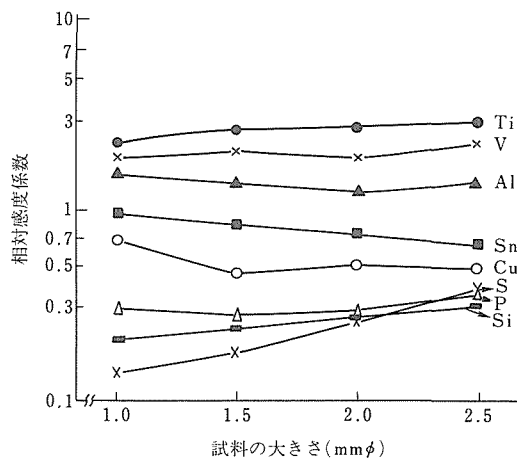


図1 試料の大きさと相対感度係数との関係

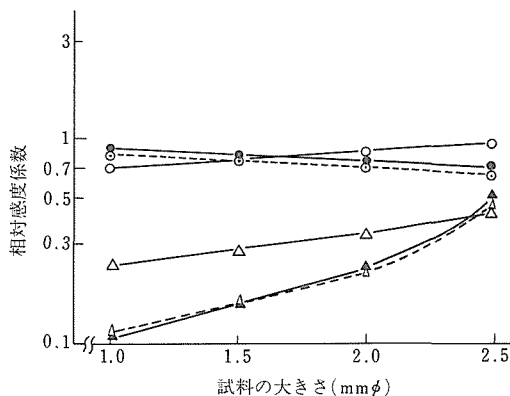


図2 試料形状と放電電圧のSnとAsの相対感度係数に及ぼす影響。放電電流は1.8mA、 $\bullet-\bullet-\bullet$: 放電電圧, 0.9kV, ピン状試料におけるSnの値; $\circ-\circ-\circ$: 放電電圧0.9kV, ピン状試料におけるAsの値; $\circ-\circ-\circ$: 放電電圧, 0.6kV, ピン状試料におけるSnの値; $\Delta-\Delta-\Delta$: 放電電圧, 0.6kV, ピン状試料におけるAsの値; $\circ-\circ-\circ$: 放電電圧, 0.9kV, 角型試料におけるSnの値; $\Delta-\Delta-\Delta$: 放電電圧, 0.9kV, 角型試料におけるAsの値

に変えると、試料の大きさとRSFとの関係は異なる曲線により表示されることがわかった。放電電圧、電流がイオン強度に及ぼす影響については後で述べるが、放電電圧及び電流は一定の条件で測定する必要があることがわかる。

2. 3. 2 試料位置

試料の放電位置によって元素のイオン強度が変わることは経験的に知られていたが、詳しく検討した報告はない。この点について標準試料NBS SRM 1261を用いて検討した。試料放電位置の決定は試料先端からイオン引き出しスリットまでの距離をレーザー光を用いて測定することによって行った。その距離と各元素のイオン強度との関係について調べた結果の一部を図3に示す。マトリックス元素である Ar^+ 、 Fe^+ イオンについてはスリットからの距離が約7mmの所で最大イオン強度が得られたが、他の不純物元素イオンについてはSを除いて約8~9mmであった。図3に示した元素以外についても同じ結果が得られた。したがって、放電セル内にセットする試料位置は、最大イオン強度を得るためには、試料先端からイオン引き出しスリットまでの距離を8~9mmに設定すれば良いことがわ

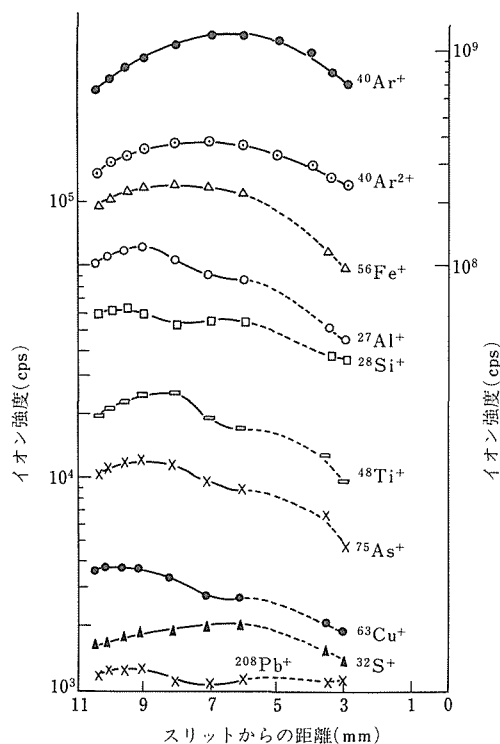


図3 試料放電位置のイオン強度に及ぼす影響
試料: NBS SRM 1261

かった。なお、Sについては他の元素イオンと異なる距離に最大イオン強度が得られているが、その原因は明らかでない。

2. 3. 3 放電電流, 電圧

用いた試料は鉄鋼標準試料NBS SRM 1262である。ここでは各元素のイオン強度は Fe^+ との比を計算して求めた。放電電圧を一定(0.9kV)にした場合の放電電流と Fe^+ に対する元素のイオン強度比との関係を調べた結果の一部を図4に示す。図4に示した以外の元素について得られた結果も考慮してまとめると、放電電流が増加するにしたがって、イオン強度比が減少する元素はB, Si, P, S, Ti, As, Sb, La, Pr, Hfであった。V, Cr, Nb, Mo, W,の元素については変化しなかった。また、Al, Pbの元素は試料によって異なる値が得られたが、その原因は明らかでない。放電電流を一定(1.8mA)にして放電電圧を変えたときの放電電圧と Fe^+ に対する元素のイオン強度比との関係を調べた結果の一部を図5に示す。各元素のイオン強度は Fe^+ との比を計算して求めた。図5に示した元素以外の元素の計算結果も含めると、放電電圧が増加するにしたがってイオン強度比(I_{x^+}/I_{56Fe^+})が増加する元素はB, Si, Al, Cu, As, Sb, La, Wであった。一定の値を示した元素はP, Mn, V, Cr, Ni, Nb, Moであった。また、Ti, Zn, Hfの各元素は試料によって異なる値を示したが、その原因は明らかでない。以上のように放電電流、電圧が変わ

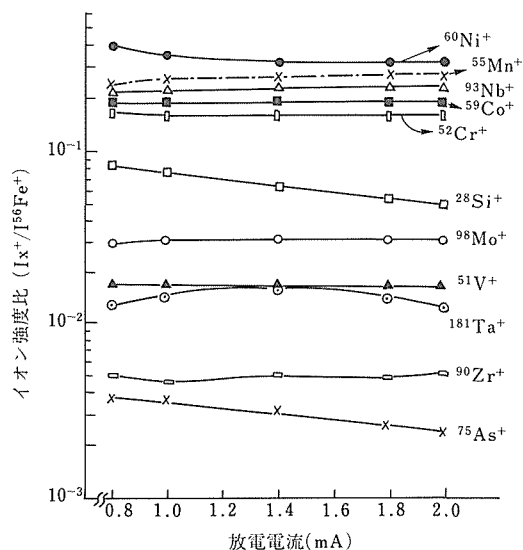


図4 放電電流のイオン強度比(I_{x^+}/I_{56Fe^+})に及ぼす影響
試料: NBS SRM 1261

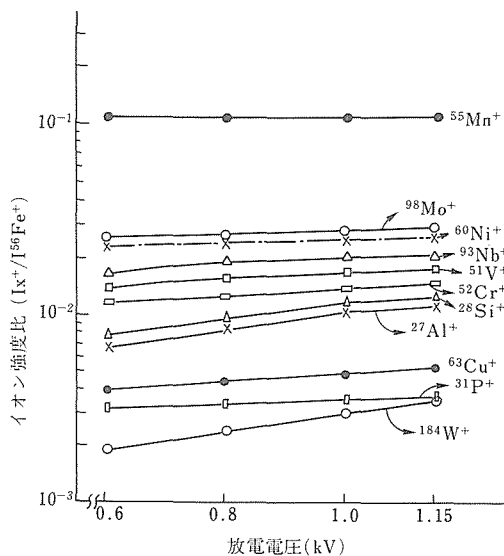


図5 放電電流のイオン強度比 (I_{x^+}/I^{56Fe^+}) に及ぼす影響
試料: NBS SRM 1261

ると各元素のイオン強度比 (I_{x^+}/I^{56Fe^+}) が変化する可能性があることを確かめた。しかし、これらの結果から各元素の定量に対する最適条件を見出すことは困難であった。実際の測定では放電電流、電圧を高くすると試料の消耗量が多くなるため測定値にばらつきが生じ、放電電流、電圧を低くすると高いイオン強度が得られなくなる。そのため、放電電流は1.6~2.2mAの範囲で、放電電圧は0.8~1.2kVの範囲で一定の条件で測定すれば良いことがわかった。

3 高純度モリブデン中の超微量不純物の定量

3.1 はじめに

半導体用スパッター材としてのモリブデンシリサイド等に用いられつつあるモリブデンは高純度化の研究・開発が進められている。それに伴いモリブデン中のppm以下の超微量不純物の定量法の確立が要求されている。特にLSI構成材料中に含有するU、Thから生成する α 線による影響の限界値は0.5~0.05ppbとされている³⁾。このような背景から、高感度のグロー放電質量分析法を用いて高純度モリブデン中の超微量不純物の定量法を確立に関する検討を行った。

本法で正確な定量値を得るには、標準試料などから得られたRSFで測定値を補正する必要がある。しかし、モリブデン中の超微量不純物定量用の標準試料は無いのが現状である。そこで、著者らはスパークイオン源質量分析法により理論相対感度係数からRSFを

計算する方法を確立し、モリブデン中の微量不純物定量に応用して満足すべき結果を得たことを報告した⁴⁾。その方法で得たモリブデン中の微量不純物の定量値を基にしてグロー放電質量分析におけるRSFを求めた。このRSFを用いて、モリブデン中の超微量不純物定量に対して正確さの高い方法を確立した。

3.2 実験方法

供試材は市販高純度モリブデン、当研究所製高純度モリブデン、および日本鉱業製超高純度モリブデンである。これらの素材から糸鋸等で切断、ヤスリ研磨して直径2.5mm、長さ20mmの試料を作製した。試料放電位置は試料先端がイオン引き出しスリットから8~9mmになるようにセットした。放電電流、電圧はそれぞれ1.8mA、0.9kVである。用いた放電セルはタンタル電極と石英筒からなるいわゆる“Simple cell”である。本法のRSFの計算に用いたモリブデンの成分を表1に示す。

表1 モリブデンタブレット、高純度モリブデンの化学成分(ppm)

元素	タブレット (1)	高純度モリブデン		
		Mo-1	Mo-2	Mo-3
Mg	200	—	0.3	—
K		2.2	2.5	0.8
Ca	186	10	2.1	0.6
Al	8	10	3	4
Si	400	20	7	15
P		0.5	0.7	10
S		2	1	5
Cr	29	43	40	
Fe	980	32	47	40
Co	190	2.8	1.7	1.0
Ni		4.8	2.1	0.5
Cu	64	4	6	30
Nb	39	<0.05	1.1	2.9
W	6.0	0.58	12.3	10.0
Th	0.006	<0.005	<0.005	<0.005
U	0.31	<0.01	<0.01	<0.01

3.3 定量結果

本法で得られた定量結果を表2に示す。本法で得られた値は、スパークイオン源質量分析法による結果、及び原子蛍光法による結果と良い一致を示した。また、6回測定して得られた相対標準偏差は20%以内であった。表3に示す本法における検出下限 (2σ , $n=10$) からわかるように、U、Thの検出下限はそれぞれ0.6ppb、0.3ppbであった。他の元素についての検

表2 高純度モリブデン中の超微量不純物の定量

元素	本 法		他の方法** (ppm)
	\bar{x} (ppm), (n = 7)	R. S. D. *	
K	0.042	20.1	<0.050
Na	0.040	13.4	0.030
Al	0.015	9.5	0.01
Si	0.17	12.5	0.2
Ca	0.040	16.1	0.02
Cr	0.51	7.4	0.6
Mn	0.76	6.9	1.0
Fe	0.01	20.0	<0.03
Ni	0.037	9.0	<0.05
Cu	0.11	19.2	0.08
Zn	0.035	12.9	<0.03
Th	0.0006	19.7	
U	0.0011	16.7	<0.005***

* 相対標準偏差

** スパークイオン源質量分析法による値

*** 原子蛍光法による値

表3 モリブデンにおける検出限界*
(2σ, n=10).

元 素	本 法 (ppb)
Al	0.5
Si	10
Cr	0.7
Mn	1.0
Ni	1.9
Cu	3.8
Th	0.3
U	0.6

*積分時間：600s.

出下限は10~0.5ppbでありほぼ満足すべき結果を得た。また、積分時間600s測定を行ったが、更に積分時間を長くすれば元素の検出限界は表3の値よりも下がるものと思われる。

4 溶液試料の分析

4.1 はじめに

グロー放電質量分析法の対象となる試料は通常固体試料である。固体試料を用いると試料の偏析の影響で測定値がばらつくことがあり、また、マトリックスの影響も小さいといわれてはいるが、存在する⁵⁾。グロー放電について詳しく検討するには固体試料では制約が多い。溶液試料を用いることができれば上述の問題点の一部を解決できると考えられる。溶液試料を対

象にして本法で検討した報告は少ない。溶液試料をホロカソードランプ内に凍結して実験を行った結果が報告されている⁶⁾。この方法を直流グロー放電に適用することは困難であるため、溶液試料に加熱された高純度グラファイトを浸し、ドープする方法を検討し良好な結果を得たので報告する。

4.2 実験方法

合成標準溶液(1mg/ml)は主に高純度金属を酸などで溶解して作製した。用いた元素はB, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, Y, Sn, Sb, W, Pbである。

鉄鋼試料の場合は試料を酸などで溶解し、内標準としてYを添加した後、ゆっくり加熱してできるだけ液量を少なくする。約1400Kに加熱したグラファイト棒(2mmφ)の先端を溶液に浸した後、赤外線ランプで乾燥する。乾燥後さらに溶液に浸し、乾燥する。この操作を8回繰り返す。グラファイトのスパッター率が低いため、放電電流は2.2mA、放電電圧は1.2kVと高い値を用いた。

4.3 結果及び考察

4.3.1 合成標準溶液

Ni, Cu, Fe, Coの合成標準溶液を各5mlメスアップし混合した溶液を用いて、連続測定回数が増えるとイオン強度がどう変化するかを調べた。測定回数が増えるに従って各元素のイオン強度は低下した(図6)。これはグラファイト棒の表面と内部とで元素濃度が異なることを意味しており、定量法として問題があるこ

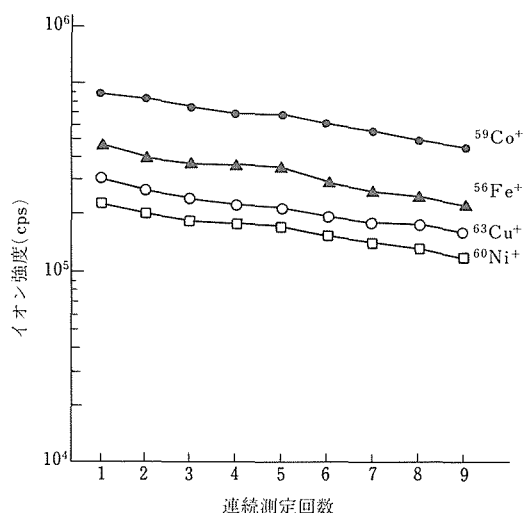


図6 連続測定回数と⁵⁶Fe⁺, ⁵⁹Co⁺, ⁶⁰Ni⁺, ⁶³Cu⁺のイオン強度との関係 試料量: 5mg

とを示している。しかし、Coを内標準としてその比を求めてみると図7に示すように測定回数が増加しても一定の値を示した。この結果から適当な内標準(元素)を用いれば、本法による定量が可能であることがわかったので、検量線を求めた。As, Al, B, Sn, Sb, Mn, Si, Pb, の元素について内標準にYを用いたとき得られた検量線を図8に示す。図8に示すように直線性の良い検量線が得られた。他の元素についても良好な検量線が得られた。

4. 3. 2 実際試料への応用

鉄鋼標準試料 NBS SRM 462 の試料を用いて検討した4. 3. 1の項で示した検量線を用いて得られた結果を表4に示す。表4に示すように、本法で得られ

た定量値は標準値と良い一致を示した。銅についてはばらついた値が得られたが、この原因は明らかでない。本法の繰り出し精度は5%以内であった。グロー放電質量分析法において本法により溶液試料の分析が可能になり、マトリックスの影響を少なくすることができた。更に、任意の濃度の試料を容易に得ることができた利点があるが、クラファイトのスパッター率が低いこと、塩化物、酸化物などの分子イオンが多数生成する欠点があった。

表4 グロー放電質量分析法による分析結果 (NBS SRM462)

元素	標準値(%)	測定値(%)
B	0.0005	0.0055, 0.0060
Al	0.023	0.020, 0.017
V	0.058	0.055, 0.065
Cr	0.74	0.071, 0.079
Mn	0.94	0.92, 0.96
Co	0.11	0.10, 0.092
Cu	0.20	0.16, 0.26
As	0.10	0.091, 0.099
Mo	0.12	0.10, 0.13
Sn	0.066	0.076, 0.069
W	0.053	0.049, 0.048

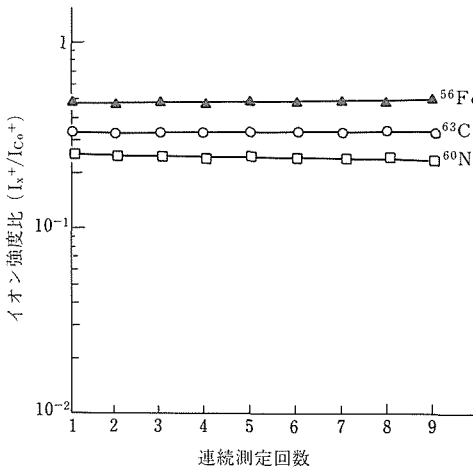


図7 連続測定回数とイオン強度比 (Ix+/Ico+) との関係

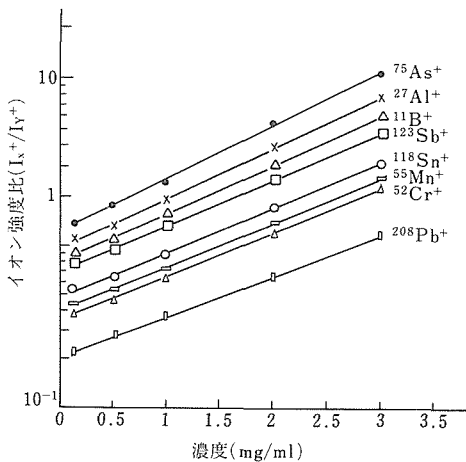


図8 11B+, 27Al+, 52Cr+, 55Mn+, 75As+, 118Sn+, 123Sb+, 208Pb+の検量線

5 グロー放電におけるイオン化機構

5. 1 はじめに

直流グロー放電において質量分析計で測定されるイオンのイオン化機構に関しては種々議論されている。現在は下記に示す(1), (2)式によって粒子がイオン化されると考えられている。



ここでMは粒子を示し、Ar*は準安定状態のArを示す。(1)式は電子衝撃によるイオン化、(2)式はPenningイオン化を示す。Penningイオン化が支配的であるという考え⁷⁾、それほどでもないという考え方が⁸⁾、Penningイオン化が支配的であるという報告が多い。発光分光法を用いて検討した報告があるが⁹⁾、発光分光法では正確な量を求めることは難しい。そこでArと準安定状態のエネルギーが異なるKr, Xeを放電ガスに用いて得られる元素のイオン強度の変化を調べれば、Penningイオン化の量を知ることが可能であると考え、その検証を行った。

5. 2 実験方法

用いた試料は今まで述べてきた標準試料、溶液試料、JMAA アルミニウム標準試料、JMBCB 銅標準試料である。用いた放電ガスは高純度品 (99.999%) である。放電電流は 1.8~2.1mA、放電電圧は 0.9~1.1kV である。その他の条件すなわち、放電位置、試料大きさは今まで述べてきた結果を基にして定めた。用いた放電セルは市販されているもので、いわゆる“Mega cell”といわれているものである。

5. 3 結果及び考察

5. 3. 1 放電ガスとイオン強度

放電ガスに Ar 以外のガス, Kr, Xe, Ne を用いて得られる元素のイオン強度を詳しく検討した報告はない。Fe⁺ イオンについて、異なる放電ガスを用いて得られるイオン強度を比較した。求めたイオン強度はパワー (電圧×電流) としてプロットした。Ar ガスを用いて得られた結果を図9に示す。また、Kr ガス, Xe ガス, Ne ガスについて得られた結果を図10, 11, 12に示す。図9には“Simple cell”を用いて得られる値を点線で示してあるが、“Mega cell”で得られるイオン強度に比べ低い値を示した。

各種放電ガスで得られるイオン強度を比較すると、Ar ガスと Ne ガスとはイオン強度の値はほぼ同じであった。しかし Kr ガス Xe ガスで得られたイオン強度は Ar ガスと Ne ガスで得られた値より低い値を示した。このことは Kr ガス, Xe ガスが超微量分析には感度的に不利であることを示している。

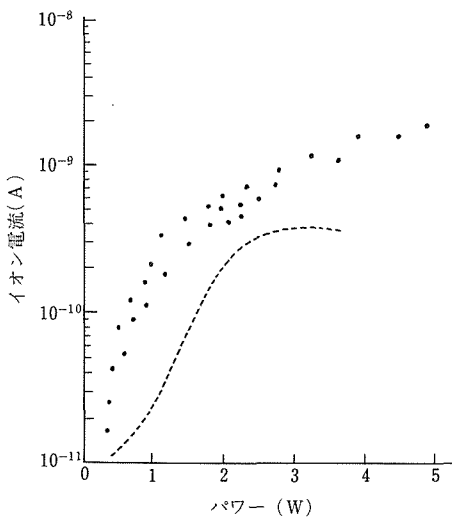


図9 Ar ガスにおける放電パワーの⁵⁶Fe⁺ イオンに及ぼす効果。
● : Mega cell, --- : Simple cell

次に、グロー放電質量分析法で得られる測定値は相対値であるので Ar, Kr, Xe 各ガスを用いて得られる値を単純に比較することはできないと考えられる。この点を明らかにするため各種標準試料を用い各放電ガスを使用したとき得られる相対感度係数 (RSF) を求めて比較した。Ni, Fe, Al, Cu の RSF を比較した結果を表5に示す。マトリックスの影響を 30% 以内と

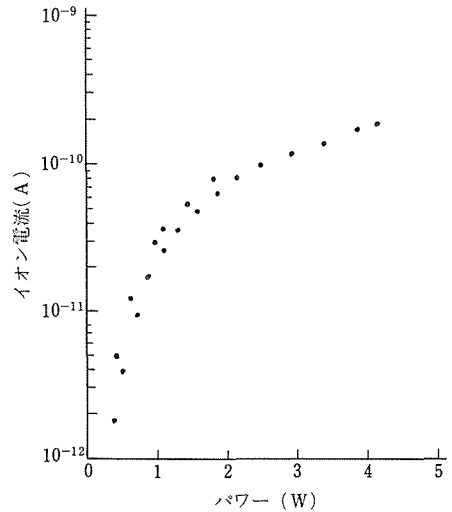


図10 Kr ガスにおける放電パワーの⁵⁶Fe⁺ イオンに及ぼす効果。
● : Mega cell

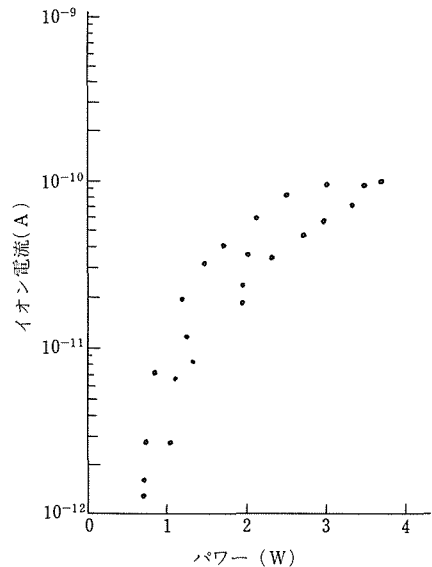


図11 Xe ガスにおける放電パワーの⁵⁶Fe⁺ イオンに及ぼす効果。
● : Mega cell

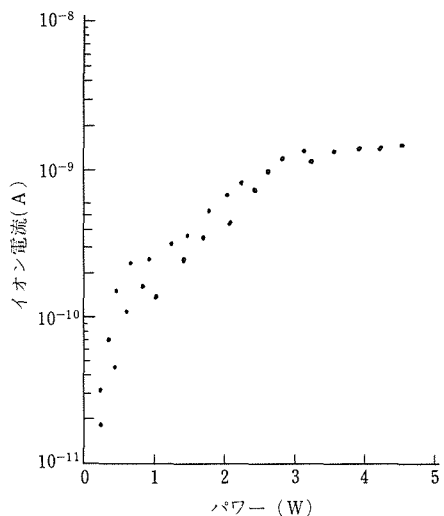


図12 Ne ガスにおける放電パワーの⁵⁶Fe⁺ イオンに及ぼす効果。
 . : Mega cell

表 5 各種放電ガスを用いて得られるアルミニウム, 銅, 鉄鋼, ニッケル基耐熱合金中の Al, Cu, Fe, Ni の相対感度係数の比較

放電ガス	試料	元 素			
		Al	Fe	Ni	Cu
Ar	アルミニウム	1.0	1.0	0.91	0.26
	鉄 鋼	0.82	1.0	0.52	0.20
	銅	3.2	5.5	2.2	1.0
	ニッケン基耐熱合金	1.9	2.0	1.0	0.70
Kr	アルミニウム	1.0	0.57	0.80	0.20
	鉄 鋼	2.2	1.0	1.0	0.37
	銅	3.0	4.5	2.4	1.0
	ニッケル基耐熱合金	2.1	2.1	1.0	0.73
Xe	アルミニウム	1.0	0.25	0.14	0.20
	鉄 鋼	3.6	1.0	0.46	0.22
	銅	20.0	5.0	2.0	1.0
	ニッケル基耐熱合金	15.1	2.0	1.0	0.80

して Ar, Kr, Xe 各ガスで得られた RSF を比較すると, Kr ガスにおける Fe の値は Ar ガスで得られ値の約半分の値が得られることがわかった。また, Xe ガスにおける Al の値は他のガスで得られる値より非常に高い値が得られた。しかし, 他の元素では各放電ガスに関係なく良く一致することがわかった。この事実は, 二, 三の元素を除いて, 放電ガスを変えても元素の RSF の値は比較が可能であることを示している。

5. 3. 2 Penning イオン化の割合

Ar* のエネルギーは 11.55, 11.77 eV であり, このエネルギーより低いイオン化電圧をもつ元素は Penning イオン化する。励起状態の Xe* のエネルギーは 8.28, 9.40 eV であるので, このエネルギーより高いイオン化電圧をもつ元素, すなわち P, S, As, Se は Penning イオン化できない。また, 励起状態の Kr* のエネルギーは 9.82, 10.51 eV であるので, P, S は Penning イオン化できない。この性質を利用して Ar ガスと Xe, Kr ガスで得られた値を比較して, Penning イオン化の割合を求め, その結果を表 6 に示す。なお, Xe ガスにおいては S は¹²⁸Xe⁴⁺の影響があるので, 値を求めることができなかった。表 6 より P, S, As, Se の Penning イオン化の割合は 75~85% の範囲であった。元素によって Penning イオン化の割合は少し異なった値が得られるが, この元素以外の Penning イオン化の割合もこの範囲に入ると考えられる。本法で求めた Penning イオン化の割合はかなり正確さが高いと思われ, 現在まで明らかでなかった Penning イオン化の割合を始めて明らかにすることができた。他のイオン化は電子衝撃に因るものと思われるが, 検討が必要である。本研究の結果はグロー放電のイオン化の制御に役立つばかりでなく, 超微量定量のための標準試料がなくても定量が可能な絶対定量法の確立に役立ち, 更に新しい化学計測法の開発に寄与するものと思われる。

表 6 Penning イオン化の比率

元素	放電ガス	
	Xe	Kr
As	85.1(%)	
Se	82.5(%)	
P	76.3(%)	80.3(%)
S		50.1(%)

参 考 文 献

- 1) Colby, B. N. and Evans, C. V. : Anal. Cham., **46** (1974), 1236.
- 2) Harrison, W. W., King, F. L., Tong, S. L. and Barshick, C. M. : Proc. the 5th Inter-national Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry, Wiley, New Youk, 1989, p.825.
- 3) May, T. C. and Woods, M. H. : Proc. International Reliability Physics Symposium, **33** (1978).
- 4) 齋藤守正 : 金属学会誌 投稿中.
- 5) 中村 靖, 前田 繁, 永井 巖, 井上久成, 大滝光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子 : 分析化学, **40** (1991), T210.

- 6) Foss, G. O., Scev, H. J. and Conzenmius : Anal. Chim. Acta, **147** (1983), 151.
- 7) Coburn, J. W. and Kay, E. : Appl Phys. Letter., **18** (1971), 435.
- 8) Chapman, B. "Glow Discharge Processes" Wiley, New Youk, (1980).
- 9) Smith, R. L., Serxner, D. and Hess, K. R. : Anal. Chem., **61** (1989), 1103.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) グロー放電質量分析法におけるイオン強度に及ぼす測定条件の影響, 斎藤守正, 日本分析学会, 63, 10.
- 2) グロー放電質量分析法による高純度モリブデン中の超微量不純物の定量, 斎藤守正, 日本分析学会, 63, 10.
- 3) グロー放電質量分析法による溶液試料の分析, 斎藤守正, 日本分析学会, 1, 10.
- 4) グロー放電における放電ガスのイオン強度に及ぼす影響, 斎藤守正, 日本分析学会, 2, 10.

(誌 上)

- 1) Determination of hydrogen in stainless steels by-spark source mass spectrometry, Saito, M., Anal. Chim. Acta, **226** (1990), 351.
- 2) 同位体希釈/スパークイオン源質量分析法によるジルカロイ中のハフニウム, スズ及びニッケルの同時定量, 広瀬文雄, 山田 圭, 大河内春乃, 斎藤守正, 分析化学, **40** (1990), T59.
- 3) Analysis of small amounts of solid samples by spark-source mass spectrometry, Saito, M., Anal. Chim Acta, **242** (1991), 117.
- 4) Influence of parameters on ion intensity in glow discharge mass spectrometry, Saito, M., Anal. Chim. Acta, in press.
- 5) スパークイオン源質量分析法によるモリブデン中の微量不純物の定量, 斎藤守正, 金属学会誌, 投稿中.
- 6) グロー放電質量分析法による高純度モリブデン中の超微量不純物の定量, 斎藤守正, 金属学会誌, 投稿中.

金属材料の物理分析手法の高度化に関する研究

経常研究

計測解析研究部

田村良雄, 大越恒雄, 本間一広, 木村 隆

小川一行, 土肥春夫, 磯田幸宏

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

この研究は、物理分析手法の高度化を目的として、結晶構造の高精度解析技術の開発に関して遂行されたものである。研究課題は 2 つのサブテーマに分担されて検討された。その成課を以下に述べる。

(1) X 線回折装置による解析法の研究

2 元系 TiAl 合金に V, Mn, Zr 及び Nb のような第 3 元素を添加して 3 元系 TiAl-X 合金とした場合、その第 3 元素が占める固溶サイトの位置や TiAl 相中の Ti と Al 元素の相互置換量を決定する方法として、2 元系合金の長周期規則構造を決定する X 線回折法を拡張して実験を試みた。TiAl 相中の Al サイトに占める Al 又は X の量を β_{Al} 及び β_X とすると、 $\beta_{Al} = P + Q + \beta_X$ 、として表される。ここで P は主として積分強度比に、また Q は規則格子反射の原子散乱因子のみにそれぞれ依存する実験値である。

V と Mn 原子は主として Al サイトに、Zr と Nb 原子は Ti サイトにそれぞれ固溶すること、また V と Mn の濃度の増加とともに Al と Ti 原子の相互置換量は減少すること、更に Zr と Nb は 5at% 以上で Al と Ti 原子の相互置換量は最初は減少し、それから増加することなどがわかった。

(2) 高分解能電子顕微鏡による解析法の研究

カーボニール鉄粉とウスタイト混合粉体を焼結した組成が Fe-30 mol% FeO の試料について Fe/FeO 界面を高分解能電子顕微鏡で観察した。その観察結果、オージェ電子分光によって既に得られている酸化鉄結晶の組成分析の結果と関係づけて議論し、(111) Fe/ (110) FeO 界面では、酸素の減少した歪んだ FeO 立方体の遷移領域が生成されていること、また酸素の減少した組織は Fe 側の相の中にウスタイトから過剰酸素を拡散し Fe/FeO 両相をつなぐ本質的な役割りを演じていることなどがわかった。

1 まえがき

この研究は、材料のキャラクタリゼーションの研究支援に不可欠な物理分析手法に関して、これまで行われてきた伝統的支援技術をより高精度なものに発展させ、先端材料研究への対応を行うと同時に新しい解析技術の開発を目的に遂行されたものである。今期の研究課題は結晶構造の高精度解析技術を、2 つのサブテーマに分け、(1) X 線回折装置による解析法の研究と (2) 高分解能電子顕微鏡による解析法の研究とした。

(1) の X 線回折装置による解析法の研究は、 $L1_0$ 型規則格子をもつ 2 元系金属間化合物の TiAl 合金に第

3 元素を添加した場合、その添加元素の固溶サイト及び各サイトを占める各元素の割合が決定できるという比較的簡単で定量的な、これまでにない新しい解析法(規則度拡張法)を提案している。なお X 線回折法により 3 元系合金における固溶挙動を明らかにしたのは本研究が初めてである。

(2) の高分解能電子顕微鏡による解析法の研究は、電子顕微鏡による原子レベルでの微細組織の観察技術の確立を目的として、金属・セラミックス接合面について実験を行ってきた。試料として Fe-FeO 焼結体を用い光学顕微鏡と X 線回折によりマイクロ領域の FeO の存在を確認、Fe/FeO 界面近傍を高分解能電子顕微鏡により格子像を撮影した。格子像はまた光回折法に

より界面の解析を行い、接合に寄与している過剰酸素の役割やその原子配列について知見を得ている。

2 X線回折装置による解析法の研究

2.1 緒言

耐熱材料、機能材料として、 Ni_3Al 、 TiAl 、 NiTi 、 FeSi_2 など規則構造を持つ金属間化合物が近年用いられており、更に種々の第3元素を添加することにより、これらの材料の耐熱性、延性などの性質を改善する試みがなされている。その場合、添加された元素が占める規則構造中のサイト、及び第3元素の固溶に伴う母金属元素の相互置換量などの置換挙動を明らかにすることは改善機構を理解するためには不可欠である。本研究ではサイト決定のためのX線回折による新しい解析法を提案するとともに、第3元素を添加したTiAl相の置換挙動解析を行うことを目的とした。金属間化合物中の添加元素の固溶サイトを決定するための方法としてこれまで①3元状態中で単相領域の伸びている方向によって推定する方法^{1),2)}②熱力学的な方法²⁾③X線回折による方法^{3),4)}④分析電顕を用いるALCHEMI法^{5),6),7)}⑤メスパウア効果法⁸⁾⑥FIM (Field Ion Microscope) 法^{9),10)}⑦PAC (Perturbed Angular Correlation) 法¹¹⁾⑧Ion Channeling 法¹²⁾⑨RBS (Rutherford Backscattering) 法¹²⁾などがあり、主に Ni_3Al を解析対象にして試みられている。

これらの方法のうち、①と②はやや間接的な推測方法であるのに対して③～⑨は直接的な実験方法である。また、③、④がそれぞれX線回折装置及び電子顕微鏡という極く一般的な装置を用いるのに対して、⑤～⑨は比較的特殊な装置を用いている。⑥は第3元素の固溶サイトを調べるうえで最も直接的な方法であるが、 Ni_3Al -Hf系に適用して得た結果^{9),10)}は⑦¹¹⁾及び⑨¹²⁾の方法によって得た結果と矛盾しており、いずれが正しいのかわからないのが現状である。①及び②の方法によるものとして、落合らの研究²⁾特に Ni_3Al -X系においては第3元素の固溶サイトを十分特定し得るものであることが示された。③及び④の方法としては、X線回折を用いて Ni_3Fe -X 3元系について行ったFerjaniらの研究⁴⁾及びALCHEMI法を用いてTiAl-Nb系について行った進藤らの研究⁶⁾及びCuAu-Pd 3元系についての森村らの研究⁷⁾を除いては、第3元素の固溶サイトを定性的に決定するにとどまっている。③及び④の従来の方

法で論じるが、本研究で提案する解析法の特徴は、比較的簡便な定量的方法であること、及び各サイトを占める各元素の割合を直接求めるという点にある。

金属間化合物TiAl相は、 $L1_0$ 型結晶構造をとり、図1に示すようにA原子からなる(002)面とB原子からなる(002)面が<001>方向に交互に積層した構造をなしA原子が占める α サイト(0, 0, 0)、(1/2, 1/2, 0)とB原子が占める β サイト(1/2, 0, 1/2)、(0, 1/2, 1/2)に分けられる。このTiAl相に第3元素が固溶したとき、Ti原子かAl原子と置換する。研究対象としてはTiAl基合金の中で常温延性をもっとも良いとされているTiAl相と Ti_3Al 相の2相混合組織中のTiAl相に着目し、第3元素としてV, Mn, Zr及びNbを選び、それぞれの元素を2.5～5.0 at%添加した3元合金を作製した。

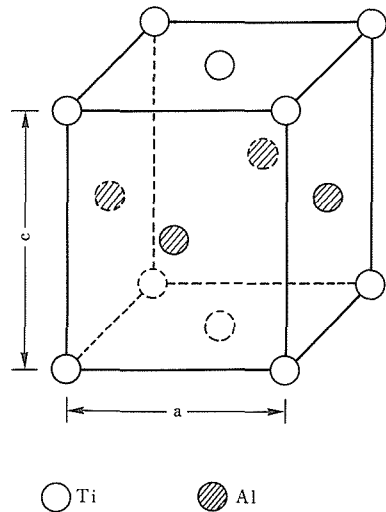


図1 $L1_0$ 型規則格子の金属間化合物TiAl相

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

純度99.99%のアルミニウム、99.8%のスポンジチタン、99.8%のスポンジジルコニウム、99.8%の電解バナジウム、99.8%の電解マンガン及び99.9%の電解ニオブを原料として、種々のTiAl基合金をアルゴン雰囲気中アーク溶解によって作製した。ただし、TiとAlの原子比はTiAl相の化学量論組成である50:50よりTi-Rich側である52.2:47.8に固定した。均質化焼鈍は 6.7×10^{-3} Pa以上に排気した透明石英管に合金を封入し、1273Kで691ks(8日)加熱後水

焼き入れを行った。組成分析用試料としては均質化処理材にエメリー紙及びバフ研磨を行ったものを用いた。X線回折用試料としては均質化処理材の切削チップをメノウ乳鉢にて粉末化(300メッシュ以下)したものに真空中で歪取り焼鈍を1273Kで600s行ったものを用いた。

2. 2. 2 組成分析

エネルギー分散型X線スペクトル分析器(EDAX-9100)を附帯した走査型電子顕微鏡を用い、以下の手順でTiAl相の組成分析を行った。被分析試料の3mm×3mmの領域から生じるX線スペクトルを150s間計数する測定を3ヶ所行い、その平均値に近いスペクトルを標準スペクトル強度とした。次に分析試料の配合組成を用いて、標準スペクトル強度と組成の関係を求めた。TiAl相の組成を求める点分析では、共存するTi₃Al相を避けて9点以上の測定を行い、標準スペクトル強度と対比して組成を求めた。その平均値をTiAl相の組成とした。なお、他の測定点に比べ明らかにTiが多い測定点がある場合は下部にTi₃Al相が存在すると考えてこれを除外した。

2. 2. 3 X線回折

X線回折実験は、粉末試料を15mm×20mm深さ0.5mmのガラスの試料ホルダーに板状に充填して、TiAl(γ)相の規則格子(001), (110), (201)反射及び基本格子(222)反射の積分強度を求めた。回折装置は封入管型ディフラクトメータを用い、電圧40KV、電流30mAで行った。強度はシンチレーションカウンターを用い室温で測定した。図2にTi-47.8at%Al試料の回折図形を示す。積分強度を測定する際、粉末試料の配向性及びピークの重なりに注意した。粉末試料の配向性については、粉末試料を回転させて測定した結果と比較することにより、300メッシュ以下に粉碎すれば配向性に問題はないことが明らかになった。図2に見られるように、TiAl相(222)反射の裾にTi₃Al(α₂)相(004)反射の小さいピークが重なっている。この重なりはTi₃Al単相試料において(004)及び(201)反射の積分強度を測定し、本試料のTi₃Al相(201)反射の積分強度と比較することにより除去した。また積分強度測定の確率誤差を少なくするためにおのおの10回繰り返し測定を行った。

2. 3 解析法

A原子及びB原子が主に占める格子点をそれぞれαサイト、βサイトとする。ここで全格子点のうちで原子A_j(A₁=A, A₂=B, A₃=X)がαサイトを占め

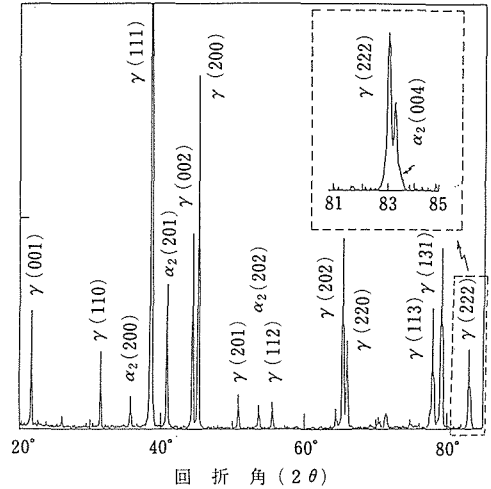


図2 TiAl(γ)相とTi₃Al(α₂-DO₁₉)相を構成しているTi-4.8at%Al合金のX線回折図形

る割合をα_j、βサイトを占める割合をβ_jとし、A_j原子の原子散乱因子をf_{Aj}(θ)とすると、αサイト及びβサイトの原子散乱因子f_α、f_βは次式で表される

$$\left. \begin{aligned} f_{\alpha} &= \sum_j f_{A_j}(\theta) \times \alpha_j \\ f_{\beta} &= \sum_j f_{A_j}(\theta) \times \beta_j \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

である。ところでよく知られているように、回折線の積分強度I_rはその回折面を(h_r, k_r, l_r)とすると、
I_r=K×m(r)×T(θ_r)×L(θ_r)×|F(h_r, k_r, l_r)|²
と表わせる。ここでm(r)、T(θ_r)、L(θ_r)、F(h_r, k_r, l_r)はそれぞれ多重度因子、温度因子、ロレンツ因子、構造因子であり、Kは角度によらない定数である。なお吸収因子については試料が0.3mm以上の厚さがあり、かつ平面であると考えられるので省略した。ここで規則格子反射の基本格子反射の積分強度比I_s/I_tをHとすると

$$H = \frac{m(s)}{m(t)} \times \frac{T(\theta_s)}{T(\theta_t)} \times \frac{|F(h_s, k_s, l_s)|^2}{|F(h_t, k_t, l_t)|^2} \quad (2)$$

となる。

ここで前述のTiAl相の結晶構造においては、規則格子反射、基本格子反射におけるそれぞれの構造因子は

$$\left. \begin{aligned} F(h_s, k_s, l_s) &= 2 |f_{\alpha} - f_{\beta}| \\ F(h_t, k_t, l_t) &= 2 |f_{\alpha} + f_{\beta}| \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となる。

またαサイトにTi、Al及びX元素が占める量を

α_{Ti} α_{Al} 及び α_X 同じく β サイトを占める量を β_{Ti} , β_{Al} 及び β_X とし, TiAl 相の組成を C_{Ti} , C_{Al} , C_X (at%) とすると, これら 6 個の未知数のあいだは

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{Ti} + \beta_{Ti} &= C_{Ti} \\ \alpha_{Al} + \beta_{Al} &= C_{Al} \\ \alpha_X + \beta_X &= C_X \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{Ti} + \alpha_{Al} + \alpha_X &= 0.5 \\ \beta_{Ti} + \beta_{Al} + \beta_X &= 0.5 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

が成り立つが, このうち独立な未知数は 2 個であることが容易にわかる。この 2 個の独立な未知数を β_{Al} , β_X とすればこれらは原理的には次のようにして求めることができる。すなわち, α サイトを Ti が主に占めるサイト, 同じく β サイトを Al が主に占めるサイトとし, 式(2)に式(4), (5), (1), (3)を代入し, また $m = m(s)/m(f)$, $T = T(\theta_s)/T(\theta_f)$, $L = L(\theta_s)/L(\theta_f)$ として, 変数が β_{Al} と β_X になるように整理すると,

$$\beta_{Al} = \frac{1}{2} \frac{1}{|f_{Ti}(\theta) - f_{Al}(\theta_s)|} \times \left[\left\{ \frac{H}{m \times T \times L} \right\}^{1/2} \times F'_i - F'_s \right] + Q \times \beta_X \quad (6)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} F'_i &= f_{Ti}(\theta_f) \times C_{Ti} + f_{Al}(\theta_f) \times C_{Al} + f_X(\theta_f) \times C_X \\ F'_s &= f_{Ti}(\theta_s) \times (C_{Ti} - 1) + f_{Al}(\theta_s) \times C_{Al} + f_X(\theta_s) \times C_X \\ Q &= \frac{F_X(\theta_s) - f_{Ti}(\theta_s)}{F_{Ti}(\theta_s) - f_{Al}(\theta_s)} \end{aligned} \quad (6')$$

ところで式(6)は

$$\beta_{Al} = P + Q \times \beta_X \quad (7)$$

とまとめることができる。ここで P 及び Q は実測値 C_{Ti} , C_{Al} , C_X 及び H を含む既知数であるから式(7)は未知数 β_{Al} と β_X の一次式である。1 個の積分強度比から 1 個の式(7)が得られる。したがって, 最低 2 個の積分強度比を測定することにより $\beta_{Al} = P_1 + Q_1 \times \beta_X$, $\beta_{Al} = P_2 + Q_2 \times \beta_X$ が得られ, これらから β_{Al} と β_X の値が求められ, 更に式(4)及び(5)より α_{Ti} から β_X までの 6 個すべてが求められている。今回実験に供した元素の各回折線における原子散乱因子の値は既存の数値¹³⁾を用いて内挿法により求めた。また温度因子は以下の式を用いて求めた¹⁴⁾。

$$T(\theta) = \exp(-2M)$$

$$M = \frac{1.14 \times 10^4}{M_a \times \Theta} \times \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \times \left\{ \frac{1}{4} + \frac{T}{\Theta} \phi \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right\} \\ \phi \left(\frac{\Theta}{T} \right) = \frac{T}{\Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{y \, dy}{\exp(y) - 1} \quad (8)$$

ただし式(8)中の原子量 M_a 及びデバイ特性温度 Θ の値については, TiAl 相の各元素の分析組成をおおのの原子量及びデバイ特性温度の値¹⁵⁾に乘じ, 平均化したものを用いた。

2. 4 結果及び考察

2. 4. 1 組成分析結果

TiAl 相の分析組成の平均値を表 1 に示す。EDAX により出力される分析値の統計変動量(%)は Ti では 0.3~0.4, Al は 0.3~0.5, Mn と V は 2.5~3.5 及び Zr と Nb は 2.0~3.0 であり, 通常 10 以下ならば解析精度に問題ないとされている。また, 各分析組成の確率誤差は Ti と Al では ± 0.1 at% 以下, 第 3 元素では ± 0.05 at% 以下であった。なお試料名については, 3.5V は V を 3.5at% 添加した試料というように各添加元素名の頭にその添加量(at%)を付した。

表 1 TiAl-X(X=V, Mn, Zr 及び Nb)合金の組成分析表

合金	濃度 (at%)		
	Ti	Al	X
Ti-47.8Al	50.40	49.60	
3.5V	47.99	48.49	3.52
5V	47.48	47.39	5.13
2.5Mn	49.19	48.50	2.31
5Mn	48.79	46.80	4.41
2.5Zr	47.20	50.10	2.70
5Zr	44.90	48.60	6.50
2.5Nb	49.31	48.50	2.19
5Nb	46.79	47.69	5.52

2. 4. 2 X線回折果

表 2 に (001), (110), (201) 及び (222) 反射の Bragg 角及び積分強度比の代表例を示す。回折線の積分強度は, 最も小さい $I_{(201)}$ で 9000cps 前後であり他の回折線の積分強度はその 2 倍以上であった。確率誤差は積分強度比に“ \pm ”記号を付けて表示したが, 誤差の値はいずれの試料も $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ の間であった。Bragg 角の測定誤差は 1×10^{-4} 以下であったので誤差はないものとした。

表2 各合金の h, k, l (001, 110, 201および222)反射に対する Bragg角とその規則格子の基本反射に対する積分強度比

合金	(hkl)	Bragg角	$H=I_s/I_{(222)}$
3.5V	(001)	10.898	0.7754 ± 0.0006
	(110)	15.834	0.6467 ± 0.0006
	(201)	25.456	0.2990 ± 0.0003
	(222)	41.642	
2.5Mn	(001)	10.936	0.7522 ± 0.0009
	(110)	15.790	0.6363 ± 0.0008
	(201)	25.410	0.2945 ± 0.0003
	(222)	41.580	
2.5Zr	(001)	10.874	0.8824 ± 0.0007
	(110)	15.688	0.7417 ± 0.0006
	(201)	25.250	0.3454 ± 0.0006
	(222)	41.300	
2.5Nb	(001)	10.870	0.9188 ± 0.0004
	(110)	15.730	0.7708 ± 0.0004
	(201)	25.320	0.3574 ± 0.0007
	(222)	41.434	

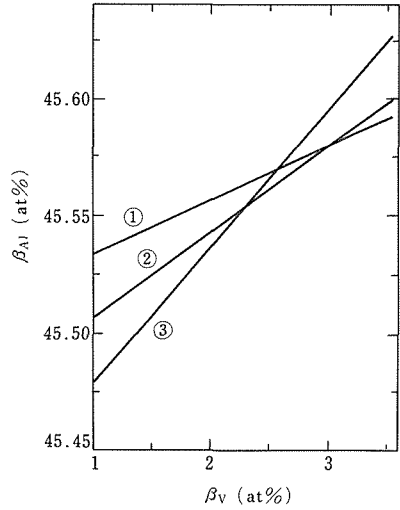


図3 3種類の積分強度比 I_s/I_t に対するTiAl-3.5V合金の β_{Al} (Al)サイトにおける β_{Al} と β_V の関係
①: $I_s/I_t = I_{(001)}/I_{(222)}$, ②: $I_{(110)}/I_{(222)}$,
③: $I_{(201)}/I_{(222)}$

2.4.3 固溶サイトの解析

表1及び表2に示した各試料の実測値 (C_{Ti} , C_{Al} , C_X , θ_s , θ_t 及び積分強度比 H)及び原子乱因子の値を用いて式(7)における係数 P 及び Q を求めた。これらの P 及び Q を用いて、 β (Al)サイトにおけるAl量 $\beta_{Al} = P + Q \times \beta_X$ と、Alサイトにおける第3元素量(β_X)の関係を例示したものが図3である。試料は3.5Vである。図中①を付した直線では積分強度比 $I_{(001)}/I_{(222)}$, ②では $I_{(110)}/I_{(222)}$, ③では $I_{(201)}/I_{(222)}$ を用いている。①, ②及び③の直線は誤差のため1点で交わず3点となるが、これらの3点はTiAl相のV含有量 $C_V (=3.5\text{at}\%)$ と $1/2C_V$ の間に分布し、Vは主にAlサイトに固溶することを示している。各交点を結ぶ3角形の重心点が、この試料の β_V 及び β_{Al} の妥当な推定値とすると、 $\beta_V = 2.59\text{at}\%$, $\beta_{Al} = 45.57\text{at}\%$ が得られる。上記の手法により解析した全ての試料の β_X 及び β_{Al} についての結果を表3にまとめた。ここで C_X はTiAl相の第3元素含有量である。この解析結果からVやMnの場合はその組成によらず β_X の値が $1/2C_X$ から C_X の間にあり、主としてAlサイトに固溶することがわかる。他方NbやZrの場合は、 $0 \sim 1/3C_X$ の間に β_X の値は存在し、そのほとんどがTiサイトに固溶することを示している。

2.4.4 規則構造の解析

表3 TiAl-X(X=V, Zr, MnおよびNb)合金の第三元素Xの濃度(C_X)と β_{Al} サイトに占めるAl(β_{Al})とX(β_X)の濃度

合金	$C_X(\text{at}\%)$	$\beta_X(\text{at}\%)$	$\beta_{Al}(\text{at}\%)$
Ti-47.8Al			45.70
3.5V	3.52	2.59	45.57
	5.13	4.30	45.34
2.5Mn	2.31	1.52	45.45
	4.41	2.91	43.87
2.5Zr	2.70	0.47	46.69
	5Zr	6.50	0.37
2.5Nb	2.19	0.64	47.18
	5Nb	5.52	0.85

表3に示した β_X 及び β_{Al} の値をもとに、式(4)及び(5)を用いて各サイトにおけるTi, Al及び第3元素X(=Zr, Nb, V, Mn)の量を求めた。得た結果を図4に示す。図の縦軸は各サイトを占めるTi, Al, Xの量、横軸はTiAl相の第3元素含有量を表わしている図中の白抜きの印はTiサイトにおける各元素の量を表し、黒塗りは同じくAlサイトのそれである。また各印に付いている縦線の長さは測定誤差による値の拡がりを示し、印だけのものは値の拡がりの大きさよりも小さいことを示している。測定誤差については次項で述べる。上段の図は、Tiサイト中のTi及びAl

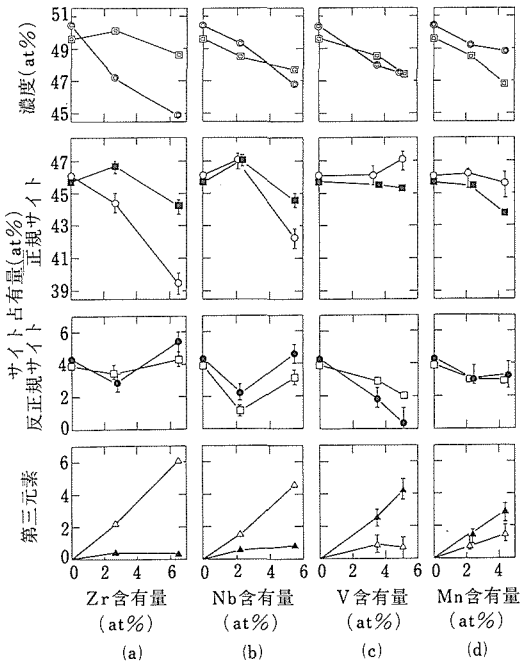


図4 TiAl相の第3元素含有量に対する α (Ti) 及び β (Al) サイトに占めるTi, Al, Xの量
 α (Ti) サイト: ○=Ti, □=Al, △=X, β (Al) サイト: ●=Ti, ■=Al, ▲=X
 3元合金中のTi=◎と, Al=◻の含有量

サイト中のAlの量すなわち正規のサイトを占める元素の量を表わしている。中段の図はTiサイト中のAl及びAlサイト中のTiの量いわゆる反正規サイト占有量を表し、下段の図は第3元素がTiサイト及びAlサイトを占める量を表している。なお最上段に示した図はTiとAlの含有量である。下段の図から(a), (b)に示したZrとNbは含有量の大部分がTiサイトに固溶し、他方(c), (d)に示したVとMnはAlサイトにその多くが固溶することがわかる。中段及び上段に示した反正規サイト及び正規サイト中のTiとAlの第3元素の固溶に伴う変化を見ると、Zrの場合はZrの固溶量が多くなるに従って正規サイト中のTi量が大きく減少している。その減少量はTiAl相のTi含有量の減少に比べて大きい。このことはZrがTiサイト中のTiと置換してTiをAlサイトに押し出すことを意味している。したがって、TiAl相の規則性に対応するところの正規サイトを占める元素量が減少し、規則度は低下する。Nbの場合はNbの固溶量により固溶の仕方は異なる。2.5Nb試料では反正規サイト中のTiとAlと置換して、それらを正規サイトに押し出すことによりTiAl相の規則度を高めている。しかしNb

の固溶量が増加するとTiサイト中のTiとのみ置換するようになり、その規則度は低下する。Vの場合はその添加量によらず、Alサイト中のTiと置換し、Alサイト中のTiをTiサイトへと押し戻すことがわかる。このことはTiサイトについても言える。すなわちVは反正規サイトを占めていたTi及びAlを正規サイトに押し戻す役割を担う。したがって、TiAl相の規則度は高くなる。V試料と同じことは図(d)で示したMn試料の低Mn (2.5Mn試料)についても言える。ただし、Mnの場合はそれ以上に固溶量が増加するとその固溶の仕方が変わり、正規サイト中のTi及びAlと置換するようになり、TiAl相の規則度を2.5Mn試料の場合よりも低下させる。

2. 4. 5 測定誤差

前節では組成分析値及び積分強度比の平均値を用いて得た解析結果について述べた。ここでは図4に縦線で示した測定誤差による各値の拡がりについて述べる。組成分析値及び積分強度比の測定誤差は式(6)から明らかのように、式(7)のPに影響を及ぼしQの値には無関係である。積分強度比の誤差を ΔH 、組成分析値の誤差を ΔC_j とし、これらがPに及ぼす誤差を ΔP とすると、 ΔP は式(6)のH及び C_j に関する1次微分から次のように表されることがわかる。

$$\begin{aligned} \Delta P &= \Delta P_H + \Delta P_C \\ &= D \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{\frac{H}{Y}} \sum f_j(\theta_t) C_j \right\} \frac{\Delta H}{H} \\ &\quad + D \left\{ \sqrt{\frac{H}{Y}} \sum f_j(\theta_t) \Delta C_j - \sum f_j(\theta_s) \Delta C_j \right\} \end{aligned}$$

ここで ΔP_H 、 ΔP_C はそれぞれ積分強度比および組成分析値の誤差より生じる ΔP の成分である。また

$$D = \frac{1}{2 \{f_{Ti}(\theta_s) - f_{Al}(\theta_s)\}}, \quad Y = m \times T \times L$$

である。

例として図3に示した3.5V試料について述べると、積分強度比による誤差 ΔP_H は3組とも $|\Delta P_H| \leq 0.01 \text{at\%}$ である。一方、組成分析値の誤差は先に述べたように、 $\Delta C_{Ti} \leq 0.1 \text{at\%}$ 、 $\Delta C_{Al} \leq 0.1 \text{at\%}$ 、 $\Delta C_V \leq 0.05 \text{at\%}$ である。 $\sum C_j = 1$ であることから $\sum \Delta C_j = 0$ として、上記の条件のもとで ΔP_C を求めると $|\Delta P_C| \leq 0.04 \text{at\%}$ となる。なお温度因子 $T(\theta)$ は組成分析の誤差による値の変化が ΔP_C に比べて十分小さかったので定数として扱った。

いま仮に $\Delta P_C = 0$ とし、 ΔP_H のみを考慮した場合

図3の直線①は上下に ΔP_H の幅を持つ帯に描き直され、同様に直線②, ③も帯に描き直される。これら3本の帯がいずれも満足する領域を描いたのが図5の黒塗りの多角形部分である。次に、 ΔP_C を0~0.04at%まで増加させると、この多角形は直線①', ②', ③'を上限として上方に移動して図中斜線部分となり、 ΔP_C を0~-0.04at%まで減少させると下方の斜線部分にくる。したがって、積分強比及び組成分析値の誤差を考慮した場合、3.5V試料の(β_X , β_{Al})の存在範囲は多角形a-b-c-d-e-f-g-aの内にいるということになる。他の4つの従属変数 β_{Ti} , α_{Ti} , α_{Al} , α_X の誤差範囲は、座標点(β_X , β_{Al})がこの多角形の辺上を一周した場合の変動として式(4), (5)を用いて求めた。

ところで、上記の方法で求めた図4(a)~(d)の中の縦線の大きさを比べると、(1)第3元素(x)の占有量の誤差はV, Mn試料では大きく、Zr, Nb試料では小さい、(2)V, Mn試料ではAlの誤差が小さく、それに比べてTiの誤差が大きい。Zr, Nb試料ではAl

とTiの誤差の大きさにそれほど差はない、ということがわかる。

まず、(1)について検討することとし、いま簡単のために2直線、 $\beta_{Al}=P_1+Q_1 \times \beta_X$, $\beta_{Al}=P_2+Q_2 \times \beta_X$ の交点を考えることにする。 P_1 , P_2 の誤差を ΔP_1 , ΔP_2 とすると、交点のずれの大きさは

$$|\Delta \beta_X| \leq \frac{|\Delta P_1| + |\Delta P_2|}{|Q_1 - Q_2|}$$

となり、直線の勾配の差に逆比する。 Q 値を表す式(6)からXとTiの原子番号の差が大きいほど Q 値が大きくなるのが分かる。表4に示した各 Q の間の差の最小値(ΔQ)もこのことを反映して、Zr試料の方がV試料よりも大きい。したがって、上式よりV, Mn試料に比べてZr, Nb試料の誤差は小さいことが理解される(2)については、Xの誤差に対してAl及びTiの誤差は

$$|\Delta \beta_{Al}| = |Q \times \Delta \beta_X|$$

$$= \left| \frac{f_{Ti}(\theta_s) - f_X(\theta_s)}{f_{Ti}(\theta_s) - f_{Al}(\theta_s)} \times \Delta \beta_X \right|$$

$$|\Delta \beta_{Ti}| = \left| \frac{f_{Al}(\theta_s) - f_X(\theta_s)}{f_{Ti}(\theta_s) - f_{Al}(\theta_s)} \times \Delta \beta_X \right|$$

と表せる。ここでこの $|\Delta \beta_{Ti}|$ と $|\Delta \beta_{Al}|$ を比べると、V, Mu試料では $|\Delta \beta_{Ti}| \gg |\Delta \beta_{Al}|$ となりZr, Nb試料では $|\Delta \beta_{Ti}|$ と $|\Delta \beta_{Al}|$ の差は小さくなるのがわかる。

表4 TiAl-X(X=VとZr)の規則格子反射による Q 値
 Q は(6')式から求められる。 ΔQ はその間の差の最小値。

合金	(h, k, i)	Q	ΔQ
3.5V	(001)	0.0235	0.0134
	(110)	0.0369	
	(201)	0.0591	
2.5Zr	(001)	1.9412	0.0441
	(110)	1.8200	
	(201)	1.8971	

2.4.6 他の3元系合金への応用

これまでTi-Al-X 3元合金中の各元素の固溶サイト及び固溶量を明らかにしてきた。ここではTiAl相と同じL1₂型の他の合金系、及び異なる結晶構造を持つ合金系に本方法を適用する場合について検討する。前項で述べたように、固溶サイト及び固溶量の解析精

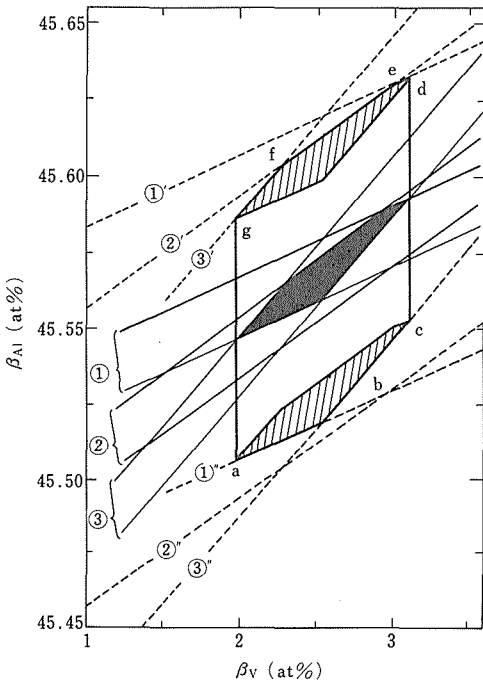


図5 TiAl-3.5V合金の β_{Al} サイト中の β_{Al} と β_V の組成と積分強度による誤差の影響。誤差を組成分析値の幅(①'①'', ②'②'', ③'③'')と強度比測定幅(①, ②, ③)で表示。測定誤差は多角形(a-b-c-d-e-f-g-a)の範囲に拡張されるが中心の黒塗りの部分が最も確かな β_{Al} と β_V 値を示す

度は各直線の勾配の差 ΔQ に依存する。そして ΔQ は一般的に言って式(6')に示す Q の値の大小に依存する。ここで、まず L_{10} 型の合金の例として $CuAuI$ をとりあげ、これに第3元素として Ni 及び Pd を添加した場合の、精度の良い解析の可否を Q の値をもとに検討してみる。ここでは X 線原子散乱因子の大きさがおおまかにいって原子番号に比例することから X 線原子散乱因子の代わりに原子番号を用いることとした。 $CuAuI$ に Ni を添加した場合、 $|Q| = |(28-29)/(79-29)| = 0.02$ となり、 Pd を添加した場合は 0.34 となる。一方、本研究で最も Q 値が小さいのは V を添加した場合であり、その値は同じく原子番号を用いると 0.11 となる。この数値を比べると、 Pd の場合は本方法による解析は容易であること、及び Ni の場合は精度が落ちることが予測される。次に異なる結晶系の例として、 L_{12} 型の結晶構造を持つ Ni_3Al に第3元素を添加した場合を検討してみる。まず Ni_3Al は構造因子が基本格子の場合は $3f\alpha + f\beta$ 規則格子の場合は $f\beta - f\alpha$ となり、また式(5)において $\Sigma\alpha_j = 0.75$ 、 $\Sigma\beta_j = 0.25$ とすることにより、式(7)に相当する式が得られる。この場合の勾配を表す Q は下記ようになる。

$$Q = \frac{Z(f_{iNi} - f_{iX}) + (f_{sNi} - f_{sX})}{Z(f_{iNi} - f_{iAl}) + (f_{sNi} - f_{sAl})}, \quad Z = \left\{ \frac{H}{m \times T \times L} \right\}^{1/2}$$

ここで第3元素として Mn を添加し、規則格子(210)及び基本格子(222)反射を測定した場合を例にとると Z の値は約0.19、 Q の値は約0.25となり、その解析は十分可能であると考えられる。

2. 4. 7 従来法との比較検討

ここでは、 X 線回折法及びALCHEMI法を用いた従来の研究と本研究との比較検討を行う。

Kargらは Ni_3Al 基多元合金(5元~9元)のサイト占有率を X 線回折により求めている³⁾。彼らは1つの積分強度比を測定し、この値にフィットするように構成元素のサイト占有率を決めている。しかし、この値にフィットするようなサイト占有率は無数にあり、この方法では一義的にサイト占有率を決めることはできない。

Ferjaniらは、 Ni_3Fe-X 3元系合金の長範囲規則度を表すのに必要な2つのパラメータの値を求めるため Co および Cu ターゲットを用いて積分強度比 $I_{(100)}/I_{(200)}$ を測定している⁴⁾。この方法では構成元素の各サイト占有率を一義的に決めることができる。彼等の方法の特徴は Ni_3Fe という試料の特殊性に着目して異

常散乱効果を有効に用いていることにあり、 $CoK\alpha$ を用いて Ni と Fe の原子散乱因子の差を大きくし、 $CuK\alpha$ を用いて差を小さくしている。

本解析法とFerjaniらの方法は3元規則合金のサイト占有率を表す2つの未知のパラメータの値を複数の測定値から求めるという点において同じである。しかし、本研究では異常散乱効果を用いず、原子散乱因子の角度依存にもとずき、単一の線源($CuK\alpha$)を用いて3つの積分強度比を測定している。 $TiAl-X$ の場合 Ti や Al に顕著に異常散乱効果を起こさせる線源はない。しかし、第3元素によっては異常散乱効果を利用することは可能である。したがって、異常散乱効果が利用できる試料については、異常散乱効果も利用して測定値の数をふやすことにより、解析の精度を高めることが望ましいと思われる。

ALCHEMI法を $TiAl-Nb$ 系に用いた例としては、Konitzerら⁵⁾と進藤ら⁶⁾の研究がある。両者とも Nb は主として Ti サイトに固溶すると述べており本研究の結果と一致する。しかし、Konitzerらは Nb の固溶サイトを特定するにとどまり、サイト占有率を定量的に求めるまでには至っていない。これに対して進藤らは $Al-43Ti-2Nb$ 合金についてサイト占有率を定量的に求めている。ただし Al サイト中の Ti 占有率を先見的にゼロと仮定している。一方、森村らによってALCHEMI実験と結晶構造因子測定の結果を組み合わせるといって規則多元合金のサイト占有率決定法が提起された⁷⁾。彼らは $CuAuPd$ 系3元合金に適用しているが、そこでは仮定を設けることなくサイト占有率を求めている。

ALCHEMI法は電子顕微鏡用の試料の作成や厳密な方位解析を行なうほど高度な実験技術を要するが、本研究の方法は試料の作成が容易であるだけでなく、高度な実験技術を要することなく、試料全体の平均的な情報が得られるという利点がある。同一の試料にALCHEMI法と本方法を適用して両方法の有効性を比較するのは今後の課題と思われる。

2. 5 結言

封入管型 X 線ディフラクトメータを用いて $TiAl$ 相に添加した第3元素 X ($X = V, Mn, Zr, Nb$)の固溶サイト及び固溶量更に第3元素固溶に伴う Ti と Al の相互置換量を本報告で提案した解析法により明らかにした。

本研究で得られた結論は以下の通りである。

(1) Zr や Nb は Ti サイトに固溶し、 V や Mn は主に Al サイトに固溶する。

(2) Nb や Mn を 5at% 添加した試料及び Zr を 2.5at% 以上添加した試料の場合、第 3 元素は正規サイト中の Ti 及び Al と置換し、TiAl 相の規則度を低減させる。

(3) Nb や Mn を 2.5at% 添加した試料及び V を 3.5at% 以上添加した試料の場合、第 3 元素は反正規サイト中の Ti 及び Al と置換し、それらを正規サイトに押し戻すことにより、規則度を高める。

(4) 第 3 元素の固溶の誤差の大きさは、第 3 元素と Ti との原子番号の差に依存する。

(5) 本解析法は、試料の作成が容易であり、高度な実験技術を要することなく、平均的な情報が得られる。また $L1_0$ 型以外の結晶構造を持つ 3 元規則合金の固溶サイト及び固溶量の解析にも応用できる。

3 高分解能電子顕微鏡による解析法の研究

3.1 緒言

著者らは以前に、鉄 (Fe) とアルミナ (Al_2O_3) との接合体を作製する 1 つの方法として、Fe と Al_2O_3 の間に中間層としてウスタイト (FeO) を介在させて、Fe/FeO 及び FeO/ Al_2O_3 のそれぞれの界面に発生する固相反応を利用して接合する方法を提案した¹⁾。更に FeO 脆性改善のために Fe と FeO からなる複合中間層を用いて Fe/ Al_2O_3 接合体の強度を改善した^{2),3)}。

この研究では、Fe/FeO 界面にどのような原子再配列が起こって接合が成立しているかを、高分解能電子顕微鏡を用いて観察した。次いで、既に報告した FeO-Fe 界面におけるオージェ電子分光分析の結果¹⁾ と対比させて Fe-FeO 界面構造を考察し、Fe-FeO 複合体の強度に及ぼす効果など論じた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

FeO の作製方法については文献(1)に記述したのでここでは Fe-FeO 複合焼結体の作製について述べる。水素還元したカーボニル鉄粉に、平均 $5 \mu\text{m}$ に粉碎したウスタイト (FeO) 粉体を 10, 30, 50, 及び 80mol% 加えて酸化を防止しながら攪拌混合した。これらの混合圧粉体をカーボンダイス中にセットして 10^{-3}Pa の真空中で 1250~1300K, 29.3MPa の圧力下で 3.6ks (1h) 焼結した。真空中で約 900K まで炉冷後、速やかに窒素ガスを導入し、ガスを流しながら室温まで炉冷した。得られた直径 30mm, 厚さ 10mm の各組成の試料をワイヤーソーを用いて約 1.1mm に切断し、光学顕微鏡観察及び X 線回折に用いた。試料は酸化を抑制するため、常に真空デシケータ中に保

存した。高分解能電子顕微鏡用試料は Fe 中における FeO の分散状態が適切であり、かつ X 線回折の結果 Fe_3O_4 を含まないことが確認された Fe-30mol% FeO 焼結体を選択した。ちなみに、この試料の引張強度は 170MPa であった²⁾。この試料をワイヤーソーで 0.15mm の厚さに切断後、機械研磨により $20 \mu\text{m}$ の厚さの薄片にし、Ar イオンミリングにより写真 1 に示されるような電子顕微鏡観察用試料を作製した。黒い部分がホールであり、その周辺に Fe-FeO 界面を含む領域が存在する。

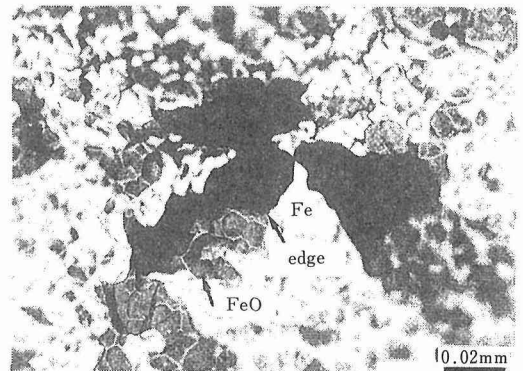


写真1 イオンミリングで作製した焼結体 Fe-30mol% FeO の薄片 (黒い部分は穴)

3.2.2 測定及び観察

Fe-FeO 焼結体中の、Fe と FeO の分散状態を光学顕微鏡により観察した。Fe 中に分散する FeO 相が組成比に依存して、どのような結晶構造をとり、FeO の格子定数がどのように変化するかを X 線回折によりしらべた。線源として Co K α 線 (35kV, 30mA) を使用した。各組成比の格子定数、標準偏差値及び最も大きい反射強度をもつ (200) FeO 反射とその近傍の特徴的な (200) Fe_3O_4 反射の積分強度比から Fe_3O_4 の存在を確かめた。更に各組成における高角度側の (420) FeO 反射ピークのプロファイルの変化をしらべた。

高分解能電子顕微鏡装置は JEM-2000EX/THG (200kV) を使用した。この装置の分解能は 0.102nm であり、格子像の直接倍率は 400,000 倍である。得られた格子像の微小部分の構造を明らかにするために、7mm ϕ の大きさの光回折用試料マスクを通してフィルムの対応する位置にレーザービームを照射して光回折を行なった。

3.3 実験結果

Fe-FeO 焼結体中の FeO の結晶型は、組成比に依存せず NeCl 型構造を有する。K α_1 線による回折ピーク位置を用いて求めた各組成中に存在する FeO の格子定数の組成依存性曲線を図 6 に示す。また、表 5 に格子定数とその標準偏差値および (220) Fe₃O₄/(200) FeO の積分強度比を示す。一方、図 7 に各組成における高角度側の (420) FeO 反射ピークのプロファイルを示す。縦軸は 1 秒間のカウント数であり、見やすくするために、各組成の曲線の位置をずらして記述した。メインピーク位置は FeO の組成の減少と共に高角度側にシフトし Fe-10mol%FeO では低角度側にブロードな弱いピークを伴う。

高分解能電子顕微鏡観察用試料 Fe-30mol%FeO における Fe と FeO の格子定数はそれぞれ 0.2866nm と 0.4298nm であった。写真 1 に見られるように、写真中の矢印で示した穴のエッジ近傍には Fe-FeO 界面を含む部分が適度に分散している。Fe と FeO の両者を含み、エッジからの距離の異なる領域から得られた格子像を写真 2 (a) 及び (b) に示す。写真 2 (a), (b) の左

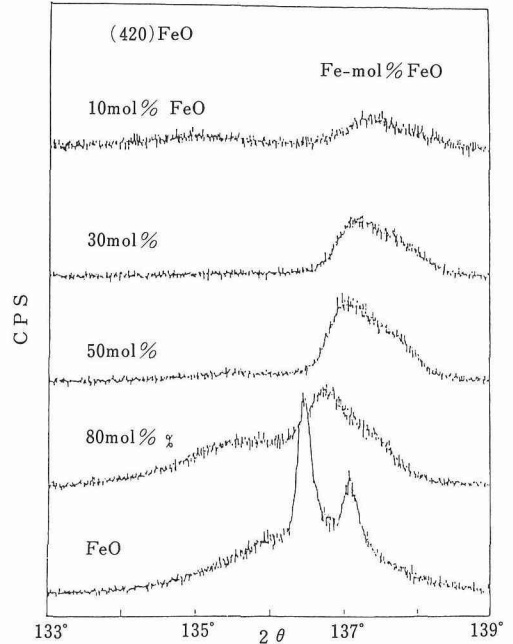


図 7 各組成複合焼結体 (Fe-x mol% FeO) の X線回折における FeO(420) 回折線ピークプロファイルの組成依存性

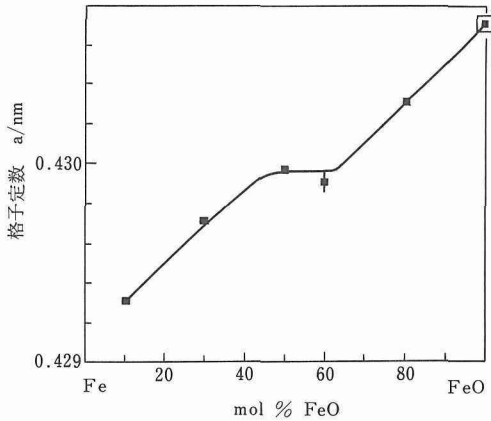


図 6 各組成複合焼結体 (Fe-x mol% FeO) における FeO の格子定数の組成依存性

表 5 各組成複合焼結体 (Fe-x mol% FeO) における FeO の格子定数及び標準偏差の組成依存性

組成 (mol%FeO)	格子定数 (nm)	標準偏差 (nm)	積分強度比 (220)Fe ₃ O ₄ /(200)FeO
10	0.42932	0.00005	0.000
30	0.42979	0.00008	0.000
50	0.42986	0.00006	0.011
60	0.42992	0.00014	0.019
80	0.43037	0.00003	0.047
100	0.43071	0.00002	0.000

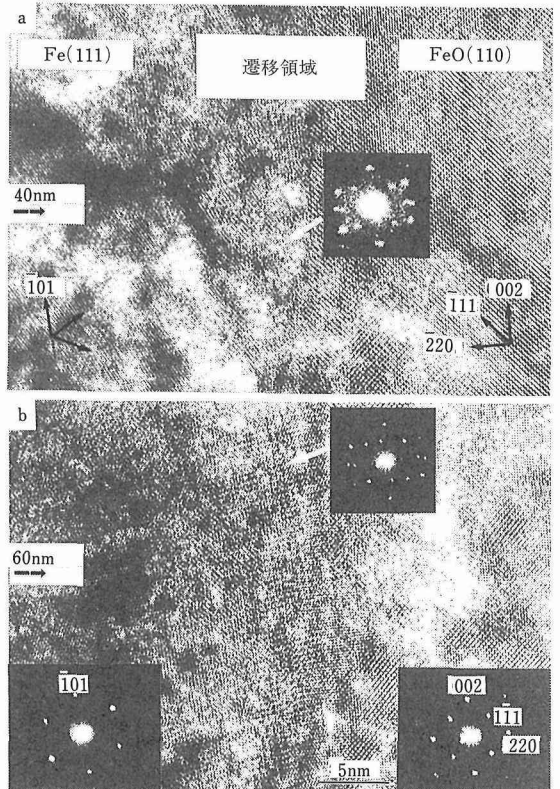


写真 2 (a)は穴のエッジから40nm、(b)は60nmの Fe/FeO 界面の格子像と光回折パターン

半分は $[111]$ Fe 入射, 右半分は $[110]$ FeO 入射の像で, 中心部に両者の界面が存在する。Fe 及び FeO の領域からの光回折像を 図 4 (b) の下部に示す。光回折像より測定した $[\bar{1}01]$ Fe と $[002]$ FeO 方向及び $[\bar{1}2\bar{1}]$ Fe と $[220]$ FeO 方向間の角度は 6° であった。また中心位置が各矢印の先端に対する領域からの光回折像を写真中に示した。各写真における左側の数値はホールエッジから中心部矢印までの距離を示す。光回折用の 7mm ϕ のマスクの占める領域は写真 2 (a) では 17.5nm に対応しており, 遷移領域のみでなく Fe 及び FeO の領域も含んでいる 図 8 は 60nm 位置の光回折から得られた Fe 及び FeO に対応する回折斑点に指数をつけたものであり, 遷移領域に対応する回折斑は FeO_s と記述した。図中には Fe 及び FeO の高指数の回折斑点も付加した。

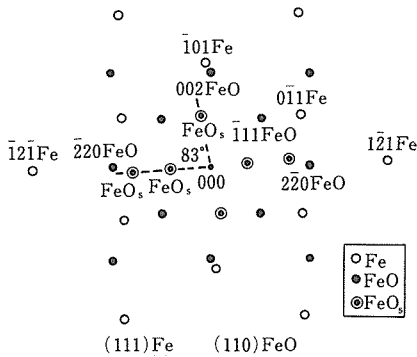


図 8 エッジから 60nm 位置の光回折パターンによる Fe, FeO 及び FeO_s の方位指数

3. 4 考 察

一般に化学量論的な FeO は存在しないといわれている。この実験では X 線回折の精度の範囲内で FeO 単相の試料が得られた。Fe-FeO 複合焼結体としたとき, その中に存在する FeO の格子定数は, 図 6 に示されるように組成比に依存して変化するが, 特に 50 及び $60\text{mol}\%$ FeO において曲線からのずれを示す。このずれは表 5 に見られるように, Fe_3O_4 の存在が影響していると考えられる。複合焼結体中の FeO の格子定数の変化は, 単体の FeO が非化学量論的な FeO_{1-x} と考えられることを示している。一方, 図 7 の高角度側の (420) FeO 反射のプロファイルは, FeO の組成比の減少とともにブロードなピークを示す。Fe- $10\text{mol}\%$ FeO では, 新しく低角度側に弱いブロードなピークが観察される。この反射は FeO_{1+x} と異なる構

造をもつ相の生成を示唆している。Fe- $30\text{mol}\%$ FeO の格子定数は FeO 単相の場合より 0.0004nm 減少している。これは FeO_{1+x} における x の減少に対応し, より化学量論的組成に近づいたものと考えられる。電子顕微鏡用試料として, この組成の試料を選択したのは以上のような理由による。

イオンミリングによってあけた穴のエッジ近傍の試料の厚さは非常に薄い, エッジから 40nm 近傍では, 写真 2 の矢印を中心とした Fe-FeO 界面近傍の遷移領域に部分的に原子配列の乱れが観察され, 対応する光回折像はブロードな回折斑点を示す。この領域は $[111]$ Fe と $[110]$ FeO 晶帯に関係した結晶格子縞からのものであるが, 境界領域から遠く離れた位置での $[\bar{1}01]$ Fe と $[002]$ FeO 間の角度が 6° であったのに対して, エッジからの距離が増大すると, 遷移領域の幅は広がり, 40nm , 60nm 及び 100nm の距離では遷移領域の幅はそれぞれ 5nm , 10nm 及び 18nm の値を示す。

ホールエッジから 60nm の位置で得られた光回折像の回折斑点に指数をつけた図を 図 8 に示す。図に見られるように, $[\bar{1}01]$ Fe と $[002]$ FeO 間の角度は更に減少して 1° になる。ここでは $[111]$ Fe 及び $[110]$ FeO 晶帯に関係した格子列以外の格子列からの新しい回折斑点が観察される。この回折斑点の指数はこの実験からは決められないので, 図中に FeO_s と記述した。 $[002]$ FeO 方向と 11° をもつ方向に (002) FeO の格子間隔の 1.9 倍の回折点が観察され, この方向を便宜的に $[002]$ FeO_s とした。また $[220]$ FeO 方向と 4° をなす方向に (220) FeO の面間の 1.25 倍及び 2.58 倍の回折点が観察されるので, この方向を $[220]$ FeO_s とした。 $[002]$ FeO_s と $[220]$ FeO_s 方向間の角度は 83° であり, この遷移領域の構造は FeO が歪み, しかも FeO 構造中に特定の欠陥をもった構造に相当していると思われる。このような構造が遷移領域に 10nm にわたって生成していることは格子像の写真にも明瞭に観察される。

3. 5 結 言

ここで観察した界面格子像と 図 9 のオージェ電子分光分析との結果を対比させよう。制御された雰囲気中で Fe 単結晶上に作製された FeO 膜の表面から深さ方向に沿って測定したオージェ電子分光分析の結果によれば FeO と母材 Fe との間に FeO よりも酸素の減少した遷移領域が存在する¹⁾。一方, 写真 2 の格子像に見られるように FeO 側から Fe 側への境界には間隔の広い縞が明瞭に観察され, Fe 側に FeO の擬似構造を

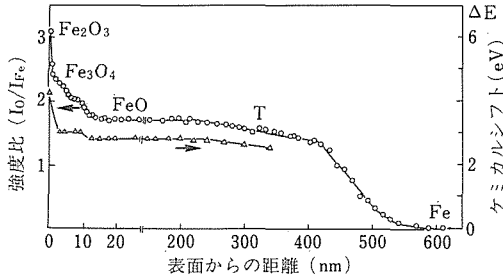


図9 オージェ電子分光による深さ方向のFeとFeOの強度比及びFeのケミカルシフト ΔE ($2p_{3/2}$)。Tは遷移領域

もつ遷移領域が生成し、この幅はエッジからの距離に依存して増大する。ところで、写真2(b)よりFe結晶の $[\bar{1}01]$ 方向とFeO結晶の $[002]$ 方向は約 6° の方位差を有する。NaCl型造のFeOにおいて、 $[002]$ FeO方向きはFe-O-Feの原子鎖を示し、Fe-Fe間の間隔は 0.430nm である。一方、Feは体心立方構造をもち、 $[\bar{1}01]$ Fe方向におけるFe-Feの原子間隔は 0.408nm であるため、両者の原子配列のマッチングをはかるためには遷移領域が必要になる。そのためにエッジに近い 40nm の距離にある遷移領域では原子配列に部分的な乱れが生じ、 $[\bar{1}01]$ Feと $[002]$ FeO方向の角度を減少して原子配列の差からくる歪みを緩和している。距離の増大した 60nm 領域では $[\bar{1}01]$ Feと $[002]$ FeO方向の角度は 1° 減少するのみならず、FeO擬似構造を 10nm にわたって生成して格子間隔の差からくる歪みを緩和している。

X線回折及びオージェ電子分光分析の結果はいずれもFeOは酸素過剰型の酸化物 FeO_{1+x} であることを示した。Fe-30 mol%FeOの試料においては化学量論的FeOに近づいたとしても、わずかな過剰酸素を含むであろう。この過剰酸素がFe側に拡散して歪んだFeO構造をもつ FeO_x がFe側に生成して格子間隔の差を緩和していることを高分解能電子顕微鏡の結果は示している。この緩和領域に生成した FeO_x は酸素欠陥に基づく構造と考えられるが、結晶構造をこれだけの結果から決定することはできない。しかし、この FeO_x が接合に寄与していると結論することができる。

参考文献

(2章)

- 1) R. W. Guard and J. H. Westbrook, Trans. AIME, **215** (1959), 807.
- 2) S. Ochiai, Y. Ooya and T. Suzuki, Acta Metall. **32** (1984), 289.
- 3) A. V. Karg, D. E. Fornwalt and O. H. Kriege, J. Inst Metals, **99**

(1971), 301.

- 4) H. Ferjani, F. Bley and M. Fayard, Scripta Metall **13** (1979), 17.
- 5) D. G. Konitzer, I. P. Jones and H. L. Fraser, Scripta Metall., **20** (1986), 265.
- 6) D. Shindo, M. Hirabayashi, T. Kawabata and M. Kikuchi, J. Electron Microsc., **35** (1986), 409.
- 7) 森村隆夫, 松村晶, 沖憲典, 日本金属学会講演概要, (1989. 4月), 287.
- 8) J. R. Nicholls and R. D. Rawlings, Acta Metall., **25** (1977), 187.
- 9) M. K. Miller and J. A. Horton, Scripta Metall., **20** (1986), 1125.
- 10) M. K. Miller and J. A. Horton, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys II, MRS Symp. Proc **81** (1987), 117.
- 11) H. G. Bohn, R. Schumacher and R. J. Vianden, ibid. P. 123.
- 12) H. G. Bohn, J. M. Williams, J. H. Barrett and C. T. Liu, ibid., P. 127.
- 13) 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善 (1984) 274.
- 14) A. Guinier : Theorie et Technique de la Radiocristallographie. 2nd Ed. Comp. Dunod, (1966) 430. 日本語訳 : 高良和武, 細谷資明, 土井健治, 新聞暢一, X線結晶学の理論と実際, 理学電機図書出版, (1960).
- 15) 日本金属学会編, 金属データブック, 丸善 (1984) 21. (3章)
 - 1) 坂田君子, 本間一廣, 小川一行, 渡辺治, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **49** (1985), 540.
 - 2) 坂田君子, 大越雄雄, 新居和嘉, 日本金属学会誌 **50** (1986), 654.
 - 3) K. Sakata, K. Homma, K. Ogawa, O. Watanabe and K. Nii, J. Mater.Sci., **21** (1986), 4463.

研究発表

(口頭)

- 1) 高分解能電子顕微鏡によるFe-Y₂O₃系複合材料界面の格子像観察, 小川一行, 木村隆, 本間一廣, 日本金属学会, 1988. 11.
- 2) L1₁型規則格子における第3元素固溶サイトの決定, 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1988. 11.
- 3) 鉍石中に分布する微量Gaの分析, 木村隆, 深町正利, 大場章, 日本金属学会, 1988. 11.
- 4) TiAl相における第3元素の固溶サイトの予測法, 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1989. 9.
- 5) 高分解能電子顕微鏡を用いたY₂O₃結晶体の格子像観察, 小川一行, 池田省三, 坂田君子 (東京理科大), 日本金属学会, 1990. 4.
- 6) Al/Y₂O₃複合粉体およびその成形体の微視的界面観察, 坂田君子 (東京理科大) 小川一行, 磯田幸宏, 今井義雄, 塩田一路, 日本金属学会, 1990. 10.
- 7) コンピュータデータ処理を応用した鉍石中に分布する微量GaのEPMA分析, 木村隆, 深町正利, 大場章, 日本金属学会, 1990. 10.

(誌上)

- 1) 第三元素を添加したTiAl基合金の組成と結晶構造, 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, 日本金属学会誌, **52** (1988) 816-825.

- 2) Transmission electron microscope studies of intergrowth BiSrCaCu₂O_x High-T_c superconducting phase, Ikeda, S., Ichinose, H., Kimura, T., Matumoto, T., Maeda, H., Ishida, Y. and Ogawa, K., JAP, **27** (1989) 999-1002.
 - 3) Microsegregation of Aluminium, Silicon and Manganese Fe-10 mass% Ni alloy ingot, Aritomi, N., Dan, T., Kimura, T. and Ogawa, K., Materials Science and Engineering A, **102** (1988) 85-95.
 - 4) 金属間化合物 TiAl に添加した第 3 元素の X 線回折による固溶サイトの決定, 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, **53** (1989)1089-1097.
 - 5) Fe-FeO 結晶体界面領域の高分解能電子顕微鏡による構造観察, 坂田君子, 小川一行, 日本金属学会誌, **54** (1990) 357-361.
 - 6) Site determination of third elements in TiAl compound by x-ray diffractry, Doi, H., Hashimoto, K., Kasahara, K. and Tujimoto, T., TERIALS TRANSACTIONS, JIM, **31** (1990) 975-982.
 - 7) Preparation of composite spherical Al-Y₂O₃ powders by the mechanical shock method and their plasma spray application, Sakata, K., Ogawa, K., Isoda, Y., Homma, K. and Tokushima, T., Journal of Materials Science, **25** (1990) 4169-4178.
- (その他)
- 1) 走査電子顕微鏡による異種像混合法観察, 磯田幸宏, 管広雄, 日本金属学会写真賞, 1989. 4.
 - 2) 高分解能電子顕微鏡を用いた Y₂O₃ 結晶体の格子像観察, 小川一行, 坂田君子 (東京理科大), 日本金属学会写真賞, 1990. 4.

金属系材料開発に伴う分析法の確立に関する研究

経常研究

計測解析研究部

大河内春乃^{*1}, 鯨井 脩, 廣瀬文雄, 郡 宗幸
鈴木俊一, 高橋旦征, 清川政義, 吉岡孝之
佐藤幸一, 小林 剛, 中村佳右, 山田 圭
伊藤真二, 井出邦和, 長谷川信一, 山口仁志
昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

原子分光分析の研究として、ICP 発光分析及び黒鉛炉原子吸光分析に関する研究を行った。前者に於いては、沈殿分離／連続水素化物発生／ICP 発光分析による Mo 中の水素化物生成元素 (As, Bi, Sb, Se, Te) の多元素同時定量法、並びに Mo 及び MoO₃ 中の非水素化物生成元素 (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zn, Zr) の多元素同時定量法の研究を行った。更に、スパークアブレーション／ICP 発光分析による Ni 基超耐熱合金 (Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Ti, Ta) 直接定量法の検討を行った。

黒鉛炉原子吸光法に於いては、一連のプラットフォーム技術の研究を実施した。鉄鋼中微量成分の検出限界向上には、蒸気圧の高い元素 (As, Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Tl) の場合、高濃度試料溶液使用の有効性を明確にした。また、鉄鋼中 sol. Al 及び insol. Al の定量の検討を行った。試料溶液直接定量法として、Ni 基超耐熱合金中 In 及び Cd について研究した。更に、炭化物形成高融点金属 (Mo, Zr) 一試料溶液直接定量を目的として、m. p. の異なる Pb, Mn, Co を選択し系統的に検討した結果、直接定量を可能とする指針を得た。続いて Ta 中 Na 及び K の定量法を確立した。

先端材料分析の研究に於いては次の成果がみられた。

各種超電導材料 (Bi 系, Y 系, La 系, Nd 系, Tl 系) のガラスビード／蛍光 X 線分析法の検討を行った。最適溶剤等測定条件を詳細に研究し、比較的低温で蒸発し、かつ毒性の強い Tl 系の分析も可能とした。

Ti 合金中の主成分 7 元素の酸分解ガラスビード／蛍光 X 線分析を研究した。マトリックス補正法として、理論 α 係数法とファンダメンタル・パラメータ法を比較検討した。精度、正確さに優れた結果が得られた。

希土類金属 (La, Pr, Nd, Gd, Tb) 中不純物希土類元素のグロー放電質量分析法を確立した。

各種シリサイド (VSi₂, MoSi₂, FeSi₂) 及び炭化ケイ素中微量不純物定量法の研究を行った。イオン交換樹脂分離濃縮法／原子分光法の適用により、sub ppm レベルの多元素定量を可能とした。

高融点金属 (Nb, Ta, V, Zr) 中微量 Si の蒸留分離／吸光光度法を確立した。

インパルス炉加熱不活性ガス融解ガス分析法に関する一連の研究を実施した。窒化物セラミックス中 O 及び N 定量法、並びに酸化物セラミックス中 O 定量法の確立を行った。従来困難であった Al₂O₃ 中 O 定量も可能とした。更に、微量酸素定量におけるブランク値低減化に関する詳細な研究を行い、高純度鉄中 1～2ppm レベルの O の正確な定量法を確立した。

^{*1} 現在：特別研究官

1 緒 言

電子材料, 原子力材料, 宇宙材料など先端材料の進歩は目覚ましく, 更に, 金属の高純度化により, 新機能が発現され, 新材料創製の可能性が予測されることから, レアメタル等の高純度金属の基礎的, 工学的研究が活発に推進されている。それとともにそれらの材料及び高純度金属等の品質保証及び純度評価など化学分析評価技術に対する要望はますます高くなってきている。機能材料の機能不全の原因探求において, 化学分析評価はメカニズム解明に役立ち, 妨害因子の除去に寄与する。

1955年に原子吸光分析が提案され, 1974年ICP発光分析が発表されて以来, 前者はエレクトロニクスの進歩により改良が進み, 高速昇温, ゼーマン効果によるバックグラウンド補正等改良が行われ, ますます重要な信頼性の高い分析技術となっている。後者に於いては, 更に高感度化を指向する各方面の要請より, ICP発光分析からICP質量分析へと進んできているが, 主成分から微量成分まで広範囲の濃度領域の定量が可能であり, 取扱い易い等, 多くの利点より今や金属分析に於いて不可欠な手段となっている。その他, グロー放電質量分析, 蛍光X線分析, 吸光分析, ガス分析等等, 金属分析に用いられる技術は多岐にわたる。従って, 目的に応じて最適な分析法の選択が重要になる。

本研究においては, 原子分光分析に関する研究を行うと同時に, 各種先端材料の化学分析評価技術の確立を目的に研究を行った。

2 原子分光分析

2.1 ICP発光分析法

Moは, VLSIのリードフレームや核融合炉の内壁材として有望視されている。また, 三酸化モリブデンは金属Mo製造の中間物として, あるいは触媒として用いられている。これら材料の電子的・機械的・触媒的性質は, 不純物の種類や量によって影響される。高純度Moの分析法の開発の一環として, 金属Mo中の水素化物生成元素及び非水素化物生成元素, 並びに三酸化モリブデン中の非水素化物生成元素のICP発光分析法による多元素同時定量法の開発を行った。MoはICP発光分析法では発光スペクトルが多く, 微量元素定量の妨害となるので, Moマトリクスを除去する必要がある。Moの除去及び微量元素の分離法としては, 多くの元素を共沈する可能性のある水酸化ラン

タンを用いることとした。

2.1.1 装 置

島津製作所製ICPV-1000型真空型ポリクロメータ, CTM-50型補助モノクロメータ及びHYG-1型連続水素化物発生装置, 並びにコーニング社製120型pHメーターを用いた。エアロゾルジェネレータは島津製作所製で低圧スパーク放電(300回/S, $3\mu\text{F}$, $10\mu\text{H}$, 0Ω)を用いた。エアロゾルサイクロンは島津製作所製である。

2.1.2 連続水素化物発生/ICP発光分析法によるモリブデン分析

(1) 分析方法

a. 水素化物生成元素

水素化物生成元素定量用の金属Moは, 王水で溶解した後, ランタン(99.9999%)と汙紙パルプを加え, 水酸化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム一水和物を溶解)でpHを10に調整した。水素化物生成元素を水酸化ランタンに共沈させるとともに, Moマトリクスを除去した。汙紙はNo.5Aを用いた共沈操作を2回行った後, 沈殿は加熱塩酸で溶解した。塩酸濃度を3Mとし, 水素物発生装置に導入し, 水素化ホウ素ナトリウムで連続還元し, ICP発光分析装置に導入した。試薬ブランク及び標準添加試料も同様に処理した。

b. 非水素化物生成元素

非水素化物生成元素定量用の金属Moは王水で溶解し, 三酸化モリブデンは水酸化ナトリウム溶液で溶解した後, pHを11とし, 水酸化ランタンの沈殿に非水素化物生成微量元素を同時共沈させた。水酸化ランタンの沈殿は塩酸で溶解した。試薬ブランクも同様に処理した。マトリックスマッチングをした合成検量線溶液を調製した。ICP発光分析法により多元素同時定量を行った。

(2) 実験結果

a. 水素化物生成元素

まず, 水素化物発生装置を改良した。2系統であった試料溶液側の吸い上げは1系統とし, 水素化ホウ素ナトリウム溶液はベリスタポンプを用いて一定速度で吸い上げた。また反応槽を深くした。これらの改良によって気液分離が効率よく行われ, 水素化物生成速度が一定になり, 更に信号の立ち上がりと消失が早くなった。

Mo中の微量元素水素化物生成元素(As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te)を, 連続水素化物発生/ICP発光分析法で定量するには, マトリックス効果が大きいので, 水酸化ランタン共沈法を用いてマトリックスと目的元素

を分離した。しかし、共沈による Pb の回収率は悪く、Sn は 3M 塩酸からは水素化物発生の再現性が悪かったので、Pb と Sn を除いた 5 元素について以下検討した。Mo 溶解及び水酸化ランタン沈殿溶解に伴う水素化物生成元素の価数の変化についても検討した。Mo を王水で溶解すると、5 元素中 As, Sb, Se, Te は高い方の原子価に酸化され、これら高価数の元素が水酸化ランタンに共沈した。加熱塩酸が水酸化ランタンの沈殿溶解及び Se (VI) と Te (VI) の還元の有効であった。As (V) と Sb (V) はこの条件で還元されず、それぞれ As (III) 及び Sb (III) よりも感度が低かった。したがって、As (V), Bi (III), Sb (V), Se (IV), Te (IV) が水素化物発生活で定量された。水酸化ランタンは pH9~11 で定量的に回収された。目的 5 元素は pH9~10 でほぼ 100% 回収され、pH11 以上では Se (IV) の回収率は低下した。pH 上昇とともに残留 Mo マトリックス量が減少することから、pH10 で 5 元素の共沈を行った。沈殿操作は 2 回行い残留 Mo 量を低下させた。ランタン量を 20~80mg と変えてもランタンの回収率は定量的だった。また、ランタン量 50mg 以上で As, Bi, Sb, Se, Te はほぼ定量的に回収された。金属 Mo 中に不純物として含まれる可能性のある元素からの影響について検討したところ、鉄が Se と Te に負の干渉、Ni が Te に負の干渉、タングステンが As に負の干渉をすることなどが目立った。したがって、不純物による干渉を抑制し、正確な定量を行うためには標準添加法が必要であった。検出限界 (ブランク値の 3σ) は金属 Mo 試料中、As0.2, Bi0.7, Sb2, Se0.5, Te2ppm であった。市販の 99.99% 純度の金属 Mo 試料を分析したところ、約 3ppm の As を含んでいるものがあることが明らかになった。

b. 非水素化物生成元素

金属 Mo 及び三酸化モリブデン中の非水素化物生成元素の定量では、合成溶液を用いて ICP 発光分析の多元素同時測定用の操作条件を決定した。13 元素 (Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V, W, Zn, Zr) の水酸化ランタン共沈に対する pH の影響を pH10~13 で検討した。残留 Mo マトリックス量を減らすため、2 回共沈を行った。Ca, Mg, W は、いずれの pH でも完全には回収されなかった。Co と Ni の回収率は pH10 では少し低かった。Zn の回収率は pH12 以上で低下した。pH11 では 10 元素 (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zn, Zr) が定量的に回収された。できるだけ多くの元素を定量的に回収するこ

とと、残留 Mo マトリックス量が pH 上昇とともに低下することを考え、pH11 で共沈を行うこととした。共沈剤のランタン量が 10 から 60mg に増すと、種々の元素の信号強度が約 10% 低下するマトリックス効果が見られた。また、塩酸濃度が上昇した場合も、同様な信号強度の低下が見られた。これらのことから、正確な定量にはマトリックスマッチングを行った検量線溶液が必要であった。ランタン量を増しても、Ca, Mg, W の回収は不完全であった。残り 10 元素の定量的回収にはランタンが 50~60mg 必要であった。検出限界は金属 Mo 中、Co0.1, Cr0.05, Cu1.9, Fe0.8, Mn0.03, Ni0.4, Ti0.04, V0.04, Zn0.2, Zr0.03ppm であった。Cu と Fe の検出限界が高いのは、試薬ブランク (主に水酸化ナトリウム水合物による) が高いためであった。実際試料を用いて添加実験を行ったところ、良好な回収率が得られた。

2. 1. 3 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによる Ni 基超耐熱合金の直接 ICP 発光分析

原子力、エネルギー及び宇宙工学等に関連する Ni 基超耐熱合金は種々開発されている。それらの組成は一般に高融点元素を主とした約 10 元素程度の合金元素を含有し、試料の酸分解においてはフッ化水素酸を用いなければ溶解が困難な場合が多い。そのため、ICP 発光分析における測定は耐フッ化水素ネブライザーを必要とする。一方、ICP による固体試料の直接発光分析は当所における一連の研究により、既に種々の利点があることを見出した。そこで湿式分析では困難の多い Ni 基超耐熱合金に直接 ICP 発光分析法を応用することを研究した。

(1) 実験方法

分析試料として JAERI CRMsR-1~R-6、及び BS600B, BS750, HT8209X を用いた。定量元素は Al, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Ti, Ta である。濃度範囲は 0.0001~18% まで検討した。エアロゾルジェネレータで発生した試料粒子をプラズマ中に均一に導入するために使用するアルゴンガス流量の最適値及び予備放電時間、プラズマの観測高さ、高周波出力、エアロゾルジェネレータのコンデンサー容量、近接線の影響、濃度範囲の広い主成分の試料間における検量線の一元化等について検討した。

(2) 実験結果

既報の鉄鋼及びジルカロイの分析に用いたエアロゾルジェネレータのコンデンサー容量 $3\mu\text{F}$ で Ni 基超耐熱合金について実験を行ったところ、Al, Co, Cr,

Fe, Nb, Ti は良好な検量線が得られなかった。また、Al 2%以上の試料は拡散放電を起こすことが判明した。そこでコンデンサー容量を増加することを試み、6 μ F で検討したところ全ての対象元素について良好な検量線が得られた。しかし、6 μ F でも Al 4%以上になると拡散放電を起こした。アルゴンガス流量は微量元素定量の場合 5l/min と減少した方が良好な定量値がえられ、高含有量元素定量の場合は 11l/min と多い方が良好な定量結果が得られた。Ni 基超耐熱合金中の高含有量元素 Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ti, W による近接線の検討を行ったが補正の必要がないことを認めた。Ni 量比内標準法で測定することにより正確さ、分析精度共に良好な結果が得られた。今回は Ni 含有量 60~75%の耐熱合金を対象に実験を行ったが、Ni 含有量 20~75%までの標準試料を用いて検量線を作成したところ Co (0.01~52%), Cr (0.1~22%), Fe (0.5~44%), Mn (0.03~1.4%) の検量線は同一上にのり検量線の一元化が可能なることを見出した。表 1 に分析の結果を示す。

表 1 分析精度

元素	表示値 (%)	測定値	
		Ni 量比内標準法	
		\bar{x} (%)	C. V. (%)
Al	0.50	0.49	1.3
B	0.0115	0.0114	1.3
Co	0.14	0.15	0.86
Cr	16.9	17.3	0.63
Cu	0.036	0.038	2.4
Fe	4.32	4.34	0.26
Mn	0.54	0.56	1.2
Mo	(0.1)	0.10	1.7
Nb	1.22	1.21	0.70
P	0.003	0.003	6.6
S	(0.005)	0.005	6.8
Si	0.15	0.16	0.68
Ti	2.13	2.09	0.90
Ta	(0.31)	0.27	1.6

供試料：JAERI R-3, n = 10

2. 2 黒鉛炉原子吸光法

構造用鋼においては不純物低減効果と高浄化に基づく新鋼種の開発が進められており、これに関連し、超微量元素の化学分析評価技術が要望されている。そこで L'vov プラットフォームを使用する、熱的に優位な温度安定化原子化 (STPF) 法を利用して鉄鋼中の

超微量元素の直接定量法を検討し、11 元素の定量法を確立した。更に、Ni 基超耐熱合金中の低融点元素はたとえ微量でも合金のクリープ破断寿命や加工性等の機材的性質を著しく劣化する。その評価技術として、黒鉛炉原子吸光法の適用を検討した。大きなバックグラウンド (BG) 吸収の正確な補正法について同一分光器を用い、重水素放電ランプと交流磁場ゼーマン法比較や共存元素の影響を検討し、合金中微量 In 及び Cd の高い原子化効率による高精度定量法を確立した。

高融点金属である Ta, Mo 及び Zr 等の高純度金属はエレクトロニクス材料や原子炉材料等に利用され、その不純物元素は材料物性への影響が大きい。したがって、純度評価のための超微量不純物定量法の確立が強く要望されている。特に、超微量分析において最もコンタミネーションが問題となる Na 及び K の分析法の確立が不可欠とされている。本研究では、誤差因子としての汚染を防止する観点から分離等の操作を行わず、試料前処理を酸分解のみの最小限の試薬と操作で行う。試料溶液直接導入黒鉛炉原子吸光法を検討した。この場合、Ta, Mo 及び Zr は高融点、高沸点でかつ難解離性の炭化物を形成する。これらの問題は黒鉛炉に L'vov プラットフォームを使用すること及び干渉抑制剤の選定等によって解決し、高原子化効率による高精度分析を可能とした。

2. 2. 1 装置及び試薬

装置は Perkin-Elmer 社製 Z 5100 形原子吸光度計に交流磁場ゼーマン BG 補正専用と連続光 (300nm 以下は重水素放電ランプ、300nm 以上はタングステン-ハロゲンランプ) を用いるそれぞれの BG 補正に対し、専用の二台の HGA-600 形黒鉛炉原子化装置及び AS-60 形オートサンプラーを用いた。黒鉛炉には同社製パイロコーティング黒鉛管または同管に L'vov プラットフォームを挿入して用いた。光源はいずれも中空陰極管を使用した。

各元素の標準溶液 (1ppm) は高純度金属を使用して調整した。使用時にこの原液を水で希釈した。金属類は JMC 社製または SPEX 社製を用いた。酸及び試薬類は原子吸光分析用又は超高純度品を使用した。パージガスには超高純度 Ar (99.999%) と H₂ (99.5%) を使用した。

2. 2. 2 鉄鋼中微量元素の定量

(1) 分析方法

試料 1.0g を 300ml のピーカーにはかり取り、少量の水と硝酸 10ml を加えて熱板上で加熱分解する。冷却後 100ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線ま

で希釈する。検量線溶液は高純度鉄 2.00g を硝酸 20ml を用いて完全に分解し、冷却後 250ml のメスフラスコに移し入れ、水で標線まで希釈する。この溶液 25ml を 100ml のメスフラスコに分取し、酸濃度を調整後定量元素の標準溶液を段階的に添加して調整する。測定は表 2 に示した条件で行い、検量線から目的元素濃度を算出する。尚、Al の場合、酸不溶解残さは、濾紙と共に Pt ルツボに入れ、乾燥後強熱して灰化する。放冷後、硫酸水素カリウム 1g を加え徐々に加熱して残さを融解する。放冷後、Pt ルツボに塩酸 (1+3) 10ml を加え融成物を溶解し、メスフラスコを用いて 50ml に定容とする。この溶液から酸不溶性 Al の定量を行う。

表 3 各元素の検出限界

定量元素	検出限界 (ppm)
As	0.12
Bi	0.15
Cd	0.00
Co	0.05
Cu	0.07
In	0.1
Mn	0.04
Ni	0.08
Pb	0.1
Tl	0.12

表 2 As, Bi, Cd, Co, Cu, In, Mn, Ni, Pb, Tl の測定条件

定量元素	測定波長 (nm)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)	積分時間 (s)
As	193.7	750	2400	4
Bi	223.0	500	2000	5
Cd	228.8	300	900	8
Co	240.7	600	2500	10
Cu	324.8	600	2500	10
In	325.6	500(H ₂)	2000	5
Mn	279.5	500	2000	6
Ni	232.0	600	2500	10
Pb	283.3	500	1800	5
Tl	276.8	400	1200	5

(2) 実験結果

各元素の灰化温度曲線及び原子化温度曲線を作成し、最適測定条件を選定した。結果を表 2 に示す。この条件に従って、マトリックス濃度に及ぼす各元素の感度や測定精度をピーク面積値及びピーク高さ値で求めた。更に、共存元素の影響について、Ni と Cr を検討した。これらはいずれも L'vov プラットフォームの使用とピーク面積値による測定で抑制できた。また、In の硝酸溶液では高い原子化効率を得られない。その原因解明と対策を行った。すなわち、分子吸収の測定により InO の生成を確認した。従って、灰化時に H₂ の通気によって解決した。確立した方法の検出限界は As, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb 及び Tl いずれの元素でも表 3 に示すように sub ppm 以下であった。なお、As の場合の BG 補正法は重水素放電ランプによる方法は過補正を生じる。しかし、交流ゼーマン法

は感度の低下を生じるが正確な補正が行えるなど BG 補正法としては交流ゼーマン法が優れていた。この条件下では主成分の鉄に Ni, Cr, Co, Mn, Mg, V, Mo が各々 20% 共存しても影響しなかった。このことから、検量線は鉄溶液に定量元素を段階的に添加して調整した。更に、As の場合の同一黒鉛炉による使用可能回数を感度及び精度について連続測定によって求めた。その結果、パイロコーティング黒鉛管に L'vov プラットフォームを挿入した場合、相対標準偏差値 (RSD) を 3% (吸光度 0.27 において) 以内にとどめる加熱回数は 200 回であった。これらの範囲内は吸光度もほぼ一定であり、同一の検量線で定量可能であった。本法は種々の実際試料の分析に適用し、良好な結果が得られた。一方、Al の場合、最適測定条件の検討には高純度鉄溶液で酸可溶性 Al (Sol. Al) と硫酸水素カリウム溶液で酸不溶性 Al (insol. Al) の検討を行った。はじめに灰化温度曲線及び原子化温度曲線を求めた。その結果、原子化温度は従来から行われている 3000°C 前後の高温で原子化を行う必要がなく、sol. Al で 2400°C, insol. Al で 2200°C で十分であった。また、灰化温度は sol. Al で 1000°C, insol. Al で 1400°C が最適であった。共存元素の影響については、銅中に比較的少量に含有する Ni, Cr, Co, Mn, V, Mo について調べた。その結果、黒鉛炉に L'vov プラットフォームの使用とピーク面積の測定によって各元素共 20% 共存で影響しなかった。更に、L'vov プラットフォームの使用は使用しない場合と比較すると感度、測定精度及び使用可能回数で優れた結果を得た。黒鉛炉の違いによる検出限界を表 4 に示す。BG 補正法においては連続光による補正法と交流ゼーマン法で

表4 黒鉛炉の違いと検出限界

定量元素	検出限界 (ppm)	
	黒鉛管	プラットフォーム
sol. Al	0.28	0.15
insol. Al	0.11	0.06

は大きな感度差は見られなかった。本法を実際試料に適用した結果、良好な値が得られた。

2. 2. 3 Ni基超耐熱合金中の微量不純物元素定量

(1) 分析方法

試料量 1g を PTFE 製ビーカーにはかり取り、フッ化水素酸 8ml と硝酸 7ml を加えて熱板上で加熱分解する。試料を完全に分解後、100ml のポリプロピレン製メスフラスコに移し、水で標線まで希釈する。検量線溶液は数個のビーカーに各々高純度 Ni1.0g をはかり取り、試料と同様に分解し、定量元素の標準溶液を添加して調製する。測定は表5の条件で行い、吸光度は同一溶液を4回測定し、その平均値を用い、検量線から定量元素を算出する。

表5 In, Cdの測定条件

定量元素	測定波長 (nm)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)	積分時間 (s)
In	325.6	900	2000	4
Cd	228.8	500	2000	3

(2) 実験結果

Ni 基超耐熱合金中の In の最適測定条件を定めるために、灰化温度曲線及び原子化温度曲線を求めた。灰化条件ではパージガスに Ar を使用すると、In の原子吸光はほとんど観測されなかった。原因解明のため、分子吸収測定を行った結果、フッ化物イオンにより InF₃ を形成し、分子状態で揮散が起こることを確認した。すなわち、InF₃ は 2000°C の高温でも解離しない事が判明した。次に分子状態での揮散の問題解決のために、灰化時にパージガスとして還元力の強い H₂ の使用を検討した。その結果、InF₃ は分解し、高い原子化効率を得られた。結果を表5に示す。更に、黒鉛炉に L'vov プラットフォームを使用し、黒鉛炉を高速で昇温することにより一定温度下での原子化が行え、ガス膨張による In の炉外への揮散を最小限に止める事を可能にした。これらの条件下では主成分の

Ni に Cr, Co, Fe, Mo, W, Mn, Ti, Ta, Nb, Al が 5~20% 共存しても影響しなかった。このことから検量線は Ni 溶液に In を段階的に添加して調整した。本法の検出限界は 0.1ppm で、多くの共存元素と広い組成濃度範囲の実際試料の分析に適用できた。

Cd の灰化温度曲線及び原子化温度曲線を作成し、最適測定条件を求めた。結果を表5に示す。また、パイロコーティング黒鉛管を用いピーク面積値で測定する場合、共存元素の影響は±5%以内であった。したがって、検量線は In と同様に Ni 溶液に Cd を段階的に添加して調製した。この場合の検出限界は 0.013ppm であった。本法は各種 Ni 基超耐熱合金の分析に適用でき、かつ、高精度微量定量法である。

2. 2. 4 高融点金属中の微量不純物元素定量

(1) 分析方法

試料 1g を 100ml のビーカー (PTFE 製) にはかり取り、硝酸及びフッ化水素酸を用いて熱板上で加熱分解し、冷却後メスフラスコ (ポリプロピレン製) に移し入れ 100ml に定容とした。Na, K を定量する場合の試料調製はクリーンベンチ (クラス 100) 内で行い、使用器具は全てプラスチック製を用いた。水は蒸留水を更に非沸騰式蒸留水製造装置で精製した超純水を用いた。試料溶液 20 μl を黒鉛炉に注入して乾燥、灰化、原子化を段階的に行い、原子吸光をピーク面積値で測定した。各元素の測定条件は表6に示す。

表6 Pb, Mn, Co, Na, Kの測定条件

定量元素	マトリックス元素	測定波長 (nm)	灰化温度 (°C)	原子化温度 (°C)	積分時間 (s)
Pb	Mo	288.3	400	1700	4
	Zr		600	1500	
Mn	Mo	279.5	500	2300	6
	Zr		400	2100	
Co	Mo	242.5	400	2500	7
	Zr		1000	2600	
Na	Ta	589.0	800(H ₂)	1500	8
K	Ta	766.5	800(H ₂)	1700	8

(2) 実験結果

灰化温度曲線及び原子化温度曲線を作成し、Mo 及び Zr 中の Pb, Mn, Co を測定する場合の最適測定条件を検討し表6のように選定した。Zr 中の Pb, Mn, Co 及び Mo 中の Pb, Mn は L'vov プラットフォームの使用によりマトリックス元素の影響を除くことがで

き高感度な定量が可能になった。しかし、Mo 中の Co は上記の方法ではマトリックス元素の影響を除去できなかった。そこで、試料溶液にマトリックス修飾剤として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を添加し、パイロコーティング黒鉛管のみを使用したところ定量は可能となった。BG 補正は連続光による補正では過補正を示したが交流ゼーマン法では良好な補正が可能となった。本法による検出限界は Mo 中の Pb, Mn, Co は各々、0.10ppm, 0.05ppm, 0.17ppm, Zr 中の Pb, Mn, Co は各々 0.09ppm, 0.04ppm, 0.07ppm であった。また、本法により Spex 社製金属 Mo, JMC 社製金属 Zr 及びジルカロイ試料 JAERI-Z11~13 の定量を行った結果、正確な定量値を得た。更に、これらの試料を独立 5 回定量したところ RSD は 1.2~4.0% であった。

Ta 中の Na, K を定量する場合、Ta をフッ化水素酸で分解することから、この溶液組成による直接定量が可能であるか検討した。同一パイロコーティング黒鉛管を用いて連続測定し、測定回数に伴う感度変化を求めた。その結果、通常の Ar 気流中における灰化では始めの数回は高感度であったがその後、感度が著しく低下した。これは灰化が不十分であるため、フッ化ナトリウム及びフッ化カリウムが分子状となって揮散するためと考えられた。そこで、還元性を高めるために灰化時に H_2 を通気させたところ、感度は前述の方法の約 3 倍ほど高くなり、かつ、多数回にわたり安定した吸光度が得られた。この現象を解明するためにフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムの分子吸収を測定したところ、 H_2 を通気することによりこれらの分子吸収が減少することが明らかとなった。この条件において灰化温度及び原子化温度曲線を作成し Na 及び K の最適灰化温度及び原子化温度を求めた。結果は表 6 の通りである。本法による検出限界は $\text{Na}0.01\text{ppm}$, $\text{K}0.007\text{ppm}$ であった。また、本法により高純度 Ta 線試料を独立 5 回定量したところ RSD は $\text{Na}5.8\%$ (0.70ppm), $\text{K}6.1\%$ (0.47ppm) の良好な結果を得た。

3 先端材料分析

3.1 各種酸化物超電導試料の主成分分析

より優れた酸化物超電導体の研究開発においては、金属元素の組成比が超電導特性を大きく左右することから、正確で精度の良い迅速に定量できる少量試料の主成分分析法の確立が望まれている。そこで、試料調製法として一連の研究を進めているガラスビード法の適用を検討した。特に、Tl 系超電導体中の Tl は人体への毒性が強く、かつ、比較的低温で蒸発するため、

揮散による環境汚染の問題もあり、従来はガラスビード化が困難であった。そこで、ビード試料作製のための融剤の最適条件を検討し、揮散、損失の無いビード試料を作製し、これを種々の酸化物超電導体の主成分分析に適用させることを目的とした。

3.1.1 試薬、装置及び測定条件

装置は、フィリップス社製波長分散形蛍光 X 線分析装置 PW-1400 形を用い、X 線管球は Rh 対極管を使用した。融剤は超電導体の種類により、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸リチウム及びケイ酸ナトリウム、助剤は水酸化リチウム及び炭酸リチウム、剥離剤はヨウ化カリウムを用いてガラスビード試料を作製した。検量線に用いる各元素は酸化物及び炭酸塩を用い、あらかじめ融剤で 10% に溶解、希釈、粉碎したものを使用した。定量元素は La, Sr, Cu, Ba, Ni, Y, Zn, Bi, Pb, Ca, Tl, Nd 及び Ce の 13 元素で、スペクトルは Sr, Ca, Cu, Y, Zn 及び Ni は $\text{K}\alpha$ 線を Bi, Pb, Tl, Ba, Nd, Ce 及び La は $\text{L}\alpha$ 線を用いた。測定条件は詳細に検討し、バックグランド補正後の測定 X 線に対して理論 α 係数による補正を行った。

3.1.2 分析方法

試料 10mg と融剤を Bi 系, Y 系, La 系及び Nd 系超電導体は 500mg, Tl 系超電導体は 1500mg を溶解、鑄込み兼用形ルツボにはかり取り試料と良く混合する。これをガスバーナー上で Tl 系は 1 分間, Bi 系は 2 分間, Y 系, La 系及び Nd 系は 3 分間加熱し溶解する。剥離剤としてヨウ化カリウム 1mg を添加し (Tl 系は添加しない) 十分攪拌した後、Al の棒で熔融物を上から軽く押し、ルツボの底面いっぱい押し広げ ϕ 12mm, 厚さ約 1mm のガラスビード試料を調製した。

3.1.3 実験結果

Tl 系酸化物超電導体を融剤で溶解すると Tl は約 300°C から揮散するので、ホウ酸系 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mp: 843°C , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ mp: 741°C) によるガラスビード化は不適當であることがわかった。そのため、種々の融剤、助剤の種類と量の最適条件を検討した結果、ホウ酸ナトリウム 12% を含むケイ酸ナトリウムを使用することにより、 400°C という低温で揮散、損失のないガラスビード試料を調製することができた。また、Bi 系超電導体は水酸化リチウム 15% を含むホウ酸ナトリウム, Y 系及び La 系超電導体は炭酸リチウム 20% を含むホウ酸ナトリウム, Nd 系超電導体は炭酸リチウム 10% を含むホウ酸リチウムが最適であった。新たに設計した Pt-5% Au 融解鑄込み兼用形ルツボは、少量試料 (10mg) を約 3 分間でガラスビード試料を

調製することができ、迅速性が一段と向上した。各元素の回収率は99.9%以上であり、その分析精度はRSDで1%以内と良好な結果が得られた。

3. 2 チタン合金の主成分分析

比強度が高く宇宙、航空機用材料として理想的な特性を備えているチタン合金の開発過程では、少量の粉体や切削片などを分析する必要がある。合金添加元素の種類と量は材料の特性を大きく支配することから、正確で精度良く迅速に定量する分析法の確立が望まれている。そこで、粉体及び切削片の試料調製法として従来から一連の研究を続けているガラスビード法の適用について検討した。補正法として、標準試料を殆ど必要としないファンダメンタル・パラメータ法(FP法)と理論 α 係数法とを比較検討した。特に前者はバルク試料分析への適用例はほとんどなく、今後開発すべき分析技術である。

3. 2. 1 試薬、装置及び測定条件

装置は3.1.1と同じである。分解酸はフッ化水素酸及び硝酸を用い、融剤は無水ホウ酸リチウム及び炭酸リチウム、ガラスフォーミング剤として二酸化ゲルマニウム、剝離剤はヨウ化カリウムを用いた。検量線用基準試料は各元素の標準溶液により調製した。定量元素はAl, V, Cr, Fe, Zr, Mo及びSnの7元素でスペクトル線はCrを除きK α 線である。(CrはK β 線を用いた)。測定条件及びスペクトル線の重なり補正などについては詳細に検討した。FP法の補正計算に使用したプログラムはXRF-11である。

3. 2. 2 分析方法

試料250mgをPtルツボにはかり取り、フッ化水素酸2ml及び硝酸1mlで加熱分解後、蒸発乾固する。続いて、無水ホウ酸リチウム4g及び炭酸リチウム1g、二酸化ゲルマニウム60mgを加え、完全に溶解する。溶融物を800°Cに熱したPt-5% Au皿に流し込み成型し、ガラスビード試料とした。

3. 2. 3 実験結果

金属試料をガラスビード試料にするための最適条件を検討し、融剤は無水ホウ酸リチウムで炭酸リチウム20%添加が最も効果的であった。乾固温度と時間は300°C/30minが比較的揮散が少なく、融解時の回収率は各元素とも99.8%以上であった。Sn含有チタン合金の非晶質化には最も少量でガラス化できる二酸化ゲルマニウムが最適であった。チタン合金標準試料(切削試料)を用いてFP法及び理論 α 係数法による定量値を比較したところ、理論 α 係数法に匹敵する定量値が得られ表示値とも良く一致した。分析精度はい

ずれもRSDで1.5%以内と良好であった。二つの方法を用いて実用 β 型チタン合金の定量を行い化学分析値と比較した結果良い一致を示した。

3. 3 金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Tb 中不純物希土類元素の定量

近年、希土類元素(REEs)は磁気材料、超電導材料等の構成元素としての利用が増大し、REEsの高純度化に関する研究が盛んに行われている。それに伴い、希土類元素中のREEsを含む微量不純物元素の定量が要望されている。REEsは化学的性質が類似しているため、定量は困難である。従来、ICP発光分析、ICP質量分析、蛍光X線分析等により鉱物、鉄鉱石、酸化物REEs分析などが行われているが、煩雑な分離操作を必要とする。本研究では金属La, Pr, Nd, Gd及びTb中REEsの固体試料直接多元素同時定量法の確立を目的として、安定したイオン源で高感度でかつ同位体測定が可能であるグロー放電質量分析法について研究した。

3. 3. 1 装置及び実験

装置はVG MICROTRACE社製VG 9000二重収束形質量分析計を用いた。グロー放電セルは石英製(ϕ 36mm \times 15mmL)で試料はTa製チャック及びPTFE製コーンで保持した。加速電圧は7.8kVである。検出器にはFaradayカップ及びDalyマルチプライヤーを用いた。質量分解能は(M/ Δ M 5% valley)は6000以上になるように調整した。供試料は約 ϕ 2mm \times 15mmLのピン状に仕上げた。放電ガスは高純度Arガス(99.9995%以上)を用いた。放電電圧(400~1000V)、放電電流(1.0~2.0mA)と各イオン強度の関係並びにスペクトル干渉について検討した。測定元素はSc, Yを含むREEs元素及びMg, Al, P, S, Ca, Feである。また、マトリックス元素であるLa, Pr, Nd, Gd及びTbの測定には各々 ^{139}La , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{158}Gd 及び ^{159}Tb を用いた。

3. 3. 2 実験結果

供試料を放電セル内に導入し、約10分間予備放電を行うことにより表面汚染が完全に除去され、明瞭な負グロー領域が形成され、同時に放電パラメータが大きく変化し、安定なグロー放電を持続した。放電パラメータの変化に対してREEsのIBR(Ion Beam Ratio)はほぼ一定であったが、その他の不純物元素のIBRは一桁以上も変化することがわかった。他方、スペクトル干渉についてはH, O, Nとマトリックス元素で形成される多原子イオンによる妨害が大きく観測され、Nd中Tb, Gd中Tb及びYb、並びにTb中Lu等の定

量が不可能であった。PTFE コーンに起因する ^{19}F の影響も見られた。Ar ガスに起因する argides の妨害は 2500 程度の比較的低い質量分解能で除去できた。複数の同位体測定を行うことにより、信頼性の高い分析結果が得られた。RSD は 100ppm レベルで数%, 1ppm 以下で 20 数% と良好な値であり、定量下限 (10σ) はほとんどの元素で数 ppm レベルであった。

3. 4 各種シリサイド及び炭化ケイ素中不純物の定量

3. 4. 1 バナジウムシリサイド分析

バナジウムは高融点金属の中では最も高純度化が難しいと言われているが、高速中性子吸収断面積が小さいので核融合炉構造材として、また超電導材料、低抵抗率の電子材料として、バナジウムシリサイド及びその単結晶化等の研究が進められている。その場合、中性子吸収の大きい含有元素、素子特性上問題のある不純物元素とその量を把握することが必要である。

従来の報告では、バナジウム中の含有不純物元素定量法としてはイオン交換分離で単元素か 3 元素ごとの溶出による EDTA 滴定法又は水酸化物共沈法が適用され、いずれも定量下限が比較的高い。その他、溶液直接測定による ICP 発光分析又は原子吸光法が用いられているが、元素によっては問題があった。

本研究ではバナジウム化合物とバナジウムシリサイド及びその単結晶中の微量不純物を黒鉛炉原子吸光法及び ICP 発光分析法の適用で分離技術の向上とともに干渉補正を必要としないマトリックス分離法を陽イオン交換樹脂を用いて検討した。

黒鉛炉ではケイ素は比較的热解離性の悪い炭化物を多量に生成し悪影響を与える。そのため四フッ化ケイ素として揮散分離を行うが、この際、硝酸バナジウムとして蒸発乾固すると溶解困難になるため、少量の塩酸を加えて行った。しかし黒鉛炉原子吸光測定の際にはハロゲン化物の生成は感度低下をまねくので溶離液には硝酸を選んだ。

(1) 装置及び方法

装置は島津製作所 ICP 発光分光分析装置 ICPV-1000 形と Perkin-Elmer 社製 Z4000 形原子吸光光度計を使用した。

実験方法は試料 0.5~1.0g をテフロンビーカーにはかり取り、硝酸及びフッ化水素酸で分解した後、塩酸で 2 回乾固後塩酸 15ml に溶解し (Na, K は 1.5ml) 過酸化水素を 0.6% になるように加え全量を 300ml にしてカラムに通す。樹脂は Dowex50W-X8, 100~200mesh を選定し、カラムは 10mm ϕ \times 250mm 管に

300ml の分液ロートを接続した。使用した器具はすべてポリエチレンあるいはテフロン製を用いた。

(2) 実験結果

黒鉛炉原子吸光法では元素ごとに灰化温度曲線及び原子化温度曲線から最適条件を求めた。液性については各元素の吸着状態及びバナジウムの流出を調べて決定した。樹脂量は吸着率と流速を調べて 9ml にし、流速を約 1.4ml/min とした。樹脂洗浄液は吸着元素の安定性と残留バナジウムの流出を検討し、0.5% H_2O_2 + 0.005M HNO_3 を 140ml 流すことにした。溶離液については、原子化に影響の少ない硝酸を用いて各元素の溶出状態及び回収率を調べ、Na と K は 2M を 50ml, Zr は 5M を 260ml, 他の元素は 2.5M を 160ml にした。本法によりバナジウムシリサイド、五酸化バナジウム及び金属バナジウム中の 21 元素 (Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn, Zr) について、0.0n ppm ~ 0.n% まで簡便で精度良い定量を可能とした。

3. 4. 2 モリブデンシリサイド分析

半導体などの電子工業を中心として、各種の高純度金属が使用されている。これら的高純度金属の中でもモリブデン及びモリブデンシリサイドは超 LSI 等のゲート電極や配線材料として有望視されており、高純度化技術の開発が進められている。その場合、問題となる不純物元素としてはアルカリ金属及び重金属等がある。そこで、黒鉛炉原子吸光法及び ICP 発光分析法によりモリブデンシリサイド中の不純物の定量を検討した。

(1) 装置及び方法

使用した装置は、Perkin-Elmer 社製 4000 形原子吸光光度計及び島津製作所製 ICP 発光分析装置 ICPV-1000 形を用いた。

試料 1.00g をテフロンビーカーにはかり取り、フッ化水素酸—硝酸で加熱分解し、硫酸 (1+1) 1.1ml を加え白煙が生じるまで加熱する。冷却後 200ml とする。イオン交換カラム (DOWEX 50-X4) を 3M 硝酸 100ml, 硫酸 (0.05M) 50ml を用いてイオン交換樹脂を調整後に流し、洗浄液 (0.01M HNO_3 + 0.15% H_2O_2) 100ml で洗浄する。溶離液 (2M HNO_3) 90ml で不純物元素を溶出し 100ml 定容として測定溶液とする。

(2) 実験結果

主成分である Mo が測定に影響を及ぼすので、陽イオン交換樹脂を用いて除去することについて検討した。イオン交換分離における各種条件について検討し最適

条件を求めた。Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Tl, Zn は約 96% 以上の回収率を得た。また, Ga, Sn, Ti については硫酸濃度 (0.1M) を変えることによって約 96% 以上の回収率が得られた。本法により各種のモリブデンシリサイド中の微量不純物を分析し, 数十 ppb から数百 ppm まで精度よく定量できた。更に, 本法を高純度 Mo の分析にも適用したところ良好な結果を得た。

3. 4. 3 鉄シリサイド分析

鉄シリサイドは耐熱, 耐食, 経済性に優れた熱電変換素子として研究されている。そして, 耐熱衝撃性や半導体的性質向上のため, B を少量添加したものが研究され, B 定量が必要である。鉄シリサイド中の B 定量は, 試料融解により多量のアルカリ塩が導入されたり, B の分離においてケイ素が妨害するなど, 微量 B の定量は困難である。また, 高純度鉄中の B 定量も 1ppb 以下の定量が必要となっているが分析法が複雑で熟練を要するなどの問題がある。本研究では, これらの試料をフッ化水素酸で溶液化し, フッ化水素酸溶液中でのイオン交換分離により, 鉄, ケイ素等のマトリックスを除去し, 単純な酸溶液として B を高感度に ICP 発光分析法で定量する方法を研究した。

(1) 装置及び方法

ICP 発光分析装置は島津製作所製 ICPV-1000 形を, トーチシステムは耐フッ化水素酸性のものを用いた。イオン交換樹脂は Dowex 2-X8 (粒径 0.30~0.15mm, カラム内径 9mm, 長さ 100mm) を用いた。

細粉試料 0.5~1g (純鉄は 2g) をテフロンピーカーにはかり取り, フッ化水素酸 (1+1) を加えて熱板上で加熱し, 過酸化水素 (30%) を添加しながら分解する。不溶性残留物は汙過し, 汙洗液は 2M フッ化水素酸としてカラムに流し B を吸着させ, 1M フッ化水素酸で洗浄する。残留物は白金ルツボに入れ, 炭酸ナトリウム融解を経て, 1~2M フッ化水素酸溶液としてカラムに通す。1 及び 5M フッ化水素酸で洗浄し, 2M 硝酸で B を溶出する。溶出液を濃縮後, ICP 発光分析法で定量する。

(2) 実験結果

フッ化水素酸による試料の通常の加熱溶解では, B の損失は無かった。主成分と B の分離時の最適フッ化水素酸濃度を 1~11M の範囲で検討した結果, 1~3M フッ化水素酸が良好であった。フッ化水素酸濃度の増大により洗浄時に吸着 B の一部流出が認められた。溶離液として, 硝酸, 塩酸, 水酸化ナトリウムについて検討した結果, 硝酸が最も良好であった。また,

微量 B 定量のために, フッ化水素酸が混入している溶出液の濃縮について検討し, 5ml までの濃縮では B の揮散が無く, 共存した Si は揮散することが判明した。確立した方法を鉄シリサイド, 高純度鉄標準試料, B 専用銅に適用した結果, 表示値 (又は別法による値) とよい一致を見た。

3. 4. 4 炭化ケイ素分析

炭化ケイ素は, 高温強度, 耐熱性, 耐摩耗性及び耐食性に優れている。そこで, 高温構造材料あるいは発熱体等に用いられており, 近年では核融合材料としても注目されている。その場合, 用いられる炭化ケイ素焼結体の性能に不純物が影響を及ぼすので炭化ケイ素原料粉末に含まれる不純物を把握する必要がある。そこで, ICP 発光分析法を用いて炭化ケイ素中の Al 及び Ca の定量を試みた。

(1) 装置及び方法

使用した装置は, 島津製作所製 ICP 発光分析装置 ICPV-1000 形を用いた。

試料 0.5g を白金ルツボにはかり取り, 炭酸ナトリウム 2.5g を加え, 1000°C で 30 分間加熱分解する。冷却後, テフロンピーカーに移し入れ塩酸 20ml を加え酸性とした後, 過塩素酸 10ml を加え白煙が生じるまで加熱する。冷却後 200ml とする。イオン交換カラム (BIO-RAD AG 50-X4) を 3M 硝酸 100ml, 過塩素酸 (1+20) 50ml を用いてイオン交換樹脂を調整後, 試料溶液を流し, 洗浄液 (0.2M HNO₃) 200ml で洗浄する。溶離液 (2M HNO₃) 90ml で不純物元素を溶出し, 100ml に定容として測定溶液とする。

(2) 実験結果

炭化ケイ素は, 酸による分解は不可能であり, 分解するには融解法を用いる必要がある。しかし, この場合試料溶液に多量の Na が含まれ, 発光強度に影響を及ぼす。そこで, Na を陽イオン交換分離で除去することを検討した。イオン交換分離法では各種条件について検討し最適条件を求めた結果, Al 及び Ca について約 100% の回収率を得た。本法は数 μg から数十 mg まで精度よく定量できた。本法を用いた標準試料 (NIST SRM 112b) を定量した結果, 標準値と良い一致を見た。

3. 5 金属 V, Zr, Nb 及び Ta 中微量ケイ素定量

近年, 高融点金属材料が注目され, これらの精製及び高純度化に際し微量 Si 定量の要望が強い。一般に, これら金属は試料分解が困難であると同時に, 定量においてマトリックスが加水分解してケイ酸を共沈するなどの妨害が大きいと確固たる定量法がみあたらない

い。そこで、本研究では高融点金属材料として V, Zr, Nb, Ta を対象として、試料分解法とマトリックスから微量ケイ素を分離するためにフッ化ケイ素の揮発性を利用したフッ化物発生法の適用そして分離した Si をモリブドケイ酸青吸光度法による定量法について研究した。

3. 5. 1 装置及び方法

装置は平間分光光度計 (6B 形) を使用し、四フッ化ケイ素発生装置は PTFE 材を使用して作製した。

試料 0.5g を白金ビーカーにはかり取り、硫酸と硫酸アンモニウム溶液 (50%) で強熱分解した後、純水またはシュウ酸アンモニウム (5%) で希釈し、フッ化ナトリウム溶液 (0.5%) を添加して加熱し、冷却後、純水又はシュウ酸アンモニウム溶液で 50ml とした。それより 10ml を発生容器に分取し、酸素を通気して四フッ化ケイ素をホウ酸吸収液 (0.05%) に吸収させた。塩酸による酸濃度調整後、七モリブデン酸 (6-) アンモニウム溶液 (10%) を添加して 3 分間放置後、シュウ酸溶液 (3%) で還元して生じたモリブドケイ酸青の吸光度 (810nm) を測定した。以上の定量法を確立するための最適条件について検討し、更に JSS 002-2 を使用し精度、正確さについて検討した。

3. 5. 2 実験結果

最適条件は以下の通りであった。試料 0.5g を硫酸 10ml 及び硫酸アンモニウム溶液 (50%) 10ml で強熱白煙処理で完全に分解した。試料溶液の希釈は、V, Zr は純水で希釈できたが、Nb, Ta は加水分解してあとの操作に影響を与えた。そこで種々検討したところ、Nb は 3M, Ta は 6M の硫酸溶液にシュウ酸アンモニウム溶液 (5%) 添加することによりマスキング効果が得られた。ヘキサフルオロケイ酸を生成するにはフッ化ナトリウム溶液 (0.5%) を V, Zr, Nb には 1.5ml, Ta には 2ml 添加し、更に 70°C, 15 分間の加熱が必要であった。四フッ化ケイ素の発生においては V, Zr, Nb では硫酸 20ml, Ta では 18ml, そして O ガス流量は 1000ml/min, 通気時間は 20 分間とした。モリブドケイ酸青発色には七モリブデン酸 (6-) アンモニウム溶液 1.5ml, シュウ酸溶液 2ml, アスコルビン酸溶液 2ml とした。本法はマトリックスの影響がなく、Si の回収率はいずれも 98% 以上と良好であった。JSS 002-2 の使用による精度、正確さは Si0.0008% の RSD は 7.1%, 検出限界は 0.76 μ g, 定量下限 (10 σ) は試料 0.5g で 5ppm であった。

3. 6 先端材料のガス分析

3. 6. 1 窒化物系セラミックス中の酸素、窒素定量

近年、高温強度構造材料を始めとして様々なセラミックス材料の開発が行われている。これらの材料中に含有するガス成分、特に酸素、窒素は製品の諸特性に大きな影響を与えるため、正確な定量が要求されている。そこで、不活性ガス融解法による窒化物系セラミックス中の酸素、窒素定量の定量条件を決めるためにガス抽出温度の検討を行った。

(1) 装置及び方法

使用した装置は LECO 社製 TC-436 形酸素、窒素分析装置である。試料は四窒化三ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタンを用いた。浴用金属は Sn カプセル (約 0.17g), Ni カプセル (約 0.5g) を用いた。試料約 5mg をそれぞれ Sn カプセルにはかり取り、封じ、更に Ni カプセルに入れ封じて試料とした。

(2) 実験結果

ガス抽出温度は、1500~2700°C の範囲とし、約 100°C 間隔で分析を行い、各温度における酸素、窒素の抽出状況を調べた。ガス抽出時間は 40s で行った。

ガス抽出が完全に終了する温度を調べた結果、酸素、窒素とも四窒化三ケイ素は 1620°C, 窒化アルミニウムは 1800°C, 窒化チタンは 1900°C であることがわかった。いずれの試料も酸素、窒素の抽出温度に差はなく、同時定量が可能であることがわかった。以上の結果から、ガス抽出温度は抽出時間が最も早い 2400°C に決めた。

3. 6. 2 酸化物系セラミックス中の酸素定量

黒鉛カプセル法は、試料と黒鉛の接触反応の向上; 試料の飛散防止等の効果がある。酸化物系セラミックスの中でアルミナ中の酸素分析は最も難しく、従来の方法ではアルミナの量が多くなるほど酸素の完全な回収が困難になってくる。そこで、黒鉛カプセル法を適用し定量法の検討を行った。

(1) 実験方法

使用した黒鉛カプセルは内径 5.3mm, 深さ 16mm のもので、加熱用の黒鉛ルツボは内径 10mm, 深さ 21.7mm である。浴用金属は、Sn カプセル (約 0.17g), Ni カプセル (約 0.5g) を用いた。

(2) 実験結果

試料アルミナ又は二酸化ジルコニウム約 5mg をそれぞれ Sn カプセルにはかり取り、封じ、更に Ni カプセルに入れ封じた。脱ガス処理した黒鉛カプセルに試料を入れ、これを Ar 雰囲気グローブボックス内で黒鉛栓をして封入する。印加電力 4.5kw (約 2400°C) の黒鉛ルツボに黒鉛カプセルを投入し、

100s 間ガス抽出した。

ガス抽出時間は二酸化ジルコニウムの場合には 60s 以内で終了し、アルミナの場合は 100s 以内で終了することがわかった。両試料とも酸素はほぼ 100% 回収することができた。

3. 6. 3 高純度鉄中の極微量酸素定量

近年、高純度化技術の研究開発の結果、高純度鉄の大量生産が可能になった。それに伴い高純度鉄中の極微量ガス成分の精度、正確さにおいてより優れた高感度定量法の確立が要望されている。最近では極微量酸素定量に適した高感度な装置が市販されている。しかし、ppm レベルの極微量酸素定量に関してはブランクに問題があり、その定量下限は十分とは言えない。定量下限を下げるためにブランクの低減化が不可欠である。ブランクの発生原因は、キャリアガス、黒鉛ルツボ、装置内の吸着ガス等が起因している。

そこで、ブランクの低減化に重点を置いてブランクの発生原因であるキャリアガス、黒鉛ルツボ、装置内の吸着ガスの 3 点に関して系統的に検討を行った。その結果、1ppm レベルの極微量酸素定量が十分可能であるブランクの低減化の方法を確立した。

更に本法を高純度鉄中の極微量酸素定量に適用し、定量条件及び試料の前処理方法について検討した結果、精度、迅速性とも満足できる方法を確立することができた。

(1) 装置及び方法

使用した装置は、LECO 社製 TC-436 形酸素、窒素分析装置である。黒鉛ルツボは、複式の二重ルツボを用いた。脱ガス印加電力は $4.5 \pm 0.2 \text{kw}$ (約 2300°C) とし、ガス抽出印加電力は $3.1 \pm 0.2 \text{kw}$ (約 2100°C) で行った。He キャリアガスの精製には日化精工社製の微量水分除去用のドライカラム及び微量酸素除去用ガスクリーンを使用した。Si (6N) は半導体用単結晶をチップ状にして用いた。ガス管の加熱は、リボンヒータ (100V, 200V) を用いた。分析試料は酸素含有率の異なる 2 水準の高純度鉄試料 A, 試料 B を用いた。試料の前処理は、化学研磨及び電解研磨で行った。

(2) 実験結果

Si で脱酸素処理をしたアウトールツボを用いることによって、二重ルツボのブランク値は 0.01ppm/100s 以下に低減した。キャリアガスの配管を加熱して微量の水分を除去することによって短時間でブランク値は安定し、更に 0.01ppm/140s 以下に低減することを見いだした。電解研磨法による酸素定量値はフ

ッ化水素酸—過酸化水素系化学研磨法の値と良い一致を示した。極微量酸素含有の高純度鉄は適量の Sn の添加が必要であった。本法による高純度鉄の酸素定量値は荷電粒子放射化分析法による定量値とほぼ一致することがわかった。

研究発表

(口 頭)

- 1) 低圧火花放電とエアロゾルサイクロンによるニッケル基耐熱合金の直接 ICP 発光分析, 高橋旦征, 鈴木俊一, 中村佳右, 大河内春乃, 第 23 回応用スペクトロメトリ—東京討論会, 63. 3.
- 2) ニオブ, タンタル, ジルコニウム及びバナジウム中の微量ケイ素の定量, 中村佳右, 長谷川信一, 大河内春乃, 日本分析化学会, 63. 9.
- 3) 黒鉛炉原子吸光法及び ICP 発光分析法によるニケイ化モリブデン中の微量不純物の定量, 山口仁志, 小林 剛, 山田 圭, 大河内春乃, 日本分析化学会, 63. 9.
- 4) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量アルミニウムの定量, 小林 剛, 大河内春乃, 島田 靖, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
- 5) ガラスビード法によるチタン合金の蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 1. 4.
- 6) ファンダメンタル・パラメータ法によるニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃, 日本金属学会, 1. 9.
- 7) 鉄シリサイド及び高純度鉄中のホウ素の陰イオン交換分離/誘導結合プラズマ発光分析, 山田 圭, 山口仁志, 鯨井 脩, 大河内春乃, 日本金属学会, 1. 9.
- 8) 黒鉛炉原子吸光法による高純度モリブデン及びジルコニウム中の鉛, マンガン及びコバルトの定量, 長谷川信一, 小林剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本分析化学会, 1. 10.
- 9) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量カドミウムの定量, 井出邦和, 小林 剛, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 1. 10.
- 10) インパルス加熱抽出法による微量酸素定量におけるブランク値低減化の検討, 吉岡孝之, 大河内春乃, 日本金属学会, 1. 10.
- 11) 水素化物発生 ICP 発光分析法によるモリブデン中の水素化物生成元素の定量, 鯨井 脩, 郡 宗幸, 山田 圭, 大河内春乃, 日本分析化学会, 1. 10.
- 12) ガラスビード法による少量試料の酸化物超電導体の理論 α 係数補正/蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃, 日本金属学会, 2. 4.
- 13) グロー放電質量分析法による金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Tb 中希土類元素の定量, 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 2. 4.
- 14) 黒鉛炉原子吸光法による高純度タンタル中の微量ナトリウム及びカリウムの定量, 長谷川信一, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本金属学会, 2. 9.
- 15) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量成分の定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 日本鉄鋼協会, 2. 9.
- 16) 陽イオン交換/ICP 発光分析法及び黒鉛炉原子吸光法によるバナジウムシリサイド中の微量不純物の定量, 郡 宗幸, 鯨井 脩, 大河内春乃, 日本分析化学会, 2. 10.
- 17) ICP 発光分析法によるモリブデン及び三酸化モリブデン中の不純物の多元素同時定量, 鯨井 脩, 山田 圭, 郡 宗幸,

- 大河内春乃, 日本分析化学会, 2. 10.
- 18) 陽イオン交換分離/ICP 発光分析法による炭化ケイ素中のアルミニウム及びカルシウムの定量, 山口仁志, 原口紘彦, 大河内春乃, 日本分析化学会, 2. 10.
- (誌 上)
- 1) ファンダメンタル・パラメータ法によるチタン合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃, 日本金属学会誌, **52**(1988), 797.
- 2) X-ray Fluorescence Analysis of Titanium Alloys Using the Fundamental Parameter Method, Itoh, S., Sato, K., Takahashi, J. and Okochi, O., Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 283.
- 3) 黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中の微量インジウムの定量, 小林 剛, 大河内春乃, 日本金属学会誌, **50**(1989), 1123.
- 4) 黒鉛炉原子吸光法及び ICP 発光分析法による二ケイ化モリブデン中の微量不純物の定量, 山口仁志, 小林 剛, 山田 圭, 大河内春乃, 分析化学, **39**(1990), 19.
- 5) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量ヒ素の定量, 小林 剛, 大河内春乃, 分析化学, **39**(1990), 497.
- 6) Simultaneous Determination of Arsenic, Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium in Molybdenum by Continuous Hydride Generation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Kujirai, O., Kohri, M., Yamada, K. and Okochi H., Analytical Sciences, **6**(1990), 379.
- 7) ファンダメンタル・パラメータ法によるニッケル基耐熱合金の蛍光 X 線分析, 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃, 日本金属学会誌, **54**(1990), 575.
- 8) X-ray Fluorescence Analysis of Nickel-Base Heat-Resisting Alloys Using the Fundamental Parameter Method, Itoh, S., Sato, K., Takahashi, J. and Okochi, H., Mater. Trans., JIM, **31**(1990), 1072.
- 9) Simultaneous Determination of Traces of Impurities in High-Purity Molybdenum and Molybdenum Trioxide by Coprecipitation and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, Kujirai, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H., Fresenius' J. Anal. Chem., **339**(1991), 133.
- 10) 酸分解/ガラスビード法によるチタン合金の蛍光 X 線分析, 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃, 鉄と鋼, **77**(1991), 179.
- 11) グロー放電質量分析法による金属 La, Pr, Nd, Gd 及び Tb 中希土類元素の定量, 広瀬文雄, 伊藤真二, 大河内春乃, 鉄と鋼, **77**(1991), 598.
- 12) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量成分の定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 安彦兼次, 木村 宏, 鉄と鋼, **77**(1991), 1916.
- 13) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量アルミニウムの定量, 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 島田 靖, 日本金属学会誌, **55**(1991), 970.
- 14) 陽イオン交換分離/ICP 発光分析法による炭化ケイ素中のアルミニウム及びカルシウムの定量, 山口仁志, 原口紘彦, 大河内春乃, 分析化学, **40**(1991), 271.
- 15) Determination of Boron in Iron Disilicide and High Purity Iron by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Anion Exchange Chromatography, Yamada, K., Yamaguchi, H., Kujirai, O. and Okochi, H., Materials Trans., JIM, **32**(1991), 480.
- 16) Determination of Impurities in Vanadium Disilicide and Vanadium Pentoxide by Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry after Matrix Separation, Kohri, M., Kujirai, O. and Okochi, H., Analytical Sciences, **7**(1991), 767.
- 17) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法によるバナジウム, ジルコニウム, ニオブ, タンタル中の微量ケイ素定量, 中村佳右, 長谷川信一, 大河内春乃, 分析化学, 印刷中.

特 許

- 1) 超微量酸素・水素分析装置, 大河内春乃, 吉岡孝之, 森本行俊, 特願平 2-111264, 2. 4. 25.

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

経常研究
損傷機構研究部
山口弘二, 下平益夫, 小林一夫
第 3 研究グループ
信木 稔, 橋本健紀
昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

TiAl 金属間化合物は、700°C 以下の温度では引張り伸びがあまりなくぜい性的な破壊をするが、それ以上の高温ではすべり変形を伴う延性的な破壊をする。このような特異な性質を有し、かつ軽量耐熱新材料として期待されている TiAl 金属間化合物について、室温と 800°C で軸ひずみ制御の疲労試験を行い、繰返し変形、疲労強度特性等を明らかにするとともに、試験温度の違いによる疲労損傷発生機構の変化を微視的に検討した。用いた供試材は、Ti-34.7Al-1.74V (重量%) である。

得られた結論は、以下のとおりである。本供試材は、温度上昇に伴う疲労強度の著しい低下がまったくないどころか、逆にわずかに強度増加を示すという優れた高温疲労強度特性を示した。室温の疲労では、発達した粗大すべり線が粒界にぶつかったところからの粒界き裂の発生や、粗大すべり線に沿ったすべり面分離によるき裂の発生、および 2 重すべり線の交点近傍からの微小き裂の発生が観察された。800°C の疲労破面は、室温の場合のそれとほぼ同じであった。しかし、800°C ではすべり変形に加え、粒内を横断する双晶変形が生じていた。そのため、双晶変形が粒界とぶつかったところから粒界き裂が発生し、破面上の粒界フアセットには縞模様があるとともに、室温の場合よりも粒界破壊の領域が若干多くなっていた。

1 緒 言

金属間化合物は室温で脆いという常識がボロンを添加した Ni₃Al の研究¹⁾から覆された。金属間化合物の優れた高温特性を生かして、耐熱材料として開発が進められているが、その中で TiAl 金属間化合物は、軽量耐熱構造用新素材として注目されている²⁾。問題となる室温の低延性は、V や Mn などの第 3 元素の添加^{3), 4)}や、一方向凝固による層状組織制御⁵⁾、あるいは Ti, Al の組成比調整⁶⁾や、高純度化⁷⁾などにより克服されつつある。さらに、自動車のターボチャージャーロータへの実用化なども期待されている⁸⁾。

TiAl が実用新素材としての基盤を確立していくためには、引張や圧縮の変形特性⁹⁾、破壊特性^{10), 11)}ばかりでなく、クリープや疲労などの材料特性や破壊特

性を把握しておく必要がある。クリープ特性^{12), 13)}や室温疲労¹⁴⁾、熱疲労¹⁵⁾特性に関するデータも最近報告され始めたが、高温疲労に関しては Lipsitt らの荷重制御下のデータ¹⁶⁾があるにすぎない。

本研究の目的は、700°C 以上の引張り荷重下でぜい性的から延性的な破壊形態に急激に遷移するといわれている TiAl 金属間化合物¹⁰⁾について、室温と 800°C における軸ひずみ制御下の疲労強度特性を明らかにするとともに、温度の違いによる疲労損傷発生機構の相違を検討することである。TiAl の疲労強度の特徴を明確にするため、将来 TiAl の競合材料となるであろう超合金の 1 種である Fe 基超合金 NCF800 (アロイ 800) の低サイクル疲労試験結果¹⁷⁾が延性高温材料の典型的特性と考えると、それと比較しながら検討を進めることとする。

2 実験方法

供試材は、消耗電極式真空アークで溶解、鑄造された重量 30Kg のインゴットから切り出した。化学成分は表 1 のように、1.74wt.% の V が添加されている。このインゴットから、図 1 に示す直径 4mm の小型平滑丸棒疲労試験片に機械加工した。その後、熱処理を加工ひずみ除去焼鈍として 1200°C で 0.5h、均質化焼鈍として 1000°C で 8d、それぞれ真空中で行った。

熱処理後の金属組織は、写真 1 のように TiAl (γ 相) の単相結晶粒が大部分を占め、 γ 相と Ti_3Al (α_2 相) が筋状に共存している領域が一部ある。

疲労試験機は、電気抵抗炉を備えた小型油圧サーボ式で、荷重容量は $\pm 1t$ である。試験片のひずみは、押当て式伸び計を用いて、平行部のゲージ長さ 7mm から直接検出した。ひずみ波形は、0.5Hz のサイン波を用いた。全ひずみ範囲は、約 0.9 から 0.3% の範囲で試験し、長寿命となる実験条件では、応力範囲の変化がほぼ飽和した後、1Hz サイン波の荷重制御に切り

表 1 供試材の化学組成

Al	V	O	N	C	Fe
34.7 wt%	1.74 wt%	300 ppm	40 ppm	150 ppm	750 ppm

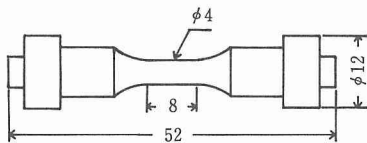


図 1 疲労試験片の形状 (mm)



写真 1 供試材の組織写真

換えた。

疲労試験片の平行部は、疲労試験後の表面観察のため電解研磨¹⁸⁾で約 30 μm 落として、最終表面仕上げとした。試験片の硬さは $Hv=232$ 、ヤング率は室温、800°C それぞれ 180, 160MN/mm²、0.2% 引張耐力は室温、800°C それぞれ 262, 294MN/mm² である。

3 試験結果

3.1 疲労試験の結果

本供試材は、均質化焼鈍状態であるため繰返し加工硬化特性を示した。繰返し数に伴う応力範囲の変化で示すと図 2 のようになる。室温の方が繰返し加工硬化がわずかに大きい。応力範囲の全ひずみ範囲 ($\Delta \epsilon_t$) 依存性は両温度でそれほど変わらない。ただし、最終破断は、室温の場合最終サイクル直前まで応力範囲の減少がほとんどなく、突然に起こったが、800°C の場合は、最終サイクル直前の数から数十サイクルに応力範囲の減少があり、疲労き裂のマクロな成長過程の存在を示した。

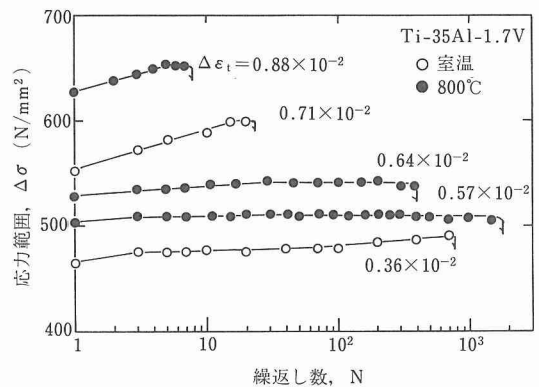


図 2 繰返し数に伴う応力範囲の変化

室温と 800°C における全ひずみ範囲と破断繰返し数 N_f の関係を図 3 に示す。TiAl-V 材の破断繰返し数は、800°C の方が室温より多くなり、NCF800 のような実用材料とは逆の温度依存性が明瞭に認められる。また、図 3 において TiAl-V 材の曲線の傾きは、NCF800 のものに比べ非常にゆるやかであることが特徴で、室温では疲労限的挙動がはやくも 10^4 サイクル以降に現れている。そのため、低ひずみレベルでは破断繰返し数は TiAl-V 材の方が NCF800 より多くなっている。

全ひずみ範囲制御疲労試験の結果を約 $N_f/2$ サイク

ル目の応力範囲 $\Delta\sigma$ と破断繰返し数の関係で表したものが図4である。この結果からも、TiAl-V材はNCF800のような温度上昇に伴う疲労強度の著しい低下がまったくないどころか、逆にわずかに強度増加を示すという優れた高温疲労強度を示すことがわかる。これは、繰返し変形応力が室温と800°Cでほぼ同程度であるためである。

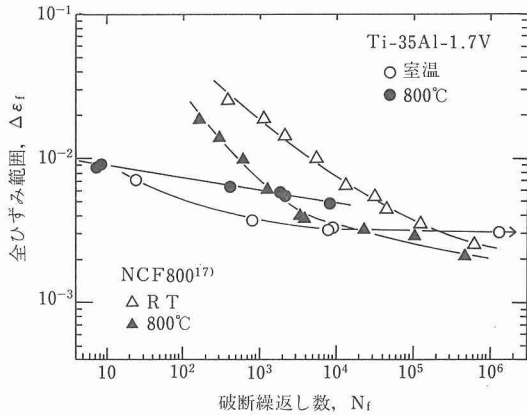


図3 全ひずみ範囲と破断繰返し数の関係

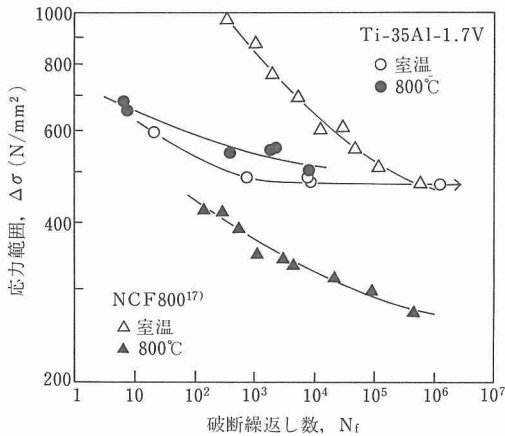


図4 応力範囲と破断繰返し数の関係

3. 2 疲労破面の特徴

TiAl-V材の疲労破面には、NCF800を含めた通常の金属材料に現れる疲労特有のストライエーション模様の粒内破壊¹⁹⁾は認められなかった。ただし、三つの特徴的な破壊形態があった。写真2は、室温の破面写真である。三つの特徴とは、(a)の直線的な凹凸の激しい結晶学的な粒内破壊、(b)の粒界ファセット

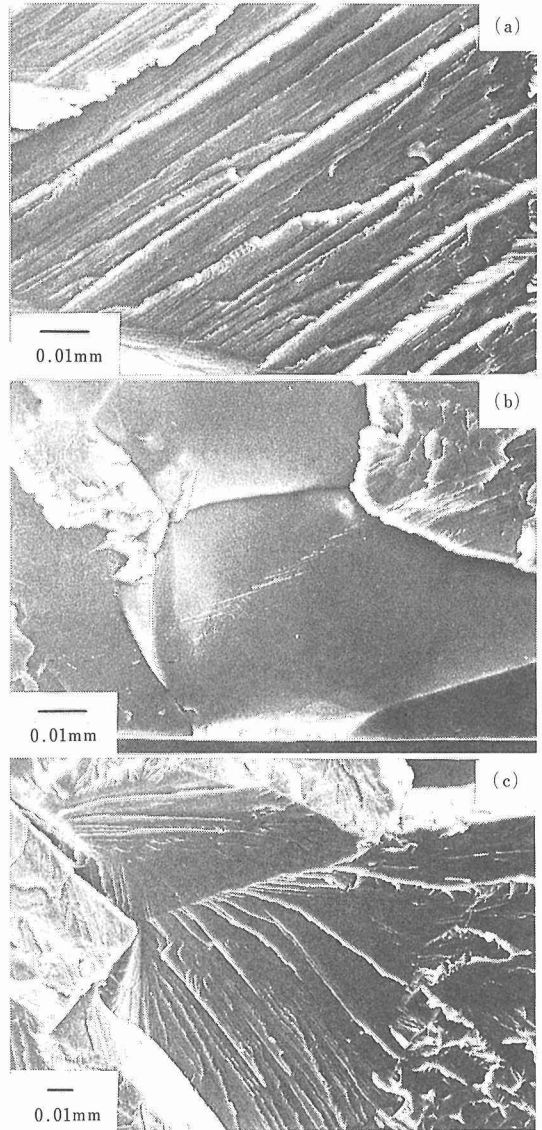


写真2 室温、 $\Delta\epsilon_f=0.36\%$ で疲労試験した破面写真
(a)直線的な凹凸のある結晶学的粒内破壊
(b)粒界ファセットが明瞭な粒界破壊
(c)リバーパターン模様の粒内ぜい性破壊

が明瞭な粒界破壊、ならびに(c)の急速破壊に対応したリバーパターン模様の粒内ぜい性破壊である。この特徴はTiAl多結晶体の曲げ変形破壊¹⁹⁾と類似していた。破面全体から見ると、(c)のぜい性破面が90%以上を占める。(a)と(b)の結晶学的粒内破壊と粒界破壊の領域は試験片の表面付近にのみ存在しており、これらが疲労破壊の領域と考えられる。

一方800°Cの疲労破面においても、このような三

つの特徴が混在しており、室温の場合とほぼ同じであった。ただし、写真3に示すように粒界破壊の領域では粒界ファセットに明瞭な線状の模様があるものが多く、室温のような滑らかな粒界ファセットはあまり観察されないこと、及び粒界破壊の領域が若干多くなることが室温と異なる特徴である。

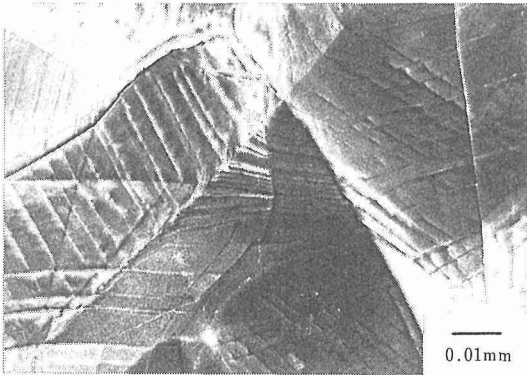


写真3 800°C、 $\Delta \epsilon_t = 0.64\%$ で疲労試験した破面写真

3.3 試験片表面のすべり模様と疲労き裂

室温疲労試験後の試験片表面を微視観察すると、結晶粒内に粗大すべり線模様や2重すべり線模様が明瞭に認められた。写真4(a)には、粒界にぶつかる粗大すべり線模様のSEM写真を、そして(b)には2重すべり線模様の光学顕微鏡写真を示した。また、試験片表面き裂として、写真5(a)のように粗大すべり線が粒界にぶつかったところにある粒界き裂、(b)のように表面と破面の同一視野観察からわかるような粗大

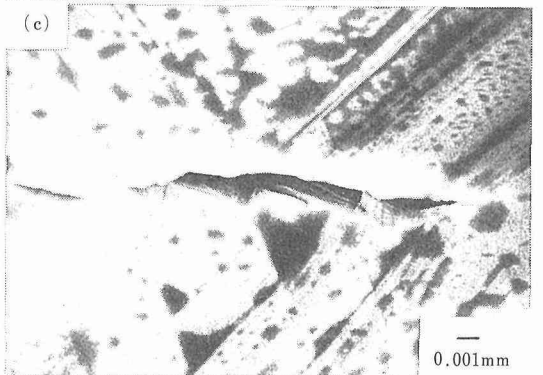
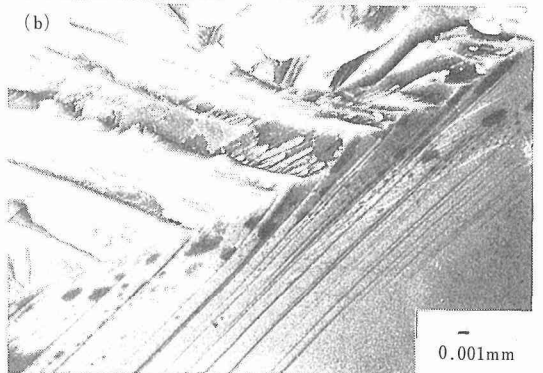
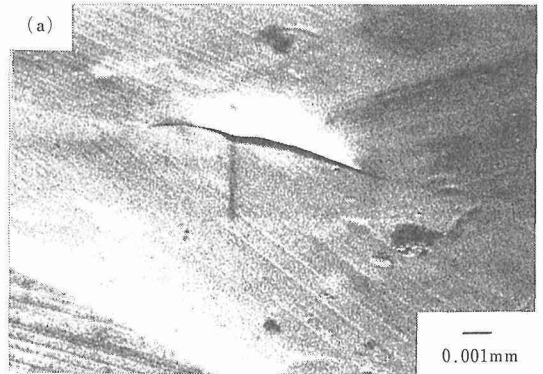


写真5 室温、 $\Delta \epsilon_t = 0.36\%$ で疲労試験した微視き裂写真
(a)粒界に沿ったき裂 (b)すべり面分離き裂
(c)2重すべり交点のき裂

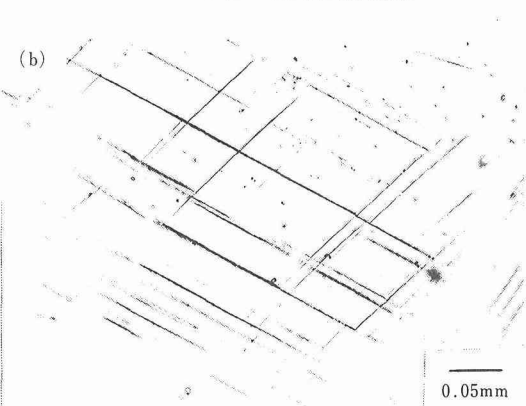
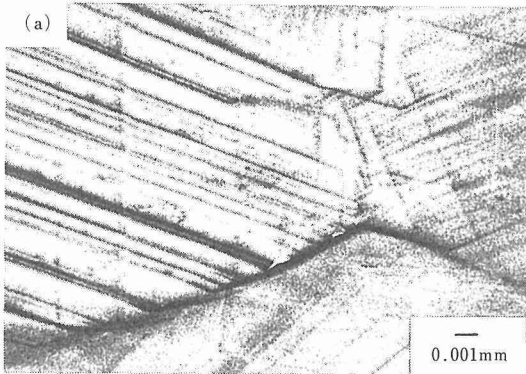


写真4 室温、 $\Delta \epsilon_t = 0.36\%$ で疲労試験したすべり線模様
(a)粗大すべり線 (b)2重すべり線

すべり線に沿ってすべり面分離している粒内破壊形態、(c)のような2重すべり線の交点近傍に横たわる粒内き裂などが観察された。

800°Cの場合は、写真6(a)のように結晶粒全体にわたるすべり線状の模様が現れていたが、この線には若干の幅があり、レンズ状の形をしていた。試験片表面き裂は、(b)のように粒界から発生していた。

TiAlの高温引張や高温疲労変形では双晶変形^{10),16)}が現れると言われている。確認のため、実際に両温度の疲労試験片の表面をバフ研磨で鏡面仕上げした後、エッチングして、再び光学顕微鏡で観察した。室温の場合はすべり線模様が消滅するが、800°Cの場合はすべり線状の模様は再び現れた。このことから、室温疲労ではすべり変形、800°Cでは双晶変形が主な変形様式と考えられた。

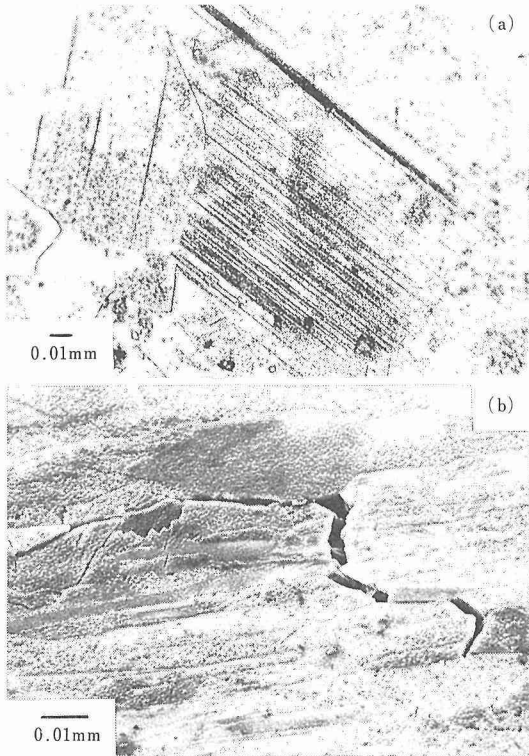


写真6 800°C、 $\Delta \epsilon_t = 0.64\%$ で疲労試験した試験片表面写真
(a)双晶変形模様 (b)粒界に沿ったき裂

4 考察

4.1 破断繰返し数と引張破断ひずみの関係

疲労破壊は、繰返し応力により塑性変形が繰り返さ

れることによって生じる。特に低サイクル疲労領域においては、塑性ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_p$ が重要な因子で、破断繰返し数との間には

$$\Delta \epsilon_p N_f^\alpha = C \quad (1)$$

なる実験式、いわゆるManson-Coffin式が成り立つ。式(1)において、指数 α は多くの金属材料で0.5となり、また $N=1/4$ の時、すなわち引張試験の場合には、塑性ひずみが引張破断ひずみ ϵ_f であると考え、 $\Delta \epsilon_p = \epsilon_f$ と置くと式(1)は

$$\Delta \epsilon_p N_f^{0.5} = \epsilon_f / 2 \quad (2)$$

となる²⁰⁾。ここで ϵ_f は引張試験の破断伸びRA%の値を用いて $\ln(100/(100-RA))$ から求まる。

式(2)を用いた疲労寿命予測線図と疲労データを図示すると図5のようにになる。TiAl-V材の ϵ_f は不明であるため、この図には、宮下らのTi-34.7Alの室温の ϵ_f と疲労データ¹⁴⁾、Ti-34Alの室温と800°Cの ϵ_f と疲労データ²¹⁾、NCF800の室温と800°Cの ϵ_f と疲労データ¹⁷⁾、および今回のTiAl-V材の室温と800°Cの疲労データを示した。BlackburnらのTiAl-V材の ϵ_f のデータ³⁾や橋本らのTiAl-Mn材の破断伸びのデータ⁴⁾などを考慮しても今回のTiAl-V材の ϵ_f は、図5に示した2種類のTiAlの ϵ_f と大差はないと考えられる。

図5において、(2)式は寿命予測に対して万能とはいえないが、TiAl-V材などの疲労寿命の逆温度依存性は引張破断ひずみの大きさの逆温度依存性から定性的に説明することが可能であろう。しかし、TiAl-V材などTiAl金属間化合物の疲労データを結ぶと、式(1)で表示した点線に比べ、傾きは0.5よりもかなり

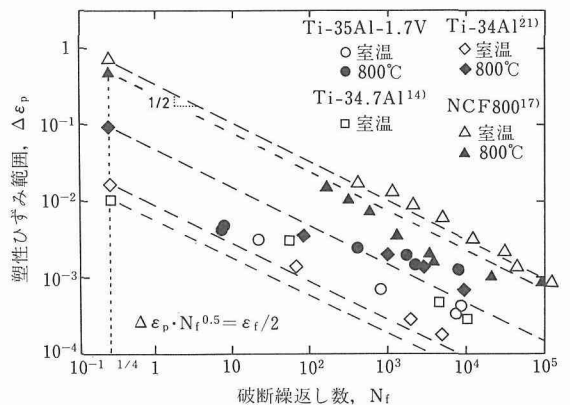


図5 塑性ひずみ範囲と破断繰返し数の関係

小さくなる。NCF800のように全ひずみ範囲に対して塑性ひずみ範囲の占める割合が大きい低サイクル疲労領域では、式(1)の傾きは一般に0.5程度になる。しかし、TiAl金属間化合物では、高強度でかつヤング率が低いため、全ひずみ範囲に対して塑性ひずみ範囲の占める割合が小さく、弾性ひずみ幅が大部分を占める。そのため、破断繰返し数は低サイクルであるが、疲労挙動としては高サイクル疲労域であるため、式(1)の傾きは低くなったと考えられる。

4. 2 TiAl-V材の疲労き裂発生機構

室温におけるTiAl-V材の疲労き裂は、写真5に示した様に三つの形態が観察されたが、粒界き裂であれ粒内き裂であれ粗大すべり線や2重すべり線が関与していることが示唆された。すなわち、粗大すべり線が粒界とぶつかったところや、2重すべりの交点近傍はすべりが阻止されて応力集中がおこり、微小き裂が形成されることが考えられる。また、すべり面分離による破壊は、金属疲労のき裂発生機構の1つとして知られている²²⁾もので、粗大すべり線に沿ってき裂が発生すると考えられる。

TiAlについて2重すべりの交点近傍からのき裂発生機構については、川畑が解析している²³⁾。実際に、疲労試験後の試験片表面の2重すべり線模様を拡大鏡で確認しながら、2重すべり線の交点近傍の表面凹凸をトンネル顕微鏡²⁴⁾で観察すれば、図6のようにすべり線の交点で異常な盛り上がり認められ、応力集中が生じていることを示唆している。

一方800°Cにおいては、1つの結晶粒を横断する双晶変形が多く認められ、破面には明瞭な縞模様のある粒界ファセットが観察された。このことから、

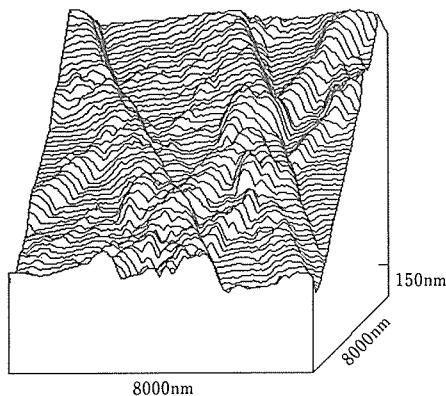


図6 室温、 $\Delta \epsilon_t = 0.71\%$ で疲労試験した試験片表面のSTM観察

800°Cでは双晶変形によって室温より延性的になる¹⁰⁾が、粒内を横断するせん断的な双晶変形は粒界にぶつかったところで応力集中を発生させ、粒界き裂を誘発させたと思われる。粒界ファセットの縞模様は、このような双晶変形が粒界に現れた跡であろうと想像される。

5 結 言

均質化焼鈍されたTi-34.7Al-1.74V (wt%)について、室温と800°Cで軸ひずみ制御疲労試験を行い、疲労強度特性の温度依存性、並びに試験温度の違いによる疲労破壊の変化を検討した。得られた結論は、以下のとおりである。

(1) 本供試材は、両温度とも繰返し加工硬化特性を示した。また、繰返し応力範囲の大きさは、両温度でほぼ同程度であった。

(2) 本供試材は、通常金属材料のような温度上昇に伴う疲労強度の著しい低下がまったくないどころか、逆にわずかに強度増加を示すという優れた高温疲労強度特性を示した。

(3) 疲労寿命の逆温度依存性は、塑性ひずみ範囲で整理すれば引張破断ひずみの逆温度依存性から定性的に説明することが可能であった。

(4) 室温の疲労では、発達した粗大すべり線が粒界にぶつかったところからの粒界き裂の発生や、粗大すべり線に沿ったすべり面分離によるき裂の発生、および2重すべり交点近傍からの微小き裂の発生が観察された。その破面は、粒界ファセットであったり、直線的な凹凸のはげしい結晶学的粒内破壊の様相を呈した。

(5) 800°Cの疲労破面は、室温の場合のそれとほぼ同じであった。しかし、800°Cでは、粒内を横断する双晶変形が生じていた。そのため、破面上の粒界ファセットには双晶変形が粒界とぶつかった跡と思われる明瞭な縞模様が認められた。

なお、本供試材は神戸製鋼所(株)において製造されたものである。またトンネル顕微鏡の使用に当たっては松岡三郎博士らに御協力をいただいたことを記して、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 青木 清, 和泉 修: 日本金属学会誌, 43 (1979), 1190.
- 2) 和泉 修: 日本金属学会報, 28 (1989), 371.
- 3) Blackburn M. J. and Smith M. P.: U. S. Patent, No. 4294615, 1981.

- 4) 橋本健紀, 土肥春夫, 中野 理, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **54** (1990), 539.
- 5) 藤原徹男, 中村 敦, 西谷滋人, 山口正治: 日本金属学会講演概要, (1989), 335.
- 6) 野田俊治, 飯久保知人, 磯部 普: 日本金属学会講演概要, (1988・11), 498.
- 7) Kawabata T., Tadano M. and Izumi O.: Scripta Metall., **22** (1988), 1725.
- 8) Nishiyama Y., Miyashita T., Nakamura T., Hiro H., Isobe S. and Noda T.: 1987 Tokyo International Gas Turbine Congress, (1987), III-263.
- 9) Shechtman D., Blackburn M. J., and Lipsitt H. A.: Metall. Trans., **5** (1974), 1373.
- 10) Lipsitt H. A., Shechtman D., and Schafrik R. E.: Metall. Trans., **6A** (1975), 1991.
- 11) Kawabata T., Kanai T. and Izumi O.: Acta Metall., **33** (1985), 1355.
- 12) 高橋 徹, 永井 走, 及川 洪: 日本金属学会誌, **53** (1989), 471.
- 13) 具 明会, 松尾 孝, 菊池 実: 学振第 123 委員会報告, **31** (1990), 169.
- 14) 宮下卓也, 日野春樹, 藤岡順三, 南方俊一: 学振第 123 委員会報告, **31** (1990), 183.
- 15) 野田俊治, 飯久保知人, 磯部 普: 学振第 123 委員会報告, **31** (1990), 195.
- 16) Sastry S. M. L. and Lipsitt H. A.: Metall. Trans., **8A** (1977), 299.
- 17) NIRM Fatigue Data Sheets (金材技研編), No. 36, (1983).
- 18) 橋本健紀, 中野 理, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **48** (1984), 489.
- 19) 山口弘二, 鈴木直之, 井島 清, 金澤健二: 鉄と鋼, **71** (1985), 1526.
- 20) Coffin L. F., Jr.: Fatigue at Elevated Temperatures, ASTM STP 520, ed. by Carden A. E., MacEvily A. J. and Wells C. H., (1973), p. 5.
- 21) 下平益夫, 山口弘二: 日本材料学会第 40 期学術講演会前刷, (1991), 119.
- 22) 小寺沢良一: 材料強度学要論, マグロウヒルブック, (1988), p. 120.
- 23) 川畑 武: 日本金属学会報, **28** (1989), 402.
- 24) 松岡三郎: 鉄と鋼, **75** (1989), 1943.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) TiAl 金属間化合物の軸ひずみ制御疲労特性, 下平益夫, 山口弘二, 橋本健紀, 辻本得蔵, 日本金属学会第 105 回講演大会, 元. 10.
 - 2) TiAl 金属間化合物の疲労破壊の特徴, 山口弘二, 下平益夫, 日本金属学会第 107 回講演大会, 2. 9.
 - 3) Ti-34Al と Ti-36Al の疲労特性とフラクトグラフィ, 下平益夫, 山口弘二, 日本材料学会第 40 期学術講演会, 3. 5.
- (誌 上)
- 1) TiAl 金属間化合物の低サイクル疲労強度特性, 鉄と鋼, **78** (1992), 135.

高温損傷制御と寿命延長化に関する研究

経常研究

損傷機構研究部

新谷紀雄, 池田清一^{*1}, 京野純郎, 堀内 良^{*2}

環境性能研究部

田中秀雄, 村田正治, 九島秀昭, 八木晃一

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

耐熱鋼の高温破壊につながる損傷として、粒界のクリープキャビティ及び表面クラックを対象とし、その生成機構や生成後の挙動について得た知見から、損傷生成の抑制、更には、損傷の回復技術を開発して、耐熱鋼の寿命延長に資することを目的として検討した。得られたおもな成果は次のとおりである。

(1) 高温損傷の回復に関する研究

SUS 316 鋼を用いて、クリープキャビティを導入させた試料を得て、クリープキャビティの焼結速度を単純加熱、静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱について求めた。単純加熱及び静水圧下加熱によるクリープキャビティ焼結速度は遅く、微小な、生成初期のクリープキャビティの焼結には有効であるが、成長してクラック状になったクリープキャビティの焼結には適さない。それに対し、圧縮応力下加熱では、クリープキャビティの焼結は著しく進み、大きく成長したクラック状クリープキャビティも速やかに消滅する。

(2) 高温損傷の生成制御に関する研究

Ti や V などの添加により高温強度を向上させた耐熱鋼は、表面から粒界に沿って成長するクラックによる低延性の破壊を生じる。この表面クラックは、結晶粒が大きいほど生じ易く、結晶粒を小さくすれば生じにくくなる。そこで、表面層のみを細粒化する方法を開発した。Cr-Mo-V 鋼を用い、窒素雰囲気中で、再結晶温度域に加熱し、粒成長を阻止する VN の窒化物析出と微細再結晶粒とを同時に得、1mm 程度の深さの表面層のみを微細粒とすることができた。得られた粒径制御材料は優れた機械的性質をもつことが実証された。

1 研究の概要

耐熱鋼の多くは、クリープ条件下の長期間使用により、結晶粒界にクリープキャビティを生成し、このクリープキャビティの連結により、低延性の破壊を生じる。そのため、耐熱鋼の主たる高温損傷としてクリープキャビティが取り上げられ、経年劣化した耐熱鋼の余寿命予測の指標とすべく研究されてきた。

本研究では、このクリープキャビティを取除き、経年劣化した耐熱鋼を元に戻す回復処理としてのクリープキャビティ焼結処理に着目した。その実用可能性の指針を得るため、クリープキャビティの焼結速度と焼

結機構を調べた。

クリープ・疲労条件下では、耐熱鋼の表面よりクラックが生成し、クラックの成長によって破壊する。この表面クラックは結晶粒界に生じ、粒界に沿って、表面から内部へと伸展する。また、表面クラックは、結晶粒が小さくなると生成しにくくなる。そこで、高温強度を低下させることなく、表面クラック生成抵抗性をもたせるため、内部を粗粒とし、表面層を細粒とする方法を開発し、その効果を調べた。

2 クリープキャビティの焼結に関する研究

2.1 緒 言

クリープキャビティは、微小であること、そのため表面エネルギーが大きく不安定であることなどから、実際の使用温度域の加熱によっても焼結させることが

*1 現在：横浜国立大学工学部

*2 客員研究官（宇宙科学研究所）

できる。従って、経年劣化した耐熱銅を元の状態に戻すことも可能である。

本研究では、オーステナイトステンレス鋼を対象とし、その実用的な長時間クリープ領域で破壊の直接的な原因となる粒界 σ 相と地との界面に生成するクリープキャビティ及びこのクリープキャビティが粒界に沿って成長してクラック状になっているもの¹⁾²⁾も含め、その収縮・消滅化について定量的な検討を行った。クリープキャビティの収縮・消滅化のための処理として、オーステナイトステンレス鋼の使用温度範囲の上限と考えられる750°Cにおいて、等温加熱のみによる焼結、焼結速度を加速する目的で行った静水圧下での加熱による焼結及び単軸方向の圧縮応力下での加熱による焼結の3種の処理を実施し、これら処理の効果を調べ、比較検討を行った。

2. 2 実験方法

供試材として、ボイラ用316ステンレス鋼管材(SUS 316 HTB)を用いた。

クリープキャビティを導入するためのクリープ試験は、粒界に析出した σ 相と地との界面に生じたクリープキャビティが粒界に沿って破壊する試験条件³⁾である750°C、53MPaとし、試験時間は、寿命比、 t/tr (t は試験時間、 tr は破断時間で1760h)が0.3、0.5、0.9及び1の4段階とした。静水圧下加熱には、750°C、37MPa、1800h ($t/tr=0.5$)のクリープ損傷材を用いた。

焼結処理はすべて750°Cで行った。等温加熱は大気中で、静水圧下加熱は圧力媒体のAr中で行った。単軸圧縮応力下加熱はクリープ試験機に圧縮用治具を装着し、20~53MPaで行った。

クリープキャビティの生成総量は密度変化測定により定量的に求めた。オーステナイトステンレス鋼では組織変化による密度への影響も少なくないので、クリープキャビティを含まないクリープ試験片のねじ部からも試料を採取して、試験片平行部と同じ焼結処理を施し、組織変化による密度変化分の補正を行った。

単軸圧縮応力下加熱においては、数%までの圧縮変形を行った。この変形に伴うクリープキャビティの収縮や圧着も考えられる。この影響を調べる目的で、クリープキャビティを導入した試料を室温で圧縮変形させ、圧縮変形前後のクリープキャビティの形態の観察及び密度変化測定を行った。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 クリープキャビティの導入

図1は750°C、53MPaにおける316ステンレス鋼

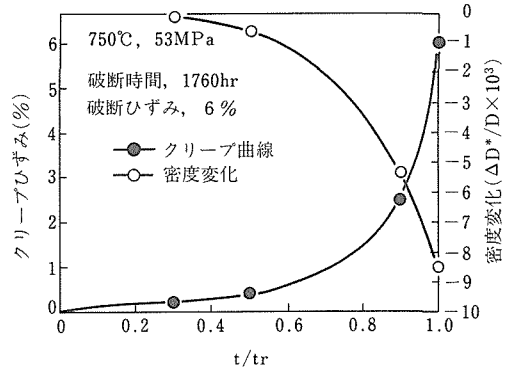


図1 316ステンレス鋼のクリープ曲線と密度変化

のクリープ曲線とクリープ中に生成する粒界 σ 相界面クリープキャビティによる密度の減少曲線である。密度変化は、組織変化の影響を補正してあるので、同図の密度の減少はクリープキャビティ生成のみにより生ずる体積の増加と考えてよい。

2. 3. 2 等温加熱による焼結

図2に等温加熱後の密度変化測定結果を示す。等温加熱温度はクリープ試験と同じ750°Cである。クリープキャビティ導入試料の寿命比が異なるため、生成しているクリープキャビティ量が著しく異なるが、いずれも加熱時間とともに密度が同じ様に上昇、すな

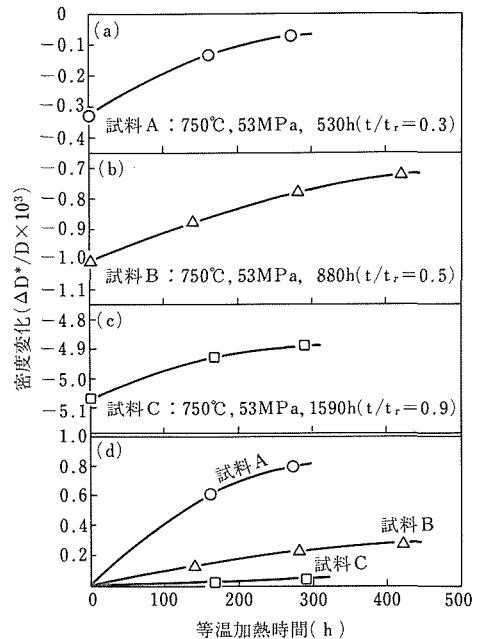


図2 等温加熱(750°C)によるクリープキャビティの焼結

わちクリープキャビティが焼結されている。クリープキャビティの焼結する割合として、クリープキャビティ生成により減少した密度の回復率で示すと、図2(d)のようになる。クリープキャビティが小さい $t/tr=0.3$ の場合には、クリープキャビティの収縮・消滅が進み、300h加熱で密度減少の80%が回復している。粒界に沿って成長したクリープキャビティとなっている $t/tr=0.5$ では回復の割合は遅くなり、更には、クラック状のクリープキャビティが主体となっている $t/tr=0.9$ では密度減少の回復速度は極めて遅い。

2. 3. 3 静水圧下加熱による焼結

静水圧下加熱は、Arを媒体とし、750°C、37MPaで行った。図3に結果を示す。クリープキャビティの生成量の少ない試料(a)と多い試料(b)とを比べると、試料(a)では加熱時間に伴う密度の上昇速度は遅いが、減少した密度の回復率でみると速くなっている。

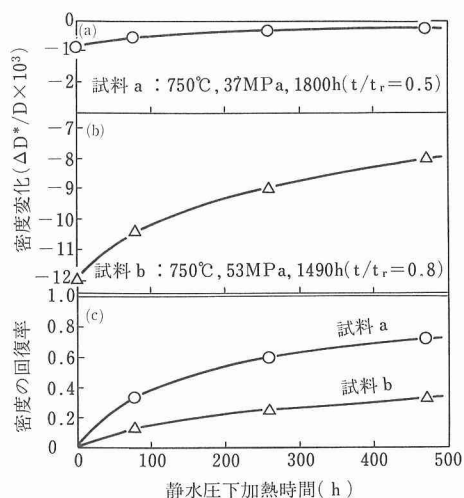


図3 静水圧下加熱 (750°C、37MPa) によるクリープキャビティの焼結

2. 3. 4 単軸圧縮応力下加熱による焼結

図4に、750°C、53MPaで880h ($t/tr=0.5$) クリープさせ、一部の粒界に沿って成長し始めたクリープキャビティを含む試料について、20及び29MPaの圧縮応力を負荷し、750°Cで加熱した結果と、同じ条件の750°C、53MPaで破断(1760h)した、大きなクリープキャビティを含む試料について、750°C、37及び53MPaで圧縮応力下加熱を行った結果とを合わせて示す。どの条件でも、密度の増加は著しく、減少した密度の回復は比較的速やかに生じている。特に圧縮応力が大きい53MPaの場合には、680h加熱に

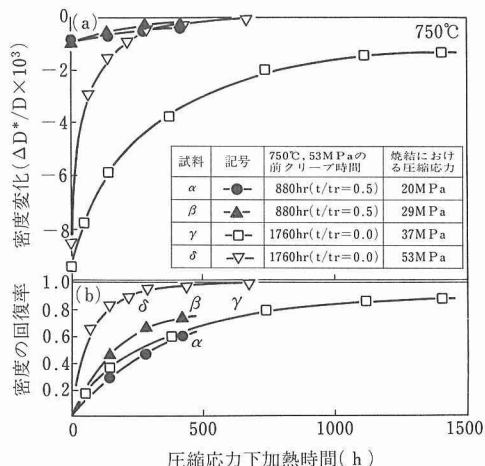


図4 圧縮応力下加熱 (750°C、20~53MPa) によるクリープキャビティの焼結

より回復率が1.0と完全にクリープキャビティが焼結されている。

写真1は750°C、53MPa破断試料を、同じ750°C、53MPaの圧縮応力下加熱によりクリープキャビティを焼結させたときのクリープキャビティの形態変化を示す。クリープ試験により導入された粒界上の粗大なクラック状クリープキャビティは、72hの焼結処理により丸みを帯びて収縮していくようにみられ、特に長いクラック状のものは収縮過程で複数に分断されていくようにみられた。そして680h加熱では完全に消滅していた。

上記のクリープキャビティの形態変化や密度の回復は主として拡散過程、つまり焼結によって生じたと考えられる。しかし、圧縮応力下加熱では最大6%まで圧縮変形しているため、圧縮変形による機械的なク

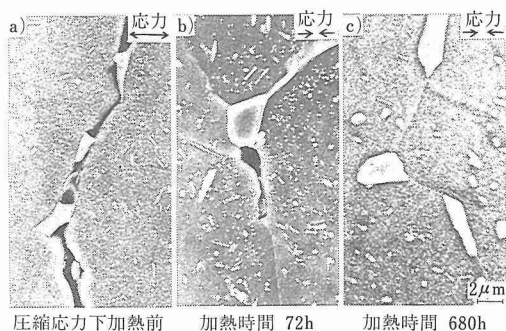


写真1 圧縮応力下加熱 (750°C、53MPa) によるクリープキャビティの収縮及び消滅

リープキャビティの収縮や更には圧着なども考慮する必要がある。そこでクリープ試験片(750°C, 53MPa, 1270h, $t/tr=0.7$)の平行部とねじ部から試料を採取し、焼結を生じない室温で圧縮変形させ、変形前後の密度変化を測定した。

結果を図5に示す。平行部の試料は変形量の増大とともに密度がやや上昇しており、クリープキャビティの機械的つぶれの傾向があるが、その量は少なく、変形量が特に大きくない限り、考慮しなくてもよいであろう。なお、ねじ部の試料は変形による転位密度の増加に伴う密度変化を調べるために行ったが、その変化は極めて小さく無視できる。また、比較のため、750°C, 37MPaの焼結による密度変化を図中に示した。

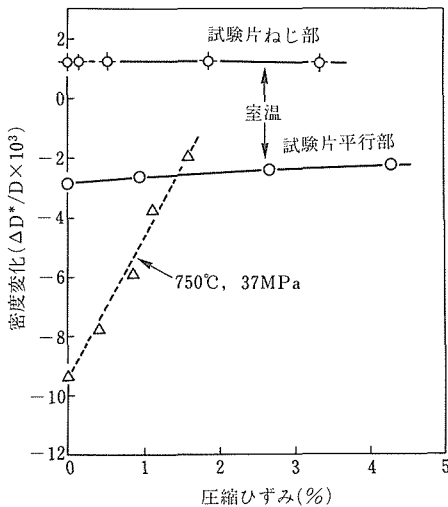


図5 密度変化に及ぼす室温圧縮変形の影響

2.4 考察

2.4.1 クリープキャビティ焼結処理

クリープキャビティ焼結のための手段として、等温加熱、静水圧下加熱及び単軸圧縮応力下加熱の3種の方法を用いた。これらを相互比較するため、同様の条件のものを選び図6に比較して示す。焼結のための加熱温度は750°C、静水圧及び圧縮応力は37MPaと一定としたが、焼結前のクリープキャビティの生成量には倍以上のばらつきがあった。等温加熱では、ある程度成長したクリープキャビティの焼結は期待できず、また静水圧を負荷すると焼結速度は加速するが、その効果はあまり大きくない。それに対し、単軸圧縮応力下での焼結速度は、静水圧と同じ応力においても

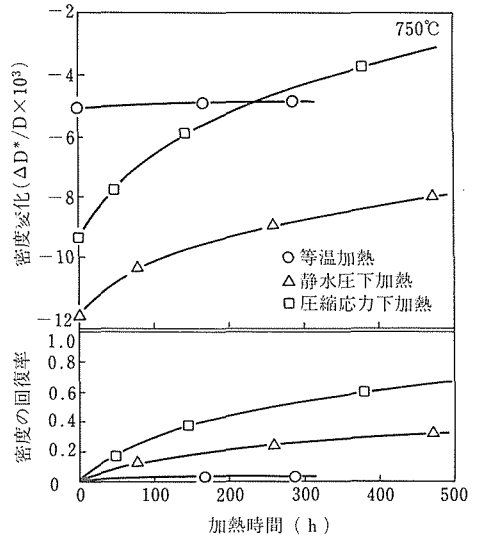


図6 等温加熱、静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱のクリープキャビティの焼結速度の比較

速く、回復率で比較すると2倍以上になっている。

750°C程度の等温加熱によるクリープキャビティ等のクリープ損傷の回復効率はEvansら⁴⁾やWalkerら⁵⁾の報告を除くと否定的なものが多い。その理由としてクリープキャビティ内のガスが原因で、焼結の進行とともにガス圧が上昇して、焼結の阻害となるとしている。静水圧下加熱や単軸圧縮応力下加熱は他に比較すべき実験例はなかった。

2.4.2 クリープキャビティの焼結機構

クリープキャビティの焼結速度を拡散律速のクリープキャビティ成長理論をベースとして、それを焼結のケースに適用させて計算してみた。SpeightとBeereの式⁶⁾を用い、この式において応力を0とし、クリープキャビティの収縮速度を求めた。なお、計算の単純化のため、クリープキャビティの大きさも、隣り合うクリープキャビティ間の間隔も一定とし、平均値の $5 \times 10^{-7}m$ 及び $5 \times 10^{-6}m$ をそれぞれ用いた。

図7に計算結果と実測データとを比較して示す。実測データは粒界拡散支配モデルの計算値とは大きく異なり、焼結速度に単純拡散成長モデルを適用できないことが示されている。粒界拡散が支配的に働かない理由としては、Dyson⁷⁾によって提案されているクリープキャビティの拘束成長モデルを応用することによって説明できる。すなわち、図8に模式的に示したように、粒界からクリープキャビティ表面への原子の移動に伴い粒界にひきつれのようなひずみが生じ、

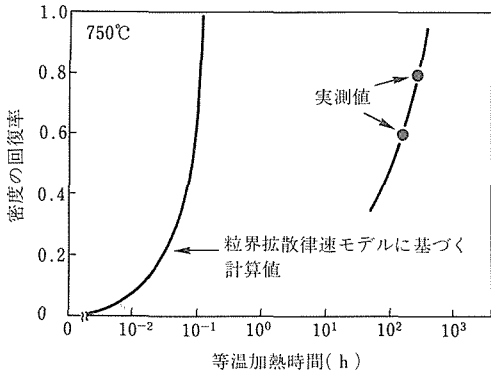


図7 クリープキャビティの焼結速度の実測値と計算値の比較 (実測値は750°C, 53MPa, 530h, $t/tr=0.3$ クリープ試料, 750°C等温加熱データ計算値は粒界拡散律速モデルに基づいて計算)

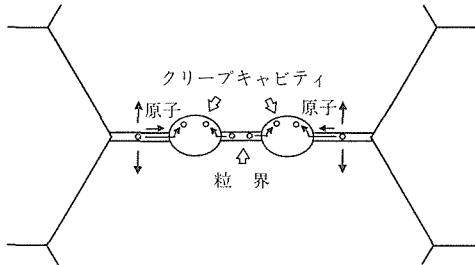


図8 拘束を受けるクリープキャビティ焼結の模式図

粒界に引張応力が発生する。このひずみが障害となって粒界拡散に拘束が生じると考えられる。従って、このひずみを機械的に取除けば、粒界拡散が拘束されなくなる。圧縮クリープ変形は、このひずみ、すなわち、粒界拡散に対する拘束を取除く過程と考えられる。

図9は図4のデータをクリープひずみで整理し直し

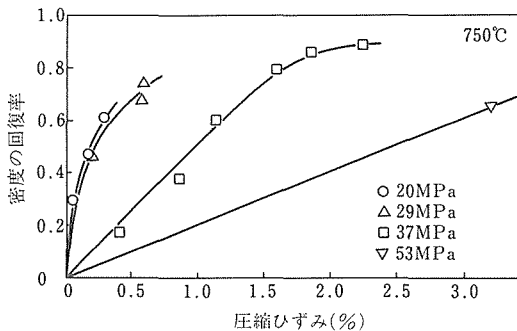


図9 密度の回復率(クリープキャビティの焼結率)と圧縮ひずみとの関係

たグラフである。ひずみで整理すると、低応力の圧縮クリープひずみ速度の遅い領域では、応力依存性、すなわち、ひずみ速度依存性を示さず、圧縮ひずみのみに密度の回復量、すなわち、焼結量は律速されている。これはDysonの提唱している拘束成長と同様の機構によって焼結が進行していることを示すものと考えられる。

2.5 小括

(1) クリープ中に生成したクリープキャビティは、寿命率が0.3以下の初期に生成した微小なものであれば、無応力加熱処理により比較的容易に焼結可能であるが、クリープキャビティの成長が進み、クラック状になっているものに対しては有効ではない。

等温加熱による焼結速度は、粒界拡散律速モデルに基づき計算した値よりはるかに小さく、このような律速過程でないことが示された。

(2) 静水圧を負荷することにより焼結速度は加速するものの、あまり効果的とはいえない。

(3) 寿命後期の粒界に沿って長く成長したクリープキャビティは、等温加熱や静水圧下加熱では焼結させることが困難であるが、圧縮応力を負荷することにより効果的に焼結できた。圧縮応力負荷の効果として、圧縮ひずみにより、クリープキャビティの焼結に伴いクリープキャビティ周囲の粒界に生じる粒界拡散を拘束するひずみを取除くことが考えられた。

3 表面クラック生成抑制に関する研究

3.1 緒言

耐熱鋼は、溶体化処理温度が高く、結晶粒が大きいほどクリープ等の高温強度が高い。しかし、結晶粒を大きくすると靱性が低下するし、また高温での粒界破壊が促進され、クリープ破断延性が著しく低下する。このような粒界破壊は、まず表面にクラックが発生⁸⁾して、その成長によって生じることが多い。表面クラックの生成は、クリープ破断延性、高温低サイクル疲労などの機械的性質の低下だけでなく、表面保護皮膜の破損に伴う耐食性の劣化にもつながると考えられる。

結晶粒の大きさを、材料全体を一律とするのではなく、部位に応じて望ましい大きさに制御できたなら、材料性能を格段に向上させる可能性があるだろう。耐熱鋼では、内部を高温強度をもたせるため粗粒とし、表面近傍を高靱性・延性の細粒とし、しかも、表面細粒層から内部にかけて次第に粒径を大きくして強度特性に連続性をもたせた粒径傾斜組織とすることができたならば、性能向上の新たな手段となりうるであろう。

このような粒径制御を目的とした熱処理方法の検討と得られた粒径傾斜組織の機械的性質への影響を調べた。

3. 2 実験方法

表面層のみを細粒とする基本的な考え方は、まず、① N₂ 雰囲気中で加熱保持し、N を鋼中に拡散させ、鋼中に V などの窒化物を形成する元素との反応により、高温でも安定な窒化物を所定の深さまで析出させる。② 逆変態オーステナイトの再結晶温度域まで加熱し、微細な再結晶を得る。そして、③ 溶体化・粗粒化温度域まで加熱し、内部を粗粒とし、表面近傍を窒化物の粒成長阻止効果により微細再結晶粒のままとする。表面細粒層と内部粗粒層との間には、窒化物の分布は次第に疎となる傾向に従って粒径が変化している粒径遷移層ができる。この遷移層は比較的広いので、結果として粒径傾斜組織となる。

このプロセスのフローを図 10 に示す。

供試材は、窒化物形成元素としての V 量を高めた 1Cr-1Mo-3/4V 鋼である。直径 20mm の丸棒に鍛圧後、1150°C で 30 分保持後、水冷し、結晶粒を粗大化し、旧オーステナイト結晶粒の大きさを 100 μm としたものを出発材とした。

細粒化された表面層を大体 1mm 程度の深さまでと

し、それに適切な熱処理条件を求めた。その結果、得られた図 11 に示す熱処理条件による組織を調べた。また、高温回転曲げ疲労試験片を図 11 に示すプロセスにより、表面層を細粒とし、その後、550°C、360MPa で回転曲げ疲労試験を行った。

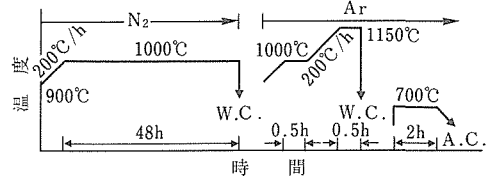


図11 1Cr-1Mo-3/4V鋼の粒径傾斜組織の熱処理

3. 3 実験結果

3. 3. 1 逆変態オーステナイトの再結晶温度と再結晶粒の大きさ

図 12 に加熱保持温度と旧オーステナイト結晶粒の大きさとの関係を示す。850°C 加熱までは、結晶粒の大きさにほとんど変化がないが、900°C になると再結晶が始まり、再結晶粒の平均粒径は出発材の 100 μm から 5 μm へと細粒化される。1000°C 加熱による平均粒径は 8 μm であり、1000°C を超えると粒径は顕著に増大する。

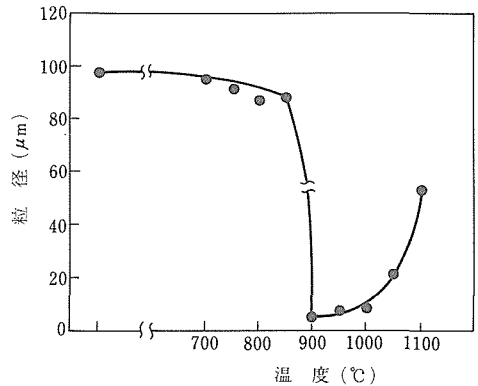


図12 1Cr-1Mo-3/4V鋼の再結晶挙動

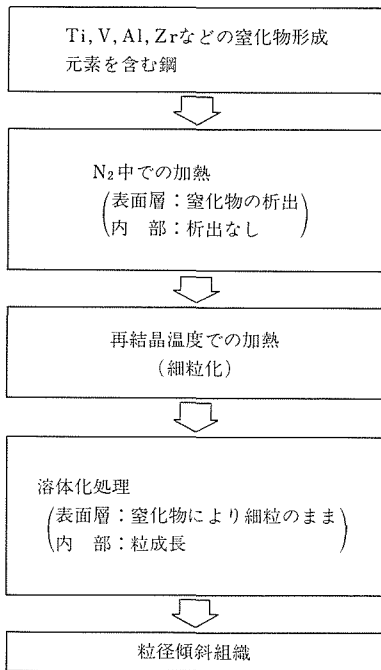


図10 粒径傾斜組織処理のプロセス

3. 3. 2 N₂ 雰囲気加熱による表面層への N の侵入と窒化物析出

N₂ 雰囲気下加熱温度を、細かい再結晶粒が得られる温度範囲の 900~1000°C の上限温度の 1000°C とした。1000°C で 1~90h 加熱後の EPMA による N 分布の面分析結果を写真 2 に示す。N が侵入して、富化

している白い帯状の領域があり、他と明瞭に区別できる。

写真3にこのNが富化している領域から採取した抽出レプリカの透過電顕写真を示す。VNと考えられる析出物が密に析出しているのが観察される。また写真2の白くみえる領域から電解抽出して得た残さのX線回析を行い、この析出物はVNであると同等された。そこで、この白くみえる領域を粒成長抑制に効果的と考えられるVNが十分析出している深さとした。

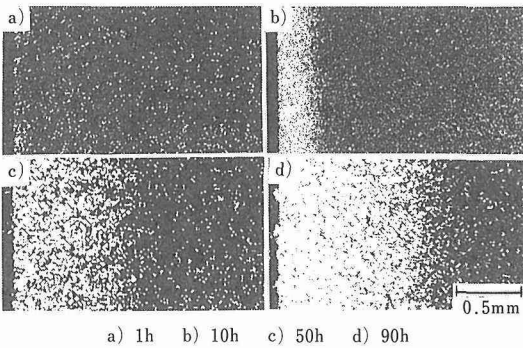


写真2 窒素中1000°C加熱による窒化層のEPMAによる観察

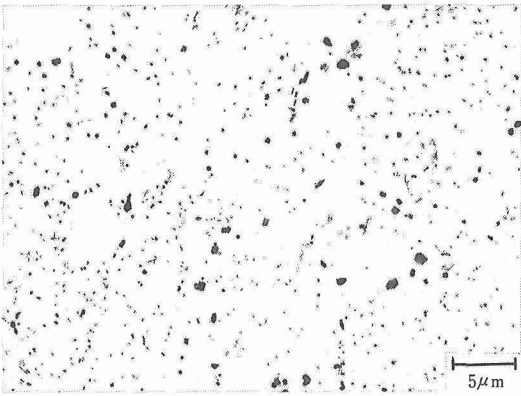


写真3 窒素中1000°C、48h加熱試料の窒化層の抽出レプリカ組織

3.3.3 粒径傾斜組織処理とその組織

表面層をなるべく細粒とし、また細粒層の深さを1mm程度とすることを目安とし、これに合う熱処理過程として前記の結果から図11に示したプロセスを得た。このプロセスにより得られた旧オーステナイト粒径と表面からの深さとの関係を図13に示す。表面から約1mmの深さまでは、粒径5~10μm程度の細粒の領域で、比較的一様な粒径組織となっている。

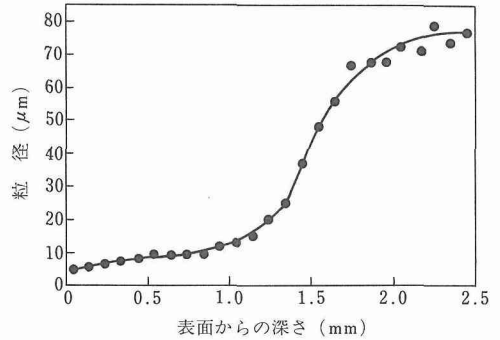


図13 粒径傾斜組織の表面からの深さと粒径との関係

1mm以上の深さになると、次第に粒径が増大し、更に2mm以上の深さでは粒径増加は少なくなり、約80μmの粒径に漸近してくる。

細粒層の抽出レプリカによる透過電顕組織は写真3と同様にVNが多数析出していた。このVNは1150°C加熱時にも溶け込まず、粒成長を阻止していたと考えられる。

3.3.4 粒径傾斜組織の高温強度特性

粒径傾斜組織処理により、その効果が期待される高温強度特性として、高温回転曲げ疲労特性に着目し、その影響を調べた。表面層を細粒化した高温回転曲げ試験片及び比較材とし、Ar雰囲気下で細粒化材と同じ温度サイクルの熱処理により全体を粗粒とした試験片とを用い、550°C、360MPa、7000rpmでの回転曲げ疲労試験を行った。

図14に試験結果を示す。表面層を細粒化した試験片は比較材試験片の6倍以上の疲労寿命を示している。

破断試験片の縦割り断面を走査電顕観察により比較すると、比較材の通常粗粒の試験片には表面からのクラックが多数、またかなり内部まで伸展しているのに対し、細粒化処理材には表面のクラックはほとんど観察されなかった。

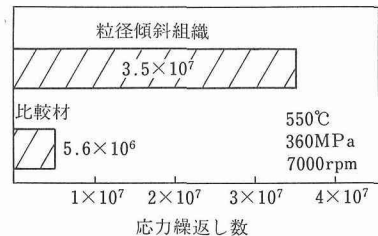


図14 粒径傾斜組織の疲労寿命に及ぼす影響

3. 4 考 察

3. 4. 1 粒径傾斜組織処理

Nの侵入による内部窒化は、溶体化温度域でも安定な窒化物を表面層のみに析出させることを目的としている。このため、窒化雰囲気としては、比較的高温で内部窒化させることになるN₂雰囲気として、細粒の再結晶粒が得られる上限の1000°C加熱により、VNのみを表面層に析出させた。1000°C、48h保持により、約1mmの深さまで、安定な窒化物であるVNを密に析出させることができた。このようなVNの析出により、粒界の移動を妨げ、粒成長を阻止できると考えられる。

粒径傾斜組織処理では、逆変態オーステナイトの再結晶による細粒化及び表面層への窒化物の析出の後、より高温での溶体化・粗粒化プロセスをAr雰囲気で行う。本研究では1150°Cで溶体化を行ったが、このような高い温度では、表面層のVNが溶け込むことが懸念される。しかし、Erasmus⁹⁾が得ているV量とVNの固溶温度との関係から、Vを0.69%含む本供試材では、十分残存すると考えられた。抽出レプリカによる組織観察においてもVNの密な分布が観察され、その結果として、表面層の粒成長が阻止されているのが確認された。

3. 4. 2 粒径傾斜組織処理の高温強度特性への影響

高温回転曲げ疲労試験を行い、表面細粒層により、表面層でのクラック生成が阻止されるとともに寿命が格段に上昇することを確認できた。表面に細粒層のない粗粒試験片には、表面から旧オーステナイト粒界をとってクラックが多数、しかも深く伸展していることから、表面細粒層がこのようなクラック生成を阻止していると考えてよいであろう。

表層部は比較的大きなVNが密に析出し、高温強度に有効な微細なV₄C₃は内部に比べて少ない。従って、表層部は強度的には低いので、高温回転曲げ疲労寿命の上昇は、表面細粒層のクラック生成阻止効果によると考えるとよいであろう。

3. 5 小 括

(1) 約1mmの深さまでの表面層を約10μm径程度の細粒とすることとし、それに必要な条件を1Cr-1Mo-3/4V鋼を供試材として調べ、①900~1000°C加熱による逆変態オーステナイトの再結晶により、5~8μm径の細粒が得られること、②N₂雰囲気での1000°C、50h加熱により、粒成長を阻止するVNが約1mm深さまで析出することを明らかにした。

(2) 表面細粒層を得るプロセスとして、N₂雰囲気での1000°C×48h加熱→水冷、Ar雰囲気での1000°C×0.5h^{200°C/h}→1150°C×0.5h→水冷、700°C×2h→空冷、の処理を行ない、約1mmの深さまで、5~10μmの表面細粒層、深さ1~2mmに粒径が10~80μmへと増大する粒径遷移層、その内側に粒径80μmの一様な粒径層が得られた。

(3) 高温回転曲げ疲労試験片を粒径傾斜組織とし、550°C、360MPaで回転曲げ疲労試験を実施した。粒径傾斜組織は表面クラックの発生を阻止し、破断寿命を著しく向上させた。

4 結 言

本研究では、耐熱鋼の破壊につながる高温損傷の生成の抑制、生成された損傷の回復により耐熱鋼部材の寿命延長化を図ることを目的とし、それに必要な基礎的な検討を行った。検討項目として、①クリープキャビティを焼結処理により消滅化させる、②クリープキャビティ表面を安定な析出物で覆い、成長を凍結化する、③表面クラック生成を抑制するため、表面層のみを細粒とする、④耐熱鋼部材の寿命延長化のための具体的な処理方法を提案する、の4項目について研究を行った。その結果、①のクリープキャビティの焼結、及び③の表面クラックの抑制については2章及び3章に示したように、目的とした成果が得られた。②のクリープキャビティ表面析出の効果、及び④の寿命延長化の具体的な処理方法については引き続き検討を行っている。

参 考 文 献

- 1) 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井信: 鉄と銅, **69** (1983), 1668
- 2) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井信: 鉄と銅, **71** (1985), 114
- 3) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と銅, **14** (1988), 2009
- 4) Evans, H. E. and Waddington, J. S.: J. Nucl. Mat., **30** (1969), 337
- 5) Walker, G. K. and Evans, H. E.: Metal Sci. J., **4** (1970), 155
- 6) Speight, M. V. and Beere, W.: Metal Sci., **9** (1975), 190
- 7) Dyson, B. F.: Can. Metall. Quart., **18** (1979), 31
- 8) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄: 鉄と銅, **78** (1992), 934
- 9) Erasmus, L. A.: JISI, **194** (1964), 128

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) SUS 321 鋼の表面き裂生成の抑制とクリープ破断挙動。九島秀昭, 今井義雄, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 63. 11.

- 2) クリープ損傷と寿命予測, 新谷紀雄, 田中秀雄, 日本機械学会, 動力委員会, 63. 9.
- 3) クリープ破断を決めるもの一粒界ボイドの成長とその拘束一, 新谷紀雄, 京野純郎, 堀内良 (宇宙研), 日本金属学会, 63. 11.
- 4) 高温損傷の計測・評価と余寿命予測の最近の研究, 新谷紀雄, 田中秀雄, 化学工学協会セミナー, 63. 12.
- 5) ショットピーニングによるクリープ表面き裂生成の抑制の検討, 田中秀雄, 九島秀昭, 新谷紀雄, 田中千秋, ばね技術研究会, 63. 11.
- 6) SUS 321 鋼のクリープ破断特性に及ぼす高温硫化腐食の影響, 池田清一, 新谷紀雄, 吉原一紘, 日本鉄鋼協会, 元. 4.
- 7) SUS 321 におけるクリープ破壊様式と微細組織, 田中秀雄, 村田正治, 九島秀昭, 岸本哲, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 元. 9.
- 8) 高温材料と余寿命予測, 新谷紀雄, 石油学会装置部会, 元. 9.
- 9) レプリカ法によるクリープキャビティの定量化計測における誤差因子解析と評価方法の検討, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 2. 4.
- 10) Cr-Mo-V 鋼の高温強度特性改善のための窒化を利用した表面層細粒化処理, 京野純郎, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 2. 4.
- 11) SUS 321 の窒素雰囲気下表面層細粒化処理とその効果, 九島秀昭, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 2. 9.
- 12) SUS 316 のレプリカ法によるクリープ余寿命評価, 田中秀雄, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 3. 4.
- 13) ショットピーニングによる表面き裂発生の抑制, 田中秀雄, 九島秀昭, 村田正治, 新谷紀雄, ショットピーニング協会, 4. 3.
(誌 上)
- 1) 1Cr-1Mo-1/4V 鋳鋼の長時間クリープ破断性質と影響する金属学的因子, 京野純郎, 新谷紀雄, 九島秀昭, 鉄と鋼, 75 (1989), 972.
- 2) クリープ損傷と寿命予測, 新谷紀雄, 機械の研究, 41 (1989), 669.
- 3) 316 ステンレス鋼の粒界クリープキャビティの焼結処理, 村田正治, 田中秀雄, 新谷紀雄, 堀内良 (宇宙研), 材料, 39 (1990), 489.
- 4) SUS 321 のクリープ損傷の生成挙動と破壊様式, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 鉄と鋼, 78 (1992), 934.
- 5) プラント材料の余寿命予測の最近の成果, 新谷紀雄, 材料科学, 29 (1992), 1.
- 6) 内部窒化法を利用した熱処理による粒径傾斜組織と疲労特性への影響, 京野純郎, 新谷紀雄, 鉄と鋼, 投稿中
- 7) 耐熱鋼のクリープキャビティの焼結速度, 京野純郎, 新谷紀雄, 九島秀昭, 堀内良 (日大), 鉄と鋼, 投稿中
(特 許)
- 1) 合金とその製造法, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 田中秀雄, 特願平 2-226651, 2. 8. 30.

電子線リソグラフィーによる損傷過程の解明に関する研究

経常研究

損傷機構研究部

新谷紀雄, 岸本 哲, 江頭 満, 京野純郎,

R. A. Carolan^{*1}

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

材料損傷生成の要因である微小領域での変形量を計測し、材料損傷生成過程を解明するために電子線リソグラフィーを利用した 2 種類の微小変形測定法を開発した。マイクログリッドを直接測定する方法およびマイクログリッドと電子線走査を利用する電子線モアレ法である。これらの手法を用いて金属材料の微小領域でのクリープ変形を観察・計測し、クリープひずみの分布は一樣ではなく同一の結晶粒内においても不均一に分布すること、この分布は高引張ひずみと圧縮ひずみを含む低ひずみ領域とが交互に生じていること、さらにこれらのひずみの不均一分布には粒界すべりが関与していること等を明らかにした。

また、これらの実験による知見をもとに粒界のすべりやすさを考慮に入れた多結晶クリープ有限要素法モデルを開発し、コンピュータによるクリープ変形のシミュレーションを行った。このコンピュータシミュレーション結果は実験結果に良く対応し、多結晶金属のクリープ中に生じる不均一変形は粒界すべりに起因することを確認した。

1 緒 言

材料破壊の初期過程は粒界すべりや粒界三重点周辺の応力集中による局所的な不均一変形によって生ずることが多い。このため、このような微小な領域での局所的な不均一変形を精度良く測定し、損傷生成のメカニズムを調査する必要がある。

そこで本研究では半導体デバイス等の製造に使用されている電子線リソグラフィーを用いて、試料上に変形量を測定するための微細でかつ耐熱性のあるマイクロリッドを作製する技術を開発した。さらにこのマイクログリッドを作製する技術を応用して、従来の不均一変形を連続的に観察・計測する手法であったモアレ法よりもはるかに微小な領域での不均一変形を測定できる電子線モアレ法を開発した。この電子線モアレ法とは試料上に作製したマイクログリッド上に電子線を格子状に走査させ、電子線が照射された時に発生する二次電子発生量の大小によりモアレ縞を発生させ、変形量を求める手法である。

さらに、これら新たに開発した技術を用いて金属材

料のクリープ中の微小変形量の観察・計測を行い、得られた実験結果を解析するとともに原理的な裏付けを行うために多結晶有限要素モデルを開発し、多結晶金属のクリープ変形のコンピュータシミュレーションによる解析を行った。

2 電子線描画マイクログリッドによるクリープ変形挙動の観察・計測

従来より結晶粒界における変形は金属材料のクリープ特性にかなりの影響を与えるといわれている。本研究では粒界すべりと結晶粒内の変形との関係を明らかにするために、電子線リソグラフィーを用いて試料上に微小な直交格子（マイクログリッド）を作製する技術を開発し、この技術を用いてクリープ中に生成する粒内変形と粒界すべりとの関係を調査した。

2. 1 マイクログリッド作製方法

図 1 に電子線リソグラフィーを用いたマイクログリッド作製の流れ図を示す。マイクログリッド作製手順は、

- 1) 研磨した試料表面に均一に電子線レジストを塗布し、ベーキングを行う。
- 2) 塗布した電子線レジスト上に電子線を格子状に露

^{*1}STA フェローシップ研究員

光させる。

3) 溶剤にて電子線の照射された部分を取り除く。

(現像)

4) イオン研磨によりエッチングするかあるいは二次電子発生量が試料とは異なる物質を蒸着する。

5) 溶剤にて電子線レジストを取り除くとマイクログリッドが完成する。

この方法により作製したマイクログリッドの一例を写真1に示す。これは純銅に金-パラジウム合金を蒸着させて作製した直交マイクログリッドである。格子間隔は約 $5\mu\text{m}$ 、蒸着による線の幅は約 $1\mu\text{m}$ である。

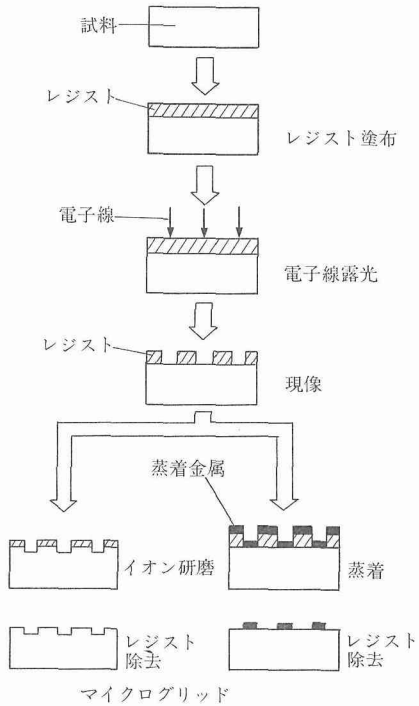


図1 電子線リソグラフィによるマイクログリッド作製手順

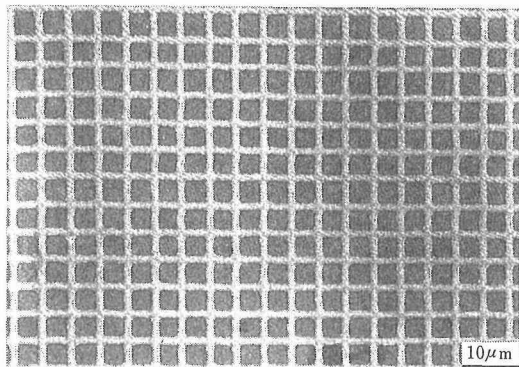
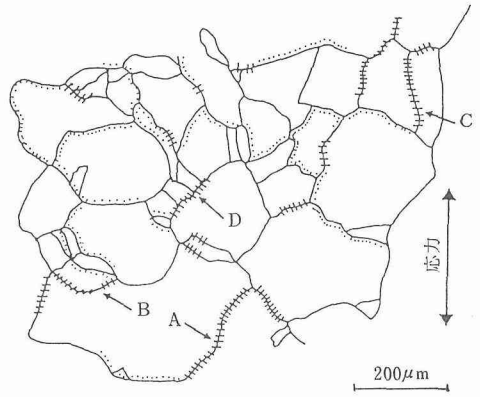


写真1 電子線描画マイクログリッド

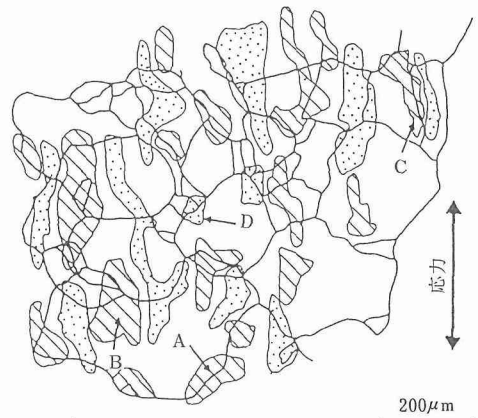
2.2 電子線描画マイクログリッドによる高温クリープ変形の観察・計測

前節において記述した手法を用い、純銅クリープ試験片の正面部に一定の大きさの直交マイクログリッドを作製し、アルゴンガス雰囲気中でクリープ試験を行った。クリープ試験後(450°C, 20MPa)に各格子間の変形量を測定し、粒界すべり量および真ひずみを求めた。その結果を図2および図3に示す。図2は測定した粒界すべり量より次式を用いて計算した粒界ひずみ ϵ_{gb} を各粒界ごとに示したものである。



- ≡ 高粒界ひずみの粒界 ($\geq 6 \times 10^3$)
 - ≡ 低粒界ひずみの粒界 ($\geq 4 \times 10^2$)
 - } すべりの無い粒界 (≈ 0)
- 公称ひずみ $\approx 2.5\%$

図2 粒界ひずみの分布



- ▨ 高引張ひずみ領域 (2.5~15%)
 - 低引張ひずみ領域 (0~2.5%)
 - ▤ 圧縮ひずみ領域
- 公称ひずみ $\approx 2.5\%$

図3 応力軸方向のクリープひずみ分布

$$\epsilon_{gb} = \ln\{1.0 + [(\Delta x/w)^2 + (\Delta y/w)^2]^{0.5}\} \quad (1)$$

ここで Δx と Δy はそれぞれ応力軸に平行な方向と垂直な方向へのグリットのずれ、 w は結晶粒界の厚さである。粒界ひずみのほとんどが粒界すべりにより生じているため、図2は粒界すべり量の分布を示している。クリープ中に生ずる粒界すべり量は一様ではなく各粒界ごとにすべり量が異なっている。

図3には図2と同一の場所の応力軸方向のひずみの分布を示す。ひずみは同一の結晶粒内においても一様でなく、公称ひずみ(2.5%)の数倍の引張ひずみを生じている部分から圧縮ひずみさえ生じている部分も存在する。また応力軸方向に細長く带状にひずみの大きい部分と小さい部分とが交互に存在している。

また、図2および図3を比較することにより、粒内のひずみについては粒界すべりの大きな粒界近傍で大きなひずみを生じ(点A, BおよびC), 粒界すべりを生じていない粒界近傍では小さいひずみになること(点D)が明らかとなる。これは粒界すべりが生じると粒界近傍で拘束をうけずにひずみが大きくなり、逆に粒界すべりが生じていない粒界近傍では変形が拘束されるためひずみが小さくなるためと考えられる。

3 電子線モアレ法の開発と微小クリープ変形挙動の観察・計測

従来、不均一な変形を観察・計測する方法としてモアレ法¹⁾が知られている。しかし、従来のこの方法でのモアレ縞作製技術では、材料損傷生成過程の観察や解析を可能とするような、微小な領域での不均一変形の観察・計測に適用できるほどの微細なモアレ縞は得られていない。

そこで本研究では、電子線リソグラフィーを用いたマイクログリッド作製技術を応用し、電子線が試料に照射された時の二次電子発生量の大小によりモアレ縞を発生させ、微小領域での変形量を測定する電子線モアレ法を開発した。さらにこの方法を用いてクリープ中の微小領域での変形挙動の観察・計測を行った。

3.1 電子線モアレ法の原理

モアレ法は試料上に規則的な幾何学的模様(モデルグリッド)を描き、これに規則的な幾何学的模様(マスターグリッド)を重ね合わせ、重り合った部分と重り合わない部分とで形成される濃淡の縞(モアレ縞)より変形量を求める方法である。

電子線モアレ法においては、図4に示すようにモデルグリッドとして前章において論述した電子線リソグラフィーを用いたマイクログリッド作製法を使用して、

試料表面に試料とは二次電子発生量の異なる物質を蒸着して作製したグリッドを用い、マスターグリッドに代るものとしては格子状に走査される電子線を用いる。電子線が試料表面に照射された時に発生する二次電子発生量の違いが明暗の差となり、モアレ縞を形成する。

図4(a)において、間隔 d で発生している電子線モアレ縞は図4(b)のように試料が荷重を受けモデルグリッドの間隔が大きくなるとモアレ縞の間隔は d' へと小さくなる。

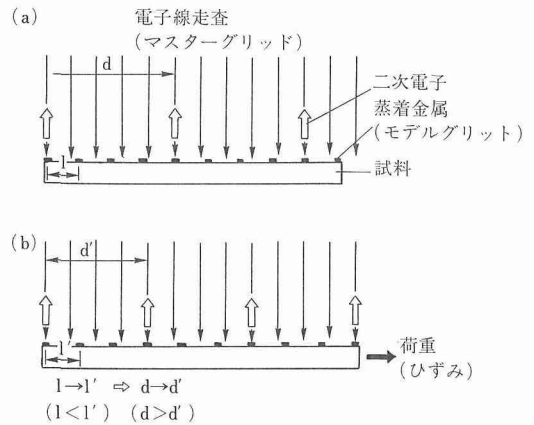


図4 電子線モアレ縞の原理

写真2に電子線モアレ縞の一例を示す。これは微小円孔部(直径約 $300\mu\text{m}$)周辺に格子間隔 $6.6\mu\text{m}$ のモデルグリッドを作製したポリイミド樹脂材料に2.6%のひずみを与え、 $6.0\mu\text{m}$ の間隔で電子線走査を行ったときの円孔部周辺に生成した電子線モアレ縞写真である。円孔部両端部にモアレ縞が集中し、円孔部周辺のひずみの集中を示している。

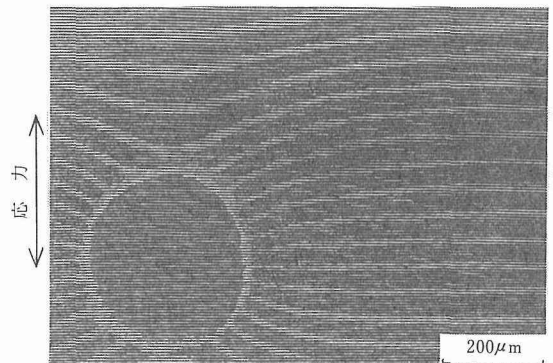


写真2 電子線モアレ縞

3. 2 電子線モアレ法によるクリープ変形挙動の観察・計測

前章で述べたマイクログリッド作製技術を用いて純銅試験片表面に応力軸方向に垂直な $3.7\mu\text{m}$ 間隔の平行モデルグリッドを数個作製し、クリープ試験後、電子線モアレ縞観察および走査型電子顕微鏡観察を行った。

3. 2. 1 粒内ひずみの観察・計測

写真3にクリープ試験後(450°C, 30MPa, 21h)のモデルグリッドに $3.5\mu\text{m}$ 間隔の電子線走査を行った時の電子線モアレ縞写真を示す。試験前は等間隔で平行な直線群であったモアレ縞は、試験後は一様でなくなり、間隔の広い部分あるいは狭い部分が存在する。このことはひずみの分布は一様ではなく、ひずみの大きい部分あるいは小さい部分が存在することを意味している。

この電子線モアレ縞の間隔を測定し、応力軸方向のひずみ ϵ_y の分布を求めた一例を図5に示す。この図

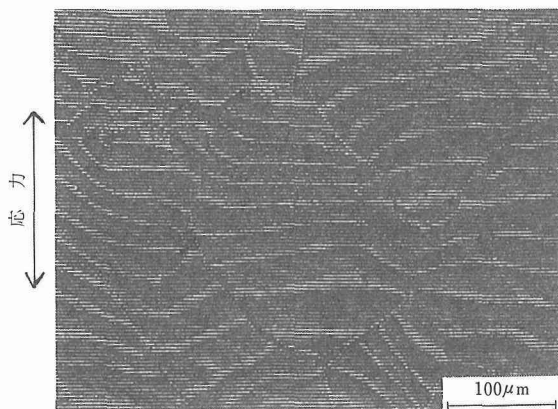


写真3 クリープ試験後の電子線モアレ縞 (450°C、30MPa、21 h)

は写真3の中央の結晶粒内のひずみの分布を示したものである。図中数字はその位置でのひずみ(%)を示している。このひずみ ϵ_y は次式¹⁾より求めた。

$$\epsilon_y = a / (d - a) \quad (2)$$

ここで a はマスターグリッドの間隔すなわち電子線走査幅、 d は電子線モアレ縞の間隔である。

図5において、クリープひずみは同一の結晶粒内でさえも一様でなく、図中の中央結晶粒においては、ひずみは高ひずみ領域(結晶粒上部)、低ひずみ領域(結晶粒下部)および中ひずみ領域(高ひずみ低ひずみ両領域の中間)に別けられる。また、低ひずみ領域近傍には粒界き裂や粒界すべりが生じているので、これらのき裂や粒界すべりによりひずみが開放されたものと考えられる。

3. 2. 2 粒界すべりおよび粗大すべりの観察・計測

写真4(a)にはクリープ試験後(450°C, 30MPa,

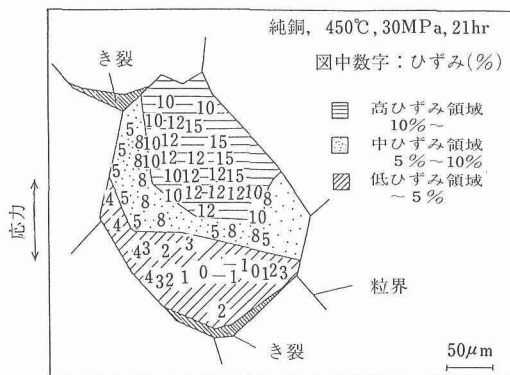


図5 写真3中央の結晶粒内のクリープひずみ分布

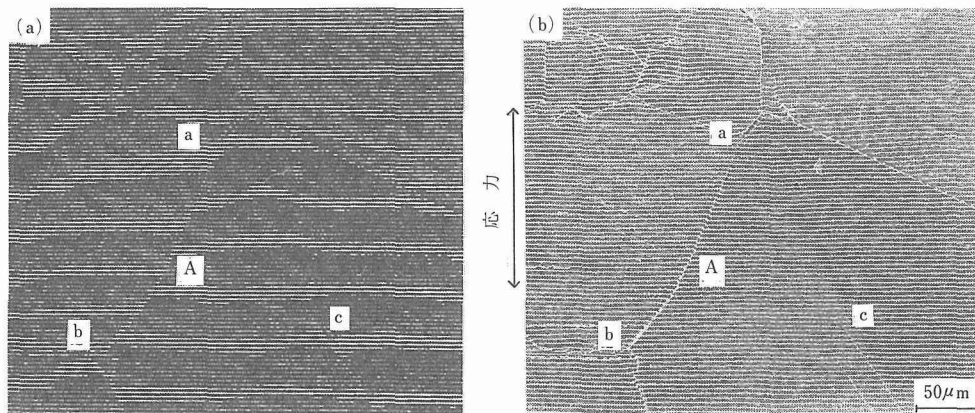


写真4 電子線モアレ縞写真(a)および同一場所の走査型電子顕微鏡写真(b) (450°C、30MPa、15 h)

15h)の電子線モアレ縞写真, (b)には同一の場所の走査型電子顕微鏡写真を示す。写真(a)では粒界Aおよび点cにおいて電子線モアレ縞にずれが生じている。特に粒界Aにおいては粒界の中央部でこのずれが大きく, 粒界三重点aおよびbに近づくほどこのずれは小さくなっている。写真(b)を観察すると, このモアレ縞のずれが生じている粒界Aでは粒界すべりが, 点cにおいては粗大なすべり線が生じている。この粒界Aにおける粒界すべり量, 特に応力軸方向のすべり成分をモアレ縞のずれより求めた結果を図6に示す。応力軸方向の粒界すべり成分 δ_y は次式²⁾より求めた。

$$\delta_y = a' \cdot \Delta d / d \quad (3)$$

ここで a' はモデルグリッドの間隔, Δd はモアレ縞のずれおよび d はモアレ縞の間隔である。

これにより粒界すべり量 δ_y は粒界三重点aおよびb近傍では小さく, 粒界Aの中央部では大きいこと明らかとなる。また同様に(3)式を用いて, 点cにおける粗大すべりの応力軸方向成分を求めるその値は約 $0.6 \mu\text{m}$ となる。

このように電子線モアレ法においては, 材料の微小変形の様子を観察や変形量計測を可能にする電子線モアレ縞観察と走査電子顕微鏡による微視観察が同時に行えるという利点を持つ。

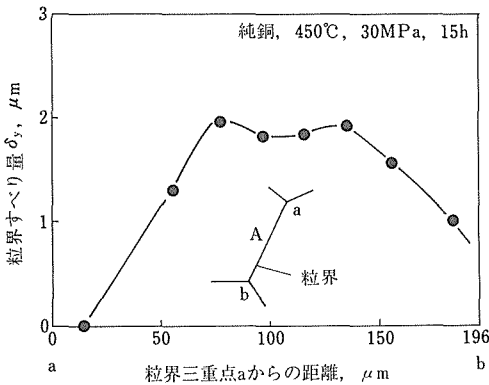


図6 写真4粒界Aにおける粒界すべり量 δ_y の分布

4 多結晶有限要素法モデルによるクリープ微小変形挙動の解析

第2章および第3章において得られた知見より, クリープ中の不均一変形は不均一な粒界すべりにより

生じるものと考え, クリープ変形中の各粒界のすべりやすさの違いを考慮に入れた多結晶有限要素法モデルを開発し, これを用いてコンピューターシミュレーションを行った。

4.1 多結晶クリープ有限要素法モデル

図7に本研究に使用した有限要素法モデルの一例を示す。本モデルでは粒界と粒内の変形則はCrossmanら³⁾の式を用い, 荷重条件はEvans⁴⁾の手法を用いた。各々の粒界は図7に示すように分割要素上直線で表わした。また, このモデルは多結晶モデルであるので, 各粒界での粒界すべり量に不均一性を持たせるため, 各粒界の粘性(ビスコシティ), η ³⁾を変化させた。ここでは高粘性粒界(η), 中粘性粒界($\eta \times 10^{-2}$)および低粘性粒界($\eta \times 10^{-4}$)を設定した。

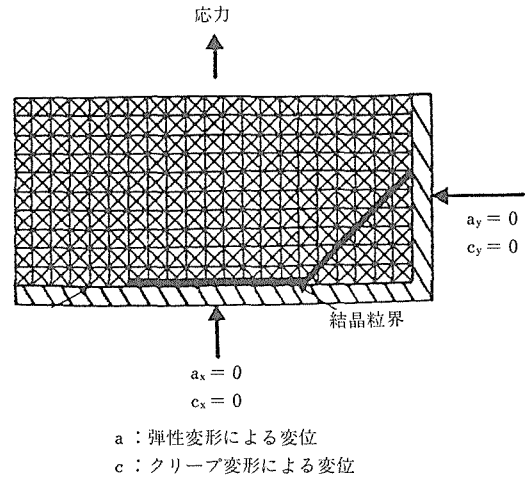


図7 要素分割の一例

4.2 コンピューターシミュレーション結果

図8に計算に用いた多結晶モデルと各粒界の粘性(ビスコシティ)の分布を示す。前節図7に示すように本図の下側と右側を固定し, また粒界の粘性の値は前節に示した通りである。

図9および図10にシミュレーション結果を示す。これらは計算により得られた応力軸方向のクリープひずみの分布を示したものである。公称ひずみは図9においては1%図10においては3.1%である。

図9におけるひずみの分布は①高引張ひずみ領域, ②公称ひずみ領域, ③低引張ひずみ領域, ④低圧縮ひずみ領域および⑤高圧縮ひずみ領域に大別される。高引張ひずみ領域は図8における高粒界す

L : 低粘性粒界 $\eta \times 10^{-4}$
 M : 中粘性粒界 $\eta \times 10^{-2}$
 H : 高粘性粒界 η

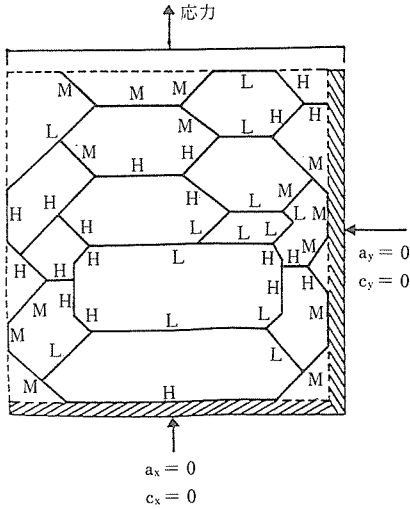


図8 シミュレーションに用いた多結晶モデルと粒界の粘性の設定

■ 高引張ひずみ領域
 □ 公称ひずみ領域
 ▨ 低引張ひずみ領域
 ▩ 高圧縮ひずみ領域
 ▪ 低圧縮ひずみ領域

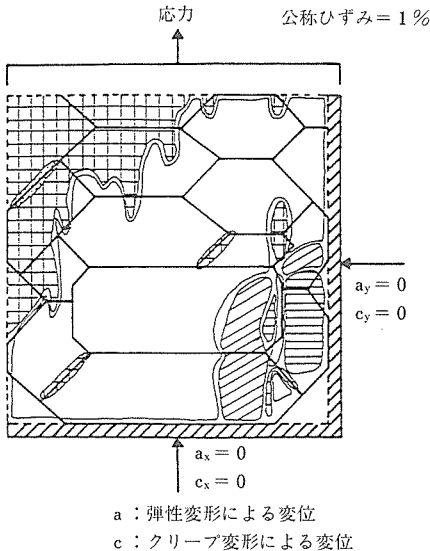


図9 有限要素法による応力軸方向のひずみの分布 (公称ひずみ=1%)

べり (低粘性) 粒界近傍に生じ、また圧縮ひずみは低粒界すべり (高粘性) 粒界近傍に生じている。またわ

■ 高引張ひずみ領域
 □ 公称ひずみ領域
 ▨ 低引張ひずみ領域
 ▩ 高圧縮ひずみ領域
 ▪ 低圧縮ひずみ領域

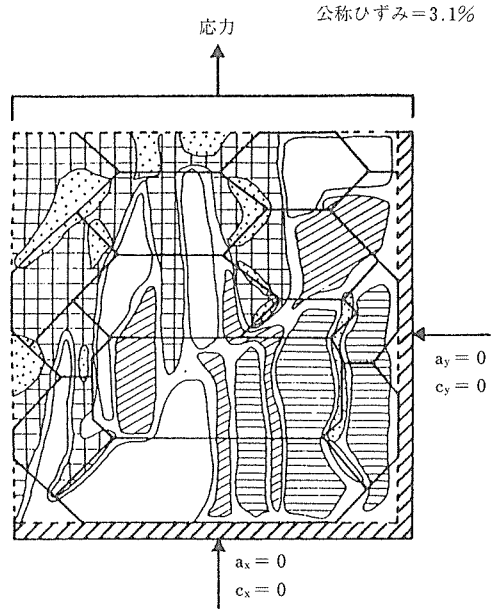


図10 有限要素法による応力軸方向のひずみの分布 (公称ひずみ=3.1%)

a : 弾性変形による変位
 c : クリープ変形による変位

ずかに応力軸に平行な方向に引張ひずみと圧縮ひずみとが交互に存在する部分が生じているが、ほとんどの領域においては公称ひずみとほぼ同様のひずみである。

しかし、図10に示すように変形量がさらに大きくなると、図9と同様な5つのひずみ領域が存在し、さらに、交互に存在する引張ひずみと圧縮ひずみの分布は図9よりもさらに顕著になっている。

これにより、多結晶金属のクリープ中に生じる粒内ひずみの不均一分布は粒界すべりに深く関連することが明らかとなった。

5 結 言

材料損傷生成のメカニズムを解明するために、電子線リソグラフィーを用いた微視材料挙動計測技術を開発し、これを用いて計測・解析およびコンピュータシミュレーションを行い、以下のような結果を得た。

(1) 電子線リソグラフィーにより多結晶金属の表面に一定の大きさのマイクログリッドを作製し、クリープ中の各グリッドの変形測定を行った。その結果多結

晶金属のクリープ変形は一樣なく、粒界すべり量およびクリープひずみは各粒界あるいは結晶粒ごとに異なること、特にクリープひずみにおいては同一の粒内においても一樣でなく、応力軸方向にひずみの大きい領域と小さい領域とが交互に帯状に存在することが明らかになった。また、この粒内のひずみについては粒界すべりを生じている粒界近傍においては大きく、粒界すべりを生じていない粒界近傍では変形が拘束されるため小さいひずみになることを明らかにした。

(2) 電子線リソグラフィにより、モデルグリッドを作製し、格子状に走査される電子線をマスターグリッドとして、電子線が試料に照射された時の二次電子発生量のちがいによりモアレ縞を生成させて変形量を求める電子線モアレ法を開発した。この電子線モアレ法は従来の光学的モアレ法よりもはるかに微小な領域での変形量測定を可能とし、また変形量測定と走査型電子顕微鏡による微視的観察が同時に行なえるという利点を持つ。さらに、この手法を用いてクリープ変形挙動の観察・計測を行い、クリープひずみは同一の粒内でさえも一樣でなく不均一に分布すること、この不均一分布には粒界すべりや粒界き裂が関与していることを明らかにした。

(3) クリープ変形中の各粒界のすべりやすさの違いを考慮に入れた多結晶クリープ有限要素法を開発し、これを用いてコンピューターシミュレーションを行った。その結果、多結晶金属のクリープ中に生じるひずみの分布は引張ひずみ領域と圧縮ひずみ領域とが帯状に交互に生成すると、上述した計測結果と良い対応がみられた。これにより、多結晶金属のクリープ中に生じる粒内の不均一ひずみは粒界すべりに深く関連していること等が明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) Vinckier A. and Dechaene R.: Trans. ASME Ser. D, **82**(1960), 426.
- 2) 小幡充男, 島田平八: 日本機械学会誌, **43**(1977), 2100.
- 3) Crossman F. W. and Ashby M. F.: Acta Metall., **23**(1975), 425.
- 4) Evans R. W and Wilshire B.: Creep of Metals and Alloys, The Institute of Metals,(1976), p257.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 電子線リソグラフィを利用した材料の変形挙動の観察, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄, 第32回材料研究連合講演会, 63. 12
- 2) 電子線モアレ法による高温微小変形挙動の観察, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 第27回高温強度シンポジウム, 元. 12.
- 3) The effect of grain boundary sliding on the microdeformation of copper during creep, Carolan R. A., 江頭 満, 新谷紀雄, 日本金属学会, 2. 4.
- 4) 電子線モアレ法による切り欠き部周辺の変形量測定, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本材料学会, 2.5.
- 5) Correlation between experimental measurements of the creep micro-deformation of copper to calculated prediction, Carolan R. A., 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄, 日本金属学会, 2. 10
- 6) The Effect of Grain Boundaries on the Creep Micro-Deformation of Copper, Carolan R. A., Egashira M., Kishimoto S. and Shinya N., 第28回高温強度シンポジウム, 2. 12
- 7) Development of Electron Micro-Micrograph Method Using a Scanning Electron Microscope. Kishimoto S., Egashira M. and Shinya N., Second International Conference on Photomechanics and Spekle Metrology, 1991. 7, San Diego.
- 8) Local Micro-Deformation Analysis by Means of Microgrid and Electron Beam Moire' Fringe Method, Kishimoto S., Egashira M. and Shinya N., The Sixth International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, 1991. 8, Kyoto.
- 9) クリープ中の不均一変形と破壊, 新谷紀雄, 岸本 哲, 江頭 満, 日本金属学会, 3. 10

(誌 上)

- 1) 高温マイクログリッドによる粒界すべりの測定と表面き裂生成過程の観察, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 材料, **39**(1990), 770.
- 2) Effect of Grain Boundary Sliding on the Creep Micro-Deformation of Copper, Carolan R. A., Egashira M., Kishimoto S. and Shinya N., Materials Trans., JIM, **32**(1991), 67.
- 3) 走査型電子顕微鏡を用いたモアレ法による微視的変形挙動の観察, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 材料, **40**(1991), 637.
- 4) The Effect of Grain Boundary Deformation on the Creep Micro-Deformation of Copper, Carolan R. A., Egashira M. and Shinya N., Acta Metall., **40**(1992), 1629.

特 許

- 1) 変形測定法, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 特開平02-110308, 2. 4. 23

硫化物環境における压力容器鋼の性能評価に関する研究

経常研究
環境性能研究部
青木孝夫*¹, 中野恵司
平成元年度～平成2年度

要 約

湿潤硫化水素環境中での鋼材の応力腐食割れ試験に対し、危険性の高い硫化水素吹込みに代わる模擬サワー環境として $S_2O_3^{2-}$ 含有塩化物水溶液の適用性について検討した。高張力鋼の $S_2O_3^{2-}$ 含有塩化物水溶液中の応力腐食割れ挙動を、低ひずみ速度試験によって調べた結果、 $S_2O_3^{2-}$ の濃度が 10^{-3} mol/l 付近で脆化の最大値が存在することを見出した。本試験溶液の苛酷さは、標準の NACE 溶液（硫化水素飽和酢酸酸性食塩水）に比べてやや劣るが、BP 溶液（硫化水素飽和人工海水）にほぼ匹敵すると考えられる。

1 緒 言

硫化水素を含む腐食環境中で発生する硫化物応力腐食割れ (SSC) の感受性評価に対して、現在 NACE が規定する標準試験方法 (NACE TM0177)¹⁾ が一般に採用されている。しかし、この試験は酢酸酸性食塩水に硫化水素をバブリングしながら長時間の定荷重試験を行うものであり、危険性が高く、専用の排ガス処理装置が必要であり、また長時間試験による試験片の減肉の影響などいくつかの問題点がある。辻川ら²⁾ は、硫化水素に代わる人体に無毒な硫黄化合物としてチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) に注目し、ステンレス鋼と高合金に対する孔食試験によって、このイオンを含んだ塩化物水溶液が湿潤硫化水素環境、いわゆるサワー環境に代替できることを明らかにした。そこで本研究では、硫化物応力腐食割れ試験に対して、 $S_2O_3^{2-}$ 含有塩化物水溶液の模擬サワー環境としての適用性を検討することを目的とし、 $S_2O_3^{2-}$ 含有塩化物水溶液中における高張力鋼の硫化物応力腐食割れ挙動を低ひずみ速度試験によって調べ、この系の硫化物応力腐食割れ感受性に及ぼすひずみ速度と環境因子の影響を検討した。

2 実験方法

供試鋼として市販の高張力鋼、SM50B, SM58Q, 及び HT80 を用いた。それらの化学組織と機械的性

表 1 供試材の化学組成 (重量%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	B
50B	0.14	0.34	1.32	0.018	0.007						
58Q	0.13	0.25	1.32	0.023	0.006						
HT80	0.13	0.23	0.87	0.015	0.004	0.13	1.00	0.50	0.44	0.04	0.0012

表 2 供試材の機械的性質

鋼種	降伏強さ (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)	組 織
50B	37.0	52.3	30.4	75.8	フェライト・パーライト
58Q	54.8	61.8	22.8	82.0	焼もどしベイナイト
HT80	76.5	81.9	20.8	74.6	焼もどしマルテンサイト

質をそれぞれ表 1 と 2 に示す。低ひずみ速度試験は、直径 5mm、平行部の長さが 30mm の平滑丸棒引張試験片を用い、5% NaCl + 0.5% CH₃COOH 水溶液 (初期 PH3.1) に、Na₂S₂O₃ を 10^{-5} ~ 10^{-2} mol/l 添加した試験溶液中で行った。試験温度はすべて 25°C とし、密閉シールした容器 (800ml) 内で 24h 予備浸漬した後、 10^{-6} S⁻¹ ~ 10^{-3} S⁻¹ のひずみ速度で引張試験を行った。また、比較のため、標準の NACE TM 0177-86 と TM0284-86 試験を同じ試料を用いて実施した。更に、電気化学的水素透過法により水素拡散係数と水素固溶濃度の測定も行った。

3 実験結果と考察

3. 1 ひずみ速度の影響

*¹退官

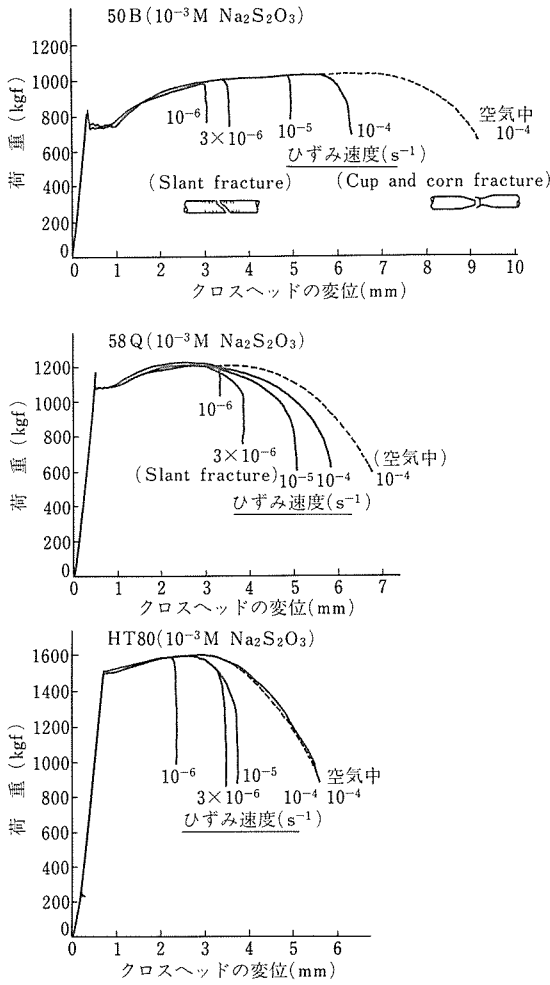


図1 荷重-変位曲線に及ぼすひずみ速度の影響

図1に、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を 10^{-3} mol/l 含む試験溶液中で低ひずみ速度試験した場合の荷重-クロスヘッド変位線図を示す。ここでいうひずみ速度は、クロスヘッド速度を試験片の平行部長さで除した見かけの値である。いずれの鋼種においてもひずみ速度の減少に伴って伸びと絞りの低下が著しく、 10^{-6}s^{-1} のオーダーでは巨視的に典型的なスラント形の破断を示した。破壊はすべて一様伸びの段階で開始し、試験片表面に応力方向と直角に微小割れが多数発生した後、巨視的にスラント破壊した。

図2に、それらの結果をまとめて示す。降伏強度と引張強度はひずみ速度によってほとんど変化しないが、伸びや絞りなどいわゆる延性はひずみ速度に大きな依存性を示した。 10^{-6}s^{-1} のオーダーでは、空气中試験の値との比で表した絞り比は著しく低下した。低強度のSM50Bよりも強度の高いSM58QとHT80でより大きく低下する傾向が認められた。

3.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の影響

図3に、ひずみ速度を $3 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ 又は 10^{-6}s^{-1} とした場合の引張挙動に及ぼす $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の影響を示す。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の影響は、鋼種によって異なり、また濃度の影響も一義的でなかった。すなわち、SM50B 鋼では、いずれの濃度においても一様伸びの途中で急激に荷重が低下する傾向が認められ、き裂の成長が比較的一気に進行する。また、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度が 10^{-2}mol/l になると 10^{-3}mol/l より伸びが回復する傾向が明らかに認められた。これに対し、SM58Q 鋼では、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の影響はほとんど認められなかった。しかし、HT80 鋼ではSM50B 鋼と同様な傾向を示した。

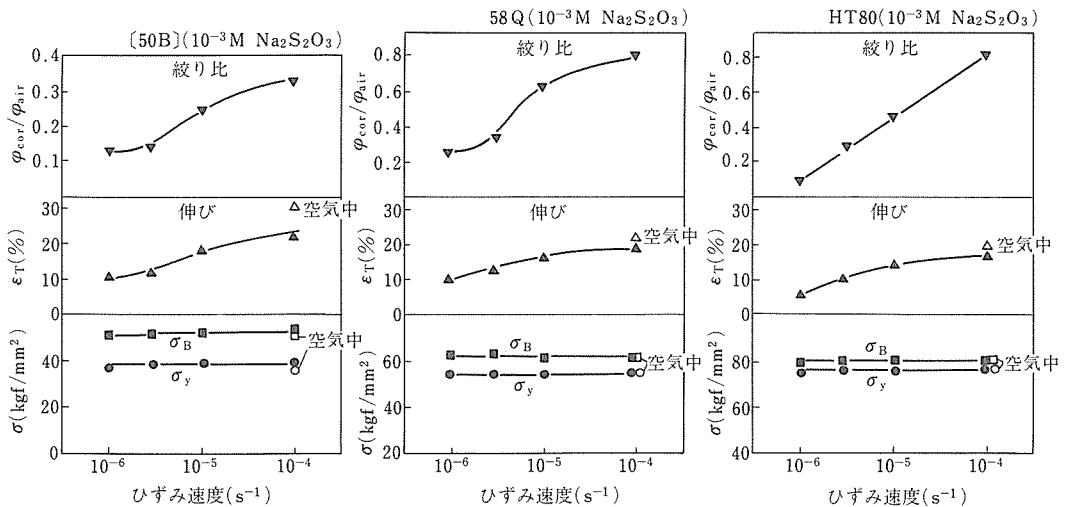


図2 引張諸性質に及ぼすひずみ速度の影響

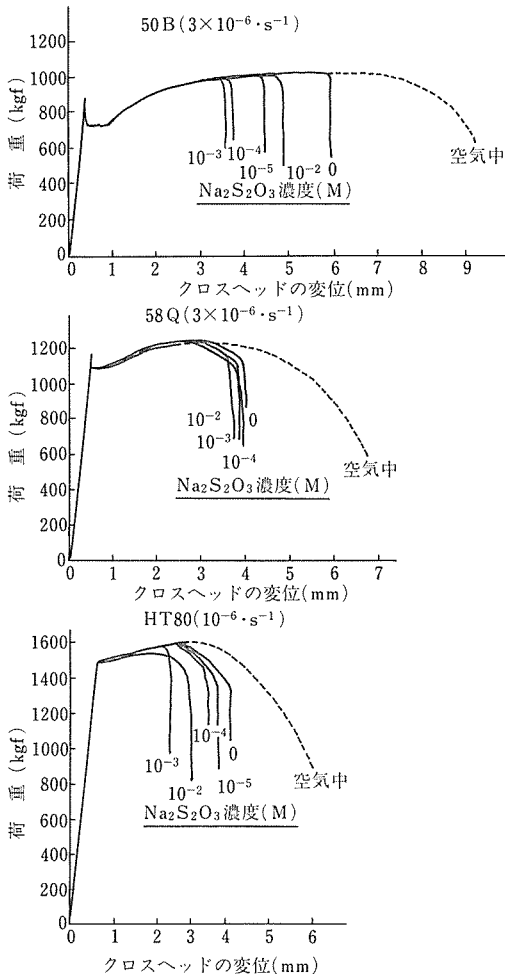


図3 荷重-変位曲線に及ぼす $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の影響

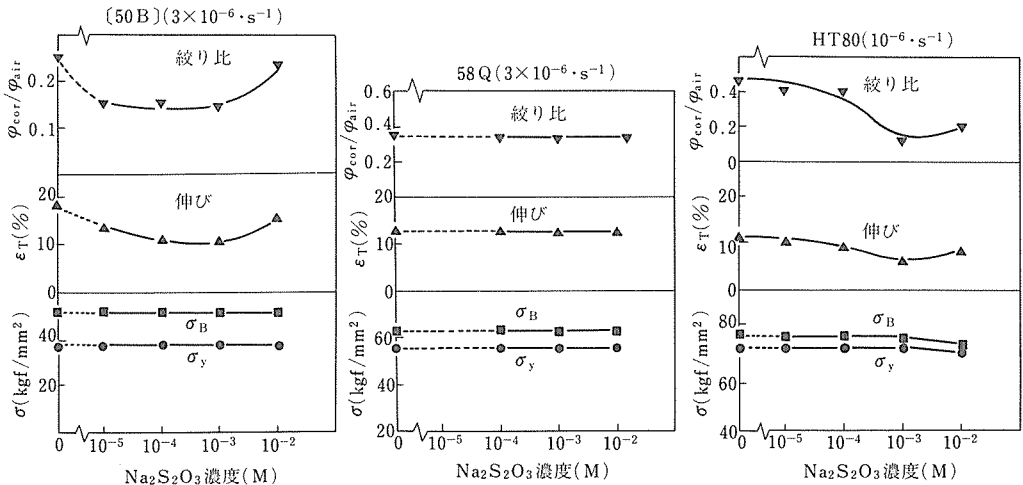


図4 引張諸性質に及ぼす $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度の影響

図4にそれらの結果をまとめて示す。SM50BとHT80鋼において、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度が $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/l付近で延性低下が最大になる傾向が認められた。

3.3 硫化水素環境との比較

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 含有水溶液の硫化水素代替環境としての有効性を調べるため、同じ材料、試験片及びひずみ速度を用いて2つの硫化水素環境、NACE TM0177-86とTM0284-86溶液中で低ひずみ速度試験を行って比較検討した。表3にその試験環境を示す。

図5に最大応力 σ_{\max} 、最大応力点における塑性ひずみ量 δ_{\max} 及び絞り ϕ をパラメータとして各環境中における低ひずみ速度試験結果を比較した結果を示す。低ひずみ速度試験結果は、そのほとんどが破断伸びや絞りといったマクロ的なパラメータでなされていて、微視的なき裂の発生、進展などの定量的な評価は一般に不可能である。しかし、低ひずみ速度試験において荷重が急激に低下し始める点を、マクロ的なき裂が進展し始める点と考えれば、その点のひずみは割れ感受性を示す一つの指標になると考えられる。

表3 試験環境条件

Code	溶液	ガス	温度(°C)	引張速度(mm/min)	
A	大気	なし	25	0.018	
B	NACA TM0177-86溶液	5%NaCl+0.5%酢酸水溶液	H_2S 1atm	25	0.0018 ¹
C	NACA TM0284-86溶液	人工海水 (ASTM D1141-76)	H_2S 1atm	25	0.0018 ¹

¹ 公称歪速度 $1 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$

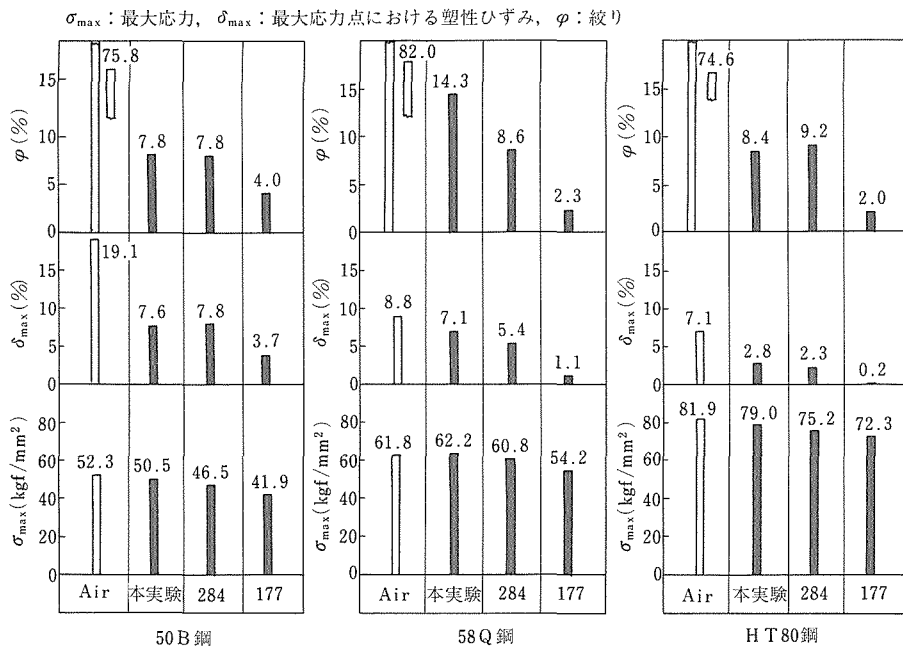


図5 各種環境中における低ひずみ速度試験結果の比較 284 : TM0284-86, 177 : TM0177-86

図5において、最大荷重点における塑性ひずみ δ_{max} で3つの環境を比較すると、 10^{-3} mol/lの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を含有する5%NaCl+0.5% CH_3COOH 水溶液の試験液としての苛酷さは、NACE TM0284-86溶液(いわゆるPB溶液)に近く、NACE TM0177-86溶液(いわゆるNACE溶液)に比べるとややマイルドな環境といえる。

3.4 水素吸収量の測定

電気化学的透過試験によって測定した各鋼種の水素拡散係数と各濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 含有溶液中で20h経過後の表面水素固溶濃度をそれぞれ表4と図6に示す³⁾。水素拡散係数は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度が 10^{-5} mol/lの場合、透過曲線が最も理論曲線に近いことにより、この曲線から求められる値を採用した。20時間経過後の固溶水素濃度は、各鋼種とも 10^{-3} mol/l以下の試験液に対しては、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度とともに固溶水素量も増加したが、 10^{-2} mol/lになると逆に低下し、 10^{-3} mol/l付近で固溶水素量のピークが観察された。この結果は、低ひずみ速度試験において、SM50B鋼とHT80鋼の

延性低下が、 10^{-3} mol/lの付近で最大となった結果とよい対応を示すものである。しかし、SM58Q鋼においても水素固溶量は 10^{-3} mol/l付近でピークを示しているが、低ひずみ試験結果が対応しなかった理由については不明である。

山田ら³⁾の浸漬及びカソード分極試験によると、

表4 各鋼種の水素拡散係数

鋼種	SM50B	SM58Q	HT80
水素拡散係数 (cm ² /s)	2.47×10^{-6}	2.68×10^{-6}	7.41×10^{-7}

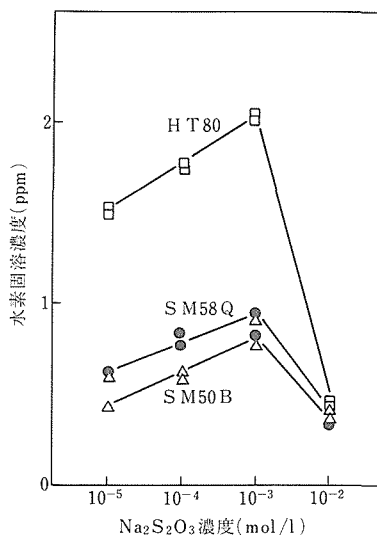


図6 各種濃度の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液中の20h経過後の表面水素固溶濃度

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が 10^{-2}mol/l の場合には浸漬直後、金属表面に硫化物のスケールが形成され、それが表面全体を覆いつくすまでは、時間とともに腐食電流はやや増加するが、侵入する水素量は急激に低下する。その後、スケールは定常的に成長し、それに伴う水素発生量は比較的多いにもかかわらず、スケールに阻まれて固溶水素量は低い値を保つ。一方、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が 10^{-3}mol/l 以下では Fe の溶解速度がそれほど速くないため、水素侵入の妨げとなるスケールが形成されず、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の還元によって生成した H_2Saq は、鉄中への水素の固溶を促進する作用をもつので、水素の吸収が助長されると考えられると考えられる。

4 結 言

1) 低ひずみ速度試験において、高張力鋼の水素吸収に伴う延性低下の最大値は、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 濃度が 10^{-3}mol/l 近傍に認められた。

2) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を 10^{-3}mol/l 含む腐食環境の苛酷さを低ひずみ速度試験によって評価した結果、ほぼ、NACE TM0284-86 溶液（いわゆる PB 溶液）に匹敵し、NACE TM0177-86 溶液（いわゆる NACE 溶液）に比べるとややマイルドな環境といえる。

3) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の添加量が増加するとともに鋼中への

水素吸収量は増加するが、ある限界値を越えると (10^{-2}mol/l 以上)、金属表面に硫化物スケールが生成し、逆に吸収量が減少する。

参 考 文 献

- 1) NACE TM0177-90 : National Association of Corrosion Engineers, (1990) Houston Texas.
 - 2) 辻川茂男, 工藤越夫, 小川洋之, 酒井潤一, 藤原最仁, 福田隆, 久原昭夫, 小野山征夫, 玉置克臣, 泊里治夫: 腐食防食 '88(1988), P. 368.
 - 3) 青木孝夫, 山田隆志: 第 85 回腐食防食シンポジウムテキスト, 腐食防食協会, (1992), 11.
- 付記 本研究は腐食防食協会“硫化水素シミュレーション環境における腐食試験”分科会の共同研究の一部として行われたもので、硫化水素環境における低いひずみ速度試験は新日本製鉄(株) 宮坂明博氏, また水素透過試験は名古屋市工業研究所 山田隆志に御協力いただきました。

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ イオンによる低合金鋼の SSC, 青木孝夫, 山田隆志, 第 85 回腐食防食シンポジウム, 平 3, 5.

(誌 上)

- 1) 応力腐食環境下でのき裂の発生・進展に関する共通試験, 青木孝夫, 岩館忠雄, 江原隆一郎, 梅山嘉夫, 横堀武夫, 鉄と鋼, 投稿中

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

経常研究

環境性能研究部

八木見一, 田淵正明, 横川賢二, 金丸 修,

久保 清, 大場敏夫, 鈴木房幸*

昭和63年度～平成2年度

要 約

高温での破壊は、金属組織が変化するために、力学的な視点のみならず、ミクロな視点からの検討が重要である。しかしながら、マクロとミクロとを視野にいたした高温強度は複雑であるため、必ずしも十分に解明されているとはいえない。本研究は、クリープ及びクリープ疲労下のき裂発生及びき裂成長をミクロな観察結果と関連づけながら検討し、寿命及び余寿命予測のための評価の高度化を目指したものである。クリープき裂成長に関しては、き裂が進展する場合の破壊様式とクリープき裂成長速度 (da/dt) との関連を検討し、 $da/dt-C^*$ 関係がクリープ破壊様式によって2つのグループに分けられることを明らかにした。クリープ疲労に関しては、破断までに蓄積されるクリープ損傷量 (ϕ_c) と疲労損傷量 (ϕ_f) とを線形寿命損傷則により求め、 $\phi_c-\phi_f$ 関係とクリープ損傷様式とが関連していることを明らかにするとともに、その関係が破壊過程とも関連があることを示した。

1 緒 言

高温機器の起動・停止に伴って構造部材には熱応力が発生する。この熱応力が大きい場合には応力が残留し、残留した応力によって機器の運転中に構造部材にクリープが生ずる¹⁾。疲労とクリープとが重畳すると、構造部材の寿命は著しく低下することがあり、重畳した部分でき裂が発生する。このようなクリープ疲労や応力腐食などの外的要因により構造部材にき裂は発生するが、そればかりでなく、溶接欠陥などの内的要因、また応力集中などの構造的欠陥によってもき裂は生ずる。高温機器の信頼性の向上及び安全性の確保のためには、き裂の発生、き裂の成長について十分理解するとともに、き裂発生寿命及びき裂成長速度に関して適切な評価法を開発することが必要である。

著者らは、従来からクリープ疲労複合荷重試験方法を用いてクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連を検討している²⁾が、本研究からはクリープき裂成長についても検討を始めた。

クリープ条件下でのき裂成長に関しては1970年頃から研究が始められ³⁾、それ以後多くの研究が行われ、き裂先端での応力・ひずみ速度場を特徴づけるための破壊力学的パラメータが数多く提案されている^{4)~6)}。最近、定常状態でのクリープき裂成長速度は非線形破壊力学パラメータ C^* ⁷⁾で評価されることが多い。しかしながら、クリープき裂成長挙動を適切に評価し、それを実機に適用するためにはまだ多くの課題が解決されなければならない。

クリープ破壊様式は温度と応力とに依存し、短時間の場合と長時間の場合とで破壊様式が異なることはよく知られている。そこで、クリープ破壊様式の変化の条件を知るため、各種の材料についてクリープ破壊機構領域図が作られている⁸⁾⁹⁾。クリープ疲労下の破壊寿命はクリープ破壊様式によって影響を受けると想像される。このような考えに基づいて各種のクリープ破壊様式条件の下でクリープ疲労破壊寿命が検討され、クリープ疲労相互作用はクリープ損傷様式に基づいて評価すべきであると提案された¹⁰⁾。クリープき裂成長挙動もき裂先端での破壊様式によって影響されると思われる。従来のクリープき裂成長に関する研究は比

*客員研究官(横浜国立大学)

較的短時間の実験に基づくものが多く、実機に適用できるような長時間条件での評価法を確立するためには、そのような条件で起きているミクロな破壊機構と関連させて検討することが必要である。

本研究は、クリープき裂成長及びクリープ疲労下の破壊寿命についてクリープ損傷様式との関連を解明するという視点から行ったものである。クリープき裂成長に関しては、316 ステンレス鋼についてCT試験片を用いて、各種の破壊様式に対応するようにクリープき裂成長試験の荷重条件を選択して試験を行い、クリープき裂成長挙動とクリープ破壊様式との関連を検討した。クリープ疲労下の破壊寿命に関しては、321 ステンレス鋼についてクリープ疲労複合荷重試験を行い、従来の成果も加えて、クリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連について検討した。

2 実験方法

2.1 供試材料と試験片

クリープき裂成長に関しての主要な供試材料は316 ステンレス鋼板(板厚:24mm)で、以前にクリープ疲労相互作用及び応力リラクセーション挙動について検討したものと同一の材料である²⁾。クリープき裂成長試験に用いたCT試験片の形状及び寸法を図1に示す。クリープき裂成長試験に先立って、室温でCT試験片に約2.5mmの疲労予き裂を導入した。その後、図に示すような20%のサイドグループを機械加工で入れた。また、NCF800H合金(板厚:20mm)についても若干の検討を行った。NCF800H合金の場合、疲労予き裂導入後に機械加工で25%のサイドグループを入れた。

クリープ疲労相互作用に関しての供試材料は321

ステンレス鋼である。結果の一部は既に報告している²⁾。321 ステンレス鋼はクリープ中に試験片表面に粒界き裂が生じ易く、その表面き裂が進展して粒界破壊すると報告されている¹¹⁾。321 ステンレス鋼が以前に検討した供試材料²⁾とは異った破壊様式を示す材料であることから、供試材料として選択した。なお、本研究ではクリープ疲労相互作用について2種類の結晶粒度のもので検討した。すなわち、受け入れた321 ステンレス鋼丸棒(直径:22mm, 固溶化熱処理条件:1040°C/15min→水冷, オーステナイト結晶粒度番号:9.6, 以後この材料を細粒材と呼ぶ)と、それに再固溶化熱処理(1200°C/15min→水冷)を施し、オーステナイト結晶粒度番号を3.5とした供試材料(以後この材料を粗粒材と呼ぶ)について検討した。試験片は以前に報告したものと同一で¹²⁾、直径は6mm, 標点距離は13.2mmである。

2.2 クリープき裂成長試験方法

クリープき裂成長試験は最大荷重容量30kNの単式クリープ試験機を用いて行った。クリープき裂成長試験装置の概要を図2に模式的に示す。き裂長さは直流電気ポテンシャル法を使って測定した。316 ステンレス鋼の研究では、試験片に直流電源から5Aの定電流が供給された。き裂長さは測定された出力電圧からJohnson式¹³⁾を用いて計算により求められた。なお、NCF800H合金の場合は10Aの電流を用いた。

荷重線変位は、図に示すように、試験片とプルロッドをつないでいる上下のコネクターの変位を加熱炉外に伸び計で引き出し、リニアゲージを使って計測した。

クリープき裂成長試験は、供試材料のクリープ破壊機構領域図を基に試験条件を決め、316 ステンレス

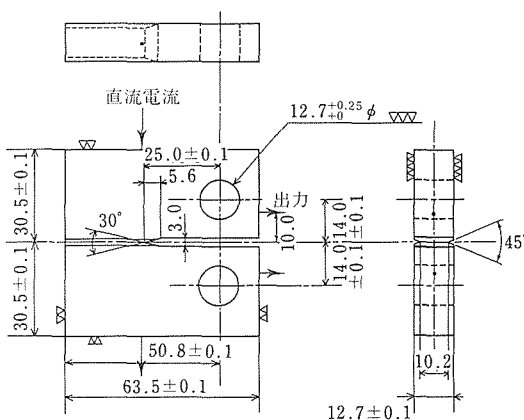


図1 クリープき裂成長試験用CT試験片

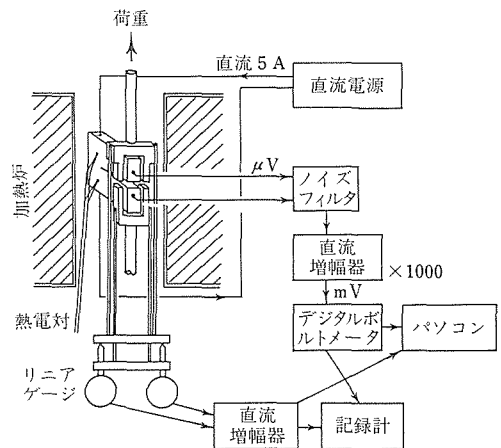


図2 クリープき裂成長試験装置

鋼の場合、550、650、750及び800°Cで、各温度2～4の荷重条件で実施した。NCF800H合金の試験は、600、650及び700°Cで行った。

2. 3 クリープ疲労複合荷重試験方法

クリープ疲労複合荷重試験では、図3に示すように、荷重制御のクリープと変位制御の疲労とが交互に繰返される。この試験方法には、クリープ荷重部分でクリープ応力 (σ_c) 及びクリープ時間 (t_c) そして疲労荷重部分で全ひずみ幅 ($\Delta \epsilon_t$) 及び繰返し数 (N) の4つの試験因子がある。試験装置や試験方法の詳細については別報¹²⁾に記してある。

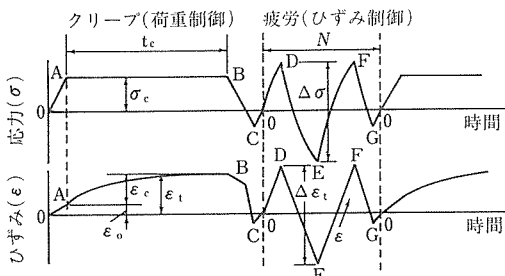


図3 クリープ疲労複合荷重試験の負荷波形

クリープ疲労複合荷重試験の試験温度及びクリープ応力 (σ_c) は、クリープ破壊機構領域図を参考にして決めた。321ステンレス鋼の場合の試験温度は600及び700°Cとし、 σ_c の値は検討するクリープ破壊様式で、クリープ破断時間が約1000hとなる応力条件から選んだ。 t_c は10h、 $\Delta \epsilon_t$ は1%、 N は3～54回とし、種々の組合せでクリープ疲労複合荷重試験を行った。疲労荷重部分のひずみ速度は 10^{-3} 1/sである。

3 316ステンレス鋼のクリープき裂成長挙動¹⁴⁾

3. 1 クリープき裂成長試験結果

図4は丸棒試験片とCT試験片の破断時間を示す。破断した丸棒試験片について破面及び金属組織の観察を行い、各試験片について破面及び金属組織の観察を行い、各試験片の破壊様式を調べた。低温・高応力側ではくさび型き裂による粒界破壊(図中にWで示す)が観察された。高温・低応力側では粒界に析出した炭化物や σ 相とマトリックスとの界面に形成されたキャビティの成長による粒界破壊(図中にCで示す)が観察された。WとCとの破壊様式間の荷重条件では粒内破壊(図中にTで示す)が観察された。

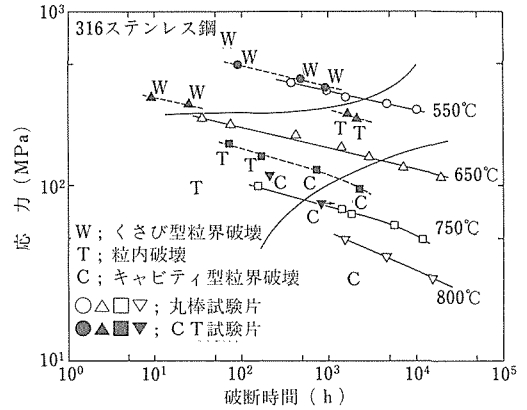


図4 丸棒試験片とCT試験片の応力と破断時間の関係及びクリープ破壊様式

CT試験片の場合、き裂先端で応力は分布を持ち、その応力は時間により変化する。このため、CT試験片と丸棒試験片の破断時間を比較することは厳密には正しくない。ここでは、CT試験片の場合、負荷時の正味断面応力 (σ_g) を求め、その σ_g -破断時間関係と応力-破断時間関係とを比較した。 σ_g は次式で計算された⁴⁾。

$$\sigma_g = \frac{P}{\sqrt{BB_N(W-a_0)}} \left(1 + 3 \frac{W+a_0}{W-a_0} \right) \quad (1)$$

ここで、 a_0 は初期き裂長さ(約27.5mm)、 B_N はサイドグループ底間の試験片の正味厚さ(10.2mm)、 B は試験片厚さ(12.7mm)、 P は荷重、 W は試験片幅(50.8mm)である。CT試験片の破断はき裂が急速に進展した時とした。

CT試験片の破壊様式を観察した。その結果も図4に示す。550及び650°C・高応力側では、主き裂は粒界を進展しており、破面近傍にくさび型き裂が観察された。650°C・低応力及び750°C・低応力及び750°C・高応力で破壊した試験片では、破面近傍の結晶粒は大きく変形しており、主き裂は粒内を進展していた。750°C・低応力及び800°Cでは、主き裂は粒界を進展しており、破面近傍にはキャビティやマイクロき裂が観察された。CT試験片の破壊様式の温度・応力依存性は丸棒試験片の場合と同じ傾向であることが図4からわかる。

クリープき裂成長試験から得られるクリープき裂長さ ($\Delta a = a - a_0$) 及び荷重線変位 (δ) の例を図5に示す。W型の破壊様式を示した荷重条件(550°C)では、負荷時にき裂先端で大きな変形が生じ、クリープ

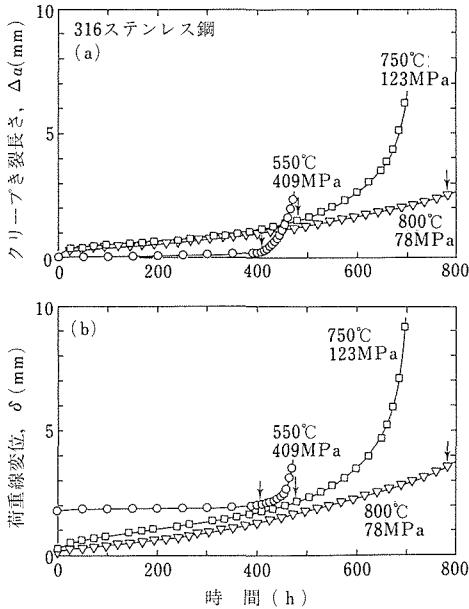


図5 クリープき裂長ささと荷重線変位の時間変化

き裂の成長は負荷後かなり長い時間ほとんど認められない。クリープき裂が成長し始めると、急速に加速し、破壊に至っている。T型及びC型の破壊様式に対応する荷重条件の場合には、クリープ曲線と同じように遷移、定常、加速の段階がみられた。

3.2 クリープき裂成長速度の評価

延性材料のクリープき裂成長速度は一般に非線形破壊力学パラメータ C^* で評価されることが多い。多くの C^* の計算方法が提案されているが、本研究では次式を用いて C^* 値を計算した；

$$C^* = \frac{n}{n+1} \frac{P \dot{\delta}}{B_N(W-a)} \left(\gamma - \frac{\beta}{n} \right) \quad (2)$$

ここで、CT試験片の場合の γ 、 β の値は次式¹⁵⁾から得られる；

$$\gamma = \frac{2(1+\alpha)(1+a/W)/(1+\alpha^2) + \alpha(1-a/W)}{(1+a/W) + \alpha(1-a/W)} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{\alpha + \frac{1+a/W}{1-a/W}} \quad (4)$$

$$\alpha = \sqrt{\{2a/(W-a)\}^2 + \{2a/(W-a)\} + 2} - \{2a/(W-a) + 1\} \quad (5)$$

$\dot{\delta}$ は荷重線変位速度、 n はNorton則の応力指数である。

図6はクリープき裂成長速度(da/dt)と C^* 値との関係を示す。き裂成長の初期段階ではテール部が観察されたが、図6ではこの部分を除いて示した。クリープき裂成長速度は速いものと遅いものとの間に6倍の開きがみられた。W型の破壊様式を示した試験片の da/dt は一部のものを除いてこのバンドの上限にある。T型の破壊様式がみられた条件の場合、 da/dt はバンドの下限にある。破壊様式がC型の場合の da/dt はバンドの上限である。このように、W型及びC型の破壊様式の場合の da/dt はT型の場合よりも速く、 da/dt - C^* 関係は破壊様式により2つのグループに分けられることがわかった。クリープ破壊様式は短時間と長時間とで異なることが多い。このため、実機でのクリープき裂成長速度を評価する場合には、その条件で起こる破壊様式を十分に吟味することが重要である。

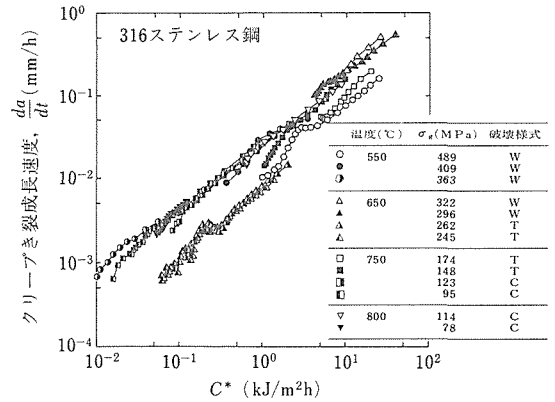


図6 クリープき裂成長速度と C^* パラメータの関係

3.3 クリープき裂成長速度とクリープ破断延性との関連

da/dt - C^* 関係は材料の破断延性に依存しているという報告がある¹⁷⁾。図7は、丸棒試験片でのクリープ試験から得られた破断絞りりと破断時間との関係を示す。破断絞り値は破壊様式により異っている。W型では約20%、C型では約55%、T型では約75%である。

Websterは破断延性値で修正したクリープき裂成長速度式を提案している¹⁸⁾；

$$\dot{a} = \frac{n+1}{\epsilon^* I_r} (A r_c)^{n+1} \left(\frac{C^*}{I_r} \right)^{\frac{n}{n+1}} \quad (6)$$

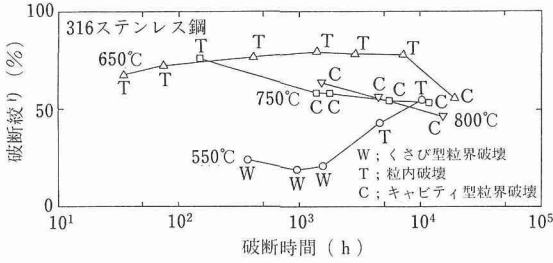


図7 丸棒試験片のクリープ破断伸びと破断時間の関係

ここで、 ϵ_f^* はクリープ破断延性、 r_c はプロセスゾーン寸法、 A 及び n はNorton則の係数及び指数、 I_n は次式から得られる値である；

$$I_n = 10.3(0.13 + 1/n)^{1/2} - 4.8/n \quad (7)$$

き裂先端に形成されるプロセスゾーンの大きさは結晶の大きさとはほぼ同じであると仮定し、 r_c の値は50 μ mとした。

図8は、式(6)から予測されたクリープき裂成長速度(実線や破線で示した直線)と実測値(図6に示したと同じ記号)との比較を示す。550°CのW型、650°CのT型、750°CのC型の予測値は実測値とよく一致しており、これらの条件でのクリープき裂成長速度はクリープ破断延性値に依存していることがわかった。しかしながら、800°Cの場合の予測値は実測値と一致していない。800°Cの場合、 n 値が他の温度の場合の値よりも低く、これがき裂先端に形成されるプロセスゾーン寸法に影響を与えているかもしれない。

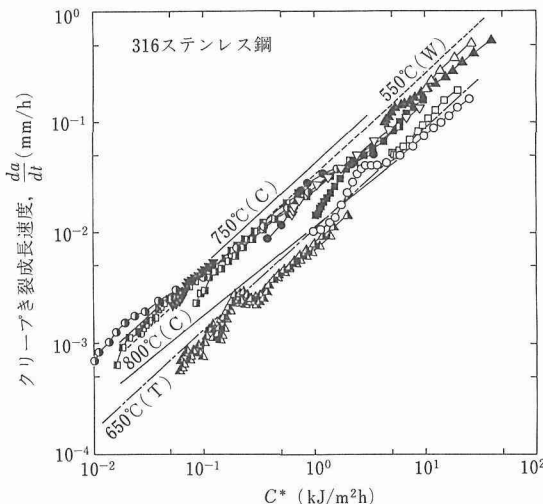


図8 式(6)から推定されたクリープき裂成長速度と実験値の比較

3.4 き裂先端でのミクロな破壊の様相

クリープき裂成長試験を途中で中断し、中断した試験片のき裂先端の破壊の様相を観察した。結果を写真1に示す。中断時間の位置は図5中に矢印で示した。550°Cでは疲労予き裂の先端から鋭いき裂が粒界を進展しており、き裂先端にはくさび型き裂が観察された。750°Cでは主き裂が枝分かれしており、き裂先端に多くのキャビティが観察された。800°Cではき裂先端での損傷域が更に広がっており、多数のキャビティが観察された。このような破壊様相の評価には、式(6)を導出したモデルでは不十分であると考えられる。き裂先端に広いクリープ損傷域が形成される場合のクリープき裂成長速度の評価に関しては今後更に検討が必要である。

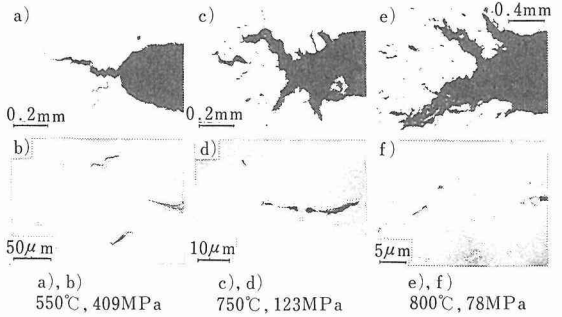


写真1 クリープき裂成長試験中断材のき裂先端の金属組織

4 NCF800H合金のクリープき裂成長挙動¹⁹⁾

316 ステンレス鋼と同様にクリープき裂成長試験を行い、得られた結果に対して式(2)を用いて $da/dt-C^*$ 関係を求めた。NCF800H合金の $da/dt-C^*$ 関係を図9に示す。この合金にもき裂成長初期段階でテ-

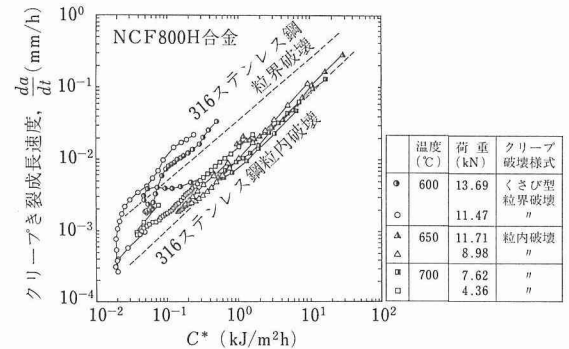


図9 NCF800H合金のクリープき裂成長速度とC*パラメータの関係

部¹⁶⁾が観察された。650及び700°Cでの da/dt はほぼ等しく、荷重依存性もみられない。600°Cの定常状態での da/dt は650及び700°Cの約6倍の速さである。図中の破線は、前節で示した316ステンレス鋼のそれぞれの破壊様式に対応する $da/dt-C^*$ 関係を示す。NCF800H合金及び316ステンレス鋼の $da/dt-C^*$ 関係は破壊様式ごとにほぼ一致しており、 $da/dt-C^*$ 関係は破壊様式によって2つのグループにおおよそ分けられることがわかった。

5 クリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連²⁰⁾²¹⁾

5.1 321ステンレス鋼のクリープ破壊

321ステンレス鋼の細粒材及び粗粒材のクリープ試験結果をそれぞれ図10(a)及び(b)に示す。クリープ強度は細粒材の方が弱い、破断伸びは細粒材の方が大きい。クリープ破断した試験片について金属組織を観察し、破壊様式を調べた。その結果も図に示す。細粒材及び粗粒材ともに、低温・高応力側で粒内破壊、高温・低応力側で粒界破壊であった。図中に示す矢印がクリープ疲労複合荷重試験でのクリープ荷重条件(温度及びクリープ応力)を示す。

粒界破壊した試験片を観察すると、細粒材及び粗粒材ともに、粒界に析出した σ 相間の無析出部分に小さなき裂が観察された。粗粒材の場合、それが成長することによりくさび型き裂となっていたが、細粒材ではくさび型き裂は認められなかった。このように、細粒材と粗粒材との破壊様式は、走査型電子顕微鏡レベルでは同じであったが、光学顕微鏡レベルでは異なっていた。

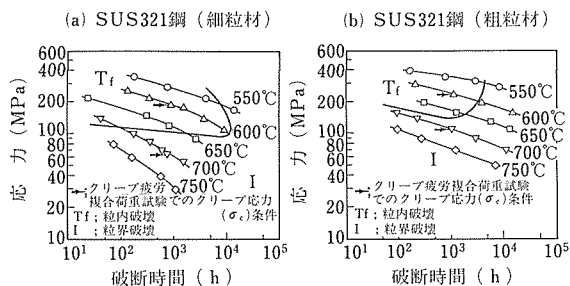


図10 SUS321鋼のクリープ破断試験結果と破壊様式

5.2 クリープ損傷量と疲労損傷量との評価

クリープ疲労複合荷重試験で試験片が破断するまでに蓄積されるクリープ損傷量(ϕ_c)と疲労損傷量

(ϕ_f)とを線形寿命損傷則²²⁾を用いて評価した;

$$\phi_c = N_c \frac{t_c}{t_R} \quad (8)$$

$$\phi_f = N_c \left(\frac{N-1}{N_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \quad (9)$$

ここで、 N_c は破断までの複合荷重波形のブロック数、 t_R はクリープ応力 σ_c でクリープ試験した場合の破断時間、 N_f は全ひずみ幅 $\Delta \epsilon_f$ で三角波疲労試験した場合の破断繰返し数、 N_{ff} は疲労荷重部分での第 N サイクル目のひずみ幅に対応する破断繰返し数である。

図11(1)は、図10のクリープ破壊機構領域図で粒内破壊であるクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験をした結果である。 $\phi_c - \phi_f$ 関係は、細粒材及び粗粒材ともに、上に凸の形を示す関係であり、クリープ損傷が疲労損傷のどちらか一方の蓄積によって寿命が規定されていることを示している。しかし、細粒材と粗粒材とは、 ϕ_c の値が大きく異なっている。

図11(2)は、図10で粒界破壊となるクリープ荷重条件でクリープ疲労複合荷重試験をした結果である。 ϕ_c と ϕ_f との和は細粒材の場合ほぼ1であり、粗粒材の場合には1よりも小さく、粗粒材では強いクリープ疲労相互作用がみられた。

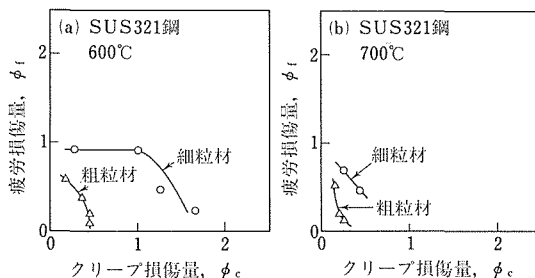


図11 SUS321鋼の $\phi_c - \phi_f$ 関係

5.3 $\phi_c - \phi_f$ 関係とクリープ損傷様式との関連

$\phi_c - \phi_f$ 関係は、線形累積項に相互作用項を加えて簡単な関数で表すことができる²¹⁾;

$$(\phi_c - \phi_{c0}) + \alpha \{ (\phi_c - \phi_{c0})(\phi_f - \phi_{f0}) \}^{0.5} + (\phi_f - \phi_{f0}) = 1 \quad (10)$$

ここで、 ϕ_{c0} 、 ϕ_{f0} 及び α は、実験で得られた $\phi_c - \phi_f$ 関係を、式(10)を使って表現しようとして求められた定数である。本供試材料の結果に加えて、今までに検討した材料の結果²⁾も合わせて表1に示す。

表1 破壊条件式(10)の定数

材 料	くさび型き裂			無粒界クリープ損傷			キャビティ形成		
	ϕ_{c0}	ϕ_{f0}	α	ϕ_{c0}	ϕ_{f0}	α	ϕ_{c0}	ϕ_{f0}	α
1Cr-Mo-V鋼				-0.5	-0.2	-0.76			
2.25Cr-1Mo鋼				0.3	-0.1	-0.76			
SUS304鋼				0.5~1	-0.2	-0.75	0	0	0
SUS316鋼	0	0	2.7	0.3~1	0~0.3	-0.82	0	0	0
NCF800H合金	0	0	5.1	-0.3					
SUS321鋼(細粒材)				0.5	-0.1	-0.76	0	0	0
SUS321鋼(粗粒材)	0	0	2.5	-0.5	-0.3	-0.75			

くさび型き裂によるクリープ損傷の場合、 ϕ_{c0} 及び ϕ_{f0} の値は0であり、 α の値は2~5で、特に材料との関連は認められない。

クリープ試験で粒内破壊となり、粒界損傷がみられない条件では、 ϕ_{f0} の値はほぼ0であり、 α の値は-0.7~-0.8であって、 ϕ_{f0} 値と α 値には材料との関連はみられない。しかし、 ϕ_{c0} 値は材料によって異なっている。図12は、粒界にクリープ損傷が生じない、すなわちクリープ試験で粒内破壊となる荷重条件で得られた代表的な材料の ϕ_c - ϕ_f 関係を示す。 ϕ_c - ϕ_f 関係は全て上に凸の関係である。ただし、材料によって ϕ_c 値に違いがみられる。

ϕ_{c0} 値は、材料が疲労荷重を受けた場合に繰返し軟

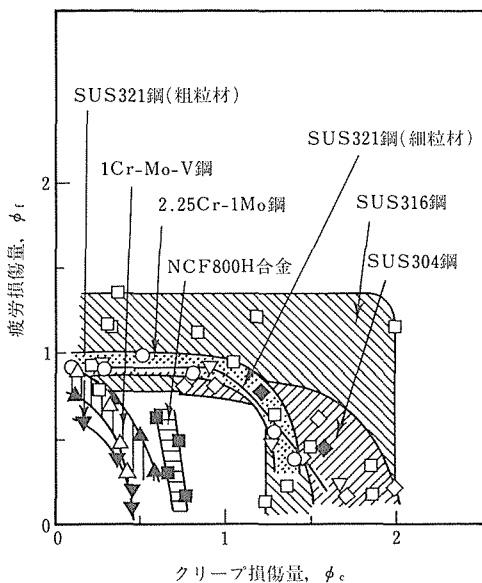


図12 粒界クリープ損傷を受けにくいクリープ荷重条件での ϕ_c - ϕ_f 関係

化または繰返し硬化することと関係しており、疲労試験した材料の硬度上昇率と関連づけられると報告されている²³⁾。図13は、 ϕ_{c0} 値と疲労試験後及びクリープ疲労複合荷重試験後の試験片の硬度上昇率との関係を示す。321ステンレス鋼細粒材の ϕ_{c0} 値と硬度上昇率との関係は、従来の傾向と同じであったが、粗粒材では硬度が更に増加しているにもかかわらず、 ϕ_{c0} 値は減少している。これは、疲労荷重を受けてマトリックスが強くなり、粒界で割れやすくなったためと考えられる。

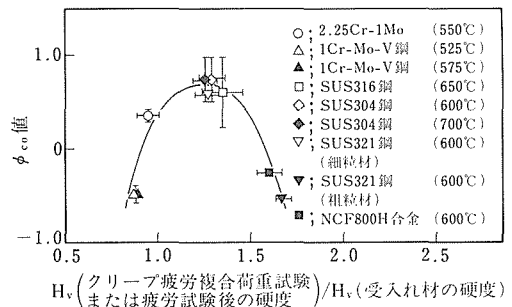


図13 ϕ_{c0} 値とピッカース硬度上昇率との関係

キャビティやマイクロなき裂が形成されるクリープ損傷の場合、表1に示したように ϕ_{c0} 、 ϕ_{f0} 及び α の全ての値が0であった。

図14は、細粒材及び粗粒材のクリープ疲労下の破壊過程を模式的に示したものである。細粒材の場合には、表面き裂が粒界に形成されたマイクロなき裂を伝って進展していた。一方、粗粒材の場合には、表面き裂の成長が認められるものの、試験片内部に形成されたくさび型のき裂の成長・合体によって破壊していた。これは、316ステンレス鋼で観察された破壊過程²⁴⁾と同じである。このことから、クリープ損傷様式と

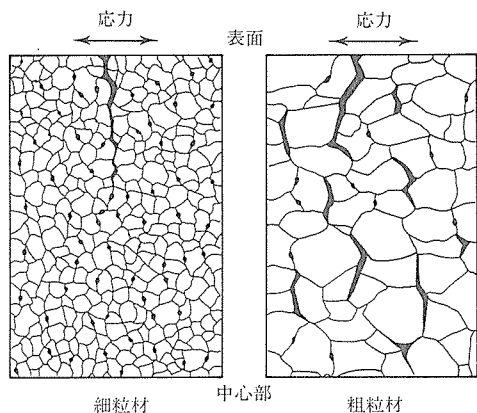


図14 細粒材及び粗粒材のクリープ疲労下の破壊過程の模式図

ϕ_c - ϕ_f 関係との関連は、更にクリープ疲労下の破壊過程とも関連づけられそうである。

6 結 言

クリープき裂成長挙動及びクリープ疲労荷重下の破断寿命評価の高度化のため、クリープ及びクリープ疲労下のき裂発生及びき裂成長をミクロな視点と関連づけて検討した。

(1) クリープき裂成長に関しては、316 ステンレス鋼及びNCF800H 合金についてクリープき裂成長試験を行い、クリープき裂成長速度 (da/dt) と非線形破壊力学パラメータ C^* 値との関係を求めた。その結果、 da/dt - C^* 関係は、き裂が成長する場合の破壊様式と密接な関係があり、破壊様式により da/dt - C^* 関係は2つのグループに分けられることがわかった。しかしながら、き裂先端に広い範囲でクリープ損傷域が存在する場合には、上記の関連からは外れていた。このような場合のクリープき裂成長挙動の評価は今後更に検討が必要である。

(2) クリープ疲労に関しては、321 ステンレス鋼細粒材及び粗粒材についてクリープ疲労複合荷重試験を行い、破断までに蓄積されたクリープ損傷量 (ϕ_c) 及び疲労損傷量 (ϕ_f) を求め、 ϕ_c - ϕ_f 関係とクリープ損傷様式とが密接に関連していることを明らかにするとともに、 ϕ_c - ϕ_f 関係を簡単に表現できる表示式を提案した。また、これらの関係は、破壊過程とも関連があることを示した。

参 考 文 献

1) Timo, D. F.: Proc. of Int. Conf. on Thermal Stresses and Ther-

mal Fatigue, Berkeley, (1969), No. 9.
 2) 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 大場敏夫, 田淵正明, 金子隆一, 鈴木房幸, 梅澤 修, 田中千秋: 金属材料技術研究所研究報告集 11, (1990), 383.
 3) Siverns, M. J. and Price, A. T.: Int. J. Fracture, **9** (1973), 199.
 4) Landes, J. D. and Begley, J. A.: ASTM Special Tech. Publ. No. 590, (1976), 128.
 5) Saxena, A., Han, J. and Banerji, K.: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., **110** (1988), 137.
 6) Yokobori, A. T. and Yokobori, T.: Advances in Fracture Research, Vol. 2, ed. by K. Salama et al., Pergamon Press, New York, (1989), 1723.
 7) Harper, M. P. and Ellison, E. G.: J. Strain Analysis, **12** (1977), 167.
 8) Field, R. J., Weerasooriya, T. and Ashby, M.F.: Metall. Trans. A, **11A** (1980), 333.
 9) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信: 鉄と鋼, **71** (1985), 114.
 10) 八木晃一, 金丸 修, 久保 清, 田中千秋: 材料, **35** (1986), 176.
 11) 新谷紀雄, 横井 信, 今井義雄, 京野純郎: 鉄と鋼, **67** (1981), S507.
 12) 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料試験技術, **30** (1985), 53.
 13) Johnson, H. H.: Materials Research and Standards, **5** (1965), 442.
 14) Tabuchi, M. Yagi, K. and Ohba, T.: ISIJ Int., **30** (1990), 847.
 15) Ernst, H. A.: ASTM Special Tech. Publ. No. 791, (1983), 1.
 16) Yokobori, A. T. and Yokobori, T.: Eng. Fract. Mech., **29** (1988), 931.
 17) Nikbin, K. M., Smith, D. J. and Webster, G. A.: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., **108** (1986), 186.
 18) Webster, G. A.: Engineering Approaches to High Temperature Design, ed. by B. Wilshire and D. R. J. Owen, Pineridge Press, Swansea, U. K., (1983), 1.
 19) Tabuchi, M. and Yagi, K.: Mechanical Behaviour of Materials-VI, Vol. 4, ed. by M. Jono and T. Inoue, Pergamon Press, (1991), 571.
 20) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Tanaka, C. and Masuda, H.: Advances in Fracture Research, Vol. 2, ed. by K. Salama et al., Pergamon Press, New York, (1989), 1715.
 21) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O. and Tanaka, C.: Mechanical Behaviour of Materials-VI, Vol. 4, ed. by M. Jono and T. Inoue, Pergamon Press, (1991), 583.
 22) Taira, S.: Creep in Structures, ed. by N. J. Hoff, Springer-Verlag, (1962), 96.
 23) 久保 清, 八木晃一, 金子隆一, 梅澤 修: 材料, **37** (1988), 1429.
 24) 八木晃一, 久保 清, 金丸 修, 田中千秋: 材料, **34** (1985), 1082.

研究 発 表

(口 頭)

1) 316 ステンレス鋼のクリープき裂伝ば特性と微視的破壊様式との関連, 田淵正明, 大場敏夫, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 63, 11.
 2) 低合金鋼の複合荷重下の破断寿命に及ぼす酸化の影響, 久保

- 清, 金丸 修, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
- 3) SUS321 鋼のクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連, 久保 清, 金丸 修, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 元, 9.
 - 4) NCF800H 合金のクリープき裂成長挙動と破壊機構との関連, 田淵正明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 2. 4.
 - 5) SUS321 鋼のクリープ破壊様式とクリープ疲労相互作用, 日本材料学会第 28 回高温強度シンポジウム, 久保 清, 金丸 修, 八木晃一, 2. 12.
- (誌 上)
- 1) Relationship between Creep Damage Modes and Creep-Fatigue Interaction, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Tanaka, C. and Masuda, H., "Advances in Fracture Research", ed. by Salama, K., et al., Pergamon Press, (1989), p. 1715-1722.
 - 2) Characterization of Creep Crack Growth Behaviour of 316 Stainless Steel in Terms of Microscopical Fracture Mechanism, Tabuchi, M., Yagi, K. and Ohba, T., ISIJ International, **30** (1990), 847.
 - 3) Creep Crack Growth Behaviour in High Temperature Structural Steel and Alloys, Tabuchi, M. and Yagi, K., "Mechanical Behaviour of Materials-VI", ed. by Jono, M. and Inoue, T., Pergamon Press, (1991), p. 571-576.
 - 4) Effect of Grain Size on Rupture Life under Creep-Fatigue Loading for 321 Stainless Steel, Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O. and Tanaka, C., "Mechanical Behaviour of Materials-VI", ed. by Jono, M. and Inoue, T., Pergamon Press, (1991), p. 583-588.
 - 5) Creep-Fatigue Interaction for 2.25Cr-1Mo Steel under Combined Loading, Kubo, K., Yagi, K., Kaneko, T. and Umezawa, O., Trans. Nat. Res. Inst. Met., **33** (1991), 55.

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

経常研究

環境性能研究部

太田昭彦, 鈴木直之, 前田芳夫, 廻 俊夫*¹,

松岡三郎

損傷機構研究部

西島 敏

昭和 63 年度～平成 2 年度

要 約

海洋構造物などの実構造物は溶接によって製作され、波浪、機械振動などの繰返し荷重を受けて疲労き裂が進展し破壊に至ることがある。疲労き裂が進展する部位は溶接接合界面近傍であり、環境としては海水に浸ったり乾燥したりを繰り返す喫水線近傍が過酷な環境とされている。また、応力の繰返しは非定常なランダム荷重である。

本研究では、上記のような複雑な条件が組み合わさった状況での疲労き裂伝ば特性を調べた。

そして、溶接部に存在する高い引張残留応力が疲労き裂伝ばを支配する最重要因子であり、これがき裂を常に開口させるため、疲労き裂伝ばが単純となり、高い精度で疲労き裂伝ば速度を推定できることを明らかにした。

1 緒 言

実構造物に作用する荷重は、時間に伴って不規則に変動するランダム荷重である。一方、疲労き裂伝ば試験は多くの場合一定振幅の作用応力を加えて実施される。そのため、定振幅試験で得られたき裂伝ば特性とランダム荷重を作用させて得られる特性の間の関連を明らかにする必要がある。そこで本研究では、実構造物に作用する頻度分布とされるレーリー分布¹⁾を溶接継手試験片に作用させ疲労き裂伝ば特性を調べた。なお、試験環境としては、大気中のほか、人工海水中及び両者が交互に繰り返される環境を選択した。

その結果、疲労き裂閉口が生じない条件ではランダム荷重下の伝ば特性が定振幅で得られる特性と一致することを明らかにし、大気中に比べ人工海水中では疲労下限値が約 1/2 となること、乾湿繰返し環境では乾燥状態が短い場合は人工海水中と特性が一致し、乾燥状態が長くなる時き裂伝ば速度が減速することを明

らかにした。

2 疲労き裂伝ば試験

2.1 試験片

図 1 に示す板幅 200mm の中央き裂横合せ溶接継手試験片を用いた。この試験片は溶接構造用の板厚 20mm の HT80 で、溶接施工法はサブマージーク溶接を採用した。表 1 から表 3 に材料の化学成分、機械的性質および溶接施工条件を示す。

2.2 ランダム波形

ランダム荷重波形の頻度分布はレーリー分布とし、

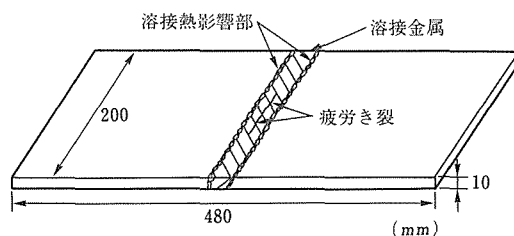


図 1 試験片形状

*¹現在：反応制御研究部

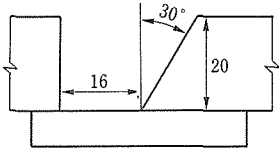
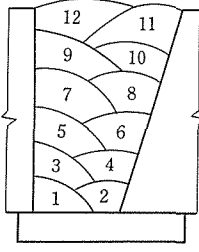
表1 供試材の化学成分(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	B
母材	0.12	0.32	0.85	0.013	0.003	0.80	0.48	0.41	0.04	0.20	0.056	0.0007
溶接ワイヤ	0.09	0.17	2.19	0.013	0.006		0.51	0.83				
溶着金属	0.08	0.41	1.85	0.015	0.007		0.41	0.72				

表2 供試材の機械的性質

引張特性			シャルピー吸収 エネルギー (J)
降伏強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)	
784	824	31	186(at -15°C)

表3 溶接施工条件

溶接方法	サブマージアーク溶接
溶接開先 (mm)	
積層順序	
溶接長 (mm)	500
溶接材料	溶融形：メッシュ寸法20×D. ワイヤ直径：4, 4.8
溶接姿勢	水平
溶接電流 (A)	400~600
溶接速度 (cm/min)	26~35
アーク電圧 (V)	30~32
入熱量 (kJ/cm)	21~44
予熱 (°C)	150
再乾燥温度	250°C/1h
パス間温度 (°C)	150

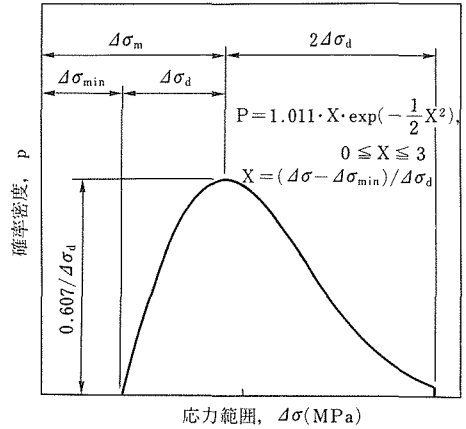


図2 レーリー分布のパラメータ

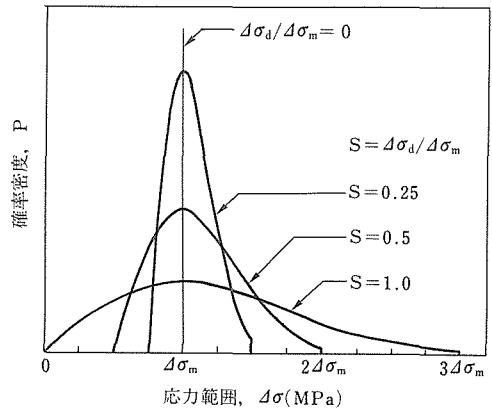


図3 3種のレーリー分布

ここで、 $0 \leq X \leq 3$ 、 $X = (\Delta\sigma - \Delta\sigma_{min}) / \Delta\sigma_d$ であり、 $\Delta\sigma_m$ 、 $\Delta\sigma_{min}$ 、 $\Delta\sigma_d$ は図2のように定義した。又、散布度 $S = \Delta\sigma_d / \Delta\sigma_m$ を図3のような0.25、0.5および1.0の3種類とした。この場合、 X を等分割し、 p を62ステップの折れ線で近似した。なお、62ステップの変動荷重1ブロックの繰返し数 $\sum n_i$ は10,000回とし、 X の出現順位は無作為に並べ、伝ば速度に応じて1-2,000ブロックを繰返し試験片に与えた。図4は試験片に実際に加えた荷重パターンを示す。

無次元化した確立密度 p は¹⁾、以下のように算出した。

$$p = 1.011 X \exp(-X^2/2) \quad (1)$$

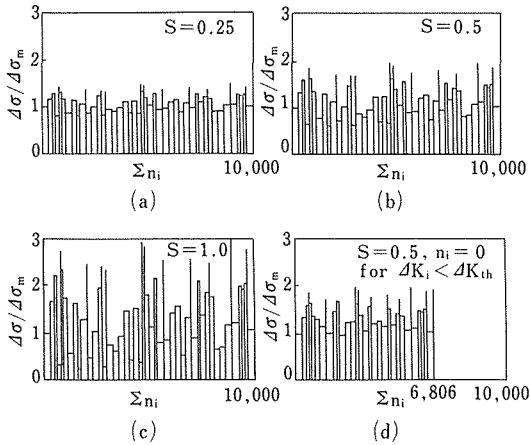


図4 レーリー分布の荷重パターン

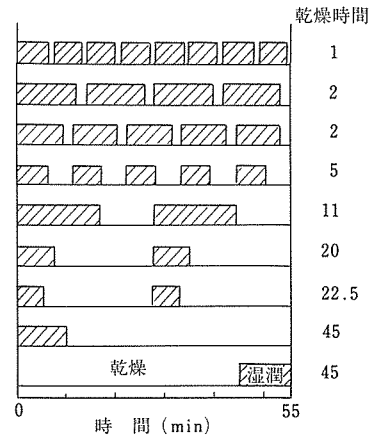


図6 乾湿繰返し環境のパターン

2.3 試験環境

室温大気中、ASTM D1141-52に従って調整した人工海水に気泡を吹き込み溶存酸素濃度を飽和状態とした環境、及びこれらの両者が交互に繰り返される環境で試験を行った。なお、両者が繰り返される環境の場合、図5に示すような透明プラスチック製の箱を試験片に接着しコンプレッサーからの圧搾空気を試験片に吹き付けることによって乾燥状態を形成した。乾燥の時間割合は、図6に示すように両者が各々1分ずつから乾燥時間を1, 2, 5, 11, 20, 22.5, 45分と増加させた。なお、図上方の2条件は基本波の速度23Hz(約7分/ブロック)に対して用い、これより下の条件は3Hz(約55分/ブロック)に対して用いた。

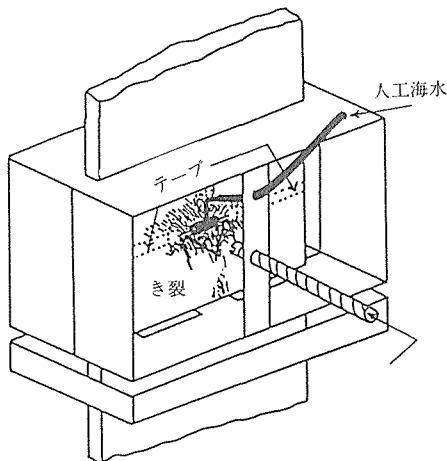


図5 乾湿繰返し環境用装置の概観

2.4 応力拡大係数、き裂伝ば速度の算出

き裂長さの増分がおよそ0.1mm毎に平均荷重を保持したまま荷重振幅を0にして試験表裏左右4箇所のき裂先端を顕微鏡の標線に合わせき裂長さの平均値aを求め、次式²⁾に従って応力拡大係数を求めた。

$$K = P\sqrt{a} \{ 1.77 + 0.227(2a/W) + 0.51(2a/w)^2 + 2.7(2a/w)^3 \} / BW \quad (2)$$

ここで、Pは荷重、Bは板厚、Wは板幅である。

平均き裂伝ば速度 \bar{da}/dn は、き裂増分をこれに要した有効繰返し数(定振幅試験で求めた疲労下限界値 ΔK_{th} 以下の応力拡大係数に相当する繰返し数は0であるとした)で除して求めた。

等価応力拡大係数範囲 ΔK_{eq} も ΔK_{th} 以下の応力拡大係数範囲 ΔK_i に対応する繰返し数 n_i を0として次式³⁾で計算した。ここで、mは(5)式に示す伝ば速度式のべき数である。

$$\Delta K_{eq} = \{ \sum (\Delta K_i^m \cdot n_i) / \sum n_i \}^{1/m} \quad (3)$$

$\Delta K_i \leq \Delta K_{th}$ で $n_i = 0$

2.5 き裂開口現象の観察

疲労き裂の開閉口現象を観察するために、図7に示すように試験片中央の切欠孔をまたぐように伸び計を取付け、荷重と開口変位の関係に除荷弾性コンプライス法を適用した。なお、除荷弾性コンプライアンス法⁴⁾では両者の関係が垂線となる領域がき裂開口状態を示していることになる。

2.6 残留応力の測定

溶接余盛を削除し、止端部に対応する部位に2軸の歪みゲージを貼り、ゲージの周りを切断することに

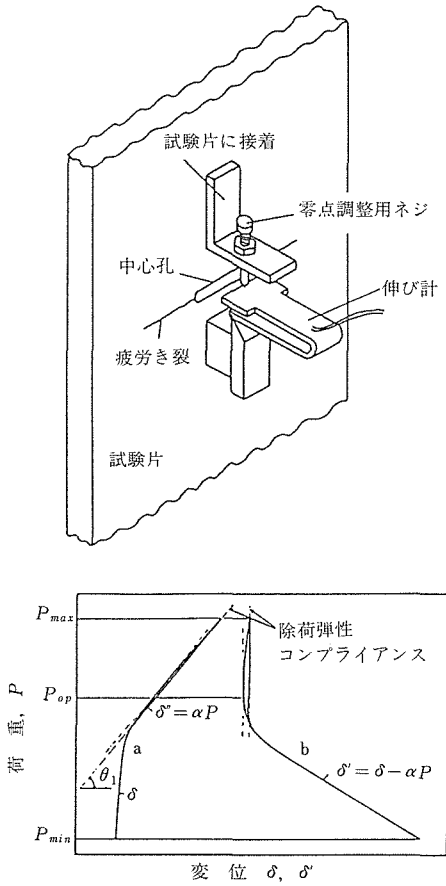


図7 き裂開閉口現象観察用伸び計取付け状況

よって解放された歪みを用いて次式⁵⁾によって残留応力を求めた。

$$\sigma_{ry} = -E \{ \epsilon_y + \nu \epsilon_x \} / (1 - \nu^2) \quad (4)$$

ここで、Eは縦弾性係数、 ν はポアソン比、 ϵ_y 及び ϵ_x はそれぞれ試験片応力軸方向及びそれに直角方向の歪みである。

3 実験結果及び検討

3.1 残留応力分布

図8に残留応力 σ_{ry} の板幅に沿う分布を示す。 σ_{ry} は試験片の中央で引張となっている。このような残留応力の分布形は疲労き裂の進展に伴って再分布し、き裂先端に常に引張の残留応力が誘起される⁶⁾。

3.2 大気中の疲労き裂伝ば特性

図9に定振幅試験の結果を示す。図中の曲線はデーターに対して(5)式を当てはめ、統計計算⁷⁾によ

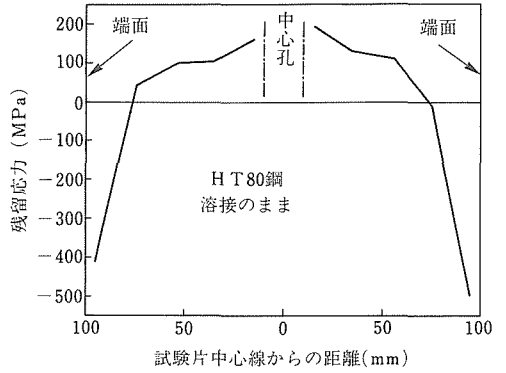


図8 溶接残留応力分布

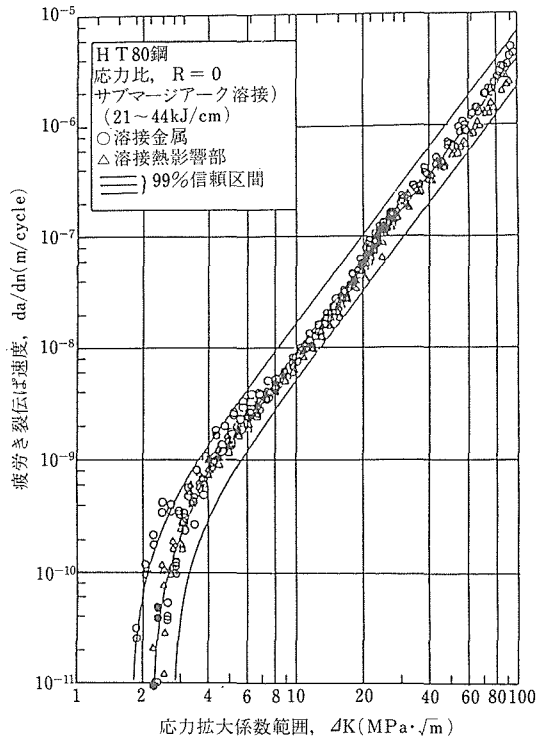


図9 大気中の定振幅試験結果

って求めた99%信頼区間を示す。

$$da/dn = C (\Delta K^m - \Delta K_{th}^m) \quad (5)$$

ここで、 $C = 2.28 \times 10^{-11}$ 、 $m = 2.6$ 、 $\Delta K_{th} = 2.2 \text{ MPa}$ である。以後の図では大気中の定振幅試験結果をこの99%信頼区間によって示し、他の条件でのデータと比較する。なお、この図には黒丸印のプロットがあるが、これらはランダム試験を実施した試験片について、ランダム試験終了後に定振幅試験を行ったデータ

である。

図 10 にランダム試験の結果を示す。いずれの散布度に対しても (3) 式で示した等価応力拡大係数と平均き裂伝ば速度の関係が定振幅試験結果の 99% 信頼区間の内側に含まれていることが分かる。

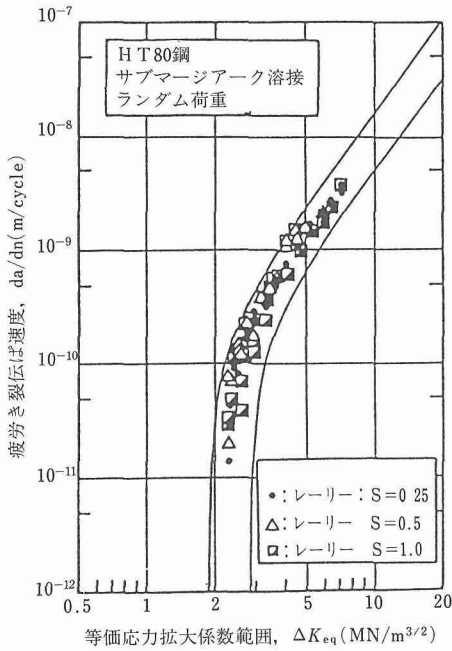


図10 大気中のランダム荷重試験結果

図 11 はき裂開閉口挙動の観測例を示している。いずれのステップに対する記録も垂線であり、き裂閉口が生じていないことを証している。

以上のように、横突合せ溶接継手の場合引張残留応力の作用でき裂閉口が阻止されるため定振幅試験とランダム試験の各ステップにおける疲労き裂伝ば特性が一致し、等価応力拡大係数範囲で伝ば特性を正しく評価できることが明かとなった。

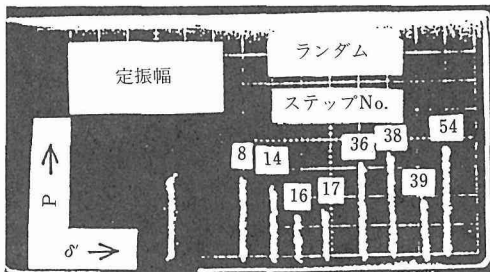


図11 大気中でのき裂開閉口現象観察例

3. 3 人工海水中の疲労き裂伝ば特性

図 12 に定振幅試験の結果を示す。バンドで示した大気中の疲労き裂伝ば特性に比べ、人工海水中の特性は疲労下限界近傍で加速し、疲労下限界値は大気中の約 1/2 となっている。図上黒丸印は特に疲労き裂閉口を阻止したデータを得る⁸⁾目的で行った最大荷重保持き裂伝ば試験結果を示している。これらのプロットは白丸印の応力比が 0 の結果と一致している。この一致は人工海水中に於ても横突合せ継手では引張残留応力の作用で R=0 の条件でもき裂が常に開口しており $\Delta K = \Delta K_{eff}$ となっていることを示している。

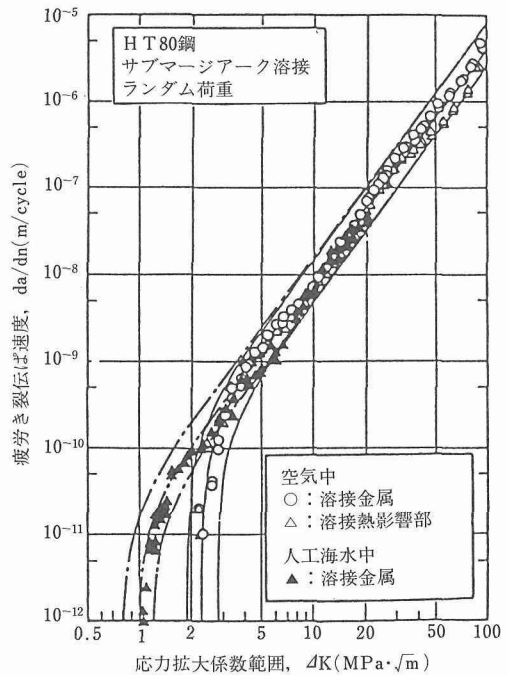


図12 人工海水中の定振幅試験結果

図 13 はランダム荷重下の結果を示す。大気中の結果と同様、いずれの散布度の結果も定振幅試験の結果と一致し、(3) 式の等価応力拡大係数範囲の有効性を示している。なお、き裂開閉口挙動の観察結果は図 11 と同様にき裂が全荷重範囲で開口していることを示した。

図 14 は疲労下限界値以下の繰返しき裂先端に何等損傷を生じさせないことを確認する目的で、それらの繰返しを省略した結果を示している。疲労下限界以下を省略した結果とそのまま加えた結果に差異は見られないことが確認された。なお、省略した波形の場合、試験時間が 42% 短縮された。

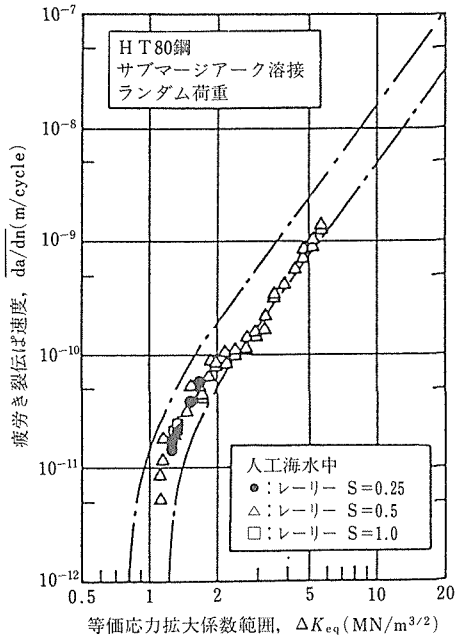


図13 人工海水中のランダム荷重試験結果

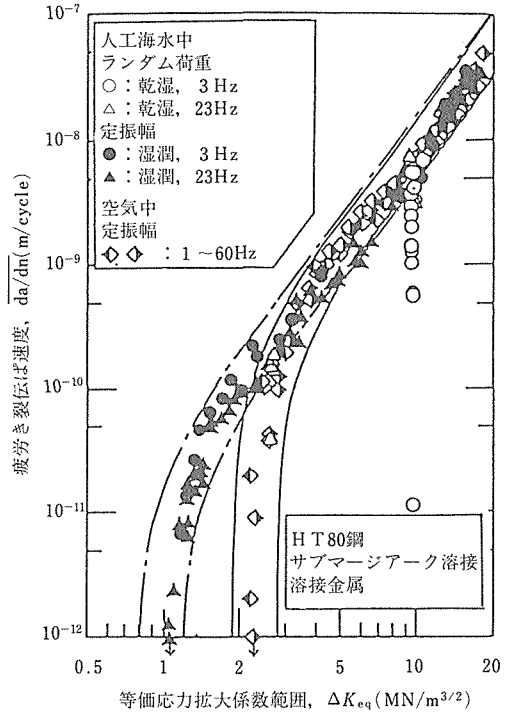


図15 乾湿繰返し環境ランダム荷重試験結果

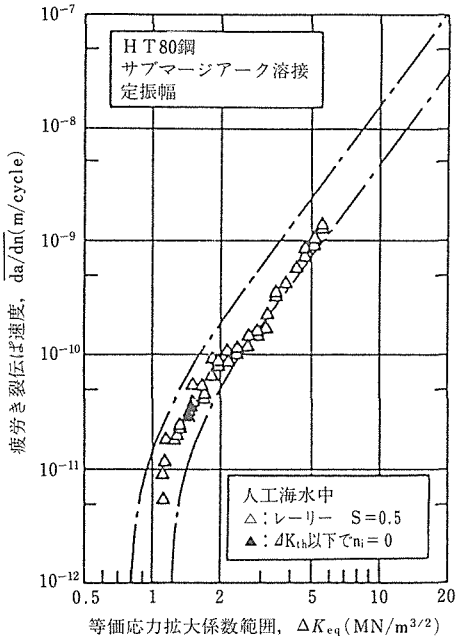


図14 人工海水中の省略波形ランダム荷重試験結果

3. 4 乾湿繰返し環境の疲労き裂伝ば特性

図15中の白抜印は乾湿繰返し環境中の結果を示す。これらのプロットは、垂直に並んでいる。これらは、乾湿繰返し環境の乾燥時間によっては人工海水環境に

比べ疲労き裂伝ば速度が低下する場合があることを示しているものである。

上記のことを分かりやすく表すため、乾燥時間と疲労き裂伝ば速度の関係を描いたのが図16である。1回の連続的な空気吹き付け時間が短いと左側に示す人工海水中の速度と同一速度となるが、乾燥時間が長くなると減速を示す結果となった。

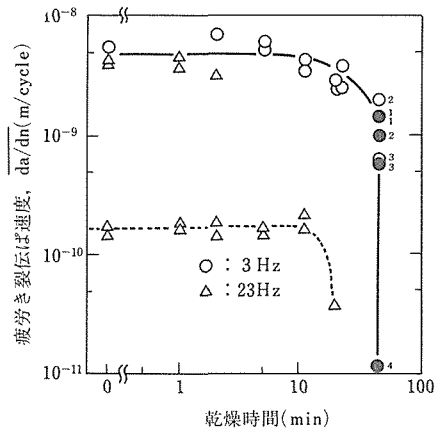


図16 乾燥時間とき裂伝ば速度の関係

このような結果が得られた原因を人工海水中と空気吹き付け時間 45 分の乾湿繰返し環境におけるき裂開閉口挙動の観察例である図 17 を用いて説明する。左半分の人工海水中でのき裂開閉口挙動は折れ曲がりが高く見られない垂線となっている。これは、人工海水による腐食生成物が生成されても荷重除荷過程でき裂内部にき裂閉口を起こす障害物が無いことを示している。即ち、き裂内部では繰返しに伴うき裂開口量増減によるポンプ作用でき裂先端の人工海水が給排水され、腐食生成物の一部をき裂先端から廃出することで引張残留応力の作用効果を低減させるものとはならず、繰返し荷重全範囲に亘って開口していることを表している。なお、空気吹き付け時間が 45 分に満たない条件では、き裂内部にある人工海水は乾燥されずに保持され、人工海水に浸ったままと同一速度が得られたものと考えられる。

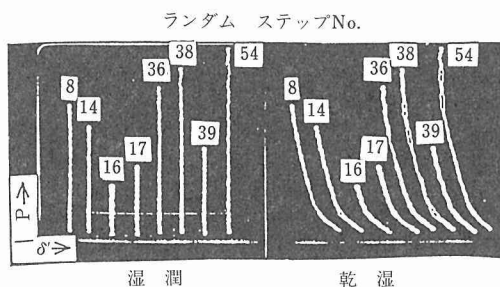


図17 人工海水及び乾湿繰返し環境でのき裂開閉口現象観察結果

右半分に空気吹き付け時間 45 分の乾湿繰返し環境では、ほぼ全荷重範囲に渡ってき裂閉口が生じていることを示している。これは、体積の増した腐食生成物が乾燥期で荷重除荷時に押し固められることによるくさび効果の現れであると考えられる。しかも、き裂先端のみでなくき裂内部の広い範囲にき裂閉口を阻む障害物が存在しているらしい。なお、この観察は伝ば速度が最も低下した条件で行ったものであり、この条件では時間の経過と共に伝ば速度が次第に低下する傾向があることが測定順序を示すプロットの脇の数字を参照すると分かる。従って、一旦乾燥状態がき裂内部に生ずるとポンプ機能が作用しなくなって、伝ば速度は腐食生成物によるき裂閉口によって加速的に減ずる。また、一旦減速が生ずると人工海水に浸したままの環境に戻しても応力拡大係数を大幅に増大させないと人工海水中における定常速度に戻すことは出来なかった。

次に乾湿の出現順序について検討した結果を説明する。図 6 の下側の条件に示したようにランダム荷重の 1 ブロックに対して空気吹付状態と湿潤状態の形成される時期を変えた場合の比較を図 16 に示した。45 分間の空気吹き付け時間の後に 10 分間給水される条件である黒印は、これと逆の条件である白抜印と同様な伝ば速度となり、両者で明瞭な違いは見られない。

4 結 言

大気中、人工海水中、乾湿繰返し環境中におけるランダム荷重下の疲労き裂伝ば特性を溶接接合界面に於て調べた結論を得た。

1] 横突合せ溶接継手中央き裂試験片では、試験片中央のき裂先端に常に誘起される引張残留応力の作用により、疲労き裂閉口現象が起こらず $\Delta K = \Delta K_{eff}$ の条件が常に成立することを確認した。

2] 大気中に比べ人工海水中及び乾湿繰返し環境における疲労き裂伝ば速度は加速し、疲労下限界値はおよそ 1/2 となった。

なお、乾湿繰返し環境の極一部の条件、即ち乾燥時間が 45 分を超える条件ではき裂閉口が強度に生じ、疲労き裂伝ば速度が著しく低下した。

3] 定常振幅試験によって求めた疲労き裂伝ば特性及び疲労下限界値を用い、疲労下限界値以下の繰返しを無視して算出される等価応力拡大係数範囲 ΔK_{eq} によって、ランダム荷重下の平均疲労き裂伝ば速度 da/dn を精度良く評価できた。ここで、 ΔK_{eq} 、 da/dn は、以下の式で表される。

$$\Delta K_{eq} = \left\{ \frac{\sum (\Delta K_i^m \cdot n_i)}{\sum n_i} \right\}^{1/m}$$

ただし、

$$\begin{aligned} \Delta K_i &\leq \Delta K_{th} \text{ で } n_i = 0. \\ \overline{da/dn} &= C \{ \Delta K_{eq}^m - \Delta K_{th}^m \}. \end{aligned}$$

なお、乾燥時間が 45 分を超える乾湿繰返し環境においては上記の評価は安全側にずれる。

参 考 文 献

- 1) Klippstein, K. H. and Schilling, C. G. : ASTM STP595(1986), 203.
- 2) Brown Jr. W. F. and Srawley, J. E. : ASTM STP410(1967), 1.
- 3) 太田昭彦, 前田芳夫, 町田進, 吉成仁志 : 溶論 6(1988), 426.
- 4) 菊川真, 城野政弘, 田中健一, 高谷勝 : 材料 25(1976), 899.
- 5) 川田雄一, 平修二, 多田美朝 : 応力測定マニュアル, オーム社(1972), 342.

- 6) Ohta, A., Sasaki, E., Kosuge, M., Kanao, M. and Inagaki, M. : Int. J. Fatigue 4(1984), 233.
- 7) Ohta, A., Soya, I., Nishijima, S. and Kosuge, M. : Engng. Fracture Mech. 24(1986), 789.
- 8) Matsuoka, S., Takeuchi, E., Kosuge, M., Shimodaira, M., Ohta, A. and Sasaki, E. : J. Testing Evaluation 14(1986), 312.
- 8) ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ば, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田進 (東大), 吉成仁志 (東大), 材料学会, 2. 11.
(誌 上)

研究発表

(口 頭)

- 1) 引張残留応力場を伝ばする溶接継手の疲労き裂伝ば特性, 太田昭彦, 廻俊夫, 小菅通雄, 西島敏, 材料強度学会, 63. 6.
- 2) 破面的特徴と無相関な基本疲労き裂伝ば特性, 鈴木直之, 廻俊夫, 太田昭彦, 溶接学会, 63. 9.
- 3) 溶接継手の設計疲労き裂伝ば曲線の提案, 太田昭彦, 前田芳夫, 小菅通雄, 町田進 (東大), 吉成仁志 (東大), 溶接学会, 63. 9.
- 4) Fatigue Crack Propagation Properties of HT80 Steel Welded Joints Heat Treated for Relieving Residual Stresses, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari, and S. Nishijima, IIW, 1. 9.
- 5) Significant Effect of Thermal Stresses on Fatigue Crack Propagation Properties, A. Ohta, M. Kosuge, S. Matsuoka, E. Takeuchi, Y. Muramatu, and S. Nishijima, IIW, 1. 9.
- 6) Fatigue Crack Propagation in Tensile Residual Stress Field of Welded Joints under Fully Compressive Cycling, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari and S. Nishijima, IIW, 1. 9.
- 6) ランダム荷重下における溶接継手の海中疲労き裂伝ば特性, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田進 (東大), 吉成仁志 (東大), 溶接学会, 1. 9.
- 7) 最大荷重保持試験法によるランダム荷重き裂伝ば特性の自動計測, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会, 2. 4.
- 1) 下限界値近傍におけるランダム荷重下の溶接継手の疲れき裂伝ば, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田進, 吉成仁志, 溶論 6(1988)426-430.
- 2) Fatigue Crack Propagation in Tensile Residual Stress Fields of Welded Joints under Fully Compressive Cycling, A. Ohta, M. Kosuge, T. Mawari and S. Nishijima, Int. J. Fatigue 10(1988)237-242.
- 3) Significant Effect of Thermal Stresses on Fatigue Crack Propagation Properties, A. Ohta, M. Kosuge, S. Matsuoka, E. Takeuchi, Y. Muramatu and S. Nishijima, Int. J. Fracture 38(1988)207-216.
- 4) Fatigue Crack Propagation Curve for Design of Welded Structures, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, Trans. Japan Welding Society 20(1989)17-23.
- 5) Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Variable-Amplitude Loading in Synthetic Sea Water, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, Int. J. Fatigue 12(1990)475-480.
- 6) Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties under Random Loading Avoiding Crack Closure, N. Suzuki, H. Takeida, A. Ohta and H. Ohuchida, Fatigue Fracture Engineering Material Structures 14(1991)815-921.
- 7) ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ば, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田進, 吉成仁志, 材料 40(1991)1442-1446.
- 8) Fatigue Crack Propagation in Tensile Stress Field under Two-Step Programmed Test, A. Ohta, A. McEvily and N. Suzuki, Int. J. Fatigue, 15(1993)9-12.

微小重力環境における融液の攪拌に関する調査研究

調査研究

組織制御研究部

佐藤 彰, 雀部 謙

機能特性研究部

中谷 功, 小沢 清

反応制御研究部

福沢 章, 桜谷和之

第1研究グループ

戸叶一正^{*1}, 熊倉浩明, ダン・デートリック^{*2}

第3研究グループ

竹山雅夫

材料設計研究部

山崎道夫^{*3}

1 概 要

本研究は、宇宙基地の日本モジュールにおける材料創製実験で必要と想定される融液の攪拌及び停止技術について調査研究したものである¹⁾。また、宇宙開発事業団との共同研究「試料攪拌技術に関する調査研究」における、「試料攪拌技術システムの検討」及び「融液対流停止技術の検討」の分担項目を担当した研究である²⁾。本調査研究の結果は既に公にされている。

2 目的、意義、必要性

新しい機能の発現・発見が材料の研究開発の最大の目標である。新しい機能の発現・発見のためには、ミクロな規模で構造制御可能な材料プロセッシングの研究が重要である。

微小重力環境下での材料プロセッシングの研究開発においては：a. 液体を空間に無接触保持することができる。b. 重力対流がない。c. 密度差による浮上・沈降がない。d. 無静圧で表面張力の効果が顕著に表れる。などの特徴を利用することにより、材料を創製し、プロセッシングの基礎原理を明らかにし、基盤技術の鍵となる新材料の開発に大きく貢献できる。

微小重力環境下での材料創製実験においては、開始

時に融液系は均質で、無流動でなければならない。このためには、融液系の攪拌技術と流動停止技術が必要である。

本調査研究は微小重力環境下での材料創製実験において使用する融液系の攪拌技術及び流動停止技術を研究開発することを最終目的とし、まず、各種の融液系の攪拌手法の特徴、適合性を検討することにした。

3 攪拌について

攪拌操作の対象は非常に広範囲にわたり、攪拌装置の構造、形態、使用法も多様で複雑である³⁾。攪拌操作の目的と攪拌効果の表示およびこれに寄与する主因子を挙げると表1のようである。攪拌される流体の力学的挙動によって分類すると図1のようである⁴⁾。

4 調査方法

攪拌手段の原理により分割し、検討した。

- A 機械的・直接的攪拌
- B 音波・超音波等振動攪拌
- C 電磁攪拌
- D マランゴニ対流その他の力による攪拌
- E 人工重力を用いる攪拌

5 機械的・直接的攪拌及び停止

5. 1 攪拌の形態

混合を目的とした機械的攪拌は、次のように分類で

^{*1}現在：表面界面制御研究部 ^{*2}現在：カリフォルニア大学
ローレンス・バークレー研究所 ^{*3}現在：西東京科学大学

表1 攪拌操作の目的と攪拌効果

目的	操作	系	攪拌効果の表示	攪拌効果に寄与する因子
I. 均一化	1. 混合	均相液-液系 (可溶)	混合時間; T_M デッドスペース 滞留時間分布; $f(t)$	対流循環 乱流拡散
	2. 分散	○異相液-液系 ○気-液系	均一化時間; T_M 分散度; 分散相の面積比, 粒径分布	微粒化分散作用 物性
		固-液系	浮遊限界攪拌速度; N_c 分散度; 分散相の面積比, 分散の均質性	液流動状態; 槽の形状, 攪拌方法, 粒子の形状, 性質, 体積率, etc.
II. 物質移動 III. 反応	1. 溶解 4. 反応	固-液系	溶解速度; $w = -dW/dt$ 液境膜物質移動係数; k_L $w = Ak_L(C_s - C)$	浮遊流動化作用
III. 反応	2. 抽出 4. 反応	液-液系	抽出速度; w 分散相の分散度 液滴表面内外部の液境膜物 質移動係数; k_{Ld}, k_{Le} 総括物質移動係数; K	浮遊流動化作用
	3. ガス 吸収 4. 反応	気-液系	吸収速度; w 気泡分散度 ガスおよび液の境膜物質移 動係数; k_G, k_L 総括物質移動係数; K_G, K_L 容量吸収係数; K_v	浮遊流動化作用
IV. 熱移動	伝熱	固-液系	伝熱速度; Q 液側境膜伝熱係数; h_L 総括伝熱係数; U	伝熱面における液更新速 度; Re, Pr

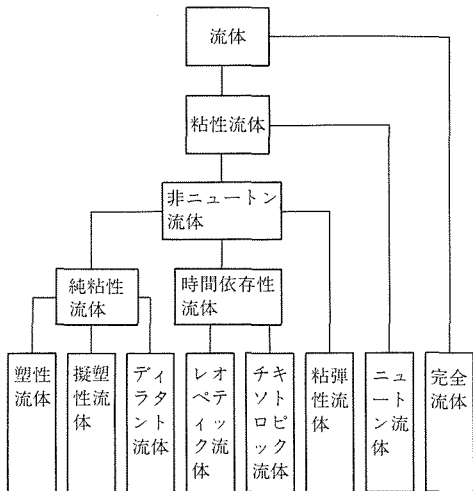


図1 流体の力学的挙動により分類

低粘度液体に対してはプロペラ, 平羽根, タービン等の形式のものが最も多く使われる。高粘度液体に対してはヘリカルスクルー形式の方が適している。

2) 槽運動方式

槽 (容器) に機械的振動, あるいは回転運動を与え, それにより内部の液体に流れを起こさせる。

5. 2 宇宙実験での機械的攪拌

液体状態の金属, 合金の粘度は $10^{-3} Pa \cdot s$ 程度で, 極めて粘性が低い。微小重力環境下では, 槽運動方式より羽根回転方式が適しており, 材料が容器から逃げないような工夫が必要である。

5. 3 機械的攪拌装置の概念設計

1) 構造

機械的攪拌ではプロペラ方式が最も効果的と判断して実験装置の概念設計を行ってみた (図2)。

2) 所要動力の計算

永田⁶⁾らによる式を利用して計算すると 43mW となり, 攪拌に要する動力は極めて小さくて済む。

きる⁵⁾。

1) 羽根回転方式

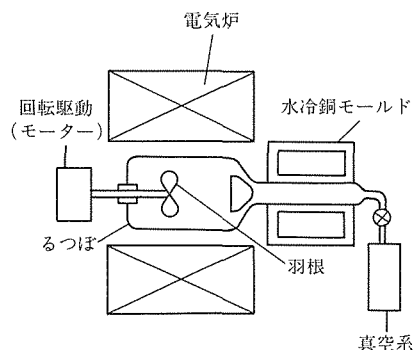


図2 機械的攪拌を使った宇宙材料実験装置の概念図。合金素材をるつぼ内で溶解後、真空吸引で冷却部に移動させ、組織評価を行なって、攪拌の効果を調べる

5. 4 小 括

材料は初め固体で、溶解後、凝固させなければならない。したがって、攪拌用の羽根などは熔融状態で出し入れするか、合金と一緒に凝固させるしかない。この問題を解決できれば、微小重力下でも有効な手段であり、実験規模の大型化にも対応できる。

6 音波・超音波等振動攪拌および停止

6. 1 音波・超音波振動作用の特性

音波・超音波振動の作用は、キャビテーションのある場合とない場合に大別できる。音波・超音波振動の作用は振動により次の物理量が変化することに起因する。(1)媒質粒子の変位、(2)粒子速度、(3)加速度、(4)圧力(応力)、(5)温度などである。これらの変化は単独あるいは複数重なり合う⁷⁾。

6. 2 音波・超音波の攪拌効果

音波・超音波振動は界面に特に強く働くので、機械的攪拌がマクロ的攪拌ならば音波・超音波攪拌はミクロ的攪拌と言える。

(1) 乳化作用

安定なエマルジョンの形成には攪拌だけではなく、乳化剤(界面活性剤)の存在が必要である。

(2) 粒子分散

金属中に他の金属あるいはセラミックを均一に分散させることができる。

(3) 電界質水溶液における分極電位の除去

各種の分極を除去することにより、電気効率を上げることができる。

(4) 結晶の微細化

金属、合金の凝固過程で振動を付加し、結晶組織を微細化できる。

(5) その他

チキソトロピーを示す物質系の液状化、線形高分子重合体の低分子量化などができる。

6. 3 微小重力環境における音波・超音波攪拌及び停止

微小重力環境下における音波・超音波振動攪拌の利用としては、固有の攪拌作用の利用の他に、他の攪拌手段の補助的な役割が考えられる。

6. 4 小 括

材料プロセッシングに音波・超音波振動を応用した例は、凝固際の結晶粒微細化の実験以外には数が少なく、まず地上での実験によりその攪拌効果を確認することが必要である。

7 電磁攪拌及び停止

融体が導電性であれば、電磁気力を攪拌及び停止へ応用できる。導電性融体に働く電磁力は $f = J * B$ 、 f は電磁体積力(ローレンツ力)、 J は電流密度、 B は磁束密度で表される⁸⁾。外部から与える磁場(印加磁場)の種類に従って、導電性融体(主に液体金属)への電磁力の応用例の特徴を見る。

7. 1 静磁場(直流磁場)

静磁場下で融体に電磁気力を与えるには、外部から電流を流す場合と、融体が流動している場合に発生する誘導電流による場合に分けられる。外部から電流を加える方式は電磁ポンプ、攪拌、電磁ブレーキに用いられる。誘導電流による場合は、対流、波動の抑制、電磁ブレーキなどへ応用できる。

7. 2 交流磁場

交流電流と交流磁場により電磁ポンプあるいはブレーキを構成することができる。交流磁場の特徴は融体に流動を誘起できる点にある。交流磁場により発生する誘導電流は、周波数を高くするにともない表面に集中する。

7. 3 移動磁場

移動磁場には回転磁場と進行波磁場があり、回転磁場は溶湯の攪拌に主に利用され、進行波磁場は溶湯の輸送、流量制御に使用されている。

7. 4 大電流による磁場

大電流により磁場が発生し、電流との相互作用により誘起した電磁気力を応用することも検討されている。

7. 5 微小重力環境材料実験への電磁力の応用

微小重力環境下で使用するには、電力、周波数、重量などの制約条件を満たす必要がある。

(1) 直流磁場の利用

静磁場では、単結晶育成における融体流動を静止させたり、凝固方向に直角に静磁場をかけ、凝固方向に電流を流すことにより、材料の高純度化が期待できる。

(2) 交流磁場の利用

宇宙ステーションでは通信妨害等で嫌われるが、非接触溶解法として検討すべきである。

(3) 層流混合の利用

電磁力による流れは押しだし流れに似ているが、第2相が細かく分散した複合材料を作ることができる。

(4) 乱流混合の利用

電極間に交番電流を流し、さらに回転磁場を与えれば乱流を創起することが可能である。

7. 6 小 括

誘導を利用した材料プロセッシングは発熱を伴うが、微小重力下では小電力で融体をコントロールできるため電磁力利用の範囲は地上より広い。

8 マランゴニ対流その他の力による
攪拌及び停止

8. 1 対 流

主要な対流の種類と発生機構等を表 2 に示す。表

面張力を駆動力とするマランゴニ対流⁹⁾は、界面張力勾配によって発生するが、ここでは、温度勾配によるものについてのみ検討する。

8. 2 表面張力対流の発生条件

対流による熱輸送を Q_C 、熱伝導による熱輸送を Q_D とすると、マランゴニ数 M_a は、 $M_a = Q_C / Q_D$ で表される。重力対流に対する無次元数としてレイリー数 R_a があり、 $R_a / M_a < 1$ のとき、表面張力対流が顕著に現れる。

8. 3 表面張力対流による液体の流動量

液体が表面張力対流により流動する場合の液体全体の流動量は、粗い近似として計算できた。

8. 4 数種類の物質についての流動量の試算

水、シリコンオイル、熔融ケイ素、熔融アルミニウム、熔融銀銅共晶合金について、マランゴニ数、表面張力対流による流速、流動量を試算した結果を表 3 に示す。図 3 は、自由表面の幅 L 、深さ y_0 の直方体の容器で、 $y_0 / L = 1$ とした時の表面張力流の流速 U を温度差 ΔT との関係で示したものである。

8. 5 液体の攪拌及び流動の停止への利用の可能性
自由表面に温度差を与えれば、定常状態のときの液

表 2 対流の種類と発生機構

対流の種類	発生機構	作用する物理量	備 考
熱対流	a)重力 b)加速度及びGの変動 c)表面張力 d)熱膨張	温度-密度-浮力 温度-密度-体積力 温度-表面張力 温度-密度-圧力	地上では支配的 微小重力下では重要 液/液、液/ガス界面
濃度差対流	a)重力及びGの変動 b)表面張力 c)熱拡散 d)拡散圧力	濃度-密度-体積力 濃度-表面張力 温度-濃度-熱拡散率 濃度-拡散速度	濃度勾配に依存する密度勾配 表面張力は濃度変化に敏感に反応 濃度勾配の逆に重い成分は低温側に移動する 拡散流による運動量移動
電磁気対流	a)電気対流 b)電気ひずみ c)磁気対流 d)磁気ひずみ	温度-電気伝導度-電場-体積力 密度-誘電率-電場-体積力 温度-電流-磁場-体積力 温度-磁化率-不均一-磁場-体積力 密度-透磁率-磁場-体積力	電気伝導度の小さい液体 電気伝導度の小さい液体 伝導性液体；トムソン効果による流れと磁場間の相互作用 不導体、常磁性液体 磁性流体
相変化対流	a)縮約力 b)蒸気圧 c)沸騰	液体/個体間の密度差 分子力 動的力	界面が液体のシンク 分子の蒸発による界面への運動量移動 泡の膨張及び破裂
その他	a)コリオリの力 b)ジェット効果	温度(濃度)-密度-体積力 動力的力	通常は地上で支配的；表面張力は濃度変化に敏感 融解に対し空力的効果

表3 各種物質のマランゴニ数, 流速, 及び流量

	マランゴニ数 Ma	表面の流速 U	体積比流量 V/[V]
水	$1.19 \times 10^6 \times \Delta T \cdot L$	$0.14 \times \Delta T \cdot \frac{y_0}{L}$	$6.67 \times 10^{-5} \times \frac{y_0}{L^2} \cdot \Delta T$
シリコンオイル	$19.47 \times 10^3 \times \Delta T \cdot L$	$5.2 \times 10^{-4} \times \Delta T \cdot \frac{y_0}{L}$	$8.68 \times 10^{-2} \times \frac{y_0}{L^2} \cdot \Delta T$
珪素	$34.57 \times 10^3 \times \Delta T \cdot L$	$0.122 \times \Delta T \cdot \frac{y_0}{L}$	$2.04 \times 10^{-2} \times \frac{y_0}{L^2} \cdot \Delta T$
アルミニウム	$1.34 \times 10^3 \times \Delta T \cdot L$	$0.025 \times \Delta T \cdot \frac{y_0}{L}$	$4.17 \times 10^{-3} \times \frac{y_0}{L^2} \cdot \Delta T$
銀銅共晶	$2.04 \times 10^3 \times \Delta T \cdot L$	$1.97 \times 10^{-2} \times \Delta T \cdot \frac{y_0}{L}$	$3.29 \times 10^{-3} \times \frac{y_0}{L^2} \cdot \Delta T$

ΔT : 温度差, L: 自由表面長さ, y_0 : 容器の深さ [V]= $y_0 \times L$

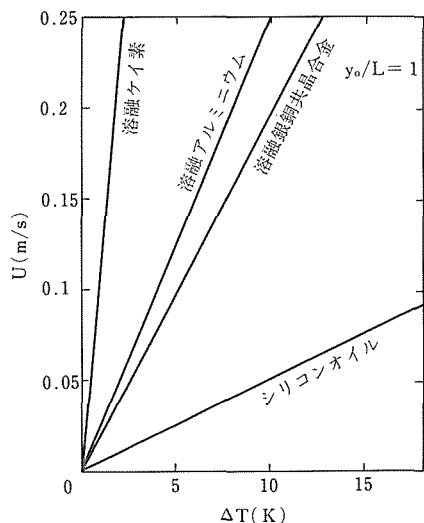


図3 表面張力流の流速

体全体の流動は大きく、攪拌手段として利用できる。表面張力対流は、層状の流動であるため、内部に障害物を設置するなどの工夫が必要である。

8.6 小 括

対流を攪拌に利用しようとする場合には物性値を把握しておかなければならず、物性値の測定から始める必要がある。

9 人工重力を用いる攪拌及び停止

9.1 重力を用いた地球上での攪拌

重力を利用して融液を攪拌する方法としては密度差を用いるバブリング、および容器の回転がある。

9.2 人工重力の発生

微小重力環境下において人工重力を発生させるには、

遠心力が唯一の方法と考えられる¹⁰⁾。地上の重力加速度に対する倍率で重力を計算し、重力加速度が地上のものと同じになる条件を表4に示す。

表4 地上と同一の重力加速度を発生する条件

D (cm)	1	10	100	1,000	10,000
n (rpm)	423	134	42.3	13.4	4.23

9.3 人工重力を用いる攪拌

(1) 均一混合融液の場合

微小重力下で融液を人工重力によって攪拌する場合、容器の上蓋に圧力を加えて溶湯を押し込め、容器に密着させなければならない。

(2) 液相/固相混合融液の場合

容器を回転させると、高密度の物質が容器内壁に偏析するので、邪魔板が必要である。均一攪拌のためには回転方向を変化させて乱流を生じさせることが効果的である。容器を回転する方法は融液からの気泡や介在物の除去に適している。

9.4 人工重力を用いる融液流動の停止方法

回転方向を交互に変化させながら回転数を徐々に低下させることにより、融液の流動を停止できる。

9.5 人工重力を利用した攪拌装置概念設計

上図の問題点を考慮して設計した攪拌装置の模式図を図4に示す。

9.6 小 括

微小重力環境下において、人工重力を発生させて融液の攪拌または停止を行うことができる。調査の結果からは、攪拌よりも融液からの気泡および介在物の除去に適していると言える。

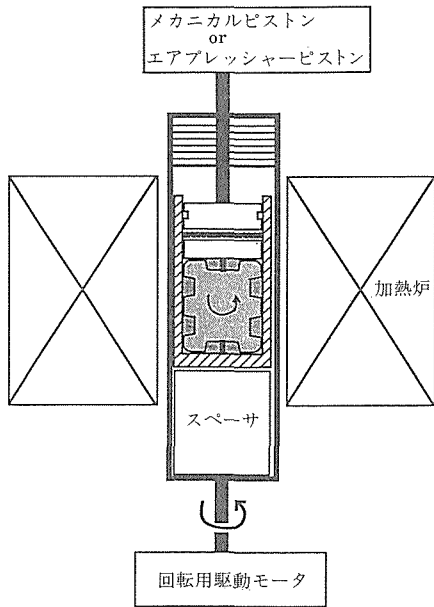


図4 人工重力を用いる攪拌装置の概念図

参考文献

- 1) 微小重力環境における融液の攪拌に関する調査研究報告書, 科学技術庁金属材料技術研究所, 1991. 3
- 2) 試料攪拌技術に関する調査研究成果報告書, 科学技術庁金属材料技術研究所・宇宙開発事業団, 1991. 3
- 3) 山本一夫 他著: 化学装置設計・操作シリーズ 攪拌装置, 化学工業社, (1979)
- 4) 平井英二: 化学技術者のためのレオロジー, 化学技術社, (1978)
- 5) 化学工学便覧, 丸善(昭和63年)。
- 6) S. Nagata, "Mixing Principles and Applications", Kodansha (1975)
- 7) 実吉純一 他著: 超音波技術便覧, 日刊工業新聞社(1987)
- 8) 電磁気力を利用したマテリアルプロセッシング, 第129, 130回西山記念技術講座: 日本鉄鋼協会, 1989
- 9) Scriven, L. E. and Sternling, C. V.: Nature 187(1960), 186.
- 10) 日本鑄物協会編: 鑄物便覧, 丸善(1973)

超清浄真空空間の利用に関する調査研究

調査研究

第4研究グループ

吉原一紘, 目 義雄

第2研究グループ

白石春樹, 野田哲二, 氷川城正

反応制御研究部

長谷川良祐, 平野敏幸, 尾崎 太

表面界面制御研究部

中村恵吉, 齊藤一男, 小口信行

基礎物性研究部

吉川明静, 青木晴善

計測解析研究部

岸本直樹, 古屋一夫, 山内 泰

組織制御研究部

入江宏定, 大橋 修, 平岡和雄,

損傷機構研究部

増田千利

機能特性研究部

天野宗幸

平成元年～平成2年

要 約

新材料創製に関しては、最近、制御技術、分析・解析技術の新しい発展にともなって、新しい局面を迎えている。すなわち、一個一個の原子、イオン、電子、光子等を自在に操られるようになってきた。しかし、金属材料に関しては半導体に比べて、これまで必ずしも超高真空環境を活用してきたとはいえない。これは、金属材料にとって超高真空環境ではまだ孤立原子を扱うには不十分であったためであろう。現状では、各装置の仕様や性能は著しく向上しているため、複雑化し、一つの装置に材料創製に関わる全ての機能を組み込む訳には行かない。したがって、超清浄でかつ極高真空の環境の中で、精練、合成、加工、評価という一連のプロセスをすべて行える施設を作り、そこで超高純度の物質を用いて、しかも清浄な表面・界面を利用し、原子一つ一つを操って新しい材料を創製することを考えることにより、新しい金属学の分野が開けることになろう。この目的のためには、各装置の清浄度を上昇させることはもちろんではあるが、材料創製に関与する一連の装置を超清浄な真空空間で連結することにより、それぞれの装置間を試料が移行することによる物質の変質を最小限度に抑えることが重要である。本研究では、この超清浄真空空間中で試料を搬送するシステムを製作するために解決しなければならない技術的問題点を明らかにすると共に、超清浄真空空間を利用することにより、材料研究にどのような新しい展開が期待できるかを調査した。

さらに、この施設を多くの研究者が自由に共同利用するためには、今後どのような方針で対処して行くべきかを示した。

1 提 言

新材料創製に関しては、最近、制御技術、分析・解析技術の新しい発展にともなって、新しい局面を迎え

ている。すなわち、一個一個の原子、イオン、電子、光子等を自在に操られるようになってきた。このことによって、これら個々の粒子の総合作用を量子力学等の第一原理から出発して理解することが可能となる。この結果、試行錯誤という経験にもっぱら依存して進められてきた材料開発から脱却して、我々はより合理的な材料開発法を手に入れつつあるといえる。現在、当研究所ではこの方向の研究テーマを提案しており、この実現へ向けての問題点の摘出、実現への道筋等を明らかにすることを目的として、調査研究を行った。

2 真空技術発展の経緯

真空技術は材料科学技術の分野における重要な要素技術の一つであり、あらゆる科学技術の基盤をなす技術である。このため、真空技術の進展は、多くの科学技術の飛躍を生み出し、社会の発展に貢献した。今までの真空技術の発展の歴史的背景を図1に示す¹⁾。

1900年代の前半に油回転ポンプや水銀拡散ポンプが開発されたことにより、いわゆる高真空環境(10^{-2} Pa \sim 10^{-6} Pa)をわれわれは手にすることができた。これにより、真空管が実用化され通信事業が発展したし、金属工業でも真空を利用した精錬が行われるようになった。1950年代に入り、電離真空計の発明、ベーキング操作の導入、スパッタイオンポンプをはじめとする各種ポンプの開発により、超高真空(10^{-6} \sim 10^{-10} Pa)を実現することができた。この超高真空の出現により、粒子の走行距離を大幅に延ばすことができ、素粒子物理学の基礎を築くことができた。また、固体表面を清浄に保つことができるようになり、これにより、表面分析装置が実用化され、表面科学は著しく発展し、HEMT等の機能素子が開発された。

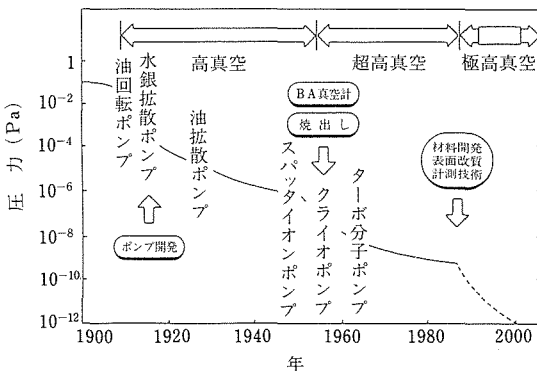


図1 真空技術発展の歴史的背景¹⁾

構造材料に関しても、脆化機構が解明され、新しい表面改質技術も開発された。このように、現在では、比較的容易に超高真空環境を作ることができるようになり、われわれは当然のこととして真空装置を超高真空仕様としている。

しかし、最近では材料の構造や特性をマクロに制御する現在の技術から、分子・原子レベルで制御するミクロな材料技術へと急速に展開していくのが21世紀に向けての材料開発の必然的方向であるといわれている。このような技術を可能とするための環境、すなわち、「孤立原子の制御と利用」を可能とするためには 10^{-10} Pa以下の極高真空で、かつダストのない環境が必要である。しかし、現状ではこのような超清浄真空環境を簡単に作り、各種の材料開発に応用するという段階には到達していない。

3 超清浄真空環境の意義

我々は超高真空環境を手に入れることにより、金属に直接関連する分野においては、例えば表面分析技術や表面処理技術を著しく発展させた。超高真空環境は、少なくとも、清浄表面という観念を現実のものとしたわけである。

さて、これからの材料開発の大きな方向の一つは、孤立原子を制御して、物質設計技術に基づいた理想通りの物質を作りだそうとすることである。このためには、孤立原子をまず取り扱える環境を作らなければならない。図2に示すように一般に清浄な表面は 10^{-4} Paの雰囲気では、付着確率(飛来した気体分子が表面に衝突したときに捕捉される確率)が1のときには1秒でほぼ全面が気体分子により覆われてしまう。すなわち、我々は超高真空技術により清浄表面を得ることはできたが、清浄表面を作っても、例えば 10^{-9} Pa程度の超高真空では表面の0.1%(オージェ電子分光法の観測限界)が汚染されるまで100秒程

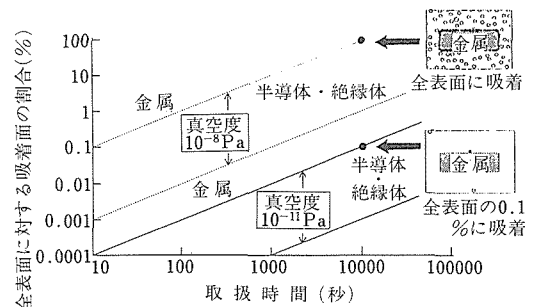


図2 表面が吸着により汚染される時間と真空度の関係

度しがなく、清浄表面を十分な時間保持することができない。金属の場合、付着確率が半導体より大きいため、孤立原子を制御しようとする他の材料を取り扱う場合に比べて、特に問題となる。また、環境中におけるダストの存在は、材料の所期の性能を著しく劣化させてしまう。そこで、ここではいくつかの例を挙げて、極高真空でしかもダストのない超清浄真空環境が実現されたときにどのような波及効果が予測されるかを簡単に概説してみた。

3. 1 表面観察

オージェ電子分光法、X線電子分光法、二次イオン質量分析法等は超高真空技術の発達により実用化された分析方法である。これらの分析法を極高真空中で利用すれば、従来の超高真空環境ではしばしば問題となったような、気相中からの炭素や酸素の供給は無視できる。このため、我々がしばしば悩まされる問題である、表面で検出された炭素や酸素が、もともと材料中にあったものか、それとも観測中に吸着したものかということは明快に決定できる。

以上は従来の表面分析技術の高度化ということであるが、1981年にBinnigとRohlerにより発明された走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)は平面内で1nm、垂直方向で10 μ m以下の分解能で、物質の表面構造を直接見ることでできる手段として脚光を浴びた。表面の微細加工の手段として従来用いられてきた電子ビーム、イオンビーム、光を用いる手法に比べ、トンネル電流の探針子が表面上の個々の原子・分子をトンネル電流により、あたかも直接触りながら見るというイメージが持てるということはすばらしいことである。このように、表面上の原子・分子に直接働きかけるというイメージから、STMの考え方をういてÅオーダーの表面加工を行うという考えはSTMの初期から考えられた。あたかも、STMの探針子をスポイトのようにして表面の原子・分子1個を吸い上げ、別の場所に置いたり、あるいは探針子をメスのように用いて、分子の結合を直接切断しようというわけである。例として、図3にトンネル電流による局所加熱を利用した微細加工の例を示す²⁾。非晶質のRh₂₅Zr₇₅合金に2V、315nA流すことにより、Rh₂₅Zr₇₅合金を加熱し、溶解することができる。その結果、図3に示すように35nmの直径で10nmの高さの突起を形成することができる。このような手法は他の非晶質金属、例えばFe₈₆B₁₄にも適用することができる。

STMによる微細加工技術は未だに萌芽期であり、

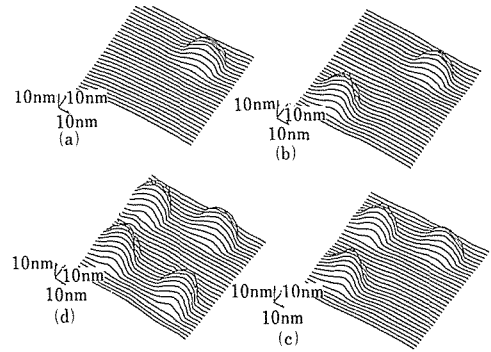


図3 Rh₂₅Zr₇₅合金表面上にトンネル電流により生じた突起

真に原子・分子操作という域には達していないが、これに超清浄真空環境を組み合わせることにより、大きな発展が期待できる。

3. 2 材料創製

半導体のエピタキシャル成長、エッチング、成膜等のプロセス技術が、超高真空技術を利用して開発されてきた。分子線エピタキシー(MBE)による単原子相単位の超薄膜結晶成長技術、集束イオンビーム(FIB)による半導体のサブミクロン加工技術等が典型である。これら新しい技術の開発によって多重井戸を活性相とする高性能半導体レーザーが実現され、また、光素子と電子素子の集積化が図られようとしている。

しかし、微細加工法が追求されるようになると、必然的にプロセス時間が長くなる。それに伴い、表面が真空中にさらされる時間が長くなり、超高真空環境での操作では問題が生じる。また、素子の活性領域がますます微細化されるにともない、相対的に表面や界面の重要性が増し、従来ならば許容されていた不純物や欠陥が大問題となってくる。MOSにおける酸化膜の問題や超格子における単原子層ステップの問題はこの範疇に入るであろう。さらに、電子細線や量子箱等の量子効果を利用した物質の創製には極高真空環境がどうしても必要となる。

また、種々の成膜に必要なプロセスをバッチ処理で行っていたのではとても超薄膜を利用した素子開発は不可能である。光技術研究所では、MBE、FIB注入、FIBによるエッチング、ラジカルビームによる表面クリーニング、電子ビームアニール等をすべて超高真空の試料搬送系で接続し、試料を大気にさらすことなく異なる装置間を移動できる真空一貫システムを試作した。

以上は半導体関係であるが、一方、金属材料に関しては、一般的には、規格品を多量に作製するというところに力点が置かれ、それに必要な真空排气系が考えられてきた。今後もこの傾向が続くことは間違はないが、極高真空環境を利用した場合、従来の傾向に加え、もう一つ新しい傾向としては薄膜を利用した新しい金属学を構築することができるであろう。

今後の材料技術の方向として、自分の考えどおりに原子を並べて天然には存在しない新物質を作る試みが挙げられている。現状では少なくとも2次元的な制御はまがりなりにも可能となり、積層薄膜と呼ばれる新しい物質が創製されるようになった。この分野は現状では半導体関係が主流であるが、金属系では高周波用高透磁率積層膜と高臨界磁場超電導積層膜が提案されている。通常の珪素鋼板でトランスを作製した場合、交流の周波数が10~100kHz近辺で透磁率が急激に劣化するが、積層薄膜化することにより、この限界を1~10kHzまでのばすことができる。また、Nb/Ge系の超電導積層薄膜で高臨界磁場を示すことが確認されている。このような積層薄膜の作製には金属系元素は非金属元素との反応が起り易いこともあり、 10^{-11} Pa程度の極高真空が必要となる。

また、薄膜は表面自由エネルギーの寄与が無視できないほど大きいということを利用して薄膜同士の反応により、熱力学的に存在しないような金属間化合物を作製しようとする試みがある。これは従来の溶解・鍛造・圧延というプロセスを経ない新しい合金学と言えるもので、薄膜合金学という新しいジャンルの熱力学体系になり得るものである。この場合も、さきに述べた積層薄膜と同様、極高真空が必要となる。

今後、金属の分野ではより高品質の真空技術が要求されるようになるのは間違いない。

4 超清浄真空空間を利用した材料創製システム

図4に金属工業が利用する真空度とその装置の大きさを示す。真空度がよくなると装置容量が小さくなり、それにともない、別な金属工業関連技術が対応してくる。もし、極高真空技術が容易に得られるようになり、その装置容量を大きくすることができれば、ここで述べた金属薄膜を利用した材料が工業ベースで利用されるようになるであろう。

金属材料に関しては半導体に比べて、これまで必ずしも超高真空環境を活用してきたとはいえない。これは、金属材料にとって超高真空環境ではまだ孤立原子を扱うには不十分であったためであろう。現状では、

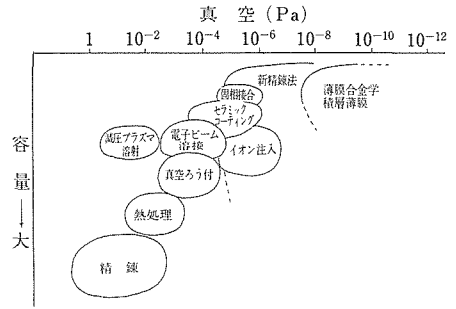


図4 金属工業における装置の大きさと真空度の関係

各装置の仕様や性能は著しく向上しているため、複雑化し、一つの装置に材料創製に関わる全ての機能を組み込む訳には行かない。そこで、超清浄でかつ極高真空の環境の中で、精錬、合成、加工、評価という一連のプロセスをすべて行える施設を作り、そこで超高純度の物質を用いて、しかも清浄な表面・界面を利用し、原子一つ一つを操って新しい材料を創製することを考えることにより、新しい金属学の分野が開けることになろう。この目的のためには、各装置の清浄度を上昇させることはもちろん重要ではある。しかし、現状でまず行わなくてはならないことは、材料創製に関与する一連の装置を超清浄な真空空間で連結することにより、それぞれの装置間を試料が移行することによる物質の変質を最小限度に抑えることである。この超清浄真空空間搬送システムは、新しい材料創製システムともなりうるもので、これを我々はマテリアルアートファクトリーと称する。さらに、マテリアルアートファクトリーに連結する一連の施設を含め、この施設全体をマテリアルアートセンターと称し、原子レベルでの材料創製に役立てたい。

5 極高真空中における搬送

5.1 従来の搬送システム

従来より、超高真空中で試料を搬送させるシステムは実用化されている。ここでは、既に一般に広く用いられている超高真空中搬送システムについて概観する。

5.1.1 マグネットカップリング

超高真空装置において、試料搬送等、精度が要求されない直線駆動の場合、マグネットカップリング式移動機構が広く用いられる。特徴はペローズ式の従来の移動機構に対し、表面積が小さいため、相対的な放出ガス量が少なくすむこと、および直線駆動のほか回転駆動も行えるため、試料の受け渡し等に利用できる

ことである。但し、真空側のロッド軸保持のためベアリングを用いているためダストフリーではない。

5. 1. 2 トロッコ

現在の超高真空中で試料のトランスファーラインに用いられている方式である。レールの上を走る試料を乗せたトロッコを回転導入端子と組み合わせて直線駆動を行う。原理的に構造が簡単で、長尺の搬送に対応可能であるが摺動を伴うため、ダストの発生は避けられない。前項のマグネットカップリングと組み合わせて、試料の受け渡しが可能である。

5. 1. 3 ベローズ

超高真空中において最もポピュラーな方式がベローズである。直線駆動、すりこぎ運動を利用した回転駆動対応が可能であり、マニピュレーター、ゴニオメーター等の精密駆動装置には現状では不可欠である。欠点としては、表面積が大きいこと、またダストの発生があることである。

5. 2 磁気浮上

磁気力を利用して搬送物を運ぶ移動子を浮上させ、この浮上した移動子を何らかの力で移動させることができれば真空中で非接触の搬送系が構成できる。

磁気浮上搬送系としては走行系、浮上系に分けることができる。磁気力によって浮上させる系を浮上系と呼び、この浮上系によって浮上させられた搬送物を目的地まで運ぶ方法が走行系となる。走行系に関しては、今回は、長距離搬送であることからリニアモーターとの組み合わせが好ましい。

5. 2. 1 リニアモーター

現在世の中で利用されているリニアモーターを分類すると表1の様になる。極高真空中で使用が可能と思われるモーターとしては以下の前提条件を満足しなくてはならない。

① 巻線は真空中にさらされないこと

② マグネットは真空中にさらされないこと

③ 真空中には絶縁膜等の有機素材はさらされないこと

以上の条件を満足するリニアモーターの中で、極高真空中での問題となる点に着目した比較表を表2に示す。

ここで、今回の極高真空向けのリニアモーターという点からみると圧電素子型、超音波型は原理的に接触駆動であり、磁気浮上との組み合わせが不可能であるため除かれる。また、スピン再配列光モーターは原理的に焼結体の上に表面処理を施すことができないため、今回の使用方法では不可能と思われる。固定子追随型についてはチャンバーの外側を固定子が移動するため、バルブのフランジ部を通過することができないので、今回の使用には不可能と考える。LIMは構造自体は非常に単純になるが、位置決め精度に問題がある。逆にLPMは位置決め精度自体は問題ないが、① 歯をレール全体にきらねばならず高価になる、② ユニット化を考えた場合、隣のユニットとの位置決めを高精度に行わねばならず、組み精度が問題で、さらにベキングや冷却による熱膨張の影響がそのまま効いてしまう、等の問題がある。したがって、LIM、LPMを使用する場合にはこれらを組み合わせた形、すなわち、停止させたい位置にのみLPMを使用し、全体をLIMで構成する形がよいと思われる。

したがって、マテリアルアートファクトリーの搬送システムにはLIM+LPMまたはLSMの2種類が考えられるが、これまでの実績ではLSMの方向で進むことが最適であろう。

極高真空中で、長距離の搬送に用いる場合には以下のような問題が生ずる。

① 真空中に入る浮上体には、表面処理無しでは永久磁石を搭載できないため、永久磁石との組み合わせ

表1 リニアモーターの分類

名 称	略 称	形 状	可 動 方 式
リニア誘導モータ	LIM	平板状, 円筒状	1次側可動, 2次側可動
リニア直流モータ	LDM	平板状, 円筒状	コイル可動, 永久磁石可動
リニアパルスモータ	LPM	平板状, 円筒状	1次側可動, 2次側可動
リニア振動アクチュエータ	LOA	円筒状, 角状	コイル可動, 鉄心可動, 永久磁石可動
リニア電磁ソレノイド	LES	同筒状, 角状, かまぼこ状	鉄心可動
リニア電磁ポンプ	LEP	円弧状, 同筒状, 平板状	2次側可動(液体金属)
リニアハイブリッドモータ	LHM	平板状, 円筒状	1次側可動, 2次側可動(LIMとLPMの組合せ)
リニア同期モータ	LSM	平板状, 電磁石形, 永久磁石形	1次側可動, 2次側可動

表2 リニアモーターの特性比較

	連続直線運転	間欠直線運転	小変位往復運転	大変位往復運転	位置決め性能	大推力化	低速運転	高速運転	開ループ制御性	垂直運転	可動子構造の簡易化	電源制御回路の簡易化	価格	支持機構の負担	停電対策	摘要
LIM	◎	△	△	◎	△	◎	○	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	×	大出力連続 高速搬送、輸送用
LDM	△	◎	◎	△	◎	○	○	○	×	△	△	○	△	○	△	小変位高速 位置決め制御用
LPM	○	◎	◎	○	◎	○	◎	△	◎	○	△	○	△	△	○	低速大出力、間欠運転、 位置決め制御用
LOA	×	×	◎	×	×	△	×	×	○	-	○	○	○	△	×	小変位往復運動 (送り出し機構)
LES	×	×	○	×	△	×	×	×	○	-	○	◎	◎	◎	×	送り出し保持機構
LEP	◎	△	×	○	×	×	○	×	○	○	×	◎	△	△	×	液体金属搬送
LSM	◎	○	△	◎	△	◎	△	◎	×	△	△	△	△	○	○	高速輸送用

◎：最適 ○：適 △：やや不適 ×：不適

方式をとる場合には大気側（固定子内）に配置し、SUS材などで隔壁をもうける必要がある。

② 高温ベーキングが必要なので、固定子内部の電磁石、ギャップセンサー類に対する対策が必要である。

③ 長距離輸送を行うので、ラインのユニット間を接続したときのレベルの食い違いがでないようにする必要がある。

④ 停電対策をする必要がある。

5. 2. 2 搬送用センサー

磁気浮上系では安定に浮上させるために常時浮上ギャップを監視して制御する必要がある。走行系ではリニアモーターで速度を制御しながら走行する場合、浮上制御との関係から、走行中の位置センサー、速度センサー、停止しているときのポジションセンサーが必要である。これらのセンサーは磁気浮上の特徴を生かすために非接触型でなくてはならない。

(1) ギャップセンサー

ギャップセンサーに要求される条件は以下の通りである。

① 通常ギャップとしては0.1mm程度で使用されるため、これに対して十分な感度があることが必要である。

② 温度係数が小さいこと、動作使用温度範囲が広

いこと、保存温度範囲が広いこと

③ 測定エリアが小さいこと、測定範囲が広いこと、線形範囲が広いこと

④ 安定性、再現性がよいこと、経時変化の少ないこと、周波数特性の良いこと これらの条件をすべて満たすものはないが、磁気を利用した磁気誘導型センサーが現在のところ適当である。

(2) 速度、位置センサー

交流電圧を印加したときに、変圧器の原理により出力電圧が誘起されると同時に、その回転角によって誘起される結合係数が変化する一種の回転型変圧器であるレゾルバのリニアタイプを用いることがよい。

5. 2. 3 耐熱電線

磁気浮上系のマグネットや走行系の駆動コイルに使用できる耐熱電線があれば、これらのマグネット類を真空中に導入し高温ベーキングが可能となる。耐熱電線としてはポリイミド線、セラミック被覆電線、超高温リード線があるが、いずれもマテリアルアートファクトリーの環境下で信頼して使用できるものではない。したがって、磁気浮上リニアモータに使用する電磁石用コイルや、ギャップセンサー用コイルはSUS等の隔壁を設けて真空から隔離して使用することが現実的である。

5. 3 試料受け渡し機構

搬送する試料を乗せる試料台の受け渡しについては、磁気浮上搬送系との適合性や極高真空との適合性により決定される。また、エンドステーションにある装置により、例えばサンプルホルダーが異なるのは不利であり、共通化が切望される。

5. 4 マテリアルアートセンター用搬送システム

図5にマテリアルアートセンター用搬送システムのライン1ユニット分とブランチ2ユニット分の概念図を示す。リニアモーターの移動子(浮上体)は固定子2個分にまたがっており、固定子間の隙間を跨いで走行する。この固定子間の隙間にはゲートバルブが挿入できる構造になっている。ラインと各ブランチにはそれぞれ1台の移動子が配置されており、その直線間を往復運動する。ラインの1ユニットはそれぞれ両端のフランジ部で別のラインユニットを接続して拡張できうる構造としている。

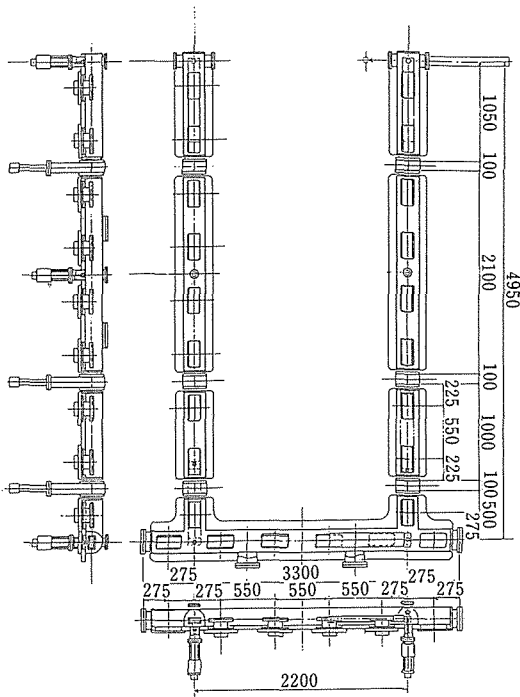


図5 マテリアルアートファクトリー搬送ライン概念図

5. 5 事故時の対応

マテリアルアートファクトリーが運転された場合に想定される事故とその対応策を検討する。

5. 5. 1 急激な圧力上昇

マテリアルアートファクトリーではエンドステーシ

ョンとしての装置は30台程あり、これらが極高真空のトランスファーラインを共有する。このため万が一の装置側トラブル(リーク、オペミス等に起因する予期せぬ圧力上昇)に対し、共用部分としての極高真空側の影響を最小限度に抑える必要がある。エンドステーションでさまざまな実験を行う高エネルギー物理学研究所のフォトンファクトリー等の巨大加速器ではこのようなトラブルに対処するため、基幹チャンネル部に衝撃波遅延管(ADL)を設けることにより、高速遮断弁(システム閉鎖時間10msec)が閉となるまでの圧力上昇を可能な限り抑止する方法を採用している。マテリアルアートファクトリーでも同様な機構が必要となる。但し、フォトンファクトリーの場合はラインを通過するのが光であるのに対し、マテリアルアートファクトリーでは試料のため、ADL形状を採用することはできない。このため、試料通過にともない交互に開閉するシャッター機構(パナマ運河方式)が考えられる。この機構をブランチラインに設けた場合、試料を乗せた移動子は1台のため、シャッター機構のいずれかは必ず閉となり、圧力上昇の遅延効果が期待できる。

5. 5. 2 停電

予期せぬ停電はマテリアルアートファクトリーの全体システムを制御不能におとし入れる。各機器ごとに詳細設計時に検討が必要であるが、基本的には

- ① 無停電電源系: 制御系, 磁気浮上搬送系
- ② 非常用電源系: 主ポンプ系

は最低限必要であると考えられる。

5. 5. 3 地震

加速器等巨大システムの基準を参考に保護すべき限度を設けた耐震設計が必要となる。

5. 5. 4 搬送トラブル

磁気浮上搬送系の搬送トラブルとして考えられるケースは試料受け渡しの失敗にともなう試料の落下である。このために真空を破ることは許されないため、落下した試料がその後の搬送系の障害にならないような範囲(位置)に取り除く工夫およびスペースを確保することが必要である。

5. 6 全体構想

エンドステーションとしての装置数はおよそ30台を予定している。各装置はラインにブランチラインを通じて接続される。ラインはセンターリングによって連結され、互いのラインを自由に行き来できるようになっている。ラインは現在、以下の6種類のことを想定しており、各ラインには5台のエンドステーシ

ヨンがブランチラインによって連結される。

- ① 精製ライン 気相精製（レーザー+質量分離）、真空溶解、固体電解装置
 - ② 蒸着ライン MBE、電子ビーム
 - ③ 加工ライン 接合、イオン注入（金属、非金属、クラスター）微粒子製造装置
 - ④ 表面解析ライン SAM, ESCA, SIMS, LEED, RHEED, STM, RBS
 - ⑤ 構造解析ライン SEM TEM
 - ⑥ 物性測定ライン 量子干渉効果測定装置
- 全体概念図を図6に示す。

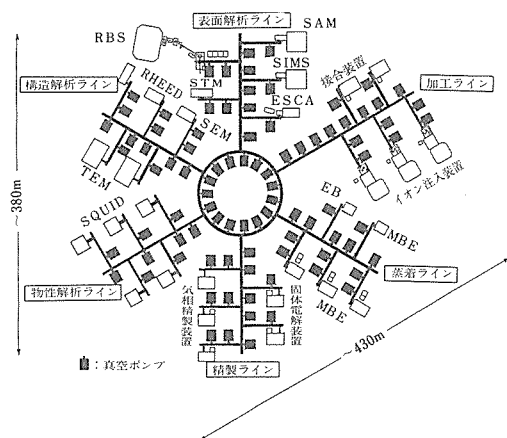


図6 マテリアルアートファクトリーの概念図

6. 超清浄真空空間を利用した材料研究

超清浄真空空間を利用することにより、材料研究にどのような新しい展開が期待できるかを調査した。詳細な内容は別途出版された調査報告書を参照していただくこととし、ここでは概略を紹介するにとどめる。

6.1 高純度化

気相精製における真空あるいは清浄空間の役割、光励起精製における超清浄空間利用の可能性、および光励起精製による超清浄真空空間利用の可能性について調査を行った。また、液相精製における真空あるいは清浄空間の役割、および真空溶解と超清浄真空空間の利用について、さらに、固相精製における真空あるいは清浄空間の役割および固相電解精製と超清浄真空空間の利用に関して調査を行った。

6.2 金属間化合物表面上の結晶成長

金属間化合物表面構造について、特に表面緩和および最外表面の化学組成に関し着目した上で、金属間化

合物表面上の結晶成長と界面反応に関し、清浄環境との関係を調査した。

6.3 極微細構造機能材料の創製

最近着目されている極微細構造作成技術の現状と、問題点についてまとめ、極微細構造作成技術の将来展望について調査した。

6.4 超構造制御によって得られる興味ある現象と応用

2次元系（界面電子、超薄膜：1次元制御）に関しては、2次元電子ガスの伝導と電子効果、量子ホール効果、および単原子膜の構造と物性（磁性と伝導）に関して調査をした。また、1次元系（細線：2次元制御）に関しては、mesoscopic系とballistic系に分けて調査した。0次元系（quantum dot：3次元制御）に関しては、電子井戸、スーパーアトムの電子構造と物性（電気伝導、光物性）に関して調査した。さらにこれら超構造制御の応用として量子干渉素子、高速素子、量子ホール効果等についても調査した。

6.5 表面解析技術

表面解析技術について、構造解析、組成分析、状態分析に分類して調査を行い、極高真空技術が表面解析技術において重要な位置を占めることを指摘した。

6.6 ナンボンディング

界面創製の現状、各種材料間の結合状態、界面状態の理論計算、制御された各種材料間の凝着、結合力等の固体反応の素過程（表面の平坦化、表面の表面修飾、界面創製、表面・界面の評価）について調査すると共に、期待される成果として①界面での結合力および発現機構の解明②半導体素子の接続③デバイス、超電導近接効果を用いた素子が挙げられることを示した。

6.7 環境科学技術（触媒、微粒子）

微粒子の合成方法、また、微粒子化による特異な性質の発現、および金属触媒としての利用形態について、特に環境化学への応用に関連した観点から調査し、超清浄空間の必要性を明らかにした。

6.8 インテリジェント材料

インテリジェント材料の概要に関し調査すると共に、今後のインテリジェント材料の開発の方向に超清浄空間が果たす役割を調査した。

6.9 ライフサイエンス

金属、セラミックス、セラミックス/金属複合生体材料に関する調査を行った。

6.10 クリーンエネルギー

スペースチャンバーを使用したアモルファス太陽電池材料の製造に関して調査した。

7. 結 言

超清浄真空空間搬送システムを中心とした大型の実験施設を用いた材料研究の展望に関して調査した結果を紹介した。

この施設は研究者が自由にラインに付設されている装置を自分の実験の都合に合わせて変更できるようになっており、他のラインの優れた装置を自由に利用することができる。ライン間の搬送には超清浄真空空間中搬送システムが使用できるため、搬送中での試料の変質は無視できると考えられ、いわゆる「その場観察」が可能である。

これは、各研究者のそれぞれの知識や興味を試料の搬送を通じて結び付けることにもなり、この施設における研究はまさに共同研究そのものということができる。もちろん、ラインの各装置は他の研究者が利用する価値があると思うほど十分な性能を持ち、また、各装置もマテリアルアートセンターにしか無いと言うようなものでなくてはならない。平凡な装置では他の研究者がわざわざここにきて装置をラインにつけると言う意味がない。例えば、表面解析ラインではまだ実用化されていないような最先端の分析システム（例えばESDIAD：electron stimulated desorption ion angular distributions）も配備し、その性能を検証していくということも重要な研究テーマの1つとなろう。また、既存の分析システムであるSAM、XPS等の表面分析法に関しても世界の標準となるような装置として位置づけられ、そこで得られた解析結果は世界中で正確な値として認知されるというようなものでなくてはならない。

本施設を用いて共同研究を実際に行うためにはいくつかの問題がある。まず第1に考えなくてはならないことは、共同で利用する超清浄真空空間搬送システムの部分の管理運営である。この部分の清浄度を常に

監視し、正常に作動するよう管理することが必要である。また、それと同時に、各研究者のさまざまな装置を接続し、さまざまな試料を搬送するという要求に応えるために、発生する真空工学上の問題点も解決する必要がある。したがって、この分野には真空関係の専門家が携わることが必要である。次に、各ラインの基本的装置の管理運営の問題がある。本施設における、各ラインの装置は前節で述べたように、平凡な装置ではなく、その分野における最先端の研究を行うものである必要がある。したがって、この装置を中心とした研究を行う研究者は、常に最先端の研究を行い、その分野をリードしていく必要がある。この2つの分野はマテリアルアートセンターのいわば固有部門といえ、基本的には当研究所の職員が対応するものと考えられる。

次にこれら固有の施設を利用する研究者が考えられる。この場合には、各自が興味のある装置を利用すると同時に、各研究者が使用する装置を接続することもできる。したがって、この部分は可変部門とし、基本的には外部の研究者にも広く解放することになる。可変部門に属する装置は各研究者のアイデアを組み込んださまざまなものとなろう。

参 考 文 献

- 1) 極高真空発生・計測・利用技術に関する調査報告書、(株)筑波研究コンソーシアム(1998)
- 2) Stauer, U., Wieandanger, R. L., Eng. L., Rosentaler, L., Idber, H. R. and Guntherodt, H. J. : Appl. Phys. Lett., **51** (1987), 244-.

研 究 発 表

- 1) 超清浄真空空間-ビームを利用した新物質創製に関する調査研究、金属材料技術研究所、(1990)
- 2) 金属材料技術研究所の極高真空場ステーション構想、土佐正弘、吉原一敏、真空、**35** (1992), 588-.

科学技術庁金属材料技術研究所

編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	永	田	徳	雄
小委員長	角	田	方	衛
委員	吉	岡	孝	之
"	山	本	重	男
"	目		義	夫
"	松	島	志	延
"	池	田	省	三
"	門	脇	和	男
"	飯	塚	裕	久
事務局	企	画	課	普
				及
				係

研 究 報 告 集 14

(平成5年版)

平成5年1月18日 印刷

平成5年1月29日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
TEL (03)3719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷
〒162 東京都新宿区西早稲田2丁目1番18号
TEL (03)3205-5991