ISSN 0285-7030

研究報告集9

昭和63年版

科学技術庁
金属材料技術研究所
NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

研究報告集９（昭和63年版）の発刊にあたって

金属材料技術研究所は，昭和31年７月，科学技術庁附属の研究所として設立されて以来，金属材料を専門とする国立試験研究機関として，国民生活の一層の充実に寄与するよう努力を重ねてまいりました。すなわち，関係各方面からの強い要請に応えて，優れた性能を有する新材料の開発，金属などの革新的加工技術の開発，及び安全性と信頼性確保のための材料評価技術の開発など，幅広い研究活動を積極的に推進してまいりました。

当研究所における研究活動には，特別研究，原子力研究，科学技術振興調整費研究，指定研究，材料強さデータシート，及び他省庁経費研究などのような，特に大規模かつ長期的に取り組む「プロジェクト研究」と，革新的なシーズの創出及び学術・技術水準の向上を目指した経常研究とがあり，それぞれの分野で数々の成果を生み出しております。

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) 疲れデータシート（英文，随時発行）
(5) 疲れデータシート資料（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９」（昭和63年版）には，昭和60年度に終了した研究課題を主に，プロジェクト研究９テーマ，経常研究17テーマ及び調査研究２テーマに関する計28論文と技術報告１編が掲載されています。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あります。

昭和63年２月

金属材料技術研究所所長
中　川　龍　一

研 究 報 告 集 9

昭 和 63 年 版

目　　次

特 別 研 究

セラミック粒子分散強化型高性能複合材料の開発に関する研究…… 1

原 子 力 研 究

軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究（中間報告）…… 21

材料強さデータシート

クリープデータシートの作成（II）…… 39

科学技術振興調整費研究

高性能材料開発のための表面・界面の制御技術に関する研究…… 53

風力—熱エネルギー利用技術に関する総合研究（II）…… 73

（重点基礎研究）

薄膜間反応を利用した金属間化合物の合成とその構造に関する基礎研究…… 87

イオンビームによる金属表面の微視的構造変化に関する基礎研究…… 95

活性金属化合物の合成と物性に関する基礎研究……103

指 定 研 究

高性能熱発電材料に関する研究……115

経 常 研 究

遷移金属間化合物—水素系の物性に関する研究……127

電子顕微鏡のデジタル画像処理に関する研究……137

金属とセラミックス接合体の熱特性に関する研究……145

金属磁性流体の作製とその磁気的性質に関する研究……155

破壊に及ぼす歪の局在化に関する研究……161

形状記憶合金に関する研究……171

粒界を制御したモリブデン及びモリブデン合金に関する研究……187
懸濁電解による廃水処理に関する研究……199
金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究……211
高合金材料の機械加工性向上に関する研究……221
固液2相を組合せた成形加工に関する基礎的研究……229
始終端部の電子ビーム溶接施工法に関する研究……241
非破壊試験法による欠陥及び材質変化の定量的検出に関する研究……253
構造用及び電子機器用金属材料の防食に関する研究……267
高抵抗率腐食環境における腐食計測法の確立に関する研究……277
変動荷重下における疲れ寿命予測に関する研究……291
長時間歪保持低サイクル疲れにおけるクリープ疲れ損傷に関する研究……299

調　査　研　究

塑性加工による鋼の構造制御に関する調査研究……305
レーザの金属加工への適用に関する調査研究……317

技　術　報　告

海洋構造物用強力材料の現状と将来……327

セラミック粒子分散強化型高性能複合材料の開発に関する研究

特別研究
材料強さ研究部
吉田秀彦[*1]，星本健一[*2]
金属加工研究部
中川龍一[*3]，小口　醇[*4]，信木　稔，海江田義也[*4]，
太田口稔[*4]，武田　徹[*4]，村松祐治[*4]，鰐川周治[*4]，
原田幸明[*4]，皆川和己[*4]，小島重信，西村　睦[*4]，
古林英一，浅井義一，小黒信高
エネルギー機器材料研究グループ
山崎道夫，高橋仙之助[*5]，池野　進，川崎要造，
楠　克之
溶接研究部
入江宏定
昭和56年度～昭和60年度

要　　約

機械的合金化技術を利用し，Ni基の超合金中へY_2O_3超微粒子を分散させた超耐熱材料の製造技術について，基礎的な立場から研究を行った。

この材料の製造工程は，1)母合金粉の製造，2)機械的合金化，3)固形化，4)一方向再結晶及び析出，に分けることができる。本研究ではこれらのそれぞれについて，機械的合金化との関連において，技術上の問題点の抽出，各工程での材料状態におよぼす種々の因子の影響の解明，最適化への方向の提示を行うことを目標とした。

母合金粉の製造については，機械的合金化処理の高効率化と材料組成の均質化の観点から，母合金の種類をできるだけ少なくし，かつ粉末の微細化及び含有酸素量の低減をねらいとした。その結果Ni-Mo-W系，Cr-Al-Ta-Ti-Zr系及びY_2O_3の3種の粉末を出発材料とすることができた。又高圧水噴霧法を開発した。

機械的合金化については，小形の乾式高エネルギーボールミルを試作し，その運転特性及びNi粉末，Cr粉末，Y_2O_3超微粉末を用いた実験で機械的合金化過程を明らかにした。ついでこのデータをもとに，MA6000相当の材料について機械的合金化を行った。

機械的に合金化した複合粉の固形化については，油圧鍛造プレスを利用した押出し実験装置を試作し，まずNi基超耐熱合金粉末を用いて熱間押出しの実験を行った。これによって押出しビレットの形状及び押出し条件と，押出し材の健全性，組織について調べ，最適な作業条件を求めた。この条件をもとにして，MA6000相当の機械的合金化粉末の熱間押出しによる固形化を行った。

一方向再結晶については，高周波加熱による再結晶装置の試作を行った。これを用いて前工程で得られたMA6000相当粉末の固形化材の再結晶実験を行い，押出し条件との関係で再結晶の最適条件を求めた。その結果，アスペクト比で10～100のものを得ることができた。

一方向再結晶を行った材料に析出熱処理をほどこした後，1150K，1250K及び1350Kを中心

現在の所属：[*1]職業訓練大学校　[*2]材料物性研究部　[*3]所長
[*4]粉体技術研究部　[*5]退官

としたクリープ試験を行って材料の高温強度の評価を行った。その結果，すでに報告されているMA6000と同等の性能を有していることが明らかになった。

この一連の研究により，機械的合金化を利用したセラミック粒子分散型超耐熱材料の製造条件の基礎を求めることができたが，更にこの技術を用いて，種々の物質の組合わせによる新材料創製の可能性を明らかにすることができた。

1　はじめに

耐熱合金の耐熱性を向上させるには，固溶強化，析出強化，一方向性結晶化（または単結晶化）及び分散強化の4種類の方法が知られている。このうち，分散強化は，合金のマトリックス中に，高温でも安定な酸化物等の微粒子を均一に分散させることによって行われる。この分散法は従来の溶解と鋳造による方法では，分散粒子の重力偏析を引起こすので困難である。また従来の粉末冶金法では分散強化機能を持つ酸化物等の微粒子の均一な分散が得られにくいことなどの問題がある。Du Pont社が開発したTD-Ni及びTD-NiCrは，NiOとThO_2を化学的に共沈させて，Niだけを環元し，マトリックス中にThO_2を微細に分散させた材料であったが，添加元素をほとんど入れられないことと，ThO_2の誘導放射能の問題などから，実用化されていない。

近年，これらの従来法による製造上の困難性を除く一つの方法として，機械的合金化法[1]を用いた酸化物粒子分散強化（ＯＤＳ）材料の製造方法が開発された[2]。機械的合金化法では乾式の高エネルギーボールミル（アトリッタともいわれる）を使用する。この高エネルギーボールミルは従来のボールミルより10倍以上高い粉砕速度を持っている[1,3]。この高エネルギーボールミルで，目的とする組合わせの金属混合粉末を，潤滑剤を添加しないで，乾式で粉砕すると，金属粉末は変形を受け，原子的に清浄な新表面が形成され，この新表面同士が接触し，ボール（鋼球）の間に挟まれて冷間圧接される。この粉砕と変形と冷間圧接を繰返すうちに，粉末は複合化され，機械的に合金化されていくと考えられている[1,3)~7]。これを酸化物等の粒子の分散に利用するものである。

この方法を用いてすでに数種類の超耐熱材料が製造されており，優れた高温強度を示すと報告されている[2]。これは今後の新材料創製に広く利用し得る技術であるが，超耐熱材料に応用された場合について報告された方法はかなり複雑であり，製造の各工程における技術上の問題点やその解決方法なども明らかでない。

本報告では，機械的合金化法を用いてNi基の超合金中にY_2O_3の超微粒子を分散させた，超耐熱材料の製造技術に関する研究の結果を報告する。目標とした材料はInco社のMA6000（Ni-15%Cr-4%W-2%Mo-4.5%Al-2.5%Ti-2.0%Ta-0.05%C-0.01%B-0.15%Zr-1.1%Y_2O_3）相当品とした。

製造工程は概略，1)母合金粉の製造，2)機械的合金化，3)固形化，4)一方向再結晶・析出と分けることができるが，以降はこれらのそれぞれについて，機械的合金化との関連において基礎的に実施された実験結果を述べ，最後に得られた材料のクリープ試験の結果にふれる。

2　超合金用母合金粉の製造

2．1　母合金粉の組成選定

複数の成分粉からなる混合粉の機械的合金化処理において，合金化速度に影響を及ぼす因子としてミルの供給エネルギーとそれを受ける粉末のミリング特性がある。一般に直接的な前者の影響が大きいが，後者もその粉末の製造履歴，粒子径，成分などによっては大幅に変わることがあり，そのときには著しい影響をもたらす。つまりミルエネルギーが一定でも配合する粉末の性質を適正に変えれば，合金化速度を上昇できることになる。

粉末配合の例としてＯＤＳ超合金MA6000製造の場合をみると，Incoでは10種類に及ぶ粉末を用いる[8]。その中，Al，Ti，B，ZrはNi基母合金で，またNi，Cr，Mo，W，Taは単一成分粉で加え，それにY_2O_3を配合している。Al，Tiなどは酸素量との関係で微細な粉末が使えない。そこで金属間化合物を生成し，脆化するような組成の母合金としてミリング時の被砕性を増し，成分偏析を防ぐ。Mo，Wなどは－350メッシュ粉で，一般に2次粒子からなる。ミリングにおいてそれらは微細な1次粒子に解砕され，粒子径では合金化に有利な条件を備える。Ni粉は平均粒子径が4～7μmのものを用いる。合金化におけるNiの役割は重要で，延性に富むNiに他の単一成分粉や母合金粉が微細化しながら混練されるマトリックスになる。そのとき多種配合では当然成分によって合金化速度に差が生じ，合金化完了時間が延びる。ここにこの粉末配合の問題がある。

上記多種混合粉において個々の粉末に必要なミリング特性は，Ni以外の粉末では微細化が容易に進み，かつ合金化速度が等しいことである。それを実現する一つの方案は，NiとY_2O_3以外の成分を一括して母合金をつくり，3種混合粉とするものである。その場合，Ni粉と母合金粉との配合比は順に7：3になる。従って母合金中でW，Moは約20%を占め，たとえばアーク溶解による溶製でも数次の繰り返しを必要とする。それを避けるにはW，Moを母合金からNiに移したNi基母合金とY_2O_3以外の他の成分を一括した母合金との組合せが考えられる。このNi基母合金はW，Moを計8%含むが，FCC構造を呈し，Niに比較して極端な延性低下は起るまい。この合金粉の製造にはNi粉のカルボニル法より工業性の高い水噴霧法が適用できる。その方法は酸素と親和力の高い成分を含む合金に対しては生成粉の酸素量が高くなり好ましくないが，ステンレス鋼の場合[9]からみてCrもNi基母合金に移せる可能性がある。問題はまず酸素量にある。そこで**表2・1**に示す3種の化学組成の合金粉を水噴霧で調製してみた。噴霧では水圧13MPa，流量5.3m³/ksで発生した頂角1.05radの円錐状ジェットを用い，各合金の溶湯を1870Kまで昇温後，1770Kで直径3.5mmの溶湯ノズルから流下させて粉化した。表中，粉末AおよびBは超合金Astroloyを対象としたもので，Wを含まない。Cは前記MA6000のNi基母合金である。Aでは炭素量を0.8%まで変化し，生成粉の収率と酸素量に及ぼす影響を調べた。結果を**図2・1**に示す。図のように炭素量が増すに伴って−350メッシュ粉の収率は減少する。炭素量が増すと合金の融点が低下するが，噴霧温度を1770Kに固定したため，合金の炭素が高いほど，噴霧時の凝固が遅く，生成溶滴の衝突による溶着の確率も高い。この粗粒化が収率低下の原因と考えられる。一方酸素量は炭素量増加とともに低下し，炭素量0.8%で約2000ppmになる。この酸素量の低減は噴霧雰囲気およびジェットから供給された酸素の一部が溶湯の炭素と反応してCOを発生するためとみられる。粉末BおよびCの酸素量はそれぞれ約700ppmおよび500ppmで，粉末Aの1/4～1/3と低い。機械的合金化の原料となる金属粉は低酸素であることが望ましい。従って水噴霧法を適用するNi基母合金にCrの添加は避けるべきである。

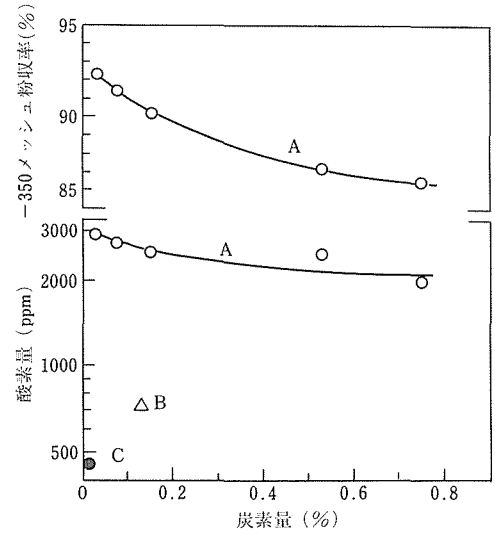


図2・1 水噴霧従来法によるNi基母合金粉の収率および酸素量の，炭素量による変化

表2・1 Ni基母合金粉の化学組成(wt%)

成分 / 粉末	Cr	W	Mo	Co	Ni
A	16.2	—	5.7	18.3	bal
B	—	—	6.8	21.8	bal
C	—	5.4	2.7	—	bal

2．2 Ni基母合金粉

上記結果から水噴霧法によるNi基母合金はMA6000を対象とする場合，表2・1の粉末Cの組成とした。カルボニル法によるNi粉と対比して，この母合金のいま一つの問題点は粒子径にある。従来の噴霧技術では，カルボニル法のように数μmの粉末を収率よく製造できないのである。高圧水噴霧法はこの要求から生れた[10]。

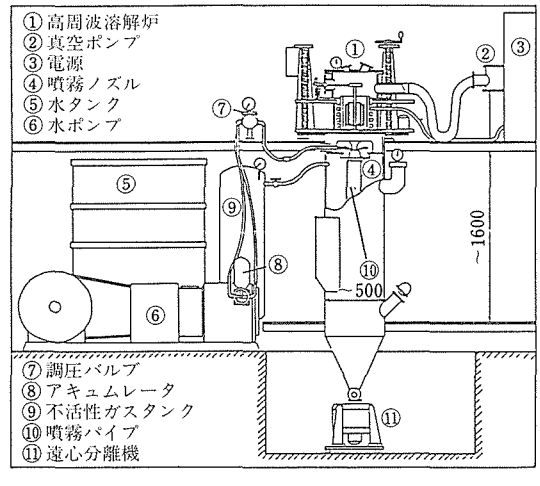


図2・2 高圧水噴霧装置の構造

2．2．1　高圧水噴霧装置

図2-2に50MPa水ポンプを設置した高圧水噴霧装置の構造を示す。合金溶湯は高周波炉によってアルゴン雰囲気中で調製される。最大溶解量は鉄換算約2kgである。炉は3本のネジ支柱に添って上下動するエレベータ方式で，噴霧温度に達すると炉を下降，炉底をノズル室に密着させた状態でレバー操作によってストッパーを抜き，溶湯を流下させる。その粉化は図2-3のような円錐状ジェットによって行なう。このジェットは最高水圧75MPa，流量6.9m³/ksで発生し，頂点直下では比較的緻密で，激しい振動を伴っている。従来の噴霧装置では頂角θの最大値は0.7rad程度であり，それ以上大きくするとジェットの一部が逆流して溶湯を吹き上げ，連続して噴霧を行えない。本装置ではθを1.4radと2倍にしても安定した噴霧が続くノズル構

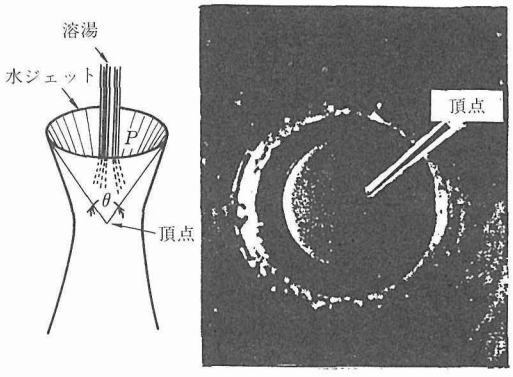


図2-3　円錐状水ジェット

造[11]をとっている。ジェットの溶湯注入側の気圧は-1.3×10^3～-1.3×10^4Paに保たれ，合金の種類，溶湯ノズル径に応じて最適値に設定できる。この負圧の発生でノズル周辺の雰囲気にジェットへ向う流れが生じる。その流速は4×10^3Pa程度の負圧でも100m/sに及ぶこともある。すなわち溶湯流はその流れに吸引され，水ジェットに達する前に，ガス噴霧初期に相当する分裂を受ける。雰囲気が空気であればジェットに吸引されて水との2相流体を形成して生成粉の酸素量を上昇する。図2-4に水圧上昇に伴うジェット頂角および吸引圧の変化の一例を示した。この場合のノズル頂角は0.96radで，圧力上昇とともにジェット頂角が増し，吸引圧が減小する。吸引はジェットの頂点近傍で最もはげしい。頂角増大に伴ってその部分の圧力が上昇し，ジェットに弱い逆流が生じたことが吸引圧減小に効いたとみてよい。

噴霧ノズルの下部に噴霧室があり，それは従来法で

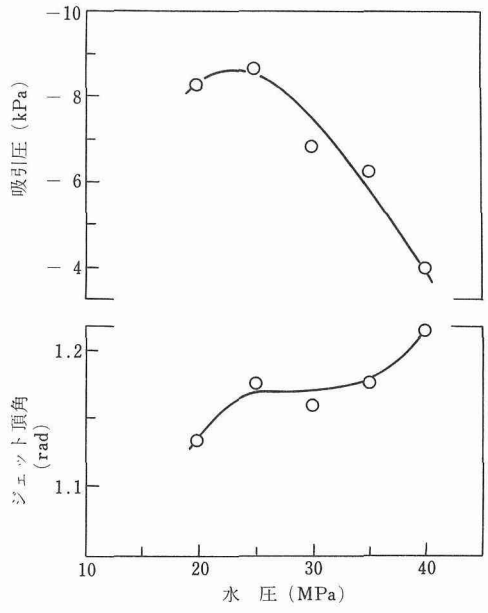


図2-4　ジェット発生水圧とジェット頂角および吸引圧の関係

は大きい容積を占めるが，本装置では内径約40mmの1本のパイプからなる。噴霧室の容積が大きいと生成した微粉が壁面に付着して除去しにくく，次の噴霧の生成粉に混入する。パイプの場合には，内面がジェットによって洗われるため，付着する粉末はない。生成粉は捕集槽の下に置いた遠心分離機によって脱水，捕集される。

2．2．2　微粉化

Ni基母合金の溶解原料には電解Niおよび80W-20Ni，80Mo-20Niの各母合金を用いた。これら母合金は混合粉圧粉体を1370K，3.6ks，水素気流中で焼結したものである。これらを所定の組成に配合し，アルゴン雰囲気中で溶解し，1850Kで直径2mmの溶湯ノズルから流下させ，設定した水圧で発生したジェットで粉化した。

図2-5に−500メッシュ粉の収率および平均粒子径に及ぼす水圧の影響を示した。平均粒子径はFisher's Sub-sieve sizerによって測定した。水圧上昇に伴って収率は著しく増加し，40MPaでは25μm以下の粉末が95%を上回る。平均粒子径も微細化して約6μmに達した。この値は前記IncoでMA6000の原料としたNi粉の平均粒子径範囲にある。なお20MPaでも70%に近い高収率を得たが，これは溶湯ノズル径が細いこと，つまり溶湯流量／ジェット流量比が小さいことよりも，

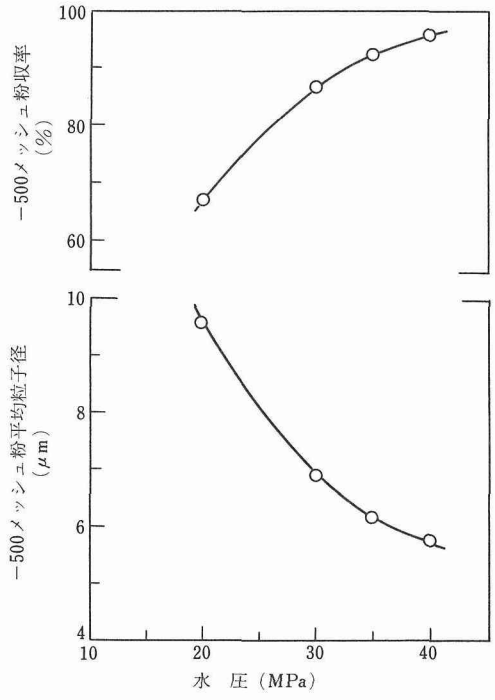


図2・5 ジェット発生水圧と −500 メッシュ粉の収率および平均粒子径の関係

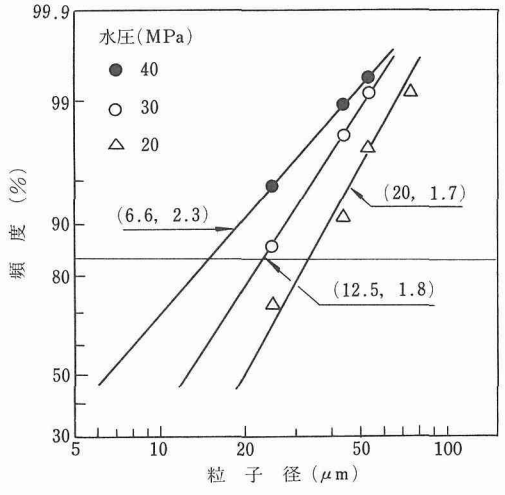


図2・6 ジェット発生水圧と生成粉の粒度分布の関係

頂角 θ の増大による粉化効率の上昇にある。

図2・6 には生成粉の粒度分布に及ぼす水圧の影響を示した。図のように粒度分布は対数正規分布則に従う。図中( )内の数値は順にメジアン径，幾何標準偏差を

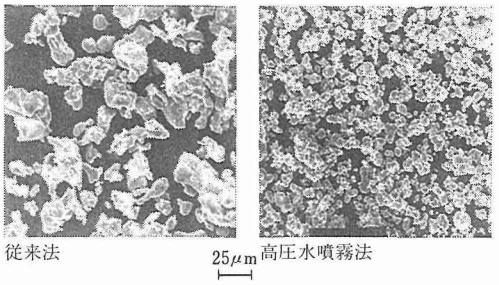


写真2・1 Ni-2.7Mo-5.4W 母合金粉の形態

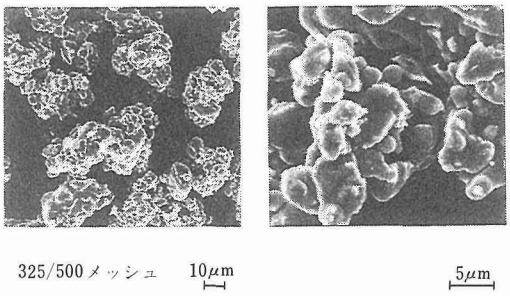


写真2・2 Ni-2.7Mo-5.4W 母合金粉の造粒形態

表わす。水圧上昇につれてメジアン径が小さく，幾何標準偏差が増加する傾向にある。**写真2・1** は Ni 基母合金を従来法（13MPa）および本方法（40MPa）で噴霧した粉末の形態を比較したものである。本方法による粉末は微粉の球状化は進んでいるが，比較的粗な粒子は不規則である。**写真2・2** は350～500メッシュの範囲にある粉末をみたもので，粒子の多くは微細な1次粒子で構成された2次粒子である。これは噴霧時，発生した微細粒子が凝固を完了する前に衝突し溶着し合った結果，生成したとみられ，頂角 θ の増大は衝突の確率もまた高くすることを示唆する。

図2・7 には粉末酸素量に及ぼす還元温度の影響を示す。なお還元は水素気流中，各温度で 3.6ks 行った。噴霧したままの粉末の酸素量は 700ppm 程度で，前記従来法によるものに比較して幾分高い。粉末の比表面積は数倍高いことから，1粒子当りの酸素量は従来法の粉末より低い。これは粒子径が小さくて冷却速度が高いため高温での酸化量が低くなった結果とみてよい。図のように還元温度の上昇に伴って酸素量が低下するが，実験の範囲では温度効果は小さい。温度上昇はむしろ粒子間の焼結，造粒に効いて好ましくない。そこで還元温度は 970K に固定した。この温度で焼鈍も十

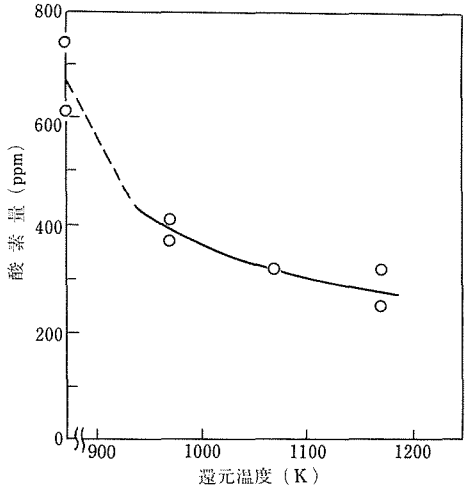


図2・7　粉末酸素量と還元温度の関係

分に行える。

2．3　Cr基母合金粉

2・1でNi基母合金粉の組成を機械的合金化の観点から検討し，MA6000用としてNi-2.7Mo-5.4Wの組成を選定した。Y_2O_3を除く残りの成分を一括すると，Cr基母合金になる。ここではこの母合金をアーク溶解法で調製し，そのミリング特性を調べた。

2．3．1　アーク溶解

Cr基母合金の組成を表2・2に示す。Crに配合した他のいずれの成分もCrより酸素に対する親和力が高い。その溶解には不純物の混入や酸化が比較的少ないアーク溶解法を採った。そのとき炉内圧を8×10^{-4}Pa以下にした後，高純度アルゴン（99.999%）を0.05 MPaに封入し，アーク電流は最高650mAの条件で溶解した。表の組成の成分を単独で配合した場合，高融点のTaの合金化がむずかしく，7～8回の再溶解を繰り返してもなお合金化が終らない。そこで66Cr-34 Taの母合金として配合した。これによって表，裏2回の溶解で充分な合金が得られた。この溶解でCr約2%，Al約0.7%，Ta，Ti，Zrでそれぞれ0.2%程度減少する。各歩留を考慮して1ロット70 gの溶解を行った。

表2・2　Cr基母合金粉の化学組織(wt%)

Al	Ti	Ta	Zr	B	Cr
18.6	10.4	8.3	0.62	0.04	bal

2．3．2　母合金の被砕性

Cr基母合金の被砕性はCr量依存性が強いと考えられる。そこでCr量の異なる母合金をアーク溶解で調製し，それらを超硬製ポットおよびロッドを用いてスタンプし，45μm以下に粗砕後，それをさらに振動ボールミルによって粉砕して被砕性を検討した。その結果，最適Cr量は60～70%であることが判明した。この母合金はInco法で用いたNi-Ti-Al系母合金より被砕性がすぐれている。MA6000用原料としては表2・2の組成の母合金が最大の被砕性をもつことになった。

Cr基母合金は粉砕が進み比表面積が増すにつれて酸素量も上昇する。従って大気中で行なう粉砕では粗粒で止め，ボールミル中で微粉砕するのが望ましい。ボールミルには粉砕可能な限界粒子径がある。まずそれを確認する実験を行った。

図2・8は振動ボールミル粉砕における装入粉末の出発粒子径と－20メッシュ粉の生成量との関係を示した。装入量は100gに一定した。出発粒子径は各粒子の質量から逆算した。図のように出発粒子径が約1.5mm以下では数分以内に－20メッシュに粉砕される。しかし出発径が約6mm以上になると72ksの粉砕でも－20メッシュ粉の生成量は30%以下と少なく，ポット内の粒は装入時と個数が変わらない。すなわち粒は処理中，角部が取れて－20メッシュに移行したに過ぎない。以上の結果から粉砕可能な出発粒子径は約1.5mm以下である

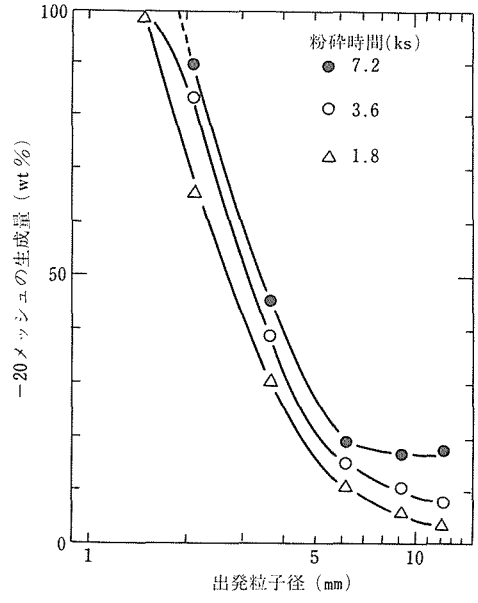


図2・8　出発粒子径と－20メッシュ粉の収率の関係

ことがわかった。もちろんこの出発粒径は合金組成によって異なり，たとえばCr単独（電解Cr）では約8.5mm（20メッシュ）以下が粉砕可能であった。−20メッシュ粉の粉砕結果を図2・9に示す。いずれの出発粒径においても粉砕時間の延長に伴って平均粒子径は減少するが，出発粒子径が大きい粉末ほど，その減少率は大きい。そのため粉砕時間が9ks以上になると，平均粒子径は出発粒子径によらずほぼ一定となった。この結果が示すように出発粒子径を特に細かくするメリットはない。1.5mmと粉砕限界値に近い粒子を用いる方が吸湿や酸化の影響が少なく，安定した原料供給ができる。

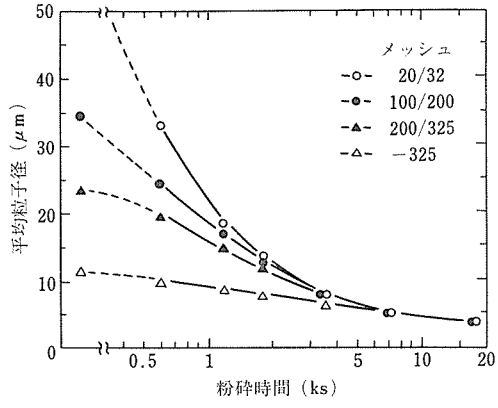


図2・9　粉砕時間と平均粒子径の関係

図2・10には各装入量に対する粉砕時間と平均粒子径との関係を示す。図から要求される粒子径のCr基母合金粉を得るための粉砕時間が推定できる。装入量が増すと粉砕到達粒子径は粗粉側に移行する。この傾向はボール装入数によっても変る。粉砕効率はボール量／粉末量の比が大きいほど高い。

2．4　Y_2O_3超微粒子

2．4．1　水酸化物沈澱法

図2・11にY_2O_3超微粒子の粒度調整工程を示す。この方法は名古屋工業技術試験所が開発した水酸化物沈澱法であるが，条件等は多少異なる。ここでは製造法の把握と最終段階の焼成における結晶子径の調整について検討した。

この調整に必要とされる溶液は，原料Y_2O_3：15gに対し，硝酸（HNO_3：8N）を56.55cm³，アンモニア水（28%NH_4OH）を243cm³，エタノール（C_2H_5OH）を1.5dm³，N-ブタノール（$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$）を3.7dm³と蒸留水を56.55cm³である。これらを調整する器具は，ビーカー（5dm³用），マグネットスターラー，濾過器（濾

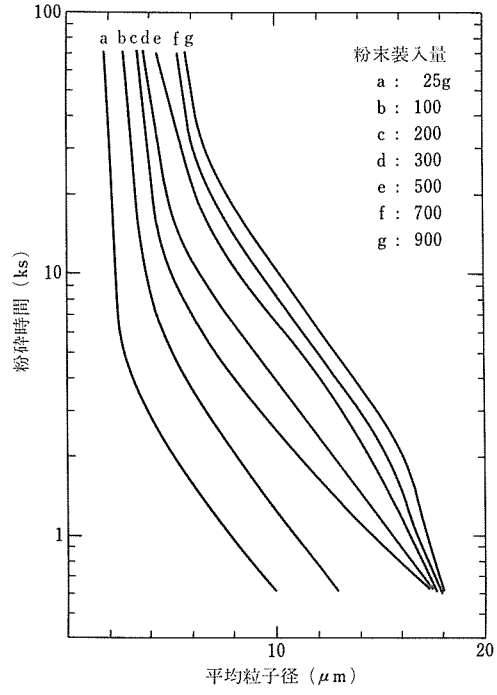


図2・10　平均粒子径と粉砕時間の関係

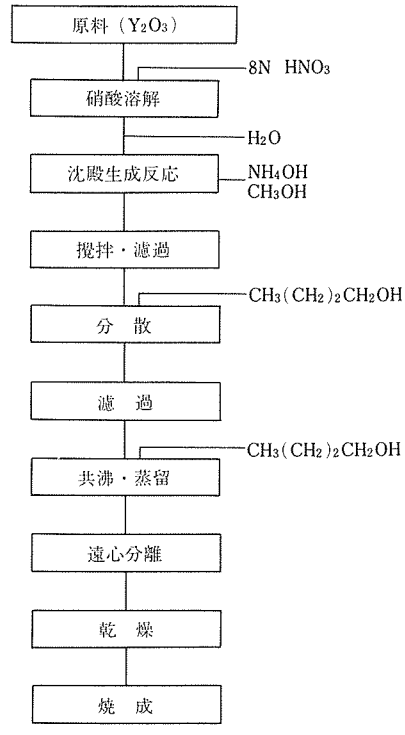


図2・11　Y_2O_3超微粒子の粒度調整法

紙No 3），遠心分離機，乾燥炉，焼成炉（1470K），磁製ボート，サンドバスおよびステンレス製蒸発容器（5 dm^3用）を必要とした。

まず，原料をHNO_3で硝酸塩に溶解した後，H_2Oで希釈したものを処理液とした。この場合，溶解を速めるために350～360Kに加熱した。これにC_2H_5OHを1.5 dm^3加え，NH_4OHで沈澱生成反応させて水酸化物とした。この水酸化物はポリマー状であるため，マグネットスターラーでよく撹拌，分散させることが重要である。濾過後，$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$を加え，更に分散，濾過した。これによって，ほぼ余分なNH_4OH等が除かれるが，H_2Oの除去は不十分である。そこで，更に$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$を加え，H_2Oとの共沸蒸留を行った。温度は390～391.5Kで，留出時間を18ksとすると留出量は2 dm^3であった。この場合。突沸を防ぐために突沸どめを装入した。冷却後，遠心分離機で溶液と分離したが，回転数が3000rpm以下では上澄みが濁っており，分離は不十分であった。約4000rpm以上では1.8ks程度で澄む。乾燥は大気中で383K, 18ks行った。

2．4．2　超微粒子化焼成

図2･12に焼成温度と結晶子径との関係を示す。結晶子径はX線プロフィルの積分幅より求めたもので，Siで補正した。また測定には2θ：0.51radに現われる222面による回折線を用いた。図のように結晶子径は温度とともに大きくなり，1420KでD(222)は88.2nmとなった。この値は原料の78.9nmに近い。なお，原料のY_2O_3は数μm～サブμmの粒子であった。本研究における目標結晶子径は15～20nmとした。したがって，図2･12より焼成温度は870Kが妥当である。

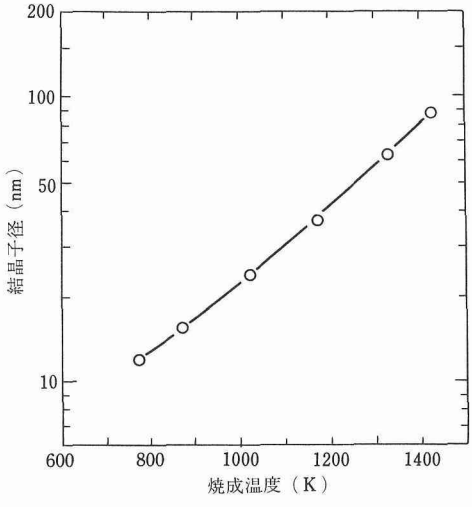


図2･12　焼成温度と結晶子径の関係

写真2･3に870Kで焼成した生成物Y_2O_3の電子顕微鏡写真を示す。粒子は凝集し，2次粒子を形成しているが，STEM像による1次粒子の大きさは約4～20nmの範囲であった。数十粒子の平均値は17nmで，X線回折で測定した値より大きい。

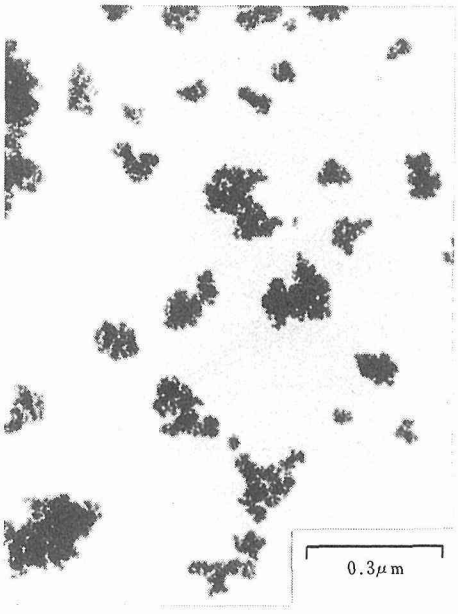


写真2･3　870K焼成後のY_2O_3粒子

2．5　小　括

Inco社MA6000相当材料用母合金粉末について，機械的合金化に適した母合金組成及び粉化技術について，次の結果を得た。

(1) 母合金粉は　i）Ni-W-Mo系，ii）Cr-Al-Ti-Ta-Zr-B系，iii）Y_2O_3の3種とすることができた。

(2) Ni基の母合金粉末については，50MPaの高圧水噴霧装置を試作し，これによって25μm以下の粉末を収率95%以上で製造することが可能となった。

(3) Cr基の母合金粉末については，原料をアーク溶解した後，機械的に粉砕して製造した。

(4) Y_2O_3超微粉については，市販の粗粒のY_2O_3を原料とし，名古屋工業技術試験所が開発した水酸化物沈澱法によって超微粉を製造した。

3　機械的合金化

本章では，機械的合金化法のために試作した小形の乾式高エネルギーボールミルの運転特性と構造上の問題点を明らかにし，又モデル材料粉末として，Ni粉末，

Cr粉末及びY_2O_3超微粉末を用いて実験を行い，機械的合金化過程を明らかにした結果を報告する。

また，この機械的合金化技術を用いて，MA6000粉末を製造した。

3．1　試作高エネルギーボールミル

3．1．1　全体構成

試作した高エネルギーボールミルの全体の構成を図3•1に示す。タンクVは，軸を垂直に取付けられ，その回転軸を無段変速機Tを介して，3.7kWのモータMで駆動する基本構造をとった。タンクV内は真空に引ける構造にし，タンク下部には製造した粉末を回収する装置を設けた。

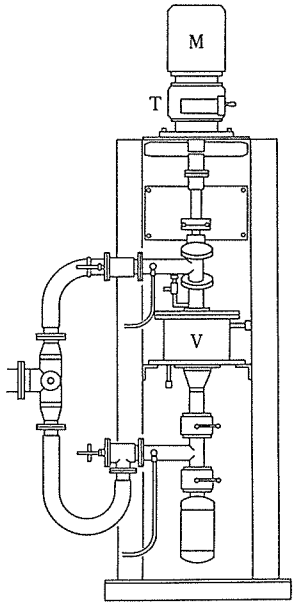


図3•1　試作高エネルギーボールミル（アトリッタ）
M：モーター，T：変速機，V：タンク

タンクV内の詳細な構造を図3•2に示す。回転軸に13Crステンレス鋼製の4本のアジテータAを取付け，最下端には鋼球跳ね上げ用インペラIを取付けた。インペラ材はSCM435Hである。タンク側面は水冷ジャケットJで冷却を行い，底面には処理した粉末の回収取出し口Oを設けた。回転軸はタンクのふたにアンギュラ球軸受けで取付けた。回転軸とふたの間は0-リングで真空シールを施した。

タンク内径は200mm，深さ190mm，容積は6 dm^3である。使用したボールは直径9.5mmの鋼球で，その硬度はHv≈700，アジテータ長さ（回転直径）は155mmであった。

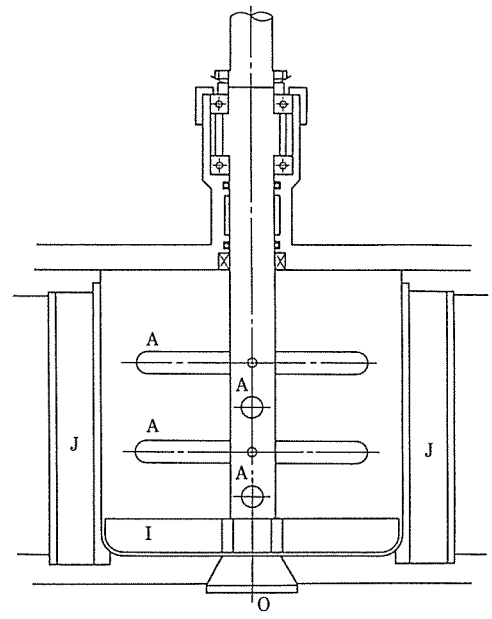


図3•2　高エネルギーボールミルのタンク
A：アジテータ　　I：インペラ
J：水冷ジャケット　O：処理粉末回収口

3．1．2　運転条件

高エネルギーボールミルの運転条件は，多くの予備実験を行って，50 hで目的の機械的合金化が果せるように，次のように定めた。処理粉末重量1.0kg，ボール重量15kgとし，回転数はアジテータ最先端周速が2.5 m/sとなる309rpmとした。運転開始前にボールと粉末をボールミルに装入し，2×10^{-2}Pa以下の真空度までタンク内を排気した後，超高純度アルゴンガス（純度＞99.999%）を大気圧より2×10^{4}Pa高めに封入して運転を行った。以下にはすべてこの運転条件で得られた結果について報告する。

3．2　高エネルギーボールミルの運転特性

高エネルギーボールミルは，普通のボールミルとは異なって，固定したタンクの中で次の3要素が運動している。(1)回転軸に固定されて回転する自由度が小さいアジテータとインペラ，(2)アジテータとインペラでエネルギーを与えられて運動する自由度の大きい鋼球，(3)常にタンクの底部に滞留し勝ちで，鋼球間及びインペラとタンク底の間の摩擦を高める粉末。この3要素の影響で，高エネルギーボールミルの円滑な運転が困難になる場合がしばしば起こった。これは，解析の結果，以下に続く3主要因によるものであることが明らかになった。

3．2．1　アジテータとタンク内壁との間隔

アジテータ先端とタンク内壁の間隔と鋼球の直径の比をR値とする。R値が約1であると，アジテータ先端とタンク内壁との間に鋼球を噛み込んで，高エネルギーボールミルの運転は，阻害された。$R\approx 2$までは，R値を増して行っても，鋼球の噛み込みは起こった。$R\approx 2.4$以上の間隔であれば，噛み込み現象をおこさずに順調な運転ができた。このため，最終的な寸法として，$R=2.4$とし，この間隔距離を22.5mmとし，3.1.1節で示したアジテータ長さを決定した。

3．2．2　インペラとタンク内壁の間隔

インペラとタンク内壁の間隔は3次元的空間を成すので，ここと鋼球の直径との関係，特に噛み込みとの関係は複雑であった。更に，インペラには鋼球を上方に跳ね上げる機能の他に，被処理粉末がタンクの底面に滞留しないように払う機能も受持っているので，この間隔と鋼球の運動と粉末の挙動の間の関係は重要である。多くの試行錯誤的実験によって，インペラとタンクの底面及び側面の間隔は2mmが最適であることを見出した。この時，この間隔と鋼球直径との比もまたR値とすると，$R=0.21$である。以後の実験は全て，この間隔で行った。なおインペラの底面は，全面が底面に平行な一平面であると，粉末を練り込んで焼き付きを起こし易くなるので，底面後方を斜め上方に逃がす必要があることも見出だした。

3．2．3　ボール

高エネルギーボールミルに使用されるボールは，アジテータ及びインペラによって激しくかくはんされ，ボール同士も衝突するので，もし鋼球を使用すれば，鋼球の摩耗粉の鉄分によって，被処理粉末が汚染される可能性が考えられる。そこで最初は純ニッケル球を使用して，運転条件を検討してみた。しかし，ニッケル球は鋼球に比べて，はるかに硬度が低いので，上述の3･2･2節で求めた最適条件でも，インペラとタンク内壁との間にニッケル球が噛み込まれて，運転することができなかった。

一方，鋼球は運転時間に伴って，原料粉末が表面に堅く付着し，原料粉末によってコーティングされた。180ks運転した鋼球表面の粉末を除去して，直径と重量を測定したところ，新品の鋼球との有意差は検出されなかった。これらのことから，Hack[12]も報告しているように，鋼球からの鉄分の汚染は無いと考えられた。従って本研究では鋼球を使用した。

しかし，この鋼球も360ksを越える連続運転を行うと，鋼球表面に付着する粉末が多すぎて，鋼球間の摩擦を高め，過負荷となってモーターが停止した。このような状態では，原料粉末の大部分が鋼球，アジテータ，インペラ及びタンク内壁に付着して，機械的合金化粉末の回収はできなかった。この問題の解決と，毎回の運転条件を同一に保つために，1回の実験(180ks)ごとに鋼球とタンク内の洗浄を行った。この様な条件での実験では，機械的合金化粉末の回収量は，投入量1kgに対して，600～800gであった。残量は鋼球，アジテータ，インペラ及びタンク内壁に付着して回収不能であった。

3．3　機械的合金化過程

試作した高エネルギーボールミルを用いて，実際に粉末の機械的合金化過程を調べた。

3．3．1　実験試料

使用した実験試料は，カルボニルNi粉末，電解Cr粉末，Y_2O_3超微粉末である。原料としての配合率は，Ni：75%，Cr：24%，Y_2O_3：1%であった。粉末の粒径はそれぞれ，Ni：約3μm，Cr：44μm以下(－325メッシュ)，Y_2O_3：約20nmであった。

3．3．2　実験方法

試料の機械的合金化のための高エネルギーボールミルの運転条件は前述(3･1･2節)の通りである。このボールミルの運転の途中，9ks間隔で運転を停止し，試料のサンプリングを行い，機械的合金化過程の途中の粉末試料の諸性質を調べた。粉末の粒度分布，50%累積粒径，体積平均粒径，及び比表面積は，マイクロトラック粒度分析計で測定した。本分析計は，レーザ回折式粒度分析計で，光学系にHe-Neレーザ光源と回折光受光・変換システムを持ち，測定データはマイクロコンピュータで処理される。使用レンジとして，粒径1.6～300μmを使用した。本分析計の特徴として，温度，湿度，粉末形状，比重の影響が無く，個人差が無いことがあげられる。測定は，1s間に4回行なえるが，これを50s間行った。本実験ではこの測定を2回行った平均，すなわち400回の測定の平均値を求めた。この他に，粉末の硬度をマイクロビッカース硬度計で，磁性をFoerster透磁率測定器で測定し，粉末の形状は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。試料の粉末中の元素の配分を電子線マイクロアナライザ(EPMA)で分析した。また機械的合金化の程度をX線回折によって調べた。

3．3．3　実験結果

機械的合金化過程における粉末の粒度分布の時間的変化を図3・3に示す。これによると，原料粉末の75%は直径3μmのNi粉末であるのに，9ksの機械的

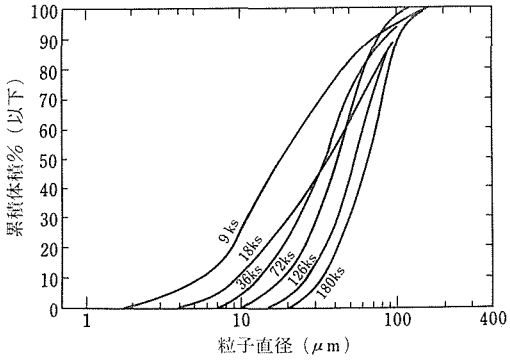


図3・3　機械的合金化処理粉末の粒度分析

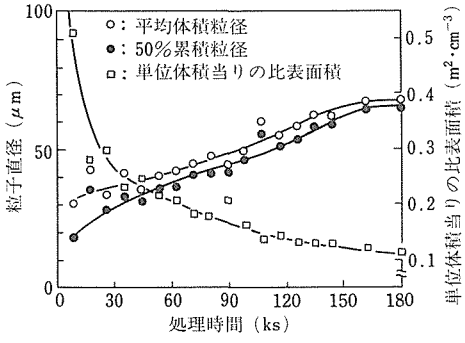


図3・4　機械的合金化処理粉末の粒径と単位体積当りの比表面積

合金化で，約2～150μmの広い粒度分布になったのが分る。また，処理時間の増加と共に，粒度分布が狭くなり，その粒径が増加して行くのが分る。50%累積粒径と体積平均粒径及び比表面積が，ボールミルによる処理時間で変化して行く様子を図3・4に示す。2種類の粒径は，どちらも，処理時間の経過と共に増加して行く。処理時間が短い間は体積平均直径の方が50%累積粒径より大きいが，時間の経過と共に，その差は減少して行った。また比表面積は，最初の36ks位の間に大きくさがり，この後時間の経過と共に徐々に小さくなって行った。

粉末の硬度と透磁率が，ボールミルによる処理時間と共に変化して行く様子を図3・5に示す。硬度は約36ksの処理時間で急激に増加したが，その後の上昇の程度は小さく，約108ksで一定値に達した。透磁率は処理時間と共に一様に減少し，約108ksで粉末は磁性を失って常磁性に変わったことが認められた。

高エネルギーボールミルによる180ksの処理を受け

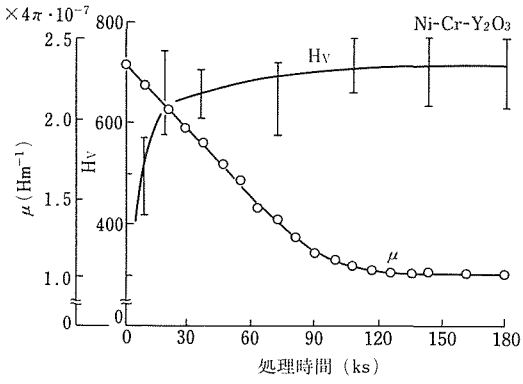


図3・5　機械的合金化処理粉末のマイクロビッカース硬度Hvと透磁率μ

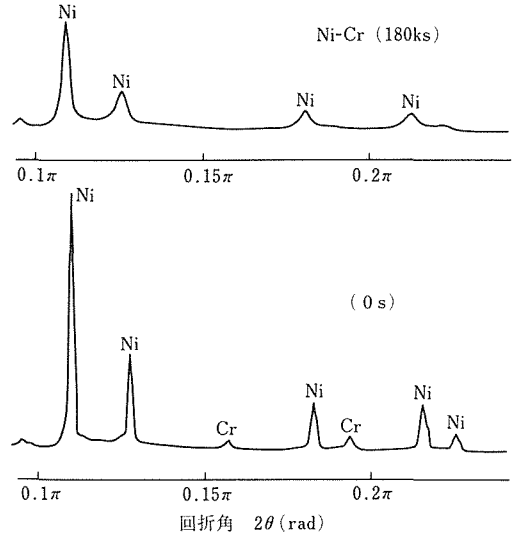


図3・6　原料粉末(0s)と機械的合金化180ks処理粉末(180ks)のX線回折解析

た粉末のEPMA解析によれば，NiとCrは互いに均一に混合しており，Y_2O_3がその中に均一に分散していた。また，X線回折による結果を図3・6に示す。これによると，混合した原料粉末（0s）には，NiとCrの回折線が現れ，Niの回折ピークは鋭く高い。しかし，180ksの処理を行った粉末には，Crの回折線は見られず，Niの回折ピークの角度は小角側へずれ，そのピークは低く，幅が広がっている。

3．3．4　考　察

原料粉末には，44μmのふるいを通過した大きなCr粉末が入っていた。しかし，9ksの機械的合金化で，

大きなCr粉末は見当たらなくなり，図3·3と図3·4に示したような粒度分布と，平均粒度20～30μm位の粉末になってしまった。これは，9ks程度の短い時間に，高エネルギーボールミルの強力な粉砕作用で，大きなCr粉末が粉砕されてしまったことと，この粉砕されたCr粉末と3μmのNi粉末がボールミルの冷間接合作用で接合されたことによると考えられる。図3·4に示したように，この後，約180ksまでは粒径が増加して，180ks程度では粒径はほぼ一定の値になった。また，図3·3に示したように，粒度分布も粒径が大きい方へ移動し，その分布の幅も狭くなった。この結果は，高エネルギーボールミルの2種の相反する作用によるものであることを示している。高エネルギーボールミルは通常のボールミルと同じく粉砕作用を持つ。ところが，この粉砕されてできた粉末の新生面同士が，高いエネルギーを持つ鋼球によって押し付けられ，叩かれ，冷間接合されて，粉末の粒径が増す。即ち，高エネルギーボールミルは冷間接合作用も持っている。これによって機械的合金化過程の初期には，高エネルギーボールミルの粉砕作用で大きなCr粉末が粉砕され，次に，ボールミル運転時間の増加と共に，粉末同士の冷間接合が進んで，粉末の粒径が増加して行ったと考えられる。図3·4に示したように，約180ksの機械的合金化によって，粉末の粒径は約65μmのほぼ一定値になった。これは，小さい粉末は互いに冷間接合されて大きくなり，大きい粉末は粉砕され，結局ある程度の時間が経過すると，接合作用と粉砕作用が釣り合って，中程度の粒径及び粒度分布になったと考えられる[13]。

図3·4で，比表面積が時間と共に小さくなって行ったのは，次のように考えられる。ある1個の粉末が直径dの完全な球形であると仮定すると，その比表面積Sは次のようになる。

$$S=(\pi d^2)/(\pi d^3/6)=6/d\,(\mu m^2\cdot\mu m^{-3})$$
$$=6/d\,(m^2\cdot cm^{-3}) \quad \cdots\cdots(3\cdot1)$$

従って，粉末の直径が大きくなる程，比表面積は小さくなる。図3·4において，粒径の測定値から式(3·1)によって比表面積を計算すると，処理時間が短い程，マイクロトラック粒度分析計で測定した測定値より計算値の方がはるかに小さい。ところが，180ksの処理時間になると，測定値は，$0.111m^2\cdot cm^{-3}$であるのに対して，65μmの粒径に対する計算値は，$S=0.092m^2\cdot cm^{-3}$であった。即ち，測定値と，粉末が完全に球形であると仮定した場合の計算値とが，ほぼ同じ値になった。これは，処理時間の経過と共に，粉末の粒径が増加しただけでなく，粉末の形状が初期の不規則形粉から球状粉へと変化して行ったことを示すものである。

図3·5に示した処理時間に対する硬度の変化は，鋼球の衝突によって，粉末に塑性歪みエネルギーが蓄積された結果である。特に最初の36ks位の間に，粉末は大きく塑性変形し，十分に加工硬化したため，完全塑性体に近くなり，硬度も一定となったと考えられる。

一方，図3·5の透磁率の変化は，極めて特徴的で，処理時間が約108ksまでほとんど測定のばらつき無しに直線的に下がって，108ks以上ではほぼ磁性を失い常磁性となった。これは，粒度分布や粒径及び硬度の変化が高エネルギーボールミルによって粉末が受ける加工の程度と形態の変化を示しているのに対して，粉末内部の冶金学的変化を示している。即ち，NiにCrが固溶すると磁性が減ずるという良く知られた事実から考えて，図3·5に示した透磁率の変化は，機械的合金化された複合粉末が，NiとCrの微粉末の単純な混合物ではなく，ボールミルによって粉砕と接合を繰返し受けている間に，NiとCrが原子レベルでち密に混合され，冷間で固溶体化したことを示している。この事実は，EPMA分析でNiとCrが均一に混合していること，及び，図3·6の180ks処理粉末でCrが完全にNi中に固溶してしまったと見られるX線回折によっても裏付けられる。また図3·6で180ks処理粉末の回折線のピークが小角側へずれたのは，合金化による格子定数の変化のためであり，ピークが下がって幅が広がったのは粉末が受けた塑性変形の程度を示している。

最後に，Yの面分析の結果から，180ksの機械的合金化処理でY_2O_3が粉末中に均一に分散したことが分る。これは，機械的合金化による原料粉砕と接合の繰返しによって，粉末同士が次々と細かく畳み込まれて複合粒子となって行く過程で，塑性変形しないY_2O_3粉末もこの複合粒子中に包み込まれ，マトリックスとなる金属粉末の層間距離が狭まったため[10]，時間の経過と共に均一な分散状態になったと考えられる。

3．4　小　括

合金基地中に酸化物粒子を分散させる機械的合金化法のために，小型の乾式高エネルギーボールミルを試作し，その運転特性と構造上の問題点を明らかにした。また，Ni粉末，Cr粉末及びY_2O_3粉末を用いて，機械的合金化過程を明らかにした。得られた主な結果は次の通りである。

(1)　直径9.5mmの鋼球を用いる内容積6dm^3の高エネルギーボールミルを試作した。180ksで目的の機械的合金化を果せる条件は，処理粉末重量1.0kg，ボール重量15kg，回転数309rpmであった。

(2) 高エネルギーボールミルは，普通のボールミルとは異なって，固定されたタンクの中でアジテータが回転し，ボールと粉末を強制的にかくはんするので，円滑な運転が非常に困難であった。これを解決するためには，アジテータとタンク内壁の間隔とボールの直径，及びインペラとタンク内壁と底壁の間隔とボールの直径の関係を最適条件にしなければならないことが明らかになった。

(3) 試作した高エネルギーボールミルを用いて，Ni，Cr及びY_2O_3粉末の機械的合金化を行った結果，処理時間の経過と共に，粉末の粒度分布は高粒径側に移動し，その粒度分布の幅も狭くなった。平均粒径は処理時間と共に増大し，約180ksで65μm程度となった。比表面積は逆に処理時間と共に減少し，粒径が増大したことと，粉末形状が球形に近付いたことを示した。これらのことは，粉末の走査型電子顕微鏡観察からも裏付けられた。

(4) 粉末の硬度は，初期の処理時間内に急激に上昇してその後一定硬度に達し，透磁率は直線的に減少した。また180ksの処理を受けた粉末の電子線マイクロアナライザ（EPMA）の分析とX線回折の結果から，NiとCrは均一に混合され，しかも固溶して合金化していることと，Y_2O_3が均一に分散していることが確められた。これらは，高エネルギーボールミルによって，粉末が強力な粉砕とその結果現れる新生面の冷間接合を繰返し受け，粉末同士が次々と細かく畳みこまれていった結果であると考えられた。

(5) これらの研究によって，機械的合金化の技術を確立し，MA6000合金の母合金の機械的合金化に適用し，Y_2O_3がこまかく分散したMA6000合金を製造することができた。

4 固形化

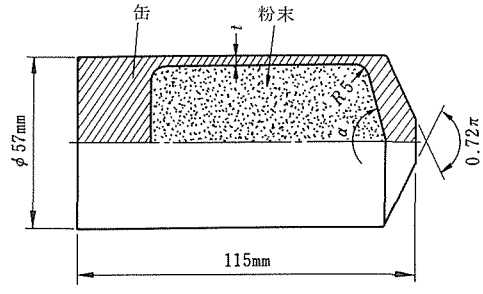
合金粉末の固形化，成形加工方法には多くの提案がある。特に熱間押出し法は粉末を1パスで固形化し，同時に必要な組織制御も行いつつ成形加工するという特徴がある。これらの特徴を十分引き出すためには，合金粉末押出し特有の問題（装置の許容限界に達する押出し圧力や，押出し材の内部割れ欠陥，押出し加工集合組織等）について解決する必要がある。[14]

本章では押出し加工による粉末の固形化（高温で粉末に周囲から圧力が加わると，粒子は互いに変形してすきまなく詰った状態となるがこれを本文ではち密化という。また，複雑な塑性変形や粒子間の拡散によって，強固なバルク材となる。これを固形化と呼ぶ）で重要なビレットの製造法，厳しい押出し条件下で問題となる押出し圧力や健全な固形化材を得るための方法について基礎的な実験検討を行った結果について述べる。これに基づいて，前章に述べた機械的合金化法により製造した複合粉末の押出し加工を行った。

4．1 試料および実験方法

実験には市販のNi基超耐熱合金Astroloy粉末を用いた。使用したAstroloy粉末は微細なデンドライト組織の，平均粒径95μmの球状粉である。この合金のγ'相固溶温度は1389Kである。

ビレットは粉末とこれを入れる容器（軟鋼をTIG溶接して作製した。以後缶と呼ぶ）で構成される。粉末の充てん率（同一体積の固形化材に対する充てん材の重量比）は59～63%であった。製造したビレットの形状を図4・1に示す。



ビレット	A	B	C	D	E	F*
t(mm)	3.5	6	7	9	3.5	—
Fs(%)	23.1	37.7	43.1	53.2	23.1	100
α(rad)	π	π	π	π	$\pi/2$	—

＊缶材

Fs：ビレットを輪切りにしたときの缶の断面積比

図4・1 押出しビレットの形状

押出し加工は油圧鍛造プレスを利用して，押出し比5～17.5（設定値）に変えて行った。押出しダイの潤滑にはビレット加熱温度で粘度が60Pa・sとなるガラス粉末成形体を使用した。

4．2 実験結果

4．2．1 ビレットの製造

TIG溶接法を利用して大気中操作で，加熱，脱ガス，真空封入する方法を開発し，670Kで3.6～7.2ks脱ガスを行って，真空度1.3×10^{-3}～3×10^{-4}Paで真空封入したビレットを作製した。これらのビレットを押出し，加工材の酸素分析を行った結果42～33ppmであった。

この数値は実験に用いたAstroloy粉と同程度であった。これらの結果，本方法で脱ガス真空封入が完全に行われたものと考えられ，ビレットの製造法が確立された。

4．2．2　押出し変形特性

押出し速度(約40mm/s)，押出し比(12.9)は一定で，ビレットの形態や加熱温度を変えて押出しを行った場合の押出し荷重－ステム変位の関係の例を図4・2に示す。押出し荷重はステム変位と共に急激に増加し1回～数回ピークを示す。押出し荷重はその後一旦低下し，ほぼ一定の値でいわゆる定常押出し状態となる。ピーク荷重はビレット加熱温度が低い場合および缶の断面積比が小さい場合に高い値を示し，ビレットの内部先端角度(α)が小さい場合にピーク荷重の低下が認められる。

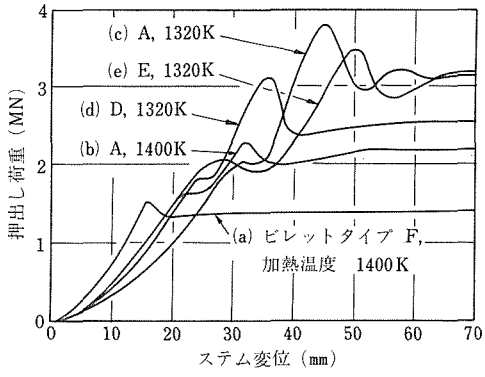


図4・2　押出し荷重とステム変位の関係

4．2．3　粉末の固形化

粉末の熱間押出し過程では，以下に示すように極めて短時間のうちにビレットのアプセット段階における焼ち密化と押出し段階で大きな塑性ひずみを加えて固形化を完了する。

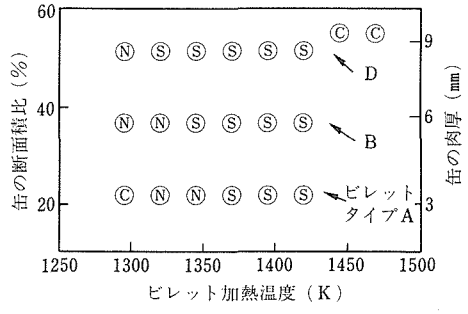
ビレット加熱温度1323K，押出し比12.9で，押出しピーク圧力に達した時点で停止して取り出した材料の断面観察を行った結果，粒子間にキャビティは認められず完全に焼ち密化した。さらに押出し定常状態で停止した場合には，ダイアプローチに沿って粒子が変形し，芯材の流れ方向に長く伸びた状態であった。

ビレット加熱温度がγ'相固溶温度以上の場合には焼ち密化した部分及び押出し部分にデンドライトは残留せず，分解している。γ'相固溶温度以下の1348Kの場合，アプセット段階ではデンドライトが残留しているが，ダイ出口側ではデンドライトが完全に分解している。ビレット加熱温度がさらに低い場合には押出し材にもデンドライトが残留した状態で固形化していた。

押出しを途中で停止した材料断面の硬さ分布は，ビレット加熱温度がγ'相固溶温度以上の場合には焼ち密化状態と固形化状態とほぼ同じであった。γ'相固溶温度以下の場合には固形化状態より焼ち密化状態の方が硬い。

4．2．4　押出し材の健全性

缶の断面積比およびビレット加熱温度を種々変えて押出し比12.9～16.4で押出しを行った場合の押出し材の健全性について調べた結果を図4・3に示す。



Ⓝ：くびれ欠陥　ⓒ：割れ欠陥　ⓢ：健全材

図4・3　押出し材の健全性と押出し加工条件の関係

押出し材のマクロな欠陥は主にビレット加熱温度がγ'相固溶温度より低い場合に生じ，押出し材表層部のくびれやちぎれに到る欠陥とさらに芯材にいわゆるもみの木状のクラックを生ずる場合がある。押出し材の内部欠陥は押出し比が小さい場合にみられるカップ状の欠陥や，ビレット加熱温度が高い場合にみられる再結晶粒界に沿ったクラックである。

4．3　考　察

4．3．1　押出し圧力

押出し圧力は材料の変形抵抗のみならずビレットの形態や押出し比，押出し速度，材料とコンテナおよびダイ間の摩擦力など，複雑な影響を受ける。操業上押出し圧力はできる限り低く抑えたいが，一方押出し加工材に要求される結晶粒径，加工ひずみ，集合組織などを制御するためには押出し条件を一定の範囲に保持しなければならない。[15] したがって，予めこれらの押出し条件が設定されたときの最大押出し圧力を推定することが望ましい。

押出し圧力(P)と押出し比(Re)の関係は単純に(4・1)式のように表示される。

$$P = a + bk\ln Re \quad \cdots\cdots(4\cdot1)$$

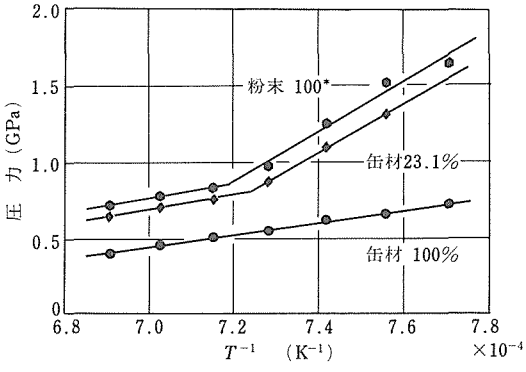
ここで，a，bは定数，kは押出し材の平均変形抵抗である。kはほぼ缶の断面積比に比例しており，いわ

ゆる複合則が成り立つ。その場合の平均変形抵抗は，

$$k = ksFs + (1-Fs)kc \quad \cdots\cdots(4\cdot2)$$

と表示される。ここでFsは缶の面積率，ks，kcは缶材および芯材の平均変形抵抗である。

一方高温における材料の変形応力は絶対温度(T)の逆数に比例することが知られている。[16] そこで実験の結果を(4・1)式の第2項の圧力と$1/T$の関係で整理した例を図4・4に示す。なお同図には$Fs=0$の場合を外



＊外挿圧力

図4・4 押出し圧力と$1/T$の関係

挿した結果も合せて示した。この図から押出しのピーク圧力は用いた合金のγ'相固溶温度をほぼ境にして2本の直線関係で近似できることがわかる。そこで(4・2)式のks，kcは

$$ks = as + bs/T,\quad kc = ac + bc/T \quad \cdots\cdots(4\cdot3)$$

と表示される。これらの結果を整理して押出しピーク圧力は結局式(4・4)のように表示される。

$$P = 38 + 0.39\{Fsks + (1-Fs)kc\}\ln Re \quad \cdots(4\cdot4)$$

ここで各定数は$as=-2.28\times10^{3}$，$ac=-2.26\times10^{3}$(ビレット加熱温度がγ'相固溶温度以上)，$ac=-1.07\times10^{4}$(同γ'相固溶温度以下)，$bs=3.9\times10^{-6}$，$bc=4.9\times10^{-6}$(同γ'相固溶温度以上)，$bc=1.61\times10^{-7}$(同γ'相固溶温度以下)。実験結果と推定したピーク圧力は誤差±10%以内であった。

4．3．2 固形化

実験の結果から，健全な固形化材を得るためには，押出しによる固形化過程の前に拡散を伴ういわゆる焼結を行うことは押出し圧力の上昇や欠陥発生等につながり不利となる。結局，押出しのアプセット時にち密化が完全に行われ，ダイアプローチ部付近の変形領域でち密化した粒子相互間のすべりや粒子自体が塑性変形を十分生じて固形化を完了するようなビレット加熱温度，押出し比等の条件を与えることが重要であると考えられる。

4．4 小 括

合金粉末の熱間押出しによる固形化に関する実験を行い以下の結果を得た。

(1) TIG溶接法により容易，確実に粉末を真空封入したビレットを製造する方法を明らかにした。

(2) 押出しの初期にピーク圧力を生じ，これが最大押出し圧力となる。ピーク圧は缶の材質やビレットの形態，潤滑等の条件を改善することで低減させ得る。

(3) 拡散および再結晶を伴う粉末の固形化が，押出し変形領域で行われる場合に押出し圧力や内部欠陥防止のために有利となる。

(4) 健全な固形化材とするためには，少くとも変形抵抗に大きな差を生じない缶材とし，押出し比10以上で，押出し変形領域で固形化を完了させることである。

5 一方向再結晶

酸化物粒子分散強化型合金（ＯＤＳ合金）は，熱間加工後の熱処理によって形成される二次再結晶組織を制御することにより，高温強度特性が著しく向上する。結晶粒の幅に対する長さの比（アスペクト比）が15以上に達すると特に著しく向上するといわれており，これは引張応力に対して直角に交わる結晶粒界をできるだけ少なくする必要があることを意味している。このことから特定の方向に二次再結晶粒を成長させる一方向再結晶処理は，ＯＤＳ合金の高温強度を向上させる

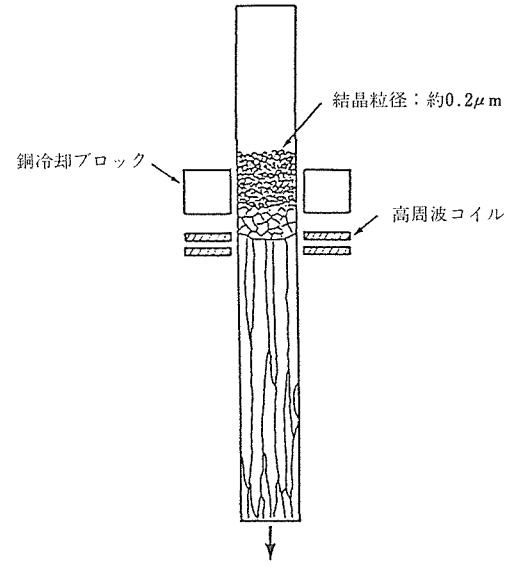


図5・1 一方向再結晶過程の原理図

点で不可欠であるといえる。

5．1　実験装置

本研究で使用した一方向再結晶装置は，高周波発振機，集中制御盤，一方向再結晶炉本体，真空装置及び冷却水循環装置の五つの部分から構成されている。一方向再結晶炉本体は，真空チャンバー，試料の回転及び昇降装置，直接誘導加熱コイル及び水冷銅ブロックから構成されている。加熱コイルは**図5・1**に示すように二段になっており，その隙間から放射温度計により温度測定を行った。一方向再結晶処理にとって重要な温度勾配は水冷銅ブロックの位置を変えることにより，最大1cm当り400Kまで任意につけることができる。

5．2　再結晶応答性

5．2．1　一方向再結晶の原理

一方向再結晶は，まず高周波コイルの部分で粗大結晶粒の粒界が形成されそれが熱間押出し加工によって形成された0.2～0.5μmの微細な一次再結晶粒を侵食して，押出し加工方向に沿って成長していくという過程である。図5・1のように試料を冷却して粒成長を抑制しつつ局所加熱帯の中を徐々に通過させることにより，一方向に長く伸びた大きな結晶粒を得ることができる。

5．2．2　恒温熱処理と組織形態

一方向再結晶の応答性は押出し条件により大きく左右される。そこで押出し後の試料について1470K～1620Kの温度範囲で恒温熱処理を行い，粒成長の組織観察を行った。この結果をふまえて一方向再結晶処理の温度を決定した。

押出し条件の違いによって以下の三種類の組織形態が観察された。

(1)　押出し時のビレット加熱温度：1270K・押出し比：15.1，及び同じく1300K・15.8の二つの試料は固相線温度近くの1570Kまで昇温したが，試料全面にわたりごく微小な領域に粒成長が起きたのみであった。

(2)　1325K・15.3，1325K・19.5，1325K・24.2，1350K・19.5，1355K・23.2，及び1375K・17.1の各試料は，全面にわたって粒成長が起きた。

(3)　1355K・23.2，1325K・23の試料は共に試料外周部だけ粒成長が起き，中心部では起こらなかった。なお1325K・23の試料は通常7.2ksのビレット加熱時間を2倍の14.4ksとしたものである。

5．2．3　硬さ試験と再結晶応答性

図5・2は押出し材の硬度分布を試料全面にわたって示したものであり，白ぬきのプロットは良好な粒成長を示した点，黒く塗りつぶしたプロットは粒成長を示

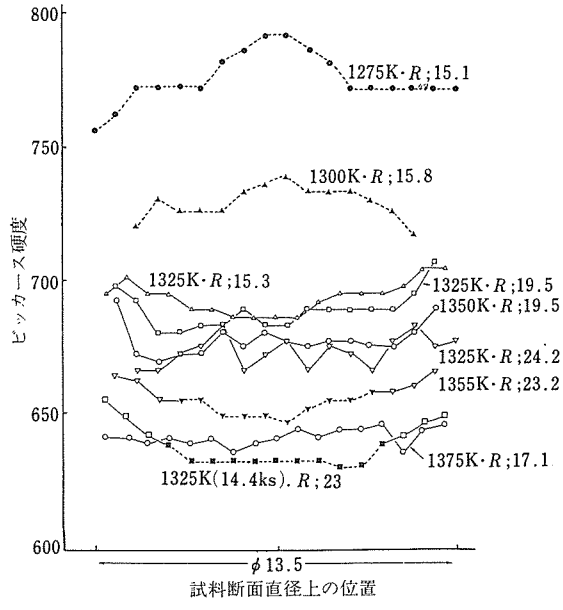


図5・2　押出し後の試料のビッカース硬度と一方向再結晶応答性

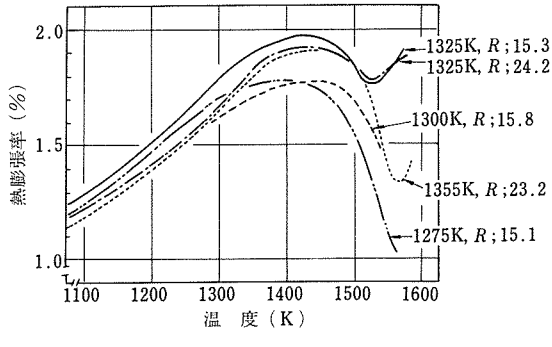


図5・3　押出し後の試料の熱膨張率測定結果

さなかった点を表している。5.2.2の(1)の両試料はビッカース硬度Hv：720～800と高い値を示している。5.2.2の(2)の各試料は1375K・17.1の試料についてはHv：640とやや低かったが，それ以外の4本の試料については660～700の範囲に集中していた。5・2・2の(3)の両試料はHv＝630～660の範囲であった。

5．2．4　熱膨張試験と再結晶応答性

図5・3は押出し材の熱膨張を測定した結果である。この図を見ると，全面にわたりごく微小な領域のみで粒成長が起きた試料(1275K・15.1及び1300K・15.8)や外周部のみ粒成長が起きた試料（1325K×14.4ks・

23）では約1425Kから始まった収縮が1570K付近まで続いているのに対して，全面にわたって良好な粒成長を示した試料（1325K・15.3及び1325K・24.2）では約1525Kで再び膨張を開始することがわかる。

5．2．5　一方向再結晶結果

恒温熱処理によって良好な粒成長を示した試料について一方向再結晶処理を行った。温度は1545～1590K，試料移動速度3～18μm/s，温度勾配は400K/cm(一定)の条件でアスペクト比が10～100のものが得られた。

5．3　小　括

(1) 良好な一方向再結晶応答性を示す押出し条件はビレット加熱温度1325～1375K，押出し比15.3～24.2の範囲内であった。

(2) その時の押出し材のビッカース硬度は約640～700の範囲内であった。

(3) 良好な再結晶応答性を示す試料は，熱膨張測定時に一旦収縮した後すぐに膨張を開始するという知見が得られた。

(4) 一方向再結晶条件が温度1545～1590K，移動速度3～18μm/s，温度勾配400K/cm（一定）の場合に，一方向に長く伸びた結晶粒（アスペクト比10～100）をもつ試料が得られた。

6　クリープ試験

母合金粉末の製造，機械的合金化，熱間押出し，一方向再結晶という一連の過程で遂行してきた本研究の最終的な評価をクリープ試験で行った。

一方向再結晶処理を行ったMA6000合金は通常1505K×1.8ks，空冷→1230K×7.2ks，空冷→1120K×86.4ks空冷という熱処理を経る[17]。これはγ'を一旦固溶させてから微細な核を均一に多数析出させ，それを平衡量まで成長させるというプロセスである。そこで本研究においても一方向再結晶を行った試料について同様の熱処理を行いクリープ試験を行った。尚，一方向再結晶を行っていない試料についても同様の熱処理及び溶体化時間を3.6ksとした熱処理を行ったもの，及び1.8ksの溶体化処理の前に1535K×3.6ks，空冷という恒温熱処理を行ったものについてクリープ試験を行った。

6．1　クリープ試験条件

一方向再結晶処理を行った試料については，クリープ試験条件はMA6000及び他の耐熱合金との比較評価

表6・1　クリープ試験結果

熱　処　理	アスペクト比	試験温度・応力 (K・MPa)	伸び (%)	寿命 (ks)	γ'量 (mol %)
A	1	1325・156.9	—	0	47
B	1	1325・117.7	128	0	44
1535K×3.6ks，空冷→A	＜5	1325・117.7	2.5	0.83	44
B	1	1325・117.7	59	0	36
1535K×3.6ks，空冷→A	1	1325・117.7	5.0	0	36
一方向再結晶 (1580K・6μm/s) → A	34～52	1125・294.2	8.9	641	38
一方向再結晶 (1580K・3μm/s) → A	27～54	1225・199.1	5.8	281	38
一方向再結晶 (1590K・3μm/s) → A	9～50	1295・147.1	6.4	551	38
一方向再結晶 (1580K・6μm/s) → A	27～107	1325・132.4	4.0	3395	38
一方向再結晶 (1555K・6μm/s) → A	10～50	1125・294.2	6.7	5191	45
一方向再結晶 (1545K・11μm/s) → A	20～50	1225・199.1	5.7	20761	45
一方向再結晶 (1555K・11μm/s) → A	20～50	1325・156.9	4.7	9140	45

A：1505K×1.8ks，空冷→1230K×7.2ks，空冷→1120K×86.4ks，空冷

B：1505K×3.6ks，空冷→1230K×7.2ks，空冷→1120K×86.4ks，空冷

が容易に行える様考慮し，原則として1125K・294.2MPa，1225K・199.1MPa，1325K・132.4MPaの3点とした。一部1295K・147.1MPaの条件でも行った。尚，一方向再結晶を行わなかった試料については主に1325K・117.7MPaで，一部1295K・147.1MPaの条件でも行った。

クリープ試験は直径4mm，標点距離が16mmの試験片を用いて行った。

6．2　クリープ試験結果

クリープ試験の結果を表6-1にまとめる。一方向再結晶処理を行わなかった試料については0.83ksの寿命をもったものが一本あったのみで，他はすべて瞬断した。0.83ksの寿命をもった試料は通常の溶体化，析出処理の前に1535K×3.6ksの恒温熱処理を行ったもので，粒成長が起こり，アスペクト比も5程度にまで達し，その影響が出たものである。尚，溶体化処理時間を3.6ksとした試料は，伸びが128%，59%と超塑性的な挙動を示した。

一方向再結晶処理を行ったものはアスペクト比が約10～100と増大しており，破断寿命も0.28～20.76Msと飛躍的に増大している。図6-1は，この一方向再結晶処理を行った試料のクリープ試験結果をLarson-Millerパラメーターに対してプロットしたものである。図中の白ぬきの丸は，Inco社のMA6000のクリープ試験結果[18]を元に，同様にプロットしたものであり，直線はそれを最小自乗法で整理したものである。今回の試験結果は黒丸で示してある。この図から明らかな様に，今回本研究で一連のプロセスを経て製造したＯＤＳ合金は，設定したすべての条件下でMA6000とほぼ同等の性能を示した。

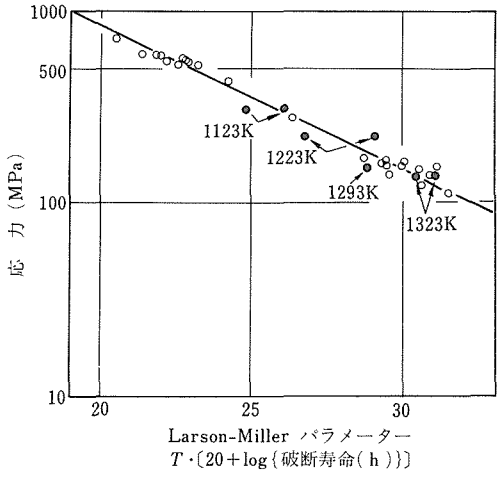


図6-1　クリープ試験結果のLarson-Millerパラメーター表示

6．3　小　括

(1)　一方向再結晶処理を行うことにより，本合金のクリープ寿命は飛躍的に増大し，アスペクト比10～100が得られた試料ではMA6000とほぼ同等のクリープ強度を示した。

(2)　一方向再結晶処理を行わなかった殆んどの試料は瞬断した。

(3)　一方向再結晶処理を行わなかった試料中，1505Kの溶体化処理時間を3.6ksとしたものは超塑性的な挙動を示した。

7　おわりに

機械的合金化技術を利用し，Ni基の超合金中へY_2O_3超微粒子を分散させた超耐熱材料の製造技術について，基礎的な立場からの研究を行った。得られた結果は各章の小括に述べた通りである。

この研究によって，各工程の技術的問題点やその解決のための検討方向について，かなり明らかにすることができた。しかしモデル材料として取り扱ったMA6000相当の超耐熱材料の製造技術という点からすると，必ずしもこの材料固有の最適加工条件を設定し得たとはいえない。これを確立するためには，試作した材料について各種の評価試験を実施し，それに基づいて各工程の最適化を図ると同時に，各工程間の相互作用についても最適化をする必要がある。本研究は，MA6000相当材料固有の製造技術の確立というよりも，機械的合金化技術を利用して新しい材料の創製を行おうとする際の指針を得ようとするものであった。そのため，本研究の中で得られた材料は，その性能の面で既開発材料より優れているとはいえないが，製造工程の要素技術については種々の材料製造へ応用できる基礎的知見，基本的ノーハウを蓄積することができたと考えている。

参考文献

1) ベンジャミン，J. S.：サイエンス，6 (1976), 78.
2) Benn, R. C., Curwick, R. L. and Hack, G. A. J.: Powder Met., 4 (1981), 191.
3) ベンジャミン，J. S.：特許公報，昭50－37631.
4) Benjamin, J. S.: Metallurg, Trans., 1 (1970), 2943.
5) Benjamin, J. S. and Volin, T. E.: ibid., 5 (1974), 1929.
6) Gessinger, G. H.: Metallurg. Trans. A, 7-A (1976), 1203.
7) Benjamin, J. S. and Bomford, M. J.: ibid., 8-A (1977), 1301.
8) Kim, Y. G. and Merrick, H. F.: NASA CR-159493, (1979).
9) 田村皖司，武田徹：粉体および粉末冶金，12 (1965)，25.

10) 武田徹，皆川和己：粉体粉末冶金協会昭和57年度秋季大会講演概要集，(1982) 1-1.
11) 武田徹，皆川和己：粉体粉末冶金協会昭和58年度春季大会講演概要集，(1983)，1-12.
12) Hack, G. A. J.: Powder Met., 27 (1984), 73.
13) 海江田義也：ターボ機械，13 (1985)，220.
14) Gessinger, G. H.: Powder Met., 13 (1981), 93.
15) Moore, J. B., Tequesta, J. and Athey, R. L.: US Pat. 3519503.
16) Sellars, C. M. and Tegart, W. J. McG: Int. Met. Reviews, 17 (1972), 1.
17) Merrick, H. F., Curwick, L. R. and Kim, Y. G.: NASA CR-135150, (1977).
18) Inco MAP

研 究 発 表

（口頭）

1) 水噴霧Astroloy母合金粉の圧縮性におよぼす真空焼鈍条件の影響，鰐川周治，武田徹，粉体粉末冶金協会，56. 11.
2) 機械的合金法で製造したNi-1%Al_2O_3合金及びNi-0.5% Y-1%Al_2O_3 合金の内部組織と塑性変形機構，池野進，高橋仙之助，日本金属学会，57.4.
3) PM-Astroloyの熱間押出加工，信木稔，小口醇，吉田秀彦，日本塑性加工学会，57.5.
4) 50MPa水噴霧装置による金属微粉の製造，武田徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，57.11.
5) 機械的混合法で製造したNi-Al_2O_3分散強化合金の高温強度(I)，高橋仙之助，池野進，日本金属学会，58.4.
6) 機械的合金法で製造した Ni-Al_2O_3 分散強化合金の高温強度(II)，池野進，高橋仙之助，日本金属学会，58.4.
7) MA6000用Ni-3Mo-6W母合金粉の水噴霧条件，武田徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，58.5.
8) 超合金MA6000用Cr-Al-Ti-Ta系母合金の機械的粉砕特性，鰐川周治，武田徹，粉体粉末冶金協会，58.5.
9) 試作高エネルギーボールミルの運転特性及び機械的合金化過程，小島重信，太田口稔，海江田義也，木村秀夫，小口醇，日本塑性加工学会，59.5.
10) 試作高エネルギーボールミルによるNi基分散強化型超耐熱合金の機械的合金化，海江田義也，小島重信，太田口稔，小口醇，日本塑性加工学会，59.5.
11) ニッケル基超耐熱合金粉末の押出し加工，信木稔，本田均一，小口醇，日本塑性加工学会，59.5.
12) 酸化物粒子分散強化型高性能複合材料の製造，海江田義也，日本金属学会，60.6.
13) 超合金MA6000用母合金粉のスクリューディスク式ボールミルによる機械的合金化，鰐川周治，高橋輝男（兵庫県立工業試験所），日本金属学会，60.10.
14) コールターカウンターによる高合金微粉の粒度解析，皆川和己，武田徹，粉体粉末冶金協会，61.5.

（誌上）

1) The High Temperature Creep of Dispersion Strengthened Ni-Al_2O_3Alloys, Takahashi, S. and Ikeno, S., Prog. in Sci. and Eng. of Composites ICCM-IV, (1982), 1391.
2) 高エネルギーボールミルの運転特性とNi基合金粉末の機械的合金化過程，小島重信，海江田義也，太田口稔，木村秀夫，塑性と加工，27 (1986)，1196.
3) Ni基超耐熱合金粉末の押出しによる固形化，信木稔，本多均一，浅井義一，小口醇，塑性と加工，28 (1987)，833.

特　　許

1) 溶融金属の噴霧微粉化装置，武田徹，皆川和己，特開昭60－152605，60.8.10.

軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食に関する研究(中間報告)

原子力研究
腐食防食研究部
永田徳雄，石原只雄，松島志延，佐藤俊司，
大橋重雄，片田康行，佐々木靖男，池田清一,[*1]
清水義彦[*2]
科学研究官
金尾正雄[*3]
筑波支所長
鈴木正敏[*4]
疲れ試験部
西島　敏，太田昭彦，(故)佐々木悦男
昭和55年度～65年度

要　　約

軽水炉一次圧力バウンダリの構造材料は高温の冷却材環境にさらされ,その寿命期間中を通じて高度の健全性が要求される。本研究はこれらの構造材料の環境中き裂損傷に及ぼす影響因子を定量的に評価し，安全裕度の確認を行うとともに，き裂の発生及び伝ぱの機構を解明し，寿命評価技術に資することを目的として，ⅰ)圧力容器用低合金鋼の腐食疲労，ⅱ)一次系配管とくに炭素鋼配管材料の応力腐食割れ（ＳＣＣ)，ⅲ)蒸気発生器伝熱管用ニッケル基合金のＳＣＣ及び，ⅳ)ジルカロイ燃料被覆管のＳＣＣに関する研究を推進してきた。本報告はこれらＳＣＣに関する研究成果を中心にこれまでの成果を中間報告として取りまとめたものである。得られた成果のうち，主要なものは以下のとおりである。

(1)　ＢＷＲ冷却材環境を模擬した高温高圧水中で圧力容器用低合金鋼の疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼす環境影響因子として温度，溶存酸素（ＤＯ）濃度，流速の影響を検討した。その結果，き裂伝ぱ速度はこれらの因子に強く依存し，温度では373K，ＤＯ濃度では8000ppbで著しい加速が認められた。しかしいずれの場合もASME Code Sec. Ⅺの基準曲線を超えることはなかった。

(2)　圧力容器用鋼のＢＷＲ模擬環境中疲労寿命特性はASME Code Sec. Ⅲの疲労設計曲線に比べて疲労寿命にして１桁，応力にしてファクター２程度の安全裕度のあることがわかった。

(3)　一次冷却材配管用材料とくに炭素鋼配管材料について高温純水中のＳＣＣに及ぼす温度，ＤＯ濃度等の加速因子の検討及び繰返し負荷の影響を調べた。その結果，ＤＯ濃度が100ppb以上でＤＯの増加とともにＳＣＣ感受性が高くなり，またＳＣＣと繰返し負荷が重畳した場合にき裂損傷の加速が現われることが明らかになった。

(4)　蒸気発生器用ニッケル基600合金について電気化学的活性化法（ＥＰＲ法）によるＳＣＣ感受性を評価した結果,高い相関性のあることを見出した。さらにＰＷＲ一次冷却材模擬環境中でＳＣＣ感受性に及ぼす環境因子の影響を調べ，pHとDOの重畳によるＳＣＣ加速効果の著し

現在の所属：[*1] 材料強さ研究部　　[*2] 信濃育英会
[*3] 退官　　[*4] 大同特殊鋼(株)

いことを見出した。

(5) 燃料ペレット－被覆管相互作用によるＳＣＣ挙動を調べるため，ジルカロイ－2合金についてヨウ素雰囲気中で低ひずみ速度引張試験を行った。その結果，ＳＣＣ感受性は再結晶材が高く，温度，ヨウ素分圧の高いほど，またひずみ速度の遅いほど高くなることが判明した。

1 緒　　言

ウランの核分裂エネルギを利用して発電を行う原子力発電は我が国の総発電量の約1/3を担うまでに成長し，エネルギ資源に乏しい我が国にあって安定した信頼性の高いエネルギ源となっている。しかし原子力発電の歴史は浅く，設計寿命に到達した商用原子炉はまだ現われていない。この間，不幸にも米国のＴＭＩ事故やソ連のチェルノブイル発電所事故を経験し，原子力の安全はいまや地球規模の命題となっている。構造材料は原子炉システムの基幹要素として高い健全性と信頼性が要求されている。商用発電炉のほとんどを占める軽水冷却型原子炉においては過去に応力腐食割れに起因する配管割れや蒸気発生器細管割れを経験しており，軽水炉環境中の材料の健全性，信頼性の確保は原子力安全性研究の重要な柱のひとつとなっている。

軽水炉環境下で供用中の材料の損傷要因には腐食や炉の起動，停止等による腐食疲労損傷が考えられ，それらの定量的評価が材料の信頼性確保の観点から極めて重要である。本研究は，これまで推進してきた軽水炉用金属材料の腐食と安全性に関する研究に腐食疲労の研究を加えて，軽水炉一次圧力バウンダリ構造材料の冷却材環境中の健全性評価を一元的に推進することを目的として昭和55年度よりIII期10ヶ年計画で発足したものである。

研究の範囲は大きく4つのサブテーマに分かれ，i）圧力容器用鋼の腐食疲労，ii）一次系配管材料の応力腐食割れ（ＳＣＣ），iii）蒸気発生器細管材料のＳＣＣ及びiv）ジルカロイ被覆管材料のＳＣＣからなっている。いずれの場合も実機を模擬した環境中で材料のき裂の発生，伝ぱに及ぼす力学因子，環境因子，材料因子の影響因子を定量的に把握し，さらにその機構を解明し，材料の環境中き裂損傷の評価と予測に資することを目的としている。このうちＳＣＣに関する研究は前テーマからの継続でもありほぼ所定の目標を達成したことから，ここにそれらの研究成果を中心に本研究のこれまでの成果を中間報告として取りまとめた。

2 圧力容器用低合金鋼の腐食疲労

2．1 はじめに

軽水炉圧力バウンダリを構成する圧力容器，冷却材一次系配管等の構造要素は炉の運転，停止，出力変動等により熱応力，変動応力を受けるため，その設計，建設，健全性の評価に当っては構造材料の環境中疲労特性を把握し，設計基準，供用中検査基準へ反映させるとともに，き裂損傷の発生，伝ぱに及ぼす環境因子及び力学的因子の影響を明らかにし，データベースの確立を図る必要がある。そこで本研究では，圧力容器用低合金鋼について軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水中における腐食疲労試験を実施し，材料の疲労き裂伝ぱ特性及び疲労寿命特性に及ぼす環境因子の影響を明らかにすることを目的として実験を行った。また，き裂伝ぱ試験の計測技術に関して高温高圧水中疲労き裂の目視観察装置を開発し，直接観察を試みた。

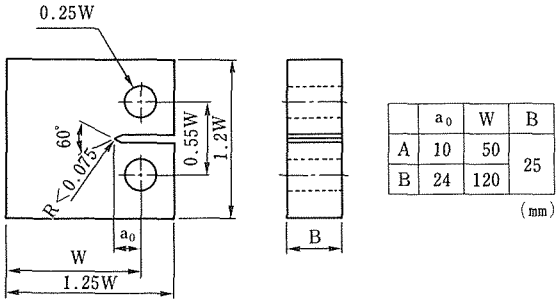
2．2 高温高圧水中の圧力容器用低合金鋼の疲労き裂伝ぱ挙動

2．2．1 実験方法

供試材は，原子炉圧力容器用低合金鋼JIS SQV2A（ASTM A533B Cl.1相当）でその化学組成を**表1**に示す。温度及び溶存酸素（ＤＯ）濃度依存性については供試材Ｉを，流速及びＳ含有量の影響については供試材II（中Ｓ材：Ｍ材，低Ｓ材：Ｌ材）を用いた。実験に用いた試験片は，ASTM E399[1]に準拠した1T-CT試験片Ａ及び大型CT試験片Ｂ（温度依存性のみ使用，板厚は25㎜）で，その形状寸法を**図1**に示す。実験装置は電気油圧サーボ疲労試験機（容量98KN），オ

表1 圧力容器用低合金鋼供試材の化学組成（wt％）

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



	a_0	W	B
A	10	50	25
B	24	120	

(mm)

図1　CT試験片

ートクレーブ（内容積15l）及び純水循環装置からなる。その概略図を**図2**に示す。実験条件を**表2**に示す。水環境条件については沸騰水型炉(BWR)模擬環境を基本とし，温度，DO及び流速をそれぞれ独立に変えて実験を行った。

き裂長さの測定は高温高圧水中用差動トランス(LVDT)を用いたコンプライアンス法により行ったが，温度依存性の影響については，一部高温水中下の目視観察により直接試験片表面のき裂長さを測定し，コンプライアンス法による結果と比較検討した。**図3**に当研究所で開発した高温高圧水中疲労き裂観察装置の概略図を示す。オートクレーブの耐圧窓及び高温水中の

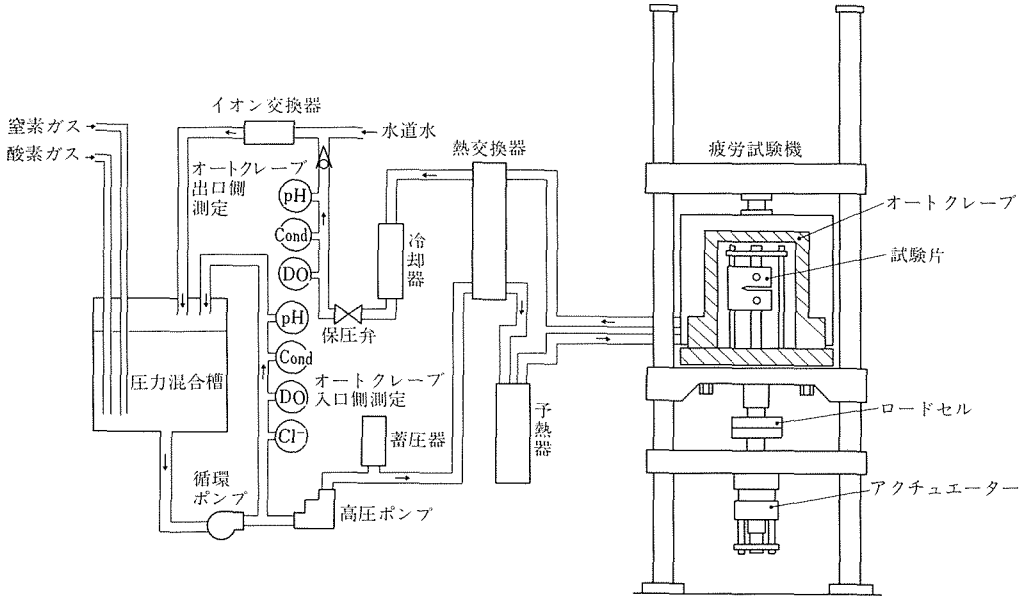


図2　実験装置の概略図

表2　実験条件

材　　料	JIS SQV2A
試 験 片	CT試験片
応 力 比	0.2
繰返し速度	0.0167Hz
波　　形	正弦波
制御モード	荷　重
温　　度	561K
圧　　力	8MPa
水　　質	DO　：0.2ppm
	pH　：6.5±0.3
	Cond.：<0.2μS/cm

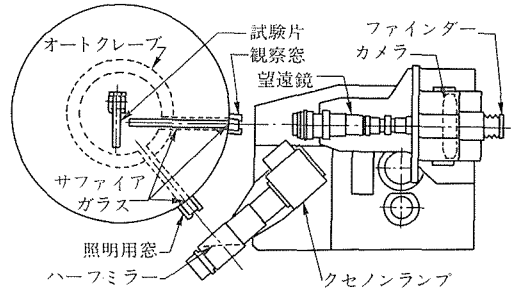


図3　高温水中疲労き裂直接観察装置概略図

光路媒体として単結晶サファイアを用いた。観察装置の光学系は作動距離450mmの望遠鏡で，フィルム倍率で2,5及び10倍の長時間自動連続撮影が可能である。

2．2．2　実験結果及び考察

i）温度の影響　温度条件は，室温～593Kの範囲の9条件とした。各温度において得られた疲労き裂伝ぱ速度da/dNと応力拡大係数範囲ΔKの関係（1TCT）を**図4**に示す。図中の実線は，圧力容器の供用中検査基準であるASME Boiler and Pressure Vessel Code Sec. XI[2]の参照曲線である。図より，373Kの結果が最も加速し，448Kでは最も遅くなっているのがわかる。しかしながら，373Kの場合でも水中の基準曲線を超すことはなく本供試材が十分な安全裕度を有することがわかる。**図5**は，1TCT及び大型CT両試験片による結果において特定のΔK値におけるda/dNを温度の逆数に対してプロットしたものである。図のように，373K及び448KでdaldNがそれぞれ極大値及び極小値をもつという複雑な温度依存性を示した。又図中には文献から引用したBWR及びPWR環境下での実験結果[3)~5)]を併記したが，これらとの比較より，1例を除き本実験範囲でda/dNは試験片寸法や炉型によらずほぼ同様な温度依存性を示すことがわかった。**写真1**に直接観察装置による試験片表面のき裂の観察例を示す。試験片表面の縦線は2mm毎のマーカーである。**図6**は，一定間隔の撮影フィルム上のき裂の長さから求めたき裂伝

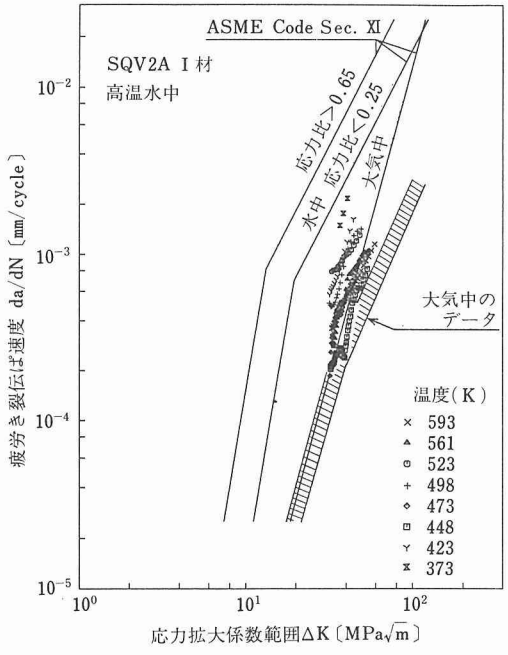


図4　da/dN-ΔK線図に及ぼす温度の影響

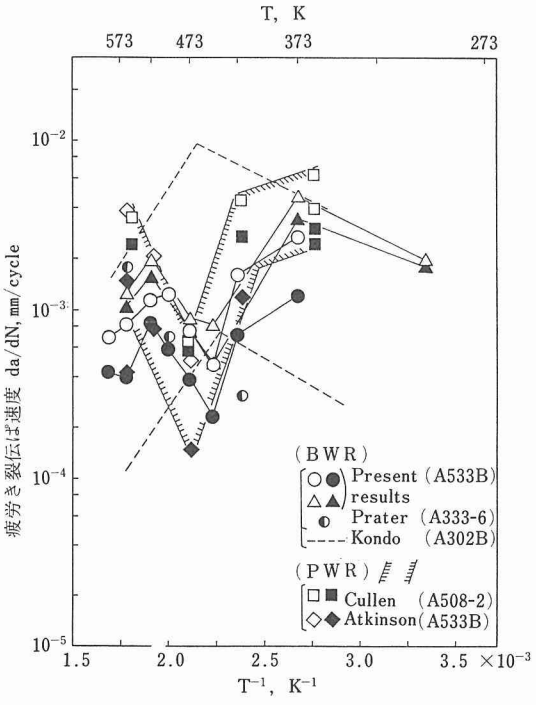


図5　da/dN-1/Tの関係と炉型に及ぼす温度の影響

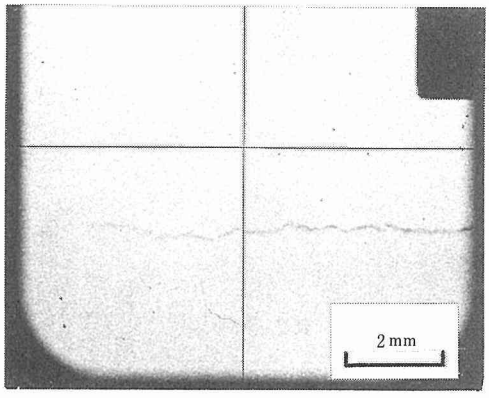


写真1　高温水中疲労き裂の直接観察の例（448K）

ぱ曲線と，同時に求めたコンプライアンス法により得られた曲線を373K及び448Kについて比較したものである。いずれの温度においても両者は良い一致を示しており，高温水中において試験片表面のき裂伝ぱ挙動は試験片板厚全体の平均的なき裂の伝ぱ挙動と比べて巨視的にみてほぼ同じ傾向であることがわかる。直接観察結果より，試験片表面のき裂伝ぱ挙動は，微視的にみるとサブクラックの分岐を繰返しながら伝ぱして

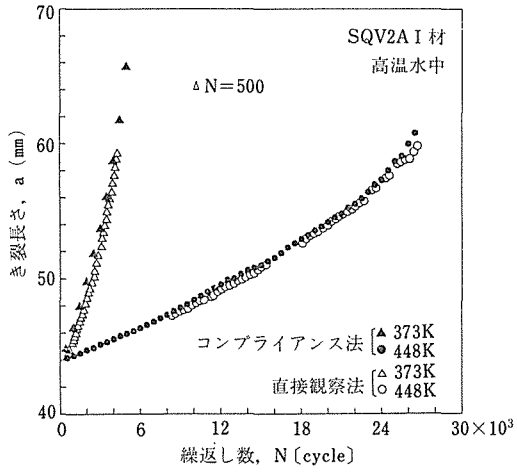


図6　疲労き裂伝ぱ曲線の直接観察法とコンプライアンス法による比較結果

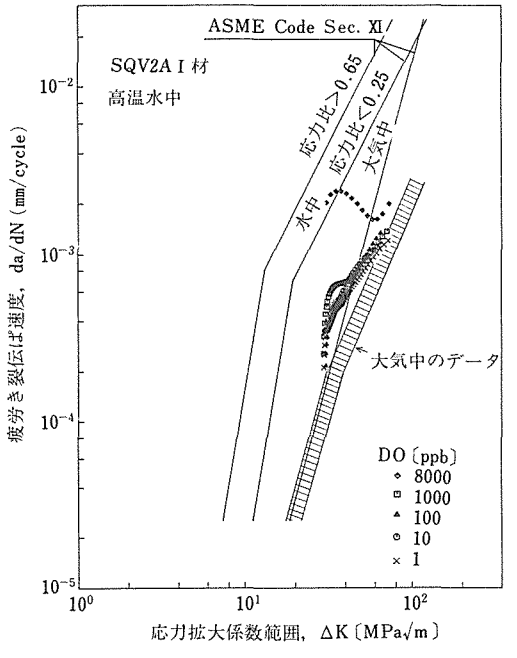


図7　da/dN-ΔK線図に及ぼす溶存酸素(DO)濃度の影響

いく様子が認められ，また温度によっては大きな枝分かれを示す場合もあった。図6でコンプライアンス法により求めたき裂長さが直接観察の結果より若干大きいのはき裂のトンネリング効果によるものと考えられる。

ii) 溶存酸素(DO)濃度の影響　DO条件としては，1ppbから8ppmまでの5条件とした。図7に，da/dN-ΔK曲線に及ぼすDOの影響を示す。図より，DOが1000ppb以下ではda/dNにほとんど差はないが，それ以上では急激に加速する傾向が認められた。高DOのき裂伝ぱ曲線が途中から減少する傾向がみられるが，これは，DO増加に伴って促進される酸化物誘起き裂閉口のため，ΔK_{eff}が減少したためと考えられる。又BWR／PWR両環境に対応するDO条件についてもda/dNに有意差はなかった。このことは，図5において，da/dNに及ぼす温度依存性が炉型に依らず同傾向であることと矛盾しない。

iii) 流速の影響　流速効果については，10～60 l/hの流量で，内径3 mmのノズル管を用いて，試験片切欠部に直接吹込む方法により検討した。図8は，(a)吹付有，(b)吹付無および(c)バルブ切換による両者の比較を行ったもので，同じM材について，吹付無の場合すなわち低流速の場合には，吹付有に比べて明瞭な寿命減少が認められた。又切換の場合には，個々の区間での挙動は，それぞれ単一条件下の伝ぱ挙動の傾向とよく対応したものとなっている。L材については，いずれの条件でも図中の(a)の曲線に近い傾向を示したことから，この流速効果は，S含有量の大きなM材の方がL材に比べてより顕著であることがわかった。

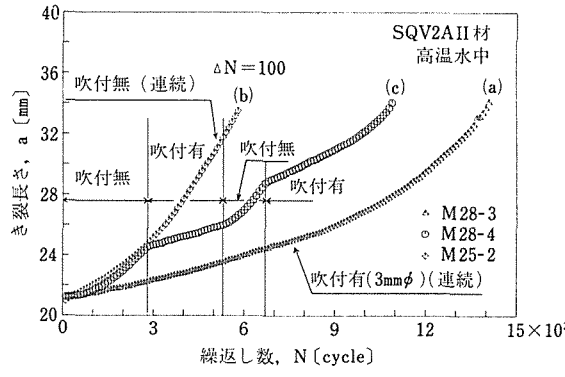


図8　高温水中疲労き裂伝ぱ曲線に及ぼす流速の影響

以上の結果より，高温水中疲労き裂伝ぱ機構については，まず図4より，少なくとも単一の熱活性化律速支配の現象ではないことがわかる。この場合，448～473Kの温度域でda/dNが極小となる理由については現存のところ必ずしも明らかではないが，破面観察より，この温度域で破面の凹凸が特に大きいこと，又473Kのコンプライアンスの結果や直接観察の結果にも，この破面粗さにほぼ対応したとみられるステップ状き裂

や分岐き裂が認められたことなどから材料因子に起因したΔK_{eff}の減少等の力学的要因，あるいは腐食電位の温度依存性等の電気化学的要因等が考えられる。この加速効果は，MnSとして介在しているSの含有量が多いほど大きくなるが，き裂先端への吹付けによりこの加速効果が大きく減少することなどから，同環境下のき裂伝ぱ機構には力学的因子や材料因子のみならずそれに付随して環境因子との相互作用によりき裂先端部の液の性状（pHや腐食電位）が大きく寄与しているものと考えられる。

2．3　高温高圧水中の圧力容器用低合金鋼の低サイクル疲労特性

2．3．1　実験方法

実験装置は基本的に2.2.1で述べたと同様の電気油圧サーボ疲労試験機（容量±49KN），オートクレーブ（内容積5l）及び試験水循環装置からなっており，平行部直径8mm，平行部長さ16mm，つば間長さ40mmのつば付丸棒平滑試験片を用いて，高温高圧水中の軸ひずみ制御完全両振り低サイクル疲労試験を行った。軸ひずみについては，試験片のつば間の変化をオートクレーブ外のLVDTによって測定する方法をとった。供試材は表1に示す原子炉圧力容器用低合金鋼圧延材JIS SQV2A（表1-I）及び同鍛造材SFVQ1A（A508Cl.3相当）である。試験環境はDO100ppb，pH6.2～6.5，温度561K，圧力8.2MPa GのBWR冷却材模擬環境および室温大気とした。また疲労試験はひずみ速度が0.1％ s^{-1}の三角波で行った。

2．3．2　実験結果及び考察

図9は圧力容器用低合金鋼2鋼種のBWR模擬環境中のS－N曲線を室温大気中の結果と比較して示したものである。疲労寿命としては最大応力の25％低下時の繰返し数N_{25}で整理した。(a)にみるように，SQV2Aでは，両対数で示した全ひずみ範囲$\Delta\varepsilon_t$とN_{25}の間には$\Delta\varepsilon_t$の低下とともにN_{25}の直線的な増加が認められ，高温水中の疲労寿命は室温大気中に比べて1/2～1/3低い。しかし$\Delta\varepsilon_t$が0.5％の低ひずみ範囲ではむしろ高温水中の寿命が長くなる傾向がみられた。これに対し(b)のSFVQ1Aでは，高温水中と大気中で疲労寿命にほとんど差がないか，むしろ$\Delta\varepsilon_t$が1％以下の広い範囲にわたって高温水中の方が長寿命を示す傾向が認められた。両鋼種の室温のS－N曲線はほぼ同一レベルにあることから本供試材の場合SQV2Aの方が高温水環境における疲労損傷の感受性が高いと考えられる。

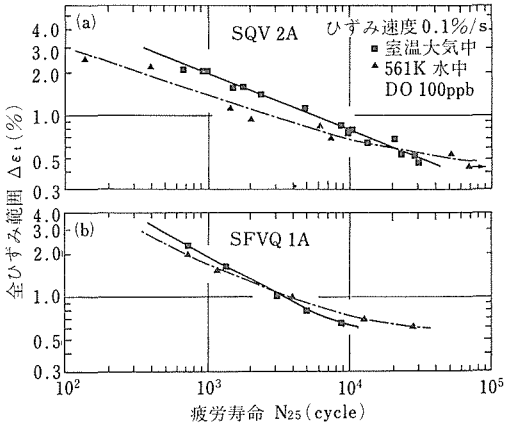


図9　SQV2A及びSFVQ1Aの高温水中及び室温大気中のS－N線

表1に示したように両鋼種の化学組成は類似しており，機械的性質にも差はない。このため，高温水環境中の疲労感受性の差異は両者の微視的特性の相違に起因すると予想される。低合金鋼の高温水中の疲労き裂伝ぱの研究[7]によれば，き裂伝ぱ速度は材料の不純物とくにSの含有量に依存し，0.010wt％以上ではそれ以下に比べて明瞭な加速が認められている。このような観点で両鋼種を比べるとSFVQ1Aが0.003wt％であるのに対してSQV2Aは0.007wt％であり，後者の方が明らかに高い。しかしいずれも0.010wt％以下であり，き裂伝ぱ速度のS依存性だけでは説明できない。低サイクル疲労試験の疲労損傷はき裂の発生と伝ぱの二つの過程を含んでいる。上に述べたように両鋼種間でき裂伝ぱ特性に差がないとなると残るはき裂発生挙動に絞られる。平滑材の疲労き裂発生点は表面近傍の非金属介在物のような応力集中点が起点になることはよく知られている。低合金鋼は高温水中で孔食を生じるが，これが応力集中点になることは十分に考えられる。孔食の発生はSのような不純物に敏感であり，両鋼種の腐食疲労損傷に対する感受性が材料の腐食挙動とどのように関連しているかについては今後さらに検討を進めて行く必要があろう。

図9の高温水中のS－N曲線を原子炉設計基準として規定されているASME Boiler and Pressure Vessel Code Sec. Ⅲの設計疲労曲線と比較したものが図10である。縦軸は$1/2\Delta\varepsilon_t$にヤング率を掛けた仮想応力で表わしてある。図中の設計疲労曲線はフェライト鋼の大気中における疲労データを基に，そのベストフィット曲線から疲労寿命で1/20，応力で1/2の下限曲線として定められており，実機における冷却材環境や放射線環境の影響はそれらの安全裕度の中に見込まれている。図にみるように，本供試材のS－N曲線はASMEの設計曲線と比べて疲労寿命にして1桁，応

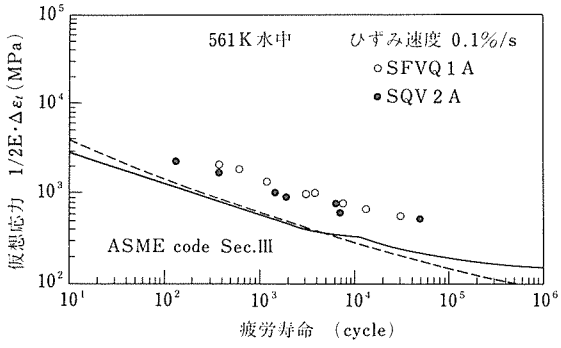


図10 高温水中疲労寿命データとASME疲労設計基準曲線との比較

力にしておよそファクター2大きく，高温水環境下においても大きな安全裕度を持つと考えられる。

2．4 小 括

軽水炉冷却材環境を模擬した高温高圧水中で原子炉圧力容器用鋼の腐食疲労試験を実施し，疲労き裂伝ぱ挙動及び疲労寿命特性に及ぼす温度，ＤＯ等の環境因子の影響について検討し，以下の結果を得た。

(1) 高温水中疲労き裂伝ぱ速度は448Kで最も低く，373Kで最も高い複雑な温度依存性を示した。この傾向はＢＷＲ及びＰＷＲの環境条件によらずほぼ同じであった。

(2) ＤＯ濃度依存性についてはＤＯ濃度が1000ppb以下ではき裂伝ぱ速度はほとんど変らなかったが，それ以上では大きな依存性が認められ，3～5倍の加速が認められた。

(3) き裂伝ぱ速度は流速にも依存し，低流速ほど加速が認められた。この傾向はＳ含有量の高いほど顕著であった。

(4) しかし，いずれの影響下でもASME Code Sec. Ⅺの水中の基準曲線を超えることはなく，本供試材が十分な安全裕度を有していることがわかった。

(5) 圧力容器用鋼の高温水中疲労寿命特性は室温大気中に比べて環境による劣化が認められた。しかし，ASME Code Sec. Ⅲの疲労設計曲線と比較すると疲労寿命にして約1桁，応力にしておよそファクター2大きく，高温水環境下でも大きな安全裕度を持つと考えられる。

3 STS42炭素鋼の高温水中における応力腐食割れに及ぼす環境因子と繰返し負荷の影響

3．1 はじめに

1974年以降に，国内外の沸騰水型原子炉(ＢＷＲ)の一次冷却系のステンレス鋼配管の溶接熱影響部において粒界応力腐食割れが発生してから，その原因究明と対策のための調査・研究が行われた。当研究所においても，ステンレス鋼の応力腐食割れ(ＳＣＣ)問題に関しては，ＳＣＣの加速因子及びメカニズムの解明など基礎的な面からの検討を行ってきた。

前報[8]においては304ステンレス鋼配管材の高温水中ＳＣＣ過程に関する検討結果について報告したが，引続きＢＷＲプラントの起動・停止時に想定される環境及び応力の変動がＳＣＣに及ぼす影響を明らかにする目的で，水温，溶存酸素濃度及び応力因子などをとりあげ，それぞれが時間的に変化する過渡的条件のもとでのＳＣＣ加速因子及びＳＣＣと表面皮膜性状との関係などを明らかにした。なおそれらの詳細についてはすでに他誌[9]にも掲載されており，ここでは紙面の都合で割愛した。

現在では304ステンレス鋼配管における粒界ＳＣＣの原因も解明されており，諸対策が実施されてからＢＷＲプラントの稼働率も著しく向上した。一方，304ステンレス鋼に代る対策材の一つとして炭素鋼が現在実機において使用されている。また炭素鋼はＢＷＲプラントにおいて腐食速度が小さく，全面腐食が問題とならないような蒸気系や給水系配管などにも広範囲に使用されている。炭素鋼配管材の応力腐食割れ事例は実機においてはこれまで全くなく，耐ＳＣＣ性の高い材料であることはすでに実証されているが，実験室的な加速条件下ではＳＣＣ感受性を有することも報告[10)~12)]されている。

そこで，本研究においては，炭素鋼配管材の高温純水中における応力腐食割れに及ぼす溶存酸素濃度と水温などの環境側の加速因子について調べ，ＳＣＣの発生条件の検討から始めた。次に，これらの加速環境下で試験片に繰返し応力を負荷した場合の力学的因子による割れの加速条件ならびに割れ形態への影響について調べ，ＳＣＣと腐食疲労の相乗作用による割れ伝播の加速効果についても一部検討を行った。

3．2 実験方法

3．2．1 供試材

供試材には，JIS STS 42高圧配管用炭素鋼鋼管(C 0.16%，Si0.14%，Mn1.20%，P0.026%，S0.015%，Fe Bal.)を用いた。内径100mm，肉厚8.8mmの冷間仕上継目無鋼管から平行部の長さ20mm，幅5mm，厚さ2mmの平板の引張試験片を機械加工により作製した。試験片は全面をエメリー紙500番まで研磨した後，アセト

ンを用いて脱脂洗浄し，試験に用いた。

3．2．2　実験方法

内容積1.9 lの循環水型オートクレーブ内に試験片を設置し，pH6.5±0.5，導電率 0.1～0.2μS/cmのイオン交換純水を約5 l/hの流量で循環系統内に通水して試験を行った。

温度によるＳＣＣへの影響については，溶存酸素（ＤＯ）濃度を約8 ppmに調整した試験水により423～563Kの温度範囲で，$8.3\times10^{-7}sec^{-1}$ 及び $4.2\times10^{-6}sec^{-1}$ の2種類のひずみ速度で，低ひずみ速度引張試験法（SSRT）による加速試験を行った。またＤＯ濃度の影響については，523K及び563Kの各温度条件で，ＤＯ濃度0.1～8ppmの範囲内について上記のひずみ速度でSSRT法により試験を行った。なお，水中のＤＯ濃度は試験水貯槽においてN_2とO_2ガスの混合比を変えることにより所定の濃度に調節した。

一方，繰返し応力の影響については，DO 8ppm，523Kの高温水中で試験片に荷重制御またはひずみ制御方式により，図11に示すような繰返し負荷法を適用して

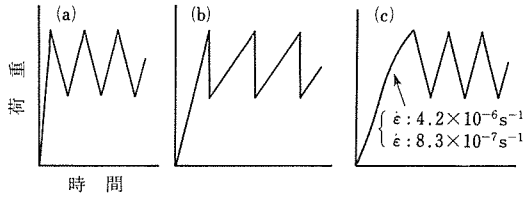


図11　応力負荷モード

ＳＣＣ試験を行った。同図には，(a)繰返し荷重（三角波），(b)単調増加荷重＋繰返し荷重（鋸歯状波），(c)ＳＳＲＴ＋繰返し荷重(三角波)の3種類の負荷法を示すが，今回は比較のために定荷重法による試験も行った。なお，これらの負荷法においては，割れを加速する目的で，最大応力として供試鋼の引張り強さに近い490 MPaまで負荷したが，最初の数回の繰返し負荷によって材料は加工硬化を起こして繰返し負荷期間中は弾性的挙動を示した。

試験片の挿入されたオートクレーブを所定の試験温度まで昇温した後，上記の負荷法でそれぞれ試験を開始し，試験片が破断するまで試験を行った。試験後，試験片をオートクレーブより取り出し，乾燥後試験片表面及び破面状況を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により調べた。SSRT法による試験後の各試験片については，破面写真より破面全体の面積に対するSCC破面率(%)を求め，ＳＣＣ感受性の評価を行った。一方繰返し負荷法においては破断時間または破断繰返し数によりＳＣＣ感受性を評価したが，破断しなかったものについては，500～1200hで試験を中断し，試験片表面での割れの有無を走査型電子顕微鏡により調べて割れ感受性の評価を行った。

3．3　実験結果及び考察

3．3．1　ＳＣＣ感受性に及ぼす温度の影響

DO 8ppm，423～563Kの温度範囲において，上記2種類のひずみ速度でSSRT法によりＳＣＣ試験を行った時の，試験温度－ＳＣＣ破面率の関係を図12に示す。いずれのひずみ速度においても，温度423Kの場合には，肉眼観察からも全面腐食を起こしており，また破面のＳＥＭ像からも機械的破断による延性破面のみを示しＳＣＣの発生は認められなかった。一方，473K以上の温度条件においては，破面観察からも全て粒内ＳＣＣが観察され，試験温度が高くなるに従ってＳＣＣ破面率が増大し，割れ感受性が高くなった。また割れ感受性のひずみ速度依存性が観察され，ひずみ速度が遅いほど割れ感受性は高かった。

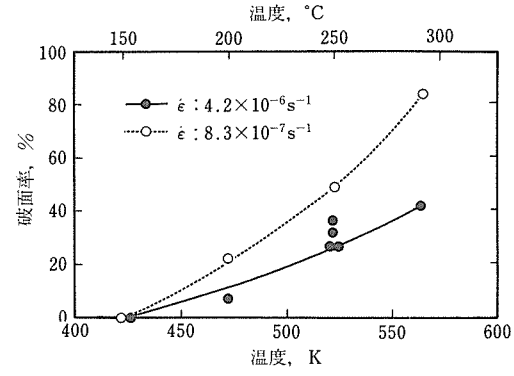


図12　試験温度423～563KにおけるＳＣＣ破面率

試験後の試験片表面のＳＥＭ像からも，低合金鋼などで観察されているようなクリスマスツリー状の腐食生成物[11]が全面に認められた。それらを取り除いたあとには，浅い食孔を起点にした微小割れが観察された。

ここで，試験片表面に生成した酸化皮膜の組成と孔食及びＳＣＣ感受性との関係について検討を行った。ＳＣＣ試験後の酸化皮膜について，Ｘ線回折法により同定を行った。DO 8ppm，温度423～563Kのいずれの温度においても，マグネタイト（Fe_3O_4，内層）及びヘマタイト（α-Fe_2O_3，外層）の2層構造からなることが確認された。割れ感受性は外層に生成したヘマタイトと密接な関係にあることが推測される。すなわち，低

ＤＯ濃度水のようなマグネタイト皮膜のみを生成している試験片においては，ＳＣＣ試験後の破面も延性破面を示し孔食も割れも認められないのに対し，本実験条件の場合のように，ヘマタイトの混在する試験片においてはすべて孔食を生じており，473K以上においては孔食を起点にして粒内割れを生じていた。炭素鋼における孔食及び割れ発生が水温やＤＯ濃度とも密接な関係にあることは他にも報告[13),14)]されている。

３．３．２　ＳＣＣ感受性に及ぼす溶存酸素濃度の影響

ＤＯ濃度0.1～8ppmの範囲でSSRT法により試験を行った時のＤＯ濃度とＳＣＣ破面率との関係の一例を図13に示した。563Ｋの場合には，523Ｋの場合よりも全般的にＳＣＣ感受性は高かったが，いずれの温度でもＤＯ濃度の増大に伴って割れ感受性は増大した。試験後の表面酸化皮膜のＸ線回折法による同定の結果からも，DO 0.2ppm以上では，全てマグネタイト(内層)＋α-ヘマタイト（外層）の２層皮膜構造からなることがわかった。すなわち，ＤＯ濃度0.2ppm以上では，マグネタイトが一部ヘマタイトに変化したものと推定され，このような皮膜状態においては前述のように孔食を起点にして割れを起こしやすくしたものと考えられる。

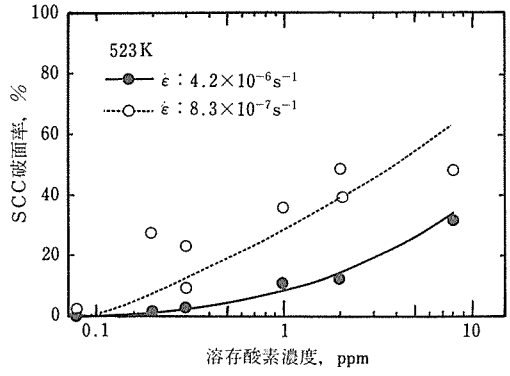


図13　523Ｋの高温水中におけるＤＯ濃度とＳＣＣ破面率の関係

一方，ＤＯ濃度0.1ppmの場合には，孔食も割れ発生も見られず，破断後の試験片断面も著しく絞られており破面のＳＥＭ像からも，延性破面を示した。

以上の結果からも，本実験条件で得られた割れ発生の限界ＤＯ濃度は，約0.2ppmの低濃度域に存在することが確認された。

３．３．３　繰返し応力負荷条件下におけるSCC挙動

図11の負荷モード(a)～(c)において，応力変動幅78～490MPaの範囲で応力比(Ｒ)及び繰返し速度をパラメータにして加速試験条件下で繰返しＳＣＣ試験を行ったときの，最大負荷応力と破断時間との関係を図14に示す。同図には比較のために定荷重試験の結果も示した。

上記負荷モードで，最大応力が490MPaの場合には，(b)を除きいずれの場合も破断しており，392MPaに比べて破断しやすく，(c)の組合せ負荷条件で最も破断しやすかった。また(b)の組合せ負荷では，最大応力が392MPaの場合で，応力比0.75においてのみ破断したが，他は割れ発生のみで破断はしなかった。図中に示したように破断はしなかったが，孔食を起点に微小割れ(ＳＣＣ)を生じているものがあった。このような例は，主として負荷モード(b)の場合に観察された。破断した試験片の破面のＳＥＭ観察からも粒内ＳＣＣを生じていた。

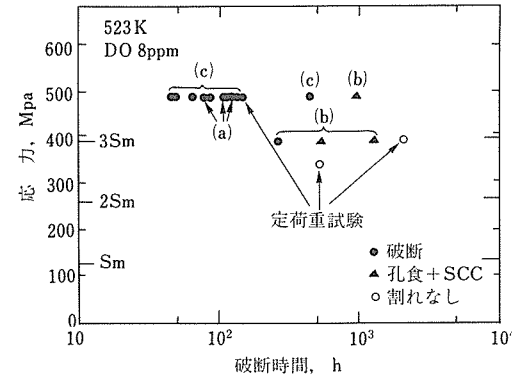


図14　各種負荷条件におけるＳＣＣ挙動

一方，定荷重試験の場合には，設計応力強さ（Sm）の約３倍に相当する392MPaまたはそれ以下の応力では破断せず，490MPaにおいてのみ破断した。しかし定荷重試験では，上記のいずれかの繰返し負荷条件に比べても破断しにくかった。

以下には，図14に示した試験結果を応力比，繰返し速度及びひずみ速度等のパラメータにより整理して検討を行った結果について述べる。

３．３．４　破断寿命に及ぼす繰返し速度及び応力比の影響

図15には，負荷モード(a)の場合について繰返し速度による破断時間または破断繰返し数への影響を示した。繰返し速度または応力比の増大とともに，破断時間及び破断繰返し数とも増大する傾向を示した。一方，負

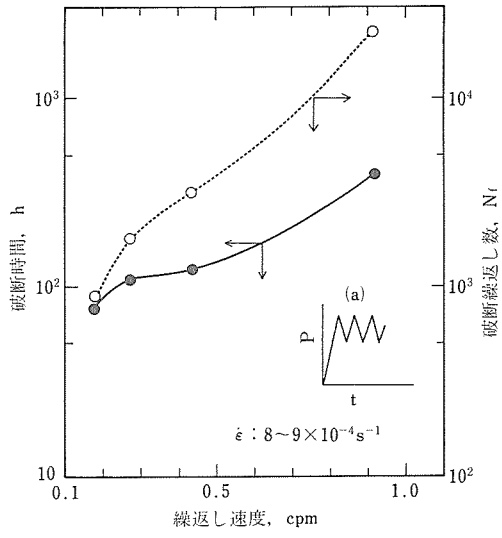


図15　破断寿命に及ぼす繰返し速度の影響

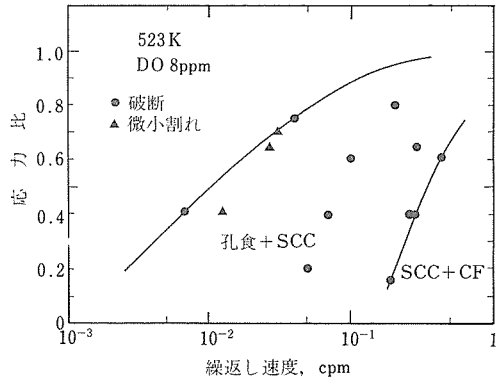


図16　割れ形態の分類

荷モード(c)で応力比0.4の場合には，繰返し速度の増大とともに，破断時間が短くなり，破断繰返し数は増大した。

次に，応力比と繰返し速度をパラメータにして割れの形態を分類すると図16のように2つに区分できる。すなわち，応力比0.2～0.8で，繰返し速度6.8×10^{-3}～2.9×10^{-1} cpmの場合には孔食先行型の割れ(SCC)となるが，0.16～0.42cpmの場合には，ＳＣＣのほかに腐食疲労(ＣＦ)によって生じたと推定される破面が観察された。このようなＳＣＣに腐食疲労が重畳した場合の割れ伝播速度は，ＳＣＣ単独の場合よりも著しく加速されるという新しい知見が得られた。

3．4　小　括

ＳＴＳ42炭素鋼配管材の高温水中ＳＣＣに及ぼす温度，溶存酸素濃度及び繰返し応力などの影響について調べた結果，以下のような結論が得られた。

(1)　試験温度423Kでは割れ発生は認められなかったが，473～563Kでは粒内ＳＣＣを生じ，高温側ほど割れ感受性は高くなった。

(2)　溶存酸素0.1ppmでは試験温度に関係なく割れなかったが，溶存酸素0.2ppm以上において粒内ＳＣＣを生じ，溶存酸素濃度の増大とともに割れ感受性は高くなった。

(3)　割れの発生した試験条件とその試験片表面に生成した酸化皮膜のＸ線回折法による同定の結果から，割れ発生は外層皮膜のα-Fe_2O_3の生成と密接な関係にあり，このような皮膜を生成した試験片においては，いずれも孔食を起点にＳＣＣを発生していることが確認された。

(4)　繰返し負荷法によるＳＣＣ破断への影響については，SSRTと繰返し荷重の組合せ条件下では定荷重試験に比べて著しく破断しやすく，破断時間はひずみ速度が遅いほど短かった。

(5)　繰返し負荷法において，応力比一定の場合には繰返し速度の増大とともに破断しやすくなったが，応力比と繰返し速度の両方が増大する場合には，破断しにくくなった。また，応力比と繰返し速度をパラメータにすると割れ形態が二つに分類できることがわかった。

(6)　以上の結果は，炭素鋼においてもＳＣＣ感受性があり，とくにＳＣＣと腐食疲労が重畳した場合にき裂損傷の加速が現れることを示唆している。

4　ＰＷＲ蒸気発生器用Ni基600合金の応力腐食割れ

4．1　はじめに

ＰＷＲの蒸気発生器細管(ＳＧ管)に使用されているNi基600合金に発生する応力腐食割れ(ＳＣＣ)を防止するために，923Kで20時間程度の熱処理が提唱されている[15]。この熱処理による割れ防止の機構を検討するために，広い範囲の溶体化及び後熱処理条件について粒界腐食とＳＣＣ感受性の関連を調べた。

また，ＳＧ管に一次側から発生するＳＣＣは，デンティングなどによる過大な応力，あるいは動的なひずみがその原因とされている[16]。しかし，割れの必要条件となるべき環境側因子が何であるかの検討はあまりされていない。本研究では，ほう酸溶液中において溶存酸素(ＤＯ)濃度，ほう酸濃度およびpHの影響を，動

的ひずみの有無，熱処理条件と組合わせて検討した。

4．2　実験方法

4．2．1　粒界腐食とSCCの関係

表3に示した組成のNi基600合金の板材を用いた。試験片を所定の形状に加工後，1173K—1423Kで溶体化した後，823K—923Kで5時間，973Kで5及び20時間の後熱処理を行った。また，1373Kで溶体化した試料については973Kで50時間及び1023Kで5時間の後熱処理も行った。

表3　Ni基600供試材の化学組成（wt.%）

	Cr	Fe	Mn	C	Si	Cu	S
板	16.7	8.49	0.23	0.02	0.13	0.21	0.006
管	15.4	8.26	0.26	0.03	0.29	0.03	

電気化学的再活性化(EPR)法は試験条件を検討した結果，0.25M H_2SO_4＋10^{-3}M KSCN溶液中で−400mVから＋600mVまで6V/hで掃引し，600mVに10分間保持してから逆掃引するのが適当であることが判明したので，この方法により往路と復路のピーク電流値を測定し，往路に対する復路の電流値の比から再活性化率を求めた。

沸騰硝酸試験はJIS G-0573に定める硝酸濃度を65%から40%に変更して行った[17]。

SCC試験はひずみ速度$6.7\times10^{-7}s^{-1}$の低ひずみ速度引張試験(SSRT)法によって，pH4，573Kの非脱気高温水中で行った。pHの調整は室温で塩酸により行った。

4．2．2　一次水中における環境因子の検討

SSRT試験は板材を，逆U字曲げ試験は管材を用い，受入れのまま，1373K溶体化後973K×5hrの鋭敏化，および1373K溶体化後973K×20hrの後熱処理の3条件について検討した。

SSRT試験はひずみ速度を$6.7\times10^{-7}s^{-1}$または$3.3\times10^{-7}s^{-1}$とし，試験温度は，573Kとした。試験液は，B濃度として500または4000ppmになるようなほう酸溶液に，0または2ppmのLiをLiOHとして添加した。DO濃度は8ppm ～＜10ppbとした。pHはほう酸濃度及び塩酸により6～4に調整した。試験液は5l/hで循環したが，試験中にはDO以外は調整しなかった。

逆U字曲げ試験は，管材より切り出した試験片を熱処理・研磨後，内面を外側にU字型に曲げて用いた。加速のため試験温度は623Kとしたが，そのほかはSSRT法と同じにした。200—500時間毎に試験片を取り出し割れの有無を調べて1000—2500時間まで試験した。

4．3　結果及び考察

4．3．1　粒界腐食とSCCの関係

ステンレス鋼の粒界腐食試験に適用されているEPR法[18]をNi基合金に適用するため改良し，EPR法による粒界腐食感受性に及ぼす熱処理条件の影響を調べた。

その結果図17に示すように，溶体化温度ごとに粒界腐食感受性を最大とする後熱処理条件が存在し，それより高温又は長時間の熱処理によって粒界腐食は抑制される。この後熱処理条件は溶体化温度が低いほうが低温又は短時間であり，粒界腐食感受性の最大値も低くかった。

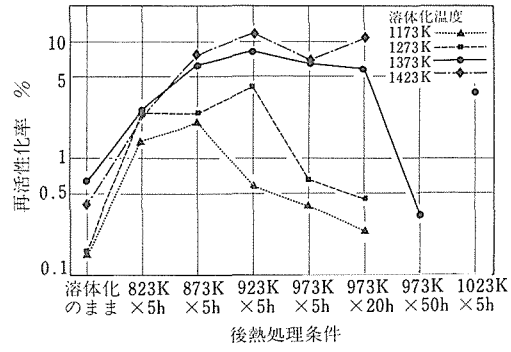


図17　EPR試験による粒界腐食感受性に及ぼす熱処理の影響

40%沸騰硝酸溶液による粒界腐食感受性と熱処理条件の関係もEPR試験の結果とほぼ同じ傾向を示したが粒界腐食感受性のピークを示す後熱処理条件は各溶体化温度ともEPR試験より高温又は長時間側にずれ，1273K，1373K及び1423Kでは973Kで20時間の後熱処理によっても耐粒界腐食感受性の回復は十分でなかった。

SSRT試験の結果を表4に示した。結果はI_{SCC}で示してあり，$I_{SCC}=P_{max}/P_{mech}$である。ここにP_{max}は環境中破断荷重，P_{mech}は同温度における機械的破断荷重である。

粒界腐食試験結果と同様に，溶体化温度ごとに割れ感受性が最大となる後熱処理条件があり，それは溶体化温度が高いほうが高温又は長時間となった。SCCを生じる後熱処理条件の範囲は溶体化温度が高いほうが広く，1423Kではそのままでも SCCが起こった。

各熱処理によるSCC感受性の傾向は，沸騰硝酸試験よりEPR試験による粒界腐食感受性の傾向とより

表4　非脱気高温水中における応力腐食割れ感受性に及ぼす熱処理の影響

後熱処理 / 溶体化温度	溶体化のまま	823K x5h	873K x5h	923K x5h	973K x5h	973K x20h	973K x50h	1023K x5h
1173K	1	1	1	0.8	1	1	—	—
1273K	1	1	1	0.6	1	1	—	—
1373K	1	1	0.7	0.8	0.6	0.6	1	1
1423K	0.9*	0.3*	0.3*	0.3	0.3	0.5	—	—

＊：粒内割れと粒界割れの混合

表5　低ひずみ速度引張試験及び表面観察結果

pH		4.0			4.5		5.6	
ほう酸濃度（ppm）		4000			4000		500	
溶存酸素濃度（ppm）		空気飽和	1000	＜10	空気飽和	＜10	空気飽和	＜10
熱処理	受入れ材	0.89（IG）	1.0(▲)*	1.0(▲)	1.0(△)	—	1.0(△)	1.0(○)
	鋭敏化材	0.67（IG）	1.0(△)*	1.0(○)	1.0(△)	1.0(△)	1.0(△)	1.0(△)*
	後熱処理材	0.72（IG）	1.0(△)	1.0(△)	1.0(▲)	—	1.0(△)	1.0(△)

数字：I_{SCC}，ひずみ速度＝$6.7\times10^{-7}s^{-1}$（ただし＊印は$3.3\times10^{-7}s^{-1}$）
（　）内：表面観察結果—（○）：割れなし，（▲）：孔食，（△）：微細割れ，（IG）：粒界割れ

よい一致を示した。これは前者が粒界に析出したCrも溶解するのに対し[19]，後者はCr欠乏層のみを溶解すると考えられており，非脱気高温水中のＳＣＣの機構が前者と同じCr欠乏層の溶解であるためと推察される。

4．3．2　一次水中における環境因子の検討

表5にNi基600合金のSSRT法によるＳＣＣ試験結果をまとめてしめした。B濃度が500ppm，4000ppmの溶液のpHはそれぞれ5.6，4.5となったがこの条件ではDO濃度にかかわらず機械的に破断した。B濃度4000ppmの溶液にHClを加えてpHを4に調整するといずれの熱処理材も粒界応力腐食割れ（IGSCC）を生じた。溶体化材の割れは孔食を起点としているが，鋭敏化材の割れは特に孔食を起点とした形跡がなく，ほぼ全面がIGSCCであった。後熱処理材の結果はバラツキが多く，pH4の溶液中で試験片の保持部とチャックのすき間の中でのみ割れたものと，鋭敏化材とほぼ同等の割れ感受性を示したものがあった。

以上の結果より，各熱処理材の酸性溶液中での割れ感受性は鋭敏化材≧後熱処理材＞受け入れ材での順であると考えられる。これは4.3.1に示したＥＰＲ試験の結果とよい対応を示した。従って，非脱気酸性ほう酸溶液中のIGSCCの機構と非脱気酸性高温水中のそれは同じで，共にCr欠乏層の溶解であると思われる。

伸び—荷重曲線及び破面にはIGSCCの痕跡を見出すことが出来なかった場合でも試験後の試験片の表面を観察すると，表5に▲や△で示したように深さ10μm～20μm程度の微細な割れが多数発生していた（**写真2**）。

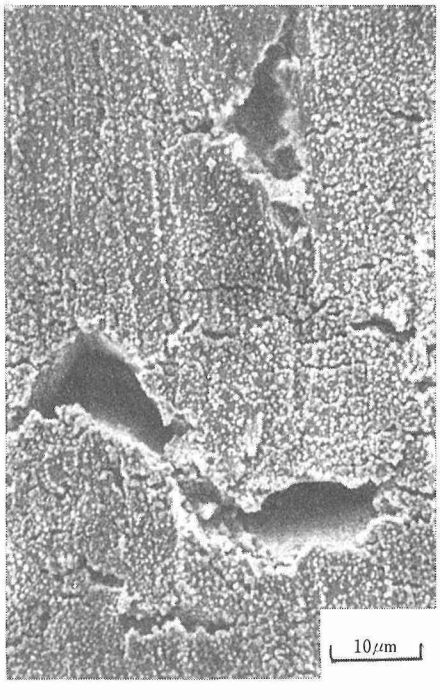


写真2　微細割れ表面，受け入れ材，空気飽和，pH5.6

このような微細割れは，脱気溶液中では受入れ材には見られず，他の熱処理材でも空気飽和の場合より数が少なかった。またpHの低いほうが割れの数が多かった。従って，微小割れについてもDOが割れを加速し，受け入れ材が他に比べて割れ感受性が低いことが示された。

割れが生じた条件でひずみ速度の影響を見ると**図18**に例を示したように，ひずみ速度を遅くすることによって割れは加速され，その影響は顕著であった。

一方，動的応力の付加されていない逆U字曲げによる定ひずみ試験では，環境因子の研究の他に試験に先立ち，試験片の形状，予ひずみ及び酸洗の効果等を調べたが**表6**に示すようにそれらの条件にかかわりなく割れは生じなかった。更に，低ひずみ速度引張試験では割れを生じた空気飽和のpH4の溶液中でもどの熱処理材も2500時間まで全く割れを発生しなかった。これらの結果はNi基合金のSCCには，動的なひずみが必要であることを示している。

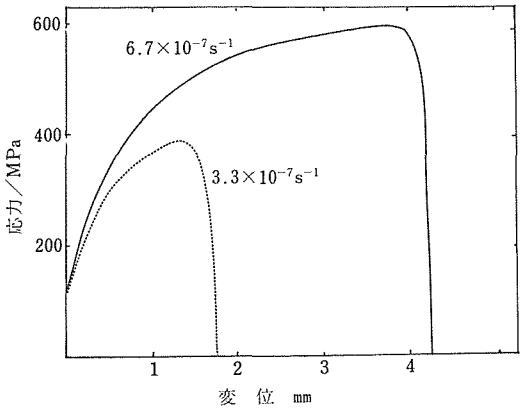


図18 伸び－ひずみ曲線に及ぼすひずみ速度の影響
受入れ材，pH4

4．4 小 括

(1) Ni基600合金の各種熱処理材の非脱気高温水中でのSCC感受性の傾向は，EPR法による粒界腐食感受性の傾向と良い一致を示した。

(2) 各溶体化温度ごとに，SCC感受性及び粒界腐食感受性を最大にする後熱処理条件が存在し，それより高温又は長時間の熱処理によって両者とも防止できる。

(3) PWR一次水中のNi基600合金のSCCはpHとDOの両方の影響を受け，pHの低下とDOの増加が同時に起こると割れは著しく加速された。しかしB濃度500ppmの脱気溶液中でも微細な割れの発生があった。

(4) 動的なひずみの存在するSSRT法で高い割れ感受性を示した環境条件でも定ひずみ試験では長時間割れを生じなかった。このことは割れの発生に動的な応力が必要であることを示している。また，SSRT法ではひずみ速度が遅いほうが割れは加速された。

(5) 今回の結果からは，実機の運転条件で割れにつながる環境因子については明かとすることが出来なかったが，動的なひずみが最大の割れの要因と推定される。

5 ジルカロイ被覆管の応力腐食割れ

5．1 はじめに

軽水炉に使用されるジルカロイ燃料被覆管は，出力急昇時に燃料ペレットと被覆管の機械的相互作用により，被覆管内側に局部的な応力集中が生じ，それと核分裂生成物のヨウ素の作用によって応力腐食割れ（SCC）が誘発される可能性があると云われている。炉外でのSCC試験において，SCCの環境側因子のうち，SCCの臨界ヨウ素濃度については，試験法の違

表6 逆U字曲げによる定歪試験結果のまとめ

試 験 項 目	環境条件	熱処理*	加工%	酸洗**	試験時間	備 考 ・ 結 論
予備試験	空気飽和	A，B	0，2	無	500	平行部巾：5mm
平行部巾の影響	空気飽和	A，B	0	無	800	5mm－半割り
引張り加工の影響	＜10ppb	AR，A	0, 2, 5, 10	無	1600	0－10%の引張り加工
酸洗の効果	＜10ppb	AR，A	0，10	有，無	1000	硝酸：弗酸：水＝275:50:65
微小割れの経時変化	＜10ppb	AR，A	0	有	1000	200時間毎に取出しSEM観察
皮膜破壊の効果**	＜10ppb	AR，A	0，10	有，無	600，800	皮膜の破壊と応力の緩和防止
酸性溶液の効果pH4(HCl)	空気飽和	AR，A	0	有	2500	SSRTで割れ発生の条件

共通条件 平行部巾：11mm，B：500ppm，Li：2ppm，試験温度：623K

＊ 熱処理 AR：受け入れのまま A：1373K溶体化＋973Kx5h B：1373K溶体化＋973Kx50h

＊＊ 200時間毎に脚間隔を1mmづつ縮める。

いにより，臨界ヨウ素濃度は一致せず，試験温度に依存することが知られている[20)~27)]。動的応力付加法として一般に広く用いられている低ひずみ速度試験法（ＳＳＲＴ）によるＳＣＣ感受性のひずみ速度及びヨウ素濃度依存性についての研究は少ない[23),26),27)]。

そこで本研究では，単軸引張り試験片について，ＳＳＲＴ法により，従来までに得られたものよりもさらにひずみ速度の小さい領域でのＳＣＣ挙動をヨウ素分圧，温度及びひずみ速度などをパラメータにして調べ，ヨウ素ＳＣＣの発生条件及び機構等に関し基礎的な検討を行った。

5．2　試料及び実験方法

供試材には内径10.795mm，肉厚0.864mmのジルカロイ－2被覆管の再結晶焼鈍材（ＲＸ）及び冷間加工材（ＣＷ）を用い，平行部20mm，幅3mmの引張り試験片を作成した。その形状及び寸法を図19に示す。

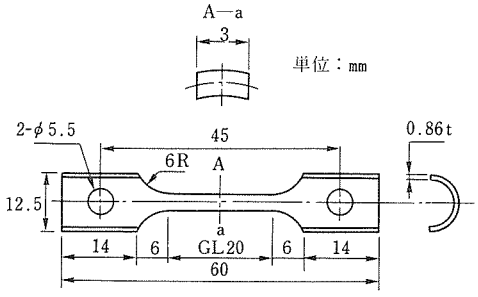


図19　試験片の形状及び寸法

試験温度は573K及び623Kの2種類とした。ひずみ量はクロスヘッドの移動距離から算出し，試験片のゲージ長さを20mmとしてひずみ速度を求めた。ＳＣＣ感受性に及ぼすひずみ速度の影響を調べるために，8.3×10^{-6}，4.3×10^{-6}及び$8.3\times10^{-7}s^{-1}$の3種を選んだ。前述のようにＳＣＣを起こす臨界ヨウ素濃度は，試験法によっても著しく変わるが，一例としてジルカロイ試験片の表面積1cm^2当り3×10^{-3}gのヨウ素中では短時間でＳＣＣが起こり，2×10^{-5}g以上では全く割れないことが報告[20)]されている。本実験においてはArをキャリヤーガスとしてヨウ素を流しながら試験を行うため分圧で表示する必要がある[28)]。上記ヨウ素濃度を分圧に換算するとそれぞれ10,000Pa又は75Paに相当する。本実験におけるヨウ素分圧は，1100Pa以下とし，一部の試験片については，3600Paまで試験を行った。試験後の試験片については，ＳＥＭにより表面及び破面における割れ状況について調べた。

5．3　実験結果及び考察

5．3．1　SCCに及ぼす環境及びひずみ速度の影響

ジルカロイ－2のＲＸ材及びＣＷ材についてまず，573KにおけるＳＣＣ感受性を検討した。Ar及びヨウ素環境中でひずみ速度，$8.3\times10^{-7}s^{-1}$の場合について得られたＲＸ材の応力－ひずみ曲線の一例を図20に示す。このような挙動はほかにも報告[27)]されており，電解質中におけるステンレス鋼のＳＣＣの場合の挙動とは若干異なる。すなわち，ヨウ素中の応力－ひずみ曲線における破断時の挙動はステンレス鋼のＳＣＣのように破断応力が著しく低下することもなく，むしろ高張力鋼の食塩水中における陰分極下での水素脆性により破断するときの応力－伸び線図[29)]と似た挙動を示し，

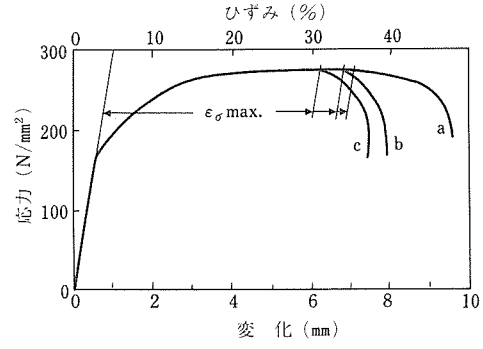


図20　573Kでアルゴン及びヨウ素環境中における再結晶焼鈍材の応力－ひずみ曲線（$\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-7}s^{-1}$）
a：Ar　　b：I_2 570Pa　　c：I_2 1100Pa

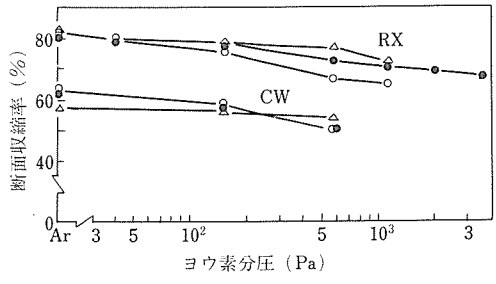


図21　573Kにおける再結晶焼鈍材及び冷間加工材のヨウ素分圧と断面収縮率との関係
△＝$8.3\times10^{-6}s^{-1}$，●＝$4.2\times10^{-6}s^{-1}$，○＝$8.3\times10^{-7}s^{-1}$

脆化は主として絞り段階でみられる。図21はＲＸ及びＣＷ材について破断後の断面収縮率を調べたものである。ヨウ素がなければ，ひずみ速度には関係なく延性破壊を示したＲＸ材の試験片も，ヨウ素分圧を40Paに

するとわずかではあるが，Ar中よりも断面収縮率は低下し，それ以上のヨウ素分圧で特にひずみ速度が $8.3\times10^{-7}s^{-1}$ の場合に断面収縮率の低下が顕著になった。一方CW材ではRX材にくらべて断面収縮率の低下は小さかった。

試験後の試験片について，SCCを特徴づける破面形態をSEMを用いて調べた。Ar中で破断した，RX及びCW材のいずれの破面もディンプルと呼ばれる延性破面がみられた。このような破面は，ひずみ速度には関係なく観察された。**写真3**は573Kでヨウ素分圧を1100Paにしたときの破面形態とひずみ速度との関係を調べたものである。ひずみ速度の小さい $8.3\times10^{-7}s^{-1}$ の場合ではピット径は小さく，それらを起点とした粒内SCCによる破壊も部分的に観察されるようになった。

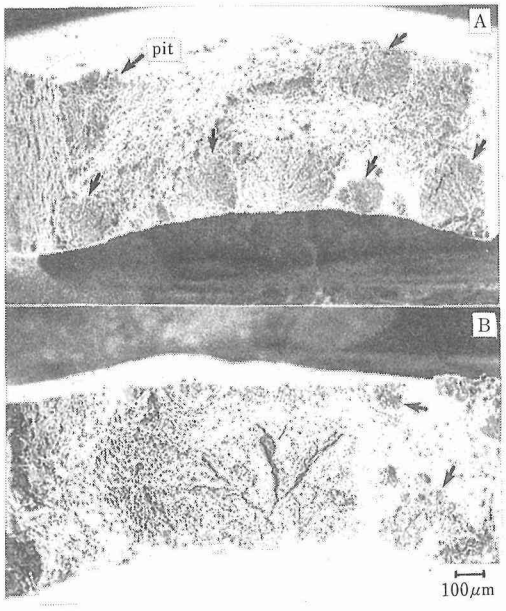


写真3 573Kでヨウ素分圧1100Paで破壊した再結晶焼鈍材のSEM像
(A) $\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-6}s^{-1}$ (B) $\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-7}s^{-1}$

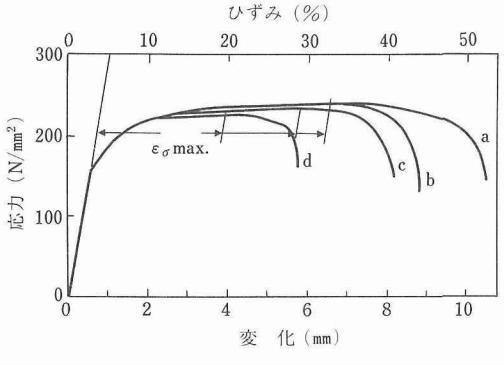


図22 623Kでアルゴン及びヨウ素環境中における再結晶焼鈍材の応力－ひずみ曲線（$\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-7}s^{-1}$）
a：Ar，b：I_2 40Pa，c：I_2 570Pa，d：I_2 1100Pa

623Kでの試験はRX材のみについて行ったが，応力－ひずみ曲線の一例をひずみ速度の遅い $8.3\times10^{-7}s^{-1}$ の場合について示すと**図22**のようである。このようにひずみ速度が小さい場合にはAr中に比べ最大応力値の低下が認められた。ヨウ素分圧と断面収縮率との関係を調べた結果を**図23**に示す。570Pa以上にヨウ素分圧を増すと断面収縮率も低下し，SCC感受性が高くなることがわかった。

623Kでヨウ素分圧を570Paにしたときの破面形態を**写真4**に示す。片側の矢印で示した領域のみが延性破面で，他は脆性破面である。さらにヨウ素分圧を増大すると**写真5**にみられるように，ピット発生もなしにヨウ素脆化による粒内SCC破面が観察された。ひずみ速度の速い場合にSCC感受性が認められないとい

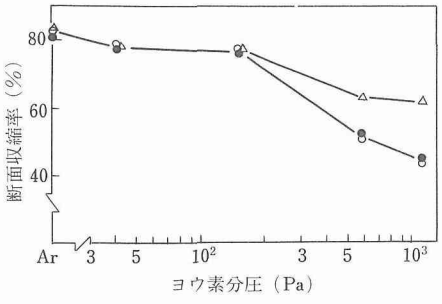


図23 623Kにおける再結晶焼鈍材のヨウ素分圧と断面収縮率との関係
△＝$8.3\times10^{-6}s^{-1}$
●＝$4.2\times10^{-6}s^{-1}$
○＝$8.3\times10^{-7}s^{-1}$

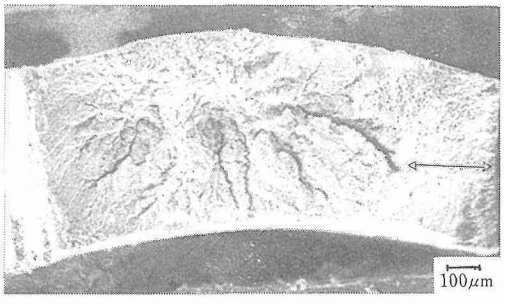


写真4 623Kでヨウ素分圧570Paで破壊した再結晶焼鈍材のSEM像（$\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-7}s^{-1}$）

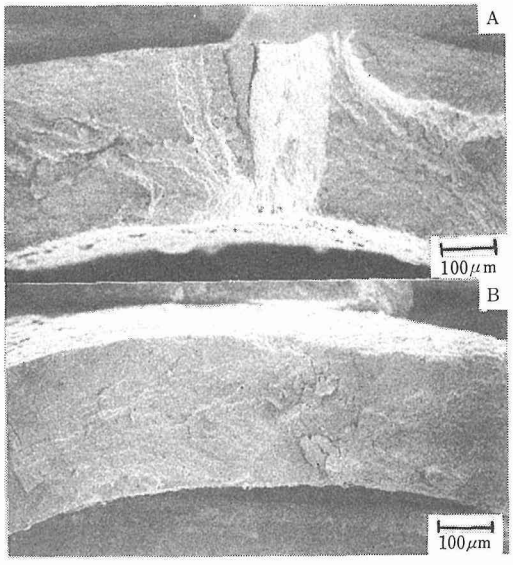


写真5　623Kでヨウ素分圧1100Paで破壊した再結晶焼鈍材のＳＥＭ像
(A) $\dot{\varepsilon}=4.2\times10^{-6}s^{-1}$　(B) $\dot{\varepsilon}=8.3\times10^{-7}s^{-1}$

う傾向はUneらの報告[23]とも一致する。本実験の軸方向引張りによる$8.3\times10^{-7}s^{-1}$のひずみ速度において，ヨウ素環境中でのＳＣＣ感受性が増大するという新しい知見が得られた。ヨウ素環境中でのジルカロイの場合にも，電解質中でのステンレス鋼のＡＰＣ型のＳＣＣ発生メカニズムと同じく，皮膜破壊及び新生スベリ面での溶解と皮膜補修が重要な因子となり[11]，上記のようなひずみ速度の小さい領域においてジルカロイ試験片での付加応力による塑性変形によって皮膜破壊が生じ，すべりステップでのヨウ素による局部的な反応によって，ヨウ素は表面あるいは表面直下で脆化に寄与したと考えられる。

5．3．2　割れ発生機構

623Kでヨウ素濃度が高い場合には573Kの割れ形態とは違いピットの発生はなく脆化が生じた。ＳＥＭによる破面観察からも明らかなように，573Kのヨウ素環境中においてはピットの発生を伴った破面形態を示し，ピット発生がＳＣＣに何らか関与していることも考えられる。ピットの特性Ｘ線によって元素の濃度分布を調べると，ピットの周りの一部分にSnが検出され，さらにピット内部及び微細割れの生じている場所ではFeの分布がみられた。

Zrとヨウ素の反応速度は，573Kの場合が最大になるとの報告もなされている。ＳＣＣ感受性の低い40Pa及び150Paのヨウ素中で試験した後，室温に冷却後の表面皮膜をＸ線回折により同定した結果では，ZrI_2と微量ZrO_2が検出された。ヨウ素分圧が低い場合に形成されたZrI_4はAr中の微量酸素（0.1mass ppm以下）の存在によって，ただちに$ZrI_4+O_2\rightarrow ZrO_2+2I_2$の反応が起こり酸化物に変化すると考えられる。この酸化皮膜が有効な障壁となってピットの発生をおさえていることも推定される。このことは，ヨウ素中の酸素の存在によってＳＣＣ感受性が低下[27),32)]することからも酸化皮膜の有効性が実証されよう。しかしヨウ素分圧が高くなると保護皮膜は破壊され，塩化物水溶液中でのステンレス鋼のピット発生機構と同様皮膜の破壊個所から局部的に腐食が進行し，ピットが形成され成長していくことが推論できる。ジルカロイ及び純Zrについてヨウ素環境中でピットがＳＣＣの開始点になることが報告[27),31)]されているが，本実験においても，ピット内部に微細な割れが観察されたことからこのことが裏付けられる。被覆管内面に存在する欠陥がＳＣＣ発生の核になり得るとの指摘[22),33),34)]もある。

623Kでヨウ素分圧150Pa以下では573Kと同様ピットを起点とした割れが観察されＳＣＣ感受性は低かったが，この場合の割れ発生もヨウ素環境中での酸化皮膜の破壊によるピット生成に起因していることが推定される。一方570Pa以上ではピットの発生はなく割れを生じておりＳＣＣ感受性は著しく高かった。

ヨウ素によるジルカロイのＳＣＣ機構に関しては，これまでにも諸説が提案[20),31)]されているが，定説はない。573Kにくらべて623Kでの上記条件におけるジルカロイの破断時の応力－ひずみ曲線は水素脆化による破断挙動に著しく似た傾向を示したことと，破面形態などから判断して，573K及び623Kの低ヨウ素分圧においてピットを起点としたＳＣＣ発生機構とは異なり，ジルカロイとヨウ素の反応によって，Zr-Zrの結合を弱めることにより割れを生じ進展させるメカニズムが最も合理的であると思われる。

5．4　小　括

ヨウ素環境中におけるジルカロイ－2の引張り試験片について，SSRT法によりＳＣＣ挙動に及ぼす試験温度，ヨウ素分圧及びひずみ速度などの影響をパラメータにして調べ，ＳＣＣの発生条件及び機構等に関し検討を行なった結果，次のような結論を得た。

(1)　ヨウ素環境中でのＲＸ材のＳＣＣは試験温度依存性が大きく，573Kよりも623Kの方がＳＣＣ感受性は高かった。ひずみ速度が$8.3\times10^{-7}s^{-1}$と小さくなるほど割れやすくなり，またヨウ素分圧を570Pa以上に

増すことによっても著しくＳＣＣを促進することがわかった。

(2) 573KにおけるCW材はヨウ素分圧及びひずみ速度には関係なく，ＳＣＣ感受性は認められなかった。

(3) ヨウ素環境中でのジルカロイ－２のＳＣＣ発生は試験温度によって異なり，573Kでは腐食ピットを起点にＳＣＣが発生しており，一方623Kでは，ヨウ素分圧570Pa以上で，ひずみ速度$8.3\times10^{-7}s^{-1}$の場合には，ピットの発生はなくヨウ素脆化によるＳＣＣが認められた。

6 結　　言

本研究は，原子力安全委員会策定の「原子力施設等安全研究年次計画(昭和56年度～60年度)」に設定された研究課題「軽水炉構造材料の腐食疲労」，「軽水炉構造材料の応力腐食割れ」及び「ジルカロイ被覆管のヨウ素による応力腐食割れ」をまとめた形で実施してきたもので，当初第Ⅰ期(昭和55年度～57年度)，第Ⅱ期(昭和58年度～60年度)，第Ⅲ期（昭和61年度～64年度)の年次計画で発足した。しかし安全研究年次計画（昭和61年度～65年度）の策定に当り，前年次計画見直しにより第Ⅱ期研究を昭和61年度までとして応力腐食割れ及び腐食疲労に関する研究を終了し，昭和62年度より第Ⅲ期研究として「腐食疲労－応力腐食割れ相互作用に関する研究」を実施する運びとなった。そこで，これまでの第Ⅰ期及び第Ⅱ期で得られた成果をとくに応力腐食割れの成果に重点を置いて中間報告として取りまとめたものである。

参 考 文 献

1) ASTM Standard E399 (1976).
2) ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section XI Appendix A (1980).
3) Prater, T. A. and Coffin, L. F., Proc. of IAEA Specialists Meeting on Subcritical Crack Growth, Freiburg (1981), 640.
4) Kondo, T. et al.: Proc. of Conf. on Corrosion Fatigue on Chemistry, Mechanics and Microstructure, NACE-2 (1971), 539.
5) Cullen, W. H., Törrönen, K. and Kempainen, M.: NUREG/CR-3230 (1983).
6) Atkinson, J. D, Cole, S. T. and Forrest, J. E.: Proc. of IAEA Specialists Meeting, Freiburg (1981), 459.
7) Cullen, W. H., Gabetta, G. and Hanninen, H.: NUREG/CR-4422 (1985).
8) 清水義彦，池田清一，石原只雄，松島志延，佐藤俊司，大橋重雄：金属材料技術研究所研究報告集，昭和57年版，(1982) 48.
9) 石原只雄，大橋重雄：防食技術，32 (1983)，324.
10) 梅村文夫，川本輝明：防食技術，30 (1981)，276.
11) Choi, H. Beck, F. H., Szklarska-Smialowska, Z. and Macdonald, D. D.: Corrosion, 38 (1982), 136.
12) Steahle, R. W., Brown, B. F., Kruger, J. and Agrawal, A.: Editors, Localized Corrosion, NACE-4, Pub., NACE (1974).
13) Mizuno, T. et al.: '81 NACE Annual Meeting, Paper No. 21 (1981).
14) Ford, F. P.: Effect of Oxygen/Temperature Combinations on the Stress Corrosion Susceptibility of SA 333-Gr6 Carbon Steel in BWR Quality Water, EPRI NP-2406, "BWR Environmental Cracking Margins for Carbon Steel Piping" (1982).
15) Airey, G. P.: Corrosion, 35 (1979), 129.
16) Bulischeck, T. S. and Van Rooyen. D.: Corrosion, 37 (1981), 597.
17) 小若正倫，長野博夫，工藤　夫，山中和夫，岡田康孝：第26回腐食防食討論会予稿集 (1980)，196.
18) 梅村文夫，川本輝明：防食技術，28 (1979)，24.
19) Stickler, R. and Vinckier, A.: Corr. Sci., 3 (1963), 1.
20) Wood J. C.: *J. Nucl. Mater.*, 45 (1972/1973), 105
21) Une K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 14 (1977), 443.
22) Busby C. C., Tucker R. P. & McCauley J. E.: *J. Nucl. Mater.*, 57 (1975), 155..
23) Une K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 16 (1979), 577.
24) 中司雅文：日本原子力学会誌，24 (1982)，925.
25) Wood J. C. & Hardy D. G.: ANS Topical Meeting, St. Charles Illinois, May 9-11, (1977).
26) Une K.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 16 (1979), 660.
27) Gangloff, R. P., Graham D. E. & Funkenbusch A. W.: *Corrosion*, 35 (1979), 316.
28) Garlick A. & Wolfenden P. D.: *J. Nucl. Mater.*, 41 (1971), 274.
29) Kanao M., Aoki T. & Nakano K.: Proceeding JIMIS-2, Hydrogen in Metals, (1980).
30) 寺本和啓，高野道典：日本金属学会誌 43 (1979)，744.
31) Wood J. C., Surette B. A., London I. M. & Baied J.: *J. Nucl. Mater.*, 57 (1975), 155.
32) Lunde L. & Viden K.: *ibid.*, 95 (1980), 210.
33) Kreyns P. H., Spahr G. L. & McCauley J. E.: *ibid.*, 61 (1976), 203.
34) Cubicciotti D., Howard S. M. & Jones R. L.: *ibid.*, 78 (1978), 2.

研 究 発 表

（口頭）

1) 304ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れに及ぼす繰返し荷重及び環境条件の影響，大橋重雄，石原只雄，第27回腐食防食討論会，55.10.
2) Ni基合金の高温水中応力腐食割れに及ぼす材料因子の影響，松島志延，清水義彦，日本金属学会第87回大会，55.10.
3) ヨウ素によるジルカロイ－２被覆管の応力腐食割れ，池田清一，日本原子力学会，56.3.
4) Effect of Environmental Factors and Stress on the Progress of Stress Corrosion Cracks of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water, Ishihara T., Matsushima S. and Ohashi S.: 8th Inter. Congr. on Metallic Corro-

sion, 1981.9.
5）原子炉圧力容器用鋼A533Bの高温高圧水中疲労き裂伝ぱ挙動，永田徳雄，片田康行，金尾正雄，日本鉄鋼協会第104回大会，57.9.
6）高温水中におけるNi基600合金の応力腐食割れ感受性と粒界腐食試験との関係，松島志延，清水義彦，第29回腐食防食討論会，57.10.
7）原子炉圧力容器用鋼の高温高圧水中疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼす温度の影響，片田康行，永田徳雄，日本鉄鋼協会第106回大会，58.10.
8）高温水中における鋭敏化304ステンレス鋼のＳＣＣと表面皮膜の性状との関連について，石原只雄，大橋重雄，日本金属学会第93回大会，58.10.
9）高温水による鋭敏化304ステンレス鋼の応力腐食割れにおける表面皮膜の役割，石原只雄，大橋重雄，第30回腐食防食討論会，58.11.
10) Effect of Temperture on Fatigue Crack Growth Behaviour of A533B Cl. 1 in a Simulated BWR Environment, Katada Y. and Nagata N., DECHEMA-EFC Meeting, 59.9.
11) 高温高圧水中における圧力容器用鋼の疲労き裂進展挙動の目視観察，永田徳雄，片田康行，日本鉄鋼協会第108回大会，59.10.
12) Recent Activities on EAC Testing Methods and Fracture Surface Analysis in Japan, Komai K., Higuchi M., Katada Y., Arii M., Endo T. and Nakajima N., IAEA Specialists' meeting on Subcritical Crack Growth, 60.5.
13) The Japaneses Domestic Round Robin Tests on Cyclic Crack Growth of A533B-1 Steels in Simulated LWR Primary Coolants, Kitagawa H., Nakajima H., Nagata N., Sakaguchi Y. and Iwadate T., IAEA Specialists' meeting on Subcritical Crack Growth, 60.5.
14) ＰＷＲ蒸気発生器用Ni基合金の応力腐食割れ，松島志延，清水義彦，佐藤俊司，第33回腐食防食討論会，60.8.
15) ＳＴＳ42炭素鋼の高温水中における応力腐食割れ発生条件について，大橋重雄，石原只雄，日本金属学会第97回大会，60.10.
16) 原子炉圧力容器用鋼の高温高圧水中疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼす溶存酸素濃度の影響，永田徳雄，片田康行，日本鉄鋼協会第111回大会，61.4.
17) 軽水炉冷却材模擬環境中の圧力容器用低合金鋼の低サイクル疲労特性，佐藤俊司，片田康行，永田徳雄，日本鉄鋼協会第111回大会，61.4.
18) 高温高圧水中のA533B Cl. 1鋼の電気化学的挙動に及ぼすS含有量及びSO_4^{2-}濃度の影響，片田康行，Scott P. M.，日本鉄鋼協会第111回大会，61.4.
19) ＳＴＳ42炭素鋼の高温水中における応力腐食割れに及ぼす繰返し応力の影響，石原只雄，大橋重雄，腐食防食協会春期講演大会，61.5.
20) 高温水中におけるSTPT42炭素鋼配管材の温度及び応力の繰返し変動条件下のＳＣＣ挙動，大橋重雄，石原只雄，第33回腐食防食討論会，61.10.
21) 軽水炉冷却材模擬環境下の疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼす諸因子の影響，片田康行，永田徳雄，日本機械学会第64回総会，62.3.

（誌上）

1) Effects of Environmental Factors and Stress on the Progress of Stress Corrosion Cracks of Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water, Ishihara T., Matsushima S. and Ohashi S., Proc. 8th Inter. congr. on Metallic Corrosion (1981), 1718.
2) Intergranular Stress Corrosion Craking of sensitized Type 304 Stainless Steel Tube in High Temperature Water under Multi-axial Loading Conditions, Ishihara, T. and Ohashi S.: Predictive Methods for Assessing Corrosion Damage to BWR and PWR Steam Generators, NACE (1982), 232.
3) 非脱気高温水中のNi基600合金の応力腐食割れに及ぼす環境因子の影響，松島志延，清水義彦，日本金属学会誌，46(1982), 526.
4) Effects of Environmental Factors on Stress Corrosion Cracking of the Ni-base Alloy 600 in Oxygenated High Temperature Water, Matsushima S. and Shimizu Y.: Trans. Japan Inst. Metals, 24 (1983), 149.
5) 鋭敏化304ステンレス鋼の高温水中粒界応力腐食割れに及ぼす環境及び繰返し応力の影響，石原只雄，大橋重雄：防食技術，32 (1983), 324.
6) 高温水中におけるNi基600合金の応力腐食割れ感受性と粒界腐食試験との関係，松島志延，清水義彦：防食技術，32 (1983), 442.
7) ヨウ素環境中におけるジルカロイ－2の応力腐食割れ挙動，池田清一：防食技術，32 (1983), 565.
8) Combined Effect of Environmental Factors and Cyclic Stress on Intergranular Stress Corrosion Cracking of Sensityzed Type 304 Stainless Steel in High Temperature Water, Ishihara, T. and Ohashi, S.: Trans. Nat. Res. Inst. Met. 27 (1985), 130.
9) Stress Corrosion Cracking Behaviour of Zircaloy-2 in Iodine Environment, Ikeda, S.: Trans. Nat. Res. Inst. Met. 27 (1985), 163.
10) The Effect of Temperature on Fatiague Crack Growth Behaviour of Low Alloy Pressure Vessel Steel in a Simulated BWR Environment, Katada, Y. and Nagata, N., Corros. Sci., 25 (1985), 693.
11) Recent Activities on EAC Testing Methods and Fracture Surface Analysis in Japan, Komai, K., Higuchi, M., Katada, Y., Arii, M., Endo, T. and Nakajima, N., NUREG/CP-0067 MEA-2090 Vol. 1 (1986), 69.
12) The Japanese Domestic Round Robin Tests on Cyclic Crack Growth of A533B-1 Steels in Simulated LWR Primary Coolants, Kitagawa, H., Nakajima, H., Nagata, N., Sakaguchi, Y. and Iwadate, T., NUREG/CP-0067 MEA-2090 Vol. 1 (1986), 135.
13) Effects of Sulfer Inclusion Content and of SO_4^{2-}Concentration on electrochemical Behaviour of A533 Grade B Class 1 Steels in High Temperature Pressurized Water Conditions, Katada, Y., UKAEA ハーウェル原子力研究所報告書，AERE-M-3516 (1986).
14) 原子力機器の疲労データベース・疲労解析手法に関する調査（II）成果報告書，日本高圧技術協会，DBA-85臨時専門研究委員会 (1987).

クリープデータシートの作成(II)

材料強さデータシート
クリープ試験部
田中千秋，門馬義雄，池田定雄，伊藤　弘，
馬場栄次，清水　勝，宮崎昭光，山崎政義，
坂本正雄，田中秀雄，横川賢二，永井秀雄，
今井義雄，村田正治，金子隆一，貝瀬正次，
江頭　満，松崎恵子，森下　弘，九島秀昭，
本郷宏通，宮崎秀子，渡部　隆，長島伸夫，
八木晃一，金丸　修，村田　保，[*1]鈴木正敏[*2]
材料強さ研究部
横井　信[*3]，新谷紀雄，京野純郎
昭和56年度～昭和60年度

要　約

金材技研クリープデータシート作成の第II期計画では第I期に着手した41種類（約360ヒート）の高温用金属材料の10万時間目標試験を引き継ぐとともにひずみ制限荷重下における高温構造設計の基盤データを取得するため，非弾性解析用クリープデータシート計画に着手した。このため2.25Cr-1Mo鋼，304，316，321ステンレス鋼及び800H合金について，クリープひずみ量が非常に少ない領域における系統的なクリープ伸び試験を行っている。

STBA24とSUS304HTBとについて，第I期計画の最終目標であった10万時間クリープ破断データを含むクリープデータシート（B版）を初めて公表した。今後，年度をおって他材種についての長時間クリープデータシートB版を次々に公表する予定である。また，長時間強度の外挿法，クリープひずみ評価式，クリープ損傷，寿命・余寿命予測技術などの関連研究も並行して進めており，外挿法の高度化と標準化，クリープ構成方程式の最適化，クリープ破壊機構領域図の提示，クリープキャビティの定量化による余寿命予測などに関して多くの成果をあげている。

長時間クリープ試験技術については，ひずみ測定の自動化を図り，PR熱電対の劣化に関する大量のデータとその解析・評価結果を発表した。また，長時間の低ひずみクリープ試験を高精度で実施するために複式クリープ試験機の一部の改造も進めている。第II期計画中に26分冊（初版7分冊，A版17分冊，B版2分冊）のクリープデータシートを刊行し内外約380個所の関係機関に送付した。これまでに約3200本の高温引張，約8000本（10万時間を超えて破断したもの65本を含む）のクリープ破断データをコンピュータ・ファイル化している。これらのデータは現在，当研究所が日本科学技術情報センターと共同開発を進めている金属材料強度データベースの中核として活用される予定である。

これらで得られた研究成果は，材料の高温強度の信頼性向上に寄与し，ひいては高温構造物や機器・装置の信頼性・安全性の確保・向上に資するものと確信する。

1　緒　言

金材技研クリープデータシート（NRIM Creep Data Sheet）計画は，昭和30年代後半の我が国における社会経済基盤拡充期が火力発電や石油化学プラントなどにおいて高温・高圧化及び大型化が進んだため，それ

現在の所属：＊1　神奈川県立荏田高校，＊2　大同特殊製鋼㈱
＊3　東海大学

らの設計・製造や運転のために高温構造用金属材料の長時間クリープデータの蓄積とその特性解明を必要としていた時代的要請に答えるものであった。昭和41～55年度の第Ⅰ期計画では中立的な立場から高温用金属材料の設計許容応力値の実証に必要な最長10万時間（約11年半）目標のクリープ破断試験データを取得して，その結果をクリープデータシートとして公表することを主眼においていた。この目的のために，高温構造物，機器・装置などで実際に使用されている耐熱鋼・耐熱合金41種類約360ヒート（チャージ）を採取し，本計画用として特に設置された1000台を超えるクリープ試験設備を使って計画的，組織的かつ系統的に長時間試験を実施してきた。第Ⅰ期の終りの時点（1981年3月）で，すでに31種類の材料について延べ45分冊のクリープデータシートを刊行している。[1)]

これらの試験計画の策定に当っては，日本鉄鋼協会高温強度研究委員会の金材技研クリープデータシート連絡分科会（主査：田中良平，現在　横浜国大教授）を通じて広く産業界の意見・要望を反映させるように努めた。[2)]

以上のように第Ⅰ期においては，高温における金属材料の時間依存性破壊（クリープ破断）を主要な研究対象としたが，第Ⅱ期ではこれを発展させて，高温における時間依存性の変形（クリープひずみ）をも加えることにした。この背景としては次のような情勢がある。

長期的なエネルギー戦略のために，昭和44年度にナトリウム冷却型高速増殖炉（ＦＢＲ）の実験炉「常陽」の建設がナショナル・プロジェクトとして着工され，高温構造設計において新しい要請が生まれた。すなわち，ひずみ制限型荷重下における材料のふるまいに対する正確な知見が高速炉の構造設計における強度基準を確立するために不可欠となった。しかし，その基盤データの整備には長期的な観点からの取組が必要である。[3)] そのため昭和56年度からの第Ⅱ期計画では，長時間クリープ破断データ取得を中心とした第Ⅰ期計画を継続するとともに，ＦＢＲの実用炉設計に対して国家的見地から当研究所が先導的に対応すべく，新たに非弾性解析用クリープデータシートを作成するためのクリープ伸び試験に着手した。

図1は高温強度評価研究におけるクリープデータシートの位置付けを示している。

2　長時間クリープ破断特性

2．1　10万時間クリープ破断データ取得

第Ⅰ期計画のためにサンプリングした試験材料を**表1**に示す。これらの材料はいずれも金材技研クリープデータシート連絡分科会（日本鉄鋼協会に設置）での審議に基づき，日本鉄鋼協会を通じて産・学界から当研究所へ要望されたものである。一部の耐熱合金を除き，これらの材料の多くは10万時間目標の長時間クリープ破断試験を継続中である。1986年末の時点で約1100本の長時間試験が進行中である。なお，この表の末尾にある新溶製材とは，初期に採取された材料の中でその

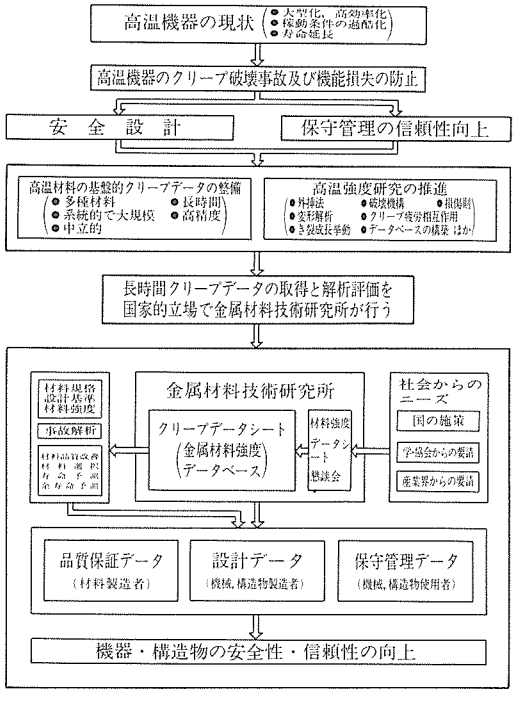


図1　高温強度評価研究におけるクリープデータシートの位置付け

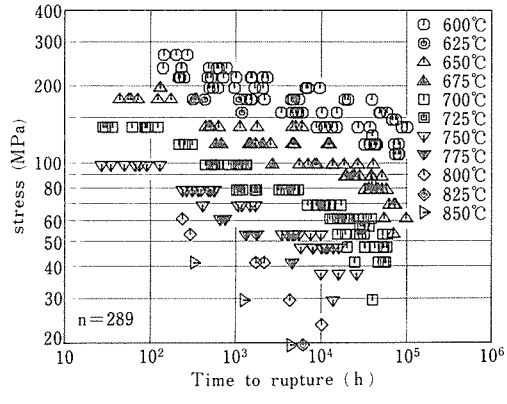


図2　クリープ破断データのばらつき例（SUS304HTB，9ヒート，NRIM/CDS/No. 4Bから）

表1　クリープデータシート試験材料

材料区分	材料名	形状	ヒート数	用途	CDS No.
炭素鋼 (3)	0.2C (STB 42)	管	9	ボイラ・熱交換器	7A
	0.3C (SB 49)	板	8	ボイラ・熱交換器	17A
	1.25Mn (STB 52)	管	2	ボイラ・熱交換器	[40]
低合金鋼(13)	0.5Mo (STBA 12)	管	12	ボイラ・熱交換器	8A
	High strength steel (SPV 50)	板	21	圧力容器	25A
	1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni (SBV 2)	板	5	ボイラ・圧力容器	18B
	0.5Cr-0.5Mo (STBA 20)	管	9	ボイラ・熱交換器	20A
	1Cr-0.5Mo (STBA 22)	管	11	ボイラ・熱交換器	1A
	1Cr-0.5Mo (SCMV 2 NT)	板	8	圧力容器	35
	1Cr-1Mo-0.25V (ASTM A470-8)	鍛造	11	タービンブレード	9A
	1Cr-1Mo-0.25V (ASTM A356-9)	鋳造	9	タービンロータ	31A
	1.25Cr-0.5Mo-Si (STBA 23)	管	10	ボイラ・熱交換器	2A
	1.25Cr-0.5Mo-Si (SCMV 3 NT)	板	13	圧力容器	21A
	2.25Cr-1Mo (STBA 24)	管	12	ボイラ・熱交換器	3B
	2.25Cr-1Mo (SCMV 4 NT)	板	6	圧力容器	11A
	2.25Cr-1Mo (ASTM A542)	板	7	圧力容器	36
高合金鋼(16)	5Cr-0.5Mo (STBA 25)	管	9	ボイラ・熱交換器	12A
	9Cr-1Mo (STBA 26)	管	11	ボイラ・熱交換器	19A
	12Cr (SUS 403-B)	棒	9	タービンブレード	13A
	12Cr-1Mo-1W-0.3V (SUH 616-B)	棒	9	タービンブレード	10A
	18Cr-8Ni (SUS 304 HTB)	管	9	ボイラ・熱交換器	4B
	18Cr-8Ni (SUS 304-HP)	板及び溶接継手	39	原子炉構造材	32
	18Cr-12Ni-Mo (SUS 316 HTB)	管	9	ボイラ・熱交換器	6A
	18Cr-12Ni-Mo (SUS 316-HP)	板	2	反応容器	14B
	18Cr-12Ni-Mo (SUS 316-B)	棒	6	高温用棒	15A
	18Cr-10Ni-Ti (SUS 321 HTB)	管	9	ボイラ・熱交換器	5B
	18Cr-12Ni-Nb (SUS 347 HTB)	管	9	ボイラ・熱交換器	28A
	Fe-21Cr-32Ni-Ti-Al (NCF 800H TB)	管	6	化学工業用管	26A
	Fe-21Cr-32Ni-Ti-Al (NCF 800H-P)	板	6	化学工業用板	27A
	25Cr-12Ni-0.4C (SCH 13)	鋳造	5	高温用鋳鋼品	37
	25Cr-20Ni-0.4C (SCH 22-CF)	管	14	石油化学用遠鋳管	16A
	25Cr-35Ni-0.4C (SCH 24)	鋳造	7	石油化学用遠鋳管,高温用鋳鋼品	38
耐熱合金(9)	Fe-15Cr-26Ni-1.3Mo-2.1Ti-0.3V (SUH 660)	鍛造	3	ガスタービン用ディスク	22A
	Fe-20Cr-20Ni-20Co-4W-4Mo-4Nb (S 590)	棒	3	ガスタービン用ブレード	23A
	Fe-21Cr-20Ni-20Co-3Mo-2.5W-Nb-N (N 155)	鋳造及び鍛造	9	ガスタービン用ブレード	33
	Ni-15Cr-8Fe (NCF 600H TB,B,P)	管・棒・板	5	化学工業用管,板,高温用棒	[41]
	Ni-15.5Cr-2.5Ti-0.7Al-1Nb-7Fe (NCF 750-B)	棒	4	原子炉構造材	39
	Ni-13Cr-4.5Mo-0.75Ti-6Al-2.3Nb-Zr-B (Inconel 713C)	鋳造	8	ガスタービン用ブレード	29A
	Ni-19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B (U 500)	鋳造及び鍛造	11	ガスタービン用ブレード	34
	Ni-15Cr-28Co-4Mo-2.5Ti-3Al (Inconel 700)	棒	2	ガスタービン用ブレード	24A
	Co-25Cr-10Ni-7.5W-B (X 45)	鋳造	4	ガスタービン用ブレード	30A
41 材種			361ヒート		

新溶製材	2.25Cr-1Mo (STBA 24)	管	1	ボイラ・熱交換器	[ ]
	18Cr-8Ni (SUS 304 HTB)	管	1	ボイラ・熱交換器	[ ]

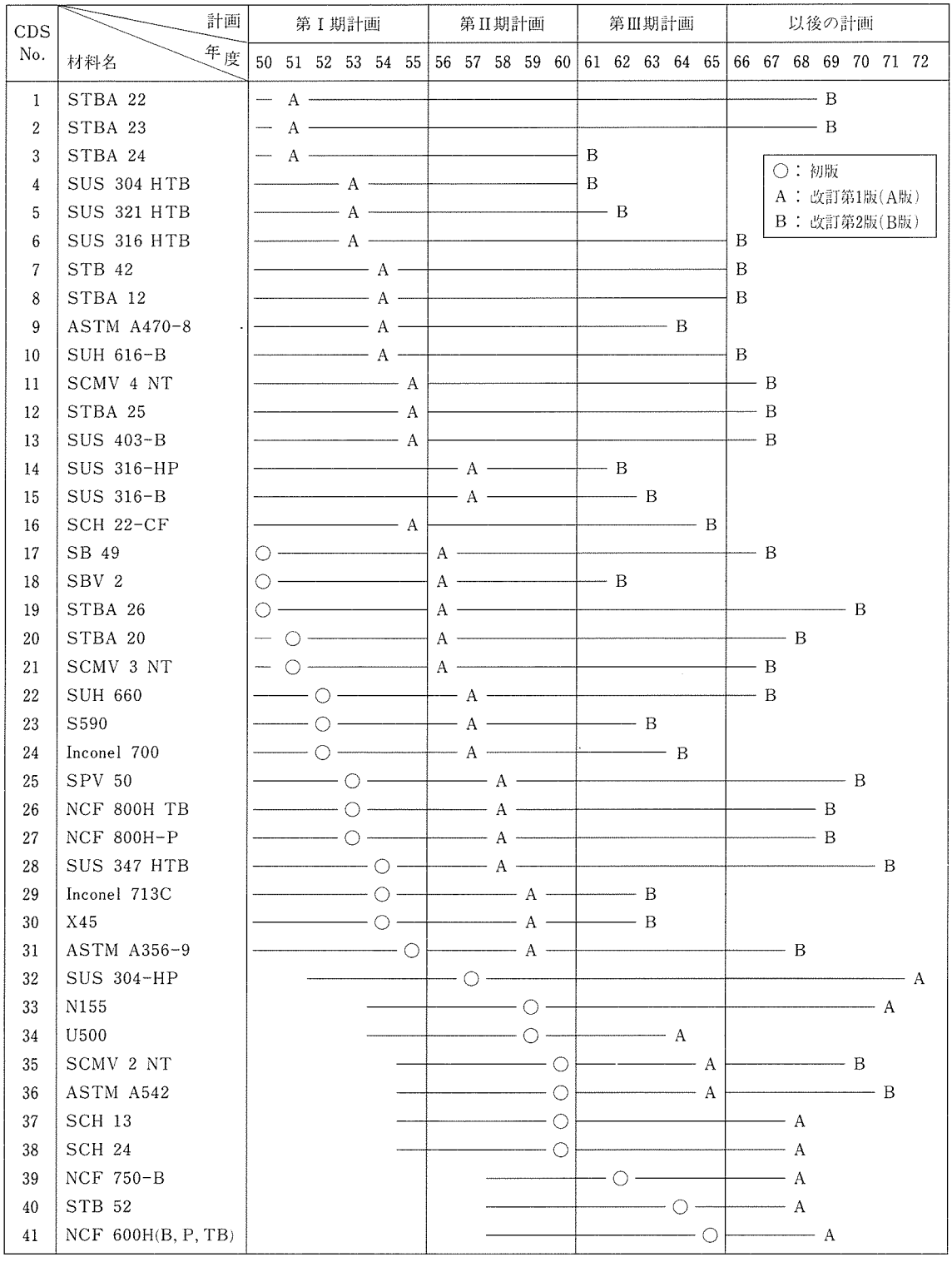


図3　クリープデータシート刊行計画

製造プロセスに大きな進歩が認められ，かつ今日なお重要度の高い2鋼種を特に追加したものである。

1986年12月には，第I期計画の目標であった10万時間破断データを含むクリープデータシートB版をボイラ・熱交換器用鋼管STBA24(CDS/No.3B)とSUS304HTB(CDS/No.4B)とについて，初めて公表した。これらのデータには，例えば**図2**に示すようにヒート間に大きなばらつきが認められ，実用材料におけるクリープ破断強度推定の困難さを物語っている。**図3**は長時間クリープ破断特性に関するクリープデータシートの刊行計画を示す。

本計画と並行して，クリープ破断データの解析法及びクリープ破断特性に及ぼすミクロ損傷や金属学的な研究が実施されている。[4] 比較的短時間のクリープ破断データから長時間のクリープ破断強度を予測する外挿法については，前報[1]で述べたTTP（時間・温度パラメータ）法の標準化[5]をはかり，更にその高度化[4]を検討した。また長時間クリープによる破壊様式は短時間試験から予測することは極めて困難であることを明らかにしている。すなわち，長時間クリープ破断試験片の破壊様式の系統的な検討により一連のオーステナイト・ステンレス鋼についてクリープ破壊機構領域図[6-8]を作成している。

長時間クリープ破断データを注意深く検討すると，長時間破断強度について，これまで経験的あるいは断片的に知られていた微量成分の効果が次のように明確に認められる。

1）Moによる炭素鋼のクリープ強度上昇。
2）ほとんどすべての耐熱鋼において，長時間強度と延性に及ぼすAlの悪影響。
3）TiやNbなどの微細炭化物形成元素によるオーステナイト・ステンレス鋼のクリープ強度上昇。

これらの成果は10万時間データを背景としているため，長時間使用した高温用機器・装置の余寿命予測技術開発において実証的な基盤を与えるものである。

2．2　10万時間試験の処置

継続中の長時間試験については，すべてのデータ点について10万時間に到達した時点で見直しを行い，今後の予想寿命が約2万時間以内であれば続行し，それを超える場合には原則として中止している。中止した試験片については，ひずみ測定，組織変化，密度変化によるクリープ損傷の計測などを行ってデータを蓄積している。これまでに10万時間で中止した試験片は111本（10万時間を超えて破断したものは65本）である。

3　非弾性解析用のクリープデータシート計画

高速増殖炉（FBR）はこれまでの軽水炉（BWR，PWR）とは異なり，材料のクリープ変形を考慮しなければならない温度域（フェライト系鋼で約400℃以上，オーステナイト系鋼で約500℃以上）で運転されるため，「解析による設計(design by analysis)」という新しい設計思想に基づいている。これは米国機械学会（ASME）のボイラ・圧力容器コード・ケース1331（現在はN－47）に端を発するもので，高温における材料のふるまいをより正確に把握することによって有限の設計寿命に対応する時間依存性の設計許容応力値St，クリープ変形や応力リラクセーション挙動を考慮した等時応力－ひずみ線図（isochronous stress-strain diagram），クリープと疲労の相互作用などを総合的に取り扱う非弾性構造解析法を確立する必要がある。[9] わが国では実験炉「常陽」に続き原型炉「もんじゅ」の建設のために動燃事業団を中心としてN－47をベースにわが国独自の高温構造設計基準づくりが開始され，その原案が完成された。[10] **図4**は高温構造設計基準に対するクリープデータシート計画の寄与を示すものである。本格的なFBRの実用化は21世紀に入ってからと考えられているが，大型実用炉の構造健全性を保証するための基盤として非弾性構造解析用の基礎データの取得と評価には長期的な計画による推進が必要である。なお，材料の非弾性とは時間に依存しない弾塑性変形，時間に依存するクリープ変形及びこれらの相互作用を意味する。

コード・ケースN－47には数種類の代表的な材料に限定して1～30万時間の等時応力－ひずみ曲線が与えられているが，その妥当性については実証的なデータが乏しく，どれだけの安全裕度でわが国の材料に適用できるかも不明であった。そこで，本計画ではN－47

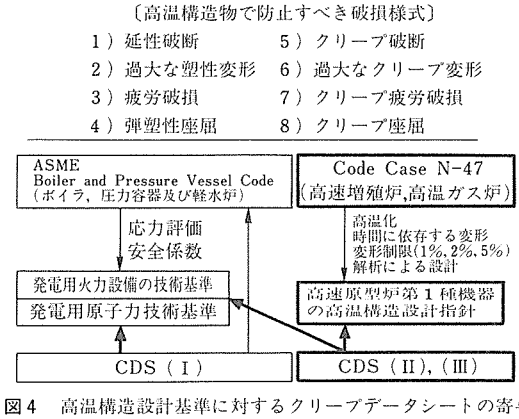


図4　高温構造設計基準に対するクリープデータシートの寄与

で採り上げられ，高温構造材料として最も重要度の高い次の5材種を対象として，短時間精密引張試験並びに1～数万時間に及ぶクリープ伸び試験を主要な温度で行い，1～30万時間強さと等時応力－ひずみ関係を明らかにして，クリープデータシートとして発表することを新たな目標とした。

(1) 2.25Cr-1Mo鋼（Ann材及びNT材）
(2) 304ステンレス鋼
(3) 316ステンレス鋼
(4) 321ステンレス鋼
(5) NCF800H合金

しかし，材料の等時応力－ひずみ曲線を求めるためには広範囲な温度・応力条件でクリープ伸び試験を実施する必要があり，試験コストの上からは試験条件の選定を慎重にする必要があった。更に，とりべ精錬や真空脱ガス溶解など，材料製造技術における近年の進歩に沿った材料選定として，清浄度の高い低Siの低合金鋼や低C高Nのステンレス鋼などを加えることとした。

304ステンレス鋼について得られているクリープ伸びデータの一部を**図5**に示す。得られたクリープ伸びデータを温度－応力－ひずみ－時間の相互関係として表現するクリープ構成方程式にまとめるために，データの取得から解析まで一貫したシステムを作り上げる必要があった。クリープひずみの温度・応力依存性を表現するために種々の模型が提案されているが，予備的な検討として最も簡易なGarofaloの式[11]を採りあげた。まずクリープ曲線を弾塑性成分とクリープ成分に分けると。

$$e_t = e_0 + e_c \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで，e_tは全ひずみ(%)，e_0は初期弾塑性ひずみ(瞬間伸び，%)，e_cは時間とともに増加するクリープひずみ(%)である。

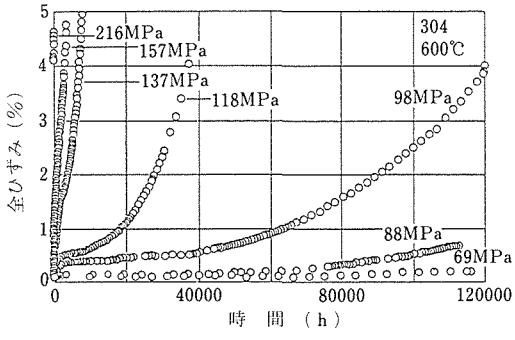


図5　304ステンレス鋼のクリープ曲線

次にクリープ変形を第1次（遷移）クリープと第2次（定常）クリープ成分に分解して，Garofaloの式

$$e_c = g_1[1 - \exp(-g_2 t)] + \dot{e}_m t \quad \cdots\cdots (2)$$

で表示する。ここでg_1とg_2とは遷移クリープのパラメータ，tは時間(h)，e_mは最小クリープ速度(%/h)である。これらのパラメータの温度・応力依存性は多数のクリープ曲線を式(2)にあてはめ，得られたパラメータに統計処理を行って，次のようにまとめた。

$$\log g_1 = -2.0843 + 0.9242 \log S \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\log g_2 = -3.7161 - 0.0612 S + 1.244 \times 10^{-4} TS \quad (4)$$

$$\log \dot{e}_m = -19.9214 - 56.7895 \log S + 49.1209(\log S)^2 - 16.3038(\log S)^3 + 1.9788(\log S)^4 + 0.0377(T + 273) \quad (5)$$

ここで，Sは応力(MPa)，Tは温度(℃)である。

図6は304ステンレス鋼のクリープ曲線をGarofaloの式(2)－(5)によるクリープ構成方程式として整理した例である。

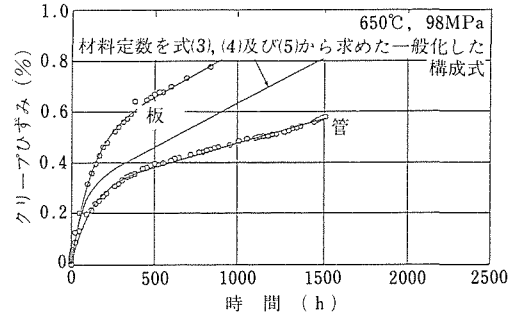


図6　クリープ構成方程式によるクリープひずみデータ整理例

4　溶接継手のクリープ特性

4．1　溶接継手のクリープデータシート計画

大型の高温構造物において溶接継手部は保守・点検上最も注意すべき部位である。溶接部は一般に不均質な急冷却凝固組織のため冶金的な切欠きとみなされ，高温での長時間使用により損傷を受け易い。一方，溶接部の高温強度は溶接法，溶接材料（溶接棒，フラックスなど）及び施工条件（開先形状，入熱量など）など多数の因子が極めて複雑に影響を及ぼすので標準的な参照データを目指しているクリープデータシート計画で取り上げるのは困難であった。しかし，FBRの原子炉容器などのようにクリープ域での構造健全性評

表2 SUS304のＳＡＷ継手の溶接施工条件

計画	母材 主な成分	母材 原板寸法(mm)	施工会社	溶接材料 ワイヤ	径(mm)	フラックス(mm)	粒度(メッシュ)	開先形状	パス数	入熱量(kJ/cm)
第1段階*	0.07%C 9%Ni	厚さ： 25 長さ：3000 幅 ：1524		Mod. 308	(4.0)	Fused	(48×250)	U	16	28.2
				Mod. 308	(4.0)	Bonded	(12×65)	U	15	25.1
									14	26
									19	20.6
第2段階**	0.05%C 19%Cr 9%Ni	厚さ： 23 長さ：6730 幅 ：2000	1	Mod. 308	(4.0)	Bonded	(12×65)	U	11	20.2
									9	26.4
									9	33.1
								X	13	20.2
									10	26.4
									9	33.3
				Mod. 308	(4.0)	Bonded	(12×10)	U	13	20.2
									10	26.4
									8	33.3
								X	15	20.2
									11	26.4
									9	33.2
				AWS ER308	(4.0)	Bonded	(12×65)	U	10	26.4

＊第1段階は1975年から着手し，1982年3月NRIM/CDS/No. 32として刊行した。
＊＊第2段階は1978年から着手して試験中である。

表3 SUS304のＧＴＡＷ及びＥＢＷ継手の溶接施工条件

狭開先GTAW溶接						
計画	母材 主な成分	施工会社	溶接材料 ワイヤ	径(mm)	パス数	入熱量(kJ/cm)
第2段階	0.05%C 19%Cr 9%Ni	1	Y 308	(1.2)	9	16.6～22.6

電子ビーム溶接条件							
計画	母材 主な成分	母材 厚さ(mm)	施工会社	溶接条件 加速電圧(kV)	ビーム電流(mmA)	溶接速度(mm/min)	真空度(mm/Hg)
第2段階	0.05%C 19%Cr 9%Ni	12	1	150	70	1100	6×10^{-4}
		23		150	80	200	6×10^{-4}

＊第2段階は1978年に着手。

価が重要な研究課題として浮かび上がってきた。

そこで，昭和51年度から高温用として最も基準的な304ステンレス鋼を対象として溶接継手のクリープデータシート作成計画に着手した。第1段階として，クリープ破断特性に及ぼす溶接施工者による影響を調べることを目的に，**表2**に示すように同一の304鋼板を母材として4社のファブリケータ（溶接施工業者）に依頼して溶接条件をほぼ揃えて（溶接材料は施工者がそれぞれ選択した）サブマージアーク突合せ溶接（ＳＡＷ）継手を製作した。この304鋼母材，308溶接金属及び溶接継手のクリープ破断特性を，NRIM/CDS/No. 32として昭和57年度に発刊した。

さらに，第2段階の計画として，クリープ破断特性に及ぼす溶接施工条件の影響を明らかにすることを目的に，**表3**に示すように，サブマージアーク溶接法によって改良溶接材料を2種類，それぞれの溶接材料について開先形状を2種類，また，それぞれの開先形状について溶接入熱量を大，中，小の3条件で計12条件の溶接継手を製作した。なお，比較材として従来の溶接材料についても標準的な条件のものを1条件製作した。さらに，最新の溶接技術である電子ビーム溶接（ＥＢＷ）で2条件及び狭開先ＴＩＧ溶接（ＧＴＡＷ）でも突合せ継手を製作し，クリープデータシート作成のために試験を行っている。

4．2　304ステンレス鋼溶接部のクリープ破断試験

上に述べた条件で製作した304ステンレス鋼突合せ溶接継手について，304ステンレス鋼母材が2種類，サブマージアーク溶接継手では溶接部から採取した308溶接金属試験片が17種類，同じく溶接部から切り出した小型丸棒の溶接継手試験片が17種類，さらに，電子ビーム溶接継手が2種類及び狭開先ＴＩＧ溶接継手から1種類の小型丸棒溶接継手のクリープ試験片を採取した。上記の計39種類の試験片について500～700℃でクリープ破断試験を行っている。

4．3　304ステンレス鋼溶接継手におけるクリープ破断特性の問題点[12)]

サブマージアーク溶接法で製作した溶接部の308溶接金属のクリープ破断特性は，**図7**に示すように溶接施工者による差は小さく，使用した溶接材料によって破断強度に差がみられた。また，308溶接金属のクリープ破断強度は低温長時間側で304母材よりも大きくなり，継手試験片も304母材原質部で破断していた。

しかし，308溶接金属のクリープ破断延性は，**図8**に示すように長時間側でかなり低下しており，1万時間

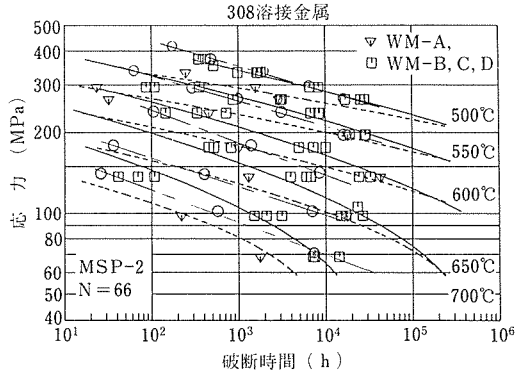


図7　サブマージアーク（ＳＡＷ）溶接金属のクリープ破断特性

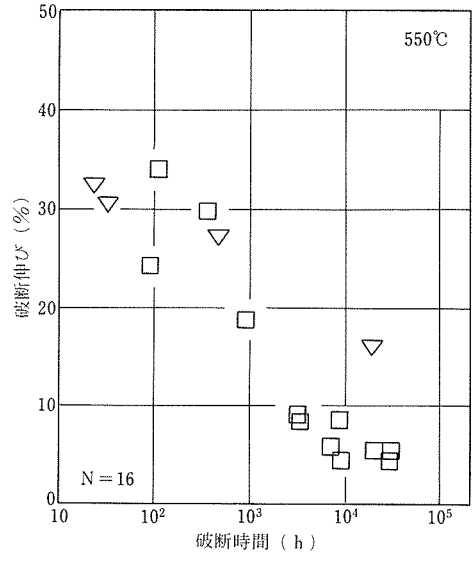


図8　サブマージアーク（ＳＡＷ）溶接金属のクリープ破断延性
（▽：Weld metal A, □：Weld metals B, C, D）

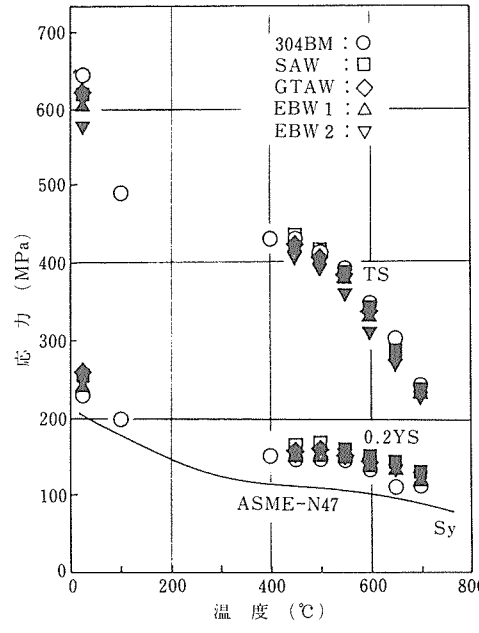


図9　ＧＴＡＷとＥＢＷの短時間引張特性
（オープン記号：母材原質部で破断
クローズ記号：溶接金属部で破断）

を超えると10%以下となっている。現在までに得られた304ステンレス鋼溶接部のクリープ破断データから，クリープ破断強度については溶接法及び溶接施工者に

関係なくほぼ100％の継手効率が得られている。しかし，長時間側でクリープ破断延性が低下することは高温低サイクル疲労及びクリープ疲労寿命の上で好ましいことではなく[13]，溶接継手の長時間クリープ延性の確保は今後の課題である。

図9に電子ビーム溶接継手，狭開先ＴＩＧ溶接継手及びサブマージアーク溶接継手と304母材の0.2%耐力及び引張強さの温度依存性を示す。いずれの継手もＡＳＭＥのコード・ケースＮ－47のS_m値を満足している。

5　クリープ試験技術

5．1　クリープ伸びの自動測定

非弾性解析用のクリープひずみデータ取得には前述のように非常に短時間のクリープ伸び試験から，10万時間で全伸びが１％未満のような極く低ひずみレベルまでの試験を実施する必要がある。これまでの問題点として，遷移クリープの極く初期におけるひずみの測定間隔を短縮すること及び低ひずみレベルでのクリープ伸び測定の自動化と精度の向上が必要であることがわかった。

そこで，一部の単式クリープ試験機については**図10**のようなクリープ伸び測定装置による自動化を図った。さらに，昭和60年度から４年計画で，複式クリープ試験機の一部（16台）を改造して，標点距離150mmまでの大型試験片を用いた高精度クリープ伸び試験を実施している。

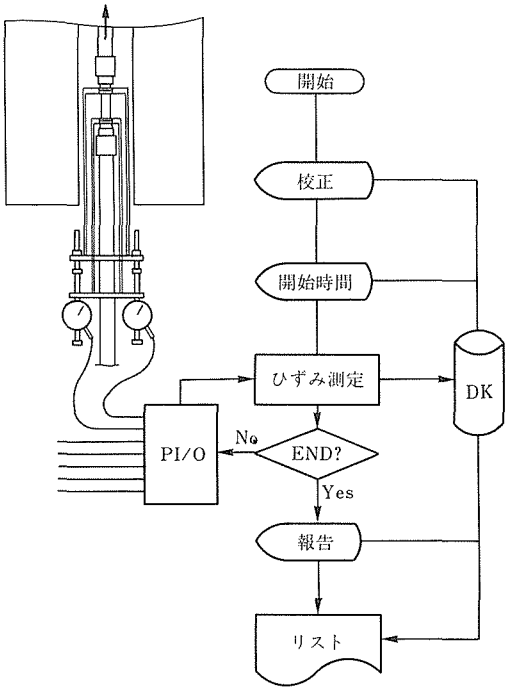


図10　クリープ伸び測定システム

5．2　ＰＲ熱電対の劣化[14]

本計画のクリープ試験で使用している温度センサーはすべてＰＲ熱電対であるが，全体で約3400対にもなる。これらの熱電対は原則として試験の前後に約±１℃の精度で校正して，**図11**のような温度監視システムで利用している。

一般にＰＲ熱電対の熱起電力は温度や時間とともに低下（劣化）することが知られている。**図12**はこのような長時間劣化の例で，一般的な傾向として時間軸を対数で示すと約１万時間まではゆるやかに，その後は

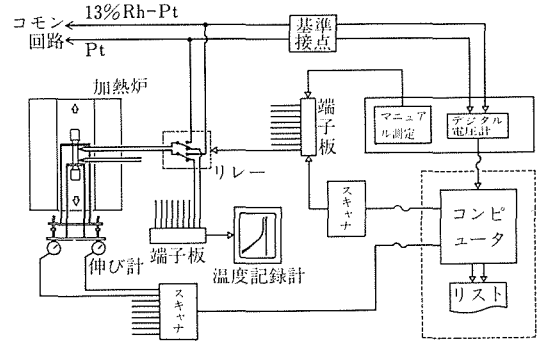


図11　クリープ試験温度監視システム

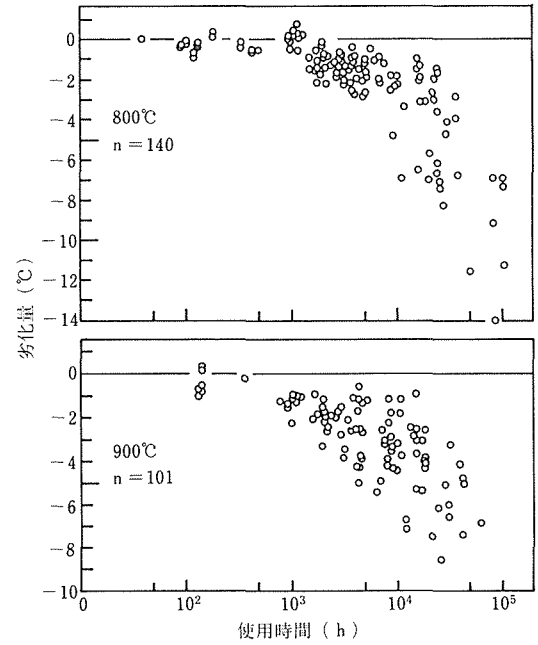


図12　単式クリープ試験機に使用したＰＲ熱電対の劣化

急に劣化が進むことを明かにしている。1万時間における劣化傾向をクリープ及びクリープ破断試験のJIS規格における温度の許容範囲と比較すると，**図13**のように，平均的な劣化量は許容範囲内にあるが，最も大きな劣化の場合は750℃以上で許容範囲を超えることがわかった。

ＰＲ熱電対の最大劣化量は温度と試験時間に依存し次のような実験式で表現できる。

$$Y=-12.8+1.79(\log t)+6.75\times10^{-2}(\log t)^2+1.14\times10^{-2}T \quad \cdots\cdots (6)$$

ここで，Yは劣化量(℃)，tは使用時間(h)，Tは温度である。なお，この式の適用範囲は

$$1℃\leqq Y\leqq 5℃,\ 450℃\leqq T\leqq 900℃$$
$$t\leqq 100{,}000\ h$$

である。

500℃以下の温度ではクリープ試験の許容範囲を超える劣化は実際上起こらないとみなせる。

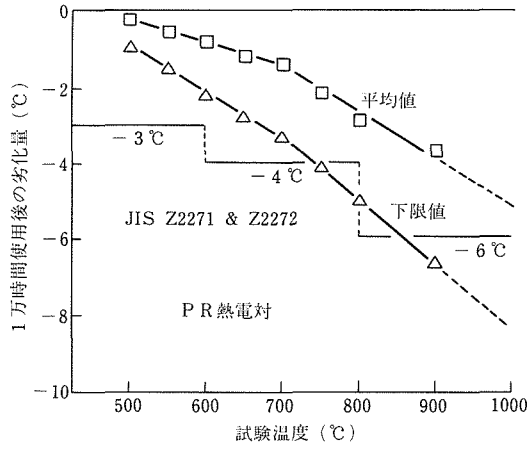


図13　劣化の温度依存性

6　クリープデータシートの刊行

クリープデータシートは原則として各材種ごとに1分冊とし，発行順の通し番号（NRIM/CDS/No.）付けて刊行している。それぞれの材種についてはおおよそ1～2万時間，3～5万時間，そして10万時間のデータが得られた時点でそれぞれ初版，A版そしてB版として発表している。クリープデータシートのB版には10万時間クリープ破断データ（CDS/No.3Bの延べ試験時間は500万時間を超える）を中心に材料の製造履歴，化学成分，クリープひずみデータ，試験前後のミクロ組織など500点を超える生データばかりでなく，関連

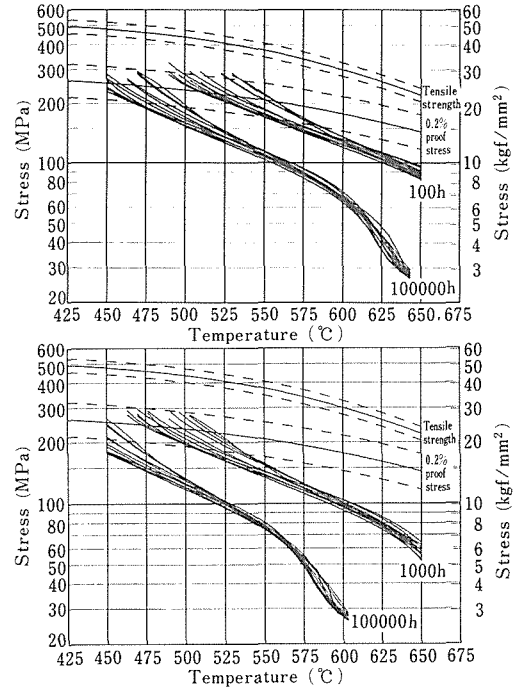


図14　STBA24の設計曲線（NRIM/CDS/No. 3 Bから）

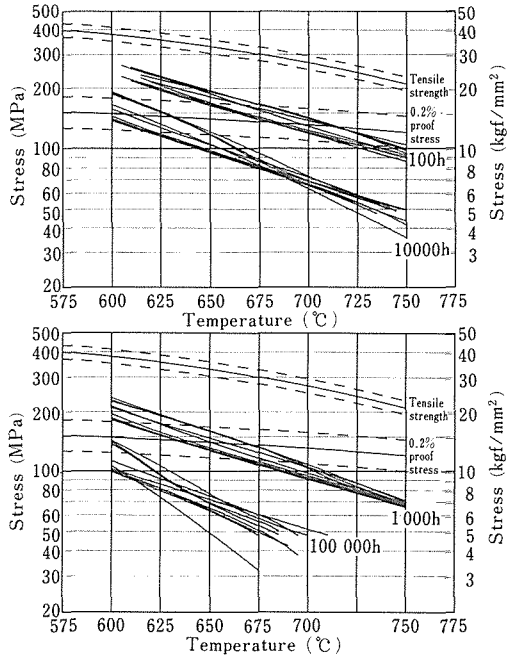


図15　SUS304HTBの設計曲線（NRIM/CDS/No. 4Bから）

研究で開発した評価法[15]による解析結果も含めた（図14, 15)。

クリープデータシートは，国内外の産・学・官機関に対して同種の技術資料との交換を行って送付している。これまでに受け取った交換文献は国内186機関，海外194機関から約1000点である。

7 高温強度データの蓄積

本計画で取得された高温強度データはクリープデータシートとして印刷出版するとともに機械可読なコンピュータ・ファイルとしても蓄積している。表4はその一部の要約である。図16にクリープ破断データの蓄積動向を示す。これまでに，41鋼種約360ヒートについて約3200本の高温引張，約8000本のクリープ破断データ（延べ試験時間は約1万3千年）がファイル化されている。

これらのデータは当研究所が日本科学技術情報センター（JICST）と共同開発中の金属材料強度データベースに今後反映させていく予定である。

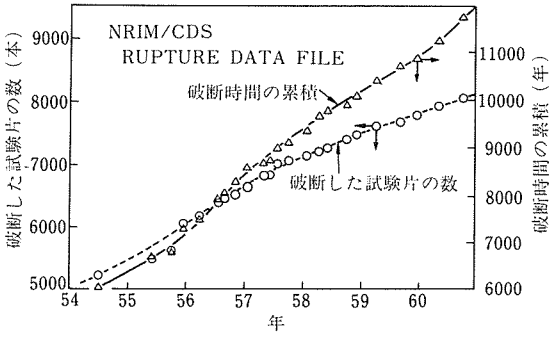


図16 クリープ破断データの蓄積

8 結 言

近年，火力発電の蒸気条件を現在の
亜臨界圧：538℃(1000F)/176kgf/cm²(2400psi)
超臨界圧：566℃(1050F)/246kgf/cm²(3500psi) から
超々臨界圧：649℃(1200F)/350kgf/cm²(5000psi)
へ上昇させて高効率化すれば大幅な省資源がはかられること[16]が明かにされており，そのための技術開発の一環として長時間クリープ破断強度の確保とより高温強度の高い新材料の開発[17-19]とが進められている。

また，火力プラントの6割以上が既に10万時間を超えて運転されているが，法定の定期点検周期を現行の1年から2年へ延長する動きもある。このように現行の設計許容応力値をベースに設計・製造され20年以上にわたって運転された老朽化した高温プラントにおける材料が今後どれだけ安全に運用できるかを推定すること（余寿命予測）は今日，高温強度評価の研究者／技術者に課せられた使命である。このような課題に対処するために，産・学・官を結集して本計画の関連研究として昭和58年度からは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」[20]が本計画の関連研究として推進されている。

本計画による成果は高温構造設計や余寿命予測における強度評価の標準参照データとして高温機器・装置の安全性・信頼性の向上，材料選択ならびに新材料開発など多方面で今後とも活用されよう。

先に図3で示したように本計画の完遂までには，なお相当の長期にわたる試験継続が必要である。

謝 辞

本計画の推進に当り学協会，産業界の各方面から様々なご指導，ご協力を賜った。特に日本鉄鋼協会高温強度研究委員会の関係諸氏には金材技研クリープデータシート連絡分科会の活動を通して本計画の当初から昭和61年6月の廃止まで20年以上にわたり直接的なバックアップを受けた。田中良平主査をはじめとする関係諸氏に深く感謝致します。

一方，所内にあっては，材料試験業務課の担当者による毎日夜にわたる電気・空調のサポートなくしては，このような長期にわたる連続試験は不可能である。さらに，物理分析室及び化学分析室による分析サービスはクリープデータシートの充実に大いに役立っていることを記して感謝します。

参 考 文 献

1) 横井 信ほか：金属材料技術研究所研究報告集，4，(1983)，50.
2) 田中良平：高温強度評価の現状と展望，日本鉄鋼協会，(1986)，31.
3) 加納茂樹，二瓶 勲，江端 誠，和田雄作，深田富啓，動燃技報，No. 50，(1984)，12.
4) 横井 信ほか：金属材料技術研究所研究報告集，7，(1986)，163.
5) 藤田利夫ほか：ISO-6303に準拠したクリープ破断データ外挿の手引，日本鉄鋼協会，(1983).
6) 新谷紀雄，京野純郎，田中秀雄：鉄と鋼，69 (1983)，1668.
7) Shinya, N., Tanaka, H., Yokoi, S. and Uchiyama, I.: Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructures Evalution of Stainless Steels at High Temperatrues, Japan-France Seminar on Scientific Cooperation, (1984).

表4　高温引張及びクリープ破断データファイルの現状

CDS No.	材料名	ヒート数	高温引張		クリープ破断試験		
			温度レベル	試験本数	温度レベル	試験本数	累計破断時間 ($\times 10^3$h)
1A	STBA 22	11	10	110	4	267	4,338
2A	STBA 23	10	10	100	4	254	3,445
3A	STBA 24	12	10	120	7	299	5,247
4A	SUS 304 HTB	9	11	99	11	308	5,331
5A	SUS 321 HTB	9	11	99	4	309	7,176
6A	SUS 316 HTB	9	11	99	4	312	5,801
7A	STB 42	9	9	81	3	202	5,258
8A	STBA 12	12	9	108	3	237	4,554
9A	ASTM A470-8	9	10	90	4	220	3,908
10A	SUH 616-B	9	10	90	4	254	3,962
11A	SCMV 4 NT	6	10	60	4	185	3,729
12A	STBA 25	9	11	99	4	228	5,489
13A	SUS 403-B	9	9	81	4	231	4,120
14A	SUS 316-HP	2	12	24	6	54	495
15A	SUS 316-B	6	12	72	6	156	1,149
16A	SCH 22-CF	14	12	168	5	276	3,925
17A	SB 49	8	9	72	3	122	2,480
18A	SBV 2	5	10	50	3	108	2,647
19A	STBA 26	11	10	110	4	263	2,509
20A	STBA 20	9	9	81	4	234	4,447
21A	SCMV 3 NT	13	10	130	4	319	6,466
22A	SUH 660	3	11	28	4	68	783
23A	S 590	3	12	36	4	82	1,039
24A	Inconel 700	2	12	24	4	55	508
25A	SPV 50	21	10	210	4	349	4,313
26A	NCF 800 HTB	6	11	66	6	166	1,345
27A	NCF 800H-P	6	11	66	5	151	1,267
28A	SUS 347 HTB	9	11	99	4	260	3,329
29A	Inconel 713C	8	6	48	4	192	1,676
30A	X45	4	10	40	5	101	805
31A	ASTM A356-9	9	10	90	4	178	1,615
32	SUS 304-HP	39	11	107	5	499	2,167
33	N155	9	7	63	4	154	745
34	U500	11	8	76	4	192	1,048
35	SCMV 2 NT	8	10	80	5	188	1,860
36	ASTM A542	7	10	70	5	229	2,075
37	SCH 13	5	6	30	4	75	332
38	SCH 24	7	8	56	3	88	294
39	NCF 750-B	4	4	16	4	75	171
40	STB 52	2	4	8	3	19	62
41	NCF 600H (B, P, TB)	5	3	15	4	51	124
合計		359		3171		8010	112,084 (12,780年)

8)新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次，横井　信：鉄と鋼，71 (1985)，114.
9)原子力施設の高温構造寄与と設計報告に関するシンポジウム予稿集，昭和62年5月，日本溶接協会.
10)高速原型炉第1種機器の高温構造設計方針，PNC N241 84-08，動燃事業団，(1984).
11)Conway, J. B.: Numerical Methods in Creep and Creep-Rupture, Gordon & Breach, (1967).
12)Monma, Y., Yokoi, S. and Yamazaki, M., Proc. Fifth Inter. Conf. on Pressure Vessel Tech., Vol. 2 (1984), 1366.
13)山口弘二，鈴木直之，井島　清，金沢健二：鉄と鋼，71 (1985)，1526.
14)伊藤　弘，江頭　満，宮崎秀子，門馬義雄，横井　信：鉄と鋼，72 (1986)，1944.
15)門馬義雄：高温強度評価の現状と展望，日本鉄鋼協会 (1986)，39.
16)Jaffee, R. I.: Met. Trans. 17A (1986), 755.
17)石本礼二，梶谷一郎，馬木秀雄，我孫子治：火力原子力発電，36 (1984)，931.
18)宮崎松生，渡辺　修，山田政之：火力原子力発電，37 (1985)，65.
19)Fujita, T.: Metal Progress, August, (1986).
20)新谷紀雄：鉄と鋼，73 (1987)，1089.

研　究　発　表

(口頭)

1)12Cr-Mo-W-V鋼の長時間クリープ破断性質と微細組織，新谷紀雄，田中秀雄，渡部　隆，村田政治，横井　信，日本鉄鋼協会第105回講演大会，58.4.
2)NCF800H合金の長時間クリープ破断データの評価，門馬義雄，宮崎昭光，横川賢二，金丸　修，松崎恵子，横井　信，日本鉄鋼協会第105回講演大会，58.4.
3)熱処理の異なる2¼Cr-1Mo鋼のクリープ特性，門馬義雄，坂本正雄，金子隆一，森下　弘，日本鉄鋼協会第106回講演大会，58.10.
4)スペシメンバンク材(SUS 304)のクリープ破断特性に及ぼす温度と応力の影響，門馬義雄，横川賢二，宮崎昭光，松崎恵子，本郷宏通，横井　信，日本鉄鋼協会第106回講演大会，58.10.
5)高温用装置材料の長時間強度の評価とその問題点，門馬義雄，横井　信，新谷紀雄，化学工学協会化学装置材料委員会，58.12.
6)21Cr-20Ni-20Co-3Mo-2.5W-(Nb+Ta)-N合金(N155)のクリープ破断データ，門馬義雄，貝瀬正次，清水　勝，金子隆一，江頭　満，横井　信，日本鉄鋼協会第107回講演大会，59.4.
7)Ni基19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B合金(U500)のクリープ破断データ，門馬義雄，横川賢二，伊藤　弘，馬場栄次，永井秀雄，横井　信，日本鉄鋼協会第107回講演大会，59.4.
8)高温用装置材料の損傷と長時間強度評価，門馬義雄，石油学会材料専門委員会，59.4.
9)Cr-Mo-V鋼のクリープ中に生じる微細組織変化の定量的評価，新谷紀雄，京野純郎，今井義雄，貝瀬正次，九島秀昭，日本鉄鋼協会第108回講演大会，59.10.
10)304/308溶接継手のクリープ破断強さと延性，門馬義雄，山崎政義，松崎恵子，本郷宏通，横井　信，日本鉄鋼協会第108回講演大会，59.10.
11)実用対熱鋼の長時間クリープ曲線の挙動，門馬義雄，伊藤弘，宮崎昭光，山崎政義，金子隆一，田中千秋，日本鉄鋼協会第108回講演大会，59.10.
12)1Cr-0.5Mo鋼(SCMV2NT)及び2.25Cr-1Mo鋼(ASTM A 542)の長時間クリープ破断特性，門馬義雄，清水　勝，金子隆一，森下　弘，渡部　隆，田中千秋，日本鉄鋼協会第109回講演大会，60.4.
13)9Cr-0.5Mo-1.6W-V-Nb鋼のクリープ破断強度に及ぼすC，N，Bの影響，小田克郎，金子隆一，藤田利夫，日本鉄鋼協会第110回講演大会，60.10.
14)高強度，高靱性フェライト系耐熱鋼の機械的性質におよぼす合金元素の影響，朝倉健太郎，藤田利夫，金子隆一，橋本勝邦，日本鉄鋼協会第110回講演大会，60.10.
15)Ni-20Cr及びNi-20Cr-20W合金の高温クリープ特性に及ぼすBの効果，竹山雅夫，三浦　徹，村田政治，菊池　実，田中良平，日本鉄鋼協会第110回講演大会，60.10.
16)0.03及び0.07wt%の炭素を含む25Cr-28Ni鋼の高温クリープ強さに及ぼす窒素の影響，森岡信彦，貝瀬正次，松尾　孝，菊池　実，田中良平，日本鉄鋼協会第110回講演大会，60.10.
17)MCM法によるクリープ破断データのあてはめと外挿の精度，門馬義雄，永井秀雄，坂本正雄，森下　弘，松崎恵子，長島伸夫，日本鉄鋼協会第110回講演大会，60.10.
18)SUS304鋼のクリープ構成方程式に関する二，三の検討，門馬義雄，山崎政義，坂本正雄，本郷宏通，渡部　隆，田中千秋，日本材料学会，第23回高温強度シンポジウム，60.11.
19)STBA24の10万時間クリープ破断特性及びクリープ変形特性，田中千秋，門馬義雄，清水　勝，宮崎昭光，金子隆一，横井信，日本鉄鋼協会第111回講演大会，61.4.
20)304/308ステンレス鋼溶接継手の複合モデルによる高温強度評価，山崎政義，門馬義雄，渡部　隆，本郷宏通，田中千秋，日本溶接学会，61.10.
21)SUS304HTBの10万時間クリープ破断特性及びクリープ変形特性，田中千秋，門馬義雄，宮崎昭光，今井義雄，森下　弘，横井　信，日本鉄鋼協会第111回講演大会，61.4.
22)2¼Cr-1Mo鋼のクリープひずみの特性評価，坂本正雄，八木晃一，金子隆一，日本鉄鋼協会第112回講演大会，61.10.
23)10Cr耐熱鋼の機械的性質に及ぼす焼入冷却速度の影響，劉　興陽，藤田利夫，森下　弘，金子隆一，日本鉄鋼協会第112回講演大会，61.10.
24)高Cr耐熱鋼のクリープ破断特性に及ぼす合金元素の影響，劉　興陽，藤田利夫，森下　弘，日本鉄鋼協会第112回講演大会，61.10.
25)多層溶接した308溶接金属の高温強度特性，門馬義雄，山崎政義，本郷宏通，渡部　隆，村松由樹，田中千秋，日本鉄鋼協会第112回講演大会，61.10.
26)SUS304及び316鋼のクリープ変形挙動の分類，坂本正雄，八木晃一，久保　清，森下　弘，門馬義雄，日本鉄鋼協会第113回講演大会，62.4.
27)Inconel 700の長時間クリープ特性，永井秀雄，森下　弘，伊藤　弘，門馬義雄，田中千秋，日本鉄鋼協会第114回講演大会，62.10.
28)308溶接金属のクリープ破断特性に及ぼす溶接施工条件の影響，

山崎政義，門馬義雄，渡部　隆，本郷宏通，田中千秋，日本銀鋼協会第 114 回講演大会，62.10.
（誌上）
1）ハステロイＸＲのクリープ及び破断挙動の研究－高温構造設計用データとしての評価－（金材技研--原研共同研究），横井　信，門馬義雄，近藤達男，小川　豊，倉田有司，JAERI－M，83－138，(1983).
2）Creep-Rupture Properties of SAW Joints for FBR Vessels, Monma, Y., Yamazaki, M. and Yokoi, S., IIW Doc. IX-1272-83, (1983).
3）Assessment of Long-term Creep-rupture Data for Alloy 800H, Monma, Y., Miyazaki, A., Yokokawa, K., Kanemaru, O., Matsuzaki, K. and Yokoi, S., Trans. ISIJ, 23 (1983), B-304.
4）1 Cr-1 Mo-1/4V鋳鋼の長時間クリープ破断強度及び破断延性の支配要因，新谷紀雄，京野純郎，今井義雄，九島秀昭，横井　信，学振 123 委員会研究報告，24 (1983)，235.
5）Creep Strain-Time Behavior of 304/308 Weldments for Fast Breeder Reactor Vessel, Monma, Y., Yokoi, S. and Yamazaki, M., Proc. Fifth Inter. Conf. on Pressure Vessel Tech., Vol. II., ASME, (1984), 1366.
6）Assessment of Elevated-Temperature Property Data for Alloy 800H, Monma, Y., Sakamoto, Y., Miyazaki, A., Nagai, H. and Yokoi, S., Trans Nate Res Inst Met, Vol. 26 (1984), 215.
7）Effect of Temperature and Stress on Creep-Rupture Proprtirs of ISIJ Specimen Bank Material (SUS304), Monma, Y., Yokokawa, K., Miyazaki, A., Matsuzaki, K., Hongo, H and Yokoi, S, Tarans. ISIJ, 24 (1984), B-189.
8）Long-Term Creep-Rupture Properties of Several Commercial Superalloys, Yokoi, S. and Monma. Y., Japan-US Seminar on Superalloys, Japan Inst. Metals, (1985), 73.
9）Ni-20Cr 及び Ni-20Cr-20W合金の高温クリープ特性に及ぼすＢの効果，竹山雅夫，村田政治，松尾　孝，菊地　実，田中良平，学振第123委員会研究報告，26 (1985)，421.
10）長時間クリープ試験に使用したＰＲ熱電対の劣化挙動と使用上の対策，伊藤　弘，江頭　満，宮崎秀子，馬場栄次，門馬義雄，学振123委員会研究報告，27 (1986)，21.
11）Creep-Rupture Properties of GTAW and EBW Joints of 304 Stainless Steel, Monma, Y., Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T. and Tanaka, C., IIW Doc. Ⅸ-1390-86, (1986).
12）NRIM クリープデータシート作図システム，宮崎昭光，森下弘，松崎恵子，門馬義雄，金属材料技術研究所研究報告集 7，(1986)，201.
13）長時間クリープ試験に使用したＰＲ熱電対の劣化，伊藤　弘，江頭　満，宮崎秀子，門馬義雄，横井　信，鉄と鋼，72(1986)，1944.
14）クリープデータシートの現状と将来，門馬義雄，高温強度評価の現状と展望，日本鉄鋼協会，(1986)，39.

（クリープデータシート）

1）NRIM CDS/No. 17A, [JIS SB49(0.3C)], (1981).
2）NRIM CDS/No. 18A, [JIS SBV2(1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni)], (1981).
3）NRIM CDS/No. 19A, [JIS STBA26(9Cr-1Mo)], (1981).
4）NRIM CDS/No. 20A, [JIS STBA20(0.5Cr-0.5Mo)], (1981).
5）NRIM CDS/No. 21A, [JIS SCMV3 NT(1.25Cr-0.5Mo-Si)], (1981).
6）NRIM CDS/No. 14A, [JIS SUS316-HP(18Cr-12Ni-Mo)], (1982).
7）NRIM CDS/No. 15A, [JIS SUS316-B(18Cr-12Ni-Mo)], (1982).
8）NRIM CDS/No. 22A, [JIS SUH660(Fe based 15Cr-26Ni-1.3Mo-2.1Ti-0.3V)], (1982).
9）NRIM CDS/No. 23A, [S590 (Fe based 20Cr-20Ni-20Co-4W-4Mo-4(Nb+Ta))], (1982).
10）NRIM CDS/No. 24A, [Inconel 700 (Ni based 15Cr-28Co-4Mo-2.5Ti-3Al], (1982).
11）NRIM CDS/No. 32, [JIS SUS304-HP (18Cr 8Ni (base metal, weld metals and welded joints))], (1982).
12）NRIM CDS/No. 25A, [JIS SPV50 (High strength steel)], (1983).
13）NRIM CDS/No. 26A, [JIS NCF800H TB (Fe based 21 Cr-32Ni-Ti-Al)], (1983).
14）NRIM CDS/No. 27A, [JIS NCF800H-P (Fe based 21 Cr-32Ni-Ti-Al)], (1983).
15）NRIM CDS/No. 28A, [JIS SUS347 HTB (18Cr-12Ni-Nb)], (1983).
16）NRIM CDS/No. 29A, [Inconel 713C (Ni based 13Cr-4.5 Mo-0.75Ti-6Al-2.3(Nb+Ta)-Zr-B)], (1984).
17）NRIM CDS/No. 30A, [X45 (Co based 25Cr-10Ni-7.5W-B)], (1984).
18）NRIM CDS/No. 31A, [ASTM A356-9 (1Cr-1Mo-0.25V)], (1984).
19）NRIM CDS/No. 33, [N155 (Fe based-21Cr-20Ni-20Co-3Mo-2.5W-(Nb+Ta)-N)], (1984).
20）NRIM CDS/No. 34, [U500 (Ni-19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3 Al-B)], (1984).
21）NRIM CDS/No. 35, [JIS SCMV2 NT (1Cr-0.5Mo)], (1985).
22）NRIM CDS/No. 36, [ASTM A542(2.25Cr-1Mo)], (1985).
23）NRIM CDS/No. 37, [JIS SCH13 (25Cr-12Ni-0.4C)], (1985).
24）NRIM CDS/No. 38, [JIS SCH24 (25Cr-35Ni-0.4C)], (1985).
25）NRIM CDS/No. 3B, [JIS STBA24(2.25Cr-1Mo)], (1986).
26）NRIM CDS/No. 4B, [JIS SUS304 HTB (18Cr-8Ni)], (1986).

高性能材料開発のための表面・界面の制御技術に関する研究

科学技術振興調整費研究
腐食防食研究部
新居和嘉,*1吉原一紘,*2武井　厚,*3池田雄二,*2
倉橋正保,*6坂田君子,*7土佐正弘*2
金属物理研究部
斎藤一男*2
原子炉材料研究部
福富勝夫,*4四竈樹男，藤塚正保
粉末冶金研究部
村松祐治,*5武田　徹,*5原田幸明*5
強力材料研究部
角田方衛，堀部　進，丸山典夫
昭和56年度～昭和60年度

要　約

近年，各種の高温機器材料は，エネルギー効率を高めるため作動温度を最高限まで高めることが要請され，ほとんど金属材料の使用限界温度にまで達している。このような過酷な環境に対する対応策として，金属にセラミックスを被覆・接合した金属－セラミックス複合化材料あるいは金属とセラミックス粒子を焼結したサーメット材料，さらにセラミックス粒子を主体に焼結したセラミックス材料の開発が重要視されている。

本研究は，金属とセラミックスの被覆・接合法として，2，3章では，イオン注入法による表面改質を利用してステンレス鋼とSUS304炭化チタン・セラミック膜の密着性に及ぼす影響を調べた。その結果，炭化チタン膜が1μm以下と薄い場合に，密着性改善の効果が顕著であり，膜厚が厚くなると，注入条件の外に被覆条件に大きく依存することがわかった。4章では，表面析出を利用してステンレス鋼とアルミナの接合性，密着性の改善を行った。その結果，SUS321表面のTiC析出によって接合・密着性のすぐれたアルミナとの固相接合体あるいはアルミナ被覆体を作製することができた。5章では，サーメット材の焼結において重要な金属とセラミックスとの濡れ性の評価法を検討し，従来の静滴法に静滴輪郭全体の2次元的情報を取り入れることにより高精度化を図った。この方法により，部分安定化ジルコニアーニッケル合金系および銀－黒鉛系の濡れ性を測定した。6章では，窒化ケイ素常圧焼結体の静的および繰返し疲労特性を常温から1773Kの温度範囲で調べた。その結果，いずれの温度条件下においても繰返し疲労の存在は認められないこと，常温では環境に依存した静的疲労（遅れ破壊）が生じ，また1773KではAl含有の有無に依存するクリープ損傷が生ずることが明らかとなった。

1　緒　言

高性能の構造材料や機能材料を開発するためのキイ・テクノロジーとして，材料の表面および界面の制御技術が注目されている。本研究は主として金属／セラミックス界面の組成や構造を微視的に制御し，それらと界面接合性との関係を明らかにするとともに，その結果を基にして，高性能の表面複合化材料，サーメッ

現在の所属：＊1科学研究官，＊2構造制御研究部，＊3エネルギー機器材料研究グループ，＊4極低温機器材料研究グループ，＊5粉体技術研究部，＊6化学技術研究所，＊7東京理科大学

ト材料，セラミック材料の開発を図ることを目的としている。

本研究は，4つのサブテーマからなっており，それらの目的は(I)イオン注入法を利用した金属／セラミックスの密着性改善，(II)表面析出を利用した金属／セラミックス複合材料の開発，(III)サーメットの濡れ性測定と焼結条件の解明，(IV)セラミック焼結材料の高温疲労特性の解明などである。

2　イオン注入法によるステンレス鋼SUS304と炭化チタンコーティング膜の密着性改善

2．1　目　的

先の研究で，Tiイオン注入により鉄鋼表面層を非晶質化した後，炭化チタン膜をコーティングすると炭化チタン膜との密着性が改善されることを報告した。[1] 密着性向上の機構は，非晶質構造特有の原子構造に由来する機械的性質，熱的性質と密接な関連があることを述べた。

本研究においては，Nイオン注入した鉄鋼表面に炭化チタン膜をコーティングし，その密着性に及ぼすNイオン注入の効果を調べることを目的とした。Tiイオン注入の場合と異なり，Nイオン注入では鉄鋼表面を非晶質化する作用はない。Nイオン注入効果は，鉄鋼表面に熱平衡条件では達成できない窒素の強制固溶相を形成し，それにより基板表面に内部圧縮応力を導入すること，注入窒素と炭化チタン膜の反応を誘起すること，窒化物を形成することが考えられ，これらの効果とコーティング膜の密着性との関連を検討した。

2．2　実験方法

基板試料としてSUS304ステンレス鋼の板状試片（10mm×10mm×0.5mm）を用いた。試料表面は，アルミナ研摩剤（粒度0.05μm）により鏡面仕上げした。Nイオン注入は，室温において加速電圧90keVで1×10^{17}，3×10^{17}，5×10^{17}個/cm^{2}の3種類の注入量を施した。これらの窒素注入試料および未注入試料の各試料表面に厚さ1μmの炭化チタン膜を反応性高周波スパッタ法により蒸着した。蒸着条件は，反応ガスとしてメタンCH_4を用い，分圧3×10^{-4}torrとし基板バイアス，200Vをかけて行った。Nイオン注入したSUS304基板および未注入SUS304基板上に炭化チタン膜をコーティングし，それぞれの試料について微小硬度計による表面硬さの測定，圧痕による被膜割れの観察および摩擦係数測定装置による摩擦抵抗の測定，引掻き試験による被膜剝離の様相を調べ，基板と炭化チタン膜の密着性の評価を行った。

2．3　実験結果

2．3．1　N注入したSUS304表面層における窒素の深さ分布と表面硬さ

図1は，SUS304表面に加速電圧90keVで窒素イオンを1×10^{17}，3×10^{17}，5×10^{17}個/cm^{2}注入したときの窒素の深さ分布をオージェ電子分光法（ＡＥＳ）で調べた結果である。窒素濃度の最大ピーク位置は，試料表面からおよそ50nmの深さにあり，注入量の増加とともに8，19，27at%と最大濃度値は上昇している。窒素の分布は，ＬＳＳ理論[2]で予測されるガウス分布に近い形状をしているが，照射誘起拡散あるいは照射加速拡散によって分布の尾部分は，150nm深さ付近まで拡がっている。このようなNイオン注入層の微小硬さ

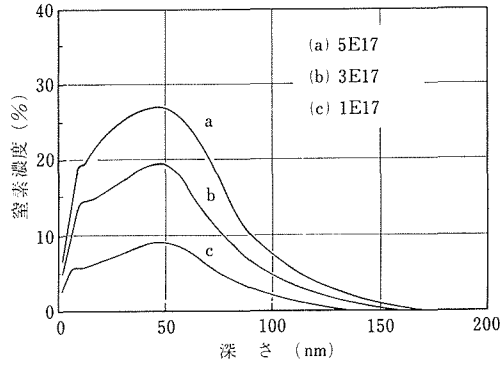


図1　Nイオン注入したSUS304表面層の窒素の深さ分布

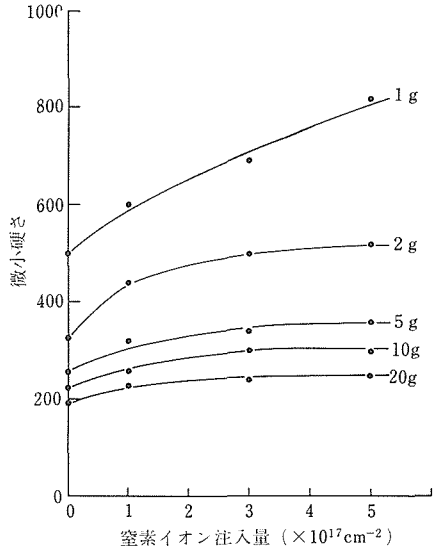


図2　Nイオン注入表面層の微小硬さの荷重依存性と注入量による変化

の注入量による変化およびその荷重依存性を**図2**に示す。図からわかるように，N注入量の増加とともに硬さは増加し，荷重が小さいほど硬さの変化は顕著になる。イオン注入層の硬さを測定する場合には，圧痕の深さが注入イオンの飛程と同程度であることが望ましいので，圧痕サイズの測定誤差があまり大きくならない範囲内でできるだけ低荷重下での硬さ測定が有効である。たとえば，5×10^{17}個/cm^2 の窒素を注入したSUS304基板表面の表面硬さは，荷重1gを使用したとき$H_v\simeq800$となるが，このとき圧子の侵入深さdは(1)式で与えられ，

$$d\,(\mu m)\simeq6.032\times\sqrt{P\,(g)/H_v} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$P=1$ g，$H_v=800$として$d\simeq0.2\mu$mがえられる。この値は，図1の窒素の深さ分布からみて注入層の厚さとほぼ対応しているとみなせるので，低荷重1gでの微小硬さが注入層そのものの硬さをよく反映していると考えることができる。しかし，硬さの絶対値は単純に定義できず，あくまで相対的な変化を比較することに意義がある。

2．3．2　炭化チタン膜の割れの発生と硬さの荷重依在性

次に，SUS304基板上に1μm厚さに炭化チタン膜を蒸着し，その炭化チタン膜の圧力による割れの発生の様子を荷重を変えながら調べた。未注入基板上に蒸着した炭化チタン膜の場合には，**図3**に示すように荷重10g以上で不規則な形状をした割れが発生することが観察された。同時に圧痕の周囲にガス噴出を思わせるような多数の孔が発生した。これらの孔は局部的な被膜の剥離によるものと考えられる。一方，Nイオン注入した基板上の炭化チタン膜の場合には，このような不規則な割れは認められず，1×10^{17}個/cm^2 の注入では**図4**に示すような圧痕割れを生じた。さらに注入量を増加し，3×10^{17}個/cm^2 以上の窒素注入を行ったSUS304基板上に蒸着した炭化チタン膜は，しわ状を

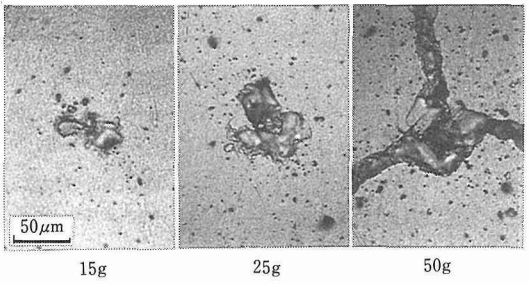


図3　未注入基板上のTiC膜の不規則割れ(荷重15, 25, 50 g)

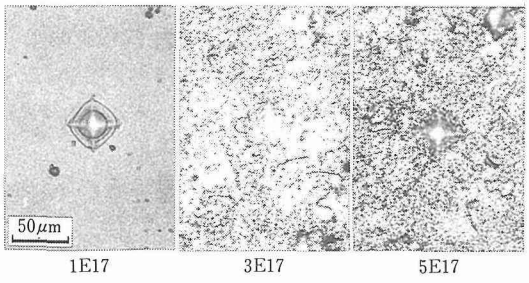


図4　注入基板上のTiC膜の圧痕割れ（荷重50 g，注入量1，3，5×10^{17} cm^{-2}）

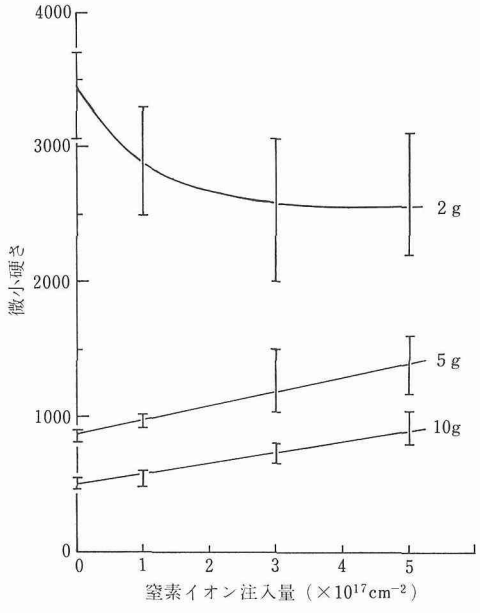


図5　注入基板上のTiC膜の微小硬さの荷重依存性と注入量による変化

呈しているが，圧痕による被膜割れの程度は小さい。

図5は，基板上に蒸着した炭化チタン膜の微小硬さの値と基板へのNイオン注入量との関係を荷重を変えて測定した結果である。図からわかるように，荷重が5 g，10 gと比較的大きい場合には，炭化チタン被膜の見掛けの硬さは，基板の硬さを反映してNイオン注入量の増加とともに増加する傾向を示すが，2 g以下の低荷重では，被膜硬さの注入量依在性が逆転し，炭化チタン膜の硬さは，窒素注入とともに減少するという結果がえられた。

また，引掻き試験では未注入基板上に蒸着した炭化チタン膜は，荷重100 g程度で剥離するが，窒素注入基

板上の炭化チタン膜は剝離が起こらなかった。このときの摩擦係数の荷重依存性の1例を**表1**に示した。未注入の場合に比べて注入基板上の被膜の摩擦係数は荷重の増加にともない大きく変化している。この結果は，後で述べるようにNイオン注入した基板上のチタン膜の硬さが基板との密着性のため見掛け上減少することに起因する現象であると考えられる。

表1 未注入基板上あるいは注入基板上のTiC膜の摩擦係数の荷重による変化(注入量 3×10^{17}個/cm²)

荷重(g)	TiC/未注入基板	TiC/注入基板(3E17N)
50	0.12	0.18
100	0.18	0.25
150	0.20	0.44

2．4 考 察

2．4．1 微小硬さ試験法によるコーティング膜の密着性評価

SUS304鋼表面にコーティングした一定厚さの炭化チタン膜に荷重1gから50gまでの圧子を押し，被膜の割れの様子を調べると，図3と図4を比較すると明らかなように，未注入基板上の被膜は，荷重10g以上で圧痕周囲に不規則な割れが発生し，さらに荷重を増していくと薄氷が割れるように亀裂が広い範囲に伝播した。この亀裂の伝播は，圧痕と同時に起こることが多いが，しばしば数秒後に遅れて突然起こることが観察された。また，亀裂や割れの周囲には多数の孔が認められた。このような現象は，圧子による被膜と下地基板の塑性変形量の差によって被膜／基板界面に剪断歪みが生じ，被膜が割れたり剝離する現象と考えられる。圧子を除去した後，数秒後に遅れて破壊する現象は炭化チタン膜と基板金属の弾性定数の差異によって誘起される内部歪みの緩和現象と考えられる。割れの周囲に発生する多数の孔は，局所的な膜の剝離とみなされるが，何らかの理由で密着性の悪い部分が存在していることを意味している。未注入基板では，後述するように表面にOH^-基の存在が認められることから，表面にH_2O分子が吸着しておりそれらが局部的な密着性の劣化を起こすと考えられる。一方，Nイオン注入基板上の炭化チタン被膜には，上述のような圧痕割れが認められないことから，NイオンによってSUS304鋼表面と炭化チタン膜の密着性が改善されたことがわかる。ただし，Nイオン注入量が 3×10^{17}個/cm² 以上になると炭化チタン被膜の表面状態は，かなりしわがよっている様相を示し，被膜に内部応力が存在していることを示唆している。このようなしわ模様の発生原因や構造については今のところ明らかではないが，そのしわ模様が引掻き試験後の引掻き荷重針の痕跡底部の組織によく似ていることは注目される。すなわち，注入基板上の炭化チタン膜のしわ状組織は，炭化チタン膜の蒸着後の冷却過程にともなう内部歪応力によって生じたひび割れではないかと推測される。この場合，炭化チタン膜と基板との密着性そのものが劣化しているわけではなく，被膜の機械的強度との兼ね合いで起こる被膜割れの現象とみなされる。

以上は，コーティング被膜の割れ，剝離の発生の挙動から基板との密着性を定性的に評価してきたが，さらに微小硬さ試験による被膜の密着性の良否を判定する方法について検討してみる。

いま，厚さh，ヤング率Eの被膜上に荷重Pのビッカース圧子を押したときの被膜の変形量を次のような近似で求める。薄板の弾性論[3]に従えば，厚さh，半径Rの縁辺が単純支持の薄板円板の中心に荷重Pが働いたときの変化量ξは，次式で与えられる。

$$\xi(r)=\frac{3P(1-\nu)}{4\pi h^3E}\left\{\frac{3+\nu}{1+\nu}(R^2-r^2)-2r^2\ln\left(\frac{R}{r}\right)\right\} \quad (2)$$

ここで，νはポアソン比，rは中心からの距離である。したがって，中心$r=0$における変形量は，

$$\xi_0=K(\nu)\frac{PR^2}{h^2E}\simeq\frac{PR^2}{h^3E} \quad \cdots\cdots (3)$$

ただし，$K(\nu)=3(1-\nu^2)(3+\nu)/4\pi(1+\nu)$で1程度の定数である。このとき基板の影響は，単純支持されている半径位置Rを指定することにあるとし，基板自身の硬さ測定を行ったときの圧痕の対角線長さの½で与えられると考えた。すなわち，基板の硬さをH_sとすれば，

$$R(\mu m)=\frac{1}{2}\times43.06\sqrt{P(g)/H_s} \quad \cdots\cdots (4)$$

これは，基板が被膜に比べて十分柔らかく被膜の変形をほとんど塑性変形で担っている場合で，セラミックス／金属系の場合には妥当な近似と考えられる。

もし，炭化チタン膜とSUS304鋼表面との密着性が十分強固であるとし，(2)式で与えられる炭化チタン膜の変形$\xi(r)$が荷重を除去した後もそのまま残存するとすれば，そのときの炭化チタン膜の見掛けの硬さは，(4)式を(3)式に代入して，(1)式より次式で与えられる。

$$H_{TiC/S}=1.7\times10^{-4}\times(h^3E)^2H_s^2/P^3 \quad \cdots\cdots (5)$$

いま，(5)式において実測値 $H_{TiC/S} \simeq 2500$，$H_s \simeq 500$，$P = 2$ g，$h = 1\,\mu$m を代入して被膜のヤング率Eを求めてみると，$E \simeq 22 \times 10^3 kgf/mm^2$ がえられる。バルクの炭化チタンのヤング率が$40 \times 10^3 kgf/mm^3$程度とされているので，被膜のヤング率は，見掛け上½程度に減少していることを示している。これは，炭化チタン被膜と基板とに密着力が存在するために，被膜の弾性変形に対応して生ずる復元応力が減少することになり，被膜の弾性定数が見掛け上減少したと理解することができる。以上の様子を**図6**に模式的に示した。

一方，炭化チタン膜と基板との密着性が全くなく，圧子による炭化チタン膜の弾性変形が完全に回復する場合には，図6(b)のように炭化チタン膜の硬さは，基板の硬さとは関係なく炭化チタン膜の塑性変形量で決まり，それはバルクの炭化チタンの硬さに等しいと考えられる。すなわち，

$$H_{TiC/S} \simeq H_{TiC}^{bulk} \quad \cdots\cdots (6)$$

が成り立つ。したがって，被膜と基板との密着性が良好であるときは，微少硬さ試験を行ったとき被膜の弾性変形を下地の柔かい金属基板が忠実に複写する効果が存在し，(5)式で与えられるように被膜の硬さが基板の硬さに依存し，被膜の硬さは，見掛け上バルクの値よりも小さくなることになる。このような密着性強化による被膜変形複写効果は，微小荷重による被膜の弾性変形領域において顕著に検出されることが期待される。実際に図5に示したように，低荷重2g圧子を使用した場合，被膜の硬さの窒素注入量依存性をみると，未注入基板上の炭化チタン膜の硬さよりも注入基板上の炭化チタン膜の硬さが小さくなっており，これは基板へのNイオン注入によって炭化チタン被膜の密着性が向上したことを示す結果とみなすことができる。荷重が大きくなり，被膜を破壊して圧子が基板に達する場合には，その硬さは被膜の硬さと基板の硬さが重畳されたものとなり，被膜と基板との密着性の評価は，むしろ巨視的な被膜割れの様相から判定することが妥当であろう。

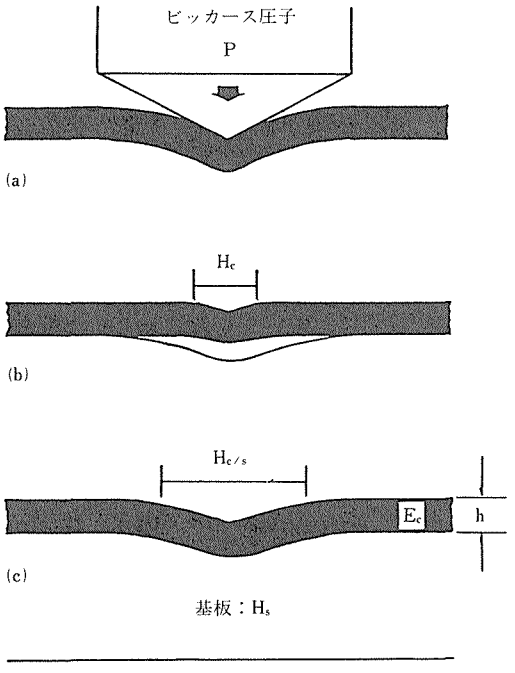


図6 圧子によるコーティング膜と基板の変形挙動
(a)圧子挿圧，(b)圧子除去(密着性なし)
(c)圧子除去(密着性あり)

2．4．2 Nイオン注入による密着性強化機構

以上述べてきたように，SUS304基板へのNイオン注入は，炭化チタンコーティング膜の密着性を改善することが明らかとなった。Nイオン注入したSUS304表面層のＡＥＳ，ＸＰＳ分析結果によれば[4]，注入表面層にはFe酸化物，Fe_2O_3，FeOやCr酸化物，Cr_2O_3の存在とともにCr窒化物，CrN，Cr_2Nが形成されることが示された。また，未注入基板表面に存在するOH^-基がNイオン注入により消失することが認められた。さらに，Nイオン注入基板と炭化チタン膜との界面領域のＡＥＳ，ＸＰＳ分析を行った結果[5]，注入窒素は一部炭化チタン膜側に移動し，一部は基板側に大きく拡散侵入することがわかった。また，界面付近に存在した酸素が基板構成元素であるFe，CrからTiへの結合に移動を起こしていることが示された。これらの結果から，炭化チタン被膜中のTiは，基板との界面領域でTiC－Ti(C, N)－Ti(C, N, O) と結合様式を変化させながら界面幅の広い遷移化合物層を形成していると考えられる。このような化合物層は，急峻な界面をもたず，なだらかな組成変化からなる遷移層であり結合力も大きいので炭化チタン膜と基板との密着性強化に有効に働くと考えられる。また，イオン注入により基板表面のOH^-基が消失することは，蒸着前にH_2O分子の表面吸着が除去されることを示唆しており，被膜の密着性改善にとって好ましい表面状態がえられていると考えられる。

2．5 小 括

Nイオン注入したSUS304鋼表面に蒸着した厚さ約1μm の炭化チタン膜について微小硬さ試験法により密着性評価を行った。その結果，2g以下の低荷重の

場合には炭化チタン被膜の硬さがNイオン注入により見掛け上小さくなることが見い出された。また，10g以上の比較的大きな荷重の場合には，未注入基板上の炭化チタン膜は，圧痕を起点として亀裂剥離を起こすのに対し，Nイオン注入基板上の炭化チタン膜は亀裂剥離は認められなかった。これらの結果は，基板へのNイオン注入により炭化チタン被膜との密着性が改善されたことを示すと考えられた。

炭化チタン膜の密着性向上の原因は，(i)注入窒素が膜側および基板内部に拡散侵入し，界面領域にTiC－Ti(C,N)－Ti(C,N,O)で表わされる遷移化合物層が形成されること，(ii)基板表面のFe_2O_3，FeO，Cr_2O_3などの酸化合物は，分解してTi酸化物と窒化物を形成すること，(iii)窒素注入によりOH^-基の少ない表面が出現することなどが有効に作用していると考えられる。

3　ステンレス鋼(SUS304)に被覆した炭化チタン皮膜の密着特性の引張試験による検討

3．1　目　的

イオン注入による接着界面構造の改質及びそれに伴う蒸着皮膜の密着特性の変化を検討するため，被覆材の引張試験を行った。金属上に薄いセラミックス皮膜を蒸着する技術は，切削工具，装飾品，耐摩耗部品，耐食材料などで近年，広く積極的に用いられてきている。この技術の実用に際しては，蒸着皮膜の剥離が重要な問題となる。本実験は耐剥離特性改善を目的として行った被覆基板の蒸着前処理としてのイオン注入の効果を被覆材の引張変形下での表面皮膜の割れ，剥離特性を検討することにより検証しようとしたものである。

セラミックス被覆材の耐剥離特性はa）皮膜の基材に対する物理的密着力，b）皮膜，基材の弾性定数の相違，及びc）密着界面層の厚みとその機械的特性に依存する。これら3つの要因は互いに相互関連が強く，分離して検討することは困難である。イオン注入はこれらいずれの要因にも関与しうると考えられる。本研究では窒素イオン注入の炭化チタン皮膜／ステンレス鋼SUS304被覆系の耐剥離特性に及ぼす効果を上記3つの要因それぞれから考察検討する。

3．2　実験方法

図7に示すような平行部，幅4mm，長さ12mmの引張試験片をステンレス鋼(SUS304)より打ち抜き法で作成しその表面をエメリ紙で研磨後，最終的に電解研磨により鏡面研磨した。その後，Zymet製イオン注入装置により窒素イオンを90keVの加速電圧で試料表面

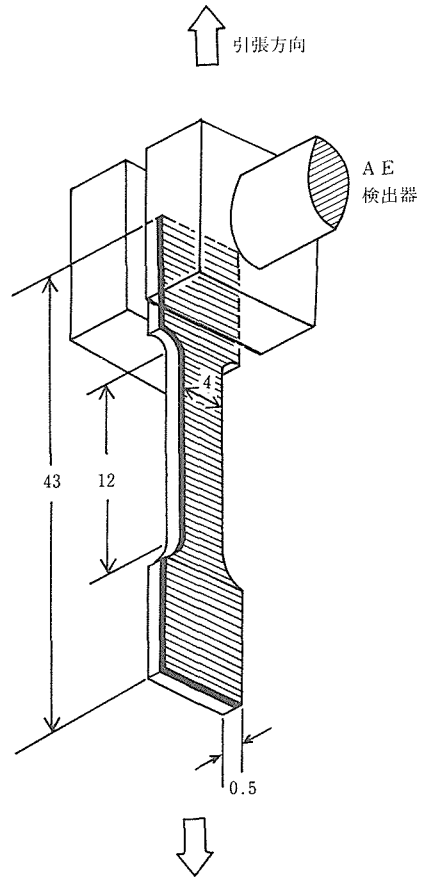


図7　引張試験片の形状と引張試験時の位置関係

に室温で$1\times10^{17}-5\times10^{17}$個/cm²まで照射し蒸着基板とした[6]。この基板およびイオン照射を施さないが他の処理は全く同様に行った基板上にイオン・プレーティング法(IP法)及びマグネトロン・スパッタ法（MS法）により炭化チタン皮膜をほぼ5～20μmの厚みに被覆した。被覆温度は623～873K，蒸着速度は，IP法，MS法の場合でそれぞれ約1μm/min，2μm/hである。IP法での基板バイアスは－200Vである[7),8)]。次に，蒸着した試験片を室温でインストロン型試験機により約0.7×10^{-3}の歪速度で引張変形し，その時の炭化チタン皮膜の割れ剥離挙動をアコースティック・エミッション（AE）計測及び光学顕微鏡による観察を通じて検討した[9)]。光学顕微鏡によるその場観察には今回「皮膜微視的割れ剥離検出装置」を作成しそれにより行った。

3．3　実験結果

Nイオン注入した基板上への蒸着プロセス中での一

部皮膜の剥離が促進される傾向が認められた。これは特に673K以下でのＩＰ法蒸着及びＭＳ法蒸着で顕著であった。823K以上でのＩＰ法蒸着ではこれは認められなかった。**図8**に一定時間での蒸着量に及ぼすＮイオン注入の効果を示す。低温蒸着ではＮイオン注入の照射量の増加に伴い蒸着量が減少している。**図9**に623K，ＩＰ法蒸着膜の表面走査型電子顕微鏡写真を示す。Ｎイオン注入を施したものでは蒸着中の一部剥離に伴う貝殻状パターンが観察される。

蒸着皮膜には高い圧縮性の内部応力が存在することが被覆材のたわみから認められた。良く知られた弾性モデル[10),11)]を用いてこの内部応力を評価すると，ＩＰ法による炭化チタン皮膜中では623K蒸着のものでほぼ4～7GPa程度と見積られた。これは以前同様の試料に関してＸ線回折法により見積られた値[12)]と良く一致する。

次に，引張変形下での皮膜の割れ，剥離挙動について検討した。**図10**に873KでＩＰ法により被覆した試料からの変形初期のＡＥの発生状況を示す。ここで示すＡＥは皮膜の微少割れに伴い発生するＡＥであることが光学顕微鏡によるその場観察などから推定される。白抜きの点は5×10^{17}までＮイオン注入したものであり，黒い点は非照射の標準材である。明らかにＮイオン注入により皮膜の割れの発生が高歪側にずれているのが認められる。このＮイオン注入に伴う効果を**表2**に示す。この効果は一般的に823K以上の高温で蒸着を行ったものにはっきりと認められ，低温で蒸着したものでは明瞭には認められない。場合によっては低温蒸着のものではＮイオン注入が逆に皮膜の割れを低歪側にずらす場合すら認められた。

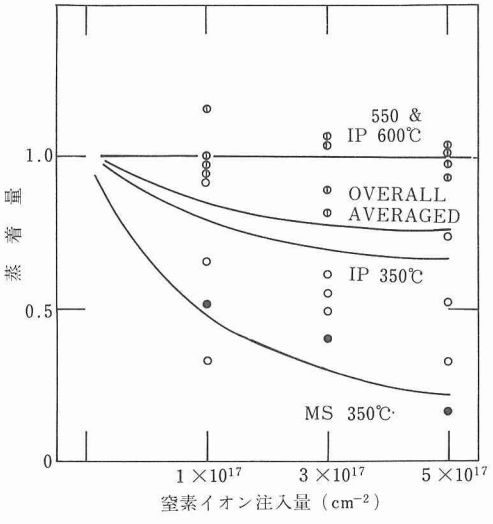


図8　蒸着量のＮイオン注入処理のドーズ量依存性（未注入材での同一時間での蒸着量を1とした）

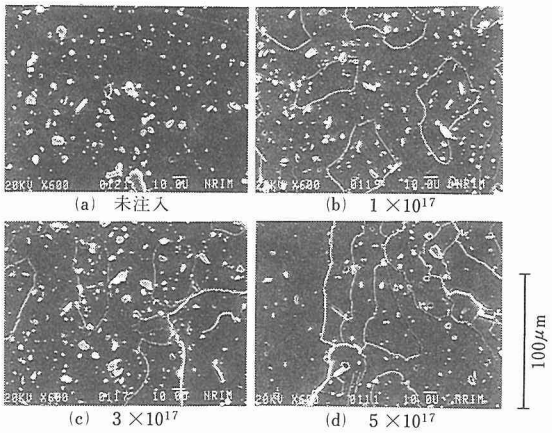


図9　623KでＩＰ法で被覆した炭化チタン膜表面のＳＥＭ写真，(a)未注入，(b)1×10^{17}cm^{-2}，(c)3×10^{17}cm^{-2}，(d)5×10^{17}cm^{-2}注入

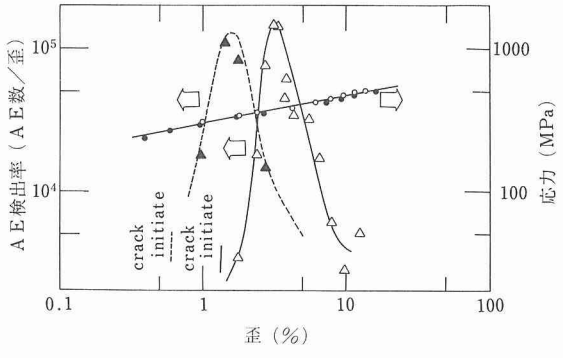


図10　被覆材の変形挙動と被覆の割れにともなうＡＥ放出挙動（873KでのＩＰ法被覆材）白抜き：5×10^{17}cm^{-2}注入材，黒：未注入材

表2　炭化チタン膜のコーティング条件と被膜の割れおよび剥離挙動（ε_c：クラック開始時の歪，ε_m：クラック頻度の最大時の歪，ε_e：剥離検出の臨界歪）

基板処理	蒸着温度	ε_c (%)	ε_m (%)	ε_e (%)
未注入	350℃	1.4	1.7	15.0
窒素注入（5×10^{17}）	〃	1.9	2.7	41.0
未注入	550℃	1.4	2.4	29.0
窒素注入（5×10^{17}）	〃	1.8	2.6	24.0
未注入	600℃	1.6	1.0	13.0
窒素注入（5×10^{17}）	〃	0.4	3.1	16.0

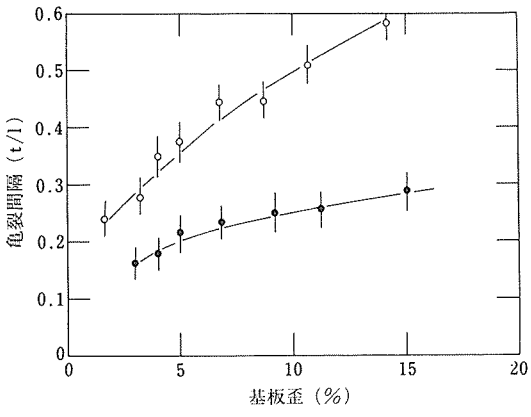


図11 基板歪みと被膜中の亀裂間隔 t/l の関係(623KでのＩＰ法被覆材),白抜き：$5\times10^{17}cm^{-2}$ 注入材，黒：未注入材。

図11に623KＩＰ法による被覆材の基材の引張変形に伴い炭化チタン蒸着皮膜に発生する引張方向へ直角な多数の亀裂の亀裂間隔 l と膜厚 t との比 t/l の基材歪み依存性を示す。この値は皮膜の破断強度 σ 及び界面に発生するせん断応力 τ と関係する事が以前の研究より明らかになっている[9),13)]。図11から分かるように低温(623K)ＩＰ蒸着ではＮイオン注入は t/l を減少させる。しかしこの効果は高温ＩＰ蒸着ではさほど顕著ではなかった。

3．4 考 察

Ｎイオン注入基板上への蒸着中に皮膜剥離が生ずるという実験結果はＮイオン注入により皮膜の基材への物理的密着強度が劣化したことを意味している。低温ＩＰ法蒸着では蒸着皮膜に5GPa程度の強い圧縮性内部応力が生ずることは今実験から，又，先の実験[12)]からも明らかである。この強い内部応力は密着界面に強いせん断応力を生じ，このせん断応力は膜厚の増加に応じて増加してゆく。せん断応力が皮膜の物理的密着力を越えると皮膜は剥離する。このため物理的密着力に劣るＮイオン注入処理したものでは薄い膜厚に達した所で蒸着中に剥離が発生したと考えられる。ＭＳ法で最もこの剥離が顕著であったのはＩＰ法と比較して圧縮性内部応力が同程度であるが皮膜の物理的密着強度が数分の1程度であるためと考えられる。ＩＰ法による高温蒸着の場合Ｎイオン注入に伴う被覆中の剥離が認められなくなった理由としては，ａ）高温での蒸着では皮膜中の内部応力が小さくなる。ｂ）Ｎイオン注入で打ち込まれた窒素が拡散しＮイオン注入による物理的密着力の低下効果がなくなる，の2つが考えられる。ａ）に関しては先に述べたＸ線回折からの結果から873K以上の蒸着では皮膜中の圧縮性内部応力は低温蒸着の場合と比較して10分の1以下となることが明らかになっている。ｂ）の機構については823K以上におけるステンレス鋼中の窒素の拡散速度を考えた場合充分に考えうる。

基材金属の引張変形下での表面皮膜の亀裂発生頻度が最大となる時期は皮膜の破壊強度だけでなく，基材金属のヤング率，剛性率，塑性時の加工硬化係数などに依存する事がこれまでの研究から認められてきている。もう一つの重要な因子として密着界面の実効厚み δ はこの亀裂発生が最大となる歪みに大きく影響する。一般的に δ が大きい程この歪みは大きくなる。本研究におけるＮイオン注入の効果として認められたこの亀裂発生頻度が最大となる歪みの増加は主にこの界面実効厚み δ の増加によると考えられる。この効果が高温蒸着でより顕著であったのは，高温蒸着中に打ち込まれた窒素の拡散，及び基材表面付近の照射損傷を大きく受けた層に多量に存在する原子空孔等による皮膜，基材の相互拡散の助長によるためと推察される。

特に，高温蒸着でＮイオン注入の効果が明瞭に認められたことは上記界面近傍での高濃度の照射欠陥の存在が重要であることを示唆している。照射した窒素の存在そのものは上記低温蒸着における剥離の発生にも見られるようむしろ密着性を悪くし望ましくないと考えられる。ＭＳ法において，被覆界面の酸窒化物，酸炭化物の存在が皮膜の密着特性を劣化させる事はこれまでの実験から明らかになっている[8)]。高温での蒸着はこの界面に局在する窒素を拡散により希薄にする効果がある。

界面実効厚みの増加は基材引張変形下の皮膜に働くせん断応力を緩和する事が期待される。これまでの実験からせん断応力 τ と，皮膜の破断強度 σ と亀裂間隔 t/l との間には，

$$\tau=(1/2)(t/l)\,\sigma$$

の関係が成立することが指摘されている。

図11にＮイオン注入に伴い t/l が減少していることが示されているが，ここで皮膜の破断強度 σ は変化していない（同一の条件で被覆）と考えられるのでこのことは，界面に働くせん断応力 τ がＮイオン注入により減少していることを示していると考えられる。

3．5 小 括

窒素イオン注入したSUS304鋼上に被覆した炭化チタン皮膜の密着特性を引張剥離試験により調べた。厚さ5～20μmの炭化チタン皮膜を673K以下の低温で蒸

着した場合Nイオン注入はむしろ皮膜の密着性を劣化させる傾向が認められるが，823K以上の高温蒸着ではNイオン注入が皮膜の耐剥離特性を改善することが示された。以上の結果は，皮膜の内部応力の膜厚および蒸着温度依存性と注入窒素と照射欠陥の拡散による応力緩和が密接に関連していると考えられる。

4　Al_2O_3/ステンレス鋼複合材料の開発

4．1　目　的

アルミナ(Al_2O_3)は高温でも安定した硬度と優れた耐食性を示すセラミックスであるが，機械的，熱的衝撃に弱いという欠点を持っている。このような欠点を補うものとして，高い靱性を持つ材料である金属や合金にAl_2O_3を接合，あるいは，被覆した複合材料が注目されている[14]。この複合材料は，過酷な高温腐食環境にも耐えうる耐熱耐食高強度材料である。しかしながら，熱膨脹率やヤング率など基本的物性の異なる材料同士を組合わせるために，接合することができなかったり，被覆した場合には高温の使用環境下では，Al_2O_3皮膜が剥離したりしやすいという欠点を持っていた。そこで本研究では界面の組織や組成を表面析出現象を利用して制御する方法[15]を用いて，このような欠点を克服し，高性能複合材料を開発することをめざした。

4．2　実験方法

本研究には市販のSUS304及びSUS321の2種類のステンレス鋼板を用いた。また，このステンレス鋼に接合させるAl_2O_3は市販の焼結体を用いた。SUS321を真空中で加熱すると，その表面に炭化チタン(TiC)が析出する[16]が，SUS304の場合には，イオウが表面偏析する[17]ことが報告されている。このように表面での偏析・析出現象の異なる2種類のステンレス鋼に，Al_2O_3焼結体を加圧接合したり，PVD法を用いて，Al_2O_3を被覆したりして，TiC表面析出現象が，どの位，Al_2O_3のステンレス鋼に対する接合性や密着性などに寄与するのかを調べた。

ステンレス鋼とAl_2O_3焼結体の接合は，10^{-5}torr以上の真空中において900K以上の温度で行った。さらに，ステンレス鋼に対するAl_2O_3の接合力はインストロン試験機で測定し，接合体の破断面の観察には走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いた。また，その破断面の表面組成分布については，走査型オージェ電子分光分析器（ＳＡＭ）を用いて調べた。

Al_2O_3のステンレス鋼への蒸着は，Al_2O_3焼結体をターゲットに用いた高周波マグネトロンスパッタ法で行った。Al_2O_3皮膜の密着性は，真空中1100Kで1時間保持した後，急冷し，この結果，生じたAl_2O_3皮膜の形状変化をＳＥＭで観察することにより行った。Al_2O_3皮膜の高温での耐食性は，酸素雰囲気中において1200Kで3時間保持した後，急冷するというサイクルを繰返し，これによって生じたAl_2O_3皮膜の形状変化を観察することで行った。さらにこのような特性を改善する要因となると考えられるAl_2O_3とステンレス鋼の界面の化学組成と化合結合状態については，それぞれ，ＳＡＭとＸ線光電子分光分析器（ＸＰＳ）を用いて分析した。

4．3　実験結果

図12(A)に，Al_2O_3の円盤をSUS321の丸棒ではさみ，これを10^{-5}torr以下の真空中，1200Kにおいて，0.75kgf/mm^{2}の力で10分間加圧することで作製した接合体を示す。引張り試験の結果，この接合体は2.2kgf/mm^{2}の接合力を持つことがわかった。さらに，その破断は，**図12(B)**に示すように，Al_2O_3焼結体とSUS321の界面ではなく，ほとんどAl_2O_3焼結体内部で起こっていた。なお，1100K以下の温度では接合体を作製することはできなかった。一方，SUS304の場合には，1600KでもAl_2O_3焼結体を接合させることはできなかった。

図13に，半球状のAl_2O_3焼結体をSUS321に，10^{-9}torr以下の真空中1000Kにおいて，25kgf/mm^{2}の力で

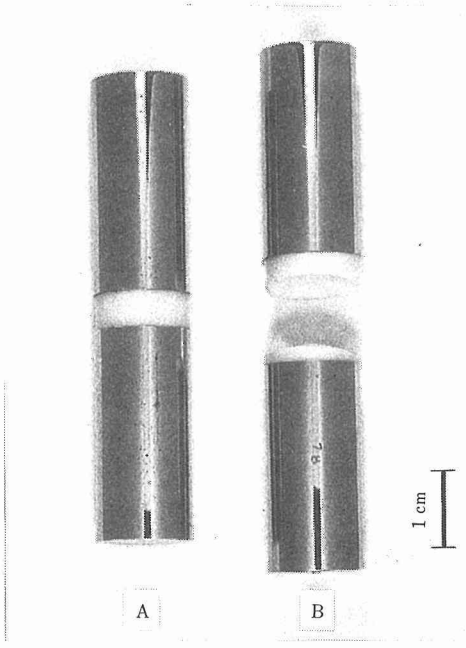


図12　（A）SUS321/Al_2O_3/SUS321接合体
（B）SUS321/Al_2O_3/SUS321接合体の破断後

10分間押し付けて，引き離した後のSUS321とAl_2O_3の各表面のＳＥＭ像を示す。SUS321表面には付着物が存在し，これとほぼ同じ形状の穴が，Al_2O_3表面にあいていることがわかる。このようなSUS321上の付着物とその近辺の表面組成分布をＳＡＭで調べた結果を図14に示す。図からわかるように，SUS321上の付着物すなわち，ＡＢＳ（吸収電流像）で観察される中央の楕円状の領域には，AlとＯが存在し，その領域を取り囲むようにFeとTiとCが存在していることがわかる。したがってこの付着物はAl_2O_3であるといえる。すなわち，1000Ｋという比較的低温でも真空度を良くしたり，加圧力を高くすれば，SUS321にはAl_2O_3が接合可能であることが示された。ただし，900Ｋ以下ではAl_2O_3焼結体をSUS321に接合することはできなかった。

図15に，Al_2O_3を0.7μmスパッタ蒸着したステンレス鋼を真空中，1100Ｋで1時間加熱後，急冷した後のＳＥＭ像を示す。SUS304上のAl_2O_3皮膜は一部剥離しているが，SUS321上のAl_2O_3被膜は全く健全であることがわかる。

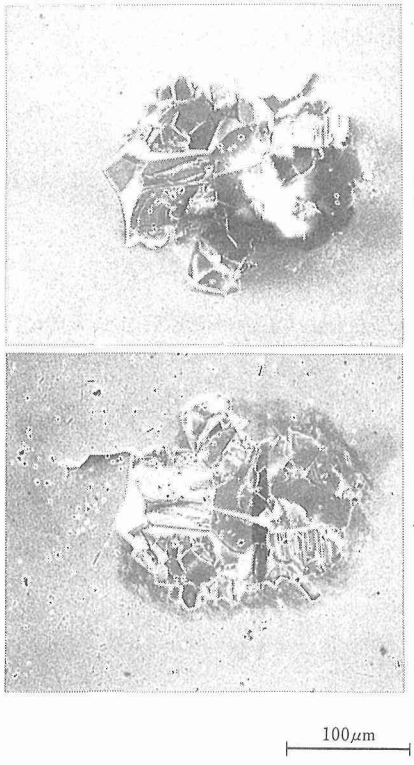


図13　Al_2O_3をSUS321に押付け引離した後の各接合面のＳＥＭ像

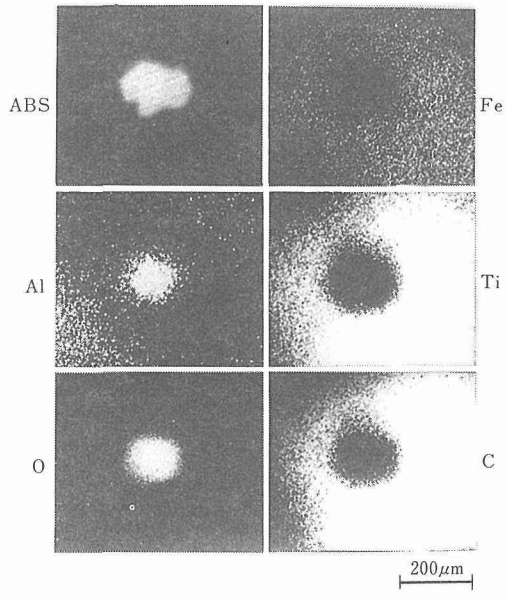


図14　Al_2O_3を引離した後のSUS321表面のＡＢＳ像とＳＡＭ像

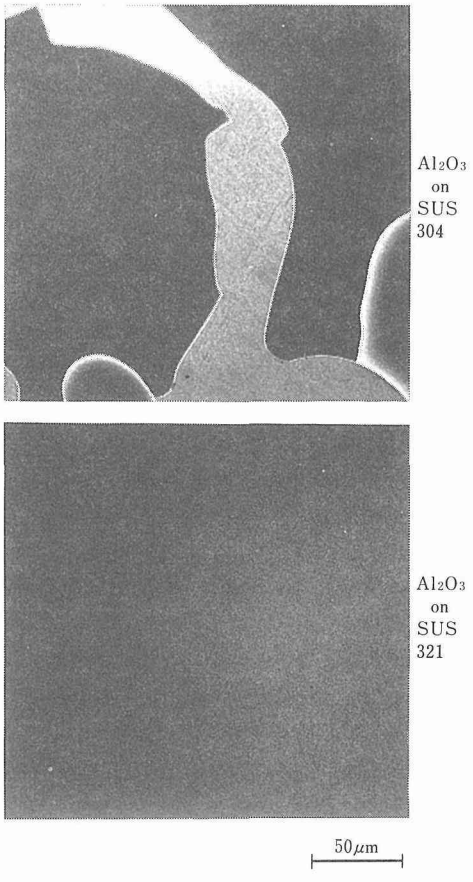


図15　Al_2O_3を蒸着したステンレス鋼を焼純した後のＳＥＭ像

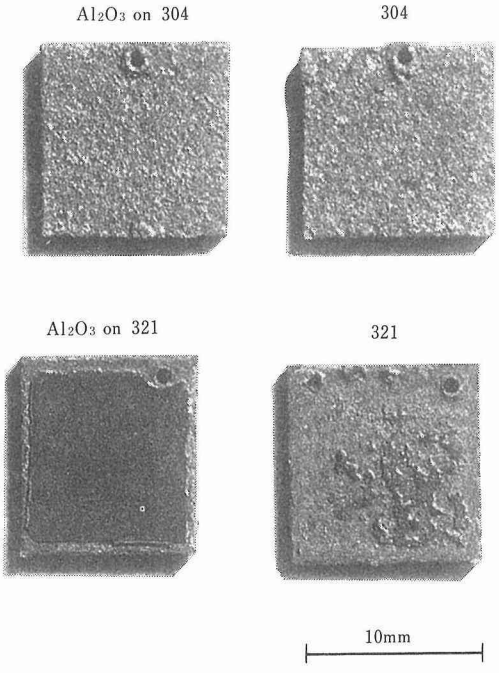


図16　Al_2O_3を蒸着したステンレス鋼と未蒸着ステンレス鋼の酸化試験後

図16に，未処理のステンレス鋼と，Al_2O_3を0.7μmスパッタ蒸着したステンレス鋼を酸素雰囲気中において1200Kで3時間加熱後急冷というサイクルを132回繰返した後の写真を示す。SUS304の場合には，Al_2O_3皮膜がかなり剥離して，酸化が下地のステンレス鋼にまで及んでおり，耐酸化性に対するAl_2O_3被覆の効果が全く見られないが，SUS321の場合にはAl_2O_3皮膜が安定であり，Al_2O_3被覆が対酸化性に対してかなり有効であることがわかった。

以上の結果からSUS321の方がSUS304よりもAl_2O_3との接合性，密着性，及び，耐酸化性が優れていることがわかった。そこで，この原因を調べるために，Al_2O_3を12nmスパッタ蒸着したSUS321と，これを真空中1100Kで1時間焼鈍したものについて，アルゴンイオンでスパッタリングしながら，ＡＥＳとＸＰＳで深さ方向の分析を行った。図17にAl_2O_3を蒸着したSUS321の焼鈍前の試料の深さ方向の組成分布を示す。図17からわかるようにAl_2O_3皮膜中の深さ方向の組成は界面まで均一であり，界面近傍の組成変化が急峻であることがわかる。焼鈍後の試料の深さ方向の組成分布を図18に示す。図18に示されるように加熱前には検出されなかったTiとCが界面近傍に濃縮し，さらに

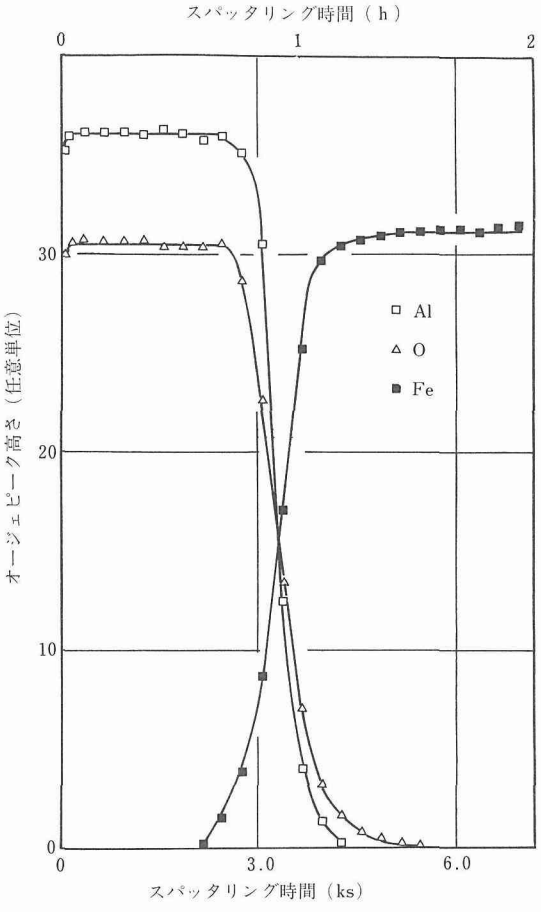


図17　Al_2O_3を蒸着したSUS321の深さ方向の組成分布

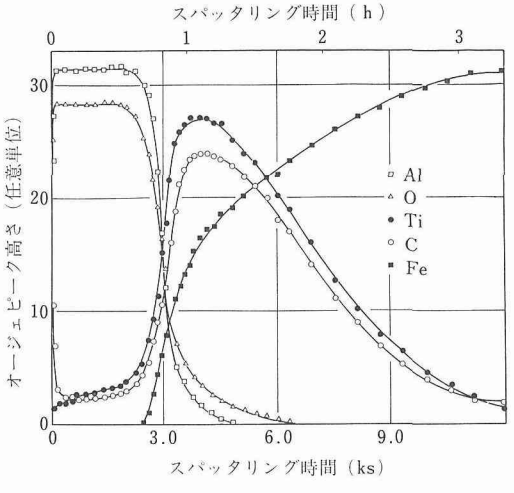


図18　Al_2O_3を蒸着したSUS321の焼鈍後の深さ方向の組成分布

Al_2O_3 皮膜内にも侵入していることがわかった。さらに，このように分布している各元素の結合状態をＸＰＳで調べた。その結果，析出したTi化合物は Al_2O_3 皮膜の最表面では，一部，酸化して TiO_2 となっているが，Al_2O_3 皮膜中，及び，SUS321内部ではTiCとして存在していることがわかった。

4．4 考　察

Al_2O_3 焼結体の接合性や Al_2O_3 蒸着皮膜の密着性について，SUS304よりもSUS321の方が優れている理由は，SUS321の場合にのみTiCが Al_2O_3 とSUS321の界面に析出し，さらに，Al_2O_3 内の気孔中に成長するためであると考えられる。Al_2O_3 を接合，あるいは，蒸着したSUS321を真空中で加熱するとSUS321中のTiCがその歪みエネルギーと界面エネルギーを下げるために，分解してTiとCになり，これが Al_2O_3 とＳＵＳ321の界面まで拡散して，その界面で再結合してTiCとして析出する。この現象はTiCがSUS321の表面に析出するときと同じ機構である。さらに，界面に析出したTiCは Al_2O_3 内の気孔中に成長し，充填していく。すなわち，このようにTiCが界面，及び Al_2O_3 内に抗を打こんだような析出形態をとることで，Al_2O_3 とＳＵＳ321との接合性，密着性，及び，耐酸化性が，TiCの析出が起こらないSUS304よりも，高められたものと考えられる。なおＸＰＳでは，析出したTiCと Al_2O_3 との反応は認められなかったが，このことから，Al_2O_3 とTiCの接触界面での化学反応が全く生じていないとは，言えない。例えば，Al_2O_3 をＣＶＤ法で超硬合金に被覆する場合には直接，被覆することは難しいが，TiCなどの炭化物を介すると，被覆することができる。このことは，Al_2O_3 とTiCの界面で何等かの反応が生じていることを示唆するものである。したがって，本実験の場合，Al_2O_3 とSUS321の界面に析出したTiCが，Al_2O_3 と接触し，そこで単層程度の範囲で反応が生じSUS321と Al_2O_3 の接合性や密着性を改善させていると推定できる。

4．5 小　括

TiC表面析出現象を利用して，Al_2O_3 のステンレス鋼との接合性，及び，密着性を改善することを試みた。その結果，強い接合力を持つ Al_2O_3/SUS321固相接合体を作製することができるとともに，密着性と耐酸化性に優れた Al_2O_3 皮膜をSUS321に被覆することができた。すなわち，開発した表面複合化材料は，優れた耐熱耐食高強度材料であることが明らかになり，Al_2O_3 以外のセラミックスを接合したり，コーティングしたりする場合にも，TiC表面析出現象を利用することで，その接合力や密着性を改善することができるものと期待される。

5　サーメットの焼結に関する研究

5．1 目　的

サーメット型複合材料は切削工具等の硬質材料として古くから実用されているが，近年高温電極[18),19)]，高温加工用治具[20)]などの素材として注目を集めている。本研究では高温用サーメットを開発するための基礎研究として，耐熱性の優れた酸化物系サーメットの焼結について検討した。

サーメットは金属とセラミックスの粉末を混合，成形したのち焼結することにより製造されるが，性質が全く異なる粉末を混合したものであるため，焼結は極めて難しいと言われている。硬質材料として実用されている炭化物系サーメットにおいては，焼結時に炭化物の金属への溶解による融点降下が生じ，液相焼結が容易となる。液相焼結は金属と炭化物の接合性の向上に寄与するばかりでなく，残留空隙の除去にも有効である。さらに冷却時には炭化物が晶出あるいは析出するため，この系においては金属の粘さと炭化物の硬さとを兼ねそなえた良好なサーメットが得られる。一方，耐熱サーメットにおいては，耐熱性の観点から融点降下は好ましくなく，金属とセラミックスの反応は極力抑えることが必要である。このためセラミックスとしては金属中で高温安定度の高い酸化物が多く用いられており，酸化物のうちでも生成自由エネルギー($-\Delta G$)がより高い MgO(2000Kで 6.40×10^5 J/mol) 以上のものが推奨されている。しかしながら，このような酸化物系サーメットの多くは難焼結性であり，焼結には高温・高圧が必要となるなどの製造上の問題が多い。

本研究の目的は先に述べたように酸化物系サーメットの焼結方法の開発にあるが，具体的には成形－焼結のみの工程により密度比（真密度に対する比）が95%以上のサーメットを得ることを目標とした。

酸化物系サーメットの焼結には固相焼結と液相焼結があるが，本研究においてこの両者について検討した。そして前者においては，Moと安定化されていない ZrO_2 との組合せにより高密度・高靱性のサーメットを得ることに成功した。後者においては，金属と酸化物の濡れ性の重要性を指摘し，その評価方法を開発すると共に，この方法により部分安定化 ZrO_2－Ni合金系サーメットの焼結条件の最適化を図ることに成功した。本報告では紙面の関係上濡れ性について検討した結果のみを述べることにする。

5．2　表面張力及び接触角の測定方法

濡れ性を評価するには融体の表面張力と接触角を知ることが必要である。これらの測定には各種の方法があるが，Fe, Niなどの比較的融点の高い材料にたいしては静滴法（Sessile drop法）が良く用いられている。この方法においては，静滴の輪郭を表わす方程式の解析解を求めることができないので，古くより数値計算による方法がとられてきた。BashforthとAdams[21]は表面張力，密度などをパラメータとし，数値解を求め表にしている。これまでの方法は静滴輪郭上の座標を得ることによりBashforthとAdams表より逆算して表面張力を求めている。しかしこの方法においては座標の計測には極めて高い精度が要求される。また，高精度で測定できたとしてもこれらの値は単に輪郭上の局所的な一点を代表するにすぎないという問題があった。本方法はグラフィックデジタイザー等により，輪郭全体より得られる二次元情報を一括して処理することにより従来の問題点を解決しようとするものである。

5．2．1　静滴法による表面張力及び接触角の測定原理

図19に示すように，融体が平面基板上に静止しており，融体と基板の間には反応がないものとすると，M点における力の釣合は次式であたえられる。

$$\sigma(1/R+1/R')=\rho g(h-y)+2\sigma/b \quad \cdots\cdots (7)$$

ここに σ：表面張力，R，R′：M点における主曲率半径，ρ：融体の密度，b：P点における主曲率半径，h：融体の高さ，g：重力の加速度である。さらに静滴輪郭上の各点の法線の角度を図のようにϕととるならば，

$$R'=x/\sin\phi \quad \cdots\cdots (8)$$

曲線の弧の長さをSとすると

$$R=ds/d\phi \quad \cdots\cdots (9)$$

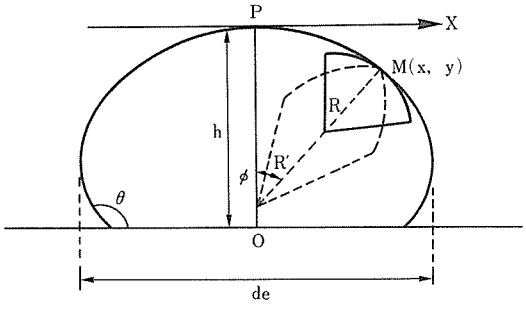


図19　静滴の形状

となり，$dS=\sqrt{(dx)^2+(dy)^2}$，$dy/dx=-\tan\phi$ の関係より

$$dx/d\phi=(ds/d\phi)\cos\phi,\quad dy/d\phi=-(ds/d\phi)\sin\phi \quad \cdots\cdots (10)$$

が得られる。この式と(7)式より静滴の輪郭を表わす曲線は，

$$\left.\begin{aligned} &dx=Rd\phi\cdot\cos\phi,\quad dy=-Rd\phi\cdot\sin\phi \\ &R=ds/d\phi=1/\{A(B-y)+C-(\sin\phi/x)\} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

（ただし，$A=\rho g/\sigma$，$B=h$，$C=2/b$）

の連立方程式を$x=0$で$y=h$，$\phi=0$の初期条件で解いたものに相当する。すなわち，相互に独立な変数を決定することは輪郭を表わす形状をあたえる必要充分条件となる。形状が決まることにより静滴の体積が得られ，あらかじめ測定した質量より密度が決まる。その結果，$A=\rho g/\sigma$より表面張力が得られる。また$y=0$のときのϕは接触角θに等しいことから，$y=0$とするϕを得ることによりθが得られる。

5．2．2　形状係数のA，B，Cの求め方

形状係数A，B，Cはコンピュータを用い以下の方法で求めた。

a)濡れ試験により得られた写真より，静滴輪郭上の座標（x_i，y_i）を読み取る。

b)楕円近似などの粗い近似を用いA，B，Cに初期値A_0，B_0，C_0をあたえる。

c)A_0，B_0，C_0を係数として微分方程式(11)をϕをパラメータとして数値的に解く。

d)数値的に解かれた近似曲線と（x_i, y_i）との距離の二乗の和Sを求める。

e)Sを係数A，B，Cについて数値微分し，Sをより小さくする微変化ΔA，ΔB，ΔCを得る。

f)$A_{i+1}=A_i+\Delta A$，$B_{i+1}=B_i+\Delta B$，$C_{i+1}=C_i+\Delta C$とし，c)に戻ってSの最小値が得られるまで繰返す。

5．3　濡れ測定装置の試作

実際の静滴の輪郭を捉えるために，濡れ測定装置を試作した。その外観を**図20**に示す。また，内部構造を**図21**に示す。本装置は最高使用温度2073Kの加熱炉（図21の5）と炉内を撮影する装置（8，9）及び炉内雰囲気調整装置(10)よりなる。金属とセラミックスの濡れ性には雰囲気中の酸素量が大きな影響を及ぼすと言われているので，本装置では酸素分圧を広範に変えることが出来るようにすると共に，ZrO_2系酸素センサ(11)を設け，炉内の酸素量を連続的に測定できるようにした。

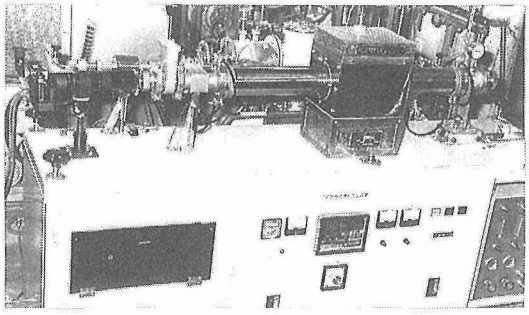


図20　試作濡れ測定装置の外観

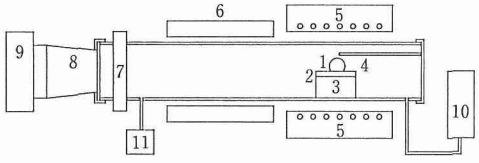


図21　濡れ測定装置の内部構造

実験の手順は以下のようである：
25mm×25mm×(2～3)mm 程度の寸法を有するセラミックス板(2)上に金属片(6mmφ×5～6mm)及びMoの標準試料をのせ，炉内中央にセットした。次に炉を真空ポンプで減圧したのち所定のガスを8.3cm^3/s(0.5l/min)の流量で導入した。ガスを流しつつ 8.3×10^{-2} K/s(5K/min)の速度で1823Kまで昇温し，保持した。保持直後より適当な時間間隔で3.6ks静滴を撮影し，8.3×10^{-2}K/sで冷却した。撮影写真をもとに静滴の形状を前項で述べた方法により解析し，表面張力と接触角を求めた。

5．4　測定例及び考察

図22はAr(酸素量：23ppm)中において，1823Kで部分安定化ジルコニア(PSZ)板上でNiを溶解した時

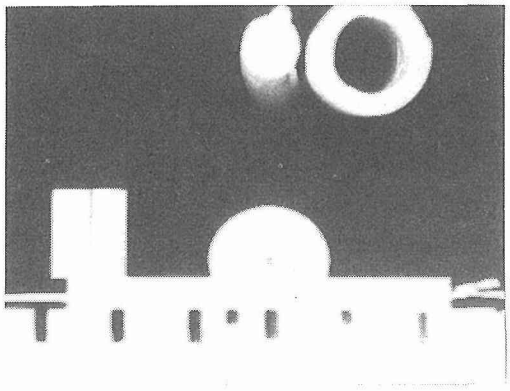
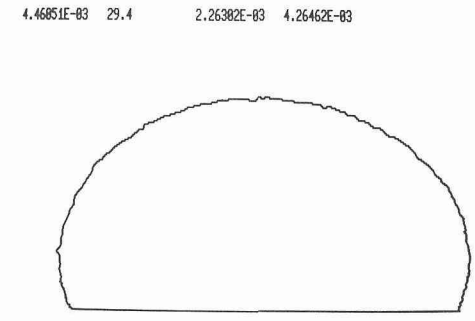
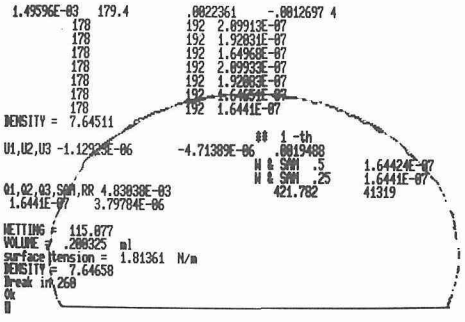


図22　濡れ試験例(PSZ/Ni)



a



b

図23　コンピュータによる計算例
a．デジタイザーによる入力時の状況
b．計算終了時の状況

の状況を撮影したものである。この結果をもとに，コンピュータ解析した結果を図23に示す。aはグラフィックデジタイザーで入力した状態を示す。輪郭上の178個の点が座標化され入力されている。bはコンピュータが計算を実行し，終了した時の状態を示している。表面張力は1.810N/m，接触角は116°，また静滴の密度は7.65Mg/m^{3}であり，いずれも妥当な値と考えられる。[22)]

本方法の精度を確めるために，PSZ－Ni 系について同一条件で3回の濡れ測定を行い，各々につき2回ずつ，すなわち6回の測定を行った。その結果，表面張力の平均値は 1.802N/m であり，各測定の確率誤差 ε は，

$$\varepsilon = \pm 0.029 \text{N/m}$$

であった。算術平均確率誤差 E は，

$$E = \pm 0.012 \text{N/m}$$

であるから，結局表面張力 γ は，

$$\gamma = 1.802 \pm 0.012 \text{N/m}$$

となる。一方，Bashforth と Adams の表より求めた表面張力 γ' は，

$$\gamma' = 1.732 \pm 0.085 \text{N/m}$$

であった。以上の結果より本方法の測定精度が高いこ

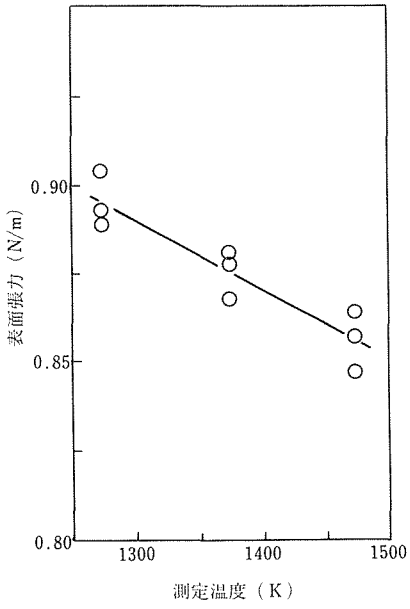


図24　銀の表面張力の温度依存性

表3　銀の表面張力

研究者	方　法	表面張力 1234K(N/m)	dγ/dT (10^{-4}N/mK)	文献
Metzger	M. B. P.	.898	−1.4	23)
Lauermann	M. B. P.	.900	−1.8	24)
Lauermann	M. B. P.	.913	−1.6	25)
Rhee	S. D.	.957	−1.4	26)
Bernard	S. D.	.911	−1.4	27)
笠　間	S. D.	.964	−1.9	28)
笠　間	theoritical		−2.4	28)
本研究	S.D.	.907	−1.97	

M. B. P. 最大泡圧法，S. D. 静滴法

とが分かる。

Agの表面張力の温度依存性を図24に示す。雰囲気は上記のNiと同様なArであるが，本実験ではＰＳＺ板にかえ，黒鉛板を使用した。表面張力 γ_{Ag} は，

$$\gamma_{Ag}(T) = -1.97\times10^{-4}\,T + 1.15(N/m)$$

と表わされる。表3にこれまでに報告[23~28]されている値を示す。Agの表面張力は雰囲気の酸素分圧に依存する[29),30)]ため厳密な比較は困難であるが，一般にこれまでは静滴法で得られる結果は最大泡圧（Maximum bubble pressure）法により得られたものより大きな値をとる傾向があるのに対し，本結果はむしろ最大泡圧法に近い値を示している。また，温度依存性が従来のものより大きくなっているが，笠間，飯田らによるモデル計算値に近い値となっている[28),31)]。

Ag−黒鉛系の接触角は極めて大きく，180°に近い値となった。このように大きな接触角は従来の写真上に接線を描く方法によっては測定が困難であったが，本方法により比較的容易に測定できるようになった。一定の温度で保持した場合，時間と共に接触角は低下した。この傾向はFe−各種酸化物（Al_2O_3, MgO, ZrO_2, SiO_2）系においても認められている[32)]。

5．5　小　括

サーメットの焼結において重要な金属とセラミックスとの濡れ性に関して，その評価方法について検討すると共に，この方法によりPSZ−Ni系及びAg−黒鉛系の濡れ性を調べ，以下の結果を得た。

1．濡れ性の評価に必要とされている表面張力，接触角を測定するために静滴法に注目し，静滴輪郭上の多数の二次元情報を一括してコンピュータ処理することにより，従来のBashforth−Adams法より高い精度でこれらの物性値を求めうることが分かった。

2．本研究で開発した方法をAg−黒鉛系に適用し，Agの表面張力の温度依存性を調べ，

$$\gamma_{Ag}(T) = -1.97\times10^{-4}\,T + 1.15N/m$$

の関係式を得た。この結果を文献値と比較すると，Bashforth−Adams法（静滴法）より得られる値より小さく，むしろ最大泡圧法に近い値となることが分かった。また，この系は濡れ性が悪く，接触角は180°に近いこと，接触角は時間とともに低下することが明らかになった。

6　SiCの高温疲労特性に関する研究

6．1　目　的

高温環境下で使われる機械構造材料として，セラミックス利用の可能性を考える場合，静的疲労特性と繰返し疲労特性の明確な把握が重要な課題となる。これまでセラミックス材料の疲労挙動に関する研究は非常に少なく，とくに高温疲労特性についての系統的研究は皆無に等しいのが現状である。本研究では，第Ｉ期成果に基づき作製されたSiC焼結体について，その疲労特性を主に温度依存性と荷重負荷形態（静的負荷・繰返し負荷）の観点から検討した。

6．2　実験方法

2種類のSiC常圧焼結体（Ｓ−１材：Alを含まないもの，Ｓ−２材：0.4%Alを含むもの）を供試材とした。試験片寸法は4×3×40mmとし，最終表面研摩は鏡面仕上げとした。疲労試験に先立ち，ビッカースも

しくはヌープ圧子により表面き裂を導入したが，それらき裂の半長 a は圧子荷重に依存して40～120μmの範囲にあった。これらのき裂導入材に対して，静的疲労，動的疲労および繰返し疲労の各試験を，いずれも4点曲げ荷重を付与することにより行った。試験温度は常温，1043Kおよび1773Kとし，常温試験は大気中で行い，高温試験は高純度 Ar ガス中で実施した。

6．3　実験結果

6．3．1　高温における疲労特性

図25は予き裂材に対し1773Kにおいて荷重速度 0.1 kg/sの条件で負荷した場合の応力と曲げたわみ量の関係を示している。これから，Al を含有しないS－1材は高い高温強度を有するがほとんど塑性変形を示すことなく破断に至るのに対して，Al含有のS－2材は低強度であるが高延性の傾向にあることがわかる。図26は，はじめ静的疲労試験を行った後(約70分後)，台形波による繰返し疲労試験を行った際のたわみ量と繰返し数（又は時間）の関係を示している。この結果から，

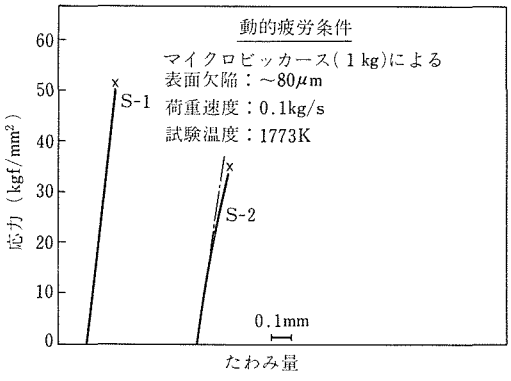


図25　SiC予き裂材の応力とたわみの関係

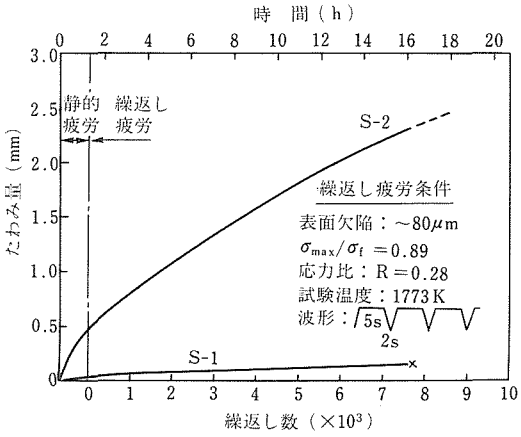


図26　SiC予き裂材の繰返し疲労の際のたわみ量の変化

クリープ条件下においてもS－1材に比しS－2材が大きな変形を示すことが明らかである。両試験片には破断応力で規格化された応力 σ_{max}（＝$0.89\sigma_f$）が繰返し付与されているが，S－1材は7.7×10^3cycle（約16 h）で破断したのに対し，S－2材においてはその繰返し数（又は時間）では破壊の徴候は認められない。以上のように，SiCにAlを含有させることは短時間で荷重が負荷される場合には若干の強度低下を招くが，逆に比較的低荷重が長時間にわたり継続的に付与される場合には強度・破壊特性にとって好ましいことが判明した。

1043Kにおける動的疲労（定荷重速度負荷）の際の破断応力はS－1材が28.1kg/mm²，S－2材が29.1kg/mm²であった。これらの値の85～90%にあたる比較的高い応力を静的に並びに繰返し付与したところ，両試料ともいずれの負荷形態の場合もき裂進展は認められなかった。したがって中程度の温度領域における材料の破壊は時間や繰返し数に依存せず，応力レベル（残留応力も含む）のみによって決まるものと推定される。

6．3．2　常温における疲労特性

図27はS－1材に破断応力の67～84%の応力を大気中で静的に負荷した場合（静的疲労）のき裂長さと時間の関係を示したものである。この図から破壊の進行は明らかに時間に依存していることがわかる。S－2材においても同様の傾向が認められた。これは1043Kでの破壊挙動（但しArガス中）と大きく異なる点である。この静的疲労試験で用いたと同一応力を繰返し負荷した場合にも破壊は同様に起こるが，時間依存型破壊を生じない応力レベルでの繰返しではき裂進展は起こらないようであり，SiC焼結体では本来繰返し疲労が期待される応力範囲（もしくは応力拡大係数幅の領

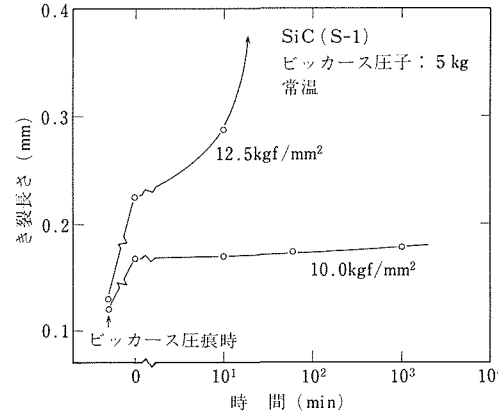


図27　S－1材の静的疲労によるき裂進展

域）が遅れ破壊感受性の高い領域に含まれていることが示唆された。

6．4　考　察

6．4．1　破断応力の温度依存性

図28は予き裂材の破断応力と試験温度の関係を示している。いずれの材料も高温ほど高強度となる傾向にあるが，その原因の1つは，初期欠陥導入の際の圧痕により生じた引張残留応力の解放にある。この残留応力はより高温に保持されるほどanneal-outの度合は高く，1043Kでは残留応力の影響が残存していたものと考えられる。もう1つの要因は高温でのき裂先端鈍化による応力集中の緩和である。しかしながら，後述するようにき裂先端の鈍化はS－2材で顕著に認められることから，1773Kでは材料自体の特性に依存する破壊抵抗の変化が大きな要因として考慮されるべきであり，ここに材料の組成を改善する必要性が強く認識される。すなわち，図28は残留応力，き裂先端鈍化現象，材料の破壊抵抗の3要因がそれぞれ温度依存を受けながら変動した結果として理解されるべきものであろう。

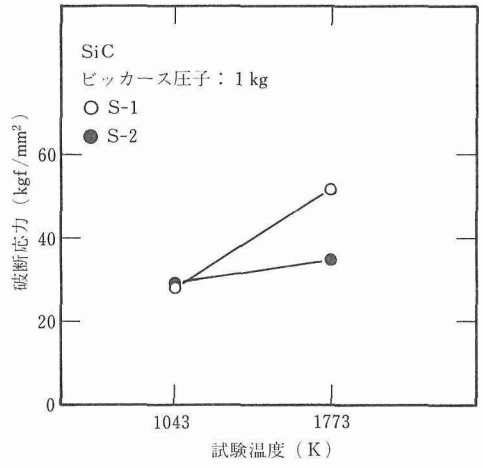


図28　SiC予き裂材の破断応力と試験温度との関係

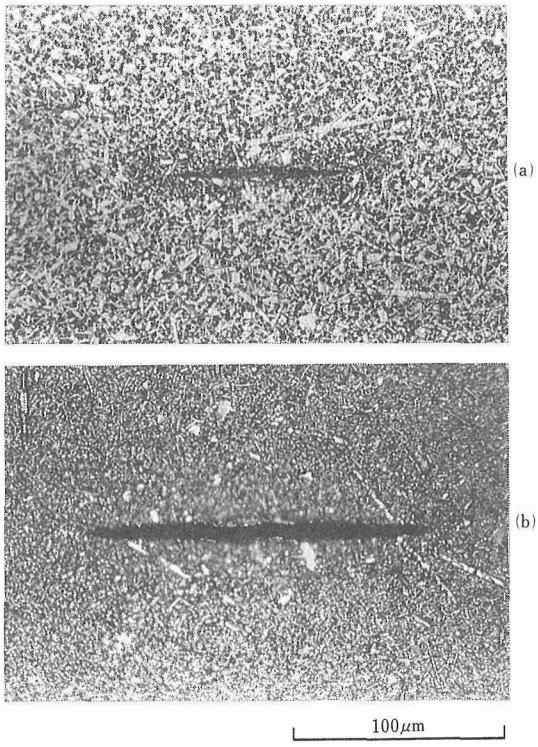


図29　高温疲労後の表面き裂形態，(a)S－1材，(b)S－2材

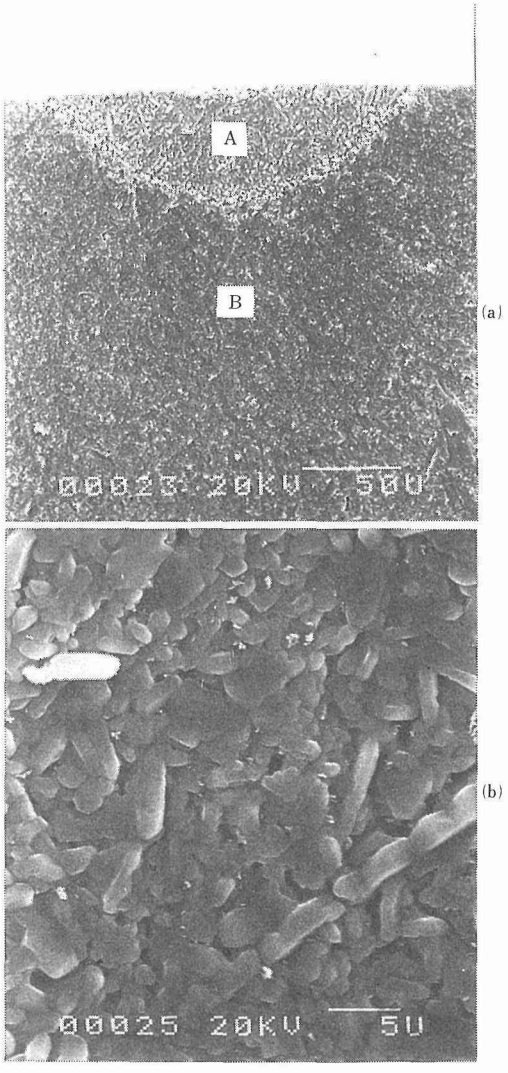


図30　高温疲労でき裂進展したS－2材の破面：
(a)低倍率写真－領域Aが高温で形成された箇所
(b)領域Aの高倍率写真

6．4．2　高温疲労過程における初期き裂の形状変化

図29はヌープ圧子により表面欠陥を導入したS－1材及びS－2材に対して1773Kで繰返し疲労を行った場合の表面き裂形態の一例である。S－2材のき裂はその先端が鈍化されながら徐々に進展していく傾向にあるのに対して，S－1材ではこのようなき裂の進展は認められず，き裂先端半径は極めて小さい。両材料のこのようなき裂形態の違いは，繰返し疲労の場合のみでなく静的疲労の場合にも認められる。これらの材料を室温で破壊させることにより高温で形成された割れ破面を現出させ調べたところ，S－2材の破面は粒界破壊で特徴づけられており**(図30)**，そこには粒界変形の痕跡も認められた。またS－1材においては，特徴ある破面は認められず，高温で低速き裂進展した領域（極めて狭いと考えられる）を特定化することも困難であった。

以上のようにS－2材の方がS－1材よりき裂は容易に低速成長する傾向にあるが，図26に示したようにS－1材の方が早期に破断に至る事実は注目に値する。この詳細については今後さらに検討が必要であるが，Alの存在が高温延性の増大（あるいはき裂鈍化作用）に関与していることは明らかであり，Al含有量の制御により優れた高温構造材料としてのSiCの開発が期待できよう。

6．5　小　括

SiC常圧焼結体の静的および繰返し疲労特性を常温から1773Kの温度範囲で調べた。その結果，いずれの温度条件下においても繰返し疲労の存在は認められないこと，常温では環境に依存した静的疲労（遅れ破壊）が，また1773Kではクリープ損傷が生ずること，このクリープ損傷はAl含有の有無に大きく依存すること等が明らかとなった。

参　考　文　献

1）Saito, K., Takei, A., Tosa, M., Yoshihara, K., Nii, K. and Iwaki, M.: Proc. 9 th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, (1985), 499.
2）Lindhardt, J., Scharff, M. and Schiott, H. E.: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., **33** (1963) Nr. 14.
3）Landan, L. and Lifshitz, E. M.: 弾性理論（訳者　佐藤常三）東京図書，(1972).
4）岩木正哉，鈴木正昭，矢部勝昌，斎藤一男，新居和嘉，毛利衛，山科俊郎：日本金属学会講演概要，(1985.10). 323.
5）矢部勝昌，西村興男，広畑優子，山科俊郎，岩木正哉，斎藤一男，新居和嘉：日本金属学会講演概要，(1985.10), 323.
6）川島健一，岩木正哉：第1回イオン注入表層処理シンポジウム予稿集，(1985)，147.
7）Fukutomi, M., Fujitsuka, M., Shinno, H., Kitajima, M., Shikama, T. and Okada, M.: Proc. 7 th ICVM (1982, Tokyo), 711 15-3.
8）Sinno, H., Fukutomi, M., Fujitsuka, M., Shikama, T., Kitajima, M. and Okada, M.: ibid., 618 13-4.
9）Shikama, T., Shinno, H., Fukutomi, M., Fujitsuka, M. and Okada, M.: J. Mater. Sci.,**18** (1983), 3092, ibid 3099.
10）Pan, A. and Greene, J. E.: Thin Solid Films **78** (1981), 25.
11）Shikama, T., Shinno, H., Fukutomi, M., Fujitsuka, M., Kitajima, M. and Okada, M.: Thin Solid Films **101** (1983), 233.
12）Yoshizawa, I., Fukutomi, M. and Kamada, M.: J. Nucl. Mater. **122** & **123** (1984), 1320.
13）Shikama, T., Fukutomi, M., Fujitsuka, M. and Okada, M.: J. Nucl. mater. **128** &**129** (1984), 912.
14）土居陽，土井良彦：日本金属学会会報，**22**（1982），8．
15）土佐正弘，吉原一紘，武井厚，新居和嘉：表面科学，**5**（1984），136.
16）吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，**46**（1982），963.
17）吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，**46**（1982），494.
18）Schmid, D.: Int. Powder Metall. Conf., (1974), 371.
19）根岸明：Energy, 11 (1980), 34.
20）Heitzinger, F.: Eur. Symp. Powder Metall., vol 4, No. 3, P. 10/5.
21）Bashforth, F. and Adams, J. C.: "An attempt to test the theories of capillary action", (University Press, Cambridge, 1883).
22）日本金属学会編：金属データブック（改訂2版），丸善株式会社．(1984).
23）Metzger, G.: Z. Phys. Chem., 211 (1959), 1.
24）Lauermann, I., Metzger, G. and Sauerwald, F.: Z. Phys. Chem., **216** (1961), 43.
25）Lauermann, I. and Sauerwald, F.: Z. Metallk., **55** (1964), 604.
26）Rhee, S. K.: J. Amer. Ceramic. Soc., **53** (1970), 639.
27）Bernard, G. and Lupis, C. H. P.: Met. Trans., **2** (1971), 555.
28）笠間昭夫，飯田孝道，森田善一郎：日本金属学会誌，**40**（1976），1030.
29）泰松斉，阿部倫比古，中谷文忠，荻野和巳：日本金属学会誌 **49**（1985），523.
30）Bernard, G. and Lupis, C. H. P.: Met. Trans., **2** (1971), 2991.
31）飯田孝道，笠間昭夫，三沢正勝，森田善一郎：日本金属学会誌，**38**（1974），177.
32）荻野和巳，足立彰，野城清：鉄と鋼，**59**（1973），1237.

研　究　発　表

（口頭）

1）NイオンSUS304へのTiCコーティング膜の密着性，斎藤一男，新居和嘉，広畑優子，山科俊郎，矢部勝昌，岩木正哉，日本金属学会，60，10.

2)Nイオン注入したSUS304表面の微視的構造解析，岩木正哉，鈴木正昭，矢部勝昌，斎藤一男，新居和嘉，毛利衛，山科俊郎，日本金属学会，60．10．
3)Nイオン注入したSUS304/TiCコーティング膜界面の微視的構造解析，日本金属学会，60.10.
4)Ti イオン注入した鉄表面と TiC 薄膜の微細構造とその密着性，斎藤一男，武井厚，吉原一紘，土佐正弘，新居和嘉，岩木正哉，日本金属学会，59.10.
5)Ti イオン注入したステンレス鋼の表面組成変化，土佐正弘，吉原一紘，斎藤一男，武井厚，岩木正哉，新居和嘉，日本金属学会，59.10.
6)Ti イオン注入した低炭素鋼の表面組成，吉原一紘，土佐正弘，斎藤一男，武井厚，岩木正哉，新居和嘉，日本金属学会，.10.
7)ステンレス鋼に蒸着したAl_2O_3膜の熱的安定性，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，日本金属学会，60.10.
8)TiC表面析出層を用いたAl_2O_3／ステンレス接合，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，日本表面科学会，60.12.
9)Al_2O_3コーティングによる耐酸化性向上に及ぼすTiC表面析出の影響，池田雄二，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，日本金属学会，61．4．
10)ステンレス鋼にコーティングしたAl_2O_3皮膜の密着性向上に及ぼすTiC表面析出の影響，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉日本金属学会，61．4．
11)表面析出現象を利用したAl_2O_3とSUS321の固相接合，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，日本金属学会，62．4．
12)Mo-ZrO_2系焼結材における残留正方晶ZrO_2について，村松祐治，原田幸明，新居和嘉，日本金属学会，59.10.
13)Mo-ZrO_2サーメットの破壊靱性，船見国男，村松祐治，日本金属学会，60．4．
14)溶融NiおよびNi-Cr合金とZrO_2系セラミックスとの濡れ性，村松祐治，原田幸明，新居和嘉，日本金属学会，60.10.
15)Mo合金の焼結特性，森藤文雄，村松祐治，日本金属学会，61．4．
16)Mo-ZrO_2系焼結材の性質に及ぼすＨＩＰ処理の影響，村松祐治，原田幸明，船見国男，星本健一，日本金属学会，62．4．
17)Mo-ZrO_2系焼結材の性質，村松祐治，武田徹，新居和嘉，日本金属学会，58．4．
18)Mo-部分安定化ZrO_2焼結材の性質，村松祐治，新居和嘉，日本金属学会，58.10.
19)SiCの疲労挙動に及ぼす温度とAl-dopingの影響，堀部進，角田方衛，日本金属学会，62．4．
20)SiCとSi_3N_4の常温における疲労特性，堀部進，角田方衛，日本金属学会，62．4．

（誌上）

1)Amorphization of Ti Ion implanted Fe-based Alloy and its Adhesion to TiC Films, Saito, K., Takei, A., Tosa, M., Yoshihara, K, Nii, K. and Iwaki, M., Proc. the 9th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1985), 499.
2)Microstructure and Adhesion of Ti implanted Fe Surfaced and TiC thin Films, Saito, K., Takei, A., Tosa, M., Yoshihara, K., Nii, K. and Iwaki, M., Proc. 16 th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1985), 89.
3)Tiイオン注入した純鉄，SUS304ステンレス鋼の表面構造と炭化チタン・コーティング膜との密着性，斎藤一男，武井厚，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，岩木正哉，日本金属学会誌，投稿中．
4)Nイオン注入したSUS304鋼と炭化チタン・コーティング膜の密着性，斎藤一男，新居和嘉，広畑優子，山科俊郎，矢部勝昌，岩木正哉，日本金属学会，投稿中．
5)表面析出現象を利用したステンレス鋼上のアルミナコーティング膜の密着性の改善，土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉，日本金属学会誌，50（1986），915.
6)Adherence of TiC Films on SUS304 and SUS321 Stainless Steels, Tosa, M., Yoshihara, K., Takei, A. and Nii, K., Trans. NRIM., 29 (1987), 74.
7)炭化チタンの表面析出現象を利用したアルミナとSUS321ステンレス鋼の固相接合，土佐正弘，吉原一紘，表面科学，8（1987），254.
8)Tiイオン注入したSUS304ステンレス鋼と純鉄におけるTiCとTiNの析出挙動，土佐正弘，吉原一紘，武井厚，斎藤一男，岩木正哉，新居和嘉，日本金属学会誌，49（1985），988.
9)Mo-ZrO_2系焼結材におけるZrO_2のｔ→ｍ変態および正方晶ZrO_2の残留について，村松祐治，船見国男，原田幸明，日本金属学会誌，50（1986），828.
10)Mo-ZrO_2焼結材の機械的性質と破壊靱性，船見国男，村松祐治，江藤元大，日本金属学会，50（1986），834.
11)Mo-ZrO_2焼結材の性質に及ぼすＨＩＰ処理の影響，村松祐治，船見国男，原田幸明，星本健一，日本金属学会誌，投稿中．
12)輪郭計測による銀の表面張力と接触角測定，原田幸明，村松祐治，日本金属学会誌，52（1988），43.
13)Fatigue Behavior of sintered SiC : Temperature Dependence and Effect of Al-Doping, Horibe, S. and Sumita, M., J. Mater. Sci., 投稿中．

風力—熱エネルギー利用技術に関する総合研究(II)

科学技術振興調整費研究
腐食防食研究部
佐々木靖男
機能材料研究部
天野宗幸，柴田美智男，渡辺亮治*
材料物性研究部
平田俊也，松本武彦
昭和55年度～昭和60年度

要　　約

風力－熱エネルギー利用システム確立のために実証試験機を製作し，特に本実証機における蓄熱器にはFe-Ti-O系水素貯蔵合金を用いて，その蓄熱放熱プロセスを解明した。本合金は水素化のための活性化処理を不要とする特性を有し，実用材料として本システムの長期間運転に充分その性能を発揮した。

本実証機を温室の保温のために実証運転し，野菜の促成栽培などに適用してその実用化をはかっている。

1　緒　　言

“風力－熱エネルギー利用技術に関する総合研究”は昭和55年度から60年度にわたって実施され，その第II期において，実証試験機の設計製作及び実証試験を行った。

全体計画のとりまとめを科学技術庁研究開発局が担当した。本研究では20kWの風車を製作し，風車の回転機械力で空気を断熱圧縮して高温空気をつくる（熱発生装置），風車から熱発生装置にいたるシステム上流部のとりまとめを航空宇宙技術研究所が分担した。

得られた高温空気の大部分は農業用ガラス温室に供給され，余剰の高温空気は金属水素化物を水素貯蔵合金と水素ガスに分解させるのに用いる。風況不調時や夜間寒冷時に再び水素ガスと水素貯蔵合金とを反応させると金属水素化物生成熱が発生し，この熱をガラス温室へ導入する。蓄熱装置から温室に至るシステム下流部のとりまとめを当研究所が分担した。

昭和60年度において風車から温室に至る全システムが秋田県立農業短期大学圃場に完成した。**図1**に全システムの概略を示すが，風車翼の直径は14mで，水素ガス用枕タンクの内径は2mに及ぶものである。

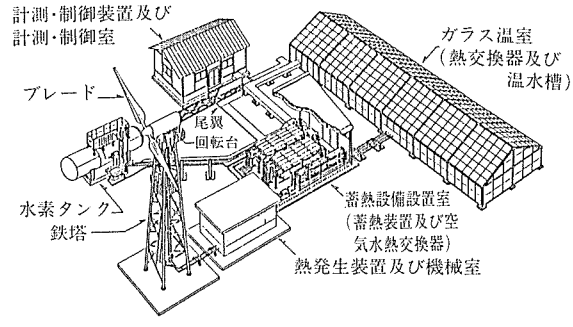


図1　風力－熱エネルギー利用システム全体概略図

システム下流部のうち当研究所が主として分担した研究分野は，蓄熱器に充填する$FeTi_{1.15}O_{0.024}$水素貯蔵合金を2.7ton多量製造し，その水素貯蔵特性の確認と性能保証並びに不純物ガスを含有する水素ガスとの水素貯蔵反応の解明など材料開発分野からのアプローチであった。システム下流部機器の設計製作は当研究所と川崎重工業(株)との緊密な協力によって推進された。本報告においては当研究所が推進したFe-Ti-O系水素貯蔵合金の多量製造技術の確立，多量製造された本合金の性能評価，不純物ガスを含有する水素ガスとの反

現在の所属：＊東洋大学工学部

応及び本合金の基礎的諸性質を示すFe-Ti合金の諸特性の解明を順を追って記述する。

2　Fe-Ti-O合金の多量製造技術の確立

2．1　多量製造技術確立の必要性

実証大型蓄熱器に使用する水素貯蔵合金として，Fe-Ti-O 合金が選定されたため，その合金の多量製造技術の確立が必要となった。

Fe-Ti-O合金は化学的に活性なTiを約50at%含有しているため，合金を汚染させることなく溶製するための工夫が必要であった。また，Fe-Ti-O合金の水素吸蔵特性は，その組成により著しく変化するため，合金の多量製造においては，組成のばらつきを少なくする技術の確立が必要であった。

第1期計画においては，Fe-Ti-O合金の多量製造に必要な要素技術を確立することを目的とした。その内容としては，合金を溶製するためのるつぼの選定および溶製方法を確立するための水素貯蔵合金小型製造装置の試作を行った。また，溶製した合金の特性評価方法の確立を行った。第2期計画においては，蓄熱装置の大型化研究に250kg，実証蓄熱装置用に2.4トンのFe-Ti-O 合金が必要となり，第1期計画で得られたノウハウに基づいて品質の均一な合金を2.7トン製造し，その特性を評価することを目的とした。第2期における合金の多量製造は，大同特殊鋼(株)との共同研究により行った。

2．2　方　　法

2．2．1　るつぼの選定[1)]

水冷銅るつぼ（溶製中に材料の汚染が最も少ないが量産には不適当）を使用してアルゴン雰囲気中のアーク溶解法により$FeTi_{1.13}$を溶製し，これを標準試料とした。量産に適したるつぼを選定するために，標準試料を黒鉛(C)，アルミナ(Al_2O_3)，ジルコニヤ(ZrO_2)およびマグネシヤ（MgO）製の各るつぼ内でアーク溶解法により再溶解した。再溶解した試料の水素吸蔵特性の測定と化学分析を行って，水素吸蔵特性を劣化させず，不純物による汚染が少ないるつぼを選定した。

2．2．2　合金の溶製に関する要素技術[2)]

本研究において，黒鉛るつぼが量産に適したるつぼとして選定されたので，黒鉛るつぼを使用し，1回に1kgの合金の溶製ができる水素吸蔵合金小型製造装置を試作し，溶解実験を行った。

図2に試作した装置の概略図を示している。この装置はアーク溶解炉であるが，水冷の銅製回転円盤を内蔵しており，黒鉛るつぼ中で溶製したFe-Ti-O合金の溶湯を円盤上に落下させ，粉砕が容易な薄片状試料を作製できるようになっている。本方法により製造した薄片状Fe-Ti-O合金の水素吸蔵特性を検討した。

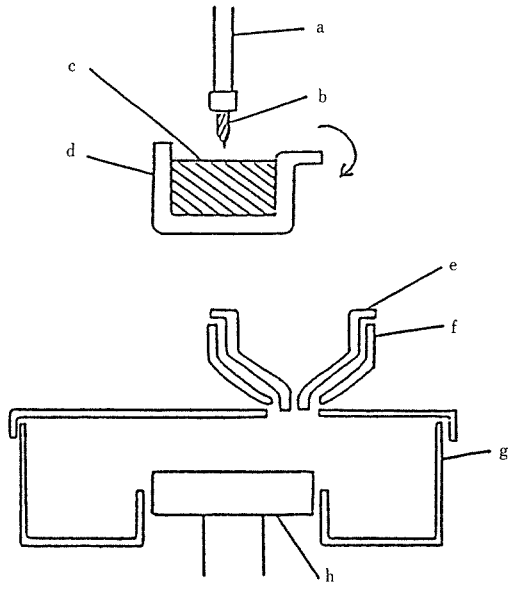


図2　急冷装置を内蔵したアーク炉。(最大1000A)
a．水冷銅棒，b．タングステン電極(12mmφ)，c．溶湯（最大1kg），d．黒鉛るつぼ，e．タンディシュ，f．ヒーター，g．取鍋，h．水冷回転円盤（120mmφ）

2．2．3　合金の多量製造技術の開発[3)]

チタンを含有する合金の溶製時に不純物による汚染が最も少ないのは，水冷銅るつぼを使用する場合であるが，通常のアーク溶解法では1回当り数百グラムしか溶製できないため，多量製造には適していない。一方，プラズマスカル溶解法も水冷銅るつぼを使用するが，出力を数百kWにすることができ，またるつぼ壁には溶製する合金と同一組成の合金層（固相）を形成させ溶湯の冷却を防ぐ溶解法であるため，合金の多量製造が可能になる。Fe-Ti-O合金の多量製造にもこの方法を用いた。

合金を溶製した大同特殊鋼(株)のプラズマスカル溶解炉の1回の出湯量は約15kgであり，インゴットは1個当り15～55kgであった。合金の溶製は，水冷銅るつぼ中に所定の割合で配合した電解鉄とスポンジチタンおよび酸化第二鉄を入れ，真空排気後Arを1気圧導入してからプラズマアークを発生させた。溶解中はコイルで磁界をかけることにより溶湯を撹拌し，充分な均一化を図った。得られたインゴットはハンマーで約50mm角程度まで破砕し，次にロールジョークラッシャを

使用し，大気中で5㎜径以下まで粉砕した。その粒度分布は，1～5㎜径のものが全体の83%弱であった。製品はビニール袋に入れ，上部を縛るという簡単な方法を用いて保存した。

2．2．4　量産したFe-Ti-O合金の特性評価[3)]

プラズマスカル溶解法でFe-Ti-O合金を約2.7トン製造し，5㎜以下に粉砕してから保存したが，その特性評価として，初回の水素化特性，水素吸蔵特性，繰り返し使用に対する耐久性，水素中の不純物に対する耐久性などを検討した。

初回の水素化特性としては，合金の初回の水素化に及ぼす保存期間，保存環境および合金粒度の影響を，水素圧変化測定法および反応熱測定法を用いて検討した。水素圧変化測定法は，一定の容積に合金試料と水素ガスを閉じ込め，水素化に伴う水素圧の変化から水素化速度を求める方法である。実験には水素純度7Nのものを使用し，初期の水素圧は6MPaとした。試料は1～2g，システムの内容積は約10ccであり，保持温度は298Kであった。反応熱測定法はデュポン社製の示差走査熱量計を用いて行った。測定条件としては，試料を約40mg装置にセットし，真空にした後3MPaの水素を導入した。次に，0.33K/sの加熱速度で約280℃まで加熱し，その後室温まで自然冷却した。

水素吸蔵特性の検討は，圧力－組成等温曲線（PCT曲線）を求めることにより行った。PCT測定装置は第1期計画において開発したもので，3種類の試料が同時に測定できるようになっている。

合金の耐久性としては，蓄熱装置に使用する場合のように合金と水素が共存する閉じた系における耐久性試験と，合金が水素化する場合には常に新しい水素を使用する開いた系における耐久性試験があるが，本研究においては上記2種類の耐久性試験を行った。

2．3　結果と考察

2．3．1　るつぼの選定[1)]

図3には，標準試料（水冷銅るつぼで溶製した$FeTi_{1.13}$で，図中では黒丸で示している）を黒鉛，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤの各るつぼで再溶解した試料の313Kにおける水素放出等温曲線を示している。これから明らかなように，黒鉛るつぼで再溶解した試料の水素吸蔵特性は標準試料のそれとほとんど変らないが，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤの各るつぼで再溶解した試料のそれは著しく劣化しており，特にアルミナるつぼで再溶解した試料の水素吸蔵量は著しく減少している。

表1には水冷銅るつぼで溶製した標準試料$FeTi_{1.13}$

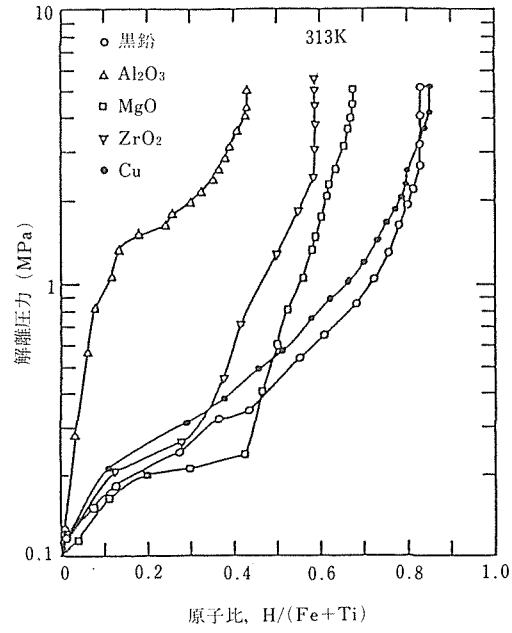


図3　水冷銅るつぼで溶製した$FeTi_{1.13}$（黒丸）を黒鉛，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤの各るつぼで再溶解した試料の313Kにおける水素放出等温曲線。

表1　水冷銅るつぼで溶製した$FeTi_{1.13}$を黒鉛，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤの各るつぼで再溶解した後の化学分析値

るつぼ	O	C	Al	Mg	Zr	Ti	Fe
黒鉛	0.077	0.053	—	—	—	49.14	Bal.
Al_2O_3	1.2	—	1.55	—	—	47.01	Bal.
MgO	0.24	—	—	0.033	—	47.35	Bal.
Zr_2O_3	0.34	—	—	—	0.67	47.82	Bal.
Cu(水冷)	0.061	0.011	—	—	—	49.24	Bal.

とそれを黒鉛，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤの各るつぼで再溶解した試料の化学分析値を示している。黒鉛るつぼで再溶解した試料においては，標準試料に比較して炭素がわずかに増えているが，その他の不純物にはほとんど汚染されていない。一方，アルミナ，マグネシヤおよびジルコニヤるつぼで再溶解した場合には，各るつぼ成分が多量に試料中に混入している。マグネシヤ中のマグネシウムは溶湯に混入後，高い蒸気圧のためにほとんどが蒸発するため，試料中には酸素だけが高くなっている。

以上の結果から今回検討したるつぼの中では，黒鉛るつぼがFe-Ti系水素吸蔵合金を多量に溶製するのに最も適していることが明らかとなった。

2．3．2　合金の溶製に関する要素技術[2)]

図2に示した装置を用いてFe-Ti-O合金の溶解実験を行ったところ，厚さ0.10～0.15mm，幅5～20mm，長さ50～100mmの薄片状合金が得られ，その組成は目標とした組成範囲に入っていた。

図4には，薄片状$FeTi_{1.23}O_{0.007}$を16～32メッシュに粉砕し，デシケータあるいは蒸留水中に種々の期間保持した場合の初回の水素化特性を検討した結果を示している。いずれの試料も室温で活性化処理の必要がなく容易に水素化している。

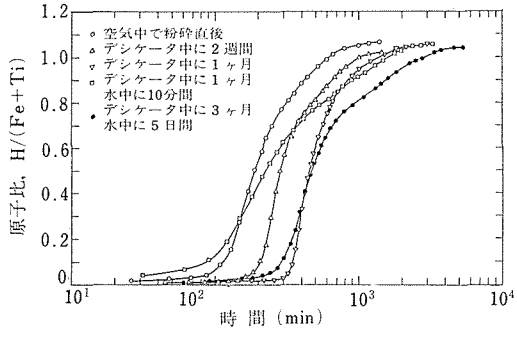


図4　薄片状$FeTi_{1.23}O_{0.007}$を空気中で16～32メッシュに粉砕後，デシケータあるいは蒸留水中に種々の期間保持した場合の298 Kにおける初回の水素化特性。初期の水素圧は6 MPa。

以上のことから，黒鉛るつぼを使用すればFe-Ti-O合金の特性を劣化させることなく多量製造できること，および水冷回転円盤を使用した溶湯急冷法を行えば粉砕が容易で水素に対して活性な薄片状Fe-Ti-O合金が多量製造できることが明らかとなった。

2．3．3　合金の多量製造技術の開発[3)]

プラズマスカル溶解法で製造したFe-Ti-O合金のインゴット間の組成のばらつきを検討した。

表2には各インゴットが15kgの場合の組成のばらつきを示している。この結果から明らかなように，各成分は目標範囲内に入っており，インゴット間のばらつきも小さい。55kgのインゴットに関してもインゴット間の組成のばらつきは小さかった。

表2　15kgインゴットの化学分析値（wt%）

溶解番号	Fe	Ti	O	原子比表示
C6701	50.5	49.3	0.33	$FeTi_{1.14}O_{0.023}$
C6702	50.3	49.6	0.34	$FeTi_{1.15}O_{0.024}$
C6703	50.4	49.4	0.24	$FeTi_{1.14}O_{0.017}$
C6704	50.4	49.6	0.20	$FeTi_{1.15}O_{0.014}$
C6705	50.5	49.5	0.19	$FeTi_{1.14}O_{0.013}$
目標範囲	48.7 50.8	49.1 51.2	0.15 0.42	

溶製したFe-Ti-O合金の組織は，FeTi相中にβTi相とほぼ$Fe_7Ti_{10}O_3$で示される組成の酸化物相が共に重量で数%分散した組織になっていた。FeTi相は水素の可逆的な吸収・放出の役割を担っているが，βTi相および酸化物相が共存すると，FeTiの初回の水素化特性が著しく改善される[4),5)]。

表3には，表2に示した各インゴットについて，X線回折によって相の同定とその格子定数を求めた結果を示している。この結果から明らかなように，インゴット間における各相の格子定数の誤差範囲以上のばらつきは認められない。

表3　X線回折による相の同定と格子定数の決定

溶解番号	FeTi相 a。 ±0.001A	βTi相 a。 ±0.005A	酸化物相 a。 ±0.005A
C6701	2.983	3.195	11.337
C6702	2.985	3.192	11.330
C6703	2.984	3.194	11.335
C6704	2.985	3.187	11.333
C6705	2.984	3.194	11.337

以上のことから，プラズマスカル溶解法を用いれば組成のばらつきの少ない高品位のFe-Ti-O合金を多量に製造できることが明らかとなった。

2．3．4　量産したFe-Ti-O合金の特性評価

量産したFe-Ti-O合金の298 Kにおける初回の水素化特性のインゴット間のばらつきを検討した。粉末粒度が等しければ初回の水素化特性のインゴット間における相違は認められなかったが，粉末粒度が異なれば同一のインゴットから得られたものでもその特性に大きな相違が認められた。

図5には，初回の水素化特性に及ぼす粉末粒度の影響の典型的な例を示している。いずれの試料も粉砕後空気中に約1ヶ月間さらされたのちに水素化特性が検討された。図から明らかなように，水素化が始まるまでの潜伏期間は粒度が大きいほど短く，100メッシュより小さい粒度の試料においては1.5×10^5s 経過しても水素化していない。この結果は，Fe-Ti-O合金を空気にさらした状態で保存する場合，粒度を大きくしておけば水素に対する活性が失われないという重要なことを示唆している。

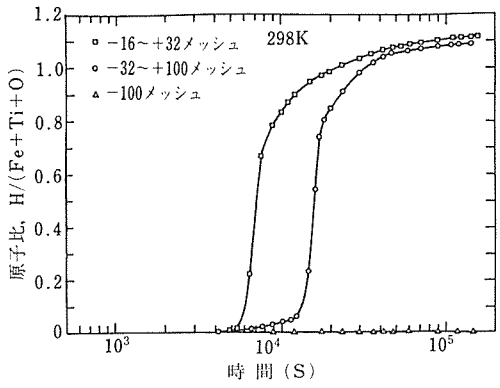


図5 $FeTi_{1.15}O_{0.014}$の初回の水素化特性に及ぼす粉末粒度の影響。

図6には，Fe-TiO合金（$FeTi_{1.15}O_{0.024}$, 16～32メッシュ）の初回の水素化特性に及ぼす保存環境の影響を検討した結果を示している。デシケータに長期間保存した試料および蒸留水につけた試料の水素化が始まる時間は，短期間デシケータに保存していたものより長時間側へずれており，また蒸留水につけた試料の水素化速度はわずかに遅くなっているが，この程度の性能劣化は実用的には問題にならない。蒸留水中に長期間つけても水素に対する活性を失わないことは，むしろ驚くべきことである。

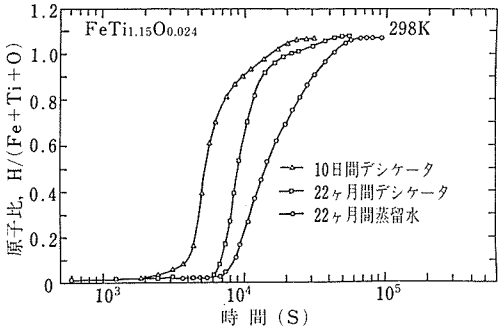


図6 $FeTi_{1.15}O_{0.024}$（16～32メッシュ）の初回の水素化特性に及ぼす保存期間と保存環境の影響。

図7には，Fe-Ti-O合金（$FeTi_{1.15}O_{0.014}$, 12～24メッシュ）の熱分析の結果を示している。図中の下部に示している加熱・冷却曲線において，約423 K以上から見られる大きな鋸刃状の発熱ピークはβTiが水素化する際に亀裂の発生を伴うことに起因している[6]。粉末粒度が小さい場合はこのような鋸刃状の発熱ピークは見られなかった。次に，約523 Kから冷却していくと，約413K近傍からFeTi相の水素化に基づく2つの発熱ピークが見られる。高温側のピークはβ水素化物の生成に基づいており，低温側のピークはγ水素化物の生成に基づいている。図中の上部には，水素化した試料を再度加熱および冷却した場合に見られるピークを示している。O点は上部に移動させている。加熱曲線には，約358Kと約433Kにそれぞれγ水素化物とβ水素化物の分解に基づく吸熱ピークが新たに見られる。

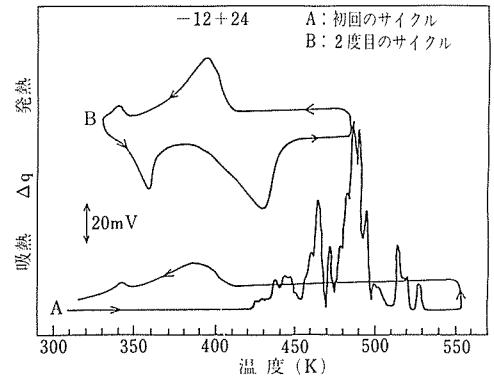


図7 $FeTi_{1.15}O_{0.014}$(12～24メッシュ)の熱分析，加熱速度は0.33K/S，水素圧は3 MPa，冷却速度は制御していない。

図8には，粉末粒度が小さいFe-Ti-O合金の水素化に伴う典型的な発熱特性を示している。試料は空気中で$FeTi_{1.14}O_{0.023}$を−100メッシュ以下に粉砕して，600 S後に装置にセットしたもの(曲線A）と10日間デシケータ中に保持したもの（曲線B）の2種類である。粉砕後短時間の内にセットした場合には，約413KにβTiの水素化に基づく発熱ピークが認められるが，粉砕後10日間空気にさらした場合にはピークが約553 Kまでシフトしている。この結果は，粉末粒度の小さいFe-Ti-O合金は長時間空気にさらすと水素化が困難になることを示している。

以上の結果から次のようなことが明らかとなった。Fe-Ti-O合金はFeTi相，βTi相および酸化物相から成っており，それらの相境界は空気にさらされた後でも水素を容易に侵透させる。水素は相境界から侵入して，まずβTi相が水素化し，その際に生じる体積膨脹によってFeTi相に亀裂が発生して清浄な面が形成されFeTi相も水素化する[4)-6)]。一方，酸化物相は，それ自身水素を徐々に吸収するが[7),8)]，その主な役割は，水素を侵透しやすい相境界を増大させるとともに，亀裂の発生を容易にすることに寄与していると考えられる。

熱分析結果に示した図6と図7より明らかなように

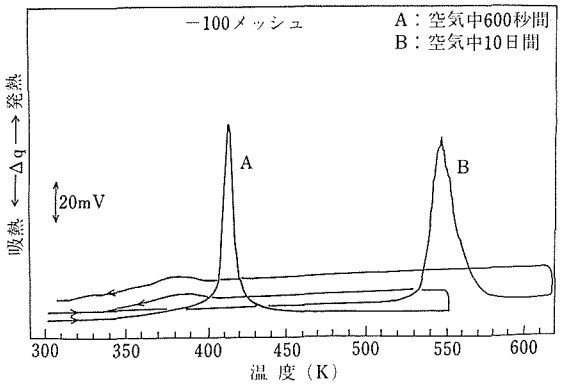


図8　$FeTi_{1.14}O_{0.023}$（−100メッシュ）の熱分析。空気中で粉砕後空気中に600s保持した試料（曲線A）。と10日間デシケータ中に保存した試料（曲線B）。加熱速度は0.33K/s，水素圧は3MPa。冷却速度は制御していない。

Fe-Ti-O合金を加熱するとβTi相から水素化するが，室温においてもβTi相から水素化することがX線回折より明らかとなった[9]。また，相境界から水素化することは走査電子顕微鏡観察により確認した[6]。

次に，量産したFe-Ti-O合金の水素吸蔵特性を検討するために，圧力—組成等温曲線を求めた。

図8と図9には，均質化処理をしていないFe-Ti-O合金（$FeTi_{1.15}O_{0.024}$）の図中に示した温度における水素吸収等温曲線と水素放出曲線を示している。図9から明らかなように，例えば313Kで3MPaの水素を導入すると合金は原子比で約0.7まで水素を吸収する。

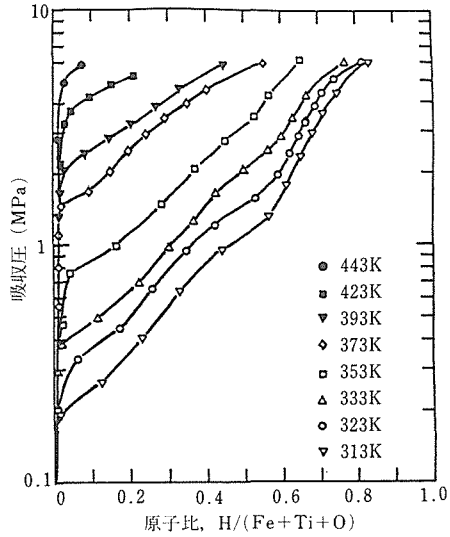


図9　鋳込んだままの$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の水素吸収等温曲線。

また，図10から，水素放出圧力を3MPaにするには423K以上に加熱する必要があることが分かる。

PCT曲線におけるインゴット間のばらつきを検討したが，各インゴットから採取した合金試料を活性化させた後のＰＣＴ曲線は，測定誤差を考慮に入れるとほぼ同じと見なすことができた。

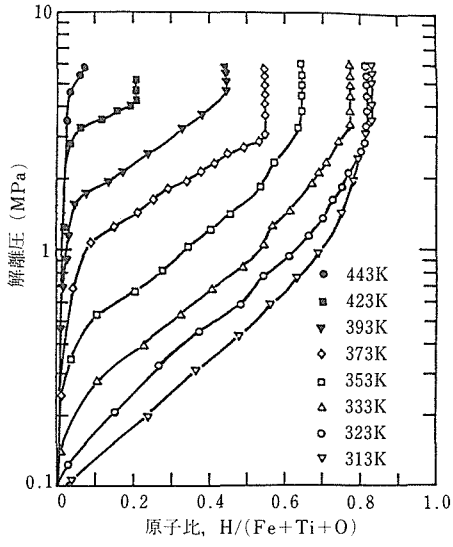


図10　鋳込んだままの$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の水素放出等曲線。

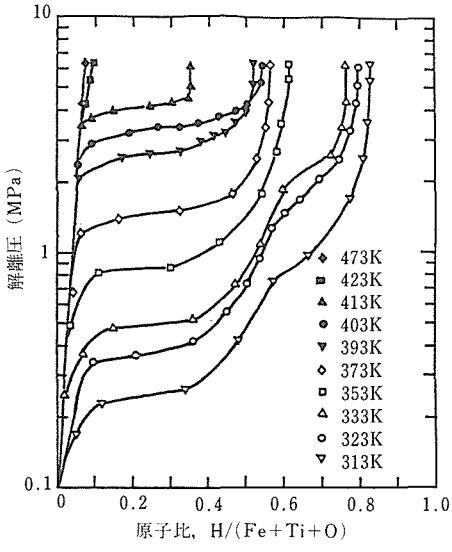


図11　均質化処理をした$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の水素放出等温曲線。

図11には，Fe-Ti-O合金（$FeTi_{1.15}O_{0.024}$）を1273Kで72時間の均質化処理した試料の図中に示した温度における水素放出等温曲線を示している。均質化処理をしていないものとの大きな相違は，低濃度側にβ水素

化物に基づくプラトーが見られ，また低温においては高濃度側にγ水素化物に基づくプラトーが見られることである。このようにプラトー特性が良くなれば，蓄熱などへ応用する際の水素の有効移動幅が数%～10%改善される。

次に，量産したFe-Ti-O合金の繰り返し使用に伴う水素吸蔵特性の劣化を検討した。

図12には，蓄熱装置に合金を組み込んで使用することを想定したシミュレーションテストの例を示している。水素が共存する閉じた系において，Fe-Ti-O合金($FeTi_{1.15}O_{0.024}$)に298Kで水素を吸蔵させ，473Kに加熱することにより水素を放出させる過程を1サイクルとした。図には，サイクル数と313Kにおける水素吸蔵量の関係を示している。この結果から，Fe-Ti-O合金を上記のような条件下で2000サイクル以上使用してもほとんど劣化しないことが明らかとなった。

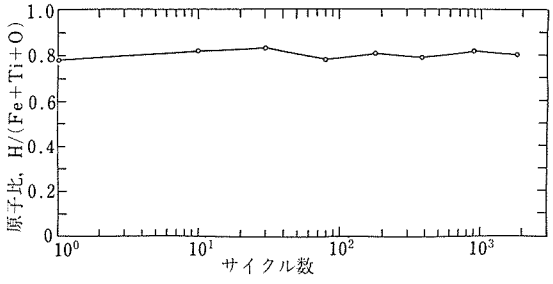


図12　閉じた系において，加熱・冷却により水素の放出・吸収を繰り返した場合の$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の313Kにおける水素吸蔵量の変化。最高および最低水素圧はそれぞれ4.2MPaと2.1MPaであり，使用した水素の純度は7N。

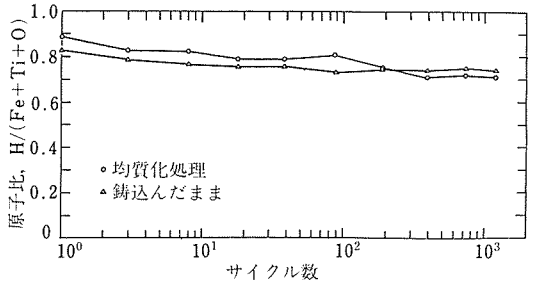


図13　$FeTi_{1.15}O_{0.024}$を均質化処理した試料と鋳込んだままの試料の313Kでの水素の吸蔵・脱蔵の繰り返しによる水素吸蔵量の変化。最高水素圧は6MPa，使用した水素の純度は7N。

図13には，水素の吸収・放出の繰り返しによる合金の耐久性試験において，合金の水素化時には新しい水素を導入する方法で，水素の吸蔵・脱蔵を繰り返した場合の水素の貯蔵量の変化を示している。図には，Fe-Ti-O合金($FeTi_{1.15}O_{0.024}$)を1273Kで72時間の均質化処理した試料と鋳込んだままの試料を比較している。均質化処理した試料の313Kにおける水素吸蔵量は，鋳込んだままの試料に比較して，繰り返し数が約200回まではわずかに多くなっているが，それ以後はむしろ少なくなっている。両試料の水素吸蔵量は繰り返し数が数百回以上になるとほぼ一定となっているので，初期に認められる水素吸蔵量のわずかな減少は，水素中の微量不純物によるものではなく，試料中に形成される転位などの格子欠陥により試料が硬化するためと考えられる。図11における閉じた系における耐久性試験で劣化が認められなかったのは，繰り返し時の最高水素圧が4.2MPaと低いこと，いいかえれば1サイクルごとの水素吸蔵・脱蔵量が少なく，体積変化が小さいことに起因していると考えられる。

図14には，均質化処理をしたFe-Ti-O合金($FeTi_{1.15}O_{0.024}$)の313Kにおける水素の吸蔵・脱蔵の繰り返しに伴うX線スペクトルの変化を示している。その繰り返し処理をした試料のX線回折を行う場合には，真空

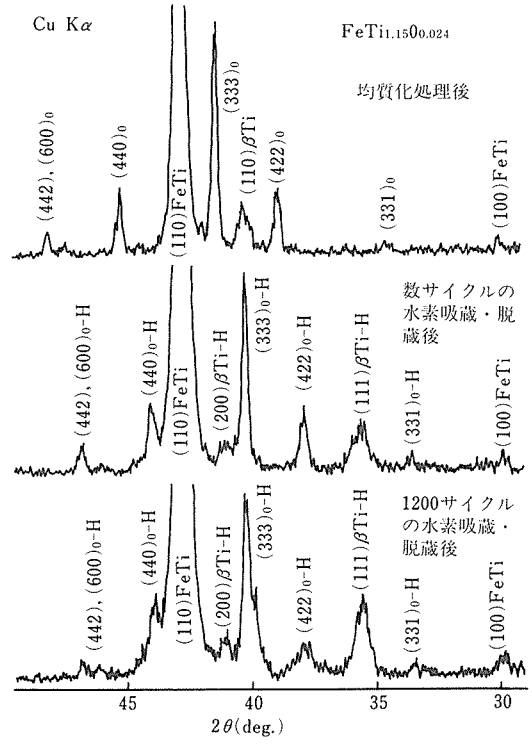


図14　均質化処理をした$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の313Kにおける水素の吸蔵・脱蔵の繰り返しに伴うX線スペクトルの変化。X線回折は室温で真空引き処理をした後に行った。

引き処理をしてFeTi相の水素化物は分解させている。この結果から明らかなことは，水素吸蔵・脱蔵の繰り返しに伴いFeTi相の回折線幅が増大しており，内部応力が増大していることが分かる。また，酸化物相に基づく回折線が低角度側へ移動しており，その格子定数は1200回の繰り返し処理により約2.7％増大している。これは酸化物相が水素を徐々に吸収することを示している。

図15には，313Kにおいて水素の吸蔵・脱蔵を1200回繰り返した後の均質化処理したFe-Ti-O合金($FeTi_{1.15}O_{0.024}$)の水素放出等温曲線を示している。この結果と図10の比較から明らかなことは，水素の吸蔵・脱蔵を繰り返すとプラトーが傾斜を示すようになり，特に高濃度側のプラトーはその傾向が著しい。これはγ水素化物の形成が困難になることを示している。

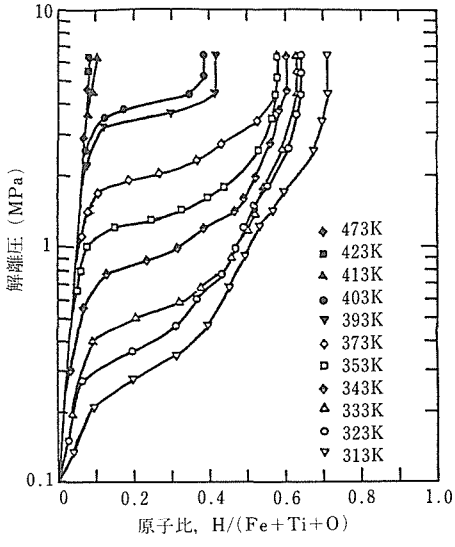


図15　313Kにおいて水素の吸蔵・脱蔵を1200回繰り返した後の均質化処理した$FeTi_{1.15}O_{0.024}$の水素放出等温曲線。

以上の結果から，水素の吸蔵・脱蔵を繰り返すと，Fe-Ti-O合金中に格子欠陥が増大して硬化するために，水素化物の形成が困難になると結論できる。

既存の水素吸蔵合金の共通の欠点は，水素中にCO，CO_2，O_2，H_2Oなどの不純物が存在すると，水素吸蔵特性が著しく劣化することである。本研究では種々の不純物ガスが水素と共存する場合の，Fe-Ti-O合金の被毒効果とその回復について検討した。

3　不純物ガスを含有する水素ガスと本合金との反応

FeTi系水素貯蔵合金を本プロジェクトに利用するとき，考えられる次の研究項目を分担し研究を行った。(1)CO，CO_2，酸素などの不純物を含有する不純水素ガス中での水素吸収・放出特性及び，(2)表面での合成反応。

3．1　水素吸収・放出特性

図16は活性化した$FeTi_{1.14}O_{0.03}$について，各種不純物を含む水素ガス3.4MPaで10minの吸収，0.1MPaで10minの放出サイクルを与えたときの水素吸収量をサイクル数に対してプロットしたものである。比較のために，高純度水素ガス(7n純度)でのサイクルによる結果も示してある。この結果により，本水素貯蔵合金は高純水素での長期間使用において水素吸収量の観点から問題はない。一方，CO，CO_2を含む水素によるサイクルでは，サイクルによる水素吸収量の減少は著しく，酸素を含む水素によるサイクルでは，その水素吸収量の減少はCO，CO_2の場合に比べて大きくないことがわかる。

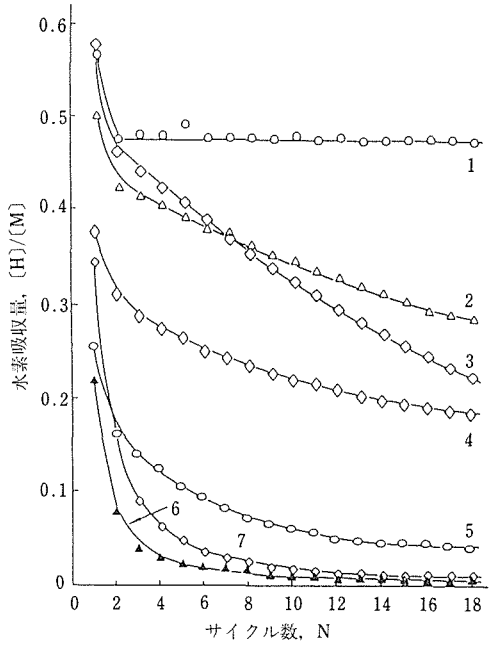


図16　$FeTi_{1.14}O_{0.03}$における水素吸収—放出サイクル数に対する水素吸収量〔H/M〕の変化。

1：高純度水素
2：110ppmO_2+H_2
3：680ppmO_2+H_2
4：50ppmCO+H_2
5：210ppmCO+H_2
6：410ppmCO+H_2
7：340ppmCO_2+H_2

図17に示すように，CO，CO_2を含む水素によるサイクルによって減少した水素吸収量は，高純度水素によるサイクルによって容易に回復するが，酸素を含む水

素でのサイクルによって減少した水素吸収量の回復はきわめて困難であることがわかる。COまたはCO_2による“表面被毒”の機構が酸素の場合と異なっていることを明らかにした。

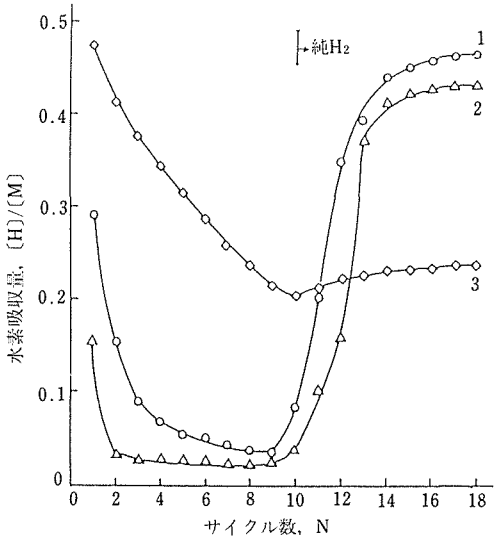


図17 $FeTi_{1.14}O_{0.03}$を不純水素でサイクル後，高純度水素でサイクルを与えたときの水素吸収量の回復。
1：410ppm$CO+H_2$
2：340ppmCO_2+H_2
3：680ppmO_2+H_2

3．2 表面での合成反応

水素ガス中にCO, CO_2の不純物を含む場合，FeTi系水素貯蔵合金表面で，CO, CO_2とH_2との反応によりCH_4, C_2H_4などの炭化水素が合成されることを，ガスクロマトグラフ，質量分析計によって明らかにした。また，炭化水素の収量，選択率は水素分子の解離が容易であるか否かに左右されることを明らかにした。図18は410ppmCOを含む水素でサイクルを与えた$FeTi_{1.14}O_{0.03}$を，573Kまで加熱したときの放出ガスの質量スペクトルの例を示したものである。質量数m/e = 15(CH_3^+)，16(CH_4^+，O_2^{2+})と28($C_2H_4^+$，CO^+)のイオン電流がBG(バックグラウンド)に比べて異常に高いことより，C_2H_4やCH_4が生成されていると考えられる。このことはガスクロマトグラフによっても確認された。検出されたC_2H_4，CH_4はCOを含む水素によるサイクルを行った後，水素化物の分解によって放出される水素と表面炭素との反応によって生成されたのである。水素が吸収されるときも，水素分子の解離によって生成した活性〔H〕とCO, CO_2との反応により，CH_4, C_2H_4などの炭化水素が合成されることを明らかにした。

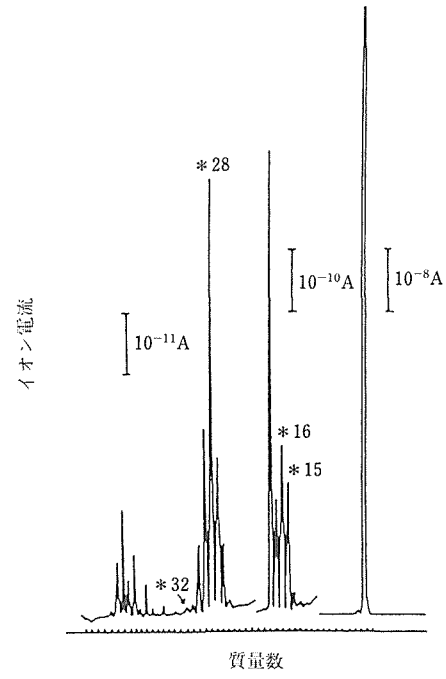


図18 410ppmCOを含む水素でサイクル後，加熱した合金の573Kにおけるマススペクトルの一例。

4．Fe-Ti二元合金の水素貯蔵特性

本研究に用いたFe-Ti-O系水素貯蔵合金の水素ガスとの反応性や水素吸蔵特性の機構解明をはかるため本三元系合金の主成分である金属間化合物FeTiの水素貯蔵特性をFe-Ti-O系などの三元合金のそれと比較検討した。

4．1 FeTiの活性化過程における材料挙動

高真空，もしくは水素雰囲気中で400°C近傍迄の加熱を必要とするFeTiの活性化処理は酸化皮膜の除去を目的としている。高真空中での活性化処理の場合，酸化皮膜の一部は真空によっても還元されるであろうが大部分は酸素の内部への拡散によって水素との反応抑止力を失っていくためであろうと推論される。ところが，水素雰囲気中での活性化処理についてはその材料挙動は明らかとなっていない。とくに，実用レベルでは高真中での活性化処理は一般に困難が予想されるため，水素雰囲気中での活性化過程を解明することは極めて重要となる。

水素化過程における材料挙動はその場X線回折によって観察された。高圧水素雰囲気用X線回折装置は以

前詳細に報告した。[10] 本実験での活性化処理は，3MPaの水素雰囲気中で640Kに試料を加熱し，保持時間は3.6ks,その後ひき続いて室温へ冷却という手順で行われた。尚，X線実験で酸化皮膜の回折線を得ることは困難である。したがって，FeTiの酸化物を添加し，その水素化過程での変化から活性化過程での酸化皮膜の挙動を推察した。

活性化処理による水素化の進行挙動は室温へ冷却後のX線回折図形の経時変化より明らかにされた。その結果，室温へ冷却直後の回折図形の特長は，酸化物相の回折線が低角度側へ移動することに反してFeTi相の回折線，$(110)_{FeTi}$の位置も強度もほとんど変化しないことから明らかである。このことは，**図19**(b)の冷却直後の結果と活性化処理前の結果〔図19(a)〕とを較べると明らかである。更に，時間が経過すると$(110)_{FeTi}$相の強度が弱くなると同時にFeTiのγ-水素化物相[11]の回折線が現われてくる。

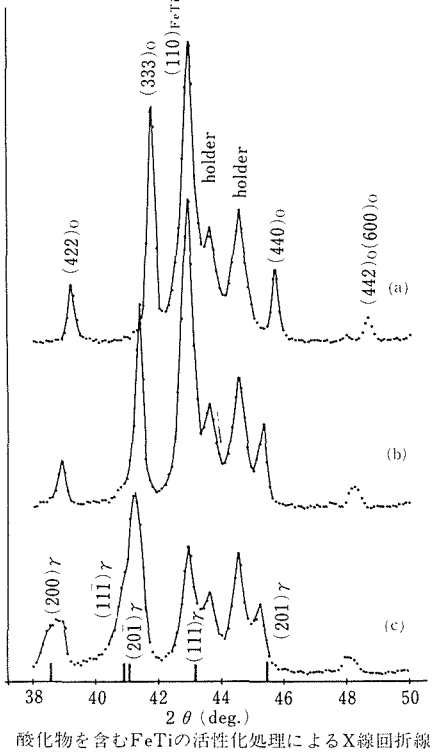


図19 酸化物を含むFeTiの活性化処理によるX線回折線の経時変化。
(a)活性化前の回折図形，添字Oは酸化物を表わす。
(b)活性化の初期過程。室温へ冷却直後の回折図形。
(c)活性化の中間段階。FeTiのγ水素化物に相当する回折線が認められる。参考文献(7)から計算されたγ水素化物の回折角が図中に示されている。

また，640Kから冷却中に測定した回折角の変化から酸化物相，FeTi相の面間隔の変化を**図20**に示した。この結果，酸化物相とFeTi相との間の歪は冷却と共に拡がることが明らかである。室温への冷却直後には歪の差は5%にもなる。この結果は，酸化物相が活性化処理の間に水素を固溶する一方，FeTi相は殆んど水素を吸収しないことを示唆している。

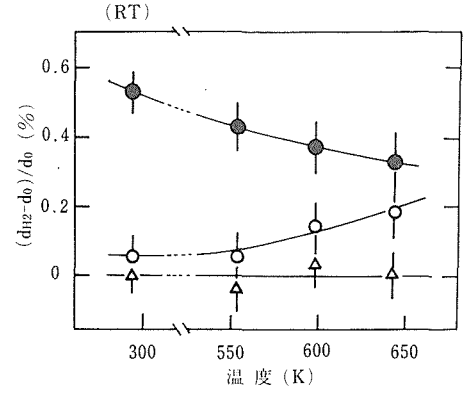


図20 活性化過程での面間隔の変化。
○；FeTi相　●；酸化物相　△；ホルダー。
d_{H2}とd_0はそれぞれ3MPaの水素雰囲気中および2×10^{-3}Paの真空中で得られた値。

これらの結果から，水素雰囲気中の活性化処理による水素化過程は次のように推論される。

①酸化皮膜が水素を吸収する。これにともない，約5%の格子膨張が生じる。(図19(b)，図20)

②下地のFeTi相と酸化皮膜との間の5%の歪によって酸化皮膜の剝離が生じる。(図20)

③新鮮なFeTi相が水素に直接さらされる。

④FeTi相と水素とが直接反応し，水素化物相を形成する。(図19(c))

ところで，Sandrockら[12]は少量のOを含むFeTiは水素化速度が著しく速くなることを報告している。彼らは，この理由として，酸素の固溶によってFeTi相の破壊靱性が低下することを挙げている。しかしながら，我々の結果は酸化物の水素吸収による膨張がFeTi相に亀裂を発生させる可能性を示唆している。すなわち，その亀裂の発生にともない新鮮なFeTi相の発生が水素化反応を加速すると予測される。

4．2　Fe-Ti-O系及びFe-Ti-Nb系合金の水素化過程

活性化処理なしに金属間化合物FeTiを水素化するための材料の改良には実用的な利点が多い。合金元素を添加した多くの研究の結果，β-Ti相を含む-FeTiは水

素との反応が室温で容易に起こり，活性化処理は不要になる。しかしながら，この活性FeTiの水素化の機構は明らかではない。したがって，本研究においては，水素雰囲気中でのその場X線回折によってβ-Ti 相を含む活性FeTiの水素化挙動を調べた。

表4 本実験に用いられたβ-Ti相を含む活性FeTiの組成と各相の格子定数

試料	格子定数(nm)	
	FeTi相	β-Ti相
$Fe_{0.9}Nb_{0.1}Ti$	0.2989	0.3234
$FeTi_2$	0.2986	0.3170
$FeTi_{1.24}O_{0.04}$	0.2984	0.3168

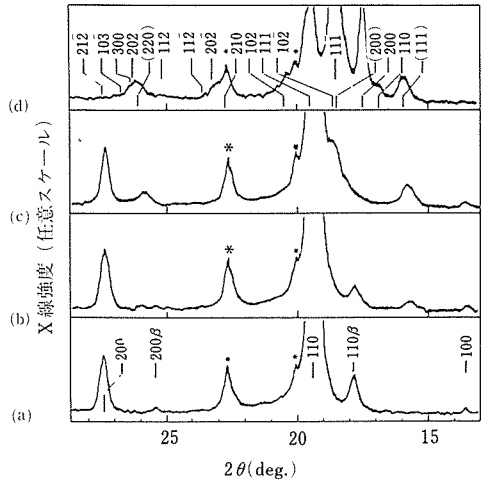


図21 活性FeTi（$Fe_{0.9}Ni_{0.1}Ti$）の水素化過程におけるX線回折図形の経時変化。Mokα線による。
(a)水素導入前のスペクトル。β-Ti相からの回折線にはβの添字がついている。
(b)水素導入後3 ks
(c)水素導入後6 ks
(d)水素導入後18ks。Ti水素化物の回折線の指数は( )付で示されている。それ以外は，FeTiのγ水素化物。

実験は，表4に掲される秤量組成をもつ試料について行われた。いづれも，FeTi相及びβ-Ti 相を含み，それぞれの相の格子定数もその表に示されている。$Fe_{0.9}Nb_{0.1}Ti$ の試料について，室温で水素を導入し，X線回折の経時変化を測定した結果が**図21**に示されている。水素導入前のスペクトル（図21(a)）と比較して，水素導入後3 ks経過したスペクトル（図21(b)）では，β-Ti相の回折線(110_β, 200_β)の強度が弱くなり，2θが16°近傍に新しい回折ピークが認められる。しかしながら，この段階では，FeTi相の回折線に注目されるような変化は現われない。

水素導入後6 ks経過した図21(c)のスペクトルでは，β-Ti相の回折線は殆んど認められなくなる。と同時に，FeTi相の(110)の近傍に僅かな変化が起っている。これは，FeTi相が水素と反応を起こしだしたことによるものである。18ks経過した図21(d)のスペクトルは，FeTiのγ-水素化物相（単斜晶系，a=c=0.4711nm, b=0.2835nm, β=97°）とβ-Tiの水素化物（Ti水素化物：立方晶CaF_2構造，a=0.4433nm）とで完全に指数付けが可能であった。

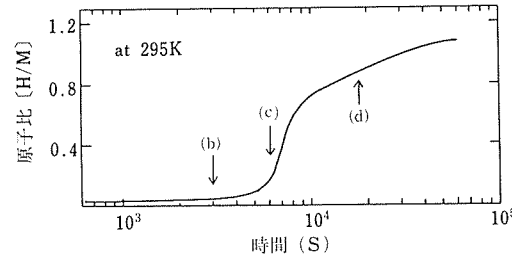


図22 活性FeTi（$Fe_{0.9}Nb_{0.1}Ti$）の水素化過程における水素吸収量の経時変化。図中，(b),(c),(d)は図21のそれらと対応。

図22には，この試料における水素吸収量の経時変化が示してある。図22中に，(b),(c),(d)と矢印で示してある位置は図21の(b),(c),(d)に対応している。図21と図22との結果を比較すると次のことが明らかである。

①図22に示される5 ks以前の反応の潜伏期に於いてさえ，β-Tiの水素化が始まっている。（図21(b)）

②反応の急速な開始時点（5 ks以降）にはβ-Ti 相は全てTi水素化物を形成している。

これらの特徴は，異なった他の2つの組成を持つ試料についてもまったく同様に観察された。したがって，水素化の初期過程でβ-Ti相がTi水素化物を形成するという事実は，FeTi相の水素との反応に対してβ-Ti相の水素化が引金となっていることを示唆している。このことは，β-Ti相の水素化による大きな体積膨張から説明される。一般に，合金で原子一ヶ当り平均の原子体積，Vは

$$V = V_0 / n$$

となる。ここで，V_0は単位胞の体積，nは単位胞内の原子の数である。β-Ti相の水素化による体積変化の割り合い：εは，次式によって与えられる。

$$\varepsilon = (V_\beta^H - V_\beta) / V_\beta$$

ここで，V_βとV_β^Hはβ-Ti 相及びその水素化物での金属

原子当りの平均体積である。表4に示された試料について，εの値は0.29～0.34となった。すなわち，Ti水素化物の形成による体積膨張は約30%もある。

以上の結果は，β-Ti相を含む活性FeTiの水素化の機構として次のような提案を可能にしている。反応はFeTi相のなかに分散したβ-Ti相の水素化によって始まる。Ti水素化物の形成にともなう大きな体積膨張による応力がFeTi相に亀裂を生じさせる。すなわち，水素と活性なFeTiの新生面が発生する。あるいは，逆にFeTiの破壊靱性が大きい場合には，FeTi相からの拘束によって，Ti水素化物相自身に亀裂が生じたり，そのTi水素化物相がFeTi相から分離することなどが予想され，結局，FeTi相の新しい表面が水素に晒されることになる。いずれの場合にしても，β-Ti相の水素化によってFeTi相の水素化が引き起されると結論される。

5 結 言

本研究の蓄熱装置に充填したFe-Ti-O系水素貯蔵合金の成分は，すでに報告しているように[5),13)]主成分であるFeとTiの原子比がTi/Fe＞1で，かつ少量のOを含有する合金成分$FeTi_{1.14}O_{0.024}$の場合その水素吸蔵速さや水素吸蔵量が最大となる。

本合金の多量製造に関する主な研究課題は，a) 合金溶製時に溶湯の汚染を避ける方法の確立，b) 合金組成の均一化[14)]，c) 合金の保存方法の確立，d) 耐久性を含めた合金の特性評価などである。

a)に関しては，Fe-Ti-O合金の溶製に黒鉛るつぼを使用すればよいことを明らかにした。水冷銅るつぼは溶製時に不純物による汚染が最も少ないが，冷却効果が大き過ぎるため多量製造には適していない。しかし，水冷銅るつぼを利用する場合でも，プラズマスカル溶解法を行えば高品位のFe-Ti-O合金の多量製造ができることを明らかにした。

b)に関しては，合金溶製中にコイルで磁界をかけることにより溶湯を攪拌することと，鋳込み条件を一定にすることにより解決した。

c)に関しては，Fe-Ti-O合金を粉砕後の保存方法によって変化するのは初回の水素化特性であるが，合金粉末粒度が数十メッシュより大きければ，たとえ蒸留水に長時間つけても合金の初回の水素化特性はほとんど劣化しないことが明らかとなった[2)]。

d)に関しては，多量製造されたFe-Ti-O合金の水素化特性および水素吸蔵特性は，実験室規模において理想的な条件下で製造されたFe-Ti-O合金のそれらと比較して劣っていなかった。また，実証蓄熱装置を想定したシミュレーションテストにおいてFe-Ti-O合金は優れた耐久性を示した。合金を水素化させる度に新しい水素を使用する耐久性試験においては，使用した水素が高純度の場合には合金は良い耐久性を示したが，CO, CO_2, O_2などが水素と共存する場合は，既存の水素吸蔵合金と同様に，その水素吸蔵特性が著しく劣化した。不純物により被毒した合金の水素吸蔵特性は，高純度水素中で加熱冷却を繰り返すと回復することが明らかとなった。また，水素と共存するCOおよび，CO_2は，室温においてFe-Ti-O合金の表面で容易にCH_4あるいはC_2H_4などの炭化水素になることが明らかとなったが，このような触媒効果は合金の新しい用途になり得る。

以上のように，Fe-Ti-O合金の多量製造に関する主な研究課題に取り組み多くの成果を得た。水素貯蔵合金を2.4ton使用した蓄熱装置の実証試験から，今後の水素貯蔵合金の利用開発に多くの貴重なデータを提供できると思われる。

本システムは秋田県農業短期大学に設置され，その後連続運転がなされているが，前報[15)]でも報告したように本合金の性能劣化は認められていない。

謝 辞

本研究は科学技術振興調整費によって行われたもので"風力－熱エネルギー利用技術に関する研究"の第II期研究として，昭和57年度から4年間にわたって実施され，風力エネルギーを直接効率よく熱に変換し農業用の温室暖房に使うことを目的とする実証システムプラントを開発・試作した。本システム全体のとりまとめを担当された科学技術庁・研究開発局総合研究課，東京大学境界領域研究所・東 昭教授を委員長とする研究推進委員会，システム上流部を担当された航空宇宙技術研究所などに厚く感謝いたします。また上流部プラントの製作を分担された松下精工㈱，住友精機㈱，下流部プラントの製作及びトータルシステム調整を分担された川崎重工業㈱及び水素貯蔵合金の多量製造にご協力いただいた大同特殊鋼㈱，並びに本実証試験機の保守管理運転データ及び農業用温室内での作物栽培データの集録を現在も継続分担されている秋田県立農業短期大学に深く感謝いたします。

参考文献

1) 柴田美智男, 天野宗幸, 佐々木靖男, 菅広雄：日本金属学会誌, **45** (1985), 382.
2) Amano M., Sasaki Y., Watanabe R. and Shibata M.: J. Less-Common Metals, **89** (1983), 513.
3) 金材技研(渡辺亮治, 佐々木靖男, 天野宗幸, 平田俊也, 松本武彦, 柴田美智男), 大同特殊鋼㈱(加藤哲男, 山田博之, 清水孝純)：共同研究報告書, (1983).
4) 天野宗幸, 佐々木靖男, 吉岡孝之：金属学会誌, **45** (1981), 957.
5) Sasaki Y. and Amano M. ：Metal-Hydrogen Systems, ed. T. Veziroglu, Pergamom Press, (1982). P. 551.
6) Amano M., Hirata T., Kimura T. and Sasaki Y.: Trans. JIM, **25** (1984), 657.
7) Matsumoto T. and Amano M.: Scripta Met. **15** (1981), 879.
8) 天野宗幸, 柴田美智男, 佐々木靖男：金属学会誌, **51**(1987), 871.
9) Matsumoto T., Amano M. and Sasaki Y.: J. Less-Common Metals, **88** (1982), 443.
10) 佐々木靖男ら：金属材料技術研究所研究報告集, **4** (1983).
11) Thompson P., Reilly J. J., Reidinger F., Hastings J. M. and Corliss L. M.: J. Phys. F, Metal Phys. **9**(1979) L61,
12) Sandrock G. D., Reilly J. J. and Johnson J. R.: Proc. 11 th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, AIChE, 965 (1976), Sandrock G. D.: Proc. Int. Symposium on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, 1977.
13) 天野宗幸, 佐々木靖男：日本特許, 第1107717号 (特公昭56-052841) Amano M. and Sasaki Y.: U. S. Pat., No. 4386974 Amano M. and Sasaki Y.: Trans. JIM., **21** (1980), 329.
14) 佐々木靖男, 天野宗幸：日本特許, 第1184112号 (特公昭58-009041).
15) 科学技術庁・研究開発局：〝風力ー熱エネルギー利用技術に関する研究〟(昭和61年12月).
金属材料技術研究所年報：〝風力ー熱エネルギー利用技術に関する総合研究 (昭和60年10月).

研究発表

(口頭)

1) 酸化物相を含むFeTiの水素化過程, 松本武彦, 天野宗幸, 佐佐木靖男, 日本金属学会講演大会, 55.10.
2) 種々のルツボ中で溶解したFeTiの水素貯蔵特性, 天野宗幸, 佐々木靖男, 柴田美智男, 菅広雄, 渡辺亮治, 日本金属学会講演大会, 56.4.
3) 風力ー熱エネルギー利用技術の現状, 佐々木靖男, 水素エネルギーシステム研究会, 56.5.
4) 金属水素化物の最新の動向, 佐々木靖男, 産業技術協会講演会, 56.4.
5) 水素貯蔵技術の開発, 佐々木靖男, 日本機械学会特別講演会, 56.6.
6) Fe-Ti-O合金の水素吸蔵特性と熱特性, 佐々木靖男, 日本化学工学協会講演会, 56.10.
7) 水素貯蔵金属を用いた蓄熱・放熱系, 佐々木靖男, 風力エネルギー利用シンポジウム, 56.11.
8) Fe-Ti系合金の水素化過程における活性化段階, 天野宗幸, 平田俊也, 佐々木靖男, 日本金属学会講演大会, 57.9.
9) βTi相を含有するFeTi系合金の水素化過程, 天野宗幸, 佐々木靖男, 平田俊也, 木村隆, 日本金属学会講演大会, 58.10.
10) 水素貯蔵合金$FeTi_{1.14}O_{0.13}$の水素ガス中不純物による被毒, 平田俊也, 天野宗幸, 松本武彦, 佐々木靖男, 日本金属学会講演大会, 58.10.
11) FeTiスパッタ膜の水素透過, 天野宗幸, 中村恵吉, 柴田美智男, 佐々木靖男, 日本金属学会講演大会, 59.10.
12) 酸素を含む不純水素中でくり返し水素化した$FeTi_{1.13}$からの水素放出, 平田俊也, 日本金属学会講演大会, 59.10.
13) Fe-Ti-O系水素貯蔵合金の耐久性, 天野宗幸, 柴田美智男, 佐々木靖男, 日本金属学会講演大会, 61.10.

(誌上)

1) Hydrogen Storage Properties of $FeTi_{1+x_i}$, Amano M. and Sasaki Y., Trans. JIM., **21** (1980), 329.
2) FeTi相の水素化特性に及ぼす酸化物相およびβTi相の影響, 天野宗幸, 佐々木靖男, 吉岡孝之, 日本金属学会誌, **45** (1981), 957.
3) The Hydriding of FeTi during an Activation Treatment-By In-situ X-ray Diffraction, Matsumoto T. and Amano M., Scripta Met., **15** (1981), 879.
4) Hydrogen Storage Properties of Ti-Fe-O Alloys, Sasaki Y. and Amano M., Proc, Metal-Hydrogen Systems, Ed. by T. N. Veziroglu, Pergamon Press, (1982) P. 551.
5) Hydrogenation of FeTi Based Alloys Containing β-Ti, Matsumoto T., Amano M. and Sasaki Y., J. Less-common Metals, **88** (1982) 443,
6) Fe-Ti-O系水素貯蔵合金の量産化研究共同研究報告書, (金材技研) 渡辺亮治, 佐々木靖男, 天野宗幸, 平田俊也, 松本武彦, 柴田美智男, (大同殊鋼株) 加藤哲男, 山田博之, 清水孝純, (1983.1.).
7) Ti-Fe-O系水素吸蔵合金を用いる風力エネルギーの貯蔵, 佐佐木靖男, チタニウム, **31** (1983), 54.
8) Hydrogen Storage Properties of $FeTi_{1+x}$ and $FeTi_{1+x}$ Oy Flakes Produced by Splat Quenching, Amano M., Sasaki Y., Watanabe R. and Shibata M., J. Less-common Metals, **89** (1983), 513.
9) 風力・熱エネルギー利用計画, 佐々木靖男, Jap. Energy & Tech. Intelligence, **32** (1984), 126.
10) Hydriding Process in Fe-Ti Alloys Consisting of the FeTi and β-Ti Phases, Amano M., Hirata T., Kimura T. and Sasaki Y., Trans. JIM., **25** (1984), 657.
11) FeTi量産化のための坩堝の選択, 柴田美智男, 天野宗幸, 佐佐木靖男, 菅広雄, 日本金属学会誌, **49** (1985), 382.
12) 風力ー熱エネルギー利用技術に関する総合研究(II), 佐々木靖男, 天野宗幸, 柴田美智男, 平田俊也, 松本武彦, 金属材料技術研究所年報 (昭和60年度版)
13) Hydrogen Absorption and Desorption Properties in Impure Hydrogen Containing CO, CO_2 and Oxygen, Hirata T., J. Less-common Metals, **107** (1985), 23.
14) Decomposition of the $FeTi_{1.13}$ Hydride after Hydrogen Absorption-Desorption Cycles in Oxygen-Contaminated Hydrogen, Hirata T., J. Less-common Metals, **113** (1985), 189.
15) A Study of the Reaction of CO or CO_2 with H_2 on

FeTi$_{1.14}$O$_{0.03}$ by Gas Chromatography, Hirata T., J. Mat. Sci. Letters, **5** (1986), 528.
16) Synthesis of Hydrocarbons by the reaction of CO with H_2 on FeTi$_{1.14}$O$_{0.03}$, Hirata T., J. Less-common Metals, **124** (1986), 11.
17) Absorption and Subsequent Dissolution of Hydrogen in FeTi$_{1.14}$O$_{0.03}$, Hirata T., J. Less-common Metals, **130** (1987), 497.

特　　許

1) 水素貯蔵材料：天野宗幸，佐々木靖男，日本特許，第1107717号，特公昭56－052841.
2) Iron-Titanium-Niobium Alloy, Amano M. and Sasaki Y., U. S. Pat. No. 4,349,527.
3) 水素貯蔵用材料製造法：天野宗幸，佐々木靖男，日本特許第1184112号，特公昭58－009041.
4) Hydrogen Storage Material：Amano M. and Sasaki Y., U. S. Pat., No. 4,386,974.
5) 酸素を含む水素貯蔵用合金の粉粒状または薄片状化法：佐々木靖男，天野宗幸，渡辺亮治，日本特許第1268390号，特公昭59－044362.

薄膜間反応を利用した金属間化合物の合成とその構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
構造制御研究部
吉原一紘，藤原　純
材料物性研究部
松本武彦，八木沢孝平
原子炉材料研究部
山内　泰
昭和60年度

要　約

近年，金属間化合物は従来の金属材料にはない新しい性質を持つ素材として注目を集めている。本研究では金属薄膜同士の反応を積極的に利用して金属間化合物を合成するという考え方に基づいて，特殊な構造を有する金属間化合物を合成し，その構造を解析することにより，新しい金属間化合物を開発するための基礎的研究として，(1)薄膜を基板上に蒸着させたときにどのような反応が生じるか，(2)蒸着した薄膜の密着性にはどのような界面反応が寄与するか，(3)薄膜中でどのような物質移動が生じるか，(4)生成した化合物の結晶構造をいかに精密に解析するか，という4項目の研究を行った。

これらの研究に関する主な結論は以下の通りである。

(1) 蒸着した物質は基板と電子をやり取りをして密着していくが，この反応は蒸着物質の厚さが単層程度までである。

(2) SUS304，SUS321ステンレス鋼上にAl_2O_3を蒸着した場合，SUS321ステンレス鋼上ではTi-O-Al結合が生じているためにSUS304ステンレス鋼上に比べてAl_2O_3との密着性が優れていることが分かった。

(3) 薄膜中の物質移動は表面拡散支配であり，移動速度は通常のバルク物質よりも桁違いに大きい。

(4) リートフェルト法を用いた迅速で高精度な構造解析手法の準備ができた。

1　緒　　言

近年，金属間化合物は従来の金属材料にはない新しい性質を持つ素材として注目を集めている。本研究では金属薄膜同士の反応を積極的に利用して金属間化合物を合成するという考え方に基づいて，特殊な構造を有する金属間化合物を合成し，その構造を解析することにより，新しい金属間化合物を開発するための基礎研究を行った。

2　薄膜形成の初期過程に関する研究

Nb/Si/Au系金属間化合物は優れた超電導特性を有することが予測されている。本研究ではNb/Si，Au/Si系に関し，イオンビームスパッタ法によりSiをNb基板とAu基板に蒸着させ，その反応の初期過程をXPSにより観察した。

2．1　実験方法

本実験に用いたイオンビームスパッタ法とは，アルゴンイオンビームを走査させながらターゲットをスパッタし，飛び出したターゲット構成元素を基板上に堆積させる方法である。従来のスパッタ法では真空度が10^{-3} torr台で蒸着しなければならず，不純物元素の巻

き込みの影響が避けられなかったが,この方法では10^{-7} torr台で蒸着させることが可能であり，高純度の薄膜を形成させることができる。

蒸着及び表面分析は，すべて真空容器内で表面汚染を受けずに行えるようになっている。本実験に用いた基板・ターゲット・分析器等の装置の配置を**図1**に示した。試料ステージを回転させることによって，スパッタ蒸着と分析が行える。

スパッタ時間を変えながら表面に蒸着したSiの2p電子のエネルギーをXPS(Xray Photoelectron Spectroscopy）を用いて測定した。

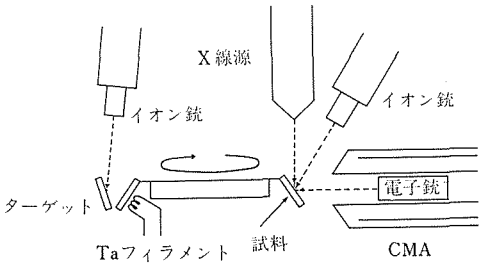


図1　基板・ターゲット・分析器の配置図

2．2　実験結果及び考察

図2に測定結果を示す。**図2**は蒸着したSiの2p電子のエネルギーが薄膜状態とバルク状態でどのように異なるかを示したものである。この図から，Nb/Si系に関しては，Nb基板にSiを蒸着すると，Siの2p電子のエネルギー準位は単体のときより＋側に移動する。

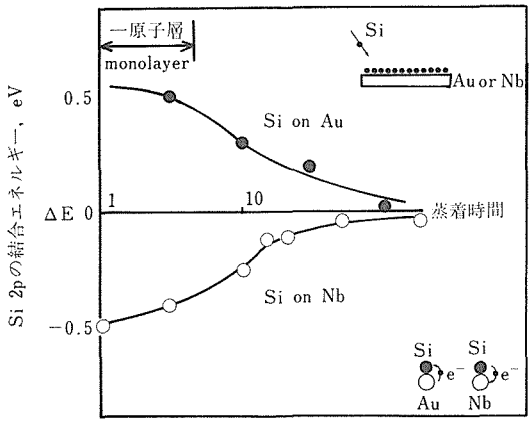


図2　NbまたはAu上に蒸着したSi薄膜のSi 2p電子のエネルギーレベル。
縦軸はSi 2p電子のエネルギーレベルのバルク状態からの差，横軸は蒸着時間（分)。

このことは，Nb基板にSi側から電子が流れ込むことにより反応が進行する事を示している。一方，Au/Si系に関しては，傾向が逆であり，この場合には，Au基板からSi側に電子が流れ込むことにより反応が進行することが明らかにされた。この傾向は，Si, Au, Nb間の電気陰性度の違いにより説明できる。

また，このような電子の移動が生ずるのは，蒸着した膜の厚さが単層程度のときのみであった。即ち，Siを蒸着すると，まず，第一層が基板と電子のやり取りにより反応し密着性を保つ。その後，Siはバルクと同じ電子状態で成長していくと考えられる。

2．3　小　括

Nb/Si, Au/Si系に関し，イオンビームスパッタ法によりSiをNb基板とAu基板に蒸着させ,その反応の初期過程をXPSにより観察した。得られた結果は以下の通りである。

(1)　Nb/Si系に関しては，Nb基板にSi側から電子が流れ込むことにより反応が進行する。

(2)　Au/Si系に関しては，Au基板からSi側に電子が流れ込むことにより反応が進行する。

(3)　この傾向は，Si, Au, Nb間の電気陰性度の違いにより説明できる。

(4)　Siを金属基板に蒸着すると，まず，第1層が基板と電子のやり取りにより反応し密着性を保つ。その後，Siはバルクと同じ電子状態で成長していく。

3　薄膜の密着性に関する研究

SUS321ステンレス鋼上にスパッタ蒸着したAl_2O_3は，SUS304ステンレス鋼上に蒸着した場合よりも密着性が優れていることが当研究所の研究により明らかにされている。[1] しかし，密着性が向上する原因は，SUS321ステンレス鋼の場合は真空中で加熱すると表面にTiCが析出するためだと推定されているが，まだ明確な確証は得られていなかった。本研究では，SUS321とAl_2O_3との間の密着性向上に寄与する反応を明らかにするためにスパッタ蒸着したAl_2O_3とステンレス鋼表面との反応をXPSにより調べた。

3．1　実験方法

(1)　試　料

市販のSUS304ステンレス鋼板，SUS321ステンレス鋼板をそれぞれ10mm正方の大きさに切り出したものを基板とした。ターゲットには，市販の16mmϕ99.5%Al_2O_3焼結体を厚さ約2mmに切り出したものを用いた。

SUS304, SUS321はエメリー紙，ダイヤモンドペーストで研磨し，超音波洗浄器を用いアセトンで十分洗

浄した後，加熱ホルダーに取り付け，XPS/AES装置（PHI558）に入れた。Al_2O_3も同様に研磨・洗浄した後，空気中で加熱(373Kまで0.02K/sで昇温，373Kで3.6ks保持後0.04K/sで773Kまで昇温）した後，放冷したものを，図1に示すXPS/AES装置内のターゲット用ステージに取り付けた。

(2) 蒸着・加熱・分析

Al_2O_3のスパッタ蒸着は，アルゴンイオン（加速電圧3kV，電流密度0.1A/m^2，室温）でAl_2O_3ターゲットをスパッタし，対向させたステンレス鋼基板上に蒸着させた。蒸着したAl_2O_3量は，オージェスペクトルの強度でモニターした。

基板の加熱はTaフィラメントを用いた電子衝撃により行った。

XPSの測定にはX線源としてMgKα線を用いた。

3．2 実験結果

(1) 加熱による変化

SUS304, SUS321の表面を室温でアルゴンイオンスパッタ（加速電圧3kV，電流密度0.5A/m^2）により清浄化した後，Al_2O_3をイオンビームスパッタ法により表面被覆率0.3程度(オージェピーク強度比より推定）になるまで蒸着した。これらの基板を3×10^{-9}torr以下の真空中で約1000Kに加熱して加熱前後のXPSスペクトルの変化を測定した結果を**図3**に示す。加熱により，SUS304上のOは約1.8eV 高エネルギー側にシフトしたのに対し，SUS321上では約0.7eVしかシフトせず，SUS304上のAl－O 結合の方が強いことを示している。また，両ステンレス上で加熱によりFe2pピークの肩（Fe－O結合に起因する）が減少したことより，蒸着時に存在していたFe－O結合が切断したことがわかった。ステンレス鋼にはこのほかCr, Niなどが含まれているが，これらの元素が密着性へどのように寄与するかに関しては現在検討中である。

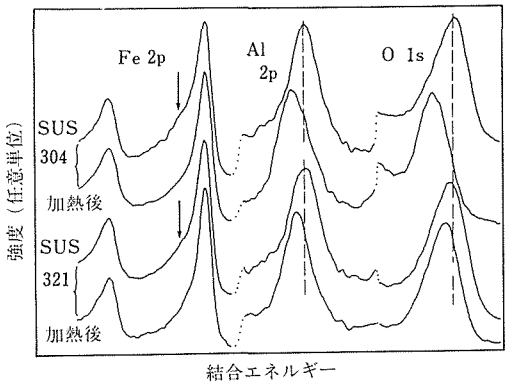


図3 Al_2O_3を蒸着したSUS304, SUS321ステンレス鋼のFe, Al, Oの加熱前後のXPSスペクトル変化

(2) Al_2O_3蒸着による変化

SUS304, SUS321ステンレス鋼をあらかじめ1000Kに加熱した後，Al_2O_3を蒸着し，蒸着前後のXPSスペクトルの変化を測定した。SUS321ステンレス鋼の場合，表面にはTiCが析出している。その結果を**図4**に示す。SUS304では，Fe2pピークの高エネルギー側に肩が現れFe－O結合の生成が示され，SUS321では，Ti2pピークの高エネルギー側に肩(Ti－O結合に起因する）が現れTi－O結合の生成が示された。

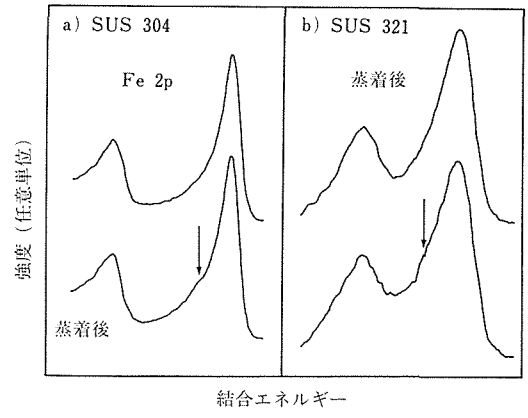


図4 SUS304ステンレス鋼のFe, 及びSUS321ステンレス鋼のTiのAl_2O_3蒸着前後のXPSスペクトル変化

3．3 考　察

以上の結果より，Al_2O_3を蒸着するとSUS304上ではAl－O－Fe結合が形成され，SUS321上ではAl－O－Ti結合が形成されることがわかった。Fe－O結合よりTi－O結合の方が強いため，加熱によりSUS304ではFe－O結合が切断して，基板と剥離し，Al_2O_3膜が凝集するのに対し，SUS321ではTi－O結合が切断せず，Al_2O_3とSUS321との密着性を良くしていると考えられる。両ステンレス鋼上で，Al_2O_3と基板がどのように反応するかというモデルを**図5**に示した。

3．4 小　括

Al_2O_3を蒸着したSUS304，SUS321ステンレス鋼を加熱した時，及び加熱したSUS304，SUS321ステンレス鋼上にAl_2O_3を蒸着した時のXPSスペクトル変化を測定した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Al_2O_3を蒸着するとSUS304上ではAl－O－Fe結合が形成され，SUS321上ではAl－O－Ti結合が形成される。

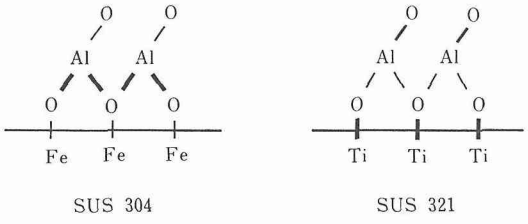


図5　SUS304，SUS321ステンレス鋼と蒸着したAl_2O_3との界面反応モデル

(2)　加熱によりSUS304ではFe－O結合が切断して，基板と剥離し，Al_2O_3膜が凝集する。
(3)　SUS321上ではTi－O－Al結合が生じているためにAl_2O_3との密着性が優れている。

4　薄膜中の拡散現象に関する研究

トリスタン計画などの高エネルギー物理学研究の推進には，高いエネルギー利得の粒子加速を行うことができる高周波加速器空洞の開発が不可欠である。現在，加速空洞については，電力損失が少なく，連続運転が可能である超電導空洞が主流になりつつある。この超電導加速空洞用の材料として，従来，金属の中で最も高い超電導遷移温度と臨界磁場を持ち，且つ，低温脆性にも優れているNbが使われてきた。しかしながら，Nbは熱伝導率が低いために，空洞の電力損失の原因となる表面抵抗と表面電流による局所的なジュール熱の発生を十分に抑えることは困難であった。そこで，熱伝導率が高い金属であるCuにNbを蒸着すれば，この様なジュール熱の発生を極力抑えることができるものと考えられる。

そこで，当研究所ではNb被覆Cu空洞作成の基礎として，まずCu表面に密着性の高いNb膜を蒸着することを試みた。その結果，Cu表面に直接Nb膜を蒸着した場合にはNb膜は剥離するが，Cu表面にまずTiを蒸着し，その上にNbを蒸着すると密着性に優れた超電導皮膜が得られることが分かった。

本研究では，Nb膜の密着性に及ぼすTiの効果についての基礎的な知識を得るために，Nb膜中のTiの拡散現象について調べた。

4．1　実験方法

基板には純度99.9%のCuをダイヤモンドペーストで研磨した後，アセトンで脱脂洗浄したものを用いた。NbおよびTiの基板への蒸着は高周波マグネトロンスパッタ法で行い，まず，Cu上にTiを1.5μm蒸着した後，Nbを1.9μm蒸着した。基板の加熱は特に行わなかったが，基板温度は蒸着中に約400Kまで上昇した。

その試料をAES(Auger Electron Spectroscopy) 装置内にセットし，真空中で加熱しながら表面組成の変化をAESを用いて測定した。

4．2　実験結果

図6に蒸着膜の断面のSEM写真を示す。膜は柱状組織からできていることが分かる。

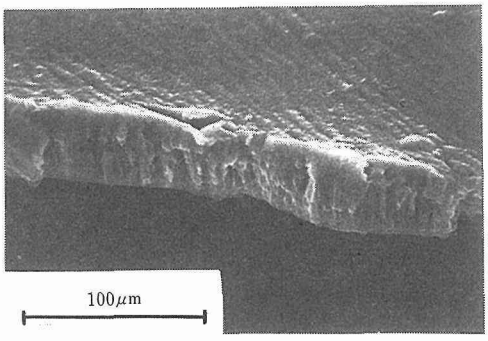


図6　Cu上に蒸着したNb/Ti皮膜の構造（×400）

試料を真空中で約750K以上に加熱した場合，ある時間が経過すると，表面にTiのオージェピークが観測される。図7に真空中，823Kで2時間加熱後のオージェチャートを示す。図7からTiと共に，加熱によりCも表面に濃縮する事が分かる。

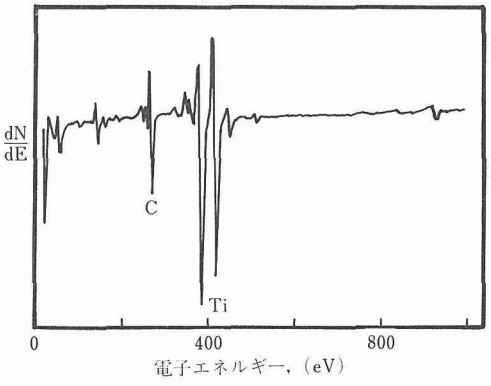


図7　Nb/Ti/Cuを823Kで2時間加熱後のオージェチャート

図7は，TiがNb膜中を通って，表面に濃縮する事を示している。TiがNb膜中を拡散により表面まで移動してくるとすると，表面にTiが観測されるまでの時間，tは，膜厚をx，拡散係数をDとすると，簡単には(1)式

のように表せる。

$$x=(2Dt)^{1/2} \quad \cdots\cdots (1)$$

したがって，Tiが，表面で観察されるまでの加熱時間を測定することにより，Nb膜中のTiの拡散係数を求めることができる。

図8にはこのようにして求められた拡散係数の温度依存性を示す。これから，拡散係数は748K～873Kの範囲で(2)式のように表せる。

$$D=1.31\exp(-231/T) \quad \cdots\cdots (2)$$

（拡散係数の単位はm^2/s，活性化エネルギーの単位はkJ/mol，温度の単位はK）

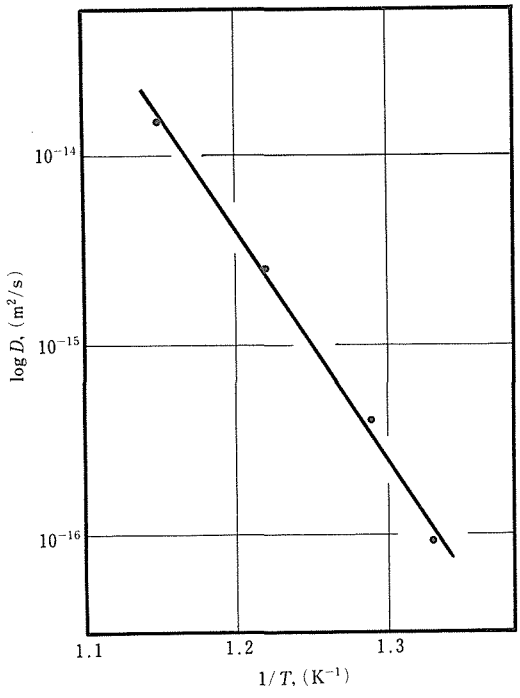


図8　Nb膜中のTiの拡散係数の温度依存性

4．3　考　　察

スパッタにより蒸着した膜中には，アルゴンガス中に存在する微量のCやOが蒸着中に巻き込まれ，不純物として存在していると考えられる。加熱をすると図7に示すようにCが表面に偏析してくる。偏析したCはTiとの結合力が大きいため，この結合力が駆動力となり，Tiが表面に濃縮するのではないかと考えられる。

Nb金属中のTiの拡散係数，Dに関しては，1898K～2348Kの間で，温度をTとすると(3)式のように表されるという報告がある。[2]

$$D=4\times10^{-5}\cdot\exp(-370/T) \quad \cdots\cdots (3)$$

（拡散係数の単位はm^2/s，活性化エネルギーの単位はkJ/mol，温度の単位はK）

温度範囲が異なるため完全な比較はできないが，近似的には，本実験で測定されたNb膜中のTiの拡散係数の値はバルク中の拡散係数に比べて，おおよそ10^5倍であり，活性化エネルギーもバルクの値の約1/2であることが分かる。このような値は，金属の表面拡散係数の値[3]に近いものである。

スパッタで蒸着した膜の構造は，蒸着温度や，雰囲気の圧力によっても異なるが，本実験の場合，図6に示されるように，膜は多くの柱状組織からできている。したがって，蒸着膜はバルクの材料に比べて隙間が多く，Tiは膜の中の柱状組織の表面を拡散し，表面に到達するものと思われるため，蒸着膜中の拡散係数はバルクの材料の場合に比べて非常に大きくなると考えられる。

4．4　小　　括

Cu基板上にマグネトロンスパッタ法により蒸着したNb膜の密着性に及ぼすTiの効果についての基礎的な知識を得るために，Cu基板にあらかじめTiを蒸着し，さらに，その上にNbを蒸着した試料について，真空中で加熱しながら表面組成の変化をAESにより調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1)　TiはNb膜中を通って，Nb膜表面に濃縮する。

(2)　膜中に不純物として含まれているCも表面に偏析する。

(3)　表面に偏析したCはTiとの結合力が大きいため，この結合力が駆動力となり，Tiが表面に濃縮するのではないかと考えられる。

(4)　TiのNb膜中の拡散係数の活性化エネルギーは約231kJ/molであった。この値は表面拡散の場合に対応する値である。

(5)　Tiは膜の中の柱状組織の表面を表面拡散により拡散し，表面に到達するものと思われる。

5　粉末X線回折による構造解析に関する研究

金属や合金の結晶構造には概して対称性が高い単純なものが多く，その結晶構造を粉末X線回折図形から求まる強度や回折角を用いて解析することは比較的容易である。しかしながら，結晶の単位胞を構成する原子の数も多く，秩序化した原子配列を持ち，複雑な構造を取る一部の金属間化合物や酸化物などの化合物格子の格子定数や原子の占有状態を粉末X線回折実験から決定する事はそれほど容易ではなかった。従来は単結晶を合成し，そのX線回折結果から解析することが基本であった。しかしながら，1969年に発表された中

性子の粉末回折結果を用いて結晶解析の精密化を行う画期的な解析手法，いわゆるリートフェルト法[4]の適用によって，粉末X線回折図形からの構造解析も，近年飛躍的に進展している[5]。

当研究所における研究対象も最近は簡単な金属，合金に留まることなく，金属間化合物，カルコゲナイド化合物，化合物半導体あるいは多元素酸化物と多岐に亙っている。これと共に，物性解明を進めるために結晶構造の精密化が必要とされてきた。そこで，粉末X線回折実験から，最終的にはリートフェルト法を用いた迅速で高精度な構造解析が可能なハード面及びソフト面での整備を行った。ところで，リートフェルト法を利用する場合，角度分散X線回折データと共に解析の出発点として結晶構造モデル（格子定数，空間群，原子座標等）を必要とする。したがって，未知物質の結晶構造解析を粉末X線回折のみから実行するのは必ずしも容易ではない。当面，未知物質からの粉末X線解析データについては，次の2つのプログラムから解析ができる。しかし，未知物質の解析に当たってはこれらのプログラムの使用者は電子顕微鏡やX線マイクロアナライザーなど他の手段を用いて対象とする物質あるいは対象とする相の構造や組成を可能な限り明らかにしておくことが望ましい。

5．1　回折線の指数付けプログラム

（ヴィサーの方法）

未知物質のX線回折図形については，その回折線の散乱角（2θ）のデータのみを用いて単位胞の格子定数，ブラベー格子などを決定する。この場合，結晶構造が不明な2種類以上の物質の混合状態については解析が不可能である。したがって，とくに未知物質について本プログラムによる解析に先立って，X線マイクロアナライザーなどでその物質が単一の組成となっていることを確認することが必要である。

本プログラムを実行するには散乱角についてのデータファイルを端末より予め作成する。なお，例としてラーベス相金属間化合物Mg_2Niについて作成されたデータファイルが**表1**に示されている。実行には最小20本の回折線が必要であり，実行時間の大部分はプリンターの出力に要する時間であることを付け加えておく。

5．2　プロファイル解析

（リートフェルト法）

リートフェルト法では，回折線の位置を与える格子定数に加えて，回折図形全体のプロファイルを与えているバックグランド，回折線の強度や形状を数値的に高精度に再現する結晶構造パラメーター（原子座標，その席占有率，温度因子等）を決定する。このリートフェルト法の原理は，i番目の回折データについての計算強度，$I_i(c)$と観測強度，$I_i(o)$との重み付き残差2乗和

$$S(x)=\Sigma w_i\,[I_i(o)-I_i(c)]^2 \quad \cdots\cdots (4)$$

を最小とするように1組のパラメーター，xを求めることから最も確からしい構造モデルを決定する。この解析結果の確からしさは次式に示されるR因子によって評価している。

$$R=\Sigma\,|\,I_i(o)-I_i(c)\,|\,/\,\Sigma I_i(o) \quad \cdots\cdots (5)$$

ところで，この$I_i(c)$は次式の様にブラッグ反射強度I_i^{B}とバックグランド強度I_i^{BG}の和で与えられる。

$$I_i(c)=I_i^{B}+I_i^{BG} \quad \cdots\cdots (6)$$

表1　ヴィサーの方法(プログラムヴィサーのコントロールファイル)

Line								
1．	MG2NI							
2．	11		1.54178					
3．								
4．	19.67	20.13	20.80	23.87	28.30	35.11	37.09	39.48
5．	39.96	40.20	40.93	44.26	45.14	45.80	49.07	52.49
6．	53.75	55.66	57.98	58.53	59.53	63.42	65.07	65.58
7．	67.03	69.70	72.58					
8．								
9．	END							

注）Line 1：コメント行
Line 2，3：パラメータ行，ブランクの場合は既定値
Line 4～7：データ行，8F10.5
Line 8：ブランク（1組のデータ終了後ブランク行挿入）(他のデータ，Line1～8の繰り返しも可)
Line 9：END（コントロールファイル終了）

このため，実際このプログラムを利用する場合には，例えば2θ ＝20～100°の角度範囲で2/100～5/100° 間隔のステップスキャンによって回折強度の測定を行わなくてはならない。これらの強度データ総てを対象にして解析を行うことにより，回折線の分離が難しい複雑な回折パターンを示す物質についても結晶構造の精密化と同時に正確な格子定数を求めることが可能である。[4],[5]

稀土類金属間化合物$LaNi_5$についての本プログラムを用いた解析結果を参考例として図9に示す。観測値(黒点：・)と計算値(実線：—)は良く一致し，構造が精密化されている。この場合，R値は約9％であった。

なお，本プログラム(リートフェルト法)の当研究所への移植に快く同意して下さった無機材研，泉富士夫氏に深く感謝いたします。

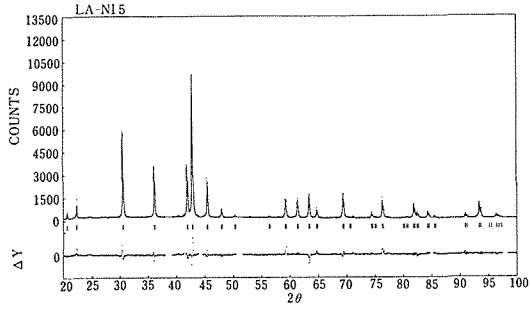


図9　$LaNi_5$の粉末回折プロファイルとリートフェルト解析の結果。観測値(・)と計算値(—)，ΔYは観測値と計算値の差を表している。

6 結　　言

本研究では金属薄膜同士の反応を積極的に利用して金属間化合物を合成するという新しい考え方に基づいて，特殊な構造を有する金属間化合物を合成し，その構造を解析することにより，新しい金属間化合物を開発するための基礎的研究として，(1)薄膜を基板上に蒸着させたときにどのような反応が生じるか，(2)蒸着した薄膜の密着性にはどのような界面反応が寄与するか，(3)薄膜中でどのような物質移動が生じるか，(4)生成した化合物の結晶構造をいかに精密に解析するか，という4項目の研究を行った。

これらの研究に関する主な結論は以下の通りである。

(1)　蒸着した物質は基板と電子をやり取りをして密着していくが，この反応は蒸着物質の厚さが単層程度までである。

(2)　SUS304，SUS321 ステンレス鋼上にAl_2O_3 を蒸着した場合，SUS321ステンレス鋼上では Ti－O－Al 結合が生じているためにSUS304 ステンレス鋼上に比べてAl_2O_3との密着性が優れていることが分かった。

(3)　薄膜中の物質移動は表面拡散支配であり，移動速度は通常のバルク物質よりも桁違いに大きい。

(4)　リートフェルト法を用いた迅速で高精度な構造解析手法の準備ができた。

参 考 文 献

1）土佐正弘，吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，50(1986)，915.
2）金属データブック：日本金属学会編，(1984).
3）Bonzel, H. P. ：Structure and Properties of Metal Surfaces, Maruzen, (1973), 248.
4）Rietveld, H. M. ：J. Appl. Crystallogr., 2(1969), 65.
5）泉 富士夫：日本結晶学会誌，27(1985)，23.
6）泉 富士夫：鉱物学会誌，17(1985)，37.

イオンビームによる金属表面の微視的構造変化に関する基礎研究

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
斎藤一男，松島忠久
機能材料研究部
浅田雄司*，笹野久興
極低温材料研究グループ
前田　弘
昭和60年度

要　約

イオンビームを利用して非平衡状態における原子打ち込みあるいは原子混合を行い，金属表面，薄膜材料の微視的構造，組成を制御する方法は，熱平衡状態図にとらわれずに低温でも可能なプロセスであるため，新しい構造・組成制御法として注目されている。

本研究では，超伝導性化合物MoNをイオンビーム法により合成することを試み，その構造変化と超伝導特性を調べた。その結果，窒素イオンビームの照射によりMo 薄膜の超伝導遷移温度は，約7 Kまで上昇し，それはB1型のMoN化合物の形成によることが明らかになった。B1型MoNの電子構造の検討から，実際のB1—MoNは，窒素空孔を含んでいることが推測された。

また，磁気記録媒体CoNi—N系合金薄膜をイオンビーム法により作成し，熱処理による構造変化と磁気特性変化を調べた。その結果，窒素イオン注入によってCoNi薄膜の磁性は消失するが，その後の熱処理によって飽和磁化や保磁力は，2段で回復することがわかった。えられた保磁力の最大値は，従来のものの7割程度であった。

1　緒　言

イオンビームを利用する原子打ち込み法は，局所的な超高温，超急冷，超高圧状態などの非平衡状態での原子混合あるいは原子挿入法である。したがって，熱力学的な制約なしに金属表面，薄膜の微細構造や組成を制御することが可能となり，従来法では作製することが困難な非平衡物質材料を創製することが期待できる。本研究は，イオンビームを利用して金属表面，薄膜の物性，特性を改変するための基本原理と機構を明らかにすることを目的として，まず，イオンビーム法により超伝導性MoN化合物薄膜の合成を試み，その構造変化と超伝導性との相関を調べた。次に，イオンビームを利用して磁気記録媒体CoNi—N系合金薄膜を作製し，その後の熱処理による構造変化と磁性との相関を調べた。

現在の所属：*構造制御研究部

2　イオンビームによるMoN系超伝導性薄膜の構造変化と超伝導特性

エネルギー・バンド理論計算の結果，B1型構造のMoN化合物は，～30Kという高い超伝導遷移温度Tcをもつと予測されている。[1),2)] それ以来，各種の方法でB1型MoN化合物の合成が試みられているが，[3),4)] B1構造が本質的に非平衡構造であるため，安定で理想的なB1型MoN化合物を作成することは困難であると言われている。本研究は，イオン注入法によりMoN化合物薄膜を作製し，その構造変化と超伝導特性との関連を明らかにすることを目的とした。

2．1　実験方法

マグネトロン・スパッタ装置を使用して，ガラス基板上にMo薄膜を100～150nmの厚さに蒸着した。これらのMo薄膜に加速電圧125～150KeVでN_2^+イオンを室温で注入した。注入量は，1×10^{17}から16×10^{17} イオン/cm^2の範囲で10種の注入を行った。N_2^+ イオンの平

均飛程は，約70～80nmと計算され，ほぼMo薄膜の中央部の深さに対応している。注入試料の電気抵抗およびTc測定は，4端子法で液体ヘリウム温度（4.2K）までの低温領域で行った。注入試料の構造変化は，X線回折法，オージェ電子分光法（AES），X線光電子分光法（XPS）で調べた。また，注入表面の硬さ変化を微小硬度計により測定した。

2．2　実験結果

2．2．1　電気抵抗測定

図1は，Mo薄膜への窒素イオン注入量と超伝導遷移温度Tcとの関係を示した。遷移温度Tcは，1×10^{17} cm^{-2}から$5\times10^{17}cm^{-2}$までの注入量でほぼ直線的に増加することがわかる。その注入量範囲では，遷移幅は

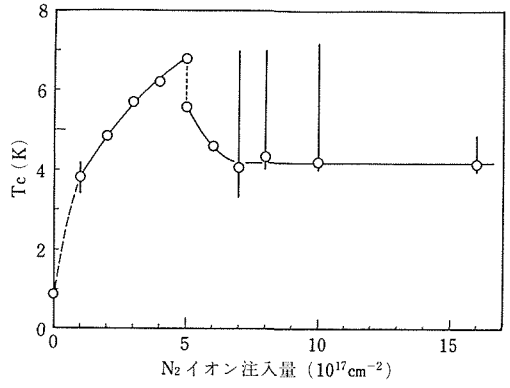


図1　窒素注入量にともなうMo薄膜の超伝導遷移温度Tcの変化

0.3K以下と小さく，$5\times10^{17}cm^{-2}$の注入量でTcは最大値6.8Kに達した。抵抗－温度曲線の1例を図2に示す。$5\times10^{17}cm^{-2}$の注入に対して，遷移過程が明確な2段階で起こっており，それぞれ遷移温度は，5.6Kと6.8Kであった。高濃度注入では，Tcを抵抗変化の中点とした場合，そのTcは実質的に増加しないが，遷移幅はかなりひろがる傾向を示した。遷移開始温度は，

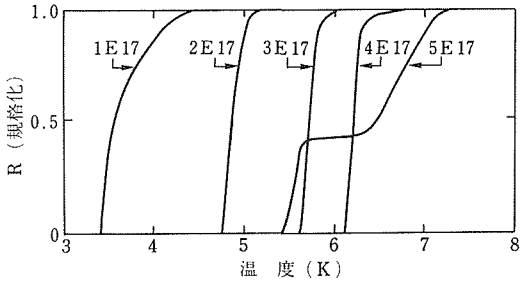


図2　$5\times10^{17}/cm^2$までの窒素注入試料の抵抗－温度曲線

$7\sim10\times10^{17}cm^{-2}$の注入量範囲でおよそ9Kであった。

室温における抵抗値及び残留抵抗比（RRR）の値を窒素イオン注入量の関数として図3に示す。その残留抵抗比RRRは，窒素注入量の増加とともにわずかに減少し，$16\times10^{17}cm^{-2}$では1より小さくなる。室温抵抗は，注入量とともにほとんど直線的に増加し，図中に示されるように勾配の異なる2つの過程が存在することを示唆している。すなわち，注入初期過程は，後に述べるように，γ-Mo_2NからB1型MoNの形成過程であり，注入後期は，六方晶δ-MoNの形成・成長過程に対応すると考えられる。

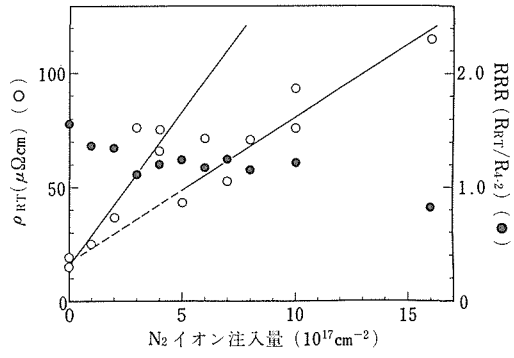


図3　窒素注入にともなう室温抵抗(白丸)と残留抵抗比(黒丸)の変化

2．2．2　AES分析

注入した窒素の深さ分布をAES分析により調べた。図4にその結果を示す。Mo薄膜の厚さは，約150nmである。深さ分布をえるためのArイオンによるスパッタ速度は，1nm/minである。AES分析結果から，濃度分布曲線は，$1\times10^{17}/cm^2$から$5\times10^{17}/cm^2$までの

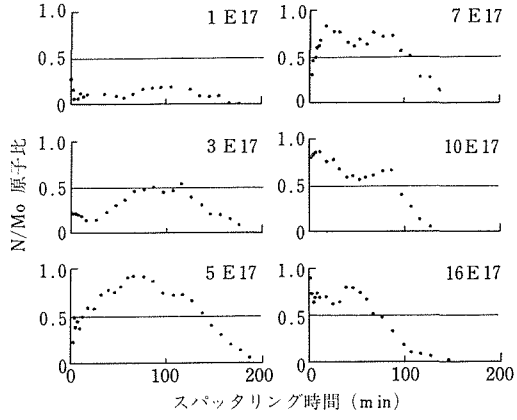


図4　窒素注入したMo薄膜中の窒素分布

窒素注入量では，しだいにその高さを増すが，それ以上の高濃度注入になると，ピーク位置が試料表面側に移行するとともにその高さは減少する傾向を示すことがわかる。この結果は，窒素注入にともなう表面スパッタ現象によるものである。

2．2．3　X線回折

Mo薄膜中の注入窒素の分布は，AES分析結果をみてもわかるように，一様ではないが，注入膜の構造変化をX線回折法により調べた．**図5**は，種々の注入量にともなうX線回折図形の変化を示したものである。

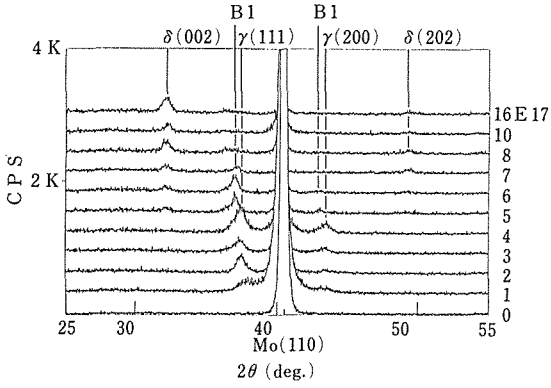


図5　窒素注入したMo薄膜からえられたX線回折パターンの注入量にともなう変化

スパッタしたままの状態のMo薄膜は，bcc構造であり，(110)や(200)等の回折線を示し，その格子定数は，a＝0.314nmであった。$1\times10^{17}/cm^2$の注入後に，Mo(110)の両脇に立方晶γ-Mo_2Nの回折線が出現し，その格子定数は，a＝0.416nmであった。その後，$5\times10^{17}/cm^2$の注入で，γ-Mo_2N回折線の位置から少しずれた位置に新しい回折線が現れ，その格子定数は，a＝0.420～0.422nmであった。この値は，B1型MoN相に対する予測値に等しいことから，B1-MoN相の形成を示すと考えられる。また，このB1-MoNの回折線が出現すると同時に，六方晶γ-MoN相の回折線が現われることがわかった。この結果は，B1-MoN相が，ある注入量範囲で熱力学的に安定な六方晶δ-MoN相と共存していることを示している。δ-MoN相の格子定数は，a＝0.572nm，c＝0.556nmと求められ，注入量の増加とともに，δ-MoN回折線が優先的に成長する。

2．2．4　XPS分析

薄膜中の窒素とモリブデン原子の電子状態を調べるために，芯電子レベルのXPSスペクトルを測定した。その結果，N_{1s}およびMo_{3p}ピークの結合エネルギーシフトが起こり，その値は，深さとともに変化し，窒素の最大濃度付近で最も大きくなることがわかった。**図6**には，こうしてえられたエネルギーシフトの最大値を窒素注入量の関数として示した。ここで，注目すべきことは，Mo_{3p}，$Mo_{3d5/2}$のMoの芯電子レベルのエネルギーシフトは正であるのに対し，N_{1s}のエネルギーシフトは負となることである。これは，注入試料中では，Mo原子からN原子側に電子が移動し，いわゆる電荷移動が起こっていることを示す結果である。そして，その電荷移動は，ちょうど$5\times10^{17}/cm^2$の注入量に対して最大となり，それ以上の注入量ではほとんど一定となるか，あるいはわずかに減少する。本実験でTcの最大値は，$5\times10^{17}/cm^2$の注入量でえられているが，そのとき，MoからNへの電荷移動が最大となるこ

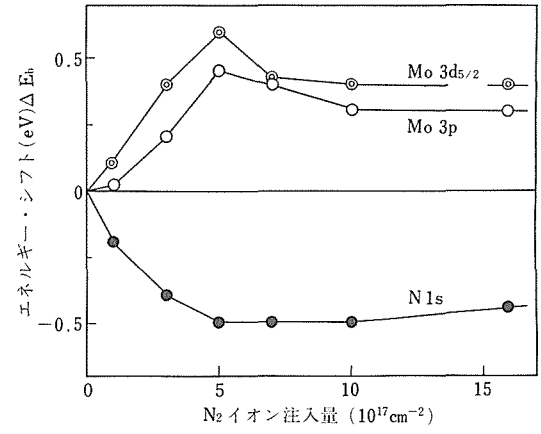


図6　窒素注入にともなう芯電子レベルの結合エネルギー変化

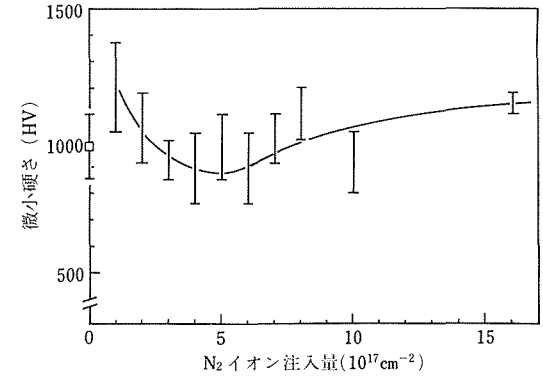


図7　窒素注入にともなうMo薄膜の微小硬さの変化

とを示す重要な結果である。

2．2．5　微小硬さ測定

窒素注入したMo薄膜の硬さを比較的軽い荷重5gfを使用して微小硬度計により測定した。測定される硬さの値は，下地のガラス基板の硬さの影響を受けるので未注入状態の硬さと比較した相対的な硬さを与えているとみなすべきである。**図7**にその結果を示す。データに多少のばらつきがあるけれども，$5\times10^{17}/cm^2$の臨界注入量のあたりで硬さの極小が観察される。このような硬さの変化は，注入試料の相変態にともなうTcの変化と相関があることを示唆している。

2．3　考　察

2．3．1　構造変化

X線回折法により，窒素注入したMo薄膜の構造変化は，次のような順序で起こることが示された。

bcc Mo → cubic γ-Mo_2N → B1-MoN
→ hexagonal δ-MoN

ここで，立方晶γ-Mo_2N格子は，幾何学的見地から，擬B1構造すなわちB1構造の窒素副格子の半分が空孔となっている欠陥を含むB1構造とみなすことができる。したがって，γ-Mo_2N相からB1-MoN相への相変態は，その窒素副格子の空孔サイトを埋めて行くことによって連続的に進行すると期待される。

理想的なB1型MoN化合物の電子エネルギー・バンド構造は，Papaconstantopoulosら[5]によって計算されており，そのフエルミ・レベルは，高エネルギー側の主にMoのd-t_{2g}状態からなる反結合バンド内に位置することが示されている。リジッド・バンドモデルの枠内で，窒素副格子の空孔は，価電子の有効数を減少させ，フエルミ・エネルギーを下げることになるので，欠陥を含むB1構造を安定化することが期待される。

特に，初期の窒素注入の段階では，γ-Mo_2Nのような窒素不足のB1構造が，照射欠陥特に空孔の存在下で安定な形で核形成することが考えられる。注入量の増加につれて，窒素空孔は，統計的にしだいに埋められて欠陥を含むγ-Mo_2N相は，よく秩序化したB1構造に近づく傾向を示すであろう。さらに高濃度注入になると，B1-MoN相は，熱力学的により安定な六方晶δ-MoNに変化して行くと考えられる。

2．3．2　超伝導性

図1の結果が示すように，注入試料の超伝導遷移温度Tcは，注入量依存性をもち，これは先述の注入薄膜の構造変化と密接な関連があると思われる。

まず，窒素注入量にともなう初期のTc変化についてB1構造をもつMoN相中の窒素空孔の影響を考える。強結合理論から，超伝導遷移温度Tcは，電子－フォノン結合定数λに依存する。MoN化合物の場合は，その結合定数λは，重い金属Moと軽い非金属Nからの寄与の2つに分解されて，次のように表わされる。

$$\lambda=\frac{N(E_F)\langle I^2_{Mo}\rangle}{M_{Mo}\langle\omega^2_{Mo}\rangle}+\frac{N(E_F)\langle I^2_{N}\rangle}{M_{N}\langle\omega^2_{N}\rangle} \qquad (1)$$

ここで，$N(E_F)$は，フエルミ・エネルギーE_Fにおける状態密度，$\langle I^2\rangle$は，フエルミ面で平均化された電子－フォノン行列要素，Mは原子の質量，$\langle\omega^2\rangle$は平均のフォノン周波数である。我々のXPS測定結果では，フエルミ・レベル近傍における価電子バンドのスペクトルは，初期の注入量範囲でほとんど変化がないことがわかった。この結果は，MoN_x($0.5\leq x\leq1.0$)と表わしたときの窒素空孔濃度$1-x$の変化に対して全体の$N(E_F)$がほとんど変化しないという Papaconstantopoulos と Pickett の計算結果と一致している[6]。したがって，初期のTc変化を単純に全状態密度$N(E_F)$の変化に帰着させることは無理である。

そこで，初期の注入段階でMo原子からN原子への電荷移動が起こり，その電荷移動量が窒素注入とともに増加するという事実が重要になってくる。この結果は，MoN_xのエネルギー・バンド構造が，xの変化とともに，非リジッド・バンド的に若干変化し，窒素空孔が減少するとともに，フエルミ・レベル近傍に新しくN_{2p}状態が現われ，その結果として主にMoのd状態からその新しいN_{2p}状態への電荷移動が起こることを示唆している。したがって，Mo-N結合の共有性は，一部破れて，Mo-N格子にイオン性が付与されることになり，この電荷移動が注入試料の超伝導性と相関をもつと考えられる。伝導電子は，裸のイオン電荷を遮蔽する強い傾向をもつので，MoN格子のイオン結合性の増加は，電子－フォノン相互作用$\langle I^2\rangle$を増大させ，それによりTcの増加をもたらすと考えられる。別の見方は，NbC化合物に対して提案されたp－d散乱機構により与えられる[7]。もし，MoNの場合も，フエルミ・レベルの直上に空のN_{2p}バンドが存在するならば，フォノン異常やフォノン軟化が誘起され，Tcの増加をもたらすと考えることができる。

以上のように，初期のTc変化は，B1構造 MoN の窒素空孔の存在を考慮し，その電子－フォノン結合定数λの立場から定性的に理解できた。しかし，実際に，観測されるB1-MoNの Tcは，理論的な予測値よりもかなり小さい。これは，注入試料の不均一性や各種の照射欠陥の存在に起因すると考えられる。

最後に，Mo薄膜の窒素注入にともなう硬さの変化は，

Mo-N格子の結合性の変化に関連すると考えられる。すなわち，$1\times10^{17}/cm^2$ の注入による初期の硬さ増加は，Mo_{4d} と N_{2p} 状態が強く混成している低エネルギー側の結合バンドに電子を満たすことによって共有性のMo-N結合が生じたと考えられる。注入量が増加すると，付加される電子は，高エネルギー側に位置する反結合バンドを満たすようになり，その共有結合性は一部こわれて，イオン結合的な性格をもつようになる。この結合性の変化が，硬さの実質的な減少をもたらすと考えられる。六方晶δ-MoN相の形成期に対応するその後の硬さの増加は，B1型構造と異なる電子構造および原子構造をもつδ-MoN相の硬さを反映していると思われる。

2．4　小　括

窒素イオンを注入したMo薄膜の構造変化は，正方晶γ-Mo_2NからB1型MoNが形成され，最終的に安定な六方晶δ-MoNに変態した。超伝導遷移温度Tcは，注入初期に増加し，$5\times10^{17}/cm^2$ で最大値6.8Kに達した。初期のTc増加は，Mo原子からN原子への電荷移動量が注入量とともに増加する段階に対応することから，B1構造のMoN中の窒素空孔を考慮した電子構造の立場から理解された。注入Mo試料の硬さ変化は，構造変化にともなう共有結合性からイオン結合性への変化によると考えられた。

3　イオンビームによるCo-Ni系磁性薄膜の構造変化と磁気特性

Co-Ni系合金薄膜は，高密度磁気記録媒体の一種として知られている。実際に，多量の窒素を含むCo-Niスパッタ薄膜を280°C以上で熱処理すると磁化曲線において角型性のよい高保磁力の磁性薄膜がえられることが報告されている[8),9)]。本研究では，イオンビーム法によって窒素をCo-Ni薄膜に注入し，その後の熱処理による構造変化と磁気特性の変化を調べることを目的とした。

3．1　実験方法

高周波2極スパッタ法により，液体窒素で冷却したガラス基板及び石英ガラス基板上に，厚さ約100nmの $Co_{70}Ni_{30}$ 及び $Co_{90}Ni_{10}$ 合金薄膜を作製した。それらのCo-Ni合金薄膜に，室温で加速電圧150KeV，1×10^{17} cm^{-2} の N_2^+ イオンを注入した。窒素注入した膜の組成分布は，AES分析により調べた。注入後の熱処理にともなう結晶構造の変化は，X線回折法により調べ，磁性の変化は，試料振動型磁力計を使用して測定した。

3．2　実験結果

本報告では，$Co_{90}Ni_{10}$ 薄膜の結果について述べる。

3．2．1　X線回折

図8は，厚さ120nmの $Co_{90}Ni_{10}$ 薄膜に，加速電圧150KeVで$1\times10^{17}cm^{-2}$の窒素イオンを注入し，その後350～450°Cの温度で熱処理したときの構造変化をX線回折法により調べた結果である。図8(a)は，蒸着後アニールした窒素を含まない $Co_{90}Ni_{10}$ 合金薄膜からの回折線を示し，それらは，稠密六方晶α-Coの(100)，(002)，(101)回折線に相当する。(b)は，窒素イオン注入した試料で，α-Coの(100)，(101)回折線は消失するのに対し，α-Coの(002)回折線の強度は増加する傾向を示した。(c)は，注入後350°Cで24h熱処理したもので，熱処理により窒化物の形成が起こり，斜方晶δ-Co_2Nの回折線が明確に現われてくると同時に，α-(Co, Ni)の(101)回折線が回復してくる。これは，注入した窒素の脱出にともなうα-(Co, Ni)相の出現と考えられる。さらに，350°Cで75hの熱処理を行うと，(d)に示すように(c)とほぼ同じ状態を維持している。350°Cで233hの熱処理後になると，前述のδ-Co_2Nの回折線は消えて，六方晶α-(Co, N)の回折線だけになり，注入前のスパッタしたままの状態(a)に近づくことがわかる。この段階では，注入した窒素は，ほとんど薄膜結晶内から脱出してしまうと考えられる。

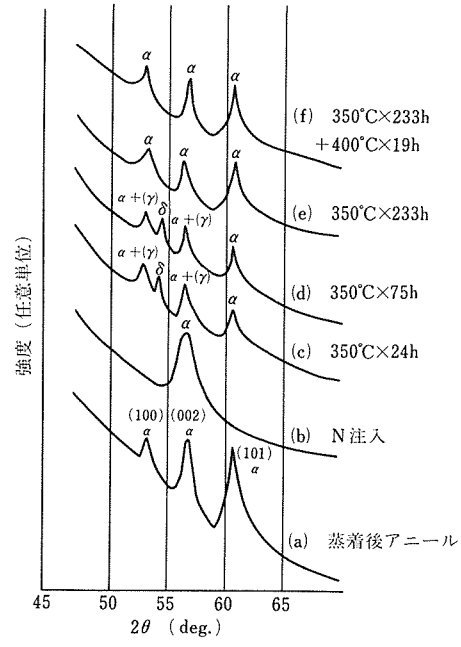


図8　窒素注入した $Co_{90}Ni_{10}$ 薄膜の350°C等温熱処理にともなうX線回折パターンの変化

3．2．2　AES組成分析

図9は，$Co_{90}Ni_{10}$薄膜に窒素イオンを$1\times10^{17}/cm^2$注入した試料について，AES分析法により膜内の組成分布を調べた結果である。この場合，スパッタ速度は約1.8nm/minで深さ分布の測定を行った。図からわかるように，膜表面側にはCがかなり多く含まれているが膜内部の混入はない。注入した窒素の濃度ピークは，スパッタ時間にして30minほどの位置，すなわち約50nmの深さに存在し，薄膜の厚さが120nmであるので，ほぼ中心部に達している。膜成分であるCoおよびNiの分布の様子とも比較して，注入した窒素は，膜内でほぼ均一に分布しているとみなすことができる。LSS理論にしたがって計算される注入窒素の分布は，ガウス分布となり，このようなむしろ平坦な分布にはならないはずであるが，今回の注入実験は，ビーム電流を大きくとって照射しているため，ビーム加熱の作用によって注入中に窒素の拡散が起こっている可能性が充分考えられる。

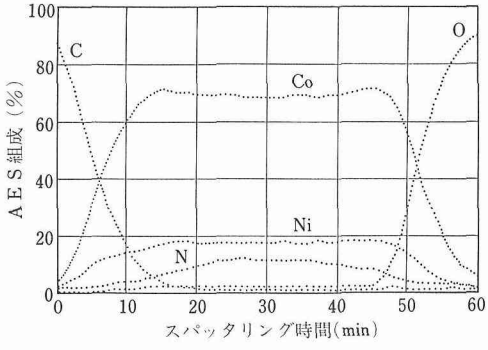


図9　$1\times10^{17}cm^{-2}$の窒素イオン注入した$Co_{90}Ni_{10}$薄膜のAES組成分布

3．2．3　透過電子顕微鏡観察

$Co_{90}Ni_{10}$合金薄膜に$1\times10^{17}cm^{-2}$の窒素イオン注入した試料を電子顕微鏡内で400°Cにおいて30～40min加熱処理しながら透過観察を行った。その結果を図10に示す。

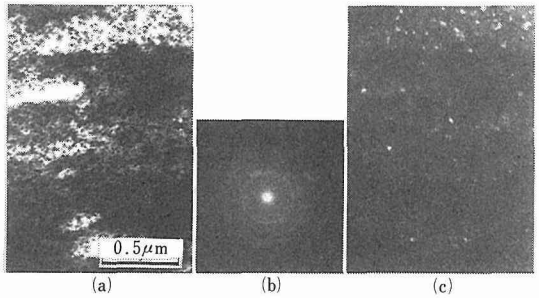


図10　窒素イオン注入した$Co_{90}Ni_{10}$薄膜の熱処理後の透過組織写真(a)，電子回折図形(b)，および暗視野像(c)

図10(a)は，Co-Ni薄膜の透過組織写真であり，球状の析出物が形成されている。その電子回折図形を(b)に示すが，環状の回折線は，斜方晶δ-Co_2Nの回折線によく対応するので析出物は$(Co, Ni)_2N$の窒化物であると考えられる。これらの回折環の一部から暗視野像をとると(c)に示すように，δ-$(Co, Ni)_2N$粒子が薄膜試料内に一様に分布していることがわかる。

3．2．4　磁気測定

窒素イオン注入により，Co-Ni合金薄膜の磁化は減少し，約2×10^{17}個/cm^2で非磁性になることがわかった。注入後の熱処理による磁化の回復の様子を図11に示す。飽和磁化の変化は，350°Cの熱処理で1～10h後で1段目の増加がみられ，10～80hにかけては停滞期が存在し，80～300h後にかけて再び増加を示し飽和値に達する。一方，保磁力は，1～10h後に1段目の減少を示し，10～80hにかけて明確な停滞期を経て，80h後から2段目の緩やかな減少を示す。このように，イオン注入したCo-Ni薄膜では，磁化の回復が2段階で起こることが見出された。これは従来の方法で作製された窒素を含むCo-Ni合金薄膜では起こらない現象であり，注入された窒素の特異な拡散挙動に関連していると考えられる。

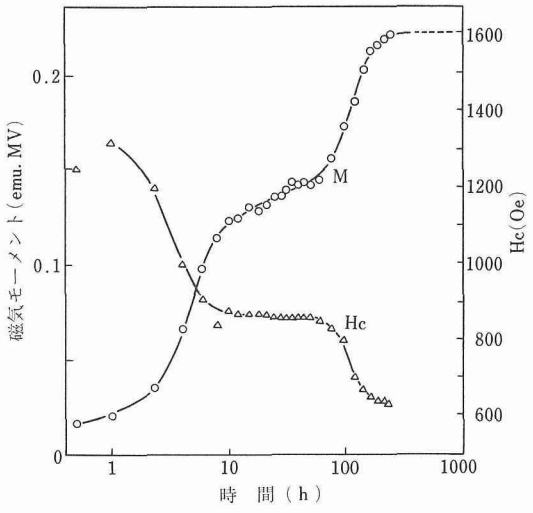


図11　窒素イオン注入した$Co_{90}Ni_{10}$薄膜の350°C等温熱処理にともなう磁性の変化

3．3　考　察

X線回折法により，窒素イオン注入したCo-Ni合金

薄膜の熱処理にともなう構造変化は，

α-(Co, Ni) ⟶ δ-(Co, Ni)$_2$N ⟶ α-(Co, Ni)

と表わされる。従来，窒素ガス雰囲気中でスパッタさせて作製した窒素を含むCo-Ni合金薄膜では，δ-窒化物相の形成は認められておらず，

α-(Co, Ni) ⟶ γ-(Co, Ni)$_3$N ⟶ α-(Co, Ni)

のように，γ-窒化物相が形成するとされている。また，熱処理にともなう脱窒素過程は，すべて1段で起こり，比較的急速に進行することがわかっている。これは，一般に窒素が結晶の格子間位置に入り，格子間拡散をすることに起因していると考えられる。また，六方晶γ-(Co, Ni)$_3$Nは熱処理温度において容易に分解し，解離したNは格子間拡散により膜外に急速に散逸するとみなされる。

一方，イオン注入された膜内には，γ-(Co, Ni)$_3$Nは形成されずに，δ-(Co, Ni)$_2$Nが形成されることは，イオン照射にともないγ-(Co, Ni)$_3$N相が欠陥構造となり，他の相に変態する可能性を示唆する。すなわち，γ-(Co, Ni)$_3$N相がイオン照射によって，Co, Ni原子が抜けて(Co, Ni)$_2$N組成のδ相に変態すると考えられる。その結果，δ相中の窒素は，Co空孔あるいはNi空孔との相互作用により強く束縛された状態になり，その拡散が抑制されることになる。したがって，窒素注入薄膜内の脱窒素過程は，点欠陥を含んだ形の(Co, Ni)$_2$N格子の形成により，窒素の脱出が遅延化し，その脱出過程が2段になると考えられる。このようにして先に述べた飽和磁化や保磁力が2段で変化することを理解することができる。

また，磁気特性を改善するという立場からすると，斜方晶δ-(Co, Ni)$_2$Nの形成は，δ-(Co, Ni)$_2$N ⟶ α-(Co, Ni)の変態過程を促進するわけではないので，磁気的性質の改善には直接寄与しない。とくに保磁力の値を向上させるためには，(1)薄膜多結晶の配向性を改善すること，(2)結晶粒界や粒内に非平衡非磁性相を分散させることが有効と考えられているが，今回のイオン注入実験では，特に結晶配向性の改善はえられなかった。また，非平衡非磁性相の導入については，むしろイオン注入試料の場合，熱処理によって熱平衡の安定構造が形成される傾向があることがわかった。

3．4 小 括

窒素イオンをイオンビーム法により注入したCo-Ni薄膜は，注入後の熱処理により，六方晶α-(Co, Ni)→斜方晶δ-(Co, Ni)$_2$N → 六方晶α-(Co, Ni)のように構造変化した。飽和磁化や保磁力の値は，熱処理によって改善されるが，その反応速度は遅い。注入材でえられた保磁力は，従来のCo-Ni合金系薄膜の値よりやや小さく500～600Oeであった。

参 考 文 献

1) Pickett W. E., Klein B. M., and Papaconstantopoulos D. A. : Physica 107B (1981) 667.
2) You-xiang Z. and Shou-an H., : Solid State Commun. 45 (1983) 281.
3) Linker G., Smithey R., and Mayer O. : J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) L115.
4) Ihara H., Kimura Y., Senzaki K., Kezuka H., and Hirabayashi M., Phys. Rev. B31 (1985) 3137.
5) Papaconstantopoulos D. A., Pickett W. E., Boyer L. L. and Klein B. M. : Phys. Rev. B32 (1985) 752.
6) Papaconstantopoulos D. A. and Pickett W. E. : Phys. Rev. B31 (1985) 7079.
7) Schwarz K. and N. Rösch : J. Phys. C : Solid State Phys. 10 (1976) L433.
8) Maeda M. : J. Appl. Phys. 53 (1982) 3735.
9) Maeda M. : ibid. 6941.

研 究 発 表

(口頭)

1) Nイオン注入したMo薄膜の超伝導特性，斎藤一男，浅田雄司，日本金属学会，1986.10.
2) Nイオン注入したCo-Ni薄膜の磁性，前田弘，斎藤一男，日本金属学会，1986.10.
3) イオン注入法により合成したMoN化合物薄膜の超伝導性と電子構造，斎藤一男，浅田雄司，日本金属学会，1987.4.
4) 金属間化合物TiAlへのN注入効果，斎藤一男，松島忠久，橋本健紀，辻本得蔵，古林英一，日本金属学会，1985.10.
5) TiNi/SiO_2ガラス界面のイオンビーム・ミクシング，斎藤一男，中村恵吉，岩本正哉，日本金属学会，1986.4.
6) Nイオン注入した金属間化合物TiAl表面の構造変化，松島忠久，斎藤一男，片野吉男，有賀武夫，勝田博司，日本金属学会，1986.10.

(誌上)

1) Superconductivity and structural changes of nitrogen-ion implanted Mo thin films, Saito K. and Asada Y. : J. Phys. F. Met. Phys. 17 (1987) 2273.
2) Ion mixing of the interface between TiNi/glass substrates, Saito K., Nakamura K. and Iwaki M. : Thin Solid Films. 147 (1987) 93.
3) Metallurgy of ion-implanted materials, Saito K. : Proc. 11 th Symposium on Ion Sources and Ion-Assisted Technology (1987), 589.
4) *Synthesis of superconductive MoN thin films by ion* implantation, Saito K. and Asada Y. : Proc. the Second Symposium on Surface Layer Modification by ion implantation (1986), 59.
5) Structural changes and superconductivity of nitrogen ion implanted Mo thin films, Saito K. and Asada Y. : Proc. the 18 th Symposium on Ion Implantation and Submicron Fabrication (1987), 61.
6) Structural changes and magnetic properties of nitrogen ion implanted Co-Ni thin films, Maeda H. and Saito K. to be published.

活性金属化合物の合成と物性に関する基礎研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究
製錬研究部
吉松史朗，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
材料物性研究部
大河内春乃，松本武彦，山田　圭，松下明行
昭和60年度

要　　約

新機能材料の創製に資するため，軽希土類元素及びガリウムを対象に，抽出，精製，合成，物性及び分析にかかわる種々の課題を選択的に取りあげ，二三の検討を行った。

(1) プラセオジム，ネオジムの高真空溶解精製実験を10kW電子ビーム溶解炉を用いて行い，4種の侵入型不純物元素（酸素，窒素，炭素及び水素）の中では水素のみが数＋ppmレベルまで除去されることを示した。

(2) 擬二次元結晶構造を持つK_2NiF_4型の正方晶La_2NiO_4単結晶を赤外イメージ炉を用いて育成し，ペロブスカイト層面に垂直なC軸方向と平行なa軸方向とでは電気伝導度，磁化率が顕著に異なることを示した。

(3) NaCl構造のプラセオジムりん化物の育成を石英封管による沃化物系化学輸送反応法により試み，生成沃化物の蒸気圧の関係でりん化物単結晶の育成には1300K以上の高温を要することが示唆された。

(4) 希土類元素－遷移金属の金属間化合物の合成について，CaH_2を還元剤とする還元拡散法の基礎実験を精密熱天秤で行い，還元反応は中間酸化物の生成を経て二段階（1000及び1300K付近）に進むことを示した。

(5) 二層構造のプラセオジム・フタロシアニン錯体を合成し，この錯体がDMF，TCB，ジクロロメタン等の溶媒中で赤，緑等のソルバトクロミズムを呈することを示し，さらに溶媒中での分子種を推察した。

(6) 鉄鉱石中のガリウムの抽出技術の開発に関連して，NaCl及び$CaCl_2$による酸化ガリウムの塩素化について調べ，Fe_2O_3，$CaCO_3$の共存は反応を促進するがCaO，SiO_2は反応の進行を阻害することを示した。

(7) 銑鉄中のガリウムの迅速定量法を確立するため，耐フッ化水素酸トーチを用いたＩＣＰ分析法について検討し，Ga 0.10%以上では内標準法，検量線法とも良好な結果を得た。多元素同時定量についても検討した。

1　緒　　言

活性金属化合物は機能素材のシーズ探索物質として期待されているが，原料金属の精製が難しい，単一相の化合物が得られにくい，並びに物性データが少ないなどの問題を抱えている。また原料金属の安定供給の面でも，新資源の開拓やその活用が望まれているものも少なくない。本研究では，種々の活性金属の中でも新機能材料の構成元素として重要視されている希土類元素並びに資源的な面で問題のあるガリウムを対象にとりあげた。

すなわち，希土類元素の関係では産出比が大きい割には量的用途の開発が不充分な軽希土類元素に重点を置き，原料金属（Pr，Nd）の高真空溶解精製，並びに機能性希土類元素化合物（La複酸化物，Prりん化物），遷移金属金属間化合物及び希土類元素有機錯体

(Pr・ジフタロシアニン)の合成と物性測定について検討した。

他方，発光素子や高速回路の半導体素子の構成元素として今後の需要の増大が期待されるGaについては，含Ga鉄鉱石を原料にして製造される銑鉄からのGaの抽出を想定して，中間原料としての重要性が予想される$GaCl_3$の合成反応並びに銑鉄中のGaの迅速定量法について検討した。

2 原料金属の高真空溶解精製

希土類金属には，通常，少量の金属系不純物のほかに，数1000ppmに達する多量のガス系不純物の(O,N,H及びCなど)が含まれており，その除去は希土類金属を新素材合成に応用するに当たり重要な課題である。しかし，これらのガス系不純物元素と希土類金属元素との親和力は極めて大きいので，その除去は容易ではない。いわゆるNbやTiなどの高融点の活性金属中のこれらの元素の除去に対しては電子ビーム溶解が極めて有効であるが，希土類金属への応用はほとんど試みられていない。本実験では融点近傍の蒸気圧が比較的低いPr,Ndを対象に，電子ビーム溶解を試みた。

2．1 実験及び方法

溶解試料には，市販の純度3N(REO)のPrロッド(直径10mm，長さ50～70mm，鉱油中保存)を用いた。表面酸化物層をヤスリ及びエメリー紙で除き，アセトンで充分に脱脂したのち，溶解実験に供した。溶解装置には日本真空㈱製の10kW電子ビーム溶解炉，溶解ルツボには水冷銅ハースを用いた。操業中における真空度の急激な低下によるフィラメントの損傷を避けるため，始めの20分間は段階的にビーム電流を増し，さらに20分間，定電流(0.25A)で本溶解を行った。この間，水冷銅ハースを30mm/min及び10mm/minの速度で往復させてロッド全体を溶融し，いったん炉冷したのち試料を裏返して同上の溶解操作を繰り返した。この繰返しを最高5回迄行った。溶解ずみの試料をアセトン中に保存し，随時，精密カッターで分析用試片に裁断し，さらにグローブボックス中で表面研削したのち化学分析に供した。

2．2 結果及び考察

2．2．1 Pr中のガス系不純物の挙動

図1及び**図2**に繰返し溶解の回数と不純物元素の除去率の関係を示した。黒丸印は数回の分析の平均値，丸印に付した棒の長さは標準偏差を表わす。1回の繰返し溶解で平均7%のPrの蒸発損失があった。図の除去率はその際，はじめのロッド中の各不純物元素が揮発せずにそのまま濃縮された場合を基準にして算出した値である。この仮定は，不純物の大部分が介在物である場合に，真空脱ガス自体の効果を知るうえで有用である。単純に始めのロッド中の不純物濃度を基準にしたときの除去率の大きさは，図中の点線からの片寄りで示される。

分析試料作成までの過程における汚染がないものとすると，始めのPrロッドにはO 3900±80，C 1150±200，N 680±80及びH 76±4 wt.ppmの各不純物元素が含まれており，これらのうち顕著な精製効果が見られるのは水素だけである。そのほか，酸素と炭素は連動して若干除かれ，窒素はむしろ濃縮される傾向にあることが示唆される。

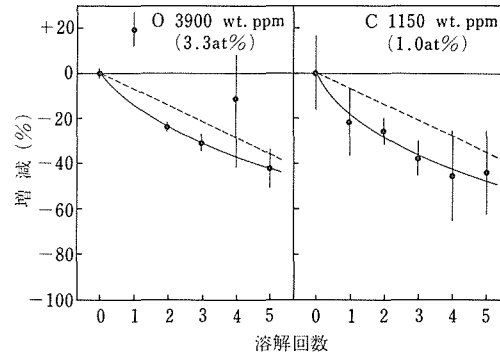


図1 Pr中の酸素濃度及び炭素濃度の溶解回数による変化

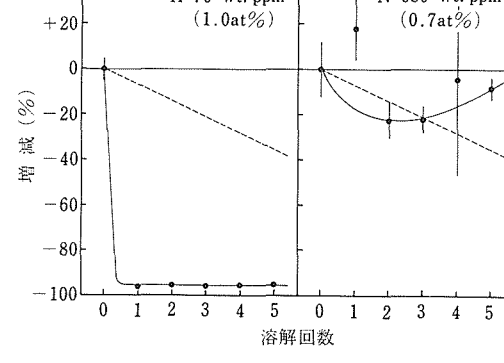


図2 Pr中の水素濃度及び窒素濃度の溶解回数による変化

2．2．2 Nd中のガス系不純物の挙動

表1にNdについての結果を示した。水素の場合を除けば，不純物元素濃度の増加の傾向が著しい。その原因の一つはゲッター効果であるが，その他にNdの著し

い蒸発による不純物元素の濃縮が考えられる。実際にNdの蒸発損失はPrの3倍以上あり，2回の繰返し溶解でほぼ半減した。他方，酸素1モル当たりの酸化物の標準生成エンタルピー($-\Delta H^0_{298}$)は1,800KJ[1]で，Prの場合と大差がない。蒸発損失の抑制には溶融温度の精密制御が必要であるが，通常の電子ビーム溶解装置には構造上及び安全上の観点から測温系が具備されていない。操業は覗き窓を通しての溶解状況の観察と経験的なビーム電流値の選択で行われ，本実験ではPrもNdも同じ電流値で溶解された。

表1　Nd中のガス系不純物元素(ppm)

溶解回数	0	1	2	3
O	5000	8900	9700	4200
C	400	500	450	640
H	3	3	2	3
N	140	350	390	140

2．2．3　その他

溶解前後の試料断面を研磨してEPMAで観察した。研磨面の再酸化が著しいので，研磨後，直ちに金蒸着を施した。窒素については固溶窒素しか見いだされなかったが，酸素の場合には固溶酸素のほかに多数の介在物が観測された。本実験では，このような介在物が電子ビームの衝撃により分解除去されることを期待したが，顕著な効果は見いだされなかった。高融点の活性金属の場合には揮発性の低級酸化物が生成され，それが脱酸効果に大いに寄与しているが，希土類金属についてはそれらに関する熱力学的数値や実験データが乏しく，現時点では精製機構の推論が難しい。

3　機能性希土類化合物の合成と物性測定

希土類元素化合物には，希土類元素の持つ内殻の4f電子の存在や寸法効果等に基づく構成元素としての優れた性質によって，種々の特異な物性の発現が期待されるものが少なくない。ペロブスカイトはその代表的な例の一つであるが，本研究ではペロブスカイトの関連構造物質で，金属－半導体遷移や2次元的な反強磁性の現象で関心が持たれるK_2NiF_4構造の正方晶La_2NiO_4の合成を試みた。また，そのほか，NaCl型の結晶構造を有する等原子比りん化物で，電気的性質などで関心が持たれるPrPなどの合成を試みた。

3．1　正方晶La_2NiO_4の合成

$$La_2O_3(s)+NiO(s)=La_2NiO_4(s)$$

の固相－固相反応は1073K以上の高温域で進行するが，非酸化性雰囲気下では$La_2NiO_4=La_2NiO_{4-x}+\frac{1}{2}xO_2$の反応により酸素の一部が解離し，正方晶から斜方晶に転ずる原因となる[2]。本実験では，空気ないし酸素流通下での合成を行った。

原料粉末には純度3N upのLa_2O_3粉末（ローヌプラン製）及び試薬特級のNiO緑色粉末（小宗化学製）を用い，いずれも含有水分を除くため1273K24時間，空気中で焼成した。両者をモル比1：1の割合で採取し，ボールミル（陶磁製）で24時間以上の乾式混合を行い，さらに節分して200mesh以下にし実験に供した。

空気中で1473K，24時間単位の連続焼成を繰り返した場合の，反応生成物のX線回折結果を図3に示す。

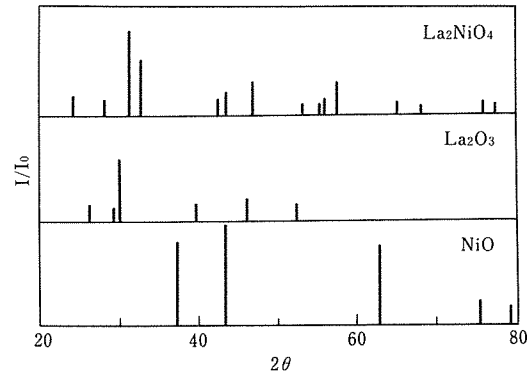


図3　反応生成物(La_2NiO_4)のX線回折結果

この温度では24時間焼成でも100％近く反応が進行するが，焼成時間の増大とともに2θで31°付近にあるLa_2NiO_4の主回折ピークが鋭くなり，より完全な反応の進行が示唆された。また，回折パターンはGolubら[3]がLa炭酸塩とNi水酸化物から合成したLa_2NiO_4のそれとほぼ一致した。反応の進行とともに試料粉末は顕著に収縮し，また焼成時間の増大とともに反応生成物の黒色は青味がかった黒色へ微妙な色調の変化を呈した。また，図4に1823K，酸素気流中で焼成した場合のLa_2NiO_4の生成率と時間の関係を示す。この温度では約30分で反応がした。なお，生成率は主回折線のピーク面積と検量線から評価した値である。

3．2　単結晶の育成と物性測定

La_2NiO_4は高融点のため通常のルツボ融解が難しく，また常温付近では導電性が悪いので高周波溶解も難しい。そこで，ハロゲンランプ赤外イメージ炉による帯溶融を試みた。原料粉をロッド状(径10mm，長さ70mm)

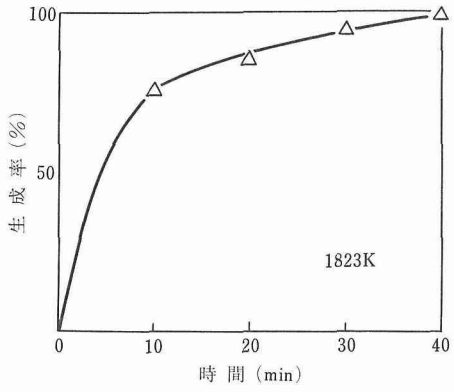


図4　La_2NiO_4の生成率と反応時間の関係
（1823K，酸素気流中）

に加圧成型した後，酸素気流中で1823K，30分間予備焼成して得たLa_2NiO_4ロッドをイメージ溶融に供した。ロッドを毎分約30回転の割合で回転させつつ，その一部を赤外線集光加熱で局部的に溶融し，さらに2 mm/hの速さで溶融部の移動を行い，単結晶化した。なお，反応管内には空気を5 l/minの速さで流した。

育成直後のロッドは光沢のある円滑表面であったが，デシケータ中に数日放置したところ表層部が細片となって脱落し，中心部のみが残った。これを**図5**に示す。この中心部は比較的安定しており，表層部のような顕著な崩壊は認められない。また，La_2NiO_4の融点は未知であるが，ほぼ2023K前後と判定された。

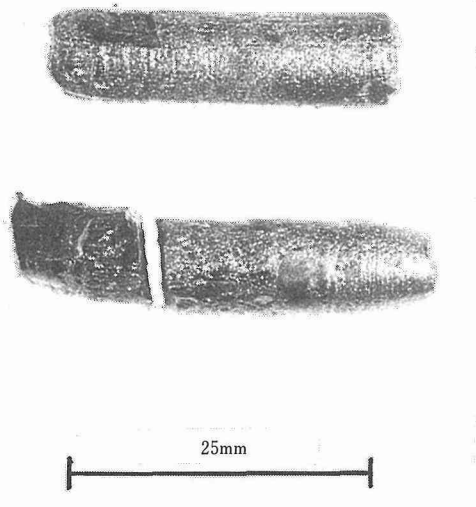


図5　La_2NiO_4単結晶

この育成ロッドをX線解析により調べたところ，ほぼロッドの長さ方向にC軸を有する正方晶の単結晶であることが示唆された。そこでさらに精密な方位測定を行った後，結晶方位にあわせて3×2 mm大の試片を切り出し電気伝導度及び磁化率の測定を行った。電気伝導度は室温付近で0.1から10Ω cmの値で，C軸方向（ペロブスカイト層に垂直な方向）で抵抗値が大きく，a軸方向（ペロブスカイト層に平行な方向）で小さいことがわかった。また，外磁場をa軸に平行に置いた場合よりもC軸に平行に置いた場合の方が磁化率が若干小さくなり，電気伝導度とともに結晶異方性が見いだされた。

3．3　PrPの合成

PrPは前記のようにNaCl型の結晶構造を有するが，閃亜鉛型結晶構造を持つGaPやBPと同様に化学輸送法による単結晶育成が可能か否かに関心が持たれている[4]。Mironov[5]は沃素の関与する輸送法でサブミリサイズの結晶を得たと報告しているが確証はない。

本実験では，まず，PrPの直接合成を試みた。石英ルツボに赤りん1 gを入れ，あらかじめ黄りん化したのち，ルツボごと別の石英管の一端に置き，さらにその石英管の中央にPr金属粉4 gを充填し，管内を5×10^{-4}mmHgに真空排気後，他端を溶封した。りん部を573K，Pr金属部を873Kに加熱して2日間保持したところ，ルツボは破損したが内部のPrは黒色の塊状物に変化した。この塊状物は**図6**のX線回折結果に示されるよう単一相のPrPであった。さらに，

$$2\,PrP(s) + 3\,I_2(g) = 2\,PrI_3(g) + \tfrac{1}{2}\,P_4(g)$$

で表わされる輸送反応により単結晶の育成を試みた。内径8 mm，長さ20 cmの透明石英管4本に上記の合成PrP各1gを加え，さらにI_2 27.4，46.7，90.1及び138.5mgを真空封入した後，試料が位置する反応部を1073K，析出部を1273Kに保ち，100時間加熱した。高温側

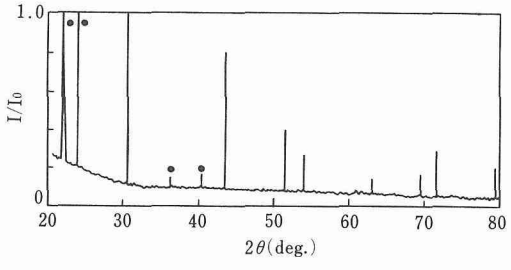


図6　反応生成物（PrP）のX線回析結果
（CuKα，40kV，20mA，黒丸印はシーロン膜）

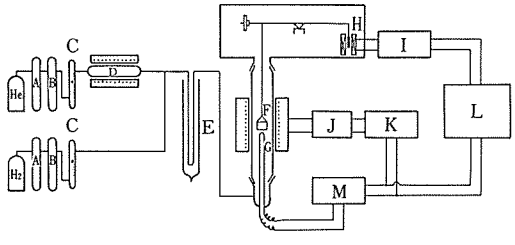
を析出部に選択した理由は，上記の反応が発熱反応であるというMironouの報告に基づく。加熱後，反応管内の析出物を検討したところ，沃素量46.7mgのものでは，極微量の微細なひげ状結晶が見いだされた。この沃素量は，他の実験例で経験的に知られている輸送剤の最適量（5mg/cm^3）に相当する。他方，反応部の方には淡緑色のPrI_3や過冷りんの生成が認められた。従って，反応部では上記の反応が右側に進行していることは明らかであるが，PrPの析出が顕著に進まぬ原因はPrI_3の蒸気圧が1073K付近ではまだかなり低いことにあると推察される。

4　遷移金属系金属間化合物の合成

希土類元素のような高活性元素を含む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。従来のCa還元剤を用いる方法では，Caの溶融(1121K)と同時に多大の発熱を伴う爆発的な還元反応が起り反応の制御が困難である。一方CaH_2を還元剤とすると，還元反応が起る以前にCaH_2が溶融し反応物質中に分散浸透し，更にCaH_2の分解が吸熱反応であることにより還元反応の全発熱量がCaの場合の約½程度になることが予想される。そこで本研究では，CaH_2を還元剤とした還元拡散法について熱重量分析及びX線回折により基礎的に研究した。

4．1　実験装置及び方法

図7に熱重量分析装置の概略図を示す。内径35mmφのアルミナ製反応管内に試料を充填した石英製バスケット（外径10mmφ，高さ10mm）を石英製吊り手(外0.5mmφ）にて吊す。天秤の平衡からのずれは差動トランスにて検出され増幅器を経てXY記録計に入力される。更にバスケット直下の温度をPt-PtRh熱電対にて検出，エレクトロメーターでインピーダンス変換した後XY記録計に入力し，温度－重量変化曲線を得る。加熱用電気炉は，プログラム温度調節器とSCRの組み合せにより定速昇温･降温される。又実験中反応系内は，He-H_2混合ガス比を変ることにより水素分圧を一定に保った。He，H_2ガスはそれぞれ，シリカゲル，P_2O_5，液体窒素，CaH_2，ガスクリーンにより脱水，脱酸して用いた。



A：シリカゲル　B：P_2O_5　C：流量計　D：脱酸剤　E：液体窒素トラップ　F：石英バスケット
G：熱電対　H：差動トランス　I：増幅器　J：SCR　K：温度調節器　L：X記録計
M：エレクトロメーター

図7　熱重量分析装置概略図

希土類元素(RE)にLa，Ce，Pr，Nd，Sm，Yを選び遷移金属元素(TM)としFe，Ni，Coを選んでそれぞれの組み合せについて実験した。RE/TM＝⅕の比率になる様に出発原料の希土類酸化物粉末，遷移金属粉末を秤量，所要量のCaH_2粉末を添加後混合して石英バスケットに充填し，装置内にセットする。1～5K/minの昇温速度で室温から1423K附近まで加熱後炉冷あるいは急冷し，冷却後の試料をX線回折分析した。

4．2　実験結果及び考察

4．2．1　水素分圧

雰囲気中のP_{H_2}を0及び1にして実験した結果，P_{H_2}＝0では913K附近から重量変化が一様減少するのに対し，P_{H_2}＝1では希土類酸化物RE_2O_3が二段階で還元される事が判った。これはP_{H_2}＝0では，還元剤CaH_2が913～1053Kで熱分解しさらに分解生成したCaが蒸発するため，RE_2O_3の還元による重量減少と熱分解及び蒸発による減量が重なりあったためであるので，以後の実験はP_{H_2}＝1に保って行った。

4．2．2　還元温度

図8に，Ndについての遷移元素の無い場合及びCo，Ni，Feと変えた場合についての還元曲線を示した。昇温に従い還元曲線は，脱水，遷移金属粉末表面の還元により重量減少を示し，その後～1073Kまでは何の変化も示さないが～1078K附近からNd_2O_3の第1段の還元が始まる。第1段還元が終了すると～1313K附近まで再び無変化の状態が続き，～1313Kを越えると第2段の還元が起る。この時の重量変化量（還元量）は，

$$\frac{\text{第1段の重量変化量}}{\text{第2段の重量変化量}} = \frac{1}{2}$$

の比率になっており，この事から還元反応は，

（第1段）：$10TM+RE_2O_3+CaH_2 \rightarrow 2TM_5REO+CaO+H_2$

（第2段）：$TM_5REO+CaH_2 \rightarrow TM_5RE+CaO+H_2$

なる反応式に従って進行することが推定できる。しかし中間生成物TM_5REOは極めて不安定であることが予想され，急冷試料のX線回折にても同定不可能であった。この様にして得られた第1段，第2段の還元温度をLa，Ce，Pr，Nd，Sm，Yについて，**表2**に示した。この温度は遷移金属の種類によらず，希土類元素に固

有のほぼ一定の値であった。

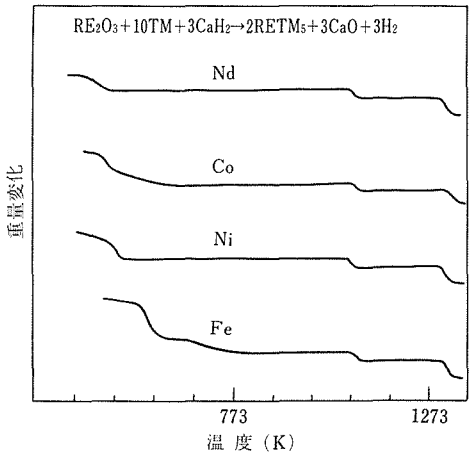


図8　還元曲線の例

表2　還元温度

	1st.Red.	2nd.Red.
La	~ 553K	~ 743K
Ce	~ 653	~1128
Pr	~1143	?
Nd	~1078	~1313
Sm	~1123	~1323
Y	~1173	?

5　希土類元素有機錯体の合成と物性測定

大環状π電子系有機化合物の一種であるフタロシアニンと遷移金属との錯体は可視光波長領域に特徴ある吸収帯を有し，従来から色素として使用されてきたが，近年は触媒や有機半導体などとして注目されている。[6] 他方，フタロシアニンと希土類金属との錯体に関しては，近時，Luなどの重希土類元素との化合物がエレクトロクロミック特性を呈することで注目されている。[7] 希土類金属との錯体は，遷移金属が相手の場合と異なり，イオンサイズの関係で2つのフタロシアニン環が希土類金属イオンを挟むサンドイッチ構造(2層構造)をとるため，従来にない特異な機能の発現が期待される。本研究では資源的に豊富であるが応用開発の遅れているPrの化合物を合成し，その基礎的性質について調べた。

5．1　ビス（フタロシアニナト）プラセオジム(Ⅲ)錯体の合成

酢酸プラセオジム(Ⅲ)3水和物2.0gと結晶状フタロニトリル12.0gとを冷却管つきフラスコ中で撹拌しながら徐熱すると，433～443Kで溶解し始め，さらに573～583Kまで加熱すると赤紫色の結晶塊が得られる。この赤紫色の粗生成物を熱N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶かし，無金属フタロシアニン(PcH_2)と思われる不溶性の赤紫色固体をろ過して除いた後，ろ液をアルミナカラム（2.8φ×30cm)に吸着させ，カラムクロマトグラフィーを行った。四塩化炭素で展開すると初めに分離の悪い赤と濃緑色の成分が溶離され，クロロホルムでは緑色成分が溶離された。さらにメタノールで溶離すると青色の成分が大量に溶離された。この青色成分を集め，大部分のメタノールを留去すると，Prジフタロシアニンの暗緑色の結晶性粉末が得られた。この粉末をろ過し，クロロホルム，メタノール，及びエチルエーテルで洗浄し，デシケータ中で乾燥させた。元素分析結果：C,65.46;H,2.80;N,18.60%，計算値($PrC_{64}H_{33}N_{16}$として) C,65.87;H,2.85;N,19.20%。

5．2　赤外線吸収スペクトル

5．1で得られた錯体の赤外線吸収スペクトルを図9に示す。測定は日本分光㈱製DS401G型赤外分光光度計を用い，KBrディスク法により行った。吸収スペクトル（実線）はPcH_2のもの（破線）と良く似た形を示し，この錯体がフタロシアニン骨格を有していることを示している。又，PcH_2特有の1008cm^{-1}の強い吸収帯はほとんど消失し，PcH_2では1本しかなかった1098cm^{-1}のピークが分裂して1080cm^{-1}と1059cm^{-1}の2本になり，金属イオンに配位したフタロシアニン環特有のスペクトルを示した。以上のことから，フタロシアニン環がPrイオンと錯形成をしていることが確認された。

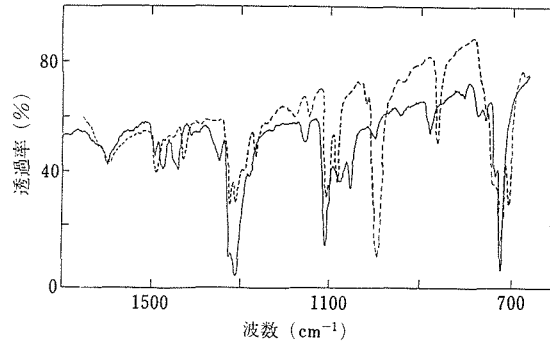


図9　$PrPc_2H$及びPcH_2の赤外線吸収スペクトル。——：$PrPc_2H$, ……：PcH_2

5．3　紫外・可視吸収スペクトルと溶媒効果

CARY14型自記分光光度計を用い，光路長1cmの石

英セルで測定した。図10に種々の有機溶媒中における$PrPc_2H$錯体の吸収スペクトルを示した。DMF溶液中では333.8nm(Bバンド)及び635.2nm(Qバンド)に強い吸収帯を示し青色を呈した。一方，1,2,4,-トリクロロベンゼン(TCB)溶液中では，Bバンドは325.9nmへと短波長シフトするがQバンドは679.2nmへと長波長シフトし緑色を呈した。

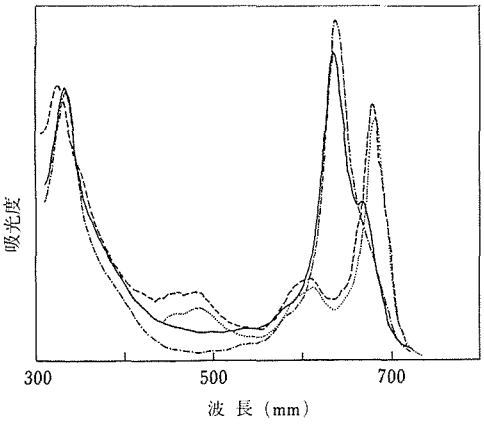


図10 $PrPc_2H$錯体の種々の有機溶媒中における紫外・可視吸収スペクトル。(a)—— DMF溶液;(b)—— ピリジン溶液;(c)…… TCB溶液;(d)…… ニトロベンゼン溶液

種々の溶媒中におけるBバンド並びにQバンドの極大波長の値を表3に示した。又，DMF溶液中ではQバンドの長波長側にもう一つの吸収極大(667.6nm)が現われる。ジメチルスルホキシド(DMSO)やピリジン溶液中では同じ波長領域に肩吸収を示すだけで，吸収極大は観測されなかった。

表3 各種有機溶媒中における$PrPc_2H$錯体のBバンドおよびQバンドの吸収極大波長

溶媒	Bバンド	Qバンド
	波長／nm	波長／nm
ピリジン	334.4	637.1
DMSO[1)]	333.6	636.1
DMF[2)]	333.8	635.2
メタノール	333.3	635.3
ジクロロメタン	321.8	679.4
TCB[3)]	325.9	679.2
ニトロベンゼン	——[4)]	680.6

1)DMSO=ジメチルスルホキシド;2)DMF=N,N-ジメチルホルムアミド;3)TCB=1,2,4-トリクロロベンゼン;4)ニトロベンゼンの吸収に隠される。

5．4 エレクトロクロミズム

$PrPc_2H$錯体の酸化還元反応に伴う吸収スペクトルの変化を調べた。測定は4.3と同様に行った。図11にDMF溶液中のエレクトロクロミズムを示す。青色のDMF溶液に1当量の$Ce(SO_4)_2$を加えるとQバンドは長波長シフト(682.9nm)し，緑色を呈するようになった。この緑色の化学種の吸収スペクトルは，TCB溶液中の吸収スペクトル(図10)とほとんど一致している。更にもう1当量の$Ce(SO_4)_2$を加えるとQバンドは消失し，500nmに新たに吸収帯が起こり赤色を呈した。これらの溶液を亜鉛－水銀アマルガムで還元すると容易に元の吸収スペクトルに戻り，これらの色調変化が可逆的であることがわかった。

また，大過剰の$Ce(SO_4)_2$ないし過硫酸アンモニウムで酸化するとQバンドは2本に分裂し，PcH_2に似た吸収スペクトルを示すようになった。この溶液を還元しても吸収スペクトルは変化せず，フタロシアニン環の2層構造を留めていないものと思われる。

$PrPc_2H$錯体を塩化アンモニウム－DMF飽和溶液に溶かし，ろ紙電気泳動(100V，1mA)を行った。青色の化学種は正極側に泳動した。また1当量の$Ce(IV)$で酸化した緑色の化学種は正負のいずれの電極側にも泳動しなかった。$Ce(IV)$は一電子酸化剤であるので，青色の化学種が一価の陰イオン$PrPc_2^-$，一電子酸化生成物である緑色の化学種は無電荷の$PrPc_2$であることがそれぞれわかった。

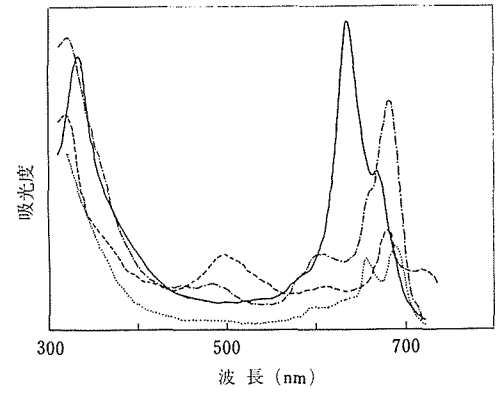


図11 DMF溶液中における酸化後の$PrPc_2H$錯体の紫外・可視吸収スペクトル。(a)—— 酸化前の$PrPc_2H$錯体;(b)—— 1当量の$Ce(IV)$で酸化後;(c)…… 2当量の$Ce(IV)$で酸化後;(d)…… 小過剰の過硫酸アンモニウムで酸化後。

同様のエレクトロクロミズムがジクロロメタン溶液中でも観測され，緑色の溶液を亜鉛－水銀アマルガム

で還元すると青色(吸収極大波長635.6nm)，ヨウ素で酸化すると赤色(500nm)を呈した。

4.4で述べたエレクトロクロミズムと4.3で示された顕著なソルバトクロミズムとは本来，異質の現象である。本研究の結果においては，溶媒分子との電子的相互作用を考慮することにより両者の結果を一応矛盾なく説明できるが，さらに詳細な検討にはESRやボルタンメトリーによる測定が必要であると思われる。

6　固体塩化剤による塩化ガリウムの合成

Gaは地殻中には数ppm程度平均して存在し，天然には濃縮され難い元素として知られており，対象となる鉱物がなく，亜鉛精錬またはアルミニウム精錬の副産物として溶媒抽出，電解法等の湿式法により回収されているにすぎない。しかし，生成したGaの精製を考えるならば，濃縮方法として秀れている湿式法のみでは問題がある。ハロゲン化物を径由する方法は，格子間浸入型不純物として問題となるO，N，Cの混入なく高純度化することが可能である。

有価金属の回収のため，現在まで行なわれて来たハロゲン化法として実用されたものとしては，光和プロセス[8]とセグレゲーション法[9]がその主なものである。

上記方法は，いずれも固体塩化剤を使用しているが，Gaに対しての塩素化法は未だ試みられたことがなく，塩素化の可能性についても未知であるため固体塩化剤を使用した酸化ガリウムの塩素化の可能性を知るための基礎実験を試みた。

6．1　実験方法

実験方法としては，**図12**に示される様な導入ガス予熱管の付いた石英反応管を用いて，Sl_2O_3ボートまたは黒鉛るつぼ内に試料として，試薬Ga_2O_3と$CaCl_2$をめのう乳鉢で混合したものを挿入し，Ar気流100ml/minで加熱，反応させ試料の揮発減少量より反応率を求めた。

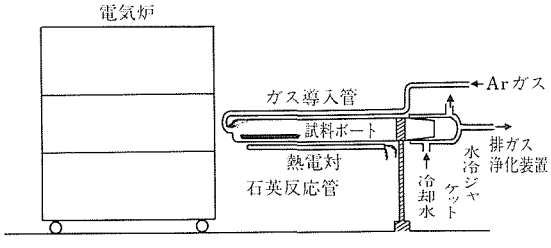


図12　実験装置概略図

6．2　実験結果及び考察

固体塩化剤としては，光和プロセスでは$CaCl_2$が最良とされ，またセグレゲーション法ではNaClが良いとされている。Gaに対しては未知であるため，この2種類の固体塩化剤の比較を行った。結果は**図13**に示されるように$CaCl_2$が適していることが知れた。

固体塩化剤を使用して塩素化を行う場合，炭素の存在がなければ殆んど塩素化は行なわれない。これは塩素化反応で生成したO_2を速やかにCO_2または COとして反応系外に除去するためである。実験結果，Ga_2O_3に対しても炭素が存在することで塩素化は容易となった。本実験では反応性を考慮して活性炭を使用した。

$CaCl_2$の塩素の発生は$CaCl_2$のmp1045より生じ，Ga_2O_3の塩素化は1273K以上でなければ効果がなく反応残渣のX線回折結果は，**図14**に見られるように，$GaCl_3 \cdot 15C$又は$GaCl_3 \cdot 35C$が認められた。

共存物質としてFe_2O_3, $CaCO_3$, SiO_2, CaO等の影響を示したのが，**図15**である。Fe_2O_3又は$CaCO_3$は揮発反応を促進するがCaO, SiO_2は反応をかえって遅らせる効果がある。江島ら[10]によれば$CaCl_2$の塩素発生はSiO_2の添加により反応表面積の増加と中間生成物である$CaO \cdot SiO_2$により促進されるとしているが，Ga_2O_3の場合は効果がない。$CaCO_3$の添加は生成CO_2により塩素化で生じたO_2が除去されるため効果があったも

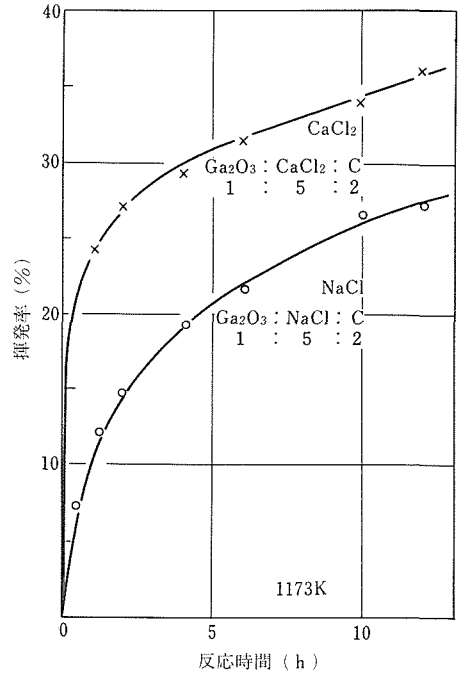


図13　Ga_2O_3の塩素化に及ぼすNaCl又は$CaCl_2$添加の影響

のと思われる。Fe_2O_3 の場合は Ga_2O_3 とほぼ同じ程度の塩化物生成自由エネルギーを有するため同時に塩化するため揮発効果があった。

以上の結果，Ga_2O_3 は $CaCl_2$ により炭素存在下で，1273K以上で塩素化される。又，揮発減量は反応温度の上昇と共に増加する。共存酸化物の塩素化への影響は Fe_2O_3，$CaCl_3$ で効果が認められた。

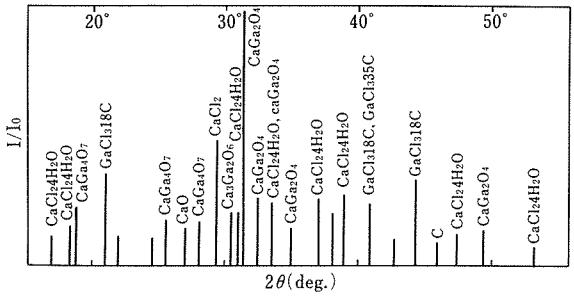


図14　塩素化試料(残渣)のX線回析パターン

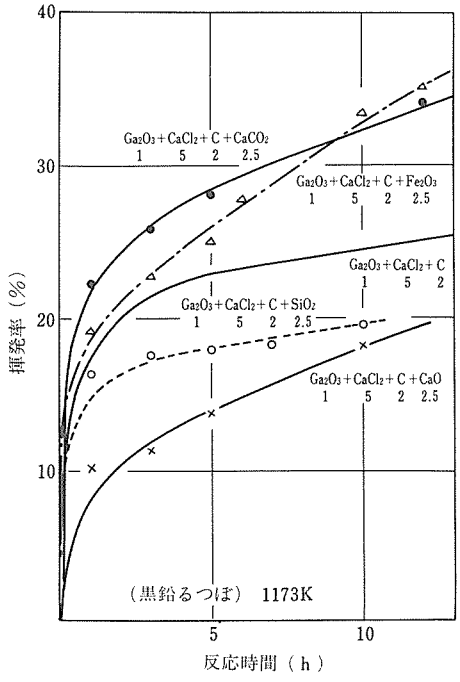


図15　Ga_2O_3 の塩素化に及ぼす共存物質の影響

7　ICP発光分析法による銑鉄の中のガリウムの迅速定量法

含Ga複雑鉄鉱石からガリウムの回収，精製を目的とするプロセス研究において，銑鉄中でのガリウムの挙動解明のために定量法の確立が要望されている。そこで誘導結合プラズマ発光分析法（以下ICP-AES）による迅速定量法について研究を行った。

ケイ素を多量に含有する試料の迅速な溶解法を検討し，塩酸，硝酸，フッ化水素酸の混酸を用いることにした。通常，ICP-AESの試料溶液導入系はガラスや石英製であり，フッ化水素酸の使用により腐食される。そこで，PTFE製部品，Pt-Ir製ネブライザーから成る耐フッ化水素酸トーチシステムを使用することにした。

7．1　実験及び方法

7．1．1　装置及び試薬

島津製作所製ICPV-1000型ICP-AES装置を用いた。使用した分析線はGa I 294.36nm(以下Ga分析線）で発光強度，バックグラウンド(BG)レベル，分光干渉の観点から最良の発光線を選択した。プラズマトーチ及び溶液導入は耐フッ化水素酸トーチシステム(PTFE部品の表面を金属ナトリウムで処理して親水性を持たせたもの[11])を用いた。

酸類は試薬特級を用い，金属標準溶液は Ga_2O_3, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Si, Sn, Ta, Ti, W, Zn (Johnson Matthey Chemicals社製及びSpex Industries社製）の高純度金属（又は酸化物）を酸に溶解し，1又は5 mg/cm^3 の濃度のものを調製した。また，Mg, P, S, Vは試薬（特級）より調製し，1 mg/cm^3 の濃度とした。

7．1．2　分析方法

試料0.50 gをPTFEビーカー(100cm^3)にはかり取り，フッ化水素酸，硝酸，塩酸(1+1+1)の混酸15cm^3 を加え，熱板上で加熱分解(約423K, 600s)する。不溶解物をこし分け，内標準元素としてNi溶液(5mg/cm^3)1cm^3 をマイクロピペット(1 cm^3)で加え100cm^3 とする。検量線は純鉄0.500gを試料と同様に溶解しGa標準溶液(1 mg/cm^3) 0～20cm^3 を段階的に加えて作成する。ICP-AESにより内標準法及び検量線法によりGaの発光強度比（又は強度）を測定してGaを定量し，分光干渉を補正する。

7．2　実験結果と考察

7．2．1　測定条件

分析精度に影響の大きいプラズマでの観測高さ（測定範囲10～20mm)，キャリヤーガス流量（測定範囲0.5～1.2dm^3/60s)を変化させた場合のS/N比への影響について検討した。Gaのみならず多元素同時定量も考慮

してGa分析線(原子線)及びイオン線の代表としてMn分析線(MnII257.61nm)を用いて両元素とも満足する良好なS/N比の範囲を求めたところ，観測高さ12mm，キャリヤーガス流量1.0dm³/60sであった。いずれの場合も外側ガス，中間ガス，パージガスの各アルゴン流量はそれぞれ16，1.5，2.0dm³/60sとし，高周波出力は1.2kWとした。

7．2．2　分光干渉とその補正

波長表[12]によりGa分析線に対する分光干渉について検討したところ，V及びFeによるBG上昇が予想された。その他，波長表に不記載の元素による分光干渉の調査のため，Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, Znの各標準溶液5mg/100cm³の濃度のものを調製し，同一酸量のみを含有させた溶液をBG測定用として，Ga分析線に対する分光干渉を検討した。その結果，Mgのスペクトル線の重なりによる分光干渉とV, FeによるBG上昇による分光干渉を認めた。分光干渉の補正係数は純鉄溶液(0.500g/100cm³)をBG測定用とし，同濃度の純鉄溶液に干渉元素（試料中の濃度としてMg, V各1%）を独立に添加して算出した。鉄の分光干渉は純鉄溶液濃度を0.400g/100cm³に減少してその差より補正係数を求めた。その結果，補正係数は1%Mg当り0.068%Ga，1%V当り0.006%Ga，10%Fe当り0.004%Gaであった。

7．2．3　分析精度と定量下限

純鉄溶液にGa標準溶液を段階的に添加して作成した合成試料のGaの分析結果を**表4**に示す。6回測定した平均値とその標準偏差を求めた。測定は内標準法と検量線法の2法によった。合成試料による分析結果ではGa0.10%以上で満足すべき定量値を得た。妨害元素としてMg，V各1%共存時(Ga0.10%含有)における分光干渉未補正のGa定量値は0.174%であったが分光干渉の補正により0.10%と正確な定量値を与えた。しかし，Ga0.010%含有試料の定量においては内標準法，検量線法ともに定量困難であることが判明した。純鉄溶液よりGaの定量下限(10σ)を求めたところ0.04%(2μg/cm³)であった。なお，Gaのみの希薄酸溶液における定量下限は0.2μg/cm³であり，鉄共存により約10倍感度が低下した。これは鉄によるBG上昇及び溶液の粘性増加による霧化効率の変化等，試料導入系の物理的干渉に起因するためである。

表4　合成試料溶液[a]中のGaの分析結果

Ga添加量[b] (%)	Ga定量値(%, n＝6) 内標準法 $\bar{x}$	内標準法 σ	検量線法 $\bar{x}$	検量線法 σ
0	−0.005	±0.004	0.002	±0.002
0.010	0.006	±0.004	0.011	±0.006
0.10	0.099	±0.005	0.099	±0.007
0.10[c]	0.100	±0.003	0.099	±0.009
0.50	0.502	±0.007	0.50	±0.03
1.00	1.00	±0.02	0.98	±0.04

a) 純鉄0.500g/100cm³　b) 試料中濃度
c) 共存元素Mg 1%, V 1%(試料中濃度)

7．2．4　実試料の分析結果

本法を用いて実試料の分析を行った。クロスチェックの目的で原子吸光分析（以下AAS法）も同時に行った。その結果を**表5**に示す。試料番号3番(AAS値, Ga 4.76%)においては，内標準法，検量線法ともに良好な結果を得た。しかし，試料番号1(AAS値，Ga 0.013%)においては内標準法で定量できず，検量線法においてもバラツキが大きく定量困難であった。試料番号2(AAS値，Ga0.20%)においてAAS法に比べて若干低値を示した。本法による酸不溶性GaはICP-AESでは検出されなかった。なお，AASではsol.Ga 0.32%の場合，insol Gaは0.0015%及び0.0020%であり，sol.Ga0.18%の場合，insol.Ga0.0005～0.0015%であった。

表5　銑鉄中のGaの分析結果

試料番号	共存元素 (%)	本法(Ga定量値%, n＝6) 内標準法 $\bar{x}$	内標準法 σ	検量線法 $\bar{x}$	検量線法 σ	原子吸光法(Ga定量値%, n＝2) $\bar{x}$
1	V0.31, C4.5	−0.006	±0.003	0.012	±0.006	0.013
2	V1.5, C4.5	0.163	±0.004	0.174	±0.009	0.20
3	C5.0	4.80	±0.08	4.67	±0.07	4.76

7．3　多元素同時定量への適用

本研究では耐フッ化水素酸トーチシステムを用いたICP-AESにより銑鉄中のGa定量を重点的に検討を行い0.1%以上のGa定量法を確立した。ICP-AESの特長は多元素同時定量であり，合わせて他元素（妨害元素の定量は補正のため必要）の微量成分定量も試みた結果，高純度鉄(JSS003-1)における不純物（0.00x%）定量ではCo, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ti, Vにおいて標準値と良い一致をみた。しかし，B, Nb, P, Siの定量は更に検討を要することがわかった。なお，各元素の

分析線は文献11で使用したもののほか，BI208.96, PI 178.29, TiII 337.28nm である。また，より濃度の高い 0.00 x ～１％領域の元素含有量についての耐フッ化水素酸トーチシステムによる多元素同時定量の検討を現在進めている。

参 考 文 献

1）クバチェウスキー他著，円羽，横川，中村訳：〝金属熱化学〟，第４版，産業図書（1968）.
2）Butlvey, D. J., Harrison, H. R., Honig, J. M. and Shartman, R. R.：J. Solid State Chem., 54(1984), 407.
3）Golub, A.：Inorg. Material (Engl. Transl.) 14 (1978), 1449.
4）Ono, S., Nomura, K. and Hayakawa, H.：J. Less-Common Metals, 38 (1974), 119.
5）Mironov, K. E.：J. Crystal Growth 3 (1968), 4.
6）高分子学会 85／7 ミクロシンポジウム講演旨集（1986）.
7）Nicholson, M. M.：Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., 21, 261 (1982).
8）小笠原正巳：日本鉱業会誌，83 (1967), 879.
9）Pinkney, E. T. and Plint, N.：Trans, Inst. Min. Met. 76 (1967) C114.
10）江島辰彦，亀田満雄：選鉱製錬研究所彙報20 (1964), 29.
11）Kujirai, O., Yamada, K., Kohri, M. and Okochi, H.：Appl. Spectry40 (1986), 962.
12）Winge, R. K., Fessel, V. A., Peterson, V. J. and Floyd, M. A.：“Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy” New York, Elsevier, (1980) p. 386.

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，日本鉱業会春期大会，(61.4)
2）La_2NiO_4 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，第４回希土類討論会，(61.3)
3）Prジフタロシアニンの物性，砂金宏明，長谷川良佑，第４回希土類討論会，(61.3)

高性能熱発電材料に関する研究

指定研究
機能材料研究部
西田勲夫，岡本昌明，増本　剛*
材料物性研究部
大越恒雄，磯田幸宏
昭和58年度～昭和60年度

要　　約

遷移金属の最高けい化物 $CrSi_2$，$MnSi_{1.73}$ および $FeSi_2$ は耐熱・耐酸化性に優れ，大きな熱起電力が得られるため，高温の大気中で利用できる熱電エネルギー変換材料として興味がもたれている。これらの化合物の中で，特に $CrSi_2$ は融点が高く，熱を電気に直接変換する効率も大きい。本研究では熱電性能の優れた $CrSi_2$ を取上げ，その安価な製造技術を確立した。

スリップ鋳造法は複雑な形状をもつセラミックス，けい化物および炭化物を作る技術である。$CrSi_2$ の粉末化工程において混入する Fe がスリップ粘度と pH の関係，グリーン試料の密度および $CrSi_2$ 焼結体の熱電特性に及ぼす影響について調べた。その結果は次のとおりである。Fe 量はボールミル運転時間の増加にともなって直線的に増加し，8.86×10^5s の運転時間によって得られる平均粒径 1.05μm の粉末には，2.3mass%の Fe が混入する。また Fe 量の増加にともなってスリップ粘度は増加し，グリーン試料の見掛け密度は低下するが，Fe は焼結促進剤として働くため，$CrSi_2$ 焼結体の密度を高める。この $CrSi_2$ 焼結体の室温における熱電能 α，比抵抗 ρ および出力因子 α^2/ρ は，高純度のものより，それぞれ約21，30および11%低下する。しかしながら温度差800Kにおける有効な最大出力は高純度のものより2，3%低下するのみで，混入 Fe 量に無関係にほぼ一定の値を示す。以上のことから，$CrSi_2$ 製造にこのスリップ鋳造法を用いると，混入 Fe はとくに除去の必要はなく，安価な $CrSi_2$ 熱電材料を製造することができる。さらにスリップ鋳造技術の応用として，円筒状および複雑な形状の $CrSi_2$ 焼結キャップの試作を行った。

1．緒　　言

遷移金属けい化物は，耐熱材料として開発されてきた化合物[1]-[4]であるが，$CrSi_2$, $MnSi_{1.73}$, $FeSi_2$ および CoSi は大きな熱電能を示し，比抵抗が比較的小さいので高温用熱電材料として興味ある物質である[5]-[7]。また，これらのけい化物は低純度の工業用原料を用いても十分な熱電特性を示し，安価な熱電材料が得られるので，その製造技術の開発も期待されている[8]-[10]。これらのけい化物の中で，$CrSi_2$ は他のけい化物に比べ熱電性能指数が大きく，しかも融点が高いので高温の大気中で利用できる熱電材料として優れた性能をもつ[5]-[7][8][10][11]。

一方，スリップ鋳造法は古くから窯業で行われている粘土製品の成形技術であり，金属，酸化物，炭化物などの粉末を適当な電解質溶液中に分散させた，いわゆるスリップを石膏鋳型に流し込み，水分を鋳型に吸収させて成形体（グリーン試料）を作る方法である。この方法は冷間プレスやホットプレス法では簡単に製作することのできない複雑な形状の製品を製造する場合に有用であり，しかも高級，高価な設備を用いなくても，手軽に成形体を作ることができるという特徴をもつ。現在，この技術は，金属[12]-[14]，窯化物[15]，炭化物[16]，酸化物[17][18]，などの粉末を用いた成形品の製造に応用されている。けい化物については，$MoSi_2$ 発熱体[19]および $CrSi_2$ と CoSi 熱電材料[20]に対するスリップ鋳造法に関する基礎的な研究がなされている。

この研究は，上記のスリップ鋳造法の特徴を利用し

現在の所属：*東北大学工学部

たCrSi$_2$熱電材料の安価な製造技術の開発にあたり，CrSi$_2$の粉末化工程において必ず混入する不純物の鉄がスリップの粘度，焼結体の密度および熱電特性にどのような影響を及ぼすかを調べたものである。

2．実験方法

2．1　CrSi$_2$粉末の作製

この実験では実用性を考慮して，低純度の工業用Cr(99.3%)および金属Si(98%)を原料として使用した。これらをCrSi$_2$組成になるように秤量し，溶解量10kgの高周波溶解炉により真空溶解した。得られたインゴットの上端，中央および下端の各部について，粉末X線回折法により同定し，CrSi$_2$単相であることを確認したのち，インゴット全体を鉄鉢中で砕いて−32メッシュの粗粉末にした。スリップを作るための粒径3μm以下の微粉末はボールミルまたは石川式撹拌機を使用して，この粗粉末を再粉砕することによって得た。

ボールミルのポットは市販の鋳鉄製(内容積約1.5 l)とし，ボールには外径13, 15および18mmの3種類の市販モリブデン鋼球をそれぞれ0.7, 0.5および1.4kg使用した。ポットに粗粉末0.8kgおよびエタノール200ml を充てんし，1.73×10^5s(48 h)〜9.14×10^5s (254h) ボールミル粉砕を行い，平均粒径の異なる5種類の粉末を作製した。鉄鉢とボールミルの粉砕工程で混入するFeの量は化学分析により決定し，粉末の平均粒径は空気透過法(Fischer Sub-Siever Sizer) により測定した。これらの粉末のボールミル運転時間，平均粒径およびFe量の関係は**表1**に示す。

表中には各粉末(試料B 1 〜B 5)それぞれを10%希塩酸で数時間酸洗いし，混入Feを減らしたもの(試料B11〜B51) についても示してある。

さらに，CrSi$_2$粗粉末の微粉化においてFeが混入しない粉末を得るために，石川式撹拌機を用いてアルミナ鉢およびめのう鉢により粗粉末を粉砕した（この粉砕において，前者はエタノール（試料A 1 ）および水道水(試料A 2)の2種類を，後者はエタノール（試料M 1)を使用した)。このようにして得た粉末についてボールミルしたままの粉末の場合と比較するためにこれらの粉末の平均粒径, Fe量の分析結果などを表1中に一緒に示す。表中の試料HPは混入Feの有無の熱電特性への影響を調べるために作製した高純度CrSi$_2$焼結体であり，純度99.9%の再電解Crとn型高純度Si単結晶をAr雰囲気中でアーク溶解したのち，アルミナ鉢で粉砕してホットプレス法により焼結した比較用試料である[9][21]。

2．2　スリップ鋳造

本実験においては，結合剤の中でも比較的安価なアルギン酸アンモニウムを蒸留水に0.5mass%加えた水溶液を標準電解質溶液として使用した。すでに報告されている基礎データに基づいて[19][20]，スリップにおけるアルギン酸アンモニウム水溶液Wと粉末Mの重量比W/Mは0.210に一定とした。また，スリップの粘度ηは一定量のスリップが断面積一様な細管中を流れ出るに必要な時間tを測定し，$\eta-t$特性の較正曲線から

表1　CrSi$_2$の粉末粒径とその粉砕法

試料 No.	粉砕方法	運転時間 (s)	酸洗い	粒径 (μm)	鉄量 (mass%)
B 1	ボールミル	1.728×10^5	無	2.08	1.7
B 2	ボールミル	3.456×10^5	無	1.86	2.0
B 3	ボールミル	3.888×10^5	無	1.74	2.2
B 4	ボールミル	5.616×10^5	無	1.43	2.7
B 5	ボールミル	8.856×10^5	無	1.05	3.4
B11	ボールミル	1.728×10^5	有	2.99	0.8
B21	ボールミル	3.456×10^5	有	1.74	0.7
B31	ボールミル	3.888×10^5	有	1.64	0.8
B41	ボールミル	5.616×10^5	有	1.31	0.7
B51	ボールミル	8.856×10^5	有	0.97	0.7
A 1	アルミナ乳鉢	1.80×10^4	無	0.62	1.1
A 2 *	アルミナ乳鉢	1.80×10^4	無	0.75	1.0
M 1	メノウ乳鉢	1.08×10^4	無	1.20	1.1
HP**	アルミナ乳鉢	1.44×10^4	無	1.05	N. D

＊：水使用，＊＊：高純度粉末

決定する方法[20]を用いた。スリップの粘度と pH 値の関係は，スリップに2mass%HClまたは3mass%NaOH水溶液を1～2滴加えて良く撹拌し，スリップのpHを変化させ，pHメータ(東洋ろ紙Model T型)により pHを測定したのち，その粘度を測定して求めた。

鋳型の材料には教材用石膏を使用し，石膏と水との比を7:10とし，円柱状のグリーン試料(4mmφ×40mm)が得られる**写真1**(a)に示すような2つ割りの石膏鋳型を作製した。それを乾燥したのちスリップを直接流し込むと，グリーン試料の型離れが悪く，型崩れを生ずるのでスリップを流し込む前に鋳型に1mass%アルギン酸アンモニウム水溶液を注入し，約300s(5 min)後その溶液を除去して，鋳型内面に多孔質状のアルギン酸アンモニウムの膜を形成させてからスリップを流し込む。スリップ鋳込み後の石膏鋳型は，その状態で2日間自然乾燥したのちグリーン試料を取り出す。そのグリーン試料を**写真1**(b)に示す。この写真の左側の2本は上記の型離し用多孔質膜Fがグリーン試料の外側にコートされた状態にあり，中央の2本はこの多孔質膜を剥離したグリーン試料である。グリーン試料の見掛け密度（かさ密度）は試料の寸法と重量を測定することによって決定した。

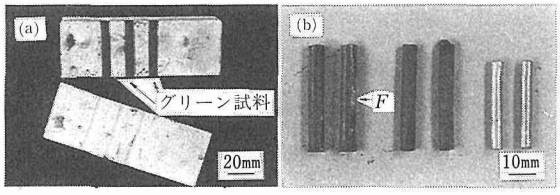


写真1 (a)は石膏鋳型とグリーン試料
(b)は左の2つが鋳造したまま，中央の2つが表面フィルムFを取り除いたグリーン試料および右の2つが焼結 $CrSi_2$ の外観

2．3　焼　結

グリーン試料はまず残留アルギン酸アンモニウム(結合剤)をできるだけ取り除くため，約$2.8\times10^{-2}K\cdot s^{-1}$の昇温速度で1150Kまで真空焙焼したのち，焼結を行った。$CrSi_2$の最適焼結温度は1523Kであると報告[20]されているが，本実験では粉末中にFeが含まれているので最適焼結温度が変ることを考慮して，表1のB1～B5およびB11～B51のグリーン試料においては，Ar雰囲気中1473および1523Kの温度で，1.08×10^4s(3h)焼結を行った。他のグリーン試料については比較的焼結状態が良い1523Kで1.08×10^4s(3h) Ar雰囲気中において焼結を行った。これらの焼結体の密度は浮力法(JIS, Z-2505)により測定した。また各焼結試料の一部分をダイヤモンド・カッターで切り取り，エメリー紙研磨および粉末粒径0.5μmのAl_2O_3によるバフ研磨後，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて金属組織を観察した。この組織の組成はX線マイクロアナライザー(XMA)によって決定した。

2．4　熱電特性の測定

室温における比抵抗ρは**図1**のように被測定試料の両端面をインジウム箔（厚さ0.5mm）の付いたアクリル板で挟み付けて電流端子とした。電流Iを流したとき一定間隔の距離Lの探針を試料に点接触させて，探針間の電圧Vをデジタルボルトメータ(TR6515D型)を用いて測定し，$\rho=(V/I)(S/L)$により算出した。ここでSは試料の断面積である。試料両端面をインジウムの箔で挟み付けることにより電流密度ベクトルが試料の軸に平行でその大きさが断面で一様になるようにしている。また，探針間の温度差により生じる熱起電力の影響は，電流の向きを逆転し，その平均を取ることにより取りのぞいた。

室温における熱電能αは，**図2**の装置を用いて測定した。試料の上端に小型ヒータ，下端には熱電冷却・加熱を応用したクールニクスにより恒温水を通した放熱銅ブロックを設置した。試料の両端に2K以内の温度差を与え，これらの温度は試料の両端にスポット溶接した2対の銅－コンスタンタン熱電対を用いて数点の温度差と熱起電力を測定した。熱電能は温度差－熱起電力特性の傾斜から求め，絶対値として表した[20]。周囲の気体による対流の影響で起きる誤差を少なくするために，測定は密封あるいは真空中で行った。

平均の比抵抗および熱起電力の温度差特性の測定は，**図3**に示す熱電特性測定装置で行った。試料の温度差

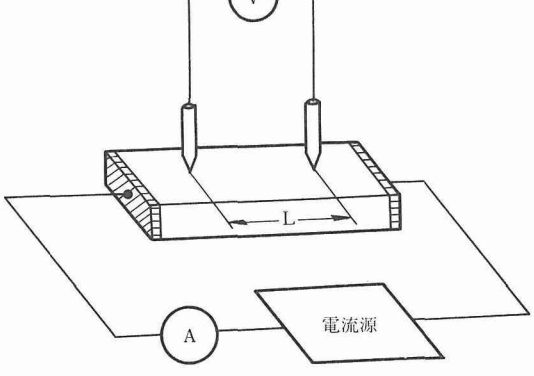


図1　室温の比抵抗測定の概略図

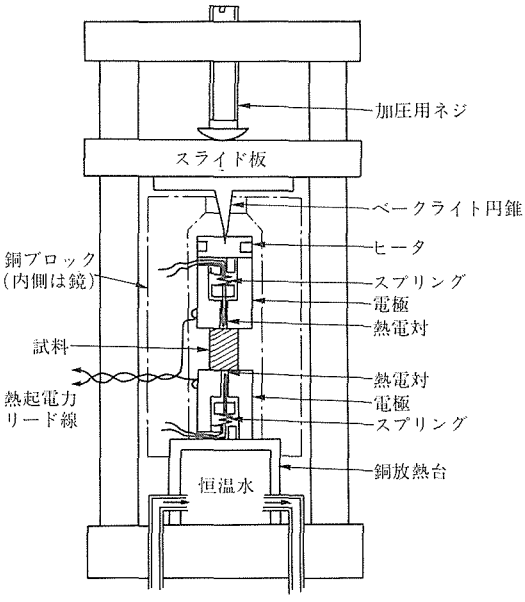


図2　室温の熱電能測定装置

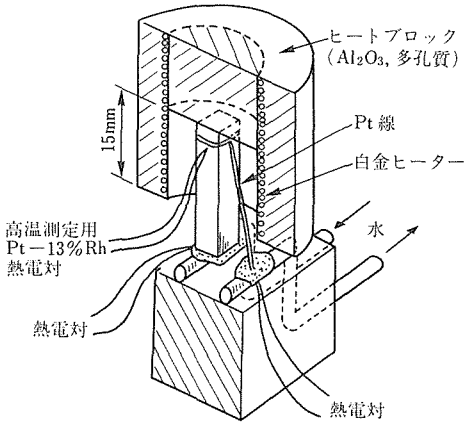


図3　熱電特性測定装置

は，一端を小型ヒータによって加熱し，他端を銅管にハンダ付けして水冷することによって与えた。冷却端の温度は高温端の温度上昇に伴って高くなるので，冷却水の流量を変化させて300±5 Kになるように調節した。高温端には直径0.5mmのPt線を巻き付けて電流リード線とし，高温端と低温端の各温度はそれぞれの部分に直径50μmのPt−13%Rh 熱電対をパーカッションでスポット溶接して測定した。これら3対の熱電対のPt線を利用して，熱起電力および電流リード線と冷却管とに通電したときの電圧降下を測定した。この測定はデジタル電圧計，安定化電源，試作低熱起電力スキャナ(端子間電圧40nV以下)およびNECのPC-8000のコンピュータを図4のように組み合わせた自動測定装置で行った。

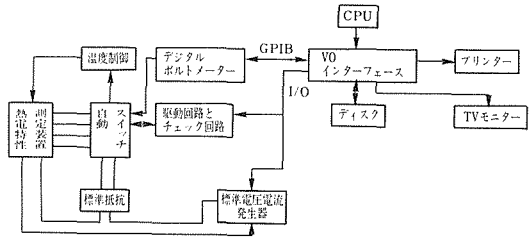


図4　熱電特性自動測定装置のブロックダイヤグラム

3．実験結果および考察

3．1　粉末粒径および鉄混入量

鋳鉄製ポットを用いたボールミル運転時間と平均粉末粒径および鉄混入量の関係を図5に示す。平均粉末粒径dはボールミル運転時間tの増加に伴って指数関数的に小さくなるが，ボールミル粉砕によって混入する鉄の量Qは直線的に増加している。したがってtの増加に伴ってdが減少する率より不純物としてFeが混入する率が高くなることがわかる。また，Qの直線を$t=0$まで外挿した交点Q_0はボールミル運転前のFe量として1.25mass%が得られる。

一方，$CrSi_2$の合成に使用した原料の工業用Crおよび金属Si中に含まれている主な金属不純物はFeであり[22]，$CrSi_2$インゴット中のFeの分析値は0.6±0.1mass%であった。また表1の試料B11～B51に見られるように，鉄鉢およびボールミルの粉砕工程で混

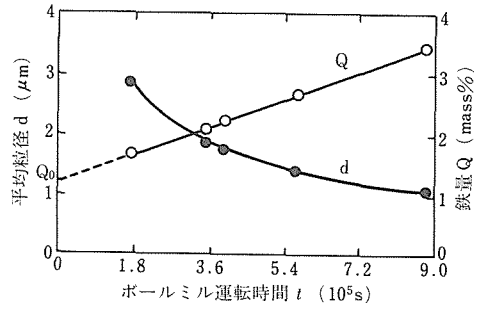


図5　$CrSi_2$粉末中のFe量と平均粒径に及ぼすボールミル運転時間の影響

入したFeを酸洗いによって取り除いた粉末の残留Fe量は0.7～0.8mass%であり，この値は$CrSi_2$インゴットの分析値とほぼ一致し，粉末粒子中に含有するFe量であると考えられる。さらに表1の試料A1，A2およびM1は鉄鉢で粉砕した粗粉末をアルミナあるいはめのう鉢で微粉末にしたもので，この工程においてFeの混入は考えられないから，これらのFe量(1.0～1.1mass%)は粗粉末に含まれているものである。これらのことから，鉄鉢による粉砕工程においてFeが0.4～0.5mass%混入されており，Feの分析精度を考慮すると，ボールミル運転前の粗粉末のFe量は1.2±0.1mass%となり，この値はQ_0に一致し，図5の$Q-t$特性が直線的な変化を示すことは妥当であると考えられる。以下においてはボールミルしたままの粉末（B1～B5）および酸洗いした粉末（B11～B51）をそれぞれボールミルおよび酸洗い試料と呼ぶ。

3．2　スリップの粘度とグリーン試料

$CrSi_2$スリップに希塩酸または水酸化ナトリウム溶液を添加してpH値を変化させた場合のスリップ粘度ηとpH値の典型的な関係を図6に示す。これらのスリップに使用したアルギン酸アンモニウムは蒸留水に溶解すると酸性電解液になり，この0.5mass%水溶液のpH値は5.00である[20]。この水溶液と表1の粉末との比を$W/M=0.210$に一定としたスリップのpH値(図5中のS点）はアルギン酸アンモニウム水溶液より大きい方にずれ，酸洗い試料（B11～B51）においては5.35～5.55となり，dの違いによる差は小さいが，ボールミル試料（B1～B5）では6.05～6.55となり，dが小さくなるとpH値は大きくなる。図6中の矢印はpHの変化方向を示し，白抜き印は酸洗い試料のスリップ粘度（B11とB51）で，黒印はボールミル試料のもの（B1とB5）である。両者ともpH値の増加（破線）に伴ってηは2次関数的に減少し，pH値を9以上のアルカリ性にした後，希塩酸の添加によってpH値を低めると実線に示したようにηは増加する。再びpH値を高めるとηは，ほぼ実線に沿って減少し，スリップは安定した状態になる。写真1(a)に示した石膏鋳型に鋳造できるηは約0.22Nsm^{-2}以下であり，鋳込み可能なpH値は酸洗い試料のスリップ(白抜き印）では粉末粒径に関係なくpH≧5.5であった。しかし，ボールミル試料のスリップ（黒印）の鋳込み可能なpH値は酸洗い試料のものより高く，B1ではpH≧6.35，dの小さいB5ではpH≧6.80になり，不純物として混入したFeによってηは増加することを示す。

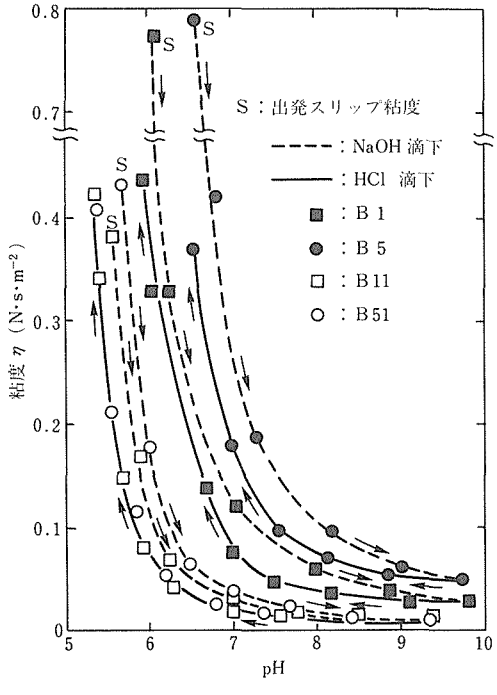


図6　ボールミルしたままと酸洗いした$CrSi_2$のηとpH間の典型的な関係
Sはスリップを調整したままで，矢印はpHの方向を示す。

一方，$CrSi_2$粉末を含まないアルギン酸アンモニウム水溶液のηが増加するゲル化領域はpH≦4.0であり[20]，図6のηの変化はスリップ中のアルギン酸アンモニウム水溶液のゲル化によるものでないと考えられる。VasilosとKingery[15]および西田と坂田[20]は，酸性溶液中に微粒子が存在する場合，これらの粒子は帯電して，陽イオン（または陰イオン）と陰イオン（または陽イオン）とで形成される二重層によって，浮遊安定性を生じることを報告している。また，後者らはアルギン酸アンモニウム水溶液中の金属けい化物粒子がスリップ中で分極され，その粒子の周りにアルギン酸イオンが集中して陰イオンの層ができ，スリップ中の粒子があたかも負に帯電したように振舞うことも報告している。さらに彼らはスリップのpH値を減少させるとアルギン酸陰イオンの増加によって陰イオン層が厚くなり，スリップ中の粉末粒子の見掛けの大きさが増加するためにηが増加することも指摘している。これらのことから，$CrSi_2$スリップは$CrSi_2$粒子の周りに形成したアルギン酸陰イオン層の厚さによってηが変化し，スリップ中に混入したFeはアルギン酸陰イオン層を形成する促進剤として働くと考えられるが，この陰イオン形成機構の詳細はまだ明らかでない。

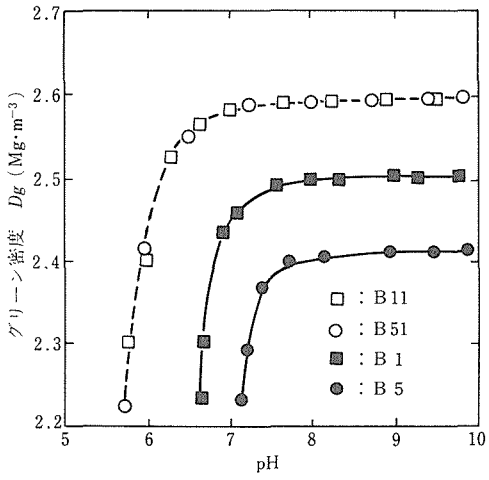


図7　ボールミルしたままと酸洗いした$CrSi_2$粉末のグリーン密度依存性

図7は$\eta \leqq 0.22 Nsm^{-2}$の鋳造可能な領域でpH値を変化させて鋳込んだグリーン試料の見掛け密度を示す。グリーン試料の見掛け密度Dgはη（図6の実線）と逆比例的な関係を示し，酸洗い試料ではdによる差は，ほとんど認められない。しかし，ボールミル試料のDgは酸洗い試料のものより低い値を示し，dが小さい，すなわち不純物として混入するFe量（図5）が多いほど低下する。このようなDgの変化が生ずる原因としては，すでにpH値とηの関係で述べたようにスリップ中の$CrSi_2$粒子の周りにアルギン酸陰イオン層が形成されることを考慮すると，pH値の減少に伴って陰イオン層が増加するため，グリーン試料中の粉末粒子の周りに付着する残留アルギン酸量が多くなり，pHの減少に伴ってDgが低下すると考えられる。このことは不純物として混入したFe量の増加によるDgの低下やpH値の減少に伴うηの増加現象に定性的であるが対応している。

石膏鋳型に注入するのに適したスリップはηが小さく，しかもDgが高いことが望ましいので，図6および7に見られるようにスリップのpH値はできるだけ高くする必要がある。しかし，スリップのpH値が9.5以上のアルカリ性領域になると，型離れ用として石膏鋳型内面に形成させた多孔質アルギン酸アンモニウム膜の溶出が生じ，グリーン試料の型離れが悪くなり，型崩れが起きる。したがって以下の実験に使用するグリーン試料はスリップのpH値を9.0～9.3に調整して石膏鋳型に鋳込むことによって作製した。このようにして得たDgは$CrSi_2$の理論密度Dt（$4.98 Mg \cdot m^{-3}$）[6][23]との比Dg/Dtと粉末粒径dの関係として**図8**に示す。酸洗い試料（B11～B51）のDgはdに関係なく，密度比は，ほぼ一定で51%である。しかし，ボールミルによるグリーン試料の密度比は酸洗い試料のものより小さく，dの減少に伴って減少し，Feの混入量に依存している。また，アルミナ鉢（A1とA2）および，めのう鉢（M1）で粉砕したグリーン試料の密度比は49～50%であり，ボールミル粉末のB1と（最も粗い粉末）とほぼ一致している。

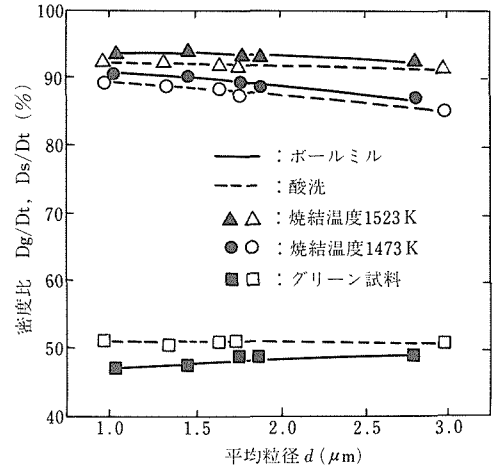


図8　理論密度に対するグリーン試料および焼結体密度の比と表1に示す$CrSi_2$平均粒径の関係

3．3　焼結体

焼結温度1473および1523Kの焼結体密度Dsは理論密度Dtとの比Ds/Dtと粉末粒径dの関係としてグリーン試料のDg/Dtとともに，図8に示す。焼結体密度Dsは焼結温度1473および1523Kともに酸洗い試料より小さいDgをもつボールミルの方が高い値を示し，粉末化工程で混入したFeは焼結促進剤の働きをすると考えられる。また，1473KのDsはdの減少に伴って増加しており，この焼結温度では均一な密度をもつ焼結体が得られない。しかし，1523KのDsはdによる変化が少なく，酸洗いおよびボールミルのものは，それぞれ$4.67 \sim 4.71$および$4.71 \sim 4.77 Mg \cdot m^{-3}$で，しかも1473Kの密度より高く，均一化した焼結体を得ることができた。したがって，以下の熱電特性の測定はdの依存性の小さいDsをもつ1523Kの焼結体において行った。焼結温度1523Kのボールミル試料の焼結体の典型的な偏光顕微鏡写真とSEM組成像を**写真2**に，ま

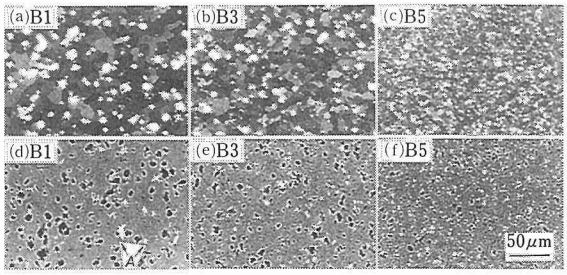


写真2　ボールミル粉末を用いた焼結$CrSi_2$の典型的な偏光微細組織(a)—(c)とＳＥＭ組織(d)—(f)
Ａは１対１けい化物の析出

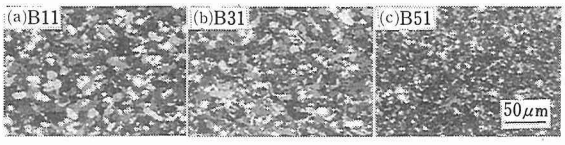


写真3　酸洗い粉末を用いた焼結$CrSi_2$の典型的な偏光微細組織

た酸洗い試料の焼結体の偏光顕微鏡写真を**写真3**に示す。これらの偏光微細組織に見られるように，当然のことながら，焼結体の結晶粒径はdの減少に伴ってボールミル試料(写真2(a)~(c))および酸洗い試料（写真3）ともに小さくなっている。しかし，ボールミルおよび酸洗い試料の焼結体の平均結晶粒径Cgとdとの比Cg/dをとって見ると，この値はdの増加に伴って大きくなり，それぞれ5.0→7.6および3.9→6.0であり，しかも前者は後者より約1.3倍大きな値を示す。このことは酸洗い試料よりボールミル試料の焼結体の方が再結晶の進行がはやく，Feの混入によって焼結が促進されDsが高くなることを示唆している。

焼結体のＳＥＭ組織像の観察において，ボールミル試料（Ｂ１～Ｂ５）のものには写真2(d)~(f)に示すように白い析出物Aが点在しているが，酸洗い試料（Ｂ11～Ｂ51）および撹拌機試料（Ａ１，Ａ２，Ｍ１）のものでは析出物を確認することができなかった。この析出物はFeの混入量の増加（dの減少）に伴って細かく分散しており，写真2(d)~(f)の面積（黒い焼結孔を除く）から評価した析出物と母相の面積比率はFe量のもっとも少ないＢ１およびもっとも多いＢ５においてそれぞれ3.3および6.7%であった。

つぎに，焼結体の粉末Ｘ線回折の測定によって，ボールミル試料のものは六方晶D_6^4に属する$CrSi_2$型[6][23]と立方晶T^4に属するFeSi型[6][24][25]の２相であるが，他のものは$CrSi_2$型の単相であることを同定した。また，焼結体のＸＭＡ定量分析結果（測定精度±0.5mass%）から，ボールミル試料焼結体の母相中のCr, FeおよびSiはそれぞれ48.2，1.0および51.8mass%であるが，写真2(d)~(f)の析出物はCr, FeおよびSiがそれぞれ32.5，33.3および34.2mass%であった。この母相中のFe量はSaltzkovaら[26]によって報告されている$CrSi_2$中の$FeSi_2$最大固溶限（2 mol%）に一致している。これらのことから，ボールミル試料焼結体の母相はSi不足の最高けい化物$Cr_{0.98}Fe_{0.02}Si_{1.95}$で，このSi組成は$CrSi_2$のSi固溶範囲内にあり[7][23]，分析誤差（±0.5mass%）を考慮すると，表1に示すFe量が1.0 mass%以下の酸洗いおよび撹拌機試料の焼結体は単相であることが理解できる。また，CrSi—FeSi系は固溶体を形成することから，ボールミル試料の焼結体中の析出物は母相の固溶限以上のFeが焼結中に$CrSi_2$と反応し，$Cr_{0.51}Fe_{0.49}Si$を形成すると考えられるが，FeよりCr量が多い固溶体になる理由はまだ明らかでない。

3．4　熱電特性

表1に示す各試料の粉末を1523Kで焼結した場合の各試料のFe量，室温における熱電能α，比抵抗ρおよび出力因子α^2/ρを**表2**に示す。ボールミル試料焼結体（Ｂ１～Ｂ５）のα，ρおよびα^2/ρはFe量の増加，すなわちdの減少（表1）に伴って小さくなっているが，酸洗いのもの（Ｂ11～Ｂ51）はボールミルのものより大きな値をもち，またdの大きさには関係なく一定である。一方，撹拌機による粉末焼結体のαおよびρはめのう鉢を使用したもの（Ｍ１）の方が，アルミナ鉢（Ａ１，Ａ２）より大きい値をもつが，α^2/ρは粉砕用鉢の材質や撹拌に使用した液体（エタノールあるいは水）による差は認められず，ボールミルと酸洗い両試料の中間の値を示す。また，Feが検出されない高純度焼結体（ＨＰ）のα，ρおよびα^2/ρは最も大きな値をもち，酸洗い試料のものよりもそれぞれ約8.0，12.7および3.1%大きい。

これらの結果は$CrSi_2$の原料に含有するFeと粉末化工程で混入したFeが室温におけるα，ρおよびα^2/ρを低下させることを示している。しかし，α^2/ρの低下率はαおよびρ単独のそれより少なく，それらのもっとも小さい値をもつボールミル試料焼結体（Ｂ５）の場合でも，高純度および酸洗い試料よりそれぞれ10.8および7.9%程度の低下にすぎない。また，ボールミル試料の焼結体において，αとρが高純度および酸洗い試料のものより小さい理由として，次の２つの原因が考えられる。(i)$CrSi_2$単相領域におけるαとρはSiの増加に伴って大きくなることが報告[10][20][23][27]されて

表2　1523Kで1.08×10^4s焼結した$CrSi_2$の熱電パラメータ
試料番号は表1に対応し，HPはホットプレスした標準試料

試料 No.	鉄量 (mass%)	室温			温度差 800K		
		熱電能 α (μV/K)	比抵抗 ρ ($\mu\Omega\cdot$m)	出力因子 α^2/ρ (W·k²/m)	熱起電力 E_0 (mV)	平均の比抵抗 r ($\mu\Omega\cdot$m)	有効な最大出力 P (W·m/m²)
B 1	1.8	74.0	5.60	9.78×10^{-4}	95.8	12.8	177
B 2	1.9	72.8	5.58	9.50×10^{-4}	95.4	12.6	181
B 3	2.4	72.6	5.54	9.51×10^{-4}	95.0	12.5	181
B 4	2.6	72.0	5.50	9.43×10^{-4}	94.6	12.4	180
B 5	3.4	68.6	5.08	9.30×10^{-4}	90.8	11.5	179
B11	0.7	80.6	6.40	10.15×10^{-4}	103.6	14.4	186
B21	0.7	80.0	6.36	10.06×10^{-4}	103.3	14.4	185
B31	0.8	80.2	6.36	10.11×10^{-4}	103.1	14.1	188
B41	0.8	80.0	6.38	10.03×10^{-4}	102.9	14.2	186
B51	0.7	80.3	6.35	10.15×10^{-4}	103.3	14.2	188
A 1	1.0	74.5	5.62	9.88×10^{-4}	95.7	12.5	183
A 2	0.9	74.2	5.60	9.83×10^{-4}	95.6	12.6	181
M 1	1.0	75.2	5.72	9.89×10^{-4}	97.0	13.0	182
HP	N. D	87.2	7.30	10.42×10^{-4}	108.0	15.4	189

おり，この焼結体の母相は前節で述べたように，Si不足の固溶限であるためαとρは小さい値を示す。(ii)この焼結体にはFeSi型の析出物Aが存在し，FeSi型けい化物は，一般には室温以上の温度領域において金属的な性質を示すので[5]-[11]，Aの増加（前節）に伴ってαとρが減少する。

一方，Saltzkovaら[26]は$CrSi_2$中の$FeSi_2$固溶量は2 mol%以下で，$FeSi_2$の増加に伴ってαおよびρは大きくなることを報告している。しかし酸洗いと撹拌機試料の焼結体の単相の$CrSi_2$型けい化物で，しかもSaltzkovaら[26]のFe固溶範囲にあるにもかかわらず，これらの焼結体のαおよびρは高純度（HP）のものより小さい値をもち，Fe量が多くなると減少するという結果が得られている。このような矛盾は現在まだ明らかではないが，本実験の原料として用いた元素が工業用の低純度であり，Fe以外の未知不純物が多く含まれている[22]ため，これらの不純物の影響によるものと考えられる。1523Kで焼結した試料の典型的な熱起電力E_0および平均の比抵抗rの温度差特性をそれぞれ**図9**および**図10**に，また温度差800Kを与えたときのE_0，rおよび有効な最大出力$P=E_0^2/(4r)$を，室温における熱電特性と対比させて，**表2**に示す。図9に示されているように，焼結体のE_0は温度差ΔTの増加に伴ってS字曲線的に増加し，ΔT=800KにおけるE_0は，室温におけるα（表2）と同様にFe量の増加

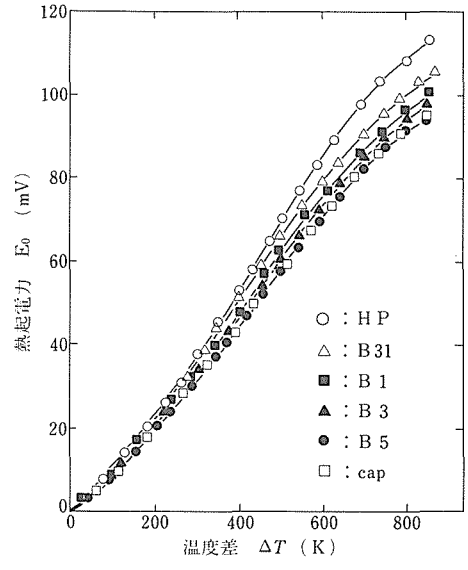


図9　試料HP，B31，B 1～5の$CrSi_2$円柱焼結体と写真4に示すキャップの熱起電力の温度差依存性

にともなって小さくなっている。また酸洗い試料の$E_0-\Delta T$特性は，典型的な例として図9中のB31に示した変化にすべて一致し，粉末粒径dによる差は認められず，ΔT=800Kにおける酸洗い試料のEは約103mV

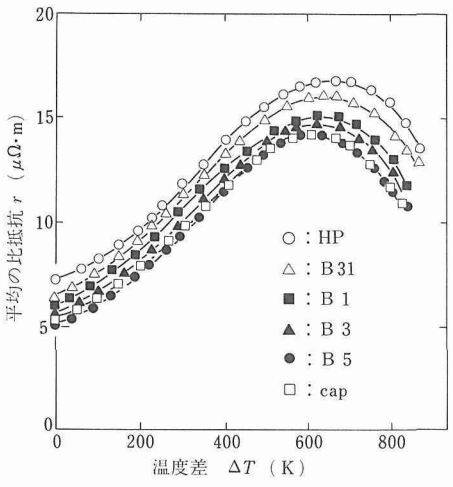


図10 試料ＨＰ，B31，Ｂ１～５の$CrSi_2$円柱焼結体と写真４に示すキャップの平均の比抵抗の温度差依存性

の一定な値を示す(表２)。撹拌機試料の$E_0-\Delta T$特性はFe量の最も少ないボールミル試料のそれ(Ｂ１)とほぼ一致しているが，めのう鉢試料を使用した場合は$\Delta T=800$KのE_0がアルミナ鉢試料の場合より大きな値（表２）を示す。このようなことは室温におけるαとρ（表２）にもみられ，めのう鉢試料におけるE_0がアルミナ鉢試料の場合より大きくなる理由は，アルミナより硬度の低いめのうが撹拌粉砕のときに混入し，その主成分であるSiO_2が焼結中に$CrSi_2$と反応した結果，アルミナ鉢試料の焼結体よりSi過除になったためであると考えられる。

図10に示すように，焼結体のrはΔTの増加に伴って約650KまでＳ字曲線的に増加し，この温度以上では減少している。これらの値はE_0と同様にFe量の増加に伴って減少し，またrの最大値を示すΔTも低下している。$CrSi_2$は縮退半導体であり，比抵抗ρは温度$T<600$Kにおいて不純物伝導に対応し，Tの上昇に伴って大きくなるが，$T>600$Kでは固有伝導領域になりρはTの上昇に伴って急激に減少する[6]–[10][21][27]。このことから，図10のrの変化は$\Delta T<650$Kにおいては縮退状態の不純物伝導が，$\Delta T>650$K以上では固有伝導領域の変化がおもに寄与している。また，rの最大値は上述のように，Feの増加に伴ってΔTが低い方向に移動するから，Fe量の多い焼結体のrの変化にはΔTの低い領域から固有伝導が寄与していると考えられる。

一方，$\Delta T=800$KのE_0とrから算出したPは，表２に示すように高純度試料（ＨＰ）と酸洗い試料焼結体ではほぼ一致する。また，ボールミル焼結体のPはFe量には関係なくほぼ一定の値を示し，撹拌機試料のものと大体一致し，高純度のものより数%低下するだけである。これらのことから，ボールミル試料焼結体は粉末化工程において混入したFeを特に磁選あるいは酸洗いなどにより取り除かなくても，熱電材料として十分な出力をもつことがわかる。

３．５　$CrSi_2$キャップ

熱電材料は一般にｐ型とｎ型両半導体の一端を接合した熱電対（熱電素子）として利用され，発電用のものとしては，ｐ型とｎ型ともに耐熱性に優れ，しかも化学的に安定していることが望まれる。したがって，この対のどちらか一方の分枝あるいは両者ともに化学的に不安定な場合には，熱電材料表面を耐熱性ガラス，セラミックスなどで被覆するか，保護キャップを使用する必要がある[9]。$CrSi_2$はけい化物熱電材料の中でも特に耐熱および耐酸化性に優れているので，この材料をキャップ状に成形した焼結体は保護キャップを兼ねたｐ型分枝として利用することができる。そこでスリップ鋳造の応用の一例として$CrSi_2$キャップを試作した。

$CrSi_2$キャップの成形に使用した粉末は表１中のＢ５で，このスリップは図６に示すように，ηが高くスリップの鋳込性が悪い。しかしこの粉末の応用例を示した理由は，この粉末で成形できる形状は他のものでは容易にできるからである。**写真４**はスリップ鋳造法によって試作した$CrSi_2$の円筒(a)と肉厚の異なるキャップ(b)の外観および断面を示す。これらのキャップは，外観と同じ形状の石膏鋳型にスリップを注入し，数秒間保持して鋳型内面近くのスリップをゲル化させたのち，中央のスリップ（ゾル化部）を取り除き，キャッ

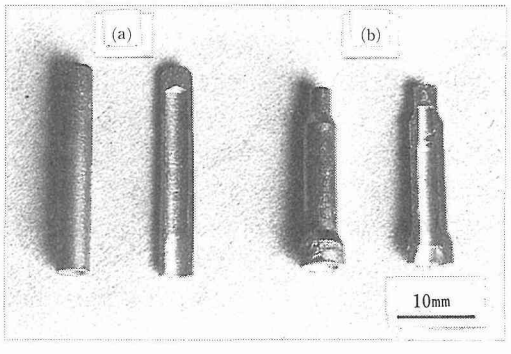


写真４　ストレート(a)と複雑形状(b)をもつ焼結$CrSi_2$キャップの縦断面

プに成型したグリーン試料を焼結したものである。このキャップの内径はスリップ注入後の保持時間によって決定されるが，鋳型からスリップを振り出す際に，完全に取り除けなかったスリップがゲル化部に付着することがあり，内径の精度が低く，キャップの歩留りも低くなる。そこでゲル化しないスリップはキャップ内径と同形状の金属棒を振動または加温しながらゾル化部に挿入して除去した[28]。このようにして内径2.2mm，外径4.2mmおよび長さ26.5mmの寸法のキャップを容易に成型することができ，歩留りも95%以上であった。写真4のキャップはガス器具安全装置[9][10]の温度センサに利用する目的で試作したもので，このキャップの底とn型CoSiまたはコンスタンタン棒を接合した熱電対（熱発電素子）として使用する[29]。また，写真4(b)のキャップはp－n接合部（キャップの底）を細くして温度検出感度を高めるとともに，キャップ開口部を太くして低温電極の機械的強度と放熱効果を高くした形状のものである。このキャップの熱起電力Eおよび平均の比抵抗rは，それぞれ図9および10に示すようにボールミル試料のB5とほぼ一致し，焼結体の形状の違いによる差は認められない。

4 結　　論

$CrSi_2$の粉砕工程において混入するFe量は鉄鉢による粗粉末では約0.5mass%であるが，鉄製ボールミルによる微粉末化ではボールミル運転時間tの増加に伴って直線的に増加し，平均粒径が1.05μmの粉末の作製に要する$t=8.86\times10^5$s(246h)においては2.3mass%にも達する。このFeは$CrSi_2$スリップの粘度を高め，グリーン試料の見掛け密度を低下させるが，焼結の促進剤として働くので，焼結体の密度をFeの混入していないものより約1.5%高めることができる。

焼結体の室温における比抵抗ρ，熱電能αおよび出力因子α^2/ρはFe混入量に伴って減少し，もっともFe量の多い$t=8.86\times10^5$sの粉末による焼結体のρ，αおよびα^2/ρは高純度のものよりそれぞれ約21，30および11%低い。しかし，ボールミル粉末による焼結体に温度差を800K与えたときの有効な最大出力は，Fe量に関係なく180 ± 1 W·m^{-1}の一定な値を示し，これは高純度あるいは酸洗いのものより数%の低下にすぎない。

以上の研究の結果，スリップ鋳造法を用いると混入Feは特に除去する必要もなく，安価な$CrSi_2$熱電材料を製造することができることがわかった。さらに，スリップ鋳造の応用例として$CrSi_2$キャップを試作し，写真4に示すような形状のものも容易に作製できることを示した。

参考文献

1) Brewer, L., Searcy, A. W., Templeton, D.H. and Dauban, C.H.: J. Amer. Ceram. Soc., 33(1950), 291.
2) Kieffer, R., Benesovsky, F. and Gallistl, E.: Z. Metallk., 34 (1952), 243.
3) Kieffer, R., Benesovsky, F. and Konopicky, C.: Ber. Deut. Keram. Ges., 31(1954) 223.
4) Searcy, A. W.: J. Amer. Ceram. Soc., 40(1957), 431.
5) Samsonov, G. V.: Refractory Transition Metal Compounds, Academic Press, New York (1964), 178.
6) Gel'd, P. V. and Sidorenko, F. A.: Silitsid Perekhodnikh Metallov Chetvertogo Perioda, Metallugiya, Moskva, (1971), 334.
7) 坂田民雄，西田勲夫：金属学会報，15(1976)，11.
8) 坂田民雄，徳島忠夫：金材技研報告，6(1963)，1.
9) Tokushima, T., Nishida, I., Sakata, K. and Sakata, T.: J. Mater. Sci., 4(1969), 978.
10) 西田勲夫：材料科学，15(1978)，72.
11) Pozdnyakov, B. S. and Koptelow, E. A.: Thermoelectricheskaya Energetika, Atomizdat, Moskva, (1974), 53.
12) Lidman, W. G. and Rubino, R. V.: Proc. Metal Mold., 14(1956), 64.
13) Hausner, H. H. and Ferriss, O. P.: Mat. and Methods, 43(1956), 132.
14) British Patent 694, 203.
15) Vasilos, T. and Kingery, W. D.: J. Phys. Chem., 58(1954), 486.
16) Rempes, P. E., Weber, B. C. and Schwartz, M. A.: Bull. Am. Ceram. Soc., 37(1958), 334.
17) Weber, B. C., Garrett, H. T., Mauer, F. A. and Schwartz, M. A.: J. Am. Ceram. Soc., 39(1956), 197.
18) Cowam, R. E., Staddard, S. D. and Nuckolls, D. E.: Bull. Am. Ceram. Soc., 41(1962), 102.
19) 田村皖司：金材技研報告，6(1963)，248.
20) 西田勲夫，坂田民雄：金材技研報告，8(1965)，265.
21) Nishida, I. and Sakata, T.: J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978), 499.
22) 蕨迫光紀，松原　直，中村信夫，伊藤春夫，斉藤　忠，徳山巍：応用物理学会予稿集，秋季(1978)，464.
23) Radovskiy, I. Z., Sidorenko, F. A. and Geld, P. V.: Fiz. Metal. Matelloved., 19(1965), 915.
24) Boren, B.: Arkiv for Kemi. Mineralogi O. Geolog, 11A, no. 10 (1933), 1.
25) Pualing, L. and Soldate, A. M.: Acta Cryst., 1(1948), 212.
26) Salzkova, I. A., Goldberg, Kh. I., Sidorenko, F. A. and Geld, P. V.: Poroshkova ya Metallurgiya, 66(1968), 73.
27) 篠田大三郎，朝鍋静生，佐々木陽三：物理学会概要，17回年会，4月(1962)，238.
28) 西田勲夫，増本　剛，市田俊司：日本特許公報，昭53-41316, (1979)，213.
29) 西田勲夫，増本　剛，市田俊司：実用新案公報，昭53-3013, (1978)，143.

研究発表

(口頭)

1) $FeSi$-Fe_2Si_5 焼結体から生成される $FeSi_2$, 西田勲夫, 小島 勉, 日本金属学会, 春期大会 (1983).

2) Mn と Al を添加した $FeSi_2$ の熱電特性, 増本 剛, 小島 勉, 磯田幸宏, 大越恒雄, 西田勲夫, 日本金属学会, 春期大会 (1983).

3) 熱電材料とその製造法, 西田勲夫, 小島 勉, 電気学会, 電子デバイスと新省エネルギー合同研究会 (1983).

4) 熱電材料 $FeSi_2$ の半導性, 西田勲夫, 電気学会, 電子デバイスと新省エネルギー合同研究会 (1983).

5) $FeSi_2$ 熱発電素子の熱電特性と Si 組成の関係, 磯田幸宏, 増本 剛, 大越恒雄, 西田勲夫, 岡本昌明, 日本金属学会, 秋期大会 (1983).

6) 都市ガス炎加熱による $FeSi_2$ 熱発電素子の耐久性, 磯田幸宏, 増本 剛, 西田勲夫, 日本金属学会, 春期大会 (1985).

7) ビスマス・テルル化合物焼結体の熱電特性, 西田勲夫, 今井 勉, 日本金属学会, 春期大会 (1985).

8) 熱発電素子の現状, 西田勲夫, 電気学会, 電気・情報関連学会連合大会 (1985).

(誌上)

1) An Elasticity Study on Mobility of Interstitial Oxigen in Niobium, Okamoto, M., Acta Metall., 18(1983) 1169.

2) Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron Disilicide Kojima, T., Okamoto, M. and Nishida, I., Proc. 5th International Conf. on Thermoelectric Energy Conv., Arlington, March (1984) p. 56.

3) $FeSi$-Fe_2Si_5 共晶合金の焼結体から生成される $FeSi_2$, 小島 勉, 増本 剛, 西田勲夫, 日本金属学会誌, **48** (1984), 843.

4) より高性能の熱発電素子をめざして, 西田勲夫, 金属, **54** (1984), 34.

5) Formation of $FeSi_2$ from Sintered $FeSi$-Fe_2Si_5 Eutectic Alloy, Nishida, I., Masumoto, K., Okamoto, M., and Kojima, T., Trans. Jpn. Inst. Metals, **26**, (1985) 369.

特　許

1) 熱電材料, 西田勲夫, 増本 剛, 特許第118411, 58.12.27, 小松エレクトロニクス㈱で実施.

2) 熱発電材料, 西田勲夫, 増本 剛, 特開昭59-56781, 59.4.2.

3) p 型熱発電材料(Ⅰ), 西田勲夫, 増本 剛, 磯田幸宏, 大越恒雄, 特開昭60-43881, 60.3.8.

4) p 型熱発電材料(Ⅱ), 西田勲夫, 磯田幸宏, 特開昭60-43882, 60.3.8.

遷移金属間化合物—水素系の物性に関する研究

経常研究
材料物性研究部
大河内真，八木沢孝平，下田正彦，平田俊也，
吉川明静
昭和58年度～昭和60年度

要　約

遷移金属酸化物及び金属間化合物において，水素により賦与される新しい物性を求めて，次の4つのサブテーマについて研究を行い，次の成果をえた。

(1) $H_xV_2O_5$の結晶構造

特異なトンネル構造をもつV_2O_5は，アルカリ金属や貴金属を添加すると特徴ある物性を示すことが知られている。本研究では，添加元素として未開拓の水素を選び，水素吸蔵による結晶構造の変化に伴う格子常数の測定を行い，水素原子の存在位置を推定した。$H_xV_2O_5$は$x=3.8$まで水素を吸蔵し，$\alpha\cdot\beta\cdot\gamma$の3相を形成する。各相の格子常数の変化はトンネル構造中の水素位置で説明でき，この考えは回折線巾の実験結果とも一致した。

(2) $H_xV_2O_5$の電気伝導性

V_2O_5は低次元物質でもあり，水素を吸蔵した場合の電気伝導度の異方性を単結晶を用いて，α相の範囲で調べた。電気伝導度の温度依存性は半導体的で大きな異方性を示した。水素を添加すると極大値をとり，その後電気伝導度は低下する。ＥＳＲの測定から電子は局在し，ほとんどスピン対を形成していることが明らかになった。伝導度の大きいb方向に動くバイポーラロンと3次元的に動くシングルポーラロンの挙動を考えて，現象は説明できた。

(3) 金属間化合物と水素の結合性

金属間化合物中の水素の存在位置や周りの原子との結びつきを水素の同位元素であるミュオンを用いて調べた。室温で安定な水素化物を形成するTiCoのミュオン・スピン回転での緩和速度と水素の存在位置と磁場との関係を理論的に調べた。TiCoに水素を固溶させた実験では，Coに近い八面体位置をミュオンが占めることが判明し，水素との相関関係が強いことが明らかになった。

(4) 遷移金属化合物の表面活性

遷移金属を含む金属間化合物は純金属・合金ではみられない表面活性を示す。本研究では，FeTi表面におけるＣＯの水素化反応について，ガスクロマトグラフィ・Ｘ線回折・光電子分光によって調べた。繰り返した実験で水素化反応は複雑な履歴効果を示した。FeTiのα相の形成や，β水素化物の形成もしくは分解するときの活性水素が表面活性に支配的な役割を果しているものと結論した。

1　$H_xV_2O_5$の結晶構造

1．1　序

V_2O_5は水素を多量に吸収する点において注目に値する。最大吸収時の組成は$H_{3.8}V_2O_5$で，これは水素吸蔵材として知られるFeTi合金の$H_{1.8}$FeTiに匹敵するものであり他の遷移金属酸化物－水素系の$H_{1.6}MoO_3$や$H_{0.3}WO_3$に比べて吸収量は大きい。これはV_2O_5の結晶構造の特殊性に起因すると考えられる。また，一般に物質の性質は水素添加することによって著しく変化することが知られている。これらのことから本節では，V_2O_5結晶中のどのような場所に水素が侵入するかを主としてＸ線回折法によって調べた。

1．2　実験方法

ＣＥＲＡＣ社製のV_2O_5粉末試料(純度99.5%，粒度200mesh)に塩化白金酸(H_2PtCl_6)の水溶液を混合し，それを加熱乾燥させた。塩化白金酸を用いた理由は後述のように，V_2O_5粒子上に白金原子を遊離させ，水素分子解離のための解媒とするためである。V_2O_5に対するH_2PtCl_6の担持量は4×10^{-3}mol%である。乾燥させたV_2O_5粉末1gを水素添加用試料容器に入れ，真空に引いた後200℃ 20分間加熱して塩化白金酸を分解させた。70℃まで冷却した後，高純度水素ガス(99.99%以上）を試料容器に導入し，気体状態方程式に基づいて所定の水素量をV_2O_5に吸収させた。このようにして得た$H_xV_2O_5$粉末試料($x=0.4,1.0,1.6,2.1,2.7,3.0,3.8$)のX線回折実験を室温において，理学電機社製装置を用いCuK_α線で行なった。

1．3　実験結果

回折実験から明らかになったことは水素化物にα，β，γの3種があり，いずれも出発試料V_2O_5と同じく斜方晶系に属している。水素吸収量(x)が$0\leqq x\leqq0.4$ではα相，$0.4\leqq x\leqq1.6$ではαとβ相の共存，$x\cong2.7$ではβとγ相が共存し，$3.2\leqq x\leqq3.8$ではγ相のみが形成された。出発試料V_2O_5の格子定数は，

$a=11.50$Å，$b=3.56$Å，$c=4.37$Å

である。水素量xの増加にともなって回折線の位置がシフトし，また，回折線が散漫になるがそれぞれの相の格子定数はおおよそ次の通りである。

α相：$a=11.51$，　$b=3.56$，　$c=4.37$Å

β相：$a\cong12.5\sim6$，　$b=3.42$，　$c=4.23$Å

γ相：$a\cong12.4\sim5$，　$b=3.41$，　$c=4.33$Å

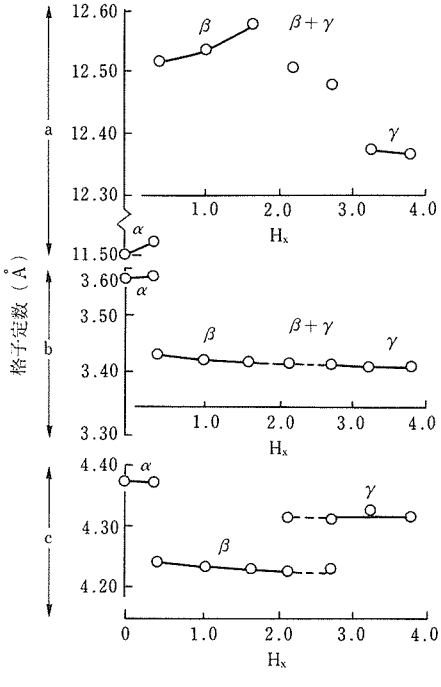


図1　水素吸収量に対するα，β，γ相の格子定数a，b，cの変化。$\overline{\beta+\gamma}$はβとγ相の格子定数の平均値。

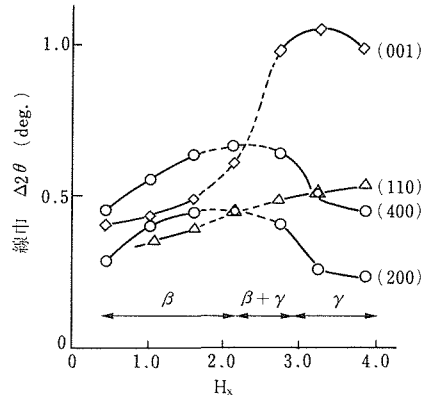


図2　水素吸収量xに対するX線回折線の巾の変化。

水素吸収に伴う格子定数a，b，cの変化の様子を**図1**に，また，回折線(200)，(400)，(110)，(001)の線巾の変化の様子を**図2**に示す。図1が示す特徴的なこととして1）水素量$0\leqq x\leqq0.4$で形成されるα相の格子定数aはxの増加にしたがってわずかに大きくなるが，b及びcはほとんど変化しない。2）$0.4\leqq x\leqq1.6$で形成されるβ相の格子定数aはα相のaに比べて急激に大きくなった後に徐々に増加する。一方，bおよびcは急激に小さくなり，bはわずかに減少して行くがcはほとんど変化しない。3）$2.1\leqq x\leqq3.8$で形成されるγ相ではaが徐々に減少するが，bはほとんど変らず，cは急激に大きくなった後ほとんど変化しない。図2が示す特徴的なことは，1）β相の回折線(200)及び(400)の巾が急激に増すのに比べて(110)，(001)の巾はゆるやかに増加する。2）γ相では(200)及び(400)の巾は減少した後ほぼ一定になるが(110)の巾はゆるやかに増加する。一方，(001)の巾は急激に増加した後にやや減少する。3）γ相の(001)の巾は他の回折線の巾に比べて倍近く大きい。

1．4　考　察

水素量増加に伴う$H_xV_2O_5$の格子定数変化及び回折線巾の変化を踏まえて，水素原子がV_2O_5結晶格子中のどのような場所に侵入して行くかを以下に考察する。**図3**は母晶V_2O_5の原子配列を示す。(a)はa－c面上の，また，(b)はa－b面上への投影図である。これら

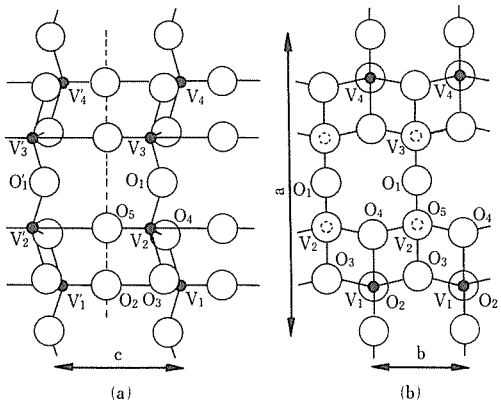


図3　母晶 V_2O_5 の原子配列
(a) a－c 面上の投影，(b) a－b 面上の投影
○：酸素原子，●：バナジウム原子

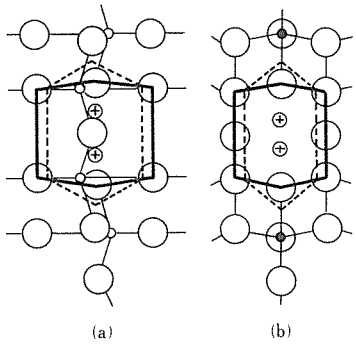


図4　β相と γ相における水素原子侵入サイト I (⊕)
(a) a－c 面上の投影，(b) a－b 面上の投影

の図から分かるように，b 軸に沿うトンネルと c 軸に沿うトンネルが存在しトンネルの内容積を V_2O_5 1分子当りに換算すると約3.6×3.6×4.4Å^{3}の大きな空隙になる。白金原子の介在によって解離した水素原子 ($H_2 \rightarrow 2H$) は母相を斜方晶に保たせたまゝこの空隙に入ると考えられる。α相ではこの空隙に水素原子1個が入るとすると母晶には大きな歪をもたらさないことが期待され，格子定数 a，b，c がほとんど変化しないことが理解できる。

β相ではこの空隙に2個の水素原子が図4(a)（a－c 面上の投影図）及び(b)（a－b 面上）に示される位置に入って歪をもたらすとすると，水素原子を取り囲む酸素原子が変位して，実線(酸素原子を結ぶ)の多角形が鎖線のように変形しその結果，図1の特徴2）である格子定数 a の急激な増大，b 及び c の急激な減少がもたらされる。

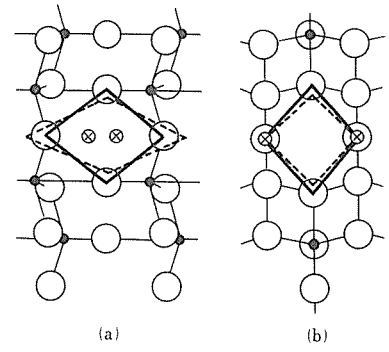


図5　γ相における水素原子侵入サイト II (⊗)
(a) a－c 面上の投影，(b) a－b 面上の投影

γ相ではこの空隙に更に2個の水素原子が図5(a)及び(b)に投影される位置に入るとすると，これによって生じる歪は酸素原子を結ぶ実線の多角形は鎖線のように変形してその結果，格子定数 a が増大し c が減少すること，及び b はほとんど変化しないことが期待され，これは図1の特徴3）に合致している。

β相では図4に示した水素侵入サイトは100% 占有されるのではなくて未占有のサイトがあるために β相の(200)及び(400)回折線の巾が大きくなっていると思われる。γ相では $3.2 \leqq x$ の範囲においてこのサイトがほぼ100% 占有されるため(200)及び(400)の線巾が小さくなっていると解釈される。同様に，γ相の（001）の線巾が減少して行くのは図5に示したサイトの占有率が高くなるためと考えられる。図2において γ相の(001)の線巾が(200)などに比べて著しく大きいのは母晶 V_2O_5 の構造に基因すると思われる。すなわち，図3(a)に示した点線上の酸素原子は上下にあるバナジウム原子と弱いファン・デア・ワールス力で結合しており，この点線の示す（a－b）に平行な面が結晶の劈開面になっている。図5に示すサイトに水素原子が侵入すると，上述のように結合力が弱いため c 軸方向の格子間隔が攪乱されやすくその結果，(001)の線巾が大きくなるものと解釈される。

2　$H_xV_2O_5$ の電気伝導性

2．1　序

V_2O_5 は半導体的な電気伝導度性を示すが，その大きさは結晶の方位により大きく異なることが知られている。[1,2] また V_2O_5 の結晶中の空隙にはアルカリ金属等（以下Mと表わす）が入ることが知られている。[3-5] とくにM＝Na の場合 $X = M/V_2O_5 = 0.40$ の β相について詳しく

調べられており，スモールポーラロン*)のホッピングによる伝導が実現していることがわかっている[3]。他にLi, Ag, Cd, Cuの1価金属をドープした系についても調べられている[4,5]。本研究では，Mとして1価の陽イオンになりかつ原子半径が最小で研究がなされていない水素を選らんだ。水素はイオンとして他の元素より結晶内で動きやすいと考えられ，これが電気伝導性にどう影響するかに興味があった。

2．2　実験と結果

V_2O_5の単結晶はBridgman法で作成し，これを抵抗測定用に形を整えてから水素をドープした。水素濃度はα相のX＝0.0～0.27のものについて測定した。抵抗測定は通常の4端子法及びMontgomery法[6]を用い温度範囲は77Kから300Kまでで行った。X＝0.33の試料でＥＳＲの観測も行い，線幅・スピン磁化率を測定した。

図6に，a，b及びc軸方向の電気伝導度σ_a, σ_b及びσ_cの温度依存性を示す。実線(σ_b)，破線(σ_a)，点線(σ_c)はX＝0.0の場合で，○(σ_b)，●(σ_a)，＊(σ_c)で示したのは，X＝0.20の場合である。X＝0.0の場合，高温側(140K以上)では$\sigma_b : \sigma_a : \sigma_c \sim 100 : 10 : 1$であり，活性化エネルギー$E_a$は約0.2eVである。X＝0.2の場合 x＝0.0と比べると全体に電気伝導度が小さくなり，しかも多少異方性が大きくなっているが，E_aはほとんど変わらない。このようにE_aは，140K以上で

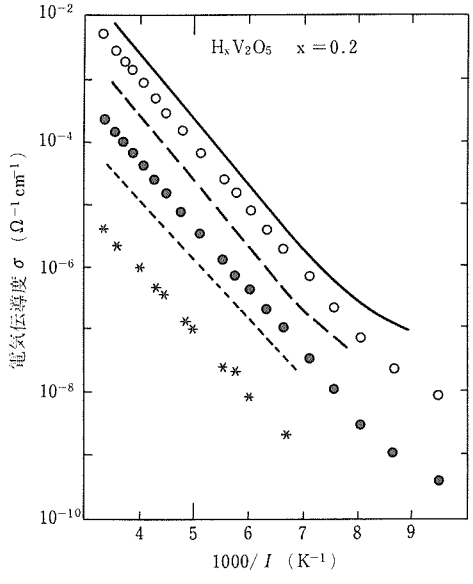


図6　$H_xV_2O_5$の電気伝導度の温度依存性を示す。実線，破線，点線はそれぞれX＝0のときのσ_b, σ_a, σ_c。○・●・＊はそれぞれX＝0.2のときのσ_b, σ_a, σ_c。

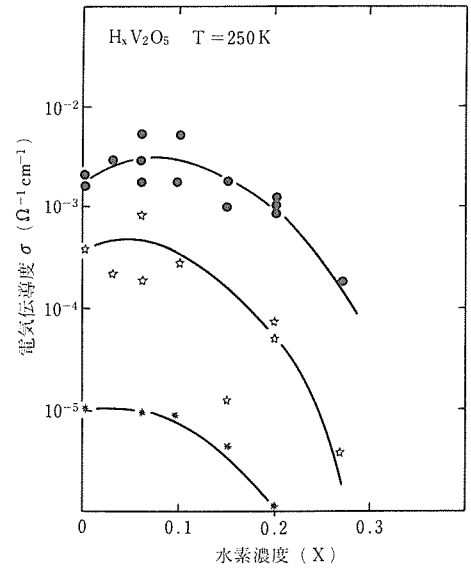


図7　$H_xV_2O_5$ T＝250Kにおける電気伝導度の水素濃度依存性を示す。●，☆，＊はそれぞれσ_b, σ_a, σ_cを表わす。実線はデータ点を近似的に表わしたもの。

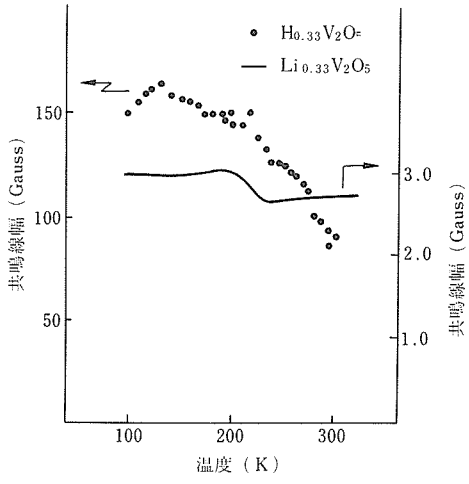


図8　ＥＳＲの共鳴線幅を示す。黒丸●は$H_{0.33}V_2O_5$，実線は$Li_{0.33}V_2O_5$を表わす。

は方位にも，水素濃度にもほとんど依存しない。**図7**はT＝250Kにおける電気伝導度の水素濃度依存性を示す。σ_bをみると，Xを大きくするとX～0.06まではわずかに増加し，それ以上のXでは減少していくこと

*)電気分極を伴う格子の歪みと電子からなる複合粒子であるポーラロンのうち，歪みの拡がりが，単位胞より小さいものを言う。

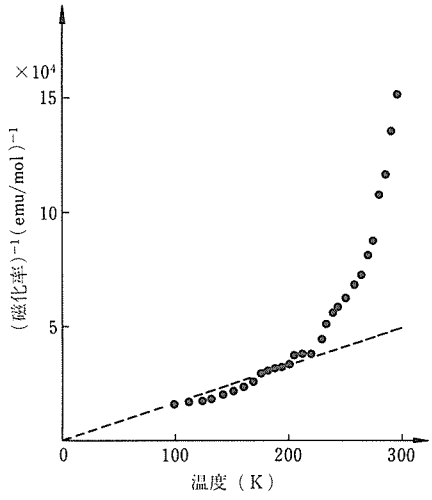


図9 $H_xV_2O_5$のスピン磁化率χを表わす。点線は水素原子のうち5％がスピンを持つ電子を与えるとし，これがCurie則に従うとしたときの計算値

がわかる。σ_a及びσ_cではX～0.06に極大があるかどうかそれほど明瞭ではないが，傾向はσ_bの場合と同じである。このように1価元素を入れてσがほとんど増えずにむしろ減少していくのは，$Na_xV_2O_5$等の場合と大きく異なっている。**図8**に$H_{0.33}V_2O_5$のＥＳＲの線幅の温度依存性を示す。室温での共鳴線の形状は，Lorentz型なので図の線幅の変化は，T＞200Ｋでは電子の運動は比較的活発だが，T＜200Ｋでは局在性が強まったことを示していると考えられる。同図に示した$Li_{0.33}V_2O_5$の結果[7]と比べて，すべての温度で1～2桁線幅が広く，$H_{0.33}V_2O_5$のほうが電子の局在性が強いと言える。**図9**にスピン磁化率の温度変化を示す。T＜200ＫではスピンはCurie則で解析しスピン濃度を求めると，水素が一個ずつ電子を出すとしてX＝0.33から期待される量の5％にしかならない。これはスピン－重項が形成されたため，不対スピンの数が少なくなっていることを示すものと思われる。

2．3　考察と結論

$M_xV_2O_5$で一般に考えられているように，$H_xV_2O_5$で水素が出す電子は，Ｖ原子上に局在してスモールポーラロンを形成し，ホッピングによる伝導をすると仮定する。さらにこの場合スピン磁化率の結果から考えて，このうち95％はスピン－重項の対をなしバイポーラロン[8]（以下ＢＰ）となっているとする。このＢＰは図3に示すようにb方向に伸びるＶ原子のジグザグ（$V_1-V_2-V_1\cdots$）の中にあり，この鎖内のみを移動すると考える。b方向の伝導にはシングルポーラロン（以下ＳＰ）とＢＰの両方が寄与するが，ＢＰのほうが動きにくいと考えると，全体の移動はＢＰのホッピング頻度で律せられることになる。従って移動度に関するEinsteinの関係式より，

$$\sigma_b=(Ne^2b^2/k_BT)\,\nu_{BP}\cdot\exp(-E_{BP}/T).$$

ここでNは電子の濃度，bはb方向の格子定数でホッピング距離に等しい。ν_{BP}はT→∞でのホッピング頻度でE_{BP}はホッピングの活性化エネルギーである。Ｎが大きくなるとＢＰ同志が密に詰まって動きにくくなりν_{BP}が小さくなる。従ってσ_bはN･ν_{BP}(N)，すなわちＸとＸに対し減少するν_{BP}(Ｘ)との積に比例することになり，これがＸ～0.06での極大を与えると考えられる。一方，鎖に垂直な方向にはＳＰのみが移動する。a方向の経路は，$V_1-V_2-O_1-V_3-\cdots$である。ＳＰは，それ自体の移動度はＢＰより充分速いが，V_1-V_2にＢＰがあるとそこを通過できないとすると，ＳＰのホッピング頻度はＢＰのそれで決まる。従って，

$$\sigma_a=(N_{SP}e^2/k_BT)(a/2)^2\,\nu_{BP}\cdot\exp(-E_{BP}/T).$$

ここでN_{SP}～0.05Ｎはスピン磁化率より与えられたＳＰの濃度，aは格子定数である。従って$\sigma_b/\sigma_a=(N/N_{SP})(2b/a)^2$は10程度になり一桁の異方性が説明できる。c方向の経路は$V_1-O_2-V_1'\cdots$である。ここでO_2-V_1'の結合は非常に弱いのでc方向へのホッピング頻度はb方向より小さいと考えると，

$$\sigma_c=(Ne^2c^2/k_BT)\,\nu_c\cdot\exp(-E_c/T).$$

ここでc及びE_cはそれぞれc方向の格子定数及び活性化エネルギーである。実験結果からE_{BP}～E_cと考えられるので，$\sigma_a/\sigma_c=(\nu_{BP}/\nu_c)(a/2c)^2$～$2.6(\nu_{BP}/\nu_c)$となる。$\nu_c$～$\nu_{BP}/4$とすれば$\sigma_a/\sigma_c$～10が説明できる。Ｎが増えるとc方向の経路の中にＢＰがいる確率が増加しＳＰの移動を妨げる。従ってν_cもν_{BP}と同様にＮとともに小さくなり，σ_cもＮが大きくなると減少すると考えられる。濃度依存性が$Li_xV_2O_5$などと異なるのは，$H_xV_2O_5$では動きにくいＢＰができやすい状況にあると考えられる。ＮＭＲの実験から$H_xV_2O_5$の水素は局在性が強いという結果が得られており，このことＢＰの小さい移動度が関係していると推測される。

以上の考察から，$H_xV_2O_5$の電気伝導度の異方性と水素濃度依存性は，b方向のジグザグ鎖上のみを動くＢＰと3次元的に動くＳＰを考えることにより説明する

ことができた。

3　金属間化合物と水素の結合性

3．1　序

CsCl型結晶構造をもつ金属間化合物は単純な結晶構造でしかも共有結合・イオン結合・金属結合などの結合様式を研究するのに適した物質群である。Tiを含むCsCl型結晶構造の金属間化合物は水素吸蔵性のある物質として興味がもたれている。TiFeは室温附近で水素を吸蔵・放出をする。TiCoはよい安定な水素化物を形成し高温でないと吸蔵した水素を放出しない。したがってTiCoH系は金属間化合物中の水素原子の存在位置や拡散速度を研究するのに適した物質であり，このことは水素吸蔵性を基本的に理解するのに役立つことである。

本研究では水素の同位元素であるミュオンを用いてTiCo金属間化合物に水素を固溶させて水素の存在位置や拡散速度を研究したものである。はじめに実験手段であるミュオン・スピン回転の理論的研究を述べ，次に実験結果と考察を記述する。

3．2　ミュオン・スピン回転の理論的研究

水素の質量の9分の1で，電荷およびスピンの大きさが水素と同じであるミュオンは，水素の放射性同位元素とみなされている。物質中に打ち込まれたミュオンは磁場中でそのスピンのために回転し，寿命2.2μsで崩壊しその時のミュオンのスピンの方向に陽電子を放出する。このミュオン・スピン回転でミュオンスピンが物質原子の磁気能率と相互作用をして緩和を起こす。緩和関係は，

$$R(t)=\exp(-\Gamma_0^2 t^2) \quad \cdots\cdots (1)$$

の形に書け，緩和速度Γ_0は双極子近似で，

$$\Gamma_0^2=\frac{1}{6}\hbar^2(\mu_0/4\pi)^2\gamma_\mu^2\Sigma\gamma_j^2 I_j(I_j+1)\times(1-\cos^2\theta_{1^2})^2/r_j^6 \quad \cdots\cdots (2)$$

となる。ここでγ_μ, γ_jは各々ミュオンとj番目の原子の磁気回転比で，ミュオンの位置からr_jの距離にある原子の磁気量子数I_jが外部磁場方向とr_jのなす角がθ_jである。更に$\hbar$はプランク常数，μ_0は真空中の透磁率である。

TiCo金属間化合物ではCo原子しか核磁気モーメントをもっていないので水素原子の存在可能な八面体位置と四面体位置のミュオンの緩和が異なってくる筈である。図10(a)に示すように単位胞の八面体位置に番号づけをして，(2)式によって緩和速度を計算すると図11に示すようになる。同様に6個の四面体位置についての結果を図12に示す。

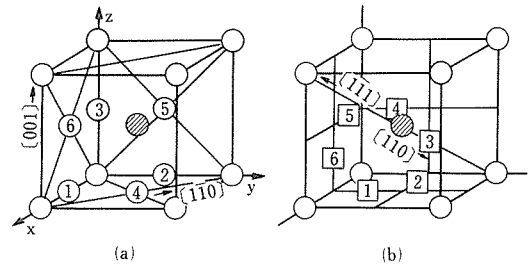


図10　TiCo金属間化合物中の番号づけられた格子間位置。(a)八面体位置，(b)四面体位置，ここで○はTi原子，●はCo原子を表わす。

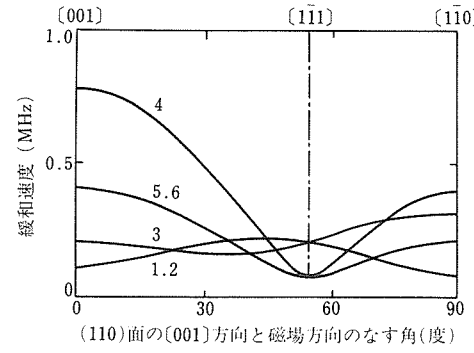


図11　TiCoの八面体位置でのミュオンスピンの緩和速度の磁場方向依存性

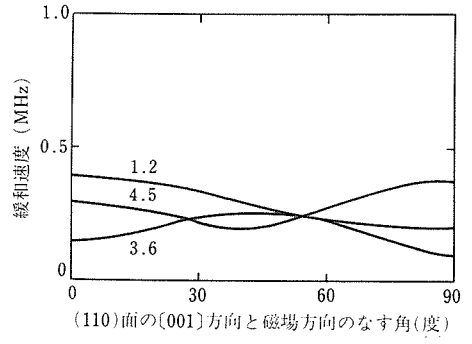


図12　TiCoの四面体位置でのミュオンスピンの緩和速度の磁場方向依存性

TiCoの(110)結晶面における緩和速度の磁場方向依存性を測定すれば，水素と等価と考えられているミュオンの存在位置が明らかになる筈である。なお，多結晶では結晶方位について平均して緩和速度T_0は次のようになる。

Ti原子を最近接にもつ八面体位置　$\Gamma_0=0.178$MHz

Co原子を最近接にもつ八面体位置 $\Gamma_0=0.286$MHz

四面体位置 $\Gamma_0=0.250$MHz

したがって緩和速度Γ_0を測定することによってTiCo金属間化合物中の水素原子の占める位置を決定することができる。

3．3　ミュオンスピン回転の実験と考察

ミュオンスピン回転の実験は高エネルギー研究所の中間子科学実験施設のπポートで行った。試料はJM-TiおよびJM-Coをアーク溶解した多結晶である。ワイヤ・ソーで厚さ0.35ミリの薄板試料にし数回の活性化処理の後に水素化処理を行った。TiCoのCsCl型結晶構造を保つ範囲で水素を最大限に固溶している $TiCoH_{0.09}$の試料を用いた。**図13**は典型的な$TiCoH_{0.09}$のミュオン・スピン回転のスペクトルである。前節ではミュオンが格子間位置に静止している場合を考えたが，ミュオンが運動している場合には(1)式は，

$$R(t)=\exp\{-\Gamma_0^2\tau_c^2(\exp(-t/\tau_c)-1+t/\tau_c)\} \quad (3)$$

と書き換えられる。ここでτ_cは相関時間で，ある位置に滞在する平均時間に関係していて，$1/\tau_c$は拡散係数に対応できる。

4～300Kの測定温度範囲でミュオン・スピン回転の実験結果を(3)式で解析した。**図14**は解析の結果得られた緩和速度Γ_0の温度依存性である。

金属間化合物の格子間位置の大きさを単純に剛体球モデルで計算するとCo原子を最近接にもつ八面体位置が一番大きく，次に四面体位置で，Ti原子に近い八面体位置が一番小さな空隙となっている。水素を充分に固溶している$TiCoH_{0.09}$の試料は図14からわかるように空隙の最も大きいCo原子を最近接にもった八面

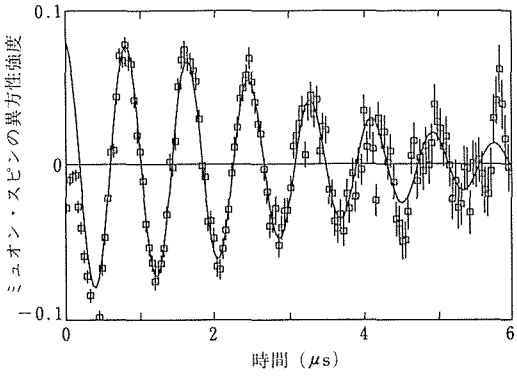


図13　$TiCoH_{0.09}$のミュオンスピン回転の典型的なスペクトル，実線は$\Gamma_0=0.271$MHz，$\tau_c=5.09\mu$sを用いた実験式。測定温度は60K。

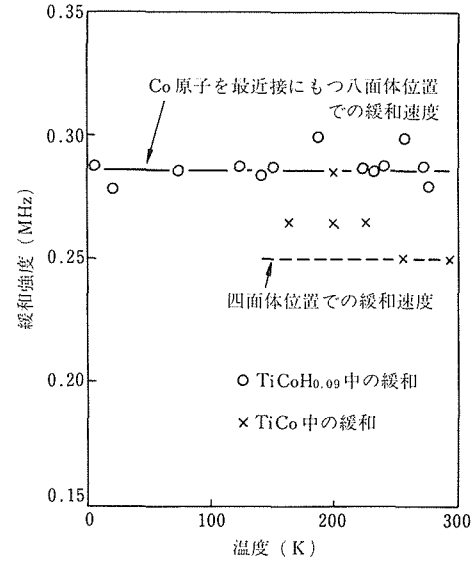


図14　TiCo金属間化合物中のミュオンの緩和速度の温度依存性

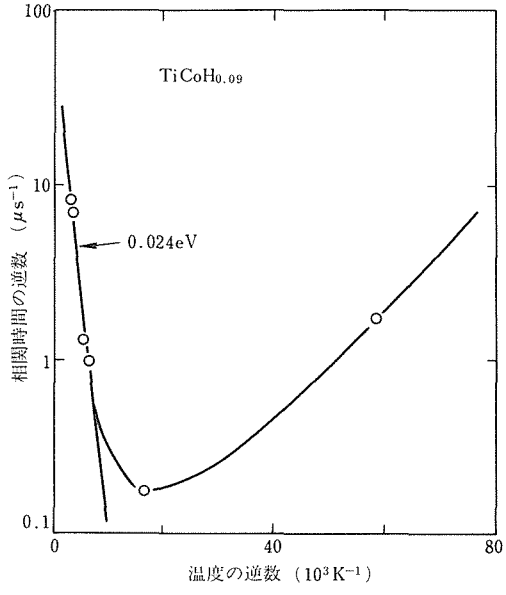


図15　$TiCoH_{0.09}$中のミュオンの拡散係数$(1/\tau_c)$の温度依存性

体位置にミュオンが存在することがわかる。したがって既に固溶した水素原子も同じ八面体位置に優先的に占めていると考えられる。一方水素を固溶していないTiCoの試料では250～300Kではミュオンは四面体位置に存在している。ここは空隙の大きさの点では不利であるが，Ti原子に近い位置にある。水素に対する親和力はCo原子よりTi原子の方がずっと大きいので単

独の水素の場合は四面体位置を占めるのであろう。水素の固溶量が大きいと格子歪を緩和するために空隙の大きな八面体位置に存在位置を換えると考えられる。

図15は $TiCoH_{0.09}$ 中のミュオンの相関時間の逆数の温度依存性である。$1/\tau_c$ はミュオンの拡散係数に比例する量で，高温側の活性化エネルギーは0.024eVで，これはαFe中の水素の拡散エネルギー0.047eVと比べても小さい。一般にミュオンは水素と等価に考えられているが，拡散の点では質量が小さいために，かなり速いと思われる。また，60Kの温度を境にして低温では拡散速度が速くなるのは量子効果のためと思われる。熱エネルギーによらない波動関数のトンネル現象による拡散と考えることができる。

本研究によりミュオン・スピン回転による金属間化合物中の水素の研究は放射性を利用した物性研究として有用であることが明らかになった。

4　遷移金属水素化物の表面活性

4．1　序

固体表面では，原子を取りまく環境が固体内部と異なり結合する原子が隣りにいなかったり，種々の欠陥が存在していて，構造はけっして均一ではない。また，化学組成も内部と異なっている。このようなことから，固体表面では，種々の元素やガスの吸着が起り，反応がすみやかに行なわれるという“表面活性”の働きがある。本研究では，固体の“表面活性”の観点から純金属，合金ではみられない特性を示す遷移金属を含む金属間化合物上でのＣＯの水素化反応について調べた。特に，水素分子の解離のサイト，反応前後における合金表面の変化に注目して研究を行った。

4．2　実験方法

実験に使用した合金 $FeTi_{1.14}O_{0.03}$ はアーク溶解により作製したもので，FeTi，β-Ti，及び組成が$Fe_7T_{i10}O_3$の酸化物相三相から成っているものである。反応には粉末状(16～32メッシュ)のものを使用し，合成ガスとして，水素に410ppmCOを含有するものを使用した。反応後のアウトガスをガスクロマトグラフにより分析した。また反応前後の合金表面の変化をＸ線回折，Ｘ線光電子分光によって調べた。

4．3　実験結果

4．3．1　活性な合金

粉末にしたままの $FeTi_{1.14}O_{0.03}$ 上では，ＣＯの水素化反応は起らなかった。活性な合金を得るためには，水素中の熱処理が必要であった。**図16**は4MPaの水素中で粉末状の合金を2℃/minで320℃まで加熱したとき，及び反応炉の電流をオフにしたときの水素圧力の変化(○印)を示してある。図にはまた再加熱したときの圧力変化(●印)と，α相及びβ水素化物が存在できる領域を示すために，$FeTi\text{-}H_2$ 系におけるβ水素化物の解離圧の曲線を一点鎖線によって示してある。粉末状の合金を加熱中に，圧力の急激な低下が240℃で観察され，これにより合金がＣＯの水素化反応のために活性になることがわかった。この急激な圧力の低下は合金を構成している相の異なる膨張によって引き起こされるクラックにより誘起される，水素の吸着とそれに続く固溶であると結論された。

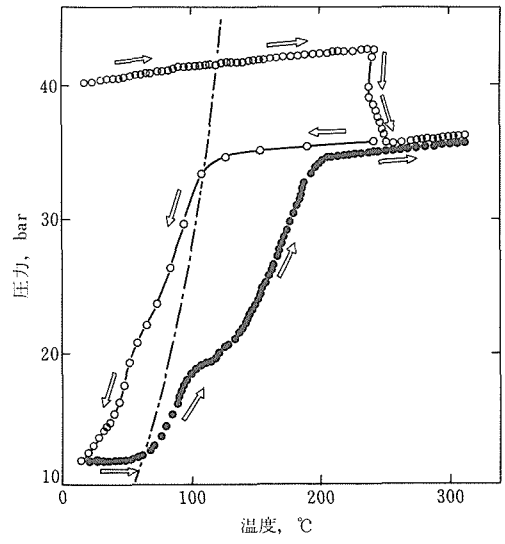


図16　$FeTi_{1.14}O_{0.03}$ を活性にするため純水素中での320℃までの加熱及び炉冷に伴う水素圧力変化。$FeTi\text{-}H_2$ 系において，α相，β水素化物が存在できるドメンを示すために，β水素化物の解離圧も図に示してある。

4．3．2　ＣＯの水素化反応

4．3．1で述べたようにして活性にした合金表面で，ＣＯの水素化反応により C_2H_4, CH_4 などの炭化水素が生成されることがわかった。**図17**は活性にした合金表面で第1回目の合成反応を行なった場合のアウトガス中のＣＯ，C_2H_4，CH_4 の濃度を反応温度に対してプロットしたものである。100℃附近でＣＯの濃度が減少し，それに対応して C_2H_4, CH_4 の生成量が増加している。また150℃附近で C_2H_4，CH_4 の主成速度が増していることがわかる。一方，水素化反応を繰り返すと，炭化水素の生成量が減少し，したがって，ＣＯの濃度の合成ガス中のそれにしだいに近づいていくことがわかった。**図18**は水素化反応を繰り返し行なった場合につい

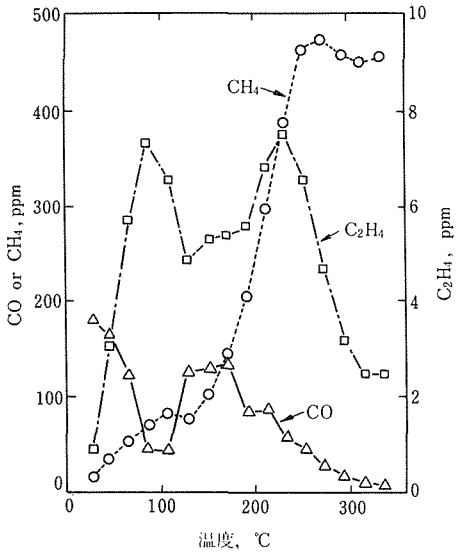


図17 活性な合金でのＣＯの水素化反応,－ＣＯ,$C_2H_4$$CH_4$ 濃度の温度に対するプロット

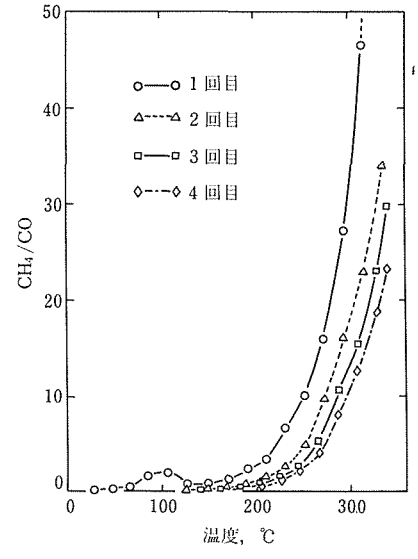


図18 水素化反応を繰り返したときのCH_4/COの温度に対する変化

て,(CH_4/CO)の変化を反応温度に対してプロットしたものである。合金の活性の度合いを表わすと考えられる(CH_4/CO)の値が,水素化反応を繰り返すとともにしだいに減少していくことが明らかである。

4．3．3　水素化反応前後の合金変化

水素化反応前後の合金変化をＸ線回折,Ｘ線光電子分光により調べた。**図19**は粉末にしたままの合金(a),活性な合金(b),水素化反応を4回繰り返した合金(c),

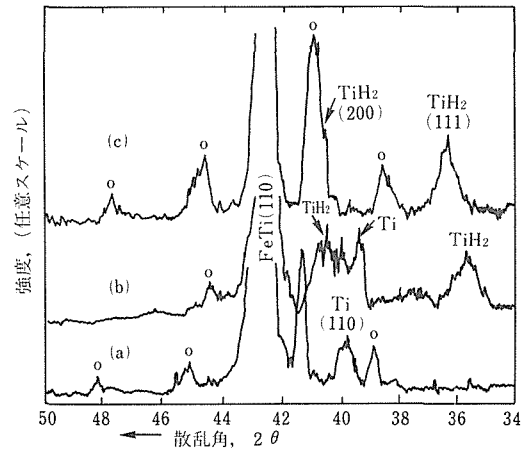


図19 Ｘ線回折パターン
(a)粉末にしたままの合金
(b)活性な合金
(c)水素化反応を繰り返した合金

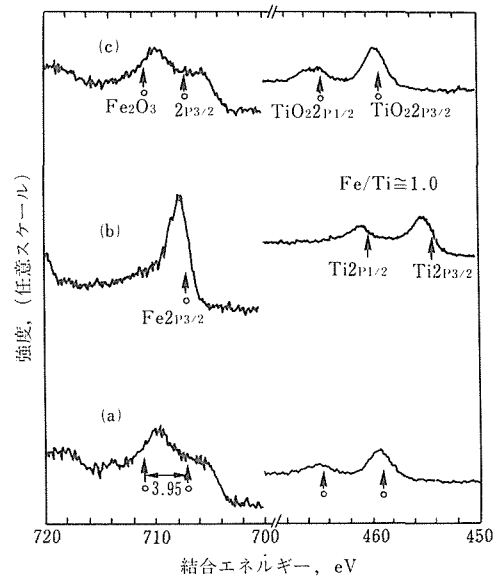


図20 Ｘ線光電子分光スペクトル
(a)粉末にしたままの合金
(b)活性な合金
(c)水素化反応を繰り返した合金

に対するＸ線回折パターン(CuKα)を示したものである。(a)では,β-Ti, FeTi, "O"で表わしている酸化物相が存在している。(b)では,β-Ti が TiH_2 に変しているとともに,酸化物相が消失している。反応を繰り返した(c)では,この酸化物相が再形成されていることが明らかである。この酸化物相の再形成が,図18

で示したような水素化反応を繰り返したさいの，炭化水素の生成量の減少の原因と考えられる。X線光電子分光によってもX線回折の結果を支持する結果が得られた。**図20**は粉末にしたままの合金(a)，活性にした合金(b)，水素化反応を繰り返した合金(c)に対するX線光電子スペクトルを示したものである。(a)と(c)のスペクトルは似ているが，(b)のスペクトルはこれら2つのものと著しく異なっている。これらのスペクトルから，(a)では FeTi の酸化物相が存在していて，(b)ではそれが消失し，(c)で再形成されていることが明らかである。

4．4 考 察

図21は活性な合金で第1回目の水素化反応を行ったとき，生成する CH_4 濃度の対数 $\log_{10}C(CH_4)$ を PH_2，$\log_{10}C(S_H)$ とともに，温度に対してプロットしたものである。ここで，PH_2 と S_H は FeTi-H_2 系における β 水素化物の解離圧，及び水素の溶解度である。それぞれ，

$\log_{10}PH_2 = 4.8 - 1257/T(K)$，及び $\log_{10}S_H = (1/2)\log_{10}P_{H2} - 1.86 - 556/T(K)$ で与えられる。また，$S_H = n_H/(nTi + nFe)$ であり，nH，nFe，nTi は H，Fe，Ti のモル数を示す。合成反応を行った圧力 PH_2(実験) = 4 bar が PH_2 より低ければ，β 水素化物は形成されずむしろ分解する。したがって，本実験条件の下では T が 30℃以上では，β 水素化物は分解する。100℃以下の CH_4 の生成について，β 水素化物が分解するときの活性水素が重要な役目をしていることを示している。図17の100℃附近で，CO濃度の減少とそれに対応する

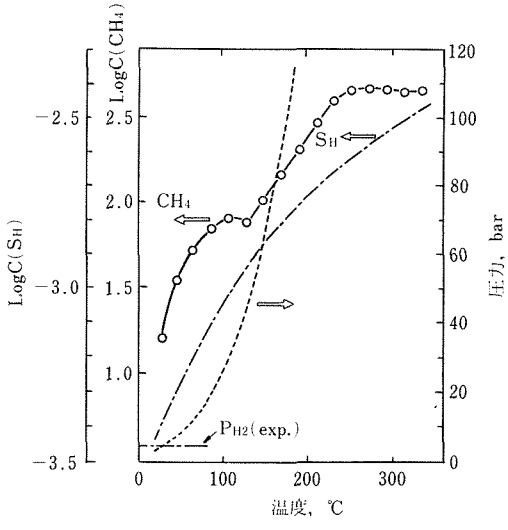


図21 $\log_{10}C(CH_4)$，PH_2，$\log_{10}C(S_H)$ の温度に対する曲線。PH_2 は FeTi-H_2 系における β 水素化物の解離圧，S_H は水素の固溶度である。

C_2H_4，CH_4 生成量の増加は，β 水素化物が分解するときに活性水素によるものと説明できる。さらに，120℃以上の $\log_{10}C(CH_4)$ の曲線は図中に一点鎖線で示した $\log_{10}C(S_H)$ の曲線に非常に似ていて，250℃で CH_4 の生成がほぼ停止していることが注目される。この温度は α 相が，固溶水素で飽和する温度に相当している。FeTi 中の水素の最大固溶度は $\log_{10}S_H$(最大) = 1.1 − 1340/T(K) で与えられ，α 相の最大固溶度 S_H(最大) = 0.03では，その温度が230℃となり CH_4 の生成が停止する温度にほぼ一致している。

このように，本合金のCOの水素化反応では，α 相が形成されたり，β 水素化物が形成もしくは分解するときの活性水素が支配的な役割を果しているものと結論される。

参 考 文 献

1) Haemers, J., Baetens, E. and Vennih, J.: Phys. stat. sol. (a) **20** (1973) 381.
2) Ioffe, V.A. and Patrina, I. B.: phys. stat. sol. **40** (1970) 389.
3) Onoda, M. and Nagasawa, H.: J. Phys, Soc. Jpn **52** (1983) 2231.
4) Vinogradov, A. A.: Sov. Phys. Solid. State. **16** (1975) 1224.
5) Vinogradov, A. A., Andreev. A. A. and Shelykh, A. I.: Sov. Phys. Solid. State **14** (1972) 1077.
6) Montgomery, H. C.: J. App. Phys. **24** (1971), 2971.
7) Nagasawa, H.: private communication.
8) Chakrarerty, B. K., Sienko, M. J. and Bonnert, J.: Phys. Rev. **B17** (1978) 3781.

研 究 発 表

(口頭)

1) 金属間化合物のミュオン・スピンの緩和，大河内真，Seeger, A., Krommüller, H.，日本物理学会年会，59. 4.
2) V_2O_5 水素化物の結晶構造，八木沢孝平，吉川明静，下田正彦，日本金属学会，60. 4.
3) $H_xV_2O_5$ の電気伝導性，下田正彦，吉川明静，八木沢孝平，日本金属学会，60. 4.
4) $H_xV_2O_5$ の電気伝導度の水素濃度依存性，下田正彦，八木沢孝平，大河内真，吉川明静，日本金属学会，60. 10.
5) Adsorption and subsequent dissolution of hydrogen in $FeTi_{1.14}O_{0.03}$, Hirata, T. Int. Symposium of the Properties and Applications of Metal Hyclrides-V Maubussion, France, 61.5.
6) 活性化した後の $FeTi_{1.14}O_{0.03}$ 上でのCOの水素化反応，平田俊也，日本金属学会，61. 10.

(誌上)

1) μ^+SR Studies on $TiCoH_{0.09}$, Okochi, M. Seeger, A., Krommüller, H., Matsuzaki, T. and Nagamine, K., UT-MSL Newsletter **4** (1984) 31.
2) Adsorption and subsequent dissolution of hrdrogen in $FeTi_{1.14}O_{0.03}$, Hirata, T.: J. Less-Common Metals, **13** (1987) 497.
3) Hydrogenation of CO over $FeTi_{1.14}O_{0.03}$ after activation, Hirata, T., J. Less-Common Metals, **136** (1988) 217.

電子顕微鏡のデジタル画像処理に関する研究

経常研究
材料物性研究部
深町正利，田村良雄，木村　隆，小川一行
昭和58年度～昭和60年度

要　約

写真や図形などの画像情報をデジタル電算機で処理することができる。このコンピュータ画像処理と呼ばれている技法は広範囲の分野において応用が試みられており，急速に発展している。画像処理の分野で扱われている主要な項目をあげてみると，(1)画像の鮮明化，(2)画像計測，(3)画像の理解・分類，(4)画像データの管理，などがある。

当研究所においては，昭和55年度より昭和56年度にわたり，「高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究」により，0.1nmの分解能をもつ高性能電子顕微鏡の可能性について検討した。その結果，電子顕微鏡を改良して0.1nmの分解能を達成することは，現状では非常にむずかしいが，通常の電子顕微鏡写真にデジタル画像処理をすることにより，超高分解能電子顕微鏡像が得られる可能性のあることを電算機を使用したシミュレーション実験で明らかにした。

この研究の目的は(1)小型電算機（いわゆるパーソナル・コンピュータ）を使用したコンピュータ画像処理システムを開発し，(2)材料組織の高精度な評価への応用を検討することである。

研究の結果，８ビットの小型電算機をベースにしたコンピュータ画像処理システムを構築することができること，これを電子顕微鏡写真に応用すると通常の電子顕微鏡観察では得られない，観察しようとする対象が鮮明にされた電子顕微鏡像を得て，材料組織を高精度に評価することができることが明らかにされた。

1　緒　　言

高倍率で観察した画像ノイズの大きい電子顕微鏡像を鮮明にすることが試みられている。まず，アナログ式の方法がある。フィルムより写真に焼付けるときに観察する対象が良いコントラストで記録されるよう現像処理を工夫したり，原子配列を観察する格子像のように周期性のある電子顕微鏡像に対しては，その繰り返しの周期だけ画像を移動して重ね焼付けをすることによりノイズをへらす工夫もある。この研究ではデジタル画像処理を扱った。画像を数値の集団に変換し，これにコンピュータによる数値計算をほどこすことにより，電子顕微鏡写真に含まれている画像情報を扱う技法である。

電子顕微鏡写真１枚に含まれる情報量は非常に大きく，コンピュータ画像処理においては，高速度でデータ処理のできるメモリ容量の大きい電算機を必要とする。近年，小型電算機がいろいろな仕事に使用できる汎用コンピュータの形にまとめられて，いわゆるパーソナル・コンピュータとして普及している。このような小型の電算機を研究室単位で，ときには個人で専有して仕事ができるようになった。主メモリであるRAMがあり，CPUがあり，キーボード，CRTディスプレイ，大容量の外部記憶装置，プリンタ，プロッタ，各種のデータ入出力インターフェイスなどが付属している。このような小型コンピュータを基に画像処理装置を構築する場合，処理速度や扱えるデータ量は小さくなるけれども，装置を身近に置いてしかも専有して使用できるために，各自が研究者・作業者として養ってきた材料組織の評価に対する専門家としてのセンスをプログラムに組込んだ画像処理装置を手軽に使用できる効用は大きいであろうと考えた。また，２年～３年で新らしい小型コンピュータが市場に現れる現状をみれば，数年後には小型コンピュータの性能が向上し，小型コンピュータを使用してもコンピュータ画像処理が充分実用になるであろうと考えた。

本研究により，汎用小型電算機をベースにしたコンピュータ画像処理装置を構築して，コンピュータ画像処理を電子顕微鏡写真に対して検討し，コンピュータ画像処理が材料組織の評価に有効であることが明らかにされた。

2　コンピュータ画像処理装置

本研究に使用したコンピュータ画像処理装置は，昭和55年度～昭和56年度にわたる「高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究」で開発したデジタル画像処理装置を研究目的にかなうように再構成したものである。主な変更点は，(1)コンピュータとデジタルレコーダ間のデータ通信を高速度で行うためにGP-IBバスを採用したこと，(2)フォトメータの出力電圧を0～2.5Vより－2.5V～2.5Vに変更してレンジを2倍にしてデータの扱いを容易にしたこと，(3)コンピュータのRAMメモリを32KBより48KBに増加したこと，などである。

図1は画像処理装置において画像データの流れを示すブロック図である。この図をもとに，構築した装置がどのようなものであり，どのようにしてコンピュータ画像処理をしたかについて説明する。いわゆるコンピュータ画像処理装置として市販されているものを設置したわけではなく，汎用目的の機器装置として市販されているものを集めてきて研究用のプロトタイプの実験装置として構築してあるので，このような説明が必要であるし，また参考になるであろうと考える。

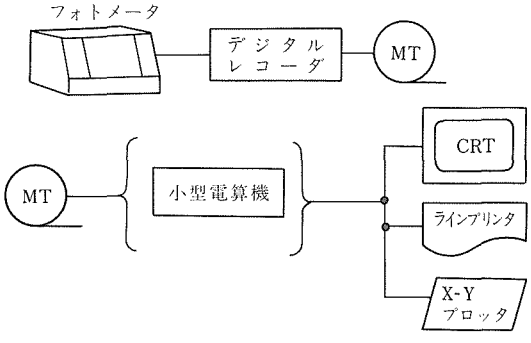


図1　画像処理装置における画像データの流れを示すブロック図

フィルムに記録された画像をフォトメータ（レスカ社，ドラムスキャナー）にかけて，フィルムの濃淡を電気信号に変換する。フィルムは1軸方向に移動しつつ，その軸のまわりに回転する透明な円筒に固定される（**図2**）。軸に沿った移動距離と軸のまわりの回転角度を電気信号に変換して画像上の位置をきめており，その位置でのフィルムの黒化度は，透過光または反射光の強さをフォトマルを使用して電気信号に変換して測定している。このようにして，画像は平面上の位置(I,J)とその位置での黒化度g(I,J)がデジタル化されて，デジタル・レコーダに記録される。

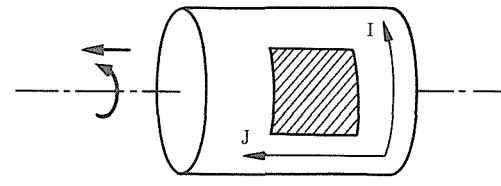


図2　ドラムスキャナーによる電子顕微鏡写真のデジタル画像化

フォトメータを使用して写真をデジタル画像化する方式はTVカメラを使用する方式に比較すると(1)装置が高価であり，(2)デジタル化するのに時間がかかるけれども，(3)デジタル化された画像には幾何学的なゆがみがない，(4)濃淡度を測定する精度がよい，(5)広い範囲にわたる黒化度を細かく測定できるので写真をデジタル画像化したとき，デジタル化にともなう画像データの欠落がない，などの特徴をもっている。そのため，高倍率で記録した画像ノイズの多い電子顕微鏡写真や物質の同定や方位決定をする微妙なコントラストをもつ電子線回折写真をコンピュータ画像処理する場合には，現在のところ唯一の画像のデジタル化装置である。ところで，TVカメラの性能が急速度で向上しており，フォトメータに相当する性能のTVカメラが画像のデジタル化装置として使用されるようになりコンピュータ画像処理がより高速化されることが期待されている。

フォトメータより出力される電気信号はデジタル・レコーダ（ティアック社，DR-2000A）でデジタル変換して磁気テープに記録する。最大サンプリング周期20kHz，±2.048Vの信号を12ビット（4096レベル）にデジタル変換する性能がある。フォトメータは回転軸のまわりに回転する円筒の回転角度があらかじめきめられた値になって，フィルムよりの反射光・透過光の測定位置が画像の予定した位置に一致するとともに，きめられた一定の間隔（フィルム上で，200μm，100μm，50μm）できめられた数(I)だけサンプリング・パルス信号を発生する。これと同期させて，アナログ電気信号に変換されたフィルムの黒化度をA/D変換器でデジタル化して磁気テープに記録する。これをあら

かじめきめられた回数(J)だけ回転軸方向に円筒を1回転毎に移動させることにより，フィルム上の電子顕微鏡像がデジタル画像g(I,J)として磁気テープに記録される。

磁気テープ方式のデジタル・レコーダを画像処理の大容量の補助メモリとした理由は，(1)使用した小型電算機の処理速度が遅くて，フォトメータの回転に同期して電子顕微鏡写真をデジタル画像化できなかったためであるが，(2)磁気テープ記録装置はどのような高性能なコンピュータとも接続が可能であるので，大容量のメモリが必要なコンピュータ画像処理における外部補助メモリとして磁気テープ記録装置の使用方法を検討する必要があったこと，(3)通常の大型電算機を使用して画像処理の研究をしようとする場合に，ほとんどの場合，計算センターには写真を計算機にデータとして入力する設備が設置されていないけれども，磁気テープ装置は標準付属装置として例外なく設置されており，しかも磁気テープに記録されたデータはどの計算機でも取り扱えるので，データを他の場所へ転送して別のコンピュータ・システムで処理しようとする場合に，汎用性のあるデータの記録・保管法になること，などである。なお，現在では，16ビットの小型電算機が広く使用されるようになり，処理速度が速くなったために，フォトメータの画像データを直接コンピュータに入力することが可能である。また，磁気テープ1巻分の記録容量よりも大きな40MBの記録容量をもつハードディスクが外部補助メモリとして小型電算機に付属されるようになるなど，小型電算機をコンピュータ画像処理に応用する環境には長足の進歩がみられる。

コンピュータ画像処理に使用した小型電算機は，ティアック社のPS-80である。これはタンディ・ラジオ・シャック社のTRS-80と同じものである。これに，アップル社のApple IIとコモドール・ビジネス・マシン社のPETを加えて，世界最初の低価格のパーソナル・コンピュータ3機種とされている[1]。小型コンピュータの性能向上が急速であり，現在，いずれも市場から姿を消してしまった。CPUは8ビット(Z-80)，メモリ(RAM)は48kB，ROMに書かれたBASIC言語を使ってプログラムを作成した。白黒のCRTモニタ，キーボード，デジタル方式のカセット磁気記録装置，XYプロッタ，プリンタで画像処理システムが構成されている。プリンタはプログラムを作成する際にプログラム・リストを出力するとともに，10階調の濃淡画像の出力装置として使用した。XYプロッタも10階調の濃淡画像の出力装置として使用した。なお，現在では，高分解能CRTモニタに画像を出力し，それをハード・コピー装置で永久保存する方法がとられるのが通例である。

この小型電算機を使用して数値計算によるコンピュータ画像処理をする上で問題になることは，(1)メモリが小さいので処理できる画像が制限される，(2)温度が上昇すると誤動作が起るため，室温27℃以上の環境では使用できない，などである。**表1**に画像を構成する画素数とメモリの関係を示した。(1)単精度でフーリエ変換処理をする場合には64×64画素の画像，(2)整数データで画像を扱う場合には128×128画素の画像が，この小型電算機で処理できる画像の大きさの限度であることになる。なお，現在では，16ビットの小型電算機の中にはRAMメモリが7500kBのものがある。また，512×512画素の大きさの画像を処理するのが現在の標準である。多少とも，高精度な画像処理を意図する場合には，1024×1024画素の大きさの画像が扱われている。

表1　画像の大きさと使用するメモリの大きさ

画像の大きさ 画素数×画素数	使用するメモリの大きさ 実空間処理	フーリエ変換処理	
	整数データ	単精度データ	倍精度データ
1024×1024	2097.2KB	8388.7KB	16777.3KB
512×512	524.3	2097.2	4194.4
128×128	32.8	131.1	262.2
64×64	8.2	32.8	65.6
32×32	2.1	8.2	32.8

3　コンピュータ画像処理の方法

画像は平面上の場所によって濃淡の変化する点の集合g(I,J)として表わすことができる。フィルムに記録された電子顕微鏡写真では，この点が細かく無数に分布しており，濃度も連続して変化している。これをデジタル画像としてコンピュータで扱うためには，画像を縦・横に並ぶ画素に分割し，その画素を有限個の不連続なとびとびの濃淡レベルで黒く染めて電子顕微鏡像を表現する。電算機の中では，このデジタル画像を画素の位置(I,J)と濃淡度g(I,J)を数値で表わすことにより，画像を数値の集合体として処理する。画像は実空間で処理したり，画像をフーリエ変換して周波数空間で処理したりする[2),3)]

画像処理を数式で表現すると一般に次のようになる。

実空間での画像処理;

$$g'(I,J)=\sum_{m=m_S(I,J)}^{m_f(I,J)}\sum_{n=n_S(I,J)}^{n_f(I,J)}F_{I,J}(m,n)\cdot g(m,n) \quad \cdots\cdots (1)$$

$g(m,n)$は画像処理する前の画像の(m,n)点における画素の濃淡度であり，$g'(I,J)$は処理後の(I,J)点における画素の濃淡度である。$F_{I,J}(m,n)$は画像gの画素に対してほどこされる画像処理の内容である。範囲$I=m_S(I,J)\sim m_f(I,J)$，$J=n_S(I,J)\sim n_f(I,J)$にわたる画素の濃淡度によって処理後の(I,J)点の濃淡度がきまることを示す。適当な数値を使うことにより，像を回転したり，拡大・縮少したり，コントラストを強調したり，平滑化したりすることができる。

周波数空間での画像処理;

$$G(m,n)=\sum_{I=1}^{N}\sum_{J=1}^{N}g(I,J)\cdot\exp\left(-2\pi j\frac{Im+Jn}{N}\right) \quad \cdots\cdots (2)$$

は入力画像$g(I,J)$をフーリエ変換$G(m,n)$したことを表わす。

$$\left|G(m,n)\right|^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

はパワスペクトルと呼ばれる，画像の特徴を抽出して写真に記録された内容を把握するのに用いられる。

$$g'(I,J)=\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{NN}F(m,n)\cdot G(m,n)\cdot\exp\left(2\pi j\frac{Im+Jn}{N}\right) \quad \cdots\cdots (4)$$

は周波数空間でフィルタ$F(m,n)$をかけて，データ$G(m,n)$をフーリエ逆変換して再生画像$g'(I,J)$を得たことを表わす。このようにして，画像ノイズを除いたり，観察しようとするものを強調したり，像のゆがみを除いたりすること，などができる。なお，$F(m,n)=1$とした場合には$g'(I,J)$は入力画像$g(I,J)$と同じものになる。

この研究では周波数空間でおこなうコンピュータ画像処理を扱った。その理由は，周波数空間でおこなう画像処理は，コンピュータに大量の計算処理をおこなわせるために，大型の高速度な電算機以外ではおこなわれていなかったけれども，数式を検討すると実空間処理と周波数空間処理は等価であり，また計算量が大きくなる程，周波数空間で処理する方が計算速度も速くなることに気がついたからである。また，小型電算機でどの程度の対応ができるのかを確かめる必要があったからである。

4　画像の鮮明化

4．1　格子像観察への応用

電子顕微鏡観察を原子レベルでの材料組織評価へ応用するためには，通常，電子顕微鏡の性能の限界のところでデータを解析するために良い画質の画像を期待することがむずかしく，写真をそのまま見ていたのでは材料組織を評価することが困難であることが多い。このような場合にコンピュータ画像処理を応用すると，画像が鮮明化されて材料組織の観察が容易になるために，材料物性におよぼす材料組織の作用因子を解析するのに有効である。

図3は，コンピュータ画像処理をサマリウム・コバルト合金$Sm_2(Co,Fe,Cu)_{17}$の格子像観察に応用した例である。入力画像(3-a)を式(2)にしたがってデータ処理して得たパワスペクトル像を(3-b)に示す。パワスペクトル像は，入力画像に上下方向と左右方向に沿って間隔0.2nmの縞があること，また上下方向に沿う縞の方が左右方向に沿う縞よりも鮮明であることを示している。(3-c)はパワスペクトルを参照して実空間におけるコンピュータ画像処理をした例である。上下及び左右方向に周期0.2nmの繰り返し周期構造があることをもとに，繰り返し周期だけ画像を縦方向と横方向に，それぞれ，5繰り返し単位ずつ平行移動して，像を25枚重ねることにより，画像ノイズを軽減したものである。この方法で画像が平均化されて原画像と比較すると画像が鮮明になることがわかる。

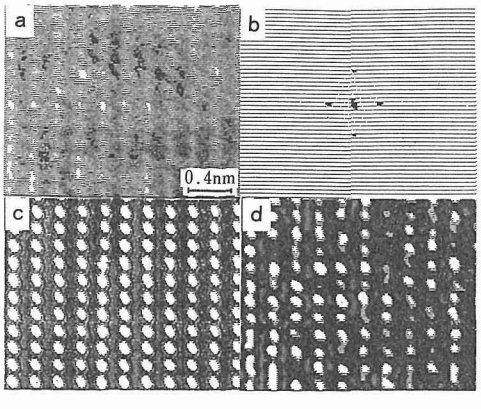


図3　サマリウム・コバルト合金の格子像に対するコンピュータ画像処理。入力画像(a)，パワスペクトル(b)，規則性を抽出した像(c)，および原子配列の乱れを鮮明にした像(d)を示す。

(3-d) は，式(4)を使ってフーリエ変換を用いた画像処理の例である。式(2)で変換された画像データのうち0.2nmの周期をもつものだけが用いられて画像が再生されるようにフィルタF(m,n)を調節して得たフーリエ合成像である。繰り返しの位相までを含めた画像データ処理がなされるために，原子配列の乱れがあれば，それを平滑化してしまうことなく画像を鮮明にできるので，格子像の輝点の分布する様子を観察することにより，成分元素の分布する様子や，原子配列の乱れなど局部的な材料組織の評価に有効であることがわかる。格子像の鮮明化処理のみにとどまらずに，将来は，これと格子像が実際どのような原子配列に対応するのかを理論的にシミュレートする技法とが複合化されて材料組織の評価が精度よくおこなわれるようになろう。試作したシステムではそのような計算処理能力はない。

4．2　非晶質合金構造の観察

溶融状態から合金を急冷すると，液体とも結晶構造とも異なる原子配列をもつ金属材料いわゆる非晶質合金が得られる。鉄をベースにした非晶質合金では，製造したままの材料では靱性があり，180°折り曲げても破損しないけれども，低温で加熱すると材料が脆化し，曲げると簡単に破損するようになる。この材質の変化にみあう材料組織の差をコンピュータ画像処理を応用し検出した例を示す。

図4は，Fe−19.5%Ni−10%Si−12%B非晶質合金のデジタル入力画像とその特徴を示すパワスペクトル像である。(4-a) は製造したままの靱性のある試料で

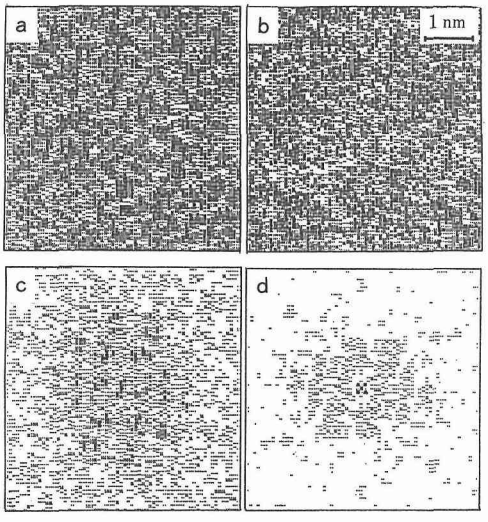


図4　非晶質合金に対する画像処理。靱性ある非晶質合金の入力画像(a)とそのパワスペクトル像(c)および脆化した非晶質合金の入力画像(b)とそのパワスペクトル像(d)

(4-b) は498Kで36KS(10h) 加熱して脆化した状態の試料を示す。入力画像をそのまま観察していたのでは材質の変化にみあう組織変化がよくわからない。入力画像をフーリエ変換してパワスペクトル像を描いてみると材料組織の差がはっきりする。すなわち，靱性ある試料(4-c) では黒くあらわされる強いスペクトル成分が中心より離れたところに分布しており組織が細かいことを示しているのに対し，脆化した試料(4-d) では強いスペクトル成分が中心に集合していて材料組織が粗いことを示している。このように，パワスペクトル解析は，画像の特徴を抽出するのに有効である。

図5は，式(4)を用いて画像の特徴がはっきりするように処理したフーリエ合成像である。この非晶質合金は1～2nmの微細な結晶から構成されていることが電子線回折像の解析から推定されているが[4]，これら微細な結晶粒の分布を明らかにすることを目的として画像処理をしている。1nmよりも大きい組織が観察されるようなフーリエ成分だけを使って再生した微細結晶粒の分布がわかる画像を靱性ある試料 (5-a) と脆化した試料 (5-b) について示す。また，結晶粒の分布に加えて，0.2nmの格子縞の分布が鮮明になるように再生したフーリエ合成像を靱性ある試料 (5-c) と脆化した試料 (5-d) について示す。

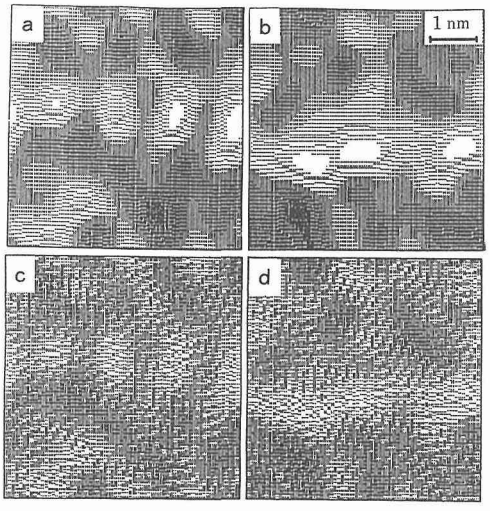


図5　画像処理により特徴が鮮明にされた画像。微細な結晶粒の分布がわかるようにしたフーリエ合成像を靱性ある非晶質合金(a)と，脆化した非晶質合金(b)について示す。また，格子縞が観察されるように処理したフーリエ合金像を，靱性ある非晶質合金(c)と脆化した非晶質合金(d)について示す。これらフーリエ合成像は図4に示した画像より得たものである。

材料が脆化することにより結晶粒がわずか大きくなり，また結晶粒が結合しはじめている。脆化することにより格子縞がはっきりし，広い領域にわたり観察されることがわかる。すなわち，脆化にともなって原子配列がきちんとしてくることを示す。

4．3　境界における原子配列の観察

異なる物質が接合している場合や結晶粒界などのように，ある面を境界にして原子配列が異なる場合がある。このような場合に，接触している物質が互に相手の原子配列に影響を及ぼしあっていることが期待される。電子顕微鏡の分解能が向上し，また電子顕微鏡像の理論シミュレーション技術が進歩するにつれて，このような境界の観察に興味がもたれるようになった。この場合にむずかしいのは，接触しあう部分の像が互に相手方にしみ出してしまったり，遠ざかったりしてしまうために，境界がはっきりしないことである。コンピュータ画像処理により，どこまで画像が鮮明になるかをためしてみた。

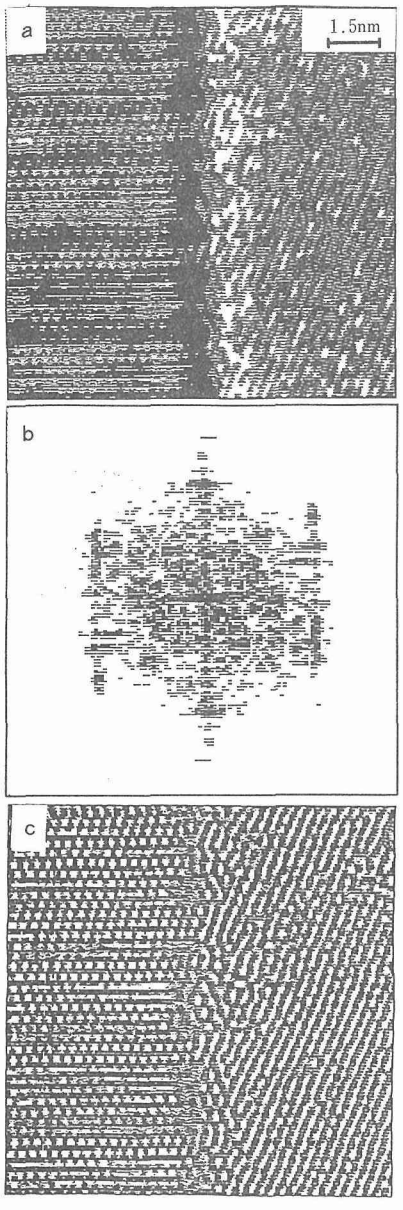


図6　粒界の観察。入力画像(a)，パワスペクトル像(b)および粒界の原子配列がわかるように鮮明化されたフーリエ合成像(c)を示す。

図6はセラミックス（SiC-Al_2O_3系）の粒界を観察した例である。（6-a）は入力画像であり，（6-b）はそのパワスペクトル像であり，（6-c）は格子像が鮮明になるようにして再生したフーリエ合成像である。粒界をはさんで原子配列が連続することがあるかどうかを調べたものである。左と右の部分の格子像が鮮明になるようにフィルタを調節して観察している。部分的に左右の部分で格子縞がつながっているところがあり，粒界をはさんで原子配列に連続性があるところがあることを示している。

図7はイオン打込みをうけたシリコンにおける，原子配列の乱れを観察したものである。（7-a）は入力画像，（7-b）はそのパワスペクトル，（7-c）は格子像が鮮明になるように再生したフーリエ合成像である。イ

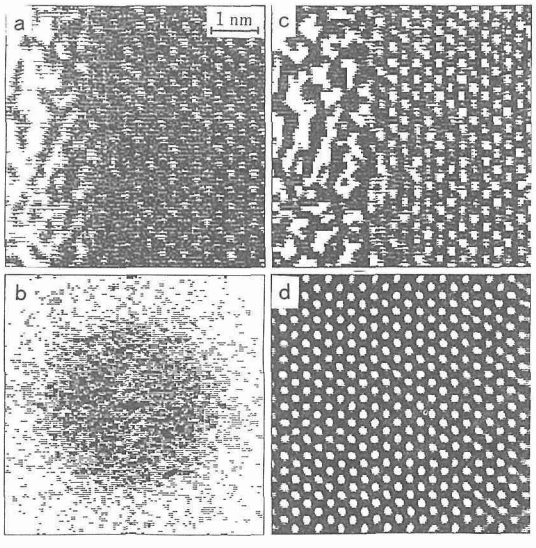


図7　イオン注入を受けたシリコンの観察。
入力画像(a)，パワスペクトル像(b)および非晶質相に近接した部分における原子配列の乱れを示すフーリエ合成像(c)。参考のためにイオン注入による乱れを受けない部分の格子像(d)を示す。

オン打込みにより原子配列が乱れて非晶質化した層の下に，原子配列が少し乱れた結晶質があることがわかる。

いずれの例においても，入力画像が鮮明化されて，原子配列のよくわかるフーリエ合成像が得られている。

5 まとめ

本研究では，小型電算機を用いたコンピュータ画像処理システムを構築し，これを電子顕微鏡写真の解析に応用して観察対象のはっきりした鮮明な電子顕微鏡像を得て，より精密な材料組織の評価をする可能性を検討した。また，画像の鮮明化にフーリエ合成像を用いたコンピュータ画像処理法を選び研究した。その結果，本研究が，電子顕微鏡写真を鮮明にして観察対象をはっきりさせること，材料組織の特徴をはっきりさせることに有効であることが明らかにされた。応用対象は原子の配列が整然とした結晶構造をもつものや，非晶質のように原子配列の乱れたものについても有効である。

12KBのベーシック，48KBのRAMメモリで構成されるごく初期の小型電算機（いわゆるパソコン）を使用した画像処理システムを用いた研究であったが，画像を鮮明化して材料組織を精密に解析するのに有効であることがわかり，本研究の成果は，EPMAにおける画像ノイズの多い不鮮明なX線像を処理して精密な材料組織の評価へ応用すべく，昭和61年度より昭和63年度にわたる「X線マイクロアナライザにおけるデジタル画像処理の研究」に引き継がれて発展されつつある。小型コンピュータ部分は8ビットより32ビットに置き変えられ，メモリも48KBより5000KBに増加され，プログラムは12KBベーシックより500KBベージックになる，などこの研究で使用したコンピュータに比較すると100倍以上高性能なコンピュータを使用したシステムを使用したものであることを付記しておく。

参考文献

1）石田晴久：パーソナルコンピュータ(別冊サイエンス)，(1981)，日経サイエンス．
2）安居院猛，中嶋正之：コンピュータ画像処理，(1979)，産報出版．
3）William K. P ：Digital Image Processing, (1978), John Wiley & Sons.
4）Fukamachi M., Hoshimoto K. and Yoshida H. ：Proc. 4 th Int. Conf. on Rapidly Ouenched Metals, (1981), 417.

研究発表

(口頭)

1）画像処理による13Ni-15Co-10Moマルエージ鋼の微細析出物の研究，深町正利，河部義邦，田村良雄，日本金属学会，58．4．
2）画像処理を使った10Ni-18Co-14Moマルエージ鋼の微細析出物の研究，小川一行，深町正利，河部義邦，日本金属学会，58．4．
3）マルエージ鋼時効析出物の画像処理による観察，深町正利，河部義邦，田村良雄，日本金属学会，58．9．
4）Tiを含む18Niマルエージ鋼の時効析出，小川一行，深町正利，河部義邦，日本金属学会，58．9．
5）デジタル画像処理による破面解析，木村　隆，深町正利，河部義邦，日本金属学会，59．4．
6）コンピュータによる電子顕微鏡像の解析，深町正利，ステレオロジー学会，59．9．
7）デジタル画像処理による破面解析，木村　隆，深町正利，河部義邦，日本金属学会，59．10．
8）パソコン画像処理を応用した破面解析，木村　隆，深町正利，河部義邦，日本金属学会，60．10．

(誌上)

1）電子顕微鏡のコンピュータ画像処理，深町正利，田村良雄，Hitachi Scientific Instrument News. 26(1983)，1．
2）電子顕微鏡のコンピュータ画像処理，深町正利，田村良雄，日本金属学会会報，23(1984)，651．
3）パソコンによる電子顕微鏡像の画像処理，深町正利，熱処理，24(1984)，213．
4）パーソナルコンピュータを応用した高性能画像処理システム，深町正利，鉄と鋼，71(1985)，138．
5）コンピュータ画像処理の手法，深町正利，ぶんせき，6(1985)，397．

金属とセラミックス接合体の熱特性に関する研究

経常研究
構造制御研究部
坂田君子,*1新居和嘉*2
粉体技術研究部
村松祐治
機能材料研究部
池田省三*3
昭和60年度

要　約

この研究を開始した当時は，鉄鋼とセラミックスの接合は困難であった。この困難を克服することを目的として，最も実用的な材料である炭素鋼とアルミナセラミックスの接合を試みた。全く物性の異なる金属とセラミックスを接合させるためには，物性の緩和領域を形成する中間層が重要な役割を果たすものと考えた。

中間層として鉄の低級酸化物であるウスタイト(FeO)を選択して，10^{-3}Paの真空中，約1450K，29.3MPaの圧力下に1時間保持することにより鉄(Fe)とアルミナ(Al_2O_3)の接合体を作製することが出来た。これらの界面の観察をX線マイクロアナライザー，電子回折，オージェ電子分光，X線光電子分光等で行なった。更に接合体の引張強度を測定した。

その結果，接合の原動力となっているのは，Fe/FeO界面には，応力差から生じた格子歪を緩和するために酸素量に依存する数100nm程度の遷移領域が存在すること，またAl_2O_3/FeO界面には数μmのFe，AlおよびOからなる複合酸化物反応層が生成することが判明した。しかしFeO単独では脆くて接合強度は低い。この問題を解決するために，FeとFeOの混合物からなる複合化中間層(Ⅰ)を介在させた結果，Fe-25mol%FeO(Ⅰ)の場合，Fe/I/Fe 接合体において145MPa，Al_2O_3/I/Al_2O_3 接合体で135MPaの引張強度を得ることが出来た。

このような複合化中間層を用いた「化学的接合法」は多くの金属とセラミックスの接合にも適用でき，実用化への可能性をもっている。

1　緒　言

近年，セラミックスの耐熱，耐食，耐摩耗性などの優れた特性と，金属の加工性および強靱性など，互いに相反する特性を共存させる技術を用いた「金属とセラミックスの接合材」が新材料として注目されている。[1]

金属とセラミックスのような異種材料をくっつける接合方法を大別すると，1)接着剤による接合，2)機械的接合，3)化学的接合がある。1)の接着剤による方法は，昔から研究されて来ており，かなり高い接合強度をもつ有機接着剤ができている。その中には耐熱性を指向したものもあるが，一般には高温用材料の接合には適さない。また比較的高い温度の接合用として古くから水ガラスなどのような無機接着剤が用いられてきたが，これは気密性や強度の点で問題がある。2)の機械的接合は，ネジや焼きばめのような機械的な方法であり，種々の形状や方式による接合がある。しかし，現在注目されているのは3)の化学的接合法であり，今後の発展性もこの接合法にあると考えられる。

化学的接合法に分類される中にも，数種の手法があり，どちらかというと技術開発が先行していた。しかし，近年直接的接合法としてＨＩＰによる方法;[2)~9)] 活性金属[10~11)] あるいはAlやGeなど[12~13)] を介在させた活性金属法，セラミックス表面に導電層を形成してろう材を作用させるメタライズ法[14~16)] および無機物介

現在の所属：＊1　東京理科大学
＊2　科学研究官
＊3　構造制御研究部

在接合法[17]などの多様な「化学的接合法」が研究対象として取り上げられるに至って，ようやく科学としての歩みを始めた。

一方，金属とセラミックスの異種材料間の接合界面の問題がクローズアップされ，金属からセラミックスへの遷移領域の挙動を解明するために，格子像によるミクロな界面原子配列についての研究が精力的に行われている。[18)~22)] 接合界面近傍の諸現象を解明するためには，多種多様の分析法を駆使して総合的な見地からミクロな機構を明らかにすることが必要である。それらの結果から，目的とする組合せ材料の材料特性を考慮した接合設計法が確立されて制御された新材料の実用化への道が開けて行くであろう。

われわれは，金属とセラミックスの接合を「境界領域における現象」の解明という立場で，この研究を始めた，対象とする材料は何れでも良かったが，過去に於て研究の蓄積があり純度が高く，結晶構造が単純であるものを希望した。当時，鉄（Fe）とアルミナ（Al_2O_3）は接合できないと言われていた。最もポピュラーなFeと，酸化物セラミックスの代表であるAl_2O_3の間に，中間層としてFeの低級酸化物であるウスタイト（FeO）を介在させて，母材との界面反応と中間層による熱応力緩和を利用した新しい接合法を開発しようと試みた。

ここでは，初めにもっとも基本的な原理となるFeOを中間層として用いたFeとAl_2O_3の接合体の界面について，つぎに接合強化のためにFeとFeOの複合化中間層を用いたFeとAl_2O_3の接合体の界面現象と強度の温度依存性について述べる。

2　中間層の役割

先ず，母材のセラミックスと金属の種類を限定せずに，特性の全く異なった二種類の材料を接合するにはどうしたら良いだろうかと言うことを単純に考えてみよう。ある特殊な条件下で直接接合させるとか，焼きばめなどの機械的な接合方法を除外するならば，以下のような特性を中間層に求めるのが当然であろう。

第一に，中間層はセラミックスとも金属とも良く馴染むことが必要である。馴染むと云うことは，異種材料間における原子配列の整合性や広義の化学反応を伴うことを意味する。

第二に，中間層はセラミックスと金属の熱膨張差から生じる応力の緩衝領域とならなくてはならない。

第三に，中間層は母材と同程度の強度を持つことが望ましい。

上記の三つの特性を備えるものは，基本的にはセラミックスと金属を複合化した材料であろうと考えた。

3　アルミナと鉄の接合

Al_2O_3とFeとの組合わせでは，最も基本的な材料でありながら，この研究を始めた頃は，接合不能であると考えられていた。われわれはそこで昔から研究されていたFeの酸化機構に立ち返って考えてみることにした。Fe表面を空気中あるいはO_2中で840K以上の温度で酸化したとき，**図1**に示すように，Fe表面に接して低級酸化物のFeO層が厚く発達し，その上にマグネタイト（Fe_3O_4）層が，外気に接してヘマタイト（Fe_2O_3）層が薄く生成する。[23)] FeO層が厚いほど，酸化物層はバルクのFeと剝離することなく密着性がよいと言われている。空気中あるいは酸素雰囲気中で最も安定な酸化物はFe_2O_3である。

しかしバルクのFeと接しているのはFeOであるから，FeとFeOを人為的に接合させることは容易であろうと予想される。一方，Al_2O_3のような酸化物は状態図にみられるように，相手が酸化物であれば複合酸化物を生成する。FeOでもFe_3O_4でもFe_2O_3でもよいわけであるが，バルクのFeとの接合を考慮するとFeOを選択することが必要である。

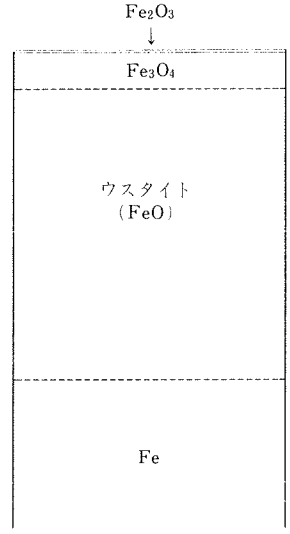


図1　高温酸化させた鉄の表面近傍における断面の摸式図

3．1　ウスタイトを中間層とした鉄／アルミナの接合

3．1．1　試料作製

Fe材料は炭素鋼でよいが，問題を単純化するために純Feブロックを用いた。Al_2O_3は市販の焼結Al_2O_3でもよいが，純度99.99%の易焼結性Al_2O_3粉末を原料として選択した。直径30mm，厚さ5mmの純Feと1650

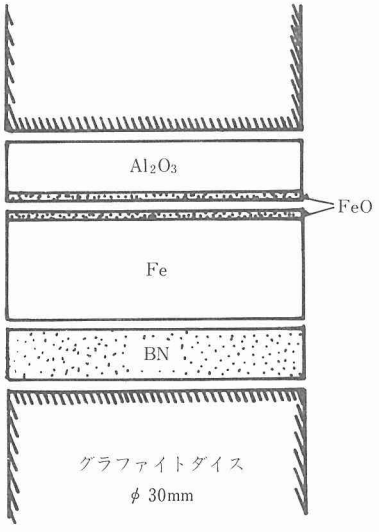


図2　ホットプレス用ダイス中にサンドイッチ状に配置した $Fe/FeO/Al_2O_3$ 接合体用材料

Kでホットプレスした直径30mm，厚さが2～5mmの Al_2O_3 焼結体を準備した。中間層として用いるFeOは，特級試薬 Fe_2O_3 を 10^{-3}Paの真空中1470Kで Fe_2O_4 に還元した後，Fe_3O_4 とFeの混合粉末を1420～1470K，10^{-3}Paの真空中で十分に反応させて作製した。X線回折による同定の結果は，FeO中に微量のFeが混入していることを示した。それぞれの材料を**図2**に示されるようにサンドイッチ状にセットして 10^{-3}Pa の真空中，約1450K，29.3MPaの圧力下に1時間保持した後ゆっくり降温した。このようにしてFeOを介在させることにより Fe/Al_2O_3 の接合体を作製することができた。

3．1．2　接合体の界面観察

得られた $Fe/FeO/Al_2O_3$ 接合体のFe/FeO および FeO/Al_2O_2 界面をX線マイクロアナライザー（EPMA）および電子顕微鏡（TEM）で観察した。Fe/FeO界面は，**写真1**の組成像にみられるように，FeからFeOへの遷移が急峻でEPMAの分解能では観察することができなかった。FeO/Al_2O_3 界面近傍のSEM像，Fe，AlおよびOのX線像を**写真2**に示す。写真にみられるように，界面に平行にFe，AlおよびOを含む新しい反応層が約 6μm の幅をもって生成し，この反応層はFeとAlの複合酸化物であることを示している。この反応層の結晶構造をX線回折により同定すると反射ピークはブロードであり，スピネル型構造を示す反射

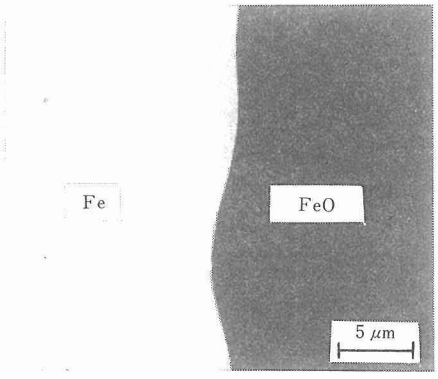


写真1　Fe/FeO 界面近傍のSEM像

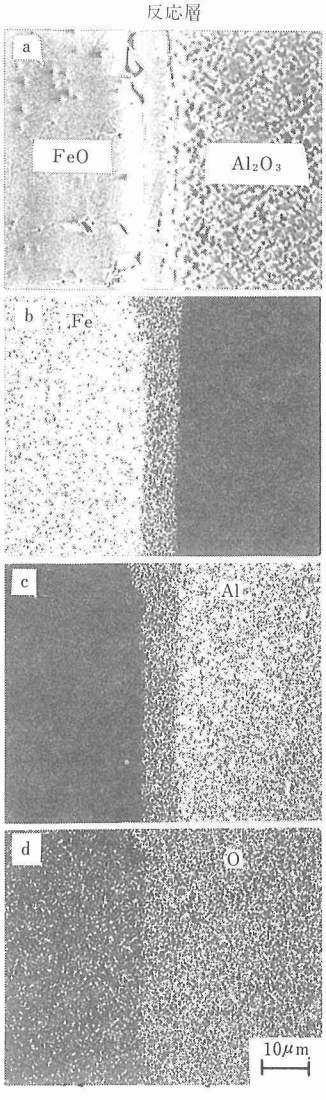


写真2　FeO/Al_2O_3 界面近傍のSEM像とX線像
(a)SEM像，(b)Fe，(c)Al，(d)O

と，Al_2O_3固溶体と思われる弱い反射が観測された。スピネル型構造の格子定数は0.8171nmで，$FeAl_2O_4$ の格子定数0.8119nmより僅かに大きい。これは状態図からスピネル型$Fe(Fe, Al)_2O_4$であろうと推定される。他方，FeO/Al_2O_3界面領域をイオンミリングにより穴をあけ，そのエッジを用いて光学顕微鏡写真と電子顕微鏡写真を撮影した結果を**写真3**に示す。写真中の1は反応層，2は反応層とFeO層の境界，3はFeO層を示す。1，2および3の位置に対応する電子線回折像を写真3(c)に示す。反応層1はハローパターンを，2はハローパターンと結晶化したFeOのパターンが重なって境界に対応することを示し，3は結晶化したFeOのみのスポットを示している。

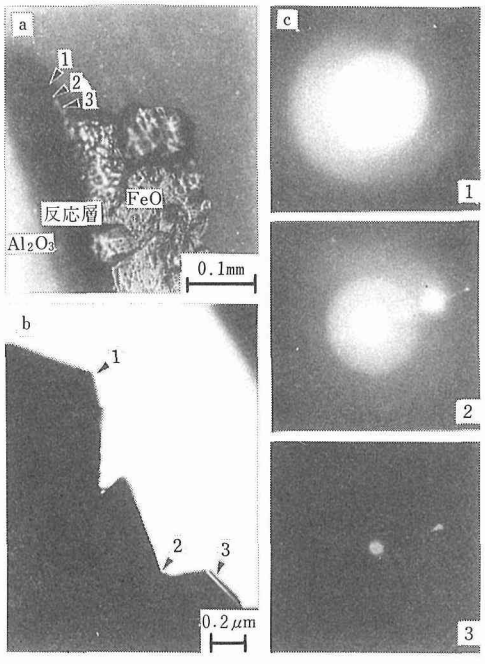


写真3　FeO/Al_2O_3界面近傍の顕微鏡写真と電子線回折像
(a)光学顕微鏡写真
(b)透過電子顕微鏡写真
(c)電子線回折像，1：反応層，2：境界，3：FeO層

3．1．3　オージェ電子分光及びX線光電子分光による鉄／ウスタイト界面の観察

Fe/FeO界面はEPMAではFeOからFeへの遷移が観察不能であったので，Fe単結晶上にFeO皮膜を制御されたH_2/H_2O混合気体中で加熱して作製した試料を用いて，オージェ電子分光（AES）およびX線光電子分光（XPS）で，表面からFe下地に到達するまでの深さ方向の分析を行った。Fe(001)単結晶上の酸化物層は，Fe(001)面に支配され(001)Fe // (001)FeOの面をもつことがX線回折により確かめられた。方位関係はラウエ写真から[001]Fe // [110]FeOをもつことが判明した。表面からAr^+スパッターをしながらFe下地に到達するまでのAESピーク，$O_{(503)}$と$Fe_{(703)}$のピーク高さを測定し，その強度比（相対強度）から表面からの距離に対する酸化の程度を求めた。また同一条件で作製した試料について，MgKαを用いてXPSにより，表面からの距離に対応する$Fe2p_{3/2}$の結合エネルギーを求めた。X線回折で結晶構造を予め確かめた標準試料Fe，FeO，Fe_3O_4およびFe_2O_3の結合エネルギーを測定し，ハイドロカーボンC1sの結合エネルギー284.6eVでこう正したところ，それぞれ706.6，709.4，709.6および710.7eVであった。Feに対するケミカルシフトはそれぞれ2.8，3.0および4.1eVとなる。同様に，AESに対しても標準試料の$O_{(503)}$と$Fe_{(703)}$の相対強度比を求めた。**図3**に中程度の皮膜厚さをもつ試料の皮膜表面からの距離に対する$O_{(503)}$と$Fe_{(703)}$の相対強度比I_O/I_{Fe}とケミカルシフトΔEを示す。Ar^+エッチング速度は約0.1nm/sとした。図にみられるように，最外表面はFe_2O_3であり，表面から1～2nmでFe_3O_4層に到達し，試料作製時の急冷速度に依存する厚さ5～7nmのFe_3O_4層ができる。更に深いところにH_2/H_2O混合気体中で加熱保持した時間に依存してFeO層が10～230nmにわたって厚く生成する。FeO層からFe下地に近づく過程で，O_2酸素量が減少し，I_O/I_{Fe}が距離に比例して減少する組成勾配領域（T－領域）が230～420nmにわたって存在する。その後，指数関数的にI_O/I_{Fe}は減少してFe下地に到達する。このT－領域はFeOの厚さに依存し，FeOの厚さが66nmのとき約15nm，220nmのとき190nm程度であり，厚さ2μmの場合も定性的に類似のふるまいを示した。このT－領

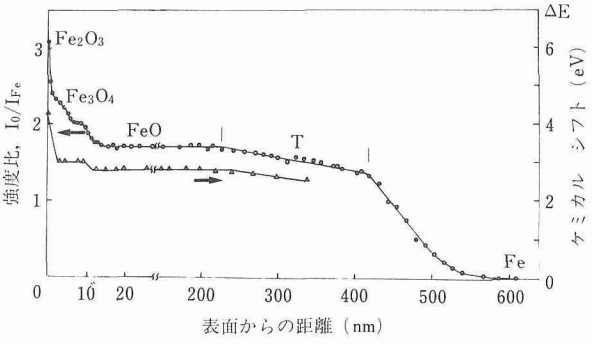


図3　Fe単結晶上に作製した酸化皮膜を表面からAr^+エッチングしながら深さ方向に測定したオージェピーク高さの比$I_{O(503)}/I_{Fe(703)}$と対応する$Fe2p_{3/2}$のケミカルシフトΔE

域がFe/FeOの接合に寄与していると考えられる。

3．1．4　接合強度

界面接合強度を測定するためにFe/FeO/Fe及びAl_2O_3/FeO/Al_2O_3接合体を作製して引張強度試験を行った。引張速度は0.083mm/s(0.5mm/min)である。強度は中間層の厚さに依存し，厚さが約300μmのときFe/FeO/Fe接合体は約7.35MPa，Al_2O_3/FeO/Al_2O_3接合体は約5.8MPaであった。厚さが約50μmのときはそれぞれ平均53.9MPaおよび30.4MPaと強度が増加するが，何れの場合も**写真4**に示されるように中間層内部で破断した。

純Fe母材，Al_2O_3焼結体および密度4.85Mg/m^3（サムソノフ[24]による密度の83%に相当）のFeO焼結体の引張強度は，それぞれ288.1，283.2および45.1MPaであった。

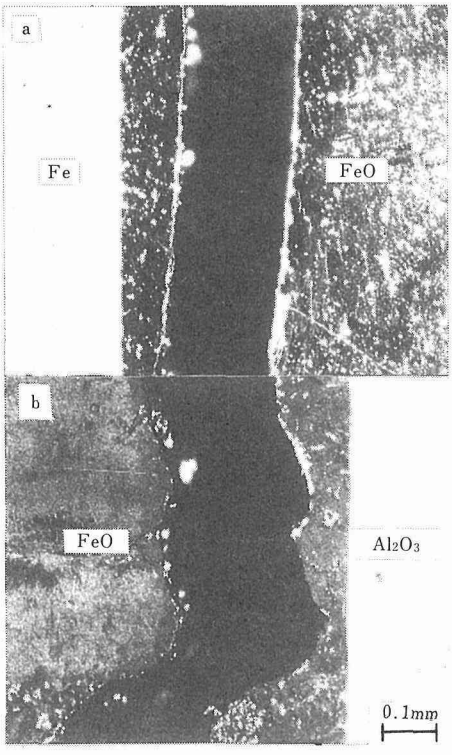


写真4　接合体の破断状態
(a) Fe/FeO/Fe接合体
(b) Al_2O_3/FeO/Al_2O_3接合体

3．2　鉄とウスタイトの複合化中間層を用いた鉄／アルミナ接合

FeとAl_2O_3の間に，中間層としFeの低級酸化物であるFeOを介在させて接合体を作製することに成功したが，FeOは元来脆いため接合体の引張強度試験を行うと，中間層の厚さに依存して約300μmのとき8MPa以下，約50μmのとき50MPa以下で中間層内部で破断した。したがって，接合体を強化するためには中間層自体を強化することが必要である。そこで中間層強化を目的として，FeとFeOを複合化した中間層を，FeとAl_2O_3の間に介在させて接合体を作製した結果と，中間層として用いたFeとFeOの複合材料自体の特性について述べる。

3．2．1　試料作製

原材料として，前記と同様に金属には純Feあるいは低炭素鋼を，セラミックスには純度99.99%の易焼結性Al_2O_3を，中間層原料としてFeOと，H_2水素中で表面の酸化物を取り除く処理をしたカーボニル鉄粉を混合した粉末を準備した。Feに対してFeOが10, 25, 30, 40, 50, 60, 80mol%を含む混合粉末を直径30mmのFeおよびAl_2O_3の間に介在させ，ホットプレス・ダイス中にサンドウィッチ状に設置して，約1500K，10^{-3}Paの真空中，29.3MPaの圧力下で1時間焼結した。このようにして何れの組成の場合にも接合体を作製することができた。マルチワイヤーソーを用いて，これらの接合体の接合界面に垂直に切断後，樹脂に埋め込み研磨して界面観察用の試料を得た。

一方，引張強度特性測定用試料として，厚さ10mm，直径30mmのFeブロックおよびAl_2O_3焼結体を準備し，上記の複合化中間層粉末(I＝(100－x)mol%Fe－$x$mol%FeO)をFeブロック同志あるいはAl_2O_3焼結体同志のあいだに介在させて，Fe/I/FeおよびAl_2O_3/I/Al_2O_3接合体を，Fe/I/Al_2O_3接合体と同様な条件でホットプレス法で作製した。これから長さ20mm，接合部の巾5mm，厚さ1mmの試験片をきりだした。ここでx＝30mol%以下のFe/I/Fe接合体では，バルクの強度を高めるために低炭素鋼(S10C)を用いた。

また中間層として用いたそれぞれの組成比の複合材料のみからなる焼結体をホットプレス法で作製して，界面観察用試料および上記と同寸法の引張強度用試験片を準備した。何れの試料も作製後，特に熱処理は行っていない。

3．2．2　接合界面の観察

接合界面の観察は光学顕微鏡およびX線マイクロアナライザー(EPMA)により行った。**写真5**および**写真6**に複合化中間層(I)の組成がFe-25mol%FeOの接合体界面のEPMA写真を示す。Fe/I界面は，写真5にみられるように，バルクのFeと複合化中間層中のFeが相互拡散して強固に接合している。またAl_2O_3/I界面には，写真6にみられるように，Al_2O_3/FeO界

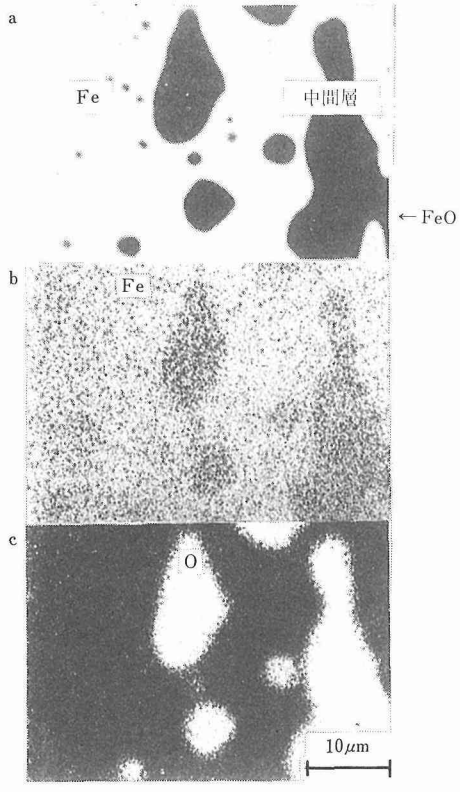


写真 5 複合化中間層(I＝Fe－FeO)を介在させたFe/Al_2O_3接合体のFe/I界面近傍のSEM像とX線像
(a) SEM像, (b) Fe, (c) O

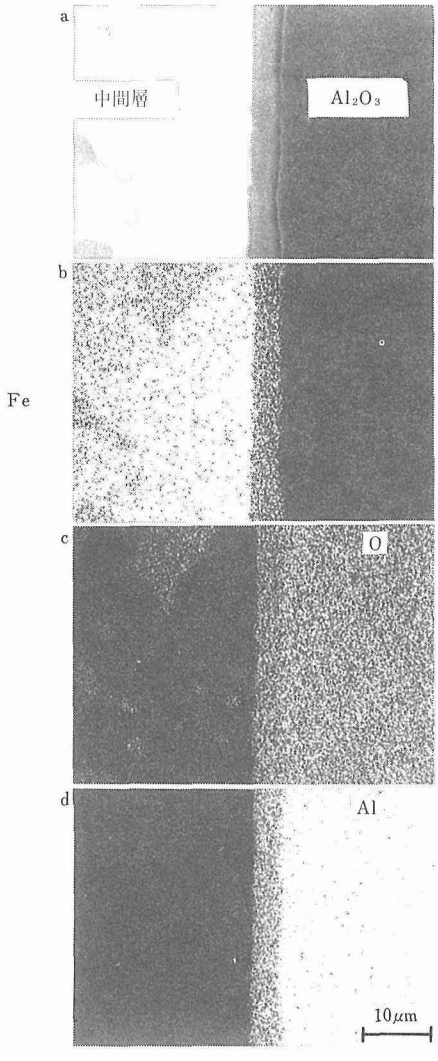


写真 6 複合化中間層(I＝Fe－FeO)を介在させた接合体のI/Al_2O_3界面近傍のSEM像とX線像
(a) SEM, (b) Fe, (c) O, (d) Al

面に生成した反応層と同様なFe, Al, Oを含む数μmの複合酸化物反応層が生成して接合に寄与している。Fe/I/Al_2O_3接合体では,何れの組成の複合化中間層を介在させた場合にも,このような反応層が生成している。

引張強度試験用Fe/I/FeおよびAl$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体の場合もFe/I/Al_2O_3接合体と全く類似の挙動を示して接合している。ただし組成10mol%FeOのAl$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体では,複合化中間層中のFeOは反応層生成のためにAl_2O_3側に拡散して中間層からは消失してFe層のみとなっている。

3．2．3 引張強度の組成および温度依存性

Fe/I/FeおよびAl$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体試験片を用いて,引張強度特性の組成依存性をしらべた結果を**図4**の曲線に示す。引張速度は0.083mm/s(0.5mm/min)である。複合化中間層I＝Fe－$x$mol%FeOの,それぞれの組成比に対する強度は,FeOが25mol%以上では強度は急激に減少し,40から80mol%の間ではほぼ一定の値を示した。図4の曲線にみられるように,母材がFeでもAl_2O_3でも類似した特性を示している。ただし,Fe/I/Fe接合体の方がAl$_2$O$_3$/I/Al$_3$O$_3$接合体より相対的に約1.6倍の大きさの値を示した。しかし,中間層中のFeOが25mol%以下ではAl$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体の強度は急激に減少する。破断部の光学顕微鏡写真を,**写真7**(a),(b),(c),(d),(e)および(f)に示す。(a),(c),(e)はFe/I/Fe接合体を,(b),(d),(f)はAl$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体の破断状態を示す。複合化中間層中のFeOは凝集しやすく,破断は中間層中のFeと凝集したFeOの界面を結ぶように生ずる。Al$_2$O$_3$/I/Al$_2$O$_3$接合体の場合,中間層がFeOのみのときは試料作製時に発生した界面に

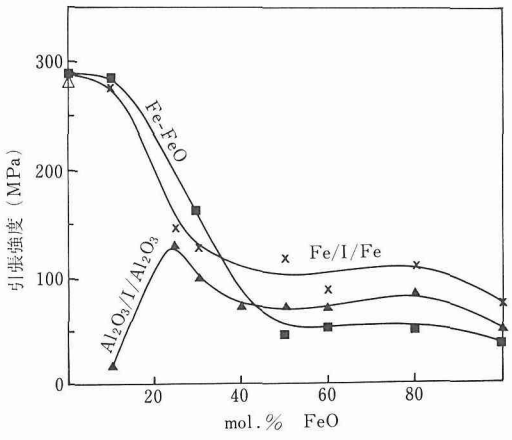


図4　複合化中間層（I＝Fe－FeO)を介在させた接合体および中間層用複合材料焼結体の引張強度の組成依存性
Fe/I/Fe 接合体，$Al_2O_3/I/Al_2O_2$ 接合体および複合材料 I＝Fe－FeO 焼結体

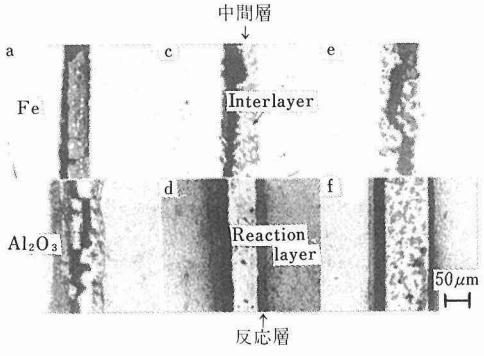


写真7　複合化中間層を介在させた接合体の破断状態
(a), (c), (e)　Fe/(Fe－FeO)/Fe 接合体
(b), (d), (f)　Al_2O_3/(Fe－FeO)/Al_2O_3 接合体
中間層組成；(a), (b)　FeO
(c), (d)　Fe－50mol％ FeO
(e), (f)　Fe－25mol％ FeO

垂直なクラックを結ぶように破断するが，中間層を複合化することにより試料作製時のクラックの発生を抑制することができる。FeOの組成 x が小さく強度の強い試料の反応層と中間層の界面近傍を良く観察すると，反応層に接する中間層にはFeOが全く存在せずFeのみからなる狭い領域が存在し，破断は主として反応層とこの狭い Fe 層との界面で生じる。一方，x が大きい試料ではFeと凝集したFeOとの界面で破断が生じた。

接合体Fe/I/Feの300から800Kの温度領域における引張強度の温度依存性を母材 Fe(S10C）と共に**図5**に示す。図にみられるように，強度は母材強度に大きく支配される。(a)は中間層が Fe-10mol％FeO，(b)は Fe-30mol％FeO 接合体であり破断は何れも中間層中で生じるが，30mol％FeOにおいてはほとんど温度依存性を示さない。すなわち，接合体の高温強度を増大させるためには金属母材の強度を高めることが必要である。

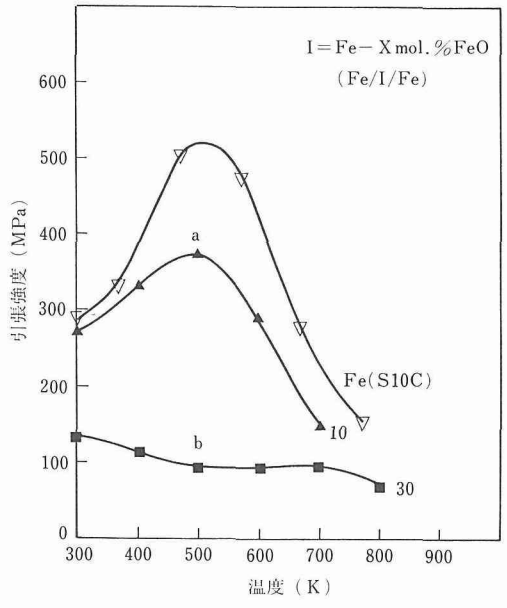


図5　Fe/Fe－FeO/Fe 系接合体における引張強度の温度依存性
中間層の組成；(a) Fe－10mol％ FeO
(b) Fe－30mol％ FeO

4　中間層用複合材料の特性

Fe/I/Fe および $Al_2O_3/I/Al_2O_3$ 接合体の引張強度試験の結果は，中間層を複合化することにより接合強化を計ることが出来ることを示すが，その強度は主として複合化中間層中のFeOの組成比に依存することが判明した。そこで，中間層材料自体の強度と，その強度の根源となっている複合材料中のFeとFeO界面の接合状態との関連を解明することが必要である。

4．1　引張強度特性

各組成の複合材料 I＝(100－x) mol％ Fe－x mol％FeO 焼結体について常温で引張強度試験を行った。強度の組成依存性を図4の Fe－FeO 曲線に示す。図にみられるように，曲線は接合体のFe/I/Fe曲線と類似の組成依存性を示し，FeOの組成 x が30mol％以上になると強度は急激に減少し，x が40～80mol％の間

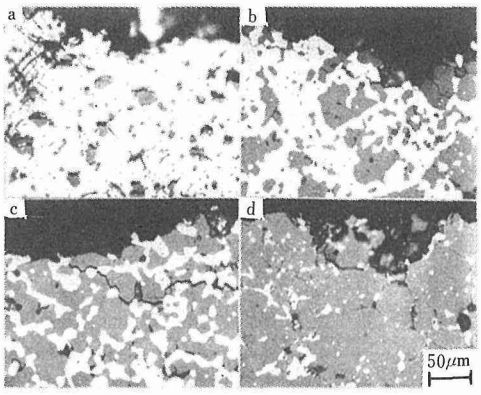


写真8　Fe－x mol％ FeO複合材料の破断状態
(a) 10mol％, (b) 30mol％, (c) 50mol％
(d) 80mol％

ではほぼ一定の値を示す。xが40mol％以上での相対強度は，Fe/I/Fe＞Al_2O_3/I/Al_2O_3＞I の順となっている。破断は**写真8**(a), (b), (c)および(d)の光学顕微鏡写真に代表されるように，複合材料中のFe/FeO界面を結ぶように生ずる。FeOの組成xが30mol％以下のものは強度が強く Fe に塑性変形が生じていることが写真にみられる。10mol％FeO 焼結体の試験片では，低炭素鋼S10Cの強度288MPaに対して約286MPaという高い強度を示し，いわゆる分散強化型金属の特性を示す。

5　結果の考察

Fe と Al_2O_3 の間に FeO を介在させることにより，Fe と Al_2O_3 の接合体を作製することができた。このとき接合の原動力となっているのは，Fe/FeO 界面では応力差から生じた格子歪みを緩和する酸素量に依存する数百 nm 程度の遷移領域であり，Al_2O_3/FeO界面では数μmの Fe, Al および O からなる複合酸化物反応層であることが判明した。しかし中間層がFeO単独では脆くて強度が弱いので，この中間層強化のためFeとFeOの複合化中間層（I）を用いたところ，Fe/I 界面はバルクのFeと中間層中のFeが相互拡散し，また Al_2O_3/I 界面には Al_2O_3/FeOにみられたのと類似の Fe, Al, O を含む反応層ができて接合に寄与している。複合化中間層（I＝Fe－FeO）を用いたときの強度は組成比に依存し，破断は主として中間層中で発生した。そこで中間層として用いた複合材料 Fe－FeO 系焼結体の特性を調べたところ，強度は複合化中間層を介在させた接合体と類似の組成依存性にほぼ対応する強度を示し，破断は複合材料中のFeとFeO界面を結ぶようにして生じていることが判明した。

接合体の強度特性を総合的にみたとき，FeOを25mol％含む複合化中間層を介在させたFe/I/Feで145MPa，Al_2O_3/I/Al_2O_3 接合体で135MPa の最大強度を示したことから，この組成のものが Fe/I/Al_2O_3 接合体として最適であろうと考えられる。また接合体強度の温度依存性は，主としてバルクの金属の強度に依存するので，高温強度を高めるためには耐熱鋼を用いることが必要であろう。このような「化学的接合法」は種々の形で実用材に適用できる可能性をもつと考えられる。

最後に，試料作製に協力下さった渡辺治，塩田一路両氏，鉄単結晶を提供して下さった武内朋之氏，鉄単結晶の酸化を指導して下さった池田雄二氏，ＥＰＭＡの測定に本間一広，松島忠久両氏，X線測定に土肥春夫氏，電子顕微鏡写真撮影に小川一行氏，光学顕微鏡撮影に大越恒雄氏，オージェ電子分光測定に吉原一紘，土佐正弘両氏，引張強度試験に，古屋宣明氏，試験片切削に加藤忠男氏等その他ご協力下さった多くの方々に心からの感謝を捧げます。

参　考　文　献

1）高塩治男：表面科学，4（1983），2．
2）Suganuma, K., Shimada, M., Okamoto, T., Koizumi, M.: Comm. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), c-117.
3）Suganuma, K., Shimada, M., Okamoto, T., Koizumi, M.: British Ceram. Proc., **34** (1984), 273.
4）Suganuma, K., Okamoto, T., Shimada, M., Koizumi, M.: Comm. Am. Ceram. Soc., **64** (1984), c-256.
5）Suganuma, K., Okamoto, T., Shimada, M.: High Temperature-High Pressures, **16** (1984), 627.
6）Suganuma, K., Okamoto, T., Shimada, M., Koizumi, M.: J. Mat. Sci. Lett., **4** (1985), 648.
7）Suganuma, K., Okamoto, T., Koizumi, M., Shimada, M.: J. Nuc. Mater., **133** & **134** (1985), 773.
8）Suganuma, K., Okamoto, T., Shimada, M., Koizumi, M.: High Temperature Science, **20** (1985), 127.
9）Kanzaki, S., Tabata, H.: Yogyo-Kyokai-Shi, **91** (1983), 520.
10）Petzow, G., Suga, T., Elssner, G., Turwitt, M.: Sintered Metal-Ceramic Composites, Elsevier Science Publishers B., Amsterdam, (1984), p. 3.
11）Turwitt, M., Elssner, G., Petzow, G.: J. de Physique, **46** (1985), C4-123.
12）Nicholas, M. G., Crispin, R. M.: J. Mat. Sci. **17** (1982), 3347.
13）井関孝善，山下和彦，鈴木弘茂：窯業協会誌，**91**（1983），11.
14）江畑儀弘，玉利信幸，木下実，速水三：窯業協会誌，**92**（1984），294.
15）白兼誠，中橋昌子，竹田博光：耐熱金属材料第123委員会研究報告，**26**（1985），303.
16）佐谷野顕生，田中俊一郎，池田和男：窯業協会誌，**94**（1986），

印刷中.
17) Tanaka, S., Nishida, K., Ochiai, T. : Proc. Int. Symp. on Ceramic Components for Engine, (1983).
18) Morozumi, S., Kikuchi, M., Nishino, T. : J. Mat. Sci., 16 (1981), 2137.
19) Morozumi, S., Endo, M., Kikuchi, M., Hamajima, K. : J. Mat. Sci, 20 (1985), 3976.
20) Florjancic, M., Maher, W., Ruhle, M., Turwitt, M. : J. de Physique, 46, C4 (1985), 129.
21) Ichinose, H., Ishida, Y., Inomata, R. : Yogyo-Kyokai-Shi, in print.
22) 石田洋一：日本金属学会セミナーテキスト，(1985)，p. 81.
23) 山正孝：金属の加熱と酸化，誠文堂新光社，(1962)，p. 75.
24) サムソノフ，ゲー・ヴェ，遠藤啓一訳：最新酸化物便覧，日ソ通信社，(1979)，p. 25，p. 126.

研 究 発 表

（口頭）

1) Fe/中間層/Al_2O_3接合の界面構造について，坂田君子，本間一広，渡辺治，新居和嘉，日本金属学会，58. 4.
2) Fe/FeO/Al_2O_3 界面の電源観察，坂田君子，小川一行，新居和嘉，日本金属学会，58. 10.
3) Fe/中間層/Al_2O_3 界面の結晶格子の整合性と結合状態，坂田君子，池田雄二，新居和嘉，日本金属学会，58. 10.
4) Fe/中間層/Al_2O_3 接合体の接合強度，坂田君子，池田省三，新居和嘉，日本金属学会，59. 4.
5) Fe/Al_2O_3 固相接合における中間層の役割，坂田君子，新居和嘉，日本金属学会，59. 10.
6) 鉄－アルミナ接合面の組成と結合状態，新居和嘉，坂田君子，素形材シンポジュウム，「固相接合技術の研究開発の動向」，60. 6.
7) 固相接合境界面の化学と接合強度の測定：坂田君子，金属学会分科会シンポジウム，「固相接合の材料学的基礎」，60. 7.
8) 炭素鋼/Al_2O_3 接合体における複合化中間層の熱特性，坂田君子，池田省三，村松祐二，原田幸明，新居和嘉，日本金属学会，60. 10.
9) 酸化物を介在させた接合の実際，坂田君子，金属学会関東支部講習会，「エンジニアのための材料技術」，60. 11.
10) 固相接合界面の化学と接合強度，坂田君子，金属学会セミナー，60. 11.
11) Chacacteristics of Interlayer Structure in Diffusion Bonded Fe/Al_2O_3, Kimiko SAKATA, SEIKEN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON INTERFACE STRUCTURE, PROPERTIES AND DIFFUSION BONDING, Dec. 2-4, 1985.
12) 複合化中間層を用いた Fe/Al_2O_3 接合体の界面構造：坂田君子，複合材料学会シンポジューム，61. 2.
13) Fe/FeO 界面の格子構造像，坂田君子，小川一行，日本金属学会，61. 4.
14) Fe-Y_2O_3系中間層を用いたＰＳＺ/ＳＵＳ316ＦＲＣの諸特性，坂田君子，塩田一路，渡辺治，日本金属学会，61. 4.
15) Fe/Y_2O_3界面領域の組成と格子構造像，坂田君子，生産技術，日本金属学会研究グループ共催，「金属－セラミックス接合」，62. 1.
16) Fe/Y_2O_3系複合材料の界面格子像，坂田君子，小川一行，日本金属学会，62. 4.
17) 分析電顕による Fe－Y_2O_3 系複合材料界面の組成分析，小川一行，塩田一路，坂田君子，日本金属学会，62. 4.

（誌上）

1) 鉄とアルミナの接合：鉄鋼界報，1984. 9. 11.
2) 中間層ウスタイトを用いた Fe/Al_2O_3 接合体：坂田君子，本間一広，小川一行，渡辺治，新居和嘉，日本金属学会誌，49 (1985)，540.
3) 金属とセラミックスの接合：新居和嘉，斉藤和男，吉原一紘，坂田君子：鉄鋼界，1585.
4) ＦＲＣの界面：坂田君子，Boundary誌，1 (1985)，No. 817.
5) 複合化中間層 Fe-FeOを用いた Fe/Al_2O_3接合体の強度特性：坂田君子，大越恒雄，新居和嘉，日本金属学会誌，50 (1986)，654.
6) Interface Chemistry and Bonding Strength for Diffusion Bonded Fe/Fe-FeO/Al_2O_3 System : Sakata, K., Honma, H., Ogawa, K., Watanabe, O., Nii, K., J. Mater. Sci., 21 (1986), 4463.

特　　許

1) 金展とセラミックスの接合方法及び接合体，坂田君子，新居和嘉，特公昭60-195065，60. 10. 3.
2) 炭素鋼とアルミナとの固相接合法，坂田君子，新居和嘉，特公昭60-197475，61. 9. 1.
3) 金属強化セラミックス複合材料及びその製造方法，塩田一路，坂田君子，渡辺治，特公昭62-094333，62. 4. 30.
4) セラミックス被覆体の製造方法及びその被覆体，坂田君子，徳島忠夫，特公昭62-222052，62. 9. 30.
5) セラミックス基板上への被覆体及びその製造法，坂田君子，徳島忠夫，特願昭61-223710，61. 9. 24.
6) METAL/CERAMIC OR CERAMIC/CERAMIC BONDED STRUCTURE, Kimiko SAKATA, Tadao TOKUSHIMA, 米国出願番号98423，1987. 9. 18.

金属磁性流体の作製とその磁気的性質に関する研究

経常研究
構造制御研究部
中谷　功*, 高橋　務*, 古林孝夫*, 花岡博明*
昭和59年度～昭和60年度

要　約

金属磁性流体の磁気的性質，並びに分散安定性の向上を目的とし，界面活性剤液面連続真空蒸着法により作製したCo微粒子コロイド溶液に対し，熱処理をほどこし，熱処理によるCo微粒子の粒径の変化，Co微粒子表面に吸着している界面活性剤の変化，並びにCo微粒子の分散性の変化を調べた。その結果次のことがわかった。

(1) 真空蒸着したままのCoコロイドではCo微粒子の粒径は約30Åであり，その大きさは下地液中に含まれる界面活性剤濃度に依存しない。さらにそのコロイドを熱処理することにより粒径は増大し，粒径増大の割合は，3％の界面活性剤を含む下地液に真空蒸着したコロイドに対し，280℃で20分間の熱処理を行ったとき約2倍である。また，下地液中の界面活性剤濃度が低いとき，この傾向は著しい。

(2) 真空蒸着したままのCoコロイドでは，界面活性剤分子はCo微粒子表面に吸着している。そのCoコロイドに対して熱処理をほどこすことにより，吸着していた界面活性剤分子は変成する。

(3) 真空蒸着後のCoコロイド，並びにそれに熱処理をほどこした後再分散させたCoコロイドはいずれも超常磁性を示す。熱処理，再分散プロセスを行うことによりCoコロイド中の微粒子体積密度は増大し，飽和磁化が増大する。その結果，飽和磁化0.066Tをもつ Co磁性流体が得られた。このようにして合成したCo磁性流体は良好な分散性を有している。

1　緒　　言

強磁性金属（Fe，Co等）の微粒子を有機溶媒等に分散させた金属磁性流体は，フェライト（MFe_2O_4，M＝Fe，Mn，Zn等）を分散させた酸化物磁性流体と比較して，大きな飽和磁化を持つことが期待されている。

金属磁性流体の合成法としていくつかの方法が報告されているが[1]，いずれも現在開発の途上にあり，完成された技術ではない。それらの中で，界面活性剤液面連続真空蒸着法[2]は微粒子径の制御が容易であり，かつ種々の鉄族遷移金属・合金に対して広い適用性を持った方法である。

界面活性剤液面連続真空蒸着法は，後に述べるように，前段の微粒子を発生させ，それを捕集する真空蒸着プロセスと，後段の微粒子径を適切に調節し，分散安定性を高める熱処理プロセスから構成されている。本研究では界面活性剤液面連続真空蒸着法における後段の熱処理プロセスに着目し，熱処理過程により，微粒子径，微粒子分散性，体積密度，微粒子表面に吸着している界面活性剤，磁気的性質がどのように変化するかを，Co磁性流体に対して検討した。

現在の所属：*機能材料研究部

2　実験方法

2．1　装　　置

本実験に用いた界面活性剤液面連続真空蒸着装置の概略を図1に示す。装置は中央に蒸発源が固定され，その周囲をガラス製のドラムが回転する。蒸発源にはタングステン線抵抗加熱のアルミナルツボを用いた。また蒸発源－下地液体膜間の距離は約7cmである。界面活性剤を含んだ溶液（下地液）がドラムの底部に保持されており，これが回転に伴って液体膜となり，ドラム内壁に沿って展開する。蒸着された金属原子は

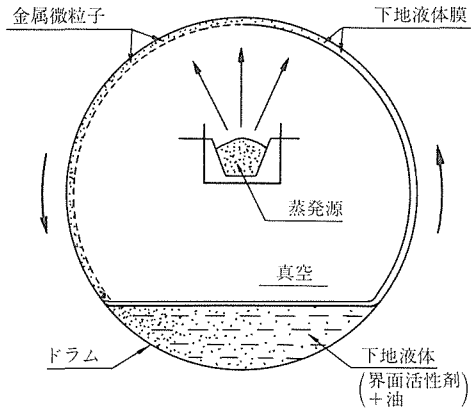


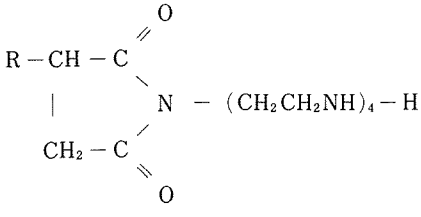
図1　真空蒸着装置の概略図

この液体膜表面に付着して微粒子を形成する。発生した微粒子はドラムの底部へ回収される一方，新しい液体膜が底部から供給される。この過程を継続することにより，底部に高濃度の金属コロイド溶液が得られる。なお，蒸着中はドラムを流水により冷却している。ドラムの回転数は約2 rpmである。蒸着時の真空度は5×10^{-5}以上，蒸着速度は約0.1 g/分，蒸着時の下地液体膜の温度は約40℃であった。

2．2　原料

本研究では油溶性界面活性剤としてポリブテニルコハク酸イミドテトラエチレンペンタミン，

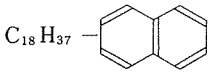
分子式：



分子量は約1300，Rはポリブテニル基

を1，3，10重量%の各濃度で添加したアルキルナフタレン，

分子式：



を用いた。下地液量は100mlである。蒸発原料としては純度99.9%の電解Co，約25 gを用いた。

2．3　磁性流体の作製

真空蒸着に続き，ここで得られたCoコロイド溶液について，図2に示すような熱処理プロセスを施した。

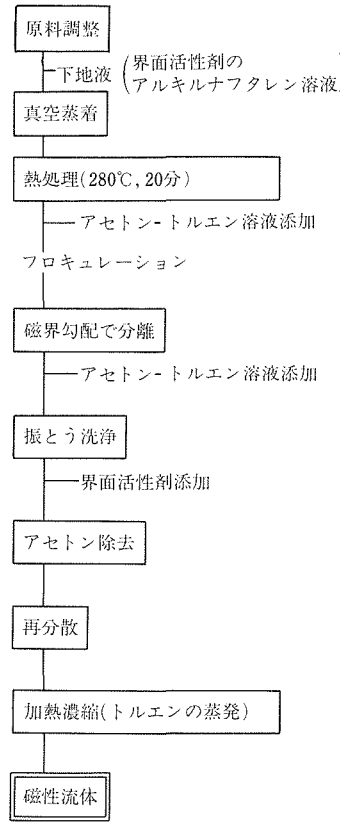


図2　金属磁性流体の合成プロセス

すなわち，ロータリーエバポレーターを用い，大気圧のAr雰囲気下でかくはんしながら280℃，20分間熱処理を行った。冷却後，アセトン-トルエンの混合溶媒を加え，凝集した微粒子成分を磁界勾配により分離回収した。この微粒子成分をさらにアセトン-トルエンの混合溶媒を用いて数回振とう洗浄し，アセトン成分を加温除去した後，界面活性剤を添加し再分散させた。このコロイド溶液からさらにトルエン成分を加温蒸発させて濃縮し，所定のコバルト磁性流体を得た。

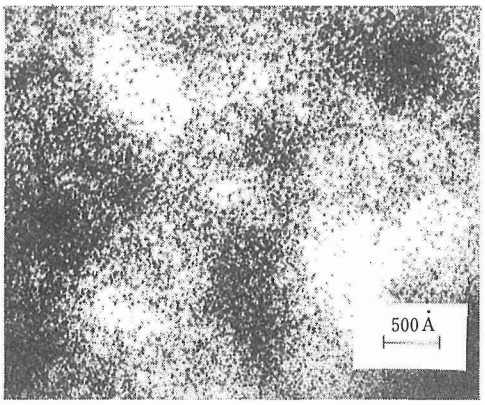
2．4　測定方法

種々の界面活性剤濃度の下地液を用いて行った上記一連のプロセスの中で，真空蒸着後，熱処理直後，及び再分散処理後の各段階の試料について，透過電子顕微鏡を用いて，微粒子径，微粒子の凝集形態を観察した。さらに熱処理後分離回収した微粒子成分をアセトン-トルエンの混合溶媒で5回洗浄した後，真空乾燥させ，フーリエ変換赤外線吸収分光（FT-IR）に

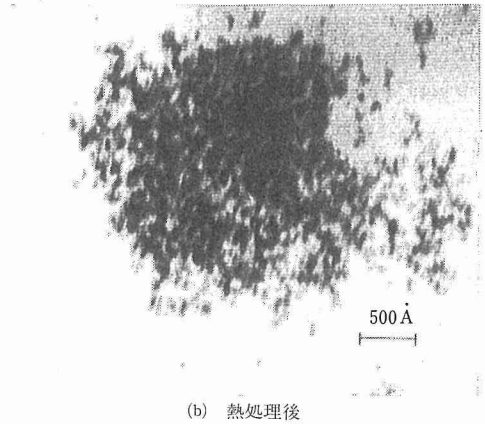
より微粒子表面に吸着している界面活性剤の分子構造を調べた。また振動試料型磁化測定装置（VSM）を用い，室温において1.2×10^6 A/m(15 kOe)までの磁界を加えて磁化曲線を測定した。

3　結果並びに考察

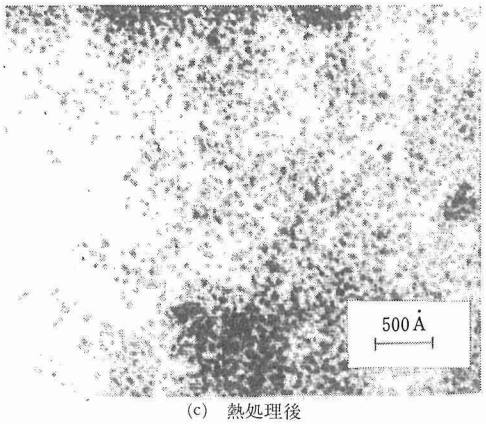
3．1　電子顕微鏡観察



(a)　真空蒸着後



(b)　熱処理後



(c)　熱処理後

写真1　Co磁性流体の合成プロセスの各段階におけるCoコロイドの電子顕微鏡写真。(a)真空蒸着後，(b)熱処理後，(c)再分散及び加温濃縮処理を行い，Co磁性流体としたもの

界面活性剤濃度3％の下地液に真空蒸着し，熱処理プロセスを行ったコロイド溶液の透過電子顕微鏡写真を**写真1**に示す。蒸着直後のコロイド（写真1－(a)）は，粒子径が20～30 Åと比較的粒径がそろっており，各粒子が孤立して存在し安定に分散している。

それに対し，熱処理直後のコロイド溶液は分散安定性を失い，大きな二次粒子を形成する。（写真1－(b)）この時，二次粒子を形成している個々の微粒子は相互に融合成長してその粒径が約2倍に増大していることがわかった。

写真1－(c)に示すように，この二次粒子に対して界面活性剤を添加することにより，粒成長した微粒子は再び孤立して分散するようになり，安定な分散系を形成することがわかった。

3．2　赤外線吸収分光測定

蒸着後，及び熱処理後の微粒子のIRスペクトルを**図3**に示す。図3－(a)から1770～1660cm^{-1}，また1560cm^{-1}にそれぞれC＝O，NH_2またはNHの界面活性剤の親水基を特徴づける吸収ピークが認められる。また蒸着後の下地液に含まれる界面活性剤濃度が減少していたことから，蒸着後のCo微粒子の表面には界面活性剤の

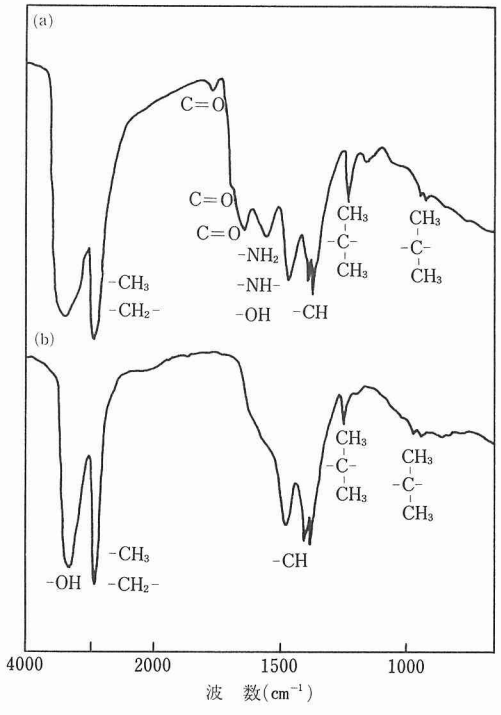


図3　Co磁性流体の合成プロセスの各段階におけるCoコロイド微粒子の赤外吸収スペクトル。(a)真空蒸着後，(b)熱処理後

吸着層が存在していると考えられる。

図3－(b)では，界面活性剤の親水基を特徴づける上記の吸収ピークが消失していることがわかる。また熱処理後のコロイド溶液には，構成する成分と異ったものが生成していることが確認されたことから，蒸着後において吸着していた界面活性剤は熱処理によって変成を受けたものと考えられる。さらにこのことが先の電子顕微鏡結果で見られる熱処理直後の凝集の事実に対応しているものと思われる。

3．3　磁化測定

界面活性剤濃度6％の下地液に対して得たCoコロイド溶液の真空蒸着直後の試料の磁化曲線と，それに熱処理プロセスを施し，再分散させて得た試料の磁化曲線をそれぞれ**図4**(a)，及び(b)に示す。これらは室温での測定結果であるが，いずれもヒステリシスを示さず，残留磁化を持たない，真空蒸着後の試料の磁化曲線は初磁化率が小さく，一方熱処理プロセスを施した試料では初磁化率が増大する。

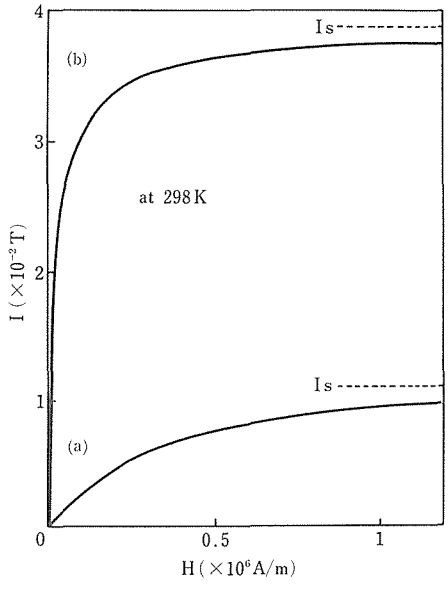


図4　Co磁性流体の合成プロセスの各段階におけるCoコロイドの磁化曲線。(a)真空蒸着後，(b)再分散及び加温濃縮処理を行い，Co磁性流体としたもの

これらの磁化曲線$I(H)$はいずれも，超常磁性[3]に対して成り立つランジュバン関数，

$$I=I_S\left\{\coth\left(\frac{\bar{m}H}{k_BT}\right)-\frac{k_BT}{\bar{m}H}\right\} \tag{1}$$

で再現される。ただし$\bar{m}$は微粒子1個あたりの平均磁気モーメント，k_Bはボルツマン定数，Tは測定温度である。またHは外部磁界H_aに対して式，

$$H=H_a-\frac{1}{3\mu_0}I \tag{2}$$

により反磁界の補正を行った有効磁界である。

またI_Sは飽和磁化であり，粒子数密度をNとしたとき，

$$I_S=N\bar{m} \tag{3}$$

で与えられる。

式(1)は$\bar{m}H/k_BT$が十分大きいとき，

$$I=I_S\left(1-\frac{k_BT}{\bar{m}H}\right) \tag{4}$$

と近似されるので，磁化曲線を$1/H\rightarrow 0$に外挿することによりI_Sを，またその勾配から$\bar{m}$及びNを求めた。

その結果，真空蒸着後の試料では，

$I_S=0.0114$　T，

$\bar{m}=1940\mu_B$，

$N=5.07\times10^{17}/cm^3$，

であり，熱処理プロセスを経て再分散を行ったCo磁性流体では，

$I_S=0.0388$　T　（$4\pi M_S=388$G），

$\bar{m}=11300\mu_B$，

$N=2.93\times10^{17}/cm^3$，

であった。

また微粒子における1原子あたりの磁気モーメントがバルクのそれと変らないとし，また微粒子を球形として，$\bar{m}$から磁気的平均粒径$\bar{d}$を求めた。それらの値は真空蒸着後の試料では29Å，熱処理プロセスを施した試料では52Åと求まり，先の電子顕微鏡観察と同様に熱処理過程により粒径が増大し，同時にコロイド中の粒子体積密度，及び飽和磁化I_Sも増大することが明らかになった。

なお，熱処理後のかくはん条件を改善することにより，I_Sはさらに増大し，0.066T（$4\pi M_S=660$G）の飽和磁化を持つCo磁性流体が得られている。

4　結　　言

金属磁性流体の磁気的性質，並びに分散安定性の向上を目的とし，界面活性剤液面連続真空蒸着法によって作製したCo微粒子コロイド溶液に対し，熱処理を施

し，熱処理によるCo微粒子の粒径の変化，及びCo微粒子表面に吸着している界面活性剤の変化及びCo微粒子の分散安定性の変化を調べた。その結果以下のことがわかった。

(1) 真空蒸着後のCo微粒子は粒径が約30Åであるが，熱処理を施すことにより約2倍に増大する。また界面活性剤濃度が低いときにはその傾向が著しい。

(2) 界面活性剤は，真空蒸着後においてCo微粒子表面に吸着している。その界面活性剤は熱処理を施すことにより変成する。

(3) 真空蒸着後，並びに熱処理プロセスを施し再分散させたCoコロイド溶液はいずれも超常磁性を示す。熱処理により粒子体積密度は増大し，飽和磁化も増大する。その結果飽和磁化0.066TのCo磁性流体が得られた。

参考文献

1) Charles, S.W. and Popplewell, J. : IEEE Trans. Magn. MAG-16 (1980) 172.

2) Nakatani, I., Furubayashi, T., Takahashi, T. and Hanaoka, H. : J. Magn. Magn. Mater. 65 (1987) 261.

3) Jacobs, I.S. and Bean, C.P. : in "Magnetism," Vol. 3, ed. G.T. Rado and H.Suhl, Academic Press (1963).

研究発表

(口頭)

1) 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．

2) 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．

3) 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．

4) 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．

5) 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．

6) 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，中谷　功，古林孝夫，高橋　務，花岡博明，日本金属学会，60．10．

7) 強磁性ニッケルコロイドの作製とその物理化的性質，中谷　功，高橋　務，日本金属学会，60．10．

8) 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．

(誌上)

1) 超微粒子の実用化技術，中谷　功，シーエムシー（1985）．

2) 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研究報告（1986）．

特　許

1) 磁性流体の新磁性流体への転換改善法，中谷　功，古林孝夫，特願昭59－233347．

2) 金属磁性流体，中谷　功，古林孝夫，特願昭60－149305．

破壊に及ぼす歪の局在化に関する研究

経常研究
機能材料研究部
池田省三*
昭和58年度～昭和60年度

要　約

304ステンレス鋼，純アルミニウム，純鉄の単結晶を用いて，繰り返し変形によって破壊が起こるまでの過程を研究した。304ステンレス鋼では，室温で歪幅が2％になると，繰り返し変形中にマルテンサイト変態が起こり，異状に大きな繰り返し硬化を示す。歪幅が1％の場合，および歪幅が2％でも400Kに加熱して繰り返し変形すると，異状な硬化は起こらない。

純アルミニウム，純鉄の〔110〕結晶では，繰り返し変形すると，試験片の中央部がくびれ，その両側ではふくらみがおこる。この現象は，繰り返し変形で起こる非可逆的な変形の，もっとも単純な場合と考えられる。一般に試験片は引張り変形で細くなり，圧縮変形で太くなるから，引張り変形では真応力が見かけの応力よりも増大し，圧縮変形では真応力は見かけの応力よりも低くなる。太さの異なる部分を持つ試験片では，引張り変形のとき細い部分の変形がより大きく増大され，圧縮変形では細い部分の変形がより抑圧される。結果として細い部分は引張りの残留歪を生じ，太い部分は圧縮の残留歪を生ずる。亀裂も一種のくびれと考えれば，同じ機構による非可逆的な塑性変形によって，進展の説明ができる。

1　緒　　言

疲労破壊現象は，金属や結晶に限らず，プラスチックスや粘土等も含めて，ほとんどの固体に存在する。したがって，繰り返し現象で起こる破壊現象は，結晶塑性の考え方を使わないでも，連続体の力学を使って解ける筈である。もちろん，結晶では，結晶特有の現象，すなわち辷り線の集中，加工硬化，軟化，局部的脆性破壊等が，疲労寿命に影響を及ぼしていることは言うまでもない。マクロには繰り返し復元する変形条件の下でも，物体の内部では非可逆的な変化が起こっており，初期には比較的均一であった歪の分布が，亀裂の発生時点において，きわめて局在的に変化する。この機構を，比較的単純な材料の繰り返し変形を観察することによって導き出そうとすることが，本研究の目的である。

2　304ステンレス鋼単結晶の疲労破壊

2．1　はじめに

304ステンレス鋼は，オーステナイトの単相であるから，疲労破壊を追求するためには，比較的単純な材料と考えた。また，本鋼の疲労組織は若干調べられているが[1]まだ単結晶については例がない。そこで，まず単結晶の作成を試み，その疲労過程を研究した。

2．2　304ステンレス鋼単結晶の作成

内径13mm，長さ100mmのタンマン管に，市販のSUS 304鋼を挿入し，3％H_2-Ar雰囲気中で，一方向凝固炉を用いて溶解し，下部から徐冷した。それらの中に，横断面で5～8mm，成長方向に70mm程度成長する結晶があった。比較的大きい結晶の成長方向は，〔100〕に近かった。磁気で測る簡易フェライトインジケーターによると，インゴットには，7.5％～10％のフェライト相が含まれていたので，石英管に封じ込み，1100℃，48時間の加熱により，約2.5％に減少させた。

2．3　疲労試験

この単結晶を，平行部が細い板状試験片に整形した後，図1のようなつかみ部を電子ビームで，溶接した。サーボ油圧試験機を使い，肩の部分A，Bを伸長計で測り，定変位制御で，繰り返し変形した。

図2に，応力振幅と繰り返し数との関係を示す。室

現在の所属：＊構造制御研究部

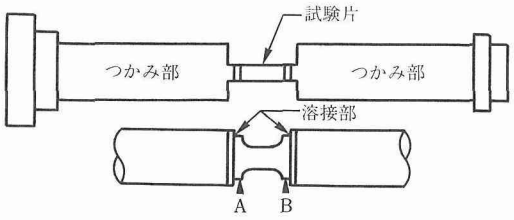


図1　ステンレス鋼単結晶試験片とつかみ部

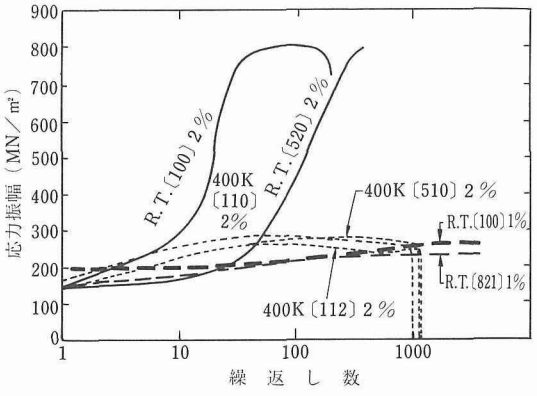


図2　304ステンレス鋼単結晶の応力振幅と繰返し数との関係

温では〔100〕結晶も〔520〕結晶も歪幅2％の場合に異常に大きな繰り返し硬化を示した。破断後のフェライト量は，15%以上であった。歪幅1％の場合には，〔100〕結晶も〔821〕結晶も，このような異常な硬化とフェライト量の増加は無かった。破断後の試料の透過型電子顕微鏡観察によると歪幅2％の試料では50%以上の領域に**写真1** (a)のようにマルテンサイトが形成されていた。歪幅1％の試料では，主に，写真1(b)のような，転位ダイポールが多く観察された。マルテンサイトの形成は，疲労現象の解析を複雑にするので，次に，シリコンオイル中で400Kにおける疲労を調べた。図2に細い点線で示すように，400Kでは，〔510〕，〔110〕，〔112〕結晶ともに歪幅2％でも，異常な硬化現象はみられず，また，疲労後の組織は，写真1(c)のように，平行なセル壁が形成され，マルテンサイトの形成は認められなかった。

400Kで疲労した試験片の表面をSEMで観察した。側面は凹凸がある。ステレオ観察すると凸部は丸みがあり，凹部は急峻で，凹部のかなりの場所に亀裂があった。破面には**写真2**(a)のごとく，亀裂の先端の進行を示すストライエーションがあり，亀裂が十分進んだ場所では写真2(b)のように明瞭なディンプルがあった。

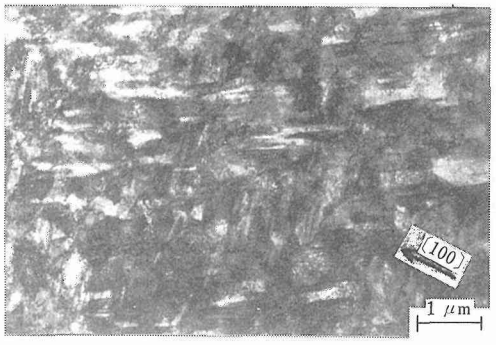


写真1(a)　304ステンレス鋼単結晶を室温・歪幅2％で疲労した時に形成されたマルテンサイト

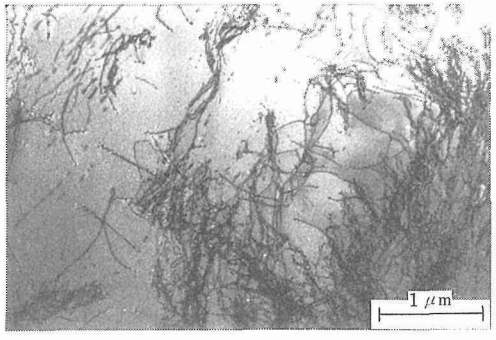


写真1(b)　304ステンレス鋼単結晶を室温・歪幅1％で疲労した時に形成された転位ダイポール

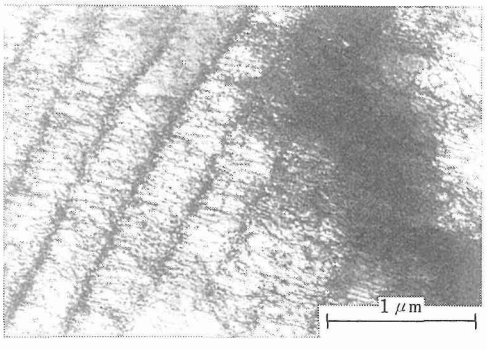


写真1(c)　304ステンレス鋼単結晶を400K・歪幅2％で疲労した時に形成されたセル構造

この事実は，この材料では，亀裂先端より先にすでに空洞ができている可能性が強いことをしめしている。

2．4　考　察

本研究で作成した単結晶では，フェライト相のデンドライト組織があった。オーテナイト相だけの大きな単結晶を作るためには，オーステナイト安定元素としてのNi量をもっと増やす必要があったと考える。

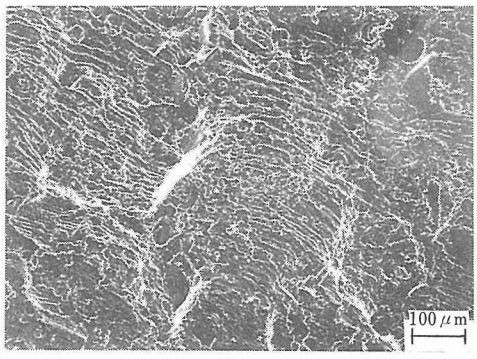


写真2(a)

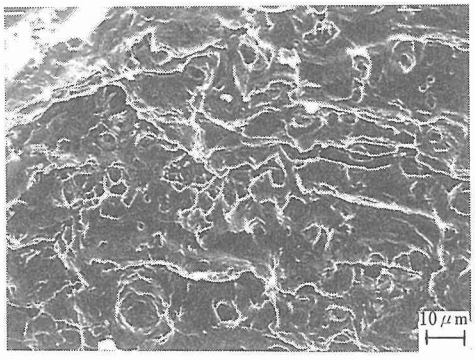


写真2(b)

写真2(a), (b)　304ステンレス鋼単結晶を400K歪幅2%で破断させた後の断面のSEM写真。(b)は(a)の一部の拡大

多結晶304鋼でも，歪幅の増大によりマルテンサイトの形成時期が早まることが知られている[2]。図2をみると〔100〕結晶は〔521〕結晶よりも加工硬化率が大きく，また，前者の方が少ない繰り返し変形で異常に大きな繰り返し硬化が始まった。この事は加工誘起マルテンサイトの形成には，歪の増大よりも応力の増大が重要である事を示している。

2．5　小　括

304ステンレス単結晶の繰り返し変形では，室温では容易にマルテンサイトが形成されるので，現象が複雑である。

3　アルミニウム単結晶の繰り返し変形に伴う歪の局在化

3．1　はじめに

繰り返し変形中に試験片の平行部の一部が細く，残りが太くなるマクロな形状変化が鉄単結晶で見出され，繰り返し変形における非可逆的な物体の流れを知るために適した研究材料と考えられた[3]。しかし鉄は体心立方格子であるから，らせん転位の運動の非対称性が，この現象の原因ではないかとの疑問があった。304ステンレス鋼単結晶を400Kで疲労した場合には，マクロな形状変化はみられなかった。オーステナイトステンレス鋼は，辷り帯が比較的平面状であり，繰り返し硬化も比較的大きいことが，マクロな形状変化を起こしにくい原因とも考えられた。そこで，辷り帯が鉄のごとく散漫であるアルミニウム単結晶を供試材として選び，繰り返し変形を試みた。その結果〔110〕結晶を423Kに過熱し，且つ歪速度を低下させた場合に，マクロな形状変化があらわれた。その結果を述べる。

3．2　実験方法

99.98%のアルミニウムを，底の尖ったルツボに溶かし，bridgeman法で単結晶を作った。この単結晶から**図3**の形に〔110〕方位の試験片を切り出し，前報[3]で述べたつかみ具を用いて，423Kのシリコンオイル中で繰り返し引っ張り圧縮変形をした。歪幅4%，歪速度$5\times10^{-4}s^{-1}$であった。

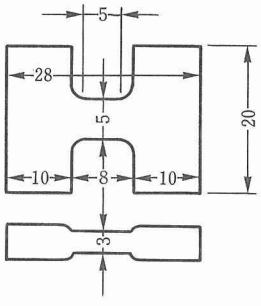


図3　アルミニウム単結晶の試験片

3．3　実験結果

写真3に，高温，低歪速度，大振幅で繰り返し変形したアルミニウム〔110〕単結晶の破断後の側面の様子を示す。〔110〕方位の面心立方格子金属の辷り系は，**図4**に示すように2つの対照的な辷り面があり，それ

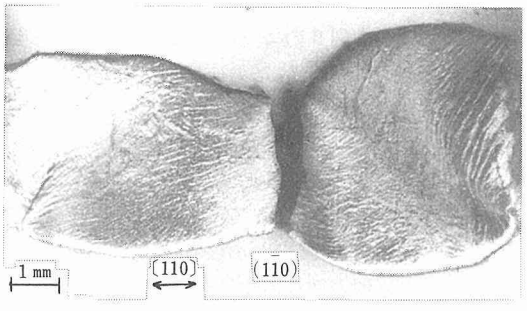


写真3　アルミニウム〔110〕単結晶を423K，歪幅4%，歪速度$5\times10^{-4}s^{-1}$で疲労破断させた後の形状

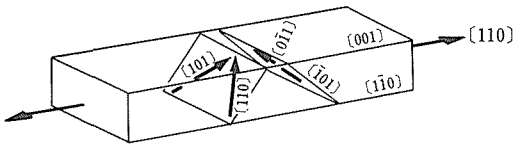


図4　アルミニウム〔110〕単結晶のすり系

ぞれ2つの方向のすりヴェクトルが存在する。それら2つのすりベクトルの和は，試験片の側面に平行であるから，幾何学的にはbcc金属の〔110〕結晶と同じ事になる。342回の繰り返しで破断したあとの形は，写真3のように，平行部の中央が細くなり，その両側は太くなっている。断面収縮は約25%であった。試験片の幅はほとんど変わらなかった。応力振幅と繰り返し数との関係を，図5に示す。最大振幅の25%に減少した繰り返し数は，約270サイクルであった。その位置は，図5に矢印で示してある。外形の変化はおおむねこの繰り返し数で形成されていたであろう。

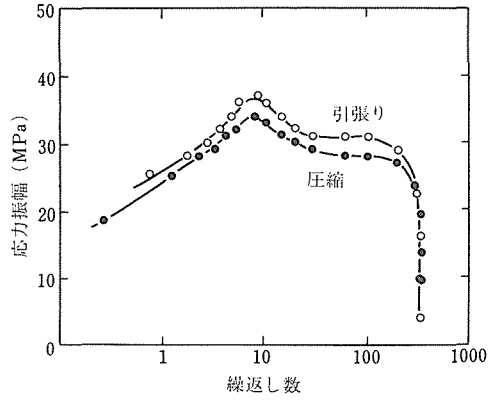


図5　アルミニウム〔110〕単結晶を423K，歪幅4%，歪速度$5\times10^{-4}s^{-1}$で疲労させたときの応力振幅とくり返し数の関係

試験片の一つは図6のように，異なる歪幅で繰り返し変形された。真歪εと真応力σの関係は直線で近似すると，

$$\sigma=19+380\cdot\varepsilon \qquad (1)$$

になった。

3．4　考　察

単一すりの方位を持つBCC金属の繰り返し変形によるマクロな歪の局在化はNineら[4]によって調べられ，ラセン転位の運動の性質の非対称性によって説明されている[5]。しかし，FCC金属では，ラセン転位の運動の性質の非対称性では，考えられないので，繰り返し変

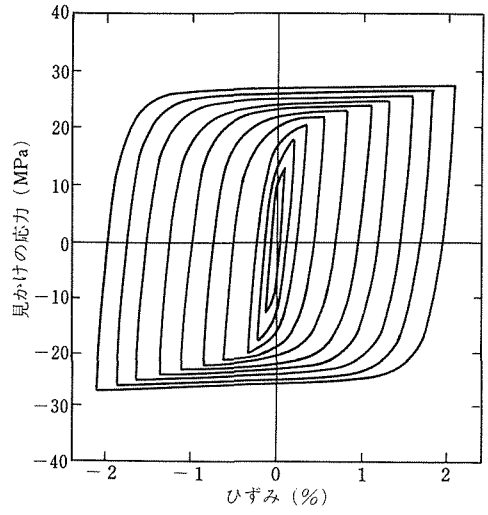


図6　アルミニウム〔110〕単結晶の423Kにおける応力，歪ループ

形で起こる〔110〕アルミニウム単結晶の形状変化は，らせん転位の性質によるものではない。したがって同様な形状変化を示す〔110〕鉄単結晶の形状変化も，らせん転位の運動の非対称性によるのではないであろう。これらの結晶ほど大きな形状変化を示さないが，類似の形状変化は，Coffin[6]によって2Sアルミニウム多結晶で観察されている。彼は，この形状変化が，柔らかい材料で顕著であると述べている。この形状変化は，太い場所と細い場所とで平均応力が異なることによると，彼の論文の付録に定性的に述べている。彼の理論をアルミニウム〔110〕単結晶の形状変化に適用してみる。

太さが異なり長さ1の試験片1と2が図7のように

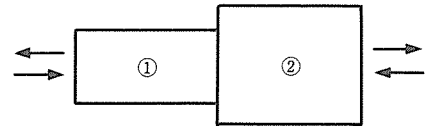


図7　試験片の直列要素モデル

直列につながっているとする。試験片1と2の断面積をそれぞれS(1−m)とS(1+m)とする。ここでSは平均断面積，mはネッキング量である。この連結した試験片が与えられた歪幅Dで繰り返し変形されるとき，1と2の見かけの歪振幅Bとは，引張りのとき

$$(B_{1T}+B_{2T})\ /\ 2=D \qquad (2)$$

圧縮の時

$$(B_{1C}+B_{2C})\ /\ 2=D \qquad (3)$$

の関係がある。ここで添え字1と2はそれぞれ試験片1と2を，TとCとはそれぞれ引張りと圧縮を意味する。

一般に，純金属の場合には，繰り返し変形が進むと，応力幅は歪幅に固有な値に漸近する事が知られている。[7] それらの関係は図6から近似的にえられた式(1)で表わされる。直列にした試験片では，細い部分は大きな応力－歪ループを描き，太い部分は小さな応力－歪ループをえがく。しかし，厳密に考えると，真の歪幅は引張りの時と圧縮の時とで同じにはならない。試験片1と2が直列に連結して繰り返し変形するとき，引張りでは断面収縮のために真応力が見かけの応力よりも大きくなる。圧縮では，真応力は見かけの応力よりも小さくなる。真応力と見かけの応力との差は，歪が大きい程大きいから，引張りでは細い部分がより大きく変形が促進され，圧縮では細い部分がより大きく変形が抑制される。結果として，細い部分に引張りの残留歪ができ，太い部分に圧縮の残留歪ができる。

1サイクル毎の残留歪を求めるには，式(2)と(2)のほかに，最大引張り変形のときと，圧縮最大変形のときとについて，試験片1と2の荷重が等しいという条件の式から求まる。すなわち，引張りのとき，

$$\sigma_1\cdot S(1-m)\ (1-B_{1T}) = \sigma_2\cdot S(1+m)\ (1-B_{2T}) \qquad (4)$$

圧縮のとき，

$$\sigma_1\cdot S(1-m)\ (1+B_{1C}) = \sigma_2\cdot S(1+m)\ (1+B_{2C}) \qquad (5)$$

また，(1)式のεは

$$\varepsilon=1n\ (1+B_{1T}) \qquad (6)$$

$$\varepsilon=1n\ (1-B_{1C}) \qquad (7)$$

ここで，添え字$_i$は＝1または2である。式(1)−(7)から，残留歪，$2(B_{1T}-B_{1C})=2(B_{2T}-B_{2C})$がmの複雑な関数で求まる。数値計算で求めた関係を**図8**に示す。ネッキング速度dm／dN は残留歪に等しい，すなわち，

$$dm/dN=2(B_{1T}-B_{1C})=-2(B_{2T}-B_{2C})$$

したがって，dm／dNと m との関係が得られたことになる。図8を見るとネッキング速度は，ほぼmに比例している。近似的に

$$dm/dN=0.0243\cdot m$$

関係が得られる。この式を積分して，N＝270のときm＝0.25とすると，ネッキングの進行を表わす式として

$$m=3.5\times10^{-4}\,e^{0.0243N}$$

が得られる。

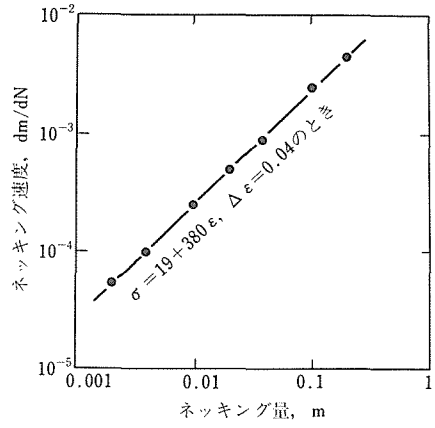


図8　アルミニウムの応力－歪ループと図7のモデルから計算で求めたネッキング速度とネッキング量との関係

3．5　小　括

以上の考察の結果，アルミニウムを高温，低歪速度で繰り返し変形した場合の形状変化は，Coffin の考えに基づいた現象であると結論する。室温で変形した場合に形状変化が現われない理由は，アルミニウム単結晶がきわめて大きな加工硬化を示し，また，充分迅速な繰り返し軟化を示さないからであると考えられる。

4　鉄単結晶の繰り返し変形に伴う歪の局在化

4．1　はじめに

110方位の鉄単結晶の塑性変形は，**図9**に示すように2つの対称的な位置にある {112}〈111〉辷り系に限定され，辷り方向は$(1\bar{1}0)$面内に限定されている。そこで，繰り返し変形で起こる物体のながれを理解するために$(1\bar{1}0)$面に格子を刻み，繰り返しに伴う形状変化を光学顕微鏡で追跡した。また，ウッドメタルの接続部を持ち，試験片の着脱時に過大力がかからないつか

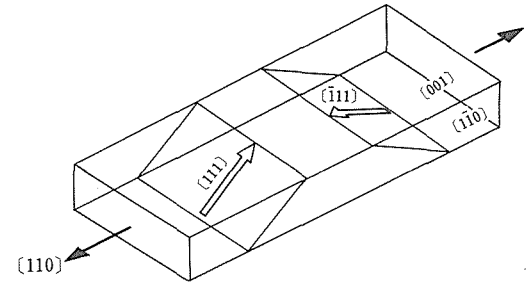


図9　鉄〔110〕単結晶の辷り系

み具をつくり，（001）面の凹凸の変化過程を，詳細に走査型電子顕微鏡で観察した。さらに，試験片表面近傍の組織と，内部の組織とを透過型電子顕微鏡で観察して，繰り返し変形の下で局部的には歪が一方向に進む機構について考察する。

4．2　マクロな形状変化

〔110〕方位の鉄単結晶の（1$\bar{1}$0）面に，針で格子を刻み，試験機に取り付けた低倍の顕微鏡で写真を取りながら，繰り返し変形した破断に至るまでの変化を，**写真4**に示す。この試験片の平均及び細くなった部分，太くなった部分の応力振幅，太さの変化と繰り返し数との関係を**図10**に，歪幅を変化させて調べた応力－歪ループを**図11**に示す。形状変化は繰り返し硬化が飽和する以前から始まっている。格子はネッキング部で曲っており，各要素は回転を起こして全体のながれに適応している。試験前には見えなかった粒状のコントラストは，単結晶の内部に含まれた島状結晶によるもので，粒界があると，表面凹凸が拡大されることを示す。試

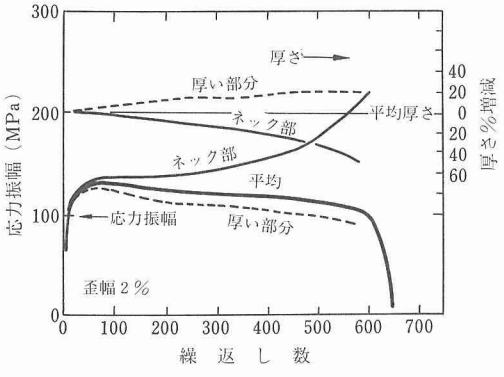


図10　鉄〔110〕単結晶の繰り返し数と応力振幅・厚さとの関係

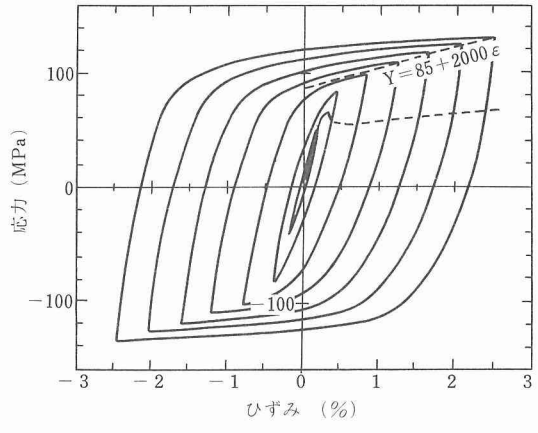


図11　鉄〔110〕単結晶の応力－歪ループ

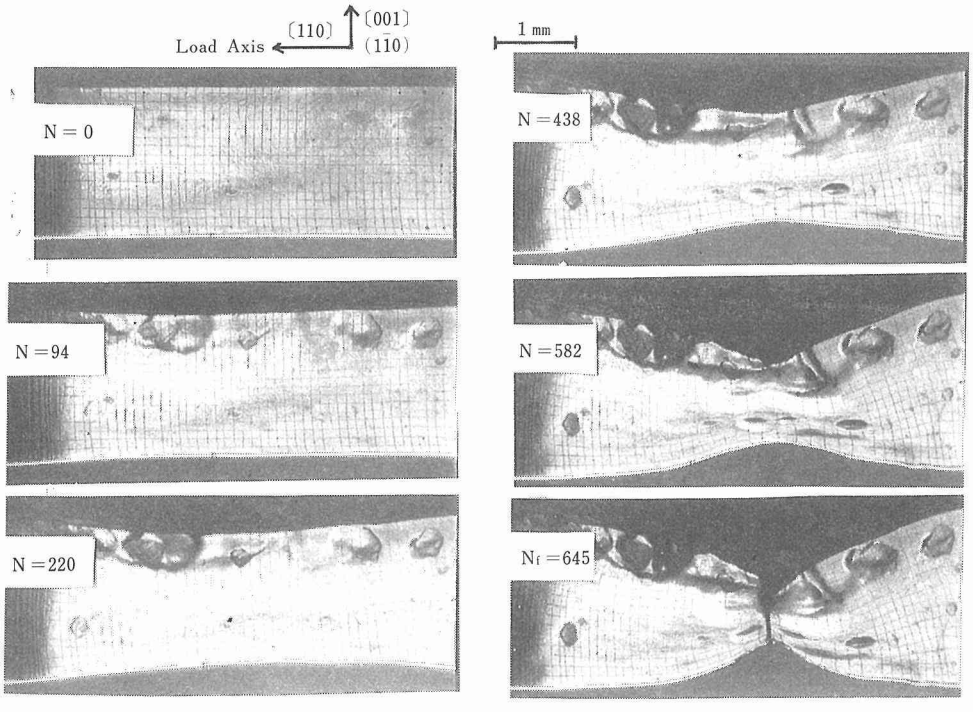


写真4　鉄〔110〕単結晶を室温，歪幅2％で繰り返し変形した時の（110）面の形状変化

験片全体から見ると，細くなり始めた中央部は繰り返しとともに次第に細く，太くなりはじめたつかみ部の近くは，繰り返しとともに太ってゆく。太い部分の曲率に比べ，細い部分の最大曲率は大きい（曲率半径は小さい）。ネッキング底は硬化し，太い部分は初期硬化の後軟化している。ネック部の硬化率が太い部分の軟化率より激しい。歪の局在化はネック部の方が太い部分より激しいといえる。

4．3　ミクロな形状変化

〔110〕結晶を歪幅2％で繰り返し変形し，試験機からはずし，走査型電子顕微鏡で観察した表面の凹凸を**写真5**(a)と写真5(b)に示す。変形が激しい場所について，400回から450回にいたる間の変化を，引張り圧縮軸の周りに30度傾斜してスクラッチの曲り方で見ると，突き出し部は丸く，しわの底は鋭い。底は引き伸ばされて新成面がでており，亀裂になり始めている。もう少し低倍の状況を**写真6**に示す。溝が約200μm間隔で形成されており，溝の底では特にしわの発達が激しい。これらの表面の形状を観察すると，マクロネックも溝も，しわも凸部に比べて凹部の曲率が大きく，どの場合も類似の力学的法則に支配されて，一種のノッチ効果の存在が推定できる。すなわち，引張りでは溝の応力集中部の変形が強調され，圧縮では溝のつぶれによる応力緩和のために凸部も若干の変形を起こし，結果として，溝が深く山が高くなる非可逆的な変形をする。

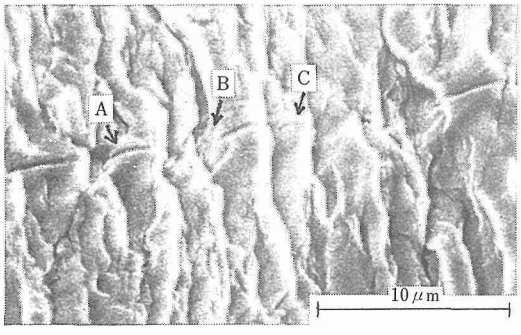


写真5(a)　鉄〔110〕結晶の繰り返し変形中の表面のしわの発達

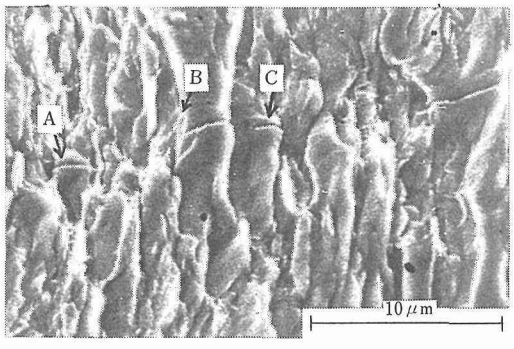


写真5(b)　鉄〔110〕結晶の繰り返し変形中の表面のしわの発達

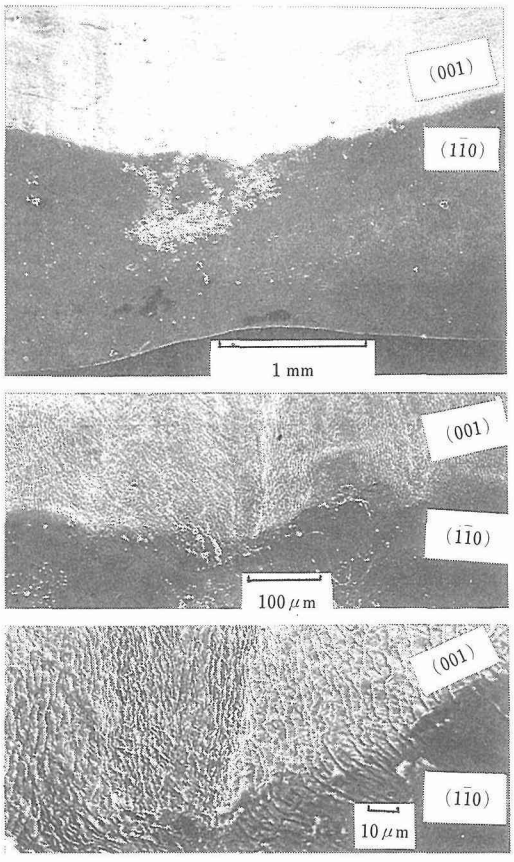


写真6　鉄〔110〕結晶の表面形状のSEM写真

4．4　下部組織の観察

〔110〕結晶を歪幅2％で100回繰り返し変形した後，試料の(001)表面にそって薄く切り出し，次にワックスで鉄の板に張り付けて表面部を保護し，試料の内部の方から電解研磨で薄くして，表面部の薄膜を作った。**写真7**(a)の明暗の縞が表面の凹凸に対応する。同じ試験片の内部は写真7(b)のようなセル構造ができているのに対し，表面部の転位密度はかなり低い。明暗の縞は表面の凹凸に対応するが，凹部と凸部とのあいだに，転位配列の差は見当たらなかった。写真7(c)は，表面に，鉄をメッキしてから断面を切り出して薄膜としたものである。表面ではセル壁の密度が低い。セル壁の位置と表面凹凸との関係はとくになかった。

4．5　考　　察

〔110〕方位の鉄単結晶のマクロな形状変化を，前章

でアルミニウムについて行ったのと同じモデルで解析した。繰り返し加工硬化曲線の形を

$$\sigma = 85 + 2000\varepsilon$$

で近似して求めた歪幅2％の時のネッキング量とネッキング速度との関係グラフを**図12**に示す。写真（一部写真4に示した）から求めたネッキング速度を白丸で示す。ちらばりがあるとはいえ，おなじオーダーの値になっている。この線は，近似的に

$$dm/dN = 1.3\times10^{-2}m$$

で表わされる。積分すると，

$$m = \text{const} \cdot \varepsilon^{0.013N}$$

となる。ネッキング量と繰り返し数との関係の実測値と，繰り返し硬化曲線と図7のモデルから求めた関係とを，**図13**に示す。計算値（鎖線）は実験値（実線）よりも小さい。計算値を実験値に近い値にするには，

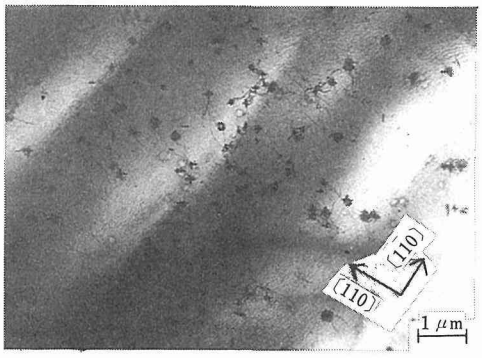


写真7(a)

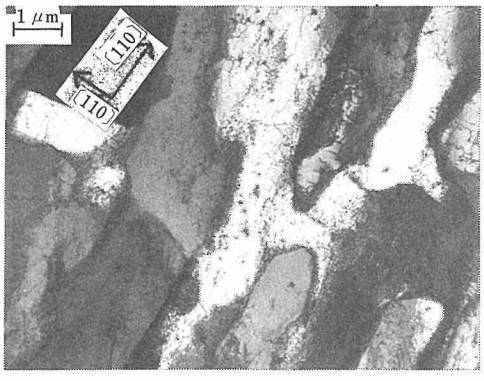


写真7(b)

写真7(a), (b)　鉄〔110〕単結晶を室温で100回繰り返し変形したときの表面部(a)及び内部(b)の透過型電子顕微鏡写真

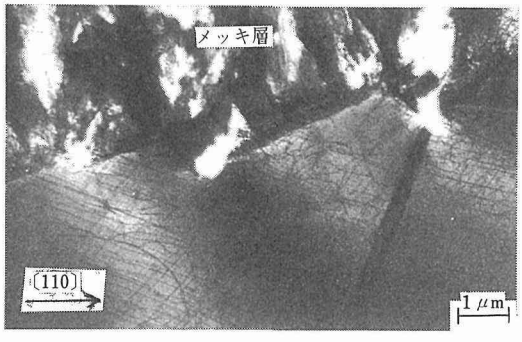


写真7(c)　疲労した鉄の表面をメッキして作った断面薄膜

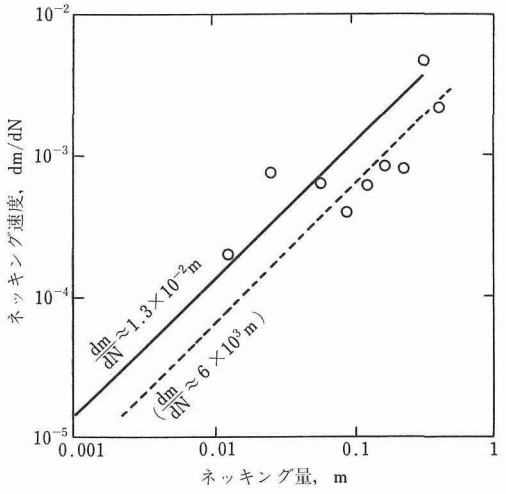


図12　鉄〔110〕単結晶のネッキング速度とネッキング量との関係

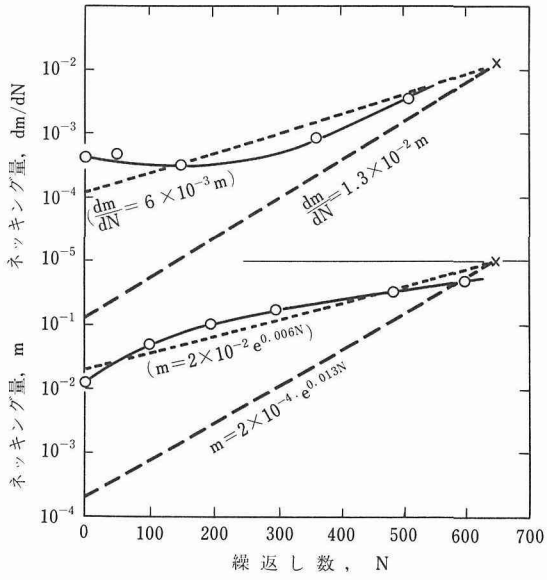


図13　繰り返し数に対するネッキング量及びネッキング速度の関係

同じネッキング量にたいしてネッキング速度を，約半分にする必要がある。その場合の関係を図12と13に点線で示すモデルの単純さから考えて，この程度の差はさけられないことであろう。

鉄及びアルミニウムの低サイクル疲労組織は一般にセルまたは亜粒界構造である。この構造からは，ただちに歪の非可逆性を推論しがたい。写真5から推論されるように，変形は不連続であり，セル壁は繰り返し中に移動消滅を起こしているであろう。これが表面凹凸と組織との対応がない原因であろう。

4．6 小　括

鉄の〔110〕単結晶のマクロなネッキングはアルミニウムとおなじモデルで説明できる。

5 総　括

繰り返し変形で局所的に歪が一方向に進む原因として，引張りと圧縮における非対称的応力場が必要と考える。表面形状が引張りと圧縮とでわずかに異なることがその原因の一つとして考えられる。マクロネック，表面の溝，しわ，及び亀裂は，寸法比を無視して図14のようにみると，同じ形態である。したがって，亀裂の場合も一種のくびれと考えれば，同じ機構による非可逆的な塑性変形によって，進展すると見ることができる。

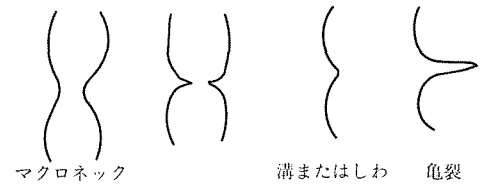


図14　マクロネッキング，溝，しわ，亀裂の類似性

参 考 文 献

1）Vingsbo, O. Z.,Logerderg, G. , Hansson, B. and Beggtrom, Y.：Phil. Mag. 17(1968)441.
2）Tsuzuki, K. , Maki, M. ,and Tamura, T. ：J. de Physique Colloque C 4 (1982)p. C 4 - 423.
3）Ikeda, S. ：Tr. JIM 20(1979)625.
4）Nine, H. D. ：Scripta Met. 4 (1970)887.
5）Mughrabi, H. and Wuthrich, Ch. ：Phil. Mag. 33(1976) 963.
6）Coffin, L. F. ：Tr. ASME 82 D (1960)671.
7）Winter, A. T. ：Phil. Mag. 31(1975)411.

研 究 発 表

（口頭）

1）鉄およびアルミニウム単結晶の疲労における歪の局在化，池田省三，日本金属学会，60．10．

形状記憶合金に関する研究

経常研究
機能材料研究部
鈴木敏之，梶原節夫，笹野久興，上原重昭，菊池武丕児
昭和58年度～昭和60年度

要　約

形状記憶合金の開発及び実用化研究の現状をふまえた上で，これまでに当研究所で行われた，各種合金のマルテンサイト変態に関する基礎研究とTiNi金属間化合物の機械的性質並びに製造法に関する研究の成果をさらに発展させるべく，形状記憶合金を広い視点から見直し，第1に(a)新しい形状記憶合金の開発，既存の合金については，(b)新しい合金製造法の考案と実用化，そして(c)疲労特性の把握の3つの面から研究を進めた。具体的には，次の4つのサブテーマ，即ち

(1) 鉄基形状記憶合金の開発
(2) チタン基形状記憶合金の開発
(3) 亜鉛蒸気拡散浸透法によるCu-Zn-Al合金の製造
(4) TiNi合金の疲労特性

を設定し研究を行った。その結果は次のとおりである。

1．鉄基形状記憶合金としては，Fe-Ni-C系高合金鋼を足がかりとして，将来完全な形状記憶効果を示す実用鋼を作りだすことができるとの見通しを得た。

2．チタン基形状記憶合金としては，Ti-Mo-Al系のβ型チタン合金は，ひずみ量が3％以内ならば完全な形状記憶効果を示し，かつ形状回復温度を室温を中心に広い範囲に設定し得ることを明らかにした。

3．加工性の良いCu-Al2元合金を素材とし，これを亜鉛蒸気中で加熱して亜鉛を拡散浸透させる，亜鉛蒸気拡散浸透法によれば，正確に制御された亜鉛組成を持つ，云いかえれば，任意の形状回復温度を持つCu-Zn-Al系形状記憶合金の製造が可能であることがわかった。

4．TiNi合金の実用状態をシュミレートした多様なモード下での疲労試験の結果からは，高応力下でマルテンサイト変態とその逆変態が繰返し行われる場合に，形状記憶特性の劣化が最も著しいことが明らかにされた。

1　まえがき

形状記憶合金は最初の合金の誕生からほぼ30年を経過したが，今や形状記憶効果の発現機構の解明など，基礎研究の段階を終えて実用期に入ったと云うことができる。その間，形状記憶効果を示す多数の合金が見出されたが，現在実用に供されているものは，等原子比のTi-Ni合金とCu-Zn-Al合金のたった2種類にすぎない。これは，設定し得る形状回復温度の範囲，形状回復率，形状回復に伴って発生する応力の大きさといった基本的な性能もさることながら，合金製造の難易，合金の価格といった技術的，経済的な面がネックとなっていることも見逃すことができない。

このようにして生き残ったTi-Ni合金とCu-Zn-Al合金も，それぞれいくつかの問題点を抱えている。すなわち，Ti-Ni合金は特性の面ではほとんど問題は無いが，形状回復温度の設定，云いかえれば，溶製時の精密な合金組成のコントロールが難しく，これが合金の価格を著しく高いものにしている。また，Cu-Zn-Al合金もTi-Ni合金と同様に形状回復温度の設定に問題を残しており，さらに決定的な問題点は，繰返し動作に伴う粒界破壊の発生である。

本研究では，まず上述した形状記憶特性，合金製造技術そして経済性の3つの関門をクリヤーし得る，新

形状記憶合金の開発を目指して数種の鉄基合金とチタン基合金の形状記憶効果を調べた。既存の合金については，問題点の解決法を探るべく，まず溶解によらない，正確な亜鉛組成制御が可能なCu-Zn-Al合金の製造法の開発の可能性を追求した。Ti-Ni合金の組成のコントロールについては，前年度までの研究，即ち粉末冶金による合金製造によってほぼ目的を達したので，残された問題である繰返し動作に伴う諸特性の劣化のメカニズムの解明を行った。

2　Fe-Ni-C合金における形状記憶効果

2．1　はじめに

今日まで完全な形状記憶効果を示す合金は数多くみいだされている。しかし，そのほとんどが非鉄合金である。例えば，TiNi, Cu-Zn, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Si, Cu-Al-Niなどである[1,2]。一方，鉄合金で完全な形状記憶効果を示す合金系は今までに報告されているのは次の4種類のみである。すなわち，Fe-Pt[3,4], Fe-Pd[5], Fe-Mn-Si[6,7], Fe-Ni-Ti-Co[8]の合金系であるが，これらはいずれも炭素原子を含んでいない。このことは，炭素原子は形状記憶合金の合金元素としては不適当で有害な元素であるかのような印象を与えている。

本研究の第1の目的は，炭素原子は決して形状記憶効果を阻止するものでなく，Fe-Ni-C合金のようなきわめて単純な鋼でもある種の条件さえ整えばほぼ完全な形状記憶効果が発現されることを示すことにある。さらに，この鋼では，荷重下でもある程度良好な形状回復を示すことを報告する。

2．2　完全形状記憶効果発現のための条件

形状記憶合金における変形モードは一般に3種類あり[9]，1)応力誘起マルテンサイト変態によるもの，2)マルテンサイトのバリアント（兄弟晶）の結晶境界の移動によるもの，3)1つのマルテンサイトからさらに別の稠密構造をもったマルテンサイトへの変態によるものであるが，鉄合金の場合は主として1)に限られる。そして1)の変形モードによる場合は，a)母相のオーステナイト相が塑性変形しないこと，b)オーステナイトとマルテンサイトの相境界が昇温によって可逆的に移動することが完全形状記憶効果を示すための条件となる。さらに，このb)の条件を満たすためにはマルテンサイトの形態は板状でなくてはならず，炭素を含んだ鋼の場合には板状マルテンサイトであるための条件はマルテンサイトの軸比（c/a）が大きいことが必要となる[10]。

これらの条件が満たされるならば，炭素を合金元素とした鉄基合金でも完全な形状記憶効果を示すことが予想される。

2．3　実験方法

炭素濃度の異る2種類のFe-Ni-C合金を用いた。すなわち，Fe-31Ni-0.4CとFe-27Ni-0.8C（重量%）で，Ni量は変態温度（Ms）がほぼ同じになるように調整した。本実験の場合，実験のやりやすさということを考えて，Msは液体窒素温度（77K）直下に設定した。真空溶解で合金を作製し，熱間圧延，均一化焼鈍の後，1470Kで1時間溶体化処理を行い，室温に焼入れた。形状記憶効果は，77Kの低温で曲げるか，インストロン型の引張試験機で1～8%引張った後770～1070Kの高温に急熱して調べた。形状回復率は，曲げ試験の場合は曲率を，引張試験の場合は長さの変化を測定し，決定した。試験片の形状は，0.4×4×(20～60)mmの板状のものである。なお，試験片の室温以上での加熱は，大きな加熱速度を得るために，ソルトバスに試料を急に浸漬するか，赤外線により急熱した。

2．4　実験結果および考察

写真1は，Fe-31Ni-0.4Cの形状記憶効果について

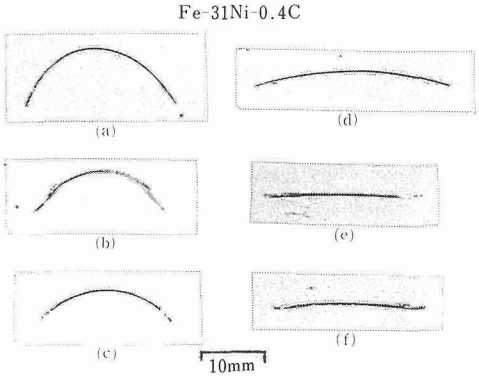


写真1　Fe-31Ni-0.4C合金の形状記憶効果。(a), (b), (c)は77Kで曲げたもので(d), (e), (f)はこれらを1070Kまで急熱したものである。(a)−(d), (b)−(e), (c)−(f)のペアの写真がそれぞれ同一試料のものである。

曲げ試験の結果を示したものである[11]。写真(a), (b), (c)は77Kで曲げた試料形状を示し，(d), (e), (f)はこれらを1070Kに急熱した後の試料形状を示す。曲げる前のオーステナイトの状態は(a)が溶体化処理のまま，(b)が室温で25%圧延したもの，(c)が50%圧延したものでそれぞれの硬度はビーカース硬度（VHN）187，316，384であった。この写真でわかる通り，オースフォームによってオーステナイトを強化した試料の方が良好な形状記憶効果を示す。特に(b)～(e)の場合は，ほぼ完

全に形状回復している。(b)の曲げ変形は2.2%歪に相当し，(e)の形状回復率は95%であった。**写真2**(a)は，写真1(b)のように曲げた試料の表面を示す。応力誘起されたマルテンサイトの表面起伏がみられる。これを550Kに熱したものが(b)で，矢印で示したマルテンサイトの巾が減少している[11]。これはオーステナイト(γ)とマルテンサイト(α')の相境界が昇温によって後退したことを示している。すなわち，γ/α'相境界は逆変態に際し可逆的に秒動したのである。このことと，γ相をオースフォームによって強化し曲げ変形時にγ相に塑性変形が起らないようにしたことが，写真1(b)~(e)でほぼ完全な形状記憶効果を示した原因である。

図1は，写真1に示したと同じ試料について，変形量を数%以上に増した場合の形状回復率を示したものである[12]。変形量を5%歪程度に大きくしても，形状回復率は約50%程度得られることが分る。またこの場合も，オースフォームによって強化した試料の方がよい形状回復率を示しているようである。Fe-27Ni-0.8Cについてもほぼ同様な結果が得られた（**図2**）。

図3及び4は，荷重下での形状回復率を示したものである[12]。図3はFe-31Ni-0.4C，図4はFe-27Ni-0.8Cのものであり，図中のA，B，……Eの測定点は次のようにして得られたものである。まず図中に挿入したような形の試験片をシャープな針によって長手方に直

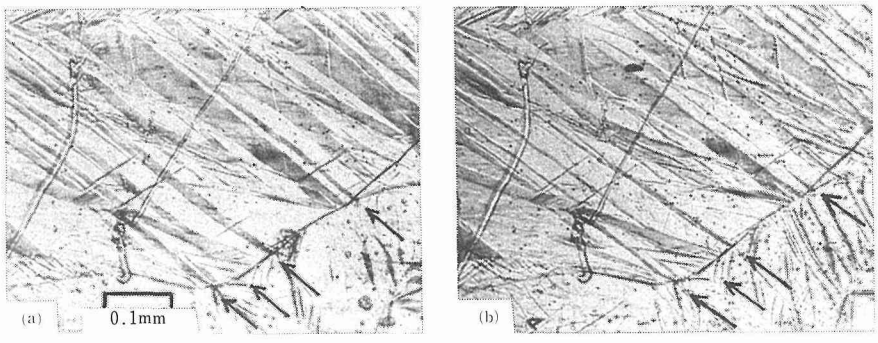


写真2 (a) 室温で25%圧延した後，77Kで曲げることによって生じたマルテンサイトの表面起伏。
(b) 550Kに昇温後の同一視野。矢印で示したマルテンサイト晶板の巾が減少している。

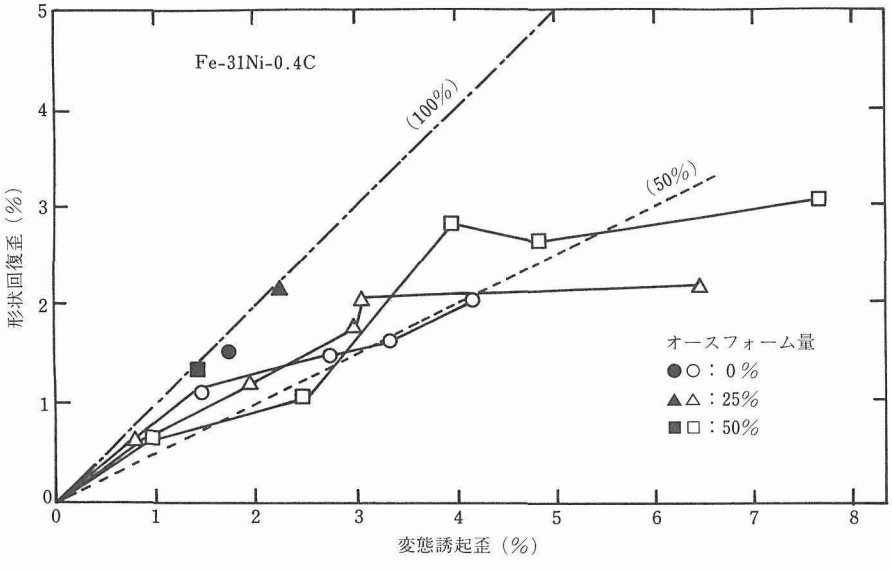


図1 Fe-31Ni-0.4C合金の形状回復。変形は77Kで行い，これを1070Kに急熱したときの歪の回復を示す。

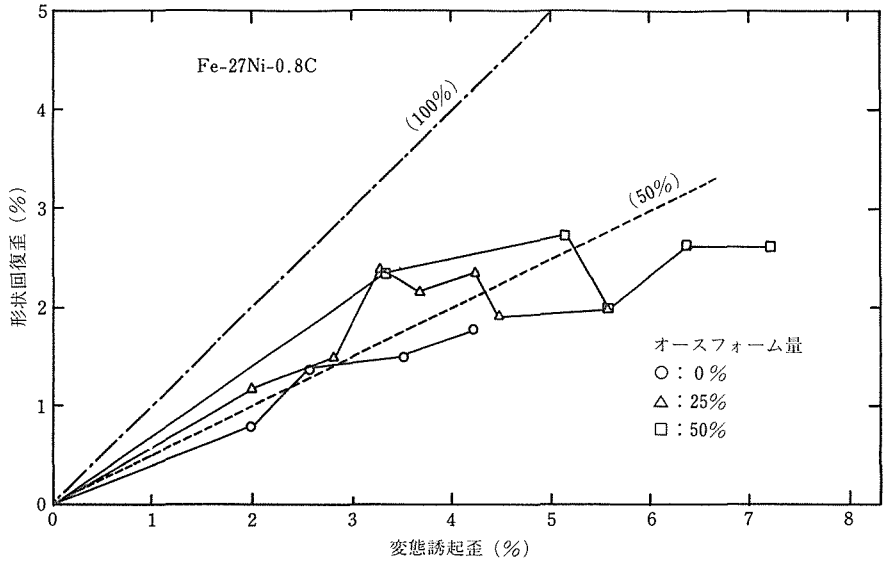


図2　Fe-27Ni-0.8C合金の形状回復。
変形は77Kで行い，これを1070Kに急熱したときの歪の回復を示す。

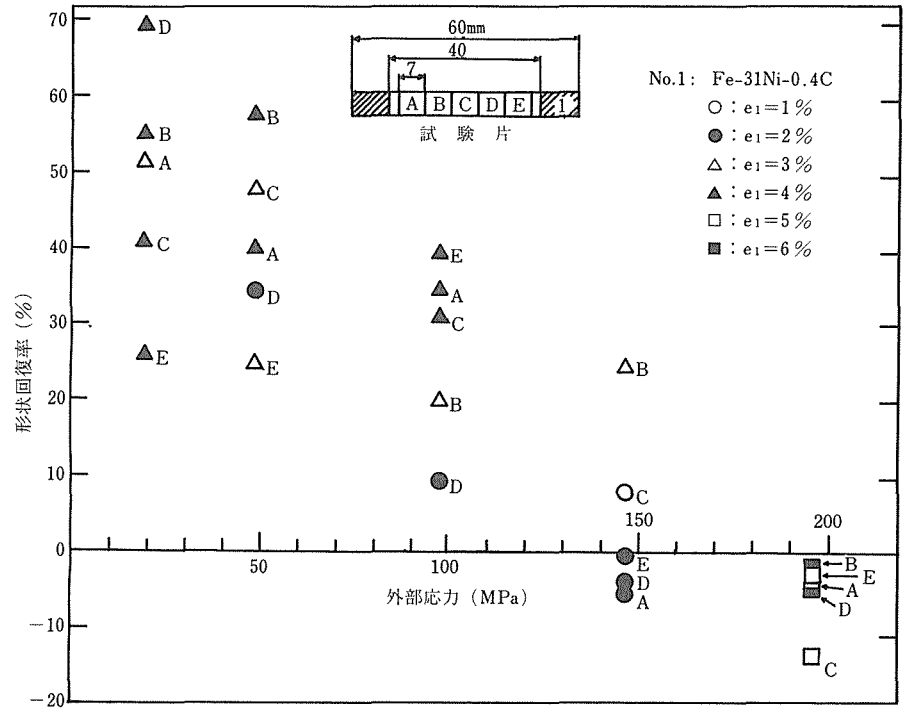


図3　Fe-31Ni-0.4C合金の応力下での形状回復。

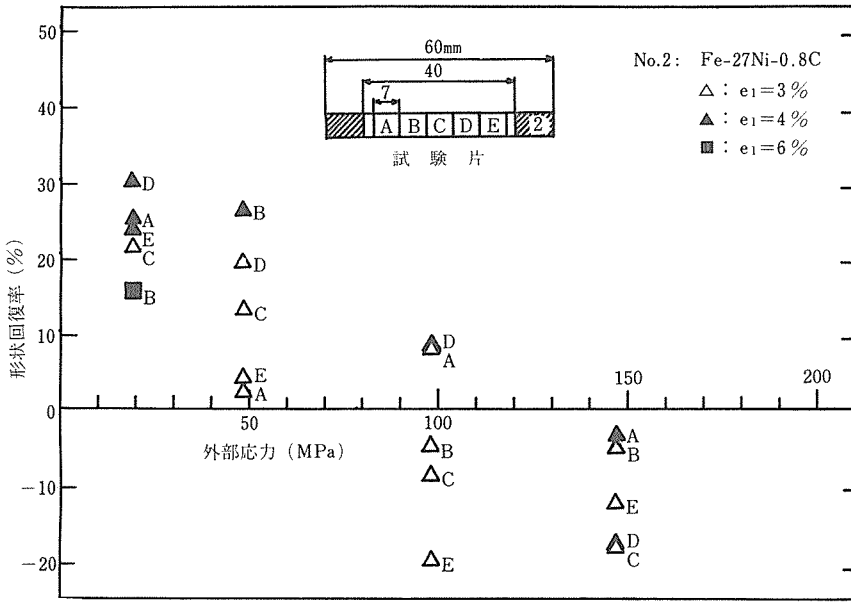


図4　Fe-27Ni-0.8C合金の応力下での形状回復。

角に線を引き，A，B，……Eの5つに分ける。そして77Kで引張の前後，及び高温に急熱後にコンパレーターによって正確にそれぞれの長さを測定する。それらの値から77Kでの引張歪 e_1，昇温後の残留歪 e_2 が求まり，形状回復率の値 $R=(e_1-e_2)/e_1$ が得られる。Rの値に，かなりのばらつきが同一応力下でもみられるが，応力が増すとRが減少することがわかる。0.8%C合金のものは，応力下では形状回復率はいちじるしく低下している。これは，多分，炭素濃度が高すぎ昇温中にマルテンサイトの中に大きな炭化物などが生じたためと考えられる。しかし，0.4%C合金についていえば，例えば $e_1=4$ %応力100MPaで $R=40$% の値が得られており，試料が800K近くまで熱せられたことを考慮に入れると，かなりよい形状回復率と言える。また，図3，4は，同一試験片でも，試料の部分部分によって回復率Rがかなり異なることを示しているが，これは77Kでの引張変形時に導入された γ 相での塑性変形量の差によるものと考えられる。応力が高くなるとRが減少する原因は，おそらく荷重下で高温に昇温中に γ 相の中に塑性変形が起ってしまったことによるのであろう。γ/α' 相境界自身は応力下（荷重下であるから逆応力）でも，昇温によって可逆的に移動（後退）していることが上記A，B，……Eの各部分を電顕で調べることによって判明した。このことは，マルテンサイト変態による形状変形は元の状態に回復しているということを意味する。したがって，今後，形状回復率を高めるためには高温での荷重下でも塑性変形しない γ 相をつくりだすことが一つの重要なポイントとなろう。

2．5　まとめ

以上述べたように，これまで形状記憶合金にはタブーとされていた炭素原子を合金元素としてとり入れて，かなり良好な形状記憶効果を得ることができた。このことは，鉄合金の古来からの一大特徴が炭素原子を固溶して始めて，種々の特性をつくりだしてきたことを考えれば，実に意味深いことである。本実験は，将来いわゆる鋼で形状記憶効果をもった実用鋼を作り出すことができることを示唆している。

3　Ti-Mo-Al合金の形状記憶効果

3．1　はじめに

チタン合金では，既にTi-35Nb[13]とTi-10V-2Fe-3Al[14)15)]合金が形状記憶効果を示すことが知られているが，最近我々はTi-12Mo-3Al合金も明瞭な形状記憶効果を示すことを見出した。本報告では，Ti-12Mo-3Al合金の形状記憶効果の挙動とその機構を明らかにすると共に，モリブデン及びアルミニウム含有量を変えて，組成と形状記憶効果との関係について検討した結果について述べる。

3．2　実験方法

アルミニウムを3%一定とし，モリブデン量を変え

た6種のTi-Mo-3Al合金と，モリブデンを14%一定とし，アルミニウムを0～5%の範囲で変えた3種のTi-14Mo-Al合金の合計9種の合金を，スポンジチタン，高純度アルミニウム線及び純モリブデン板を原料とし，非消耗電極式のアーク炉にてアルゴン雰囲気中で溶製した。得られたボタンインゴットは充分均一化焼鈍を行った後，熱間圧延と冷間圧延によって厚さ0.5mmの板とした。引張り試験片はこの板から打抜き型を用いて採取した。試験片の標点距離と平行部幅はそれぞれ15mmと4mmである。試験片の熱処理は，まず試験片を高真空の石英管に封入し，1223Kで3.6ks加熱した後直ちに水中で石英管を破壊する方法により行った。

形状記憶効果は引張り試験機を用いて調べた。すなわち，試験片にインストロン型の試験機を用いて一定量の引張りひずみを与えた後，オイルバスに30s浸漬し，長さの変化から形状回復率を求めた。

3．3　実験結果および考察

β相領域から急冷したTi-Mo-Al合金の光学顕微鏡組織を**写真3**に示す。Ti-10Mo-3AlとTi-11Mo-3Alの両合金は試料全体が針状のマルテンサイト組織となっているが，合金のモリブデン量が増すとこの針状のマルテンサイトの量は減少し，14% Mo以上の合金ではもはや出現せず残留β相のみとなる。12% Moと13% Moを含む合金はこれらの中間で，マルテンサイトは部分的に，特に結晶粒界に優先的に生じている。この金属組織学的な観察から，Ti-12Mo-3AlとTi-13Mo-3Al合金のMs点は室温直上にあり，モリブデン量が14%以上になるとMs点は室温以下となることがわかる。また，Ti-12Mo-3AlとTi-13Mo-3Alの2種の合金が部分的なマルテンサイト組織を示したことは，これらの合金のMs点とMf点の温度差が相当大きいことを示唆している。

形状記憶効果は，試験片に一軸引張り応力を加えて3%変形させた後，加熱に伴う形状回復挙動を観測することによって調べた。この形状回復試験の結果の一部を**図5**に示す。逆変態による形状回復は12%以上モ

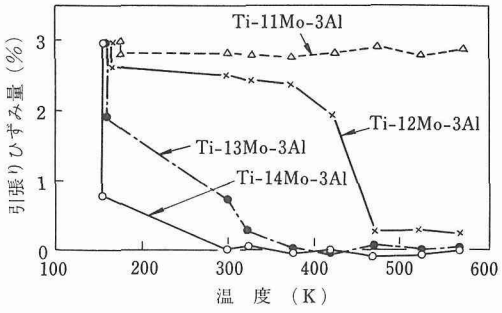


図5　Ti-Mo-3Al合金の形状回復に及ぼすMo濃度の影響。

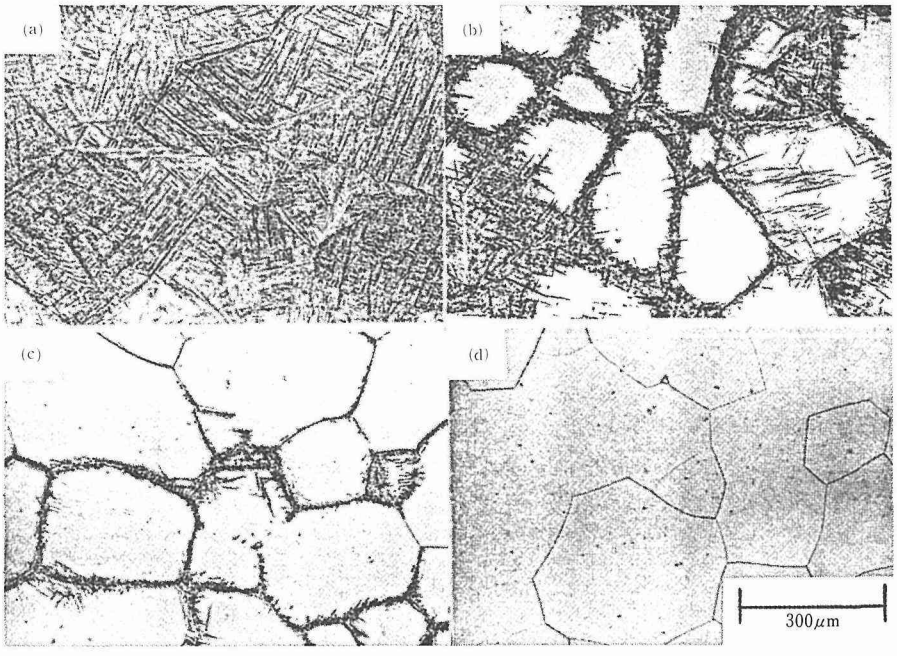


写真3　β相領域から急冷した(a) Ti-11Mo-3Al，(b) Ti-12Mo-3Al，(c) Ti-13Mo-3Alそして(d) Ti-14Mo-3Al合金の光学顕微鏡組織。

リブデンを含む合金において認められた。擬弾性による除荷に伴う（加熱によらない）形状回復もいわゆる形状回復と考えるならば，Ti-13Mo-3Al と Ti-14Mo-3Al 合金はいずれも完全な形状回復を示すと云うことができる。一方，モリブデン含有量が11%以下の合金は変形前から完全なマルテンサイト組織を示すが，加熱による形状回復は全く観察されなかった。なお，モリブデンを13%以上含む合金は 150K でも擬弾性挙動を示すため，モリブデン量と As 点との関係を明らかにすることはできなかったが，Af 点がモリブデン量に強く依存することは図5から明らかであり，1%モリブデン量が増すと Af 点は約75K下ることが確かめられた。

本合金の変形ひずみ量と回復ひずみ量との関係をしらべた結果が**図6**である。12%以上のモリブデンを含

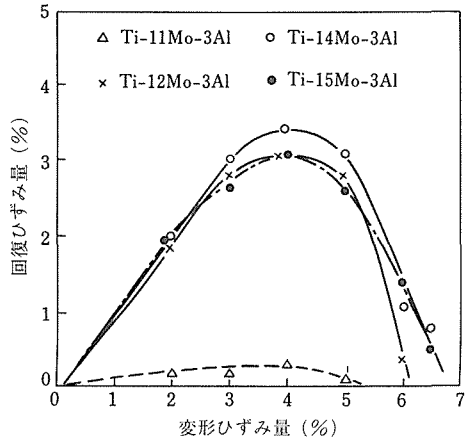


図6 Ti-Mo-3Al 合金における変形ひずみ量と回復ひずみ量の関係。

む合金では，変形ひずみ量が3%までは完全な形状回復を示すので，両ひずみ量は1：1の対応を示すが，それ以上の変形ひずみを与えると回復ひずみ量は急激に低下し，7%以上では全く回復しなくなる。

本合金のアルミニウム含有量が形状記憶効果に及ぼす影響について，14%Mo を含む合金を用いて調べた。その結果は**図7**に示すように，アルミニウム量が低下すると回復ひずみ量も急激に低下することがわかった。β型チタン合金におけるアルミニウム含有量が焼入ωの生成に及ぼす影響は明らかではないが，アルミニウムの存在が時効ωの量を減少させることはよく知られている[16]。もしも，アルミニウム添加量の増加が焼入ωの生成温度を低下させるならば，アルミニウム含有量の減少に伴う回復ひずみ量の低下は，焼入ωの存在が応力誘起マルテンサイト変態をおこしにくくしているものと考えることができる。

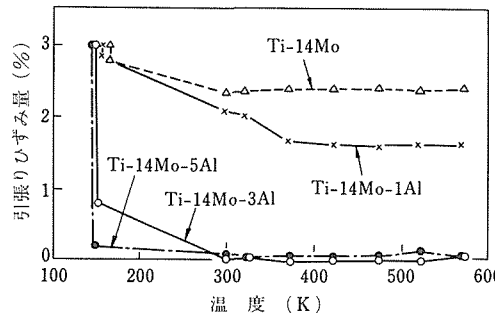


図7 Ti-14Mo-Al 合金の形状記憶効果に及ぼすアルミニウム濃度の影響。

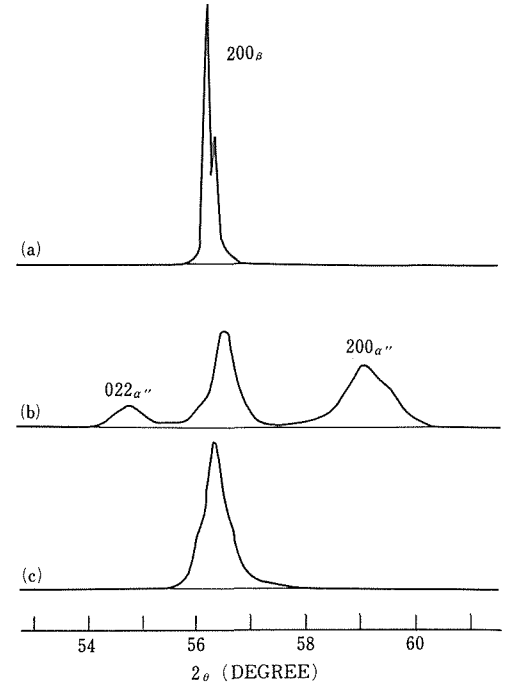


図8 Ti-15Mo-3Al 合金のデイフライトメータによる回折線の変化（Cu Kα）。(a)変形前，(b)室温で4%変形後，(c)(b)を473K で30s 加熱後。

Ti-15Mo-3Al 合金を室温で変形させると応力誘起生成物が生じ，これを 473K に加熱すると大部分の応力誘起生成物は消失する。この過程をX線回折によって調べた結果が**図8**である。Ti-15Mo-3Al 合金は変形前は完全なβ相組織であり，シャープなβ相の｛200｝回折線のみを示す。これを室温で4%変形させると，

β相の{200}回折線は小さくなり，それに代って斜方晶マルテンサイト(α'')の{022}と{200}回折線が現われる。しかし，これらの回折線も473Kに加熱すると消失し，回折線の巾は広いもののβ相の{200}回折線が再び強く現われる。これらの結果は，本合金における応力誘起生成物がα''マルテンサイトであり，これが加熱によってβ相に逆変態することを示している。

本実験でとりあげたTi-Mo-Al合金の形状記憶効果の機構を明らかにするためには，マルテンサイト変態にあたっていくつのバリアントが関与しているかを確かめる必要がある。我々はTi-Mo-Al合金を変形させた時に生ずる応力誘起生成物は斜方晶マルテンサイト(α'')であり，その結晶構造は焼入れた際に生ずるマルテンサイトと同一であることを先に報告した[17]。そして，β相とα''相の方位関係は次の如く表わすことができることも示した。

$$(011)_{\beta} /\!/ (001)_{\alpha''},\ [100]_{\beta} /\!/ [100]_{\alpha''}$$

もしもこの方位関係が完全に成立つものとすれば，β相からα''相に変態するにあたって，1つのβにはα''の6つの等価な方位が存在する。一方，α''からβへの逆変態では，α''の対称性が低いために，1つのα''はβのただ1つの方位しかとり得ない。云いかえれば，α''がβに逆変態する場合には元の方位しかとり得ないということである。したがって，本合金の形状記憶効果の発現は，マルテンサイト相の対称性の低さが主たる要因となっていると云うことができる。

3．4　まとめ

Ti-Mo-Al系合金の形状記憶効果について調べた結果，応力誘起マルテンサイト(α'')から母相であるβ相への逆変態に伴って生ずる形状回復は，モリブデンを12%以上，アルミニウムを3%以上含む合金において，変形ひずみ量が3%以内ならば完全に行われることが明らかになった。

4　亜鉛蒸気拡散浸透法による銅基形状記憶合金の製造

4．1　緒　言

現在実用されているTiNi，銅基合金等の形状記憶合金は，何れも冷間加工性に乏しく，このために薄板，細線や複雑な形状の製品の製造には多くの工程が必要である。またこれらの合金の形状回復温度は，組成の僅かな違いによって大きく変動するために，通常の溶解法によって希望する形状回復温度を持つ合金を製造することは難しい。これらの問題点を解決するために加工性の良いα固溶体の銅合金で最終製品に近い形状まで加工し，これを亜鉛蒸気中で加熱することによって，亜鉛を拡散浸透させて形状記憶合金を製造することを試みた。本報告はCu-Al二元合金を素材として，亜鉛源として純亜鉛を用いた場合の加熱条件と形状回復温度の関係等の製造条件に関するものである。

4．2　実験方法

Alを6.39mass%，4.12mass%含む2種類のCu-Al二元合金を線引きまたは冷間圧延して，1㎜ϕの線と1㎜厚の板としたものを素材とした。これらの素材と純亜鉛を同一石英管に封入し，これを図9に示すように温度傾斜を付けた炉中に，低温側に純亜鉛，高温側

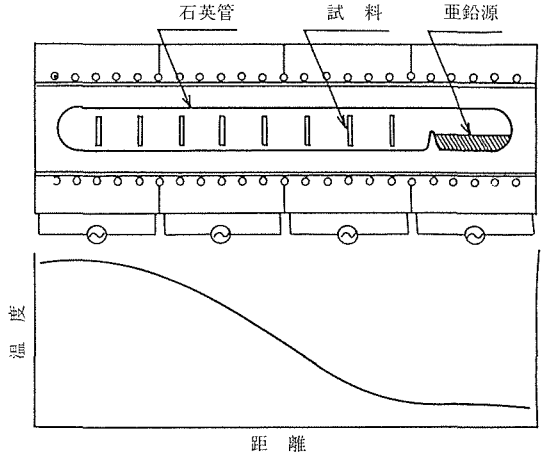


図9　実験装置の略図。

に素材を置くようにセットして加熱した。亜鉛源温度は873～973K，素材温度は880～1190Kとして素材に拡散浸透する亜鉛濃度を制御した。試料表面の亜鉛濃度と拡散層の亜鉛濃度分布をEPMAによる線分析によって求めた。亜鉛の拡散浸透によって形成されるβ相及びγ相の厚さ測定は光学顕微鏡観察によって行った。亜鉛を拡散浸透させた試料について，電気抵抗測定によってマルテンサイト変態点及び逆変態点を求めるとともに，引張り試験によって，変形及び回復応力，回復ひずみ量を測定した。

4．3　実験結果および考察

種々の条件で亜鉛を拡散浸透させた場合の試料表面の亜鉛濃度を図10に示す。試料温度と亜鉛源温度の差が大きい場合は，表面の亜鉛濃度は低く，温度差が小さくなるにしたがって亜鉛濃度は高くなり，β相やγ相が形成される。表面の亜鉛濃度は亜鉛源温度が923Kの場合に示されるように加熱時間によらず，加熱温

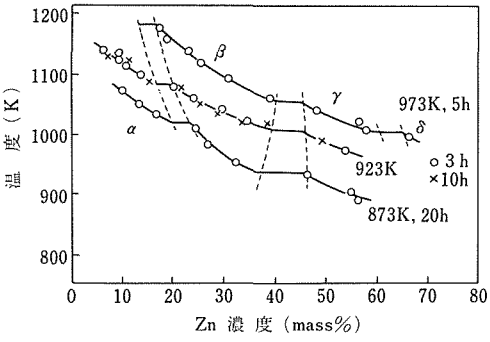


図10 拡散浸透後の試料表面の亜鉛濃度と加熱温度の関係（6.39%Al）。

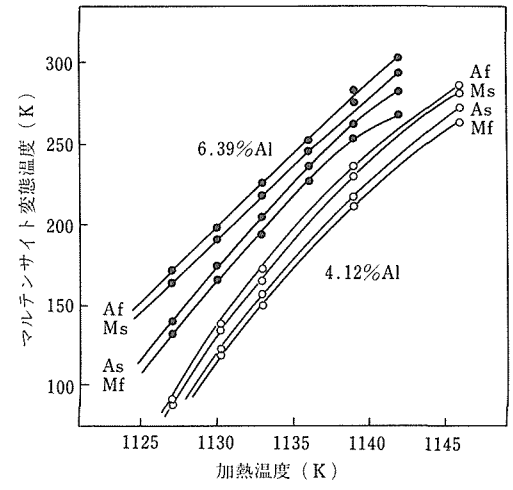


図12 変態温度に及ぼす試料加熱温度の影響，亜鉛源温度：973K。

度のみによって決まる。また，この図の各相の存在範囲は平衡状態図のそれと一致していることから，試料の表面濃度は常に亜鉛蒸気圧と平衡する濃度にあると考えられる。銅基合金の形状記憶効果は，β相のマルテンサイト変態とその逆変態と密接な関連があるため，表面にβ相が形成される場合のβ相の成長速度について検討した。β相の厚さ(W)は，β相とα相中の拡散速度に依存するために，厚さは時間(t)の平方根と拡散速度の温度依存性(exp-Q/RT)の平方根に比例し，また表面の亜鉛濃度（Cβ）とα/β相境界のβ相中の亜鉛濃度（C$\beta\alpha$）に比例するものと考えられる。したがって，β相の厚さは式

$$W=A\cdot\sqrt{t}\,(C\beta-C\beta\alpha)\exp(-Q/2RT) \quad \cdots\cdots(1)$$

で表されると仮定した。**図11**は，この式にしたがって

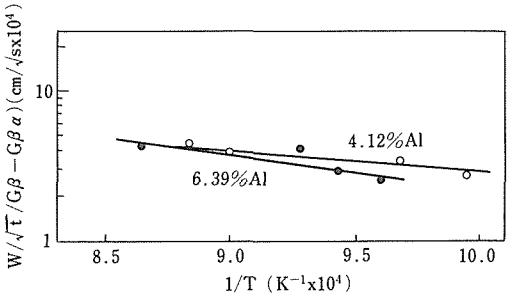


図11 Cu-Al-Zn合金のβ相の厚さと拡散条件の関係。

実験データをプロットしたものである。この式を用いれば任意の厚さのβ相を形成させる条件を求めることができる。

図12には，亜鉛源温度を973K一定とし，試料温度を変えた場合の電気抵抗測定によるマルテンサイト変態と逆変態温度を示す。Al量が異なるいずれの合金に

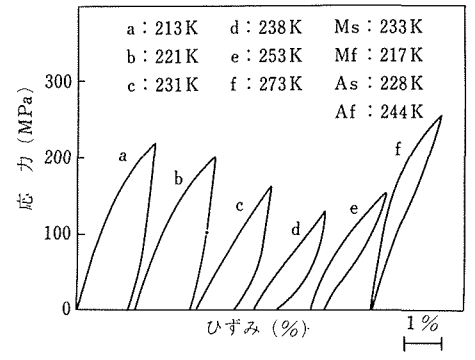


図13 各試験温度における応力－ひずみ曲線。

おいても，試料温度が高くなるにしたがって変態温度は次第に高くなっている。このことは，試料温度を適当に選ぶことによって，室温以下の温度ならば任意の形状回復温度の合金が得られることを示している。

本方法で得られた形状記憶合金の引張り試験の結果の例を**図13**に示す。Af点以下の温度で変形した場合に残留するひずみは，Af点以上に加熱するとほぼ完全に回復し，またAs点以上の温度で変形すると擬弾性現象が現れた。これらの特性は溶解法で得られるもののそれとほぼ等しかった。

4．4 小 括

冷間加工が容易なCu-Al二元合金を素材として，これを亜鉛蒸気中で加熱して亜鉛を拡散浸透させてCu-Al-Zn形状記憶合金を製造するための条件について調

べた。この方法では合金の形状回復温度の精密な制御が可能であり，得られる製品の形状記憶特性も溶解法で作製したものと同等であった。

5 TiNi形状記憶合金の疲労特性

5．1 緒 言

TiNi合金は形状記憶合金の中で最も広く用いられており，油圧配管の継手，乾燥器や電子レンジの窓の開閉用のアクチュエータ，ブラジャーの芯線等に利用されている。現在，エンジンや自動車部品等の新しい分野の用途開発が行われている。しかしながら，形状記憶合金の信頼性が足りないため，すなわち繰り返し形状記憶効果を利用する場合に特性が変化する恐れがあるため，形状記憶合金の用途開発が妨げられている現状にある。

TiNi合金の疲労挙動について，宮崎らは一定温度における擬弾性効果の変化を調べている[18]。Meltonと Mercierは一定温度下での，疲労破壊強度を調べている[19]。McNicholらは熱とひずみサイクルの一種類の組合わせ条件下での疲労破壊強度について報告している[20]。しかしながら，同じ試験片を用いて熱とひずみ(応力)サイクルの様々な組合わせ条件下での疲労特性についての報告はほとんどない。

本実験では，サーモスタットやエンジン等の実際の用途に即した熱とひずみ（応力）サイクルの組合わせ条件下での疲労に伴う形状記憶特性の変化について調べた。

5．2 実験方法

5．2．1 試験片

用いた試料は50.2at％Ni合金を25％冷間加工した直径0.5mmの線である。これを直径5.5mm，ピッチ1mmのコイルに加工して773Kで1.8ks加熱して形状を記憶させたものを試験片とした。この試験片のマルテンサイト変態温度は，Mf：245K，Ms：276K，Mf′：296K，Ms′：317K，As：301K，Af：336Kであった。ここでMf′とMs′はそれぞれR相と呼ばれる中間相の冷却時の生成終了温度と生成開始温度である。

5．2．2 疲労試験のモード

本実験に用いた試験片は，283Kでは母相にR相が析出した組織をしているが，この温度で荷重を加えて変形を与え，除荷すると変形は残る。この状態では組織は応力誘起マルテンサイトであるが，これをAf点以上の温度343Kに加熱すると元の形状に戻る。この過程は図14(A)のMode 1に示される。Af点以上の温度である343Kでは組織は母相であり，変形を与えるためには大きな荷重が必要であるが，この温度で変形を与えると組織は変形に伴って応力誘起マルテンサイトに変化する。この状態で除荷するとMode 3の下側の曲線に沿って元の形状に戻るとともに組織も母相に戻る。283Kで変形してそのまま固定し温度を343Kに変化させると，組織は応力誘起マルテンサイトのままで荷重がほぼ343Kの除荷時のレベルまで上昇する。この状態で温度を343Kにすると荷重は低下する。すなわち変形を与えた状態で温度を変化させるとMode 2のように荷重が変化する。Mf点以下の温度，すなわちマルテンサイト組織の状態で変形を与えると，変形に伴ってマルテンサイト晶の中の双晶境界が移動しマルテンサイトが再配列して応力誘起マルテンサイトと同様の組織になる。変形に要する荷重は283Kで変形する場合に較べて大きいが，変形後Af点以上に加熱すると元に戻る。この過程の荷重－たわみ曲線は図14(B)のMode 5に示される。以上の4種類のモードの荷重と温度の組合わせたサイクルを繰り返し与える試験の他に，温度のみをMf点以下とAf点以上の間で繰り返し変化させたMode 4の試験を行った。

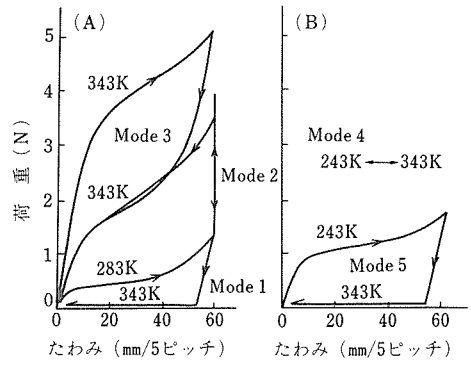


図14 疲労試験のモードを示す荷重－たわみ曲線。

以上の疲労試験モードとこれに伴う組織変化をまとめて表1に示す。

5．3．実験結果および考察

各モードで200回の疲労試験後の343Kにおける荷重－たわみ曲線を図15に示す。疲労試験で与えたたわみは60mm/5ピッチであり，コイル表面のせん断ひずみは6.3％に相当する。(C)と(E)の曲線の形状は疲労前の形状とほとんど変わらない。これらの結果は，応力がかからない状態でマルテンサイト変態とその逆変態が繰り返し起こっても（Mode 4）形状記憶特性は変化しないし，応力の変動があっても組織が変化しなければ，形状記憶特性は変化しないことを示している。(B)

表1 疲労試験モードとこれに対応する相変化

モード	温度	ひずみ	荷重	相変態
1	283K 343K	0 → d d → 0	0 → Ll_1 → 0	pre. M → SIM SIM → P
2	283K 343K	d	Ll_1 ↕ Lh	SIM (reoriented M)
3	343K	0 → d d → 0	0 → Lh Lh → 0	P → SIM SIM → P
4	243K 343K	0	0	M → pre. M P → pre. M
5	243K 343K	0 → d d → 0	0 → Ll_2 → 0	M → reoriented M M → pre. M P → reoriented M P → pre. M

P：母相　　SIM：応力誘起マルテンサイト相
M：マルテンサイト相　　reoriented M：再配列したマルテンサイト相
pre. M：R相

と(F)の曲線は疲労前の曲線とかなり異なっており，永久ひずみも残っている。Mode 1で疲労させた場合は比較的低い応力で変形し，これに伴ってマルテンサイトの前駆段階のR相の組織から応力誘起マルテンサイトが発生する。その後応力がかからない状態で母相に戻る。Mode 5の場合は変形を与る前の組織がマルテンサイトであり，比較的低い応力下でマルテンサイトの再配列が起こり応力誘起マルテンサイトと同様の組織になる。その後応力がかからない状態で母相に戻る。(D)の343Kの一定温度で擬弾性サイクルを与えた場合は曲線の変化が最も大きく，大きな永久ひずみが残っている。すなわち，このモードでは疲労に伴う形状記憶特性の劣化が最も著しい。このモードでは変形に高い応力が必要であり，変形に伴って母相が応力誘起マルテンサイト変態を起こす。除荷に際しては高い応力下で逆変態が起こる。これらの結果から，形状記憶特性の劣化は応力がかからない状態での相変態には影響を受けず，高応力下で相変態が起こる場合に最も著しい影響を受けると結論される。

疲労の進行に伴う形状記憶特性の劣化の様相を調べた例を**図16**に示す。各種モードの中で最も特性劣化が著しいMode 3で，60mm/5ピッチのひずみを与えた場合のひずみサイクル数に伴う荷重－たわみ曲線の変化である。初めの10サイクル迄に急激に劣化が起こり，100サイクルを超えるとそれ以上の劣化は進行しない。ひずみ量を少なくすると劣化が進行しなくなるサイクル数は少ない方へ移動した。

形状記憶合金の性能は，上述したような力学的機能特性ばかりでなく形状回復温度で表される。そこで疲労に伴うマルテンサイト変態と逆変態温度について調べた。Wangらはマルテンサイトと母相の間で繰り返し変態させても変態温度は変化しないことを報告している[21]。本実験でもMode 4で疲労させた場合にはこれらの変態温度は変化しなかった。これに対して，疲労に伴う力学的機能特性の劣化が著しいMode 3で疲労させた場合は，**図17**に見られる様に Ms′, Mf′, Ms, Mf点の冷却時の変態温度が疲労に伴って変化した。しかしながら，形状回復温度と密接な関係にある加熱時のAs, Af点の変態温度は殆ど変化しないので，実用上は疲労に伴う変態温度の変化を考慮する必要はないと考えられる。

5．4　小　括

ひずみサイクルと温度サイクルの組合わせを変えた5種類のモードでTiNi形状記憶合金の疲労試験を行った結果，高い応力下でマルテンサイト変態とその逆変態が起こる疲労サイクルを与えた場合に最も形状記憶特性の劣化が著しいことが明らかになった。

6　あとがき

形状記憶合金に関する研究として，4つのサブテーマを設けて行われた研究結果は次の通りである。

1．新しい鉄基形状記憶合金としては，Fe-Ni-C系高

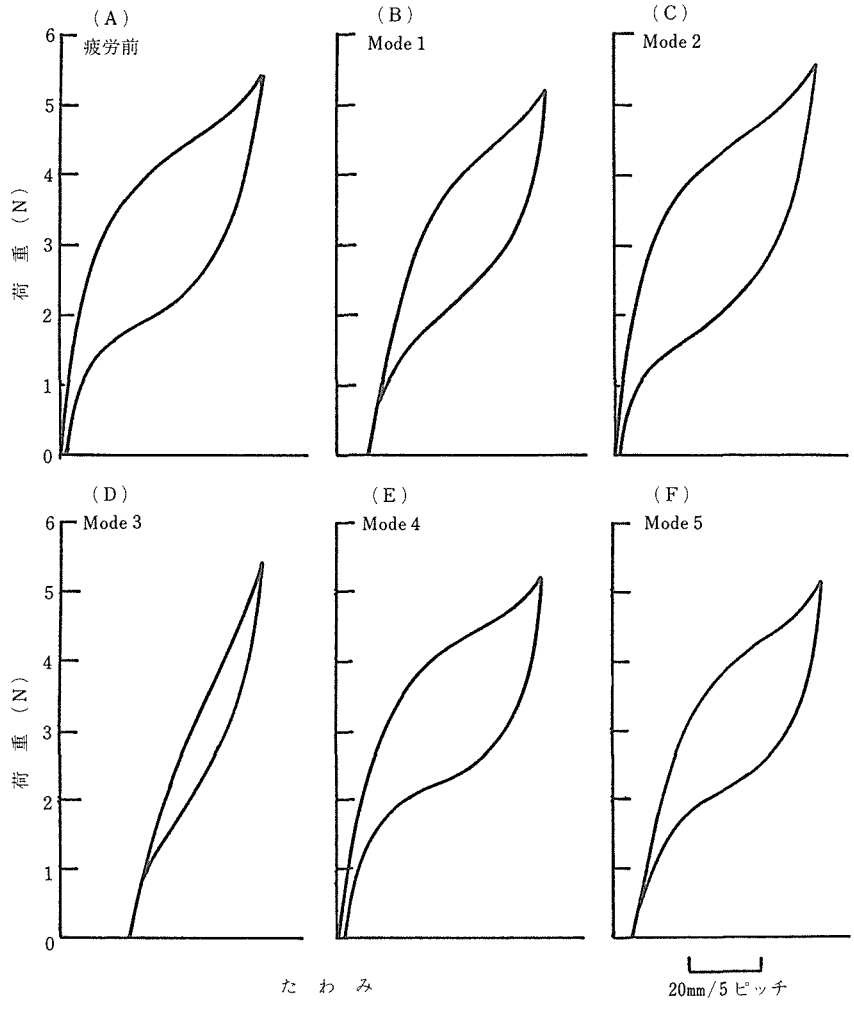


図15　各種モードでの200サイクルの疲労試験後の343Kにおける荷重ーたわみ曲線。1サイクル当りのたわみは60mm/5ピッチ。

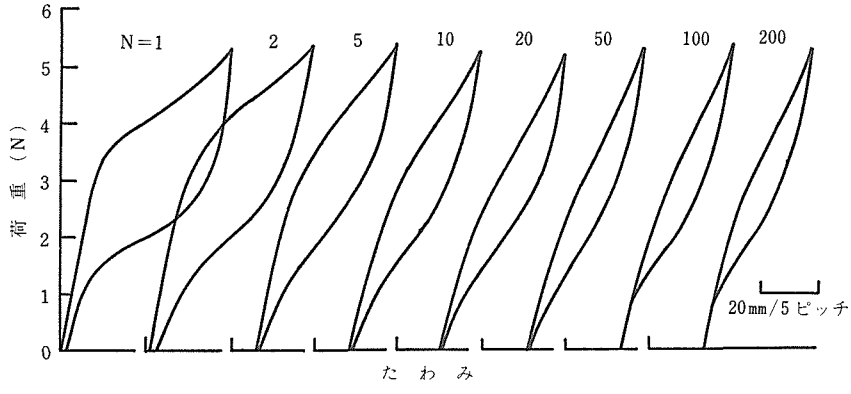


図16　擬弾性サイクル（Mode 3）による疲労の進行過程。

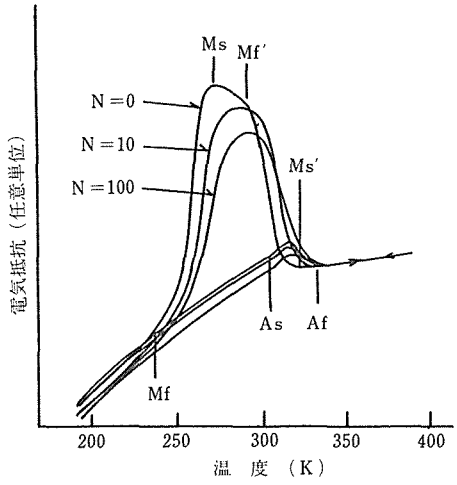


図17 Mode 3による疲労試験後の変態温度の変化。

合金鋼を足がかりとして，近い将来完全な形状記憶効果を示す実用鋼を作りだすことができるとの見通しを得た。

2．新しいチタン基形状記憶合金としては，Ti-Mo-Al系のβ型チタン合金が完全な形状記憶効果を示し，かつ形状回復温度を室温を中心に広い範囲に設定し得ることを明らかにした。

3．加工性の良いCu-Al二元合金を素材とし，これを亜鉛蒸気中で加熱して亜鉛を拡散浸透させる，亜鉛蒸気拡散浸透法によれば，正確に制御された亜鉛組成を持つCu-Zn-Al系形状記憶合金の製造が可能であることがわかった。

4．Ti-Ni合金を，実用状態をシュミレートした多様なモード下で疲労試験を行い，高応力下でマルテンサイトとその逆変態が繰返された場合に，形状記憶特性の劣化が最も著しいことが明らかになった。

参 考 文 献

1) Perkins, J. Ed."Shape Memory Effects in Alloys," Plenum Press, New York, (1975).
2) Otsuka, K. and Wayman, C. M. :"Rev. Deformation Behavior of Materials," Ed. by Feltham, P., II-2, (1977), p. 81.
3) Wayman, C. M. : Scripta Met., 5 (1971), 489.
4) Foos, M., Frantz, C. and Gantois, M. :"Shape Memory Effects in Alloys," Ed. by Perkins, J. Plenum Press, New York, (1975), p. 407.
5) Sohmura, T., Oshima, R. and Fujita, F. E. : Scripta Met., 14 (1980), 855.
6) Sato, A., Chishima, E., Soma, K. and Mori, T. : Acta Met., 30 (1982), 1177.
7) Sato, A., Chishima, E., Yamaji, Y. and Mori, T. : Acta Met., 32 (1984), 539.
8) Maki, T., Kobayashi, K., Minato, M. and Tamura, I. : Scripta Met., 18 (1984), 1105.
9) 科学技術庁金属材料技術研究所編：金属系新素材(1986)，日刊工業，p. 114.
10) Kajiwara, S. and Kikuchi, T. : Phil. Mag., A48 (1983), 509.
11) Kajiwara, S. : Trans. JIM., 26 (1985), 595.
12) Kajiwara, S., Kikuchi, T. and Sakuma, N. : Proc. Int. Conf. Martensitic Transformation, (1986), Nara, Japan, p. 991.
13) Baker, C. : Met. Sci. J. 5 (1971) 92.
14) Duerig, T. W., Albrecht, J., Richter, D. and Fischer, P. : Acta Metall. 30 (1982) 2161.
15) Duerig, T. W., Richter, D. F. and Albrecht, J. : Scripta Metall. 16 (1982) 957.
16) Williams, J. C., Hickman, B. S. and Leslie, D. H. : Metall. Trans. 2 (1971) 477.
17) Sasano, H., Suzuki, T., Nakano, O. and Kimura, H. : "Titanium '80, Science and Technology", AIME (1980) 717.
18) Miyazaki, S., Imai, T., Otsuka, K. and Suzuki, Y. : Scripta Metall., 15 (1981), 853.
19) Melton, K. N. and Mercier, O. : Acta Metall., 27 (1979), 137.
20) McNichols Jr., J. L., Brookes, P. C. and Cory, J. S. : J. Appl. Phys., 52 (1981), 7442.
21) Wang, F. E., Desavage, B. F., Buehler, W. L. and Hosler, W. R. : J. Appl. Phys., 39 (1968), 2166.

研 究 発 表

（口頭）

1) Ti-12Mo-3Al合金の形状記憶効果，笹野久興，鈴木敏之，木村啓造，日本金属学会，58．4．
2) 等温マルテンサイト変態の律速機構，梶原節夫，日本金属学会，58．10．
3) Fe-Ni-Cマルテンサイトの低温における軸比異常，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，58．10．
4) TiNiのヘリカルコイルの疲労，笹野久興，鈴木敏之，中野理，日本金属学会，58．10．
5) スパッタTiNi薄膜の電顕内加熱によるボイドの形成，斉藤一男，中村恵吉，笹野久興，鈴木敏之，日本金属学会，58．10．
6) マルテンサイト変態温度に及ぼす結晶粒度の影響，梶原節夫，日本金属学会，59．4．
7) Fe-Ni-Cマルテンサイトの低温における軸比異常(II)，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，59．4．
8) Shape Memory Effect in Ti-Mo-Al Alloys, Sasano, H. and Suzuki, T., 5th International Conference on Titanium, 1984.9, Munich.
9) Fe-Ni-C合金における形状記憶効果，梶原節夫，日本金属学会，59．10．
10) Fe-Ni-Cマルテンサイトの低温における軸比異常(III)，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，59．10．
11) 亜鉛蒸気中加熱に伴う銅への亜鉛の拡散浸透，笹野久興，鈴木敏之，新井等，日本熱処理技術協会，59．12．
12) 種々の鋼におけるマルテンサイトの軸比異常とその要因，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，60．4．
13) Fe-Al-CおよびFe-Al-Mnマルテンサイトの軸比におよぼす

AlおよびMn濃度の影響，上原重昭，梶原節夫，日本金属学会，60．4．
14) Fe-Ni-Al-C合金における形状記憶効果，梶原節夫，日本金属学会，60．4．
15) 亜鉛蒸気中加熱による銅基形状記憶合金の製造と性質，笹野久興，鈴木敏之，新井等，日本金属学会，60．4．
16) 種々の鋼におけるマルテンサイトの軸比異常とその要因，梶原節夫，日本金属学会宿題テーマ研究会，60．6．
17) 機能材料としてのチタン合金，鈴木敏之，学振第69委員会，特殊金属小委員会，60．6．
18) 形状記憶合金と表面，鈴木敏之，日本表面科学会，第5回表面科学セミナー，60．7．
19) Fe-Ni-C合金におけるマルテンサイトの逆変態，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，60．10．
20) Fe-Ni超微粒子のマルテンサイト変態，梶原節夫，大野悟，本間一広，宇田雅広，日本金属学会，60．10．
21) 等温マルテンサイトの生成初期段階の電顕観察，菊池武丕児，梶原節夫，日本金属学会，60．10．
22) 亜鉛蒸気拡散浸透法による銅基形状記憶合金の製造，笹野久興，鈴木敏之，新井等，日本熱処理技術協会，60．11．
23) 等温マルテンサイト変態の律速機構(II)，梶原節夫，日本金属学会，61．4．
24) Fe-Ni超微粒子のマルテンサイト変態(II)，梶原節夫，大野悟，本間一広，宇田雅広，日本金属学会，61．4．
25) 鉄系マルテンサイトの低温におけるメスバウアースペクトル変化，井野博満，梅津清，古賀克也，梶原節夫，上原重昭，日本金属学会，61．4．
26) Fe-Ni-CおよびFe-Mn-eマルテンサイトの軸比の低温における等温変化，梶原節夫，菊池武丕児，日本金属学会，61．4．
27) Fe-Al-CおよびFe-Al-Mn-cマルテンサイトの軸比におよぼすAlおよびMn濃度の影響(II)，上原重昭，梶原節夫，日本金属学会，61．4．
28) TEM Observation of Nucleating Martensite in Fe-Ni-Mn Alloys, Kikuchi, T. and Kajiwara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
29) Rate Controlling Mechanism for Isothermal Martensitic Transformation, Kajiwara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
30) Origin for Abnormal Tetragonalities of Martensite in Steels, Kajiwara, S., Kikuchi, T. and Uehara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
31) Mössbauer Effect Study of Fe-Ni-C, Fe-Mn-C and Fe-Al-C Martensite, Ino, H., Umezu, K., Kajiwara, S., and Uehara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
32) Interstitial Solute Atom Configuration in Fe-N and Fe-C Based Austenite and the Relation to the Abnormal Tetragonality of Fresh Martensite, Ino, H., Umezu, K., Kajiwara, S. and Uehara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
33) Martensitic Transformation in Ultrafine Particles of Fe-Ni Alloys, Kajiwara, S., Ohno, S., Honma, K. and Uda, M., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
34) Shape Memory Effect in High Nickel Steels, Kajiwara, S., ICOMAT-86, 1986. 8, Nara.
35) Fatigue Behavior of TiNi Alloys, Sasano, H. and Suzuki, T., ICTPA-86, 1986. 10, San Francisco.
36) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of the TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental P/M, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., ICTPA-86, 1986. 10, San Francisco.
37) 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．
38) 超高圧，高分解能電子顕微鏡によるFe-Al-Mn-Cマルテンサイトの構造像観察，上原重昭，梶原節夫，中村吉男，日本金属学会，62．10．

(誌上)
1) 形状記憶合金と分析，鈴木敏之，ぶんせき，(1983) No. 10, 757.
2) Reversible Movement of the γ/α Interface and Dislocation Structure in Reversed Austenite in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S. and Kikuchi, T., Phil. Mag., **A48** (1983), 509.
3) 機械機能材料の現状－金属間化合物の利用，笹野久興，鈴木敏之，機械の研究，**35** (1983)，1101.
4) Zr-20%Nb合金の時効挙動におよぼす水素の影響，上原重昭，鈴木敏之，木村啓造，日本金属学会誌，**48** (1984)，104.
5) マルテンサイト変態及びその逆変態における可逆性，梶原節夫，鉄と鋼，**70** (1984)，317.
6) Continuous Observation of Isothermal Martensite Formation in Fe-Ni-Mn Alloys, Kajiwara, S., Acta Met., **32** (1984), 407.
7) 粉末冶金によるTiNi形状記憶合金の製造，鈴木敏之，金属，(1984) No. 9, 34.
8) Nearly Perfect Shape Memory Effect in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S., Trans. JIM, **26** (1985), 595.
9) Shape Memory Effect in Ti-Mo-Al Alloys, Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of 5th International Conference on Ti, DGM, (1985), 1667.
10) TiNi焼結体のマルテンサイト変態温度に及ぼす酸素の影響，上原重昭，笹野久興，吉岡孝之，本間一広，鈴木敏之，粉体および粉末冶金，**33** (1986)，73.
11) Effect of Hydrogen on the Aging Behavior of Zr-20mass % Nb Alloys, Uehara, S., Suzuki, T. and Kimura, H., Trans. JIM, **27** (1986), 830.
12) Fatigue Behavior of TiNi Alloys, Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of ICTPA-86, TDA, (1987), 593.
13) Effect of Oxygen on the Martensitic Transformation Temperature of the TiNi Compacts Prepared by Blended Elemental P/M, Uehara, S., Sasano, H. and Suzuki, T., Proceedings of ICTPA-86, TDA, (1987), 840.
14) TEM Observation of Nucleating Martensite in Fe-Ni-Mn Alloys, Kikuchi, T. and Kajiwara, S., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 192.
15) Rate Controlling Mechanism for Isothermal Martensitic Transformation, Kajiwara, S., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 259.
16) Origin for Abnormal Tetragonality in Steels, Kajiwara, S., Kikuchi, T. and Uehara, S., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 301.
17) Mössbauer Effect Study of Fe-Ni-C, Fe-Mn-C and Fe-Al-C Martensite, Ino, M., Umezu, K., Kajiwara, S. and Uehara, S., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 307.
18) Interstitial Solute Atom Configuration in Fe-N and Fe-C Based Austenite and the Relation to the Abnormal

Tetragonality of Fresh Martensite, Ino, H., Umezu, K., Kajiwara, S. and Uehara, S., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 313.
19) Martensitic Transformation in Ultrafine Particles of Fe-Ni Alloys, Kajiwara, S., Ohno, S., Honma, K. and Uda, M., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 359.
20) Shape Memory Effect in High Nickel Steels, Kajiwara, S., Kikuchi, T. and Sakuma, N., Proceedings of ICOMAT-86, JIM, (1987), 991.

特　　許

1) 銅基形状記憶合金の製造方法，笹野久興，鈴木敏之，新井等，特願60-043673，60.3.7.
2) 形状記憶チタン合金，笹野久興，鈴木敏之，特許第1258024号，60.3.29.

粒界を制御したモリブデン及びモリブデン合金に関する研究

経常研究
原子炉材料研究部
岡田雅年，野田哲二，平岡　裕，
森藤文雄，貝沼紀夫，平野敏幸
機能材料研究部
藤井忠行，渡辺亮治*
溶接研究部
入江宏定
科学研究官
(故)内山　郁
昭和58年度～昭和60年度

要　　約

モリブデンは融点が高い，高温強度が優れている，熱膨脹係数が小さい，熱伝導度が大きいなどの特性により，現在高温材料として使用されている。しかしながら，モリブデンを今後核融合炉材料として実用化するためには，再結晶脆化および溶接あるいは中性子照射による材料の劣化などの諸問題を是非とも解決しなければならない。以上の問題はいずれも結晶粒界に関係したものである。そこで本研究では，粒界をなくして単結晶化を図ったりあるいは粒界不純物を低減するなど，いわゆる粒界を制御することによる問題の解決を目指した。具体的な研究項目を以下に示す。

(1)　2次再結晶を利用したモリブデン単結晶の製造

結晶粒界そのものをなくすること，すなわち単結晶化は，結晶粒界に係わった脆化の問題を根本的に解決するための手段である。ここでは，2次再結晶現象を利用した単結晶化技術の確立を図り，また得られた結晶の機械的特性の評価を行った。

単結晶化のための基本的因子は，①CaOおよびMgO等の第2相微粒子の分散および②臨界加工度（60%）以上の強加工の2つである。得られた単結晶の延性－脆性遷移特性は残留島結晶および結晶方位の影響を受けたが，〈001〉近傍方位の引張軸を持った単結晶浸炭材が最も低い延性－脆性遷移温度（DBTT）を示した。また高温クリープ特性に関しても，同引張軸を持った結晶が他の結晶に比べて良好なクリープ抵抗を示した。

(2)　多結晶モリブデンの脆性改善

Moの脆性は酸素，窒素，炭素等の侵入型不純物の存在と密接な関係があるとされている。ここでは，水素雰囲気中アーク溶解によるMo鋳塊の高純度化および脆性に及ぼす粒界酸素の影響について検討した。

水素濃度が5%以下の雰囲気中で溶解した鋳塊の不純物量およびDBTTは，電子ビーム溶解材のそれらと同程度に良好であった。炭素またはBの添加は，水素脆化を効果的に抑制することがわかった。また粒界酸素のわずかの増加により，破断強度が著しく低下し，同時に室温付近の延性も低下した。酸素付加により脆化したMoの延性は，真空加熱脱酸により脆化前の値まで回復した。

(3)　モリブデンおよびモリブデン合金の溶接性，耐中性子照射特性

現在の所属：*東洋大学

ReはMo素材の機械的特性を改善する元素として知られている。ここでは，Moの溶接性改善の目的でReを少量添加したMo-Re合金の電子ビーム溶接継手の引張特性を調べた。1～5%のRe添加によりMo溶接継手の延性は著しく改善された。

単結晶は，多結晶に比べて延性－脆性遷移特性が優れており，また良好な高温クリープ特性も期待できる材料である。ここでは，2次再結晶を利用して製造したMo単結晶の中性子照射脆化挙動を調べた。6.6×10^{23}n/m^{2}までの中性子照射を受けた単結晶の延性は，同量の炭素を含んだ多結晶に比べて良好であった。

1　2次再結晶を利用したモリブデン単結晶の製造

1．1　まえがき

Moの実用化を妨げている問題の一つとして，再結晶脆化を挙げることができる。単結晶は，このようないわゆる結晶粒界に係わった問題を根本的に解決するための有効な手段と云える。よく知られたMo単結晶の育成方法は電子ビームあるいは高周波浮遊帯精製法[1]および歪焼鈍法[2]である。前者は凝固過程における結晶成長を，また後者は高温時の結晶粒成長を利用したものである。しかしながら従来の育成方法の欠点は，得られる単結晶の寸法・形状に制約があることである。更に技術面および経済面でもいくつかの問題がある。このため単結晶の用途も主に実験室的研究に限定されてきた。本研究では，まず最初に単結晶の実用化を目指して，2次再結晶現象を利用してMo巨大単結晶を製造するための必要条件を検討した。つづいて2次再結晶機構の解明のために2次再結晶粒の核発生・成長の様子を調べた。最後に本法により得られた単結晶の延性－脆性遷移特性，高温クリープ抵抗等の機械的特性の評価を行った。

1．2　2次再結晶を利用した単結晶製造のための必要条件

1．2．1　第2相微粒子の分散

2次再結晶を支配する因子の一つとして，素材中に分散した適当な第2相微粒子が挙げられる[3]。本研究では第2相微粒子としてCaOおよびMgOを選んだ。これらの元素を一定量添加したMo熱延板を粉末冶金法により製造し，その結晶粒成長挙動を調べた。CaOおよびMgO無添加材の場合，2573Kの温度に到るまで温度上昇に伴い結晶粒径は徐々に増加しただけである。これは正常結晶粒成長と呼ばれる。これに対してCaおよびMgを総量で0.002%，0.010%添加した材料の場合，ある温度までは正常結晶粒成長が顕著に抑制されたが，その温度以上になると急激な結晶粒成長が起った。これがいわゆる2次再結晶，別名異常結晶粒成長である。2次再結晶が臨界的に起り始める温度（2次再結晶温度）およびそれに要する時間は添加量に依存し，添加量の増加に伴い高温側，長時間側に移行する傾向を示した。

1．2．2　臨界加工度（圧下率）

2次再結晶を支配するもう一つの因子として，1次再結晶集合組織の制御が挙げられる[4]。ここではCaおよびMgを総量で0.005%添加したMo熱延板の結晶粒成長に及ぼす圧下率の影響を調べた。圧延過程はいったん1573Kで1時間焼鈍後(初期結晶粒径は0.03mm)，1パス毎に2%の圧下率でクロス圧延を行い最終圧下率を10～70%としたものである。**図1**は高温焼鈍後の平均結晶粒径と最終圧下率の関係を示したものである。

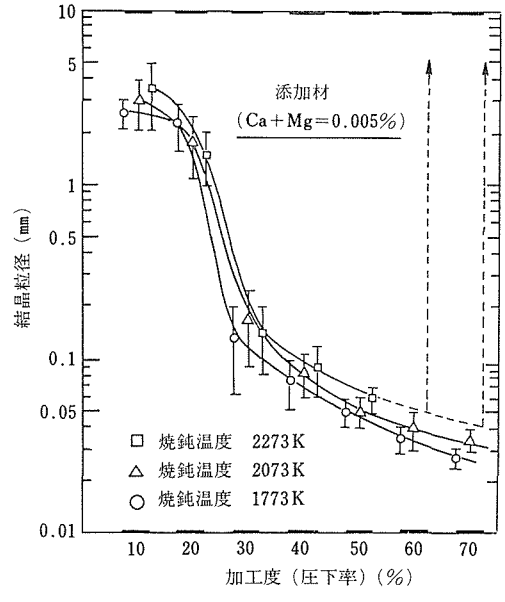


図1　(Ca+Mg)添加モリブデン熱延板の結晶粒成長挙動に及ぼす加工度（圧下率）の影響。

最終圧下率が50%以下の場合，温度増加に伴い正常結晶粒成長を示し，また平均結晶粒径は最終圧下率の増加に伴い明瞭に減少した。一方最終圧下率が60%以上の場合，2273K以下の温度では再結晶粒径が0.05～0.07mmの整粒組織になった。しかしながらそれ以上の温度になると異常結晶粒成長を起し，結果的に単結晶

を得ることができた。

1．2．3　圧延加工方法

通常板状の素材はストレート圧延あるいはクロス圧延により得られる。**図2**はCaおよびMgを総量で0.010％添加したMo熱延板の結晶粒成長に及ぼす圧延加工方法の影響を示したものである。クロス圧延試料の方がストレート圧延試料に比べて焼鈍後の結晶粒径は全体的に大きくなった。しかしながら圧延加工方法による結晶粒成長挙動の本質的な違いは認められなかった。すなわちCaおよびMg無添加材は正常結晶粒成長を示

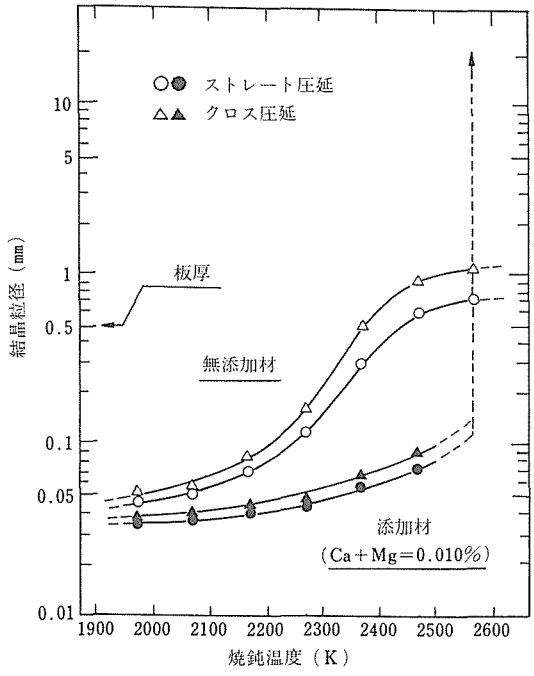


図2　モリブデン熱延板の結晶粒成長挙動に及ぼす圧延加工方法の影響。

し，またCaおよびMg添加材は2次再結晶温度以上で異常結晶粒成長を示した。

1．3　2次再結晶粒の核発生・成長の様子

CaOおよびMgOを適量添加したMo熱延板の2次再結晶粒の核発生・成長機構は，焼鈍中での素材の化学組成の変化および巨視的，微視的組織の観察により次のように推定された。最初CaOおよびMgO等の第2相微粒子が1次再結晶粒界をピニングし，正常結晶粒成長を抑制する。2次再結晶の初期段階において，1mm以上の厚板の場合試料表面直下の特定の1次再結晶粒が上記の酸化物の分解に起因して局部的併合を起す。つづいてある一定の大きさに成長した2次再結晶粒が周囲の1次再結晶細粒を侵食し，急激な成長（異常結晶粒成長）を起す。この段階においてCaおよびMgはマトリックス中に溶込み，同時に酸素は粒界拡散により試料外に放出される。なお2次再結晶粒の成長はまず最初試料表面に沿って起き，つづいて板厚方向に起きる。以上の過程を**図3**に模式的に示した。

単結晶まで成長する2次再結晶粒の結晶方位を調べた結果，{1 2 7}〈11 9 1〉近傍方位と{2 3 5}〈5 5 1〉近傍方位の2つに大別された。これらの方位はクロス圧延したBCC金属板の最も強い成分である{1 0 0}〈0 1 1〉方位をマトリックスにして，〈1 1 0〉軸の周りにそれぞれ約15°あるいは30°だけ回転した方

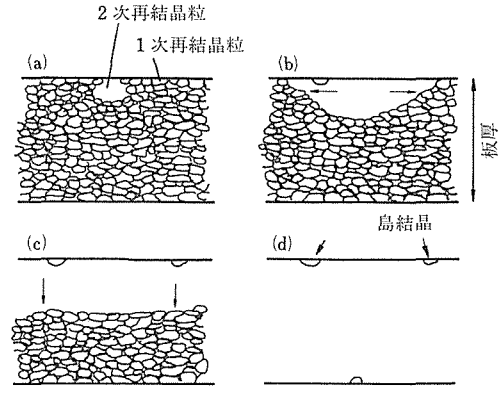


図3　2次再結晶粒の核発生及び成長の様子。

位に相当する。言い換えれば，2次再結晶粒の結晶方位は1次再結晶集合組織の極めて弱成分である。次にこれら2通りの結晶方位を持った2次再結晶粒の核発生および成長挙動を調べた。その結果，{1 2 7}〈11 9 1〉方位の方が核発生・成長共にし易いことが示唆された。また核発生のための活性化エネルギー値は，3％珪素鋼のゴス方位である{1 1 0}〈0 0 1〉方位に対する値（4.31×10^5J/mol）[5]とだいたい一致していた。一方成長のための活性化エネルギー値は，Moの自己拡散のための活性化エネルギー（3.86×10^5J/mol）[6]に比較して若干小さかった。

1．4　単結晶の機械的特性の評価

1．4．1　延性－脆性遷移特性

BCC遷移金属においては通常温度の低下に伴い材料の延性が急激に損なわれるという現象が見られる。これを延性－脆性遷移現象と呼ぶが，特に粗粒Moの場合このような現象が常温付近で起るため，実用上しばしば問題となる。ここでは2次再結晶法により得た単結晶の低温破断挙動を結晶方位の違いおよび残留島結晶の観点から検討した。

本単結晶の破断挙動の特徴は，結晶方位に関係なく破壊が結晶表面あるいは内部の島結晶から開始することである。**図4**に〈011〉近傍方向の引張軸を持った単結晶の77Kにおける破断強度と島結晶との関係を示した。破断強度は起点となった島結晶の大きさに依存し，島結晶の大きさの増加に伴いほぼグリフィスの破壊規準に従って急激に低下した。しかしながら結晶の表面層を研磨除去するかあるいは浸炭処理を行うことにより破断強度が全体的に上昇し，また島結晶の大

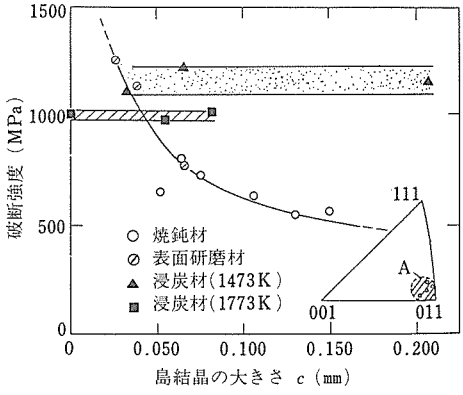


図4 77Kにおける破断強度とき裂の開始点となった島結晶の大きさの関係。

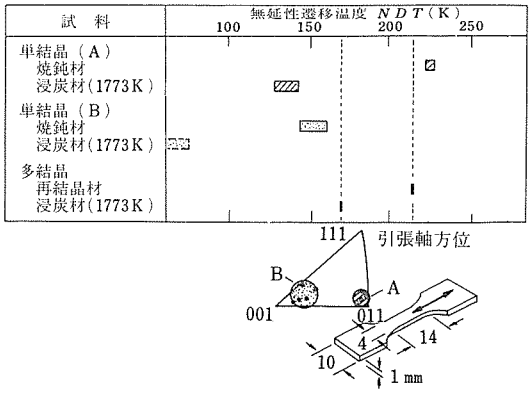


図5 単結晶の無延性遷移温度。

きさに依存せずに一定値を示した。前者の結果は研磨処理による島結晶の大きさの見掛け上の減少により，また後者は浸炭処理による島結晶とMoマトリックスの界面強度の上昇により解釈された。つづいて引張試験の結果より単結晶の延性－脆性遷移温度を見積り，**図5**にまとめた。図より〈001〉近傍方向の引張軸を持った単結晶浸炭材が最も良好な低温延性を示した。

1．4．2 高温クリープ特性

Moは現在高温材料として使用されており，また将来この分野での用途拡大が期待されている。ここでは単結晶の高温クリープ特性の評価を行った。クリープ特性を表す量としては破断寿命および最小クリープ速度の2つがある。

973Kおよび1273Kにおける応力－破断時間の関係を調べたところ，単結晶の破断応力は多結晶に比べて〈001〉近傍方位の引張軸を持った結晶で0.4～0.6倍，〈011〉近傍方位の引張軸を持った結晶で約0.3倍低かった。しかしながら破断時間（t，3.6ks）と温度（T，K）の両因子を考慮に入れたラーソン－ミラーパラメーター，$Z=T(14.3+\log t)$に対して応力を再プロットしたところ，**図6**に示したようになった。

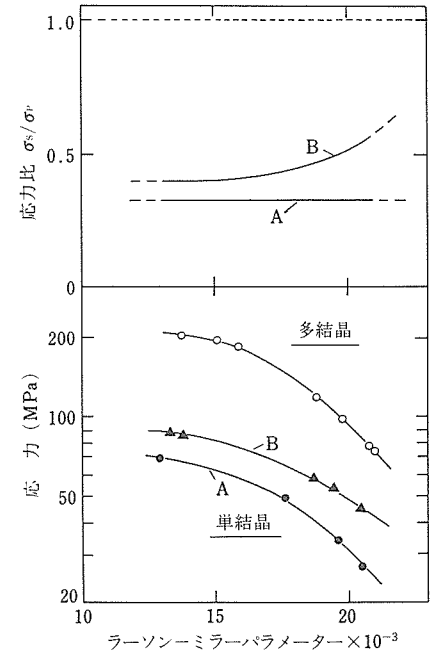


図6 ラーソン－ミラーパラメーターに対してプロットした破断応力。

単結晶の応力は多結晶に比べて全体的に低いが，〈001〉近傍方位の引張軸を持った結晶の方が応力レベルが高くまた高温・長時間になるに伴い多結晶との応力差が小さくなる傾向を示した。

一般的に$0.5\sim0.25Tm$（融点）の温度範囲において，最小クリープ速度$\dot{\varepsilon}$は次式で表される。

$$\dot{\varepsilon}=\dot{\varepsilon}_0\exp[-(U_0-v\sigma)/kT]$$

$\dot{\varepsilon}_0$は定数，U_0は活性化体積，vは変形方法，外部応力

の方位等に依存した量である。973K および1273Kにおいて得た単結晶のクリープ特性は多結晶に比べて全体的にかなり劣っていた。しかしながら結晶方位の違いによる影響はGlebovskiy ら[7]の結果と定性的にだいたい一致しており，また破断寿命の結果と同様に〈0 0 1〉近傍方位の引張軸を持った結晶の方が良好なクリープ特性を示した。

1．5　小　括

(1)　2次再結晶を利用したMo単結晶製造のための基本的因子は，適量のCaOおよびMgO等の第2相微粒子を分散させることおよび臨界加工度が60%であることの2つである。

(2)　2次再結晶法により製造された単結晶の結晶方位は，{1 2 7}〈11 9 1〉近傍方位および{2 3 5}〈5 5 1〉近傍方位の2つに大別された。2次再結晶粒の核発生・成長速度は共に前者の方が高かった。

(3)　2次再結晶法により製造した単結晶の延性－脆性遷移特性は残留島結晶および結晶方位の影響を受けたが，〈0 0 1〉近傍方位の引張軸を持った単結晶浸炭材が最も低いOBTTを示した。また同引張軸を持った単結晶の方が他の結晶に比べて良好な高温クリープ特性を示した。

2　多結晶モリブデンの脆性改善

2．1　まえがき

優れた高温強度特性を有するMoは将来の高温構造材料として期待されている。しかしながら，一般に延性－脆性遷移温度が高いため，室温またはそれ以下の温度で脆いという欠点がある。このようなMoの延性を改善するためには，粒界の不純物，特に酸素，窒素のような侵入型不純物をできるだけ除去する必要がある。本研究では，水素雰囲気中アーク溶解によるMoの高純度化およびMoの脆性に及ぼす粒界酸素の影響について検討した。

2．2　水素雰囲気中アーク溶解によるモリブデンの高純度化

2．2．1　緒　言

従来Mo中の不純物を除去する方法としては，電子ビーム溶解法が優れているとされている。しかしながらこの方法では歩留りあるいは合金元素量の制御に難点がある。このため本研究では，より簡便な設備で行えるアーク溶解法を用い，水素プラズマによるMoの高純度化を試みた。

2．2．2　実験方法

用いたMo素材は純度99.85%の粉末を直径約20mm，厚さ7mmに圧縮成形したブリケットであった。粉末中の主な不純物として酸素量3000ppm，炭素量100ppm，Si量90ppmであった。約20gのMoブリケットをアーク溶解炉内の銅ハースに置き，炉内を約1×10^{-3}Paまで真空引き後，水素とArの混合ガス(水素ガス0～30 vol%)を9.6×10^{4}Paまで炉内に導入した。溶解にはタングステン非消耗電極を用いた。溶解条件は20V，300Aであった。得られたMo鋳塊に対して，化学分析によって純度の評価，および曲げ試験によってDBTT特性の評価を行った。曲げ試験片の大きさは幅3mm，厚さ2mm，長さ25mmであり，試験は温度200～1223K，クロスヘッド速度1.67×10^{-5}m/sの条件で行った。

2．2．3　実験結果

2．2．3．1　水素雰囲気中アーク溶解によるMoの精製

Arのみの雰囲気中アーク溶解の場合，溶解形状が丸くはならずまた表面の光沢が得られなかった。しかしながら水素雰囲気中アーク溶解の場合，溶解時間の経過とともに試料形状が丸くなり，表面の光沢が得られ，また結晶粒径が粗大化した。Ar＋10%H_2雰囲気中で溶解した場合，Mo中の非金属不純物元素量は溶解時間と共に減少し，特に酸素量は顕著に低減した。また脱酸は雰囲気中の水素分圧が高いほど短時間で進行した。一方金属不純物元素も溶解時間とともに除去され，約300s後にはK，Ca，Cr等が2ppm以下に，またFe，Si，Al等がほぼ数10ppm程度まで低減した。結局水素雰囲気中アーク溶解によって不純物濃度は，粉末に比べて約2桁低減した。

2．2．3．2　モリブデン鋳塊の機械的特性

図7は得られた種々の鋳塊に対して曲げ角と試験温度の関係を示したものである。降伏応力はいずれの試料に対しても100MPa程度のバラツキ範囲内で同程度であった。一方曲げ角は試料により大きく異なった。Arのみの雰囲気中で溶解した鋳塊は1223Kにおいても弾性限度内で破断した。これに対して水素雰囲気中で

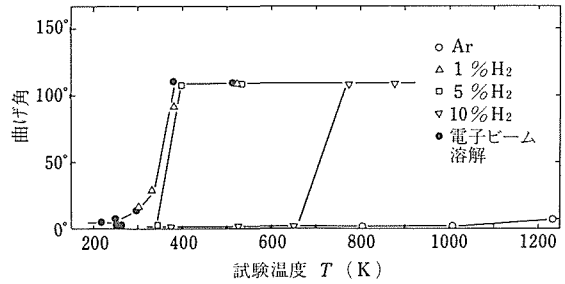


図7　モリブデン鋳塊の曲げ角と温度の関係。

溶解した鋳塊の場合，不純物濃度の違いがほとんどないのにもかかわらず，雰囲気中の水素濃度の減少に伴いDBTTが低下した。例えば，10% H_2 中で溶解した鋳塊は600K以上でも脆性破壊したのに対して，1 % H_2 中で溶解した鋳塊のDBTTは電子ビーム溶解材のそれと同程度に良好になった。Mo鋳塊の水素分析を行った結果，高濃度水素雰囲気中ではより水素が固溶し易いことが判明した。図8は水素含有量とDBTTの関係を示したものである。図より，Mo中に水素が約2 ppm以上固溶するとDBTTが著しく上昇することが

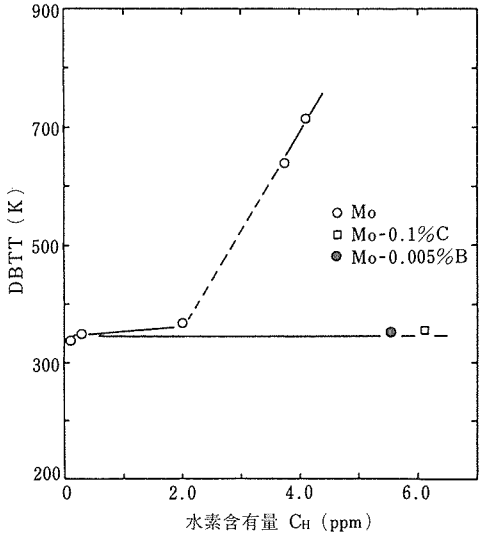


図8　Mo−0.1%C及びMo−0.005%BのDBTTと水素含有量の関係。

わかる。しかしながら炭素およびBを添加した試料では，多量の水素を含んでいる場合でもかなり低いDBTTを示した。これはAES分析の結果，粒界にMo_2CあるいはMoBが析出しており，これらの析出物あるいは金属界面に水素がトラップされているためであると判断された。

2．2．4　小　括

(1)　Mo中の不純物量は溶解前に比べて約2桁低減し，電子ビーム溶解材相当になった。

(2)　水素濃度が5%以下の雰囲気中で溶解した鋳塊のDBTTは電子ビーム溶解材と同程度に良好であった。

(3)　炭素またはBの添加により，水素脆化を効果的に抑制できた。

2．3　モリブデンの脆性に及ぼす粒界酸素の影響

2．3．1　緒　言

前節で述べたように，Moの延性は微量の酸素によって非常に大きな影響を受ける[8]。本研究では，Moの粒界脆化と粒界酸素量との関係を調べた。

2．3．2　実験方法

用いた試料は純度99.97%の焼結Mo板である。厚さ0.4mmまで圧延した後，1673Kで3.6ksの再結晶熱処理を施し，結晶粒径を約0.015mmにそろえた。Mo粒界への酸素付加は，1×10^{-2} Paの酸素を含む純度99.9995%の不活性Heガス気流中，1273Kでの加熱により行った。酸素を付加した試料に対して引張試験，オージェ分光分析（AES）および化学分析を行った。引張試験は温度77～1200K，歪み速度$1.7\times10^{-3}s^{-1}$で行った。AESは1.3×10^{-8} Paの超高真空中で衝撃曲げ破断させた試料の粒界破面に対して行い，4個の分析点の平均値を分析値とした。

2．3．3　実験結果

図9は77KにおけるMoの破断強度を粒界酸素濃度の関数として示している。77Kにおいて，すべての試料は粒界の酸素量に無関係に弾性限度内で脆性破断した。粒界破面率は粒界酸素量とともに増し，酸素量約5 at%において100%になった。一方，破断応力は粒界酸素量がわずかに増加しただけで急激に低下したが，その後酸素量に関係なくほぼ一定値となった。SEMによる粒界破面およびTEMによる粒界組織の観察結果，粒界酸素量が10数at%になると，粒界はステップ構造

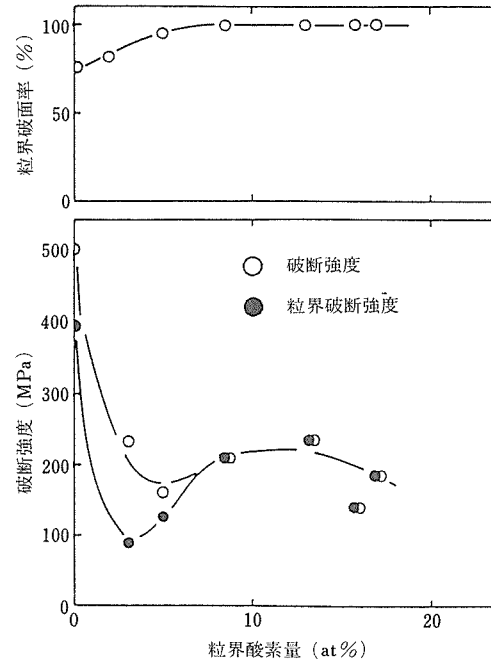


図9　77KにおけるMoの破断強度と粒界酸素量の関係。

になった。ステップの間隔は約500nm程度であった。粒界破断応力が酸素濃度に無関係にほぼ一定値になった原因は，このような粒界のステップ構造に起因した見掛けの破断表面積の増加によるものと考えられる。

脆化したMoを高真空中で加熱すると再び延性が回復するといった現象が見いだされた。そこで真空加熱脱酸に伴うMoの伸びの変化を調べた。**図10**は平均粒界酸素量が16at％である試料を5×10^{-5}Pa以下の高真空中，1423～1673Kの温度で加熱した時の粒界酸素量の経時変化を示している。粒界酸素量は加熱初期に急激に減少し，その後時間とともに指数関数的に低下した。また温度の上昇とともに脱酸は急激に進行した。**図11**はMo試料の室温伸びと種々の温度における真空加熱時間との関係を示している。ある一定の時間が経過すると，急激に伸びが増加した。脱酸によって室温伸びはほぼ脆化前の値（約42％）まで戻ることが確かめられた。また厚い試料ほど延性の回復が遅いことがわかった。

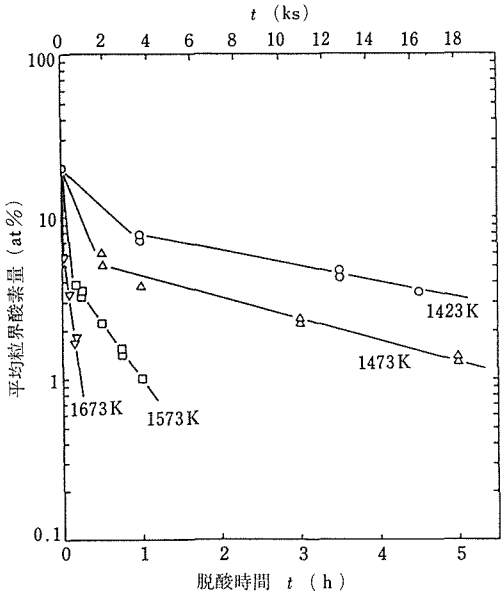


図10 粒界酸素量と脱酸時間の関係

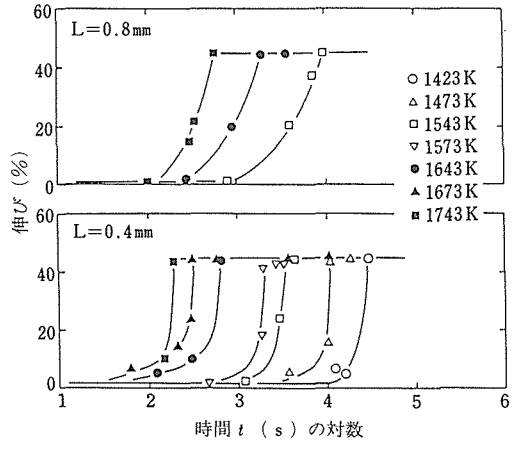


図11 モリブデンの伸びと脱酸時間の関係。

図10および図11の結果より，粒界の酸素の拡散率を求めることができる。室温伸びが急激に増加する脱酸時間 t_r と拡散率 D の間には次のような関係式が成立する。

$$1/t_r=\pi^2 D/(4\ell^2)\times\text{定数} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

ここで2ℓは試料厚さである。**図12**は粒界酸素濃度の経時変化および延性回復より求めた酸素の粒界拡散率の温度依存性を示している。1423～1743Kの温度範囲での酸素のMo中粒界拡散率Dは

$$D(\mathrm{m^2/s})=7.8\times10^{-3}\exp\{-(270\mathrm{kJ/mol})/RT\} \quad \cdots\cdots (2)$$

で与えられた。

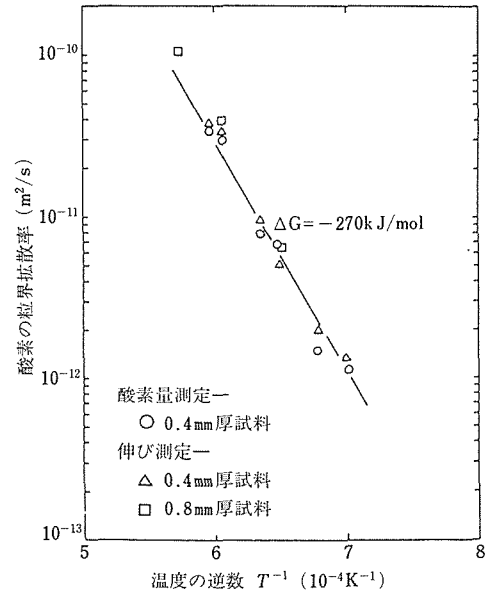


図12 モリブデン粒界の酸素の拡散率と温度の関係。

2．3．4 小 括

(1) 粒界での酸素富化により室温付近での延性は著しく低下した。

(2) 粒界の破断強度は粒界酸素量が約3at％で極小値をとり，その後酸素量の増加に伴い逆に上昇した。

(3) 粒界への酸素富化により低下したMoの延性は，真空加熱脱酸により回復した。

(4) 延性回復および粒界酸素の脱離挙動より，酸素の粒界拡散率が見積られた。

3 モリブデンおよびモリブデン合金の溶接性，耐中性子照射特性

3．1 まえがき

Moを核融合炉材料に適用するためには，溶接あるいは中性子重照射による材料の著しい劣化の問題を是非とも解決しなければならない。本研究ではまず最初に，0.5～5％の少量のReを添加した3種類のMo－Re合金に対して電子ビーム溶接を行い，得られた溶接継手の引張特性に及ぼすRe添加の効果について検討した。つづいて，1.4で多結晶に比べて低温延性が優れており，さらに良好な高温クリープ特性も期待できることが示された単結晶に対して中性子照射を行い，その照射脆化挙動を調べた。

3．2 モリブデン－レニウム合金の溶接性

3．2．1 緒 言

Moの素材の機械的特性に及ぼすRe添加の効果についてはこれまでに多くの研究がある。例えばRe添加により合金軟化現象を示し[9]，また7.5～11％以上の添加量で素材の曲げあるいは引張延性－脆性遷移温度が低下するとの報告[10]がある。しかしながらMoの溶接性に及ぼすRe添加の効果についての研究は少なく，特に数％程度の少量のRe添加の効果についての系統的な研究は皆無と言える。そこで本研究では，0.5～5％の少量のReを添加した3種類のMo－Re合金に対して電子ビーム溶接を行い，得られた溶接継手の特に低温延性に及ぼすRe添加の効果について検討を行った。

3．2．2 実験方法

供試材は電子ビーム溶解法により製造した厚さ0.7 mmのMo－Re合金板（0.5，1および5％Re）であった。溶接はメルトラン方式で電子ビーム溶接を行った。加速電圧50kV，ビーム電流60mAおよび溶接速度30mm s^{-1}であった。溶接方向は素材の最終圧延方向に直角とした。また溶接ビードが試料平行部の中央に位置するように引張試験片を作製した。各試験片の表面を平滑にした後，応力除去処理（1173Kで3.6ks加熱）あるいは再結晶処理（1773Kで3.6ks加熱）に供した。溶接金属部および母材部の金属組織を光学顕微鏡で観察した。引張試験は203Kおよび293Kの2温度で，クロスヘッド速度1.67×10^{-5} m/sで行った。破断後，走査型電子顕微鏡を用いて破面観察を行った。

3．2．3 実験結果

203Kおよび293Kにおいて得た溶接継手の強度および延性を図13に示した。溶接後応力除去処理材，再結晶処理材ともに降伏強度はRe量の増加に伴い低下した。これはReの軟化作用に関係するものと考えられる。また再結晶処理材の強度は応力除去処理材に比べて全体的に100～130MPa低かった。また引張強度および破断強度に関して，応力除去処理材の場合Re量に関係なくほぼ一定であった。一方再結晶処理材の場合，強

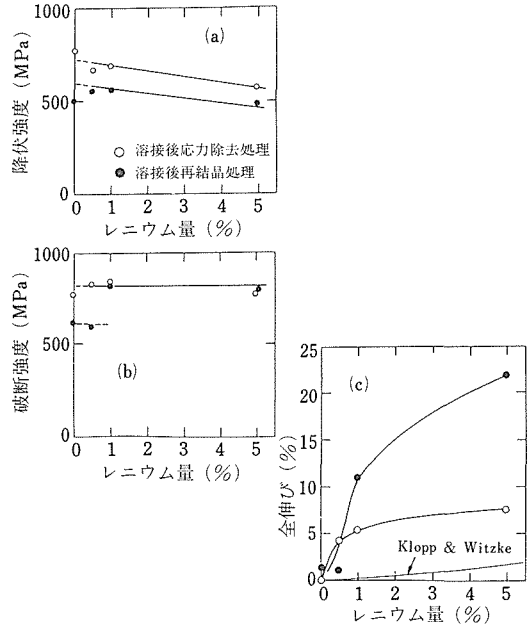


図13 77Kにおける溶接継手の降伏強度(a)，破断強度(b)，及び全伸び(c)とレニウム量の関係。

度はRe量により違いが見られた。0.5％以下の場合，再結晶処理材の強度は応力除去処理材に比べてかなり低下した。しかしながらRe量が1～5％の場合，両処理材の強度はほぼ同程度であった。さらに溶接継手の延性は両処理材ともにRe量の増加に伴い改善された。特に1％以上のRe添加による溶接継手の延性改善は非常に顕著であった。また再結晶処理材の方が応力除去処理材に比べて全体的に高い延性を示した。さらにKloppとWitzkeらの再結晶させた素材に対する結果と比較して，本研究の方が少量のRe添加による延性改善がより著しかった。

203Kで破断した試験片の破断観察を行った結果，いずれの材料においてもへき開および粒界破面の両方が観察された。破壊はすべて試料表面あるいは内部の結

晶粒界から開始し，応力除去処理材では溶接ボンド部あるいは溶接金属部中央に沿ってまた再結晶処理材では母材部に沿って伝ぱした。次に結晶粒界上での析出物の分布は以下のようであった。溶接ボンド部あるいは溶接金属部中央での粒界析出物はRe量に関係なく非常に細かくまた均一に分布した。一方母材部での析出物は，Re量が5％では比較的細かく均一に分布していた。しかしながら，Re量が0.5％以下では粒界析出物の分布が不均一であったり，あるいはほとんど観察できなかった。

3．2．4　小　括

1～5％の少量のRe添加によりモリブデン溶接継手の延性は顕著に改善された。これは軟化作用に関連した降伏強度の減少および微細析出物の均一分布に関連した高い破断強度（あるいは引張強度）により，両強度差が増加した結果であると解釈された。

3．3　モリブデン単結晶の中性子照射脆化

3．3．1　緒　言

Moは中性子照射により著しく脆化する[11-13]。また中性子照射によるMoの脆化の度合いは結晶粒界の強度および照射硬化に依存する[14]。単結晶は1.4で示したように，多結晶に比べて優れた低温延性を有している。したがってもし照射硬化が同程度であると仮定すれば，中性子照射後の延性も単結晶の方が多結晶に比べて良好であることが期待できる。本研究では，日本原子力研究所の研究炉で中性子照射を受けたMo単結晶の室温から873Kにいたる引張特性を調べ，多結晶に対する結果と比較検討した。

3．3．2　実験方法

供試材は2次再結晶法により製造したMo単結晶板（厚さ1㎜）である。引張試験片の大きさは，平行部の幅4㎜，長さ14㎜である。結晶方位については面方位が〈0 0 1〉から約15°離れた方向であり，長軸方位は〈0 1 1〉から約10°離れた方向である。照射前熱処理は，真空中1173Kで3.6ks加熱する（単結晶焼鈍材）かあるいは1773Kで1.2ks浸炭処理した（単結晶浸炭材）。焼鈍材および浸炭材中の炭素量は6および27ppmであった。中性子照射は日本原子力研究所の研究炉であるJRR-2で行った。照射温度は983～1023Kで，照射量は6.6×10^{23}n/m^2（$E>1$ MeV）であった。比較材として多結晶浸炭材を用いた。照射後引張試験は室温～873Kにおいて，歪み速度1.1×10^{-4}s^{-1}の条件で行った。

3．3．3　実験結果

単結晶と多結晶の降伏強度および引張強度は共に照射により著しく増加した。特に単結晶の照射硬化は，温度が低くなるにしたがい多結晶に比べてより大きくなる傾向が認められた。一方，単結晶および多結晶の延性は照射により著しく低下し，またDBTTが上昇した。単結晶焼鈍材は室温でほとんど延性を示さなかった。しかしながら473K以上の温度ではかなり高い延性を示し，断面収縮率の点からは多結晶に比べてはるかに大きい値であった。なお473K以上の温度では単結晶中の炭素量による照射後の強度特性・延性の違いは認められなかった。

一般的に照射により材料の降伏強度および破断強度が変化する。そこで降伏強度の変化の方が大きく，破断強度の変化を無視できると仮定すれば，DBTTの変化は単純に降伏強度の変化によって決められる。本研究ではDBTTとして降伏強度と破断強度が等しい温度，すなわち無延性遷移温度を選んだ。無延性遷移温度は実験的に各試料に対して得たこれらの強度の温度依存性より外挿して見積られる。結果を図14にまとめた。

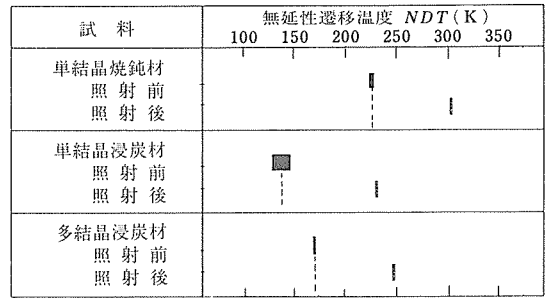


図14　照射前及び照射後の単結晶の無延性遷移温度の見積り値。

なお本研究では破断強度が照射により変化しないと仮定し，便宜上単結晶非照射材の173Kにおける値で代表させた。また室温以下において単結晶焼鈍材，浸炭材の降伏強度は同程度であると仮定した。単結晶の照射脆化は照射硬化に対応して多結晶に比べて若干大きかった。しかしながら，予想どおりに照射後の材料の延性自体は単結晶（単結晶浸炭材）の方が多結晶（多結晶浸炭材）に比べて良好であることが明らかにされた。

3．3．4　小　括

(1)　単結晶の降伏強度は中性子照射により著しく増加し，また延性は低下した。

(2)　単結晶の照射脆化は多結晶に比べて少し大きかった。しかしながら，単結晶浸炭材は照射後の延性が

他の材料に比べて最も良好であった。

参考文献

1) Pfann, W. G.: "Zone Melting", John Wiley & Sons, New York(1958).
2) Chen, N. K., Maddin, R. and Pond, R. B.: J. Metals, 45 (1951)769.
3) May, J. E. and Turnbull, D.: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958)769.
4) Mochalov, G. A. et al.: Fiz. metal. metalloved., 27(1969) 870.
5) Philip, T. V. and Lenhart, R. E.: Trans. Met. Soc, AIME, 222(1961)439.
6) 例えば, "Point Defects and Diffusion", ed. by Flynn, C. P., Clarendon Press, Oxford(1972).
7) Glebovskiy, V. G. et al.: Fiz. metal. metalloved., 41(1976) 621.
8) Olds, L. E. and Rengstorff, G. W. P.: J. Metals, 8(1956)150.
9) Stephens, J. R. and Witzke, W. R.: J. Less-Common Metals, 23(1971)325.
10) Klopp, W. D.: J. Less-Common Metals, 42(1975)261.
11) Wiffin, F. W.: NBS, Washington, D. C., (1973)176.
12) Webster, T. H., Eyre, B. L. and Terry, F. A.: British Nucl. Soc., (1973)61.
13) Steichen, J. M.: J. Nucl. Mater., 60(1976)131.
14) Abe, K. et al.: J. Nucl. Mater., 99(1981)25.

研究発表

(口頭)

1) 2次再結晶法によるMo単結晶の製造に及ぼす不純物の影響, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会春期大会, 58. 4.
2) 2次再結晶法によるMo単結晶の製造に及ぼす集合組織の影響, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会春期大会, 58. 4.
3) 2次再結晶法によるMo単結晶の機械的性質に及ぼす島結晶の影響, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会春期大会, 58. 4.
4) 2次再結晶法によるMo単結晶の機械的性質に及ぼす結晶方位の影響, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会春期大会, 58. 4.
5) 複雑な形状を持つMo単結晶の製造, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 高融点金属基礎研究会川渡シンポジウム, 58. 7.
6) 2次再結晶法により製造したMo単結晶の低温変形, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 高融点金属基礎研究会川渡シンポジウム, 58. 7.
7) Moの異常結晶粒成長について, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会秋期大会, 58. 10.
8) Mo熱延板の単結晶化に及ぼす表面予処理の効果, 平岡裕, 福富勝夫, 岡田雅年, 藤井忠行, 渡辺亮治, 日本金属学会秋期大会, 58. 10.
9) 2次再結晶法により製造された〈1 1 0〉軸を有するMo単結晶の低温破壊, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会秋期大会, 58. 10.
10) モリブデン中での侵入型不純物の粒界偏析, 平岡裕, Edwards, B. C., Eyre, B. L., 日本金属学会結晶粒界研究会, 58. 11.
11) 低酸素含有焼結モリブデン板の低温引張特性, 平岡裕, 岡田雅年, 日本金属学会春期大会, 59. 4.
12) モリブデン単結晶のき裂の発生及び伝ばの温度依存性, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会春期大会, 59. 4.
13) 再結晶法によるMo単結晶の製造に及ぼす初期結晶粒径および加工度の影響, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 渡辺亮治, 岡本謙一, 日本金属学会春期大会, 59. 4.
14) モリブデンの電子ビーム溶接継手の延性に及ぼすRe添加の効果, 平岡裕, 入江宏定, 岡田雅年, 溶接学会電子ビーム溶接研究委員会, 59. 5.
15) モリブデン単結晶の延性－脆性遷移挙動, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 渡辺亮治, 高融点金属基礎研究会川渡シンポジウム, 59. 7.
16) Preparation of a Large-Scale and Optional-Shape Molybdenum Single Crystal by Means of Secondary Recrystallization, 藤井忠行, 平岡裕, 岡田雅年, 第7回材料集合組織国際会議(オランダ), 59. 9.
17) Molybdenum Single Crystals Prepared by Means of Secondary Recrystallization, 平岡裕, 藤井忠行, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, Moシンポジウム(ミシガン), 59.10.
18) 直接通電法によるMo及びW巨大単結晶の製造, 藤井忠行, 平岡裕, 岡本謙一, 島谷幸治, 日本金属学会秋期大会, 59.10.
19) Mechanical Properties of Molybdenum Single Crystals Produced by Means of Secondary Recrystallization, 平岡裕, 藤井忠行, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第1回核融合炉材料国際会議(東京), 59. 12.
20) モリブデン単結晶の低温破壊に及ぼす熱処理の効果, 平岡裕, 岡田雅年, 藤井忠行, 日本金属学会春期大会, 60. 4.
21) モリブデン単結晶のクリープ, 平岡裕, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 藤井忠行, 日本金属学会春期大会, 60. 4.
22) モリブデン溶接継手の延性に及ぼす浸炭効果(炭素の量および分布), 平岡裕, 入江宏定, 岡田雅年, 溶接学会電子ビーム溶接研究委員会, 60. 5.
23) 良好な延性を持ったモリブデン溶接継手製造の可能性, 平岡裕, 岡田雅年, 入江宏定, 高融点金属基礎研究会川渡シンポジウム, 60. 7.
24) Neutron-Irradiation Embrittlement of Molybdenum Single Crystals, 平岡裕, 藤井忠行, 岡田雅年, 田中三雄, 菱沼章道, 第2回核融合炉材料国際会議(シカゴ), 61. 4.
25) アーク溶解Mo鋳塊の水素放出挙動, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
26) Moの脱酸時における酸素の粒界拡散, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
27) Mo合金の焼結特性, 森藤文雄, 村松祐治, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
28) Mo合金鋳塊の性質, 森藤文雄, 高橋順次, 上平一茂, 山本孝, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
29) Mo－Re合金の組織と機械的性質, 森藤文雄, 荒木弘, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
30) MoおよびMo－0.56%Nb合金の電子ビーム溶接継手の機械的性質, 森藤文雄, 日本金属学会春期大会, 61. 4.
31) 電子ビーム溶接したMoおよびTZMの機械的性質と中性子照射による変化, 森藤文雄, 岡田雅年, 田中三雄, 白石建介,

日本金属学会春期大会，61．4．
32) 薄板からの不純物元素の脱着反応における粒界拡散，野田哲二，岡田雅年，日本金属学会秋期大会，61．10．
（誌上）
1) 電子ビーム溶接したMo－Nb，Mo－ZrおよびMo－Re合金の引張特性，平岡裕，入江宏定，岡田雅年，溶接学会論文集，2(1984) 154．
2) Preparation of a Large-Scale Molybdenum Single Crystal Sheet by Means of Secondary Recrystallization, Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M., J. Less-Common Metals, 96(1984)297.
3) Bend Properties of Molybdenum Single Crystal Sheets Produced by Secondary Recrystallization Method(Role of Island Grains), Hiraoka, Y., Okada, M., Fujii, T. and Watanabe, R., J. Less-Common Metals, 97(1984)99.
4) Orientation Dependency of Low-Temperature Bend Properties in Molybdenum Single Crystals Produced by Secondary Recrystallization Method, Hiraoka, Y., Okada, M., Fujii, T. and Watanabe, R., J. Less-Common Metals, 97(1984)109.
5) Effects of Rolling Procedures on Development of Annealing Textures in Mo Sheets, Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M., J. Less-Common Metals, 97 (1984)163.
6) Secondary Recrystallization Kinetics in Molybdenum Sheet, Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M., J. Less-Common Metals, 99(1984)77.
7) A New Technique for Preparation of Mo Single Crystal with an Optional Shape, Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M., Mater. Letters, 2(1984)226.
8) Effect of Initial Grain Size on Secondary Grain Growth in Mo Sheet, Fujii, T., Watanabe, R., Hiraoka, Y. and Okada, M., Mater. Sci. Eng., 68(1984)45.
9) 2次再結晶を利用して製造したモリブデン単結晶，藤井忠行，平岡裕，日本金属学会会報（トピックス），23 (1984) 264．
10) Study on Surface Effects on Low-Temperature Bend Properties of Molybdenum Single Crystals, Hiraoka, Y., Fujii, T., Okada, M. and Watanabe, R., Z. Metallk., 75 (1984)492.
11) Preparation of a Large-Scale and Optional Shape Molybdenum Single Crystal by Means of Secondary Recrystallization, Fujii, T., Hiraoka, Y. and Okada, M., Proc. of ICOTOM-7(The Netherlands), (1984)493.
12) Moの粒界脆化に及ぼす酸素の影響，野田哲二，貝沼紀夫，岡田雅年，日本金属学会誌，48 (1984) 25．
13) Mo粒界からの酸素の真空加熱脱離，野田哲二，貝沼紀夫，岡田雅年，日本金属学会誌，48 (1984) 30．
14) アルゴン－水素混合ガス中におけるMoのアーク溶解，野田哲二，貝沼紀夫，岡田雅年，日本金属学会誌，48 (1984)604.
15) Molybdenum Single Crystals Prepared by Means of Secondary Recrystallization, Hiraoka, Y., Fujii, T., Kainuma, T., Okada, M. and Watanabe, R., Proc. of Molybdenum Symp. by ASMC(Michigan), (1985)81.
16) モリブデン単結晶のき裂の発生及び伝ぱ特性，平岡裕，藤井忠行，岡田雅年，渡辺亮治，日本金属学会誌，49 (1985)104 ; Trans. Japan Inst. Metals, 26 (1985) 814.
17) Mechanical Properties of Molybdenum Single Crystals Produced by Means of Secondary Recrystallization, Hiraoka, Y., Fujii, T., Kainuma, T., Okada, M. and Watanabe, R., J. Nucl. Mater., 133&134(1985)332.
18) Low-Oxygen Powder-Metallurgy Molybdenum of Good Ductility and Weldability, Hiraoka, Y., Okada, M., Yamafuchi, Y. and Akiyama, T., New Materials & New Processes, JEC Press, 3(1985)320.
19) Large-Scale Molybdenum Single Crystals for Industrial Applications, Hiraoka, Y., Okada, M. and Fujii, T., New Materials & New Processes, JEC Press, 3(1985)331.
20) Rhenium Effects on the Ductility of Electron-Beam-Welded Joints of Molybdenum, Hiraoka, Y., Irie, H. and Okada, M., Z. Metallk., 76(1985)755.
21) Oxygen Desorption from Grain Boundaries of Molybdenum by Vacuum Heating, Noda, T., Kainuma, T. and Okada, M., Trans. Japan Inst. Metals, 26(1985)26.
22) Desorption Process by Grain Boundary Diffusion in Thin Plate, Noda, T. and Okada, M., Trans. Japan Inst. Metals, 26(1985)505.
23) 高融点金属単結晶，平岡裕，藤井忠行，金属，(1986．3月) 4．
24) Neutron Irradiation Embrittlement of Molybdenum Single Crystals, Hiraoka, Y., Fujii, T., Okada, M., Tanaka, M. and Hishinuma, A., J. Nucl. Mater. 141/143(1987)837.

特　　許

1) モリブデン材料の製造方法，平岡裕，岡田雅年，藤井忠行，渡辺亮治，日本国特許出願番号58－157239．
2) モリブデン巨大粒または単結晶及びその製造法，藤井忠行，平岡裕，渡辺亮治，米国特許登録番号第4491560号．

懸濁電解による廃水処理に関する研究

経常研究
製錬研究部
亀谷博*，小林幹彦，後藤建次郎
昭和58年度～昭和60年度

要　約

1　活性硫黄末による酸性溶液中の銅の除去

硫黄末表面に硫化銅を析出させたいわゆる活性硫黄末を用いた酸性溶液中の銅の除去の速度について調べ，電気化学的な検討を加えた。

活性硫黄末はアンモニア性溶液中における不均化反応を利用して作製した。この活性硫黄末200 gを銅を含む酸性溶液中に装入し，アルゴン雰囲気下で撹拌すると，溶液中の銅は硫化銅として硫黄末表面に析出して除去される。

回分法の実験により銅の除去下限が規制値よりも充分に低いことを確認し，更にその速度に及ぼすpH，銅初濃度，温度，活性硫黄末中の銅含有率の影響を調べた。次いで液中の銅濃度を一定に保って反応を行わせる定濃度法の実験により，銅を連続的に除去した。

銅除去反応について検討を行なった結果，硫黄が酸化するアノード反応が律速していると推定された。また銅除去の速度から，粒子表面における電流密度を計算し，懸濁電位との関係を調べたところターフェルの関係が懸濁系においても成立していることがわかった。

2　廃液中のセレンの除去および回収

比較的高濃度の0.1 mol/dm^{3}亜セレン酸廃液については，亜硫酸ナトリウムを用いた定電位還元法によりセレンの除去および回収を試みた。硫酸酸性溶液中では平衡電位より約50mV低い電位で還元処理することにより，十分に速い反応速度で処理後の残存セレン濃度を10mg/dm^{3}以下に，セレンは単体セレンとして回収することができた。定電位還元法によれば危険なセレン化水素の発生は避けることができると考えられる。

廃水中のセレン濃度を米国或いはソ連の排出規制値である0.1 mg/dm^{3}以下にするには、水酸化第二鉄による吸着法が優れていた。第二鉄単位質量当りのセレンの吸着量aと残留セレン濃度Cの間には

$$a = \beta C^{1/3}$$

で表わされるFreundlichの吸着式が成立した。吸着された亜セレン酸はアルカリ溶液中での溶出により濃縮することが，また630 K以上に加熱することにより二酸化セレンとして回収することが可能である。

1　緒　　言

廃水中に含まれる金属は資源の少ない我が国としては貴重な金属資源であり，再利用しやすい形で除去することが望ましい。この考えに基づき当所で開発されたのが懸濁電解法である。更にこの方法の発展として表面に硫化銅を析出させた硫黄末（以下活性硫黄末と呼ぶ）を懸濁させると，電解によらずアンモニア性溶液中の銅が除去できることを既に報告した。

一方銅を含む廃水の多くは酸性であることから，活性硫黄末による酸性溶液中の銅除去の可能性について試験を行ない，その除去速度について調べた。更に速度論的な検討より，懸濁系の反応速度についての電気化学的な取り扱いについて考察した。

またセレンは複写機，ガラス，半導体などの工業で使用されているが，セレンあるいはその化合物には急

現在の所属：*東京理科大学

性あるいは慢性毒性が知られており，セレニウム沈着症などの皮膚障害や赤血球の分解したポルフィリン尿などの増加等の症例が報告されている。従って，今後需要が増大することがあれば，それによる環境汚染も考慮しなければならない。現在，我が国においては環境法上のセレンの水質規制はないが，労働省の作業環境における許容濃度はセレン化水素では0.05 ppmと厳しく，また，米・ソ両国における環境への排出規制は0.1 mg/dm^{3}とやはり厳しい。このような状況を先取りし，セレンの廃水処理法を検討した。

2　活性硫黄末による酸性溶液中の銅除去[1)]

2．1　緒　言

銅を含むアンモニア性溶液中に硫黄末を懸濁させると硫黄の不均化反応により銅が硫化銅として硫黄末表面に析出する。この反応は硫化物化電解または不均化反応により硫黄末の表面に硫化銅を析出させたいわゆる活性硫黄末を用いると，表面の硫化銅が触媒的にはたらき反応速度が増大することがわかった[2)]。この反応は常温でも進行し，当所の銅を含むアンモニア性廃液の処理に実用されている。

上記の硫化銅の触媒作用は酸性溶液中でも起こり，銅が除去されるのではないかと予想される。ここではこの反応が起こることを実験的に確かめ，銅除去の速度について検討した。

2．2　実験装置及び方法

2．2．1　試　料

実験に用いた活性硫黄末は，銅－アンモニア性水溶液中での硫黄の不均化反応による硫化銅の析出を利用して，市販の硫黄粉末の表面に数%から十数%の硫化銅（CuS）を析出させたものである。その作製方法は次の通りである。

硫黄粉末200 gを，所定量の塩化第二銅を含む塩化アンモニウム水溶液中に入れ，pHを10～11に調節し，ポリ容器に入れて密閉する。343Kに加温してCuSの析出反応を促進させるが，この際1～2時間ごとにポリ容器全体を振盪し，硫黄粉末表面に均一にCuSを析出させた。

銅含有率0.5～13 wt% Cu（CuSにして0.8～19.6 wt%）の活性硫黄末を作製したが，空気透過法により測定した比表面積および粒子径はいずれの試料もそれぞれ1500cm^2/g及び20 μmで一定であった。またこれらの値は銅除去の実験の前後で有意の変化を示さなかった。

2．2．2　実験装置

装置は恒温水槽中に浸漬した容量2 dm^{3}の5ツ口丸型フラスコ，電位およびpH測定用の電極類，並びに電位計，pHメーターなどから構成されている。フラスコの中央の口にはガラス製撹拌羽根を装着し，約800 rpmで撹拌を行なった。他の口にはそれぞれ電極，温度計，冷却管，アルゴンガス入り口及びpH調節用の水酸化ナトリウム溶液の滴下口，サンプル採取口を取付けた。ガラス製撹拌羽根の下に長さ3 cm，直径1 mmの白金線（回転白金電極）を取付け，飽和カロメル電極（SCE）を参照電極として懸濁電位を測定した。またpHの測定にはガラス電極を用いた。なお以下では，懸濁電位はSCE基準の読み取り値をそのまま用いた。

2．2．3　実験方法

本実験の目的の1つは活性硫黄末による酸性溶液中の銅の除去反応の廃水処理への応用であり，このためには銅の除去限界を知る必要がある。そこで，まず回分法による実験を行い銅の除去限界について検討し，その結果に基づいて銅濃度を一定に保ったままで反応させる定濃度法の実験を行った。

(1)　回分法による銅の除去

試験液1 dm^{3}を含む反応容器を恒温水槽中に浸漬し，所定の温度に昇温した後，H_2SO_4によりpHを所定の値に調節する。溶存酸素を除去するため液中に予め，アルゴンガスを500cm^3/minで3時間以上吹き込み，銅の除去開始後は液表面に吹付けた。

所定の温度及びpHに調節した溶液に，200 gの活性硫黄末を添加し，温度及びpHが一定になったことを確認したのち実験を開始した。硫酸銅を所定量投入した時点を実験開始時間とし，以後適当な時間間隔で分析用溶液を採取し，液中のCu濃度を原子吸光光度法で定量した。

銅の除去反応の進行に伴い溶液のpHが低下することが認められたので，pHメーターに接続したコントローラーによりNaOH溶液を添加して試験液のpH値を一定に保持した。

実験は主として硫酸塩系(Na_2SO_4-H_2SO_4-$CuSO_4$)溶液を用いて行った。標準的な実験条件並びに実験条件の変化の範囲を表に示す。また一部の実験では実験開始時に硫酸根を含まない塩化物系($NaCl$-HCl-$CuCl_2$)溶液を用いた。実験条件は硫酸塩系溶液の標準実験条件と同一である。塩化物系溶液を用いた実験では，反応中に生成した可溶性の硫黄化学種の分析をICP発光分光分析法により行った。

(2)　定濃度法による銅の除去

実験装置は回分法の場合とほぼ同じであるが，銅の除去反応中の懸濁電位（すなわち銅濃度）が一定に保

たれるように，試験液中にCu濃厚溶液を添加した。

実験は硫酸塩系溶液を用いて標準実験条件で行なった。懸濁電位の設定値に対応するCu濃度より若干高い濃度の溶液を用いて銅の除去反応を開始する。反応の進行に伴い液中のCu濃度が低下し，懸濁電位が設定値に到達し，Cu濃厚溶液の添加が開始した時刻を時間0とし，以後適当な時間間隔でCu濃厚溶液の添加量を読取り記録した。

表　硫酸塩系溶液を用いた回分法による実験条件

			標準条件	実験範囲
活性硫黄末	使用量	(g)	200	——
	銅含有率	(wt%)	1	0.5~13
	比表面積	(cm^2/g)	1500	——
試験液	液量	(dm^3)	1.3	——
	銅初濃度	(mg/dm^3)	100	20~1000
	硫酸ナトリウム	(mol/dm^3)	0.5	——
	pH		3.5	1~5.5
	温度	(℃)	90	90~30

2．3　実験結果

2．3．1　回分法による銅の除去反応の実験結果

(1)　銅除去反応の経過

例として，pHを4.50とした以外は標準実験条件で行った硫酸塩系溶液での実験及びpHを3.48に設定し行った塩化物系溶液での実験の経過を**図1**に示す。後者ではＩＣＰ発光分光分析法により分析した可溶性硫黄の濃度を，図中に併せて示した。

図1からわかるように硫酸塩系においては，Cuの除去速度は反応の進行とともに次第に減少した。一方塩化物系では，Cu濃度は時間とともにほぼ直線的に減少し一定のCu除去速度を示すが，5mg/dm^3以下になると除去速度が減少した。Cu濃度は硫酸塩系では約3時間で，塩化物系でも3時間30分でいずれも0.2mg/dm^3以下に減少した。

懸濁電位はいずれの系においても反応開始後ほぼ直線的に減少するが，Cu濃度が約10mg/dm^3以下になると急速に低下した。また同じCu濃度で比較すると，塩化物系の方が硫酸塩系の懸濁電位よりも0.035~0.050V高かった。塩化物系の実験においては0.16V付近に懸濁電位の停滞部が認められたが，硫酸塩系の実験ではいずれの場合にも全く認められなかった。

図1(b)において，実験開始時に既に15mg/dm^3のSO_4^{2-}の存在が認められるが，これは実験に用いた試薬に由来するものと思われる。SO_4^{2-}生成量はCuの除去反応の進行とともにほぼ直線的に増大するが，Cu除去反応の終了直前にSO_4^{2-}濃度が鋭いピークを示した。これは塩化物系のpH2.0の実験においても認められた。

(2)　銅除去速度に及ぼすpHの影響

図2は標準実験条件下においてpHを変化させCuの除去実験を行なった結果を縦軸にCu濃度の対数を横軸に時間を取ってプロットしたものである。図中のCu除去曲線はいずれも湾曲した曲線で表わされ，反応の初期の各曲線の勾配は緩やかで1次反応で近似できるが，Cu濃度が20~30mg/d m^3付近よりその勾配は急になる。

最終的にpH0.93の結果を除き，その他はいずれのpHにおいてもCu濃度は0.2mg/dm^3以下に減少する。こ

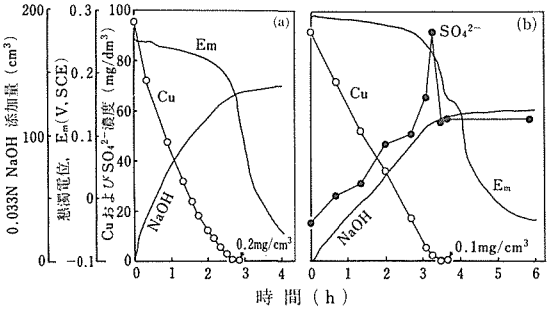


図1　回分法による活性硫黄末を用いた脱銅実験の経過
(a)硫酸塩系溶液使用，(b)塩化物系溶液使用

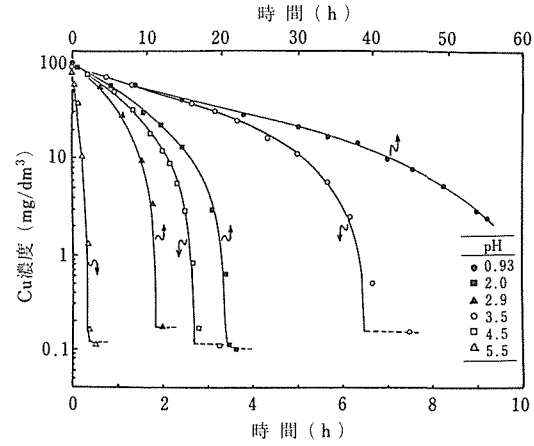


図2　銅除去に及ぼすpHの影響

の値はいずれも排水基準の3 mg/dm³と比べて充分に低い。なお，温度を303K～343Kの間で変化させて行った実験を除いて，すべての実験においてCu濃度は0.2mg/dm³以下にすることができた。

(3) 銅除去速度に及ぼす銅初濃度の影響

前節において述べたように活性硫黄末による酸性水溶液からのCuの除去速度は反応の進行に伴い減少することが認められた。この原因として液中のCu濃度が反応の進行に伴い減少したことが考えられる。そこでCu除去速度に及ぼすCu濃度の影響を調べるために，標準実験条件においてCu初濃度を19.6～926mg/dm³の範囲で変化させて実験を行った。

銅除去曲線は，図2の曲線と同じ傾向を示し，反応初期は1次反応で近似できる。同じ時間における銅の除去速度はCu初濃度が大きい程大きく，またCu濃度が同じであっても，Cu初濃度が大きい程Cuの除去速度は早いことがわかった。

(4) 銅除去速度に及ぼす温度の影響

標準実験条件で温度を363K，343K，323K及び303Kの4水準で変化させCuの除去実験を行なった。Cuの除去速度は温度の低下と共に急速に減少し，30℃においては，処理時間45時間で93mg/dm³から82mg/dm³までしか除去されなかった。

(5) 銅除去速度に及ぼす活性硫黄末中の銅含有率の影響

標準実験条件においてCu含有率0.5～13wt%の各種活性硫黄末を用いてCuの除去実験を行なった。得られたCuの除去曲線の形は図2に示したものとほぼ同一で，回分法による実験ではすべて同じ傾向を示した。

Cuの除去速度は活性硫黄末中のCu含有率が高くなるほど早くなった。例えば，Cu含有率0.5wt%の活性硫黄末を用いた実験では液中のCu濃度が0.2mg/dm³になるのに29時間を要するが，13wt%のものを用いた場合には1時間35分で0.14mg/dm³となった。

2．3．2 定濃度法による実験結果

定濃度法の実験結果を**図3**に示した。図の縦軸は懸濁電位を一定に保つために加えられたCu量であり，図中の直線の勾配は大体Cuの除去速度（g/h）に相当するが，その速度はNo.6を除き液中のCu濃度が高くなるほど早くなる。

図中に示した如く定濃度法の実験は，懸濁電位の設定値を0.214～0.278Vとして行なった。それぞれの懸濁電位に対応して液中のCu濃度は15～791mg/dm³でほぼ一定に保たれた。

図中の線は，No.4を除きほぼ直線となり，Cuはほぼ一定の速度で除去されることがわかる。

2．4 考 察

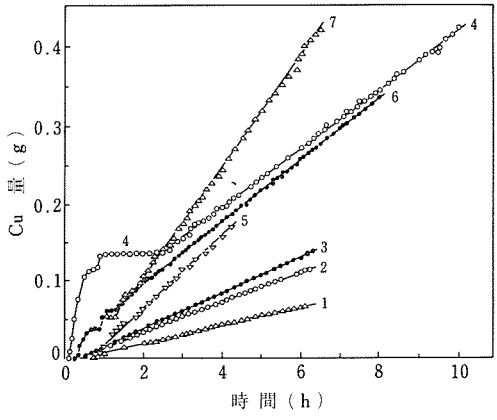
2．4．1 硫黄の不均化反応

活性硫黄末によるCu除去反応にてCuは硫化物として除去される。このときの生成硫化物はCuSであり，その析出反応は363Kにおいて(1)式で，電位式は(1')式で表わされる。

$$Cu^{2+} + S + 2e = CuS \quad \cdots\cdots (1)$$

$$E_{SCE} = 0.386 + 0.037\log(Cu^{2+}) \quad \cdots\cdots (1')$$

ここでE_{SCE}はSCE基準の電位，（ ）はmol/dm³単位の濃度を表わす。電位式の計算は矢沢らのデータ[3]を用いておこなった。(1)式はCuイオンの還元反応であり，これに対応する酸化反応が同時に進行する必要がある。すなわち，硫黄の一部がアノード反応により酸化され，ここで生成した電子が(1)式のカソード反応により消費される，硫黄の不均化反応が起こっていると考えられる。



No.	1	2	3	4	5	6	7
Cu濃度(mg/dm³)	15	29	64	92	273	309	791
懸濁電位(V.SCE)	0.214	0.230	0.240	0.250	0.262	0.265	0.278

図3 定濃度法の実験におけるCu添加量の変化

アノード反応生成物としては種々の安定／準安定な硫黄の酸化化学種が考えられるが，仮に安定な酸化化学種であるHSO_4^-/SO_4^{2-}の生成を仮定すると，アノード反応は次の(2)または(3)式，その電位式は(2')または(3')式となる。

$$S + 4H_2O = HSO_4^- + 7H^+ + 6e \quad \cdots\cdots (2)$$

$$E_{SCE} = 0.313 - 0.086pH + 0.012\log(HSO_4^-) \quad (2')$$

$$S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \quad \cdots\cdots(3)$$
$$E_{SCE} = 0.351 - 0.099pH + 0.012\log(SO_4^{2-}) \quad \cdots(3')$$

低pHでは(2)式，高pHでは(3)式の反応がそれぞれ起こり，その境界pHは363Kでは3.2である。アノード反応生成物としてSO_4^{2-}を仮定すると，全反応式は(1)および(3)式を組み合わせて得られる(4)式となる。

$$3Cu^{2+} + 4S + 4H_2O = 3CuS + SO_4^{2-} + 8H^+ \quad \cdots\cdots(4)$$

(4)式の反応ではpHを一定に保つためにはアルカリを加える必要があるが，除去されたCu^{2+}と添加アルカリ量より求めた生成H^+のモル比は0.49～0.37となり，(4)式の3／8とほぼ一致した。塩化物系溶液を用いた実験におけるSO_4^{2-}生成量とCu^{2+}除去量のモル比は0.302～0.333で(4)式の0.333とほぼ一致する。

硫酸塩系溶液を用いた脱銅実験において，液中のCu濃度C（mol/dm^3）と懸濁電位E_mの間には，Cuが0.4 mg/dm^{3}以上でpHに無関係に(5)式の関係が認められた。

$$E_m = 0.347 + 0.034 \log C \quad \cdots\cdots(5)$$

(5)式はほぼ(1)式と対応しており，CuSの析出反応はCu^{2+}/CuSの平衡に近い状態で進行すると考えられる。すなわち，(1)式のカソード反応は迅速で(2)式又は(3)式のアノード反応が律速と考えられる。

2．4．2　銅除去の速度式

定濃度法による実験結果について縦軸をCu除去速度，横軸をCu濃度（懸濁電位）にして両対数表示し**図4**に示す。図からわかるようにCu除去速度とCu濃度C（mg/dm^3）の間には直線関係があり，次式で表わされる。

$$-\frac{dC}{dt} = -kC^{0.40} \quad \cdots\cdots(6)$$

ただしkは見掛けの反応速度定数である。Cu初濃度をC_0として(6)式を積分すると(7)式を得る。

$$C_0^{0.60} - C^{0.60} = 0.60kt \quad \cdots\cdots(7)$$

(7)式を用いて回分法による脱銅の速度を解析してkに及ぼす各種因子の影響を調べたところ次のような結果を得た。

(i)　kのpH依存性はそれぞれのpH範囲で次の(8)～(10)式で表わされる。

$$pH < 1 \qquad k = 1.58\times10^{-4}[H^+]^{-1} \quad \cdots\cdots(8)$$
$$1 < pH < 5 \qquad k = 0.249[H^+]^{-0.32} \quad \cdots\cdots(9)$$
$$pH > 5 \qquad k = 3.16\times10^{-2}[H^+]^{-1} \quad \cdots\cdots(10)$$

(ii)　kの初濃度依存性は次式で表わされる。

$$k = 0.487\,C_0^{0.47} \quad \cdots\cdots(11)$$

(iii)　見掛けの活性化エネルギーは343K～363Kでは125kJ/mol，343K以下では37kJ/molであった。

(iv)　活性硫黄末中の銅含有率，[%Cu]の影響は次式で表わされる。

$$[\%Cu] > 1 \qquad k = 3.3[\%Cu]^{0.5} \quad \cdots\cdots(12)$$
$$[\%Cu] < 1 \qquad k = 3.3[\%Cu]^{2} \quad \cdots\cdots(13)$$

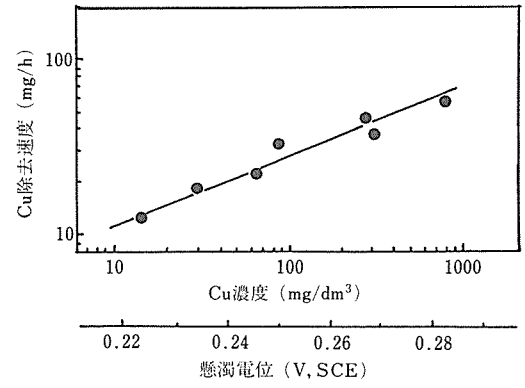


図4　定濃度法の実験における銅除去速度と銅濃度（懸濁電位）の関係

2．4．3　懸濁系の反応の電気化学的検討

Cu除去の速度式(6)式と，懸濁電位とCu濃度の関係式(5)式を組み合わせると(14)式が得られる。

$$E_m = a + 0.085\log|dC/dt| \quad \cdots\cdots(14)$$

ここでaは定数である。(14)式における反応速度はアノード反応が律速であり，電流密度に書き換えることができる。$|dC/dt|$を電流密度iで置き換えると(14)式はターフェル式となる。

懸濁系における電流密度として単位時間当たりに反応に関与した電子数を粒子全表面積で割った値と仮定する。上記の仮定を採用した場合に実際にターフェル式が成立するかを調べたのが**図5**である[4]。

図中の点は銅濃度の分析値より間接的に求めたもので，各pHごとに勾配83mVの直線になる。電極反応の理論より導かれる勾配の74mVとほぼ一致し，上記の仮

定により懸濁系においてもターフェル式が成立することを示し，電極反応の理論が適用できることを示唆する。

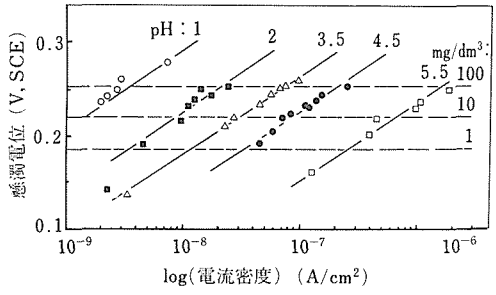


図5　活性硫黄末による脱銅実験における懸濁電位と粒子表面の電流密度との関係

2．5　小　括

表面に硫酸銅を数%～十数%析出させた活性硫黄末を，銅を含む酸性溶液中に懸濁させたところ，液中の銅は不均化反応により活性硫黄末の表面に硫化銅として析出除去され，その除去下限は1 mg/dm³ 以下であることがわかった。この銅除去速度に及ぼすpH，銅初濃度，温度及び活性硫黄末中の銅含有率の影響を調べた。更にその速度について電気化学的な検討を加えた結果，通常の電極反応の速度に適用されるターフェルの成が成立していることがわかった。

3　廃液中のセレンの除去および回収

3．1　緒　言

通常廃液中のセレンは亜セレン酸根の形で溶存していることが多いので，本報では亜セレン酸溶液中のセレンの除去および回収についてのみ研究した。セレン濃度にして0.1mol/dm³ の比較的高い濃度の廃液については，亜硫酸ナトリウムを用いた還元反応により不溶性の単体セレンとして除去および回収することとした。また100mg/dm³以下の微量のセレンについては，水酸化第二鉄へ吸着させることによる除去処理，および処理後の沈殿を加熱分解することによって二酸化セレンとして回収する方法を検討した。

3．2　亜硫酸ナトリウムによるセレンの除去および回収

3．2．1　実験方法

試験液は0.1mol/dm³ のH_2SeO_3（Se(Ⅳ)と記す）を含む0.5あるいは3 mol/dm³ のH_2SO_4溶液，或いは0.5 mol/dm³ のNa_2SO_4溶液で，その0.8dm³を内容積1dm³のセパラブル・フラスコに取り，アルゴンガスで溶存酸素を除去しながら，313Kに加温した後，溶液の電位が一定になるようにNa_2SO_3溶液の滴下量を電磁弁でコントロールしつつ，Se(Ⅳ)を還元した。還元反応が進行するに従い赤褐色の沈殿が生成した。X線および化学分析によってこの沈殿は単体Seであることが分かった。

実験中は適宜10cm³ずつ試料をサンプリングし，残存Se(Ⅳ)量を沃素滴定法により求めた。Na_2SO_3溶液の添加量とSe(Ⅳ)の減少量とはSe濃度が0.01mol/dm³ 以下になるまで定量的に比例していた。

3．2．2　実験結果および考察

図6は還元反応の進行の一例を3 mol/dm³ H_2SO_4溶液の場合について示したもので，Se(Ⅳ)の減少速度は，初期に大きく次第に遅くなって最終的にほぼ一定の濃度で零になった。一般に設定電位が低いほど反応速度は大きく，最終残存濃度は小さかった。この傾向は0.5 mol/dm³ H_2SO_4或いはNa_2SO_4溶液の場合も同様である。0.55Vにおける例のように，一般に反応量がわずかで比較的短時間のうちに反応が終了する場合は，誤差も大きく，以下の反応の解析は困難であり省略した。

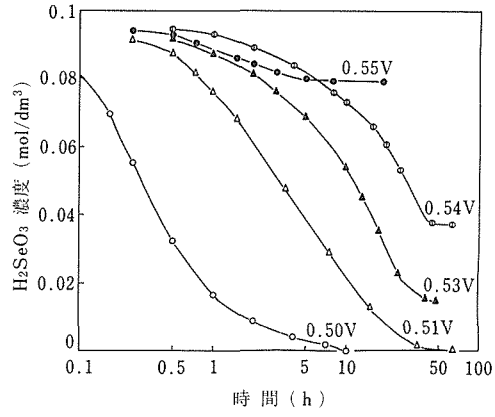


図6　$NaSO_3$溶液によるSe(Ⅳ)の還元挙動
0.1mol/dm³ Se(Ⅳ)＋3 mol/dm³ H_2SO_4, 313K

反応の様子を解析するため，Se(Ⅳ)の反応率をαとして未反応のSe(Ⅳ)量$(1-\alpha)$の対数と時間の関係を求めた。その一例は**図7**に示すようで，反応速度は以下の式で表わされるような2つの直線で示された。

$$-\ln(1-\alpha)=k_i t \quad \cdots\cdots(15)$$

ここでk_iは一次反応の速度定数で添え字は反応の第1

段k_1および第2段k_2を示す。他のH_2SO_4濃度やNa_2SO_4溶液の場合にも同様な直線で表わすことができた。

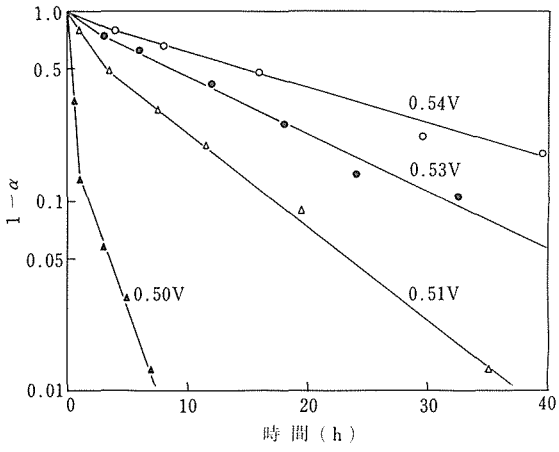


図7　Na_2SO_3溶液によるSe(Ⅳ)の還元反応速度
0.1mol/dm³ Se(Ⅳ)＋3 mol/dm³ H_2SO_4, 313K

(15)式より求めた速度定数と電位の関係は図8に示したようで，第1段，第2段の反応の双方ともそれぞれある臨界電位以上では，電位と速度定数の間に直線関係があり，かつその勾配はそれぞれのステップで共存する酸や塩の種類の濃度によらず一定で，設定電位をE_mとすると以下の関係が得られる。

$$\text{第1段：}E_m = E_1 + 0.0036\log k_1 \quad \cdots\cdots(16)$$

$$\text{第2段：}E_m = E_2 + 0.0072\log k_2 \quad \cdots\cdots(17)$$

E_1，E_2は溶液の種類によって異なるが，pHの高いほど大きな値になるものと思われる。この式を整理すると次式が得られる。

$$\text{第1段：}k_1 = \exp\left\{-1.72\frac{F}{RT}(E_0 - E_m)\right\} \quad \cdots\cdots(18)$$

$$\text{第2段：}k_2 = \exp\left\{-0.86\frac{F}{RT}(E_0 - E_m)\right\} \quad \cdots\cdots(19)$$

係数の−1.72および−0.86のところは，通常−1.0〜−0.5になるが，(18)式の値はそれよりも小さく，さらに高次の反応を考えなければならないものと思われる。

図8の破線で示した電位域では反応速度は急に大きくなりその原因は明らかではないが，半導体電極を用いた電極反応では同様な急激な反応増加が起こる現象が知られており，何等かの関連があるものと思われる。

図9に反応終了時の残存Se(Ⅳ)濃度と設定電位の関係を示した。実線の電位の範囲では残存濃度の対数と電位の間に直線関係が得られたが，H_2SO_4溶液中ではそれ以下，すなわち上述の反応速度の増加の起こる電位ではその直線から予想される量よりも小さな残存濃度となり，Na_2SO_4溶液中では残存濃度は0.05mol/dm³付近ではほぼ一定になった。残存濃度が10mg/dm³

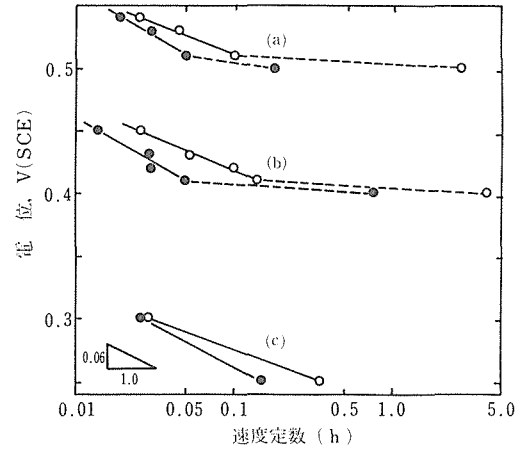


図8　Se(Ⅳ)の還元反応速度におよぼす電位の影響
0.1mol/dm³ Se(Ⅳ)＋{(a) 3 mol/dm³ H_2SO_4/(b)0.5mol/dm³ H_2SO_4/(c)0.5mol/dm³ Na_2SO_4}, 313K
○k_1, ●k_2

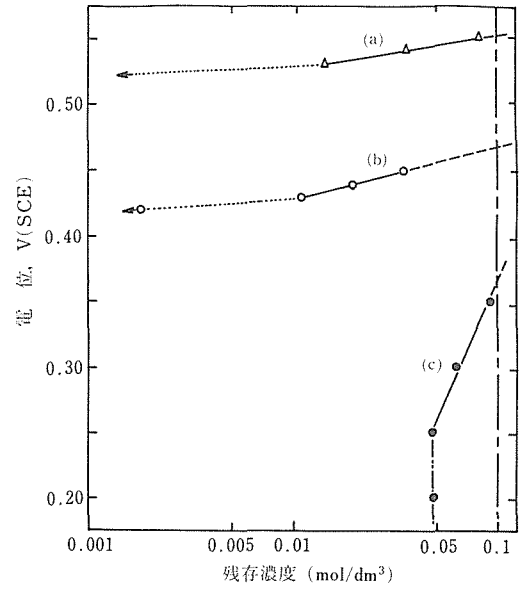


図9　反応終了時の残存Se(Ⅳ)濃度と電位の関係
0.1mol/dm³ Se(Ⅳ)＋{(a) 3 mol/dm³ H_2SO_4/(b)0.5mol/dm³ H_2SO_4/(c)0.5mol/dm³ Na_2SO_4}, 313K

以下になったのは，3および0.5mol/dm³ H_2SO_4 溶液中の場合でそれぞれ0.51および0.40Vの設定電位の時であった。これらの電位では反応速度も大きいので，この条件は比較的高い濃度のSe(Ⅳ)廃液を処理し，単体Seとして回収するのに適しているものと思われる。

Na_2SO_4 溶液中では残存濃度が0.05mol/dm³ 以下には下がらず，酸を加えて酸性にしなければ廃水処理は困難である。

実線を外挿し，Se(Ⅳ)濃度にして0.1mol/dm³ に相当する電位とpHの関係を示したのが**図10**の○であり，その濃度のSe(Ⅳ)が還元反応を起こす電位である。実線は文献の値[5]にSe(Ⅳ)濃度を0.1mol/dm³ として図の下に示した式より求めた平衡電位であり，(a)式の値はほぼ実験値と一致している。●は十分速い反応速度でSe(Ⅳ)の残存濃度が10mg/dm³以下になった電位を示している。従ってpHが0.2以下であれば(a)式より約50mV低い電位で還元反応を行なわせることにより残存濃度を10mg/dm³ 以下に下げることができると考えられる。

(b)式はSe(Ⅳ)が危険なH_2Seに還元される電位を示しているが，単体Seへの還元電位より300mV以上離れており，本実験におけるような定電位還元法によれば十分に危険は避けられるものと考えられる。実際，全実験を通してH_2Seの発生は認められなかった。

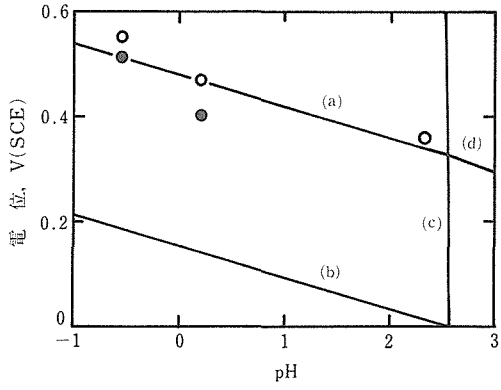


図10　0.1mol/dm³ Se(Ⅳ)溶液の電位-pH図
○測定値，●10mg/dm³以下に残存Se濃度を下げることの出来た電位
(a) $Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e$
(b) $H_2Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 6H^+ + 6e$
(c) $H_2SeO_3 = HSeO_3^- + H^+$
(d) $Se + 3H_2O = HSeO_3^- + 5H^+ + 4e$

3．3　水酸化第二鉄によるセレンの除去および回収

3．3．1　実験方法

3．3．1．1　セレンの除去

実験はSe(Ⅳ)の濃度にして100mg/dm³のH_2SeO_3，鉄の濃度にして1000mg/dm³の$FeCl_3$(Fe(Ⅲ)と記す)を含む溶液1 dm³に1 mol/dm³のNaOH溶液を少量加えてpHを上げ，30分後10～25cm³の分析用試料を採取し，更にpHを上げ，30分後，再び試料を採取するという方法を繰り返し，pHと残存Se(Ⅳ)量との関係を調べた。また，Se(Ⅳ)の除去におよぼす中性塩の影響を調べた実験では，0.1～1 mol/dm³のNa_2SO_4を試料に加えた。温度は293および313Kで，実験中はマグネチック・スターラーで常に液を撹はんし，また液のpH，電位および温度をガラス電極，銀・塩化銀電極および白金電極で測定した。分析用試料は通常No.1のろ紙でろ過後，0.8μmのメンブランフィルターで再ろ過してから，$NaBH_4$によるH_2Se発生を用いた原子吸光法でSe(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)の分析を行なったが，pH4.5以下の試料のろ過性は悪く，メンブランフィルターによるろ過の前にNo.5A，5B，5Cのろ紙によるろ過を適宜行なった。なお，今回の実験では，Se(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)の分析限界はそれぞれ0.01および0.1mg/dm³である。

3．3．1．2　Se(Ⅳ)：Fe(Ⅲ)初濃度比の影響

Se(Ⅳ)濃度にして0.37～8 g/dm³，Fe(Ⅲ)濃度にして1～20g/dm³の種々の濃度比の溶液各50cm³を313 Kに保ち，ガラス棒で撹はんしながら1mol/dm³ NaOHあるいはNH_4OH溶液でpH5.1～6.0に調節した後，No.5Cのろ紙でろ過し，ろ液中のSe(Ⅳ)濃度を沃素滴定法および原子吸光法により分析した。

3．3．1．3　セレンのアルカリ溶出および濃縮

100cm³の100mg/dm³ Se(Ⅳ)溶液を入れたビーカー5個を用意し，その第1のビーカーに100g/dm³のFe(Ⅲ)溶液を1 cm³加え，1mol/dm³ NaOH溶液でpH5.1にした後，5分撹はんしてからろ過した。沈殿は溶出液(はじめは80cm³の純水)に入れ，5mol/dm³のNaOH溶液を加えてpHを12.0に調節して5分間撹はんし，ろ過後少量の水で洗浄してから，第2のビーカーに入れ，この沈殿を用いて以後同様の吸着・溶出操作を繰り返し，$Fe(OH)_3$の再使用およびSe(Ⅳ)の濃縮の可能性を調べた。ろ紙はNo.5Cを用い，温度は293Kとした。ろ紙に付いた沈殿を落とすのにも少量の水を用いた。洗浄水は溶出液に加え，そこから0.1cm³の分析用試料を採取した。

3．3．1．4　熱分解によるセレンの回収

$Fe(OH)_3$に吸着されたSe(Ⅳ)を回収するための基

礎実験として以下の要領で$Fe_2(SeO_3)_3$試料をつくり，熱分解実験を行なった。0.2dm³の0.1mol/dm³ $FeCl_3$溶液に0.3dm³の0.1mol/dm³ H_2SeO_3溶液を加え，pH3.5まで1 mol/dm³ NaOH溶液で中和した後，傾しゃを繰り返して沈殿をよく洗浄し，上澄み液がpH5.0になったところでろ過・洗浄して風乾し，シリカゲル・デシケータ中に4週間放置した。化学分析の結果，この試料は$Fe_2(SeO_3)_3$が94.6%で，残りは水分であると考えられる。X線回折では無定形であることが確認された。

熱分解実験では，0.1063 gの試料を熱天秤に載せ，微量のアルゴン・ガスを流しながら10K/minの昇温速度で重量変化を測定した。

3．3．2　実験結果および考察

3．3．2．1　セレンの除去

[pHの影響] 313および293Kにおける中性塩を加えない場合のろ液中のSe(Ⅳ)濃度を図11に示した。両者ともおよそpH3.9まではpHを上げるに従いSe(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)濃度は急激に低下し，それ以上では分析限界以下になった。しかし，313Kの場合にはpH5.7，293Kの場合にはpH6.0を越えると，Fe(Ⅲ)濃度は増加しないが，Se(Ⅳ)濃度は急激に増加し始めた。規制値0.1mg/dm³は313KではpH3.6～6.9で，293KではpH3.7～7.6の範囲でクリアできた。

[中性塩の影響] 実際のSe(Ⅳ)廃水中には種々の塩が共存していると考えられるので，中性塩としてNa_2SO_4が共存した場合のSe(Ⅳ)の除去におよぼす影響を調べた。その結果の一例を図11に併せて示した。Na_2SO_4濃度が0.2および1mol/dm³のいずれもほぼ同じ傾向を示し，どちらも残存Se(Ⅳ)濃度は0.1mg/dm³以下にならなかった。

そこで，Se(Ⅳ)の初濃度を下げてpH5.0～5.5で処理した結果を図12(293K)に示した。293KではNa_2SO_4の共存がなければ270mg/dm³までのSe(Ⅳ)を処理可能で，また0.5mol/dm³以下のNa_2SO_4が共存していても40mg/dm³以下のSe(Ⅳ)廃液の処理が可能である。

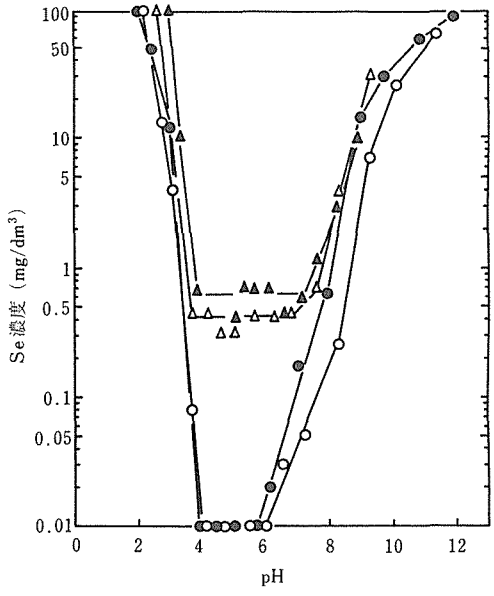


図11　Fe(OH)₃によるSe(Ⅳ)除去におよぼすpHおよびNa_2SO_4共存の影響(313K)
○ 100 mg/dm³ Se(Ⅳ)溶液(293K)
● 100 mg/dm³ Se(Ⅳ)溶液
△ 100 mg/dm³ Se(Ⅳ)+0.2mol/dm³Na_2SO_4
▲ 100 mg/dm³ Se(Ⅳ)+1 mol/dm³Na_2SO_4

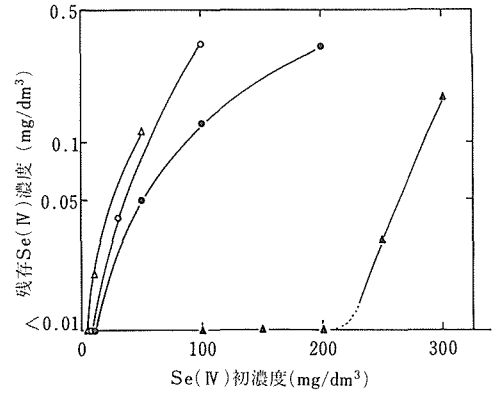


図12　Fe(OH)₃によるSe(Ⅳ)除去におよぼすNa_2SO_4共存の影響(293K)
▲ 100mg/dm³ Se(Ⅳ)
● 100mg/dm³ Se(Ⅳ)+0.1 mol/dm³Na_2SO_4
○ 100mg/dm³ Se(Ⅳ)+0.2 mol/dm³Na_2SO_4
△ 100mg/dm³ Se(Ⅳ)+0.5 mol/dm³Na_2SO_4

3．3．2．2　Se(Ⅳ)：Fe(Ⅲ)初濃度比の影響

Se(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)の初濃度の種々の組み合わせの溶液を1 mol/dm³ NaOH或いはNH_4OH溶液で中和処理した尾液中のSe(Ⅳ)濃度を求め，Se(Ⅳ):Fe(Ⅲ)初濃度比で整理した結果は図13のようで，残存Se(Ⅳ)濃度(mg/dm³)をR_{se}，Se(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)初濃度(g/dm³)をそれぞれ(Se)，(Fe)とするとNaOHおよびNH_4OHの中和剤の種類によらず，以下の関係が得られた。

$$R_{se}^{1/3} = 3.9\,\frac{(Se)}{(Fe)} \quad \cdots\cdots(20)$$

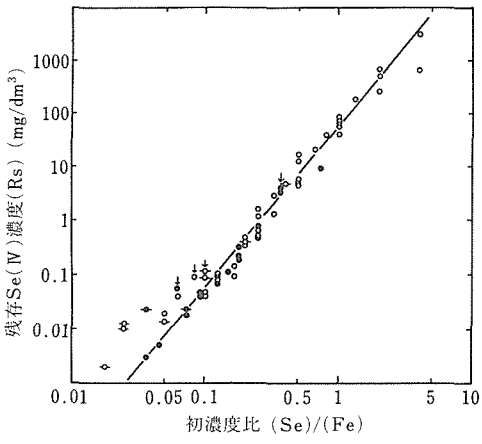


図13 残存Se(Ⅳ)濃度と初期(Se)/(Fe)濃度比の関係

ただし，(Fe)が20g/dm³の場合（図中の記号に横棒を付けたもの），初濃度比が小さいところで直線から上方へはずれているが，これはFe(OH)₃の生成量が多過ぎて，溶液の撹はんが不十分であり，局部的にpHの高い部分ができて，Se(Ⅳ)の再溶解をまねいたものと考えられる。また，pHが5.6以上の場合にも同様のことが起きやすく，直線より上方へはずれたもの（矢印を付した）があった。

NH_4OHで中和した場合(●)にはNaOHでの場合(○)よりも直線への回帰が良く，かつ，残存Se(Ⅳ)濃度を0.01mg/dm³以下に下げることができた。塩基度の小さいアルカリを使用した方が，局部的なpHの上昇が起こりにくく，残存Se(Ⅳ)濃度を低くできたものと考えられる。従って溶液の撹はん速度の大きい方が残存Se(Ⅳ)濃度をより下げられると考えられるが，本実験と図11の同一条件の実験結果を比較した場合，残存Se(Ⅳ)濃度は図11の方が低かったのはやはり撹はんの影響と考えられる。

Freundlichの吸着式は，吸着剤単位質量当りの吸着された物質のモル数をa，溶質の濃度をCとすると，次式で表わされる。

$$a = \beta C^{1/n} \quad \cdots\cdots(21)$$

ここで，β，nは定数であり，1/nは吸着指数と呼ばれ，通常n＝1～5の範囲の値をとる。

本実験における吸着剤はFe(OH)₃であり，$FeCl_3$として加えられたFeはpH5.1～6.0の範囲ではほとんどFe(OH)₃になっていると考えられるから，吸着剤の量は(Fe)に，一方吸着量は(Se)－R_{se}に比例するので，溶質の量はR_{se}であるから(21)式から次式が導かれる。

$$\frac{(Se)-R_{se}}{(Fe)} = \beta' R_{se}^{1/n} \quad \cdots\cdots(22)$$

残存Se(Ⅳ)濃度の低いところでは(Se)≫R_{se}であるから，n＝3，β'＝3.9とすると(22)式より(20)式が得られ，Fe(OH)₃によるSe(Ⅳ)の除去作用はFreundlichの吸着式で説明できた。

3．3．2．3 セレンの濃縮

図11からアルカリ性溶液中ではSe(Ⅳ)の再溶解が起こることが明らかになったので，それを利用したSe(Ⅳ)の濃縮実験を行い，併せてFe(OH)₃の繰り返し使用の可能性を調べた。吸着処理後の液中および溶出液中の残存Se(Ⅳ)濃度を図14に示した。処理液中および溶出液中のSe(Ⅳ)濃度とも処理回数を増すことにより，4回までは濃度が増加した。処理液中のSe(Ⅳ)濃度を規制値以下に押さえることができたのは第1回の時だけではあったが，5回の繰り返し使用にもかかわらず，処理液中のSe(Ⅳ)濃度を最大で0.43mg/dm³と低く抑えることができた。溶出液中のSe(Ⅳ)濃度は1回繰り返すごとに約108mg/dm³ほど増加したが，5回目は増加量が減った。溶出液量は次第に増加するので，その影響か，あるいは溶出の限界なのかは明らかではない。

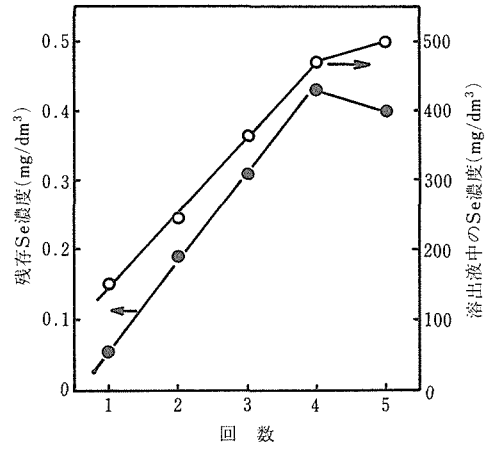


図14 Se(Ⅳ)のアルカリ溶出および濃縮

3．3．2．4 セレンの回収

Fe(OH)₃に吸着されたSe(Ⅳ)を回収することを目的として$Fe_2(SeO_3)_3$に相当する生成物を熱分解した結果は図15に示したようで，320K以上からゆっくりとした重量減少が認められたが，420～600Kではほとん

ど変化しなくなった。この初期の重量変化は主として水によるものであり，SeO_2も含まれている。600K以上で重量減少速度は急激に大きくなり，排気管には白色のSeO_2結晶が析出した。900K以上では重量変化は認められなくなった。熱分解残査は化学分析の結果，組成からFe_2O_3であると推定された。$Fe(OH)_3$に吸着したSe(Ⅳ)も600K以上に加熱することにより，SeO_2として回収できるものと考えられる。

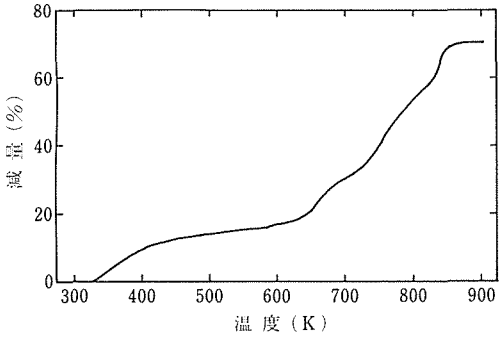


図15　$Fe_2(SeO_3)_3$の熱分解による重量減少

3．4　小　括

Na_2SO_3を用いた定電位還元法によるSe(Ⅳ)の処理実験を行ない，硫酸酸性溶液中では

$$Se + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e$$

の平衡電位より約50mV低い電位にて十分に速い反応速度で残存Se(Ⅳ)濃度を10mg/dm^{3}以下に下げることができた。この方法によれば，Se(Ⅳ)は単体のSeとして回収することができ，また危険なH_2Seの発生を避けることができる。しかしNa_2SO_4溶液にH_2SeO_3を加えた溶液については約0.05mol/dm^{3}以下にはSe(Ⅳ)濃度を下げることはできなかった。

$Fe(OH)_3$によるSe(Ⅳ)の吸着法では，共存塩がなければSe(Ⅳ)初濃度が100mg/dm^{3}の場合pH3.7-7.6(293K)，pH3.6-6.9(313K)の範囲で0.1mg/dm^{3}以下に残存Se(Ⅳ)濃度を下げることができた。Na_2SO_4が共存するとSe(Ⅳ)の除去作用は減少し，313Kでは0.2～1 mol/dm^{3}のNa_2SO_4の共存で0.1mg/dm^{3}以下に下げることはできなかったが，293Kでは0.5 mol/dm^{3}のNa_2SO_4が共存していても初期Se(Ⅳ)濃度が40mg/dm^{3}以下であれば0.1mg/dm^{3}以下にすることができた。

Se(Ⅳ)およびFe(Ⅲ)比を0.02～4まで変えて残存Se(Ⅳ)濃度Cとの関係を調べた結果，$Fe(OH)_3$へのSeの吸着量をaとすると

$$a = \beta C^{1/3}$$

で表わせるFreundlichの吸着式が得られた。

$Fe(OH)_3$に吸着したSe(Ⅳ)はアルカリ溶液で溶出することが可能で，これを利用してSe(Ⅳ)の濃縮を試みた。また$Fe_2(SeO_3)_3$試料の熱分解実験から600K以上に加熱することにより，SeO_2としてSe(Ⅳ)を回収することが可能であると考えられる。

参　考　文　献

1）小林幹彦，山田圭，亀谷博：日本鉱業会誌，101(1985)，482.
2）亀谷博，後藤建次郎，広瀬文雄：日本鉱業会誌，101(1985)313.
3）矢沢彬，江口元徳：湿式製錬と廃水処理，共立出版，(1975)，p.12.
4）亀谷博，小林幹彦，山田圭：日本鉱業会誌，101(1985)，725.
5）Pourbaix, M.: Atlas of Electrochem. Equilib. in Aqueous Solutions, Pergamon(1966).

研　究　発　表

（口頭）

1）Cu^{2+}を含む酸性硫黄懸濁液におけるCuS生成反応，亀谷博，小林幹彦，日本鉱業会，59.4.
2）硫酸酸性溶液中の亜セレン酸の還元速度におよぼす懸濁電位の影響，亀谷博，後藤建次郎，日本鉱業会，60.4.
3）$Fe(OH)_3$による酸性亜セレン酸液中のSeの除去，後藤建次郎，亀谷博，日本鉱業会，61.4.

（誌上）

1）活性硫黄末の湿式酸化による酸性溶液中の銅の除去，小林幹彦，山田圭，亀谷博，日本鉱業会誌，101(1985)，482.
2）単体硫黄の湿式酸化に関する電気化学的考察，亀谷博，小林幹彦，山田圭，日本鉱業会誌，101(1985)，725.

金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究

経常研究
製錬研究部
亀谷　博[*1]，新妻主計，加賀屋豊
昭和59年度～昭和60年度

要　約

本研究では^{35}Sを用いて鋼の柱状晶と等軸晶領域に濃縮する硫黄の濃度分布の形を，オートラジオグラフィによって調べた。その結果，柱状晶領域ではおおむね台形状の偏析を示し，等軸晶領域では三角形状の偏析を示していることが確認された。このことは全く新しい知見であってラジオアイソトープにより初めてわかったことである。

また，もう一つの研究では単体硫黄粒子Sの表面にCuS層を付着させた活性硫黄末による，銅のアンモニア性溶液からの脱銅反応はSの不均化反応を含み，チオン酸イオンなどが中間的に生成することが予想される。このため^{35}Sをトレーサーとしてこの反応を利用してチオン酸イオンなどの生成条件を明らかにすることを試みた。

測定方法として薄層ラジオクロマトグラフィ及びオートラジオグラフィを用いて，反応中に生成する硫黄酸化化学種の同定及び濃度を測定し，懸濁電位等との関係について検討した。

その結果，活性硫黄末による銅のアンモニア性溶液からの脱銅反応の前半でテトラチオン酸イオン($S_4O_6^{2-}$)，トリチオン酸イオン($S_3O_6^{2-}$)及びこれらイオンとCuとの錯化合物，反応後半において$S_3O_6^{2-}$とチオ硫酸イオン($S_2O_3^{2-}$)の存在を確認した。また反応を通じて硫酸イオン(SO_4^{2-})の存在は認められなかった。

1　凝固におけるミクロ偏析に関する研究[*2]

1．1　緒　言

鋳塊のマクロ偏析を把握するためにミクロ偏析の現象については古くから検討が試みられているが，未だこの両者の関連については明らかでない。しかも現在行われているような鋳造法を続ける限りマクロ及びミクロ偏析は避けられないのが現状である。偏析の問題を考える場合にはミクロ偏析の状態が基本となる。

本研究では^{35}Sを用いてオートラジオグラフィによってマンガンや硫黄の量の異なる鉄鋼材料の柱状晶や等軸晶領域に濃縮する硫黄の濃度分布の状態を調べた。

1．2　実験方法

試料は溶解してから加熱槽と冷却槽を組み合せた鋳型に鋳造し凝固させた。凝固後，試料を取り出しその断面を鏡面仕上げしてから洗浄し乾燥させた。乾燥後X線フィルムを用いてオートラジオグラフをとった。

現在の所属：[*1]東京理科大学

[*2] 本サブテーマは昭和61年度まで延長され，銅及び亜鉛の連続製錬に関する研究に変更。

試料の成分を表1に示し，そのオートラジオグラフを写真1に示した。これらのオートラジオグラフの柱状晶と等軸晶の鋳造組織を示すところを顕微鏡で拡大し撮影した。撮影したところの位置は写真1に矢印で示し，そのところを拡大した写真とその黒化濃度曲線の結果を図1から図7まで示した。

1．3　実験結果及び考察

図1は表1のNo.1の試料を直径15mmの円筒に鋳造したものを拡大したものである。同図の下の黒化濃度分布の形はいずれも三角形を示している。この図のもと

表1　試料の化学成分　（重量%）

試料	C	Si	Mn	S	Fe	^{35}S (μCi)
1	0.25	0.30	0.006	0.025	Balance	300 500
2	0.25	0.30	0.006	0.045	〃	300
3	0.25	0.30	0.006	0.060	〃	300
4	0.25	0.30	0.10	0.020	〃	500
5	0 25	0.30	0.15	0.030	〃	500

(100μCi＝3.7MBq)

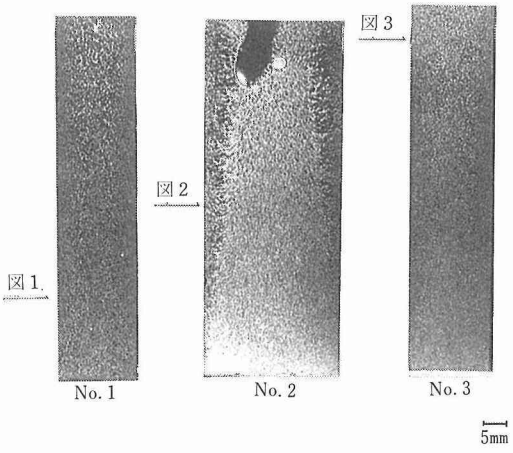


写真1　表1の試料のオートラジオグラフで図1から図7までの矢印で示したところを拡大した。
No.1は表1のNo.1の試料で内径15㎜の円筒に鋳造
No.2は表1のNo.1の試料で内径30㎜の円筒に鋳造
No.3は表1のNo.2の試料で内径15㎜の円筒に鋳造

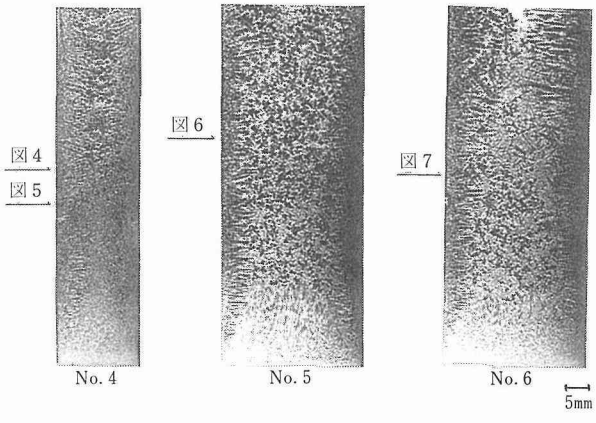


写真1　No.4は表1のNo.3の試料を内径15㎜の円筒に鋳造
No.5は表1のNo.4の試料を内径30㎜の円筒に鋳造
No.6は表1のNo.5の試料を内径30㎜の円筒に鋳造

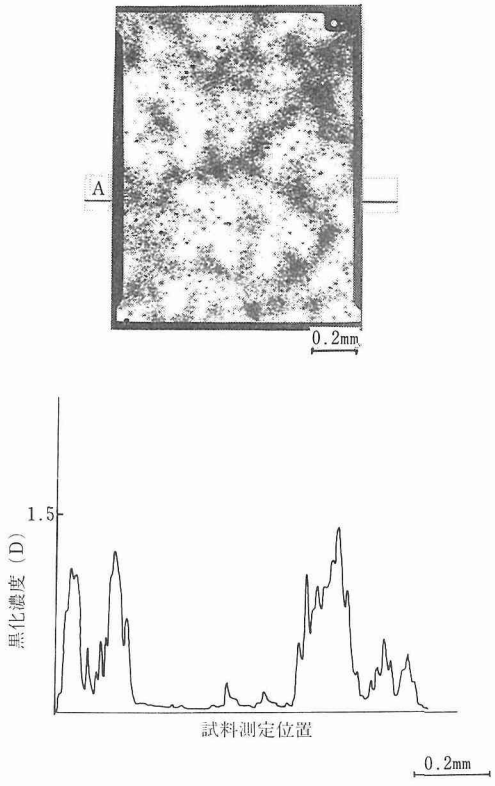


図1　写真：表1のNo.1の試料を内径15㎜の円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

の鋳造組織を写真1の No.1 で観察すると全体が等軸晶よりなっている。

図2は表1のNo.1の試料で図1と同じ成分のものであるが，これは直径30㎜の円筒に鋳造したものである。同図の下の黒化濃度の分布の形は台形を示している。これのもとの鋳造組織を写真1のNo.2のオートラジオグラフで観察すると，両側面から数珠状に柱状晶のようなものが成長していて柱状晶本来の形をしていない。

図3は表1のNo.2の試料を直径15㎜の円筒に鋳造したものを拡大したものである。図の下の黒化濃度分布の形は図1と同じように三角形を示している。これのもとの鋳造組織を写真1のNo.3で観察すると全体が等軸晶よりなっているものである。これは写真1のNo.1と同じである。

図4は表1のNo.3を直径15㎜の円筒に鋳造したものを拡大したもので，図の下の黒化濃度分布の形は先端のところは部分的に黒化濃度に高低が見られるが全般的に平均して見れば台形を示している。これのもとの鋳造組織を写真1のNo.4で観察すると両側面と下部から典型的な柱状晶の発達したものである。**図5**は同じ鋳造組織の別の位置を倍率を変えて拡大したときの写真と黒化濃度分布の形でこの分布の形は明らかに台形を示しているのがわかる。

図6は表1のNo.4を直径30㎜の円筒に鋳造したものを拡大したもので，図の下の黒化濃度分布の形はほ

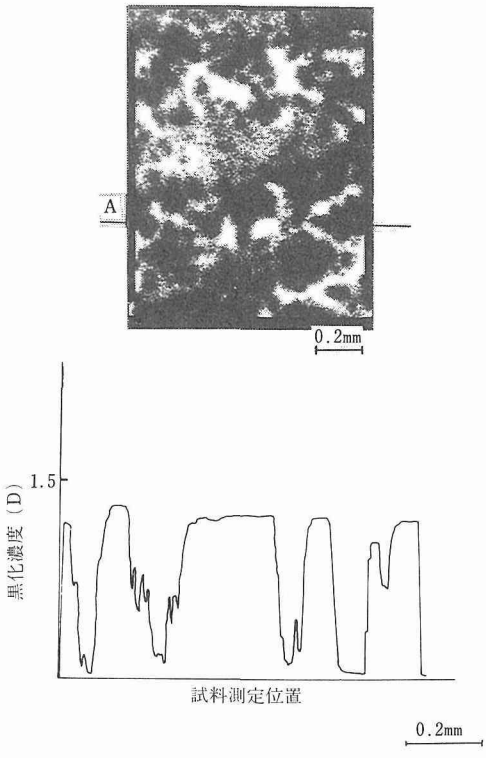


図2　写真：表1のNo.1の試料を内径30mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

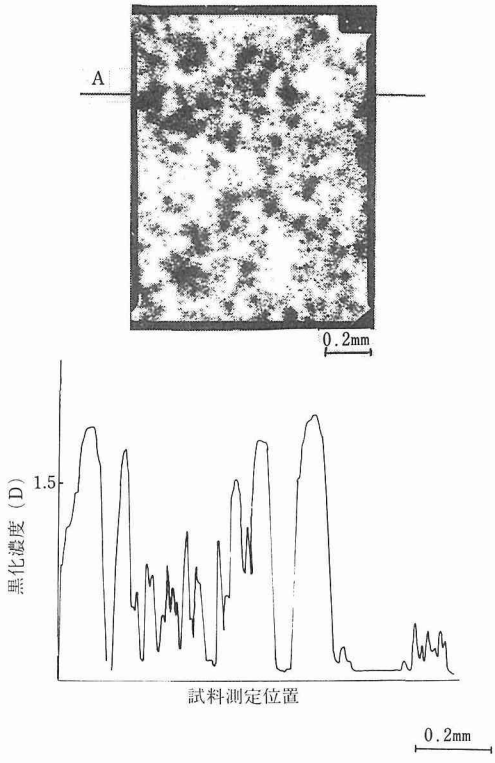


図3　写真：表1のNo.2の試料を内径15mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

とんど台形を示している。これのもとの鋳造組織を写真1のNo.5で観察すると両側面と下部から柱状晶がよく発達しているのがわかる。

図7は表1のNo.5を直径30mmの円筒に鋳造したもので，図の下の黒化濃度分布形は台形を示している。これのもとの鋳造組織を写真1のNo.6で観察すると両側面と下部から柱状晶がよく発達している。

先[1.2]に鉄鋼中の硫黄の偏折をオートラジオグラフィで詳細に調べた結果，偏析の状態はマンガンや硫黄の量に関係なく鋳造組織に著しく関係することを示した。いままで述べた本研究の結果，硫黄のミクロ偏析においてもその偏析の状態は，柱状晶や等軸晶によって異なることがわかった。

1．4　小　括

柱状晶と等軸晶領域に濃縮する硫黄の濃度分布の形を^{35}Sによるオートラジオグラフィで調べた結果，マンガンや硫黄の量に関係なく鋳造組織によって決ることがわかった。

すなわち柱状晶領域ではほぼ台形状の偏析を示し，等軸晶領域ではほぼ三角形状の偏析を示すことがわかった。殊に等軸晶領域に濃縮する硫黄の濃度分布が明らかにされたことは，いままで多くの見解が示されてきた等軸晶の生成機構についてなんらかの示唆を与えるものと考えられる。

2　硫黄の不均化反応に関する研究

2．1　緒　言

硫黄の酸性溶液中の反応において中間生成物として微量ではあるがポリチオン酸イオンの存在が認められ[3]，またアルカリ性溶液中の反応においても中間生成物としてチオ硫酸イオン，ポリチオン酸イオンの存在が認められている[4]。これらは本来，熱力学的には生成しない，または不安定なものとされている。これらが生成する要因の一つとして，Sの不均化反応が考えられる。これは，一つの反応において酸化・還元が同時に進行するもので，反応系は複雑なものとなる。

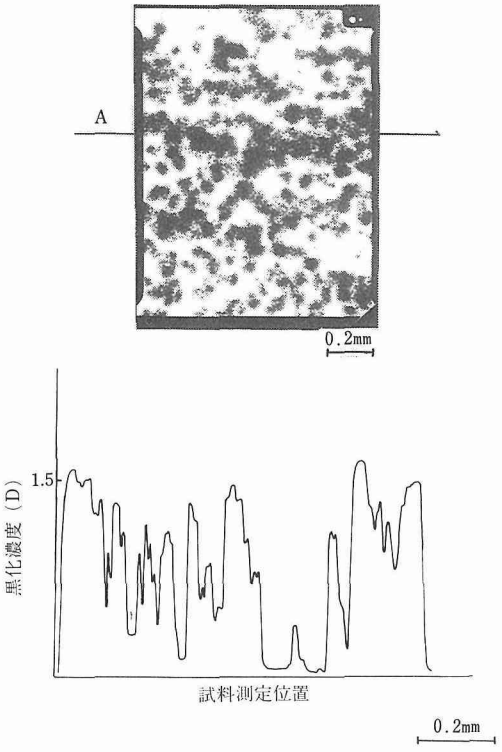


図4 写真：表1のNo.3の試料を内径15mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

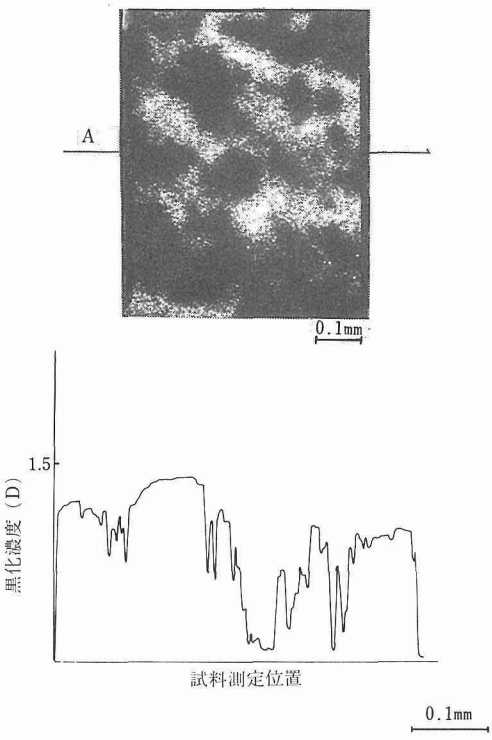


図5 写真：表1のNo.3の試料を内径15mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

本研究は，中間生成物としてチオ硫酸イオン，ポリチオン酸イオン，および硫酸イオンなどの生成が予想される，Cuのアンモニア性溶液からの活性硫黄末による脱Cu反応[4]について放射性硫黄^{35}Sをトレーサーとした実験を行ない，硫黄中間生成物を同定し，これにより不均化反応の機構について考察を行なったものである。

2．2　実験方法

2．2．1　^{35}Sを含む硫黄末の作製

^{35}Sに少量の硫黄を混合し，熔融して均質な固形硫黄にし，これを粉砕・磨鉱して^{35}S硫黄末を作った。同様にして作った非放射性硫黄末に^{35}S硫黄末を混合して使用した。

2．2．2　実験装置および方法

硫黄の活性化（CuSを付着させる反応）および脱Cu反応は下記の装置・方法を用いて行なった。

〔実験装置〕　反応容器は，恒温槽に固定したセパラブルフラスコで，マグネチックスターラにて攪拌した。pH・懸濁電位測定用電極を装入し，pHを一定とするためNaOH溶液の自動滴下装置を取り付けた。

〔実験条件〕　溶液は1 dm^{3}中にCu（$CuCl_2$使用）5 g，NH_4OH0.2dm^{3}を含み，温度50℃，pH10で反応をおこなった。反応中はArを容器内に流した。

〔実験方法〕　まず^{35}Sを使用しないコールド実験を行ない，反応についての確認を行なったのち，^{35}Sを使用するホット実験に移った。容器内にCu溶液を入れ，攪拌しつつ活性硫黄末（活性化の場合は新しい硫黄末）を投入し，更にNH_4OHを添加すると溶液は，懸濁状態になる。反応中，pH・懸濁電位・NaOH添加量などを記録し，懸濁電位が所定の値に達した時に溶液を採取し，ろ過して試料溶液とした。

反応中の残存Cu濃度はコールド実験にて原子吸光法により分析したが，ホット実験では分析しなかった。

2．2．3　硫黄中間生成物の分離・同定法

試料溶液中の硫黄中間生成物化学種（以下S化学種とする）の分離に用いた薄層ラジオクロマトグラフィ，

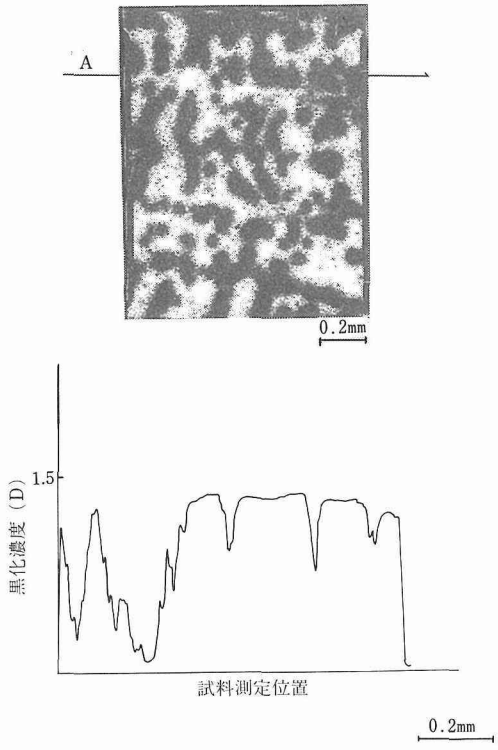


図6　写真：表1のNo.4の試料を内径30mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

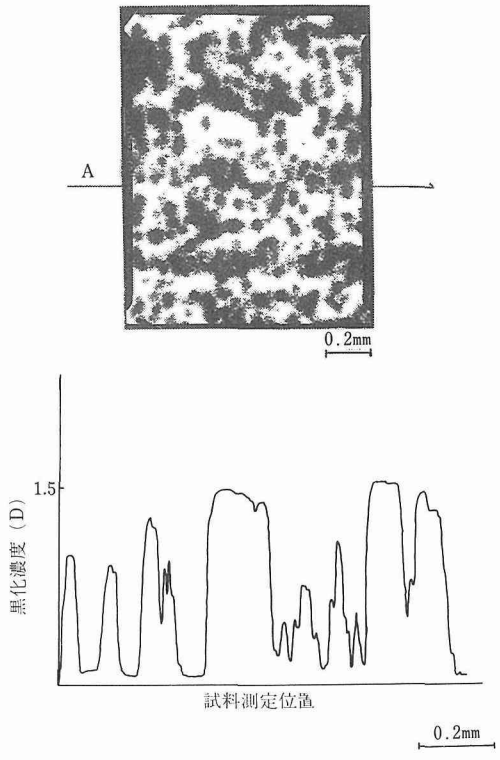


図7　写真：表1のNo.5の試料を内径30mmの円筒に鋳造したもののオートラジオグラフの拡大写真
下図：上の写真のAの位置の黒化濃度曲線

および同定に用いたオートラジオグラフィは次のようにしておこなった。

〔薄層ラジオクロマトグラフィ〕　試料溶液（通常$10\times10^{-3}cm^3$以下）を薄層クロマトグラフィ（TLC）用プレート（以下プレートとする）の零点の位置に滴下し，Ar雰囲気のガラス製円筒容器の中で，展開溶媒に浸す。上昇法で展開（零点から10cm）させる。プレートはメルク製セルロースプレートを用い，展開溶媒はn－ブタノール：エタノール：水＝1：1：1（容量比），酢酸カリウム0.5wt.%の溶液を用いた。展開終了後，プレートを取り出し溶媒を蒸発させて，移動したS化学種のスポットを固定する。

次に，このプレートをTLC用放射能測定器（アロカ製，TLC-101）により測定してカウント曲線を得る。このカウント曲線から分離の可否と，計数値を調べた。

〔オートラジオグラフィ〕　上記のプレートをX線フィルム（フジフィルム製，I-100）と密着させ，計数値を参考にして露出させた後，現像して得られたフィルム（オートラジオグラム）を黒化度計（小西六製，PDM-5）により測定して黒化度曲線を得た。黒化度曲線のピークからスポットの位置を求めた。これをR_f値（スポットの移動距離／展開距離：10cm）で表わすと$^*S_4O_6^{2-}$：0.49，$^*S_3O_6^{2-}$：0.38，$^*S_2O_3^{2-}$：0.20，および$^*SO_4^{2-}$：0.11であることは，これまでの研究にて判明しており[5]この値を用いて同定を行なった。

2．2．4　S化学種の濃度

各S化学種の濃度は次の方法により求めた[5]。

a法：黒化度曲線のピーク面積（ピーク高さ×半値幅）と濃度が比例することを利用して，検量線により濃度を算出する。

b法：プレートを分割し，放射能測定器で計数値を測定し，^{35}S量を算出する。

また，反応後の溶液中の$S_2O_3^{2-}$の濃度もヨード滴定により求めた。

上記の各方法について，測定した^{35}S量，滴下液量，および活性硫黄末中の^{35}S含有量より，非放射性Sを

含めた濃度を各化学種について計算した。

2．3　実験結果

2．3．1　反応の経過

ホット実験は，硫黄末の活性化実験と，この活性硫黄末を用いた脱Cu反応の実験を4回行なった。代表例として第2回脱Cu実験の結果を**図8**に示した。図中の

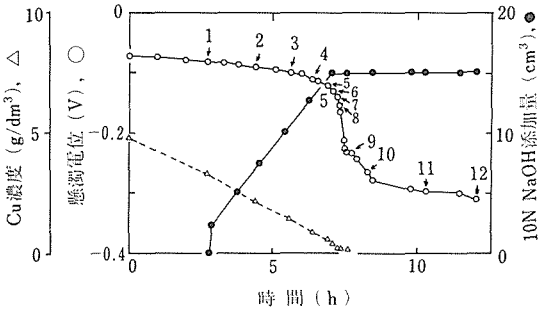


図8　脱銅反応（第2回実験）
Cu^{II}アンモニア性溶液，pH10，50°C
図中1～12：試料番号

番号は試料溶液の番号である。懸濁電位は初めゆっくり低下し，−0.12Vに達すると急に低下し−0.23Vになる。この時溶液は青色から無色になる。−0.24V付近をゆっくり低下し小さな折点となった後，再び急に低下して−0.30～−0.32Vで一定値になった。残存Cu濃度はコールド実験におけるCu濃度と懸濁電位の関係から推定したものであるが，ほぼ直線的に減少し，上記の−0.12Vにて600ppm，−0.23Vでほぼ0になった。NaOHの添加は約3時間の誘導時間を経てから始まる。反応中は一定の速度で添加が続き，−0.13Vに低下した時に終了する。

2．3．2　懸濁電位およびNaOH添加の変化

図9，**図10**にそれぞれ懸濁電位とNaOH添加量を示

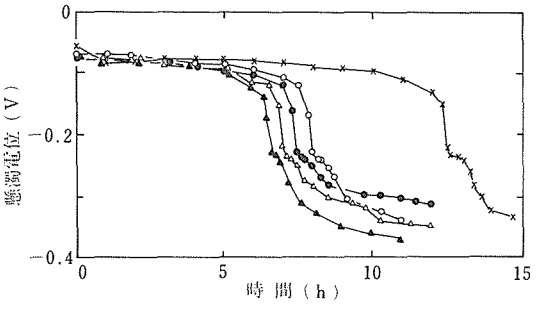


図9　懸濁電位の変化
Cu^{II}アンモニア性溶液，pH10，50°C，×：活性化実験，○：第1回，●：第2回，△：第3回および▲：第4回脱銅実験

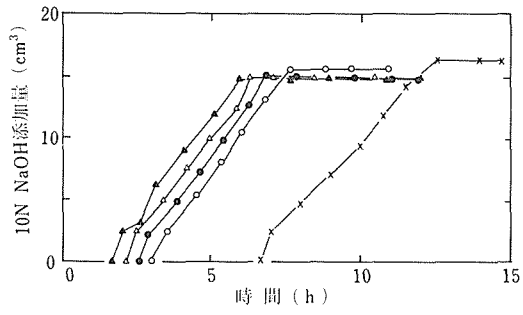


図10　NaOH添加の変化
Cu^{II}アンモニア性溶液，pH10，50°C
×：活性化実験，○：第1回，●：第2回，△：第3回および▲：第4回脱銅実験

した。いずれも図8と同じ変化を示すが，硫黄末の活性化は長時間を要し（図9），この原因はNaOH添加の誘導時間が長いことによる（図10）と推定される。脱Cuを繰り返すと，曲線は左にほぼ平行に移動し，反応時間が短くなる。これは活性硫黄末中のCuS付着量が実験を重ねる毎に増大することと関係があると思われる。

2．3．3　S化学種の同定

図8に示した試料のオートラジオグラムおよび黒化度曲線を**写真2**および**図11**に示した。他のホット実験

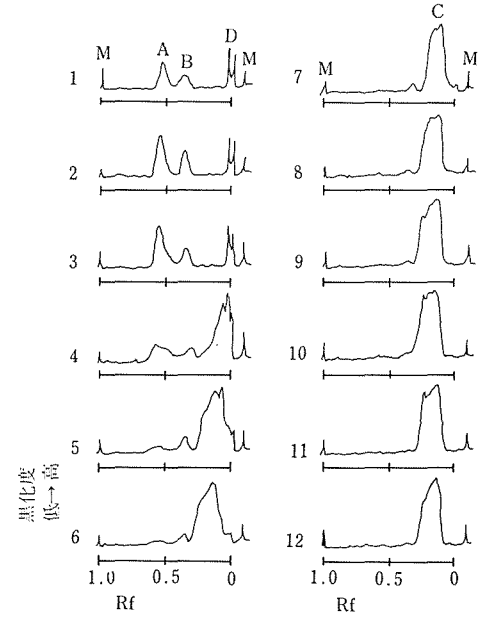


図11　オートラジオグラムの黒化度曲線（第2回脱銅実験）
試料番号：図8参照，A，B，CおよびD：写真2参照

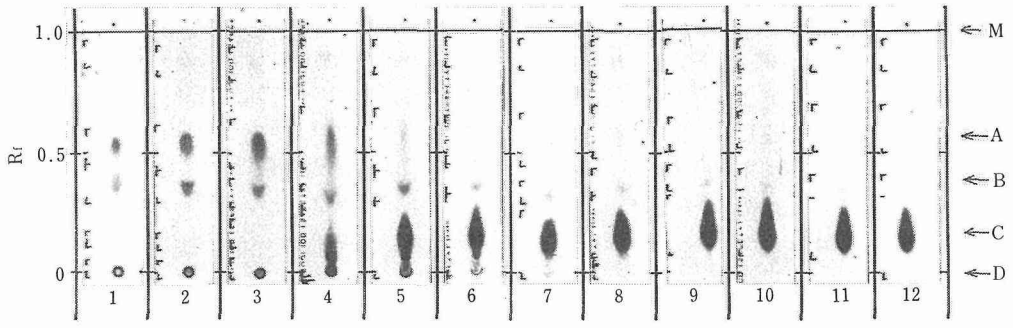


写真2　展開後プレートのオートラジオグラム（第2回脱銅実験）
試料番号：図8参照，M：マーカー，A：$*S_4O_6^{2-}$，B：$*S_3O_6^{2-}$，C：$*S_2O_3^{2-}$およびD：零点*S。
試料液量：$5\times10^{-3}cm^3$，展開距離：10cm。

の結果もほぼ同じであるので省略する。A，BおよびCのR_f値は0.55，0.36および0.14で前記の値（0.49，0.38および0.20）から$*S_4O_6^{2-}$，$*S_3O_6^{2-}$および$*S_2O_3^{2-}$と同定された。また展開に際し移動しない*S化合物（零点*S）が見い出された。$*SO_4^{2-}$については全く認められなかった。

2．3．4　反応中の各化学種の濃度変化

反応前半にて零点*Sが検出されたので，これを含めて反応を調べることが必要になった。定量にはa法の方が誤差が少ない（後述）が，零点*Sの定量にはa法よりb法の方が適しているので，これらを組み合わせて反応中の各化学種の濃度を調べた結果を**図12**に示した。反応時間約6時間を境にして反応の様相が異なり，前半では$*S_4O_6^{2-}$，$*S_3O_6^{2-}$および零点*Sが認められるが，7.2時間以後は$*S_2O_3^{2-}$と$*S_3O_6^{2-}$が認められた。この7.2時間は脱Cu反応が終了した時期に相当する。

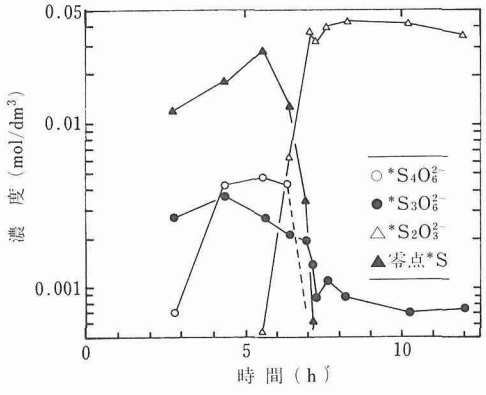


図12　反応中の各化学種の濃度変化

2．4　考　察

2．4．1　展開のまとめ

2.3.3で述べたように，展開により$*S_4O_6^{2-}$，$*S_3O_6^{2-}$および$*S_2O_3^{2-}$を同定することができたが，$*SO_4^{2-}$の生成は認められなかった。零点*Sについては，次のように考えられる。$Cu(NH_3)_4^{2+}$の生成安定度定数$\log\beta_4$：12～14[6]に対し$Cu(S_2O_3)^{2-}$の生成安定度定数$\log\beta_2$：12.29[6]であり，$S_4O_6^{2-}$，$S_3O_6^{2-}$については不明であるが，これらも上記の値から見て錯化合物を生成し易いと思われ，この錯化合物が展開の際に移動しないと推定されたので，次のようなコールド実験を行なった。アンモニア性溶液に合成$S_4O_6^{2-}$を添加した溶液（A）およびCuを含むアンモニア性溶液に合成$S_4O_6^{2-}$を添加した溶液（B）を展開した結果が**写真3**である。Aの場合は$S_4O_6^{2-}$のスポットのみを示す（少量$S_3O_6^{2-}$，$S_2O_3^{2-}$が

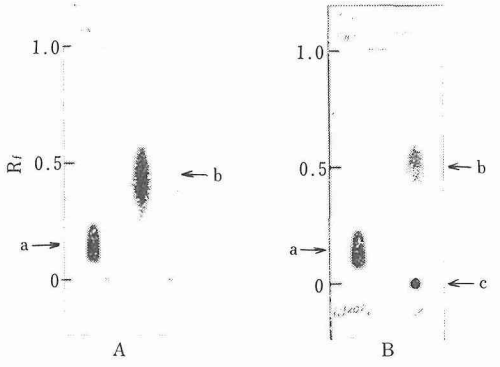


写真3　Cu^{2-}－$S_4O_6^{2-}$錯化合物の展開（コールド実験）
検出：$AgNO_3$呈色，A：〔$S_4O_6^{2-}$〕0.1mol/dm³，
B：〔$S_4O_6^{2-}$〕〔Cu^{2+}〕共に0.1mol/dm³，
a：$S_2O_3^{2-}$（標準），試料液量：$5\times10^{-3}cm^3$，
展開距離：10cm。

認められる)。Bの場合には零点Sが認められ，濃度が高いため環状ではなく円を示した。B の $S_4O_6^{2-}$ のスポットはAと比較して大きさが減少している。これは遊離の $S_4O_6^{2-}$ が減少したことを示す。$S_3O_6^{2-}$ についても写真と同様な結果が得られた。以上の結果から零点S は Cu^{2+} と $S_4O_6^{2-}$，$S_3O_6^{2-}$ との錯化合物と思われ，これらは展開に際し，移動しないことが確認された。

2．4．2　a法とb法の比較

前記のようにa法とb法で求めたS化学種の濃度を比較した結果を，**図13**に示した。図中の直線は濃度比＝1である。低濃度ではb法の値が低くなる傾向が認められる。また，点を順に結ぶと上下の変動が大きく，b法のバラツキが大きいことを示した。このため以下の検討では溶存化学種についてはa法の値を用いた。なお，a法の誤差は主にスポット形状に変化があるためである。

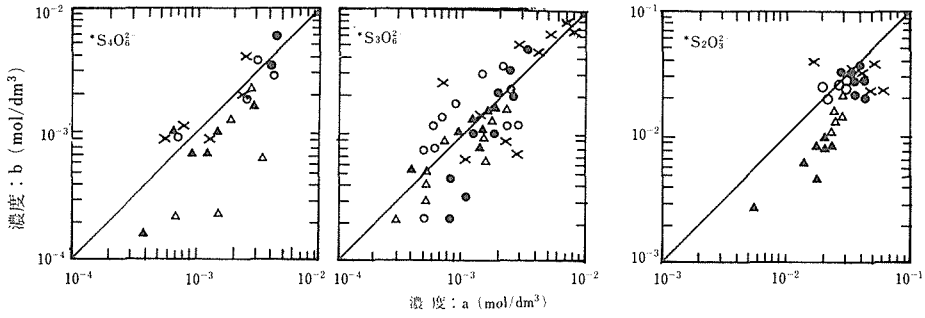


図13　a法とb法の比較
×：活性化実験，○：第1回，●：第2回，△：第3回および▲：第4回脱銅実験

2．4．3　各化学種の濃度変化と懸濁電位の関係

各化学種の濃度は，主に懸濁電位と関連して変化すると考えられるので，この関係を調べた結果が**図14**である。−0.12～−0.14V(臨界電位)にて大きな変化が認められる。$*S_4O_6^{2-}$ および零点*Sはこの臨界電位以上で濃度が高いが，以下では検出されなかった。$*S_3O_6^{2-}$ は臨界電位以上では高濃度，以下でも一定濃度が検出された。$*S_2O_3^{2-}$ は臨界電位以下でほぼ一定の高濃度で認められた。活性化の実験を除いた脱Cu反応について各化学種のモル濃度を調べ，その平均を**表2**にまとめた。図9の懸濁電位において，いずれの実験にても−0.24Vに小さな折点が認められたが，図14ではこの電位に対応する変化は全く認められなかった。

ところで，残存Cuは−0.23Vに低下すると検出されなくなる。この電位を脱Cu反応の終了点とすると，脱Cu反応には化学種濃度の変化から得られた臨界電

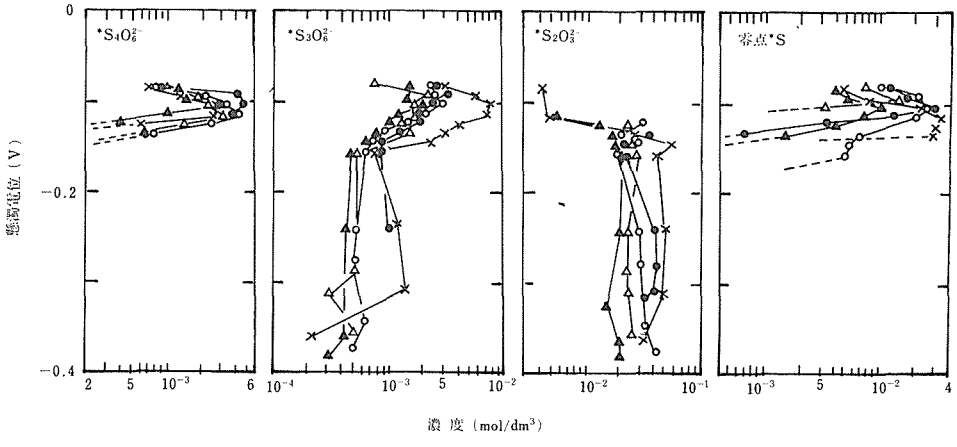


図14　懸濁電位と各化学種の濃度
×：活性化実験，○：第1回，●：第2回，△：第3回および▲：第4回脱銅実験。

表2　各化学種の濃度
（実験値と計算値）

懸濁電位（V）	化学種	濃度(mol/dm³) 実験値	計算値	
	Cu(II)	0.079	0.079	
	H^+	0.13	0.14	
−0.07(実験開始) ～ −0.13	零点*S	0.013[a]	0.004[b]	合計 0.009
	$*SO_4^{2-}$	検出されず	—	
	$*S_4O_6^{2-}$	0.003	0.003	
	$*S_3O_6^{2-}$	0.002	0.002	
	$*S_2O_3^{2-}$	検出されず	—	
	$*S^{2-}$	検出されず	—	
	H^+	0.03	0.06	
−0.13 ～ −0.34	$*SO_4^{2-}$	検出されず	—	
	$*S_4O_6^{2-}$	検出されず	—	
	$*S_3O_6^{2-}$	0.0008	—	
	$*S_2O_3^{2-}$	0.028 0.019[c]	0.022	
	$*S^{2-}$	不　明	—	

a)〔S〕mol/dm³, b) $S_{3.5}O_6$として計算, c) 実験終了後ヨード滴定により求めた。

位と反応終了点の2つの電位があることになる。当初，脱Cu反応が終ってから$*S_4O_6^{2-}$, $*S_3O_6^{2-}$が$*S_2O_3^{2-}$に変化すると思われたが，それぞれ独立した反応に対応する電位と考えられる。

以上の結果を要約すると次の通りである。実験開始の−0.07～−0.13 Vまで$*S_4O_6^{2-}$, $*S_3O_6^{2-}$および零点*Sが存在する。−0.13～−0.34 V(平均)の間は$*S_2O_3^{2-}$と$*S_3O_6^{2-}$が存在する。反応中−0.24 Vで折点を示すが，化学種とは関係がない。

2．4．4　脱Cu反応

前記のように脱Cu反応と化学種の変化が一致しないので，全体の反応はやや複雑になる。次に，懸濁電位により区分して説明を試みる。

〔−0.07(実験開始)～−0.13 V〕　仮に$*S_4O_6^{2-}$と$*S_3O_6^{2-}$の濃度が等しいとすると，脱Cu反応は次の(1)～(4)式で表わされる。

カソード反応

$$Cu(NH_3)_4^{2+} + S + 2e = CuS + 4NH_3 \cdots\cdots(1)$$

アノード反応

$$4S + 6H_2O = S_4O_6^{2-} + 12H^+ + 10e \cdots\cdots(2)$$
$$3S + 6H_2O = S_3O_6^{2-} + 12H^+ + 10e \cdots\cdots(3)$$

全反応は次式で表わされる。

$$10Cu(NH_3)_4^{2+} + 17S + 12H_2O = 10CuS + S_4O_6^{2-} + S_3O_6^{2-} + 40NH_3 + 24H^+ \cdots\cdots(4)$$

(4)式で生成したNH_3とH^+は次の平衡

$$NH_4^+ = NH_3 + H^+ \cdots\cdots(5)$$
$$[NH_3]/[NH_4^+] = 5.75 \quad pH = 10 \cdots\cdots(5')$$

に従って，NH_3，NH_4^+および過剰のH^+(NaOHで中和)になる。(4)式のNH_3とH^+について近似的に

$$40NH_3 + 24H^+ = 6NH_4^+ + 34NH_3 + 18H^+ \cdots\cdots(6)$$

である。この過剰の$18H^+$を中和したとすると，表2中のH^+：0.14になり，実験値0.13とほぼ一致する。零点*Sについては平均的に$S_{3.5}O_6^{2-}$がCu^{II}と錯化合物を作ったとすると0.004Mに相当し，生成したチオン酸の和は0.009である。(4)式より$10Cu^{II}$に対し合計2 molのチオン酸が生成するはずであるが，計算ではCuの約1/10のチオン酸が生成した。

〔−0.13 V〕　この臨界電位は$*S_4O_6^{2-}$および$*S_3O_6^{2-}$と$*S_2O_3^{2-}$の間のredox反応と推定され，次の反応が考えられる。

$$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-} \cdots\cdots(7)$$
$$S_3O_6^{2-} + S + 2e = 2S_2O_3^{2-} \cdots\cdots(8)$$

これらの反応で$*S_2O_3^{2-}$が生成するためには，対応するアノード反応が必要である。このアノード反応は

$$2S + 3H_2O = S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e \cdots\cdots(9)$$

これらを組み合わせると，S共存の条件で

$$2S_4O_6^{2-} + 2S + 3H_2O = 5S_2O_3^{2-} + 6H^+ \cdots\cdots(10)$$
$$2S_3O_6^{2-} + 4S + 3H_2O = 5S_2O_3^{2-} + 6H^+ \cdots\cdots(11)$$

の反応が考えられる。いずれも2 molのチオン酸から5 molの$S_2O_3^{2-}$が生成する。脱Cu反応にて，チオン酸合計0.009×2.5は0.022 molであり，実験値0.028 molとほぼ一致する（表2）。

〔−0.13～−0.34 V(実験終了点)〕　この電位範囲では，それぞれ一定濃度の$*S_2O_3^{2-}$と$*S_3O_6^{2-}$が存在する。従ってこれらの間に電位に無関係な平衡があると推定され，S共存にて(11)式の反応が考えられる。

脱Cu反応において$^*S_2O_3^{2-}$を最終生成物とすると，全反応式は(12)式になる。

$$2\,Cu(NH_3)_4^{2+} + 4\,S + 3\,H_2O = 2\,CuS + S_2O_3^{2-} + 8\,NH_3 + 6\,H^+ \quad \cdots\cdots(12)$$

ここで生成した$8\,NH_3 + 6\,H^+$はpH10で(5′)式に従って近似的に$NH_4^+ + 7\,NH_3 + 5\,H^+$になる。表2にて，この過剰の$5\,H^+$は0.079 molの$Cu^{II}$に対し0.20 molになるので，実験値よりやや高い値である。

以上のような種々の反応について検討すると，いずれも計算値と実験値とは一致しない。この原因として準安定化学種の活量係数などが考えられるが，今後解明を要する問題といえる。

2．5 小 括

硫黄末の表面にCuS層を付着させた活性硫黄末を用いると，50°C前後にてアンモニア性溶液中のCu^{2+}を除去することができる。この反応における硫黄中間生成物を，^{35}Sをトレーサーとして用いた薄層ラジオクロマトグラフィおよびオートラジオグラフィにより同定することを試みた。同定された各S化学種の濃度は，オートラジオグラムの黒化度曲線から求めた。また展開に際し，試料滴下点から移動しない$^*S$化学種（零点$^*S$）については放射能測定により濃度を求めた。

反応は全体として懸濁電位により区分することができる。−0.07V(実験開始)～−0.13Vまでは$^*S_4O_6^{2-}$，$^*S_3O_6^{2-}$および上記の零点$^*S$が検出された。この零点$^*S$の化学種は，Cu^{2+}と$^*S_4O_6^{2-}$，$^*S_3O_6^{2-}$の錯化合物であろうと思われる結果を得た。−0.13V付近にて$^*S_4O_6^{2-}$，零点$^*S$の消滅および$^*S_3O_6^{2-}$の減少と共に$^*S_2O_3^{2-}$が現われた。この$^*S_2O_3^{2-}$と低濃度の$^*S_3O_6^{2-}$は実験終了時の電位−0.34Vまで，それぞれ濃度はほぼ一定であった。

以上の結果より，脱Cu反応およびSの不均化反応について考察を試みた。

参 考 文 献

1）新妻主計，荒木　透，坂口好弘：Radioisotopes，23(1974)，155～160.
2）新妻主計，荒木　透，加賀屋豊：ibid.，23(1974)，498～504.
3）亀谷　博，ほか：金属材料技術研究所研究報告集7(1986)，145.
4）亀谷　博，後藤建次郎，広瀬文雄：日本鉱業会誌，101(1985)，313～319.
5）亀谷　博，加賀屋豊：日本鉱業会誌，103(1987)，799～804.
6）The Chemical Soc.(London)編：Stability Constants of Metal-Ion Complexes，Special Publication No.17(1964)，152.

研 究 発 表

(口頭)

1）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，加賀屋豊，日本鉱業会，62.4.

(誌上)

1）オートラジオグラフィによる柱状晶および等軸晶領域に濃縮する硫黄の分布について，新妻主計，加賀屋豊，Radioisotopes，35(1986)，583.
2）薄層ラジオクロマトグラフィによる硫黄酸素酸アニオンの分離・同定，亀谷　博，加賀屋豊，日本鉱業会誌，103(1987).
3）活性硫黄末によるアンモニア性溶液中の銅除去反応における硫黄中間生成物，亀谷　博，加賀屋豊，日本鉱業会誌，104(1988).

高合金材料の機械加工性向上に関する研究

経常研究
金属加工研究部
中島宏興，山本重男
昭和58年度～昭和60年度

要　約

次世代の構造部材として注目されている非磁性高マンガン鋼の難削性の原因を中心に検討した。被削材は炭素量の異なる高マンガン鋼3種類と，比較材として非磁性のステンレス鋼を用いた。実験は旋削及びドリル穿孔によって行った。

鋼の中でも最も切削加工の困難なハドフィールド鋼(C：1%，Mn：13%)の難削性の原因は切削の際の激しい変形による加工硬化による。この際の加工硬化は加工誘起マルテンサイト変態によるものでなく，観察された激しいすべり線から，積層欠陥など格子欠陥の生成に基づくことが示唆された。特に，加工硬化はドリル穿孔中のチゼル部によって著しく増大することが，心厚を変えたドリルや心厚のないドリル，あるいはチゼル部に切刃をつけたドリルを用いた実験により確認された。

旋削中の構成刃先はハドフィールド鋼の場合，切削速度10m/min以下で生成した。その形状は平板であるため切削抵抗値を増大させている。そして，生成する切りくず形状は鋸歯状であるため，広範囲な切削速度域でびびりを発生させている。このような鋸歯状切りくずの生成する機構についても考察した。一方，中炭素及び低炭素の高マンガン鋼の被削性はハドフィールド鋼に比べ優れているが，オーステナイト系ステンレス鋼よりは劣ると思われた。

1　緒　　言

最近，高マンガン非磁性鋼が磁気浮上高速鉄道のガイドレールや核融合実験炉の超電導磁石の補強枠など非磁性構造部材として注目されている[1]。これらの材料には熱膨張率が小さいことや，冷間加工によって透磁率が増大しないこと，低温まで安定したオーステナイト組織であること，降伏強度が高いことなどが要求されている[2]。そして，ハドフィールド鋼に代表されるように著しく切削加工の困難な材料でもある[3]。ここでは高マンガン鋼の切削挙動を調べるため，炭素量の異なる高マンガン鋼3種類を用いた。

2　供　試　材

2．1　供試材の組成及びミクロ組織

供試材は精密工学会・切削加工専門委員会・被削性小委員会の共同実験材であり，表にその化学分析値を示した。SUS304鋼は高マンガン鋼と同様，非磁性鋼であり比較材として用いた。

写真1は供試材のミクロ組織である。低炭素高マンガン鋼は熱間圧延状態であり，混粒組織となっている。硬さも併記した。

2．2　供試材の機械的性質

切削中の切りくず生成条件に近似した条件（温度及

表　供試材の化学分析値（wt%）

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
低炭素高マンガン鋼	0.24	0.49	29.6	0.009	0.005			0.009	0.013
中炭素高マンガン鋼	0.40	0.32	17.8	0.005	0.026	4.03			
ハドフィールド鋼	1.10	0.56	12.4	0.038	0.008	0.11	0.08	0.02	
SUS304	0.06	0.52	1.1	0.034	0.026	18.22	8.31	0.13	0.06

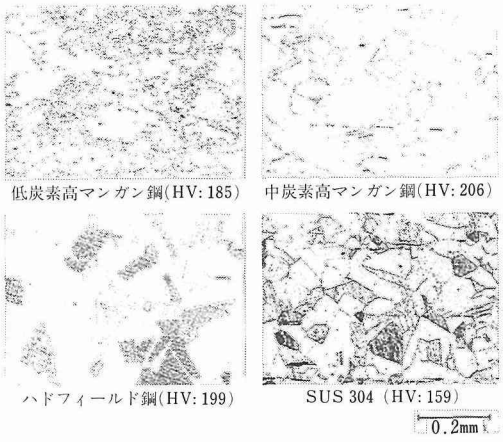


写真1　供試材のミクロ組織

び歪速度）で求めた供試材の変形抵抗値を**図1**に示す。この際，用いた試験材は向い打ち型の槌型鍛造性試験機である。試験条件は最大歪速度$2.3\times10^{2}\,s^{-1}$で，常温から600℃の各温度で10Φ×10(mm)の試験片を15 min加熱後，衝撃圧縮を行って，その変形量から変形抵抗値を求めた。

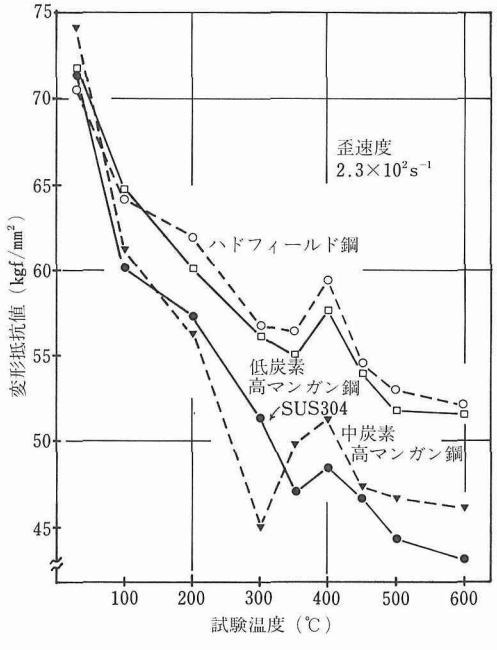


図1　昇温域における供試材の変形抵抗値

常温での変形抵抗値は各試料間で大差ない。そして，400℃近傍で各試料とも極大値が認められる。昇温域での変形抵抗値はハドフィールド鋼と低炭素高マンガン鋼及びSUS304と中炭素高マンガン鋼はそれぞれ類似した挙動を示している。

3　実験方法

実験は旋削抵抗，ドリル穿孔抵抗の測定及び構成刃先の観察を中心として行った。旋削の際の工具は低速切削域（切削速度40m/min以下）では超硬K10種，中速から高速切削域ではサイアロン系のセラミック工具を用いた。工具形状は〔-6，-6，6，6，45，15，0.8〕で，セラミック工具は面取りされている。切込深さは1.5 mmで，工具送り量は旋削抵抗の測定の際には0.2mm/rev，構成刃先を採取する際は刃物台の剛性の点から0.1mm/revとした。

構成刃先の採取は特殊刃物台[4]を用いて行った。この刃物台は切削中，切削速度を上回る速度で工具を切削部から離脱させる機能をもつ。切削部の観察位置は**図2**に示すように，切込深さ（d）の中央部であり，矢印の方向から観察した。なお，切削部を被削材から切り取る際には，旋盤に取付けた高速カッターを用いたため，切削部はかなり加熱されている。

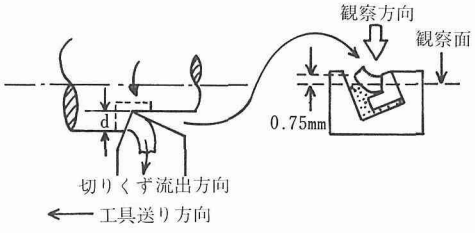


図2　切削部及び構成刃先の観察方向

ドリル穿孔試験に用いたドリル形状はチゼル部の加工硬化への影響を明らかとするため，**図3**に示すように心厚の異なるドリル（超硬，先端角135°）及びチゼル部のない（心厚がない）ドリル（超硬，先端角135°）やチゼル部をシンニングして切刃とした特殊ドリル（高速度工具鋼，先端角130°）を用いた。なお，特殊ドリルは耐摩耗性を増すためTiNコーティングがなされている。

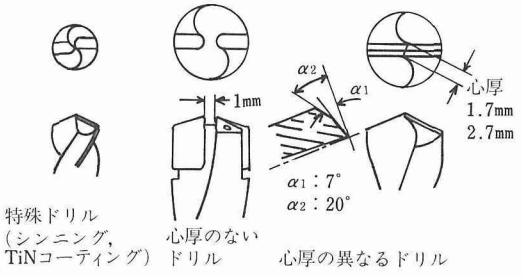
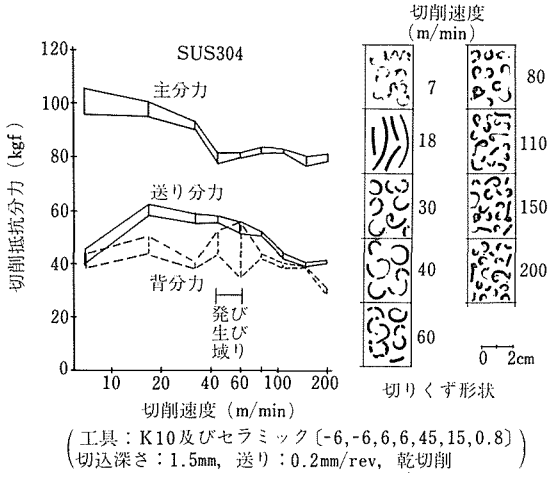


図3　ドリル穿孔試験に用いたドリル形状

4　実験結果

4．1　旋削抵抗

図4(a)～(c)に旋削抵抗と切りくず形状を示す。図4(a)のSUS304の切削では中速切削域において背分力の増大に原因してかびびりが生じている。切削速度18m/minにおいては連続したりボン状の切りくずが生成し，その処理性はきわめて悪い（写真は人為的に切断したものである）。しかし，中速切削域以上では切りくず表面の凹凸の激しい鋸歯状切りくずであり，処理性は良好となる。



（工具：K10及びセラミック〔-6,-6,6,6,45,15,0.8〕
切込深さ：1.5mm，送り：0.2mm/rev，乾切削）

図4(a)　旋削の際の切削抵抗分力と切りくず形状

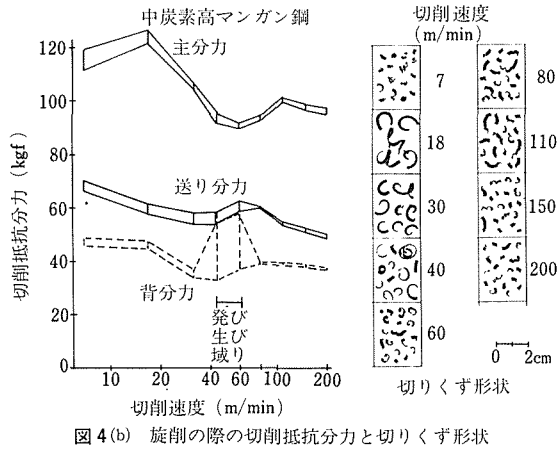


図4(b)　旋削の際の切削抵抗分力と切りくず形状

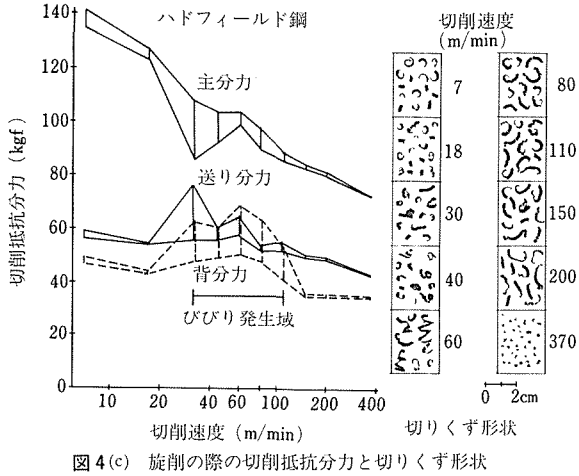


図4(c)　旋削の際の切削抵抗分力と切りくず形状

図4(b)の中炭素高マンガン鋼の切削では比較材(SUS304)より主分力の増大が著しい。高速切削域ほど切りくずの処理性は良好となっている。

図4(c)のハドフィールド鋼の切削では低速切削域で，比較材の4割程度も主分力が増している。そして，中速切削域におけるびびり範囲も広い。切りくずは比較材及び中炭素高マンガン鋼よりも著しい鋸歯状となっている。切削速度370m/minにおける切りくずは赤熱した状態で，形状は微細である。なお，ハドフィールド鋼の実用切削速度域は60m/min以下であるが，サイアロン系のセラミック工具を用いた場合，400m/minの速度域での切削も充分可能と思われた。

図5に構成刃先及びびびりが生じない高速切削域での切りくずせん断角(Φ)及び切りくずせん断域における圧縮応力(σ)とせん断応力(τ)を示した。ハドフィールド鋼ではσの増大とτの減少が顕著である。特に，この切削速度域におけるΦの増大（切りくず厚さの減少）は図4(c)で示した主分力の減少と対応している。

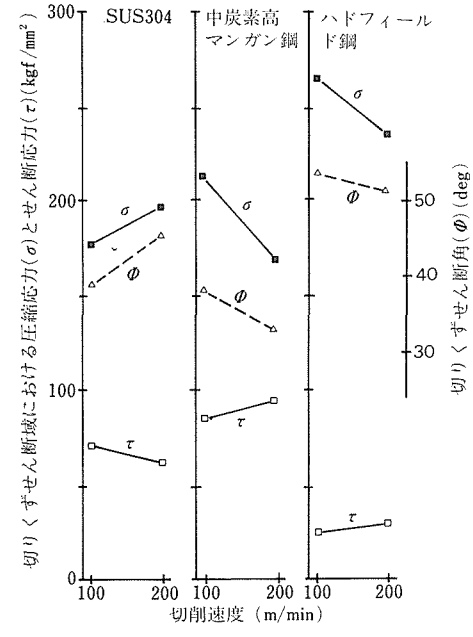


図5　高速切削域における切りくずせん断域の応力及び切りくずせん断角

4．2　構成刃先の観察

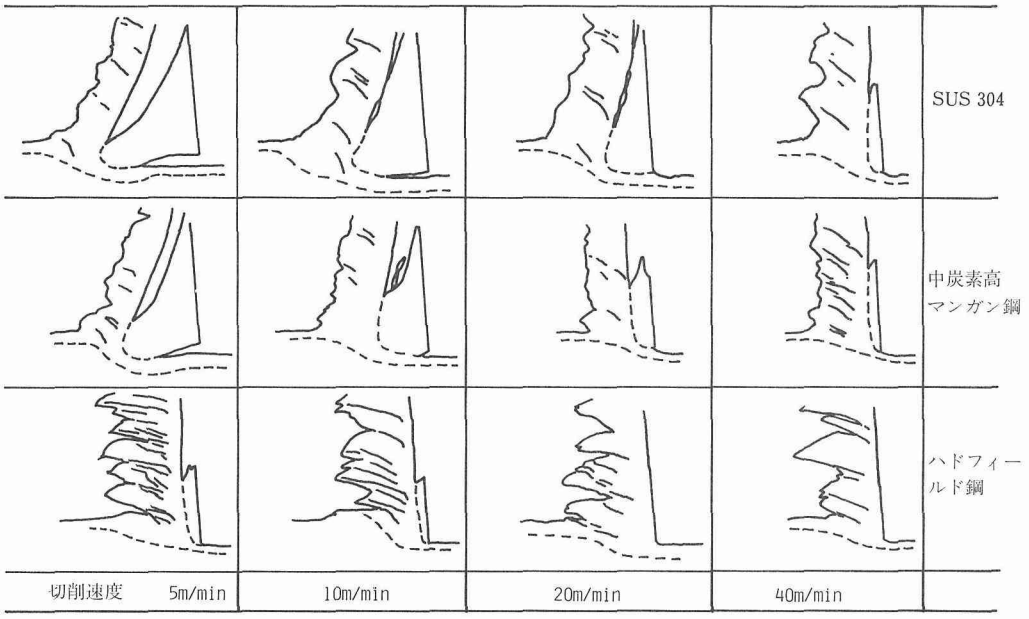


図6　低速切削域における構成刃先と切削部の様相

図6に特殊刃物台を用いて採取した低速切削域における構成刃先及び切削部の様相を示した。図中の切りくずせん断域の点線はせん断領域の開始と思われる部分を結んだもので，仕上面の加工変質層と連続している。

構成刃先はSUS304と中炭素高マンガン鋼の場合，切削速度5 m/minにおいて背面及び腹面の発達した先端半径の小さな形状であり，あたかも鋭利な切刃で切削している状態と言える。生成する切りくず厚さも薄い。これに対して，同一条件でもハドフィールド鋼の構成刃先は平板状で，切刃が鈍化したと同様な状態で切りくず厚さも増し，図4(c)に示した切削抵抗主分力の著しい増大と結びついていることがわかる。ハドフィールド鋼の構成刃先は切削速度10m/minでほとんど消滅する直前であり，SUS304と中炭素高マンガン鋼を40m/minの速度で切削したときと類似している。

SUS304及びハドフィールド鋼の切りくず断面は切削速度40m/minにおいて，**写真2**に見られるように鋸歯状を呈している。しかし，双方の切りくず形状はかなり異なることから，その生成機構の異なることが推察される。すなわち，この段階のSUS304の鋸歯状切りくずは消滅域の構成刃先の不安定な挙動に関連して，周期的に切りくずせん断角が変動しているかに見えるが，構成刃先が消滅した高速切削域においても切りくず断面の凹凸が周期的であることが報告されている[5]。これに対して，ハドフィールド鋼の場合は図6にも示されているように切りくず断面の凹凸は不規則である。この不規則性は切りくずせん断角に対応した形で生じている切りくず中のクラックの形態から推察して，せん断域におけるクラックの発生・伝播に原因していると考えられる。すなわち，ハドフィールド鋼の切りくずせん断域は各結晶粒の結晶方位が異なるためか，生成したすべり線の方向及び密度が異なるためと考えられる。

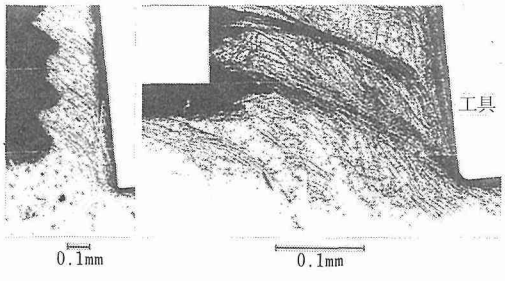


写真2　切削速度40m/minにおける切りくず生成状態
（写真左はSUS304，右はハドフィールド鋼）

4．3　ドリル穿孔

チゼル部の異なるドリルを用いたときの穿孔抵抗を穿孔深さとの関連で**図7**に示す。ハドフィールド鋼のドリル加工では心厚が2.7mmの場合，スラストは最大 470 kgfにも達している。しかし、心厚が1.7mmでは270kgfに減少し，心厚のないドリルでは220kgfとなっている。

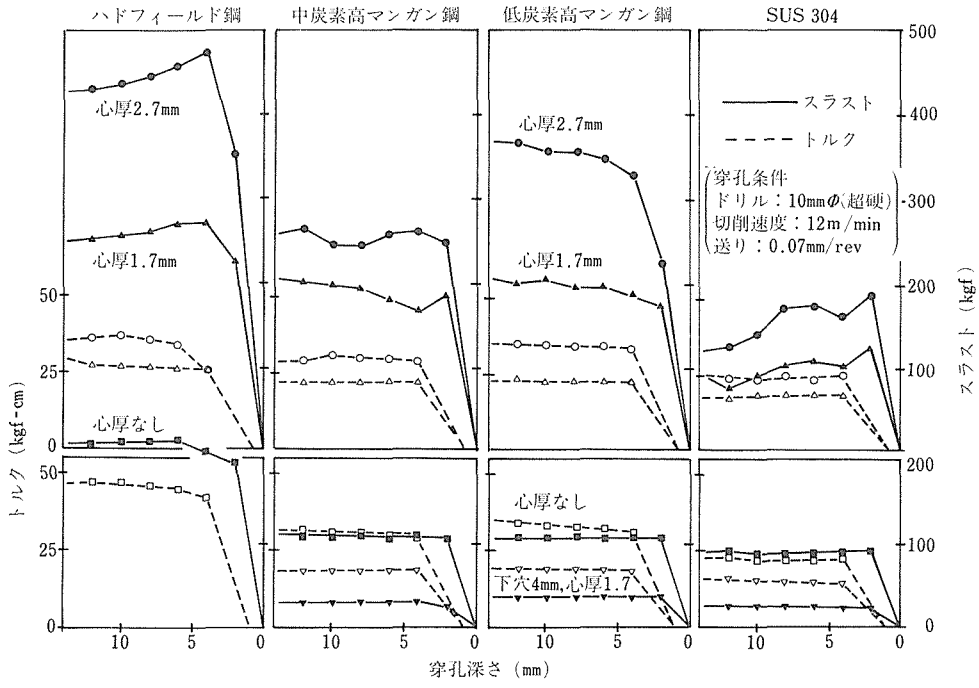


図7　心厚の異なるドリルを用いた場合の穿孔抵抗

低炭素高マンガン鋼と中炭素高マンガン鋼の比較では心厚が2.7mmの場合，前者のスラストが増しているが，心厚が1.7mmと心厚のないドリルでは双方の試料間で大差ない。なお，4.0mmの下穴をもつ場合，スラストは双方の試料とも30kgf程度であり，高マンガン鋼のドリル加工においてはチゼル部のスラストへの影響が非常に大きいことを示している。トルクは心厚が異なっても試料間での差は少ない。しかし，チゼル部(心厚)のないドリルでハドフィールド鋼を穿孔した場合，増大が認められた。

ドリルのチゼル部をシンニングによって切刃とし，さらに，TiNコーティングした特殊ドリルを用いた場合の穿孔抵抗を図8に示す。特殊ドリルは通常ドリルに比較してスラストを減少させており，この傾向はハドフィールド鋼の場合に著しい。

特殊ドリルを用いて穿孔を中断した際の穿孔断面の硬さを図9に示す。穿孔穴の側壁のA部分及び穿孔方向で切刃中央部のB部分の硬さは比較材よりもハドフィールド鋼のほうが大幅に増している。さらに，チゼル部によるC部分の硬さは最大HmV600にも達し，0.1mm離れた位置の硬さもA及びB部分を大幅に上回っている。一方，通常ドリルを用いてハドフィールド鋼を穿孔した場合，C部分の最大硬さはHmV700にも達している報告がある[6]。

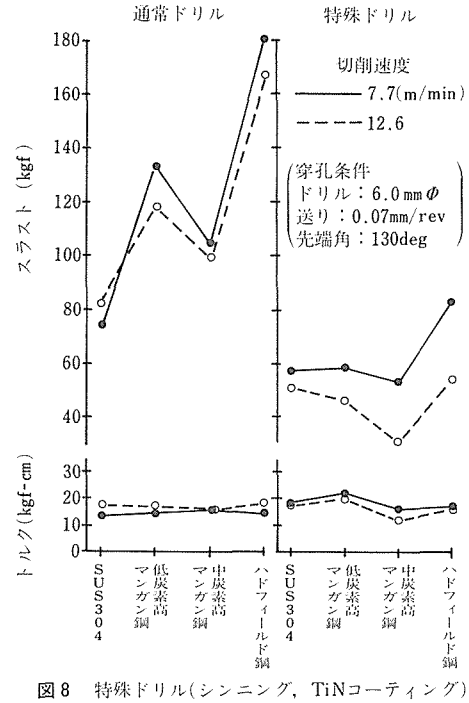


図8　特殊ドリル(シンニング，TiNコーティング)による穿孔抵抗

写真3に特殊ドリルを用いてハドフィールド鋼を穿孔中，チゼル部によって穿孔された断面写真を示す。激しいすべり線が認められ，図9に示した硬さの増大

と対応している。

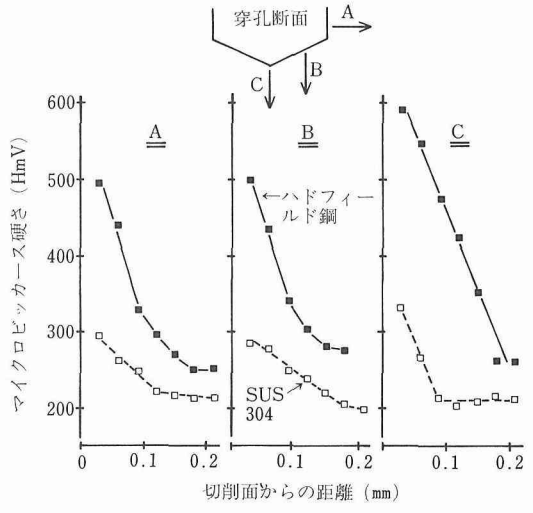


図9　特殊ドリルによる穿孔断面の硬さ

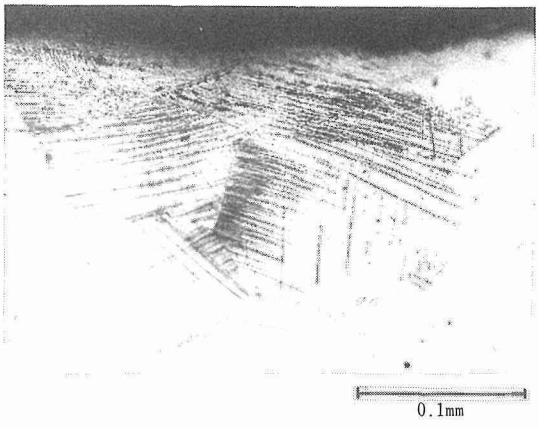


写真3　特殊ドリルによるハドフィールド鋼の穿孔断面のミクロ組織(図9，C部分)

5　考　察

5．1　難削性の原因について

現在，多くの難削材が存在する。耐熱合金や焼入れした鋼，析出硬化した鋼，複合材料(FRM)，チタン合金などが代表的であり，難削性の原因はそれぞれ異なる。

高マンガン鋼の中でもハドフィールド鋼は最も難削な材料である。その激しい加工硬化は加工誘起マルテンサイト変態によると考えられていた[7]。しかし，本実験でも観察されたように，切削加工部の激しい変形領域でマルテンサイト相は認められなかった。それにもかかわらず，ドリルのチゼル部による切削域の硬さはHmV600にも達していた(図9)。このことはハドフィールド鋼のオーステナイト相はきわめて安定であって，加工による硬さの増大は積層欠陥などの格子欠陥の生成によってなされていることが，すべり線の存在から示唆された（写真2，写真3)。ハドフィールド鋼の切削では激しい加工硬化層をさらに切削する形で進行する切削加工法はきわめて不利な加工形態であり，この点で鋼の中では最も加工困難な材料と思われた。

低炭素および中炭素高マンガン鋼の加工硬化はドリル穿孔試験から推察して，ハドフィールド鋼ほど激しいものではない（図7，図8)。すなわち，切削部で形成された積層欠陥が固溶炭素と相互作用を起こして硬さを上昇させる度合が，炭素の減少によって緩和されている機構が示唆される。したがって，被削性の観点からは低炭素高マンガン鋼の組成は望ましい。低炭素高マンガン鋼は冷間加工による透磁率の増大が少なく，熱膨張係数の点でも優れていることが報告されている[1]。

昇温域における衝撃圧縮による変形抵抗値(図1)と切削抵抗値(図4，図7，図8)との一義的な関連は認められなかった。この原因は，例えば，300℃の変形抵抗値は加工率にして20%前後と低く，このため，ハドフィールド鋼でさえ試験後の試料の硬さは試験前の1.6倍程度であり，切削表面のように激しい加工を受けた状態でないと著しい加工硬化は生じないことによると思われた。

5．2　切削挙動について

構成刃先の生成機構は青熱脆性や加工硬化と関連するものであろう。ハドフィールド鋼の切削中には切りくずせん断域の激しい加工硬化によって，工具すくい面への切削応力が増すことで，工具すくい面近傍の温度上昇が比較材よりも激しくなると考えられる。構成刃先の形状から切削部の温度を推察すると，図6に見られるようにハドフィールド鋼を切削速度5～10m/minで切削しているときの温度は，構成刃先の形状から比較材及び中炭素高マンガン鋼を40m/minで切削している状態と近似していると思われるが，青熱脆性域は歪速度が大きいほど高温側に移行することを考慮すると，実際には切削速度20～30m/minと対応していることが予想される。この場合の温度は図1の青熱脆性域の後半の400～450℃が示唆される。

比較材の切削中に認められる鋸歯状切りくず(写真2)の生成機構については，例えば，中山は切りくずせん断域ではせん断歪が増大し，ある限界値(破断歪)に達したとき，クラックが自由面側から発生するとしている[5]。

ハドフィールド鋼の場合，加工硬化の度合が比較材より激しく，歪速度の小さい低速切削域から破断歪に達し，クラックが発生・伝播するものと考えられる。この際のクラックの発生起点は切りくずせん断域の自由面側にある結晶粒界が予想される。すなわち，比較材の鋸歯状切りくずの凹凸はほぼ一定の周期をもつのに対し，ハドフィールド鋼のそれは不規則である。このことから切りくずせん断域に達した結晶粒単位でせん断歪が増し，結晶粒間のすべり方向が異なることにも影響されて，結晶粒間での変形方向が同調し難いため，粒界にクラックが発生・伝播しやすいことが示唆された。

6 まとめ

炭素量の異なる3種類の非磁性高マンガン鋼の難削性について検討した。その結果を次に要約する。

1）切削加工の最も困難なハドフィールド鋼の切削機構は，観察された激しいすべり線及び測定した微小硬さから，切削部の激しい変形によって生ずる加工硬化によることが示唆された。そして，加工硬化は積層欠陥などの格子欠陥の生成によると思われた。反面，鋼中炭素量の減少は積層欠陥と固溶炭素との相互作用を減少させることで加工硬化を少なくし，難削性を減少することが推察された。

2）構成刃先の生成状況から，ハドフィールド鋼の低速切削中には切削部の激しい加工硬化によって，中炭素高マンガン鋼及びSUS304鋼より激しい温度上昇が示唆された。

3）ハドフィールド鋼を中速域で切削するときに生成する鋸歯状の切りくずは，比較的一定周期の凹凸を示すSUS304鋼に比べ不規則である。この原因は切りくずせん断域において，結晶粒単位で増した歪が，結晶粒間のすべり方向が異なるため，結果的に，結晶粒界でクラックが発生しやすい機構に基づくと考えられた。

参考文献

1）例えば，佐々木晃央，渡辺健次，野原清彦，ほか：川崎製鉄技報，13(1981)，381.

2）Fujikura, M.：Recent developments of austenitic manganese steels for nonmagnetic and cryogenic applications in Japan. Manganese Center-PARIS, (1984).

3）加藤哲男，阿部山尚三，木村篤良：電気製鋼，49(1978)3，P.177

4）荒木　透，山本重男，内仲康夫：鉄と鋼，54(1968)，444.

5）中山一雄：精密機械，43(1977)，119.

6）大野幸彦：シンポ「新しい材料の被削性の課題」，精密工学会，1986-11月，東京，P.132

7）沢　繁樹：日本金属学会会報，18(1979)，573.

研究発表

（口頭）

1）Ni基耐熱合金の被削性，山本重男，原田広史，中島宏興，山崎道夫，日本鉄鋼協会第108回講演大会，59．10.

（誌上）

1）マルテンサイト相を混在させた鋼の切りくず処理性と工具摩耗，山本重男，荒木　透，中島宏興，鉄と鋼，71(1985)，756.

2）Improvement of Chipdisposability of Ferritic Steels by Containing Martensitic Microstructures, Araki, T., Yamamoto, S. and Nakajima, H., Proc. Int. "High Productivity Machining, Materials and Processing"(May-1985).

3）マルテンサイト相を混在させた鋼の切削挙動，山本重男，荒木　透，中島宏興，鉄と鋼，71(1985)，1941.

固液2相を組合せた成形加工に関する基礎的研究

経常研究
金属加工研究部
田頭　扶，城田　透，小島重信，菊地政郎
斎藤　正
昭和56年度～昭和60年度

要　約

異種材料を組合せ，単体の材料では得られない特性・機能をもつ複合材料ならびにそのための複合化加工技術が注目されている。本研究は，固相，液相状態のそれぞれ異種の材料を組合せ，成形と複合化を同時に行わせる新しい複合化加工法を提案し，その技術的可能性とそれにかかわる基礎的問題点の検討を行ったものである。本研究で提案する具体的な加工様式の概要はつぎのとおりである。すなわち，任意の形状をもつ金型中で容器状またはパイプ状の金属(外皮材となる）に，これとは別種の溶融金属（内部材となる）を注入し，ポンチにより加圧することで，外皮材にバルジ変形を与え，金型中に充満させた後，これらを凝固一体化させるような加工方式である。これは従来法では得られにくい被覆型の複合成形体の製造を目指したものである。本研究では，まず比較的単純な形状をもたせた金型を試作し，種々の金属の組合せで，本加工方式による加工実験を行った。その結果，被覆型の複合成形体の製造に成功し，本加工様式が技術的に可能であることが確かめられた。また，同時に得られた複合成形体の表面性状，内外材の接合状態および内部材の品質は良好であった。一方，本加工様式にかかわる基礎的な問題点として，高温における板材のバルジ加工性の問題ならびに固液界面反応による接合性の問題がある。前者に関連しては，圧力媒体に溶融塩を用いたバルジ加工実験を行い，各種の実用材料の高温におけるバルジ成形特性およびその変形状態を明らかにした。また，後者に関連しては，溶融金属中での引張実験を行い，固液界面の接合性におよぼす塑性変形の効果を検討した。その結果，塑性変形の付与が反応の促進ならびに接合性の向上に大きく寄与することを明らかにした。

1　緒　言

近年の工業材料に対する要求の多様化にともない異種の材料を組合せた複合材料，あるいはそれらを製造するための複合化加工技術が注目を集めている。とくに塑性加工に関連した分野でも，圧延，押出し，爆着，圧接さらに最近では粉末冶金[1)~3)]，半溶融加工[4)]を応用したクラッド化，複合化技術の開発が行われている。

しかし，これらの方法で製造される複合材の多くは板，棒あるいはパイプ状のものに限られており，バルク形状の複合成形体を対象とした加工法は少ない。また，いったん，複合化された材料の二次加工は，界面の剝離が起こるなど難点が多い。これらの点を考慮し，さらにプロセスの簡略化・直接化を背景として，最終製品に近い形状をもつ複合体の直接的な製造法の開発が望まれている。そこで，本研究では，複合成形体の製造を目的とし，固液二相の組合せにより，複合化と成形を同時に行わせるような新しい加工法の開発を目指した。ここでは，その具体的な加工様式の提案ならびにその技術的な可能性の検討を行うとともに本加工様式にかかわる基礎的な問題点の検討を行った。

2　固液2相を組合せた新複合化加工法について

2．1　まえがき

新しい複合化加工法として，本研究で提案する加工様式は液相金属と界面を接する異種の固相金属に塑性変形を与えて，成形加工を行い，液相金属の凝固とともに両金属を一体化させるものである。これにより，被覆型の複合成形体の製造が可能となる。この技術は従来技術との関連からみれば，バルジ加工と高圧鋳造

とを組合せたもので，ここでは「キャストバルジング」と命名した。本章では，その具体的な加工様式の概要を述べ，実際に試作した金型で加工実験を行い，加工条件を検討するとともに，得られた複合体の接合状態，内部材の品質などの調査をとおして，本加工様式の技術的可能性について検討を行った。

2．2　キャストバルジングについて

本加工法の基本的な様式は**図1**に示すようなもので，容器状の中空体金属に溶融金属を注湯し，ポンチにより金型内に加圧充満させて成形を行なうと同時に凝固後は両者は複合一体化させる。すなわち，中空体金属

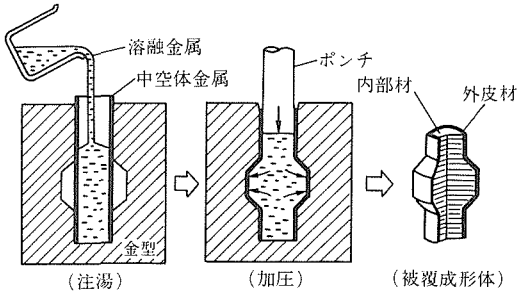


図1　キャストバルジング概念図

は外皮材に，注入金属は内部材になる。キャストバルジングと命名したゆえんは内部材が高圧鋳造され，かつ外皮材がバルジ変形を与えられるからである。これによってバルクな形状のクラッド複合体を得ることができ，その外皮材の厚さは鋳ぐるみよりは薄く，メッキによる表面処理よりは厚くし得る。また，外皮材が内部材より高融点材料となる点でも鋳ぐるみと異なっている。材料を複合化した場合，つねに問題となるのが両材料の界面における接合性あるいは接合力であるが，本加工様式では，加工時に界面に高圧が作用する，溶湯により熱的に活性化する，塑性変形により外皮材に新生面の露出や肌あれを起こす，などにより強固な接合が促されると予想される。ここで，本加工法によって期待される加工技術的な効果を列挙してみると(1)在来法では得られない形態の複合体の製造，(2)強固な接合あるいは従来接合し難いものの複合化（圧力[5]，温度，新生面などにより），(3)緻密な内部組織(高圧により），(4)良好な表面性状(外皮材の軟化および内圧により），(5)金型への熱的負荷の緩和(溶湯と非接触のため)，(6)省力，省エネルギー（工程の直接化，複合化などにより），などが考えられる。また複合体を作る意義としては，一般のクラッド材や表面処理材と同様に外皮材と内部材の選択によって，(イ)相互補完的な複合特性をもたせ得る（例えば表面特性として耐食，耐熱，耐摩など，内部特性としては強度，靱性，軽量，制振など)，(ロ)高価希少材の節約，低級・廃材の利用，が考えられる。

2．3　実験方法

加工実験には**図2**に示すような金型を使用した。金型の試作にあたっては，外皮材に用いる素材の形が容易に入手できるもの（ここではパイプ状とした）であること，また製作が容易であることなどを考慮した。

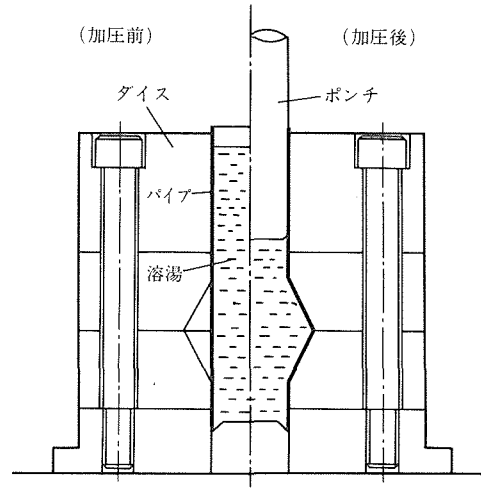


図2　加工方式及び金型

バルジ変形部の形状は，その部分のダイスを変えることによって変えることができる。外皮材には市販の引抜きパイプ（外径30mm，肉厚1mm）を長さ115mmに切断したものを用いた。外皮材の種類としてはアルミニウム，銅，65－35黄銅，軟鋼及び18－8ステンレス鋼（SUS304）をとりあげた。それぞれについて軟化焼鈍を行い実験に供した。

内部材にはニュートンメタル（Pb-Sn-Bi-合金,融点：367K），スズ（Sn，505K），鉛（Pb，600K），亜鉛（Zn，693K），アルミニウム（Al，933K）およびAl-5%Si合金（850～913K）をとりあげた。なお，これ以外に比較のためパラフィン（333K）を加えた。内部材に低融点材を用いたのは本研究のねらいが，本加工様式の可能性を確めることにあるからである。加圧には50tonプレスを用いた。

2．4　実験結果及び考察

2．4．1　加圧条件及び加圧成形実験

まず注湯後の加圧のタイミングを決めるために，注

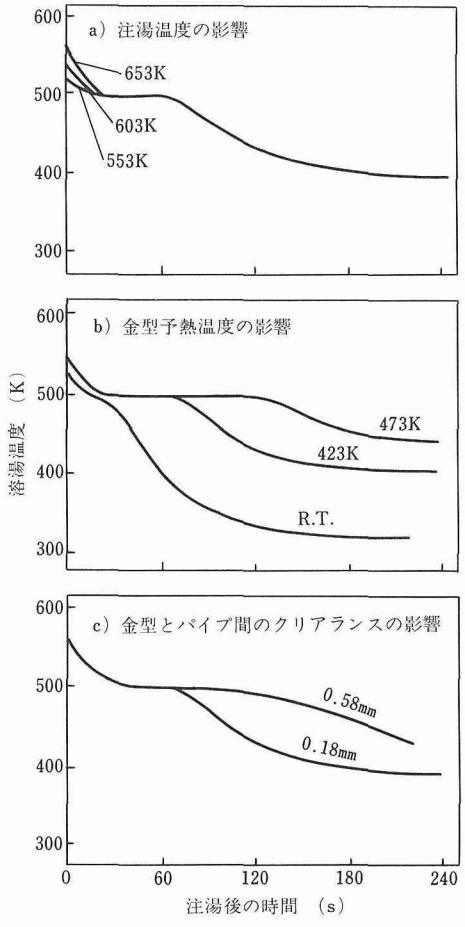


図3　注湯後の内部材の温度変化

湯直後からの溶湯温度の変化を測定した。**図3**はその結果の一例である。溶湯温度は凝固点で停留し，その後降下するが，加圧はこの未凝固状態である停留期間内に完了する必要がある。ただし，加圧のタイミングが早過ぎるとポンチ～パイプ間の隙間から湯もれが生じ，逆に遅過ぎると凝固が進み，圧力伝達が不完全であったり，パイプが座屈したりする。上記の温度変化は，材料の組合せ，注湯温度，金型の予熱温度，パイプと金型間のクリアランスなどに依存しているが，このうち，とくに金型の予熱温度とパイプ・金型間のクリアランスの影響が大きい(図3参照)。そこで，適切な加圧タイミングを決めるため，各材料ごとに条件因子の影響を検討し，**表1**に示すような加圧条件を得た。これらの結果をふまえ，バルジ変形部の形状をソロバン玉状（最大径40mm）及び円筒状（同じく40mm）とした金型を用い，荷重16tonで各種材料組合せで加圧成形実験を行った。その結果，**写真1**に示すような複合成

表1　各内部材毎の実験条件

内部材	融点（K）	注湯温度（K）	金型予熱温度（K）	注湯後の加圧タイミング（s）
パラフィン	333	373	R.T.	600
ニュートンメタル	367	423	R.T.	80
スズ	505	603	423	50
鉛	600	703	523	40
亜鉛	693	793	603	38
アルミニウム	933	1073	623	14
Al-5%Si	913-850	973	623	10

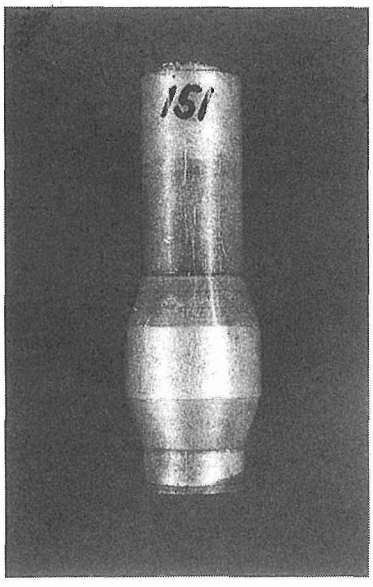


写真1　キャストバルジングによる成形品

形体が得られ，本加工様式が技術的に可能であることが確められた。

2．4．2　外皮材の変形挙動

加工中に，外皮材は金型に充満するまで破裂しないことが必要である。そこで各材料の組合せで破裂限界を調べた。**図4**はバルジ部の最大径を60mmと大きくとった金型で自由バルジ試験を行い，破裂限界((円周ひずみ）を求めたものである。加工温度は内部材の凝固温度を示しており，外皮材もほぼその温度で加工されていると思われる。各材料の破裂限界の温度依存性をみてみると，Alや軟鋼のように破裂限界が室温より高くなる温度域が存在する例とか，逆にCuやSUS304鋼のようにあまり変わらないか，あるいは下がる例もあり，材料によって様々である。ここで興味のあるのは黄銅で，333Kのパラフィンを内部材とした場合には高い破裂限界を示すにもかかわらずニュートンメタル(367

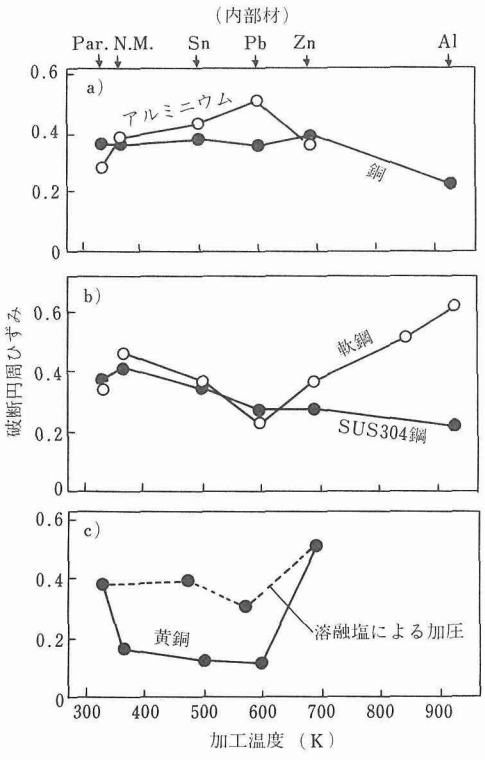


図4　加工温度と破裂限界との関係

K）からSn(505K)，Pb(600K）までは破裂限界が激減しており，Zn(693K）で再び高い破裂限界を示す。一般に，液体金属中で固体金属に応力または変形を加えた場合，材料組合せによっては固体金属が急激に脆化することがあり，この材料組合せを脆化対と称している。低破裂限界を示した黄銅試料をみると，いずれもネッキングのない極めて脆性的な破壊の様相を呈していた。また同一温度域で凝固点をもつ溶融塩を圧力媒体とした同様な破裂試験を行ってみたが，破裂限界の上昇がみられた（**図5－c**参照）。これらのことから，上記の破裂限界の激減は脆化対構成の結果と考えられる。このように本加工様式では固相金属の変形挙動にも冶金的な相互作用が働くことに留意する必要がある。

2．4．3　界面の接合性

本加工様式では，加工中の圧力及び塑性変形の効果が接合に寄与すると予想される。そこで，接合実験として，(1)注湯後，そのまま凝固(無加圧材)，(2)注湯後，バルジ変形を与えず加圧凝固（加圧材）及び，(3)キャストバルジング，の三とおりの実験を行い，それらの接合状態を比較検討した。**図5**は界面の空隙（非接合部）の存在を模式的に示したもので，加圧の有無による比較がされている。加圧により，接合促進の効果が

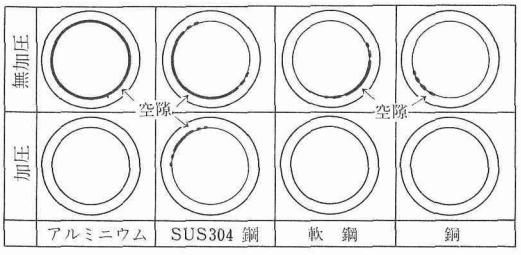


図5　接合界面における空隙の分布

みとめられるが，強固な酸化膜をもつAlなどの場合はとくにその効果が顕著である。**写真2**は界面のミクロ組織であるが，界面には合金層がみられ冶金的な接合が起っていることを示している。また，加圧により，

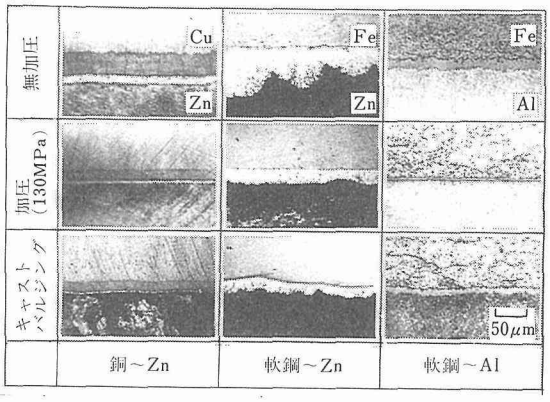


写真2　接合界面のミクロ組織

合金層が薄くなっているが，これは金型への密着により，界面の冷却速度が大きくなったためである。一方，キャストバルジングのように塑性変形が加わった試料では合金層にうねりがみられるようになるが，これは塑性変形に伴って生じた表面の肌荒れのためと解釈できる。つぎに界面の接合強度を調べた結果，**図6**に示すように，加圧材の接合強度は無加圧材のそれより高く，キャストバルジング材はそれをさらに上まわる強度を示している。前述の界面の観察結果との関連から，加圧による接合強度の増加は界面の空隙が加圧によって大きく減少したこと，また合金層の成長抑制効果が，これに加わったためと考えられる。一方，キャストバルジング材では塑性変形が付加されているため，接合反応がより促進され，これに界面のうねりの効果が重なって，さらに接合強度が高まったものと考えられる。

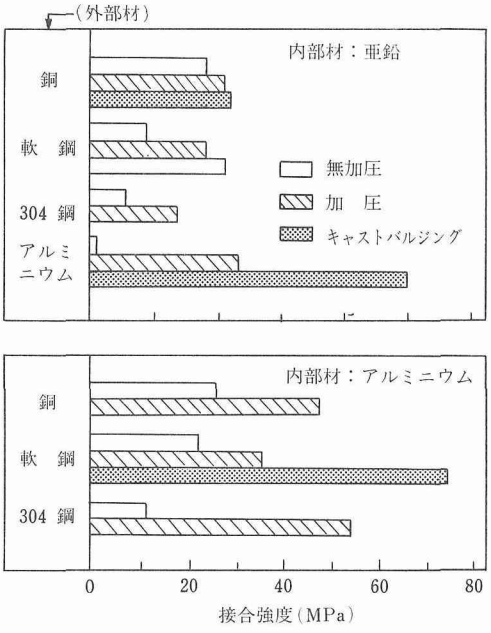


図6　各種材料組合せにおける接合強度

2．4．4　内部材の品質

写真3にキャストバルジングで得られた成形体のマクロ組織を示す。これは内部材がAlの例であるが，この組織では，いわゆる粗大な柱状晶は見られず，こまかい等軸晶から成っており，またマクロ的なポロシティもなく健全なものであった。**写真4**は内部材のミクロ組織の一例で，加圧により，デンドライト組織がこまかくなると同時にミクロポロシティが消失している。一方，内部材の機械的性質をみるため試料の軸方向に

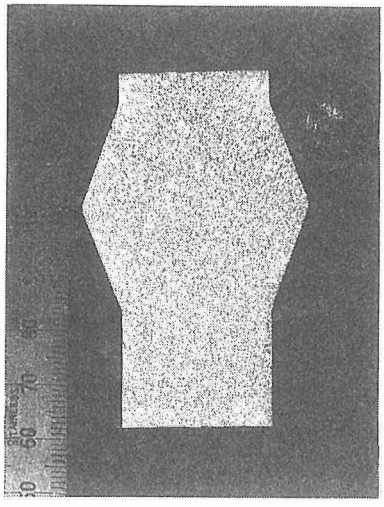


写真3　成形体内部のマクロ組織（外皮材：軟鋼，内部材：Al）

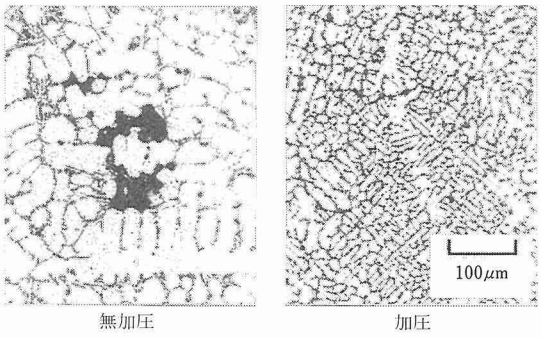


写真4　内部材のミクロ組織（Al-5%Si合金）

試験片を切り出し，引張試験を行ったが，**図7**に示すように，引張強さ，伸びともに加圧材の方が高い値が得られた。以上のように，加圧は内部材の材質を向上させることがわかったが，この点では，従来の高圧鋳造材[6]あるいは溶湯鍛造材と同等の材質が期待できる。

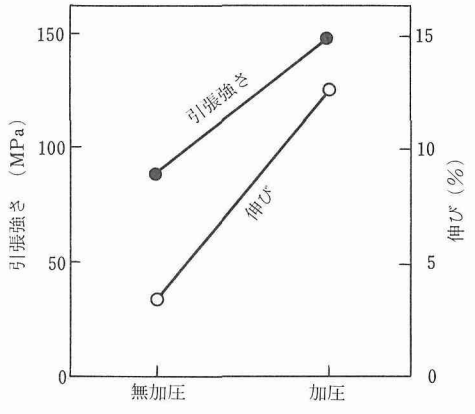


図7　内部材の機械的性質に及ぼす加圧の影響

2．5　小　括

ここでは，被覆型の複合成形体の製造を目的として高圧鋳造とバルジ加工とを組合せた新しい複合化加工法「キャストバルジング」を提案し，その技術的可能性とそれにかかわる基礎的な問題について検討を行った。得られた結果はつぎのとおりである。

(1)　本加工様式の加工条件について検討し，簡単な形状ではあるが，複合成形体の製造実験に成功した。

(2)　加工時には，溶湯を圧力媒体とするバルジ成形性が問題となるが，材料組合せによっては溶湯との冶金的相互作用の影響がでる。

(3)　得られた複合体の接合状態は強固なものであり，これには加工時の温度，圧力及び塑性変形の効果が寄

与している。

(4) 複合体の内部組織は加圧成形により，こまかく，欠陥のない健全なものが得られた。

3 高温におけるバルジ加工について

3．1 まえがき

前章では，被覆型の複合成形体の製造を目的とした新しい複合化加工法を提案し，その可能性を確めた。

しかし，本加工様式を実際に応用するためには，これにかかわる基礎的な問題点を押えておく必要がある。

本加工法は，前述のようにバルジ加工をその基礎においているが，本加工法のような高温域でのバルジ加工のデータはほとんどない。そこで，ここでは，圧力媒体に溶融塩を使用し，本加工様式をベースにしたバルジ加工実験を行い，各種材料の高温バルジ加工性を検討した。一方，この様な溶融塩を用いた高温バルジ加工自体，これまでにない加工法であることから，これが，ひとつの成形加工法として成立し得るかどうかの検討も併せて行った。

3．2 実験方法

図8は実験に使用した金型で，加工素材にはパイプ材を用いるものである。実験として，素材を破裂に至るまで自由バルジ変形させるため，変形部には充分な空隙をもたせている。加工材としては，**表2**に示すような材料を取り挙げ，外径30mm，肉厚1mmの市販パイプを長さ115mmに切断して実験に用いた。圧力媒体としての塩は，熱処理用として用いられているものを流用し，凝固温度417～931Kの範囲で種類を選択した。

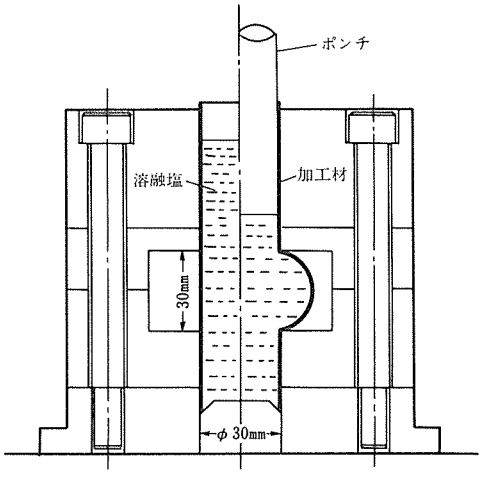


図8 実験での加工方式及び金型

表2 パイプ材の規格と熱処理条件

パイプ材	JIS 記号	熱処理条件
アルミニウム	A-1050	673K × 3600s
銅	C-1220	873K × 3600s
黄銅	C-2700	773K × 1800s
軟鋼	STKM-11A	973K × 3600s
ステンレス鋼	SUS-304	購入のまま(焼鈍済み)

それらの主成分と凝固温度を，**表3**に示す。この他に室温に近い圧力媒体としてパラフィンを用いた。実験は，パイプ材を金型に入れ，用意された溶融塩を開口部より注入し，所定の時間をおいた後ポンチにより加圧する。この時，塩の種類によっては金型を予熱するが，加工材を予め加熱することはしていない。

表3 塩の成分と凝固温度

塩 \ 成分(%)	$NaNO_3$	KNO_3	$LiNO_3$	$NaNO_2$	$BaCl_2$	NaCl	$CaCl_2$	その他	凝固温度(K)
N-1		50～60		40～50				微量	417
N-2	65	35							491
N-3	80～90	5～15	5～7					微量	580
C-1					50～60	10～20	25～30		734
C-2					65～75	25～35		2以下	931

3．3 実験結果及び考察

3．3．1 塩及び加工材の温度変化

本加工様式でバルジ加工を行うには，内部の変形域での液相の存在が不可欠であり，一方，内圧保持のためには，塩自身に自己シール性をもたらすポンチ近傍の凝固状態が問題となる。また熱媒体としての溶融塩からの熱伝導が材料の加工温度を決定する。そこで，各位置における注湯後の温度変化を調べた。**図9**にその一例を示す。金型の中央中心部における温度は注湯後速やかに下降し，凝固点に達した後は，その温度で相当時間の停留がある。この間では少なくとも固液2相の状態である。一方開口部の塩の温度は凝固点での停留はわずかである。また，パイプの温度は注湯後急激に上昇し，最高温度を示した後にゆるやかに下降する。

これらの温度変化は注湯温度，金型温度に依存することはもちろんであるが，塩の種類によっても大きく変化する。**図10**は種々の塩におけるパイプの最高到達温度を示すが，これにより，塩の種類により加工温度を選択し得ることがわかる。

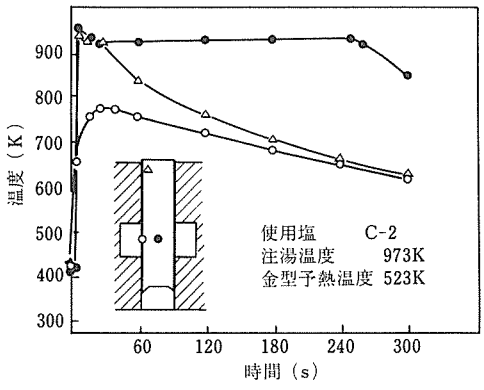


図9　注湯後の温度変化

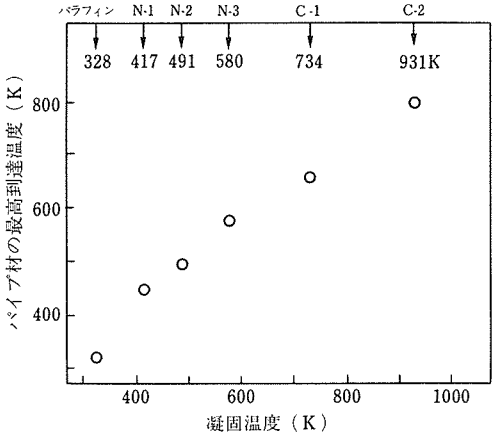


図10　パイプの最高到達温度

3．3．2　ポンチ部のシール性

ポンチ部において，内圧を保持するためのシール性が得られるか否かは，その部分の塩の凝固状態に依る。

したがって，注湯後の加圧のタイミングがひとつの基本的な因子となる。しかし，その他にもポンチ先端部の幾何学的条件やラム速度にも左右される。そこで各々の塩について上記の因子の影響を検討した結果，加圧タイミングの一般的な傾向として，低温の塩ほど開口部での凝固開始から時間を置いて加圧しなければ，完全なシールが得られないことがわかった。またポンチ先端の幾何学的条件としては，先端直径（パイプとのクリアランス）と平行部長さの影響をみたが，クリアランスが小さく，平行部が長いほどシール性は良くなった。一方，ラム速度については，これを遅くするほどシール性は向上することがわかった。

3．3．3　バルジ変形挙動

各塩についての加工条件は前節までに示したような

表4　実験条件

塩の種類 / 凝固温度(K) / 条件	パラフィン	N-1	N-2	N-3	C-1	C-2
	328	417	491	580	734	931
金型温度(K)	RT	RT	RT	323	473	523
注湯温度(K)	353	523	573	673	823	973
加圧タイミング(s)	360	300	180	120	60	30
パイプ温度(K)	310	383	428	528	656	773

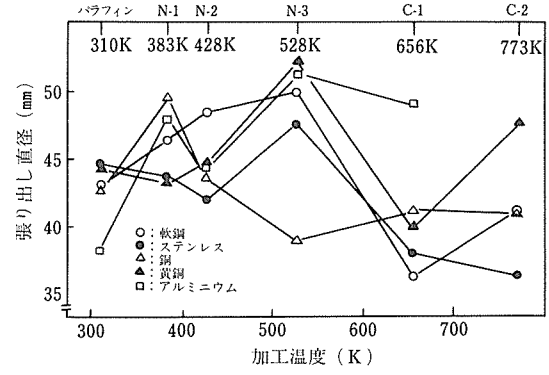


図11　破裂時の張り出し直径

予備的な実験を参考にし，**表4**に示したようなものを標準とした。**図11**は塩（加工温度）を変えて自由バルジ変形を行ない，破裂に至った時の張り出し直径を各材料についてみたものである。横軸には塩に対応したパイプ温度を示してある。結果をみると，材料によっては，室温よりも大きな張り出し量を示す例がみられ，高温バルジングにより加工性の向上が期待できる。しかし，どの材料についても，加工温度に対して，一定の傾向はあまり明確には見い出せず，これがそのまま材料の成形性の温度依存性を示しているとは言い難い。一般に限界張り出し量は材料特性以外に，加工時の応力状態（内圧，軸力など）に依存する。本加工様式では，前述のように，ポンチ部の自己シールにより内圧を保持しているが，このことでポンチ－パイプ間の塩の凝固層をとおして，ポンチの進行に伴なう材料の送り込みが軸方向に作用する。

他方，パイプ－金型間では，内圧によりこれを妨げるような摩擦力が働く。この両者のバランスによって軸方向の拘束が左右される。そこで，変形後のパイプをみると，軸方向に縮んでおり，変形域に材料が流入していることがわかった。この縮み量と張り出し量の関係を調べてみると，いずれの材料も張り出し量の大きいほど，縮み量も大きい傾向をみせた。また，最大

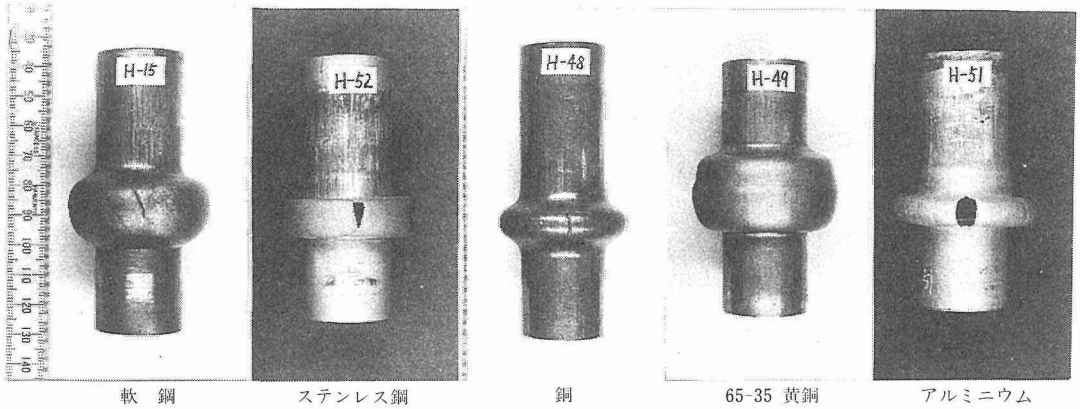


写真5　破裂試験後の試料外観

変形部の直径と板厚を測定し，相当ひずみを求めてみると**図12**のように，材料，温度，変形量のいかんにかかわらず，円周ひずみとほとんど一致していることがわかった。このことから，途中の経路は不明としても，ほぼ円周方向に対し，単純引張りに近いような軸方向の拘束条件で変形したということができる。

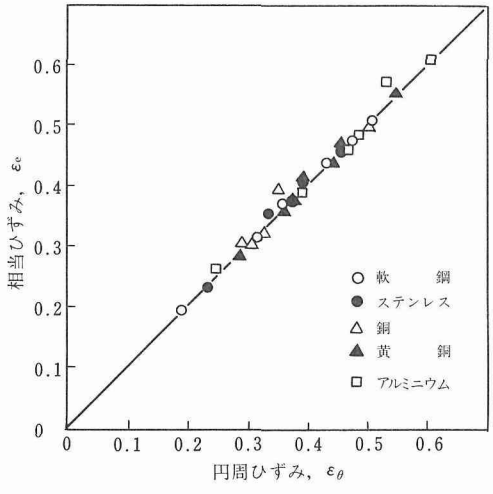


図12　変形後のひずみの状態

また，この軸方向の拘束条件で決まる材料流入がバルジ変形部の形状を多様なものとしている。例えば，628K（N-3）における変形部の外観を各材料について示したのが**写真5**である。軟鋼は比較的標準的な変形をしているが，ステンレス鋼，アルミニウムではパイプネック部が，変形域に押し込まれたような座屈が現われている。一方，黄銅では，ポンチの下死点でも破裂に至らない様な大きな張り出し量が得られている。

変形部の形態は，加工時のパイプ部の軸方向の温度分布にも関係していると思われる。加工直前の温度分を測定してみると，金型に接触している上下のネック部の温度が低かった。したがって，局部加熱的な変形がなされていると考えられ，ネック部と変形部の変形抵抗の比が大きいほど，座屈しやすいといえる。

3．4　小　括

本加工様式をベースとし，圧力媒体に溶融塩を使用したバルジ加工実験を試み，高温域におけるバルジ加工性の検討を行った。結果はつぎのとおりである。

(1)　塩の凝固条件ならびに加圧条件を適切に選択することにより，静水圧的に高温でのバルジ成形を行わせることができる。

(2)　材料によっては，室温よりも大きな張り出し量を示し，加工性の向上が期待できる。

(3)　加工中のバルジ部の変形は，円周方向に対し，単軸引張りに近いような軸方向の拘束条件で行われていた。

(4)　以上の検討より，本加工方式が，新しい簡易な高温バルジ加工法となり得ることが確められた。

4　固液界面反応を利用した接合における塑性変形の効果

4．1　まえがき

本研究で提案した複合化加工法「キャストバルジング」においては，外皮材の成形性の問題とならんで内外材の接合性の問題が重要である。本加工法での接合には，固液界面反応がその基礎になっているが，これには，加工時の温度，圧力及び外皮材の塑性変形の効果が寄与しているものと考えられる。塑性変形を接合に利用した例として，従来では，クラッド圧延のよう

に固相－固相接合があるのみで，本加工法のように固相－液相接合に応用された例はほとんどない。そこで，ここでは，本加工法に関連した基礎実験として，溶融金属中での引張実験を行い，固液界面の接合性に対する塑性変形の効果を検討した。

4．2　実験方法

図13に試作した溶融金属中引張試験用の治具を示す。これにより，溶融金属中で棒状の試験片に引張ひずみを与えることができる。試料を取りまく円筒状の金型は，引張変形後，試料を炉から出す際に試料の一部に溶融金属を円柱状に凝固一体化させるためのものである。

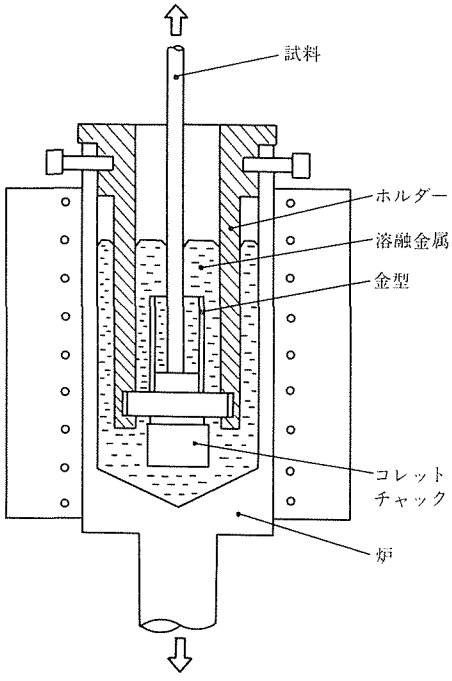


図13　溶融金属中引張試験用治具

試料のこの部分は後述するように界面の接合性評価のための試験片となる。固相金属としては純銅（99.9％，以下Cuと記す）及び純アルミニウム（99.6％，以下Alと記す）を取り挙げ，それぞれ873K×1h（真空中）及び723K×1h（大気中）の軟化焼鈍を行い実験に供した。試験片は直径4mm，長さ280mmの棒状のものである。また，液相金属としては純スズ（99.9％，以下Snと記す）を用いた。ここで取り挙げた組合せのうち，Cu～Snの場合は界面反応が比較的起こり易い組合せであり，Al～Snの場合は逆に強固な酸化膜ゆえに反応が起こり難い組合せである。引張変形実験の手順はつぎのとおりである。まず，試料を所定の温度の溶融金属中に挿入し，一定時間保持後，引張りを開始し，所定のひずみ（e）を与える。そのまま所定の時間まで浸漬させ，試料を金型中の溶融金属とともに取り出し，水冷により試料と溶融金属を凝固一体化させた。**図14**は試料挿入後の試料近傍の溶融金属の温度変化と引張開始のタイミングを示したものである。引張りにはインストロン型の試験機を用いた。

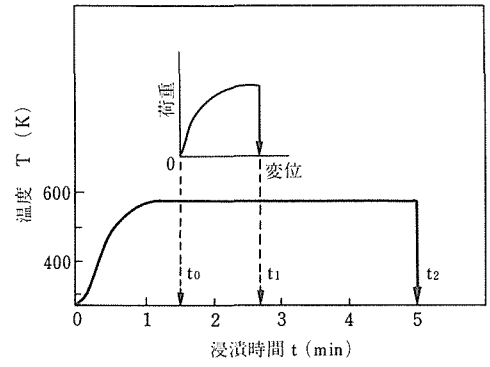


図14　試料近傍の溶融金属の温度変化および引張開始のタイミング

引張実験の実験条件を**表5**に示す。得られた試料については，界面のせん断試験用の試験片を作成し，せん断試験を行うとともに，界面の組織観察を行った。

表5　実験条件

条件因子	Cu～Sn	Al～Sn
溶融金属の温度　T（K）	573～673	673～823
浸漬時間　t（min）*	3.5～15	4
クロスヘッド速度 V_C（mm・min^{-1}）	50	20
引張ひずみ　e（％）	0～20	0～30

＊Cu～Snの場合$t=t_2$，Al～Snの場合$t=t_2-t_0$

4．3　実験結果及び考察

4．3．1　Cu～Snの組合せの場合

(1)　界面の接合強さ

図15は，573K及び673Kにおける界面の接合強度（τ）と浸漬時間（t）との関係を示したものである。図中，変形材とあるのは，浸漬中に引張ひずみを与えたもので，ひずみは20％とした。一方，無変形材とあるのはひずみを与えなかったものである。両者を比較してみると，接合強度に大きな差がみられる。とくに，浸漬の初期段階でその差は顕著で，無変形材のτが低い値である

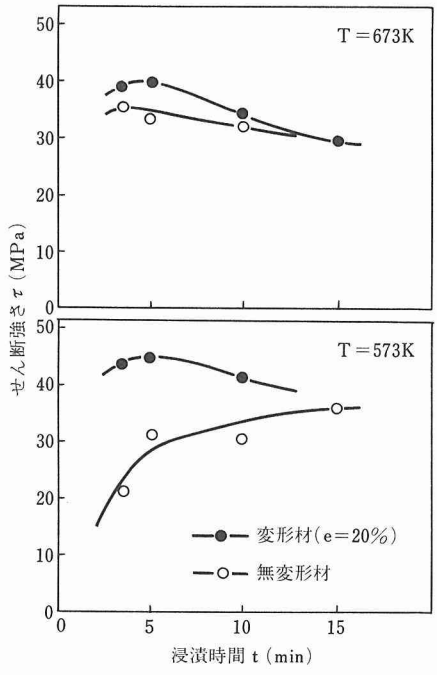


図15 接合界面の強度

のに対し，変形材のそれはかなり高い値を示している。しかし，浸漬時間が長くなると両者の差はなくなる。以上のように固相－液相反応時に塑性変形を加えた効果として，接合後の界面強度を高くすることが確められた。また，変形による効果は，浸漬の初期段階で大きくあらわれることが明らかになった。

(2) 界面の組織

界面の接合強度は界面の接合状態に支配されている。そこで，界面のマクロ形状ならびにミクロ組織を調べた。**写真 6** は試料の断面形状をマクロ的にみたものである。写真中，Snのマトリックス中に白く見えるのはCuとSn化合物η相であり，この存在は，界面で溶解反応が起ったことを証明している。断面形状に着目すると，塑性変形の有無による差がみとめられる。無変形材の場合，その形状は凹凸であり，界面反応が場所的に不均一に起ったことを示している。とくに浸漬時間の初期段階のものは未反応部が残っている。これに対し，変形材の方はいずれもスムーズな真円を呈しており，反応が場所的に均一に起ったことを示している。とくに初期段階の試料でも未反応部は全くない。

写真 7 に界面のミクロ組織を示す。界面には合金層が見えるが，Sn側からη相(鋸刃状)，ε相(薄い帯状)である。これらの合金層は浸漬時間とともに，あるいは温度とともに厚くなり，粗大化してくる。この傾向

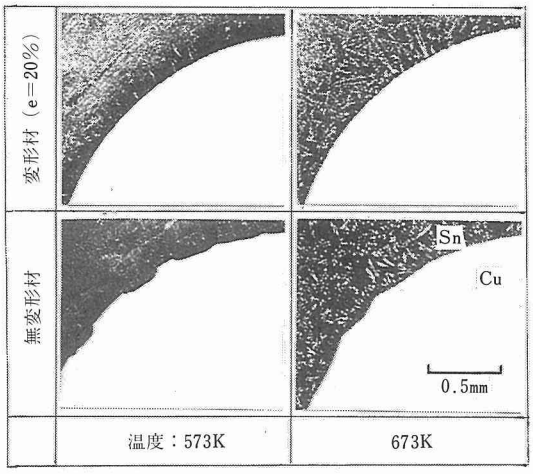


写真 6 接合後の試料の断面形状
(浸漬時間3.5 min)

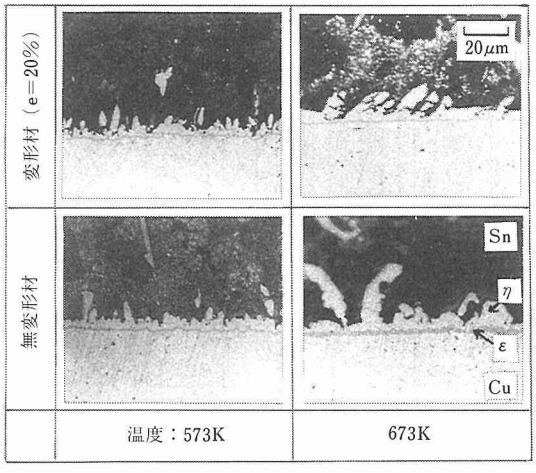


写真 7 接合界面のミクロ組織
(浸漬時間10 min)

は変形材，無変形材ともに変らない。しかし，同一条件で比較してみると，合金層の厚さに違いがみられる。とくに帯状のε相に着目してみると変形材の方が薄いという傾向がみとめられる。以上のように，マクロ的にもミクロ的にも塑性変形の影響があらわれた。一般にCu～Snの場合，界面反応として，まずSnによるCuの酸化膜の還元反応があり，Sn中への溶解反応ならびに合金層生成反応がこれに続くものと考えられている。浸漬後直ちに還元反応が起こるが，本実験結果を見ると，その反応の活性点が不均一に分布していると思われ，反応は不均一である。しかし，ここで塑性変形を付与させると，酸化膜の破壊が起こり，活性点が均一に分布し，写真6にもみられたように反応が全面に及

ぶようになる。浸漬の初期段階でとくに塑性変形の影響が大きかったのはこのためであろう。一方，合金層の生成及び成長過程に塑性変形を付与すると，合金層の破壊が起こり，結果的には合金層の成長を抑制するものと考えられる。前項の接合強度との対応をみると，無変形材の接合強度が低かったのは，上記のような未反応部の存在が主な理由であるが，無変形材における合金層の過度の成長も接合強度を低める一因とも考えられる。

4．3．2　Al～Snの組合せの場合

Al～Snの組合せはAlの安定な酸化膜のため，界面反応がきわめて起こり難い組合せである。そこで，この様な組合せでも，塑性変形の付与により接合が起こり得るかどうかを検討した。**図16**は，温度を773 Kに設定し，引張ひずみを変えて界面の接合性をみたものである。無変形材では接合は全く起こらないが，ひずみを10%，25%と高めてゆくと接合するようになる。この様にAl～Snの場合，塑性変形の効果はきわめて大きいことがわかった。接合界面のミクロ組織をみると**写真8**のように，Snのマトリックス中にAlの初晶（白い部分）が見られ，また界面はこまかい凹凸状を呈していることから，界面で，溶解反応が起こったことを裏づけている。以上のように，きわめて安定な酸化膜をもつ組合せでも，塑性変形の導入により，反応し，接合可能となる。これは，ひずみにより，酸化膜が破壊され，新生面と溶融金属が直接接触し，反応を起こした結果と考えられる。

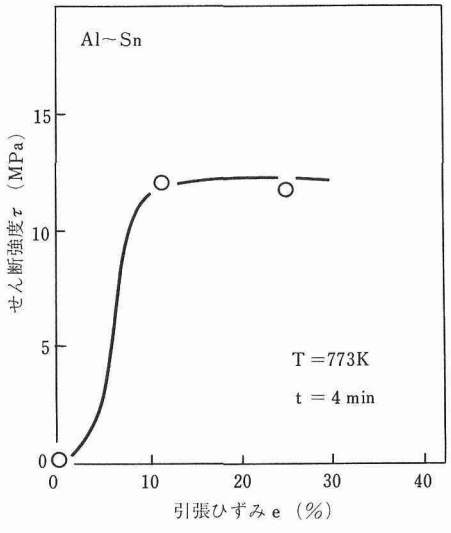


図16　接合強度と引張ひずみとの関係（Al～Sn）

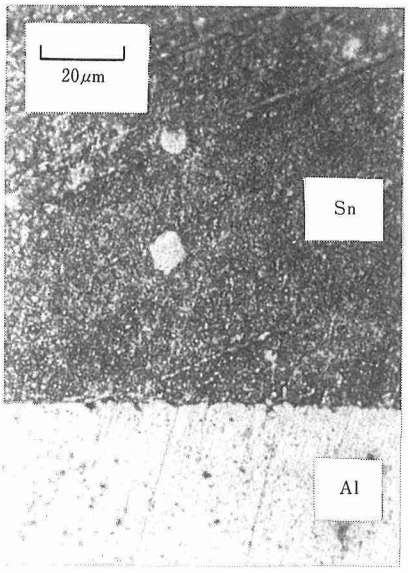


写真8　接合界面のミクロ組織

4．4　小　　括

溶融金属中での引張実験を行い，固液反応を利用した接合における塑性変形の効果について検討を行った。

得られた結果はつぎのとおりである。

(1)　浸漬中の固相金属に塑性変形を与えると，酸化膜の破壊により，接合が促進される。とくにAlのように安定な酸化膜をもつ場合には，きわめて効果的である。

(2)　塑性変形の導入は，界面反応の活性点の分布の均一化を促し，接合をより完全なものにする。

(3)　界面で合金層の成長がある場合は，塑性変形の導入により，これを抑制する効果がある。

(4)　以上の効果により，接合性の向上ならびに接合時間の短縮化がはかれる。

5　結　　言

本研究では，被覆型の複合成形体の製造を目的とした新しい複合化加工法を提案した。これは，従来のバルジ加工と高圧鋳造とを組合せたもので（キャストバルジングと命名），一応，この方式により，成形と複合化を同時に行わせ，バルク形状の複合体が得られることを確めた。一方，本研究では，本加工様式に関連した基礎的問題の解明のため，溶融塩を圧力媒体としたバルジ加工実験ならびに溶融金属中での引張実験を併行して進め，高温域でのバルジ加工特性ならびに固相－液相反応による接合特性を検討した。ここで得られたデータは，本加工様式の特長を実験的に明かにする

ものであり，同時に，本加工様式を実際に応用してゆくうえでの指針を与えるものである。なお，本研究は，現在のところ，基礎的な段階にあり，ここで提案した加工様式の具体的な加工対象は特定されていない。しかし，さらに技術的な可能性を明らかにしてゆくなかで，新たな用途が開発されることを期待している。

参考文献

1）田端　強，真崎才次，矢部智宏：塑性と加工，27－309(1986)，1173.
2）中村雅勇，牧清二郎，安部誘岳：同上，27－309(1986)，1184.
3）湯浅栄二，師岡利政，葉山房夫：同上，27－309(1986)，1203.
4）木内　学：日本機械学会誌，88－804(1985)，1240.
5）中田栄一，香川　豊，富田　剛：鋳物，53(1981)，610.
6）藤井則久，岡田千里，森本庄吾，藤井　満：軽金属，33(1983)，392.

研究発表

（口頭）

1）新しい複合加工法・キャストバルジングについて，田頭　扶，城田　透，小島重信，第33回塑性加工連合講演会，57．11.
2）固液界面反応に及ぼす溶湯中での塑性変形の影響，城田　透，田頭　扶，小島重信，第34回塑性加工連合講演会，58．11.
3）キャストバルジングにおける接合性，城田　透，田頭　扶，小島重信，第35回塑性加工連合講演会，59．10.
4）溶融塩を圧力媒体とした高温バルジ加工，小島重信，城田　透，田頭　扶，第36回塑性加工連合講演会，60．10.
5）溶融金属中における固体金属の引張変形挙動，城田　透，小島重信，田頭　扶，木内　学，第37回塑性加工連合講演会，61．11.
6）A new cladding process combining bulge forming and squeeze casting, Dendo, T., Shirota, T., Kojima, S., 2nd Int. conf. on technology of plasticity(Stuttgart, August 1987).

（誌上）

1）A new cladding process combining bulge forming and squeeze casting, Dendo, T., Shirota, T., Kojima, S., Proc. of the 2nd ICTP,（1987）II，1327.
2）バルジ加工と高圧鋳造を組合せた被覆型複合成形体の製造法，城田　透，小島重信，田頭　扶，塑性と加工，28(1987)，1324.

特許

1）超塑性金属の複合加工法，田頭　扶，城田　透，牧口利貞，特許第1071798号，56．11.
2）金属の複合加工法，田頭　扶，城田　透，牧口利貞，特許第1075962号，56．12.
3）金属の成形と同時に内面被覆する方法，田頭　扶，城田　透，小島重信，特許第1323684号，61．6.

始終端部の電子ビーム溶接施工法に関する研究

経常研究
溶接研究部
入江宏定，塚本　進
昭和58年度～昭和60年度

要　約

電子ビーム溶接始終端部においては，溶接現象が過渡状態となるため，種々の溶接欠陥が発生しやすくなる。本研究では，電子ビームの形状並びに分布を制御することにより，これら諸欠陥を同時に防止し，許容設定条件範囲を大幅に緩和するとともに，高品質な溶接継手を得ることを目的としている。

近年厚板構造物への電子ビーム溶接の実用化はめざましいものがあるが，その始終端部では部分溶込み溶接部が不可欠となり，こうした部分で入熱条件が大幅に変化するため，ポロシティ，凝固割れ並びに鋭いスパイクに伴ったルートポロシティ等の欠陥が発生する条件に遭遇しやすくなる。しかもこれらの欠陥は，その形成機構がそれぞれ異なっており，従来同時に防止することが困難とされてきた。

本研究では，上記欠陥の発生機構に関する基礎的研究に基づいて，これを防止するために，4極の磁極で構成された電子ビーム形状変換コイルを試作し，本コイルから印加された磁場により，電子ビームの形状並びに分布を制御した。種々の条件の下で電子ビーム特性を調べた結果，被溶接物の表面では溶接方向に，またルート部ではこれと直角方向に伸びた楕円形の電子ビームを成形できることが見出された。本特性の電子ビームを用いると，ルートポロシティの発生を抑制したうえで，ポロシティ並びに凝固割れを防止することができ，従来困難であった両者の欠陥を同時に防止することができた。

一方，電子ビーム溶接の特長の一つである歪の無い高精度な溶接を行うためには，溶込み形状をできるだけシャープに保つ必要がある。しかしながら，溶込みを鋭くすればするほどルートポロシティも発生しやすくなる。そこで，電子ビームによる母材の溶融状態を，照射位置から発生する熱電子等を測定することにより検出し，これをフィードバックして，ビーム形状の制御を試みた。その結果，シャープな溶込みを維持した状態で，ルートポロシティの発生を大幅に抑制することができた。

1　緒　言

近年，電子ビーム溶接機の大出力化及び真空チャンバーの大型化に伴い，圧力容器等の厚肉部材を有した大型構造物への本溶接法の適用が盛んになりつつある[1)~3)]。こうした溶接は，通常貫通溶接で行われることが多いが，終端部ではクレーター処理を施す必要があるため，部分溶込み溶接部が不可欠となる。特に厚板の溶接に際しては，このような部分で，スパイクに伴ったルートポロシティや種々の凝固割れ並びに大きなポロシティといった欠陥が発生しやすくなる。既に報告したように[4)~7)]，電子ビーム溶接部でしばしば見られる典型的な欠陥の多くは，溶接現象と密接に関連して発生する。また，溶接現象を決定する最も支配的な要因として，電子ビームのパワー密度分布及びこれが溶込み方向にどのように分布するかという点が挙げられる。そこで本研究においては，電子ビームの形状並びに分布を積極的に変化させ，これにより溶接現象を制御することを目的として，4極の磁極から構成された電子ビーム形状変換コイルを試作し，これを用いて始終端部で発生しやすい諸欠陥の防止を試みた。

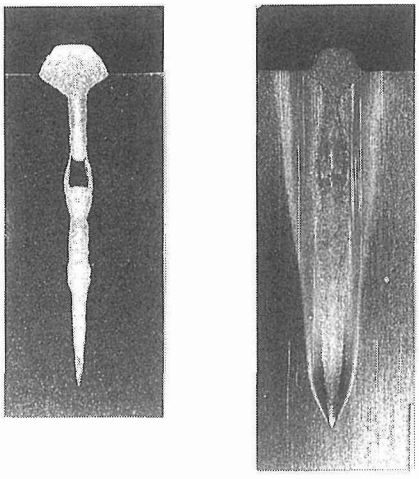
2　始終端部で発生しやすい欠陥とその発生機構

ここでは，始終端部で発生しやすい欠陥の種類とそ

の形成機構についての検討結果を述べる。

2．1　ポロシティ及び凝固割れ

図1には，ポロシティ及び凝固割れの典型的な一例を示す。この種の欠陥は，**図2**に示すように，縦断面における凝固金属の先端面（凝固壁）が局部的に湾曲した時に発生しやすい。湾曲した位置では，凝固の進行が周囲と比べて時間的に遅れるため，以下このような現象を局部的な凝固の遅れと称する。**図3**には，凝固の遅れの形成機構を模式的に示す。電子ビーム溶接においては，図2に示すように，ビーム孔前面で溶かされた溶融金属が，ビーム孔の周囲を回り後方へと送



(a)ポロシティ　　(b)凝固割れ

図1　ポロシティ及び凝固割れ

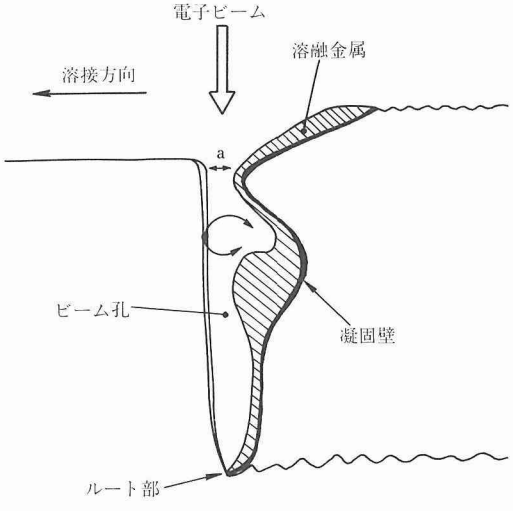


図2　ポロシティ並びに凝固割れ発生時の溶融金属の挙動

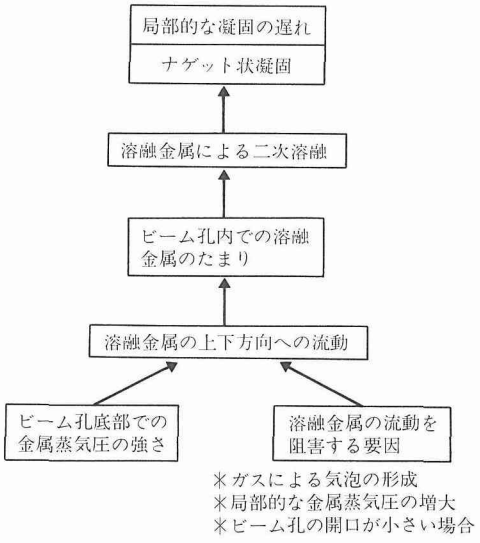


図3　局部的な凝固の遅れの形成機構

られる。後方では比較的多くの溶融金属が存在するが，これはビーム孔底部からの周期的な金属蒸気の噴出によりビーム孔外への流出と流入を繰り返す。このような溶融金属の上下方向への流動がなんらかの原因で阻害された場合，例えば底部でのパワー密度の低下により金属蒸気圧が低くなったり，溶融金属が噴出するビーム孔の出口（図2 a の部分）が小さかったりすると，ビーム孔内にはしだいに溶融金属がたまり始める。溶融金属量がある程度以上に達すると，これが電子ビームと衝突し，異常に加熱され，大量の金属蒸気を伴ってビーム孔外へと噴出する。この際，大量の溶融金属のたまりもしくは急激な湯流れにより凝固壁が二次溶融され，局部的な凝固の遅れが形成される。その後再びビーム孔内に溶融金属がたまり始め，同様な現象が周期的に繰り返されるが，溶融金属が凝固の遅れ部を完全に埋めきれない場合には大きなポロシティが残留する。また完全に埋めきった場合でも，遅れが生じた位置で溶融金属が凝固する際には，既に周囲が凝固しているため，最終凝固層に歪が集中し，凝固割れが発生しやすくなる。

以上述べたように，ポロシティ並びに凝固割れの発生は凝固の遅れと密接に関連しており，これを防止するためには，溶融金属の上下方向の流動を活発にする必要がある。

2．2　スパイク

スパイクとは，ルート部において溶込み深さが不規則に変動する現象をいい，始終端部のような部分溶込み溶接では多かれ少なかれその発生が認められる。し

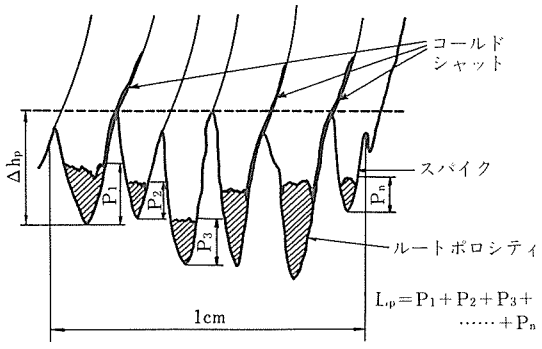


図4　平均スパイク長及びポロシティ発生率の決定法

かしながら，**図4**に示すように鋭いスパイクが形成されると，冷却速度の大きな先端部分まで溶融金属が埋めきれず，ルートポロシティと呼ばれる小さな空洞が残留し，溶接継手の品質劣化につながる。鋭いスパイクは，一般に溶接速度が小さく，下焦点において発生しやすいといわれている。**図5**には，溶接速度 $v_b=25$ cm/min，焦点距離 $D_F=210$mm で溶接を行った場合の，スパイク並びにルートポロシティの発生率に及ぼす焦点位置の影響を示した。図中の対物距離 D_0 は，**図6**に示すように，収束レンズの中心から供試材の表面までの距離を示す。またルートポロシティの発生率 L_P は，

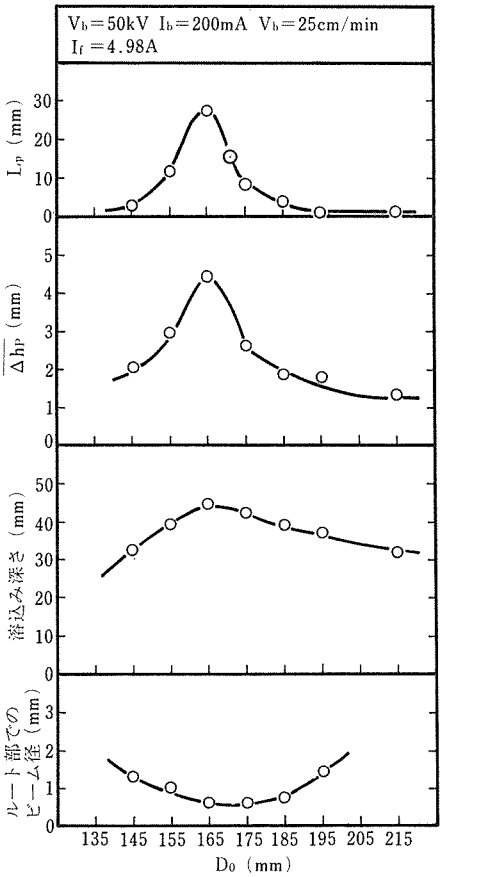


図5　スパイク並びにルートポロシティ発生率に及ぼすルート部でのビーム径の影響

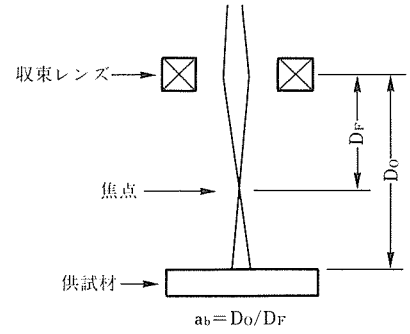


図6　焦点距離並びに対物距離

図4に示すように，溶接長1cm当たりのルートポロシティの長さの総和（$L_P=P_1+P_2+\cdots\cdots P_n$），さらに平均スパイク長 $\overline{\Delta h_p}$ は，個々のスパイク長さ Δh_p の平均値で表示した。図5を見ると，ルート部におけるビーム径が最小の時，すなわちルート部に焦点が存在するとき，スパイクが最も鋭く，かつルートポロシティの発生率が最も顕著になることがわかる。またこの時に溶込み深さも最大となっており，シャープな溶込みを得ようとすればするほどスパイクが顕著に発生する。一方ルート部でのビーム径が同一でも，**図7**に示すように，電子ビームがルート部において収束途上にあるか発散途上にあるかによってスパイクの発生傾向が異な

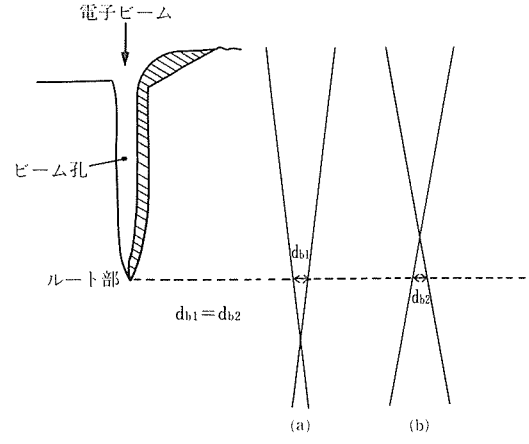


図7　ルート部での電子ビームの収束状況

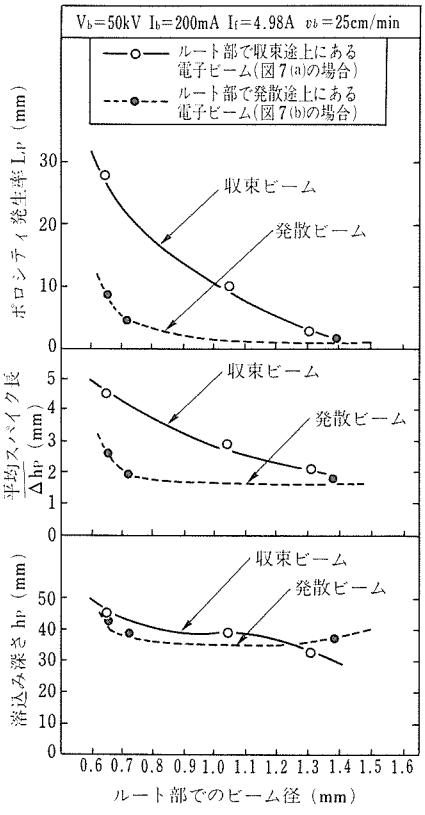


図8　スパイクの発生に及ぼすビーム収束状況の影響

る。**図8**はその結果を示したもので，同一ビーム径でも，収束途上にある電子ビーム（図中○印）の方がより鋭いスパイクを発生する傾向にある。これは，スパイクが電子ビームの穿孔作用によって形成される欠陥で，ルート部に向かってパワー密度が増加するほど，より穿孔能力が大きくなるためと考えられる。

以上述べたように，スパイクはルート部での穿孔能力がいかに強いかによって決定される欠陥で，これを防止するためには，ルート部でのパワー密度を小さくすることが望ましい。しかしながら，単にルート部でのパワー密度を低下させただけでは，2．1で述べたように，底部から噴出する金属蒸気圧が低下し，凝固割れやポロシティの発生につながることもある。

3　電子ビーム形状制御による欠陥の防止

前述したように，始終端部で発生しやすい諸欠陥は，欠陥の種類によりその形成機構が異なる。ここでは，電子ビームの形状を制御することにより，これらを同時に防止する方法について検討を行う。

3．1　4極子コイルによる電子ビーム形状の制御

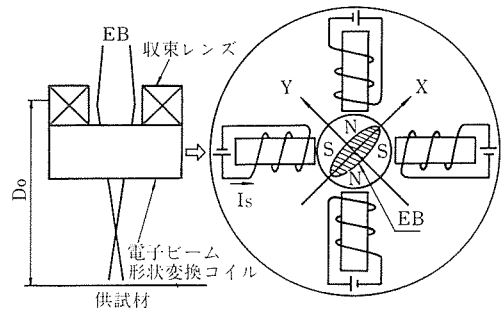


図9　ビーム形状変換コイル概略図

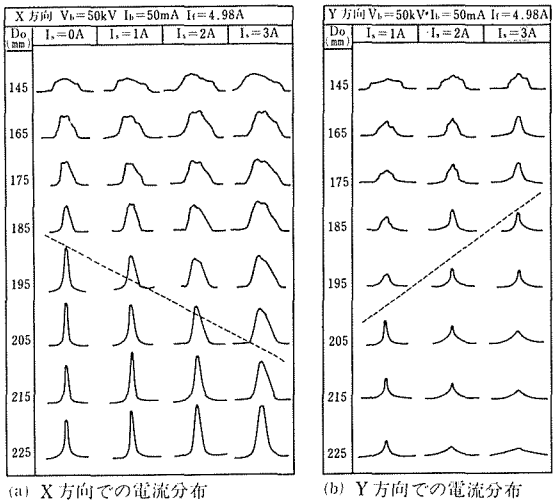
図9には，電子ビームの形状を制御するために試作したビーム形状変換コイルの概略図を示す。本コイルは，たがいに向かいあった磁極が同極でかつ同磁位となる4極の磁極から構成されている。これを収束レンズ直下に設置し，磁場を印加すると，電子ビームに対して図中のX軸方向に発散，Y軸方向に収束する力が働く。その結果，同コイル内で電子ビームの形状がX軸方向に伸びた楕円形となる。また，印加する磁場の強さは，各励磁コイルに流す電流 I_s を変えることにより変化する。

まず，本コイルを用いたときの電子ビーム特性を明確にするため，収束レンズ電流一定の下で，変換コイルに流す電流 I_s を変化させ，各対物距離における電子ビームの形状，電流分布並びにビーム径を調べた。この時の照射条件を**表1**に示す。電流分布並びにビーム径は，高速回転（240～520rpm）させた直径5 mm のタングステン棒により，電子ビームをX及びY軸方向に極短時間遮断し，このときにファラデーカップで受けた電流の変化を微分することにより測定した。また電子ビームの形状は，各対物距離において，1秒間銅板上に電子ビームを照射し，このときの溶融痕跡と，測定したビーム径の結果から推定した。

表1　電子ビーム照射条件

加速電圧	V_b	50kV
ビーム電流	I_b	50mA
変換コイル電流	I_s	0～3 A
測定方向		X & Y
対物距離	D_0	125～225mm
収束コイル電流	I_f	4.90A

図10には，X及びY軸方向で測定した電流密度分布波形を示す。これを見ると，X軸方向においては，I_s の増加に伴いビーム径が増大し，かつ台形分布に近くなる傾向を示す。一方Y軸方向では，これとは逆にI_s



(a) X方向での電流分布　(b) Y方向での電流分布

図10 ビーム形状制御時におけるX及びY軸方向での電流分布

の増加に伴いビーム径が低下するが，$D_0 > D_F$(D_F；変換コイルを用いない場合の焦点位置，本実験ではD_F=205mm)になると，逆に増加する傾向を示した。

図11には，ビーム軸に沿った各位置での電子ビーム形状の一例を示す。これをみると，$D_0 < D_F$(205mm)では，X軸方向に伸びた楕円もしくはこれと類似した形状であるのに対し，$D_0 \geqq D_F$では，長軸方向が90度変化し，Y軸方向に伸びた楕円形となる。このように電子ビームの形状は，変換コイルを用いない場合の焦点位置を境に大きく変化する。そこで次にその原因について検討を行った。

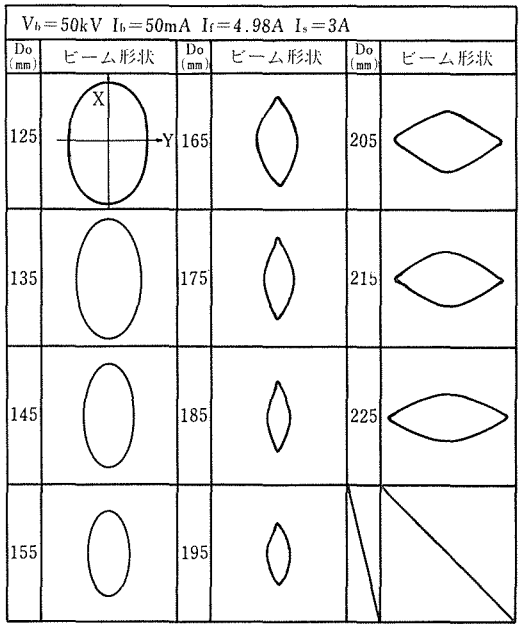


図11 各対物距離におけるビーム形状

既に報告したように[8]，変換コイルを用いない場合，電子ビームの電流分布波形は，焦点位置より収束レンズ側では台形分布，焦点位置もしくはこれよりも下側では正規分布波形となる。図10に示したように，変換コイルを用いた場合もこれと同様な傾向を示すが，台形から正規分布へと移行する位置（図中破線で示す）は，I_Sの増加にしたがい，X軸方向ではD_0が大なる側へ，またY軸方向では小なる側へと移行する。**図12**には，各対物距離におけるY軸方向でのビーム径を示す。これを見るとビーム径が最小となる位置すなわちY軸方向における見掛け上の焦点位置は，I_Sの増加にしたがい，D_0が小なる側へと移行する。**図13**には，X軸方向でのビーム径の結果を示す。変換コイルを使用した場合，本実験の測定範囲内(125≦D_0≦225mm)では，D_0の増加に伴い，いずれも減少傾向が認められた。しかしながら，D_0>225mmでのビーム径をABテストにより測定すると，破線で示したように，最小値すなわちX軸方向での見掛け上の焦点位置が存在し，その位置は，I_Sの増加に伴い，D_0が大なる側へと移行してい

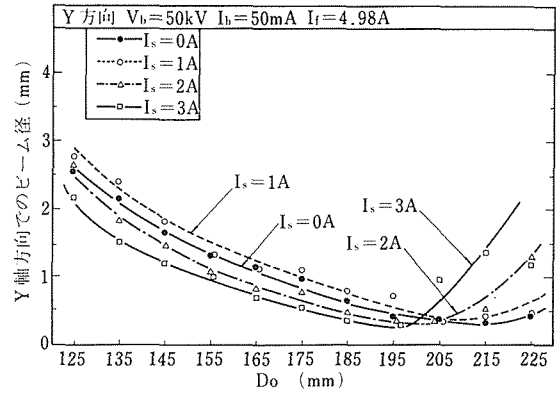


図12 各対物距離におけるY軸方向でのビーム径の分布

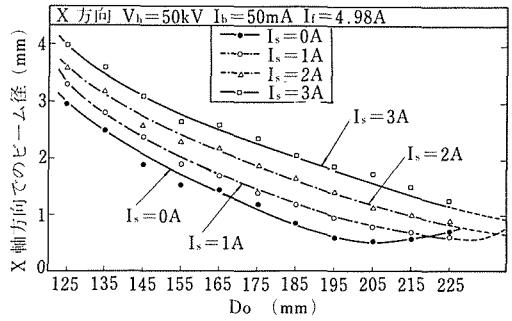


図13 各対物距離におけるX軸方向でのビーム径の分布

た。このように変換コイルを用いた場合，X及びY軸方向での電子ビームの焦点が，それぞれ異なった位置で結ばれるようになり，その位置は，Isの増加にしたがい，しだいに変換コイルを用いない場合の焦点位置の両サイドへと離れる傾向にある。この傾向は，図10で示したビーム電流分布波形の変化傾向とよく一致する。

以上のような結果から，電子ビームの形状が図11に示したように変化した原因について検討を行った。**図14**には，変換コイルの有無によるビーム径の分布の変化を模式的に示す。変換コイルを用いた場合，電子ビームに対して，X軸方向には発散，またY軸方向には収束する力が働くため，ビーム径の分布は図中に示した破線のようになる。その結果，電子ビームのY軸方向での焦点位置は，変換コイルを用いない場合の焦点位置より収束レンズ側へと移行するのに対し，X軸方向でのそれは逆方向へと移行する。このため，$D_0 < D_F$ となるA－A′断面では，X軸方向でのビーム径がY軸方向でのそれを上回り，X軸方向に伸びた楕円形の電子ビームとなる。一方，$D_0 > D_F$ となるB－B′断面では，Y軸方向でのビーム径が，既に発散途上にあるため，X軸方向でのそれを上回り，Y軸方向に伸びた楕円形の電子ビームとなる。図11に示したように，電子ビーム径の伸びる方向が，変換コイルを用いない場合の焦点位置を境に直角方向へと変化したのはこのためである。

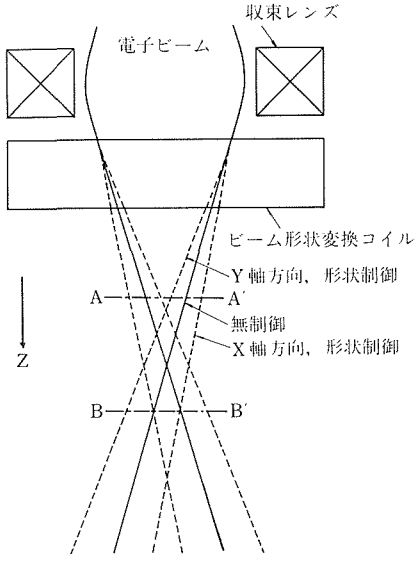


図14 ビーム形状制御の有無によるビーム径の分布の変化

以上述べたように，電子ビーム形状変換コイルを用いることにより，種々の特性の電子ビームを得ることができる。またその特性は，収束レンズに流す電流I_f及び変換コイルに流す電流I_sにより決定される。例えば，X軸方向には台形分布，Y軸方向には正規分布波形となる電子ビームを得ることも可能である。また溶込み方向の上部と底部においてその長軸方向が互いに直交した楕円形の電子ビームを得ることもできる。

3．2　ポロシティ及び凝固割れの防止

前述したように，ビーム形状変換コイルを用いることにより，種々の特性の電子ビームを得ることができる。これをうまく利用すれば，溶融金属の流動を制御し，溶接欠陥の発生を防止することが可能と考えられる。そこで，ここでは溶接欠陥の防止に本コイルの適用を試みた結果について述べる。

2．1で述べたように，ポロシティ及び凝固割れの発生原因となる局部的な凝固の遅れは，ビーム孔内にたまった溶融金属の二次溶融によって形成される。このため，これを防止するには，溶融金属を上下方向に活発に流動させる必要がある。特に図2に示したビーム孔の開口部（aの部分）が狭いと，溶融金属の流動が阻害され，遅れの発生を助長する。通常この防止策としては，溶接線もしくはこれと直角方向へのビームオシレーションが有効とされている。しかしながら，溶接方向にビームオシレーションをかけた場合には，電子ビームが溶融金属を再加熱するため，スパッタの放出が激しく，また条件によっては鋭いスパイクの発生につながる。一方，溶接線と直角方向のオシレーションは，溶融幅の増加により溶接精度の低下をきたす。

そこでビーム形状変換コイルを用い，**図15**に示すように，供試材表面では溶接方向（X方向）に，またルート部では溶接線と直角方向（Y方向）に伸びた電子ビームを成形し，凝固の遅れの防止を試みた。これは，表面において溶接方向にビーム孔を開口することにより，溶融金属をスムーズに流動させ，これにより遅れを防止すると共に，ルート部においては，これと直角方向に伸びた電子ビームにより，実質上のパワー密度を低下させ，スパイクの抑制効果を期待したものである。またこれとは逆に，表面ではY方向に，ルート部ではX方向に伸びた電子ビームでも溶接を行い，その防止効果を調べた。

その結果の一例を**図16**に示す。変換コイルを用いない場合，写真を見てもわかるように，ネック部の下付近で大きな遅れが形成されている。一方，図15のように表面でX方向に伸びた電子ビームにより溶接を行った場合，I_sが2A付近から遅れの抑制効果が認められ，3Aになると遅れの発生が全く認められなくなる。またルート部では，わずかながらスパイクの抑制効果

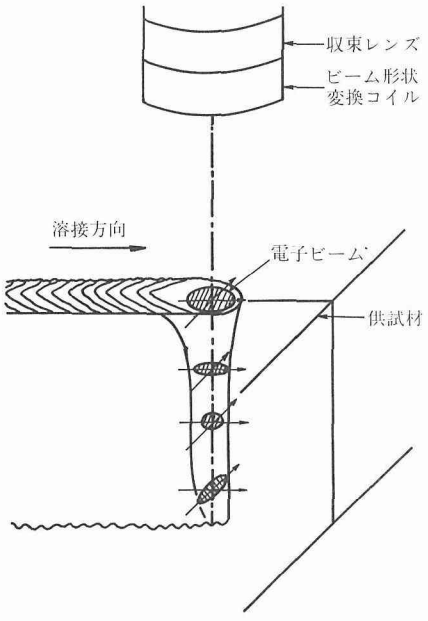


図15　ビーム形状制御による欠陥防止法

が認められており，前述したビームオシレーションのように鋭いスパイクを伴うことなく，凝固の遅れを防止することができた。図15とは逆に表面でY方向に伸びた電子ビームで溶接を行った場合にも，I_Sが2A以上で遅れの防止効果が認められた。しかしながら，I_Sが3Aになると，わずかに溶込み深さが低下すると共に若干スパイクも大きくなっており，総合的に判断すると，図15に示したビームを用いた方がより効果的といえる。

以上述べたように，ビーム形状制御を行うことにより，鋭いスパイクを抑制したうえで，ポロシティや凝固割れの発生原因となる局部的な凝固の遅れを防止することができた。

3．3　スパイクの防止

2．2で述べたように，スパイクはルート部でのパワー密度が高いときに発生しやすい。また溶込み形状をシャープにすればするほど，その発生は顕著となる。しかしながら，歪の少ない高精度な溶接が要求される場合には，できるだけシャープな溶込みを得ることが望ましい。本項では，ビーム形状を制御することにより，できるだけシャープな溶込みを維持したままでかつスパイクを抑制する方法について検討する。

前述したように，ルート部において溶接線と直角方向に伸びた電子ビームを成形すれば，ある程度スパイクの発生を抑制することができる。そこで，種々のI_f並びにI_Sの下で図15に示したような電子ビームを成形し，スパイクの防止効果を調べた。**図17**には，その結果を溶込み深さh_pとルートポロシティ発生率L_pの関係で示した。図中の白ぬきマークは無制御時，また黒ぬきはビーム形状制御を行った場合の結果を示す。これを見てもわかるように，同一溶込み深さで比較すると，ビーム形状を制御することによりL_pが減少しており，スパイクの抑制効果が認められた。しかしながら，抑制効果が大きな領域（図中L_pが2㎜程度になる領域）では，無制御時に最大溶込みを得る条件と比べると，15～20%溶込み深さの低下をきたした。

ここで電子ビームによる母材の溶融機構を考えてみると，**図18**に示すように，ビーム孔前面で電子ビーム

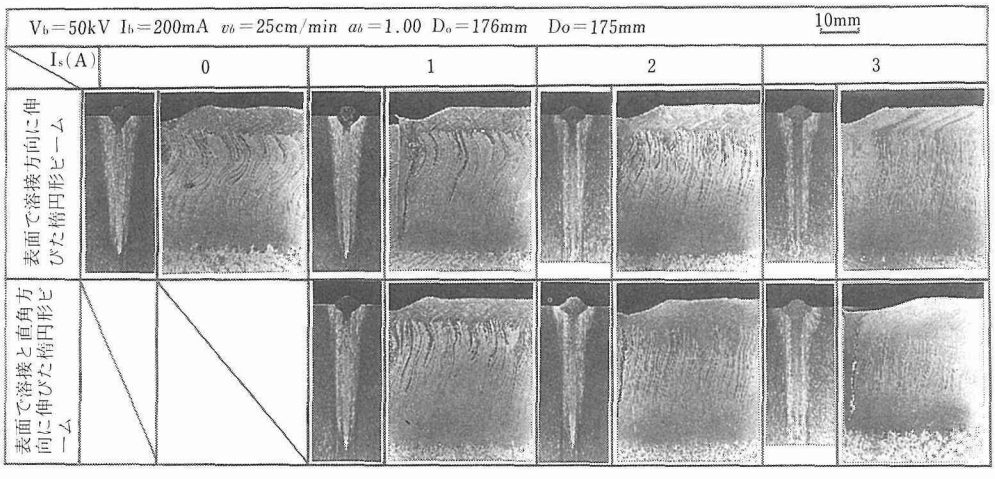


図16　ビーム形状制御による局部的な凝固の遅れの防止

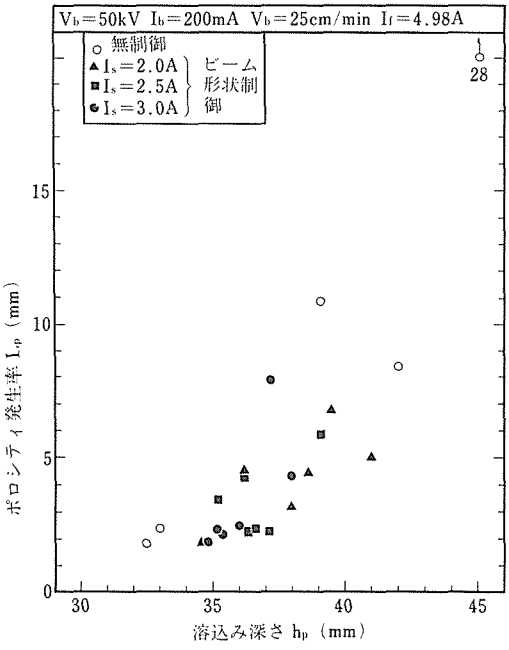


図17　ビーム形状制御によるルートポロシティの抑制効果

が主に照射されている位置が，表面からルート部にかけて周期的に移動しており，これに伴って周期的な溶融が行われているといわれている。このため，電子ビームがルート部を照射しているときにのみビーム形状を制御してやれば，シャープな溶込みを維持したままでスパイクを抑制できると考えられる。既に報告したように[4]，図19に示すプローブを溶接部斜め後方に設置し，これにより

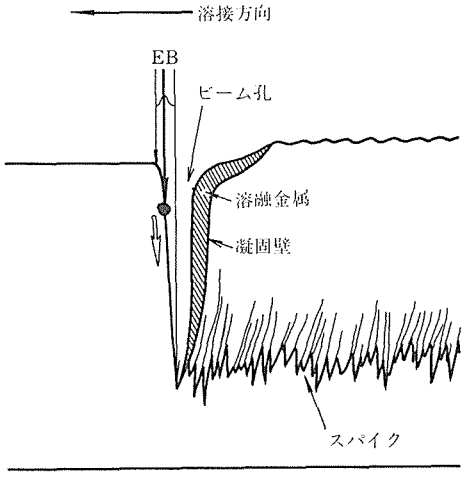


図18　電子ビーム溶接における母材の溶融機構

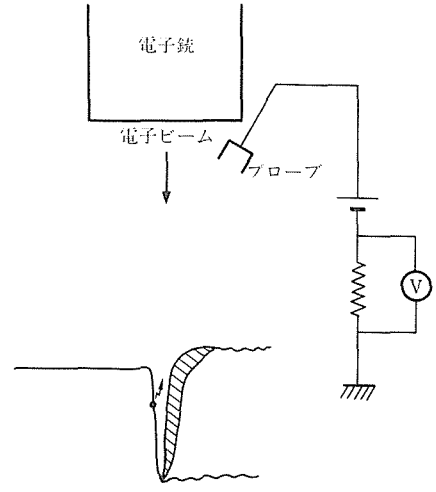


図19　プローブによる照射位置から発生する熱電子等の測定

電子ビーム照射位置から発生する熱電子，二次電子及び反射電子等を測定してやれば，溶融状態をうまくキャッチすることができる。図20には，スパイクが最も顕著に発生した条件でのプローブ電流波形を示す。プローブ電流は，電源リップルに対応した100Hz で大きく脈動するが，これ以外にも破線で示すように，より低周波での脈動が観察され，かつその底部では，図中★印で示したように，プローブ電流がほぼ0となる状態が比較的長時間持続する。またこの脈動の周波数は18Hz で，溶融金属の流動周波数とほぼ一致し，これがビーム孔前面での周期的な照射位置の変動を示していると考えられる。ここで電子ビームがルート部を照射している状態を考えてみると，熱電子等が周りの固体壁に遮られ，プローブまで到達しにくいと予想される。このため，図20に★印で示した時点では，電子ビームがルート部付近を照射していると考えられる。

そこで図21に示すように，プローブ電流をフィードバックし，これがある設定電圧V_{th}より低いときのみ変換コイルを作動し，ビーム形状の制御を試みた。

図22には，その結果の一例として，最もスパイクが発生しやすい条件でV_{th}を種々変化したばあいの結果を示す。図を見てもわかるように，$V_{th}=0.15$V において，L_p並びに$\overline{\Delta h_p}$の大幅な減少が認められた。またこの時の溶込み深さは，無制御時と比較して約9.5％低下しているが，無制御時にスパイクによる溶込み深さの変動が10％程度あったことを考えると，スパイク分だけ低下したこととなり，その低下率は非常に小さい。図23には，この時のプローブ電流と変換コイル電

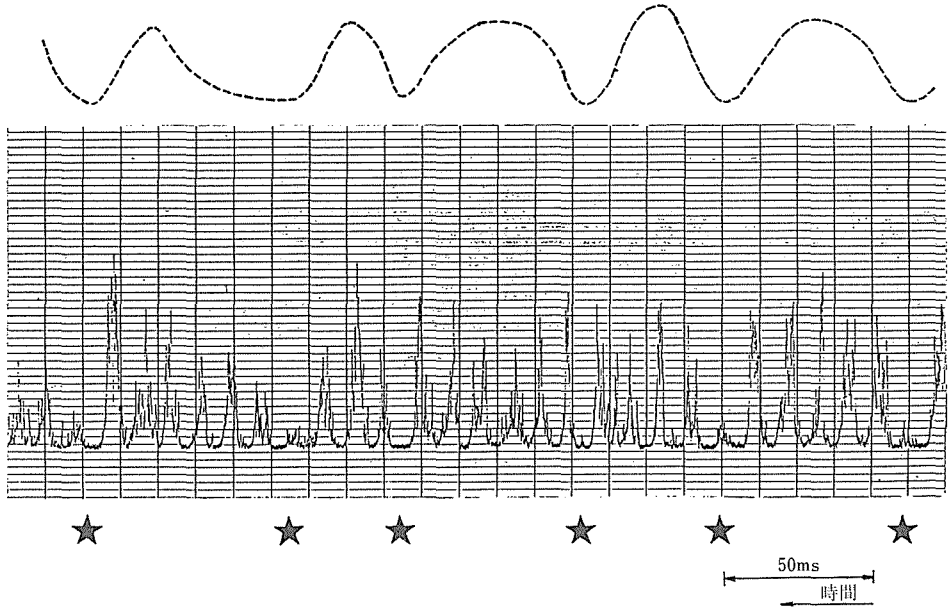


図20 鋭いスパイク発生時のプローブ電流波形

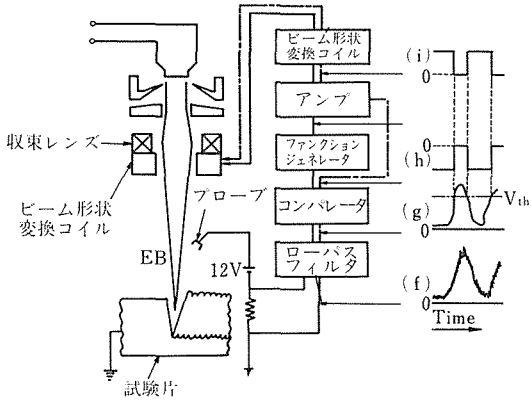


図21 フィードバック制御によるスパイクの防止法

流の波形を示す。電子ビームがルート部を照射していると予想される★印の時点で変換コイルがうまく作動しており，これにより溶込み深さをほとんど低下すること無くスパイクが抑制されたものと考えられる。

以上述べたように，照射位置から発生する熱電子をフィードバックし，電子ビームがルート部を照射している時にのみビーム形状を制御することにより，比較的シャープな溶込みを維持したままでスパイクを大幅に抑制することができた。

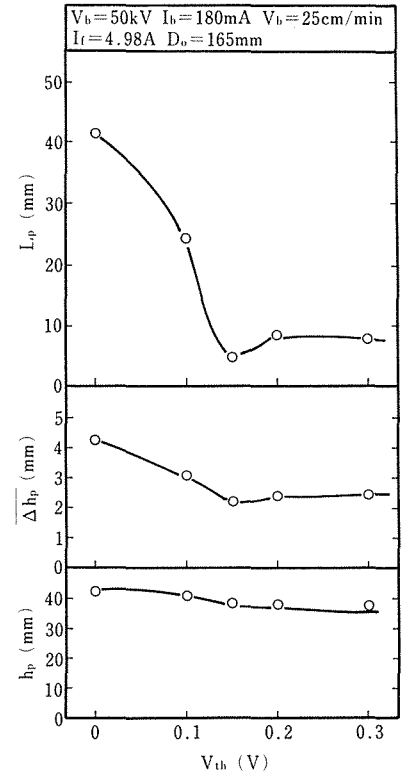


図22 ビード形状のフィードバック制御によるスパイク並びにルートポロシティの抑制効果

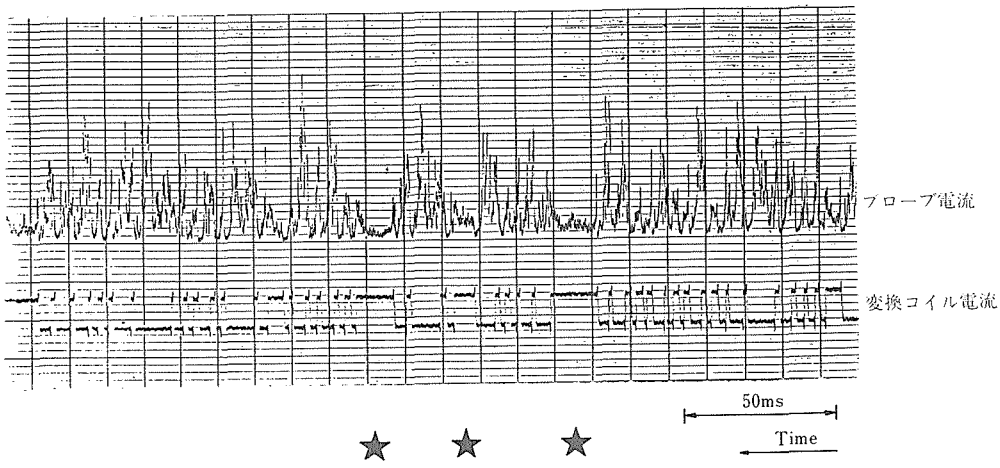


図23　フィードバック制御時のプローブ電流と変換コイル電流

4　結　論

電子ビームの形状を制御することにより，始終端部で発生しやすい諸欠陥の防止を試みた結果，以下のような結論を得た。

1）4極の磁極から構成された電子ビーム形状変換コイルを用いることにより，電子ビームの形状を制御できることがわかった。

2）収束レンズ並びに変換コイルに流す電流を適切な値に設定すると，本コイルを用いない場合の焦点位置を境に，この両側において，その長軸方向が互いに直交した楕円形電子ビームを成形することができた。

3）被溶接物表面では溶接方向に，またルート部ではこれと直角方向に伸びた楕円形の電子ビームを用いることにより，鋭いスパイクを抑制した上で，ポロシティ及び凝固割れの発生原因となる局部的な凝固壁の遅れを防止することができた。

4）電子ビーム形状のフィードバック制御を行うことにより，比較的シャープな溶込みを維持した状態でスパイクを大幅に抑制することができた。

本研究を遂行するに当たり，電子ビーム形状変換コイルを試作して頂きました当研究所管理部技術課魚津良雄氏に感謝の意を表します。

参　考　文　献

1）喜多久直，中崎隆光，圷　洋三，志田朝彦：電子ビーム溶接研究委員会資料，EBW－266－79（1979）.
2）佐藤昭三，下山仁一，高野元太他：電子ビーム溶接研究委員会資料，EBW－299－82（1982）.
3）熱田稔雄，永井裕善，安田耕三：電子ビーム溶接研究委員会資料，EBW－288－82（1982）.
4）稲垣道夫，橋本達哉，入江宏定，塚本　進：金材技研研究報告集，1（1980），1.
5）稲垣道夫，橋本達哉，入江宏定，塚本　進：金材技研研究報告集，3（1982），145.
6）入江宏定，塚本　進，稲垣道夫：金材技研研究報告集，6（1985），207.
7）Tsukamoto, S. and Irie, H.：Welding in the World, 516（1985），130.
8）入江宏定，橋本達哉，稲垣道夫：電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第3報），46（1977），642.

研　究　発　表

（口頭）

1）電子ビーム溶接における溶融金属の挙動（第1報）―縦割れの発生機構―，塚本　進，入江宏定，溶接学会，58．10.
2）電子ビーム溶接における溶融金属の挙動（第2報）―溶接姿勢の影響―，塚本　進，入江宏定，溶接学会，58．10.
3）Welding Defects and Molten Metal Behavior in Low Speed Electron Beam Welding, Tsukamoto S. and Irie, H., IIW, 1985，7，Boston.
4）電子ビーム溶接における溶融金属の挙動（第3報）―局部的な凝固の遅れの形成因子―，塚本　進，入江宏定，溶接学会，60．4．
5）電子ビーム溶接におけるハンピングビード形成現象（第4報）―溶接姿勢の影響―，塚本　進，入江宏定，溶接学会，60．10.
6）Modification of Beam Configuration in Electron Beam Welding, Tsukamoto, S. and Irie H., IIW International Conference, 1986，7，Tokyo.
7）電子ビーム溶接における溶融金属の挙動（第4報）―4極コイルによる電子ビーム形状の制御―，塚本　進，入江宏定，溶接学会，61．4．

（誌上）

1）電子ビーム電流制御による溶込み深さの制御－電子ビーム溶接の溶込み深さに関する研究（第8報）― 入江宏定，橋本達哉（芝浦工大），稲垣道夫（日本溶接技術センター），溶接学

会誌, **52** (1983), 287.
2) Microscopic Observation of Melting Process in Electron Beam Welding, Irie, H., Hashimoto, T. (芝浦工大) and Inagaki, M. (日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Metals., **25** (1983), 55.
3) Effect of Focal Position on Humping Bead Formation in Electron Beam Welding, Tsukamoto, S., Irie, H., Inagaki, M. (日本溶接技術センター) and Hashimoto, T., Trans. Nat. Res. Inst. Metals., **25** (1983) 62.
4) 電子ビーム溶接における溶加材の添加, 塚本　進, 入江宏定, 稲垣道夫 (日本溶接技術センター), 橋本達哉 (芝浦工大), 溶接学会論文集, **2** (1984), 613.
5) Effect of Beam Current on Humping Bead Formation in Electron Beam Welding, Tsukamoto, S., Irie, H., Inagaki, M. (日本溶接技術センター) and Hashimoto, T. (芝浦工大), Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **26** (1984), 133.
6) Relation between Beam Properties and Shape of Fusion Zone in Electron Beam Welding, Irie, H., Tsukamoto, S. and Inagaki, M. (日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **26** (1984), 133.
7) Control of Weld Penetration Depth by Electron Beam Current in Electron Beam Welding, Irie, H., Hashimoto, T. (芝浦工大) and Inagaki, M. (日本溶接技術センター), Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **26** (1984), 297.
8) Welding defects and molten metal behavior in electron beam Welding, Tsukamoto, S. and Irie, H., Welding in the World, **23** (1985), 130.

特　許

1) 電子ビーム形状制御による電子ビーム溶接法, 入江宏定, 塚本　進, 特公昭61－255773, 61. 11. 13.; 米国登録第4673794号, 62. 6. 16.
2) 電子ビーム溶接法, 入江宏定, 塚本　進, 特公昭61－255774, 61. 11. 13.

非破壊試験法による欠陥及び材質変化の定量的検出に関する研究

経常研究
材料強さ研究部
木村勝美,*1 斉藤鉄哉, 伊藤秀之, 福原熙明
星本健一,*2 松本庄次郎, 植竹一蔵, 山脇寿
昭和58年度～昭和60年度

要　約

構造用金属材料に存在する欠陥あるいはその材質の変化を，非破壊試験法により検出し定量的に評価するための基礎的研究として，大別して二種類，すなわち，(i)電磁気的手法及び(ii)超音波的手法，の非破壊試験法について検討を行ってきた。

(i)電磁気的手法においては，直流磁化特性の測定により，クロムモリブデン鋼の焼戻脆性の検出について研究を行った。その結果，複数の磁気的特性値を組合せて用いることにより，焼戻脆性の検出が可能であることを示唆した。また，漏洩磁束探傷法により，傾斜割れの角度及び寸法の推定について実験的に検討するとともに，実測値と一致した傾向を与える傾斜割れの磁気双極子モデルを提唱した。これら一連の実験の結果として，異なるリフトオフでの漏洩磁束を一度の走査で測定し，傾斜角度を推定しうるセンサの開発を行った。

(ii)超音波手法においては，欠陥検出ならびに寸法推定の高精度化を目的として，計算機シミュレーションを主とした理論的考察と実験との両面から，超音波探傷の基本的問題点の検討を行ってきた。すなわち，まず，一次元厚み振動モデルを用い，超音波探傷子シミュレーションを行い，波形に及ぼすさまざまな因子の影響を明らかにした。次に，斜角探傷に関して音束変位，音響異方性の影響等を実験及び計算機シミュレーションによって明確にした。さらに，顕著な柱状晶組織を呈するオーステナイト系ステンレス溶接金属中の超音波の減衰を支配する因子について検討し，粗大結晶粒による散乱がその主原因であることを示した。

1　緒　言

構造物の大形化あるいは高性能化に伴って，使用される材料の信頼性の確保はますます重要な問題となり，非破壊試験の果すべき役割は大きくなってきている。従来，非破壊試験は材料に存在する欠陥，特に割れなどの面状欠陥の検出及びその寸法推定を大きい目標として発展してきたが，それに加えて，材質変化の検出，定量化をも行おうとする試みが活発化している。

そこで本研究においては，大別して二つの手法，即ち，電磁気的な非破壊試験法と超音波試験法とを用いて，構造用金属材料の微視的・巨視的欠陥あるいは材質変化などの検出及びその定量的評価に関する基礎的検討を行ってきた。

現在の所属：＊1 (財)日本溶接技術センター，
＊2 材料物性研究部

2　電磁気的方法による欠陥・材質変化の検出

2．1　クロムモリブデン(2¼Cr-1M₀)鋼の時効処理による磁気特性の変化と脆化の検出[1)]

2．1．1　はじめに

クロムモリブデン鋼のうち，特に2¼Cr-1M₀鋼は，石油化学工業において反応容器用材料として広く用いられている。この材料は500℃近傍での長時間加熱による焼戻脆化が知られており，設備の保全，安全の上からその非破壊的検出が注目されている。[2)]

ここでは，磁気的手法による脆化の検出に着目して，2¼Cr-1M₀鋼について，時効処理条件と直流磁化特性の変化との関係を調べ，脆化検出方法の検討を行った。

2．1．2　実験方法

(1)　供試材及び試験片

用いた2¼Cr-1Mo鋼は市販の管材（外径50，肉厚8 mm）で，キルド(Si)材を熱間及び冷間加工後，完全焼鈍したものである(組晶粒度:6.5)[3]。化学組成を**表1**に示す。

表1　Cr-Mo鋼の化学組成（wt%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.09	0.40	0.45	0.018	0.008	0.047	2.17	0.97

Cu	Al	N
0.06	0.010	0.011

磁気測定用試験片は，管材をリング(外径47, 内径35, 高さ8 mm）に機械加工した後，時効(加熱)処理を行った。時効処理はマッフル炉を用い，温度450～650℃，保持時間500～5000h(放冷)である。温度，時間の組合せを**表2**に示す。

表2　時効処理の温度，時間の組合せ

時効温度T(℃)	保持時間 t (h)
*	0（受入れ材）
450	500　1000
500	250　500　1000　1500
	2000　3000　4000　5000
550	
600	500　1000
650	

(2)　磁気測定

時効処理条件を変えた材料の磁化特性の測定は，上述の試験片に1，2次巻線をし，自動直流磁化特性測定装置（BHトレイサ：(株)横河電機製　3257型)を用いて，初磁化曲線，履歴曲線を測定した。得られた磁化曲線より磁化特性値として飽和磁束密度(B_s)，透磁率(μ)，残留磁束密度(B_r)及び保磁力(H_c)を求めた(**図1**)。

2．1．3　実験結果と考察

(1)　時効時間と磁化特性

図2は時効時間と磁界H＝100 Oeにおける最大磁束密度(B_s)，残留磁束密度(B_r)，保磁力(H_c)及び磁界H＝10 Oeにおける透磁率(μ_{10})の関係を示す。時効時間はいづれも1000hである。

飽和磁束密度B_sについて見ると，500℃近傍で僅かに増加するが温度とともに減少し，特に650℃で急減する。残留磁束密度B_rは，時効によって増加し，450～550℃で最大値を示す。

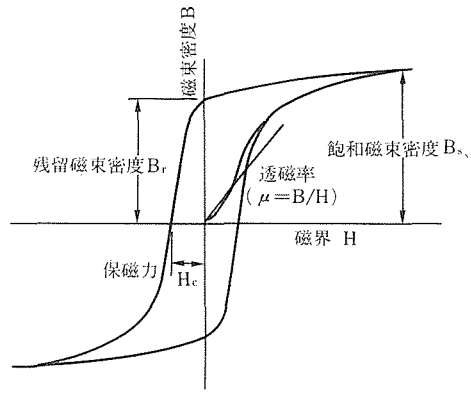


図1　磁化曲線と磁化特性

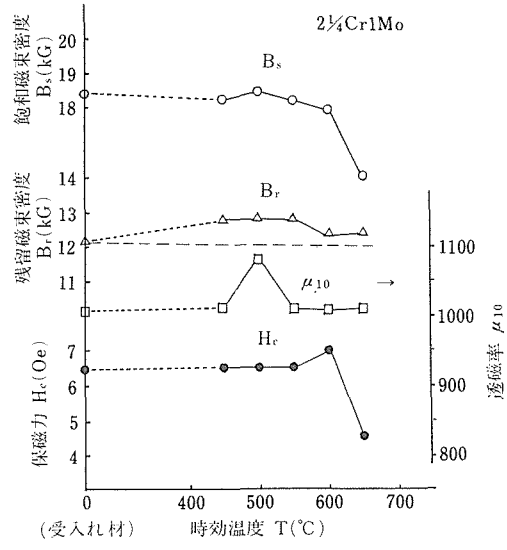


図2　時効温度と磁化特性値
(1000h時効)

透磁率μ_{10}は，500℃近傍において突出して大きな値を示す。(2)においても述べるが透磁率の変動は単調ではない。保磁力は，磁気履歴曲線においてヒステリシス損失と最も関連するが，実験結果によれば550℃以下の時効温度ではほぼ一定であるが，650℃では著しく減少する。この変化は，飽和磁束密度でみられるものと同じである。

2¼Cr-1Mo鋼の焼戻時効処理による脆化については，一般に500℃近傍の加熱において最も著しく，400℃以下，650℃以上ではここで問題としている脆化は生じないことが知られている[3]。**図3**において，残留磁束密度B_r及び透磁率μ_{10}の増加は脆化が生じる温度域に対応し，また飽和磁束密度B_s及び保磁力H_cの減少は，脆化

をおこさない高温域での時効に対応する。

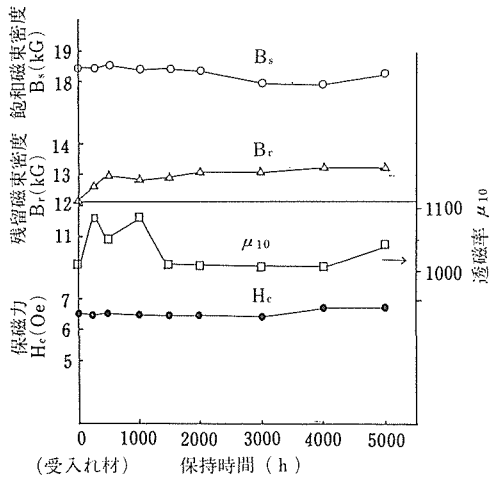


図3 時効保持時間と磁化特性値（500℃時効）

この温度を変えた試料では，時効（保持）時間を1000hとしたが，次項(2)に示すように1000hで十分と考えられる。

(2) 保持時間と磁化特性

図3は，温度500℃において保持時間を250～5000 hで変えたとき，上記4種の磁化特性B_s，B_r，μ_0，H_cの値を示したものである。

図において，飽和磁束密度B_sは，5000h の長時間において僅かに増加の傾向がみられるがその変化は小さい。残留磁束密度B_rは，保持時間500h まで増加し，その後は緩やかな増加を示す。このような変化は，一般に知られている脆化が1000 h 程度で十分に進行し，また時間と共に脆化の程度が進む傾向に対応している。

透磁率μ_0の保持時間による変化は，図に示すように250, 500hといった比較的短い時間において大きな値を示し，1000hを過ぎると4000hまではほぼ一定の値を示す。このような脆化が進行している時間範囲にみられる特異値は，脆化の機構，一般に燐P，珪素Si 等不純物元素の粒界への移動析出と関係があるものと考えられる。高い透磁率値は，磁壁が動き易いこと，高磁界においては磁化軸の回転の容易さを示すもので，不純物元素原子の粒界への可動性に伴って生じる磁壁運動等の抑止力の低下によるものと考えられる。図3に示した透磁率の変化は図2の場合と同様に，磁界強さH＝10 Oeにおける値である。

(3) 脆化の磁気的検出について

以上のような実験結果から2¼Cr-1Mo鋼において焼戻脆化が見られる500℃近傍での長時間被加熱履歴の検出について考える。図2,3に示されたように，450℃以上の加熱を受けたことを示す磁化特性として残留磁束密度が有用である。

脆化が見られる加熱温度は，前に述べたように500℃近傍が中心となるため，残留磁束密度B_rのみでは，600℃を越える非脆化域も含むことになる。このような高温域にさらされたことの確認には，図2に示すように，保磁力H_cあるいは飽和磁束密度B_sが役立つ。ここでは環状試験片により正式な磁化特性測定を行ったが，工業的には電磁石を用いた磁気測定によらなければならない。これらの手法については今後の検討を予定しているが，飽和磁束密度B_sに比較すると，保磁力H_cの方が残留磁化の影響を受けにくいので測定を精度良く行うことができる。

2．1．4 小 括

2¼Cr-1Mo鋼に温度450°～650℃（保持時間1000h）；保持時間250～5000h（温度500℃）の時効処理を行ない，その直流磁化特性を測定し，焼戻脆化を磁気的に検出する方法の基礎的検討を行った。得られた結果を次に示す。

(1) 残留磁束密度は，450℃ 以上の時効処理によって値は大となり，加熱を受けたことの検知に利用できる。

(2) 保磁力あるいは飽和磁束密度は，650℃ 以上の時効処理によって急激に値が減少し，脆化の範囲を越えた高温の加熱を受けたことの検知に利用できる。

(3) 透磁率は，500℃で500h 以下の時効で特に変動の大きい値を示し，脆化の機構と磁気特性に関連がある。

(4) 焼戻脆化の磁気的検出には2つ以上の量（例えば残留磁束密度，保磁力）を組合せて用いる必要がある。

2．2 漏洩磁束探傷法による傾斜割れの評価

2．2．1 はじめに

圧延鋼材の表面割れは内部に傾斜して在存するものが多く，その傾斜角度を知ることは表面からの割れ深さを精度よく知る上で重要となる。しかし，これまでに傾斜割れの傾斜角度と漏洩磁束の関係の詳細及び傾斜角度の推定法については明瞭にされていない。

また現在行われている圧延鋼材の漏洩磁束探傷では，割れの信号出力と割れ深さとの対応が非常によいとされているが，傾斜割れの場合，傾斜角度の影響を考慮していないため出力と深さとの対応が悪く，深さ推定誤差も大きい。

これらのことから，傾斜割れと漏洩磁束との関係[5]を調べ，傾斜角度推定法[6]についての検討及び磁気双極子モデルの磁荷分布とその大きさについての考察を行った。

2．2．2　磁気双極子モデル

材料が磁化されると割れの両端面に極を生じ，空間に磁束を漏洩する。この漏洩磁束は割れ端面に磁気双極子を一様に配置させたモデルを考え，それによる空間磁場で理論的に近似できる。

図4は傾斜割れの磁気双極子モデルを示す。割れはy軸方向に無限に長いものとすると，P点における磁場の接線成分H_x及び法線成分H_zは次式で表される[7]

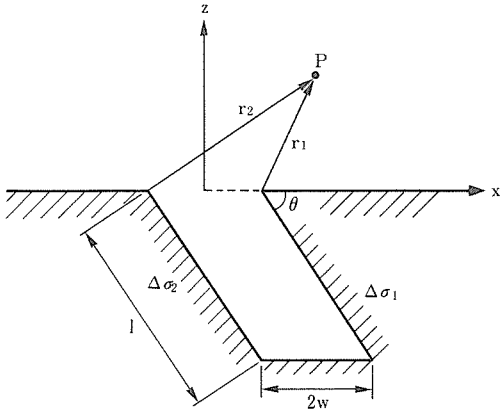


図4　磁気双極子モデル

$$H_x=\frac{\Delta\sigma_2}{2\pi}\left\{\sin\theta\cdot\tan^{-1}\frac{l\{(x+w)\sin\theta+z\cdot\cos\theta\}}{(x+w)^2+z^2+l\{z\cdot\sin\theta-(x+w)\cdot\cos\theta\}}-\frac{1}{2}\cos\theta\cdot\ln\frac{(x+w)^2+l^2+z^2+2l\{z\cdot\sin\theta-(x+w)\cos\theta\}}{(x+w)^2+z^2}\right\}-\frac{\Delta\sigma_1}{2\pi}\left\{\sin\theta\cdot\tan^{-1}\frac{l\{(x-w)\sin\theta+z\cdot\cos\theta\}}{(x-w)^2+z^2+l\{z\cdot\sin\theta-(x-w)\cos\theta\}}-\frac{1}{2}\cos\theta\cdot\ln\frac{(x-w)^2+l^2+z^2+2l\{z\cdot\sin\theta-(x-w)\cos\theta\}}{(x-w)^2+z^2}\right\}\quad\cdots\cdots(1)$$

$$H_z=\frac{\Delta\sigma_2}{4\pi}\left\{\sin\theta\cdot\ln\frac{(x+w)^2+l^2+z^2+2l\{z\cdot\sin\theta-(x+w)\cos\theta\}}{(x+w)^2+z^2}+2\cos\theta\cdot\tan^{-1}\frac{l\{(x+w)\sin\theta+z\cdot\cos\theta\}}{(x+w)^2+z^2+l\{z\cdot\sin\theta-(x+w)\cos\theta\}}\right\}-\frac{\Delta\sigma_1}{4\pi}\left\{\sin\theta\cdot\ln\frac{(x-w)^2+l^2+z^2+2l\{z\cdot\sin\theta-(x-w)\cos\theta\}}{(x-w)^2+z^2}+2\cos\theta\cdot\tan^{-1}\frac{l\{(x-w)\sin\theta+z\cdot\cos\theta\}}{(x-w)^2+z^2+l\{z\cdot\sin\theta-(x-w)\cos\theta\}}\right\}\cdots(2)$$

2．2．3　試験片及び測定装置

試験片は，SM50B鋼板（300(長)×100(幅)×18(厚) mm）の中央に，ワイヤカットで人工欠陥を加工したものを用いた。傾斜割れ各部の名称を図5に示す。人工欠陥の寸法は，l＝3，6mm及びd＝1.5，3mmで，各々θ＝10°～90°，2a＝0.3～0.4mmである。

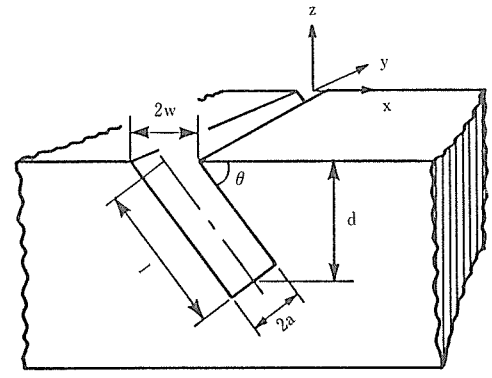


図5　傾斜割れ各部の名称

センサにはホール素子（寸法：0.2(厚)×1×2mm，シーメンス社製）を用い，測定時の素子の移動は0.1mmステップとした。

2．2．4　実験結果及び考察

(1)　割れの傾斜角度と漏洩磁束

図6は、割れの傾斜角度θと漏洩磁束の法線成分B_z（ピーク－ピーク）との関係を示す。図における実線はlが一定，破線はdが一定の曲線である。l一定の場合には，θの増加とともにB_zが増加し，およそsinθに比例する。一方，dが一定の場合には，θの増加とともにB_zが減少することが示され，その変化はおよそsinθに反比例するといえる。また，l，dともに大きい方が，B_zも大きい。

ここで，θ＝90°，l＝6mmの割れによる漏洩磁束の値で規準化した各漏洩磁束をB_z'で表わす。傾斜割れの幅を一定とした場合，割れの形状パラメータd，l及びθは相互に関連して変化する。そこでこれらのパラメータとB_z'との関係は，三次元直交座標系を用いて表わせば，より明瞭になる。図7はd，l及びθとB_z'との関係を表わす。水平面の二軸はdとlを，また垂直軸はB_z'を表わす。図中の太い実線はl＝3及び6mm各一定の曲線を示し，太い破線はd＝1.5及び3mm各一定の曲線を示す。また，原点を通る二点鎖線はθが一定の曲線を示している。

(2)　傾斜角度の推定

1）傾斜角度と割れ深さの推定

漏洩磁束の振幅とピーク比（垂直成分波形の正ピー

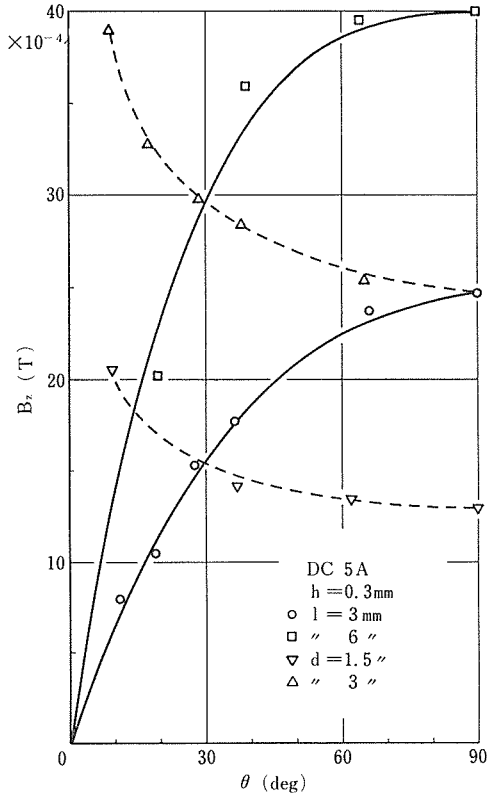


図6　θとBzの関係

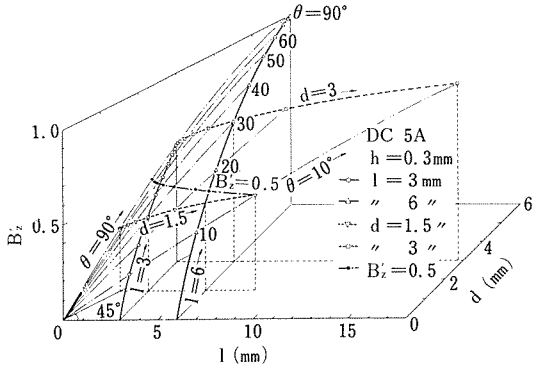


図7　傾斜割れのd，l，θとB'zの関係

クと負ピークの絶対値の比）を同時に測定してそれらの関係をd，l及びθをパラメータとして表わした図より，傾斜角度を推定する方法について考える。

図8は，ピーク比Rnと漏洩磁束B'zとの関係を示す。右下りの曲線は，lが一定の割れ，右上りの曲線は，dが一定な割れの場合である。したがって，B'zとRnが得られれば，図よりlとθを求めることができる。ただし，精度よく測定するためには，リフトオフは一定

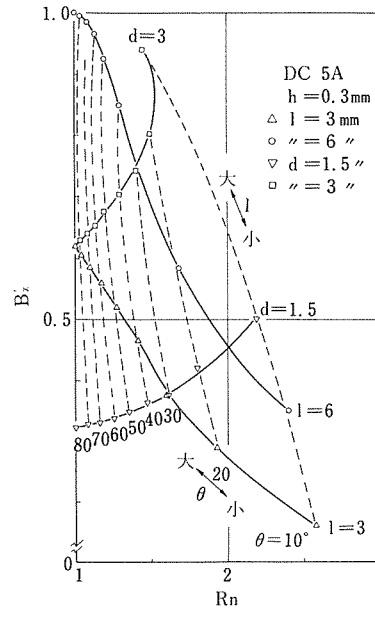


図8　RnとB'zの関係

でなければならない。

2）リフトオフ変化による傾斜角度の推定

センサのリフトオフを変えて漏洩磁束を測定すると同一割れからの異る情報が得られる。リフトオフと漏洩磁束の関係[8]は，リフトオフhの増加とともに振幅が著しく減少する。一方hとピーク比Rnとの関係は，hの増加とともにRnが大きくなる傾向を示す。両者の関係を示す曲線の傾きG（＝dRn/dh）は割れの傾斜角度θに依存することが実験的に得られた。したがって，Gの大きさがわかれば，θの推定が可能である。

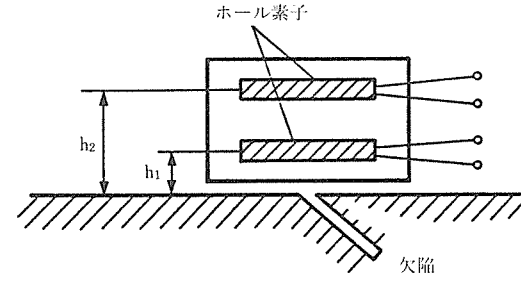


図9　二個の素子を組込んだセンサ

この測定は，**図9**に示すような垂直方向に平行配置した二個のホール素子を組み込んだセンサを用い，リフトオフの異なる漏洩磁束を一度の走査で読み取り，

迅速に行うことができる。

(3) 磁気双極子モデルの磁荷分布について

磁気双極子モデルによる空間磁場を表わす式(1)及び(2)中の磁荷 $\Delta\sigma_1$ 及び $\Delta\sigma_2$ の分布と大きさについて考察を行った。図10(a)～(d)は磁気双極子の配置を模式的に示している。

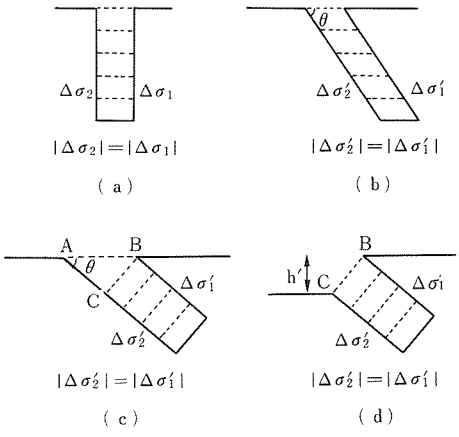


図10 (a)～(d)磁気双極子の配置

図10(a)では，$\theta=90°$，各磁荷は $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2$ の関係にあり割れ端面に一様に分布している。割れが傾斜すると，漏洩磁束は θ の正弦に比例する（図6参照）ことから，磁荷の大きさは $\Delta\sigma\cdot\sin\theta$ となると考えられる。

図10(b)は，Zatsepinら[7]によるモデルを示しており，磁気双極子は表面に平行で，端面に沿って均一に配置されている。この配置で $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2$ として式(1)，(2)を計算すると空間磁場は表面近傍の $\Delta\sigma_2$ の影響を大きく受けて実測値との定性的一致が見られなくなる。

割れ断面の磁粉模様から，割れ端面の磁力線は面に対して直角であることが確認されており，これは磁気双極子の極の方向に一致していると考えられる。したがって，傾斜割れの場合，磁気双極子の配置は図10(c)のように考える。表面近傍では三角形の磁気双極子ができる。

三角形の磁気双極子の頂点をそれぞれA，B，Cとし，辺$\overline{AC}$における磁荷$\Delta\sigma_2$と点Bにおける磁荷$\Delta\sigma_1$は等しいとすると，

$$|\Delta\sigma_1|=|\Delta\sigma_2| \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\left.\begin{aligned}\Delta\sigma_1\cdot\sin\theta&=\Delta\sigma_1'\\ \Delta\sigma_2\cdot\sin\theta&=\Delta\sigma_2'\end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots (4)$$

と置ける。また，

$$|\Delta\sigma_1'|=|\Delta\sigma_2'| \quad \cdots\cdots (5)$$

であるから，$\overline{AC}$における磁荷$\Delta\sigma_2$を構成する微小磁荷を$\Delta\sigma_{AC}$とする時，$\Delta\sigma_{AC}$は$\overline{AC}$に沿って均一に分布しているとすると，$\Delta\sigma_2'$は式(4)より，

$$\int_A^C \Delta\sigma_{AC}\cdot\sin\theta\, d\overline{AC}=\Delta\sigma_2' \quad \cdots\cdots (6)$$

と書くことができ，式(4)，(5)，(6)より，

$$\int_A^C \Delta\sigma_{AC}\, d\overline{AC}=\Delta\sigma_1 \quad \cdots\cdots (7)$$

$$\therefore \Delta\sigma_{AC}=\frac{1}{\overline{AC}}\cdot\Delta\sigma_1 \quad \cdots\cdots (8)$$

となる。したがって，$\overline{AC}$間の微小磁荷はB点の磁荷の$1/\overline{AC}$に等しくなる。

これらのことから，$\overline{AC}$を含む割れ端面の磁荷$\Delta\sigma_2$は，点Bを含む端面の磁荷$\Delta\sigma_1$よりも，見掛け上小さくなると考えることができる。

このような考え方の妥当性を，① 図10(c)に示す磁気双極子配置で，$\Delta\sigma_1=\sin\theta$，$\Delta\sigma_1>\Delta\sigma_2$ と置いて式(2)の計算を行う，② ΔABCの磁気双極子が$\Delta\sigma_1/\overline{AC}\ll\Delta\sigma_1$を満足するとして，$\Delta$ABCの部分を削除し図10(d)に示すモデルを想定することにより$\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2=\sin\theta$と置いて式(2)の計算を行うという二つの方法で，確認した。その結果いづれも，θによる空間磁場の変化が実測値とよく一致することが明らかとなった。

2．2．5 小括

傾斜割れの傾斜角度と漏洩磁束（ピーク－ピーク）の関係についてまとめると以下(1)～(3)のようになる。

(1) 傾斜角度 θ による漏洩磁束の大きさは，

a) l が一定であれば$\sin\theta$に比例する。

b) d が一定であれば$\sin\theta$に反比例する。

(2) 傾斜角度が同じであれば，l または d の大きい方が漏洩磁束は大きい。

(3) 磁気双極子モデルは，表面からの角度が鋭角を持つ割れ端面の磁荷を$\Delta\sigma_1$とするとき，$\Delta\sigma_1>\Delta\sigma_2$と考えることにより，実測値との定性的な傾向がよく一致するようになる。

また傾斜割れの傾斜角度及び寸法の推定には，次の方法が有用である。

(1) 漏洩磁束の振幅とそのピーク比を測定し，傾斜角度と長さを推定する。

(2) リフトオフによるピーク比の変化率を測定し，傾斜角度を推定する。

3．超音波探傷の高精度化及び超音波シミュレーション

3．1　探触子シミュレーションによる超音波波形の検討

3．1．1．はじめに

超音波による欠陥及び材質の検査を行う場合，超音波波形は重要なパラメータである。探傷の精度向上，周波数分析による材料評価，欠陥の定量化等においては，波形のパルス幅，周波数スペクトル，距離振幅特性などが大きい影響を与える。したがって，超音波波形に影響を及ぼす送受信器，接触媒質あるいは伝播距離などについて検討することは重要である。

ここでは，一次元厚み振動モデル[9]による波形シミュレーション手法を用いて行った一連の検討結果の中より印加電圧パルス，接触媒質の影響を取り上げて報告する。

3．1．2　超音波探触子シミュレーション

超音波探触子の波形解析を行うには，まず圧電素子の一次元厚み振動モデルを用い，次の圧電方程式から，圧電素子の電気端子と音響端子との関係式を導く[10]。

$$T=CS-hD \quad \cdots\cdots (9)$$

$$E=-hS+(1/\varepsilon)D \quad \cdots\cdots (10)$$

ただし，T：応力，S：のび，E：電界，D：電束密度，h：圧電定数，C：弾性定数（スティフネス）　ε：誘電率

さらに，圧電素子中を周波数wの正弦波の弾性波が伝播するとして，波動方程式を解き次式を得る。

$$\xi=Ae^{i\left(wt-\frac{w}{v}x\right)}+Be^{i\left(wt+\frac{w}{v}t\right)} \quad \cdots\cdots (11)$$

ただし，ξ：粒子変位，v：音速，A，B：比例定数。

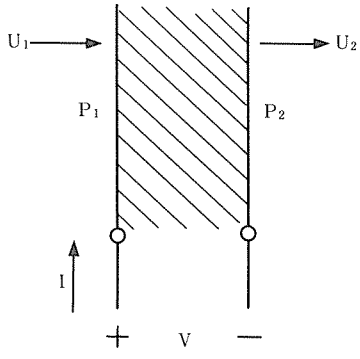


図11　圧電素子パラメータ

この式を用い，図11のように，電気端子および機械端子における変数を決定し，境界条件より，係数A，Bを決定して，式(9)，(10)及び(11)から各端子間の関係を求めると次のようになる。

$$V=-i(1/wC_0)I-i(h/w)U_1+i(h/w)U_2 \quad \cdots\cdots (12)$$

$$P_1=-i(1/w\alpha)I-iZ_0\cot\theta\cdot U_1+iZ_0\mathrm{cosec}\,\theta\cdot U_2 \quad (13)$$

$$P_2=-i(1/w\alpha)I-iZ_0\mathrm{cosec}\,\theta\cdot U_1+iZ_0\cot\theta_2\cdot U_2 \quad \cdots\cdots (14)$$

$$\theta=wd/v \quad \cdots\cdots (15)$$

$$C_0=\varepsilon a/d \quad \cdots\cdots (16)$$

ここで，aは圧電素子面積，dはその厚さ，Z_0はその音響インピーダンス，C_0はその静電容量である。また，音圧Pと応力Tの関係は　$P=-T$としている。さて，圧電素子に貼り付けられている吸音材は，電気回路における半無限長線路と同じ扱いとなり，端面での音圧Pと粒子速度Uとの関係は，

$$P=Z_2U \quad \cdots\cdots (17)$$

となる。Z_2は吸音材の音響インピーダンスである。圧電素子の端面2に吸音材をはると，圧電素子の端面1の音圧，粒子速度と，電気端子の電圧，電流の関係は次の様になる。

$$\begin{bmatrix}P_1\\U_1\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{F}(z_0^2-iz_0z_2\cot\theta), & -i\frac{h}{wa}+\frac{1}{F}\left(\frac{1}{wc_0}z_0z_2\cot\theta+i\frac{1}{wc_0}z_0^2-i\frac{h^2}{w^2a}z_0\tan\frac{\theta}{2}\right)\\ \frac{1}{F}(-z_2+iz_0\cot\theta), & \frac{1}{F}\left(\frac{h^2}{w^2a}-\frac{1}{wc_0}z_0\cot\theta-i\frac{1}{wc_0}z_2\right)\end{bmatrix}\begin{bmatrix}V\\I\end{bmatrix} \quad \cdots\cdots (18)$$

$$F=\frac{h}{w}\left(z_0\tan\frac{\theta}{2}-iz_1\right)$$

また，圧電素子にはり付けられる前面板の両端面での音圧と粒子速度との関係は，圧電素子の圧電定数h＝0と等価であり，次の行列式で表わされる。

$$\begin{bmatrix}P_2\\U_2\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\cos\theta & -iZ_0\sin\theta\\ -i\frac{1}{Z_0}\sin\theta, & \cos\theta\end{bmatrix}\begin{bmatrix}P_1\\U_1\end{bmatrix} \quad \cdots\cdots (19)$$

超音波が伝播する媒体の場合は吸音材と同様の半無限長線路的取り扱いとなる。このようにして得た探触子構成要素の関係式を基に，超音波探触子の超音波送

受信シミュレーションを行う。

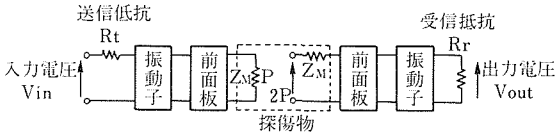


図12　超音波送受信モデル

図12に超音波送受信の等価回路モデルの概略を示す。このモデルに従って，前記の各要素の式を組み合せることにより，超音波探触子の超音波送受信における入力電圧と出力電圧の関係，すなわち伝達関数が得られる。伝達関数は周波数wの関数として得られるので実時間の受信波形は逆フーリエ変換を用いることにより得られる。この場合，入力電圧波形はインパルス波形に設定されるが，送信電圧パルスの波形を計算に取り入れるには，たたみ込み積分を行えばよい。

3．1．3　探触子波形への印加電圧パルスの影響

超音波探傷において，探傷器やパルサーが異なると同一探触子を用いても波形やエコー高さが変化する。送受信回路の差など種々の要因が考えられるが，ここではその一つである探触子への印加電圧パルス波形の影響について検討した。

探触子に印加される電圧パルス波形を次式で近似する。

$$V=\frac{t}{A}e^{\left(1-\frac{t}{A}\right)} \quad \cdots\cdots (20)$$

ただし，t：時間，A：パルスの始りからピーク電圧に達するまでの時間を表わす係数。

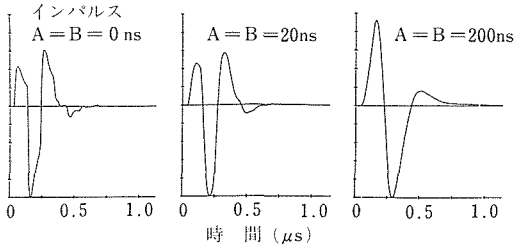


図13　入力電圧パルスのパルス幅によるエコー波形変化

図13は，Aを変化させた時の超音波探触子の受信波形の変化の例を示す。ここでは，圧電素子は共振周波数5MHzのチタン酸バリウム，前面板は5MHzで¼波長の厚さのタングステンカーバイト，超音波伝播媒体は鋼を想定している。図において，A＝0nsはインパルス波形を入力した場合に相当するが，パルス幅の変化で受信波形が大きく変化することが明らかである。また，図14は，パルス幅あるいは立ち上り時間の変化による超音波パルス強度（エコー高さ）変化を示している。図中○印はパルス幅を変化させた場合，×印は立ち上り時間のみを変化（立ち下り時間はA＝200nsに同じ）させた場合の結果である。

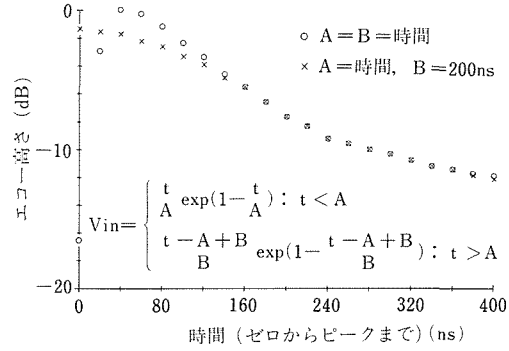


図14　入力電圧パルスのパルス幅あるいは立ち上り時間によるエコー高さ変化

以上のように，超音波受信波形，エコー高さのいづれについても，印加電圧パルスの影響が大きいことが明らかであり，超音波探傷等の測定において注意が必要である。

3．1．4　波形及びエコー高さに及ぼす接触媒質層の影響

超音波振動子を用いた測定では，油やグリセリン等の接触媒質が一般に用いられる。試料表面が粗い場合や粘性の高い接触媒質の場合など，媒質層の厚さが大ととなりエコー高さや波形が大きく変化することがある。探触子シミュレーションでは，この媒質層を音響インピーダンスの小さい前面板として扱うことにより，その影響を知ることができる。

図15は前面板のかわりに油膜があるとして計算した受信波形である。図より明らかなように，油膜厚さの変化によって波数が急激に増加する。これは油膜との界面で超音波が反射され素子中で多重反射をするため

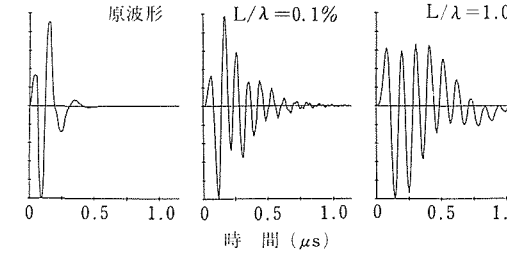


図15　油膜厚さによるエコー波形の変化

であり，油膜のみの影響では認められない。また，図

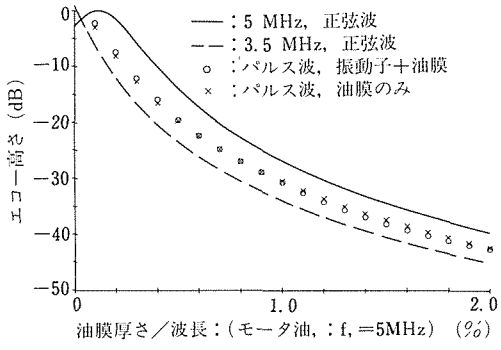


図16 油膜厚さによるエコー高さ変化

16は油膜によるエコー高さの変化を示す。油膜厚さの増加によるエコー高さの減少は，いづれの条件の超音波に対しても，同様の傾向を示している。しかし，5MHzの正弦波の場合，油膜の存在によってエコー高さがむしろ大となる現象が認められる。これは圧電素子中での多重反射による共振が原因と考えられるが，正弦波に限らず波数の多い探触子ではこのような現象が予想され，実験的にも確認されている[11]。

3．1．5 小括

超音波を用いた各種の測定において，波形の影響を知ることは重要である。特に，材質評価などで，より詳細な情報を得ようとする場合，超音波波形の基本的特性を把握することは物理特性を明らかにし定量性を向上するために不可欠である。したがって，この様な観点から，本探触子シミュレーションは材質評価への超音波の適用の一助となると考えられる。

3．2．超音波斜角探傷における全反射条件下の音束変位とビーム路程変化

3．2．1．はじめに

溶接部欠陥検出やその定量化等で重要な超音波斜角探傷の高精度化を目的として，従来より，超音波パルス波形と干渉，音束変位とコーナ反射，音響異方性，ビーム集束と欠陥寸法推定精度等基本的問題について，実験及びシミュレーションにより検討を行ってきた。

ここでは，斜角探傷で多用されるＳＶ波について，全反射条件下での音束変位とビーム路程の変化に関する考察を行った。鋼板の探傷などで見られる底面での全反射条件下では，音束変位が生じることは既に実験[13]及びシミュレーション[14]に示されている。全反射条件下の音束変位の存在に関連して生じる音場の乱れを計算機シミュレーションで示すとともに，ビーム路程そのもののずれが存在するかどうかを実験的に検討した。

3．2．2 音場の乱れに関する計算機シミュレーション

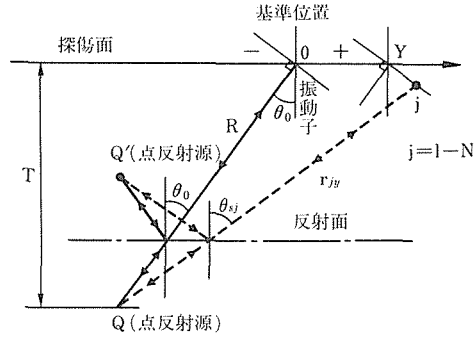


図17 音圧及びエコー高さ計算方法

図17に示すように，屈折角θ_0，高さＢなる振動子が与える見掛けの振動子を探傷面上ｙ＝0に仮定し，音軸上Ｒなる距離に点反射源Ｑ，及び反射面で反射しＱと鏡像の関係にある点反射源Ｑ′を考える。振動子がｙなる位置にある時，Ｑ′の音圧$P_{Q'y}\cdot\exp\{i\delta_{Q'y}\}$は次のように与えられる。

$$P_{Q'y}\cdot\exp\{i\delta_{Q'y}\}=C_0\sum_{j=1}^{N}\frac{C_{jy}}{\sqrt{r_{jy}}}\cdot K_{jy}\cdot\exp\{i\varphi_{jy}\}\cdot\exp\{ik_{jy}\cdot r_{jy}\} \quad \cdots\cdots (21)$$

ただし，Ｎ：数値計算上の振動子分割数，ｊ：分割振動数微小要素番号，C_0：定数，k_{jy}：位相定数，r_{jy}：微小要素と反射源との距離。

$K_{jy}\cdot\exp\{i\varphi_{jy}\}$は弾性体中の自由界面におけるＳＶ波の反射率でサフィックスを除いて示すと次のようになる[18]。

$$K=\begin{cases}1, & q<s\\ \dfrac{4s^2\sqrt{q^2-s^2}\sqrt{1-s^2}-(1-2s^2)^2}{4s^2\sqrt{q^2-s^2}\sqrt{1-s^2}+(1-2s^2)^2}, & q>s\end{cases} \quad \cdots\cdots (22)$$

$$\varphi=\begin{cases}\tan^{-1}\left(\dfrac{8s^2\sqrt{s^2-q^2}\sqrt{1-s^2}(1-2s^2)^2}{16s^4(s^2-q^2)(1-s^2)-(1-2s^2)^4}\right), & q<s\\ \pi, & q>s\end{cases} \quad \cdots (23)$$

ただし，$q=C_s/C_l$，C_s：横波音速，C_l：縦波音速，$s=\sin\theta_0$，θ_0：入射角。

ちなみに，Ｑ′からのエコー高さ$h_{Q'y}$は，

$$h_{Q'y}=C_0\sum_{j=1}^{N}P_{Q'y}\cdot\exp\{i\delta_{Q'y}\}\cdot\frac{C_{jy}}{\sqrt{r_{jy}}}K_{jy}\cdot\exp\{i\varphi_{jy}\}\cdot\exp\{ik_{jy}\cdot r_{jy}\} \quad \cdots\cdots (24)$$

で与えられ，Ｑからのエコー高さは反射率$K_{jy}\cdot\exp$

$[i\xi_{jy}]=1$と置いて求めることができる。

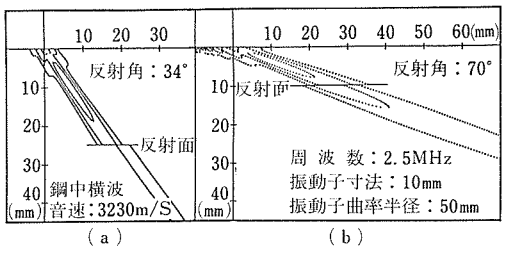


図18　ＳＶ波の全反射における音束変位のシミュレーション

図18は円筒型振動子から出た鋼中ＳＶ波がある距離で全反射する際の音場変化を計算した結果を示している。図18(a)は入射・反射角が34°の場合であり，同(b)は70°の場合である。(a)では超音波ビームが，反射後前方にずれ，(b)では逆に後方にずれている。これらの結果は前後走査グラフとも上記のとおり関係しており，超音波ビームが前方にずれる時は前後走査グラフのピークは後方へのずれとなり，超音波ビームが後方へずれる時は，その逆となることが理解される。

３．２．３．横穴の前後走査グラフの実験

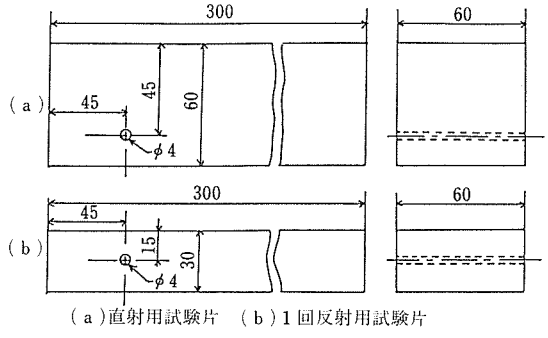


図19　実験に供した試験片

図19に示すような直射，１回反射用横穴試験片を用い前後走査グラフの実験を行った。使用した探触子は5Z15×15A70（ジャパンプローブ製），探傷器はUM731（東京計器製），接触媒質はスピンドル油であり，探触子には１kgfの負荷をしてエコー高さの安定化に努めた。また，探触子距離は鋼製スケールで測定した。

図20は実験で得られた前後走査グラフである。横軸は探触子距離で，横穴中心と探触子のA1入射点間距離を直接示している。点線のピーク位置は，実線のそれより左方（前方）に存在している。70°の入射角の全反射条件下では，このような傾向を示すことは前述した計算結果で予測されるところである。

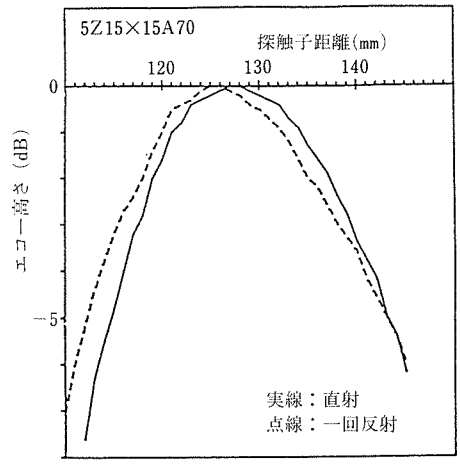


図20　横穴の直射法と一回反射法による前後走査グラフの比較

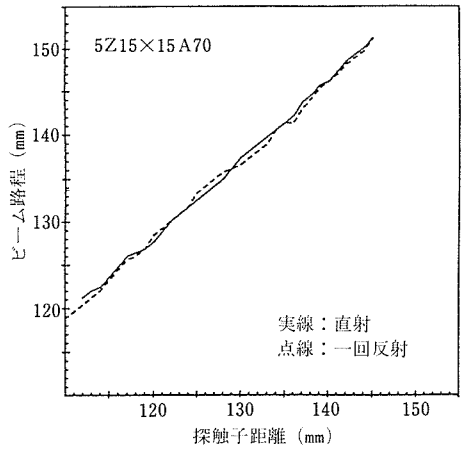


図21　横穴の直射法と一回反射法によるビーム路程の比較

図21は図20と同じ実験において，ビーム路程を測定した結果を縦軸に表示したものである。１回反射と直射では，実験誤差範囲内でほぼ一致した結果となっている。すなわち，ビーム路程は，全反射によって不連続的変化を示さないことがわかる。したがって，直射と１回反射の比較より，音束変位は存在するがビーム路程には変化が観察されない。直射と一回反射の前後走査グラフの最大エコー高さにおいてビーム路程に差が生じるとすれば，音束変位による探触子距離のずれに基づく幾何学的距離の変化によるビーム路程差と考

えられる。

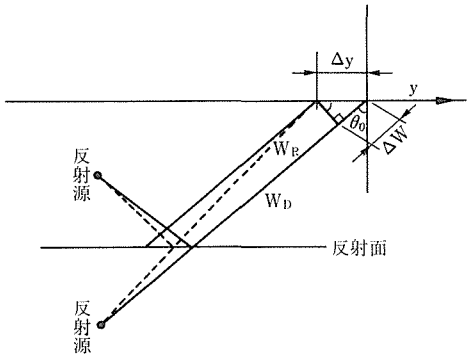


図22　全反射による音束変位Δyとそれによって生じるビーム路程の変化Δwとの関係

今，図22に示すように直射による前後走査グラフのピーク位置を基準とし，その時のビーム路程W_D，1回反射の場合の探触子距離のずれをΔyとすると，その時のビーム路程W_Rは直射の時の点線と等価となり，十分遠距離のビーム路程差ΔWは次式で表わされる。

$$\Delta W = W_R - W_D = \Delta y \cdot \sin\theta_0 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (25)$$

ただし，θ_0：探触子の屈折角。

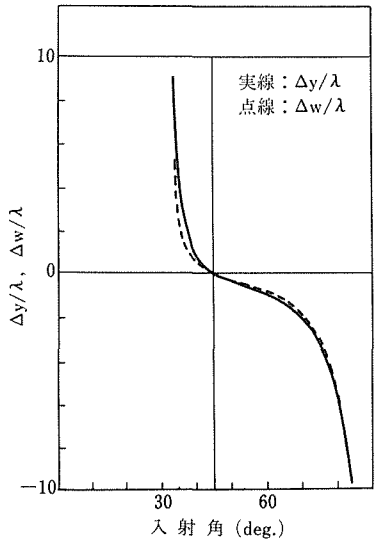


図23　規準化した音束変位$\Delta y/\lambda$，規準化したビーム路程差$\Delta W/\lambda$の入射角依存性

図23は音束変位の角度依存性（実線）と式(25)による幾何学的ビーム路程のずれΔW（点線）の計算結果を示す。屈折角θ_0の大きい傾域では両者はほぼ一致しているが，θ_0の小さい領域ではΔWはΔyよりもかなり小さくなる。

3．2．4　小括

超音波斜角探傷において用いられるＳＶ波の全反射の際のビーム路程について検討した。その結果，全反射によってはビーム路程の不連続的ずれは存在しないが，音束変位により前後走査グラフにおいて探触子距離のずれを生じ，そのためにビーム路程のずれが現われることを明らかにした，また，それは単なる幾何学的距離の変化としてのビーム路程の変化として取り扱えることがわかった。

3．3．オーステナイト系ステンレス溶接金属中での超音波の減衰

3．3．1　はじめに

オーステナイト系ステンレス溶接金属は一方向に成長した粗大な柱状晶を呈することが多く，その音響特性は強い異方性を示す。超音波の減衰も，音波のモードや進行方向により大きく変化する[15]。したがって，超音波探傷を行うに際してはこの特性を正確に把握しておく必要がある。

ここでは，オーステナイト系ステンレス鋼による溶接肉盛り部の超音波探傷の信頼性の向上に資することを目的として，減衰特性の検討を行った。

3．3．2　柱状晶組織における超音波の減衰

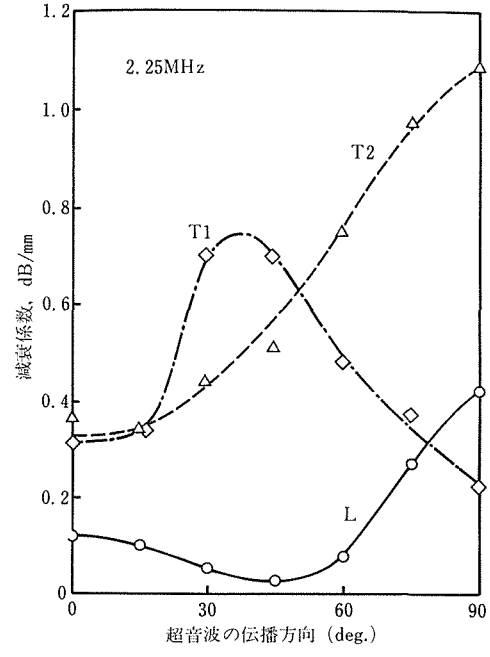


図24　SUS308L溶接金属中における各モードの超音波の減衰と伝播方向の関係（周波数2．25MHz）

図24は柱状晶組織を持つSUS308L溶接金属中での，各モードの超音波の減衰の測定結果である。図中でLは縦波，T1は偏波方向が柱状晶の軸〔〔100〕方位〕を含む平面に平行な横波，T2は前記の平面に垂直な偏波方向を持つ横波である。また，横軸の伝播方向は，柱状晶の軸と音波の波面法線とのなす角度で示してある。

ここに見られる減衰の大部分は粗大な柱状晶組織による音波の散乱によると考えられるが，その他にも次に述べるようないくつかの問題点がある。

(1) 各柱状晶の軸は互いにほぼ平行で，この軸に垂直な方向には，材料は等方的と見ることができる。この様な材料中を伝播するL波には波面法線に垂直な変位成分が存在し，T1波には波面法線に平行な変位成分が存在する。したがって，探触子で縦波または横波のみを入射しても，材料中にはLとT1波が同時に誘起し別々に伝播する。また，受信される信号も，これら擬似モードの内純粋な縦波あるいは横波成分のみである。すなわち，最終的な受信信号の大きさはその分だけ低下する。

(2) 異方性を示す物体中では，超音波のビームは波面法線とは異なった方向に伝播する。したがって平行平板状の試験片に垂直に超音波を入射させても音波は斜め方向に伝わる。その角度は波のモードによって異なるほか，波面法線と柱状晶の軸との成す角度の関数である。そのため，一定厚さの試験片を用いた場合でも，波のモードと伝播方向とに応じて実質的な伝播距離が異なってくることになる。

(3) Silk[16]も指摘している様に，超音波ビームが一定の太さで伝播するのではなく，広がりを持つ場合には(2)に指摘したビームの偏向の影響で，広がりの角度，つまり発散の程度は伝播方向と，波のモードとに応じて異なる。

以上のように測定上の問題が指摘できるが，定量的な補正は難しい場合が多い。図24は，(2)に挙げた伝播距離の補正のみを施したデータである。

3．3．3．散乱減衰の方位依存性

いま，溶接金属中を伝播する音波を考え，その位相速度をv_b，振幅をa_bとする。次に溶接金属中の一本の柱状晶（単結晶）に着目し，他の部分は異方性は持つが均質と考える。この均質部分を伝わってきた波が柱状晶部分に入射した場合を考えると，一般に柱状晶の中には3種類のモードの波が発生・伝播する。入射後の波面法線方向は以前と変わらないと考え，3つの波の位相速度をv_1，v_2，v_3，また振幅をa_1，a_2，a_3とする。波面法線方向に対する，各変位ベクトルの方向余弦をξ_1，ξ_2，ξ_3とすれば，

$$a_i=\xi_i a_b,\ (i=1,\ 2,\ 3) \quad \cdots\cdots (26)$$

$$\xi_1^2+\xi_2^2+\xi_3^2=1 \quad \cdots\cdots (27)$$

となる。全体の波のエネルギーは各モードの波に分散されるが，その分配率は

$$(a_i/a_b)^2=\xi_i^2$$

すなわち，方向余弦の二乗に比例することになる。いま，散乱に寄与する因子として

$$(v_i-v_b),\ (i=1,\ 2,\ 3)$$

を考える。また単結晶の方位は，柱状晶の軸方向には〔100〕方位とし，これに直角な方向にはランダムとすれば，全体の散乱の程度を表す因子として，次の係数Dを定義できる。

$$D=\left[\int_0^{2\pi}\sum_{i=1}^{3}\{\xi_i(v_i-v_b)\}^2 d\alpha\right]^{1/2}/(\sqrt{2\pi}\,v_b) \quad \cdots (28)$$

ここでαは柱状晶の軸の回りに単結晶を回転させた場合の回転角で，ξ_iとv_iはαの関数である。Dの数値計算

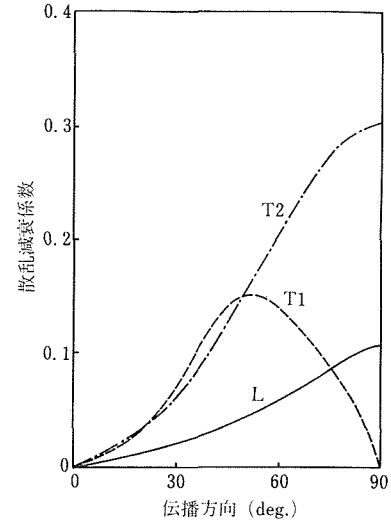


図25 超音波の伝播方向と散乱係数Dの関係

結果を**図25**に示す。ここで，v_0としては以前の報告[17]に示した値を用いた。単結晶については弾性率を，

$C_{11}=2.16\times10^{12}$ dyne/cm^2

$C_{12}=1.45\times10^{12}$ 〃

$C_{44}=1.29\times10^{12}$ 〃

とした。図24と図25とを比較して，オーステナイト系ステンレス溶接金属中の超音波の減衰を支配する因子は，粗大結晶粒による散乱であると結論することができるであろう。

図24を見ると，伝播方向が柱状晶の軸に平行に近い時に比較的減衰が大きいが，この原因については今のところ不明であり，更に詳細な検討をすることが必要である。

3．3．4　小括

顕著な柱状晶組織を呈するオーステナイト系ステンレス溶接金属中を伝播する超音波の減衰について理論計算を行った。音波の減衰の原因は主として粗大柱状晶による散乱であると考えられる。そこで，散乱の大きさは，材料中の平均音速v_bと1個の単結晶中の3つのモードの波の音速v_iとの差に依存すると仮定して数値計算を行い，実験結果をほぼ説明することができた。

4　結　　言

構造材料の非破壊試験については，構造物予寿命の診断などとも関連して精力的に取り組まれている。しかし，本研究においても取り上げた材質変化の非破壊試験法による検出，あるいは割れなどの欠陥の高精度な寸法推定などにおいては,なお多くの解決すべき問題が残されており,今後とも検討を行ってゆく必要がある。

参考文献

1)伊藤秀之，植竹一蔵，斎藤鉄哉：非破壊検査，34（1985），686.
2)日本非破壊検査協会004特別研究委WG-8報告書「クロム・モリブデン鋼の焼もどし脆化の非破壊的検出技術」(1986).
3)NRIM Creep Data Sheet No.3A (1976) (2.25Cr 1Mo steel Ref. No. MAJ).
4)乙黒靖男，橋本勝邦：日本非破壊検査協会004特別研究委004-252（1982）.
5)植竹一蔵，伊藤秀之：日本非破壊検査協会第3分科会資料，No. 3794（1985）.
6)植竹一蔵，伊藤秀之：非破壊検査，35(1986)，688.
7)Zatsepin, N.N. and Shcherbinin, V.E.: Defectoskopiya, 5(1966)，50.
8)植竹一蔵，伊藤秀之：非破壊検査，33(1984)，788.
9)和高修三，武田文雄：非破壊検査，30(1981)，762.
10)Mason, W.P.: "Physical Acoustics", Vol.1, Part A, Academic Press (1964)，169.
11)木村勝美，有本信也：日本非破壊検査協会第2分科会資料，No. 2420（1971）.
12)実吉紀一，菊池喜充，熊本乙彦監修："超音波技術便覧"，日刊工業新聞社（1960），1408.
13)福原熙明，木村勝美：非破壊検査，33(1980)，907.
14)福原熙明：非破壊検査，35(1986)，12.
15)松本庄次郎，木村勝美，山脇寿：非破壊検査，32(1983)，134.
16)Silk, M.G.: Mat, Eval. 39(1981)，462.
17)星本健一，松本庄次郎，木村勝美：非破壊検査，32(1983)，736.
18)Niklas, L.: Materialprüfung, 7 (1965)，281.

研究発表

(口頭)

1)探傷面の粗さが超音波探傷感度に及ぼす影響，木村勝美，日本非破壊検査協会，58.10.
7)斜角探触子のDGS線図，木村勝美，松本庄次郎，日本非破壊検査協会，59.3.
3)Hプローブを用いた携帯式交流磁界測定器について，木村勝美，植竹一蔵，伊藤秀之，東　優，井口　貢，山内　功，日本非破壊検査協会，59.3.
4)コーナーの斜角探傷における探触子距離に関する一実験，福原熙明，木村勝美，日本非破壊検査協会，59.3.
5)漏洩磁束探傷におけるリフトオフ効果の影響を除去した欠陥寸法評価方法，植竹一蔵，伊藤秀之，日本非破壊検査協会，59.3.
6)デコンボリューションによる超音波探傷の高分解能化について，山脇　寿，斎藤鉄哉，日本非破壊検査協会，59.10.
7)オーステナイトステンレスオーバーレイ中における超音波の減衰，星本健一，松本庄次郎，木村勝美，日本非破壊検査協会，59.10.
8)傾斜した欠陥による漏洩磁束，植竹一蔵，伊藤秀之，日本非破壊検査協会，60.1.
9)斜角探触子の超音波の放出パルス波形と各種反射源からの反射パルス波形との関連，福原熙明，日本非破壊検査協会，60.3.
10)レーザーによる超音波の受信，山脇　寿，斎藤鉄哉，日本非破壊検査協会，60.3.
11)斜角探触子の屈折角に及ぼす音束異方性の影響，福原熙明，日本非破壊検査協会，60.10.
12)鋼製円柱試験片による欠陥の弾性波散乱の測定，福原熙明，日本非破壊検査協会，60.10.
13)傾斜した円形反射源の反射指向性，福原熙明，日本非破壊検査協会，60.10.
14)2¼Cr-1Mo鋼の熱処理による磁気的特性の変化－材質劣化の検出に関連して－，伊藤秀之，植竹一一蔵，斎藤鉄哉，日本非破壊検査協会，60.10.
15)Numerical Calculation of Probe Index and Beaming Angle of Ultrasonic Angle Probe，福原熙明，斎藤鉄哉，木村勝美，11WCNDT，60.11.
16)ビームの集束及び高分解能波形による精密探傷の数値実験，福原熙明，日本非破壊検査協会，61.3.
17)目視を利用するNDT（非破壊検査）における指示の検出のファジィ（あいまい）的取扱い，伊藤秀之，植竹一蔵，日本非破壊検査協会，61.3.

(誌上)

1)漏洩磁束探傷におけるリフトオフ効果と欠陥寸法評価方法，植竹一蔵，伊藤秀之，非破壊検査，33(1984)，788.
2)斜角探傷における横波の全反射の際の音束変化に関する実験的検討，福原熙明，木村勝美，非破壊検査，33(1984)，907.
3)横波の全反射の際の音束変位に関する数値実験，福原熙明，

非破壊検査，35(1986)，12.
4)斜角探傷におけるコーナー反射の実験的研究，福原熙明，非破壊検査，35(1986)，855.
5)二つの異なった弾性媒質中における円筒面波の通過率，福原熙明，非破壊検査，36(987)，206.

特　　許

1)漏洩磁束探傷法による表面欠陥の非破壊計測法，植竹一蔵，伊藤秀之，斎藤鉄哉，特願昭61－026856，61.2.12.

構造用及び電子機器用金属材料の防食に関する研究

経常研究
腐食防食研究部
福島敏郎，福田　豊，福田芳雄，黒沢勝登志
昭和58年度～昭和60年度

要　約

各種の表面被覆により，鉄鋼及びアルミニウムの自然環境における耐食性を向上させることを目的として研究を行った。

さびのち密化と緩衝能の増加などを意図して，Cuを鋼表面に微量析出することによりさび層を形成した。これを下地とした塗装鋼は，酸洗鋼に塗装したものより耐食性が良好であった。

組成と性状の同じ共通試験片を使用し，日本及びインド国内において金属材料及び防食被覆鋼の屋外暴露試験を行った。その結果，冷間圧延鋼及び耐候性鋼の腐食速度は，温帯，亜熱帯，熱帯における違いがほとんどなかったが，海岸，工業，都市などのような地域によって相違した。耐海水鋼及び溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が優れていた。都市，工業，海岸における炭素鋼の腐食速度の回帰式が得られた。また，さび鋼を化成処理し，さび層のち密化について検討した。さびの細孔は半径10Å付近でその分布にピークがあり，化成処理しても細孔分布は変化しなかった。化成処理することによってさび層がち密になることが判明した。

近年，Alのアノード酸化皮膜に新しい機能を付与した研究報告が多くみられるようになった。その1つに多孔質皮膜の細孔を利用した垂直磁気ディスク基板の開発がある。そこで13M硫酸溶液中で生成した皮膜の構造を電気的手法で調べ，バリヤー層に微細な空隙が存在していることを見出し，この空隙を利用して磁性金属の電析が容易にできることを確かめた。

電析は，それぞれ1）100g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$＋5g/l $C_6H_8O_7$（pH4.1）および2）70g/l $CoSO_4 \cdot 7H_2O$＋30g/l H_3BO_3（pH3.9）溶液中でカソード電流 0.05A·dm^{-2} を与えて行った。

磁気特性の測定結果によると，垂直方向抗磁力はFeについては 700～780Oe，Co の場合は 600～700Oe であった。

一方，電子機器などの腐食原因を究明することにより，防食に関する基盤技術を構築することを目的として，アセアン諸国の国立研究機関との協力研究を行った。すなわち，タイ，フィリピン，インドネシア及びマレーシアより研究者を招へいし，これらの国の室内に暴露したAg，Cuなどの共通試験片の腐食状態を解析した。その結果，屋内腐食は海岸，都市のような地域環境及び部屋の種類のような局所的環境の両者に影響されることが判明した。また，屋内空気汚染の積算測定法を確立するとともに，風速の増加（～3 m/s）によって屋内腐食が促進されることを明らかにした。

1　緒　言

自然環境における構造物の長期防食を図るため，鋼には化成処理，塗装，Alにはアノード酸化，金属析出などを行って耐食性を向上する方法を研究した。

耐候性鋼が普通鋼に比べて耐食性が良い理由は，(1)さび層がち密である，(2)さび層の酸に対する緩衝能が高い，(3)ぬれ時におけるさび層の還元量（カソード反応）が少ないのでそれにみあった鉄の溶出量（アノード反応）が少ない，などのためであり，これらはCuによるものといわれている[1]。そこで，こうしたCuの効果を期待し，Cuを鋼表面に微量析出することによりさび層を形成させ，これが塗装下地となり得るかどうかを検討した。

従来報告されている大気腐食の研究ではそれぞれ別個の材料を用いているため，それぞれのデータを他の

地域で利用する際照合上に問題があった。本研究では組成と性状の同じ金属材料及び防食被覆鋼を用い，日本国内10ケ所，インド国内3ケ所において屋外暴露試験を行い，腐食速度及び耐食性を測定した。

従来から，ホウ酸塩及びモリブデン酸塩を用いたさび鋼の化成処理に関する研究を行い，耐食性の優れた方法を開発した[2),3)]。ここでは，さび鋼及びこれに化成処理した試験片の比表面積と細孔分布を測定し，さび層のち密化に及ぼす化成浴の pH の影響について検討した。

13M硫酸溶液中において生成した Al のアノード酸化皮膜(13M皮膜)は，従来知られている 1.5M 皮膜に比べて皮膜の構造が異なっており，バリヤー層を介して素地金属に達する空隙が存在していることを見出した。この空隙を利用して何らの前処理なしに酸化皮膜の細孔を磁性金属で充填することにより，垂直磁気ディスク基板として十分利用できるものと考えられる。

アセアン地域や日本では高温多湿なため，電子機器などの故障原因として腐食が重要視されている。それゆえ，腐食原因を究明することにより防食に関する基盤技術を構築することを目的として，アセアン諸国の国立研究機関との協力研究を行った。

タイ，フィリピン，インドネシア及びマレーシアより研究者を招へいし，(1)予備的研究として各国の屋内に3ケ月間暴露した金属の腐食面を解析するとともに，(2)腐食に影響する屋内空気汚染の測定法及び(3)屋内腐食に及ぼす風速の影響について研究した。

2　鋼上への塗装などによる防食

2．1　実験方法

冷間圧延鋼板ＳＰＣＣ(100×50×1 mm)をトリクロロエチレン中で超音波洗浄を行ってから，硫酸銅水溶液($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 5g/dm^3, 25℃)に10 s 浸漬→自然乾燥(25～27℃, 30min)の処理を2回繰返し，さび層を生成させた。その後水洗してから電着塗装を行った。このほか，上記の方法で調製したさび鋼を沸とう水中に約10min 浸漬することにより赤さびを黒さびに還元した鋼板，及び塩酸酸洗した鋼板を塗装した。

電着塗装の条件は，既報[4)]と同じである。顕微鏡により観測した塗膜厚さは，さび層を下地とするものは20～25μm，黒さび層の場合が20μm，酸洗の場合が22μm であった。同一処理の塗装鋼3枚ずつをそれぞれ2 dm^3 の3％食塩水（25～27℃）中に10日間浸漬することにより耐食性を評価した（エッジはロジンワックスで被覆した)。

2．2　実験結果

食塩水浸漬試験の結果，さび層を下地とした塗装鋼には3～5個のふくれしかみられなかった。これに対し，黒さび鋼の場合には約20個，酸洗鋼の場合は50個以上のふくれが生じていた。

2．3　考　察

Cuの微量析出によって生成したさび層を下地とした塗装鋼の耐食性は，酸洗後塗装したものより良好ではあるが，10日後に3～5個のふくれが生じた。さび層によって鋼のアノード部の面積が減少した分，酸洗鋼の場合よりも塗膜下の腐食は緩慢であろうが，さび層の還元反応はあまり抑制されていないと考えられる。また，さび層を黒さびに還元しても防食効果はあまりあがらなかった。これは，ぬれ時の塗膜下におけるさびの還元反応は抑制されても，黒さび層は電子伝導性が良好なため，もう一つのカソード反応である酸素還元反応を防止できないためと推察される。

2．4　小　括

鋼表面に Cu を微量析出することにより形成したさび層，及びこれを黒さびに変えたものを下地として電着塗装を施し，酸洗鋼に塗装したものと耐食性を比較した。その結果，耐食性はさび層＞黒さび層＞酸洗の順であった。

3　屋外暴露試験及び化成処理による防食

3．1　屋外暴露試験

3．1．1　実験方法

共通試験片として，大きさ10×15cm，厚さ1～4 mm の板状の冷間圧延鋼(JIS G3141, SPCC)，耐候性鋼及びステンレス鋼を用いた。その化学組成を**表1**に示す。ほかに，金属被覆鋼及び無機塗装鋼を供試した。冷間圧延鋼及び耐候性鋼は，日本国内では沖縄(5ケ所)，東京(2ケ所)，筑波，横須賀，銚子の10ケ所，インド国内ではジャムシェドプール(内陸部)，マドラス（東岸部)，デイガ(東岸部)の3ケ所であり，合計13ケ所に暴露した。これ以外の試験片は，日本国内では4ケ所，インド国内では3ケ所に暴露した。

一方，気象因子が腐食に及ぼす影響について，冷間圧延鋼を当研究所本所，インドのジャムシェドプール及びディガにおいて約1年間にわたり1ケ月ずつ暴露し，月毎に求めた腐食量と環境因子の相関性を調べた。

3．1．2　実験結果及び考察

(1)　腐食速度

表2に日本製試験片の冷間圧延鋼と耐候性鋼の腐食速度を示す。冷間圧延鋼の腐食速度は，1年暴露では

表1　試験片の材料の種類と組成

材　　料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
冷間圧延鋼板	0.030	＜0.002	0.22	0.012	0.012	0.030	0.036	0.001	0.006
耐候性鋼	0.091	0.49	0.39	0.11	0.014	0.10	0.58	0.010	0.30
耐海水鋼	0.056	0.69	0.48	0.026	＜0.005	5.21	23.28	1.51	1.04
SUS 430	0.069	0.44	0.55	0.034	0.009	0.26	15.91	0.011	0.018
SUS 316 2B	0.053	0.64	1.97	0.033	＜0.005	11.44	17.06	2.20	0.21
SUS 304 BA	0.061	0.50	1.11	0.025	0.011	8.83	18.31	0.043	0.040
SUS 304 2B	0.067	0.80	1.60	0.029	0.005	8.74	18.09	0.14	0.11
SUS 304 D	0.067	0.56	1.22	0.030	0.006	8.76	17.94	0.11	0.54

注：SUSの2B，BA，Dは表面仕上の記号を表す

表2　日本製冷間圧延鋼（ＳＰＣＣ）と耐候性鋼（ＷＳ）の腐食速度

（単位：mg/dm²/day）

鋼種	期間	東京		横須賀	銚子	筑波		読谷	那覇	糸満	西原	呉志川	ジャム*5	ディガ	マドラス
	(y)	都市*1	都市*2	海岸	田園	田園	田園*3	海岸	都市	海岸	田園	海岸	工業	海岸	工業・海岸
SPCC	1	8.02	6.33	11.21	—	8.48	8.42	12.45	6.65	9.94	8.30	7.92	5.64	11.59	6.71
	2	6.83	—	—	6.30	6.28	6.54	9.40	4.81	8.23	6.04	5.44	3.74	7.75	4.53
	3	4.87	3.46	8.91	4.95*4	5.05	5.64	8.55	3.90	7.67	5.08	4.10	2.70	8.56	6.58
ＷＳ	1	5.61	4.50	8.78	—	7.22	6.41	8.44	4.85	6.55	6.33	5.65	2.99	5.45	4.11
	2	3.31	3.12	—	3.08	4.60	3.93	5.22	2.98	5.26	4.54	3.65	1.90	4.00	2.10
	3	3.22	1.92	4.50	2.96*4	3.56	3.82	3.91	2.24	2.98	3.05	2.60	1.28	3.52	3.20

＊1：地上，＊2：屋上，＊3：ネットの下，＊4：3.5年間のデータ，＊5：ジャムシェドプール

表3　インド製軟鋼（ＮＭＬＭＳ）と耐候性鋼（ＷＳ）の腐食速度

（単位：mg/dm²/day）

鋼種	期間	東京	筑波	ディガ	ジャムシェドプール
	(y)	都市	田園	海岸	工業
ＮＭＬＭＳ	1	9.10	10.94	17.71	9.12
	2	—	—	16.32	5.61
	3	—	—	2.40	4.22
ＷＳ	1	6.73	6.26	8.79	3.06
	2	—	—	3.97	2.85
	3	—	—	0.37	2.37

5.64～12.45mdd（＝mg/dm²/day），3年暴露では2.70～8.91mddの範囲であった。耐候性鋼の腐食速度はそれぞれ2.99～8.78mdd，1.28～4.50mddの範囲であり，冷間圧延鋼と比較して同一地点での腐食速度は小さかった。海岸における腐食速度はいずれの鋼においても大きかったが，都市，田園，工業，海岸・工業における腐食速度の差は，ほとんどなかった。

温帯気候に位置する関東地方での腐食速度は，亜熱帯気候である沖縄及び熱帯気候であるインドとほぼ同程度であった。このことから，鋼の腐食速度に及ぼす気象因子は温度だけでなく，湿度，雨量，ぬれ時間，大気中の汚染因子などが関与すると考えられる。

表3には，インド製試験片の軟鋼と耐候性鋼の腐食速度を示す。日本製試験片と比較して同一暴露場所ではインド製試験片の腐食速度が大きかった。1年間暴露した場合，日本とインドにおける腐食速度は冷間圧延鋼で9.10～17.71mdd，耐候性鋼で3.06～8.79mddの範囲であった。海岸で腐食速度が最も大きく，他の地点ではほぼ同程度の腐食速度であることが判明した。

(2)　ステンレス鋼及び防食被覆鋼のさび発生程度

次に，ステンレス鋼，耐海水鋼，金属被覆鋼及び無機質塗装鋼の耐食性を検討した。インド国内における1年間の暴露試験結果を**表4**に示す。ステンレス鋼を除いた耐海水鋼及び金属被覆鋼の赤さびとしみの発生面積は，日本国内と比較して大きかった。これらの試験片は，3年間の暴露試験を行う予定である。なお，日本における暴露結果はすでに報告した[5]。

表5には，インド製試験片を1年間屋外暴露した結果を示す。溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が最も優れ，ＳＵＳ430が最も劣った。筑波における暴露は，東京と比較

表4　日本製試験片の屋外暴露1年後の赤さびとしみのレイティングナンバー

鋼種＼暴露場所	ジャムシェドプール		ディガ		マドラス	
評価箇所	表	裏	表	裏	表	裏
SUS 430	9	9	7	6	5	6
SUS 316	9	9	7	8	8	8
SUS 304BA	8	9	6	5	7	6
SUS 304D	9	9	7	6	7	7
耐海水鋼	9	9	8	8	9	9
溶融Al被覆鋼	8	7	8	8	8	8
溶射Al鋼	8	7	5	4	6	5
溶融Zn被覆鋼	8	8	7	5	6	7
溶射Zn鋼	8	8	7	8	6	7

RN＝10；欠陥面積0%，RN＝9；～0.1%，RN＝8；0.1～0.25%，RN＝7；0.25～0.5%，RN＝6；0.5～1.0%，RN＝5；1.0～2.5%，RN＝4；2.5～5%，RN＝3；5～10%，RN＝2；10～25%，RN＝1；25～50%，RN＝0；＞50%

表5　インド製試験片の屋外暴露1年後の赤さびとしみのレイティングナンバー

鋼種＼暴露場所	東京(都市)		筑波(田園)	
評価箇所	表	裏	表	裏
SUS 304	10 (10)	10 (5)	9 (9)	10 (4)
SUS 430	8 (5)	5 (3)	6 (2)	4 (2)
SUS 316	10 (10)	10 (8)	10 (8)	10 (4)
無機塗装鋼板*	10 (8)	8 (5)	10 (8)	7 (6)
溶融亜鉛被覆鋼	10 (10)	10 (10)	10 (10)	10 (10)

数字は赤さびまたは白さびのレイティングナンバー
(　)：赤さび＋しみのレイティングナンバー
＊：白さびのレイティングナンバー

して赤さびまたは白さび及びしみの発生面積が大きかった。

(3)　炭素鋼の腐食速度と環境因子との相関性

冷間圧延鋼の腐食速度と環境因子との相関性を検討し，腐食速度の回帰式を求めた。その結果，それぞれの暴露地において，次の式が得られた。

東京(都市)：

$$Y=9.115\times10^{-3}X_1+0.839X_2+6.897\times10^{-3}X_3-5.048 \quad \cdots\cdots (1)$$

ジャムシェドプール(内陸部，工業)：

$$Y=10+\{0.11(X_2+X_3+X_4)R\}/R_1 \quad \cdots\cdots (2)$$

ディガ(東海岸，海岸)：

$$Y=10(24SX_1)R_1 \quad \cdots\cdots (3)$$

ここで，Y＝腐食速度(mdd)，X_1＝ぬれ時間(h)，X_2＝温度(℃)，X_3＝相対湿度(%)，X_4＝平均雨量(mm)，R＝雨日数（日），R_1＝総雨量（mm），S＝海塩粒子(NaCl g/dm²/day)。

上記(1)～(3)式により計算した月間の腐食速度と実測値がよく一致することが確認された。そして，ジャムシェドプールでは雨期（6～9月）において腐食速度が大きく，乾期（10～4月）では試験片の表面がぬれている時間が短いため腐食速度が小さかった。これとは反対に，海岸であるディガにおいては海から飛来する海塩粒子の影響が大きく，雨季である6～9月には試験片表面の海塩粒子を雨が洗い流すため，腐食速度が小さいという特徴が認められた。

東京においては，予想のとおり冬季には気温が低くてぬれ時間が短いために腐食速度が小さく，反対に夏季には腐食速度が大きいことが明らかとなった。

3．1．3　小括

組成と性状の同じ共通試験片を使用し，日本及びインド国内13ケ所（温帯，亜熱帯及び熱帯）において，金属材料及び防食被覆鋼の屋外暴露試験を行った。その結果，次のことが判明した。

(1)　冷間圧延鋼及び耐候性鋼の腐食速度は，3年間の暴露試験によってそれぞれ2.70～8.91，2.99～8.78 mddであった。腐食速度は温帯，亜熱帯，熱帯による違いはほとんどなくて，海岸，工業，田園，都市のような地域差に依存することが認められた。

(2)　ステンレス鋼及び防食被覆鋼のうち，耐海水鋼及び溶融亜鉛被覆鋼の耐食性が最も優れており，SUS430が最も劣った。同じ鋼種を比較すると，インド製と日本製の試験片の間では同じ結果が得られた。

(3)　都市，工業，海岸における炭素鋼の腐食速度の回帰式が得られた。

3．2　鉄鋼の防食方法に関する研究

3．2．1　実験方法

5ケ月間当研究所本所に屋外暴露してさびを作成した後，ワイヤブラシで浮きさびを落したさび鋼をpH 1～6の0.1M $Na_2MoO_4+H_3PO_4$水溶液中に浸漬して化成処理した。そして，液体窒素温度において窒素ガスを吸着し，BET式より比表面積を，Inkley式より細孔分布を計算した。

3．2．2　実験結果及び考察

化成処理前後のさび鋼の細孔分布は，いずれのさびも半径10Å近傍にピークがあり，ここから半径150Åまで漸次減少した。化成処理した鋼は，10Åのピークがやや低下するものの，未処理のさび鋼と比較してほとんど変化が認められなかった。

図1には，さび鋼を化成処理した場合の比表面積，

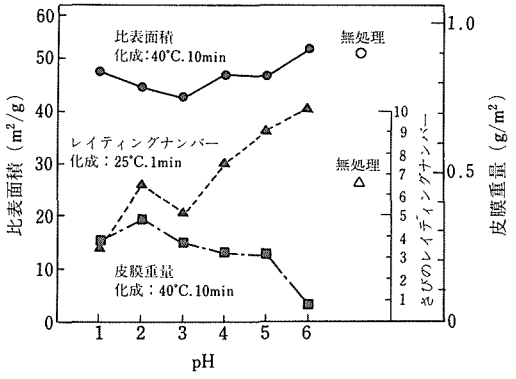


図1　化成処理したさび鋼の比表面積，耐食性及び生成皮膜重量に及ぼすpHの影響。
（化成処理：0.1M Na_2MoO_4＋H_3PO_4 水溶液中で処理，耐食性：化成処理したさび鋼に鉛丹とアルキド塗料を施し，塩水噴霧試験93日後に発生したさびをレイティングナンバーとして表示）

化成皮膜重量及び塗装後の耐食性に及ぼすpHの影響[6]を示す。比表面積はpH 3で最小値を示し，pH 6では最大値となり，無処理の場合とほとんど同じであった。すなわち，化成皮膜重量が多くなると比表面積は小さくなった。このことから，化成皮膜はさび層のクラックの底，ワイヤブラシ跡などの鋼表面に生成すると同時に，さび層の微細な孔にも生成すると考えられる。なお，塗装鋼の耐食性と比表面積の関係は認められなかった。

3．2．3　小　括

化成処理したさび鋼の比表面積及び細孔分布を測定し，さび層のち密化について検討した。その結果は，次のとおりである。

(1)　さびの細孔は，半径10Å付近でその分布にピークがあり，50～150Åの範囲で同程度に分布していた。これを化成処理しても，細孔分布は変化しなかった。

(2)　pH 3の0.1M Na_2MoO_4 水溶液中で化成処理したさび鋼の比表面積は最も小さく，化成処理を行うことによってさび層がち密になることが判明した。

4　機能的アノード酸化

4．1　実験方法

4．1．1　試料及びアノード酸化条件

Al板A1100P－H18（50×20×1mm，枝付き）を用い，トリクロロエチレン中で超音波脱脂し，次に5％水酸化ナトリウム溶液(50°C)中でエッチングし，10％硝酸溶液中でスマット除去後水洗した。

アノード酸化には対極として鉛板（200×50mm）2枚を試料板の両側におき，電解液には13M及び1.5Mの硫酸溶液（温度20°C，空気撹拌）を用いた。電流密度及び電解時間はそれぞれ変化させた。

4．1．2　インピーダンス測定法

皮膜化成には13M及び1.5M溶液中において，電流密度1A·dm^{-2}，電解時間20minの条件でアノード酸化したもの，13M溶液中30Vで38min酸化したもの，及び40Vで18min酸化した試料の合計4種類を用いた。これらのほか，比較試料として4.1.1項の前処理だけを施した試料（以下Al(etching)）を用いた。測定にはコンデンサブリッジを用い[7]，30mV(p－p)の0.5－30kHzの正弦波を印加した。測定セルは100mlビーカー，白金網の対極（ϕ 40mm，長さ50mm）及び試料から構成され，これに3％K_2SO_4 溶液（25°C）を満たして測定した。

4．1．3　磁性金属(Fe及びCo)の電析条件

アノードとしてカーボン板（100×50mm）2枚を試料板の両側に置いた。電解液には，それぞれ100g/l $FeSO_4·7H_2O$＋5g/l $C_6H_8O_7$(pH4.1)溶液及び70g/l $CoSO_4·7H_2O$＋30g/l H_3BO_3(pH3.9)溶液（マグネチックスターラーによる撹拌）を用い，カソード電流密度は0.05A·dm^{-2} で電析時間を種々変化させた。

4．1．4　磁性金属電析量の定量分析

試料を硝酸(1＋1)20mlを含む100mlビーカーに入れて約5min加熱し，磁性金属を溶解した。溶液を冷却したのち250mlメスフラスコに移し，蒸留水で標線まで希釈し，その一部をとって原子吸光分析を行った。

4．1．5　磁気特性の測定

試料は15mm角に切り出し，石英製支持棒に固定し，試料振動型磁力計を用い，最大6kOeの磁場をかけて磁気履歴曲線を記録した。

4．2　実験結果及び考察

4．2．1　定電流電解時の溶電圧と電解時間の関係

1A, dm^{-2}，20°Cにおいて得られたE－t_a 曲線（図2）が示すように13M及び1.5M硫酸溶液のいずれもアノード処理の開始から数秒後に臨界電圧(56V及び22V)

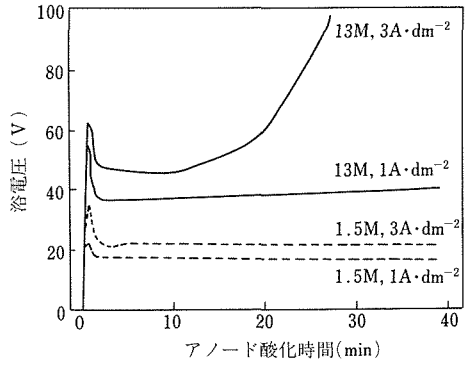


図2　浴電圧とアノード酸化時間の関係

に達し，その後ただちに36V及び17Vに低下するが，13M溶液の場合には電解時間の経過にともない浴電圧の値が徐々に上昇して38Vになる。1.5M溶液の場合には浴電圧の変化はなく，17Vの定常値を保つ。

一方，3A·dm^{-2}，20℃の場合，臨界電圧通過後，1.5M溶液では浴電圧は22Vで定常値を保持するが，13M溶液では20min後に浴電圧が急に上昇して“焼け„が発生した。

4．2．2　インピーダンス測定

インピーダンスの抵抗成分と周波数との関係(図3)については，いずれの曲線も低周波数側で抵抗値が大きく，周波数が高くなるほど小さくなる。13M皮膜は

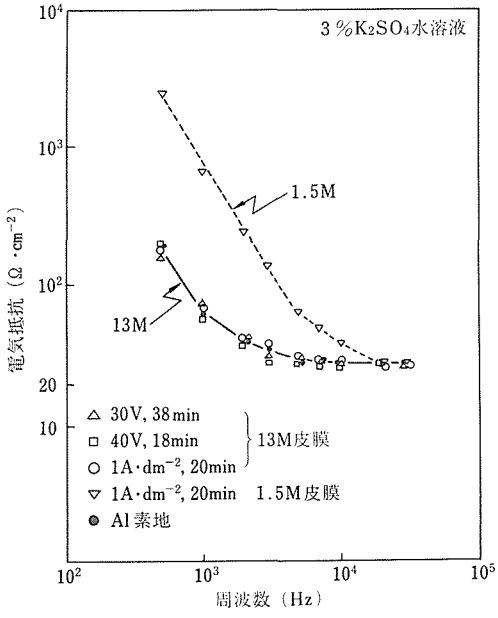


図3　周波数と電気抵抗の関係

1.5M皮膜に比べ，いずれの周波数においても抵抗成分は小さかった。13M皮膜は前処理(4.1.1項参照)だけのAl(etching)とではほぼ同じ値を示した。

インピーダンスの抵抗成分の測定によると，種々の条件で化成した13M皮膜はほぼ同じ値を示し，かつ水酸化ナトリウムでエッチングしたままの試料と同様に電気抵抗値が小さいことが明らかになった。これは13M皮膜のバリヤー層にはバリヤー層の底から素地金属に達する微細な空隙が存在するためと考えられる。この空隙にインピーダンス測定に用いる硫酸カリウム溶液が浸透し，Al素地に到達するので電気抵抗値は小さいのである。空隙の生因は皮膜中に多量のSO_4^{2-}量が含まれ，体積膨張によって亀裂が生じるためと思われる。皮膜化成時にはこの亀裂による空隙は金属側からAl^{3+}と溶液からのSO_4^{2-}が結合して生じた物質によって埋められており，この物質が高い電気抵抗を有するため化成電圧が著しく高い値を示す。

我々はFe[8]及びCu[9]を13M溶液中でアノード酸化する場合，それぞれの金属表面が高抵抗の腐食生成物(硫酸塩皮膜)で覆われ，40V以上の浴電圧を示すことを見出している。このようなアノード挙動はAlについても起り得ると予想できる。この腐食生成物は電場下では高い浴電圧を担うことができるが，いったん電場から離れて水中に放置すると溶解して消失してしまう。電気抵抗が小さいのはこのためである。

一方，これに対し1.5M皮膜では空隙がほとんど存在せず13M皮膜に比べてち密なので電気抵抗が大きいものと考えられる。

4．2．3　電析時の表面状態と浴電圧と電解時間の関係

電流密度1A·dm^{-2}，電解時間10minアノード酸化した皮膜の磁性金属電析時の浴電圧は，例えばFeの場合には電解初期に1.4Vに達し，4minには1.0Vまで減少し定常状態となり均一電析が進行した。その際の表面状態は電析時間約5minで薄い黒色を呈するようになり，15～30minでは電析時間の経過にともない均一な黒色化へと変化した。

4．2．4　電析量の定量分析

10minアノード酸化した皮膜の細孔に，Fe又はCoを電析させたときの電析時間と電析量の関係を図4に示す。Fe及びCoの電析量は電析時間とともにほぼ直線的に増加した。電析量はいずれの電析時間においてもCoの方が多いことがわかった。

電析条件は一定にして，皮膜厚さの異なるアノード酸化皮膜と電析量の関係を図5に示す。Fe及びCoと

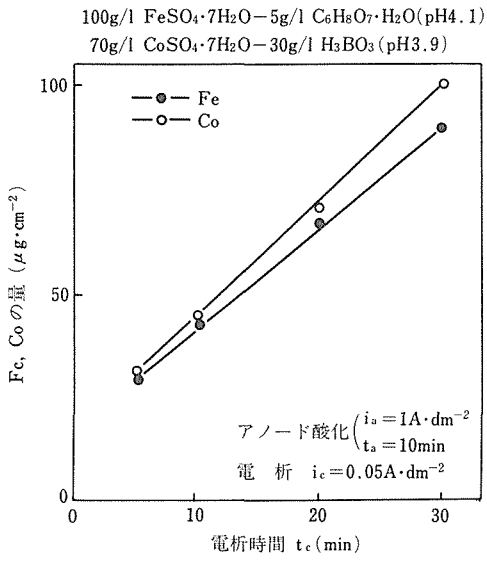


図4　電析量と電析時間の関係

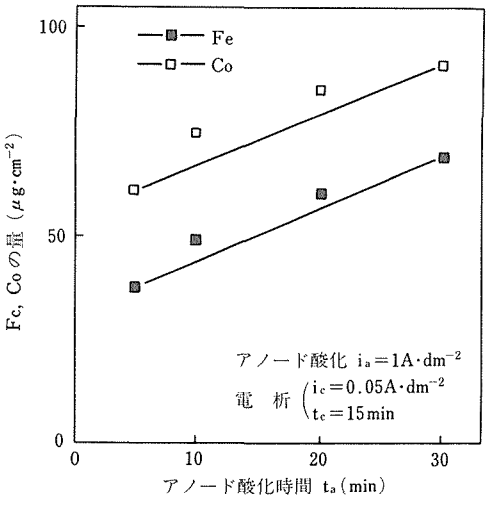


図5　電析量とアノード酸化時間の関係

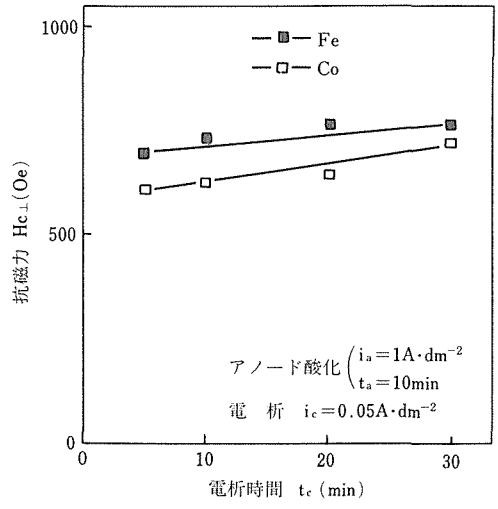


図6　抗磁力と電析時間の関係

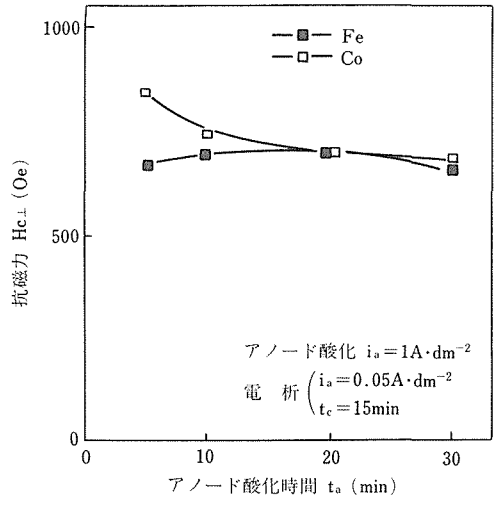


図7　抗磁力とアノード酸化時間の関係

も皮膜が厚いほど電析量が多くなり，その割合は Fe より Co の方が多かった。

皮膜が厚いほど電析量が多くなる理由は，細孔内がアルカリ性になりやすく，その結果電析量が増加したものと思われる。

4．2．5　磁気特性の測定

図6～7に垂直方向抗磁力と電析時間及びアノード酸化時間の関係を示す。

図6は皮膜厚さ5μm，電析はカソード電流0.05A・dm^{-2}を与えて電析時間を変化させた。

Feの抗磁力は700－780Oe，Coについては600～700 Oeといずれもわずかであるが増加している。

図7の抗磁力と皮膜厚さの関係では皮膜が厚くなると電析量が多くなる(図5)にもかかわらず減少する傾向にある。これは磁性金属の電析の形状が皮膜厚さによって異なるためと考えられる。

4．3　小　括

1)　定電流電解における浴電圧の値は13M溶液の方が大きいが，この理由は a) バリヤー層表面において，HSO_4^-の脱プロトンにより生成したSO_4^{2-}がAl^{3+}と反応

して難溶性の$Al_2(SO_4)_3$をつくるためであり，b)電解時間の経過とともに皮膜が厚くなるとバリヤー層表面で溶出したAl^{3+}の沖合への拡散が遅いためである。

2）インピーダンスの測定によると，13M皮膜の場合，水酸化ナトリウムでエッチングしたままの試料と同程度に電気抵抗が小さい。この理由は13M皮膜に多量のSO_4^{2-}が含まれるため，体積膨張により亀裂を生じバリヤー層を通って Al 素地に達する微細な空隙が存在するためである。

3）細孔中への Fe，Co の電析量については，いずれの電析時間でも Co の方が Fe より多く電析することがわかった。

4）垂直方向抗磁力は Fe, Co とも600～700Oeであった。又，皮膜が厚く，しかも電析量が多いのに抗磁力は減少する傾向があった。

5　電子機器材料の防食

5．1　実験方法

5．1．1　暴露試験

Ag, Cu, Ni, Co, Zn, Al, 冷間圧延鋼(CRS)及び耐候性鋼(WS)の板(厚さ0.3～2mm)を30×30mm の大きさに切断し，190×100×3mm のアクリル樹脂製プレートにエポキシ樹脂系接着剤ではり付けた。これをタイ，フィリピン，インドネシア（2ケ所）及び日本(2ケ所)の室内（**表6**）において垂直に3ケ月間暴露した。暴露試験は，直前に金属表面をアルミナペーストをつけたガーゼで研摩し，水洗，乾燥の後開始した。暴露後の試験片は，表面の目視観察，光沢度測定を行ってから，オージェ電子分光分析に供した。

5．1．2　屋内空気汚染の測定法

従来屋外大気汚染の測定に用いられてきた方法が，濃度レベルの低い屋内空気汚染の測定に適用できるかどうかを検討した。汚染因子としては，腐食生成物の分析結果に基づき，腐食性の比較的強いH_2S, NO_2, HCl，海塩粒子及びSO_2を選んだ。

(1)　H_2Sの測定

従来の酢酸亜鉛円筒[10]に代えて，東洋ろ紙No.526(5×13cm)に25%$Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$溶液をしみ込ませて50℃の恒温槽中で1h乾燥したもの（酢酸亜鉛ろ紙）を1ケ月間室内に垂直に暴露した。これに ZnS として捕集されたS^{2-}イオンの定量をメチレンブルー吸光光度法[11]により行った。

(2)　NO_2の測定

ろ紙No.526(5×13cm)に50%K_2CO_3溶液をしみ込ませ，50℃で1h乾燥したもの（アルカリろ紙）を1ケ月間暴露し，KNO_2として捕集されたNO_2^-イオンの定量にザルツマン法[11]を用いた。

(3)　HClの測定

アルカリろ紙に同時にKClとして捕集されたCl^-イオンの定量を，クロラニル酸水銀(II)法[12]及びチオシアン酸水銀(II)法[11]により行った。

(4)　海塩粒子(NaCl粒子)の測定[13]

木枠に張ったガーゼ(10×10cm)を1ケ月間暴露して捕集した海塩粒子を，(3)と同じ方法で分析した。

(5)　SO_2の測定

ガーゼを巻いたガラス円筒にPbO_2を塗布したもの(二酸化鉛円筒)[13]を1ケ月間暴露し，生成した$PbSO_4$のSO_4^{2-}イオンを，クロラニル酸バリウム法[14]モリブデン酸バリウム法[15]及びクロム酸バリウムージフェニルカルバジド法の簡易法[16]により定量した。

表6　暴露個所の環境

国	タイ	フィリピン	インドネシア		日本	
機関	タイ科学技術研究所	フィリピン工業エネルギー研究開発会議	国立金属研究所	スラバヤ工業大学	金材技研	金材技研
所在地	バンコク	マニラ	バンドン	スラバヤ	東京	東京
地域	都市	都市郊外	田園	海岸	都市	都市
部屋	事務室(空調)	事務室(空調)	事務室	倉庫	化学実験室	事務室
温度(℃) 最高	27	—	27	32.9	34	34
最低	25	—	23	19.1	16	16
平均	26.5	25	23	26.5	—	—
湿度(%) 最高	—	—	85	—	80	80
最低	—	—	47	—	60	60
平均	52.3	60	74	78	—	—

5．1．3　風速の影響

当研究所の室内（容積30m³，小さな窓２つ，20～22℃）において，扇風機(30cm径)から適当な距離と角度を選んで，風速が１，２及び３m/s（ビラム微風計による）になるような位置に試験片(Ag, Cu, CRS)及び汚染捕集デバイスを置き，14日間の暴露試験を行った。風をあてた時間は１ｄ当り７又は８ｈで，総計80ｈであり，暴露時間(336ｈ)の約1/4であった。

5．2　実験結果

5．2．1　暴露試験

目視観察及び光沢度測定の結果，スラバヤの倉庫と東京の化学実験室での腐食が著しく，東京とバンコクの事務室がこれに次ぎ，バンドンとマニラの事務室での腐食は少ないことが分った。

オージェ電子分光分析の結果，腐食生成物からO，S，Cl，N及びCの５つの元素が検出された。

5．2．2　汚染の測定法

H_2Sはメチレンブルー法により，NO_2はザルツマン法により定量できた。HCl及びNaCl粒子は，クロラニル酸水銀(II)法では感度が低いため検出できなかったが，チオシアン酸水銀(II)法によると定量できた。SO_2(SO_4^{2-}としては)は，クロラニル酸バリウム法とモリブデン酸バリウム法では検出できなかったが，高感度のクロム酸バリウムージフェニルカルバジド法によると定量できた。

以上の定量可能な方法により，いろいろな部屋で測定した結果を**表７**に示す。

5．2．3　風速の影響

風速が増加するとともに，デバイスに吸収される汚染の量は増加し，金属表面の光沢度は減少し，腐食生成物の量は増加した（**図８**）。

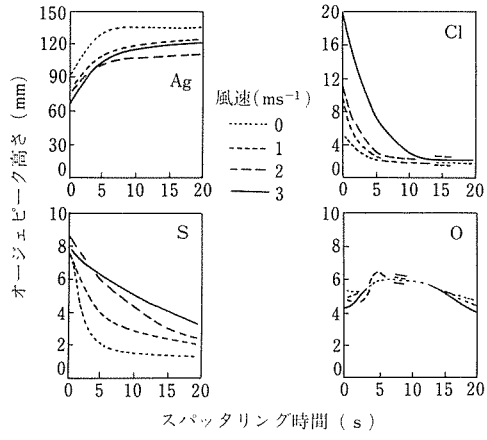


図８　種々の風速下で生成したAgの表面皮膜の深さ方向組成分布

5．3　考　察

スラバヤの倉庫と東京の化学実験室で腐食が著しかったのは，前者は海岸に近いため，後者は腐食性のガスが発生するため，と考えられる。これらに対し，バンドンとマニラの暴露個所はそれぞれ田園と都市郊外の事務室という腐食性の弱い環境なので，腐食が最も少なかったのであろう。これらの中間的な環境にある東京とバンコクの事務室は，中間的な腐食性を示した。このように，屋内腐食は海岸，都市，田園などのような地域環境及び部屋の種類のような局所的環境の両者に影響されるといえよう。

従って局所的な汚染の測定が重要であり，検討を行った。その結果，酢酸亜鉛円筒は調製の容易な酢酸亜鉛ろ紙に代え，SO_2の分析法は高感度のものに代えるなど，若干の改良を加えることにより濃度レベルの低

表７　積算測定法による屋内空気汚染の測定結果(昭和61年１月７日～２月６日・金材技研(東京)において)

（単位：$\mu g/day/dm^2$）

汚染 / 捕集法 / 吸光光度法 / 測定箇所	S^{2-}	NO_2	Cl^-	NaCl	SO_3
	酢酸亜鉛ろ紙法	アルカリろ紙法*	アルカリろ紙法*	ガーゼ法*	PbO_2円筒法*
	メチレンブルー法*	ザルツマン法*	チオシアン酸第２水銀法*		クロム酸Ba-ジフェニルカルバジド法
事　務　室(流しの近く)	0.22	109.53	0.92	1.48	10.82
〃　（中央）	0.11	110.40	0.92	1.44	11.21
化学実験室(流しの近く)	0.19	61.58	6.33	4.92	10.17
〃　（窓際）	0.12	68.73	7.17	5.12	46.73
機器分析室(空調，無風)	0.27	72.33	0.71	0.69	0.45
〃　(空調機よりの風～0.5m/s)	0.48	92.96	1.54	1.32	0.45
屋外(４階屋上百葉箱内)	0.11	78.73	9.25	14.83	178.46

＊：従来，屋外大気汚染の測定に用いられている方法

い屋内空気汚染の測定法を確立した。

このほか，風速が増すにつれて腐食が促進されることが分かった。これは，風によって表面に供給される汚染の量が増加するためである。

5．4　小　括

タイ，フィリピン，インドネシア及びマレーシアより研究者を招へいし，これらの国の室内に3ケ月間暴露したAg，Cuなどの腐食状態を比較した。その結果，屋内腐食は海岸，都市などのような地域環境及び部屋の種類などのような局所的環境の両者に影響されることが判明した。また，屋内空気汚染（H_2S, SO_2, HCl, NaCl及びNO_2）の積算測定法を確立するとともに，風速の増加によって屋内腐食が促進されることを明らかにした。

6　結　論

塗装鋼の防食性を向上させるため，下地処理法を検討した結果，鋼表面にCuを微量析出することにより形成したさび層を下地としたものは，酸洗鋼に塗装したものより耐食性が良好であった。

共通試験片を用いて日本とインド国内において屋外暴露試験を行った結果，冷間圧延鋼及び耐候性鋼の腐食速度は，温帯，亜熱帯，熱帯によって違わず，海岸，工業，都市などの地域によって相違していた。そして，環境因子による炭素鋼の腐食速度の回帰式が得られた。また，さびの細孔分布を求めるとともに，化成処理によってさびがち密になることを明らかにした。

13M硫酸溶液中で生成したアルミニウムのアノード皮膜のバリヤー層には微細な空隙が存在しており，この空隙を利用して磁性金属が容易に電析できた。磁気特性を測定した結果，垂直方向抗磁力はFeについては700～780Oe，Coの場合は600～700Oeであった。

アセアン諸国の国立研究機関と，電子機器用金属の屋内腐食に関して協力研究を行った結果，屋内腐食は海岸，都市のような地域環境と部屋の種類のような局所的環境の両者に影響されることが判明した。また，屋内空気汚染の測定法を確立するとともに，風速によって汚染の物質移動が増加するため，屋内腐食が促進されることを明らかにした。

参　考　文　献

1）Suzuki, I and Hisamatsu, Y.: J. Electrochem. Soc, 127 (1980), 2210.
2）福島敏郎，黒沢勝登志：日本特許，登録1059241号，(1981).
3）黒沢勝登志，福島敏郎，鈴木正敏：日本特許，登録1137912号，(1983).
4）金属材料技術研究所報告集6，(1985)，229.
5）鈴木正敏，福島敏郎，黒沢勝登志：金属材料技術研究所研究報告集4，(1983)，15.
6）黒沢勝登志，福島敏郎：金属表面技術協会第66回学術講演大会要旨集，(1982)，154.
7）岡本　剛，諸住　高，電気化学，23，(1955) 15.
8）福田　豊，福島敏郎：金属表面技術協会第48回学術講演大会要旨集，p. 44 (1973)
9）福田　豊，福島敏郎：金属表面技術協会第51回学術講演大会要旨集，p. 40 (1975)
10）寺部本次：空気汚染の化学，技報堂，(1966)，p. 263
11）JIS K0101-1981：工業用水試験方法
12）福井昭三：分析化学，12 (1963) 1005.
13）JIS H0521-1968：アルミニウムおよびアルミニウム合金の大気腐食試験方法
14）大道貞男：分析化学，13，(1964) 339.
15）菅野三郎：分析化学，8 (1959)，180.
16）岩崎岩次ら：日本化学雑誌，79，(1958) 32

研　究　発　表

（口頭）

1）各地に暴露した鉄鋼の大気腐食について，黒沢勝登志，福島敏郎，日本防錆技術協会，58. 7.
2）Outdoor Exposure Testing of Painted Rusted Steel, Kurosawa, K., 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, 60. 5.
3）Climatic Conditions and the Atmospheric Corrosion of Metals: A Joint Report of the NML, India and NRIM, Japan, Mukherjee, K. P. and Fukushima, T., ibid.
4）13M硫酸溶液中で生成したアノード酸化皮膜の細孔中への磁性金属の電析，福田　豊，土方政行，福島敏郎，金属表面技術協会第73回学術講演大会，60. 3.
5）Environmental factors affecting corrosion and discoloration of metals in the indoor atmosphere, Fukushima, T., Fukuda, Y., Kurosawa, K., Sabularse, R. C. and Judabong, S.: 168th Meeting of the Electrochemical Soc. USA, 60. 10.
6）屋内大気汚染の測定法，福田芳雄，福島敏郎：金属表面技術協会，61. 3.

（誌上）

1）Outdoor Exposure Testing of Painted Rusted Steel. Kurosawa, K., Proc. 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, Vol. 1, (1985), 457.
2）Climatic Conditions and the Atmospheric Corrosion of Metals: A Joint Report of the NML, India and NRIM, Japan, ibid, Vol. 1, (1985), 465.
3）13Mおよび1.5M硫酸溶液中のアルミニウムのアノード酸化挙動，福田　豊，福島敏郎，永山政一，金属表面技術，35 (1984)，189.
4）13M硫酸溶液中で生成したアルミニウムのアノード酸化皮膜の組成，構造および性質について，福田　豊，福島敏郎，永山政一，金属表面技術，35 (1984) 513.
5）13M硫酸溶液中におけるAl-異種金属コンポジットのアノード酸化，福田　豊，福島敏郎，永山政一，金属表面技術，35 (1985) 116.

高抵抗率腐食環境における腐食計測法の確立に関する研究

経常研究
腐食防食研究部
藤井哲雄，小玉俊明，馬場晴雄
昭和58年度～昭和60年度

要　約

淡水中のように，高抵抗率環境で電気防食を行う場合，電解質中の電位および電流分布は金属界面の電気化学分極よりもむしろオーム降下によって支配されるため，アノードの設置方法が重要である。そこで，電位及び電流分布を解くための計算式を等角写像法から導びいた。これを用いて電気防食設計における最大電圧，最大最小電流密度比を与えたうえで，最適アノード本数と配置の推定を可能にした。さらにこれを淡水タンクの電気防食設計に適用した。

一方，淡水中における銅管の孔食原因の究明に対して，電位計測法を適用することによって孔食発生の検知，耐孔食性評価法の検討を行った。すなわち，フィチン酸の水中添加による腐食抑制効果は電位モニターによって低電位に保たれることを，珪酸ナトリウムの添加によって孔食臨界電位とされる＋150mV(SCE) を越えることが明確に検出されることが明らかになった。この方法は給湯用銅管材料の開発や，孔食感受性水質の評価法として適用可能である。

1　高抵抗率媒体中の電気防食における電極配置

1．1　緒　言

淡水やコンクリートのように電気抵抗の高い媒体中における電気防食では，液抵抗降下（オーミック降下）が支配的である。このような場合，被防食体の〝かげ〟となる部分や，アノードから遠く離れた場所へ到達する電流は極端に小さくなりがちであり，電極配置の決定には十分な検討を行っておく必要がある。

家庭用及び業務用での給湯設備の普及に伴ない，貯湯タンクに対する電気防食の要求は増加の一途をたどっている。同様にコンクリート埋設された鉄筋に対する要求も高まっている。高抵抗媒体中における電気防食設計は今後の課題である。

貯湯用タンク缶体に炭素鋼を用いる場合には，有機あるいは無機ライニングと電気防食が併用される。ステンレス鋼，特に304鋼をタンク缶体として用いる場合，以前は無防食で使用されていた。しかし，応力腐食割れが頻発した経緯があり，ステンレス鋼に対しても電気防食を施すことが一般化しつつある[1]。この場合，溶接線のごく近傍にアルミニウム等の犠牲アノードを取りつけ，溶接部のみを保護する方法と，白金めっきチタン線等の不溶性電極を用い，缶体内面全体になるべく均質な防食電流が得られるよう設計された外部電源方式の2方法がある。ここでは主に外部電源方式を念頭に置き，電位／電流分布の計算及び作図法，極間抵抗の計算，電流密度の均質さの評価を系統的に導こうとするものである。

1．2　貯湯槽の防食の実際例

外部電源方式によるタンク防食におけるアノードの設置例を図1に示す。この例では6本のアノードが缶体の中心軸を回転対称にして張られる。アノードは通常1.5mmϕの白金めっきチタン線が用いられる。ステンレス鋼の缶体に対しては防食面での電流密度が 50 ～ 100mA m^{-2}となるよう印加電圧が調節される。タンクの中心軸上にアノードが置かれたときに最も均質な電位／電流分布が得られる。

典型的な一例を考えてみる。タンク内径を 1.5m，水の抵抗率を50Ωm(5 kΩcm) とする。これを1.5 mm ϕのアノードを用い100mAm^{-2} の防食電流を保持することを想定する。1個のアノードを中心軸上に配置したときの極間電圧は26Vにも達するものと評価できる。過大な防食電圧を低下させるための対策として，太い径のアノードを用いることも考えられるが，経済性からいっても，その効果からみては得策ではなく，図1

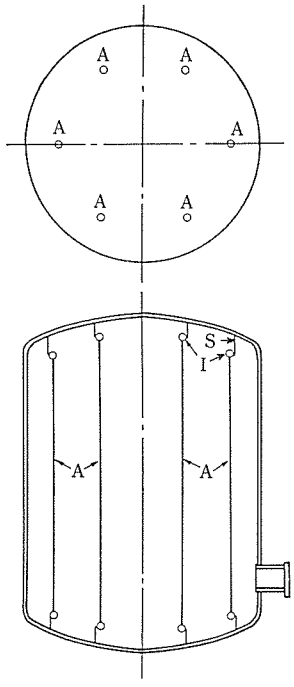


図1　タンクの電気防食における電極配置
A：アノード，I：絶縁体
S：支持具

に示されるように，線状アノードAを缶体に近づけると同時に複数個のアノードを設置することが実用されている。アノード設置位置を缶体面に近接させるほど極間電圧は低下するが，防食電流の均質性は低下する。適切なアノードの個数と設置位置を選定することにより，実用上十分に均質な電流密度分布と低い極間電圧が得られる。このような条件を系統的に見出すことを目的として解析を行った。

上に示した実用条件下での防食電圧における電気化学的分極成分と液抵抗降下における寄与を簡単に評価することとする。カソード面における分極抵抗 R_p は通常20Ωm²(20kΩcm²)程度であるのに対し，淡水の抵抗率(ρ)は50Ωm (5kΩcm)程度である。このとき，$L_c=R_p/\rho$ で表わされる分極パラメータは4cmである。すなわち，タンク径 r_c に対する L_c 比が界面における電気化学分極の効果を示している。$r_c=1$ mとするとこの効果は4%程度に過ぎない。即ち，このような系での，電位電流分布はほとんど抵抗降下成分に支配されていると考えてよい。したがってLaplace方程式の境界値問題として解いた電位／電流分布が，上記条件の解析に十分良い近似をもって利用できることを示している。

1．3　写像関数と電位／電流流線図

次の形式の複素関数を考える。

$$z=r_c\frac{\alpha e^w+1}{e^w+\alpha} \qquad (1)$$

$$z=x+jy$$

$$w=u+jv$$

ここで$j=\sqrt{-1}$であり，αは正の実数で$0<\alpha<1$であるとする。図2(a)のようにw平面上でu軸及びv軸に平行な直線群($u=$const及び$v=$constなる線群)を考える。これらの直線群は式(1)の変換により，z平面上では直交する円群に写像される(図2(b))，$u=0$のとき式(1)は$|z|=r_c$を満たすから，線$u=0$は原点Oを中心とし，半径r_cの円に写像される。この基準円をカソード面(タンク壁)とみなす。$u\to\infty$ の線は $z=\alpha r_c$ の点に写像される。これを線状アノードに対応させる。したがってαはアノード位置を示す変数である。アノードは実際には有限な径，r_aを有するから，

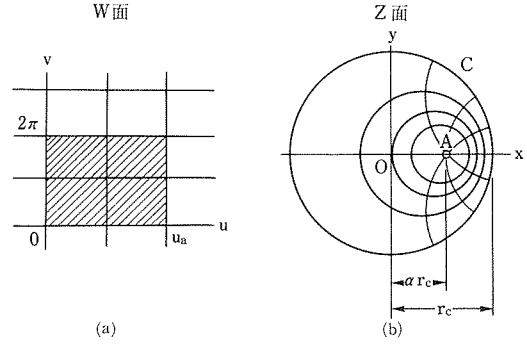


図2　等角写像 $z=r_c\dfrac{\alpha e^w+1}{e^w+\alpha}$

W平面上の平行電場(a)はz平面上の円形カソード(C)と点状アノード(A)に写像される。

アノードを表わす線としては$z=\alpha r_c$の近傍で半径がr_aであるような小円Aを選ぶ。円Aを与えるようなuの値をu_aとすれば，図2(a)に示されるw平面上の斜線部は図2(b)上，z平面の円Cと円Aにはさまれた領域に関数(1)により写像される。

一方，u及びvをxとyの関数とみなしたとき，Cauchy-Riemann条件から，$u(x,y)$及び$v(x,y)$はLaplace式を満たし，互に直交する。$u=$const 線がカソード及びアノードの形状に対応できたのであるから，$u=$const なる線群を等電位線群に対応させるのがこの場合は妥当である。何故ならば，アノード及びカソー

ドのような導体表面は等電位線であるからである。(分極抵抗が無視できる場合)，$u=$const 線群と直交する $v=$const 線群は等電流流線群を与える。

次にnを正整数とし式(1)を変形した関数(2)を考える。

$$z=r_c\left(\frac{\alpha^n e^{nw}+1}{e^{nw}+\alpha^n}\right)^{1/n} \qquad (2)$$

これは式(1)と同様$u=0$で$|z|=r_c$を満足する。すなわち，電位0に保たれた等電位線（カソード壁）に擬似することができる。一方，$u\to\infty$の点は

$$z\to\alpha r_c\exp(2\pi j m/n) \qquad (3)$$
$$m=0,1,\cdots,n-1$$

と中心からαr_cの距離にあり，かつn回の回転対称にある点に写像される。これらはn個の線状アノードに対応する。

具体的に$r_c=1$，$\alpha=2/3$，$n=4$と仮定し，関数(2)をプロットして求めた図は**図3**に示される。$n=1$の場合と同様，図2(a)のw平面上の斜線域が，図3の円内，$|z|\leq r_c$に1個に写像される。u/vの電位／電流対応は図2の場合と同様である。

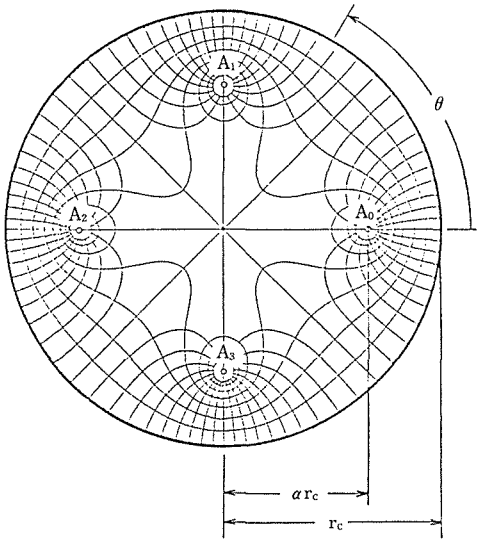


図3 等角写像 $z=r_c\left(\frac{\alpha^n e^{nw}+1}{e^{nw}+\alpha^n}\right)^{1/n}$
円状カソードの複数個の点状アノードからなる系。この場合$n=4$，$\alpha=2/3$

図3に示されるように$n\geqq 2$の場合の等電位線群は$n=1$（図2）の場合とは異なり真円ではない。しかし式(2)を$z=\alpha r_c$の近傍（$A_0, A_1, \cdots A_n$の近傍）でe^{-nw}に関して展開し，e^{-2nw}項以上の高次項を切り捨てることにより次式を得る。

$$z\fallingdotseq\alpha r_c+\frac{r_c(\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1})}{n}e^{-nw}$$
$$=\alpha r_c+\frac{r_c(\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1})e^{-nu}}{n}e^{-jnv} \qquad (4)$$

すなわち，$z=\alpha r_c$近傍の等電位線はこの点を中心とする円に近似できる。式(2)は厳密には円アノードの配置に対する電位／電流分布を与えるものではないが，アノード半径r_aがr_cに比して十分小さいときには良い近似解を与えるものである。

1．4　極間抵抗の計算

複素数$w=v+jv$は無次元量とするが，uを電位に，vを電流線に比例する量に対応させたとき，系の二次元抵抗R_2は次式のように表せる。

$$R_2=\rho\frac{u_2-u_1}{v_2-v_1} \qquad (5)$$

ここでρは抵抗率である。この式を図2(a)の斜線域に適用すると次の関係を得る。

$$R_2=\rho u_a/2\pi \qquad (6)$$

一方，w平面のある領域がz平面上に写像関数$z=f(w)$により一価に写像されるとき，z平面での抵抗は不変である。したがって，図3のような電極配置に対しても式(6)は成立する。ただし，u_aはアノード極$A_0, A_1\cdots$の外周を表す$v=$const 線（等電位線に対応）である。

アノード半径r_aがカソード半径r_cに比して小さいとき，円群を与える方程式(4)でもって等電位線群が近似的に表せることを見た。式(4)において，$|z-\alpha r_c|=r_a$および$u=u_a$とおくと次式を得る。

$$r_a\fallingdotseq\frac{r_c\,|\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1}|}{n}e^{-nu^a} \qquad (7)$$

式(6)及び(7)より複数個配置されたアノード及び円形のカソードからなる系（図3）の二次元抵抗は次式になることが導かれる。

$$R_2=\frac{\rho}{2\pi n}\left[\ln\frac{r_c}{r_a}+\ln\frac{|\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1}|}{n}\right] \qquad (8)$$

これは三次元的に見た場合，R_2は無限に長い円筒系における単位長さ当たりの抵抗であり，R_2及びρはΩmの次元を有する。有限長さlの円筒については近似的に次式が導かれる。

$$R_3=\frac{\rho}{2\pi nl}\left[\ln\frac{r_c}{r_a}+\ln\frac{|\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1}|}{n}\right] \qquad (9)$$

式(8)において$r_c/r_a=100$とし，R_2/ρをアノード位置に関する変数αの関数とし，またアノード個数nをパラメータとして求めた図が**図4**である。導電紙法により実験的に求めたR_2/ρもこの図中に示されるが，実験値と計算値は良い一致を示した。

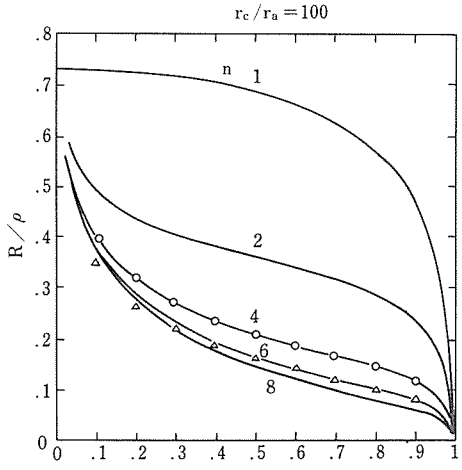


図4　アノード位置(α)と個数(n)の関数としての電気抵抗(R/ρ)。この場合$r_c/r_a=100$と仮定

式(8)を変形して

$$nR_2/\rho=R^*/\rho+\frac{1}{2\pi}\ln\frac{|\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1}|}{n} \qquad (10)$$

なる形式を考える。ただし，R^*は

$$R^*=\frac{\rho}{2\pi}\ln\frac{r_c}{r_a} \qquad (11)$$

であり，半径r_cの円形カソードの中心軸上に半径r_aの円形アノードがあるときの極間抵抗である。

図5はR^*/ρ及び$\frac{1}{2\pi}\ln\frac{|\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1}|}{n}$の計算曲線である。この曲線から，アノード個数，アノード位置(α)及びカソード／アノードの半径比(r_c/r_a)を定めればR_2/ρを求めることができる。

1．5　電流密度分布

カソード面における電流流線分布の均質さは電気防食の良否を示す指標となるから，求めた写像関数からこれを導くことが必要である。二次元場における電流密度$i(x,y)$は次式で与えられる。

$$i(x,y)=\sqrt{\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial I}{\partial y}\right)^2} \qquad (12)$$

一方，写像関数$z=f(w)$においてはCauchy-Riemann条件により

$$\frac{dw}{dz}=\frac{\partial u}{\partial x}-j\frac{\partial u}{\partial y}=j\left(\frac{\partial v}{\partial x}-j\frac{\partial v}{\partial y}\right) \qquad (13)$$

が成立する。これより次式が成立する。

$$\left|\frac{dw}{dz}\right|=\sqrt{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2}=\sqrt{\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2} \qquad (14)$$

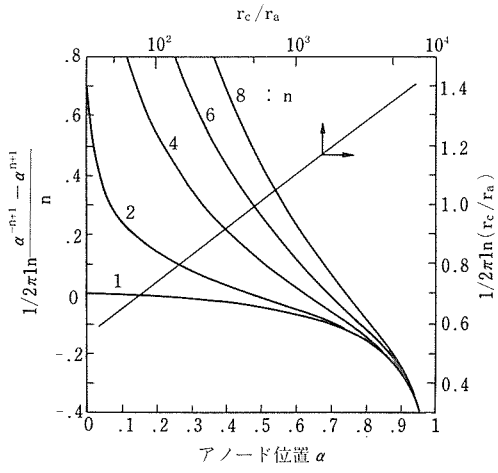


図5　浴抵抗を計算するためのチャート
(図3に対するもの)
$R/\rho=[\ln\{(\alpha^{-n+1}-\alpha^{n+1})/n\}+\ln(r_c/r_a)]/2n\pi$

これまでの取り扱いでvを電流流線に対応させ，かつw平面上の$0\leqq v\leqq 2\pi$が平面上の基準円(カソード面)一周になるように扱ってきた。全電流をI_tとし，$I\to I_t$が$v\to 2\pi$に対応するよう次元合わせを行うと，

$$v=2\pi I/I_t \qquad (15)$$

を得る。これと式(12)，(14)より写像関数と電流密度を結びつける式が得られる。

$$i(x,y)=\frac{I_t}{2\pi}\left|\frac{dw}{dz}\right| \qquad (16)$$

写像関数(2)に式(16)を適用することにより

$$i(x,y)=\frac{I_t}{2\pi}\left|\frac{z^{n-1}(1-\alpha^{2n})}{r_c^n\{1-(\alpha z/r_c)^n\}\{(z/r_c)^n-\alpha^n\}}\right| \qquad (17)$$

を得，任意位置における電流密度が計算できる。電気防食で重要なカソード面での電流密度i_cは，カソード表面で$|z|=r_c$であることを式(17)に代入し，かつ$\theta=\arg(z)$とおくことにより，

$$i_c=\frac{I_t}{2\pi r_c}\left|\frac{1-\alpha^{2n}}{1-2\alpha^n\cos(n\theta)+\alpha^{2n}}\right|$$

$$= i_c \left| \frac{1-\alpha^{2n}}{1-2\alpha^n \cos(n\theta)+\alpha^{2n}} \right| \qquad (18)$$

を得る。$\bar{i}_c$は平均カソード電流密度である。アノード個数$n=4$，アノード位置αをパラメータ，角度θを変数とするカソード電流密度を式(18)より求めた図が**図6**に示される。電極配置とθの位置的関係は図3に示される。

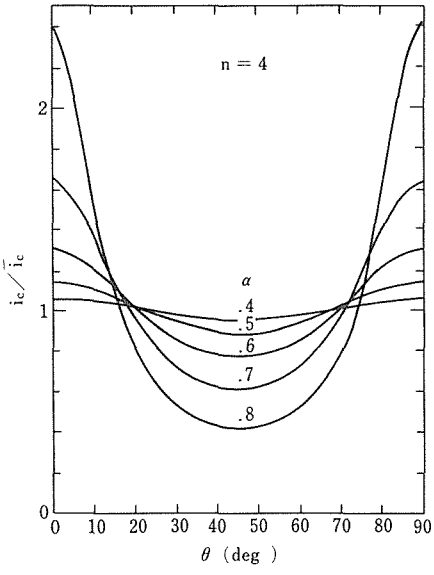


図6　4本の線アノードを用い円筒カソード内面を防食したときの防食電流密度比($i_c/\bar{i}_c$)。
θは図3に図示される。

電流密度i_cは$\cos(n\theta)=1$において最大値i_{min}を，$\cos(n\theta)=-1$において最小値i_{min}をとる。最小値と最大値の比i_{min}/i_{max}は

$$i_{min}/i_{max} = \{(1-\alpha^n)/(1+\alpha^n)\}^2 \qquad (19)$$

であるが，これをアノード個数nをパラメータ，アノード位置αを変数として描いた図が**図7**である。電流密度分布は$i_{min}/i_{max}=1$で最良であり，0で最劣である。アノード個数を増加させるにしたがい電流密度は均質になる。設置アノードの個数と位置ぎめはカソード径，水の抵抗率，要求される防食電流密度とその均質性，許容しうる極間電圧，及び経済性から決定される。図4～7はその判断資料として用いることができる。

1．6　円筒外周部の防食及び二次電流分布への拡張

図8はパイプや円柱など，円筒外面を複数個のアノードでもって防食する例を示している。式(2)は$\alpha > 1$と仮定したとき，そのまま図8のような電極配置に適用できる。これから導かれる諸式（式(4)～(19)）も有効である。

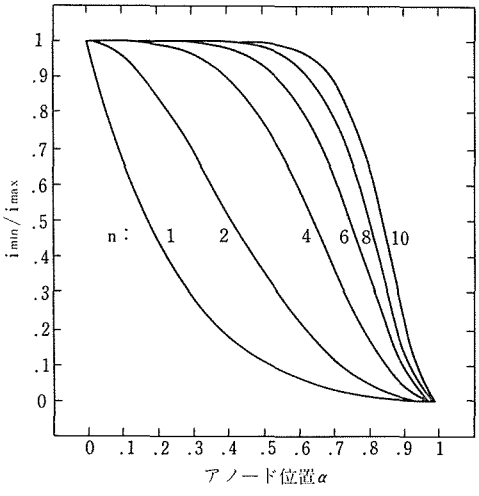


図7　アノード位置(α)を変数とし，アノード個数(n)をパラメータとする防食電流の最大/最小値比(i_{max}/i_{min})

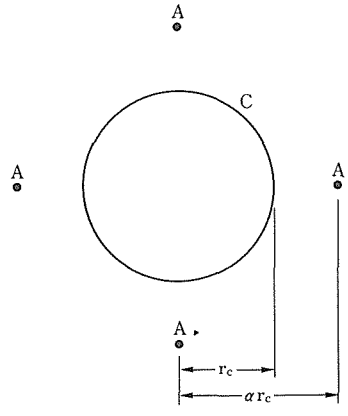


図8　円筒外面の複数アノードの防食。図3と同じ式がこの解析に適用できる。

図6～8は横軸において$1/\alpha \rightarrow \alpha$なる換算をして読みとればそのまま使用できる。

等角写像に界面分極の影響を組み入れることは一般には困難である。しかし，分極パラメータL_cが比較的小さく，かつ直線分極が成立するときにこれを近似的に求め得る可能性があり，これを示す。このためには式(2)に対応し分極パラメータまでを取り入れた式として

$$z=(r_c+L_c')\left(\frac{\alpha'^{n}e^{nw}+1}{e^{nw}+\alpha'^{n}}\right)^{1/n} \quad (20)$$

ただし

$$\alpha'=\alpha r_c/(r_c+L_c')$$

$$\ln\left(1+\frac{L_c'}{r_c}\right)=\frac{L_c}{r_c} \quad (21)$$

を考える。αは幾何学的なアノード位置である。これは仮想のカソード径として実際の幾何学的カソード径(r_c)に分極パラメータに相当する長さ(L_c')の和を考える。αは幾何学的なアノード位置である。これは仮想のカソード径として実際の幾何学的カソード径(r_c)に分極パラメータに相当する長さ(L_c')の和を考え，この円内の一次分布を求めた後，幾何学的カソード径(r_c)で切断するものであり，近似解である。

1．7 小　括

複数個のアノードを配置して円筒壁を防食する場合のアノード配置に関する最適条件を得ることを目的とし，その電位／電流分布，極間抵抗及び防食電流密度分布を与える計算式を等角写像法から導いた。電位／電流分布を与える基本写像関数として

$$z=r_c\left(\frac{\alpha^{n}e^{nw}+1}{e^{nw}+\alpha^{n}}\right)^{1/n}$$

が提唱される。ここでzは位置を表す複素数，wは複素ポテンシアル，r_cは円筒(カソード)半径，αはアノード位置を表す変数である。これから極間抵抗，電流密度分布を与える式が導かれた。これらの式及び図を用いて最適な電極配置を求める手順が示された。この式は淡水のように抵抗率が大きく界面分極に比して抵抗降下が支配的な系に適用できる。

2　給湯銅管の孔食及びフィチン酸による抑制効果

2．1 緒　言

給湯銅配管系に生じる孔食，及びフィチン酸水中添加によるその抑制効果を電位計測に基づいて評価する方法を検討した。

著者らはこれまでの研究において[4)-6)]銅管の孔食発生に及ぼす電位，pH，残留塩素などの影響を求め，銅管の電位がほぼ+150mV(SCE)を越えると孔食を生じやすく，残留塩素の存在が銅管の電位を押し上げる効果があることを明らかにした。

最近になって，米ぬかなどに含まれる有機燐酸化合物で天然食品添加物として広く用いられているフィチン酸($C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$の水中添加が銅管の孔食抑制に効果を有することが山本ら[7)]らによって見い出された。しかしフィチン酸添加によって生じる保護皮膜の性状や，孔食抑制効果について不明な点が多い。

そこで，本研究では，腐食試験ループを用いて建物内の給湯配管系の条件を模擬し，フィチン酸添加による孔食抑制効果について生成した皮膜の組成と電位とを関連づけて検討した[8)]。また孔食の成長速度については，極値統計を適用して最大孔食深さ値の推移及び孔食寿命の予測を行った。

2．2 実験方法

試料は外径12.70mm，15.88mm及び22.22mmの燐脱酸銅管(フルハード材)を長さ800mmに切り出したものを用いた。腐食試験装置は溶液調整槽を介して試験配管系を循環する二つの独立したループを有する。

本実験に用いた試験水の水質分析例を**表1**に示す。試験水はステンレス鋼製タンク内で所定の水質，温度に調製し，循環ポンプにより試験配管内を常時循環し，管径を変えて流速を0.39～1.31m/sの範囲で変化させた。残留塩素濃度(R-Cl)は食塩電解法で発生させ，窒素ガスをキャリアーとして試験槽中に導入した。インヒビターとしてのフィチン酸は微量定量注入ポンプにより0.8mg/l(Pとして)の割合で注入した。R-Clは3mg/l，pH 7.0になるよう条件を設定した。銅管内面の自然電位の測定は塩橋を介して，系外に設置した飽和カロメル電極(SCE)に対して求めた。

表1　試験水の水質分析結果

水　質	水道水	A	B
温　度(℃)	6.1	59.2	60.2
pH	7.08	6.94	7.15
導電率(μS/cm)	255	306	267
溶存酸素(mg/l)	12.8	10.5	12.0
Mアルカリ度($CaCO_3$, mg/l)	32.1	21.9	21.3
HCO_3^- (mg/l)	39.1	26.7	26.0
総硬度($CaCO_3$, mg/l)	76.9	79.7	77.9
Ca硬度 (〃)	57.3	57.3	56.3
Mg硬度 (〃)	19.6	22.4	21.6
Cl^- (mg/l)	31.7	60.5	47.5
SO_4^{2-} (〃)	17.0	17.7	17.9
NO_3^--N (〃)	2.58	2.97	3.06
SiO_2 (〃)	22.3	25.0	25.8
残留塩素 (〃)	1.0	3.2	3.3
フィチン酸 (〃)	—	—	0.78

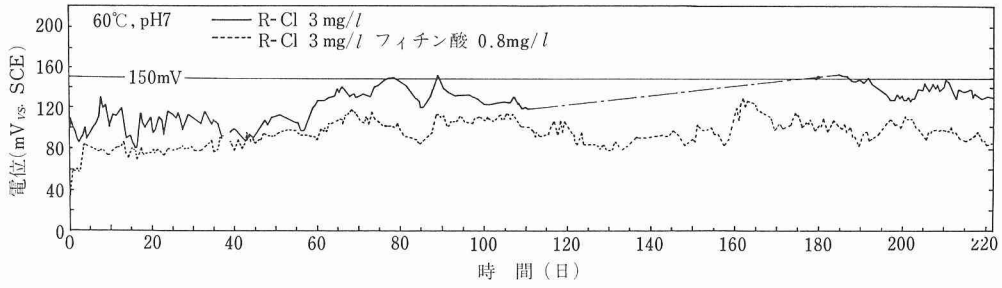


図9　銅管の自然電位の経時変化に及ぼすフィチン酸添加の影響

2．3　実験結果

2．3．1　フィチン酸添加の影響

銅管の自然電位の経時変化に及ぼすフィチン酸の水中添加の影響を図9に示す。フィチン酸を添加しない場合は，銅管の電位は次第に上昇し，80日後には孔食電位の＋150mV(SCE) に達している。これに対して，フィチン酸を添加した場合は＋90～＋110mVの比較的低い電位を示し，孔食発生の電位＋150mV (SCE) に達していない。

222日経過後における銅管試料内面状況及び断面の顕微鏡写真を図10に示す。フィチン酸を添加しない場合は水平配管の管下面側にピットの生成に伴う緑青色

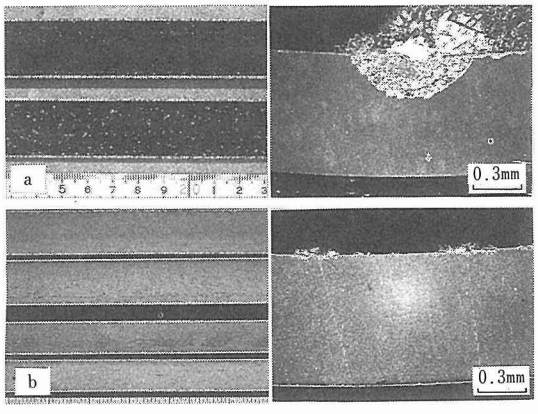


図10　試験後(222日)の銅管内面の状況及びピットの断面
a：無添加　b：フィチン酸添加

の盛上りが多く点在した。ピット部以外は黒色の酸化物で覆われている。一方，フィチン酸を添加した場合はまったくピットの発生は認められず，試料内面は青緑色の酸化皮膜で覆われている。表2はピット部の腐食生成物及び非腐食部の皮膜についてX線回折による同定結果を示す。ピット上の緑青色盛上りは塩基性硫酸銅($Cu_4(OH)_6SO_4$)であり，非腐食部皮膜は外層が

表2　ピット部の腐食生成物及び非腐食部表面皮膜のX線回折結果

腐食生成物又は析出物		組成	
		A　水	B　水 (フィチン酸0.8mg/l)
孔食上の盛上り部		$Cu_4(OH)_6SO_4$	—
孔食内の腐食生成物		Cu_2O	—
非腐食表面	内　層	$CuSiO_3 \cdot H_2O$	Cu_2O
	外　層	$CuO \geqslant Cu_2O$	非晶質

CuOを主体とする酸化物である。また内層には珪酸銅($CuSiO_3 \cdot H_2O$)が検出された。この皮膜は25% HNO_3溶液で下地を溶解することにより透明薄膜が分離されるものに相当すると考えられる。それに対してフィチン酸を添加した場合には外層に沈澱性の非晶質皮膜の生成がみとめられた。内層にはCu_2Oが検出されたもののCuOや$CuSiO_3 \cdot H_2O$は検出されなかった。

この事実はCu_2Oが検出され，CuOが検出されない条件では孔食発生の可能性がないとする電位-pH図の検討結果を支持している[4]。さらに，CuOの生成やSiO_2の沈澱が銅の孔食発生に大きく関与し，SiO_2の沈澱はCuOを生成する条件で随伴することを示している。

図11は試験開始後111日まではR-Cl 3 mg/l で通水したのち，中途からフィチン酸0.8mg/l を注入した場合における銅管の電位変化を示す。65日経過後には＋150mVを越えており，ピットの発生が認められた。しかし，フィチン酸を添加することにより，電位は次第に低下し，実験終期には＋90mVの低い値に落着いた。このように中途からフィチン酸を添加した場合，銅管の電位を孔食発生の目安となる＋150mVよりも低い電位を保持するようになり，一担発生したピットの成長は抑制される可能性を示している。流速の影響については0.78m/sと1.31m/sでは自然電位に大きな差はなかった。EPMAによる面分析の結果では，ピット上の

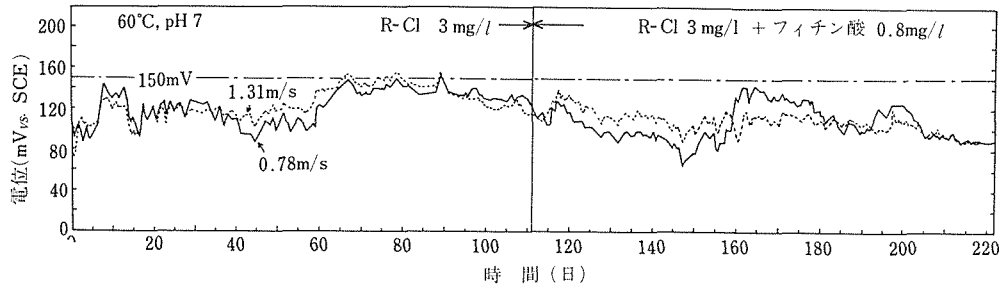


図11 フィチン酸を中途から注入した場合の銅管電位の経時変化

盛上り部にPが多く検出され，Pを含むフィチン酸と銅からなる化合物がピット上面を被覆していることを示唆している。また，ピット底部にはClの濃縮が認められるが，この化合物が針状に成長した塩基性硫酸銅の空隙を埋め，ピット内との物質移動を妨げることによってピットを不活性にするものと考えられる。

図12は試験開始後から111日間はフィチン酸を0.8 mg/lの割合で注入し，その後はフィチン酸の注入を停止した場合の銅管の電位変化を示す。フィチン酸注入中は＋120mV以下の比較的低い電位にとどまるが，停止することによって，しばらくは低い電位を持続した後，しだいに電位は上昇してついには＋150mVに達し，ピットを発生する。このようにフィチン酸の注入を停止することによって，フィチン酸化合物からなる沈澱性皮膜が流れさり，CuO及び$CuSiO_3 \cdot H_2O$が生成して孔食感受性が高くなっていくものと推測される。

2．3．2 MVLUE法による銅管の最大孔食深さ値の推定と孔食寿命の予測

残留塩素濃度3 mg/l，pH 7及び溶存酸素濃度10mg/lに保持した60℃の水道水による長期の銅管の孔食再現試験において，所定日数経過後に外径22.22mm，長さ800mmの試料銅管を順次取り出して，長さ2 cmの円環を10個切り出し，各区画における孔食深さを顕微鏡で測定して，その中で最も深いものを選んだ。

Gumbel[9]によれば，二重指数分布の最大値分布は

$$F_{l(x)} = exp[-e^{-(x-\lambda)/\alpha}] \quad ; \quad -\infty < x < \infty \qquad (1)$$

で表わされる。ここで，λは最頻値でありαは定数で$1/\alpha$は標準偏差の$\sqrt{6}/\pi$倍に等しい。二重指数分布における規準化変数yは

$$y = (x-\lambda)/\alpha \qquad (2)$$

で定義され，(1)式は

$$F_{l(y)} = exp(-e^{-y}) \qquad (3)$$

で与えられる。(3)式の関数形をグラフにした極値確率紙を用いる。各区画における最大孔食深さを大きい順に並べて極値確率紙にプロットした結果を図13に示す。各期間のプロットともほぼ同じ勾配をもったよい直線関係を示し，最大孔食深さの分布が二重指数分布にしたがうことがわかる。

データへの直線の当てはめをMVLUE法にしたがって解析すると，Gumbelの最大値分布の推定量は$\hat{x} = \hat{\lambda} + \hat{\alpha} y$の形をした。

$$\hat{x} = \sum a_i X_i + (\sum b_i X_i) y \qquad (4)$$

で与えられる。(4)式を用いて各期間の推定量を求めると，

$\hat{x}_{80}$ ＝ 53.56＋24.29y （ 80日後）
$\hat{x}_{111}$ ＝108.9 ＋26.20y （111日後）
$\hat{x}_{198}$ ＝260.1 ＋22.90y （198日後）
$\hat{x}_{222}$ ＝311.9 ＋26.95y （222日後）

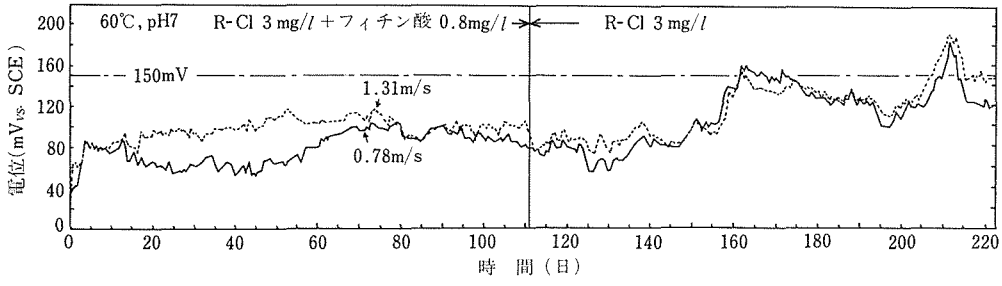


図12 フィチン酸注入を中途で停止した場合の銅管の電位変化

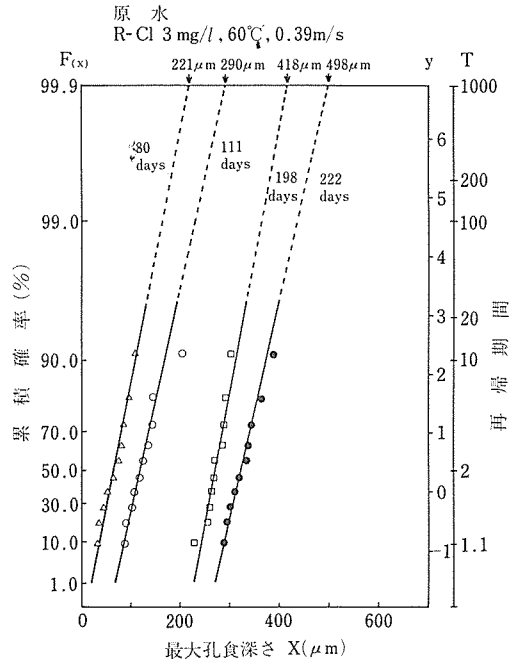


図13　最大孔食深さの極値プロットとその経時変化

の回帰直線がえられる。

再帰期間T＝1,000(129.4dm^2)における最大孔食深さの推定値をMVLUE法により計算すると，80日後で221μm，111日後で290μm，198日後で418μm，222日後で498μmが得られた。

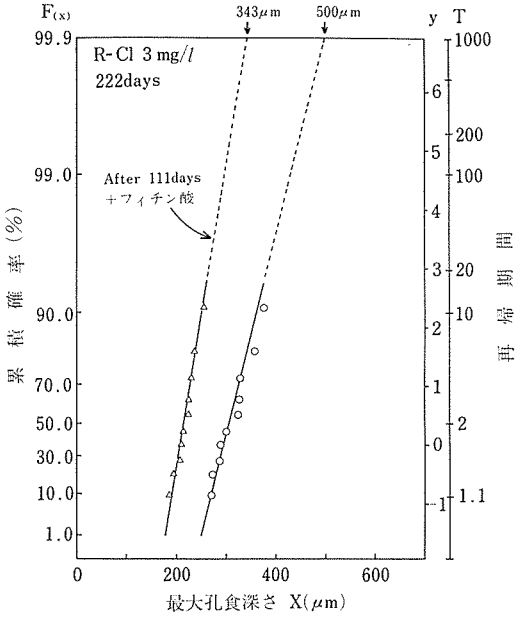


図14　フィチン酸無添加及び途中から添加した場合の最大孔食深さの極値プロット

図14はフィチン酸を添加しない場合，及び111日後の中途から添加した場合について222日経過後の最大孔食深さ値を極値確率紙にプロットした結果を示す。

最大孔食深さの推定値と試験時間との関係を両対数グラフにプロットした結果を図15に示す。このプロットの直線関係から$X_{max}=15.7t^{0.63}$ の回帰式が得られ，これから残留塩素3 mg/lの割合で注入した腐食促進条件下では肉厚0.81mmの銅管に対して523日の寿命が推定される。

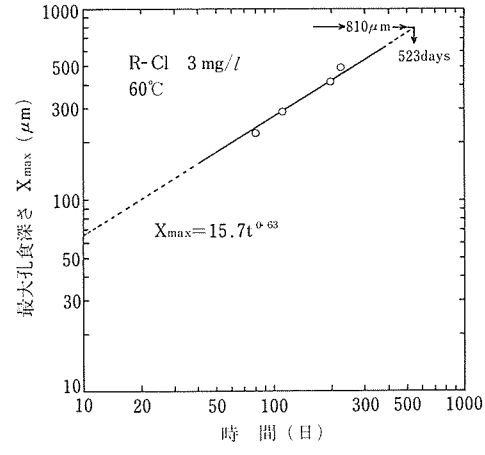


図15　孔食による銅管の寿命推定

3　給湯銅管の孔食に及ぼすけい酸塩及びポリりん酸塩の影響[10)]

3．1　緒　　言

給水配管の内面腐食によって生じる，いわゆる赤水を防止するため，ポリりん酸塩あるいはメタけい酸塩などの給水防錆剤が添加される。また，わが国は火山国としての地勢上の関係から天然淡水中の溶性けい酸濃度は高い。これらの給水防錆剤が給湯銅管の孔食に及ぼす影響については明確になっていない。そこで，本研究では塩素を注入して腐食性を制御した60℃の水道水における銅管の孔食に及ぼす，けい酸，ポリりん酸塩の影響について表面皮膜の組成，腐食電位，分極特性と関連づけて検討した。さらに，孔食の成長速度は極値統計を適用して，最大孔食深さを推定した。

3．2　実験方法

試料は前章で述べたものと同様で，外径が異なる3種のリン脱酸銅管を使用した。試験水は東京都水（利根川系）を基本とし，食塩電解法により発生した塩素ガスを酸素ガスと混合して貯湯タンクに吹込んだ。溶

表3　試験水の化学分析値

水　　質	Loop1	Loop2	Loop3	水道水
温　　度（℃）	59	60	58	21.6
pH	7.1	7.4	7.1	7.1
導電率（μS/cm）	223	404	243	216
溶存酸素（mg/l）	7.3	8.7	7.5	12.8
Mアルカリ度($CaCO_3$, mg/l)	34.7	97.6	42.8	40.4
HCO_3^-（mg/l）	42.3	119	52.2	49.3
総 硬 度（$CaCO_3$, mg/l）	79.8	86.0	60.2	79.0
Ca 硬度（　〃　）	59.0	63.2	53.4	57.0
Mg 硬度（　〃　）	20.8	22.8	6.8	22.0
Cl^-（mg/l）	26.1	48.0	28.5	24.3
SO_4^{2-}（　〃　）	34.2	22.0	43.0	35.0
SiO_2（　〃　）	15.8	39.3	12.2	14.6
残留塩素（　〃　）	0.7	3.1	3.1	0.8
P_2O_5（　〃　）	tr	tr	15.1	tr
HCO_3^-/SO_4^{2-}（　〃　）	1.24	5.41	1.21	1.41

存酸素濃度は7～8 mg/l（60℃），pH7.0～7.2，流速0.3，0.6，1.0m/sとした。

本研究に用いた試験水の水質分析結果を**表3**に示す。給水防錆剤の注入は微量注入ポンプにより，メタけい酸ナトリウム溶液を原水中に含まれる溶性けい酸と合計して全溶性けい酸濃度が35mg/l（SiO_2として）になるように調整した(Loop2)。Loop3ではヘキサメタりん酸ナトリウム溶液を添加し，全リン酸濃度を15mg/l（P_2O_5として）とした。

電気化学測定は照合電極として飽和カロメル電極を用い塩橋により銅管内面と液絡する方法，銀線を塩素化した銀－塩化銀電極を直接試験液に浸漬したものを用いた。分極曲線の測定は動電位法により50mV/minの電位走査速度で行った。分極抵抗，Rp は便宜的に0.156μA/cm^2のアノード電流i_aを30秒間通電した後の電位(E_a)と腐食電位(E_{corr})の差($\Delta E = E_a - E_{corr}$)から，$R_P = \Delta E/i_a$により評価した。

3．3　実験結果及び考察

3．3．1　残留塩素濃度の影響

水道水中に含まれる残留塩素は強い酸化剤であり，殺菌作用を有するが，過剰な残留塩素の存在は銅管の電位を上昇させ，孔食感受性を高める可能性がある。著者らはR-Cl 3 mg/l とやや多量に含む促進条件で孔食再現実験を行った結果，実験開始80日後に＋150mV(SCE)を越え，孔食発生をみた。実用的見地から孔食発生を抑制する臨界濃度の決定が望まれる。水道水では給水栓において，遊離塩素として0.1mg/l 以上含むことが必要とされるが，末端においてこの値を達成するため通常，0.6～1.0mg/l の残留塩素が含まれる。

図16は実際の給湯系に近づけるため，R-Cl 0.7mg/l とした場合の銅管の自然電位を示す。電位は120日経過後から電位の上昇がみられ，ほぼ150日で＋150mVを越えている。R-Clを低く保つことにより電位の貴化は遅くなり，孔食発生を遅らせることが示唆される。

図17はR-Cl 0.7mg/lにおける222日後の銅管試料内面およびピット断面の顕微鏡写真を示す。R-Cl濃度の低下により，ピットの発生は遅くなるものの，ピット自体の形状，腐食生成物組成はR-Cl 3 mg/l の場合と大差ない。

図18はR-Cl 0.7mg/lにおける銅の動電位分極曲線の

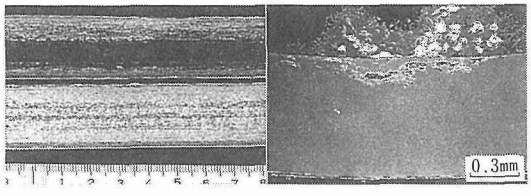


図17　R-Cl 0.7mg/lを含む温水中で生じた孔食と断面(222日後)

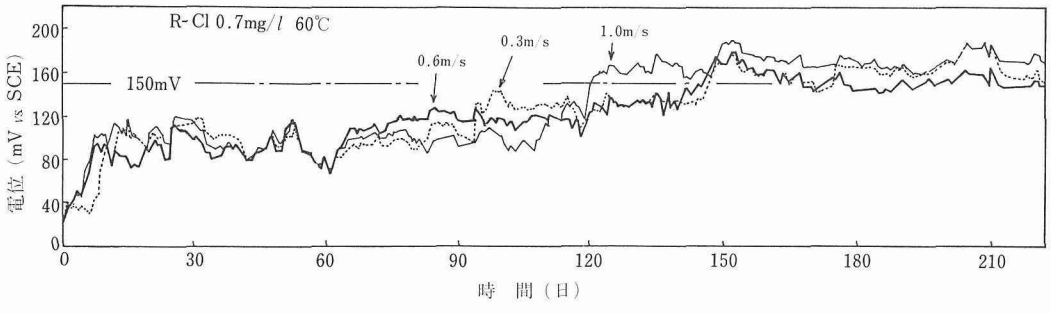


図16　R-Cl 0.7mg/lを含む温水中における銅管の電位の経時変化

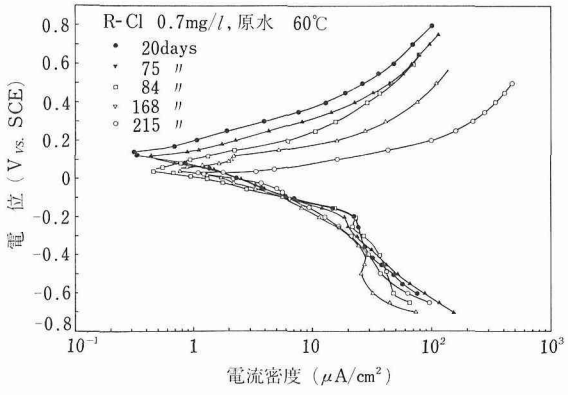


図18 R-Cl 0.7mg/l を含む温水中の銅管の分極曲線

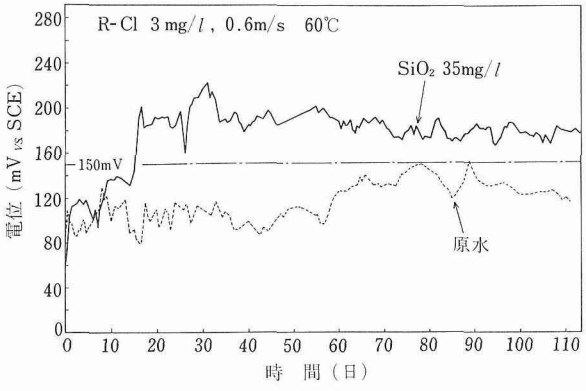


図20 銅管の自然電位の経時変化に及ぼすけい酸塩添加の影響

経時変化を示す。同図からアノード反応が時間の経過とともに著しく抑制され，それによって銅の自然電位が貴化することを示している。一方，長さ2cmの円環に分割した銅管試料内面に観察される最大孔食深さの極値確率紙プロットを**図19**に示す。最大孔食深さの分布は試験時間の経過とともに深い側に移り，ピットの成長を示している。しかし，R-Cl 3 mg/l に較べて浅くなっている。

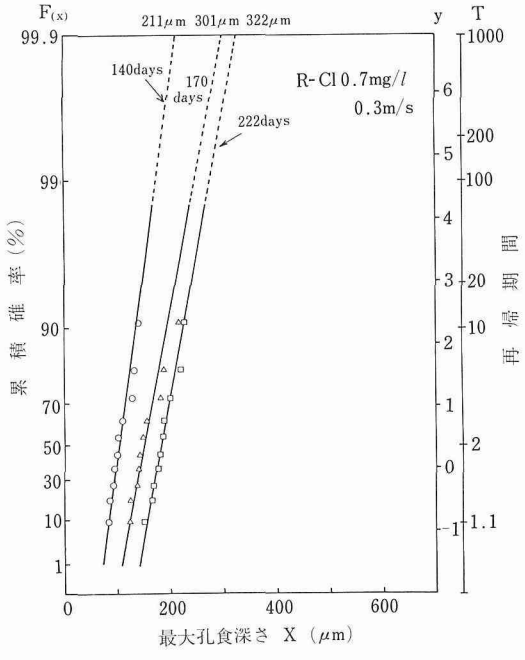


図19 R-Cl 0.7mg/l を含む温水中で生じた孔食の極値プロット

3．3．2 けい酸塩添加の影響

図20は銅管の自然電位の経時変化に及ぼすメタけい酸ナトリウム添加の影響を示す。原水にはSiO_2 16mg/l を含むが，それに約20mg/l 増加させることにより，電位の貴化が非常に早く起り，15日後には150 mVを越えその後170～230mVと高い値を示した。**図21**は115日後の銅管内面の状況，生成したピットの断面写真を示す。銅管内面には多孔質のゲル状をした黄土色スケールで覆われ，所々に緑青色のアメーバ状の盛上りがみられる。このような特徴的なピット形状はビル給湯銅管の孔食事例と良く類似している。またピットの密度はけい酸塩無添加の場合に較べて極端に小さくなった。ピット部の腐食生成物，非腐食部の皮膜組成をX線回析を行った結果，表2に示したと同様であった。非腐食部外層の黄土色スケールを赤外分光によって調べた結果，$Cu_2SiO_4 \cdot xH_2O$（オルトけい酸銅）と同定された。これは実際のビル給湯銅管内面に生成するものと同一であり，東京都内の事例では銅管内面の皮膜中にはけい酸分がSiO_2として20%以上も確認されている。

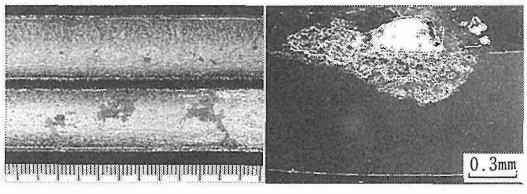


図21 メタけい酸ナトリウム添加によって生成したピットの形状及び断面

以上のように，R-Cl 3mg/l を含む温水中へのけい酸添加によって，短期間に$Cu_2SiO_4 \cdot xH_2O$皮膜が生成されるとともに，その内層にはCuO及び$CuSiO_3 \cdot H_2O$皮膜が形成される。$CuSiO_3 \cdot H_2O$皮膜上で塩素の還元波

は大きく，銅の電位は早期に孔食発生の臨界電位を越え，ピットを発生するものと考えられる。

図22は最大孔食深さ値の極値プロットの結果を示す。最大値分布の推定量は51日後で$x=262.6+24.87y$, 113日後で$x=268.0+28.24y$の回帰直線が得られる。再帰期間T＝1,000（20m）における最大孔食深さの$_{1\mu}$定値は51日後で434μm, 113日後で463μmとなった。けい酸を添加しない場合，115日後において最大推定孔食深さ290μmと比較することにより，ピットの著しい成長がみとめられることがわかる。

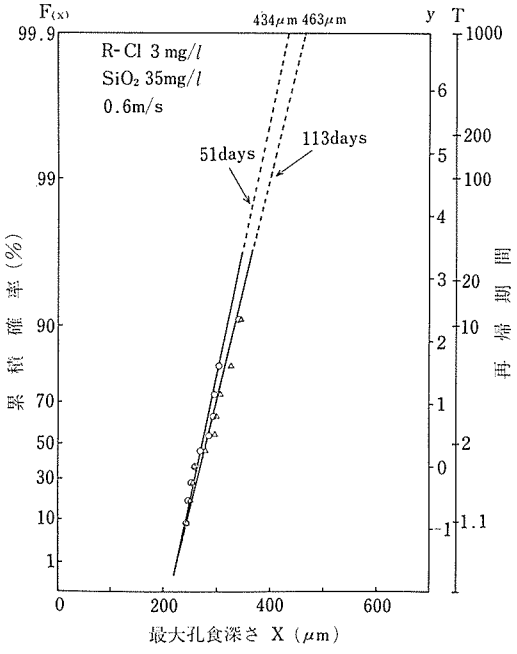


図22　銅管の最大孔食深さの極値確率プロット

3．3．3　ポリりん酸塩添加の影響

図23は銅管の自然電位の経時変化に及ぼすヘキサメタりん酸ナトリウム添加の影響は示す。R-Cl 3 mg/l を含む温水中にポリりん酸塩15mg/l（P_2O_5として）添加した場合，電位の貴化は緩慢でほぼ110～120mVの比較的低い値にとどまった。銅管内面は均質な黄土色の沈澱皮膜で覆われ，内層皮膜は赤褐色を呈し，ピットの発生は認められなかった。これらの皮膜についてX線回析を行った結果，内層の赤褐色のCu_2Oが検出されたが，CuO及び$CuSiO_3 \cdot H_2O$などは検出されなかった。

また非晶質皮膜について赤外分光分析を行った結果，1,120及び910cm^{-1}に吸収が認められた。これはりん酸基あるいはポリりん酸基の存在を示唆するものの，具体的組成については不明である。

銅管の動電位分極曲線に及ぼすけい酸塩，及びポリりん酸塩添加の影響を求めた結果，図24に示すごとく，アノード分極特性には大きな差がみられなかったが，ポリりん酸塩の添加はカソード反応を著しく抑制した。ポリりん酸塩はCu(II)とキレート形成傾向が強いため，$CuSiO_3 \cdot H_2O$やCuO皮膜の生成を妨げる。替ってりん酸基を含む非晶質膜がCu_2Oの上に生成するが，これはけい酸塩皮膜と異なり，塩素あるいは酸素の還元反応に対して活性を示さないためと考えられる。

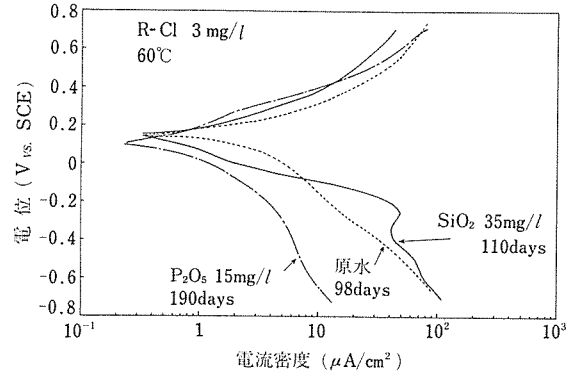


図24　銅の分極曲線に及ぼすメタけい酸ナトリウム及びヘキサメタりん酸ナトリウム添加の影響

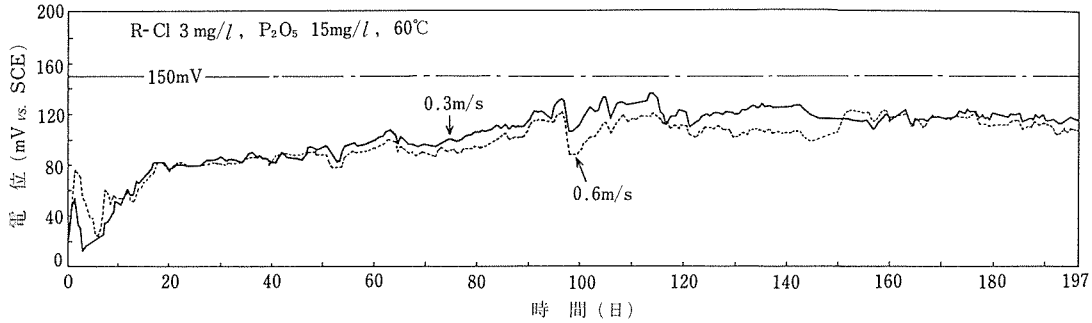


図23　銅管の電位－時間曲線に及ぼすヘキサメタりん酸ナトリウム添加の影響

3．4 小　括

本研究では電位計測法を適用して銅管の孔食発生の検出及び抑制効果の評価が可能であることを明らかにした。すなわち，給湯銅配管系を模擬した腐食試験ループを用いて，残留塩素を0.7～3.0mg/l含む促進腐食試験条件で，フィチン酸，メタけい酸ナトリウム，ヘキサメタリン酸ナトリウムの水中添加の影響について検討した。その結果，

1）残留塩素は銅の電位を貴化させ，孔食感受性を高める。残留塩素濃度を低下させることにより孔食発生を遅らせる。

2）フィチン酸の添加は銅管内面にCu_2O及びPを含む銅との化合物の沈澱性皮膜を生成し，電位を低い値にとどまらせ，孔食発生を抑える。

3）けい酸塩を多く含む温水中では銅表面に多孔質なオルトけい酸銅皮膜及び内層にCuOと$CuSiO_3 \cdot H_2O$が生成することにより，電位は早期に臨界電位を越え，高い電位を示すとともにアメーバ状のピットを発生する。

4）ポリりん酸を添加した条件では，銅管表面にはPを含む均質な非晶質皮膜が生成し，CuOと$CuSiO_3 \cdot H_2O$の生成は抑制される。そのため塩素の還元反応は抑制され，銅の電位は150mV以下の低い値にとどまり，ピット発生は抑制される。

参　考　文　献

1）武藤一雄，橋本　堅，白水　司：防錆管理，'81－3，p.17（1981）.

2）第37回腐食防食シンポジウム資料〝ステンレス鋼製貯湯槽の腐食対策〟腐食防食協会（1981）.

3）小玉俊明：第10回コロージョン・セミナー資料，箱根，腐食防食協会（1983）.

4）馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，久松敬弘，石川百合子：防食技術，30，113(1981).

5）馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，久松敬弘：防食技術，30，161(1981).

6）Fujii Tetsuo, Kodama Toshiaki and Baba Haruo: *Corros. Sci.*, 24, 901(1984).

7）山本博司，国枝　博，太田裕二，篠原義治：伸銅技術研究会誌，24，133(1985)，

8）馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄：防食技術，24，10(1985).

9）河田竜夫，岩井重久，加瀬滋男監訳：〝極値統計学〟生産技術センター新社（1978）.

10）馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄：防食技術，36，219(1987).

研　究　発　表

（口頭）

1）温水中における銅管の孔食及びフィチン酸による抑制効果，馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，腐食防食協会，'84春期学術講演大会，59．5．

2）電気防食におけるいくつかの典型的電極配置に対する電流密度分布と極間抵抗，小玉俊明，藤井哲雄，馬場晴雄，第32回腐食防食討論会，60．8．

3）水中の珪酸の腐食及びスケーリング挙動に及ぼす影響，小玉俊明，馬場晴雄，藤井哲雄，腐食防食協会　腐食防食'86，61．5．22．

4）温水中における銅管の孔食に及ぼす珪酸塩の影響，馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，腐食防食協会　腐食防食'86，61．5．

（誌上）

1）温水中における銅管の孔食及びフィチン酸による抑制効果，馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄：防食技術，34，(1985)．10．

2）銅配管の腐食と防食，藤井哲雄：伸銅技術研究会誌，24．(1985)．6．

3）Application of Electrochemical Techniques to the Study of Pitting Corrosion of Copper Tube in Fresh Water, Fujii, T., Kodama, T. and Baba, H.: *Materials Science Forum*, 8, (1986). 125.

4）温水中における銅管の孔食に及ぼすけい酸塩及びポリリン酸塩の影響，馬場晴雄，小玉俊明，藤井哲雄，防食技術，36，(1987)，219.

変動荷重下における疲れ寿命予測に関する研究

経常研究
疲れ試験部
太田昭彦，二瓶正俊，今野武志
昭和58年度～昭和60年度

要　約

橋梁，車輌，圧力容器などの実構造物が受ける荷重履歴の多くは時間と共にその振幅や平均値が不規則に変動するランダム荷重である。

このようなランダム荷重を受ける構造物の疲れ強さを評価するためには，構造物に存在する幾何学的形状変化に起因する応力集中部における疲れ特性を把握することが必要である。

本研究は，構造用圧延鋼を用い変動荷重下における疲れ寿命予測手法確立の基礎に資するため計画した。

本研究では，荷重振幅の累積頻度分布がガウス分布となるプログラム荷重試験とランダム荷重試験を実施し，疲労損傷パラメータを用いた寿命予測を行った。その結果，ランダム荷重試験結果に対しては，臨界損傷量を0.5にする必要が生じた。

また，単純な変動荷重である二段多重荷重をき裂材に加え，き裂伝ば特性を調べた。その結果，残留応力の存在しない母材では，き裂伝ば速度が複雑に変動するものの，引張残留応力の存在する溶接継手ではき裂伝ば速度は定振幅試験の結果から予測できることが明らかとなった。

1　まえがき

橋梁，車輌，圧力容器などの実構造物が受ける荷重履歴は，多くの場合時間とともにその振幅や平均値が不規則に変動するランダム荷重である。

このようなランダム荷重下で用いられる構造物の疲れ強さを評価するには，幾何学的形状変化に基づく応力集中部における材料の疲れ特性を把握することの重要性が指摘されている[1)]。

変動荷重下の疲れ特性に関する研究は，従来，主として試験技術上の制約から，振幅の異なる一定荷重振幅のブロックを複数個組合せ，全体としてある荷重頻度分布を模擬したブロックプログラム荷重試験が行われており[2)]，その成果は溶接構造物の疲労設計基準などにも反映されている[3)~4)]。

一方，実際の負荷状態に近いランダム荷重下の疲れ挙動に関する研究も，特定の構造物を対象に近時行われるようになった[5)]。特に，現在の民間航空機の多くが，それぞれの負荷パターンに従うランダム荷重疲れ試験を仕様承認の条件にしていることはよく知られている。しかし，一般構造物の設計の際の基礎資料となるような工業材料についてのランダム荷重試験結果は極めて少ない。これは，荷重頻度分布が産業分野ごとに異なり，それを特定できないため，研究機関ごとに独立した研究を行わざるを得ないことにもよる。実際，荷重頻度分布の形状が異なると，疲れ寿命[6)]及び疲れき裂伝ば速度[7)]が変化することが知られている。

本報では，溶接構造物に広く使われている圧延鋼板を用い，変動荷重下における疲れ寿命予測手法確立の基礎に資するために実施した環状切欠丸棒試験片のブロックプログラム試験，ランダム荷重試験及び中央き裂試験片の二段多重き裂伝ば試験の結果について報告する。

2　ブロックプログラム荷重下の疲れ寿命

変動荷重振幅の累積頻度分布がガウス分布となるように8個のブロックで代表させた荷重波形パターンを用いるＬＢＦの標準試験法[8)]に従う疲れ試験を実施し，マイナー則を基本とする寿命予測を試みた。なお，ここで用いた荷重波形パターンは，西ドイツ工業規格のDIN 15018[3)] に規定されているＰ分布パラメータがＰ＝０に該当している。

マイナー則は次式で示す直線被害則であり，疲労による損傷量Dが，ブロックごとの応力振幅σ_{ai}に対する平均寿命N_iと繰返しを受けた回数n_iの比の単純加算として表わされ，これが1となったとき破壊が生ずるとするものである。

$$D=\sum\frac{n_i}{N_i}=1 \qquad \cdots\cdots (1)$$

2．1　疲れ試験

疲れ試験は，±20tonf油圧サーボ疲れ試験機を用い，軸ひずみ制御で行った。供試材は構造用圧延鋼SM50Bを用いた。化学成分及び機械的性質を，それぞれ**表1**及び**表2**に示す。疲れ試験片は**図1**に示す環状切欠丸棒試験片で，応力集中係数は1.3である。なお，切欠底の仕上加工はバフ研磨とした。

表1　供試材の化学成分（wt%）

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
SM50B	0.18	0.33	1.48	0.022	0.012	0.01	0.01	0.01	0.027

表2　供試材の機械的性質

鋼種	降伏強さ σ_y(MPa)	引張強さ σ_B(MPa)	伸び δ(%)	ビッカース硬さ $Hv10$
SM50B	364	526	35	149

荷重振幅の頻度分布はガウス分布とし，**図2**中の実線で示すように8つのステップで代表させ，**図3**に示す順序でブロックを構成し，これを繰返した。なお，1ブロックの繰返し数は5×10^5回とした。

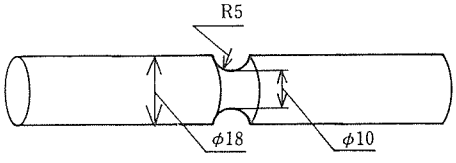


図1　環状切欠丸棒試験片
$K_t=1.3$

また，平均応力の効果を調べる目的で第5ステップの応力振幅と等しい平均応力を加えたブロックプログラム試験（$S_m=0.575\overline{S_a}$）も行った。

試験速度は，各ブロック毎に変化させ，0.2～50Hzとした。また，平均応力が0の一定振幅試験を20Hzで行った。

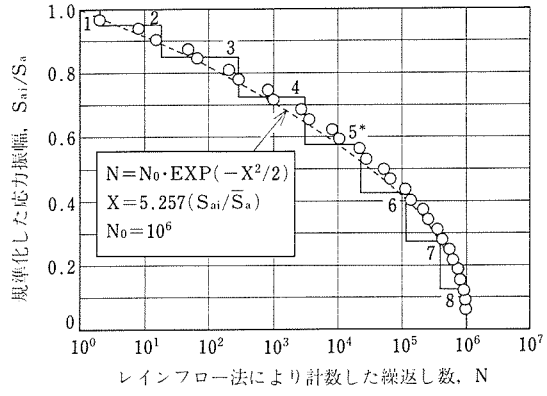


図2　荷重振幅の累積頻度分布

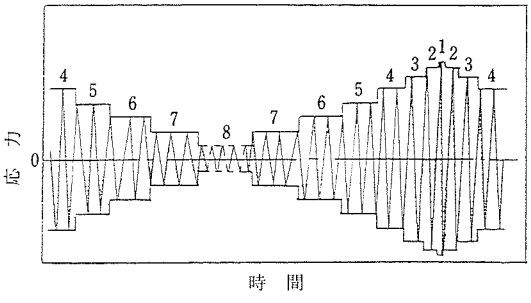


図3　ブロックプログラム荷重波形

2．2　結果と考察

一定荷重振幅試験を**図4**の白丸印で示した。なお，図中の実線は機械学会基準[9]によって求めた回帰直線および90%信頼区間である。疲れ限度は基準に従い，小標本ステアーケース法により求め，232MPaの値が得られた。

図中の破線は，き裂発生寿命に対する回帰直線であり，高応力側では破断寿命の約85%，低応力側では95%程度がき裂発生に費され，全寿命に対するマクロな

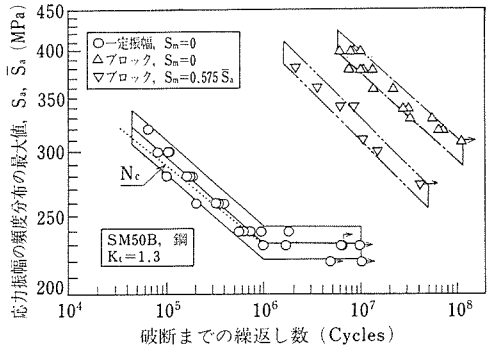


図4　ブロックプログラム荷重疲れ試験結果

き裂伝ぱ寿命が少なかったことを示している。なお，き裂発生寿命は，20倍のルーペを用い，表面で観察されるき裂長さが0.5～1 mmとして定めた。

図4の△印は両振りの，▽印は平均荷重を加えたブロックプログラム試験結果を示している。この場合，縦軸には応力振幅頻度分布の最大値$\overline{S_a}$すなわちステップ1の応力振幅をとった。この表示に従うと，変動荷重試験の場合には，一定荷重振幅試験より長寿命となり，正の平均荷重によって疲れ寿命が低下し，両振りの場合の1/5になった。

破面上にはビーチマークは観察されず，疲れき裂伝ぱ寿命が比較的短く，全寿命の大半がマクロな疲れき裂の発生に費されたことがうかがえた。

図5に，変動荷重下の疲れ寿命予測を行うための手順を示す。ここでは，荷重の平均値の効果も評価対象とするため，疲労損傷パラメータP_{SWT}を用いる。疲労損傷パラメータについては，他に種々の提案がなされているが，平均値効果に対する評価精度が寿命換算で約3割以内と比較的良く[10]，しかも広く用いられているスミス等[11]のP_{SWT}を用いた。

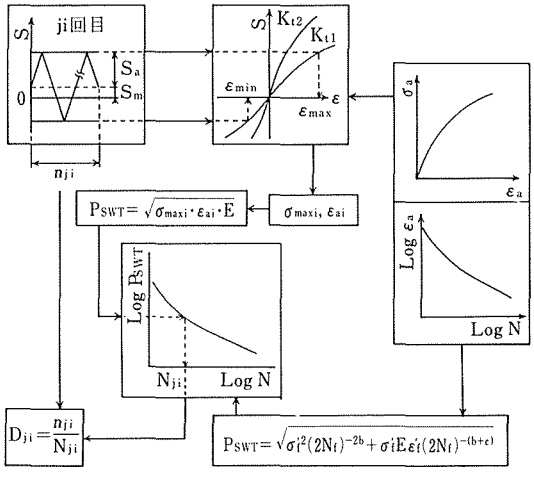


図5　変動荷重下の疲れ寿命予測手順

$$P_{SWT}=\sqrt{\sigma_{max}\cdot\varepsilon_a\cdot E} \qquad \cdots\cdots (2)$$

ここで，σ_{max}とε_aはそれぞれ切欠底における局所応力の最大値と局所ひずみ振幅，Eはヤング率である。

切欠底における局所応力σと局所ひずみεは最も簡単な表示式であるノイバー[12]の式(3)を用い，公称応力Sと応力集中係数K_tから推定した。

$$\sigma\cdot\varepsilon=\frac{K_t^2}{E}S^2 \qquad \cdots\cdots (3)$$

また，材料の繰返し応力・ひずみ関係は(4)式に従うとした。

$$\varepsilon=\frac{\sigma}{E}+\left(\frac{\sigma}{K'}\right)^{1/n'} \qquad \cdots\cdots (4)$$

なお，$n'=0.192$，$K'=1100$とした。

疲労抵抗曲線としては，(5)式[10]を用いた。

$$P_{SWT}=\sqrt{\sigma_f'^2(2N_f)^{-2b}+\sigma_f'\cdot E\cdot\varepsilon_f'(2N_f)^{-(b+c)}} \cdots (5)$$

σ_f'，ε_f'，b，cの値は，マンソン・コフィンの関係式の定数で，本材料ではそれぞれ985MPa，0.255，0.098，0.457であった。

図5の手順に従い，各荷重ステップごとに切欠底の局部応力・ひずみに対応する疲労損傷量を求め，順次この量を累積し，累積値が1となったところで破壊が生ずるものとして予測寿命を求め，実験点と共に予測結果をバンドで示した(**図6**)。一点鎖線は両振りの，二点鎖線は平均値のある場合の予測結果である。実験点と予測曲線の勾配が異なっているが，これは主として(3)式による局所ひずみの推定が過大となったため，本研究のような高繰返し数領域ではわずかの推定誤差が予測寿命を過少に見積ることになったためと考えられる。しかし，一定荷重振幅下のデータから推定した90%信頼区間の中に大部分のデータが含まれており，平均値の効果も含めて比較的良い寿命推定が行われたと云えよう。

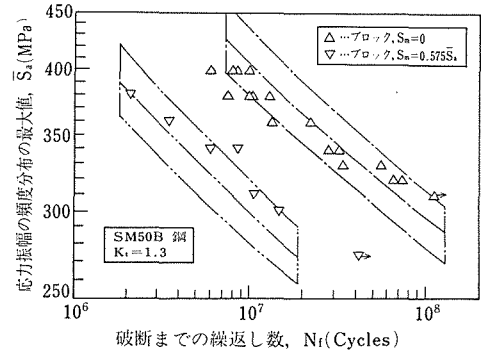


図6　ブロックプログラム荷重試験の寿命予測結果

2．3　小　括

8ステップのブロックプログラム試験を，応力集中係数が1.3の環状切欠丸棒試験片について，両振りと平均応力のある場合について実施し，疲労損傷パラメータP_{SWT}を用いた疲れ寿命予測結果と比較した。その

結果，平均応力効果も含めて比較的良好な寿命推定が行えることが明らかとなった。

3　ランダム荷重下の疲れ寿命

前節と同様，ガウス分布に従う荷重波形パターンによる疲れ試験を，ミニコンピュータを用いたランダム波によって実施し，疲労損傷パラメータP_{SWT}による予測寿命と比較する。なお，ここで用いるランダム荷重疲れ試験システムは，金材技研と(株)明石製作所が(特)新技術開発事業団の委託を受けて開発したものである。

3．1　疲れ試験

用いたランダム荷重疲れ試験システムは，試験速度160Hzで荷重容量が±60kN，300Hzで±25kNの性能を有する高速のサーボ油圧疲れ試験機に，ミニコンピータが発生するタンダム波を与えて試験を行うものである。ランダム波の生成には，32×32のマトリックス上にあらかじめ所要の荷重頻度分布を構築しておき，そのマトリックスの各要素をランダムな順序でデジタル出力させるマトリックス法[8]を用いた。

試験片に与えられた荷重は，レインフロー法により32段階のレベルに分類計数され，フィードバック信号としてミニコンピュータによる制御に用いられた。

荷重頻度分布としては，10^6回を1ブロックとするガウス分布を採用し，マトリックス上には荷重の極大値および極小値をそれぞれ行と列とし，各要素にその発生頻度を入れた。このマトリックスには，荷重振幅と平均荷重の頻度情報が含まれていることになるので，マトリックスの構築の仕方を変えることによって平均値の変動が異なる種々のランダム波形が同じガウス分布について生成できる。本研究では，**図7**に示す不規則波指数I＝0.99の両振りの波形を用いた。なお，荷重負荷速度は公称弾性ひずみ換算で約7%/sを基本とし，比較的広帯域のランダム荷重疲れ試験となっている。図2中の○印は，試験片に負荷されたランダム波形をレインフロー法により計測した荷重振幅の累積頻度分布であり，破線で示すガウス分布を忠実度高く実行していることが分かる。

用いた試験片は前節と同一で，図1の形状のSM50B鋼である。なお，本研究の試験範囲内では，300Hzでの試験に於ても試験片に発熱は生ぜず，ほぼ室温状態で試験が実施されることを確認した。また，約3×10^7回のランダム荷重試験に要した時間は約150hであった。

3．2　結果と考察

ランダム荷重疲れ試験結果を，**図8**中の■印で示した。なお，この図にはブロックプログラム荷重及び一定振幅荷重の結果も合せて示した。共にガウス分布に従うランダム荷重疲れ試験結果と両振りのブロックプログラム荷重試験結果（△印）を比較すると，前者は後者の約半分の寿命となっていた。

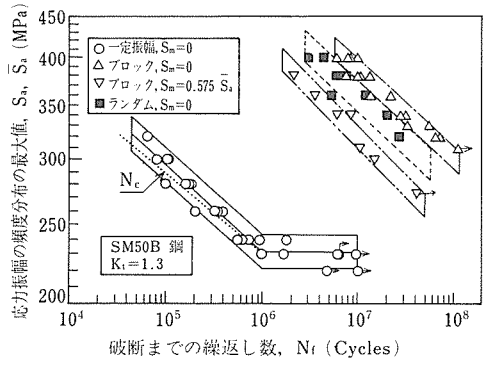


図8　ランダム荷重疲れ試験結果

ランダム荷重試験で破断した試験片の破面はマクロには一定振幅及びブロックプログラム試験によるものと異差は見られなかった。

プログラムランダム荷重試験と同様，図5に示す手順に従ってランダム荷重下の疲れ寿命予測を行った。なお，この場合には対象とするある期間のランダム波をレインフロー法により計数し，疲労損傷パラメータによる損傷評価を行い，累計値が臨界値D_cに達した時を破壊とした。この方法によれば，取込んだ荷重波形について時々刻々の損傷量を累計する実時間評価も可能である。

図9に，このようにして予測した寿命曲線を実線で

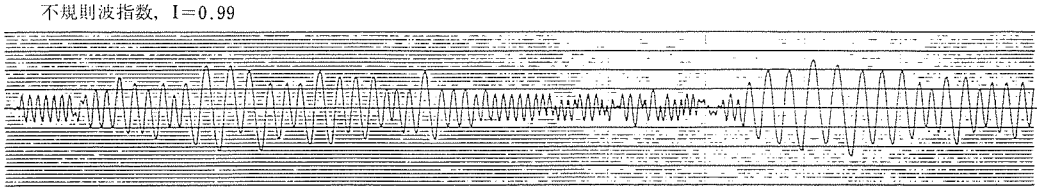


図7　ガウス性ランダム波形

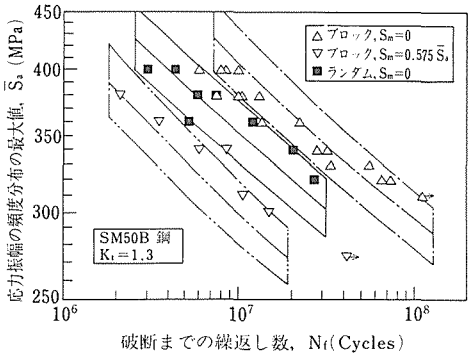


図9　ランダム荷重下の疲れ寿命予測

実験点及びブロックプログラム試験の場合と共に示した。なお，累積損傷の臨界値 D_c は，ハイバッハ等[13]の文献データに基づく調査結果を参考にしてランダム荷重では $D_c=0.5$ とした。実験点は予測寿命の90%信頼区間の内側にほぼ含まれている。

ブロックプログラム試験の場合は $D_c=1.0$ として予測したのに対し，ランダム荷重の場合は $D_c=0.5$ としなければならなかったが，これは荷重の頻度分布のみでブロック荷重下の疲れ試験結果からランダム荷重下の結果を評価するのは危険側となることを示している。

種々の構造物設計規程では，累積損傷の臨界値 D_c は1となっている[3,14,15]。シュッツ[16]は，D_c を0.5とすることを提案しており，本研究の結果もこれを支持するものとなっている。

3．3　小　括

ミニコンピュータを用いてガウス分布に従うランダム荷重試験を応力集中係数が1.3の環状丸棒試験片について実施し，疲労損傷パラメータ P_{SWT} を用いた疲れ寿命予測結果と比較した。その結果，累積損傷量の臨界値を0.5とすると良い推定寿命が得られることが明らかとなった。

4　二段多重荷重下の疲れき裂伝ぱ

前節までは，き裂状の欠陥のない構造物の疲れ寿命について述べた。しかし，溶接構造物などではき裂状の欠陥からの疲れき裂の伝ぱが全寿命の大部分を領める場合がある。この場合には疲れき裂伝ぱ速度の予測が重要である。母材については疲れき裂伝ぱ速度の研究が多数行われており，変動荷重下では下限界値 ΔK_{th} が一定振幅試験のそれより大幅に低下する[7,17,18]との指摘がなされている。一方，溶接継手では母材に現われる応力比効果が消失する[19]結果が得られており，母材に比べ ΔK_{th} が著しく小さくなる。

本研究では，溶接継手に於ても変重荷重下では ΔK_{th} が低下するか否かを検討した。

4．1　き裂伝ぱ試験

疲れき裂伝ぱ試験は，±40tonf 油圧サーボ試験機を用い，軸荷重制御で行った。なお，疲れき裂長さの測定は読取顕微鏡を用いて行い，伝ぱ速度はき裂増分をそれに要した繰返し数で除して求めた。応力拡大係数 K の算出には(6)式を用いた。

$$K=\frac{P\sqrt{a}}{BW}\left\{1.77+0.227\left(\frac{2a}{W}\right)-0.51\left(\left(\frac{2a}{W}\right)^2+2.7\left(\frac{2a}{W}\right)^3\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

ここで，P は荷重，a はき裂半長，W は板幅，B は板厚である。

供試材は溶接構造用圧延鋼 HT80 を用いた。化学成分及び機械的性質を，それぞれ**表3**及び**表4**に示す。

表4　供試材の機械的性質

鋼　種	降伏強さ σ_y (MPa)	引張強さ σ_B (MPa)	伸　び δ (%)	ビッカース硬さ H_V10
HT80	784	824	31	286

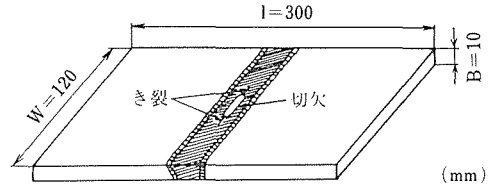


図10　き裂伝ぱ試験片

溶接はガスメタルアーク法により，入熱量2.1MJ/mで施行した。試験片は**図10**に示す中央き裂試験片を用いた。

二段多重試験の荷重波形パターンを**図11**に示す。一

表3　供試材の化学成分（wt%）

鋼　種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	B
HT80	0.12	0.32	0.85	0.013	0.003	0.80	0.48	0.41	0.04	0.20	0.056	0.0007

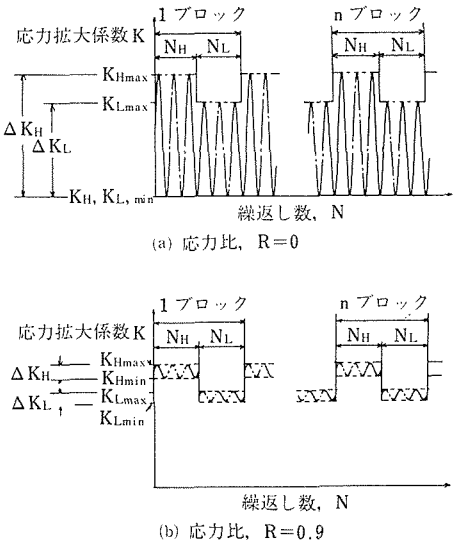


図11　二段多重き裂伝ぱ試験波形

定振幅試験で得たΔK_{th}をはさむように二段多重試験の大振幅K_H及び小振幅K_Lを定めた。

4．2　結果と考察

一定振幅試験の結果を**図12**中の曲線で示す。母材の場合，応力比が1に近づくにつれ図の左側へ移動する応力比効果が現われている。一方，溶接継手の結果は実線で示すように応力比が0から0.9の間で同一となった。溶接継手で応力比効果が消失するのは，き裂長さの増大につれ残留応力が再配分し，き裂先端に常に誘起される引張残留応力の作用により，き裂閉口が生じなくなるためである[19]。なお，図中の白印は，K_Hと等しい一定振幅試験の結果である。

二段多重試験結果に直線被害則を適用する場合，本研究のようにΔK_{th}以下のK_Lが含まれると取扱いは単純でない。すなわち，一定振幅試験ではK_Lでの疲れき裂伝ぱ速度は0となるためである。ここでは，二段多重荷重下の推定寿命を次の2種の式で求めた。(7)式では，二段多重荷重下に於てもK_Lに対する伝ぱ速度が0であるとしてK_Hに対する伝ぱ速度を計算した。

$$(da/dn)_H^* = \delta a_{HL}/n \cdot N_H \quad \cdots\cdots (7)$$

ここで，δa_{HL}は二段多重荷重下で進展したき裂の増分，nはブロック数，N_Hは1ブロック当りのK_Hの繰返し数である。

(8)式では，二段多重荷重下に於てもK_Hに対する伝ぱ速度は一定振幅試験時の速度$(da/dn)_H$に等しいとし，K_Lに対する伝ぱ速度を計算した。

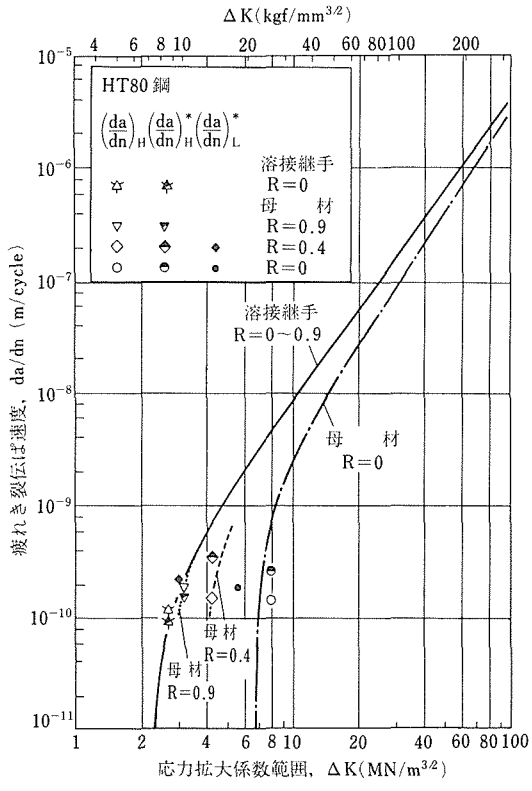


図12　二段多重き裂伝ぱ試験結果

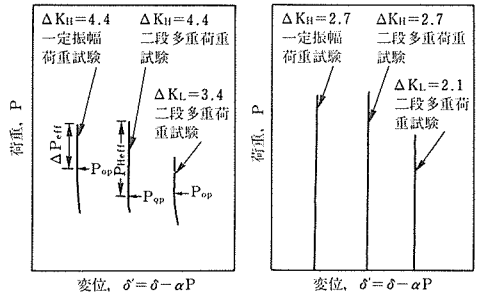
$$(da/dn)_L^* = \{\delta a_{HL} - n \cdot N_H (da/dn)_H\}/n \cdot N_L \quad (8)$$

ここで，N_Lは1ブロック当りのK_Lの繰返し数である。

図中の半黒印は(7)式で，黒印は(8)式で推定した伝ぱ速度と，K_H及びK_Lの関係をプロットしたものである。応力比が0と0.4の母材の場合，半黒印は一定振幅に対する白印より2倍程度加速しており，黒印は明らかに一定振幅試験の結果を示す曲線の左側に位置しており，一定振幅試験の結果から二段多重試験の結果を推定するのは困難なことが分かった。

一方，応力比が0.9の母材と，応力比が0の溶接継手の場合，半黒印と白印はほぼ一致し，一定振幅試験の結果から二段多重試験の伝ぱ速度の推定が良好に行えることを示している。また，二段多重荷重下に於てもΔK_{th}が低下することはなかった。

二段多重荷重下に於ける伝ぱ速度の加速又はΔK_{th}の低下の原因を調べる目的で，疲れき裂開閉口を調べた結果を**図13**に示す。(a)は加速が生じた場合で，P_{op}で示すき裂開口荷重が二段多重荷重試験では一定振幅試験より低下し，き裂に有効に作用する荷重範囲ΔP_{eff}が増したことを示している。ΔP_{eff}の増大がき裂伝ぱ速度を加速したことが明らかとなった。一方，(b)は加速が生



(b) 溶接継手，R=0　　(a) 母材，R=0.4

図13　二段多重荷重下の疲れき裂開閉口挙動

じなかった場合で，一定振幅試験に於てさえき裂閉口が現われず，従って，二段多重荷重下の伝ぱ速度も一定振幅荷重下の結果から良好に推定できたことが判明した。

4．3　小　括

二段多重き裂伝ぱ試験を中央き裂試験片について実施し，母材の場合に現われる伝ぱ速度の加速又はΔK_{th}の低下がき裂開口荷重の変化に起因することを明らかにし，き裂閉口が生じない溶接継手の場合の変動荷重下の伝ぱ速度の推定は一定振幅荷重下の結果から直線被害則で良好に推定できることが明らかとなった。

5　まとめ

変動荷重下に於ける疲れ寿命予測手法確立の基礎に資するため，ブロックプログラム荷重及びランダム荷重試験を環状切欠丸棒試験片について実施し，疲労損傷パラメータP_{SWT}を用いた疲れ寿命予測を行った。また，二段多重荷重試験を中央き裂試験片について実施し，直線被害則によるき裂伝ぱ速度の予測を行った。

その結果，応力集中部における疲れ寿命予測が疲労損傷パラメータP_{SWT}を含む予測手順によって良好に実施できた。なお，累積損傷量の臨界値D_cの値は，ブロックプログラム荷重については1，ランダム荷重については0.5であった。

き裂伝ぱ速度の直線被害則による推定は母材については容易でないものの，溶接継手については良好に実施できた。良好な推定は，疲れき裂閉口現象が引張の溶接残留応力によって起らなくなったために行えたものである。

参考文献

1) Munes, W. H. : OTC, 3300 (1978).
2) 例えばHaibach, E. : Proc. Conf. Fatigue Welded Struct., (1971) 328.
3) DIN 15018, Blatt 1. (1974).
4) BS153 (1972).
5) 例えば，Schütz, D. : Proc. 9th ICAF-Symp. LBF-TR-136, 1 (1977).
6) Haibach, E. : VDI, 155 (1971) 51.
7) 岩崎，加藤，川原：日本造船学会論文集，156（昭59）581.
8) Haibach, E. : Proc. SEE Conf., 2 (1976) 291.
9) JSME S002 (1981)，日本機械学会.
10) 二瓶，Heuler, P., Boller, Ch. and Seeger, T. : 日本造船学会論文集，156（昭57）523.
11) Smith, K. N., Watson, P. and Topper, T. H : J. Materials, JMLSA, 5 (1970) 767.
12) Neuber, H. : Trans. ASME, Ser. E, 28－8 (1961) 544.
13) Haibach, E. : Schweissen U. Schneiden, 32－3 (1980) 93.
14) ASME P.V. Code. (1983).
15) API RP2A (1980).
16) Schütz, W. : Proc. Int. Conf. Steel Marine Struct., PS 5 (1981) 253.
17) 小寺沢：機械の研究，33（1981）483.
18) 菊川，城野，近藤：日本機械学会論文集，47（1981）468.
19) Ohta, A., Sasaki, E., Nihei, M., Kosuge, M., Kanao, M. and Inagaki, M. : Int. J. Fatigue, 4 (1982) 233.

研究発表

（口頭）

1) 太田昭彦，今野武志，西島　敏，変動荷重下における溶接継手の疲れき裂伝ぱ特性，溶接学会全国大会，59．10.
2) 二瓶正俊，西島　敏，今野武志，下中外茂夫，林　美昭，高木義彦，高速ランダム荷重疲労試験システムの試作と評価，日本材料学会疲労シンポジウム，61．11.

（誌上）

1) Ohta, A., Konno, T. and Nishijima, S., Near-Threshold Fatigue Crack Propagation of Welded Joints under Varying Loading, Engng. Fracture Mech., 21 (1985) 521.
2) Nihei, M., Heuler, P., Boller, Ch. and Seeger, T. Evaluation of Mean Stress Effect on Fatigue Life by Use of Damage Parameters, Int. J. of Fatigue, 8, No.3 (1986) 119.
3) Iida, K., Kho, Y., Fukakura, J., Nihei, M. Iwadate, T. and Nagai, H., Bending Fatigue Strength of Butt Welded plate with UranamI Bead, IIW-1202-86, July, 1986, Tokyo, Japan.
4) 二瓶正俊，疲れ試験，材料試験技術，Vol. 32，No. 1．(1987) 96.
5) 二瓶正俊，西島　敏，今野武志，下中外茂夫，高木義彦，Gauss分布ランダム荷重下の疲労寿命予測，日本機会学会論文集，第487号，A編（昭62－3）415.
6) 二瓶正俊，西島　敏，今野武志，下中外茂夫，林　義昭，高木義彦，高速ランダム荷重疲労試験システムの試作と評価，材料　投稿中.

長時間歪保持低サイクル疲れにおける クリープ疲れ損傷に関する研究

経常研究
疲れ試験部
山口弘二，鈴木直之，金尾正雄*，金澤健二
昭和58年度～昭和60年度

要　約

火力，原子力発電プラント，あるいは化学工業プラントなどの高温機器においては，装置の起動・停止に伴う熱応力の発生がさけられない。そのため，クリープ疲れ損傷の評価は，高温機器の安全性，信頼性を確保する上で重要となる。現在，プラントの老朽化に伴い，高温機器部材の寿命・余寿命管理が緊急な課題となっており，科学技術庁振興調整費研究「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」等において産学官一体となって研究を実施している。

本研究においては，高温機器用材料のクリープ疲れ寿命・余寿命予測技術の確立に対して，その基礎資料となる様に，各種耐熱材料のクリープ疲れき裂伝ぱ挙動等を中断試験片から検討するとともに，破壊条件に対する直線損傷則による評価，及びクリープ破断延性値を用いたクリープ疲れ寿命予測法などについて調べたものである。

1．緒　言

高温機器のある要素が装置の起動と停止によって受ける温度変化を**図1**の(a)のように考えると，表面部は内部との温度差と内部からの拘束によって(b)のような熱応力が発生し，その繰返しによって熱疲れ損傷が生じる。表面部のこのような熱応力履歴を単純に模擬するには，(c)のような全ひずみ幅が$\Delta\varepsilon t$の引張側ひずみ保持台形波を最高温度一定下で繰返し与えれば良いと考えられている[1)]。

クリープ温度域における材料の疲れ寿命は，引張側にひずみ保持が導入されることによって著しく低下し[2)]，いわゆるクリープ疲れ特性は高温機器の設計，保守管理等で重要な問題となる。実機の稼動条件から考えられる1サイクル当りの時間は，火力発電プラントで半日か1日，原子力発電プラントで約1週間[3)]と云われている。そのため，長周期長時間クリープ疲れ寿命の評価が重要であるが，実際には長時間クリープ疲れ試験は実施が困難であるため，現時点ではひずみ保持時間が数時間程度までの試験が多くなされている。

本研究では，耐熱構造用材料として広く用いられている各種オーステナイト系ステンレス鋼，耐熱鋼，合金鋼についてクリープ疲れ試験，中断試験を実施し，き裂の成長過程，き裂密度の変化，破壊形態等を微視的に観察するとともに，破壊条件に対するクリープ，疲れ損傷の評価，及びクリープ破断延性値を用いた寿命予測の可能性等について検討した。

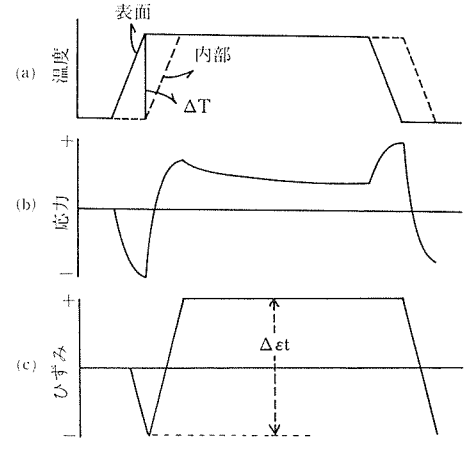


図1　高温機器の熱応力履歴と模擬試験

2．供試材と実験方法

本実験に用いた供試材は，SUS304, 316(3ヒート)，

現在の所属：*退官

321，NCF800，1¼Cr-½Mo，1Cr-Mo-V鋼で，化学成分等を**表1**に示す。

クリープ疲れ試験は，平行部直径6㎜，平行部長さが15㎜の平滑丸棒試験片を油圧サーボ型疲れ試験機を用いて，軸ひずみ制御で行った。加熱には傍熱型電気抵抗炉を用いた。ひずみ波形には対称三角波と引張側ひずみ保持台形波を用いた。両波形の立ち上がりのひずみ速度は，3～6×10^{-3}/sと比較的速く設定し，保持時間は0.1～1時間を主とした。試験温度は500～700℃である。

中断試験は，1時間ひずみ保持台形波について316（C1），304，NCF800，1Cr-Mo-V鋼について行った。

破面の観察は走査型電顕を用いて行った。粒界破面率は点算法によって9枚の写真の平均値から求めた。1Cr-Mo-V鋼等低合金鋼の破面上の酸化膜は，10%硫酸水溶液＋0.5%ネオレスチン液[4]を80℃に加熱し，超音波洗浄器中に約30～40秒浸すことによって除去した。

3　クリープ疲れき裂の伝ぱ挙動

種々な繰返し数比で中断したクリープ疲れ試験片の縦断面には**写真1**のようなき裂が多数発生している。**図2**は中断及び破断試験片の縦断面に観察されたき裂の密度を，**図3**には縦断面に観察されたき裂の内，最大き裂長さをそれぞれ繰返し数比に対してプロットしたものである。各材料の各試験条件毎のクリープ疲れ寿命は，図に示した様に異なるが，繰返し数比でまとめると，最大き裂長さの変化は，材料や試験条件によって大きな違いはなく，比較的まとまっており1つのバンド内におさまっている。しかし，き裂密度の変化は，オーステナイト系材料では1つのバンド内におさまっているが，1Cr-Mo-V鋼は非常に小さくなってお

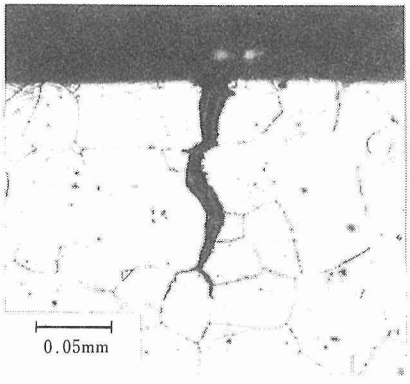


写真1　中断試験片縦断面のき裂
（SUS304，600℃，$\Delta\varepsilon t$=0.75%，n/Nf=0.75）

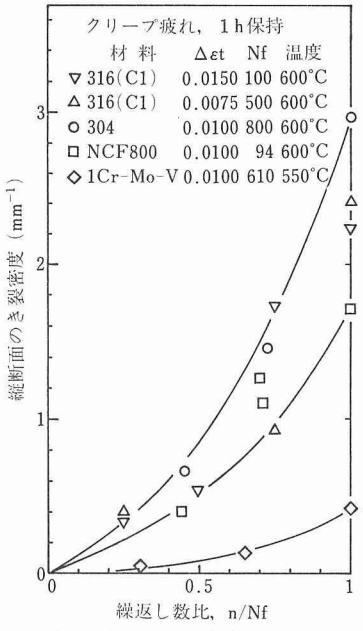


図2　縦断面き裂密度の変化

表1　供　試　材

材料名	熱処理	結晶粒度	製品形状	化学成分（重量%）										
				C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	V
SUS304	1100℃/0.5h水冷	6	板	0.05	0.54	0.88	0.029	0.010	9.10	18.53	0.12	0.02	0.023	—
SUS316(P)	1080℃水冷	4	管	0.06	0.60	1.70	0.026	0.007	12.95	16.50	2.15	0.002	—	—
SUS316(F)	1070℃/6.5h水冷	4	棒	0.05	0.42	1.74	0.032	0.011	11.30	16.42	2.06	0.001	—	—
SUS316(C1)	1050℃水冷	6	棒	0.08	0.52	1.60	0.027	0.006	10.15	16.73	2.18	0.033	0.002	—
SUS321	1200℃/0.5h水冷	1	棒	0.05	0.83	1.78	0.025	0.012	9.68	18.18	0.17	0.33	0.058	—
NCF800	1100℃/0.5h水冷	3	棒	0.07	0.33	0.84	0.010	0.004	33.92	19.55	—	0.38	0.53	—
1¼Cr-½Mo	930℃/1.5h空冷 710℃/1.5h空冷 680℃／1h炉冷	8	板	0.13	0.61	0.59	0.008	0.006	0.14	1.36	0.55	—	0.002	—
1Cr-Mo-V	955℃／19h空冷 680℃／38h炉冷	7.5	ロータ	0.29	0.30	0.74	0.006	0.003	0.39	1.12	1.16	—	0.003	0.25

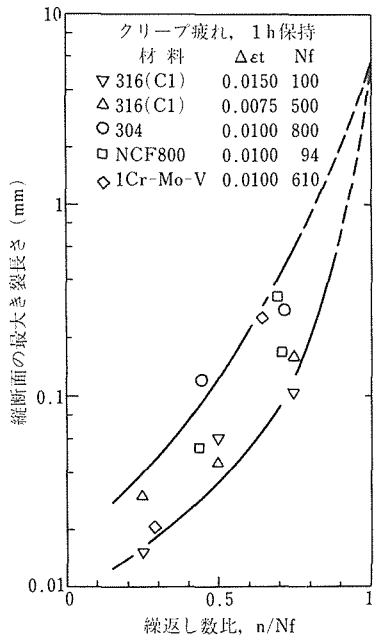


図3　縦断面最大き裂長さの変化

り，材種による相違が認められる。

縦断面におけるき裂長さ a の変化を，各試験条件毎に繰返し数 n の2次多項式で近似し，1サイクル毎のき裂伝ぱ速度 da/dn を計算してひずみ拡大係数との関係で示したのが**図4**である。単純三角波試験のき裂伝ぱ速度は，破断試験片破面のストライエーション間隔から求めたものであり，破面は材種等によらずほぼ完全な粒内破壊しており，粒内き裂の伝ぱ速度はひずみ拡大係数に対してほぼ1本の直線で示すことができる。一方，クリープ疲れ破面は，材種等によって粒界破面率が図4に示した様に異なる。ひずみ拡大係数で整理したクリープ疲れき裂の伝ぱ速度は，粒界破面率が増すほど大きくなる傾向が明らかである。

4　クリープ疲れ破壊の線形損傷則による評価

クリープ疲れ相互作用に対して，工学的に広く用いられている線形寿命損傷則は，材料に生じる損傷をクリープ損傷と疲れ損傷に分けて考え，両者の和が1のとき破壊すると仮定するもので

$$t/t_r + n/N_o = 1 \quad \cdots\cdots(1)$$

で表わされる。ここで，t はある一定応力の作用時間，t_r は同一応力に対するクリープ破断時間，n は与えられた一定ひずみの繰返し数，N_o はそのときの純粋な疲れ寿命である。この方法はASMEの設計クライテリオンにも若干修正して採用されている。

本実験結果より得られた直線損傷則の評価の結果が**図5**である。オーステナイト系材料と低合金鋼の間で

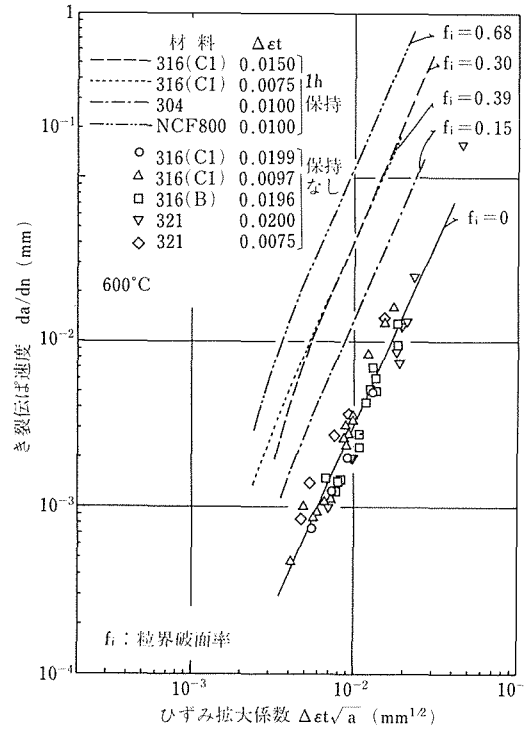


図4　き裂伝ぱ速度と粒界破面率の相関

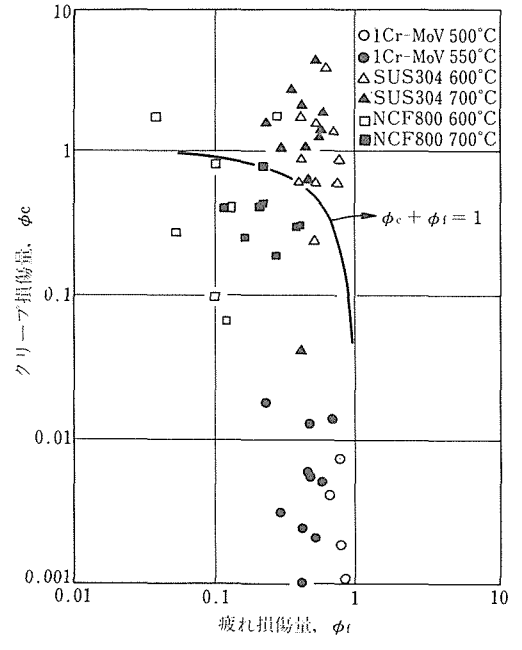


図5　クリープ損傷量と疲れ損傷量の関係

大きな相違があり，かつ同一系においてもばらつきが大きいため，(1)式を用いたクリープ疲れ寿命予測を行ったとしても精度は期待できない。また，低合金鋼のクリープ損傷量が著しく小さな値をとるのは，クリープ疲れ試験中に繰返し加工軟化が大きいためである。

5　クリープ破断延性値を用いたクリープ疲れ寿命予測法

5．1　寿命と粒界破面率の関係

3節でクリープ疲れき裂伝ぱ速度と粒界破面率の間に相関があることが示唆されたので，ここではクリープ疲れ寿命と粒界破面率の関係を調べてみる。

保持時間による寿命の低下の目安として寿命比N_h/N_o（同じひずみ幅における台形波のクリープ疲れ寿命N_hと三角波の疲れ寿命N_o）を考え，粒界破面率fiとの関係を調べると**図6**のようになる。寿命比は鋼種，保持時間，温度等にあまり依存せず，粒界破面率と相関があると考えられる。すなわち，粒界破面率はクリープ疲れ試験中に生ずるクリープ損傷の指標になっていると考えられる。

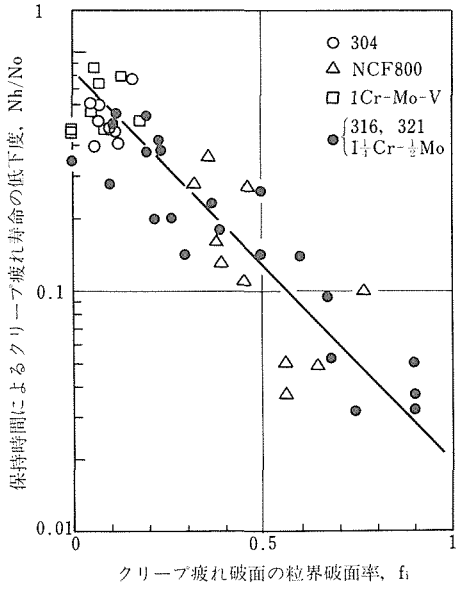


図6　寿命比(低下度)と粒界破面率の関係

単純クリープ破壊では，クリープ破面の粒界破面率はそのときのクリープ破断延性値D_cと相関があると云われている[5]。D_cは真破断ひずみとも呼ばれ，破断絞りRA(%)を用いて$D_c = ln\,〔100/(100-RA)〕$から求められる。そこで本実験で得られたクリープ破面及びクリープ疲れ破面の粒界破面率とその材料のクリープ破断延性値の関係を調べた。その結果が**図7**で，クリープと同様にクリープ疲れの場合も，クリープ破断延性値と粒界破面率の間には鋼種，保持時間，温度等にあまり依存せず，相関があると考えられる。ただし，各鋼のクリープ破断延性値は，クリープ破断時間に著しく依存する。そこで図7の縦軸のクリープ破断延性値D_cにはクリープ疲れ寿命時間と同じクリープ破断時間のD_cの値を用いた。

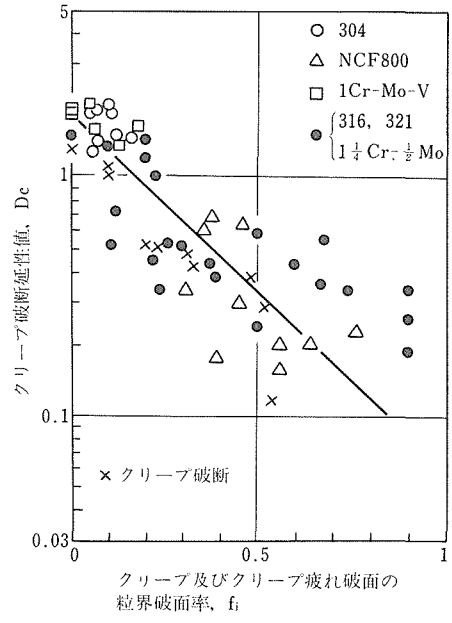


図7　クリープ破断延性値と粒界破面率の関係

以上図6，7から，粒界破面率を介してクリープ疲れ寿命とクリープ破断延性値の間には相関があると期待される。

5．2　寿命と破断延性値の関係

塑性ひずみ幅$\Delta\varepsilon i$と疲れ寿命N_oの関係は，次式のようなManson-Coffin式

$$\Delta\varepsilon i\, N_o^m = F \quad \cdots\cdots(2)$$

で表わされる。ここでm，Fは鋼種，温度等に依存する定数である。また，疲れ寿命は古くから引張破断延性値D_pと相関があると指摘されている。

ここでは，塑性ひずみ幅$\Delta\varepsilon i$を破断延性値Dで基準化することを考える。すなわち，疲れ破壊（粒内破壊）に対しては$\Delta\varepsilon i/D_p$，クリープ疲れ破壊（粒界破壊）に対しては$\Delta\varepsilon i/D_c$を用いて，寿命との関係を調べてみる。ただし，D_cはクリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間の値を用いる。**図8**は600℃の各種オーステナイトステンレス鋼とNCF800鋼についての結果である。ク

リープ疲れ寿命の短寿命側でばらつきはあるが，疲れ，クリープ疲れ試験の区別なく，また鋼種，保持時間等にも依存しない，1本の直線関係にあると考えられる。$1\frac{1}{4}$Cr-$\frac{1}{2}$Mo鋼，1Cr-Mo-V鋼等についても同様な結果が得られた。

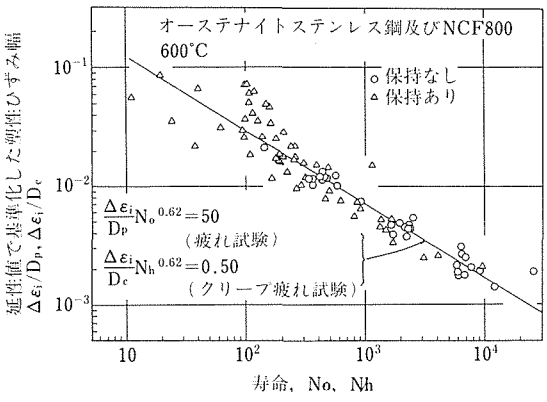


図8　各種オーステナイトステンレス鋼とNCF 800鋼の600℃における延性値で基準化した塑性ひずみ幅と寿命の関係

5．3　クリープ疲れ寿命予測法

本研究で得られた実験式は，次のような簡単な関係式で表わすことができる。

$$\frac{\Delta\varepsilon i}{D_c}N_h^n=G \quad \cdots\cdots(3)$$

定数nとGは鋼種や試験温度毎に定まる。nとGの値はオーステナイトステンレス鋼，NCF800鋼の600℃の場合，それぞれ0.62，0.50，700℃の場合0.74，0.59，$1\frac{1}{4}$Cr-$\frac{1}{2}$Mo鋼の600℃の場合0.69，0.49，1Cr-Mo-V鋼の550℃の場合0.92，1.44であった。したがって，(3)式からクリープ破断延性値D_cがわかれば，任意の塑性ひずみ幅$\Delta\varepsilon i$に対するクリープ疲れ寿命N_hが求まり，寿命予測が可能である。

(3)式による寿命予測の精度を検証するため，クリープ破断延性値が明らかにされている文献データ[6)~9)]と今回の実験データについて，予測寿命と実寿命の比較を行った。その結果が**図9**で，文献データ（593℃の316鋼[6)7)]705℃の316鋼[8)9)]593℃の$2\frac{1}{4}$Cr-1Mo鋼[9)]）36点，本実験データ135点のうち実用上重要な長寿命側のデータはほとんど$\frac{1}{2}$～2の範囲におさまり，ほぼ満足できる精度を有していると考えられる。

クリープ破断延性値が不明であったり，長時間側のデータがない材料についてのクリープ疲れ寿命予測は，金材技研クリープデータシート[10)]が参考になる。金材技研クリープデータシートには，これまで38鋼種にのぼる耐熱材料の多数ヒートについて約10万時間までのクリープ破断時間，破断延性値等が記載されている。また最近の研究によれば[11)]破断延性値と化学成分との相関も明らかになりつつあり，このようなクリープデータシートを参考にしてD_cの値を推定する場合，化学成分などのチェックは有効な手段の1つになるであろう。

最後に，クリープ破断延性値を用いたクリープ疲れ寿命予測の長時間側の検証（たとえば10時間ひずみ保持，連続1万時間以上の試験）が工学的に重要と考えられ，現在ヒートアクチュエータ方式，カムレバー方式等の長時間クリープ疲れ試験機を用いて実証試験を実施している。

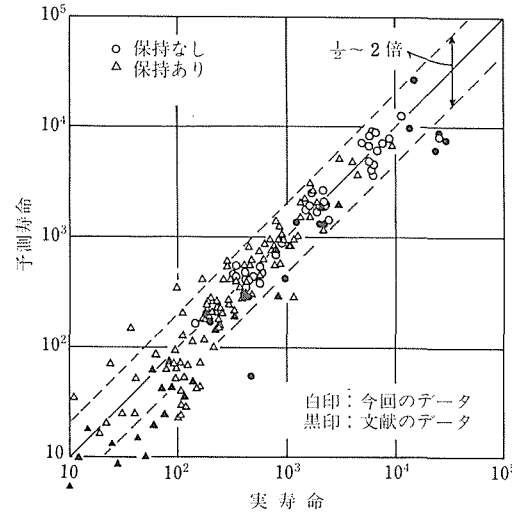


図9　(3)式による予測寿命と実寿命の比較

6　結　言

各種耐熱鋼の引張側ひずみ保持台形波のクリープ疲れ試験を行い，き裂伝ぱ過程，直線損傷則による評価，及びクリープ疲れ寿命予測法等について検討した結果は，次のようにまとめることができる。

(1)　繰返し数比で表わすき裂密度の変化は，材料によって著しく異なるが，最大き裂長さの変化は，材料，試験条件等によらず1つのバンドの内にまとまった。

(2)　クリープ疲れき裂の伝ぱ速度は，粒内を伝ぱする疲れき裂伝ぱ速度より著しく大きく，その大きさは，粒界破面率と相関があった。

(3)　クリープ疲れ破壊に対する直線損傷則による評価は，材料間によるばらつきが大きかった。

(4)　保持時間による寿命の低下の目安となるクリー

プ疲れ寿命と疲れ寿命との寿命比は，材料等によらず粒界破面率と相関があった。また，クリープ疲れの粒界破面率は，クリープ疲れ寿命時間と同じ破断時間のクリープ破断延性値とも相関があった。

(5) クリープ疲れ試験結果から，

$$\frac{\Delta\varepsilon i}{D_c}N_h^n = G \quad \cdots\cdots(4)$$

なる実験式が得られた。ここで$\Delta\varepsilon i$は塑性ひずみ幅，N_hはクリープ疲れ寿命，D_cはクリープ疲れ寿命時間τ N_h（τは保持時間）と同じ破断時間のクリープ破断延性値，nとGは鋼種，試験温度毎に定まる定数である。

参考文献

1) Timo, D. P.:Thermal Stresses and Thermal Fatigue, Butterworths, (1971), p. 435.
2) Krempl, E. and Wundt, B.M.:ASTM STP489, (1971), p.1.
3) Gangaharan, A.C., Pai, D.H.and Berman, I.:Creep and Fatigue in Elevated Temperature Applications, Inst. Mech. Eng., (1973), p. 215.
4) 向井喜彦，村田雅人：材料，**36**(1987), 424.
5) Takasugi, T. and Pope, D.P.:Mat. Sci. Eng., **57**(1983), 15.
6) Brinkman, C.R., Korth, G.E.and Hobbins, R.R.:Nucl. Tech., **16**(1972), 297.
7) Brinkman, C.R., Liu, K.C. and Grossbeck, M.L.:ASTM STP 683, (1979), p. 490.
8) Saltsman, J.F. and Halford, G. R.:Trans. ASME, J. Pressure Vessel Tech., **99**(1977), 264.
9) Halford, G. R., Hirschberg, M. H. and Manson, S. S.:NASA TMX-68023, (1972).
10) 金材技研クリープデータシート，No. 0～38, (1972～1985).
11) 新谷紀雄，田中秀雄，村田正治，貝瀬正次，横井信：鉄と鋼，**71**(1985), 114.

研究発表

(口頭)

1) クリープ疲れ寿命とクリープ破断延性値の関係，山口弘二，鈴木直之，井島清，金澤健二，日本鉄鋼協会，58.10.
2) クリープ疲れ寿命と粒界破面率の関係，山口弘二，鈴木直之，日本鉄鋼協会，59.4.
3) オーステナイトステンレス鋼のクリープ疲れ寿命・余寿命予測，山口弘二，鈴木直之，小林一夫，金澤健二，日本鉄鋼協会，60.4.
4) 長時間クリープ疲れ寿命の予測と評価，山口弘二，鈴木直之，井島清，西島敏，日本材料学会第23回高温強度シンポジウム，60.11.

(誌上)

1) クリープ破断延性値を用いたクリープ疲れ寿命予測法，山口弘二，鈴木直之，井島清，金澤健二，鉄と鋼，**71**(1985)，1526.
2) 長時間クリープ疲れ寿命の予測と評価，山口弘二，鈴木直之，井島清，西島敏，学振耐熱金属材料第123委員会研究報告，**26**(1985), 223.
3) Prediction and Evaluation of Long-term Creep-fatigue Life, Yamaguchi, K. and Nishijima, S., Fatigue Fract. Engng Mater. Struct., **9**(1986), 95.

塑性加工による鋼の構造制御に関する調査研究

調査研究
金属加工研究部
古林英一，宮地博文，信木　稔，中島宏興，
田頭　扶
昭和60年度

要　　約

塑性加工に伴なう応力を利用し，合金の材質を向上させる新しい加工熱処理には何が考えられるか，とくに変態や析出によって生ずる相のバリアントの選択現象を解析し，応力によってその選択性を制御する方法や，その可能性を見い出す方法に力点を置いて調査を行った。

バリアントの選択性の存在は古くから注目されていたにもかかわらず，従来その選択則の解明が遅れている理由を分析し，その解決法として集合組織の測定による解析法を提案した。この方法によれば，計算機シミュレーションと実験で求めた極点図を比較するだけで，選択則モデルを検証できる。この方法によって，応力如何によっては，これまでとは全く異なる新しい集合組織が得られることが予想される。

再結晶の応力による制御についても検討したが，集合組織制御という観点からは，再結晶（焼鈍）双晶が注目される。しかし未だその手掛りは見出されていない。

残留応力も含めた応力の積極的利用は今後の課題であり，そのための手段として析出の利用が考えられる。応力下での析出により，除荷後の再結晶や変態を制御するといった技術も検討に値する。

1　緒　　言

塑性加工の本来の目的は，材料の外形を利用に便利な形に変化させることであるが，それとともに加工によって材質が向上する効果にも最近関心が集っている。後者を目的とした加工技術は，マルテンサイト鋼のオースフォーミングによる高強度化[1]や，フェライト鋼の制御圧延による強靱性向上[2]などの技術が知られ，いわゆる加工熱処理と呼ばれている。上述の例は高温で加工を行うが，加工と熱処理の組み合わせを広く考えれば薄鋼板の再結晶集合組織制御[3]のように冷間加工後熱処理を行うような場合も，加工熱処理の一部と考えてよいと思われる。その場合，そこで生じている変形と加熱・冷却の素過程を，固相反応という次元で見た場合には，未だかなり広い金属学の分野が未開拓，未利用のまま残されているように思われる。

塑性加工学的立場から見ても，加工熱処理による材質制御の研究は初歩的段階に止まっている。回復再結晶，析出，変態などの固相反応は，材料中の歪や応力に左右されるが，とくに局部的な材料フローの相異が重要である。局部フローを生む材料内の不均一変形は工具と材料の摩擦や潤滑により大幅に変化する[4-7]。加工におけるトライボロジーに立ち帰った新しい加工熱処理の概念設計[8]は，非常に大きな効果が期待される分野であろう。しかし現状ではこの種の研究はほとんどなされていない。

以上の観点から，本調査研究では広義の加工熱処理の可能性を整理し，従来研究と比較して未開拓の有用な研究分野を明らかにし，研究課題を提案することを目的とした。とくに材料の結晶配向性，すなわち集合組織の制御の可能性に調査の重点を置いた。以下に調査結果を述べる。

2　集合組織制御技術に対する全般的課題

2．1　厚板と薄板の研究動向の対比

鉄鋼板料の加工熱処理では，強度・靱性を問題とする厚板と，成型加工性や電磁気特性* を問題にする薄板が対象となる。従来の狭義の加工熱処理では，主と

＊）　電磁鋼板もここでは薄板に含めて考える。

して厚板に対し，結晶粒の微細化のような顕微鏡組織の制御を目的としている。一方，薄板では加工性や磁化特性を左右する集合組織の制御が第一義的な目的となる。これらの異なる目的のため，厚板と薄板ではとくに鉄鋼メーカーでは取扱う研究組織が異なり，全く別々の取り組みを行っている。その結果，若干の例外を除けば，厚板の研究に従事している者は集合組織の知識がなく，薄板の研究者は変態による顕微鏡組織の変化に関心がないといった状況になっている。しかしながら，薄板の集合組織の源は板厚がかなり厚い熱間圧延の時に形成されること[9,10]が最近明らかになったり，厚板でも集合組織が強靱性を左右する重要な因子であること[3]が見出されている。つまり，これらの分野は互に関連づけて研究すべきものである。

2．2　集合組織制御のねらい
—— 異方性材料と粒界設計・制御 ——

集合組織制御の目的は本来，材料が単結晶であれば得られるであろう優れた特性を，多結晶体で低コストで実現することにある。その根拠は性質が結晶の方位によって大きく変化するという性質（異方性）に由来する[3]。多くの性質は異方性を有するので，集合組織を自由に制御できれば，今実用化されている既存材料でも性能を数段向上させることが可能となる。しかし現在の技術ではたとえ一番良く知られている加工または再結晶による集合組織でも，思い通りの結晶配向を持たせる方法はわかっていない。

集合組織のもう一つの利用法は結晶粒界の制御である。単一の結晶配向からなる多結晶が得られれば*，それらの結晶粒の間の粒界は小角粒界のみとなる。またいくつかの異なる方位成分から成る多結晶では，特定の方位差，すなわち特定の性格をもつ粒界が多い材料が得られるはずである。材料の性質を粒界が左右するような場合（例えば，水素脆性は大傾角一般粒界に沿った割れによって生じる[11]）には，特定の好ましい粒界のみをもつ材料が得られれば，その性質が格段に向上するであろう。その結果一般の材料に求めがたい超性能材料が生れる。

このような技術を粒界設計・制御[12]と呼ぶが，技術的には異方性利用の場合よりかなり困難さの大きいテーマである[13]。その理由の第一は，粒界の性質（耐破壊強度，耐食性，移動度，拡散など）が粒界をはさむ結晶の方位差のわずかな変化に敏感に左右されることである。再結晶によって，このような高精度の方位制御を行うことは難しい。第二に，粒界はそれをはさむ両結晶の方位制御精度誤差が加算的になることであり，特別の困難さがある[13]。

2．3　制御対象となる固相反応の特性

加工熱処理によって集合組織を制御する場合，関連する要素となる現象としては，次のようなものが想定される。

(1) 塑性変形による方位回転[3]
(2) 再結晶による優先方位粒の形成[3]
(3) 再結晶粒成長時の双晶の形式[14]
(4) 変態による母相と一定方位関係にある結晶の形成[3]
(5) 析出による回復・再結晶[3]または変態現象の抑制
(6) 回復による変態，析出，再結晶[15,16]の抑制
(7) 変形による変態，析出，再結晶への異なる促進効果[17,18]

このほか，温度に対しても変態，析出，回復・再結晶は異なる速度論的依存性があり[19]既存の加工熱処理技術はこうした現象をすでに巧みに取り入れている。ただし，(3)，(4)，(6)については，未だその効果を利用した技術は生れていないと言える。

表1　固相反応の特性による分類

固相反応の分類		「相」を区別し，現象を特徴づける駆動力因子		
		格子型	合金元素分配	歪
回復・再結晶		×	△	◎
（整合）析出*		○	◎	△
変態	拡散変態*	◎	○	△
	マルテンサイト変態	◎	×	○

◎：現象を第一義的に特徴づける因子
○：第二義的因子
△：現象と関係の少ない因子
×：むしろ関係のないことを特徴とする因子
＊：両者の区別や境界はつけにくい

表1に種々の固相反応の特性を比較して示す。変態や析出では，その反応の結果，母相とは異なる格子形の相が生れるが，再結晶では歪の少ない同一の格子形（再結晶粒）が形成する。しかし今後の統一的議論を進めるため，再結晶粒のように母相と同一の格子形でも，歪の異なる結晶を，母相とは異なる「相」とみなす。この広義の「相」を以下では単に相と呼ぶが，この表現を用いれば，再結晶とは歪エネルギーを駆動力とする相変態であると言える。熱処理中には実際，再結晶と析出または変態が同時に起こる，言いかえれば

＊）　実際，3％けい素(Si)では，方位差が平均3度という極めてするどい単一の方位から成る再結晶粒が工業的方法で得られている。

再結晶と析出などの中間の現象が生ずることも多い。いずれにせよ，固相反応とは一般に新しい相が発生し，各々個有の熱力学的駆動力によって相間界面が移動する現象という共通点がある。

駆動力が表1のように個々の現象で異なるため，その個性が出る。再結晶では変態の場合より相間の結晶方位関係が不明確であること[3]，再結晶は歪の影響を受けるが応力の影響を受けにくいこと[21]，一方マルテンサイト変態は拡散変態に比べても非常に応力の影響が大きいこと[20]などがその例である。

2．4　変態におけるバリアントの選択性

従来の集合組織制御は再結晶を主な対象としていたので，加工における歪に注目してプロセス設計がなされている。しかし変態を対象とする場合には，歪よりも応力を中心に考える必要があるであろう。変態で生成する結晶学的に母相と等価な方位関係にある変態期，すなわちバリアントは，いずれも異なる方位を有するので，集合組織を制御するにはこのうちの特定のものだけが優先的に生成するよう，変態現象を誘導することが必要である。これをバリアント制御と呼ぶこととする。これまでの報告によれば，バリアントの生成は選択的であることが確かめられているが，その選択性を支配する法則が不明確である[22]この点が明らかになれば，バリアントの制御は比較的簡単であることが予想される。それは応力が支配因子であるからである。

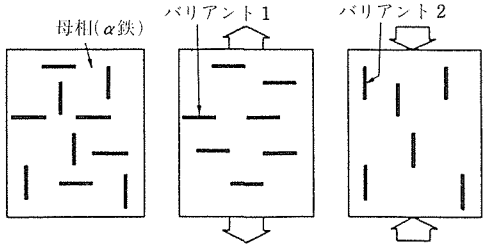


図1　α鉄の {001} 面に板状に整合析出するα'' $Fe_{16}N_2$のバリアントに及ぼす応力の効果（森らの結果[23,25]を示す模式図／原図は古林による[48]）

簡単な例として，α鉄(Fe)中に析出する準安定鉄窒化物α''-$Fe_{16}N_2$は**図1**に模式図を示すように，母相であるα鉄の {001} 面に平行に板状に形成される整合析出物である。α''析出物の格子は正方晶で，板面法線方向すなわちc軸が長いため，母相を板面に垂直に拡張するような内部応力が析出によって生ずる。そのため，引張りの弾性応力を加えながら時効すると，図1(b)のように引張応力軸に垂直またはそれに近いバリアントのα''だけが析出し，(a)のような応力を加えず単に時効した場合にすべての({001}の3種の)バリアントが生ずるのと大きく異なる[23]また逆に圧縮応力下での時効では，応力軸に平行に近いバリアントが選択される[23]

この例は整合析出の場合であるが，後述するようにマルテンサイト変態でも応力下での変態によるバリアント選択があり，それは類似のメカニズムによるものと推定される。

2．5　組織・材質の制御に利用する加工歪と応力

従来の加工熱処理では，再結晶はもちろん，変態や析出による組織の制御には，加工による歪の効果を利用していると言える。そしてその分野では当面新しい発展が考えにくい。しかし，加工時に（及び加工後にも）作用する応力を利用する組織制御は，未だほとんど手付かずの状態にあると思われる。そこで本調査では主として応力利用の加工熱処理について調査を行うこととした。

3　従来研究の概要と具体的問題点および考察

3．1　応力下の析出および拡散変態

整合析出の過程で弾性応力を付加する応力下の時効を行うと，析出に伴う自由エネルギー減少分のうち，歪エネルギーに由来する成分の大きさが生成相のバリアントによって変化するため，特定のバリアントが優先生成する現象が現れる。既出の図1のα-Fe中のα''の析出[24,25]のほか，水素化物[26,27]アルミニウム-銅合金中のθ'析出[28,29]などでこのことが見出されている。

析出相が成長して地との整合性が失われると，応力の効果は少なくなる。バリアント選択の有無は明らかではないが，析出物や拡散変態相の成長の異方性が応力によって生れることは，粒界反応型析出[30]鋼のパーライト変態[31]ニッケル合金中の炭化物[32]などで見出されている。また，規則不規則変態の規則化[33]やスピノーダル分解にも応力によるバリアント選択が期待できる。このように応力時効によってバリアント制御のなされた析出組織が，そうでない場合より時効時の応力と同種の外力に対し，より高い強度を示す[23,25]ことは知られているが，それを実用材料の強化に応用する技術は確立していない。

3．2　応力下のマルテンサイト変態(Ⅰ)
—— 非熱弾性型変態を中心に ——

マルテンサイト変態は一種のせん断変形とみなしうる。その変形はバリアントごとに異なるため，応力下

で有利なものと不利なものに分かれ，バリアントが選択される。この事実はかなり以前から知られていたが，前述の簡単な3個のバリアントしかないα-Fe中のα″の析出の場合に比べ，一般に24個のバリアントが存在するため，図1に比べると直観的なバリアント選択のモデルを考えにくい。HigoらはFe-クロム(Cr)-Ni系の合金を用い，応力下で生成したマルテンサイトのバリアントを透過電顕を用いて，一つづつ解析し，選択則を提案した。[34]しかしこうした研究は博士の学位取得研究に相当するほどのボリュームになる。これに対し，極点図を測定するだけでバリアント選択を解析する方法が最近提案されている。[35,36]

それはともかく，応力下での応力誘起マルテンサイト変態させたこれまでの実験では，バリアントの選択的生成が明らかになっているが，一方，加工後に変態させた場合にもバリアント選択を考えなければ説明できない結果が得られている。また加工中と加工後での変態のバリアント選択の差を直接示すような確実なデータは未だ得られていない。

3．2．1　マルテンサイト変態のバリアント選択モデル

これまでに提案されているマルテンサイトのバリアントが応力の作用下（または変形状態）でどのように選択されるかの考え方を分類すると次のようになる。

(a)　形状変形モデル

応力（または変形）によって影響を受け，バリアント選択の原因になる支配因子（これを以下では応力支配因子と呼ぶ）として，よく知られているのは変態で生じる試料の外形変化（形状変形という）である。すなわち，形状変形に対して（外部）応力がなす仕事が最も大きいバリアントが生成しやすいというモデルである。[37] Patelら[37]は形状変形の内容として，晶へき面に平行なせん断変形と垂直な体積膨脹を提案している。しかし，このモデルは前述のHigoらの実験[34]と全く合わない。その理由を推察すると，形状変形による因子が有効に働くのは変態生成物がある一定の大きさに達した後であるためであろう。むしろマルテンサイト変態晶では，互に双晶関係にある複数のバリアントが隣接して成長している[20]事実はこのモデルでよく説明できる。バリアント選択は主に核生成段階で行われると考えられる証拠が多い。[23]

(b)　晶へき面モデル

Bokrosら[38]はマルテンサイトの晶へき面の法線が，変態前のオーステナイトの塑性変形において，あまり活動していないと思われるすべり系のすべり方向の近くに存在するということを電顕観察から結論した。* この結晶をもとにBorikらはバリアント選択にオーステナイト(γ)のすべり系と晶へき面の対応を考えるモデルを提案し，実験と比較してよく合うと結論している。[39]晶へき面とバリアントは一義的関係にあるので，このモデルは成立するが，Borikらの計算には致命的欠陥があり，その点を考慮して再計算すると実験と全く合わない。[35]

(c)　活動すべり系モデル

応力支配因子として，γ相の活動すべり(せん断変形)を考えるモデルは，主として我が国の非常に多くの研究者が解析に応用している。[1,40-43] K-Sの方位の平行関係で{111}γと⟨01$\bar{1}$⟩γは各にγのすべり面とすべり方向に相当する。それをそのままバリアントに結びつけたモデルである。しかしこのモデルの物理的根拠は極めて薄弱であると言わねばならない。また実際にこのモデルを用いて計算してみると，実測の集合組織で消失している成分が説明されない。[35]その理由はすべり系の数(12)だけの互いに双晶関係にある対をなしたバリアントが残るためで，モデルの欠陥と言える。

(d)　双晶せん断モデル

活動すべり系モデルに似ているが，応力支配因子としてγ相の活動しやすい双晶せん断変形を考えるものである。[44,34] このモデルは先の場合と異なり，Bogersらのマルテンサイト変態のミクロな形成機構（二重せん断機構）[44]において，応力がその第一せん断を助ける度合の大きいバリアントが選ばれるという意味付けができる。このモデルでは互いに双晶関係にあるバリアントが残る問題はない。実験との一致も良い。[34,35]双晶せん断には向き（方向性）がある点がすべりせん断とは異なる点がこれらの相異の源である。

(e)　格子変形モデル

本調査研究分担者が提案し実証したものであるが，[36,47]その考え方は以前よりある。[45,46]マルテンサイト変態の現象論[3]において，格子変形（Bain変形）そのものが応力支配因子であると考えるモデルである。このモデルの利点は，Bainの方位関係と組み合わせたとき，最大のメリットが生れる。[36] すなわち，Bainのバリアントは3個しかないので極めて単純化され，しかもK-SやNの関係を用いた場合との誤差は，**表2**に示すように各々11.1度，9.7度と小さい。

格子変形とBainの方位関係の相互関係を**図2**に示す。この図でγからαへの格子変形は，γ相のZ軸方向への

＊）この結果は多少問題があると思われる。

表2　鋼の変態におけるγとαの結晶方位関係[35,48]

方位関係	方位関係	バリアントの数	Bainバリアントとの方位差
Kurdjumov-Sachs(K-S)	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $<01\bar{1}>_\gamma // <11\bar{1}>_\alpha$	24	11.1°
Nishiyama (N)	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\alpha$ $<11\bar{2}>_\gamma // <01\bar{1}>_\alpha$	12	9.7°
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$ $<100>_\gamma // <110>_\alpha$	3	0

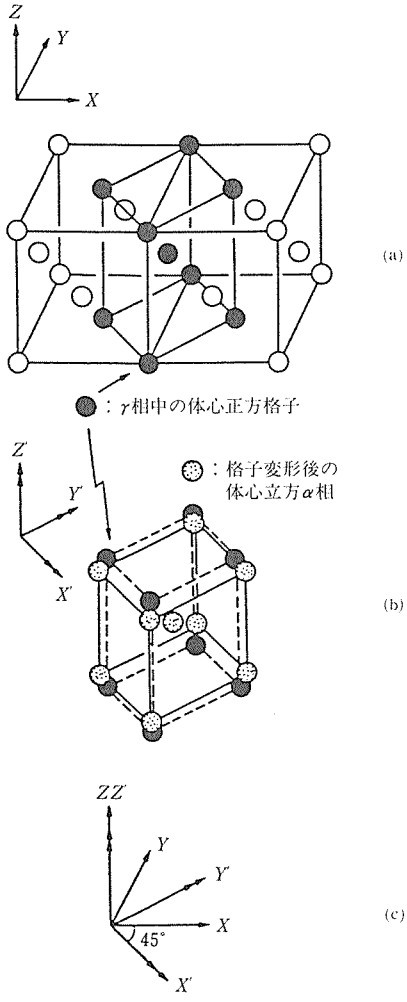


図2　鋼のγからαへのマルテンサイト変態における格子変形とBainの方位関係の関係。(a)γ相中の体心正方格子, (b)格子変形により体心立方α相の形成, (c)格子変形前後の(Bainの)方位関係。原図は古林による[8]。

約20%の収縮と，それに直角な（X及びY）方向への約12%の膨張に相当するので，Z軸をBainの収縮軸と名付ける[47]。Z軸方向への圧縮力がこの格子変形を最も有効に助ける単純応力である。このZ軸方向の圧縮力は，双晶せん断系への分解せん断応力が非常に大きいので，双晶せん断モデルと格子変形モデルは類似の結果を導くことが期待され，実際にも実験データの説明に成功している[36,47]。

3．2．2　モデルの検証方法の提案

従来の研究でバリアントの選択モデルの正当性を証明する方法には，次のような共通した問題点を指摘することができる。まず第一に，バリアントの方位を24個すべて計算するには手続きが繁雑なため，変態前のγ相の集合組織をわずか1～4個の少数の方位のみで代表してしまっていることがある。この点がわざわいしてモデルの検証をあやまった例は非常に多いことがわかった[35]。第二には，モデルによる計算結果と実験結果の比較が安易であり，合わない方位が多少あっても目をつぶり，おおむね合致するといった結論を導いている。またこれらと関連するが，第三にはそうした結論が正しいのかどうかの直観的判断材料が欠けている。これらの問題点は，計算機によるシミュレーション手法の導入によってかなり解決できるほか，Bainの方位関係を用いて直観的判断を可能とするような工夫が必要である。そこで以下では，そのような立場に立って計算機シミュレーションを行った著者の例を述べ，今後の問題をさぐることとする。

これまでに実測されている集合組織データの中からγの加工による応力がマルテンサイト変態のバリアント選択に影響していることを明確に判定できそうな例として，阿部，伊藤らによるFe-Ni合金の極点図[41,49]に注目した。**図3**にその代表的極点図を示す。これらの極点は精緻に画かれており，バリアントの解析に適するとの判断による[35]。後述のように，多くのα相の極点図が{011}極について測定されているが，これらは解析に適さず，図3のように{001}極が必要である[50]。

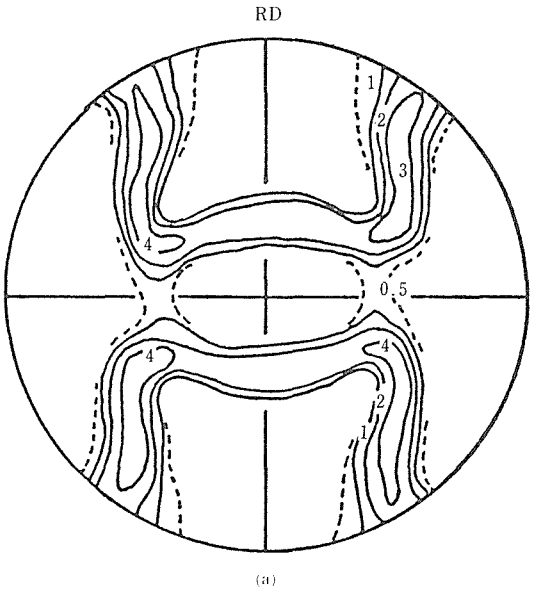
バリアント選択則を検証するには，次の条件を満たすデータが必要である。

(i)　変態前のγの方位が明らかであり，かつできるだけ分散が少ないこと。

(ii)　変態後の方位成分が特定できること。

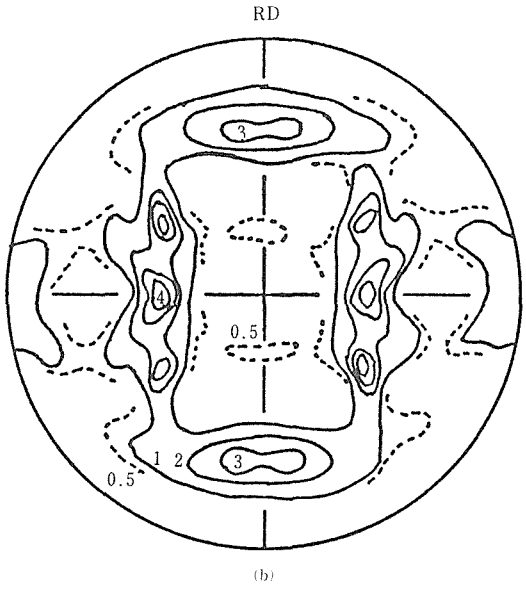
(iii)　変態が（圧延）加工中，または加工後のいずれに生じたかが明らかであること。

阿部らのデータは変態前に図3(a)のような純銅型の圧延集合組織が発達するため，十分γ相を温間圧延さ



せていること，また変態はすべて圧延後に生じるよう配慮している点で，上記三条件を満たしているものと考えられた。このうち(b)はマルテンサイトの生成条件が低温であることから，双晶を含むマルテンサイトのものである可能性が強く，それだけバリアント選択の要素が複雑であることが予想される。そこで転位型のマルテンサイトである(c)の場合について解析を試みた。

その結果[35,36]の要点を述べると次のようになる。まず図3(a)のγの集合組織に含まれる方位成分を推定し，全部で360個の方位を用いてその{001}極点の分布が図3(a)に近くなるようにする。それを試みたのが**図4**(a)のシミュレーション極点図である。これを{111}極点の分布に直して純銅型集合組織の{111}極点図(本報告には示さず)と比較しても，一致が大変良いことから，図4(a)はかなり実際に近い方位を表わしていると考えられる。次にこの方位を一つづつ変態させた後の方位を示したのが(b)，(c)，(d)であるが，ここではバリアントが全くランダムに選ばれると仮定している。出発点(a)は同一であるが，用いた方位関係によって得られる



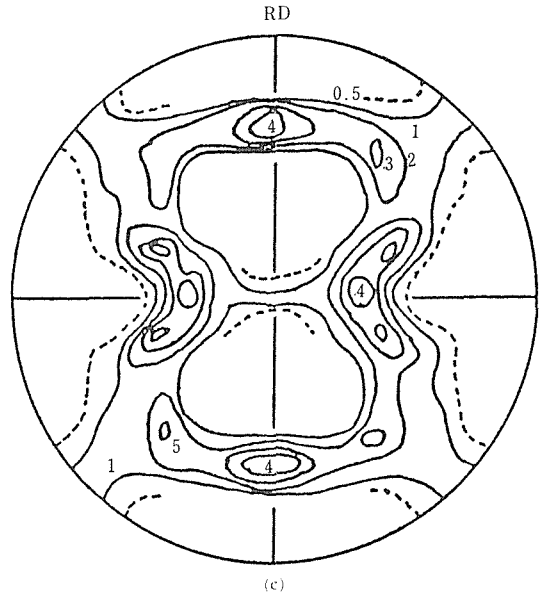


図3　Fe-Ni 合金の変態前後での集合組織の変化を示す{001}極点図(阿部らによる[41,49])

(a)：Fe-30.2% Ni 合金を150℃のγ域で97%圧延した純銅型圧延集合組織。Fe-25.7% Ni 合金もほぼ同様の集合組織が発達する。
(b)：(a)の試料を−196℃に冷却して生じた変態集合組織。
(c)：Fe-25.7% Ni を400℃で90%圧延後空冷で生じた変態集合組織。

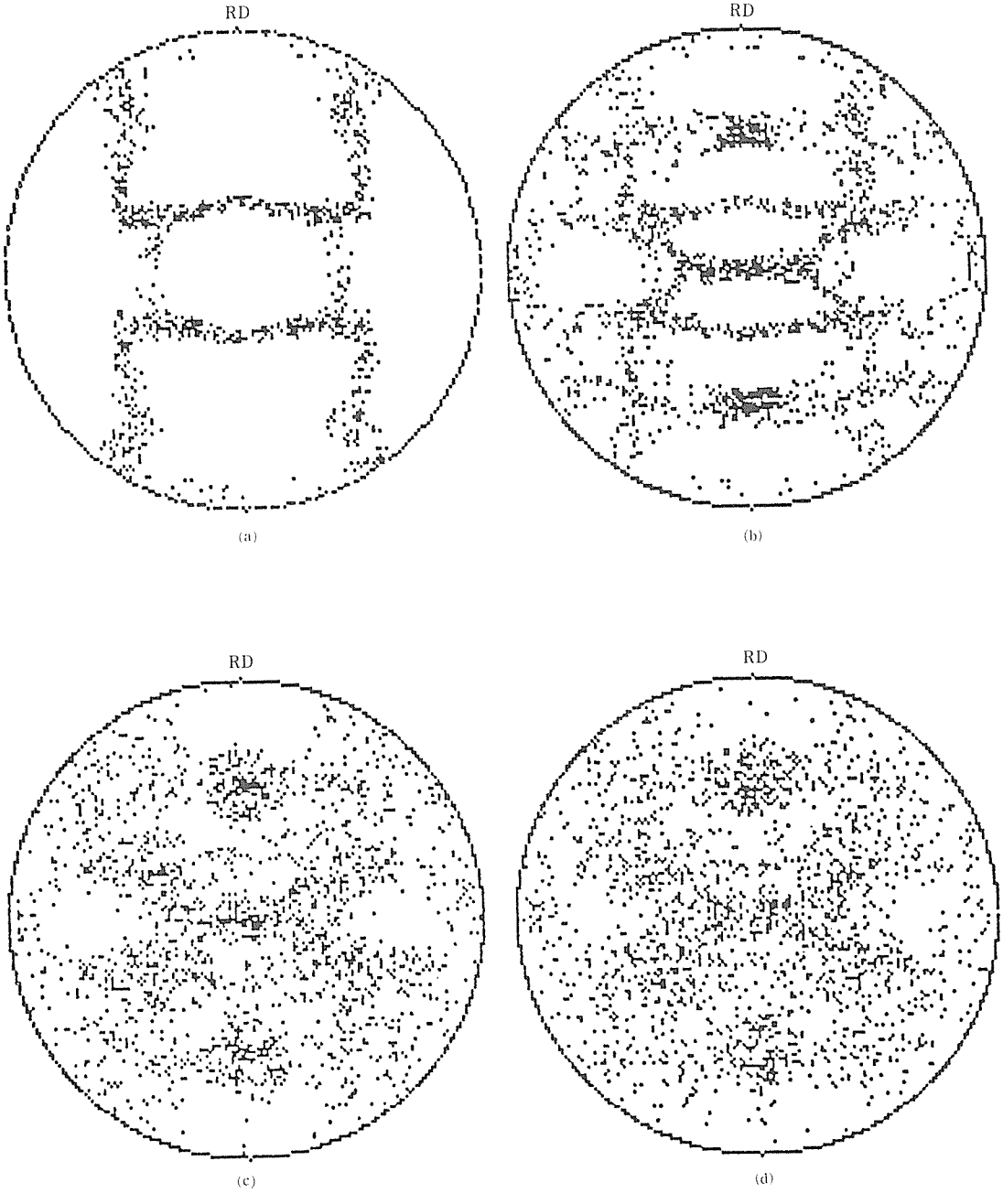


図4　計算機シミュレーションによる{001}極点図

(a)：変態前のγ相の極点

(b), (c), (d)：いずれもバリアント選択がランダムと考えた時の変態後のα相の極点。(b)はBain関係，(c)はN関係，(d)はK-S関係による。

αの方位分布が変わり，Bain(b)，N(c)，K-S(d)となるにつれ，分布が広がる。しかし方位成分という点では類似している。このことを直観的に理解するために用意したものが**図5**である。すなわち，立方方位のγの単結晶がαに変態した後，どのような方位になるかをBainとK-Sの方位関係で比較した図である。Bainのバリアントは3個であるが，その各々のまわりに11.1度はなれて8個のK-Sのバリアントが存在している。Bain関係を用いても，K-Sを用いるのと大差ない結果が得られる[36]のはこのためである。

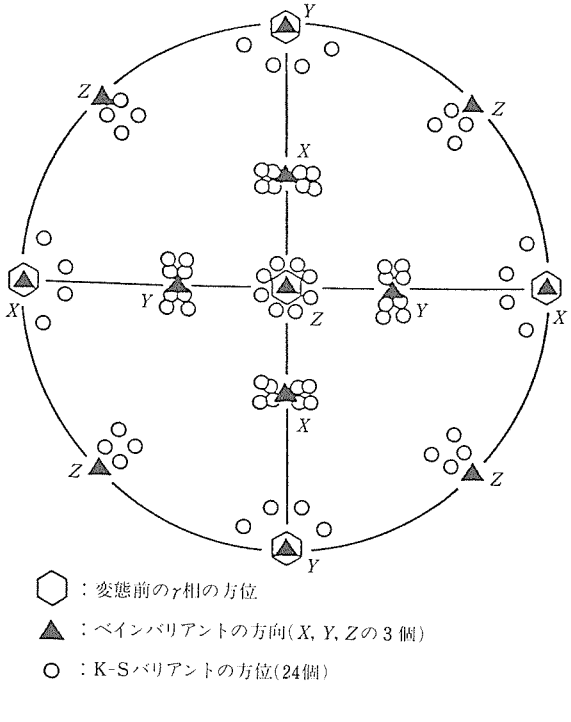


図5　立方方位のγ単結晶から変態で生じうるα相の方位を示す{001}極点図。(原図は古林による[35])

図4(b)を図3(c)と比較すると，実測される方位はバリアント選択がないという想定で求めた予想方位と比べ，限られた方位成分しか含んでいないことが明らかである。その点を解析すればバリアント選択の法則が明らかになるであろう。図4(b)の極点分布を**図6**のような方位の系列（A, B, C）に分けて考えてみると，図3(c)ではA系列の極点が欠落していることが了解されよう。3·2·1で述べたいくつかのモデルを用いて計算機シミュレーションを行い，図6に照らしてそのモデルの妥当性を分析した。

その結果の一部は前述したが，双晶せん断モデルと格子変形モデル以外は，図3(c)のような「8」の字型の{001}極点分布を得ることはできなかった[35,36]。**図7**は格子変形モデルによる計算極点図である。これら成功したモデルの特徴は，応力の向きによって結果が異なるという「応力の極性」を持つことである[36]。図7(a)は圧延中に作用する外力を適当な仮定にもとづいて計算に取り入れた場合であるが，実際(Fig.3(c))と合わない。(b)は圧延後の残留応力を仮定した計算で，この方が実測に近い[47]。阿部らの実験条件は圧延後の変態となっているが，従来変態集合組織の解析にこの応力の極性の効果を取り入れた例は存在しないので，これを手掛りとして，新しい変態集合組織の制御法の研究の指針が得られるという期待がある。また，この事実はマルテンサイト変態機構にも深くかかわっているため，バリアント選択の研究から変態機構の新たな理解に発展する可能性もある。これは集合組織研究の効用として残された有用な分野であろう。

3．2．3　集合組織測定にからむ問題点

以上のような解析を一般に行われているような{011}極点図によって行うとどうなるかを試してみた。

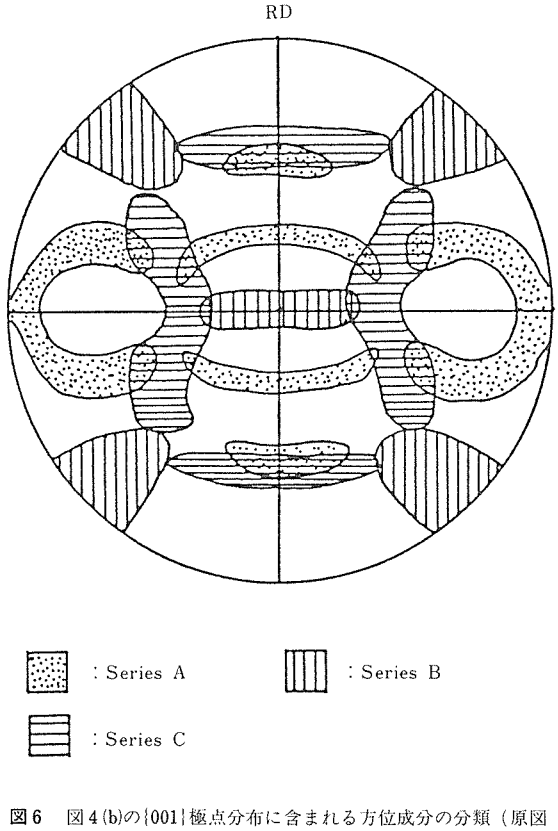


図6　図4(b)の{001}極点分布に含まれる方位成分の分類（原図は古林による[35]）

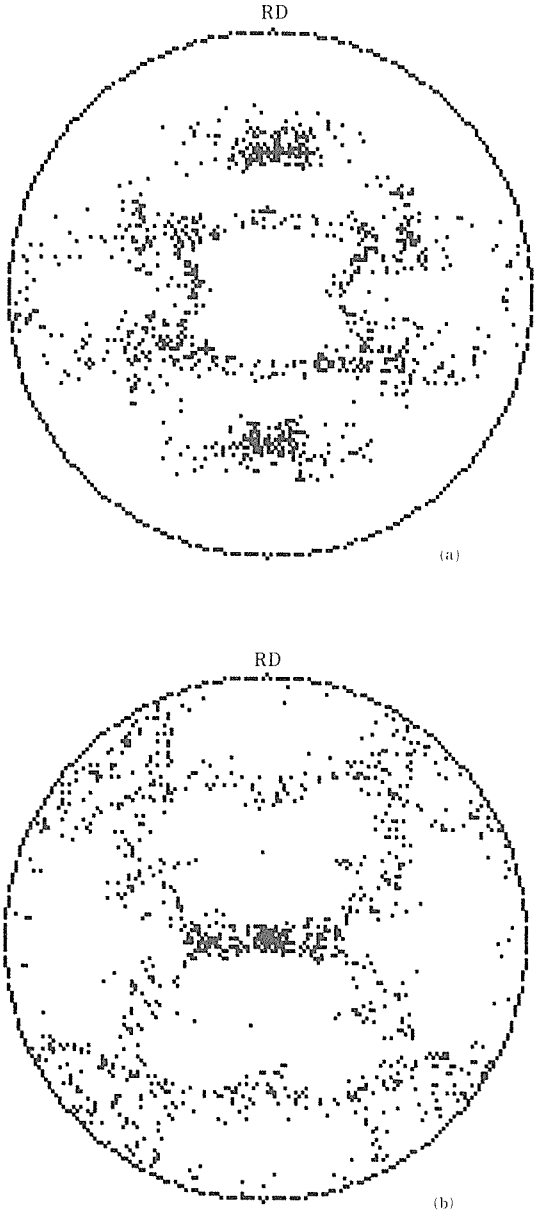


図7　格子変形モデルによりバリアントを選択させた計算機シミュレーション{001}極点図。(a)：圧延中の応力による選択，(b)：圧延後の残留応力による選択。

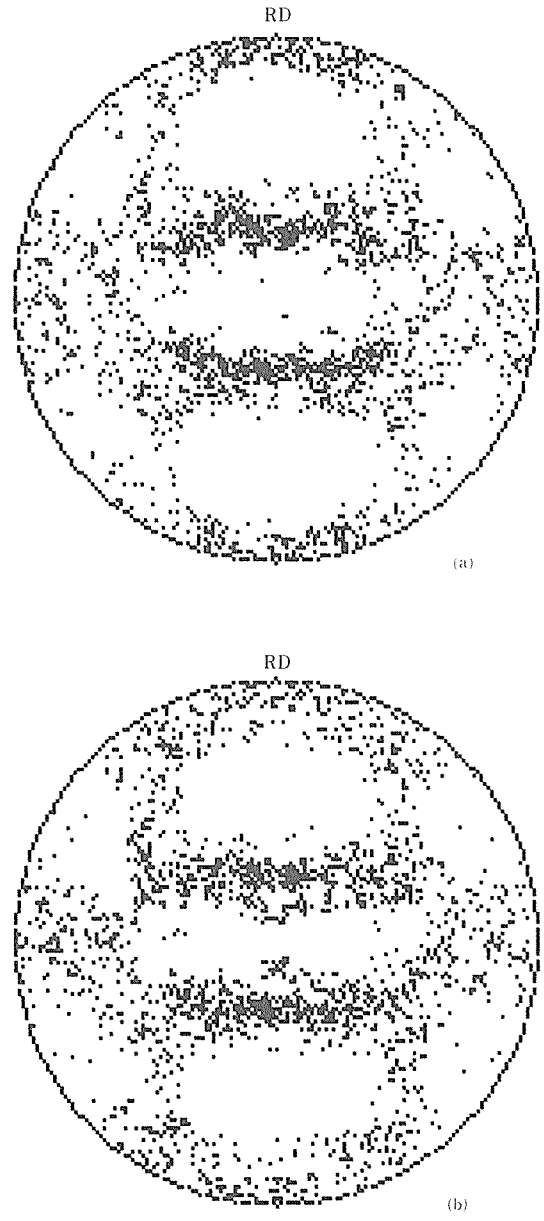


図8　格子変形モデルによるバリアント選択の有無が{011}極点分布に与える影響を示す計算機シミュレーション極点図。(a)バリアント選択有り（選択則は図7(b)と同一)。(b)バリアント選択なし（バリアントはランダムに選択）

図8は図7(b)と同一のバリアント選択が有る時と無い時で，{011} 極点の分布がどのように変化するかを示している。バリアントの選択の有無の判定は図4と7の{011}極点図では容易であるが，図8の{011}極点図では非常に難かしくなる。

次に，最近集合組織研究に広く用いられるようになった三次元表示（ODF）法はこの目的に適するであろうか。原理的には本来三次元的量である「方位」が二次元（極点図）に縮退しているので，ODF法が有利である。しかしODF法でも三次元空間内の多重性の扱いや，表示法に工夫をしないと新たなODF特有の問題が

生ずると思われる。この点では{001}極点図より有利であるとも言えないという結論となった。

3．3　応力下のマルテンサイト変態(II)
―― 熱弾性型変態の場合 ――

応力によるバリアントの選択現象は，形状記憶効果や変態擬弾性においても，それらの発現機構の本質をなしている。すなわち，これらの効果が現われるには，次のような方法でバリアントが選択されることが必要である。

(1) すべてのバリアントを含み記憶可能な状態にあるマルテンサイト（マルテンサイト変態に伴う歪を多種類のバリアントが微細結晶の形で生成することにより，それぞれの歪を打ち消し合って全体としては外形変化を生じないように自己調整された状態にあるマルテンサイト）に外力を加えることにより，特定方位のバリアントを生成させる(通常の一方向形状記憶)。

(2) 母相に外力を加えて応力誘起マルテンサイト変態により特定方位のバリアントを生成させる(Fe-Ni-チタン(Ti)-コバルト(Co)合金，Fe-マンガン(Mn)-シリコン(Si)合金などの(1)以外の一方向形状記憶)。

この場合，外力をA_s以上で加えると，応力下でのみ安定な応力誘起マルテンサイトが生成する(変態擬弾性)。

(3) 母相から冷却のみによる変態により，特定方位のバリアントを生成させる（二方向形状記憶)。

形状記憶効果や変態擬弾性はこれら特定方位のバリアントが，除荷したり加熱したときの逆変態の際に，形状変化を伴って母相に戻る現象であるといえる。

しかしながら，これらのバリアント選択現象におよぼす化学組成，熱処理，結晶粒径，結晶方位，応力センスなどの影響は十分に解明されていない。また(3)を起こさせるには，母相あるいはマルテンサイトのいずれかの状態で，(a)大きな変形を加える方法，(b)変形後その歪を拘束したまま比較的低温で加熱する方法とがある。また(c)母相中に析出物を作っておいて変形したときや，(d)(1)や(2)の形状記憶効果や変態擬弾性を繰り返し行うと現われることが知られている。この場合にも，バリアントの選択現象には変態時に応力が関与していることは明らかである。

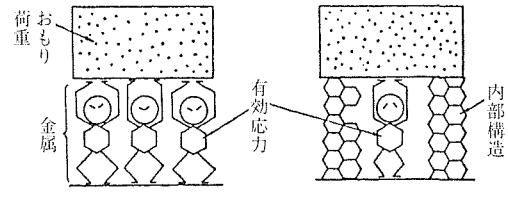
3．4　応力下の回復・再結晶

応力下の再結晶によって集合組織を変えようとした研究はほとんどない。それは前述のように再結晶の駆動力が歪（による転位エネルギー）が中心であり，応力のエネルギーや応力による粒界の易動度の変化があまり期待できそうもないからであろう。再結晶で優先方位が現れるのは，応力の効果よりはるかに大きな蓄積エネルギーの存在下であるからである。

筆者は以前，一次再結晶の途中で生成する双晶（再結晶双晶と呼ぶ）が応力の影響を受けてバリアントが変化するかどうかを調べた。室温以上では安定なγ相を持つFe-33%Ni合金の粗大結晶を低速度で圧縮変形し，動的再結晶粒中の双晶が応力の下での変形双晶の形成と同一の仕方で形成した証拠を見つけようとしたが成功しなかった。[14]こうした実験は条件設定を厳密に行わないと，たとえ現象として存在していても発見できないことが多いように思われる。

優先方位の制御という観点から離れてこの動的な応力下の回復・再結晶をみると，その大きな特徴として応力の大きさに応じた(再)結晶粒径に向って変化することが知られている。[21]この様子を模式的に表わしたのが**図9**である。重い荷重を加えておくと，最初はその外力がまともに材料内(の転位)に加わるが，次第に結晶粒の微細化という形で内部応力が高まり，外力が直接内部に有効応力として働く度合が減少する。この変化は内部応力と有効応力がほぼ等しく，外力の半分位になるまで続く。[48]このような，いわば金属の環境（温度と応力）への適応反応は，集合組織制御との関連性の有無にかかわらず，利用価値があるものと考えられる。[48]

再結晶双晶の成因については，従来の教科書のほとんどが採用している粒界エネルギー低下説はほぼあやまりであると言ってよい。[51,52]むしろ再結晶現象の一部と考えると説明しやすく，[52]今後の研究によって興味ある制御対象になる可能性がある。双晶についての現在の知見は著しく限られ，不可解な点も多い。例えば，積層欠陥エネルギー(SFE)と双晶の密度は関係があると信じられているが，SFEの高いはずの高純度Niの



(1) 高温加工のはじめ　　(2) 高温加工が進んだあと

図9　応力下での回復・再結晶(ゆるやかな高温加工)によって，金属内部で生じる外界(応力)への適応反応。[48]

再結晶で双晶がしばしば発生する。[51]最近の研究では，SFEの低い方が双晶が少ないというデータ[53]も得られているからである。

4 結　言

以上のような調査・検討の結果から，鋼を中心に金属の構造制御の新しい方法をさぐる研究として，今後取り組むべき分野を次のように提案した。

(1) バリアント選択性を利用して，集合組織を制御するためのマルテンサイト変態（または逆変態）の研究。

応力の効果を最も受けやすいマルテンサイト変態で，集合組織が変えられれば，現在の加工プロセスを少し変更するだけで，新しい特性を付与した構造材料を生みだすことが可能となる。

応力によるバリアントの選択現象は，形状記憶効果のミクロメカニズムの一部を構成している。この効果をさらに有効に発揮させるため，合金構造や析出状態などを調整して，内部応力や相安定性を最適化する新技術が，同様のアプローチから生れることも期待しうる。

(2) 整合歪を有する析出物を利用した制御の研究

内部応力を析出物によって変化させ，変態や回復・再結晶を間接的に制御する技術も有望である。析出相は体積比は小さいが，変態や再結晶を通じて大きな効果を及ぼし得る。従来から知られている微小析出物による再結晶集合組織の制御技術も，このような面から新しい見直しが必要である。換言すれば応力によって非拡散的に核生成を起こしてバリアント選択を優先させ，拡散支配現象によってそれを成長させるような技術である。

バリアント選択による集合組織制御というテーマは，一般に考えられているほど複雑怪奇な問題ではなく，極めて整然とした自然の摂理を正しく，適格にはあくする方法を見出すことによって，比較的容易に解決しうるものと推定される。

なお，本調査研究の結果を受けて，昭和61年度よりバリアント制御加工法に関する研究が開始され，

(i) Fe-Ni系マルテンサイト合金の温間圧延による変態集合組織の制御，

(ii) オーステナイト鋼の焼鈍双晶の密度やバリアントの制御，

の二つのサブテーマが取り上げられている。

本調査研究を行うに当たり，機能材料研究部梶原節夫氏の御意見を参考にさせていただいた。また日本鋼管㈱の稲垣裕輔氏と筑波大学の大塚和弘氏には，マルテンサイト変態のバリアント選択について討論をしていただいたことを付言し，感謝の意を表する。

参 考 文 献

1) 渡辺　敏，荒木　透，宮地博文：鉄と鋼55(1969)，797.
2) 鉄鋼基礎共研高温変形部会シンポジウムテキスト：「制御圧延技術の基礎とその展開」(1980／日本鉄鋼協会)，3.
3) 長嶋晋一編著：集合組織（1984)，117，253[丸善].
4) 古林英一：鉄と鋼63(1977)，460.
5) 上城太一ほか：日本金属学会誌36(1972)，33.
6) 阿部秀夫ほか：鉄と鋼，65(1979)，627.
7) 斎藤好弘ほか：鉄と鋼，72(1986)，799.
8) 古林英一：塑性と加工，27(1986)，1318.
9) 松尾宗次：鉄と鋼，70(1984)，2090.
10) 井口征夫：鉄と鋼，70(1984)，2033.
11) Rath, B. B. and Bernstein, I. M.:Met. Trans.,2(1971), 2972.
12) 渡辺忠雄：日本金属学会会報，22(1983)，95.
13) 古林英一：先端金属材料・加工技術調査委員会界面制御技術部会資料(1983.3.31).
14) 古林英一，中村森彦：鉄と鋼68(1982)，2507.
15) English, A. T. and Backofen, W. A.:Trans. TMS AIME 230 (1964), 396.
16) 古林英一：鉄と鋼56(1970)，734.
17) 田中智夫：金属学会セミナー「相変態と析出」(1980)，87.
18) Enomoto M. and Furubayashi,E.:Mat. Sci. Eng. 24(1976), 123.
19) Furubayashi,E.et al.:TRANS.ISIJ18(1978), 618.
20) 西山善次：マルテンサイト変態，基本編(1971)，[丸善].
21) 古林英一：鉄鋼基礎共研高温変形部会シンポジウムテキスト，「鉄鋼の高温変形挙動」(1979／日本鉄鋼協会)，37.
22) 稲垣裕輔：文献3)のp.197.
23) 佐藤彰一，加藤雅治：鉄と鋼，69(1983)，1531.
24) Nakada Y. et al.:Trans. ASM, 60(1967)，223.
25) Tanaka, Y. et al:Acta Met.,26(1978)，529.
26) Louthan, Jr.,M.R.:Trans. TMS AIME, 227(1963)，1166.
27) Tanaka, S. and Suzuki, T.:Acta Met.,22(1974)，265.
28) Hosford, W. F. and Agrawal, S.P.:Met. Trans.,6A(1975), 487.
29) Eto, T. et al.:Acta Met.,26(1978)，499.
30) Sulonen, M. S.:Acta Met.,12(1964)，749.
31) Gautier, E. et al.:Proc. 5th Int. Conf. Strength of Metals and Alloys, 2(1979)，867.
32) Kihara, S. et al.:Met. Trans.,11A(1980)，1019.
33) Hirabayashi, M.:J. Phys. Soc. Japan, 14(1959)，149.
34) Higo, Y. et al.:Acta Met.,22(1974)，313.
35) 古林英一：鉄と鋼，71(1985)，1155.
36) 古林英一：鉄と鋼，71(1985)，1359.
37) Patel, J. R. and Cohen, M.:Acta Met.,1(1953), 531.
38) Bokros, J. C. and Parker, E. R.:Acta Met.,11(1963)，1291.
39) Borik, F. and Richman, R. H.:Trans. TMS AIME, 239(1967), 675.
40) 久保寺治朗他：鉄と鋼，52(1966)，1171.
41) 阿部秀夫，伊藤邦夫：日本金属学会誌，31(1967)，1300.
42) Stone, G. and Thomas, G.:Met Trans.,5(1974)，2095.
43) 柚鳥登明，小川陸郎：鉄と鋼，65(1979)，1747.
44) Bogers, A. J. and Burgers, W. G.:Acta Met.,12(1964)，255.

45)Olsen G. H. and Jesser, W. A.:Acta Met.,19(1971), 1299.
46)Kato, M. and Mori,T.: Acta Met.,25(1977), 951.
47)Furubayashi, E. et al.:Trans. ISIJ, 27(1987), 513.
48)金材技研編：金属系新素材(1986), 275[日刊工業新聞].
49)阿部秀夫ほか：日本金属学会誌, 31(1967), 37.
50)古林英一：金属[アグネ](1985.4月号), 28.
51)Merklen, P. et al :Trans. JIM, 11(1970), 252.
52)Form, W. et al.: Metal Sci.,14(1980), 16.
53)信木稔ら：日本金属学会第101回講演大会(1987年10月)。

研 究 発 表

(誌上)

1)鋼の変態集合組織の計算機シミュレーション, 古林英一, 鉄と鋼71(1985), 1155.
2)Bainの関係による変態集合組織の解析, 古林英一, 鉄と鋼71(1985), 1359.
3)A Simple Model of Predicting Transformation Textures in Thermomechanically Processed Steels, Furubayashi E. Miyaji, H. and Nobuki, M.,Trans. ISIJ. 27(1987), 513.
4)モンテカルロシミュレーションによる鋼の変態集合組織, 古林英一, 金属 (1985－4)28[アグネ]。
5)バリアント選択と加工熱処理, 古林英一, 塑性と加工27 (1986－12), 1318.

レーザの金属加工への適用に関する調査研究

調査研究
溶接研究部
入江宏定，塚本　進，中村治方
強力材料研究部
浜野隆一
昭和59年度～昭和60年度

要　　約

安定な大主力レーザ発振器が実現するに従い，その高エネルギー密度特性，高集束性を利用した材料加工に関する研究，開発が盛んになってきた。本研究では文献調査及び1～10kWCO_2レーザ装置を用いた実験により，レーザによる材料加工の現状，問題点，可能性を調べ，今後設定すべき研究課題のための調査を行った。

レーザの特徴を活用した材料加工は，可能性の段階のものまで含めると非常に広範囲に亙っているが，大別すると，

1）深溶け込み特性を利用した精密溶接，溶断

2）急熱急冷とくに急冷効果を利用した，各種表面処理

3）微少加熱特性を利用した，微細加工

に分類できる。この内切断(1)，トリミング，スクライビング，マーキング(3)は既に広く実用化され，特殊な材料を対象としない限り，基礎的研究を行うべき問題点は少なく，実用上の加工ソフト，データの蓄積が重要となる。

溶接のように一部で実用化されている分野では，レーザ加工独自の現象に対する基礎研究が盛んであるが，今後もこの面での研究が必要であり，続けられると思われる。

一方レーザ加熱による高温からの急冷現象を利用した応用分野では，冷却速度が条件によっては異常に大きくなるため，熱非平衡論的な凝固と冷却が期待でき，素材表面に特性の異なる層の形成（表面改質）や局部的に組織の異なる新素材の創製などの可能性が指摘されており，今後の魅力的なレーザ応用分野と考えられる。

以上のような文献などで指摘されているレーザによる材料加工に関して，簡単な実験を試みた。その結果，それぞれの分野において，文献中で簡単なモデル実験により可能性が実証されたものについても，少しでも実用化を考慮した条件下では極めて多くの問題点が存在し，レーザの有する優れた特徴を活用した材料加工を実現するためには，加工における諸現象の解明を始めとした十分な基礎研究と豊富なデータの蓄積が今後不可欠であると思われる。

1　緒　　言

近年，CO_2及びＹＡＧレーザが安定した大出力を発振できるようになり，材料加工への適用が工業的に検討され始め，いくつかの分野では実用化が進行している。しかし今日検討されているレーザの応用分野は非常に広く，その多くは可能性が指摘されているのみで，実用化のための問題点の解決についての開発はもちろん，基礎的研究も不十分である。そこで本研究では，主としてCO_2レーザの金属材料（非金属材料との組合せを含む）加工への適応性および問題点を，文献及び実験により調査し，今後当研究所で進めるべき高密度エネルギー加工の研究課題についての Feasibility Study を行った。

2　文献調査

2．1　学術論文

種々の学術雑誌，国際会議のプロシーディングスに

掲載された文献を調査した[1~20] しかし研究分野は非常に広く，論文数も多数であるので，個々の内容について言及することは困難である。そこでレーザ，とくにCO_2レーザによる材料加工の研究の現状，問題点，可能性について総括したい。

レーザはコヒーレント光として，大出力を微少面積に集中させることが1つの大きな特徴であり，連続出力で，10^8～10^9W/cm^{2}の電力密度が得られるだけでなく，短時間の高エネルギーパルス出力(CO_2でミリ秒，YAGでマイクロ秒以下のオーダー)も可能である。このような高エネルギービームの利用は大部分熱源としての利用である。そして集中熱源としての利用分野を分類すると，

1）深溶け込み特性を利用した精密溶接，溶断
2）急熱急冷とくに急冷効果を利用した，各種表面処理
3）微少加熱特性を利用した，微細加工

に大別できる。個々の分野について調査結果をまとめる。

1）深溶け込み特性利用

精密溶接や溶断技術は，すでに電子ビーム溶接やガス溶断の分野で比較的基礎的な研究が行われてきており，それらとの現象の比較からのレーザ独自の問題点の研究，加工品質(欠陥防止)，加工ソフトに関するものが多い。就中レーザ切断ではすでに研究段階よりも実用化段階にあり，板金加工では，パンチプレスに多数置き変わって利用されている。この分野ではFRP等の難切断材の高速切断の可能性が検討されている。一方溶接分野では，とくに電子ビームと比較したものが多いが，レーザの材料への吸収効率の向上，溶融部から発生するプラズマとの相互作用によるレーザの減衰，ブローホール等の溶接欠陥の防止などの研究のほか，セラミックスなどレーザの利用が有利と考えられる材料の溶接研究も盛んである。実用化されたものは比較的少なく，シート金属の高速溶接などが報告されている。

2）急冷効果利用

集中熱源特性を利用した表面処理は，様々な材料，様々な目的を前提として非常に多くの研究が，とくにアメリカの研究機関において行われてきた。国内でも多くの研究が開始され始めた。この利用の特徴は，レーザ照射条件によっては，10^{11}K/sec にも達する冷却速度が得られる点にある。そしてそのメリットを要約して列挙すると，

イ）素材の熱による劣化を招くことなく，表面層など局部的に改質できる。
ロ）精密に制御された厚さ(深さ)を熱処理できる。
ハ）熱平衡理論からずれた組織が得られること，たとえば，非晶質層(ガラス状組織)，組成的過飽和組織がえられること。
ニ）凝固組織が微細なエピタキシャルなセル組織になり易く，かつ成分偏析の少ない均質なものになり易いこと。

が挙げられている。

次に具体的なレーザ照射過程を分類すると，

イ）素材を固体のまま処理する(焼入れなど)
ロ）一部溶融を伴い処理する(アニーリング，グレージング)
ハ）添加物を導入して処理する(合金化など)

しかしこれらの特性を実用化したものは非常にすくなく，研究目的で分類すると，

イ）耐摩耗性，耐エロージョン性の改善
ロ）耐食性の改善
ハ）半導体分野でのアニーリング(イオン注入後のアニーリング，溶融凝固による微細組織)
ニ）微細結晶粒材料の製造

などが考えられている。

あるいは上記の分類に入り難いが，レーザ照射時の衝撃効果を利用する研究もある。

3）微細加工

微細加工技術もレーザ応用で注目を集めている分野である。とくにエレクトロニクスにおける基板上での抵抗などの回路素子のトリミングによる形成は，大きなメリットのため広く利用されている。またアルミナ基板などの微細孔開けとスクライビング，製品の製造番号などの記入のためのマーキング技術も実用化されている。これらの分野では，レーザ光の偏光，集束技術，照射位置の制御技術が開発の中心となるもので，特殊な材料を対象としなければ，材料面での研究的要素は少ない。

その他レーザには材料加工のほかに種々の熱的利用が考えられているが本研究の目的ではないため，省略する。

2．2　特許調査

1972年(昭和47年)～1984年(同58年)途中までに公開された特許のうちレーザ加工に関するもの(国際分類B23K/00など)を調査した。**図1**に特許数の年次別集計を示す。図から明らかなように，特許数は1976年頃から増加をはじめ，1981年からは急速に増加した。特許の公開は通常出願して1.5年を要するため，レーザ

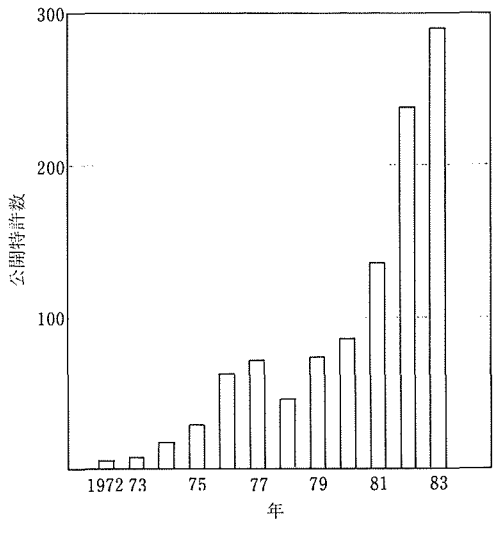


図1　レーザ加工の公開特許の年次別総計

の国内での本格的開発は1974～5年頃と見られる。出願人は，初期にはレーザメーカーがほとんどであり1983年においても，その優位は変わらないが，徐々にユーザの出願も増加している（ただしメーカーであっても利用部門からの出願も有り，厳密には分類できない）。今後はユーザ主導型に移行して行くとみられる。

過去4年間の特許を，内容で分類したものが**表1**である。発明箇所で見ると加工方法に関するものが圧倒的に多い（この分類では2カ所にまたがるものが若干有り合計件数が実際よりも多い）。レンズ，ミラー系の発明にはオプション（加工補助機器）に属するものと，ハードに属するものが混在するが，これを考慮にいれると，オプションに関するものも非常に多い。この結果，レーザ装置等ハードな部分の発明は少なく，加工ソフトに関するものが圧倒的に多い。一方発明分野をみると，いくつかの分野に跨る共通的なものが多いのは当然のことであるが，レーザ実用機の出荷台数の圧倒的数量を占める切断，スクライブ，その他（トリミング，マーキング）に関するものが非常に少ない。これらの分野では研究報告も少ない。このことは，これらの分野が比較的レーザを導入しやすく簡単に実用化でき，開発がノウハウの部類に属するものと考えられる。他方溶接には非常に多くの特許が出願されている。これは溶接分野にレーザの実用化の関心が集まっていると同時に開発すべき問題点が多数残されていると考えられる。また基礎研究の論文数が多い割合には，特許が少ないのが表面改質である。これは国内での開発研究が少ないことにもよるが，表面改質により達成されるべき材料の機能が十分把握できず，工業的価値が認識されるには程遠い状態にあると考えられる。しかし特許内容は基本的なものが多い。

2．3　アメリカでの調査

約1カ月訪米しレーザ加工の現状を調査した。訪問先は，レーザメーカー4社，大学4カ所，国立研究機関2カ所であり，主として溶接を中心とした金属加工を研究，開発している機関である。レーザメーカーは日本での大企業開発型と異なり，ベンチャービジネスとして出発した150人程度の会社が多い。それぞれ独自の発振器を開発し，現在ではメンテナンス及び取扱

表1　公開特許の目的別分類

分類 / 昭和年		発明箇所						発明分野								合計
		装置	レンズ系	オプション	加工方法	消耗材	その他	溶接	切断	孔開	スクライブ	焼入	表面改質	その他	共通	
55（1980）	件	2	9	19	55	1	0	22	8	9	1	2	4	4	36	86
	%	2	10	22	64	1	0	26	10	10	1	2	5	5	41	
56（1981）	件	1	17	22	91	6	1	55	29	10	5	5	3	6	25	138
	%	1	12	16	66	4	1	38	20	7	3	3	1	4	22	
57（1982）	件	8	31	44	139	11	11	73	23	14	6	7	5	20	90	238
	%	3	13	18	58	5	5	31	10	6	3	3	2	8	38	
58（1983）	件	17	53	64	141	17	5	107	35	17	6	2	11	17	95	290
	%	6	18	22	49	58	2	37	12	6	2	1	4	6	31	
合計	件	28	110	149	426	35	17	257	95	50	18	16	23	47	246	752
	%	4	14	19	56	5	2	34	13	7	2	2	3	6	33	

いが容易な装置としてのソフトの部分の開発に主力を置いている。一方日本でのハード部分の開発中心である大出力化は，過去に盛んであったが，大主力機の需要が少ないため開発は殆ど中止していた。従って薄板の溶接，切断を中心とした小型加工装置及びそのソフトに開発の力点があり，この用途にはレーザは既に工作機械として取扱われている。大学，国立研究機関における研究は，各々の機関ごとに特徴を有しているが，積極的にレーザ利用をアピールしているところでは，加工における基礎現象から加工材の品質まで幅広く取扱っていた。ほかでは数多くの加工熱源の1つとして取扱っていた。

3　加工実験による調査

本調査研究では，(株)東芝の協力を得て，10kW，5kW，1kWのCO_2レーザ装置を用いて，文献調査と平行して，レーザ加工の問題点として考えられているが，実際にはほとんどデータが報告されていない点を中心に，実験により加工現象を観察した。

個々の実験結果を記す前に，今日レーザ加工のパラメータの慣用的な使用法がないため，これについて簡単に記す。**図2**に示すようにレーザ発振器から発生したレーザビームはミラーシステムにより伝送され，加工部上部のベンダーミラーにより方向を転換され，集光レンズで集束されて試料に照射される。このとき溶融部の空気による汚染の防止，レーザ光を散乱するプラズマの除去，レンズの金属蒸気，スパッターからの保護を目的としたシールドガスは，ビーム軸方向にノズルから供給した（センターシールド)。プラズマ除去のため5kW以上ではHeを，5kW以下ではArガスを使用した。このときの主なパラメータはレーザパワーP，加工速度v，レーザ焦点と試料表面との関係である。一方レーザによる溶融幅を増加させるため，図2(b)に示すように，レンズから試料に至る間に1対の平面ミラーを配置し，1つのミラーを回転してビームを振動させた。このときのパラメータは上記のものに振動周波数fと振幅Aが加わる。

実験では，レーザによる溶融だけでなく，1部比較のため，同質の熱源である電子ビームによる実験も行った。

3．1　溶接実験

溶接実験では，10kW機によるステンレス鋼の溶接と，1kW機によるカラーステンレス鋼の変色に関する実験を行った。後者は切断の結果と同様であるので，後述しここでは省略する。レーザ出力8kW時の溶接結果を**写真1**に示す。溶込み深さは，速度1m/minで約10mmである。溶込み深さに対するパワー効率は，同じ径の電子ビーム溶接でのそれと比較して，1/2～1/2.5である。ビード幅は電子ビーム溶接部のそれよりも著しく広くなっており，レーザの吸収効率が低下しているよりも，大気圧下でのプラズマによるビームの減衰及びビームの穿孔作用の低下（金属蒸気噴出力低下による溶融金属の排除力の低下）などによると思われる。断面，とくにルート部において多量のブローホールの発生が認められた。断面での凝固線から判断すると，これは**図3**に示すように，センターシールドのガス流がルート部で溶融金属を圧迫し溶融金属が停滞し，ガスが閉じ込められたり，溶融金属の流動が不安定になるためと考えられる。従ってブローホールを防止するた

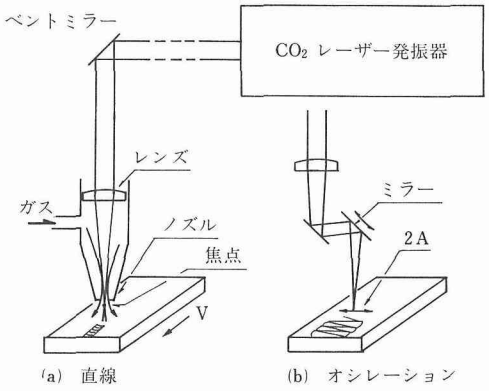


図2　レーザ加工パラメーター模式図

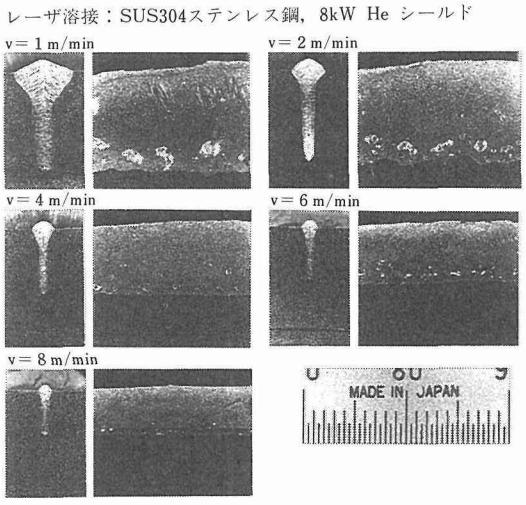


写真1　レーザ溶接結果

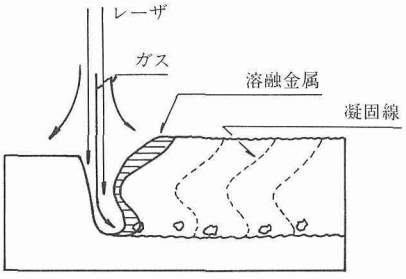


図3　レーザ溶接状態模式図

めには貫通溶接を行う，シールド方法を変える，溶接方向にビーム振動を行うことにより溶融金属の撹拌を行うなどの方法が考えられる。

3．2　切断実験

切断はとくにＳＰＣＣ鋼などの炭素鋼板で広く実用化されており，シート鋼板については重要な問題は少ないと言われている。そこで比較的切断品質の悪いステンレス鋼板(１mm厚)，熱影響を調べるためにカラーステンレス鋼板，及び有機材料の切断性を調べるためにビニール系のフィルムを貼ったカラーステンレス鋼をそれぞれ切断した。使用したCO_2レーザはシングルモードの１kW出力で切断ガスは酸素を使用した。結果を**写真２**に示す。SUS304鋼板の切断では切断は良好であるが，裏面にドロスが付着しやすく，この除去対策が利用上の問題となる。しかし他の熱切断に比べて格段に品質は良好である。カラーステンレス鋼板でも同様の切断品質が得られる。熱による周囲の変色は用いた濃い色(赤)の系統では著しい変色部は１mm程度である。他方ビニールフィルムを貼ったステンレスの切断は著しい困難をきたした。上記ステンレスと同じ条件では，広範囲に変色し，溶融部も裏面まで達せず幅広くなった。これは貼布したフィルムが燃焼し，高温ガスが形成されレーザビームが散乱されたためと思われる。このため低速切断を行った結果，ｖ＝1.2m/minで平行な切断が行われた。しかし表面には樹脂の残滓が付着し，裏面では大きなドロスが付着し良好な結果とは言えない。ＦＲＰなどの切断でも同様の結果が予想される。これらの切断では鋼板の切断面の品質が劣化しても燃焼防止の不活性ガスの使用が不可欠と思われる。

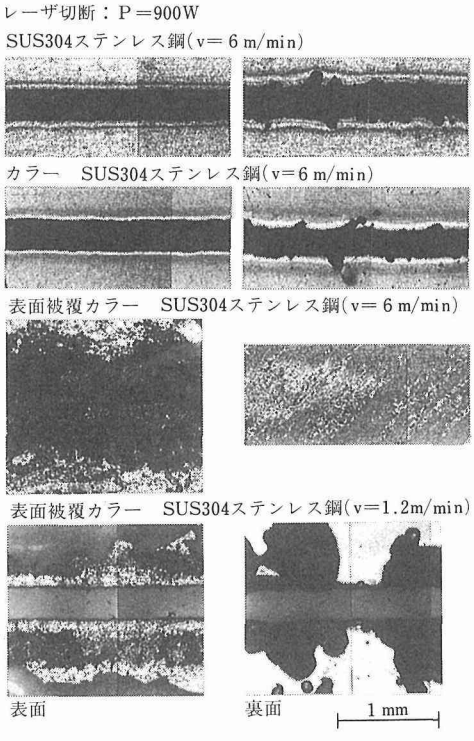


写真２　レーザ切断結果

3．3　溶融実験

表面改質などの基礎資料を得るため，５kW装置によりmelt-run方式での溶融実験を行った。レーザはＴＥM_{01}*で不安定共振器ミラーはＭ＝2.0である。実験ではビーム径と移動速度を広範囲に変化させたが，ビーム径は合金化実験を考慮して，上焦点とした。さらに速度20m/min以上は回転治具を使用した。表面はフライス仕上げのままである。

最初に溶融形状を分類する。**写真３**に示すように，キーホール型，ボウル型，矩形，矩形＋アンダーカットに分類できた。全体にボウル型，矩形断面の時は表面ビードも非常に滑らかである。照射条件と溶融部形状の関係を**図４**に示す。図のように．ビーム径0.5mm

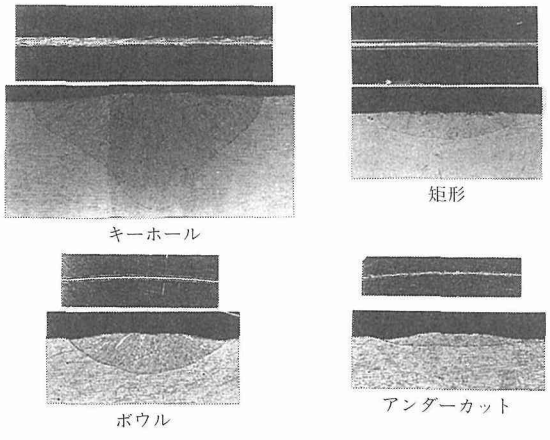


写真３　レーザ溶融断面形状分類

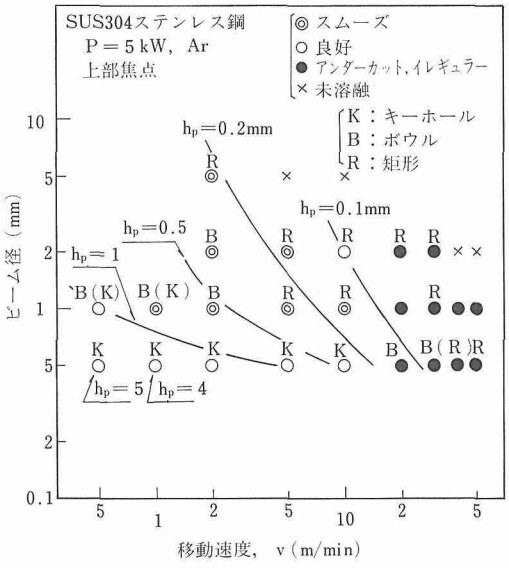


図 4　種々の溶融条件と溶融結果

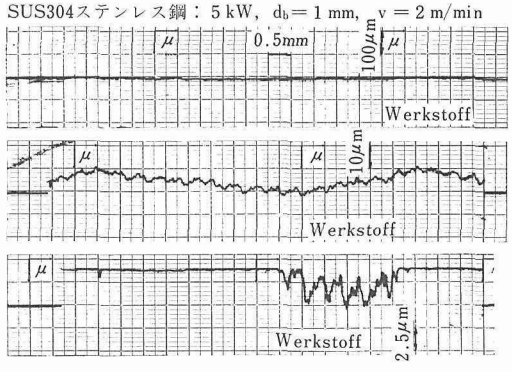


図 5　レーザ溶融部の表面粗さ

のとき，低速ではキーホール型であるが，高速になるほどボウル型，矩形へと移行する。径 1 mm にするとボウル型から矩形に移るが，高速ではアンダーカットを伴う。以上のようにエネルギー密度，入熱の減少に伴い，キーホール→ボウル→矩形→アンダーカットとなる。電子ビーム溶接での入熱と比較すると，矩形断面を得る条件では溶込み深さに対する入熱の効率は1/30～1/50と悪化し，この条件ではレーザ光は吸収されず，ほとんどが反射されると考えられる。

表面改質を前提としたとき，矩形で滑らかな表面が得られる条件が望ましい。これが達成されるのは最大移動速度10m/min 程度までである。このときの表面粗さを測定した 1 例が**図 5** である。図では感度を 3 段階に変化させた。ビードリップルに起因すると考えられる粗さ（最下段）は 3 μm程度と思われ非常に良好である。この他 7～10mm 周期で緩やかなうねり（10μm max)があった。これはビーム電力の脈動によるものと思われる。

この実験で得られた溶融凝固部の組織を調べた。結晶粒は，母材（熱影響部）の粒界がそのまま溶融部表面へと伸びた細長い形状になり，溶融ボンド部近傍では母材結晶粒と凝固部のそれとがほぼ 1 対 1 の関係を有する（1 つの母材結晶粒から複数の結晶粒が成長することもある)。表面に近付くに従い，周囲からの結晶粒が集まるため錯綜した結晶粒分布となる。

SUS304ステンレス鋼を溶接すると，凝固組織は一般に，冷却速度の大きいところでは，セル組織，冷却速度が低下するに従い，セルラーデンドライト，さらにデンドライトへと移行する。そしてこのとき初晶に δ フェライト相が晶出し，やがて γ 相の晶出も行われる。レーザ溶融では，冷却速度が大きいとき，γ 相のみが晶出するという報告もある。本実験で得られた凝固組織の 1 例を**写真 4** に示す。凝固組織は溶融部の場所ごとにことなるため，溶融部のほぼ中央で観

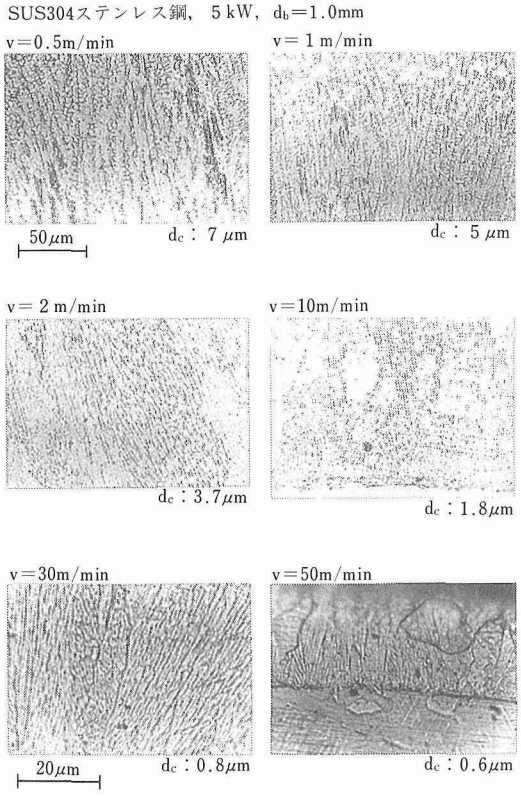


写真 4　レーザ溶融部断面のミクロ観察結果

察した。低速においてはネット状のδフェライトが晶出しているが，速度増加とともに細い線状や細切れとなり，非常な高速では光学顕微鏡でδ相を識別することは困難であったが，フェライトコンテントメーターではδ相の存在が確認され，melt-run では期待されたδ相の消失は実現されなかった。しかし凝固組織の大きさ d_c(セルまたはデンドライトの間隔)を測定すると，写真のように，冷却速度の増加とともに著しく微細化される。このようにレーザによる急冷により，凝固組織は微細化されるため，偏析の少ない均質な組織や過飽和組成の熱非平衡凝固が期待できる。

3．4　合金化実験

レーザによる表面改質技術の1つに，表面層を合金化して，異成分の層を形成する方法がある。この方法には2種類の考え方が可能である。第一は合金元素を添加し，母材部を十分に溶融し，かつ十分なミキシングを行って均質な合金層を形成する方法である。第二は添加材のみを主に溶融し，母材の混入をできるだけ避ける方法である（後者は合金化ではなく肉盛りやクラッディングなどと呼ばれることも多い)。本実験では両者を試みた。

予備実験により，主として2つの技術上の問題点が見いだされた。1つは添加材の供給方法であり，他はレーザ光の反射防止である。

添加材の供給法として**図6**に示す，3種類の方法を試みた。分析を容易にするため，母材に炭素鋼（SM50)，添加材に純 Ni を用いた。第一はメッキによる添加材層の形成，第二は粉末状の添加材の配置，第三はシート材を治具で抑えて使用した。レーザの吸収を高めるため，真空管に利用されているコロイド状のカーボンを塗布し乾燥したものをしばしば利用した。

さらに過去の文献では，ほとんどが直線状の溶融で比較的均質な合金層を得ているが，実用上は非常に問題があるため，ビーム振動による広帯域な溶融を行った。

溶融実験の結果の1例を**写真5**に示す。同じ Ni メッキを施した材料にCを塗布したときとしなかったときを比較すると，前者が母材まで十分に溶融できたのに対して後者では Ni 層を溶融できただけであり，C塗布はかなり吸収を向上させた。しかしC塗布により気孔が発生しやすくなった。他方，10～50μmの Ni 粉末を置いたとき，Niも母材も十分溶融することができた。これは粉末では空隙が十分ありレーザが内部まで進入し易いこと，粉末でのレーザの反射が乱反射となり内部へも反射するためと考えられる。また Ni シートを配置したときは，シート材と母材は熱的に独立しているため，混合は少なく，表面張力で塊となったNiが混入し大量に遍在する結果となった。

以上の結果，粉末を利用するとレーザの吸収も向上し母材との混合も良好になりうることが判明した。そ

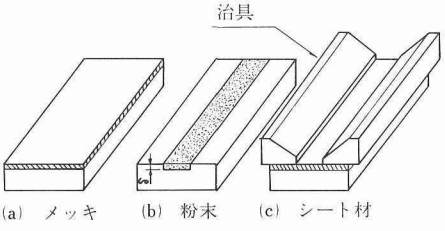


図6　合金元素添加方法

母材 SM50鋼，4.7kW，v=50cpm，f=10Hz，A=5 mm

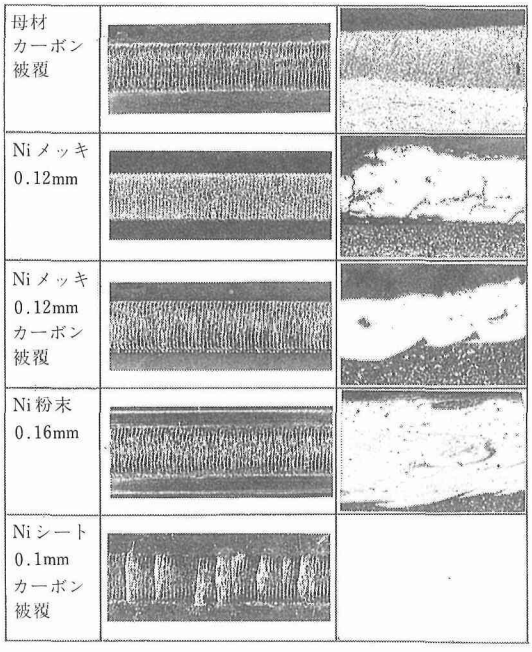


写真5　種々の添加法における溶融結果

SM50鋼＋Ni粉末0.16mm：P=4.7kW，v=12.5cm/min，A=5 mm

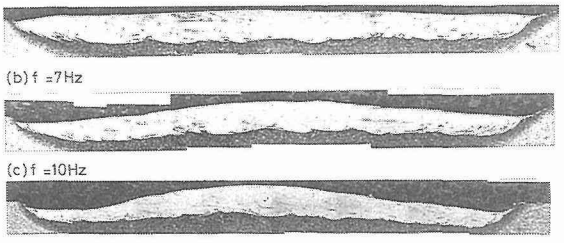


写真6　粉末添加法における添加結果

こでこれにより溶融条件と混合状態の関係を調べた。さらに同様の実験を電子ビームにより行い結果を比較した。最初にレーザ溶融による溶融断面を**写真6**に示す。写真では他の条件を一定にしビーム振動の周波数を変化させた結果である。周波数f＝5Hzでは層状のNiの偏在(黒い筋)が顕著に形成された。周波数を増加させるとかなり均一な分布が得られた。これを板厚方向にＥＰＭＡで線分析した結果が**図7**である。明らかにかなり均一なNi分布が得られた。

種々の条件でのＥＰＭＡでの分布結果を**表2**にまとめる。周波数が上昇するに従い(ＬＢ－1～3)偏在の程度が減少する。これは周波数の増加と共に，同一箇所での再溶融回数が増加するためと思われる。従って均質な合金層を得るためには繰り返し溶融することが望ましい。しかし溶融回数を増加させると，母材への入熱量が増加し，変形や熱影響部幅の増加をもたらし，レーザのメリットが相殺されることになる。従って粉末の供給方法やレーザの走査法などを今後十分検討する必要がある。

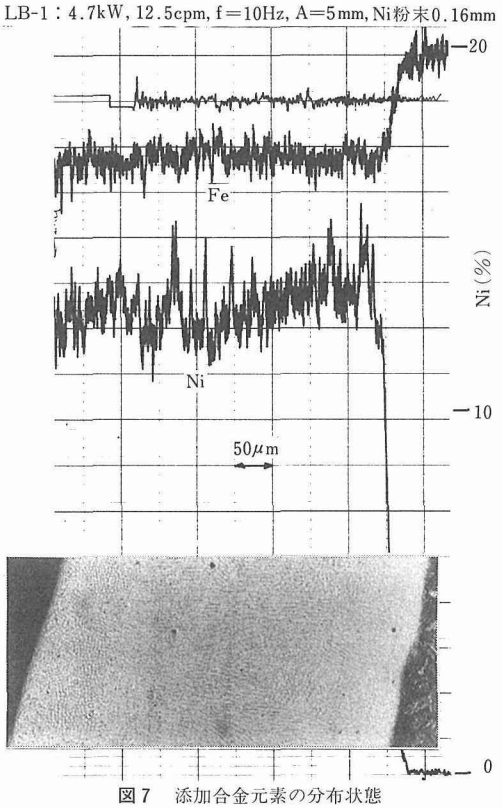


図7　添加合金元素の分布状態

次に電子ビームとの比較であるが，ほぼ同じ溶融形状の得られる条件下で電子ビーム溶融を行った(ＥＢ－1)結果，Ni粉末はほとんど混入しない。そこでNi量を約2倍にすると(ＥＢ－2)，ほぼ同程度の量が混入した。しかしＥＰＭＡの分析結果，**図8**のように層状の偏在が非常に大きい。電子ビーム溶融中の観察結果から，この原因を推定したのが**図9**である。電子ビームは真空中で作動し，電子ビームで加熱された粒子は高温になり蒸気を激しく発生する。噴出蒸気の反力(ジェット推進力)により粒子は激しく飛散する。また発生した金属蒸気は前方にある粒子が溶融部内に入るのを阻害し，溶融部前方では粒子が互いに接合し，フィルムを形成し，これがコイル状にかたまる。そして十分に大きくなった粒子塊が一気に溶融される。この結果電子ビームでのNiの混合量は少なく，分布も偏在しやすくなる。これを防止するためには，密着した固体(メッキ層など)を用いて試みる必要がある。

次に表面に添加材だけの層を形成させるいわゆる肉盛りについて検討した。上記の粉末法を幾層も重ねて行けば，当然望ましい層が形成されるが，入熱上好ましくない。そこでNiメッキ層を溶融した(表2，ＬＢ－4)。この結果かなり高濃度のNi層が形成されたが，母材の溶融を制御し，一定厚さの純Ni層に近い層を形成するのは非常に困難であった。そこで粉末法

表2　添加合金元素の分布状態分析結果

	P(kW)	v(cpm)	f(Hz)	A(mm)	δ(mm)	Ni(wt%)		
LB-1	4.7	12.5	10	5	0.16	14.0±1.0	13.5±0.5	13.1±0.8
LB-2	4.7	12.5	7	5	0.16	12.5±1.7	12.7±1.6	12.7±1.2
LB-3	4.7	12.5	5	5	0.16	11.3±2.8	12.7±1.2	12.6±0.7
LB-4	4.7	50	5	5	0.12*	46.2±1.6	46.2±0.3	44.4±2.4
LB-5	5.0	パルス 100Hz デューティ50%			0.40	75.1±3.7	71.8±2.9	70.0±2.8
EB-1	0.8	12.5	10	5	0.19	3.7±0.3	3.8±0.8	3.9±0.6
EB-2	0.8	12.5	10	5	0.30	11.3±1.7	10.7±1.6	16.4±6.5

Ni粉末；10～50μm，98.4wt%

＊Ni-メッキ

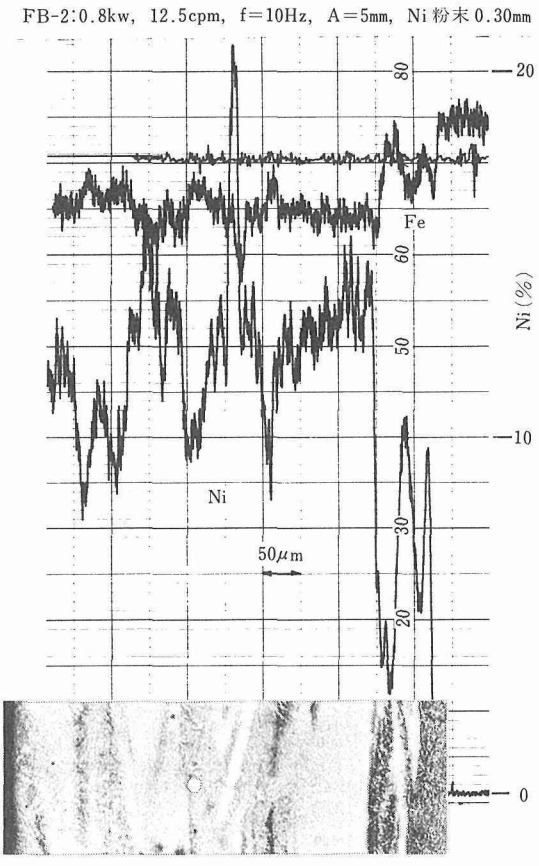


図8　電子ビーム溶融による合金元素添加結果

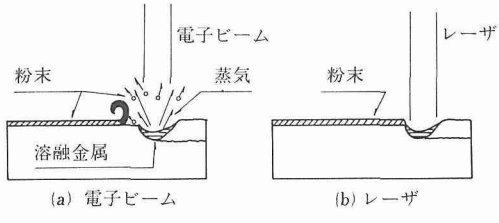


図9　レーザと電子ビーム溶融による合金元素の添加状態の比較

でパルスレーザにより瞬間的に粉末と母材を溶融凝固させ，混合をできるだけ抑えることを試みた。このときもNi粒子が飛散し易く，ビード形成はかなり困難であったが，表，ＬＢ－５の結果に示されるように，母材の混入の少ない層が得られた。本方法では，入熱量が非常に少ないため，レーザの特徴が発揮でき，好ましい方法の１つと考えられる。

4　結　　言

文献，実験を通じて，レーザによる材料加工の特徴，問題点，現状を調査した。レーザによる材料加工の分野は，可能性の段階のものまで含めると，非常に広範囲であり，必ずしも十分な調査ができたか否かも疑問である。しかし既に十分確立されたと思える従来材料の切断，トリミング，スクライビングなどを除けば，実用化に最も近い溶接を始めとした多くの分野で，問題点は非常に多く，基礎的研究は不十分である。とくにレーザの集中熱源特性を利用した急冷効果は，得られる結果が熱非平衡状態であるため予測が困難であり，換言すれば表面改質や新素材創製などに対して未知の魅力ある可能性を含んでいるが，この可能性を具体化するためには，実験で一部明らかになったように，非常に多くの問題点が残されており，この面での基礎研究――レーザ特性と材料との関係，レーザ加熱された材料の挙動など――を十分行い，ち密な解析と豊富なデータの蓄積が不可欠であると思われる。

謝　　辞

本研究において，実験を行う上で(株)東芝，生産技術研究所の多大のご協力をいただいた。ここに深甚の謝意を表したい。

参 考 文 献

1) Appleton, B. R., Sartwell, B., Peercy, P. S., Schaffer, R., and Osgood, R., : Mat. Sci. Eng. **20** (1985) 23-51.
2) Draper, C. W. : J. Metals No. **6** (1982). 24-32.
3) Draper, C. W., and Poate, J. M. : International Metal Review **30** (1985 85-107.
4) Bendek, J., Shachral, A. and Levin, L. : Optics and Laser Technology, No.**10** (1980) 247-253.
5) Chabal, Y. J., Rowe, J. E. and Christman, S. B. : J. Vac. Sci. Technol. **20** (1982) 763-769.
6) Gabriel, M. W., Preece, C. M. Staudinger, A. and Draper, C. W., : IEEE J. Quantum Electronics, **QE-17** (1981) 2000-2003.
7) Preece, C. M., and Draper, C. W. : Wear **67** (1981) 321-331.
8) Ayers, J. D. : Thin Salid Films, **84** (1981) 323-331.
9) Bergmann, H. W. and Mordike, B. L. : J. Mat. Sci. **16** (1981) 863-869.
10) Draper, C. W., Woods, R. E. and Meyer, L. S. : Corrosion -NACE, **36** (1980) 405.-468.
11) Tucker, T. R., Clauer, A. H. and McCall, J. L. : Microstructual Science, **10** (1982) 347-358.
12) Ayers, J. D. and Tucker, T. R. : Thin Solid Films, **73** (1980) 201-207.
13) Draper, C. W. and Sharma, S. P. : Thin Solid Films **84**

(1981) 333-340.
14) Sood, D. K. : Radiation Effects Letters **67** (1981) 13-18.
15) Pangborn, R. J. and Beaman, D. R. : J. Appl. Phys. **51** (1980) 5992-5993.
16) Chande, T. and Mazunder, J. : Appl. Phys. Lett, **41** (1982) 42-43.
17) Draper, C. W., Meyer, L. S., Buene, L., Jacobson, D. C. and Poate, J. M. : Appl. Surface Science **7** (1981) 276-280.
18) Jacobson, D. C., Augustyniak, W. M., Buece, J., Poate, J. M. and Draper, C. W. : IEEE Trans, Nucl. Sci. **NS-28** (1981) 1828-1830.
19) Moore, P. G. and McCafferty, E. : J. Electrochemical Soc., **128** (1981) 1391-1393.
20) Proceedings of Symposiums.
○ Rapid Solidification Processing : Claitor's Publishing Division (1978)
○ Application of Lasers in Materials Processing : ASM (1979)
○ Laser and Electron Beam Processing of Metals : Academic Press (1980)
○ Laser Application in Material Processing : Society of Photo Optical Instrumentation Engineers (1979)
○ Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Materials : North-Holland (1981)
○ Laser and Electron-Beam Interations with Solids : North-Holland (1982)
○ Rapedly Soldified Amorphous and Crystalline Alloys : North-Holland (1982)

海洋構造物用強力材料の現状と将来*

強力材料研究部
角田方衛，中沢興三，浜野隆一，堀部　進
丸山典夫，河部義邦
疲れ試験部
西島　敏
腐食防食研究部
藤井哲雄
溶接研究部
入江宏定

要　約

海洋開発用構造材料には耐食性，耐隙間腐食性，耐腐食疲労性，耐水素脆性，耐キャビテーションおよびサンドエロージョン性，耐摩耗性，耐低温脆性等が要求される。これまで海洋開発用構造材料として鉄鋼，セメント，アルミニウム合金，銅合金等が使用されてきたが，最近必要な機能が高度化し，それに対してチタン合金，複合材料，セラミックス等が登場してきた。

材料として成熟度の高い普通鋼，高張力鋼は特に大きな欠点は持っていない。最大の欠点である耐食性は防食技術により回避できる。一方，成熟度の低い，新しい材料は何らかの大きな欠点を持っている。しかしこれらの新しい材料は他の材料にない優れた特性を持っており，今後欠点を克服して特性を生かす方向に進むであろう。

2．において「海洋構造物用強力材料の現状」，3．において「海洋構造物の破壊の原因」，4．において「海洋構造物用材料に必要な特性と対策」について述べる。

1　はじめに

本報告は指定研究「海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究」に係って調査を行った結果をまとめたものである。

海洋開発は宇宙開発，エネルギー開発，バイオテクノロジーなどと同様にナショナルプロジェクトの一つとして位置づけられている。海洋開発用構造材料に要求される特性には，通常の構造材料に要求される特性，すなわち強度，靱性・延性，加工性，接合性以外に耐食性，耐すき間腐食性，耐腐食疲労性，耐水素脆性，耐キャビテーションおよびサンドエロージョン性，耐摩耗性，耐低温脆性，耐海生物付着性などがある。これまで海洋構造物用材料として鉄鋼，セメント以外にチタン合金，アルミニウム合金，銅合金などが使用されてきた。しかし，これらの材料だけでは海洋石油開発，海洋エネルギー開発等用構造物に必要な機能を高度化するには不十分であることがしだいに明らかになり，最近の新材料開発ラッシュと相まって複合材料，セラミックスなどにも海洋構造物用材料としての期待がかけられるようになってきた。

ある特性を有する材料が必要になった場合，ある材料が使用できるか，あるいは今使用できなくても必要な性能を開発できるかどうかは，その材料の成熟度によりある程度予測できる。

普通鋼，高張力鋼は成熟度の高い材料である。これらは安い価格で入手できて，これ以上研究投資しても現在以上に安くすることは極めて困難である。また今持っている特性以上の特性を開発するのも容易ではない。これらの材料を海洋という産業分野に適用する際，既存の特性で間に合えば問題はないが，これに対してより高度な特性を必要とする場合，例えば高い耐食性を必要とする場合，電気防食，表面被覆などの技術による解決を選択した方が得策である。

一方，複合材料やセラミックスのような成熟度の低

＊指定研究「海洋構造物用強力材料の疲れ特性向上に関する研究」（昭和60～62年度）に係る技術報告。

い材料の特徴は現在持っている特性より高い特性あるいは別の特性が開発される可能性があることである。しかし可能性があるということと実用化されることの間には隔たりがあり，その過程に対して莫大な費用と時間がかゝるのが普通である。例えば構造材料としてのSiC，Si_3N_4などのセラミックスの実用化のテンポは当初予想されたよりかなり遅れている。

表1 材料特性の比較

	鉄鋼(高張力鋼)	チタン合金	高分子材料	セラミックス	複合材料(FRP)
成熟度	◎	△	○	△	△
強度	○	○	×	△	○
ヤング率	○	△	×	◎	△
比強度	△	○	○	○	◎
延性	◎	○	△	×	△
加工性	○	△	◎	×	△
高温強度	○	△	×	◎	×
耐食性	△	◎	○	◎	○
力学特性のバラツキ(均質性)	○	△	△	×	△
量産性	◎	△	○	×	×
リサイクル	◎	○	×	×	×
コスト	◎	×	○	×	×

表1は代表的構造材料の種々の特性を定性的に比較したものである。◎，○，△，×の順にその特性が優位にあることを示している。この表によると鉄鋼には特に大きな欠点はなく，全般的に優れた材料であることが分る。それに比べて他の材料は何らかの大きな欠点を持っている。特にセラミックスおよび複合材料は現状では欠点の多すぎる材料であることは一目瞭然である。しかし，これらの材料は他の材料にない優れた特性を持っており，それを生かすための開発研究が進められている。高分子系の複合材料は耐食性のある軽量高比強度材料であり，将来の海洋構造物用材料として期待できる。

2．海洋構造物用強力材料の現状

2．1 鉄鋼材料

船舶には引張強さ36kgf/mm²までのTMCP（熱加工制御法）鋼などが使用されており，技術的にはTMCPによる100 kgf/mm²級までの鋼の製造は可能である[1,2]しかし，通常の船舶には45 kgf/mm²をこえる高張力鋼を使用するメリットは少ないと言われている。

TMCP高張力鋼は従来の鋼板に比べて炭素当量が低いために大入熱溶接による熱影響部の靱性が良いので，氷海域などで使用する寒冷海洋構造物用高張力鋼として期待されている。

石油掘削装置，深海潜水船，係留索などの海洋構造物においては，安定性，作業空間の確保，あるいは構造上から高比強度材が指向される。その結果，これらの海洋構造物には50～100 kgf/mm²級の鋼が使用されている。

甲板昇降式石油掘削装置のラック，ブレースなどにはHT80鋼が使用されている。「しんかい2000」の耐圧殻には100 kgf/mm²級の強力鋼が使用されている。現在ナショナルプロジェクトとして開発が進められている海底マンガン団塊採鉱システムの揚鉱管には105 kgf/mm²級の強力鋼管を使用する計画になっている。

係留系にはチェーン，ワイヤロープ，テンションレグなどがあり，高比強度鋼が使用される。チェーン用として95 kgf/mm²級丸鋼が，テンションレグ用として95 kgf/mm²級3.5%Ni-Cr-Mo-V鋼が使用されたことがある。また，ワイヤーロープは160～180 kgf/mm²の鋼線をより合せたものである[6]海洋構造物用高張力鋼および強力鋼の例を**表2**に示す。

2．2 チタン合金

チタンおよびチタン合金の引張性質を**表3**[7]に示す。チタン合金は鉄鋼に比べて金属学的に単純な材料であり，組織的にはhcpのα型，bccのβ型，それに$\alpha+\beta$型の3種類に大別できる。α型は強度はそれほど高くないが，靱性，耐食性が優れている。β型は高強度で加工性に優れている。代表的チタン合金は約20年前に開発された$\alpha+\beta$型のTi-6Al-4Vで，汎用性のある合金であり，これを越えるものは開発されていない。

チタン合金は深海潜水船，海水淡水化プラント用熱交換器などに使用されているが，値段が鉄鋼に比べて桁違いに高いので，使用量は決して多くはない。しかし，チタン合金は海水に対して優れた腐食特性を有し，軽量高比強度であることから海底石油堀削装置，海洋温度差発電装置などへの適用が期待されている。

深海潜水船耐圧殻用材料の例を**表4**[8]に示す。

現在海洋科学技術センターで開発を進めている6500 m潜水調査船耐圧殻用材料はTi-6Al-4V(ELI)，そして外殻の骨組用材料は純チタンおよびチタン合金である。

2．3 アルミニウム合金

船舶・海洋構造物用として引張強さが30 kgf/mm²前後のアルミニウム合金が使われている。軽量で，耐食性がよいので漁船などの船舶，水門，いけす枠などに使用されている。海洋構造物としては海中油田堀削リグ上のヘリコプター発着台，潜水船の耐圧殻（表4参照）に使用される程度である。

2．4 セラミックス

代表的セラミックスであるSi_3N_4，SiC，ZrO_2，お

表2　船舶・海洋構造物用高張力鋼及び強力鋼の例

鋼種	化学成分（%）														機械的性質			衝撃値 vE kgf·m	文献
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Al	B	Ceg	降伏点 (kgf/mm²)	引張強さ (kgf/mm²)	伸び (%)		
50kgf/mm² 級（TMCP）	0.10	0.36	1.45	0.012	0.003	0.01	0.02	—	—	Tr	—	0.061 (Sol.)	—	0.344	38.2	52.1	22	34.1 (−20℃)	2)
100 kgf/mm² 級（TMCP）	0.11	0.22	0.90	0.004	0.0006	0.23	2.32	0.58	0.53	0.043	0.012	0.077	0.0013	0.579	104	107	23	18 (−60℃)	1)
HT80	0.11	0.19	1.01	0.003	0.002	0.24	0.77	0.68	0.44	—	—	—	—		81.3	85.2	32		3)
長尺4種チェーン	0.22	0.27	1.35	0.023	0.004		0.73	0.97	0.48	—	0.028	0.032	—		94.1	97.4	17.6		4)
10Ni-8Co	0.11	0.15	0.17	0.006	0.002	—	9.54	2.00	0.85	—	—		Co 8.72		129.4	137.5	20.0	15.0 (−80℃)	5)

表3　チタン及びチタン合金の引張性質[7)]

	合金名（組成%）	熱処理	引張性質（室温） 引張強さ kgf/mm²	耐力 kgf/mm²	伸び%	備考	溶接性
α型 near α	CP チタン JIS 1 種（O＜0.15）	加工材	28～42	>17	>27	数値の幅は不純分と加工度	有
	〃 JIS 2 種（O＜0.20）	〃	35～52	>22	>23		有
	〃 JIS 3 種（O＜0.30）	〃	49～63	>35	>18		有
	Ti-Pd Pd(0.12～0.25)	焼鈍	43	32	26	耐食性良	有
	Ti-5 Ta	焼鈍	40	30	6	耐食性良	有
	5-2.5(5Al-2.5Sn)	〃	87	83	18	α型の初期開発	有
	5-2.5ELI	〃	78	65	20		有
	8-1-1(8Al-1V-1Mo)	〃	112	105	15	高強度	
	6-2-4-2-S(6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si)	〃	91	—	15	耐熱・耐クリープ	
	IM1685(6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si)	〃	108	90	12	〃 〃	
α＋β型	6-4(6Al-4V)	焼鈍	101	93	14	汎用性大	有
	〃	時効	119	113	10		
	6-4ELI	焼鈍	91	84	15	極低温靱性	有
	6-2-4-6(6Al-2Sn-4Zr-6Mo)	時効	129	120	10	高温強度大，焼入性	
	6-6-2(6Al-6V-2Sn)	〃	130	119	10	〃	
	IM1679(11Sn-5Zr-2.5Al-1Mo-0.25Si)	〃	130	116	11	高温特性良	
β型	13V-11Cr-3Al	時効	130	125	8	初期の開発	
	βIII(11.5Mo-4.5Sn-6Zr)	〃	141	134	11	加工性良・強力	有
	βC(4Mo-8V-6Cr-3Al-4Zr)	〃	147	140	7	〃 〃	
	10V-2Fe-3Al	〃	125	118	8	〃 〃	
	8Mo-8V-2Fe-3Al	〃	133	126	8	〃 〃	
	15-5(15Mo-5Zr)	〃	160		7.5	〃 耐食性（要ω注意）	有
	15-5-3(15Mo-5Zr-3Al)	〃	150	147	14	加工性良・強力	

表4 潜水船の耐圧殻に使われる主な材料の例[8]

材料の種類		密度 (g/cm³)	0.2%耐力 (kgf/mm²)	引張強さ (kgf/mm²)	ヤング率 (kgf/mm²)	比強度 (耐力/密度)	使用例
超高張力鋼	HY-100	7.85	≧70	—	2.1×10^4	8.9	ALVIN(建造時)の耐圧殻
	HY-140	7.85	≧91	—	2.1×10^4	11.6	DSRVの耐圧殻
	NS 90	7.85	≧90	約100	2.1×10^4	11.5	しんかい2000の耐圧殻
	10Ni-8Co	7.85	≧120	約130	2.1×10^4	15.3	——
	18Ni-Maraging	8.04	≧140	≧148	1.9×10^4	17.4	Deep Questの耐圧殻
チタンおよびチタン合金	Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo	4.49	70	80	1.20×10^4	15.6	ALVINの耐圧殻
	Ti-6Al-4V(焼鈍)	4.43	≧84	≧91	1.15×10^4	19.0	ALVINの浮力球, DSRVの外殻骨組
	Ti-6Al-4V(焼鈍ELI)	4.43	81	88	1.15×10^4	18.3	しんかい2000の耐圧容器
アルミ合金	7079-T6	2.74	47.8	54.8	0.7×10^4	17.4	ALUMINAUTの耐圧殻

表5 開発セラミックスの基本特性(常圧焼結)[10]

材質		比重	ヤング率 ($\times10^4$kgf/mm²)	熱膨張係数 (RT~800℃, $\times10^{-6}$/℃)	熱伝導率 (cal/(cm·s·℃))	耐熱衝撃性 (ΔT, ℃)	抗折強度 (kgf/mm²)	ヴィッカース硬度 (kg/mm²)
Si_3N_4 (SN-601)		3.16	2.9~3.1	3.1	0.03	480	50~60	1,400~1,600
SiC (SC-901)		3.10	4.1~4.3	4.3	0.15	300	40~50	2,200~2,400
ZrO_2 (Z-403)		5.95	2.4~2.6	8.9	0.006	200	70~80	1,400~1,600
Al_2O_3	80%-Al_2O_3 (A-380)	3.37	2.0~2.2	7.5	0.04	150	27	800~1,000
	92%-Al_2O_3 (A-392)	3.62	2.9~3.1	7.7	0.04	150	37	1,300~1,500
	99.7%-Al_2O_3 (A-3997)	3.92	3.9~4.1	8.1	0.08	150	30	1,500~1,700

表6 各種材料の破壊靱性[11]

材料	種類		K_{IC}(MPam$^{1/2}$)
ガラス	けい酸塩ガラス		0.7~1.0
	ホウ酸塩ガラス		0.3~0.9
	コンクリート		0.2~1.5
	耐火レンガ		0.5~2.0
セラミックス	スピネル		0.5~2.0
	Al_2O_3		1.0~1.8
	SiC		3~5
	Si_3N_4		1~5
	安定化ZrO_2		5~9
FRC	SiC/LAS	V_f 50	25
	C/LAS	V_f 35	10
FRM	B/1100Al合金	V_f 48	31
	B/6061/Al合金	V_f 48	50
	B/Ti	V_f 50	81
	C/Ai	V_f 28	26
金属	アルミニウム合金		40
	鋼		40~80
	TRIP鋼		200

およびAl_2O_3の基本物性を**表5**[10]に示す。セラミックスは高温強度など他の材料にない優れた特性を持っているが，靱性が低いので使用する際用途に制約を受ける。各種材料の破壊靱性を**表6**[11]に示す。耐食性，耐摩耗性がよいので，海水系ポンプ，バルブなどへの適用が期待される。SiCは熱伝導率が鋼より高いので海水系熱交換器への適用が試みられている。一般にSiCのように原子比が1：1の単純な格子構造を持つ材料は高い伝熱性を有する。[10] ZrO_2はセラミックスの中で最高の靱性を有し，熱膨張係数は鉄鋼のそれに近く，そして熱伝導率は極めて小さいので，鉄鋼あるいはその他の金属材料と複合複素材にすることにより断熱性を必要とする構造部材としての用途が考えられる。

セラミックスの短所を補い，優れた機能を生かすための金属との接合に関する研究開発が活発化している。[12]

2．5 複合材料

複合材料は補強材と母相から構成されており，高比

表7　代表的繊維の特性[13]

種類	繊維の物質，製法	引張強さ S (kg/mm²)	弾性係数 $E\times10^3$ (kg/mm²)	密融点 T_M (℃)	密　度 ρ (g/cm²)	$S/\rho\times10^3$ (m)	$E/\rho\times10^6$ (m)	直径の例 (μm)
連続繊維	Al_2O_3, M→W	210～240	17.5～25	2040	3.2～4.0	～60	～ 5.5	10～250
	SiC(Nicalon*)	200～350	20		2.8	～110	7	5～ 10
	Graphite HS	270	25	3650	1.75	150	14	7 } tow:
	Graphite HM	200	40	3650	1.95	100	20	7 } 10^4本の束
	E glass, M→W	250	7.4	—	2.54	100	3	(4)～ 12
	S glass, M→W	410	8	—	2.5	160	3	〃
	Keviar 49**	280	13	—	1.45	190	9	～ 12
	W. D	410	41	3400	19.2	20	2	～10, 150～250
	耐熱鋼, D	410	18	1350	7.9	50	2	50～100
	Be, D	130	25	1280	1.8	70	14	100～250
	Ti, D	170	13.5	1800	4.5	40	3	
心線入り(***)	B. CVD	340	40	2300	2.6	130	15	100～150
	SiC-coated B, CVD	310	40	2690	2.7	115	15	100～150
	SiC, CVD	270	40	2690	3.5	80	11	100
	B_4C, CVD	240	40	2450	2.7	90	15	70～100
	C単繊維, CVD	200	15	3650	1.9	105	8	70
〃	C繊維心上にB, CVD	240		2300	2.2	110		100
ウィスカー	Al_2O_3	2100	43	2040	3.96	530	11	3～ 10
	BeO	1300	35	2570	2.85	457	12	10～ 30
	B_4C	1400	49	2450	2.52	555	19	
	SiC	2100	49	2690	3.18	660	15	1～ 3
	Si_3N_4	1400	38.5	1900	3.18	440	12	
	C	2000	71.5	3650	1.66	1200	43	
	Cr	900	25	1890	7.20	125	3.5	
	Cu	300	12.5	1083	8.92	34	1.4	
	Fe	1300	20	1540	7.83	166	2.6	
	Ni	390	22	1455	8.98	434	2.5	

注1）　〔製法〕M→W：溶体からの線引き，ＣＶＤ：化学気相折出，Ｄ：線引き

注2）　＊日本カーボン製

＊＊Du Pont社製

＊＊＊直径約13μmのW線上に繊維を構成させたもの

強度，高比弾性率を特徴とする。母相にはプラスチック，金属，セラミックスが使われ，それぞれＦＲＰ，ＦＲＭ，ＦＲＣと呼ばれる。代表的繊維を**表7**[13]に示す。ケブラーは有機繊維（アラミド）であるために比強度，耐食性がよく，係留系に使用される。ただし紫外線による劣化には注意を要する。[11]

ＦＲＰ製のボートや漁船がある。プラスチックがガラス繊維，炭素繊維などで強化されている。繊維には織物，連続繊維，あるいは短繊維がある。母相にはポリエステル，エポキシ，ポリイミドなどの樹脂が使われる。前述の6500m潜水調査船の外殻構造の外皮はＦＲＰである。また海洋科学技術センターの波力発電装置の実海域実験における送電ケーブルには軽量で，耐食性があるということでＦＲＰ鎧装線が使用されている。[14]連続繊維系ＦＲＰは軽量，高比強度，耐食，耐疲労破壊，耐エロージョンなどを必要とする海洋構造物用材料，例えば波力発電のタービンブレード，海洋温度差発電の取水管材料として期待されている。[15]

ＦＲＭは炭素繊維強化Al，SiC繊維強化Tiなど多数の繊維と母相の組合せの材料が研究されているが，繊維と母相間の接着あるいは反応などに問題点が多く，ＦＲＰに比べて研究開発は遅れている。現在のところ，ＦＲＭは航空・宇宙分野での適用が本命であり，海洋構造物用材料としてあまり期待されていない。

ＦＲＣは成熟度の低い材料であるが，耐摩耗性，耐食性，耐熱性をかね備えた材料であり，将来海洋開発に関連した機能的構造材料として有望である。

3　海洋構造物の破壊の原因

物が破壊する過程はき裂発生およびき裂伝播に分けることができる。海洋構造物においてき裂が発生する原因として次のものが考えられる。

(a)　応力集中部◆海洋構造物には1分間に5～10回の波の周期に対応する繰返し応力，および台風，潮流の変化など比較的大周期の繰返し応力が加わる。したがって溶接部，介在物等の材料欠陥での応力集中箇所から腐食を伴った疲労き裂が発生する。

(b)　腐食ピット◆海水環境下ではマクロ的には全面腐食が進行している所でも，ミクロ的には腐食は局所的に進行し，**写真1**に示すようなピットを形成，それがき裂発生源となる。

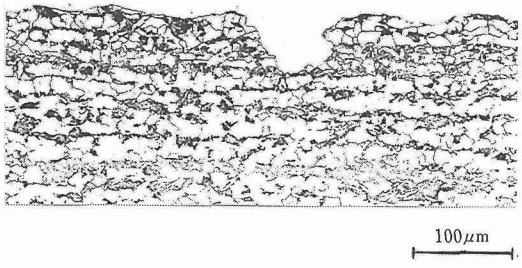


写真1　腐食面縦断写真
HT50-CR鋼，25℃，3.5% NaCl水溶液に0.5年間浸漬

(c)　すき間腐食◆ボルト締め部，異物の付着部などのようにすき間があるとそこでピットが発生することがある。

酸素濃淡電池説[16]によれば，すき間の酸素がカソード反応で使いはたされると系の電気化学的バランスを保持するために外部からすき間にCl^-イオンが侵入し，金属塩を形成するが，これが加水分解してHClを生じ，その結果局所的に腐食が進行する。

(d)　フレッティング腐食疲労◆海水中繰返し荷重下にある構造物に異物が接触しているところあるいはスクリュー，ワイヤーロープ，チェーン，ボルト締め部などのように繰返し荷重下で摩耗を生じる部分では力学的あるいは電気化学的にき裂発生が促進される。

(e)　キャビテーション・エロージョン◆熱交換器，ポンプ，バルブ等で流速が変化するところにさらされる箇所では気泡が消滅する際物体の表面で局所的に非常に高い圧縮応力が生じて表面に損傷ピットが発生することがある。係留系など海底に近いところではサンドエロージョンが生じる場合がある。

表8　海洋構造物の破壊を支配する因子

材料的因子	力学的因子	環境的因子
a)種類	a)疲労	a)Cl^-
b)組成	応力比	b)H^+
c)結晶構造	繰返し速度	c)溶存酸素
d)微視組織	波型	d)流速
e)不純物	b)切欠寸法	e)温度
f)強度	c)残留応力	f)海水の状態
g)異方性	d)摩耗	海上，海中，飛沫帯
	e)キャビテーション	g)pH
		h)生物付着

以上の(a)～(e)が原因でまずき裂が発生し，それから伝播に移る。き裂伝播過程は腐食疲労と応力腐食割れ（SCC）に分けることができる。100kgf/mm²級高張力鋼や高力チタン合金は海水中では単なる腐食疲労ではなくSCCを伴なった腐食疲労になる。電気防食を施すとき裂先端で水素を発生するので，SCCの割合が増加する。Al_2O_3，SiCなどのセラミックスには疲労はなくき裂はSCCにより伝播する。

海洋構造物の破壊を支配する因子のいくつかを**表8**に示す。

4　海洋構造物用材料に必要な特性と対策

4．1　軽量高比強度

海底石油堀削装置の半潜水式リグの脚部，ジャケットのノードあるいは海洋温度差発電装置などには軽量高比強度材が必要である[15]。**図1**[17]および**図2**[18]に示すようにFRP，FRMなど複合材料の比強度は鉄鋼，チタン合金，アルミニウム合金の比強度に比べて全般に高い。複合材料は成熟度の低い材料であるにもかゝわらず，すでに多数の高比強度材が存在するが表1に示したような欠点を持っている。

金属材料の中では，チタン合金も軽量高比強度材料として有望である。チタン合金の中でβ型は開発の遅れている分野であるが，引張強さが140～150kgf/mm²クラスのTi-15Mo-5Zr-3Al，Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zrなどがすでに開発されている。しかし，高張力鋼の場合と同様に引張強さが高くなると靱性が低下する。複合材料およびβ型チタン合金は比強度に関してはかなり高い水準に到達しているが，靱性の向上と信頼性の確保が今後の重要な課題である。

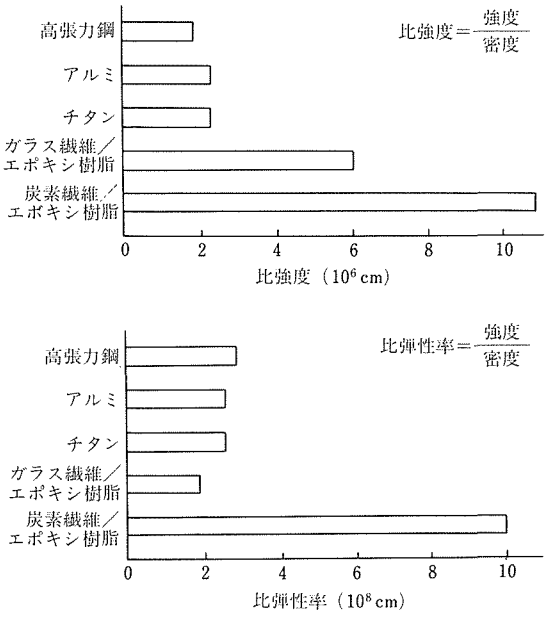


図1 樹脂系複合材料と各種材料との比強度および比弾性率の比較[17]

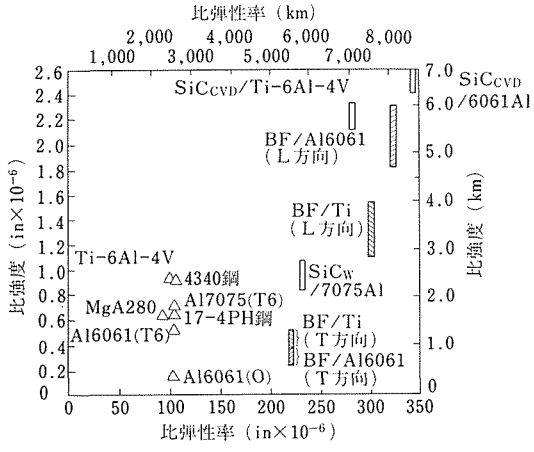


図2 金属系複合材料と各種材料の比強度および比弾性率の比較[18]

4．2 耐食性

平穏海水中および流れのある海水中の各種金属の腐食減量を**図3**および**図4**に示す。[19]これらの図からハステロイ，純チタン，ステンレス鋼，ニッケルなどは流速の有無に関係なく海水によりほとんど腐食されないこと，しかしステンレス鋼，ニッケルには深いピットが生じること，炭素鋼は海水により容易に腐食され，腐食量は流速の増大とともに著しく増加することがわかる。図3には示されていないが，アルミニウム合金[20]およびセラミックスも海水に対する耐食性の高い材料

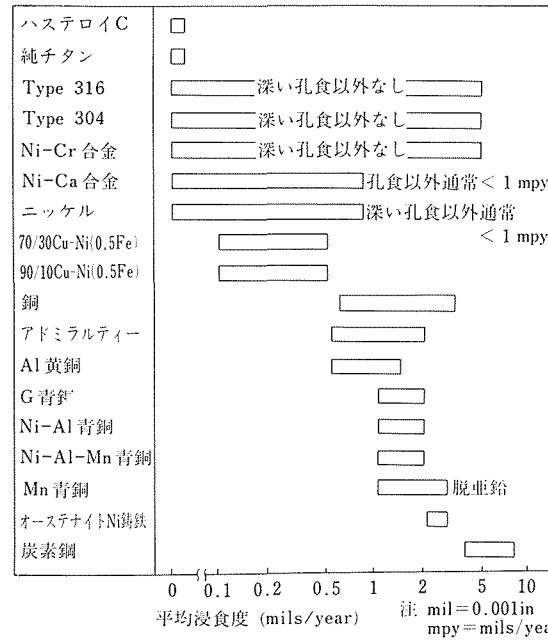


図3 平穏海水中での各種金属の腐食減量[19]

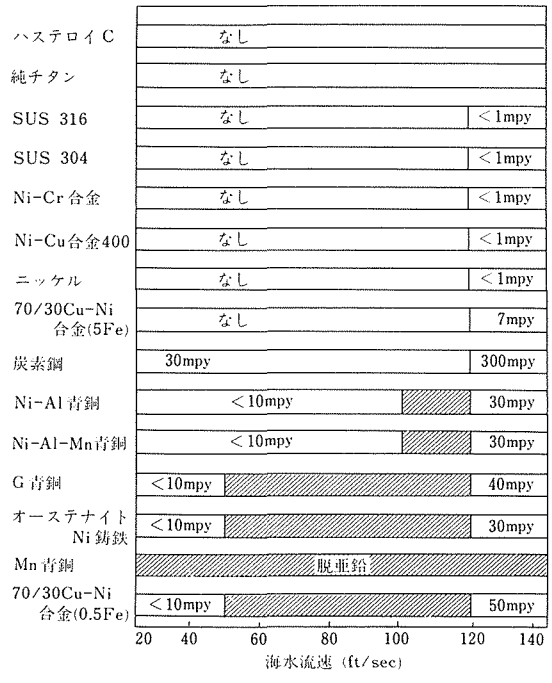


図4 各種金属の腐食減量に及ぼす海水流速の影響[19]

である。腐食に対しては pH, Mg^{++}, Cl^-, SO_4^{--}イオン，溶存酸素，温度，流速などが影響する。

鉄鋼は一般に耐食性の低い材料であるが，合金の組成を変えることにより耐食性をある程度あげることは可能である。11種類の低合金鋼について海洋大気，干満帯および海水中における3年間暴露データの腐食減量および最大ピット深さの重回帰分析結果[21]によれば，Cr, Alを添加した場合耐食性はよく，保護錆を生成するようであるが，干満帯のピット形成に対してはCrは有害である。80kgf/mm^{2}級高張力鋼による干満帯をシミュレートした疲労試験において，少量のCr添加は不安定な不働態被膜形成を助長し，ピット形成を容易にするので疲労寿命低下の原因とみなされる[22]。

鋼の腐食減量に対する温度の影響は大きく，HT80鋼の25℃海水中の腐食減量は4℃海水中の腐食減量の4倍に達する[23]。

以上のように鉄基材料は他の材料に比べて海水中で腐食されやすいが，適切な電気防食を施すことにより阻止できる。

4．3　耐すき間腐食性

各種金属の100日間暴露後のすき間腐食深さを**図5**に示す。同図は北海の沖合プラットホームの海水循環系用材料であるCu合金は高速流水による乱流あるいは疲労に起因した損傷を被るのでその使用限界と代替材料を検討するために行われたすき間腐食試験結果である[20]。図5によればチタン，ハステロイC4は極めて優れた耐すき間腐食特性を示す。

耐すき間腐食性に対してH^+, Cl^-イオン，溶存酸素，流速，温度などが有害であり，これらの影響傾向はピット生成に対する傾向と類似している。

ステンレス鋼のすき間腐食に対してはCr, Ni, Mo, W, Cuなどが有効元素であり，Rb, Pdは有害元素である[24]。

耐すき間腐食性チタン合金としてTi-0.3Mo-0.8Ni (ASTMG12)[25]およびTi-0.15Pdが開発されており，一部の海水淡水化装置の伝熱管に実用化されている。チタンのすき間腐食防止のための犠牲陽極としてCu基合金，Fe-9%Ni合金がある[26]。後者は大型淡水化装置に使用されている。チタンのすき間腐食に対して，$PdO \cdot TiO_2$の混合物の被覆処理も有効である[27]。

すき間腐食は一般には(i)すき間をなくす，(ii)耐すき間腐食性合金を用いる，(iii)電気防食を施す，あるいは(iv)被覆処理を施すことにより防止できるが，本質的にすき間腐食感受性の高い合金に対しては電気防食は逆効果であるという報告もある[20]。

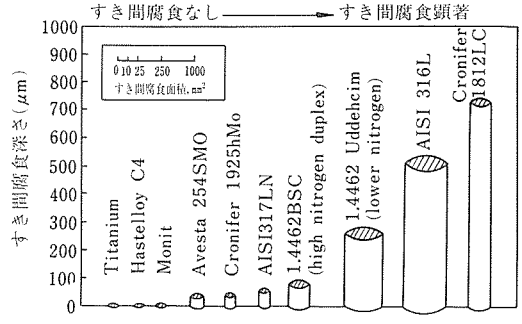


図5　海水中100日暴露後の各種金属のすき間腐食深さと面積[20]

4．4　耐腐食疲労

疲労性質は動的応力－歪み曲線，応力－破断繰返し数曲線（S－N曲線），疲労き裂伝播速度－応力拡大係数範囲曲線（da/dN－ΔK曲線）などにより表わされる。構造物設計や材料選択上はS－N曲線およびda/dN－ΔK曲線が重要である[52]。

S－N曲線は大気中では一般に引張強さσ_Bに依存し，耐久限はσ_Bの1/2～1/3である。チタン合金，アルミニウム合金は海水中においても大気中と同程度の耐久限を示す。一方，高張力鋼は海水中自然腐食下では腐食のために耐久限は存在しない。電気防食を施すことにより海水中の耐久限は**図6**に示すように大気中の耐久限に同じ水準になる。しかし切欠が存在すると海水中電気防食下の疲労寿命は水素のために大気中の疲労寿命より短かくなる。

da/dN－ΔK曲線は大気中ではヤング率の影響を受けるが，σ_Bには依存しない。海水中では高張力鋼は腐食の影響を受けて疲労き裂伝播速度は速くなる。電気防食を施すことにより疲労への腐食の影響はほとんど阻

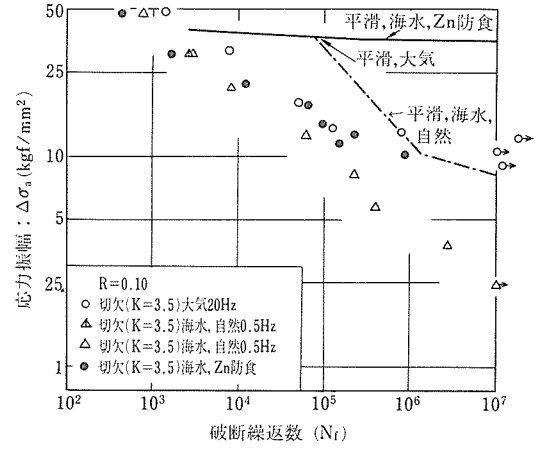


図6　HT80鋼の平滑材および切欠材の応力振幅（$\Delta\sigma_a$）と破断繰返し数（N_f）との関係[28]

止できるが，その際発生する水素が水素脆性（ＳＣＣ）の原因となる。その結果，**図7**に示すように，中間疲労き裂伝播速度域では電気防食下のda/dNは海水中自然腐食下のda/dNより速くなる。この傾向は鋼の強度水準が高くなるとともに顕著になる。

以上のように海水中における高張力鋼の疲労き裂伝播および切欠からの疲労き裂発生に対して電気防食は水素発生を伴うので必ずしも万能ではない。しかし防食電位，あるいは防食電流密度の適正値を使用することにより水素の影響をある程度制御することは可能で

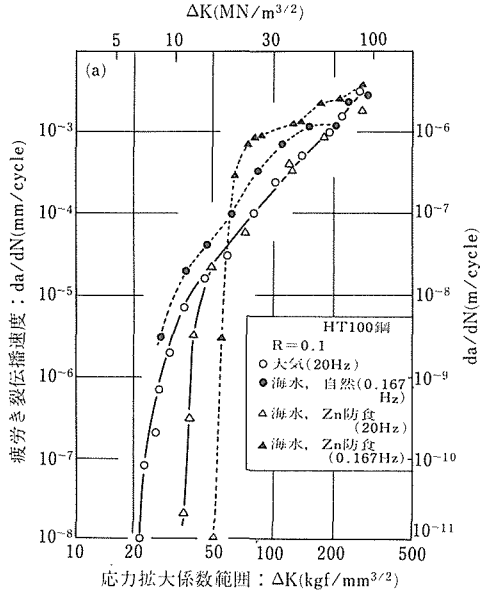


図7　疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）との関係[29]

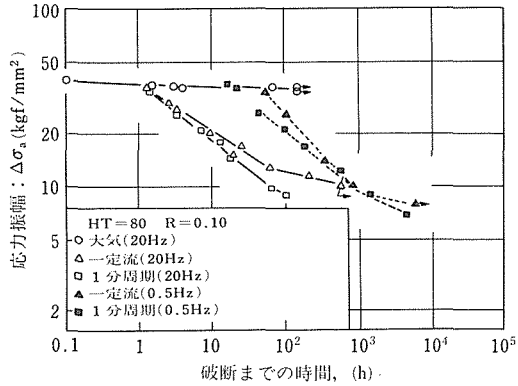


図8　ＨＴ80鋼の飛沫帯をシミュレートした条件下での応力振幅（$\Delta\sigma_a$）と破断時間（hr）との関係[22]

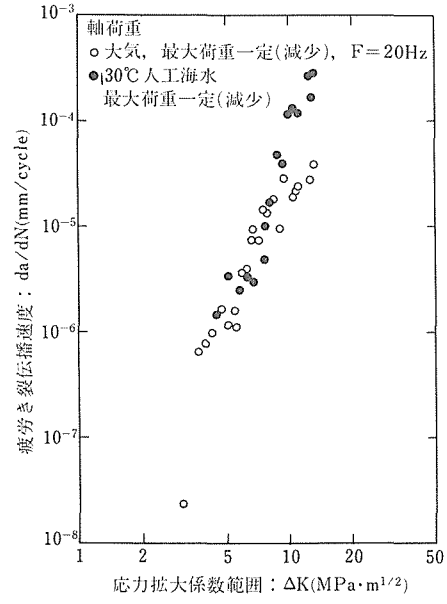


図9　２相ステンレス鋼の人工海水中および大気中の疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）との関係[33]

ある。[30] なお，実海域には流速があるので，防食電位への流速の影響には十分な注意が必要である。[31,32]

図8に示すように電気防食が有効でない飛沫帯では高張力鋼の疲労寿命低下は著しいので，塗装あるいは合せ板などにより十分な対策を講ずる必要がある。

図9に60kgf/mm^{2}級２相ステンレス鋼の疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）の関係を示す。高ΔK域では海水中のda/dNはＳＣＣのために大気中のda/dNに比べて速い。しかし低ΔK域ではda/dNは海水中と大気中でほゞ同じであり，この２相ステンレス鋼が優れた耐海水疲労特性を有していることが分る。この傾向は次に述べるチタン合金の傾向と類似している。

チタン合金は海水に対して優れた耐食性を示すが，da/dNはＳＣＣの影響を受ける。Ti-8Al-Mo-IVの塩水中のda/dNとΔKとの関係を**図10**に示す。高ΔK域ではda/dNは繰返し速度が遅いほど速く，da/dNはＳＣＣの影響を受けていることが分る。一方，低ΔK域ではda/dNは繰返し速度に依存しない。[34]

実機で重要な低ΔK域のda/dNをTi-6Al-4Vを用いて種々の応力比で求めた結果，**図11**に示すように，海水中のda/dNとΔKとの関係は大気中のda/dN-ΔK曲線より全般に高くなる。しかし，海水中と大気中のda/dNの比は最大でも３程度であり，また海水中の疲労

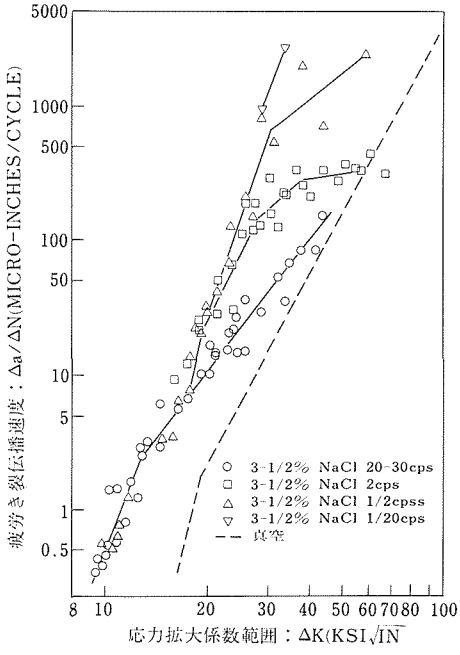


図10　Ti-8Al-Mo-1Vの塩水中，疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）との関係[34]

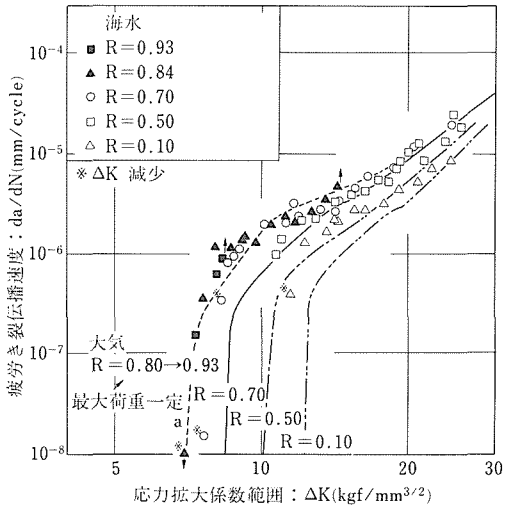


図11　Ti-6Al-4Vの人工海水中疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）との関係[35]

き裂は大気中の疲労き裂伝播下限値以下のΔKでは進展することはない[35]海水中ではほとんど腐食しないチタン合金であるにもかかわらず，海水中のda/dNは大気中のda/dNに比べて速い。それは次のように理解される。大気中では破面に凸凹があるのでda/dNは遅い。一方，海水中では新生面はすきま腐食が生じるので破面は平担になりda/dNは速くなる。すきま腐食は電気防食により防ぐことはできるが，ＳＣＣのda/dNへの影響が大きくなるので注意が必要である。

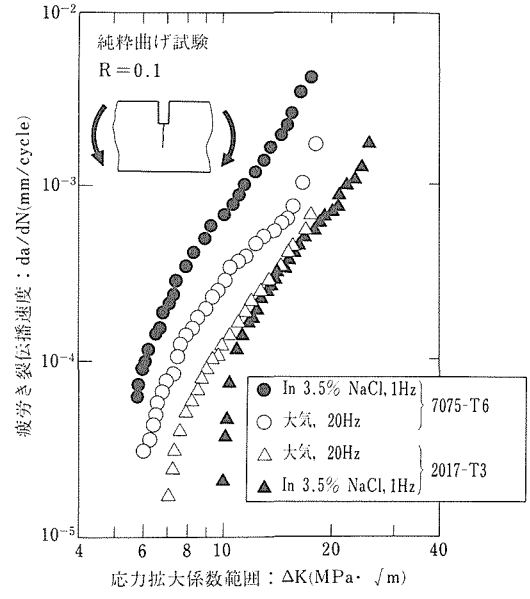


図12　アルミニウム合金の塩水中疲労き裂伝播速度（da/dN）と応力拡大係数範囲（ΔK）との関係[36]

アルミニウム合金は活性な金属であり，接触腐食，ピット，ＳＣＣを生じる可能性を有している。3.5% NaCl水中のda/dNとΔKとの関係を**図12**に示す。2017-T3の塩水中のda/dNはき裂閉口のために大気中のda/dNより遅い。一方，高強度の7075-T6の場合，塩水中のda/dNは大気中のda/dNより速いがその比は2程度である。7075-T6の塩水中の破面は粒界割れであり，da/dNはＳＣＣの影響を受けている[36]。

4．5　耐フレッティング腐食疲労

90kgf/mm²級係留用鋼による大気中，海水中および海水中電気防食下のフレッティング疲労強度を**図13**に示す。低応力振幅側では海水中フレッティング疲労強度は大気中のフレッティング疲労強度に比べて著しく低い。このような傾向は繰返し速度が低くなるとともに著顕になる。この海水中のフレッティング疲労強度は電気防食（Zn犠牲陽極）により著しく改善され，大気中のフレッティング疲労強度より高くなることが図13からわかる。これは電気化学的にピット生成が阻止されることおよび電解生成物がフレッティング部に付

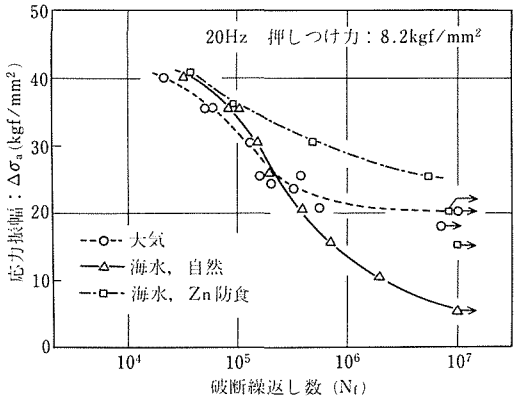


図13　90kgf/mm²級係留用鋼のフレッティング疲労強度[37]

着し，それが潤滑剤の働きをして摩擦係数を低くするためである。[37]

2相ステンレス鋼の場合，高張力鋼とは異なり，海水はフレッティング疲労寿命に対してほとんど影響しない。[38]

以上のことから海水中で高いフレッティング疲労強度を得るには腐食ピットを生成しない材料を選ぶ，腐食ピットを生成する材料に対しては適切な電気防食を施す，接触部の摩擦係数を小さくする接触材を選ぶことが重要である。

4．6　耐キャビテーション・エロージョン

耐キャビテーション性は一般に耐食性のある高硬度材あるいは高加工硬化材が優れているが，結晶構造や化学成分などの影響もうける。結晶構造的には fcc, hcp, bcc の順にキャビテーション壊食に対する抵抗は大きく，fcc の壊食率は bcc の壊食率の10～100倍に達する。[39]

耐キャビテーション性が優れている合金は Co 基合金，Ti 合金，300シリーズ及び析出硬化型ステンレス鋼，Ni-Cr合金などである。[40]

オーステナイト系300シリーズステンレス鋼において海水中の耐キャビテーション性は鋼種により異なる。SUS304の重量減を1とした場合SUS316は3.5，SUS329JIは2.3である。またSS41の重量減は10以上になる。SS41に窒化処理を施すことによりその値は2.5になる。SUS304が優れた耐キャビテーション性を示すのは表面が加工誘起マルテンサイトになるからである。[41]ステンレス鋼の耐キャビテーション性はマルテンサイト系，オーステナイト系，フェライト系の順に高く，エロージョン抵抗は金属組織に依存する。[42]

炭素に対する Cr メッキのように母材より硬い金属のメッキは耐キャビテーション性に対して有効であるが，メッキ層が母材に対して貴である場合メッキ層を貫通したピットが形成され，内部深くまで浸食される。[43]

Ti-6Al-4Vにおいても耐キャビテーション性は組織に依存し，溶体化処理後時効したものは優れた耐キャビテーション性を示す。[44]表面を窒化することにより耐キャビテーション性をさらに向上させることができる。[45]表面を酸化処理したチタン，[46]窒素イオン注入チタン合金[47]などは摩耗に対して優れた特性を示す。

セラミックスはポンプ，バルブなどのように直接使用する以外に，セラミックスの耐食性，硬質性を生かしてCVD，PVDあるいは溶射による被覆材として開発が期待されている。[48,49]

以上のように表面処理は摩耗などの特性を向上させるのに有効な方法であり，処理目的から**表9**のように分類される。[50]

表9　各種表面処理方法の処理目的からの分類[50]

方法		装飾	耐食	耐摩耗	耐酸化
物理的方法	焼き入れ(高周波，電解，火炎)			○	
	加工硬化（ショットピーニング			○	
化学的方法	浸炭・窒化			○	
	ボロン化		△	○	
	浸　硫			△	
	金属浸透			○	
被覆法	乾　式				
	溶融めっき	△	○		
	溶射めっき	△	○		
	真空蒸着	○	○	○	○
	化学気相めっき	△	○	○	○
	湿　式				
	電気めっき	○	○	△	
	化学めっき	○	○		
	陽極酸化	○	○		
	化成処理	○	○		

4．7　海棲物付着防止

海棲物の構造物への付着を防止するには，(a)銅系材料を使用する，銅または銅合金で被覆する，(b)超音波，振動，電気的刺激を用いる，(c)塩素，毒性塗料，バクテリヤ（天敵）を用いる，(d)付着しにくい形状にする，流速を定期的に変える，などが検討されている。[51]海棲物が付着しにくい材料は現在のところ銅系以外は見つ

かっていない。

5 おわりに

工業化社会から高度情報化社会への過渡期における海洋構造物としてはエキスパートシステム化された船舶・海洋構造物，ファッション性を備えたレジャー用海洋構造物，離島用海洋エネルギー開発装置，海上都市などが今後開発されて行くであろう。また資源ナショナリズムが再燃すれば海洋石油開発，海底マンガン団塊採鉱も火急の課題になってこよう。それに伴って海洋構造物用強力材料に必要な諸特性はさらに高度化すると思われるが，海洋という環境の特殊性を考慮すると，種々の技術による材料欠点の克服も重要になってこよう。さらに構造材料に要求される特性以外に，絶縁性，非磁性，吸音性，透明性などの機能特性をも兼ね備えた材料が必要になってくるものと思われる。

参考文献

1) 矢野清之助，岡村義弘，井上尚志，田村康児，前原郷治，村岡寛英，豊福照典，堀井行彦：製鉄研究，**322**（1986），99.
2) 矢島浩，多田益夫，梶本勝也，縄田卓生，野田俊介：西部造船学会会報，**72**（1986），355.
3) 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2回シンポジウム前刷集（1985），4
4) 鈴木信一，森俊道，原田武夫，石井伸幸，新田宏：製鉄研究，**314**（1984），71
5) 6000m深海潜水調査船技術連絡会成果報告書，三菱重工業株式会社，新日本製鉄株式会社（1983）
6) 海洋構造物の保留技術－現状と開発課題－ＥＣＯＲ日本委員会係留部会（1986），131
7) 木村啓造：鉄と鋼，**72**（1986），113
8) 浜田聲：鉄鋼界，**8**（1984），60
9) アルミエージ，（1984），97
10) 高井重治，岩永寛：住友金属，**36**（1984），85
11) 森田幹郎：金属，**53**（1983），19
12) 日置進，山田俊宏，河野顕臣：第32回材料強度と破壊国内シンポジウム論文集－エンジニアリングセラミックスの力学挙動－（1987），8
13) 梅川荘吉：新素材百科－日刊工業新聞社（1982），31
14) 石井進一，益田善雄，宮崎武晃，工藤君明，堀田平，鷲尾幸久，続辰之助：土木学会第11回海洋開発シンポジウム(1986)，6
15) 岡村健二，海洋開発技術の現状と将来展望－第216回海洋産業定例研究会：日本機械工業連合会（1986）
16) France, Jr. W. D.: Crevice Corrosion of Metals, ASTM. STP **516** (1972), 164
17) 日経メカニカル：(1983) 143, 122
18) 平野一美：ＦＲＭの強度と破壊について－第10回材料破壊懇談会資料(責任者小寺沢良一)，(1986)
19) "Marine Applications of Titanium and Its Alloys." A Designer's Guide. Titanium Metals Coporation of America, Nov. **29** (1968)
20) Shone E. B.: Congr Eur Corros, (1985), CP8. 1
21) 玉田明宏，谷村昌幸：防蝕技術，**21**（1972），513
22) 丸山典夫，角田方衛，堀部進：鉄と鋼，**73**（1987），356
23) 角田方衛，西島敏：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），105
24) Sedricks A. J.: "Corrosion of Stainless Steels", John Wiley & Sons, New York, (1979), 88
25) Minkler W. W.: Metal Progress, Feb (1978), 27
26) 福塚敏夫：神鋼技報，**32**（1982），28
27) 伊藤英男：金属チタンとその応用，(日刊工業新聞社)（1983），198
28) 角田方衛，丸山典夫：鉄と鋼，**73**（1987），349
29) 角田方衛，丸山典夫，内山郁：鉄と鋼，**69**（1983），1479
30) 三沢俊平：鉄鋼基礎共同研究会，鉄鋼の環境強度部会（部会長 駒井謙治郎），資料番号18-20（1987）.
31) Compton K. G.: Corrosion '71 (1971), Paper No. 71
32) Copson H. P.: Corrosion, **16** (1960), 86
33) 丸山典夫，中沢興三，角田方衛：未発表データ
34) Meyn D. A.: Met. Trans, **2** (1971), 853
35) 角田方衛，丸山典夫：鉄と鋼に投鋼中
36) 大塚昭夫，森要，吉田貴司：日本材料学会第18回疲労シンポジウム前刷集，（1986），54
37) 中沢興三，角田方衛，丸山典夫，河部義邦：鉄と鋼，**74**（1988），725
38) 中沢興三，角田方衛，河部義邦：鉄と鋼，**73**（1987）12, S 1092
39) Rao B. C. S. and Buckley D. H.: NASA Tech Pap NO NASA-TP-2368 (1984)
40) LaQue F. L.: Marine Corrosion, John Wiley and Sons (1975), 147
41) 柳田豪，芦川友治，露木昭治，江成孝文，佐々木孝彦：腐食防食，（1985），A-205，69
42) Heathcock C. J. and Protheroe B. E.: Wear **81** (1982), 311
43) 岡田庸敬，岩井善郎，栗津薫：日本機械学会論文集(A編)，**53**（1987），39
44) Essenmacher D., Prezkop M. F., Mikkola D. E. and Koss D. A.: Met. Trans A, **9A** (1978), 1069
45) Zhou K. S. and Hermar H.: Wear, **80** (1982), 101
46) Hoey G. R. and Bednar J. S.: Mater Performance, **22** (1983)4, 9
47) Wittkower A. and Hirvonen J. K.: Ned Instrum Methods Phys Res Sect B, **6** (1985), 78
48) Shetty D. K., Wright I. G. Clauer A. H., Peterson J. H. and Merz W. E.: Corrosion, **38** (1982), 500
49) 米屋勝利：第102回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会(1985)，235
50) 黄燕清：日本金属学会会報，**23**（1984），385
51) 海洋構造物の保守管理技術に関する報告書：建設省土木研究所（1983），86
52) 鉄鋼材料の海水中腐食疲労・応力腐食割れデータ集(VOL. 2プロット線図)，鉄鋼基礎共同研究会，鉄鋼の環境強度部会(部会長・駒井謙治郎)(1986)

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	池田雄二
〃	武井厚
〃	堀部進
〃	千葉実
〃	鰐川周治
〃	星野明彦
〃	升田博之
〃	林武次郎
事務局	管理部企画課普及係

研究報告集 9

(昭和63年版)

昭和63年3月5日　印刷
昭和63年3月15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
〒160 東京都新宿区信濃町12
TEL (03) 359－3841(代)