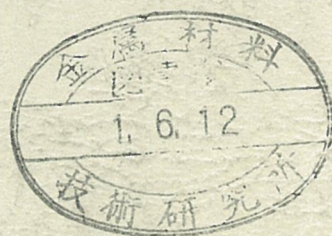


ISSN 0285-7030

研究報告集 10



平成元年版

科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集10(平成元年版)の発刊にあたって

金属材料技術研究所は、科学技術庁の付属機関として設立され、創立33周年を迎えました。昭和62年9月、第3次長期計画を策定いたしました。このなかで、当研究所における今後の研究の方向は、①レアメタル、金属間化合物、人工・特殊構造物質などの未開拓領域に重点を置いた、新材料の開発に関する研究、および、②機器や構造物の信頼性・安全性を確保し、高度化していくための材料信頼性の確立に関する研究、と述べております。当研究所はこの二つを研究の二本の柱とし、(1)シーズ創出型基礎的・先導的研究を推進すること、(2)ナショナルプロジェクトなど公共のニーズに対し、材料問題に関しては中核研究機関として対応すること、(3)開かれた研究所として広く社会へ貢献すること、を役割として運営して参ります。

当研究所の現状や研究成果については、次の刊行物によって各方面へご報告しております。

- (1) 金属材料技術研究所研究報告集(年1回発行)
- (2) 金属材料技術研究所年報(年1回発行)
- (3) Transactions of National Research Institute for Metals(欧文、年4回発行)
- (4) 疲労データシート(英文、随時発行)
- (5) 疲労データシート資料(和文、随時発行)
- (6) クリープデータシート(英文、随時発行)
- (7) 金材技研ニュース(毎月発行)
- (8) 要覧(和文：年1回、英文：隔年発行)

「研究報告集」は、昭和33年度から昭和53年度まで刊行された「金属材料技術研究所研究報告」の内容を一新したもので、昭和55年より出版されております。掲載されている各論文は、当研究所で実施した研究課題が終了したとき、あるいは研究が一段落した時点で、その成果を取りまとめたものです。これらの論文は、総合論文の形式をとり、公開学術講演会などで発表した研究成果や、学協会誌等に発表した論文に更に他の成果を加えて、研究課題ごとにまとめたものです。いわば研究活動を集大成した形になっているのが特長であります。またそのほか、公表が適当と認められる未発表の研究論文や技術報告なども掲載しております。

ここに発刊する「研究報告集10」(平成元年版)には、昭和61年度に終了した研究課題を主に、プロジェクト研究13テーマ、経常研究12テーマ及び共同研究1テーマに関する計26論文が掲載されております。この「研究報告集」が関係各位に広く活用されることを希望いたします。

なお、当研究所は、今後とも各位のご期待に沿うべく、一層の努力を払う所存でありますので、この「研究報告集」について、ご批判、ご叱正をいただければ幸いです。

平成元年2月

金属材料技術研究所所長

中 川 龍 一

研究報告集 10

平成元年版

目 次

特 別 研 究

ニオブ等特殊元素を含む銑鉄の製錬技術に関する研究.....	1
-------------------------------	---

原 子 力 研 究

核融合炉第一壁の低Z物質被覆に関する研究.....	21
---------------------------	----

科学技術振興調整費研究

ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術に 関する研究.....	41
無重力環境を利用した新材料の創製に関する研究.....	55
海洋構造物による海洋空間等の有効利用に関する研究.....	77
超電導・極低温基盤技術の開発に関する研究（II）.....	89
（重点基礎研究）	
低次元物質のマイクロ調整技術に関する基礎研究.....	109
人工一次元金属の合成に関する基礎研究.....	117
反応性ガス原子イオン銑を利用したセラミックス・金属複合超格子 作製法に関する研究.....	121
気相拡散浸透法による機能性合金の製造に関する基礎研究.....	127
金属疲労における新生表面の物理・化学的反応に関する基礎研究.....	133

指 定 研 究

難育成レアアース化合物結晶の製法と物性に関する研究.....	141
金属－金属化合物の混合超微粉に関する研究.....	157

経 常 研 究

繊維配向を制御した複合材料に関する研究.....	173
タングステン線鑄ぐるみ耐熱合金に関する研究.....	181
金属間化合物の組織制御に関する研究.....	191
鉄基合金の液体金属中の共存性に関する研究.....	205
高温ガス炉構造用材料の機械的性質に関する研究.....	217
極低温・超高圧力技術を利用した超電導材料の研究.....	233
極低温における電気的接続特性に関する研究.....	241
銅及び亜鉛の連続製錬に関する研究.....	245
低温用硫黄センサーに関する研究.....	255

高温圧力容器用低合金鋼の水素侵食に関する研究.....	261
溶接現象のシミュレーションに関する研究.....	273
塩化物イオンを含む温水による腐食挙動に関する研究.....	285

共 同 研 究

極低温下でのチタン合金 (Ti-6 Al-4 V ELI) の機械的特性に 関する研究.....	295
---	-----

ニオブ等特殊元素を含む銑鉄の製錬技術に関する研究

特別研究

金属加工研究部

中川龍一^{*1}

工業化研究部

吉松史朗^{*2}, 佐藤 彰^{*3}, 福沢 章^{*2},
三井達郎^{*3}, 尾崎 太^{*2}, 笠原和男^{*4},
故岩井良衛, 古山貞夫^{*2}, 福沢安光^{*2},
松本文明^{*2}, 笠原 章^{*2}, 荒金吾郎^{*3},
尾形 智^{*2}, 渡辺敏昭^{*2}, 本多均一^{*2},
古牧政雄^{*5}, 上平一茂^{*2}, 花岡博明^{*5},

製錬研究部

田中 稔^{*6}, 大場 章^{*2}, 尾沢正也^{*7},
神谷昂司^{*2}, 森中 功^{*2}, 桜谷和之^{*2},
長谷川良佑^{*2}, 小川洋一^{*2}, 千葉 実^{*2},
北原宣泰^{*8}, 清水治郎^{*9}

昭和56年度～昭和61年度

要 約

中国・内モンゴル自治区の包頭で生産される銑鉄には原料鉄鉱石に起因する 0.06～0.1 % のニオブが含まれており、このニオブを製鋼工程で回収、精製するとともに良質な鋼を得ることを目的とした本研究は、日中科学技術協力協定に基づく共同研究の第1号として、昭和56年に中国・北京鋼鉄学院（現、北京科学技術大学）との間で実施取決めが締結されたものである。

研究は銑鉄からニオブを酸化物として分離回収する酸化精錬と、得られたスラグ中のニオブ酸化物を還元し金属ニオブ、フェロニオブあるいは高純度の五酸化ニオブを製造する還元精錬から成る。

包頭産の銑鉄からニオブを回収する試みは1960年代から中国で行われてきたが、反応器として平炉、転炉、電気炉というバッチ式の炉を用いたため、ニオブの酸化に先行あるいは併進して酸化するけい素、マンガン、りんの酸化生成物の存在によりスラグ中のニオブ濃度の上昇が望めなかった。このため本研究では連続選択酸化炉と名付けた純酸素底吹きが多段槽型反応器を用い、第1段でけい素の80～90%、マンガンの約50%をニオブの酸化を抑えつつ除去し、第2段でニオブの70～80%を五酸化ニオブ濃度7～10%のスラグとして回収することに成功した。この濃度は現行のニオブ生産の主原料であるパイロクロアの約3倍である。またパイロットプラント建設の基礎データを得る目的で12時間連続操業も4回行い技術的確立を得た。

得られた含ニオブスラグ金属ニオブを得る研究では、まずスラグ中のニオブの磁選による

現在の所属：^{*1}所長

^{*2}反応制御研究部

^{*3}組織制御研究部

^{*4}第3研究グループ

^{*5}機能特性研究部

^{*6}日商岩井株式会社

^{*7}第4研究グループ

^{*8}管理部

^{*9}杉並区役所

富化を試み、スラグを弱還元することにより五酸化ニオブ換算で60%の精鉱が得られることが判った。こうして得られたニオブ精鉱をプラズマ処理により金属ニオブを製造する研究では、精鉱中に残留するマンガン、アルミ、チタン、鉄などの不純物を弱酸化性あるいは弱還元性プラズマにより95~99%除去しうることが確かめられた。

含ニオブスラグから酸素・LPGバーナー装着の回転炉を用いた高温溶融還元によるフェロニオブ生成実験では、ニオブ濃度42%の高炭素フェロニオブを得た。

湿式処理による含ニオブスラグからの五酸化ニオブ精製では酸処理、溶媒抽出の組合せにより市販の高純度品に匹敵するものを得ることができた。

1 緒 言

本研究の発端は、当研究所で過去10数年にわたって研究を進めてきた連続製鋼法をはじめとする製鉄の連続化に関する理論及び技術の蓄積に対し、中国が自国の包頭に産するNb含有率の高い銑鉄からNbを分離回収する手段としての応用の可能性についての問い合わせがあったことによる。当研究所が開発した連続製鋼法の特徴の第一に特定の元素を特定の炉で効率的に酸化除去する機能を有することがあげられる。この特徴を生かしてNbなどの有価金属を銑鉄から選択的に酸化回収し、それぞれの用途に供することにより未利用鉄資源の有効利用が図られることになる。

すなわち、世界の鉄鉱床のうち有価元素を含みながらも、その存在が高炉・転炉法をはじめとする製鉄法に適合しないという理由から顧みられないものが各所に存在しているが、本研究はこのような従来の製鉄法では処理の難しかった鉄資源を経済的に価値あるものとするとともに、副産物として有価元素の回収を図ることにより資源偏在の解消に貢献することを目的とする。ちなみにNbはその産出の大部分をブラジルが

占めている。

以上のような背景をもとに、本研究は日中科学技術協力協定に基づく共同研究の第1号として、昭和56年6月24日に北京鋼鉄学院（現、北京科学技術大学）との間で実施取決めが締結され研究協力を推進する運びとなった。

本研究の全体構想を図1に示す。高炉を出た含Nb溶銑は、新たに開発した酸化反応の選択性に優れていることから連続選択酸化炉と命名した純酸素底吹き槽型の連続溶銑処理装置の第1段で、従来のバッチ式製鋼法ではNbを酸化物としてスラグ中に回収する際、その高濃度化を妨げてきた主要因であるSiの大部分をNbの酸化に先行して酸化除去し、次いで第2段でNbの酸化回収を行い高品位の含Nbスラグを得る。さらに第3段で日本の高炉溶銑の10倍近く含まれている製鋼にとって一番の妨害元素であるPを石灰の存在下で酸化除去し、良質の鋼を得るための原料溶銑を溶製するのが本研究の主要課題である。

本研究の今一つの重要課題は図の左側に記したNbの抽出ルートの開拓に関するものである。含Nbスラグというこれまで地球上に存在しなかった鉱物種から

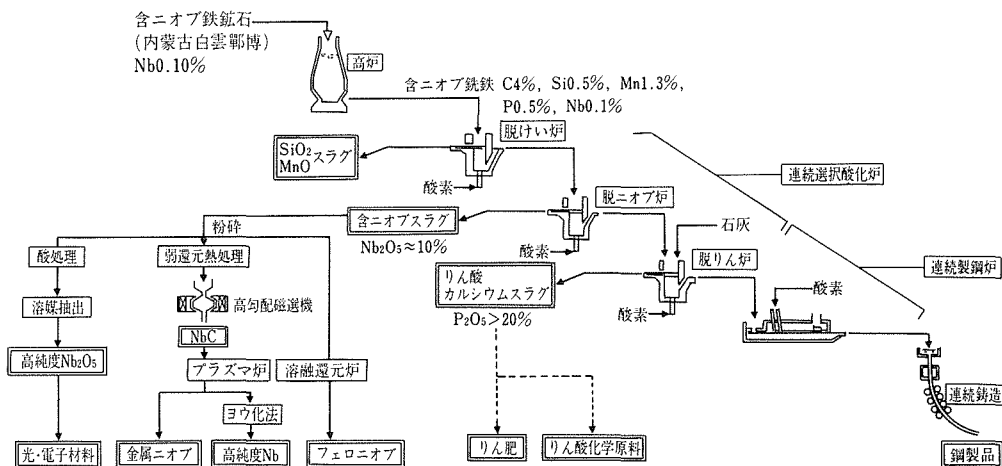


図1 ニオブプロジェクト全体図

Nbを金属Nb、酸化ニオブ、あるいはフェロニオブといった形でとり出すには従来法とは異なったアプローチが必要と考えられたことによる。

その一つは選鉱工学的にNbを炭化物の形でとり出し、プラズマ処理を経て金属Nbを得る方法で、さらに一層の高純度化にはヨウ化法を試みる乾式プロセスである。一方、湿式法では酸あるいはアルカリ処理後溶媒抽出による高純度酸化ニオブの生成を試みた。また、酸素—LPGバーナー加熱の高温溶融還元炉により含Nbスラグから直接フェロニオブを得る可能性についても検討した。これらの新ルート開拓研究ではその原料である含Nbスラグの生成量に限りがあるため、試薬を調合、溶融した合成スラグも併用した。

2 選択酸化法による溶鉄からのNbの分離

2.1 Nbを含有する溶鉄中のSi、Nb、Mnの優先除去に関する基礎的研究

2.1.1 はじめに

多段連続選択酸化法を念頭に置き、包頭鉄の融液から最初に脱Siし、次にNb又はMnを酸化除去（以下脱Nb、脱Mn）することにより、これらの元素を回収する方法を検討した。

2.1.2 選択酸化

張ら¹⁾によれば、元素Mのスラグ—メタル間の分配比は次式で表される。

$$\text{Log} L \left(= -\frac{(\% \text{MO}_x)}{[\% \text{M}]} \right) = \frac{-\Delta G^\circ}{4.575T} + \frac{x}{2} \log (PO_2) - \log \frac{\gamma_{\text{MO}_x}}{f_{\text{M}}}$$

ここで、 ΔG° は酸化物生成自由エネルギー変化、 PO_2 はスラグ—メタル界面における酸素ポテンシャル、 γ_{MO_x} と f_{M} はスラグ中の酸化物 MO_x とメタル中の元素Mの活量係数である。

元素Bに対する元素Aの選択酸化は、Aの分配比がBのものより大きく、かつ、Aの物質移動係数がBのものより大きければ容易に達成される。

酸化物生成自由エネルギー変化 ΔG° と温度の関係を示す図²⁾からSiは、Mn、Nb、Feより容易に酸化されるが、NbとMnはほぼ同じに酸化されると予測できる。

酸化物の塩基性の指標の1つにイオン—酸素間引力Iがあり、I値が低い方が塩基性が強い^{3),4)}。I値から、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 は酸性、 MnO は塩基性であり、塩基性及び酸性フラックスの使用により γ_{MO_x} を変化させることができると予想される。

2.1.3 実験方法

黒鉛るつば中の約1kgの溶鉄を所定の組織と温度にした後、あらかじめフラックスを混合した Fe_2O_3 粉を5minで添加し酸化反応を行わせた。 Fe_2O_3 添加開始から3minごとに21minまで分析試料を採取した。

2.1.4 結果及び考察

(1) Nbに対するSiの優先除去

図2はNbとSiの酸化率と Fe_2O_3 添加量の関係を示す。矢印は時間の経過を示す。この図から、Nbに対するSiの優先除去のためには、スラグ中 Nb_2O_5 を還元する過程が重要であると推察される。

(2) Mnに対するNbの優先除去

図3はNbとMnの酸化率と塩基性フラックスCaO添加量との関係を示す。脱Nb率85%で脱Mn率10

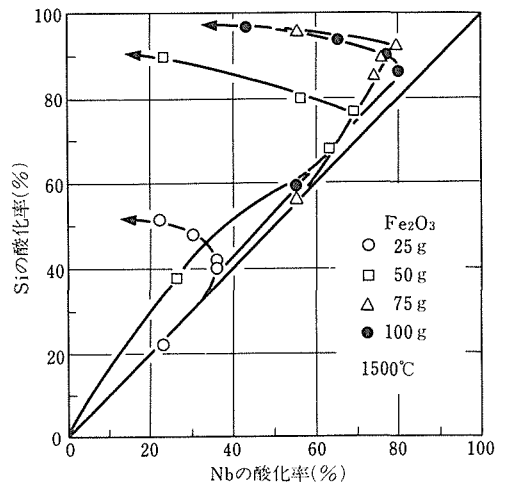


図2 Nb及びSiの酸化率と Fe_2O_3 添加量

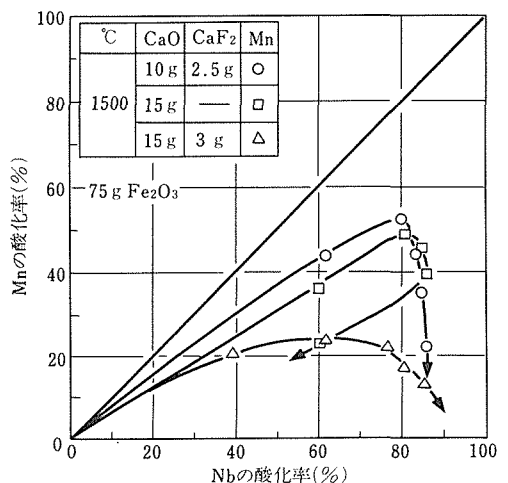


図3 塩基性フラックスCaO使用時のNb及びMnの酸化率

%を達成できた。

(3) 酸性フラックスによる Nb に対する Mn の優先除去

図4は酸性フラックス B_2O_3 を用いたときの Nb と Mn の酸化率と Fe_2O_3 添加量の関係を示す。脱 Mn 率 85 % で脱 Nb 率 15 % が達成できた。

(4) アルカリ金属炭酸塩系フラックスによる Nb の選択酸化

添加したフラックスは Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , また Na_2CO_3 に Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$ を加えたものを用いた。実験温度は、1300, 1400, 1500℃の三水準とした。

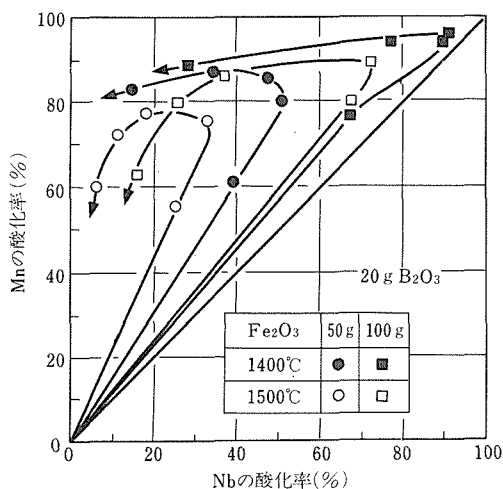


図4 酸性フラックス B_2O_3 使用時の Nb 及び Mn の酸化率

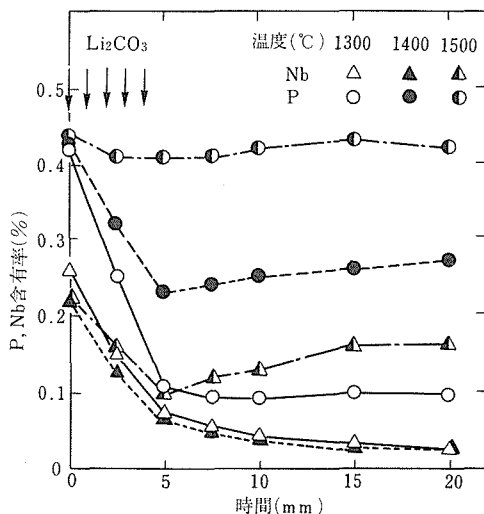


図5 Li_2CO_3 添加時の溶湯成分の時間変化

結果の一例として、 Li_2CO_3 添加の場合を図5に示す。添加剤の種類及び温度によらず、溶銑の脱 Mn はほとんど生じなかった。しかし、脱 Nb と脱 P は温度及びフラックスの影響を大きく受け、高温ではフラックス添加終了後復 P, 復 Nb 現象を示した。いずれのフラックスの場合でも、1300℃では脱 P と脱 Nb は同時に進行するが、高温になると脱 P がおさえられ、その結果脱 Nb が優先的に進行することがわかった。添加剤の種類の影響については、Nb の選択酸化性は何れの添加剤もほぼ同様の水準にあるが、 Li_2CO_3 が最も良好であることがわかった。 $Na_2CO_3 + CaCO_3$ は反応の効率が半分以下に落ちることがわかった。

2. 1. 5 小括

高温で適量の Fe_2O_3 添加により、溶銑中の Si を Nb などに優先して最初に酸化除去し、塩基性フラックスの使用により、Mn に優先して Nb を、酸性フラックスの使用により、Nb に優先して Mn を酸化除去することができた。また、アルカリ金属炭酸塩を用いた場合、Mn と P の酸化を抑えて、Nb のみを酸化回収する可能性が示された。

2. 2 溶銑中 B の除去及び B_2O_3 スラグの水への溶解

2. 2. 1 はじめに

酸性フラックス B_2O_3 の使用により、溶銑中 Mn を Nb に優先して酸化除去することができたが、 B_2O_3 が還元されて溶銑中に B が溶解した。B は極微量の濃度で悪影響を及ぼすことも考えられ、B を酸化除去する必要がある。また、脱 Mn 後のスラグから B_2O_3 を回収して再利用できると考えられたので、水及び HCl 溶液への溶解率を簡単な実験によって測定した。

2. 2. 2 溶銑中 B の酸化除去

実験方法は 2.1.3 と同様である。

図6は溶銑中 B と P の酸化挙動に及ぼす塩基性フラックス CaO の影響を示す。CaO の添加により B_2O_3 が還元されて溶銑へ戻るのが減少した。また、B と同時に P も酸化除去されていることがわかる。

2. 2. 3 B_2O_3 スラグの水及び HCl 溶液への溶解

高周波炉内の銅製のつばで作製した MnO, FeO, SiO_2 を含有する B_2O_3 を所定の温度の水または HCl 溶液で 30min 攪拌しながら溶解し、濾過後の濾紙の重量差から溶解率 η を計算した。 $\eta = (a - y) \times 10^4 / ab(\%)$, ここで a は初期スラグ重量, y は濾過残渣重量, b はスラグ中 B_2O_3 濃度である。

スラグ中 B_2O_3 の 100℃ 蒸留水への溶解率において、MnO, FeO, SiO_2 濃度が上昇すると、溶解率は減少し

た。

図7は20%, 40%のMnO, FeO, SiO₂を含有するスラグ中B₂O₃の溶解率とHCl濃度の関係を示す。温度100℃で、1/4 N以上の濃度の溶液にはスラグ中B₂O₃はほとんど溶解すると推定される。

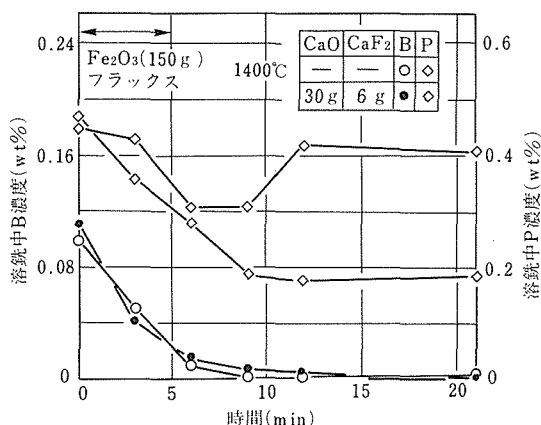


図6 溶銑中BとPの酸化挙動とCaO添加

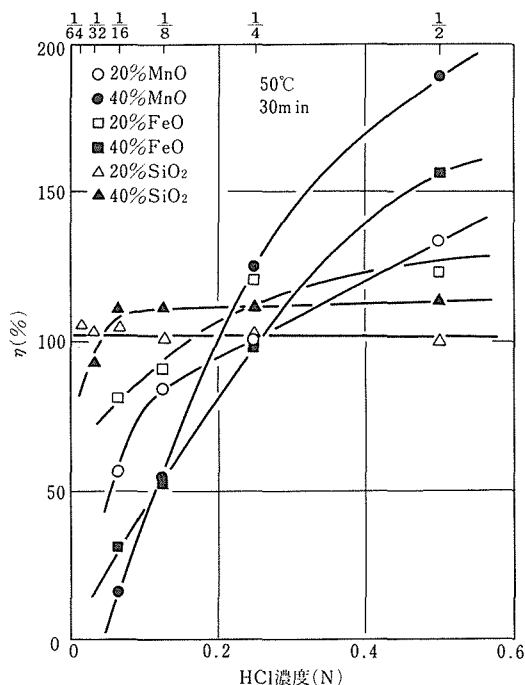


図7 スラグ中B₂O₃のHCl溶液の溶解度とHCl濃度

(η: B₂O₃のみが溶解するとして計算したスラグ中B₂O₃の溶液への溶解率)

2. 2. 4 小括

溶銑中のBの酸化除去条件は、Pのものと全く一致

し、低温、高酸化性、高塩基性スラグであった。スラグ中B₂O₃は蒸留水への溶解ではMnO, FeO, SiO₂濃度が上昇すると低下するが、1/4 N以上の濃度のHCl溶液にはほぼ100%溶解した。

2. 3 多段式連続選択酸化法による溶銑からのNbの分離

2. 3. 1 はじめに

緒言でも述べたように包頭で生産される銑鉄を処理するには脱Si, 脱Nb, 脱Pの3段の連続選択酸化炉が必要であるが、各段の反応特性と制御法が把握されていればその結果を総合することによりプロセス設計は可能なことから、単段による実験を主とし、脱Nbに関しては実証の意味を含めて脱Si炉, 脱Nb炉と直列に配して実験した。

総計33回の実験操業のうち22回が単段実験で、上記3反応に関する最適操業条件の把握、溶湯の攪拌と炉構造の最適化、更には実用化を目指した底吹きノズル寿命及び耐火物構成に関する長時間連続操業、小型のインジェクションランスの開発などの試験を重ねた。残る11回が炉を2段用いた脱Nbの実証試験である。ここでは本研究の中心であるこの脱Nb実験を主体に報告する。

2. 3. 2 装置と操業方法

実験に用いた装置は容量3tの低周波誘導溶解炉と溶湯滞留量300kgの2基の純酸素底吹きの連続精錬炉で構成され、そのレイアウト、耐火物構成、底吹きノズルなどの主要諸元は既報⁵⁾の通りである。精錬炉として槽型反応器を採用したのは築炉、炉の補修、及び小規模実験のため熱損失を抑える上で樋型より有利と判断したことによる。また酸素を底吹きとしたのは上吹きにくらべスプラッシュの付着が少なく炉の整備が容易で、次の操業準備にすぐ着手できることと、炉内の溶湯の攪拌が充分に行え反応の安定化が期待されたことによる。

操業は低周波炉で溶銑を所定の温度(1350~1400℃)まで昇温した後、同炉を溶銑流量50kg/minを保持するように徐々に傾動した。図1に示すように溶銑は第1段の脱Si炉を満たした後、第2段の脱Nb炉に流入する。各段の酸素流量は流入成分あるいはスラグの色により増減したが、第1段では250~300 l/min, 第2段では200~315 l/minで吹精した。

2. 3. 3 実験結果と考察

(1) 溶湯成分の挙動

純酸素底吹き炉(Q-BOP)は脱C反応が進みやすいといわれているが、本プロセスの脱C量は第1段

で0.15～0.3%，第2段で0.3～0.6%であった。第1段の脱炭が少ないのは脱Si反応が優先するため、この段の脱Si量は酸素吹精流量に追従しており、酸素流量300NI/minで約0.3%の減少があり、その変動幅も小さい。これに対しCとMnは一方が酸化すると他方の酸化は停滞する傾向が認められた。

Pは分析値からみると変動せず、他の元素が除去された分、相対的に濃度が上昇する場合もあったが、その絶対量が高いことからスラグ量にかなりの P_2O_5 が存在することになり、これがスラグ中のNb/P(重量比) > 20という中国における含Nbスラグの後処理工程からの制限をこえないような作業条件を確立することが、第2段を作業する上での最重要課題であった。

作業の時間経過の一例を図8(第1段)、図9(第2段)に示す。両図は同一作業時のものである。図から明らかなように浴中のSi, Mn, Nbは作業開始後10～15minではほぼ定常に達している。C濃度が下り続けているのは低周波炉内で大気による酸化脱Cが進んでいるためである。この作業では図9に示すように30minにわたり Nb_2O_5 > 10%のスラグが回収できた。

(2) Si, Mn, Nbの除去率に対する溶湯温度の影響

溶湯温度とSi, Mn, Nbの各段における除去率〔(流入濃度－流出濃度) / 流入濃度 × 100%〕の関係を図10(第2段)に示す。各元素とも浴温が下るに従い除去率が上り、ことにNbについて顕著である。この図から第2段の溶湯温度は1380℃以下が望まし

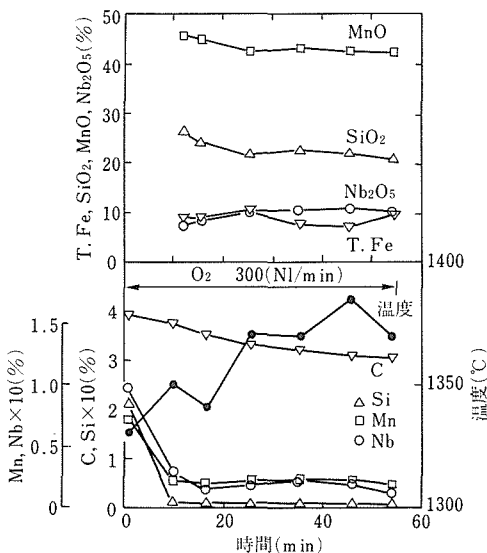


図8 連続選択酸化炉第1段の作業例

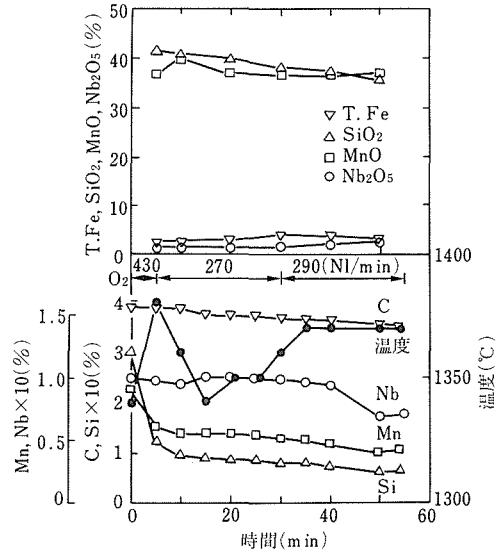


図9 連続選択酸化炉第2段の作業例

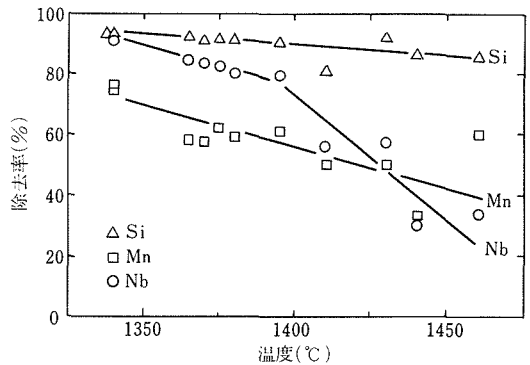


図10 Si, Mn, Nbの除去率に及ぼす浴温の影響(第2段)

いといえる。なお、第1段では温度の影響はほとんど認められなかった。

(3) Si, Mn, Nbの除去率に及ぼす Si_{out} の影響

各段からの流出溶湯中のSi濃度(Si_{out})とSi, Mn, Nbの除去率の関係を図11(第1段)、図12(第2段)に示す。図11から第1段ではMnがNbより優先的に酸化され、また Si_{out} が0.1～0.15%の範囲でNbの除去率が10%以下に収まっており、0.1%以下ではNbの酸化が急増することがわかる。これより、Nbの酸化を防ぎつつ他元素の除去を図るという第1段の所期の機能を遂行するには、このSi濃度付近の分析精度と酸素流量制御の信頼性の確保が重要といえる。

図12から第2段では Si_{out} を0.015%以下にする

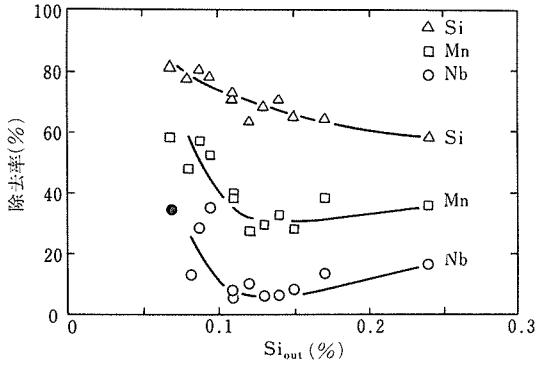


図11 Si, Mn, Nbの除去率と Si_{out} の関係(第1段)

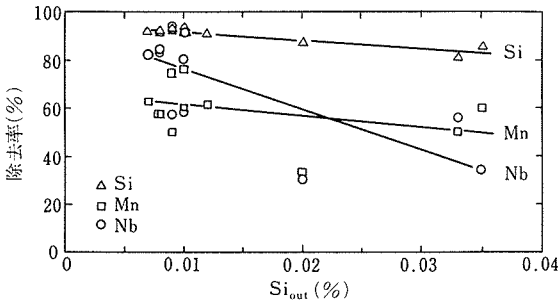


図12 Si, Mn, Nbの除去率と Si_{out} の関係(第2段)

ことにより Nb の酸化が Mn に優先することがわかる。第1段で脱 Si され Mn に富んだ溶湯が第2段に流入するため、第2段のスラグが脱 Nb に有利な塩基性酸化物である MnO を多量に含んだものになったことが、80~90%という高い Nb 除去率が得られた原因と考えられる。

(4) 第2段における Nb と P の分離

スラグ中の Nb と P の比 $(Nb_2O_5) / (P_2O_5)$ と浴温との関係を図13に示す。図から $Nb/P > 20$ を満たすには少なくとも浴温が1330℃以上である必要がある。これと図10の結果から1330~1380℃が Nb の回収に適した温度範囲ということになる。

次に、スラグ中の T. Fe の $(Nb_2O_5) / (P_2O_5)$ に対する影響をみたのが図14である。図から $Nb/P > 20$ を満たすには T. Fe を10%以下にする操業が必要といえる。

またスラグ・溶湯反応はスラグの塩基度の影響が大きいことから、塩基度の指標として $(MnO) / (SiO_2)$ を用い $(Nb_2O_5) / (P_2O_5)$ の関係を示したのが図15である。これより $(MnO) / (SiO_2)$ が1.8以下であれば $Nb/P > 20$ を満足できるといえる。

図13~15で示した N_2 無、 N_2 + 鉄鉱石吹き込み、 N_2 (+黒鉛) 吹き込みは、スラグ・溶湯界面の反応を促進し、より平衡に近付ける目的で N_2 吹き込みを行うと同時に、酸素供給量は変えずに浴温を下げる効果を期待して鉄鉱石粉をインジェクションした場合と、スラグ中の T. Fe を下げる目的で黒鉛粉をインジェクションした場合を炉底からの酸素吹き込みによる攪拌のみの場合と比較したものであるが、いずれの図においても N_2 (+黒鉛) 吹き込みが $Nb/P > 20$ を保つ上で最も有効であることが明らかといえる。

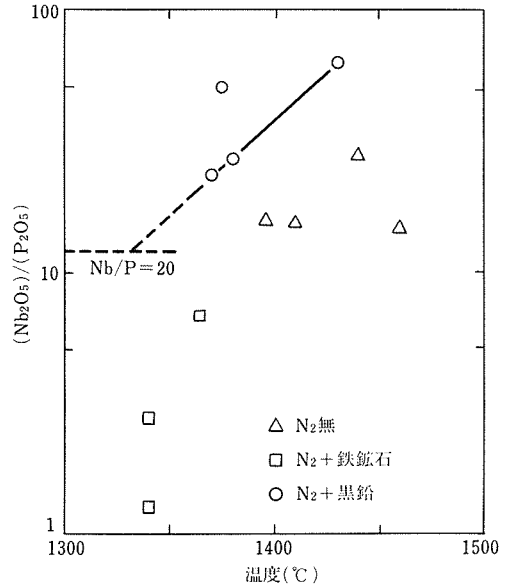


図13 $(Nb_2O_5)/(P_2O_5)$ と浴温の関係(第2段)

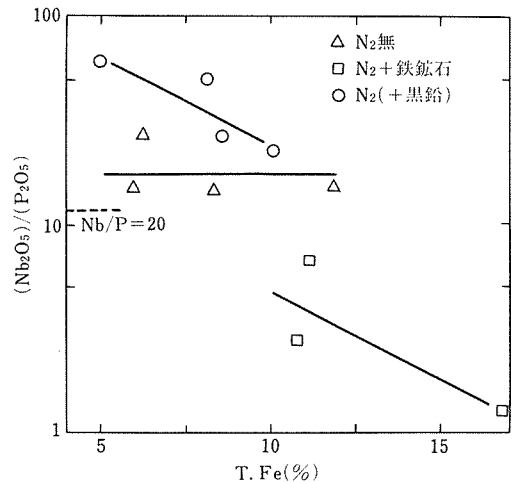


図14 $(Nb_2O_5)/(P_2O_5)$ と T. Fe の関係(第2段)

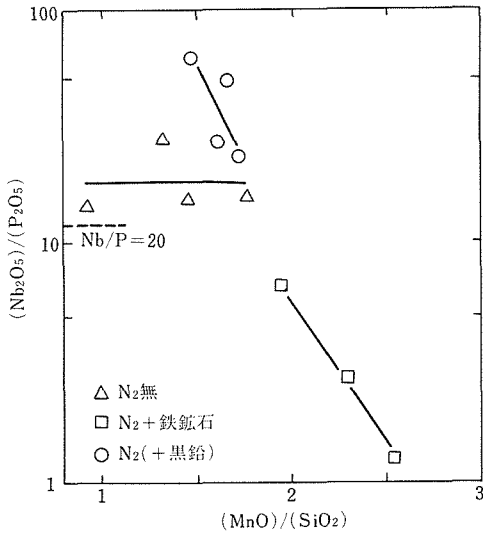


図15 $(\text{Nb}_2\text{O}_5)/(\text{P}_2\text{O}_5)$ と $(\text{MnO})/(\text{SiO}_2)$ の関係(第2段)

2. 3. 4 炉内反応の平衡論的検討

含 Nb 溶鉄の連続選択酸化実験におけるメタル中の酸素分圧測定値と、メタル中の各成分の活量及びスラグ中の各成分の活量から計算した酸素分圧を比較することにより、溶湯中の各成分の酸化挙動を評価した。

実験データは炉を2段用いた連続精錬実験時のものを用いて検討した。メタル中の酸素分圧は消耗型酸素プローブにより各炉出口で測定した。用いたデータはすべて定常状態のデータの平均値である。スラグの各成分の活量は正則溶液モデルにより相互作用エネルギーの文献値を使用した。文献値のない相互作用エネルギー値は、電気陰性度と相互作用エネルギーとの関係を検討し、評価したものをを用いた。

その結果、 $\text{Fe}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 平衡から評価した計算値 (PO_2^{Fe}) とメタル中の PO_2 測定値 (PO_2^{MES}) を比較すると、第1段、第2段ともに $\text{PO}_2^{\text{Fe}} > \text{PO}_2^{\text{MES}}$ であり、平衡からかなりずれた過酸化の状態であることがわかった。また、 $\text{Mn}-(\text{MnO})$ 平衡から評価した PO_2^{Mn} と PO_2^{MES} の関係を図16に示した。MnについてもFeほどではないがやはり過酸化の状態にあることが認められる。したがって、Mnの場合もスラグ中の MnO は還元される状態にあり、言い換えれば酸化剤として働き得るということを意味する。Si については、 $\text{PO}_2^{\text{Si}}/\text{PO}_2^{\text{MES}}$ はほぼ1の近くにあり、Mn、Fe とは明らかに異なった挙動を示している。Si は平衡に近く、むしろ、第2段では Si が酸化されるほうの可能性を示している。

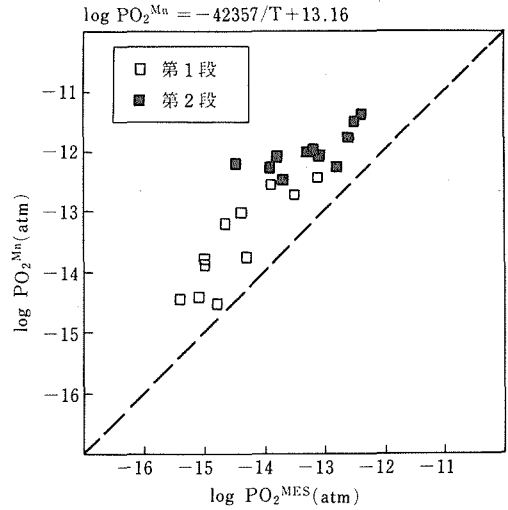


図16 PO_2 の測定値 (PO_2^{MES}) と計算値 (PO_2^{Mn}) の関係

2. 3. 5 小括

包頭鉄 ($\text{C} \approx 4\%$, $\text{Si} 0.3 \sim 0.5\%$, $\text{Mn} 1.0 \sim 1.5\%$, $\text{P} 0.5 \sim 0.6\%$, $\text{Nb} 0.07 \sim 0.1\%$) を対象とし、連続選択酸化プロセスにより第1段で Si を $0.10 \sim 0.15\%$ まで除去し、第2段で浴温 $1330 \sim 1380^\circ\text{C}$, $\text{Si} \leq 0.015\%$, $\text{T. Fe} \leq 10\%$, $(\text{MnO})/(\text{SiO}_2) < 1.8 \sim 2$ の条件を満たす操作により、第2段で Nb_2O_5 7~10%のスラグを Nb 回収率 70%以上で生成することが可能になった。この Nb_2O_5 濃度は現在の Nb 主原料鉄鉱石 (パイロクロア) の約3倍であり、本プロセスにより Nb は原料鉄から約70倍に富化されたことになる。

3 含 Nb スラグからの Nb の抽出

3. 1 含 Nb スラグの品位向上

連続選択酸化法によって得られた含 Nb スラグの品位向上を図り、以降の Nb 製錬に寄与することを目的とし、スラグの性状調査、予備熱処理及び磁気選別法について検討を行った。

3. 1. 1 供試試料及び実験方法

連続選択酸化実験のうち、初期実験の酸化炉1段のみで得られたスラグ (JC-2), 及び後期実験でまず第1段の脱 Si 炉で処理後、第2段の脱 Nb 炉で得られたスラグ (JC-18) を選り供試試料とした。これらの化学分析値を表1に示す。

スラグ及び熱処理産物の性状調査は、顕微鏡観察、X線回折及び EPMA 等により行った。予備熱処理実験は白金るつばあるいはカーボンるつばにスラグを入

表1 供試試料の化学分析値 (%)

スラグ	T, Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CaO	Nb ₂ O ₅	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
JC-2	9.34	0.92	11.15	32.14	7.56	5.52	29.11	1.73	10.13	0.16	2.01	0.12
JC-18	9.71	2.20	10.48	22.02	0.18	10.24	40.96	0.62	10.90	0.28	1.38	0.27

れ、マッフル炉を用い大気中又は還元雰囲気中で、Nb 成分の析出に及ぼす徐冷効果、還元条件及びスラグの塩基度の影響等について検討した。なおスラグの塩基度は $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$ をもって表示することとした。

また予備熱処理を施したスラグは微粉碎後、連続スラグ精製装置により磁気分離を試みた。本装置の原理はサイクリックタイプの高勾配磁気選別機で、微細でしかも弱磁性の粒子をも容易に磁気捕捉が可能なのである。

3. 1. 2 スラグの性状調査

本スラグの Nb 品位は 5～10 % Nb₂O₅ と天然産の Nb 鉱石にくらべその品位はかなり高いが、生成条件の違いからスラグ中の Nb 成分の存在状態は複雑となり、不要成分（脈石に相当する）からの Nb 成分（Nb 鉱物に相当する）の選別は非常に困難が予想される。

そこでまずスラグの性状調査を行った。X 線回折によれば Nb 成分は $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ として同定され、その他の化合物としては $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_3$ 等による回折線が認められた。

またスラグの一部のものには X 線回折線像にブロードなピークが認められ、スラグの急冷による非晶質部の存在が推測できた。

次に EPMA による Nb 成分の存在状態を調べた。

JC-2 スラグにおいては 10～20 μm のピッチで 1 から 2 % Nb 程度の濃淡の箇所が、JC-18 スラグでは 5～10 μm のピッチで 2 から 10 % Nb の濃淡の箇所、あるいは 8 % Nb 程度のほぼ一定濃度の箇所が認められた。しかし天然産 Nb 鉱石にみられるような例えば 35～55 % Nb 程度の高濃度の粒子は認められなかった。

以上の結果から連続選択酸化炉によって得られた含 Nb スラグは、非晶質スラグの存在からもわかるように、十分析出の機会が与えられなかったものと予想される。またこのような性状のスラグでは、物理的手法によって Nb 成分を目標とする濃度まで濃縮することは不可能であることが判明した。

3. 1. 3 スラグの予備熱処理

スラグ中の Nb 成分の濃縮を期待して、スラグの予備熱処理の実験を行った。実験は(1)還元反応を伴わないいわゆる徐冷効果、(2)還元反応を伴う熱処理について検討を行った。

(1) 還元反応を伴わない熱処理

JC-2 スラグを白金るつぽに入れ、大気中で昇温加熱し、1400℃に到達後 60min 保持してから降温速度 40℃/hr で徐冷した。実験終了後試料を EPMA で観察した結果、析出物は Nb 化合物ではなく、鉄と Mn を主体とした酸化物であり、Nb 成分はその析出物中では濃度が低下し、スラグ母地中のほうが僅かに高くなった。

ここで析出した鉄—Mn 酸化物を完全に摘出除去したとしても、スラグ母地中の Nb 濃度は充分目的とする濃度までには到達せず、原スラグの徐冷効果では当初の目的を満足するものではなかった。

(2) 還元反応を伴う熱処理

カーボンるつぽを用いあらかじめ行った熱処理実験で、Nb の析出物を認めた。X 線回折及び EPMA による解析結果、生成物は NbC であることがわかった。

更にカーボン添加量、温度、時間等を検討した上で、NbC の析出におよぼす塩基度の影響を調べた。JC-18 スラグを用いて行った熱処理結果を図 17 に示す。各処理条件で析出した NbC を定量することは現段階では困難である。そこで NbC 析出量とスラグ母地中の Nb 濃度が逆相関にあると考えられるので、スラグ母地中の構成元素の濃度を EPMA により測定し補正を行って Nb 濃度を求めたものである。

また、フラッシュ加熱によるより高温域（1500～1900℃）における還元熱処理を試みたところ、球状化したスラグ粒子中に比較的大きな球状鉄が生じ、それに隣接して Nb が濃縮している角型の結晶相の存在が認められた。

本スラグにおける NbC 析出に効果的な塩基度は約 0.2～0.5 の領域であると考えられ、スラグの粘性、スラグ母地の組成、その他の要素が複雑に影響していると思われる。

3. 1. 4 磁気分離試験

予備熱処理により析出した NbC を分離回収する手

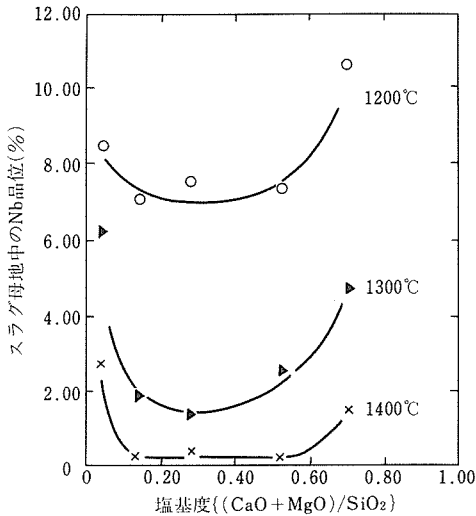


図17 NbCの析出におよぼす塩基度の影響
スラグ：JC-18
熱処理時間：60min

段としては、浮選や磁選法の適用が考えられる。

含Nbスラグは人工鉱物であり、その浮選挙動は天然産鉱物と大きな相違があるといわれており⁶⁾浮選による相互分離は容易ではないものと予想される。

したがって本実験では、スラグを構成する化合物の帯磁率の差を利用する磁気選別法を選んだ。

まず熱処理を施したJC-18スラグを超微粉碎装置により単体分離粒度以下に粉碎後、連続スラグ精製装置により磁気選別を試みた。低磁場ではもちろん鉄を主体とした産物が、中磁場においてはMnO-FeO-SiO₂-TiO₂系の産物が、そして高磁場で約40% NbCが得られた。さらに適正な熱処理及び選別条件を与えれば成績の向上が期待できる。

3. 1. 5 小括

以上含Nbスラグを予備熱処理することにより、高品位の炭化Nbを濃縮析出させ、これを磁気選別により分別できることを示した。

3. 2 含Nbスラグからの湿式法によるNb₂O₅の回収

第2章で得られた含Nbスラグには、表1にみられるようにNb₂O₅と多量のSiO₂、MnO、酸化鉄(FeO、Fe₂O₃)、その他が含まれている。

この含Nbスラグに多量に含まれているMnは有価金属として重要なので、その回収も重要な課題であり、生産されるNb₂O₅の価格の低減の点からも重要である。

これらの点を考慮に入れて湿式法によるNb₂O₅の

回収を目的として次の実験を行った。

3. 2. 1 Nb₂O₅と他の金属酸化物との分離

(1) アンモニウム塩によるMnの抽出

MnOはアンモニウム塩に可溶で、この性質を利用して菱マンガン鉱のような炭酸塩の鉱物からのMnの抽出に利用されている。この方法によれば抽出されたMnは共存する他の金属の汚染が少なく、事後の処理が容易である。

この方法を含Nbスラグに応用できるかを検討した。

アンモニウム塩は飽和NH₄Cl溶液(5N)、及び(NH₄)₂SO₄溶液[5~8N(飽和)]を用い、反応温度は室温、80℃、沸騰の3段階で行った。

この結果から、NH₄Clによる抽出は最も良い場合でも約3%、(NH₄)₂SO₄による抽出は最も良い場合でも約12%で、実際にこの方法を含Nbスラグに使用するには問題があると思われる。

この原因として、含NbスラグのMnは化学的な組成がMnCO₃系の鉱石と異なり、複雑で反応性に欠けることによるものと考えられる。

(2) 酸による分離

Nb₂O₅は両性酸化物で酸に難溶性なので、適当な酸濃度、反応温度を選べばMn、Feなどの酸易溶の金属の酸化物と分離できることが期待できる。

ただし、この場合には多くの金属酸化物が同時に溶解するので、抽出液をMnの資源として利用する場合には、浄液操作が必要になる。

処理にはH₂SO₄を用い、濃度は1、2及び5Nとし、スラグ中の塩基性酸化物に対し1.1、1.6、2.3、3.4、4、及び5倍量を用いた。反応温度は室温及び、100℃で行った。

反応後の残渣から計算したおもな不純物の除去率を表2に示した。H₂SO₄濃度の増大に伴って除去率が增大することが知られた。Nb₂O₅の溶解損失はH₂SO₄濃度の低いほうがかえって大きかった。また、反応温度の低いほうがNb₂O₅の溶解損失が大きく、反応温度が高い場合にはいったん溶解するが、その後不溶性

表2 主な共存不純物の除去率

除去成分	除去率(%)		
	H ₂ SO ₄ 濃度(N)		
	1	2	5
Fe ₂ O ₃	87.90	95.00	98.07
MnO	84.97	92.92	95.07
Al ₂ O ₃	78.30	87.90	91.42
TiO ₂	40.37	66.39	80.17

になるため損失が少なくなることがわかった。

これは溶解した Nb_2O_5 が高温では加水分解しやすくなるためと考えられる。

3. 2. 2 Nb_2O_5 と SiO_2 の分離

H_2SO_4 処理後の残渣の組成の一例を表 3 に示す。したがって、この試料から Nb_2O_5 の効率的な分離を行うには多量の SiO_2 からの分離が必要であるため、次の三つの方法を検討した。

(1) 重液を用いる二つの酸化物の密度の差を利用する浮選

この二つの酸化物の密度は Nb_2O_5 が 4.47, SiO_2 2.1~2.65 と差が大きいため、重液を使用して比較的簡単に分離できることが期待できる。

重液には CHBr_2 - CHBr_2 を CHCl_3 で薄めて適当な重液の系列を作り、その中に残渣を投入、攪拌し、静置後沈下物と浮遊物を分離した。

その結果、沈下物には明らかに Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 が濃縮され、 SiO_2 は浮遊物に濃縮されたが、 Nb_2O_5 は SiO_2 と共に浮遊物にやや濃縮された。

したがって、浮選法による選別はあまり有効ではないという結論が得られた。

(2) アルカリ溶融法による SiO_2 の分離

SiO_2 はアルカリ溶融によって水に可溶性の Na_4SiO_4 又は Na_2SiO_3 を生じ、 Nb_2O_5 と分離できる可能性がある。

酸処理後の残渣 1 に対し NaOH 2 の割合で加え、ステンレスるつば中で $750\sim 1100^\circ\text{C}$ に加熱し、冷却後、水で浸出した。

加熱温度が 900°C まではステンレスるつばの侵食は無視できる程度であったが、それ以上になるとしだいに激しくなった。

加熱温度が 750°C では SiO_2 と NaOH との反応はほとんど起きなかった。また、 SiO_2 と NaOH の反応はこの温度範囲では完全でなく、 SiO_2 の除去効率は 20 % 程度で、同時に Nb_2O_5 の損失を生じることがわか

った。

更にニッケルるつばを用いて、 Na_2CO_3 を融解剤として加熱温度 $500\sim 1100^\circ\text{C}$ で SiO_2 の除去を検討した。この場合にもニッケルるつばの酸化が 800°C 以上で著しい。

この場合にはるつばが酸化しても Fe による汚染がないので SiO_2 除去の結果が明らかに観察できた。

表 4 に示すように反応温度が高いほど SiO_2 を除去できるが、 Nb_2O_5 もまた損失する。

この場合でも Nb_2O_5 の損失率が 80 % 以上にも達するので実用には適さないと思われる。

(3) HF による SiO_2 の除去

SiO_2 は HF と反応して揮発性の H_2SiF_6 若しくは SiF_4 を生成するので Nb_2O_5 と分離することができる。

H_2SO_4 処理後の残渣をテフロン蒸発皿のなかで HNO_3 -HF の混酸で処理し、加熱して Si を揮発分離した。

SiO_2 は 99 % 以上が除去できたが、他の金属酸化物は除去されず、残存するので、高純度の Nb_2O_5 を得るためには更に精製を行う必要がある。(表 5)

3. 2. 3 弗化ニオブ錯体の有機溶媒抽出法による精製

Nb は、 $\text{CH}_3 \cdot i\text{-C}_4\text{H}_9\text{CO}$ 等の有機溶媒に溶けやすい安定な弗化物錯体を形成し、他の金属元素と比較的に容易に分離精製できることが知られている。

この方法を H_2SO_4 処理で多くの金属元素を除去し

表 4 Na_2CO_3 溶融法による SiO_2 の除去

溶 融 温 度 ($^\circ\text{C}$)	SiO_2 除去率 (%)	Nb_2O_5 損失率 (%)
500	73.8	11.6
600	80.5	31.7
700	84.3	64.2
800	91.2	85.4
900	91.9	81.1
1000	93.0	79.8
1100	94.2	86.5

表 5 HNO_3 -HF 処理後の残渣分析値

成 分	処理前 (%)	処理後 (%)
Nb_2O_5	14.5	53.1
SiO_2	73.6	0.2
Fe_2O_3	1.0	4.1
MnO	2.2	10.5

表 3 H_2SO_4 処理後の残渣の組成

成 分	含 有 率 (%)
Nb_2O_5	14.51
Fe_2O_3	1.05
MnO	2.28
Al_2O_3	2.35
TiO_2	3.89
CaO	0.42
SiO_2	73.61

た後の残渣(表3)処理に用いた。

残渣を $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF-NH}_4\text{F}$ 混合液に溶解し、不溶残渣を濾別し、粗 Nb 溶液を得た。あらかじめ上の混合液と振り混ぜ、静置して水相を分離しておいた $\text{CH}_3\cdot\text{i-C}_4\text{H}_9\text{CO}$ に粗 Nb 溶液を加え、振り混ぜる。静置して水相を分離し、有機相に新たな混合液を加えて振り混ぜる。この操作を反復し、最後に有機相に希 HNO_3 を加えて、水相に Nb を逆抽出する。この精製 Nb 溶液を蒸発乾かし、更に白金るつぽに移して 1000°C に加熱し、精製 Nb_2O_5 を得た。

同様に脱 SiO_2 処理を行った残渣(表4)についても処理を行い、精製 Nb_2O_5 を得た。

最終回収率はいずれも初めの含 Nb スラグ中の Nb_2O_5 に対して約 65~70 %であった。

得られた Nb_2O_5 及び市販の Nb_2O_5 の純度を表6に示す。得られた Nb_2O_5 の純度に脱 SiO_2 処理は影響がなかった。

表6 Nb_2O_5 の分析結果

不 純 物	含 有 率 (%)		
	試 料 番 号		
	1	2	3
Fe	0.006	0.024	0.005
Mn	0.013	0.020	0.011
Al	0.01	0.02	0.01
Ti	<0.01	<0.01	<0.01
Ca	0.005	0.015	<0.005

試料1……脱 SiO_2 処理なしの H_2SO_4 処理残渣から精製

試料2……脱 SiO_2 処理すみの H_2SO_4 処理残渣から精製

試料3……市販高純度品

3. 2. 4 小括

含 Nb スラグから高純度 Nb_2O_5 を回収する方法について検討した。まず、含 Nb スラグを H_2SO_4 で処理、多量に含まれる Mn を抽出する。抽出液は浄液操作後、Mn を採取する。残渣は $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF-NH}_4\text{F}$ 混合液で Nb を抽出し、有機溶媒に抽出後、 HNO_3 で水相に逆抽出し、蒸発乾こ後、灼熱して精製 Nb_2O_5 を得る。得られた Nb_2O_5 の純度はほぼ市販の高純度品に匹敵するものであった。

脱 SiO_2 処理は $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 処理以外は効果がなく、この方法も最終精製法に $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF-NH}_4\text{F}$ 有機溶媒抽出法を用いれば不要である。ただし、高価かつ腐食性の大きな HF の使用が問題点であり、連続化が今後の課題である。

3. 3 プラズマ法による金属 Nb の生成

3. 3. 1 はじめに

金属 Nb の製造は通常五酸化ニオブ (Nb_2O_5) を原料とした炭素熱還元法⁷⁾やアルミノテルミット法⁸⁾によって行われ、熱プラズマを用いた炭素熱還元法⁹⁾も提唱されているが、本研究においては、前章に述べられたスラグ処理工程を受けて、最も効率的な金属 Nb 製造法を探索する目的で検討を行った。

本研究では、当初酸化ニオブをベースとするプラズマ還元法を主体に検討したが、前述のように、含 Nb スラグの予備処理、選鉱処理によって NbC 精鉱を得ることができ、これを原料とした Nb 資源活用可能性のあることが示されたので、この NbC 精鉱を原料とし、プラズマ技術を応用して金属 Nb を生成させると同時に、精鉱中に残留する Mn, Al 等を除去する方法について検討した。

3. 3. 2 実験装置及び方法

実験に用いたリングプラズマ反応炉を図18に示す。本装置は、円筒状のタングステン製カソード、その内部を貫通し、酸素ガスを供給しうる内ノズル、水冷銅製アノード、磁界発生用コイルからなるリングプラズマトーチと水冷銅るつぽから構成される。このプラズマ炉の特徴は本実験で行ったような酸化性ガスの使用あるいは粉体の供給が可能な点にある。

試料としては NbC 粉(試薬、純度 98.5 %)に、不純物として Mn, Al, Si, Fe, Ti の各酸化物試薬を個別に混合、ブリケット化(30g)したものを用い NbC 精鉱に代えた。これを水冷銅るつぽ上で、酸素—アルゴンプラズマにより反応処理し、その後水素—アルゴンプラズマで後処理した後、生成した金属試料を分析して酸化脱炭過程を調べた。プラズマ処理はいずれも

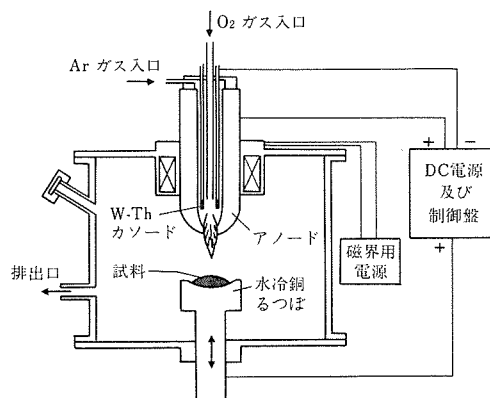


図18 リングプラズマ反応炉の概念図

試料の両面について同一時間行い、その合計を反応時間とした。

3. 3. 3 実験結果

(1) Nb_2O_5 と NbC との反応による金属 Nb の生成
リングプラズマトーチの導入に先立ち、通常のタングステンロッドを用いた水素-アルゴンプラズマによる Nb_2O_5 と NbC の混合物からの金属 Nb 生成を試みた。

Nb_2O_5 に対する NbC のモル比を 5 とし、10 % H_2 -Ar プラズマで処理して反応経過に対する試料中の C % の変化を調べたところ、反応時間約 5min で 0.05 % 以下となり、ほぼ反応終了と認められた。また、同様の実験で、水素濃度を 10~40 % 変化させて実験を行ったが、試料中 C 濃度は 0.05 % 以下でほとんど変化せず、したがって 10 % H_2 -Ar プラズマを標準条件とした。

次に精鉍に混在すると考えられる酸化物の挙動を把握するため、試薬級の Nb_2O_5 に対して酸化物試薬を単独または複合添加し、これらの酸素に対して当量の NbC を添加したブリケットを試料として用い、 H_2 -Ar プラズマで反応処理した。その結果、 MnO の除去率は極めて高く、ほぼ 99 % 以上を示した。これに対して TiO_2 の除去率は低くほとんど 10 % に達しない。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 はこの両者の中間であった。なお実験条件はガス流量 15 l/min、入力 13kW、処理時間 4min とした。

(2) NbC のプラズマ脱 C による金属 Nb の生成

まず NbC 単体の脱 C 挙動に関しては、リングプラズマトーチを用い、内ノズルから酸素ガス流量：5 l/min、作動用 Ar ガス流量：50 l/min の条件でアークプラズマを発生させて NbC の脱 C を行った後、約 10 % H_2 -Ar 混合ガスのプラズマで 6min 処理した。C 濃度は酸化処理時間に対してほぼ直線的に減少し、約 6min でほぼ 0 % となった。脱 C の終了とともに、金属試料中の酸素濃度は急速に上昇した。

次に NbC 精鉍に随伴すると想定される酸化物を混合したブリケットを上記同様のプラズマ処理をしたところ、ブリケット中の酸化物重量%とその除去率の間に図 19 に示す結果が得られた。図から明らかなように、 MnO 、 Al_2O_3 は広い濃度範囲にわたって高い除去率を示し、混入率 3 % 以上では、除去率はほとんど 99 % 以上であった。 SiO_2 、 Fe_2O_3 は約 60~70 % で比較的低く、さらに TiO_2 は約 40 % と、かなり低い値であった。

このため、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 の除去率を高めるため、水素プラズマを用いた後処理を強化する方法を検討した。

図 20 に示すように、プラズマ作動ガスの組成を 36 % H_2 -Ar とし、処理時間を 10 + 10min とし、これら酸化物の除去率を測定したところ（ケース C）、いずれの場合も除去率 90~95 % 以上となり、前述の方法（ケース A、B）に比べて大幅に高めることができた。

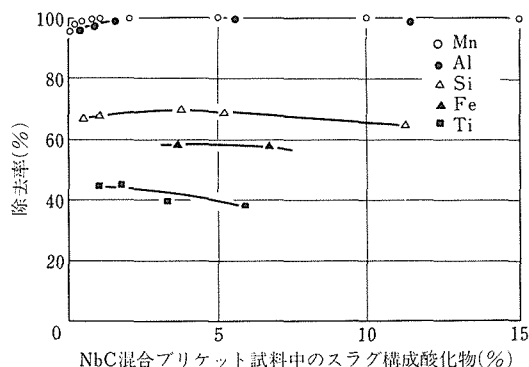


図19 NbC混合ブリケット試料中のスラグ構成酸化物除去率
実験条件：Ar50 l/min + O₂5 l/min, DC350A, 3+3minの後
Ar+10% H_2 , 3+3min

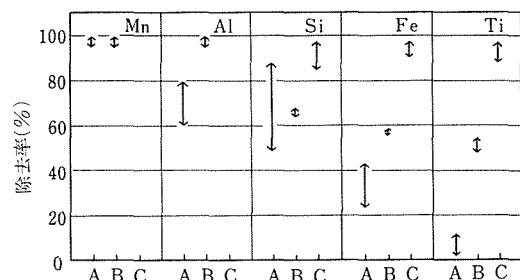


図20 各処理条件におけるスラグ構成酸化物の除去率(XO: Mn, Al, Si, Fe, Tiの酸化物)
A: Nb_2O_5 -XO-NbC系のプラズマ炭素熱還元
B: NbC -XO系のAr-酸素プラズマ処理と9% H_2 -Arプラズマ, 3+3 minの処理
C: NbC -XO系のAr-酸素プラズマ処理と36% H_2 -Arプラズマ, 10+10 minの後処理

3. 3. 4 小括

プラズマ技術を用いて、含 Nb スラグを原料とする金属 Nb の製造法を検討した。

NbC のプラズマ酸化脱 C 処理を試み、これによって金属 Nb を採取する可能性のあることを示した。

含 Nb スラグ中に高濃度で含有される MnO や Al_2O_3 は 99 % 以上の除去率で除去され、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 についても 90~95 % 以上の除去率で除去可能なことがわかった。

3. 4 五ヨウ化 Nb の熱分解による金属 Nb の高純

度化

3. 4. 1 目的

ヨウ化物熱分解は古典的かつ実験室的な高融点金属の精製法であるが、仮りに純金属 Nb の生成法として現行のアルミ熱還元法と比べると、生成金属の純化のために数回、繰り返して行われている電子ビーム溶解の回数を減らせる可能性がある。現行法では 50 % 近くの蒸発損失があるので、溶解回数の減少は大きな魅力である。精製法から生成法への転換には、チタンの場合¹⁰⁾と同様、ヨウ化物の合成と熱分解工程を別にする必要があるが、それぞれの工程の基礎反応特性はまだよくわかっていない。そこで、以下の実験を行った。

3. 4. 2 実験方法

試薬 市販の粉状(-200mesh)または粒状(数 mm 大)の金属 Nb (純度 99 % 以上) 並びに試薬特級のヨウ素を用いた。

方法 合成については固定層流通反応法及び真空封管内反応を試みた。また熱分解については直径 30mm, 長さ 800mm の透明石英反応管を用い、バスケット、石英基板又は内挿加熱石英管を挿入し、連続排気系での分解を試みた。分解率、速さ等を石英スプリングの伸縮変化、並びに光透過法で測った生成ヨウ素の蒸気濃度から推定した。

3. 4. 3 結果及び考察

(1) NbI₅ の合成

目皿つきの Pyrex の反応管 (直径 30mm, 長さ 800mm) に Nb 粉末 30g を充填し、下部より Ar ガスをキャリアーガスとしてヨウ素蒸気を送り、200~600℃ の種々なる温度で合成を試みた。しかし、流通反応法での生成物は低級ヨウ化物がほとんどで、NbI₅ の合成は難しいことがわかった。そこでやむなく真空封管内での合成を試みた。目皿つきの反応管の下部にヨウ素、上部に Nb 粉末又は粒を充填した後、10⁻¹Pa で真空封じを施し、反応管を種々なる温度で種々なる時間、加熱した。その結果、250~280℃ で一昼夜保持すると、真ちゅう色の NbI₅ 試料が得られることがわかった。試料の化学分析の結果はその都度、若干のばらつきを伴うが、平均して NbI_{4.9}~NbI_{5.3} の組成であり、また X 線回折の結果は Rolsten ら¹¹⁾の報告による回折角度とほぼ一致した。

(2) NbI₅ の熱分解

はじめに、0.65g の NbI₅ 試料を石英バスケットに入れて 5℃ /60s で昇温加熱し、減量曲線を求めた。結果の 1 例を図 21 に示す。曲線の屈曲位置での分解

率及び温度と、従来の静的実験の報告¹²⁾から 200℃ 付近での NbI₅→NbI₄ の分解、300℃ 付近での NbI₄ の昇華、430℃ 付近の NbI₄→NbI₅+NbI₃ の不均化、450~500℃ 付近での NbI₃ の昇華及び分解が推察された。次いで、内挿加熱石英管を用いた実験から、約 600℃ 以上の温度で NbI₅ 蒸気 (僅かに淡紅色) の熱分解が顕著に進行することを確めた。次いで、石英基板を吊り下げ、NbI₅ 試料溜め、基板加熱用の外部電気炉 (長さ 100mm, 覗き窓つき) の温度を種々、変化させた場合について実験した。生成ヨウ素蒸気濃度の相対的な値から評価した分解速度と温度の関係を、図 22 に示す。分解速度は基板の温度よりも NbI₅ 試料溜めの温度に強く影響され、NbI₅ 蒸気の供給律速になることがわかった。基板温度による影響が小さいことは、NbI₅ がもともと分解しやすい物質であるこ

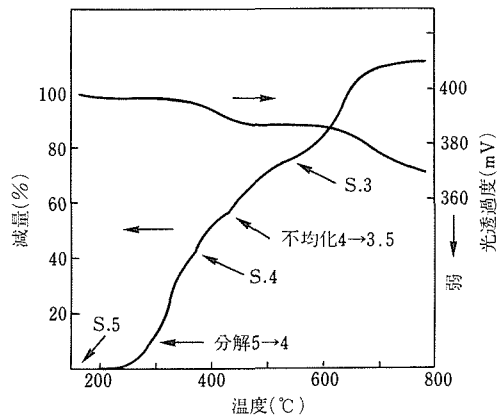


図21 NbI₅試料の昇温減量曲線
(10⁻¹Paの連続排気下, S:昇華, 数字:ヨウ化物分子中のヨウ素原子の数)

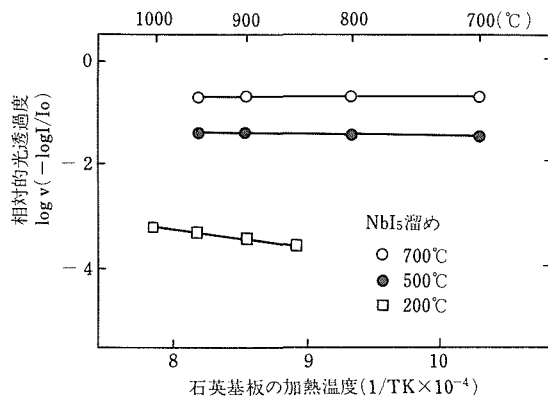


図22 生成ヨウ素蒸気的光透過度から求めたニオブ析出速度
(石英基板, NbI₅溜めの加熱温度の影響)

とを示唆している。分解生成物は熱分解温度が低いときは $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の立方晶微結晶子であるが、 1000°C 程度になると熱分解と一緒に焼結が進行し、ち密な金属シートになった。また、推定される熱分解速度は $10\sim 20\text{mg}/3600\text{s}\cdot\text{cm}^2$ のオーダーで、金属ヨウ化物の平均的熱分解速度であった。

3. 4. 4 小括

連続排気系では NbI_5 の低級ヨウ化物への分解が併発するため、熱分解系への NbI_5 蒸気の連続供給が難しいが、蒸気そのものは極めて容易に分解することがわかった。

4 含 Nb スラグからのフェロニオブの製造

連続溶銑処理工程で生成する含 Nb スラグから良質のフェロニオブを製造するための新しい製錬工程を開発するため、基礎実験として、還元ガス及び炭素による各スラグ成分の熔融還元挙動を調べ、予備還元処理条件を検討した。次に、基礎実験の結果を踏まえ、プロパン酸素燃焼加熱による回転炉を使用した含 Nb スラグの熔融還元実験では、還元温度、還元剤、スラグ組成等の還元条件を変えた操作を行い、スラグの還元挙動、炉内耐火物のスラグによる損耗等の知見が得られた。

4. 1 含 Nb スラグのガスによる還元挙動

還元温度 1450°C 、還元ガスとして H_2 を用いた場合のマグネシアるつば中での含 Nb スラグの還元挙動を図 23 に示す。還元時間 60min で FeO 、 Fe_2O_3 はほとんど還元され、それぞれ 2 %、0.5 % まで低下した。 P_2O_5 は、スラグ中の FeO 濃度が 6 % 以下になった時点より還元が進行している。 MgO は時間とともに増加するが、これはるつば材の MgO のスラグ中への溶出によるもので、熔融スラグ表面とるつばが接触している部分がリング状に損耗しているのが観察された。スラグ中の MgO の増加の影響がでないように、純鉄るつばを使用した還元結果を図 24 に示す。鉄るつば中では酸化鉄の還元はあまり進行せず、 FeO は 8 % に、 Fe_2O_3 は 3 % に低下したにすぎなかった。

還元温度を変化した場合のスラグの還元挙動を図 25 に示す。 H_2 、 CO ガス還元いずれの場合も、温度の上昇とともにるつばの侵食が著しくなり、スラグ中の MgO 濃度が増大した。 H_2 ガス還元の場合、 1400°C を超えると FeO は 2 % 台に低下し、比較的低い温度でもよく進行するが、 CO ガス還元の場合は、 1550°C でも 8 % までしか還元が進行しなかった。 P_2O_5 は H_2 ガスの場合には 1450°C を超えるとほぼ

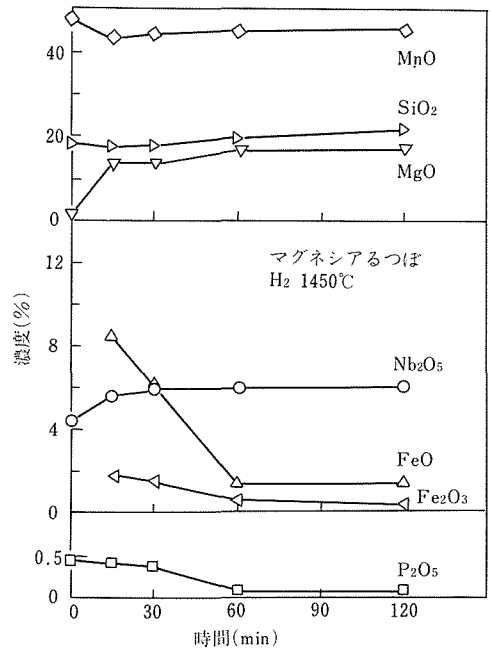


図23 1450℃におけるマグネシアるつば中での H_2 ガスによる熔融スラグの還元

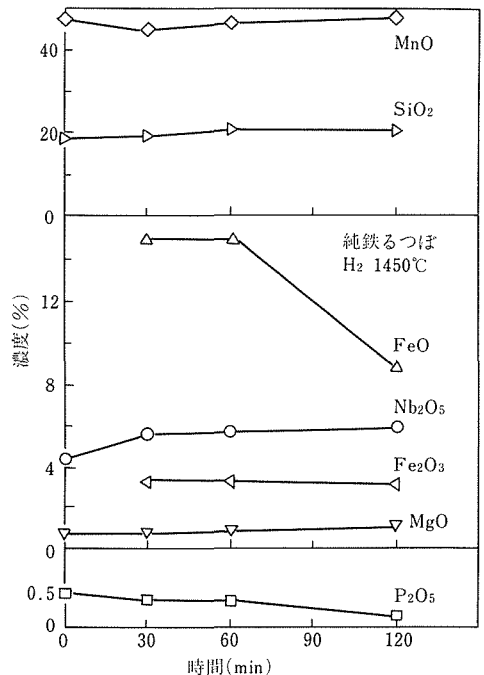


図24 1450℃における純鉄るつば中での H_2 ガスによる熔融スラグの還元

0.1 % 以下となったが、 CO ガスの場合には 1550°C でも 0.4 % にとどまった。

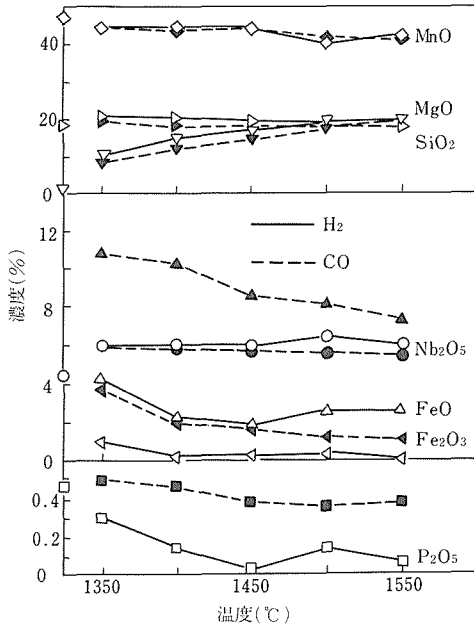


図25 溶融スラグの還元にあつた還元温度の影響

還元されたスラグ中の (% P_2O_5) と (% FeO) との関係を図 26 に示す。還元ガスの種類、還元温度、スラグ組成が変化しても、スラグ中の (% P_2O_5) と (% FeO) との間には次式に示すような直線関係が認められた。

$$(\% P_2O_5) = 0.037 (\% FeO) + 0.04$$

4. 2 含 Nb スラグの炭素による還元挙動

黒鉛るつばを実験温度まで昇温し、試料スラグをこの中に投入し溶融させ、るつば材の黒鉛と反応させた。1450°C の結果を図 27 に示す。NS-1, NS-9 は Nb_2O_5 をそれぞれ 4.5 %, 8 % 含むスラグである。酸

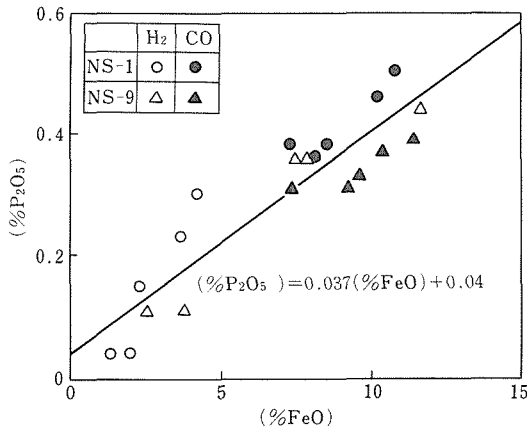


図26 還元スラグ中の (% P_2O_5) と (% FeO) の関係 (NS-1は低濃度 Nb_2O_5 スラグ, NS-9は高濃度 Nb_2O_5 スラグ)

化鉄の還元がほぼ終了してから、 Nb_2O_5 , MnO の還元が始まっている。生成した金属中の炭素濃度より、Nb は炭化物を形成していることがわかる。

還元温度を変化させたときの黒鉛るつば中でのスラグの還元挙動を図 28 に示す。スラグ中の Nb_2O_5 は

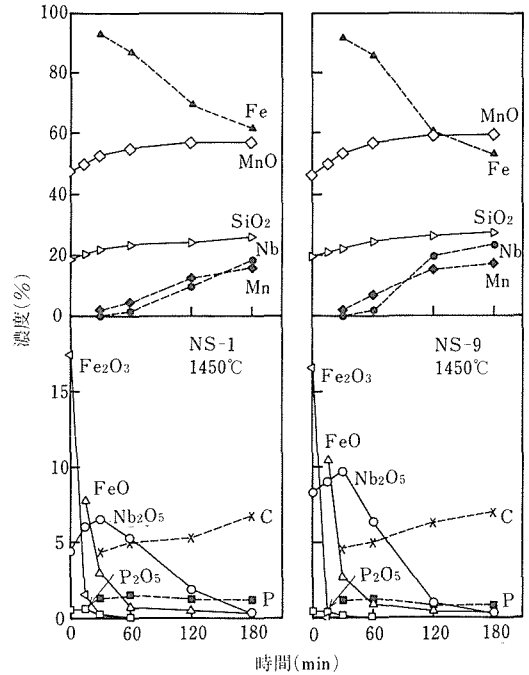


図27 黒鉛るつば中でのスラグの還元挙動

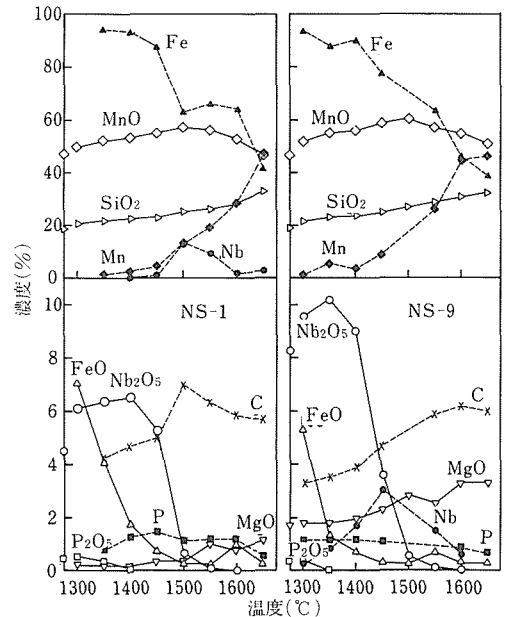


図28 黒鉛るつば中でのスラグの還元に対する温度の効果

1400℃を超えると還元が開始し、1500℃を超えるとほとんど還元されてしまう。また、 P_2O_5 、 FeO は1400℃付近の温度では還元され、金属中に含まれる。一方、 MnO は1450℃から還元が開始し、温度の上昇とともに還元される量が増加するため、生成した金属中のNb濃度が見掛け上減少している。

炭素によるスラグの還元挙動を調べた結果、還元条件の制御により、酸化鉄と P_2O_5 を還元し、分離することにより、スラグ中の Nb_2O_5 濃度を相対的に高められることがわかった。

4. 3 回転炉による含Nbスラグの溶融還元

実験に使用した回転炉は、外径740mm ϕ 、内径360mm ϕ 、長さ720mmで、回転速度は最高30rpmで、炉を傾動して溶融物を炉外に取り出せる構造を有している。炉内のライニングには、この研究で使用している高塩基性スラグに対して、高温における耐侵食性の優れている高温焼成マグネシア系及びマグネシア・カーボン系の耐火物を使用した。実験操作は、予備実験も含め20回行い、温度は1500～1800℃の範囲で、スラグ量は12～20kgを使用して行った。加熱は、バーナーによるプロパン酸素燃焼で行い、実験温度に達した時点で所定量のスラグを炉内に投入、溶融させ、炉内温度が回復した時点で黒鉛粒等の還元剤を添加し、還元を行わせた。

炉内耐火材にマグネシア系を使用した場合の操業例を図29に、マグネシア・カーボン系を使用した場合の操業例を図30に示す。この二つの操業に使用した含Nbスラグ(NS-10)は8.3%の Nb_2O_5 を含んでいる。いずれの耐火材を使用した場合でも、スラグによる耐火材の侵食が著しく、マグネシア・カーボン系の場合では、スラグが実験温度に到達するまでに MgO がスラグ中に溶出し、その濃度は50%に、更に実験終了時には70%にまで増加した。回収されたフェロニオブの組成として、42% Nb、39% Fe、9% Mn、8% Cの成分のものが得られている。

4. 4 小括

含Nbスラグから良質のフェロニオブを製造するための新しい製錬工程を開発するため、基礎実験として、還元ガス及び炭素による溶融還元挙動を調べ、この結果を踏まえ、回転炉による操業実験を行った。予備還元処理を行った含Nbスラグを還元することにより、還元剤に炭素を用いたため炭素濃度が高いものの、Nb濃度が42%のフェロニオブで得ることができた。

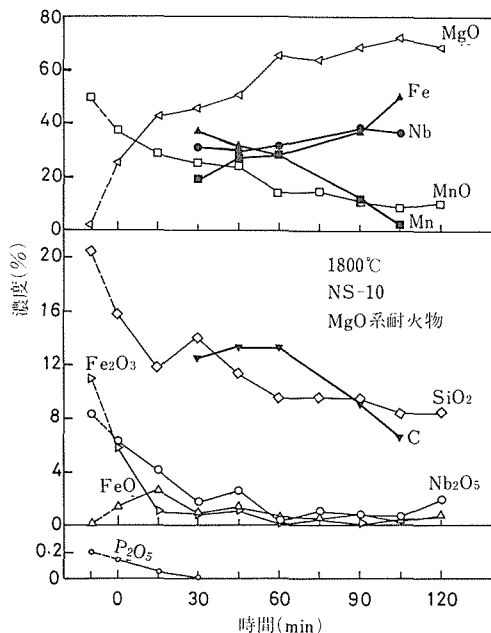


図29 溶融還元炉(マグネシア系耐火物)を使用した場合のスラグの還元挙動

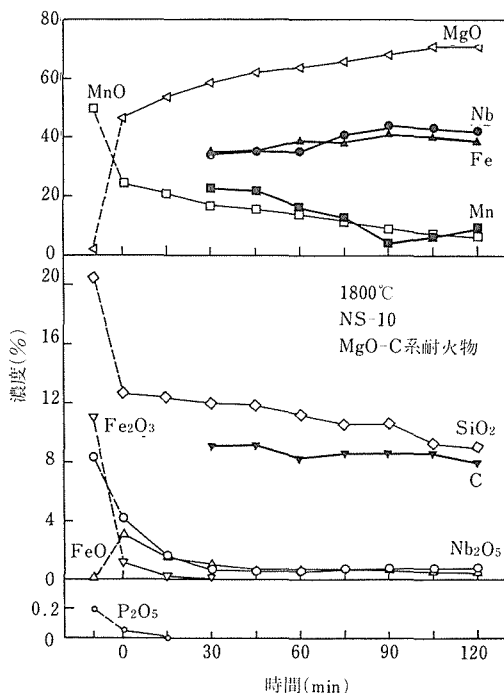


図30 溶融還元炉(マグネシアカーボン系耐火物)を使用した場合のスラグの還元挙動

今日のNbの主原料鉍石であるパイロクロアやコロンバイトにくらべ品位が1桁低い中国内モンゴル自

治区に産する複雑鉄鉬石を出発原料として、製鉄工程内でNbを分離回収するプロセスの開発を行った。純酸素底吹き多段式連続選択酸化炉を設計、試作し操業を重ねた結果、 Nb_2O_5 7~10%という高品位のスラグをNb回収率70%以上という高収率で生成することに成功した。現在、図1に示す連続製鋼、連続鋳造を含めた、粗鋼生産10万t規模のパイロットプラントを包頭に建設する計画が進行中である。

この計画が実現すれば、含Nbスラグという他に類のない鉬物種からNbを利用可能な形態に精製する上で、本研究の成果が活用されるものと期待される。

参 考 文 献

- 張柏汀, 大谷正康, 徳田昌則, 井上博之: 学振54委 No.1623 (1982年11月).
- 第3版鉄鋼便覧第1巻基礎(日本鉄鋼協会編)(1981)P.3. [丸善].
- 松下幸雄, 盛利貞, 不破祐, 館充, 森一美, 瀬川清: 冶金物理化学(1970), P.29. [丸善].
- 大谷正康: 鉄冶金熱力学(1981), P.140. [日刊工業新聞社].
- 渡辺敏昭, 本多均一, 三井達郎, 古牧政雄, 福沢安光, 松本文明, 笠原 章, 尾形 智: 研究報告集, **5**, (1984), 170.
- 大場 章, 下飯坂潤三: 日本鉬業会誌, **76** (1960), 19.
- 新金属協会編: タンタル・ニオブ, 新金属協会(1975), P.59.
- Schulze, K.: International Symposium "Niobium 81" San Francisco, USA, 8.-11. Nov. 1981.
- 明石和夫, 石塚隆一, 江上一郎: 日本鉬業会誌, **88** (1972), 885.
- Hasegawa, R. and Kametani, H.: "Extraction Metallurgy 85" London, Inst. Min. Met., (1985) P.905-919.
- Rolsten, R.F.: J.Am. Chem. Soc., **79** (1957), 5409.
- Rolsten, R.F.: "Metal iodides and iodide metals" New York, Jhon Wiley & Sons(1961) P.92.
- 純酸素底吹き連続選択酸化プロセスの開発, 渡辺敏昭, 本多均一, 尾形 智, 三井達郎, 古牧政雄, 福沢安光, 松本文明, 笠原 章, 福沢 章, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 連続選択酸化プロセスによる含Nb溶鉄の精製, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 佐藤 彰, 尾崎 太, 林宗彩, 周栄章, 黄曄, 姜鈞普, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- 連続選択酸化プロセスにおける溶湯中の酸素分圧について(含Nb溶鉄の精錬技術に関する研究-7), 尾崎 太, 松本文明, 渡辺敏昭, 福沢 章, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
- Defining of Hot Metal in Tank-Type Continuous Refining Process, Fukuzawa, A., Nakagawa, R., Yoshimatsu, S., Lin, Z. and Zhou, R., 5th International Iron and Steel Congress, April 6-9, (1986), Washington D.C.
- 含ニオブスラグの還元ガスによる溶融還元挙動, 桜谷和之, 古山貞夫, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 含ニオブスラグの炭素による溶融還元挙動, 桜谷和之, 古山貞夫, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 長谷川良佑, 上平一茂, 後藤建次郎, 吉松史朗: フラッシュ法による含ニオブ製鋼スラグ中のニオブの抽出の試み, 日本鉬業会, 63. 4.
- 含ニオブスラグの予備処理(含ニオブスラグを用いた金属ニオブ製造に関する研究-1) 大場章, 岩崎智, 尾沢正也, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
- 炭化ニオブを原料とする金属ニオブ製造に関する研究(含ニオブスラグを用いた金属ニオブ製造に関する研究-2) 尾沢正也, 岩崎 智, 北原宣泰, 大場 章, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 63. 11.
- (誌上)
- Continuous Treatment of Baotou Hot Metal, Fukuzawa, A., Nakagawa, R., Yoshimatsu, S., Lin, Z. and Zhou, R., The Second Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel (ISIJ), (1983), 264.
- 連続底吹製鉄炉の試作, 渡辺敏昭, 本多均一, 三井達郎, 古牧政雄, 福沢安光, 松本文明, 笠原 章, 尾形 智, 研究報告集, **5**, (1984), 170.
- Refining of Hot Metal in Tank-Type Continuous Refining Process, Fukuzawa, A., Nakagawa, R., Yoshimatsu, S., Lin, Z. and Zhou, R., Process Technology Proceedings (ISS of AIME), Vol. 6 (1986), 1103.
- Selective Recovery of Silicon, Niobium, or Manganese from Pig Iron with Fe_2O_3 -based Fluxes by Flux Extraction Method, Sato, A., Aragane, G., Kasahara, A., Kori, M. and Yoshimatsu, S., Trans. ISIJ, **26** (1986), 943.
- A Method of Recovery of Boron from Pig Iron and Boron Oxide from Slag, Sato, A., Aragane, G., Ogata, S., Yamada, K. and Yoshimatsu, S., Trans. ISIJ, **26** (1986), 949.
- Nbを有する溶鉄中のSi, Nb, Mnの優先除去, 佐藤彰, 荒金吾郎, 笠原 章, 群 宗幸, 吉松史朗, 鉄と鋼, **73** (1987), 275.
- 溶鉄中ボロンの除去および B_2O_3 スラグの水への溶解, 佐藤彰, 荒金吾郎, 尾形 智, 山田 圭, 吉松史朗, 鉄と鋼, **73** (1987), 283.
- 多段式連続選択酸化プロセスによる含Nb溶鉄の精錬, 福沢章, 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 尾崎 太, 周 栄章, 林 宗彩, 黄 曄, 姜 鈞普, 鉄と鋼, **73** (1987), 343.
- Slag-metal Reaction in Continuous Treatment of Hot Metal

研 究 発 表

(口頭)

- 溶鉄中珪素のニオブに対する優先除去, 佐藤彰, 荒金吾郎, 群宗幸, 尾崎太, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 58. 4.
- 長谷川良佑, 小川洋一, 五沃化ニオブの熱分解日本鉬業会, 59. 4.
- 溶鉄中ニオブまたはマンガンの優先除去, 佐藤彰, 荒金吾郎, 笠原章, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- アルカリ金属炭酸塩系フラックスによる溶鉄中のNbの選択酸化(含Nb溶鉄の精錬技術に関する研究-3), 尾崎 太, 渡辺敏昭, 花岡博明, 尾形 智, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- 溶鉄中ボロンの除去および B_2O_3 スラグの水への溶解, 佐藤彰, 荒金吾郎, 尾形 智, 山田 圭, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 60. 10.

Containing Nb, Ozaki, T., Watanabe, T., Matsumoto, F. and Fukuzawa, A., The Fourth Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel (ISIJ), (1987), 187.

- 10) Thermal De-Composition of Niobium Pentaiodide under Dynamic Vacuum Conditions, Hasegawa, R., Ogawa, Y., Kamihira, K. and Yoshimatsu, S., Chem. Express, Vol 3 (1988), 143.
- 11) 含ニオブ溶融スラグのガスによる還元挙動, 桜谷和之, 古山貞夫, 吉松史朗, 鉄と鋼, **74** (1988), 794.

特 許

- 1) 溶銑中に含有する塩基性酸化物となる元素の分離回収方法, 佐藤彰, 福沢章, 尾崎太, 荒金吾郎, 吉松史朗, 特公昭 61-34122, 61. 2. 18.
- 2) 銑鉄中の有価元素の分離回収法, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢章, 佐藤彰, 林宗彩, 周榮章, 黄曄, 姜鈞普, 特公昭 61-232221, 61. 10. 16.

核融合炉第一壁の低 Z 物質被覆に関する研究

原子力研究

原子炉材料研究部

福富勝夫^{*1}, 岡田雅年^{*2}, 新野 仁^{*3}

北島正弘^{*3}, 四竈樹男^{*4}, 藤塚正和^{*3}

坂井義和^{*3}

昭和55年度～昭和61年度

要 約

核融合炉第一壁の低 Z 物質被覆材には耐熱衝撃性に優れプラズマとの相互作用における特性が良い等の性質が要求される。被覆材は表面と基材を異なる特性の物質とすることにより、全体として単一物質にまさる特性を実現できる可能性があるが、一方で被覆材特有の問題も生ずる。

これらの問題を解決するために CVD（化学蒸着）法、イオンプレーティング法、ARE（活性化反応蒸着）法、マグネトロンスパッター法、固相反応接合法、真空アーク蒸着法により低 Z 物質被覆材を作製し、作製条件と被覆材の特性との関係を調べた。更にその結果に基づいて耐熱性に優れた各種低 Z 物質被覆材を開発し、また被覆技術の開発を行った。

イオンプレーティング法では SiC と Al₂O₃ の複合被覆、基板温度コントロール法により界面に炭素濃度連続変化層を形成した TiC 被覆、タングステン中間層を入れた TiC 被覆等を作製した。次にマグネトロンスパッター法では組成比、基板バイアス電圧、スパッターガス圧等のパラメーターを最適化することにより熱安定性に優れた TiC 皮膜等を作製した。また固相反応接合法ではイオンプレーティングによる金属中間層を用いることにより密着性に優れたグラファイト・金属接合材が得られた。更に真空アーク蒸着法では第一壁のその場被覆に適したイオン銃型真空アーク蒸着源を開発した。

一方、作製した被覆材の熱安定性試験、熱サイクル特性試験、熱衝撃試験、機械的特性試験を行い、熱的・機械的特性を調べた。またイオン照射及びグロー放電法によりプラズマとの相互作用における特性について調べた。

熱安定性試験においては TiC 皮膜の蒸発による重量減少量がストイキオメトリ組成からずれるほど大きくなること、基材のモリブデンの TiC 皮膜中への異常に速い拡散によりモリブデン炭化物が形成され遊離チタンが蒸発すること、この現象はタングステン中間層によって防げること等が明らかになった。

また機械的試験においては引張試験中に AE（アコースティックエミッション）により皮膜の割れや剝離に伴う音波を測定し、引張試験結果と対応させて解析することにより皮膜の強度及び界面の密着強度に関するデータが得られた。

プラズマとの相互作用は表面損傷に関しては D⁺ イオン照射により調べ、プリスター等の表面損傷の発生する条件を調べた。また水素同位体のリサイクリングに関しては、D⁺ (D₃⁺) イオン照射及び水素中でのグロー放電法により測定し、水素同位体リテンション量等のデータが得られた。

現在の所属：*1 第1研究グループ

*2 筑波支所長

*3 第2研究グループ

*4 東北大学大洗研究所

1 研究の背景

核融合炉第一壁の構成原子はスパッタリング等によりプラズマ中に不純物として混入するが、不純物原子の Z (原子番号) が大きくなるとプラズマの放射損失が急激に大きくなるため、第一壁材料の少なくとも表面は低 Z 物質である必要がある。またこれらの材料は耐熱衝撃性に優れ、プラズマとの相互作用における特性の良いものでなければならない。

第一壁低 Z 材料としてはバルク材と被覆材が考えられるが、被覆材を使用する場合の利点としては¹⁾

- (1) 被覆材において表面皮膜の変更は安価に容易に行える。これを利用して実験装置では多様な表面材料の評価試験が容易に行える。
- (2) 基材を構造材としての観点からのみ選択でき表面皮膜を表面機能材料の点から選択できる。この結果、材料選択に大きな幅ができる。
- (3) 被覆材の熱的機械的性質は表面皮膜が薄い場合、基材のそれと変わらないとして設計が行え、安全性信頼性の確保が容易となる。
- (4) 表面皮膜の組織制御が容易で材料設計の自由度が増す。

等が考えられる。

しかし一方で問題点として

- (1) 表面皮膜が剥離しやすい。
- (2) 核融合装置の大型化に伴い第一壁の粒子負荷が増大すると、表面皮膜の損耗が激しくなり厚膜被覆が必要となる。しかし膜厚の増大に伴い皮膜は破壊・剥離を生じやすくなる。
- (3) 表面皮膜と基材との高温での化学的相互作用により皮膜の劣化が生ずる。
- (4) 表面皮膜の存在による基材の機械的性質の劣化等がある。

第一壁の低 Z 被覆材料の開発に当ってはこれらの問題を解決する事が肝要であり、本研究は特にこれらの点に焦点を当てて行われた。

2 低 Z 物質被覆技術と新被覆材料の開発

2.1 緒言

低 Z 物質被覆技術には多くの方法があるが、本研究ではCVD法、イオンプレーティング法、ARE (活性化反応蒸着) 法、マグネトロンスパッター法、固相反応接合法、真空アーク蒸着法を利用して新被覆材料の開発を行った。

被覆材の特性は、作製方法によって大きく変化する。

そこで本研究では作製条件を制御して耐熱性に優れた被覆材を開発したほか、種々の優れた特長を持つ材料を組み合わせる複合化する技術を開発することにより、更に耐熱性に優れた新被覆材料を創製した。

2.2 イオンプレーティング法

図1にイオンプレーティング装置の構成を示す。原料は電子ビームにより蒸発させ、高周波グロー放電により反応性ガスと共にプラズマ中でイオン化し、バイアス電圧により加速し、高エネルギーで基板に衝突させ皮膜を作製する。

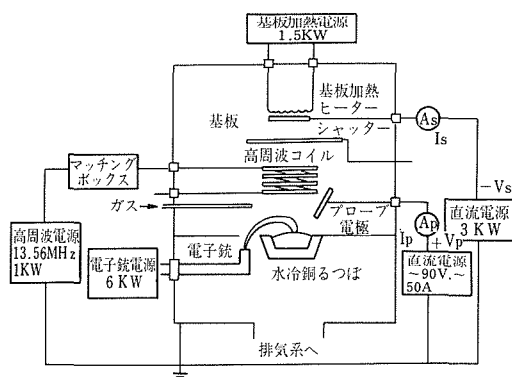


図1 イオンプレーティング装置の構成図

2.2.1 SiC, Si-C-Al-O皮膜²⁾

SiCは熱安定性に優れ、モリブデン基板と熱膨張係数が近いこと、モリブデン上の低 Z コーティング材として有望である。このSiCの熱安定性を向上させる目的で Al_2O_3 を混合したSi-C-Al-O複合皮膜を高周波イオンプレーティングにより作製した。

作製した皮膜のAl/Si比をオージェ電子分光により測定した結果、アルミナ濃度換算で40-60重量%であった。またX線回折及び赤外スペクトルから、この皮膜は単なるSiCと Al_2O_3 の混合物ではなく別の複雑な化学結合を持つ化合物である事が明らかになった。

2.2.2 TiC, VC皮膜

- (1) 基板温度コントロールによる密着性の向上^{3,4)}

TiCとVCは高温熱安定性に優れた材料であり、強度が大きく、また化学スパッタ率も小さく、低 Z 被覆材料として非常に有望である。

高周波イオンプレーティングによりモリブデン基板上に密着力の強いTiC及びVC皮膜を作製するために成膜中の基板温度をプログラムに従ってコントロールしながら皮膜の堆積を行った。図2にその原理を示す。炭素の堆積速度はアセチレンガスの熱分解反応で律速

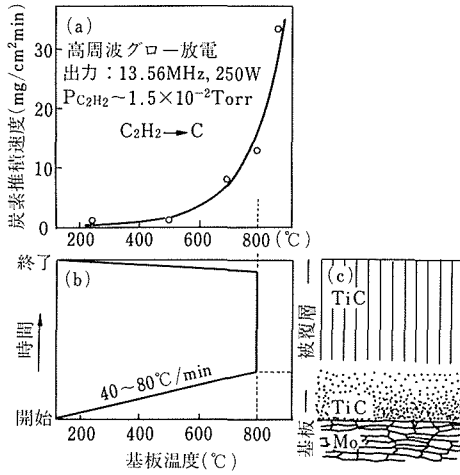


図2 基板温度コントロール法による密着性の向上

されるため、基板温度が高いほど速くなる。従って図に示すようなプログラムに従って温度コントロールを行いながら皮膜の堆積を行うと界面付近に炭素濃度連続変化層が形成され熱応力が緩和される。

(2) 活性化法の違いによる皮膜特性の比較⁵⁾

イオンプレーティング法ではプラズマの活性化の度合は皮膜特性に大きな影響を与える。そこでTiCのイオンプレーティングにおいて高周波法と直流法(ARE法: 活性化反応蒸着法)⁶⁾の2種類の活性化法を用い、活性化の度合と皮膜特性の違いを明らかにした。

図1にイオンプレーティング装置を示す。高周波法で活性化する場合はRFコイルを用い、直流法で活性化する場合はモリブデン製のプローブと蒸発源の間に50~60Vで約20Aの直流電流を流した。試料電流の測定から直流法は高周波法に比べて数倍、イオン化効率が高いことがわかった。

図3に基板に衝突するアセチレン分子とチタン原子の比に対する皮膜の組成比を示す。直流法の場合にはアセチレン/チタン比が40以上のとき、皮膜の組成比は1になることがわかる。これに対し、高周波法の場合には皮膜の組成比はアセチレン/チタン比に依存して広範囲に変化することがわかる。これは高周波放電中ではアセチレンガスが比較的容易に分解・イオン化し炭素が皮膜中に取り込まれやすいためと考えられる。

またこの方法を用いて、高温熱安定性を改善するためにタングステンを中間層としたTiC皮膜を作製した。^{7,8,9)} タングステン中間層はマグネトロンスパッター法により5~10 μ mの厚さに作製した。TiC

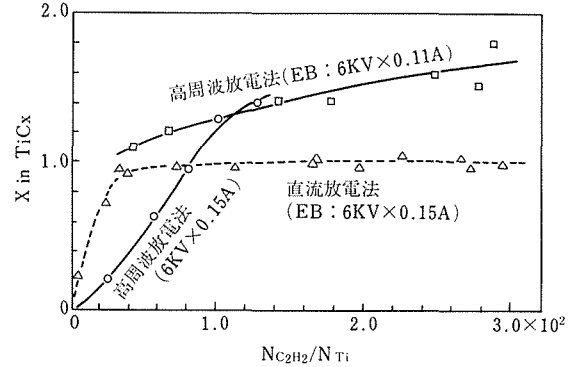


図3 組成比と入射アセチレン/チタン比の関係

皮膜の厚さは8~15 μ mであった。

2.3 マグネトロンスパッター法

図4に装置の構成図を示す。用いた装置は高周波2極平行板型マグネトロンスパッター装置でターゲット径は6インチ、高周波電源は13.56MHz, 3kW、基板高周波バイアスは300W、基板加熱ヒーターにより室温から700°Cまで温度制御可能である。また4重極質量分析器によりスパッターの分析を行いながら成膜ができる。

2.3.1 TiC 皮膜

(1) スパッター条件の影響¹⁰⁾

マグネトロンスパッター法によりモリブデン基板上にTiC皮膜を作製し、スパッター条件の皮膜特性に及ぼす影響を調べた。

表1にスパッター条件と皮膜特性との関係を示す。ターゲット上にチタン片を置いてスパッターするとTi/C比が増加しそれに伴って格子定数が減少する。また基板温度が低いほど、X線回折線の半値幅が大きくなり、結晶性が悪くなることがわかる。一方、基板高周波バイアスを増加すると皮膜中に取り込まれるア

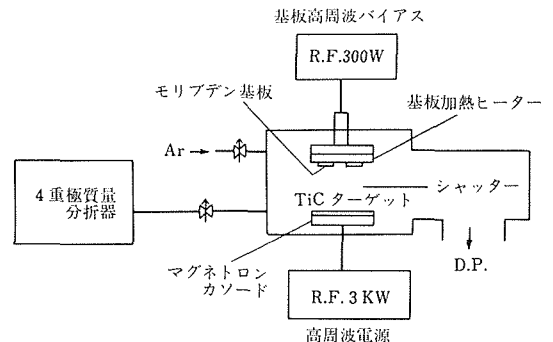


図4 マグネトロンスパッター装置の構成図

表1 スパッター条件と皮膜特性の相関*

	Ti/C比	アルゴン濃度	格子定数	X線回折ピーク半値幅
ターゲット上のチタン	++	—	—	—
基板温度	±	—	+	—
基板高周波バイアス	—	++	++	++
スパッターガス圧	—	—	—	±

* ++: 強い正の相関, +: 正の相関, ±: 相関なし, -: 負の相関, --: 強い負の相関

ルゴン濃度が増加し、格子定数が増加し、結晶性が悪くなる。スパッターガス圧を低くしても、皮膜中のアルゴン濃度は増加し、格子定数は増加する。

スパッターガス圧が低く、高周波バイアスが大きい場合はスパッター中に皮膜の細かい剥離を生じるため堆積速度が遅く、表面が荒れる。この条件は皮膜中のアルゴン濃度が高くなる条件と一致していることから、アルゴンガスによる内部応力のため微細な剥離を生ずると考えられる。このような剥離はターゲット上にチタンを置くと防ぐことができる。これはチタン濃度が増すと皮膜の延性が増加するためと考えられる。

(2) 組成比の影響¹¹⁾

Ti_xC_{1-x} 皮膜の特性に及ぼす組成比の影響について調べるためマグネトロンスパッター法により組成比を変えた皮膜をモリブデン基板上に作製した。組成比を変えるためにTiCターゲット上にチタン片またはグラファイト片を置いてターゲットとともにスパッターした。組成比はxの値で0.3から0.6の間とした。

X線回折の結果、炭素過剰の皮膜は強い(111)配向性、チタン過剰の皮膜は強い(200)配向性を示し、ストイキオメトリーに近い皮膜はほぼ等方的であった。

図5に格子定数の組成比依存性を示す。炭素濃度が大きいほど格子定数は大きいことがわかる。また基板の曲率から求めた皮膜の内部応力及びX線マイクロアナライザーにより測定した皮膜中のアルゴン濃度は炭素濃度が大きいほど大きかった。これらの結果から、炭素濃度の大きい試料はチタン空孔濃度が大きく、この空孔にアルゴンガスが取り込まれ、内部応力の原因となると考えられる。

図6に皮膜の密度と組成比の関係を示す¹²⁾。この結果から、もしグラファイト等第2相の形成がなければ、過剰炭素原子の約半数が格子間原子となり、残りの半数がチタン空孔を形成していると考えられる。

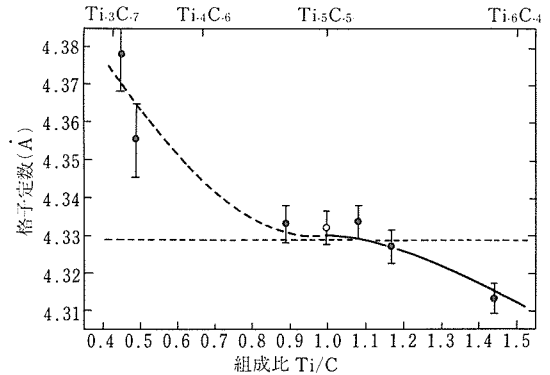


図5 格子定数と組成比の関係

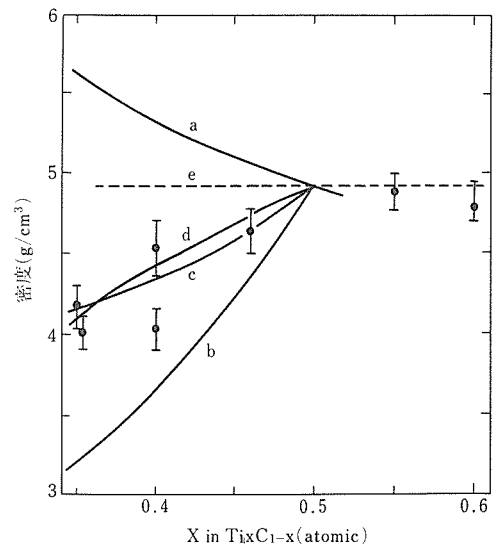


図6 密度と組成比の関係。曲線a; 過剰炭素が全て格子間原子になった場合、曲線b; 不足チタンが全て空孔になった場合、曲線c; 格子間原子とチタン空孔が同数の場合、曲線d; 過剰炭素がグラファイトになった場合の理論密度を表す。

2. 3. 2 $Ti_{1-x}B_x$ 皮膜

TiB_2 はTiCに比べて高温における蒸気圧が低く、水素リテンションが小さく、第一壁の被覆材料として優れた特性を持っている。そこでマグネトロンスパッター法によりモリブデン基板上に $Ti_{1-x}B_x$ 皮膜(0.49 < x < 0.77)を作製しその特性を調べた。

X線回折の結果、ストイキオメトリーの TiB_2 は回折線強度が最も弱く硼素濃度が増すに従って強くなる。また負バイアス電圧をかけるとストイキオメトリーの TiB_2 の結晶性は良くなる。

2. 4 固相反応接合法^{13, 14)}

将来の核融合炉においては第一壁の損耗速度が格段に速くなると予想され、そのために低Z物質の厚い皮膜や接合材が必要とされている。この場合低Z物質としてはグラファイト、ヒートシンク材料としてはモリブデン、タングステン、銅等が考えられている。

グラファイトと金属の接合法として従来最も広く用いられているのはろう接法である。しかしこの方法では使用温度はろう材の耐熱性により制限される。そこで本研究ではグラファイトと金属を固相反応接合法により直接接合することを試みた。

実験に用いたグラファイトはPOKO AXF-5Q, IG-11及びPD-11で、グラファイトと金属の試料寸法は $14 \times 14 \times (0.1 - 1) \text{ mm}$ である。接合温度は $1200 - 1400^\circ\text{C}$ 、接合圧力は $3 - 6 \text{ kg/mm}^2$ 、加熱時間は10 - 30分、雰囲気気の実空度は $(1 - 5) \times 10^{-6} \text{ Torr}$ であった。

グラファイトと金属のみでは接合強度が弱いため中間層としてイオンプレーティングにより $2 - 10 \mu\text{m}$ の皮膜を金属に被覆して固相反応接合を行った。中間層としてチタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデンを試みた結果、モリブデンとバナジウムが最も接合性が良かった。作製した接合材の密着強度を引張試験により測定したところ約 3 kg/mm^2 以上という結果が得られた。

またバナジウム、モリブデン、モリブデン・バナジウム合金、バナジウム・チタン合金を被覆した多結晶及び単結晶モリブデン箔（厚さ $70 \mu\text{m}$ ）を中間層として用い、更に密着強度の強い接合材が得られた。

2. 5 真空アーク蒸着法^{15, 16, 17, 18)}

真空アーク蒸着法は真空中のアーク放電に伴い陰極の表面に発生した陰極輝点から放出されるイオン化率の高い陰極物質蒸気を利用して基板上に皮膜を堆積する方法である。

真空アーク蒸着法の特長としては

- (1) イオン化率が高くイオンエネルギーが高い。
- (2) スパッター法と同様に固体物質から直接蒸着物質が放出される。従って上下左右、全方位に向けて蒸着できる。
- (3) スパッター法にくらべて蒸着速度が1 - 2桁速い。等があるため、第一壁内面にその場で低Z物質を被覆したり、損傷した被覆を修復するのに適している。

本研究ではその場被覆に適した真空アーク蒸着法として図7に示すようなイオン銃型真空アーク蒸着源を開発した。この蒸着源の特長は

- (1) 陰極の中心に反応性ガスの吹き出し口があり、陰

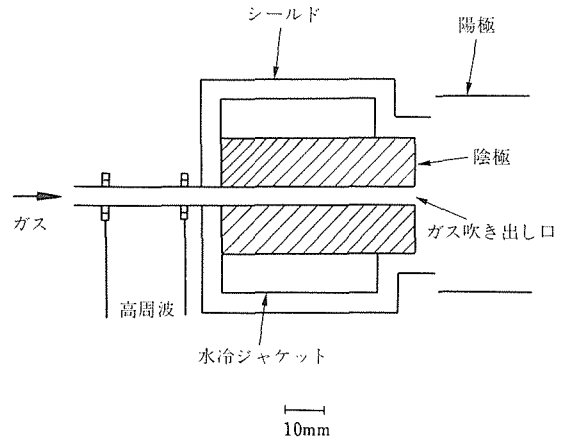


図7 イオン銃型真空アーク蒸着源の模式図

極輝点がこの口の回りに集中するために、局所的に速い蒸着速度で皮膜の形成ができる。

- (2) アーク放電の安定性が良い。
 - (3) 反応性ガスを吹き出し口の手前で、高周波放電によりイオン化するため反応性が高い。
- などである。

したがって、この蒸着源は第一壁内面に局所的に高速蒸着するのに適している。この蒸着源を用いて室温でモリブデン上にTiN及びTiC皮膜を作製した。X線回折の結果、TiN皮膜は強い(200)配向性を示し、TiC皮膜は非常に幅の広い回折線を示した。

2. 6 小括

各種の低Z物質被覆材料を作製しその特性を調べた。イオンプレーティング法ではモリブデン及びグラファイト基板上SiCと Al_2O_3 の複合皮膜、界面付近に炭素濃度連続変化層を形成したTiC及びVC皮膜、高周波法及び直流法(ARE法：活性化反応蒸着法)によるTiC皮膜及びタングステン中間層をはさんだTiC皮膜を作製した。

次にマグネトロンスパッター法ではモリブデン基板上にTiC皮膜、 $\text{Ti}_x\text{C}_{1-x}$ 皮膜及び $\text{Ti}_x\text{B}_{1-x}$ 皮膜を作製した。

また固相反応接合法によりグラファイトとモリブデン及びタングステンとの接合材を作製した¹⁹⁾。このとき中間層としてモリブデン、バナジウム等の箔やこれらのイオンプレーティング皮膜を用いることにより密着性の良い接合材が得られることがわかった。

更に真空アーク蒸着法によりTiNおよびTiC皮膜を作製した。この方法はイオン化率が高く、蒸着速度が速く、上下左右全ての方向に向けて局所的に蒸着で

きるため第一壁の局所的なその場被覆・修復に適することがわかった。

3 熱的・機械的特性試験

3.1 緒言

種々の方法により、種々の条件下で作製した低Z被覆材料の高温における熱安定性試験、熱サイクル試験、熱衝撃試験及び機械的特性試験を行い、被覆材の特性評価を行った。これらの結果は直ちに被覆材の作製方法にフィードバックして、より特性の優れた被覆材の開発に結び付け、このサイクルの繰返しにより被覆材の特性を向上させた。

3.2 熱安定性

3.2.1 イオンプレーティング法によるSi-C-Al-O皮膜の熱安定性²⁾

イオンプレーティング法により作製したSi-C-Al-O皮膜の熱安定性を調べた。試験条件は温度が1100-1400°C、 3×10^{-6} Torrの真空中で、加熱時間は40分であった。図8に試験結果を示す。横軸は加熱温度、縦軸は重量変化を示す。また括弧内は成膜時の温度を示す。図から分かるようにイオンプレーティングによるSiCは Al_2O_3 を添加することにより熱安定性が向上することが明らかになった。

熱安定性の向上の要因として、 Al_2O_3 の添加により皮膜の強度が増加することが挙げられる。すなわちSiC皮膜は剥離すると多数の破片に割れるのに対し、 Al_2O_3 を添加したSiC皮膜は膜の形を保ったまま剥離することから皮膜の強度あるいは延性が大いことがわかる。

また図から成膜時の温度が高いほど重量減少が少ないことが分かる。成膜時の温度が高いと皮膜中のフリーシリコンの量が減少することが分かっているため、皮膜の重量減少はこのフリーシリコンの蒸発によると

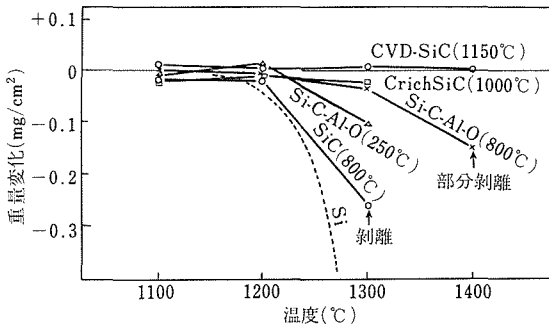


図8 Si-C-Al-O被覆の加熱による重量減少。括弧内は成膜時の基板温度を表す。

考えられる。

3.2.2 イオンプレーティングによるTiC、VC皮膜の熱安定性

(1) 基板温度コントロールしたイオンプレーティング^{3,4)}

イオンプレーティングにより基板温度をコントロールして界面に炭素濃度連続変化層を形成したモリブデン基板上のTiC及びVC皮膜の熱安定性を調べた。

(2.2.2 参照)

図9に 5×10^{-6} Torrの真空中で1800°Cで40分加熱したTiC被覆モリブデンの断面のX線マイクロアナライザーによる組成分析の結果を示す。界面付近に厚い拡散層が形成されていることがわかる。また走査電子顕微鏡による観察の結果、界面付近のモリブデン基板内にTiCがくさび状に析出していることが観察された。厚い拡散層と析出物の「くさび効果」により皮膜の剥離は生じなかった。

VC被覆モリブデンの場合は、基板のモリブデンが皮膜中を拡散して表面まで達した。このことからVCとモリブデンの組合せはプラズマ汚染の観点から好ましくないと考えられる

次にTiC及びVCコーティングの高温における蒸発

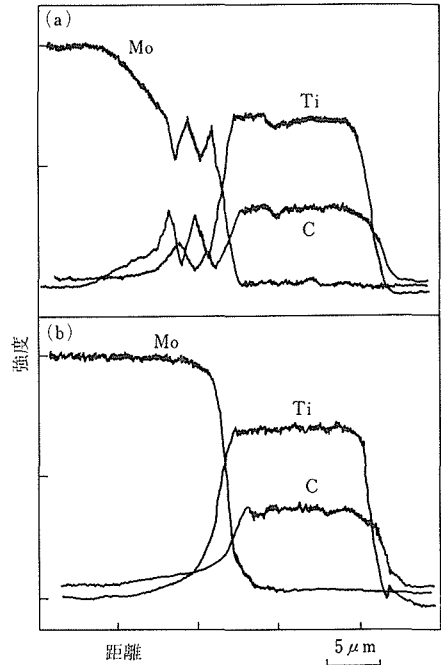


図9 加熱後の断面組成。(a) 基板温度コントロール法により炭素濃度連続変化層を形成した被覆材、(b) 通常の基板温度一定で作製した被覆材

速度と組成の関係を調べた。その結果、組成がストイキオメトリからずれた試料では真空中で1700°Cに加熱した場合、表面の色の変化と大きい重量減少を生じた。これは皮膜中のフリーチタンやバナジウムの蒸発によると考えられる。

(2) 組成比の影響²⁰⁾

イオンプレーティング法によるモリブデン上のTiC_x皮膜について、高温熱安定性を調べた。比較のためCVD法によりグラファイト上に作製したTiC皮膜についても試験を行った。試験は1600–2000°Cに 5×10^{-6} Torrの真空中で40分加熱することにより行った。組成比はX線マイクロアナライザーにより測定した。

図10に実験結果を示す。重量減少量は組成比がストイキオメトリからずれるほど大きいことが明らかになった。XPS(X線光電子分光)スペクトルからは組成がストイキオメトリからずれた試料ではフリーチタンの存在が示された。これが蒸発による重量減少の主要な原因と考えられる。

(3) 基板材料の影響²⁰⁾

イオンプレーティングによるTiC皮膜の高温熱安定性は用いる基板材料によって影響を受ける。図11に示すように、モリブデン上のTiC皮膜は加熱により重量減少を示したが、グラファイト上のTiC皮膜は2000°Cまでの加熱でもほとんど重量減少を示さなことが明らかになった。

重量減少した試料は表面色も金属光沢から暗灰色に変化した。表面の走査電子顕微鏡観察によると、モリブデン上のTiC皮膜の表面は2000°Cに加熱することによりスポンジ状に変化した。これに対しグラファイト上のTiC皮膜はほぼ原形のまま残っていた。

X線回折の結果、モリブデン上の皮膜では加熱後に

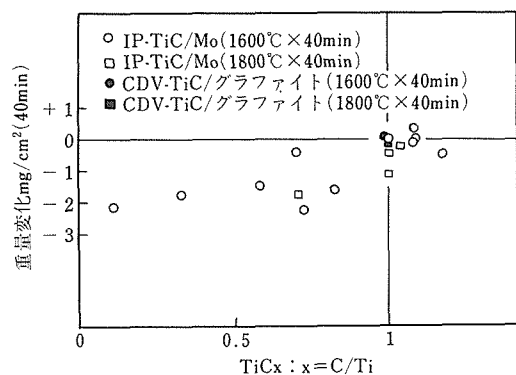


図10 モリブデン上のTiC被覆材の加熱による重量減少量と組成比の関係

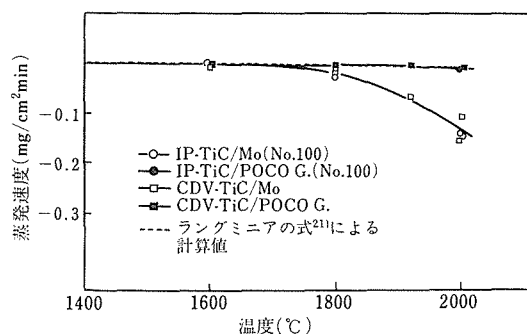


図11 モリブデン及びグラファイト上のTiC被覆の加熱による重量減少

Mo₂Cのピークが現れている。これからMo₂Cの形成によりTiC中のCが奪われ、Tiが遊離して蒸発する劣化機構が考えられる。

Mo₂Cの形成はTiCとMo₂Cの標準生成自由エネルギーを比較することにより解釈できる。ElliottとGleiser²²⁾によれば1700°C以上ではMo₂Cの方がTiCよりも安定になる。また皮膜中の格子欠陥等がモリブデンの拡散を速め、Mo₂Cの形成を促進することも考えられる。

(4) 活性化法の違いによる影響⁵⁾

イオンプレーティングによるTiC皮膜の熱安定性に及ぼす活性化法の違い(2.2.2.参照)について調べた。試験温度は1600–2000°C、加熱時間は10–30分、雰囲気真空度は 5×10^{-6} Torrであった。

図12に試験結果を示す。高周波法により作製した組成比がストイキオメトリよりずれた試料ではチタンの蒸発により大きい重量減少を示した。これに対し、

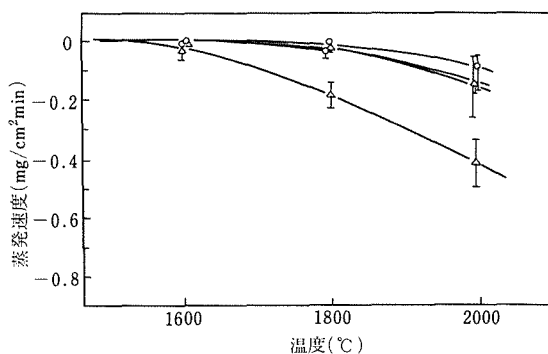


図12 高周波法及び直流法で作成したモリブデン上のTiCの加熱による重量減少。○:直流法(C/Ti=1), ●:直流法(C/Ti=0.8), △:高周波法(C/Ti=0.9~1.2), ▲:高周波法(C/Ti=0.5~0.7)

直流法で作製したストイキオメトリの試料は優れた熱安定性を示した。2000°Cに加熱した試料の表面を走査電子顕微鏡で観察した結果、高周波法による試料は顕著な劣化を示したが、直流法による試料は健全であった。また加熱後のX線回折から高周波法では Mo_2C と $(\text{Mo}, \text{Ti})_x\text{C}_{1-x}$ の形成が見られたが、直流法では見られなかった。

これらの結果からイオンプレーティングにおいて高温熱安定性の優れたTiC皮膜を作るには、イオン化率を高くすることが有効であることが明らかになった。

(5) タングステン中間層の影響^{7,23)}

ARE法(活性化反応蒸着法=直流法)によるモリブデン上のTiC皮膜の熱安定性に及ぼすタングステン中間層の影響を調べた。温度は1600–2000°C、加熱時間は15–30分である。

図13に結果を示す。タングステン中間層のない皮膜は高温で蒸発による重量減少を示したがタングステン中間層のある試料ではほとんど重量減少がなかった。

図14に2000°Cに加熱後の断面の組成分布を示す。タングステン中間層のない試料ではモリブデンが皮膜中に拡散して $(\text{Ti}, \text{Mo})_x\text{C}_{1-x}$ になった。これに対しタングステン中間層のある試料では相互拡散はほとんどなく、皮膜は健全であった。この結果からタングステン中間層により皮膜中へのモリブデンの拡散が阻止され、 Mo_2C の生成によるチタンの遊離・蒸発が防止できることが明らかになった。

3. 2. 3 マグネトロンスパッター法によるTiC皮膜の熱安定性

(1) スパッター条件の影響¹⁰⁾

種々のスパッター条件で作製したTiC皮膜(2. 3.

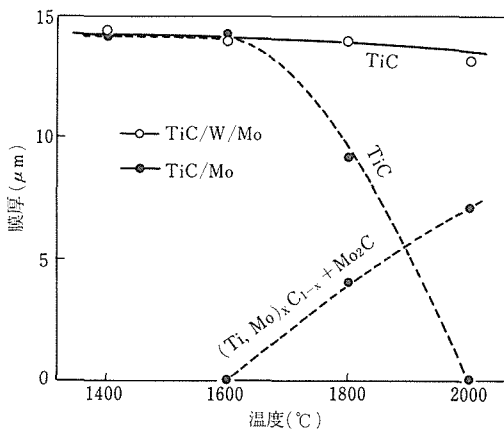


図13 モリブデン上のTiC被覆の熱安定性に及ぼすタングステン中間層の影響

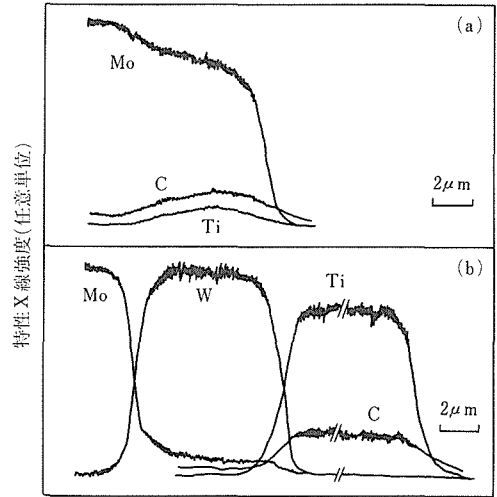


図14 加熱後の断面組成。(a) タングステン中間層がない場合、(b) タングステン中間層がある場合

1(1)参照)について熱安定性試験を行い、スパッター条件の影響を調べた。試験温度は1600°C及び1800°Cで $3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の真空中で30分加熱した。

表2に試験結果を示す。1600°Cの加熱の場合、大きい基板高周波バイアスのもとで作製した試料は剥れを生じて剥離した。これは高温で皮膜中のアルゴンが界面に集まり皮膜を押上げたためと考えられる。他の試料では編目状のクラックを生じたが、剥離はしなかった。

図15はX線マイクロアナライザーによる皮膜断面の組成分析の結果を示す。高温でモリブデンが皮膜中に拡散していることがわかる。これに対し炭素の基板中への拡散は少なく、チタンはほとんど基板中へ拡散していないことがわかる。この結果から高温ではモ

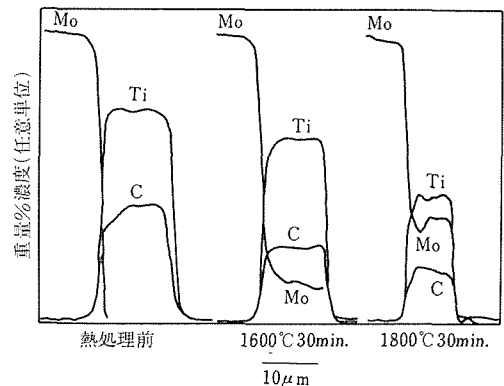


図15 マグネトロンスパッター法によるモリブデン上のTiC被覆の加熱後の断面組成

表2 スパッター条件と皮膜の密着性

高周波 バイアス (直流バ イアス)	ガス圧	基板温度	ターゲッ ト上の チタン	剥離の有無 ^f		
				試験前	熱サイクル 試験後	熱安定性 試験後 ^h
0W (+15~ +25V)	高 ^a	高 ^d	無			
		低 ^e	無			
	中 ^b	低	有			×
			無		×	
	低 ^c	高	有			
			無		×	
20~70W (0~ -30V)	高	高	有			
			無		×	
		低	有			
			無	×	×	×
		中	有			×
			無			
	低	高	有		×	×
			無	×	×	×
		中	有		×	×
			無	×	×	×
		低	有		×	×
			無	×	×	×
100~ 200W (-20~ -160V)	中	低	無	×	×	×
		高	無	×	×	×
	低	高	無	×	×	×
		低	無	×	×	×

a: 1~5.3Pa, b: 0.2~0.4Pa, c: 0.07~0.09Pa, d: 500~600°C, e: 350~420°C, f: 空白; 剥離せず, x: 剥離, g: 1000~250°C, 10回, h: 1600°C, 30分

リブデンが皮膜中へ拡散し, TiC 中の炭素と結合し, 遊離したチタンが蒸発すると考えられる。

(2) 組成比の影響¹¹⁾

組成比の異なる TiC (2. 3. 1(2)参照) について熱安定性を調べた。試験温度は1000~1400°C, 加熱時間は1時間で $(0.5-2) \times 10^{-4}$ Pa の真空中で行った。

図16に加熱による重量減少量を示す。重量減少量は組成比がストイキオメトリーからずれるほど大きくなった。走査電子顕微鏡による観察から炭素過剰の皮膜の重量減少は主に剥離により生じていることがわかった。これに対しチタン過剰の皮膜では表面形態の変化は見られず蒸発が重量減少の主な原因と考えられる。加熱後の X 線回折の結果, 炭素過剰の皮膜では Mo_2C のピークが見られたが, ストイキオメトリー及びチタン過剰の皮膜では見られなかった。

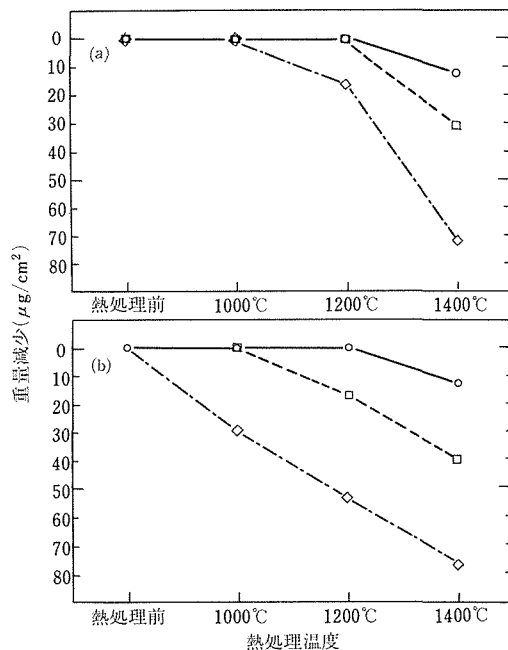


図16 マグネトロンスパッター法によるモリブデン上のTiC被覆の加熱による重量減少。(a) チタン過剰の皮膜, (b) 炭素過剰の皮膜

熱安定性試験の結果はストイキオメトリーの TiC が最も重量減少が少なかったが, Ti をやや過剰に含む試料の方が延性があるので, 総合的に見て第一壁被覆材として優れていると考えられる。

加熱試験後の炭素過剰の皮膜中へのモリブデンの拡散深さの温度依存性より拡散の活性化エネルギーとして $230 \pm 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られた¹²⁾。このように炭素過剰の皮膜中のモリブデンの拡散が異常に速い原因としてチタン空孔の影響が考えられる。

(3) アルゴン濃度の影響²⁴⁾

マグネトロンスパッターによる TiC 皮膜の熱安定性に及ぼす皮膜中に取り込まれたアルゴン濃度の影響を調べるため, 基板バイアス電圧を変える事によりアルゴン濃度を变化させた試料を作製し, 熱安定性を調べた。

表3に試料の作製条件と分析結果を示す。スパッターガス圧は 5×10^{-1} Pa, 基板温度は870K, ターゲット・基板間距離は800mmであった。基板バイアス電圧を負の大きな値にすると皮膜中のアルゴン濃度は高くなることがわかる。

熱安定性試験は 1×10^{-4} Pa の真空中で1100~2300Kの温度に5時間加熱することにより行った。図17に加熱による格子定数の変化を示す。アルゴン

表3 マグネトロンスパッター法によるTiC皮膜の特性

バイアス電圧 (V)	+30	-70	-170	-220
堆積速度 (mg/m ² .s)	2.785	2.622	2.267	2.080
膜厚 (μm)*	12.26	11.31	9.98	9.15
アルゴン濃度 (重量%)	0~0.3	3~8	8~15	9~15
X線回折ピークの半値幅 (200)	~0.4	~0.6	~1.0	~1.1
格子定数 (nm)	0.431	0.435	0.438	0.440
X線回折強度 (任意単位)	~70	~80	~80	~50

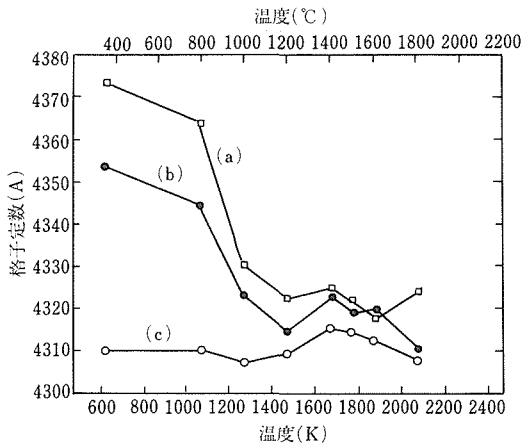
*密度は4.91g/cm³と仮定した。

図17 加熱による格子定数の変化。基板バイアス電圧は (a) -170V, (b) -70V, (c) +30V

濃度の低い試料では格子定数はほとんど変化しないが、アルゴン濃度の高い試料では初めに大きな格子定数であったものが加熱により減少した。これは皮膜中に原子状に分散していたアルゴンが1100K以上の温度で移動できるようになり、凝集・析出したためと考えられる。

加熱後の表面形態の変化を走査電子顕微鏡で観察した結果、アルゴン濃度の高い試料ではブリストア（膨れ）が発生し、高温ではブリストアが破れて剥離した。これは凝集したアルゴンガスが皮膜と基板の界面に気泡を生じ皮膜を押し上げたためと考えられる。

3.3 熱サイクル試験

3.3.1 イオンブレイティングによるSi-C-Al-O皮膜の熱サイクル特性²⁾

イオンブレイティングにより作製したSi-C-Al-Oのモリブデン上の皮膜の熱サイクル試験を行った。温度は赤外線イメージ炉とプログラマブル温度コントローラーを用い、900℃と1250℃の間を150℃

/min.の上昇速度、及び180℃/min.の下降速度で変化させ、 3×10^{-2} Torrの水素グロー放電雰囲気中で行った。比較のためイオンブレイティングにより作製したSiC及びCVD法により作製したSiCの試験も行った。図18に試験結果を示す。SiCに比較してSi-C-Al-O皮膜は長時間の熱サイクルに耐えられることが明らかになった。

3.3.2 イオンブレイティングによるTiC、VC皮膜の熱サイクル特性^{3,4)}

イオンブレイティングによるモリブデン上のTiC及びVC皮膜について熱サイクル試験を行った。この皮膜は基板温度コントロールにより界面付近に炭素濃度連続変化層を形成したものである。(2.2.2参照)

試験温度範囲は200-1200℃、加熱速度は100℃s⁻¹、高温保持時間は1分、繰り返し数は100回で真空中で行った。比較のため通常の基板温度一定で作製した試料についても試験を行った。

試験前後の重量変化はTiC及び基板温度コントロール法により作製したVCではほとんどなく、通常の基板温度一定で作製したVCでのみ剥離と重量減少が見られた。

この結果から基板温度コントロール法により剥離やマイクロクラックの発生が効果的に抑えられることが明らかになった。これには界面付近のチタンを多く含むTiC層が重要な役割をしていると考えられる。すなわち比較的厚い拡散層が形成されることと、界面にそって炭化物が析出し、基板との機械的な密着性が強まる「くさび効果」が主な要因と考えられる。

3.3.3 マグネトロンスパッターによるTiC皮膜の熱サイクル特性¹⁰⁾

種々のスパッター条件で作製したTiC皮膜(2.3.1(1)参照)について熱サイクル試験を行い、スパッタ

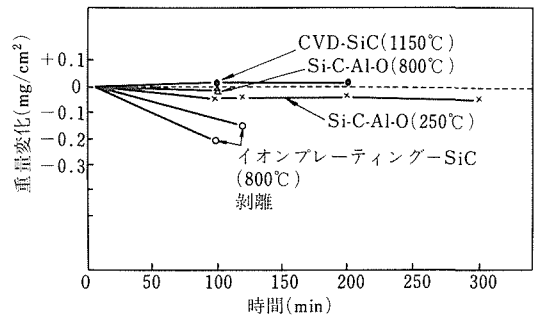


図18 熱サイクル試験によるSi-C-Al-O被覆の重量減少。括弧内は成膜時の基板温度を表す。

一条件の影響を調べた。試験温度は250–1000°C、周期は7.3秒、繰り返し数は10回である。

表2に試験結果を示す。低いスパッターガス圧でターゲット上にチタンを置かずして作製した試料は皮膜の破壊により貝殻状に剥離した。これはアルゴンガスによる内部応力に熱サイクルによる熱応力が加わり皮膜の破壊強度を越えたためと考えられる。他の試料では編目状のクラックを生じたが、剥離はしなかった。

3. 4 熱衝撃試験

3. 4. 1 グラファイト・金属接合材の熱衝撃試験^{19,13,14)}

電子ビーム照射によりグラファイト・金属接合材の熱衝撃試験を行った。照射はホローカソード電子銃を用いて低電圧・大電流の電子ビームにより行った。

図19に実験結果を示す。グラファイト・モリブデン接合材は15MW/m²、1sまでの熱衝撃では変化を生じなかった。また、27MW/m²で5s照射したグラファイト・モリブデン接合材ではモリブデンが溶融したが、溶融部の回りのグラファイトには剥離等の損傷は見られなかった。

単結晶モリブデン箔を中間層としたグラファイト・タングステン接合材は25MW/m²、1.5sの熱衝撃では表面上は変化を生じなかったが、断面にはグラファイト層の下にタングステンの溶融の跡が見られた。

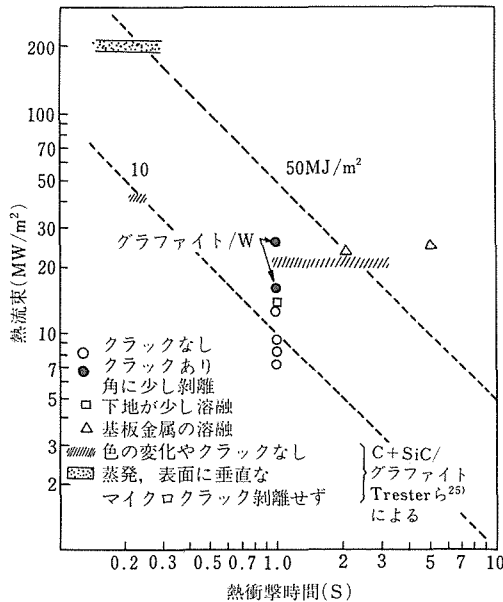


図19 グラファイト・モリブデン接合材の熱衝撃試験報告。比較のために、TresterらによるC+SiC被覆グラファイトの結果も示す。

モリブデン・バナジウム合金を中間層としたグラファイト・タングステン接合材に30MW/m²、1.5sの熱衝撃を与えた結果、タングステンが溶融したが溶融部の回りのグラファイトは剥離しなかった。

3. 4. 2 タングステンを中間層とするモリブデン上のTiC皮膜の熱衝撃試験^{7,9)}

ARE法(活性化反応蒸着法=直流法)により作製したモリブデン上のTiC皮膜の熱衝撃特性に及ぼすタングステン中間層の影響を調べた。

図20にモリブデン基板の溶融部の面積の熱流束依存性を示す。タングステン中間層のある試料では、ない試料に比べて溶融部の面積が小さいことが分かる。これはタングステン中間層のない試料では基板・皮膜界面における反応により低融点のモリブデン炭化物が形成されるのに対し、タングステン中間層のある試料ではTiCとモリブデンの反応が防がれるためと考えられる。

3. 5 機械的特性

3. 5. 1 マグネトロンスパッター法によりTiCを被覆したモリブデンの機械的性質²⁶⁾

モリブデンの機械的性質に及ぼすTiC被覆の影響について調べるため、マグネトロンスパッターによりモリブデン引張試験片(厚さ0.3mm、ゲージ部の幅4mm、長さ12mm)に膜厚1.2–6μmのTiCを被覆し引張試験を行った。歪み速度は $1.4 \times 10^{-3} \sim 1.4 \times$

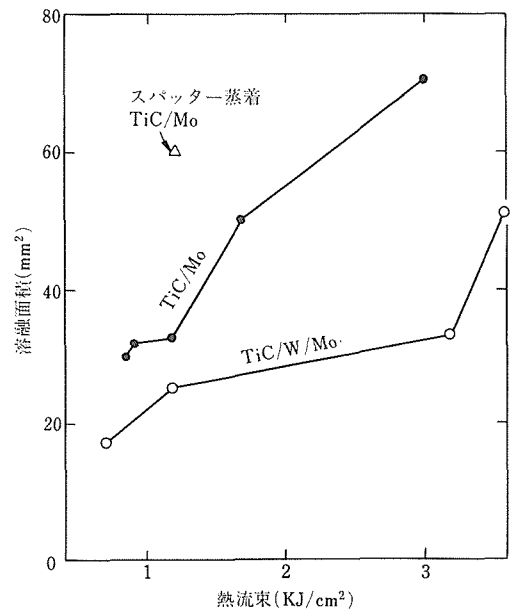


図20 TiC被覆モリブデンの熱衝撃試験による溶融部の面積の比較

10^{-1}sec^{-1} 、試験温度は300、670、870及び1070Kで行った。

図21に300Kにおける、歪み速度 $1.4 \times 10^{-3}\text{sec}^{-1}$ のときの荷重・変位曲線を示す。TiC被覆したモリブデンは被覆しないモリブデンに比べて強度が増加し、荷重・変位曲線が滑らかになった。

表4に実験結果を示す。被覆材の方が被覆しない材料に比べて0.2%耐力と最大引張強度が増加した。また破断伸びはTiC被覆により減少した。

コーティング材の強度 σ_c は皮膜が厚い場合は、 $\sigma_c = S_m \sigma_m + S_t \sigma_{tf}$ （ただし S_m と σ_m はモリブデンの断面積と強度、 S_t と σ_{tf} は皮膜の断面積と強度）で表される。本実験の厚膜コーティングによる強化量は約 80MNm^{-2} であった。

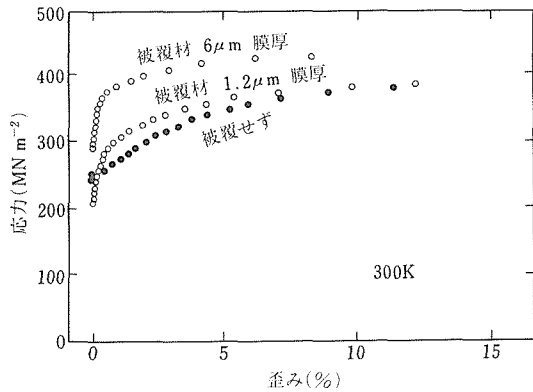


図21 TiC被覆モリブデンおよびモリブデンの室温引張試験における応力・歪み曲線

表4 モリブデン及びTiC被覆モリブデンの引張試験結果^{a)}

温度 (K)	試料	0.2%耐力 (MNm ⁻²)	最大引張強度 (MNm ⁻²)	破断伸び (%)	皮膜の剥離率 ^{c)} (%)
室温	被覆せず	245	380	34(21) ^{b)}	12.3
	被覆	329	437	30(13) ^{b)}	
	被覆後熱処理 ^{d)}	321	412	27(17) ^{b)}	
670	被覆せず	64	206	35	4.6
	被覆	128	206	32	
870	被覆せず	62	179	36	3.0
	被覆	115	192	31	
1070	被覆せず	58	157	38	2.5
	被覆	103	157	27	
	被覆後熱処理 ^{d)}	96	185	27	

a: TiC膜厚:6~8μm, 厚さ300μmのモリブデンの両面に被覆

b: 括弧内は均一伸び, c: 皮膜の全重量に対する重量減少量の割合

d: 熱処理条件:1450K, 5時間, $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空中

一方、皮膜が薄い場合には($1.2\mu\text{m}$)軟化効果が見られた。図21に示すように膜厚 $1.2\mu\text{m}$ の試料では被覆していない試料よりも低い応力で塑性変形が始まった。これは皮膜と基板の界面が転位発生源となり塑性変形が容易になるためと考えられる^{27,28)}。また本実験の皮膜では皮膜の内部応力が大きいため、外力のかからない状態でも界面に強い剪断応力が働いており、これが転位の発生を助けることも軟化する原因の一つと考えられる。

3. 5. 2 被覆材の引張試験による皮膜強度及び密着力の評価^{29,30)}

マグネトロンスパッター法及びCVD(化学蒸着)法によりTiCまたはTiNを被覆したモリブデンの引張試験を行い、皮膜の破壊強度及び密着力を求めた。引張試験片のゲージ部のサイズは $4 \times 0.5 \times 12\text{mm}$ 、歪み速度は $1.4 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 、試験温度は250~1070Kであった。

表5に試験結果を示す。皮膜の破壊強度はコーティングによる0.2%耐力の増加分から求めた。また界面の最大剪断応力はクラックの間隔から式 $2L\tau = t\sigma$ （ただし L はクラック間隔、 τ は界面の剪断応力、 t は膜厚、 σ は皮膜の強度）³¹⁾により求めた。剪断応力が皮膜の密着力より大きくなると剥離を生じると考えられる。したがって表よりマグネトロンスパッター法によるTiC皮膜の密着力は約400MPaであることがわかる。CVD法によるTiC及びTiN皮膜は剥離を生じなかった。これから密着力はそれぞれ600MPa以上及び120MPa以上であることがわかった。

3. 5. 3 引張試験による $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ 複合被覆材の強度及び密着力の評価³²⁾

マグネトロンスパッター法により作製した $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ ($0 \leq x \leq 0.7$)被覆モリブデンの引張試験を行い、皮膜強度及び密着力に及ぼすセラミックス複合化の影響を調べた。試験温度は300K、他の試験条件は(3. 5. 2)と同じである。また引張試験中のAE(アコースティックエミッション)の測定を行った。

AEの発生率の歪み依存性には皮膜の割れと皮膜の剥離に対応する2つのピークが見られる。

図22に第1のピークの現れる塑性歪みのバナジウム/チタン比依存性を示す。この歪みは皮膜の破壊強度と関係しているので、図の結果は複合皮膜の強度がTiCやVC皮膜の強度より大きいことを示す。

3. 6 小括

各種の低Z物質被覆材料の熱安定性試験、熱サイ

表5 300Kにおける皮膜の機械的性質

被覆方法	組成 (原子数比)	剝離率 (%)	ビッカース硬度 ^a	推定破壊強度 σ_f (MPa) ^b	推定最大剪断応力 $\tau_m = t \sigma_f / 2L$ (MPa)
マグネトロンスパッター法	Ti _{0.35} C _{0.65}	45-60	4500±500	3000±200	430±40
	Ti _{0.4} C _{0.6}	11-15	3300±300	2300±200	400±40
	Ti _{0.45} C _{0.55}	10-12	3000±300	—	(400) ^c
	Ti _{0.5} C _{0.5}	10-20	2100±200	—	(350) ^c
	Ti _{0.6} C _{0.4}	0	1200±100	700±200	230±40
CVD法	Ti _{0.5} C _{0.5}	0	2200±200	1650±100	500±30
	Ti _{0.5} N _{0.5}	0	800±200	300±100	120±40

a : 荷重50及び100gでのマイクロビッカース硬度, b : 破壊強度は0.2%耐力の増加分から求めた。c : 破壊強度はビッカース硬度から推定した。

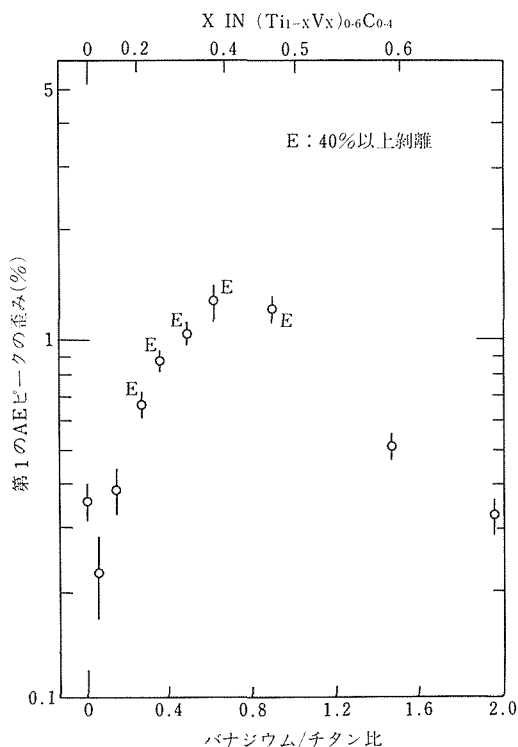


図22 AE発生率の第1のピークが現れる塑性歪みとバナジウム/チタン比の関係

クル試験, 熱衝撃試験, 引張試験とそれに伴うAE(アコースティックエミッション)測定を行い, 被覆の熱的・機械的特性評価を行った。

第1にイオンプレーティングによる被覆材料の熱安定性試験では(1)モリブデン上のSi-C-Al-O皮膜の熱安定性(2)炭素濃度連続変化層を形成したモリブデン上のTiC皮膜の熱安定性(3)TiCの蒸発による重量減少量は組成のストイキオメトリーからのずれが大

きいほど大きいこと(4)グラファイト上のTiC皮膜はほとんど重量減少を示さないこと(5)直流法(ARE法: 活性化反応蒸着法)で作製したモリブデン上のTiC皮膜の熱安定性(6)タングステン中間層を入れたモリブデン上のTiC皮膜の熱安定性等が明らかになった。

第2にマグネトロンスパッター法によるモリブデン基板上のTiC被覆材の熱安定性試験では(1)基板高周波バイアスの高い条件で作製した皮膜は高温で膨れを生じ剝離, また高温でモリブデンが皮膜中へ拡散すること(2)重量減少量は組成比がストイキオメトリーからずれるほど大きいこと(3)アルゴン濃度の高い試料の格子定数は加熱により減少することなどが明らかになった。

第3に熱サイクル試験では(1)イオンプレーティングによるモリブデンのSi-C-Al-O皮膜(2)炭素濃度連続変化層を形成したモリブデン上のTiC及びVC皮膜(3)マグネトロンスパッターによるモリブデン上のTiC皮膜等の熱サイクル特性が明らかになった。

第4に熱衝撃試験では(1)グラファイトとモリブデンまたはタングステンの接合材の熱衝撃試験の結果, 下地の金属が溶融しても溶融部の周囲のグラファイトには剝離等の損傷は生じないこと(2)TiC被覆モリブデンの熱衝撃試験の結果, モリブデン基板の溶融部の面積はタングステン中間層がある場合の方が無い場合に比べて小さいことなどが明らかになった。

第5に引張試験では(1)マグネトロンスパッターによるTiC被覆モリブデンの引張試験において, 皮膜が厚い場合は強度が増加するが, 皮膜が薄い場合には低下すること(2)CVD及びマグネトロンスパッターによるTiC及びTiN被覆モリブデンの引張試験を行い, 強度の増加から皮膜の強度, クラックの間隔から界面の剪断応力, また剝離するときの剪断応力から密

着強度が求まること(3)マグネトロンスパッター法によるモリブデン上の $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ 皮膜の強度と密着力を引張試験とAE(アコースティックエミッション)で測定した結果、TiCとVCの複合皮膜はTiCやVC皮膜に比べて強度が高いことなどが明らかになった。

4 プラズマとの相互作用

4.1 緒言

第一壁低Z被覆材料はプラズマとの相互作用により、表面の損耗を生じる。またプラズマ粒子(水素同位体)が被覆材中に取り込まれたり再放出されるリサイクリングは、プラズマ特性に決定的な影響を与える。これらを評価するため、イオン照射及びグロー放電法により被覆材と水素・水素同位体イオンとの相互作用を調べた。

4.2 イオン照射によるスパッタ・表面損傷

4.2.1 SiC皮膜の重水素イオン照射による表面損傷³³⁾

CVD法で作製したモリブデン上のSiC皮膜に D^+ (重水素)イオンを照射して表面損傷と2次イオンを調べた。比較のため焼結SiC、グラファイト(AFX-5Q)、シリコン、粉末冶金モリブデンについても行った。

重水素イオン照射と2次イオンの質量分析はイオンマイクロアナライザー(IMMA)により行った。 D^+ イオンのエネルギーは7keV、照射量は $1 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{20} \text{ ions/cm}^2$ で室温で $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空中で照射した。

D^+ イオン照射したCVD-SiC皮膜表面の走査電子顕微鏡観察の結果、照射した表面には多数のプリスターが見られた。照射量を増加するにしたがってプリスターは破れ、スパッターにより削られ、やがて多数の小孔が分布しているがマクロには平滑な面となった。

焼結SiCとシリコンでもプリスターが形成されたが、グラファイトおよび粉末冶金モリブデンではプリスターは形成されず、多数の小孔の分布した表面となった。

D^+ イオン照射したCVD-SiC皮膜からの2次イオンには化学スパッタされた SiD^+ 、 SiD^- 、 CD^+ 、 CD^- 、 OD^- が見いだされた。

4.2.2 SiC, Si-C-Al-O皮膜のアルゴンイオンによるスパッタリング²⁾

イオンプレATINGによるSiCおよびSi-C-Al-O皮膜の室温におけるアルゴンイオンによるスパッタ率の測定を行った。イオンエネルギーは3keV、

イオン電流は0.1mAでスパッタ率は約 $8 \times 10^{-2} \text{ atoms/ion}$ であった。この結果Si-C-Al-Oのスパッタ率はSiCに比較してやや大きいことが明らかになった。

4.3 イオン照射による水素同位体のリサイクリング

4.3.1 TiC皮膜³⁴⁾

マグネトロンスパッター法によりモリブデンに被覆したTiCに7keVの D^+ イオン照射して皮膜中の重水素濃度の深さ分布をSIMS(2次イオン質量分析法)により測定した。

図23に測定結果を示す。 D^+ の照射量によって重水素の深さ分布は変化していることが分かる。照射量が少なきときは重水素はほぼ D^+ の侵入深さを表すガウス分布をしているが、照射量が多くなると表面に近い側に第2のピークが現れる。

また深さ方向のTiCの組成変化を調べた結果、照射したTiCでは上記の第2のピークと同じ深さに照射損傷によると考えられる炭素濃度のピークが現れた。これから重水素分布の第2のピークは照射損傷層に重水素が捕獲されたものと考えられる。

図24は照射量に対する重水素のリテンション量の変化を示す。

4.3.2 $\text{Ti}_{1-x}\text{C}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{B}_x$ 皮膜^{35,36,37)}

マグネトロンスパッターによるモリブデン上の

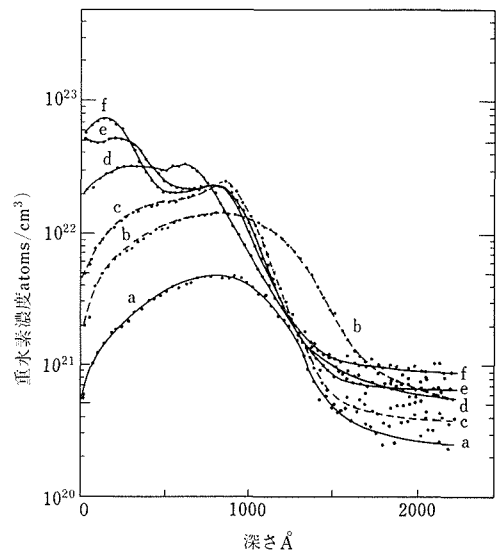


図23 7keVの D^+ イオンで照射したTiC皮膜中の重水素の深さ分布。照射量は(a) 9.0×10^{16} , (b) 3.6×10^{17} , (c) 5.4×10^{17} , (d) 2.6×10^{18} , (e) 3.1×10^{19} , (f) $6.7 \times 10^{19} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ である。

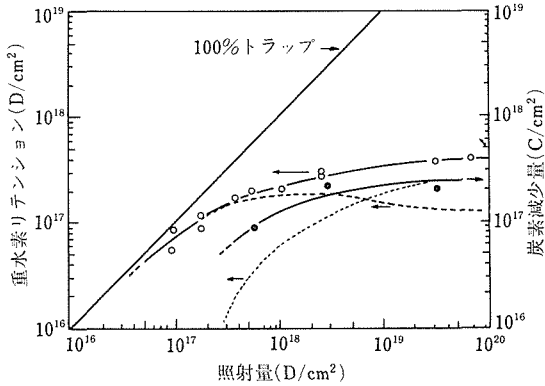


図24 重水素リテンション量と照射量の関係。

白丸：重水素リテンション量，黒丸：炭素減少量，破線：第1のピークによるリテンション量，点線：第2のピークによるリテンション量

Ti_{1-x}C_x 及び Ti_{1-x}B_x 皮膜に6keVのD₃⁺イオンを0.1-0.7クーロン照射し、0.16Ks⁻¹の昇温速度で昇温脱離スペクトルを測定した。その結果、脱離ピークは200°C付近及び600°C付近に現れ、チタン濃度が増加するほど高温側の脱離ピークが大きくなることが明らかになった。また硼化物のほうが炭化物よりも脱離ピークは低温側に現れることが分かった。

図25に0.68クーロン照射後の重水素リテンション量の組成依存性を示す。リテンション量はチタン濃度が増すにしたがった指数関数的に増加した。

4. 4 グロー放電プラズマによる水素のリサイクリング³⁸⁾

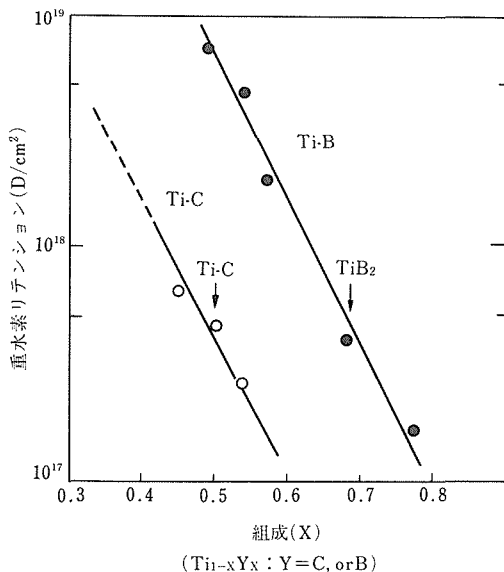


図25 重水素飽和リテンション量と組成比の関係

グロー放電によるガス圧の変化を測定することにより、モリブデンおよびTiC被覆モリブデンの水素プラズマとの相互作用による水素の吸収・放出特性を調べた。ガス圧の変化は真空計及び4重極質量分析器により測定した。

図26にモリブデンおよびTiC被覆材について放電時間と水素ガス圧との関係を示す。プラズマ中でのモリブデンによる水素の吸収は長時間アルゴンイオン衝撃した試料ではほとんどなかったが、何もしない試料や水素で放電洗浄した試料では大きな吸収が見られた。これは表面状態が水素の吸収率に大きく影響していることを示す。

モリブデンの表面状態を変えて水素の吸収率を測定した結果、モリブデン表面からの水素の放出量は表面の酸素、炭素、窒素などにより減少し、その影響は酸素が最も大きく、以下、炭素、窒素の順であることが明らかになった。またTiC被覆材は長時間アルゴンイオン衝撃した後でも大きい水素吸収率を示した。

4. 5 小括

イオン照射およびグロー放電法により各種低Z被覆材及び金属材料について表面損傷や水素・水素同位体のリサイクリングなど、プラズマとの相互作用を調べた。

表面損傷に関しては

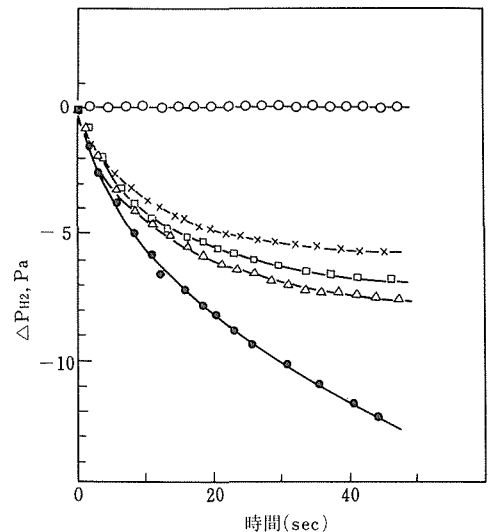


図26 モリブデン及びTiC皮膜モリブデンとプラズマとの相互作用による水素ガス圧の変化。□：処理しないモリブデン，×：ベーキングしたモリブデン，△：水素放電洗浄したモリブデン，○：アルゴンで長時間グロー放電したモリブデン，●：アルゴンで長時間グロー放電したTiC皮膜モリブデン

(1) CVD 法により作製した SiC 皮膜の D⁺イオン照射の結果ブリスト等表面損傷が観察された。また2次イオンには化学スパッターされた SiD⁺, SiD⁻, CD⁺, CD⁻, OD⁻等が見いだされた。

(2) イオンプレーティングによる Si-C-Al-O 皮膜の Ar⁺イオンによるスパッタ率の測定の結果, SiC 皮膜に比較してやや大きいことがわかった。

また水素・水素同位体リサイクリングに関しては

(1) マグネトロンスパッターによる TiC 皮膜に D⁺イオンを照射した結果, 皮膜中の重水素の分布には重水素の侵入深さに対応するピークと, 照射損傷にトラップされた重水素と考えられる2つのピークが現れた。

(2) マグネトロンスパッターによる Ti_{1-x}C_x 及び Ti_{1-x}B_x 皮膜に D₃⁺イオンを照射した結果, 重水素リテンション量はチタン濃度の増加に従って指数関数的に増大することがわかった。

(3) グロー放電法によりモリブデンの水素リサイクリング特性に及ぼす表面状態の影響を測定した結果, モリブデンからの水素の放出量は表面の酸素, 炭素, 窒素等により減少することがわかった。また TiC 被覆材は大きい水素吸収率を示した。

5 結 言

核融合炉第一壁の低 Z 物質被覆に関して被覆技術と新被覆材料開発, 熱的・機械的特性評価, プラズマとの相互作用の研究を有機的に連携させ, 総合的に研究を行った。その結果,

(1) CVD (化学蒸着) 法, イオンプレーティング法, ARE (活性化反応蒸着) 法, マグネトロンスパッター法, 固相反応接合法, 真空アーク蒸着法により各種低 Z セラミックス被覆材, 接合材の新材料が開発された。また新被覆技術が開発された。

(2) これらの材料の熱安定性試験, 熱サイクル試験, 熱衝撃試験, 機械的特性試験により, 新材料の特性評価データが得られた。

(3) イオン照射及びグロー放電法により被覆材及びバルク材のプラズマとの相互作用に関するデータが得られた。

参 考 文 献

- 1) 研究発表 (誌上) 36)
- 2) 同上 4)
- 3) 特許 1)
- 4) 研究発表 (誌上) 2)
- 5) 同上 29)
- 6) Bunshah, R. F. and Raghuram, A. C.: J. Vac. Sci. Technol., 9

(1972), 1385.

- 7) 特許 2)
- 8) 研究発表 (誌上) 49)
- 9) 同上 7)
- 10) 同上 13)
- 11) 同上 22)
- 12) 同上 24)
- 13) 同上 32)
- 14) 同上 47)
- 15) 特許 4)
- 16) 研究発表 (誌上) 40)
- 17) 同上 44)
- 18) 同上 45)
- 19) 特許 3)
- 20) 研究発表 (誌上) 12)
- 21) Margrave, J. L.: "The Characterization of High Temperature Vapors" New York. Wiley, (1967) . 33.
- 22) Elliot, J. E. and Gleiser, M.: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley, (1960) Vol. 1.
- 23) 研究発表 (誌上) 49)
- 24) 同上 31)
- 25) Trester, P. W., Hopkins, J. L., Kaae J. L. and Whitley, J.: Thin Solid Films, 108(1983), 383.
- 26) 研究発表 (誌上) 18)
- 27) Talia, J. E., Fernandez, L. and Gibala R.: Scripta Metall., 12 (1978), 737.
- 28) Nagakawa, J. and Meshii, M.: Phil. Mag, A45 (1982), 983.
- 29) 研究発表 (誌上) 19)
- 30) 同上 33)
- 31) Ochiai, S. and Murakami, Y.: Met. Sci., 10 (1976), 401.
- 32) 研究発表 (誌上) 46)
- 33) 同上 6)
- 34) 同上 48)
- 35) 同上 51)
- 36) 同上 54)
- 37) 同上 57)
- 38) 同上 53)

研 究 発 表

(口頭)

- 1) SiC コーティング材のスパッタリングによる損耗及び熱的安定性, 岡田雅年, 村上義夫, Japan-US Seminar on Materials, 55. 10, 原研-東海研.
- 2) イオンプレーティングによるモリブデンの軽元素化合物被覆材の高温熱安定性, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 北島正弘, 四竈樹男, 金属表面技術協会, 55. 5.
- 3) PVD-SiC 皮膜の H⁺イオン照射による特性変化, 四竈樹男, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 曾根和穂 (原研), 西堂雅博 (原研), 中村和幸 (原研), 山田禮司 (原研), 村上義夫 (原研), 日本原子力学会, 55. 9.
- 4) 活性化イオンプレーティングによる Mo の窒化アルミニウムコーティングについて, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 電気化学協会, 55. 10.
- 5) 核融合炉第一壁用の Mo の Si-C-Al-O 複合被覆, 福富勝夫, 北島正弘, 四竈樹男, 岡田雅年, 渡辺亮治, 吉田平太郎, 米国真空協会シンポジウム, 55. 10.

- 6) Surface Damage of CVD-SiC Coating on Molybdenum under D^+ Irradiation, M. Kitajima, M. Fukutomi and M. Okada, 第2回国際核融合炉材料会議, 56. 8. 米国・シアトル.
- 7) Moを基材にした密着性, 熱安定性に優れたTiCコーティング, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 核融合炉第一壁用TiCコーティングに関するワークショップ, 56. 7, 東大・工.
- 8) トリチウム材料の相互作用, 第2回核融合研究集会, 56. 8.
- 9) 低Zコーティングの研究開発の問題点, 福富勝夫, 岡田雅年, 第2回核融合研究集会, 56. 8, 神戸, 関西地区大学セミナーハウス.
- 10) M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, H. Shinno, T. Shikama and M. Fujitsuka, IAEA 3rd Technical Committee and Workshop on Fusion Reactor Design and Technology, 56. 10, Tokyo.
- 11) MoのSiC系被覆材の D^+ 照射による表面損傷, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 56. 11.
- 12) Al_2O_3 単結晶の電子線照射, 四竈樹男, G. P. Pells, 第11回核融合炉材料研究会, 56. 12, 名大・プラズマ研究所.
- 13) モリブデン及び黒鉛を基材にしたTiC皮膜の高温熱安定性, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 伊原英雄, 金属表面技術協会, 57. 4.
- 14) 気相法を応用した耐熱・耐摩耗被覆材料, 福富勝夫, 金属表面技術協会, 真空・気相めっきセミナー, 57. 6.
- 15) マグネトロンスパッター法によるMo上のTiC被覆の高温および熱サイクル特性に及ぼすスパッター条件の影響, 新野仁, 福富勝夫, 藤塚正和, 四竈樹男, 北島正弘, 岡田雅年, 日本原子力学会, 57. 10.
- 16) Mo基板にマグネトロンスパッター被覆した Ti_xC_{1-x} の特性, 四竈樹男, 福富勝夫, 藤塚正和, 新野仁, 北島正弘, 岡田雅年, 日本原子力学会, 57. 10.
- 17) Thermal Stability of Vapor Plated TiC Coating on Molybdenum and Graphite, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, H. Shinno, M. Kitajima, T. Shikama and M. Okada, 7th Int. Conf. On Vacuum Metallurgy, 57. 11, Tokyo.
- 18) Changes in Characteristics of Titanium Carbide Coatings Magnetron-Sputtered onto Molybdenum with Deposition Conditions, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, T. Shikama, M. Kitajima and M. Okada, 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, 57. 11, Tokyo.
- 19) 気相蒸着したTiC被覆材の高温劣化特性, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 低Zコーティング膜のキャラクリゼーションワークショップ, プラズマ壁相互作用に関する研究会, 57. 12, 名大, プラズマ研究所.
- 20) Thermal and Mechanical Properties of Vapor-plated TiC Coatings for Fusion Reactor First Wall, M. Okada, Int. Conf. on Metallurgical Coatings, 58. 4, San Diego, U.S.A.
- 21) 活性化法の違いによるイオンプレーティングTiC皮膜の特性変化, 福富勝夫, 藤塚正和, 四竈樹男, 新野仁, 岡田雅年, 金属表面技術協会, 58. 3.
- 22) スパッタTiC皮膜中にCo-depositされたArガス, 四竈樹男, 福富勝夫, 新野仁, 藤塚正和, 岡田雅年, 日本原子力学会, 58. 3.
- 23) 第3元素を添加したTiCスパッタ皮膜の性質, 四竈樹男, 福富勝夫, 藤塚正和, 新野仁, 岡田雅年, 日本金属学会, 58. 4.
- 24) TiCスパッタ被覆したMoの引張挙動, 四竈樹男, 新野仁, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 58. 4.
- 25) TiCをCVD被覆したMoの引張挙動, 藤塚正和, 四竈樹男, 新野仁, 福富勝夫, 岡田雅年, 五明由夫(東芝), 日本金属学会, 58. 4.
- 26) TiCを被覆したMoの引張挙動, 四竈樹男, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 高融点金属基礎研究会, 58. 7, 仙台.
- 27) Properties of TiC Film Co-Deposited with Ar Gas, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, 第3回国際核融合炉材料会議, 58. 9.
- 28) Mo上にマグネトロンスパッタ被覆したTiC中の内部応力, 四竈樹男, 福富勝夫, 岡田雅年, 田辺龍彦, 高温学会分科会, 58. 7, 大阪大学・溶接工学研究所.
- 29) TiCを被覆したMoの引張挙動, 四竈樹男, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会高融点金属基礎研究会, 58. 7.
- 30) 低Z材料表面被覆に関連して, 四竈樹男, 福富勝夫, 岡田雅年, 第4回若手核融合研究集会, 58. 9.
- 31) High dose, high temperature radiation damage of helium doped Alumina in the HVEM, T. Shikama and G. P. Pells, 3rd Topical Meeting on Fusion Reactor Materials, 58. 9.
- 32) Mo及びInconel合金上の活性化マグネトロンスパッタ被覆した SiO_2 の性質, 四竈樹男, 坂井義和, 岡田雅年, 日本金属学会, 58. 10.
- 33) マグネトロンスパッタ法により Ti_xC_{1-x} 皮膜を被覆したMoの引張特性, 四竈樹男, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 58. 10.
- 34) Mo上にマグネトロンスパッタ被覆された炭素過剰 Ti_xC_{1-x} 皮膜の特性と構造, 四竈樹男, 荒木弘, 藤塚正和, 福富勝夫, 新野仁, 岡田雅年, 日本金属学会, 58. 10.
- 35) SiO_2 をコーティングしたInconel 617の不純ヘリウム雰囲気中での腐食挙動, 坂井義和, 四竈樹男, 田辺龍彦, 鈴木正, 日本鉄鋼協会, 58. 10.
- 36) RF/DCイオンプレーティング法による窒化チタン膜の特性, 福富勝夫, 藤塚正和, 新野仁, 岡田雅年, 金属表面技術協会, 59. 3.
- 37) マグネトロンスパッタ法によるMoの基板上的SiCの被覆の熱安定性に及ぼすC及び Al_2O_3 添加の影響, 新野仁, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- 38) HCD法によるTiC皮膜の膜質分布に及ぼす入射原料粒子流の影響, 藤塚正和, 福富勝夫, 四竈樹男, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- 39) 炭化チタン・窒化チタンを被覆したモリブデンの低温曲げ試験, 四竈樹男, 平岡裕, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- 40) 基板モリブデン変形中の表面炭化チタン皮膜からのアコースティックエミッションの放出, 四竈樹男, 田辺龍彦, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- 41) TiC/Mo被覆材の高温熱安定性に及ぼす中間層の影響, 福富勝夫, 四竈樹男, 荒木弘, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 4.
- 42) Graphite/Metal Claddings for Applications to Fusion Reactor First Wall Components, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, 6th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 59. 5, Nagoya Univ.
- 43) Mechanical Behavior of Molybdenum Coated with Low-Z Ceramics, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, 6th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 59. 5, Nagoya Univ.

- 44) Kinetic Constant for Models of Hydrogen Recycling on Stainless Steel, M. Kitajima, S. Veprek, K. Yamashita and P. Groner, 6th Int. Conf. on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices, 59. 5, Nagoya Univ.
 - 45) イオンプレーティング法による炭化物コーティングについて, 岡田雅年, 新野 仁, 日本プレーティング協会研究発表会, 59. 9, 東京都教育会館.
 - 46) In-Situ Coating of Low-Z Materials by Reactive Vacuum Arc Deposition with a Stabilized Arc Cathode, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, 1st Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 59. 12, Tokyo.
 - 47) Properties of Mixture of Titanium Carbide and Vanadium Carbide as the First Wall Coatings, T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi and M. Okada, 1st Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 59. 12, Tokyo.
 - 48) Deuterium Trapping of Titanium Carbide Coatings on Molybdenum, M. Kitajima, H. Shinno, T. Noda, K. Fukutomi and M. Okada, 1st Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 59. 12, Tokyo.
 - 49) The Development and Thermal Testing of Graphite/Metal Bondings for Fusion Reactor Applications, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, 1st Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 59. 12, Tokyo.
 - 50) イオンプレーティング法による炭化物コーティングについて, 日本プレーティング協会, 59. 9.
 - 51) 核融合装置の第1壁コーティング, 岡田雅年, 日本原子力学会核融合研究専門委員会, 59. 9, 東京.
 - 52) 最近のPVD技術と耐熱, 耐摩耗被覆材料, 福富勝夫, 中部化学関係学協会, 59. 10, 岐阜大学.
 - 53) アーク安定化陰極を用いた反応性真空アーク蒸着法による低Z物質のその場被覆, 新野 仁, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 日本金属学会, 59. 10.
 - 54) Inconel 617の不純ヘリウム中腐食におよぼすSiO₂被覆の膜厚の影響, 坂井義和, 四電樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
 - 55) グロー放電下でのステンレス鋼の水素吸収脱離, 北島正弘, K. Yamashita, S. Veprek and P.Groner, 日本原子力学会, 59. 10.
 - 56) Effect of an Intermediate Layer on Thermal Properties of TiC Coatings Ion plated onto Molybdenum, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, T. Shikama and M. Okada, Int. Conf. on Metallurgical Coatings, 60. 4, Los Angeles, U.S.A.
 - 57) 核融合炉第1壁用のグラファイト/金属クラッド材, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 第2回 Near Term Fusion MaterialとしてのGraphite研究会, 60. 3, 名大プラズマ研究所.
 - 58) グロー放電下での金属の水素吸収脱離, 北島正弘, 炉壁材料真空コロキウム, 60. 6, 名大プラズマ研究所.
 - 59) 気相蒸着法によるセラミック被覆技術及び被覆材料, 福富勝夫, 日本金属学会・宿題テーマ研究会, 60. 6, 仙台.
 - 60) スパッタ法による硬質皮膜の作製, 四電樹男, 金属表面処理技術協会, 60. 7.
 - 61) グロー放電下でのモリブデンの水素吸収脱離, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本原子力学会, 60. 10.
 - 62) コスパッタ法によるホウ化チタン皮膜の蒸着, 四電樹男, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 60. 10.
 - 63) アルミ酸化物をコーティングしたInconel 617の不純ヘリウム雰囲気中での腐食挙動, 坂井義和, 四電樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
 - 64) Current Status of Low-Z Coatings and Problems Encountered in the Present Tokamaks, M. Fukutomi, Japan-U.S. Workshop P-70 "High Heat Flux Materials", 61. 3, Tsukuba, NRIM.
 - 65) On Retention and Reemission of Hydrogen in the Low-Z Coatings Formed in NRIM, M. Kitajima, Japan-U.S. Workshop P-70 "High Heat Flux Materials", 61. 3, Tsukuba, NRIM.
 - 66) Hydrogen Absorption Behavior of Mo under Glow Discharge, M. Kitajima, M. Fukutomi, A. Hasegawa and M. Okada, 2nd Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 61. 4, Chicago, U.S.A.
 - 67) Deuterium Retention in Ti_{1-x}B_x Films Deposited on to Molybdenum, T. Shikama, T. Noda, M. Fukutomi and M. Okada, 2nd Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, 61. 4, Chicago, U.S.A.
 - 68) イオン銃型真空アーク蒸着法による硬質物質被覆, 新野 仁, 最新の被覆処理技術に関するセミナー (日刊工業新聞社), 61. 2, 日刊工業新聞社大阪支社.
 - 69) 直流グロー放電下でのCおよびMoの水素吸収脱離挙動, 北島正弘, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 61. 4.
 - 70) 直流グロー放電下での水素吸・脱着, 北島正弘, 岡田雅年, 第一壁表面現象研究会, 61. 7, 東海.
 - 71) Study of Coatings as High Heat Flux Materials, M. Okada, M. Fukutomi, T. Shikama and Y. Yamauchi, IAEA 第11回プラズマ物理と制御核融合研究に関する国際会議, 61. 11, 京都.
 - 72) チタンホウ化物の組成・構造と重水素リテンション特性との関係, 四電樹男, 野田哲二, 坂井義和, 岡田雅年, プラズマ, 核融合学会, 61. 10.
 - 73) 第一壁材としてのTiC被覆モリブデン表面熱衝撃試験, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, プラズマ・核融合学会, 61. 10.
 - 74) グロー放電下での水素吸収脱離に及ぼす表面不純物の影響, 北島正弘, 吉原一祐, 岡田雅年, プラズマ・核融合学会, 61. 10.
 - 75) 高熱流束による被覆材・接合材中の熱応力の弾塑性計算, 新野 仁, 北島正弘, 岡田雅年, 日本原子力学会, 61. 10.
 - 76) Al₂O₃を被覆したInconel 617の脱炭素雰囲気中でのクリープ特性, 坂井義和, 四電樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
 - 77) 炭化チタン皮膜のスバタリング及び水素捕獲に及ぼす組成の影響, 北島正弘, 野田哲二, 岡田雅年, 日本原子力学会, 62. 4.
- (誌上)
- 1) 核融合炉第1壁の低原子番号材料被覆, 福富勝夫, 日本原子力学会誌, **23** (1981), 638.
 - 2) Effect of Substrate Temperature Control During Deposition on the Adherence of Ion-Plated Titanium Carbide and Vanadium Carbide Films on Molybdenum, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Kitajima, M. Shikama and M. Okada, Thin Solid Films, **80** (1981), 271.
 - 3) Preparation of Aluminum Nitride Coatings on Mo by RF- Reactive Ion Plating: The Deposition Mechanism, M. Kitajima, M. Fukutomi, M. Okada and R. Watanabe, J. Electrochem. Soc., **128** (1981), 1588.
 - 4) Si-C-Al-O Compound Coatings on Molybdenum for Application to Fusion Reactor First Wall Components, M. Fukutomi, M. Kitajima, M. Shikama, M. Okada, R. Watanabe and H. Yoshida,

- J. Vacuum Sci. Tech., **18** (1981), 1068.
- 5) Adherent and Thermally Stable Low Z Coatings for Molybdenum, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, IPPJ-Report (Nagoya Univ.), 551 (1981), 43.
- 6) Surface Damage of CVD-SiC Coatings on Mo under D^+ Irradiation, M. Kitajima, M. Fukutomi and M. Okada, J. Nucl. Mat., **103** & **104** (1981), 403.
- 7) タングステン中間層を用いたTiC被覆モリブデン材料の高熱流束照射試験, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 日本金属学会誌投稿中.
- 8) Deuterium Ion Irradiation of SiC and Si-C-Al-O Compound Films on Molybdenum, M. Kitajima, M. Fukutomi and M. Okada, Thin Solid Films, **87** (1982), 297.
- 9) SIMS-Study on Carburization and Decarburization of Superalloy, M. Kitajima, T. Hirano, M. Okada, Res Mechanica Letter, (1981)
- 10) SIMS-Analysis of Oxygen on Brittle Fracture Surface of Molybdenum, M. Kitajima, T. Noda, M. Okada, J. Mat. Sci. Lett., **1** (1982) 223.
- 11) モリブデンを基材にした活性化イオンプレーティングによる炭化ケイ素皮膜の作製, 福富勝夫, 北島正弘, 岡田雅年, 渡辺亮治, 金属表面技術, **33** (1982), 119.
- 12) Thermal Stability of Vapor Plated TiC Coating on Molybdenum and Graphite, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, H. Shinno, M. Kitajima, T. Shikama and M. Okada, Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, Nov. 1982, Tokyo, p. 711-718.
- 13) Changes in Characteristics of Titanium Carbide Coatings Magnetron-Sputtered onto Molybdenum with Deposition Conditions, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, T. Shikama, M. Kitajima and M. Okada, Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, Nov. 1982, Tokyo, p. 618-625.
- 14) M. Kitajima and M. Okada, Proc. 10th Local Meeting of Micro Beam Analysis, Jpn Promoting Science, 141th Committee, 1982, Tokyo.
- 15) M. Okada, M. Fukutomi, M. Kitajima, H. Shinno, T. Shikama and M. Fujitsuka, IAEA-TC-392/63 (1983) p.403.
- 16) 低Z材料の製造性, 核融合炉設計及び研究開発の現状と課題, 福富勝夫, 日本原子力学会誌, **25** (1983), 689.
- 17) Radiation Damage in Pure and Helium-doped α -Al₂O₃ in the HVEM, Qualitative Aspects of Void and Aluminum Colloid Formation, T. Shikama and G.P. Pells, Philosophical Magazine, **A47** (1983), 369.
- 18) Mechanical Properties of Molybdenum Coated with Titanium Carbide Film, T. Shikama, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, and M. Okada, J. Mat. Sci., **18** (1983), 3092.
- 19) Mechanical Behavior of TiC Film Coated on Molybdenum by Magnetron Sputtering, T. Shikama, H. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. Mat. Sci., **18** (1983), 3099.
- 20) Radiation Damage in Pure and Helium-doped α -Al₂O₃ in the HVEM, Quantitative Aspects of Void and Aluminum Precipitate Formation, G.P. Pells and T. Shikama, Philosophical Magazine, **A48** (1983), 779.
- 21) α -Al₂O₃の照射損傷, 四電樹男, 京大・原子炉実験所, Tech. Report.
- 22) Properties of Ti_xC_{1-x} Film Coated on Molybdenum by Magnetron Sputtering, T. Shikama, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Kitajima and M. Okada, Thin Solid Films, **101** (1983), 233.
- 23) Direct Observation of Boron Diffusion Using Secondary Ion Mass Spectrometry for SiC-Coated Molybdenum with a Boron Underlayer, M. Kitajima, M. Fukutomi and M. Okada, Thin Solid Films, **105** (1983), 325.
- 24) Property and Structure of Carbon Excess Ti_xC_{1-x} Deposited onto Molybdenum by Magnetron Sputtering, T. Shikama, H. Araki, M. Fujitsuka, H. Shinno and M. Okada, Thin Solid Films, **106** (1983), 185.
- 25) Preferred Orientation of NaCl-Type (Ti, Me)_x(C, N)_{1-x}s deposited by Magnetron Sputtering, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. Vac. Sci. Technol., (1983)
- 26) High Dose, High Temperature Radiation Damage of Helium Doped Alumina in the HVEM, G. P. Pells and T. Shikama, J. Nucl. Mat., **122** & **123** (1983), 1398.
- 27) Thermal and Mechanical Properties of Vapour-Deposited TiC Coatings for First Wall of a Fusion Reactor, M. Okada, Thin Solid Films, **108** (1983), 373.
- 28) 核融合炉壁材の環境安定性, 福富勝夫, セラミックス, **18** (1983), 567.
- 29) Comparison of the Properties of Ion-Plated Titanium Carbide Films Prepared by Different Activation Methods, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, Thin Solid Films, **120** (1984), 283.
- 30) Erosion Behavior of PVD-and CVD-SiC Films Coated on Mo during Oxygenated Argon Beam Thinning, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, M. Okada, H. Yoshida and R. Watanabe, Thin Solid Films, **117** (1984), 191.
- 31) Properties of TiC Co-Deposited with Ar Gas, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. Nucl. Mater., **122** & **123** (1984), 1281.
- 32) Graphite/Metal Claddings for Applications to Fusion Reactor First Wall Components, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. Nucl. Mater., **128** & **129** (1984), 908.
- 33) Mechanical Behavior of Molybdenum Coated with Low-Z Ceramic Materials, T. Shikama, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. Nucl. Mater., **128** & **129** (1984), 912.
- 34) Kinetic Constant for Models of Hydrogen Recycling on Stainless Steel, M. Kitajima, S. Veprek, K. Yamashita and P. Groner, J. Nucl. Mater., **128** & **129** (1984), 636.
- 35) 水素イオンビームを用いたイオンマイクロアナリシス, 北島正弘, 岡田雅年, 質量分析, **32** (1984), 365.
- 36) 核融合炉第一壁における低原子番号物質被覆, 四電樹男, 岡田雅年, 日本金属学会会報, **23** (1984), 1014.
- 37) イオンプレーティングにより得られたモリブデン被覆の点食, 福富勝夫, 岡田雅年, 金属表面技術, **35** (1984), 45.
- 38) イオンプレーティング装置の概説, 岡田雅年, 金属表面技術, **35** (1984), 2.
- 39) 化学蒸着法により炭化チタン・窒化チタンを被覆したモリブデンの引張挙動, 四電樹男, 藤塚正和, 福富勝夫, 岡田雅年, 五明由夫 (東芝総研), 渋谷邦夫 (東芝タンガロイ), 日本金属学会会誌, **48** (1984), 1053.
- 40) 真空アーク反応性蒸着によるセラミックス被覆, 新野 仁, 福富勝夫, 岡田雅年, プレーティングとコーティング, **4** (1984), 287.
- 41) SiO₂をコーティングしたInconel 617の不純ヘリウム雰囲気での腐食挙動, 坂井義和, 四電樹男, 田辺龍彦, 鈴木 正,

- 鉄と銅, **71** (1985), 1375.
- 42) マグネトロンスパッタ TiC の皮膜中の内部応力, 四竈樹男, 高温学会誌, **11** (1985), 43.
- 43) 核融合炉第1壁のセラミックス被覆, 福富勝夫, 岡田雅年, 精密機械, **51** (1985), 493.
- 44) 真空アーク蒸着法によるコーティング技術, 新野 仁, 福富勝夫, 溶接学会誌, **54** (1985), 352.
- 45) In-Situ Coating of Low-Z Materials by Reactive Vacuum Arc-Deposition with a Stabilized Arc Cathode, H. Shinno, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. of Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), 749.
- 46) Properties of Titanium Carbide and Vanadium Carbide Mixtures as First Wall Coatings, T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. of Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), 765.
- 47) The Development and Thermal Testing of Graphite/Metal Bonds for Fusion Reactor Applications, M. Fukutomi, M. Fujitsuka and M. Okada, J. of Nucl. Mater., **133 & 134**(1985), 769.
- 48) Deuterium Trapping of Titanium Carbide Coatings on Molybdenum, M. Kitajima, H. Shinno, T. Noda, M. Fukutomi and M. Okada, J. of Nucl. Mater., **133 & 134** (1985), 272.
- 49) Effect of an Intermediate Tungsten Layer on Thermal Properties of TiC Coatings Ion Plated onto Molybdenum, M. Fukutomi, M. Fujitsuka, T. Shikama and M. Okada, J. Vac. Sci. Technol., **A3** (1985), 2650.
- 50) Current Status of Low-Z Coatings and Problems Encountered in the Present Tokamaks, M. Fukutomi, Report on the Japan-U.S. Workshop P-70 "High Heat Flux Materials", Mar. 1986, Tsukuba, NRI, p. 72-80.
- 51) On Retention and Reemission of Hydrogen in the Low-Z Coatings Formed in NRI, M. Kitajima, Report on the Japan-U.S. Workshop P-70 "High Heat Flux Materials", Mar. 1986, Tsukuba, NRI, p. 99-100.
- 52) イオンプレーティングを用いた蒸着法と真空技術, 岡田雅年, 新野 仁, 真空技術の基礎とトラブル対策及びエレクトロニクスへの応用, (1986), p. 229-243.
- 53) Hydrogen Absorption Behavior of Molybdenum under Glow Discharge, M. Kitajima, M. Fukutomi, A. Hasegawa and M. Okada, J. Nucl. Mat., **141-143** (1986), 234.
- 54) Deuterium Retention in $Ti_{1-x}B_x$ Films Deposited onto Molybdenum by Co-Sputtering Method, T. Shikama, T. Noda, M. Fukutomi and M. Okada, J. Nucl. Mat., **141-143** (1986), 156.
- 55) Silicon Oxide Coatings as Protection Against Corrosion, T. Shikama, Y. Sakai and M. Okada, Thin Solid Films, **145** (1986), 89.
- 56) Study of Coatings as High Heat Flux Materials, M. Okada, K. Fukutomi, T. Shikama and Y. Yamauchi, IAEA 第11回プラズマ物理と制御核融合研究に関する国際会議プロシーディング, 61, 11., 京都.
- 57) Effect of Stoichiometry on Deuterium Retention in Titanium Carbide and Boride Coatings, M. Kitajima, T. Shikama, M. Fukutomi and M. Okada, Thin Solid Films, **141** (1986), L91.
- 58) 直流グロー放電下での水素吸脱着, 北島正弘, 岡田雅年, 第1回表面現象研究会成果報告書, (1986).

特 許

- 1) 金属炭化物の被覆法, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 吉田平太郎, 登録第1236527号, 59. 10. 17.
- 2) 高温熱安定性に優れた炭化チタン被覆材料, 福富勝夫, 藤塚正和, 四竈樹男, 新野 仁, 岡田雅年, 特公昭59-162272, 59. 9. 13.
- 3) グラファイトと高融点金属との接合材料の製造方法, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 特公昭59-233346, 59. 11. 7.
- 4) 真空アーク反応性蒸着法及びその蒸着装置, 新野 仁, 福富勝夫, 藤塚正和, 岡田雅年, 特公昭61-41764, 61. 2. 28.

ハイブリッド化構造設計技術による 新材料創製のための基盤技術に関する研究

科学技術振興調整費研究

材料物性研究部

吉川明静^{*1}, 大河内真^{*1}, 小沢英一^{*2},
栗原 豊^{*3}, 下田正彦^{*1}, 横川忠晴^{*3},
中田悦夫^{*3}

機能材料研究部

小川恵一^{*4}, 中村恵吉^{*4}, 池田省三^{*4},
浅田雄司^{*4}, 青木晴善^{*1}, 羽多野毅^{*4},
小口多美夫^{*1}

構造制御研究部

吉原一紘^{*4}, 中谷 功^{*5}, 高橋 務^{*5},
古林孝夫^{*5}, 小沢 清^{*5}, 花岡博明^{*5},
沼沢健則^{*6}

粉体技術研究部

小口 醇^{*7}

極低温機器材料研究グループ

田中吉秋^{*6}, 川村春樹^{*8}

昭和59年度～昭和61年度

要 約

原子・分子レベルで制御したハイブリッド化構造設計技術の開発を行い、高性能・多機能な新材料の効率的な開発に資するため、次の3方向から研究を行った。

(1) 材料設計用データベースの研究

ハイブリッド化構造設計に活用しうる金属系データベースの対象として、積層薄膜超電導性、超微粒子触媒活性、磁性流体の3つを取り上げ、プロトタイプのデータベースの構築を試みた。試作した積層薄膜データベースは超電導性の積層効果の系統的整理及び、理論式におけるパラメータの決定ができ、モデルの検証に有用なものであった。他の2つではデータの集積・統合と並行して、データと理論、経験式との結合を計り、知識ベース化への検討を行った。

一方、周辺要素技術として、図面などの非文字型データの効率的入出力技術の開発、グラフ・データの自動読取り技術の開発を行った。

(2) 積層薄膜化技術の研究

積層化技術を駆使することにより、原子・分子スケールで制御されたハイブリッド積層薄膜化技術を確立し、いくつかの新しい特性をもった金属系積層薄膜を創製した。すなわち、Mo/Sb 積層薄膜では超電導特性において、Nb/V 積層膜では水素吸蔵特性において大巾に特性が向上したものを得た。特にMo/Sb 積層膜でみられた超電導転移温度の向上は、正にハイブリッド化による新効果であると結論された。積層膜の原子・分子スケールでの新しい評価法として、スパッター・エッチング法を駆使したクレータ法を開発した。これはSAM等

現在の所属：^{*1}基礎物性研究部、^{*2}エル・リキッド(株)、^{*3}材料設計研究部、^{*4}表面界面制御研究部、

^{*5}機能特性研究部、^{*6}第1研究グループ、^{*7}第4研究グループ、^{*8}姫路工業大学

で、深さ方向の積層構造を数10万倍に拡大して観察できる簡便な評価法である。

(3) 超微粒子構造制御技術の研究

金属微粒子を有機分子で被覆することにより金属微粒子の酸化を防ぎ、同時に微粒子どうしが凝集するのを防いだ構造をもつ分子的複合体の新しい合成手段を開発した。すなわち、界面活性剤を含んだ液体下地に金属を真空蒸着するという新しい方法で、Fe、Co、Ni及びCr微粒子と有機物との分子複合体を、また、同様な考えに基づいたプラズマCVDで窒化鉄微粒子と有機物との分子複合体を合成することに成功した。さらに、合成した微粒子の磁気的性質を研究し、表面での磁化の特異性、超常磁性などで物理学上の重要な知見をうるとともに、これらの物質が金属磁性流体として優れた性質をもっていることを明らかにした。

1 緒 言

金属、セラミックス、有機高分子などの同種あるいは異種物質を原子・分子レベルで構造制御しハイブリッド化した物質は構成物質個々がもたない新規な機能的性質を発揮することが予想され、このようなハイブリッド化による新材料の創製に大きな期待がかけられている。しかしそのためには、ハイブリッド化構造と物性との関係を明らかにする材料科学の進展や原子・分子レベルで構造を制御したハイブリッド化技術の確立、また合成されたものの構造解析、物性等の評価技術の確立など解決しなければならない多くの課題がある。

本研究では、ハイブリッド化材料開発の第1歩として、主として金属系物質間でのハイブリッド化構造設計の基盤技術を確立するため、次の3つのサブテーマを立てて研究を進めた。(1)材料設計用データベースの研究、(2)積層薄膜化技術の研究、(3)超微粒子構造制御技術の研究。以下にそれぞれの研究内容、成果について述べる。

2 材料構造設計用データベースの研究²⁾

本研究ではハイブリッド化構造設計に活用しうるデータベースの構築を目指して、金属系データベースの仕様の検討を含めたいくつかの基本技術を確立することを目的とした。このため、まず金属系積層薄膜及び超微粒子の製法、構造、機能的性質に関する一般データ・ファイルを作製した。次に対象を絞り、このデータ・ファイルからデータを抽出し、理論や経験則に基づいてそれらを加工、解析し、構造設計のための小規模データベースの作製を試みた。

2.1 研究方法

研究項目を2期に分け、前半では金属系積層薄膜及び超微粒子の一般データ・ファイルを構築し、これに付随して、周辺装置としてデータの入力、出力装置の整備を行った。後半では、前半で作製した一般データ・ファイルを使い、次の3つの対象について、構造設

計にヒントを与えるプロトタイプ・データベースの試作を試みた。選んだ対象は積層薄膜では超電導性の積層効果、磁性流体の磁性と微粒子の分散状態との相関及び、超微粒子では微粒子の触媒活性に及ぼす粒径依存に関するものである。この際、対象とするデータは文献から収集するものが大部分を占め、数値がグラフ表示されているものが多い。それでこれらのグラフ・データを省力的に入力するため、グラフ・データの座標と曲線の自動読み取りのためのソフト開発も併せて行った。

2.2 研究結果と考察

2.2.1 データ・ファイルの全体構成

データ・ファイルの管理システムは本研電子計算機室に設置されているFACOM-M340システムに搭載されているリレーショナル型データベース管理システムPLANNERを用いた。データ・ファイルの全体構成は次のようである。

- 1) データファイル マニュアル：ファイルの内容、構成、使い方を記述
- 2) 略号索引：PLANNERファイルに入れたデータ項目の略号と内容の対照表
- 3) データファイル：次の4つのサブファイルに分けて格納することとし、それぞれのファイル構造、データ項目を検討し、決定した。
 - a) ファイルA：データ源
 - b) ファイルC：バルクの物性定数
 - c) ファイルD：実験条件と薄膜、超微粒子のデータ
 - d) ファイルE：単位系の変換
- 4) 理論式ファイル（ファイルT）：データを整理し、予測値をうるための理論式や経験則等を格納したもの。サブルーチン形式で使う。

2.2.2 データ入出力装置

データベースの入力データの形式としては、数値データ、文字データ、図形データ、写真データ等が考えられる。前2者はキーボードから入力できるが、後

者については特別の入力及び出力装置が必要である。金属系では材料作製装置図面、状態図、組織写真など大量の図面入力が必要となる。この特殊性を考え、光ディスク接続可能、分解能が高いなどの条件を有するものとして NEC-6300/55 イメージデータ処理システムを選定、整備した。図形データは ICP (Intelligent Copy Printer) によって電子方式で読み込まれ、ターミナル・コントローラ付属のイメージ・ファイル上に記録される。ICP の解像度は 240 ドット/インチで、像は必要に応じて CRT 上に表示できる。

図面データや組織写真などの画像データを記録するには、この非文字型データ入出力装置の固定ファイル (60MB) では容量が非常に不足している。そこで、これに 1GB の光ディスクを附設、整備した。ここには、微粒子の製造条件のファイル UFP における図面データとして、図表示されている製造装置や実験条件などを説明するイラスト、また状態図などが入力されている。これらの図面データにはラベルがつけられ、必要に応じてラベル番号で検索できるようにした。

2. 2. 3 一般データ・ファイル

積層薄膜については構造と超電導性を、超微粒子については磁性流体、触媒性、製造条件を対象項目とした。2・2・1 で述べたファイル中、ファイル A, D, 及び E を、また超電導性と磁性流体関連でファイル C 及び T を作製した。データ項目名の例として表 1 に超電導積層薄膜 D ファイル MDB のデータ項目のリストを示す。データは単一項目のほか、可変項目（この場合ファイル MDB では H_{C2} , H_{C3} が温度の関数として表示されている）としても取り扱っている。作製したデータ・ファイル管理システムは種々の複合検索ができるよう、また、結果は CRT 上にグラフまたは表として表示することもでき、プロッターにも出力できるよう拡張してある。

データの収集のため JICT 科学技術文献ファイル、CAS, および DIALOG データ・ファイルから文献検索を行った。これらからデータを抽出し、データ・シートにデータを記入し、数値、又は文字データとして入力した。超微粒子の製造条件については、数値データよりも文字データとしての表現が多いが、この場合は更に、製造に使われる装置の説明をする必要があり、装置の説明図を図面データとして入力した。この種の表示方法は実際データベースを使ってゆく過程で、未体系化データの収録という観点と併せて更に洗練してゆく必要がある。

表 2 に示す 18 分野の単位系について、任意の単位

表 1 超電導積層膜 D ファイルのデータ項目

FDL F-DATA-FL1	
DATABASE FILM-MDB.	
02 DATA-NUMBER	02 RESISTIVITY-AT-297
02 DATA-REF-NO	02 RESISTIVITY-AT-77
02 SAMPLE-SUB-A-B	02 RESISTIVITY-AT-4
02 MODURATION-LENGTH	02 SC-TC
02 LAYER-OF-A	02 DHC2-DT
02 LAYER-OF-B	02 DHC3-DT
02 PREPARATION-METHOD	02 DEBYE-TEMP
02 SUBSTRATE	02 EL-SP-HEAT
02 SUBSTRATE-SURFACE	02 DATA-COMMENT
02 SUBSTRATE-TEMP	02 NHC2
02 BASE-VACUUM	02 NHC3
02 DEPOS-ATOMS	02 HC2(N)
02 ATOMS-PRESSURE	03 HC2V
02 DEPOS-RATE	03 HC2T
02 GROWTH-DIRECTION-A	02 HC3(N)
02 GROWTH-DIRECTION-B	03 HC3V
02 X-RAY-SMALL-ANGLE	03 HC3T
02 X-RAY-SATELLITE	YENDINPUT;
02 AES	YENDJOB;
02 LEED	

表 2 対象とした変換単位系

1 : LENGTH	11 : ENERGY
2 : VELOCITY	12 : WORK
3 : WEIGHT	13 : THERMAL CONDUCTIVITY
4 : TIME	14 : SPECIFIC HEAT
5 : AREA	15 : VISCOSITY
6 : VOLUME	16 : SPECIFIC GRAVITY
7 : FREQUENCY	17 : ELECTRICAL UNIT
8 : TEMPERATURE	18 : MAGNETIC UNIT
9 : PRESSURE	
10 : FORCE	

を指定の単位へ変換するため対話形式で処理できる単位変換ファイル E を作製した。換算のための係数を計算するサブルーチンは SI 単位系を基本とし、次の 2 段階の手続きを経て換算される。まず、原単位から SI 単位への変換係数 $G1$ を求め、次に SI 単位から指定単位への変換係数 $G2$ を求める。メインルーチンで、これら 2 つの係数に原数値を乗じ指定単位への換算値を得る。

2. 2. 4 データベースの試作

これまでに作製したデータファイルからデータを抽

出し、理論に合わせて理論に含まれているパラメータを決める。このフィティングにより、抽出したデータ群がどの理論に適合するかを知り、またパラメータの値の意味するところを考察することによって、新しい物性をもつ物質の構造設計に発展させることができる。この目的で、積層薄膜の超電導性、磁性流体の物性(流体力学的特性、磁化特性、磁気光学特性)、微粒子の触媒特性などの各データ・ファイルを拡張するとともに、理論式との結合をはかった。

(1) 超電導積層薄膜データベース

ファイル A SOURCE (データ源) とファイル D SUPMUL (超電導積層薄膜データ) に加え、ファイル C として ELEMENT (元素物性値データ), SUPALL (バルク材超電導データ), SPHEAT (バルク材比熱データ), SUPOXID (金属系酸化物超電導データ) の各ファイルを追加し、より広い範囲のデータの比較、整理が行えるようにした。これと並行して、理論式ファイル T を充実した。データ・ファイルから必要事項に対して検索されたデータ群は選ばれた理論式にあてはめられ、フィティングの様子、それからきめられたパラメータの値が検討される。今、Nb/Zr の積層膜の T_c を積層周期 λ の関数として SUPMUL から検索、抽出し、これらのデータがどのような理論にフィットするかを検討した例を図 1 に示す。検索されたデータ群は、出力端の CRT 上に縦軸を T_c (K), 横軸を λ -MODULATION LENGTH (Å) の指示に従って、グラフ表示される。種々のモデルのあてはめを試みた結果、この場合は近接効果を考えた三層モデルが

もっともよくフィットすることがわかった。この場合のベスト・フィットのパラメータは図中上部に示され、それに対応する曲線も同時に表示されてフィティングの状態が目で確認できるようになっている。

(2) 磁性流体データベース

磁性流体関係の D ファイル MAG には現在 310 編の文献から数値データ 218 件、グラフ・データ 489 件が入力されている。これで 1975 年—1986 年の間の磁性流体の流体力学的特性、磁性、磁気光学関係のデータはほぼ網羅されている。ここでの問題点はデータが片寄っていることで、理論式ファイルと結合して、パラメータが決められるものが非常に少ない。欠落している部分は今後文献的に出現するのを待つか、必要に応じて我々が実験してこれを埋めるしかない。データ・ベースの欠落の補充と経験則的知識の知識ベース化がこのデータベースで今後に残された課題である。

(3) 微粒子触媒データベース

微粒子の触媒活性と触媒構造(組成、サイズ、表面積、担体の種類など)の相関に関するデータベースを試作するため、対象となるデータの整理と、理論の整備及びプログラム化を検討した。微粒子触媒設計を行うシステムとしてデータ源の A ファイル、及び触媒粒径特性のデータ・ファイルを整えた。触媒則ファイル T については、関数表現できるものは関数サブルーチンで表現し、通常言葉で表現されている触媒則で論理式表現の可能なものは論理式で、それ以外のものはラベルをつけたコメント文で表現した。

2. 2. 5 グラフ・データの自動的数値化のためのソフト開発

データベースに入力する情報は論文や特許などの文献からえられるものが大半を占める。これまで、文献からのグラフ・データは人が物差しを使って読み取るか、デジタイザーで 1 点、1 点データ点の位置をグラフ上で指し示す方法でその座標が決められ、数値化されてきた。JICST の調査によれば、物性関連文献で一次データとしてグラフ表現されているものは半分以上を占めている¹⁾。このような状況から考えて、グラフ・データのデータ点の座標を自動的に読み取る工夫をすることは是非とも必要である。これを受けて、非文字型データ入出力装置の ICP よりグラフ・データをデジタル化して入力し、ソフト的にデータ点および実験曲線の認識・識別、データ点では座標の決定、実験曲線では位置の座標の決定と関数近似を半自動的に行わせられるものを開発した。

(1) データ点の自動読み取り

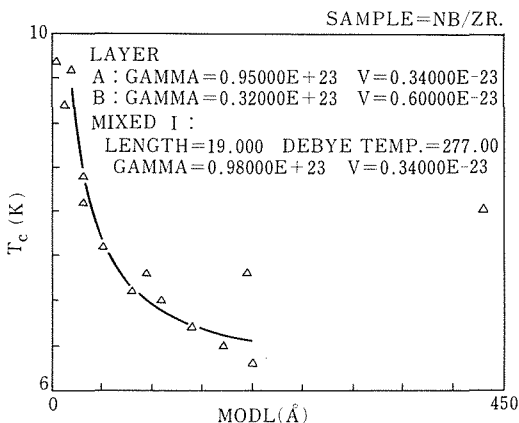


図 1 超電導積層薄膜データベースの検索と理論式へのフィティング例

図中 GAMMA は状態密度 (states/eV·cm), V は電子-フォノン相互作用パラメータ (eV·cm) を表わす。また I 層の長さ及びデバイ温度の単位はそれぞれ Å, K である。

実行できる仕様は表 3 の通りである。操作の手順は以下の通りである。

- 1) ICP よりグラフ・データを入力
- 2) 非文字型データ入出力装置上でグラフ・イメージの編集，登録を行う。
- 3) 非文字型データ入出力装置上に表示されたグラフ・イメージの座標について下記の前処理を行う。
 - a) 座標軸の種類，目盛りの大きさをキーボードから入力（縦軸，横軸各 2 軸まで指定できる。）
 - b) マウス操作によりグラフ座標軸の 4 隅の位置をおおよそ指示。
 - c) マウス操作により a) のコメントで指定した目盛り点の大体の位置を指示。
- b), c) とともに正確な位置はソフトで自動的に求まる。
- 4) ホストの計算機 M340 ヘイメージ・データと座標軸データを転送
- 5) M340 上でイメージ処理を行い，グラフ・データの論理座標をうる。
- 6) 処理結果をデータ・ファイルに表として入力するか，又はライン・プリンタで表として出力する。なお，判別できなかったデータ点は別途一括してその座標が出力される。

5) のイメージ処理においては処理時間を短くするため，塗りつぶしマークでは画面を一樣にスキャンするのではなく，5*5 の画素のメッシュで粗くスキャンし，25 画素の中 13 画素以上が黒くなっている場合だけをマークの一部が入っているとして残し，他は落とすという様に処理している。または，自拔きマークについては，マウスでマークの種類とその近傍位置を指示する。指示された位置を中心に 32*32 画素の範囲に限定してマークの自動確認を行わせている。

(2) 曲線データの座標位置の読み取り

実験曲線は，曲線の長さ方向に関し一定間隔で刻んだ曲線上の点の座標を読み取って，その位置を決めるという方式で自動読み取りソフトの開発を行った。読

表 3 グラフ・データ自動読取りソフトの仕様

対 象 グ ラ フ：マークのみ、マークと座標軸、実線が重ならないもの
 座 標 軸 の 種 類：直線等間隔、自然対数、常用対数
 座 標 軸 数：X、Y 軸ともに 2 軸まで
 読みとり範囲：B 5、A 4、B 4 横
 読みとりマーク：12 種(○●△▲▽▼◇◆□■×+)
 マークの大きさ：3～10mm
 マークの許容歪：方形枠の縦横比が 0.7～1.3 まで
 読みとり点数：最大 100 点／グラフ

み取れる曲線は次のものである。

- a) 線の太さ 0.3mm 以上 1.4mm 以下
- b) 種類は 16mm 以上の途切れのないもの（したがって，点線，破線，鎖線でも 16mm 以下の途切れで構成されているものは対象内）
- c) 実験曲線が交差している場合は，交差角が 20 度以上のもの

(3) 実験曲線の関数近似

(2) で得られた実験曲線上の点の座標群は，指示した任意の巾級数で近似され，その関数型と係数が出力される。表 4 に図 2 のグラフを処理した結果を示す。データ点座標について手作業による読み取り値と比較してほぼ 2 % 以内で一致した結果が得られている。実験曲線位置についても同様な精度での読み取り結果が得られた。

2. 3 小括

ハイブリッド化構造設計に活用しうる金属系データベースの対象として，積層薄膜超電導性，超微粒子触媒活性，磁性流体の物性の 3 つを取り上げ，それぞれの構造設計にヒントを与えるプロトタイプ・データベースの試作を行った。

積層薄膜では，構造と超電導転移温度，臨界磁場との関係を与えるデータベースを構築した。これを使って異種元素間の積層薄膜データのモデル化と解析を行った結果，このデータベースは超電導性の積層化効果

表 4 図 2 のデータ点座標の自動読み取り結果

```
*
*HOST IMAGE DATA NUMBER =508
*
MKJIKU = 1 4 1 2 0 0 0 0 0 0 0
KEIJO NO = 1
No.      X      Y
1      0.10212E+01  0.70836E+01
2      0.13096E+01  0.70839E+01
3      0.21943E+01  0.70830E+01
4      0.36609E+01  0.70643E+01
5      0.50214E+01  0.70215E+01
6      0.70660E+01  0.68332E+01
KEIJO NO = 2
No.      X      Y
1      0.13076E+01  0.48093E+01
2      0.22120E+01  0.34725E+01
3      0.36842E+01  0.29862E+01
4      0.50952E+01  0.27750E+01
5      0.70915E+01  0.18641E+01
NOT DEFINE SYMBOL LIST
MARK SEARCH PROCESS NORMAL END.
```

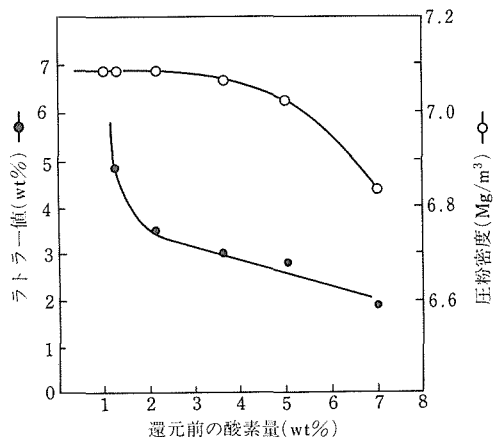


図2 グラフ・データ自動読取りに用いた例題グラフ

の系統的整理，理論式におけるパラメータ値の決定，モデルの検証に有用であることが証明された。今後ハイブリッド化による新超電導性発現の条件を推測するシステムへ発展させる基礎が確立されたといえる。

超微粒子については粒子サイズ触媒活性との関係，磁性流体については粒子の分散状態と磁性及び流体力学的性質との関係，についてのデータを集積しデータベース化した。このほか知識に関するファイルの作製にあたっては，関係の理論，経験式などを関数サブルーチンやラベルを付けたコメントなどで表現し，より使いやすい仕様のものとした。これらによりデータの統合，検索システムとその構築技術，知識ベース化技術の開発において初期の目的を達成した。

一方，データベース構築の周辺技術として，グラフデータの数値化を省力的に行うため，データ点，実験曲線の座標を自動的に読み取るためのハード及びソフトウェアを開発し，時間的，労力的に抑えては実用に耐えるものを作製した。

3 積層薄膜化技術の研究³⁾

金属が機能発現の中心的役割を果たす金属系積層薄膜構造をサブミクロンあるいはこれよりも細かい原子・分子レベルで制御することにより超電導等に関する新機能・高性能を発現する新素材を開発することを目的として本研究を行った。原子・分子レベルで構造制御された積層薄膜を作製するために，MBE法，スパッタ法による高度に制御された交互蒸着技術を確立した。新機能・高性能を発現させるにあたって，積層薄膜の結晶性，純度，界面における濃度の急峻性，界面構造，単原子層精度での積層周期を制御の対象とした。

3.1 実験方法

3.1.1 積層膜の作製法

(1) MBE法

昭和59～60年度の両年にかけて，MBE法による積層薄膜作製装置を試作した。本装置は到達真空度 10^{-7} Pa. 蒸着中でも 10^{-6} Pa. を維持することができた。蒸発源としては，電子銃2個，K-セル2個を備えている。

(2) スパッタ法

RFマグネトロンスパッタ装置を用いて，積層スパッタ膜を作製した。本装置は単一ターゲットのため，積層膜用に改造した。ターゲットとして分割ターゲットを用い，分割ターゲットの境目には分離板を設けて各分割ターゲットからの原子が混合することを抑えた。

3.1.2 積層膜の評価法

原子・分子スケールで制御され積層膜を作製するためには，積層膜を原子・分子スケールで評価することが必要である。この目的に適った評価法として，AES，X線回折，TEM（透過電子顕微鏡観察）を用いた。以下この順に述べる。

(1) AES（オージェ電子分光）

AESは試料表面2～3原子層に敏感な表面分析法である。そこで，積層膜の膜厚方向に沿って化学成分を分析するにはアルゴンイオンのよるスパッタリングを行い，目標とする原子層を表面に出して分析した。

スパッタリングを広い範囲にわたって行くと，極めて底の浅いクレータが試料表面に形成される。クレータの斜面にそって現れる積層膜の積層構造は斜面の傾斜がゆるい程拡大されてみえる。この拡大機構を意図的に用いた積層膜評価法を開発した。この詳細は3.2.3で述べる。

(2) X線回折

積層周期 Λ が存在すると，X線は次の条件を満足するときブラッグ反射を起こす。

$$n\lambda = 2\Lambda \sin \theta \quad \dots\dots(1)$$

ここで n は反射次数， λ は入射X線の波長， θ は膜面へのX線の入射角である。X線としてCuなどの特性X線を用い， Λ が数nmの積層膜の場合には θ が数度のところで反射X線が現れる。この θ を(1)式に代入すれば Λ を求めることができる。

(3) TEM（透過電子顕微鏡観察）

界面近傍における原子配列について，最も信頼性の高い情報は積層膜断面の高分解能透過電子顕微鏡観察によって得られる。界面の観察にはこれを用いた。

3.1.3 物性測定

積層膜の物性としては超電導性を主たる対象とし、その中で超電導臨界温度と臨界磁場に注目した。その他、Nb/V 積層膜では水素吸蔵能に注目した。

3. 1. 4 蒸着過程の計算機シミュレーション

原子・分子スケール評価法の著しい進歩にもかかわらず、原子スケールで蒸着過程を追跡することは大変困難であり、コンピュータを用いたシミュレーションが必要になってくる。その第一歩として経験的に知られた原子間ポテンシャルを用い、分子動力学に従って蒸着過程をシミュレーションした。

3. 2 実験結果

3. 2. 1 Mo/Sb の超電導特性

超電導転移温度の上昇を目指して、Mo/Sb 積層膜の超電導特性を調べた。Mo/Sb 積層膜は MBE 法 (VG-80M) で作製された。基板としてはアルコールで洗浄された Si を用い、蒸着前にチャンバ内で 600°C で 1 時間予備加熱した。蒸着中の基板温度は 30°C に保持した。

このようにして作製された Mo/Sb 積層膜は X 線, AES, TEM で評価した。積層膜 Mo/Sb の Mo の結晶構造は bcc, Sb は通常の六方晶であった。

写真 1 に積層膜断面の透過電顕写真を示す。明らかに積層構造を見取ることができる。これから求めた積層周期 λ は X 線から求めた値と一致を示した。

Mo/Sb 積層膜断面の高分解能透過電顕写真を写真 2 に示す。写真 2 は写真 1 の一部を 10 倍近く拡大したものである。Mo 層と Sb 層との界面はいわゆるきれいな界面であり、非晶質相などは界面にそって存在していない。このようによく評価された Mo/Sb 積層膜の超電導転移を図 3 に示す。

Mo の T_c が 0.95° K, Sb は超電導にならないことを考えると図 3 の結果は驚くべき結果といえよう。Mo と Sb を単に積層させること (写真 2 に注意) により、Mo/Sb 積層膜の T_c は 5.96° K まで上昇したからである。これはまさにハイブリッドの効果といえよう。

T_c 上昇について、その詳細な機構を現在のところ

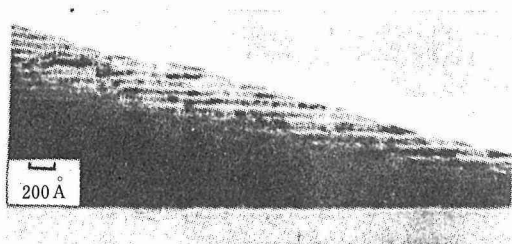


写真 1 Mo/Sb 断面の透過電子顕微鏡写真

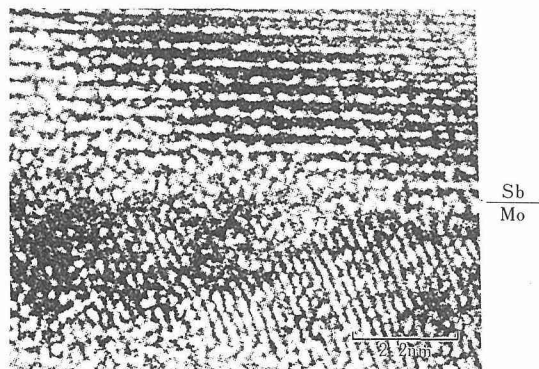


写真 2 Mo/Sb 積層膜断面の高分解能透過電顕写真 (東大生研市野瀬, 石田との共同研究による)。Sb の (003), Mo の (110) 面格子像がそれぞれ写真の上下に見える。

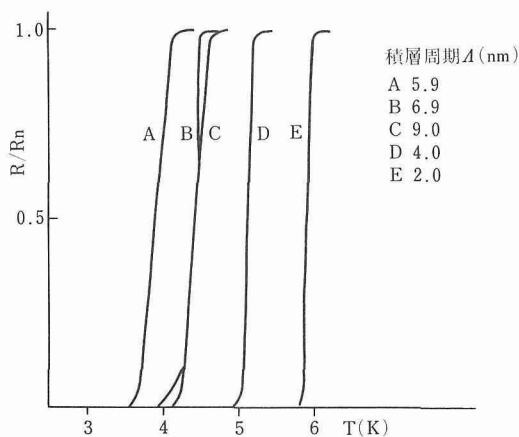


図 3 Mo/Sb 積層膜の超電導転移

論ずることはできない。一つの可能性としては、Mo の存在によって歪まされた Sb 層が超電導を荷っていることが考えられる。いずれにしても層状構造が高 T_c に良い影響を与えたこの実験事実は最近の高 T_c 酸化物超電導体 La 系, Y 系, Bi 系, Tl 系のいずれもが層状構造を取っていることと突き合わせて考えると興味深い。

3. 2. 2 Nb/V 水素吸蔵特性

Nb と V はともに同一の結晶構造 bcc をもつが、格子定数は V が Nb に比べ 10 % 小さい。したがって、Nb/V 積層膜ではその界面に整合歪みが生じることになる。他方、Nb, V ともに水素原子 H との反応性は大きい、H 原子は母格子に大きな歪みを導入する。この歪みと整合歪みとの相互作用—歪を通してのハイブリッド効果といえる—を調べた。

Nb/V 積層膜は回転基板ホルダを用いたスパッタ

法で作製した。水素吸蔵量は水素雰囲気下その場 X 線回折により得た格子面間隔の増加より見積もった。一方、整合歪みは Nb/V 膜の高角度ブラッグ反射に付随して現れる衛星反射の強度解析から求めた。

整合歪みは $\lambda > 10\text{nm}$ で完全にくずれ、 10nm から 5nm へと減少するにしたがって徐々に回復した。また $\lambda \geq 5\text{nm}$ では界面の濃度勾配は急峻であったが、 $\lambda < 5\text{nm}$ では合金化の影響も考慮しなければならないことがわかった。

Nb/V 積層膜（ただし成分膜厚比 $d_{\text{Nb}}/d_{\text{V}}$ は一定）の水素吸蔵特性を図 4 に示す。横軸は積層周期 λ である。縦軸は室温の格子定数 $d_{110}(\text{RT})$ で規準化されている。図 4 で $P_{\text{H}_2} = 0, P_{\text{H}_2} = 3 - 4\text{kg/cm}^2$ と印された曲線の差が水素吸蔵量に対応している。 $\lambda = 6\text{nm}$ のとき吸蔵量は最大となる。これは積層膜を構成する Nb と V 膜の体積に相当するバルクの吸蔵量の 1.5 倍となる。

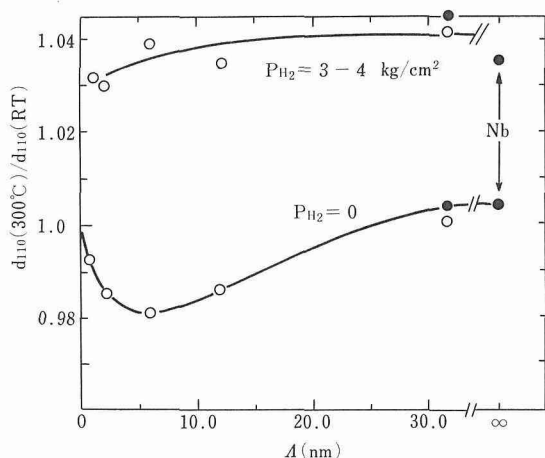


図 4 Nb/V 積層膜の水素吸蔵能と積層周期 λ

3. 2. 3 クレータ法による Cu/Ti 積層構造の評価

積層構造を原子・分子スケールでしかも簡便に評価する方法を開発することは重要である。

評価法としてはクレータ法を採用した。Ar イオンスパッタ法によって、できる限り底の浅いクレータを超高真空チャンバ内で掘り、その像を SAM (ULVAC-PHI モデル AQM-808) で観察した。像のコントラストは試料電流の強弱によって生じさせた。

スパッタ法で作製した Cu/Ti ($\lambda = 6.6\text{nm}$) のクレータ像を写真 3 に示す。明らかに積層構造が観察される。写真 3 の断面図を模式的に表したのが図 5 であ

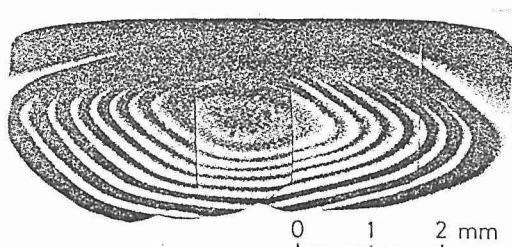


写真 3 Cu/Ti 積層膜上に形成されたスパッタ・クレータの試料電流像。Cu/Ti 積層周期 $\lambda = 6.6\text{nm}$

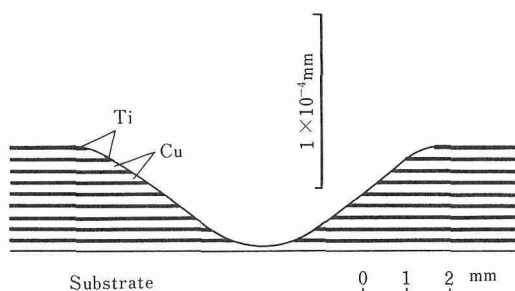


図 5 写真 3 の断面図
たて方向と横方向の尺度の違いに注意

る。縦と横のスケールには約 50 万倍の差のあることに注意したい。すなわち、写真 3 では Cu/Ti の深さ方向の積層構造が約 50 万倍に拡大されていることになる。幸いにも、Cu はいわゆる赤銅色、Ti は白っぽい光沢をしているので写真 3 の積層構造は肉眼でも観察することができた。

クレータ法による積層構造の評価は極めて簡便で 30 分もあれば完了する。反面、評価するために試料が壊されるという難点がある。

3. 2. 4 RHEED パターン測定装置と蒸着過程のその場観察

MBE チャンバ内に RHEED 用電子銃と蛍光板を取り付け、試料表面からの RHEED パターンを撮れるようにした。実際の立ち上げの段階で、磁場による電子線の曲りが問題となった。この磁場は蒸発源電子銃用磁石から発生していた。RHEED 電子線経路をミュン・メタルでシールドするとともに、磁場打ち消し永久磁石をチャンバの外に置くことによりこの問題は解決された。

層状金属間化合物 PdTe の蒸着を行い RHEED パターンのその場観察を行った。RHEED パターンを撮ることにより蒸着過程の詳細を追うことができた。このことにより MBE 法による層状金属間化合物作製へ大

きな一歩を踏み出した。

3. 3 小 括

Mo/Sb, Nb/V 積層膜では成分元素から予想されるより大幅に向上した超電導転移温度、水素吸蔵能をそれぞれ得ることができた。これらは正しくハイブリッド化によりひきおこされた効果にほかならない。

ハイブリッド効果の微視的機構との関係が解明されれば、ハイブリッドにより大幅な性能の向上が期待される。Mo/Sb では歪んだ Sb 層の超電導性、Nb/V では余分に吸蔵された水素原子の原子位置に関する研究は今後に残された重要な課題である。

ハイブリッド化は原子・分子スケールで構造制御することが前提となるが、構造制御のためには積層膜の原子・分子スケールでの評価が不可欠である。簡便な評価法としてクレータ法の開発、蒸着過程のその場評価用として RHEED パターン測定装置を試作した。

以上見てきたように本研究「積層薄膜化技術の研究」は全体としては予想以上の成果を挙げたと評価できる。

4 超微粒子構造制御技術の研究^{4)~6)}

粒径が極めて小さい微粒子は、3 次元的な広がりをもつ通常の塊状物質では見られない特異な現象を示すことが多い。このような現象により我々が通常の大きい系だけを見ていたのでは経験する事ができない物理学上の原理的な一面を見ることができるので、純粋物理学の観点から重要である。また、このような現象を利用して、通常材料では果たし得ない特異な機能性をもった新材料を創製することができ、そのため微粒子系の合成技術は応用的観点からも意義が大きいと考えられる。しかし、微粒子は酸化しやすく、また凝集し大きなクラスターを作りやすいために、微粒子自身が持つ特異な性質をそのままの形で引き出すことは困難である。そこで本研究は直径数 nm の金属微粒子を有機分子で被覆することにより金属微粒子の酸化を防ぎ、同時に微粒子どうしが凝集するのを防いだ構造をもつ分子的複合体を人為的に創り出す合成手段を開発することを目的として行った。

本研究の全体計画は金属微粒子と有機物分子との複合系（以下では金属微粒子コロイドという）の合成手段を開発する第Ⅰ期計画と、その手段を応用し、金属磁性流体という新材料を創製し、材料化する第Ⅱ期計画に分けられる。本報告で述べる第Ⅰ期では、まず、真空蒸着法による金属微粒子コロイドの新しい合成法を開発した。次に窒化金属微粒子—有機物複合系（以

下金属窒化物微粒子コロイドという）を合成するために、プラズマ化学反応を利用したプラズマ CVD 法について研究した。

4. 1 実験方法

真空蒸着法による金属微粒子コロイドの新しい合成法は固体下地上に金属を真空蒸着するとき、連続的な蒸着膜が形成される初期に島状構造と呼ばれる直径数 nm の孤立した微粒子が下地上に形成されるという事実を応用したもので、下地として固体のかわりに界面活性剤を含んだ液体を用いることを特徴としたものである。プラズマ CVD 法による金属窒化物微粒子コロイドの合成は窒素ガス中での高周波グロー放電プラズマを利用して行われた。

このようにしてえられた微粒子コロイドについて X 線解析、ならびに電子顕微鏡を用いて微粒子結晶構造、微粒子の分散形態を測定した。また液体ヘリウム温度から室温の間での磁化、メスバウアー効果、マイクロ波磁気共鳴などを測定し、微粒子分散系特有の諸現象を究明した。

4. 2 実験結果

4. 2. 1 真空蒸着法による金属微粒子—有機物複合体の合成

本研究で開発した真空蒸着法の概念図を図 6 に、また、試作した装置を写真 4 に示す。蒸着槽は中央に固定された蒸発源の回りに周囲が回転するドラム状をしており、底部に界面活性剤を添加した低蒸気圧の炭化水素油が入っている。ドラムの回転に伴い、底部の液体は膜状になりドラムの内壁に展開し、その上に蒸発した金属原子が付着する。そこで発生した金属微粒子は回転により底部に戻っていくと同時に新しい液体膜がドラム上部に供給される。この過程が進行する

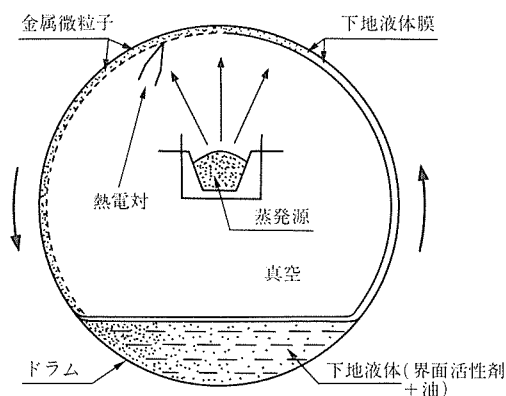


図 6 真空蒸着法の概念図

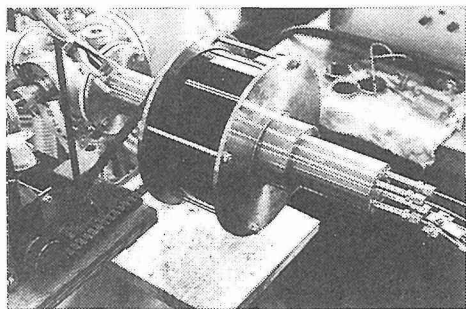


写真4 真空蒸着装置

につれ、底部の液体は高濃度の金属コロイドに変化する。界面活性剤は蒸発金属原子の付着割合を高めると同時に、微粒子どうしが会合しコロイドが凝集するのを防ぎ、さらに微粒子の酸化に対する強い保護作用を示すことがわかった。なお下地油にはアルキルナフタリン ($C_{18}H_{37}-\text{C}_6\text{H}_5$) を、界面活性剤には分子量約1000のポリブテニルコハク酸ポリアミンを用いた。蒸着時の真空度は $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、蒸発速度は 0.3g/min 、下地温度は 40°C 、ドラム回転数は 2回/min 、見かけの付着割合は約30%である。この方法によりFe、Co、Ni、及びCrコロイドが得られた。写真5(a)に粒径のヒストグラムとともに示すとおり、粒径は $2.0 \sim 3.0 \text{nm}$ とよくそろっており粒子は会合することなく孤立して分散している。粒子数密度は高く $\sim 10^{18}$ 個/ccである。また粒子は酸化してないことが特徴である。更にこのコロイドを熱処理し、粒子を積極的に会合させて発生した沈澱を界面活性剤により再分散させることにより、任意の粒径に増大させることが可能である。写真5(b)は 280°C で40分間熱処理を行ったCoコロイドであるが、体積は約10倍に増大している。将来、本方法により高性能金属磁性流体を合成するには、初磁化率を高め、また濃縮し磁化の値を高めるために、このような熱処理が有効であることがわかった。

4. 2. 2 プラズマ CVD 法による窒化金属微粒子—有機物複合体の合成

N_2 ガスの高周波グロー放電プラズマを用い、窒化鉄微粒子並びに窒化鉄微粒子コロイドを作製した。図7に装置の概略を示す。パイレックスガラス製の球形反応容器内の電極間に 13.56MHz の高周波電界を加え、電極間から $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸気、 N_2 ガス及びArガスを導入しグロー放電プラズマを発生させた。反応容器内の圧力は約 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ 、高周波電力は 90W 、反応容器壁温度は約 40°C である。反応容器を対称軸の回り

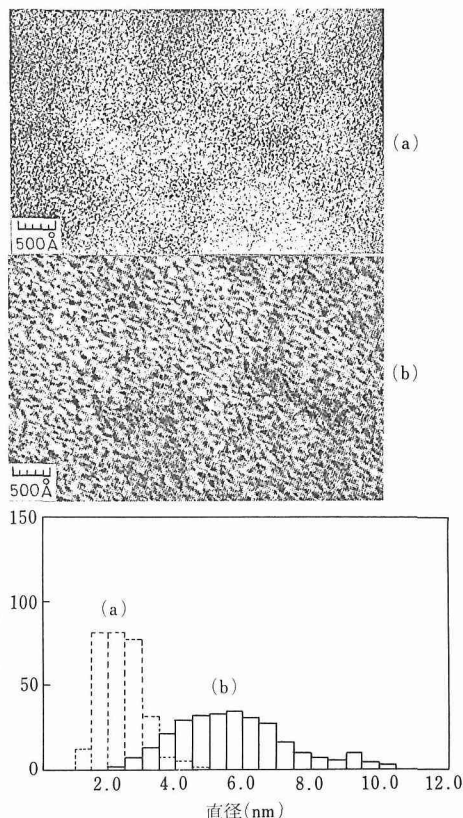


写真5 Coコロイドの電子顕微鏡写真。下にはそれぞれの粒径分布をヒストグラムで示した。
(a)熱処理前 (b)熱処理後

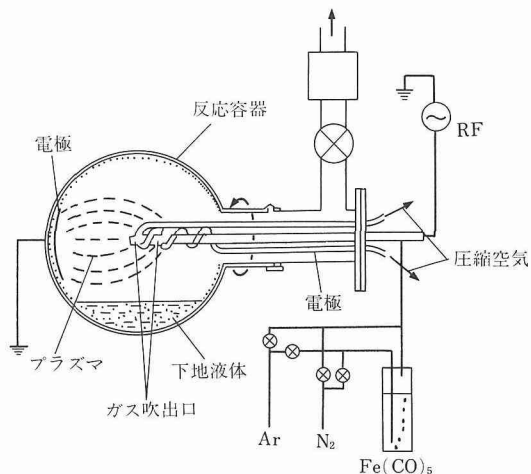


図7 プラズマCVD装置の概略図

に 20回/min の速さで回転しながらプラズマ化学反応を行った。

生成した微粒子は反応容器内壁に一様に堆積し、生

成速度は約 1.2g/h であった。さらに、反応容器底部に界面活性剤を添加した液体を封入し、同様の反応を行うと、窒化鉄微粒子の高濃度コロイドが得られた。粒子径はいずれも 10 ～ 20nm であり、表 5 に示すように Ar, N₂ の混合比を変えることによって組成を制御することができ、 α Fe, γ Fe, ϵ Fe₃N がそれぞれ単一相として得られた。本方法で、通常の N₂ ガスによる熱化学反応で得ることの困難な窒化鉄微粒子が N₂ ガスのグロー放電プラズマを用いることにより合成されたということは意義が大きく、今後この方法は窒化鉄磁性流体の合成のために有効な手段となることが期待される。

表 5 窒化鉄微粒子の合成条件と結果

N ₂ の流量/Arの流量 (mℓ/min)	生成相	化学分析値 (N atm%)	室温での磁化 (emu/g)
0/200	α Fe	1.2	152
20/180	α Fe, γ Fe	4.9	51
35/165	γ Fe	5.7	29
90/110	γ Fe, ϵ Fe ₃ N	13.9	91
200/ 0	ϵ Fe ₃ N	16.0	—

4. 2. 3 磁気的性質

強磁性体は表面の原子まで強磁性なのかどうか、強磁性結晶の末端の原子の持つ磁気モーメントの大きさあるいは磁気異方性等、磁性体の基本的な物理量が表面と内部とでは異なるのではなかろうか。このような磁性体における表面、界面での問題に対する実験的説明が困難である理由は、仮に表面の効果が表面の第 1 原子層では顕著であっても、数原子層内部に入ると減衰してしまう点にある。ところが本方法による蒸着したままの直径 2.0nm の微粒子では、体積に対する表面積の割合が大きく、約 50 % の原子が表面の第 1 層に存在している。またその表面は酸化を受けていないため、磁性体表面の効果が明確に現れてくる。図 8 は直径 2.0nm の Fe 微粒子の 4.2K でのメスバウースペクトラムである。内部磁場の平均値は $4.40 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ であり、バルク Fe の内部磁場 $4.27 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ より大きく観測される。また磁化測定から求めた 1 原子当たりの磁気モーメントは、4.2K で Fe では $2.28 \mu_B$ であり、バルク Fe の値 $2.22 \mu_B$ より約 3 % 大きく、先の内部磁場の測定結果と一致している。一方、Co 及び Ni ではそれぞれバルクの値と比較して 10 % 及び 50 % 減少していることがわかった。

次に、熱処理を行い、粒径を 6.0nm 程度に増大さ

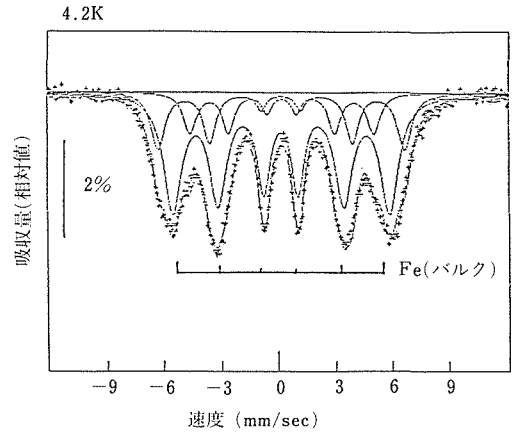


図 8 Fe微粒子のメスバウースペクトラム

せたコロイドの磁気的性質について述べる。図 9 は Co コロイドの磁化 $4 \pi M$ を H/T (H : 磁界, T : 温度) に関してプロットしたものである。246K 以上では磁化は H/T に対して一定の曲線に乗り、同時にヒステリシスを示さないことから、この温度範囲で超常磁性であることがわかる。表 6 に Fe, Co, 及び Ni コロイドについて、 $H \rightarrow \infty$ に外挿して求めたコロイドの飽和磁化 $4 \pi M_s$ の値、超微粒子の平均磁気モーメント、及び超常磁性を示す最低温度（ブロッキング温度）を

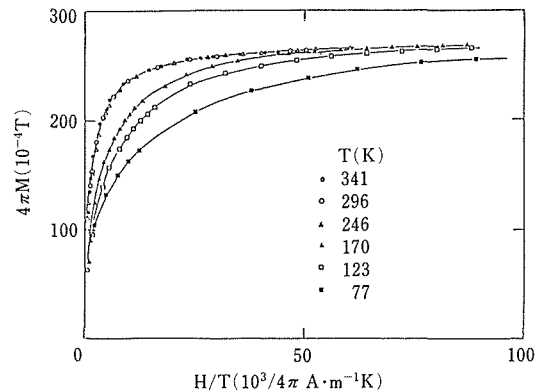


図 9 Coコロイドの磁化曲線

表 6 Fe, Co, 及び Ni コロイドの特性

微粒子	室温での $4 \pi M_s$ (10^{-4} T)	超常磁性の 現れる温度 (K)	平均の磁気 モーメント (μ_B)
Fe	165	221	4900
Co	270	246	8900
Ni	84	240	12000

まとめて示す。この結果から、熱処理することにより粒径を増大させた真空蒸着法微粒子コロイドは、金属磁性流体として優れた性質を呈することがわかった。

4. 3 小括

本研究では界面活性剤を含んだ液体下地上に金属を真空蒸着するという新しい真空蒸着法を開発し、Fe, Co, Ni 及び Cr 微粒子と有機物との分子複合体を合成することに成功した。また、同様な考え方に基づいたプラズマ CVD 法も同時に開発し窒化鉄微粒子と有機物との分子複合体を合成する事ができた。さらに、これらの物性を、主として磁氣的性質の面から研究し、基礎物理学上の進歩をなす重要な知見を得たほか、これらの物質が金属磁性流体としてすぐれた性質を持っていることを明らかにした。

5 結 び

本報告は表題の科学技術振興調整費研究第Ⅰ期の成果の報告である。第Ⅰ期では全体的に同系列の異種物質間でのハイブリッド化の研究が行われた。当研究所では金属系のハイブリッド化技術の開発を担当し、上述のような成果をあげ、初期の目的を達した。昭和63年度—昭和64年度で実施している第Ⅱ期では異系列物質間のハイブリッド化研究が推進されているが、その基盤が第Ⅰ期の研究でできたといえる。

なお各サブテーマは下記の分坦で実施された。

- (1) データベース：吉川、浅田、大河内、中谷、栗原、横川、中田、小沢（英）、吉原、下田、小口（醇）
- (2) 積層薄膜化技術：小川、中村、池田、浅田、青木、羽多野、小口（多）、小口（醇）、吉原、田中、川村
- (3) 超微粒子構造制御技術：中谷、高橋、土方、古林、小沢（清）、花岡、小口（醇）、沼沢

(1)においては松本油脂㈱の武富荒氏に磁性流体データベースの構築で御協力をいただいた。

参 考 文 献

- 1) 日本科学技術情報センター：昭和59年度科学技術振興調整費研究「ハイブリッド化構造設計技術のためのデータベースに関する研究」成果報告書—共通仕様に関する研究 p. 125.
- 2) 吉川明静ほか：科学技術振興調整費研究「ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術による新材料創製のための基盤技術に関する研究（第Ⅰ期）」成果報告書—金属系データベースの仕様に関する研究, p. 87.
- 3) 小川恵一ほか：同上、金属系積層薄膜化技術の開発に関する研究, p. 144.
- 4) 中谷 功ほか：同上、超微粒子構造制御技術の開発に関する研究, p. 186.
- 5) 中谷 功：超微粒子の実用化技術, CMC, (1985).

- 6) 中谷 功：新素材ハンドブック, 丸善 (1988), p. 264.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 微粒子触媒設計のためのデータベース (Ⅰ)—全体構成, 大河内真, 下田正彦, 栗原豊, 横川忠晴, 中田悦夫, 日本金属学会, 60.10.
- 2) 超電導積層薄膜の材料設計のためのデータベース, 浅田雄司, 中田悦夫, 横川忠晴, 栗原豊, 吉川明静, 日本金属学会, 61.4.
- 3) 微粒子触媒設計のためのデータベース (Ⅱ)—触媒の統計, 大河内真, 下田正彦, 栗原豊, 横川忠晴, 中田悦夫, 日本金属学会, 61.10.
- 4) 半自動グラフデータ読取りシステム, 横川忠晴, 中田悦夫, 栗原豊, 吉川明静, 自動制御連合講演会, 61.11.
- 5) Mo 基過飽和 B, N 固溶体スパッタ膜中の侵入型原子 B, N の挙動, 羽多野毅, 中村恵吉, 松本武彦, 小川恵一, 日本金属学会, 59.10.
- 6) Mo-BN スパッタ膜の構造と超電導特性, 小川恵一, 唐門秀明, 増本健, 日本金属学会, 59.10.
- 7) アモルファス Mo(BN)_x における h-BN の表面偏析, 羽多野毅, 土佐正弘, 吉原一紘, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 59.10.
- 8) Cu/Ti 多層膜の積層状態分析, 羽多野毅, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 60.10.
- 9) 積層薄膜—作製技術と物性及び展望, 小川恵一, 科学技術総合シンポジウム, 61.3.
- 10) Mo/Sb 積層膜の超電導, 浅田雄司, 羽多野毅, 青木晴善, 小川恵一, 日本物理学会, 61.4.
- 11) 超格子多層膜の水素吸蔵特性—Nb/V—H系, 中村恵吉, 小川恵一, 羽多野毅, 松本武彦, 日本金属学会, 61.4.
- 12) バルクのモリブデンに蒸着したタングステン被膜の透過電顕観察, 池田省三, 浅田雄司, 藤井忠行, 羽多野毅, 小川恵一, 日本金属学会, 61.4.
- 13) 機能性ハイブリッド化構造薄膜, 小川恵一, 日本金属学会シンポジウム, 61.7.
- 14) Nb/V 多層薄膜の積層状態と水素吸収, 中村恵吉, 小川恵一, 川渡セミナー, 61.8.
- 15) Nb/V 多層薄膜の格子ひずみと水素吸収, 中村恵吉, 小川恵一, 文部省科研費研究会, 61.9.
- 16) Mo/Sb 積層膜の超電導, 浅田雄司, 小川恵一, 日本物理学会低温シンポジウム, 61.9.
- 17) Mo/Mo(BN)_x 超格子の超電導, 羽多野毅, 浅田雄司, 中村恵吉, 小川恵一, 日本金属学会, 61.10.
- 18) 金属材料物性における均質化—多層薄膜を中心にして, 小川恵一, 新材料創製討論会, 61.11.
- 19) Superconductivity in Amorphous Cr Films, Ogawa, K., Aoki, H., Asada, Y., Hatano, T., Nakamura, K., and Makino, Y., Materials Research Society, Fall Meeting (USA), 61.12.
- 20) Superconductivity of Mo/Sb Multi-Layered Films, Ogawa, K., Asada, Y., Ichinose, H., and Ishida, Y., Materials Research Society, Fall Meeting (USA), 61.12.
- 21) Y 系酸化物超電導体, 小川恵一, 日本応用物理学会シンポジウム, 62.3.
- 22) Oxygen Deficiency and Superconducting Properties of Yttrium

- Oxide Compounds, Nakamura, K., Hatano, T., Matushita, A., Oguchi, T., Aoko, H., Asada, Y., Ikeda, S., Matsumoto, T., and Ogawa, K., Materials Research Society, Spring Meeting (USA), 62.4.
 - 23) 金属磁性流体の作製とその磁性, 中谷功, 日本機械学会 (磁性流体工学に関する分科会) 59.7.
 - 24) コバルト磁気コロイドの磁性, 中谷功, 古林孝夫, 日本物理学会, 59.10.
 - 25) 強磁性金属コロイドの作製とその磁性, 中谷功, 古林孝夫, 日本応用磁気学会, 59.11.
 - 26) 強磁性金属コロイドの構造と磁性, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 60.4.
 - 27) Fe, Co 及び Ni 超微粒子の磁性, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 60.10.
 - 28) 真空蒸着法による強磁性金属粒子コロイドの作製とそれらの磁性, 古林孝夫, 中谷功, 高橋務, 花岡博明, 日本金属学会, 60.10.
 - 29) 強磁性ニッケルコロイドの作製とその物理化学的性質, 中谷功, 高橋務, 日本金属学会, 60.10.
 - 30) 強磁性金属超微粒子の磁気モーメント, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 60.10.
 - 31) Preparation and Magnetic Properties of Colloidal Ferromagnetic Metals, Nakatani, I., Furubayashi, T., Takahashi, T., and Hanaoka, H., 4th Int. Conf. on Magnetic Fluids, 61.8.
 - 32) プラズマ CVD 法による Fe_xN 超微粒子の作製とそれらの磁性, 中谷功, 古林孝夫, 小沢清, 日本物理学会, 61.10.
 - 33) 強磁性金属超微粒子の強磁性共鳴, 中谷功, 古林孝夫, 日本物理学会, 61.10.
 - 34) Cr 超微粒子の結晶構造と磁性, 古林孝夫, 中谷功, 日本物理学会, 61.10.
 - 35) 強磁性金属コロイドの作製とその磁性, 中谷功, 高分子学会シンポジウム, 61.9.
 - 36) 真空蒸着法による Fe, Co 及び Ni 磁性流体の作製, 高橋務, 中谷功, 花岡博明, 日本金属学会, 61.10.
 - 37) 回転真空蒸着法による強磁性微粒子の磁気共鳴, 中谷功, 古林孝夫, 能勢宏, 物性研短期研究会, 61.12.
 - 38) Co 微粒子の磁化とメスバウワーススペクトル, 中谷功, 古林孝夫, 羽田紘一, 後藤公美, 日本物理学会, 62.3.
 - 39) Ferromagnetic Resonances of Metallic Fine Particles, Nakatani, I., Furubayashi, T., and Nosé, H., Int. Symp. on Phys. on Magn. Mater., 62.4.
 - 40) Preparation and Magnetization of Colloidal Fine Particles of Fe, Co, and Ni, Furubayashi, T., and Nakatani, I., Int. Symp. on Phys. on Magn. Mater., 62.4.
 - 41) Fe^{57} doped Co 超微粒子の Mossbauer 効果, 中谷功, 古林孝夫, 羽田紘一, 後藤公美, 62.5.
- (誌上)
- 1) 材料設計用データベース, 吉川明静, 中田悦夫, 塑性と加工, 27(1986), 481.
 - 2) 超電導積層薄膜の材料設計のためのデータベース, 浅田雄司, 中田悦夫, 横川忠晴, 栗原豊, 吉川明静, 材料科学, 24(1988), 199.
 - 3) 材料設計支援のためのデータベース, 大河内真, 情報管理, 30(1988), 1143.
 - 4) 半自動グラフデータ読取りシステム, 横川忠晴, 栗原豊, 中田悦夫, 吉川明静, システム制御情報学会論文誌, 1(1988), 16.
 - 5) Nucleation and Growth of Stress Relief Patterns in Sputtered Molybdenum Films, Ogawa, K., Ogoshi, T., Mizoguchi, and Masumoto, T., Japan. J. Appl. Phys., 25(1986), 695.
 - 6) Characterization of Cu/Ti Multi-Layered Structure by Improved Sputter Crater Method, Hatano, T., Nakamura, K., Asada, Y., Ogawa, K., and Oguchi, A., Japan. J. Appl. Phys., 25(1986), 912.
 - 7) 人工的な超電導物質の創造, 浅田雄司, 小川恵一, 日本の科学と技術, 27(1986, No. 240), p.85.
 - 8) Electron Microscope Observation of Tungsten Films Deposited in UHV Molybdenum Single Crystal Substrates, Ikeda, S., Asada, Y., and Ogawa, K., Proc. XI-th Intern. Cong. on Electron Microscopy, (1986, Kyoto), p. 1397.
 - 9) Superconductivity of Mo/Sb Multi-layered Films, Asada, Y., and Ogawa, K., Solid State Comm., 60(1986), 161.
 - 10) Superconductivity of Amorphous Cr Films, Aoki, H., Hatano, T., Nakamura, K., and Ogawa, K., Solid State Comm., 60(1986), 735.
 - 11) 金属磁性流体の作製法の現状, 中谷功, 磁性流体に関する調査報告 (1986).
 - 12) Preparation and Magnetic Properties of Colloidal Ferromagnetic Metals, Nakatani, I., Furubayashi, T., Takahashi, T., and Hanaoka, H., J. Magn. Materials, 65(1987), 261.
 - 13) Magnetic Moment and Hyperfine Field in Colloidal Fine Particles of Iron, Furubayashi, T., Nakatani, I., and Saegusa, N., J. Phys. Soc. Japan., 56(1987), 1855.
 - 14) Ferromagnetic Resonances of Metallic Fine Particles, Nakatani, I., Furubayashi, T., and Nose, H., Proc. Intern. Symp. on Phys. of Magnetic Materials, (1987), p. 186.
 - 15) Preparation and Magnetization of Colloidal Fine Particles of Fe, Co, and Ni, Furubayashi, T. and Nakatani, I., Proc. Intern. Symp. on Phys. of Magnetic Materials, (1987), p. 182.
- ### 特 許
- 1) MoBN 膜の窒化ボロンを析出させた金属セラミックス積層材料の製造方法, 羽多野毅, 土佐正弘, 吉原一紘, 中村恵吉, 小川恵一, 特願昭 60-034572.60.
 - 2) 磁性流体の製造法, 中谷功, 増本剛, 日本国特許, 第 1374265.62.4.
 - 3) 磁性流体の製造装置, 中谷功, 増本剛, 日本国特許, 第 1348706.61.11.
 - 4) 磁性流体の新磁性流体への転換改善法, 中谷功, 古林孝夫, 特開昭 61-112306.61.5.
 - 5) 金属磁性流体, 中谷功, 古林孝夫, 特開昭 62-011207.62.1.
 - 6) 磁性流体の製造方法, 中谷功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-093910.62.4.
 - 7) 磁性流体の製造装置, 中谷功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-093911.62.4.
 - 8) 金属またはセラミックス微粒子の製造装置, 中谷功, 古林孝夫, 花岡博明, 特開昭 62-102827.62.5.
 - 9) Process for Producing Ferromagnetic Liquid, Nakatani, I., and Masumoto, K., U. S. Pat. No. 4599184, 1986.7.
 - 10) Process and Apparatus for Producing Magnetic Fluids, Naka-

- tani, I., Furubayashi, T., and Hanaoka, H., U. S. Pat. application, 921253, 1986.11.
- 11) Plasma CVD Apparatus, I. Nakatani and T. Furubayashi, U. S. Pat. application, 77673, 1987.11.
- 12) プラズマ気相反応装置, 中谷功, 古林孝夫, 特開昭 63-031536, 62.2.
- 13) プラズマ気相反応装置, 中谷功, 古林孝夫, 特開昭 63-033572, 62.2.

無重力環境を利用した新材料の創製に関する研究

科学技術振興調整費研究

構造制御研究部

新居和嘉^{*1}, 清沢昭雄^{*2}, 小口信行^{*2},

高橋 聡^{*2}, 中谷 功^{*3}, 沼沢健則^{*4}

材料物性研究部

小川一行^{*5}, 田村良雄^{*5}, 星本健一^{*6}

機能材料研究部

大森梧郎^{*7}, 西田勲夫^{*8}

エネルギー機器材料研究グループ

有富敬芳^{*8}, 池野 進^{*3}, 高橋仙之助^{*9},

檀 武弘^{*10}, 山縣敏博^{*6}

極低温機器材料研究グループ

戸叶一正^{*4}, 吉田勇二^{*4}

粉体技術研究部

村松祐治^{*10}

金属加工研究部

菅 広雄^{*7}

昭和 57 年度～昭和 61 年度

要 約

宇宙科学技術の発展は先端科学技術の高度化や人類の活動空間を広げることにより、大いなる実りを約束している。本研究は宇宙での最大の特徴の一つである無重力環境を利用して、地上では得られない高品位の結晶、特殊な複合材料の創製等を目的とし、これに必要な基礎技術、基礎的現象の研究を総合的に行うとともに、地上予備実験及び搭載用実験装置の試作を行うもので、以下のサブテーマから成っている。

(1) 二種の熔融金属の相互拡散及び凝固組織

(2) 新超電導合金の溶製

(3) 粒子分散合金の作製

(4) 複合脱酸生成物の生成機構

(5) 浮遊帯域溶融法による単結晶作製

(6) 高周波加熱に関する研究

テーマ(1)～(5)はわが国初の宇宙実験プロジェクトである FMPT において材料実験を実施するための地上予備実験として、それぞれの実験における実験手法の確認、実験条件の確定、実験試料の作成、安全性を含めた宇宙実験への適合性の確認、地上対照データの取得などを行った。また宇宙実験用電気炉である連続加熱型電気炉、高温加圧型電気炉の開発モデルを試作し、機能・性能試験を行って本実験用電気炉の設計に役立つ貴重なデータを得た。テーマ(6)では、将来の宇宙実験で高周波加熱技術を利用するための基礎的検討を行った。

現在の所属： ^{*1}科学研究官 ^{*2}表面界面制御研究部 ^{*3}機能特性研究部 ^{*4}第 1 研究グループ

^{*5}計測解析研究部 ^{*6}材料設計研究部 ^{*7}組織制御研究部 ^{*8}第 3 研究グループ

^{*9}明星大学 ^{*10}第 4 研究グループ

1 はじめに

宇宙環境、とりわけ地上ではほとんど実現不可能な長時間の無重力環境を利用した材料製造、処理技術は従来技術では得られなかった高均質性、均一分散性、超高純度、無欠陥等の特性を材料に付与することができると考えられ、その結果として優れた機能、特性を備えた材料開発が期待できる。そのため、世界各国は競って有人宇宙船、小型ロケットなどを利用した材料実験に取り組んでいる。わが国でも、米国のスカイラブ計画に当研究所が参加して複合材料製造実験を行ったのを始め、宇宙開発事業団の小型ロケット TT-500A を利用した材料実験などを実施し、多くの成果をあげた。

昭和 54 年、米国のスペースシャトル・スペースラブを利用した日本初の本格的宇宙実験プロジェクト、第一次宇宙材料実験、いわゆる FMPT が計画され、当研究所からも多くのテーマが提案され、以下の 5 テーマが実験実施へ向けて準備を急いでいる。

- (1) 二種の溶融金属の相互拡散及び凝固組織
- (2) 新超電導合金の溶製
- (3) 粒子分散合金の作製
- (4) 複合脱酸生成物の生成機構
- (5) 浮遊帯域溶融法による単結晶作製

本研究は、FMPT においてこれらの実験を成功させるための地上予備実験として、それぞれの実験における実験手法の確認、実験条件の確定、実験試料の作成、安全性を含めた宇宙実験への適合性の確認、地上対照データの取得、また宇宙実験用電気炉である連続加熱型電気炉、高温加圧型電気炉の開発モデルの試作を行うものである。さらに FMPT 以後の宇宙実験を見通した

- (6) 高周波加熱に関する研究

は、将来の宇宙実験で高周波加熱技術を利用するための問題点の見極めと基礎技術の確立を目的としている。

2 二種の溶融金属の相互拡散及び凝固生成する合金・化合物の組織と構造

2.1 緒言

無重力環境は、重力偏析や熱対流が生じないため、完全度の高い単結晶、均質な化合物、in-situ 型の複合材料等の製造に最適であり、今後の新材料開発に大きな可能性を与えるものである。しかし材料を溶製する場合の凝固組織を支配する材料学的因子について、静止した溶湯中で測定されたデータは極めて少なく、僅

かに得られている拡散¹⁾、核形成²⁾等のデータは、何れも地上でのものと大幅に異なっている。

重力のポテンシャルエネルギーは熱エネルギーに較べると極めて小さいので、融体中の拡散現象に及ぼす影響も無視できるであろう。しかし、無重力下では熱対流による擾乱がないので高精度の測定が期待され、また地上での融体の拡散実験では使えないマーカを試料内に挿入できるので、融体中の拡散機構の研究にも大きな貢献ができると考えられる。

また、凝固組織に与える影響について考えると、熱対流の消滅によって実質的輸送速度が低下すること、晶出した結晶の浮上、沈降が起こらず、その場に留まるであろうこと等のため、地上での凝固組織とはかなり異なることが期待される。

以上の現象を確認するため、異種の金属棒の端部同士を接合した拡散対を作り、これを無重力環境下で溶融、保持して拡散を行わせ、またこれを凝固させてその元素濃度分布及び凝固組織を調べる実験を計画した。しかし、無重力実験は多くの費用を要し、機会も少ないため、予想しうる問題点を慎重に吟味し、解決しておかなければならない。そこで、実験の実施に当たっての問題点の検討、及び実験解析に必要な種々のデータの取得を目的として、以下の研究を行った。検討項目としては、イ) 実験する合金系の選定、ロ) 実験条件の選定、ハ) 試料の作製、ニ) 総合試験、ホ) バックデータの取得、等でありまた、無重力実験を想定した電気炉として、ヘ) 連続加熱型電気炉の試作、を行い、その機能、性能試験を実施するとともに、この電気炉を使用して地上予備実験を行った。

2.2 実験方法及び実験結果

2.2.1 実験材料の選定

実験対象となる材料の選択基準は、

- イ) 各種合金系を代表するような典型的組合せ、
 - ロ) 実験装置の都合上、融点が高たかだか 1000℃程度、
 - ハ) 凝固後の変化(固相での変態)が少ない、
 - ニ) 急冷を要するため、熱衝撃に強いグラファイト又は石英のろつばが使用できる、
 - ホ) 無重力実験の特徴を明確にできるよう、比重差の大きな組合せであること、
 - ヘ) 溶解時の蒸発、毒性等、取扱上の問題がない、等である。これらを考慮して次の合金系を選んだ。
- a) 金—銀 (Au-Ag) 系：全率固溶であり、固相での変態もほとんどなく、融点も近かつ変化も単調で、最も単純な組合せであり、拡散実験に最適である。
 - b) 金—アルミニウム (Au-Al) 系：この系は a) と異な

って変化に富んだ多くの化合物を作る。それ故、固相での構造と液相での構造との関連や、種々の合金、化合物の核形成、結晶成長の実験に最適である。その上、Au と Al とは比重差が極めて大きく、地上での実験の困難な組合せの一つである。

2. 2. 2 実験条件の選定

Au-Ag 系における実験上の問題点の一つは Ag の蒸気圧が極めて高いことである。一つには安全上の問題、また気相拡散による誤差の原因ともなるため、実験条件での蒸発量のチェックを行った。各種組成の Au-Ag 合金を 1300℃での 1 気圧のアルゴンガス流中で 1 時間保持して重量変化を測定した。最も蒸発量の多い純 Ag でも、無視できる程度 (0.16%) であることがわかった。

Au-Al 系は試料の酸化と、るつぼとの反応性が問題であり、この観点からの溶解試験を実施した。化合物 AuAl_2 組成よりも Au 含有量の多い側では、グラファイトるつぼにより問題なく溶解できたが Al 側の合金はグラファイトと反応した。 AuAl_2 組成の合金を、アルミナ及び窒化ホウ素 (BN) のるつぼにより溶解したところ、アルミナではやや濡れが多かったが、良好な溶解ができた。BN は、熔融金属がるつぼの壁を伝って流れ出すほど濡れが顕著であった。以上より、化学的にはアルミナが優れているが、耐熱衝撃性を考慮してグラファイトるつぼを使用することとし、拡散対の一方には純 Al でなく AuAl_2 化合物を使用することにした。

拡散実験の温度及び時間を決める一つの資料として、コンピュータシミュレーションを行った。温度 1300℃保持時間 90 分という条件はほぼ満足できると判定された。融点の違いによる冷却時の凝固の遅れの間に生じる拡散を評価した。それが図 2.1 に示す点線及び

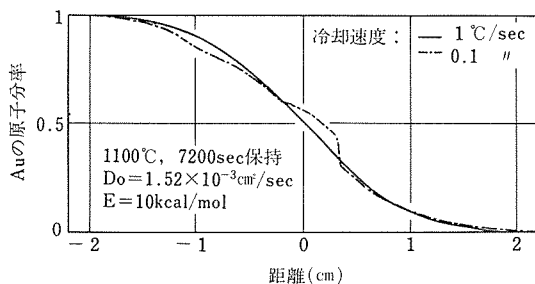


図 2.1 Au-Al 相互拡散のシミュレーション結果…冷却速度と濃度分布

図 2.1 Au-Al 系の拡散シミュレーション。拡散係数は濃度によらないと仮定した。温度 1100℃から各冷却速度で冷却した場合の、凝固までの時間差による濃度分布の変化を示す。

破線である。無重力実験で予定している急冷速度 (10°C s^{-1} 以上) では、測定にかかるほどの誤差は生じないと判定された。凝固組織観察の目的で行う徐冷の条件では、特に融点の低い Au-Al 合金で、冷却中にもかなり多くの拡散が生じる可能性はある。

2. 2. 3 実験試料の作製

本融体拡散実験の目的の一つは、マーカ入りの実験である。しかし、今までに行われた無重力実験でみられるように、融体の挙動に及ぼす界面の効果には顕著なものがあるため、金属に対して濡れの挙動の異なるグラファイト及びアルミナの二種類の粉末をマークとして入れた試料を作製した。

Au-Al 系の実験では化合物 AuAl_2 の合成が問題であった。まず、アルミナるつぼにより母合金となる化合物を溶製し、次に所定の形状のグラファイトるつぼで再溶解して最終的な試料とした。X 線回折によれば、 AuAl_2 以外の物質の回折線は見いだされなかった。

2. 2. 4 総合試験

無重力実験を最終的に実施するにあたり問題となる安全性等を評価するため、特に NASA の基準により、実験使用材料の侵食試験、及び耐振試験を行った。侵食試験の結果から、試料溶解用るつぼを図 2.2 に示すように二重の石英アンブルで密封し、それをさらにタンタル製のカートリッジに納めた。試験結果は満足できるものであった。

2. 2. 5 バックデータの取得

実験条件の決定にも、実験結果の解析にも、熔融状態の物性、特に密度及び濡れのデータは極めて重要である。しかし、高温の融体における諸物性のデータは極めて乏しいので、静滴法により密度及び濡れの測定を行った。雰囲気は 1 気圧の超高純度アルゴンとした。Au-Ag 及び Au-Al 各系の、各種組成の試料を

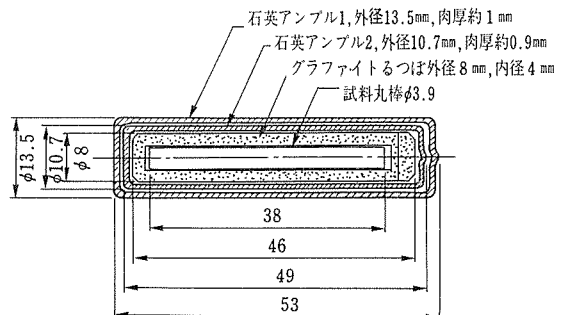


図 2.2 宇宙実験用試料の構造。熔融試料はグラファイトのるつぼに入れた後二重の石英アンブルに封入され、さらにタンタル製のカートリッジ内に密封される。

作り、炉内で温度を室温から 1500℃ 付近まで上げて液滴を写真撮影し、測定を行った。結果の 1 例を図 2.3 に示す。

また実験手法の確認、無重力実験と比較対照するための地上実験データの取得及びデータ解析手法の確立のために熔融・拡散実験を行った。

2. 3 連続加熱型電気炉の試作

無重力実験に用いられる電気炉は小型、軽量で消費電力も少なく、短時間で多くの実験を効率よく処理できるものが望まれる。また、無重力実験という特殊性から、装置から発生する振動等は極力抑えなければならない上、宇宙船の打ち上げ時の加速度にも耐える堅牢性を持つ必要がある。これらの条件を満たすには特殊な設計が要求され、試作を行ってその機能を確認すると同時に、地上実験を行ってその特性を確かめることも要求される。そのため、実際に無重力実験用の電気炉の開発モデル (Bread Board Model:BBM) 兼地上実験装置として、連続加熱型電気炉を試作した。

2. 3. 1 全体仕様

連続加熱型電気炉の基本仕様を表 2.1 に、また構成を図 2.4 に示す。真空中に保たれた炉体の中に加熱室、冷却室、ブリチャンバ、及び各チャンバ移動・回転機

表 2.1 連続加熱型電気炉の基本仕様

構 成	加熱室、冷却室、ブリチャンバ、各 2 個 移動・回転機構及び炉体各一式
最高加熱温度	1300℃
最大加熱電力	400W
加熱所要電力	1200℃ 保持において 150W 以下
冷 却 性 能	500℃ 以上において試料冷却速度 10℃/s 以上 1200℃ から室温までの冷却所要時間 15 分以下
試 料 寸 法	試料カートリッジ内の収容スペースとして 直径 13mm、長さ 53mm

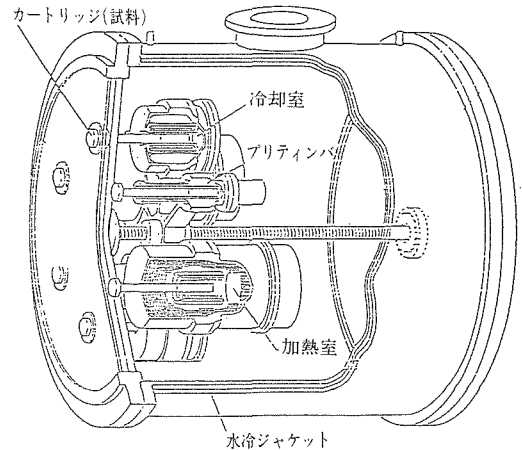


図2.4 連続加熱型電気炉の構造

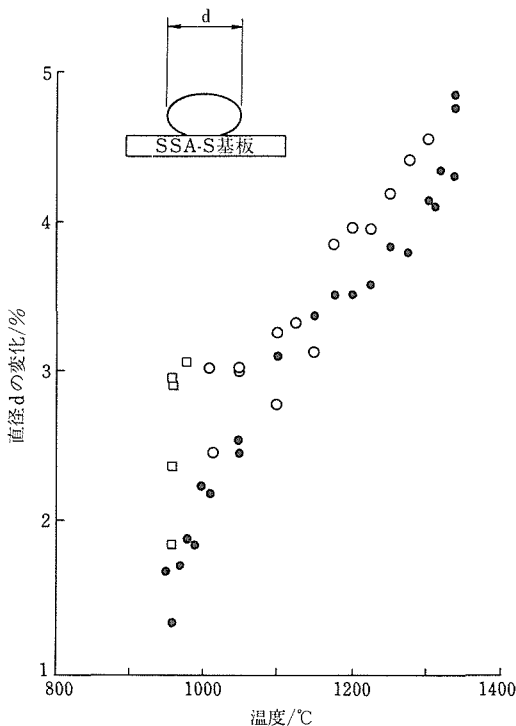


図2.3 Ag-20at% Au合金融滴の温度による直径の変化

構を収容する。加熱室はヒータを備え、試料の加熱を行う。冷却室ではダイアフラムに保持された水冷銅片を高温の試料カートリッジに押し付けて冷却を行う。ブリチャンバは、試料カートリッジを覆って炉内の真空雰囲気から隔離する。そこでチャンバ内に空気を導入することにより、炉内の真空を破ることなく、カートリッジの交換ができる。移動・回転機構は各チャンバを保持し、移動、回転を行わせる。試料カートリッジは一定位置に保持され、加熱室、冷却室、ブリチャンバが次々に試料位置にまわってきて加熱、冷却及び試料交換が行われる。

2. 3. 2 機能・性能試験

加熱室は金属箔を使用した真空・反射断熱方式を採用した結果、加熱特性は要求をほぼ満足することができた。冷却性能については、十分な性能が得られず、この点は技術試験用モデル (EM) において改良が行われた。その他、移動・回転機能の作動時に生じるノイズについても、0.001g (g は地上での重力加速度) 以下に抑えることができた。

2. 3. 3 EM 設計との比較

BBM と EM との、もっとも大きな変更点は冷却機構についてである。すなわち、BBM では真空の炉内において、水冷した銅片を高温のカートリッジに直接接触させて冷却を行う方式を取っている。しかしこの方法では真実接触面積が極めて小さいため、熱の伝導が悪く、十分大きな冷却速度が達成できなかった。そこで EM では、水冷した円筒をカートリッジにかぶせ、その中にヘリウムガスを導入して、ヘリウムの熱伝導により冷却する方式とした。その結果、BBM では 1200℃→室温の冷却に 40 分以上必要であったが、EM では約 10 分となった。

2. 4 考 察

本研究を実施している間に、NASA と ESA の協力による Spacelab-1、西ドイツが独自にスペースラブを使用して行った D-1 などを含めてかなりの数の無重力実験が行われた。なかでも、M.Braedt ら³⁾によるガラス中の相互拡散の実験、G.Frohberg ら⁴⁾による Sn の自己拡散における質量効果の実験、Y. Malmeljack 及び J. P. Praizey⁵⁾による溶融 Sn 中の Co の熱拡散の実験等は本研究で予想した、擾乱のない高精度の拡散実験の可能性を実証した。しかし、実験上の問題点も徐々に明らかになってきた。例えば凝固試料が分離してしまったり⁶⁾、二種類の試料中、一方が優先的にるつぼの壁に偏析するといった現象がみられた⁷⁾。これらの結果は、本研究に対しても重要な示唆を与える。特に Au-Al 系は試料両端に較べて中央部の融点が 500℃近くも低いいため、凝固に伴う体積収縮の影響が中央部に集中し、試料が分離してしまう可能性が極めて大きい。

以上のように、本研究で検討した事項以外にも、無重力ならではの現象が多く考えられ、そしてそれらに対するデータは皆無である。輸送現象に濡れが大きな影響を及ぼす可能性があるが、Au-Al 系では Au と Al とに対して同じように濡れないるつぼ材は見あたらないので、結果の解析にはこれを考慮に入れる必要がある。

金一銀系については、以上のような問題点は少ない。グラファイトに対しては双方とも同じように濡れない。凝固点は比較的近く、しかも純 Au 側から純 Ag に向かって単調に低くなって行くため凝固は一方向的に起こり、試料が 2 個に分離する可能性は低い。したがって、この系については、当初の予定通りの実験が可能と思われる。

連続加熱型電気炉の試作に関しては、冷却機構設計

など、いくつかの問題点があった。細かい点はともかく、無重力実験の機会は極めて少ないことを考慮すると、地上の実験装置と比較して、宇宙では 1 桁以上精度の良い装置を使用すべきであると考えられる。特に、重力によるポテンシャルエネルギーは熱エネルギー等に較べて極めて小さいので、それなりの超高精度の実験機器を使用して初めて、無重力の効果を十分に引き出すことができよう。

2. 5 小 括

「二種の溶融金属の相互拡散及び凝固・生成する合金・化合物の組織と構造」に関する無重力実験準備のための地上予備研究を行い、実験合金の選定、マーカ挿入を含む試料作製法の検討、るつぼ材等実験に使用する材料の検討、加熱条件の検討、耐振・耐食性等試料の実験適合性の検討、データ解析用バックデータの取得、及び無重力実験装置開発に資する連続加熱型電気炉開発モデルの試作を行い、無重力実験実施の見通しを得た。(星本、有富、村松、山縣)

3 新超電導合金の溶製

3. 1 はじめに

超電導線材を用いると電力消費なしに大電流を流せ、またコイル状に巻いて強い磁界を発生できるため、送電、医療用 NMR-CT 装置、電気回転機械、エネルギー貯蔵磁気浮上列車など各方面で応用が進められている。

本研究はこのような超電導材料に対する無重力実験の有用性を調査することを目的として始められたもので、対象としては複合体としての均一性が特に要求される in situ 型超電導線材をとりあげた。in situ 型超電導線材とは、Cu や Al といった加工性、電気伝導性の優れた母相内部に、超電導を非常に細長い繊維状にして分散させるもので、製造法としては一般に溶解、 casting して得た混合相のインゴットを線、テープに強加工して第二相を繊維状に引き延ばす方法がとられている。したがってこの方法では、最初のインゴットの組織の均一性が、そのまま最終的な線材の品質を左右することとなり、均一な合金の溶製が極めて重要である。今回の FMPT では、地上では均一な合金の溶製が非常に困難で、しかも超電導材料としては比較的低温で実験が可能な Al-Pb-Bi 三元合金を対象材料としてとりあげた。

また本研究では、このような溶製実験を通して、偏晶反応型合金の溶解、凝固現象についてなんらかの新しい知見を得ることも目的としている。無重力下での

偏晶反応型合金の凝固実験に関しては幾つかの実験が行われているが、凝固現象は必ずしも明らかとはされておらず、特に三元合金での実験は本研究が初めてのものと思われる。

3. 2 実験方法

Al-Pb-Bi 三元合金は、図 3.1 から容易に推測されるように典型的な偏晶反応型である。したがって溶解状態で Al と Pb-Bi に富んだ二液相に分離し、しかも両者間の比重差が非常に大きいので上下に分離しやすく、通常の溶製法では非常に大きい偏析を生じることになる。比重差の影響のある地上で均一分散した組織を得るためには、一液相状態の高温から急冷凝固させる方法がまず考えられる。そこで本研究では高周波誘導溶解、及び非消耗電極型アーク溶解法によって高温加熱し、水冷銅鑄型にチル鑄造する方法によってどの程度均一な組織がえられるかの検討を行った。ついで、得られたインゴットを溝ロール、線引き機などの冷間加工によって線材にまで加工し、超電導特性試験を行って、無重力実験にたいする地上対比データの蓄積を図った。

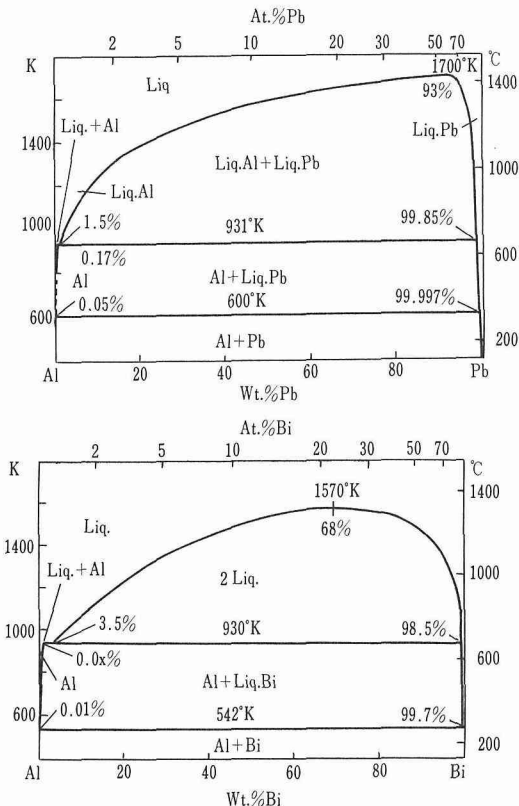


図3.1 Al-PbおよびAl-Bi合金系の平衡状態図

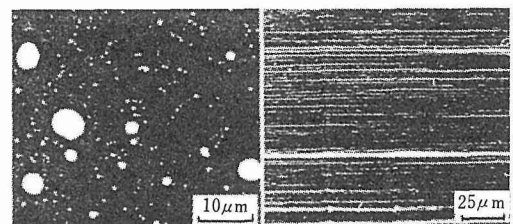
FMPT における連続加熱型電気炉用カートリッジは、Al-Pb-Bi 合金をるつぽ内に入れさらにそれを金属のシース内に入れる構造となるため、本研究ではそれに適したるつぽ材料及びシース材料の選定を行った。また、選定した材料を用いて模擬的なカートリッジを試作し、連続加熱型電気炉及びテキサスロケットを用いた溶解実験を行った。

3. 3 実験結果と考察

3. 3. 1 Al-Pb-Bi 合金の急冷凝固実験

図 3.2 (a) はアーク溶解後内径 10mm の水冷銅鑄型に鑄造したときの Al-5at. %Pb-5at. %Bi 合金インゴット内の組織を示した。Pb, Bi の濃度が比較的低い場合はこのように Al 母相内に Pb-Bi 粒子が分散した組織を得ることができる。しかし Pb-Bi 濃度が高くなってくると、上記のような分散組織以外に Pb-Bi が凝集あるいは沈降した偏析組織が多く見られるようになって、完全に均一なインゴットの作製は非常に難しくなってくる。

このようにして得られた合金は加工性は極めて良好で、中間焼鈍なしに線、テープに加工でき、その結果 Pb-Bi 粒子はこんどは図 3.2 (b) に示すように非常に細長い繊維状に引き延ばされて、いわゆる in situ 型の複合線材が得られる。このような超電導相の不連続繊維を含む線材が全体として超電導性を示すためには、繊維間距離が超電導のコヒーレンス長さ (0.1 μ m) 以内に接近する必要がある。この条件はもとのインゴット内の Pb-Bi 粒子の体積率、分散状態、及び線材に加工するときの加工率に依存する。図 3.3 には、0.35mm 径まで加工した線材の臨界温度 T_c 、上部臨界磁界 H_{c2} (4.2K) を組成の関数として示した。これからわかるように Pb-Bi を合わせた総量が 5% から 10% にかけて T_c 、 H_{c2} ともに急速に上昇し、次第に Pb-Bi のバルクの値に接近していく。また、図 3.4 は臨界電流密度 J_c を示す。Pb-Bi 濃度の増加とともに繊維の体



(a) 鑄造のまま (b) 線材 (線径 0.35mm)

図3.2 (a) Al-5at.%Pb-5at.%Bi合金の鑄造組織
(b) 同合金を強加工して得られた複合線材の組織。
ともに走査型電子顕微鏡写真

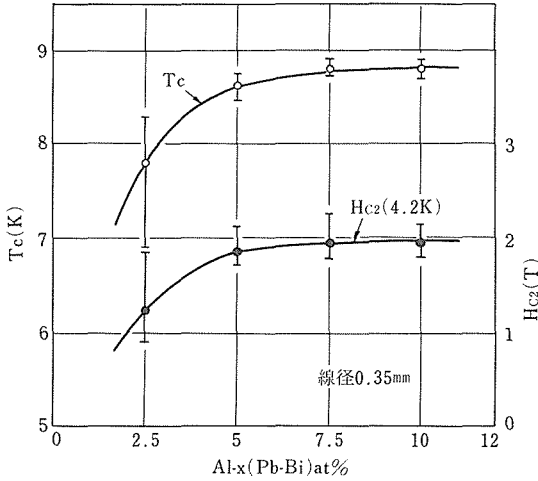


図3.3 Al-Pb-Bi線材の超電導臨界温度 T_c 、及び臨界磁界 H_{c2}

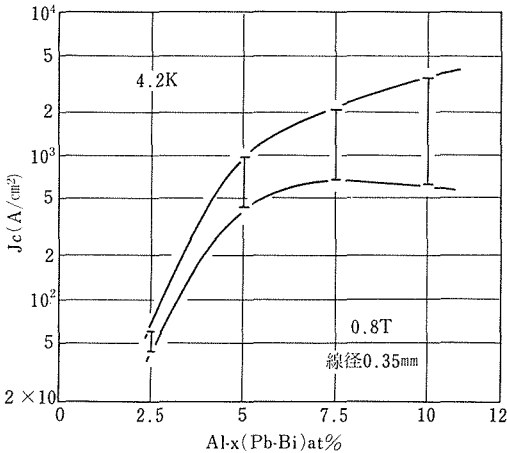


図3.4 Al-Pb-Bi線材の超電導臨界電流密度 J_c 。
縦の棒は測定値のばらつきを示す。

積率は増えて J_c は平均として急速に高まるが、一方、測定値の線材長手方向のばらつきも非常に大きくなっていく。このばらつきはもとのインゴットの組織の不均一性に起因しているもので、実用線材として使用するためには、もっと均一性の高い合金インゴットを出発材として用いる必要がある。無重力実験では、特性面では特にこの点の改善が最も期待されている。

3.3.2 カートリッジの試作

カートリッジはAl-Pb-Bi合金、るつば、金属シースとから構成される。るつば材に関しては過去の無重力実験で、類似のAl-In系偏晶反応型合金に対してアルミナと黒鉛るつばが使われた例がある。しかし我々の予備実験ではBiが高温でこれらのるつばの材料に

著しく濡れることがわかり、使用に適さないことが判明した。この点は窒化ほう素を使用することにより著しく改善できることがその後の予備実験で明らかとなり、FMPTではこのBNるつばを使用することに決定した。

一方、それを囲む金属シースは、PbがNASAの安全性基準によって規定されているSMAC値を明らかに越えるため三重にする必要がある。ただし、最外層は連続加熱型電気炉専用のカートリッジを兼ねることが可能なため、その内部は二重でよいことになる。金属シースの材質は筆者らの独自の予備実験及びNASA-東工大の試験からTaを使用することに決定した。

また、実験用のAl-Pb-Bi合金は地上でチル製造法によってなるべく均一なものを準備して、それをそのまま使用することとした。したがって、FMPT用のカートリッジの全体の構成は図3.5のようになる。

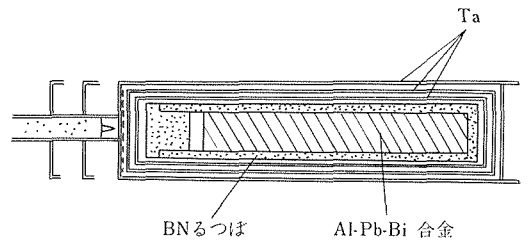


図3.5 FMPT用のカートリッジの構成図

3.3.3 TEXUS ロケットによる予備実験

TEXUSは、西ドイツの航空宇宙研究所が毎年実施している小型ロケットを利用した微小重力実験で、実際の諸業務はMBB/ERNO社が行っている。筆者らは、1986年4月30日に打ち上げられた13号機によって予備的な溶解実験を行った。使用した電気炉はTEM-01と呼ばれる共通電気炉である。

実験に使われた合金組成は、Al-lat%Pb-lat%Biで、地上であらかじめ溶製した試料である。図3.6にカー

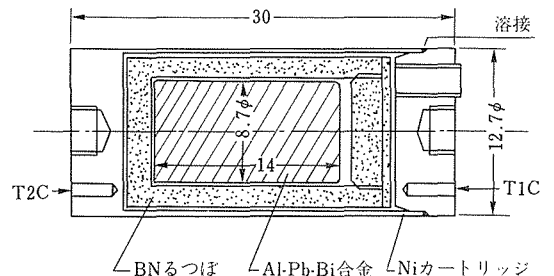


図3.6 TEXUS実験用のカートリッジの構成図

トリッジの断面構造を示す。るつぼはBN製で、その外をニッケル製の容器で封入してある。内部の雰囲気は250 mbarのアルゴンガスである。ロケットの打ち上げの約170秒前から炉の加熱を開始し、約500秒前に1200℃に達しその温度に保持する。打ち上げ後270秒にヒーターを切ってヘリウムガスによる冷却を開始し、微小重力が持続している間に600℃以下に冷却する。図3.7は実際の冷却曲線を示すが、ヘリウムガスを一方から吹き付けているためにカートリッジの上下で温度差を生じていることがわかる。

図3.8は、地上対比試料(1G試料)及び飛行実験試料(OG試料)の縦断面のマクロ組織で、走査電顕の二次電子像である。1G試料では、予想されたとおり重力の影響によってほとんどのPb-Bi粒子が粗大化しながら下部に沈降し、一部はそれらが凝集して低部に層を形成している。しかし、直径10μm以下の微細な粒子は合金試料全体にわたって観察された。一方、OG試料では、Pb-Biの球状粒子が試料全体にわたっ

て分散していて、無重力の影響が明瞭に認められる。しかし、全体にPb-Bi粒子が上方に移動した傾向が見られ、またこの傾向は粒子径が大きいほど強い。このような粒子の移動は、図3.7に示したような試料の上下間の冷却効果の差によって個々の粒子にマランゴニ力が作用して生じたことが解析の結果わかった。

いま、半径 a のPb-Bi液の球状粒子がAl液相の中に存在する場合を考える。このとき、Al液相内に温度勾配 $\partial T / \partial Z$ が存在すると、球の上面と下面で界面エネルギーの差を生じるため、それが駆動力となって界面エネルギーの低い高温側へ移動することになる。そのときの球の移動速度は、

$$U_m = \frac{2 \cdot a \cdot \lambda_{Al} \cdot \partial \sigma / \partial T \cdot \partial T / \partial Z}{(2 \eta_{Al} + 3 \eta_{Pb-Bi}) (2 \eta_{Al} + \eta_{Pb-Bi})} \dots (1)$$

で与えられる³⁾。ただし、 η 、 λ は粘性係数と熱伝導度、 σ は界面エネルギーである。

ここで、 $\eta_{Al} = 1.30$ 、 $\eta_{Pb-Bi} = 2.22$ (mNs/m²),

$\lambda_{Al} = 95.0$ 、 $\lambda_{Pb-Bi} = 18.0$ (W/mk),

$\partial \sigma / \partial T \sim -0.2$ (mN/mK)

$\partial T / \partial Z \sim 15 \times 10^3$ (K/m)

等の数値を代入すると、表3.1のような結果となる。したがって、例えば20μm直径の粒子は2分間に約5mm移動することとなり、実際に観察されたような粒子の移動がこの機構によって引き起こされているものと判断してよい。

本実験の結果、BN製のるつぼがAl-Pb-Bi合金の溶解に適しFMPTにおいて使用可能ことが確認され、また冷却の均一性などの実験条件を整えることによってFMPTではさらに均一な合金試料が得られる見通しが得られた。

3. 3. 4 連続加熱型電気炉による地上予備実験

連続加熱型電気炉のBread Board Model (BBM) (金属材料技術研究所に設置)とEngineering Model (EM) (IHIに設置)を用いて、地上での予備的溶解実験を行いカートリッジの適正、安全性、温度一時間特性等の確認試験を行った。カートリッジは、BNるつぼとAl-Pb-Biとのセットをタンタル製のカプセルの中に入

表3.1 Al液相内に半径 a のPb-Bi粒子が存在し、 15×10^3 (K/m)の温度勾配によって駆動されるときの移動速度 U_m

a	U_m
5μ	1.2mm/min
10μ	2.4mm/min
50μ	12mm/min

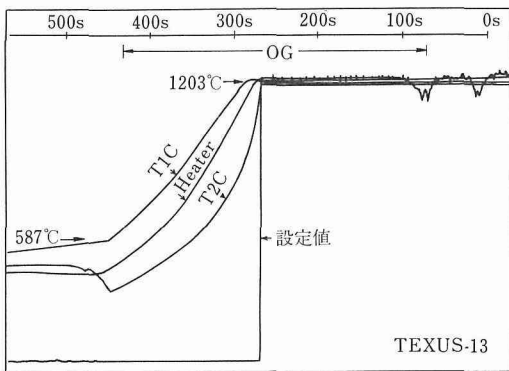


図3.7 TEXUS実験での冷却曲線

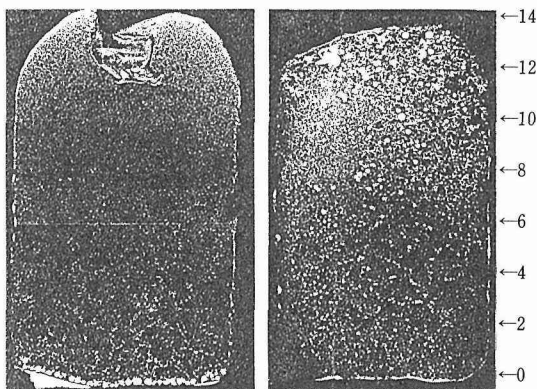


図3.8 TEXUS実験で得られたAl-Pb-Bi合金試料のマクロ組織写真(走査電顕)。地上対比実験試料(1G左)と飛行実験試料(OG右)

れて電子ビーム溶接によって封をした。これを連続加熱型電気炉専用のカートリッジに入れて加熱実験を行った。図 3.9 は FMPT とほぼ同じスケジュールで加熱実験を行ったときの温度-時間特性である。設定温度は 1300℃ で 2 箇所のポートにそれぞれカートリッジを入れて室温の最初からの加熱と、連続加熱の両者の実験を続けて行った。図 3.10 は冷却特性である。1300℃ から 600℃ までの冷却時間が約 80 秒で、また上下での温度差は TEXUS 実験の場合よりは小さかった。実験後、カートリッジ及び内部の BN りつば、合金には特に大きな異常はみられなかった。

3. 4 考 察

Al-Pb-Bi 合金の地上での溶解実験によって、比較的高温（1500℃ 以上）からの铸造によって Pb-Bi 粒子の分散組織を持つ合金インゴットの製造が可能である

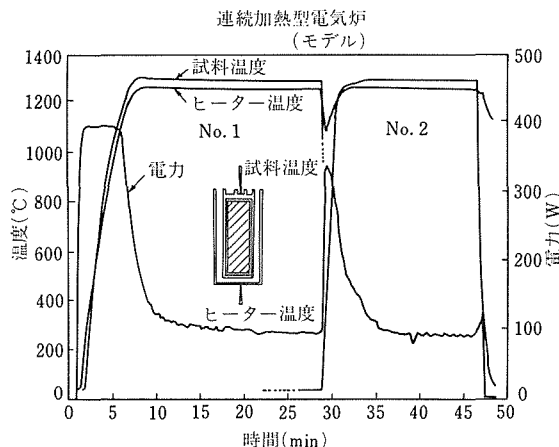


図3.9 EM実験での温度-時間プロフィール

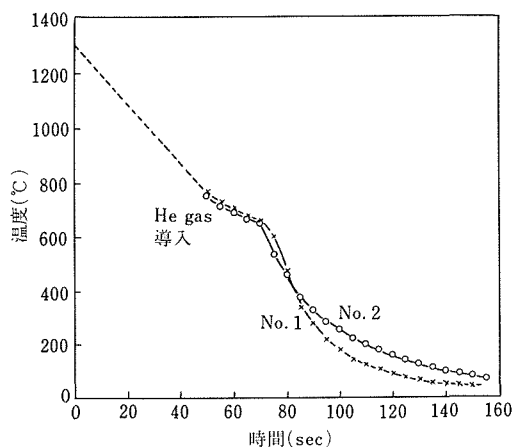


図3.10 EM実験での冷却特性

ことがわかった。しかし、その時の Pb と Bi の総量が 5 原子% を越えると Pb-Bi 粒子の分布に不均一性を生じ、それが最終的な線材の超電導特性、とりわけ臨界電流密度の均一性に著しく影響することがわかった。したがって、FMPT においては、この点の改良の可能性を検討するのが研究目的の一つになっている。

FMPT に積載する Al-Pb-Bi 合金は、無重力状態で溶解しても熱対流による混合作用は期待できないため、地上で可能な限り均一な組織を持つものをあらかじめ準備することにした。それによって 10 分程度の加熱保持によって十分均一な一液相状態になるものと予想される。りつばは前述したように BN を使用する。BN については TEXUS 及び地上予備実験の結果から Al-Pb-Bi 合金に関して十分使用可能であることが確認されている。

今後残されている問題点は、NASA の安全性基準に対する最終的な確認試験である。特に、NASA からはカートリッジの構造を三重の密閉構造とすることが求められているが、それに正確に準じたカートリッジの試作、及び予備実験はまだ行われておらず、今後早急に実施する必要がある。また TEXUS での実験から明らかにされたように、無重力状態においても温度勾配が存在するとそれによって粒子が移動して偏析を起こす原因となる。したがって、FMPT のみならず今後粒子分散を目的とした実験を行う場合はこの点に極力注意を払う必要があると思われる。(戸叶、大森、吉田、菅)

4 粒子分散合金の作製

4. 1 はじめに

粒子分散合金は耐摩耗材料、電極などの素材として実用されている。また、 Y_2O_3 粒子分散 Ni 合金は将来の有望な耐熱材料として注目を集めている。

粒子分散合金の多くは粉末冶金法により製造されている。しかし、この方法は熱間押出し等の特殊な手法を必要とするため、製品は高価になるばかりでなく、分散粒子が多い系に適用できない、大型部品を製造することが困難であるなど問題を持っている。このため、溶解法による製造も試みられている。しかし、地上における溶解では、比重差による粒子の分離、熱対流による粒子の凝集・成長が生じるので均一分散は困難になる。溶解法により均一分散を図るには、むしろ、宇宙空間のような無重力環境の利用が有利である。

本研究は無重力環境を利用し、高性能粒子分散合金を創製することを目的としているが、ここでは当面す

る FMPT (第一次宇宙材料実験) に対処するために、その材料選択、試料作製、溶解方法等について検討した結果を述べることにする。

4. 2 検討結果

4. 2. 1 材料選択

粒子分散合金の製造は一般にそれほど容易ではない。これまでに多くの系で開発が試みられたが、成功したものは $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3^{(1)}$ 、 $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3^{(2)}$ 、 $\text{Ni}-\text{ThO}_2^{(3)}$ 、 Ni 合金- $\text{Y}_2\text{O}_3^{(4)}$ 系などの数例に過ぎない。また、これらは粉末冶金法により製造され、成功した例であるので、そのまま本研究に適用することはできない。本研究のように融体より作製する場合には、金属と分散粒子との濡れ性等の界面特性を考慮して選択する必要がある。濡れ性が悪い系では、製造中に粒子が凝集し、粗大になるので均一分散は得られない。特に上記の酸化物系は濡れ性が悪いので、凝集する傾向が強い。これにたいして炭化物系は良好な濡れ性を示す。そして、炭化物系の中で Ni 合金- TiC 系は軽量、安価である上に、1500K 程度まで TiC が安定であるため、耐熱材料、耐摩耗材料として実用できる可能性が高い。

以上の背景のもとに、本研究では Ni 合金- TiC 系を選び、その試料作製、宇宙実験方法などについて検討した。また、比較試料として濡れ性の悪い Ni 合金- Al_2O_3 系を選び同様な検討を行った。

TiC 系における合金元素は Mo 、 Cr 、 Co であった。 Mo はこの系においては濡れ性を改善する上で特に重要な元素である⁽⁵⁾。 Cr は耐食、耐酸化性を改善するために、 Co は Ni を強化する目的で添加した。 Al_2O_3 系における合金は Udimet 及び Inconel 系であるが、主として Udimet-500 と Inconel-100 について検討した。

4. 2. 2 試料作製

(1) TiC 系

作製に先立ち、濡れ性を調べるとともに、混合粉を示差熱分析し、液相発生温度を調べた。その結果、この系の接触角は 30° 以下であり、濡れ性は良好であること、 $\text{Ni}-\text{TiC}$ 合金では 1540K 近辺で液相が発生することが分かった。合金元素の添加に伴い液相発生温度は若干低下する傾向を示したので、成形・焼結温度としては液相が発生しない 1470K 近辺の温度が適当であると思われた。

以上の結果に基づき、試料作製は次の方法で行った。まず、各種の粉末を秤量し、回転棒付きボールミルにより、 n -ヘキサンを添加し、180ks 混合した。この際の配合 TiC 量は 10~40mass% であった。次に、混合

粉を充分乾燥したのち、ホットプレスにより真空中 ($\sim 133\text{mPa}$)、1470K、30MPa で成形・焼結した。このようにして得られた焼結材の密度は理論密度の 93% 以上に達していた。

(2) Al_2O_3 系

TiC 系と同様に試料作製に先立ち濡れ試験と示差熱分析を行った。この系では濡れ性は極めて悪く、1770K で接触角は $110\sim 120^\circ$ であった。液相発生温度は Al_2O_3 添加には関係なく、 Ni 合金の液相発生温度にはほぼ一致していた。

試料の作製方法は TiC 系と同様であるが、混合には乾式高エネルギーミルを用い、180ks の混合・合金化処理を行った。また、配合 Al_2O_3 量は 1~2mass% であった。

図 4.1 に Udimet500-1.0mass% Al_2O_3 合金の TEM (200kV) 組織を示す。写真より $0.2\mu\text{m}$ 以下の Al_2O_3 粒子が Ni の粒内に均一に分散していることが分かる。

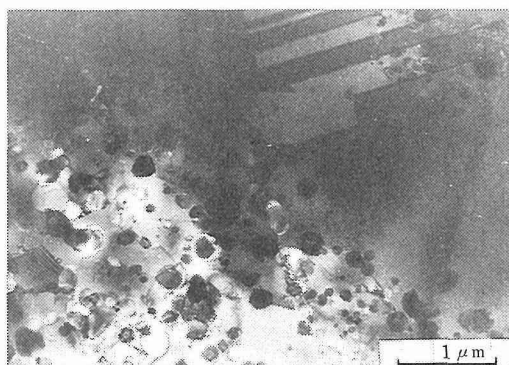


写真4.1 Udimet500-1% Al_2O_3 合金の透過電子顕微鏡像

4. 2. 3 宇宙実験方法に関する検討

(1) 高温加圧型電気炉の開発

試料溶解用の炉として高温加圧型電気炉を開発した。開発に当たり特に検討した点は、最高使用温度、試料容器をいれるカートリッジの寸法、試料への圧力負荷などであった。

最高使用温度は、本研究では 1670K 程度で充分であったが、この炉は共通実験炉として他の実験にも使用するので 1873K とした。また、カートリッジは長さ 180mm、外径 30mm とした。炉を小型化する目的もあり、均熱性、保温性には特別の配慮がなされ、タantal及びステンレス鋼薄膜を多数積層し保温する方法を開発した。これによって縦型炉であるにもかかわらず、従来の炉に比べ優れた均熱性を得ることに成功

した。また、加熱、排気、温度調整、冷却、記録等にはコンピュータを使用し、自動化した。試料に圧力を負荷するのは、ガス発生により生成するボイドを除去するためである。この機構には水圧を用い、ピストンストロークを 15mm とし、カートリッジを介して試料に 1MPa の圧力がかけられるようにした。

本炉は地上実験用であるが、開発過程で得られた技術、ノーハウは最近開発を終えたスペースシャトル搭載炉に生かされている。

(2) 試料容器

試料容器の設計に当たって特に検討した点は、一回の実験で複数の試料が処理できるようにすること、容器の耐熱性、熱衝撃性、熱伝達性であった。容器の材質としてグラファイトとBNに注目し、特に安価なグラファイトについて検討した。Ni 合金・TiC 系は高温においてはグラファイトと反応するが、短時間であれば表面だけに留まることがわかった。また、たとえ容器の炭素が内部に拡散したとしても、試料自体が高い炭素を有するため、全体の炭素量にはそれほど影響しないことが判明した。以上の検討結果より、グラファイトを使用することにした。

容器の形状を図 4.1 に示す。この容器の特徴は、3 種の試料が同時に処理できること、容器の両端にガラスシールを使用していること、加圧に際して生ずるガスが逃げ易いような形状に加工してあるなどである。高温で粘性流動するガラスシールは溶融状態の試料を加圧する際に、容器からの試料の流失を抑え、試料への圧力負荷の効果を高める。また、溶融一加圧実験の際に発生するガスの排除は、ボイドの無い健全な試料を得るのに不可欠な条件である。

(3) 溶融—加压実験

以上の高温加圧型電気炉と試料容器を用い実際に溶融—加圧実験を行った。実験に際しては、はじめは一つの試料で、次に二つの試料で実験するというように増やし、三つの試料で成功することができた。実験中の温度及び電力と時間の関係の一例を図 4.2 に示す。加圧は 2 回に分け、1470K と 1653K (1380 °C) で行い、

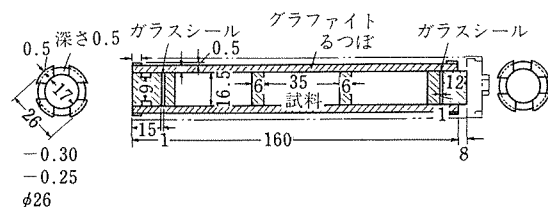


図4.1 グラファイト製試料容器の断面図

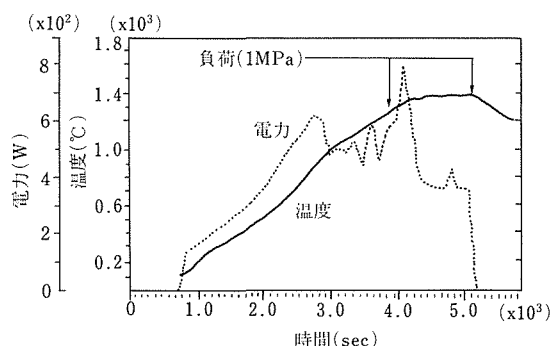


図4.2 溶融-加圧実験における温度及び電力と時間の関係

それぞれ 1MPa の圧力をかけた。使用電力は短時間ではあるが 800W に達している。昇温条件等を調整することにより、600W 程度に下げることができよう。

4. 3 考察

融体より粒子分散合金を製造することは比較的新しい試みであり、今後の研究によっては新たな問題がでて来ることもあろう。現在までの検討によると、この実験の実施に当たって留意したい点は次の点である。溶融—加圧処理に使用する試料は、粒子が微細で均一に分散している、脱ガスが充分してある、密度比が大きい、粒子とマトリックスの濡れ性が良いなどである。次に加熱及び加圧条件が問題である。加熱時は高真空が保持され、試料全体が均熱されること、また加圧は2回に分け、1470Kと1653Kで行う。溶融状態は5分程度にとどめ、加圧終了後冷却する。以上試料及び処理条件について主な点を記したが、問題は処理後、ボイドがない、粒子が均一分散した試料になっているかどうかである。これを保証する条件は、実験装置とその操作である。試料容器、加圧機構、カートリッジ、電気炉等の構造、材質については、なお今後の検討が残されている。

4. 4 小括

Ni 基合金に TiC, Al_2O_3 の 2 種類の粒子をそれぞれ分散した粒子分散合金を、無重力環境下で融体より製造することを計画し、濡れ性等の基礎的性質を調べるとともに、試料を作製し、実際に溶融実験を試みた。

2種類の粒子に対するNi合金の濡れ性は対照的であった。これが二つの試料系における分散粒子の含有率、性質、製法の違いとなって現われる。すなわち、TiC系では、TiCが20%以上で最大の強度と弾性率を有する合金となった。これらは塑性加工が困難であったので、湿式で原料粉を混合する方法がとられた。

一方、 Al_2O_3 系では、 Al_2O_3 が2%程度でよく、ある程度塑性加工が可能であるため、乾式の機械的合金法により混合・合金化する方法がとられた。

溶解—加圧実験に用いる試料はホットプレス法により作製した。適当な条件の下では密度比が93%以上の焼結材が得られた。試料作製は高真空中で行い、ガス含有率を低くすることが必要である。

グラファイト製の試料容器を用い、加熱中に十分な脱ガスを、圧力負荷は2回に分けて行うなどの工夫により、3種類の試料を同時に溶融—加圧処理することに成功した。

TiC系については注意深く試料、容器を準備するとともに、高温加圧型電気炉の適切な操作により、期待しうる粒子分散合金が得られる見通しを得た。(高橋(仙)、池野、村松)

5 複合脱酸した鋼塊中の脱酸生成物の生成機構

5.1 緒言

溶鉄の複合脱酸については古くから多くの報告があり、例えばAl-Si-Mn複合脱酸による脱酸効果の増大は、平衡論的要因によるのではなく、脱酸生成物の被除去性向上によるとされ¹⁾、速度論的な素過程としては脱酸生成物の核生成、成長、合体、凝集、浮上等が検討されている²⁾。しかし、地上では浴の攪拌や脱酸生成物の浮上を抑えることが困難であり、速度論的な素過程における個々の脱酸元素の寄与は必ずしも明らかではない。

無重力環境では密度差による浴の動きや脱酸生成物の浮上がない。それゆえ無重力下で脱酸した鋼塊中の脱酸生成物は、ほぼそれが核生成した位置で成長したとみなすことができ、一つの試料上で核生成と成長に焦点を絞って考察することが可能であろう。そして単独元素で脱酸した試料との比較から、複合脱酸生成物の生成過程におけるそれぞれの元素の寄与を明らかにし得ることが期待される。

本研究はFMPTを想定した無重力実験によって期待する成果が得られるか否かを評価することを目的とし、脱酸生成物生成過程の理論的考察、FMPT用試料の作成、搭載性の検討、FMPT用電気炉開発モデルによる溶解実験等を行った。なお紙面の制約上、先に報告した³⁾図表、写真等は割愛した。

5.2 脱酸生成物生成過程の理論的考察

無重力下での脱酸反応は溶鉄中での脱酸元素と酸素の拡散、脱酸生成物の核生成、成長によって進行するであろう。拡散係数としては二元系溶鉄中での各元素

の相互拡散係数をKunzeの実験式⁴⁾で補正した値を用い、酸素を含む被脱酸材と脱酸元素を含む脱酸剤が接触して同時に溶解し直ちに一定温度になると仮定して、保持時間、最初の接合面からの距離による濃度変化を計算した。これらの濃度から種々の脱酸反応における溶解度積(活量積)を計算し、平衡値に対する比、すなわち過飽和度を求めた。

過飽和度が1以上では平衡論的には脱酸生成物が生成するが、今まで何もなかった所へ生成する、いわゆる均一核生成のためには Al_2O_3 で 10^{11} 、 SiO_2 で 10^3 、FeO(液相)で1.3、などの過飽和度が必要と推算されている^{5),6)}。古典的核生成論に基づくこれら均一核生成に要する臨界過飽和度は、生成物と溶鉄間の界面張力に大きく依存しており、FeOに富む中間化合物では小さいことから、例えば Al_2O_3 生成の場合、まずFeO- Al_2O_3 系の中間脱酸生成物が核生成し、これが成長過程でAlにより還元されるという過程が考えられている⁶⁾。脱酸生成物の核と溶鉄間に局所平衡が成立つとすれば、拡散による μm 台への核の成長は数秒以内に完了することから、臨界過飽和度を超えると直ちに平衡値まで濃度が低下するとして、脱酸生成物の生成量を計算した。なお、後述のように本実験のFMPT用試料には、少なくとも複合脱酸剤を入れた試料では固相拡散によって溶解前から多量の脱酸生成物が存在しているため、それを核とした不均一核生成、あるいは成長となり、均一核生成に要するよりも小さい過飽和度で脱酸反応が進行すると考えられる。

以上の溶解過程に続き凝固過程での脱酸反応がある。約10gの試料を用いて凝固時の過冷を調べた結果、液相線温度より50~200K低い温度で数秒間潜熱の放出がありマクロ的には一挙に凝固することがわかった。したがってマクロ的な凝固偏析は無視できるが、ミクロ的には自由晶デンドライト凝固による偏析が生じる。Sittnenの方法⁷⁾を参考にして二元系での平衡分配係数から共存元素の相互作用を考慮して推算した平衡分配係数を用い、各凝固率でのデンドライト樹間の残液中の溶質濃度を液相完全混合、固相拡散なし等の仮定のもとにScheilの式⁸⁾で計算し、過飽和度を求めた。また Al_2O_3 - SiO_2 -FeO、及び Al_2O_3 - SiO_2 -MnO三元状態図⁹⁾上における各酸化物及びそれらと平衡する溶質の活量から、生成する脱酸生成物の組成を推定した。

これらの考察から、計算に用いる諸数値の選択が極めて重要であり、当面これらから入る誤差をできるだけ避けるように試料を作成し実験条件を決めることが必要と結論された。

5. 3 FMPT 用試料の作成

5. 3. 1 試料溶解用るつぼ材質の選定

脱酸生成物の研究では目的とする元素以外の不純物が多いと結果の解析が困難となる。このため実験試料とする被脱酸材と脱酸剤の溶製には高純度の原料を用いるとともに、るつぼ等外部からの汚染を極力避けねばならない。また FMPT では使用できる装置の制約から溶解試料の防護壁としてのるつぼが必要であり、るつぼによる汚染を定量的に把握しておく必要がある。

実験に用いたるつぼ材質としては、高温で安定なこと、機械的、熱的衝撃に比較的強いことなどを考慮して、酸化物系セラミックスの中からマグネシア (MgO: 96.85 mass%), 純度が異なる 3 種のアルミナ (Al_2O_3 : 95.35, 99.56, 99.95 mass%), ジルコニア系 (ZrO_2 : 93.3 mass%, CaO: 5.97 mass%) の計 5 種類を選んだ。いずれも内径 16mm ϕ , 肉厚 2mm, 高さ 14mm の円筒状で、この中で純度の明らかな鉄 7~9g を 1873K, 900s 真空溶解した。溶解炉の発熱体はタングステンメッシュヒーターである。溶解後の鑄塊中央部の断面をダイヤモンドペーストで鏡面研磨し、10% アセチルアセトン、1% テトラメチルアンモニウムクロライドを含むメタノール溶液で電解腐食し、この面から二段レプリカ法で介在物を炭素膜上に抽出し、分析電子顕微鏡で、同一試料から無作為に選んだ 10~20 個の介在物について、原子番号が Na 以上の元素を分析した。

純粋な Fe-O 合金であれば介在物からは Fe のみ検出されるはずであるが、るつぼ溶解前の試料中の介在物からは Fe の他に数 at% の Al と Si が検出された。マグネシアるつぼで溶解すると介在物中の Si は 40at% 近くまで増加し、純度 95.35mass% のアルミナるつぼで溶解すると介在物組成はほぼ 100% シリカとなった。純度 99.56mass% のアルミナの場合は介在物から検出される Si は約 30at% で、純度 99.95mass% のアルミナでは介在物から検出される Si は 2at% 以下であり、るつぼ溶解前よりも減少する傾向がみられた。またいずれの場合も介在物中の Al は溶解前より減少傾向を示した。このようなるつぼ溶解による介在物中の Si 量の増加はるつぼ中の Si 量と関連しており、純度 99.95mass% のアルミナるつぼでは事実上汚染はないことが判明した¹⁰⁾。ジルコニア系るつぼは、試料溶解後すべて割れていたため不適当とし、以後の実験には純度 99.95mass% のアルミナるつぼを使用することに決定した。

5. 3. 2 被脱酸材及び脱酸剤中の介在物組成と溶

質分布

FMPT には被脱酸材として 0.02mass% の酸素を含む鉄と Fe-10%Ni 合金、脱酸剤としては 1.5mass% の Al, Si, Mn をそれぞれ単独又は複合で含む鉄と Fe-10%Ni 合金を用いることとした。Fe-10%Ni 合金を用いるのは、この合金は凝固組織が顕出しやすいため凝固組織と脱酸生成物の関係を確認ことができ、またデンドライトアーム間隔から凝固時の平均冷却速度を推定できる¹¹⁾ためである。脱酸元素の濃度は熱力学的諸数値が適用でき、被脱酸材と隔点の差が小さいことなどを考慮して決めた。

被脱酸材の原料には高純度電解鉄と純度 99.95mass% のモンドニッケルを用いた。まず水冷銅鑄型上で電子ビーム溶解し、先に選定した純度 99.95mass% のアルミナるつぼに入れ真空中で再溶解した。この際、1873K で 600s 保持後、鑄塊中の介在物や空洞を除去する目的でヒーターの加熱を続けながら試料を 37 $\mu\text{m/s}$ の定速で引き下げ、鑄塊を下から凝固させた。脱酸剤は電子ビーム溶解した鑄塊に 2mass% の Al, Si, Mn を単独又は複合で添加し前述と同様アルミナるつぼ中で真空溶解したが、均一性をよくするため 1873K で 3600s 保持後下方に引き下げた。用いた Al は公称純度 99.999mass% の 2mm ϕ 線、Si はノードープのウエハー用単結晶で公称純度 99.999999mass% であった。また Mn は輸入高純度 Mn で主な不純物は Mg: 100ppm, Ca: 1ppm, Si: 1ppm であった。

溶製した鉄及び Fe-10%Ni 合金鑄塊中にはデンドライト樹間やセル境界に沿って高密度に介在物が分布しており、介在物から検出される元素はほぼ 100% Fe であった。鑄塊の酸素量は目標値の 0.02mass% を中心に 0.01~0.03mass% の範囲であった。脱酸剤鑄塊中の介在物密度は被脱酸材にくらべて非常に小さく、断面では概略 1/10 以下であった。介在物の組成は単純ではなく、Fe-10%Ni-Al 脱酸剤中の介在物のほぼ半数からは 50at% 近くの Si が検出され、また Si 脱酸剤中の介在物は数 at% から 90at% 以上の Al が検出されるものがほとんどであった。Mn 脱酸剤中の介在物からは 50at% 以上の Al, 10at% 以上の Si が検出されることが多く、また Ca, K, Ti 等が検出される介在物が多いのが特徴であった。複合脱酸剤中の介在物の半数近くはほぼ 100% アルミナであったが、Si, Mn, Fe 等が検出されるものもあった。鑄塊中に不純物として存在する Al, Si 量はいずれも 20ppm 以下、Mn は 10ppm 以下であったが、平衡論的には 1ppm 以下の

Alでアルミナ飽和となることや、核生成に要する過飽和度が小さい脱酸生成物がまず生成しそれをAlが還元していくという過程などにより、いくつかの複雑な組成の介在物ができるものと考えられる¹²⁾。

脱酸剤中の添加したAl, Si, Mn量は鋳塊の下から上へ系統的に増加しており、例えばFe-Mn脱酸剤では1.49～1.86mass%の範囲にあった。このようなマクロ的な偏析があるため、FMPT試料作成の際はその直近から採取した試料の分析を行った。またミクロ的な凝固偏析は凝固過程での脱酸生成物を検討するために重要であるため、Fe-10%Ni系の脱酸剤で詳細に調べた。その結果、SiとMnはNiとともにデンドライト樹間に濃縮されるが、AlはNi濃度の低いデンドライト幹部に濃縮する傾向が見出された。この結果を5.2で述べた共存元素間の相互作用、及び冷却速度を変えた実験などから検討し、観察されたAlの特異な偏析挙動は主として凝固後のAlの再分布によるもので、凝固過程ではNiと同様デンドライト樹間に濃縮すると結論した¹³⁾。

5. 3. 3 球状試料の作成とその断面組織

FMPT用試料は浴の動きを防ぐため直径12mmφの被脱酸材の中心に直径3mmφの球状脱酸剤を入れたものとした。脱酸剤を入れた二つの半球状の被脱酸材の接合部円周を電子ビーム溶接で密封した後、超高純度アルゴンガスで 2×10^8 Paの静水圧をかけながら1573K, 3600s, HIP処理して球試料とした。作成した球試料中心部の断面を観察した結果、脱酸剤と被脱酸材の境界部にはリング状の酸化物質ないしはその痕跡があること、単独脱酸剤を入れた試料では脱酸生成物は脱酸剤内部あるいは境界部に局部的にみられるにすぎないが、複合脱酸剤を入れた試料では境界部から被脱酸材側へ環礁状に高密度に脱酸生成物が生成していることなどがわかった。固相反応の結果を液相中での脱酸反応にそのまま適用はできないが、この結果は複合脱酸では核生成が容易であることを示唆している¹²⁾とともに、少なくとも複合脱酸剤を含む試料のFMPTの結果は不均一核生成、ないしは成長として解析すべきと考えられる。

5. 4 FMPTへの搭載性の検討

5. 4. 1 熔融試料によるMo-35%ZrO₂サーメット容器の侵食試験

FMPTでの試料の安全性実証のため、蒸発量の測定、及び熔融試料による封入容器材料の侵食試験が宇宙開発事業団で一括して行われた。その結果、本実験の試料は蒸発量が規定値を超えるため三重封入が必要とさ

れ、またアルミナするつばから万一熔融試料が溢出した場合の防護容器材料として提案したMo-35%ZrO₂サーメットは不可とされた。本実験でもFMPTを想定して作成したこのサーメット容器中で、最も侵食性が強いFe-10%Ni合金に複合脱酸剤を加えた試料約20gを1890～1920Kで900s真空溶解し、肉厚2mmの容器壁が最大で1.6～1.7mm侵食されるが穴はあかないことを確認した。

5. 4. 2 搭載用電気炉開発モデルによる溶解実験

前述のようにFMPTへの搭載は否定的であるが、“見込み”として行った搭載用電気炉開発モデルでの溶解実験から問題点を記す。試料の構成は、球試料—アルミナするつば—Mo—35%ZrO₂サーメット容器—モリブデン容器—タンタルカートリッジとし³⁾、測温部と内部試料の温度差、昇温プロファイル等を調べた。その結果、設定温度を1823KとしてPID方式で昇温すると1819Kから設定温度に達するのに600s以上を要し、試料が熔融状態にある時間が長すぎ本実験では不適當なことがわかった。このためFMPTでは試料の温度が1813Kを超えてから180s後に加熱をやめる方式を提案しているが、試料中に大きい温度勾配が生ずることは避けられないであろう。溶解後の試料は凝固収縮により表面に陥没あるいは内部に空洞がみられ、球試料のため切断面に占める空洞の面積は大きい。空洞ができる場合とできない場合もあるらしい¹⁴⁾が、いずれにしても解析時熔融状態への復元補正が必要であろう。また、温度勾配、濃度勾配による脱酸生成物の移動の可能性¹⁵⁾も検討する必要がある。

5. 5 小括

無重力下で脱酸した試料中の溶質分布、脱酸生成物の生成位置、形態、などから、より直視的にその生成過程を記述し得ると期待され、FMPT用の球試料を作成し、地上溶解実験等を行った。

FMPTでの安全を確保するための試料封入容器として提案した材料は宇宙開発事業団側の試験で不可となった。有人飛行では安全性は最優先されるべきことであり、その保証ができない現在、本実験テーマはFMPTに搭載されるべきではないと考える。(有富、檀、小川)

6 浮遊帯域熔融法による化合物半導体単結晶の作製

6. 1 はじめに

微少重力環境では容器を用いず、地上におけるよりはるかに大きい融液を融液の表面張力を利用して支

えることができる。したがって大型の単結晶を容器から汚染を受けることなく容易に成長させることができ、さらに融液の形を制御して、単結晶を球や円筒などの形に育成することが可能である。また微小重力環境では重力に起因する融液の流れを地上におけるよりもはるかに小さくすることができるので、通常、成長縞として観測される不純物濃度のゆらぎをなくしたり、化学量論的組成を厳密に実現させた単結晶を育成することなども可能になってくる。

このような発想で、1979年にInSbを対象として表記の課題を提案し、研究に着手した。それまでにアポロ、スカイラブ、アポロ-ソユーズ、サウイディングロケットを用いた断片的な微小重力下での結晶成長実験が、主として米国でなされていたが、本計画(FMPT計画)はスペースシャトルを用いた本格的な材料実験を目指したものである。以来、地上でのInSb単結晶成長実験、宇宙で予想される浮遊帯の形状の解析、搭載実験装置の開発、宇宙実験プロセスの組立などを行ってきた。

本報告では、その中の微小重力下で浮遊帯形状についての考察と、地上でのInSb単結晶成長実験の結果について述べる。

6. 2 微小重力下での浮遊帯の安定性

微小重力下で平衡状態の浮遊帯に働く力には、融液の表面張力と、浮遊帯が対称軸の回りに回転する際の遠心力の2つの成分が存在する。しかし、直径が20mm程度の浮遊帯で、その回転数が毎分数回であれば、後者の力は前者の力に較べて無視し得る程小さいため、融液の表面張力のみを考えればよい。したがって、浮遊帯の安定形を記述する問題は融液の体積 V_0 を一定にして、浮遊帯側面の表面エネルギーを極小にする変分問題に帰着する。そこで図6.1に示すような

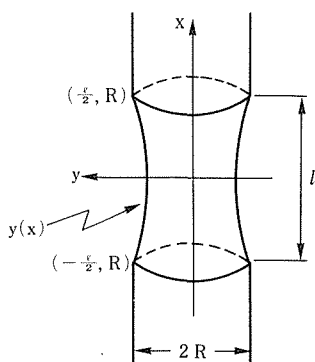


図6.1 浮遊帯形状の解析に用いた軸対称の浮遊帯

直径 $2R$ で、 l 隔たった2個の円柱の間に張られた等温的な浮遊帯の形 $y(x)$ を記述する方程式は次のように与えられる。

$$Y \left(\frac{d^2 y}{dx^2} \right) + \frac{P}{\gamma} Y \left| \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 + 1 \right|^{3/2} - \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - 1 = 0, \quad (1)$$

$$V_0 = \pi \int_{-l/2}^{l/2} Y^2 dx, \quad (2)$$

$$X = \pm l/2 \text{ のとき } y = R, \quad (3)$$

ここで γ は融液の表面張力、 P は融液体積一定の条件(2)から決められるラグランジュ係数である。また y は浮遊帯側面の高さ x の関数として与えられる浮遊帯側面の半径である。この微分方程式は解析的に解くことができないので、数値解を求めた。

図6.2は解の一例として浮遊帯域法で通常行われる半径の3倍の高さの浮遊帯、すなわち融液体積を $3\pi R^3$ とした浮遊帯を融液体積を一定にしたまま、上下の円柱状試料の間隔を変化させたときの浮遊帯形状を示したものである。浮遊帯を上下に引き伸ばしたとき、上下試料間隔が $4.74R$ まで浮遊帯は安定である。またこの解は表面張力や密度の変数を含んでいないので、任意の材料に対して共通である。重力条件下での浮遊帯域法は、一般には重力に抗して浮遊帯を安定に保持することが困難なため、表面張力が大きく、かつ密度が小さい材料に対してのみ、また限られた直径のものしか適用できないが、微小重力下ではそれらの制限は全くなり、浮遊帯域法は広い適応範囲を持つことになる。

6. 3 浮遊帯法によるInSbの結晶成長

重力条件下で双楕円形型赤外線イメージ炉を用いた浮遊帯域法によりInSbの単結晶作製を行った。この結果、外径5mm以下であれば、単結晶の育成は可能

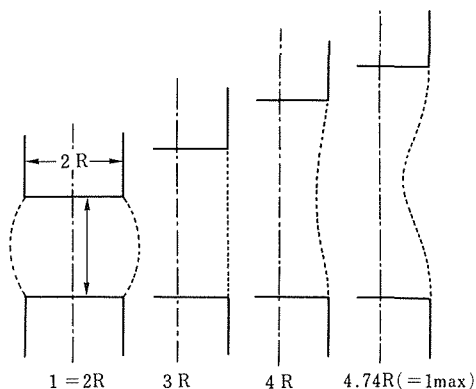


図6.2 融液体積を $3\pi R^3$ と一定にし、浮遊帯高さを変化させたときの浮遊帯の平衡形

であることがわかった。結晶成長パラメータを細かく検討し、実験した結果から、最適の条件は次のとおりである。

雰囲気, Ar または Ar-5% H_2 , 1500cc/min;

種付け面, (111) Sb 面;

結晶成長速度, 0.3mm/min;

種付け時ハロゲンランプ出力, 67W;

結晶成長時ハロゲンランプ出力, 65W

写真 6.1 はこのような条件で作製した InSb 単結晶である。代表的な単結晶インゴットについての 77K における担体濃度, 及びホール移動度はそれぞれ $8 \times 10^{13}/\text{cm}^3$, 及び $4 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であった。また X 線トポグラフィーにより調べた結果, 主な結晶欠陥は種付け位置付近に局在した介在物から発生した転位ループ, 単結晶全体に分布した積層欠陥及び (111) 回転双晶であった。

微小重力実験では直径 20mm の試料を用い, 大口径単結晶を得ることを第一の目的として計画している。一方微小重力実験により結晶の完全性を重力条件下と比較して論議するためには, 単結晶の作製条件を更に改善し, 結晶完全性をもう一歩高めておく必要があると思われる。

6. 4 小括

この研究を開始してから 7 年間が経過した。この間に, FMPT 計画に先行して, スペースシャトルを用い, 1983 年 11 月に ESA (欧州宇宙開発機構) によ

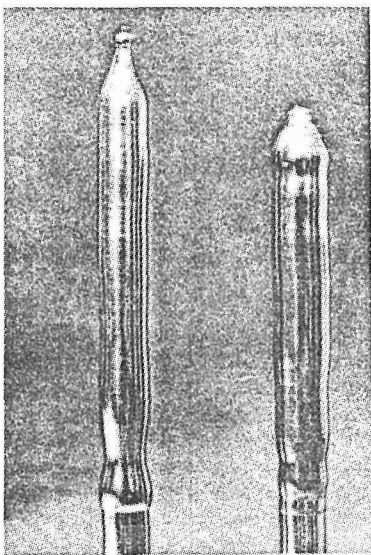


写真6.1 重力条件下での浮遊帯域法により作製したInSb単結晶。
直径は約 5 mm

る SL-1 ミッション, 1985 年 10 月には西独による D-1 ミッションが実行された。その結果, 地上では対流にかくされて見えなかった表面張力誘起流が, 微小重力下では予想外に顕著に観察され, 微小重力下で無容器で育成した単結晶中にも, 地上で育成したものと変わらない成長縞が現れることなど新しい発見がなされた。他方, 実験が計画されたとおり無事に実行されたものは少なく, 実験装置本体, あるいはそれを支える周辺装置のトラブルにより実験が目的を達しないまま中断されたものも多かった。研究報告の中ではこれらの失敗に関する詳しい記述は少ないが, 宇宙空間で複雑な材料実験プロセスを無事に実行し終えることはそれ自体で大変なことであることを十分読み取ることができた。失敗に対する詳しい解析結果は後継者に残す貴重な成果として等しく評価されるべきだと思われる。チャレンジャー号の事故で延期されていた FMPT 計画は, このような経験を踏まえて 1991 年度の初旬に実行される予定である。(中谷, 高橋 (聡), 西田, 清沢, 小口, 沼沢)

7 高周波加熱に関する研究

7. 1 緒 言

無重力環境を利用すると, 高品位の半導体単結晶の育成, 耐熱複合金の製造, 高融点金属の超高純度化等, 地上では実現できなかった材料処理プロセスが可能になると期待されている。本研究はこれらの処理に使用される高周波誘導加熱装置並びに技術及びこれを用いた浮遊帯域 (FZ) 溶融制御技術について問題点を検討し, その解決をはかることが目的である。

高周波加熱技術は, 加熱効率が高く, 容易に高温度を得ることができるため, 各種産業界分野で広く用いられている。FMPT でも, 共通実験装置として高周波加熱装置を搭載する前提でテーマ募集が行われた。しかし, 使用電力の制限, 技術開発の難しさ等の理由で装置開発は中止され, 応募した研究テーマは他の装置に振り分けられたり, 取りやめを余儀なくされた。また, 装置が開発されたとしても, 加熱制御には熟練者の手を必要とし, 宇宙飛行士が手軽に扱える装置の開発は, 更に一段と努力と時間を必要とすることになる。

無重力実験のために宇宙船への搭載を考えると, 次のような問題点が挙げられる。

(1) 無重力実験に使用される装置は, 小型・軽量, 堅牢, 長寿命, 省電力などが要求される。しかし周波数, 数百キロ Hz 以上の大出力の電源装置は, 通常は電子

管式となるため、宇宙船の厳しい離陸条件等に耐え、更に長寿命を保たせることが難しい。

(2) FZ 溶融制御技術は通常、熟練者の手を必要とするが、宇宙でこれを行うためには宇宙飛行士の手を要しない制御技術を確立して置く必要がある。

(3) 大出力の高周波技術は、必然的に電磁波障害を周囲にひきおこすが、特に宇宙船では各種の制御、通信等に安全を最優先することが先決であり、厳しい制約条件が課せられ、その解決を図る必要がある。

本研究は、搭載用のモデルの開発そのものが目的ではなく、その基礎となる技術の検討が主眼なので、研究の重点を次の 2 項目に絞った。

イ) 無重力実験用装置開発の可能性の見極め。

ロ) FZ 溶融制御技術の自動化の可能性の検討。

7. 2 研究方法

7. 2. 1 高周波加熱に対する要求

表 7.1 は、実現はしなかったものの、FMPT の第一次選定テーマの中で高周波加熱を利用しようとした実験¹⁾と、それに必要な加熱条件²⁾を示した。無重力実験の対象となる材料は付加価値の高い高性能機能材料、半導体材料等が多く、これらは一般に高周波加熱の適合周波数が、金属等の場合に比べて高く、数 MHz が必要となる。大出力のこのような高周波を安定に発振するには、まだ電子管に頼っているのが現状であるが、装置は大型で効率も悪い。その点固体素子を使用した電源装置は高周波・大出力特性以外のほとんど全ての点で要求条件を満足するうえ、電子管におけるフィラメントの断線のようなトラブルもなく、堅牢性も一段と向上が期待できる。そこで本研究では全固体式大出力電源装置の試作に目標を絞った。

7. 2. 2 全固体式高周波誘導加熱用電源装置の仕様

被加熱体に効率よく電力が投入されるためには、電源装置と被加熱体との間のインピーダンスの整合が必要である。これを自動的に行うため、一般の高周波加熱装置では自励発振方式を取っている。しかしこの方

式では発振周波数は常に変動しており、大出力発生用の固体素子にかかる負担は大きい。この負担の軽減には、一定周波数を保つ他励式発振方式が考えられる。この場合、電源装置と被加熱体との間に、特別なインピーダンス整合器が必要となるが、一方これまでは随意にできなかった周波数を一つの制御因子として使えるという利点も生まれる。そこで本研究では他励発振方式の電源を使用した溶解を試みることにした。以上の考慮の上決定した装置の概要は以下の通りである。

イ) 加熱対象：半導体材料

ロ) 加熱条件：直接加熱

ハ) 発振周波数：2MHz 以上

ニ) 出力：5KW 以上

ホ) 構成：全固体式

ヘ) 発振方式：他励

7. 2. 3 FZ 溶融実験

本研究における溶解技術上の問題点は二つある。その 1 は、他励式電源装置を使用した溶解についての報告がなく、溶解技術そのものについて先ず装置を含めた技術開発が必要であること、そしてその 2 として、この溶解技術を利用して、FZ 溶融制御技術の自動化を検討することである。本研究では直径 15mm の試料を不活性ガス雰囲気中で処理できる外熱式の FZ 溶融炉を製作し、これを用いて Si の溶融実験を行った。

7. 3 結果

7. 3. 1 全体システムの構成

本研究で製作した高周波誘導加熱による浮遊帯域溶融制御システムの全体を図 7.1 に示す。大まかに言って電源部、FZ 溶融炉、温度計測部及び制御用コンピュータからなる。図に破線で表示したが、FZ 溶融炉は自動制御機構を備えていないので、完全な自動制御化の検討は将来の課題である。

7. 3. 2 電源装置の構成

試作した高周波電源装置（整合器を含む）の構成を図 7.2 に示す。装置は発振部、前段増幅部、終段増幅

表 7. 1 FMPT 第一次選定テーマにおける高周波加熱条件

テ ャ	発振出力[kW]	高合周波数(MHz)	端子電圧(V)	備 考
PbSnTe の大型単結晶の試作	0.12~0.17	0.4~4	165	
共晶耐熱合金の一方向凝固	28~38	4 以下		被加熱体に熱遮蔽が必要とした
シリコン球結晶の成長とその表面酸化	0.9~1.2	4		球の直径を 2.6cm 以下と仮定した
高温材料の CDV	2~2.8	4 以上	5.432	熱遮蔽が必要
Si As Te アモルファス半導体	4.6~6	4	628	熱遮蔽が必要

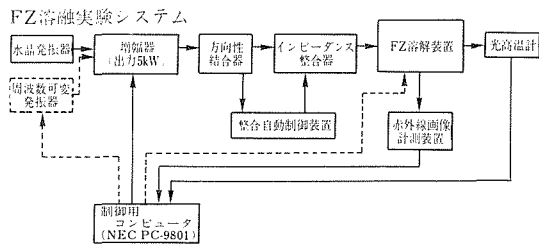


図7.1 他励発振方式による全固体式高周波電源装置を使用した浮遊帯域溶融制御システム

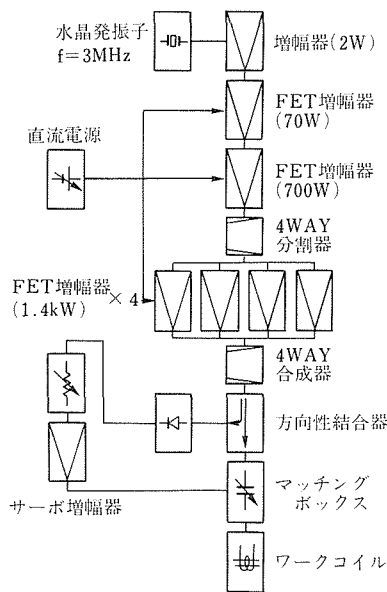


図7.2 他励発振方式による全固体式高周波誘導加熱用電源装置の回路構成

部、及び直流電源部からなっている。発振部は3MHzの水晶発振器を内蔵しているが、外部から可変周波数の発振器を接続することで、発振周波数を制御できる。高周波信号は小規模出力の複数の増幅器で増幅された後、合成器を通り、最終的に約5KWの単一出力を得ている。今回製作した装置は、特別には小型化の配慮はしていない。現在の先端的エレクトロニクス技術を結集すれば大幅な小型・軽量化をはかることができる。

7. 3. 3. インピーダンス自動整合

高周波電源装置の出力インピーダンスは50 オーム一定であるので、被加熱部との間でインピーダンスの整合をとる必要がある。特に、溶融状態を安定に保持するためには、試料部のインピーダンス変化に即座に追従する制御が必要である。そのため、電源部と整合

器との間に設けた方向性結合器で検出した反射電力が最小となるよう、サーボ機構によって整合器内の可変コンデンサーを調節する。

7. 3. 4 温度計測及び制御用コンピュータ

温度の計測は二色式高温計及び赤外線画像計測装置により行った。従来の高周波加熱では高温計によるスポット温度の計測が普通であったが、本システムでは赤外線画像によって溶融帯の形状と温度分布を捕らえ、溶融制御を行うことを目指している。

電源装置、温度計測部等の信号はコンピュータに取り込めるようになっている。これらの信号を基に、現状では高周波電源部の出力及び発振周波数の制御が可能である。

7. 3. 5 FZ 溶融実験

以上のシステムを用いて、シリコン丸棒の浮遊帯域溶融制御実験を行った。実験条件を表 7.2 に示す。当初、試料部のインピーダンスの最小値を1 オーム程度と見積って装置設計していたが、実際はこれより1桁程度小さいかったため、溶解実験に当たって整合器に固定コンデンサーを追加するなど調整に手間取った。いずれの実験も溶融は成功した。実験1ではインピーダンスの整合動作を行った結果、反射電力は160W 程度だった。実験2では自動整合制御システムを働かせることにより、反射電力は35W（進行波電力にたいして1.6%）とすることができた。直流電源からの入力に対する高周波出力は60%程度であった。

7. 4 考察

7・4・1 試作結果の検討

試作した電源装置について、まだ厳密な評価のできる段階ではないが、大まかな評価を表 7.3 に示す。小型・軽量性については、今回の試作では特にこれを追求することはしなかったが、表中の備考欄に記したように十分可能性がある。

安定性及び制御性についての評価はかなり難しいが、溶融実験に成功したという意味で、満足すべきである

表 7.2 溶融実験条件の例

	実験 1	実験 2
試料直径	9 mm	15mm
ワークコイル径/ターン数	20mm/ 2	30mm/ 2
全投入電力	1.76kW	3.6kW
進行波電力/反射電力	960W/160W	2.2kW/35W
備 考	手動制御	自動制御

表 7.3 試作した全固体式高周波誘導加熱用電源装置の評価

項 目	評価	備 考
小 型 軽 量	△ 200kg	現状はダブルラック一個分程度、電源にスイッチングレギュレータを用いる等の改良により小型・軽量化は十分に可能であろう。BBMに期待。
堅 牢 性	○	全固体式が実現。詳細な設計、試験はBBMに譲る。
長 寿 命	○	上に同じ。
大 出 力	◎	周波数 3 MHz で出力 5kW を達成。
安 定 性	○	簡単な FZ 溶融実験に成功。
低 損 失	◎	実効率 60% 以上。
制 御 性	○	条件の厳密化(制御因子に周波数も加える事が可能)
電磁干渉	?	今後の検討課題。

表の説明：◎及び○ 満足されることが確認された事項

△ 今回の開発研究で確認には至らなかったが、十分に実現の可能性があると思われる事項

? 今後の検討課題

と考えられる。

電磁干渉については後の検討課題である。

7. 4. 2 浮遊帯域溶融処理への適用性の検討

前項に述べたように、試作した電源装置を溶融処理に用いることは何等問題なく、満足すべき結果が得られた。しかし、実験開始時のインピーダンスの整合をとる作業は必ずしも容易ではなかった。イ)にも述べたように、他励式電源装置の長所は数々あると考えられるので、これを活かすためには整合器の設計に必要な基礎データを収集する必要がある。なお、整合器の制御を行うサーボ機構の動作は設計時の予定通りで、満足すべきものであった。

7. 4. 3 FZ 処理における制御の自動化の検討

現状では電源装置、温度計測等の信号のコンピュータに取り込めるようになってきているが、赤外線画像を連続的に取得できるようにすること及び FZ 溶融炉に自動制御機構を装備して浮遊帯の送り速度、直径、回転量などの制御が、コンピュータの指令で行えるようにすることが、必要である。最近の画像処理技術及びコンピュータの急速な発展を見ると、FZ 処理の自動化は、近い将来に実現可能と考えられる。

7. 5 小括

無重力材料実験に使用する高周波加熱装置の問題点につき考察し、次の結論を得た。

1) 他励発振方式による全固体式高周波誘導加熱用電源装置(周波数 3MHz, 出力 5kW)を試作し、こ

れを用いて Si 丸棒の溶融実験に成功した。

2) 赤外線画像処理装置等を含む、高周波加熱 FZ 溶融制御システムを製作した。インピーダンス自動整合装置の使用により FZ 処理中の加熱部からの反射電力をきわめて小さく制御することができた。

3) 溶融処理時における電源装置の効率は 60% 以上と極めて高く、無重力実験用装置として充力な性能を持つものと評価される。(星本, 田村, 檀, 山縣)

8. おわりに

昭和 61 年初頭、本研究がちょうどまとめの時期にさしかかった時、スペースシャトル・チャレンジャー号の不幸な事故が発生し、FMPT も計画の延期を余儀なくされたが、それと同時に有人宇宙飛行における安全性についても一段ときびしい眼が向けられるようになった。実際、密閉された宇宙船内でのプロセスでは極めて微量であっても有害物質の漏洩は大惨事をもたらす心配がある。その意味で、本研究は材料実験における安全性を科学的に究明しようとしたほとんど初めての試みとなったが、それにつけてもこれに関連した基礎データが極めて少ないことに驚かされる。今後、組織的な努力によって、この方面のデータベースの充実がぜひとも必要である。

無重力実験の特徴として、極めて多額の費用を必要とする関係で、実験実施の機会が少ないことがあげられる。また、実験実施までにこぎつけても、地上では気が付かなかった極めてつまらない理由によって失敗する例もしばしば見られている。この問題の解決法としては、落下塔や航空機の利用といった比較的安価な手段により多くの実験を積み重ねて、基礎データを蓄えること、また実験をあらかじめ吟味するための地上実験的、あるいはコンピュータを用いたシミュレーション手法を確立することなどが必要であろう。

第 3 に、浮力、表面張力などのマクロな現象に対しては重力は同程度の働きをするが、原子レベルの問題では熱エネルギーに較べてデリケートな効果しか持たない。一方、費用や技術的な問題から、実験精度、条件のコントロールなどは真っ先に犠牲にされる傾向にある。しかし材料創製といった極めてミクロな現象を問題とする場合には、実験条件のコントロールを地上におけるよりもさらに厳しく行ってこそ無重力の効果が一層発揮されると思われる。したがって、無重力実験装置についても十分な時間と費用をかけて開発を続けて行く必要があろう。

本地上研究が行われている間に NASA 及び ESA で

はスペースラブ等を用いた無重力実験を行い、成功、失敗を合わせて貴重な経験を得ている。これらの情報を十分に生かして、FMPT,あるいはその後のIML,宇宙基地等における研究を実りあるものにしていくことが研究者に要求されるのであるが、FMPTについてみると、実験の提案から実に10年以上経過してまだ、実験が行われていない。このような状況で、研究者を継続的に無重力実験に携わらせることは不可能であって、このような状況を打開する何等かの行政的配慮も、ぜひとも望まれるところである。

参 考 文 献

第2章

- 1) Ukanwa A. O.: Proc. 3rd Space Processing Symposium, Skylab Results, NASA M-74-5 (1974), Vol.1, 425.
- 2) Johnston, M. H. and Griner, C.S.: Met. Trans., **8A** (1977), 77.
- 3) Braedt, M., Braetsch, V. and Frischat, G. H.: Proc. of the 5th European Sympo. on Mat. Sci. under Microgravity, ESA SP-222 (1984), 109.
- 4) Froberg, G. Kraatz, K-H. and Wever, H.: ibid, 201
- 5) Malmejack, Y. and Praizey, J. P.: ibid, 147.
- 6) Nieswaag, H. Luyendijk, T. and Alsem, W.H.M.: ibid, 79.
- 7) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 手塚裕康, 熊井真次: 軽金属, **34** (1984), 8, 478-492.

第3章

- 1) Mondolfo, L. F., "Aluminum Alloys: Structure and Properties", (Butterworth, 1976), p.234, 353.
- 2) 高橋恒夫ら, 軽金属, **34** (1984), 479.

第4章

- 1) Irmann, R.: Metallurgia, **46** (1952), 125.
- 2) 私信: 国内の会社でスポット溶接の電極として使用している。
- 3) Anders, F. J. Jr., Alexander, G.B. and Wartel, W.S.: Metal Prog., **82** (1962), 88.
- 4) Benjamin, J. S.: Met. Trans., **1** (1970), 2943.
- 5) Parikh, N. M. and Humenik, M. Jr., J. Amer. Ceram. Soc., **40** (1957), 315.

第5章

- 1) 例えば, 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **63** (1977), 1494.
- 2) 例えば, 佐野信雄, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **51** (1965), 19.
- 3) 科学技術振興調整費「無重力環境を利用した新材料の創製等に関する研究」研究成果報告書, 科学技術庁研究開発局, (1987), p. 255.
- 4) Kunze, H.-D.: Arch. Eisenhüttenw., **44** (1973), 173.
- 5) Turpin, M. L. and Elliott, J. F.: JISI, **204** (1966), 217.
- 6) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属会誌, **32** (1968), 1143.
- 7) Sittner, M.: J. Crystal Growth, **65** (1983), 299.
- 8) 例えば, Flemings, M. C.: "Solidification Processing", McGraw-Hill Book Co., N. Y., (1974).
- 9) Muan, A. and Osborn, E. F.: "Phase Equilibria among Oxides

in Steelmaking". Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Mass., (1965).

- 10) 研究発表, 誌上 3), 5).
- 11) 岸武勝彦, 岡本平: 鉄と鋼, **63** (1977), 425.
- 12) 未発表
- 13) 研究発表, 誌上 8).
- 14) Zemskov, V. S., Belokurova, I. N., Babareko, A. A., Savytchev, V. V. and Bogdanova, N. F.: J. Crystal Growth, **60** (1982), 86.
- 15) 東久雄, 萩原婆千男, 吉原正一: 日本マイクログラビティ応用学会会報, **3**, (3), (1986), 2.

第6章

- 1) Keck, P. H. Green, M. and Polk, M. L.: J. Appl. Phys. **24** (1953), 1479.
- 2) Johnson, E. S.: J. Cryst. Growth **30** (1975), 249.
- 3) Heywang, W.: Z. Naturforschung **11a** (1956), 238.

第7章

- 1) 第1回宇宙実験研究者全体会議予稿集, 昭和55年5月, 宇宙開発事業団
- 2) 池上雄二: 私信

研究発表

(口頭)

- 1) 高純度アルミナるつぼ中で溶解した高純度鉄中のFeO系介在物の組成について, 檀武弘, 有富敬芳, 小川一行, 中村佳右, 日本金属学会, 59.10.
- 2) In situ 型 Al-Pb-Bi 超電導線材の試作と特性, 吉田勇二, 戸叶一正, 大森悟郎, 菅広雄, 太刀川恭治, 日本金属学会, 59.10.
- 3) Pb-Bi 合金繊維を分散させた Al 基超電導線材, 吉田勇二, 戸叶一正, 大森悟郎, 菅 広雄, 太刀川恭治, 低温工学協会, 59.11.
- 4) テキサスロケットによる宇宙実験について, 戸叶一正, 宇宙環境利用シンポジウム (In Space 86), 61.10.
- 5) 宇宙実験用高周波誘導加熱装置の検討, 星本健一, 田村良雄, 檀武弘, 山縣敏博, 日本マイクログラビティ応用学会・第3回学術講演会, 61.10.
- 6) 溶鉄によるマグネシアるつぼの侵食, 檀 武弘, 有富敬芳, 小川一行, 本間一廣, 木村 隆, 日本金属学会, 62.4.

(誌上)

- 1) Growth of Semiconducting Compound Single Crystal by Floating Zone Method, Nakatani, I. Proc. on 2nd Joint Japan-Germany-ESA Symposium on Microgravity Research, 1985.
- 2) 無重力環境を利用した超電導合金の溶製, 太刀川恭治, 戸叶一正, 日本マイクログラビティ応用学会会報, Vol. 2, No.2 (1985), p.1.
- 3) アルミナるつぼで溶解した高純度鉄中に観察される介在物の組成, 檀 武弘, 有富敬芳, 小川一行, 中村佳右, 日本金属学会誌, **49** (1985), 865.
- 4) 浮遊帯域溶融法による化合物半導体単結晶の作製, 中谷功, 高橋 総, 日本マイクログラビティ応用学会会報, **3** (1986), 2.
- 5) Chemical Composition of Inclusions Observed in High-purity Iron Ingots Melted in an Alumina Crucible, Dan, T., Aritomi, N., Ogawa, K. and Nakamura, K., Trans. Japan Inst. Metals, **27** (1986), 27.

- 6) Studies on the solidification of superconducting Al-Pb-Bi alloy under microgravity-Results of TEXUS 13 mission-Togano, K., Proc. of IN SPACE'86 (Oct.16-17 1986, Tokyo).
- 7) 無重力実験を指向した高周波加熱装置に関する研究, 星本健一, 田村良雄, 檀 武弘, 山縣敏博, 日本マイクロ重力応用学会会報, **4** (1987), 20
- 8) Microsegregation of Aluminium, Silicon and Manganese in Fe-10 mass% Ni Alloy Ingot, Aritomi, N., Dan, T., Kimura, T. and Ogawa, K., Materials Science and Engineering A, **102** (1988), 85.
- 1) 繊維分散型 Al 基超電導線材及びその製造法, 太刀川恭治, 吉田勇二, 戸叶一正, 特願昭 59-193979

特 許

海洋構造物による海洋空間等の有効利用に関する研究

科学技術振興調整費研究

強力材料研究部

古林英一^{*1}，河部義邦^{*2}，角田方衛^{*2}

中沢興三^{*2}，浜野隆一^{*2}，斉藤鉄哉^{*3}，

堀部 進^{*2}，丸山典夫^{*2}，

科学研究所

(故)内山 郁

昭和 57 年度～昭和 61 年度

要 約

海洋資源開発や海洋空間利用あるいは海洋エネルギー利用のための海洋構造物にとって、位置保持のため係留系は不可欠な要素である。この係留系に使われるチェーンやワイヤーには、海底の土砂や岩石と接触したり、材料どうしが互いに接触した状態で波浪による繰返し荷重が加わるので、接触部において微小な相対すべりによる摩耗（フレッティング）損傷を受けて、それらの疲労強度は低下することが懸念される。そのため、海洋環境下におけるこのフレッティング疲労特性を正確に把握することは、係留系の安全性を確保し、信頼性の向上を図る上で重要である。

そこで、高張力鋼及び二相ステンレス鋼について、大気中、海水中自然腐食下および海水中電気防食下でフレッティング疲労試験を行い、それを通常の疲労特性と比較することにより、海水中フレッティング疲労特性を把握し、海水中腐食疲労に及ぼすフレッティング損傷の影響を検討した。主な結果は次の通りである。

- (1) 係留用高張力鋼の海水中自然腐食下の腐食疲労強度はフレッティングによって著しく低下する。
- (2) 海水中では大気中に比べてわずかな繰返し数のフレッティングが原因で疲労寿命が低下する。
- (3) 海水中のフレッティングによる疲労寿命の低下に対して電気防食は極めて有効である。
- (4) 二相ステンレス鋼のフレッティング疲労寿命は海水中自然腐食下と大気中でほぼ同じである。

1 目 的

海洋資源開発や海洋空間利用あるいは海洋エネルギー利用のための海洋構造物にとって、位置保持のため係留系は不可欠な要素である。この係留系に使われるチェーンやワイヤーには、海底の土砂や岩石と接触し

たり、材料どうしが互いに接触した状態で波浪による繰返し荷重が加わるので、接触部において微小な相対すべりによる摩耗（以降フレッティングと呼ぶ）損傷を受けてそれらの疲労強度は低下することが懸念される。海洋環境下におけるこのフレッティング疲労特性を正確に把握することは、係留系の安全性を確保し、信頼性の向上を図る上で重要である。鋼のフレッティング疲労特性に関しては、これまで試験環境として大気中を使用した研究報告^{1)～6)}が多く、大気中ではフレッティング疲労強度は通常の疲労強度より著しく低

現在の所属：*1 計測解析研究部

*2 力学特性研究部

*3 損傷機構研究部

下することが知られている。腐食環境下における鋼のフレッティング疲労に関しては、ステンレス鋼について NaCl 水中フレッティング疲労寿命は電気防食により向上するという報告⁷⁾がある。しかし海水環境下の場合の報告はこれまで見受けられず、鋼の海水中フレッティング疲労に関しては不明な点が多い。

本研究は係留用高張鋼について海水中自然腐食下、海水中電気防食下及び大気中でフレッティング疲労試験を行い、フレッティングの関与しない通常の疲労特性と比較することにより、海水中フレッティング疲労特性を把握し、海水中腐食疲労におよぼすフレッティング損傷の影響を検討することを目的とする。

2 実験方法

2.1 供試材

引張強さが 490、690 及び 880MPa 以上の 3 種のチェーン用鋼それに 600MPa 級の HT60 鋼及び二相ステンレス鋼を用いた。490 及び 690MPa 級鋼は JIS 規格 SBC50 及び SBC70 に準じたものである。880MPa 級鋼は特に規格化されていないが、素材メーカーの報告^{8),9)}を参考にして選定した。これらの化学成分を表 1 に示す。各鋼種とも高純度原材料を用いて真空高周波溶解にて 20kg 鋼塊に溶製した。これら鋼塊は 1473K-3.6ks 加熱後鍛造により 60mm 角とし、更に 1473K-7.2ks 加熱後熱間圧延により直径 25mm の丸棒にした。490MPa 級鋼素材は圧延ままとした。690 及び 880MPa 級鋼素材は、ソルトバスを用いて 1173K-7.2ks 加熱後空冷→1153K-3.6ks 加熱後水冷→838K-3.6ks 加熱後水冷の焼入れ焼もどし処理を行った。二相ステンレス鋼は圧延後 1273K-3.6ks 加熱後水冷した。HT60 は「鉄鋼基礎共同研究会・鉄鋼の環境強度部会」¹⁰⁾の共通試料である。

機械的性質を表 2 に示す。

2.2 試験方法

図 1(a)、(b)及び(c)にフレッティング疲労試験片、パッド及び砂時計形疲労試験片の寸法形状を示す。図

表 2 機械的性質

	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_B (MPa)	ψ (%)	δ (%)
490MPa級鋼	364	540	75	29
690MPa級鋼	682	808	71	17
880MPa級鋼	917	1010	70	15
HT60	618	669		41
二相ステンレス鋼	528	647		35

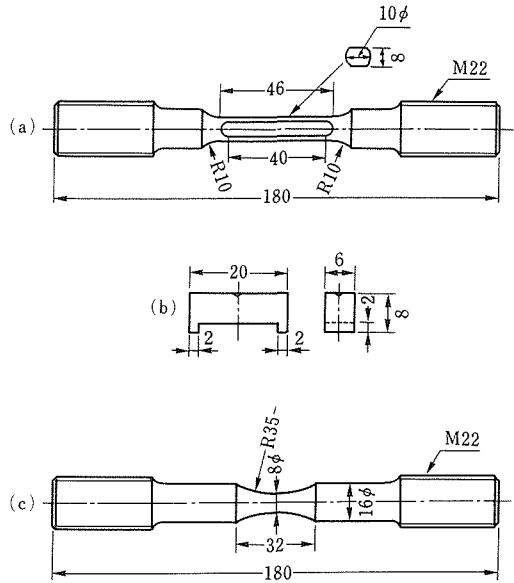


図 1 試験片寸法
(a)フレッティング疲労試験片
(b)パッド
(c)疲労試験片

2 にフレッティング疲労試験を模式的に示す。

フレッティング疲労試験片の平滑部に平行に切り付けた両側面にブリッジ型のパッドを一定の力で押し付けた状態で試験片に繰返し荷重を加えると、試験片の伸縮に対してパッドの変形はわずかであるので、試験

表 1 化学成分

	(mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Fe
490MPa級鋼	0.25	0.29	1.20	0.002	0.002	—	—	—	—	0.059	Bal.
690MPa級鋼	0.32	0.38	1.40	0.002	0.002	—	—	—	—	0.053	Bal.
880MPa級鋼	0.18	0.32	1.26	0.001	0.003	1.04	0.60	0.49	0.26	0.059	Bal.
HT60	0.12	0.30	1.26	0.014	0.002	0.49	0.12	0.15	0.15		Bal.
二相ステンレス鋼	0.002	0.50	1.08	<0.002	0.003	5.79	24.78	3.03	—	0.021	Bal.

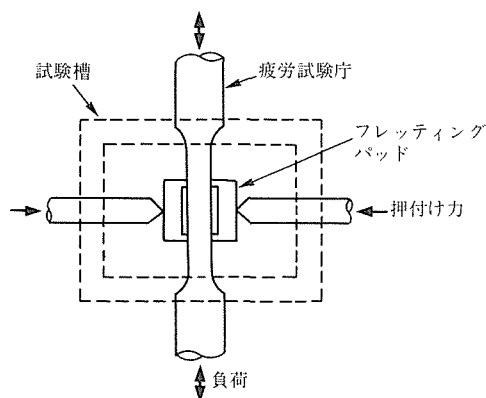


図2 フレッシング疲労試験模式図

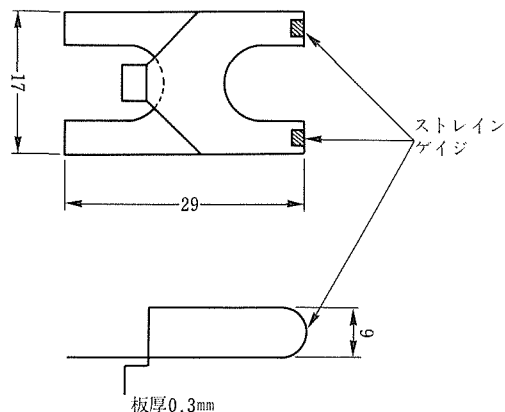


図3 相対すべり振幅測定用小型伸び計

片とパッドの接触部で微小な相対すべりを生じ、フレッシング損傷が付与される。各鋼のフレッシング疲労試験において、パッドとパッドの押付け棒は試験片と同一の素材を用いた。通常の疲労寿命は砂時計型疲労試験片（応力集中係数 $K_t \approx 1.08$ ）を用いて調べた。試験片表面及びパッドの接触面は0番エメリー紙で研磨した後、アセトンで脱脂して試験に供した。

試験には容量10tの電気油圧サーボ式の疲労試験機を用いた。パッドの押付け力は試験機本体油圧源から分岐した油圧を利用して小型アクチュエータにより付与した。パッドの接触面圧は80MPaとした。疲労試験及びフレッシング疲労試験は引張り-引張り、応力比 $R=0.1$ の荷重制御で、正弦波形を用いて行った。繰返し速度は通常は20Hzを、そして一部5Hz及び1Hzを用いた。大気中のフレッシング疲労寿命は接触面圧が増加すると低下するが、それはある接触面圧以上では飽和するといわれている。¹¹⁾ 鋼の大気中フレッシング疲労寿命試験を接触面圧を変化させて行った結果によれば、^{6), 12)} ここで用いた接触面圧の値はほぼこの飽和点に相当する。

海水中試験は透明アクリル製腐食槽を用いてフレッシング部が海水に浸漬するようにした。海水はASTM D1141-52による人工海水（約100l）を用いた。pHは8.2とし、常時水槽内でよく攪拌し、また空気をバブリングした。海水の温度は $298 \pm 0.2\text{K}$ ($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$) に制御した。試験槽への海水の供給は流量毎分1lで行い、これを水槽に戻して循環させた。電気防食はZn犠牲陽極（-1070mV）を用いた。大気中の試験もすべて室温298Kで行った。

パッド端部と試験片間の相対すべり振幅は図3に示すような0.3mm厚りん青銅板製の特殊な小型伸び

計を用いて測定した。パッドと試験片間の摩擦力は、パッドの中心部の側面にひずみゲージを貼り付けて測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 フレッシング疲労強度

880MPa級鋼の大気中及び海水中自然腐食下（以後、単に海水中と呼ぶ）におけるフレッシング疲労及び通常疲労のS-N曲線を図4に示す。大気中の場合 10^7 回の応力振幅は通常疲労で約400MPaであるが、フレッシング疲労ではその $\frac{1}{2}$ の約200MPaに低下する。海水中の場合も、通常疲労に比べてフレッシング疲労寿命は短かく、高応力振幅より低応力振幅で寿命の低下が著しい。 10^7 回の応力振幅は通常疲労で約150MPaであるが、フレッシング疲労では100MPa以下に低下する。フレッシング疲労寿命を大気中と海水中で比較すると応力振幅が高いところでは両者の

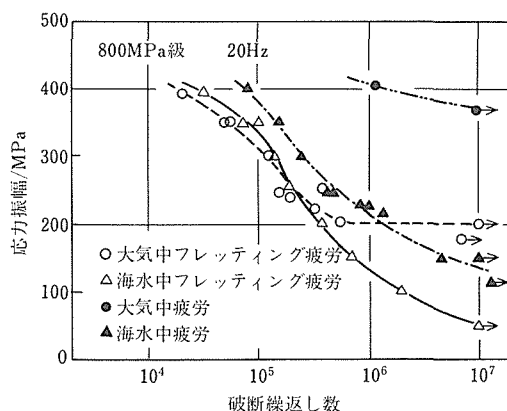


図4 880MPa級鋼のS-N曲線。押付け力：80MPa

差はほとんど認められず、200MPa 以下では海水中のほうが大気中より著しく寿命が低下する。

690MPa 級鋼及び 490MPa 級鋼の大気中及び海水中におけるフレット疲労及び海水中通常疲労の S-N 曲線を、それぞれ 図 5 及び 図 6 に示す。880MPa 級鋼の場合と同様に、両鋼の海水中フレット疲労寿命は海水中通常疲労寿命に比べて著しく短い。また、フレット疲労寿命は応力振幅が高いと大気中と海水中でほとんど差はないが、100~150MPa 以下では海水中のほうが大気中より寿命が低下する。

図 7 は各鋼の海水中通常疲労寿命、大気中及び海水中フレット疲労寿命を比較したものである。海水中フレット疲労寿命について、高応力振幅域では強度の高い鋼ほど寿命は長い^が、100MPa 以下の低応力振幅域では各鋼間に寿命の差はほとんどなく強度水準の影響はない。大気中フレット疲労寿命は全応力振幅にわたり強度の高い鋼ほど長い。海水

中の通常疲労寿命は高応力振幅域では強度の高い鋼ほど長く、低応力振幅域では鋼種間の差がなくなり、 10^7 回疲労強度はすべて約 150MPa となる。図 7 に示された海水中フレット疲労の強度水準依存性は海水中通常疲労のそれに類似している。

図 8 は各鋼の海水中における通常疲労寿命に対するフレット疲労寿命の応力振幅を横軸として示したものである。高応力振幅では、880 及び 690MPa 級鋼のフレット疲労寿命は通常疲労寿命の割合を約 50~60% で、応力振幅の低下とともにその割合は減少する。150MPa 以下の応力振幅では、490MPa

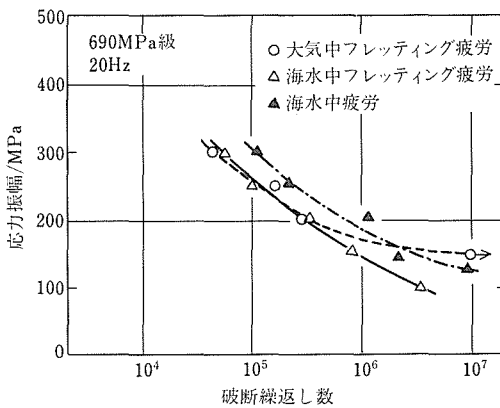


図 5 690MPa 級鋼の S-N 曲線

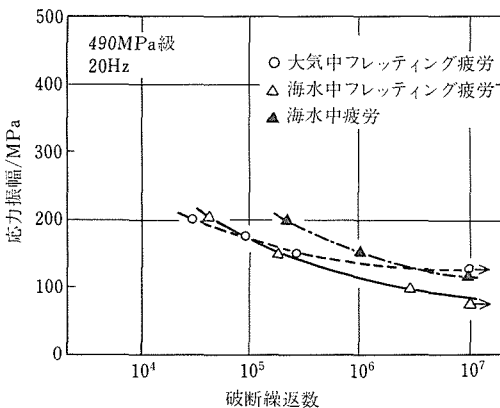


図 6 490MPa 級鋼の S-N 曲線

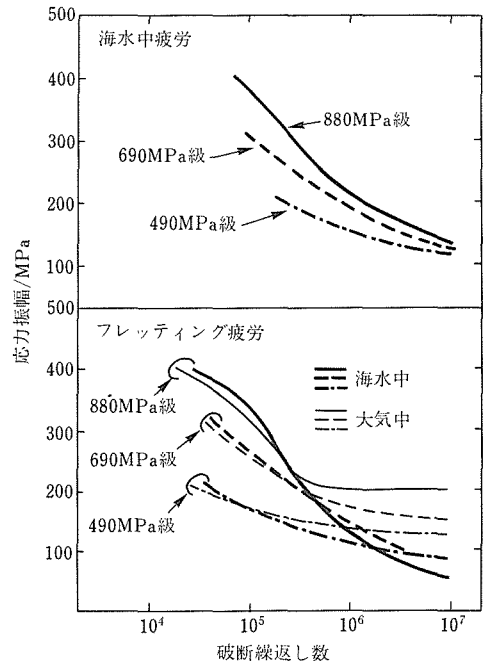


図 7 3 種類の鋼の S-N 曲線の比較

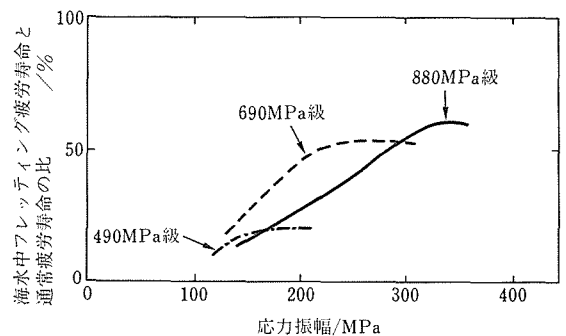


図 8 海水中フレット疲労寿命の通常疲労寿命に対する比と応力振幅との関係

も含むすべての鋼についてその割合は 10～20% にまで低下する。このような海水中でフレッティング疲労寿命が通常疲労寿命より著しく低下するのは、3.5 で述べるようにフレッティングによってき裂発生寿命が低下するためと考えられる。

3. 2 相対すべり量

フレッティング疲労試験片とパッド端部間の相対すべり振幅を 880MPa 級鋼について大気中応力振幅 400MPa 以下にて測定した結果、図 9 に示すように相対すべり振幅は応力振幅に比例して増大する。このときの単位応力振幅当たりの相対すべり振幅は $0.05 \mu\text{m}/\text{MPa}$ で、パッドを剛体として求めた計算値とほぼ一致した。この相対すべり振幅と応力振幅の関係は、本実験におけるような降伏応力以下の繰返し応力振幅域では、海水中においても、また 490MPa 及び 690MPa 級鋼においても上と同様と考えられる。

大気中フレッティング疲労の場合、相対すべり振幅が約 $20 \mu\text{m}$ のときにその寿命は最低を示すと報告されている^{2),4)}。本実験では応力振幅が 400MPa のとき、相対すべり振幅は約 $20 \mu\text{m}$ である。海水中フレッティング疲労寿命は、図 8 に示したように応力振幅が 200MPa 以下、すなわち相対すべり振幅が $10 \mu\text{m}$ 以下のときでも海水中の通常疲労寿命に比べて著しく短い。海水中フレッティング疲労に及ぼす相対すべり振幅の影響について今後さらに検討する必要がある。

3. 3 摩擦力和摩擦係数

大気中フレッティング疲労き裂発生に関与する応力は繰返し応力と摩擦力である。押付け力は静的応力で

あり、応力比を変える働きがある。同じ接触面圧であれば、摩擦係数が大きいほど摩擦力は大きいので、き裂発生は容易となる。このようにフレッティング疲労き裂発生挙動と摩擦係数は密接な関連をもつと考えられるので、摩擦係数をフレッティング疲労試験と同一条件下で測定した。パッドと試験片間の摩擦力を F 、押付け力を P とすると、摩擦係数 μ は、 $\mu = F/P$ で定義される。

摩擦力は繰返し数によって若干変化する。ここに示すものはそれがほぼ一定となる 10^3 回以上の繰返し数で測定したものである。大気中における 4 水準の押付け力に関する摩擦力と応力振幅との関係を図 10 に示す。摩擦力は応力振幅とともに直線的に増大するが、ある応力振幅より高くなると応力振幅に依存しなくなる。摩擦力は押付け力が高いほど大きい。図 10 より摩擦係数 μ を求め、それを図 11 に示す。 μ は摩擦力と同様に応力振幅とともに増大するが、その値は押付け力が小さいほど高い。摩擦力の時間的な変化に及ぼす押付け力の影響を図 12 に示す。同図中摩擦力-時間曲線に記されている矢印は繰返し荷重-時間曲線のピーク値に対応する。図 12 は図 10 と関係している。すなわち図 12 において押付け力が低い 20MPa 及び 40MPa の場合、摩擦力-時間曲線は正弦波形を示さず、形がくずれている。これは図 10 において摩擦力と応力振幅との直線関係が成立しなくなる領域に対応して

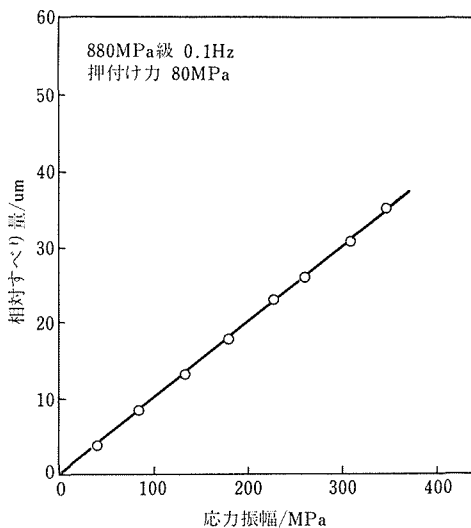


図 9 大気中の相対すべり量と応力振幅の関係

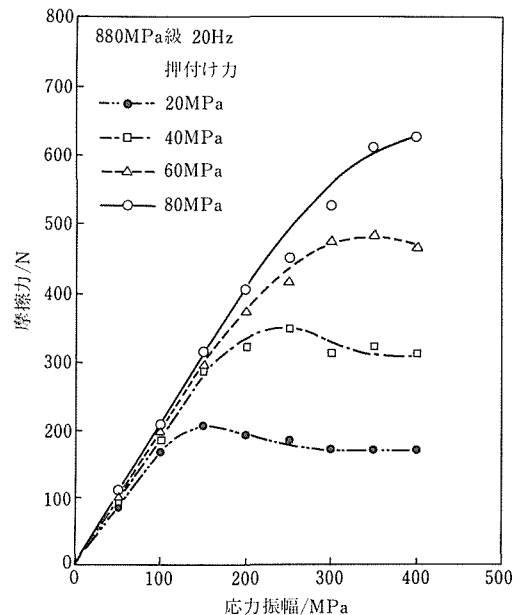


図 10 摩擦力と応力振幅との関係に及ぼす押付け力の影響

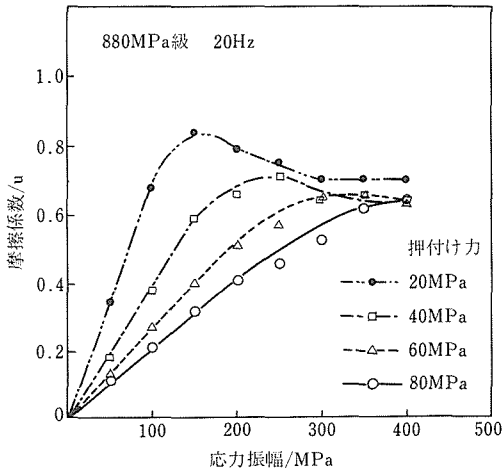


図11 摩擦係数と応力振幅との関係に及ぼす押付け力の影響

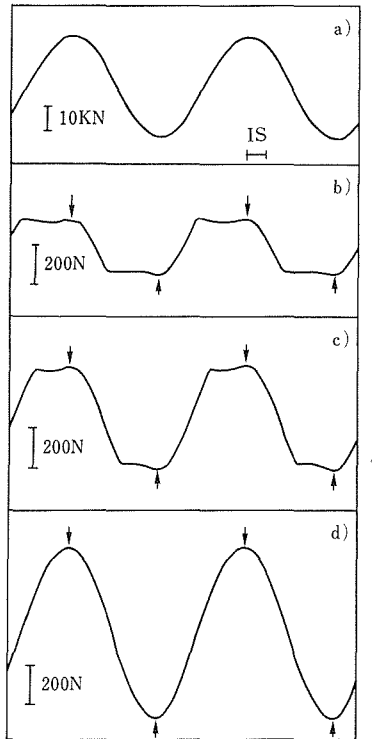


図12 繰返し荷重-時間曲線及び摩擦力-時間曲線

- a) 繰返し荷重-時間曲線：応力範囲613MPa
 b) 摩擦力-時間曲線：押付け力20MPa
 c) 摩擦力-時間曲線：押付け力40MPa
 d) 摩擦力-時間曲線：押付け力80MPa

いる。一方、押付け力が80MPaの場合、摩擦力-時間曲線は繰返し荷重-時間曲線と同様に正弦波形を示

している。これは図10における摩擦力-応力振幅曲線の直線部分に対応する。摩擦力が低い場合も高い場合も試験片とパッド間で相対すべりは生じている。前者は“macroslip”そして後者は“elastic slip”と言われている¹³⁾。

図13に各鋼の大気中及び海水中における摩擦係数と応力振幅の関係を示す。測定した応力振幅範囲では応力振幅と相対すべり振幅は比例関係にあるので、相対すべり振幅も応力振幅と並べてスケール表示した。各鋼とも応力振幅の低いとき、摩擦係数は大気中及び海水中で変わらず、応力振幅に比例して増加する。また鋼種間にあまり差は認められない。高応力振幅域では海水中の摩擦係数は大気中のそれより小さく、それぞれ応力振幅の増加とともに飽和して一定値に近づく傾向を示し、飽和を示す応力振幅は海水中のほうが低い。880MPa級鋼の場合、摩擦係数の飽和値は大気中で約0.7、海水中で約0.4である。海水中で摩擦係数が小さいのは、海水及び腐食生成物の潤滑効果によると考えられる。

3.4 き裂発生状況

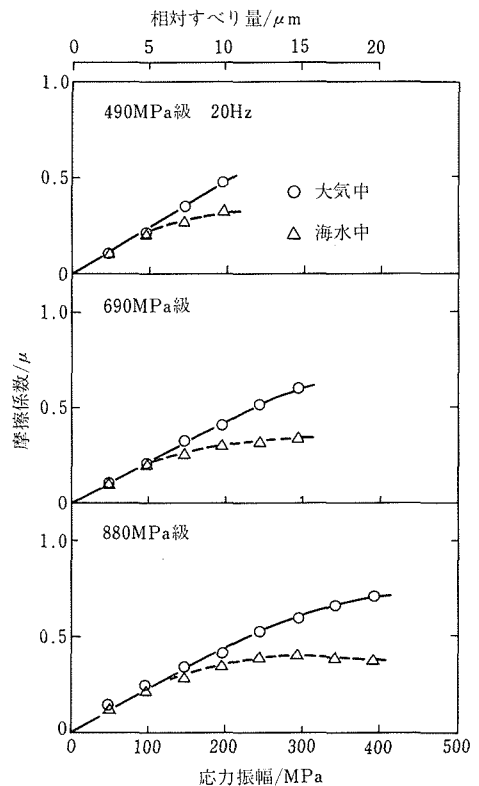


図13 摩擦係数と応力振幅の関係

フレット疲労試験片は、4箇所あるフレット損傷付与部分のうち最も早くき裂が発生し進展した部分が起点となって破断する。図4～6に示した破断試験片全部について、破断の原因となった主き裂発生起点を観察した。図14はフレット接触面を繰返し応力軸方向に5等分した場合の主き裂発生起点の頻度分布を示したものである。大気中の場合、き裂の起点は大部分がパッド接触面内の外側端部で従来報告されている⁵⁾⁶⁾とおりである。海水中の場合、き裂の起点は外側端部から少し内側に入った部分あるいは中央部分にも多いが、大気中の場合と同様に外側端部に最も多い。

写真1 a), b), および c) にそれぞれ海水中応力振幅350MPaで接触面の外側端部をき裂の発生起点として破断した試験片のき裂発生点近傍のフレット接触面、接触面中央部そして接触面内側端部を示す。接触面内部に比べて接触面端部付近では腐食を受ける度合いが大きく、外側端部では主き裂のほかにも多数の微小き裂が発生している。写真2に写真1と同じ試験片の破断部以外のフレット損傷部外側端部近傍を、接触面に垂直でかつ繰返し応力軸方向に平行な面

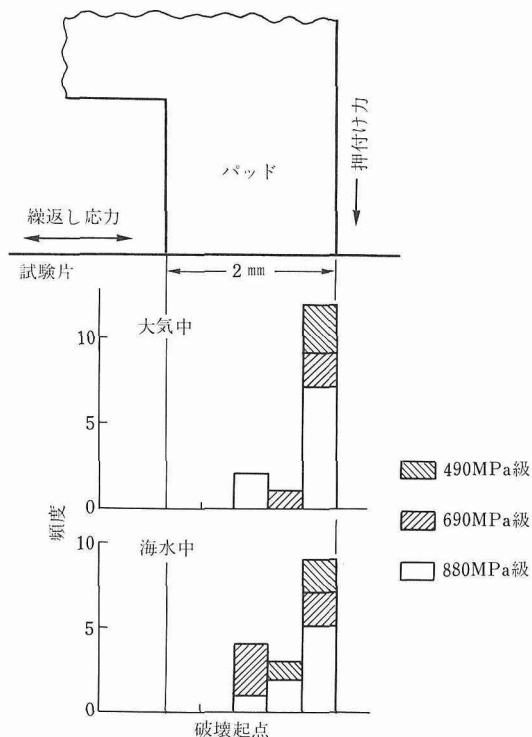


図14 図4、5及び6に示したフレット疲労試験片の破断起点の頻度分布

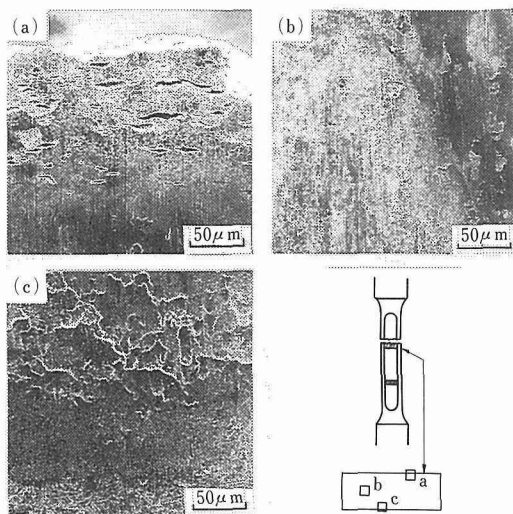


写真1 880MPa級鋼の海水中応力振幅350MPa下のフレット疲労疲労損傷表面のSEM写真。破断繰返し数 1.0×10^5 回
(a)パッド接触面外側端部、破断箇所近傍
(b)接触面中央部、(c)接触面内側端部

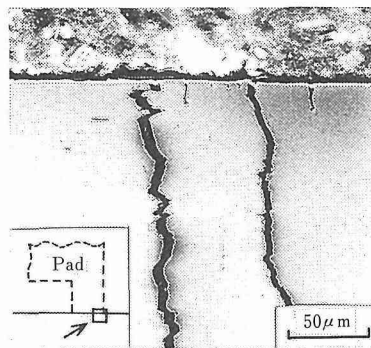


写真2 写真1と同じ試験片中の応力軸方向に平行な面で切断した縦断面中のき裂。図中矢印は観察箇所を示す。

で切断した縦断面を示す。き裂は発生初期から接触面と直角方向に進展している。写真3に大気中応力振幅351MPaで破断した試験片の破断部以外のフレット損傷部外側端部についての縦断面を示す。大気中の場合、き裂はその発生初期には接触面に対して 45° より小さな角度で進展するが、き裂が長くなるとともにその進展方向を接触面に対して直角方向に変える。端部近傍の著しく摩耗した部分に存在する長いき裂の発生初期の角度は摩耗によって母材が消失しているために不明であるが、消失の少ない部分のき裂同様と思われる。

フレット疲労によって発生したき裂は接触面

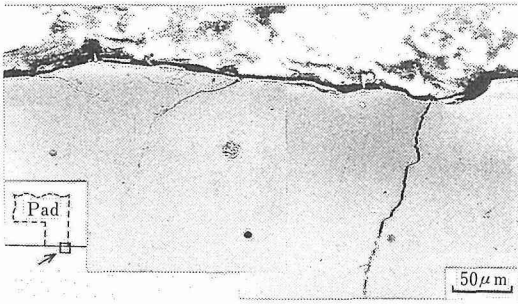


写真3 880MPa級鋼を大気中応力振幅351MPa下でフレット疲労試験後応力軸方向に平行な面で切断した縦断面中のき裂。破断繰返し数 5.5×10^4 回。図中矢印は観察箇所を示す。

とある角度をなし、その角度は接触面における押付け力、摩擦力及び繰返し応力を組み合わせた応力状態に依存すると考えられている。³⁾¹⁴⁾ き裂は接触面から離れるに従いフレットの影響を脱して接触面に直角に進展する。写真3に示した試験片の場合、フレットが影響をおよぼす領域の大きさはき裂進展方向の変化から考えて表面から約100 μ m程度と推定される。このようにフレット疲労におけるき裂進展初期段階は、大気中ではフレットによる組合せ応力作用下の力学的因子の影響が大きい。これに対して海水中ではき裂進展初期からき裂は接触面に直角に進展しており、力学的因子の影響が小さい。海水中での力学的因子の影響が大気中と比べて小さいのは、主として海水中での接触面の摩擦係数が大気中より小さいためと考えられる。

3.5 き裂発生寿命

疲労寿命はき裂発生寿命と伝播寿命に分けられる。フレット疲労寿命におけるこれらの中味を調べ、疲労寿命に及ぼすフレット損傷の影響を調べるため、ある繰返し数だけフレット疲労試験をした後、フレット用パッドを取りはずし、引き続き同一応力振幅で通常の疲労試験に移行する寿命試験を行った。880MPa級鋼について、大気中で応力振幅250MPaにて、また海水中では応力振幅250MPaと150MPaの2条件で行った。その結果を図15に示す。図の横軸はフレット疲労繰返し数 N_f 、縦軸はフレット疲労繰返し数を含む全寿命の繰返し数 N_t を表す。 $N_t = N_f$ の線上の実験点は純フレット疲労寿命を、 $N_f = 0$ 上の実験点はフレットの関与しない通常の疲労寿命を示す。図中黒三角印(▲および▼)は大気中フレット疲労試験後ただちに海水中でフレットの関与しない通常の疲労試

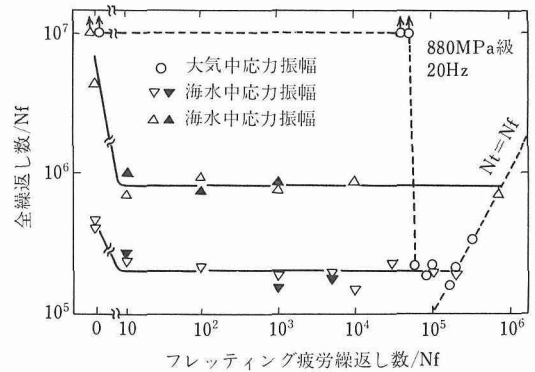


図15 880MPa級鋼の疲労寿命に及ぼすフレット疲労繰返し数の影響

験に移行した結果を示す。大気中の場合、 5×10^4 以下の N_f では N_t は 10^7 より大きい。 N_f が 6×10^4 になると N_t は約 2×10^5 まで急激に低下する、 N_f がそれ以上増加しても N_t は変化しない。この場合の N_t の値約 2×10^5 は純フレット疲労寿命にほぼ等しい。すなわち、フレット疲労繰返し数を増加してもフレット損傷被害は飽和しており、被害が飽和する下限界のフレット疲労繰返し数(この繰返し数を以後限界繰返し数と呼ぶ)は 6×10^4 である。 N_t の急激な低下はフレット損傷によるき裂の発生に対応すると考えられる。そこで同じ応力振幅で所定の繰返し数だけフレット疲労を施した試験片のフレット損傷面をSEMを用いて観察した結果、繰返し数 4×10^4 以上のフレット損傷によりき裂が発生していることが確認された。 $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 回のフレット損傷では N_t が 10^7 より大きいことから、この繰返し数の損傷で発生したき裂は停留き裂と考えられる。限界繰返し数 6×10^4 はフレットなしでも伝播可能なき裂の発生に対応し、それは全寿命(2×10^5)の約30%に相当する。このき裂発生寿命は本実験と同様な方法で鋼について従来得られている値¹⁾³⁾¹⁶⁾とほぼ一致している。 6×10^4 以上の N_f で N_t が変化せず純フレット疲労寿命に一致することから、伝播可能なき裂発生後のき裂伝播はフレットの影響を受けないと考えられる。

一方、海水中の場合、応力振幅が150MPa及び250MPaにおいて10回の N_f でも N_t は低下し、その値は純フレット疲労寿命に一致する。すなわち、フレット損傷被害が飽和する限界繰返し数は小さく、10回は全寿命の0.005%以下に相当する。応力振幅250MPaの試験片についてフレット面

を SEM で観察した結果、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ のフレットング繰返し数ではき裂は存在せず、フレットングによってその生成が促進されたと考えられる腐食ビット状のものが多数認められた。 4×10^4 の繰返し数ではこの腐食の促進された部分にき裂が認められた。このように、全寿命を支配するフレットング損傷被害が $N_f = 10$ 程度の試験初期にすでに形成されていたと考えられるが、その時点ではき裂は発生していない。き裂の発生寿命 (4×10^4) は全寿命 (2×10^5) の 20% で残りの 80% (1.6×10^5) がき裂伝播寿命となる。

つぎに、前述と同じ応力振幅 250MPa における海水中的通常疲労についてき裂の発生と伝播の寿命を前述の結果から推定し、フレットング疲労と比較する。まず前述の海水中フレットング疲労繰返し数 4×10^4 回で発生したき裂と同じき裂が海水中通常疲労においてある繰返し数で発生し、それが伝播する場合を仮定する。図 15 に示したように、海水中フレットング疲労のき裂伝播はフレットングの影響を受けない。すなわち、通常疲労において仮定したき裂の伝播寿命は、フレットング疲労におけるき裂伝播寿命に等しく、 1.6×10^5 となる。通常疲労において、全寿命は図 15 より約 4×10^5 であり、これからき裂伝播寿命を差し引いたき裂発生寿命は 2.4×10^5 と計算される。したがってき裂発生寿命とき裂伝播寿命はそれぞれ 60% と 40% と推定される。このように海水中フレットング疲労寿命と海水中疲労寿命の中味を比較すると、フレットング疲労では通常疲労と比べてき裂発生寿命は極めて短く、それが全寿命に占める割合も低い。海水中フレットング疲労寿命が海水中通常疲労寿命より著しく低下したのはき裂発生寿命が低下したためと考えられる。

大気中の場合と比べて海水中ではフレットングの限界繰返し数が極めて小さい。これが海水という腐食環境中でのフレットング損傷付与に起因するかどうかを調べるため、大気中でフレットング損傷を付与した後ただちに海水中でフレットングの関与しない通常疲労試験を行った。海水中で損傷を付与した場合と同様、試験片はフレットング損傷部が主き裂の発生起点となって破断した。図 15 に示すように、大気中でのフレットング損傷付与が海水中通常疲労寿命におよぼす影響は、海水中での損傷付与の場合と同様である。このことは、フレットング被害飽和後の損傷部の海水中繰返し応力下における電気化学的な挙動がき裂発生に重要な役割を演じていること、そしてフレットング損傷被害はパッド付加によるすき間腐食

の影響を受けていなかったことを示唆している。

3. 6 フレットング疲労強度への繰返し速度の影響

880MPa 級鋼の 1Hz における応力振幅-破断繰返し数曲線を図 16 に示す。図 4 に示した 20Hz の結果と比較すると、大気中フレットング疲労寿命は 1Hz と 20Hz ではほとんど変わらず繰返し速度依存性を示さない。海水中通常疲労寿命は 1Hz のほうが 20Hz より若干短い繰返し速度依存性は小さい。海水フレットング疲労寿命は応力振幅 400MPa では 1Hz と 20Hz では変わらないが、それ以下の応力振幅では 1Hz のほうが短く、20Hz の寿命の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ に低下する。これは海水中フレットング疲労では、前述のように全寿命に占めるき裂発生寿命の割合が非常に小さいことから、海水中フレットング疲労寿命の繰返し速度依存性はおもにき裂伝播寿命の繰返し速度依存性に起因するためと考えられている。

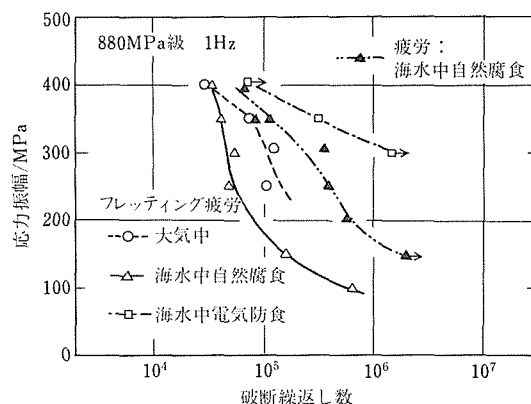


図16 880MPa級鋼の1Hzにおける応力振幅と破断繰返し数の関係

3. 7 係留用高張力鋼の海水中と大気中のフレットング疲労の比較

海水中と大気中のフレットング疲労挙動の相違はつぎのように要約できる。(1)フレットング損傷被害が飽和する限界繰返し数は、海水中で 10 回程度で、それは同じ応力振幅下の大気中の限界繰返し数の約 $1/10^4$ である。(2)大気中では限界繰返し数とき裂発生寿命はほぼ対応するのに対し、海水中ではそれらは対応せず、限界繰返し数はき裂発生寿命の $1/10^3$ 以下である。(3)大気中ではき裂は接触面に対して直角より小さな角度をもって発生し、き裂が進展して長くなるとその進展方向を接触面に対して直角方向に変える。

海水中ではき裂はその発生初期から接触面に対し直角方向に進展する。

大気中フレット疲労では、限界繰返し数とき裂発生との対応及びき裂の進展方向から考えて、き裂発生とき裂進展初期段階までは応力振幅、摩擦力などの力学的因子の影響が大きい。一方、海水中フレット疲労では、き裂発生寿命に比べて限界繰返し数は極めて小さい。限界繰返し数からき裂発生までの間は損傷被害がすでに飽和しているため、き裂発生に対しフレット下の力学的因子の影響は小さく、海水中繰返し応力下での損傷部の電気化学的な挙動が重要な役割を演じていると考えられる。また、き裂進展方向から考えて、き裂発生後のき裂進展に対しても力学的因子の影響が小さいと考えられる。このように力学的因子がフレット疲労に及ぼす影響は海水中と大気中で異なる。

3. 8 係留用高張力鋼の海水中フレット疲労に対する電気防食の効果

880MPa 級鋼の海水中電気防食 (Zn 犠牲陽極) 下、1Hz におけるフレット疲労寿命を図 16 に併記する。海水中電気防食下のフレット疲労寿命は海水中自然腐食下の寿命より極めて長く、しかも大気中の寿命より長い。20Hz においても同様の結果が得られている。このように海水中のフレット疲労寿命の向上に電気防食は極めて有効である。

図 17 は 880MPa 級鋼の大気中、海水中及び海水中電気防食下における摩擦係数を応力振幅の変化に対してプロットしたものである。応力振幅の低いとき、摩擦係数は各環境下であまり変わらず、応力振幅に比例

して増加する。高応力振幅下では摩擦係数は大気中、海水中、海水中電気防食下の順に小さく、それぞれ応力振幅の増加とともに飽和して一定値に近づく傾向を示す。また飽和を示す応力振幅は大気中と比べて海水中、海水中電気防食下では小さい。摩擦係数の飽和値は大気中で 0.7、海水中で 0.4、海水中電気防食下で 0.3 である。したがって図 16 において電気防食下のフレット疲労寿命が大気中のフレット疲労寿命に比べて著しく長いのは、フレット疲労寿命に影響を及ぼす摩擦力が電気防食下では大気中の半分以下になっているためと考えられる。

海水中の摩擦係数が大気中より小さいのは海水及び腐食生成物の潤滑効果によると考えられる。海水中電気防食下では腐食が起らず試料表面に白色の電解生成物が付着する。海水中電気防食下の摩擦係数が小さいのはこの電解生成物と海水の潤滑効果のためと考えられる。

海水中電気防食下のフレット疲労き裂発生及び進展挙動は写真 4 に示すように、写真 3 に示した大気中のそれとほぼ同じであり、力学的因子により律されていると言える。

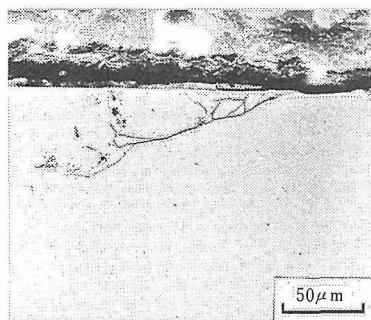


写真4 880MPa級鋼の海水中電気防食下のフレット疲労き裂。応力振幅300MPa, 20Hz, 寿命 4.9×10^5 回

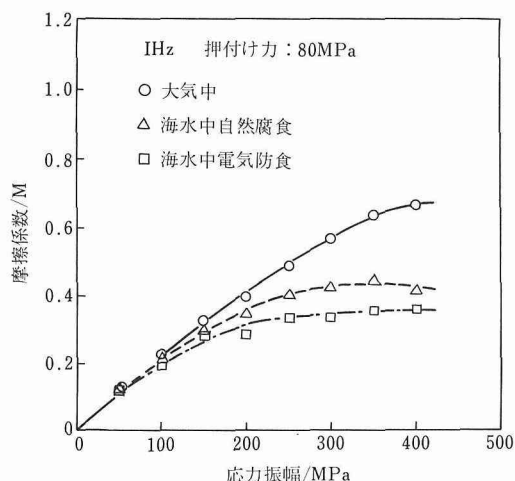


図17 880MPa級鋼の種々の環境下の摩擦係数

3. 9 ステンレス鋼と高張力鋼の比較

3.1～3.8 においてはチェーン用高張力鋼に関する海水中フレット疲労特性について述べた。本節では海水に対する耐食性が優れている二相ステンレス鋼とこれと強度水準がほぼ同じ HT60 鋼の海水中フレット疲労特性について述べる。

大気中及び海水中における 5Hz のフレット疲労寿命を図 18 に示す。二相ステンレス鋼の海水中フレット疲労寿命は大気中の寿命とほとんど同じである。HT60 鋼の海水中フレット疲労寿命

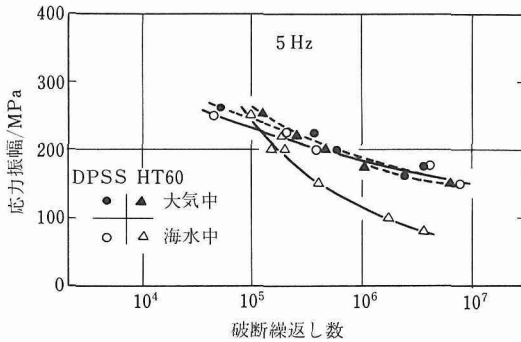


図18 二相ステンレス鋼及びHT60鋼のフレッティング疲労強度

は大気中の寿命に比べて極めて短い。両鋼の結果を比較すると海水中フレッティング疲労寿命は二相ステンレス鋼のほうが長い、大気中の寿命は両鋼間で差がない。両鋼の摩擦係数は図19に示すように海水中あるいは大気中でほぼ同じである。これらの結果及び高張力鋼の海水中フレッティング疲労寿命が電気防食により大気中の寿命より高い(図16参照)ことから海水中的のフレッティング疲労特性は海水中における耐食性と密接な関係があることは明白である。二相ステンレス鋼について疲労寿命に及ぼすフレッティング損傷の影響を調べた、フレッティング疲労繰返し数

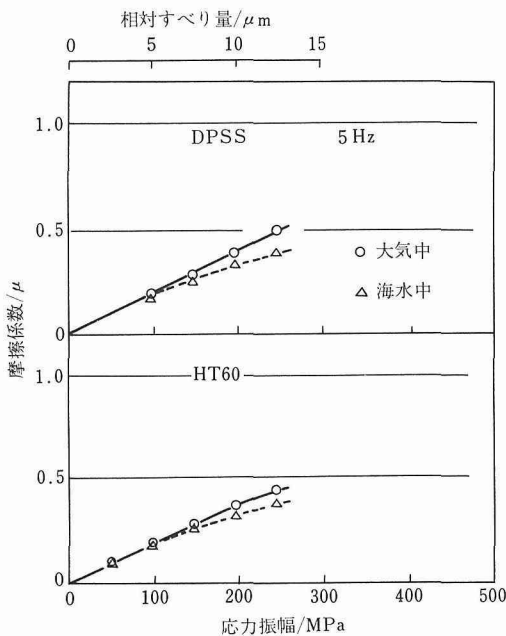


図19 二相ステンレス鋼及びHT60鋼の摩擦係数

とフレッティング疲労繰返し数を含む全寿命の繰返し数との関係を図20に示す。限界繰返し数に対する全繰返し数の比は大気中と海水中でそれぞれ17%及び10%であり、両者はほぼ同じである。すなわち、二相ステンレス鋼においては疲労寿命に及ぼすフレッティング損傷の影響度合は大気中と海水中でほぼ同じである。

応力振幅200MPaで破断した試験片の破断部以外のフレッティング損傷部外側端部についての縦断面写真を写真5に示す。海水中、大気中ともき裂は発生初期には接触面に対して45°より小さい角度で進展するが、き裂は長くなるとともに進展方向を接触面に対して直角方向にかえている。このことは二相ステンレス鋼の場合両環境下ともき裂進展初期段階では力学的因子の影響が大きいことを意味している。

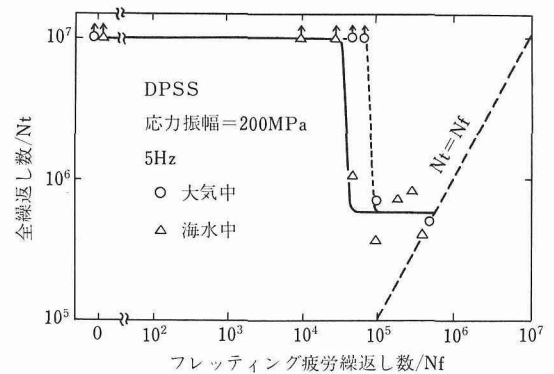


図20 二相ステンレス鋼の疲労寿命に及ぼすフレッティング疲労繰返し数の影響

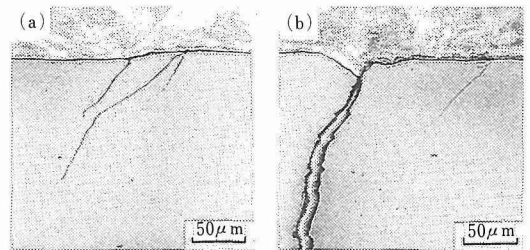


写真5 二相ステンレス鋼のフレッティング疲労き裂。20Hz、応力振幅200MPa
a)海水中、破断寿命 4.0×10^5 回
b)大気中、破断寿命 5.9×10^5 回

4 結 言

各種高張力鋼及び二相ステンレス鋼について、大気中、海水中自然腐食下及び海水中電気防食下でフレ

参 考 文 献

ッティング疲労試験を行い、フレッティングなしの通常の疲労特性と比較することにより、海水中フレッティング疲労特性を把握し、海水中腐食疲労におよぼすフレッティング損傷の影響を検討した。その結果は下記の通りである。

- (1) 高張力鋼の海水中フレッティング疲労寿命は海水中の通常疲労寿命より短い。
- (2) 海水中において、高応力振幅域では強度の高い鋼ほどフレッティング疲労寿命は長い。100～150MPaの低応力振幅域では、鋼の強度の違いによる差はなくなり、すべての高張力鋼のフレッティング疲労寿命は通常の腐食疲労寿命の10～20%を示す。
- (3) 海水中のフレッティング疲労寿命と大気中のそれとを比較すると、すべての高張力鋼において高応力振幅域では両者はほぼ同じ寿命を示すが、低応力振幅域では海水中のほうが短寿命となり、 10^7 回のフレッティング疲労強度は海水中のほうが著しく低い。
- (4) 880MPa 級鋼について、ある繰返し数だけフレッティング疲労試験を行った後、通常の疲労試験に移行して疲労寿命を調べた結果、大気中及び海水中ともに寿命を支配するフレッティング損傷被害はある繰返し数以上で飽和した。損傷被害が飽和する下限界の繰返し数がフレッティング時の繰返し数も含んだ全寿命に占める割合は、大気中で約30%であるのに対し、海水中では0.005%以下と極めて小さく、わずかなフレッティング損傷によって寿命が低下する。
- (5) 海水中フレッティング疲労寿命は電気防食を施すことにより著しく向上し、大気中のフレッティング疲労寿命より大幅に長くなる。
- (6) 二相ステンレス鋼のフレッティング疲労寿命は大気中と海水中ではほぼ同じである。二相ステンレス鋼には(4)の傾向は存在しない。

- 1) Wharton, M. H., Taylor, D. E. and Waterhouse R. B.: Wear, **23** (1973), 251.
- 2) 西岡邦夫, 平川賢爾: 日本機械学会論文集, **34** (1968), 1183.
- 3) Endo, K. and Goto, H.: Wear, **38** (1976), 311
- 4) Gaul, D. J. and Duguet, D. J.: Metall. Trans. A, **11** (1980), 1555.
- 5) Tanaka, K., Mutoh, Y., Sakoda, S. and Leadbeater, G.: Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., **8** (1985), 129.
- 6) 佐藤建吉, 藤井孟: 日本材料強度学会誌, **18** (1984), 98.
- 7) Waterhouse, R. B.: Fretting Fatigue, ed. by R. B. Waterhouse, Applied Science Publishers, (1981), p. 159.
- 8) 垣見昇, 田村英二郎, 守屋淳郎, 邦武立郎, 奥戸行一郎: 住友金属, **25** (1973), 527.
- 9) 鈴木信一, 森俊道, 原田武夫, 石井伸幸, 新田宏: 製鉄研究, **71** (1984), 314.
- 10) 鉄鋼の海洋環境共通試験とその解析, 鉄鋼基礎共同研究会, 鉄鋼の環境強度部会第3回シンポジウム前刷集, (1987) p.4.
- 11) 西岡邦夫, 平川賢爾: 日本機械学会論文集, **37** (1971), 1051.
- 12) 永田晃則, 松田健, 柏谷英夫: 日本機械学会論文集 (A 編), **53** (1987), 196.
- 13) Endo, K., Goto, H. and Fukunaga, T.: Bull. Japan Soc. mech. Engrs., **17** (1974), 108.
- 14) 西岡邦夫, 平川賢爾: 日本機械学会論文集, **34** (1968), 1635.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 係留用高張力鋼の海水中フレッティング疲労, 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦, 日本鉄鋼協会第110回講演大会, 60. 10.
 - 2) 高張力鋼の海水中フレッティング疲労に及ぼす電気防食の影響, 中沢興三, 角田方衛, 河部義邦, 日本鉄鋼協会第112回講演大会, 61. 10.
 - 3) 二相ステンレス鋼と高張力鋼の海水中フレッティング疲労, 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦, 日本鉄鋼協会第114回講演大会, 62. 10.
- (誌上)
- 1) 係留用高張力鋼の海水中フレッティング疲労, 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫, 河部義邦, 鉄と鋼, **74** (1988), 725.

超電導・極低温基盤技術の開発に関する研究（II）

科学技術振興調整費研究

極低温機器材料研究グループ

太刀川恭治^{*1}，戸叶一正^{*2}，熊倉浩明^{*2}，

竹内孝夫^{*2}，和田 仁^{*2}，石川圭介^{*2}，

長井 寿^{*2}，中曽根祐司^{*2}，緒形俊夫^{*2}，

由利哲美^{*2}，前田 弘^{*2}，佐藤充典^{*2}，

木村秀夫^{*2}，沼澤健則^{*2}，上原 満^{*3}，

溶接研究部

入江宏定^{*4}，塚本 進^{*4}

昭和 57 年度～昭和 61 年度

要 約

超電導現象を利用した革新的技術の開発に不可欠な超電導材料，極低温構造材料及び磁気冷凍材料について研究した。

(1) Nb₃Sn, V₃Ga 実用線材よりも優れた特性を有しながら，まだ実用にいたっていない Nb₃Al, Nb₃(Al, Ge) などの高性能金属間化合物に対して，融体急冷法，高エネルギービーム照射法等の新しいプロセスの適用を試み，実用線材化への可能性を検討した。融体急冷法に関しては，加熱銅基盤テープ上への連続融体急冷技術を開発し，20T の高磁界中でも 10^5 A/cm^2 に達する臨界電流密度 J_c を有する Nb₃Al 基テープの試作に成功した。また高エネルギービーム照射に関しては，粉末法で作製した Nb-Al, Nb-Al-Ge の素材テープにレーザー又は電子ビームの連続照射による急熱，急冷を試み，その結果，30T の超高磁界中でも 10^4 A/cm^2 を越える最高の J_c を有する Nb₃(Al, Ge) のテープの試作に成功した。さらに上記試作テープを用いたコイルテスト等を実施し，実用性の確認を行って実用化のための基盤を確立した。

(2) 極低温構造材料の液体ヘリウム温度における動的，静的破壊靱性評価技術標準化の基礎的研究を行うとともに，開発された方法によって高マンガノン磁性鋼を初めとした極低温構造材料の強度，靱性を評価した。電磁衝撃による動的破壊靱性試験において動的変形挙動を追跡する方法を確立した。また除荷コンプライアンス法による静的破壊靱性試験において試験諸因子の影響を調べ，精度良い評価法を基本的に確立した。以上の方法を用いていくつかの試験材料で得られた結果より，電磁衝撃破壊による動的破壊靱性は，シャルピー吸収エネルギー，静的破壊靱性値とは単純な関係にないことが明らかとなった。

(3) 液体ヘリウムや超流動ヘリウムを効率よく生成するための磁気冷凍システムに組込む磁性体作業物質について研究を行った。直径自動制御付磁気冷凍作業物質作製装置（チョクラルスキー法）によって，磁気モーメントの大きい希土類の Gd や Dy を含む反強磁性ガーネット (Dy₃Ga₅O₁₂, Dy₃Al₅O₁₂, Gd₃(GaAl)₅O₁₂, (GdDy)₃Ga₅O₁₂) 単結晶を育成し，結晶中の転位，ファセットなどを観察して，その結果をフィードバックし，低欠陥で大きな単結晶の育成条件を確立した。一方，育成した単結晶について，磁気冷凍作業物質評価試験装置により磁気熱量効果を，試料振動型磁力計により磁気特性を，強磁界下熱特性測定装置により熱伝導率を測定し，これらの結果をもとに，磁気冷凍性能を総合的に評価した。

現在の所属：*1 東海大学工学部，*2 第 1 研究グループ，*3 表面界面制御研究部，

*4 組織制御研究部

1 まえがき

超電導利用技術は、エネルギー、情報、輸送、医療等への応用において、従来の技術の限界に対して突破口を開くものとして多大の期待がかけられている。現在、核融合炉、磁気浮上列車、高エネルギー加速器、電磁推進船、超電導発電機、電力貯蔵、磁気共鳴診断装置等への応用において着実に成果をあげつつある。しかしながら、このような超電導利用技術を実現するためには、強力な磁界発生のための高性能超電導材料の開発、強力な超電導マグネットの力に耐える極低温構造材料の開発、極低温の冷凍・冷却技術の開発等が不可欠である。

このような観点から、本研究では、多数の産・学・官の研究機関の参画のもとに、以下の3つの課題を基本的柱とし、相互に連携を保ちつつ総合的に研究し、先端的な超電導利用分野の基礎を築くことを目的としている。すなわち、①超電導材料の性能を大幅に向上させる材料合成技術及び加工技術の開発、②超電導機器の設計、製作に必要な極低温下における材料物性の評価法の開発及びデータの蓄積と解析、③超流動ヘリウム冷却システムの開発、信頼性が高くかつ効率のよい小型極低温冷凍装置の開発及び新しい磁気冷凍方式を用いた極低温冷凍装置の開発である。

それらの中で、当研究所が分担した研究は、①の課題では、超電導特性は優れているにもかかわらず合成や加工技術の困難さのため実用化が著しく遅れている Nb_3Al 、 $Nb_3(Al, Ge)$ 等について、溶解法による製造技術を開発し、さらに長尺化技術に関する開発を行い、小型コイルを試作して実証試験を行った。②の課題では、極低温構造材料の液体ヘリウム温度における動的、静的破壊靱性評価技術を開発し、その方法によって極低温機器の有力な候補材料と考えられる高マンガン鋼等の強度、靱性を評価した。③の課題では、磁気冷凍サイクルを用いた極低温用の冷却技術の効率化に必要な磁気作業物質の開発を行い、新しい高性能の希土類ガーネット単結晶の育成に成功した。以下、それらの成果について記述する。

2 溶解法による高性能超電導材料の製造技術の開発に関する研究

2.1 はじめに

Nb_3Al や $Nb_3(Al, Ge)$ などの高性能金属間化合物材料は、既に実用化されている Nb_3Sn 、 V_3Ga 化合物よりも格段に優れた超電導臨界温度 T_c 、臨界磁界 H_{c2} を

有するが、従来の表面拡散法や複合加工法のような拡散反応を利用した方法で特性の優れた線材を作製することは困難である。その最大の理由は図1に示すように状態図的な特徴に起因している¹⁾。すなわち、 Nb_3Al 、 Nb_3Ge 、 Nb_3Ga 等の化合物は約2270K近くの極めて高温の包晶反応によって生成され、しかも化学量論組成がその直下のみで安定であり、温度が下がるにつれて組成領域が著しくNbに富んだ非化学量論組成にかたよる傾向を示している。したがって、 T_c 、 H_{c2} の高い相を生成させるためには、極めて高温で反応させる必要があるが、そうすると結晶粒が著しく成長して粗大化し、肝心の臨界電流密度 J_c が極端に低くなってしまふ難点があった。

本研究では、このような問題点を解決し Nb_3Al 、 $Nb_3(Al, Ge)$ などの高性能金属間化合物を実用化するための基盤技術を確立することを目的として研究が始められたものである。手法としては融体からの高速急冷技術及びレーザー、電子ビームの高エネルギー密度ビーム照射法による連続的な急加熱、急冷却技術を取り上げ、第Ⅰ期(57-59年度)においては主として基本的な技術を確立し、第Ⅱ期(60-61年度)においてはそれらの結果を基にして長尺化への基盤技術の確立、実用性能試験等を行い実用化への足がかりを作った。

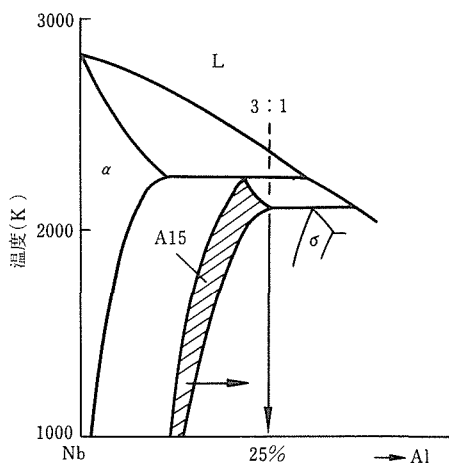


図1 Nb-Al系平衡状態図

2.2 実験方法

2.2.1 連続融体急冷法

図2は本研究で開発した、熔融状態からの高速急冷を利用した化合物超電導テープの作製装置の概念図

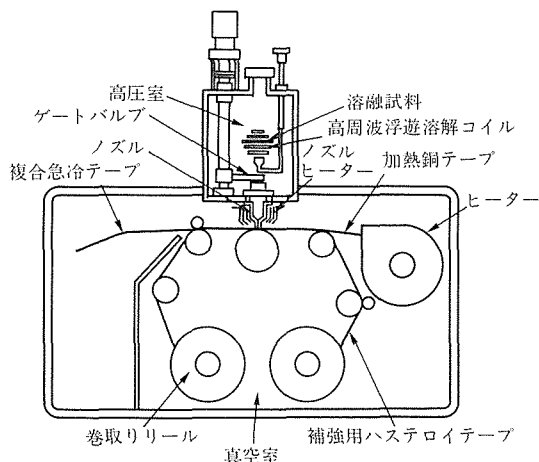


図2 連続融体急冷装置

を示す。この装置では、約 10g の合金原料を高周波で浮遊させながら溶解し、これをノズル内に落下させて先端から熔融金属流として吹き出させ、その下を高速で移動する加熱された銅基盤テープの上に付着させながら、上記化合物のテープを作製するものである。この方法は(1)従来の単純なロール法の場合、 Nb_3Al 、 Nb_3Ga のように蒸気圧の高い元素を含む合金を急冷しようとする、ロール面に金属蒸気が付着して均一なテープの作製を困難にし、また冷却効果を著しく損なう難点があった。しかしこの方法によれば、熔融金属は常に新しい銅表面と接触することになるので、そのような心配がない。(2)銅基盤テープを加熱することによって、熔融金属と基盤との間の濡れ性や熱的接触が改善され、高融点材料でも薄膜が得やすい、等の特徴があり、そのため高い冷却効果が得られる長所のあることが明らかとなった。なお、本研究の装置での銅テープの最高移動速度は 20m/s、また銅テープは通常 773K に加熱された。

2. 2. 2 高エネルギー密度ビーム照射法

高エネルギー密度ビームの連続照射によって長尺の化合物テープを作製するためには、それなりの素材を準備する必要がある。本研究では Nb-Al、Nb-Al-Ge の複合素材長尺テープを粉末法によって準備し、これを移動させながらレーザーあるいは電子ビームの高エネルギー密度ビームを照射することによって、 Nb_3Al 、 $Nb_3(Al, Ge)$ の化合物テープの作製を試みた。

図3は素材複合テープの準備プロセスを示す。すなわち、高純度の Nb 粉末、及び Al 粉末、Ge 粒末を Nb-25at%Al 及び Nb-20at%Al-5at%Ge の組成比で混合

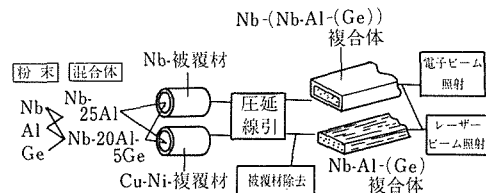


図3 照射用複合テープの準備プロセス

し、これを Nb 管あるいは Cu-Ni 合金管の中に封入し、スウェッジ、線引き、圧延などの加工によって、最終的に幅 5-10mm、厚さ 100 μm のテープ状にまで加工した。このような加工によって内部の粉末は引き延ばされて、その結果 Nb マトリックス内に Al の極細繊維が分散した形状の複合体が得られる。

このようにして得られた複合テープを 1-13m/min の速度で移動させながらレーザー及び電子ビームの照射を行った。図4は電子ビーム照射の場合の装置の概念図、写真1はレーザービーム照射装置の写真を示した。電子ビームの場合は、チャンバー内は真空に引かれたまま照射が行われるが、レーザービーム照射の場合は真空引き後約 1 気圧の Ar ガスで置換した後、照射を行った。電子ビームの加速電圧は 20kV、ビーム電流及び径はそれぞれ 5-20mA、0.5-3mm の範囲内で変化させた。一方、レーザービームは連続発振の炭酸ガスレーザーで、出力は 0.3-4.5kW、試料表面でのビーム径は 0.5-4mm の範囲内で変化させた。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 連続融体急冷法

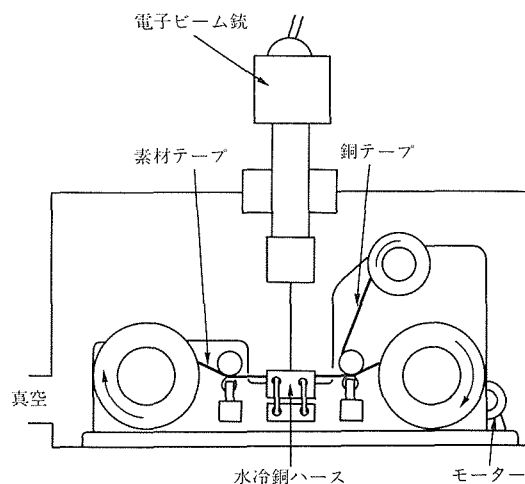


図4 電子ビーム照射装置

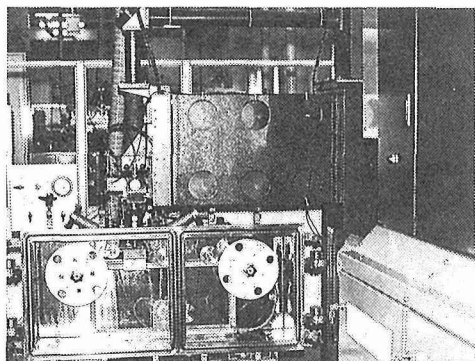


写真1 レーザービーム照射装置

図5はNb-Al-Si三元合金を通常の片ロール法、及び本研究で開発した加熱移動銅テープ基盤法で急冷した場合に現れる相を示したものである。これから明らかのように、後者の場合のほうがNb-Al二元系付近で現れる過飽和bcc相の限界がはるかにAl量の多いところにある。テープの移動速度(16m/s)は、片ロールの周速に比較するとむしろ小さいことを考慮すると、この加熱移動銅テープ基盤法ではるかに高い冷却効果が達成されていることがわかる。この急冷によって得られた過飽和bcc相はもちろん準安定相であるため、これを1073K以上の温度で熱処理するとA15の化合物を含む相に変態する。このとき、A15相は数十nmの非常に微細な結晶として析出してくる。一方、テープ速度を落として冷却効果を意識的に悪くしたり、あるいはSiのような第三元素をある量以上添加したりすると過飽和bcc相は不安定となり溶融状態か

相	基 盤	
	片ロール	移動銅テープ
bcc	○	●
A15	△	▲
tetragonal	□	—
amorphous	x	—

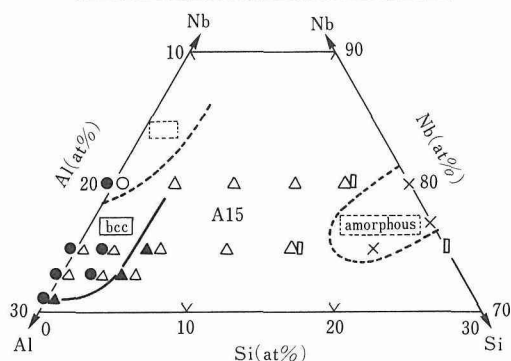
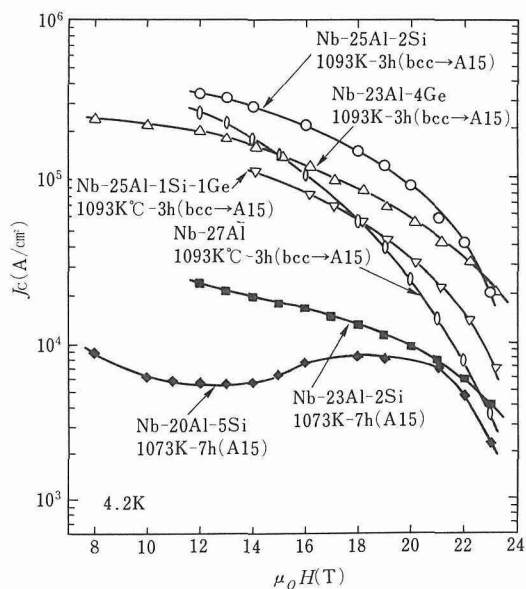


図5 Nb-Al-Si三元合金を片ロール法及び加熱銅テープ基盤法(連続融体急冷装置)で急冷した場合に現れる相

ら直接A15相が生成されるようになるが、このときの結晶粒径は一般的に $1\mu\text{m}$ 程度である。

図6は、この融体急冷法で得られた Nb_3Al 基化合物テープの臨界電流密度-磁界(J_c - H)特性を示した。これからわかるように、過飽和bcc相から変態させて得られたテープの J_c は非常に大きく、20Tの磁界中でも $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ に達し、従来の実用線材よりもはるかに高い値である。このように J_c が高いのは微細な結晶粒組織によるものである。したがって、溶融状態から直接A15相を生成させたテープは結晶粒が大きいために、図からわかるように J_c もかなり低いものしか得られない。なお、このような融体急冷法で得られた Nb_3Al 基化合物テープの J_c は22-23Tを越えると急激に低下し、後述する高エネルギー密度ビーム照射で得られたものに比較すると高磁界特性が若干劣る。これは融体急冷で得られたものの T_c が、まだ理想的な値に比較すると低いためである。

図6 融体急冷法で得られた Nb_3Al 基化合物テープの J_c - H 特性

2. 3. 2 高エネルギー密度ビーム照射法

図7は電子ビーム照射した場合の臨界温度 T_c 及び臨界電流密度 J_c (4.2K, 12T)のビーム出力による変化を示した。 T_c はあるエネルギー密度のところから急速に上昇をはじめて飽和値に達する。一方、 J_c は最初はエネルギー密度の上昇とともに増加していくが、ある出力のところで極大を示しそれから急速に減少する傾向を示す。照射直後の T_c はバルクの値より

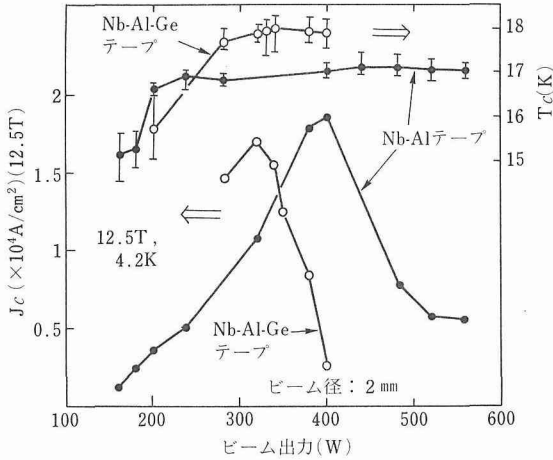


図7 電子ビーム照射したNb-Al, Nb-Al-Geテープの T_c 及び J_c のビーム出力による変化

も全体に低いが、これを973-1073Kの間で長時間熱処理すると原子配列の規則化によってさらに上昇し、最高の T_c としてNb-Al, Nb-Al-Geテープでそれぞれ18.4K, 19.8Kの値が得られた。レーザービーム照射の場合もほぼ同様の結果が得られた。

写真2はNb-Alを電子ビーム照射した後の断面組織

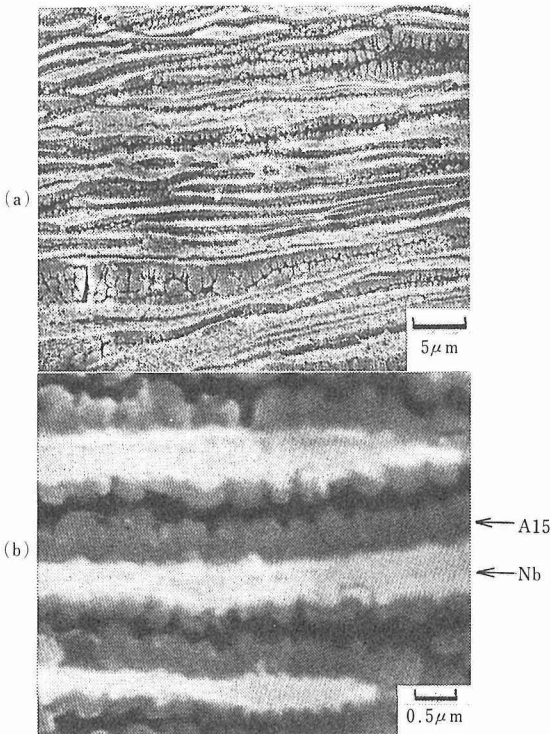


写真2 電子ビーム照射したNb-Al複合テープの断面組織 (走査電顕)

組織を走査型電子顕微鏡で観察したものである。出力は図8で J_c が極大を示す付近に対応している。加工で生じたAl繊維は照射によって加熱され溶融し、周囲のNb固相マトリックスと反応する。その結果、繊維状の形態を保ったままNb₃Al-A15相を生じる。冷却速度は融体急冷に比較すると遅いため結晶粒サイズは数百nmとやや大きい、繊維状の界面がピンニングセンターとしての作用をするため、 J_c としては後述するように 10^4 A/cm²を越える十分実用的な値が得られる。なお、出力がさらに大きくなると、Nbマトリックスを含めた全体の溶融を生じ、その結果 J_c は図8に示したように極端に低下する。

図8及び図9には、それぞれレーザー及び電子ビーム照射したときの代表的な J_c - H 曲線を示した。なお、このときの J_c は照射した部分の複合体部分の断面積(未反応のNbを含む)で割った値で示してある。二次熱処理を加えた T_c の高い試料は特に優れた高磁界特性を示しているが、これは T_c とともに H_{c2} も上昇したためである。図9の結果からわかるように、Nb-Alで25T, Nb-Al-Geで30Tを越えたところではじめて J_c は 10^4 A/cm²以下に低下する。このように30Tの超強磁界まで優れた J_c 値が得られたのは本結果が初めてであり、このことから高エネルギー密度ビーム照射法がNb₃Al, Nb₃(Al, Ge)等の実用テープ化法として有望なことが明らかにされた。

2. 3. 3 実用性能評価

上述のようにNb-Al, Nb-Al-Geテープが実用に足る

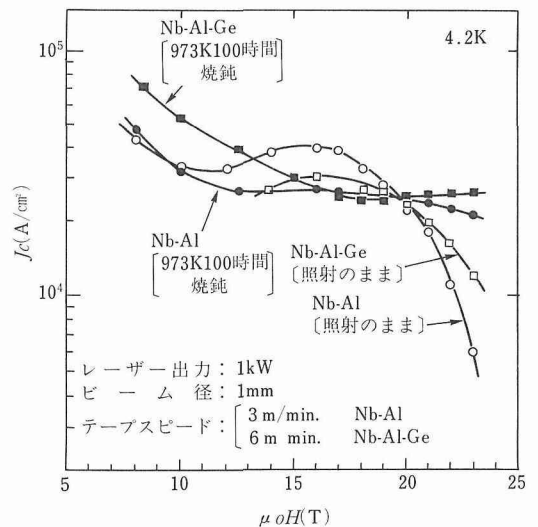


図8 レーザー照射したNb-Al, Nb-Al-Ge複合テープの J_c - H 特性

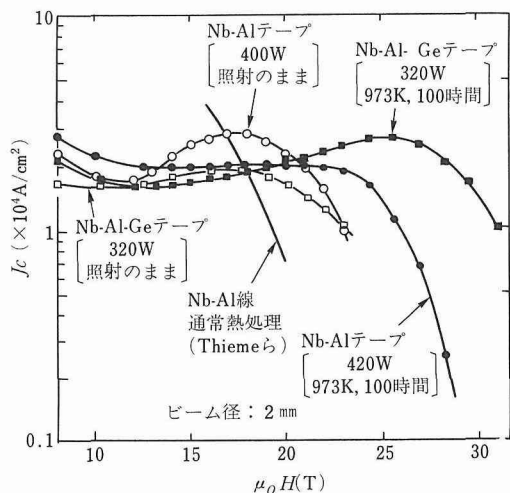


図9 電子ビーム照射したNb-Al, Nb-Al-Ge複合テープの J_c-H 特性

十分高い J_c 値を持つことが明らかとなったが、実用的にはさらに長尺線材としての品質や、コイル状に巻いたときの特性が問題となる。電子ビーム及びレーザービーム照射のいずれに関しても、本研究では50m級の長尺テープが試作された。品質上は J_c のテープ長手方向のばらつきが問題となるが、テープを1mごとに切ってその J_c を測定したところ、図10に示すように、長手方向の J_c のばらつきが実用的に問題にならない程度に小さいことが確認された。一方、従来、テープ状の超電導線材をコイル状に巻いて超電導マグネットにすると、短尺試料よりも特性が極端に低下する、いわゆる磁気不安定性の問題があった。この現象は、磁界が時間的に変化し、かつその磁界がテープ面に垂直にかかっている場合に特に起こりやすい²⁾。そこで、

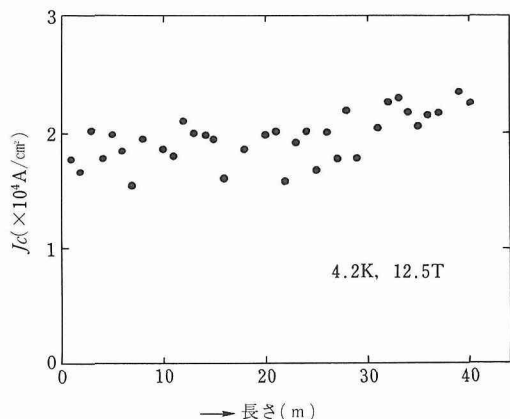


図10 電子ビーム照射したNb-Al-Geテープの J_c のばらつき

本研究では、電子ビーム照射で試作した幅5mm、厚さ150 μm のNb-Al-Geテープを使い、これを最内径20mmに何回も巻いた小コイル、及び写真3に示したようなパンケーキ型コイルを試作して、電流一定で磁界を変化させた場合と、磁界一定で電流を変化させた場合の特性試験を行った。

その結果、図11に示すようにテープ面に垂直に磁界をかけた場合でも、変動磁界中と一定磁界中とで特性の差がなく、不安定性の問題が全くないことが証明された。このように、強磁界特性の極めて優れた $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ テープでコイルテストに成功したのは本

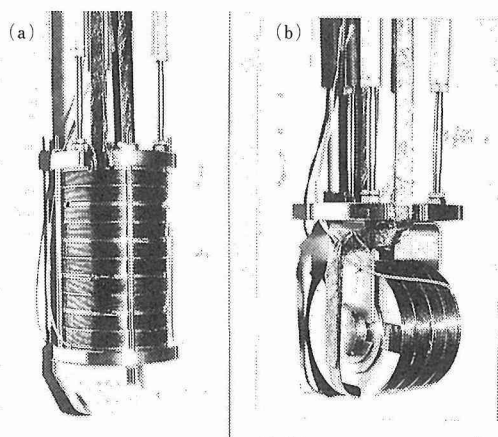


写真3 テストコイル。(a)平行磁界、(b)垂直磁界、用

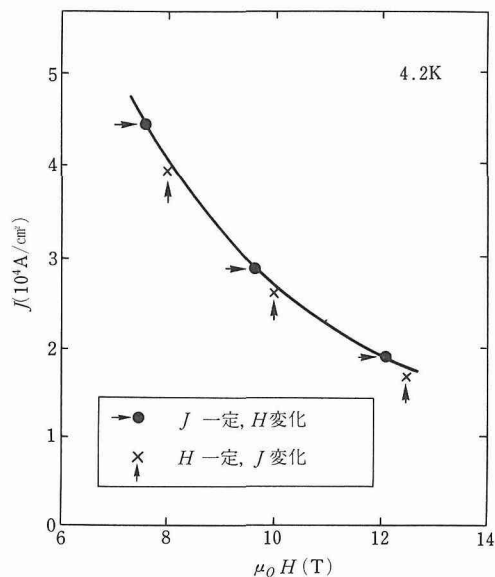


図11 Nb-Al-Geテープ面に垂直に磁界をかけた場合に超電導状態が破れる磁界Hあるいは電流密度J

実験が初めてである。また、実際にマグネット用導体として使用する場合は、超電導特性の機械的応力に対する耐性が重要であり、このことは核融合炉、発電機等いずれの用途でも強調されている。コイル試験では、直径 20mm の極めて厳しい曲げ応力を与えても、直線試料で測定した場合に比べて J_c の劣化がほとんどなく、テープが良好な機械的特性を持つことが確認された。

2. 4 考 察

本研究の結果、連続融体急冷法及び高エネルギー密度ビーム照射法が Nb_3Al 、 $Nb_3(Al, Ge)$ 等の高性能超電導化合物を実用線材化する有望な手法であることが実証された。表 1 は本研究で試みられた各手法の特徴を示した。

連続融体急冷法では、加熱基盤テープを用いることによって高い冷却効果が得られるとともに、銅基盤テープと超電導化合物層との複合テープが作製できる。急冷はいったん準安定な過飽和 bcc 相を生成させるが、これを比較的低温で目的とする A15 相に変態させることができ、そのため微細結晶組織となるため極めて大きい J_c が得られる。しかし、この方法で得られる A15 相の T_c はバルクの理想的な値に比較するとまだ若干低く、そのため H_{c2} が低くなって 22-23T を越えると J_c がかなり急速に低下する難点がある。また、作製できるテープの長さが高周波浮遊溶解で溶解可能な量で限定され、いまのところ 20-30m が限界である。

一方、高エネルギー密度ビーム照射法では、素材テープさえ準備すれば原理的には無限長のものが作製できる。しかし、実用的な超電導テープを作製するためには素材テープを薄くし、また overall の J_c をあげるためにはかなりの部分を加熱反応させる必要があるため、熱の逃げ場所が少なくなってそれだけ冷却効果が

落ちる。したがって、融体急冷法ほどの微細結晶は得られないため低磁界での J_c はさほど高くないが、十分に高い温度で反応を起こすため T_c 、 H_{c2} が高くなり、極めて優れた高磁界特性が得られる。なおレーザービームと電子ビームを比較した場合、前者は雰囲気を選択が自由で、高圧や反応性の雰囲気にすることが可能である反面、表面での反射の影響が大きく制御の難しい欠点もある。また、どちらかという、前者が表面合金化に適し、後者は内部加熱に適する等の特徴があり、目的とする化合物、複合素材の形状等によってどちらを選択するか検討していく必要がある。

3 極低温における構造材料の破壊靱性に関する研究

3. 1 はじめに

極低温用構造材料の選択の基準となるのは、その信頼性を決定づける因子である材料の強さと破壊に対する抵抗すなわち破壊靱性である。しかし、極低温（ここでは液体ヘリウム温度、4K 付近の温度をいう）においては、材料開発の歴史が浅いこと、また極低温特有の問題点があって、試験評価技術が確立された状態になっていなかった。また極低温データの蓄積も不十分である。

本研究テーマの第Ⅰ期では、極低温という極限環境下で、その特殊性を考慮にいれて、金属材料の強さと靱性を精度良くかつ効率的に測定するための装置を開発、試作した。第Ⅱ期ではそれらの装置を用いて、我が国で開発された極低温用高マンガン非磁性鋼を中心とした極低温用構造材料の、極低温における強度・靱性の評価を行う。またそれと平行して、考えられる試験諸条件が靱性評価に及ぼす影響を明らかにして、試験評価技術標準化のための基礎的な研究を行うことを目的とした。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試験材料

表 2 に本研究で使用した金属材料の主要な化学組

表 2 本研究で使用した金属材料の主要な化学組成 (重量パーセント)

	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	N	その他
25Mn-5Cr	0.22	0.86	25.6	0.024	0.97	4.67	0.040	Nb:0.043, Fe:残
32Mn-7Cr	0.14	0.60	31.6	0.022	0.23	7.04	0.133	Fe:残
SUS316LN	0.02	0.50	0.8	0.025	11.16	17.88	0.18	Mo:2.62, Fe:残
Ti-6Al-4V	Al:6.20, V:4.06, Fe:0.074, Ti:残							

表 1

方 法	長 所	短 所
連続融体急冷法	高速急冷(>10 σ C/s) 基板銅→安定化材 高速製造(20m/s)	溶解量小(<数十g)
レーザー照射	急熱、急冷 長尺化容易 表面合金化 雰囲気中処理可能	表面反射の影響
電子ビーム照射	急熱、急冷 長尺化容易	真空中のみ可

成を示す。25Mn-5Cr 鋼は新日本製鉄製，32Mn-7Cr 鋼は日本製鋼所製の極低温用高マンガン非磁性鋼である。SUS316LN 鋼は新日本製鉄製で，従来のオーステナイト系ステンレス鋼を化学成分調整し窒素添加によって高強度化した極低温用高力オーステナイト系ステンレス鋼である。Ti-6Al-4V 合金は代表的なチタン合金であるが，ここでは比較材として用いた。それぞれ受け入れ材の性質を求めることを基本としたが，高マンガン鋼ではさらに冷間圧延（圧下率 20 % 及び 40 %）を施したものについても検討した。

3. 2. 2 試験装置

極低温での機械的性質評価には，第Ⅰ期で開発した極低温精密歪計測装置を引張特性測定に，電磁衝撃破壊試験機（図 12）を電磁力による動的破壊靱性評価に，極低温材料破壊過程解析装置（図 13）を静的破

壊靱性値評価にそれぞれ使用した。

3. 2. 3 高マンガン鋼の極低温引張特性測定

25Mn-5Cr 鋼の熱間圧延材（25Mn-1 とする），溶体化処理材（25Mn-2 とする）及び 32Mn-7Cr 鋼の溶体化処理材（32Mn とする）を対象とした。それらの熱間圧延方向に平行 (L) に切り出したもの，直角 (T) 方向にそれぞれの 0 %（冷間圧延なし），20 %，40 % 冷間圧延を行ったもので，室温から 4K までの引張特性（降伏強さ，引張強さ，伸び，絞り）とシャルピー吸収エネルギーを求めた。

3. 2. 4 25Mn 鋼の電磁力による動的破壊靱性評価

高延性材料の動的変形挙動を追従・計測するための計測システムを開発して装置の高度化を図った。また 25Mn-5Cr 鋼の電磁力による動的破壊挙動を調べ，前期で求めた Ti-6Al-4V 合金の結果と比較・検討し，極低温における動的破壊靱性評価の問題点を考察した。

3. 2. 5 高靱性材料の極低温における静的破壊靱性値測定

3.2.3 項で用いた材料及び SUS316LN を用いて，除荷コンプライアンス法によって高靱性材料の 4K における静的破壊靱性値 J_c 値を求め，それから K_{Ic} 値を計算した。また，予き裂長さ，試験片寸法，用いる試験機の変形負荷様式の違いなどが J_c 値評価に及ぼす影響も調べた。

3. 3 実験結果

3. 3. 1 高マンガン鋼の極低温における強度

表 3、表 4 にそれぞれ 32Mn-7Cr，25Mn-5Cr 鋼の引張試験，シャルピー衝撃試験の結果をまとめて示す。このように室温から 4K に至るまでの引張特性について問題なく求められるようになった。

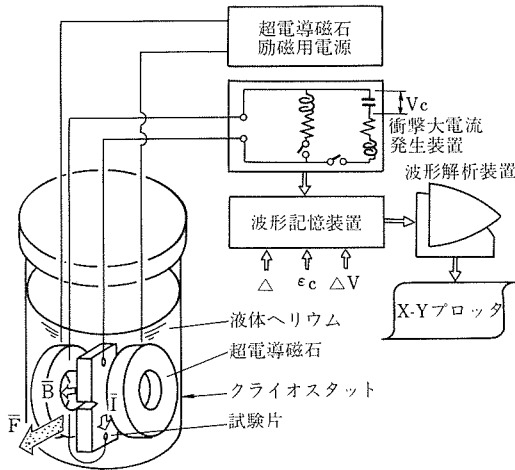


図12 電磁衝撃破壊試験機の概略図

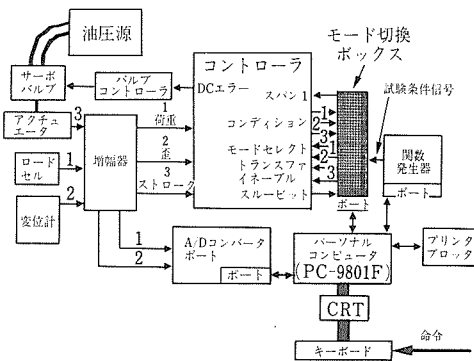


図13 極低温材料破壊過程解析装置のシステム構成図

表 3 32Mn-7Cr 鋼の引張特性とシャルピー吸収エネルギー

試験材料	圧延率 (%)	温度 (K)	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	CVN*
32Mn(L)	0	293	310	557	70.9	80.0	285
		77	682	1067	66.5	47.1	160
		4	1060	1420	42.5	53.8	143
32Mn(T)	0	293	293	557	71.1	79.7	263
		77	690	1074	75.1	57.7	164
		4	1118	1417	47.4	52.8	141
		20	1379	1628	25.3	46.5	37
		40	1786	1978	6.9	31.0	16

* CVN: シャルピー吸収エネルギー

表4 25Mn-5Cr鋼の引張特性とシャルピー吸収エネルギー

試験材料	圧延率 (%)	温度 (K)	降伏 強さ (MPa)	引張 強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	CVN* (J)
25Mn-1(L)	0	293	280	672	77.3	73.2	272
		77	568	1194	64.5	43.0	162
		4	925	1508	46.8	49.6	164
25Mn-1(T)	0	293	287	674	75.7	84.7	183
		77	576	1208	67.5	45.4	106
		4	927	1506	49.2	48.0	103
	20	4	1413	1790	18.4	36.4	34
	40	4	1714	2109	9.9	23.0	24
25Mn-2(L)	0	293	362	701	63.8	65.7	214
		77	625	1238	58.1	46.2	87
		4	952	1555	43.5	47.5	81
25Mn-2(T)	0	293	364	702	65.1	62.7	155
		77	619	1239	55.7	45.1	77
		4	958	1529	42.3	44.0	68
	20	4	1518	1865	14.8	41.3	27
	40	4	1877	2222	4.8	22.1	18

*CVN: シャルピー吸収エネルギー

試験温度の低下とともに強度は上昇し、4Kの降伏強さは室温に比べて32Mn-7Cr鋼で3.4～3.8倍、25Mn-5Cr鋼熱間圧延材で約3.3倍、溶体化処理材で2.6倍となる。従来の完全安定オーステナイト系ステンレス鋼では、降伏強さの温度依存性は同様の指標で述べると最大約3.2倍程度であり、準安定オーステナイト鋼では2.5倍以下である。すなわち、高マンガン鋼の優れた極低温強度は、降伏強さの温度依存性が大きいことに起因していることがわかる。32Mn-7Cr鋼と25Mn-5Cr鋼の間の比較では、前者の方が降伏強さ、吸収エネルギーのバランスで優れているといえる。しかし、引張強さについては後者のほうが大きい。

冷間加工の影響については、冷間圧延率とともに強度が上昇するが、それに対して延性、吸収エネルギーは急激に低下している。引張強さの冷間圧延率による増加は、オーステナイト系ステンレス鋼よりもその程度は大きい、強度上昇に伴う靱性低下は著しいことがわかった。

3.3.2 動的破壊靱性評価

(1) ピック・アップ・コイルによる変形挙動の動的観察

高延性材料では、電磁衝撃破壊試験機で許容できる

最大のたわみ（試料空間の大きさによって規定される）まで大きく変形させても試料が完全に分離・破断せず、き裂進展量も小さいことが考えられる。この場合、疲労予き裂先端に貼付したひずみゲージ及びクラックゲージは貼付部の大きな塑性変形のためにはく離し、き裂の進展開始点の正確な検出を不可能にすることがある。そこで、この問題点を解決するためにピック・アップ・コイルを用いて、試験片の動的変形挙動を追跡して計測することを試みた。

図14は25Mn-5Cr鋼熱間圧延材において、2レベルの衝撃電流（図14(A))を発生させた際のピック・アップ・コイルの出力（図14(B))及びひずみゲージの出力（図14(D))の時間変化を示している。図14(A)はピック・アップ・コイルの出力を時間積分したもので、変位量に対応するものとなっている。(C)の積分値の時間変化は、衝撃電流発生初期においては

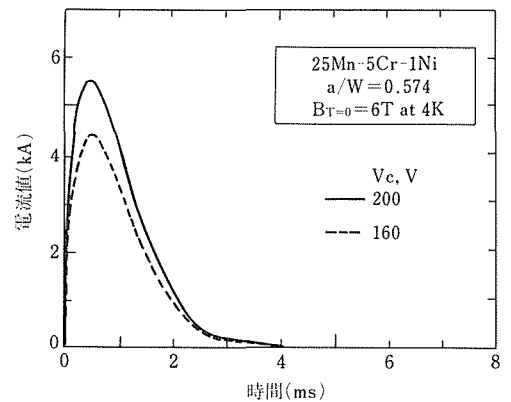


図14 (A) 負荷衝撃電流波形

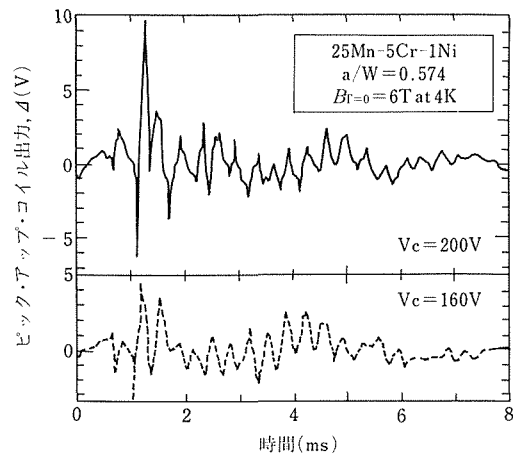


図14 (B) ピック・アップ・コイルの出力

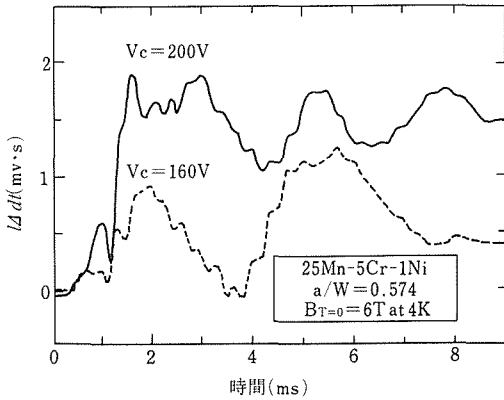


図14 (C)試験片の変形挙動

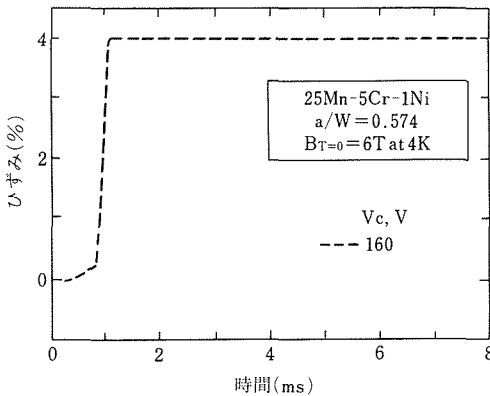
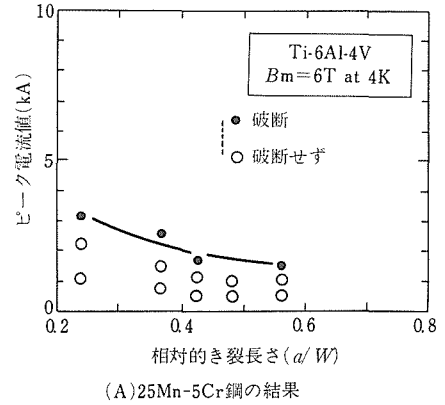


図14 (D)き裂端近傍のひずみ

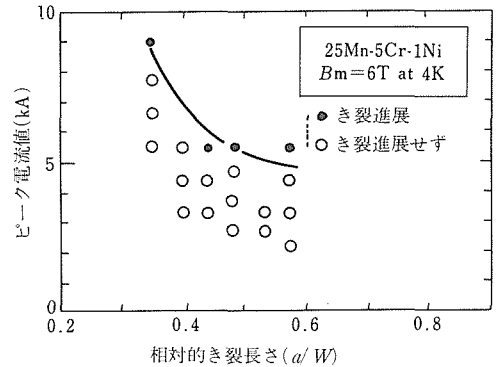
ひずみゲージによる出力の時間変化と良く対応しており、ひずみゲージ出力に変化がみられなくなった後も、変位の振動を示すとみられる時間変化を現している。またその全体の波形をとおして大きなノイズは認められず、高延性材料の極低温・強磁場下における動的な変形を計測する方法として非常に優れていることが確かめられた。

(2) 高マンガン鋼の動的破壊靱性試験

図15は25Mn-5Cr鋼及びTi-6Al-4V合金において、相対予き裂長さ a/W (a : 疲労予き裂長さ, W : 試験片幅) を変えて、試験片の破断もしくはき裂長さの進展を示す限界ピーク電流値を求めた結果を示したものである。25Mn-5Cr鋼、Ti-6Al-4V合金ともに、破断もしくはき裂進展が認められる限界ピーク電流値は、 a/W が大きくなるにつれて低下し、 $a/W > 0.5$ 以上ではある一定の値に漸近する傾向を示した。しかし、同じ a/W で比較すると限界ピーク電流値は高マンガン鋼の方がTi合金の3～3.6倍となった。この差は、



(A) 25Mn-5Cr鋼の結果



(B) Ti-6Al-4V合金の結果

図15 ピーク電流値の予き裂長さによる変化

両材料の静的破壊靱性値における差(約 $300\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 対 $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)よりも小さい。この傾向は、衝撃電磁力による高マンガン鋼の破壊靱性値の低下がチタン合金よりも顕著となること、したがって、極低温用構造物材料に作用する電磁力の評価は、静的破壊靱性値のみの情報では危険側の評価となりうることを示していると考えられる。

3. 3. 3 静的破壊靱性値評価

(1) 除荷コンプライアンス法による弾塑性破壊靱性値 (J_{IC}) 評価

4K (液体ヘリウム中)での試験という特殊性から、また信頼性が高く、汎用性が期待されるなどの諸点から、除荷コンプライアンス法を利用した単数個試験法の確立が望まれる。また極低温では断熱的な不連続・不均一変形(セレーション変形と呼ぶ)が一般に観察される⁴⁾。図16(A)に見られるように、高マンガン鋼においても荷重-変位曲線上にセレーション変形が観察される。セレーション変形は通常局所的な試験片の温度上昇及び局所変形を伴うため、セレーション変形

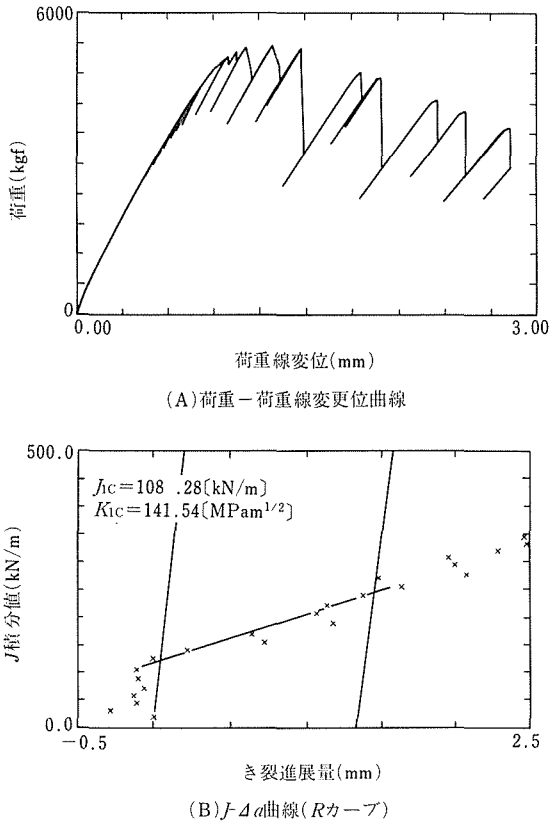


図16 除荷コンプライアンス法による破壊靱性値評価

時にき裂進展が加速される可能性がある。セレーション変形に伴うこのような余分なき裂進展は J 積分値及びき裂進展量(Δa)の正確な評価を損なう危険性がある。余分なき裂進展をなるべく抑えるためには、セレーション発生時に開口変位量を精密に制御するのが実際の解決法と考えられる。ここでは油圧サーボ型の試験機を用いて、開口変位量制御による除荷コンプライアンス法によって J_{Ic} 値評価を試みた。

図16 (A) は先に述べたように 32Mn-7Cr 鋼の荷重-荷重線変位曲線であるが、確かにセレーション発生時の開口変位量はほとんど不変になるように制御されている。

図16 (B) は、(A) における除荷曲線から求めた J - Δa 曲線 (Rカーブ) である。 J_{Ic} 値は Rカーブ上のき裂鈍化直線とき裂進展直線の交点として求められる。 K_{Ic} 値は、

$$K_{Ic}^2 = J_{Ic} \times E$$

(ここで E は試験温度におけるヤング率)、から計算される⁵⁾。図16 からわかるように、本方法においては試験、試験結果の計算、結果の作図はすべ

てパーソナルコンピュータによって自動的になされる。

(2) 高マンガン鋼、高力オーステナイト系ステンレス鋼の静的破壊靱性値

前項方法によって、32Mn-7Cr 鋼、25Mn-5Cr 鋼、SUS316LN 鋼の極低温静的破壊靱性値 (J_{Ic} 値) を求めた。試験片はすべて圧延方向に直角に切り出したものである。結果は表5、表6にまとめてある。

32Mn-7Cr 鋼を用いて本測定法の妥当性を検討した。すなわち室温規格の通常推奨法である複数個試験片法

表5 32Mn-7Cr鋼の液体ヘリウム温度における破壊靱性値

寸 法	1 T	1/2T
圧 延 率	0 %	0 % 20 % 40 %
き裂長さ	0.60W 0.64W 0.68W 0.72W	0.60W 0.60W 0.60W
単一個試験片法	93.0 102.6 66.8*103.8 (133.6)(140.4)(113.2)(141.2)	114.6 - ^b - ^b (148.4)(78.0)(66.4)
／油圧サーボ式試験機／		64.2* (111.1) - ^b (63.4) 114.3 (148.2) 112.8 (147.2)
単一個試験片法 ／ネジ駆動式試験機／	107.2 (143.5) 104.3 (141.5)	
複数個試験片法 ／ネジ駆動式／	106.2 (142.8)	115.5 30.8 18.9 (148.9)(76.9)(60.2)

* J_{Ic} を示し、括弧内にそれから換算した $K_{Ic}(J)$ を示す。

a: 材料自体のばらつき

b: 妥当な K_{Ic}

表6 25Mn-5Cr鋼、SUS316LN鋼の液体ヘリウム温度における破壊靱性値

試験材料	25Mn-5Cr	SUS316LN
寸 法	1 T	1 T
き裂長さ	0.64W 0.68W 0.72W	0.60W 0.64W 0.68W 0.72W
単個試験片法	386.1 412.8 295.6* (291.5)(301.4)(255.0)	377.3 348.8 324.6 299.2* (276.1)(265.4)(256.1)(245.8)
熱間圧延材		314.2* (251.9)
／油圧サーボ式試験機／	428.4 325.7 212.1* (307.0)(267.7)(216.0)	
溶体化熱処理材		

* J_{Ic} を示し、括弧内にそれから換算した $K_{Ic}(J)$ を示す。

a: 破壊靱性値評価に十分な長さのき裂進展を得ることができなかった。

5)をそのまま適用して求めた J_{Ic} 値(表5下段, 試験機はネジ式クロスヘッド変位制御型)を基準値とし, 本法による値と比較した。同時にネジ式クロスヘッド変位制御型試験機で, 除荷コンプライアンス法による J_{Ic} 値(表5中段)も求めた。これらの値と本法による J_{Ic} 値(表5上段)を比較した。2例だけ, 他の J_{Ic} 値と比べて異常に低いものがあったが, ここでは材料自体の問題として省いて考えた。そうすると同じ試験片寸法(1T, 1/2T)ではこれら3方法による J_{Ic} 値はすべて誤差5%以内に入る。すなわち, J_{Ic} 値の評価においてはこれら試験機・試験法による差は認められないことが分かった。しかし, Rカーブにおけるき裂進展直線の傾き, すなわちティアリングモジュラスには試験機・試験法による差が認められた。これは, き裂進展の初期(J_{Ic} 値の評価に影響大)ではセレーション変形がき裂長さ・ J 積分値の推定に大きな影響を及ぼさないが, き裂進展の中期以降でセレーション変形が大きくなり, 影響が大きくなるためと考えられる。いずれにしても J_{Ic} 値の評価においては本方法の妥当性が明らかにされた。

予き裂長さ(0.60 ~ 0.72W)が J_{Ic} 値に及ぼす影響について, 32Mn-7Cr 鋼, 25Mn-5Cr 鋼, SUS316LN 鋼の1TCT試験片(厚さ約1インチ)を用いて調べた。高靱性のものでは, 予き裂長さが0.72Wとあると J_{Ic} 値評価に必要な, 従来規格が求める範囲の量のき裂進展量が試験機の性能範囲内の変形量では得られない。その場合でも見積られるとき裂進展直線を用いて一応 J_{Ic} 値を評価すると, 予き裂長さ0.68W以下のものと比べて J_{Ic} 値は低く, 靱性値が高いほどその減少は大きい。そのような場合を除いて考えると, 予き裂長さが J_{Ic} 値に及ぼす影響は最大で±10%, 最小±2%程度となり, 試験材料が持つばらつき程度で, 小さいと考えられる。しかし, 十分なRカーブを得るためには, 予き裂長さはなるべく短いほうが良いと考えられる。従来の室温規格では0.60 ~ 0.75Wとしているが, この範囲内の短いものが適当と考えられる。

靱性値が試験片の寸法によって変化することがあるが, 32Mn-7Cr 鋼(冷間圧延なし)の1TCT, 1/2CT(厚さが約1/2インチ)で求めた K_{Ic} 値は, それぞれ平均値で140.5MPa \sqrt{m} , 148.5MPa \sqrt{m} となり, それぞれにおけるばらつき以上の差が認められる。すなわち試験片サイズが小さいほど求められる靱性値が高いという傾向が現れている。

材料間の比較では, 破壊靱性値は25Mn-5Cr 鋼が最大で, SUS316LN 鋼, 32Mn-7Cr 鋼の順となってい

る。また32Mn-7Cr 鋼の K_{Ic} 値は冷間圧延率とともに大きく低下する。

3. 4 考 察

3. 4. 1 シャルピー吸収エネルギー, 動的破壊靱性値, 静的破壊靱性値の関係

(1) 32Mn-7Cr 鋼, 25Mn-5Cr 鋼熱間圧延材, 25Mn-5Cr 鋼溶体化処理材, SUS316LN 鋼のL方向材の4Kでのシャルピー吸収エネルギーは, それぞれ141J, 103J, 68J, 255J⁶⁾であり, 4Kでの静的破壊靱性値 K_{Ic} 値は141MPa \sqrt{m} , 296MPa \sqrt{m} , 287MPa \sqrt{m} , 264MPa \sqrt{m} となる。明らかなように両者の大小には対応関係がめられない。参考にそれぞれの4Kでの降伏強さ, 引張強さをあげてみると, 1118MPa(1417MPa, 引張強さ。以下同じ), 927MPa(1506MPa), 958MPa(1529MPa), 1077MPa(1714MPa)⁶⁾となり, これら四者の間で一応一義的な関係が認められるのは降伏強さと K_{Ic} 値の間だけである。

シャルピー吸収エネルギーは破壊靱性値よりも比較的容易に求めることができると考えられるが, ここで述べたようにそれをもって破壊靱性値の推定に利用することは一般性を持ち得ないと考えられる。ただシャルピー吸収エネルギーはそれ独自の実用的意義を有しているので, 別途極低温試験としての試験法⁷⁾の規格化が求められている段階にあることは論を待たない。

K_{Ic} 値の負の降伏強さ依存性は4Kにおいても従来経験的に認められてきた⁸⁾が, 今後より多くの金属材料の性質評価が進めばより明確な機械的性質間の相互関係が明らかにされる可能性がある。しかし現段階ではデータ数が少なく, 信頼性の高い相互関係式を得ることはできない。よって, 現在はそれぞれの性質を個々に評価する必要がある。

(2) 電磁力による動的破壊靱性試験では, シミュレートする力が体積力(3次元力)であるということに際だった特殊性がある。シャルピー衝撃試験にしても, J 積分にしても1次元(2次元)的な力を想定したもので, 基本的には異質な要素を有している。さらに実験結果の項で述べたように, チタン合金と高マンガン鋼の K_{Ic} 値, 限界ピーク電流値の比較で, 両者には比例関係が認められないことが明らかになった。本研究でシミュレートした電磁力による衝撃力の発生は様々な場合に想定しうるので, その実用的な意義は極めて重要であると考えられる。今後, 同様の基礎的データの蓄積を図るとともに, 衝撃力だけでなく, 繰返し体積力の影響などまだ未開発の分野もあり, さらに基礎的な研究を進めていく必要があると考えられ

る。

3. 4. 2 静的破壊靱性値評価の標準化

J_{lc} 値を種々の材料で精度良く、効率的に測定する評価技術は基本的に確立できたといえる。また考える試験諸条件の影響についても明らかにすることができた。しかし、最終的な標準化のためには(1)再現性・同一性の水準を一層高めること、(2)極低温特有の問題点を明らかにして、その基本的な解決方法について広範な一致を得ることが肝要である。そのためには広範な研究者が参加して、一致した研究方法のもとで複数の同一材料について J_{lc} 値評価を行い、問題点を更に顕在化させてその解決を図っていくのが望ましいと考えられる。

4 極低温磁気冷凍材料の開発に関する研究

4. 1 はじめに

液体ヘリウムや超流動ヘリウムを効率よく生成する手段として磁気冷凍システムが注目を集めている^{9)~11)}。このシステムにおいては固体の磁性体作業物質が用いられるが、作業物質に要求される特性としては、1) 磁気エントロピー変化が大きい、2) 磁気転移温度が冷凍温度範囲にある、3) 格子比熱が小さく、熱伝導率が大きい、4) 電気抵抗が高い、などである。これらの条件を満たすものとして、希土類元素の磁気モーメントの大きい Gd や Dy を含む反強磁性ガーネット単結晶があり、従来の磁気冷凍システムには、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ ガーネットが磁気バブルメモリー基板材料として高品質単結晶が供給されていることから、作業物質として用いられている^{12)~15)}。

第Ⅰ期では、磁気冷凍作業物質作製装置並びに材質評価試験装置を開発・試作し、ガーネット単結晶の作製技術、評価技術を確認した。

第Ⅱ期では、第Ⅰ期で確立した技術をもとに実用に適した、欠陥の極めて少ない新しい Gd 及び Dy 系ガーネット単結晶を育成し、磁氣的、熱的特性を測定してその磁気冷凍性能を評価した。

4. 2 実験方法

① 直径自動制御付磁気冷凍作業物質作製装置(チョクラスキー法)を用いて、20K 近傍の温度領域まで冷凍性能が優れていると考えられる Dy 系ガーネットに着目し、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ (DGG)、 $Dy_3Al_5O_{12}$ (DAG)、及び擬二元系の $Gd_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}$ (GGAG)、 $(Gd_{1-x}Dy_x)_3Ga_5O_{12}$ (GDGG) 単結晶の育成を試み、育成条件を確立する。

② 育成した単結晶に対し、無歪精密切断装置により

結晶を加工し、透過偏光結晶歪観察装置により結晶中の転位、ファセット等を観察して、その結果を育成条件にフィードバックし、低欠陥で大きな単結晶の育成を図る。

③ 磁気冷凍作業物質材質評価試験装置により育成した単結晶の磁気熱量効果を測定する。さらに、試料振動型磁力計によりその磁気特性を、強磁界下熱特性測定装置により熱伝導率を測定する。これらの結果をもとに、磁気冷凍性能を総合的に評価する。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 単結晶育成

単結晶の育成は、高周波誘導加熱によってイリジウムルツボ中の原料を溶融し、それにシードを浸して回転しながら引上げるチョクラスキー法によって行った。表 7 には、単結晶の育成条件を示す。 $Dy_3Ga_5O_{12}$ 等の Ga を含有するガーネットは Ga_2O_3 が蒸発しやすく、これを抑えるために微量の酸素を加えた雰囲気としなければならないが、 $Dy_3Al_5O_{12}$ 等の Al を含有するガーネットは蒸発が少なく、窒素のみの雰囲気で単結晶の育成ができる。原料はすべて、純度 99.99% の各粉末を所定の組成に配合、混合し、プレス後 1473K でガーネット構造に焼成したものをを用いた。

写真 4 には、育成した $Dy_3Ga_5O_{12}$ ガーネット単結

表 7 ガーネット単結晶の育成条件

方 法	高周波誘導加熱チョクラスキー法
原 料	$Dy_2O_3, Gd_2O_3, Ga_2O_3, Al_2O_3$ (99.99%)
ル ツ ボ	Ir (47mm ϕ ×48.5mmh)
雰 囲 気	$N_2, N_2 + 2\%O_2$ (300-800cm ³ /min)
引上速度	2-4 mm/h
回転速度	10-40rpm
育成方向	<111>

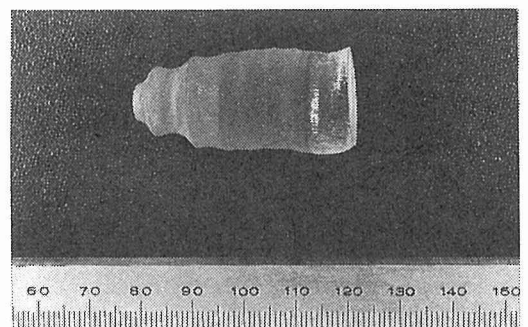


写真 4 $Dy_3Ga_5O_{12}$ 単結晶

晶を示す。このガーネットは育成時に Ga_2O_3 の蒸発が特に激しいため、雰囲気ガスの流量を $800\text{cm}^3/\text{min}$ と、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の場合よりも多くしなければならない。また、直径自動制御装置を用いても直径の制御は困難で、ある程度成長すると結晶はねじれ始める、いわゆるスパイラル成長が起こりやすい。スパイラル成長の原因は、明らかでないが、 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶育成の場合には起こりにくいことから、これを抑えるためには、 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の擬二元系とすることが効果的であると予想される。写真5には、育成した擬二元系の $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を示す。成長の後半でスパイラル成長が起こるものの、かなりの長さの直胴部が得られる。図17には、スパイラル成長が起こるまでに成長した結晶の重さと原料チャージ量の比(固化率) g に対する Gd 含有量 x の関係を示す。 g は x に対して直線的に増加し、Gd の添加がスパイラル成長を抑えるのに効果的であることがわかる。図18には、育成した単結晶の初端と終端における格子定数 a に対する Gd 含有量 x の関係を示す。 a は x の増加とともに直線的に増加する。また、すべての x において、 a の初端と終端における差はほとんどなく、

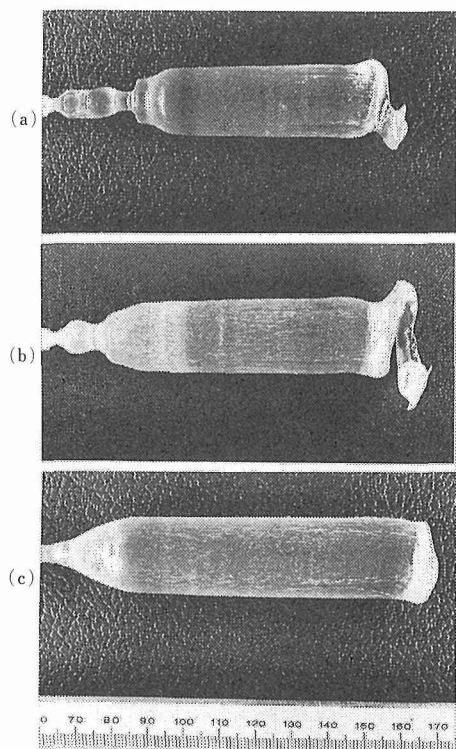


写真5 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶
(a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.75$

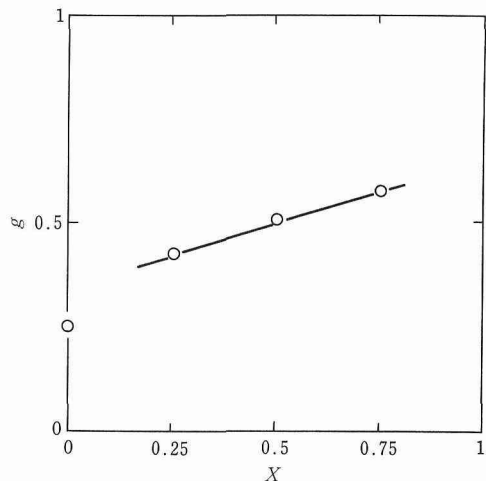


図17 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の固化率 g と Gd 含有量 x との関係

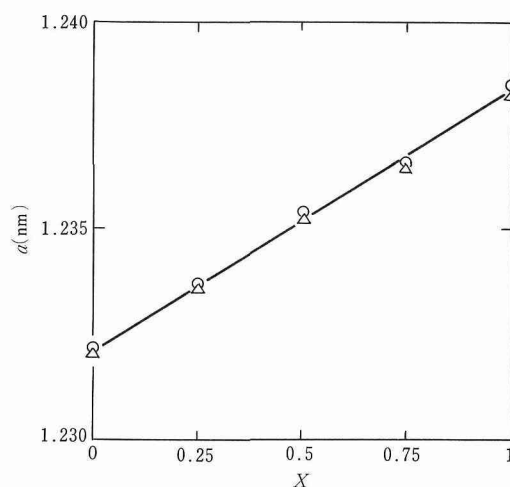


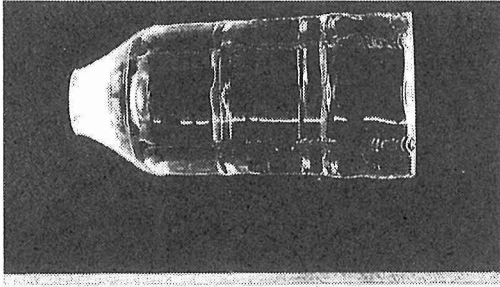
図18 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の格子定数 a と Gd 含有量 x との関係
(○: 初端, △: 終端)

Gd と Dy が均一に分布していることがわかる。表8には、各 Gd 含有量 x における g の値、融液組成 C_{LO} 、単結晶初端の組成 C_s 、分配係数 K_{eff} 、単結晶終端における組成の計算値及び分析値 $C_g(\text{cal})$ 、 $C_g(\text{obs})$ を化学分析の結果をもとに示す。 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶においては、分配係数は1に近く、結晶全域にわたり均質な単結晶が得られることがわかる。

写真6には、育成した $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を示す。 $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ と比べてより長い直胴部が得られるが、やはり成長の後半でスパイラル成長が起きる。この場合

表 8 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の組成と分配係数

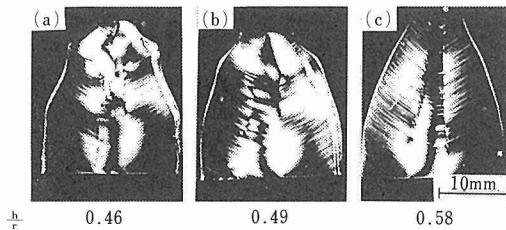
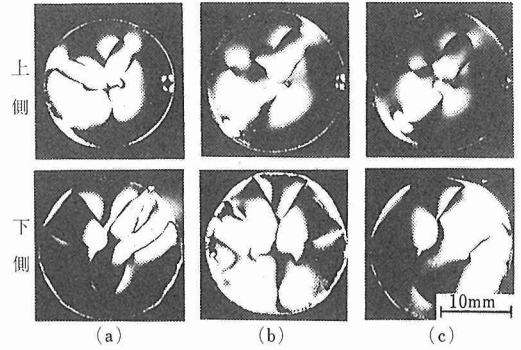
x	g	$C_{\text{L.O}}$ (at%)	C_{S} (at%)	K_{eff}	$C_{\text{g}}(\text{cal})$ (at%)	$C_{\text{g}}(\text{obs})$ (at%)
0.25	0.42	3.75	3.64	0.97	3.70	3.82
0.50	0.50	7.50	7.79	1.04	7.59	7.93
0.75	0.57	11.25	12.01	1.07	11.35	12.11

写真6 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶

も、これを抑えるのには Dy の Gd との置換が有効であると考えられるが、 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ガーネット相は融点近傍の高温域では分解するため、置換量には限度があり、置換量が 10 % を越えると GdAlO_3 ペロブスカイト相が混在することが、X 線回折法による相同定の結果からわかる。

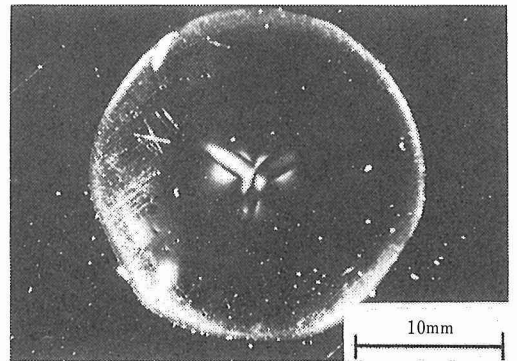
4. 3. 2 内部欠陥の観察

写真7には、擬二元系の $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の肩の部分成長方向に切断して観察した偏光顕微鏡像を示す。成長時の固液界面を表すストリーションが観察される。固液界面は融液側に対して凸であり、その程度を表す値 h/r は、Gd 含有量 x とともに増加する。写真8には、これらの単結晶を成長方向に対して直角に切断し、肩だし直後の直胴部（上側）と終

写真7 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の偏光顕微鏡像
(成長方向に対し平行に切断)
(a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.75$ 写真8 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の偏光顕微鏡像
(成長方向に対し直角に切断)
(a) $x=0.25$, (b) $x=0.5$, (c) $x=0.75$

端部（下側）について観察した偏光顕微鏡像を示す。いずれの場合も、成長軸に対して非対称のファセットによる像が見え、転位等の内部欠陥による像はほとんど観察されない。また、直胴部では、ファセットの大きさが Gd 含有量 x によって異なり、 x が小さいほどファセットが大きいのに対し、スパイラル成長が起きる終端部では、ファセットの大きさは x に依存しない。これらのことから、非対称のファセット成長が結晶のスパイラル成長と関係があることがわかり、ファセットの一つが結晶の側面に達した時に結晶と融液との接触面の平衡が崩れ、スパイラル成長が起こるものと考えられる。

写真9には、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の成長方向に対して直角に切断して観察した偏光顕微鏡像を示す。 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の場合には、写真10に示すように、小傾角粒界がシード浸けのときに、シードと融液との界面から生じやすいが、ネックング部を長くすることによりなくすことができ、写真9のようにほとんど無欠陥の単結晶を育成することができる。Dy 系ガー

写真9 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の偏光顕微鏡像
(成長方向に対し直角に切断)

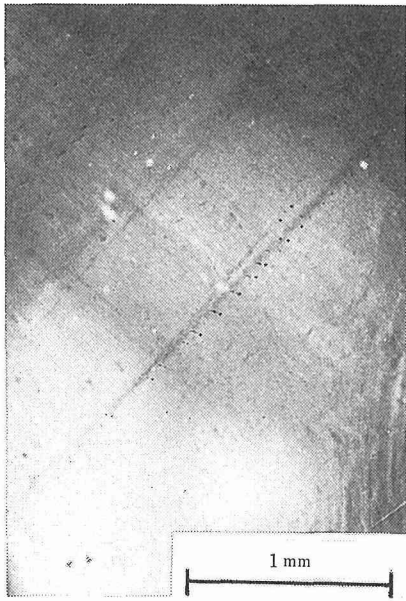


写真10 Dy₃Al₅O₁₂単結晶の偏光顕微鏡像
(成長方向に対し平行に切断)

ネットの場合、固液界面を平坦な状態で成長させることは困難で、融液側に凸な状態でのみ結晶を安定に成長させることができる。

4. 3. 3 熱・磁気的評価

表 9 には、試料振動型磁力計を用いて測定した $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶のキュリー定数 C_m 、常磁性キュリー温度 θ_P 、Van-Vleck 係数 α 及び磁気モーメント p を示す。磁気特性は、Gd 置換によって $Gd_3Ga_5O_{12}$ の値にわずかに近づく傾向があるが、いずれの x においてもそれらの値は $Dy_3Ga_5O_{12}$ の値に近い。図 19 には、磁気測定の結果から求めた擬二元系 $(Dy_{0.25}Gd_{0.75})_3Ga_5O_{12}$ の磁気エントロピー変化 ΔS_M と温度 T との関係を示す。従来知られている $Gd_3Ga_5O_{12}$ のそれと比べて、20K 近傍の温度までより大きな磁気エントロピー変化をもっている。

図 20 には断熱消磁から求めた $(Dy_{0.25}Gd_{0.75})_3Ga_5O_{12}$

表 9 $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の磁気特性

x	$C_m(Kcm^3mol^{-1})$	$\theta_P(K)$	$\alpha(cm^3mol^{-1})$	$p(\mu_B)$
0	6.05	0.33	0.42	7.00
0.25	6.49	0.02	0.16	7.21
0.50	6.29	0.05	0.25	7.09
0.75	6.54	0.21	0.16	7.23
1	7.82	2.3	—	7.91

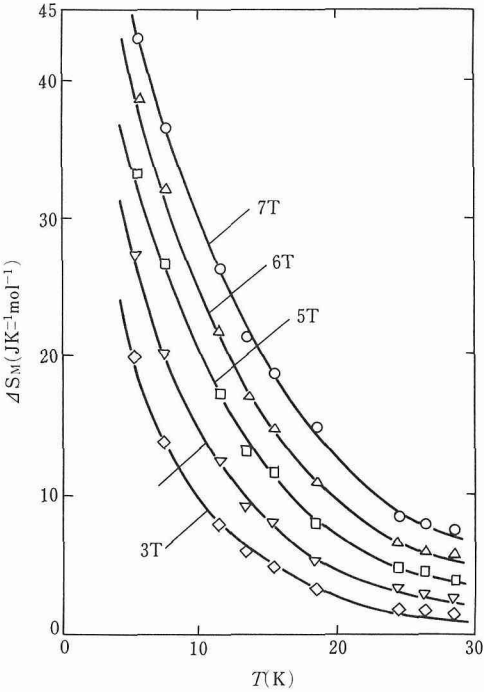


図19 $(Dy_{0.25}Gd_{0.75})_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の磁気エントロピー変化 ΔS_M と温度 T との関係

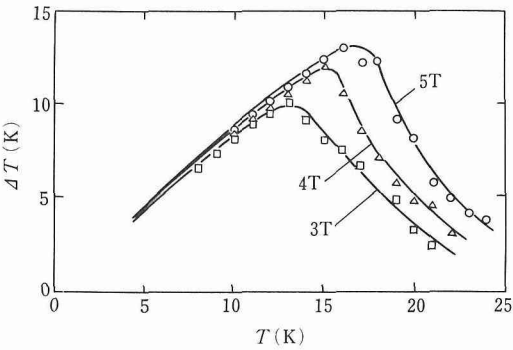


図20 $(Dy_{0.25}Gd_{0.75})_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の磁気熱量効果による温度降下 ΔT と温度 T との関係

単結晶の磁気熱量効果による温度降下 ΔT と温度 T との関係を示す。いずれの組成の $(Dy_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ においても、作業物質として十分な磁気熱量効果が得られる。

図 21 には、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 、 $Gd_3(Ga_{0.8}Al_{0.2})_5O_{12}$ 並びに $(Dy_{0.5}Gd_{0.5})_3Ga_5O_{12}$ 単結晶の $\langle 111 \rangle$ 方向の熱伝導率 λ と温度 T との関係を示す。いずれの単結晶においても、作業物質として十分な大きさの熱伝導率が得られる。

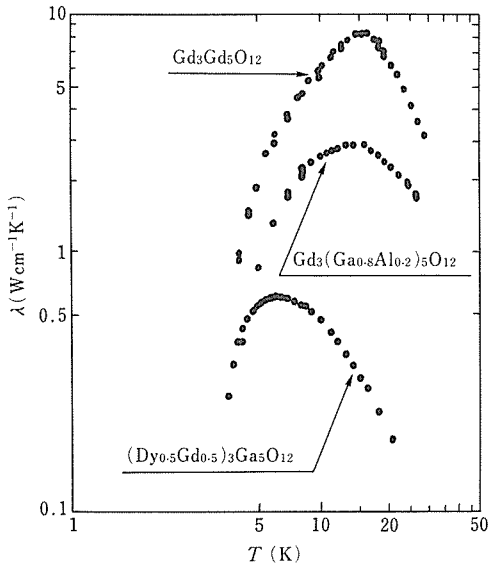


図21 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_5\text{O}_{12}$ 及び $(\text{Dy}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶の熱伝導率 λ と温度 T との関係

4. 4 考 察

(1) 4.2–20K の温度領域で優れた磁気冷凍性能をもつと思われる Dy 系ガーネットに着目し, $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ および擬二元系 $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を育成し, 内部欠陥の観察等結晶学的な評価を行い, それを結晶育成にフィードバックして, 大形で低欠陥の単結晶を育成することができた。低欠陥単結晶育成のための条件である固液界面が平坦な状態での結晶育成は困難であったが, 凸の程度を小さくすることにより, 欠陥を少なくすることができたものと考えられる。Dy 系ガーネットでは, スパイラル成長が起きやすいが, Dy を Gd と置換することによってこれを解決できた。

(2) 育成した単結晶の磁気熱量効果, 熱伝導率等の熱特性並びに磁気特性を測定し, 磁気冷凍作業物質としての評価を行い, これらの単結晶が 20K 以下の極低温領域における作業物質として有望であることがわかった。Dy を Gd で置換によって磁気エントロピーと磁気転移温度を制御でき, この系では, 擬二元化が効果的な方法である。これらの単結晶の実用化には, 単結晶を実用形状に加工し, 磁気冷凍装置に組み込んでヘリウム液化等の性能試験を行う必要があり, システム開発と整合させることが今後の課題である。

参 考 文 献

1) Jorda, J. L., Flukiger, R., Junod, A. and Muller, J.: IEEE

- Trans. on Magn., MAG-17 (1981), 557.
 2) Wilson, M. N.: Practical Superconducting Materials in "Superconductor Materials Science," Foner, S. and Schwartz, B. B. ed., Plenum Press, New York (1981).
 3) Nagai, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Ishikawa, K.: Trans. Jpn. Inst. of Metals, **26** (1985), 405.
 4) Nagai, K., Yuri, T., Nakasone, Y., Ogata, T. and Ishikawa, K.: Adv. Cryo. Eng. (Mater.), **32** (1986), 313.
 5) ASTM Standards, E813-81.
 6) 長井 寿, 由利哲美, 石川圭介: 未発表.
 7) 緒形俊夫, 平賀啓二郎, 長井 寿, 石川圭介: 鉄と鋼, **69** (1983), 641.
 8) Morris, Jr., J. W.: Adv. Cryo. Eng. (Mater.), **32** (1986), 1.
 9) Steyert, W. A.: J. Appl. Phys., **49** (1978), 1227.
 10) Barclay, J. A., Moze, O. and Patterson: J. Appl. Phys., **50** (1979), 5870.
 11) Numazawa, T., Hashimoto, T., Nakagome, H., Tanji, N. and Horigami, O.: Advances in Cryogenics Engineering, **29** (1984), 589.
 12) Barclay, J. A. and Steyert, W. A.: Cryogenics, **22** (1982), 73.
 13) Lacaze, A. F., Beranger, R., Mardion, G. Bon, Claudet, G. and Lacaze, A. A.: Cryogenics, **23** (1983), 427.
 14) Hakuraku, Y. and Ogata, H.: Jpn. J. Appl. Phys., **25** (1986), 140.
 15) Nakagome, H., Tanji, N., Horigami, O., Ogiwara, H., Numazawa, T., Watanabe, Y. and Hashimoto, T.: Advances in Cryogenics Engineering, **29** (1984), 583.

研究発表

(口頭)

- 1) 融体急冷法を利用した $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ 超電導体の作製, 戸叶一正, 太刀川恭治, 日本金属学会, 57.4.
 2) 融体急冷法による超電導複合テープの作製, 戸叶一正, 熊倉浩明, 吉田勇二, 太刀川恭治, 日本金属学会, 59.4.
 3) 融体急冷法を利用した超電導化合物複合テープの作製, 戸叶一正, 熊倉浩明, 吉田勇二, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 59.5.
 4) Fabrication of superconducting composite tapes by a continuous liquid quenching technique, Togano K., Kumakura H., Yoshida Y. and Tachikawa K., Japan-US workshop on high-field superconducting materials, (Tsukuba), 59.12.
 5) レーザービーム照射による高性能超電導化合物の合成, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 60.5.
 6) レーザービーム照射による Nb 基 A15 型超電導化合物の合成, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 日本金属学会, 60.10.
 7) 電子ビーム照射による A15 型超電導体の生成, 戸叶一正, 熊倉浩明, 飯嶋安男, 塚本 進, 入江宏定, 太刀川恭治, 日本金属学会, 60.5月.
 8) レーザービーム照射による高性能超電導化合物の合成 (第2報), 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 60.11.
 9) 電子ビーム照射による Nb_3Al , $\text{Nb}_3(\text{Al}, \text{Ge})$ 超電導体の生成, 戸叶一正, 熊倉浩明, 飯嶋安男, 塚本 進, 入江宏定, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 60.11.

- 10) Synthesis of advanced high field superconductors by continuous liquid quenching and high energy density beam irradiation, Togano K., Kumakura H., Takeuchi T. and Tachikawa K., Japan-US workshop on high-field superconducting materials, (Woods), 61.2.
 - 11) 連続融体急冷法で作製した A15 型超電導化合物の特性の組織, 竹内孝夫, 戸叶一正, 太刀川恭治, 日本金属学会, 61.4.
 - 12) 融体急冷法による超電導 V-Hf-Zr ラーベス相化合物の線材化に関する研究, 黒田恒生, 和田 仁, 太刀川恭治, 日本金属学会, 61.4.
 - 13) レーザービーム照射による超電導化合物の合成(2), 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 日本金属学会, 61.10.
 - 14) レーザービーム照射による高性能超電導化合物の合成, 戸叶一正, 熊倉浩明, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 61.11.
 - 15) 電子ビーム照射により作製した Nb₃Al 及び Nb₃(Al, Ge) 超電導テープ(第2報), 熊倉浩明, 戸叶一正, 飯嶋安男, 塚本進, 入江宏定, 太刀川恭治, 日本金属学会, 62.4.
 - 16) 極低温の電磁衝撃破壊試験の動的計測, 藤田博之, 中曾根祐司, 石川圭介, 第36回低温工学研究発表会, 61.10.
 - 17) 電位差法による極低温電磁衝撃破壊挙動の観察, 藤田博之, 中曾根祐司, 石川圭介, 第37回低温工学研究発表会, 62.5.
 - 18) Electromagnetic Impact Fracture of Ti-6Al-4V Alloy and 25Mn-5Cr-1Ni Steel at Cryogenic Temperature, Nakasone, Y., Fujita, H., Hiraga, K. and Ishikawa, K. ICMC'87 (1987), 62. 7.
 - 19) 引き上げ法による Gd₃(Ga_{1-x}Al_x)₅O₁₂ 単結晶の育成, 木村秀夫, 佐藤充典, 前田弘, 日本金属学会, 59.10.
 - 20) Gd₃(Ga_{1-x}Al_x)₅O₁₂ 単結晶の育成と磁気冷凍特性, 前田弘, 木村秀夫, 佐藤充典, 低温工学協会, 59.11.
 - 21) 磁気冷凍作業物質評価試験装置の開発, 前田弘, 木村秀夫, 磯嶋茂樹, 大倉健吾, 永田正之, 低温工学協会, 59.11.
 - 22) 引き上げ法による Gd₃(Ga_{1-x}Al_x)₅O₁₂ 単結晶の組成と格子定数, 木村秀夫, 佐藤充典, 前田弘, 日本金属学会, 60.10.
 - 23) Dy₃Ga₅O₁₂ 単結晶の磁気冷凍特性, 木村秀夫, 前田弘, 佐藤充典, 低温工学協会, 61.5.
 - 24) 引き上げ法による (GdDy)₃Ga₅O₁₂ 単結晶の育成, 木村秀夫, 前田弘, 佐藤充典, 日本金属学会, 61.10.
 - 25) (GdDy)₃Ga₅O₁₂ 単結晶の磁気熱量特性, 木村秀夫, 前田弘, 佐藤充典, 日本金属学会, 61.10.
 - 26) (GdDy)₃Ga₅O₁₂ 単結晶の磁気的・熱的性質, 木村秀夫, 前田弘, 佐藤充典, 低温工学協会, 61.11.
 - 27) 引き上げ法による Dy₃Al₅O₁₂ 単結晶の育成と内部欠陥の観察, 木村秀夫, 坂本勝, 前田弘, 佐藤充典, 日本金属学会, 62.4.
- (誌上)
- 1) A15 Nb₃(Al, Ge) superconductors prepared by transformation from liquid quenched body-centered cubic phase, Togano, K., Takeuchi, T. and Tachikawa, K., Appl. Phys. Lett., **41** (1982), 199.
 - 2) Superconducting properties of Nb₃(Al, Ge) prepared by liquid quenching and subsequent annealing, Togano, K., Takeuchi, T. and Tachikawa, K., Proc. of Int. Cryogenic Materials Conf., (Kobe, 1982), p. 442.
 - 3) Superconductors prepared by hot-substrate liquid-quenching and subsequent annealing, Togano, K., Kumakura, H., Takeuchi, T. and Tachikawa, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-19** (1983), 414.
 - 4) Fabrication of superconducting composite tapes by a newly developed liquid quenching technique, Togano, K., Kumakura, H., Yoshida, Y. and Tachikawa, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-21** (1985), 463.
 - 5) CO₂ レーザービーム照射により作製した Nb₃Al 超電導体の微細組織, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 低温工学, **21** (1986), 339.
 - 6) CO₂ レーザービーム照射により作製した Nb₃Al 超電導体の超電導特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 低温工学, **21** (1986), 343.
 - 7) 電子ビーム照射により作製した Nb₃Al および Nb₃(Al, Ge) 複合テープの組織と超電導特性, 熊倉浩明, 塚本進, 入江宏定, 太刀川恭治, 日本金属学会誌, **51** (1987), 465.
 - 8) Pinning behavior of some high field superconductors, Kumakura, H., Togano, K., Wada, H. and Tachikawa, K., Proc. of Int. Conf. on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors (Fukuoka, 1985), p. 138.
 - 9) Processing of Nb₃Al and other emerging superconductors, Tachikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering Materials, **32** (1985), 1049.
 - 10) Synthesis of Nb₃Ga and Nb₃Al superconducting composites by laser beam irradiation, Kumakura, H., Togano, K. and Tachikawa, K., Appl. Phys. Lett., **48** (1986), 601.
 - 11) High field superconducting properties of Nb₃Al prepared by continuous rapid quenching technique, Togano, K., Kumakura, H., Takeuchi, T. and Tachikawa, K., Proc. ICEC-11 (Berlin, 1986), p. 710.
 - 12) Fabrication of Nb₃Al and Nb₃(Al, Ge) superconducting composite tapes by electron beam irradiation, Kumakura, H., Togano, K., Tachikawa, K., Tsukamoto, and Irie, H., Appl. Phys. Lett., **49** (1986), 46.
 - 13) Nb₃Al superconducting tape prepared by CO₂ laser beam irradiation, Kumakura, H., Togano, K. and Tachikawa, K., Cryogenics, **26** (1986), 615.
 - 14) Nb₃Al and its ternary A15 compound conductors prepared by a continuous liquid quenching technique, Takeuchi, T., Togano, K. and Tachikawa, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-23** (1987), 956.
 - 15) Nb₃Al and Nb₃(Al, Ge) composite tapes fabricated by CO₂ laser beam irradiation, Kumakura, H., Togano, K. and Tachikawa, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-23** (1987), 952.
 - 16) Preparation of high-field Nb₃Al and Nb₃(Al, Ge) superconducting tapes by an electron beam annealing, Togano, K., Kumakura, H. and Tachikawa, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-23** (1987), 960.
 - 17) Laser and electron beam processing of superconductors, Tachikawa, K. and Togano, K., IEEE Trans. on Magnetics, **MAG-23** (1987), 641.
 - 18) Nb₃Al and Nb₃(Al, Ge) superconducting tapes fabricated by laser beam annealings, Kumakura, H., Togano, K. and Tachikawa, K., Proc. of Int. Conf. on laser advanced materials processing, (Osaka, 1987), p. 607.
 - 19) Critical current measurements and coil tests for Nb₃Al superconducting tapes fabricated by continuous laser and electron

特 許

- beam irradiation, Kumakura, H., Togano, K., Iijima, V. and Tachikawa, K., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 469.
- 20) Fabrication of Nb_3Al based superconductors by continuous quenching techniques, Togano, K. and Tachikawa, K., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, **34** (1988), 451.
- 21) Pinning behavior of laser irradiated Nb_3Al (Ge), Kumakura, H., Togano, K. and Tachikawa, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), Suppl. 26-3, 1493.
- 22) Dynamic Fracture of a Cryogenic Material Caused by Electro-magnetic Force at 4 K, Nakasone, Y. and Ishikawa, K., *北京実験力学国際会議論文集*, (1985), p. 509.
- 23) Effects of Gage Diameter and Strain Rate on Tensile Deformation Behavior of 32Mn-7Cr Steel at 4 K, Nagai, K., Yuri, T., Nakasone, Y., Ogata, T. and Ishikawa, K., *Adv. Cry. Eng. (Material.)*, **32** (1986), 313.
- 24) Electromagnetic Dynamic Fracture of Cryogenic Materials at Liquid Helium Temperature, Nakasone, Y., Fujita, H. and Ishikawa, K., "Electromagneto-mechanical Interactions in Deformable Solids and Structures", (1987), p. 121.
- 25) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の引張変形挙動, 石川圭介, 緒形俊夫, 長井 寿, 由利哲美, *日本金属学会誌*, **51** (1987), 413.
- 26) $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ 単結晶の磁気・熱特性, 前田弘, 木村秀夫, 佐藤充典, *低温工学*, **20** (1985), 269.
- 27) Czochralski Growth of $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}$ Single Crystals, Kimura, H., Maeda, H. and Sato, M., *J. Crystal Growth*, **74** (1986), 187.
- 28) Single Crystals Growth and Magneto-thermal Properties of $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Garnets, Kimura, H., Maeda, H. and Sato, M., *J. Mat. Sci.*, **23** (1988), 809.
- 29) Single Crystal Growth and Characterization of $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Garnets, Kimura, H., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda, H., *J. Crystal Growth*, **87** (1988), 523.
- 1) 化合物超電導体の製造法, 太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明, 特願昭 60-102762.
- 2) 電子ビーム照射による化合物超電導線材の製造法, 戸叶一正, 熊倉浩明, 入江宏定, 塚本 進, 太刀川恭治, 特願昭 60-166786.
- 3) 電子ビーム照射による超電導化合物の製造法, 太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明, 戸叶一正, 入江宏定, 塚本 進, 特願昭 60-233468.
- 4) 化合物超電導体の製造法, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 特願昭 60-240542.
- 5) 化合物超電導体の製造法, 太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明, 特願昭 61-147036.
- 6) A15 型超電導化合物の製造法, 太刀川恭治, 戸叶一正, 熊倉浩明, 米国特許 867876.
- 7) 化合物超電導体の製造方法, 熊倉浩明, 戸叶一正, 太刀川恭治, 米国特許 863189.
- 8) 電子ビーム照射による超電導化合物の製法, 戸叶一正, 熊倉浩明, 入江宏定, 塚本 進, 太刀川恭治, 米国特許 890655.
- 9) 磁気冷凍作業物質, 前田弘, 佐藤充典, 木村秀夫, 特願昭 59-215236, 59.10.16, 日本鉱業(株)で実施中.
- 10) 希土類ガーネット単結晶およびその製造法, 前田弘, 佐藤充典, 木村秀夫, 特願昭 59-233345, 59.11.7.
- 11) 磁気冷凍作業物質及びその製造方法, 前田弘, 佐藤充典, 木村秀夫, 特開昭 62-030840, 62.2.9.
- 12) 磁気冷凍作業物質及びその製造方法, 前田弘, 佐藤充典, 木村秀夫, 太刀川恭治, 特開昭 62-030829, 62.2.9.

低次元物質のミクロ調整技術に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

材料物性研究部

大河内真*, 八木沢孝平*, 平田俊也*,
下田正彦*

昭和 61 年度

要 約

モリブデン酸化物を主体とする低次元物質にアルカリ金属等を添加して、新しい低次元物質の探索と新規な性質に関する研究を、基礎的立場から次の 4 つのサブテーマに別けて研究を行い、次の成果を得た。

(1) ナトリウム・モリブデンブロンズ単結晶の作成

添加するアルカリ金属としてナトリウムを選び、溶融冷却法と電解法で新物性の発掘研究を行った。得られた物質は層状構造をしており、へき開面と断面で色彩異方性を有した。X 線回折及び化学分析の結果、分子式 $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ をもつ新しい物質であることが判明した。

(2) $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ 及び $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の電気伝導度

表題の物質は電気伝導度の異方性が強く、低温での電子と格子との相互作用にもとづく異常を調べた。直流電気伝導度の測定と同時に交流測定も行った。表題の物質について電気伝導度異常が観測され格子と電子の相互作用が低次元物質で強いことが明白になった。

(3) 光学的性質

$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ の低次元物質は電気伝導度の異方性と同時に、色彩異方性も有する。偏光垂直反射スペクトルを各結晶軸の方向に電場ベクトルを描いて測定した。結果はモリブデンの 4d 電子の伝導帯の結合性が異方的なためにバンド間遷移についての選択則による色彩異方性であると結論づけられた。

(4) 化学的機能性

物質表面の構造及び組成がガス分子の吸着、解離、脱離反応に及ぼす効果を主としてフーリエ変換赤外分光法を有力な手段として研究した。この方法で、表面吸着ガスと表面原子との相互作用を定量的に分析できる可能性があると考えた。

1 緒 言

低次元物質の研究は近年注目され、主として遷移金属酸化物に各種の第 3 元素を添加した低次元物質が作成され研究されている。低次元物質は多相混晶中からの析出という作成法で作成されているために、作成に際してミクロ調整技術の制御が必要であるが、調整技術の詳細は不明な点が多い。さらに低次元物質の物性研究は主として電気伝導性の強い異方性とその温度依存性に集中しているのが現状である。低次元物質の物性として光学的性質や化学機能性も本来重要である

はずであるがあまり研究されていない。本研究では新しい低次元物質の単結晶作成とその分子式の決定及び電気伝導度の温度依存性の測定を行った。電気伝導性については低温で起こる転移現象と電流電圧特性の異常が新たに見出された。基礎研究として低次元物質の光学的性質についての研究では単結晶の作成過程で見出された色彩異方性の測定を行った。化学機能性については表面構造が主として重要であり、表面も低次元物質という観点で赤外分光法による研究を行った。

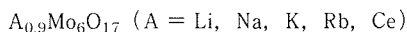
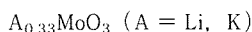
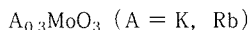
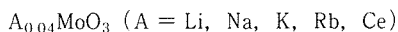
2 ナトリウム・モリブデンブロンズ単結晶の作成

2. 1 序

モリブデン酸化物にアルカリ金属原子を添加したア

現在の所属：*基礎物性研究部

ルカリ・モリブデンブロンズ是一群の擬低次元性物質として知られ、これまでに



などが見出されている。これらの中では $K_{0.3}MoO_3$ の構造や物性が比較的詳細に研究されているが、そのほかのブロンズについてはあまり詳しく調べられていない。また、上記の物質以外の未発見のモリブデンブロンズの存在の可能性がある、新物質発掘の研究がまわっていた。本研究ではナトリウム添加のモリブデンブロンズに研究の焦点を当て、新しいブロンズの探索を試みた。

2. 2 単結晶の作成

本研究ではナトリウム・モリブデンブロンズの単結晶作成法として溶融冷却法及び電解法を用いることとした。これらの方法及び結果について述べる。

2. 2. 1 溶融冷却法

モリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4)、三酸化モリブデン (MoO_3)、二酸化モリブデン (MoO_2) の、それぞれの粉末特級試薬をモル比 1 : 4.25 : 0.42 で混合し、石英管中に真空封入して電気炉中 650℃ に熱して溶融した後、2℃/h の速度で冷却することによってサイズ約 5mm の比較的大きいナトリウム・モリブデンブロンズの単結晶を得た。

2. 2. 2 電解法

粉末試薬 Na_2MoO_4 と MoO_3 をモル比 1 : 3 で混合し、アルミナルツボに入れて電気炉中、大気下 600℃ で溶融した後 550℃ に温度を下げてから電解を行った。電極として陽極に 1mm φ の白金線、陰極には厚さ 0.2mm、巾 5mm の白金板を用い、電解電圧 3V、電流 100mA/cm² の条件のもとで 36 時間電解した後炉冷した。このようにして作成できたナトリウム・モリブデンブロンズ単結晶のサイズは約 5mm であった。

2. 3 単結晶の色彩異方性

溶融冷却法及び電解法を用いて作成した単結晶の形状はともに多面体状の小塊で、ある結晶面に沿って容易にへき開する。(へき開面(100))。へき開面の色彩は紫色、それに垂直な結晶面は金色で、いわゆる二色性を示すことは上記 2 つの作成法による結晶に共通している。便宜上、溶融冷却法で作成した単結晶を Q-purple、電解法で作成した単結晶を E-purple と呼ぶことにする。

2. 4 化学組成

溶融冷却法で得た Q-purple 及び電解法で得た E-purple を化学分析した結果を表 1 の第 2 欄に示す。第 3 欄、第 4 欄はそれぞれ Mo 原子数を 5 及び 6 とした場合の Na, Mo, O の原子数を示している。これらから明らかなことは Q-purple と E-purple の Mo と O の比がともに 5 : 14 に極めて近く、従来知られているナトリウム・パープルブロンズ $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ の Mo と O の比と異なっている。

2. 5 X 線回折

Q-purple の回折パターンとナトリウム・パープルブロンズの回折パターン (Ramanujachary ら¹⁾による)を図 1 (a), (b)に示す。E-purple の回折パターンは Q-purple の回折パターンとほとんど同一であるので割愛した。図 1 (a)と(b)を比較して見ると両者はよく似ているが、(a)には回折線が現われている位置に(b)では現われていなかったり、またその逆の場合もある。 $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ の結晶構造は単斜晶系でその格子定数は $a=9.565\text{\AA}$, $b=5.525\text{\AA}$, $c=12.978\text{\AA}$

$\beta=90.09^\circ$ である。Q-purple は、その回折パターンの解析の結果、同じく単斜晶系であるが格子定数は $a=9.546\text{\AA}$, $b=10.952\text{\AA}$, $c=12.982\text{\AA}$

$\beta=90.37^\circ$ となり、 $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ と比べて b 軸が約 2 倍になっていることがわかる。

2. 6 考察

本研究で作成した Q-purple (および E-purple) は $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ と比べて化学組成が異なること、回折パ

表 1 Q-purple 及び E-purple の化学組成

	wt%					
	Na	Mo	O	total		
Q-purple	2.75	66.34	31.2	100.3	$Na_{0.86}Mo_5O_{13.97}$	$Na_{1.04}Mo_6O_{16.76}$
E-purple	2.42	66.76	31.1	100.3	$Na_{0.76}Mo_5O_{13.97}$	$Na_{0.91}Mo_6O_{16.76}$

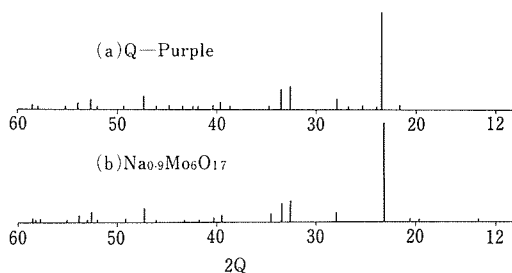
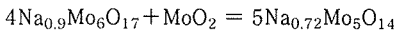


図 1 Q-purple (a) 及び $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$ (b) の X 線回折パターン (CuK α)

ターンが類似していること、単位胞が2倍程大きいことは先に述べた。以下にQ-purple (及びE-purple) の結晶構造に関して考察する。

$\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ の結晶構造は Stephenson²⁾, Onoda ら³⁾ が調べており、それによる結晶はモリブデン原子1個と酸素原子6個が形成する八面体と、モリブデン原子1個と酸素原子4個が形成する四面体が骨格を形成し、四面体が配列している(001)結晶面の空隙にナトリウム原子が入り込んだ形になっている。その様子を示したのが図2である。また、1つの単位胞当りには $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ 分子が2つ含まれている。図2から分かるように八面体から成る層が4枚積層しており、各層には大きい空隙があって、空隙1個の大きさはちょうど酸素イオン1個分と同じである(O^{2-} の半径 1.35\AA , Mo^{4+} の半径 0.68\AA)。 $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ の単位胞当りにこの空隙は12個あり、したがって $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ の単位胞の格子定数 b を2倍した単位胞2個分の大きさの結晶には24個の空隙がある。この2個分の結晶の $(0, b, 0)$ と (a, b, c) を結ぶ線分にはほぼ近く一直線状に隣接して並んだ空隙が3個あることが幾何学的考察からわかるが、Q-purple 及び E-purple の結晶はこの3個の空隙に MoO_2 1分子が O-Mo-O の形に入り込んでいると考えるのが妥当であろう。その場合、化学分子式は



となってQ-purple 及びE-purple の化学組成に近いものになり、また、Q-purple 及びE-purple のX線回折パターンが $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ によく似ていること、及び格子定数 b が2倍になっていることが説明できる。

図2の結晶構造中に示したNa占有サイトをNa原子が100%占めた場合、化学式は

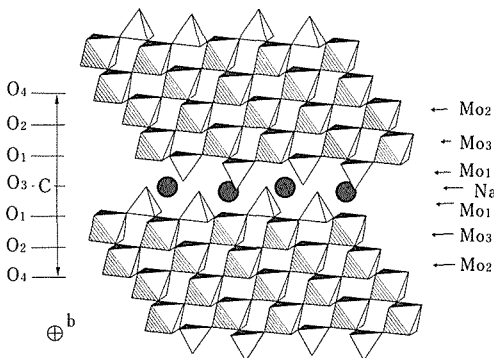
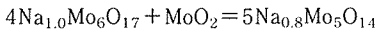


図2 $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ の結晶構造

となる。

3 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ 及び $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の電気伝導度

3.1 序

モリブデン酸化物やモリブデンブロンズは、一次元的もしくは二次元的な結晶構造をとるものが多く、低温で電子と格子との相互作用の異常、すなわちパイエルズ不安定性が起こり、このために電荷密度波(CDW)が生じやすい。本研究では二次元的な物質として $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ と $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ を、また一次元的な物質として $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ を取り上げて、それぞれの電気伝導性を測定しその特徴を調べるとともに、次元性による電気伝導性の違いを調べた。

3.2 実験方法

実験に使用した試料はすべて単結晶を用いた。直流での抵抗測定は4端子法を用いて接触抵抗による誤差を除去した。また交流による抵抗測定は2端子法で行った。交流回路の構成上、2端子法で測定せざるを得なかったが、実験結果にみるように交流法では2端子法でも良好な結果が得られた。電極は、試料にインジウムを蒸着した上に、白金又は金の線を銀ペーストを用いて接着させた。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ と $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ の電気抵抗

二次元的な物質である $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ と $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ とはほとんど同じ電気抵抗特性を示した。図3には

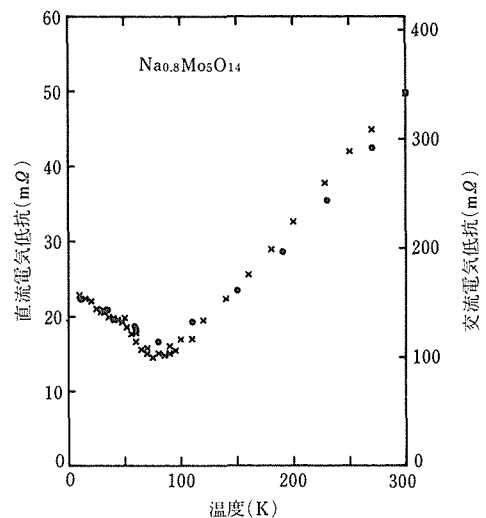


図3 $\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ の電気抵抗の温度依存性。●は直流抵抗, ×は交流(1kHz)抵抗を示す。

$\text{Na}_{0.8}\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ の直流及び交流 (1KHz) の電気抵抗の温度依存性を示す。転移温度は 80K で、転移温度以上の温度範囲では温度上昇とともに金属的な抵抗値の増加を示し、転移温度以下では半導体的伝導を示した。交流抵抗は 100~15MHz の範囲では直流抵抗の温度依存性と差異はなかった。転移温度以下では電流-電圧 (I - V) 特性がオームの法則からはずれる非直線性を示したが、次節で述べるような一次元的な物質 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ でみられるカオス的な振舞は示さなかった。二次元的な物質と一次元的な物質とは本質的な相違が転移温度以下で起こっていると考えられる。 γ - Mo_4O_{11} の転移温度は 90K であった。これは文献⁵⁾の結果とも一致している。

3. 3. 2 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の電気抵抗

$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ は 180K にパイエルズ転移をもつことが知られている⁶⁾。転移温度以下の 77K では前節で述べたような I - V 特性の非直線性を示した。更に 77K 以下の温度範囲での I - V 特性を詳しく調べた。図 4 は 4.2K での $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の I - V 特性である。非直線的な I - V 特性から、臨界電圧を越えると逆に電圧の降下が起こり、それ以降、電圧一定のまま電流だけが增加する。これは臨界電圧以降では CDW が生じて、以降の電流は抵抗が零である CDW の運動により運ばれていることを示している。図 5 には 20.8K における

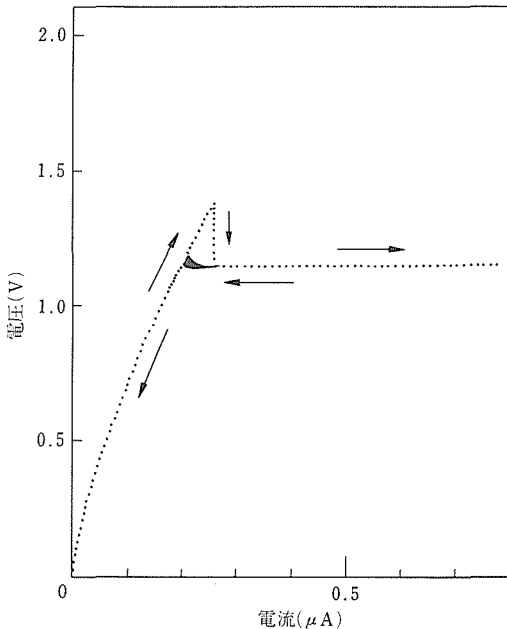


図 4 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の 4.2K における電流-電圧特性。矢印は電流増加と減少過程を示す。

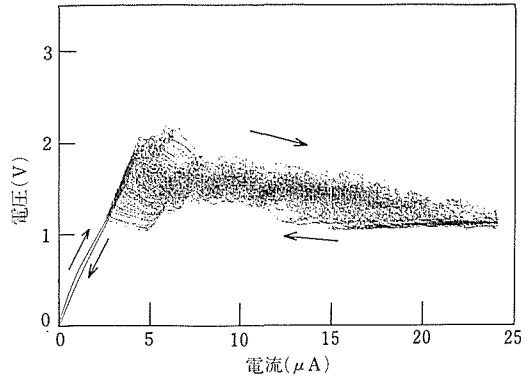


図 5 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の 20.8K におけるカオス的な電流-電圧特性

I - V 特性を示す。20.8K では $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ の CDW の運動は複雑で、CDW の非一様な運動による電流の増減が電圧の上昇をまねき、一時的に止っていた CDW が再び運動を開始する現象によりカオス的な I - V 特性を示すと考えられる。試料は単結晶であるが、微量の不純物又は格子欠陥などが存在すると考えると、このカオス的な I - V 特性が理解できる。すなわちこの不純物や格子欠陥による CDW の感じるポテンシャルが種々存在し CDW があるポテンシャルにトラップされたりデトラップされたりする非一様な運動によってカオスの現象が生じると考えられる。

低次元物質の電気伝導度は CDW の運動に支配されるが、一次元的な物質では上にみたように特に CDW の動特性が特異な現象を誘起する。低温で超伝導になるという報告⁶⁾もあり、電子と格子の相互作用を研究する上で低次元物質は最適の材料といえる。

4 光学的性質

4. 1 序

低次元物質は結晶構造的な異方性に基づく電子論的な異方性を持っているはずである。 γ - Mo_4O_{11} は斜方晶系に属している擬二次元結晶構造で、格子常数は $a = 24.49\text{\AA}$ と異常に大きい。この結晶構造はモリブデン原子を酸素 6 つで取り囲む八面体構造からできている層が原子間距離の大きな四面体構造層によって分離されている層状構造である。したがって電子状態も結晶構造と同じ対称性を有しているために擬二次元的分布をしていると考えられる。光学的性質は物質の電子の振舞によって決まる物性常数なので、 γ - Mo_4O_{11} の光学的異方性を調べることにより、その結晶内電子の分布に関する情報が得られるという興味で研究を行

った。

4. 2 測定方法

光学的測定は日本分光の660 スペクトロメーターによって偏光板を用いて垂直偏光反射率を測定した。図6に試料と偏光板の位置関係及び光路を示してある。垂直反射率は本来入射角 0° での測定であるが、ミラーを用いて入射光線と反射光線を分離する必要があるので入射角は 3° にセットされている。これではほとんど垂直反射率が得られるとみなしてよい。なぜならば入射角の小さい範囲はすべての物質で反射率の入射角依存性はほとんどないからである。測定は常温で試料の結晶面を変えて行い偏光反射異方性スペクトルを得た。

4. 3 結果と考察

γ - Mo_4O_{11} 単結晶は色彩異方性をもっていて、自然光で観察するとへき開面である a 軸に垂直な bc 面では紫色、それに垂直な面では金色である。偏光の電場ベクトル E が結晶軸 a に平行 ($E \parallel a$) の場合と垂直 ($E \perp a$) の場合の偏光反射スペクトルの測定結果を図7に示す。310nm 以下では偏光板による入射光の吸

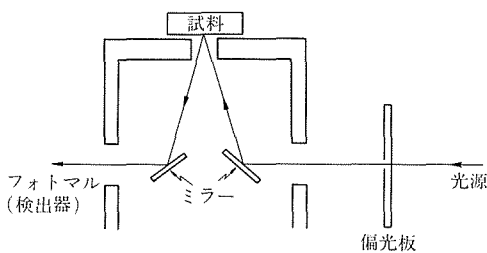


図6 垂直偏光反射測定の光路図

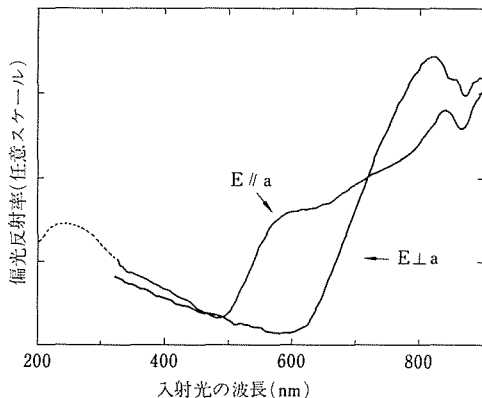


図7 γ - Mo_4O_{11} の $E \parallel a$ 及び $E \perp a$ の場合の偏光反射スペクトル。
ここで点線は無偏光スペクトルを示す。

収があり、偏光反射スペクトルは測定できなかったので、偏光板を除去した無偏光スペクトルを点線で示してある。

$E \parallel a$ の場合の偏光スペクトルは長波長側より徐々に反射率が落ち、600nm 附近の波長から急激に減少している。このスペクトルが結晶軸 a に垂直な面で金色を呈する特徴を示している。電場ベクトルが結晶軸 b 又は結晶軸 c に平行な場合の偏光反射スペクトルを図8に示す。すべての結晶方位で 400nm 附近から下での反射率のピークの大きさはほとんど同じであった。したがってこのピークは色彩異方性に関係はなく、酸素の $2p$ 電子から伝導帯への遷移に対応すると考えることができる。図7からわかるように金色を呈する $E \parallel a$ の偏光スペクトルは、他の方位での反射率より大きい。ところが結晶軸 a に沿った電気伝導度は他の方向よりも悪いので、伝導電子による光の吸収すなわちドルーデ遷移による反射ではないことが結論づけられる。ドルーデ遷移でなければバンド間遷移であり、エネルギーが 2.5eV 以下のバンド間遷移によって色彩異方性は説明されるべき性質のものである。

詳しいバンド計算は複雑な結晶構造のためにないが、 γ - Mo_4O_{12} 電子構造を原子レベルで考えてみると酸素の $2p$ 軌道は完全に埋っていて、残りのモリブデンの $4d$ 電子が2つ伝導帯を形成すると考えると、最もよく上でえられた反射スペクトルの特徴を説明できる。偏光反射スペクトルと電気伝導度の測定結果を考慮に入れると、モリブデンの伝導電子は異方的な結合をしており、波動関数は bc 面に広がっていると考えられる。そうするとバンド間遷移での選択則では、結晶軸 a に平行な電場ベクトルの場合は比較的高いエネルギー

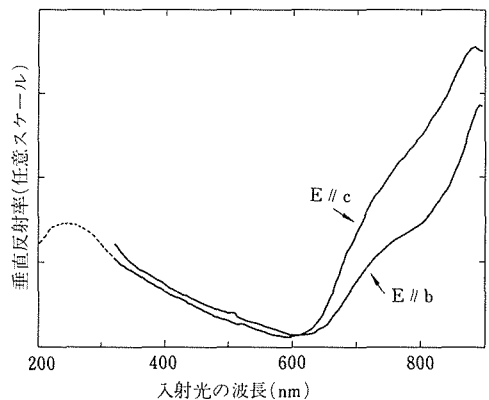


図8 γ - Mo_4O_{11} の $E \parallel b$ 及び $E \parallel c$ の場合の偏光反射スペクトル

一範囲, すなわち 2.5eV に対応すると考えられる。b 及び c 軸に電場ベクトルをかけた場合には 700nm より長い波長で光の吸収が起こっている。

低次元物質の波動関数は γ - Mo_4O_{11} の場合のように層内に拡がって高い電気伝導度を示す場合が普通であるので, γ - Mo_4O_{11} で観察されたような色彩異方性は低次元物質で観察されるべき性質であろう。ただエネルギー範囲は各々の低次元物質で異なっているために色調は物質によって異なると期待できる。

5 化学的機能性

5.1 研究のねらい

物質表面の持つ化学的機能性に注目して, 物質表面の構造及び組成とガス分子の吸着, 解離, 脱離反応との関係を, フーリエ変換赤外分光 (FT-IR), X 線光電子分光 (XPS), ガスクロマトグラフィ (GC) などの方法で調べることによって, 優れた化学的機能性を持つ物質表面のマイクロ調整技術に役立てることがこの研究のねらいである。

5.2 赤外分光法

考えられる実験方法はいくつかあるが, 物質表面上での吸着種の分子振動に関する情報が得られる赤外分光法を取上げた。赤外分光法は物質表面での吸着媒と吸着剤との相互作用を吸着種の分子振動を直接測定することによって調べる方法である。赤外入射光が分子の量子化された 2 つの振動エネルギー準位 E_1 , E_2 について, $E_1 - E_2 = h\nu$ (h はプランクの定数) の関係を満足する波数 ν を有するとき赤外線吸収が起こる。分子内の振動が分子の双極子モーメントを変化させるものであれば, 赤外活性であり 2 つの振動エネルギー準位間の遷移が起こり, ある波数領域で赤外吸収バンドを生じる。種々の振動エネルギー準位間の遷移は選択則に従う。

いま, 平衡距離 r_e にある質量 m_1 , m_2 の 2 原子から成る分子で, 2 つの原子の原子間距離を $r + r_e$ まで増加させようとするとき, 作用する復元力 f は $f = -Kr$ である。 K は力の定数で古典力学によれば $K = 4\pi^2 \bar{\nu}^2 \mu$ で与えられる。ここで $\bar{\nu}$ は振動因子 (s^{-1}), μ は $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$ で定義される換算質量である。波数 γ (cm^{-1}) = $\bar{\nu}/c$ (c は光の速度) であるから, 赤外分光により $\bar{\nu}$ を測定することにより, 分子の化学結合の強さ K をも算出することができる。

また, 赤外線の吸収強度 I は次の Lambert-Beer 則に従う。

$$I = I_0 \exp(-\epsilon d X)$$

ここで, I_0 は赤外線の入射強度, X は試料の濃度, d はその厚さ, ϵ は試料の吸収の度合いを表わす吸光係数である, 吸収強度の測定により, 試料の濃度についての定量分析も可能である。

5.3 結 果

赤外分光法 (FT-IR) が, 固体表面原子とガス分子の相互作用を定量的に調べるのに適していることを示す例として, Si 表面上での SiH, SiH₂ に関する最近の実験結果⁷⁾について述べる。図 9 は電解チャージにより水素を付加した 6 μm 厚さのポーラスな Si の赤外吸収スペクトルを示したもので, 縦軸は吸光度で吸光度は $-\log_{10}(I/I_0)$ で定義される。図には SiH の伸縮振動 (2110 cm^{-1}), SiH₂ の伸縮振動 (2087 cm^{-1}), SiH₂ の変角振動 (910 cm^{-1}), SiH_n の変角振動 (666 ~ 625 cm^{-1} 附近), Si-Si の伸縮振動 (616 cm^{-1}), Si-O-Si の非対称の伸縮振動 (1107 cm^{-1}) による赤外吸収ピークが観察されている。加熱に伴う SiH, SiH₂ の伸縮振動による赤外吸収スペクトルのピーク強度変化を調べることにより, SiH, SiH₂ の放出のための活性化エネルギーが, それぞれ, 65 kcal/mol, 43 kcal/mol と決められている。このような研究から, Si 表面での SiH, SiH₂ 表面種の化学結合エネルギーについて考察が加えられる。ここで示した例は, FT-IR が物質表面でのガス分子の吸着, 解離, 離脱反応の研究に有効である一例に過ぎない。ガス雰囲気下で温度変化に伴う, 赤外吸収スペクトルの変化をその場で直接測定・解析することは固体表面の化学機能性についてより直接的な情報を提供できると思われる。

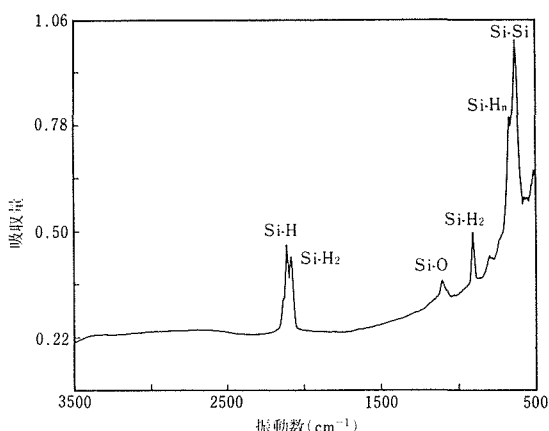


図 9 電解チャージにより水素を付加した厚さ 6 μm のポーラスな Si の赤外吸収スペクトル⁷⁾

参 考 文 献

- 1) Ramanujachary, K. V., Greenblatt, M. and McCarroll, W. H. : J. Cryst. Growth, **70** (1984), 476.
- 2) Stephenson, N. C. : Acta Cryst., **20** (1966), 59.
- 3) Onoda, M., Matsuda, Y. and Sato, M. : J. Sol. St Chem., **69** (1987), 67.
- 4) Shlenker, C., Dumas, J., Escribe-Filippini, C., Guyot, H., Marcus, J. and Fourcadot, G. : Phil. Mag., **B 52** (1985), 643.
- 5) Guyot, W., Schlenker, C., Fourcadot, G. and Konate, K. : Solid State Comm., **54** (1985), 909.
- 6) Gveenblatt, M., Ramanujachary, K. V. and McCarroll W. H. : J. SolidState Chem., **59** (1985), 149.
- 7) Gupta, P., Colvin, V. L. and George, S. M. : Phys. Rev., **B37** (1988), 8234.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) γ - Mo_4O_{11} の結晶異方性と色, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 61. 10.
- 2) γ - Mo_4O_{11} の反射スペクトル, 下田正彦, 八木沢孝平, 大河内真, 吉川明静, 日本金属学会, 62. 4.

(誌上)

- 1) Anisotropy of Colour Properties in γ - Mo_4O_{11} , Shimoda, M., Yagisawa, K., Okochi, M. and Yoshikawa, A., J. Mater. Sci. Lett., **6** (1987), 1331.
- 2) Charge-Density-Wave Behavior at Low Temperature in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, Tsutsumi, K. and Shimoda, M., Japan. J. Appl. Phys., **26** (1987) suppl. 26-3, p.613.

人工一次元金属の合成に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究
構造制御研究部
中谷 功*, 小澤 清*, 古林孝夫*
昭和 61 年度

要 約

微粒子触媒を用いた CVD 法によりほう化チタン (TiB_2) 極細ひげ結晶を作製している。微粒子触媒は 24.5at % Ni-Ti 合金インゴットを粉碎したものを用いている。 BBr_3 と TiCl_4 をそれぞれ H_2 により希釈し、加熱して微粒子触媒を担持したグラファイト基板上に導入している。その結果基板温度が $950\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で TiB_2 ひげ結晶が得られている。得られた TiB_2 ひげ結晶は直径が数nm \sim 100nm に分布しており、長さは十数 μm であり、その成長方位は $[211]$ である。ひげ結晶の成長機構としては気相—液相—固相機構 (VLS 機構) が考えられる。

1 緒 言

遷移金属 2 ほう化物 MB_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}$) 及び MgB_2 , AlB_2 は互いに同じ結晶構造 C32 型をとり、高い融点と高い硬度、並びに高い電気伝導度を共通して持っている。

それらの中で TiB_2 は今までに最もよく研究され、基本的な性質が比較的明らかになっている。すなわち融点は 2980°C であり、ピッカース硬度は $3400\text{kg}/\text{mm}^2$ である。また Al, Ti などの金属に対してある程度のぬれ性もっている。電気伝導型は N 型を示し、キャリア濃度は $10^{21}/\text{cc}$ と低く、電気的には半金属に属する。一方電気伝導度は高く、 $1.1\times 10^5 (\text{ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ であり、電子移動度が著しく大きいことをあらわしている。

TiB_2 の結晶構造は図 1 に示すように、Ti 層と B 層が交互に積み重なった層状構造であり、その空間群は $\text{P6}/\text{mmm}$ である。すなわち B 原子がグラファイトと同じ六角網面を形作り、Ti 原子がその網面の間に存在し、12 個の B 原子によって作られる六角柱の中央に位置している。Ti 原子は電子を B 層に与え 2 価の

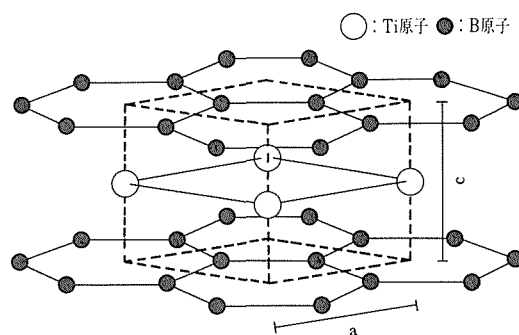


図 1 TiB_2 の結晶構造

正イオンとなり、一方 B は B^- となり、炭素と等価な電子配置 (sp^2 , p_z) をとり、その結果 B はグラファイトと同じ六角形の平面格子を形成し、同時にグラファイトとよく似たバンド構造をとると考えられている^{1)~2)}。

TiB_2 結晶は今までに粉末状のもの、バルク状単結晶³⁾及び薄膜状のものが得られている。しかし TiB_2 ひげ結晶は育成されていない。 TiB_2 ひげ結晶は優れた強度と耐熱性のために、繊維分散強化合金の繊維材としての有用性が期待される。一方極めて細い繊維状の単結晶 TiB_2 はバルク電気伝導とは異なる一次元的電気伝導の特徴を調べる対象として興味深い。

本研究では微粒子触媒を用いる気相—液相—固相法を TiB_2 系に適用し、 TiB_2 の極細ひげ結晶の作成法を研究した。*

現在の所属: *機能特性研究部

** : TiB_2 について数年前、その多結晶体を静水圧下で処理すると、室温超電導体かあるいは室温で極めて電気伝導度の高い状態になったというニュースがあった¹⁾。しかしその後どうなったか明かでない。

2 実験方法

図2に反応装置の略図を示す。反応管としては内径42mm 透明石英管を用い、透明石英のスペーサーを介して半円柱状のグラファイト製サスセプターを反応管中心軸に位置するように置き、その上に後述する金属、合金微粒子触媒を担持したグラファイト製基板あるいは多結晶アルミナ製基板を設置した。加熱は石英製反応管を通して外部から赤外線イメージ炉を用いて行ない、グラファイト製サスセプターのみを選択的に加熱した。一方、反応管の外壁は反応生成物が反応管内壁に膜状となって析出するのを防ぐため、冷却窒素ガスジェットにより強制的に冷却した。反応部分の温度は、グラファイト製サスセプターにうがった穴に設けた熱電対により制御した。

金属微粒子触媒としては、結晶成長温度で均一な液相を形成するという条件から24.5at % Ni-Ti 合金(融点955℃)、50at % Ni-B 合金(融点830℃)及び59at % Pd-B 合金(融点1100℃)を選び、それらの合金インゴットをそれぞれめのう乳鉢により長時間粉碎し、微粒子化した物を用いた。24.5at % Ni-Ti 合金は以下の方法により作製した。すなわち、Ni、及びTiの各粉末を化学量論的組成に秤量し、透明石英製のアンブルに真空封入した後、890℃で24時間加熱し固相-固相反応をさせ、反応生成物をメノウ乳鉢で粉碎し、さらに同様の熱処理操作を3回繰り返した。なお、このようにして得られた合金微粒子は粉末X

線回折の結果、Ti₂Ni 相とα Ti 相との混合物であった。他の合金についてもこれとほぼ同様な方法により作製した。その他の触媒として、24.5at % Ni-TiB₂ 三元合金、さらに金属元素のNi, Pt, Pd も検討した。これら触媒の担持の方法は合金微粒子についてはそれらをグラファイト下地表面に塗り付けて担持し、金属元素についてはそれらを基板に真空蒸着法により蒸着し、担持した。

原料のTiCl₄ (純度99.9 %, Cerac 社製), BBr₃ (純度99.9 %, Cerac 社製)をそれぞれ0℃に保持した蒸発器に入れ、H₂ ガスで飽和させたそれらの蒸気(TiCl₄ では3.1Torr, BBr₃ では19Torr)を更にH₂ ガスにより希釈し、反応管内に導入した。このとき全流量を200cc/min と一定とし、両蒸発器に導入するH₂ の流量割合を調節することにより、TiCl₄ とBBr₃ の分圧比を0.3~3 の範囲で変化させた。また下地温度は600~1500℃の種々の温度とし、反応時間は50~180分とした。

反応生成物は加速電圧125 kV の電子顕微鏡を用い、形態を観察するとともに、その電子線回折図形から、相の同定並びに結晶学的性質を測定した。また粉末X線回折法も併用した。

3 実験結果および考察

TiCl₄, BBr₃ 及びH₂ の反応のもとで、目的とするTiB₂ が析出することを確認するため、触媒微粒子を用いることなく、原料ガス分圧比 $P_{\text{TiCl}_4}/P_{\text{BBr}_3}$ を1と一定し、種々の反応温度に対してグラファイト下地上に得られる反応生成物を調べた。その結果、表1に示すように反応温度が750~1100℃の広い温度範囲でTiB₂ の多結晶膜が得られることがわかった。またこの析出反応は下地の種類によらず、アルミナ下地を用いた場合も結果は同様であった。これらのTiB₂ 膜は銀灰色の金属光沢を持ち、ち密な構造をもっていた。

次にTiB₂ ひげ結晶の成長に対する触媒の効果を調べるために、種々の合金微粒子、すなわち24.5at % Ni-Ti, 24.5at % Ni-TiB₂ 三元合金および50at % Ni-B 合金に対して上記と同様の実験を行なった。それらの結果を表1に合わせて示す。24.5at % Ni-Ti 合金微粒子を触媒として用いたとき、基板温度が850℃以下では粉末状のTiB₂ 微結晶が析出し、また950℃~1100℃の温度範囲では目的とするTiB₂ ひげ結晶が成長した。これらは基板上において触媒が存在する部分にのみ選択的に成長した。他方24.5at % Ni-TiB₂ 微粒子を触媒として用いた場合は基板温度が

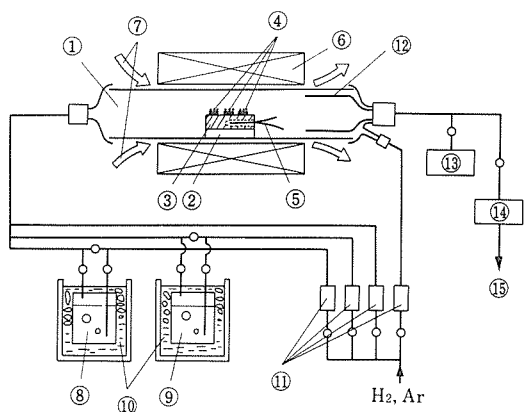


図2 TiB₂ひげ結晶の成長装置。

①透明石英製反応管、②透明石英製スペーサー、③グラファイト製基板ホルダー、④触媒微粒子、⑤熱電対、⑥赤外線イメージ炉、⑦冷却窒素ガスジェット、⑧TiCl₄ 蒸発器、⑨BBr₃蒸発器、⑩氷水、⑪質量流量計、⑫ダンパー管、⑬真空ポンプ、⑭トラップ、⑮排気

表1 種々のNi合金微粒子触媒を用いたとき、得られる反応生成物の反応温度による違い。
ただし、原料ガス分圧比 P_{TiCl_4}/P_{BBr_3} は1とした。

記号はf：フィルム状，P：微小結晶，W：ウィスカーの略である。

触媒 \ 反応温度(℃)	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
なし	TiB ₂ (f)		TiB ₂ (f)	TiB ₂ (f)		TiB ₂ (f)		TiB ₂ (f)
24.5at%Ni-Ti	TiB ₂ (f)		TiB ₂ (P)	TiB ₂ (P)	TiB ₂ (W)	TiB ₂ (W)		TiB ₂ (W)
24.5at%Ni-TiB ₂			B(W)	B(W)		TiB ₂ (P)		
50at%Ni-B				B(W)		B(W)		B(W)

1000℃においてTiB₂微結晶が析出する一方、900℃以下では菱面体晶Bひげ結晶が成長した。また50at%Ni-B合金微粒子を触媒として用いた場合も同様に菱面体晶Bひげ結晶しか得られなかった。またその他の触媒、すなわち36.5at%Pt-B合金、及び59at%Pd-B合金、並びにNi、Pd及びPtのそれぞれ単体金属を用いた場合は、実験を行なった基板温度が900～1100℃の範囲ではすべて非晶質Bあるいは菱面体晶Bのひげ結晶が生成された。

次に24.5at%Ni-Ti合金微粒子触媒を用いた場合について、基板温度を1000℃と一定とし、原料ガス組成を変化させた時に生成されるひげ結晶の違いについて検討した。得られた結果を表2にまとめて示す。TiCl₄とBBr₃の分圧比が3～1の範囲では目的とするTiB₂ひげ結晶が得られ、またその単位時間当りの生成量はBBr₃の割合の増大にともなって増加する。しかしBBr₃の割合をさらに大きくすると、菱面体晶Bのひげ結晶が生成されやすくなることがわかった。24.5at%Ni-Ti合金微粒子触媒を用い、基板温度1000℃の条件で育成されたTiB₂ひげ結晶の電子顕微鏡写真を写真(a)に示す。ひげ結晶は下地から無秩序な向きに混みあって成長している。その形は直線的なものも屈曲したものも存在し、また直径は数nm～100nmに分布し、それらの形態はさまざまである。ひげ結晶の長さは長いものでは十数μmである。また各ひげ結晶の先端には触媒微粒子と思われる小塊が存在

表2 24.5at%Ni-Ti合金微粒子触媒を用いたとき、得られるひげ結晶の原料ガス分圧比による違い。
ただし、反応温度は1000℃とした。

原料ガスの分圧比 P_{TiCl_4}/P_{BBr_3}	3	1.5	1	0.3
生成したウィスカーの種類	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	B菱面体晶

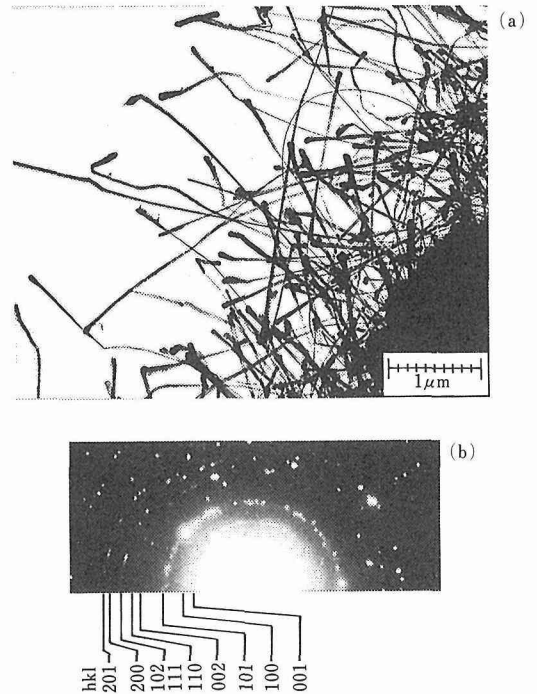
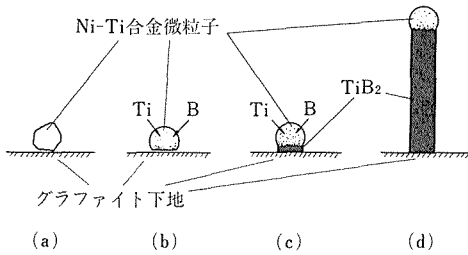


写真1 (a)TiB₂ひげ結晶の電子顕微鏡写真
(b)その電子線回折図形

在している。このことはひげ結晶の成長機構が気相—液相—固相機構(vapor-liquid-solid機構)であることを示唆している。写真(b)はひげ結晶の集合の電子線回折図形であるが、回折線はすべてTiB₂の回折線として指数付けされる。一方個々のひげ結晶の制限視野回折からそれぞれの結晶は単結晶であり、その成長方位は[211]であることがわかった。

以上の実験結果から推察されるおおよそのTiB₂ひげ結晶の成長メカニズムを図3に示す。図3(a)に示すように、触媒となるNi-Ti合金微粒子をグラファイ

図3 TiB_2 ひげ結晶の成長モデル

ト基板に担持し、(b)加熱するとその合金微粒子は融解しグラファイト基板上に液滴を形成する。さらに気相中において TiCl_4 と BBr_3 の還元反応の進行により遊離した Ti 及び B 原子が微小液滴中に溶解する。そこで液滴—気相界面と液滴—下地界面との界面エネルギーの間に有意な差が存在し、かつ後者の界面エネルギーが低いとすれば、(c)に示すように、溶解した原子は液滴内部を拡散し、液滴—下地界面に析出することが予想される。さらに触媒合金に対する TiB_2 の分配係数が0に近いとすれば、(d)に示すように、析出の過程で触媒合金成分が消耗されることなく、析出は気相から Ti 及び B 成分が供給されるかぎりいつまでも続き、合金液滴は常に TiB_2 ひげ結晶の先端にあり、ひげ結晶はどんどん長くなっていくと考えられる。このようなモデルに基づけば、有効な触媒となりうる合金種の選択のための判断がある程度可能となり、今後より良質のひげ結晶を育成するためのガイドラインが得

られるものと思われる。

4 結 言

微粒子触媒を用いた CVD 法により、 TiB_2 ひげ結晶を作製した。微粒子触媒としては 24.5at % Ni-Ti 合金インゴットをめのう乳鉢により長時間粉碎したものをを用いた。 TiCl_4 と BBr_3 を H_2 によりそれぞれの成分分圧を 1Torr に希釈し、上記微粒子触媒を担持し加熱したグラファイト基板上に導入した。その結果基板温度が $950\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で TiB_2 ひげ結晶が得られた。なお 24.5at % Ni-TiB_2 三元合金、50at % Ni-B 、36.5at % Pt-B 、59at % Pd-B の各二元合金及び Ni 、 Pt 、 Pd の各単体金属はいずれも TiB_2 ひげ結晶の成長に関して効果は認められなかった。

得られた TiB_2 ひげ結晶は直径が数 $\text{nm}\sim 100\text{nm}$ に分布しており、その長さは十数 μm であった。またひげ結晶の成長方位は $[211]$ であった。成長のメカニズムとしては VLS 機構が考えられる。

参 考 文 献

- 1) Lipscom, W. N. and Britton, D. : J. Chem. Phys. **33** (1960) 275.
- 2) Tanaka, T. and Ishizawa, Y. : J. Phys. C : Solid State Phys. **13** (1980) 6671.
- 3) Nakano, K., Hayashii, H. and Imura, T. : J. Crystal. Growth **24/25** (1974) 678.
- 4) Electronics, Oct. 9 (1980) 41.

反応性ガス原子イオン銃を利用した セラミックス・金属複合超格子作製法に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

機能材料研究部

小川恵一^{*1}，羽多野毅^{*1}，浅田雄司^{*1}，

中村恵吉^{*1}，青木晴善^{*2}

理化学研究所

丹波護武，坂本雄一^{*3}

東京大学生産技術研究所

小柴 俊，七尾 進

昭和 61 年度

要 約

近年、高度の機能性を有する材料を、材料設計理論に基づいて、探索・合成する試みが半導体超格子・金属積層膜の分野で推進されている。これらの物質は、結晶構造を原子・分子のレベルで制御しながら合成する必要があるため、分子線エビタキシー法で代表される超高真空技術をもって実現される。新機能発現のためには、新物質を合成する上で、極端に性質の異なる、例えば金属とセラミックスを組み合わせることの重要性が、材料設計理論の立場からも指摘されている。本研究では、分子線エビタキシー法によって酸化物・窒化物等のセラミックスを合成するための反応性ガス原子イオン銃を開発することを目的としている。酸素・窒素といったガス原子の導入は、超高真空技術を背景に確立された分子線エビタキシー法にとっては、致命的とも言える障害であるが、これを電子サイクロトロン共鳴法を応用した反応性ガス原子イオン銃を開発することによって克服した。高真空中下（ $\sim 10^{-3}$ Pa）で高いイオン化率を達成し、100V 以下の加速エネルギーでも、10mA 以上のイオン電流が得られたことが要因である。本研究で開発・試作された高真空中に適合する反応性ガス原子イオン銃を分子線エビタキシー装置等の高真空薄膜合成装置に組み合わせることにより、単にセラミック薄膜の蒸着ばかりでなく、金属・セラミック積層薄膜という新しい分野における材料開発が可能となる。

1 緒 言

近年、材料の各分野において、高度の機能性を有する物質の探索・合成に対する要求が高まってきた。金属の場合を例にとっても、超電導・磁性・電子エレクトロニクスといった代表的な高機能の多くは、物質中の原子・電子に起因する極めてミクロな過程に立脚している。従って、実際の探索・合成においても、ミクロ理論の予測に基づき、原子・分子レベルでその結晶構造を制御しなければならない。このような、物質合成法のなかでも、分子線エビタキシー法（MBE 法）

は、人工的な制御性が高く、半導体ばかりでなく金属の分野にも幅広く適用されてきた。

本研究では、超高真空技術の粋ともいえる MBE 法に、従来その阻害要因として排除されてきた、反応性ガス分子（酸素・窒素といった、蒸着される金属原子と化合物をつくる気体元素を指す）を併用可能ならしめることにある。MBE 法の適用範囲を酸化物・窒化物といった化合物の分野にまで拡張すれば、原子レベルで制御されたセラミック薄膜の合成、金属・セラミック積層薄膜の人工合成が可能となる。

上記の目的を達成するために、MBE 法と併用可能な反応性ガス原子イオン銃を設計・試作し（2 章）、

現在の所属：^{*1} 表面界面制御研究部

^{*2} 基礎物性研究部 ^{*3} 東洋大学

その特性を調べた(3章)。

2 反応性ガス原子イオン銃の設計及び試作

2. 1 諸元

MBE 法と併用可能な反応性ガス原子イオン銃に要求される諸元は、以下のとおりである。

- (1) 分子ビームを擾乱することのない真空中で反応性ガス原子イオンを照射できること。蒸着分子の平均自由行程を蒸着源・基板間の距離よりも長くする必要がある。 10^{-3} Pa 以下の反応性ガス圧でイオン照射することが条件となる。
- (2) 電子ビーム蒸着源が安定に作動する真空中($\sim 10^{-3}$ Pa 以下)が必要。
- (3) 合成される薄膜の結晶構造を破壊することのない低加速エネルギーでイオンビームがとりだされること。 $(\sim 100\text{V}$ 以下)
- (4) 基板の大きさ・最低 $10\times 10\text{mm}^2$ 以上の範囲に均一なイオンビーム照射ができること。
- (5) MBE 装置に取り付け可能な大きさであること。

上記の諸元を満たすために、反応性ガス原子イオン銃として、電子サイクロトロン共鳴(ECR)の原理により、比較的高真空($10^{-3}\sim 10^{-4}$ Pa)で反応性ガス分子によるプラズマを発生させ、このプラズマから反応性ガス原子をイオンビームとして取り出す方式を採用した。ECR を利用したマイクロ波プラズマは、表1に示す様に、低ガス圧での放電・低エネルギー領域でのイオンエネルギー制御・高イオン化率・高イオン温度・多価イオンの存在・高ラジカル濃度・大面積照射可能といった種々の優れた特徴を有することから、各方面で注目されている¹⁻³⁾。特に、サブミクロン領域の半導体微細加工への応用が活発に進められている。また、薄膜合成への応用も始められている。本研究では、これをさらに積層薄膜化技術に応用し、分子レベルでの人工結晶合成にまで進めようとするものである。

表1 各種プラズマの特徴

	グロー放電	RFプラズマ	ECRプラズマ
動作ガス圧(Pa)	$10^{-1}\sim 10^2$	$10^{-1}\sim 10^2$	$10^{-3}\sim 10^{-1}$
イオン化率(%)	$10^{-5}\sim 10^{-4}$	$10^{-5}\sim 10^{-4}$	$10^{-3}\sim 10^{-1}$
イオン温度(K)	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$	$10^3\sim 10^4$
プラズマ密度(cm^{-3})	$10^8\sim 10^{10}$	$10^8\sim 10^{10}$	$10^9\sim 10^{12}$

2. 2 ECR 法の原理

電子サイクロトロン共鳴(ECR)とは、磁界中で円運動する電子が、その円運動の振動数(サイクロトロン振動数)に共鳴する電磁波を吸収して加速される現象である⁴⁾。量子力学的には、静磁界中での Landau 準位間の遷移(励起)を引き起こすことに対応する。振動数 ν は、磁束密度を B とすると、

$$\nu = \frac{e}{2\pi m} B$$

と表される。ただし、 e は電子の電荷、 m は電子の静止質量である。汎用の 2.45GHz のマイクロ波を吸収させる場合は、 8.75×10^{-2} [tesla] の磁束密度を発生させればよいことになる。

2. 3 ECR イオン源の設計

ECR イオン源は次の3つの部分より構成される。

- [1] ECR イオン源用電源
- [2] マイクロ波導波管及び矩形・同軸管変換器
- [3] ECR プラズマ発生空洞

次に各部の設計・仕様を示す。

[1] ECR イオン源用電源

原子・分子レベルでの制御を可能とするため、プラズマの安定性が重要である。図1に示す様に、本研究で用いたマグネトロン(東芝製・2M172-A)の V-I 特性は一般のマグネトロン同様に、発振状態では電圧がほぼ一定($\sim 4\text{kV}$)で逆に電流依存性が高い。従って通常の電圧制御型の高圧電源では、マグネトロンの出力を $\pm 1\%$ 以下程度に安定化することは難しい。

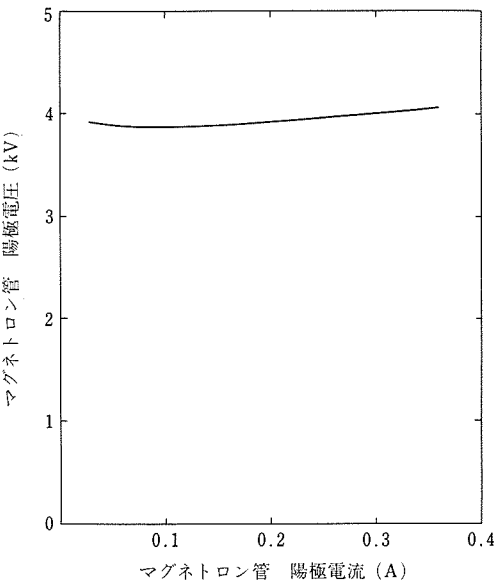


図1 マグネトロン管(東芝2M-172A)のV-I特性

電圧の1%の変動で出力は10%以上変動してしまう。そこで、本研究ではマグネトロン専用開発された電流制御型の高圧電源を用いた。表2にマグネトロン管の特性を示す。

表2 マグネトロン管(東芝2M172A)の特性

発振周波数 (GHz)	平均出力 (W)	陽極電圧 (kV)	平均陽極電流 (mA)
2.455±10	840	4.0	300

イオンの引き出し・加減速に対する要請から、ECR イオン源はアースからフローティングで使用できなければならない。加速電源(0~+1kV)及び引き出し(減速)電源(0~−3kV)が組み込まれている。

[2] マイクロ波導波管及び矩形・同軸管変換器

マグネトロン管で発生したマイクロ波を次ぎに挙げる各導波管により効率的にECRプラズマ発生空洞に導入する。図2にその外観を示す。

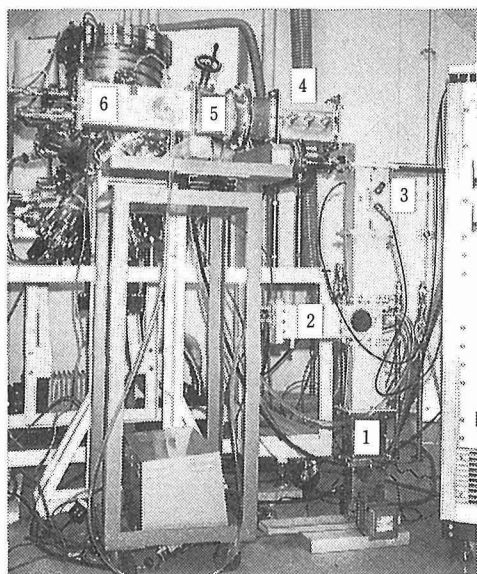


図2 マイクロ波導波管の外観

1) アウトプット・カップラー：マグネトロンを取り付ける導波管で、マグネトロンが発生したマイクロ波を2.45GHz用EIAJ規格の矩形導波管に導く。

2) アイソレーター：サーキュレーターと無反射終端を組み合わせたもの。サーキュレーターにより、進行波はそのまま通し、反射波のみ無反射終端に導き吸収する。反射波は、熱となって吸収されるので冷却が

必要である⁵⁾。

3) パワー・モニター：方向性結合器を用いて進行波または反射波のみを一部、分波してその電力をモニターする。

4) E-H・チューナー及びスリー・スタブ・チューナー：導波管全体の構成による反射波を打ち消してゼロにする働きをする。反射波と位相の180°ずれた反射波を人為的に作り出して、互いに打ち消しあう。

5) チョーク・フランジ：イオンビームの加減速のため、ECRイオン源には真空容器に対して電位を付加する必要がある。導波管全体を含めて高電圧にするのは危険であるため、最終段で絶縁してここから先だけに電圧を印加する。絶縁した隙間からマイクロ波が洩れることのないように管内波長の1/4の辺で折り返し多重反射を起こさせるのがチョーク・フランジの役目である。

6) 矩形・同軸変換器：矩形導波管中の電界を同軸コーンの中に準静的に集束していくもので、この同軸管によってマイクロ波をECRイオン源プラズマ発生空洞に導入する働きをもつ。同軸管の内外導体の間を伝播したマイクロ波は、1/4波長飛び出した内導体よりECRプラズマ空洞に放出される。

[3] ECRプラズマ発生空洞

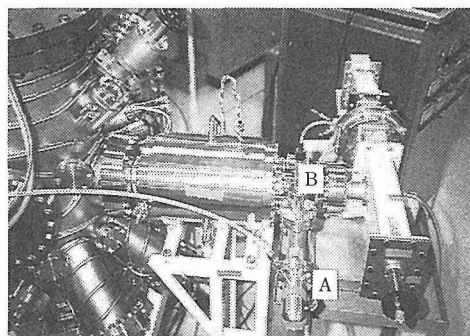


図3 ECRプラズマ発生空洞の外観

ECRプラズマ発生空洞の外観を図3に示した。また、図4に側面図を、図5に断面の磁界分布の概念図を示した⁶⁾。空洞はSUS304ステンレス製で内径134mm・長さ250mmである。内径は2.45GHzのマイクロ波のラディアル方向への振動モード(E_{01} モード)の遮断波長よりも長くとりあてられている⁶⁾。また、口径150mmのICFフランジを介して主真空容器と結合することを想定している。長さは、この内径における管内波長(169mm)よりも長くとりあてられている。空洞の

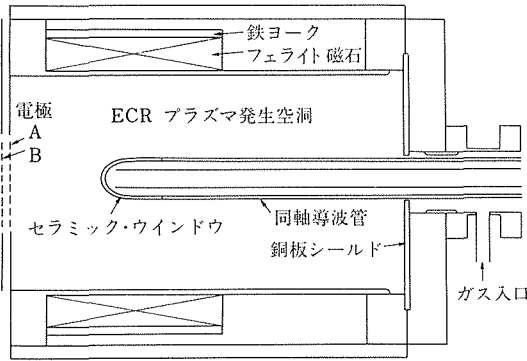


図4 ECRプラズマ発生空洞の側面図

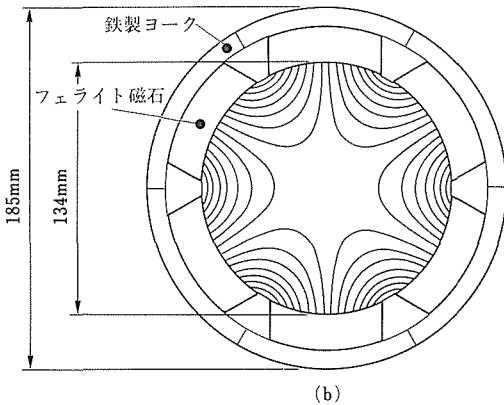
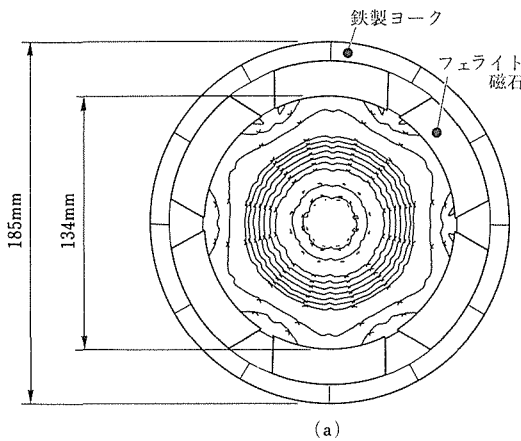


図5 ECRプラズマ発生空洞の(a)等磁場強度曲線及び(b)6極カusp磁場の磁気力線

中心軸に沿って、背後より同軸導波管が挿入され、内導体の飛び出したアンテナ部は空洞のほぼ中心に設置される。この同軸導波管は前後に $\pm 30\text{mm}$ 移動可能である。同軸導波管のアンテナ部は真空を保つためにセラミックス・ウインドウでシールされている。空洞

の背面は反射波の回り込みを最小にするため銅製の円板でシールされている。背面の真空フランジの隙間から反応性ガス分子がバリヤブル・リーク・バルブ(図3-A)を通して導入される。また導入ガスの圧力はピラニ・ゲージ(図3-B)で測定される。

ECRプラズマ発生のもう一つの条件である磁界は、空洞の外周に密着して置かれた6個の永久磁石によって与えられる。永久磁石はフェライト製で残留磁束密度 $0.43 [\text{tesla}]$ で、カusp磁場を形成し、 2.45GHz のマイクロ波に対する ECR 条件 ($0.0875 [\text{tesla}]$) を中心軸から 35mm 付近に発生する。この部分で電子が加速され、プラズマが発生する。磁石に近い外側ほど磁界が強いので電離したイオンは磁界の弱い中心軸方向に集まり、さらに軸に沿ってプラズマ発生空洞から流れ出ようとする。

図4のA、Bはイオン引き出し用の加速電極及び引き出し(減速)電極を示す。電極の直径は、 $60\text{mm} \phi$ である。AはECRプラズマ発生空洞と等電位であり、Bとの電位差でイオンを引き出し、主容器との電位差がイオンの加速電圧となる。Bと主真空容器の間には、逆バイアスがかけられて必要に応じてイオンを減速する。

3 高真空中でのECRプラズマの発生及びイオンビームの測定

3.1 実験方法

ECRイオン源を主真空容器に取り付け、ターボ分子ポンプで 10^{-6}Pa 台まで排気する。ECRプラズマ発生空洞部には、真空ゲージが取り付けられないので、空洞内の真空度は、主容器のB/Aゲージ又はシュルツ・ゲージの読みから推測する。ECRイオン源の背後より酸素ガスをバリヤブル・リーク・バルブにより導入し、 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 程度の圧力でマグネトロンを励磁してマイクロ波を発生させ、チューナーを調節してプラズマを発生させる。プラズマがいったん発生したら、チューニングを繰り返しながらガス圧力を下げる。ガス圧 (P_{O_2}) ・ マグネトロン管電流 ($I_{\text{magnetron}}$) ・ 加速電圧 (V_{acc}) ・ 引き出し(減速)電圧 (V_{dec}) をパラメータとして、イオン電流 (I_{ion}) を測定する。

3.2 結果

[1] マグネトロン管電流依存性

プラズマ発生後、酸素ガス圧を $1.3 \times 10^{-3}\text{Pa}$ に固定し、主容器に流れ込むイオン電流のマグネトロン管電流依存性を調べた。加速電圧はゼロ、引き出し(減速)電圧は -100V で、イオン電流値で評価した。図

6に示す様に0.17Aでプラズマが発生し、9.8mAのイオン電流が得られた。マグネトロン管の最大定格840Wを考慮して、0.25Aまで電流を増加させたが、イオン電流は10.6mAであり、飽和の傾向を示した。

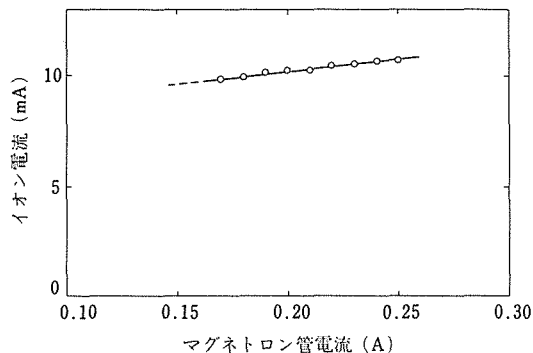


図6 イオン電流のマグネトロン管電流依存性

[2] 酸素ガス圧依存性

主容器に流れ込むイオン電流の酸素ガス圧依存性を図7に示した。マグネトロン管電流として0.2A、引き出し電圧として、 $V_{dec} = -100V$ を印加した。主容器のB/Aゲージで測定して、 $8 \times 10^{-4} Pa$ までプラズマが安定に生成した。ただし、 $1 \times 10^{-3} Pa$ 以下の酸素ガス圧では、イオン電流が急激に減少を示した。

ECRプラズマ発生容器内の酸素ガス圧は、引き出し電極のコンダクタンスから予想して、主容器のガス圧の2~3倍になっていると考えられる。しかし、金属元素蒸着のために必要とされる真空度は、主容器の真空度であるから、 $\sim 1 \times 10^{-3} Pa$ 以下という要求を満たすことができた。

図7には、酸素ガス圧 $7 \times 10^{-2} Pa$ 付近に極小がある

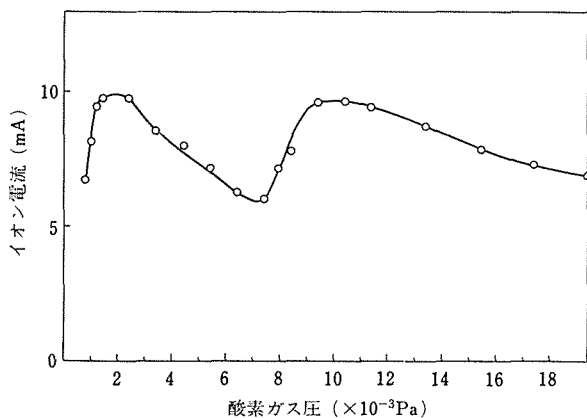


図7 イオン電流の酸素ガス圧依存性

が、チューナーを調節して最適の整合をとることで解消されるはずである。

[3] 引き出し（減速）電圧依存性

主容器に流れ込むイオン電流の引き出し電圧依存性を図8に示した。マグネトロン管電流は0.2A、加速電圧はゼロ、酸素ガス圧は $1.3 \times 10^{-3} Pa$ で測定をおこなった。イオン電流は、引き出し電圧-30~-80V付近で急激に増加して-100V以下では、やや減少気味であるがほぼ一定である。

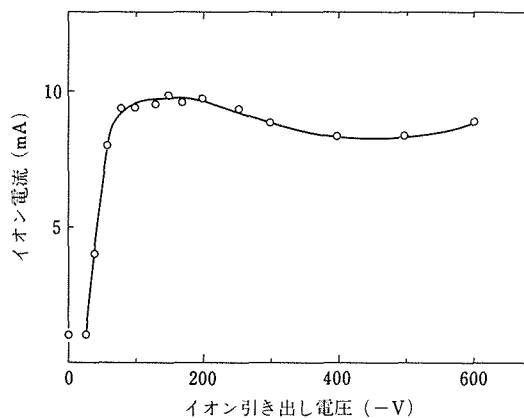


図8 イオン電流の引き出し電圧依存性

[4] 加速電圧依存性

主容器に流れ込むイオン電流の引き出し電圧依存性を図9に示した。マグネトロン管電流は0.2A、引き出し電圧は、ゼロ及び-100Vで測定を行った。引き出し電圧ゼロの場合、イオン電流は加速電圧が0~50Vで急激に増加し、50~650Vの範囲でほぼ直線

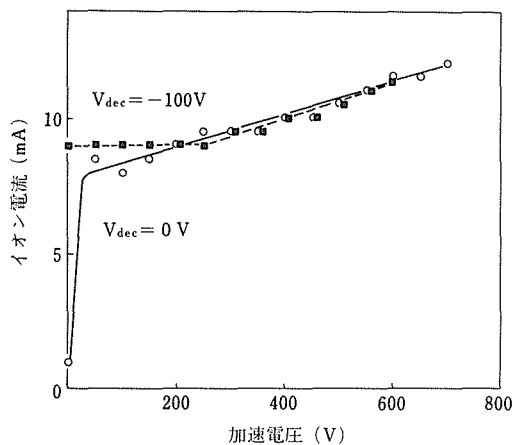


図9 イオン電流の加速電圧依存性

的に増加した。引き出し電圧が -100V の場合は、加速電圧が $0\sim 100\text{V}$ までは変化がなく、 100V 以上で緩やかに増加を示した。

4 考 察

4. 1 イオン電流密度

プラズマはその密度が高くなると電磁波のエネルギーを吸収して、電磁波を遮断する。プラズマの電磁波に対する遮断周波数は、その密度で決まり、 2.45GHz のマイクロ波の場合、 $\sim 7 \times 10^{10}\text{cm}^3$ であり、 13.56MHz のラジオ波の場合には、 $\sim 10^8\text{cm}^3$ である。これが本研究でマイクロ波を選択した理由のひとつである。主容器に流れるイオン電流のマグネトロン管電流依存性が小さいことは、ECR プラズマが入力電力に対して飽和挙動を示していることを意味する。したがってマイクロ波電導波管の設計及びチューニングが適切で、密度の飽和したプラズマによってマイクロ波の侵入が遮断されていることを示す。さらに高いプラズマ密度を要求する場合は、マイクロ波の周波数を上げなければならない。

ECR プラズマの場合は、本方式で用いられたようなカスプ磁場による荷電粒子の反射や発散磁界中でのドリフトを利用して、低いエネルギーでイオンビームを取り出すことができるのが特徴である。本方式では、引き出し電圧で -80V 、加速電圧で 50V と、 100V 以下の定電圧で効率的にイオンを取り出すことができた。この電圧値は、コイルで ECR プラズマ発生空洞の軸方向に磁界を与える方式¹⁻³⁾と同程度であるが、本方式では2枚の電極でプラズマ空洞と主真空容器を仕切っているため、イオンを取り出しにくい構造となっているにもかかわらず、同等の性能が得られた。これにより、照射損傷の少ない条件での酸化蒸着が可能となる。

イオン電流の酸素ガス圧依存性からわかるように、ECR プラズマ照射は、蒸着室の真空度で $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$

まで可能であることが示された。低いガス圧でプラズマが発生できるのは、ECR プラズマの特徴であるが、通常のコイルを用いた磁界方式では、 $4\sim 8 \times 10^{-3}\text{Pa}$ が報告されているのみで¹⁻³⁾、さらに低い真空度での蒸着が可能となった。これは磁界を与えるのに、永久磁石によるカスプ磁場を用いたことと、プラズマ空洞と主真空容器の間に2枚の電極を挿入して差圧を設けたことによる。本研究の確認により、真空蒸着法との整合性に問題がないことが示された。さらに、蒸着源の差動排気等を取り入れれば、長時間の安定動作にも問題がないと考えられる。

6 結 言

永久磁石を用いたカスプ磁場型 ECR イオン源を開発・試作し、次の様な特性を得た。

- [1] 酸素ガス圧 $8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ の真空度までの酸素イオンビーム照射が可能となり、真空蒸着法に反応性ガス原子イオンビームを併用した同時蒸着が可能となった。
- [2] 低い加速エネルギーでの照射が可能となり、酸化物超電導体に代表される様な複雑な結晶構造をもつセラミックス・原子レベルで構造制御された人工積層薄膜合成への応用に見通しがついた。
- [3] 真空容器に取り付け、 60mm ϕ の範囲で 10mA を越える電流を引き出すことができた。

参 考 文 献

- 1) Matsuo, S. and Adachi, Y.: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982), L2.
- 2) Matsuoka, M. and Ono, K.: Appl. Phys. Lett., **50** (1987), 1864.
- 3) 松岡茂登, 小野堅一: 応用物理 **57** (1988), 1301.
- 4) Chen, F. F.: Introduction to Plasma Physics :
- 5) 阿部英太郎: マイクロ波技術, 東京大学出版会.
- 6) Tamba, M., Ishida, Y. and Sakamoto, Y.: Proc. 10th Symp. on ISIAT '86, Tokyo (1986), 117.

気相拡散浸透法による機能性合金の製造に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

機能材料研究部

鈴木敏之^{*1}, 梶原節夫^{*2}, 笹野久興^{*2},

上原重昭^{*2}, Marc De Graef^{*3}

要 約

気相拡散浸透法によって合金を製造する際の製造条件を定めるためには、合金を構成する個々の構成相中の拡散速度などの基礎データが必要である。本研究ではこれらの基礎データの収集と、これらに基づいて種々の機能特性を有する規則格子体心立方晶である β 相の成長速度について考察した。また本方法でCu-Zn-Al形状記憶合金、Ag-Cd色記憶合金及びCu-Zn-Al色記憶合金を作成し、形状記憶特性及び色記憶特性の評価を行った。さらに、Cu-Zn-Al形状記憶合金のマルテンサイト相の変形に伴う結晶構造変化の詳細を明らかにした。

1 緒 言

密閉した容器内の離れた位置に蒸発源となる金属と試料を置き、これらをそれぞれ異なった温度に加熱することによって、蒸発源から発生した金属元素の蒸気を試料に拡散浸透させて合金を製造する気相拡散浸透法の基本原理の確立を図った。また拡散層における合金元素の拡散速度を求めるなど、製造条件を定めるための基礎データの収集と、本法で製造した形状記憶合金と色記憶合金の性能評価を行った。

2 気相拡散浸透法の原理

図1に気相拡散浸透法の原理図を示す。密閉した容器内の一端に蒸発源となる金属を置き、これと離れた位置に素材を置いて、温度傾斜炉の低温側に蒸発源、高温側に素材が位置するように容器をセットして加熱する。容器内は加熱された蒸発源から発生した蒸気で満される。この蒸気圧は蒸発源の温度によって決まる。蒸気は高温に加熱された素材の表面から吸収され、内部に核散浸透する結果、素材が合金化される。

本実験では、蒸発源として純亜鉛と純カドミウム、素材として純銅、純銀及びCu-Al合金を用いた。容器には石英管を用いた。使用した温度傾斜炉は、内径60mm、長さ1mの環状電気炉で、長さ約300mmの3

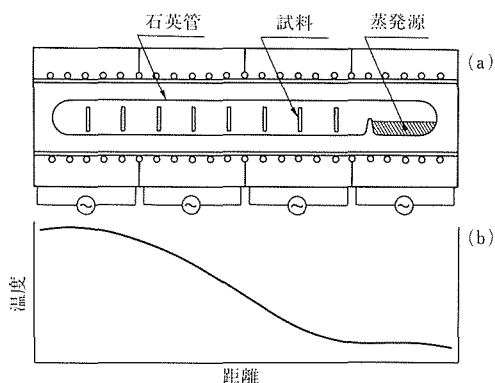


図1 気相拡散浸透法の原理図

つのゾーンに加熱帯が分れたものである。炉内の一定位置3個所の温度制御精度は $\pm 0.1\text{K}$ であった。

3 気相拡散浸透法の基本原理の確立

素材に合金元素を拡散浸透させて、希望する組成の合金を製造するためには、蒸発源温度、素材加熱温度などの拡散条件と拡散層の組成の関係を明らかにする必要がある。そこで主として素材を純銅、蒸発源を純亜鉛とした実験を行った。

試料は99.9%以上、厚さ1mmの純銅板を用いた。試料を70%硝酸水溶液で酸洗いを施した後、1073Kで1時間の焼なましを施した。この結果、結晶粒経は約 $300\mu\text{m}$ となった。焼なましした試験片数個を、

現在の所属：^{*1} 工学院大学

^{*2} 機能特性研究部

^{*3} ルーベンカトリック大

図1に示したように、内径15mmの石英管中に離して置き、一方の端に粒状の純亜鉛を入れて真空封入した。これを温度傾斜炉の中で亜鉛を低温側に、銅を高温側の所定の位置になるように置いて加熱した。亜鉛源の温度は823～1023Kの範囲で5通りの温度で実験を行った。試料の加熱温度は、亜鉛源温度の直上から150K高い温度までの範囲とした。この状態で加熱すると、石英管内の亜鉛の蒸気圧はいずれの位置でも一定であり、亜鉛源温度のみによって決定されると考えられる。亜鉛の蒸気圧はKubashewskiらのMetallurgical Thermochemistry¹⁾に記載されている式、

$$\log P = AT^{-1} + B \cdot \log T + C \cdot 10^{-3} T + D \quad (1)$$

によって求めた。ここで P は蒸気圧(torr)、 T は温度(K)、 A, B, C, D は定数であり、それぞれ-6620, -1.255, 0, 12.34である。本実験の亜鉛蒸気圧は、4.4～123torrの範囲である。

亜鉛を拡散浸透させた試料断面について、X線マイクロアナライザの線分析によって亜鉛の濃度分布を測定した結果の例を図2に示す。亜鉛源温度は973K、加熱時間は2時間である。試料温度と亜鉛源温度の差が小さいほど試料表面の亜鉛濃度は高くなり、同時に拡散層は厚くなる傾向を示した。すなわち試料温度が低いほど拡散浸透する亜鉛量が多くなることを示している。また試料温度が低いほど高亜鉛濃度の化合物が形成する。例えば、1003Kの場合は試料表面より γ 相、 β 相、 α 相が形成し、1018Kの場合は β 相、 α 相が形成している。また1048K以上では試料表面から中心部まで α 相であった。本実験は拡散対による実験であるので、2相共存領域の組成の拡散層が得られないのは当然であるが、 β 相と α 相の境界が存在する場合の

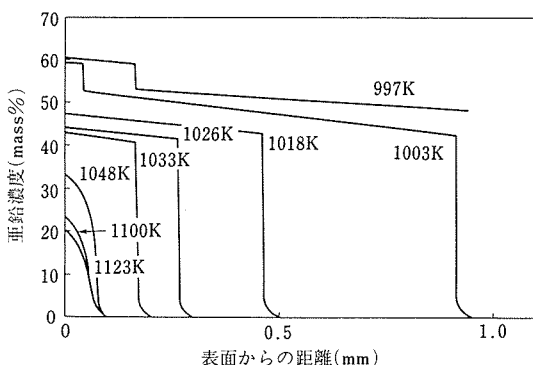


図2 亜鉛を拡散浸透させた純銅試料断面の亜鉛濃度分布 (亜鉛源温度973K, 加熱時間2時間)

境界近傍で急激な亜鉛濃度の低下を示した。銅-亜鉛2元系の平衡状態図での α 相の固溶限は、本実験の試料加熱温度では30～40%である。しかし、本実験の α/β 境界近傍の α 相中の亜鉛濃度は著しく低く、 α 相しか形成されない場合の表面亜鉛濃度よりもはるかに近い。これは後述するように β 相中の亜鉛の拡散速度が α 相中のものに比べて著しく速く、 β 相が α 相を侵食して成長するためと考えられる。

図2及びこれと同様の結果から、試料表面の亜鉛濃度を求めて、試料加熱条件との関係として平衡状態図²⁾上にプロットしたものを図3に示す。図中の各曲線は同一亜鉛源温度、すなわち同一亜鉛蒸気圧下で試料温度が異なるものを結んである。いずれの条件でも試料表面の組成は、平衡状態図の単相領域内の組成であり、形成される各相の組成領域は、平衡状態図の単相領域と一致している。また亜鉛源温度を973K一定とし、加熱時間を2時間と6時間と変化させた場合も、同一曲線上にプロットされる。したがって、試料表面の組成は、常に容器内の亜鉛蒸気圧と平衡する組成となっていることになる。この図から、気相拡散浸透法によって、単相領域内の任意組成の拡散層を得ることができることがわかる。また拡散時間を長くすれば、中心部まで均一な任意組成の合金に製造が可能となるはずである。

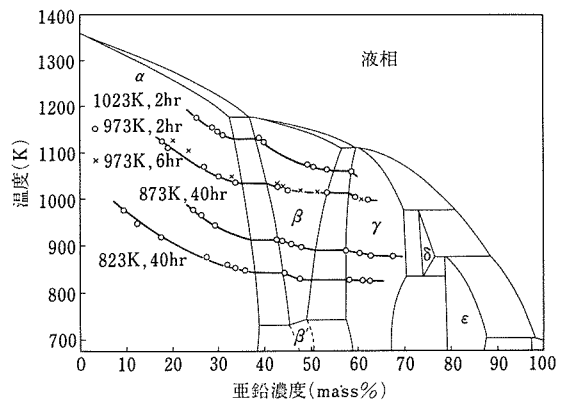


図3 試料表面の亜鉛濃度と試料温度の関係

上述した銅-亜鉛2元系のはかに、素材を銅-アルミニウム合金、蒸発源を純亜鉛とした実験及び素材を純銀、蒸発源を純カドミウムとした実験を行い、銅-亜鉛2元系と同様の結果を得た。

4 溶質金属の拡散速度と β 相の成長速度

4.1 α 相中及び β 相中の相互拡散係数

形状記憶効果や色記憶特性を示す β 相合金を気相拡散浸透法によって製造する場合には、 β 相の成長速度について検討しておく必要がある。 β 相の成長速度は β 相中と α 相中の拡散速度に支配されると考えられる。まず、図2に示した銅—亜鉛2元系の α 相のみが存在する場合の濃度分布および異なった条件下での濃度分布から、俣野—Boltzmannの方法によって α 相中の相互拡散係数を求めた。この結果を図4に示す。いずれの温度においても、亜鉛濃度が高いほど相互拡散係数 \bar{D} は高くなる傾向を示した。

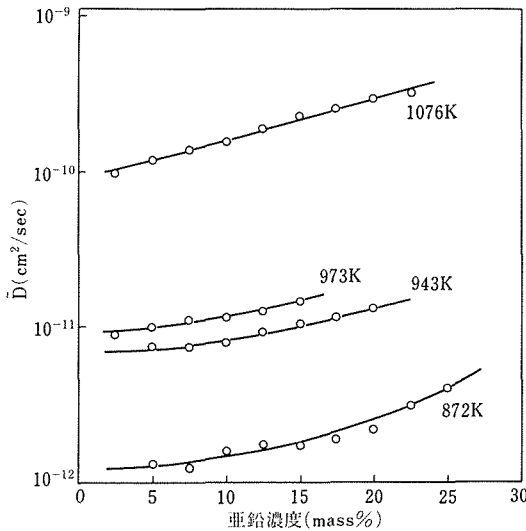


図4 銅—亜鉛2元系の α 相中の相互拡散係数 \bar{D}

β 相中の相互拡散係数の測定は、気相拡散浸透法によって中心部まで均一な組成の β 相合金を作成しておき、これに β 相の組成領域内濃度の亜鉛を表面から拡散浸透させる方法と、 β 相組成領域内で脱亜鉛させる方法を試みた。この場合 β 相の組成領域が狭く、明確な濃度勾配が得難い上、 β 相中の相互拡散係数が著しく速く、拡散時間の正確な測定が難かしいために、正確な相互拡散係数の測定ができなかった。得られた値は α 相中の相互拡散係数の1000倍程度であった。 β 相中の相互拡散係数についてLandergrenらは $5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{g}$ であると報告している³⁾。この値は本実験で求めた α 相中の相互拡散係数の100～1000倍となっており、やはり β 相中の拡散が著しく速いことを示している。

Cu—Al合金—亜鉛、銀—カドミウム拡散対についても同様の実験を行い、 α 相中の相互拡散係数に較べて β 相中の相互拡散係数が著しく大きいという同様の結果を得た。

4. 2 β 相の成長速度

試料表面に β 相が形成される場合の濃度分布曲線と α 相中及び β 相中の相互拡散係数についての測定結果から、 β 相の成長速度について検討した。

一般にある元素が単一相内を拡散する距離は拡散時間と拡散係数の平方根に比例すると考えられている。したがって、表面を通して試料内部に流入する亜鉛量は拡散時間 t の平方根と β 相中の拡散係数 \bar{D}_β の平方根に比例することになる。単一相内を拡散する量は、その濃度勾配に比例するはずであるから、表面を通して試料に拡散浸透する亜鉛の量 M_S は、表面の平衡亜鉛濃度を C_β 、 α/β 境界近傍の β 相の亜鉛濃度を $C_{\beta\alpha}$ とすると、

$$M_S \propto (C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t} \cdot \sqrt{\bar{D}_\beta} \quad (2)$$

で表される。しかし、 β 相の中に滞まる亜鉛の量は、 β/α の境界を通して α 相へ流出する亜鉛量を差し引く必要がある。この α 相へ流出する亜鉛量 $M_{\alpha/\beta}$ は、 α 相中の拡散係数を \bar{D}_α とし、 α/β 境界の α 相側の亜鉛濃度を $C_{\alpha\beta}$ とすると、試料表面を通して試料に拡散浸透する場合と同様に

$$M_{\alpha/\beta} \propto (C_{\alpha\beta}) \sqrt{t} \cdot \sqrt{\bar{D}_\alpha} \quad (3)$$

で表される。形成される β 相の厚さ W は、 β 相中に滞まる亜鉛量に比例するはずであるから、

$$W = A (C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t \bar{D}_\beta} - B C_{\alpha\beta} t \bar{D}_\alpha \quad (4)$$

となる。ここで A 及び B は定数である。定数 A 及び B の値は不明であるが、両者に特に著しい差がないとすると、 \bar{D}_β は \bar{D}_α よりもはるかに大きい値であるので、(4)式の第2項は無視でき

$$W \simeq A (C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t \bar{D}_\beta} \quad (5)$$

となる。ここで \bar{D}_β を通常の温度依存性を表す式、 $\bar{D}_\beta = D_{0\beta} \exp(-Q_\beta/RT)$ とすると、

$$W \simeq A (C_\beta - C_{\beta\alpha}) \sqrt{t} \exp(-Q_\beta/2RT) \quad (6)$$

となる。(6)式の両辺の対数をとると

$$\ln [W / \sqrt{t} (C_\beta - C_{\beta\alpha})] \simeq -Q_\beta/2RT + \ln A \quad (7)$$

を得る。(7)式を用いて実験条件が異なる実験点をプロットした結果が図5である。 $W/\sqrt{t}(C_\beta - C_{\beta\alpha})$ の対数と温度の逆数の間には、ほぼ直線関係が得られ、この直線の勾配 ($-Q_\beta/2R$) から、 β 相中の相互拡散係数を求めると 23.8kcal/mol となった。この値は、Landergrén ら³⁾が求めた β 相中の相互拡散の活性化エネルギー 19.2kcal/mol とほぼ一致した。このことは β 相中の拡散が α 相中の拡散よりもはるかに大きい合金系では、 β 相の成長は β 相中の拡散にのみ支配されると考えられることを示している。また(7)式によって任意の厚さの β 相を気相拡散浸透法によって得るための条件の決定が可能となった。

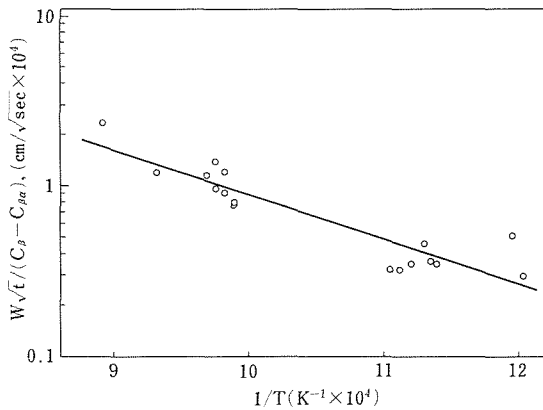


図5 β 相の厚さと拡散浸透条件の関係

5 製造した合金の特性評価

5.1 Cu-Al-Zn 形状記憶合金

実用されている銅基の形状記憶合金は、数%のアルミニウムと約 20 % の亜鉛を含んでいる。この合金は、Cu-Al-Zn 3 元系の β 相領域で $\beta/\alpha + \beta$ 相境界に近い組成のものが形状記憶効果を示すことが知られている。この合金の形状回復温度は、組成に強く依存し、0.1 % の亜鉛量の違いが約 10K の形状回復温度の違いをもたらす。したがって、希望する形状回復温度の合金を製造するためには、組成を制御する技術が極めて重要である。通常の溶解法では、約 20 % の亜鉛を含む合金の亜鉛量を ± 0.1 % の精度で制御することは極めて難しい。そこで気相拡散浸透法を Cu-Al-Zn 形状記憶合金製造への適用を試みた。

素材は、6.39 % と 4.12 % のアルミニウムを含む Cu-Al 2 元合金で、0.5mm ϕ と 1mm ϕ の線および厚さ 1mm の板を用いた。これらの 2 元合金は α 相の固溶範囲内の組成であり、冷間加工は容易であった。板材

を用いた予備実験によって、中心部まで均一組成の β 相を得るための条件を求め、この結果に基づいて形状記憶合金線を作成した。

図6は、作成した Cu-Al-Zn 形状記憶合金線のマルテンサイト変態温度とその逆変態温度を電気抵抗法で測定した結果である。この場合の素材は 0.5mm ϕ の線、亜鉛源温度は 973K、加熱時間は 45 時間である。マルテンサイト変態温度 (M_s 点, M_f 点) と逆変態温度 (A_s 点, A_f 点) はいずれの合金においても滑らかな曲線上にプロットされ、素材加熱温度を制御することによって、これらの変態温度を正確に制御できることが分る。例えば 6.39 % Al 合金を素材とした場合、加熱温度が 1K 上昇すれば、変態温度が 9.1K 上昇する。すなわち、 ± 0.1 K の精度で加熱温度を制御すれば、 ± 0.9 K の精度で形状回復温度が制御できることになる。

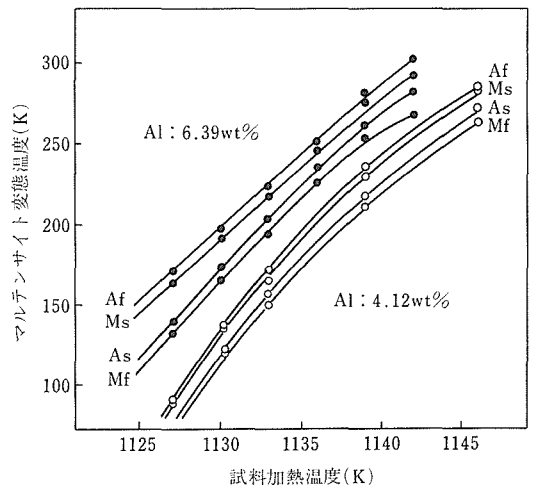


図6 Cu-Al-Zn形状記憶合金のマルテンサイト変態温度と気相拡散浸透法における試料加熱温度の関係 (亜鉛源温度973K)

本方法で作成した形状記憶合金線の引張試験結果の一例を図7に示す。この試験片は、6.39 % Al 合金の 1mm ϕ の線を素材とし、亜鉛源温度 980K、試料加熱温度 1152.5K、65 時間加熱の条件で亜鉛を拡散浸透させたものである。マルテンサイト変態温度は、 M_s : 291K, M_f : 280K, A_s : 286K, A_f : 296K であった。試験温度が A_s 点以上になると形状記憶合金特有の擬弾性を示し、 A_f 点以上ではほぼ完全な擬弾性を示した。また A_f 点以下で試験を行い引張りひずみを残存させたものは、試験後 A_f 点以上の温度に加熱すると、試験前の長さにひずみが回復する形状記憶効果を示した。形状記憶効果を示す限界のひずみ量は約 3 % 伸びで

あった。これらの特性は、本方法で製造した合金は、通常の溶解法で製造したものに較べて遜色がないことを示している。

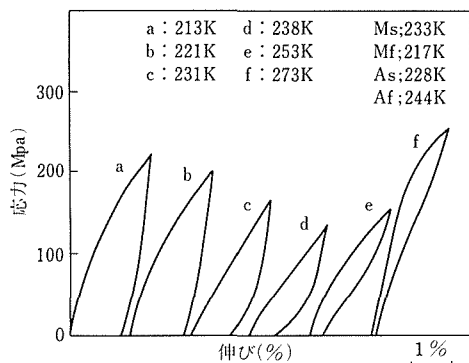


図7 気相拡散浸透法によって作成したCu-Al-Zn 形状記憶合金の応力-ひずみ曲線

5. 2 色記憶合金

Cu-Al-Zn 3 元合金の製造条件を検討する過程で、亜鉛量が増すに従って合金の色調が金色、ピンク色、灰白色と特異な変化を示すことを発見した。また、峯村らは、Ag-Zn 2 元合金、Cu-Al-Ni 3 元合金の β 相内の一部の組成の合金はピンク色であり、これらに熱処理を施すと、熱処理条件によってピンク色から銀白色または金色に色調が変化すること及びこの変化は可逆的であると報告している⁴⁾。これらの合金の β 相は、高温では不規則格子の体心立方晶の結晶構造であるが、急速に冷却しても規則格子の体心立方晶 B2 型構造あるいはこれに近い構造の規則相へと変態する。この B2 型構造またはこれに類似の構造の相は、特異な色調を示し、しかも熱処理によって色調が可逆的に変化する可能性があると予想された。そこで Ag-Cd2 元系と Cu-Al-Zn 3 元系について、気相拡散浸透法によってカドミウム又は亜鉛量が異なる合金を作成して、組成と色調の関係、熱処理にともなう色調変化について調べた。

Ag-Cd2 元系でカドミウム源を純カドミウムとした場合の拡散処理条件と試料表面濃度の関係を図8に示す。この図から β 相組成の合金を作成する条件は、カドミウム源温度を 898K とすると銀の加熱温度 905 ~ 939K であることが分る。

Ag-Cd2 元系の β 相組成の合金の色調は、カドミウム濃度によって変化し、50 % Cd 以上の合金はピンク色であり、Cd 濃度が増すにつれて濃いピンク色を呈した。より高 Cd 濃度となり δ 相の組成となると灰

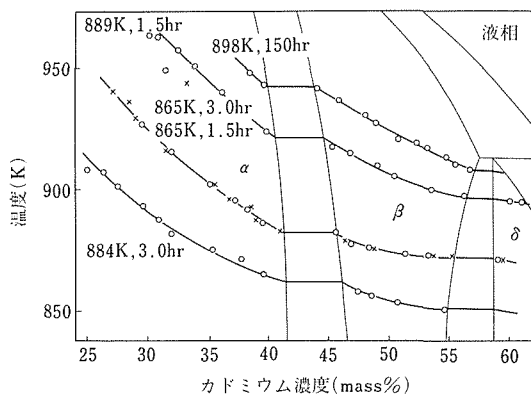


図8 カドミウム蒸気と拡散浸透させた銀表面のカドミウム濃度と拡散浸透条件の関係

白色となった。濃いピンク色の合金に熱処理を施すと、色調が変化した。この過程を分光反射スペクトルの変化として例示したものが図9である。溶体化処理をしたものはピンク色と呈しており、この分光反射率は波長が 600nm 以下のところで低下している。573 ~ 673K で熱処理を施すと黄色味を帯びた銀白色となり、550nm 付近の分光反射率の低下は認められない。773K と熱処理温度が高くなり、溶体化処理条件に近づくと、再び 550nm 付近の反射率が低下する。すなわち、熱処理温度が 673K と 773K の間で色調が可逆的に変化する。このことは、本合金がレーザーディスク等の情報記録材料としての可能性を持っていることを示している。

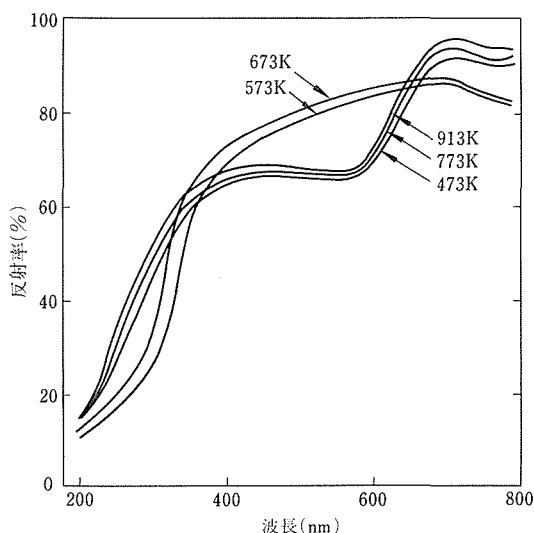


図9 Ag-55.5%Cd合金の熱処理に伴う分光反射スペクトルの変化

Cu-Al-Zn 3 元合金の β 相領域の高亜鉛濃度のものは、Ag-Cd 合金の場合と同様に、熱処理温度が 873K と 973K の間で、金色とピンク色の間の可逆の色調変化を示した。

5. 3 Cu-Al-Zn 合金のマartenサイト相の結晶構造

Cu-Al-Zn 合金などの貴金属形状記憶合金の形状記憶効果は、マartenサイト変態とその逆変態と密接な関係がある。これらの合金の大部分は、2H, 3R, 又は 9R の稠密構造をもつマartenサイトに変態する。このうち 9R 構造 (ABC/BCA/CAB) は、さらに応力によって 3R 又は 2H に変態する。このときの変態に伴う変形挙動は、単結晶を用いた実験で 3R 又は 2H の新相が試験片のある一部に発生し、これが全体に伝播していくことが明らかにされている。新相は発生の当初から AB (2H) 又は ABC (3R) の完全な stacking order を持ったものとされている。しかし、9R \rightarrow 3R, 9R \rightarrow 2H の変態は稠密面の積重なりの順序の変換によってなされるので、中間的な積層状態のひどく乱れた状態をとる可能性がある。事実、梶原は Cu-Al 合金のマartenサイトを加工することにより、上記の中間的な状態が実現することを電子回折により示した⁵⁾。本実験では、これと同様のことが、Cu-Al-Zn 形状記憶合金においても実現されているかどうかを調べた。

用いた合金は Cu-4.5%Zn-9.4%Al 合金である。結晶粒径は 1 ~ 2mm と 0.2 ~ 0.4mm で (β 相の)、室温に焼入れ後数%引張変形したものを調べた。また電顕内で変形の過程をその場観察した。

9R \rightarrow 3R 又は 9R \rightarrow 2H の変態過程 (中間的な積層状態) は、積層不整パラメータ α (cubic 型) と β (hexagonal 型) によって記述できる。 $\alpha = \beta = 0$ が 9R 構造、 $\alpha = 1$ が 3R、 $\beta = 1$ が 2H のそれぞれの完全な積層状態を表す。本実験では、 $\alpha = 0.15, 0.8, 0.85, \beta = 0.5, 0.7, 0.8$ などの例が観察された。3R に近い構造として、Zhdanov 記号で ($7\bar{1}$), ($8\bar{1}$), ($10\bar{1}$), ($11\bar{1}$)₃ などの長周期積層構造が見られた。また、完全な 2H は観察されず、 $\beta = 0.8$ どまりであった。単結晶の実験と最も異なる点は、9R \rightarrow 2H 又は 9R \rightarrow 3R の構造変化が局所的に起るのではなく、均一的に起こっていることで、1 つの variant 全体が同じ程度の α 又は β の値を示した。このことは単結晶と多結晶とでは変態にともなう変形挙動が本質的に異なることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) Kubashewski, O., Evans, E. L. and Alcock, C. B.; Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1967), Pergamon Press.
- 2) ASM Handbook Committee; Metals Handbook 8th ed., vol. 8, (1973), ASM.
- 3) Landergren, U. S., Birchenall, C.E. and Mehl, R. F.; Trans. AIME, **206** (1956), 73.
- 4) 金子寿輝, 前田佳均, 峯村哲郎, 生田勲, 安藤寿; 日本金属学会誌, **51** (1987), 911.
- 5) 梶原節夫; J. Phys. Soc. Japan, **27** (1969), 617.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Fatigue Behavior of TiNi Shape Memory Alloy, Sasano, H. and Suzuki T., 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, San Francisco, 61.10.
- 2) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of the TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental Powder Metallurgy, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, San Francisco, 61.10.
- 3) 形状記憶合金 TiNi の疲労特性に及ぼす熱処理の影響, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本熱処理技術協会, 61.11.
- 4) 気相拡散浸透法による Ag-Cd 合金の製造と性質, 笹野久興, 鈴木敏之, 大越恒雄, 本間一広, 日本金属学会, 62.4.
- 5) Cu-Al 合金圧粉体および Cu-Al 混合圧粉体の亜鉛蒸気中での焼結, 上原重昭, 笹野久興, 鈴木敏之, 本間一広, 日本金属学会, 62.10.
- 6) 気相拡散浸透法による Cu-Zn-Al および Ag-Cd 合金の組成制御, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本金属学会, 62.10.
- 7) 粉末冶金法と気相拡散浸透法の組合せによる Cu-Zn-Al 形状記憶合金の製造, 上原重昭, 笹野久興, 鈴木敏之, 日本熱処理技術協会, 62.11.
- 8) 多結晶 Cu-Zn-Al 形状記憶合金のミクロ変形挙動, 梶原節夫, De Graef, M., 日本金属学会, 62.10.

(誌上)

- 1) Fatigue Behavior of TiNi Shape Memory Alloy, Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, (1987), 593.
- 2) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of the TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental Powder Metallurgy, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of 1986 International Conference on Titanium Products and Applications, (1987), 840.

金属疲労における新生表面の物理・化学的反応に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

疲れ試験部

松岡三郎^{*1}, 升田博之^{*1}, 竹内悦男^{*1},

西島 敏^{*2}, 山口弘二^{*2}, 小林一夫^{*2},

太田昭彦^{*1}, 金澤健二^{*1}

昭和 61 年度

要 約

最近、構造物の信頼性確保や寿命・余寿命評価に関する多くの研究が行われているが、その中で損傷・破壊機構の解明に関する新しい基礎研究の重要性が認識されるようになってきた。本研究では疲労破壊機構を解明する目的で、種々の鋼とアルミニウム合金を用いて室温と高温大気中の疲労き裂伝ば試験を行うと同時に、光電子を測定することにより金属新生面の吸着、酸化過程を調べ、また AES, EPMA などの分析装置を用いて破面上の酸化層の組成分析と厚さ測定を行った。その結果、疲労破壊は従来の力学的観点のみから検討するのではなく、材料、力学、環境に関係する境界分野での問題として取り扱うことが必要であることを明らかにした。

1 緒 言

最近、構造物の信頼性確保や寿命・余寿命評価に関する研究が広く行われ、多くの成果を上げている¹⁾。しかし、これらの評価技術をさらに高度化するためには、損傷・破壊機構に関する新しい研究の展開が必要であることが認識されるようになってきた。本研究は金属新生面の酸化挙動に注目し、疲労破壊機構を解明する目的で行った。

疲労き裂進展過程を図 1 をもとに説明すると次のようになる²⁾。

(1) 荷重負荷時にはき裂先端がすべり変形で開口するにつれて新生面が形成される。同時に新生面上では吸着、酸化反応が進む (図 a と b)。

(2) 荷重除荷時には吸着、酸化反応が強く進行していない部分で逆すべりが起こる (図 c)。

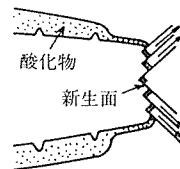
(3) 最終的に、逆すべりが阻止された時点で座屈が起こり、き裂は一回の荷重繰返しに相当する量だけ進展する (図 d)。

上述の過程で、き裂先端開口変位 CTOD は破壊力学を用いて次式のように与えられる。

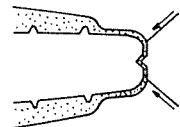
$\Delta K_{eff} > \Delta K_{th, eff}$



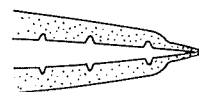
(a) σ_{min}



(b) σ_{max}

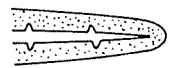


(c) σ_{crit}

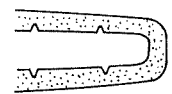


(d) σ_{min}

$\Delta K_{eff} = \Delta K_{th, eff}$



(e) σ_{min}



(f) σ_{max}



(g) σ_{min}

図 1 疲労き裂進展モデル

現在の所属: ^{*1} 環境性能研究部

^{*2} 損傷機構研究部

$$CTOD = K / \sigma_y \cdot E \quad (1)$$

ここで、 K は応力拡大係数、 σ_y は降伏応力、 E はヤング率である。このように、従来の研究では力学的観点から疲労き裂進展を検討することが中心であったため、新生面の吸着、酸化の影響を考慮した研究は極めて少なかった。そこで、本研究では室温と高温大気中の疲労き裂伝ば特性を調べるに当り、光電子測定による新生面の吸着、酸化挙動の解明、AES、EPMA などの分析技術による破面上の組成分析と厚さ測定に重点を置いた。

2 疲労き裂伝ば

2.1 実験方法

疲労き裂伝ば試験に用いた材料は高張力鋼 HT80、低合金鋼 1Cr-1Mo-0.25V、ステンレス鋼 SUS403、アルミニウム合金 5083-0 である。

試験は容量 20KN のサーボ油圧試験機を用い、図 2 に示す最大荷重一定 ΔK 減少法³⁾のもとで行った。この ΔK 減少法では、き裂進展につれて最小荷重が上昇し、荷重比 $R = P_{min}/P_{max}$ が大きくなるので、き裂開口を避けて材料固有の疲労き裂伝ば特性を求めることができる。

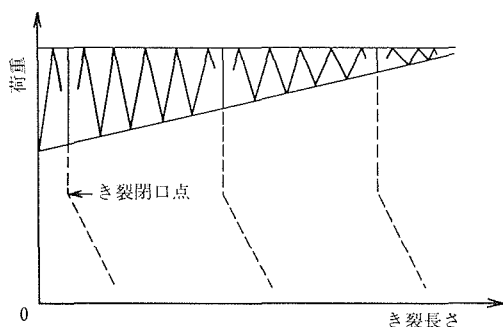


図 2 最大荷重一定 ΔK 減少法

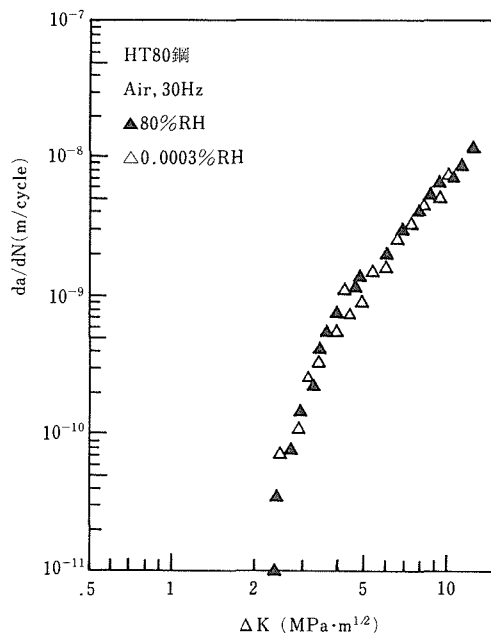
試験環境は室温と高温大気であるが、室温大気では相対湿度を 0.0003 と 80 % に制御し、繰返し速度は 30Hz とした。高温大気では温度を 200 ~ 500°C の間で変え、繰返し速度も 0.5 ~ 50Hz の間で変えた。

2.2 室温大気中の疲労き裂伝ば特性

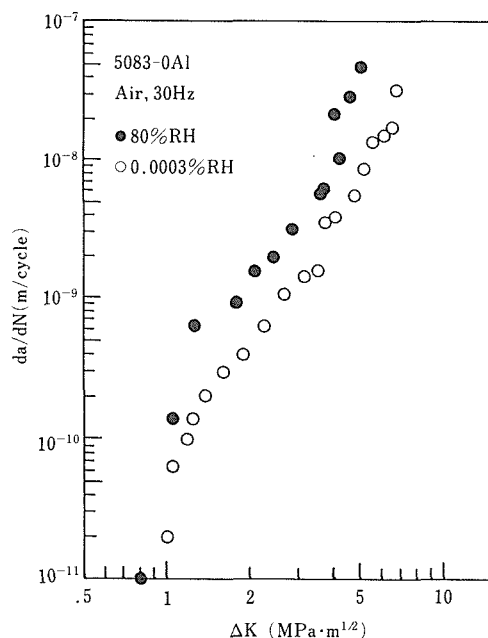
図 3 に室温大気中で相対湿度を変えて求めた疲労き裂伝ば速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を示す。HT80 鋼の場合、80%RH の湿潤大気と 0.0003%RH の乾燥大気中でき裂伝ば特性は同じになった。一方、5083 アルミニウム合金の場合、き裂伝ば速度 da/dN は湿度に依存し、潤湿大気中のほうが

乾燥大気中より加速した。しかし、下限界値 ΔK_{th} は湿度に依存しなかった。

2.3 高温大気中の疲労き裂伝ば特性



(a)



(b)

図 3 室温大気中における疲労き裂伝ば特性。
(a)HT80 鋼, (b)5083-0 アルミニウム合金

図4に繰返し速度50Hzにおける高温大気中の疲労き裂伝ば特性を示す。Cr-Mo-V鋼とSUS403ステンレス鋼はともに da/dN は室温と 200°C では一致したが、

300°C 以上になると加速した。 ΔK_{th} 値はCr-Mo-V鋼の 550°C の場合を除くと試験温度に依存せず、ほぼ $2.8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となった。

図5は試験温度 550°C における疲労き裂伝ば特性

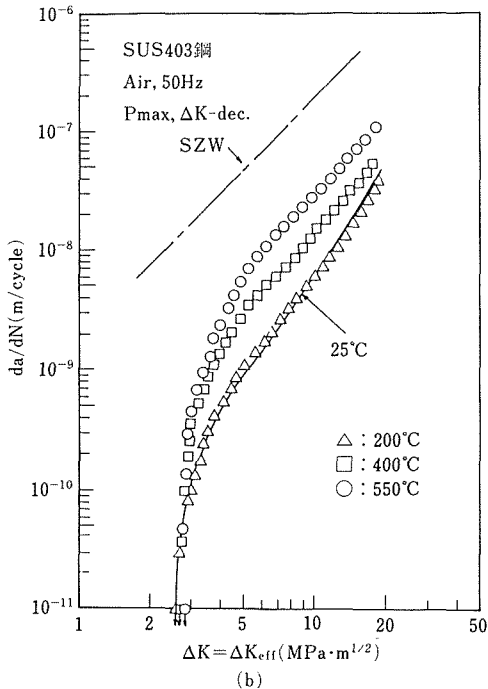
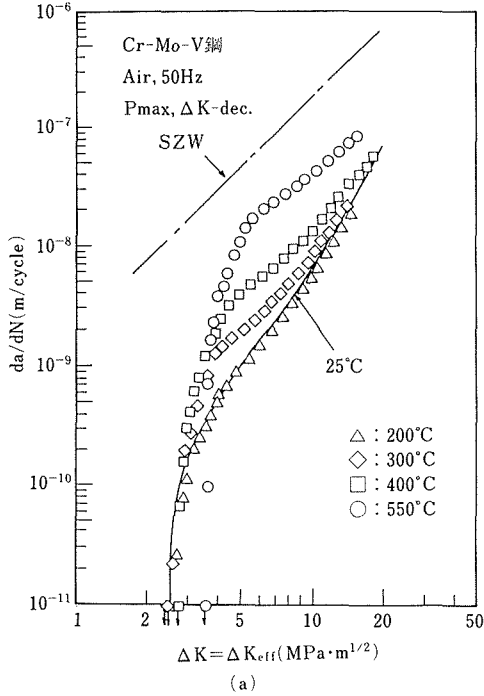


図4 繰返し速度50Hzにおける高温大気中の疲労き裂伝ば特性。
(a)Cr-Mo-V鋼, (b)SUS403鋼

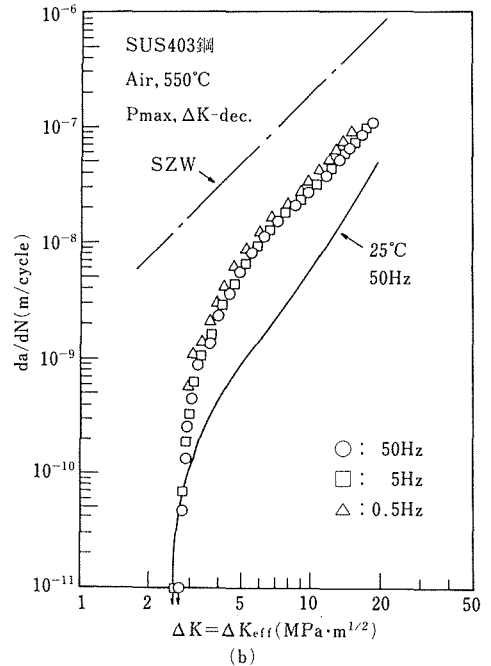
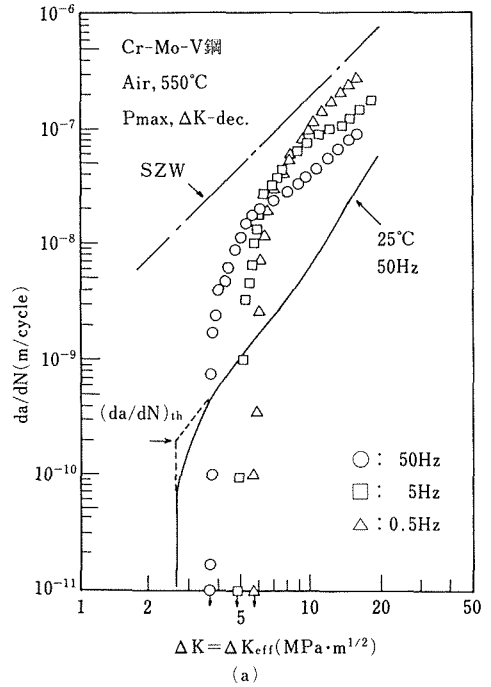


図5 試験温度550°Cにおける疲労き裂伝ば特性。
(a)Cr-Mo-V鋼, (b)SUS403鋼

を繰返し速度を変えて示したものである。Cr-Mo-V 鋼の場合、繰返し速度が低下するにつれて ΔK_{th} は高くなり、高 ΔK 側では da/dN は加速した。一方、SUS403 鋼の場合、 da/dN は室温の結果よりは加速したが、繰返し速度には依存しなかった。 ΔK_{th} も繰返し速度に依存せず、また室温の値とも一致した。

以上のように、疲労き裂伝ば挙動は材料と環境に依存する。したがって、その機構を解明するには図1で説明したき裂先端に荷重繰返しごとに形成される新生面の酸化挙動を明確にすることが必要となる。

3 新生面の酸化挙動

3.1 実験方法

疲労き裂伝ば機構を解明する目的で、新生面から放射される光電子測定、破面観察、破面上の酸化層の厚さ測定と組成分析を行った。

光電子測定はHT80 鋼、5083-0 アルミニウム合金、Ti-6Al-4V チタン合金、純亜鉛 (99.9 %) を用いて行った。図6に測定原理を示す。紫外光を照射中に試料表面をダイヤモンドチップで引っかき、新生表面を露出させ、水分子や酸素分子の吸着、その後の酸化に対応して放射される光電子を測定した。環境は相対湿度 0.0003 と 80 % の室温大気中と 10^{-6} Torr までの真空中である。

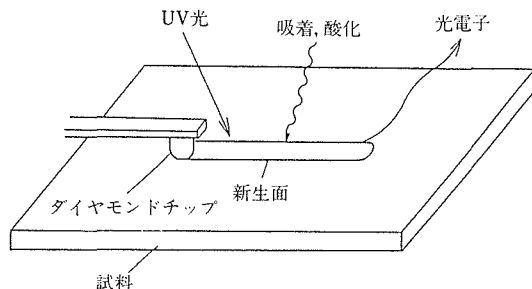


図6 光電子測定の原理

破面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM)、破面上の酸化層の厚さと組成はオージェ電子分光 (AES)、エレクトロンマイクロプローブアナライザー (EPMA) 及び X 線回折を用いて求めた。

3.2 光電子放射挙動

図7に相対湿度 0.003 と 80 % の室温大気中における 5083-0 アルミニウム合金の新生面からの光電子放射挙動を示す。相対湿度に関係なく、引っかかり直後から光電子量は増大し、最大値に達したのちは逆に減少した。光電子の増加過程は水分子や酸素分子の吸着、

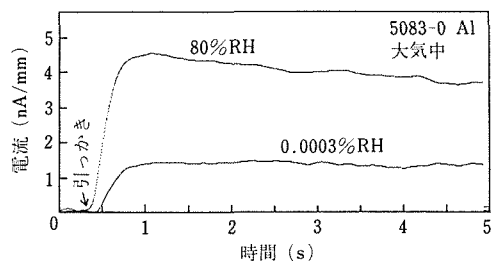


図7 5083-0アルミニウム合金の室温大気中における光電子放射挙動

減少過程は酸化膜の成長と対応していることが知られている⁴⁾。これに従うと、図7の結果は相対湿度 80 % の湿潤大気中のほうが吸着が強くおこり、また光電子減少過程が大きいことから酸化膜の成長も速いことを示している。

図8には真空中での光電子放射挙動を光電子量が最大になるまでの時間 t_{max} を用いて表わしてある。高真空ほど t_{max} が長くなり、新生面上での吸着過程がゆっくり進行することがわかる。さらに、真空中の光電子放射挙動は材料に依存した。

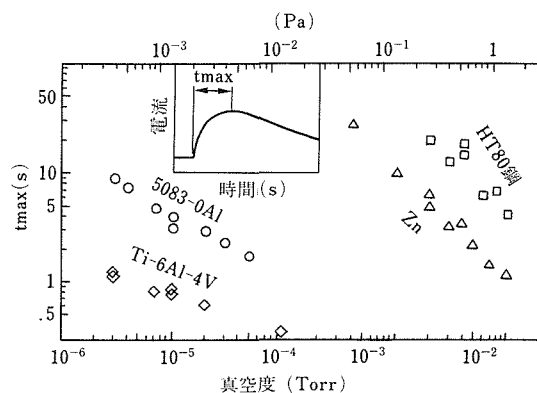


図8 真空中の光電子放射挙動

3.3 破面上の酸化層の厚さと組成

光電子放射挙動は新生面の初期酸化過程を表わしているのに対して、疲労破面上の酸化層の厚さと組成は後期酸化過程の一つの目安になると考えられる。

図9は550°C、0.5Hzのもとで得たCr-Mo-V 鋼の ΔK_{th} 近傍の破面を縦割りにし、EPMAで分析した結果である。図(a)は酸素分析結果であるが、破面上には明らかに酸化層が存在することがわかる。図(b)のSEM像では酸化層が明瞭に判別できた。この方法は厚い酸化層のときに有効であった。薄い酸化層の厚さ

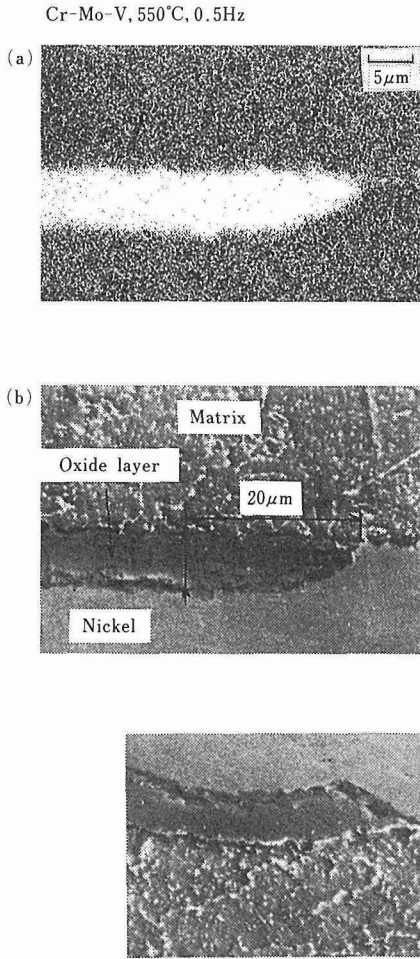


図9 550°C, 0.5Mzのもとで得たCr-Mo-V鋼の ΔK_{th} 近傍の破面のEPMA分析結果。
(a)EPMAによる酸素分析結果,
(b)SEM像

はArスパッタリングを行いながらAESで求めた。

図10に種々の試験温度、繰返し数のもとで得たCr-Mo-VとSUS403鋼の破面上の酸化層厚さをまとめて示す。両鋼ともに試験温度が高く、繰返し速度が遅いほど酸化層は厚くなった。しかし、同一温度、繰返し速度ではCr-Mo-V鋼のほうが酸化層ははるかに厚くなった。

酸化層の組成はX線回折で分析した。Cr-Mo-V鋼の場合300°C以下では Fe_3O_4 のみが観察されたが、高温側では Fe_3O_4 に加えて Fe_2O_3 が観察された。SUS403鋼の場合すべての温度域で Fe_3O_4 のみが形成されていた。

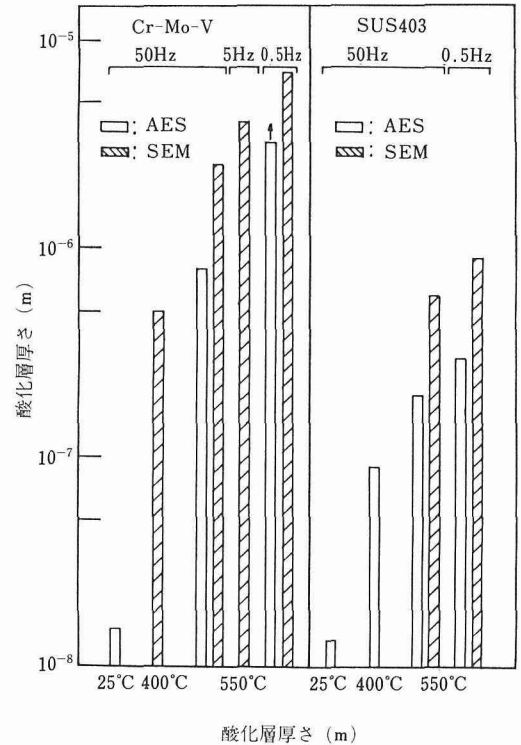


図10 高温大気中の ΔK_{th} 近傍の疲労破面上の酸化層厚さ。厚さは図9に示すようにき裂先端後方20Nmの位置で決定した。

3. 4 疲労破面様相

図11に550°C, 0.5Hzのもとで得られたSUS403鋼の疲労破面のSEM像を示す。この結果が示すように本研究で用いた試験条件では破面はすべて粒内破壊様相を呈した。図4と5に示すような高温での da/dN の加速はクリープ損傷によって生じることがよく知られている⁵⁾。クリープ損傷が生じると粒界破壊が形成されるが、上述したように本実験内では粒内破壊のみとなり、クリープ損傷の影響はないと考えられる。

4 考 察

ここでは、疲労き裂伝ば機構を新生面の酸化挙動と対応づけて考察する。

4. 1 疲労き裂伝ば速度に及ぼす初期酸化の影響

図1(a)～(d)に示したように、 ΔK_{th} 以上の連続疲労き裂伝ば領域では新生面で吸着・酸化が進行するほど、逆すべり量が小さくなるので、 da/dN は加速すると予測できる。特に、一回の荷重繰返し中の時間は本実験で用いた最高速の50Hzでは0.02秒、最低の0.5Hzでも2秒であることを考えると、初期酸化が重要となる。

SUS403, 550°C, 0.5Hz

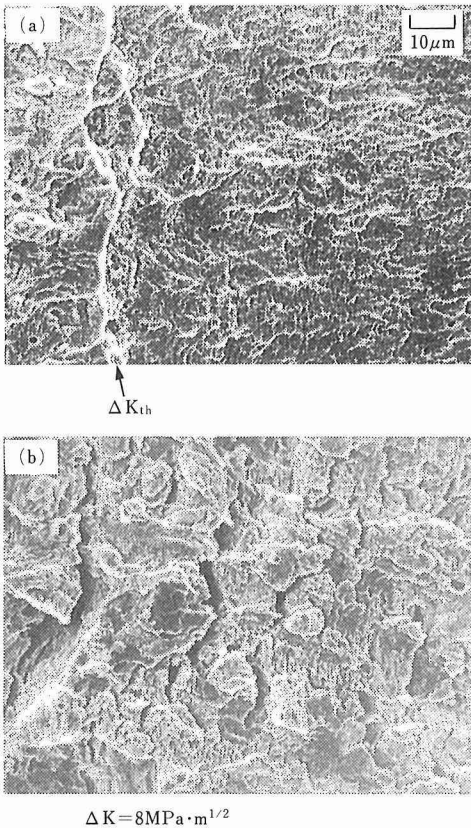


図11 550°C, 0.5HzのもとでのSUS403鋼の疲労破面。
(a)下限界近傍, (b) $\Delta K = 8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 付近

図7の5083アルミニウム合金の室温大気中の光電子放射挙動は新生面への水分子や酸素分子の吸着, これに続く初期酸化は乾燥大気中よりも湿潤大気中で強く起こることを示している。これに対応して, 図3(b)の5083アルミニウムのき裂伝ば速度は湿潤大気中のほうが加速した。同様なことは真空中においても成り立つ。図8の光電子測定結果によると, 高真空ほど吸着過程はゆっくり進行していることがわかるが, 疲労き裂伝ば速度は高真空ほど減速することが知られている⁶⁾。

一方, 高温大気中では吸着, 酸化は強く起こることから, 極限状態としてはき裂先端での逆すべりが完全に阻止され, き裂伝ば速度は式(1)で計算されるCTODの半分にならなくなる場合と考えられる。図4と5にはCTOD/2と同等のストレッチゾーン幅SZWを点線で示した。Cr-Mo-VとSUS403鋼ともに高温, 低繰返し速度はき裂伝ば速度は加速し, 点線に近づいた。

なおSUS403鋼ではCr-Mo-V鋼よりもき裂伝ばの加速量が小さいこと及び同一温度では繰返し速度に依存しないことはSUS403鋼に含まれる約12%のクロム量のため, 酸化が抑えられ, 早く定常状態に達するためと考えられる。同様なクロム含有量の効果は次に述べる疲労下限界に対しても存在する。

4. 2 疲労下限界値に及ぼす酸化層厚さの影響

上述のような疲労き裂伝ばをき裂先端に形成される新生面の酸化に注目して解明する考え方を進めると, 疲労下限界は図1(e)～(g)に示すようにき裂先端の酸化層のために新生面が形成されなくなった時点と対応すると考えられる。事実, 試験片表面に形成される酸化層が転位の動きを抑制することは知られている⁷⁾。

図12は下限界時のき裂伝ば速度 $(da/dN)_{th}$ と酸化層厚さの関係を示したものである。 $(da/dN)_{th}$ は図4(a)に示してあるように連続伝ば域の延長線が ΔK_{th} を切る点として決め, 酸化層厚さは図10に示したものである。き裂伝ば速度 $(da/dN)_{th}$ は材料, 試験温度, 繰返し速度に関係なく酸化層厚さと極めてよい相関を示した。すなわち, 疲労下限界に対して酸化層は支配的な役割りを果たすことがわかる。

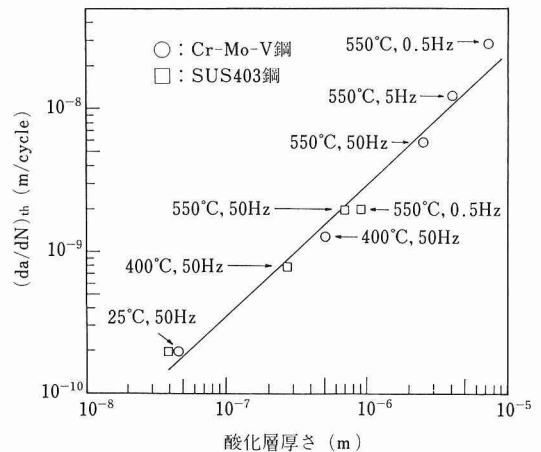


図12 き裂伝ば速度 $(da/dN)_{th}$ と酸化層厚さの関係

5 結 論

本研究では, 室温と高温大気中の疲労き裂伝ば特性を調べるとともに, 光電子測定による新生面の吸着, 酸化挙動の解明, EPMA や AES などの分析技術による破面上的酸化層の厚さ測定と組成分析を行った。その結果, 疲労き裂伝ばは力学のみならず材料, 環境が関係する境界分野での問題として取り扱うことが重要

であることがわかった。このような方向は現在進められている構造物の寿命・余寿命評価技術の開発に対して基礎的知見を与えるのみならず、破壊力学の新たな展開が期待できると考える。

参 考 文 献

- 1) 科学技術振興調整費研究「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」第Ⅰ期(昭58～60年), 第Ⅱ期(昭61～62年)。
- 2) Laird, C.: ASTM STP415 (1967), 131.
- 3) Matsuoka, S., Takeuchi, E., Kosuge, M., Shimodaira, M., Ohta, A. and Nishijima, S.: J. Test. and Eval., **14** (1986), 312.
- 4) 重川, 兵藤: IONICS, **7** (1983), 41.
- 5) Haig, J. R.: Eng. Fract. Mech., **7** (1975), 271.
- 6) 遠藤, 駒井: 「金属の腐食疲労と強度設計」(1983), 養賢堂。
- 7) Fujita, F. E.: "Fracture of Solids" (1963), 657.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 1Cr-1Mo-0.25V 及び 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ば特性と酸化層厚さの関係, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島敏, 日本機械学会, 62.8.
- 2) 光電子放射と疲労き裂伝ばの関係, 松岡三郎, 升田博之, 長島伸夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 63.4.

- 3) SUS304 鋼の疲労き裂先端のすべりに及ぼす荷重履歴の影響, 升田博之, 松岡三郎, 下平益夫, 西島 敏, 日本鉄鋼協会, 62.4.

- 4) 5083-0 アルミニウム合金における疲労き裂伝ばの環境効果, 松岡, 蛭川, 西島, 日本機械学会, 62.4.

(誌上)

- 1) 中温大気中における Cr-Mo-V 鋼の下限界領域疲労き裂伝ば特性と荷重繰返し速度の影響, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島敏, 日本機械学会論文集, **53A**—487 (昭62), 459.
- 2) A Method for Determining Conservative Fatigue Crack Threshold while Avoiding Crack Closure, Matsuoka, S., Takeuchi, E., Kosuge, M., Shimodaira, M., Ohta, A. and Nishijima, S., J. Test. Eval., **14** (1982), 724.
- 3) 1Cr-1Mo-0.25V および 13Cr 鋼の中高温疲労き裂伝ば特性と酸化層厚さの関係, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, **53A**—496 (昭62), 2223.
- 4) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Properties for SB42 and SUS304 steels at Elevated Temperatures, Takeuchi, E., Matsuoka, S. and Nishijima, S., JSME International Journal, **30** (1987), 259.
- 5) Near-Threshold Fatigue Crack Growth Properties at Elevated Temperature for 1Cr-1Mo-0.25 steel and 12Cr Stainless steel, Matsuoka, S., Takeuchi, E. and Nishijima, S., to be Published in Met. Trans. A.
- 6) Study of Mechanism of Fatigue Crack Propagation by Measuring Slip Amount at Crack Tip, Masuda, H., Matsuoka, S. and Nishijima, S., ICF7, **52** (1989), 1249.

難育成レアアース化合物結晶の製法と物性に関する研究

指定研究

製錬研究部

長谷川良佑^{*1}, 小川洋一^{*1}, 砂金宏明^{*1},
上平一茂^{*1}, 本多均一^{*1}

材料物性研究部

松本武彦^{*2}, 松下明行^{*2}, 下田正彦^{*2},
大河内春乃^{*3}, 吉川明静^{*2}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

昭和 58 年度に実施された「レアアースの製錬と物性に関する調査研究」において、希土類材料の研究開発における今後の指針の一つとして表題が抽出された。本研究はその指針に基づき実施されたものである。

- (1) 原料金属の溶製法の研究として Pr の電子ビーム溶解を試みた。1 溶解当たり 7 %前後の揮発損失を伴ったが、不純物水素は顕著に除去された。また溶解生成物は昇温酸化時の割れが少なく耐酸化性が向上した。
- (2) 希土類元素の金属間化合物の合成法に関する研究として、熱重量分析により還元拡散反応の特性を調べた。反応は 2 段階に進行し、還元剤 (CaH_2) の量としては化学量論量の 2～3 割増しが適当であった。
- (3) 二層構造型フタロシアニン化合物のデバイス化への第一段階として、Pr・ジフタロシアニンを薄膜化するとともに、導電性ガラスの基板への蒸着種について光吸収及びオージェ・スペクトルを基に同定を行った。
- (4) K_2NiF_4 型化合物の 1 つである正方晶の La_2NiO_4 の単結晶を育成するとともに、育成結晶の X 線構造解析をリートフェルト法で行った。また電気抵抗を測定し、強い結晶異方性と負の温度依存性を見出した。
- (5) 希土類 Haucke 型化合物の水素化物の生成についてその場 X 線回折を行い、 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系ではほぼ LaNi_5H_4 の組成を持つ六方晶の水素化物を見出し、それが、結晶歪みによって安定化されることを明らかにした。また $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ 系では、構造が単斜晶の水素化物 PrNi_5H_4 を見出し、その格子定数を決定した。

1 はじめに

希土類元素（レアアース）の合金・化合物には、希土類元素が有する 4f 電子の振舞いやイオンサイズの効果に基づき、種々の特異な物性を発現するものが多く、次世代材料のシーズとして注目される。特に結晶育成の難しい化合物の場合はその製法や物性について

未知の点が多く、これからの重要な研究対象分野と考えられる。そこで本研究では、結晶異方性による種々の特異な物性の発現が期待される La_2NiO_4 の正方晶単結晶、多機能オプトエレクトロニクス材料として関心が持たれる二層構造の Pr・フタロシアニン並びに水素化物の新しい相状態が注目される Haucke 型化合物 (LaCo_5 , PrNi_5) を合成し、特性解析を行った。また、希土類元素は一般に活性が高く、高品質の溶製金属や化合物をつくるのが難しい。そこで、単体金属 (Pr, Nd) の電子ビーム溶解や還元拡散による金属間化合物の合成反応基礎についても検討した。

現在の所属：*1 反応制御研究部

*2 基礎物性研究部

*3 計測解析研究部

なお本研究の課題はいずれも昭和58年度に実施された「レアアースの製錬と物性に関する調査研究」の報告書¹⁾の中から選択した。また、本研究の課題内容の一部は独立させて、昭和60年度の振興調整費基礎研究「活性金属化合物の合性と物性」の中で実施された。これについては既に報告²⁾が済んでいる。

2 電子ビーム溶解によるPr金属の改質

2.1 緒言

希土類金属は極めて活性が強く、還元剤のCa、るつば剤(C, Taなど)、雰囲気中の不純物元素(H_2O , O_2 , H_2 など)による汚染を避け難い。通常、我々が実験室的に入手しうるfinger型インゴットには多量の不純物元素が様々な形で含まれているのみならず、大小の気泡も多数含まれている。そのため、それをもとに合成される素材の性能に影響を及ぼすのみでなく、インゴット自体の加工性をも著しく阻害している。希土類金属の一般的溶解法はアーク溶解(Ar雰囲気、真空中)であるが、より清浄な真空中で行われる電子ビーム溶解についてはほとんど検討されていない。そこで、Pr, Ndを対象に電子ビーム溶解を行い、溶解状況の把握、精製効果の有無並びに溶解生成物の性状などについて調べた。なお、ここでは、Prについてのみ記述する。

2.2 実験方法

希土類元素間の相対純度が3N原料化合物から還元製造された市販のfinger型インゴット(10mmφ, 長さ50~70mm, 油漬け)を溶解原料に用いた。表面酸化物をヤスリ、研磨紙で除去し、アセトンで油分を除き、溶解に供した。溶解後の試料はアセトン中に保存し、精密カッターで適当な大きさに切断した後、化学分析及び硬度測定に供した。さらに、石英スプリングを用いて再溶解前後の酸化性を比較した。電子ビーム溶解装置には、日本真空製10kW炉を用いた。上記のインゴットを水冷銅ハースの上に寝かせて置き、水冷銅ハースを10~30mm/minの速さで往復させつつ上方から電子ビームを照射して溶解を行った。溶解時間はビーム電流を段階的に増しつつ表層部全体を均一に溶解する予備溶解が20min、一定ビーム電流値での本溶解が20min、また表面形状を整えるための仕上げ溶解が2~3minである。炉冷後、試料の表裏を逆にして同様な操作を繰返し、表裏2面からの溶解をもって1溶解と勘定し、最高5回までの繰返し溶解を行った。

2.3 結果と考察

2.3.1 炉内圧の変化と溶損量

図2.1に溶解時のビーム電流と炉内圧の関係を示す。予備溶解の開始とともに炉内圧が急上昇するが、インゴット表層部からのガス発生が顕著なためである。また本溶解の期間に入ると炉内圧は徐々に低下し、最終的には初めのガス圧よりも低下するが、これは装置内壁に付着したガスがベイクング効果により離脱するためと考えられる。繰返し溶解でも図2.1とほぼ同じパターンで溶解が行われた。

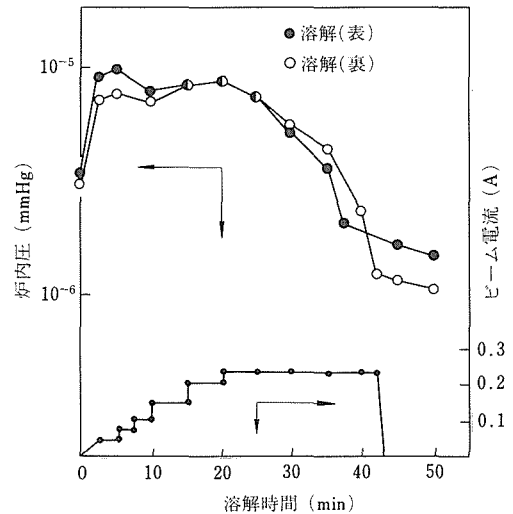


図2.1 溶解時のビーム電流並びに炉内圧の変化

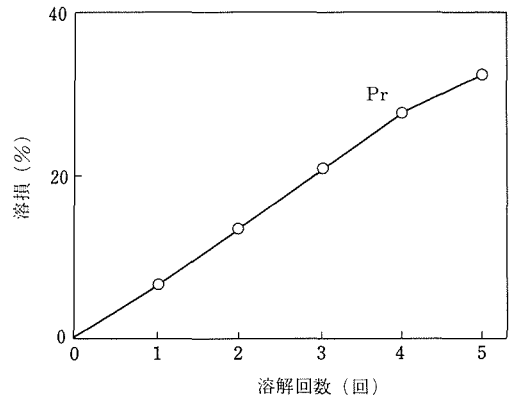


図2.2 電子ビーム溶解によるPr金属の揮発損失

図2.2に溶解回数と溶損量の関係を示した。予備溶解の期間では、いわゆる“splash”を伴った溶融Prの顕著な蒸発が観測され、やがて“静かな”蒸発に移行した。図2.2から1回当たりの平均溶損率を求め

ると、約7%であった。溶解部の有効表面積を仮定して溶損率から算出した蒸発速度($\text{kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$)と気体分子運動論から導出される最大蒸発速度式による値を比較すると、熔融部の表面温度は減圧下で沸点よりも充分高く、ビームの衝突面で熔融金属の沸騰が起こり得ることが示唆された。

2.3.2 精製効果

ガス系不純物元素についての分析結果は前報²⁾で報告した。溶解原料のインゴット中には、平均してO: 3900 ± 80 wt.ppm, N: 680 ± 80 wt.ppm, C: 1150 ± 20 wt.ppm 及び H: 76 ± 4 wt.ppm が含まれており、水素の場合(図2.3)を除いて高真空溶解による顕著な精製効果は認められなかった。炉内雰囲気酸素ポテンシャルと、溶解Pr- Pr_2O_3 平衡系のそれとを比べると、揮発性亜酸化物の生成がない限り顕著な脱酸が行われる可能性はない。またEPMA観察の結果、酸素の場合は介在物が認められたが、窒素の場合は固溶窒素のみであった。

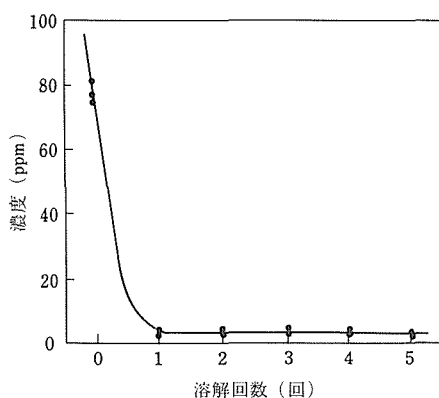


図2.3 電子ビーム溶解によるPr金属中の水素の除去

他方、質量分析で調べた金属系不純物元素の含有量は、ガス系不純物元素に比べて著しく少なく、最も多いSiでも約50ppmであった。各種金属の蒸気圧曲線から判断すると、Ca, Al, Mg等は揮発除去される可能性があるが、逆にAl, Si等は研磨材からの汚染も考えられ、実際の分析値においてもその評価が困難であった。

2.3.3 溶解生成物の性状

溶解の前後でビッカース硬さは58から平均32に低下した。(図2.4) この硬さの低下は、水素以外の大量のガス系不純物元素が除去されていないことから、むしろ溶解凝固による組織の変化によるものと推察される。しかし、金属の活性が強く容易に表面酸化が進

行するため、金属顕微鏡により結晶粒の大小等を比較することは困難であった。ちなみに、Zavit-skii³⁾によると、純度98.5%のPr金属のブリネル硬さは40で、その値の大きさから判断してビッカース硬さもほぼこれに近い数字と見なされる。

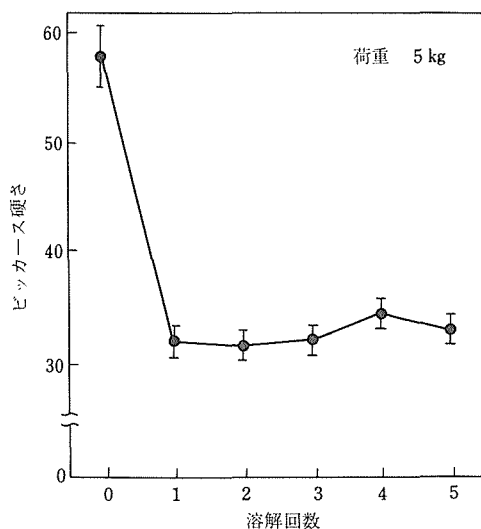
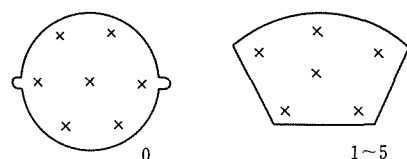


図2.4 電子ビーム溶解によるPr金属のビッカース硬さの変化

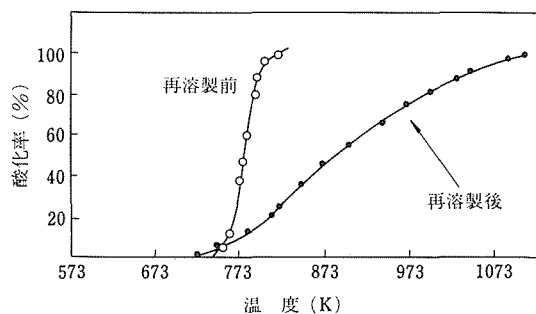


図2.5 溶解前後の試料の耐酸化特性(昇温2k/60s, 酸素気流中)

図2.5に酸素200ml/minの気流中で溶解前後の試料から切り出した試片(5mm×5mm, 厚さ2mm)を2K/minで昇温加熱したときの酸化曲線を示す。酸化率は $\text{Pr} \rightarrow \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ の理論増量を基準にして計算した。重量増加で顕著に始まる見掛けの反応開始温度は約

820K であったが、その後の酸化の進行は溶解前の試料の方が顕著に速かった。その原因は反応中に試片が細かく割れることにあったが、割れの発生が不純物水素、組織変化のいずれに起因するかを判定するためには、更に検討を要する。

2. 4 小括

(1) 本実験の条件下における原料金属の溶解損失は1溶解(表裏)当たり平均7%であった。

(2) ガス系不純物元素では水素のみが顕著に除去された。金属系不純物元素の量はガス系に比べて二桁小さく数十wt.ppmであった。

(3) ピッカース硬さは58から32まで低下した。再溶解後は試片の割れが少なく、耐酸化性が向上した。

3 金属間化合物の合成反応

3. 1 緒言

SmCo₅に代表される希土類金属(R)と遷移金属(T)との間の金属間化合物の合成方法としては、還元拡散法が優れている。還元拡散法ではR₂O₃の還元及びR-T間の拡散による合金化の過程が同時に起こるのであるが、R₂O₃が自然界において最も安定な物質である(1000Kにおける $\Delta G^{\circ}_{1000K} = -477 \sim -532$ kJ)ため、還元剤に使用しうる物質には限りがあり、従来金属カルシウム(CaOの $\Delta G^{\circ}_{1000K} = -532.5$ kJ)が用いられてきた。しかしCaによるR₂O₃の還元反応は、Caの融点(1121K)以下ではほとんど進行せず、Caの溶融と同時に急激に進むとともに大きな発熱を伴うため反応の制御が難しい。そこでCaと同等の還元能力を有し、その分解反応が吸熱である水素化カルシウム(CaH₂)を還元剤に選び、還元拡散反応の挙動を調べた。CaH₂使用の利点は発熱量がCaの場合の1/5に低下すること、還元開始温度以前にCaH₂が融解して反応物質中に浸透するため反応が系内で均一に起こること、及び遷移金属表面の酸化物層も同時に還元できることにある。

3. 2 実験方法

反応過程における微小な重量変化を捕そくするために、実験装置には精密磁気天秤を改修して自作した熱重量分析装置²⁾を用いた。定速温昇(3K/min)で、温度-重量変化曲線を描かせた。系内の雰囲気調整にはHe-H₂の混合ガスをそれぞれ常法により脱水、脱酸後、さらに573Kに加熱した粉末CaH₂層を通過させることにより脱水、脱酸の完全を期した。これによりCaの酸化を防止することができ、適正な重量変化曲線が得られた。

出発物質にはLa, Ce, Pr, Nd, Sm, Yなどの希土類元素の酸化物(99.9%)及びFe, Ni, Coの金属粉末(99.9%, 250~350メッシュ)を用い、両者のそれぞれの組み合わせについて化学量論量のCaH₂粉末を混合し、全量を約1gとして石英バスケットに装入して実験した。実験終了後の試料は、Heで置換したガラス管中に封入し、X線回折測定直前に開封してデフラクトメーター内に装着し、生成物の同定、強度の測定を行って解析した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 還元曲線

図3.1に酸化希土としてNd₂O₃を例にとり還元曲線を示した。添加した遷移金属は図中に示したようにCo, Ni, Feで最上段の曲線は遷移金属の無い場合で

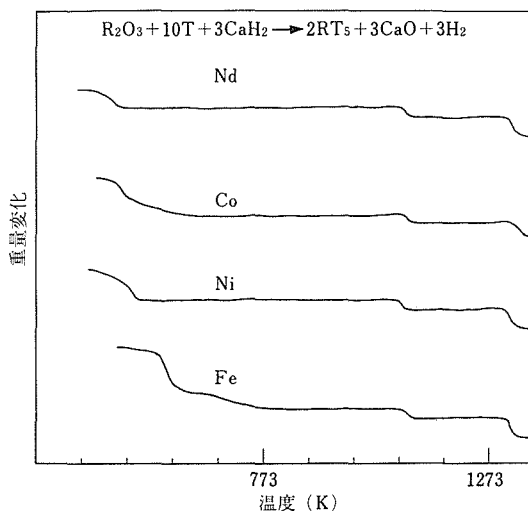


図3.1 Nd₂O₃-遷移金属系の還元曲線⁽²⁾

ある。温度の上昇につれ、初めに試料の脱水が進み、その後遷移金属表面の酸化物が還元されている。特にCo, FeはNiに比べ徐々に還元が進む。遷移金属単体で行った実験と比較すると、実験に使用したNi粉末は、Co, Fe粉末に比べ酸化量が少なく、還元温度も低いことがわかる。その後、1078K附近でNd₂O₃の還元が起こるが、1313K附近でも2回目の還元による重量減少が見られる。そして1回目の重量減少と2回目のそれとの比は、他の希土類酸化物においても1:2であり、希土類酸化物の還元が2段階で起こることがわかった。表3.1にこの二段階の還元温度を一括して示した。La, Ceは比較的還元しやすい希土であるが、Pr, Yは、CaO, Pr₂, Y₂O₃の標準生成自由

エネルギーがほぼ等しいため、Ca によってもほとんど 2 段目の還元は起こらない。

表 3.1 希土類金属酸化物の還元温度²⁾

	第 1 段	第 2 段
La	~553K	~743 K
Ce	~653	~1128K
Pr	~1143	?
Nd	~1078	~1313K
Sm	~1123	~1323K
Y	~1173	?

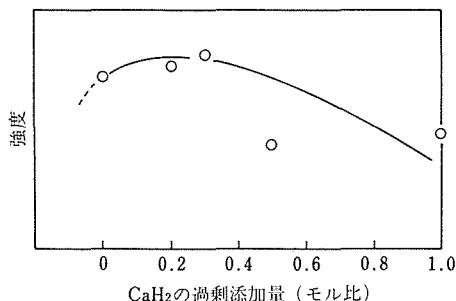


図3.3 過剰CaH₂添加によるSm₂Co₁₇生成量の変化

3. 3. 2 レア・アース-遷移金属金属間化合物の生成

図 3.2 は、Sm-Co の例につき、2 段目還元温度に保持する時間を変えて生成物の同定を X 線回折により行った結果で、保持時間が短い間は Sm₂O₃ や Co のピークが見られるが、これらのピークは 2 時間以上保持することにより顕著に小さくなっている。又 Sm₂Co₁₇ のピークが常に SmCo₅ より強く出ているのは、冷却中に共析反応により SmCo₅→Sm₂Co₁₇+Sm₂Co₃ なる分解が起こるためである。

3. 3. 3 CaH₂ 過剰量添加による Sm₂Co₁₇ 生成量の変化

3.3.2 では、保持時間を 5 時間としてもまだ Sm₂O₃、Co のピークが見られたため、化学量論組成より過剰の CaH₂ を添加し、保持時間を 3 時間一定としたときの Sm₂Co₁₇ の生成量 (X 線回折によるピークの強度で代表した) と CaH₂ 過剰量との関係を見たのが図 3.3 である。この結果、量論量の 1.2~1.3 倍の CaH₂ 添加の

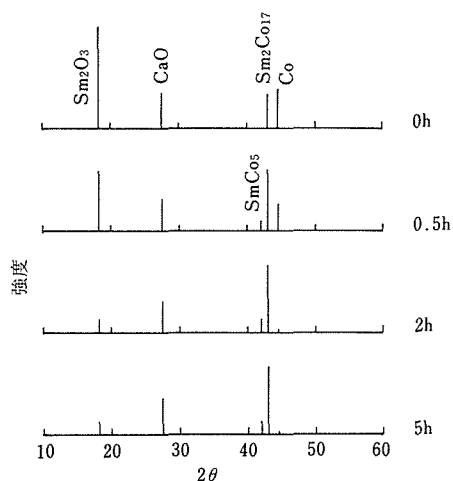


図3.2 還元拡散法による生成物の X 線回折

とき、Sm₂Co₁₇ の生成量が最大になることが判明した。

3. 4 小括

- ① La, Ce, Nd, Sm の還元は 2 段階で起るが, Pr, Y は Ca を還元剤とする場合完全に還元することは困難であった。
- ② Sm-Co 系では Sm₂Co₁₇ が主たる生成物で, SmCo₅ を得るためには共析反応を防止するため急冷との手段が必要となる。
- ③ CaH₂ 添加量は化学量論量の 1.2~1.3 倍が最適である。

4 La₂NiO₄ の合成とその物性

4. 1 緒言

近年、擬二次元的な結晶構造を有する複合酸化物が注目されている。その中でも K₂NiF₄ 型の結晶構造をもった La₂NiO₄ は 550K 附近で電気伝導度の特性が半導体から金属に変化するなどの特異な物性を発現し、特に注目を集めている⁴⁾。La₂NiO₄ の正方晶の育成は構成元素のイオンサイズの関係で容易ではなく、従来の物性測定は専ら多結晶の焼結体について行われてきた。最近になり、Buttrey ら⁴⁾が高周波加熱-スカル溶解法による融体からの単結晶育成を試み、ミリサイズ単結晶の集合体を得た。しかし、La₂NiO₄ の高周波溶解の場合は高周波感受体の炭素を共存させる必要があるため、その影響が後まで残り、生成 La₂NiO₄ の中には数%以上の Ni³⁺が生成される。そして、その後の雰囲気処理でも Ni³⁺を完全に Ni²⁺に変換することは難しい。そこで、炭素の共存を必要としないプラズマ、光ビーム等による溶解を試み、生成結晶のキャラクタリゼーション並びに電気抵抗の測定を行った。

4. 2 実験方法

La₂NiO₄ の合成原料には純度 3N の La₂O₃ 粉末と試薬特級の NiO 粉末を用いた。予備実験により、La₂O₃ と NiO の固相-固相反応による La₂NiO₄ の合成

は1223K以上の温度で進行し、1773K、30minの加熱ではほとんど La_2NiO_4 に変わることを確認した。また、融点は約1923Kであった。これらの予備的知識をもとに、移送型プラズマ溶解炉を用い、Ar-酸素プラズマ ($\text{Ar}: 50\text{dm}^3/\text{min}$, $\text{O}_2: 3\sim 7\text{dm}^3/\text{min}$) 中で、あらかじめタブレットにした合成 La_2NiO_4 の溶解を行ったところ、 Ni^{3+} 濃度が0.2%以下の熔融凝固生成物を得た。その断面を観察すると水冷銅ルツボとの接触面に垂直な方向に発達した針状晶の集塊になっており、一方凝固を組み合わせた比較的大きな結晶も育成される可能性のあることが示唆された。しかし、装置の改造に無理があったため、次に光ビーム結晶育成装置による La_2NiO_4 の合成を試みた。酸素気流中、1823Kで約30min焼成して得たロッドを出発材料とし、回転ロッドにハロゲンランプの赤外線を照射して帯状熔融を行いつつ、引下げを行い、単結晶試料を製作した。

4.3 結果と考察

4.3.1 La_2NiO_4 の構造

合成された La_2NiO_4 の構造を調べるためにX線回折実験を行い、その結果をリートフェルト法を用いたプロファイル解析した。試料は単結晶を粉砕したものと酸化物の粉末を焼成したものをを用いた。図4.1は、体心正方晶の K_2NiF_4 構造で精密化されたリートフェルト解析の結果を示している。R因子は2つの試料に関して共に $R.W=7.2$, $R.P=9.4$, $R.E=4.2$, $R.I=4.5$ であった。表4.1にはリートフェルト解析の結果得られた構造パラメーターが示してある。

この結果、特徴的なことはNi原子の周りの酸素の配置が正方晶にひずんでいて、その局所的なひずみの度合 c/a が $c/a=1.148$ となったことである。Ni-O原子間距離はc面内で1.931Åであり、NiOでの値に比較して約6%小さい。このような構造的な特徴が

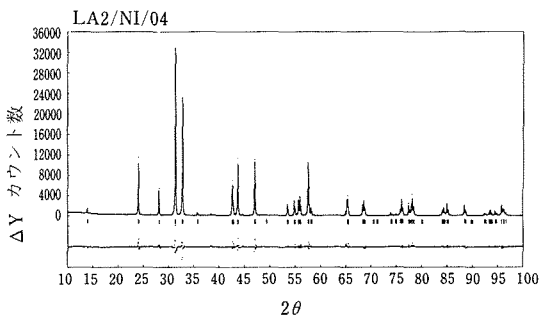


図4.1 La_2NiO_4 でのリートフェルト解析によって精密化された回折図形。 ΔY は計算値と実測値との差を示す。

表4.1 リートフェルト解析によって得られた La_2NiO_4 (空間群, $I4/mmm$)の結晶構造に関するパラメーター

$$a=3.862\text{\AA}$$

$$c=12.675\text{\AA}$$

	占有位置	x	y	z	占有率	温度因子
La	4 e	0	0	0.361	1	0.0
Ni	2 a	0	0	0	1	0.0
01	4 c	0	0.5	0	1	1.0
02	4 e	0	0	0.175	1	2.1

La_2NiO_4 電氣的、磁氣的性質と密接に関連していると考えられる。

4.3.2 La_2NiO_4 単結晶の電気抵抗

La_2NiO_4 の円柱状の単結晶から、ワイヤーソーを用いて、結晶のa面及びc面を端面にもつ直方体の試料を切り出した。このとき結晶方位は、反射ラウエ法により測定した。この試料について電気抵抗の異方性並びに温度依存性を、a軸方向とc軸方向についてモンゴメリー法により測定をおこなった。図4.2にその結果を示す。比抵抗の対数が温度の逆数に対して、a軸方向、c軸方向共に直線的な依存性を示し、通常の半導体的な抵抗挙動と考えられる。勾配から求めた活性化エネルギーは両軸とも等しく、その値は0.07eVと小さかった。またa軸はc軸より約2桁比抵抗が小さく、この物質が極めて異方的であることを示している。前述のリートフェルト法による構造解析によると、c軸方向のNi-O間の距離はc面内のそれに比べて約15%大きく、c面内のNi-Oの原子間距離はNiOのそれに比べて約6%小さい。この構造上の異方的ひずみが、電気抵抗の大きな異方性を生んでいると考えられる。

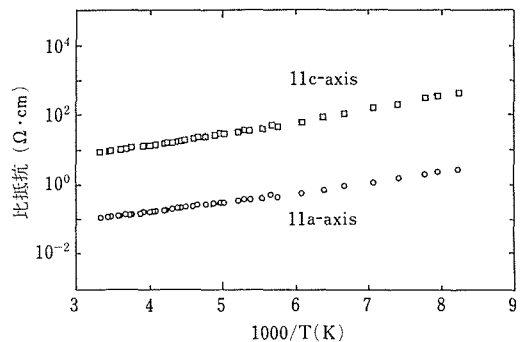


図4.2 La_2NiO_4 単結晶のa軸方向及びc軸方向の比抵抗の温度変化

4. 4 小括

(1) 光ビーム炉を用いた帯域溶融法により La_2O_3 と NiO の混合圧縮粉末から La_2NiO_4 単結晶を得た。

(2) リートフェルト法によりこの単結晶の X 線構造解析を行い、正方晶 K_2NiF_4 構造であることを確かめるとともにその構造パラメータを求めた。

(3) モンゴメリー法により電気抵抗を測定した結果、a 軸方向の電気抵抗は c 軸方向のそれよりも約二桁小さく、顕著な結晶異方性があることがわかった。

5 ビス(フタロシアニナト)プラセオジムの薄膜化とキャラクターゼーション

5. 1 緒言

希土類金属イオンを含む 2 層型フタロシアニン化合物は半導体、光電変換及び酸化還元触媒等の多機能性物質として近年特に注目されている。先に我々は、サンドイッチ型構造のビス(フタロシアニナト)プラセオジム(Ⅲ)(以下、 PrPc_2 ・と略す)が有機溶媒中においてエレクトロクロミズムを起こし、青、緑及び赤と多様な色彩を呈することを報告した²⁾。本研究においては表題の化合物のデバイス化への第 1 段階として、前回報告した PrPc_2 ・の導電性ガラス表面上への蒸着を試みた。得られた薄膜についてキャラクターゼーションを行い、種々の知見を得たのでここに報告する。

5. 2 実験方法

既知の方法により合成し²⁾、カラムクロマトグラフ法により精製した PrPc_2 ・を減圧下約 720K に加熱することにより導電性ガラス表面上に蒸着し、得られた薄膜の組成、構造及び電子状態について調べた。測定にはエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー(日立 H-700H Kevex 70000)及び X 線光電子分光法(Perkin-Elmer PHI Model 550 ESCA/SAM, $\text{MgK}\alpha$)、電子スピン共鳴法(日本電子 JES-PE2XG, 9.4GHz)及び赤外分光法を用いた。基板にはセントラル硝子株式会社製 SnO_2 コーティング導電性ガラス(板厚 1.1mm, 抵抗値 $11\Omega\text{cm}^{-2}$, 比抵抗 $5\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$)のものを、アセトンで繰返し洗浄した後に用いた。この基板は赤外光を透過しないため、赤外線吸収スペクトル及び電子スピン共鳴スペクトルの測定に際しては、KBr ディスクを基板として用いた。

5. 3 結果と考察

析出させる基板の温度によって青色(基板温度 473~523K)及び緑色(573~623K)のフタロシアニン骨格を含む 2 種類の薄膜が得られたが、X 線マイクロアナライザーによる観察の結果、後者に Pr が含

まれていることがわかった。前者については Pr は検出されず、赤外分光法の結果、 1000cm^{-1} 付近に強い吸収が見られたことから熱分解によって生じた無金属フタロシアニン(PcH_2)であると思われる。後者の IR スペクトルと PrPc_2 ・の粉末試料を常法により KBr でディスク成型したものの IR スペクトルとは、吸収強度において多少の差異はあるが、基本的なラインが一致しており(図 5.1)、フタロシアニンの二層構造を

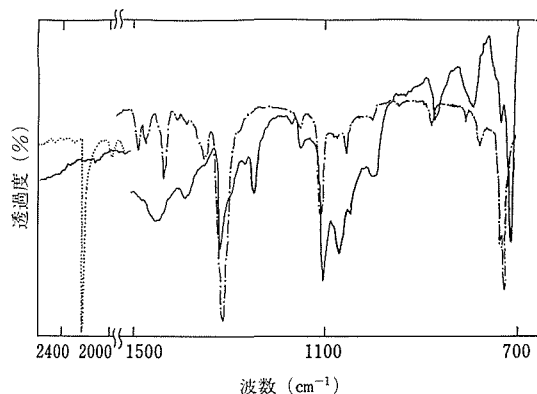


図5.1 緑色薄膜(——), PrPc_2 ・錯体(-----), 及びフタロニトリル(.....)のIRスペクトル

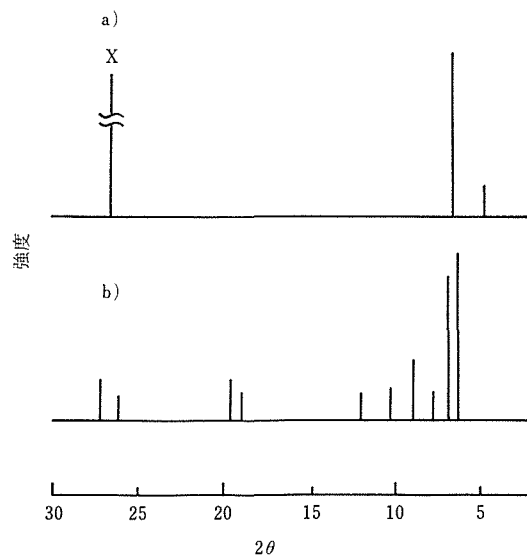


図5.2 PrPc_2 ・薄膜及び PrPc_2 ・粉末のX線回折図。
×印は導電性ガラス基板の回折線

保ったまま薄膜化していることがわかった。また、 1000cm^{-1} 付近の PcH_2 特有の強い吸収及び 2100cm^{-1} 付近のシアノ基によるシャープな吸収は観察されないことから、熱分解生成物は混在していないことが

わかった。薄膜化に伴う吸収強度の変化は昇華時における結晶系の変化に起因するものと推定できる。一般に α 型フタロシアニン化合物は昇華によって安定な β 型へ結晶系が変化することが知られているが⁵⁾、実際に本研究においても蒸着種の結晶系が粉末試料の PrPc_2 とは異なることをX線回折の結果から確認することができた。(図5.2)

得られた薄膜のESRスペクトルを図5.3に示す。3363G ($g=2.0052$) に半値幅 25G のシャープなシグナル並びに 2795G ($g=2.4126$) に半値幅 1890G のブロードなシグナルが検出された。前者についてはその g 値及びシャープな線幅から有機フリーラジカルに起因するシグナルに帰属した。この不対電子は、後にも述べるが、フタロシアニン環内に非局在化しているものと思われる。後者のシグナルについては未だ帰属できていない。ESR シグナルを出す不対電子として Pr イオンの4f電子が考えられるが、結論に至るにはより一層の検討が必要である。

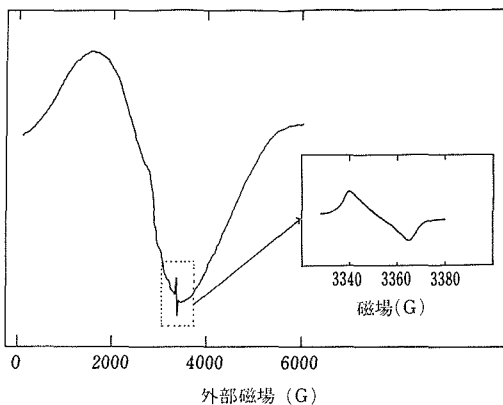


図5.3 PrPc_2 薄膜のESRスペクトル

図5.4, (a)~(c)に薄膜化した PrPc_2 の構成元素(水素を除く)のXPSスペクトルを示す。 $\text{Pr}3d$ ピークは2個のサテライトピーク(935.1eV, 930.0 eV)を伴って932.6eVに観測されており(a), Tastumi らによって報告された粉末試料による測定の結果と一致した⁶⁾。このことから、薄膜化の前後で Pr イオンの化学結合状態には大きな変化はないと言える。また、 $\text{N}1s$ のピークは半値幅 1.0eV のシャープな一本のピーク(398.8eV)であり(b), Pr に結合している2分子のフタロシアニン環の中心の8個の窒素元素は化学的にも等価であることが示された。 $\text{C}1s$ ピークもまた、 π 電子に起因するサテライトピーク(287.3eV)により裾

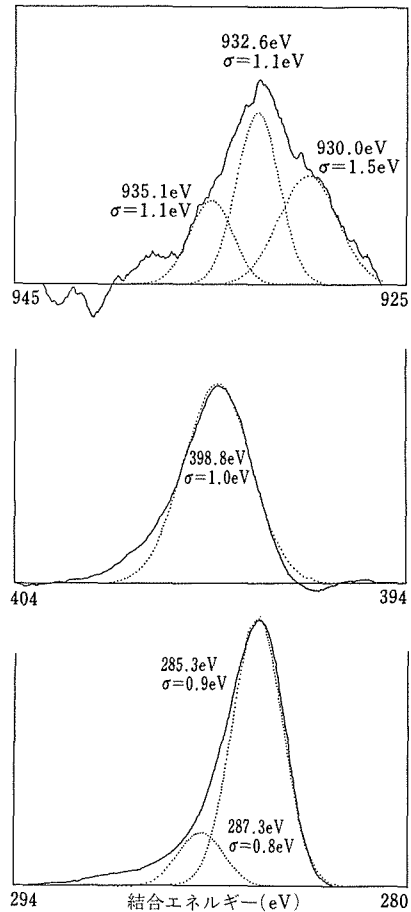


図5.4 PrPc_2 薄膜の $\text{Pr}3d_{3/2}$, $\text{N}1s$ 及び $\text{C}1s$ のXPSスペクトル。
(——)実測値及び(.....)計算値

野がブロードニングを起こしてはいるが、285.3eVに半値幅 0.9eV のシャープな1本のピークとして観測された(c)。粉末状 CuPc 及び PcH_2 について2本に分裂した $\text{C}1s$ スペクトルが報告されているが⁷⁾、本研究で1本のピークとして観測されたのは、不対電子がフタロシアニン環全体に非局在化しているためと思われる。

5. 4 小括

(1) 蒸着法によりサンドイッチ構造の PrPc_2 ・錯体を、分子構造を損なうことなく、導電性ガラス基板に薄膜にすることに成功した。

(2) 蒸着により得られた PrPc_2 ・錯体中の Pr の原子価は+3であり、また分子全体としては不対電子がフタロシアニン環全体に非局在化した有機ラジカルであることがそれぞれわかった。

6 希土類 Haucke 型化合物 (LnM_5) の水素化挙動

6 A $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系での新しい水素化物

6 A. 1 緒言

LaM_5 (Ln =希土類元素, $\text{M}=\text{Co}$ あるいは Ni) の組成で表される Haucke 化合物は種々の水素濃度の水素化物を作ること知られている。 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系では β 相 (LaNi_5H_6) が 10MPa 以下で唯一の水素化物であるが、この系において、313K 以上の温度^{8,9)}、あるいは水素の吸収-放出のサイクル^{10,11)}によって、圧力-組成-等温 (p - c - T) 曲線上のプラトーに僅かながら勾配が生じることが報告されている。この現象は、僅かに異なる平衡水素圧を持った、中間水素濃度の水素化物の発生に起因している可能性がある。事実、最近になって極めて多数回の水素の吸収-放出プラトーに段差が生じることが Goodell によって報告された¹¹⁾。

本研究は、その場 X 線回折によって新しい中間水素化物相に及ぼす温度と水素の吸収-放出サイクルの影響を明確にし、相の安定性と格子ひずみの関係についても調べた。

6 A. 2 実験方法

LaNi_5 のインゴットを、純度 99.9 % の La と純度 99.99 % の Ni から、アルゴン雰囲気中でのアーク溶解により作製し、試料とした。本試料が CaCu_5 型の構造を持ち、第二相を含まないことを粉末 X 線回折により確認した。

水素化物の構造の同定には、その場 X 線回折装置¹²⁾を用いた。X 線回折実験は、 $\text{CuK}\alpha$ にセットされたグラファイトモノクロメーターを使用し、ステップスキャンモードで行った。

2 回の水素の吸収-放出による活性化の後、5MPa の水素雰囲気のもとで水素を十分吸収させた。その場 X 線回折実験は、その後徐々に水素を放出する過程で行われた。水素の吸収-放出サイクルは、一定量の水素を導入した压力容器内で 362K と 321K の間で温度を上下させ、 α 相と β 相の間の相転移を繰り返すことによって行われた。この間、温度の変化によって、水素圧は 1.43MPa と 1.38MPa の間を変化した。

6 A. 3 結果と考察

6 A. 3. 1 新しい水素化物相の観察

図 6.1 は 353K における各水素圧での X 線プロファイルである。(a) と (e) はそれぞれ β 水素化物相と α 固溶体相であり、両相とも六方晶として指数付けできる。両相は p - c - T 曲線の両端に相当している。(b) から (d) は、 p - c - T 曲線のプラトー領域でとったもので

あるが、図中矢印で示す所に、 α 相及び β 相以外の新しい反射が観察され、新しい水素化物相であると考えられる。以下、この相を γ 相と呼ぶ。また (b) に典型的に見られるように、3 つの固相が水素雰囲気下で共存しているが、この系は金属-水素の擬二元系であるので、相律によれば 4 相の共存はない。この相違は、Lundin と Lynch¹³⁾ により考察されたように、内部ひずみによる自由度の変化によるものである可能性がある。

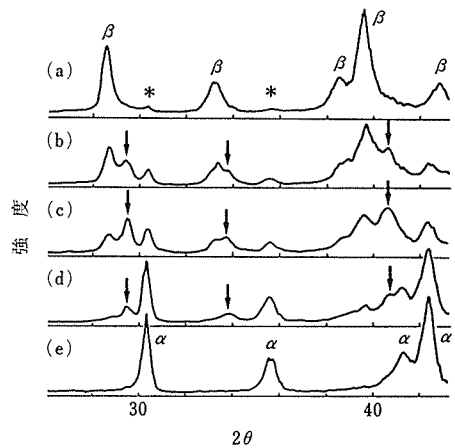


図6.1 353Kにおける β 水素化物の分理過程のその場 X 線回折結果: (a) 2.00MPa; (b) 1.60MPa; (c) 1.55MPa; (d) 1.35MPa; (e) 1.10MPa. 新しい水素化物の反射を矢印で示す。図中 *印は α 相である。

6 A. 3. 2 γ 相の構造

実験的に単相を得ることはできなかったので、データ処理により、 γ 相の X 線回折プロファイルを得ることを試みた。まず、3 相共存時の回折 X 線強度 I を 2θ の関数として以下のように表す。

$$I(2\theta) = \sum f^i I_o^i(2\theta) \quad (1)$$

ここで f^i と I_o^i ($i = \alpha, \beta, \gamma$) はそれぞれ各相の体積率と単相の強度である。したがって、 γ 相のスペクトラム $I^\gamma(2\theta)$ は(1)式から、

$$I^\gamma(2\theta) = f^\gamma I_o^\gamma(2\theta) \\ = I(2\theta) - f^\alpha I_o^\alpha(2\theta) - f^\beta I_o^\beta(2\theta) \quad (2)$$

ここで、 $I_o^\alpha(2\theta)$ と $I_o^\beta(2\theta)$ は、それぞれの相の単相の反射強度であるが、いまこれを (a) 及び (e) に相当するほぼ単相の反射プロファイル $I_m^\alpha(2\theta)$ 及び $I_m^\beta(2\theta)$ で置き換える。この結果、

$$I^\gamma(2\theta) = I(2\theta) - f^\alpha I_m^\alpha(2\theta) - f^\beta I_m^\beta(2\theta) \quad (3)$$

式(3)に従って γ 相の X 線回折スペクトラムをもとめ

ると図 6.2 のようになり、 $a=5.29\text{\AA}$ 、 $c=4.04\text{\AA}$ の六方晶であることが推定された。

γ 相の水素濃度は、以下のようにして推定した。一般に、 $\text{Ln}(\text{Co,Ni})_5$ が水素化物を作ったとき、格子の膨張量は化合物によらずほぼ一定で、水素原子 1 個あたり $2.5\sim 3.2\text{\AA}^3$ である^{14,15)}。この経験則から γ 相の膨張量は 10.5\AA^3 と推定され、単位胞あたりの水素濃度は $3.3\sim 4.2$ と考えられる。つまり、 γ 相の組成は LaNi_5H_4 に近いものと結論される。

また、 γ 相の格子定数を見ると、 LaNi_5 に比べて c 軸の伸びは 1.3 % であるのに対し、 a 軸の伸びは 5.2 % と大きい。このような格子の異方的な膨張は、結晶構造こそ少し違うものの、 LnM_5H_3 もしくは LnM_5H_4 の組成をもつ水素化物に特徴的なものである。

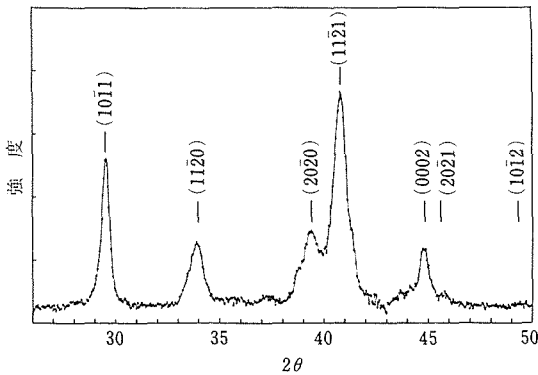


図6.2 図6.1のX線回折パターンからデータ処理によって求めた γ 相のX線回折パターン

6 A. 3. 3 温度の効果

γ 相は、活性化処理のみした試料の場合、298K では観察されないが、313K 以上では観察される。そこで、 γ 相の体積率、 f^γ を、温度と水素圧の関数として図 6.3 にプロットした。 f^γ は、単相における

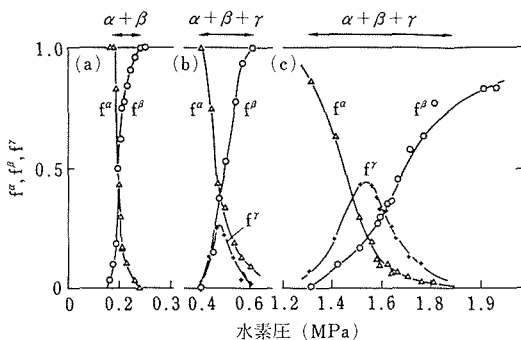


図6.3 各相の体積率 f^i ($i=\alpha, \beta, \gamma$) の水素圧による変化：(a) 298 K；(b) 313K；(c) 353K

($10\bar{1}1$) 反射の積分強度が、 α 、 β 、 γ の 3 つの相で等しいという近似を用いて計算した。(a)、(b)、(c) それぞれ 298K、313K、353K における結果であるが、温度が上がるにつれて γ 相が安定になってゆくことがわかる。また、 f^γ の最大値を温度の関数としてプロットした図 6.4 をみると、 f^γ は温度と共に増大してゆくが、353K 前後からその値は飽和して、今回の実験条件の範囲内では単相は得られないことがわかる。

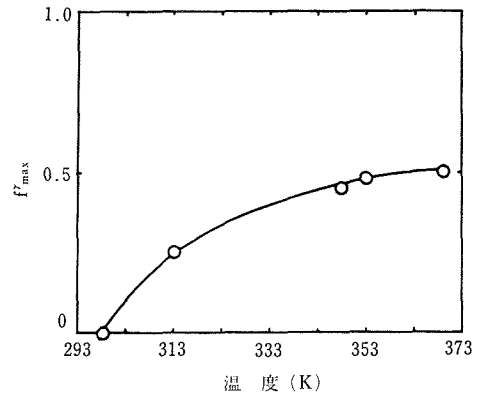


図6.4 各温度における γ 相の体積率の最大値、 f^γ_{max} の温度による変化

6 A. 3. 4 サイクルの影響

水素の吸収-放出のサイクルを 353K で 60 回行った後の X 線回折パターンを図 6.5 に示す。活性化処理のみ行った試料の場合に比べて (図 6.6 参照)、 γ 相の回折強度が著しく大きくなっていることがわかる。また、図 6.5 から求めた格子定数と図 6.2 から求めたそれとは、ほぼ等しかった。図 6.7 は、活性化処理のみの試料と 60 サイクル後の試料について、353K に

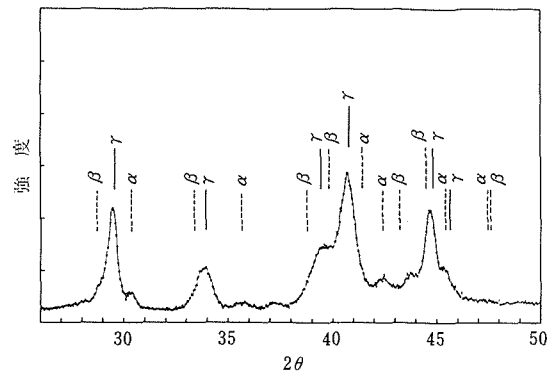


図6.5 60回の水素吸収-放出サイクル後、353Kにおけるその場 X線回折パターン

おける f^γ の水素圧依存性を示したものであるが、60回のサイクルを施すことによって、 γ 相が著しく安定化されることがわかる。

図 6.8 は、活性化処理のみの試料と200サイクル後の試料について、室温、0.16MPa で X 線回折パターンをとったものである。活性化処理のみの試料では α 相のみであるが、200 サイクル後の試料では γ 相の残留が著しく、ほぼ γ 単相となっている。またバックグラウンドが大きく、試料のひずみが著しいことを示している。

この結果は、 γ 相が水素化物相であることを考えると、多数回のサイクルは吸収された水素を放出されにくくする効果を持つことを示しており、これまでの報告と一致している^{9,10,19}。

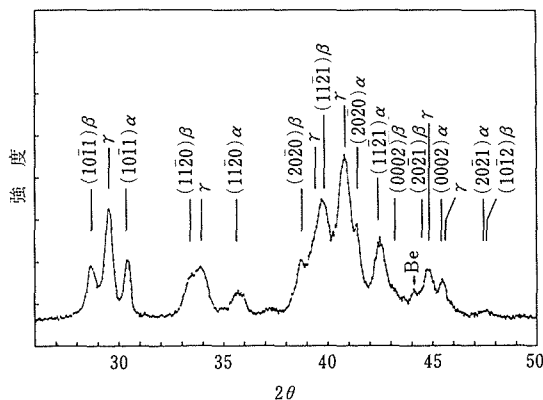


図6.6 活性化処理後、353K、1.41MPaにおけるその場X線回折パターン。3つの固相が共存している。

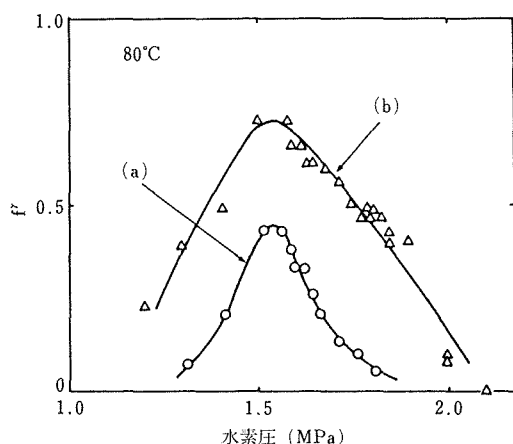


図6.7 353Kにおける γ 相の体積率の水素圧による変化：(a)活性化処理後；(b)60サイクル後

γ 相は内部ひずみと深く関係していると思われる、 α 相と β 相の界面などのひずみの大きい部位に優先的に出るものと考えられる。この予想に関する直接的な証拠は現在のところないが、そう考えることによって、 γ 相は今回の実験条件の範囲内で単相では得られないこと並びに β 相から γ 相へ変化してゆく過程（図 6.1 参照）で γ 相よりも先に α 相の小さな反射が検出されることが、うまく説明できる。

図 6.1 の (e) と (a) から求めた α 相及び β 相の格子定数と γ 数のそれを比べてみると、 $c^\gamma = 4.04\text{\AA}$ 、 $c^\alpha = 4.00\text{\AA}$ 及び $a^\gamma = 5.28\text{\AA}$ 、 $a^\beta = 5.37\text{\AA}$ となっており、 γ 相の軸は α 相の c 軸と、 γ 相の a 軸は β 相の a 軸とそれぞれ長さが似通っている。それゆえ、 γ 相が α 相と β 相の界面に出ると整合性が良くなり、ひずみを緩和する可能性がある。

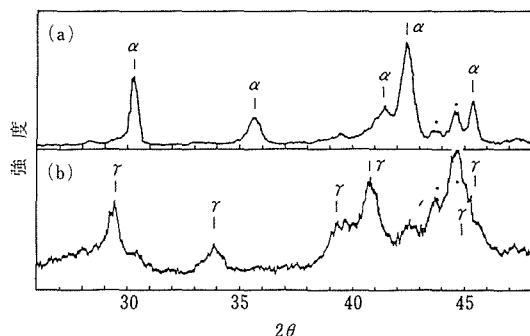


図6.8 298K、0.16MPaにおけるそのX線回折パターン：(a)活性化処理後；(b)200サイクル後。*印は試料ホルダー

6 A. 4 小括

LaNi_5H_2 における新しい中間水素化物相として今回見出された γ 相は、313K 以上の温度で出現する。その構造は六方晶で、 $a = 5.29\text{\AA}$ 、 $c = 4.04\text{\AA}$ の格子定数を持つと考えられた。またその組成は LaNi_5H_4 に近いものと推定される。 γ 相は、水素の吸収-放出のサイクルによって安定化されるが、これは γ 相が格子ひずみと強く関係していることを示唆している。

6 B $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ 系の水素化物

6 B. 1 緒言

Haucke 型化合物は多量の水素を結晶格子の中に溶解できる²⁰⁻²²。これまで、種々の LnCo_5 化合物については水素化物の構造が調べられているが、 LaNi_5 系については LaNi_5 と CaNi_5 を除くとほとんど報告がない。これは、 LnCo_5 と比較すると LaNi_5 の水素の吸収、放出圧が高いという実験的困難さによるものである。

水素濃度 $N_H \sim 6$ の LaNi_5 や CaNi_5 の水素化物の構造は六方晶もしくは三方晶である。 $N_H \leq 5$ の水素化物の構造は斜方晶に変わる^{22,27,28)}。唯一の例外は 6.A において、その構造が六方晶であると推定された LaNi_5H_4 近い組成をもつ LaNi_5H_2 系での中間水素化物相である²⁹⁻³¹⁾。これらの水素化物の結晶学的な違いは水素原子が空間群のどの位置を占有するかによって説明される。多分、これは水素化されていない化合物での弾性的性質の異方性や格子の安定性に依存する。

Haucke 化合物の水素化挙動を解明するためには他の LnNi_5 についての知見も必要とする。この理由によって $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ 系での水素化挙動と水素化物の構造を調べた。

6B. 2 実験方法

金属間化合物 PrNi_5 はアルゴン雰囲気中でのアーク溶解によって作製された。Pr の純度は 99.9 %，Ni のそれは 99.99 % であった。アーク溶解で作製されたボタン状の化合物塊はアルゴン雰囲気中で平均 50 μm のサイズに粉碎された。その粉末は X 線回折及び水素圧力-組成等温 (p-c-T) 曲線の測定に用いられた。

X 線回折によって、もとの化合物は CaCu_5 型以外の相を含まないことと、その格子定数が $a=4.959\text{\AA}$, $c=3.980\text{\AA}$ であることを確認した。これらの値は以前報告された値と良く一致している^{24,32)}。

p-c-T 曲線は 293~323K までの温度領域で測定された。吸収もしくは放出された水素の量は校正された体積をもつ測定装置の圧力変化から決定された。

6B. 3 結果と考察

6B. 3. 1 p-c-T 曲線

PrNi_5 の p-c-T 曲線は図 6.9 に示されている。2 つの明瞭なプラトーが認められ、2 種類の水素化物の存在とその濃度領域が狭いことが明らかである。第 1 水素化物相については $N_H=3.7\sim 4.3$ であり第 2 水素化物相では $N_H \geq 6$ である。ここでは、第 1 水素化物を β 相、第 2 水素化物を γ 相とし、その組成をそれぞれ PrNi_5H_4 及び PrNi_5H_6 とする。

β 水素化物形成のエンタルピーとエントロピーは van't Hoff の関係式より -29.0 kJ/mol H_2 及び 119 J/K/mol H_2 と求められた。一方、 γ 水素化物でのこれらの値はそれぞれ -18 kJ/mol H_2 及び 90 J/K/mol H_2 であった。以前、Anderson らは $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ 系で水素化物の形成に対して $\Delta H = -30.5\text{ kJ/mol H}_2$ 及び $\Delta S = 120.1\text{ J/K/mol H}_2$ を報告している²⁴⁾。これらの値が本研究での第 1 水素化物相に対して見出された値と良く

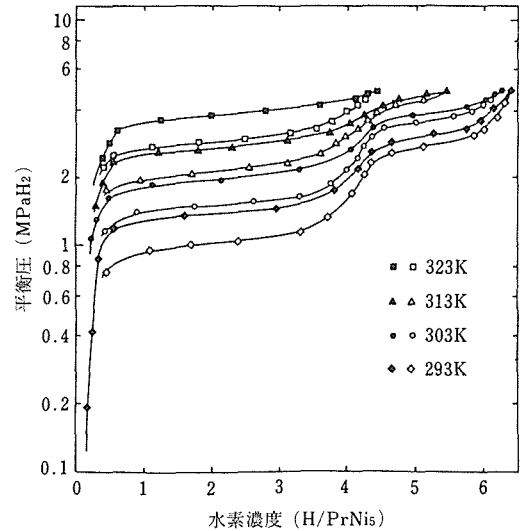


図6.9 $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ 系での p-c-T 曲線。ただし、白抜きの記号は水素の放出過程で測定された。

一致している。

6B. 3. 2 水素化物の構造

図 6.10 の (a) 及び (b) はそれぞれ γ 及び β 水素化物相の X 線スペクトルを示している。0.4MPa H_2 で測定された固溶体相の回折パターン (c) として示されている。それは $a=4.963\text{\AA}$ 及び $c=3.980\text{\AA}$ の六方晶単位胞で指数付けされた。もとの化合物での結果と比較して固溶体相の特徴は a 軸の僅かな増加と回折線のぼやけである。

(a) に示す γ 水素化物に関して、p-c-T 曲線から求められた組成は $\text{PrNi}_5\text{H}_{6.4}$ であった。その回折線は $a=5.331\text{\AA}$ 及び $c=4.232\text{\AA}$ の六方晶で指数付けされた。この相の格子膨張は、 $\Delta a/a=7.5\%$ 及び $\Delta c/c=6.3\%$ であった。 LaNi_5 及び CaNi_5 の $N_H \sim 6$ 水素化物の構造は六方晶であり、水素化物の形成に伴う体積膨張は 20-25 % である。 LaNi_5 及び CaNi_5 の水素化物の格子膨張は PrNi_5 についての本実験の結果とともに表 6.1 に示されている。これらの水素化物の格子膨張はほぼ等方的である。これらの結果より、 $N_H \sim 6$ の組成をもつ水素化物の構造が相互に類似しているとはいえ、X 線実験の結果より正確な構造が六方晶 (空間群 $P6_3/\text{mm}$)¹⁶⁾ か三方晶 ($P31\text{m}$)¹⁷⁻¹⁹⁾ かを決定することは困難である。

(b) の X 線スペクトルは β 水素化物の単相領域で観察されたものである。その組成は PrNi_5H_4 に対応している。このスペクトルは固溶体 (c) や γ 水素化物 (a) のそれとはかなり異なっていて、それらの重ね合わせ

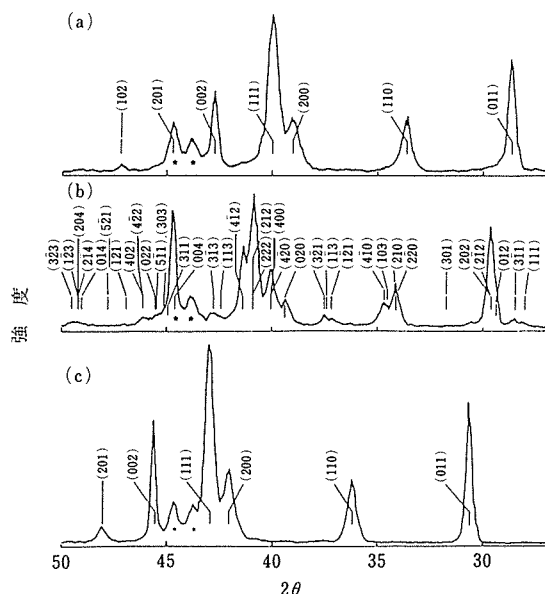


図6.10 室温で測定されたPrNi₅-H₂系でのX線回折図形。(a)γ水素化物 5MPa H₂で測定, (b)β水素化物 2.2MPa H₂, (c)固溶体相 0.4MPa H₂

表 6.1 LnNi₅における水素濃度 N_H ~ 6 の水素化物での格子膨張

	<i>x</i>	$\Delta a/a(\%)$	$\Delta c/c(\%)$	文献
LaNi ₅ H _x	6.6	7.6		11
	6.0	7.8		13
	5.9	7.4		16
CaNi ₅ H _x	6.1	7.2		10
PrNi ₅ H _x	6.4	7.5		本研究

では説明できない。β水素化物のスペクトルに特徴的なことは強い反射線の間に弱い反射線が認められることである。その弱い反射線を除外すると全体のスペクトルは $a = 5.177\text{\AA}$, $b = 5.257\text{\AA}$, $c = 4.069\text{\AA}$, $\gamma = 119.5^\circ$ の単斜晶で指数付けできる。この結果はβ相は六方晶が僅かにひずんだ構造であることを示唆している。

LnM₅ で $N_H \leq 5$ の水素化物の構造は大部分斜方晶であると報告されている。それ故、van Vacht ら²⁷⁾によって示されているように、水素化物の形成に際して六方晶の底面が等方性を失う。我々の場合も、六方晶が一見単斜晶に変態する。その結晶軸は六方晶の [100] と [010] に対応してそれぞれ *a* 軸, *b* 軸とされた。その単斜晶は格子常数の間に次の関係があれば斜方晶に変換できる。

$$\cos \gamma = -a/2b \quad (3)$$

あるいは

$$\cos \gamma = -b/2a \quad (4)$$

(3)式の関係を満たす斜方晶と単斜晶との間の幾何学的な関係は図 6.11 に示してある。実際、上述の関係は LnCo₅ 系での斜方晶の水素化物で認められている。(3)の関係が PrNi₅ でのβ相についても成立することは容易に理解される。その水素化物が斜方晶に変換されるならば、図 6.11 から推察されるように単斜晶と斜方晶の格子常数の間に次の関係がある。

$$a_o = a_m \quad (=OA/2)$$

$$b_o = 2b_m \sin \gamma \quad (=OD)$$

$$c_o = c_m$$

ここで添字, *o* と *m* はそれぞれ斜方晶を示している。もちろんこの場合、斜方晶の単位胞は単斜晶の単位胞を *b* 軸に沿って 2 倍した単位胞と等価である。しかしながら、超格子反射を含むその全体のスペクトルは $c_o = c_m$ の代わりに $c_o = 2c_m$ とした斜方晶でも説明できなかった。

強度が弱い超格子反射を含めた全ての反射線は前出の単斜晶の単位胞を *a* 軸及び *c* 軸に沿って 2 倍した単位胞で解析できた。結果として、すべての反射線の指数は $h+l=2n$ という条件を満たす。それ故、その単位胞は B 中心で可能な空間群としては B2/m が考えられる。 $N_H=4$ のβ水素化物の最終的な構造は B 中心単斜晶で、その格子常数は $a = 10.354\text{\AA}$, $b = 5.257\text{\AA}$, $c = 8.138\text{\AA}$ 及び $\gamma = 119.5^\circ$ である。なお、図

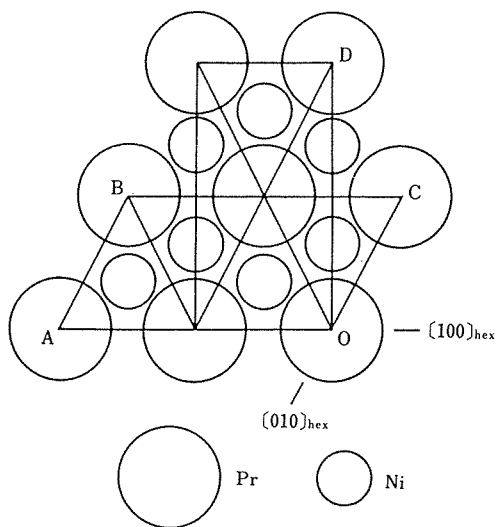


図6.11 *c*面における斜方晶と単斜晶単位胞との関係。PrNi₅ H₄の $z=0$ での単位胞がOABCで示されている。

6.11に $z=0$ での単位胞 OABC の金属原子の配列が示されている。

6 B. 4 小括

(1) PrNi_5 に 2 種類の水素化物を見出し、ここではそれらを β および γ 相とした。

(2) PrNi_5H_4 の組成をもつ β 相の構造は B 中心単斜晶であると決定された。その可能な空間群は $B2/m$ である。

(3) $N_H \sim 6$ の γ 水素化物の X 線回折線は六方晶で指数付けされた。しかし、六方晶か三方晶かの区別はこの X 線実験からでは明りようでない。

7 まとめ

レア・アースの合金・化合物は次世代材料のシーズとして注目されているが、難育成化合物結晶の合成や物性はいわば未開拓に近い研究領域である。本研究では、これに関連して、以下の検討を行った。

(1) 合成原料となる市販の希土類金属は一般にアーケ溶解でつくられるが、いまだ多量のガス系不純物元素と大小の気孔を含んでいる。本実験では電子ビーム溶解を試み、溶解損量、精製効果、生成物の性状についての知見を得た。

(2) 還元拡散法は 1—5 型 Sm-Co 磁石の製法として既に実用化されているが、近時、その他の金属間化合物材料への応用に関心が持たれている。本実験では熱天秤による重量変化の測定から二、三の基礎反応特性を捕そくした。

(3) K_2NiF_4 型化合物は従来からペロブスカイトの関連構造物質として知られているが、イオンサイズの関係でミリサイズ以上の正方晶単結晶はいまだ育成されていない。本実験では光ビーム炉で育成した La_2NiO_4 単結晶 (前報²¹) の X 線構造解析、電気抵抗の測定を行った。電気抵抗の強い異方性を見出し、それが結晶構造に基づくことを推論した。

(4) 二層構造フタロシアニンは表示素子などのオプトエレクトロニクス材料として期待されている。本実験では、先に青、緑、赤等のソルバトクロミズムを呈することを見出した Pr・ジフタロシアニン化合物²¹の薄膜化を試みるとともに、導電性ガラス基板に蒸着された分子種の同定を行った。

(5) Haucke 型化合物 (LaNi_5 , PrNi_5) は水素ガスに極めて活性で、種々の水素化物を形成する。その水素化物の中には高圧水素ガスの雰囲気中でも熱力学的に不安定なものも含まれている。本研究では、X 線構造解析に基づき、 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系の γ 相化合物、 $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$

系の β 相及び γ 相化合物について知見を得た。

参考文献

- 1) 長谷川良佑, 小川洋一, 吉川明静, 大河内春乃, 大庭幸夫, 松本武彦, 佐藤充典: “レアアースの製錬と物性に関する調査研究報告書”, 金属材料技術研究所 (1984).
- 2) 吉松史郎, 長谷川良佑, 神谷昂司, 小川洋一, 砂金宏明, 本多均一, 上平一茂, 大河内春乃, 松本武彦, 山田 圭, 松下明行: 金材技研研究報告集, **9** (1988), 103.
- 3) Savitskii, E.M. and Terekhova, V. F.: “Science of Rare Earth Metals”, Moscow, Hayka 1975.
- 4) Buttrey, D.J., Harrison, H.R., Honig, J.M. and Sharman, R.R.: J. Solid State Chem., **54** (1984), 407.
- 5) Assour, J.M.: J. Phys. Chem., **69** (1985), 2295.
- 6) Tatsumi, K., Kasuga, K. and Tsutsui, M.J. Am. Chem. Soc., **101** (1979), 484.
- 7) Niwa, Y., Kasuga, H. and Tsuchiya, T.: J. Chem. Phys., **60** (1974), 799.
- 8) Murray, J. J., Post M. L. and Taylor, J. B.: J. Less-Common Met., **73** (1980), 33.
- 9) Van Mal, H. H., Buschow K. H. J. and Miedema, A. R.: J. Less-Common Met., **35** (1974), 65.
- 10) Gamo, T., Moriwaki, Y., Yanagihara N. and Iwaki, T.: J. Less-Common Met., **89** (1983), 495.
- 11) Goodell, P. D.: J. Less-Common Met., **99** (1984), 1.
- 12) Hirata, T., Matsumoto, T., Amano M. and Sasaki, Y.: J. Phys. F, **11** (1981), 521.
- 13) Lundin C. E. and Lynch, F. E. in Anderson A. F. and Maeland A. J. (eds.), : Hydrogen for Energy Storage, Pergamon, Oxford, 1978, p. 301.
- 14) Kuijpers, F. A. Philips Res. Rep., Suppl., **28** (1973), 1; Kuijpers F. A. and Loopstra, B. O. J. Phys. Chem. Solids, **35** (1974), 301.
- 15) Yoshikawa A. and Matsumoto, T.: J. Less-Common Met., **84** (1982), 263.
- 16) Yoshikawa, A., Matsumoto T. and Yagisawa, K.: J. Less-Common Met., **88** (1982), 73.
- 17) Kuijpers, F. A.: J. Less-Common Met., **27** (1972), 27.
- 18) Van Mal, H. H., Buschow K. H. J. and Kuijpers, F. A.: J. Less-Common Met., **32** (1973), 289.
- 19) Cohen, R. L., West K. W. and Wernick, J. H.: J. Less-Common Met., **70** (1980), 229.
- 20) Buschow, K. H. J., Bouten, P. C. P. and Miedema, A. R.: Rep- Prog. Phys., **45** (1982), 937. (Many works on the intermetallic compound-hydrogen system by 1982 are collected in the Table of this article.)
- 21) Sandrock G. D.: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zurich, 1978, Pergamon, Oxford, 1978, p. 1625.
- 22) Yoshikawa A. and Matsumoto, T.: J. Less-Common Met., **84** (1982), 263.
- 23) Percheron-Guegan, A., Lartigue, C., Achard, J. C., Germi P. and Tasset, F.: J. Less-Common Met., **74** (1980), 1.
- 24) Anderson, J. L., Wallace, T. C., Bowman, A. L., Radosevich C. L. and Courtney, M. L.: Los Alamos Sci. Lab. Rep. La-5320-MS, 1973.

- 25) Busch, G. Schlapbach, L. Thoeni, W. v. Waldkirch, Th. Fischer, P. Furrer A. and Healg, W : Proc. 2nd Int. Cong. on Hydrogen in Metals, Paris, 1977, 1D7.
 - 26) Andersen A. F. in Andersen A. F. and Maeland A. J. (eds.) : Hydrides for Energy Storage, Pergamon, Oxford, 1978, p. 61.
 - 27) Van Vucht, J. H. N. Kuijpers F. A. and Bruning, H. C. A. M. : Philips Res. Rep., **25** (1970), 133.
 - 28) Kuijpers, : F. A. Philips. Rep., Suppl. 2. (1973).
 - 29) Matsumoto T. and Matsushita, A. in Xu Guangxian and Xiao Jimei (eds.) : New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, Science Press, Beijing, China, 1985, p. 1066.
 - 30) Matsumoto T. and Matsushita, A. : J. Less-Common Met., **123** (1986), 135.
 - 31) Ono, S. Nomura, K. Akiba E. and Uruno, H. : J. Less-Common Met., **113** (1985), 113.
 - 32) Wernick J. H. and Geller, S. Acta Crystallogr., **12** (1956), 662.
- 研 究 発 表**
- (口頭)
- 1) 電子ビームによる Pr, Nd の高真空溶解, 上平一茂, 長谷川良佑, 日本鉱業会, 61. 4.
 - 2) Pr・ジフタロシアニンの物性, 砂金宏明, 長谷川良祐, 希土類討論会, 61. 3.
 - 3) ビス (フタロシアニナト) プラセオジムの薄膜化とキャラクタリゼーション, 砂金宏明, 長谷川良祐, 吉松史朗, 希土類討論会, 62. 3.
 - 4) La_2NiO_4 単結晶の作製と物性, 松本武彦, 本多均一, 長谷川良佑, 松下明行, 希土類討論会, 61. 3.
 - 5) La_2NiO_4 単結晶の電気伝導度と磁性, 松下明行, 松本武彦, 本多均一, 長谷川良佑, 日本金属学会, 61. 10.
 - 6) La_2NiO_4 単結晶の合成と電気的性質, 長谷川良佑, 本多均一, 松下明行, 松本武彦, 日本鉱業会, 63. 4.
 - 7) LaNi_5 における新たな水素化物相, 松下明行, 松本武彦, 日本金属学会, 59. 10.
 - 8) A New Intermediate Hydride in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ System, 松下明行, 松本武彦, 希土類に関する国際会議, 60. 9. (誌上)
 - 1) Alteration of Some Properties of Praseodymium Metal by Electron Beam Melting, Hasegawa, R., Kamihira, K., Suzuki, S. and Yoshimatsu, S., Chem. Express. **2** (1987), 671.
 - 2) A New Intermediate Hydride in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ System, Matsumoto, T. and Matsushita, A., Proc. Int. Conf. Rare Earth Development and Applications, Beijing 1985 (Science Press, Beijing, 1985) p. 1066.
 - 3) A New Intermediate Hydride in $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ System by In situ X-ray Diffractometry, Matsumoto, T. and Matsushita, A., J. Less-Common Met., **132** (1987), 115.
 - 4) Hydrides in the $\text{PrNi}_5\text{-H}_2$ System, Matsumoto, T. and Matsushita, A., J. Less-Common Met., **132** (1987), 115.

金属—金属化合物の混合超微粉に関する研究

指定研究

粉体技術研究部

尾澤正也^{*}，大野 悟^{*}，奥山秀男^{*}

宇田雅廣^{*2}，小沢英一^{*3}

材料物性研究部

本間一廣^{*4}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

超微粒子は通常物質塊には見られない種々の特異的性質を示すことが知られており、新しい機能性素材として注目されている。このような超微粒子特性は、異種物質の超微粒子同士を均一に混合・複合化することにより、より高度化が可能であるばかりではなく、単一物質の超微粒子にはない全く新しい機能の発現も期待できるものである。

金属材料技術研究所では先に、水素、窒素、酸素等の雰囲気中で発生したアークプラズマにより、金属やセラミックスを加熱・溶融することにより、各種金属やセラミックスの超微粒子を製造する方法（「活性プラズマ—液相」反応法）を開発した。

本研究は、上記微粒子製造法が大気圧近傍の圧力下において、多種多様な物質の超微粒子が作製可能である点に着目し、この技術を基に、異種物質の超微粒子がミクロに混成した混合超微粉を創製するための技術的基礎を確立することを目的としている。本研究ではまず、「水素プラズマ—金属」反応時における超微粒子生成効率の改善について検討し、水素プラズマを磁場により偏向・回転させて水素プラズマ—金属間の見掛けの反応界面面積を拡大することにより、超微粒子発生速度が飛躍的に向上することを見出した。また、「窒素プラズマ—金属」反応による超微粒子生成挙動について総合的に検討し、その生成挙動は金属と窒素ならびに酸素との化学親和力によって著しく影響を受けることを明らかにした。

ついで、Ni 及び Cr 超微粒子の安定化処理時における酸化挙動について検討し、これら金属の酸化速度はいずれも 1.5 乗則に従うことを見出した。また Ni 超微粒子を対象に、安定化処理によって形成された表面酸化被膜が低温焼結特性におよぼす影響について検討した。その結果、安定化処理を施すことにより、Ni 超微粒子の低温焼結性が著しく低下することが判明した。

さらに、混合超微粉作製の一手段として、単一の超微粒子発生室内で複数の金属あるいはセラミックスを同時にアーク溶解し、発生した超微粒子を発生室内の気相中で混合する方法を試みた。その結果、このようにして得られた混合超微粉は、極めて良好な分散状態を示し、本法が混合超微粉の作製に有効な手段であることが明らかとなった。また、混合超微粉の組成制御上重要となる超微粒子発生速度に関し、TiN 超微粒子を対象に、その超微粒子生成挙動におよぼす雰囲気（N₂—H₂ 混合ガスプラズマ）組成の影響を明らかにした。

1 緒 言

近年、固体物質の超微粒子化によって発現する特異

的性質、例えば優れた磁氣的性質、化学反応性、低温焼結性等を工学的に応用しようとする試みが各方面で進められている。それとともに、素材としての超微粒子に対しても、単一物質の超微粒子では得られないような多機能・複合的特性の付与が要求されるようになりつつある。

現在の所属：*1 第4研究グループ *2 日新製鋼株式会社

*3 エールリキードラボラトリーズ

*4 計測解析研究部

異種物質の超微粒子を均一に混合・複合化することは、超微粒子にこのような要請に対応する特性を付与できるばかりではなく、異種物質間の相互作用・相乗作用によって単一物質には見られない新たな特異機能を有する超微粉の創製をも期待できるものである。

本研究では、先に本研究所で開発したアークプラズマを利用した超微粒子製造法（「活性プラズマ—液相」反応法）による超微粒子製造技術を基に、各種の金属あるいはセラミックスの超微粒子が超微粒子サイズでミクロに混成した混合超微粉の製造技術の基礎を確立するとともに、新しい機能を有する超微粒子の創製を目的としたものである。

そこで本研究ではまず、最も基本となる超微粒子の生成に関し、金属超微粒子の発生速度におよぼす水素アークプラズマの磁場による偏向・回転の影響を検討するとともに、「窒素プラズマ—金属」反応における超微粒子生成挙動と金属の物理化学的性質との関係について総合的に検討した。ついで、Ni 及び Cr 超微粒子について、安定化処理条件、安定化処理過程における酸化挙動を調査した。また、Ni 超微粒子を対象に、安定化処理によって形成された酸化被膜が超微粒子の低温焼結特性におよぼす影響についても検討を行った。

さらに、混合超微粉作製の一手段として、同一の超微粒子発生室内で異種物質の超微粒子を同時発生させる方法の有効性について検討した。また、混合超微粉の組成制御の基礎となる超微粒子発生速度に関し、TiN 超微粒子を対象に、 N_2-H_2 混合ガスプラズマによる超微粒子生成速度の測定を行った。

2 超微粒子の作製

2. 1 アークプラズマの磁気回転による超微粒子発生効率の向上

2. 1. 1 実験方法

本実験に使用した超微粒子製造装置の概略図を図 1 に示す。本装置は上部に放電用電極を、下部に試料溶解用水冷銅ハースを配置した超微粒子発生室、超微粒子捕集器、ガス循環ポンプ、アークプラズマ発生用電源、アークプラズマ偏向用電磁石及び真空排気系などの各部より構成されている。アークプラズマの偏向・回転用の電磁石（3 個）は、図 2 に示すような配置でハース下部に取り付け、モータにより励磁位置を順次切替えることによりアークプラズマを偏向・回転させた。なお、このモータの回転数をアークプラズマの回転数とした。

本装置による超微粒子の作製は、系内を約 1Pa 程

度に排気した後、所定の水素—アルゴン混合ガスを導入し、全圧を約 0.1MPa とする。次いで、放電用電極を陰極、金属試料を陽極としてアークプラズマを発生させ、試料を加熱・溶融する。この加熱・溶融と同時に金属の強制蒸発が生じ、超微粒子が煙状となって発生する。発生した超微粒子は循環ポンプによって形成された気流によって捕集器へ搬送され、捕集される。なお、捕集器を通過した雰囲気ガスは、循環ポンプによって超微粒子発生室へ帰還され、超微粒子発生用ガスとして再利用される。また、電磁石によるアークプラズマの偏向・回転は、あらかじめモータの回転数を所定の値に調整した後、アークプラズマの発生と同時に電磁石を励磁することにより行った。

実験に使用した金属は、電解鉄（>99.5%）、無酸素銅（>99.5%）及び純銀（>99.5%）の 3 種類である。なお、これら金属は、いずれも脱酸および成型を目的に、5% H_2 —Ar 雰囲気中でアーク溶解し、ボタン状インゴットとしたものを超微粒子作製用試料とした。

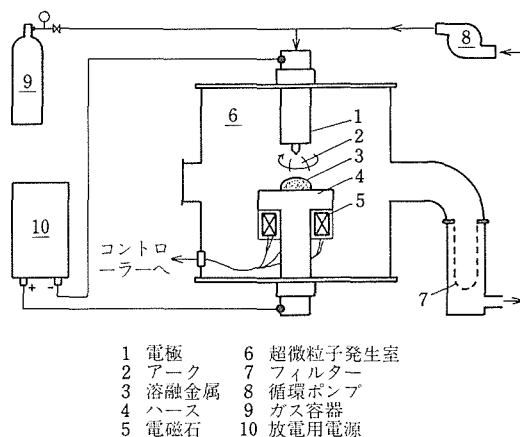
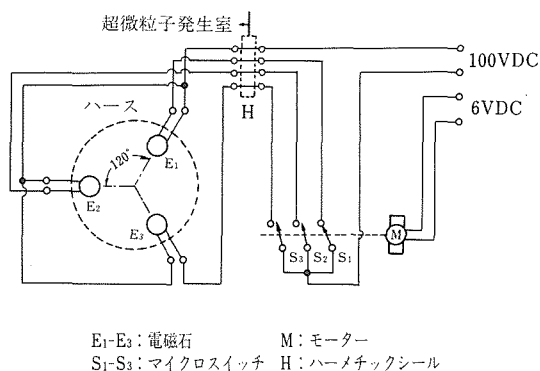


図 1 超微粒子製造装置概略図



E₁—E₃: 電磁石 M: モーター
S₁—S₃: マイクロスイッチ H: ハーメチックシール

図 2 アーク磁気回転回路図

超微粒子の作製条件を表1に示した。なお、熱伝導率の高い銀及び銅の場合、アーク電流が約150A付近では試料の大部分が未溶融状態で残存し、Spattering現象〔溶解ガス（水素）が溶融金属内に気泡として放出され、その気泡が溶融金属から放出される際に溶融金属の小滴（ $>10\mu\text{m}$ ）を飛散させる現象〕が顕著となるため、試料の大部分が溶融する条件として、Ag: $190 \pm 10\text{A}$, $30\%\text{H}_2 - \text{Ar}$, Cu: $205 \pm 5\text{A}$, $50\%\text{H}_2 - \text{Ar}$ をそれぞれ採用した。

表1 超微粒子作製条件

試料	Fe, Cu, Ag
雰囲気	$50\%\text{H}_2 - \text{Ar}$
アーク電流	$150 \sim 250\text{A}$
アーク電圧	$25 \sim 35\text{V}$
アーク回転数	$0 \sim 40\text{Hz}$
磁束密度	$2 \times 10^{-3}\text{T}$

2. 1. 2 反応界面面積におよぼすアークプラズマの偏向・回転の影響

磁場による偏向・回転が上記反応界面の面積におよぼす影響を調べるために、図3の模式図に示したように、水冷銅ハース上に載置した銅板とW電極間で短時間（ $\sim 1\text{s}$ ）アークを発生させ、銅板上の溶融域を測定した。表2には、雰囲気組成： $50\%\text{H}_2 - \text{Ar}$ 、アーク電流： 200A 、回転速度： 40Hz とした際における溶融域の測定結果を示す。同表に見られるように、アークプラズマの偏向・回転によって溶融域は約5倍程度拡大しており、本法が反応界面面積の拡大に極めて有効であることがわかる。

2. 1. 3 超微粒子発生速度におよぼすアークプラズマの偏向・回転の影響

図4に、 $50\%\text{H}_2 - \text{Ar}$ 雰囲気中で純鉄をアークプラズマ溶解（電流： $160 \pm 5\text{A}$ ）した際における超微粒子の発生速度とアークプラズマの偏向・回転数の関係を示す。アーク電流 $160 \pm 5\text{A}$ の場合、超微粒子の発生速度は偏向・回転数が約 10Hz 付近で極小値を示したのち、偏向・回転数の増大とともに増加し、 40Hz 付近では約 18mg/s に達している。なお、本法におけるFe超微粒子の発生速度は、アークプラズマ電流が $150 \sim 160\text{A}$ 付近（電圧によって異なる）で極大値を示し、その前後の電流域では急減する傾向を有している。このことよりすると、上記電流条件において、アークプラズマの偏向・回転数の増加とともに超微粒子発生速度が一度低下する原因は、偏向・回転数

の増加にともなう実質的な反応界面面積の拡大効果よりも、アークプラズマの乱れ（磁場による偏向・回転は、必然的にアークプラズマに擾乱を与える）によるアーク電流や電圧の変動にともなう超微粒子発生速度の増減の影響が強く現われたものと考えられる。

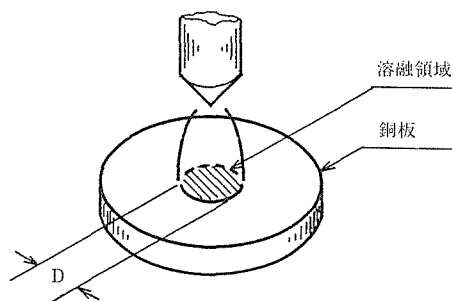


図3 溶融域の測定方法

表2 溶融域面積に及ぼすアーク偏向・回転の影響

アーク回転数 R/Hz	溶融域直径 D/mm	溶融域面積 $S/10^{-6}\text{m}^2$
0	$2.4 \sim 2.8$	$4.5 \sim 6.2$
40	$5.2 \sim 6.0$	$21 \sim 28$

雰囲気： $50\%\text{H}_2 - \text{Ar}$ ；アーク時間： 1s

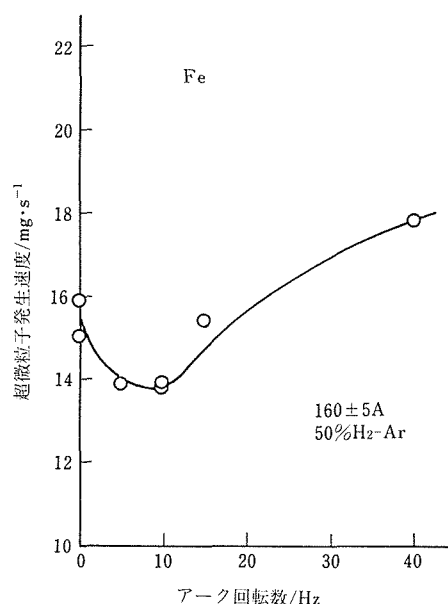


図4 鉄超微粒子の発生速度に及ぼすアーク偏向・回転の影響（アーク電流： $160 \pm 5\text{A}$ ）

このことはまた、アークプラズマ電流が $220 \pm 20\text{A}$ における Fe 超微粒子の発生速度が、図 5 に示したように、アークプラズマの偏向・回転数の増大とともに単調に増加していることから推定される。なお、この電流条件における超微粒子発生速度におよぼすアークプラズマの偏向・回転の影響は極めて顕著であり、約 40Hz の回転数において無回転時（約 5mg/s）の約 3 倍の発生速度となっている。

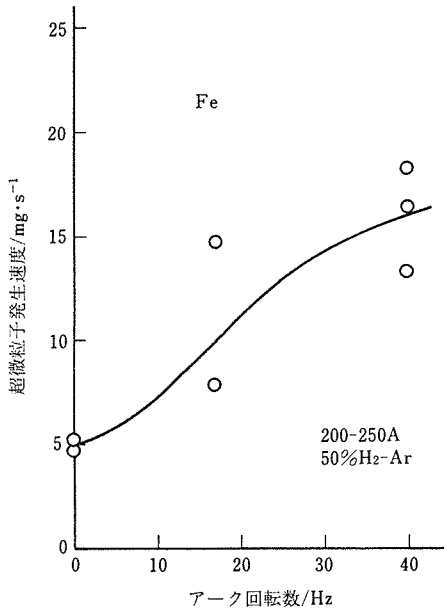


図 5 鉄超微粒子の発生速度に及ぼすアーク偏向・回転の影響
(アーク電流: $220 \pm 20\text{A}$)

また、図 6 及び図 7 には、Cu 及び Ag の超微粒子発生速度とアークプラズマの偏向・回転数との関係を示した。これらの図に見られるように、Cu 及び Ag の両金属とも、アークプラズマの偏向・回転数の増大とともに超微粒子発生速度が増加する傾向を示している。

このように、アークプラズマを偏向・回転させて見掛けの反応界面の面積を増大させることにより、「水素プラズマ金属」反応法における超微粒子生成速度を効果的に増大させることが可能であることが判明した。なお、アークプラズマの偏向・回転による超微粒子発生速度の増大は、アークプラズマが熔融金属上を移動するにともない、プラズマ気相と接する熔融金属表面が常に更新されるため、プラズマ気相から熔融金属への水素溶解速度が増大するとともに、超微粒子の発生に関与する反応領域が拡大されたためと考えられる。

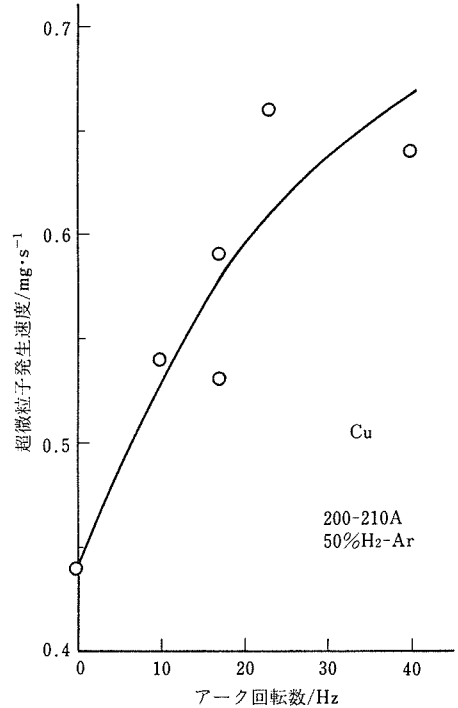


図 6 銅超微粒子の発生速度に及ぼすアーク偏向・回転の影響
(アーク電流: $205 \pm 5\text{A}$)

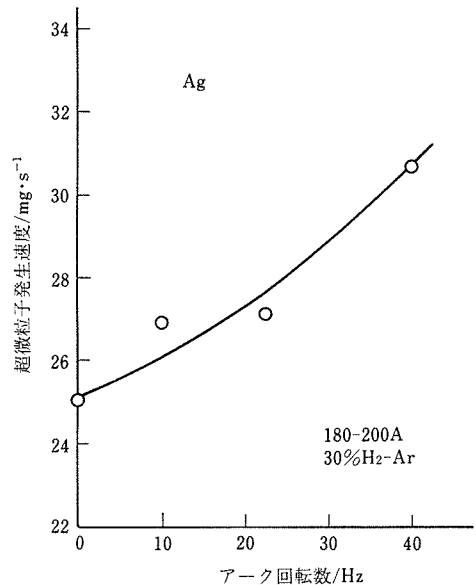


図 7 銀超微粒子の発生速度に及ぼすアーク偏向・回転の影響
(アーク電流: $190 \pm 10\text{A}$)

2. 2 「窒素プラズマ金属」反応による超微粒子生成現象

2. 2. 1 実験方法

本実験では、窒素との親和力が極めて小さい金属として Fe, Ni, Pt 及び Pd を (Fe, Ni は窒化物が熱的に不安定, Pt, Pd は窒化物が形成されない), 窒素との親和力が比較的大きい金属 (窒化物が熱的に安定) として Ti, Zr, Al 及び B をそれぞれ対象とし選定した。なお, 図 8 に, これらの各金属窒化物 (Ni, Pt, Pd を除く) の標準生成自由エネルギー変化と温度の関係を示した。また, 使用した各金属の純度はいずれも 99.5% 以上であり, 各金属ともその体積が約 $3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ のボタン状インゴットを超微粒子作製用試料とした。

アークプラズマ溶解は, アーク電流 140A, アーク電圧 25~30V の条件で行った。また, 得られた超微粒子は, 透過電子顕微鏡及び粉末 X 線回折により, 形態及び構造を調査した。

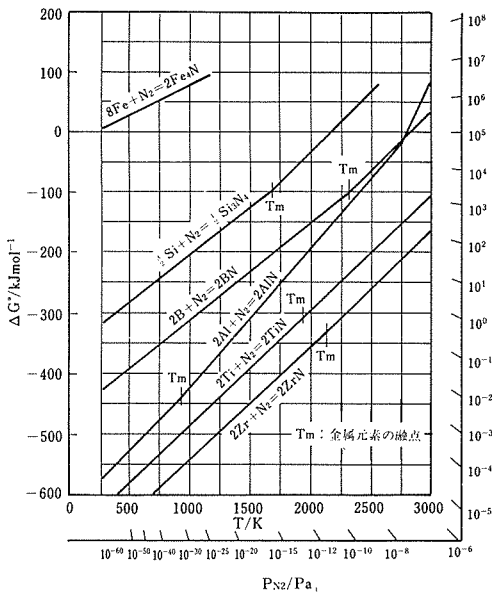


図 8 各種金属窒化物の標準生成自由エネルギーと温度の関係

2. 2. 2 各種金属の超微粒子生成挙動

(1) 窒素との親和力が小さい金属

本系は, 生成する粉末の粒径により Fe, Ni 系及び Pt, Pd 系の 2 者に分類される。

Fe 及び Ni

主要な生成粒子は粒径が約 $100 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子であり, 超微粒子の生成は極めて少ない。この粗大粒子はいわゆる Spatter 粒子であり, 著者らが先に報

告したように¹⁾, この Spatter 粒子はアークプラズマから熔融金属に多量に溶解した窒素が熔融金属中に気泡として排出され, その気泡が熔融金属の一部を伴って放出したために生じたものである。なお, この Spatter 粒子及び僅かに得られた超微粒子はいずれも各金属の粒子であり窒化物粒子は得られなかった。

Pt 及び Pd

本系の場合には上記のような Spatter 粒子の発生は全く認められず, 超微粒子の生成のみが観察された。なお, この超微粒子はいずれも金属微粒子であり, その生成速度は金属とも約 10g/min 程度であった。

(2) 窒素との親和力が大きい金属

本系において生成する粉末はいずれも超微粒子であるが, 得られた超微粒子の組成 (窒化物生成量) より, Si, B 系, Al 系及び Ti, Zr 系の 3 グループに分類される。

Si 及び B

本系で得られる超微粒子は, 前述の窒素との親和力が小さい金属の場合と同様に, いずれも各金属の超微粒子のみであり, 窒化物超微粒子の生成は認められなかった。なお, Si および B のいずれの場合も, 僅かではあるが, 超微粒子の発生とともに Spatter 粒子の発生も観察された。また, 本系においては, Si_3N_4 あるいは BN 等の窒化物を出発物質として窒素プラズマ溶解を行った場合においても窒化物超微粒子は得られなかった。

Al

Al を窒素プラズマ溶解して得られた粉末は, 最大粒径が約 300nm 以下の超微粒子であり, 針状, 六角柱状及び球状等の晶癖を有する粒子が混在していることが観察された。なお, X 線回折の結果, この超微粒子は金属 Al 超微粒子と AlN 超微粒子 (Wurtzite 鋳型) の 2 相より構成されていることが判明した。また, 上記超微粒子の窒素及び Al の化学分析値より, 粉末組成は約 76mol% Al-24mol% AlN であると推定された。

Ti 及び Zr

本系の場合, 得られる粉末はいずれもほぼ化学量論的組成を有する窒化物 (TiN 及び ZrN: いずれも NaCl 型) であり, その平均粒径は TiN: 40~50nm, ZrN: 6~10nm であった。

なお, 本系の場合, いずれもアーク溶解開始直後はほとんど超微粒子の発生が観察されず, 約 20~40 秒経過後急激に発生量の増大することが観察された。また, Ti の溶解時には, 溶解開始後約 60 秒付近より,

溶解 Ti 試料の周辺部に TiN の微結晶の晶出することが観察された。

2. 2. 3 窒素プラズマによる超微粒子生成機構

金属の窒素プラズマ溶解時における超微粒子生成挙動は、金属の種類によって著しく異なることが見出されたが、このことは、超微粒子の生成が単にアークプラズマ加熱による金属の蒸発によるものではなく、水素プラズマの場合と同様に²⁾、窒素プラズマ-溶融金属間の反応過程（窒素の溶解・放出）における一種の強制蒸発現象が関与していることを示唆するものと考えられる。

図9は、上記の観点より、窒素プラズマによる超微粒子生成機構の概念を模式的に表わしたものである。同図において、アークプラズマ中で解離した窒素（原子状）は、アーク直下の溶解金属表面から溶融金属中に多量に（過飽和）に溶解すると同時に、この過飽和に溶解した窒素は非アーク気相に分子状窒素となって放出される。この溶解窒素（原子状で溶解）の再結合反応が溶解金属の表面で生じる場合、水素の場合と同様に、溶融金属の表面原子は過熱・励起されて蒸発（強制蒸発）する。このようにして発生した金属蒸気は、溶融金属やアークプラズマから遠ざかるとともに冷却・凝縮して超微粒子を形成する。なお、窒化物の形成は、この金属蒸気と雰囲気窒素（ N_2 あるいは N ）との反応によって生じるものと考えられる。

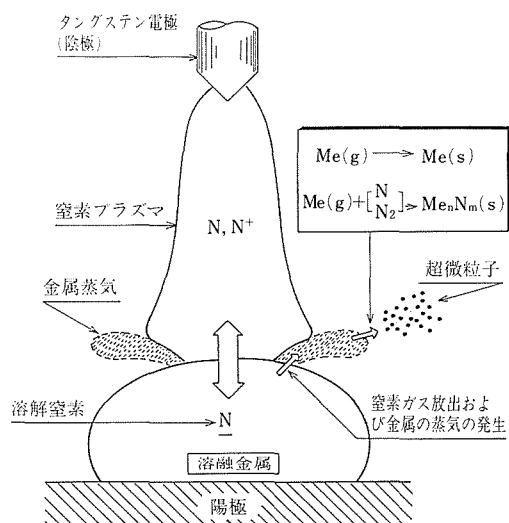


図9 「窒素プラズマ-金属」反応における超微粒子生成機構の概念図

著者等が先に報告したように³⁾、窒素プラズマ溶解時における溶融金属の窒素の溶解・放出挙動は、溶融

金属表面の清浄度（表面活性成分の有無）によって著しい影響を受ける。すなわち、溶融金属表面の清浄度が低い（表面活性成分が多い）場合、表面に集積した表面活性成分によって溶解窒素の溶融金属表面からの放出過程（再結合過程）が著しく阻害されるため、溶融金属の見掛けの窒素溶解量は清浄表面の場合に比べて著しく増大し、それとともに溶解金属内部に窒素を気泡として排出するようになる。なお、この溶融金属内部に排出された窒素気泡は、前述のように、Spatteringの原因となる。

本実験において、Fe 及び Ni では、Spattering が激しく生じ、超微粒子の生成が極めて少なかった原因は、上述のように、これら金属に溶解している酸素（表面活性成分）によって、溶解窒素の溶融金属表面からの放出が著しく阻害されたためと考えられる。一方、Pt や Pd の場合、超微粒子の生成が比較的多く、しかも Spattering が全く観察されなかった原因は、これら貴金属の酸素との親和力が Fe、Ni に比べて著しく小さいために、溶融金属表面に酸化物層（酸素の集積）が形成されず、溶解した窒素が溶融金属の表面から速やかに放出されるためと考えられる。なお、これらの貴金属には、溶融金属中で窒素気泡を形成する際の核となる非金属介在物が極めて少ないことも Spattering を生じない一因と考えられる。

また、これら金属から得られる超微粒子がいずれも窒化物超微粒子とまらない原因は、本法における超微粒子の形成領域がこれら金属の窒化物の分解温度（図8参照）以上にあると推定される。

Si 及び B 系の場合にも、上述の Fe あるいは Ni 同様に、超微粒子の生成とともに Spatter 粒子の発生が観察されたが、その生成粒子は超微粒子が主体であった。これは、本系金属の窒素との親和力が著しく大きく、上記金属に比べて多量の窒素を溶解する（たとえば、窒素プラズマ溶解した試料の窒素含有量は、Si では約 1%、Fe では約 0.06%）傾向があることと関連するものと推定される。すなわち、溶融金属の窒素濃度が著しく過飽和になると、表面活性成分の有無にかかわらず、溶融金属表面から放出される窒素量も相対的に増大することになるが、この窒素放出は表面原子の放出（蒸発）を伴うため、溶融金属表面の更新速度も相対的に増大することになり、その結果として表面酸化物層は破壊されることになる。本系の金属及び以下に述べる各金属の酸素との親和力が、Fe あるいは Ni に比べて著しく大きいにもかかわらず、超微粒子生成に対して表面活性成分（酸素）の影響をほとんど

受けない原因は、その酸素溶解度（Ti, Zr は極めて大きい）とともに、溶解窒素量の増大に伴う熔融金属表面の更新速度の増大（表面酸化層の破壊）が大きく寄与しているものと考えられる。

図 8 に示したように、Ti 及び Zr は本実験に使用した金属の中で窒素との親和力が最も高い元素に属し、溶解金属の窒素溶解量も著しく高く（窒素プラズマ溶解した Ti の窒素含有量は約 5%）、しかもその分解温度はいずれも 3000K 以上である。上述の観点からすれば、このような性質を有する金属を窒素プラズマ溶解した場合、Spattering は生ぜず、窒化物超微粒子のみが生成することになる。事実、本実験における Ti 及び Zr の窒素プラズマ溶解時には、ほぼ化学量論的組成の窒化物超微粒子のみが生成した。

以上のように、「窒素プラズマ—金属」反応法における窒化物超微粒子の生成挙動は金属の物理化学的性質によって著しく異なることが判明した。「窒素プラズマ—金属」反応法における窒化物超微粒子の生成挙動と金属の窒素及び酸素との親和力の関係をまとめて表 3 に示す。

表 3 「窒素プラズマ—金属」反応における超微粒子生成挙動と金属と窒素・酸素との親和力の関係

金 属	化学親和力		生 成 物
	窒素	酸素	
Pt, Pd	×	×	金属超微粒子
Fe, Ni	△	△	スパッタ粒子>金属超微粒子
Si, B	●	●	金属超微粒子<スパッタ粒子
Al	○	○	金属超微粒子+窒化物超微粒子
Ti, Zr	◎	◎	窒化物超微粒子

化学親和力：×<△<●<○<◎

なお、前述のように、金属 Al を窒素プラズマ溶解した際に得られる超微粒子は、金属 Al と AlN の混合した超微粒子であった。この超微粒子の窒化率を向上させることを目的に、窒素よりもより反応性の高いアンモニアを含む NH₃—N₂ 混合ガスプラズマによる超微粒子の作製を試みた。その結果、窒素中に約 10% 程度の NH₃ を混入させることにより、窒化率がほぼ 100% の AlN 超微粒子の得られることが見出された。10%NH₃—N₂ 雰囲気中で作製した AlN 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を図 10 に示す。また、発光分光分析結果によれば、この AlN 超微粒子には放電用電極からの W の混入も認められず、極めて高純度（Mg, Mn, Cu 等に関しては、素材の金属 Al よりもむしろ減

少している）な超微粒子であることが判明した。

このような NH₃ 添加による窒化率の向上は、NH₃ の解離によって生じる NH₂, NH 等の中間体化合物の Al 蒸気との反応性が、分子状窒素（N₂）よりも著しく大きい（AlN の生成自由エネルギーがより小さい）ことによるものと考えられる。また、熱力学的検討の結果、本法において発生した Al 蒸気の窒化は、約 1600～2500K の温度範囲で進行しているものと推定された。

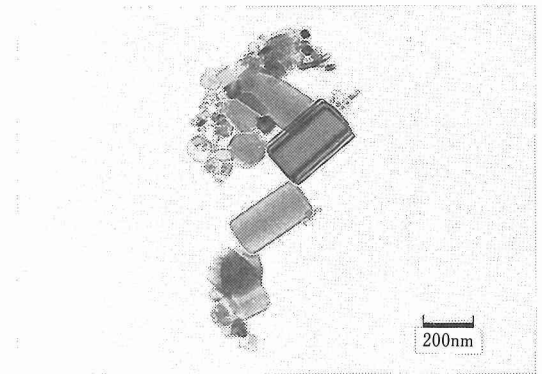


図 10 AlN 超微粒子の透過電子顕微鏡写真

3 金属超微粒子の安定化処理

3. 1 実験条件

本実験に使用した安定化処理過程の測定装置は、グローブボックス内に設置した電子天秤により、試料の酸化増量を計測するもので、前報⁴⁾と同一のシステムである。

また、本実験に使用した Ni 超微粒子及び Cr 超微粒子は、いずれも「水素プラズマ—金属」反応法により作製したもので、その平均粒径（BET 法による）は Ni: 40nm, Cr: 60nm である。なお、これら超微粒子の作製は、いずれも雰囲気組成：50%H₂—Ar、アーク電流：140A の条件で行い、超微粒子回収時における捕集室内の雰囲気は純 Ar とした。

安定化処理時の雰囲気には、酸素と Ar の混合ガス（全圧 0.1MPa）を使用し、酸素分圧を 1～1000Pa の範囲で種々変化した。なお、この安定化処理における処理室温度は、室温（23～27℃）であった。

3. 2 超微粒子の室温酸化挙動

図 11 に、種々の酸素分圧下における Ni 超微粒子の酸化増量と処理時間の関係を示す。同図に見られるように、Ni 超微粒子の安定化処理時の酸化増量は、

Fe⁴⁾ 超微粒子の場合と同様に、雰囲気酸素分圧の高い程急速に進行し、ある時間経過後見掛けの安定化状態に到達する。表4は雰囲気酸素分圧と見掛けの安定化時間及びその酸化率の関係を示す。

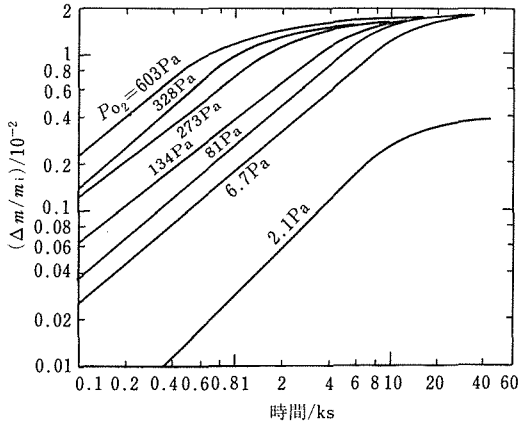


図11 種々の酸素分圧下におけるNi超微粒子の酸化率と処理時間の関係

表4 Ni超微粒子の見掛けの安定化時間および酸化率と雰囲気酸素分圧の関係

酸素分圧 P_{O_2}/Pa	見掛けの安定化時間 t/min	酸化率 %
2.1	660	0.5
6.7	600	1.9
67	270	2.0
81	270	1.5
122	190	1.7
134	220	1.8
246	130	1.7
273	170	1.8
328	190	1.7
603	130	1.8
713	140	1.5

Ni 超微粒子の見掛けの安定化状態における酸化率は、 $P_{O_2}=6.7Pa$ という極めて低い酸素分圧下においても1.3%にも達し、67Pa以上では雰囲気酸素分圧に関係なく1.5~2%の範囲となっている。Niの酸化物としてはNiO (Cubic 又は Hexagonal), Ni_2O_3 及び Ni_3O_4 ($NiO \cdot Ni_2O_3$) などが知られているが、Ni 超微粒子の表面に形成された酸化被膜が最も一般的なNiO (Cubic)⁵⁾ 単相から成ると仮定すると、酸化率1.5~2%

に相当する被膜の厚さは0.8~1.0nmとなる。この被膜の厚さは、バルクの酸化被膜1.5nm⁶⁾より若干小さい値となっている。

図12には、種々の酸素分圧下で安定化処理を施したCr超微粒子の単位表面積当たりの酸化増量($\Delta m/S$)と処理時間の関係を示した。Cr超微粒子の酸化過程もまた、雰囲気酸素濃度の増大とともに急速に進行する傾向を示している。また、表5には、雰囲気酸素分圧と見掛けの安定化時間及びその酸化率を示したが、これに見られるように $P_{O_2}=50Pa$ 以上の雰囲気下における酸化率は1.7~2.1%の範囲にある。Crの酸化物として Cr_2O_3 を仮定すると、この酸化率に対応する表面酸化被膜の厚さは1.0~1.5nmとなるが、この値は通常のCr表面の酸化被膜2.5~3.5nm⁷⁾に比べて著しく小さい値となっている。

一般に、金属を室温付近で酸化させた場合に生じる酸化被膜の厚さは数nm以下と極めて薄く、その酸化被膜の成長速度は逆対数則あるいは対数則に従うことが知られている(Ni及びCr酸化過程は、いずれも対数則に従う)⁸⁾⁹⁾。

前述のように、本実験においてNi及びCr超微粒子の表面に形成された酸化被膜の厚さは、それぞれ0.8~1.0nm及び1.0~1.5nmと推定された。いまここで、超微粒子表面に形成される酸化被膜の厚さが超微

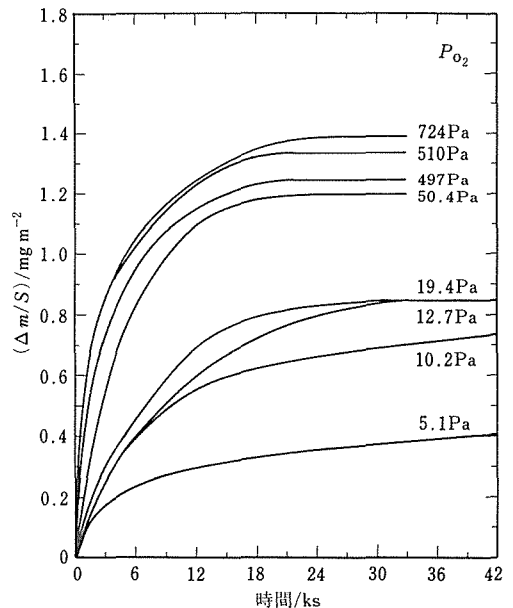


図12 種々の酸素分圧下におけるCr超微粒子の酸化率(単位表面積当たり)と処理時間の関係

表5 Cr超微粒子の見掛けの安定化時間および酸化率と
雰囲気酸素分圧の関係

酸素分圧	見掛けの安 定化時間	酸化率
P_{O_2}/Pa	t/min	%
5.1	776	0.6
12.7	600	0.8
14.4	670	0.9
20	450	1.2
50	300	1.7
102	400	2.1
498	290	1.7
510	300	1.9
724	390	1.9

粒子の大きさに比べて十分に薄いことより、反応界面の面積が経時的に一定とみなすことができると仮定すると、超微粒子の酸化速度もまた上述の対数則あるいは逆対数則に従うことになる。

しかしながら、これら超微粒子の安定化処理過程はいずれもそれらの速度則に合致せず、Ni 超微粒子及びCr 超微粒子の安定化処理過程は、図13及び図14に見られるように、次式で示す1.5乗則に従うことが見出された。

$$\xi^{1.5} = k \cdot t \quad \dots(1)$$

ここで、 ξ は超微粒子の酸化率、 k は速度定数、 t は時間である。なお、上式の速度定数(k)は、いずれの超微粒子場合も雰囲気酸素分圧に比例して増大する傾向を示すことが認められた。

このように、Ni 及びCr 超微粒子の安定化処理過程における酸化挙動はいずれも1.5乗則に従うことが見出されたが、これは、従来知られているこれら金属の室温付近における酸化挙動と著しく異なっており、むしろ高温・厚膜の酸化挙動に近いものである。

金属超微粒子の安定化処理過程がバルクの金属の酸化過程と異なった挙動を示す原因は明らかではないが、超微粒子の大きさそのものが酸化によって形成される空間電荷層の厚さ(～100nm)に比較しうような大きさであることと関連するものと考えられる。すなわち、金属の酸化過程は金属表面の酸化物層に吸着した酸素イオンによって形成される電気二重層によって影響を受けるが、その酸化物層内の電位勾配は、バルクの金属の場合にはほぼ一定(金属が十分に厚いため、無限平板を仮定できる)であるのに対し、超微粒子の場合においては、酸化物層が粒子の全表面を覆

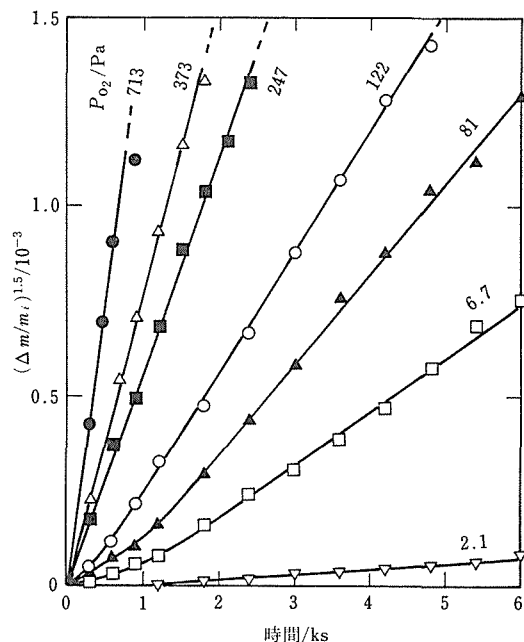


図13 Ni超微粒子の安定化処理過程の1.5乗則プロット

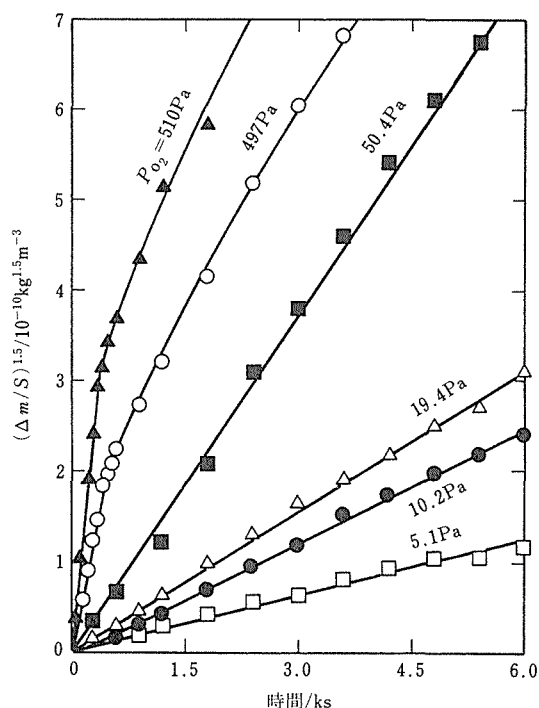


図14 Cr超微粒子の安定化処理過程の1.5乗則プロット

っているため、酸化物層内の電位勾配は半径の関数(酸化物層内の電位は、半径の二乗に反比例)となるばかりではなく、金属表面における電位も粒径が小さ

く、酸化物層が厚い程金属の表面電位は低下する傾向がある。

金属の酸化がこのような電位勾配によって電子あるいはイオンが移動することにより進行することよりすれば、本実験におけるNi及びCr超微粒子の酸化過程がBulkyな金属と異なっている原因は、主としてその酸化物層内に形成された電位勾配の相違に基づくものと推定される。なお、このような被膜内電位が実際の超微粒子の酸化挙動とどのような関係にあるのか不明であり、今後更に検討を要する問題と考えられる。また、超微粒子では酸化による粒子温度の上昇なども無視できない場合もあることが予想され、それらを含めた総合的な検討が必要である。

4 超微粒子の焼結挙動におよぼす安定化処理の影響

4・1 実験方法

本実験に使用したNi超微粒子は前章で作製したNi超微粒子と同一のものである。焼結性測定用試料は、50% H_2 -Ar雰囲気中でハンドプレスにより約5mm ϕ ×2mmtの寸法に成型(充填密度約40%)したものであり、一部はそのまま安定化処理を施すことなく(未処理試料)所定の熱処理を行った。また、上記で作製した試料の一部は前章で述べた安定化処理過程測定装置を用いて安定化処理を施した後(処理済試料)、大気に曝すことなく所定の熱処理を施した。試料の安定化処理は酸素分圧80~600Pa($P_{O_2}+P_{Ar}=0.1$ MPa;室温)、処理時間 ≥ 60 ksの条件で行った。なお、比較のために、安定化処理を施した後大気中に取出した試料(大気曝露試料)についても同様な熱処理を行った。

試料分析は、不活性ガス溶融-赤外線吸収法(LECO: RO-136)より行ったが、未処理及び処理済試料の分析用試料はいずれも純Ar雰囲気中で錫カプセルに封入し、そのまま分析に供した。

図15に、本実験に使用したBET比表面積測定装置(熱処理兼用)の概略図を示す。ここで、試料管(S)は、同図に示したような活栓付すり合わせ蓋を有する気密容器であり、所定の雰囲気中で本容器に試料を封入することにより、大気に曝すことなく熱処理、比表面積測定を行うことができる。なお、試料の熱処理は本容器を所定温度の油浴に浸漬することにより行った。

試料の熱処理は、 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Paの真空中において、300K(室温)~623Kの範囲に10.8ks保持することにより行った。熱処理後の試料は同装置により比表面積を測定した。

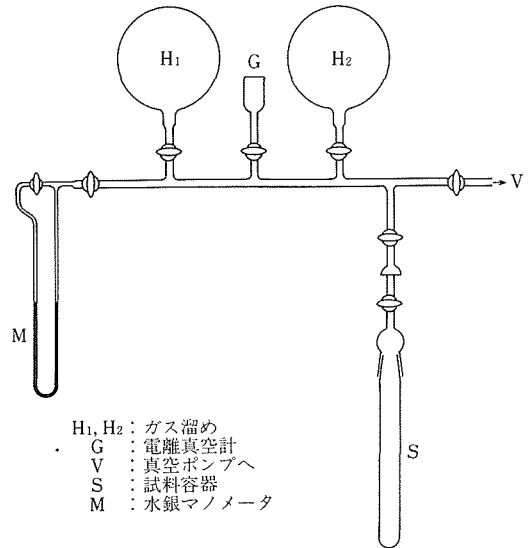


図15 BET式比表面積測定装置

4・2 試料の酸素含有量

図16に、未処理試料、処理済試料、大気曝露試料及びそれらを真空脱ガスした試料の酸素分析値を示す。これに見られるように、Ni超微粒子の酸素含有量は安定化処理を施すことにより著しく増大するが、本実験の酸素分圧(80~600Pa)の簡囲では雰囲気酸素分圧の影響はほとんど認められず、いずれも1.6~1.8%範囲となっている。この酸素含有量は前章で得られたNi超微粒子の見掛けの安定状態における酸化率($P_{O_2}=70\sim 700$ Pa;表4)がいずれも1.5~2.0の範囲にあったことと良好な一致を示している。また、この処理済試料の酸素含有量は脱ガス処理によってもほとんど変化しないことよりすれば、この酸素は表面酸化物層にのみ起因するものと考えられる。

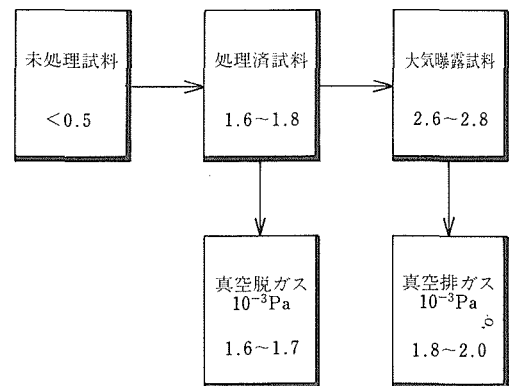


図16 Ni超微粒子の処理条件と酸素含有量の関係(図中の数値は酸素含有量mass%)

一方、この処理済試料を大気に曝露する（大気曝露試料）と、その酸素含有量は約 1% 程度増加 (2.6～2.8%) するが、真空脱ガスによりほぼ大気曝露前の酸素含有量まで減少する。このことは、上記大気曝露時の酸素含有量の増加が主として吸着に起因するものであることを示している。

4・3 熱処理による比表面積の変化

図 17～19 に、未処理試料、処理済試料及び大気曝露試料の比表面積と熱処理温度の関係を示す。未処理試料の非熱処理時（室温：300K）における比表面積は約 $16 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ と 3 種の試料の中で最も高い値（処理済試料：約 $13.3 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 、大気曝露試料：約 $9.3 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ ）を有しているが、この試料の比表面積におよぼす熱処理の影響は極めて顕著であり、わずか 30～50K 程度の温度上昇（熱処理温度 330～350K）によっても比表面積の低下が認められ、さらに熱処理温度の上昇とともに急激に減少する傾向を有し、熱処理温度 523K では非熱処理時の約 3 分の 1（約 $5 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ ）にまで低下している。

一方、処理済試料の比表面積もまた比較的低温（約 330K）の熱処理によって若干低下するが、その後の挙動は未処理試料と著しく異なり、約 530K 付近までは比表面積の低下がほとんど認められず、約 550K 付近より急激に低下する傾向を示している。なお、本試料の非熱処理時の比表面積（約 $13.3 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ ）は

未処理試料に比べて約 $3 \times 10^3 \text{m}^2/\text{kg}$ 程度小さい値となっているが、これは安定化処理によって形成された酸化被膜による粒径の増大に起因するものではなく（前章で述べたように、Ni 超微粒子の表面に形成された酸化被膜の厚さが 1nm であるとすれば、それによ

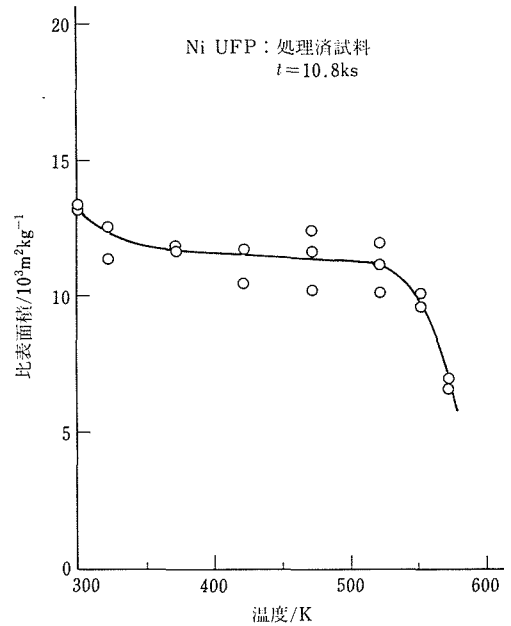


図18 処理済試料の比表面積と熱処理温度の関係

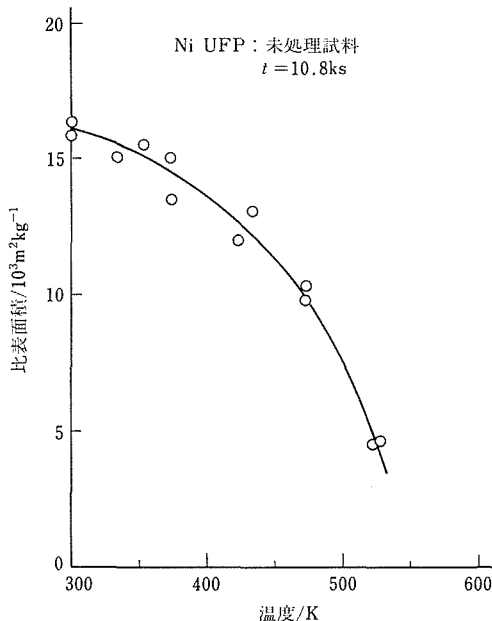


図17 未処理試料の比表面積と熱処理温度の関係

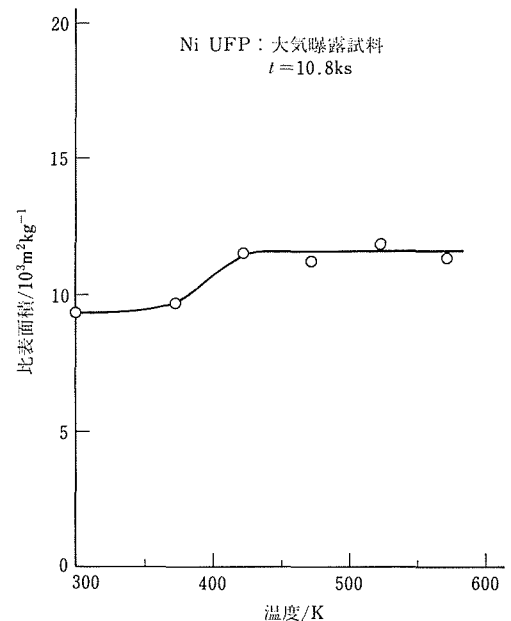


図19 大気曝露試料の比表面積と熱処理温度の関係

る比表面積の減少は約 $0.3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 程度となる), むしろ BET 測定時の酸化物と金属(未処理試料)の窒素の吸着条件(吸着サイト数や酸素イオン等の表面吸着物質質量)の差異に基づくものと考えられる。また, 熱処理温度 330K 付近で生じる比表面積の低下の原因は明らかでないが, 昇温による表面酸化物層の整合化や変態(NiO の Hexagonal から Cubic への変態点は約 294.5K¹⁰⁾)と何らかの関連を有するものと考えられる。

大気曝露試料の非熱処理時の比表面積(約 $9.3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)は図 19 に見られるように 3 試料の内でも小さく, しかもその比表面積は約 380K の熱処理においても変化が認められない。また, 約 430K 以上の熱処理では逆に比表面積が増大(約 $11.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$)する傾向を示し, その後 573K の熱処理においても比表面積の低下が認められず, この温度ではほとんど焼結が進行していないことを示している。大気曝露試料の熱処理にともなうこのような比表面積の変化は, 通常粉末の BET 測定時に見られる挙動と類似しており, 約 430K 以上で熱処理を行った際における比表面積の増大は試料の脱ガス効果によるものと考えられる。なお, 図 16 に示したように, 本試料の真空脱ガス時の酸素含有量は上記処理済試料と同程度であるにもかかわらず, 573K の熱処理においても焼結の進行が認められないことは, 大気に曝すことによって超微粒子表面の酸化物層がより安定化されたためと考えられる。

このように, Ni 超微粒子の低温焼結過程は, 安定化処理, すなわち超微粒子表面に酸化物層が形成されることによって著しい影響を受ける。なお, Munir¹¹⁾はこのような粒子表面に酸化物層を有する粉末の焼結(ネック成長)過程におよぼす酸化物層の影響について理論的に考察し, 金属粒子径(半径 r)に比べその表面酸化被膜の厚さ(ξ)が十分に小さい($r \gg \xi$)とき, 酸化物層の影響は大小は次式に示すようなネック成長速度比(R_N)の大小によって表わされることを示すとともに, 実際の金属粒子(粒径数 μm)の焼結現象と良好に対応することを明らかにしている¹²⁾。

$$R_N = 1 + (\xi/r) \cdot (D_V/D_X) \quad \cdots(2)$$

ここで, D_V は金属の体積拡散係数, D_X は酸化物中の金属の拡散係数である。なお, 上式によって算出されるネック成長速度比が $R_N \gg 1$ の場合, その焼結速度は酸化物層によって影響を受け, $R_N \approx 1$ の場合には影響を受けない。

(2)式により, 本実験に使用した Ni 超微粒子(r : 20nm, ξ :1nm)の 400K におけるネック成長速度比を

算出(D_V : $4.2 \times 10^{-39} \text{ cm}^2/\text{s}$, D_X : $6.8 \times 10^{-33} \text{ cm}^2/\text{s}$)¹³⁾¹⁴⁾すると, $R_N \approx 1$ となり, その焼結過程は表面酸化物層によって影響を受けないことになる。しかしながら, 本実験結果に見られるように, Ni 超微粒子の焼結過程は表面酸化物層の存在によって著しい影響を受けており, 両者の焼結機構が明らかに異なっていることを示している。

5 混合超微粉の作製

一般に, 超微粒子は極めて凝集しやすく, かつその凝集して生じた二次粒子は機械的手段によって分散が

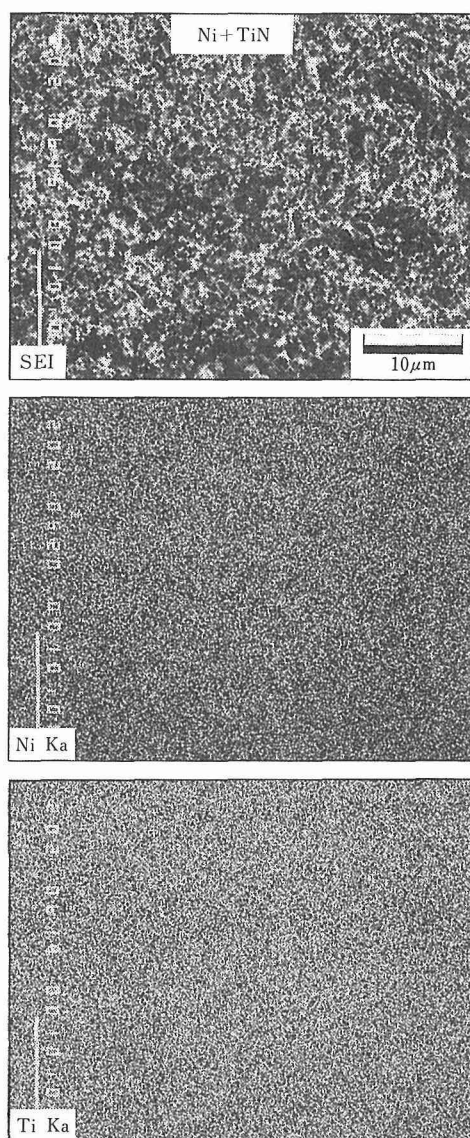


図20 Ni-TiN系混合超微粉のEPMA面分析結果

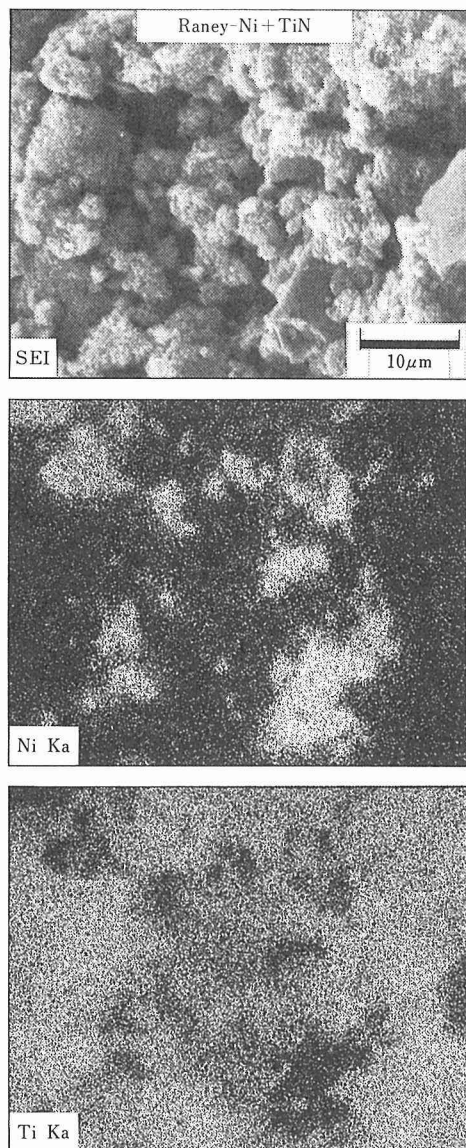


図21 機械的に混合したNi-TiN系混合超微粉のEPMA面分析結果

困難であるという性質を有する。このため、超微粒子の集合体である超微粉同士を混合することによって均一な混合超微粉を作製することは著しく困難である。

そこで本研究では、本研究所で先に開発した超微粒子製造法（「活性プラズマ液相」反応法）が大気圧近傍の圧力下で各種物質の超微粒子を効率よく製造しうる点に着目し、試料から発生した超微粒子が凝集を開始する以前、すなわち発生直後の高分散状態において気相混合する方法について検討した。なお、超微粒子の作製は、単一の超微粒子発生室内で2種類の金属を同時にアーク溶解し、これにより発生した超微粒

子を発生室内の空間において混合した後、気流によって超微粒子を系外に搬送・捕集することにより行った。

一例として、本法により作製したNi-TiN系混合超微粉のEPMAによる面分析結果を図20に示す。なお、図21は比較のために作製したNi超微粒子（ラネーNi）とTiN超微粒子を機械混合粉の面分析結果である。

図20に見られるように、本法により作製したNi-TiN混合超微粉中のNi及びTi（TiN超微粒子中のTi）の特性X線像は、いずれも視野内全域に渡ってほぼ均一に分布しており、この混合超微粉が極めて高い分散状態にあることがわかる。一方、Ni超微粒子とTiN超微粒子を機械的に混合した超微粉では各元素分布は不均一であり、混合状態が極めて不完全であることを示している。

表6には、本法で作製した混合超微粉の作製条件、超微粉組成等を示したが、これら混合超微粉はいずれも良好な混合状態を示していることが判明した。

このように、「活性プラズマ液相」反応法により同時発生した超微粒子を気相混合することにより異種物質の超微粒子を均一に混合しうるが見出されたが、単室型の超微粒子発生装置により混合超微粉を作製する場合、その生成超微粉の組成は雰囲気組成によって著しい影響を受ける。そこで、本法による混合超微粉の組成制御技術確立の一環として、TiN超微粒子を対象に、その生成速度や組成等によぼす雰囲気組成の影響について検討した。

表6 混合超微粉の作製条件と生成超微粉の組成

系	出発物質		プラズマガス ^{*)}	超微粉組成
金属－金属	Fe-Co	Fe, Co	50% H_2 -Ar	65%Fe-Co
	Fe-Cr	Fe, Cr	50% H_2 -Ar	35%Fe-Cr
金属－炭化物	Ni-TiC	Ni, Ti+C	50% H_2 -Ar	90%Ni-TiC
金属－酸化物	Ni-ZrO ₂	Ni, ZrO ₂	50% H_2 -Ar	73%Ni-27ZrO ₂
金属－窒化物	Ag-TiN	Ag, Ti	30% H_2 -N ₂	36%Ag-TiN
	Ni-TiN	Ni, Ti	40～48% H_2 - 5～10%N ₂ -Ar	52～68%Ni-TiN

*)全圧:0.1MPa、アーク電流:140~150A

5. 1 N_2 - H_2 混合ガスプラズマによるTiN超微粒子の作製

5. 1. 1 超微粒子発生速度

種々の N_2 - H_2 雰囲気中で金属Tiをアークプラズマ溶解した際における超微粒子発生速度と雰囲気窒素濃度との関係を図22に示す。超微粒子の発生速度は

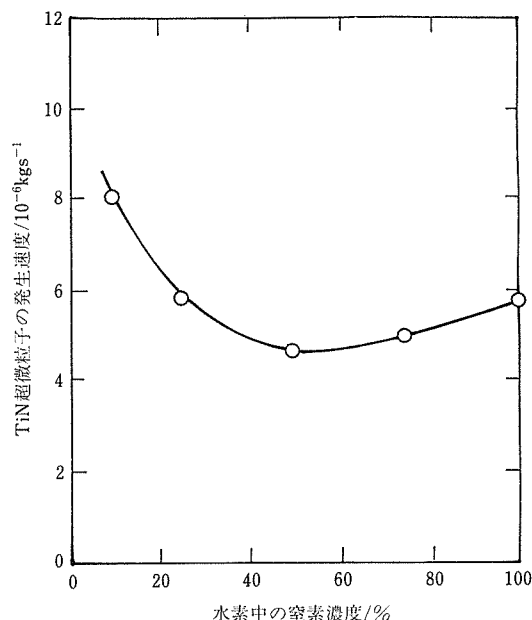


図22 超微粒子の発生速度と雰囲気組成の関係

雰囲気窒素濃度の増大（雰囲気水素濃度の減少）とともに急激に減少する傾向を示すが、50%N₂-50%H₂雰囲気中で極小（約 4.7×10^{-6} kg/s）を示したのち再び増加に転じている。この雰囲気窒素濃度の増大にともなう超微粒子発生速度の減少は、窒素に比べ水素の方がより超微粒子の発生効率が高いことを示しているものと考えられる。

すなわち、水素、窒素等の二原子分子ガスの雰囲気中で発生したアークプラズマにより金属を熔融した際における超微粒子の発生は、アークプラズマで解離した原子状の水素あるいは窒素等と熔融金属との反応過程（溶解・放出）で生ずる一種の強制蒸発現象に基づくものであり、したがって、超微粒子の発生速度はアークプラズマ気相と熔融金属の接する温度境界層内の原子状ガスの濃度に大きく依存することになる。

図23には、水素及び窒素の解離度と温度の関係を示したが、同図に見られるように、同一温度における水素の解離度は窒素のそれよりも著しく高い値を示している。このことは、温度境界層が同一の温度・粒子密度の場合、アークプラズマ内で解離した原子状の水素あるいは窒素が温度境界層内で冷却された際に再結合せずに原子のまま存在する割合は水素の方が窒素よりもはるかに大きいことを意味するものであり、言い換えれば水素プラズマの方が窒素プラズマよりもより活性度（超微粒子発生効率）が高いことになる。

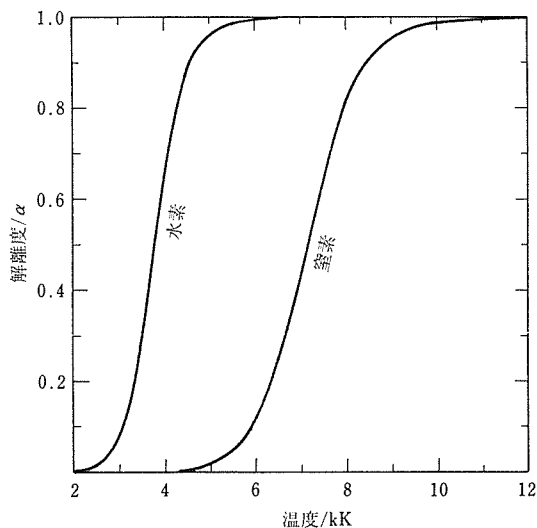


図23 水素及び窒素の解離度と温度の関係

本実験において、雰囲気水素濃度の減少とともに超微粒子発生速度が低下した原因は、上記のような水素と窒素の超微粒子発生効率の差異（水素濃度の減少にともなう超微粒子発生速度の低下が窒素濃度の増大にともなう超微粒子発生速度の増加を上回る）に基づくものと考えられる。なお、超微粒子発生速度が50%N₂-50%H₂雰囲気中で極小を示した後再び増加する原因は、この付近より全超微粒子発生量に対する水素の影響が低下し、窒素濃度の増大にともなう超微粒子発生速度の増加影響が顕著となったためと考えられる（50%H₂-Ar 雰囲気中における金属 Ti の発生速度は約 2×10^{-6} kg/s²⁾）であり、本実験における 50%N₂-50%H₂ 雰囲気の超微粒子発生速度を Ti 換算し、前記の値を差し引くと 50%N₂ による超微粒子発生速度は約 1.6×10^{-6} kg/s となる）。

5. 1. 2 超微粒子の組成

図24に、種々の N₂-H₂ 雰囲気中で作成した超微粒子の窒素及び Ti の化学分析結果を示す。なおここで、窒素の分析は Kjeldahl 法、Ti の分析は吸光光度法により行った。同図に見られるように、本法で得られた超微粒子の窒素及び Ti の濃度は、雰囲気組成によらずほぼ一定の値（約 21 mass%N-74mass%Ti）を示し、しかもその窒素と Ti のモル比 (N_N/N_{Ti}) は約 0.95~0.99 の範囲にあり、大略 TiN に相当する組成となっている。

なお、X 線回折の結果、本実験で得られた超微粒子は、いずれも NaCl 型の TiN 単相から成り、低級窒化物や水素化物、金属 Ti 等の存在は認められなかった。

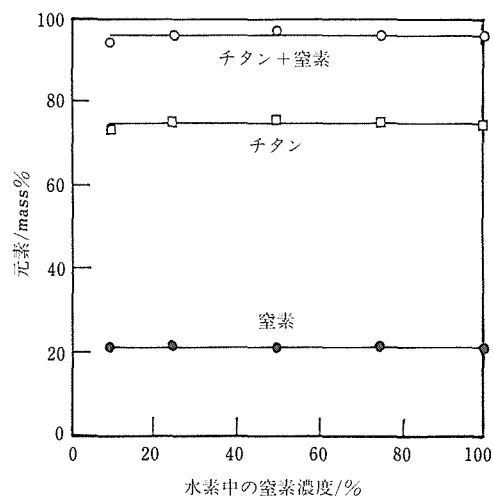


図24 超微粒子の窒素およびTiの化学分析値と雰囲気組成の関係

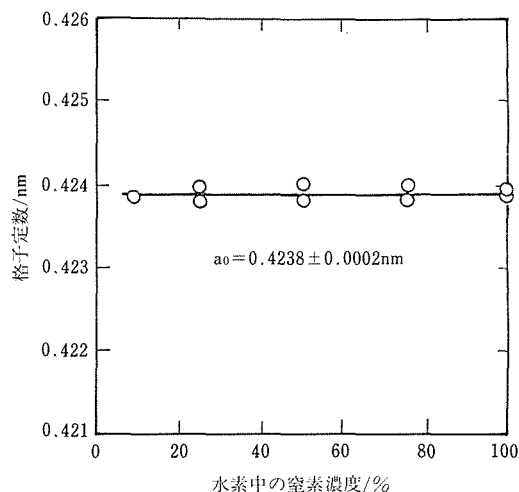


図25 TiN超微粒子の格子定数と雰囲気組成の関係

また、図 25 には、 $\cos^2 \theta$ 外挿法（走査速度：0.5°/min, 内部標準試料：5N-Si）より算出した TiN 超微粒子格子定数と雰囲気組成の関係を示したが、これに見られるように、雰囲気組成にかかわらず、TiN 超微粒子の格子定数はいずれも $0.4238 \pm 0.0002 \text{ nm}$ の範囲であった。

このように、雰囲気組成によらず生成した超微粒子が高窒化率を示す原因は、Ti が窒素と極めて高い親和力を有するためと考えられる。すなわち、熔融 Ti から発生した Ti 蒸気の反応としては、窒化物の生成とともに、液相の Ti や水素化物の生成等が考えられるが、金属 Ti の融点（1933K）近傍を含めた広範囲の温度領域において、TiN (s) が最も安定な化合物であり、一度生成した TiN は分解することなく凝縮・冷却されるものと推定される。一方、金属 Ti (l) や TiH_2 (s) は、TiN (s) に比べて著しく不安定であり、たとえ生成したとしても、その凝縮・冷却過程において容易に雰囲気窒素と反応し、TiN を形成するものと考えられる。なおこのことは、超微粒子の発生に対して窒素よりも水素の方がより大きく寄与していると考えられる低窒素雰囲気（10～25% N_2 - H_2 ）における超微粒子の発生速度（図 24）が 100% N_2 雰囲気よりも大きいにもかかわらず、得られる超微粒子がすべてほぼ TiN に相当する組成となっていることから容易に推定される。

以上、本研究では、「活性プラズマ—液相」反応法における超微粒子作製技術並びに同法により作製した金属超微粒子の諸特性について検討するとともに、異

種物質の超微粒子がミクロに混成した複合超微粉の創製を試みた。特に、上記混合超微粉は、自然界には存在しない一種の非平衡物質であり、混合超微粉化により新たな機能の発現が期待される。

本研究の遂行にあたり、ご協力を頂いた技術課星勉技官、門井稔技官並びに宮代寛技官に謝意を表します。

参考文献

- 1) 宇田, 大野: 溶接学会誌, **44** (1975), 799.
- 2) 大野, 宇田: 日本金属学会誌, **48** (1984), 640.
- 3) 宇田, 大野: 溶接学会誌, **41** (1972), 772.
- 4) 大野, 宇田: 日本化学学会誌, (1984), 924.
- 5) 城後, 小沢: 日本金属学会講演概要, **96** (1985), 162.
- 6) Russell, L. E.: Rowdeer Met., **10** (1967), 239.
- 7) Andreeva, V. V.: Corrosion, **20** (1964), 35t.
- 8) Kubaschewski, O. and Hopkins B. E.: "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths, (1962).
- 9) Cabrera, N. and Mott, N. F.: Report Progr. Phys., **12** (1949), 163.
- 10) JCPDS Card: 22-1189
- 11) Munir, Z. A.: J. Mater. Sci., **14** (1979), 2733.
- 12) Higgins, P. K. and Munir, Z. A.: Metall. Trans., **12B** (1981), 589.
- 13) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974).
- 14) 伊藤泰郎, 小松和蔵: 表面科学, **5** (1984), 12.

研究発表

(口頭)

- 1) 水素, 窒素, 酸素プラズマによるセラミックスの超微粒子化, 宇田, 大野, 奥山, 粉体工学夏季シンポジウム, 59.7.
- 2) (Al+AlN) 混合超微粉の反応焼結, 宇田, 大野, 奥山, 金属

学会秋季大会, 59.10.

- 3) クロム超微粒子の室温酸化, 大野, 宇田, 金属学会秋季大会, 59.10.
- 4) ZrN 超微粒子の室温酸化, 大野, 宇田, 金属学会春季大会, 60.4.
- 5) 水素プラズマによる混合超微粉の製造, 宇田, 大野, 奥山, 金属学会春季大会, 60.4.
- 6) 酸素プラズマによる WO_3 超微粉の製造とその還元, 宇田, 大野, 奥山, 金属学会秋季大会, 60.10.
- 7) Ni 超微粒子の室温酸化, 大野, 宇田, 金属学会秋季大会, 60.10.
- 8) Fe-Ni 合金超微粒子のマルテンサイト変態, 金属学会秋季大会, 梶原, 大野, 本間, 宇田, 金属学会秋季大会, 60.10.
- 9) Ni 超微粒子の焼結特性におよぼす安定化処理の影響, 大野, 宇田, 金属学会春季大会, 61.4.
- 10) 「反応性プラズマ-金属」反応における粒子放出現象, 宇田, 大野, 奥山, 金属学会春季大会, 61.4.
- 11) アークプラズマによる超微粒子の作製, 大野, 溶接学会フォーラム, 61.4.
- 12) 「窒素プラズマ-Al」反応による AlN 超微粒粉の作製, 宇田, 大野, 奥山, 窯業協会春季大会, 61.5.
- 13) Ni-TiN 系混合超微粉の熱的安定性, 大野, 奥山, 本間, 宇田, 金属学会春季大会, 62.4.

(誌上)

- 1) 超微粒子, 宇田, 大野, 電子顕微鏡学会, **19** (1984), 41.
- 2) 水素, 窒素, 酸素プラズマによるセラミックスの超微粒子化, 宇田, 大野, 奥山, 粉体工学会誌, **21** (1984), 747.
- 3) 窒素-水素混合ガスプラズマによる TiN 超微粒子の作製, 本間, 奥山, 大野, 宇田, 高温学会誌, **13** (1987), 199.
- 4) 「窒素プラズマ-アルミニウム」反応による AlN および (AlN+Al) 超微粉の製造, 宇田, 大野, 奥山, 窯業協会誌,

95 (1987), 76.

- 5) Preparation of AlN and (AlN+Al) Ultrafine Powders by Nitrogen Plasma-Al Reaction, Uda, Ohno and Okuyama, J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., **95** (1987), 70.
- 6) 「水素プラズマ-金属」反応における超微粒子発生速度におよぼすアーク磁気回転の影響, 大野, 奥山, 宇田, 電気製銅, **58** (1987), 219.

特 許

- 1) 金属微粒子の製造法およびその製造装置, 宇田, 大野, 星, 特許第 1226806 号, 59. 8. 31., 米国特許 No. 4482134, (1984.11.13).
- 2) 超微粒子捕集装置, 宇田, 大野, 星, 奥山, 特願昭 59-161602. 59. 8. 2.
- 3) 貴金属超微粒子の製造法, 宇田, 大野, 特願昭 59-176548, 59. 8. 27.
- 4) 高融点金属酸化物の超微粒子の製造法, 宇田, 大野, 奥山, 特願昭 60-82131. 60. 4. 19.
- 5) 磁性粉末の粒径分別法, 宇田, 大野, 特許第 1303660 号, 61. 2. 28.
- 6) 金属超微粒子の製造法, 宇田, 大野, 奥山, 特許第 1374265 号, 昭和 62. 4. 22.
- 7) セラミックス超微粒子の製造法, 宇田, 大野, 奥山, 米国特許 No. 4642207, (1987. 2. 10).
- 8) 窒化アルミニウム超微粉の製造法, 宇田, 大野, 奥山, 特願昭 61-12466 号, 61. 5. 31.
- 9) 窒化アルミニウム超微粉と耐酸化性アルミニウム超微粉の混合超微粉の製造法, 宇田, 大野, 奥山, 特願昭 61-124667, 61. 5. 31.
- 10) 混合超微粉の製造法, 宇田, 大野, 米国特許 No.4689075, (1987. 8. 25).
- 11) 金属硼化物超微粒子の製造法, 大野, 宇田, 特願 62. 1. 8.

繊維配向を制御した複合材料に関する研究

経常研究

機能材料研究部

塩田一路*, 渡辺 治*

要 約

繊維強化複合材料の繊維配向を変化させた場合の変形挙動による内部応力の検討, 及び一方向配向及び交差配向の繊維強化複合材料の強度に与える試料形状の影響の検討を行うことを目的とした。

内部応力については, 繊維を試料の上下面に非対称に配した複合材料の加熱・冷却時の変形挙動を観察した。その結果, 面外変形を抑制するためにはマトリックスに約 66MPa の伸び応力が必要であることが明らかとなった。

また繊維配向角度と試料形状の影響については, 応力方向に対し θ 方向に繊維を一方向配向した試料, 及び±の交差配向の試料について, ゲージ部の長さ l , ゲージ部の幅 w の比 (l/w) を変化させた試料について検討した。その結果, 一方向配向, 交差配向のいずれの場合も, 試験片としては $\tan \theta \geq w/l$ の条件を満たす場合が適当であることが明らかとなった。

1 緒 言

繊維強化型複合材料が関心を集めている理由の 1 つは, 個々の素材の特性が明らかであれば, それらを組み合わせて得られる複合材料の強度, 弾性率といった力学的特性が周知の複合則¹⁾を用いることにより容易に予測し得る点にある。この複合則に従えば, 弾性率, 強度の高い強化繊維を可能な限り多量に含有させれば力学的特性に優れた複合材料が得られることになる。複合材料が着目されるもう 1 つの理由は, 力学的特性に優れた強化繊維が多く開発されたことによる。それらの繊維にはセラミックス系長繊維, 金属系長繊維, ウィスカーなどがあるが, これらのうちセラミックス系長繊維が最も着目されている。

一方, 繊維強化複合材料は従来の材料とは異なり, その特性は内部に配されている強化繊維の方向によって異方性が極めて強く表れるという特徴がある。特に一方向に長繊維を配した複合材料では, その異方性が顕著に現れる。すなわち, 繊維と平行方向の強度, 弾性率などは上述の複合則で与えられるが, 繊維と垂直方向ではそれらよりはるかに劣る特性しか示さない。このように強化繊維を一方向に配した複合材料では, その特性の異方性が大きいゆえに実用的利用が制限される。

この異方性を減殺するために繊維を交差配向, 又は

マット状の繊維を用いて無配向とすることなどが行われる。この場合の複合材料の力学的特性は, 強化繊維を一方向に配向した複合材料の繊維方向の特性には及ばない。したがって可能な限り繊維を応力方向に配向させることが望ましい。このような条件の下に複合材料の適用範囲を拡大するためには, 強化繊維の配向と複合材料の特性との関係を明らかにする必要がある。

本研究は, 上述のような観点から繊維強化複合材料の諸特性に対する繊維の方向の影響について, MMC の内部応力の関係, 一方向配向及び交差配向の繊維強化型複合材料の強度に与える試料形状の影響について検討することを目的とした。

2 MMC の内部応力

2. 1 はじめに

実用材料としての複合材料に要求される特性は主として弾性率, 強度などであるが, その他, 疲労, クリープなども重要である。この疲労, クリープなどの特性は外部から加える応力の他, 製造時及び高温で使用される際の内部応力に影響される。この内部応力については, 従来 X 線による結晶の歪みの測定を中心として検討がなされている^{2,3,4)}。X 線による手法では, 試料表面のみのミクロな情報から内部の状態を推定しているに過ぎず, 材料特性に及ぼす内部応力をマクロにとらえることはできない。また内部応力に起因する

現在の所属: *機能特性研究部

試料の変形などを直接観察した研究はなされていない。

そこで本研究では繊維配向を変化させた試料について温度を変化させた場合の変形挙動を観察することにより、繊維配向とマクロな内部応力との関係についての検討を行うことを目的とした。

2. 2 実験方法

強化繊維としては直径約 $142\ \mu\text{m}$ の B_4C 被覆 B 繊維を用いた。この繊維の引張強度は 3.5GPa 、引張弾性率 420GPa 、線熱膨張係数は $8 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ である。

その繊維を直径 300mm のステンレスドラム上に繊維間隔 $53\ \mu\text{m}$ (すなわち繊維ピッチ $195\ \mu\text{m}$) で整列し、それにマトリックスとなる 5052Al 合金 (熱膨張係数: $23 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) をガス炎溶射して繊維含有率 $V_f=0.4$ の一方向繊維配列のプレシートを得た。このプレシートを、目的とする複合材料 ($110\text{mm}(\text{l}) \times 70\text{mm}(\text{w}) \times 1\text{mm}(\text{t})$) の長手方向に対し、繊維が 0° , $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$ となるように切り出した。それらと別に用意した 5052Al 合金箔を用い、上下面に上記角度となるように各 1 層ずつプレシートを配し、中央部は 5052Al 合金のみのシートを配して積層した。

積層したものを黒鉛ダイス中に設置し、 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で、 853K 、 30MPa の条件で高温加圧し、複合材料を得た。得られた複合材料を ($110\text{mm}(\text{l}) \times 10\text{mm}(\text{w}) \times 1\text{mm}(\text{t})$) のサイズに切り出した。

それらを赤外線加熱真空炉中で、 323K と 673K の間で 100 回の加熱・冷却を行った。 323K から 673K までは 1.2Ksec^{-1} で昇温し、 673K で 300sec 保持した。その後 323K まで約 600s で真空中自然冷却を行った後、次段の加熱を開始した。その加熱冷却の過程で試料の形状変化についての観察を行った。

またマトリックスの力学的特性に与える熱履歴の影響を検討する目的で、複合材料作製と同条件の熱履歴及び繰返し加熱冷却を与えた 5052Al 合金のみの試料について引張試験を行った。

2. 3 結果と考察

まず加熱処理を施した 5052Al 合金の引張試験を行ったところ、約 35MPa の応力で 0.05% の歪量までは応力-歪曲線の直線性が保たれた。それ以上の応力では直線から外れ、 72MPa の応力では歪は 1% であった。

得られた複合材料のうち繊維を試料の長手方向に平行に整列したものでは、成形後にほとんど変形は見られなかった。しかし、試料長手方向に対して試料上面における繊維を $+45^\circ$ 、下面を -45° 方向に配した試料では大きな捩じれ変形を生じた。 $\pm 30^\circ$ に繊維を配

した試料では、上記 2 つの試料の中間程度の捩じれであった。この捩じれた様子は写真ではわかりにくいので図 1 に模式的に示す。試料面の碁盤目及び弧状の点線は曲面をわかりやすくするためのもので、繊維方向及び最大曲率方向を示すものではない。

この現象を考える当たって、図 2 の実線で示すように、Y 方向のみに配向した繊維を一層のみ含み、繊維とマトリックスが界面において十分接合している厚さ $200\ \mu\text{m}$ 程度の円形複合材料の熱膨張挙動について考察する。この材料が加熱により膨張する場合を $X'Y'$ で、また冷却により収縮する場合を $X''Y''$ で示す。

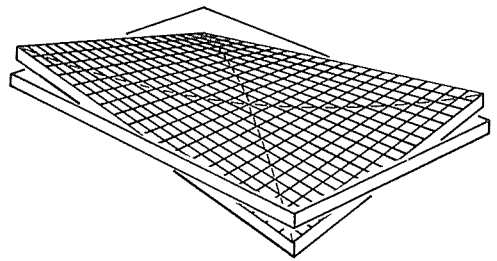


図 1 試料上面に $+\theta$ 、下面に $-\theta$ 方向の繊維を含む複合材料の変形の模式図

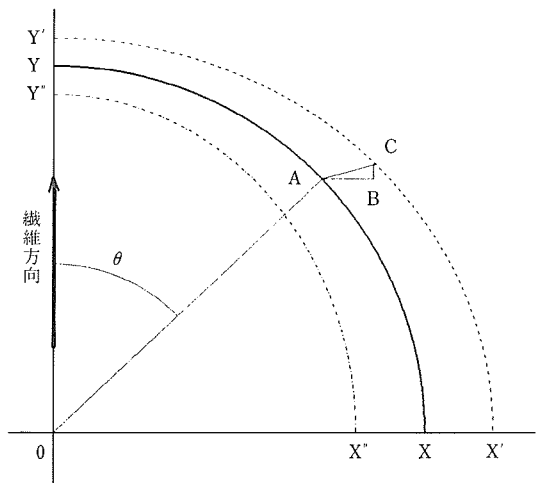


図 2 一方向配向繊維強化複合材料の熱膨張

この複合材料の繊維垂直方向 (X 方向) の熱膨張係数を線形結合で近似する。すなわち

$$\alpha_c = \alpha_f V_f + \alpha_m (1 - V_f)$$

ここに α は熱膨張係数である。

この式は一方向繊維配向の複合材料の繊維半径方向

の熱膨張係数に対する Shapery の式において、本材料で明らかでないポアソン比の影響を無視した式である。

この式による複合材料の繊維垂直方向の熱膨張係数は $17 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ となる。

繊維方向 (Y 方向) の熱膨張係数については次式に示す Turner の提出した弾性論的な取扱いがある⁵⁾。

$$\alpha_c = \frac{\sum \alpha_n K_n V_n}{\sum K_n V_n}$$

ここに K は $E/3(1-2\nu)$ で表される体積弾性率, E はヤング率, ν はポアソン比である。添字 n は n 番目の相を表す。

一方, この複合材料は 853K で製造し, 室温まで冷却した試料であり, また繰返し加熱も 323K と 673K の間で行っている。たとえば 323K と 673K の間の繊維と 5052Al 合金の熱膨張差は 5.25×10^{-3} である。ここで 853K で成形された状態のマトリックスは完全に焼鈍された状態と考えられる。この状態の弾性率が 72GPa, 0.2% 耐力が 90MPa であることから, 降伏点の歪みは 0.125% 以下と考えられる。実際に 5052Al 合金のみの歪みゲージを用いた引張試験でも約 0.05% 程度であった。したがって熱膨張差から生ずる変形のはほとんどを Al 合金の塑性変形が担い, 弾性率が高く塑性変形をしない繊維の受け持つ量は極めて少ない。このように塑性変形が起きるゆえ Turner の取扱いはできない。以上の理由から著者らの導出したマトリックスの塑性変形を考慮した次式⁶⁾によって計算した。

$$\alpha_c = \frac{l \alpha_m (T_1 - T_0) - l_1}{l (T_1 - T_0)}$$

ここに l は初期の試料長さである。 l_1 は繊維によって押し縮められたマトリックスの長さであり, これには弾性変形及び塑性変形が含まれる。 T_1 と T_0 はそれぞれ高温, 低温の温度である。

この式による複合材料の繊維方向の熱膨張係数は, $8.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ となる。この値は強化繊維の熱膨張係数にほぼ等しいが, これは高弾性率の繊維によってマトリックスが拘束され, 塑性変形していることを示す。すなわち一方に長繊維を配した複合材料は弾性率, 強度のみならず, 熱膨張係数においても著しい異方性を持つ。また図 2 の繊維方向から θ の方向の A 点は C 点まで膨脹するが, これを A-B なる x 方向成分及び B-C なる y 方向成分が独立に熱膨脹し, この A-C を θ 方向の膨脹と近似すると, 複合材料中の繊維に

対して θ 方向の熱膨張係数 $\alpha_{c, \theta}$ は次式で表わされる。

$$\alpha_{c, \theta} = \sqrt{\{\alpha_f V_f + \alpha_m (1 - V_f)\}^2 \sin^2 \theta + (\alpha_f \cos \theta)^2}$$

ここで繊維方向の熱膨張係数は前述の結果から繊維の熱膨張係数で近似した。

試料を成形する段階では加圧する方向に対して垂直方向である試料面内の変形がないと考えるのが自然である。このような試料が成形温度から室温まで冷却される過程で上述の膨脹係数の値に応じた収縮を起こす。この収縮の最大方向は上下面で 2θ 異なる。

たとえば上面が $+45^\circ$ 方向に繊維が配向している試料では $+45^\circ$ 方向の収縮が最小であり, -45° 方向の収縮が最大となる。一方, 下面では -45° 方向に繊維が配向しているゆえその方向の収縮が最小であり, $+45^\circ$ 方向の収縮が最大となる。この試料をダイスから取り出した場合, 面外変形に対する拘束がなくなる。したがって図 1 に示すように $+45^\circ$ 方向では上に凸の曲線となり, -45° 方向では下に凸の曲線となる。すなわち成形後の試料は振じれた形で取り出される。

振じれた試料を 323K と 673K の間で 100 回の加熱・冷却を行ったところ, 昇温とともに平坦な状態に戻り始め, 653K 近傍で完全に平坦となった後に反転が起こり, 冷却過程では逆の変形が起こることが観測された。この温度の昇降に対する変形挙動は 100 回の加熱・冷却において変化が認められなかった。すなわち, 653K では繊維とマトリックスの長さが等しい状態に戻っていると考えられる。

この現象は前述の 853K で形成された状態で内部応力が 0 と考えたことと矛盾するように見える。これについては次のように考えられる。ここで前述の 5052Al 合金の引張試験の結果から降伏点の歪みを 0.05% とすると, 熱膨張差によりマトリックスがその値を超えて塑性変形を生じるための温度差は 33K である。すなわち 820K 以下になると塑性変形が始まる。その後 300K に至るまで塑性変形が続く。この状態においてはマトリックスの歪みは約 0.8%, そのときのマトリックス中に導入されている内部応力は約 66MPa である。再び加熱される場合この応力は Al 合金の弾性率に従って直線的に減少し, 約 65K 上昇して 390K になると応力が 0 になる。しかしこの段階では前の冷却時の塑性変形が残留しており, 元の繊維

と 5052Al 合金の長さになっていない。更に加熱すると今度はマトリックスは圧縮応力を生じ始め、塑性変形を伴って伸びる。このとき最初の応力方向と逆方向の応力となるので Bauschinger 効果により、最初の降伏点より小さい応力で変形が進む。したがって 853K より低い 653K で元の繊維とマトリックスの長さになって複合材料は平面となる。

2. 4 まとめ

試料上下面に $+\theta$ 及び $-\theta$ に強化繊維を配向した複合材料を 852K で成形し、室温で取り出したところ大きな捩じれが見られた。その試料を 323K と 673K の間で繰返し加熱・冷却を行ったところ 653K で捩じれの反転がみられた。これらの熱膨張係数の異方性から考察し、成形後の室温における複合材料に面外変形が生じないために内在すべき応力はマトリックスに対し約 66MPa 程度の伸び応力が必要であることが明らかとなった。

3 繊維強化型複合材料の強度に与える試料形状の影響

3. 1 はじめに

近年金属基複合材料の製造技術に関する研究は進んできた。しかしその特性はまだ各研究によってそれぞれ独自の方法で測定されている現状であり、それらの測定値の相互の比較が困難である。それゆえ最近になって測定方法の規格化がクローズアップされるようになった。

一方向に長繊維を配した複合材料における繊維と平行方向の力学特性は、次に示す複合則¹⁾で表される。

$$E_c = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$$

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m^* (1 - V_f)$$

ここに E 及び σ はそれぞれ弾性率、強度を示す。また添字 c, f, m はそれぞれ複合材料、繊維、マトリックスを表す。また σ_m^* は複合材料中の強化繊維が破断伸びに達したときのマトリックスの負荷応力であり、 V_f は複合材料中の強化繊維の含有率である。

以上は繊維方向の力学的特性であるが、繊維方向が応力方向から外れた場合についての力学特性についても検討されている。この場合、その応力方向に対する繊維の角度に対し、繊維及びマトリックスを繊維軸に垂直面で引張破壊するモード (I)、繊維軸に平行方向の剪断による破壊モード (II)、繊維軸に平行面で引張破壊の起こるモード (III) の 3 つに分けた理論

により説明されている。これらの各モードは次式で示される⁷⁾。

$$\text{モード I. } \alpha_I = \sigma_c \sec^2 \phi$$

$$\text{モード II. } \sigma_{II} = 2 \tau \operatorname{cosec}^2 2 \phi$$

$$\text{モード III. } \sigma_{III} = \sigma_u \operatorname{cosec}^2 \phi$$

ここに σ_I , σ_{II} , σ_{III} は各モードにおける破断強度、 ϕ は繊維と応力方向のなす角度、 τ はマトリックスまたは界面の剪断強度、 σ_u は面歪みでのマトリックスの最大引張応力である。

以上のごとく、一方向に繊維を配向させた複合材料においては応力方向が繊維の方向と一致する場合にその弾性率、引張強度は複合則値に一致し、最も高い。しかし応力方向が繊維軸方向から数度外れると急激に引張強度は低下し、2 者間の角度が 30° を超えるとマトリックスの引張強度とはほぼ同じとなる。

以上のように一方向に繊維を配した複合材料は著しい異方性を持つが、この異方性を減殺する目的で繊維を交差配向、またはマット状の繊維を用いて無配向とすることが行われる。これらに対しても、たとえば二次元マット状の配向の場合、その複合材料の強度は複合則による強度の $1/3$ であることが示されている⁸⁾。

これらの理論では試料幅に対し、試料長が無限に長いことが前提とされている。しかし実際の複合材料では試料長が無限ではあり得ず、従来の理論をそのまま適用することはできない。例えば図 3 の a. と b. のような繊維配向角度 (θ)、試料幅 (w) が同じで、試料長のみが l と $l/2$ の 2 種類の試料を考える。この場合 a. では点線のように繊維方向に剪断のみで破壊し得るが、b. では上下のチャックでつかまれている繊維は引張りで破断しなければならない。このように試料の形状によって破断のモードが異なることから、引張強度の値は当然異なると考えられる。しかし理論的にも、また実験的にも複合材料の強度特性に与える試料形状の影響については明らかにされていない。

そこで本研究では、繊維を一方向に配した場合と交差配向の場合について、繊維の配向角度に加えて、試料長 (l) / 試料幅 (w) の比 (以下 l/w と記す) が複合材料の引張強度に与える影響について検討を加え、複合材料の測定方法の規格化にとって重要な強度異方性に与える試料寸法の影響を調べることを目的とした。

3. 2 実験方法

上述の 3 つの破壊モードに分けた理論によると複合材料の引張強度が急激に低下し始める角度はマトリ

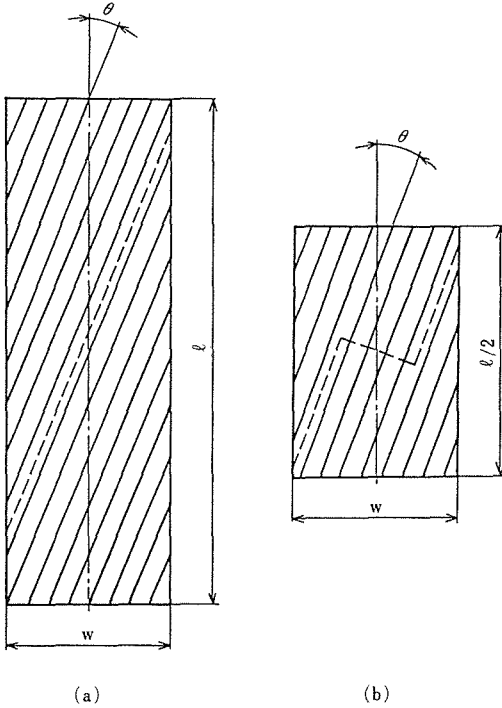


図3 チャック間距離による破壊のモードの違い

ックスの剪断強度に依存し、その剪断強度が小さいほど引張強度の低下の開始角度は小さい。そこでモデル材料としては、 l/w の変化が引張強度に与える影響を鋭敏に知る目的で剪断強度の小さいプラスチックをマトリックスとし、強化繊維には相対的に引張強度の著しく大きい高強度炭素繊維を用いた。

試料は一方向に整列した高強度炭素繊維のシートを4層積層して強化材とし、不飽和ポリエステル樹脂を含ませて室温で 1.728×10^5 s (48h) の時間硬化して成形し、 $V_f = 0.3$ の複合材料を得た。

一方向配向の場合、繊維配向角度は試料長方向すなわち応力方向に対し $0^\circ, 5^\circ, 10^\circ, 45^\circ$ の4種類とし、それらの間の角度については適宜試験を行った。またこれらの試料形状については、試料幅を10mmと一定にし、ゲージ部の長さを10mm, 20mm, 100mm, すなわちそれぞれの配向角度に対し l/w を1, 2, 10の3種類とした。

交差配向の試料では繊維配向角度を試料長方向に対し $\pm 0^\circ, \pm 3^\circ, \pm 5^\circ, \pm 10^\circ, \pm 20^\circ, \pm 30^\circ, \pm 40^\circ, \pm 45^\circ$ とした。積層方法は、Aを $+\theta$ 、Bを $-\theta$ とした場合、ABBA 及び ABAB の2種類とした。ABABの方はいずれの積層面においても繊維配向を交差させることを目的としているが、試料厚さ方向中心に対して繊維配向が非対称であるゆえ引張試験の際に試料の振じれが生ずる可能性がある。これに対し ABBA のほうはBBの間の積層面での繊維方向が一致するが、引張試験の際の試料の振じれを抑制することができるので、この対称性の良い積層方法についても試みた。これらの試料幅は一方向配向複合材料と同様10mmとし、ゲージ部の長さを10, 20, 50, 100mm, すなわち l/w を1, 2, 5, 10の4種類とした。

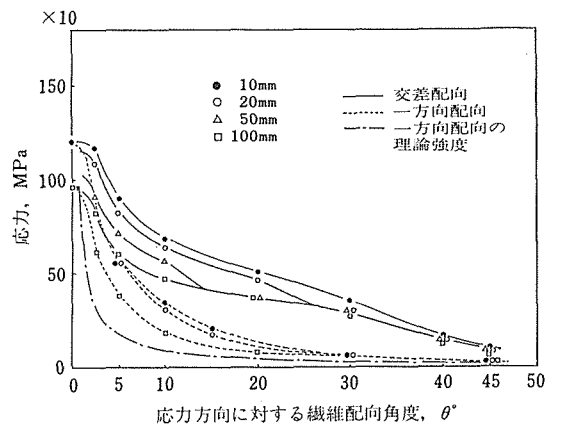
以上の試料について引張試験及び破断の形態についての観察を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 一方向配向の複合材料強度

一方向に繊維を配向した試料において、 $l/w = 10$ の場合は、 0° においてはほぼ複合則による理論強度に一致する値が得られた。また図4の点線に示すように従来の理論値（一点鎖線）と同様に繊維角度 θ が 3° を超えると急激に引張強度が低下する傾向がみられた。しかしその低下は理論値に比較して小さく、 θ が 3° から 10° の範囲の場合、実験値は理論値の約2倍の値であった。 θ が 20° 以上では理論強度に近くなる。

これに対し l/w が1及び2の試料では試料長が短いことから幅方向の変形に対して拘束を受け、 0° の強度が若干高くなっている。また低角度領域における強度の低下が小さく、 θ が 3° から 15° の範囲における実験値は理論値の3~4倍の値であった。 θ が 30° 以上ではいずれも理論強度に近くなる。


 図4 一方向配向および交差積層複合材料の強度
一方向配向は $+\theta$ 、交差配向は $\pm\theta$

まず $l/w = 10$ の試料では、試料長方向に対する対角線の角度は $\tan^{-1}(w/l) = 5.7^\circ$ である。すなわち繊維

がこの角度以上に配向している場合は上述のモードⅡ（マトリックスあるいは界面の剪断破壊）で破壊し得る。しかし 5.7° 以下の場合には一部の繊維はまだ上下のチャックでつかまれているゆえ引張破壊をしなければならない。したがってこの角度領域では剪断と引張りの混合モードで破壊する。同様に $l/w=2$ では 26.6° まで、 $l/w=1$ の場合は 45° まで混合モードが維持される。これらの角度を混合モード臨界角 (θ_{mc}) と呼ぶ。上下のチャックで同時につかまれる繊維の数は角度の増加とともに減少するゆえ、混合モード中の引張りの寄与 θ_{mc} まで角度の増加とともに減少する。

混合モード中の引張りによる強度は、マトリックスの剪断による強度よりも大きいゆえ、この混合モードによる破壊強度はモードⅡの理論強度より高くなる。

この混合モードにおける繊維の引張りの寄与が引張りをうける繊維の数のみに依存すると 0° から θ_{mc} までほぼ直線的に減少することになる。しかし実験値はこれによって期待される値より小さく、下に凸の曲線となっている。これについては次のように考えることができる。すなわち、低角度において繊維はほぼ軸方向の引張りを受けるが、角度が大きくなるにともない繊維を横切った剪断応力を受けるようになる。したがって高角度になるに従い繊維軸方向の引張強度よりも小さな寄与しか持たないゆえ、繊維の数の減少以上に強度の低下が起きる。

θ_{mc} を超えると従来のモードⅡのみとなり、理論強度となるはずである。しかし l/w が 10 の試料にみられるように θ_{mc} ($=5.7^\circ$) 以上においても理論値よりも高い強度を持っている。これは用いた炭素繊維が捻り糸状であるゆえ、一方向に配向させた場合もその捻り糸の中では数度程度の変化があり、繊維同士の間で完全な剪断のみでは破壊しないゆえと考えられる。

以上の結果を引張試験に適用する場合を考える。材料の試験は特定の規格化された試験法で得られた値が実使用条件の材料と対応しなければならない。したがって上述のように一方向配向の複合材料においてはゲージ長 (l_G) を一義的に決定することはできず、繊維の配向角度 (θ) 及びゲージ部の幅 (l_w) の関数でなければならない。具体的には $\tan \theta \geq w/l$ とする必要がある。すなわち繊維強化プラスチックの引張試験片に対する JIS 規格である K6911 号試験片においては、繊維が 0° または 10° 以上の配向角度の場合においてのみ、この試験片で得られた引張強度を用いることができる。

3・3・2 交差配向の複合材料強度

交差配向の複合材料においては、いずれの繊維配向

角度、 l/w においても ABAB 積層と ABBA 積層の間には顕著な引張強度の差異は認められなかった。繊維配向角度に対する強度特性については図 4 の実線で示すように、一方向配向の場合と同様に低角度域で急激な強度低下の傾向を示す。しかし、強化材の配向方向が交差していることから生じる剪断破壊（モードⅡ）の抑制効果が働くゆえ、特に 10° から 30° の範囲において一方向材に比較して著しく強度が高い。特に 20° 近傍では一方向配向の場合の 4 倍以上の強度を示す。

これを l/w の変化で見ると、 $l/w=10$ の試料においては 10° 近傍まで引張強度が急激に減少し、それ以上でなだらかに低下する。 $l/w=5$ の場合、 10° までの強度は $l/w=10$ の試料よりも大きい、 20° 以上の高角度では $l/w=10$ の試料と同じ強度となる。ここでは θ_{mc} ($=11.3^\circ$) でこれらの実線を一致させてある。同様に、 $l/w=2$ の試料では 30° 以上で $l/w=5$ 及び 10 の強度と同じとなり、 θ_{mc} ($=26.6^\circ$) で $l/w=10$ の線と一致させている。また $l/w=1$ の試料では 45° まで $l/w=10$ の試料の強度と一致しない。

以上の結果を引張試験に適用する場合を考える。交差配向の試料の場合は、一般に異方性を減殺することを目的とするゆえ、その効果の大きい $\pm 10^\circ$ 以上の角度で交差配向する。この場合、 θ が 15° 近傍では試験片の寸法は $l/w \geq 5$ 、 30° 近傍では $l/w \geq 2$ とする必要があることが明らかとなった。この $l/w \geq 5$ は、JIS 規格で最も l/w の大きな K7113 の限界値である。

3・4 まとめ

複合材料の強度試験の規格化に対して重要な、一方向配向及び交差配向の複合材料の強度に対する、繊維配向角度 (θ)、試料長 (l) と試料幅 (w) の比の影響を検討した。一方向配向、交差配向の複合材料ともに、試験片としては $\tan \theta \geq w/l$ の条件を満たす場合が適当である。逆に考えれば、 $\tan \theta \leq w/l$ となるような幅に対して短い材料の場合、長い材料よりも高い強度で用いることができると言える。

4 結 言

試料の表裏で繊維の配向を変えて B₂C 被覆 B 繊維で強化した AAl 合金を作製したところ、 $\pm 45^\circ$ に配向した場合に最も大きな試料の振じれが観察された。この試料を 323K と 673K の間で加熱、冷却を繰返したところ、635K 近傍で完全に平坦になった後、振じれが反転するのが観察された。これらの現象を熱膨張係数と繊維とマトリックスの応力—歪み曲線から解析

した。その結果、成形後の複合材料に面外変形を生じさせない場合には、マトリックスが約 66MPa の伸び応力を内部応力として持つことが明らかとなった。

また繊維強化複合材料の強度におよぼす繊維配向角度と試料形状の影響について検討した。その結果、応力方向に対し θ 方向に繊維を一方向配向した試料、及び $\pm \theta$ の交差配向の試料の場合ともに、試験片としては $\tan \theta \geq x/l$ の条件を満たす場合が適当である。

参 考 文 献

- 1) McDaniels, D. L., Jech, R. W. and Weeton, J.W.: Metal Prog., **78** (6), (1960), 118.
- 2) Dvorak, G.: Tech. Program, ICCM-V, USA, (1985), 10.

- 3) Petersen, O. B.: Progress ICCM-V, USA, (1985), 1.
- 4) Aresenault, R. J.: ibid., 21.
- 5) Turner, P. S.: NBS. Res. Paper, RP 1745, (1946), 37.
- 6) 塩田一路, 渡辺治: 日本金属学会誌, **36**, (1972), 760.
- 7) Kelly, A. 著, 村上陽太郎訳: 複合材料 (1971), 173, 丸善.
- 8) Cox, H. L.: Br. J. Appl. Phys., **3** (1952), 72.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) CVD 繊維-AAI 合金複合材料の内部応力について, 塩田一路, 渡辺治, 日本金属学会, 60. 10.
- 2) 複合材料の力学特性に及ぼす繊維方向と試験片形状の影響, 塩田一路, 渡辺治, 日本金属学会, 61. 10.
- 3) 交差繊維配向複合材料の力学的特性に及ぼす繊維配向と試験変形状の影響, 塩田一路, 渡辺治, 日本金属学会, 62.4.

タングステン線鑄ぐるみ耐熱合金に関する研究

経常研究

エネルギー機器材料研究グループ

新井 隆^{*1}, 吉田平太郎^{*2}, 渡辺 亨^{*3},
板垣孟彦^{*1}, 小池喜三郎^{*1}, 小林敏治^{*1},
原田広史^{*1}, 楠 克之^{*4}, 石田 章^{*5}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

ジェットエンジンのタービンブレード用材料を目標として、タングステン繊維強化耐熱合金 (TFRS) の開発をとりあげた。この材料には、マトリックスと W 繊維との相互作用による両立性の欠如という大きな問題点が存在しこれが開発上のネックとなっている。

そこで、真空鑄造法により TFRS を製造するための技術を開発することを目指し、ロストワックス精密鑄造法による成形法を開発した。ドーブ W 線と Co 基の X-45 合金とにより最適化された成形条件により作製した複合材のクリープ特性を調べたことがわかった。X-45 合金について、その W 含有量を変えた改良を行い、鑄込み時の W 線のマトリックス溶湯中への溶解、脆性反応相の形成とクリープ過程での成長などについて検討した結果、15.5%W の組成が最適であることを見出した。また、複合則により複合材のクリープ強度を予測できる。

また、2 種類のドーブ W 線を含む 5 種類の W 合金線についてニッケル誘起再結晶挙動を調べた結果を得た。上記 W 線はいずれもそれ自身では 1523K, 10.8Ms(3000h) までの加熱では再結晶の兆候を示さない。しかし、Ni めっきを行うと 1273K, 10.8Ms までの加熱ですべての合金に再結晶の発生、進行が認められた。1373K において再結晶されやすい順序は、W-2%Y₂O₃, W-2%ThO₂, W-3%Re, 2 種類のドーブ W (PLN, PLD) であった。線材表面からの Ni の拡散浸透と組織変化は必ずしも一致しない。Ni の拡散浸透は腐食濃度の変化により捉えることができ、多くの場合再結晶よりかなり先行するものと考えられる。

1 緒 言

ジェットエンジンのタービンブレード用材料として従来使用されている超耐熱合金の耐用温度を上昇させるためには、種々のアプローチがなされているが、タングステン繊維強化耐熱合金 (TERS) の開発もその一つである。しかるに、その開発のためには大きな問題点が存在している。それは、マトリックスと W 繊維との相互作用（反応とニッケル誘起再結晶）による両立性の欠如であり、この点の解決が開発のための最重

要な課題となっている。

著者らは、真空鑄造法により TFRS を製造する技術を開発するため、従来法であるロストワックス精密鑄造法による成形法の開発、複合材のクリープ特性及びニッケル誘起再結晶の挙動を調べることにより、TFRS 用の優れたタングステン繊維を開発するための基礎資料を得る。

2 鑄ぐるみ法による W 線強化耐熱合金の製造とクリープ破断特性

2. 1 目的

W 繊維強化耐熱合金 (TFRS) を成形するための方法としては、大別して固相接合法と液相接合法がありそれぞれに一長一短がある。液相接合法の一つである真空鑄造法¹⁾は小型かつ複雑な形状たとえばタービンブ

現在の所属：*1 材料設計研究部

*2 日本科学技術情報センター

*3 退官

*4 基礎物性研究部

*5 第 3 研究グループ

レードなどを製造する最も経済的な方法²⁾といえるが、成形温度が高いために生ずる W 繊維の強度の低下及び溶解マトリックス中への W 繊維の溶けこみによる脆性反応層の生成などによる成形時の劣化が欠点とされている。

本研究では、真空鑄造法（本法の内容をより正確に示すものとして我々は鑄ぐるみ法と呼ぶ）を再評価することを目的とし、本法の欠点とされている上記の現象に焦点を当てた検討を行った。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 W線及びマトリックス

強化材は白熱灯フィラメント用ドーブ W 線で、直径 1mm の引抜き加工状態のものを用いた。表 1 にドーブ剤を含めた微量成分の組成を示す。

また、マトリックスは Co 基耐熱合金の X-45 を標準組成とし、その W の含有量を前後に 2 通り増減させた計 5 種類の組成 (表 2) を用いた。

表 1 タングステン線の微量成分の化学組成(ppm)

	K	Al	Si	Fe	Mo	Cu	Ni	Cr	Ca	Mg	Na
	40	10	20	30	25	2	2	2	10	1	5

表 2 マトリックス合金の化学組成(重量%)

	C	Cr	Co	W	Ni	B	Si	Mn
X45-O	0.25	25.5	bal	-	10.5	0.01	1	0.5
X45-U	"	"	"	3	"	"	"	"
X45-std	"	"	"	7	"	"	"	"
X45-Y	"	"	"	15.5	"	"	"	"
X45-Z	"	"	"	20.5	"	"	"	"

2. 2. 2 複合クリーブ破断試験片の作製

写真 1 に示すロストワックス鑄型に W 線をセットし、真空溶解炉中でこの鑄型を予熱しマトリックス合金溶湯を鑄込むことにより同時に 6 本の試験片を作製する。良好な複合材を得るため、鑄型の形状、寸法の見直し、溶湯の流動性及び成形条件（鑄込温度と鑄型予熱温度の関連）の検討を行った。

2. 2. 3 クリーブ破断試験

複合材料とマトリックス合金素材のクリーブ破断試験を 1273K の大気中で行った。複合クリーブ破断試験片の縦断面及び平行部横断面を写真 2 に示す。この試験片の W 線の体積率 (Vf) は 0.51 であり、今回の試験では特に断らないかぎりこの Vf を用いた。

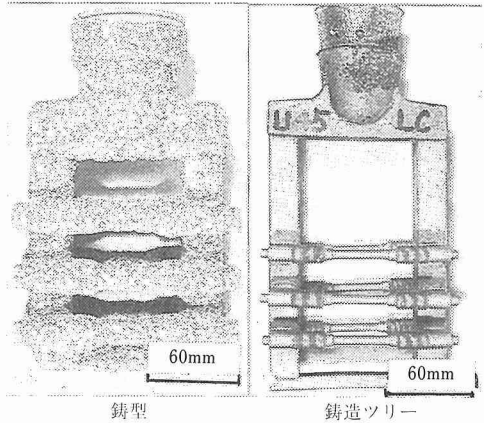


写真 1 ロストワックス鑄型と鑄造ツリー

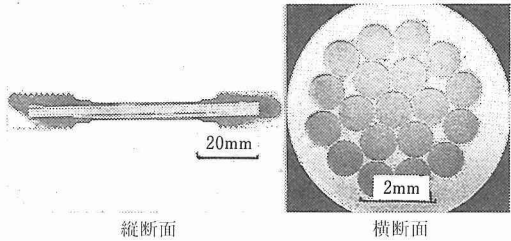


写真 2 複合化クリーブ破断試験片の縦横断面

W 素線については、電解研磨法で平行部（径 0.5mm、長さ 5mm）を調製した試験片を真空中で試験した。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 成形条件の最適化

鑄型については、まず押湯と湯道の関係、堰の形状と取付け位置を決定した。次に、試験片の向きを縦にすると凝固の際、試験片が湾曲するため、写真 1 に示す横位置鑄型にした。

溶湯の流動性は、溶湯の脱酸の効果が大きいので³⁾、マトリックスの組成中の Si、Mn の量について検討した結果、表 2 に示す量に決定した。

鑄込温度 (T_p) と鑄型予熱温度 (T_m) の組合せを変えクリーブ破断試験片を作製し、成形性を外観及び顕微鏡により観察し、良好接合の得られる範囲を決定した（結果は示していない）。

加工 W 線は、加熱することによりその強度が低下する。また、実際に試験片を成形する場合の鑄込条件のばらつきを考慮し、良好成形範囲から、 T_p/T_m が 1873/1473K と 1823K/1523K の 2 通りの組合せを選び、クリーブ試験片を作製するための条件とした。

2. 3. 2 クリープ破断寿命

図1に1273Kでの複合材、マトリックス合金及びW素線の応力-破断時間（以下 $\sigma-t_r$ ）曲線を示す。図中、白抜き印は1873K/1473K、黒く塗り潰した印は1823K/1523Kで成形したものである。 T_p/T_m の違いは、寿命に影響しなかった。

マトリックス合金の寿命は、組成のW含有量が増加すると増加し、同時に複合材の寿命も多少増加した。しかし、最もW含有量が多いX45-Zは、長時間寿命が低下し、これを用いた複合材も同様に長時間寿命が低下した。

(1) 成形過程でのW線の劣化

複合材の $\sigma-t_r$ 曲線の傾斜は、加工W線のものよりいくらか小さい。複合材の強さがW線の強さに依存するとの考えからすれば、この現象は成形中に加工W線の特性が変化したことを示すものである。劣化の原因としては、成形時の温度履歴によるW線の強度の低下である。これを確かめるため、複合材中からW線を取り出して実測するのがよいが技術的に困難であるため、成形中、鋳型の表面温度を測定しこれに相当する温度履歴を与えたW素線の強さを測定する方法をとった。この温度履歴は、1573Kで5minと見積ればよく、この処理により加工W線はかなり劣化することを、室温から1773Kまでの温度で5min焼鈍したW線のクリープ破断寿命を測定して確認した（図示しない）。すなわち、破断強さの低下は、焼鈍温度が上昇すると大きくなるが、短時間強さほど顕著であり、100h以上の強さでは差が少なくなる傾向がある。前述した複合材の $\sigma-t_r$ 曲線の傾斜が、加工W線のものより小さかった理由は、複合材の強さに焼鈍

W線、いいかえれば複合材中でのW線の強さが反映したものであろう。

(2) クリープ過程での複合材の劣化

複合材の $\sigma-t_r$ 曲線には長時間側で特に不連続な変化がみられず（図1）、今回の試験範囲では急激な劣化は起こらなかったことがわかる。

(a) Ni誘起再結晶⁴⁾⁵⁾による劣化

W繊維強化耐熱合金で使用中に起こる劣化のうち最も問題なのがNi誘起再結晶による劣化であり、Ni基合金マトリックスを用いた場合について Petrasekらが報告している⁶⁾。著者らの今回の実験では、最長の破断時間（1299h）を示した試料のW線部にも再結晶粒は認められなかった。一方、著者らが同時に研究を進めているNi誘起再結晶実験では、純NiめっきしたW線の場合1273K、1000hの加熱でNi/W線界面から粗大な再結晶粒が発達している。

今回、顕微鏡組織、クリープ破断寿命のいずれからNi誘起再結晶が認められなかったのは、マトリックスのCo基合金のNi含有量が10%と少なかったためと考えられる。Ahmadら¹⁾も、Niを含まないCo基合金Mar-M322合金にNiを10%加えた改良合金について実験し、Ni誘起再結晶が認められなかったことを報告している。

(b) 複合材の組織の変化

写真3に、X45-Yマトリックス/W複合材の破断面近傍の横断面の顕微鏡組織を示す。成形時に形成された反応層（示していない）は試験中に成長し、1299h後（写真3）には2倍の厚さ（20 μ m）になっている。このような脆性反応層は、微細クラック発生の起点となり複合材の強さを減少させるが⁸⁾¹⁷⁾、一方、厚さが薄い場合はむしろ強くなることもある⁸⁾。

また、マトリックス中には大小さまざまな析出物がみられるが、その形態は時間の経過とともに粒状化していく傾向が認められる。これは、複合材の長時間寿命にとっては好ましい現象といえる。

長時間試験後に破断した複合材のマトリックス/反応層界面には、カーケンダルボイドの形成が認められた。このボイドと連続して反応層あるいはマトリックス中にクラックが発生している。

以上の観察のとおり、クリープ過程中には反応層の成長、マトリックス組織の形態上の変化及び界面でのボイドの生成などがみられ、それぞれが複合材の強さに影響を与えている可能性を示した。

2. 3. 3 応力と2次クリープ速度

図2に、マトリックス合金素材及び複合材について

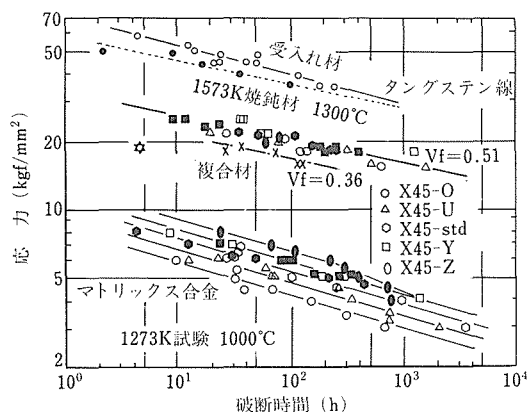


図1 1273Kにおけるマトリックス合金、タングステン線、複合材の応力-破断時間線図

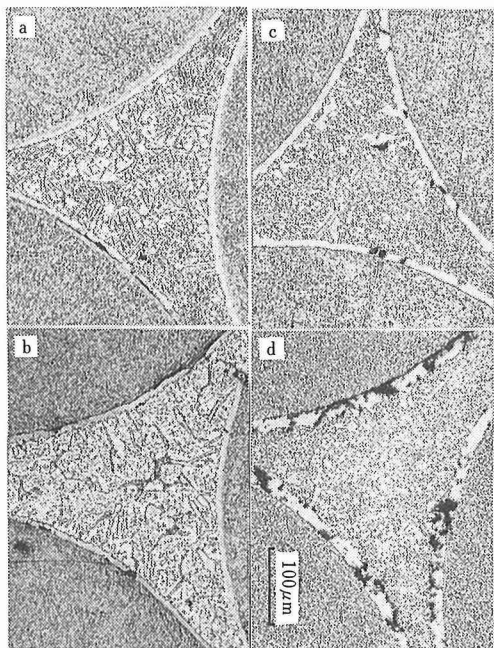


写真3 1273Kで15, 74, 395, 1299時間保持後破断したX45-Y/W複合材の顕微鏡組織

a: 15h, b: 74h, c: 395h, d: 1299h

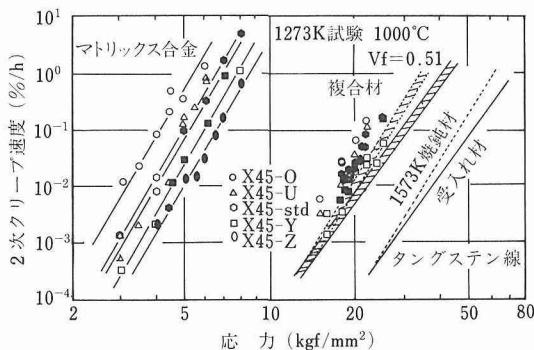


図2 マトリックス合金、タングステン線、複合材の応力-2次クリープ速度、及び複合材に対する予測値(斜線を施した帯域)

て応力-クリープ速度 ($\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$) の関係を示した(1873K/1473Kの場合を白抜き印, 1823K/1523Kの場合を黒く塗りつぶした印)。マトリックスの強さは、鑄込条件の違いによって変わらないが、複合材の強さは1873K/1473Kの場合が多少強い(X45-std/W, X45-Y/Wの場合のみ)。また、マトリックス合金の組成に対応する複合材の強さの変化が、破断寿命の場合より明確に認められる。

(1) 複合則による強度の推定

D. L. McDanel⁹⁾は、連続繊維複合材の定常クリープにおける応力を示す式として次式を提案した。

$$\sigma = k_1 \cdot V_f \dot{\epsilon}_c^{1/p} + k_2 (1 - V_f) \dot{\epsilon}_c^{1/q} \dots (1)$$

(1)式を用い複合材の強度を推定し、実測値と比較した。しかし、著者らが行ったW素線のクリープ破断試験はクリープ伸びの測定ができないで、Wの $\dot{\epsilon}_{II}$ が得られない。そこでB. Harrisら¹⁰⁾が1273K近傍で求めた $\sigma - \dot{\epsilon}_c$ と $\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$ の関係をを用いて推定した。図2には、受入W線(実線)と鑄込み時の温度履歴として見積もった1573K, 5min焼鈍したW線(点線)の $\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$ の関係をそれぞれ追記した。この受入及び焼鈍W線の $\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$ と、5種類のマトリックス合金の $\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$ とから(1)式により求めた複合材推定強さを、それぞれ2本の実線と点線とならなるバンドとして斜線を施して示した。実測値は、実線のバンドよりかなり下回っている。一方、点線のバンドと比較すると1873K/1473Kで成形したX45-Y/Wのみがほぼ匹敵する強度を示している。

成形温度が低くできれば、W線の劣化は少ない。図2の実線バンドと点線バンドの傾斜を比較すると、高応力(短時間)側では成形時の劣化があるが、低応力(長時間)側では劣化の影響はなくなっていることがわかる。ここで、図1に1573K, 5min焼鈍したW線の $\sigma - \dot{\epsilon}_{II}$ の関係を追記すると、複合材の傾斜に一致していることがわかる。

(2) マトリックス合金組成の影響

マトリックスの異なる複合材の $\dot{\epsilon}_{II}$ は、それぞれのマトリックスの $\dot{\epsilon}_{II}$ の変化にかなり明確に対応している。そして、複合材の実測値は最も弱いX45-O/Wから最強のX45-Y/Wまでかなり大きな幅で異なっている。今回の実験では、実測値と推定値の絶対比較は不可能であるが、実測値の幅は少なくとも推定値の幅と一致しなければならぬ。特にX45-O/Wの強度低下が著しく、また最強であるはずのX45-Z/Wの強度が弱い。この結果は複合則から考えれば矛盾しており、複合材に何か特異な現象が起こったことが考えられる。

3本のW線に囲まれたマトリックス部で、界面の反応層及びマトリックス部をEPMA及びX線回折により分析した結果、5種類の複合材の界面反応層は金属間化合物、 μ 相(Co_7W_8 中にNi, Crを固溶している)、析出物は M_6C 型の炭化物であることがわかった。ここで、3本のW線に囲まれたマトリックス部分としての平均W濃度を、各組織(μ, M_6C, γ)のW濃度

(EPMA の走査チャートから求めた) とその顕微鏡視野での面積率とから求めるとほぼ 27% に達した。すなわち, X45-O/W ではこの 27% すべてが W 線から溶けこみ, 以下 W 濃度の多いマトリックス合金ほど溶けこみ量が少なくなり X45-Z/W では 6% に過ぎないといえる。W 線が溶けこむと Vf は減少する。27% の溶けこみは Vf の減少に換算すると約 5.4% となり, これに相当する強度の低下が生ずる可能性がある。また, X45-Z/W では Vf の減少が一番少ないにもかかわらず, X45-Y/W より弱くなった理由についても判然としなが, 破断試料の反応層部分にクラックの発生が非常に多いので (図示せず), 他の反応層とは脆性に差があるのかもしれない。また, X45-Z の強度は最高であるが, 5kgf/mm², 400h を越える試験では急に劣化する。この理由は多量の W を含有するため耐酸化性が悪くなったためと考えられる (定量的な検討は加えていないが, 破断試料の外観から定性的には結論できる)。しかし, X45-Z/W は短時間試験でも弱いのでこれが劣化の原因とはならない。

今回用いた X-45 合金の W 量を変えた組成としては, 15.5%W の X45-Y 合金が最高であった。

2・4 小括

タングステン繊維強化耐熱合金を鑄ぐるみ法で作製し, そのクリープ破断特性について試験し次の結論を得た。

- (1) 横型のロストワックス鑄型により, 直径 1mm の W 線と Co 基, X-45 合金とから, クリープ破断試験片を作製する場合の成形条件の最適化を行い, 鑄込温度/鑄型予熱温度を 1873K/1473K 及び 1823K/1523K とした。
- (2) マトリックス合金の W 濃度を増加させるとその強度は増加し, これに対応して複合材の強度も増加する。しかし, その程度は複合則より予測できるよりはるかに大きく, W 線の溶けこみによる Vf 減少量の差が影響することがわかった。また, 特に W 濃度の低い X45-O 組成と特に高い X45-Z 組成を用いた場合には特異な現象が認められたが, 反応層の脆性の程度によるものと推測した。
- (3) 成形温度により W 線のクリープ破断強度は低下する。このため複合材の強度も低下するが, 長時間の試験ではその影響は少ない。
- (4) クリープ過程中には反応層の成長, マトリックス組織の形態上の変化及び界面でのボイドの生成とその成長などがみられ, 複合材の強度に影響する可能性を示した。しかし, Ni 誘起再結晶現象は今回の実験範囲

では認められなかった。

- (5) 今回のマトリックス組成では, W 濃度が 15.5% の X45-Y 組成が最も良い結果を示した。

3 タングステン合金線のニッケル誘起再結晶

3・1 目的

タングステン繊維強化耐熱合金 (TFRS) の想定使用温度は 1300~1400K と, 金属系の材料としては上限に近い温度に設定されている⁽¹¹⁾。タングステンが強化繊維として使われるのは, この材料の高温強度がすぐれていることによるが, ここにひとつの困難な問題がある。タングステン線の靱性と高温強度は冷間加工によって形成された繊維状組織に負っており, その再結晶温度は 2300K 以上といわれる。しかし, これをニッケル等の元素と接触させて加熱すると 1300K 程度の低い温度で再結晶をおこし, そのすぐれた機械的性質が失なわれる^(12,13)。ニッケルは耐熱合金の主要構成元素であり, TFRS を実用化するうえでタングステン線のニッケル誘起再結晶は, 優先的に解決すべき課題と考えられている。

ここでは TFRS 用強化繊維の選択並びに将来の新材料開発のための基礎データ獲得のために, ドープタングステンを含む 5 種類のタングステン合金線についてニッケル誘起再結晶挙動を調べた。

3・2 実験方法

実験に供した材料は白熱灯用ドープタングステン (PLN), ハロゲン灯用ドープタングステン (PLD), W-3%Re, W-2%ThO₂, W-2%Y₂O₃ (いずれも質量%) の 5 合金である。いずれの合金も粉末冶金法により製造されたもので, PLD を除く 4 合金にはすべて同じドープ処理が施されている。合金元素を除く標準分析組成は 40ppmK (PLD のみ 50ppm), 10ppmCa, 5ppmNa, 10ppmAl, 20ppmS, 30ppmFe, 25ppmMo, 2ppmNi, 2ppmCu, 2ppmCr, 1ppmMg (いずれも質量 ppm) である。直径 1mm, 冷間線引状態の合金線表面を電解研磨し一部はそのまま, 残りは厚さ約 40 μm のニッケルめっきを行って再結晶実験に供した。電解研磨液は 2%NaOH 水溶液 (PLD のみ 4%), ニッケルめっき液は 7.3%NiSO₄ (NH₄)₂・SO₄-2.7%H₃BO₃ 水溶液である。ニッケルめっきは剥離を防ぐため 1273K, 600s の歪取焼鈍をはさみながら数回に分けて行った。加熱保持は試験片をアルゴンガスとともに石英カプセルに封入し 1273K, 1373K, 1473K, 1523K で最大 10.8Ms (3000h) まで行った。

組織変化は各試験片の縦および横断面積をダイヤモンド

ンドペーストを用いて研磨しさらに軽く電解研磨したのち村上試薬で腐食し、主に光学顕微鏡を用いて観察した。

3・3 結果と考察

ニッケルめっきを行わない場合、1523K, 10.8Ms (3000h) までの加熱ではいずれのタングステン合金線にも再結晶は認められず繊維組織は保全されていた。これにたいし、ニッケルめっきを行った場合、同じ条件ですべての合金に再結晶の進行が認められた。供試5合金にみられるニッケル誘起再結晶の様子を写真4に示す。厚さ30~70 μ mの外周部に白く見える部分はニッケルめっき層である。2種類のドーパタングステン, PLNとPLDの再結晶挙動はよく似ている。線材表面でまず平均粒径10 μ m前後の微細再結晶粒が一層だけ形成され、次いで表面から中心へ向かう粗大再結晶粒の成長が起こる。長時間の加熱を行った試験片では線材表面がニッケル層に侵食されるため、この

表面微細再結晶粒が認められない場合もある。再結晶部分と未再結晶部分の境界(以下 Rxb と略す)は平滑ではなく、凹凸の度合はPLDにおいて特に著しい。加熱保持温度が高い場合(PLNで1523K, PLDで1473K以上)表面から進む再結晶とは別に線材中心部から発達する再結晶粒も認められる(写真4b)。

酸化物分散型の2合金, W-2%ThO₂とW-2%Y₂O₃の再結晶粒径は他の合金に比べて微細であった(写真4d, e)。これらの合金の再結晶の進行は早くRxbは比較的平滑であった。両合金とも再結晶がいったん終了した後、さらに粒界の再配列が進むようにみえる。

W-3%Reの再結晶挙動は他の4合金と様相を異にする。再結晶は線材のなかで島状に発生し(写真4c)、時間の経過にしたがって次第に繊維組織と置き変わり、ついには再結晶組織が全域を埋め尽すようになる。再結晶核の発生ははじめ表面層で多いがそれも相対的なものにすぎず、他の合金に見られるような明瞭なRxb

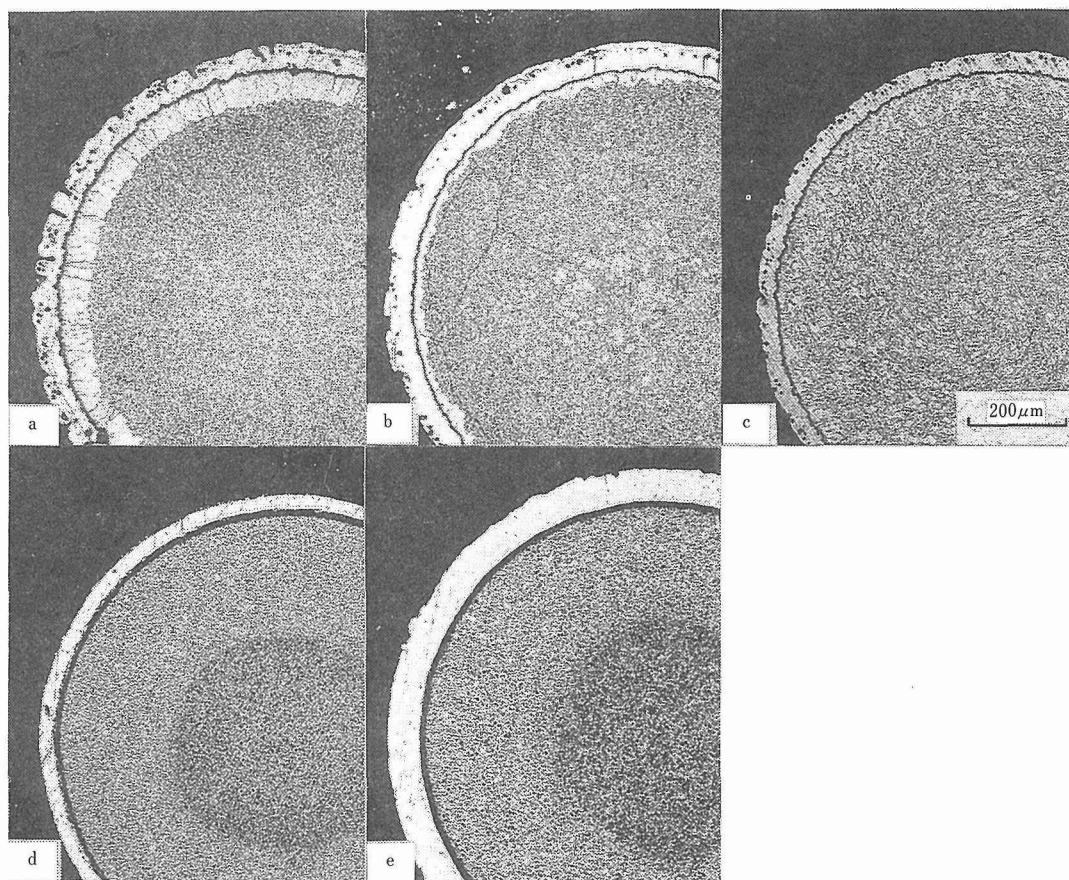


写真4 供試5合金のニッケル誘起再結晶の様子。(a)PLN, 1373K 3.6Ms(1000h)加熱, (b)PLD, 1523K 360ks(100h)加熱, (c)W-3%Re, 1373K 3.6Ms加熱, (d)W-2%ThO₂, 1523K 7.2ks(2h)加熱, (e)W-2%Y₂O₃, 1523K 1.8ks(0.5h)加熱

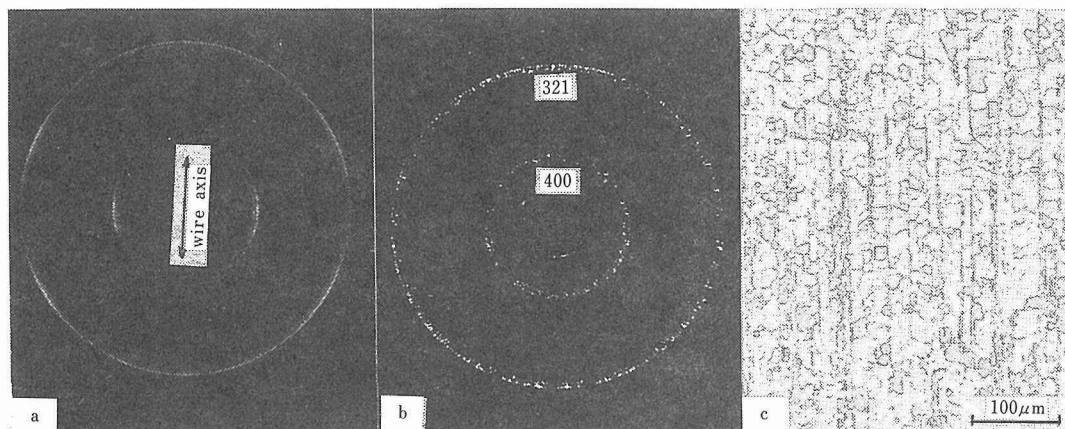


写真5 W-3%Reの背面反射ラウエ写真および再結晶組織。(a)受入状態、(b)及び(c)1523K 1.8Ms(500h)加熱後

は認められない。この合金の場合、再結晶組織も他の合金と少し異なっている。写真5cに示すように再結晶粒は線軸方向に並び、最終的には節間のつまった竹を束ねたような組織になる。このような微視的には等方的で巨視的には異方性を有する再結晶組織は他の合金では認められない。写真5a, bは同合金の再結晶前後における背面ピンホール写真である。素線にみられる $\langle 110 \rangle$ 集合組織によるとと思われる異方性は再結晶後には認められなくなる。なお背面ピンホール写真で見ると再結晶に伴う方位関係の変化は5合金とも同様であった。

供試5合金の1373Kにおけるニッケル誘起再結晶挙動を図3に実線で示す。図の縦軸は線材の半径500 μm のうち再結晶粒が占める長さの平均値である。PLN, PLDの2種類のドーパントングステンとは似かよった再結晶挙動を示す。他の温度における結果も含めて

言えばPLNのほうがニッケル誘起再結晶をおこしにくいと言える。2種類の酸化物分散合金W-2%ThO₂とW-2%Y₂O₃の再結晶挙動には類似点が多い。いずれも他の合金に比べて再結晶の進行が早く、再結晶粒径が小さい。W-3%Reの再結晶の開始は遅いが一度始まると進行は早い。いずれの合金においても再結晶は時間とともに進み、温度が高くなるとより早く進む。しかし再結晶の進行度と温度、時間とのあいだに簡単な関数関係をみいだすことはできなかった。

ところで写真4d, eに見るようにW-2%ThO₂, W-2%Y₂O₃の場合、Rxbの境に腐食濃度に差のあるのが認められる。同じく環状の腐食濃度境界はPLN, PLD, W-3%Reでも認められるがこれらの合金の場合、腐食濃度境界とRxbとが一致しない。これらの合金の腐食濃度境界線はRxbよりはるかに先行し、表面再結晶帯が十分な幅をもって認められる頃には線材中心まで到達して消失してしまっている。写真6に示したのは腐食濃度境界線と表面再結晶とが共存する数少ない例であり、再結晶粒(写真6a矢印)はまだ線材表面全域を覆うに至っていない。腐食濃度境界線をはさむ2つの領域のミクロ組織は写真6b, cに示す様に酷似しており、いずれか片方の組織を見てそれが腐食濃度境界のどちら側のものであるかを判別するのは難しい。図3において破線で示したのがこの腐食濃度境界の浸透深さである。前述のように表面再結晶の進行は温度、時間の簡単な関数で表すことができなかったがこの腐食濃度境界の移動は図4に示すように温度毎にはほぼ平行な直線群で表すことができる。これからこの腐食濃度変化を同一の反応過程によるものと考え、その侵入深さ100 μm に対応する平均移動速度の対

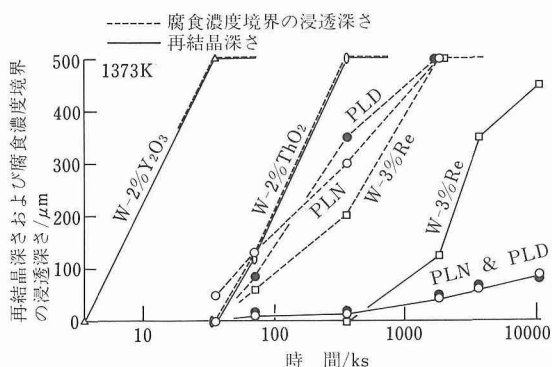


図3 1373Kで加熱したときの供試5合金のニッケル誘起再結晶と腐食濃度境界線の進行

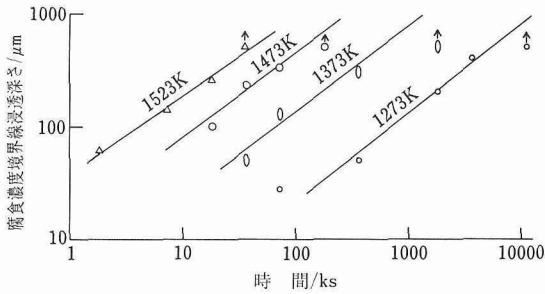


図4 ドープタングステンPLNの腐食濃度境界線浸透深さのアレニウスプロット

数と温度の逆数とのプロットから活性化エネルギーを求めたところ PLN について 338.5kJ/mol が得られた。同様の関係は酸化物分散合金を含む他の 4 合金についても成立し、それぞれ 338.5kJ/mol (PLD), 330.3kJ/mol (W-3%Re), 324.5kJ/mol (W-2%ThO₂), 316.4kJ/mol (W-2%Y₂O₃) が得られた。この腐食濃度変化がニッケルの拡散と対応している可能性が大きい X 線マイクロアナライザーによる通常の分析技術によって再結晶領域および腐食濃度境界をはさむ 2 つの繊維組織

領域からノイズレベルを上まわる量のニッケルを検出することはできなかった。

しかしその一方で、これらの値は Muster ら⁽¹⁴⁾の報告にあるタングステン中のニッケルの拡散の活性化エネルギー、360kJ/mol に極めて近い。そこでこの腐食濃度境界をニッケルの拡散前線と考えると今回の実験結果の大部分を統一的に解釈することができる。まず合金線表面からのニッケルの拡散浸透が起こる。この段階ではまだ組織変化はみられないが W と W-Ni 合金との化学的性質の違い(転位密度などの下部構造の変化も含めて)からニッケルの拡散前線を腐食によって検知する事ができる。タングステン中のニッケル量がある値(再結晶閾値)をこえて一定の遅れ時間を経た後、再結晶が始まると仮定すると次の再結晶過程が考えられる。線材表面では核発生量が多くなるため微細結晶粒が形成されるがその内側では中心へ向かって緩やかに成長する粗大再結晶粒帯が形成される。遅れ時間が大きい場合には再結晶の進行を待たずに線材中心部まで閾値以上のニッケルの固溶が完了する。ところで線引加工後の合金線の加工度は表面層で大きく中心部で小さいと考えられる。ドープタングステンの再結晶温度は加工度に依存する⁽¹⁵⁾ことから線材の再結晶温度は表面層から中心部へ向かって低くなっていると考えられる。同様にして再結晶閾値も周辺部から中心部へ向かって低くなっているとすれば再結晶前線の到達を待たずに中心部から再結晶が始まることも理解できる。一方、遅れ時間が十分に小さければニッケルの拡散前線と再結晶前線は一致することになる(W-2%ThO₂, W-2%Y₂O₃ の場合)。冷間加工タングステンにおけるニッケルの拡散はなんらかの短絡路を通じて行われるものが優勢と考えられ、残留歪エネルギーの

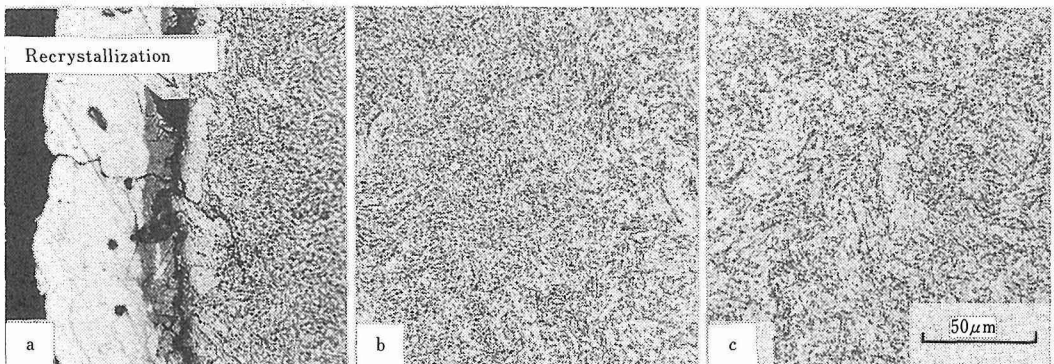
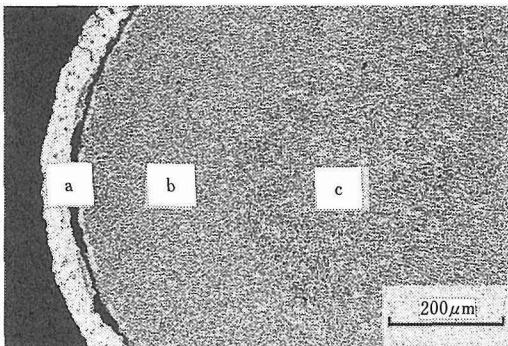


写真6 ニッケルめっきして加熱したタングステン線の村上試薬による腐食組織(PLN, 2373K 360ks)。
(a)表面再結晶, (b)淡く腐食された領域, (c)濃く腐食された領域

大きい酸化物分散合金で拡散速度の大きいものもうなずける。

3. 4 小括

2 種類のドーブタングステンを含む 5 種類の粉末冶金法によるタングステン合金線についてニッケル誘起再結晶挙動を調べた結果を得た。

(1) いずれのタングステン合金もそれ自身 1523K, 10.8Ms (3000h) までの加熱では再結晶の兆候を示さない。しかし表面にニッケルめっきを行うと 1273K, 10.8Ms までの加熱ですべての合金に再結晶の発生・進行が認められる。

(2) ニッケル誘起再結晶のおこりやすさは合金によって異なる。1373K において再結晶しやすい順序は W-2%Y₂O₃, W-2%ThO₂, W-3%Re, 2 種類のドーブタングステン (PLN と PLD) であった。

(3) 線材表面からのニッケルの拡散浸透と組織変化とは必ずしも一致しない。ニッケルの拡散浸透は村上試薬による腐食の濃度変化により捉えることができ、多くの場合、再結晶よりかなり先行するものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Ahmad, I. and Barraco, J. M.: Proc. Symposium Met. Soc. AIME and ASM (1967) Feb., p. 183
- 2) Helmink, R. C. and Piwonka, T. S.: Adv. Fibers Compos. Elevated TEMP. (1980), p. 205
- 3) 楢山正孝: 鑄造技術講座 I (1967), p. 214 [日刊工業新聞社]
- 4) Nelson, R.: Sylvania Technol. **78** (1957), p. 78
- 5) Petrasek, D. W. and Weeton, J. W.: Trans. TMS-AIME, **230** (1964), p. 977
- 6) Petrasek, D. W. and Signorelli, R. A.: NASA-TND-5575 (1970)
- 7) Ustinov, L. M.: Fizika i Chimia Obrabotkij Materialov, **6**

- (1971), p. 75
- 8) Frierich, E., Pompe, W. and Kopjov, J. M.: J. Mater. Sci., **9** (1974), p. 1911
- 9) McDaniels, D. L., Signorelli, R. A. and Weeton, J. M.: NASA-TND-1473 (1967) Sep.
- 10) Harris, B. and Ellison, E. G.: Trans. Am. Soc. Met., (1966), p. 744
- 11) Freche, J. C. and Ault, G. M.: *Superalloys; Metallurgy and Manufacture*, Proc. 3rd. Int. Symp., Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, Louisiana, (1976), 297.
- 12) Montelbano, T., Brett, J., Castleman, L. and Seigle, L.: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 1973.
- 13) Petrasek, D. W.: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 887.
- 14) Muster, W. J., Yoon, D. N. and Huppmann, W. J.: J. Less-Common Metals, **65** (1979), 211.
- 15) Cornie, J. A., Schreurs, J. J. and Palmquist, R. W.: Proc. ICCM-II, Met. Soc. AIME, (1978), 858.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 鑄ぐるみ法によるタングステン繊維強化超合金, 新井隆, 小池喜三郎, 板垣孟彦, 小林敏治, 佐久間信夫, 日本鉄鋼協会, 59, 4.
- 2) タングステン合金線のニッケル誘起再結晶, 板垣孟彦, 新井隆, 小林敏治, 日本鉄鋼協会, 60, 10.
- 3) 鑄ぐるみ法によるタングステン線強化 Co 基耐熱合金の製造とクリープ破断特性, 新井隆, 小林敏治, 板垣孟彦, 小池喜三郎, 佐久間信夫, 日本鉄鋼協会, 60, 10.
- 4) タングステン線表面からのニッケルの浸透挙動, 板垣孟彦, 新井隆, 小林敏治, 日本金属学会, 61, 10.
- 5) 画像処理を応用したタングステンにおける Ni 偏析の観察, 木村隆, 深町正利, 板垣孟彦, 日本金属学会, 61, 10.

(誌上)

- 1) 鑄ぐるみ法によるタングステン線強化コバルト基耐熱合金の製造とクリープ破断特性, 新井隆, 小林敏治, 板垣孟彦, 小池喜三郎, 佐久間信夫, 鉄と鋼, **73** (1987), 1389.
- 2) タングステン合金線のニッケル誘起再結晶と高温強度の変化, 板垣孟彦, 小林敏治, 新井隆, 日本金属学会誌, **51** (1987), 561.

金属間化合物の組織制御に関する研究

経常研究

強力材料研究部

中村森彦^{*1}, 平野敏幸^{*1}, 榎本正人^{*2},

目 義雄^{*3}

金属加工研究部

古林英一^{*4}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

一般に脆く、加工が困難な金属間化合物の組織制御と機械的性質その他の特性の改善, 新特性の可能性を目指して 2, 3 の観点から研究を行った。CoAl など脆い化合物と延性な Co 相との 2 相混合組織を作製する場合の組織, 組成分布に及ぼす合金添加元素の影響を統計熱力学的手法によって理論的, 解析的に取り扱うことが可能であることを示した。また非常に脆い Mn-Al など化合物磁性体については, 液体急冷法で微細な組織を作ることにより, より靱性に優れ, また良好な磁化特性を持った薄帯を作ることができた。さらに B2 型化合物 CoZr, (Co, Ni) Zr については強度の特異な温度依存性を示すことを見いだすとともに, Co を少量の Ni で置換することにより粒界割れを防いで延性を改善した。Ni の増加によりマルテンサイト変態を生じて, 加熱・冷却サイクルにより大きな永久変形を生じることを見いだした。

1 緒 言

金属間化合物の特徴は 2 種以上の様々な元素からなる特徴ある原子配列をした特異な結晶構造を持つことである。そこから通常の金属・合金では期待しがたい特性を持つことが期待されると同時に反面脆性という欠点を持つ。金属間化合物は一般に脆く, 室温での変形はもとより, 高温でも加工が困難なため加工・熱処理による組織調整が難しい。このことが金属間化合物の材料化を阻む一因である。変形能改善を目指した組織調整の 1 つとして, 延性に富む固溶体相との複相化がある。また液体急冷法は通常の溶解法では得られない細かい結晶粒を持つ化合物を得る方法であり, 合金元素添加によって化合物の機械的特性などの特性改善が期待される。そこで本研究では金属間化合物の組織調整と機械的特性その他の特性の改善の可能性を探る目的で上の 3 つの観点から研究を行った。

2 化合物と固溶体の 2 相混合組織

金属間化合物の変形能改善の方策の一つとして, 延性に富む固溶体との混合組織を用いることがある。このとき, 化合物相と固溶体相がどのような割合で存在し, 溶質元素がどのように分配されるかによって, 混合組織の性質が大きく左右される。そこで fcc 固溶体と平衡して存在しうる化合物を含む 2 種の合金系について, 統計熱力学的手法(クラスター変分法)を用い, 溶質元素の化合物内での置換サイト, 各相間の分配傾向, 平衡相境界, 格子定数などを解析し, 一部実測値とも比較した。

解析を行った系は, B2 型化合物 β -CoAl を有する Co-Al-X と L1₂ 型化合物 γ -Ni₃Al を有する Ni-Al-X 系である。前者については, 8 種の合金系につき 2 相組織を作製し, SEM-EDX などによる組成分析を行い, 統計熱力学による解析結果と比較した。後者については, Ni 基耐熱合金として, γ/γ' (γ' は Ni 側の終端固溶体) 平衡及び X の置換サイトのデータが文献に多くあるので, それらと解析結果を比較した。

2. 1 Co-Al-X 合金

現在の所属: ^{*1} 力学特性研究部

^{*2} 基礎物性研究部

^{*3} 第 4 研究グループ

^{*4} 計測解析研究部

2. 1. 1 実験方法

アーク溶解により 16 種の Co-Al 及び Co-Al-X 合金 (X=V, Cr, Mn, Fe, Ni, Nb, W) を作製した。各合金は約 3, 5 ないし 8at% の合金元素 X を含み, Al 含有量 (23~30at%) は各合金が β CoAl + (α Co) 2 相域に入り, β CoAl の体積分率が 50% 程度かそれ以上になるように調整した。インゴットから厚さ約 3mm に切り出した板をステンレスでシース後, 1273K と 1073K で 30~40% 熱間プレスし, いったん常温に冷却後, 上記の温度でそれぞれ 3 日間と 40 日間保持して, 2 相組織を作製し, 光学顕微鏡, SEM-EDX により組織観察と組成分析を行った。

2. 1. 2 結果

(1) 組織

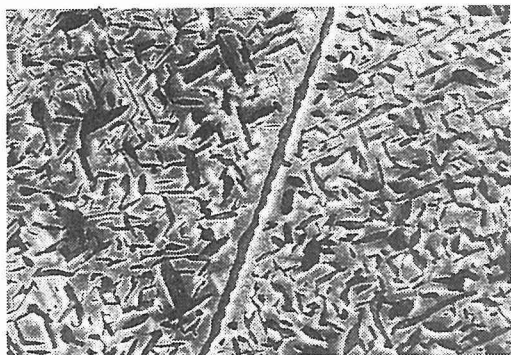
図 1 a~d に生成した組織の一例を示す。図中, 粒状に生成しているのは α Co 相 (固溶体相) である。1273K で保持したものでは α Co は数 μ m の細長い粒状を呈しているが, 1073K では粒の大きさは 1 μ m 以下になる。図 1d に見られるように, 合金元素のうちには, 組織を著しく微細にするものが見られた。

(2) 平衡組織

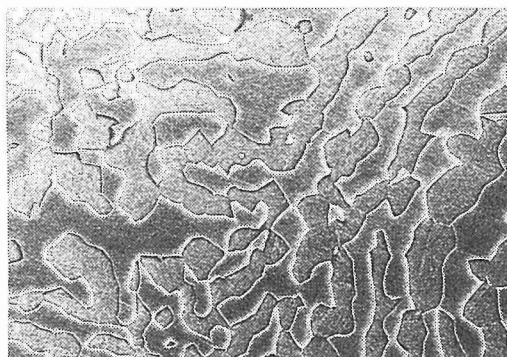
図でみられるように, α Co は粒界と粒内の双方に



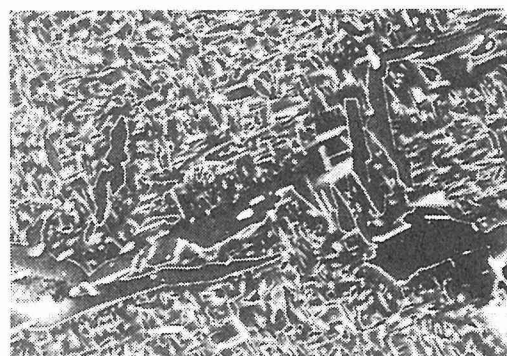
a) 1700倍



b) 4250倍



c) 1300倍



d) 3350倍

図1 加工熱処理によって生成した β CoAl / α Co 2 相混合組織。

- a) Co-16wt%Al, 1273K で 15% 圧延後, 3 日間保持
- b) Co-16wt%Al, 1073K で 10% 圧延後, 40 日間保持
- c) Co-13wt%Al-3.5w/oNi, 1273K で 15% 圧延後, 3 日間保持
- d) Co-15wt%Al-10w/oW, 1073K で 10% 圧延後, 40 日間保持

存在するが, 組成に関して双方の間にほとんど差が認められなかった。表 1 に各合金元素の β CoAl / α Co 相間の分配係数 $k^{\beta/\alpha} \equiv x^{\beta}_3 / x^{\alpha}_3$ (x^{α} or β は合金元素の α あるいは β 相中の濃度) と β CoAl / (β CoAl + α Co) 相境界の伸張方向の測定結果を示す。伸張方向は

$$m^{\beta} \equiv \frac{x^{\beta}_{Al,Z} - x^{\beta}_{Al}}{x^{\beta}_3} \quad (1)$$

で表しており, Co-Al-X 3 元系状態図の等温断面 (Gibbs triangle) で, 伸張方向が Co-X 辺に平行なら, $m^{\beta} = 0$, また Al-X 辺に平行なら $m^{\beta} = 1$ となる。固溶体同士の場合は, X が濃縮される相は X の添加によってより安定化されるので, $k^{\beta/\alpha}$ が 1 より大きいものでは m^{β} は 1 に近く, 1 より小さいものでは, m^{β} は 0 近くになると考えられるが, 平衡相の一方が化合物である本合金では, Mn, Ni あるいは W のように例外が見られる。

(3) 平衡相組成の解析

表1 β CoAl/ α Co間の合金元素の分配係数と
 β CoAl/(β CoAl+ α Co)相境界の伸張方向

合金元素 m^β (測定) $k^{\alpha\beta}$ (測定) 置換サイト(計算)

V	0.82	1.3	Al
Cr	0.37	0.43	Al/Co
Mn	0.51	1.3	Al
Fe	0.27	1.0	Co/Al
Ni	0.2	1.8	Co/Al
Nb	1.1	1.7	Al
W	1.4	0.65	Al

クラスター変分法により β CoAl/ α Co 相平衡の解析を行った。この方法は最近接相互作用の配位数のみを取り入れた従来の統計熱力学モデルに比べ、明確な格子構造を有する固体で、原子の位置交換による状態の変化を記述するのに適しており、したがって化合物を含む系の平衡を解析するのに好都合である。特に、化合物中での溶質元素の優先置換格子と相平衡の諸特性との関係なども同時に検討できる。

図2に示すような四面体クラスターを考え、各格子点を原子 i が占める確率を x_i 、隣接する2つの格子点を原子 i と j が占める確率を y_{ij} 、四面体の各頂点を原子 i, j, k, l が占める確率を z_{ijkl} とする。これらの確率変数を用いると、 α Co (fcc) 相の1格子点当りの配置エントロピーは

$$S_{\text{fcc}} = k \left\{ 2 \sum_{ijkl} L(Z_{ijkl}) - 6 \sum_{ij} L(y_{ij}) + 5 \sum_i L(x_i) \right\} \quad (2)$$

と書き表される。ここに $L(\xi) = \xi \ln \xi$ 、 k はボルツマン定数である。一方、 β CoAl については、Co と Al が占有する副格子をそれぞれ A, B 副格子とし、各副格子内での確率変数、 $x_i^A, x_i^B, y_{ij}^{AB}, \dots$ を考える。 β CoAl の一格子点当りの配置エントロピーは、

$$S_{\text{B2}} = -k \left\{ 6 \sum_{ijkl} L(z^{AABB}_{ijkl}) - 6 \sum_{ijk} L(t^{AAB}_{ijk}) \right\}$$

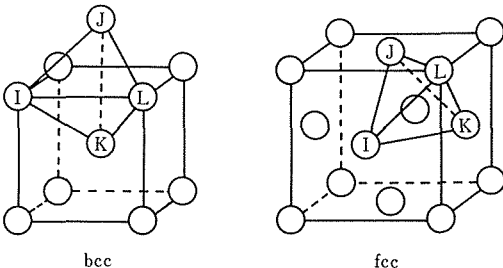


図2 bccとfcc格子の四面体クラスター

$$+ \sum_{ij} L(t^{ABA}_{ij}) \} + \sum_i \frac{3}{2} \{ L(y^{AA}_{ij}) + L(y^{BB}_{ij}) \} \\ + 4 \sum_{ij} L(y^{AB}_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_i \{ L(x^A_i) + L(x^B_i) \} \quad (3)$$

と書き表される。 t_{ijk}^{ABB}, \dots などは3体クラスターに相当する確率変数である。

原子 i と j の相互作用が2体の中心力ポテンシャル $e_{ij}(r)$ で表され、fcc 格子では第一近似、bcc 格子では第2近似以遠の相互作用は無視できると仮定すると、

$$H_{\text{fcc}} = \frac{w}{2} \sum_{ij} e_{ij}(r) y_{ij} \quad (4)$$

$$H_{\text{B2}} = \frac{w_1}{2} \sum_{ij} e_{ij}(r_1) y^{AB}_{ij} + \frac{w_2}{4} \sum_{ij} e_{ij}(r_2) (y^{AA}_{ij} + y^{BB}_{ij}) \quad (5)$$

となる。ここに $w (=12)$ は fcc 格子の第一近接原子の配位数、 $w_1 (=8)$ 及び $w_2 (=6)$ はそれぞれ bcc 格子の第一近接と第2近接原子の配位数である。 $e_{ij}(r)$ として、Lennard-Jones ポテンシャル

$$e_{ij}(r) = e^0_{ij} \left\{ \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^{m_{ij}} - \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \left(\frac{r_{ij}}{r} \right)^{n_{ij}} \right\} \quad (6)$$

を用いた ($m_{ij}=8, n_{ij}=4$ と仮定)¹⁾。(2)~(6)式から、Grand potential

$$\Omega = H - TS + p v + \sum_i \mu_i x_i \quad (7)$$

を最小にするような確率変数の値及び2相で共通の Ω と μ_i を与えるような確率変数の値を自然逐次計算法 (Natural Iteration Method) によって求め、合金元素の優先置換サイト、平衡相組成等を解析した。計算に必要なポテンシャルメーター e^0_{ij} 、 r_{ij} は合金の混合熱及び格子定数から推定した。

図3は β CoAl 中の合金元素 X の Al 副格子中の濃度、 x_3^B の解析した結果を示す。X の平均組成は 3at% である。化学量論的組成付近では ($x_{\text{Co}} \sim 0.5$) Mn, V 等多くの元素がほぼ完全に Al サイトに置換するのに対して、Fe, Ni 及び Cu は逆に Co サイトに多く置換している。化学量論的組成から遠ざかるにつれて、過剰 Co が Al 格子に入るようになって、2つの副格子の区別がなくなり、置換割合も両副格子で差が小さくなっていく。

このように元素による置換傾向の差は、 β CoAl + α Co2 相域の伸張方向と関係している。図4は Co-Al-Cr 系の β CoAl/ α Co 平衡相境界の解析結果と測定結果を示す。表1で Al と優先的に置換する元素は、 m^β の測定値も大きく、1に近いものが多いことがわかる。

2. 2 Ni-Al-X 合金

2. 2. 1 γ'/γ 平衡の解析

L_{12} 型化合物である γ' 相 (Ni_3Al) と fcc 固溶相 γ と

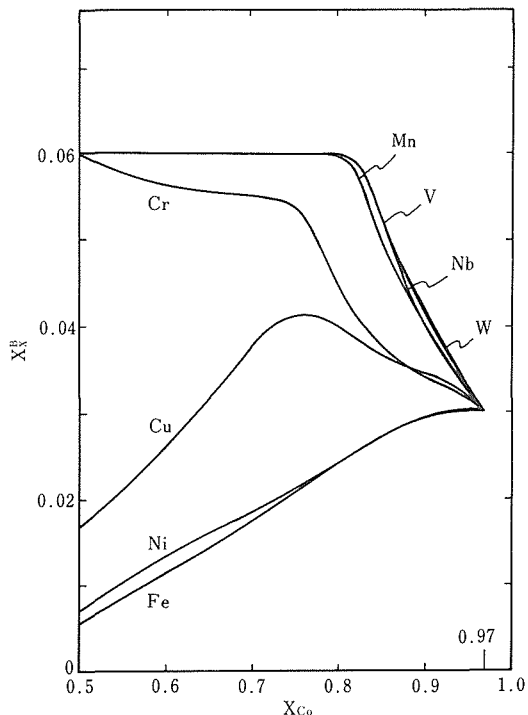


図3 β -CoAlのAl副格子中の合金元素濃度。合金元素のバルク含有量は3at%

の平衡も同様に解析できる。AlとNiの占有する格子をそれぞれA, B副格子と名付けると、 γ' 相の1格子点当りの配置エントロピーとエンタルピーはそれぞれ、

$$S_{L,1/2} = k \left[2 \sum_{ijkl} L(z^{ABBB}_{ijkl}) - 3 \sum_i \{ L(y^{AB}_{ij}) \} + \sum_i \{ L(x^A_i) + 3L(x^B_i) \} \right] \quad (8)$$

及び

$$H_{L,1/2} = \frac{w_1}{4} \sum e_{ij}(r) (y^{AB}_{ij} + y^{BB}_{ij}) \quad (9)$$

と書き表せる。Co-Al-X合金と同様、 $e_{ij}(r)$ をLennard-Jones型のポテンシャルで表し、 γ' 相内のXの置換サイト、平衡相境界の方向等を解析した。

図5は γ' 中のAl副格子内の合金元素を化学量論的組成付近でNi含有量に対してプロットしたものである。合金元素のバルク濃度は3at%である。この図から、合金元素の置換挙動は大きく3つのタイプに分類できることがわかる。第1は、Ti, Mo, Nb, W, Ta及びHfのように、ほとんどAlサイトに置換するものである。第2に、これとは逆に、Cu, CoのようにNiサイトに多く置換するものである。また、第3はFe, Cr及びMnのように、化学量論的組成を境に置換サイトが大きく変化するものである。これらの合金元素の置換サイトについては、周期律表での相互の位

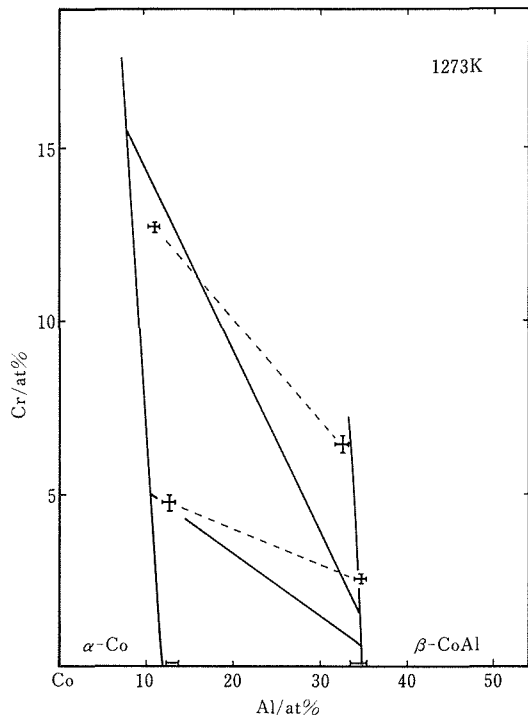


図4 Co-Al-Cr合金における β -CoAl/ α -Co相界の実測と計算の比較

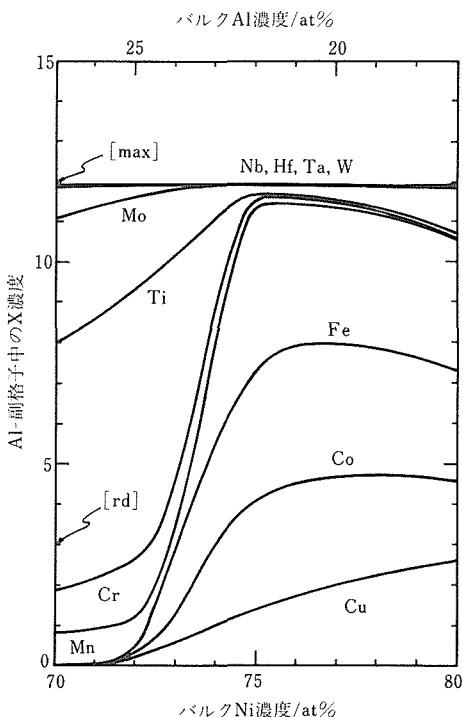


図5 γ' -Ni₃AlのAl副格子中の合金元素濃度。合金元素のバルク含有量は3at%

置関係や ($\gamma' + \gamma$) 2 相域の伸張方向などから間接的に推定されてきたが、本解析法の結果はそれとよく一致している。特に、これまで両副格子の置換すると考えられてきた元素は、実際に置換挙動が組成比に大きく依存しているものであることが強く示唆される。

図 6 は Ni-Al-Cr 合金の γ'/γ 平衡相境界の計算結果を Taylor と Floyd²⁾ の測定結果と比較したものである。また、表 2 に重回帰分析³⁾ により定めた γ' 面の方程式の係数と本計算結果とを比較する。本解析により、現実の γ'/γ 相境界組成がかなりよく再現できることがわかる。

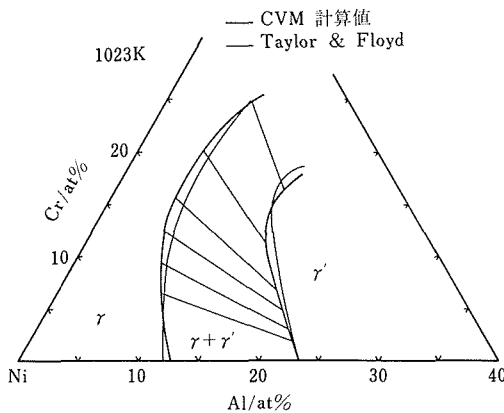


図 6 Ni-Al-Cr 合金における計算 γ'/γ 相境界と文献値との比較

表 2 重回帰分析と本解析によって得られた γ' 相の組成依存式 $x_{Al} = a_0 + \sum a_i x_i$ の係数の比較

a_0	a_1 :Cr	Co	W	Ti	Ta	Mo	Nb
24.0	-0.570	+0.029	-1.057	-0.902	-1.112	-1.110	-1.059
23.3	-0.492	+0.046	-0.987	-1.064	-0.961	-1.025	-1.030

図 7 は拡散対法⁴⁾ によって求めた合金元素の分配係数を計算したものである。分配挙動は置換傾向と相関があり、Al と置換するものは γ' に濃縮し、Ni あるいは Ni と Al の双方に置換するものは γ に濃縮する傾向がある。Mo と W は分配係数が濃度に大きく依存し、濃度が小さい場合には γ' に濃縮するが、濃度の増加に伴い、 γ に濃縮するようになる。

この他、計算機シミュレーションによって、ステップ構造を有する異相界面の成長速度を検討した。固相と固相の界面は大部分ステップ構造を有すると考えら

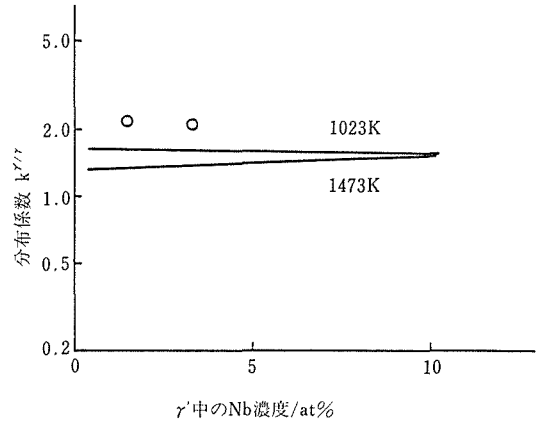


図 7 Nb の γ'/γ 相関の平衡分配係数の計算と文献値との比較

れるが、界面のステップの密度、間隔などによって、様々な成長速度が実現することが明らかになった。2 相組織の生成や時間的变化もこのようなステップ界面の成長に支配されている。

2. 3 小括

Lennard-Jones 型ポテンシャルを用いた四面体近似のクラスター変分法により、Co-Al-X の合金系の β CoAl / α Co 及び Ni-Al-X 合金系の γ' Ni₃Al / γ Ni の相平衡を解析した結果、実測の相境界や X の置換サイトをかなりよく再現できることが判明した。B2 型と L1₂ 型化合物で合金元素の置換挙動は類似しており、置換挙動は結晶構造よりも host element (Co, Ni あるいは Al) との相互作用によって決定されと考えられる。合金元素の置換挙動は平衡相境界の方向、分配挙動などと大いに関連しており、化合物の熱力学的性質や機械的性質を左右する重要な因子と考えられる。また、既存の重回帰分析による方法などと併用することにより、本解析法は、Ni 基耐熱合金などのより効果的な合金設計法の開発に資することができると考えられる。

3 液体急冷薄膜の組織と特性

金属間化合物には優れた特性を持ちながら加工性が悪い材料が多い。加工性改善の一手段として、液体急冷法があり、結晶粒の微細化、偏析の抑制、高温相の凍結、高密度の欠陥の導入等により機械的性質の向上が期待される。Mn-Al-X 系及び Cu₂MnAl について液体急冷による薄膜化を試み、機械的、磁気的性質を調べた。

3・1 Mn-Al-X (X=Ti, Cu, Ni, C, B)系

3. 1. 1 はじめに

70 mass% Mn を中心とした組成において Mn-Al 系合金は、制御冷却法あるいは焼入れ焼戻し法のいずれかの方法により、強磁性の準平衡の π 相 ($L1_0$ 構造) が得られる。しかし厳密な制御冷却法は難しく、焼入れ焼戻し法では、焼入れても高温単相が得られず、非磁性の平衡相が残存する⁵⁾。ところが、液体急冷法により高温相のみが凍結されれば、適当な熱処理により磁気特性の向上が期待される。また液体急冷法の特徴である機械的特性の向上も期待できる。そこで Mn-Al-X 系合金を単ロール法及び双ロール法で液体急冷し、磁氣的、機械的特性の優れた薄帯を合成することを目的とした。

3. 1. 2 実験

高周波溶解及びアーク溶解により、表 3 に示す10種類の Mn-Al-X 系母合金を作製した。この母合金を 1673K で溶解し、Ar ガスにより Fe 製ロール上に吹き付け、液体急冷を行った。機械的性質は、マイクロビッカース及び簡単な曲げ試験で評価した。曲げ試験は、一方を固定した長さ 10mm の薄帯のもう一方を徐々に動かし薄帯の折れた際の長さを測定することにより行った。真空中、673~973K で10分~100時間焼鈍したのち、室温において振動試料型磁力計により最大印加磁界 13kOe で履歴曲線を測定した。

3. 1. 3 結果及び考察

単ロール法による液体急冷法では、直径 80mm の Fe 製ロール回転速度 6200r. p. m., Ar ガス噴出圧力 0.6kg/cm² の条件で比較的良好な薄帯を得ることができた。X 線回折により、すべての薄帯について、高温相を凍結できることを確認した。図 8 に急冷薄帯の

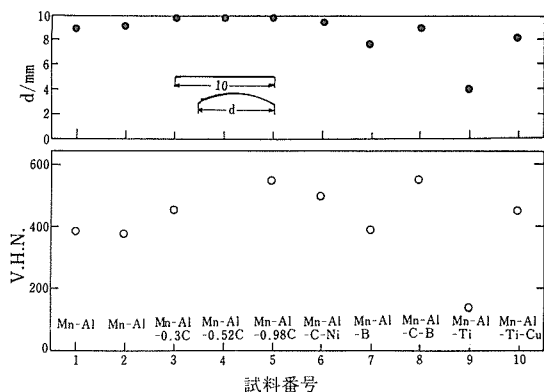


図 8 Mn-Al-X系薄帯の機械的性質

マイクロビッカース硬度と簡単な曲げ試験の結果を示す。炭素を添加した試料は特に脆く、Ti を添加した試料は比較的延性がある。

通常の水急冷法により作製したバルク試料（以後バルクと呼ぶ）と液体急冷法により作製した薄帯（薄帯）を種々の温度、時間焼鈍したのち、磁気測定を行った。図 9 に 62.26Mn-Al 系におけるバルクと薄帯の結果を示す。磁化の増加は、高温相から π 相への相変態により、その後の磁化の減少は、 π 相から非磁性の安定相である β 相への相変態による。図 9 の磁化の挙動の違いは、薄帯のほうが相変態速度が速いことを示している。また、薄帯のほうが大きな保持力を示す。これらの結果は、液体急冷により粒径の小さな試料ができたことと対応している。この傾向は、Mn-Al 系の

表 3 MnAl-X系合金の組成(mass%)

試料	Mn	Al	C	B	Ti	Cu	Ni
1	70.60	29.40	—	—	—	—	—
2	69.26	30.74	—	—	—	—	—
3	69.30	30.40	0.30	—	—	—	—
4	70.00	29.48	0.52	—	—	—	—
5	70.60	28.42	0.98	—	—	—	—
6	69.40	29.40	0.54	—	—	—	0.66
7	70.80	27.73	—	1.47	—	—	—
8	69.50	29.29	0.46	0.75	—	—	—
9	69.70	28.54	—	—	1.76	—	—
10	68.30	28.90	—	—	1.90	0.90	—

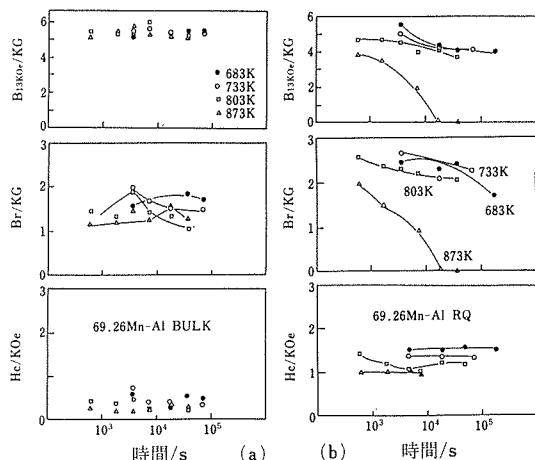


図 9 69.26Mn-Alの磁石特性と焼鈍温度、時間との関係 (a)バルク、(b)薄帯

炭素の固溶限内⁶⁾では一致するが、固溶限を越えた試料では異なる傾向を示した。図 10 に 70.0Mn-Al-0.52C 系の結果を示す。バルクと薄帯はだいたい同じ性質を示す。炭素を固溶限以上添加した場合、微細な Mn_3AlC の析出が起これ、そのため粒成長が抑制され、バルクも、粒径が小さくなったためと解釈される⁷⁾。

図 11 に比較的良好な磁石特性を示した薄帯の結果を示す。Mn-Al 系の正方晶 π 相の単位胞において、Mn は (000) サイトに、Al と残りの Mn は (1/2 1/2 1/2) サイトを占める^{3,4)}。したがって Mn が (1/2 1/2 1/2) にある単位胞では反強磁性となる⁸⁾。一方、Ti と C は π 相の (1/2 1/2 1/2) サイトに固溶すると考えられるため^{9),10)}、実効磁気モーメントは Ti 及び C の固溶により増加する。Ti 及び C を添加した薄帯の磁

石特性の向上は以上の理由によると考えられる。しかし、B を添加した薄帯は他の試料と異なる特性を示す。焼鈍時間が増すとともに保持力が増加している。これは B の強磁性化合物が析出したためと解釈される¹¹⁾。B に C を同時添加することにより、磁化をさらに向上させることができた⁷⁾。

単ロール法では、すべて磁気異方性は観察されなかった。そこで異方性化の試みとして双ロール法による薄帯の作製を行った。Fe (50 ϕ) ロールの回転速度が 4000~5000 r.p.m. の条件で薄帯を得ることができた。顕著な磁気異方性は認められなかったが、単ロール法の薄帯に比べて、保持力の大きな薄帯を作製することができた¹²⁾。

3. 2 Cu_2MnAl

3. 2. 1 はじめに

Cu_2MnAl は高温から順に bcc, B2 及び L_{21} 型構造が現れ、低温では Cu_3Al と、 Cu_2MnAl 側組成に相分離する。この合金を種々の条件で液体急冷することにより、急冷速度と構造及び機械的性質との関係を明らかにすることを第一の目的とした。そして、水急冷したバルク試料及び急冷速度の異なる薄帯について相変態挙動を調べることを第二の目的とした。

3. 2. 2 実験

所定量の Cu, Mn 及び Al を高周波溶解したのち、1123K で 2 時間焼鈍し、水急冷した。この合金をバルク試料と呼ぶことにする。化学分析の結果、組成は $Cu_{2.01}Mn_{1.01}Al$ であった。この合金を 1673K で溶解し、Ar ガス噴出圧力 0.5~1.0 kg/cm², Fe 製単ロール回転速度 3000~7700 r.p.m. の条件で液体急冷したとき、薄帯を得ることができた。延性は種々の半径の円柱に薄帯を巻き付け、それが巻き付けられる最小の半径を測定することにより決定した¹³⁾。相変態挙動は 623~873K 真空中で加熱したのち、磁化及びマイクロビークス硬度を測定し、X 線回折結果と比較することにより判断した。

3. 2. 3 結果及び考察

図 12 にビッカース硬度と伸びの回転速度依存性を示す。図中の数値は薄帯の厚さを示し、単位は μm である。これらの急冷薄帯の規則度を X 線回折により調べた。h,k,l が奇数つまり (111) 面の強度は L_{21} 構造の規則度を示し、h,k,l が偶数で $(h+k+l)/2$ が奇数つまり (200) 面の強度は B2 構造の規則度を示す。表 4 は (111) 及び (200) 面の強度を (220) 面の強度で基準化した値を示したもので、値はロール面での測定値で、括弧内の値は自由表面での測定値である。ロール回転

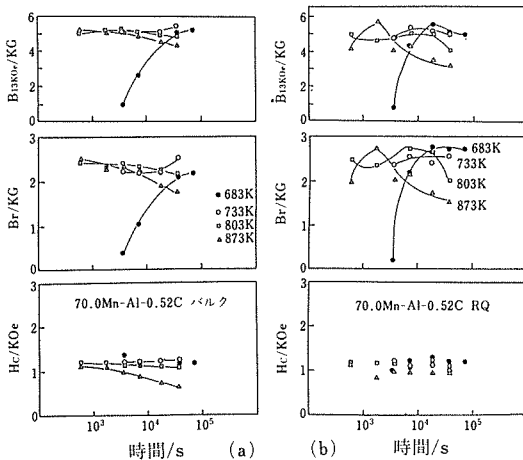


図10 70.0Mn-Al-0.52Cの磁石特性と焼鈍温度、時間との関係
(a)バルク、(b)薄帯

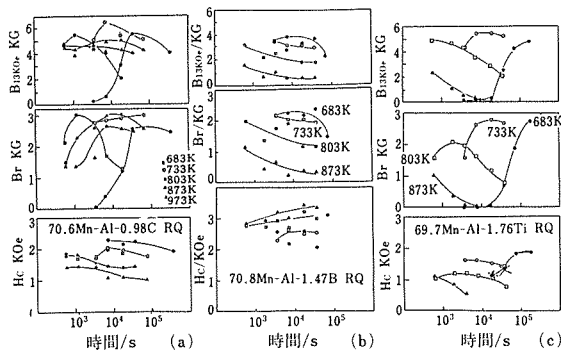


図11 薄帯の磁石特性と焼鈍温度、時間の関係
(a)70.6Mn-Al-0.98C、(b)70.8Mn-Al-1.47B
(c)69.7Mn-Al-1.76Ti

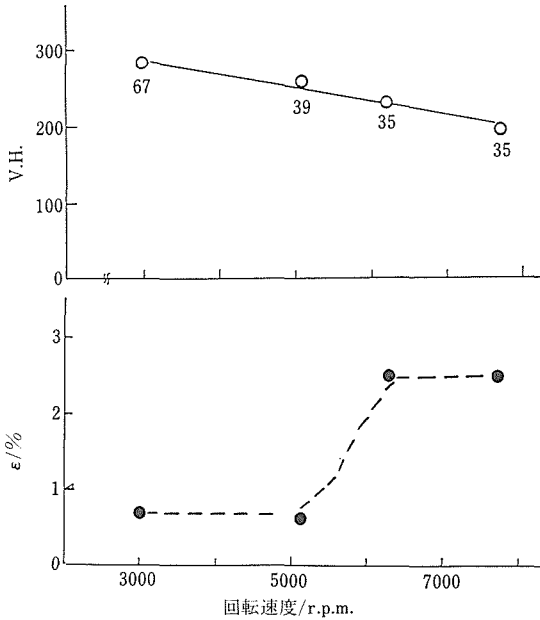


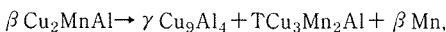
図12 Cu₂MnAlの機械的性質のロール回転速度依存性

表4 ロール回転速度とX線強度比

ロール回転速度	$10^2(J_{111}/J_{220})$	$10^2(J_{200}/J_{220})$
3000(r. m. p)	3.3(0)	4.8(22.4)
6200	2.8(4.1)	4.6(6.5)
7700	2.5(4.0)	2.6(4.6)

速度が増すにつれて規則度が減少することがわかる。したがって図12の延性の改善は規則度の低下によると解釈される。またこのときの竹状組織によるという報告もある¹⁴⁾。ロール回転速度が最も遅い3000 r.p.m.では、自由表面の(111)面の強度比が0で(200)面の強度比が22.4となり、[001]方向に優先的に成長することを示している。しかし6200 r.p.m.以上の回転速度では異方性化は認められない。このとき急冷速度がロール面に比べて遅いため、規則度は高い値を示した。

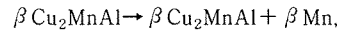
図13はロール回転速度6200 r.p.m., Arガス噴出圧力0.7kg/cm²の条件で得た薄帯のビッカース硬度の焼鈍温度、時間依存性を示したものである。図14は同一試料の飽和磁化の変化を示している。623K及び673Kの相変態は



773Kの相変態は



そして873Kの相変態は



であることがX線回折との比較から明らかとなった。バルク試料及び冷却速度の異なる薄帯について同様な実験を行った結果、Cu₂MnAlの相分離の速度は冷却速度が速いほど大きいことがわかった。またこの相分解の速度がJonson-Mehl-Avramiの式で表されるとすると、その活性化エネルギーは約40kcal/molとなった。

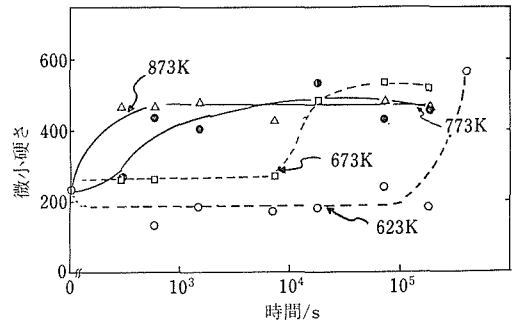


図13 Cu₂MnAl薄帯のビッカース硬度と焼鈍温度、時間の関係

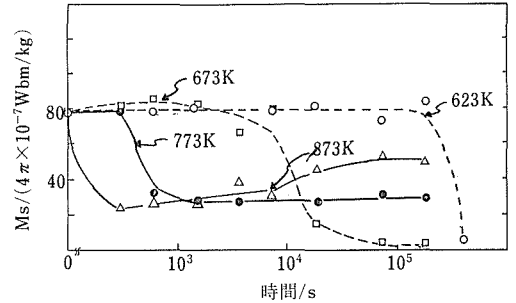


図14 Cu₂MnAl薄帯の飽和磁化の焼鈍温度、時間との関係

3. 2. 4 小括

Mn-Al系及びCu₂MnAl系金属間化合物磁性材料の液体急冷法によって作製した薄膜の組織と機械的特性及び磁気的特性を調べた結果、通常の溶解法で作製した化合物に比べ、延性・靱性が良好で、磁化特性の優れた化合物材料が得られた。

4 合金元素を添加したCoZr系化合物の組織と特性

4. 1 CoZr, (Co,Ni)Zrの圧縮変形挙動

4. 1. 1 はじめに

金属間化合物の中には特異な力学特性を示すものがある。 Ni_3Al などの L_{12} 構造化合物の降伏強度は室温以上で温度上昇に伴って強度が増大する¹⁵⁾。また温度上昇に伴って相変態を示す金属間化合物の降伏強度が変態温度付近でピークを示すことがある¹⁶⁾。

室温以上で相変態を示さない NiAl など B2 構造化合物の降伏強度は一般に温度上昇とともに単調に低下する¹⁷⁾。 CoZr は Co, Zr が組成範囲を持たない B2 構造化合物であり, Co を少量の Ni で置換することで延性が改善されることが報告されている¹⁸⁾。しかし本化合物の変形応力の温度依存性や Ni 置換の影響については調べられていない。そこで本研究では CoZr 及び $(\text{Co},\text{Ni})\text{Zr}$ の変形応力の温度依存性を調べるとともに, Ni 置換の影響について調べた。

4. 1. 2 実験

用いた化合物の組成は CoZr , $\text{Co}_{49.5}\text{Zr}_{50.5}$, $\text{Co}_{50.5}\text{Zr}_{49.5}$, $\text{Co}_{50-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{50}$ ($x=2\sim10$) ある。アーク溶解材は厚さ方向に伸びた柱状晶組織を持つので, 高さ方向が厚さ方向に平行 (PA 試験片) 及び直角方向 (PE 試験片) の 2 種類の試験片 (高さ 6mm, 断面積 $2\times2\text{mm}^2$) を用いて圧縮試験を行った。圧縮試験はインストロン型試験機を用い, 0.2mm/min のクロスヘッド速度で, 液体窒素温度から 973K の温度範囲で行った。

4. 1. 3 実験結果

Ni 添加による組織の変化を X 線回折によって調べた。 $\text{Co}_{50-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_{50}$ の (100) と (200) の回折強度の比は, Co と Ni の散乱因子は近似的に等しいから, 規則度を表し, Co と置換した Ni 量や熱処理によってはほとんど影響されない。PE 試験片の高さ方向の X 線回折パターンでは (111) と (211) 回折ピークは Ni 量によらず非常に小さいが, PA 試験片ではより大きな強度の (111) と (211) 回折ピークが観察された。すなわち PA 試験片は近似的に $[111]\sim[211]$ の優先方位を持つと考えられる。

図 15 に $\text{Co}_{50}\text{Zr}_{50}$ の PE 試験片の圧縮変形応力の温度依存性を示す。変形応力は室温以上およそ 673K まで温度上昇とともに増大し, 更に温度上昇すると再び低下する。0.2%耐力のピーク値は室温での値のおよそ 2 倍である。加工硬化は 773K 以上の温度で減少する。

図 16 に $\text{Co}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Co}_{45}\text{Ni}_5\text{Zr}_{50}$ の PA 試験片の温度依存性を示す。 $\text{Co}_{50}\text{Zr}_{50}$ の 0.2%耐力は PE 試験片に比べて PA 試験片では小さい。また 0.2% 耐力は約 673K でピークを持つが, その高さは PE 試験片に比

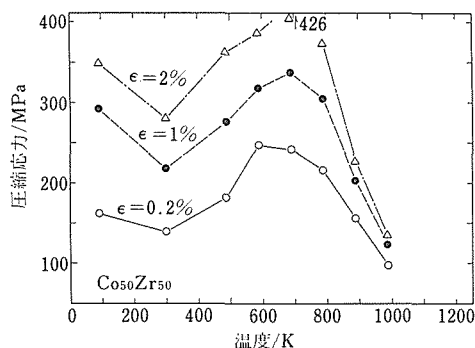


図15 柱状品に直角方向の試験片の圧縮変形応力の温度依存性 ($\text{Co}_{50}\text{Zr}_{50}$)

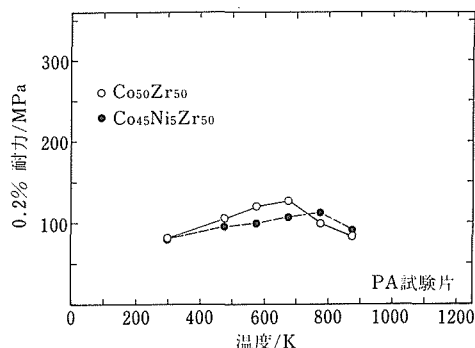


図16 柱状品に平行方向の試験片の0.2%耐力の温度依存性

べて著しく小さく, 室温のおよそ 1.5 倍である。

種々の温度で変形した $\text{Co}_{50}\text{Zr}_{50}$ PE 試験片の組織を調べると, 室温から 673K で変形した試験片では粒界に亀裂が見られるが, 773K 以上では亀裂はほとんど観察されない。 $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{50}$ PE 試験片は室温以上では他の試験片で観察された粒界亀裂は観察されず, Co の Ni による置換は粒界割を防ぐことによって延性を改善することが認められた。

4. 1. 4 考察

CoZr 及び (Co,Ni) の強度の温度依存性の異常には種々の原因が考えられるが, 塑性変形と関係したメカニズムを考える必要がある。 CoZr と同様 B2 構造化合物で異常温度依存性を示す CuZn については現在 3 つのメカニズムが考えられている。一つは規則-不規則変態に関係するもので CoZr には適用できない。他は L_{12} 構造化合物の場合と同様超格子転位の交差すべりに基づくものである¹⁹⁾が, 逆位相境界エネルギーを考えると, 交差すべりを生じる理由が不明である。最近では電顕観察から超格子転位の上昇運動によって生

じた部分転位のすべりによってもたらされるという報告もある²⁰⁾。(Co,Ni) Zr は CuZn と同様な歪速度依存性を示すから、こうしたメカニズムが (Co,Ni) Zr にも適用されるかも知れない。しかし (Co,Ni) Zr の変形応力の温度依存性を説明するモデルを提案するには単結晶を用いた研究が更に必要となろう。すなわちすべり系の決定、温度依存性の負荷方位による効果などを調べる必要がある。強度のピーク高さが PA 試験片よりも PE 試験片で高いという事実は強度の結晶方位依存性を示しているように思われる。

CoZr の延性の欠如は結晶粒界における亀裂の形成によってもたらされる。Ni による Co の置換は粒界割れを防ぐことにより延性を改善している。Ni を 10at% まで変化させても規則度はほとんど変わらないから延性の改善は B2 構造の不規則化によるのではない。Ni 置換の効果は室温以上で現れるから、マルテンサイト変態によるものでもない。Ni 置換が結晶粒界を強化するにしても CoZr の延性改善に及ばず効果を明確にするためにはさらに研究が必要である。

4. 1. 5 小括

(Co,Ni) Zr は室温以上で変形応力が温度上昇とともにおよそ 673K まで増大してピークを作り、再び低下した。強度のピークは柱状晶に平行な試験片よりも直角な試験片で高かった。こうした挙動は相変態によるのではなく、超格子転位の運動によって生じると考えられる。また CoZr の延性は結晶粒界における亀裂の形成によって低下する。Ni による Co の置換は粒界割れを抑えることにより (Co,Ni) Zr は CoZr よりも高い延性を持つ。

Ni 添加以外は少量の Cr, Fe, Mn, Ti を CoZr に添加しても延性の向上は認められなかった。

この他 NiAl など各種 B2 型化合物の合金元素添加による延性・靱性改善の可能性について検討したが、現在のところ効果的な元素を見いだしていない。

4. 2 (Co,Ni) Zr の相変態に伴う永久変態

4. 2. 1 はじめに

CoZr は B2 構造を持ち、液体窒素温度のように低い温度でも相変態を示さない。一方 NiZr は B_f 構造で、共に Zr は組成範囲を持たない。したがって Co を Ni で置換することによって B2 から B_f 構造への相変態が期待できる。(Co,Ni) Zr は NiTi と同じく VIII 族と IVa 族元素からなる化合物である。NiTi の形状記憶効果はマルテンサイト変態と逆変態によって生じるから、(Co,Ni) Zr の相変態挙動を調べることは興味あることである。本研究では室温以上で相変態を示す (Co,Ni)

Zr を熱膨張計を用いて巨視的に調べた結果、Co₃₀Ni₂₀Zr₅₀ を室温から 1123K の間で加熱と冷却を繰り返すと大きな永久変形が生じることを見いだした。

4. 2. 2 実験

Co₃₀Ni₂₀Zr₅₀ 及び Co₃₄Ni₁₆Zr₅₀ アーク溶解材から熱膨張測定用に高さ 9mm, 断面積 2.3×2.3mm² の試験片を切り出した。インゴットは底から上に向かって柱状晶組織を示すため、試験片の高さ方向を柱状晶に平行及び直角に選んだ。

熱膨張は富士電波製の Formaster により測定した。試験片の加熱、冷却は真空中高周波加熱により行った。

4. 2. 3 実験結果

図 17 に Co₃₀Ni₂₀Zr₅₀ の柱状晶方向試験片の熱膨張曲線を示す。加熱時に B_f から B2 構造への変態によって生じる試験片の収縮は、冷却時の逆変態による伸びに比べて小さい。この傾向は加熱・冷却サイクルを 93 回繰り返しても、加熱速度を 950K/3min から 950K/24min まで変化させても、冷却速度を自然冷却から 950K/24min まで変化させても変わらない。結局各加熱・冷却サイクル当りおよそ 0.2% から 0.3% という大きな永久伸びが室温で得られ、93 回の繰り返しのによりおよそ 30% の永久伸びが得られた。

図 18 に Co₃₀Ni₂₀Zr₅₀ の柱状晶に直角方向試験片の同様な関係を示す。加熱時の B_f から B2 構造への変態による試験片の収縮は前図に比べて小さい。また冷却時の変態によって伸びではなく収縮を生じる。加熱・冷却サイクルを何回か繰り返すと、収縮は伸びに変

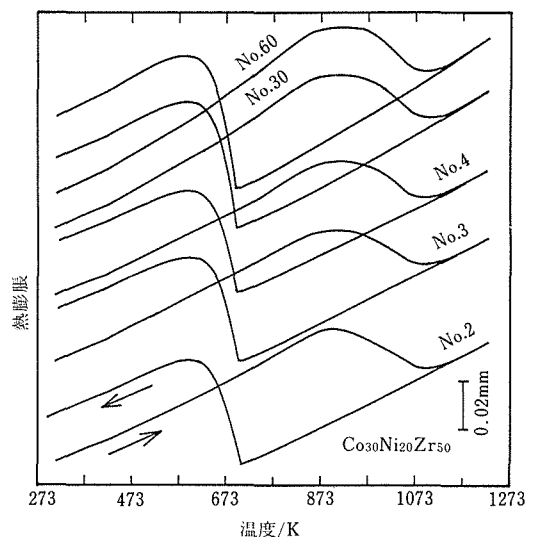


図17 柱状晶に平行方向の試験片の熱膨張曲線(Co₃₀Ni₂₀Zr₅₀)

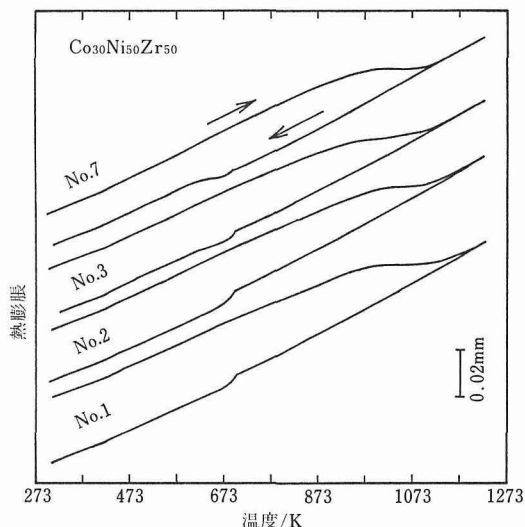


図18 柱状晶に直角方向の試験片の熱膨張曲線 ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$)

わるが著しく小さい。この結果、各加熱・冷却サイクル当たりおよそ0.2%という大きな永久収縮が得られる。

$\text{Co}_{34}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{50}$ では変態温度は $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$ に比べて低温であり、変態時の試験片長さ変化は比較的大きいが、熱サイクル後には永久変形は観察されない。

4. 2. 4 考察

EPMA を用いて柱状晶に直角な方向の組成分布を調べた結果、各元素は均一に分布しており、大きな永久変形は層状に分布した組成の相違によるものではないことがわかる。また $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$ においても $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{50}$ においても柱状晶は同様に観察されるから柱状晶の方向が直接永久変形に影響を及ぼしていない。熱サイクルにおける冷却速度を自然冷却から 950K/3min ないし 950K/24min まで変化させても永久変形に影響を及ぼさないし、 $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{50}$ には永久変形が認められないから、冷却時の試験片の温度勾配も永久変形には余り効果を持たないと考えられる。

柱状晶に直角方向断面の X 線回折によれば、永久変形の見られる $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$ では (040)/(111) 及び (131) 反射はほとんど見られないか、低強度である。一方 $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{50}$ ではこれらの反射は比較的高い強度を持つ。すなわち柱状晶の結晶方位から永久変形に影響を及ぼしていると考えられる。

図 19 に熱サイクルを 30 回繰り返した後の $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$ 平行方向試験片の組織を示す。平行方向断面では永久変形の方向に長く伸びた鑄造組織が観察される。また直角方向断面においても伸びた鑄造組織が認められるから永久変形は結晶方位に依存している。

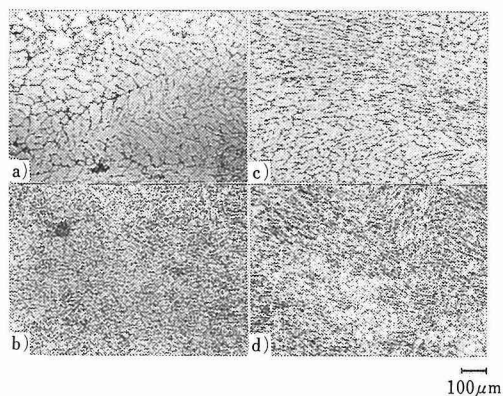


図19 溶解材及び80回熱サイクル後の平行方向試験片の組織。
a)溶解材及びb)熱サイクル後の平行断面とc)溶解材及びd)熱サイクル後の直角断面

したがって大きな永久変形は B2 から B_f 構造へのマルテンサイト変態における格子構造の大きな変化に基づくものと考えられる。B2 構造の (011) 面が B_f 構造の (001) 面に一致すると考えると、B2 構造の $\langle 111 \rangle$ が B_f 構造の $\langle 010 \rangle$ に変態するとき大きな伸びが、これと直角方向に収縮が期待される。そして変態領域に隣接する未変態部分は、B2 構造の本化合物は比較的良好な延性を示し、 B_f 構造化合物は高強度を示すから、変態領域に引きずられて塑性変形する。変態の不均一性は試験片中の温度や組成の揺らぎにより生じると考えられる。塑性変形した領域が変態することで更に周囲の領域を塑性変形して永久伸びあるいは収縮を残す。

4. 2. 5 小括

室温で B_f 構造を、高温で B2 構造を持つ (Co, Ni) Zr に室温から 1223K の温度範囲で加熱・冷却サイクルを加えた結果、 $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{50}$ に大きな永久変形が観察された。柱状晶に平行な長さ方向を持つ試験片では熱サイクル当たり約 0.2%~0.3% という大きな永久伸びが、直角方向の試験片には約 0.2% の永久収縮が認められた。一方 $\text{Co}_{34}\text{Ni}_{16}\text{Zr}_{50}$ では両方向試験片とも永久伸びも収縮も認められない。後者は前者とは異なった優先方位を持つ柱状晶からできており、結晶方位が本化合物の変態に伴う永久変形に影響を及ぼしていると思われる。

5 結 言

一般に脆く、加工が困難な金属間化合物の組織制御と機械的性質その他の特性の改善、新特性の可能性を目指して 2, 3 の観点から研究を行った。CoAl など

脆い化合物と延性な Co 相との 2 相混合組織を作製する場合の組織、組成分布に及ぼす合金添加元素の影響を統計熱力学的手法によって理論的、解析的に取り扱うことが可能であることを示した。また非常に脆い Mn-Al など化合物磁性体は、液体急冷法で微細な組織を作ることにより、より靱性に優れ、また良好な磁化特性を持った薄帯を作ることができた。さらに B2 型化合物 CoZr は強度の特異な温度依存性を示すことを見いだすとともに、Co を少量の Ni で置換することにより粒界割れを防いで延性を改善した。Ni の増加によりマルテンサイト変態を生じて、加熱・冷却サイクルにより大きな永久変形を生じることを見いだした。

この他 MoSi₂ などの遷移金属シリコン化合物などの単結晶作製と結晶構造解析、特性評価に関する研究を行っており、原子力研究「高性能金属間化合物材料の開発に関する研究」に引継がれている。

参 考 文 献

- Sanchez, J. M., Barefoot, J. R., Jarrett, R. N. and Tien, J. K. : *Acta Met.*, **32** (1984), 1519.
- Taylor, A. and Floyd, R. W. : *J. Inst. Met.*, **81** (1952-53), 451.
- 原田広史, 山崎道夫 : 通産省ムーンライト計画高効率ガスタービンの研究開発における [耐熱合金の研究開発], 最終報告, 1985.
- 成蔵, 石田清仁, 西沢泰二 : 日本金属学会講演概要集, 1987.4.
- Dreizler, W. H. and Menth, A. : *IEEE Trans. Mag.*, MGG-16 (1980), 1497.
- Ohtani, T., Kato, N., Kojima, S., Kojima, K., Sakamoto, Y., Konno, I., Tsukahara, M. and Kubo, T. : *IEEE Trans. Mag.*, MAG-13 (1977), 1328.
- Sakka, Y., Nakamura, M. and Hoshimoto, K. : *J. Mater. Sci.* 印刷中.
- Braun, P. B. : *Acta Cryst.*, **16** (1963), 737.
- 金子秀夫, 西沢泰二, 本間基文 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 1331.
- Yang, Y., Ho, W., Lin, C., Yang, J., Zhou, H., Zhu, J., Zeng, X., Zhang, B. and Jin, L. : *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 2053.
- 神野公行, 日本金属学会誌, **30** (1966), 635.
- Sakka, Y. and Nakamura, M. : submitted to *J. Mat. Sci. Lett.*
- Gaydosh, D. J., Jech, R. W. and Titran, R. H. : *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** (1985), 138.
- 小野芳樹, 大中逸雄, 山内勇, 日本金属学会誌, **51** (1987), 755.
- Thornton, P. H., Davies, R. G. and Johnston, T. L. : *Met. Trans.*, **1** (1970), 207.
- Marcinkowski, M. J. : *J. Inst. Met.*, **93** (1963-64), 476.
- Pascoe, R. T. and Newey, C. W. A. : *Met. Sci. J.*, **2** (1968), 138.
- Hossain, H., Harris, I. R. and Barraclough, K. G. : *J. Less-Common Metals*, **37** (1974), 35.
- Umakoshi, Y., Yamaguchi, M., Namba, Y. and Murakami, K. : *Acta Met.*, **24** (1976), 89.
- Saka, H. and Zhu, Y. M. : *Phil. Mag.*, **A15** (1985), 629.

研究発表

(口頭)

- Fe-C-X 合金の初析フェライトの成長における合金元素の分配, 榎本正人, 日本鉄鋼協会, 59. 4.
 - Mn-Al-X 系硬質磁性材料の超急冷, 目 義雄, 中村森彦, 星本健一, 日本金属学会, 60. 4.
 - CoZr 系金属間化合物の圧縮変形挙動, 中村森彦, 目 義雄, 日本金属学会, 60. 10.
 - Co-Al-X 合金における β CoAl (B2)/Co (Al) 平衡相境界の測定, 榎本正人, 中村森彦, 日本金属学会, 61. 4.
 - レッジ界面による成長のコンピューターモデル(I), 榎本正人, 日本金属学会, 61. 4.
 - 液体急冷した Cu₂MnAl の硬度と磁気的性質, 目 義雄, 中村森彦, 日本金属学会, 61. 4.
 - (Co,Ni) Zr 系金属間化合物の相変態に伴う永久変形, 中村森彦, 目 義雄, 日本金属学会, 61. 4.
 - レッジ界面による成長のコンピューターモデル (II), 榎本正人, 日本金属学会, 61. 10.
 - MoSi₂ 単結晶の作製, 平野敏幸, 中村森彦, 田畑裕之, 日本金属学会, 62. 4.
 - RIETVELD 法による MoSi₂ の X 線結晶解析, 平野敏幸, 松本武彦, 中村森彦, 日本金属学会, 62. 4.
 - MoSi₂ 単結晶の電気抵抗, 平野敏幸, 田畑裕之, 浅田雄司, 中村森彦, 日本金属学会, 62. 4.
- (誌上)
- Fe-C および Fe-C-X 合金における初析フェライトの核生成と成長 (解説), 榎本正人, 鉄と鋼, **20** (1984), 1648.
 - オーステナイト→フェライト変態における合金元素の作用, 榎本正人, 日本鉄鋼協会, 焼延プロセス冶金シンポジウム, プロシーディングス, p.2, 1985, 東京.
 - 構造材料としての金属間化合物 (解説), 中村森彦, 塑性と加工, **27** (1986), 244.
 - Partition of Mn during the Growth of Proeutectoid Ferrite Allotriomorphs in Fe-1.6 at pct C-2.8 at pct Mn Alloy, Enomoto, M. and Aaronson, H. I., *Met. Trans.*, **18A** (1987), 1547.
 - Computer Modeling of the Growth Kinetics of Ledge Interphase Boundaries-I. Single Step and Infinite Train of Steps, Enomoto, M., *Acta Met.*, **35** (1987), 935.
 - Computer Modeling of the Growth Kinetics of Ledge Interphase Boundaries-II. Finite Train of Steps, Enomoto, M. *Acta Met.*, **35** (1987), 947.
 - Compressive Deformation of CoZr and (Co,Ni)Zr Intermetallic compounds with B2 structure, Nakamura, M., and Sakka, Y., *J. Mater. Sci.*, **23** (1988), 4041.
 - クラスター変分法による Co-Al および Co-Al-X 合金における β CoAl/ α Co 相平衡の解析, 榎本正人, 日本金属学会誌 (投稿中).
 - Co-Al-X 合金における β CoAl/ α Co 平衡相境界, 榎本正人, 日本金属学会誌 (投稿中).
 - Permanent Deformation of (Co,Ni)Zr Intermetallic Compounds through the phase transformation, Nakamura, M. and Sakka, Y., *J. Mater. Sci.* (印刷中).

- 11) Rapid Quenching and Properties of Hard Magnetic Materials in MnAl-X (X=Ti, Cu, Ni, C,B) Systems, Sakka, Y. Nakamura, M. and Hoshimoto, K., J. Mater. Sci. (印刷中).
- 12) Hardness and Magnetic Properties of Rapid Quenched Cu₂MnAl, Sakka, Y. and Nakamura, M., J. Mater. Sci. (投稿中).
- 13) Improvement of the Hard Magnetic Properties by Twin Roll Quenching in MnAl-X Systems, Sakka, Y. and Nakamura, M., Mater. Sci. Lett. (投稿中).

鉄基合金の液体金属中の共存性に関する研究

経常研究

原子炉材料研究部

鈴木 正^{*1}, 武藤 功^{*1}, 白石春樹^{*2}

粉体技術研究部

海江田義也^{*3}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

液体金属を高温熱媒体として位置づけ、液体金属系の構造材料の共存性発現の機構を基礎的に解明することを目的に行った。316 ステンレス鋼製の非等温ナトリウムループを用い、耐熱鋼及び合金について酸素濃度 1-2ppm の流動ナトリウムの最高温度域 (600-700°C) における腐食及び質量移行を詳細に検討した。試験片としてオーステナイト系ステンレス鋼、析出強化型 Ni 合金及び高 Cr フェライト系鋼を用いた。その主要構成元素、Fe, Ni, Cr 及び Mo, はナトリウム流速 4.0m/s の場合にそれぞれつぎの挙動を示した。1) Ni はその溶解度の温度変化のため高温部でナトリウム中へ優先的に溶出し、下流の比較的近い所に沈着する。2) Cr はナトリウム中の微量の酸素と反応して Ni と同様に高温部で優先的に溶出して下流の比較的近い所に沈着し、またナトリウム中の酸素に関する緩衝作用を示す。3) Fe は Cr と同様にナトリウム中の酸素と反応して高温部で溶出して下流部に沈着する傾向をもつ。また、4) Mo はナトリウム中へ溶出しにくく、高温部の Fe との間で金属間化合物をつくりやすい。この結果、オーステナイト鋼及び Ni 合金はナトリウム浸せきの初期に Ni 及び Cr の優先的溶出が著しく、腐食速度が大きい。時間の経過とともに腐食速度が小さくなり、約 2000h 後に表面組成及び腐食速度がそれぞれ各試験片の元の組成によって決まる定常状態に達する。フェライト系鋼は、Ni を含まないため逆に Ni を吸着するが、その他はほぼオーステナイト系と同様である。下流効果に関する経験式を決め、各試験片の下流位置零における腐食速度を求めて比較したが、Ni 及び Cr の元の含有量が大きいほど腐食速度が大きくなる。ナトリウムループの最高温度域において、ナトリウム中で溶解した腐食生成物、Fe, Ni, Cr など、が飽和状態に近いことを実験結果から推定し、下流効果は上流部で溶出した腐食生成物が下流位置にある試験片の表面に吸着することによる腐食速度の低下であると説明した。フェライト系鋼はオーステナイト系鋼に比べて脱炭が著しい。これは含有する炭化物安定化元素の種類と量のみならず、結晶構造の違いにも関係すると考える。また、イオンプレーティング法により、厚さ 1-2 μm の Mo 層を被覆した鋼は腐食速度の低下に著しい効果があることを明らかにした。

1 緒 言

伝熱性が良好、熱容量が大きいなどの利点のため、液体金属の高温用熱媒体としての利用が増している。本研究は、熱媒体用の液体金属として高速増殖炉で実用化されているナトリウムを選び、オーステナイト系

鋼、析出強化型 Ni 合金、高 Cr フェライト系鋼など種々の耐熱鋼及び合金についてナトリウム中の共存性の機構を明らかにする目的で行った。液体金属を熱媒体として位置づけるため、実験装置として非等温のナトリウムループを用い、その最高温度域の流動ナトリウム中に試験片を浸せきしてその変化を調べた。

高速増殖炉の開発計画に合わせて 304 及び 316 ステンレス鋼、2.25Cr-1Mo 低合金フェライト鋼などの

現在の所属：*¹ 力学特性研究部 *² 第 2 研究グループ

*³ 第 3 研究グループ

表1 オーステナイト系鋼及びNi合金の化学組成(wt%)と履歴

略称	C ^a	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	B	N ^a	Nb	Ti	Zr	O ^a
25	0.056	0.98	1.67	0.025	0.003	<u>19.46</u>	<u>14.35</u>	<u>2.34</u>	0.006	0.027	0.003	0.003	0.002	<u>0.35</u>	0.01	0.006
26	0.061	1.02	1.61	0.026	0.003	<u>24.97</u>	<u>14.75</u>	<u>2.44</u>	0.003	0.026	0.002	0.002	0.002	<u>0.38</u>	0.01	0.006
27	0.057	1.00	1.65	0.024	0.002	<u>29.10</u>	<u>14.43</u>	<u>2.42</u>	0.004	0.028	0.003	0.003	0.002	<u>0.33</u>	0.01	0.010
40	0.082	1.02	1.62	0.026	0.004	<u>14.82</u>	<u>14.90</u>	<u>3.40</u>	<u>0.110</u>	0.028	0.003	0.003	<u>0.084</u>	<u>0.30</u>	<u>0.07</u>	0.006
49	0.067	0.36	0.20	0.023	0.002	<u>42.99</u>	<u>16.86</u>	<u>2.94</u>	0.005	<u>0.82</u>	0.002	0.002	0.003	<u>1.29</u>	0.01	0.004
50	0.039	0.13	0.20	0.022	0.003	<u>42.16</u>	<u>15.74</u>	<u>0.55</u>	0.003	<u>0.39</u>	0.003	0.003	<u>2.56</u>	<u>1.75</u>	0.01	0.007
316	0.045	0.48	1.80	0.024	—	<u>13.62</u>	<u>17.33</u>	<u>2.51</u>	<0.029	0.008	0.0022	0.008	<0.005	0.01	—	0.001

^aC, N及びOの含有量は当所で分析, また他の含有量は提供者の値。

略称	組成 (wt%)	処理
25	Fe-20Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST ^a +10.6%CW ^b
26	Fe-25Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+10.6%CW
27	Fe-30Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+8.5%CW
40	Fe-15Ni-15Cr-3.5Mo-V-Nb-Ti-Zr	ST+10.6%CW
49	Fe-43Ni-17Cr-3Mo-Al-Ti	ST+800℃× 10h+8.7%CW
50	Fe-42Ni-16Cr-Mo-Al-Nb-Ti	ST+850℃× 10h+8.2%CW
316	Fe-14Ni-17Cr-2.5Mo	ST+25%CW

^aST: 溶体化処理。 ^bCW: 冷間加工。

結晶粒度はASTM No. 4.0-7.5。

商用鋼の液体ナトリウム中の腐食及び質量移行の検討が世界各国で1960から1970年代に盛んに進められ*, 新しく提案された改良鋼についても検討されて今日に至っている。しかし, これらの研究は実用化を指向したものが多く, 本研究のように種々の鋼及び合金についてその組成との関係を詳細に, また系統的に調べたものは少ない。

一般に, 非等温液体ナトリウム循環系では, 固体材料の成分元素は温度が高いほど液体金属中の溶解度が大きく, しかも液体金属中の非金属元素との反応も激しいため, 高温部における成分元素の腐食, 腐食生成物の液体金属による低温部への質量移行及び沈着を起こす。液体ナトリウム中で最も問題になる非金属元素は酸素で, その濃度が大きい場合には鋼の主要成分元素のFe, Crなどは酸素及びナトリウムと反応してそれぞれ三成分酸化物になる^{1,2)}。しかし, ナトリウムループの

バイパスに設けたコールド・トラップを連続的に働かせれば, ナトリウム中の酸素濃度を1-2ppmに保つことは比較的容易であり, 本研究においてもナトリウム中の酸素濃度を常に1-2ppmに保って実験した。

酸素濃度1-2ppmのナトリウム中における鋼の構成元素の溶解機構を直接実証することはむずかしいが, Kolsterら⁴⁻⁶⁾はナトリウム中の酸素濃度を広く変えた場合, ナトリウムループの構造材料を316ステンレス鋼からMoに代えた場合などの結果から, Cr及びFeはそれぞれナトリウム中のNa⁺-O²⁻クラスターと高温部で反応して低温部へ移行して分解すること, ナトリウム中でCrから生成するO-Na-Cr錯体はナトリウム中の酸素に関する緩衝作用をもつことなどを報告している。筆者らもこの考え方を支持している。

なお, 本研究の一部は動燃事業団との共同研究として行った。また, 核燃料再処理により生成するクリプトンガス貯蔵シリンダの健全性評価のため, 316ステンレス鋼の液体ルビジウムによる腐食研究を同事業団からの受託研究として行ったので, その結果の公表状況も示す。

2 実験方法

2.1 実験に用いた鋼と合金

オーステナイト系鋼及び析出強化型Ni合金は前報⁷⁾で用いた13種類**から6種類を選び, 高速増殖炉の燃料被覆管用に開発された316ステンレス鋼***を比較に用いた。これらの化学組成及び履歴を表1に示す。各鋼あるいは合金の特徴は前報に述べた通りで, 今回は長時間浸せきした場合の変化を調べた。厚さ~0.5mmの板から幅10mmの矩形試験片を切り出して用いた。

高Crフェライト系鋼はCr及びMo以外の炭化物安定化元素を含まないFe-(5-15)Cr-1Mo-0.1C系の6鋼種を溶解/鑄造法により調製し, 熱間及び冷間加工を行って厚さ0.6mmの薄板にした。これらの化学組

*: 例えば解説として文献1)-3)がある。

**: 動燃事業団との共同研究契約により同事業団から提供されたものを含む。

***: 株式会社神戸製鋼所から提供された。

表2 フェライト系鋼の化学組成と履歴

略称	含有量(wt%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O
5Cr	0.099	0.31	0.46	<0.002	0.004	—	4.98	0.89	0.043	0.001	0.003
7Cr	0.102	0.31	0.47	0.003	0.003	—	6.92	0.87	0.036	0.000	0.000
9Cr	0.100	0.31	0.46	<0.002	0.003	—	8.74	0.90	0.043	0.001	0.003
11Cr	0.108	0.31	0.33	0.003	0.003	—	10.60	0.92	0.040	0.002	0.004
13Cr	0.111	0.32	0.47	0.003	0.003	—	12.77	0.87	0.031	0.002	0.006
15Cr	0.100	0.30	0.45	0.002	0.002	—	14.79	0.89	0.038	0.002	0.006
316 ^{a)}	0.045	0.48	1.80	0.024	—	13.62	17.33	2.51	0.008	0.009	0.000

^{a)}B : 0.0022, Ti : 0.01, V : <0.029, Nb : <0.005

略称	熱処理と加工	
5Cr	950℃×0.5hG.Q.,	750℃×0.5hG.Q.
7Cr	950℃×0.5hG.Q.,	750℃×0.5hG.Q.
9Cr	950℃×0.5hG.Q.,	750℃×0.5hG.Q.
11Cr	1000℃×0.5hG.Q.,	750℃×0.5hG.Q.
13Cr	1000℃×0.5hG.Q.,	800℃×0.5hG.Q.
15Cr	1000℃×0.5hG.Q.,	750℃×0.5hG.Q.
316	1070℃×0.5h	～25%冷間加工

G.Q.: アルゴンガスを用いて急冷。

成及び履歴を表2に示す。ナトリウム浸せきには矩形及び引張試験用(幅10×長さ35-43×厚さ0.6mmで、4×10×0.6mmのゲージ部を含む)の試験片を用いた。下流効果を調べた試験片は表1の316鋼, Mo被覆鋼及び別のステンレス鋼である。これらの化学組成及び履歴を表3に示す。

表3に示したK15鋼の引張試験用試験片にイオン

表3 下流効果の実験に用いた鋼

略称	組成(wt%)						処理
	Ni	Cr	Mo	Ti	C	Fe ^{a)}	
316CW	11.5	17.1	2.3	—	0.08	残り	CW ^{b)}
316ST	11.5	17.1	2.3	—	0.07	残り	CW+ST ^{c)}
K15	14.3	14.6	1.9	0.2	0.05	残り	～20%CW
K15-Mo	14.3	14.6	1.9	0.2	0.05	残り	～20%CW +Mo被覆 (～1.0-1.8μm) ^{d)}
316	13.6	17.3	2.5	—	0.04	残り	～25%CW

a)他の微量元素を含む。b)冷間加工。c)溶体化処理。

d)イオンプレーティング法による。

プレーティング法によりMoを被覆してその防食効果を調べた。被覆には活性化蒸発法(activated evaporation method)を採用した。直流電圧60Vで7Aまでの電流により放電させ、アルゴンガスは使わずに蒸着させた。蒸着に先立って、アルゴンガス圧2.7Paで10分間の無線周波のグロー放電により基体表面をスパッターして清浄にした。Mo被覆の代表的条件は圧(1-3)×10⁻²Pa, バイアス電圧-300V, 基体の電流密度3mA/cm², 蒸着温度350℃, また蒸着速度～0.1μm/分である。被膜の厚さは1-2μmにしたが、これは試験片の重量増, 表面積, Moの密度から確かめた。蒸着は試験片の6方向から行って各部が十分に被覆されるようにした。

2.2 ナトリウムループ

ナトリウムループは前報⁷⁾に詳述した316ステンレス鋼製の非等温ループを用いた(図1)。この装置の特徴は、1)主ヒータ部の腐食の影響をできるだけ避けるため、主ヒータを直接抵抗式電気ヒータにして流動ナトリウムを直接に抵抗加熱したこと、2)主ヒータの出口, C, から試験部終端, J, までのループの最高等温度域を設け、高流速ナトリウム(4.0m/s)試験部の下流に低流速ナトリウム(0.02m/s)試験部を配置したことなどである。

ナトリウムループの運転条件を表4に示す。ナトリウムの流速4.0m/sは316ステンレス鋼の腐食速度に流速依存性がない範囲の下限値, 約3m/s⁸⁾, をもとにして決めた。バイパスに設けたコールド・トラップの温度は126±4℃にした。これは、あらかじめ700℃の低流速ナトリウム試験部に浸せきしたV線の酸素分析値から求めたナトリウム中の酸素濃度(バナジウム平衡法⁹⁾)が1-2ppmになる制御温度である。ナトリウム中の炭素濃度は測定しなかった。しかし、

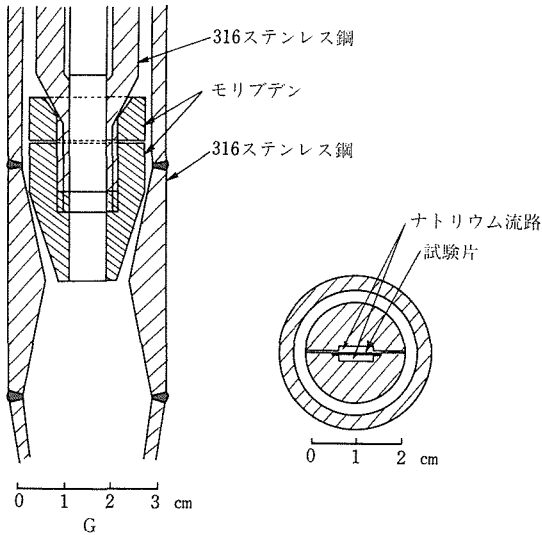
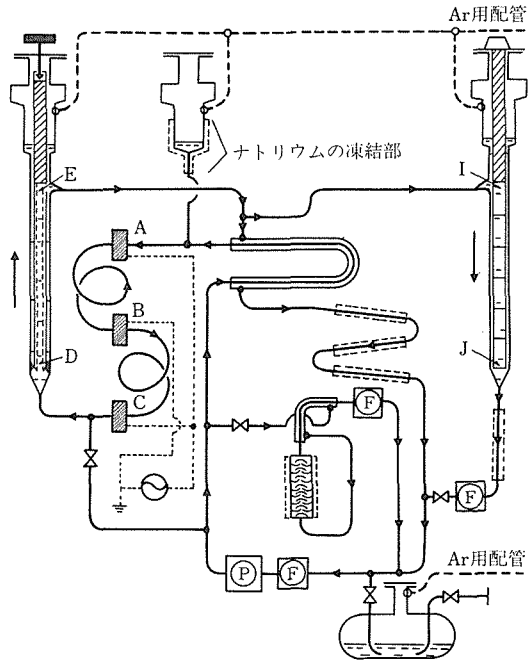


図1 ナトリウムループ及び試験部。
A,B,C: 主ヒータ電極
D-E: 高流速(4.0m/s)試験部
I-J: 低流速(0.02m/s)試験部
Ⓟ: 電磁ポンプ
ⓕ: 電磁流量計

このナトリウムループには構造材料及び浸せきした試験片以外に炭素のソース及びシンクがなく、しかも試験片の表面積はナトリウムに接した構造材料の最高温度域における表面積に比べて著しく小さいため、ナ

表4 ナトリウムループの運転条件

最高温度(試験温度)	600, 650, 700℃
試験片表面のナトリウムの流速	4.0, 0.02m/s
コールド・トラップバイパスを除いた最低温度	~400℃
主ヒータの電流と電圧	~1750A, ~2V
主ヒータ中の dT/dL	$\leq 16^\circ\text{C}/\text{m}$
コールド・トラップ温度	$126 \pm 4^\circ\text{C}$
ナトリウム中の酸素濃度(V平衡法)	1-2wppm

トリウム中の炭素活量は構造材料の 316 ステンレス鋼によってほぼ決まると考える。

2. 3 試験片の変化の評価方法

試験片の変化は重量測定、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた表面観察、SEM に組み込んだエネルギー分散 X 線分光器 (EDX) を用いた表面の金属元素の半定量分析、燃焼法を用いた平均炭素含有量の定量分析、不活性ガス中溶解法を用いた窒素及び酸素の平均含有量の定量分析、室温における引張試験及び引張破面の SEM を用いた観察などから調べた。なお、ナトリウム中の浸せきの途中で試験片を取り出して洗浄、秤量及び再浸せきを繰り返した。

3 実験結果

3. 1 オーステナイト鋼及び Ni 合金の変化

図2にオーステナイト系鋼及び Ni 合金(表1)を

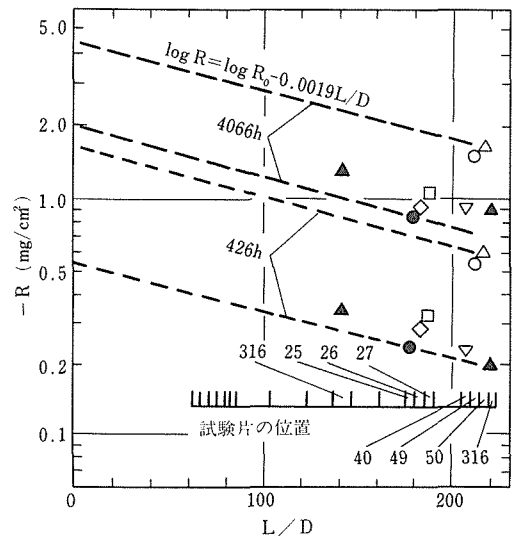


図2 オーステナイト系鋼(25, 26, 27, 40, 316鋼)及びNi合金(49, 50合金)を700℃、流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきした場合の L/D 値と R 値との関係

他のオーステナイト及び高Crフェライト系鋼とともに700℃、流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきした場合の試験片の下流位置、 L/D 、と単位表面積当りの重量変化、 R 、との関係を示す。重量測定は浸せき時間、426、1732、2395及び4066hで行った。ここで、 L は最高温度部の上流端からの距離、また D はナトリウム流路の相当直径である。図1の電極Cの出口、下流位置零の点、から試験片の中心までの流路の形状は異なるので、同一形状の範囲ごとに値を計算し、その和を試験片の L/D 値にした。求めた R 値は前報⁷⁾に述べた下流効果に関する経験式、

$$\log R = \log R_0 - K (L/D) \quad (1)$$

を用いて下流位置零における単位表面積当りの重量減、 R_0 、に換算した。ここで、 K は下流位置係数で、この場合は0.0019にした。

図2から求めた R_0 値と浸せき累計時間との関係を図3に示す。各試験片の R_0 値の変化は浸せきの初期に著しく大きく、時間の経過とともに小さくなって約2000hから時間に比例するようになる。

図4に図3から求めた各試験片の定常腐食速度とNi含有量との関係を示す。40鋼及び比較用316鋼を除けば、定常腐食速度はNi含有量の増加とともに大きくなる。

腐食した試験片表面の観察及び分析から、25、26、27、40及び316鋼は凹凸をもつ一般腐食を示すと同時に、Mo及びFeの含有量が非常に多く、径1 μ m程度の微細な粒が無数に生成すること、49合金は細かい「さんご状」の凹凸をもつこと、また50合金では

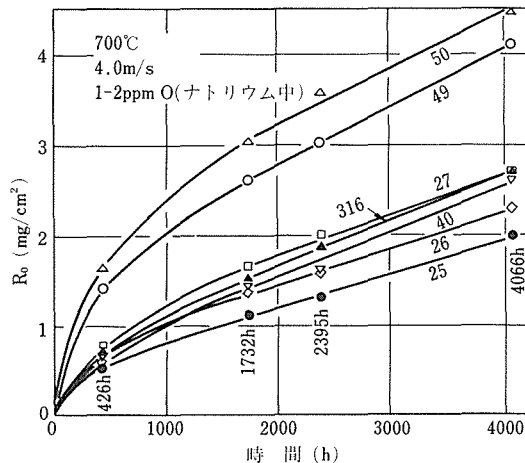


図3 オーステナイト系鋼及びNi合金の R_0 値と浸せき累計時間との関係 (700℃、流速4.0m/s)

一般腐食に近いことがわかった。

図5に、試験片表面のFe、Ni及びCrの含有量と浸せき累計時間との関係を示す。加速電圧を20kVにして、Si、Mo、Ti、Cr、Mn、Fe及びNiの含有量の

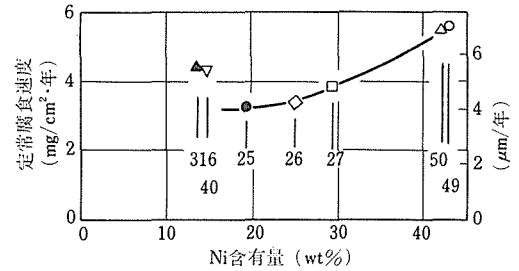


図4 オーステナイト系鋼及びNi合金の定常腐食速度と元のNi含有量との関係 (700℃、流速4.0m/s)

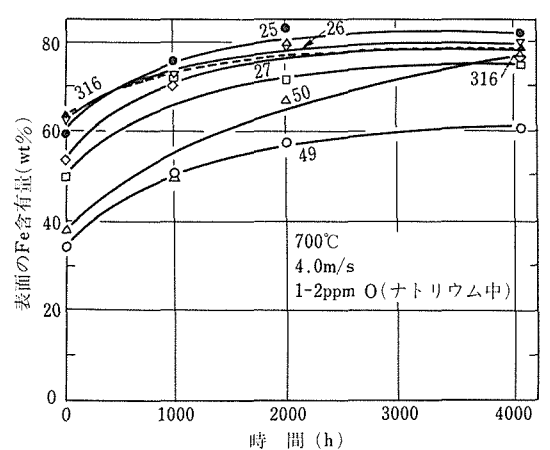
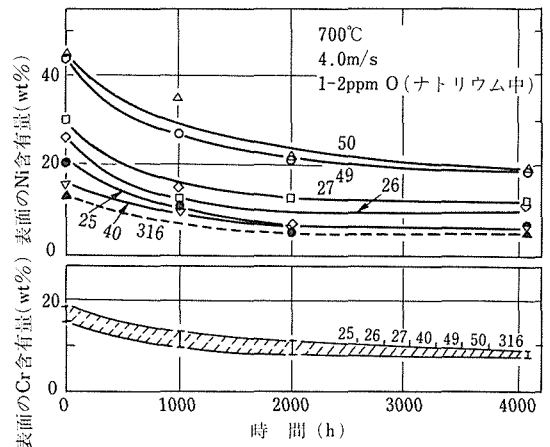


図5 オーステナイト系鋼及びNi合金の表面におけるFe、Ni及びCrの含有量と浸せき累計時間との関係 (700℃、流速4.0m/s)

和を 100 wt% にした。ここで、1000 及び 2000h 後の値は前報⁷⁾の結果である。Ni 及び Cr の含有量の減少は浸せきの初期に著しく、時間の経過とともに緩やかになり、約 2000h 後に元の組成によって決まる定常値に近づく。その逆に、Fe 含有量の増加は初期に著しく、時間の経過とともに緩やかになり、定常値に近づく。結果を示さないが、表面の Mo 含有量も増加した。

光学顕微鏡を用いた断面観察から、Ni 含有量が比較的大きい 27 鋼及び 49 合金で粒界浸食の傾向が、また Ni のほか、Al, Nb 及び Ti が多い 50 合金で細かい浸食が認められた。

また、平均酸素含有量はほとんど変化しなかったが、316 鋼以外は炭素及び窒素の吸収傾向を示し、特に 49 及び 50 合金で著しかった。316 鋼以外の鋼は Ti を含み、特に 49 及び 50 合金はその含有量が多いためと考えられる。

3. 2 フェライト系鋼の変化

高 Cr フェライト系鋼及び 316 鋼 (表 2) を他の高 Cr フェライト系鋼とともに流速 4.0m/s のナトリウム中に浸せきした場合の L/D 値と R 値との関係を 600°C の場合について図 6 に示す。また、式(1)の K

値に新しい値、0.0018、(3.3 参照) を入れて求めた R_0 値と浸せき累計時間との関係を 600°C の場合について図 7 に示す。オーステナイト系鋼及び Ni 合金と同様に R_0 値の変化は浸せきの初期に大きく、時間の経過とともに小さくなっていく。約 3000h 後の R_0 値を 316 鋼と比べれば、13Cr 鋼で約 1/2、また 9Cr 及び 5Cr 鋼で約 1/5 である。

表 5 に流速 4.0 及び 0.02m/s の試験部、600 及び 650°C における重量変化、 R_0 、 R 及び R 値、をまとめて示す。比較のため、流速 4.0m/s の場合は R 値の代りに内挿あるいは外挿により求めた、試験片ホルダーの中心、 $L/D=144$ 、における推定値、 R 、を、また流速 0.02m/s の場合は下流位置の考え方が適用できないため任意の位置における重量変化、 R 、を示す。ここで、正負の記号はそれぞれ重量減及び増を示す。650°C における R_0 の絶対値は 600°C の場合と同様に Cr 含有量の減少とともに小さくなるが、5Cr 鋼は 7Cr 鋼よりも大きく、9Cr 鋼に近い。一方、流速 0.02m/s における R の絶対値は流速 4.0m/s におけるそれに比べて著しく小さく、重量増になる場合もあるが、5Cr 鋼は他のフェライト系鋼に比べて重量減がやや著しい。

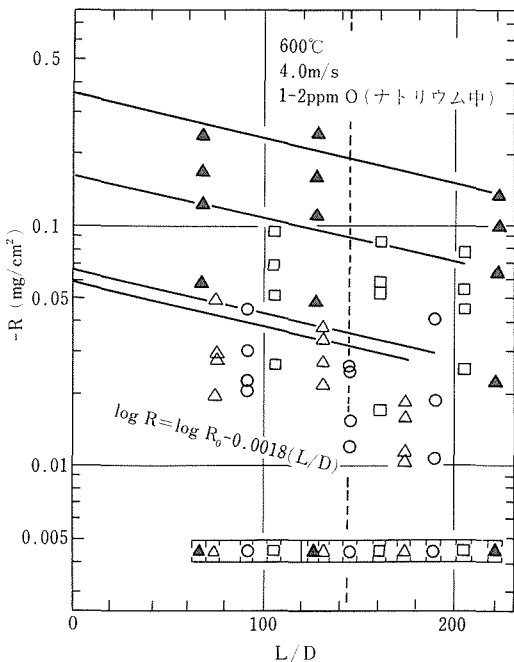


図 6 フェライト系鋼(5(△), 9(○), 13(□)Cr鋼)及び316鋼(▲)を600°C, 流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきした場合の L/D 値と R 値との関係

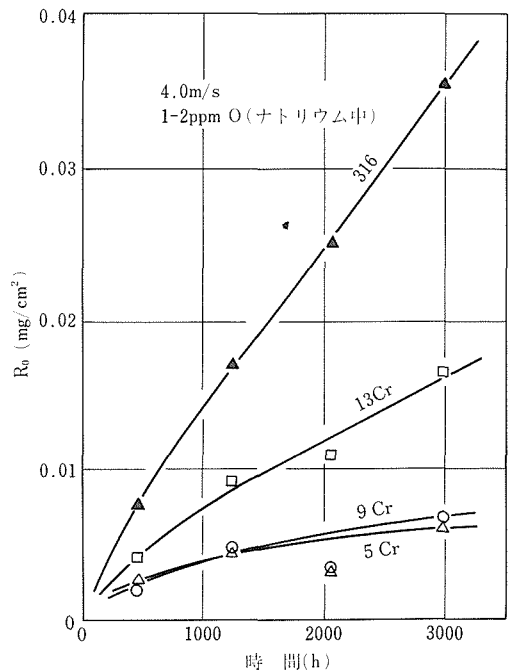


図 7 フェライト系鋼及び316鋼を600°C, 流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきした場合の R_0 値と浸せき累計時間との関係

表5 フェライト系鋼の600及び650℃における R_0 , R 及び R 値 (mg/cm^2)

略称	600℃, 2990h			650℃, 3156.5h		
	4.0m/s		0.02m/s	4.0m/s		0.02m/s
	R_0	R	R	R_0	R	R
5Cr	0.060	-0.032	-0.019	0.23	-0.135	-0.039
7Cr	—	—	—	0.19	-0.08	-0.013
9Cr	0.066	-0.036	-0.002	0.29	-0.16	-0.008
11Cr	—	—	—	0.33	-0.185	+0.013
13Cr	0.106	-0.09	-0.006	0.48	-0.265	-0.017
15Cr	—	—	—	0.61	-0.34	+0.007
316 r	0.36	-0.19	—	0.96	-0.53	—

R_0 : 高速部の下流位置零における重量変化。

試験片表面のNi, Cr及びMo含有量の比較を600℃の場合について図8に示す。ここでは、加速電圧20kVで、Si, Mo, Cr, Mn, Fe及びNiの含有量の和を100wt%にした。流速4.0m/sにおいて316鋼はNi及びCrを優先的に溶出するが、フェライト系鋼はNiを吸着し、また5Cr鋼のCr吸着を除いてCrが優先的に溶出する。Crの溶出は元のCr含有量が大きいほど、また温度が高いほど著しい。600℃で同じ組成の試験片の表面におけるCr含有量は下流側ほど大きい(図8)。また、Mo含有量は316鋼の場合にのみ増加した。一方、下流側の流速0.02m/sにおけるフェライト系鋼はすべてNi及びCrを吸着した。

炭素、窒素及び酸素の平均含有量の変化の中で顕著

なことは流速4.0m/sにおける脱炭で、600℃では5Cr鋼、また650℃では5,7及び9Cr鋼が脱炭した。

3.3 下流効果

オーステナイト系鋼についてナトリウム流速4.0m/sで下流効果を調べた結果を表6に示す。条件を変えて求めた、式(1)の K 値は0.0015から0.0020までの狭い範囲にあり、各試験片の腐食速度及び表面組成、同時に浸せきした組成が違ふ試験片、温度及び浸せき時間にはほぼ無関係であった。また、 K 値が温度にほぼ無関係であったことから下流効果の機構は温度によって変らないと考えられ、その平均値は0.0018になった。

3.4 モリブデン被覆の効果

Moを被覆したK15鋼、被覆しないK15鋼及び316鋼の試験片を流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきした場合の L/D 値と R 値との関係から、 K 値を0.0018にして求めた R_0 値と浸せき累計時間との関係は図9に示す。この結果は図2と同一のナトリウム浸せき実験で得た。なお、Mo被覆鋼のデータのうち括弧をつけたものは後述のようにMo被膜に欠陥があることを示す。被膜が健全なK15-Mo鋼の R_0 値はK15鋼の1/5以下で、600℃における316鋼の値に近い。

Mo被膜の表面及び破断面を写真1に示す。厚さ1.0-1.8 μm の被膜は基体の表面に柱状に成長し、ナトリウム中に浸せきした後の破断面から基体との密着性が良好なことがわかる。 L/D 値97.1に浸せきしたものは被膜が健全で、151.7のものには欠陥がある。

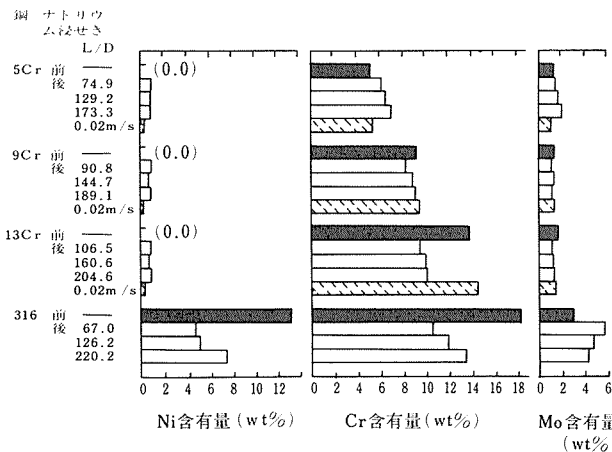


図8 フェライト系鋼及び316鋼を600℃, 流速4.0及び0.02m/sのナトリウム中に2990h浸せきした場合の表面におけるNi, Cr及びMoの含有量の比較

表6 下流効果の実験条件と求めた K 値

試験片	同時に浸せきした他の試験片	温度(℃)	時間(h)	K 値
316CW	316CW	700	500	0.0019
316ST				0.0019
316CW	316ST	700	500	0.0017
			1000	0.0015
K15	316CW	700	500	0.0019
			1000	0.0019
K15-Mo	高Crフェライト系(〜7-13wt%Cr)及びオーステナイト系鋼(〜14-17wt%Cr, ~14-43wt%Ni)	700	426	0.0020
			1732	0.0017
316	高Crフェライト系鋼(〜5-13wt%Cr)	600	462	0.0016
			1249	0.0019
			2053	0.0017
			2990	0.0018

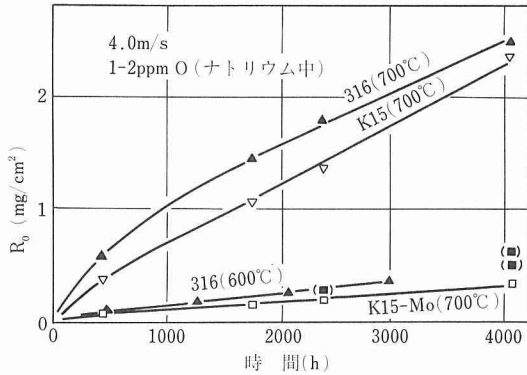


図9 Mo被覆K15鋼, K15鋼及び316鋼の R_0 値と浸せき累計時間との関係 (700°C, 流速4.0m/s, (■)はMo膜に欠陥ができたもの)

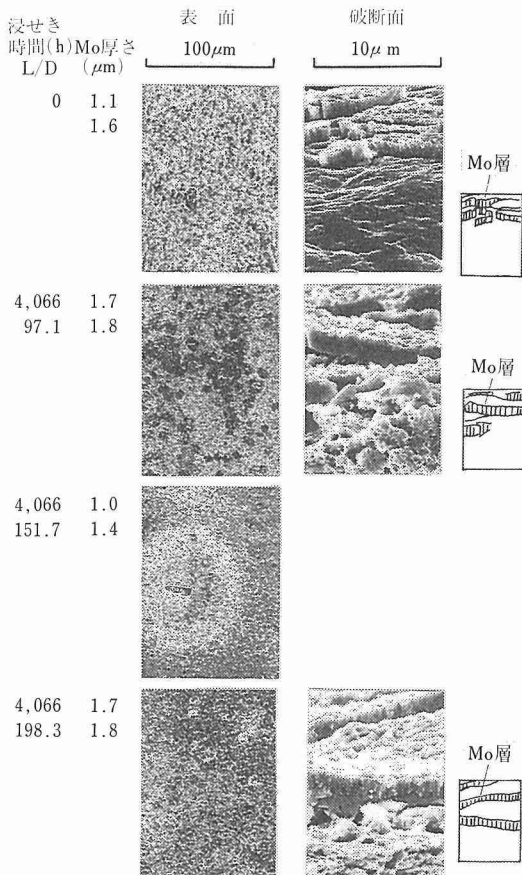


写真1 Mo被膜表面及び破断面のSEM写真
(ナトリウム浸せきの前後, 700°C, 流速4.0m/s)

Mo被覆鋼の表面の分析結果を表7に示す。ここでは, Si, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe及びNiの含有量の和

表7 K15-Mo鋼試験片の表面のEDXによる分析結果

時間(h)	L/D	Mo厚さ (μm)	加速電圧 (kV)	含有量(wt%) ^a			
				Mo	Cr	Fe	Ni
0	—	1.1, 1.6	20	98.0	0.1	1.1	0.1
			10	98.8	0.0	0.5	0.0
4066	97.1	1.7, 1.8	20	91.6	2.0	5.7	0.0
			10	91.9	1.7	5.8	0.0
4066	151.7	1.0, 1.4	20	78.2	3.9	16.2	0.8
			10	85.4	2.3	11.6	0.2
4066	198.3	1.7, 1.8	20	74.8	5.3	18.1	1.0
			10	78.5	4.3	16.0	0.5

^aSi, Mo, Ti, Cr, Mn, Fe及びNiの和を100%に仮定。

を100wt%にした。被覆したままのものはわずかにFeを含み, ナトリウム浸せき後も被膜が健全なもの($L/D=97.1$)では沈着したと考えられるCr及びFeが認められ, また浸せき中に被膜に欠陥ができて基体がナトリウムにふれたもの($L/D=151.7, 198.3$)では多量のCr, Fe及びNiが認められる。

結果は示さないが, 室温における引張試験から, Moの被覆及び被覆後のナトリウム浸せきは基体のK15鋼の0.2%の耐力, 引張強さ及び破断伸びにほとんど影響しなかった。また, 炭素, 窒素及び酸素の平均含有量もMo被覆及びナトリウム浸せきによりほとんど変化しなかった。

4 考察

4.1 ナトリウムループの構造材料の影響

ナトリウムループの各部分はそれぞれ液体ナトリウム, ループの構造材料及び挿入した試験片の間で熱力学平衡に近づく。ループの構造材料は316ステンレス鋼で, その組成が用いた試験片の組成に近いため, 結果の考察には構造材料の腐食及び質量移行の影響を十分に考慮する必要がある。本研究で用いたナトリウムループの主ヒータは直接抵抗電気ヒータであるため, 構造材料とナトリウムとの界面の温度は挿入した試験片の温度より高くならないと考える。しかし, 最高温度域の構造材料とナトリウムとの界面は浸せきした試験片の表面積よりかなり大きいことが実験結果に影響すると考えられる。

4.2 オーステナイト系鋼, Ni合金及びフェライト系鋼の腐食及び質量移行

オーステナイト系鋼及びNi合金を流速4.0m/sの

ナトリウム中へ浸せきすると、初期にはNi及びCrの激しい優先的溶出が起こって腐食速度は大きい。時間の経過とともに表面のNi及びCrの優先的溶出が緩やかになって腐食速度も小さくなる。Ni及びCrの溶出の結果、表面におけるFe及びMoの含有量が大きくなる。約2000h後に表面は試験片の元の組成によって決まる定常な組成になって腐食速度も定常値になる。一方、フェライト系鋼を流速4.0m/sのナトリウム中へ浸せきすると、初期に腐食速度は大きく、時間の経過とともに小さくなって定常値に近づく。約3000h浸せき後の試験片について、Ni吸着、及びCr含有量が最も少ない5Cr鋼のCr吸着を除いてCrの優先的溶出、その結果起こる、表面のFe含有量の増加が認められる。また、オーステナイト系鋼及びNi合金では元のNi含有量が大きいほど定常腐食時の表面のNi含有量及び腐食速度が大きく、フェライト系鋼では元のCr含有量が大きいほど定常腐食時のCr含有量及び腐食速度は大きい。このように、これらの鋼あるいは合金の流速4.0m/sのナトリウム中の腐食には主構成元素のFe、Ni及びCrの役割が非常に大きい。したがって、316ステンレス鋼の腐食速度を基準にして、オーステナイト系鋼、Ni合金及び高Crフェライト系鋼の腐食挙動及び腐食速度の大略は元のFe、Ni及びCrの含有量から推定できることになる。

フェライト系鋼の中でCr含有量が最も小さい5Cr鋼は特異な挙動、流速4.0m/sのナトリウム中でCr吸着及び流速4.0及び0.02m/sのナトリウム中で比較的大きい腐食速度、を示した。緒言で述べたように、ナトリウム中のCrはO-Na-Cr錯体をつくり、しかもナトリウム中の酸素に関する緩衝作用をもつこと、またFeもO-Na-Fe錯体をつくると推定されている⁴⁻⁶⁾。5Cr鋼はCr活量が小さいため、ナトリウム中に溶解したCrを吸着し、その結果ナトリウム中の酸素活量が局部的に大きくなり、Feと酸素との反応が激しくなってFeが溶出しやすくなるため、重量減少が比較的大きくなったと考えられる。

Moはナトリウム中で最も腐食しにくい元素の一つである。流速4.0m/sのナトリウム中に浸せきしたオーステナイト系鋼及びNi合金のすべてについて表面のMo含有量が増加した。また、オーステナイト系鋼ではMo及びFeの含有量が多い、径1 μ m程度の微細な粒が無数に生成した。これはナトリウム中へ溶出しにくいMoが試験片表面のFeと金属間化合物を生成するためと考えられる。

比較用の316鋼は流速4.0m/sのナトリウム中で非

金属元素の移行を示さないが、その他のオーステナイト鋼及びNi合金はCr及びMo以外にTiなどの炭化物安定化元素を含むためナトリウム中の微量の炭素を吸収する。一方、フェライト系鋼ではCr含有量が少ないほど、また温度が高いほど脱炭の傾向が著しい。これは炭化物安定化元素の種類及び含有量に依存すると考えられるが、オーステナイト系鋼のfcc構造とフェライト系鋼のbcc構造との差に起因する鋼中の炭素拡散の難易にも依存すると考える。

本研究で用いたフェライト系鋼の強度は主にマトリックス中に分散した炭化物によって保たれるため、脱炭は機械的強度の低下を意味する。炭素の平均含有量の変化をもとにフェライト系鋼のナトリウム中の共存性の評価結果を表8に示す。Cr含有量が小さいほど、温度が高いほど、またナトリウム流速が大きいほど、フェライト系鋼は強さの確保がむずかしくなる。このため、オーステナイト系鋼と同様の温度におけるナトリウム中で用いるには、Cr及びMo以外の炭化物安定化元素の添加、金属間化合物の析出による強化のための元素の添加、あるいは酸化物分散強化による鋼の開発が必要と思われる。

4. 3 下流効果

ナトリウム中の腐食の下流効果に関する経験式とし

表8 フェライト系鋼の炭素移行をもとにしたナトリウム中の共存性の評価

略称	ナトリウム 流 速 (cm/s)	600℃		650℃	
		炭 素 含有量	共存性	炭 素 含有量	共存性
5Cr	4.0	—	×	—	×
	0.02	0	○	—	×
7Cr	4.0			—	×
	0.02			0	○
9Cr	4.0	0	○	—	×
	0.02	0	○	0	○
11Cr	4.0			(—)	○
	0.02			0	○
13Cr	4.0	0	○	(—)	○
	0.02	(+)	○	0	○
15Cr	4.0			0	○
	0.02			0	○

—, 0, (+)と(—)はそれぞれ「脱炭」,「炭素移行なし」,「わずかに浸炭」及び「わずかに脱炭」を表す。×と○はそれぞれ「共存性不良」及び「共存性良」を意味する。

て式(1)のほかに、

$$R=R_0[1-\epsilon(L/D)^2] \quad (2)$$

が提案されている¹⁰⁾。ここで、 ϵ は下流係数である。この式に実験値を代入すると R 値と L/D 値との関係はほぼ直線になるが、求めた ϵ 値は 0.9×10^{-6} から 3.7×10^{-6} の広い範囲になり、しかも、試験片の重量減少値及び表面組成、腐食時間及び温度に依存し、式(2)は不適当なことがわかった。一方、3.3で述べたように、実験データは式(1)によく一致する。

フェライト系鋼では流速4.0m/sのナトリウム中でNiの吸着、Crの優先的溶出及び下流効果、さらに流速0.02m/sのナトリウムに浸せきすると少量のNi及びCrの吸着が認められた。また、Mo被覆K15鋼では流速4.0m/sのナトリウム中で表面にCr及びFeが認められた。これらの事実から、ナトリウムループの最高温度域では、上流側でナトリウム中へ溶出した腐食生成物が飽和に近い状態で存在し、下流効果は上流側で溶出した腐食生成物の下流側の試験片表面への沈着に起因し、式(1)、 $\log R = \log R_0 - K(L/D)$ 、が成り立つと考えられる。この式の R 、 R_0 及び L/D をそれぞれ反応次数1の化学反応、一次反応、の時間 t における反応物質の濃度及び初期濃度、及び t で置き換えると全く同じ形になる。

4. 4 モリブデン被覆

ナトリウム中で最も腐食しにくいMoをイオンプレーティング法により厚さ1-2 μ m被覆したK15鋼試験片について、腐食速度は被膜が健全な場合に316鋼に比べて1/5以下に、また被膜に欠陥ができた場合にも1/3以下になることを確かめた。

流動ナトリウム中の腐食及び質量移行のみを考えれば、K15鋼あるいは316鋼の腐食速度は小さく(肉減りに換算すると年間10 μ m以下)、腐食生成物の沈着によるナトリウム流路の閉そくが起るような大きい値ではない。しかし、高速増殖炉の炉心材料への利用を考えれば、腐食速度を小さくし、放射化した腐食生成物のナトリウムによる移行をできるだけ防ぐ必要がある。この観点から、本研究で採用した方法によるMo被膜は、多少の欠陥ができたとしても、非常に有効である。Mo被覆は350℃に加熱した板状試験片に6方向から行ったが、基体との密着性改善のための被覆温度の上昇、連続的被覆技術の開発などが今後の課題と考える。

参 考 文 献

- 1) 鈴木 正, 勝田博司: 日本原子力学会誌, **27** (1985), 411.
- 2) 鈴木 正, 野田哲二: 防食技術, **24** (1975), 529.
- 3) 2)と同じ, 593.
- 4) Kolster, B. H.: J. Nucl. Mater., **55** (1975), 155.
- 5) Rademakers, P. L. F. and Kolster, B. H.: J. Nucl. Mater., **97** (1981), 309.
- 6) Kolster, B. H., and Bos, L.: Liquid Metal Eng. and Technol., Proc. 3rd Int. Conf., BNES, London, vol.1 (1984), p. 235.
- 7) 鈴木 正ほか: 金属材料技術研究所研究報告集 **7** (1986), 74.
- 8) Keeton, A. R. and Bagnall, C.: Proc. 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technol. in Energy Production, Richland WA, 1980, ANS, p. 7/18.
- 9) Smith, D. L. and Lee, R. H.: ANL-7891, (1972).
- 10) Isaacs, H. S., Romano, A. J., Klamut, C. J. and Weeks, J. R.: "Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium," Proc. of the Symp., 1971, Ed. by Jansson, S. A., Metall. Soc. of AIME, New York, (1973), p. 223.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Rb-O系のルビジウム側の相図, 鈴木 正, 増田尚一郎, 棚澤行雄, 日本原子力学会秋の分科会, 59, 10.
- 2) Rb-O系のルビジウム側の相図及び亜酸化ルビジウム, 鈴木 正, 増田尚一郎, 松井義治, 中西芳雄, 日本原子力学会第23回年会, 60, 3.
- 3) オーステナイト系ステンレス鋼に及ぼす473Kの非流動液体ルビジウム及びRb-5wt%O系の影響, 鈴木 正, 大野勝美, 増田尚一郎, 中西芳雄, 松井義治, 日本金属学会第97回講演大会, 60, 10.
- 4) オーステナイト系ステンレス鋼及び析出強化型Fe-Ni合金の700℃の流動ナトリウム中の腐食速度, 合金組成及び時間の関係, 鈴木 正, 武藤 功, 八木隆雄, 池永慶章, 日本金属学会第97回講演大会, 60, 10.
- 5) モリブデン被覆オーステナイト鋼の液体ナトリウム中の腐食, 鈴木 正, 武藤 功, 福富勝夫, 日本金属学会第98回講演大会, 61, 4.
- 6) 高クロムフェライト系鋼の流動ナトリウム中の共存性とCr量の影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会第98回講演大会, 61, 4.
- 7) 高クロムフェライト系鋼のナトリウム中の共存性に及ぼすナトリウム流速の影響, 鈴木 正, 武藤 功, 日本原子力学会秋の分科会, 61, 10.
- 8) 高Crフェライト鋼の流動ナトリウム中の共存性(II), 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会第99回講演大会, 61, 10.
- 9) Fe-9Cr-2Mo基フェライト系鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼすV及びNbの添加の影響, 鈴木 正, 武藤 功, 日本原子力学会第25回年会, 62, 4.
- 10) 高Crフェライト鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼすMoの影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会第100回講演大会, 62, 4.

(誌上)

- 1) Phase Diagram of the Rb-O System on the Rubidium-Rich Side, Suzuki, T., Masuda, S. and Tanazawa, Y., J. Nucl. Mater., **127** (1986), 113.

- 2) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究—ルビジウムによる腐食評価 (Ⅰ)— (受託研究報告書), 鈴木 正, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC SJ155** 83-01 (1983).
- 3) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究—ルビジウムによる腐食評価 (Ⅱ)— (受託研究報告書), 鈴木 正, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC SJ155** 84-01 (1984).
- 4) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究—ルビジウムによる腐食評価 (Ⅲ)— (受託研究報告書), 鈴木 正, 増田尚一郎, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC ZJ155** 85-01 (1985).
- 5) Phase Diagram of the Rb-O System and Disproportionation of Rubidium Suboxide, Suzuki, T., Masuda, S., Matsui, Y. and Nakanishi, Y., *J. Nucl. Mater.*, **137** (1986), 250.
- 6) Sodium Corrosion Behavior of Austenitic Alloys and Selective Dissolution of their Chromium and Nickel, Suzuki, T., Mutoh, I., Yagi, T. and Ikenaga, Y., *J. Nucl. Mater.*, **139** (1986), 97.
- 7) The Downstream Effect in the Corrosion of Metallic Materials in a Type 316 Stainless Steel Sodium Loop System, Suzuki, T. and Mutoh, I., *J. Nucl. Mater.*, **140** (1986), 56.
- 8) ナトリウム中の腐食及び質量移行試験による高速増殖炉の炉心用新合金の開発研究 (共同研究報告書), 鈴木 正, 武藤 功, 平野敏幸, 白石春樹, 八木隆雄, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC SJ2502** 86-003 (1986).
- 9) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究—ルビジウムによる腐食評価 (Ⅳ)— (受託研究報告書), 鈴木 正, 増田尚一郎, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC ZJ6502** 86-001 (1986).
- 10) Corrosion Resistance of Ion-Plated Molybdenum Thin-Coating on Austenitic Steel in a Flowing Sodium Environment, Suzuki, T., Mutoh, I. and Fukutomi, M., *J. Nucl. Mater.*, **144** (1987), 29.
- 11) 高Crフェライト鋼のナトリウム中の共存性に及ぼすCr量とナトリウム流速の影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会誌, **51** (1987), 350.
- 12) Effects of Stagnant Liquid Rubidium and the Rb-5wt%O System on Stainless Steel at 473K, Suzuki, T., Ohno, K., Masuda, S., Nakanishi, Y. and Matsui, Y., **148** (1987), 230.
- 13) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究—ルビジウムによる腐食評価 (Ⅴ) 及びその (Ⅰ)～(Ⅴ) のまとめ— (受託研究報告書), 鈴木 正, 増田尚一郎, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC ZJ4502** 87-001 (1987).
- 14) ナトリウム中の腐食及び質量移行試験による高速炉の炉心用新合金の開発研究 (共同研究報告書), 鈴木 正, 武藤 功, 二瓶 勲, 加納茂機, 動力炉・核燃料開発事業団資料, **PNC SY2502** 87-001 (1987).
- 15) Compatibility of High-Purity Fe-(5 to 15) Cr-1Mo Ferritic Steels in a Sodium Environment, Suzuki, T. and Mutoh, I., *J. Nucl. Mater.*, **149** (1987), 41.
- 16) Design Study of the "Hiblic-I" Reactor Cavity, Fujiie, Y., Itoh, Y., Nakamura, N., Nakashima, H., Katsuta, H. and Suzuki, T., *Fusion Eng. and Design*, **5** (1987), 317.

高温ガス炉構造用材料の機械的性質に関する研究

経常研究

原子炉材料研究部

田辺龍彦^{*1}, 四竈樹男^{*2}, 阿部富士雄^{*1},

坂井義和^{*1}, 岡田雅年^{*3}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

高温ガス炉中間熱交換器用耐熱合金の機械的性質と組織の関係及び脱浸炭挙動とその防止法としての酸化物被覆膜の有用性について主として高温下の不純 He 中での試験結果をもとに検討した。その結果以下の結論が得られた。

(1) 900～1000℃でのクリープ破断特性の向上をはかるには、なかでも定常クリープ速度を低下させるには $M_{23}C_6$ を長時間、粒内に均一、密にかつ微細に析出させるのが有効である。そのためには B の微量添加が有効であることが金材技研開発合金 (Ni-26Cr-17W-W-B-Zr) 及びハステロイ XR (40ppmB 入り) で見出された。また合金種によってはクリープ破断特性を劣化させる他の析出物 (M_6C , ラーベス相等) の析出量も減らせる役割を微量の B は持っていると考ええる。

(2) 金材技研開発合金は微細な $M_{23}C_6$ が粒内に少なくとも～2500h までは安定に存在していたため定常クリープ段階が他の合金と比べて格段に長く、破断寿命にも著しい差が出た。また本合金は環境との両立性にも優れていることが証明された、今後の問題として、微細な $M_{23}C_6$ がその状態でどれほど長時間に耐えるか、あるいは耐えるためにどうすべきか検討する必要がある。

(3) 浸炭による室温延性の低下は M_6C 析出型合金で著しいことが確認された。これは粒界に粗大に M_6C が析出するためである。粒内のみ析出が生ずる合金では浸炭による延性の低下は少ないものの 1000℃でのクリープ破断強度が非常に小さかった。従って、クリープ破断強度を維持しつつ、浸炭による延性低下を極力おさえるには、炭化物を含めた析出物の種類、析出形態の制御が必要である。

(4) 耐熱合金の脱浸炭を抑制するために Si 酸化物 (SiO_X : $0 < X \leq 2$) 及び Al 酸化物 (Al_XO_Y : $\frac{Y}{X} \leq 1.5$) をインコネル 617 表面に被覆してその効果を不純 He 中で調べた結果、Si 酸化物被覆の場合は化学量論組成 SiO_2 の膜が耐食性に効果的であるが 1000℃では膜と基板との反応によりその効果が低下する。一方、Al 酸化物被覆の場合は 1000℃で基板と膜の反応は起こらないが、 Al_2O_3 組成膜では熱歪による割れが生じ、その割れを通して酸化、浸炭が進行する。しかし Al_XO_Y ($\frac{Y}{X} < 1.5$) 組成の膜では割れが起きず、 Al_2O_3 よりも優れた耐食性を示した。

(5) Al_2O_3 被覆材の脱炭性雰囲気中クリープ試験の結果、非被覆材と比較してクリープ破断特性の各段の向上、及び良好なる耐食性が示された。

1 緒 言

高温ガス炉中間熱交換器用耐熱合金は 900℃～

1000℃の超高温の不純 He 中で長時間使用されるので、環境との両立性及び、温度、時間に依存する内部組織の変質が問題となる。本研究は環境との両立性については雰囲気と金属表面の反応である脱浸炭挙動を取りあげ、脱浸炭の積極的な抑制効果を酸化物被覆膜が持つかどうか検討するとともに、耐熱合金の機械的

現在の所属：*1 第 2 研究グループ

*2 東北大学

*3 筑波支所長

性質と内部組織との関係を明らかにし、材料開発に資することを目的に行った。

2 耐熱耐食被覆材料

2. 1 インコネル 617 合金の SiO_2 被覆による脱浸炭抑制効果

2. 1. 1 目的

耐熱合金は、その主要構成元素である Cr が例えば大気中によって代表されるような高酸素ポテンシャル雰囲気下では、材料表面に緻密で安定な Cr_2O_3 皮膜を作ることにより、高温でも機能を保持しているが、Cr が酸化される程度の低酸素ポテンシャル中では多孔質の酸化皮膜が生成され^{1),2)}、材料表面の雰囲気との反応によって起こる脱・浸炭、選択酸化、内部酸化、あるいは固溶強化元素の表面近傍での欠乏等により、耐熱合金の機械的性質、特にクリープ破断寿命が著しく低下する^{3)~5)}。しかし Cr_2O_3 よりも低酸素ポテンシャル中で安定な SiO_2 あるいは Al_2O_3 が表面酸化皮膜として生成する場合の耐熱合金の脱・浸炭挙動は興味深いところである⁶⁾。

2. 1. 2 実験方法

SiO_2 皮膜を合金表面に積極的に被覆して脱・浸炭抑制の可能性を調べるためにインコネル 617 の片面に活性化マグネトロンスパッタ法により珪素及び珪素酸化物(SiO_X : $0 < X \leq 2$)の被覆を行った。スパッタ作動ガスは 4Pa の $\text{Ar} + Y\text{vol}\% \text{O}_2$ ($0 \leq Y \leq 40$, 酸素を $Y\text{vol}\%$ 含む Ar ガス) で RF 入力は 1kw とした。スパッタターゲットには純度 99.999% 単結晶珪素片を使用し、被覆中の試料の温度は $300 \sim 350^\circ\text{C}$ に保持した。蒸着速度は作動ガス中の酸素濃度に強く依存するが、 $\text{Ar} + 17\text{vol}\% \text{O}_2$ の場合で $6 \sim 8 \mu\text{m/h}$, $\text{Ar} + 30\text{vol}\% \text{O}_2$ で $\sim 2 \mu\text{m/h}$ であった。被覆した試料を He-2 中 (浸炭性)、900 及び 1000°C で 200h 腐食試験を行った。

2. 1. 3 結果及び考察

He-2 中の不純物濃度組成は H_2 : 300, CH_4 : 15, CO : 100, CO_2 : 1, H_2O : 3vpm である。スパッタガス中の酸素濃度とインコネル 617 表面上に生成された被覆膜の組成及び膜厚の関係を表 1 に、200h 腐食試験後の炭素濃度変化を図 1 に示す。表 1 と図 1 からスパッタガス中の酸素濃度 25vol% 以上、すなわち SiO_2 組成の被覆膜では、良好な耐食性が得られることが明らかとなった。

そこで、 SiO_2 組成 (スパッタガス中の酸素濃度 30vol%) の被覆材についてより長時間側での耐浸炭

表 1 スパッタガス中の酸素濃度と被覆膜の組成及び膜厚との関係

スパッタガス中の酸素濃度 (%)	被覆膜の組成	被覆膜厚 (μm)
0	Si	6
10	$\text{SiO}_{0.75}$	34
17	$\text{SiO}_{1.3}$	40
25	SiO_2	14
30	SiO_2	14
35	SiO_2	9
40	SiO_2	6

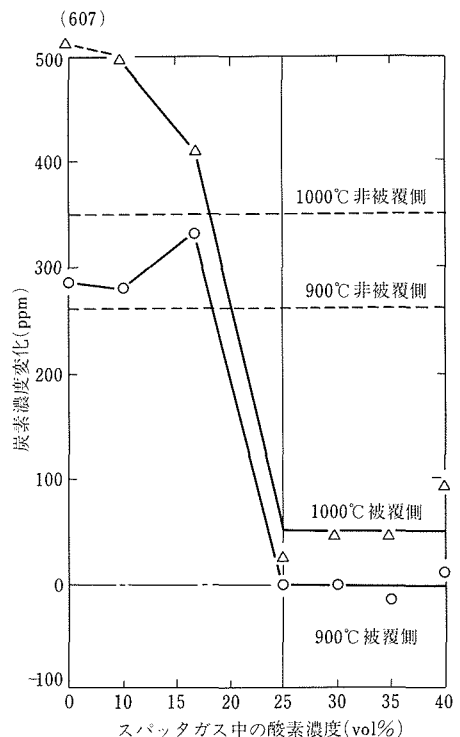


図 1 炭素濃度変化に及ぼす被覆の効果

性、耐酸化性及び熱安定性について調べるとともにその膜厚の影響について検討した。

図 2 (900°C) 及び図 3 (1000°C) に膜厚が、2, 7, 10 μm の SiO_2 被覆材の腐食時間に対する炭素濃度変化を示す。非被覆材では 900°C , 700h 程度まで、 1000°C では 200h 程度まで、直線的に炭素量が著しく増加し、それ以後はゆるやかな増加を示す。炭素量の増加は 900°C , 1300h で最大 1700ppm まで達し、インコネル 617 の初期炭素濃度 700ppm の 2.5 倍に

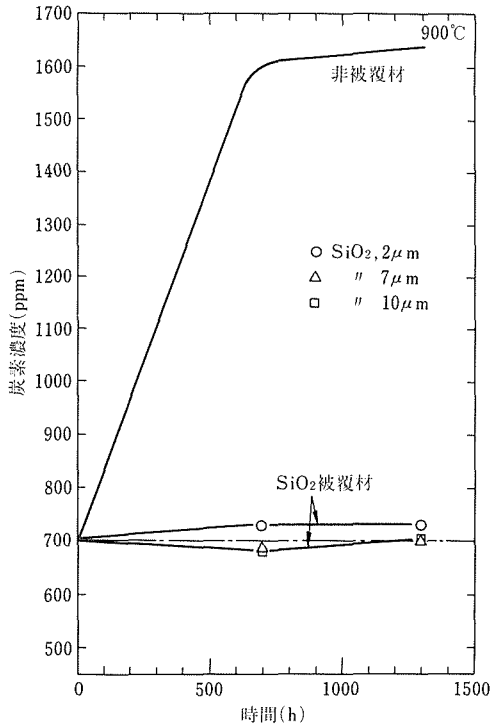


図2 900℃,長時間側での炭素濃度変化に及ぼす被覆の効果

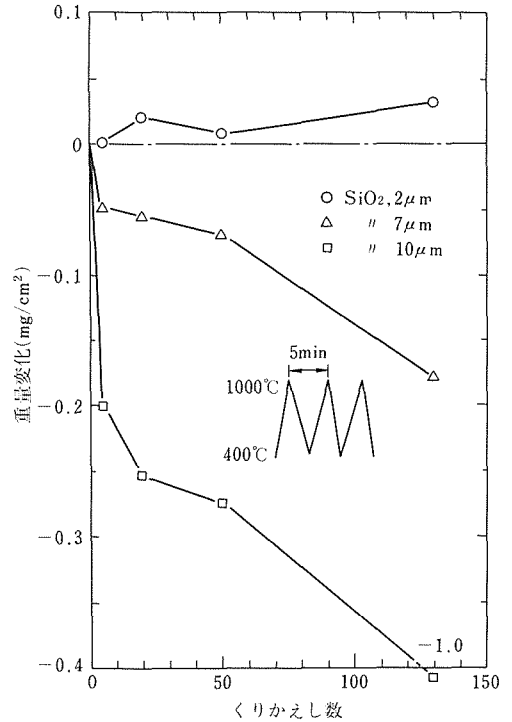


図4 熱サイクル安定性に及ぼす被覆膜厚の影響

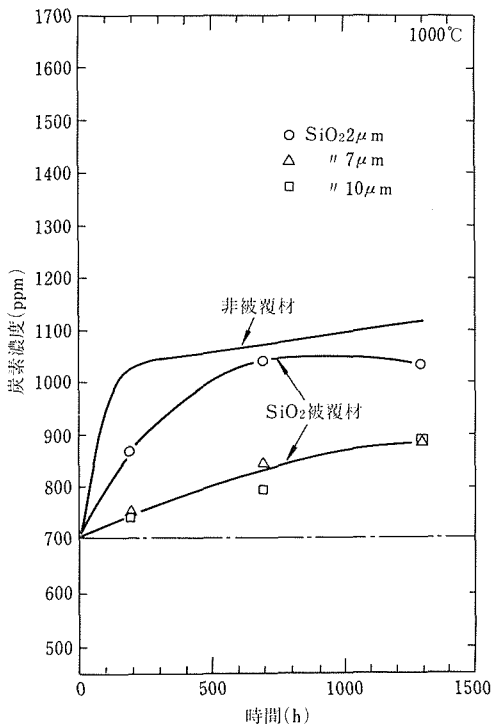


図3 1000℃,長時間側での炭素濃度変化に及ぼす被覆の効果

もなる。900℃, 700h 及び 1000℃, 200h で炭素濃度がほぼ一定になるのは, He-2 雰囲気炭素活量と材料インコネル 617 の炭素活量がそれらの温度及び時間で平衡に達していると考えられる。また 1000℃より 900℃の方が炭素濃度の増加が大きいことは, 900℃の方が雰囲気炭素活量が高いことを表わしている。

一方 SiO₂ 被覆材では 900℃ (図 2) においては良好な耐食性を示し, 膜厚が 2 μm でも充分効果があることがわかる。1000℃ (図 3) では耐浸炭性の効果が SiO₂ 被覆膜の厚さに依存し膜厚が厚いほど効果的で, 膜厚が 7 及び 10 μm で, 非被覆材の $\frac{1}{3}$ 程度に浸炭を抑制する。

SiO₂ 被覆材で 1000℃での耐食性があまり向上しない原因は図 1 からわかるように, 腐食後 200h においても, SiO₂ 被覆膜と基材インコネル 617 とが反応し, SiO₂ 皮膜中の珪素が基材内部に, 基材中の Cr が SiO₂ 皮膜表面に拡散, 析出し, SiO₂ 被覆膜の劣化が生じ, 腐食時間が長時間になるにつれて, その影響が顕著になることにあると考える。

耐浸炭及び耐酸化については膜厚が厚いほど効果があると考えられるが図 4 の熱サイクル試験 (99.9%

純度ヘリウム中で 400～1000℃ の間を 1 サイクル 5min で最長 130 回) の結果、膜厚が厚くなればそれだけ被覆膜の割れ、剝離を生じ、ひいては耐食性に影響を及ぼす。

2. 2 インコネル 617 合金への Al₂O₃ 被覆による脱浸炭抑制効果

2. 2. 1 目的

インコネル 617 表面に活性化マグネトロンパッタ法により SiO₂ 被覆を施し、その結果耐食性が 900℃ では著しく向上したが、1000℃ では被覆膜と基材インコネル 617 との反応により耐食性は時間と共に低下することを明らかにした。そこで SiO₂ より高温度及び低酸化ポテンシャル中で安定であるアルミ酸化物を、珪素酸化物を被覆したと同様の方法で、インコネル 617 表面に被覆し、He-2 中で 1000℃、200h 腐食試験を行い、その耐食性について検討した。

2. 2. 2 実験方法

スパッタ作動ガスは 4Pa の Ar + Yvol%O₂ (0 ≤ Y ≤ 30) でスパッタターゲットには純度 99.99% のアルミ片を用いた。蒸着速度は約 0.5～1 μm/h である。その他は 2.1.2 と同様である。

2. 2. 3 結果及び考察

表 2 に被覆膜の組成及び膜厚を示す。被覆膜の組成はスパッタガス中の酸素濃度によって異なり、酸素濃度が 1 % 以下の場合 Al_XO_Y ($\frac{Y}{X} \leq 1$) 組成の膜が生成し、酸素濃度が 3% 以上では Al₂O₃ ($\frac{Y}{X} = 1.5$) 単体の膜ができた。いずれも非晶質である。

表 2 スパッタガス中の酸素濃度と被覆膜の組成及び膜厚の関係

スパッタガス中の酸素濃度(%)	被覆膜の組成	被覆膜厚(μm)
0	Al _X O _Y $\frac{Y}{X}=0.5$	3.5
1	Al _X O _Y $\frac{Y}{X}=1$	3.0
3	Al ₂ O ₃ $\frac{Y}{X}=1.5$	2.6
5	Al ₂ O ₃ "	2.6
10	Al ₂ O ₃ "	2.6
15	Al ₂ O ₃ "	2.0
20	Al ₂ O ₃ "	2.0
30	Al ₂ O ₃ "	2.0

図 5 に 200h 腐食後の炭素濃度変化を示す。被覆材は非被覆材と比較して耐浸炭性が優れているのがわかる。アルミ酸化被覆の場合は、SiO₂ 被覆で認められたような被覆膜と基材との反応が起きない長所があるが、

Al₂O₃ 単体組成の被覆膜はいずれの場合も腐食中に割れを生じ、その割れを通して酸化及び浸炭が進行する欠点があることがわかった。

一方スパッタガス中の酸素濃度が 1% 以下の場合、すなわち Al_XO_Y ($\frac{Y}{X} \leq 1$) 組成の被覆膜の場合は Al²⁺O³⁻ 被覆の場合の欠点である被覆膜の割れが発生せず、耐酸化、耐浸炭の効果が Al₂O₃ 被覆よりはるかに有効であることがわかる。

耐食被覆では被覆膜の高温での熱歪による割れの発生が重大な問題となる。そこで図 6 に示すような板状試験片に Al₂O₃ 及び Al_XO_Y ($\frac{Y}{X} = 1$) 組成の膜を被覆し、引張試験機を用いて、それら被覆膜の割れの発生する歪量に注目した。Al₂O₃ 単体膜では歪量が 0.09% 程度で割れが発生するのにに対し Al_XO_Y ($\frac{Y}{X} = 1$) 組成膜ではその歪量ははるかに大きく 0.6% 程度であった。このように化学量論組成よりずれた膜は引張強度が大きくなるか又はヤング率が低下するか、あるいはその両方の効単により割れにくくなると考えられる。

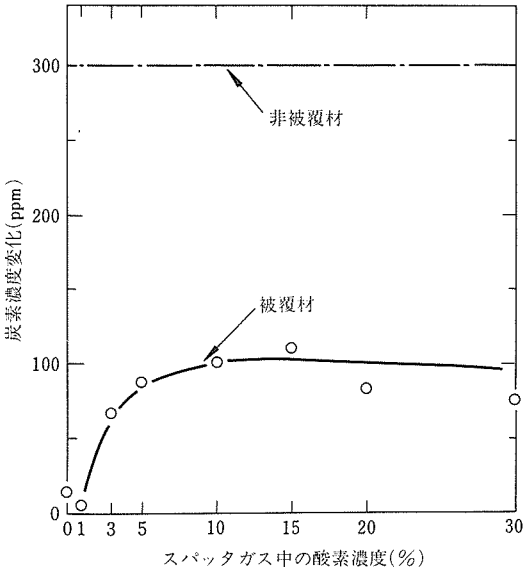


図 5 炭素濃度変化に及ぼすアルミ酸化物被覆の効果

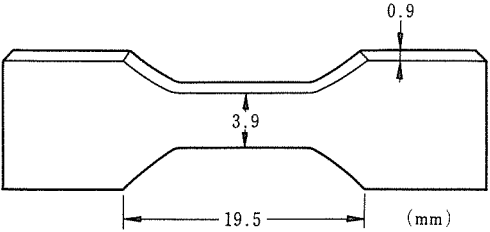


図 6 引張及びクリープ試験片

2. 3 Al_2O_3 を被覆したインコネル 617 の脱炭雰囲気中でのクリープ特性

2. 3. 1 目的

Al_2O_3 被覆膜は熱歪により多数の割れを生じ、浸炭雰囲気では、その割れを通して酸化、浸炭が進行するが、脱炭雰囲気では、割れを生ずるにもかかわらず脱炭に対し非常に有効な障壁となることが認められた。これは応力下で変形を伴う条件においても同様の障壁効果が期待される。そこで脱炭雰囲気中でクリープ試験を行い、クリープ特性に及ぼす Al_2O_3 被覆の効果について検討した。

2. 3. 2 実験方法

クリープ試験片は図 4 同様の板状試験片で、その両面に活性化マグネトロンスパッタ法により Al_2O_3 を $2\sim 3\mu\text{m}$ 被覆した。クリープ試験機は直荷重式で、 1000°C 10^{-2}torr 真空雰囲気中でクリープ試験を行った。この真空雰囲気ではインコネル 617 は著しく脱炭しそのクリープ破断強度が低下することが Hosoi らにより確認されている³⁾。

2. 3. 3 結果及び考察

表 3 に非被覆材のクリープ破断時間、伸び及び絞りを示す。図 7 に 1000°C 、応力 0.9kgf/mm^2 での非被覆材及び被覆材のクリープ曲線を示す。

表 3 非被覆材及び被覆材のクリープ破断時間、伸び・絞り

非被覆材

応力 kgf/mm^2	2.5	1.5	0.9
破断時間 h	10.3	52.4	239.2
伸び %	14	14	12
絞り %	16	19	13

Al_2O_3 被覆材

応力 kgf/mm^2	2.5	1.5	0.9
破断時間 h	24.0	340.4	1539.7
伸び %	10	14	13
絞り %	22	17	18

非被覆材では脱炭し、結晶粒界及び粒内の炭化物が消失し粒界迂りが促進され、多数の粒界クラックが生じ、クリープ破断寿命が著しく低下した。一方 Al_2O_3 被覆材では、被覆膜の割れは観察されるが、剥離はなく、破断部近傍においても被覆膜と基材との密着性は良好で、脱炭が阻止され、その結果粒界迂りが抑制さ

れ、非被覆材と比較して定常クリープ速度が一桁低くなり、またクリープ破断寿命が 6 倍以上伸びる。このように応力下で変形を伴う条件でも充分に被覆による耐食性の向上が認められた。

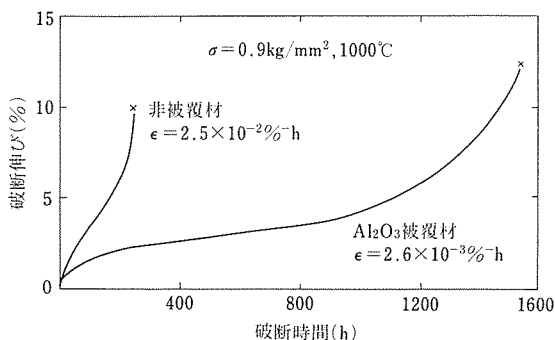


図 7 非被覆材及び被覆材のクリープ破断曲線

2. 4 小括

活性化マグネトロンスパッタ法により珪素酸化物及びアルミ酸化物をインコネル 617 表面上に被覆した場合の耐食性向上について検討した結果

(1) SiO_2 被覆をした場合、He-2 中 900°C で耐浸炭性向上の効果は顕著である。しかし 1000°C 長時間側では SiO_2 被覆膜と基材インコネル 617 との反応によりその効果は低下する。

(2) SiO_2 被覆膜の耐浸炭に対する膜厚の影響は、 900°C では $2\mu\text{m}$ でも充分効果的である。 1000°C では膜厚に依存し膜厚が厚いほど効果的であるが、熱サイクル試験の結果膜厚が厚くなれば、それだけ被覆膜の割れ、剥離が生ずる。

(3) アルミ酸化物を被覆した場合、He-2 中 1000°C で耐浸炭の効果がある。 1000°C でも被覆膜と基材との反応が起きないが、熱歪による割れが生ずる。

(3) Al_xO_y ($\frac{Y}{X}=0.5$ 及び 1) 組成の被覆膜は熱歪による割れが起きず、 1000°C においても優れた耐浸炭性を示した。

(4) Al_2O_3 被覆材のクリープ試験の結果、非被覆材と比較して、定常クリープ速度が一桁低くなり、クリープ破断寿命が 6 倍以上伸び、応力下で変形を伴う条件でも充分被覆による耐食性向上が認められた。

3 高温ガス炉中間熱交換器用耐熱合金の機械的性質と組織の関係

3. 1 Ni-Cr-W 系合金の機械的性質と組織の関係

3. 1. 1 目的

B と Zr を微量添加した Ni-26Cr-17W 合金が大気中 1000℃ において優れたクリープ破断特性を示すことは既に報告したが⁽⁷⁾、本研究では同合金の高温下不純 He の機械的性質（クリープ破断特性）を大プロ開発合金（113MA、KSN）及び原研開発合金（6362）のそれと比較検討し、組織と機械的性質の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 1. 2 実験方法

表 4 に 4 種類の供試材の化学組織を示す。このうち、113MA、KSN、6362 は原研より試験片の形状で提供されたものである。1402 は金材技研開発合金で、真空高周波溶解炉で溶解され（17kg）、熱間鍛圧で 45mm 板厚から 10mm 板厚としクリープ試験用の素材とした。これら素材に 1275℃ 1h の溶体化処理を施した後、応力軸が圧延方向に一致するようにして、平行部 6mm^φ×30mm^l を有するクリープ破断試験片を採取した。

113MA と 6362 は 1300℃ あるいは 1325℃ で 1h の溶体化処理を施した後 1250℃ あるいは 1225℃ で 1h の α -w 粒界析出処理をされた材料であるが、6362 では溶体化処理、 α -w 粒界析出処理ともに不十分であり未固溶の粗大 α -w が残っていることが確認された。これは Mn と Si の添加量が比較的高いことに対する配慮が足りなかったためであろう。KSN は 1275℃ で 1h 加熱後、1230℃ まで 20min かけて徐冷した後、水冷されている。

クリープ破断試験は 4 種類の材料について 1000℃ の He-2'（H₂: 300, CO: 100, CO₂: 1, CH₄: 15, H₂O: 3, 単位 ppm, O₂, N₂: 検出限界以下）中で行った。クリープ伸びはブルロッドに取り付けたダイヤルゲージ変位から算出した。

クリープ破断試験を行った試料について、金属組織、電解抽出残渣の X 線分析、脱浸炭を調べる炭素分析等を実施した。

3. 1. 3 実験結果及び考察

(a) He-2' 中クリープ特性

図 8 に 4 合金の 1000℃ における応力-破断時間曲

線を示す。低応力側で比較すると、破断寿命は 1402、113MA、6362、KSN の順に短くなっているが、6362 と KSN はほとんど変らない。また高応力側では 1402 と 113MA はほぼ同等の寿命を有している。このデータの直線外挿が成り立つと仮定して、1402 の 10 万 h でのクリープ破断強度を推定すると、2.3kgf/mm² となり工技院大型プロジェクトの開発目標（>1kgf/mm²）を上回る結果が得られる。

図 9 は各合金の破断寿命と破断伸びの関係を示すものである。全体的にみて α -w 析出処理材である 113MA の延性が高い。他の合金では 1000h 前後までは破断伸びに大差はないが、6362 および KSN は長時間になると伸びの低下が著しい。1402 では破断寿命が 2500h 程度でも 20% 以上の延性を保っている。113MA は長時間側では α -w 析出処理の効果がなくなり、溶体化処理したクリープ破断材の組織と変わるといわれていることから、更に長時間（>900h）側では延性は低下していくものと思われる。

図 10 に 4kgf/mm² の負荷応力下で得られたクリープ曲線を示す。ここで特徴的なことは 1402 でいわゆる

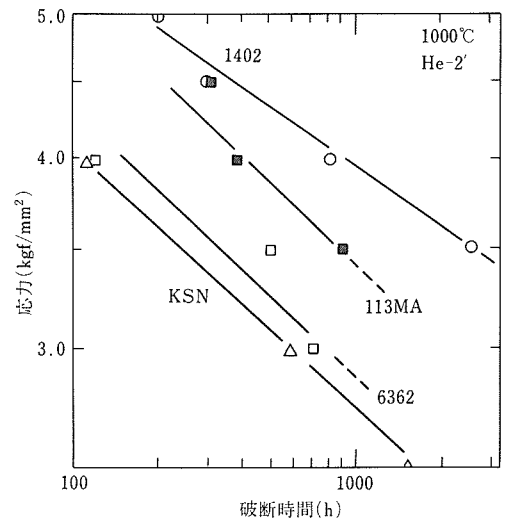


図 8 He-2' 中 1000℃ での応力-破断時間曲線

表 4 Ni-Cr-W 合金の化学組成(重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Ti	Zr	Fe	Al	Nb	Ta	Co	B
113MA	0.062	0.01	0.01	0.002	0.002	bal	23.6	18.4	0.54	0.03	0.09	0.009	<0.01	<0.01	0.04	—
KSN	0.03	0.042	0.009	0.003	0.0029	"	15.26	25.26	0.26	0.029	0.72	0.11	0.33	<0.001	<0.005	—
1402	0.05	—	—	—	—	"	26.2	16.8	0.5	0.04	—	—	—	—	—	0.005
6362	0.018	0.30	0.98	0.002	0.002	"	20.1	21.16	0.23	0.04	0.14	0.003	<0.01	0.001	0.01	0.0007

定常クリープと考えられる領域が非常に長いことである。一方他の3合金ではこの領域が短い。4合金とも2段の硬化⁽⁸⁾を示しているが、113MAでは2段目の硬化状態が高歪側まで続いているとも考えられる。

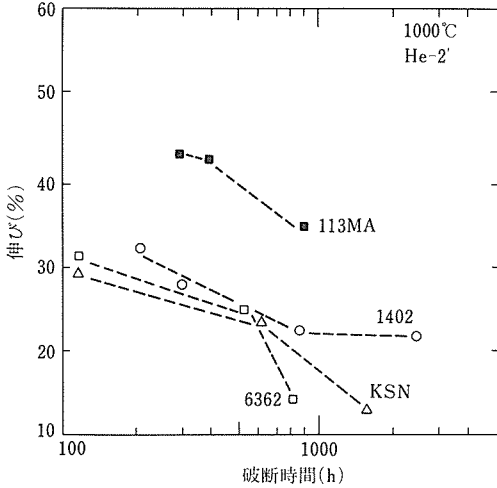


図9 He-2'中1000℃における破断時間と破断伸びの関係

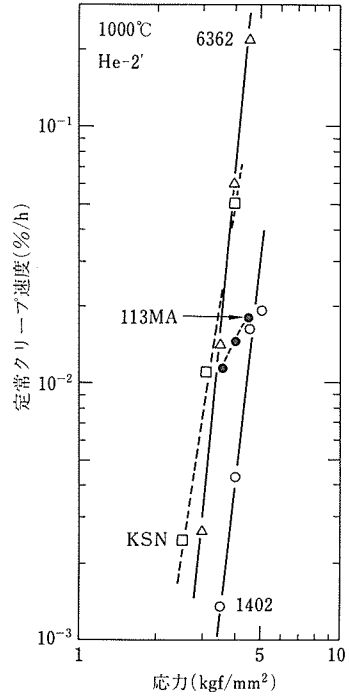


図11 He-2'中1000℃における定常クリープ速度と負荷応力の関係

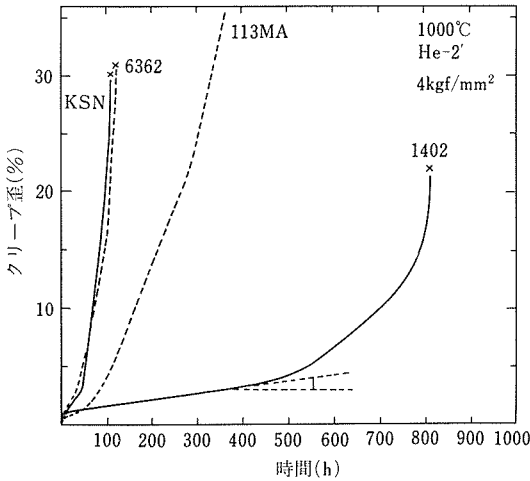


図10 He-2'中1000℃, 4kgf/mm²下でのNi-Cr-W合金のクリープ曲線

図11は図10に示した方法で定常クリープ速度を求め、これを負荷応力に対してプロットしたものである。この図から1402のクリープ速度が他の3合金よりも低いことがわかる。KSNと6362にほぼ同じ定常クリープ速度を示している。113MAに関するクリープ速度の応力依存性は他の3合金とは異なるが、これは α -wの粒界析出処理のためかもしれない。

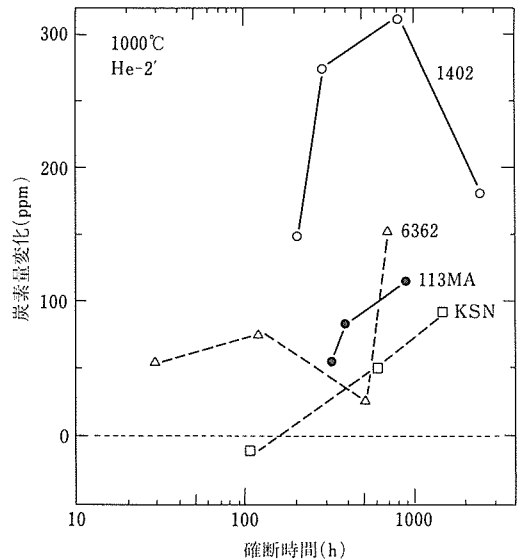


図12 He-2'中1000℃での破断時間と炭素量変化の関係

炭素量の分析よりクリープ破断試験前後の炭素量変化を算出し、破断寿命との関係を示したのが図12である。KSNの110h破断材を除いて、他のすべての試料に浸炭が認められる。概して1402の浸炭量が多い

が、長時間側では量が減少している。一方、6362では長時間側では急に浸炭量が増加する傾向にある。これらの傾向が更に長時間側でも変わらないかどうかを確認することが今後の課題である。

写真1はクリープ破断後の金属組織の典型的な例を示す。いずれも上段の写真は表面クラックの近傍、下段は試料中心部における縦断面組織である。6362, 1402, 113MAにおいて表面近傍に粗大な析出物が認められるが、KSNでは析出物がはっきりしていない。試料の中心部では粒界に粗大な析出物、粒内に細かい析出物が存在しているが、113MAでは粒界析出物の凝集粗大化が他の合金よりも著しく、その分だけ粒内の微細析出物の数が少ないようである。6362では粒界析出物が細かく、粒界を識別するのが困難であった。

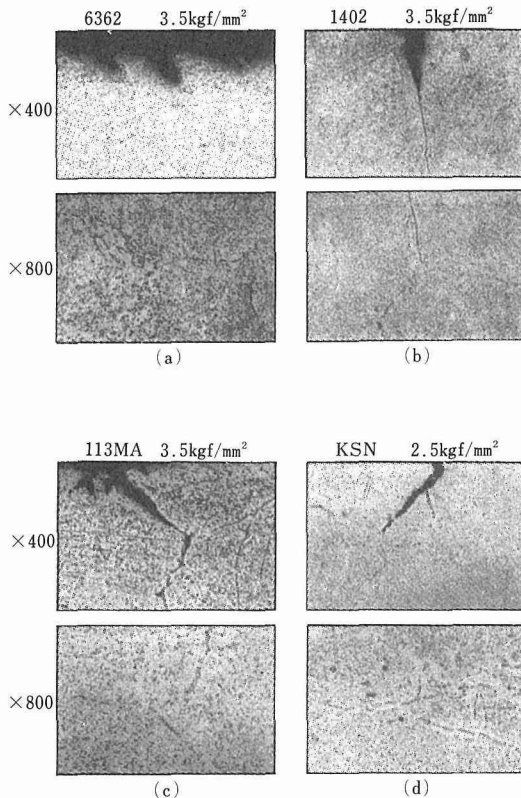


写真1 He-2'中1000℃でクリープ破断したNi-Cr-W合金の光顕写真
上段：試料表面部、下段：試料中央部

写真2は最長時間で破断した各合金の粒内のTEM観察結果である。いずれの合金においても棒状の析出物及び(あるいは)塊状の析出物が認められる。また1402ではこの他に点状の細かい析出物がかなり均一

に析出している。写真の下段は析出物と転位の相互作用を示すが、1402では多数の細かい析出物が転位の運動を阻止している様子が見られる。

クリープ破断材の試料内部の電解抽出残渣のX線回折及び写真1と同材のEPMA面分析、線分析の結果、1402では粒界に主として $M_{23}C_6$ が、粒内には棒状の $\alpha-w$ ($\sim 2\mu m$)及び $0.2\mu m$ 以下の微細な $M_{23}C_6$ が密に析出していることがわかった。これに対して、113MA及び6362では粒内の $M_{23}C_6$ がかなり粗大化($>3\mu m$)しており、まばらに存在していた。一方KSNでは粒界に M_6C 、粒内には $2\mu m$ 前後の $\alpha-w$ と粗大化した M_6C が粗に点在していた。

He雰囲気と接していた試料表面にはすべての合金で酸化膜が形成されていた。MnとSiを添加した6362ではCr、Mnの酸化物が最表層にあり、その下にCrとTiの酸化物が認められたが、1402と113MAではCrとTiの酸化物のみであり、KSNではCr酸化物が表面に形成されていた。

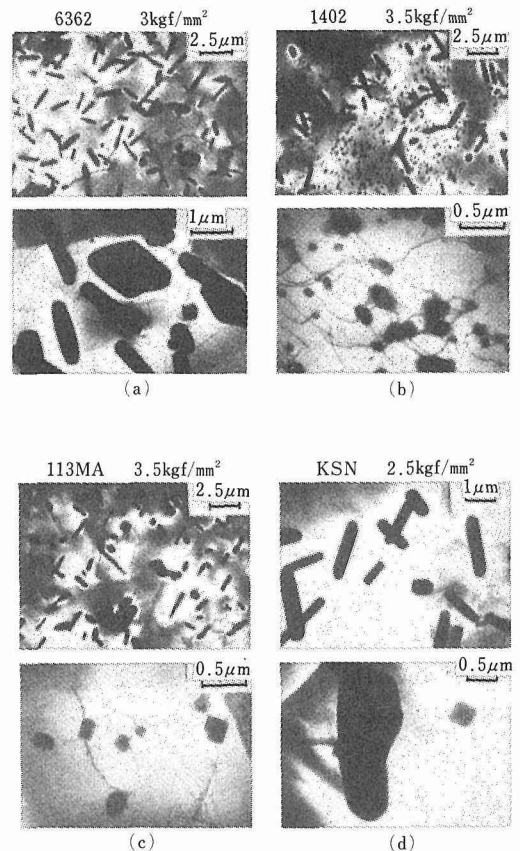


写真2 He-2'中1000℃でクリープ破断したNi-Cr-W合金のTEM写真

以上の結果から、金材技研開発合金（1402）は他の3合金と比べて、He 雰囲気中で優れたクリープ破断特性を示すことが明らかとなった。この原因は粒内に微細な $M_{23}C_6$ が密に析出することにより、転位の運動を阻止し、定常クリープ速度を低下させることにある。このような粒内の $M_{23}C_6$ の微細化が長時間（～2500h）まで持続することに本合金の特徴があり、これはBの添加効果と考えられる。また113MAの高応力側のクリープ速度は1402のそれと同じであったが、写真2(c)にみられるように、微細な $M_{23}C_6$ が成長していなかったためと思われる。更に1402では破断延性が良好なことが挙げられる。既に示したように⁽⁷⁾ Zrの微量添加によりNi-26Cr-17w合金は粒界クラック表面エネルギーが上昇し、その結果粒界クラックの発生成長が抑制されている合金である。したがって、定常クリープ段階が（一段目、二段目を含めて）長くなり、結果的に破断寿命も著しく長くなったものと思われる。しかし現状では破断延性と組織の関係、二段目の定常クリープ速度の支配因子と組織との関係については不明であり、今後、クリープ中断試験を実施して、これらの問題を検討する必要がある。

He-2'中クリープ破断材は概ね浸炭していた。浸炭量はほぼ合金中のCr量と対応関係にあり、Cr量の大きい1402が最も浸炭量が多かった。しかし低応力長時間側で浸炭量が低下していることから、クレビス腐食による表面クラックからの浸炭が予想される。低応力長時間側では表面クラックの生成量が少なかったことから更に長時間側では問題にならないと考える。また、6362は試料表面にMn, Crのスピネル酸化物の形成を考え、Mn, Siを添加した合金であるが、1000℃ではMnの蒸発が考えられ、浸炭に対する有効な障壁にはなり得ないことが予想される。

He-2'中のクリープ破断寿命は大気中のそれと、いずれの合金においても大差はなかった。このことは、300ppm程度の浸炭量増加はクリープ破断寿命を低下させないことを意味している。ただし、1402においては破断延性が若干低下した。（～40%→～25%）これは多分浸炭により粒界の粗大な $M_{23}C_6$ が更に粗大化したためと思われる。

なお、1402については原研が原研 B-He (H_2 : 200, CH_4 : 5, CO : 100, CO_2 : 2, H_2O : 1 単位ppm) 中1000℃において試験片径を4mm ϕ としてクリープ破断試験を実施したところ、クリープ破断寿命はHe-2'中のそれと変らなかった結果が得られている⁽⁹⁾。このことは同合金の特性が安定していること及び環境に対しても両立性が良いことを表わしている。

以上のことから、金材技研開発合金1402は環境に対しても優れた両立性を有する合金であることがわかった。今後、粒内に析出する $M_{23}C_6$ が更に長時間まで微細なままでいるかどうか、あるいは微細な状態を保持するにはどうすべきか検討する必要がある。

3. 2 ハステロイXR合金のクリープ破断時性と組織の関係

3. 2. 1 目的

高温工学試験研究炉中間熱交換器用耐熱合金であるハステロイXRに微量のBを添加すると大気中クリープ破断特性が著しく向上することが近年見出された⁽¹⁰⁾。本研究では、同合金をHe-2'中でクリープ破断試験を実施し、その性能を確認するとともにB添加によって生ずる組織変化とクリープ破断特性の関係を明らかにすることを目的とする。

3. 2. 2 実験方法

2種類のハステロイXR合金、すなわちXR-54（B無添加材）及びXR-II（40ppm B）についてHe-2'中900℃でクリープ破断試験を実施した。表5に合金の化学組成を示す。試験片形状、試験方法は3.1.2と同様である。試料は1180℃～1190℃1hの溶体化処理を施されたものであるが、受入状態で若干の $M_{23}C_6$ および M_6C が析出していた。結晶粒径はASTM 2.5～3の範囲にあった。

3. 2. 3 実験結果及び考察

図13は900℃He-2'中の応力-破断時間曲線を示す。同じ応力で比較するとXR-II（40ppmB）の寿命はXR-54（B無添加材）のそれらの3倍程度長くなっている。

図14は破断寿命と破断延性の関係を示している。Bの添加により明らかに延性が向上することがわかる。しかし、延性は寿命の増加と共に低下しているが、そ

表5 ハステロイXR合金の化学組成(重量%)

	C	Cr	Mn	Si	Co	Mo	Fe	W	Al	Ti	P	S	B	Ni
XR-54	0.06	21.86	1.0	0.4	0.1	9.24	18.12	0.48	0.05	0.05	0.005	0.001	—	Bal.
XR-II	0.07	21.96	0.87	0.27	0.12	8.95	18.33	0.46	0.03	0.05	0.005	0.001	0.004	Bal.

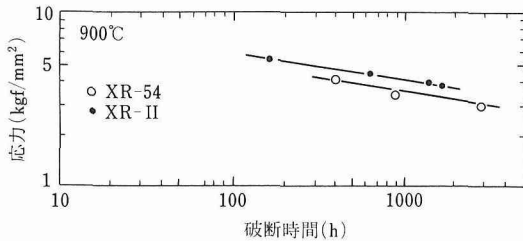


図13 He-2'中900℃でのハステロイXR合金の応力-破断時間曲線

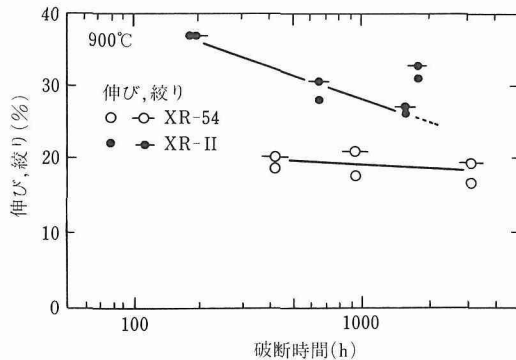


図14 He-2'中900℃でのハステロイXRの破断時間と破断延性の関係

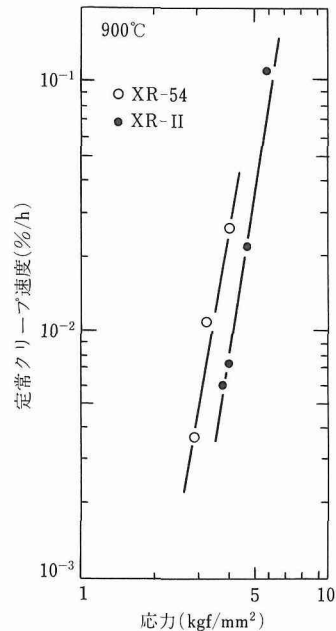


図15 He-2'中900℃での応力と定常クリープ速度の関係

の低下の度合はXR-IIの方がXR-54よりも大きい。また、XR-IIの1700h破断材では延性の回復が若干認められる。

図15は負荷応力と定常クリープ速度との関係を表わしているが、Bの添加により定常クリーク速度に明らかな低下が認められる。

このようなクリープ破断特性のB添加による改良効果はB添加によるハスラロイXR合金の組織変化に起因することが考えられるので金属組織学的検討を行った。

写真3はXR-IIクリープ破断材の光顕観察結果を示している。粒界、粒内に多数の粗大化した析出物が認められる。XR-54についても同様な組織が観察された。

写真4はXR-IIおよびXR-54のクリープ破断時間がほぼ同様な試片についてのTEM観察結果である。この写真から、XR-54では粗大な析出物が多いのに対し、XR-IIでは、そのほかに $0.2\mu\text{m}$ 以下の微細な析出物が密に多数認められる。微細な析出物の電子線回折パターンをとったところ、これは M_{23}C_6 と特定された。また前節と同様、微細な M_{23}C_6 は転位をピン止めしているのが観察された。この結果からハスラロイXRにおいてもBの添加は M_{23}C_6 の微細化を

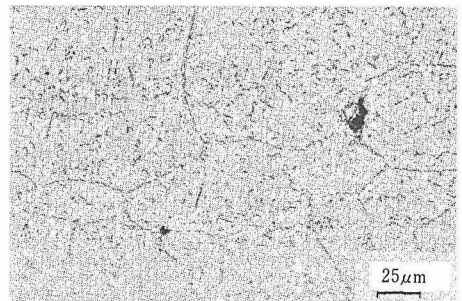


写真3 648h後クリープ破断したXR-IIの光顕写真(試料中央部)

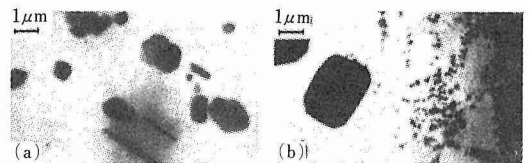


写真4 ハステロイXRクリープ破断材のTEM写真

(a)XR-54の析出物(破断時間426h)

(b)XR-IIの析出物(破断時間648h)

長時間まで維持させる効果を持ち、そのためXR-IIの定常クリープ速度がXR-54のそれよりも低下したと推論される。

図16はハステロXRのクリープ破断材の電解抽出残渣のX線回折結果の典型例を示している。析出物として M_6C 、 M_{12}C 、 Fe_3Mo_2 (ラーベス相)、 M_{23}C_6

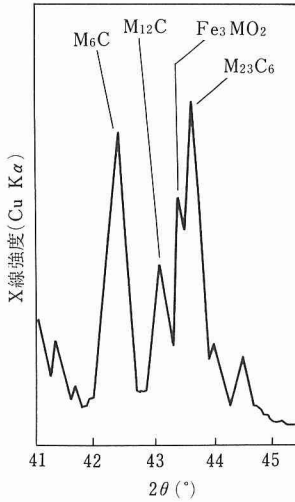


図16 Cu Kα線による析出物のX線回折パターン

の4種類が同定された。これら析出物はXR-II及びXR-54の両者に認められた。しかし析出物の在量比は両者で異なることが予想されるので、両合金について900°C20hまでの時効材とクリーブ破断材の電解抽出残渣のX線回折を行い、4種類の析出物のピーク強度を求め、 $M_{23}C_6$ のピーク強度を基準とした相対的X線強度比 $R = I_M / I_{M_{23}C_6}$ を計算した。 $(I_M$:他の3種の析出物のピーク強度)。 R 自体は残渣中の析出物の存在量比を表わすものでないが、 R の時間による変化は $M_{23}C_6$ に対して他の析出物の析出量が増減する傾向を示すものと考ええる。表6に計算結果を示す。900°C20hまでの時効では両合金とも析出物は M_6C と $M_{23}C_6$ だけであるが、クリーブ破断材すべてに4種類の析出物が認められた。一般的な傾向としてXR-54のほうが $M_{23}C_6$ に比べて M_6C 、 $M_{12}C$ 及び Fe_3Mo_2 の経過時間の増加による析出量の増加の度合いが大きいことがこの表から明らかである。したがってハステロイXRではBの添加は M_6C 、 $M_{12}C$ 及び Fe_3Mo_2 の析出量の低下をもたらすと結論されよう。

これら4種類の析出物が粒界、粒内にどのように分布しているかを調べるため、EPMA面分析、TEM観察を行った。その結果、両合金において $M_{12}C$ は粒内に析出していたが、XR-54では粗大な M_6C が、またXR-IIでは粗大な $M_{23}C_6$ が粒界に主として析出していた。ラーベス相は粒界にも粒内にも存在し、粒界のラーベス相には写真5に示すようにそれ自体に割れが認められた。粒内の粗大析出物は、XR-54では M_6C が主体であり、XR-IIでは $M_{23}C_6$ が主体であった。

表6 900°Cにおける時効材及びクリーブ破断材の電解抽出残渣中の析出物の相対的X線強度比

$$R = I_M / I_{M_{23}C_6}$$

I_M :析出物のX線ピーク強度

R :相対的X線強度比 $I_{M_{23}C_6} : M_{23}C_6$ のX線ピーク強度

合金	経過時間 (h)	R		
		M_6C	Fe_3Mo_2	$M_{12}C$
XR-54	0	0.38		
	2.5	0.42		
	10	0.68		
	20	1.53		
	426	1.24	0.68	0.75
	954	1.56	1.54	0.75
	3110	1.98	1.11	0.75
XR-II	0	0.10		
	2.5	0.34		
	10	0.36		
	20	0.63		
	174	0.64	0	
	648	1.01	0.32	0.15
	1536	1.25	0.55	0.18
	1776	0.98	0.55	0.57

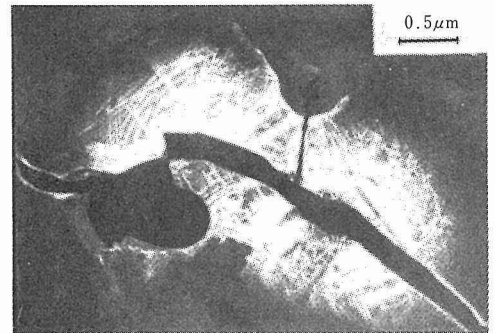


写真5 粒界に析出したラーベス相のTEM写真。(暗視野像)
析出物自体が割れている。

クラックは写真3が示しているように粒界三重点から発生し、粒界を通して進展していた。この事実と上記の析出物の分布状況からXR-54とXR-IIの破断特性の相違は、 $M_{23}C_6$ が微細に析出していることに加え、粗大化傾向が大きく、地の固溶強化元素を減少させるため、クリーブ破断強度を減少させる $M_6C^{(8)}$ がXR-54に多量に析出していること、それ自体が脆いため、粒界に析出すると、容易に割れを発生し、延性低下をもたらすラーベス相が両合金に多く析出していること、固溶強化元素を地から減少させる $M_{12}C$ が同

合金に多く析出していることにあると考える。

Bの添加により、耐熱合金のクリープ破断特性が改良される原因の一つとしてBの粒界偏析が考えられている。粒界にBが偏析するとクラックの表面エネルギーが上昇し、クラックが発生、進展しにくくなる可能性があるというのがその根拠である。ハステロイXRにおいてBを90ppm添加した材料ではIMMAにおいて粒界のB偏析が明らかに認められたが40ppm添加材（本実験合金）ではBの粒界偏析は定かではなかった。そこで、既に報告⁽⁷⁾した方法（太田ら）⁽¹¹⁾によりB添加によるクラックの表面エネルギーの上昇の有無を評価したのが図17である。この図でもしもB添加による表面エネルギーの上昇があればXR-IIのプロットはXR-54の直線から右上に平行に移動しているはずであるが、実際には両合金とも一つの直線上にのっている。このことから、ハステロイXRにBを添加してもクラックの表面エネルギーは上昇しないと結論される。

表7はクリープ破断材の受入材に対する炭素量の変化を示している。いずれの合金も浸炭を示したが、

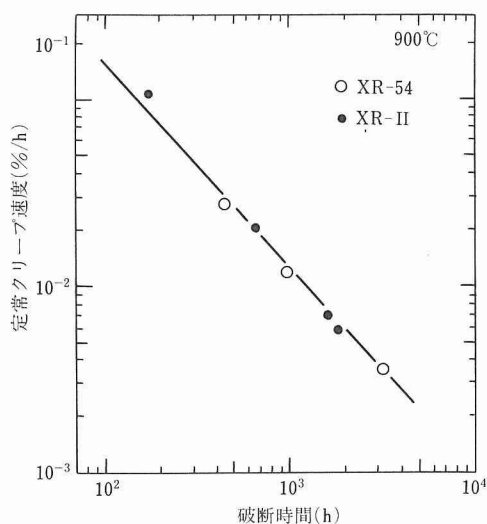


図17 He-2'中900°CでのハステロイXRの寿命と定常クリープ速度の関係

表7 ハステロイXRクリープ破断材の炭素増加量

XR-54	寿命 (h)	426	954	3110	
	炭素増加量	227	191	222	
XR-II	寿命 (h)	174	648	1536	1776
	炭素増加量	451	1005	370	207

XR-IIの短時間側での浸炭が著しい。前述したように浸炭は試料表面から入ったクラック近傍で著しかったことを考えるとXR-IIの短時間側での著しい浸炭は表面クラックがXR-54よりも同じ破断時間で比較すると多いことが原因と思われるが、実際写真6に示すようにXR-IIとXR-54の表面クラックの数には差がある。表面クラックは高応力側で容易に生成されるであろうから、クリープ破断強度の高いXR-IIの短時間側で著しい浸炭を示したものと思われる。応力が低くなると表面クラックは少なくなり、保護性酸化膜の形成に十分な時間が与えられるので、浸炭量が減少したのであろう。

特に注目すべきことはXR-IIにおいて浸炭が著しいにもかかわらずクリープ破断寿命は図13から明らかに劣化を示さないことである。浸炭によるクリープ破断強度の劣化が認められない例は既に多くの合金について報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

以上のことから、ハステロイXRに微量のBを添加すると、 $M_{23}C_6$ が微細析出すること、及びクリープ破断特性を劣化させる M_6C 、 $M_{12}C$ 、 Fe_3Mo_2 の析出量が減少することが原因となってクリープ破断特性が向上すると結論される。

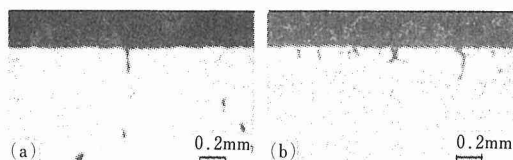


写真6 ハステロイXRの表面クラック
(a)XR-54 (426h破断材) (b)XR-II (648h破断材)

3. 3 耐熱合金の浸炭による室温延性の低下

3. 3. 1 目的

高温ガス炉一次冷却材 He は浸炭性であることが予想されているが、従来の結果及び3.1, 3.2の結果から浸炭によるクリープ破断強度の劣化は認められなかった。しかし、耐熱合金の浸炭による室温延性の低下は報告されている⁽¹⁴⁾本研究では金材技研開発合金である1402 (Ni-26Cr-17W-B-Zr) の浸炭による室温延性の低下挙動をインコネル 617 のそれと比較検討することを目的とした。

3. 3. 2 実験方法

浸炭による室温延性の低下挙動を把握するためには、例えば He-2' 中 900°C 程度で長時間時効した後引張試験を実施すればよいが、もっと短時間でデータを得るには浸炭を加速してやることである。

本研究では安全性を考えて、He-0.1%CH₄ ガス中 950°C の時効を耐熱合金に対して試みた。また通常 6mm ϕ 真径の引張試験片が使われるが、それを 3.5mm ϕ の丸棒あるいは 1mm t 板厚の板状試験片にすることにより、浸炭がなるべく均一に試料全体にいきわたるようにした。

供試材はインコネル 617 (丸棒試験片) 及び 1402 (板状試験片) である。これら試料の溶体化処理状態での平均結晶粒径は前者が $\sim 200\mu\text{m}$ 、後者が $\sim 500\mu\text{m}$ であった。

試料として溶体化処理材、950°C1000h 単純時効材 (Ar 封入材の時効) 及び He-0.1%CH₄ 中 950°C の加速浸炭材 (浸炭時間は、50, 100, 500, 700h である) を準備した。いずれの試料も処理後インストロンタイプの引張試験機で歪速度 $3 \times 10^{-4}/\text{s}$ として引張試験を行い、0.2% 耐力、引張強さ及び破断伸びを測定した。

なお、溶体化処理材の炭素濃度はインコネル 617 で 700ppm, 1402 で 500ppm であった。

3. 3. 3 実験結果及び考察

図 18, 19 に同ガス中で時効した後の炭素量と室温引張特性の関係を示す。図中点線は初期炭素濃度を、またその線上の白抜き印は溶体化処理状態の、黒印はそれを Ar 封入して 950°C1000h 時効した後の値を示している。

室温延性の低下挙動をみると、溶体化処理状態での高延性は、1000h の単純時効で両合金とも 30% 程度まで低下するが、浸炭させると延性はさらに急激に低下する。特にインコネル 617 の低下が急で合金の炭

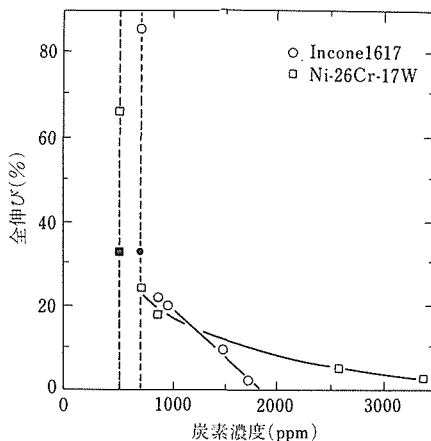


図 18 耐熱合金加速浸炭材の炭素濃度と室温引張延性の関係。点線は溶体化処理材の炭素濃度、点線上の白抜きは溶体化処理材、黒抜きはその 950°C、1000h 時効材の値を示す。

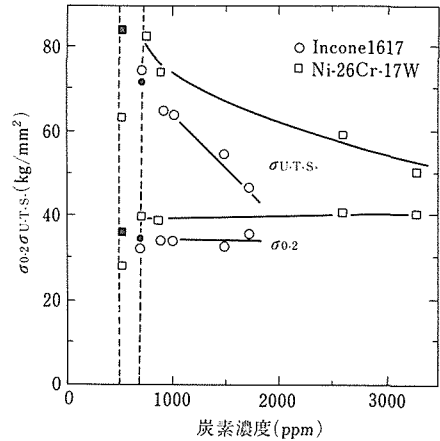


図 19 耐熱合金加速浸炭材の室温における 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) 及び引張強さ ($\sigma_{U.T.S.}$) と炭素濃度の関係。点線、白抜き、黒抜きは図 18 と同じ意味を持つ。

素量が 2000ppm 以下で破断伸びが 0 となる。一方 1402 はそれに比べるとゆるやかに低下し、3000ppm 以上でも $\sim 2\%$ 程度の延性は保っている。

耐力及び引張強さについてみると、インコネル 617 は単純時効によりほとんどその強度上昇が認められないのに対し、1402 では耐力、引張強さも上昇している。これら材料の浸炭による耐力の変化はインコネル 617 ではないが、1402 では最初上昇し後は微増している。

浸炭によると引張強さの変化は、破断伸びの変化と同様にインコネル 617 では急激にまた 1402 ではゆるやかに低下していく。

Ennis らはインコネル 617, インコロイ 800H, Ni-16Fe-20Cr, Ni-16Fe-15W について浸炭による室温張性質の変化を調べた⁽¹⁴⁾。図 20 はその結果である、インコネル 617 については図 18, 19 とほぼ同じ結果であるので省いた。図 17 のインコネル 617 と図 20 のインコロイ 800H を比較すると、浸炭による延性低下はインコロイ 800H のほうがゆるやかである。この理由として彼等は、炭素の固溶度が鉄基合金 (800H) のほうが Ni 基合金 (617) よりも大きいこと、及びインコネル 617 は Mo を含んでいるので M_6C を作りやすいためであることを挙げている。また M_6C については、一般に粒界に炭化物が網目状に大きく成長することが延性低下の原因となるが、炭化物の、金属/炭素の比が大きいほうが同じ炭素量でも大きな体積を持つことから M_6C のほうが $M_{23}C_6$ (800H の主たる析出物) よりも延性に対しては有害であるとしている。本実験結果についても同様な解釈

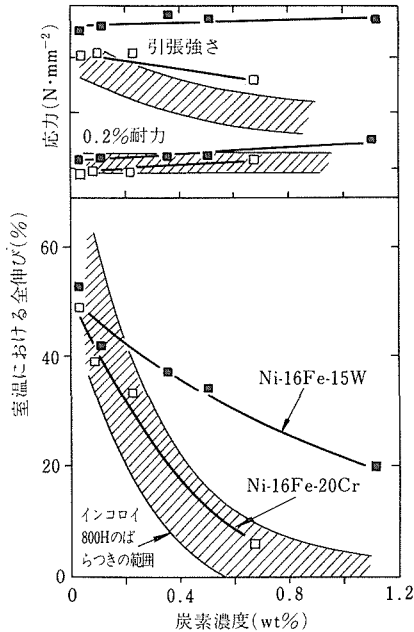


図20 耐熱合金加速浸炭材の炭素濃度と室温引張性質の関係

ができると思われる。すなわち 1402 では α -w と $M_{23}C_6$ が析出するが、インコネル 617 では $M_{23}C_6$ と M_6C が析出するので両合金について $M_{23}C_6$ あるいは M_6C の増加傾向を前述の相対的 X 線強度比 R で評価した。その結果を表 8 に示す。この表から浸炭時間の増加に伴い、 M_6C がインコネル 617 では増加していることがわかる。同合金の金属組織観察結果から、 M_6C は粒界に粗大に網目状に析出していることが確認された。このような事実から、 M_6C は延性にとって有害な析出物であると結論される。

表 8 He-0.1%CH₄中950℃の時効時間と析出物の相対的X線強度比(R)の関係

時効時間 (h)	1402	R	INCO, 617
	$M_{23}C_6$		M_6C
	I_{L-W}		$I_{M_{23}C_6}$
50	0.14		0.48
500	0.83		0.81

Ennis らは更に、浸炭による延性低下を防ぐには、炭素の固溶度を上げること、金属／炭素原子比の低い炭化物の形成が必要であること、及び炭化物の析出形

態を粒界析出型から粒内析出型に変えることを挙げている。また、最後の析出形態については Mo や Cr を W や Nb で置きかえることにより可能であることが示されている⁽¹⁵⁾。

図 20 の Ni-16Fe-20Cr 及び Ni-16Fe-15W は、彼らの考えを検証するのに使われたモデル合金で、前者は粒界に炭化物が析出される型の合金、後者は粒内に WC が析出する型の合金である。図 20 から、引張延性、耐力、引張強さとも Ni-16Fe-15W のほうが Ni-16Fe-20Cr よりも浸炭に対して劣化をあまり示さず優れていることがわかる。

そこで本研究では、試みに Ni-16Fe-15W とほぼ同様の組成の合金を作り、大気中 4kgf/mm² および 3kgf/mm² の応力でクリープ破断試験を行ったところ、炭素無添加材は 3kgf/mm² の負荷で 6h、炭素 0.05% 添加材は同応力で 45h で破断した。前述の 1402 が大気中 4kgf/mm² でも約 1000h のクリープ破断寿命を有していることを考えると Ni-16Fe-15W 合金のそれはあまりにも短い。この原因は、主として同合金では粒界析出物がないため、粒界すべりが起きやすいことによると思われる。

以上のことから、浸炭による延性の低下を減少させるには Ennis らの考え方が有効であるが、それだけではクリープ破断強度をある程度確保することすら不可能であることがわかる。クリープ破断強度を維持しつつ、浸炭による延性低下を極力おさえるには、炭化物を含めた析出物の種類、析出形態の制御が必要と思われるが、これについては現在発展しつつある合金設計の手法により、近い将来解決されるであろう。

3. 4 小括

高温ガス炉中間熱交換器用耐熱合金について 900℃あるいは 1000℃の不純 He 雰囲気中のクリープ破断特性及び同合金の加速浸炭材の室温引張性質と金属組織との関係を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) B と Zr を添加した Ni-26Cr-17W (1402: 金材技研開発合金は原研開発合金 (6362) 及び大プロ開発合金 (113MA, KSN) に比べて優れたりクリープ破断特性を有していた。この原因は、B の添加により粒内に 0.2 μ m 以下の $M_{23}C_6$ が均一に密に析出し、この状態が長時間 (～2500h) まで安定なため、他の合金と比較して定常クリープ速度が著しく低下したこと、及び Zr の添加により、粒界クラックの表面エネルギーが上昇し、クラックの発生、進展が抑制され、破断延性が向上したことにある。

上記4合金とも炭化物の他に $\sim 2\mu\text{m}$ 長さの $\alpha\text{-w}$ が棒状に析出しており、析出形態に大きな差は認められなかった。

(2) ハステロイ XR のクリープ破断特性に及ぼす B の添加効果を金属組織学的観点から検討した結果、B は同合金においても M_{23}C_6 を均一微細かつ密に又長時間安定に析出させるために、定常クリープ速度を低下させる効果を有していた。更に B 添加はクリープ破断特性に有害な M_6C 、 M_{12}C および Fe_3Mo_2 の析出量を減少させる効果を持っていた。このため同合金においてもクリープ破断特性は B 添加により向上した。

(3) いずれの合金も不純 He 中で浸炭を示したがクリープ破断強度に劣化は認められなかった。

(4) 1402 とインコネル 617 について加速浸炭による室温延性の低下挙動について検討した結果インコネル 617 では炭素量 2000ppm 以下で破断伸びが 0 となったが、1402 ではそれが 3000ppm 以上でも $\sim 2\%$ 程度の伸びを示しかつ、炭素量の増加による延性低下もインコネル 617 よりもゆるやかであった。この原因はインコネル 617 では浸炭により M_6C が粒界に粗大に析出するのに対し、1402 では M_{23}C_6 が粒界に析出するためである。粒内のみに WC を析出する Ni-16Fe-15W は浸炭に対して延性の低下を示さないという点では 1402 よりも優れているが、 1000°C でのクリープ破断強度は 1402 に比べて格段に劣っていた。

4 総 括

高温ガス炉中間熱交換器用耐熱合金の機械的性質と組織の関係及び脱浸炭挙動とその防止法としての酸化物被覆膜の有用性について主として高温下の不純 He 中での試験結果をもとに検討した。その結果以下の結論が得られた。

(1) $900\sim 1000^\circ\text{C}$ でのクリープ破断特性の向上をはかるためには、なかでも定常クリープ速度を低下させるには M_{23}C_6 を長時間、粒内に均一、密にかつ微細に析出させるのが有効である。そのためには B の微量添加が有効であることが金材技研開発合金 (Ni-26Cr-17W-B-Zr) 及びハステロイ XR (40ppmB 入り) で見出された。また合金種によってはクリープ破断特性を劣化させる析出物 (M_6C 、ラーベス相等) の析出量も減少させる役割を微量の B は持っていると考えられる。

(2) 金材技研開発合金は微細な M_{23}C_6 が粒内に少なくとも $\sim 2500\text{h}$ までは安定に存在していたため定

常クリープ段階が他の合金と比べて格段に長く、破断寿命にも著しい差が出た。また、本合金は環境との両立性にも優れていることが証明された。今後の問題として、微細な M_{23}C_6 がその状態でどれほど長時間に耐えるか、あるいは耐えるためにはどうすべきか検討する必要がある。

(3) 浸炭による室温延性の低下は M_6C 析出型合金で著しいことが確認された。これは粒界に粗大に M_6C が析出するためである。粒内にのみ析出が生ずる合金では浸炭による延性の低下は少ないものの 1000°C でのクリープ破断強度が非常に小さかった。したがって、クリープ破断強度を維持しつつ、浸炭による延性低下を極力おさえるには、炭化物を含めた析出物の種類、析出形態の制御が必要である。

(4) 耐熱合金の脱浸炭を抑制するために Si 酸化物 ($\text{SiO}_x: 0 < x \leq 2$) 及び Al 酸化物 ($\text{Al}_x\text{O}_y: \frac{y}{x} \leq 1.5$) をインコネル 617 表面に被覆してその効果を不純 He 中で調べた結果、Si 酸化物被覆の場合は化学量論組成 SiO_2 の膜が耐食性に効果的であるが 1000°C では膜と基板との反応によりその効果が低下する。一方、Al 酸化物被覆の場合は 1000°C で基板と膜の反応は起こらないが、 Al_2O_3 組成膜では熱歪による割れが生じ、その割れを通して酸化、浸炭が進行する。しかし Al_xO_y ($\frac{y}{x} < 1.5$) 組成の膜では割れが起きず、 Al_2O_3 よりも優れた耐食性を示した。

(5) Al_2O_3 被覆材の脱炭性雰囲気中クリープ試験の結果、非被覆材と比較してクリープ破断特性の格段の向上、及び良好なる耐食性が示された。

参 考 文 献

- 1) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **40** (1976), 32.
- 2) 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 鉄と鋼, **71** (1983), 1006.
- 3) Hosoi, Y. and Abe, S.: Metall. Trans., **6A** (1975), 1171.
- 4) 依田連平, 外: 「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」最終成果報告書, 金属材料技術研究所 (1981).
- 5) 田辺龍彦, 坂井義和, 四竈樹男, 藤塚正和, 吉田平太郎, 渡辺亮治: Nucl. Tech., **66NO2**, (1984), 260.
- 6) Douglass, D. L. and Armigo, J. S.: Oxid. Met., **2** (1970), 207.
- 7) 鈴木 正, 外: 研究報告集 8, 金属材料技術研究所 (1986), 75.
- 8) 渡辺力蔵, 千葉芳孝: 鉄と鋼, **66** (1979), 1013.
- 9) 岡田雅年, 外: JAERI-M, 87-193, 日本原子力研究所, (1987).
- 10) 近藤達男, 外: JAERI-M, 86-003, 日本原子力研究所, (1986).
- 11) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 日本学術振興会耐熱材料委員会研究報告, **20**, No3 (1979), 253.

- 12) Kurata, Y., Ogawa, Y. and Kondo, T. : Nucl. Tech., **66** (1984), 250.
- 13) Schubert, F. Bruch, U. Cook, R. Diel, H. Emmis, P. J. Jakobeit, W. Penkalla, H. J. Heesen, E. te and Uilrich, G. : Nucl. Tech., **66** (1984), 227.
- 14) Ennis, P. J., Mohr, K. P. and Schuster, H. and : Nucl. Tech **66** (1984), 363.
- 15) Mohr, K. Ennis, P. J. Nickel, H. and Schuster, H. : Proc. 4th European Conf. Fracture, Leoben, Anstrieu, **1** (1982), 307.

研究発表

(口頭)

- 1) インコネル 617 の不純ヘリウム中腐食および SiO_2 被覆の膜厚の影響, 坂井義和, 四竈樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
- 2) Ni-26Cr-17W 合金の大気中クリープ破断特性, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
- 3) 1000°C における Ni-Cr-W 系超耐熱合金中の炭化物と α -W の析出, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日米超耐熱合金会議 (裾野), 59. 12.
- 4) α -w 及び γ 析出強化 Ni 基耐熱合金の強化因子に及ぼす不純ヘリウム環境効果, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- 5) Ni-26Cr-17W 合金の 1000°C における時効挙動と He 中腐食挙動, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- 6) アルミ酸化物をコーティングしたインコネル 617 の不純ヘリウム雰囲気中の腐食挙動, 坂井義和, 四竈樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 7) 高温ガス炉用 Ni 基超耐熱合金の強化因子に及ぼす不純ヘリウム環境効果, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 8) ハステロイ XR 合金の不純ヘリウム中クリープ破断特性に及ぼすボロン添加の影響, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 60. 10.
- 9) Ni-26Cr-16W 系合金のクリープクラックにおける不純 He 及び大気の影響効果, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本学術振興会, 耐熱材料委員会, 61. 3.
- 10) Environmental Effect of HTGR-Helium at Creep Crack of Ni-Base Heat Resisting Alloys at 1000°C, Abe, F. Tanabe, T. クリープ国際会議 (東京) 61. 4.
- 11) Al_2O_3 を被覆したインコネル 617 の脱炭雰囲気中でのクリープ特性, 坂井義和, 四竈樹男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
- 12) Ni 基超耐熱合金の高温低サイクル疲労寿命に及ぼす微量元素の添加効果, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 岡田雅年, 日本金属学会, 61. 10.
- 13) Ni-Cr-W 改良合金の不純ヘリウム中クリープ破断特性, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 岡田雅年, 小川豊, 中島 甫, 日本鉄鋼協会, 62. 4.
- 14) Ni 基耐熱合金の浸炭による引張延性の低下挙動, 田辺龍彦, 森藤文雄, 坂井義和, 中沢静夫, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 15) ハステロイ XR 溶接継手材の不純ヘリウム中クリープ破断特性, 坂井義和, 田辺龍彦, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- (誌上)
- 1) Creep Rupture Properties of Superalloys Developed for Nuclear Steelmaking, Tanabe, T., Sakai, Y., Shikama, T., Fujitsuka, M., Yoshida, H., Watanabe, R., Nucl. Tech. **66** (1984), p 260.
- 2) Effect of Carbides on kinetics of α -W Precipitation in Ni-26Cr-17W at 1000°F, Abe, F., Tanabe, T., Z. Metallkde, **76** (1985), p 293.
- 3) Effect of Alloy Composition on Precipitation Behavior of Carbide and α -W in Ni-Cr-W Alloys at 1000°C, Abe, F., Tanabe, T., Z. Metallkde, **76** (1985), p 479.
- 4) Change in Lattice Spacing of Nickel by dissolved Cr and W, Abe, F., Tanabe, T., Z. Metallkde, **76** (1985), p 420.
- 5) Precipitation of Carbides and α -W in Ni-Cr-W Superalloys at 1000°C, Abe, F., Tanabe, T., Proc. Japan-US seminar on Superalloys, editd by JIM, (1985), p 57.
- 6) Creep Rupture Properties of Ni-base Heat Resisting Alloys in Two He Environments of HTGR, Abe, F., Saka : Y., Tanabe, T., Araki, H., Suzuki, T., Yoshida, H., Watanabe, R., Trans I.S.I.J., **25** (1985), p 1087.
- 7) 不純ヘリウム中におけるオーステナイト系耐熱鋼の脱炭および浸炭挙動におよぼす Si の影響, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 鉄と鋼, **71** (1985), p1382.
- 8) 珪素酸化物をコーティングしたインコネル 617 の不純ヘリウム中での腐食挙動, 坂井義和, 四竈樹男, 田辺龍彦, 鈴木 正, 鉄と鋼, **71** (1985), p 1375.
- 9) Creep Rupture Properties and Their Degradation of Heat Resistant Alloys for Nuclear Steel-making in Helium and Reducing Gas Atmospheres, Tanabe, T., Shikama, T., Sakai, Y., Fujitsuka, M., Arai, H., Yoshida, H., Watanabe, R., Trans N.R.I.M., **27** (1985), p 254.
- 10) Creep Rupture Properties of Ni-Cr-W Alloys for Nuclear Steel-making in Helium and Reducing Gas Atmospheres, Tanabe, T., Shikama, T., Sakai, Y., Fujitsuka, M., Arai, H., Yoshida, H., Watanabe, R., Trans. N.R.I.M., **27** (1985), p 246.
- 11) Environmental Effect of HTGR-Heat Creep Crack of Ni-base Heat Resisting Alloys at 1000°C, Abe, F., Tanabe, T., Proc. Int. Conf. Creep. Tokyo (1986), p 111.
- 12) Environmental Effect at Cracks of Ni-26Cr-17W During Creep at 1273k, part I : in Impure Helium Abe, F., Tanabe, T., Z. Metallkde, **77** (1986), p 116.
- 13) Environmental Effect at Cracks of Ni-26Cr-17W During Creep at 1273k, part II : in Air, Abe, F., Tanabe, T., Z. Metallkde, **77**(1986), p 195.
- 14) Silicon oxide coatings as corrosion Protection Shikama, T., Sakai, Y., Okada, M., Thin solid Films, **145** (1986), p 89.
- 15) The Effect of Boron Addition on the Creep Rupture Properties of Hestelloy XR in an Impure Helium Environment, Tanabe, T., Abe, F., Sakai, Y., Okada, M., Trans I.S.I.J., **26** (1986), p 968.
- 16) 超耐熱合金の脱浸炭とその機械的性質に及ぼす影響, 田辺龍彦, 坂井義和, 材料科学, **23** (1987), p 290.
- 17) 高温原子炉 Ni-Cr-W 系超合金のヘリウム雰囲気におけるクリープ及び疲労挙動の研究, 岡田雅年, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 坂井義和, 近藤達男, 中島 甫, 小川豊, 辻宏和, 倉田有司, JAERI-M 87-193, 日本原子力研究所.

極低温・超高压力技術を利用した超電導材料の研究

経常研究

極低温機器材料研究グループ

川村春樹^{*1}, 太刀川恭治^{*2}, 田中吉秋^{*3}

昭和 60 年度～昭和 61 年度

要 約

圧力誘起超電導を示す多くの物質でその T_c が加圧経路によることがわかった。加圧経路の違いは圧力の性質の違いを生ぜしめると同時に構造相変態にも影響を及ぼす。この相変態の違いによって加圧経路による T_c の増大が生じたものと考えられる。一方、低温下の圧力を手軽に測定する方法として Bi の T_c 測定から決める方法を提案した。

1 はじめに

超高压力は結晶の格子定数を縮め、さらに常圧下では存在しない相を創成する。そのような平衡状態下では存在しない状況での物質の超電導性の探索は、新しい超電導体の可能性を模索する際に一つのヒントを与える。本研究はこのような観点から超高压力、極低温下での研究を行ったものである。技術的には極低温下の圧力を簡易に知る方法が不足しているので、極低温用の圧力マノメーターの開発を並行して行った。2 章に圧力マノメーターについて、3 章で圧力誘起超電導について述べる。

2 低温用圧力マノメーター

低温下の圧力測定に利用できる圧力スケールは NaCl の格子定数を測定する NaCl スケールとルビーのケイ光スペクトルによるルビースケールのいずれかである。低温下で光学的測定を行う場合は上記の測定を同時に行えばよいが、電磁氣的測定の場合、二種の異なる物性を同時に測定することが困難な場合が多い。したがって、各種の低温用圧力マノメーターを開発することは有益である。ここでは室温の相転移による電気抵抗の変化から圧力定点となっている Pb と Bi の超電導遷移温度をルビースケールによる圧力の関数として定め、圧力マノメーターに使用する道を拓いた。

2. 1 実験

圧力発生：半球座型受皿をもったダイヤモンドアン

ビルセルを用い、サンプルアセンブリーは通常のメタルガスケット方式を採用した。圧媒体はメタノール・エタノール混合液を用い、加圧を常に室温で行った。

圧力決定：4.2K 中で T_c 測定に先だちルビーのケイ光スペクトルを測定した。圧力はケイ光スペクトルの圧力シフトと温度シフトの単純和から定めた。すなわち、実測された室温 1bar からの波長シフト、 $\Delta \lambda$ (Å) に 10Å を加え、 $\Delta \lambda_{PT}$ とし、

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{5} [(\lambda_0 + \Delta \lambda_{PT}) / \lambda_0^5 - 1] \\ (\lambda_0: 1 \text{ 気圧, 室温中})$$

の関係から、低温中の圧力を定めた。 $\Delta \lambda_{PT}$ の誤差は $\pm 1\text{Å}$ と評価できるので、圧力誤差は $\pm 0.3\text{GPa}$ 以内と考えられる。

T_c 測定：誘導法的一种であるリンドセイ・ブリッジを基本にした反磁性シールド板による磁束集中方式によって超電導遷移を検出した。温度はゲルマニウム温度計により定めた。絶対精度は $\pm 0.1\text{K}$ 以内である。

2・2 結果

図 1 に Pb の T_c の圧力依存性を示す。 T_c 及び圧力測定共幅射冷却中でないと正確には定まらないため、また、比較的低圧で T_c が低くなるため、マノメーターとしては 25GPa 程度までの使用に限られる。測定点はほぼ直線上にのるため、 T_c から圧力が以下の式で決めることができる。

$$P(\text{GPa}) = -4.51 T_c (\text{K}) + 30.52$$

一方、より高い圧力は Bi の T_c から決めることができる。Bi は 7.5GPa で bcc の Bi (V) 相に転移するが、この相は安定で、すくなくとも 40GPa までは bcc 構造を保っている。

現在の所属：^{*1} 姫路工業大学工学基礎研究所

^{*2} 東海大学工学部 ^{*3} 第 1 研究グループ

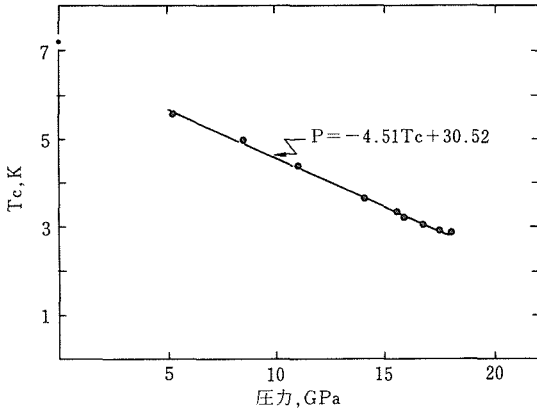


図1 鉛の T_c の圧力依存性

図2にBi (V) 相の T_c vs P を示す。 T_c は圧力の増加につれて、指数関数的に低下している。補間関数として、以下の関数を選ぶ。

$$P(\text{GPa}) = 29.56 (\ln 10.69 - \ln T_c(\text{K}))$$

図中、点線はこの関数を表わす。測定値を表1に示す。補間関数は実測値を±1%以内で再現している。 dT_c/dP の値は比較的大きく、また T_c も高いので、高圧領域のマノメーターとして、Biが有用であることがわかった。

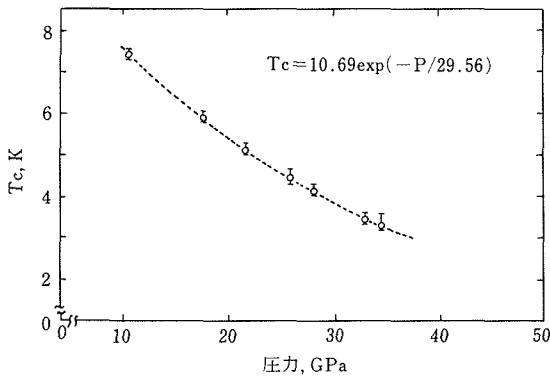


図2 ビスマスの T_c の圧力依存性

表1 ルビースケールによる圧力と T_c の実測値

P (GPa)	T _c (K)
10.67	7.43
17.73	5.90
21.70	5.13
26.05	4.47
28.08	4.14
32.89	3.47
34.51	3.32

3 圧力誘起超電導

本研究で取り扱った物質は三つに分類することができる。(I) $(\text{CSe}_2)_n$, (II) リン及びリン-ヒ素合金, (III) 半導体 (Si, Ge, GaP), これらの物質はいずれも常圧下では超電導を示さないが、高圧力下で超電導が誘起される。

3・1 $(\text{CSe}_2)_n$

最近の有機超電導体は π 電子の重なりによって生じているが、 CSe_2 はセレン分子を含む最も簡単な π 電子共役系である。もちろん分子のままでは伝導性がないため、共役系の延伸をはかる目的で、高温高圧処理を行い、超電導性を調べた。

テフロンセル中に CSe_2 を入れ5kb, 130℃で数時間熱処理をほどこすと、黒色の結晶質の物質が得られた。伝導率は $50\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ と通常の有機導体に近い伝導性のものが得られた。抵抗の温度依存性、 $\rho_{1.7}/\rho_{300}$ は2~3と小さく、100K程度まではほとんど温度依存性がないので、金属的であると考えてさしつかえない。しかし、1.7Kまで常圧では超電導を示さない。

この物質の高圧下の電気抵抗の振舞いを調べた。図3にその結果を示す。縦軸は常圧の値を1として規準化したものである。3GPa付近で異常がみられる。狭い圧力範囲で高伝導状態を経て、低伝導状態へ移る。10GPa以上では抵抗の圧力変化はなく、ほとんどフラットとなる。室温で20GPa以上に加圧し、圧力を保持して、抵抗の温度変化を測ったが、2.1Kまで超電導にはならなかった。

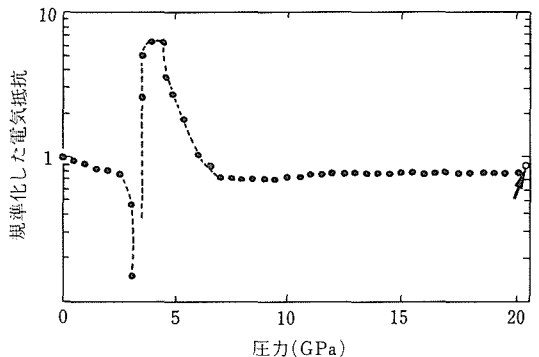


図3 結晶質 $(\text{CSe}_2)_n$ の電気抵抗の圧力変化

一方、常圧のまま液体ヘリウム温度中で加圧すると、図4のように22GPaを越えた圧力で、超電導があらわれた。更に圧力を加えると、転移はシャープになるが、超電導開始温度はほとんど変化しなかった。

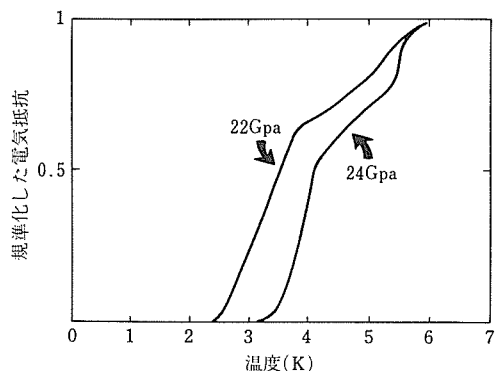


図4 結晶質(CSe₂)_nの低温加圧での超電導遷移曲線

この超電導特性の加圧経路の依存性を明らかにするため、この物質のX線回折とEXAFSの実験を行った。結晶構造的には、Hexagonal Seと同じパターンを与えた。また、EXAFSの結果から、Se-Se結合がmainであり、Se-C、Se=C結合が存在しないことがわかった。これらの結果から(CSe₂)_nの高温高压処理で、CSe₂は当初の予想に反し、重合ではなく分解反応が進んだものと考えられる。すなわち、Hexagonal Seとグラファイト及び少量の非晶質相の混相とに分解したものと推論される。

上記の結果は超電導の結果と矛盾する。すなわち、Hexagonal Se及びグラファイトとも、圧力誘起超電導は示さない。したがって、低温下の加圧で得られた超電導は何らかのエンハンス効果が働いていると考えられるが、現在のところ明らかにはなっていない。

3・2 リン及びリン-ヒ素合金

リンは圧力や温度により分子性を解放させ、黄リンから赤リン、斜方晶黒リン、菱面体黒リン、単純立方晶黒リンへと変換され、これに応じて物性も絶縁体、半導体、半金属、金属へと変る。

3. 2. 1 圧力誘起相転移

大気圧、室温下で黒リンの結晶構造は層状の斜方晶で、4.6GPa付近で菱面体晶に、約10GPaで単純立方晶に相転移する。黒リンの圧力誘起相転移は静水圧性の程度に対してきわめて敏感である。図5は室温、静水圧下における転移圧付近のX線回折パターンである。4.44GPaと4.77GPaの間で相転移はかなり鋭く起こっている。しかし約5.8GPaまで斜方晶のピークは残っており、菱面体晶と斜方晶が相共存しやすい特徴が、静水圧下においてすら見出される。準静水圧下では転移圧は高压側にシフトし、4.8から8GPaの範囲で両相が共存する。

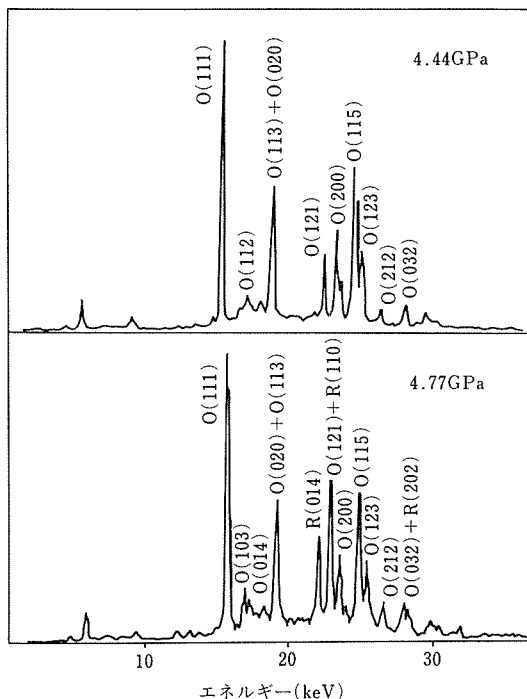


図5 室温、静水圧下における黒リンのX線回折パターン
O：斜方晶，R：菱面体晶

図6は液体窒素温度中での回折パターンである。NaClの回折ピークから圧力が決定される。77K下では斜方晶→菱面体の転移は6GPa付近ではじまり、両相は高い圧力まで共存する。又、約10GPaで単純立方晶があらわれ、この圧力付近で三相が共存している。

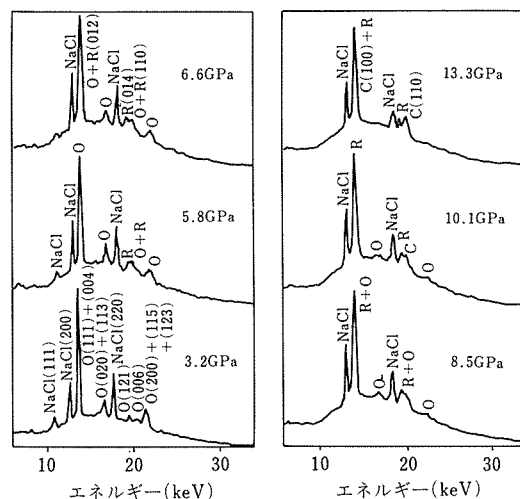


図6 77K、高压下における黒リンのX線回折パターン
O：斜方晶，R：菱面体晶，C：単純立方晶

図7は更に低い温度(11K)での回折パターンである。圧力は25GPaである。主ピークは単純立方晶であるが、斜方晶らしきピークも存在している。極低温下においても斜方晶から菱面体晶をへて単純立方晶に変わるのは室温の時と同じであるが、転移のはじまる圧力は温度が下がるにつれて上昇する。また、相共存する圧力領域も室温にくらべ広がっている。極低温下での加圧は静水圧とはほど遠く、極低温下での転移には非静水圧性が重要な役割をはたしている。

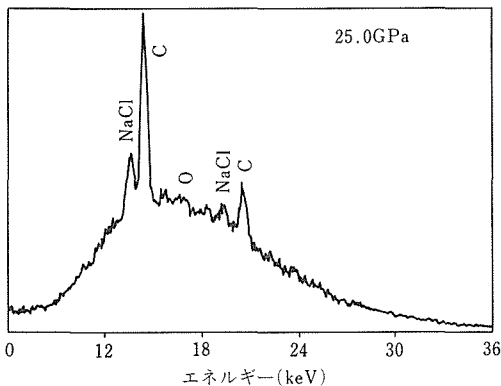


図7 11K, 25GPa下における黒リンのX線回折パターン

3. 2. 2 超電導

図8に模式的黒リンの状態図と超電導の測定を行った加圧経路を示す。経路A1は室温で16GPaまで加圧し、単純立方晶をつくり、その後4.2Kに冷却して超電導を測り、4.2K下で加圧をくりかえしながら T_c を測定する。経路A2は室温で22GPaまで加圧したあと、A1と同様な実験を行う。経路Bは室温で8.7GPaまで圧力を上げ、菱面体晶をつくった後4.2Kに下げ T_c を測定し、この温度で再び圧力を上げる。経路Cは77K中で8GPaまで加圧し、斜方晶と菱面体晶の共存相をつくったあと、4.2Kまで温度を下げ、この温度で加圧して T_c を測定する。経路Dは大気圧下で温度を4.2Kに下げ、加圧しながら T_c を測定した。

図9にこれら5つの経路に従って測定された T_c の圧力依存性を示す。経路A1, Bの T_c は約6Kで加圧によりほんのわずかに上昇するだけである。経路A2はA1と同様に単純立方晶をつくったあとの加圧であるが、高い T_c が得られている。経路C, Dは低压領域では T_c の値が異なるが、高压領域では10K以上の高い T_c が得られている。

Wittigらは圧力をたえず室温で上げながら黒リンの

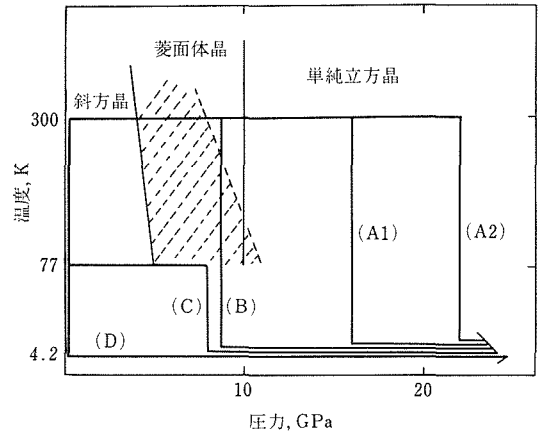


図8 黒リンの模式的状態図と加圧経路(破線は相共存している領域)

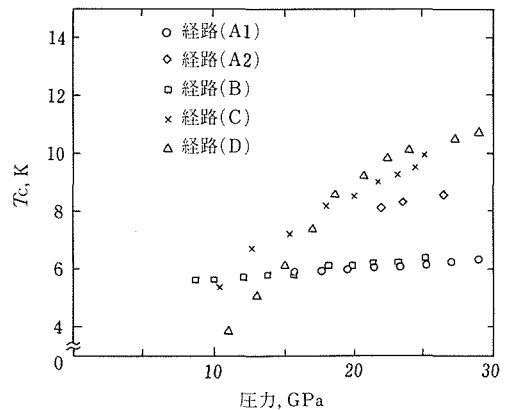


図9 5つの加圧経路にしたがって測定された T_c の圧力依存性

超電導を測定した。その結果と経路Dの T_c の圧力依存性を図10に示す。Wittigらは室温で4.4GPaまで加圧したあと4.2Kに下げて超電導を観測した。その後再び温度を室温に上昇させ、圧力を上げて、また、4.2Kに下げるというやりかたで T_c の圧力依存性を得た。 T_c は圧力と共に急上昇し、約12GPaで極大に達し、少し T_c を下げたあと、再び急上昇し、23GPa付近でまた低下する。彼らが超電導を観測した4.4GPaでは、図8に示されているように黒リンの構造は斜方晶である。圧力媒体や加圧のしかたで菱面体が少量まじることはありえるが、ほとんどが斜方晶である。一方、経路Dで超電導が測定されはじめた10GPa付近は、極低温で斜方晶から菱面体の転移がはじまる圧力であるが、かなりの部分は斜方晶である。ここでの T_c は4.4GPa下のWittigらによって得られた T_c よりも高いのは、すでに少量の菱面体が混じっているから

であろう。意識的に斜方晶と菱面体を混ぜた経路 C では経路 D よりも低压領域で高い T_c が得られていることから明らかである。

室温で 8~10GPa, 極低温下では 13~15GPa はほぼ菱面体晶のみで, T_c は 5~6K である。単純立方晶があらわれはじめるのは室温で 10GPa, 極低温下では 15GPa 以上である。Wittig の結果で 12GPa 付近で T_c の極大がみられるのは相共存の影響と思われる。完全な単純立方晶の T_c は経路 A からわかるように約 6 K である。しかしこれは 20GPa をこえると T_c は急上昇する。経路 D には Wittig らのような極大や極小がみられない。これは室温で加圧するよりも 4.2K で加圧した方がより共存しやすいということと密接に関係している。更に一方は約 10K で最高値に達し、やがて T_c が下降する。しかし、経路 D ではさらに上昇をつけ、約 11K の T_c となる。この結果のちがいは黒リンの超電導の High- T_c は単純立方晶に大きく依存しているが、決してそれだけではないことを示唆している。

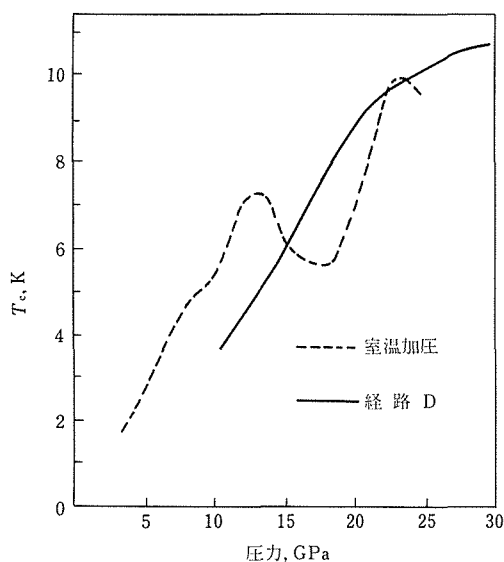


図10 室温加圧と経路Dでの T_c の圧力依存性

図 11 に高純度赤リンを出発物質として経路 D で加圧した時の超電導転移の様子を示す。赤リンは高压下で黒リンに変わるので、経路 D と同じ結果になるものと思えるが、 T_c は黒リンを出発物質とした場合よりもはるかに高く 13K に上昇する。on set では 17~18K という単体としては考えられないような高い転移温度を与える。赤リンは特定の構造を持っているわけではなく、結晶質のものもあれば非晶質もある。ど

のような状態であれ高压下で直接黒リン化される。それゆえ、赤リンから出発することは相転移が一回増すことになり、相の不均一性は黒リン出発の時よりも増加する。これは High- T_c 超電導を引きだしている可能性が大きい。

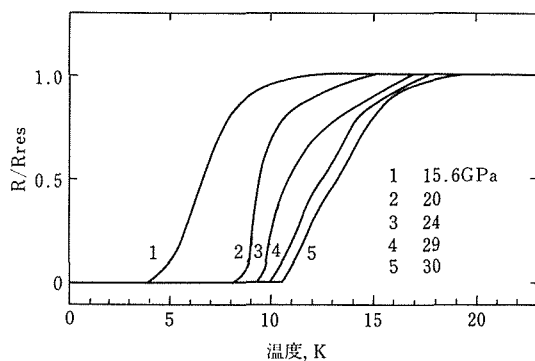


図11 高純度赤リンを出発物質として、経路Dで加圧したときの超電導転移

図 12 は黒リンーヒ素合金の T_c の圧力依存性を示す。これは黒リンの経路 D と同じ経路の実験結果である。図中の黒リンーヒ素合金の構造は大気圧下で黒リンと同じ斜方晶である。菱面体晶への転移は黒リンよりも高压側に、またヒ素の含有量が多くなるほどより高压側に移動する。したがって、黒リンにくらべ超電導が観測されだす圧力も高くなる。 T_c は圧力の増加とともに黒リン同様に上昇するが、黒リンよりも高い T_c はいまのところ得られていない。As を 10% たらす合金は黒リンよりも小さい格子定数をもっているため、 T_c 上昇は加圧による格子定数の縮みとは無関係と考えられる。

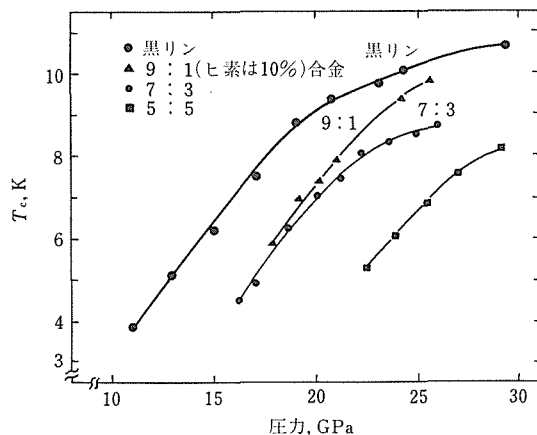


図12 黒リンーヒ素合金の T_c の圧力依存性

3. 3 Si, Ge, GaP

前節のリンと同様高圧下で絶縁体—金属転移を起こす物質の低温加圧を行った。

これらの物質はいずれも高圧下で構造相変態を伴って、絶縁体—金属転移を起こし、抵抗が五桁以上と変る。したがって抵抗変化のみの測定から相転移の有無が確認できる。そこで、室温で圧力誘起相転移を起こさせた後低温下で T_c を測定する場合（経路 A）と常圧下で低温下にさげ、低温中で加圧する場合（経路 D）との T_c の違いを測定した。

図 13-(a), (b) は Si の抵抗の温度変化である。図 13(a) は経路 A にそってのものであり、三角印は約 10K での値である。したがって、10GPa での丸印と三角印は、同じ圧力での 300K から 10K までの抵抗の温度変化に対応する。図から明らかなように 10GPa で絶縁体—金属転移がシャープに起こっていることがわかる。図 13-(b) は経路 D に沿っての抵抗測定の結果である。

10GPa あたりで、前と同様、抵抗が急に小さくなっている。転移はややブロードである。超電導は転移の途中でおこり、突然抵抗が零になる。(b) の三角印も T_c 直上の抵抗値であり、約 10K での値である。この経路で超電導がおこる最低圧力（～10GPa）での抵抗値は数 100 Ω （比抵抗～ $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ ）と非常に大きな値である。 T_c 直上の抵抗値は加圧と共に急激に減少し、20GPa ぐらいで、通常の金属と同程度の値となる。二つの経路による T_c の圧力依存性を図 14 に示す。丸印、三角印はそれぞれ経路 A, D に対応している。経路の違いによる T_c 差は約 1K と、低温加圧では T_c がエンハンスされている。縦棒は遷移巾をあらわしており、 T_c 増大が圧力勾配の問題ではないことがわかる。

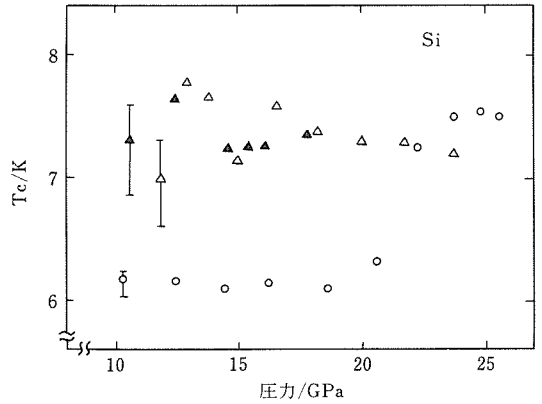


図14 Siの二つの経路に沿っての T_c の圧力依存性

図 15, 図 16 に同様に測定した T_c の圧力変化を示す。いずれも低温加圧で、高い T_c が得られることがわかる。特に GaP の場合、3.9K から 10.4K へと大巾な T_c の上昇が観測された。低温加圧時の金属相が、室

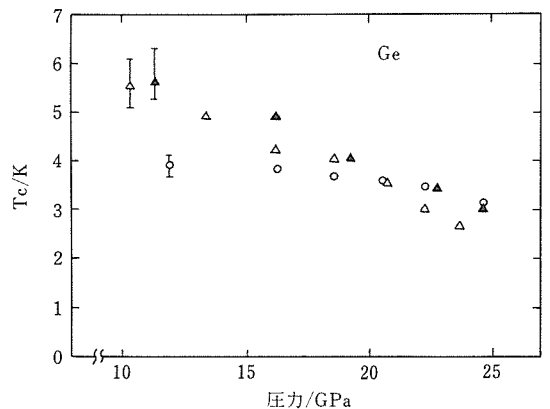


図15 Geの二つの経路での T_c の圧力依存性

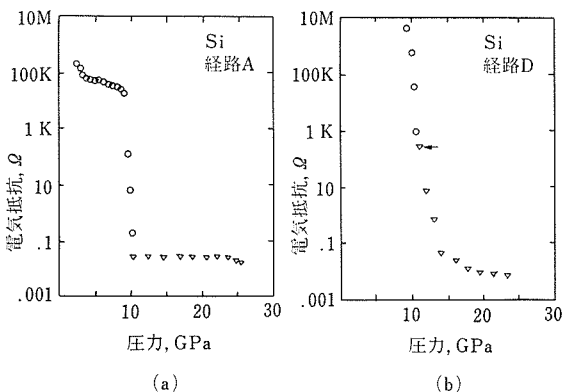


図13 Siの電気抵抗の圧力変化。(a)経路A, (b)経路D

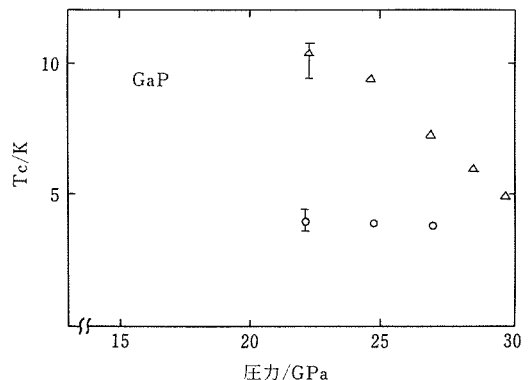


図16 GaPの二つの経路での T_c の圧力依存性

温加圧で得られる金属相と同じ相であるかどうかの確認は未だ行っていないが、高い圧力で両者の T_c がほぼ同じ値になるため、最終的には同じ相になっているものと推論される。したがって、これらの半導体においても相変態が T_c 上昇にからんでいるようだが、詳細は今後の問題として残されている。

研究発表

(口頭)

- 1) 低温加圧における超伝導遷移温度の圧力変化—黒リンとゲルマニウム, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 第 26 回高压討論会, 60. 10.
- 2) 低温加圧による T_c -enhancement, 川村春樹, 太刀川恭治, 日本物理学会第 41 回年会, 61. 4.
- 3) 高压下における黒リン—ヒ素合金の超電導, 城谷一民, 円谷和彦, 川村春樹, 太刀川恭治, 日本物理学会分科会, 61. 9.
- 4) 低温加圧における半導体の T_c -P 依存性, 川村春樹, 城谷一民, 太刀川恭治, 日本物理学会分科会, 61. 9.
- 5) 静水圧および準静水圧下における黒リンの圧力誘起相転移, 城谷一民, 板倉賢一, 下村理, 李喆雨, 福島清太郎, 川村春樹, 辻和彦, 秋本俊一, 第 27 回高压討論会, 61. 10.
- 6) 低温下の圧力スケール—ルビースケールによる T_c vs P, 川村春樹, 太刀川恭治, 第 27 回高压討論会, 61. 10.
- 7) 黒リン—ヒ素合金の合成と超伝導, 城谷一民, 円谷和彦, 川村春樹, 太刀川恭治, 秋本俊一, 第 27 回高压討論会, 61. 10.

(誌上)

- 1) Superconductivity and characterization of the High-Pressure Reaction Products of Carbon Diselenide, CSe_2 , Kobayashi, A., Sasaki, Y., Watanabe, T., Ikehata, S., Kishida, H., Kawamura, H., Kato, R., and Kobayashi, H., : Bull. Chem. Soc. Japan, **59** (1986), 3821.
- 2) Superconductivity of Phosphorus and Phosphorus-Arsenic Alloy under High Pressure, Shirofani, I., Kawamura, H., Tsuburaya, K. and Tachikawa, K., : J. J. A. P., **26** (1987), 921.
- 3) Pressure-Induced Phase Transition and Superconductivity in Phosphorus, Shirofani, I., Kawamura, H., Tsuji, K., Tsuburaya, K., Shimomura, O., and Tachikawa, K., : Bull. Chem. Soc. Japan, **61** (1988), 211.
- 4) T_c -Enhancement Observed in Si, Ge and GaP under Low Temperature Pressurizing Kawamura, H. and Tachikawa, K., : J. Phys. Soc. Japan, **56** (1988)
- 5) Pressure Manometer at Low Temperature, Kawamura, H. and Tachikawa, K., : J. Phys. Soc. Japan, **56** (1988).

極低温における電氣的接続特性に関する研究

経常研究

極低温機器材料研究グループ

佐藤充典*, 熊倉浩明*, 前田 弘*, 木村秀夫*

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

極低温利用機器の導体接続, コネクタ及び超電導磁気シールドなどに必要な基礎技術を確認するために, ジョセフソン集積回路のマイクロ接合, 磁気シールド膜の作製などに用いる超電導クリームはんだ, 超電導塗料, 超電導体の接触に関する研究を行った。

遠心噴霧法によって作製した超電導はんだ粉末から超電導膜を作製し, それらの組織を走査電子顕微鏡によって観察するとともに, 超電導遷移の測定を行った。遠心噴霧法によって作製された粉末は, 球体であり, ほとんど酸化されていない。Bi, Pb, Sn, Sb, In を組合せた各種の共晶合金において, Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0, Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 超電導膜は, 約 8.5K で急峻に遷移し, はんだづけ性もよい。これらの組成では, 総合的に優れた超電導クリームはんだが得られる。

超電導体の Nb, NbN, ZrN 粉末による導電塗料を作製し, この導電塗料を用いて厚膜を形成し, 液体ヘリウム温度近傍における電氣的性質を調べ, 導電性粒子の高密度化が重要な因子であることを明らかにした。

超電導状態の導体を接触させる場合, 臨界電流密度が大きく硬さの低い材料を用いると, 接触抵抗がゼロになる電流値が高くなることが期待される。

1 遠心噴霧粉末によって作製した 超電導共晶合金膜

1. 1 緒言

超電導体の接続, ジョセフソン接合の実装及び超電導の完全反磁性を利用した磁気シールドなどの極低温環境下で用いる低融点の超電導はんだが必要になっている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。マイクロエレクトロニクス化が進む現在, 薄膜化, 微細接続化には, クリームはんだ化が有効である。超電導はんだには, 通常のはんだ特性のほかにさらにつぎのような諸特性が要求されている。(a) 融解温度がジョセフソン集積回路などに影響を及ぼさない程度に低い。(b) 超電導遷移温度が 6K 以上である。(c) 4K から 300K の熱サイクルに対して安定である。低温用はんだとしては, 一般的に PbSn 系, InSb 系などが用いられているが超電導はんだとしての報告はほとんどなされていない。

本研究では, 遠心噴霧法によって, Bi, Pb, Sn, Sb, In を組合せた結晶合金からなる低融点のはんだ
現在の所属: *第 1 研究グループ

粉末を作製し, 得られた粉末とロジン系フラックスとからクリームはんだとした。これらのクリームはんだをベリウム銅基板上に塗布後加熱して超電導膜とした試料について, 超電導遷移の測定と走査電子顕微鏡による組織観察を行い, はんだづけ性のよい低融点の超電導クリームはんだを見いだすことを試みた。

1. 2 試料及び実験方法

超電導物質は, 超電導遷移温度, 融解温度, はんだづけ性などを考慮して, 共晶合金 Bi56.5 Pb43.5 (質量%), Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0, Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5, Bi38.9 Pb38.5 Sb22.6, In52.0 Sn48.0, In51.0 Bi32.5 Sn16.5, Sn63.0 Pb37.0, Sn61.0 Pb39.0 を選んだ⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。これらの合金粉末は, アルゴンガス雰囲気中で溶湯を直径 1mm ϕ のノズルから 34000rpm の回転円板上に落下させ, 遠心噴霧法によって作製した。得られた粉末は, 走査電子顕微鏡によって観察した。粉末表面は, 球面であり場所によって検出強度が異なるため, 2 次電子線像と反射電子線の組成像とを組合せて観察した。

得られた粉末とロジン系フラックスを混合し、クリームはんだとした。これを基板に塗布後加熱して、厚さ約 0.2mm の超電導膜を作製した。基板には、純銅より電気抵抗が高く超電導遷移が明瞭に現われること及びはんだづけ性を考慮して厚さ 0.1mm のペリリウム銅を用いた。超電導膜は、超電導遷移の測定後、断面を走査電子顕微鏡の 2 次電子線像によって観察した。超電導遷移は、抵抗法によって試料電流 10mA で測定した。

1. 3 実験結果

1. 3. 1 遠心噴霧粉末の走査電子顕微鏡による観察

写真 1 には、遠心噴霧粉末の表面を走査電子顕微鏡の 2 次電子線像と反射電子線の組成像とを組合せて観察した組織を示す。Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 は Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0 と、Sn63.0 Pb37.0 は Sn61.0 Pb39.0 とそれぞれ同様の組織を示している。共晶組織において原子量の多い組成の部分が見えてくる。

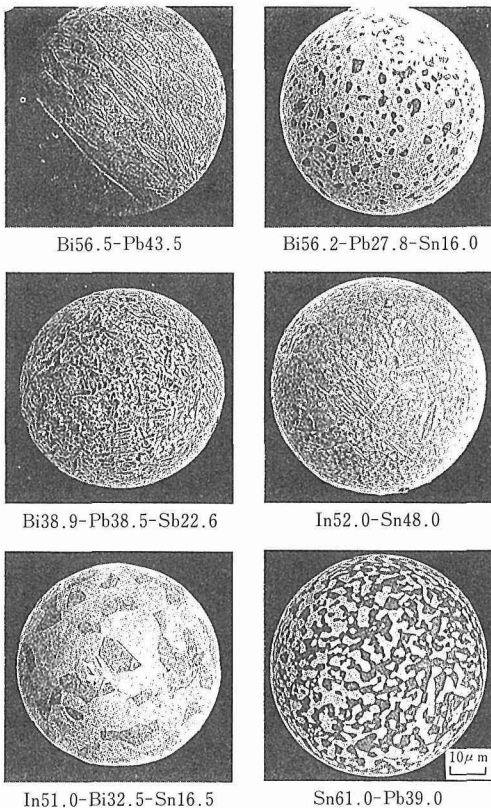


写真 1 遠心噴霧法によって作製した超電導はんだ粉末の走査電子顕微鏡の 2 次電子線像と反射電子線の組成像とを組合せた表面組織

いる。また、遠心噴霧粉末は、ほとんど酸化されていない。これらの粉末は、いずれの組成においてもほぼ球状であるが、In52.0 Sn48.0 粉末においては、表面張力が比較的小さいために、写真 2 に示すような形状の粉末が混在する場合がある。これはアルゴンガス雰囲気に含まれる微量の酸素の影響が大きい。すなわち、高純度アルゴンガスを使用することによって解決される。

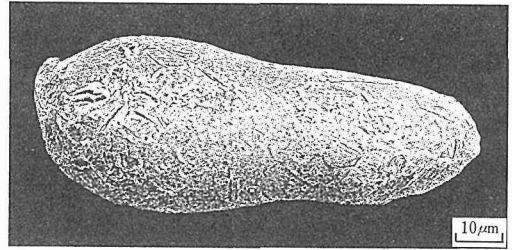


写真 2 In52.0Sn48.0粉末の表面組織

1. 3. 2 超電導膜の走査電子顕微鏡による観察

写真 3 には、超電導遷移測定後の膜の断面を走査電子顕微鏡の 2 次電子線像によって観察した組織を示す。Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 は Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0

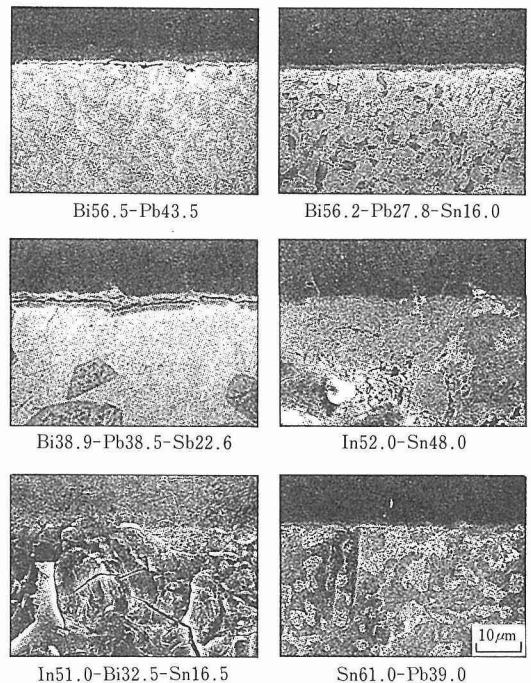


写真 3 ペリリウム銅基板上に形成した超電導膜の走査電子顕微鏡の 2 次電子線像による断面組織

と、Sn63.0 Pb37.0 は Sn61.0 Pb39.0 とそれぞれ同様であり、ベリリウム銅基板とのはんだづけ性がよく均一な断面組織を示している。一方、Bi56.5 Pb43.5, Bi38.9 Pb38.5 Sb22.6 は、極めてぬれ性が悪く、ベリリウム銅基板との間に剝離が観察される。特に、Bi38.9 Pb38.5 Sb22.6 は、約300°Cまで固液混合状態であり、均一な膜の作製が困難である。In51.0 Bi32.5 Sn16.5 は、膜内全域にクラックが発生している。また、In52.0 Sn48.0 においてもまれにクラックが観察され、これらの組成は、熱サイクルに弱いと思われる。

1. 3. 3 超電導遷移温度

表には、各試料の抵抗法によって測定した超電導遷移温度を示す⁽⁸⁾。BiPb, BiPbSn, BiPbSb 膜においては、8K 以上の比較的高い超電導遷移温度を示している。図には、超電導遷移測定の例として、Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 と Sn63.0 Pb37.0 について示す。Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0, In52.0 Sn48.0 においても、Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 の例と同様に遷移が急峻であり、遷移の開始点と終了点の温度幅が小さい。BiPbSn 系は、現在使用されている低温用はんだPbSn, InSn系

表 超電導膜の抵抗法によって測定した遷移温度⁽⁸⁾

化学組成	T _{onset} (K)	T _{mid} (K)	T _{offset} (K)	T _{bulk} (K)
Bi56.5-Pb43.5	8.85	8.75	8.60	8.4-8.8
Bi56.2-Pb27.8-Sn16.0	8.55	8.55	8.50	8.5
Bi52.5-Pb32.0-Sn15.5	8.55	8.55	8.53	8.68
Bi38.9-Pb38.5-Sb22.6	8.85	8.75	8.60	8.9
In52.0-Sn48.0	6.55	6.50	6.50	6.9-7.4
In51.0-Bi32.5-Sn16.5	7.20	7.15	7.05	5.7-6.0
Sn63.0-Pb37.0	7.50	7.20	7.00	7.0
Sn61.0-Pb39.0	7.20	7.15	7.05	7.0

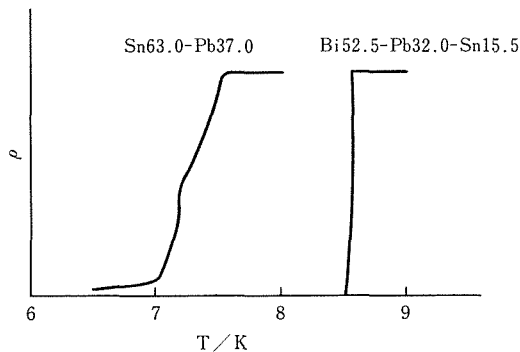


図 Bi52.5Pb32.0Sn15.5 と Sn63.0Pb37.0 膜の超電導遷移

に比較して高い臨界電流密度が期待される⁽¹⁰⁾。SnPb 系においては、Sn63.0 Pb37.0 の例のように、共晶組成 (Sn61.9) より Sn 寄りで 2 段に遷移し、遷移の温度幅が大きく、残留抵抗があり、熱起電力も大きい。

1・4 小括

遠心噴霧超電導はんだ粉末から超電導膜を作製し、それらの組織を走査電子顕微鏡によって観察するとともに、超電導遷移の測定を行った。

遠心噴霧法によって作製した粉末は、球体であり、ほとんど酸化されていない。Bi, Pb, Sn, Sb, In を組合せた各種の共晶合金において、Bi56.2 Pb27.8 Sn16.0, Bi52.5 Pb32.0 Sn15.5 超電導膜は、約8.5K で急峻に遷移し、はんだづけ性もよい。これらの組成では、はんだ合金として比較的高い臨界電流密度が期待され、総合的に優れた超電導クリームはんだが得られる。

2 超電導塗料

超電導塗料としては、超電導体の Nb 粉末あるいは NbN 粉末とエポキシ系樹脂、Ag 粉末、ガラスフリットなどを配合、混合して作製した。得られた Nb 系塗料、NbN 系塗料は、Cu-Be 基板、Al₂O₃ 基板に塗布後熱処理して厚膜を形成し、液体 He 温度近傍における電氣的性質を調べた。電氣的性質は、混合比及び導電性粉末の分散状態に大きく依存する。超電導近接効果によって導電性が現われるようにするためには、導電性粒子の高密度化が必要であることが明らかになった。

「窒素プラズマ-金属」反応法によって、粉体技術研究部第 2 研究室で開発、作製された ZrN 超微粉について、超電導遷移温度を誘導法で測定した結果、バルクでの超電導遷移温度 8.9~10.7K より低い 4.2K までに超電導遷移が検出されなかった。この原因は、超微粉の平均粒径が約 5 nm であり、磁力線が侵入 (バルクでは数 100 nm におよぶ) するためと考えられる。

3 超電導体の接触

超電導状態の導体を接触させる場合、回路電流が接触部分の超電導臨界電流以下では、電流集中による抵抗がゼロになる。さらに、薄い皮膜の存在による境界抵抗も常電導体の接触の場合より、近接効果によって低くなる。適当な超電導遷移温度で、臨界電流密度が大きく、しかも、小さい接触荷重で広い接触面が得られるような硬さの低い超電導材料を表面処理し、皮膜の影響が小さくなるようにして接触させると、必要な超電導臨界電流が得られ、極めて低い (ゼロに近い)

接触抵抗になることが期待される。

参 考 文 献

- 1) Yeh, J. T. C. : Cryogenics, **24** (1984), 261.
- 2) Ting, C. Y., Grebe, K. and Waldmann, D., J. : Electrochem. Soc. Solid-State Science and Technology, **129** (1982), 859.
- 3) Lahiri, S. K. et al. : IEEE Trans. Components, Hybrids and Manufacturing Technology, **CHMT-5** (1982), 271.
- 4) Brown, A. V., IBM J. : Res. Develop., **24** (1980), 167.
- 5) 宮本郁生, 西島茂宏, 岡田東一, 吉和雅雄, 岩田 章 : 低温工学, **21** (1986), 205, 210.
- 6) Fujiwara, K., Asahi, M., Tsurumi, S. and Takeuchi, Y. : IEEE Trans. Components, Hybrids and Manufacturing Technology, **CHMT-10** (1987), 258.
- 7) Fujiwara, K. and Asahi, M. : IEEE Trans. Components, Hybrids and Manufacturing Technology, **CHMT-10** (1987), 263.
- 8) Roberts, B. W. : J. Phys. Chem. Ref. Data, **5** (1976), 581.
- 9) Savitskii, E. M., Baron, V. V. Efimov, Y. V., Bychkova, M. I. and Myzenkova, L. F. : Superconducting Materials, Plenum Press, (1973)P. 254.

- 10) Newhouse, V. L. : Superconductivity, Marcel Dekker, (1969), 1283.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 遠心噴霧共晶合金粉末によって作製した超電導膜, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼沢健則, 前田 弘, 低温工学会, 62. 11.
- 2) 内部酸化による超電導体 Ag-YBaCuO, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼沢健則, 前田 弘, 日本金属学会, 62. 10. (誌上)
- 1) Superconducting Films Formed by Atomized Eutectic Solder Alloy Powders, Sato, M., Kimura, H., Numazawa, T., Suga, H. and Maeda, H., Cryogenics 投稿中

特 許

- 1) 酸化物超電導体とその製造法, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼沢健則, 前田 弘, 特願昭 62-173773, 62. 7. 14.
- 2) 酸化物超電導体とその製造方法, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼沢健則, 前田 弘, 特願昭 62-253600, 62. 10. 9.

銅及び亜鉛の連続製錬に関する研究

経常研究

製錬研究部

亀谷 博^{*1}, 青木愛子^{*2}, 小林幹彦^{*3},
後藤建次郎^{*3}, 新妻主計^{*4}, 加賀屋豊^{*3}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

反応性と物性の関係について調べることを目的とし、定電位酸化法で調べた硫化物の湿式酸化速度と、その熱電率あるいは誘電率との関係について検討した。本研究結果は次のようにまとめられる。

- (1) 粉末試料の熱電率測定装置の改良を行い、オーストラリアのアイザ鉱山から得られた黄銅鉱試料を用いて、測定値に及ぼす試料充填圧力及び粒子径の影響について基礎的に調べた。この黄銅鉱の熱電率は採取位置とともに連続的に変化していることがわかった。
- (2) 上記の熱電率測定装置により黄鉄鉱試料の反応中の熱電率の変化を明らかにするとともに、シェルモデルを用いてこの変化を説明した。また各種硫化鉱物について湿式酸化速度を電極反応の式により総括的にまとめた。
- (3) 粉末試料の誘電率測定装置を試作し、産地の異なる 6 種の閃亜鉛鉱及び 4 種の亜鉛精鉱を試料として測定を行った。低周波数における比誘電率は鉄含有率の 2 次式で表わせた。ZnS の湿式酸化速度は一次反応式で表わされ、その反応速度定数は試料の誘電緩和時間の逆数に比例することがわかった。

1 緒 言

非鉄金属製錬の主原料であるところの硫化鉱はほとんどが半導体的性質を示す¹⁾。そして、このような硫化鉱は実際には粉碎した形で用いられることが多いが、鉱石粒子の電子物性とその反応性については最も研究例の少ない分野である。

本研究室においては、粒子の半導体的性質を直接測定する方法として、充填層において試料に電流を流さずに測定できる熱電率をとりあげた。そして多くの硫化鉱を対象とした測定を行い、鉱床の成因、試料の採取場所、試料中の不純物の含有率などとの相関を調べてきた。本報告では熱電率測定については測定装置の改良を行い測定性能を向上させた。また、試料充填層による誘電率測定装置を試作し、さらに改良を進めながら測定を行った。このような粉体試料を対象とする測定法によれば、塊状試料における結晶の大小、

きず、脆さなどに由来するトラブルを避けることができると考えられる。

また、硫化鉱粉体試料の湿式酸化における反応性を調べるために、定電位酸化溶解を行い反応を解析した。さらに酸化反応の過程における硫化鉱粒子の熱電的、誘電的性質の変化を調べ反応性との関係を考察した。ここでは試料として硫化鉄（黄鉄鉱）と硫化亜鉛（閃亜鉛鉱）をとりあげ、前者では熱電率測定を後者では誘電率測定を行った。黄鉄鉱は非鉄製錬においては重要な不純物で、非鉄金属との分離がしばしば問題になり反応性に関する基礎研究は重要である。また閃亜鉛鉱はコモンメタルの硫化鉱の中では最も電気伝導度の低い鉱石として知られている。

2 黄銅鉱試料の熱電率

粉末試料を用いた熱電率の測定装置及び 2, 3 の測定結果については既に報告している^{2), 3)}。今回は更に測定装置に改良を加えて測定の信頼性を上げるとともに、アイザ鉱山産の黄銅鉱試料を用いて測定値に及ぼす粉体試料の粒子径及び試料を充填する際の圧力の

現在の所属：*¹ 東京理科大学 *² 第 4 研究グループ

*³ 反応制御研究部 *⁴ 退官

影響を調べた。またアイザ鉱山の鉱体と熱電率との関係について論じた。

2. 1 測定装置及び方法

2. 1. 1 試料

オーストラリアのアイザ鉱山の12ヶ所の切羽より採取した黄銅鉱(No.1~No.12)の提供を受けた。採取した鉱体中には大きな断層が走っており、No.2と11の採取位置は、断層を挟んでNo.1と3~10の採取位置とは反対側にある。またNo.12は他の採取位置からかなり離れている。

各黄銅鉱を粗砕し脈石を取り除いた後篩別、磨鉱して試料とした。試料粒子径は250~710 μm を標準とし、No.2試料については4 μm までの6種の粒子径のものを用意した。化学分析値より求めた鉱物組成は黄銅鉱85~96%であった。

2. 1. 2 測定装置

熱電率の測定装置は基本的には既報²⁾の装置と同じであるが、外部の環状ヒーターの長さを2.5cmから8cmと長くし、試料充てん層の温度勾配をシャープにした。これにより、従来観察されていた温度差0の時の残留起電力が0になった。温度分布の再現性を良くするためにヒーターの位置を固定し、電流を調節することにより温度差 ΔT を変え、その時の起電力 ΔE を測定した。

熱電率 α を(1)式で、更に平均温度を変えて行った測定結果より(2)式を用いて定数項 α_0 及び α についての活性化エネルギー E_σ をそれぞれ求めた。

$$\alpha = -\frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (1)$$

$$\alpha = \alpha_0 \pm \frac{E_\sigma}{2eT} \quad (2)$$

ここで e は電子の電荷、 T は絶対温度である。また同時に測定した充てん層の直流抵抗 R の温度依存性より(3)式を用いて電気伝導度についての活性化エネルギー E_σ を計算した。

$$\frac{1}{R} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad (3)$$

ただし σ_0 は定数、 k はボルツマン定数である。以下では(2)、(3)式により計算した70℃における α 、 R を用いて検討した。

また試料充てん層に加える荷重は100g~5.18kg(標準1.65kg)とした。

2. 2 実験結果及び考察

2. 2. 1 粒子径による熱電率及び抵抗の変化

図1に α 、 E_α 及び R 、 E_σ に及ぼす粒子径の影響を示す。いずれも30 μm までは粒子径の増加とともに

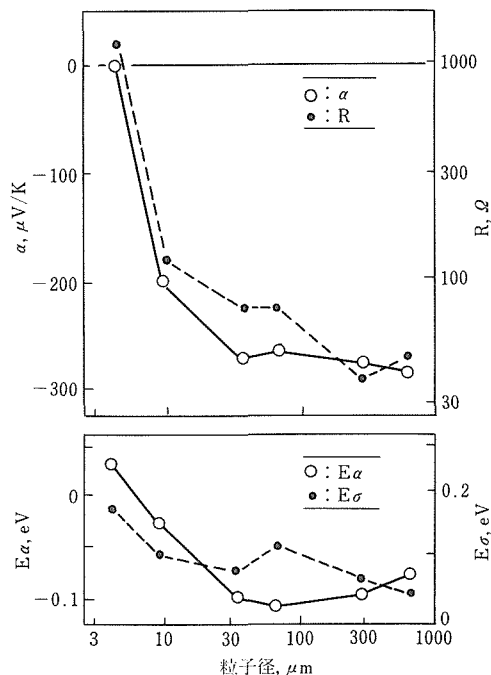


図1 α 、 E_α 及び σ 、 E_σ に及ぼす粒子径の影響

急激に減少する。 R 以外は30 μm 以上ではほぼ一定となるが、 R は30 μm 以上でも粒子径とともに若干減少する傾向が認められた。

2. 2. 2 充てん圧力の影響

充てん時の荷重を変えたときの充てん層の空間率の変化は磨鉱試料を除いては極めて小さく、0.02(5%)程度であった。全体として空間率は、粒子径が大きいと小さく、荷重とともに減少する。一方 α 、 E_α 、 R 、 E_σ は荷重が大きくなるとともに単調に減少するのが認められた。測定値の再現性は良く、一定荷重の下で測定した値で比較することは不可能である。

図2に種々の粒子径の試料に対する α 対 E_α のグラフを示す。図中の矢印は荷重を大きくしていったときの变化を示し、直線は(2)式で $\alpha_0 = -100$ としたものである。粒子径が9.3 μm 以上の場合には荷重が98kPa(10gf/mm²)より大きくなるとほぼこの直線上にくることがわかる。同様の傾向は R 対 E_σ 、 E_α 対 E_σ にも認められ、(2)、(3)式と相似な規則的な変化を示すことがわかった。

2. 2. 3 サンプル採取場所との関係

サンプルの採取位置は大雑把にいてほぼ同一の直線上にあるので、ある点を基準にしての相対的な位置と α 、 α_0 及び E_α の変化を図3に示す。それぞれの値は破線で示すような相関があり、断層(図中実線)

を境にして大きく変化することがわかる。このことはこれらの測定値が鉱体内で連続的に変化し、生成条件と密接に関係していることを示唆する。

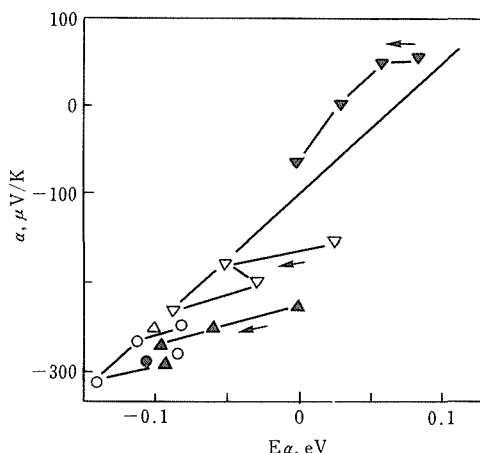


図2 粒子径及び荷重と α 対 $E\alpha$ の関係
○: 605 μ m, ●: 274 μ m, △: 81 μ m,
▲: 48 μ m, ▽: 9.3 μ m, ▼: 4.8 μ m

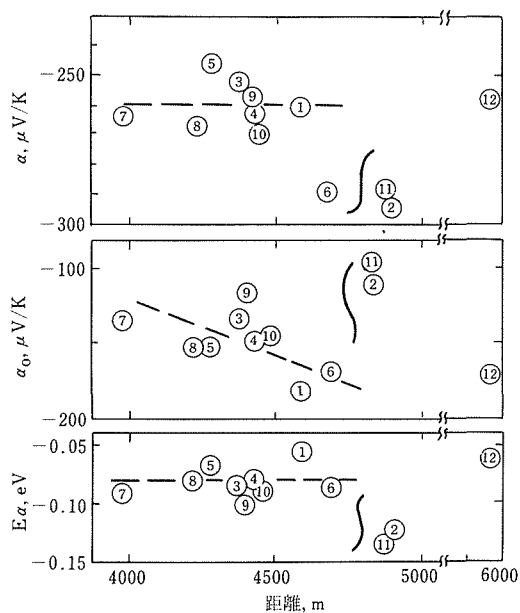


図3 α , α_0 および $E\alpha$ とサンプル採取位置との関係

2. 2. 4 小括

同一の鉱体から採取した黄銅鉱試料の熱電率を改良した装置で測定した。測定に及ぼす粒子径及び荷重の影響を調べた結果、粒子径 30 μ m 以上では粒子径による変化がないこと、98kPa 以上の一定荷重での測

定値を用いて検討が可能になったことがわかった。また、サンプル採取位置との間に相関があり、鉱体内で連続的に変化していることが認められた。

3 黄鉄鉱の湿式酸化と反応過程における熱電率の変化

3. 1 硫酸酸性溶液中における黄鉄鉱の酸化反応速度に及ぼす懸濁電位の影響⁴⁾⁵⁾

黄鉄鉱 17% を含む銅精鉱の湿式酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響については報告した⁶⁾。このとき、黄銅鉱は 0.40~0.43V (SCE) で最大の反応速度を示すが、黄鉄鉱は 0.50V 以上で反応することが判明した。したがって、この差を利用してあらかじめ黄銅鉱を溶解させ次に黄鉄鉱を反応させることができた。ここではさらに硫化鉄精鉱を用いて黄鉄鉱単独の溶解に関して研究を行い、反応機構について我々が発表してきた種々の硫化鉄^{7)~10)}の結果を併せて総合的な考察を行った。

3. 1. 1 実験

試料は花岡鉱山 (秋田県) 産の硫化鉄精鉱で、平均粒径 7.7 μ m (空気透過法)、化学分析値は Fe 44.06, S 52.2, Cu 0.53, Pb 0.16, Zn 0.39% で酸不溶解残渣 3% を含む。これより鉱物組成、黄鉄鉱 FeS_2 95%, 黄銅鉱 CuFeS_2 1.5% が算出された。

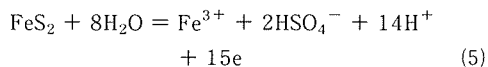
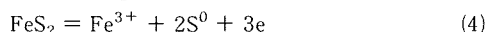
溶解は KMnO_4 50g/l 溶液を酸化剤とする定電位酸化法による。反応液は H_2SO_4 100g/dm³, 全鉄初濃度 5.5g/dm³ を含む液量 1dm³ で、温度 90℃, 設定電位 0.40~0.70V (SCE) を標準の条件とした。供試量は 10g である。装置、方法の詳細は既報⁶⁾で述べた。

3. 1. 2 結果および考察

(1) 電位及び Fe 濃度の影響

図 4 には各設定電位における反応の様子を KMnO_4 添加量と時間の関係でプロットした。反応速度は電位の増大とともに急激に増大する。例えば 0.45V では 25 時間後でも KMnO_4 添加量は 2.3g にすぎないが 0.60V では 50 時間後にはほぼ反応が終了し 27.0g が消費されることがわかった。また、0.60V で Fe 濃度の影響を調べた。全 Fe 初濃度 1.0~25.1g の範囲で反応速度への影響は $\pm 5\%$ 以下で、したがって図 4 で認められた反応速度の差は Fe 濃度でなく電位の差によると考えられる。

黄鉄鉱中の FeS_2 の反応は



のように単体イオン S^0 と硫酸イオン HSO_4^- を生成する反応が考えられる。反応中、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比は電位によって変るが、ここでは設定電位が高いので Fe^{3+} で代表した。なお、反応に要した $KMnO_4$ 量 27.1g は S^0 生成(4)、 HSO_4^- 生成(5)式の理論量、各 7.5 および 37.4g の中間にあり(4)、(5)式の反応が併行していることを示している。また、前報⁶⁾で考察したように FeS_2 を直接酸化するのは Fe^{3+} で、このとき生成する Fe^{2+} を $KMnO_4$ が迅速に Fe^{3+} に酸化するのである。

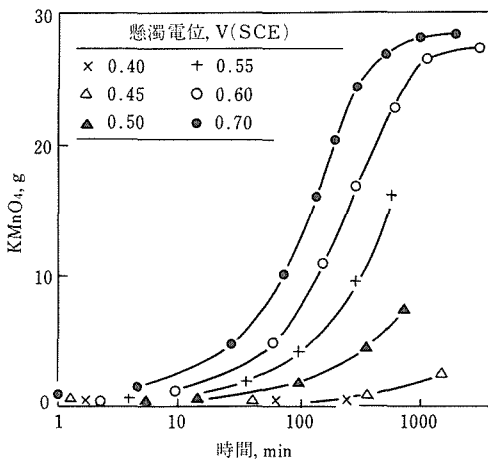


図4 硫化鉄精鉱の反応曲線

(2) 反応速度の電位依存性について

反応過程で適宜、採取した反応液の分析から、 FeS_2 からの Fe の溶出量は $KMnO_4$ 添加量に比例していることが明らかになったので、添加された $KMnO_4$ から反応率を求め 1 次反応プロットを試みた。その結果、いずれの電位においても直線関係が得られたので、これらの勾配より速度定数 k_f を求め電位との関係を示したのが図 5 である。0.60V 以下では k_f は電位が増大するにしたがって直線的に変化するが、0.60V 以上では電位にかかわらず k_f はほぼ一定になる。直線部分は次式で表わされる。

$$E_m = 0.700 + 0.112 \cdot \log k_f \quad (6)$$

さらに図中に結晶黄鉄鉱 (FeS_2 97%, $4.0 \mu m$)⁴⁾ 及び銅精鉱 ($CuFeS_2$ 75, FeS_2 17%, $4.3 \mu m$)⁵⁾ の FeS_2 の結果を併せて示した。

また、ここで $KMnO_4$ の添加量は反応系内における電子の移動量とも考えられるから(6)式はさらに次の電極反応式で表わすことができる。

$$k_f \propto \exp \left\{ 0.66 \frac{F}{RT} (E_m - E_0) \right\} \quad (7)$$

ここで F : ファラデー定数, R : 気体定数, E_0 : 平衡

電極電位である。さらに図 5 の黄鉄鉱に加えて既報の Ni 濃鉄⁷⁾, Pb 精鉱⁸⁾, 銅精鉱⁶⁾, CuS ⁹⁾, Zn 精鉱¹⁰⁾ などの酸性溶液における湿式酸化にてもこのような関係が認められた。(7)式における係数 0.66 は反応にあずかる電子の数と透過係数の積に対応すると考えられ、上記の硫化鉱においても 1.1~0.30 の値が得られている。

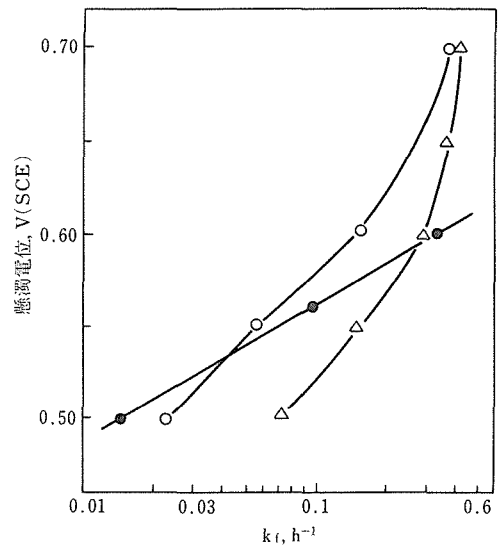


図5 一次反応速度定数 k_f と懸濁電位の関係
○: 硫化鉄精鉱, Δ: 黄鉄鉱結晶(磨鉱)⁴⁾
●: 銅精鉱中の黄鉄鉱³⁾

以上、今までに検討された多くの硫化鉱^{4)~9)}の結果を総合して反応速度への懸濁電位の依存性をまとめて模式的に示すと図 6 のようになる。平衡電位 E_0 に

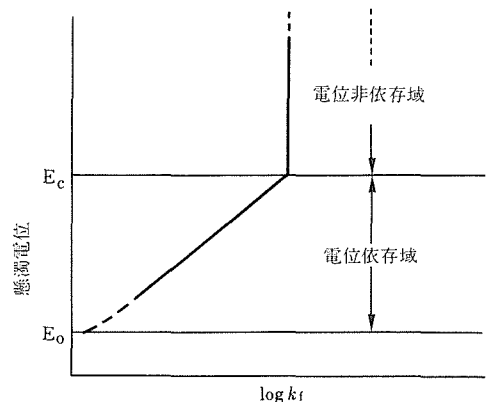


図6 一次反応速度定数 k_f への電位依存性を示す模式図
 E_0 : 平衡電極電位,
 E_c : 臨界電位

おいては k_f はゼロであるが、電位が E_0 より大となるにしたがって $\log k_f$ は臨界電位 E_c まで直線的に増大していくことがわかる。しかし、 E_c を越えると k_f は電位に関係なく一定の値をとるようになる。通常、 E_c は $0.45 \sim 0.55\text{V}$ であったが、黄鉄鉱⁴⁾⁵⁾ではやや高く約 0.60V である。

なお、還元反応においても CuS から Cu_2S への電解還元¹¹⁾においてはこのような関係が得られている。

3. 2 黄鉄鉱粒子の湿式酸化過程における熱電率の変化^{5), 12)~14)}

黄鉄鉱粒子の湿式酸化に伴う熱電率の変化を調べることを目的として、反応の過程で採取した部分酸化試料を用いて粒子充てん層における熱電率を測定した。

3. 2. 1 実験

試料は次のように調製した。前項で i) 黄鉄鉱の Fe 溶解量は KMnO_4 添加量に比例する、ii) 反応条件によって $>99\%$ の Fe 溶解率を示すことが判明した。したがって KMnO_4 の添加量をモニターとして反応率 (X) の異なる試料を調製することができる。ここでは、 X は $0.03, 0.1, 0.3$ 及び 0.6 とした。

黄鉄鉱は 3.1 と同じく花岡鉱山産の硫化鉄精鉱を用いて定電位酸化を行った。一定の反応率に相当する KMnO_4 溶液が添加された時点で直ちに反応を停止し、濾過・洗浄後、反応残渣（部分酸化黄鉄鉱）を N_2 中、約 50°C で乾燥した。残渣中に生成した S^0 を除去するために CS_2 による抽出を行った後、再度 N_2 中で乾燥して測定に供した。

なお、測定装置、方法などの詳細は 2. 1 で述べたとおりである。

3. 2. 2 結果及び考察

(1) 湿式酸化における α , E_a の変化

反応過程における熱電率 α とその活性化エネルギー E_a の変化を図 7 に示した。図 7(a) には反応率 X における α の変化を示すが、例えば 0.70V で調製した試料ではわずかに酸化を受けただけ ($X = 0.03$) で α は $3\mu\text{V/K}$ から $17\mu\text{V/K}$ まで増大する。 $X = 0.3$ にて最大値 $30\mu\text{V/K}$ をとり、その後ほぼ一定であった。電位の影響もあり、電位の上昇とともに α も増大し $0.60 \sim 0.70\text{V}$ で最大値をとる。 E_a の変化を図 7(b) に示した。 E_a の変化は小さく全体としての傾向は同様であった。反応の初期に E_a も変化し、その後大きな変化は認められなかった。電位の影響は明瞭ではなかった。

(2) 湿式酸化における R , E_a の変化

α の測定の際、同時に充てん層の直流抵抗 R を測

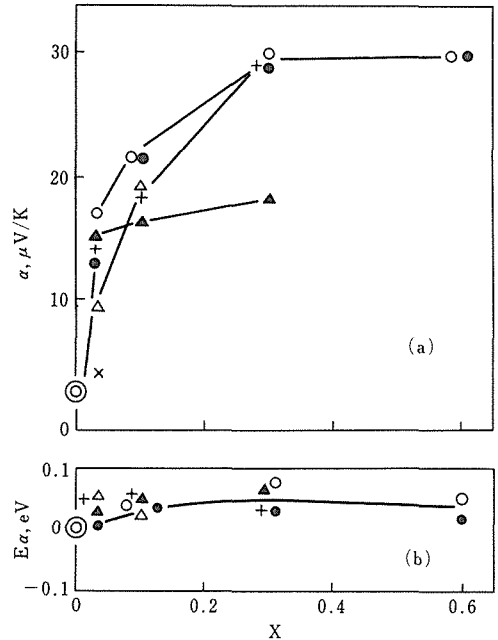


図 7 湿式酸化過程における α , E_a の変化
◎：未処理試料，他の記号は図 4 中の記号に相当し、懸濁電位を示す。

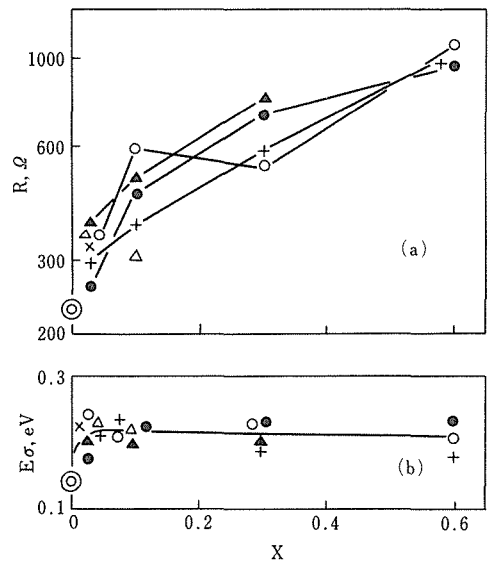


図 8 湿式酸化過程における R , E_a の変化
図中の記号は図 7 に同じ。

定してその温度依存性より電気伝導度についての活性化エネルギー E_a を(3)式から求めた。

図 8(a) に示したように R も $X = 0.03$ ですでに増大がみられる。そして反応の進行とともにほぼ直線的に

増大する。なお未反応の試料は 240Ω であった。 E_a (図 8(b)) も E_a と同じく全体の傾向は同様であり、 $X = 0.03$ で増大が認められた後は反応が進んでも E_a の値に大きな変化はなかった。

(3) 黄鉄鉱と黄銅鉱の比較

図 9 で湿式酸化過程における α の変化について黄銅鉱^{(4), (14)} と比較した。黄鉄鉱 (破線) の変化は黄銅鉱 (実線) に比べて全体として非常に小さく、電位依存性もあまりない。なお、黄銅鉱では反応初期に一時的に α が減少するという特徴が各電位において認められた。このような黄銅鉱における α の変化についてはシエルモデル⁽¹⁴⁾ によって説明した。

以上、図 7~9 で明かなように上記試料においては反応のごく初期において、すでにその物性が変化している。通常の研究においてはこのような初期の反応は顧みられないことが多いが、考察されなければならないところである。

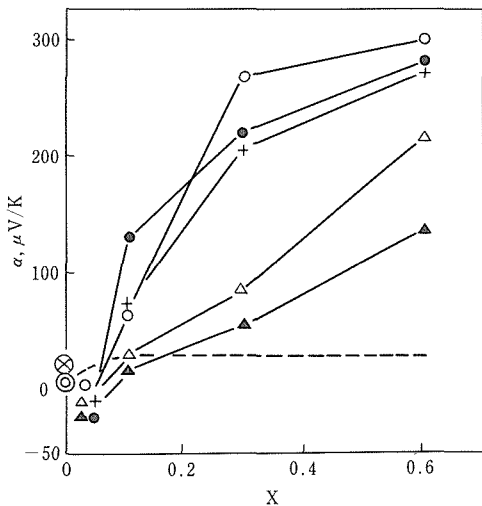


図 9 黄鉄鉱と黄銅鉱の比較
——湿式酸化過程における α の変化
○: 未処理の硫化鉄精鉱, 破線は図 6 の α の変化に対応
⊗: 未処理の黄銅鉱粒子, 他の記号は懸濁電位を示す。▲: 0.35, △: 0.40, +: 0.47, ○: 0.50, ●: 0.55V

(4) 黄鉄鉱の粉碎における α の変化⁽⁴⁾

黄鉄鉱 (金堀沢産, 高純度結晶) の立方結晶から切り出した円柱状試料 ($5\phi \times 6\text{mm}$) を用いて結晶軸方向の α への影響を調べた。その結果表に示すように明らかな異方性が認められた。さらにこれらの試料を粉碎、磨鉱してその過程における α を測定した。粗粒では α が減少するがさらに磨鉱によって α は増大する。こ

のような粉碎の過程における α の変化は他の黄鉄鉱や金属の異なる硫化鉱においても観察されており、 α の値は異なるがほぼ同様の傾向を示すことが報告されている⁽¹²⁾。

表 塊状黄鉄鉱の熱電率

試料	試料の軸方向			篩別		磨鉱
	(100)	(110)	(111)	A	B	
サイズ	$5\phi \times 6\text{mm}$			250~710	—250mesh	$6\mu\text{m}$
$\alpha, \mu\text{V/K}$	-75, -77, -104	-160		-76		52

3. 3 小括

硫化鉄精鉱を用いて黄鉄鉱の湿式酸化を行った。反応速度の電位依存性については、これまでに行ってきた Ni, Pb, Cu, Zn などの各硫化鉱の結果を併せて考察を行った。また、黄鉄鉱の反応過程における粒子の熱電率を測定した。黄銅鉱に比べると、黄鉄鉱の熱電率の変化は小さく酸化の過程で両者はかなり異なる性質を示すことが判明した。

4 亜鉛精鉱の誘電的性質と湿式酸化速度との関係

ZnS の反応性の産地による違いを、従来のような化学組成の違いではなく、物性の違いから説明するためにまず粉末試料に対する誘電率測定を開発した。次いで産地の異なる各種試料について測定を行い、定電位酸化法による湿式酸化速度との関係を調べた。

4. 1 実験装置及び方法

4. 1. 1 試料

試料は閃亜鉛鉱及び亜鉛精鉱を用いた。閃亜鉛鉱は佐山、葡萄、ボリビヤ、秩父、神岡、及び田子倉鉱山産の 6 種の標準用鉱石を購入し、粗砕後手選により結晶を集めた。これを更に粉碎・篩別し、粒子径を $250 \sim 88$ 及び $88 \mu\text{m}$ に揃えたものを試料とした。なお、粒子径の影響を調べるために一部の試料は更に粉碎、篩別を繰り返して小さい粒子径のものを作製した。亜鉛精鉱は神岡、松峰、内の岱、及び深沢の浮選精鉱を水及びアルコールで洗浄後 Ar ガス中で乾燥して用いた。

化学分析の結果、閃亜鉛鉱は 53~69% Zn, 0.7~13.4% Fe で、上記の順に純度が高いこと、また精鉱は 53~55% Zn, 2.2~6.3% Fe であることがわかった。神岡を除く 3 つの精鉱中には 0.5~1.3% Cu が含まれているのに対し、他の試料はいずれも 0.1% 以下

であった。

上記の閃亜鉛鉱を磨鉱したもの及び精鉱を用いて ZnS の湿式酸化速度を調べた。また湿式酸化中の誘電率の変化の有無を確認するために精鉱を一定懸濁電位の下で部分的に酸化した試料を用いた。

4. 1. 2 誘電率測定装置

ここで試作した装置の概略は次のようである¹⁵⁾。88.5 (W) × 99.8 (H) × 5mm (D) の銅板 2 枚をそれぞれ電極板とし、粉末試料の保持を兼ねたスチロールのスペーサーを挟んで 1.18mm の間隔で垂直、平行に立ててコンデンサーのセルとした。セルはエチレンで絶縁し、またセル全体を電磁遮蔽したガラス管内に入れて真空中でコンデンサー容量 (C_m , pF) 及び誘電損失 ($\tan \delta_m$) を LCR メーター (YHP 4261A) により測定した。

測定は常温で 120Hz 及び 1kHz の周波数で行った。試料を装入しない状態でのブランクテストの結果は、それぞれの周波数で C_m が 90 及び 89.4pF, $\tan \delta_m$ が 0.002 及び 0.001 であった。

4. 1. 3 誘電率測定方法及び計算

粉末試料 4g をセル内に 0.11MPa の一定圧力で充てんし、真空中に引いた後 C_m 及び $\tan \delta_m$ を読取る。以下試料量を 8, 12, 16g と順次増やして測定を行った。

セル間には試料充てん層、ポリスチロールのスペーサー、及び充てん層上部の真空があるので、 C_m 及び $\tan \delta_m$ からスペーサー及び真空からの寄与を差し引く必要がある。各物質について容量及び抵抗が並列に存在するとセルの等価回路を仮定すると、試料充てん層の容量 C_p 及び抵抗 R_p を求めることができる。この値より試料充てん層の誘電率 ϵ_p 及び誘電損失 $\tan \delta_p$ はそれぞれ次式で表わされる。

$$\epsilon_p = \frac{d}{A} C_p \quad (8)$$

$$\tan \delta_p = \frac{1}{2 \pi f C_p R_p} \quad (9)$$

ここで d 及び A は電極間隔及び充てん層と接する電極面積、 f は測定周波数である。

さらに充てん層と稠密試料の比誘電率に関する Böttcher の実験式¹⁶⁾を用いて稠密試料の比誘電率 ϵ_s 、Debye の式¹⁷⁾により、低周波数における比誘電率 ϵ_L^* 、誘電損失のピーク値 $\tan \delta_{MAX}$ 、誘電緩和時間 τ をそれぞれ求めた。またそれらの計算値からちゅう密試料の抵抗 R_s が計算できる。

4. 1. 4 湿式酸化速度の測定装置及び方法

3. 1. 1 で述べたのと基本的に同一の装置・方法

を用いた。標準として 10g/dm³ Fe, 30g/dm³ Zn, 100g/dm³ H₂SO₄ の溶液 1dm³ を用いて 90℃, 0.55V で 10g の試料を湿式酸化した。

4. 2 実験結果及び考察

4. 2. 1 誘電的性質と粒子径及び鉄含有率との関係

図 10 (a), (b) に ϵ_L^* 、及び $\tan \delta_{MAX}$ と粒子径との関係を示した。両者は共に同じような傾向を示し、佐山産試料では粒子径によらずほぼ一定であるのに対し、秩父及び田子倉産試料では粒子径の増大につれ測定値が低下する。しかし全体としては次に述べる鉄含有率の影響に比較して粒子径の影響は小さいことがわかる。

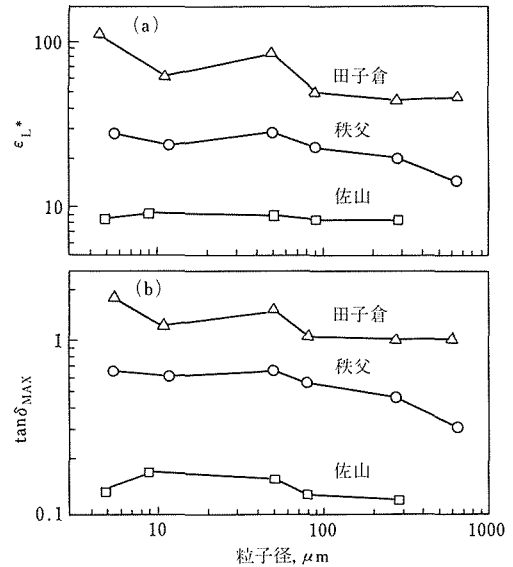


図10 ϵ_L^* 及び $\tan \delta_{MAX}$ に及ぼす粒子径の影響

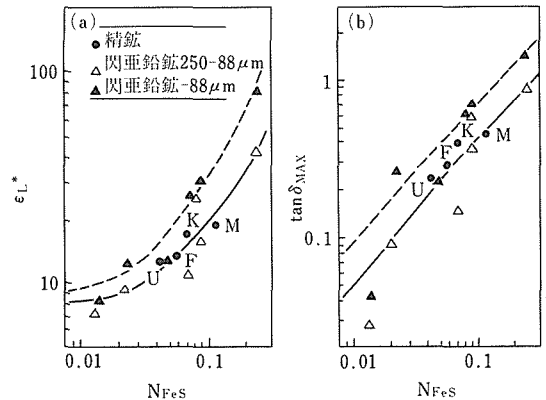


図11 ϵ_L^* 及び $\tan \delta_{MAX}$ に及ぼす鉄含有率の影響
M: 松峰, K: 神岡, F: 深沢, U: 内の岱

図11(a), (b)には ϵ_L^* 及び $\tan \delta_{MAX}$ に及ぼす鉄含有率の影響を示す。図の横軸は $N_{FeS} = Fe / (Fe + Zn)$ で表わされるFeSのモル分率である。図中の破線及び実線はそれぞれ $250 \sim 88 \mu m$ 及び $-88 \mu m$ の試料に対する相関を示し、 ϵ_L^* 及び $\tan \delta_{MAX}$ はa, b, c, dを定数とすると次式の形で表わされる。

$$\epsilon_L^* = 7.9 + aN_{FeS} + bN_{FeS}^2 \quad (10)$$

$$\tan \delta_{MAX} = cN_{FeS}^d \quad (11)$$

(10)式の第1項は高周波数における純粋なZnSの比誘電率、第2項はZnS中に固溶したFe原子周囲の界面分極に由来する比誘電率の増加分を、また第3項はFe原子の相互作用による影響を表わしていると考えられる。

4. 2. 2 誘電的性質と反応率及び懸濁電位との関係

ZnSの湿式酸化は $KMnO_4$ を添加して懸濁電位を一定に保ちながら行っている。したがって誘電的性質と湿式酸化速度との関係を検討するにあたり、まず湿式酸化途中での誘電的性質の変化を調べた。

神岡産精鉱を懸濁電位0.45Vで酸化し、反応率0~0.7で中断した部分酸化試料を作製した。その ϵ_L^* は反応初期に若干減少するが、反応率0.1~0.7では一定値を示した。

次いで、各精鉱試料を $-0.05 \sim 0.7V$ の試験液中に2時間懸濁させた後の ϵ_L^* を図12に示す。ただし0.45V以上にしたときには酸化速度が速いために、反応率が0.5に達した時点で試料を取り出して測定を行った。図より明らかなように、懸濁電位が0.45V以下で ϵ_L^* は急に増大する。神岡産試料は0.15V以下で再び減少する。0.45V以上では一定値をとるが、こ

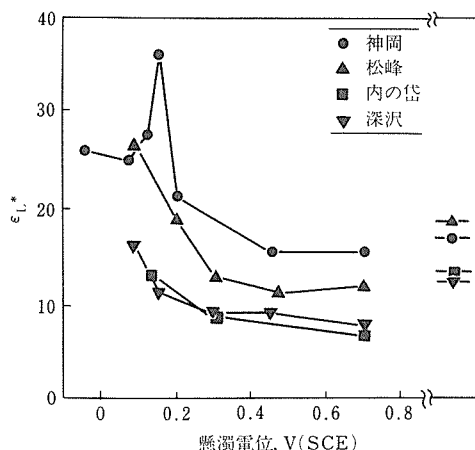


図12 精鉱の ϵ_L^* と懸濁電位との関係

の値は神岡産試料を除いて図の右端に示した未酸化試料の測定値と比べて小さい。神岡鉱山は熱水鉱床であるのに対し他の3鉱山はいずれも黒鉱鉱床でありCuを1桁以上多く含んでいる。黒鉱系の精鉱試料は他の試料とは異なる挙動を示すことが多いが、黒鉱鉱床の閃亜鉛鉱試料と熱水鉱床の閃亜鉛鉱試料との差がないことから、懸濁電位依存性の違いはCu含有率によるものか、あるいは浮選の影響の差によるものであろう。

反応率による変化は小さいことから、上記の懸濁電位による誘電的性質の変化は粒子が液中のレドックスイオンと平衡したために生じた変化を反映していると思われる。これは $ZnS-FeS-H_2O$ 系の電位-pH図を用いて定性的に説明できた。

4. 2. 3 湿式酸化速度に及ぼす Fe^{3+} 濃度及び懸濁電位の影響

ZnSの溶解はほぼ単体硫黄生成反応で、その反応量は $KMnO_4$ 添加量に比例する。 $KMnO_4$ 添加量より反応率を求め一次反応プロットするとほぼ直線となり、反応速度は一次反応速度式で表わされることがわかった。黒鉱系の精鉱3試料は反応率0.8以上で直線からはずれてくるが、これらの試料は他の試料に比較して不純物を多く含んでおり、反応の後半に不純物が濃縮してきたためと考えられる。

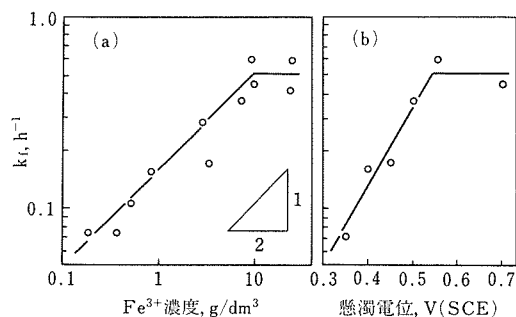


図13 一次反応速度定数に及ぼす Fe^{3+} 濃度及び懸濁電位との関係

神岡産精鉱について、一次反応プロットの直線の勾配から求めた反応速度定数 k_t と Fe^{3+} 濃度、 $[Fe^{3+}]$ 、及び k_t と懸濁電位、 E_m 、との関係をそれぞれ図13(a), (b)に示す。 $[Fe^{3+}]$ が約 $10g/dm^3$ 以上で、また懸濁電位0.55V以上で、 k_t は一定値を取る。それらの値以下で k_t はそれぞれ(12), (13)式で表わされる。

$$k_t = 0.5 [Fe^{3+}]^{0.5} \quad (12)$$

$$E_m = 0.615 + 0.240 \cdot \log k_t \quad (13)$$

(13式は電極反応の速度式(14式)に書き換えることができる(3・1・2参照)。

$$k_f \propto \exp \left\{ \frac{0.30F}{RT} (E_m - E_0) \right\} \quad (14)$$

4. 2. 4 湿式酸化速度と誘電的性質との関係

各種の精鉱及び閃亜鉛鉱試料の湿式酸化速度と同じ条件下で比較するために、 Fe^{3+} 濃度及び懸濁電位の影響がない $10\text{g/dm}^3\text{Fe}$, 0.55V で実験を行った。 k_f と良い相関を示したのは試料の比抵抗 R_s^* (1kHz における計算値) 及び誘電緩和時間 τ である。

図14は k_f と R_s^* の関係を示したもので、(15式で表わされる直線関係があることがわかる。

$$k_f = 5.35 \left(\frac{1}{R_s^*} \right)^{0.65} \quad (15)$$

酸化反応を電気化学的過程とすると上記の関係は、反応速度が粒子/溶液界面における電子の移動速度と関係することを表わしていると推定される。

図15は k_f に及ぼす τ の影響を示す。図中の直線は(16式で表わされ、 k_f が τ に反比例することがわかる。

$$k_f = 2.4 \times 10^{-8} \left(\frac{1}{\tau} \right) \quad (16)$$

$1/\tau$ は粒子内部に存在する双極子の回転速度を表わしており、上記の結果は粒子の溶解、すなわち結晶の崩壊過程が、この双極子の回転と密接に関係することを示唆する。

図14及び図15より黒鉱系の精鉱試料の湿式酸化反応速度に対する依存性が R_s^* の場合と $1/\tau$ の場合とで異なることがわかる。すなわち図14においては黒鉱系3試料は(15式の相関を示すが、図15においては(16式の相関からずれており、そのずれの量はCu含有率に比例している。

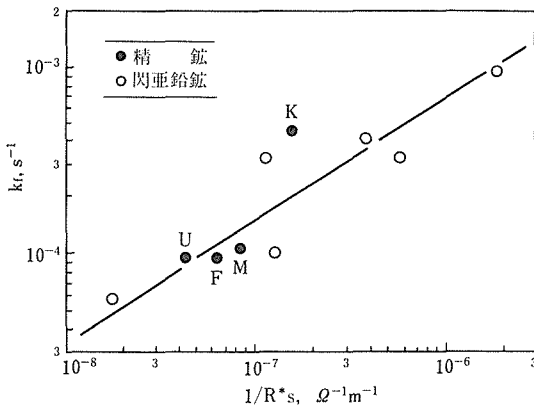


図14 一次反応速度定数に及ぼす比抵抗の影響
M: 松峰, K: 神岡, F: 深沢, U: 内の岱

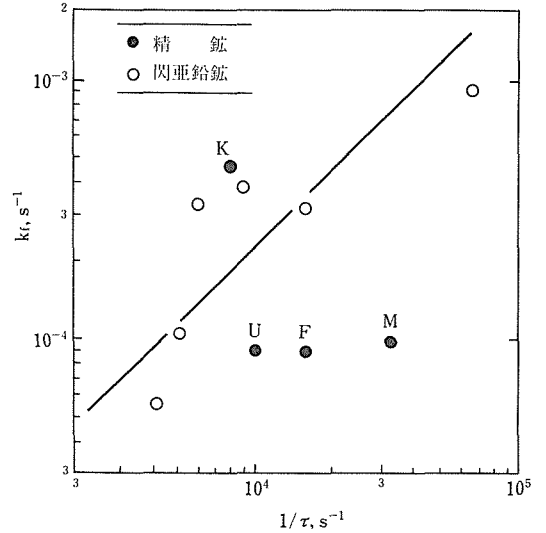


図15 一次反応速度定数に及ぼす誘電緩和時間の影響
M: 松峰, K: 神岡, F: 深沢, U: 内の岱

4. 3 小括

6種の閃亜鉛鉱及び4種の亜鉛精鉱を用いて、それらの粉末試料の誘電的性質を測定した。同時に定電位酸化法により湿式酸化速度を調べ、両者の関係について検討した。その結果、 ZnS の溶解速度は一次反応式で表わされ、試料の比抵抗、及び誘電緩和時間と密接に関係していることが示された。

参考文献

- Shuey, R. T.: "Semiconducting Ore Minerals" Amsterdam, Elsevier, (1975).
- 亀谷博: 日本鉱業会誌, **98** (1982), 47-52.
- 亀谷博: 日本鉱業会誌, **98** (1982), 119-124.
- 亀谷博, 青木愛子: 昭和60年度日本鉱業会春季大会概要集, 388-389.
- Aoki, A. and Kametani, H.: Research and Development in Extractive Metallurgy-1987, AusIMM, 105.
- Kametani, H. and Aoki, A.: Metall. Trans. B, **16B** (1985), 695-705.
- Kametani, H., Yamauchi, Ch. und Aoki, A.: Erzmetall, **32** (1979), 277-285.
- 亀谷博: 日本鉱業会誌, **99** (1983), 117-122.
- 亀谷博, 小林幹彦: 昭和58年度日本鉱業会春季大会概要集, 153-154.
- Kametani, H. and Kobayashi M.: Metall. Trans. B, **19B** (1988), 25-36.
- Kametani, H., Kobayashi, M., and Goto, K.: Extraction Metallurgy '85, Inst. Min. Met., (1985), 271-287.
- 亀谷博, 青木愛子: 昭和61年度日本鉱業会春季大会概要集, 443-444.

- 13) 亀谷博, 青木愛子: 昭和 59 年度日本鉱業会春季大会概要集, 362-363.
- 14) Kametani, H. and Aoki, A.: Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **29** (1987), 1-7.
- 15) Kobayashi, M. and Kametani, H.: Metall. Trans. B, **19B** (1988), 13-24.
- 16) Böttcher, C. F.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **64** (1945), 47.
- 17) Debye, P.: "Polar Molecule" New York, Chemical Catalog, (1929).

研究発表

(口頭)

- 1) 閃亜鉛鉱を共存する黄銅鉱, 黄鉄鉱の熱電率, 亀谷博, 小林幹彦, 鉱山地質学会, 60. 2.
- 2) アイザ鉱山 (オーストラリア) の黄銅鉱の熱電率, 亀谷博, 小林幹彦, 鉱山地質学会, 60. 2.
- 3) 亜鉛精鉱等の粉末試料の誘電率および誘電損失の測定法について, 小林幹彦, 亀谷博, 日本鉱業会, 60. 4.
- 4) 閃亜鉛鉱 (粉) および亜鉛精鉱の誘電率および誘電損失, 小林幹彦, 亀谷博, 日本鉱業会, 60. 4.
- 5) 定電位酸化法による硫酸溶液中の亜鉛精鉱の酸化挙動, 小林幹彦, 山田圭, 亀谷博, 日本鉱業会, 60. 4.
- 6) 黄銅鉱粉末試料の熱電率に及ぼす粒子径および充てん圧力の影響, 亀谷博, 小林幹彦, 日本鉱業会, 60. 4.
- 7) 硫酸溶液における黄鉄鉱の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 亀谷博, 青木愛子, 日本鉱業会, 60. 4.
- 8) 硫化亜鉛粉末試料の誘電率および誘電損失の測定法, 小林幹彦, 亀谷博, 日本鉱業会, 61. 4.
- 9) 亜鉛精鉱の定電位酸化過程における誘電率および誘電損失の変化, 小林幹彦, 亀谷博, 日本鉱業会, 61. 4.
- 10) 硫酸酸性溶液中の亜鉛精鉱の定電位酸化およびその溶解モ

デル, 亀谷博, 小林幹彦, 山田圭, 日本鉱業会, 61. 4.

- 11) 湿式酸化過程における黄鉄鉱粒子の熱電率の変化, 亀谷博, 青木愛子, 日本鉱業会, 61. 4.
- 12) 電位-pH 図を用いた PbS の半導体的性質の表示と制御に関する考察, 亀谷博, 小林幹彦, 日本鉱業会, 62. 4.
- 13) 亜鉛精鉱および閃亜鉛鉱の湿式酸化速度と誘電的性質の関係, 亀谷博, 小林幹彦, 日本鉱業会, 62. 4.
- 14) 熱処理による亜鉛精鉱および閃亜鉛鉱の誘電的性質の変化, 小林幹彦, 亀谷博, 日本鉱業会, 62. 4.
- 15) 薄層クロマトグラフィを用いた硫黄中間生成物化学種の検討, 亀谷博, 加賀谷豊, 日本鉱業会, 62. 4.

(誌上)

- 1) The Relationship between the Eh-pH Diagram for the Pb-S-H₂O System and Semiconducting Properties of Galena, Kametani, H. and Kobayashi, M., Mining Geology, **36** (1986), 361.
- 2) Measurements of Dielectric Properties for Particulate Sphalerite Samples and Zinc Concentrates, Kobayashi, M. and Kametani, H., Metall. Trans. B, **19B** (1988), 13.
- 3) Correlation between Dielectric Properties and Aqueous Oxidation Rate for Pulverized Sphalerites and Zinc Concentrates, Kametani, H. and Kobayashi, M., Metall. Trans. B, **19B** (1988), 25.
- 4) Variation of Thermoelectric Power of Particulate Pyrite during Oxidative Leaching, Aoki, A. and Kametani, H., Research and Development in Extractive Metallurgy-1987, AusIMM, 105.
- 5) Thermoelectric Power Measurements of Sulfide Mineral Flotation Concentrates, Kametani, H. and Aoki, A., Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **29** (1987), 1.

低温用硫黄センサーに関する研究

経常研究

製錬研究部

吉松史朗*, 中村博昭*, 小川洋一*,

笠原 章*

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

固体電解質を得るため BeS, Sc_2S_3 , LiAlSiO_4 , $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ の調製法と電導特性の研究を行い, 次のような結果を得た。

1) 金属ベリリウムと硫黄から作った BeS のディスクについて種々の硫黄分圧中で導電率を測定した。この結果から低硫黄分圧 10^{-4} (Pa) 以下ではイオン伝導性であり, このときの電導のみかけの活性化エネルギーは 103.3kJ/mol となり, このことから Be^{2+} がチャージ・キャリアであると考えられる。硫黄分圧が $10^{-3.5\sim-1}$ (Pa) の範囲では P 型伝導領域であると推定される。

2) Sc_2S_3 の電導特性は n 型伝導性を示し, 993K を境に高温側と低温側で欠陥反応が異なっており, 高温側では格子間に侵入した Sc イオン ($\text{Sc}_i^{\cdot\cdot}$) が支配的な欠陥であると推定できる。低温側での欠陥を明確にすることは困難であることがわかった。

3) SO_x 用電解質として, LiAlSiO_4 と $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系ガラスの 2 種類を検討した。 LiAlSiO_4 は焼結過程で結晶粒が成長するので割れの原因となることが明らかになった。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ は導電率からみると非常にすぐれていることが明らかになった。

1 硫化物の電導機構

1. 1 緒言

固体電解質は熱力学的測定などの広範囲にわたった応用研究が行われている。その中で酸化物固体電解質を利用した酸素センサーは, 品質管理や種々の工程の自動制御に用いられている。酸化物と類似した性質を持つ硫化物も固体電解質として期待が持てるが, 物理的性質や電気伝導機構については, 硫化物の調製が困難であるために十分に解明されていない硫化物が多い。この研究は製法と電気伝導機構を明らかにした II a 族の $\text{CaS}^{1)}$, $\text{MgS}^{2)}$, $\text{SrS}^{2)}$, III a 族の $\text{Y}_2\text{S}_3^{3)}$ に続き II a の BeS, III a の Sc_2S_3 の製法と電気伝導機構を明らかにして, 固体電解質としての可能性を検討したものである。

1. 2 実験方法

1. 2. 1 BeS の調製

試料調製はアルゴン雰囲気グローブ、ボックス内

現在の所属: *反応制御研究部

で行い, アルゴンガスの精製は P_2O_5 を通してから約 113K の温度で冷却をして脱水を行い, 脱酸には加熱した Mg チップを用いて脱酸を行った。精製した雰囲気の中で純度 99.99% の Be 金属を電動切削機を用いて微細切粉にし, これと蒸留精製した高純度硫黄⁴⁾とを $\text{Be}:\text{S}=1:1$ のモル比になるように秤量を行い, 石英製アンプル内に, 真空封入した。これを図 1 に示してある装置を用いて, 常温より 623K まで徐々に昇温した後 673K から 873K に約 48h 保持した後, 1173K に昇温を行い, 1173K の温度で約 4000h 保持することによって, BeS を合成した。また 1173K 以上に昇温すると BeS, あるいは Be のいずれかが SiO_2 と反応を起こしている様子が外観から確認されたために保持温度を 1173K とした。合成した BeS 粉末を精製したグローブボックス内で, Al_2O_3 製乳鉢によって粉砕をして, 成形に必要とする $0.5\sim 0.7\text{g}$ 秤量を行い, 686MPa の圧力で面積 1cm^2 , 厚さ 2 mm のディスクに加圧成形した。ディスクの焼結は図 2 の装置を用いて, BeS ディスクが BeS パウダーに十分に

つつみ込まれる状態に石英製アンプル内へ装てんした後、このアンプルを真空封入し、1425Kにおいて2 h 焼結した。

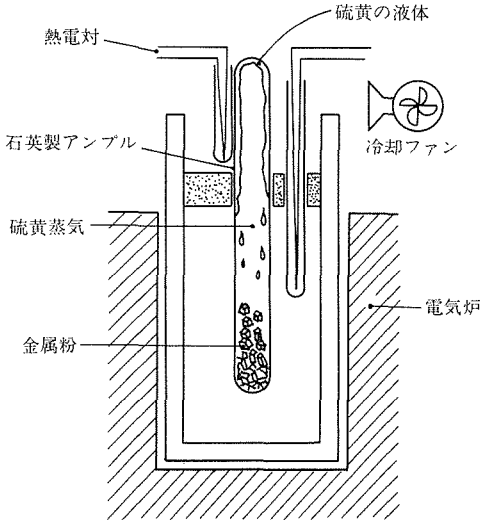


図1 硫化物合成装置の概略図

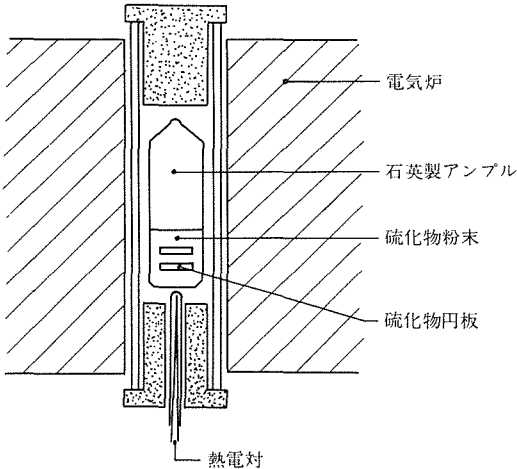


図2 硫化物円板焼結の概略図

1. 2. 2 Sc_2S_3 の調製

Sc_2S_3 粉末は金属スカンジウムと硫黄を直接反応させて合成した。硫黄は733Kで蒸留して不純物の大部分を除去した。さらに1273K以上の温度で酸化し、硫黄蒸気中に微量の酸素を添加して硫黄中のAl、Siなどを酸化物として析出させ、再び蒸留精製して高純度の硫黄を得た。精製した硫黄と高純度スカンジウム

(99.99%)をアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で秤量を行い Sc_2S_3 のモル比に混合し、透明石英製アンプルに入れ真空封入した。このアンプルを常温から1173Kの間を約70h以上で注意深く加熱し、さらに1173Kの温度で3000h保持することにより、硫化スカンジウムを作製した。得られた Sc_2S_3 の化学分析ではSiの増加は認められないことから、スカンジウムと石英の反応は起きていないと思われる。 Sc_2S_3 のディスクの作製はBeSと同じように行い焼結条件は1473Kで50h焼成をした。焼結したディスクの実測密度は $2.36\text{Mg}/\text{m}^3$ となり Sc_2S_3 結晶の格子定数より計算される理論密度は $2.93\text{Mg}/\text{m}^3$ であり、この値を用いて計算した焼結板の気孔率は12.6%であった。

1. 2. 3 導電率測定用セルと硫黄分圧

導電率測定には石英製ホルダーを用いBeS、 Sc_2S_3 、それぞれの円板の両面に純金の円板をバネで押し付けた。リード線には金線を使いそれぞれの金板に固定した。導電率の測定には交流ブリッジ法(1kHz)を用いて行った。導電率測定の際の硫黄分圧の制御は精製した H_2 - H_2S 混合ガスによって調節をした。

1. 2. 4 平衡到達時間と再現性

図3に Sc_2S_3 ディスクの硫黄分圧を変化させた場合の電気抵抗の時間変化を測定した値を示してある。973K、1073Kの各温度において低濃度から高濃度の硫黄分圧に変化させたときの電気抵抗は約1.8ksで一定値となり、高濃度から低濃度に変えても約2.8ksで一定値を示し、しかも硫黄分圧を変化する前の値に復

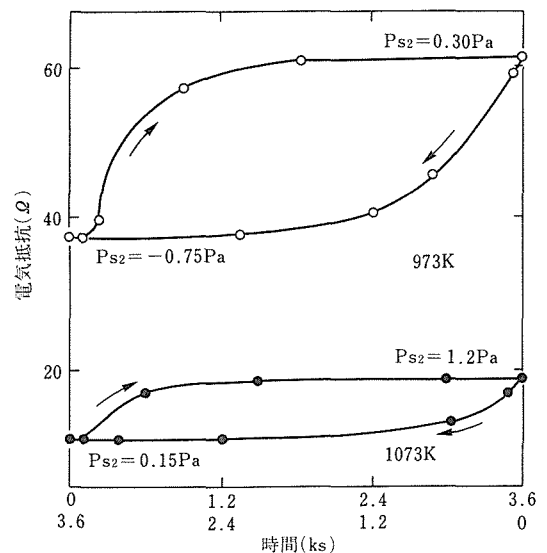


図3 硫黄分圧を変化した時の Sc_2S_3 の電気抵抗と時間の関係

帰している。電気抵抗の一定値を示す時間が1.8ksと2.8ksと異なるのは、制御したガスが反応管、ガス輸送管などに付着したために異なっただと考えられる。導電率の測定では平衡到達時間が短くできることと、実験誤差を少なくできることなどから硫黄分圧を低濃度側から高濃度側に変えて測定した。

1. 3 実験結果

1. 3. 1 BeSの導電率の硫黄分圧依存性

硫化ベリリウムの導電率と硫黄分圧の関係を図4に示す。図から明らかなように各温度において硫黄分圧が 10^{-4} (Pa) 以下では導電率は硫黄分圧に対して無関係にほとんど一定の値を示している。よってこの領域ではイオン伝導が主体の領域であると考えられる。

また硫黄分圧が $10^{-3.5 \sim -1}$ (Pa) の範囲では、導電率は硫黄分圧の上昇とともに直線的に上昇し、硫黄分圧の1/6乗に比例している。したがってこの領域は正孔が伝導に寄与しているP型の伝導領域であると考えられる。硫黄分圧が 10^{-1} (Pa) 以上の領域においては、さまざまな原因が考えられ今後の検討すべき所であるが、結晶中に混入した微量不純物による影響とも考えられる。

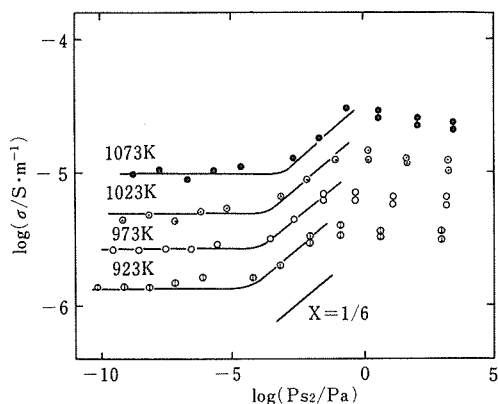


図4 BeSの導電率と温度及び硫黄分圧の関係

P型伝導領域の導電率は次式で示される。

$$\sigma_p = 7.71 \times 10^{-1} P_{s_2}^{1/6} \exp \left(-\frac{8.65 \times 10^4}{RT} \right) \quad (1)$$

ここで、 σ は導電率 $S \cdot m^{-1}$ 、 P_{s_2} は硫黄分圧 Pa、 R は気体常数 $8.3144 J/mol^{-1} K^{-1}$ 、 T は絶対温度 K、を表す。

1. 3. 2 Sc₂S₃の導電率の硫黄分圧依存性

Sc₂S₃ ディスクと金電極を密着させるために、1073 K の温度で 10^{-5} Pa の硫黄分圧で 20 h 放置し

てから測定した。硫黄分圧はいろいろな H_2S/H_2 の比を変化させて用い、混合ガスの流量を約 $1.67 \times 10^{-6} m^3/s$ に保持した。図5は773~1233Kの各温度における、導電率の硫黄分圧依存性を示している。導電率は硫黄分圧の減少に伴い直線的に増加しており、その直線の勾配は温度により異なり、1023~1223Kの範囲では $-3/16$ に、773~973Kの範囲においては $-1/4$ に極めて近いことがわかった。そして各等温線はn型伝導性を示し、Sc₂S₃の導電率は次の式が得られた。

高温 n 型領域 (1023~1223K)

$$\sigma_n = 7.94 \times 10^5 P_{s_2}^{-3/16} \exp \left(\frac{-1.14 \times 10^5}{RT} \right) \quad (2)$$

低温 n 型領域 (773~973K)

$$\sigma_n = 1.44 \times 10^7 P_{s_2}^{-1/4} \exp \left(\frac{-1.38 \times 10^5}{RT} \right) \quad (3)$$

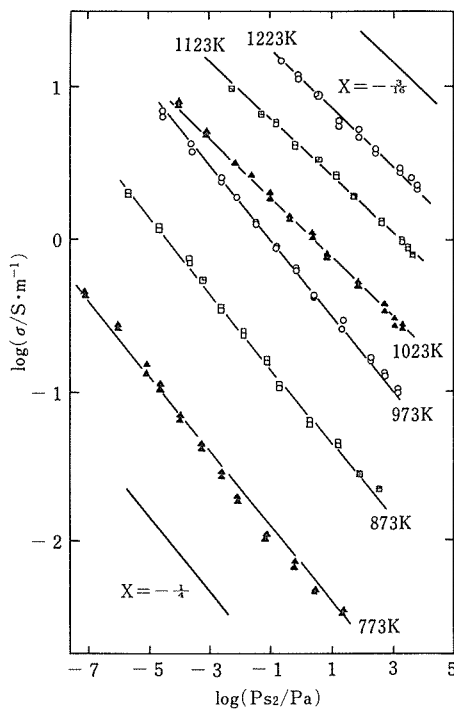


図5 Sc₂S₃の導電率と温度及び硫黄分圧の関係

1. 3. 3 BeSの導電率と温度の関係

図4から明らかなように、導電率が硫黄分圧に依存しない領域における、導電率と温度の関係を図6に示す。イオン伝導領域における導電率と温度の関係は図から明らかなように直線関係を示しており、次式

が得られた。

$$\text{Log } \sigma = -0.54 \times 10^4 / T - 2.02 \quad (4)$$

(923~1073K)

(4)式より電導のためのみかけの活性化エネルギーは約 103.3kJ/mol と求められた。

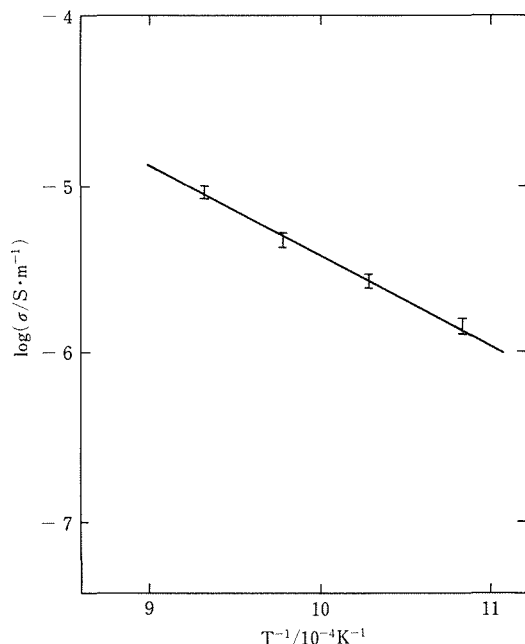


図6 イオン伝導領域におけるBeSの導電率の温度依存性

1. 4 考察

1. 4. 1 BeSの電導機構

BeSのP型伝導領域における電導機構は、BeS中の Be^{2+} の移動、あるいは S^{2-} の移動であると考えられ、導電率の測定において硫黄分圧の変化に対して、導電率はすみやかに平衡に達している。これは単一の欠陥反応が起きていると思われ、 Be^{2+} あるいは S^{2-} のいずれかの移動がすみやかに行われていたことを裏づけていると考えられる。また導電率は硫黄分圧の1/6乗に比例しており、このときの欠陥反応をみたまには、結晶内部に Be^{2+} の空格子が生成され、結晶内部に電気的中性を保つために生ずる正孔によるP型伝導領域であると考えられる。イオン伝導領域におけるチャージ・キャリアは過去に報告されている^{1,2)}硫化物の活性化エネルギーについて比較検討した結果、 Be^{2+} がチャージ・キャリアであると考えられる。

1. 4. 2 Sc_2S_3 の電気伝導機構

図5に示すようにn型伝導性を示すすべての硫黄

分圧領域において、各温度における $\text{Log } \sigma$ と $\text{Log } P_{\text{S}_2}$ の関係は非常によく直線性を示す、高温領域と低温領域での等温線の勾配は異なっている。この二つの領域における数ヶ所の定電位電解では抵抗の経時変化が見られないこと、また硫黄分圧を変化させた場合短時間で応答していることから、各領域では単一の欠陥反応が伝導に寄与していると推定される。

Sc_2S_3 結晶の中に起こり得る欠陥反応としては種々考えられる。酸化物全般の欠陥についてのKofstad⁵⁾とKröger⁶⁾の研究また Y_2O_3 についてのTallanとVest⁷⁾の研究、硫化物 Y_2S_3 ³⁾、についての研究などを参考にすると等温線が $-3/16$ と $-1/4$ の勾配になる欠陥は次のようになる。高温領域においては格子間位置に侵入したScイオン($\text{Sci}^{\cdot\cdot}$)が最も支配的な欠陥であると考えられ、硫黄分圧依存性はこの欠陥によって起きていると説明できると考えられる。

低温領域での伝導は1価の硫黄の空格子(Vs)あるいは2価の不純物イオン(Mf^{2+})が可能性のある点欠陥であると思われる。しかし低温領域での伝導はもっと多くの研究によらないと明確にすることはむずかしく、この研究をするにはさらに高純度の試料を用いる必要があると考えられる。

1. 5 小括

BeS, Sc_2S_3 の調製法と Y_2S_3 の電導特性を検討したような結果を得た。

- (1) BeSの合成は金属ベリリウムと精製した硫黄とを1173Kの温度で4000h保持することにより合成した。その電導特性は硫黄分圧が 10^{-4} (Pa)以下ではイオン伝導領域であり、その活性化エネルギーは約103.3kJ/molであった。硫黄分圧が $10^{-3.5 \sim -1}$ (Pa)の範囲では、正孔によるP型伝導領域である。
- (2) Sc_2S_3 の電導特性はn型伝導を示し993Kを境に低温側と高温側とで異なった電導特性を示し、高温側では格子間に侵入したScイオン($\text{Sci}^{\cdot\cdot}$)が支配的な欠陥であると考えられる。低温側での欠陥を明確にすることができなかった。

2 SO_x 用電解質の電導特性

2. 1 緒言

ガス中の SO_x 濃度を測定することは、金属製錬あるいは化石燃料の燃焼工程等の制御や大気汚染防止の上からも重要である。この測定法として硫酸塩を固体電解質に用いた濃淡電池による方法は、安価でしかも連続計測が可能な方法である。しかし固体電解質として安定であり、しかも高イオン伝導性を示す化合物は

いまだに見つかっていない。この研究は SO_x 用固体電解質としての合成法と電導特性について検討をしたものである。

2. 2 実験方法

LiAlSiO_4 の焼成による合成法と $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ をガラス化する合成法の 2 種類について検討をした。

Li_2O は Li_2CO_3 を純銀製するつばに入れ真空中で 1073 K, 100 h 焼成をすることにより Li_2O を作った。精製した Ar ガス雰囲気グローブボックス内で Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 を 1 : 1 : 2 のモル比に混合して、加圧成形をして純製ボートを使い 1103 K で 3 h 焼結をして LiAlSiO_4 のディスクを作った。

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系ガラスはそれぞれの酸化物を所定量のモル比に混合をして、1273 K で溶融後、金属板間で急速冷却をした試料を、ガラス転移点付近の温度において熱処理を行い、厚さ 0.7 mm ~ 2.0 mm の無色透明のガラス板を作り、この板から導電率測定用の試料を切り出した。

2. 3 実験結果と考察

それぞれの試料について導電率を測定した。 LiAlSiO_4 の 1073 K における導電率は $10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ と小さく、また焼結過程において結晶粒が成長し、温度変化に対して割れが発生するなどの問題が明らかになった。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系ガラスは 573 K と低い温度にもかかわらず $10^{-2} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ とかなり大きい導電率が得られた。

2. 4 小括

LiAlSiO_4 , $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系ガラスの電導特性を検討し次のような結果を得た。

(1) LiAlSiO_4 は焼結温度近くにおいても導電率は $10^{-4} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ と小さいので固体電解質とする

ことは困難であろう。

(2) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系ガラスの 573 K における導電率は $10^{-2} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ と大きいので固体電解質としての可能性が非常に大きい。

参 考 文 献

- 1) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, **42** (1978), 635; Trans. JIM, **21** (1980), 375.
- 2) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, **47** (1983), 21; Nakamura, H., Ogawa, Y., Gunji, K. and Kasahara, A.: Trans. JIM, **25** (1984), 692.
- 3) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, **47** (1983), 490; Nakamura, H., Ogawa, Y. and Gunji, K.: Trans. JIM, **25** (1984), 698.
- 4) 中村博昭, 郡司好喜: 特許 1099459 号, 昭和 53. 特許願第 066828 号.
- 5) Kofstad, P.: "Nonstoichiometry Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides," New York, John Wiley & Sons, (1972).
- 6) Kröger, F. A.: "The Chemistry of Imperfect Crystals," North Holland Publishing Co. Amsterdam Holland, (1964), p. 449-476, 588-710.
- 7) Tallan, N. M. and Vest, R. W.: J. Amer. Ceram. Soc., **49** (1966), 401.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 硫化ベリリウム製法と導電率, 中村博昭, 小川洋一, 笠原 章, 日本金属学会, 60, 10.

(誌 上)

- 1) 硫化スカンジウムの導電率, 中村博昭, 笠原 章, 日本金属学会誌, 50 (1986), 974.

特 許

- 1) SO_x センサー用固体電解質およびその製造法, 中村博昭, 宮代 寛, 特許昭 61-068286, 61. 3. 28.

高温圧力容器用低合金鋼の水素侵食に関する研究

経常研究

金属加工研究部

中島宏興^{*1}，宮地博文^{*1}

溶接研究部

春日井孝昌^{*2}，中村治方^{*2}

エネルギー機器材料研究グループ

山崎道夫^{*3}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

高温高圧の水素環境下で使用される圧力容器などに用いられる鋼材は、鋼中に侵入した水素が炭化物と反応しメタンの気泡を生成してその材質が劣化する現象すなわち水素侵食が重要な問題の一つである。そこで水素侵食に影響を及ぼす要因を解明し、水素侵食に対する抵抗性向上のための指針を得ることを目的として以下の研究を行った。

(1) 上記用途の代表鋼種である 2.25Cr-1Mo 鋼に、安定な炭化物を生成する合金元素として V, Nb, Ta, Ti を添加したときの水素侵食を検討した。水素侵食に及ぼす合金元素の影響はオーステナイト化温度によって異なる挙動を示した。オーステナイト化温度 1250℃では水素侵食による気泡生成量は、Ti の添加によって著しく減少したが、その他の合金元素によってはあまり大きな影響を及ぼされなかった。一方、950℃の場合には、V は添加量が多くなると気泡生成量を減少させたが、その他の元素はむしろ増加させることが多かった。

(2) 2.25Cr-1Mo 鋼について、溶接金属に接するボンド部近傍の溶接熱影響部（ボンド部 HAZ）と母材原質部に隣接する溶接熱影響部（母材隣接部 HAZ）における水素侵食を溶接時の冷却時間、鋼の炭素量及び炭化物生成元素 Nb, V, Ta, Ti の添加との関連で検討した。母材隣接部 HAZ の耐水素侵食性はボンド部 HAZ より劣る傾向があった。炭素量の低下はいずれの HAZ においても耐水素侵食性を向上させた。炭化物生成元素の添加は、0.09～0.10% C-0.2% Ti 添加鋼のボンド部 HAZ など二、三の場合において耐水素侵食性を向上させたが、多くの場合には耐水素侵食性の向上に寄与しなかった。そして耐水素侵食性が向上したのは上記合金元素の合金炭化物が多量に析出した場合であった。

(3) 水素侵食による材質の劣化は一定の潜伏期を経たのち急速に進行するとされている。そこで潜伏期における気泡の発生と成長を調べることが重要であり、気泡の密度や大きさが組織観察法によって求められているが、この方法では正確な定量的把握が困難である。本研究では気泡の大きさと密度を推定する新しい方法を提案し、その妥当性を検討した。水素侵食により生成するメタンの気泡は、水素原子をトラップする効果によって水素のみかけの拡散係数を低下させるとともに、鋼の密度を減少させた。そこで、水素拡散係数を電気化学的測定方法により、また密度変化を高精度密度測定装置により測定し、両測定値を用いて気泡の密度及び半径を求める式を提案した。そしてこれらの式による計算結果は組織観察結果とよく一致した。

現在の所属：^{*1} 計測解析研究部

^{*2} 組織制御研究部

^{*3} 材料設計研究部

1 はじめに

高温高压の水素が使用される石油精製やアンモニア合成などの装置では、压力容器や配管などの材料に炭素鋼や各種低合金鋼が用いられる。これらの鋼材では鋼中に侵入した水素が炭化物と化学反応を起こしてメタンの気泡を生成する。そして、この気泡は成長し合体して大きなき裂に発達し、材料の機械的性質を劣化させる。この現象は水素侵食と呼ばれ、破壊事故に至ることも少なくない。水素侵食による損傷防止のために、鋼種ごとに温度と水素分圧による使用限界を示したネルソン線図¹⁾が活用されているが、その適用性は必ずしも十分ではない。ネルソン線図は実機における実績を収集して作られたものであり、製造条件や使用条件等に関する多数の要因が未整理のまま含まれているためである。このようなことから、水素侵食に影響を及ぼす要因を解明し、脆化の防止をはかることが重要である。

2 2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす炭化物生成元素の影響

2. 1 緒言

水素侵食は鋼中の炭化物と水素の反応によって起こることから、その抵抗性の増大には炭化物を安定にすることが効果的であるとされている²⁾³⁾。本研究ではMC型の安定な炭化物を生成するV、Nb、Ta、Tiをとり上げ、压力容器鋼の代表的鋼種である2.25Cr-1Mo鋼の水素侵食に及ぼすこれらの元素の影響を検討した。

2. 2 実験方法

供試鋼は炭素量を2水準に変化させた2.25Cr-1Mo鋼を基準とし、これにV、Nb、Ta、Tiを2～3水準に変化させて添加した真空溶解鋼である。その化学組成を表に示す。7kg鋼塊を13mm角に圧延し供試材とした。熱処理はまず950℃×1h又は1250℃×0.5hのオーステナイト化後水冷した。続いて690℃×19.4hの焼戻しを行った。

水素暴露処理は600℃、300kgf/cm²の水素中で3000h保持した。水素侵食の評価は、水素侵食によってメタンの気泡が生成すると試料の密度が減少することから、高精度密度測定装置を用いて測定した暴露処理前後の密度変化によって行った。

2. 3 実験結果及び考察

密度変化に及ぼす各合金元素の影響を図1及び図2に示す。密度の減少が大きいほど多量の気泡が生成し

表 供試鋼の化学組成 wt%

記号	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Ta	Ti
C4	0.14	0.28	0.51	2.26	0.95				
C2	0.091	0.29	0.53	2.26	0.97				
C3	0.040	0.26	0.53	2.26	0.97				
V1	0.14	0.28	0.51	2.27	0.97	0.044 (0.048)			
V2	0.15	0.29	0.51	2.25	0.97	0.13 (0.14)			
V3	0.14	0.29	0.52	2.26	0.96	0.22 (0.24)			
V4	0.088	0.28	0.52	2.26	0.95	0.045 (0.049)			
V5	0.090	0.28	0.52	2.26	0.96	0.13 (0.14)			
V6	0.092	0.29	0.53	2.28	0.97	0.20 (0.22)			
N1	0.14	0.29	0.52	2.29	0.98		0.084 (0.050)		
N2	0.15	0.29	0.53	2.29	0.98		0.24 (0.14)		
N3	0.15	0.30	0.53	2.30	0.99		0.40 (0.24)		
N4	0.086	0.28	0.52	2.25	0.96		0.076 (0.045)		
N5	0.099	0.29	0.53	2.24	0.97		0.22 (0.13)		
N6	0.10	0.29	0.53	2.24	0.97		0.37 (0.22)		
A1	0.14	0.28	0.52	2.27	0.97			0.16 (0.049)	
A3	0.16	0.32	0.58	2.28	0.98			0.93 (0.29)	
A4	0.086	0.22	0.53	2.26	0.98			0.15 (0.046)	
A6	0.086	0.23	0.54	2.30	0.98			0.92 (0.28)	
T1	0.14	0.28	0.52	2.27	0.96				0.029 (0.034)
T3	0.15	0.24	0.54	2.21	0.97				0.21 (0.24)
T4	0.089	0.28	0.52	2.26	0.95				0.031 (0.036)
T6	0.10	0.31	0.56	2.26	0.98				0.19 (0.22)

()はat%

たことになる。まず図1と図2を比較すると、全体的に炭素量の高い鋼種の密度減少が大きい。このことは、炭素量の増加は水素侵食に対する抵抗性を低下させるとする従来の考え⁴⁾に一致している。

合金元素の影響は熱処理におけるオーステナイト化温度の高低によって異なる傾向を示した。オーステナイト化温度が高い(1250℃)場合には、気泡生成量は高Ti添加鋼及び低炭素の高Ta添加鋼を除いて合金元素の添加によってあまり大きな影響を受けなかった。一方、オーステナイト化温度が低い(950℃)場合には、合金元素の影響は複雑であった。Vは添加量が多くなると、密度減少を小さくし耐水素侵食性を改善した。Nbは添加量に関係なく気泡生成量を著しく増大させ、大きなき裂を多数生成させた。Ta及びTi添加鋼では一定の傾向が得られなかった。Taは多くの場合密度減少を増大させたが、低炭素の高Ta添加

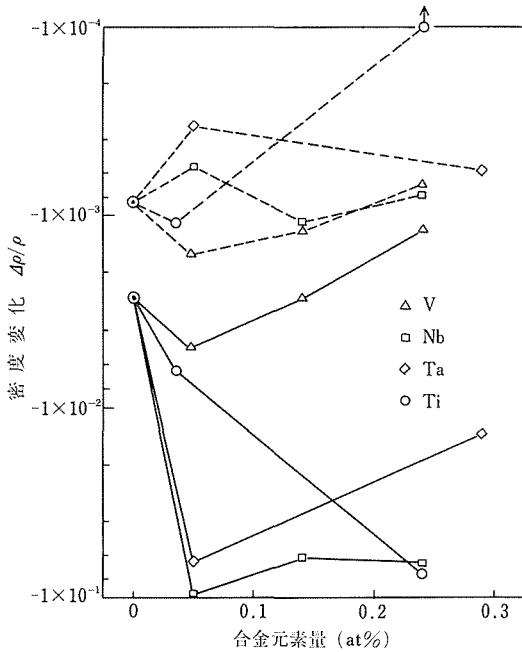


図1 高C系2.25Cr-1Mo鋼の水素侵食による密度変化に及ぼす合金元素の影響

—— オーステナイト化温度：950℃
 " : 1250℃

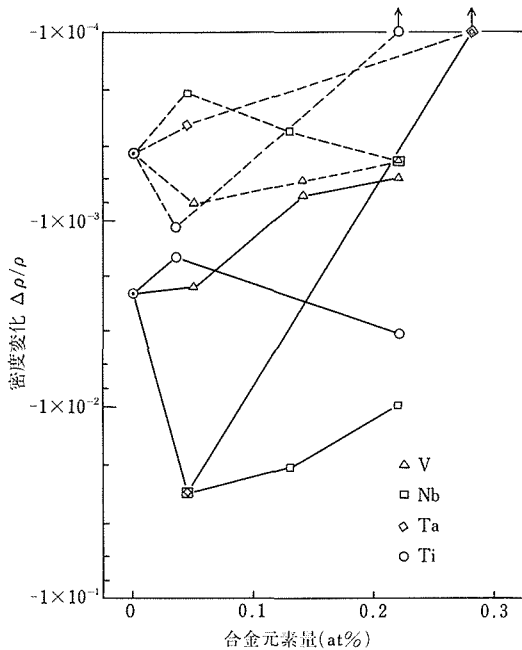


図2 低C系2.25Cr-1Mo鋼の水素侵食による密度変化に及ぼす合金元素の影響

—— オーステナイト化温度：950℃
 " : 1250℃

鋼のみで密度減少が著しく小さかった。Tiは高炭素の高Ti添加鋼で密度減少を著しく増大させた。

Nb, Ta, Tiを添加した鋼で、オーステナイト化温度が低い場合に気泡生成量が増加する現象は、オーステナイト化の際にこれらの鋼では未固溶の炭化物が残存すること、オーステナイト結晶粒が微細であることなどが関連していると考えられ、今後の研究課題である。

2.4 小括

2.25Cr-1Mo鋼の水素侵食に及ぼす炭化物生成元素V, Nb, Ta, Tiの影響を調べた。オーステナイト化温度が1250℃の場合には、Tiは添加量が多くなると水素侵食によって生成する気泡の量を著しく減少させたが、その他の元素は気泡生成量にあまり大きな影響を及ぼさなかった。一方、オーステナイト化温度950℃の場合の気泡生成量は、Vの添加量が多くなると減少したが、その他の元素については低Cの高Ta添加鋼で著しく減少したほかはむしろ増加した。水素侵食による気泡は主として旧オーステナイト結晶粒界に生成することから、今後更に結晶粒径と関連させて検討することが必要と考えられる。

3 2.25Cr-1Mo鋼再現溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす炭化物生成元素の影響

3.1 緒言

これまでにボンド部近傍の再現溶接熱影響部（ボンド部HAZ）は母材よりも耐水素侵食性が劣ると報告されている^{3)~7)}。溶接後熱処理時の炭化物反応が母材の熱処理時と異なることがその理由の一つとして挙げられているが、水素侵食とC量、冷却時間及び合金元素との関連について系統的に調べられていない。一方、母材原質部に隣接した溶接熱影響部（母材隣接部HAZ）はAc₁とAc₃との間の温度域に加熱されて局部的にC濃度の高いオーステナイトが生成し、析出炭化物あるいは溶接後熱処理時の炭化物反応が母材やボンド部HAZと異なると推察されるが、水素侵食との関係はまだ調べられていない。

そこで、2.25Cr-1Mo鋼のボンド部及び母材隣接部HAZにおける水素侵食を冷却時間、C量及び強い炭化物生成元素であるNb, V, Ta及びTiとの関連で調べた。

3.2 実験方法

供試鋼は前章の表のものを用いた。ボンド部HAZの最高加熱温度は1350℃、母材隣接部HAZはAc₁とAc₃との中間の温度である。800℃~500℃の冷却

時間はいずれの再現 HAZ も極厚板の電子ビーム溶接に相当する 14s, 入熱量約 4MJ/m のサブマージアーク溶接に相当する 40s 及びエレクトロスラグ溶接に相当する 400s である。試験片は電子ビーム HAZ のものが 7ϕ mm \times 17mm であり, 他は 13mm \times 13mm \times 20mm である。熱サイクル再現後, 690℃ \times 19.4h の焼もどしを行った。水素の暴露処理は 600℃, 300 kgf/cm² の水素雰囲気中で 3000h 行った。

水素侵食性は試験片の断面を SEM 観察し, 観察面単位面積に存在するボイド数で整理した。

3. 3 結果及び考察

3. 3. 1 C の影響

図 3 に試作鋼再現 HAZ の水素侵食に及ぼす C の影響をまとめ, これには比較のために用いた市販鋼の結果をも示す。ボンド部 HAZ の耐水素侵食性はいずれの冷却時間の場合も C 量の低下とともに向上した。冷却時間が 40s ではいずれの C 量のものも他の冷却時間より悪かった。母材隣接部 HAZ の耐水素侵食性は 0.09%C, 冷却時間 40s が最も悪く, これ以外はほぼ類似した耐水素侵食性を示した。一方, 0.14%C の市販鋼は C 量が同じ試作鋼よりも極めて耐水素侵食性が悪く, 試験片表面にふくれ現象の生じたものやオーステナイト粒界に割れの発生したものが多かった。市販鋼の炭化物を分析電顕で調べたところ, 多くの炭化物に数%程度の Sn が検出されており, このような

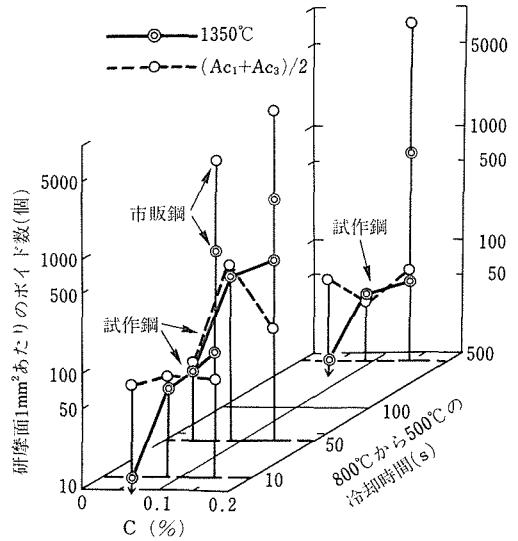


図 3 再現溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす C の影響

不純物元素によって耐水素侵食性が試作鋼よりも悪化したと考えられる。

3. 3. 2 Nb, V, Ta 及び Ti の影響

図 4~6 にボンド部 HAZ の水素侵食に及ぼす Nb, V, Ta 及び Ti の影響をまとめて示す。C 量が 0.14%~0.15% の場合, 耐水素侵食性を合金元素の添加していない基本鋼より若干改善する元素は冷却時間 40s

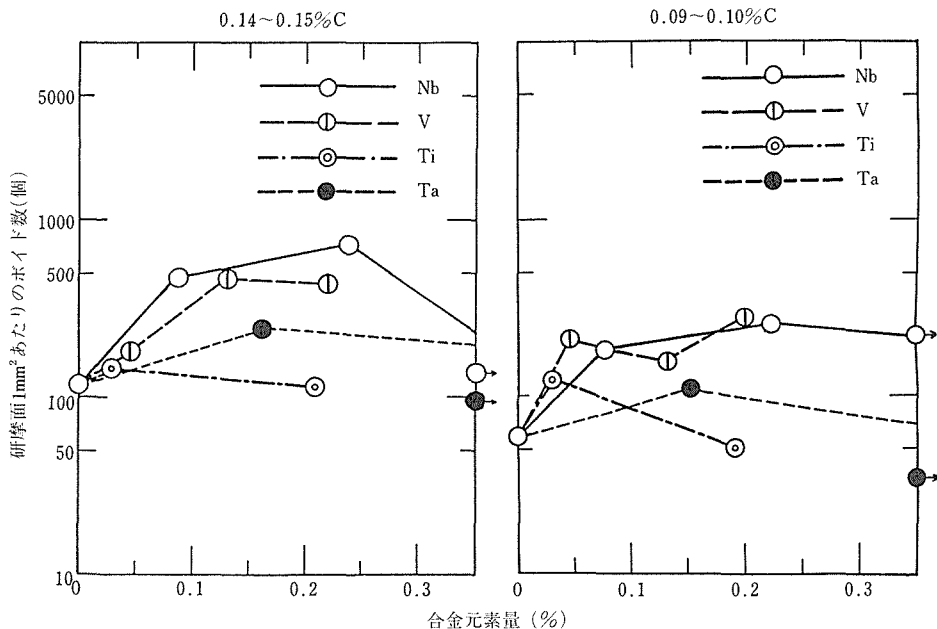


図 4 ボンド部近傍の再現電子ビーム溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800~500℃; 14s)

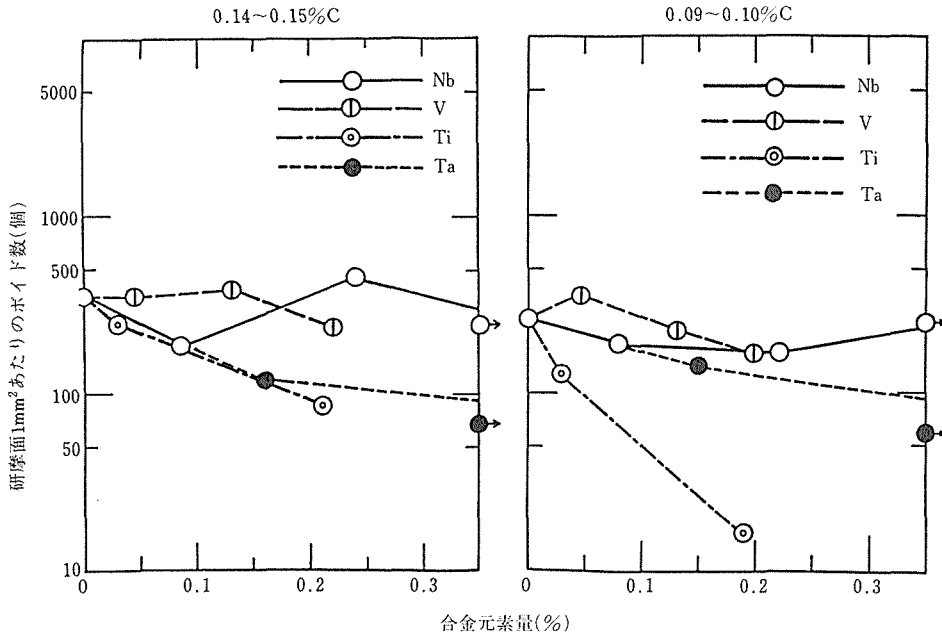


図5 ボンド部近傍の再現サブマージーク溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800℃～500℃; 40s)

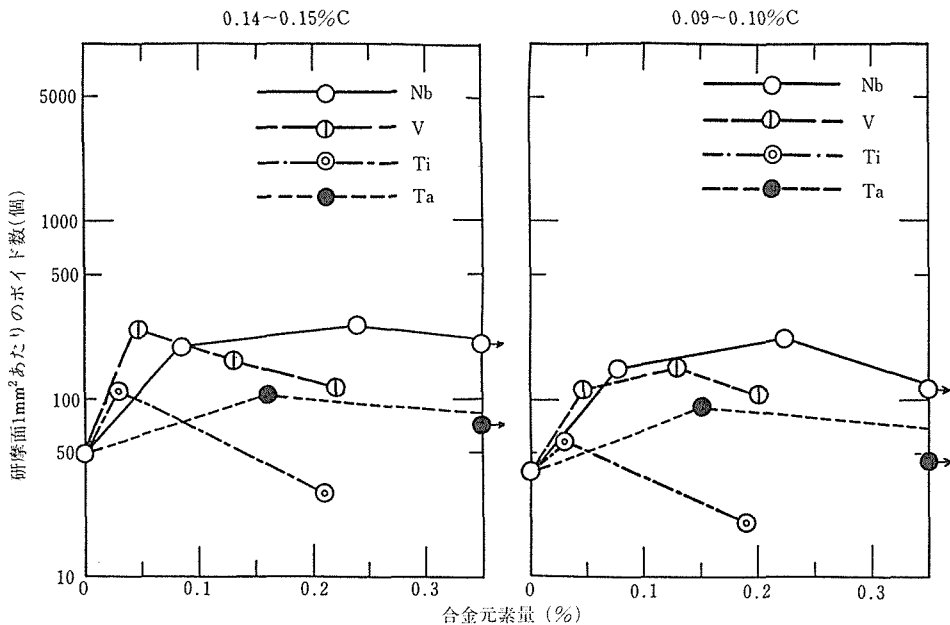


図6 ボンド部近傍の再現エレクトロスラグ溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800℃～500℃; 400s)

のTiとTa, 400sの約0.2% Tiであり, これ以外は基本鋼の耐水素侵食性と同程度ないしは悪化した。0.09%C～0.10%Cの場合, 冷却時間が40sと400sの約0.2% Ti添加により優れた耐水素侵食性を示した。

他はC量の多い場合と同様に耐水素侵食性は基本鋼と同程度が悪化させた。

図7～9に母材隣接部HAZの結果をまとめて示す。C量が0.14%～0.15%の場合には約0.2% V添加したも

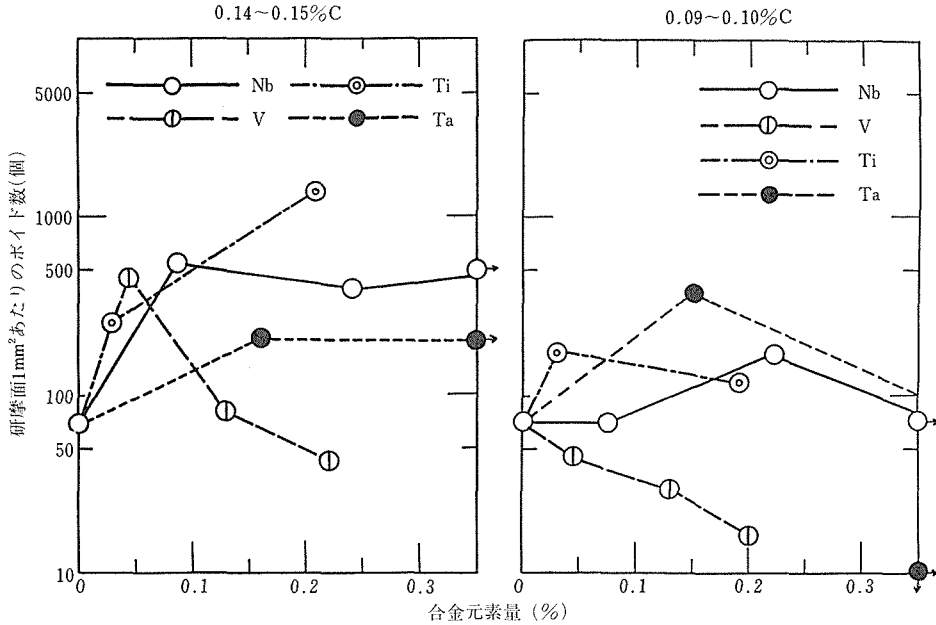


図7 母材隣接部の再現電子ビーム溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800℃~500℃; 14s)

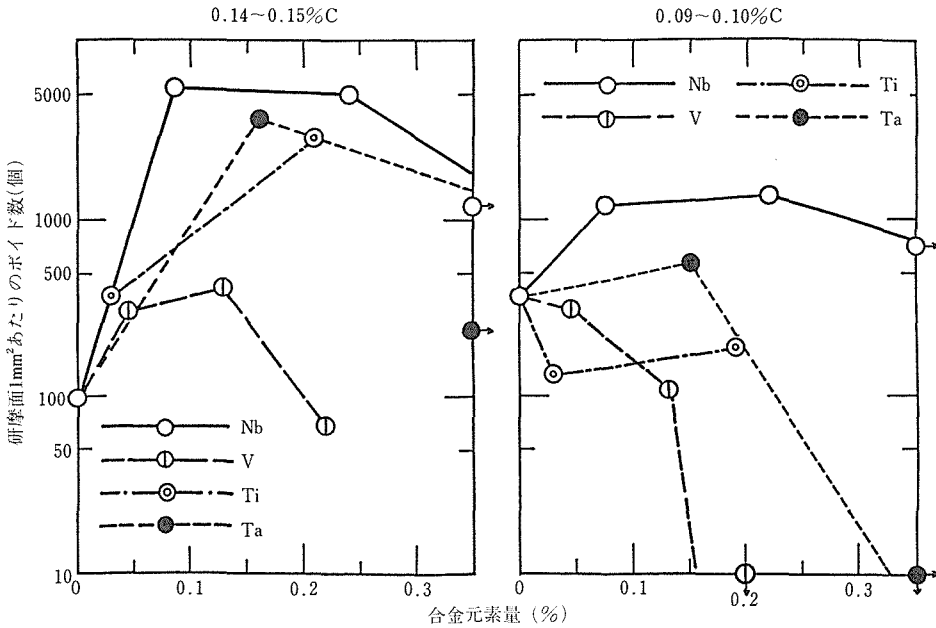


図8 母材隣接部の再現サブマージアーク溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800℃~500℃; 40s)

のが基本鋼の耐水素侵食性より向上する傾向にあるが、その他の場合は基本鋼よりも耐水素侵食性が悪くなった。特にポイド数が1000個/mm²以上になると試験片表面にふくれ現象や多数の粒界割れが発生した。C

量が0.09%~0.10%になると、いずれの冷却時間でも約0.2% V及び約0.9% Ta添加によって耐水素侵食性が極めて向上した。

3. 3. 3 水素侵食と合金炭化物

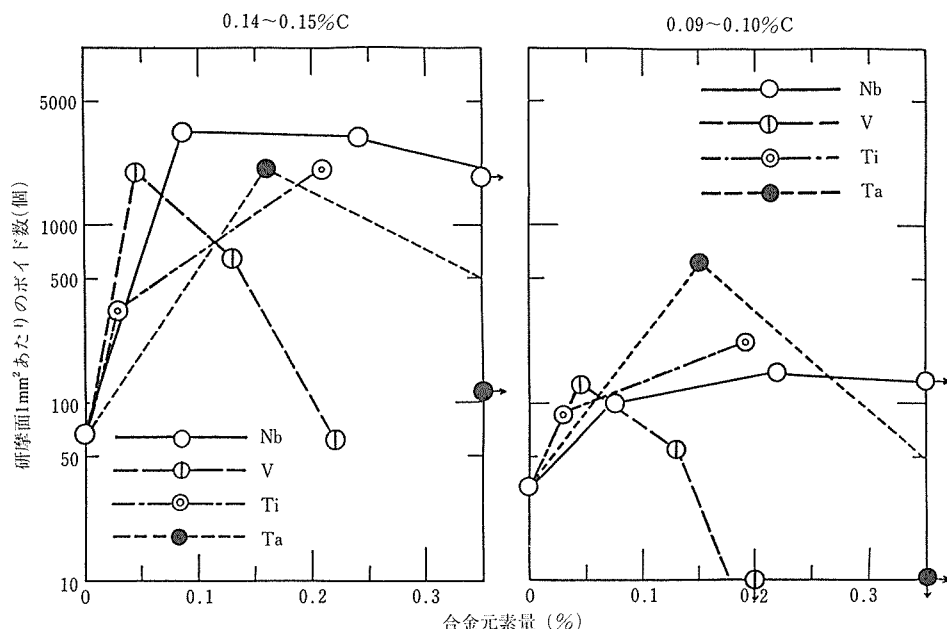


図9 母材隣接部の再現エレクトロスラグ溶接熱影響部の水素侵食に及ぼす合金元素の影響 (800℃～500℃; 400s)

ボンド部 HAZ の Cr 及び Mo 炭化物を抽出レプリカにより分析電顕で調べた結果、冷却時間 14s では M_7C_3 が主体であり、そのほか M_2C 及び M_6C が混在していた。冷却時間 40s 及び 400s では $M_{23}C_6$ が主体であり、そのほか M_7C_3 、 M_2C 及び M_6C が混在した。母材隣接部 HAZ はいずれも M_7C_3 が主体であり、これに M_2C 及び M_6C が混在していたが、 $M_{23}C_6$ はほとんど析出しなかった。一方、Nb、V、Ti 及び Ta を添加すると、いずれの再現 HAZ にもこれらの合金炭化物が析出した。図 4～図 9 の耐水素侵食性が極めて向上する場合は TiC 、 VC 、 TaC が多量に分散析出して Cr 及び Mo 炭化物析出量が少ないものである。しかし、耐水素侵食性が基本鋼と同じか悪くなった場合はおもに Cr 及び Mo 炭化物が析出しており、Nb、V、Ti あるいは Ta の炭化物析出量が少ない傾向にあった。

著者らは耐水素侵食性の向上には Cr 及び Mo 炭化物よりも熱力学的に安定な炭化物を作ることが必要であると考えて本研究を行った。しかし、上で述べたように二、三の合金元素あるいは再現 HAZ においては合金炭化物の多量の分散析出によって耐水素侵食性が極めて向上したが、多くの場合には合金炭化物の析出が少なく、耐水素侵食性の向上にさほど結びつかなかった。このように、強い炭化物生成元素を添加しても必ずしもそれらの炭化物が析出しなかったが、再現

HAZ の炭化物析出の様相が成分、溶接熱サイクルの加熱温度及び冷却時間と複雑にからみ合ったことによるものと考えられる。したがって、今後 HAZ の炭化物析出挙動を詳細に調べるが必要と考えられる。さらに、これまで母材隣接部 HAZ における水素侵食の研究はまったく行われていなかったが、ボンド部 HAZ よりも耐水素侵食性が劣る傾向があり、今後の研究が望まれる。

3. 4 小括

2.25 Cr-1Mo 鋼の再現 HAZ における水素侵食を溶接熱サイクル、C 量及び Nb、V、Ta 及び Ti との関連で調べた。この結果、加熱温度が Ac_1 と Ac_3 との間である母材隣接部 HAZ の耐水素侵食性はボンド部近傍の HAZ よりも劣化する傾向があった。C 量の低下はいずれの再現 HAZ においても耐水素侵食性を向上させた。合金元素の添加は再現 HAZ の耐水素侵食性を必ずしも向上させなかった。耐水素侵食性が向上するのは V、Ti、Ta 等の合金炭化物が多量に分散析出した場合であり、0.09%～0.10% C のボンド部 HAZ で約 0.2% Ti 添加、母材隣接部 HAZ で約 0.2% V あるいは約 0.9% Ta 添加したものであった。これ以外の場合は上記合金元素の合金炭化物析出量が少なく、耐水素侵食性の向上に寄与しなかった。また、再現 HAZ の炭化物析出挙動は成分と溶接熱サイクルに影響

響を受けるようであり、今後の研究が望まれる。

4 水素侵食におけるメタン気泡径と密度の新推定法

4. 1 緒言

高温高压水素環境下で使用される压力容器用鋼は、使用中に水素侵食を受け材質が劣化することがある。この原因は鋼材内部にメタンの気泡が発生するためである。気泡は水素侵食の初期においては主として旧オーステナイト粒界に孤立的に発生し成長するが、やがて相互に連結や合体を起こし、ついには粒界分離を起こすといわれている⁸⁾。

これらの進行状況は、おもに引張試験における引張強さや絞り値、また衝撃試験における吸収エネルギーなどの機械的性質の低下、あるいは破面観察における延性破面率の低下などによって調べられてきた。しかしこれらの変化が現れるのは、水素侵食がかなり進行した段階においてであるといわれている⁹⁾。

一方実際使用中の压力容器は、一定の潜伏期を経たのち急速に劣化するといわれている¹⁰⁾。したがって、潜伏期における水素侵食挙動を上記以外の方法で正確に把握し、寿命の予測と材質の向上をはかることが、プラントの安全操業を行う上からも、また経済性を高める上からも重要な課題となっている。

このため潜伏期におけるメタンの気泡の発生と成長段階が、高感度膨張計による膨張測定¹¹⁾や電子顕微鏡による組織観察¹²⁾などにより調べられるようになった。しかし、前者では気泡の成長に対する活性化エネルギーやメタン圧依存性は求められているが、気泡の密度や大きさを直接求めようという試みはない。また気泡は不均一に発生する¹³⁾といわれているので、後者では気泡の密度や大きさを限られた数の観察結果から定量的に把握することは困難である。

そこで本報告においては、組織観察によらないで気泡の密度と大きさを推定する方法を提案し、その妥当性を調べるための実験を行った。

4. 2 気泡の密度と大きさの推定

直接的な組織観察法によらないで、鋼中に存在するメタンの気泡の密度と大きさの二つの量を求めるためには、気泡の発生により変化する鋼のいろいろな性質のうち、少なくとも二つの量を実測しなければならない。そしてこれらと気泡の密度及び大きさを二つの関係式で結びつけることができれば、それらの値を知ることができる。

このような目的に合うものとして、密度変化と水素

の拡散係数を上げることができる。これらは構造の変化に敏感な性質であり、気泡の存在状態を忠実に反映すると考えられるからである。すなわち、鋼中に気泡が発生すると、それらの量に応じて密度が低下する。また気泡は水素のトラップサイトになるので、その拡散係数が低下する。

まず、水素拡散の温度依存性を調べることにより、気泡を含む結晶内で巨視的に観測されるその低温異常性と水素原子の微視的な挙動とがどのような関係をもつかを考えてみる。一般に図10に示すようなトラップサイトを含む結晶内のポテンシャル場を移動する水素原子のみかけの拡散係数は、

$$D = \frac{D_0 \exp(-Q/RT)}{1 + K \exp(E_B/RT)} \quad (1)$$

で表される¹⁴⁾。ここで、 D_0 と Q は欠陥の影響をうけないときの結晶固有の拡散定数である。

また、 E_B は水素と欠陥との結合エネルギー、 K は欠陥密度に比例する定数であって、いずれも温度には依存しない定数である。したがってみかけの水素拡散係数 D の温度依存性を実測し、上式に代入すれば、 K の値を求めることができる。鋼中で水素原子がトラップされる欠陥は気泡以外にも存在すると考えられる。それらによる寄与を K_0 とすると、気泡のみによる寄与 $K_B = K - K_0$ となる。浅野ら¹⁵⁾は鋼に塑性加工を加えたとき発生する種々の欠陥の水素トラップ効果を調べた結果、ボイドのトラップ効果はほとんどなく、転位のまわりのひずみ場のトラップ効果が大きいことを示した。そこで気泡が水素をトラップするモデルとして、図11に示すように半径 r の球状の気泡を考え、その表面から粒界へ移動した鉄原子とメタンの内圧とにより気泡のまわりの Δr の厚さの殻状の領域がひずみの場を作り水素原子をトラップすると考える。すべての気泡が同一の径であると仮定すると、気泡全体では

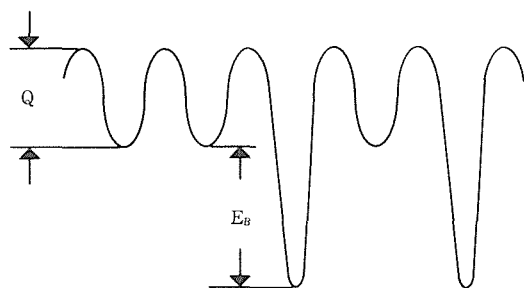


図10 格子欠陥を含む結晶中のポテンシャル場

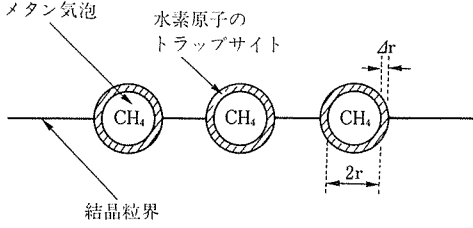


図11 水素原子のトラップサイトのモデル

$$K_B = K - K_0 = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot \rho_v \quad (4)$$

となる。ここで ρ_v は単位体積当たりの気泡の数である。しかし、(4)式のみから r 及び ρ_v を求めることはできない。

次に密度変化を考える。暴露前の試料の密度及び体積を ρ , V , また暴露処理による密度及び体積の変化を $\Delta\rho$, ΔV とすると、

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{1}{\frac{V}{\Delta V} + 1} \quad (5)$$

の関係がある。ここで $V/\Delta V \gg 1$ と考えてよいから、上式は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \div -\frac{\Delta V}{V} \quad (6)$$

となる。一方

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho_v \quad (7)$$

である。したがって

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho_v \quad (8)$$

となる。(4)式と(8)式より

$$r = 3 \cdot \Delta r \frac{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)}{K_B} \quad (9)$$

$$\rho_v = \frac{1}{36\pi \cdot \Delta r^3} \cdot \frac{K_B^3}{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \quad (10)$$

が得られる。ここで、単位体積あたりの粒界の面積を S_v , 粒界切片の平均長さを \bar{L}_A とすると

$$S_v = \frac{2}{\bar{L}_A} \quad (11)$$

の関係がある¹⁶⁾。(10)式は単位体積当たりの値であるが、気泡はすべて粒界上に存在すると仮定すると、粒界単位面積当たりの気泡の数 ρ_s は

$$\rho_s = \frac{\rho_v}{S_v} = \frac{\bar{L}_A}{72\pi \Delta r^3} \cdot \frac{K_B^3}{\left(-\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2} \quad (12)$$

となる。

4.3 実験方法

4.3.1 供試材

実験には高純度原料を真空溶解炉で溶製した 2.25Cr-1Mo 鋼を使用した。鍛造及び熱延により 13mm の角棒とした素材を 930℃ で 1h オーステナイト化し、できるだけ均一な組織とするため水冷後 690℃ で 19.4h の焼もどし（焼もどしパラメーター： 20.5×10^3 ）を行い焼もどしマルテンサイト組織の供試材とした。

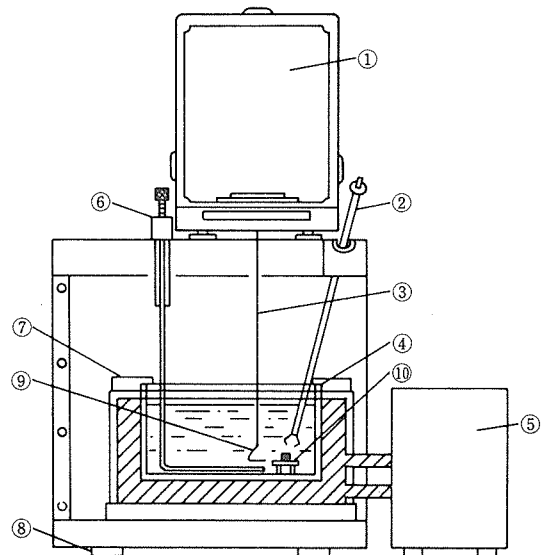
水素暴露処理は実験用オートクレーブを用い、600℃, 300 kgf/cm² の水素雰囲気中で、それぞれ 0h, 300h, 600h 及び 1000h 行った。なお、供試材には十分な焼もどし処理が行われているため、暴露処理による組織変化はほとんどないと考えられる。

4.3.2 密度変化の測定

密度変化 $\Delta\rho/\rho$ の測定は高精度密度測定装置によって行った。装置は、図 12¹⁸⁾ に示すように、電子天秤、フタル酸エチル槽、液温制御装置、試料負荷装置等からなっており、 $\Delta\rho/\rho$ の測定精度は 1×10^{-5} 程度であった。試料は機械研削により表面脱炭層を除いたのち、バフ研磨仕上げし、磁気シールドされた空気中と液中で重量を測定した。密度変化 $\Delta\rho/\rho$ の計算は Ratcliffe¹⁷⁾ の方法を参考にして、次式により求めた。

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{w_a (W_a - W_l)}{W_a (w_a - w_l)} - 1 \quad (13)$$

ここで、 w_a 及び W_a は暴露処理後及び暴露処理前（ダ


 図12 高精度密度変化測定装置¹⁸⁾

ミー試料)の空気中での重量, w_1 及び W_1 は暴露処理後及び暴露処理前(ダミー試料)の液中(フタル酸エチル)での重量である。

4. 3. 3 水素の拡散係数の測定

水素拡散係数 D の測定は電気化学的方法¹⁹⁾により行った。ただし, 本実験の暴露処理材は水素の透過が遅く, 定常状態に達するのに長時間を要するため, D の算出には Transient 解析法²⁰⁾を適用した。測定装置を図13に示す。すなわち試料を直径9mmの円形の水素透過部をもつ二つの電解槽ではさみ, 水素引き抜き側(1-1)には1N NaOH 溶液を, また水素供給側(1-2)には0.1N H_2SO_4 溶液を使用した。溶液の供給は, これらの電解槽とは別に両液の貯蔵槽を設け, マグネットポンプを用いて循環させる方法で行った。貯蔵槽ではアルゴンガスの吹込みによる脱酸素を行うとともに, 液温制御装置により所定の温度に保持した。またそれぞれの電解槽に対極(金板)とガラス製ルギン管をとりつけ, 後者は塩橋により比較電極(飽和カロメル電極)に接続した。測定は3℃, 20℃, 40℃及び60℃で行った。

4. 3. 4 組織観察

組織観察は水素暴露処理後の試験片の横断面を研磨したのちナイタールで腐食し, 走査型電子顕微鏡で観察した。

4. 4 実験結果と考察

図14は水素の拡散係数の温度依存性に及ぼす暴露

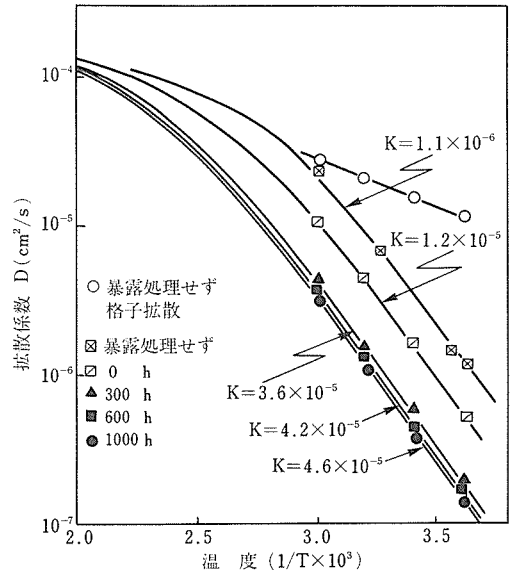


図14 水素拡散係数の温度依存性に及ぼす暴露処理時間の影響

処理時間の影響を調べた結果である。測定には電気化学的方法を用いたので実験温度範囲が狭いが, 暴露処理時間ごとの T と D の測定結果のいくつかの組を(1)式に代入し最小自乗法の原理を適用すると, それぞれの K の最確値が定まる。このうち, 暴露処理しないとき(図中○印)の K が K_0 に相当している。これによると, K の値(したがって K_B の値)は暴露処理により増加した。すなわち暴露処理時間が300hまでは急激に増加し, その後はゆるやかに増加した。なお, 同図における暴露処理しない試料の格子拡散成分(図中○印)の測定値から $D_0 = 1.08 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及び $Q = 1900 \text{ cal/mol}$ が得られた。銅の D_0 及び Q の値について浅野ら¹⁵⁾は多数のデータを解析した結果 $D_0 = 0.80 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \cdots \cdots (2)$, $Q = 1720 \pm 130 \text{ cal/mol} \cdots \cdots (3)$ を提案している。我々の測定結果もこの値に近いので, 以後の計算においては浅野らが提案した値を用いることにする。

図15は密度変化 $\Delta \rho / \rho$ に対する暴露処理時間の影響を調べたものである。同図によると, 密度変化は暴露処理時間とともに増大した。

図16は暴露処理時間ごとの K_B と $\Delta \rho / \rho$ の測定結果を(9)式及び(12)式に代入し, ρ_s 及び r を計算した結果である。ただし, (12)式中の \bar{L}_A の値は組織観察結果から $35 \mu\text{m}$ であった。また Δr の値は気泡表面から粒界へ移動した鉄原子が原因となるはずみと, 等質等方性弾性体内で静水圧が働いたときまわりに体積ひず

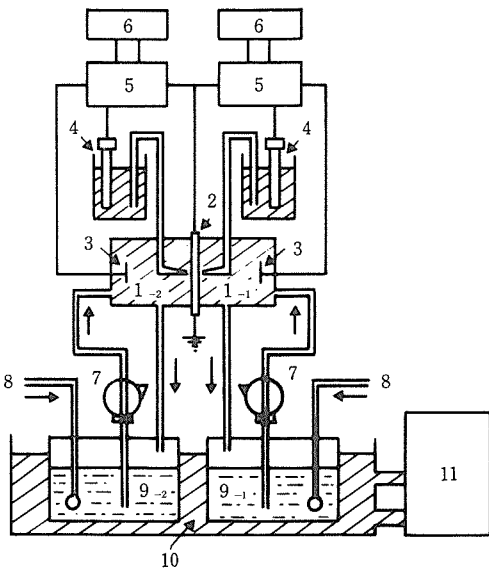


図13 水素透過曲線の電気化学的測定装置

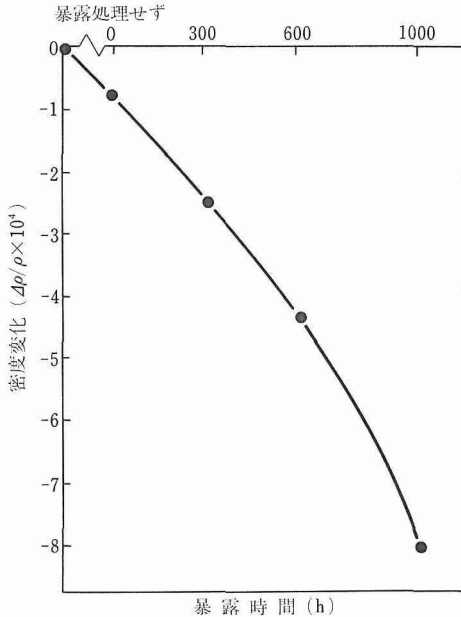


図15 密度変化に及ぼす暴露処理時間の影響

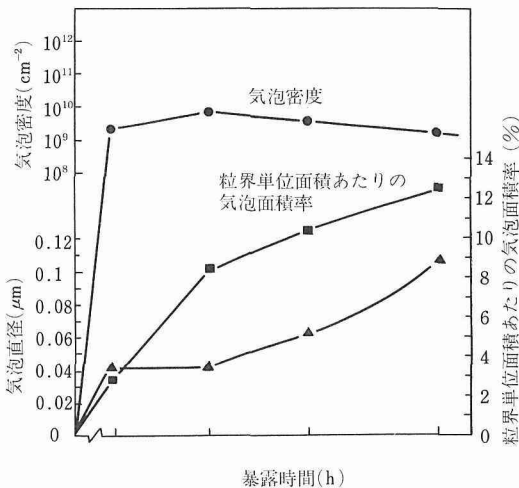
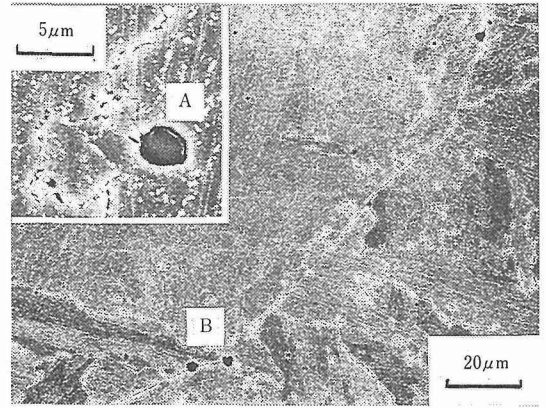


図16 メタン気泡の密度、直径および粒界における面積率の計算結果

みが生ずる関係を気泡の場合に適用して、全体で10Aと仮定した。またこれらの値から粒界面を占める気泡の面積率 $S = \pi r^2 \rho_s$ も計算した。計算結果によると、気泡の密度 ρ_s は $1 \times 10^9 / \text{cm}^2$ 、直径 $2r$ は $0.1 \mu\text{m}$ 程度の大きさになった。また S は約10%の大きさになった。これらの値は以下に示す組織観察結果とよく一致した。

写真は300h暴露処理後水素拡散係数と密度変化を

写真 2.25Cr-1Mo鋼におけるメタン気泡の走査電顕写真
(暴露条件: 600℃, $P_H = 300 \text{ kgf/cm}^2$, 300h)

測定した試料の組織写真である。これによると、気泡は主として旧 γ 粒界やその近傍のマルテンサイトラス境界(同写真A)に発生していた。それらの径は約 $0.1 \mu\text{m}$ であった。またこれらの粒界には多数の炭化物が析出し分散していた。観察結果によるとその数は約 $2.5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であった。そして気泡はそれらの炭化物の一つ一つのまわりに分布していた。したがってその数はこの時点で粒界上の炭化物密度 $2.5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ にほぼ等しいと考えられる。これは、気泡の核発生場所としてこれら炭化物の界面のみが選ばれるという説に従うと、300hの暴露処理 ($S \approx 8\%$) までに核発生はほぼ完了したということを示唆している。図16において、暴露処理時間が経過すると、 ρ_s にやや減少傾向が見られるのは、300hを過ぎると気泡の合体が始まることを示唆している。したがって r も個々の気泡の成長による増大に加えて、それらの合体による段階的な増加が重なり、見かけ上その増加傾向が加速されて観測されているものと思われる。しかし S は気泡全体の量と関係した値であるので、気泡の合体の影響をほとんど受けず、単調に増加しているのがわかる。

本研究で使用した2.25Cr-1Mo鋼に発生する気泡の密度と径の組織観察法による測定結果は、これまでにいくつか報告されている^{21)~23)}。我々の観察結果はそれらとくらべると、 ρ_s は $10^2 \sim 10^3$ 倍も大きい数になり、また r は約1/10の大きさになった。このような大きな相違が生じた理由は明らかでないが、一つの原因として、気泡の核発生機構の相違が考えられる。P. G. Shewmon²⁴⁾は最近二つの核発生機構を提案している。すなわち、気泡成長の駆動力 F が600MPaを

越えると“活発な核発生”が起こり、高密度の気泡が発生する。また F が 600MPa より小さいときは、先在する核発生場所が暴露処理によりメタンの気泡に発達するとしている。本実験の暴露処理条件 600℃, 300 kgf/cm² において発生するメタン圧力は約 400MPa と推定されるが、これは“活発な核発生”を起こすには十分な駆動力とはいえない。実際我々の行った SEM 観察においても、試料によっては写真における微細な気泡がまったくみられず、同写真 B のような従来の観察結果とほぼ同じ径と密度を有する気泡のみが存在しているものがあった。しかし何らかの原因により残留応力や局所的に炭素の活量が高い領域が存在すれば駆動力 F が 600MPa を越え、高密度の気泡が発生する場合もあると考えられる。

4. 5 小括

2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食の潜伏期における挙動を調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 水素侵食により発生するメタンの気泡は、水素原子のトラップサイトになるが、電気化学的測定方法を用いることによりトラップ効果による水素の見かけの拡散係数の低下を敏感にとらえることができた。また、高精度密度測定装置により、気泡の発生による密度変化を敏感にとらえることができた。
- (2) 水素拡散係数と密度変化とを用いて気泡の密度 ρ_s と半径 r とを求める式を導いた。すなわち、気泡の発生による密度変化を $\Delta \rho / \rho$ 、気泡の周囲の水素のトラップサイトとして働く殻状部分の厚さを Δr 、その領域の体積を K_B 、また粒界切片の平均長さを \bar{L}_A とすると、

$$\rho_s = \frac{\bar{L}_A K_B^3}{72 \pi \Delta r^3 \left(-\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^2} \quad r = \frac{3 \Delta r \left(-\frac{\Delta \rho}{\rho} \right)}{K_B}$$

の関係があることを導いた。また水素拡散係数と密度変化との実測値を用いての計算結果は組織観察結果とよく一致した。

参 考 文 献

- 1) API Publication 941, Third ed. (1983), American Petroleum Institute.
- 2) 石塚 寛, 千葉隆一: 鉄と鋼, **56** (1970), 93.
- 3) 酒井忠迪, 浅見 清, 近藤亘生, 林富美男: 鉄と鋼, **73** (1987), 372.
- 4) 千葉隆一: 鉄と鋼, **71** (1985), 1639.
- 5) 石黒 徹, 大西敬三, 渡辺十郎: 鉄と鋼, **72** (1986), 70.
- 6) 柳田隆弘, 古澤 遼, 志田善明, 工藤越夫, 富士川尚男: 鉄と鋼, **73** (1987), 1778.
- 7) Mitsuo, M., Yamato, K. and Saitoh, T.: Advanced Materials for Pressure Vessel Service with Hydrogen at High Temperature and Pressures-MPC-18 Edited by Semchyshen, M. (Book No. H00227) .
- 8) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, **66** (1980), 1133.
- 9) The Japan Pressure Vessel Research Council, Materials Division, Subcommittee on Hydrogen Embrittlement, Task Group I, Hydrogen Attack Limit of 2.25Cr-1Mo Steel (1982 年 5 月)
- 10) 設計・保安技術者のための高温・高圧水素侵害事例の収集と整理 (日本材料学会腐食防食部門委員会 TG, 腐食事例Ⅱ編) (1980) [日本材料学会] .
- 11) Sundararajan, G. and Shewmon, P. G.: Metall. Trans. A, **11A** (1980), 509.
- 12) Westphal, D. A. and Worzala, F. J.: Hydrogen in Metals, ed. by Bernstein, I. M. and Thompson, A. W. (1974), 79 [ASM] .
- 13) Shewmon, P. G.: Metall. Trans. A, **7A** (1976), 279.
- 14) Oriani, R. A.: Acta Metall., **18** (1970), 147.
- 15) 浅野 滋, 中井揚一: 銅における水素の挙動 (Ⅱ), 鉄鋼基礎共同研究会シンポジウム資料 (1973), 35, 浅野 滋, 原 和久, 中井揚一, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **38** (1974), 626.
- 16) Smith, C. S. and Guttman, L.: J. Met., **4** (1952), 150.
- 17) Ratcliffe, R. T.: Brit. J. Appl. Phys., **16** (1965), 1193.
- 18) 貝瀬正次, 江頭 満, 岸本 哲, 新谷紀雄: 学振 123 委研究報告, **26** (1985), 11.
- 19) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, **24** (1975), 511.
- 20) Rogers, W. A., Buritz, R. S. and Alpert, D.: J. Appl. Phys., **25** (1954), 868.
- 21) 酒井忠迪, 梶 晴男: 鉄と鋼, **64** (1978), 430.
- 22) 酒井忠迪: 鉄と鋼, **71** (1985), 1017.
- 23) Parthasarathy, T. A., Lopez, H. F. and Shewmon, P. G.: Metall. Trans. A, **16A** (1985), 1143.
- 24) Shewmon, P. G.: Mater. Sci. Technol., **1** (1985), 2.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 2.25Cr-1Mo 鋼の水素拡散におよぼす水素侵食の影響, 宮地博文, 中島宏興, 日本金属学会, 59. 10.
 - 2) 2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食による気泡の発生と成長, 宮地博文, 中島宏興, 日本鉄鋼協会, 61. 4.
 - 3) 2.25Cr-1Mo 鋼の水素侵食に及ぼす V, Nb の影響, 中島宏興, 宮地博文, 山本重男, 日本鉄鋼協会, 61. 10.
 - 4) 2・1/4Cr-1Mo 鋼再現溶接熱影響部の水素侵食におよぼす炭化物生成元素の影響, 春日井孝昌, 中村治方, 中島宏興, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- (誌上)
- 1) 水素侵食におけるメタン気泡径と密度の水素拡散係数・密度変化測定による推定, 宮地博文, 中島宏興, 鉄と鋼, **73** (1987), 1193.
 - 2) 水素侵食, 宮地博文, 材料科学, **23** (1987), 300.
 - 3) A New Method for Estimating of Radius and Density of Bubbles in Hydrogen Attacked Steel, Miyaji, H. and Nakajima, H., Trans. ISIJ, **27** (1987), 740.

溶接現象のシミュレーションに関する研究

経常研究

溶接研究部

岡田 明^{*1}, 平岡和雄^{*1}, 村松由樹^{*1},
小林志希男^{*2}

昭和 59 年度～昭和 61 年度

要 約

アーク溶接における溶融・凝固及びその後の冷却特性に関して計算機実験をする場合、最も重要な問題は、アークによって熱が溶接部にどれだけ与えられるかという溶接アーク熱効率と、その熱量がどのような分布で溶接部内に与えられるかという熱源形態を正確に知ることが必要である。本研究では、熱効率の測定方法について詳細な検討を行うとともに、種々の溶接条件によって熱効率の値が大きく変化することを明らかにし、この原因について検討を行っている。次に、アーク溶接における溶接部近傍の熱サイクル曲線を熱伝導計算によって正確に推定するための熱源モデルの検討が行われ、溶融池でのプラズマ気流や溶融金属流による熱伝達に対応するような線分熱源セグメントの組合せによる骨格状の熱源モデルの詳細が提案された。

1 緒 言

アーク溶接における溶融・凝固及び熱伝導現象をコンピュータでシミュレートし、溶接部及び熱影響部の形状、各位置での熱サイクル曲線を推定するとともに従来から作成してきた溶接用 CCT 図をデータベースとして、溶接部の機械的性質を評価するシステム「溶接熱伝導シミュレータ」の開発を過去 3 年間行ってきた。

本研究では、この溶接熱伝導シミュレータを実構造物への溶接における評価に十分適用でき得るようにするため、特に下記について研究を行った。

(1)実際の溶接で使われる種々の溶接施工条件における溶接アーク熱効率の測定とこれに関する諸現象の検討

(2)熱伝導計算を高速で処理するための合理的でかつ実用上十分な精度が得られるような熱源モデルの開発

(3)上記(1)(2)を基に、実際の溶接施工を対象にした本システムの評価方式の検証

特に(3)に関しては民間企業との共同研究により、本システムの有効性の検討が行われた結果、実構造物に十分活用できることが明らかとなった。この際(1)及び(2)の研究成果が、本システムの実用に対して極めて重

要であることが再確認された。

本研究報告はこの(1)及び(2)についての研究成果を総括して記述したものである。

2 溶融・凝固現象のシミュレーションのための熱効率

2. 1 まえがき

アーク溶接での溶融現象のシミュレーションにおいて、どれくらいのアーク・エネルギーが、どのように母材に投与されているのかが、極めて重要である。

その一つの因子である母材へ伝達される熱量については、古くから実測されて、例えば Christensen¹⁾らの資料によれば、伝達熱量／電気入力で与えられる熱効率で、GTA 溶接で 20～50%、GMA、CO₂ 溶接でも 60～85% であると記されている。また他の資料においては、²⁾³⁾ GTA 溶接で 70～90% と記されている。このように溶融現象特に溶接時の加熱冷却温度曲線を高精度でシミュレーションする場合において母板に投与される熱量が重要であるにもかかわらず、極めてあいまいであるのが現状である。

そこで、本研究ではアーク溶接における熱効率は、溶接施工条件や熱量測定手法によっても大きく変化するものと考え、種々の溶接条件と熱効率の関係を明確

現在の所属：^{*1} 組織制御研究部

^{*2} 練馬工業高校

にするとともに、熱効率計測時の問題点についても明らかにした。

2. 2 母板吸収熱量測定方法とその精度について

アークから母板への絶対的な伝達熱量を溶融を伴う実際の溶接状況において直接的に測定できるカロリメータによる方法で行った。溶接試片には幅 80mm, 長さ 200mm の寸法で種々の板厚の軟鋼 SM50B を用いた。なお溶接後 5 秒以内に溶接試片を図 1 に示すカロリメータ内に投入し、1/10℃目盛をもつ標準温度計で温度計測することによって母板の吸収熱量を算出した。

本法における熱量算出のためのパラメータの値には、それぞれ計測あるいは変動誤差が含まれる。カロリメータに満たされた水の重量で $\pm 0.5\text{g}$ 、その水の初期水温で $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 、試片投入後の最終水温で $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 、水の比熱で $\pm 0.2\%$ 、試片の初期温度で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、溶接終了後の試片重量で $\pm 0.5\text{g}$ 、試片の比熱で $\pm 5\%$ 及び容器等の水当量で $\pm 20\text{cal}/^\circ\text{C}$ の誤差を見込む必要がある。

図 2 は、これらの誤差が熱量計測結果に対してどれくらい影響するかについて示したものである。水温の上昇が大きいほど熱量計測誤差は小さくなる。さらに試片板厚が薄いものほど誤差が小さくなる。本報における計測結果の誤差の評価図として用いた。

また、水冷銅母板上にアークを点弧し、そのときの冷却水の温度上昇と冷却水量とからアークの熱効率を算出する方法も併用して実験を行った。

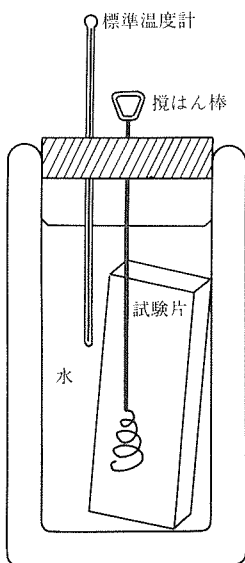


図1 熱量計の概略

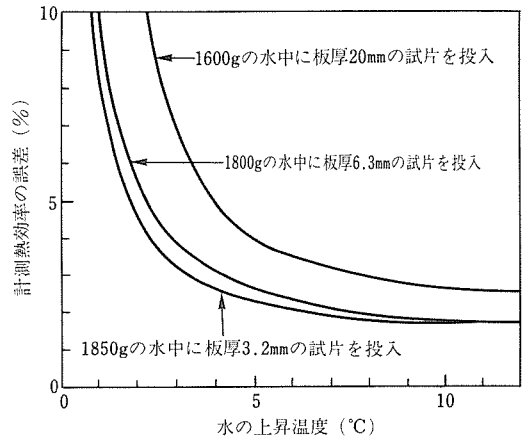


図2 計測パラメータの誤差の熱量算定結果に及ぼす影響

2. 3 種々の溶接条件における熱効率

一般に熱効率はアーク長に関して整理されているが、それ以外の溶接条件に対してはあまり注意がはられていない。図 3 は、GTA 溶接においてアーク長を 3mm に固定し、板厚、溶接電流及び溶接時間が熱効率に及ぼす影響を示したものである。熱効率は 60%~85% の範囲で変動し、薄板で大電流かつ溶接時間の長いものほど熱効率は急激に低下することがわかる。これは、溶接中に母板温度が上昇し表面から熱放散に

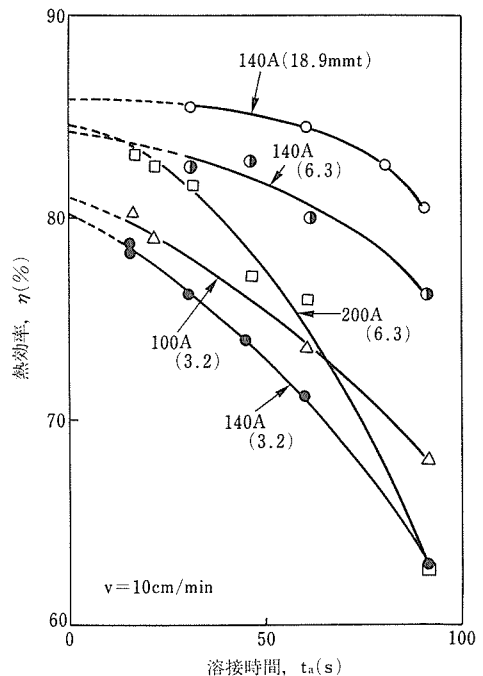


図3 種々の溶接条件における熱効率の変化

より母板吸収熱量の一部が大気中に損失するためである。換言すると、溶接中に損失する熱量をどのように取り扱うかによって熱効率の値は変化してしまうことになり、カロリメータで熱量をいくら精度よく計測できたとしても、単純に熱効率を決めることができないことを示した。

図4は、水冷銅板を用いて、アーク長及び溶接電流と熱効率の関係を測定した結果である。アーク長の増大とともに母板吸収熱量は増大するが、熱効率は減少することがわかる。また、短アーク長の低溶接電流域で熱効率が急激に低下することがわかる。これらの結果は、水冷銅母板からの熱放散が無視することができるので、アーク発生条件と熱効率との相対的な関係を明確に示すことができる。しかし、この方法では母板表面は溶融しておらず実際の溶接時の状況とは大いに異なる。それ故、溶融・凝固のシミュレーションのための熱効率への適用性について検討を加えた。

図5は3種の溶接時間に対して板厚の熱効率への影響を示したものである。いずれの板厚においても溶接時間の増加とともに一様に熱効率は低下する。これは、経過時間とともに母板表面からの熱放散による損失の増加のためと考えられる。一方、各溶接時間において板厚3.2mmで熱効率が急激に低下する。このことは、この板厚条件に至って、板裏面まで十分に溶融（裏波ビードが形成）することから、裏面溶融部から

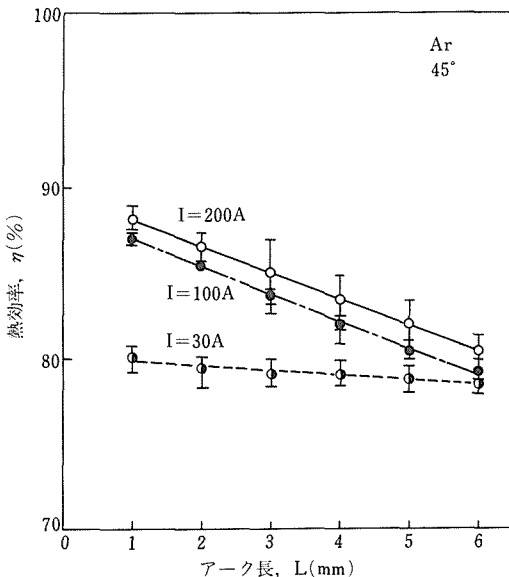


図4 溶接電流及びアーク長を変化したときの水冷銅板上での熱効率

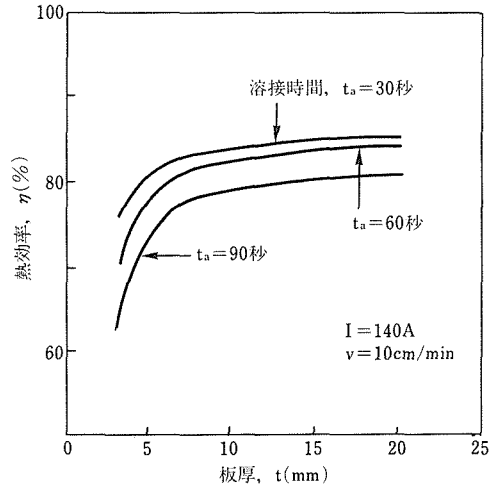


図5 板厚の熱効率に及ぼす影響

の熱放散が急増するためと考えられる。そこで、溶接時間が極めて短ければ、放散による損失も極めて少なくアーク・エネルギーから母板への熱移行率を把握できると考え、図3において溶接時間0への熱効率値を外挿すると、厚板(6.3mm以上)では、約85~87%, 裏波ビードを形成する薄板(3.2mm)では、約80%の値を得ることができる。ここで、厚板での熱効率値は図4の水冷銅板での結果と良い一致を示している。一方、薄板での効率の低下に対しては、薄板ではアークから熱を母板が吸収するや否や裏面溶融部から熱が損失するため、その損失分は元々母板に伝達されなかったに等しいと考えたほうが、溶融・凝固のシミュレーションに際しては实际的であると考えられる。

図6は、板厚12mmを用い、シールドガスを変化したときの熱輸送特性をカロリメータ法で測定したものである。(a)はArガス、(b)はHeガスの場合である。溶接時間が短時間となる高速域での熱効率は(a)、(b)図

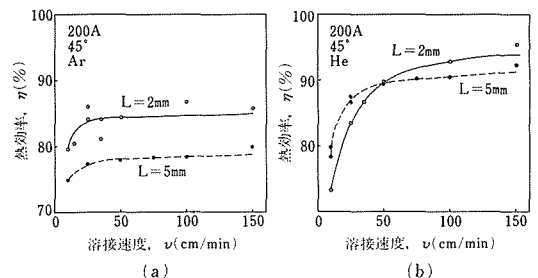


図6 Arアーク(a)とHeアーク(b)における入熱特性

ともほぼ飽和しており、その領域では、アーク長が長くなるとアーク・プラズマ柱から周囲への熱損失が増すため、一般に知られているように熱効率は低下する。しかし、Heの低速域では、アーク長が長いと逆に熱効率が高くなる特異な現象が生じる。図7は水冷銅板及び銅板上に静止Heアークを点弧し、冷却水の温度上昇から母板吸収熱量を測定し熱効率を求めたものである。銅板上では溶融せずアーク長の減少とともに効率は単調に増大するのに対し、銅板上では溶融しアーク長の減少とともに効率は急激に低下している。図中に示すこのときの溶融池断面において、短アーク長での溶融池表面はへこみが生じており、溶融金属が蒸発したことを示している。このことからアーク長が短くなるほどアーク溶融池局部に集中し、そこが高温となり溶融金属が蒸発するため、いったん母板に吸収された熱量の一部が蒸発金属によって瞬時に大気中に奪い去られたものと考えられ、定常時には溶融・凝固に関与しない熱量として取り扱うべきであると考えられる。以上のことは、アーク形態によっては、アーク長の増大が必ずしも熱効率を低下させるとは限らないことを明らかにした。

2. 4 小 括

溶接中に損失する熱量をどのように取り扱うかによって熱効率の値は変化する。すなわち、カロリーメータ

による熱量は、板厚等の試片寸法、溶接時間、溶接電流、溶接電圧、及びアーク長が明示されなければ無意味であることを明確にした。

また、水冷銅板上での熱効率測定結果は、アークの熱輸送特性の基準値を与えるが、溶融を伴う実際の溶接時における熱効率として取り扱えない場合があることを明らかにした。すなわち、裏波ビード形成に伴う裏面溶融部からの熱損失や溶融池表面からの溶融金属の蒸発に伴う熱損失などに対しては、いったん母板に吸収された熱量の一部が瞬時に大気中に奪い去られたものと考えられ、定常的には溶融・凝固に関与しない熱量として取り扱うべきである。

3 アーク溶接における熱源モデル

3. 1 ま え が き

アーク溶接における溶接部の溶融や熱サイクルについての熱伝導理論による検討は、古くから多くの研究者によって成果が挙っている。^{4)~8)}

しかしながら、大電流による溶込みの深いかつ溶着金属量の大きい最近の自動アーク溶接法において、溶融池内の熱輸送はプラズマ気流や溶融金属流の影響を受け、熱伝導論的に溶融池形状を推定することは困難である。またこの溶融ライン近傍の高温領域の熱サイクルは当然溶融池形状の影響を受ける。

この溶融ライン近傍の熱サイクルを推定する方法として、溶融池の輪郭を溶融境界として扱う数値解析があるが、⁹⁾¹⁰⁾与えられた溶接条件に対して三次元の溶融境界面を知ることは容易でないし、かつこの面上の多くの点の座標位置をコンピュータに入力することも極めて大変である。

本研究の目的は実験的に比較的容易に知ることが可能なクレータ形状や溶込み深さのデータを利用し、溶融ライン近傍の熱サイクルを推定することが可能な単純化された熱源モデルを見出すことである。

特にトウ部とルート部の熱サイクルが大きく異なる厚板の大電流溶接を対象に、溶込み、クレータ形状及びそのときの各位置での熱サイクル曲線が数多く測定された。この結果を基に、トウとルート部の熱サイクル曲線の両方を同時にシミュレートできるような熱源モデルが、パーソナル・コンピュータ・システムを利用して調査された。

3. 2 実験方法

実験はすべてガスメタルアーク(GMA)溶接で行われ直流逆極性(ワイヤがプラス)、シールドガスとしてCO₂ガス及びAr・CO₂混合ガスを用いた。試験板

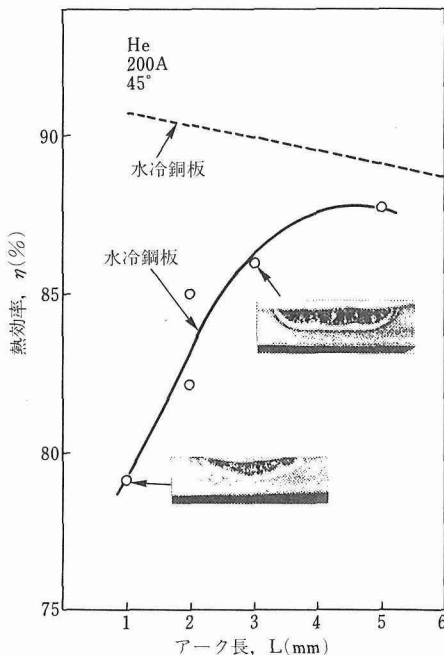


図7 水冷銅板上でのHeアークの入熱特性

は軟鋼 (SM50B 級) で寸法は 40cm×30cm、板厚は 30, 20, 10mm で、この板上にビード溶接を行った。ワイヤ径は 1.6mm である。

本研究は大電流溶接での深溶込みにおける各位置での熱サイクルを対象としているので、溶接電流は 450A 一定とし、アーク電圧を種々変化させた。溶接速度は 30cm/min 及び 60cm/min が主で、一部 45cm/min で行った。

熱サイクルを測定するための熱電対はガラスウールで二重被覆されたアルメル・クロメル熱電対で、外径 1.4mm である。溶込みのトウ、ルート部及びその中間位置の熱サイクルを測定するために、あらかじめ各条件でビード溶接を行い、その断面マクロ観察から熱電対の設置すべき位置を調べ、試験板の裏面から 1.5mm 径のドリルで所定の位置まで穴がかけられ、その穴の先端位置に熱電対をパーカッション溶接装置で溶接した。

熱サイクル測定で重要なことは、測定点上をアーク (溶接ワイヤ) が通過した時間 (熱サイクル曲線の時間軸のゼロ点) を正確に測定することである。本研究では測定位置の直上を溶接ワイヤが通過する時を光電素子で検出し、ペン書きオシログラフ上にマークを書き込んだ。

3. 3 熱源モデルの解析システム

本研究は、溶融池形状とその周辺の熱サイクルとの関連を実験結果から検討するもので、溶込みやクレタ形状を基に単純化した熱源モデルを定め、このモデルを用いて任意の位置の熱サイクルを計算して求めることを試みたものである。

ここで検討される熱源モデルは、一定な入熱分布の直線状の線分熱源 (線分セグメント) の組合せで構成される可能な限り単純化した三次元モデルとする。この理由は熱源設定やその計算処理が容易でかつ敏速にするためである。さらに線分熱源による表現は、後述するように溶融池における熱輸送の方向と容易に対応づけられる。このようなモデルを多くの溶融池形状と熱サイクルの実験データから求めるための解析システムがパーソナル・コンピュータを利用して設計された。

このシステムは、溶融池形状から予想される熱源モデルによって計算された各位置 (特にトウとルート部) の熱サイクル曲線を実測した熱サイクル曲線に比較・照合しながら、熱源モデルの修正を繰返し、実測結果と合致するような熱源モデルを見出す機能をもつ。このため次のようルーチンが準備されている。

(1)各線分セグメント熱源の設定：線分セグメントは

CRT 画面上の直角座標上の任意の位置、方向及び長さに設定でき、熱源モデルはこれらのいくつかの組合せで表現され、セグメントはそれぞれ番号が付けられ区別される。図 8 は熱源モデルの CRT 画面上での設定の一例を示す。

(2)各セグメントごとの指定された考察位置に対する熱サイクル曲線の計算及びその結果の格納

(3)各セグメントの入熱分配の指定及び全セグメントによる考察点での熱サイクル曲線の総和を CRT 画面に表示

(4)実験により得られた熱サイクル曲線を CRT 画面に表示

(5)指定したセグメント設定位置やその寸法を修正し、そのセグメントによる考察点での熱サイクル曲線を再計算し格納

(6)指定したセグメントのみによる考察点での熱サイクルを表示：熱源モデルから計算した熱サイクルと実験結果を比較したとき、熱源モデルを構成する各セグメントが熱サイクル曲線にどのように影響し、どのセグメントを修正すべきかを調べるためのものである。調べたいセグメント番号を指定すると、そのセグメントのみの熱サイクルが図 9 のように表示される。

(7)CRT 画面に表示されている不必要な熱サイクル曲線の消去

以上のルーチンを図 10 の流れ図のように接続することによって、最小限このシステムの機能を満すことができる。

このシステムでの熱伝導計算は、あえて数値解析 (FDM, FEM) を利用せず、移動点熱源の解析解の総和によって求めている。この理由は、このシステムにおいて各セグメントへの入熱分配の修正や特定のセグ

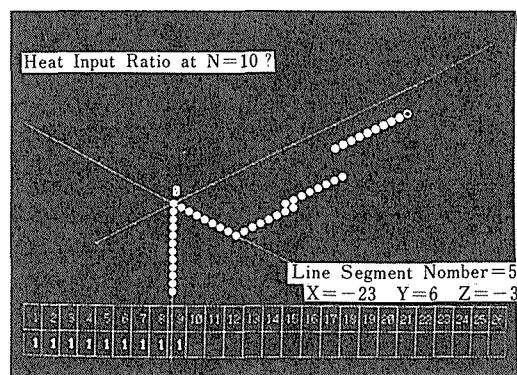


図 8 CRT 画面上で各線分セグメントによって組合せられる熱源モデル

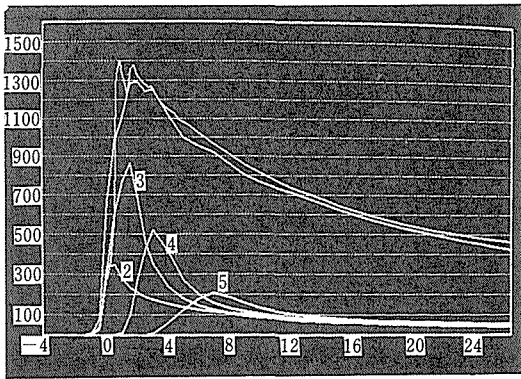


図9 熱サイクル曲線の計算結果と測定結果の比較と各セグメントの熱サイクルへの影響の表示 (縦軸は温度(°C), 横軸は時間(s))

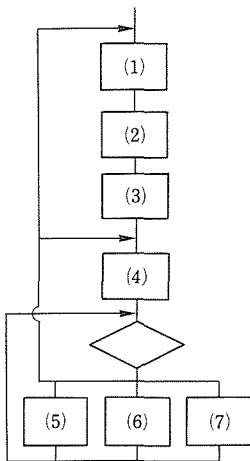


図10 熱源モデルの解析システムの基本的な流れ図

メントの位置や寸法の修正を数多く繰返す必要があるためである。解析解の総和による計算の場合には、個々のセグメントごとに独立して計算処理することが可能であるが、数値解析の場合には、局所的なセグメントの修正のたびに全体を最初から計算しなおさなければならない。

3. 4 実験結果と検討

3. 4. 1 大電流アーク溶接での熱サイクル特性

熱サイクル測定における溶接条件とそのときの溶込み及びクレータ形状の各パラメータを表1に示す。この表でCO₂シールドガスのNO.7の条件における溶融線上的トウとルート及びその中間位置の熱サイクル曲線を図11に示す。これらの熱サイクル曲線は溶込みが大きい大電流溶接での平板上ビードの典型的なも

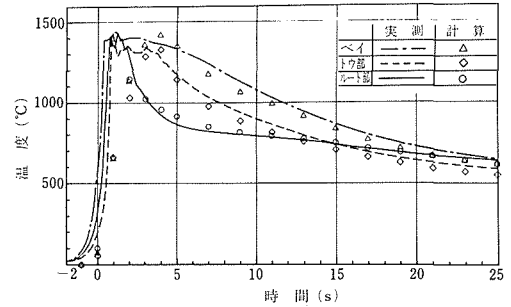


図11 CO₂アーク溶接でのトウ、ルート及びその中間部(ベイ)での熱サイクル曲線

の¹¹⁾と思われる。この特徴は次の通りである。

ルート部での熱サイクルは極めて短い時間にピークに達し、かつ急激に降下し、その後は水平に近い最もゆるやかな勾配で冷却する。一方トウ部の熱サイクルはピーク後急激な温度降下はなく、ゆっくりとした勾配で冷却する。中間位置はいわゆる“ベイ”の熱サイクルもトウ部と同じ冷却の傾向をもつ。ただしトウ部よりも一般にその温度は上まわる。

各熱サイクルの立上りの位置は溶接条件すなわち溶融池形状によってずれる。時間が経過するとこれら三つの熱サイクルは互に接近し、内部と表面との温度差のみになる。

なお図中に計算結果(○, △及び□印)が示されているが、これらについては後で検討する。

次に表1のNo.1とNo.2は、CO₂ガスアークによるアーク電圧のわずかな違いによって溶融池形状が大きく異なり、溶込み深さ P とビード幅 W との比 (P/W) はNo.1の場合が0.69でありNo.2の場合が0.33である。これらの溶融池形状の相異が、熱サイクルに与える影響を調べる。図12はルート部の熱サイクルを比較したもので、ピークから降下した後のゆるやかな勾配になる時期が P/W 比率の小さいほうが大きいものより速く、かつこのゆるやかな勾配の領域においては P/W 比率の小さいほうが温度が高い。

ところが一方図13はトウ部の熱サイクルを比較したものであるが、ピークからの冷却の勾配は P/W 比率の大きいほうがゆるやかで、その温度は高い。

このように溶融池形状すなわちアークによって溶融池の周辺(表面)に与えられる熱量と板の厚さ方向(内部)へ与えられる熱量との割合によって、トウとルート部の熱サイクルの特性は異なる。

図14はNo.5 ($P/W=0.45$) のルートとトウ部の熱サイクルの比較を示すが、溶込み断面形状が半円に近く

表1 本研究における溶接条件, 溶融池形状及び熱源モデルの一覧

No.	溶接条件				溶融池形状パラメータ								熱源モデル								
	シールドガス	I (A)	E (V)	V (mm/s)	PT (mm)	P (mm)	W (mm)	P/W	CL _f (mm)	CL _b (mm)	RH (mm)	RA (mm ²)	η (%)	L1 (mm)	L2 (mm)	L3,4 (mm)	L5,6 (mm)	Q1 (kJ/s)	Q2,3,4 (kJ/s)	Q5,6 (kJ/s)	
1	CO ₂ , 25L/min	450	36.5	5	30	12.2	17.8	0.69	13	33	6.0	72	90	11	7	6	16	8.74	2.79	3.39	
2		450	39.5	5	30	8.5	25.4	0.33	17	37	4.0	63	78	7	11	8	18	6.15	4.80	2.98	
3		450	34	10	30	8.7	11.5	0.76	11	26	4.7	34	87	7.5	5	4	14	9.10	1.07	3.20	
4		450	37.3	11	30	6.9	13.7	0.50	16	27	3.4	28	82	6	6	8	14	7.08	3.84	2.90	
5		450	40	11	30	6.3	14.0	0.45	17	28	3.2	29	78	5	6	8	14	6.38	4.72	3.00	
6		450	36.5	5	20	12.3	16.5	0.75	13	32	6.0	66	86	11	7	6	16	8.74	2.33	3.11	
7		450	39	5	19	8.7	23.0	0.38	17	35	3.7	60	80	7	11	8	18	6.18	5.10	2.82	
8		450	43.5	5	20	8.7	24.0	0.36	16	35	3.5	59	70	7	11	8	18	6.00	4.98	2.78	
9		450	37.5	7.3	19	8.0	17.0	0.47	17	29	3.7	42	85	6.5	8	8	16	7.18*	4.30	2.93	
10		450	33	10	11.4	6.7	12.6	0.53	17	32	3.7	31	90	6	5	8	16	7.53	3.11	2.93	
11	Ar, 20L/min + CO ₂ , 5L/min	450	30	5.2	30	10.8	19.7	0.56	13	24	4.6	58	90	10	9	6	12	6.28	3.03	2.90	
12		450	25.7	10	30	8.0	10.0	0.8	10	28	5.0	35	90	7	4	4	14	5.56	1.59	3.30	
13		450	30	10	30	7.7	12.6	0.61	11	27	4.0	30	87	6.5	6	6	14	6.03	2.67	2.83	
14		450	31.4	10	30	6.7	13.0	0.51	12	28	3.6	29	76	6	6	6	14	5.65	2.40	2.74	
15		450	30	4.8	19	11.0	20.0	0.55	12	26	4.7	60	90	10	9	6	12	6.28	3.08	2.85	
16		450	33	5	20	10.5	20.0	0.53	12	27	4.7	61	78	9.5	9	6	14	5.96	2.80	2.87	
17		450	35	5	20	9.0	20.0	0.45	10	27	4.3	56	70	8	9	4	14	5.19	3.25	2.64	
18		450	30	7.3	19	9.3	15.0	0.62	10	29	4.0	42	90	8	7	6	14	5.92*	3.35	2.93	
19		450	32	5	11.4	9.6	19.0	0.51	11	34	4.6	56	74	8.5	8	6	16	5.04	2.67	2.64	

*図23から割当られた。

表2 表1における各パラメータの説明

溶接条件	形状パラメータ	熱源モデル
E : アーク電圧(V)	P : 溶込み深さ(mm)	η : アーク熱効率(%)
I : 溶接電流(A)	W : ヒート幅(mm)	L ₁ ~L ₆ : 各線分セグメントの長さ(mm)
V : 溶接速度(mm/s)	CL _f : クレータの先端から最大溶融幅の位置までの長さ(mm)	Q1 : 線分セグメント(1)に与えられる熱量(kJ/s)
PT : 板厚(mm)	CL _b : クレータの最大溶融幅の位置から後端までの長さ(mm)	Q _{2,3,4} : 線分セグメント(2),(3)及び(4)に与えられる全熱量(kJ/s)
	RH : 余盛高さ(mm)	Q _{5,6} : 線分セグメント(5)及び(6)に与えられる熱量(kJ/s)
	RA : 余盛断面積(mm ²)	

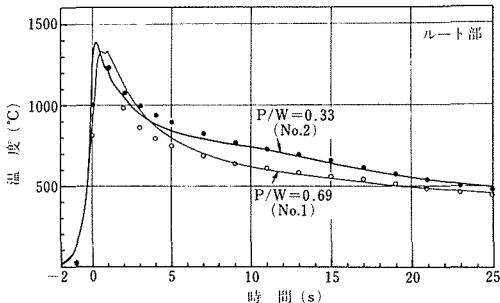


図12 溶込み形状に起因するルート部の熱サイクルの相異

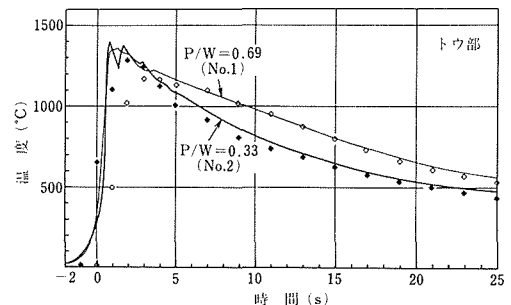


図13 溶込み形状に起因するトウ部の熱サイクルの相異

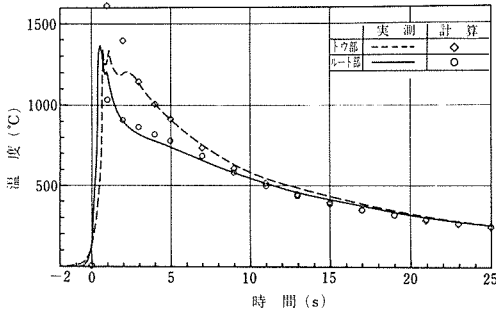


図14 半円に近い溶込み断面形状のトウとルート部の熱サイクル ($P/W=0.45$, No. 5)

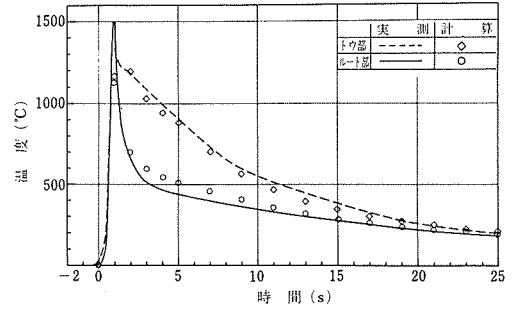


図16 P/W 比率が最も大きい場合のトウとルート部の熱サイクル ($P/W=0.8$, No. 12)

でも初期においては両者の熱サイクルには差異がある。これは溶融池表面での周辺への溶融金属の流れと余盛の影響がトウ部の熱サイクルに表われているからである。

図15はNo.15の条件の溶接中にハンマリングによって溶融金属を跳ね飛ばした溶融境界の縦断面及びクレータ形状を示したものである。ルート部の测温位置は溶融後時間の経過に従って溶融境界から大きく離れる。一方トウ部の位置は溶融境界にゆっくりと接し、接した後もこの境界に近い状態が続くので、冷却は極めてゆるやかとなる。

図16はNo.12の場合で、トウとルート部の熱サイクルの差異が最も大きい例である。この場合の P/W 比率は0.8と最も大きく、溶込みが深くビード幅の狭い場合である。溶込みの深さが幅に比し大きく、かつ溶接速度が速いのでルート部の熱サイクルは極めてシャープになる。一方クレータ長さは溶接速度に関係なく溶接電流が一定であればほぼ一定であり、ビード幅

が狭いので余盛高さは高く、これらの影響によりトウ部の熱サイクルは長時間ゆるやかな冷却となる。

3. 4. 2 溶融池内部へ与えられる入熱量の推定

実験結果からわかるように溶融線近傍の熱サイクルは溶融池形成に係る熱輸送の影響を大きく受ける。すなわちルート部の熱サイクルはアーク力による中央部のへこみを通じての内部への熱の供給に大きく影響を受ける。一方トウ部の熱サイクルは溶融池表面におけるその周辺に沿った周辺流れによる熱の供給及び余盛部での蓄熱の影響を大きく受ける。

このような各熱サイクルへの影響を表現できるような熱源モデルを考える。

まずルート部の熱サイクルを表現するための熱源として、板厚方向の線分熱源が考えられる。

そこで、大電流アークにおける実際の溶込みの底部の形状やその熱影響部の領域(幅)が、線分熱源で表わされるかどうかを調べてみる。溶込み底部の形状を表わすパラメータとして、図17に示すように、溶込み底部から3mm上部での溶融幅 W_3 を採用した。また熱影響部の領域の厚さは底部下の厚さ D_{PH} を採用した。

半無限物体中に種々の熱量を与えた長さ10mmの線分熱源を30cm/minで移動させたときの D_{PH} と W_3

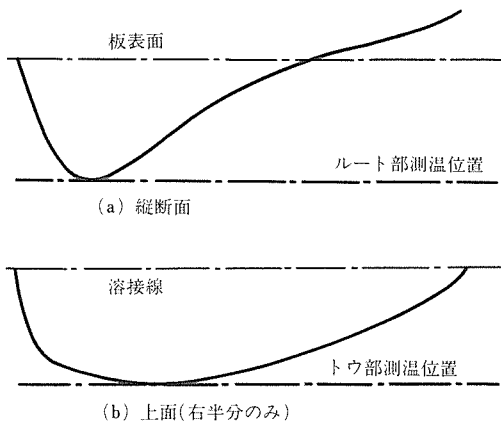


図15 溶接線方向に沿った溶融境界線と温度测温位置の関係

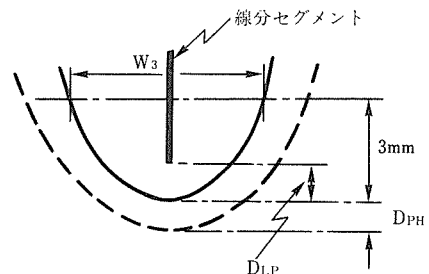


図17 溶込み及び熱影響部の底部の形状パラメータの定義

との計算による関係を図 18 に、また線分熱源の単位長さ当りの入熱量 q_1 と D_{PH} 及び D_{LP} との計算による関係を図 19 に示す。図 18 において白丸印は板厚 30mm 上ビードの実験で溶込み深さが比較的大きい (10mm 以上) の場合の W_3 と D_{PH} との関係をプロットしたもので、計算結果と一致し線分熱源で表わせることを示している。

図 20 に示されるように、溶込み底部での熱影響部の幅 D_{PH} は線分熱源の移動速度と単位長さ当りの入熱量の関数で表わされる。この関係を利用すると実験における実際のルート部での熱影響部幅 D_{PH} を測定することによって、溶融池の内部に与えられた平均的な入熱量の概算を推定することができる。

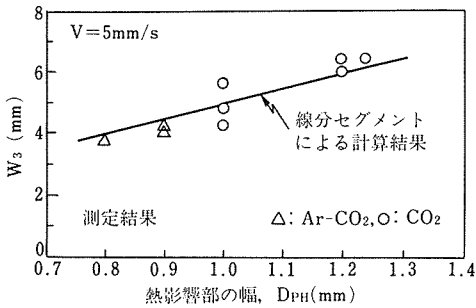


図18 計算と実測によるパラメータ W_3 と D_{PH} との関係

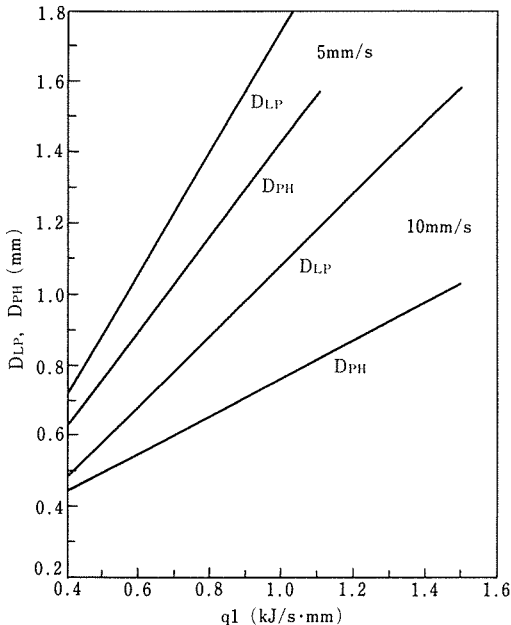


図19 熱伝導計算によって求められた図17の各パラメータの値

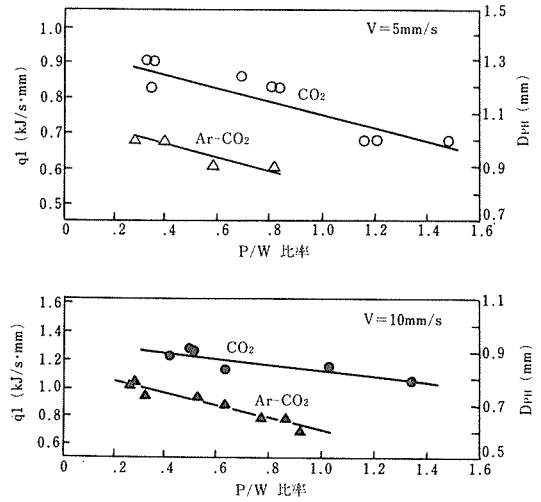


図20 P/W 比率と熱影響部厚さ D_{PH} から推定される単位長さ当りの入熱量 q_1 との関係

図 20 は溶接電流 450A、溶接速度 30cm/min 及び 60cm/min においてアーク電圧を変化させ溶込み形状 (P/W 比率) を変えたときの、ルート部での熱影響部幅 D_{PH} から図 19 を参照して求めた q_1 を示したものである。 P/W 比率が大きいほど、板厚方向の単位長さ当りの入熱量 q_1 は小さく、また CO_2 ガスの場合よりも $Ar-CO_2$ 混合ガスの場合のほうが q_1 は小さいことを示す。これは同じ P/W 比率でも $Ar-CO_2$ 混合ガスの場合のほうが底部はフィンガー形状になりより細いことから理解できる。

また溶接速度が速いほうが、 q_1 が大きいという興味深い結果を示している。

以上のように P/W 比率がわかれば、板内部へ与えられる線分熱源の入熱量の概算を算定できる。

3. 4. 3 実測熱サイクルより得られる熱効率

アークによって溶融池内に供給される熱量の算定には、普通一般に公表されている熱効率を利用する。

しかし本研究では溶込み形状を変えるためにアーク電圧を大幅に変えているので、ある一定の熱効率を使用したのでは、すべての条件に対して適正な入熱量を算定することはできない。

そこで各溶接条件について実測した熱サイクル曲線から実質的な熱効率を求めた。すなわち溶融池形状が熱サイクルに影響するのは初期の領域で時間が十分に経過すれば、この影響は少なくなる。このためどのような熱源モデルで計算しても、例えば点熱源の場合でも、計算に使用した熱効率の値が適正であれば実測した熱サイクル曲線に接近するであろう。ここでは、計

算した熱サイクル曲線が実測熱サイクル曲線のピーク後 26~30s 経過したときの温度に接近するような熱効率の値が選ばれた。

表 1 の熱効率の値は、このようにして実測熱サイクルから求めた熱効率である。なお板表面からの熱放出の影響は無視されている。

3. 4. 4 表面線分熱源の決定

いままでの検討から、各熱サイクルに及ぼす溶融池の挙動の概略がわかり、かつ溶融池への実質入熱量及溶融池の板厚方向の内部すなわち縦線分セグメントに与えられる入熱量の算定ができた。

そこで先に述べた熱源モデル解析のためのシステムを使って、実測した溶込みやクレータ形状及び熱サイクル曲線を基に、試行錯誤によってまだ不完全な溶融池表面での熱源モデルを検討する。

溶融池表面の位置に置かれるであろう線分セグメント群は、溶融池表面における溶融金属流に起因する熱輸送及び余盛による蓄熱の影響を表現するため、溶融池表面で溶接線方向に分布したものとなるであろう。すなわちこれらの線分セグメント群は熱サイクル曲線のような時間の変化にともなう温度変化を基に検討されなければならない。

熱源モデル解析システムによる数多くの試行錯誤の結果、表面に設定される線分セグメントに関し次のような共通の条件が明らかとなった。

(1) 表面に設置される各セグメントの配置は、実際の溶融池の表面での溶融池の輪郭に沿って置かれた場合に等しく、図 21 に示す(2)~(6)までのセグメントで表わされる。ここで CL_f はクレータの前半部の長さ、 CL_b は後半部の長さを示し、この和はクレータ長さとなる。

(2) 溶融池の後半部に設定される線分セグメント(5)、(6)は実際の板表面よりも上方に置かれる。これは余盛

の影響を近似的に表現するためのもので、便宜的な処置である。事実、溶融池の後半部の溶融金属は板表面よりも盛上っている。ただし解析解ではこの影響を正確に表現することはできない。

(3) この線分セグメント(5)、(6)へ与えられる熱量は概略、溶着金属の保有熱量に等しい。溶融池の後半部の平均温度を 1800℃ と仮定し、余盛の断面積を RA (mm^2) とすると、熱源セグメント(5)、(6)に与えられる熱量 $Q_{5,6}$ は $1800 \cdot RA \cdot C \cdot \rho \cdot V \cdot 10^{-12}$ (KJ/s) である。

溶融池前半部へ与えられる熱量 $Q_{2,3,4}$ は、溶融池に与えられる全入熱量 $\eta \cdot E \cdot I / 100$ から縦線分セグメント(1)に与えられる熱量 Q_1 と $Q_{5,6}$ を差引いた残りである。

3. 4. 5 熱源モデルと計算結果

以上の検討の結果、熱源モデルを以下のようにして決定する。

(1) 与えられた溶接条件における溶融池形状パラメータ(表 2 参照)の値を調査する。

(2) 各セグメントの寸法及び入熱量は次のように与えられる。

$$L_1 = P - D_{LP}, L_2 = (W/2) - 1$$

$$L_3 = L_4 - CL_f/2, L_5 = L_6 = CL_b/2$$

$$Q_1 = q_1 \cdot L_1$$

$$Q_{5,6} = 1800 \cdot 10^{-12} \cdot C \cdot P \cdot V \cdot RA$$

$$Q_{2,3,4} = \eta \cdot E \cdot I / 100 - Q_1 - Q_{5,6}$$

ここで、 D_{LP} 及び q_1 は図 18~20 から求めることができる。なお D_{LP} を近似的に 1mm としても特に問題はないであろう。また Q_1 は後述する図 23 によって求めることもできる。

(3) 各セグメントの配置は図 22 によって示される。

以上表 1 の右側に示されている熱源モデルの各諸量はこのようにして決定されたものである。そして、

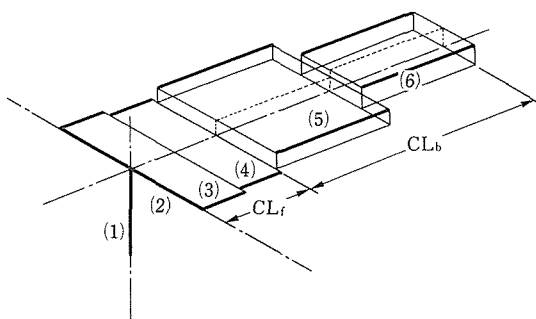


図21 線分セグメントの組合せによる熱源モデル

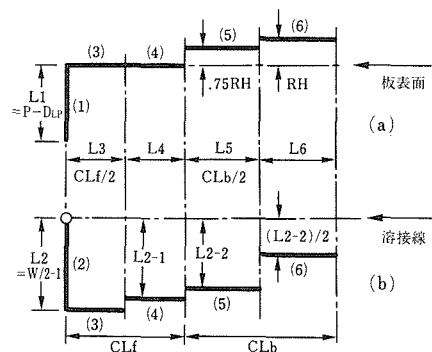


図22 熱源モデルにおける各セグメントの寸法及び配置

今までに示したすべての熱サイクル曲線に丸、四角及び三角印でプロットしてある計算結果は、この表に示されている熱源モデルによって計算されたものである。

この表 1 の熱源モデルにおいて、溶込み形状はアーク電圧や溶接速度で変化するため、 L_1 及び L_2 はこれらに応じて大きく変化している。一方クレータの溶接方向の長さ (CL_f , CL_b) はアーク電圧や溶接速度の変化に対して大きな変化はなく、 L_3 , L_4 , L_5 及び L_6 の寸法はあまり変化しない。

溶融池後半部へ与えられる熱量 $Q_{5,6}$ は、単位時間当りの溶着金属の保有熱量を基にしているため、溶接電流が一定なすべての条件ではほぼ同一な値となっている（これは L_5 及び L_6 の値が一定なのに対応している）。

板内部へ与えられる熱量 Q_1 は主に線分セグメント (1) の長さ L_1 すなわち溶込み深さに対応している。

図 12 及び図 13 で検討した No.1 と No.2 の熱サイクル特性の相異は、熱源モデルにおいては、 L_1 あるいは Q_1 における相異及び L_2 あるいは $Q_{2,3,4}$ の相異として表わされる。

図 23 は $Q_{2,3,4}$ と Q_1 との比と P/W 比率との関係を示したものである。この相関が一つの直線で表わせることはモデルの決定のために幸いなことである。すなわち $Q_{5,6}$ は余盛面積から算定でき、残り ($\eta \cdot E \cdot I / 100 \cdot Q_{5,6}$) は、 Q_1 と $Q_{2,3,4}$ とにこの図の関係から割当てることができる。

この表の No.9 と No.18 は溶接速度が 7.3mm/s (45cm/min) の場合であり、 Q_1 と $Q_{2,3,4}$ はこの図 23 から割当てられたものである。

以上この報告に示した種々の条件での熱サイクル曲

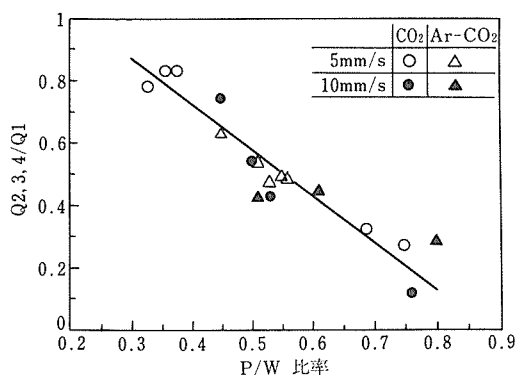


図23 P/W 比率の関数で表わされるセグメント(2), (3), (4)に割当てられる熱量 $Q_{2,3,4}$ とセグメント(1)に割当てられる熱量 Q_1 との比

線の図からも判断できるように、熱源モデルから計算した結果と実測結果は、トウ及びルート部のそれぞれについて良く一致しており、熱源モデルが適正なものであることを証明するものである。

3・5 小括

(1) 大電流アーク溶接における溶融ライン近傍の熱サイクル特性は、溶融池形状によって影響を受け、また測温位置によっても異なる。特にトウとルート部の熱サイクルの差は、 P/W 比率が大きいほど大きくなる。この溶融池形状の特徴を単純化して表現した本熱源モデルはこれらの熱サイクル特性の相異を表現することができる。

(2) 溶融池の深さ方向の単位長さ当りの平均熱量はルート部の熱影響部の厚さから算定できる。各線分セグメントへ割当てられる熱量は P/W 比率と余盛断面積とから算定できる。

(3) 各位置での熱サイクル曲線を満足する一つの熱源モデルが、溶融池形状の種々の特徴から調べられるとき、この目的のために設計されたパーソナル・コンピュータ・システムは大きな役割をはたす。

参 考 文 献

- 1) Christensen, N. and Chipman, J.: Welding Research Council, New York, 15 (1953).
- 2) Gillete, R. H. and Breymeier, R. T.: Welding J., **30** (1951), 146s.
- 3) Wilkinson, J. B. and Milner, D. R.: Brit. Welding J., Feb. (1960), 115.
- 4) Roseuthal, D.: Welding J., **20** (1941), 220s~234s.
- 5) Wells, A. A.: Welding J., **31** (1952), 263s~267s.
- 6) Adams, C. M., Jr.: Welding J., **37** (1958), 210s~215s.
- 7) Paley, Z., Lunch, J. N. and Adams, C. M., Jr.: Welding J. **43** (1964), 71s~79s.
- 8) Christensen, N., Davies, V. and Gjermundesen, K.: Brit. Welding J., **12** (1965), 54~75.
- 9) Pavelic, V., Tanbakuchi, R., Uyehara, O. A. and Myers, P. S.: Welding J., **48** (1969), 295s~305s.
- 10) Paley, Z. and Hibbert, P. D.: Welding J., **54** (1975), 385s~392s.
- 11) Kohno, R. and Jones, S. B.: Welding Institute Research Report 81/1978/PE., Cambridge, V. K., The Welding Institute.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第5報), 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 小林志希男, 溶接学会, 59. 4.
- 2) TRC 試験及び RRC 試験の力学的特性と相関性, 村松由樹, 溶接学会, 59. 4.
- 3) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第1報),

- 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 国際溶接学会 (IIW), 1986. 7. 東京。
- 4) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第3報), 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 国際溶接学会 (IIW), 1986. 7. 東京。
- 5) TIG アークにおける最大アーク圧力に及ぼす電極形状の影響, 平岡和雄, 岡田 明, 国際溶接学会 (IIW), 1986. 7. 東京。
- 6) TRC 試験及び RRC 試験の力学的特性と相関性, 村松由樹, 国際溶接学会 (IIW), 1986. 7. 東京。
- (誌上)
- 1) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第1報), 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 溶接学会論文集, 2 (1984), 286.
- 2) TRC 試験及び RRC 試験の力学的特性と相関性, 村松由樹, 溶接学会論文集, 2 (1984), 97.
- 3) クランフィールド形割れ試験におけるラメラテア伝播特性, 村松由樹, 平岡和雄, 溶接学会論文集, 2 (1984), 344.
- 4) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第2報), 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 溶接学会論文集, 3 (1985), 110.
- 5) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発 (第3報), 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 溶接学会論文集, 3 (1985), 358.
- 6) TIG アークにおける最大アーク圧力に及ぼす電極形状の影響, 平岡和雄, 岡田 明, 溶接学会論文集, 3 (1985), 246.
- 7) TIG アークにおける He ガスのアーク特性に及ぼす影響, 平岡和雄, 岡田 明, 溶接学会論文集, 3 (1985), 241.

塩化物イオンを含む温水による腐食挙動に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

武内丈児^{*1}，星野明彦^{*2}，沼田英夫^{*3}

安藤 勉^{*1}，藤井哲雄^{*4}，小玉俊明^{*5}

昭和 60 年度～昭和 61 年度

要 約

地熱発電に利用する熱水の中には、リチウムを比較的高濃度に含んでいるものがある。この地熱水中のリチウムを金属アルミニウムの腐食生成物で抽出する際に、地熱水に添加されているスケール防止剤がリチウムの抽出にどのように影響するかを調べた。その結果、ポリアクリル酸ナトリウムはリチウムの抽出に著しく悪影響を及ぼすが、このものはシリカ除去操作の際に一緒に除かれるので、実操業では問題ないことがわかった。つぎに、アルミニウムの腐食生成物に抽出されているリチウムを、希塩酸で脱着する方法を検討した。その結果、リチウムを抽出しているアルミニウム粉末を入れたカラムに、少量の希塩酸を pH を一定に保ちながら繰返し循環するとリチウムが脱着され、リチウム濃度約 300～400g/m³ の溶液が得られることがわかった。今までの研究結果をまとめて、リチウムの回収系を含む地熱水有効利用方式のフローシートを作成した。

粉体粒子を含んだ流動液中における材料損傷が最近の石油代替プラント等で問題になっている。この現象はスラリーによるエロージョン・コロージョンとして知られ、種々の対策が検討されている。本研究では、塩化物と硫黄化合物を含んだ溶液中におけるステンレス鋼の、耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす材料的因子及び環境的因子の影響を解析した。試料としては 2 相ステンレス鋼から 12Cr マルテンサイト系ステンレス鋼までの 5 鋼種を用い、上記特性に及ぼす強度または耐食性の影響を検討した。耐食性に関しては、再不働態化挙動と活性溶解量の面から調べた。その結果、本実験の低流速域ではエロージョン・コロージョン侵食量は、材料の強度よりも耐食性に支配されることが明らかとなった。耐食性は鋼中の Cr 含有量により著しく支配されるが、ここでは特に有効 Cr 量が重要となり、従って析出硬化処理した PH ステンレス鋼では結果として耐エロージョン・コロージョン性が劣化し、2 相ステンレス鋼及び 316 ステンレス鋼の性能は良好であった。

1 アルミニウムの腐食生成物による地熱水からのリチウムの回収

1. 1 緒 言

リチウムはセラミックスやグリース、あるいは空調用冷媒、電池などに使用され、近年消費量が次第に増えてきている。また、将来は核融合炉の燃料として、大量に必要となると考えられている。このために新し

い資源の探査が進められ、また核融合炉の開発のおくられもあって、リチウムの資源問題は十年くらい前に考えられていたほどには深刻な状態になっていない。しかしながら、リチウムを産出するのは北米、南米、及び中国にほとんど限られており、資源の偏在という問題は依然として残っている。したがって、海水や地熱水からリチウムを回収する研究の重要性は変わらない。こうした背景をふまえて、引き続きアルミニウムの腐食生成物による地熱水からのリチウムの回収について、検討した。

1. 2 地熱水からのリチウムの抽出におけるスケー

現在の所属：*1 反応制御研究部 *2 機能特性研究部
*3 材料設計研究部 *4 損傷機構研究部
*5 環境性能研究部

ル防止剤の影響

実験に使用した地熱水は、北海道森地区において地熱発電に利用しているもので、その概略の組成を海水の組成と比較して表1に示した。この地熱水は地下約1500mのところパイプを打ち込んで噴出させている。このパイプの内面にスケールが付着すると生産能力が低下するので、生産井の底にスケール防止剤が注入されている。したがって、スケール防止剤の添加がリチウムの抽出にどのように影響するかを調べた。

表1 森地区地熱水と海水の代表的組成（単位：g/m³）

	Li	Na	Mg	Si	K	Ca	B	pH
地熱水	16	6000	0.8	150	800	20	180	8.4
海水	0.2	12000	1200	1	400	400	5	8.2

1. 2. 1 実験方法

スケール防止剤が添加されていない地熱水に AlCl₃ を 340gAl/m³ となるように添加し、NaOH により pH を 8.5 に調節し、80℃で30min 攪拌してから放置して室温に冷却し、水酸化物沈澱を濾過してシリカを除去した。このようにして作った脱ケイ地熱水の pH を 9.3 に調節し、その 5000cm³ を丸底フラスコに入れて 255℃に保持し、これに金属 Al 粉末 100g を加えて約 600rpm のインペラーで攪拌し、地熱水中のリチウムの濃度変化を原子吸光法により測定した。

なお、スケール防止剤としては実操業で使用されているフミン酸ナトリウムまたはポリアクリル酸ナトリウムを使用し、上記の脱ケイ処理の前または後に、それぞれ 15ppm または 30ppm となるように添加した。

1. 2. 2 実験結果

図1は、完全に脱ケイした地熱水にフミン酸ナトリウムを添加した場合の結果である。図の横軸は反応の経過時間であって、縦軸は液中のリチウム濃度を初期濃度に対する相対値で示したリチウムの残留率である。脱ケイ地熱水にフミン酸ナトリウムを添加することによりリチウム残留率の曲線は少し上方にずれるが、その差はわずかで実験誤差の範囲内と考えられるので、フミン酸ナトリウムの添加はリチウムの抽出を妨害しないといえる。なお、フミン酸ナトリウム添加により液は黒褐色となるが、抽出実験開始後3hほど経過するとフミン酸ナトリウムの呈する色は消えて、液はほぼ無色となる。これは、アルミニウムの腐食生成物にフミン酸ナトリウムが吸着されたためと考えられるが、このような吸着があってもリチウムの抽出には影

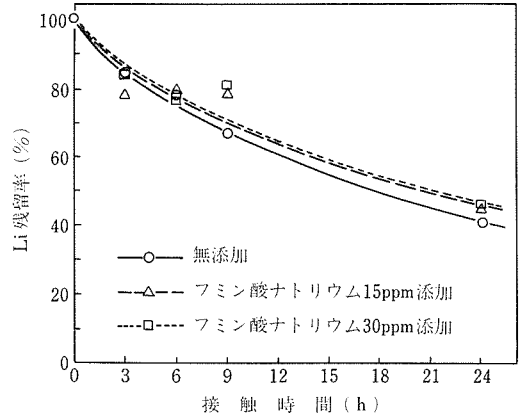


図1 リチウムの抽出に及ぼすフミン酸ナトリウムの影響（脱ケイ後添加）

響はなかった。

図2は、脱ケイ地熱水にポリアクリル酸ナトリウムを添加した場合の結果である。この場合には、明らかにリチウムの抽出に悪影響が認められ、その程度は添加量が多いほど大きい。特に、30ppm 添加したもので、約3h経過以後はほとんど抽出反応が進行しなかった。

なお、フミン酸ナトリウムを添加した場合には認められなかった現象であるが、脱ケイした地熱水にポリアクリル酸ナトリウムを添加したものをを用いた場合には、アルミニウム粉末との反応により無色透明な溶液がいちじるしく白濁した。そこで、抽出実験終了後にアルミニウム粉末をデカンテーションで除いてから乳白色の浮遊物を濾過し、濾紙上の沈澱を焼成して分光分析により定性分析した。その結果は表2に示した

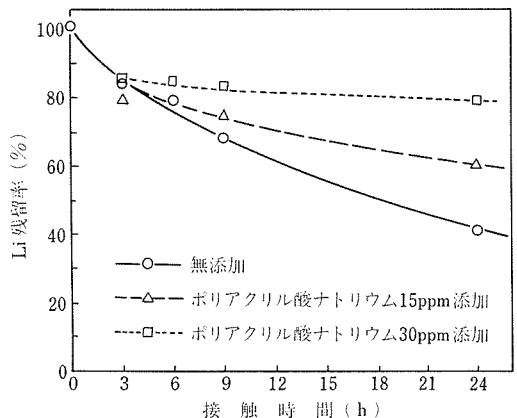


図2 リチウムの抽出に及ぼすポリアクリル酸ナトリウムの影響（脱ケイ後添加）

表2 乳白色浮遊物の分光分析結果

	Al	Ca	B	Si	Mg	Cu	Li
浮遊物(焼成後)	10	5	+	±	±	±	±
標準アルミナ	10	+	—	+	+	+	—

ごとくで、強く検出された元素はアルミニウムとカルシウムのみであった。沈澱焼成物の量はポリアクリル酸ナトリウムの濃度にほぼ比例して多くなり、15ppm添加の場合に約 5.5g、30ppm 添加の場合には約 12g に達した。含水アルミナがカルシウムを吸着することは知られており、これによってリチウムの抽出が妨害されると考えられるが、なぜポリアクリル酸ナトリウムを添加した場合のみにこのような現象が起きるかは明らかではない。

以上の結果から、スケール防止剤の種類によってはリチウムの抽出にいちじるしく悪影響を及ぼすことがわかったので、実操業の場合と同じようにスケール防止剤を添加してから脱ケイ操作を行った場合について調べた。

図3及び図4は、フミン酸ナトリウムまたはポリアクリル酸ナトリウムを添加してから水酸化アルミニウムによる脱ケイ処理を行った地熱水からの、リチウムの抽出実験の結果である。どちらの場合も、スケール防止剤の添加はリチウムの抽出に悪影響はなく、むしろ抽出を促進する傾向がある。

地熱水にフミン酸ナトリウムを添加すると液は黒褐色になるが、シリカ除去操作を施すと黒褐色の水酸化アルミニウム沈澱が生成して液は透明になるので、フ

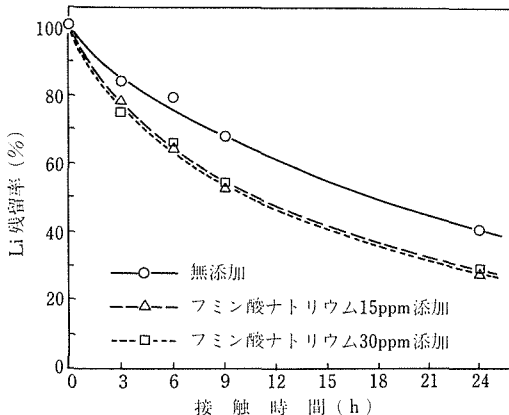


図3 リチウムの抽出に及ぼすフミン酸ナトリウムの影響 (添加後脱ケイ)

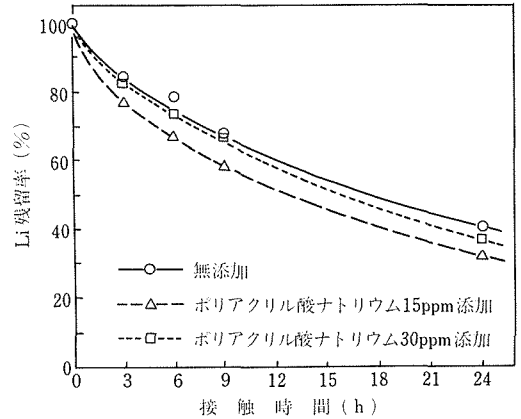


図4 リチウムの抽出に及ぼすポリアクリル酸ナトリウムの影響 (添加後脱ケイ)

ミン酸ナトリウムが水酸化アルミニウムに吸着されて除去されたのは明らかである。ポリアクリル酸ナトリウムの場合も、リチウムの抽出に悪影響がないことと、液の白濁が生じないことから、水酸化アルミニウムに吸着されて除去されたと考えることができる。

1. 2. 3 小括

スケール防止剤のフミン酸ナトリウムはリチウムの抽出に全く影響がないが、ポリアクリル酸ナトリウムの存在は、リチウムの抽出をいちじるしく阻害する。しかしながら、これらのスケール防止剤は脱ケイ操作に際してシリカとともに除去されるので、実操業においては問題はない。

1. 3 リチウムの脱着

これまでの実験結果により、シリカを除去した地熱水に金属アルミニウムを接触させると、アルミニウムの腐食生成物によって地熱水中のリチウムが抽出されることが明らかとなった。このようにして抽出されたリチウムから炭酸リチウムなどの中間製品を作るためには、高濃度のリチウム溶液に変える必要があるので、薄い酸を用いたリチウムの脱着法を検討した。

1. 3. 1 実験方法

脱着実験は、内径約 44mm のアクリル製カラムを用いて行った。アルミニウム粉末 100g を脱ケイ地熱水 5000cm³ とともに丸型フラスコに入れてリチウムの抽出を行った後、このアルミニウム粉末を上記のカラムに移して脱着実験に使用した。

単流操作による脱着実験では、所定の pH に調整した塩酸をこのカラムに一定流量で上向きに通水し、流出液を 100cm³ ずつ分取し、それぞれのリチウム濃度を原子吸光法により測定した。

繰返循環操作による脱着実験では、所定 pH の塩酸少量を一定流量で上向きに通水し、カラムからの流出液を元のビーカーに受け、このビーカー内の液が設定した pH を保つように pH 制御器とマイクロポンプにより塩酸 (1+1) を添加しながら循環を続け、循環液中のリチウム濃度を原子吸光法により測定した。一回の循環脱着に使用した脱着液は、さらに別の粉末を入れたカラムに循環してリチウムを脱着し、この操作をもう一回繰返して脱着液の繰返し使用の可能性を調べた。なお、脱着実験はすべて室温で行った。

1. 3. 2 実験結果

(1) 単流脱着

単流脱着には、pH0.7 と 1.3 の希塩酸を使用した。脱着液の流量は $60 \sim 1500 \text{ cm}^3/\text{h}$ の範囲でいろいろ実験したが、ここには $400 \text{ cm}^3/\text{h}$ の場合の結果のみを示す。

図 5 は、流出液を 100 cm^3 ずつ分取した場合の各 100 cm^3 中のリチウム濃度である。pH0.7 の場合にはリチウム濃度は最高約 150 g/m^3 に達し、 400 cm^3 流出した時点で脱着率は約 95% に達している。これに対して pH1.3 の場合にはリチウム濃度は最高でも 60 g/m^3 程度であって、 500 cm^3 流出した時点でも脱着率は 70% 程度にしかならない。pH1.3 の場合でも脱着液をさらに流し続ければ脱着率を 90% 程度まで高めることが可能であるが、流出液中のリチウム濃度はますます低下する。

図 6 は、単流脱着におけるリチウム脱着量とアルミニウム溶解量の関係を示した図である。同じ量のリ

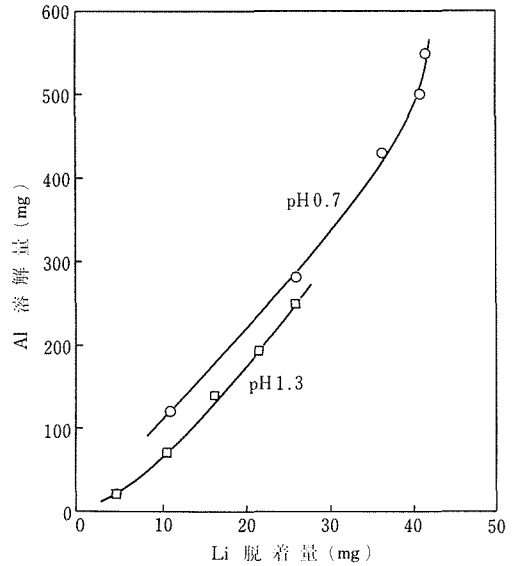


図 6 単流脱着におけるリチウム脱着量とアルミニウム溶解量の関係

チウムを脱着するのに、pH0.7 の場合のほうが pH1.3 の場合よりもアルミニウムの溶解量が多い。

理想的な脱着は、リチウムの脱着率が高く、得られる溶液中のリチウム濃度が高くてアルミニウム濃度が低いことである。リチウムの脱着率を高めるためには、pH の低い塩酸を使用するか脱着液の使用量を多くすればよいが、前者はアルミニウムの溶解量が多くなり、後者はリチウムの濃度が低くなる。

(2) 繰返循環脱着

以上の結果から、単流脱着ではリチウム脱着率が高く、リチウム濃度が高く、アルミニウム溶解量が少ないような条件を選定することはできないことがわかった。そこで、pH1.3 に保った希塩酸 200 cm^3 を $400 \text{ cm}^3/\text{h}$ の流量でカラムに循環して、リチウムの溶離を行った。図 7 は、循環される脱着液中のリチウム濃度と循環時間、及び繰返し回数の関係を示した図である。1 回目の脱着では、4h の循環でリチウム濃度は約 200 g/m^3 となり、脱着率も約 85% に達した。これは pH1.3 の希塩酸 200 cm^3 を単流で使用した場合のリチウム濃度約 50 g/m^3 、脱着率約 22% よりもはるかに高い値である。循環脱着操作を 3 回繰返すと、リチウム濃度は約 400 g/m^3 に増大するが、各回のリチウム脱着率は次第に低下し、3 回目の脱着率は約 45% にしかならなかった。

一方、図 8 に示すようにアルミニウムの濃度は 1 回目から 3 回目まではほぼ同じように増大し、3 回目では

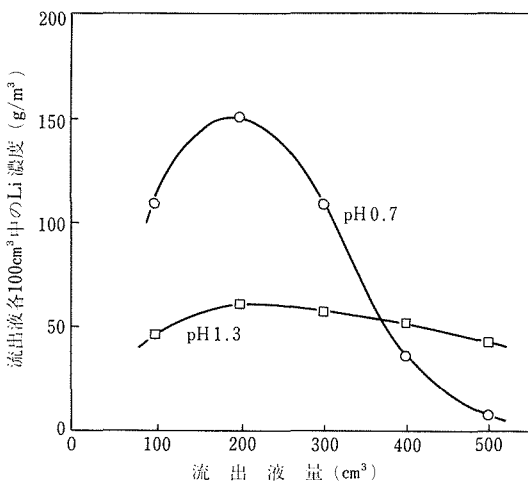


図 5 単流脱着における脱着液流出量と各 100 cm^3 分画中のリチウム濃度の関係

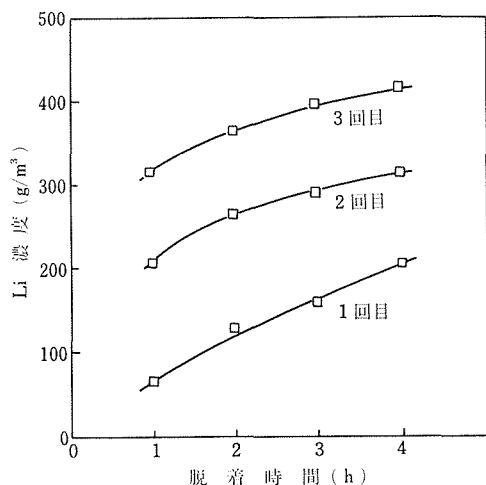


図7 繰返循環脱着における脱着時間と脱着液中リチウム濃度の関係

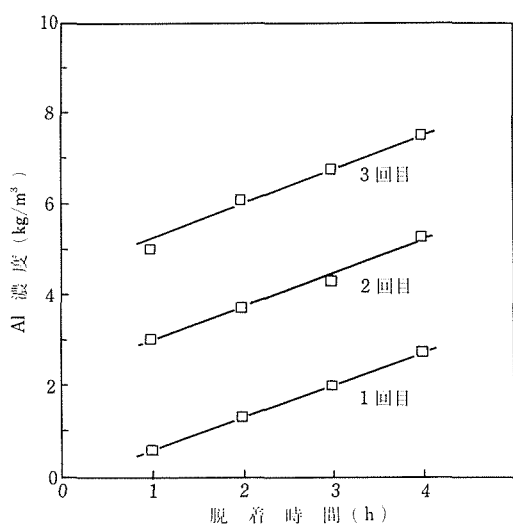


図8 繰返し循環脱着における脱着時間と脱着液中アルミニウム濃度の関係

は約 7kg/m^3 となった。

1. 3. 3 小括

シリカを除去した地熱水からアルミニウムの腐食生成物によって抽出されたリチウムは、希薄な塩酸を用いて脱着することができる。しかしながら、リチウム脱着率が高くてリチウム濃度が高い溶液を得るためには、単流操作では不可能で繰返循環操作が必要となる。少量の脱着液を、pHを一定に保持しながら繰返循環することにより、リチウム濃度を地熱水の20～30倍に濃縮した溶液を得ることができた。

1. 4 まとめ

地熱水からのリチウムの回収を工業的に成功させるためには、リチウムの回収のみではなく、その他の有用成分及び副産物の利用も含めた総合的な地熱水有効利用方式を確立する必要がある。現在までの研究の結果から考えられるフローシート図9に示す。一部の工程はまだ実験的に確立されたものではないが、一応可能と考えられる。

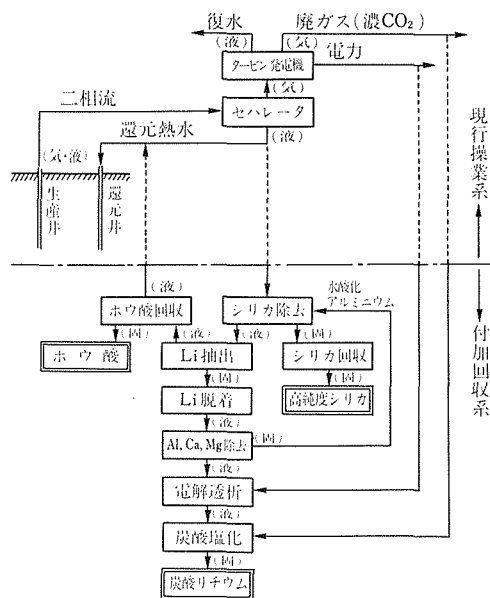


図9 地熱水有効利用方式

2 各種ステンレス鋼の耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす環境因子の影響

2. 1 緒言

最近の代替エネルギーの開発に関連して、材料損傷におけるエロージョン・コロージョン損傷が顕在化してきた。この現象は流体中における粉体粒子及び腐食性化学種の存在に起因している。このスラリーによるエロージョン・コロージョンの侵食機構は十分には解明されておらず、損傷への対策及び材料の選択のために一層の基礎的研究成果の集積が要望されている¹⁾。

従来の高流速下でのキャビテーション・エロージョンでは材料の強度が重視され、高強度ステンレス鋼の利用が推奨されていた²⁾。しかし最近の低流速域でのエロージョン・コロージョン現象ではコロージョン律速性が多くの研究者によって提唱されている³⁾⁴⁾。

本研究では、耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす強度と耐食性の寄与を明確にするため、各種ステンレス鋼を pH その他環境因子の異なる塩化物水溶液中において試験し、環境に適合した材料選択に貢献することを意図した。

2. 2 実験方法

(1) 供試材料

表 3 に示す 5 種類のステンレス鋼を用い、特に表 4 に示したように、316L 鋼については通常の溶体化材 (ST) に加えて 50% 冷延による強化材 (CR) も試験に供した。また 631J1 鋼の場合には、溶体化材 (ST) と TH1050 処理による析出硬化材 (PH) を供した。2 相ステンレス鋼 (329J1) より 12Cr マルテンサイト鋼 (420J1) までの材料に対する熱処理方法及び材料硬さは表 4 の通りである。

アノード分極特性や分極抵抗測定のような電気化学的測定用試験片には板材を適用し、一方エロージョン・コロージョン試験片は線材より作成した。

(2) 電気化学的測定

2000ppmCl⁻ を含有する脱気水溶液中でのアノード分極曲線の測定を 50℃で行い、孔食発生電位 (V_c) 及び再不働態化電位 (E_{R-PIT}) を決定した。水溶液の pH は 4 (弱酸性) と 6 (中性) に調整した以外に、環境因子としての硫黄化合物 (KSCN) の存在

効果についても検討した。

分極抵抗の測定の場合、アノード分極試験と同一の水溶液及び同一形状の試験片を用い、表面活性後の分極抵抗値 (R_p) と腐食電位 (E_{corr}) の経時変化を調べた。

(3) エロージョン・コロージョン試験

本実験に使用した回転式エロージョン・コロージョン試験装置の概略を図 10 に示した。試験片 (4φ×50mm) の周速度は 3m/s であり、Ar 脱気試験液中には写真に示した #120 の SiC 粉体を 20% 添加した。この試験においては侵食減量の経時変化を測定した。

2. 3 実験結果及び考察

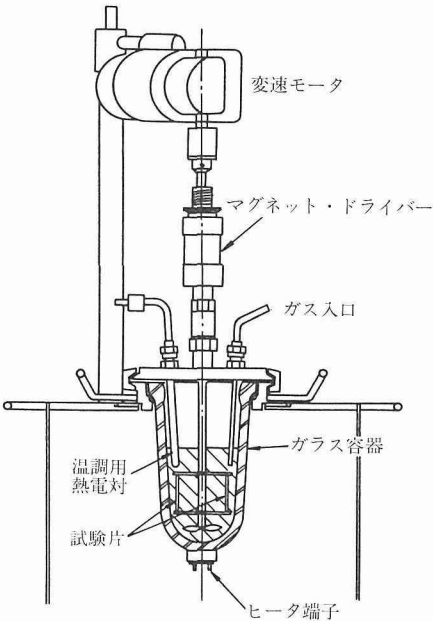


図10 エロージョン・コロージョン試験装置の概略

表 3 供試ステンレス鋼の化学組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	
329J1	0.008	0.16	1.77	0.002	0.008	25.11	5.28	1.76	0.15	—
316L	0.013	0.74	1.11	0.030	0.002	16.78	13.13	1.98	0.012	—
631J1	0.07	0.18	0.88	0.026	0.002	16.58	8.08	—	0.03	Al 1-1 Cu 0-11
434	0.018	0.36	0.31	0.026	0.002	16.14	0.16	0.88	0.021	—
420J1	0.21	0.41	0.37	0.024	0.029	12.20	0.12	—	—	—

表 4 供試材料の処理方法とビッカース硬さ

	熱処理法	HV
329J1	1050℃ WQ	245
316L(ST)	1100℃ WQ	130
316L(CR)	1100℃ WQ + 50%CR	330
631J1(ST)	1050℃ WQ	128
631J1(PH)	1050℃ WQ + TH1050	195
434	830℃ AC	155
420J1	950℃ OQ + 700℃ T	339

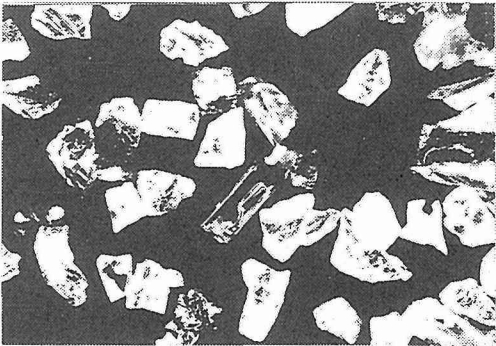


写真 1 SiC粒子の暗視野像 (×100)

2・3・1 アノード分極挙動

pH=4 における供試材料のアノード分極曲線の一例を図 11 と図 12 に示した。0.01MKSCN 添加溶液中では 2 相ステンレス鋼は局部腐食を生じないけれども、その他のステンレス鋼では孔食発生に起因した電流密度の増加が認められる。12% Cr 鋼 (420J1) では活性溶解が生じ、631 (PH) 鋼と同じく安定不動態域がほとんど認められない。孔食電位 (V_c) の測定後、 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ より逆走査すると電位降下にもかかわらずアノード電流密度の上昇は継続する。(図 11 参照) 一方 KSCN 無添加の場合 (図 12) と比較すると、共存 SCN^- イオンの作用が明確となり、硫黄化合物の存在は活性溶解を促進し、更に再不動態化の阻止にも作用したと推察される。

pH 及び硫黄化合物の有無が孔食電位 (V_c) 及び再

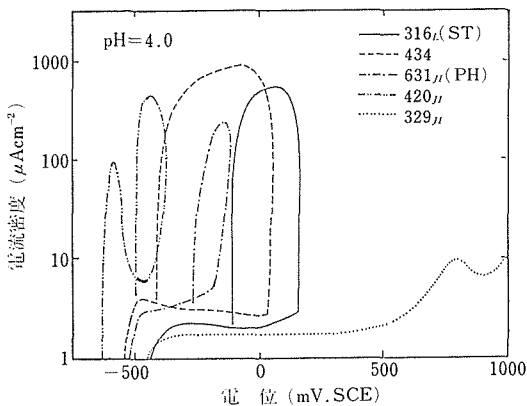


図11 2000ppmCl⁻+0.01MKSCN水溶液中における各種ステンレス鋼のアノード分極曲線

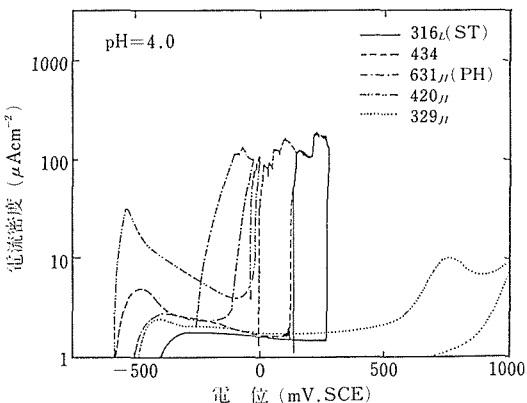


図12 2000ppmCl⁻水溶液中における各種ステンレス鋼のアノード分極曲線

不動態化電位 (E_R) にもたらす影響を表 5 に綜括した。

ステンレス鋼の材料学的因子では、Cr や Mo のような合金元素の効果が顕著であり、631J1鋼での挙動は時効処理に伴う有効 Cr 量 (Cr_{eff})⁵⁾ に起因したと考えられる。

環境因子としては pH の効果よりも共存 SCN^- イオンの効果の方が顕著であり、特に再不動態化を阻止する作用が大きい。

表 5 各種ステンレス鋼の孔食発生電位 (V_c) 及び再不動態化電位 (E_R) に及ぼす環境因子の影響

	合金組成 (%)				pH = 4				pH = 6			
	Cr	Ni	Mo	Cr_{eff}	$\text{Cl}^- - \text{SCN}^-$		Cl^-		$\text{Cl}^- + \text{SCN}^-$		Cl^-	
					V_c	E_R	V_c	E_R	V_c	E_R	V_c	E_R
329J1	25	5	2	25	>900	—	>900	—	>900	—	>900	—
316LST	17	13	2	17	160	-110	280	135	150	-110	260	125
316LCR	17	13	2	17	45	-100	270	95	90	-110	250	80
631J1ST	17	8	0	17	65	-200	185	35	30	-190	150	55
631J1PH	17	8	0	8.5	-120	-270	-40	-200	-95	-260	45	-200
434	16	0	1	14	65	-415	145	-5	85	-380	110	-20
420J1	12	0	0	—	-375	-510	0	-40	-305	-510	-20	-90

$$\text{Cr}_{\text{eff}} = (\% \text{Cr}) - 0.18(\% \text{Ni}) - 100(\% \text{C})$$

2・3・2 分極抵抗値の経時変化

新生面の活性溶解挙動に及ぼす材料因子または環境因子の影響を解明するため分極抵抗値の経時変化を測定した。この分極抵抗値は $R_p = K / 2.3 I_{\text{corr}}$ ⁶⁾ の関係より、腐食電流 I_{corr} の逆数であり、 K は定数である。

図 13 は SCN^- イオン共存溶液中における測定結果を示し、329J1 鋼及び 316L 鋼では分極抵抗値が上昇すると同時に腐食電位も上昇する傾向がある。前述の表 5 においては、2 相ステンレス鋼 329J1 の再不動態化特性の評価は不可能であったが、図 13 での腐食電位の上昇からも 316L 鋼よりも再不動態化において優位であると推測できた。

631J1 鋼の溶体化材 (ST) は 316L 鋼に比べて分極抵抗値が若干低いに過ぎない。しかし析出硬化材 (PH) は図 13 から明らかなように、他鋼種のように時間経過に伴って分極抵抗及び腐食電位は上昇せず、再不動態化することなく活性溶解反応が進行することを示唆していた。この傾向は 420J1 鋼においても同様

であり、著しい活性溶解が認められている。

図14に示した硫黄化合物(SCN^-)の存在しない環境では631J1(PH)及び420J1銅においても時間経過

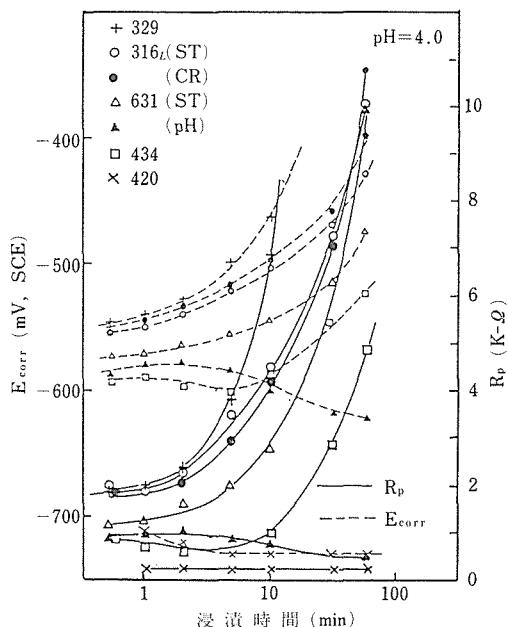


図13 2000ppm Cl^- +0.01MKSCN水溶液中における分極抵抗(R_p)及び腐食電位(E_{corr})の経時変化

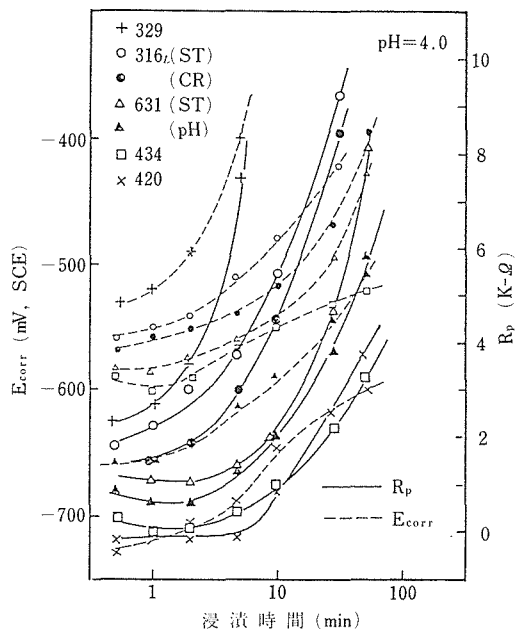


図14 2000ppm Cl^- 水溶液中における分極抵抗(R_p)及び腐食電位(E_{corr})の経時変化

に伴う分極抵抗及び腐食電位の上昇が認められる。

pH=6の SCN^- 共存水溶液中では全般的な分極抵抗値の上昇が生じ、活性溶解量の減少を暗示している。

2. 3. 3 エロージョン・コロージョン試験の結果

pH=4の2000ppm Cl^- 含有水溶液(50℃)中における各種ステンレス鋼の侵食量の経時変化を図15及び図16に示した。再不動態化特性に及ぼす硫黄化合物(SCN^-)の作用については既述したが、この SCN^- イオンの有無がエロージョン・コロージョン侵食量に及ぼす影響は両図の比較により明らかである。

図15のような SCN^- 共存下では、420J1のマルテンサイト鋼に次いで631J1(PH)鋼及び434鋼の侵食量が著しく、ここで特記すべきことは420J1及び434鋼では流動条件下においても孔食が発生して侵食を促進した傾向が認められた。分極抵抗の挙動においても触れたように、この環境下での631J1鋼の挙動は注目すべきである。溶体化材(ST)は316L鋼に次ぐ耐エロージョン・コロージョン性を示すけれども、析出

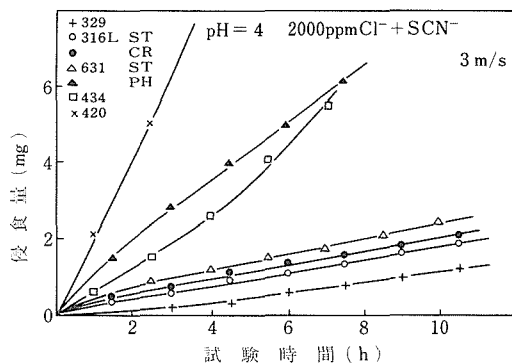


図15 2000ppm Cl^- +0.01MKSCN水溶液中におけるエロージョン・コロージョン侵食量の経時変化

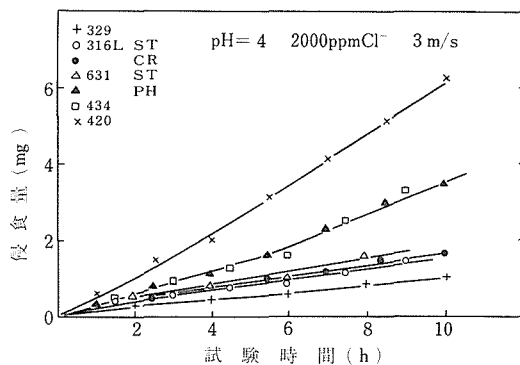


図16 2000ppm Cl^- 水溶液中におけるエロージョン・コロージョン侵食量の経時変化

硬化材 (PH) では著しい劣化が認められた。一方 316L 鋼の強化材 (CR) では強化に伴う耐エロージョン・コロージョン性の向上は見られず、若干の低下が認められた事実より、耐エロージョン・コロージョン性には材料強度の寄与よりも耐食性のほうが支配的であると考えられた。

図 16 の単独水溶液環境では、420J1 鋼等の侵食量は著しく軽減される傾向があり、更にこの環境下では孔食の発生は認められない。マルテンサイト系ステンレス鋼 (420J1) では SCN^- イオンが存在しない場合、その侵食量は $1/2$ 程度となるが、2 相ステンレス鋼 (329J1) では環境因子の効果は余り認められず、これは侵食量に及ぼす耐食性 (コロージョン) の作用での相違によると推測される。

図 17 は $\text{pH}=6$ の SCN^- 共存液中における侵食挙動を示し、分極抵抗からも予測したように、活性溶解量の低下と関連して侵食量の低下が見られた。図 15 において述べた 420J1 及び 434 鋼での孔食発生はこの環境下でも認められ、硫黄化合物の作用の重要性を暗示していた。

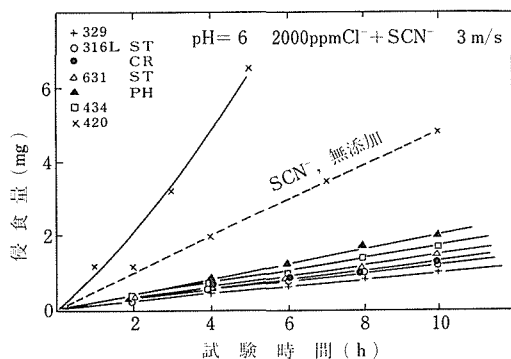


図 17 $\text{pH}=6$ の共存水溶液中におけるエロージョン・コロージョン侵食量の経時変化

2. 3. 4 エロージョン・コロージョン侵食量の解析

津田、末沢ら⁷⁾はキャビテーション・エロージョン損傷に及ぼすコロージョン作用の影響を解析するために次式を提唱した。

$$W = W_C + W_{EC} + W_E$$

ここで W : 全侵食減量, W_C : 電気化学作用による純コロージョン量, W_E : 機械的作用による純エロージョン量, W_{EC} : 相互作用による増加分となる。

前述の $\text{pH}=4$, 2000ppm Cl^- 水溶液中での結果 (図

16) を津田らの方法により解析するため, W_C : スラリーのない $\text{pH}=4$, 2000ppm Cl^- 条件での侵食量, W_C : 20%SiC を含有する脱気蒸留水中での侵食量とし、これら侵食量の経時変化を一部の材料について測定した。この実験において硫黄化合物を含む水溶液を適用しなかったのは、前述の孔食発生に影響を除外するためであった。また比較材として $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼を利用したのは、ステンレス鋼について測定した W_E 値が純エロージョン量と評価できるか否かの参考としたもので、低合金鋼の実験では⁸⁾電気化学的作用の介入が指摘されていた。

図 18 は Ar 脱気水溶液 (50 °C) における W_E 及び W_C の経時変化を示し、 W_C (破線) に関しては 329J1 及び 316L 鋼は安定不動態皮膜のためほとんど侵食されないが、434 及び 631 (PH) 鋼は不安定なために若干侵食される。

比較材の Cr-Mo 低合金鋼の W_C 値は問題外であるが、 W_E は実線で示した通りでコロージョン作用の介入はなく、従ってステンレス鋼について測定した W_E 値は純エロージョン量として評価しうる。

ここで測定結果 W , W_C 及び W_E 値 (mg/10h) を表 6 に総括した。 W は図 16 より決定し、 W_C 及び W_E は図 18 より求めた。相互作用による増加分は $W_{EC} = W - (W_C + W_E)$ としてそれぞれ計算した。

表 6 から明らかなように、 W_C の鋼種による変化が大きいのに対して、 W_E 値は限定範囲内にあり、この W_E 値は材料因子としての強度に依存することが梅村ら⁹⁾によって報告されている。

2 相ステンレス鋼 (329J1) では侵食量の大部分が

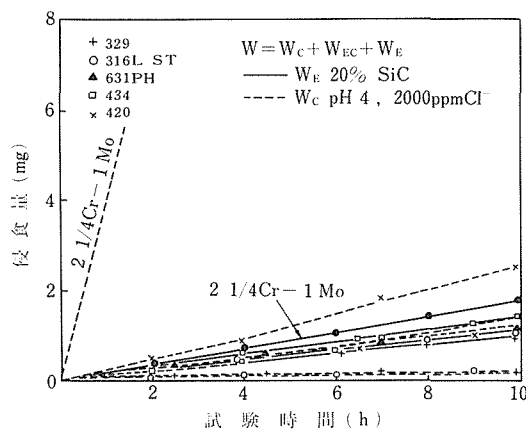


図 18 エロージョン作用 (W_E) とコロージョン作用 (W_C) によるステンレス鋼の侵食量変化

表6 エロージョン・コロージョン浸食量
(mg/10h)の解析: $W = W_C + W_{EC} + W_E$

	329	316 _{ST}	631 _{PH}	434	420	Cr-Mo
W	1.1	1.5	3.5	3.6	6.2	—
W _C	0.1	0.1	1.3	1.4	2.2	—
W _{EC}	0.1	0.3	1.0	0.8	2.8	—
W _E	0.9	1.1	1.2	1.4	1.2	1.8

W_E によって占められ、環境因子には余り支配されないことを示唆する。一方マルテンサイト系ステンレス鋼(420J1)の全侵食量での W_E は $\frac{1}{2}$ に過ぎず、この鋼種では環境因子による電気化学的作用が顕著であったが、逆に環境因子を抑制すれば耐エロージョン材としての適用も可能となる。

本研究で述べた631(PH)鋼及び420J1鋼でのマルテンサイト生成は熱処理によるもので、加工誘起によるマルテンサイト強化の耐エロージョン・コロージョン性への寄与については今後の課題である。

2. 4 小括

湿性環境下におけるステンレス鋼のスラリーによるエロージョン・コロージョン侵食現象に及ぼす材料的及び環境的因子の影響について調べ、その結果を下記のように総括した。

(1) 静止溶液中で測定した再不働態化電位は、材料因子としての合金元素(Cr, Mo)により著しく変化する以外に、環境因子としてはpHによる効果よりも共存硫黄化合物による劣化作用が顕著である。

(2) エロージョン・コロージョン侵食量に及ぼす鋼種の影響は顕著で、420ステンレス鋼は環境因子に

よっては著しく侵食され、一方329及び316Lステンレス鋼の侵食は僅かであった。316L鋼での冷延による強化及び631鋼での析出硬化は耐エロージョン・コロージョン性の向上に寄与しない。

(3) エロージョン・コロージョン侵食量の解析を試みた結果、低流速実験であったのでエロージョン作用は鋼種間で大差はなかった。しかし腐食性環境因子によるコロージョン作用及び相互作用において顕著な相違が認められた。

参 考 文 献

- 1) MacDonald, D. D.: Mater. Sci. Eng., **50** (1981), 19.
- 2) Heathcock, C. J., Protheroe, B. E.: Wear, **81** (1982), 311.
- 3) 星野明彦, 山崎道夫: 防食技術, **33** (1984), 617.
- 4) Hoey, R. R., Beduar, J. S.: Mater. Perform., **22**, April (1983), 9.
- 5) Mulford R. A., Hall E. L., Briant, C. L.: Corrosion, **39** (1983), 132.
- 6) 呂 秋成: 防食技術, **28** (1979), 127.
- 7) 津田 健, 末沢慶忠: 化学工学論文集, **1** (1975), 213.
- 8) 酒井潤一: 第42回腐食防食シンポジウム(1982), p.27.
- 9) 梅村丈夫, 川本輝明: 防食技術, **34** (1985), 175.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 地熱水からのリチウムの回収, 武内丈児, 日本海水学会, 60. 6.
- 2) 各種ステンレス鋼の耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす環境因子の影響, 星野明彦, 藤井哲雄, 山崎道夫, 第32回腐食防食討論会, 60. 8.

(誌上)

- 1) 各種ステンレス鋼の耐エロージョン・コロージョン性に及ぼす環境因子の影響, 星野明彦, 藤井哲雄, 山崎道夫, 防食技術, **35** (1986), 212.

極低温下でのチタン合金 (Ti-6Al-4V ELI) の機械的特性に関する研究

共同研究

極低温機器材料研究グループ

石川圭介*, 長井 寿*, 緒形俊夫*,
由利哲美*, 梅澤 修*

神戸製鋼所

西村 孝, 溝口孝遠, 高島孝弘, 伊藤喜昌,
大山英人

昭和 60 年度～昭和 61 年度

要 約

超電導・極低温利用技術の実用化に大きな関心が集まっている。なかでも輸送手段などへの応用において高比強度極低温構造材料の開発が求められている。

当研究所では以前より(株)神戸製鋼所と共同して、低温用チタン合金の研究を行っており、昭和 60 年度から昭和 61 年度にかけて Ti-6Al-4V ELI 合金の極低温下機械的特性に及ぼす材質因子の影響を調べるとともに、低温機器の設計基礎データを取得した。

その結果、酸素、鉄濃度を最大限減じた合金が 4K において優れた強度、靱性のバランスを示すとともに、極低温高サイクル疲労特性も低純度合金よりも優れていることがわかった。

また Ti-6Al-4V 合金特有の極低温引張変形挙動、高サイクル疲労におけるき裂「内部発生」などについても詳しく調べた。

1 緒 言

超電導・極低温利用技術の実用化研究に多大な関心が払われ、種々の利用研究が開始されている。それに伴って、極低温機器において使用される極低温構造材料に対する要求も多様化している。すなわち、磁気浮上列車、電磁推進船、超電導発電機等においては、極低温に曝される構造部材に、優れた機械的特性とともに軽量であることが期待されている。また、輸送手段等には高度の機器安全性が要求される。とりわけて、振動等の繰返し荷重に対する材質強度は重要であり、機器設計に必要な種々のデータの取得・蓄積が求められている。

チタン合金は、高比強度であるばかりか、熱伝導度が低い、透磁率が極めて小さい、電気比抵抗が大きいなどの点でも極低温機器材料として優れた性質を有している有望な合金である¹⁾。

したがって、著者らは低温用チタン合金に関する研究を継続的に進めており、既に Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温下での機械的特性を評価し、同合金が優れた諸性質を示すことを明らかにした^{2) - 4)}。Ti-6Al-4V 合金は多方面に実用化されている代表的なチタン合金であるが、低温での靱性保証に問題があるとされている⁵⁾。そこで本研究においては、高純度化が優れた部材安全性をもたらすという前報の成果の上に立って、Ti-6Al-4V 合金の高純度化に主眼をおき、同合金の極低温機械的性質に及ぼす材質因子の影響を明らかにすることとした。さらに、極低温における引張性質、破壊靱性、高サイクル疲労特性等の低温機器設計基礎データの取得も行った。

2 実験方法

2.1 試験材料

Ti-6Al-4V 合金の室温破壊靱性値は純度、加工製造条件等の影響を強く受ける⁶⁾⁷⁾。そこで、本研究においては比較のために通常純度（以下 Normal グレー

現在の所属：*第 1 研究グループ

ドとする), ELI (Extra-Low-Interstitial) グレード及び通常溶解方法で達成できる最高純度材 (Super ELI 略して SPELI グレードとする) を溶製した。SPELI 材では Fe を添加せず, 韌性向上を図った。表 1 にそれぞれの化学成分を示すが, 目安として酸素量をそれぞれ 0.15, 0.10, 0.05% を目標とした。

加工製造条件として鍛造のみを加えたもの、さらに圧延を加えたものを製造し、それぞれ鍛造材(70mm角)、圧延材(28φ)とした。微視組織としては前者は粗粒、後者は微細粒を得ることを目的としている。各試験材料における加工・熱処理条件を表2に示す。

表1 Ti-6Al-4V合金各試験材料の化学組成(重量%)

材料	Al	V	Fe	O	N	H	C
Normalグレード	6.34	4.23	.199	.135	.0071	.0053	.011
ELIグレード	6.23	4.25	.200	.104	.0035	.0032	.011
SPELIグレード	5.97	4.12	.028	.054	.0019	.0055	.024

表2 各試験材料の鍛造,圧延,熱処理条件

材 料	鍛 造 条 件	圧延条件	熱処理条件
Normalグレード	$\alpha + \beta$ 鍛造(75×85) → $\alpha + \beta$ 鍛造(70×70)		
ELIグレード	$\alpha + \beta$ 鍛造(115×120) → $\alpha + \beta$ 鍛造(70×70)	$\alpha + \beta$ 圧延 (28φ)	700℃ 2h, 空冷
SPELIグレード	β 鍛造(170φ) → $\alpha + \beta$ 鍛造(70×70)		

注：括弧内は仕上がり寸法(mm)

2. 2 引張試験

鍛造材，圧延材の長手方向に平行（L 方向）に切り出した。平行部径 3.5mm，平行部長さ 20mm の丸棒引張試験片を用い，インストロン型引張試験機で試験をした。歪速度は約 $8.33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ であった。試験温度は 293, 77, 4K である。一条件で 2 本試験を行い，平均値を示す。

2. 3 シャルピー試験

10×10×55mm の JIS4 号 V-ノッチシャルピー試験片 (L 方向) を用い、各温度でのシャルピー吸収エネルギーを求めた。一条件で 3 本試験を行い、平均値を示す。

2. 4 破壞靱性試驗

鍛造材において、試験片厚さ 25mm の CT 試験片 (L-S 方向) を用い、ASTM E813-81 に準拠して除荷コンプライアンス法による破壊靱性値評価を行った。室温で試験片幅の約 0.6 の長さの疲労予き裂を導入した。試験機は油圧サーボ型疲労試験機を用い、弾性変形域の負荷・除荷は荷重制御、開口・塑性変形域は荷重線変位制御で試験を行った。最大荷重までの到達時間は約 5~10 分だった。圧延材からは試験片を切り出すことはできなかった。

2. 5 高サイクル疲労試験

疲労試験片は図 1 に示す砂時計型平滑試験片を用いた。試験片の採取方向はすべて L 方向である。極低温疲れ試験機⁸⁾を用いて、可能な限り 293, 77, 4K すべての温度で 10^6 サイクル強度が評価できる範囲での S-N 曲線を求めた。試験機は油圧サーボ型で、容量は動的 ± 5 トンである。荷重波形を応力比 $R = 0.01$ の正弦波とした。試験周波数は 4K で 4Hz, 77, 293K では 10~20Hz とした。

2. 6 破面観察など

光学顕微鏡による組織観察，破面の SEM 観察などもあわせて行った。

3 実験結果

3. 1 組 織

鍛造材の光顕組織（写真1）は数 μm 程度の等軸 α 粒と β （transformed β ）から成っているが、 β はNormalグレードではBi-modal的で、ELIグレード、SPELIグレードではやや伸長型となっている。低酸素

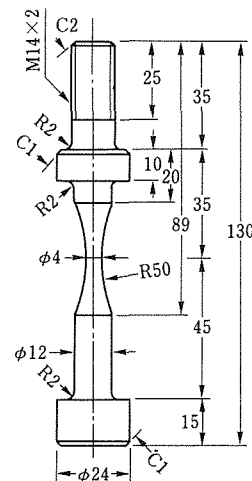


図1 砂時計型疲労試験片，単位mm
(最小径は4mmφ，一部6mmφ)

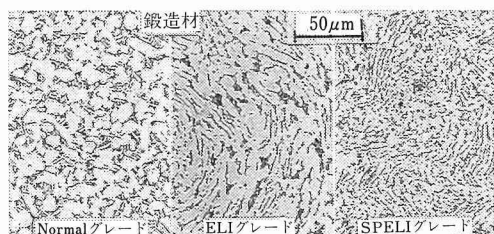


写真1 鍛造材の光顕写真(左からNormal, ELI, SPELIグレード材)

ほど組織は微細である。

圧延材では、光顕組織はすべて等軸 $\alpha + \beta$ 組織であり、 α 粒はそれぞれ鍛造材より小さく、SPELIグレード材は他より微細である。

3. 2 引張特性

液体ヘリウム温度付近における金属材料の変形には「セレーション変形」⁹⁾が認められる。図2は各鍛造材の4Kにおける荷重一変位曲線を比較したものだが、降伏点近傍からセレーション変形がそれぞれ観察される。最初の大きなセレーション開始荷重が最大荷重で、その後それより低い荷重でセレーションが生じ、破断

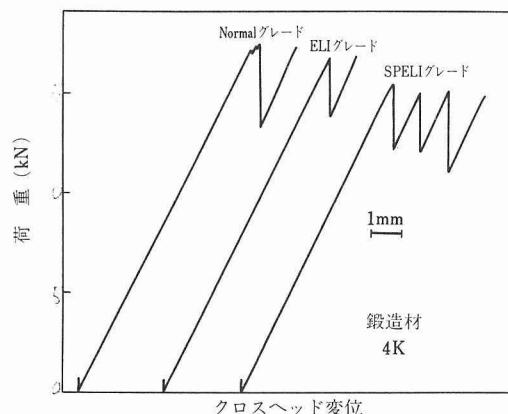


図2 各鍛造材の4Kにおける荷重一変位曲線

に至っているのが特徴である。これらの荷重一変位曲線では0.2% 塑性歪以前にセレーション変形が生じたので、最初の大きなセレーション開始荷重から降伏強さを評価した。また伸びは破断までの変形から評価した。表3に引張試験の結果をまとめて示してある。

降伏強さは図3に示すように低温ほど高くなる。また表3から、降伏強さは低酸素ほど低く、圧延材

表3 各試験材料の引張特性、シャルピー吸収エネルギー、破壊靱性値

材 料	加工条件	温度 K	降伏強さ MPa	引張強さ MPa	伸び %	絞り %	CVN ¹ J	K _K (J) MPa√m	$\Delta J/\Delta a$ MN/m ²
Normalグレード	鍛造材	293	971	1007	13.8	46.1	25.6	59.9	3.4
		77	1482	1573	12.1	35.7	14.0	35.1	—
		4	1753	1764	2.2	27.5	14.9	18.3 ²	—
	圧延材	293	1017	1053	14.6	41.3	30.5	—	—
		77	1590	1634	10.1	26.1	14.2	—	—
		4	1865	1865	0.1	25.1	14.4	—	—
ELIグレード	鍛造材	293	908	953	11.7	41.5	34.8	57.5	10.3
		77	1447	1502	13.8	22.0	22.4	42.9	1.8
		4	1705	1716	2.1	27.2	13.7	44.9 ²	—
	圧延材	293	961	1011	14.1	38.9	43.8	—	—
		77	1527	1576	13.5	27.3	17.6	—	—
		4	1819	1819	0.2	27.4	15.2	—	—
SPELIグレード	鍛造材	293	856	891	12.9	40.8	63.1	61.8	17.9
		77	1375	1427	12.2	38.3	19.4	59.2	6.1
		4	1599	1599	5.3	33.4	20.2	62.7 ²	—
	圧延材	293	887	915	14.2	52.1	48.1	—	—
		77	1402	1438	12.2	37.9	22.1	—	—
		4	1674	1674	2.3	37.3	19.9	—	—

¹CVN：シャルピー吸収エネルギー、²ASTM E399に基づく K_{IC}

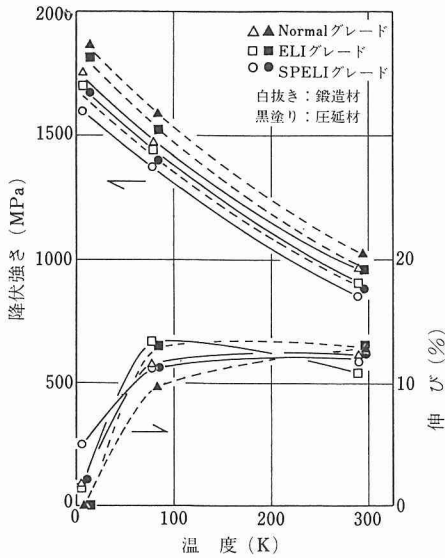


図3 降伏強さ、伸びの温度変化

のほうが鍛造材よりも高い。4KでELIグレード、SPELIグレードは、Normalグレードよりそれぞれ50MPa、150～200MPa低く、圧延材は鍛造材より約100MPa高い降伏強さを示す。低酸素ほど光顕組織が微細なので、低酸素・鉄濃度化による降伏強さの低下は酸素、鉄による固溶強化の低下によると考えられる。一方圧延材が高い強度を与えるのは加工度が大きいこと及び組織が微細なことによると考えられる。さて最も強度の低いSPELIグレード鍛造材でも4Kでの降伏強さは1600MPa程度と高く、本合金の特徴を現している。引張強さについては降伏強さと同様のことが言える。

293, 77Kの伸びは酸素レベル、加工履歴によって大きく変化しないが、図3のように4Kの伸びは77Kと比べて大きく低下する。4Kの伸びは鍛造材が圧延材より大きい。また、SPELIグレードではNormalグレード、ELIグレードより大きい4Kの伸びを示している(図2、表3)。すなわちSPELIグレードは4Kにおいて最も優れた延性を与えている。絞りの温度変化は伸びのそれとは異なっており、4Kで77Kより大きく低下するということはない。

写真2はSPELIグレード鍛造材の各温度での引張破面のSEM写真である。破面の様相は温度によってほとんど変化なく、すべて微細なディンプル(破面単位がサブミクロン径のディンプル状破面)が観察され、破壊様式が変化したり、4Kで脆化するという事はない。すなわち、4Kでの伸びの低下を脆化現象とし

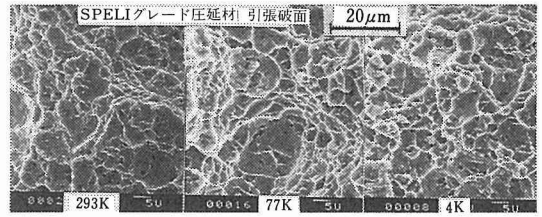


写真2 SPELIグレード鍛造材の各温度での引張破面のSEM写真

て説明することはできない。このことは考察で詳しく検討する。

3.3 シャルピー吸収エネルギー

図4は各試験材料のシャルピー吸収エネルギー(CVN)の温度変化を示したものである。また表3には各条件での具体的な値が示してある。293Kから77KまでCVNは半分程度に低下するが、4KのCVNは77Kとほぼ同程度である。4KのCVNには鍛造材、圧延材の差が見られない。Normalグレード、ELIグレードの4KCVNは同程度で、SPELIグレードはそれらより約5J高いだけである。293Kでは高純度化による改善はそれより大きい。Ti-6Al-4V合金のCVNはチタン合金の中でも低いほうであるが、この結果より4KのCVNは高純度化によって大きな改善を得ることができないことがわかった。

写真3はNormalグレード圧延材の各温度における

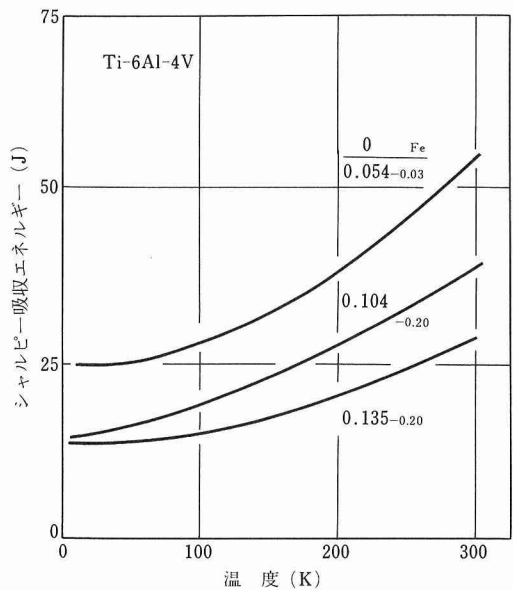


図4 各試験材料のシャルピー吸収エネルギー(CVN)の温度変化

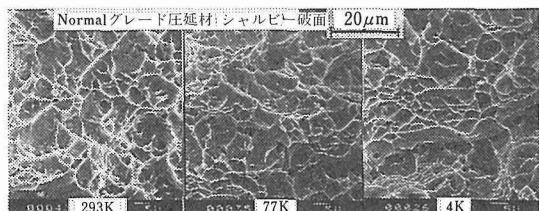


写真3 Normalグレード圧延材の各温度における衝撃破面のSEM写真

衝撃破面のSEM写真である。これから見るように、破面は引張破面同様すべて微細ディンプル破面で際だった変化は認められず、破面脆性遷移もない。写真4は各グレード圧延材の4K衝撃破面のSEM写真であり、ここでも各材料間に特徴の違いはない。

3.4 破壊靱性

圧延材からは十分な板厚が得られなかったため、破壊靱性値は鍛造材でのみ求めた。図5はSPELIグレード鍛造材、293Kの除荷コンプライアンス法による破壊靱性試験の際の荷重-荷重線変位曲線とそれから求めたJ積分値-き裂進展量曲線(R曲線)を示す。この図のように293、77KではASTM E399¹⁰⁾による K_{IC} を得ることはできず、同規格E813-81¹⁰⁾による J_{IC} から K_{IC} を求めた。しかし、4Kでは得られた荷重-変位曲線は図6のようになり、これからは K_{IC} が直接評価された。求められた値は表3に、また各グレードの K_{IC} の温度変化を図7に示す。

図7から明らかなように破壊靱性値の293Kから4Kまでの低下はNormalグレードで $40\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ だったものが、SPELIグレードでは低下がなくなる。このことが以下のように極低温での破壊靱性値の高純度化による大幅な改善をもたらす。すなわち、SPELIグレードの破壊靱性値は、Normalグレードと比較すると、293Kで $2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (5%弱) 高いだけだが、4Kでは $45\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (240%) も高くなる。ELIグレードと比べても約 $20\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 高い。

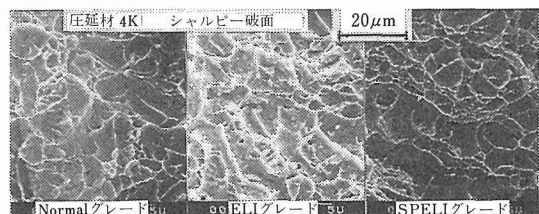


写真4 各グレード圧延材の4Kにおける衝撃破面のSEM写真

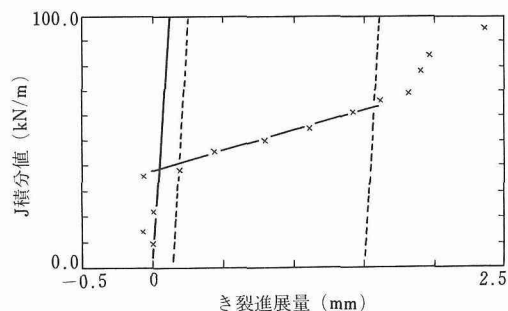
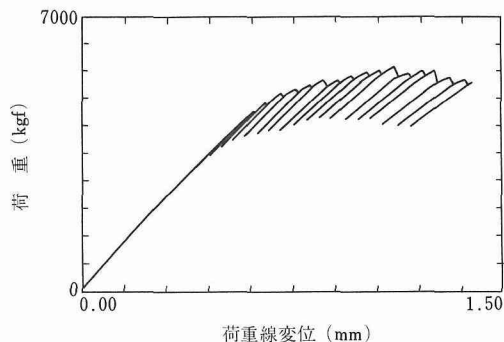


図5 除荷コンプライアンス法による破壊靱性値評価 (SPELIグレード鍛造材、293K)。
上：荷重-荷重線変位曲線，下：J積分値-き裂進展量曲線 (R曲線)

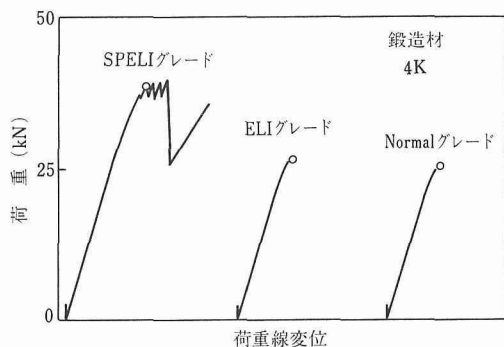


図6 4Kでの各鍛造材の荷重-変位曲線

以上のように高純度化は室温の破壊靱性値を向上させるうえではあまり大きな効果がないが、低温での靱性低下を抑え、極低温での優れた破壊靱性をもたらすことがわかった。このことはまた、Ti-6Al-4V合金の極低温破壊靱性値をさらに改善するためには、室温靱性を改善する必要があることを示している。

3.5 疲労特性

表4、表5にそれぞれ鍛造材、圧延材の疲労データ

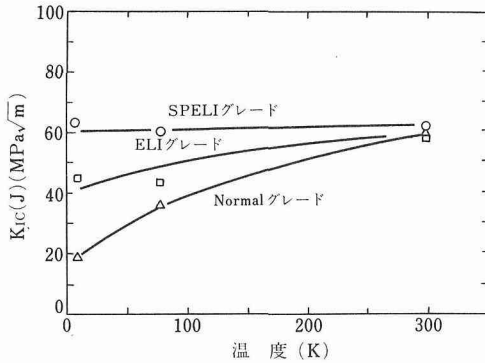


図7 各鍛造材の破壊靱性値の温度変化

を具体的に示す。また図8, 図9は、鍛造材, 圧延材の4KでのS-N線図であり、純度レベルの影響を比較している。図10はNormalグレード圧延材の各温度におけるS-N線図である。各材料で強度レベルが異なるので、比較を容易にするために、ここでは縦軸はピーク応力の引張強さ比で規格化してある。

3. 5. 1 「階段状」S-N線図とき裂「内部発生」

これらのS-N線図に特徴的な形状が現れている。

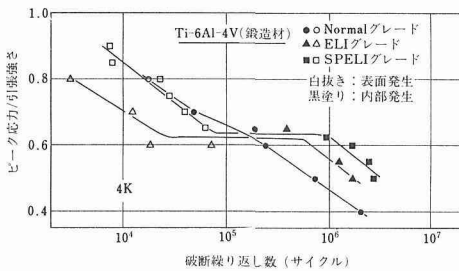


図8 各鍛造材4KでのS-N線図。図中白抜きは表面発生、黒塗は「内部発生」

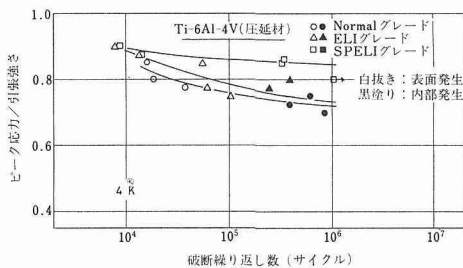


図9 各圧延材4KでのS-N線図。図中白抜きは表面発生、黒塗は「内部発生」

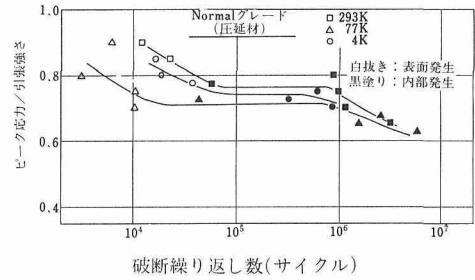


図10 Normalグレード圧延材の各温度におけるS-N線図。図中白抜きは表面発生、黒塗は「内部発生」

すなわち、 1×10^5 回程度まではピーク応力の低下とともに破断繰返し数は単調に増加し、いったん疲労限に達したかのように見えるが、 1×10^6 回あたりから再び、S-N線図は負の傾きを持つようになる。この「階段状」のS-N線図は77, 293Kでも観察された。

SEMによって疲労き裂起点をすべての破断試料について特定した結果では、試料表面からの発生(表面発生)と、写真5のような表面発生とは異なった発生機構によると考えられる発生が見られる。写真5(右上)のように起点近傍は微視組織を反映した破面であるが、起点中心とみられる平坦なファセットが観察されるのが特徴である。また介在物、空隙等、従来内部発生の原因とされてきたものは観察されない。後者

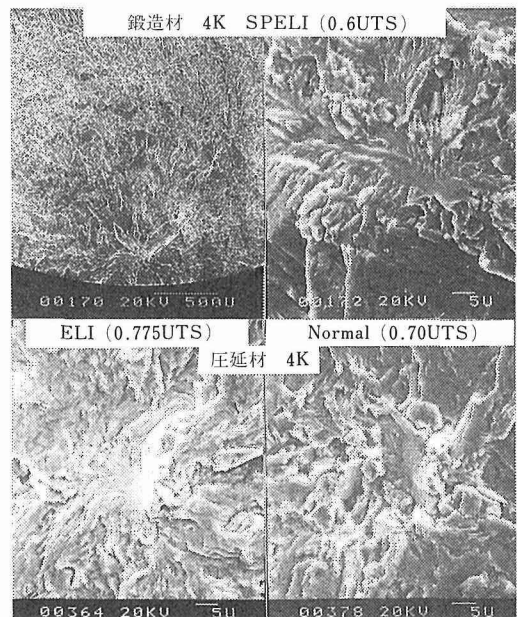


写真5 4Kにおける「内部発生」起点の例。UTSは引張強さ

表 4 鍛造材疲労試験の温度、ピーク応力、試験周波数、破断繰返し数、き裂発生点

材 料	試 験 温 度 (K)	ピーク 応力 (MPa)	ピーク応力 ／ 引張強さ	試験 周波数 (Hz)	破断 繰返し数 (Cycles)	き裂 発生点 (μm)
Normal グレード	4	1411	0.8	4	17,950	0
	4	1235	0.7	4	48,740	58
	4	1147	0.65	4	192,720	160
	4	1058	0.6	4	241,330	90
	4	882	0.5	4	738,380	596
	4	706	0.4	4→10	2,026,530	46
	77	1416	0.9	10	3,650	0
	77	1337	0.85	10	18,260	0
	77	1258	0.8	10	45,610	0
	77	1180	0.75	10	19,070	0
	77	1101	0.7	10	262,930	0
	77	944	0.6	10	578,820	175
	77	787	0.5	10	965,450	45
	77	629	0.4	20	2,128,650	～0
	293	906	0.9	20	10,260	0
	293	806	0.8	20	58,090	0
	293	705	0.7	20	284,740	100
	293	604	0.6	20	1,210,680	35
	293	554	0.55	20	957,000	～0
	293	504	0.5	20	382,140	125
	293	403	0.4	20	>13,920,400	—
ELI グレード	4	1373*	0.8	4	3,110	0
	4	1201*	0.7	4	12,540	0
	4	1115	0.65	4	386,080	110
	4	1030	0.6	4	71,450	0
	4	1030*	0.6	4	18,920	0
	4	944*	0.55	4	1,245,960	150
	4	858*	0.5	4	1,699,330	～0
	77	1352	0.9	10	6,660	0
	77	1202	0.8	10	23,920	0
	77	1127	0.75	10	64,180	0
	77	1051	0.7	10	306,780	0
	77	901	0.6	10	882,900	30
	77	751	0.5	10	1,092,200	80
	77	601	0.4	10→20	6,032,200	100
SPELI グレード	4	1439*	0.9	4	7,540	0
	4	1359*	0.85	4	7,960	0
	4	1279*	0.8	4	22,920	0
	4	1199*	0.75	4	28,790	0
	4	1119*	0.7	4	39,830	0
	4	1039*	0.65	4	62,700	0
	4	999*	0.625	4	946,850	～0
	4	959*	0.6	4	1,688,710	185
	4	879*	0.55	4	2,454,080	78
	4	800*	0.5	4→10	2,747,010	70
	77	1284	0.9	10	15,900	0
	77	1203	0.843	10	35,480	0
	77	1070	0.75	10	79,390	0
	77	1035	0.725	10	92,070	0
	77	999	0.7	10	1,045,520	～0
	77	856	0.6	10	1,574,560	100
	77	714	0.5	10	2,808,260	140
	77	571	0.4	10	>10,149,880	—

* 試験片径：6 mm

表5 圧延材疲労試験の温度,ピーク応力,試験周波数,破断繰返し数,き裂発生点

材 料	試 験 温 度 (K)	ピーク 応力 (MPa)	ピーク応力 / 引張強さ	試験 周波数 (Hz)	破 断 繰 返し 数 (Cycles)	き 裂 発 生 点 (μm)
Normal グレード	4	1585	0.85	4	16,010	0
	4	1492	0.8	4	18,670	0
	4	1445	0.775	4	37,650	0
	4	1399	0.75	4	616,090	406
	4	1352	0.725	4	391,900	139
	4	1306	0.7	4	850,300	160
	77	1471	0.9	10	6,190	0
	77	1307	0.8	10	3,010	0
	77	1226	0.75	10	10,510	0
	77	1185	0.725	10	43,520	~0
	77	1144	0.7	10	10,140	0
	77	103	0.675	1	3,128,640	
	77	1103	0.675	5	1,095,170	58
	77	1103	0.675	10→20	2,521,260	0
	77	1103	0.675	20	542,370	~0
	77	1062	0.65	10→20	1,546,410	130
	77	1021	0.625	10→20	5,891,710	
	293	948	0.9	20	12,530	0
	293	895	0.85	20	22,620	0
	293	842	0.8	20	895,320	~0
	293	816	0.775	20	58,090	~0
	293	790	0.75	20	991,670	~0
	293	737	0.7	20	1,117,400	~0
	293	684	0.65	20	3,034,230	95
ELI グレード	4	1637	0.9	4	7,910	0
	4	1592	0.875	4	13,410	0
	4	1546	0.85	4	55,410	0
	4	1455	0.8	4	396,510	287
	4	1410	0.775	4	60,380	0
	4	1410	0.775	4	244,340	319
	4	1364	0.75	4	101,700	0
	77	1418	0.9	10	9,980	0
	77	1261	0.8	10	21,990	0
	77	1182	0.75	10	20,390	0
	77	1103	0.7	10	15,370	0
	77	1064	0.675	10	254,730	0
	77	1024	0.65	10	26,920	0
	77	985	0.625	10	223,080	~0
	77	946	0.6	10→20	> 10,260,000	—
	293	910	0.9	20	22,120	0
	293	809	0.8	20	85,070	~0
	293	784	0.775	20	141,720	~0
	293	758	0.75	20	8,154,970	47
	293	733	0.725	20	7,814,790	
SPELI グレード	94	1507	0.9	4	8,890	0
	4	1465	0.875	4	13,880	0
	4	1440	0.86	4	342,690	0
	4	1423	0.85	4	334,700	0
	4	1339	0.8	4	> 1,021,300	—
	4	1088	0.65	4→10	> 2,880,000	—
	77	1294	0.9	10	15,040	0
	77	1150	0.8	10	52,350	0
	77	1079	0.75	10	640,570	0
	77	1007	0.7	10	41,910	0
	77	971	0.675	10→20	12,651,240	92
	77	935	0.65	10→20	13,443,550	87
	77	863	0.6	10→20	9,934,690	220
	77	71	0.5	20	> 10,238,000	—
	293	869	0.95	20	23,920	0
	293	824	0.9	20	73,560	~0
	293	801*	0.875	20	45,570	0
	293	778	0.85	20	> 14,055,010	—
	293	732	0.8	20	13,072,960	300
	293	641	0.7	20	> 10,820,000	—

* 試験片径: 6 mm

の場合、多くは試験片内部に起点を持つので、表面発生と対比して、一応「内部発生」と呼ぶ。しかし、表面近傍からの「内部発生」もよく観察される。各試験条件でのき裂発生の違いを、表4、5では再右欄に表面発生を0、表面近傍からの「内部発生」を ~ 0 、「内部発生」を最近表面からの距離で表してある。図8、9、10では表面発生を白抜き、「内部発生」を黒塗で区別している。このように疲労き裂発生機構と「階段状」S-N線図とあわせて考えてみると、低寿命、高応力側では表面発生、長寿命、低応力側では「内部発生」である。この特徴は「階段状」でない図8、Normalグレード材のS-N線図などにも当てはまり、ほぼ一般的な現象である。

3. 5. 2 純度レベル、加工履歴、試験温度の影響

鍛造材、圧延材において低寿命側、長寿命側ともに時間強度に対する純度の影響は小さい。これはまた温度にもよらない。しかし、図8、9のようにそれぞれの引張強さで規格化した場合、長寿命側の時間強度には高純度化の効果が明確に現れる。すなわち、長寿命側において高純度ほど同一ピーク応力では破断繰返し数が大きく、同一破断繰返し数では破断ピーク応力が高い。SPELIグレード圧延材では 1×10^6 回まではき裂「内部発生」が現れていない。

圧延材と鍛造材の比較では、純度、温度に依らず、また引張強さで規格化するしないにかかわらず、圧延材のほうが寿命、時間強度ともに優れている。

試験温度の影響では、純度、加工履歴に依らず低温ほど強度レベルが上昇するのに対応して時間強度は高くなる。しかし時間強度を引張強さで規格化して比較した場合、鍛造材では試験温度の低下につれて単調に低下するのに対して、圧延材では4Kの方が77Kより高くなる傾向がみられる。

以上の結果をまとめてみると、Ti-6Al-4V合金の高サイクル疲労特性は77、4Kでも低下することなく、温度低下による強度上昇とともに一般的には向上すると言える。また、高純度化は特に長寿命側の特性を向上させる点で効果がある。さらに、加工履歴は疲労特性に大きな影響をもたらすことがわかった。

4 考 察

4. 1 4Kでの伸びの低下

破面などに脆化など延性低下をもたらす特徴が見られないのに、4Kで伸びが大きく低下した。4Kでは「セレーション変形」が現れるので、この特殊な変形機構が引張伸びに影響を及ぼすことが考えられる。一

般的に「セレーション変形」は、不均一変形であり、ステンレス鋼などでは多重くびれがその特徴の一つとされている。すなわち、一回ごとのセレーションは発熱を伴う局所的な変形で、それが場所を変えて試験片平行部全域に繰返し起こり、最終的に破断に至る。そのため破断後の試験片にはいくつかのくびれが観察されることが多い¹¹⁾。そこで、SPELIグレード鍛造材において破断後の引張試験片平行部径を平行部全域にわたって測定したのが図11である。図11には参考のために極低温用高強度高靱性オーステナイト鋼であるJN1¹²⁾の4Kでの結果も示してある。

JN1では確かに多重くびれが観察されるが、Ti-6Al-4V合金では4Kにおいて一つしかくびれは観察されず、かつくびれ部以外は全く塑性変形が見られない。しかし、77、293Kでは同じくくびれは一つだが、くびれ部以外では均一な塑性変形が観察される。このことからTi-6Al-4V合金は4Kにおいて塑性変形は試験片の一部分に局在化されており、そのまま破断に至ることがわかる。図2で最初のセレーション開始荷重が最高荷重となっていることを述べたが、図11の結果をあわせて考えると、Ti-6Al-4V合金では加工硬化の割合が相対的に小さく、未変形部よりも最初のセレーションによる減面部が変形を起こす方が低い荷重で済むことにより、単一くびれがおこると考えられる。

またくびれの幅、大きさには4、77、293Kで大きな差がない。これは試験温度によって破断破面に大きな差がないことと矛盾しない。すなわち、絞りで評価されるような延性では大きな差がないが、平行部全体で見たときには変形が局在化するために、引張方向の変形量/平行部長さで評価される伸びは見かけ上極め

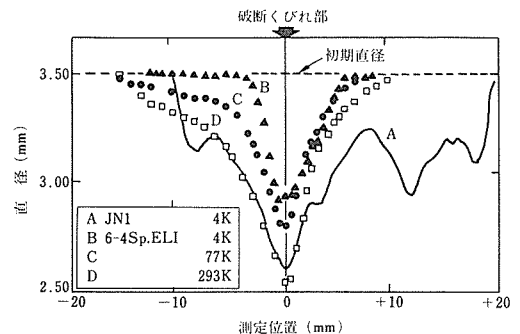


図11 SPELIグレード鍛造材の各温度での破断引張試験片の平行部径。図中にはオーステナイト鋼JN1の結果も示してある。

て小さくなることになる。すなわち、Ti-6Al-4V 合金の4Kでの伸びの大きな低下は、同合金の低加工硬化度をもたらす「セレーション変形」の局在化によると結論される。

4. 2 純度と破壊靱性

高純度化とともに低温での靱性値減少度が著しく小さくなった。図12にすべての破壊靱性値をその温度での降伏強さの関数としてプロットしてある。各材料の各試験温度でのデータはほぼそれぞれ直線上にのっている。室温での高純度化による靱性値向上はわずかである。しかし、77, 4Kにおける靱性値向上は顕著で、降伏強さ依存度は大きい。これら低温では降伏強さ低下分以上の靱化機構が働くかと判断される。

$\alpha + \beta$ 合金の低温靱性についての研究は多くない。R. L. Tobler¹³⁾はELIグレード材で明確なエネルギー遷移を報告しているが、他にそのような報告はなく、本研究の結果とも一致しない。著者らがTi-6Al-4V合金の低温破壊靱性値の熱処理による改善を行った結果¹⁴⁾では、 β 域熱処理を最適化することでやはり室温値程度の優れた値が低温でも得られることがわかっており、本研究の結果と相似している。しかし、ここでは優れた破壊靱性値は比較的小さいコロニーサイズの針状 α 組織によっていることが明らかにされており、等軸 $\alpha + \beta$ 組織は室温、低温でも同程度の低い靱性値となり、低温靱性にとっては必ずしも有利な組織とは考えられなかった。表3の最右欄に示した値は、R曲線でのき裂進展直線の傾きであり、き裂進展抵抗の目安と考えることができる。これらの結果は純度の違いの顕著な効果を示している。すなわちSPELIグレード材は、ELI材、Normal材と比べて優れたき裂進展抵抗を室温及び低温でも有していることは明かである。

このことは4K(図6)でも現れている。Normal材、ELI材では最初のPop-inで試験片が破断しているが、SPELI材では少なくとも2回以上のPop-inが破断までに起こっている(セレーションとの明確な区別ができない)。このようにSPELIグレード材が低温でも優れたき裂進展抵抗を有していることは明らかであるが、それが何によるものかについては今後の検討が必要である。本研究においては3章で述べたように破面に純度による特徴的な差を認めることができなかった。また、純度それ自身によるものか、加工履歴、微視組織の違いによるものかなどを明確にする必要がある。

4. 3 疲労き裂「内部発生」

Ti-6Al-4V合金などで空隙、介在物などを起点としない疲労き裂「内部発生」がしばしば観察されている¹⁵⁾¹⁶⁾。そして起点となっているのは、 α 粒が割れたファセットであることがほぼ一致して認められている。しかし、反面、異説も存在しうる。そのなかで、環境とりわけて水素化物形成によるとするもの、その他機械的条件(例えば荷重軸のずれ)によるとするものなどが検討の対象となりうる。

表5中にNormalグレード材77K, 1103MPaの疲労寿命データが4個あるが、それぞれ試験周波数が異なっている。水素化物生成が「内部発生」起点を与えるとすると、「内部発生」は時間依存の破壊挙動となり、ある特定の時間で破断に至るとすると、破断繰り返し数は高周波数ほど大きくなると考えられる。しかし、結果はそうにはなっていない。また、4Kにおいても水素化物生成に十分なほど水素が活発とは考えにくい。しかし、4Kでも「内部発生」は生じており、水素化物起因説は一般的には受け入れ難い。

何らかの方法で「内部」起点が特定の組織等に同定できれば、間接的に機械的条件などの異説に対する反論となりうる。

著者らはTi-5Al-2.5SnELI合金⁴⁾、冷間圧延SUS316LN鋼¹⁷⁾においても、長寿命、低応力側で同様の「内部発生」を観察しており、それぞれ微細なFeリッチ粒が集合した領域¹⁸⁾、Mo, Cr偏析ゾーンという組織的に不均一な領域¹⁷⁾が「内部発生」の起点となっていることが確かめられている。本合金においても、「内部発生」起点のEDAXによる組成分析を行ったところ、Fe, Vの富化は認められず α 相組成であった¹⁹⁾。これは他の報告と一致している。

また「内部発生」が生じるのは鍛造材で降伏強さの0.65以下、圧延材で0.8以下の応力であり、巨視的には極微小の塑性変形しか生じえない領域である。前

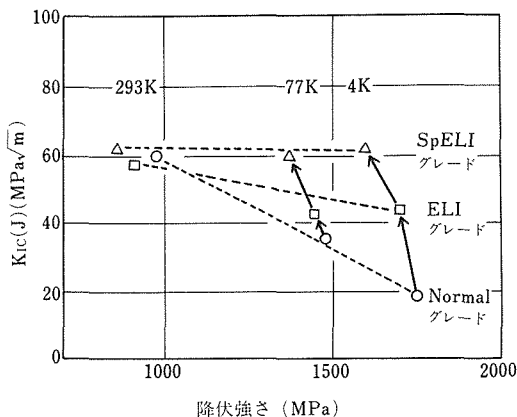


図12 各材料、各温度での降伏強さと破壊靱性値の関係

述の冷間圧延 SUS316LN 鋼では、冷間圧延無し、冷間圧延後鋭敏化処理したものなどの低降伏強さ試料では「内部発生」は観察されない。鋭敏化処理材では引張試験において粒界破面延性破壊するにもかかわらず、疲労き裂は表面発生のみしか観察されていない。

このように「内部発生」は、高降伏強さ材料の降伏強さ以下の高サイクル疲労で一般的に観察される可能性があり、微視組織的不均一性による「弱い環」を起点として選択する結果生じる現象と考えられる。したがって、必ずしも「内部」ではなく確率的に表面が起点となることもありうる。しかし、その場合でも特定の組織が損傷、破壊するわけで、破面の様相はいわゆる表面発生とは異なっている。したがって、呼称も「内部発生」よりも「微視組織発生」とした方が正確に現象を説明していると考えられる。

4. 4 疲労強度と金属学的因子

長寿命側に限定して、純度、加工履歴などの金属学的因子と疲労強度（たとえば 10^6 回時間強度）との関係を考察してみる。チタン合金と疲労強度の関係についてはあまり明確にされていないが、圧延集合組織 α 粒径などの影響が指摘されている。

A. Sommer ら²⁰⁾によると、荷重軸が C 軸と平行の場合の方が直角の場合より疲労寿命が長くなる。図 13 は各圧延材において荷重軸に平行な面と直角な面における三つの主要 X 線回折線の相対強度を示したものである。鍛造材でも同様の検討を行ったが、すべて柱面が荷重軸に直角、底面が荷重軸に平行となり、C 軸が荷重軸に直角となるような集合組織となっている。純度による集積度の違いは示されず、集合組織の面から疲労強度の違いは説明できない。

α 粒径が微細であるほうが時間強度が高いという結果¹⁶⁾²¹⁾があるが、それが何故であるかは説明が容易でない。組織が微細なほうが強度も高いことはありうるが、本研究においては SPELI グレード材は Normal グレード材よりも組織が微細であるのに強度は低い。しかも例えば鍛造材では 4K において 10^6 回時間強度は絶対値でも強度の低い SPELI グレード材が最も高く、強度レベルとの関連で説明することはできない。

ところでこれらの領域はき裂「内部発生」で特徴付けられる。本合金では「内部発生」点は α 相に対応しているので、「内部発生」と疲労強度との間になんらかの関係が存在しうる。「内部発生」点は α 相の形状に依存するので、様々な形状が観察される。一般に鍛造材では伸長形ファセットであり、圧延材では等軸粒状ファセットである。よく観察すると低応力ほどファ

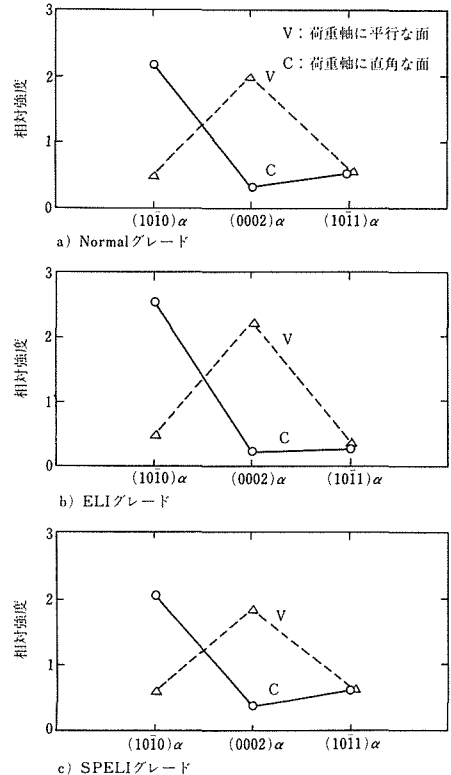


図13 圧延材の集合組織の測定結果。柱面、底面、錐面の相対強度

セットが成長していることがわかる。すなわち隣接するいくつかの α 相が同一機構によって生成したと判断されるファセットを形成している。

様々な形状のものの大きさを比較することは単純ではない。そこで、ファセットからの疲労き裂の進展をよく観察してみると、図 14 のように図解することができる。まず一般的にはファセット面は荷重軸に対して直角ではなく、ある角度をなしている。また伸長型ファセットでは疲労主き裂の進展方向は単軸方向で、荷重軸に直角である。すなわち、「内部き裂」は単純化して考えると疲労主き裂面に荷重軸方向からファセットを投影した場合の主き裂方向の長さのき裂として仮定できることになる。図 15 はファセットの大きさをそのような仮想き裂長さで評価し、それぞれの場合のピーク応力を降伏強さで規格化したものとの関係を示したものである。降伏強さで規格化したのは、「内部発生」になんらかの塑性変形が寄与しているとする著者らの立場を示すものであるが、本合金の場合、降伏比が 99% 以上であるので引張強さで規格化しても

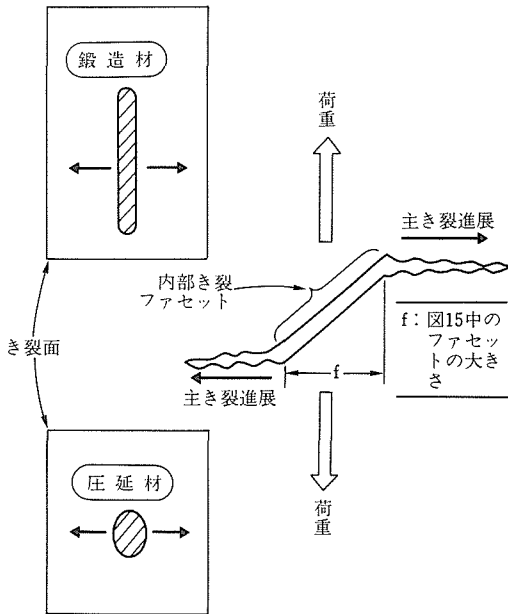


図14 「内部発生」き裂と荷重軸、き裂面の関係の図解

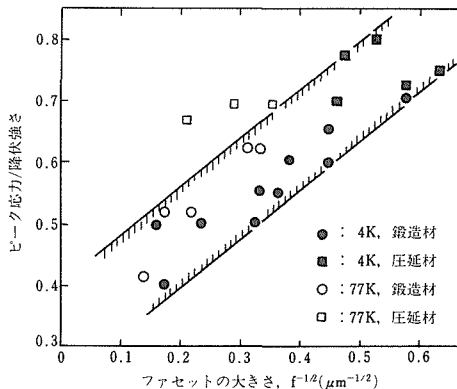


図15 「内部発生」き裂の大きさとピーク応力の関係

事情は変わらない。図から明らかなように、強度とファセットの大きさには Hall-Petch 式の関係が認められる。ファセット面と荷重軸がある特定の角度をなしているとすると、ファセットの大きさは α 相の大きさを反映していることになり、 α 粒径と時間強度の関係を「内部発生」の観点から説明できることになる。

ファセットの生成は脆性的な割れによるとすると微細な α 組織（小さい割れ生成）にはより高い応力が割れ生成に必要となる。また小さい割れは大きい割れより、同じ応力下では進展も困難である。よって相対的に高い応力では小さいき裂でも破断に至る可能性が高

く、低い応力では大きいき裂とならない限り主き裂への成長は起こらない。この考えは本研究の結果をかなりよく説明している。

5 結 言

Ti-6Al-4V 合金の不純物濃度を減じることが極低温の機械的諸性質に及ぼす影響を調べた。その結果、酸素、鉄濃度を現溶解法では最大限減じた合金で 4K での降伏強さ 1600MPa、破壊靱性値 $63\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ という高強度高靱性 Ti-6Al-4V 合金を開発できた。しかし、衝撃特性を大幅に改善することはできなかった。またこの高純度合金は極低温高サイクル疲労特性も、純度の低い合金と比較して優れていることもわかった。さらに、 $\alpha + \beta$ 域での加工度を高めて組織を微細化すると延性が低下するが、強度及び疲労特性を改善することがわかった。以上、酸素、鉄濃度を減じた Ti-6Al-4V 合金は極低温用構造材料として有望な性質を有することがわかった。

Ti-6Al-4V 合金の 4K における伸びは 77K のそれと比較して顕著に低い、これは極低温特有の「セレーション変形」による塑性変形の局在化による見かけの低下であることがわかった。また疲労破壊において長寿命、低応力側で疲労き裂の「内部発生」が生じるが、これは α 相の割れに対応するものであり、 α 相の大きさが起点ファセットの大きさに反映し、かつそれが疲労強度を左右していることがわかった。

参 考 文 献

- 1) 長井寿, 石川圭介: 低温工学, **22** (1987), 347.
- 2) 太刀川恭治ら: 金属材料技術研究所研究報告集, **7** (1986), 187.
- 3) Nagai, K., Ishikawa, K., Mizoguchi, T. and Ito, Y.: Cryogenics, **26** (1986), 19.
- 4) Nagai, K. et al: Trans. ISIJ, **27** (1987), 377.
- 5) Broadwell, R. G. and Wood, R. A.: Materials Research & Standards, **4** (1964), 549.
- 6) Christian, J. L., Hurlich, A., Chafey, J. E. and Watson, J. F.: Proc. ASTM, **63** (1963), 578.
- 7) Chesnutt, J. C. and Williams, J. C.: Metal. Trans., **8A** (1977), 514.
- 8) 緒形俊夫ら: 鉄と鋼, **71** (1985), 236.
- 9) 柴田浩司: 低温工学, **22** (1987), 308.
- 10) ASTM Standards E399-78 and E813-81.
- 11) Nagai, K., Yuri, T., Nakasone, Y., Ogata, T. and Ishikawa, K.: Adv. Cryo. Engin. Mater., **32** (1986), 313.
- 12) 安保秀雄, 坂本徹, 中川恭弘, 山内勇, 竹下哲郎, 島本進: 日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」, **1** (1988), No.2, p. 412.
- 13) Tobler, R. L: Cracks and Fracture, ASTM STP 601 (1976),

p. 346 [ASTM] .

- 14) Nagai, K., Hiraga, K., Ogata, T. and Ishikawa, K. : Trans JIM, **26** (1985), 405.
- 15) 例えば Neal, D. F. and Blenkinsop : Acta Metall., **24** (1976), 59.
- 16) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸 : 日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」, **1** (1988), No.2, p. 344.
- 17) 由利哲美, 長井寿, 石川圭介 : 日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」, **2** (1988), No.5.
- 18) 梅澤修, 長井寿, 石川圭介 : 鉄と鋼, 投稿中
- 19) 梅澤修, 長井寿, 石川圭介 : 日本鉄鋼協会講演論文集「材料とプロセス」, **2** (1988), No.5.
- 20) Sommers, A., Creager, M., Fujishiro, S. and Eylon, D. : Proc. of 3rd International Conference on Titanium, (1976), p. 1863 [The Metall. Soc. of AIME].
- 21) Lucas, J. J. and Konieczny, P. P. : Metall. Trans., **2** (1971), 911.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 酸素・鉄濃度を減じた Ti-6Al-4V 合金の極低温における強度と靱性, 長井寿, 由利哲美, 緒形俊夫, 石川圭介, 伊藤喜昌, 西村孝, 日本鉄鋼協会, 62. 10.

- 2) 酸素・鉄濃度を減じた Ti-6Al-4V 合金の極低温疲労寿命特性, 長井寿, 梅澤修, 由利哲美, 緒形俊夫, 石川圭介, 伊藤喜昌, 西村孝, 日本鉄鋼協会, 62. 10.
- 3) チタン材料の極低温機器への適用, 伊藤喜昌, 溝口孝遠, 西村孝, 石川圭介, 長井寿, 日本鉄鋼協会, 63. 4.
- 4) Cryogenic Properties of Extra-Low Oxygen Ti-6Al-4V Alloy, Ito, Y., Nishimura, T., Ishikawa, K. and Nagai, K., チタン国際会議, 63. 6.
- 5) A Review on Cryogenic Temperature Mechanical Properties of Ti and Its Alloys, Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O. and Ishikawa, K., ICMC88, 63. 6.
- 6) Ti-6Al-4V 合金の極低温高サイクル疲労におけるき裂の内部発生, 梅澤修, 長井寿, 石川圭介, 日本鉄鋼協会, 63. 11.

(誌上)

- 1) Cryogenic Temperature Strength and Toughness of Ti-6Al-4V Alloys with Reduced Oxygen and Iron Content, Nagai, K., Yuri, T., Ogata, T., Ishikawa, K., Ito, Y. and Nishimura, T., Trans. ISIJ, **28** (1988) .
- 2) 極低温におけるチタン合金の疲れ特性, 長井寿, 配管技術, **29** (1987), 124.
- 3) 低温構造材料としてのチタンおよびチタン合金, 長井寿, 由利哲美, 石川圭介, 梅澤修, 低温工学, **22** (1987), 347.

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	田	中	千	秋
小委員長	中	島	宏	興
委員	川	原	浩	司
"	生	井		亨
"	山	口	弘	二
"	小	口	信	行
"	新	野		仁
"	林		武	次郎
事務局	管理部企画課普及係			

研 究 報 告 集 10

(平成元年版)

平成元年1月23日 印刷

平成元年2月1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) 719-2271(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) 205-5991
