

超強磁場マグネット用高強度・高導電材料の開発

強磁場ステーション

和田 仁, 坂井義和, 浅野稔久, 竹内孝夫,

木吉 司, 木戸義勇, 井上 廉*¹, 藤井忠行*²

平成7年度～平成9年度

要 約

強磁場を利用した研究が盛んになるにつれ、より高い磁場を発生するマグネットの開発が強く要望されている。これら次世代の超強磁場マグネットの開発には導体として使用される材料の開発がキーポイントである。そこで本研究は、この要求に応じ、引張強さ1.5GPa、導電率60%IACS以上の高強度高導電率特性をもつ導体材料の開発を行った。本研究ではCu-Ag合金の加工熱処理に注目して、その最適化により高強度化を図った。加工条件、熱処理条件を詳しく検討し、強加工により再結晶温度が下がることに着目して、熱処理回数を5回に増やすと同時に高加工度域において、熱処理温度を低く、時間を短くする新加工熱処理法を考案した。新加工熱処理材は低Ag濃度でかつ低加工度で高い強度が得られ、引張強さ1.5GPa、導電率62%IACS以上の特性をCu-Ag合金で実現できることを明らかにした。

1 緒言

現在、世界各国の強磁場研究所において、100Tパルスマグネット、60Tハイブリッドマグネット、50Tポリピッターマグネット等の超強磁場マグネット開発研究が進められている¹⁾。これらマグネット開発の成否は導体として使用される材料の開発に決定的に依存している。すなわち、これらの超強磁場マグネットの導体には、強磁場によって生ずる巨大な電磁力(1.5GPa)に耐える十分な強度と、大電流を流してもジュール発熱の少ない高い導電率(60%IACS以上)を併せもつことが要求される。しかし、一般に強度と導電率はトレードオフの関係にあり、既存の材料では要求される強度と導電率のバランスを達成することが出来ない。

そこで本研究では、これまで当所で独自に開発してきた高強度・高導電率Cu-Ag合金²⁻¹¹⁾(引張強さ1GPa、導電率80%IACS)のさらなる高強度化を検討した。これまでの高強度・高導電率Cu-Ag合金開発の過程で、本合金が冷間加工と450℃近傍での中間熱処理によって強度と導電率が向上し、従来の材料では達成しえなかった、高強度高導電率特性が得られることを明らかにした。そこで本研究では、Cu-Ag合金の加工熱処理に注目して、その最適化によりいっそうの高強度化を図った。

2 実験方法

供試材のAg濃度は6～24wt%である。市販の電気銅(純度99.96%)および銀(純度99.99%)を用い、溶解は約240g

の原料をタンマン炉に挿入し、アルゴンガスを導入しながら行った。高純度黒鉛ルツボ中で20mm角に切りそろえた銅を溶解後、その中に銅箔に包んだ直径約2mmの粒状の銀を挿入し、攪拌溶解した。状態図の液相線より約200℃高温で3min程度保持した後、予熱された金型に鑄込んだ。1～2min経過後インゴットを金型から取り出し、水中で冷却した。インゴット寸法は20mmΦ×70mmである。実験手順及びタンマン炉の概略を図1に示す。インゴットは表面を約1mm研削・除去した後、冷間で溝ロール、伸線機あるいはスウェージャーを用いて伸線加工を行った。その際、伸線加工の途中で、数回の間熱処理を施したが、その条件は後述する。種々の加工度および熱処理条件でワイヤ状の試料を作成し、組織観察、ピッカース硬度、引張強さ、および導電率の測定に供した。本実験では、加工度は対数ひずみ、Draw Ratio, $\eta = \ln$ (加工前の断面積÷加工後の断面積)で表わす。引張試験および導電率測定は室温で行った。

3 実験結果

3.1 新加工熱処理法

Cu-Ag合金の強度・導電率特性は加工熱処理を施すことで向上することをこれまで明らかにしてきた。そこで、今までの加工熱処理の条件を見直し、最適化することで高強度化を試みた。新たに得られた最適な加工熱処理条件とこれまでの加工熱処理条件の違いを表1に示す。旧加工法では冷間加工の過程で3回の間熱処理を行い、トータルの加工度 $\eta = 5.0$ まで冷間伸線した。一方、新しい加工法は合計5回の間熱処理を行い、かつ、比較的低加工度領域で第1回目および2回目の熱処理を行った。また、熱処理温度を低くした。18.5mmΦ×70mmのCu-Ag合金を加工度

*1 第4研究グループ

*2 プロセス制御研究部

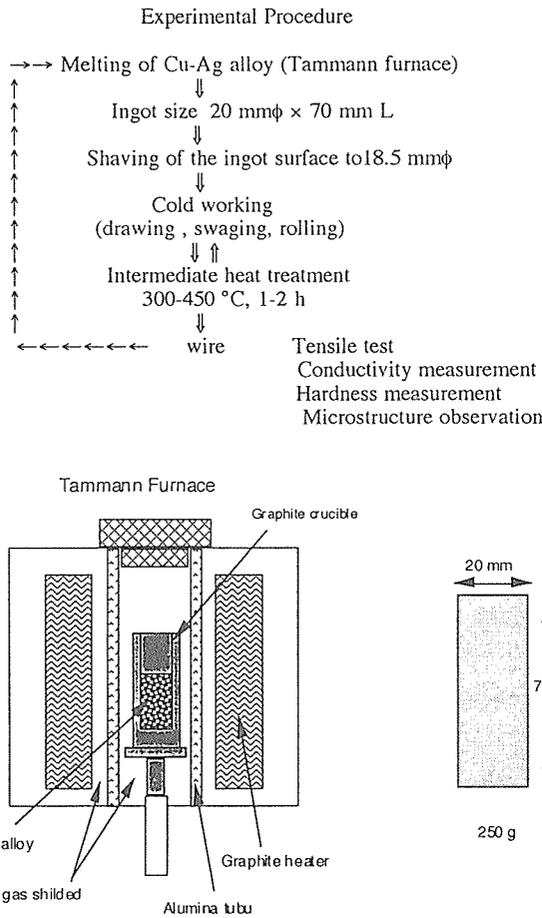


図1 実験手順およびタンマン炉の概略

表1 新旧加工熱処理条件の比較

	Thermomechanical treatment			
	Draw ratio η	Reduction of area (%)	Temperature (°C)	Time (h)
Old	0.43	35	450	2
	1.05	65	450	1
	2.30	90	350	1
New	0.13	12	430	2
	0.54	42	430	1
	1.02	64	370	1
	1.47	77	370	1
	2.30	90	330	1

$\eta=0.13$ (12%) まで冷間伸線した後、第1回目の中間熱処理は430°C、2hの条件で行った。加工度 $\eta=0.54$ (54%) までさらに加工し、第2回目の熱処理は430°C、1hの条件で行った。その後、加工度 $\eta=1.02$ (64%) および加工度 $\eta=1.47$ (77%) でそれぞれ、370°C、1hの熱処理を行い、第5回目は加工度 $\eta=2.3$ (90%) で330°C、1hの条件で熱処

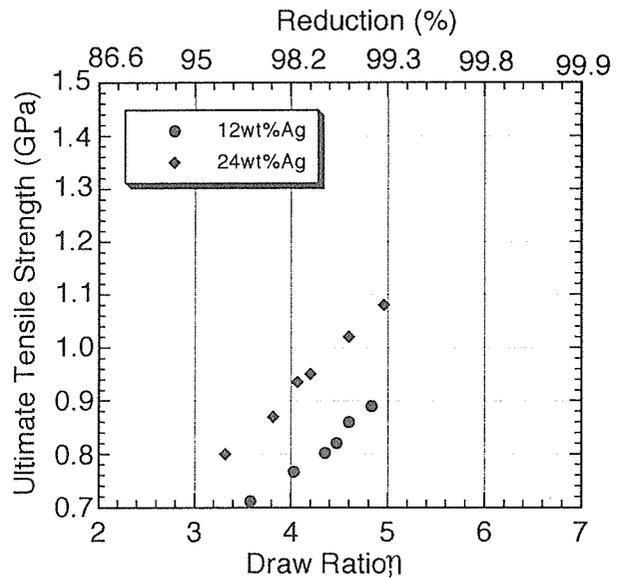


図2 旧加工熱処理条件下でのCu-12, 14wt%Ag合金線材の加工硬化曲線

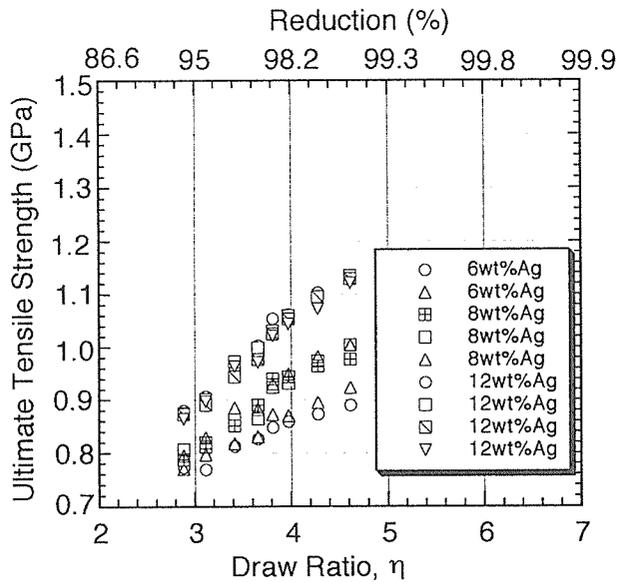


図3 新加工熱処理条件下でのCu-6, 8, 12wt%Ag合金線材の加工硬化曲線

理を行った。その後、試料は最終的に加工度 $\eta=4.6\sim 5.8$ (99~99.7%) まで冷間伸線された。線材の最終径は1~1.8 mm ϕ である。

3. 2 新加工熱処理条件でのCu-Ag合金線材の強度・導電率特性

新しい加工熱処理法を用いてCu-6, 8, 12wt%Ag合金線材を作製した。その結果を図3に示す。新加工熱処理条件

下での加工硬化曲線（図3）と旧加工熱処理条件下でのそれ（図2）とを比較すると、新加工熱処理条件下では、Cu-12wt%Ag合金線材の引張強さは加工度 $\eta=4.0$ （98.2%）で1.05GPaに達する。しかし旧加工熱処理条件下では、同じ加工度 $\eta=4.0$ で、Cu-12wt%Ag合金線材の引張強さは0.75GPaと低く、Cu-24wt%Ag合金線材でさえ0.92GPaである。新加工熱処理法により、Cu-12wt%Ag合金線材の強度は約300MPa向上している。さらに、Cu-12wt%Ag合金線材の引張強さが1GPaに到達するために必要とされる加工度を比較すると、旧加工熱処理法では $\eta=5.4$ 以上の冷間加工が必要であるのに、新加工熱処理法では加工度 $\eta=3.7$ で十分である。新加工熱処理条件下で作製した線材ははるかに低い加工度で高強度が得られることが分かる。

図3で測定されたCu-12wt%Ag合金線材の引張強さの最高値は加工度 $\eta=4.6$ で1.14GPaである。 $\eta=5.0$ 以上の加工を行った場合、あるいはAg濃度を24wt%に増加した場合、どこまで引張強さが上昇するか興味深い。そこで、図3にプロットされたデータを基にCu-Ag合金の強度を計算すると、以下のような実験式が導かれる。

$$\sigma_b = 565 \exp(\eta \cdot n) \quad (1)$$

ここで、 η は対数ひずみで表わした加工度、 n 値は図4に示すようにAg濃度に依存する係数である。言い替えば、 n 値は鑄造時のデンドライト粒径が小さくなれば、大きくなる。式1から、Cu-Ag合金線材の強度は加工後のファイバーの線径に依存する。すなわち、加工前のデンドライト粒径と加工度の両パラメーターによって決まることが分かる。加工前のデンドライト粒径はAg濃度のみならず、鑄造条件、特にインゴットの冷却速度によっても変化する。冷却速度が早ければ微細な凝固組織が得られる。したがって、水冷金型の利用や、連続鑄造法あるいは一方向凝固法などは微

細な凝固組織を得るためにたいへん効果的である。本実験では、インゴットはすべて同様の方法で鑄造したので、 n 値はAg濃度のみ依存する。

図5は式1にしたがって計算したCu-6, 8, 12, 24wt%Ag合金線材の強度を示す。計算された加工硬化曲線は図3の実験データと良く一致していることが分かる。計算結果によると、Cu-24wt%Ag合金線材は加工度 $\eta=5.6$ （99.63%）で1.5GPaの超高強度を実現できることになる。

そこで、実際に新しい加工熱処理法を用いてCu-24wt%Ag合金線材を作製し、 $\eta=5.0$ 以上の加工度まで加工できるか、さらに加工度 $\eta=5.6$ で1.5GPaの引張強さが得られるか否かを確かめた。その結果を図6に示す。図から分かるように、新加工熱処理法はCu-24wt%Ag合金線材を加工度 $\eta=5.8$ （99.7%）まで冷間伸線することを可能にした。得られた実測値は加工度 $\eta=5.8$ （引張強さ1.45GPa）のポイントを除いて、図5の予想曲線と良い一致をしている。加工度 $\eta=5.8$ （99.7%）のポイントにおける引張試験片の線材の径は1mm Φ 以下の細線である。線材の冷間伸線加工過程で生じた表面キズの強度に及ぼす影響や、引張試験時の試料つかみ部の応力集中は細線になるほど大きくなる。従って、線材の表面状態に気を配り、注意深く冷間伸線を行ったり、大きな直径の出発材から加工すれば、そのポイントは予想曲線上に乗るものと考えられる。いずれにせよ、図6に示す引張強さの最高値は加工度 $\eta=5.8$ で1.45GPaである。この結果から考えると、新しい加工熱処理法を用いた場合、Cu-24wt%Ag合金線材において、 $\eta=5.6\sim 6.0$ （99.63~99.75%）程度の加工度で1.5GPaの強度が得られる。これは、1.5GPaの強度を有する直径5mm Φ の線材を作るには、旧加工法では、230mm Φ の出発材から

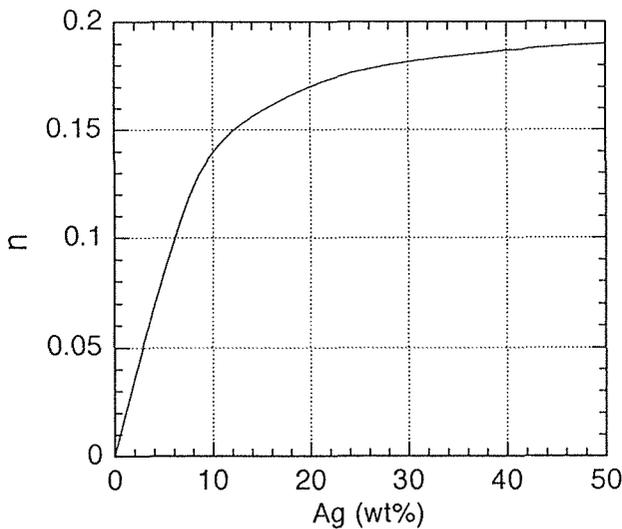


図4 n値とAg添加量の関係

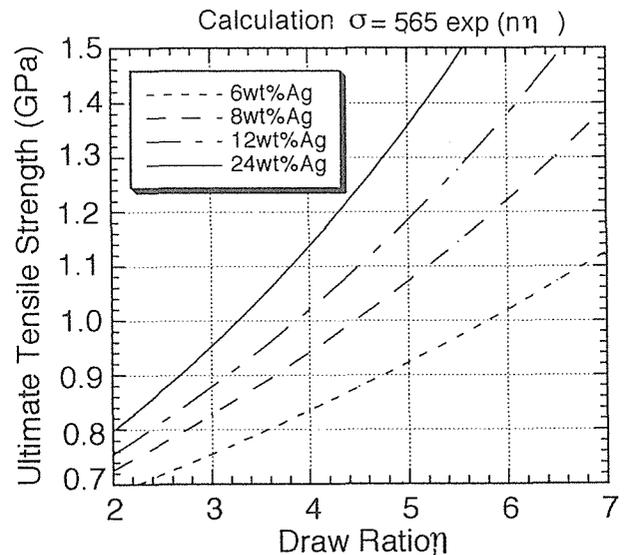


図5 式1から推定されるCu-6, 8, 12, 24wt%Ag合金線材の加工硬化曲線

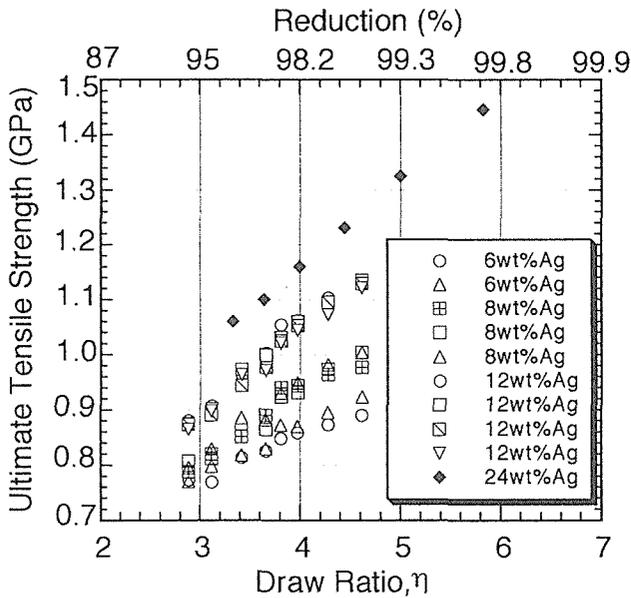


図6 新加工熱処理条件下でのCu-24wt%Ag合金線材の加工硬化曲線

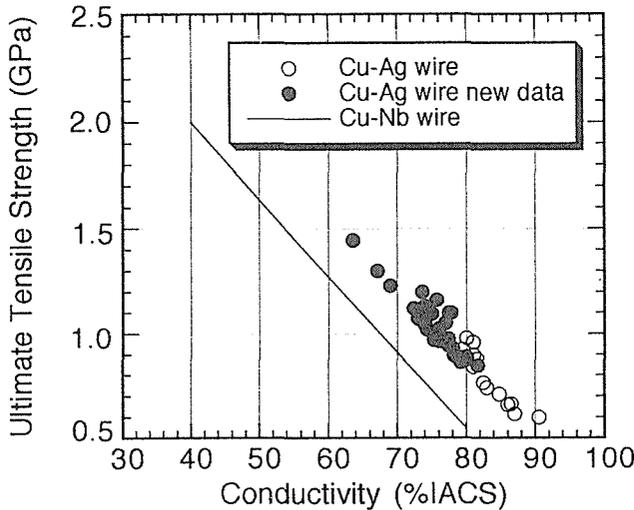


図7 新加工熱処理条件下で作製したCu-Ag合金線材の強度・導電率特性

冷間加工しなければならないが、新加工法では直径80~100 mmΦの出発材で良いことを示唆している。これは大きな利点で、新しい加工熱処理法を用いればrebundlingなどの高度な技術を必要とする工程を経ることなく、ただ冷間加工と中間熱処理を複合的に利用することで、工業規模においても、超高強度線材の製造が十分可能である。

図7に新しい加工熱処理法で作製したCu-Ag線材の強度・導電率特性データを旧データに書き加え、示した。新データはほぼ旧データの延長線上にあり、その直線から判

断して、引張強さ1.5GPaでは、導電率は62%IACSである。

これまでの研究結果で、引張強さ1.5GPa、導電率60% IACS以上の特性を有する超高強度・高導電率線材がCu-Ag合金で実現できることが明らかとなった。

4 考察

4.1 2相銅合金の特徴

図8に種々の銅合金の引張強さと導電率の関係を示す。一般に、強度と導電率はトレードオフの関係にあり、導電率が高い純金属は強度が低く、合金化して強度を高めると、導電率が逆に低下する。これら銅合金の中でもCu-Nb合金やCu-Ag合金は高強度でかつ高導電率特性を有している。これらは、いずれも延性に富む2相合金で、強加工することで繊維複合材料となる、いわゆるin-situ metal matrix composites (MMCs)と称される新しい世代の高強度・高導電率銅合金である。

1978年、従来の銅合金に比較して最も優れた高強度・高導電率特性を有するCu-Nb合金がBevkらにより開発されて以来、同合金について多くの研究がなされてきた。¹²⁻¹⁴⁾同合金は、Cuマトリックス中にNbがほとんど固溶しないことを利用して導電率の低下を抑え、細かく分散晶出したNbを含むマトリックスを強加工して、CuおよびNbの繊維微細分散による強化で高強度を得ている。

2相合金の延伸によって繊維複合材料となる銅合金系は他にAg-Cu, Cu-Mo, Cu-Fe, Cu-Cr, Cu-Ta,等が知られている。その中で、Cu-Ag合金はCu固溶体およびAg固溶体から成る共晶2相合金で、共晶温度(779°C)で、Cu固溶体中にはAgを、Ag固溶体中にはCuを、それぞれ約8wt%づつ固溶する。一方、室温付近ではいずれもほとんど固溶しない¹⁵⁾。このような合金系では、導電率は固溶体から析出する溶質元素の総量に、また強度は析出相の形状や分散状態

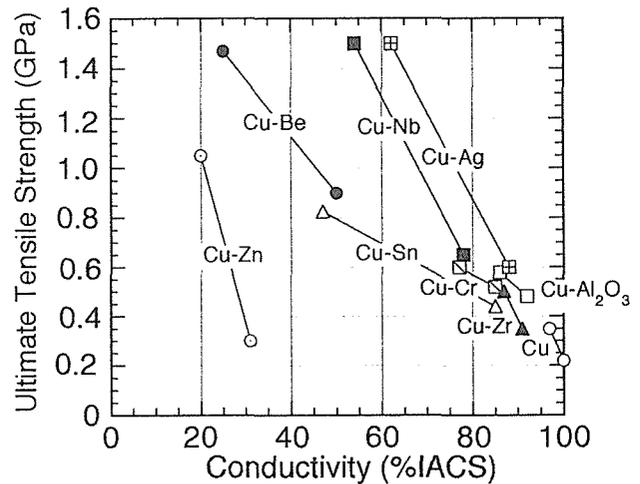


図8 種々の銅合金の強度・導電率特性

に強く依存する。従って、材料組織学的に熱処理や塑性加工の条件の検討によって、導電率と強度が制御でき、最適化が可能となる。特に、材料の強化という観点から見れば、in-situでファイバー状の複合材を作ることができる。すなわち析出強化と繊維微細分散による強化によって、Cu-Nb合金よりも優れた高強度・高導電率特性が実現できる。

図9は種々のMMCsの加工硬化曲線を示す。Cu-Ag合金はいずれのMMCsよりも低加工度で高強度がえられる。図10はCu-20wt%Nb¹⁴⁾およびCu-20wt%Ag合金のSEM写真から求めた加工後の繊維組織のファイバー径d(引き伸ば

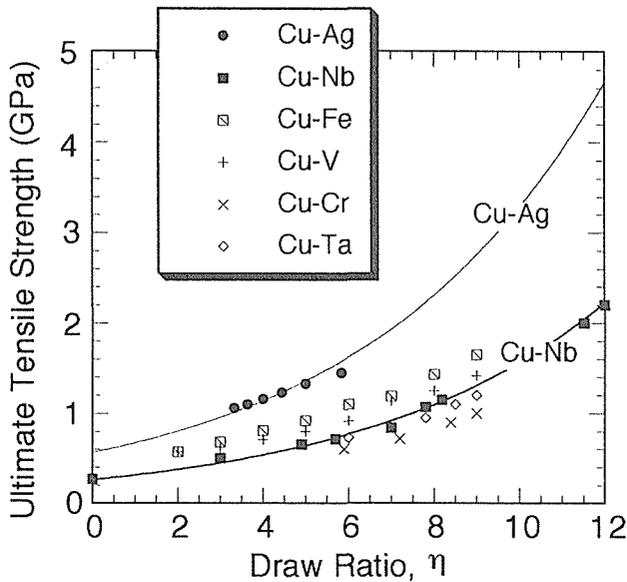


図9 種々のMMCsの加工硬化曲線

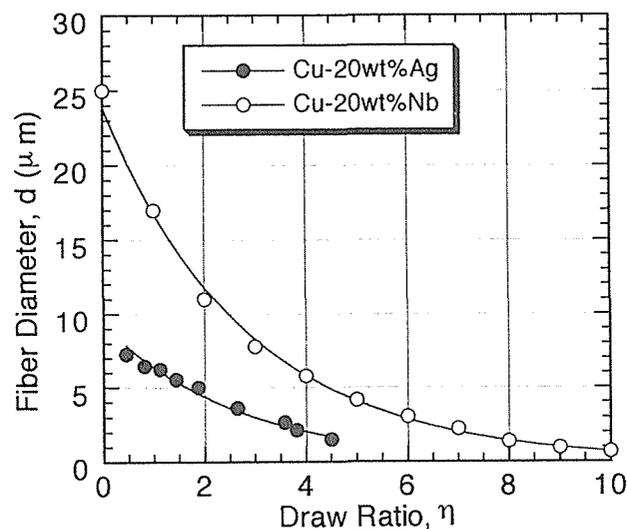


図10 Cu-NbおよびCu-Ag合金のファイバー径の加工度依存性

されたCu相の線径)の加工度依存性を示す。加工度の上昇に伴って、両合金は圧縮、伸長され、微細なファイバー状の組織を形成する。ファイバー径は加工度の増加に伴って細くなる。強度とファイバー径は図11に示すようにほぼHall-Petchの関係に従う。これらの結果を総合して考えると、MMCsで高強度を得るためには、微細でかつ高密度のファイバー組織を実現しなければならない。微細でかつ高密度のファイバー組織は加工度の増加によって形成されるが、工業規模での製造や実用の面を考えると、低加工度でそれを達成することが重要である。図9、10および図11に示すように、Cu-Ag合金はCu-Nb合金や他のMMCsに比較して低加工度で、微細なファイバー組織が形成され、その結果、高い強度が得られる。次に、Cu-Ag合金の場合、なぜ低加工度で微細なファイバー組織が形成されるか考察する。

4. 2 Cu-Nb合金およびCu-Ag合金の鑄造組織と加工組織

微細でかつ高密度のファイバー組織を実現するには、まず、鑄造組織を微細にしなければならない。図12にCu-Nb合金¹⁴⁾およびCu-Ag合金の鑄造組織と加工組織を示す。図12(a)に示すようにCu-Nb合金の鑄造組織はCuマトリックス(白っぽい)中にNbの粒子(黒っぽい粒)が分散した組織となる。これを伸線加工していくと図12(b)に示すような、CuおよびNbが加工方向に引き伸ばされたファイバー状の組織となる。図12(c)は典型的なCu-Ag合金の鑄造組織を示す。初晶Cu固溶体(黒っぽい)とそれをネットワーク状に取り囲む共晶相(灰色)が一様に分布した凝固組織が観察される。図12(d)は共晶相を高倍率で観察したもので、共晶相は白っぽく見えるAg固溶体とその中に細かく晶出したCu固溶体から成る。ここで、Cu-Ag合金の鑄造組織が微細でかつ複合構造をもつことに注目してほしい。10~

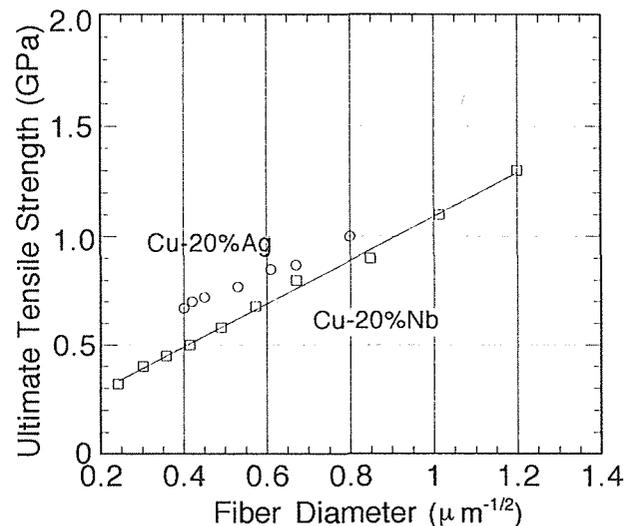


図11 Cu-NbおよびCu-Ag合金のファイバー径と強度の関係

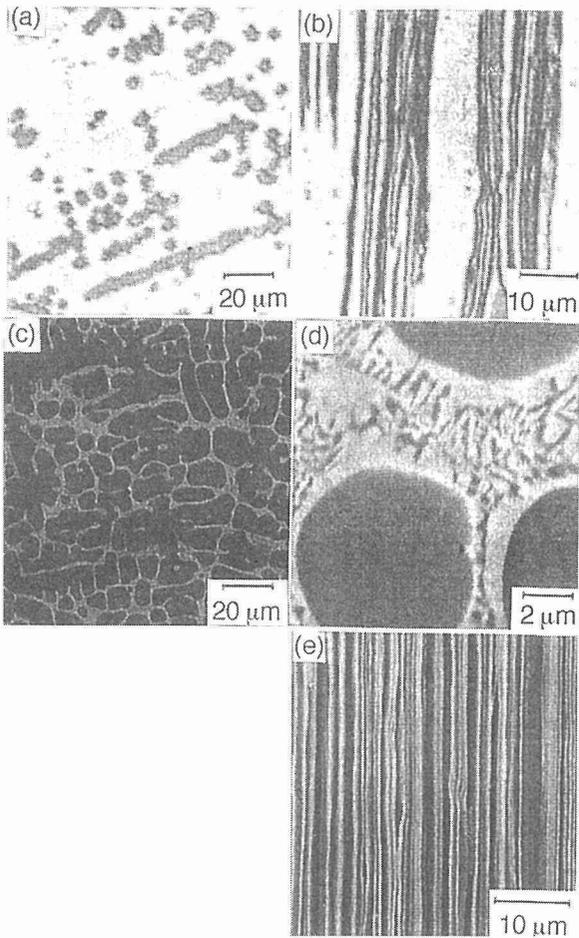


図12 Cu-NbおよびCu-Ag合金の casting 組織と加工組織
 (a) Cu-Nb合金の casting 組織
 (b) Cu-Nb合金の加工組織 ($\eta=5.3$)
 (c) Cu-Ag合金の casting 組織
 (d) 共晶相の詳細
 (e) Cu-Ag合金の加工組織 ($\eta=4.6$)

20 μm のCu固溶体とそれをネットワーク状に取り囲む1~5 μm の共晶相、さらに共晶相は0.5~1 μm のAg固溶体と0.3~0.5 μm のCu固溶体の微細組織から成っている。Cu-20wt%Nb合金の加工組織 (図12(b))と図12(e)に示したCu-20wt%Ag合金のそれを比較すると、Cu-Nb合金の場合、 casting 時のNbの粒子径並びにCu相の粒径の粗大さ、不均一さを反映して加工度 $\eta=5.3$ の強加工を加えた後でも、2~3 μm のNbファイバーと2~15 μm のCuファイバーが入り交じった、比較的粗大で不均一な加工組織である。一方、Cu-Ag合金の場合、加工度 $\eta=4.6$ の低加工度でも、0.3~1 μm の微細なCu相ファイバーと共晶相ファイバーが均一かつ高密度に交互に並んだ加工組織を呈する。共晶相は casting 時にすでに0.5~1 μm のAg相と0.3~0.5 μm のCu相の微細組織から成っていたことから、SEM写真では確認できないが、加工後の共晶相ファイバー内部はさらに微細なAgファイバーとCuファイバーを高密度に含む複合構造になっ

ている。以上のように、Cu-Ag合金の共晶組織は casting 状態ですでに微細な複合構造になっていることから、ファイバー組織の作製の出発材として有効であり、伸線加工法を適用して強加工することにより、さらに微細、かつ高密度のファイバー組織を実現できることを強調したい。

4.3 Cu-Ag合金の粒界反応型析出と加工熱処理の効果

Cu-Ag合金は、微細繊維組織の実現において、もう一つの大きな特徴を持っている。それは析出現象を利用できることである。すでに述べたようにCu-Ag合金の casting 材はCu固溶体中にはAgを、Ag固溶体中にはCuを過飽和に固溶している。Cu-Ag合金の時効硬化についてはすでに多くの研究が行われ、時効硬化能があまり大きくないこと、および析出過程に粒界反応型析出機構が認められることが分かっている^{16,17}。しかし、粒内析出が冷間加工によって促進されるように、粒界反応型析出においても、塑性加工と熱処理を複合的に組み合わせた場合、塑性加工が時効析出過程に影響を及ぼしたり、逆に時効析出により塑性変形挙動が変化することが考えられる¹⁸⁻¹⁹。

そこで、伸線加工過程で一定の加工度ごとに中間熱処理を行う組み合わせプロセスを検討した。図13は加工と熱処理を組み合わせた場合の硬度変化を示す。曲線(a)は熱処理を全く行わなかった試料で、硬度は加工初期に急激に上昇し、さらに加工を進めると、その上昇は緩やかになり、加工度が $\eta=2.3$ (90%)を超えたあたりから再び急激に上昇する。曲線(b)は $\eta=0.5$ (40%)まで加工後、450 $^{\circ}\text{C}$ 、1hの時効硬化を行い、再び伸線加工を行った試料の硬度変化を示す。中間熱処理を行った場合、熱処理後の加工において、非熱処理材に比較して、急激な硬度の上昇が認められる。

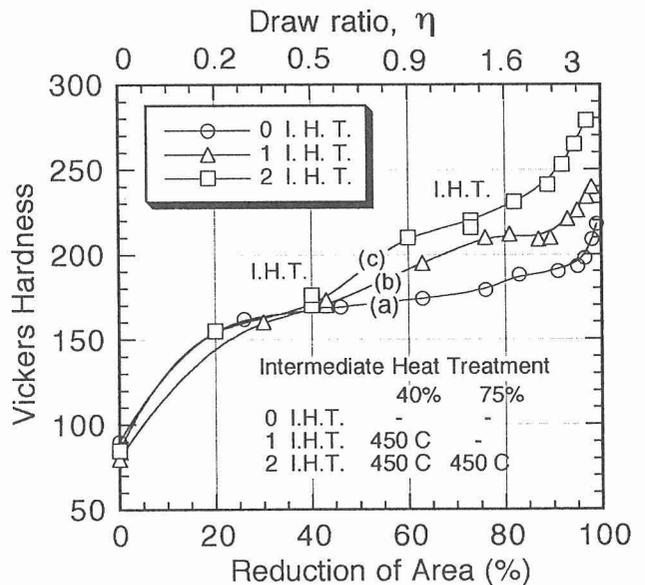


図13 中間熱処理を施したCu-Ag合金の硬度変化と加工度の関係

しかしながら、加工度 $\eta=1.4\sim 2.3$ (75~90%)にかけて硬度の上昇が停滞する。そこで、加工度 $\eta=1.4$ (75%)で、再び450°C、1hの熱処理を行った試料の硬度変化を曲線(c)に示す。加工途中に2回中間熱処理を行った試料は、加工度の増加とともに硬度が上昇する。図14はCu-Ag合金の加工熱処理の効果についてまとめたものである。この図から、加工途中に中間熱処理を行うことにより、強度ならびに導電率が向上し、しかもその回数が多いほうが、より高特性が得られることが分かる。

Cu-Ag合金の加工熱処理効果を理解するために、加工熱処理過程でどのような組織変化が生ずるか調べた。Cu-Ag合金は加工・熱処理により強度、導電率特性が向上することが分かった。そこで加工・熱処理過程でどのような組織

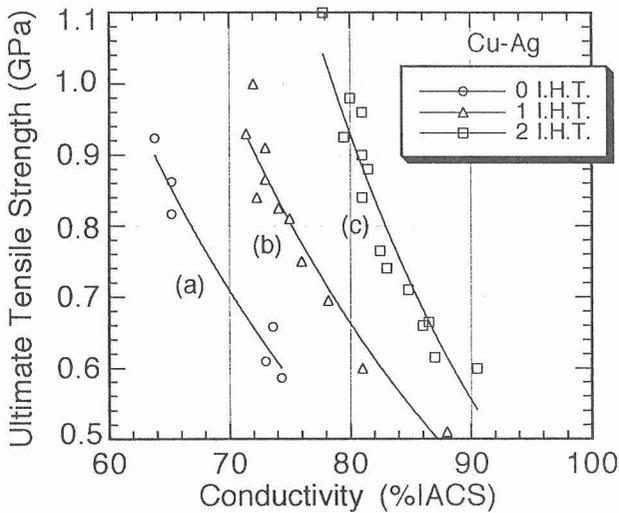


図14 強度と導電率の相関関係に及ぼす中間熱処理の効果

変化が生ずるか調べた。SEM観察では熱処理の前後で粒の粗大化などの組織変化は認められなかった。しかしTEM観察では、熱処理によって二つの主な組織変化が生じることが分かる¹⁰⁾。図15は $\eta=0.5$ (40%)まで伸線加工した後、450°C、1hの熱処理を行った試料のTEM観察の結果である。図15(a)に見られるように、伸線方向に引き伸ばされたAgファイバーが球状化する。あるいは、局所的に再結晶し、その結果、図15(b)に見られるような粒界反応型析出が起こる。これは図全体がCu相ファイバーの一部分で、局所的に再結晶した箇所(図中の右上部)から、非常に微細なパーライト状のノジュールが粒界移動をともなって、ファイバーの界面から内部に向かって成長していることを示す。このパーライト状のノジュールがCu相からのAg(図中の右上部の黒い線上の析出物)の粒界反応型析出である。粒界反応型析出を起こした箇所はCu相の線径(d値)、約0.05 μm 、Ag相の線径、0.03 μm と非常に微細なファイバー組織となる。

図16は加工-熱処理-加工過程での組織変化を示す。 $\eta=0.5$ (40%)まで伸線加工した後の組織(a)はファイバーが伸線方向に平行に伸びている。その後、450°C、1hの熱処理を行うと、(b)のように転位の濃度は減少し、ファイバーの球状化や場所によっては再結晶し、粒界反応型析出が起こる。この時点では、析出したパーライト状のAgは伸線方向に平行ではない。熱処理後さらに伸線加工を行うと、(c)のように、析出したAgは再び伸線方向に引き伸ばされて、さらに細いファイバーとなって、加工方向に平行にそろろう。このように、Cu-Ag合金は熱処理することで、相分離が促進され、パーライトラメラ状に析出した粒界反応型析出物が、その後の加工によってさらに細くなり、微細かつ高密度のファイバー組織が形成され、結果的にCu-Nb合金

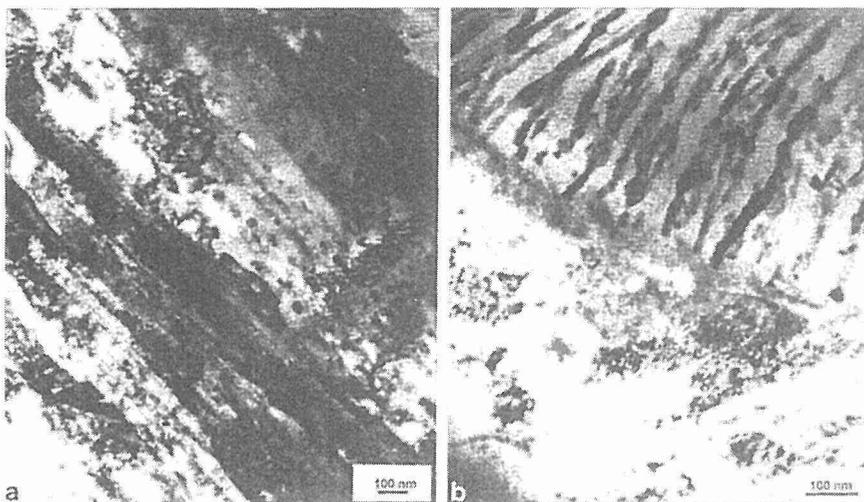


図15 $\eta=0.5$ (40%)まで伸線加工した後、450度、1hの熱処理を行ったCu-Ag合金線材の組織変化 (a)Agファイバーの球状化、(b)再結晶と粒界反応型析出

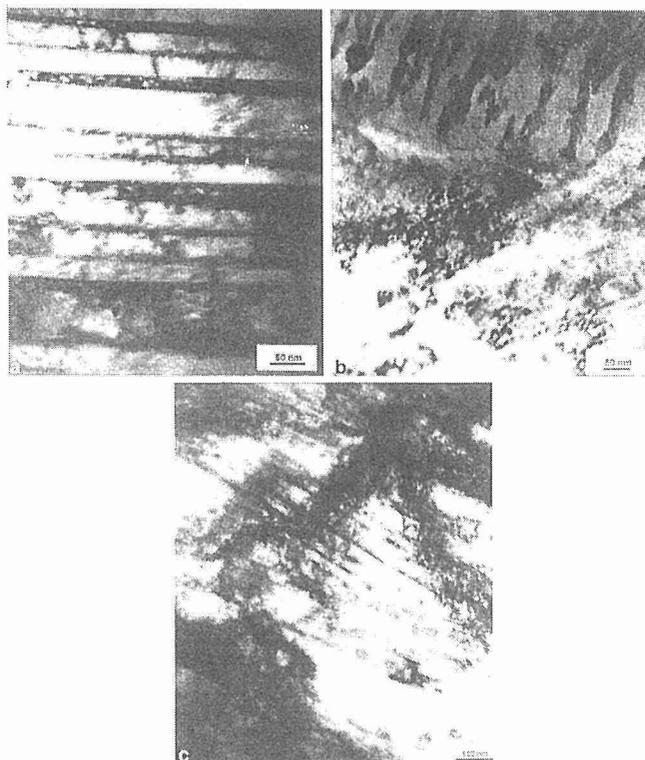


図16 加工—中間熱処理—加工のサイクルでのCu-Ag合金線材の組織変化

- (a) $\eta=0.5(40\%)$ まで伸線加工
 (b) $\eta=0.5(40\%)$ まで伸線加工した後、 450°C 、1hの熱処理
 (c) $\eta=0.5(40\%)$ での熱処理後、 $\eta=1.4(75\%)$ まで伸線加工

に比較して低加工度で高強度が得られ、また導電率も高いと考えられる。

5 おわりに

Cu-Ag合金の加工熱処理過程におけるマイクロ組織形態に着目し、加工硬化と析出硬化を複合して強度と導電率の向上を図った。Cu-Ag合金は延性に富む共晶2相合金で、95~99%程度の伸線加工により、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細なCuおよびAgファイバーを高密度に含む繊維強化複合線材になり強度が上昇する。さらに同合金の加工途中において、数回、短時間熱処理を行うことで相分離・析出が促進し強度ならびに導電率が著しく向上することを見出した。大型化、工業化に向けて大型インゴットの溶解、鍛造による平角長尺線材の試作さらには連続鋳造法による試作を行い、工業規模で生産可能な、引張強さ1GPa、導電率80%IACSの高強度・高導電率を有する線材の開発に成功した。同線材を用いたパルスマグネットは、世界最強の80Tのパルス磁場を発生している。加工熱処理条件を最適化することによって引張強さ1.5GPa、導電率62%IACSの超高強度・高導電率を有する線材開発も可能であることを明らかにした。

本合金は、圧延加工により線材と同程度の強度と導電率をもつ板材も作成可能であることを明らかにした。その後、大型化、工業化に向けて板材の試作を行い、引張強さ1GPa、導電率80%IACSの高強度・高導電率を有する板材の開発に成功した。

本開発合金は従来の最優秀材料Cu-Nb合金の特性をはるかに凌ぐもので世界的に注目を集めている。現在、昭和電線電纜株式会社でCu-Ag合金線材、田中貴金属工業株式会社で同板材の工業規模での製造がなされている。同線材は、日本及び欧米諸国の強磁場研究所において60~100T級のパルスマグネットの導体材として使用されている。また同板材については米国、MITのフランシスピッター国立磁石研究所の35Tハイブリットマグネットの水冷銅マグネット用導体材として使用され、平成6年5月にハイブリットマグネットの世界記録(35T)の磁場発生に成功した。またフロリダ州立大学の国立強磁場研究所では同板材を導体材とする、35T水冷銅マグネット及び45Tイブリットマグネットの製造を行っている。

ここに紹介した組織微細化技術は、繊維微細分散強化と析出あるいは固相での変態などと組み合わせることで、高強度化のみならず、軽量化、耐熱性、熱伝導性などの特性改良を目指した新しい合金の開発に应用が可能であろう。

本合金はリサイクルが容易、かつ溶解や加工工程で有害物質を産出しない環境に優しい材料であり、量産によるコスト低減に成功すれば、強磁場マグネット用導体以外に、ロボットアーム用配線材、高速鉄道用架線材、リードフレーム材等、多くの分野で広く使用されると期待している。

参考文献

- 1) D. Dew-Hughes: Cryogenics ICMC Supplement, 32(1992), 203.
- 2) Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, H. Wada, and H. Maeda: Appl. Phys. Lett. 59(1991), 2965.
- 3) 坂井義和, 井上廉, 浅野稔久, 前田弘: 日本金属学会誌 55(1991), 1382.
- 4) Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, and H. Maeda: IEEE Trans. Magn., 28(1992), 888.
- 5) J.D. Embury, Mary Ann Hill, W.A. Spitzig, and Y. Sakai: MRS Bulletin, 18 (1993), 57.
- 6) Y. Sakai, K. Inoue, and H. Maeda: IEEE Trans. Magn., 30(1994), 2114.
- 7) T. Hirota, A. Imai, T. Kumano, M. Ichihara, Y. Sakai, K. Inoue, and H. Maeda: IEEE Trans. Magn., 30(1994), 1891.
- 8) R.J. Weggel, J.O. Ratka, W.D. Spiegelberg, and Y. Sakai: IEEE Trans. Magn., 30(1994), 2188.
- 9) Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda: Acta Metall. Mater., 43(1995), 1517.

- 10) S.I. Hong, M.A. Hill, Y. Sakai, J.T. Wood, and J.D. Embury: Acta Metall. Mater., 43(1995), 3313.
- 11) Y.Sakai, and H.J. Schneider-Muntau: Acta Materialia, 45(1997), 1017.
- 12) J. Bevk, J. P. Harbison and J. L. Bell: J. Appl. Phys., 49(1978), 6031.
- 13) K. R. Karasek and J. Bevk: J. Appl. Phys., 52(1981), 1370.
- 14) W. A. Spitzig, A.R. Pelton and F.C. Laabs: Acta Metall., 35(1987), 2427.
- 15) T. B. Massalski ed.: Binary Alloys Phase Diagrams, ASM International, 1(1990), 29.
- 16) W. Leo: Z. Metallk, 58(1967), 457.
- 17) 貝沼紀夫, 渡辺亮治: 日本金属学会誌, 33(1969), 198.
- 18) 渡辺亮治, 幸田成康: 日本金属学会誌, 20(1956), 173.
- 19) H. Bohm: Z. Metallk, 54(1963), 142, 512.

研究発表

口頭

- 1) Development of a 1.5 GPa and 64% IACS Cu-Ag wire, Y. Sakai, 100T Workshop in NHMFL, 1995. 3.
- 2) Strength and Conductivity of Cu - Ag Microcomposites, Y.Sakai, T. Asano, K. Inoue and H. Maeda, Internatinal Workshop "High Magnetic Fields: Industry, Materials and Technology", 1996. 2.
- 3) Development of Pulsed Magnet at the NRIM, T. Asano, Y. Sakai, K. Inoue, G. Kido and H. Maeda, Internatinal Workshop "High Magnetic Fields: Industry, Materials and Technology", 1996. 2.
- 4) Development of the Ultra-High Strength, Y. Sakai, T. Asano, T. Kiyoshi, K. Inoue and H. Wada , High Conductivity Cu-Ag Alloy, 15th International Conference on Magnet Technology, 1997. 9.
- 5) 強加工された2相銅合金の組織と強度, 坂井義和, 日本金属学会分科会 "高強度発現のための新しい試み—ひずみ導入法と組織形成" 1998. 6.

誌上

- 1) On the Stability of Cold Drawn, Two-Phase wire, S. I. Hong, M.A. Hill, Y. Sakai, J.T. Wood and J. D. Embury, Acta Metall. Mater., 43(1995) 3313.
- 2) New High-Strength, High-Conductivity Cu-Ag Alloy Sheets, Y.Sakai, K. Inoue and H. Maeda, Acta Metall. Mater., 43(1995) 1517.
- 3) 高強度・高導電率Cu-Ag合金の開発に関する研究, 坂井義和, 学位論文, 1996. 3.
- 4) Ultra-High Strength, High Conductivity Cu-Ag Alloy Wires, Y. sakai and H.-J. Schneider-Muntau, Acta Materialia, 45(1997)1017.
- 5) Strength and Conductivity of Cu - Ag Microcomposites, Y.Sakai, T. Asano, K. Inoue and H. Maeda, "High Magnetic Field (edited by Schneider-Muntau)" world scientific, (1997) 477.
- 6) Development of Pulsed Magnet at the NRIM, T. Asano, Y. Sakai, K. Inoue, G. Kido and H. Maeda, "High Magnetic Field (edited by Schneider-Muntau)" world scientific, (1997) 363.
- 7) 強加工された2相銅合金の強度, 坂井義和, あたりあ, 36 (1997) 692.
- 8) 強加工された2相銅合金の組織と強度, 坂井義和, 日本金属学会分科会 "高強度発現のための新しい試み—ひずみ導入法と組織形成" 1998. 6.

超強磁場超伝導マグネットのための要素技術の開発

国際共同研究二国間型

強磁場ステーション

和田 仁, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 小菅通雄,

坂井義和^{*1}, 大塚秀幸, 湯山道也, 木吉 司,

浅野稔久, 小原健司, 阿部晴雄, 高澤 健,

佐藤明男, 沼澤健則, 永井秀雄, 松本文明

第4研究グループ

飯嶋安男, 井上 廉

第1研究グループ

田中吉秋, 北口 仁

平成9年度～平成9年度

要 約

金属材料技術研究所では、1GHz級NMRシステム開発計画の一環として、24T級強磁場超伝導マグネットの開発が進められている。一方で、ほぼ同様の計画が米国の国立強磁場研究所で進行中である。両研究所ともそれぞれ超伝導マグネットをはじめとする各種強磁場マグネットを所有しており、 Nb_3Al 、 $Nb_3(AI,Ge)$ およびBi-2212という超強磁場超伝導マグネットの開発の鍵となる新しい超伝導体の強磁場特性を両研究所の研究者が共同で評価した。この結果、これら新超伝導材料の優れた強磁場特性が確認された。またNMRマグネットに関する広範囲な分野に渡る情報交換を行い、それぞれのマグネットに対する設計の見直しに反映させた。

1 緒言

科学技術庁金属材料技術研究所では、1GHz級NMRシステム開発計画の一環として、24T級強磁場超伝導マグネットの開発が進められている¹⁾。これは $NbTi$ および Nb_3Sn 超伝導体で製作される金属系外層マグネットで21.1T（プロトンの共鳴周波数が900MHzに相当）を発生し、さらに酸化物系超伝導体を第一候補とする新超伝導材料で作製した内層コイルを組込むことで、23.5Tを発生する計画である。一方で、ほぼ同様の計画が米国の国立強磁場研究所（NHMFL）で進行中である²⁾。こちらは $NbTi$ および Nb_3Sn 超伝導体を使用して900MHzのNMRマグネットを先に完成し、その1部を酸化物系超伝導材料のコイルで置き換えることで、25TのNMRマグネットを開発することを計画している。

このため、それぞれの研究所が関連した要素技術の開発状況やノウハウの詳細について緊密な情報交換を行うことにより、未踏の強磁場領域の超伝導マグネットの開発を効率的に進めていくことが期待される。

超強磁場超伝導マグネットの要素技術としては、

(1) 金属系超伝導体

(2) 酸化物系超伝導体

(3) 金属系超伝導マグネット設計

(4) 酸化物系超伝導マグネット作製

(5) 1.8K運転用クライオスタット設計

が重要である。それぞれの得意とする分野を中心に直接の情報交換を行うことで、超強磁場超伝導マグネットの要素技術の効率的な開発が期待できる。

特に、両研究所ともそれぞれ超伝導マグネットをはじめとする各種強磁場マグネットを所有しており、超強磁場超伝導マグネットの開発の鍵となる新しい超伝導体の強磁場特性を両研究所の研究者が共同で評価することで、その結果を互いの超伝導体開発、マグネット設計にフィードバックすることが期待できる。さらに互いのマグネットを実際に利用することで、ユーザーの立場から強磁場マグネットの使い勝手やユーザーインターフェースを比較し、その設計方針の改良を試みることも可能となる。

研究は金属材料技術研究所が強磁場ステーションを中心に、第1および第4研究グループの1部の研究者を含む体制で、国立強磁場研究所がマグネット開発と運転支援のグループという体制で実施した。

2 Nb_3Al および $Nb_3(AI,Ge)$ 超伝導体の強磁場特性

金属材料技術研究所で開発された急熱急冷・変態法は、優れた強磁場特性を有する Nb_3Al 超伝導体を作製することが可

*1 現在：フロンティア構造材料研究センター材料創製ステーション

能である³⁾。この方法を用いて金属材料技術研究所で作製したNb₃AlおよびNb₃(Al,Ge)導体について金属材料技術研究所および国立強磁場研究所でその強磁場特性を測定した。

導体はAl-5at%MgおよびAl-20at%Ge合金を芯材として、ダブルスタック・ニオブチューブ法で線径0.74mm、芯数121×121、Al合金芯径1.5μmのものを作製した。この複合多芯線に連続急熱急冷処理を施し、その後短尺試料を切り出し700~900°Cで0.5~384時間の追加熱処理を行い、超伝導特性測定試料とした。

I_cは金属材料技術研究所のハイブリッドマグネットおよび21T超伝導マグネットを用いて測定した。H_{c2}は国立強

磁場研究所の水冷銅マグネットを使用して、試料に0.1Aの電流を流し、磁場を変化することで4.2Kおよび1.8Kの測定を行った。

Al-5at%Mg複合導体の4.2KでのH_{c2}は26.3T、1.8KでのH_{c2}は29.1Tであり、4.2Kと1.8KのH_{c2}の差は2.8Tであった。この値はNb₃Sn線材より大きく、1.8Kで運転されるNMRマグネットには有利である。

図1に高い臨界磁場を示したAl-20at%Ge導体の、KramerプロットおよびH_{c2}の測定結果を示す。使用した電源の出力の関係から国立強磁場研究所では900°C-3時間の2次熱処理以外の試料については臨界電流値を測定できなかった。このことから、これら導体は33T以上の磁場でも超伝導状態となる優れた強磁場用超伝導材料であることが実証された。特に750°C-384時間の試料については、Kramerプロットの外挿値として38T以上のH_{c2}が期待できる。

また900°C-3時間の2次熱処理を施した導体の国立強磁場研究所での測定結果は、金属材料技術研究所での結果から予測される線上に位置しており、両研究所の異なるマグネットを使用して整合性のある結果が得られたことを示唆している。

3 Bi-2212ダブルパンケーキコイルの強磁場特性

国立強磁場研究所で作製されたBi-2212ダブルパンケーキコイル(NHMFL)について金属材料技術研究所の21T超伝導マグネットを使用して、21Tまでの磁場特性を評価した。

コイルの諸元を金属材料技術研究所-日立製作所で製作したBi-2212ダブルパンケーキコイル(NRIM+Hitachi)とともに表1に、またそれぞれのコイルの測定結果を図2に示す。両者のコイルの主たる違いとして絶縁方法があげられる。金属材料技術研究所-日立製作所のコイルではターン間をアルミナ紙で絶縁しているのに対し、国立強磁場

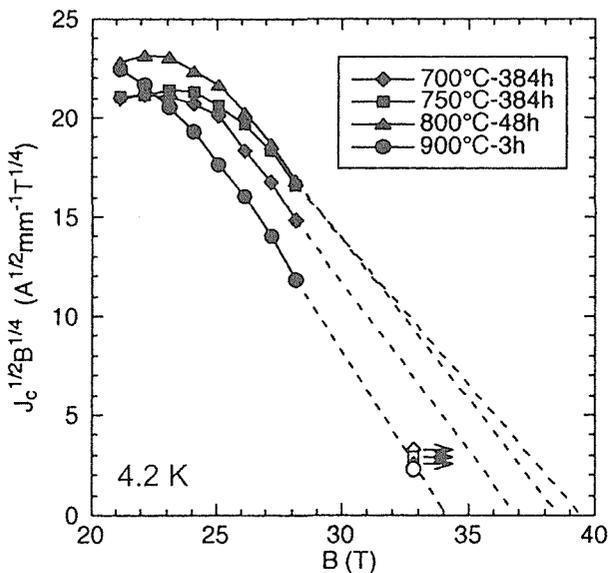


図1 Nb₃(Al,Ge)導体 (Al-20at%Ge) のKramerプロットおよびH_{c2}測定結果

表1 測定したBi-2212ダブルパンケーキコイルの諸元

	NHMFL	NRIM+Hitachi
線材	Bi-2212/Ag	Bi-2212/Ag
線材形状 (mm)	3.1×0.2	5×0.25
フィラメント数	19	19
ダブルパンケーキ当たりの導体長 (m)	11	6.8
ダブルパンケーキ数	1	4
巻線方法	Wind & React	Wind & React
絶縁材	ZrO ₂ 塗布	アルミナ紙
巻線内径 (mm)	15.7	16.5
巻線外径 (mm)	44.5	44.5
巻線高さ (mm)	6.7	46.3
総ターン数	114	288

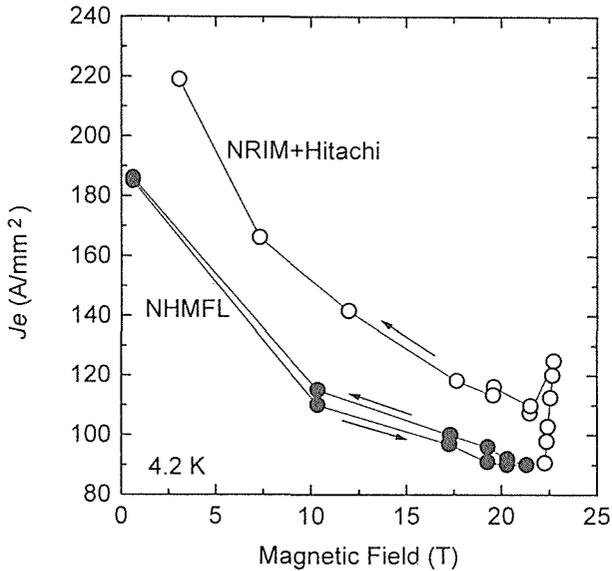


図2 Bi-2212ダブルパンケーキコイルの巻線部電流密度の磁場依存性

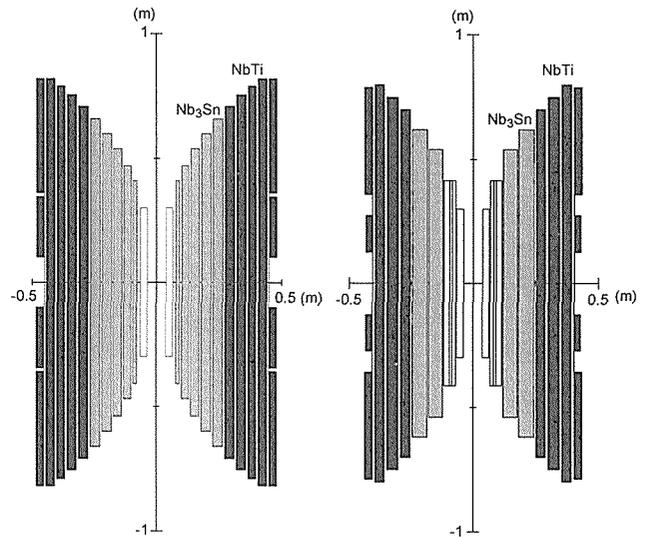
研究所のコイルでは ZrO_2 を塗布することで絶縁している。

1 GHz級NMRマグネットの内層コイルでは、21.1Tのバックアップ磁場で2.4Tの磁場を発生するために、巻線部の臨界電流密度として $70.5 A/mm^2$ が必要であるが、いずれのコイルも21Tのバックアップ磁場でこの値を超えており、優れた強磁場特性を持つことが確認された。また磁場の減少時だけでなく増加時も測定した国立強磁場研究所のコイルでは、時間的に後となる磁場減少時の巻線部臨界電流密度が増加時に比べて多少増加しており、少なくとも21Tまでの励磁ではフープ応力などの原因によるコイルの劣化はなかったと結論された。

4 強磁場NMRマグネットの開発

上記のような金属系超伝導体、酸化物系超伝導体だけでなく、マグネットの冷却方式やクエンチの保護方式など広範囲な分野に渡って、強磁場NMRマグネットの開発に関する密接な情報交換が行われた。これらの情報交換を反映する形で、両研究所のそれぞれのマグネットの設計の見直しが実施された。その結果、金属材料技術研究所のマグネットは蓄積エネルギーが50MJから37MJへ、国立強磁場研究所では26MJから37MJへと変更となり、奇しくも同じ値となった。図3に金属材料技術研究所の1 GHz級NMRマグネットの巻線部の変更を示す。

金属材料技術研究所ではTaを補強材とする $(Nb,Ti)_3Sn$ 導体の開発や、ホルマール絶縁後に再度冷間加工するNbTi導体の採用など、主として導体自体の強度を向上することによって、マグネットの電磁力による歪みを低減するように設計している。一方、国立強磁場研究所では通常



(a)平成7年度基本設計

(b)平成9年度詳細設計

図3 詳細設計での1 GHz級NMRマグネットのコイル巻線断面の変更

の導体を使用するが、巻線の外側にステンレス線で補強することによって、電磁力に対する補強を行う設計である。

このようにマグネットの補強方法など互いの設計方針に差異はあるが、マグネットの導体重量・サイズを反映する蓄積エネルギーについては一致する結果となった。情報交換によって現実的な設計基準の見極めが得られたことが、その一因であると考えられる。

5 結言

急熱急冷・変態法 Nb_3Al 導体とBi-2212酸化物系導体という超強磁場超伝導マグネットの鍵を握る材料について、それぞれの強磁場施設の利点を生かした実験を実施することができ、大変有意義な研究であった。また、得られた結果も超強磁場超伝導マグネットの開発の観点から極めて良好なものであった。さらに密接な情報交換によって、超強磁場超伝導マグネットの設計について多くの知見を得ることができた。

金属材料技術研究所と国立強磁場研究所は世界有数の強磁場施設として、定常磁場マグネットだけでなくパルス磁場も含めたマグネット開発において協力しつつ競争する関係にある。このため、平成9年12月に協力合意文書を交換した。今後とも共同研究を協力を推進することが期待される。

参考文献

- 1) Development Project of 1 GHz NMR Spectrometer, Inoue, K., Kiyoshi, T., Sato, A., Aoki, H., Itoh, K.,

- Wada, H., Maeda, H., Ogawa, R., Kawate, Y., Takabatake, K., Horiuchi, T., Kida, J. and Higuchi, K., Proc. ICEC16/IEMC (1997) 1103.
- 2) Technology of 1 GHz NMR Superconducting Magnets, Markiewicz, W. D., Bonney, L. A., Dixon, I. R., Eyssa, Y. M., Swenson, C. A. and Schneider-Muntau, H. J., Physica B 216 (1996) 200.
- 3) Superconducting Properties of Nb₃Al Multifilamentary Wires Fabricated Continuously by Rapid-Quenching, Iijima, Y., Kosuge, M., Takeuchi, T. and Inoue, K., Advances in Cryogenic Eng. 42 (1996) 1447.
- Fukuda, K., Nakagawa, K., Iwaki, G. and Moriai, H., RHMF '97, 1997.8, Sydney.
- 5) Nb₃(Al,Ge) Multifilamentary Conductor Fabricated Continuously by Rapid-Heating/Rapid-Quenching Process, Iijima, Y., Inoue, K. and Takeuchi, T., MT-15, 1997.10, Beijing.

(誌上)

- 1) Performance Tests of Bi-2212 Insert Magnets Fabricated by Ag Sheath Method and Dip-coating Method, Kumakura, H., Kitaguchi, H., Kiyoshi, T., Inoue, K., Togano, K., Okada, M., Fukushima, K., Tanaka, K., Kato, K. and Sato, J., IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 7 (1997) 646.
- 2) Bi-2212 Coils for 1 T Class Insert Coils, Weijers, H. W., Hazelton, D., Cowey, L., Hascicek, Y. S., Mutlu, I. H., Trociewitz, U. P. and Van Sciver, S. W., Advances in Cryogenic Engineering, 43 (1998) 173.
- 3) New Nb₃Al Multifilamentary Conductor and Its Application to High Field Superconducting Magnet, Inoue, K., Iijima, Y., Takeuchi, T., Kiyoshi, T., Fukuda, K., Nakagawa, K., Iwaki, G. and Moriai, H., Physica B 246-247 (1998) 364.
- 4) Nb₃(Al,Ge) Multifilamentary Conductor Fabricated Continuously by Rapid-Heating/Rapid-Quenching Process, Iijima, Y., Inoue K. and Takeuchi, T., Proceedings of MT-15 (1998) 1040.

研究発表

(口頭)

- 1) 急熱急冷法Nb₃Al, Nb₃(Al,Ge)線材の強磁場特性, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 井上 廉, 小菅通雄, 低温工学・超電導学会, H10.11
- 2) 高磁場発生用Bi-2212/Ag積層ダブルパンケーキの特性, 岡田道哉, 福島敬二, 田中和英, 佐藤克利, 佐藤淳一, 北口 仁, 熊倉浩明, 木吉 司, 戸叶一正, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, H10.11
- 3) 1GHz級NMRマグネットの開発(II), 木吉 司, 佐藤明男, 和田 仁, 低温工学・超電導学会, H11.5
- 4) New Nb₃Al Multifilamentary Conductor and Its Application to High Field Superconducting Magnet, Inoue, K., Iijima, Y., Takeuchi, T., Kiyoshi, T.,

鉄系合金における相変態に及ぼす強磁場の影響と 強磁場を利用した組織制御

経常研究

機能特性研究部

大塚秀幸*1, 梶原節夫*2, 菊池武丞児*3, 間宮広明*4

強磁場ステーション

許亜, 伊藤喜久男, 和田 仁

力学特性研究部

長井 寿*5

ノースウェスタン大学

D. Baskin, K. T. Faber

平成7年度～平成9年度

要 約

強磁場を用いた新しい材料科学の一環として、固相/固相変態に及ぼす強磁場の影響と、磁場を利用した材料組織の制御について研究した。得られた主な結果は以下の通りである。

- 1 Fe-27Ni-0.8C(mass%)およびFe-31Ni-0.4C合金を用いて4.2Kで10Tの強磁場と220MPaの引張応力を加え、マルテンサイト変態挙動を調べた。その結果、磁場と応力を加える順序を変えると、与えられる自由エネルギーの合計は同じであるにも関わらず、変態挙動は大きく変化することが分かった。これはマルテンサイト変態における核生成挙動に及ぼす磁場と応力の影響の違いによる。このような成果は強磁場と応力の影響を同時に受けながら使用される機器の安全性に対する指針を与えることが期待できる。
- 2 初めて4.2Kという極低温で生成するマルテンサイトのアスペクト比を求めた。アスペクト比は、マルテンサイトの成長速度や生成順序、さらには変態の駆動力や母相と生成相の機械的性質と密接に関連しており、変態挙動に関する重要な知識を与えてくれる。これまで77K以上の温度におけるアスペクト比に関しては膨大なデータがあり、合金系によらず、ほぼ温度の低下とともに直線的に減少することが分かっていた。しかしながら、77K以下ではこの直線の外挿上ではなく、例えばFe-27Ni-0.8C(mass%)の場合、外挿値よりかなり大きい値になることが分かった。
- 3 析出、規則化及びスピノーダル分解が起こるFe-23.3Ni-9.4Al(mass%)合金を用いて9Tの磁場中で673Kから973Kの間の種々の温度で5h時効を行い、組織観察するとともに磁気モーメントを測定した。その結果、773Kでの時効を除いて、磁場中で時効した場合の磁気モーメントは磁場をかけずに時効した場合の磁気モーメントより小さいことが分かった。これは、析出、規則化及びスピノーダル分解のkineticsが磁場印加により変化するためであると考えられる。これらの結果は磁場中でスピノーダル分解させることにより磁氣的性質に異方性を持たせるという方法の基礎となる。
- 4 Fe-3%Siを用いて再結晶挙動及び粒成長に及ぼす磁場の影響について調べた。磁場は再結晶を抑制し、特に加工度が低い場合にその効果が大きいことが分かった。また、再結晶後等温保持して粒成長挙動を観察すると、キュリー温度以上でも以下でも磁場を印加した方が粒径が小さいことが分かった。すなわち、磁場による粗大化の抑制作用が発見できた。
- 5 強磁場中でのゲルキャスト法により、集合組織を持つ層と持たない層を交互に積層させた単相組織を作った。これにより靱性が大きく向上した。

1 緒言

鉄系合金には、様々な固相/固相変態があり、その多くは母相と生成相の磁気モーメントが異なるため、磁場の影響を受けることが容易に予想できる。磁場の影響を受けると考えられる変態には、回復、再結晶、析出、規則化、スピノ

*1 現在：強磁場ステーション

*2 現在：客員研究員

*3,4 現在：第4研究グループ

*5 現在：フロンティア構造材料研究センター

ーダル分解, フェライト・パーライト・ベイナイト・マルテンサイトの各変態, 及び結晶化等が挙げられる。これらの相変態においては, 磁気モーメントの変化のみならず, 結晶磁気異方性, 形状磁気異方性, 誘導磁気異方性, 磁歪等の効果により, 核生成速度, 成長速度, 変態kinetics及び生成相の微細組織やバリエーションが変化することが予想される。しかしながら, 変態に及ぼす強磁場の影響に関する研究は少なく, 特に高温での変態に関する研究ほとんど行われていない。従って磁場という新しい外部因子が変態に及ぼす影響を調べることで, 変態というものを磁場という新しい観点から眺めなおし, 新しい観点からその核生成・成長メカニズムを明らかにできると考えられる。また, それらの結果を利用して, 生成相の組織を制御することができると考えられる。そこで, 本研究においては, まず高温で強磁場を印加できる装置を開発し, 高温での変態に及ぼす磁場の影響について調べた。また, 液体ヘリウム温度で引張応力と強磁場を同時に加えることができる装置も開発し, 主としてマルテンサイト変態に及ぼす磁場の影響について調べた。

2 マルテンサイト変態に及ぼす磁場と応力の影響

マルテンサイト変態 (以下, M変態) に強磁場と応力を同時に作用させたときの効果についての報告は極めて少ないが, 核融合炉用材料やある種の鉄系合金にみられるように, 極限環境下 (極低温, 応力, 強磁場及びそれらの複合環境下) で材料が使用されることは多い。そこで, ここでは応力と磁場を取り上げ, それぞれ単独に, 或いは同時に作用したときのマルテンサイト変態について調べた。この場合, 磁場と応力それぞれがM変態に及ぼす影響が異なるため, 磁場と応力による熱力学的な駆動力の大きさの合計は同じでも, 磁場と応力を作用させる順番を変化させると現れる影響も異なってくる可能性がある。我々は極低温でM変態する材料を用いて, M変態に及ぼす強磁場と引張応力の影響について調べた。

2-1 実験方法

用いた合金はFe-27Ni-0.8C(wt%)で, 4.2Kまで冷却するだけでは変態しない。しかしながら77Kで応力を加えると応力誘起によりM変態するとともに試験片は変形し, これを加熱していくと750Kまで加熱することにより試験片の形状はもとへ戻るといった形状記憶効果を示す²⁾。まず, 真空溶解により作製したインゴットを熱間鍛造及び熱間圧延により20mm厚さの板材にし, 3X3X20mmの平行部をもつ引張り試験片を作製した。これらの試験片を真空封入し, 1473Kで3.6ks溶体化処理したのち素速く塩水の中で封入カプセルを割ることにより急冷した。これらの試験片の表面の脱炭層を取り除くためフッ酸溶液により0.1mm化学研磨した。これらの試験片を用い, 新たに開発した, 4.2Kで動作する13T級超電導マグネット中で最大引張り荷重

1tを負荷できる引張試験機を使って以下の4種類の試験をいずれも4.2Kにおいて行った。(1)10Tの磁場を印加する, (2)220MPaの引張り応力を負荷する, (3)10Tの磁場を印加してから220MPaの応力を負荷する, (4)220MPaの引張応力を負荷してから10Tの磁場を印加する。ここで220MPaの応力は4.2Kにおける引張強度の1/3の値である。これら(2)~(4)の試験の際の荷重-伸び曲線を測定した。本実験で用いた合金は4.2Kまで冷却しただけでは変態が起こらないことから4.2Kで変態させるにはさらに余分な変態駆動力を与えなくてはならない。この核生成に必要な余分な駆動力は磁場または応力を作用させることにより与えられる。その駆動力の大きさを求めてみる。

2-2 磁場による駆動力

M変態に伴ってできる試験片の表面起伏を観察することにより, 約8Tで磁場誘起変態が起こることが分かった。磁場印加により与えられる駆動力は静磁エネルギー, 高磁場帯磁率ならびに強制体積磁歪によるエネルギーの三つの項で表せる³⁾。ただし強制体積磁歪はインバー合金の場合にその寄与が大きく, 本研究で用いた合金の場合には無視できる。以下に, 静磁エネルギーと高磁場帯磁率によるエネルギーを計算により求めてみる。

2-2-1 静磁エネルギー

これはZeemanエネルギーとも呼ばれ, Mとオーステナイトの自発磁化の違いに起因し,

$$\text{静磁エネルギー} = -\Delta M \cdot H \quad (1)$$

と表せる。ここで, ΔM はMとオーステナイトの磁気モーメントの差, H は印加磁場の強さである。このエネルギーを求めるにはキュリー点と磁気モーメントの組成依存性を求めなくてはならない。Fe-Ni-Cのように置換型と侵入型元素の両方を含む合金では熱力学的特性は副格子モデルにより記述できる⁴⁾。第一副格子は置換型のFeとNiにより, 第二副格子は侵入型のCと点格子欠陥(Va)により占められる。均一組成は $(\text{Fe}, \text{Ni})_p (\text{C}, \text{Va})_q$ と表せ, bccでは $p=1, q=3$ で, fccでは $p=q=1$ である。このモデルでは, 合金組成を副格子の占有率で表すと便利で, それらは通常の原子分率と以下のような関係がある。

$$Y_{\text{Ni}} = X_{\text{Ni}} / (1 - X_{\text{C}}) \quad (2a)$$

$$Y_{\text{Fe}} = 1 - Y_{\text{Ni}} \quad (2b)$$

$$Y_{\text{C}} = (p/q) \{X_{\text{C}} / (1 - X_{\text{C}})\} \quad (2c)$$

$$Y_{\text{Va}} = 1 - Y_{\text{C}} \quad (2d)$$

ここで, $X_{\text{Fe}}, X_{\text{Ni}}$ はそれぞれFeとNiの原子分率, $Y_{\text{Ni}}, Y_{\text{Fe}}, Y_{\text{C}}, Y_{\text{Va}}$ はそれぞれFe, Ni, C及び点格子欠陥の副格子占有率である。また, Fe-Ni-C合金のキュリー点 T_{c} 及び磁

気モーメントM（ボーア磁子で表示）の組成依存性は以下のように表せる。

$$M_{\alpha} = 2.22Y_{Fe}Y_C + 0.85Y_{Ni}Y_C + 2.22Y_{Fe}Y_{Va} + 0.85Y_{Ni}Y_{Va} + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [0.073 + 2.451(Y_{Fe} - Y_{Ni})] \quad (3a)$$

$$Tc^{\alpha} = 1043Y_{Fe}Y_C + 575Y_{Ni}Y_C + 1043Y_{Fe}Y_{Va} + 575Y_{Ni}Y_{Va} \quad (3b)$$

$$M_{\gamma} = -2.1Y_{Fe}Y_C + 0.52Y_{Ni}Y_C - 2.1Y_{Fe}Y_{Va} + 0.52Y_{Ni}Y_{Va} + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [10.08 + 9.12(Y_{Fe} - Y_{Ni}) - 0.34(Y_{Fe} - Y_{Ni})^2 - 18.92(Y_{Fe} - Y_{Ni})^3 - 14.23(Y_{Fe} - Y_{Ni})^4] \quad (3c)$$

$$Tc^{\gamma} = -201Y_{Fe}Y_C + 633Y_{Ni}Y_C - 201Y_{Fe}Y_{Va} + 633Y_{Ni}Y_{Va} - 1140.3Y_{Fe}Y_{Ni}Y_C + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [2260.74 - 923.26(Y_{Fe} - Y_{Ni}) - 1280.36(Y_{Fe} - Y_{Ni})^2] \quad (3d)$$

ここで、 α と γ はそれぞれMとオーステナイトを表す。上の式(3a)～(3d)における定数は数多くの実験データを最小二乗法により最適化したものを用いて、絶対0度におけるキュリー点と磁気モーメントを計算した。ただし、Mのキュリー点及び磁気モーメントはbcc相のそれに等しい、すなわちCによる正方晶性の影響は無視した。また、我々の実験は4.2Kにおいて行ったが、これはオーステナイトとMのキュリー温度に比べはるかに低い温度なので絶対0度における値を用いることにする。以上のようにして静磁エネルギーを求めた。

2-2-2 高磁場帯磁率によるエネルギー

$$\begin{aligned} \text{高磁場帯磁率によるエネルギー} &= (1/2) \chi_{hT} \cdot H^2 \\ &= (1/2) \{M_{\gamma,T}(H) - M_{\gamma,T}(0)\} \cdot H \end{aligned} \quad (4)$$

と表せる。ここで χ_{hT} は温度Tにおけるオーステナイトの高磁場帯磁率、 $M_{\gamma,T}(H)$ と $M_{\gamma,T}(0)$ はそれぞれ磁場H、磁場0の場合のオーステナイトの高磁場帯磁率である。 $M_{\gamma,T}(H)$ と $M_{\gamma,T}(0)$ は4.2KにおいてVSMを用いて7.5Tまで磁場を印加した（この磁場の強さではM変態は起こらない）場合の磁化曲線のデータから求めた。以上の結果、Fe-27Ni-0.8Cに8T印加することによって得られる変態の駆動力は43.5(J/mol)となる。

2-3 応力による駆動力

一軸引張応力を負荷することによりMs点が上昇することは多くの研究者によって確かめられている。その代表的な研究にPatelとCohenによるものがある⁵⁾が、それによると応力により与えられる余分な変態駆動力を見積もるモデルを提案したが、これによればその駆動力は応力レベルの一次関数で表せる。しかしながら最近random orientation model⁶⁾を用いた解析によると有効な駆動力は応力の一次関数ではなくPatelとCohenらのモデルによる計算より小さい値になる。random orientation modelを用いると応力による駆動力 $\Delta G\sigma$ は以下のように表せる。

$$\begin{aligned} -\Delta G^{\sigma}(\text{J/mol}) &= 0.7183\sigma - 185.3\{1 - \exp[-3.043 \times 10^{-3}\sigma]\} \\ &+ (\Delta V/V)\sigma_h \end{aligned} \quad (6)$$

ここで σ は有効応力、 σ_h は一軸引張り応力の静水圧項で(1/3) σ に等しい。 σ の一般式は

$$\begin{aligned} \sigma &= (1/\sqrt{2}) [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 \\ &+ 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{xz}^2)]^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

で表せ、一軸引張応力の場合 $\sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{xz} = 0$ であるから結局 σ は試験片に負荷された応力を代入すればよい。引張応力を負荷した場合のM変態誘起応力はFe-27Ni-0.8Cで168MPaであるから、(6)式から応力負荷により与えられる余分な変態駆動力は47.5(J/mol)（ただし $\Delta V/V = 0.04$ とした）となり、前項で求めた磁場印加による駆動力と良く一致する。

2-4 磁場と応力の重畳効果

図1はFe-27Ni-0.8Cの荷重-伸び曲線を示しており、いずれも4.2Kにおいて、(a)は引張り応力のみ負荷した場合、(b)は10Tの一定磁場中で応力を負荷した場合、(c)は220MPaの一定応力下で磁場を印加した場合を示す。(a)では応力誘起によるM変態に伴うセレーションが観察される。(b)でも同様なセレーションが観察されるが、最初は極めて低い応力レベルで変態が進行することが分かる。これは磁場印加により余分な変態駆動力が与えられているため、M核の発生が容易になり、磁場を印加しない場合より低い応力レベルで変態は進行するためと考えられる。(c)の左半分の曲線は磁場を印加せずに応力を220MPaまで増加させた時の荷重-伸び曲線であり、右半分は応力をそのまま220MPaで一定に保ったまま磁場を10Tまで増加させた時の荷重-伸び曲線である。右半分に見られるセレーションは、M変態に伴い応力が緩和され応力レベルが低下するが機械的に応力を一定に保とうとして再び応力レベルが上昇する、ということを繰り返すためにできるものである。(b)と(c)を比較して分かるように、伸びの量は(c)の場合の方が大きい。磁場印加と応力負荷により与えられる駆動力の総量は両者で等しいのにも関わらず伸び、すなわち生成するMの

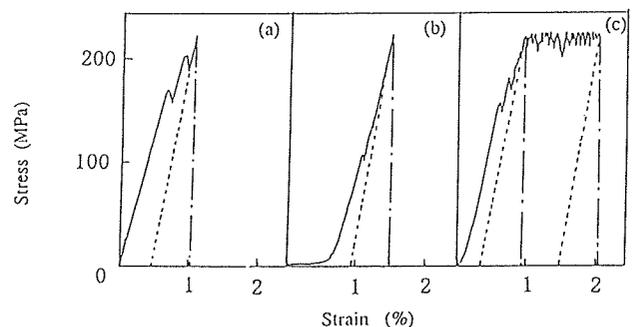


図1 Fe-27Ni-0.8Cの4.2Kにおける荷重-伸び曲線

量に大きな違いがでる。これは磁場と応力のMの核生成に対する影響の違いを反映している。すなわち、応力負荷によりMの核生成場所は大きく増大するのに対し、磁場印加の場合は個々のMの核生成場所における核生成は容易になるが、核生成場所の密度そのものはそれほど増加しないため、(c)のように先に応力を負荷する場合の方がより多くのMの核生成場所が導入され、最終的に生成するMの量も大きくなるからである。

2-5 小括

M変態における核生成に及ぼす磁場の影響を中心に述べてきたが、Mの核とは何か、核生成の機構は、また核生成場所はどこか、核生成の頻度はどれぐらいか、といった根本的な問題はいまだに明確にはなっていない。今後、高分解能電子顕微鏡レベルでのM核の観察を中心にこれらの問題が明らかにされるのを期待したい。

3 Fe-Ni-C合金において4.2Kで強磁場と引張応力により生成するマルテンサイトプレートの成長挙動

応力はマルテンサイト変態について研究するための有力な熱力学的変数であるが、磁場もまた、特に鉄系合金におけるFCCからBCCへのマルテンサイト変態について研究するための有力な熱力学的変数である。これは母相と生成相の磁化が大きく異なるためである。磁場は、温度を変化させることなく変態の駆動力を与えることができるので、等温及び非等温のマルテンサイト変態のkineticsやマルテンサイトプレートの成長挙動を調べるのに都合がよい。また、磁場を用いると今までにデータが得られていない広範な温度領域で、また、駆動力が大きい領域でのマルテンサイト変態について調べるのができ、マルテンサイト変態のkineticsや成長挙動のモデルを構築するのに役立つ。

Ms点に及ぼす応力の効果^{5,7)}と磁場の効果⁹⁾については広範に調べられてきたが、非等温変態の場合、マルテンサイトプレートの成長挙動に及ぼす応力や磁場の影響は定量的に明らかにされていない。そこで、非等温マルテンサイト変態挙動に及ぼす磁場と応力の影響の違いを明らかにするため、第2章の実験のうち、二種類の実験の結果を用いた。一つは、まず10Tの磁場を印加し、それから220MPaの引張応力を負荷するもので、もう一つはまず220MPaの引張応力を負荷してから10Tの磁場を印加する、というものである。

本研究では二種類のFe-Ni-C合金において4.2Kで生成するマルテンサイトプレートの成長挙動について研究した。これらの結果を、Fe-23.2Ni-2.9Mn合金において種々の温度で等温変態により生成したマルテンサイトプレートに関する実験結果と比較した⁹⁾。十分に成長したマルテンサイトプレートのアスペクト比は、長さ方向と厚さ方向への成長が停止した時点で決まるので、この比に注目してマルテンサイトの成長挙動について考察した。

3-1 実験方法

本研究ではFe-31Ni-0.4CとFe-27Ni-0.8C(mass%)の二種類の合金を用いた。これらの合金を以下、それぞれ4C、8Cと略記する。まず、真空溶解により60X60X120mm³のインゴットを作製した後、熱間鍛造・圧延により20mm厚さにした。ここから平行部が3X3X20mm³の引張試験片を切り出し、シリカカプセルに真空封入後1473Kで3.6ks溶体化した後塩水中でカプセルを割ることにより急冷した。その後フッ酸溶液により表面部を0.1mm化学研磨し、実験に供した。これらの試料は溶体化後4.2Kまで冷却してもマルテンサイト変態を起こさないが、4.2Kで応力又は磁場を加えることにより変態する。切片法により測定したオーステナイト粒径は、4Cと8Cでそれぞれ126.9 μ m、98.6 μ mである。磁場中で応力を負荷した場合(以下、H+ σ と示す)のマルテンサイト変態挙動を調べるため10Tの磁場を印加してそのまま保持しながら応力を220MPaまで増加させ、5min保持した。次に応力を0にしてから磁場を0Tまで降磁した。応力下で磁場を印加した場合(以下、 σ +H)のマルテンサイト変態挙動を調べるため、まず220MPaの応力を負荷してそのまま保持し、磁場を励磁して10T印加し、そのまま5min保持した。次に磁場を0Tまで降磁してから応力を0にした。

これらの試料はフッ酸溶液で化学研磨したのち5%ナイタールで腐食し、光学顕微鏡観察に供した。なお、マルテンサイトは表面に生成したものではなく、試料内部に生成したものを観察した。マルテンサイトプレートの大きさは、光学顕微鏡写真を用いて定量的に測定した。マルテンサイトプレートの大きさ、特にアスペクト比に及ぼす生成過程の影響を調べるため、マルテンサイトプレートを二種類に分類した。タイプIは、オーステナイトの粒界から別の粒界まで成長したもので、タイプIIはすでに生成しているマルテンサイトプレートと別のマルテンサイトプレート間に生成したものである。すなわち、タイプIとタイプIIのマルテンサイトの長手方向への成長の終端はそれぞれオーステナイト粒界と、すでに生成しているマルテンサイトの界面である。このような分類は今までになされていないものであるが、マルテンサイトの生成過程がその成長挙動に及ぼす影響を考える上で極めて重要である。また、光学顕微鏡写真を用いてこれら二種類のマルテンサイトプレートは比較的容易に見分けられる。明らかに、タイプIはオーステナイト粒内に最初に生成したマルテンサイトであり、タイプIIはタイプIのマルテンサイトが生成したあとにできたものである。マルテンサイトの形態を図2のような薄い回転楕円体と考えると、平均の厚さの半分c、平均半径r、平均の厚さの半分と半径の比(c/r)は、Fullmannの式⁹⁾から、

$$c = (\pi G)/(8E) \quad (1)$$

$$r = \pi / (4E) \quad (2)$$

$$(c/r) = (16E) / (36\pi^2 F) \quad (3)$$

と表せる。ただし、Eは任意の平面上で測定したときのプレートの長さの逆数の平均、Fはプレートの幅の平均、Gはプレートの幅と長さの比の平均である。それぞれのタイプについて最低50個のプレートの大きさを測定した。

3-2 結果および考察

表1に、4Cと8Cにおいて十分に成長したマルテンサイトプレートの大きさの測定値を示す。合金や実験条件によらず、タイプIの半径は平均のオーステナイト粒径より大きい。これは、タイプIのマルテンサイトが、オーステナイト粒の内部で最初に核生成したものであり、長手方向への成長がオーステナイト粒界によって制限されていることを示す。タイプIIの大きさは、オーステナイト粒径よりはるかに小さいが、これはタイプIIのマルテンサイトの成長がすでに生成しているマルテンサイトプレートにより制限されているからである。従って変態量が多くなるにつれ、タイプIIのマルテンサイトが生成できる場所は少なくなる。以上の結果、タイプIとタイプIIの両方を合わせた場合の平均の大きさはオーステナイト粒径よりかなり小さくなる。

表1のデータについて注目すべき点は、合金や実験条件に関わらず、タイプIのアスペクト比(c/r)または(c/r)_iは、タイプIIのそれより小さい、ということである。これは、

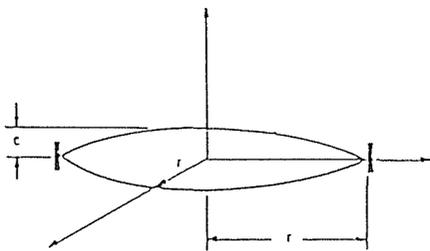


図2 マルテンサイトの模式図

最初に生成するマルテンサイトより、すでに生成したマルテンサイトプレートの中に生成するマルテンサイトの方が長さに比べて厚いということで、マルテンサイトプレートの形態は相似ではないことが分かる。すなわち、マルテンサイトの生成過程は、マルテンサイトの成長挙動に大きく影響するといえる。この現象自体は、すでにFe-23.2Ni-2.9Mn合金で変態量が増えるに従ってアスペクト比が増加するという実験結果において観察されていた¹⁵⁾が、その原因が変態が進むにつれてタイプIIのマルテンサイトが増加していくためであることが本研究で明らかになった。

図3はFe-Ni-MnとFe-Ni-C合金における(c/r)_iの温度依存性を示す。ただし、Fe-31Ni-0.4C合金の二つのデータは同じ位置にある。Fe-Ni-Mn合金のデータは著者の一人⁸⁾が以前に求めたもので、(c/r)_iすなわち、変態率が0におけるマルテンサイトプレートのアスペクト比を示している。これは、(c/r)と変態量のグラフを外挿することにより求めた。このようにして得た値と本研究で得られたタイプIの(c/r)をプロットした。このように、77K以下の温度で生成したマルテンサイトのアスペクト比を測定したのは本研究

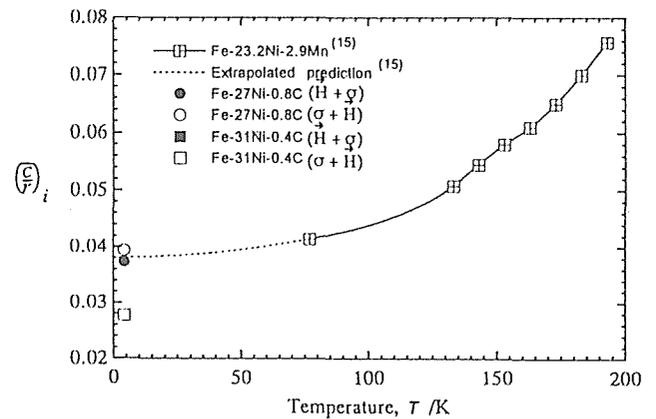


図3 Fe-27Ni-0.8CとFe-31Ni-0.4Cにおけるマルテンサイトのアスペクト比と温度の関係

表1 種々の実験条件下で生成したマルテンサイトプレートの大きさ及びアスペクト比

Table 1 Dimensions of martensite plates formed at 4.2 K under different experimental conditions.

Alloy	Experimental condition	Type of plate	No. of plates measured	$\bar{r}(\mu\text{m})$	$\bar{c}(\mu\text{m})$	$\left(\frac{c}{r}\right)$	$\frac{\bar{c}}{\bar{r}}$
Fe-27Ni-0.8C	$\bar{H} + \sigma$	I	50	115.0	4.38	0.0373	0.0381
		II	79	24.0	1.16	0.0499	0.0483
	$\sigma + \bar{H}$	I and II	129	34.6	1.54	0.0481	0.0445
		I	70	134.6	5.68	0.0394	0.0422
		II	70	19.2	1.03	0.0538	0.0536
		I and II	140	33.8	1.61	0.0511	0.0476
Fe-31Ni-0.4C	$\bar{H} + \sigma$	I	67	106.4	2.91	0.0277	0.0273
		II	76	26.9	1.31	0.0484	0.0487
	$\sigma + \bar{H}$	I and II	143	41.5	1.61	0.0426	0.0388
		I	68	118.4	3.22	0.0277	0.0272
		II	60	26.4	1.36	0.0511	0.0515
		I and II	128	45.0	1.74	0.0436	0.0387

が初めてである。また、マルテンサイトのアスペクト比の温度依存性に関する研究は多いが、いずれも77K以上の温度では合金によらず一つの直線で表せ、77K以下の温度でもその直線上にデータが載ると予想しており^{10,11)}、特に文献(11)にはそれらのデータの多くがまとめられている。しかしながら本研究により、アスペクト比の値は77K以下では従来得られた直線上にはなく、それより大きい値になることが分かり、著者の一人が予測した傾向⁸⁾に近いことが分かった。しかしながらインバー合金であると思われるFe-31Ni-0.4C合金の値はFe-27Ni-0.8C合金の値に比べて少し小さいことが分かった。

マルテンサイトプレートの成長挙動を支配する因子は二種類に分けられる。一つは幾何学的なものであり、もう一つはより根本的なものである。幾何学的な因子としてはオーステナイト粒径(あるいは生成しているマルテンサイトにより区切られた部分の面積)、マルテンサイトプレートの分布およびプレートの形成順序である。根本的な因子としては、変態温度、母相と生成相の弾性的・塑性的性質、成長の駆動力、界面易動度(エネルギーの散逸機構を決める)、格子不変変形および結晶方位関係である。

著者の一人⁸⁾は193から77Kまでの温度範囲においてプレートの大きさを系統的に調べ、最初に生成するプレートのアスペクト比は二つの根本的な因子、すなわち、温度または駆動力と、塑性的緩和の効果により支配されるとした。本研究における測定データは彼らの77Kにおけるデータとほぼ同じであることから本研究におけるアスペクト比もやはり同じ二つの因子により支配されると考えられる。しかしながら本研究のように4.2Kという極低温では、界面と溶質原子との相互作用や母相の弾・塑性的性質、成長中の界面の動きに及ぼす熱活性的効果は77Kとかなり異なることが予想される。それにも関わらず4.2Kと77Kでのアスペクト比がほぼ同じであるという理由については、以下のよう考えられる。

まず、マルテンサイトが理想的に格子不変歪みの条件を満足すれば、次の関係が成り立つ。

$$\Delta g + 2A(c/r) + \tau\gamma = 0 \quad (4)$$

ここで、 Δg は単位体積当たりの化学的自由エネルギー変化、 A は歪みエネルギーパラメータ、 τ は界面転位を動かすに要するせん断応力、 γ は変態によるせん断歪みである。しかしながら、 A は理想的な状況での相変態歪みエネルギーに対応しており、実際の変態には当てはまりにくいと考えられるので、 A の代わりに変態後の残留歪みエネルギーに対応する新たなパラメータ、 A' を考えると、これはマルテンサイトプレートの成長を妨げるものに対応することになり、現実をよりよく表していると考えられる。我々の実験結果から得られた (c/r) の値を用いることにより A' が求められ、さらに $[(A-A')/A] \times 100$ 、すなわち変態に際して塑性

変形により緩和されたエネルギーの割合が求められる。その結果、77Kにおいてもその値はわずか4%と極めて小さいことが分かった。従って、77K以下では変態にともなう塑性歪みの緩和量が極めて小さいため生成するマルテンサイトのアスペクト比の値もあまり変化しないことが分かった。

3-4 小括

Fe-27Ni-0.8C(mass%)およびFe-31Ni-0.4C合金を用いて4.2Kで10Tの強磁場と220MPaの引張応力を加えたときに生成するマルテンサイトの大きさを測定し、初めて4.2Kという極低温で生成するマルテンサイトのアスペクト比を求めた。また、マルテンサイトが生成する過程に注目して、初期に粒界から粒界まで到達して成長するものとそれ以降に、すでに生成しているマルテンサイトの間に生成するものの二種類に分類してアスペクト比を求め、前者の比が小さくなることを明らかにした。また、77K以下の温度で生成するマルテンサイトのアスペクト比は従来の研究で得られた、アスペクト比の温度依存性を表す直線の外挿上ではなく、Fe-27Ni-0.8Cの場合、77Kでのデータとほぼ同じであるが、Fe-31Ni-0.4Cの場合はそれより少し小さい値になることが分かった。

5 Fe-Ni-Al合金の磁場中時効

核生成・成長により変態する合金と、スピノーダル分解する合金を磁場中で時効した場合の組織変化はそれぞれKittelら¹²⁾とCahn¹³⁾により理論的に取り扱われた。前者の場合、非磁性の母相から磁性を持つ相が析出するとき、磁場を印加すると形状磁気異方性のため、生成相は異方的に成長し、異方性エネルギーは $-\alpha\Delta M_T \cos^2\theta$ で表される。ただし、 α は反磁場の項を含む定数、 ΔM_T は母相と生成相の磁化の差、 θ は析出物の長手方向と磁場の方向の間の角度を示す。スピノーダル分解では、キュリー温度直下で磁場中時効をする場合、形態は静磁エネルギーにより決まり¹³⁾、静磁エネルギーの寄与は $(\frac{\partial M}{\partial c})^2$ に比例する。ただし M は飽和磁化、 c は溶質原子分率である。弾性的に等方的な物質の場合、磁場の方向に平行に伸びた相が生成する。

磁場中時効により、磁氣的異方性を利用して望ましい特性を作ったり調整することが可能であり、また、新しい組織を設計することもできる。本研究では磁場中での組織変化に対する知見を得るため、析出とスピノーダル分解の両方が起こる、Fe-23.3Ni-9.4Al(mass%)合金の磁場中時効について調べた。ただし、著者の一人による研究¹⁴⁾からこの合金は1573Kから急冷する際にbcc不規則相(A2)とbcc規則相(B2)の両相からなるスピノーダル分解が起こり、A2はFeの固溶体で強磁性相、B2はNi-Al型の相で両者の格子定数はほとんど一緒であることが分かっている。

5-1 実験方法

本研究では液体を急冷凝固することにより試料を作成した。すなわち、まず石英管の中で1823Kで溶解し、口径3.1

X0.5mm²の四角形の穴から直径20cm, 周速30m/sの銅の単ロールに射出して急冷凝固した。溶解及び急冷凝固はヘリウム(99.996%)雰囲気中で行った。この結果, 幅2.0~2.5mm, 厚さ30~35 μ mのリボンが得られた。

磁場中時効は, 金属材料技術研究所強磁場ステーションの無冷媒型超伝導マグネット(神戸製鋼製, 最高10T, 室温ボア ϕ 100mm)中に挿入した加熱炉を用いて真空中で行った。初めに磁場を9Tまで励磁(7200s)してから種々の温度まで加熱(約130s)した。時効処理の後, 炉の温度を下げ, その後磁場を降磁した。磁場中および磁場を印加せずに時効を行った試料の磁化はカンタムデザインPPMSを用いて200,100,50および5Kにおいて5Tまでの磁場を印加することにより測定した。これらの温度における飽和磁化は磁化と1/H(Hは印加磁場の強さ)のプロットから求めた。飽和磁化と温度のプロットを0Kまで外挿することにより, 0Kでの飽和磁化を求めた。0Kにおける平均の磁気モーメント β_0 は, ボーア磁子で表示すると以下の式により求められる。

$$\beta_0 = (\mu_0 \kappa) / (N \mu_B)$$

ただし, μ_0 は0Kにおける飽和磁化(Wb \cdot m/kg), κ は合金

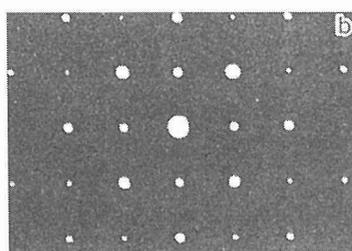
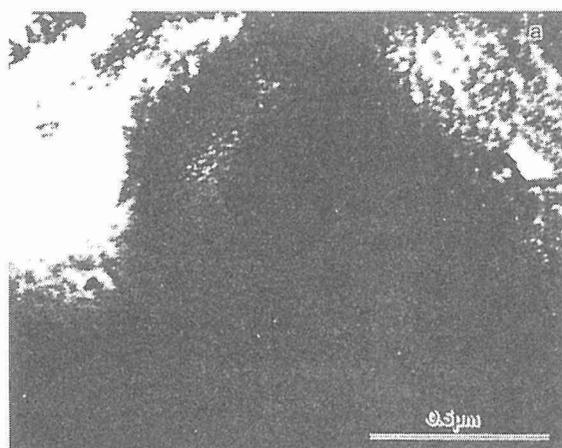


図4 Fe-23.3Ni-9.4Alの急冷まま試料の明視野像(a)と[100]回折パターン(b)

の平均原子量, Nはアボガドロ数, は電子1個のスピンの磁気モーメント(1.165 \times 10⁻²⁹Wb \cdot m)である。透過電子顕微鏡(TEM)観察用の試料は酢酸:エタノール:過塩素酸=75:15:10の電解液を273Kで用いてツイージェット法により作成し, 200kVTEMにより観察した。

5-2 結果および考察

図4(a)は急冷ままの試料をTEMで観察した場合の明視野像で, 図4(b)はこれに対応する[100]回折パターンである。{100}超格子反射が観察されることから, 急冷中にB2規則相が生成したことが分かる。明視野像にはきわめて細かいスケールで粒状の黒いコントラストが観察され, スピノーダル分解の初期であることが分かる。図5と図6はそれぞれ673Kと773Kで磁場を印加せずに5h時効したもの

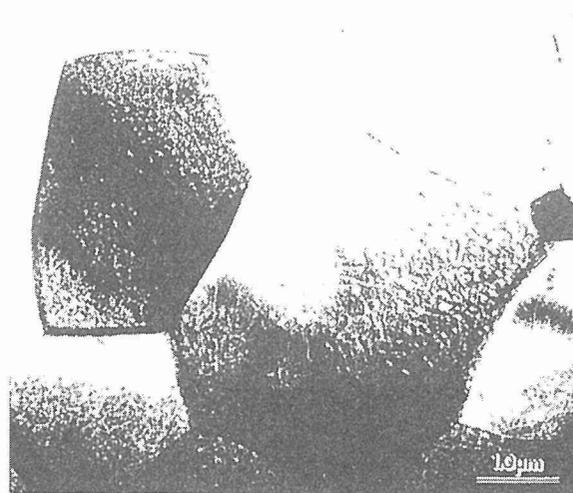


図5 Fe-23.3Ni-9.4Alを磁場なしで673Kで5h時効した試料の明視野像

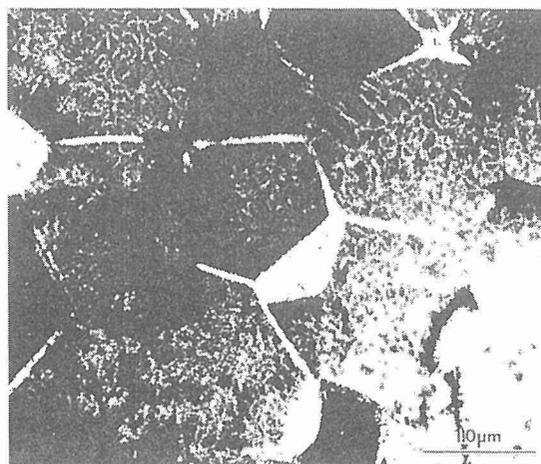


図6 Fe-23.3Ni-9.4Alを磁場なしで673Kで5h時効した試料の明視野像

の明視野像である。逆位相境界が数多く観察される。逆位相境界の形から、特定の優先境界面方位はない、すなわち、逆位相境界のエネルギーは等方的であるといえる。この等方性は磁場中時効した場合でも同じである。

673~873Kでの時効により、粒界に析出が起こる。最近のFe-Ni-Al系の状態図の解説¹⁵⁾には第三相が見られないことから、この析出相は未知の第三相であると考えられる。粒界に沿った析出は特に図6に明瞭に見られる。この粒界析出の量は、磁場を印加せずに773Kで時効したときに最大になり、同じ温度で磁場を印加して時効するとその量は少なくなる。

図7と8は、それぞれ673Kと873Kで磁場中で時効した試料をTEMで観察した場合の暗視野像(超格子反射を用い

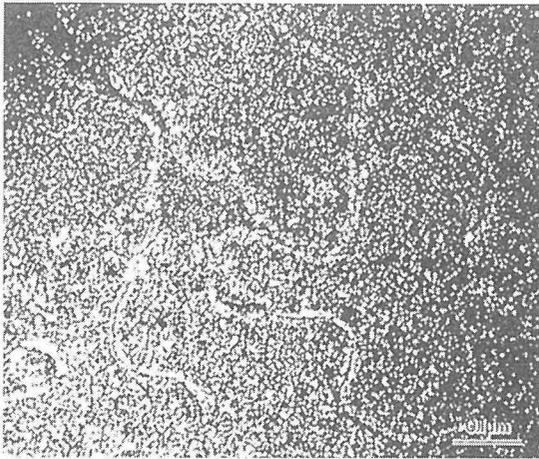


図7 Fe-23.3Ni-9.4Alを9 Tの磁場中で673Kで5 h時効した試料の暗視野像

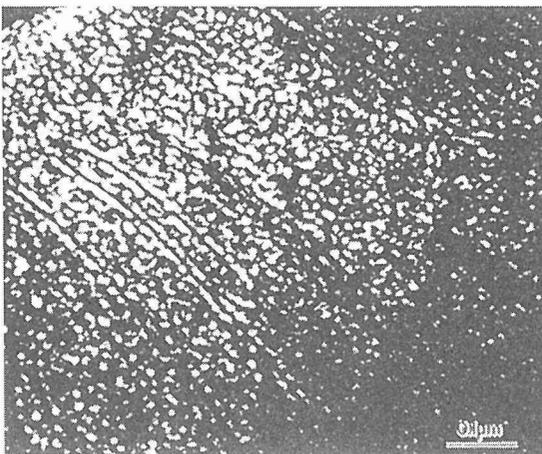


図8 Fe-23.3Ni-9.4Alを9 Tの磁場中で873Kで5h時効した試料の暗視野像

た)である。ただし、磁場印加方向と垂直な面を観察した。きわめて細かいスケールの変調構造が見られ、その大きさは時効温度が高くなるほど大きくなる。図8ではいくつかの棒状の組織が観察される。このような組織は理論的予測¹³⁾と一致するが、その空間的分布や時間的変化についてはまだ分かっていない。

図9は時効中に磁場を印加した場合としない場合の0 Kにおける平均磁気モーメントと時効温度の関係を示す。773 Kでの時効を除き、磁場中時効後の磁気モーメントは磁場を印加せずに時効した場合より小さい。また、873Kで磁場中で時効する場合、5 h時効と20h時効ではほとんど差が認められない。これは、磁場中時効では変態の初期に特に磁場の影響が大きいという予測¹³⁾と一致する。このように、磁気モーメントに差がある原因としては、(1)磁場によるスピノーダル分解のkineticsの変化、(2)規則度の差または原子の種類による局所的な雰囲気の違い¹⁶⁾、の二つが挙げられる。(1)については本研究の場合、スピノーダル分解により強磁性相と非磁性相(規則相)が生成するため、磁場によりそのkineticsが促進されるか或いは抑制されるのかは単純な問題ではなく、現時点では分からないが、いずれにせよそのkineticsの変化により磁気モーメントに影響があると考えられる。(2)については、BCC構造中ではFe,Ni,Alの平均磁気モーメントはそれぞれ2.22, 0.575, 0 (ボア磁子)と、かなり異なっていることから、交換相互作用は局所的な雰囲気により大きく影響され、結果として磁気モーメントが変化することが考えられる。また、773Kでの時効では、磁場中で時効した場合の方が磁場を印加せずに時効した場合より磁気モーメントが高いが、これは粒界析出の程度に依存し、おそらく磁場印加により析出kineticsが遅くなったためであろうと考えられる。

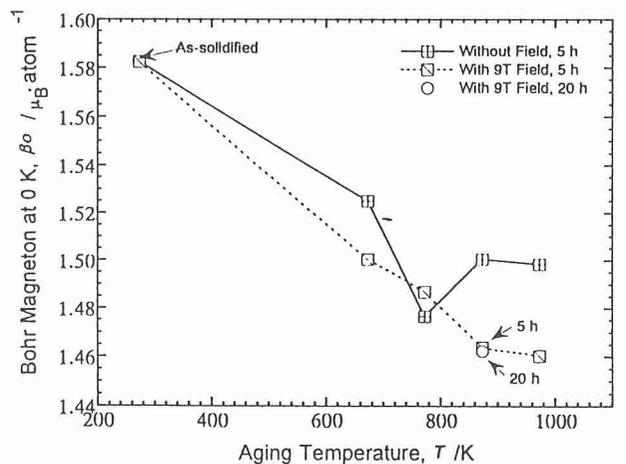


図9 Fe-23.3Ni-9.4Alの0 Kにおける平均磁気モーメントと時効温度の関係

5-3 結論

析出、規則化及びスピノーダル分解が起こるFe-23.3Ni-9.4Al(mass%)合金を用いて9Tの磁場中で673Kから973Kの間の種々の温度で5h時効を行い、組織観察するとともに磁気モーメントを測定した。その結果、773Kでの時効を除いて、磁場中で時効した場合の磁気モーメントは磁場をかけずに時効した場合の磁気モーメントより小さいことが分かった。これは析出、規則化およびスピノーダル分解のkineticsが磁場印加により変化するためであると考えられる。

6 3%珪素鋼における再結晶及び粗大化挙動に及ぼす強磁場の影響

鉄系合金におけるフェライト相はキュリー温度以下で強磁性を持つため、再結晶する時には磁場によって影響を受けると考えられる。従って、磁場印加を利用した、再結晶の核形成・成長機構の研究及び再結晶組織制御が期待される。再結晶に及ぼす磁場の影響に関する研究はきわめて少ないが、1949年にSmoluchowskiら¹⁷⁾は、磁場を印加することによりFe-Co合金の再結晶集合組織が変化することを報告した。1980年、Martikainenら¹⁸⁾は46-61%冷間圧延したArmco鉄の再結晶に及ぼす磁場の影響に関する研究を報告した。最大印加した磁場は1.5Tで、その結果、磁場の印加により再結晶は抑制されることが明らかになった。これは磁場により粒界の移動度が低下する為と説明しているが、詳しい機構についてはまだ不明である。また渡辺ら¹⁹⁾はFe-9Co合金に0.5Tまでの磁場を印加して再結晶及び粒界性格分布について調べ、印加した磁場の強さの増加に伴い、小傾角粒界の頻度が多くなることを報告したが、0.5T以上の磁場の影響について調べていない。一方、最近無冷媒型超電導マグネット等の開発により、強磁場中で試料を高温に加熱することが容易になり、強磁場中での熱処理を利用した材料研究・組織制御が盛んになりつつある。このような研究の一つとしても、強磁場中でのフェライト相の再結晶は大変興味深い。そこで本研究では実用的に重要である3%珪素鋼を用いて、従来の研究より遥かに強い磁場を印加した場合の再結晶挙動について調べた。さらに、再結晶粒の粗大化に対する強磁場の影響も調べた。

6-1 実験方法

用いた試料はFe-3wt%Siで、NKKより提供していただいた。溶製・熱間圧延して室温まで冷却した後、1123Kで4時間焼鈍して再結晶させてから室温で圧延を行い、20%、25%、30%、50%、87%の各圧延率の試料を作製した。圧延率87%の試料の厚さは0.23mmである。これらの試料を4.5×4.5mm²(長さ×幅)の大きさに切り出し、磁場を印加して、又は印加せずに、真空中で823K、873K、973K、1023K、1123Kの各温度で種々の時間等温焼鈍してから、Heガスにより急冷した。又、再結晶粗大化段階に及ぼす磁場の

影響を調べるため、冷間圧延率87%、又は熱間圧延状態の試料を種々の温度で磁場を印加、又は印加せずにそれぞれ焼鈍した。最大印加した磁場は10Tである。印加した磁場方向は常に圧延面と垂直である。これらの試料を研磨、腐食した後光学顕微鏡により圧延方向と平行で圧延面と垂直な断面の組織観察及び粒径測定を行い、再結晶に及ぼす強磁場の影響を調べた。

6-2 実験結果及び考察

6-2-1 再結晶挙動に及ぼす強磁場の影響

図10(a)は熱間圧延状態の組織である。図10(b)は0T、2、5Tで、1023Kで60分間それぞれ焼鈍した組織である。両方とも再結晶が終わっていないが、5Tの磁場を印加した場合、試料の中心部で再結晶が遅くなるのが観察された。図11は圧延率25%の試料を973Kで10分間焼鈍した組織である。磁場を印加しない場合は磁場を印加する場合より、再結晶過程が進んでいることがはっきり分かる。また、圧延率20%と30%の試料においても、磁場を印加しない場合は磁場を印加する場合より、再結晶過程が進んでいることが観察された。圧延率87%の試料を873Kで60分間焼鈍した組織((a) 0T; (b) 5T)は図12に示すように、磁場を印加

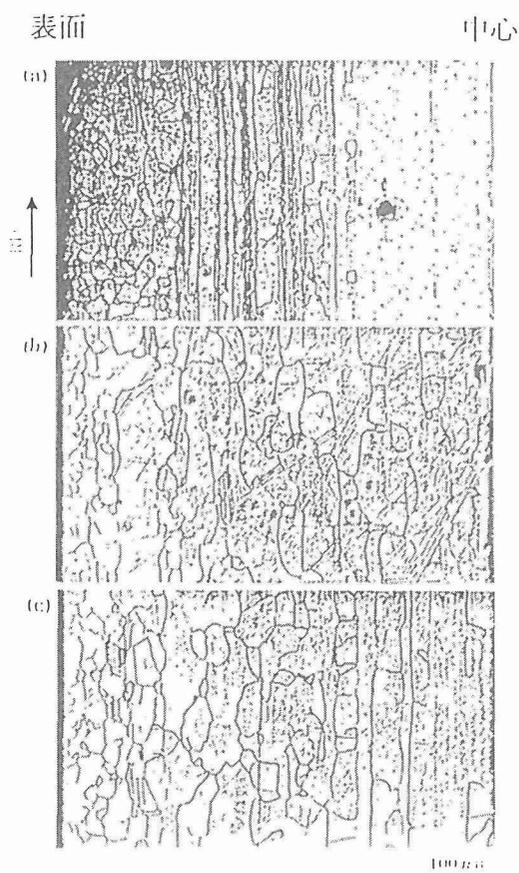


図10 熱間圧延した試料の再結晶に対する磁場の影響。(a)熱間圧延状態の組織、(b)0T、1023Kで60分焼鈍した組織、(c)5T、1023Kで60分焼鈍した組織。

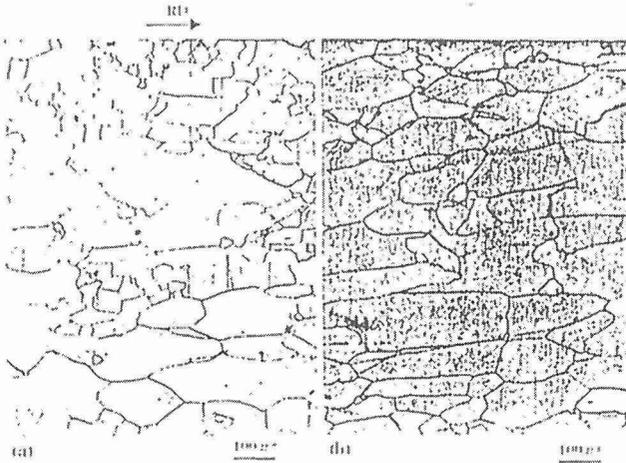


図11 25%冷間圧延した試料を973Kで10分間焼鈍した組織。
(a) 0 T, (b) 5 T

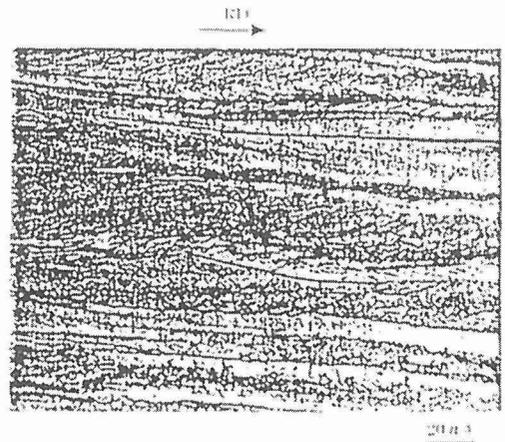


図13 87%冷間圧延した試料を823Kで60分焼鈍した組織

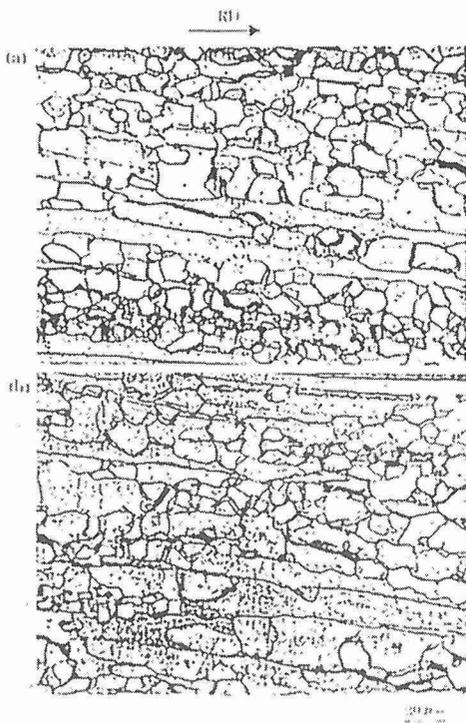


図12 87%冷間圧延した試料を873Kで60分焼鈍した組織。
(a) 0 T, (b) 5 T

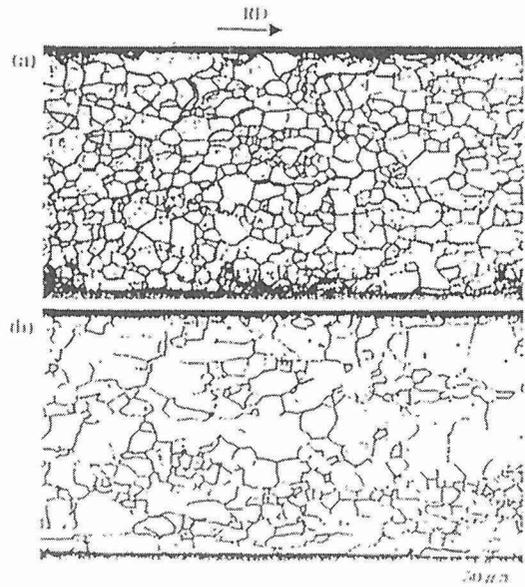


図14 87%冷間圧延後、823Kで60分間回復させた試料を973Kで10分間焼鈍した組織。(a) 0 T, (b) 5 T

した場合もしない場合もほぼ同じ程度で再結晶が進んでおり、高い冷間圧延率 (87%) の試料の場合、磁場の効果ははっきり現れなかった。この結果から、低い冷間圧延率 (20-30%) の試料に強磁場を印加する場合、再結晶が遅くなるのは明瞭であるが、強加工した場合、再結晶の駆動力は磁場の効果より大きく、磁場の影響は現れにくい可能性がある。そこで強圧延した試料を823Kで60分間焼鈍して、一定

の回復を起こさせ、再結晶の駆動力を低くして、磁場の影響を確かめた。図13は87%圧延した試料を823Kで60分間焼鈍した組織である。再結晶が始まっていないことが確認できる。この回復させた試料を973Kで30分間焼鈍して、組織を観察した。図14に示すように、磁場を印加しない場合、一次再結晶が終わり、均一な再結晶粒組織が得られた。一方、磁場を印加する場合、一次再結晶が完全に終わっていないことが観察された。以上の結果から、強磁場を印加することにより再結晶は抑制されることが明らかになった。

6-2-2 再結晶粒の粗大化挙動に及ぼす強磁場の影響
図15は圧延率87%の試料を973Kで0または10T、等温焼鈍した後の再結晶粒径の測定結果で、横軸は焼鈍時間、縦

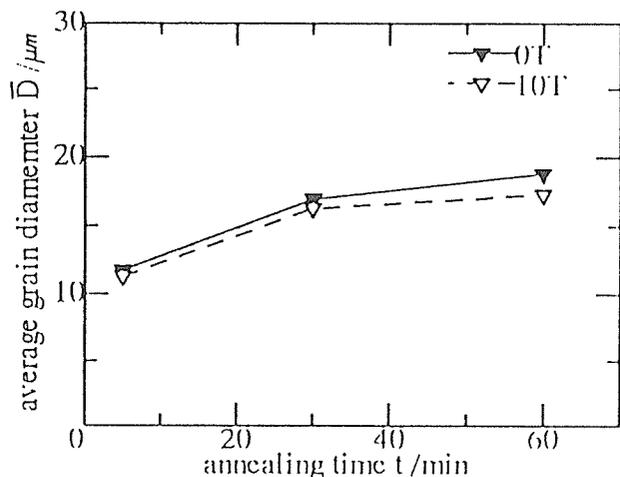


図15 圧延率87%の試料を973Kで0または10Tで等温焼鈍した時の粒径変化。

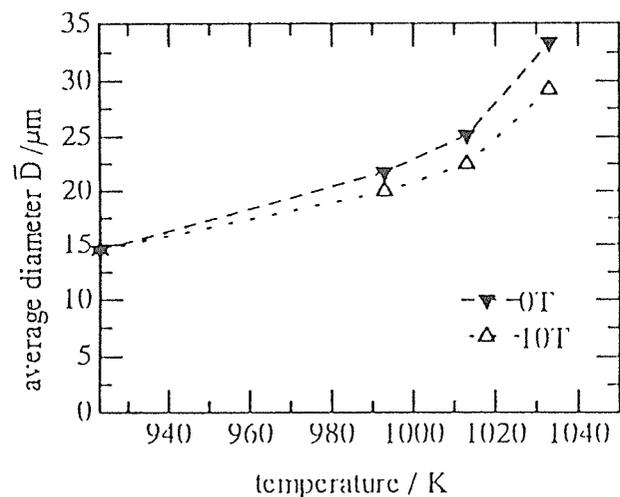


図16 圧延率87%の試料を973Kで60分焼鈍して完全に再結晶させてから、0または10Tで、各温度で60分焼鈍した時の粒径

軸は粒径である。焼鈍時間の増加に伴い、磁場を印加した場合もしない場合も粒径が大きくなることが分かった。短時間焼鈍の場合(5分, 30分), 磁場を印加した場合は印加しない場合より粒径が僅か小さくなるが, 焼鈍時間が60分になると, その差は大きくなることが分かった。ここで, 粗大化に及ぼす磁場の影響のみを詳しく調べるため, 圧延率87%の試料を923Kで60分焼鈍し, 完全に再結晶させてから磁場を印加, 又は印加せずに993~1043Kの種々の温度(いずれもキュリー温度以下)で60分焼鈍し, 再結晶粒径を測定した。この結果を図16に示す。磁場を印加した場合は印加しない場合より, 再結晶粒の粗大化は遅くなること

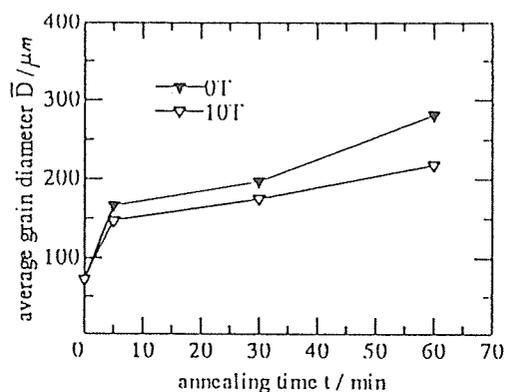


図17 熱間圧延した試料を1123Kで30分焼鈍してから1223Kで等温焼鈍した時の粒径変化

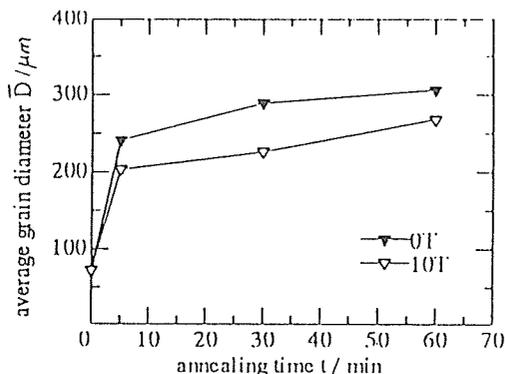


図18 熱間圧延した試料を1123Kで30分焼鈍してから1273Kで等温焼鈍した時の粒径変化

が明らかになった。これは粗大化の駆動力は再結晶の駆動力より遥かに小さいため, 磁場の影響が現れ易いからと考えられる。また, キュリー温度以上で, 即ち常磁性状態で, 再結晶粒の粗大化に及ぼす磁場の影響を調べるため, 熱間圧延した試料を用いて, 1123Kで30分焼鈍し, 完全に再結晶させてから, 1223K及び1273Kで, 0又は10T印加して等温焼鈍し, 組織観察, 粒径測定を行った。図17と図18はそれぞれ1223K, 1273Kで等温焼鈍した試料の粒径測定結果である。キュリー温度以上においても, 磁場印加により粒粗大化が抑制されることが分かった。

強磁場が再結晶及び粗大化を抑制することの原因は以下のようにいくつかの面から考えられる。(1)転位の移動に及ぼす磁場の影響: 今までこれについていくつかの研究がある²⁰⁻²⁴⁾。その中, Motolskiiらは磁場印加が転位の移動と再配列を助け, より安定でエネルギーが低い転位形態になるというモデルを提案した²⁴⁾。再結晶が転位の移動, 合体, 再配列などにより進むということを考えると, 磁場印加に

より転位の挙動に影響があり、転位が磁場中ではより分散する傾向があるため回復が促進され、その結果再結晶が遅くなることが考えられる。しかしながら、磁場によって拡散が遅くなることもその原因の一つと考えられ、磁場による再結晶抑制の原因についてはまだ検討の余地がある。(2) 界面に及ぼす磁場の影響：結晶磁気異方性が存在するので、小傾角粒界の頻度が増加する¹⁹⁾。従って磁場を印加することにより界面構造或いは界面エネルギーが変化し、界面の易動度が遅くなる可能性がある。これによって、再結晶粒の粗大化が磁場により抑制されると考えられる。

6-2-3 小括

1. Fe-3%Si鋼においても、強磁場印加により一次再結晶は抑制されることが明らかになった。
2. キュリー温度より高い温度でも低い温度でも、強磁場印加により再結晶粒の粗大化は遅くなることが明らかになった。

7 強磁場中ゲルキャスト法による韌性に富む单相セラミックス積層組織の形成

過去20年以上にわたって、第2相による強化を利用して韌性に優れたセラミックスが作られてきた。しかしながら高温ではしばしば母相と第2相が反応して両者の間に強度の高い界面を形成するが、脆い材料の場合このような界面は韌性向上につながらない²⁵⁻²⁸⁾。そこで本研究では第2相を加えることなく韌性に優れたセラミックスを作る新しい方法を開発することを目的とした。すなわち結晶学的に配向して集合組織を持つ層と、持たない層からなる单相の積層組織の製造を試みた。原材料の Fe_2TiO_5 は熱的異方性を持つ斜方晶のセラミックスで、 $5\mu\text{m}$ 以上の粒径になると自然にマイクロクラックが入り²⁹⁾、しかも帯磁率も異方性を示す。その結果、適当な媒体中に単結晶の粒子を分散させ、強磁場を印加すると帯磁率の一番大きい結晶軸が磁場の方向に平行になるように回転する^{30,31)}。ゲルキャスト方により³²⁾、媒体中に浮かぶ粉末を磁場により配向させ、そのまま固定して集合組織を持つ組織を作ることが可能である。本研究で示すように、熱的・弾性的性質の異なる、集合組織を持つ Fe_2TiO_5 と持たないものからなる積層組織を利用することにより、クラックの進展方向を屈折させ、材料の韌性を向上させることができる。

7-1 実験方法

積層組織はゲルキャスト方により作成する³²⁾。まず、 Fe_2TiO_5 粉末をアクリルアミドのモノマーの溶液中に分散させてスラリーを作り、交差結合剤のammonium persulfate (APS)と触媒のtetamethylethyldiamine (TEMED)をスラリーに加える。さらに気孔率を下げるためにDow Corning Y-30 Antifoam Emulsionを加える³³⁾。また、磁場中での Fe_2TiO_5 粒子の回転を促進するため、粒子の凝集を防ぐ分散剤、Darvan Cを加え、スラリーの流動性を高める。こ

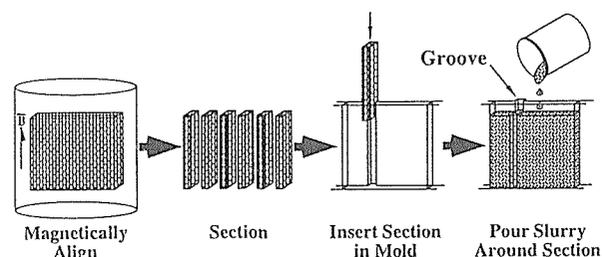


図19 配向した層の間にはさむ3層組織の作製方法の模式図

れを鋳型に注ぎ、真空に引くことによりガス抜きをする。このスラリーを冷却し、粘性を低め、触媒作用からゲル化までの時間を長くし、磁場中での配向に十分な時間をかせぐ³³⁾。すなわち、触媒作用からゲル化までの間モノマーはほとんど交差結合せず、 Fe_2TiO_5 粒子は自由に回転できるので鋳型が強磁場中におかれると磁場の方向に配向し、時間の経過とともにモノマーはAPSとTEMEDの作用により交差結合し、3次元のゲル網を形成し、ゲル化の際に粒子の配列は固着され、集合組織を形成するのである。

このようにしてできたものを用いて、積層組織を作る。集合組織を持たないものは磁場を印加せずにゲル化する以外、集合組織を持つものと全く同じ方法で作られる。本研究では、韌性試験のために3層の積層組織を作るが、以下にその製造法を示す。まずスラリーをタイル状(2mmX35mmX50mm)の鋳型に鋳込み、8.3Tの磁場中に入れ、配向させる。3h後、タイル状のゲルを鋳型から取り出し、数枚の細長い小片(2mmX2mmX35mm)に切り出す(図19)。これらの小片を別の鋳型(小片が動かないように壁の一部に溝をつけてある)に垂直におく。冷却後触媒作用を起こさせたスラリーを小片の周りに注ぎ、ガス抜きをした後ゲル化させる。3h後、小片とスラリーは交差結合する。このようにして埋め込まれた小片は3層のうちの真ん中の層となるが、磁場印加方向を変えることにより、2種類の異なる集合組織を持たせることができる。一つは配向の方向が小片の長手方向と平行であり、もう一つは長手方向と垂直なものである。次に、積層組織が裂けるのを防ぐため、数週間以上ゆっくりと乾燥させる。次に交差結合し、固着剤として働いたアクリルアミドが取り除かれた後も層同士が接着しているように、69MPaで等方加圧する。これを $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で 575°C までゆっくり加熱し、6h保持してアクリルアミドを焼き尽くす。次に275MPaで再び等方加圧し、空气中で 1170°C で1h焼結すると96%の密度になる。これら全体の手順を模式的に図20に示す。

7-2 集合組織の測定

Fe_2TiO_5 を磁場中でゲル化すると集合組織を形成することが分かっている³³⁾。しかしながら、積層組織形成過程においても集合組織が保持されていることを確認するために、X線解析を行った。図21に模式的に示すように、集合組織

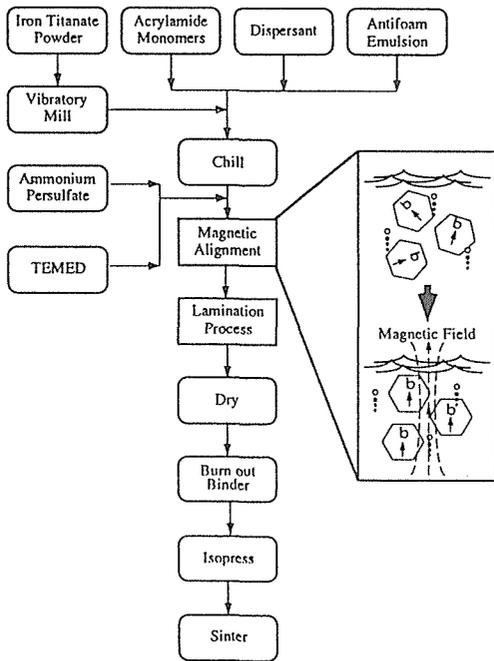


図20 磁場中ゲルキャスト法の模式図

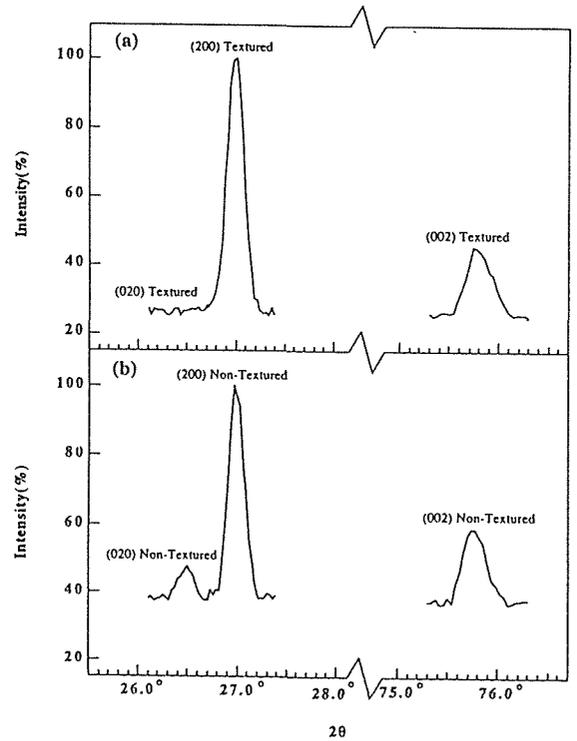


図22 X線回折パターン。(a)配向した層、(b)配向しない層

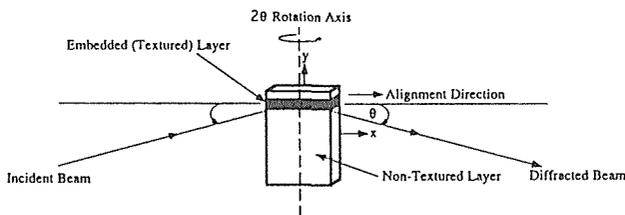


図21 配向した層の集合組織測定の様式図

を持つと考えられる真ん中の層と集合組織を持たない下側の層の(200), (020), (002)ピークをCrのK α 線を用いて調べた。試料は、図21に示すように層の間の界面が入射ビームと回折ビームが作る面に平行になるようにセットした。磁場中でのプロセッシングにより、b軸[010]が層の間の界面と平行で積層組織の一番広い面に平行になる。図22(a)は真ん中の集合組織を形成した層の相対強度と(020), (200), (002)ピークの2 θ との関係を示し、図22(b)は集合組織を形成していない層の同様なプロットを示す。最も注目すべき点は、図20(a)で(020)ピークが見られないことである。積分強度を比較すると、 $\{I(020)/I(200)\}_{\text{embedded}} \ll \{I(020)/I(200)\}_{\text{non-textured}}$ 及び $\{I(020)/I(002)\}_{\text{embedded}} \ll \{I(020)/I(002)\}_{\text{non-textured}}$ となる。これらの結果から積層組織の形成過程においても集合組織は保持されることが明らかになった。

7-3 靱性試験

3層組織の靱性試験は図23に示すダブルカンチレバータ

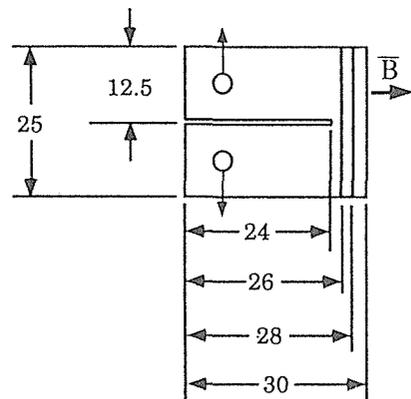


図23 靱性試験用試験片

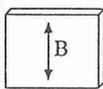
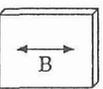
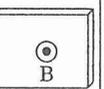
イプ(s-dcb)の試験片を用いて行った³⁴⁾。3層組織では、集合組織を形成していない層と形成している層の界面でクラックが屈折しやすいほど靱性が良いが、それには(1)集合組織を持つ層の弾性率が周りの弾性率より高い、(2)集合組織を持つ層が残留圧縮応力下にある、(3)集合組織を持つ層と持たない層の界面ができるだけ弱い²⁷⁾、の3つの条件が必要である。真ん中の層の方位を適当に選ぶことにより、良好な弾性的ミスマッチと残留応力をもたらすことができる。表2は3種類の集合組織と、集合組織を持たない試料の弾性率と熱膨張係数を示す。この表から明らかにタイプIIの

集合組織を持つ層を、集合組織を持たない層の間に埋め込んだ場合に最も靱性が高くなると考えられる。

s-dcb用の試料面は0.3μm仕上げで研磨した。次に、試料は先にアルミナが付いたくさび形の加重負荷装置によりあらかじめクラックを付けておいた。実際の靱性試験はサーボ付き試験機(MTS model 808)を用いて2.5μm/minの速度で変位制御により行った。クラックの進展は移動式顕微鏡を用いて記録した。加重、クロスヘッドの変位及びクラックの開口変位は同時にコンピューターに記録した。

表2 Fe₂TiO₅の材料特性と配向方向

Table 1 Selected properties of Fe₂TiO₅ as a function of alignment direction.

Texture orientation:	Type I	Type II	Type III	Non textured
				
Young's modulus (GPa) ⁽¹²⁾	80.8	87.5	97.5	73.1
Coeff. of thermal expansion (×10 ⁻⁶ ·C ⁻¹)	4.9	4.9	9.8	5.8

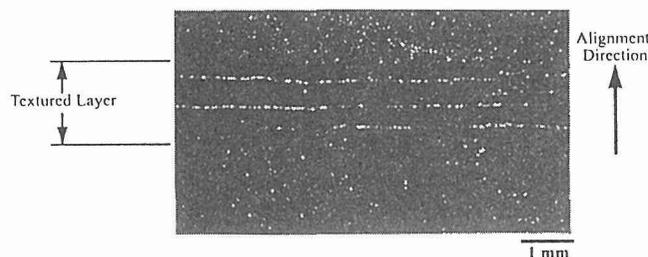


図24 積層組織中の配向した層の光学顕微鏡組織

靱性はKanninen³⁵⁾のdcbモデルにより計算した。変位一定下でクラックが進展する場合、破壊抵抗は以下の式で与えられる。

$$K = \sqrt{3} E h^{3/2} \lambda^2 \delta \frac{\lambda a \Gamma + \Theta}{2 \lambda^3 a^3 + 6 \lambda^2 a^2 \Lambda + 6 \lambda a \Gamma + 3 \Theta}$$

ここで、aはクラック長さ、hは試料片の高さの半分(この場合、12.5mm)、λは試料片高さの関数、δはクラック開口変位、Eは弾性係数、Γ、Λ、Θはクラック長さの三角関数である。

7-4 結果及び考察

図24に示すように、s-dcb試料に埋め込まれた層には靱性試験前に網目状のクラックが観察され、埋め込まれた層はほとんど木目状になっている。クラックは層の間の界面に平行に、配向方向に垂直に走っている。これらのクラックは、試料の反対側の面では異なるパターンを示すことから、集合組織を持つ層の面内方向には進展しないことが分かる。なぜこのようにクラックが網目状に形成されるかという詳細な理由は分からないが、微少な残留応力が蓄積し、強い集合組織を持つ組織のためマイクロクラックが結合することが原因であると考えられる。

図25に典型的な靱性試験の結果を示す。図25(a)は加重とクラックの開口変位の関係を示す。ピークの後大きく軟化するのが明瞭に分かり、破壊しにくいことが分かる。図25(b)は計算により求めた靱性をクラック長さの関数で示したものである。徐々に靱化して8.4MPa·m^{1/2}のピーク値に達し、クラックが屈折したことが分かる。しかしながら、界面近傍(斜線部)をよく観察してみると、靱性が徐々に向上するのはクラックが集合組織を持つ層の中に進展してからかなり後であることが分かる。図26の界面近傍の顕微鏡写真から、集合組織を持つ層にクラックが進展していることが分かり、クラックがどこで屈折したかが分かる。木目状の網目と相互作用してクラック先端は屈折し、荷重

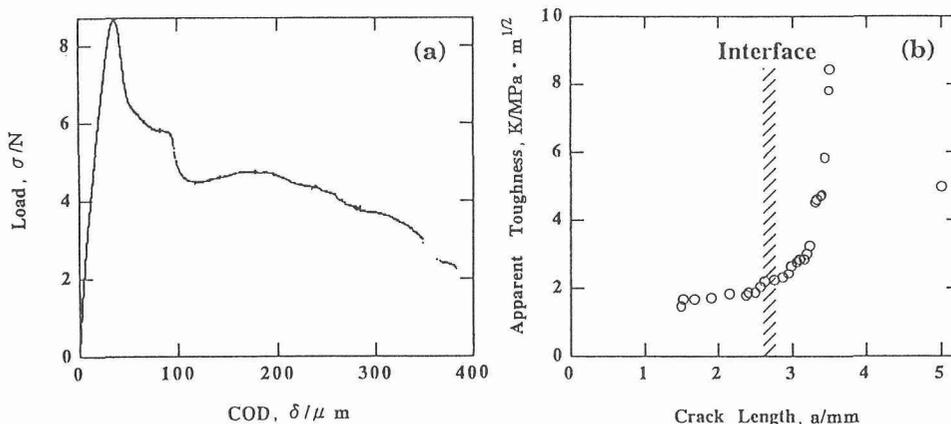


図25 靱性試験結果。(a)荷重と開口変位の関係、(b)靱性とクラック長さの関係。

8 総括

主として鉄系合金における相変態に及ぼす磁場の影響と、磁場による組織制御について研究した。その結果、全く新しい磁場の影響が色々明らかになった。今後はさらに析出や拡散変態に及ぼす磁場の影響についても研究を進めるとともに、さらに相変態における基礎的な要素である、拡散や状態図、界面エネルギーに及ぼす磁場の影響について明らかにする必要がある。

参 考 文 献

- 1) Y.Kurita, S.Emura, K.Fujita, K.Nagai, K.Ishikawa and K.Shibata: Proc of ICOMAT'92, Monterey (1993), U.S.A., p.457.
- 2) S.Kajiwara and T.Kikuchi: Acta metall. mater., **38** (1990)847.
- 3) 掛下知行, 山岸昭雄, 遠藤将一: 日本金属学会会報, **32**(1993)591.
- 4) M.Hillert and L.I.Staffansson: Acta Chem. Scand., **24**(1970)3618.
- 5) J.R.Patel and M.Cohen:Acta Metall., **1**(1953)531.
- 6) G.B.Olson, K.Tsuzaki and M.Cohen: in Turnbull Symposium: Phase Transitions in Condensed Systems, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1987) 129.
- 7) L. Kaufman and M. Cohen: Prog. Met. Phys., **7** (1958), 165.
- 8) G. Ghosh and V. Raghavan: Mater. Sci. Eng., **79** (1986), 223.
- 9) R.L. Fullman: Trans. AIME, **197**(1953), 447.
- 10) R.Datta and V.Raghavan: Materials Science and Engineering, **55**(1982), 239.
- 11) V.Raghavan: Scripta Materialia, **36**(1997), 995.
- 12) C. Kittel, E.A. Nesbitt and W. Shockley: Phys. Rev., **77**(1960), 839.
- 13) J.W. Cahn: J. Appl. Phys., **34**(1963), 3581.
- 14) G. Ghosh, G.B. Olson, T.J. Kinkus and M.E. Fine: Proc. Solid-Solid Phase Transformations, Ed. by W.C. Johnson, J.M. Howe, D.E. Laughlin and W.A. Soffa, Eds., TMS, Warrendale, PA, (1994)p.359.
- 15) G.V. Raynor and V.G. Rivlin, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, The Institute of Metals, London, (1988)p.107.
- 16) P.A. Beck: Metall. Trans., **2**(1971), 2015.
- 17) R. Smoluchowski and R. W. Turner, Journal of Applied Physics, **20**(1949) 745.
- 18) H. O. Martikainen and V. K. Lindroos, Scandinavian Journal of Metallurgy, **10** (1981) 3.

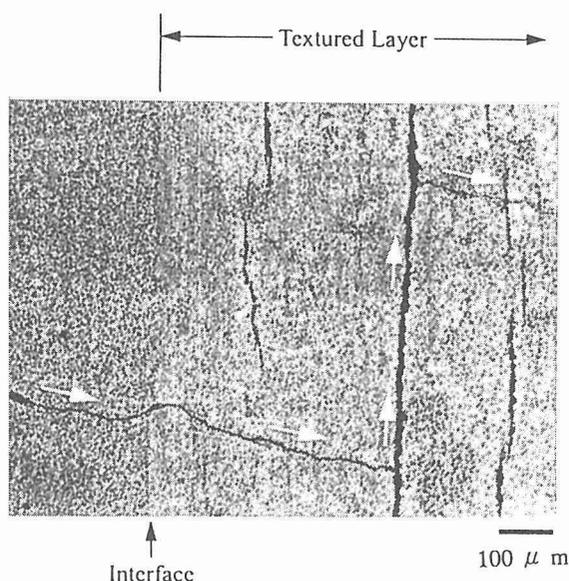


図26 配向した層とそれを挟む層の界面近傍の光学顕微鏡組織。

方向と平行にあらかじめ存在したクラックに沿って進展する。この方向へのクラックの進展は、数百ミクロンにわたって続き、靱性が徐々に増加する。最終的に、クラックは初めに屈折した場所からそれて、加重と垂直方向に再び進展していく。

Zimmerman³⁶⁾は、今までに述べたのと同じ方法で作成した、集合組織を持つ Fe_2TiO_5 単体と持たない Fe_2TiO_5 単体の靱性を測定した。最大の靱性は、集合組織を持たない場合と持つ場合（配向の方向はクラック進展方向と平行）でそれぞれ約 $1.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と $4.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。集合組織を持つ場合には積層組織にみられたような木目状のクラックの網目がみられたが、その長さは一桁小さいものであった。この場合でも、もともと存在する網目状のクラックと進展してくるクラックの相互作用により靱性は向上するが、それでも3層の積層組織の靱性、 $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ にははるか及ばない。以上のように集合組織を持つ層と持たない層を積層させることにより、それぞれの層単体の場合よりはるかに高い靱性が得られることが分かった。

7-5 結論

- (1) 強磁場中でのゲルキャスト法により、集合組織を持つ層と持たない層を交互に積層させた単相組織を作ることができる。
- (2) 集合組織を持つ層と持たない層の界面でクラックは屈折しないが、集合組織を持つ層の中にミリメートルサイズのクラックが存在しているため、これが進展してくるクラックの屈折場所となる。これらの場所で効果的にクラックが屈折するため積層組織の靱性は単体の、集合組織を持つ Fe_2TiO_5 や持たない Fe_2TiO_5 の靱性より向上する。

- 19) T. Watanaba, Y. Suzuki, S. Tanii and H. Oikawa, *Phil. Mag. Letters*, 62(1990) 9.
- 20) V. D. Natsik and L. G. Potemina, *Sov. Phys. JEPT*, 40(1975) 121.
- 21) A. M. Grishin, E. A. Kaner and E. P. Fel'dman, *Sov. Phys. JETP*, 43(1976) 753.
- 22) J. M. Galligan, T. H. Lin and C. S. Pang, *Phys. Rev. Letters*, 38(1977) 405.
- 23) M. Molotskii, R. E. Kris and V. Fleurov, *Phys. Rev. B*, 51(1995) 12531.
- 24) M. Molotskii and V. Fleurov, *Philosophical Magazine Letters*, 73(1996) 11.
- 25) W.J. Clegg, N. Kendall, M. Alford, T.W. Button and J.D. Birchall: *Nature*, 347(1990), 455.
- 26) M.P. Harmer, H.M. Chan and G.A. Miller: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 75(1992), 1715.
- 27) M.Y. He, A.G. Evans and J.W. Hutchinson: *Int. J. Solids Structures*, 31(1994), 3443.
- 28) P.E. Morgan and D.B. Marshall: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 78(1995), 1553.
- 29) J.J. Cleveland and R.C. Bradt: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61(1978), 478.
- 30) D.E. Farrell, B.S. Chandrasekhar, M.R. DeGuire, M. M. Fang, V.R. Kogan, J.R. Clem and D.K. Finmore: *Phys. Rev. B*, 36(1987), 4025.
- 31) J.M. Ferreira, M.B. Maple, H. Zhou, R.R. Hake, B. W. Lee, C.L. Seaman, M.V. Kuric and R.P. Guertin: *Applied Physics A*, 47(1988), 105.
- 32) A.C. Young, O.O. Omatete, M.A. Janney and P.A. Menchhofer: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 74(1991), 612.
- 33) M.H. Zimmerman and K.T.Faber: submitted to *J. Amer. Ceram. Soc.*
- 34) M.J. Readey: Ph.D Dissertation Thesis, Case Western Reserve University, 1988.
- 35) M.F. Kanninen: *Int. Journ. of Fracture*, 9(1973), 83.
- 36) M.H. Zimmerman: Ph.D. Dissertation Thesis, Northwestern University, 1997.
- への影響研究会, 95, 9.
- 3 Microstructure of ϵ Martensite Formed by Simple Cooling in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape Memory Alloy, H.Ohtsuka, S.Kajiwara, T.Kikuchi, T.Ishihara and K.Nagai, 1995 TMS Fall Meeting, Cleveland, Ohio, 1995, 10.
- 4 Fe-Ni-C合金における低温でのマルテンサイト変態挙動及び変態組織に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 長井 寿, 梶原節夫, 北口 仁, 上原 満, 日本鉄鋼協会, 95, 11.
- 5 Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, 1995 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A.1995, 11.
- 6 鉄系合金におけるマルテンサイト変態及び拡散変態挙動と微細構造, 大塚秀幸, 内部構造を考慮した材料非線形問題研究会 第二回, 1995.11.
- 7 Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation at 4K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, JIM '95 Fall Annual Meeting in Hawaii, 1995, 12.
- 8 Cu添加鋼における拡散変態挙動と変態組織について, 大塚秀幸, 長井 寿, 日本熱処理技術協会, 1995, 12.
- 9 Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, G.Ghosh, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M. Uehara, Workshop on High Field Strength, Florida, U.S.A. 1996, 2.
- 10 Fe-Pt合金におけるマルテンサイトの核生成場所の密度に関する定量的研究(II), 大塚秀幸, G.B.Olson, 日本金属学会, 1996, 3.
- 11 Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Shape Memory Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, 第16回国際低温工学会議 小倉, 1996, 5.
- 12 マルテンサイト変態に及ぼす磁場の影響, 大塚秀幸, 日本鉄鋼協会「計算機支援による組織制御」研究会第一回, 1996, 6.
- 13 Fe-Mn-Si-Cr-Ni系形状記憶合金における変態挙動及び組織に及ぼす熱サイクルの影響, 大塚秀幸, 日本鉄鋼協会, 1996, 9.
- 14 Fe-Ni-C合金におけるマルテンサイト変態に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 安達和彦, 由利哲美,

研究発表

(口頭)

- 1 Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S.Kajiwara, T.Kikuchi, T.Ishihara and K. Nagai, ICOMAT'95, 1995.8, Lausanne.
- 2 Fe-Mn-Si-C-Cu合金における拡散変態挙動と変態組織について, 大塚秀幸, 日本鉄鋼協会学会部門 材料の組織と特性部会, スクラップ起因不純物元素の鋼材

- 日本金属学会, 1996, 9.
- 15 Fe-Ni-MnおよびFe-Ni-Mn-C合金の超強磁場下における室温でのマルテンサイト変態, 梶原節夫, 菊池武丕児, H.Pal, 浅野稔久, 小菅道雄, 湯山道也, 井上簾, 和田 仁, 日本金属学会, 1996, 9.
- 16 鉄系合金におけるマルテンサイト変態-Orderingと磁場の影響を中心に-, 大塚秀幸, 日本鉄鋼協会フォーラム「相分解による組織形成過程」, 1996, 10.
- 17 Acoustic Emission Characteristics During Martensitic Transformation in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K.Takashima and G.B.Olson, The 13th International Acoustic Emission Symposium, 1996, 11.
- 18 Nonthermoelastic and Thermoelastic Martensitic Transformation Behavior Characterized by Acoustic Emission in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K.Takashima and G.B.Olson, 1996 MRS Fall Meeting, 1996, 12.
- 19 Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation in Fe-based Alloys, H.Ohtsuka and G.Ghosh, 1996 MRS Fall Meeting, 1996, 12.
- 20 Effects of Thermal Cycling on Microstructure and Transformation Behavior in Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys, H.Ohtsuka and G.Ghosh, 1996 MRS Fall Meeting, 1996, 12.
- 21 高純度Si-Mn鋼における拡散変態挙動に及ぼすCuの影響, 大塚秀幸, スクラップ起因不純物元素の鋼材への影響研究会(日本鉄鋼協会), 1997, 3.
- 22 Fe-Ni-MnおよびFe-Ni-Mn-C合金の室温におけるパルス強磁場誘起マルテンサイト変態, 菊池武丕児, 梶原節夫, 浅野稔久, 日本金属学会1997, 3.
- 23 室温における定常強磁場下の等温マルテンサイト変態の変態集合組織, 梶原節夫, 菊池武丕児, H.Pal, 古林英一, 和田 仁, 日本金属学会, 1997, 3.
- 24 強磁場と材料組織-固相/固相変態に及ぼす強磁場の影響と組織制御-, 大塚秀幸, 日本金属学会関東支部研究会, 1997, 6.
- 25 Pressure Induced Electrical Resistance Behaviour of Fe-24Mn-6Si Shape Memory Alloy V.Saravanan, M.Sekar, K.Govinda Rajan, P.Ch.Sahu, Mohammad Yousuf, N.V.Chandra Shekar, N.Victor Jaya and H.Ohtsuka, Int. Conf. on High Pressure Science and Technology, 1997, 8.
- 26 Pressure Induced Electrical Resistance Behaviour of Fe-24Mn Shape Memory Alloy up to ~6 GPa at 300K, M.Sekar, P.Ch.Sahu, N.V.Chandra Shekar, Mohammad Yousuf, K.Govinda Rajan, V.Saravanan, N.Victor Jaya and H.Ohtsuka, NCHST-IV, 1997, 9.
- 27 アコースティックエミッションによるFe-Pt合金におけるマルテンサイト変態挙動の測定, 大塚秀幸, 高島和希, 和田 仁, 日本金属学会, 1997, 9.
- 28 Fe-Ni-C合金において4.2Kで強磁場と引張応力により生成するマルテンサイトのアスペクト比, 大塚秀幸, 長井 寿, 和田 仁, 日本金属学会, 1997, 9.
- 29 Fe-Ni-MnおよびFe-Ni-Mn-C合金の強磁場による室温でのマルテンサイト変態(IIと), 菊池武丕児, 梶原節夫, 浅野稔久, 日本金属学会, 1997, 9.
- 30 強磁場中ゲルキャスト法による靱性に富むセラミックス積層組織の製造, D.M.Baskin, K.T.Faber, 大塚秀幸, 和田 仁, 日本鉄鋼協会, 1997, 9.
- 31 相変態に及ぼす強磁場の影響と材料組織制御, 大塚秀幸, 新磁界工学の可能性調査研究会, 1997, 10.
- 32 強磁場と材料科学-相変態に及ぼす磁場の影響と磁場による組織制御, 大塚秀幸, 許亜, 伊藤喜久男, 和田 仁, 第1回新磁気科学シンポジウム, 1997, 11.
- 33 3%珪素鋼板における再結晶挙動に及ぼす強磁場の影響, 許亜, 大塚秀幸, 伊藤喜久男, 和田 仁, 尾田善彦, 田中 靖, 日本熱処理技術協会, 1997, 12.
- 34 Fe-25.5%Ni-3~5%Cr合金のマルテンサイト変態に及ぼす前加工, 熱処理及び強磁場の影響, 下藺忠弘, 小西宏明, 幸野 豊, 大塚秀幸, 柴田浩司, 門田 剛, 小菅通雄, 湯山道也, 和田 仁, 日本金属学会, 1998, 3.
- 35 γ -FeNの磁場誘起マルテンサイト変態(2), 古谷野有, 池田 博, 吉崎亮造, 田崎 明, 高増 正, 大塚秀幸, 木戸義勇, 和田 仁, 日本金属学会, 1998, 3.
- (誌上)
- 1) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H.Ohtsuka, S.Kajiwara, T.Kikuchi, T.Ishihara and K.Nagai, JOURNAL DE PHYSIQUE IV, 5(1995), C8-451.
- 2) Plastic Accommodation of Martensite in Disordered and Ordered Iron-Platinum Alloys, A.Vevecka, H.Ohtsuka and H.K.D.H.Bhadeshia, Materials Science and Technology, 11(1995)109.
- 3) Cyclic Stress-strain Characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu Shape Memory Alloys, B.Strnadel, S.Ohashi, H.Ohtsuka, T.Ishihara and S.Miyazaki, Materials Science and Engineering, A202(1995)148.
- 4) Effect of Mechanical Cycling on the Pseudoelasticity Characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu Alloys, B.Strnadel, S.Ohashi, H.Ohtsuka, S.Miyazaki and T.Ishihara, Materials Science and Engineering,

- A203(1995), 187.
- 5) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 398(1996)519
 - 6) 高純度Si-Mn鋼における拡散変態挙動に及ぼすCuの影響, 大塚秀幸, トランプエレメントの鉄鋼材料科学, (1996), 61.
 - 7) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, *Materials Trans. JIM*, 37(1996), 1044.
 - 8) Acoustic Emission Characteristics During Martensitic Transformation in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K.Takashima and G.B.Olson, *Progress in Acoustic Emission VIII*, (1996)181.
 - 9) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Shape Memory Alloys, H.Ohtsuka, G.Ghosh, K.Nagai, H.Kitaguchi and M.Uehara, *Pro. of the 16th Int. Cryogenic Engineering Conference/Int. Cryogenic Materials Conference, Part 3*(1997), 1957.
 - 10) Effects of Cu on Diffusional Transformation Behavior and Microstructure in Fe-Mn-Si-C Steels, H. Ohtsuka, G.Ghosh and K.Nagai, *ISIJ International*, 37(1997), 296.
 - 11) Nonthermoelastic and Thermoelastic Martensitic Transformation Behavior Characterized by Acoustic Emission in an Fe-Pt Alloy, H.Ohtsuka, K.Takashima and G.B.Olson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 459(1997), 407.
 - 12) Pressure Induced Electrical Resistance Behaviour of Fe-24Mn-6Si Shape Memory Alloy, V.Saravanan, M.Sekar, K.Govinda Rajan, P.Ch.Sahu, Mohammad Yousuf, N.V.Chandra Shekar, N.Victor Jaya and H.Ohtsuka, *Proc. of Int. Conf. on High Pressure Science and Technology*, (1997)
 - 13) Pressure Induced Electrical Resistance Behaviour of Fe-24Mn Shape Memory Alloy up to ~ 6 GPa at 300K, M.Sekar, P.Ch.Sahu, N.V.Chandra Shekar, Mohammad Yousuf, K.Govinda Rajan, V.Saravanan, N.Victor Jaya and H.Ohtsuka, *Proc. of NCHST-IV, IGCAR Kalpakkam*, (1997).
 - 14) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, G.Ghosh, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M. Uehara, *HIGH MAGNETIC FIELDS: APPLICATIONS, GENERATION, MATERIALS*, World Scientific (1997), 521
 - 15) Athermal and Isothermal Martensitic Transformations Induced at Room Temperature by Ultra High Magnetic Field, S.Kajiwara, T.Kikuchi, H.Pal, T. Asano, M.Kosuge, M.Yuyama, K.Inoue and H. Wada, *J. Phys. IV France* 7(1997), C5-377.
 - 16) Fe-Ni-C合金において4.2Kで強磁場と引張応力により生成するマルテンサイトプレートの成長挙動, 大塚秀幸, G.Ghosh, 長井 寿, 和田 仁, *日本金属学会誌*, 61(1997), 1337.
 - 17) 磁場中ゲルキャスト法による靱性に富むセラミックス積層組織の製造, D.M.Baskin, K.T.Faber, 大塚秀幸, *日本金属学会誌*, 61(1997), 1306.
 - 18) Fe-Ni-Al合金の磁場中時効, 大塚秀幸, G.Ghosh, 間宮広明, 和田 仁, *日本金属学会誌*, 61(1997), 1333.
 - 19) 3%珪素鋼における再結晶及び粗大化挙動に及ぼす強磁場の影響, 許亜, 大塚秀幸, 伊藤喜久男, 和田 仁, 尾田善彦, 田中 靖, *Proc. of The First Symposium on New Magnetic Science*, (1997), 124.
 - 20) 相変態における核生成に及ぼす磁場の効果, 大塚秀幸, *日本結晶成長学会誌*, 24(1997), 2.

超低温蓄冷器の研究

一般研究

強磁場ステーション

佐藤明男, 沼澤健則, 永井秀雄, 松本文明

東京工業大学理学部

松本宏一

平成7年度～平成9年度

要 約

1 K以下の超低温環境を発生可能な新しい冷凍方式を検討した。冷凍サイクルとして ^4He 中の ^3He の希釈効果を利用し ^3He を選択的に圧縮膨張させる超低温スターリングサイクルに着目した。この方式は原理的にカルノー効率が高く、小型化が容易であるが1 K以下で作動する蓄冷器が必要となる。蓄冷効果を担う蓄冷材料は1 K以下で冷媒と同程度の熱容量が要求され、かつブロードな温度特性を満足させなくてはならない。我々は希土類ガーネット磁性体 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のフラストレーションによるブロードな比熱特性と $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ の強い反強磁性相互作用とを組み合わせた $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ がこれらの諸条件を満足できる可能性に着目し、熱物性を調べた。その結果、比熱のピーク温度を約0.6 Kまで低下させ、かつ熱容量を従来磁性体に対し25～400%まで増加させることが可能となった。さらに、この磁性体を用い蓄冷器を構成するとき不可欠な冷媒との熱交換特性を計算し、磁性体の粒径が0.5～1.0 mmのときに最大効率を与えることがわかった。これにより1 K以下で作動可能な超低温蓄冷器の基本要件が明らかとなった。

1 序

当研究所強磁場ステーションは世界最高水準の磁場を発生可能な40 T級ハイブリッドマグネットをはじめとする数々の強磁場マグネットを保有し、先端的な研究への公開利用を開始している。このような強磁場を利用した実験において、1 K以下の超低温環境は量子効果の発現など新しい現象の探索に不可欠である。しかし、 ^3He 冷凍機に代表される従来の超低温冷却システムは、冷凍能力、冷凍保持時間、さらに強磁場中での磁場変動による自己発熱などによる効率の低下の点で使用条件が限定されており、1 K以下の超低温環境における超強磁場実験は容易ではない。本研究では、既存冷却技術に代わる新しい超低温冷却システムを実現するために、超流動スターリングサイクルに着目し、これを構成する上で最も重要な要素技術である超低温蓄冷器および超低温領域で作動する蓄冷材料を開発することを目的とした。

2 超低温蓄冷器の原理

4 K領域の小型冷凍技術は近年、磁性体を用いた蓄冷材料により著しい性能の向上が達成された。これらの冷凍機はタービンに代えて蓄冷器を用いることにより圧縮比を低減すると共にコンパクトな冷凍システムを実現している。冷凍サイクルとしてGM (Gifford=McMahon) サイクルが主に使用され、COP (冷凍効率) として30%以上が得られている。しかしながら冷媒に ^4He を用いるため、超流動遷移

温度以下の冷凍温度の発生が困難であり、最低到達温度は2 K領域に止まっている。これに対し冷媒として ^3He を用いることにより1 K以下への到達が原理的に可能となるが、そのコストは数十倍以上となり実用的に困難である。そこで、本研究では ^4He 中の ^3He の希釈効果を利用し ^3He を選択的に圧縮膨張させる冷凍サイクルの実現により、冷凍能力の著しい増加が可能となる点に着目した。NASAのSwift等はこの原理をスターリング (Stirling) サイクルに適用した場合について理論および実験レベルでの解析を試みた^[1]。その結果、2 Kから出発して0.2 Kレベルまで理論的には到達できること、および冷凍効率は従来のシステムに対し2倍以上であることを示した。特にスターリングサイクルは可逆サイクルであり、原理的にCarnotサイクルと同程度の効率が見込める。しかしながらこれまでに超低温領域で用いられてきた熱交換方式は、圧縮側と膨張側を対向して流れる冷媒間で熱交換を行う対向流型熱交換法であった。この方法はわずかな熱交換の温度擾乱が全体の熱交換効率に影響を与えやすく、効率の低下や温度勾配の減少を招くことが大きな課題であった。そこで対向流型熱交換器に代わって1 K以下で作動する超低温蓄冷器の開発によってこれらの問題が回避できる可能性が高いことに着目した。図1にはこのような超低温スターリング冷凍機の主要な構成要素を示した。 ^3He と ^4He 混合流体は蓄冷器中を通過することによりその温度を変化させ、スーパーリークによって ^3He を選択的に膨張・圧縮することが可能となる。この蓄冷器を構成する上で最も重要な要素は蓄冷材料であり、蓄冷器

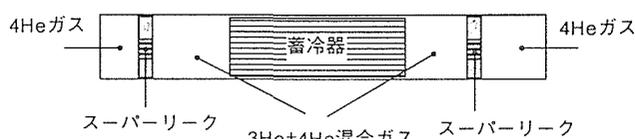


図1 超低温スターリングサイクル構成概念図

中を通過する冷媒の熱量変化に対し同等以上の大きな熱容量を有することが要求される。また、冷凍温度範囲で温度に対し熱容量の急激な変化の少ない特性が要求される。しかしながら超低温領域ではほとんどの物質はエネルギーが最低の状態となり有効な熱容量が得られず、これまでの研究では超低温蓄冷材料の重要性は認識されているにもかかわらずほとんど顧みられることがなかった。従って、本研究ではまず蓄冷材料の探索と開発を行い、次に蓄冷器を構成するために要求される熱交換特性について調べた。

3 超低温蓄冷材料の開発

超低温領域で利用可能な熱容量として電子系の磁気比熱の活用に着目し、転移温度の低い希土類ガーネット磁性体に焦点を定め探索した。この中で、 $Dy_3Ga_5O_{12}$ は反強磁性転移温度が0.35Kにあり有望な物質であることがわかった。しかしその比熱特性は転移温度の回りにきわめてシャープな温度依存性を示すλ型比熱であり、磁気転移温度を中心とする±0.1度の狭い温度範囲でしか利用できない。一方、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ は0.85Kを中心とする幅広い温度範囲で大きな比熱を有するが、転移温度が高く0.6K以下での使用が困難である。これらの比熱特性を図2に示す。1K以下を発生可能な超低温蓄冷器を実現するには0.6Kを中心とし緩やかな温度変化特性を有する高熱容量物質が要求される。そこで、Gdの一部をDy元素で置き換え、異方的な長距離相互作用を発生させることにより、高熱容量と転移温度低下の条件を満足できる可能性に着目した。これらの熱特性を明らかにするために、Gdに対するDyの置換割合を変化させた単結晶をCZ法により作製し、0.4K～2K領域の比熱および2K～20K領域の熱伝導率測定を行った。比熱測定は熱緩和法を用い、0.4K～2K、磁場5Tの範囲で行った。熱伝導率測定は定常法を用い、2K～20K、磁場5Tの範囲で行った。

3.1 比熱測定結果^[2]

本研究で作製された試料の組成および比熱測定により得られたピーク温度（比熱の最大値を与える温度）を表1に示した。Dy元素の置換割合が25～50%においてピーク温度は約0.6Kまで低下することがわかる。図3にはゼロ磁場における比熱測定結果を示した。実線および点線は $Dy_3Ga_5O_{12}$ （以下DGG）および $Gd_3Ga_5O_{12}$ （以下GGG）であり、プロットされたデータは、 $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$ （以下DGGG）のx=0.05, 0.25, 0.5を示している。この図から明らかな

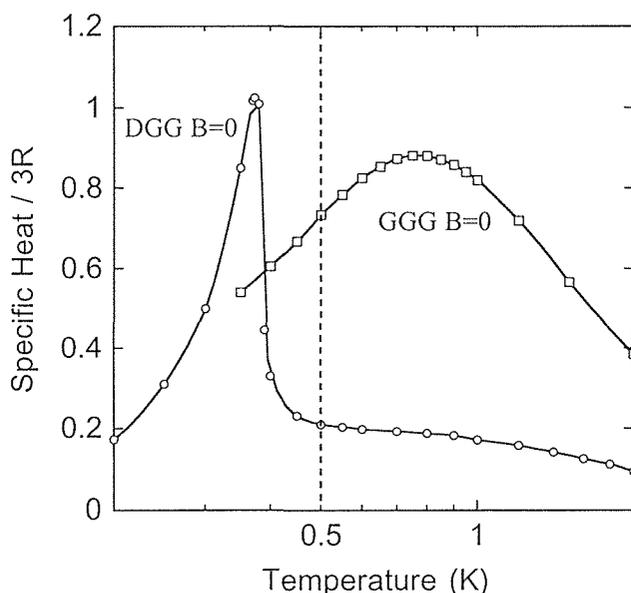


図2 ガーネット磁性体 $Dy_3Ga_5O_{12}$ (DGG) および $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) のゼロ磁場比熱特性

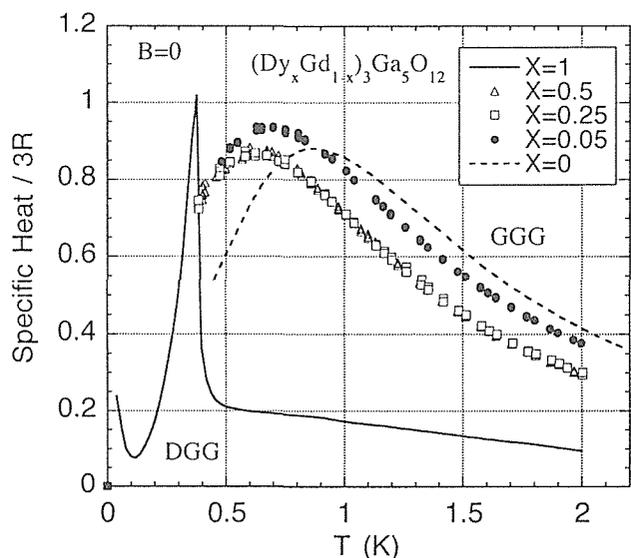


図3 $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$ (DGGG) x=0.05, 0.25, 0.5のゼロ磁場比熱測定結果

ように、5%のDy元素の置換によって比熱のピーク温度は0.7Kまで低下し、同時に約10%の比熱ピーク値の増加が見いだされた。さらにDyの置換割合を増加すると比熱ピーク温度は0.6Kまで低下しピーク値はGGGと同程度まで減少する。比熱の温度依存性はGGGと同様に広い温度範囲でブロードな変化を示し、低温側へそのまま平行移動をした形状となっている。これは蓄冷材料として非常に望ましい特性である。特に、0.5Kにおいて、DGGGの比熱はGGGに対

表1 測定試料および比熱測定から得られた比熱ピーク温度

試料	組成	比熱ピーク温度 (K)
Gd ₃ Ga ₃ O ₁₂ [GGG]	x=0	0.85
(Dy _x Gd _{1-x}) ₃ Ga ₃ O ₁₂ [DGGG]	x=0.05	0.65
	x=0.25	0.6
	x=0.5	0.6
Dy ₃ Ga ₃ O ₁₂ [DGG]	x=1	0.35

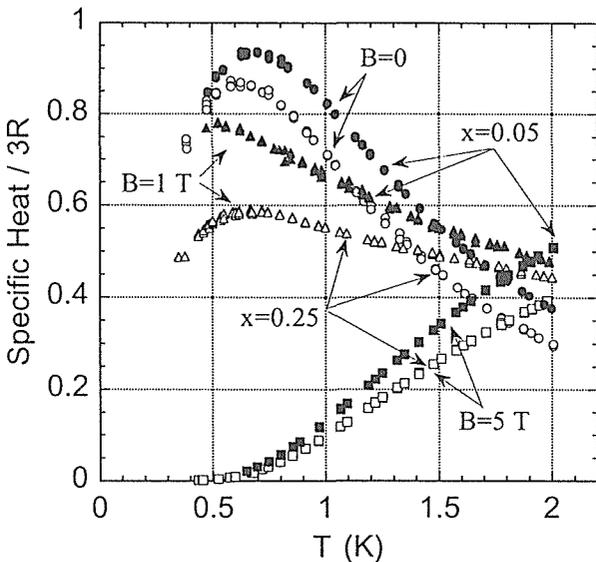


図4 DGGGの磁場中比熱測定結果

し25%, DGGに対して400%増加することがわかった。

次に磁場中比熱測定結果について、磁場が1 Tと5 Tの比較を図4に示す。1 Tの場合、Dyの置換割合x=0.05と0.25の試料において特に1 K以下の領域で両者の比熱の絶対値の相違が大きい。これに対し、5 Tではほとんど一致していることがわかる。これは磁場印加によって生じたZeemann分裂が5 Tの場合は両者とも飽和値近くまで分裂しているが、1 Tの場合は十分ではなく、Dyによって誘起された内部磁場の相違によって生じたものと考えられる。すなわち、Dy濃度の大きな試料はより大きな内部磁場を有することを示している。

3. 2 エントロピー特性

蓄冷材料のエントロピー特性は冷凍サイクルの解析に不可欠である。本研究では比熱測定データをもとに次に示す式(1)によってエントロピーを求めた。

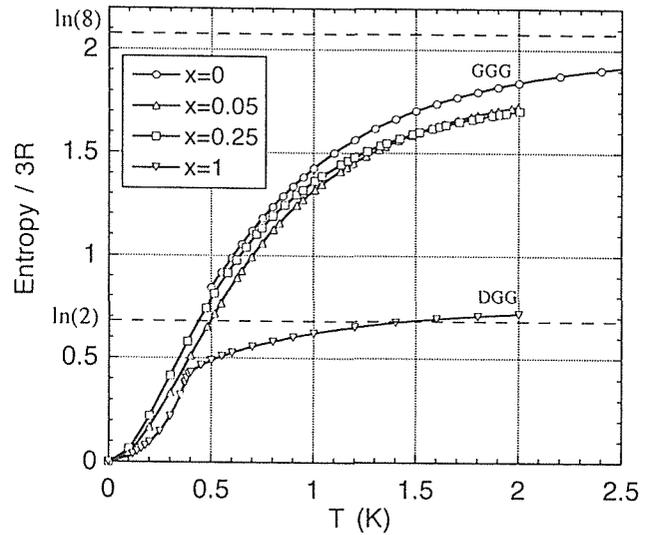


図5 DGGGのゼロ磁場エントロピー

$$S = \int_0^T [C(T, B)/T]_B dt \quad (1)$$

ここで、S：エントロピー、T：温度、B：磁場、C：比熱である。ここでは電子系のエントロピーに着目しているため、核磁性などの絶対零度近傍でのエントロピーは無視している。図5にはゼロ磁場におけるエントロピーの計算結果を示す。ここでx=0はGGG、x=1はDGGである。比熱の形状からも予測されるようにx=0, 0.05, 0.25の試料は温度特性が類似し、x=1のDGGと大きく異なっている。上記の3種類の試料は図中に示したln(8)の値に温度の増加と共に漸近していく。他方、DGGの場合はln(2)に一致していく。これは磁気モーメント=Jのもつエントロピー飽和値=ln(2J+1)を反映している。特に、25%のDyで置換した試料(x=0.25)のエントロピー飽和値は、x=0のGGGの値に近く、GGGのもつ磁気特性が主要であることが推測できる。x=1のDGGの場合は明らかにDy元素の自由度が最低状態J=1/2を示している。これはDGGにおける異方的な結晶場の影響によって、Kramersの二重項だけが自由度として存在していることを示しており、ブロードで大きな熱容量の観点からは望ましい特性ではない。他方、GGGの比熱のピーク温度は磁気転移を反映したものではなく、等方的な電子分布を有するGd元素が三角格子配列することによって生ずるフラストレーションをもとに説明できることが最近、明らかとなった^[3]。本実験結果は、25%のDy磁性元素の置換によってもフラストレーションが破壊されないことを示しており、どの程度のDy濃度で磁気転移が発現するのかという興味深い疑問を提案している。図6には磁場を加えた場合のエントロピーを示した。比熱測定結果から明らかのように、1 Tの磁場を印加したときDyを多く

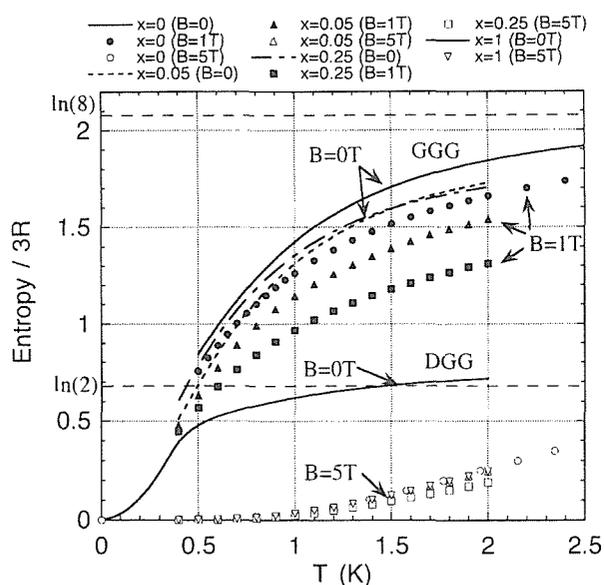


図6 DGGGの磁場中エントロピー

含む試料の方がエントロピーの減少割合が大きい。これは Dy 元素によって内部磁場が誘起されるためと考えられ、Dy 元素の添加は磁気熱量効果 (磁場によって誘起される発熱・吸熱効果) を大きくすることがわかる。5 T の磁場ではエントロピーの減少はほぼ飽和し、Dy 濃度の依存性が見られなくなる。ここで注意すべきことは、 $x=0.05$ および 0.25 の試料はゼロ磁場のエントロピーが GGG に近いため、5 T の磁場を加えたときのエントロピー変化が DGG に較べて 2 倍以上大きくなる点である。これを磁気熱量効果の観点から整理してみる。一定温度 T を保ったまま磁場変化 $B_0 \rightarrow B_1$ によって生ずる熱量変化 ΔQ は次式で与えられる。

$$\Delta Q = T \cdot (S(T, B_1) - S(T, B_0)) \quad (2)$$

図 7 には等温状態における磁場変化による熱量変化を示した。磁場が 5 T の場合、 $x < 1$ の試料においてはほとんど同じ ΔQ が得られ、 $x = 1$ の DGG に対し 2 倍以上大きい。一方、1 T では Dy 濃度とともに ΔQ の増加する傾向が見られる。これらの結果はいずれも上記の考察結果を支持している。このように、GGG のもつ特異なエントロピー特性と Dy 元素のもつ異方的な磁気モーメントを組み合わせることにより、0.6 K 以下の領域で大きな熱容量と磁気熱量効果を得ることが可能であることがわかった。

3.3 熱伝導測定結果^[4]

蓄冷材の熱特性において熱伝導は単位時間の熱交換を決定する重要な因子である。希土類元素を含む結晶は磁場の変化を受けやすいことから、本研究では磁場中熱伝導率を詳細に測定した。図 8 には熱伝導率測定結果を示した。ここで DGGG は $x=0.5$ の試料である。GGG ($x=0$) は磁場中で変化を示さない。これは Gd 元素の軌道角運動量が $L =$

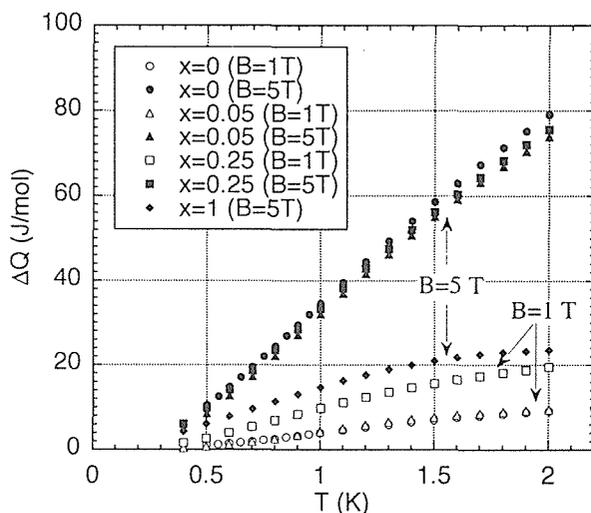


図7 DGGGの磁気熱量効果

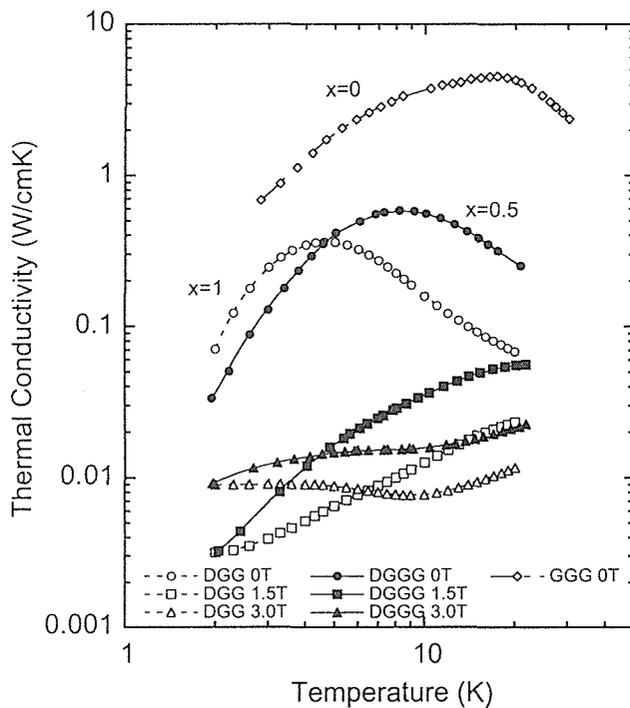


図8 DGGGの熱伝導率測定結果

0 であることに起因している。DGG ($x = 1$) の場合は磁場によって熱伝導率が大きく変化する。特に 2 K 領域では 1.5 T 程度の磁場で 70 倍以上の熱伝導率の減少が観測された。DGGG の場合においても同様の傾向が観測されるが、変化率は DGG と較べて弱い。また、ゼロ磁場の熱伝導率も Dy の添加によって 10 倍以上減少する。これは Dy^{3+} イオンの低温における複雑な励起準位によるフォノンの散乱効果である。このように Dy の添加により熱伝導率は減少するため、蓄冷

器の設計には熱交換率を増加させる工夫が必要となることがわかった。

4 蓄冷器として要求される熱交換特性

蓄冷器において、内部を通過する熱交換流体(Heガス)と蓄冷材料間の熱交換損失は蓄冷器効率および全体の冷凍効率に大きく影響する要因である。一般に熱交換特性を増加させるためには粒径を小さくすればよいが、一方で、熱交換流体の圧力損失が生ずる。そこで、蓄冷器を構成するときに要求される蓄冷材料の粒径の最適化について計算機シミュレーションによって調べた。蓄冷器中の微小な要素 dx を熱交換流体が通過するとき発生するエントロピー生成量 ds_{gen} を有限の温度差と圧力損失との和であると仮定すると、

$$\frac{dS_{gen}}{dx} = Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \Delta T} \right) - \frac{m}{\rho \cdot T} \frac{dP}{dx} \quad (3)$$

で与えられる。ここで Q は流体と蓄冷材間の熱交換変化量、 m は流体の質量変化、 ΔT は流体と蓄冷材間の温度差、 ρ は流体の密度である。ここでは以下の諸条件によってエントロピー生成と蓄冷材粒径： D_p との相関を求めた：蓄冷器の寸法=直径2 cm, 長さ9 cm, 作動温度=2 K, 蓄冷材料の質量=135g, 流体の質量変化=0.054g/秒, 作動流体= ^3He および ^4He 混合流体(混合比1:1)。図9には計算結果を示す。 dS_{gen1} は熱交換の不完全性(温度差)によるエントロピー生成量、 dS_{gen2} は圧力損失によるエントロピー生成量である。前者は粒径に比例して増加するが、後者は粒径に対し反比例することがわかる。従って、両者の和である全体のエントロピー生成量はある粒径に対し最適値が存在する。本計算結果では粒径が0.5mm~1.0mmの領域で dS_{gen} が最小値を与えることがわかり、実際の蓄冷器を構成する際にこの範囲の粒径の蓄冷材料を使用すればよいこと

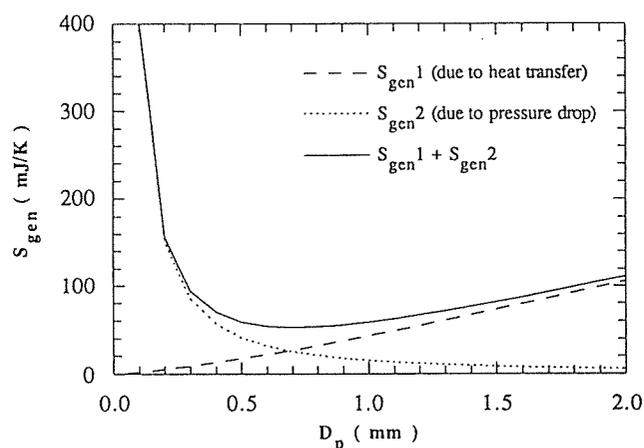


図9 蓄冷器におけるエントロピー生成損失の蓄冷材粒径依存性

が明らかとなった。

5 結語

本研究で対象としている0.1K~1 K領域の超低温冷凍サイクルの研究は、 ^3He 冷凍機および希釈冷凍機を除けばこれまでにほとんど進展が見られない分野である。特に超低温蓄冷器の使用はこれまでにない概念であるが、ここで明らかとなった蓄冷材料の特性は超低温蓄冷器を構成することが可能であることを示している。しかし、これを冷凍機として作動させるためには ^3He - ^4He 混合流体の低損失な循環システムの開発が不可欠となる。今後は本研究結果を踏まえ、蓄冷器と循環システムを一体化した冷却システムの開発を進める必要がある。また、本研究で作製した磁性体のユニークな特徴として、フラストレーション磁性体の低温における大きなエントロピー特性と、これに磁気異方性の強い磁性元素を添加することによる磁気熱量効果の著しい増加を強調したい。これは宇宙衛星搭載用断熱消磁冷却装置の磁性材料としても優れた性能を有し、本磁性体を組み込むことが予定されている。

参考文献

- 1) Kothubo, V. and Swift, G.W.: Proc. of ICC, vol.II (1991)59
- 2) Numazawa, T. and Sato, A.: Proc. of ICEC16, vol. 2(1997)2073
- 3) Schiffer, P., Ramirez, A., Huse, D.A. and Valentino, A. J.: Phys. Rev. Lett., 73(1994), 2500
- 4) Numazawa, T., Kimura, H., Sato, A., Maeda, H., Shimamura, K. and Fukuda, T.: Adv. in Cryog. Eng., 42(1996), 459

研究発表

(口頭)

- 1) Numazawa, T., Kimura, H., Sato, A., Maeda, H., Shimamura, K. and Fukuda, T., Thermal Properties of $(\text{DyGd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Garnet Single Crystals, CEC95, 1995.7
- 2) 沼澤健則, 佐藤明男, 木村秀夫, 島村清史 (東北大学), 福田承夫 (東北大学), 希土類バナデートの極低温熱伝導率, 金属学会, 1996.3
- 3) Numazawa, T., Sato, A. and Shimamura, K, Thermal Conductivity of Rare-earth Oxides for Heat Switch Application, ICEC16, 1997.7
- 4) 沼澤健則, 佐藤明男, 木村秀夫, 島村清史 (東北大学), 福田承夫 (東北大学), $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のエントロピー特性, 低温工学会, 1997.11
- 5) 沼澤健則, 佐藤明男, 木村秀夫, 島村清史 (東北大学), 福田承夫 (東北大学), $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ のエン

- トロピー特性(II), 低温工学会, 1998.5
- 6) Numazawa, T. and Sato, A., Large Magneto Caloric Effect in $(\text{DyGd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ for Magnetic Refrigeration below 1K, ICEC17, 1998.7
- (誌上)
- 1) Numazawa, T., Kimura, H., Sato, A., Maeda, H., Shimamura, K. and Fukuda, T., Thermal Properties of $(\text{DyGd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ Garnet Single Crystals, Adv. in Cryog. Eng., 42(1996), 459
- 2) Numazawa, T., Sato, A. and Shimamura, K, Thermal Conductivity of Rare-earth Oxides for Heat Switch Application, Proc of ICEC16 vol.2(1997)2073
- 3) Numazawa, T., Sato, A. and Shimamura, K., Thermal Conductivity of RAI_3 (R=Dy, Er and Ho), J. Material Science, 33(1998), 827-831
- 4) Numazawa, T. and Sato, A., Large Magneto Caloric Effect in $(\text{DyGd})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ for Magnetic Refrigeration below 1K, to be published in Cryogenics 39(1999)

イオン注入ナノ結晶の構造物性安定性に及ぼす イオン・電子照射の効果に関する研究

精密励起場ステーション

古屋一夫, 福田芳雄, 三石和貴, 田中美代子,
チャールズ アレン*¹, ロバート バーチャー*¹
平成9年度(～平成10年度)

要 約

結晶構造の固体材料中にイオン注入された原子が析出したナノクラスターの電子線照射下での構造物性安定性をアルゴン国立研究所と共同で研究した。Al電子顕微鏡試験片中にXeイオンを注入し、高分解能超高压電子顕微鏡中で、高強度の電子線照射下での観察を行い、ナノクラスターの構造や形状の変化を動的に観察し、照射の影響と安定性の評価などを行った。この観察では、[110]方向から約3度傾斜し、かつ焦点はずれ量を -76nm にすることで、Alの格子縞を消し、Xeナノ結晶の像だけを得られるようにして、高分解能モードでの観察を行った。電子線量はナノ結晶に与える影響を調べるため $1.2 \times 10^5 \text{A/m}^2$ と非常に高密度にし、ビデオを用いて動的な観察を行った。その結果、高強度の電子線照射下で内部に転位の入ったXeナノ結晶が動的に観察された。ビデオから取り込んだ画像から、転位のはいる前と後での原子位置を精密に測定した結果、転位による変位は約 1.2\AA で、これはショックレー部分転位を[110]方向から見たとときの変位と一致しており、この欠陥がショックレーの部分転位であることが分かった。また変位のピークが結晶の中程にあり、端の方で小さくなっていることから、この欠陥が面内から作用する力で変位したのではない事も分かった。

1 緒言

結晶構造の固体材料中にイオン注入された原子が析出したナノクラスターは、常温常圧で気体である原子が結晶となって析出し、日常では観察することの出来ない物質の性質を見ることが出来るほか、表面の割合が体積に比して大きくなることから派生して起こる様々な表面効果や、その微少なサイズによる量子的な効果などが期待され、電気的・光学的にも広範な応用が期待できる。またそのナノクラスターの構造および電子状態は、母相となっている材料物質の性質を大きく変化させ、材料の電気的・機械的物性を左右し、これにより特異な物性を持つ材料を得ることが出来る。しかしその一方で、イオン注入の過程でのナノクラスターの構造変化の過程や、熱処理、イオン・電子照射による構造への影響、また、それによる物性の変化や安定性などは実用として使用するときの重要な問題となるが、未だ解明されていない。また材料科学の観点からもナノメートル領域での結晶の安定性や非平衡結晶の生成、ナノ結晶中での欠陥の運動、界面での原子緩和など多くの先端的課題を含んでいる。本研究では、不活性XeガスをAl金属試料に注入した時に出来るナノクラスターについて先駆的な研究を行っているアルゴン国立研究所と共同研究を行い、電子顕微鏡法を応用した原子レベルからミクロンレベルに

わたる分析・評価により非平衡粒子の構造・物性を明らかにする。

2 実験方法

Alの圧延した板から直径3mmのディスクを打ち抜き、673Kで1時間焼鈍した。電顕試料は253Kに冷却した硝酸：メタノール=1：2の電解液を使いジェット法による電解研磨を行って作製した。作製した試料に対して、アルゴン国立研究所に設置されているNEC-650kVタンデム加速器を用いてXeイオンの注入を行った。加速電圧はイオンが試料中の15~25nmの領域にとどまるようにTRIMコードによる計算で35keVに決定し、照射量は最大 $3 \times 10^{20} \text{ions/m}^2$ とした。この加速電圧でのAl中でのXeの飛程は約19nmであり、深さ方向の分布は約10nmであった。照射により生じた欠陥によるひずみ場を取り除くため、再び523Kで30分焼鈍し電顕試料とした。その後試料を当研究所に持ち帰り、JEM-ARM-1000高分解能超高压電子顕微鏡を用い、加速電圧1000kV、分解能0.13nmで観察を行った。

観察ではAl試料の[110]方向から約3度傾斜し、かつ焦点はずれ量を -76nm に設定した。この条件はAlの格子縞を消し、Xeの像のみによる観察を可能にする条件である。この操作は逆空間で局在しているAlの逆格子点をわざわざに傾けることによって励起しないようにすると共に、コントラスト伝達関数の値がAlの格子点の距離で極小になるように焦点はずれ量を調整することを意味する。この焦点はずれ量ではXe原子は黒い点として現れる。このことは同

*¹ 米国 アルゴン国立研究所

じ条件でのシミュレーションによって確認されている。

ナノ結晶の形態と構造に及ぼす電子線照射の効果を調べるため、電子顕微鏡のコンデンサ絞りを抜き、さらに電子銃のバイアス電流を高めることで、電流値を $1.2 \times 10^5 \text{ A/m}^2$ と非常に高密度にし観察を行った。動的な画像は、イメージプロセッサを用いてNTSCの1/30フレームを5フレームづつ平均する事でノイズを除去した後、ビデオテープに記録した。原子変位などの詳細な解析においては、このビデオテープからフレームごとに画像をコンピューターに取り込み、強度をラインスキャンするなどして原子位置を決定した。

3 実験結果及び考察

3.1 電子顕微鏡によるXe原子ナノクラスターの観察

図1はAl中のXeナノクラスターの高分解能電子顕微鏡像であり、左下は制限視野回折図形である。入射方向は $\langle 110 \rangle$ で焦点はずれ量はシェルツァーフォーカスに設定されている。この焦点の時にXe原子は黒い点として観察されているが、アルミの格子縞もはっきりと観察されており、Xeナノクラスターの部分は $\langle 100 \rangle$ と $\langle 111 \rangle$ 方向のモアレ干渉縞が観察されている。制限視野回折図形ではAlの回折斑点の内側にXeの回折斑点が観察され、その形状からXeもまたFCC構造であることが分かる。また回折斑点の距離から、AlとXeの格子常数の比は2:3になっており、Xeナノクラスターの格子常数がAlの1.5倍であることが分かる。このような報告はイギリス・サフォード大学のドネリー教授らのグループや他の様々なグループによって報告されている。¹⁻⁶⁾

次にXeの原子像を抽出するためにブラッグ条件からずらした観察を行った。^{7,8)}Xeナノクラスターの逆格子点はナノクラスターのサイズが非常に微小なため逆空間で広がっている。一方Alの逆格子点はAlの結晶が完全でかつ大きいいため非常に局在している。また1000kVの加速電圧を持つ電

子線のエバルト球は非常に大きくゼロラウエゾーン上でほとんど平面である。これらのことから微少に入射方向を変えることによってAlの格子点だけがラウエゾーンからはずれた条件を作ることが出来る。しかしこの方法だけでは傾けるときの軸に近いところにある回折斑点についてはラウエゾーンからのずれが小さく、結果として像に格子縞が現れてしまう。そこでコントラスト伝達関数を様々な焦点はずれ量に対して描き、Alの逆格子点の距離で弱まり、かつXeの距離のところできくなる焦点はずれ量を探した。これらを満たす条件は入射方向を $\langle 110 \rangle$ 方向から $\langle 111 \rangle$ 方向に約3度傾け、かつ焦点はずれ量を -76 nm にしたときであった。この条件で得られた像を図2に示す。Alの格子縞が弱まり、Xeの微結晶がはっきりと観察されている。しかし、これらの像はシェルツァー焦点でないため解釈には注意が必要である。本研究ではマルチスライス法を用い同じ条件下でのシミュレーションを行い、これらの像がXe原子に対応するものであることを確認した。

これらの実験結果から得られたモデルを図3に示した。

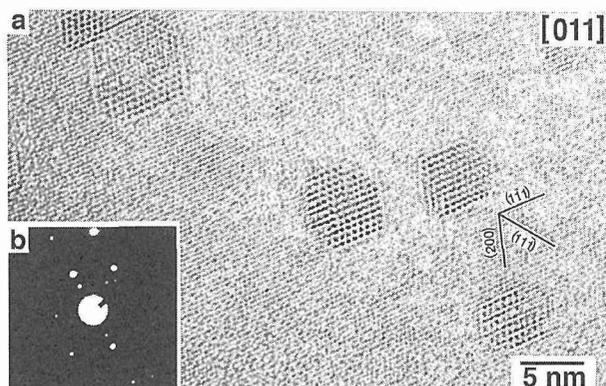


図2 オフブラック条件で撮影したAl中のXeナノクラスターの高分解能電子顕微鏡写真および制限視野回折図形。入射方位を $[110]$ から約3度傾け、焦点はずれ量を -76 nm とした。

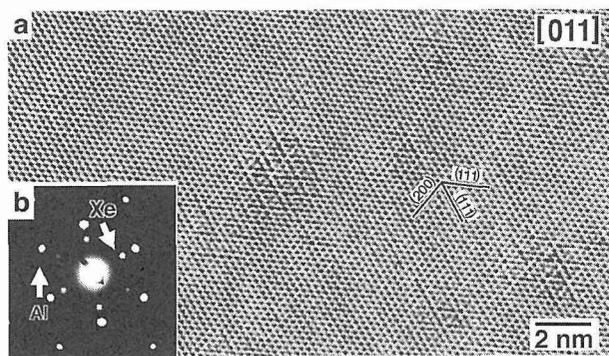


図1 Al中のXeナノクラスターの高分解能電子顕微鏡写真および制限視野回折図形。入射方位は $[110]$ であり、焦点はずれ量は -56 nm である。

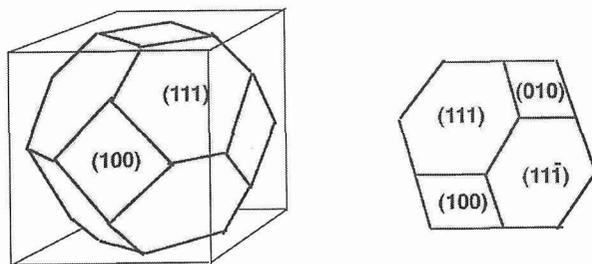


図3 TEM観察結果から作成したXeナノクラスターのモデルの模式図および $[110]$ 方向からの投影図。

回折パターンの結果およびブラック条件の高分解能電子顕微鏡観察から、Xeナノ結晶はFCC構造をしており、格子常数がAlの1.5倍であることが分かっていたが、⁹⁻¹³⁾オフブラック条件による観察によって、Xe微結晶が{111}と{100}で囲まれた形をしている様子がはっきりと確認され、直方体の四つの角を{111}面で切り取った正14面体の形をしていることが分かった。

3. 2 ナノクラスターへの欠陥導入過程の観察

図4はXeナノクラスターに欠陥が入る様子をビデオからキャプチャーしたものである。図4(a)は欠陥が入る直前の像であり、図4(b)は直後のものである。欠陥は{111}面上に導入されている。図よりXeナノ結晶の下部数原子層はほとんど動いていないことが分かる。変位は右側の下から4層目が、左側の3層目と4層目の間に来ているところから始まっている。図を見るとXe原子の変位はナノクラスター中の位置に依存し、かつ驚くべき事にXeナノクラスターの周辺部ではむしろ小さいことが分かった。

この欠陥導入の過程をより詳細に見るためにこのキャプチャーされた欠陥導入前後における像上で強度を<112>方向にスキャンし、得られたグラフのピークの中心から原子位置を決定した。図5にはスキャンを行った4通りの原子列を示したが、欠陥のはいる前後について、欠陥の入っ

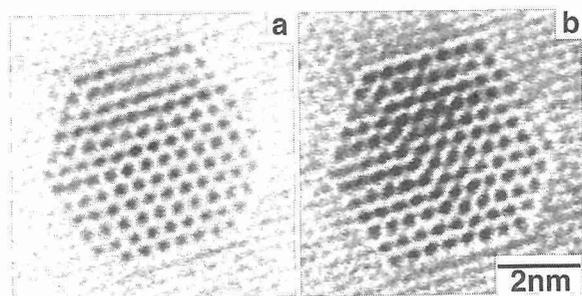


図4 Xeナノクラスターに欠陥が入る様子。
a) 欠陥導入前, b) 欠陥導入直後。

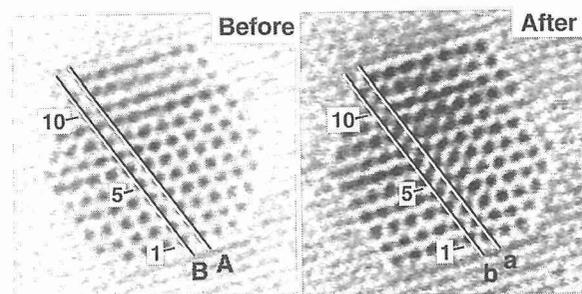


図5 強度プロファイルを取ることによって原子位置を決定した4通りの原子列。番号はナノクラスター底辺からの位置を表す。

た面の両側の原子列の画像強度プロファイルから個々の原子位置を決定し、欠陥のはいる前後での原子の動きを調べた。

図6(a)は欠陥のはいる前後での欠陥の両側の原子列のずれを表すグラフである。グラフの縦軸、正の値は欠陥の導入前後で原子が左に動いたことを表し、負の値は右に動いたことを表す。これにより右上がりのグラフは原子同士の距離が短くなっていることを表し、左上がりのグラフは原子同士の間隔が広がっていることを表している。全体として像の微少な変動があるため、ゼロ点は必ずしも一意的ではないが、比較する2つの画像間でAlのコントラストが最小になるように設定した。横軸は図5で表された下から数えた原子の位置を表す。A-aは欠陥が入った面の右側の原子列に当たり、B-bは左側の原子列に当たる。A-a列においては変位のグラフは全体として負となっており、欠陥の導入後右に動いたことが分かる。これはB-b列の動きを緩和する方向に動いたものと考えられる。B-b列は欠陥の入った面の左側に当たる。B-b列のグラフにおいては中心部でピークを持っている。これらの図から欠陥の導入に伴う原子の変位は周辺部で小さく、中央部で大きくなっていることが確認された。これらはこの欠陥の生成

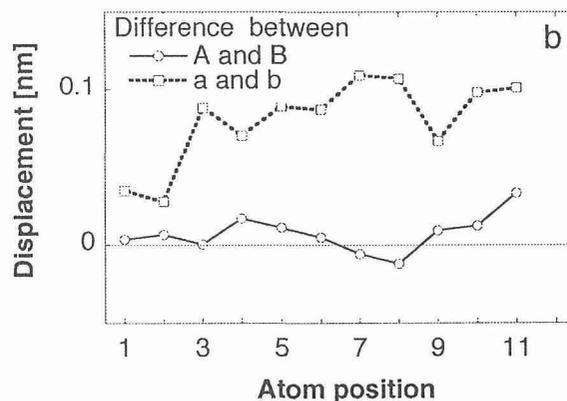
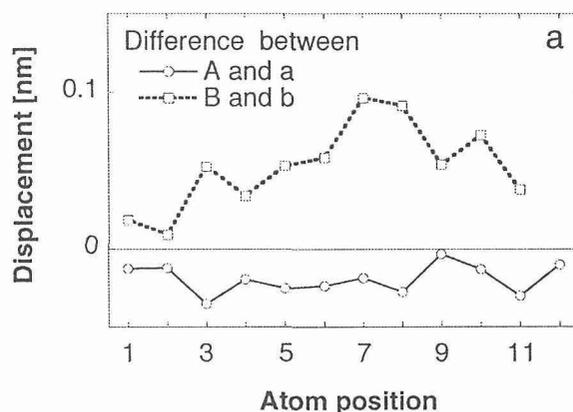


図6 a) 欠陥導入前後での欠陥の両側の原子列の変位
b) 欠陥導入前後での欠陥の右側に対する左側の変位

がこの画像上に示されたAl/Xe界面での力によって引き起こされたものではないことを表している。また、周辺部で小さくなっていることはAl/Xe界面での拘束力が大きい事を表している。グラフの中に左から右にゼロを横切る部分がないことから、この欠陥が転位ループ等の照射欠陥ではないことも明らかである。

欠陥の変位自体は隣の原子列に対しての変位量をもって欠陥の変位とすべきであるので、図6(b)には欠陥導入前のA列とB列のずれと、欠陥導入後のa列とb列のずれをそれぞれに対して描いたものを示した。欠陥の導入される前(A-B)では、A列とB列は上側の境界部分にあるわずかなずれを除いてよく一致している。欠陥導入後(a-b)においてはa列とb列がそれぞれ逆の方向に動いたことによって、約1.2Åの変位となっている。これはFCC構造におけるショックレーの部分転位の変位量を<110>面方向から見たときの大きさと一致しており、この欠陥が積層欠陥であるということが分かった。

3.3 積層欠陥のシミュレーション

ブラッグ条件からはずれた状況で得られる積層欠陥の高分解能像が図4に示すものと一致するかどうか調べるため、マルチスライス法を用いたシミュレーションを行った。このシミュレーションにおいては、欠陥の入っている面での格子像の変化を再現することに目的を絞り、XeナノクラスターとAlとの境界での原子緩和や、ナノクラスター中での欠陥変位の不均一性等の効果は無視した。また計算時間の短縮のため、実際のナノクラスターよりも小さいサイズのモデルを用いて行った。図7に計算に用いたモデルを示す。Xe中のAlのナノクラスターの形状は立方体の八つの角を{111}面で切り取った形状をしており、六つの{100}面と八つの{111}面から構成される。モデルでは転位を再現するためにナノクラスターの半分を約2.4Å変位させた。こ

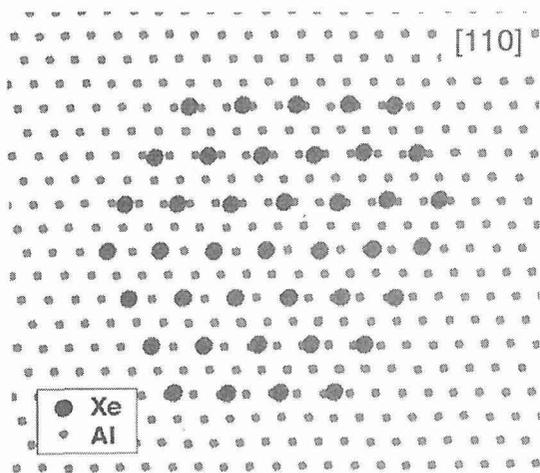


図7 欠陥のシミュレーションに用いたモデル。中心部から半分を2.4Å変位させた。

の変位量は<110>から見たときに、1.2Åの変位量に対応する量である。実験で得られた像ではナノ結晶の下部では変位が確認されなかったが、今回のシミュレーションではそのような効果は無視し、全体を変位させた。また変位を起こした層の深さにも自由度があるが、これも無視した。図8はこのモデルを用いて様々な焦点はずれ量で像を計算した結果である。シェルツァー焦点は約-56nmであり、今回の実験でブラッグ条件からはずすために用いた焦点はずれ量は-76nmである。実験においても様々な焦点に置いて観察を行い、像が同じ様な変化をすることを確認した。実験に用いた焦点はずれ量において、シミュレーション像は実験で得られたものとよく一致した。またこの図から、同じ欠陥であっても焦点はずれ量によって見え方が大きく異なり、場合によっては非常に確認しづらい事も分かった。

3.4 欠陥の導入過程

欠陥が導入された原因としてはいくつかのことが考えられる。第一はXeの照射欠陥である。Xeナノクラスターはファンデルワールス結晶と考えられ、欠陥の生成エネルギー自体も非常に小さいと予想される。よって1000kVの電子線照射は欠陥を十分に引き起こすことが出来ると思われる。第二はXe原子の拡散である。試料は熱処理されているが、Al結晶中にはまだ十分な量のXe原子が存在していると考えられ、照射によって活性化されて、Xeナノ結晶に流れ込んでくることが考えられる。第三はAl原子の拡散である。シミュレーションで使用したモデルを見ると、欠陥の入っている位置は{100}面と{111}面のなす角に沿っており、変位量の大きくなり始めるのはちょうど四つの面の交わる角のあたりからである。Xeナノ結晶の外から拡散によってAl原子が入り込んでくるとき、内部に存在するXe原子の影響はあまりないと考えられ、余分なAl原子はAl/Xe界面をほぼ自由に拡散してエネルギー的に一番安定な角の所に落ち着き、その結果、Xe原子を下方に押しやることによって欠陥が導入される。この過程を考えると、原子変位が3

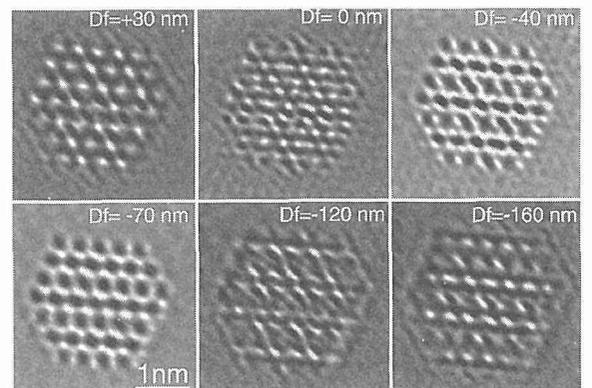


図8 図7の欠陥モデルを用いて計算された高分解能電子顕微鏡像のシミュレーション像のスルフォーカス像

nm付近にピークを持つことも説明でき、有力な候補といえる。Xeがファンデルワールス結晶で非常に弱い結合であるのに対し、Alは金属結合を持ち結合力は強い。このためAl中に照射損傷で生成したフランクループがナノクラスターを横切ることによる効果も考えられるが、Alのフランクループが(100)面を横切るときに生じる原子変位は1.7Åと大きいことと、Al中で観察されるフランクループは格子欠陥型のみであり、ナノクラスターがシンクとして働くと考えられるので、可能性が低いと考えられる。

4 結言

高分解能電子顕微鏡法を応用し、30kVのXeイオンを 3×10^{20} ions/m²まで注入したAl中のXeナノクラスター中に欠陥が導入される様子を動的に観察観察すると共に、得られた像から原子変位等を得、詳細に解析した結果、以下の結論を得た。

- (1) オフブラック条件で観察を行うことでXeナノ結晶の原子1つ1つ動きを追うことが出来、欠陥の導入過程をビデオを用いて観察することに成功した。
- (2) ビデオから得られた像を詳細に解析することで、欠陥の導入に伴うXeナノ結晶中の原子の動きは、周辺部で小さく、中央付近で大きいことが確認された。これにより、Xeナノ結晶中の転位の導入は少なくとも、観察で見えているAlとの境界面に押されて出来たものではないことが分かった。
- (3) 欠陥に伴う変位の大きさは最大で約1.2Å程度であり、2.4Åの転位の変位を[110]方向から見たときの変位量に相当することが確認された。

参 考 文 献

- [1] S. E. Donnelly and C. J. Rossouw, Phys. Rev. B13 (1986) 485.
- [2] D. I. Potter and C. J. Rossouw, J. Nucl. Mater. 161 (1989) 124.
- [3] S. E. Donnelly and J. Rossouw, Science 230 (1985) 1272.
- [4] R. C. Birtcher and C. Liu, J. Nucl. Mater. 165 (1989) 101.
- [5] R. C. Birtcher and W. J. Lager, Ultramicroscopy 22 (1987) 267.
- [6] R. C. Birtcher, S. E. Donnelly and C. Templier, Phys. Rev. B, 50 (1994) 764.
- [7] K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, Mat. Res. Soc. Proc. (printing)
- [8] K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen, and S. E. Donnelly, presented at the 1997 Jpn. Phy. Soc. Meeting, Kobe, Jpn, 1997 (unpublished).
- [9] S. Q. Xiao, E. Johnson, S. Hindenberger, A. Johannsen, K. K. Bourdelle and U. Dahmen, J. Microscopy 180 (1995) 61.
- [10] S. E. Donnelly, C. J. Rossouw, and I. J. Wilson, Radiat. Eff. 97 (1986) 265.
- [11] N. Ishikawa, M. Awaji, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen, Nucl. Instrum. Methods B127/128 (1997) 123.
- [12] M. S. Anderson and C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 145.
- [13] K. Furuya, M. Piao, N. Ishikawa, T. Saito Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 439 (1997) 331

研 究 発 表

(口頭)

1. 「選択的イメージングによるAl中に析出したXe微結晶の高分解能観察」, 三石和貴, 宋明暉, 古屋一夫, R. C. Birtcher, C. W. Allen, S. E. Donnelly, 日本物理学会1997年秋の分科会, 神戸, 10月5~8日(1997)
2. 「欠陥を含んだXeナノ結晶の原子レベル回復過程のHRTEM解析」, 三石和貴, 古屋一夫, 宋明暉, R. C. Birtcher, C. W. Allen, S. E. Donnelly, 日本金属学会1998年春期大会, 東京, 3月(1998)
3. 「金属中のむ3-Dナノ結晶のキャラクタリゼーション」, 古屋一夫, 日本学術振興会第133委員会第157回研究会, 東京, 4月(1998)
4. 「Al結晶中に析出したXe微結晶の高分解能HAADF-STEM観察」, 三石和貴, 川崎正博, 竹口雅樹, 古屋一夫, 日本電子顕微鏡学会, 仙台国際センター, 5月13~15日(1998)
5. 「Al中に埋め込まれたXeナノ結晶の電子線照射下での構造変化の原子レベル直接観察」, 古屋一夫, 三石和貴, 宋明暉, R. C. Birtcher, C. W. Allen, S. E. Donnelly, 日本電子顕微鏡学会第54回学術講演会, 仙台, 5月(1998)
6. 「X-コントラスト」(写真コンクール), 三石和貴, 川崎正博, 竹口雅樹, 古屋一夫, 日本電子顕微鏡学会, 仙台国際センター, 5月13~15日(1998)
7. 「Al中に埋め込まれたXeナノ結晶の構造と原子レベルの緩和過程」, 古屋一夫, 日本金属学会第I, II分科会シンポジウム, 東京, 7月(1998)
8. "In-situ observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al", Kazutaka Mitsuishi, Minghi Song, Kazuo Furuya, Robert C. Birtcher, Charles. W. Allen and Stephen E. Donnell, MRS 97 Fall Meeting, Boston, December 1-5 (1997)
9. "In-situ ion implantation of Xe into Al with high-resolution high-voltage electron microscopy",

- Kazuo Furuya, Kazutaka Mitsuishi, Minghui Song and Tesuya Saito, XII Intern. Conf. on Ion Implant. Technol. (IIT'98), Kyoto, June 22-26, (1998)
10. "Imaging and modelling of nano-crystalline Xe in Al containing defects", Kazuo Furuya, Nobuhiro Ishikawa, Kazutaka Mitsuishi and Charles W. Allen, NSF-IMM Symp. on Micromech. Modelling of Indust. Mater., Seattle, July 20-22, (1998)
 11. "In-situ observation of xenon nanocrystals in aluminum under electron and ion irradiation in transmission electron microscope", Kazuo Furuya, Minghui Song, Kazutaka Mitsuishi, Charles W. Allen, Robert C. Birtcher and Stephen E. Donnelly, 14th Intern. Congress on Electron Microsc., Cancun, Mexico, Aug. 31-Sept. 4, (1998)
 12. "Observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al under 1MeV electron irradiation", the 11th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, Amsterdam, August 31-September 4, (1998).
- (誌上)
1. "In-situ observation of atomic processes in Xe nanocrystals embedded in Al", K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, in press.
 2. "In-situ ion implantation of Xe into Al with high-resolution high-voltage electron microscopy", K. Furuya, K. Mitsuishi, M. Song and T. Saito, *IEEE Trans.*, (printing), (1998)
 3. "In-situ determination of the shape and atomic structure of Xe nanocrystals embedded in aluminum", *J. Electron Microsc.*, K. Furuya (submitted), (1998)
 4. "Imaging and modelling of nano-crystalline Xe in Al containing defects", *Mater. Sci. and Engr.*, K. Furuya (submitted), (1998)
 5. "In-situ observation of xenon nanocrystals in aluminum under electron and ion irradiation in transmission electron microscope", K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, C. W. Allen, R. C. Birtcher and S. E. Donnelly, *Proc. 14th Intern. Congress on Electron Microsc.*, pp507, (1998)
 6. "In-situ observation of defect introduction and recovery in Xe nanocrystals embedded in Al", K. Mitsuishi, M. Song, K. Furuya, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly, (投稿準備中)

半導体量子ドットの創製と特性評価

基盤研究

極高真空場ステーション

小口信行, 石毛桂子, 渡辺克之*

韓国標準科学研究院

C.D.Lee, S.K.Noh

平成9年度

要 約

我々は、半導体量子ドット構造を作製するための方法として、液滴エピタキシー法という成長法を提案し、現在研究を進めている。この方法は、格子整合系、不整合系を問わず広い材料系において適用可能であるが、この方法で作製したGaAs/GaAlAs量子ドットからはまだ明確な発光は観測されていない。本報告においては、発光するGaAs量子ドットの作製を目指して行った、従来の液滴エピタキシー法を改良した方法に関する研究成果を紹介する。改良した方法を用いてGaAlAs微結晶埋め込み構造を作製し、微結晶からの発光を観察した。改良法において、微結晶のサイズを量子サイズ効果が顕著になるようなサイズ(20nm以下)にまで小さくすることは十分に可能であるため、この方法はGaAs量子ドット作製方法の一つとして応用できることがわかった。

1 はじめに

大きさ10nm×10nm×10nm程度の微細な半導体単結晶を別の半導体単結晶の中に埋め込んだ構造は、量子井戸箱あるいは量子ドットと呼ばれている。このような構造をもつ材料では、量子サイズ効果が顕著になるため、従来の3次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている^{1,2)}。これらの特性を実現するためには、10nm程度の大きさで、そのサイズの揺らぎが20%以内の³⁾多数の半導体微細単結晶を、お互いの距離が10nm程度になるように、別の半導体単結晶内にエピタキシャル状態で埋め込んだ構造を作製する必要がある。しかし、このような構造を作製することは容易ではなく、現在、おもにGaAsあるいはInGaAsを対象として、種々の方法が研究されているが⁴⁾⁻¹⁷⁾、上記条件を全て満たす作製法はまだ確立されてはいない。

我々は、このような半導体微細構造を作製するための方法として、液滴エピタキシー法という成長法を提案し、現在研究を進めている^{18),19)}。この方法は、格子整合系、不整合系を問わず広い材料系において適用可能であるが、この方法で作製したGaAs/GaAlAs量子ドットからはまだ明確な発光は観測されていない。原因としては次の二点が考えられる。一つは、この方法では硫黄原子で終端された基板表面に液滴を堆積させる必要があるが、このためGaAlAs層とGaAsドットの界面にはほぼ一原子層の硫黄原子が取り残

されることになり、これが発光を妨げる不純物準位として働いている可能性がある。また量子サイズ効果の期待できるような大きさ(20nm以下)の微結晶を作製する場合、微結晶の成長温度を200°C程度と低くする必要はあるが、このことに起因して微結晶の結晶性が悪くなり発光しなくなっている可能性もある。

本報告においては、発光するGaAs量子ドットの作製を目指して行った、従来の液滴エピタキシー法を改良した方法に関する研究成果を紹介する。

今回用いた改良した液滴エピタキシー法のプロセスの模式図を図1示す。従来法の模式図も併せて示したので、比較をしながら改良法について述べる。改良法のプロセスは次の通りである。

- (1) GaAlAs層へGa分子線を照射してGa液滴を形成する。
- (2) 基板表面を硫黄原子で安定化させる。
- (3) As分子線を照射し、Ga液滴からGaAs微結晶を作製する。
- (4) 硫黄吸着層を加熱除去した後に、GaAlAs埋め込み層を成長させる。

液滴形成と硫黄終端化プロセスとの順番が逆転していることが従来法との違いである。つまり従来法では硫黄終端した基板表面に液滴を形成させたのに対し、改良法では液滴形成後に基板表面の硫黄終端処理をする。このプロセスの違いに伴い、最終的に得られる埋め込み構造の模式図(4)にも示すように、従来法では微結晶と基板界面に取り残される硫黄原子が存在するのに対し、改良法ではこれがなくなることが予想される。

さらに、同図(3)に示す液滴をGaAsに結晶化するプロセ

* 連携大学院大学(東京理科大学)修士課程

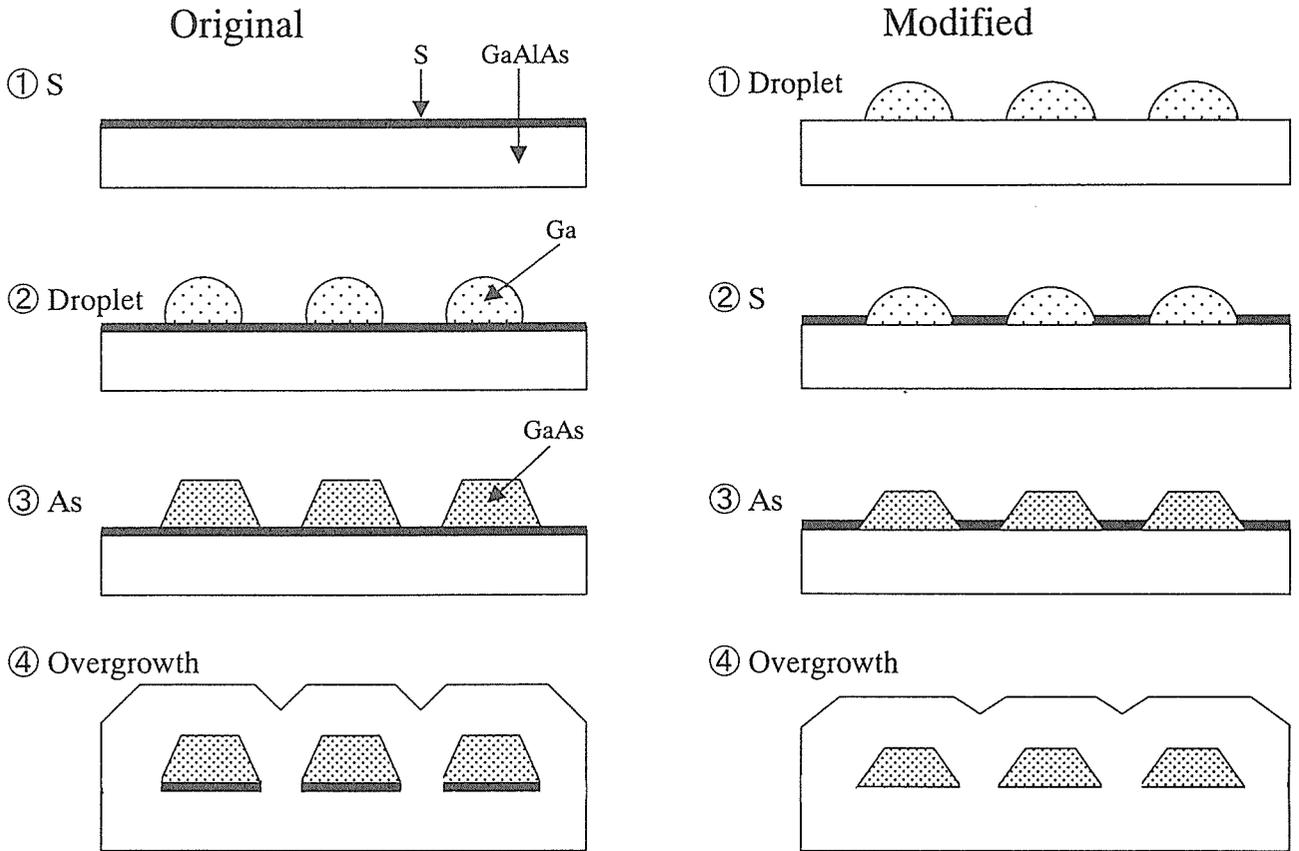


図1 従来の液滴エピタキシー法および改良した方法による微結晶埋め込み構造作製のプロセス

スは、従来法と比較し、より高温で行え、したがって微結晶の結晶性も従来法と比較して改善できる可能性がある。この改良された方法では、従来法とは異なり、微細な液滴を形成したあと基板温度を400°C程度まで加熱してもOstwald成長に起因すると考えられる液滴の集合・合体がおこらず、液滴の大きさおよび密度が液滴形成直後の状態と同じであることが、予備的な実験により明らかになっている。

本研究においては、この改良した液滴エピタキシー法が発光する量子ドットを作製するために有効であるかどうかを実験的に検討することを目的とした。GaAs微結晶を埋め込んだ場合はその量子サイズ効果が顕著にならない限り微結晶からの発光は、通常強い強度で観察される下地のGaAsの発光と区別することができない。そこで今回作製した埋め込み構造は、埋め込む微結晶をGaAlAsとし、その発光波長をGaAsの発光波長からずらし、フォトルミネッセンスを測定した際、下地のGaAsと区別できるようにした。

2 実験

GaAlAs微結晶埋め込み構造を作製するために使用したMBE装置 (RIBER 32P) は、通常の成長室と硫黄(S)終端

処理室の二つをもち、これらはゲートバルブで仕切られた超高真空の試料準備室を介して結合されており、大気にさらすことなく真空中で一貫した作製プロセスをおこなうことが可能となっている。また成長中の試料観察は加速電圧35kVの反射高速電子線回折装置 (RHEED) を用い、MBEより取り出した試料についてその表面形態を高分解能走査電子顕微鏡 (HRSEM, JEOL-JSM-890) を用いて観察した。また基板にはGaAs(100) (Siドープn型, $n=1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) を用いた。

GaAs及びGaAlAs薄膜の成長は通常のMBE法を用いて基板温度580°Cでおこなった。ただし、微結晶作製後の埋め込み層の成長においてはマイグレーションエンハンスドエピタキシー (Migration-Enhanced Epitaxy, MEE)法²⁰⁾を用いた。

Ga_{0.1}Al_{0.9}As微結晶埋め込み構造を例にとると以下のプロセスにより試料作製をおこなった。

- (1) 基板温度580°Cで酸化膜を加熱除去した後に、GaAs層を約500nm成長させ十分に基板表面を平坦化させた。それぞれ5分子層 (M.L.)の厚さを持つGaAsおよびAlAs層を交互に10周期積み重ねた超格子構造を成長させた。この上にGaAs層を300nm, Ga_{0.7}Al_{0.7}As閉じ込め層を150nm成長させた。基板温度を510°Cに保持し、

As圧が 4×10^{-9} Torr以下になったところで供給速度2.4M.L./sで $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ 分子線を計5分子層分供給しGaAl液滴を作製した。

- (2) 基板温度を約20°Cに冷却し、表面にAsが吸着する程度のAs分子線を照射した。この後、試料をS終端処理室へ移動し 1×10^{-6} TorrのS分子線を10分間照射した。
- (3) 再度成長室へ基板を戻し、基板を400°Cに加熱してAs分子線を照射しGaAl液滴を $\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ に結晶化させた。
- (4) 基板を再度加熱し基板表面の吸着S層を剥がした後に、基板温度580°CでMEE法を用いて $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.7}\text{As}$ 層を40nm、GaAsキャップ層を10nm成長させた。

同様にAl組成が3%，18%になるようなGaAlAs微結晶埋め込み構造を作製した。

得られた試料のフォトルミネッセンス測定の際、励起光源としてはアルゴンイオンレーザーの全ての発振線を用いた。この時のレーザー光強度は $3.0\text{W}/\text{cm}^2$ であった。また、試料は冷凍機に取り付けられていて15Kで測定をおこなった。

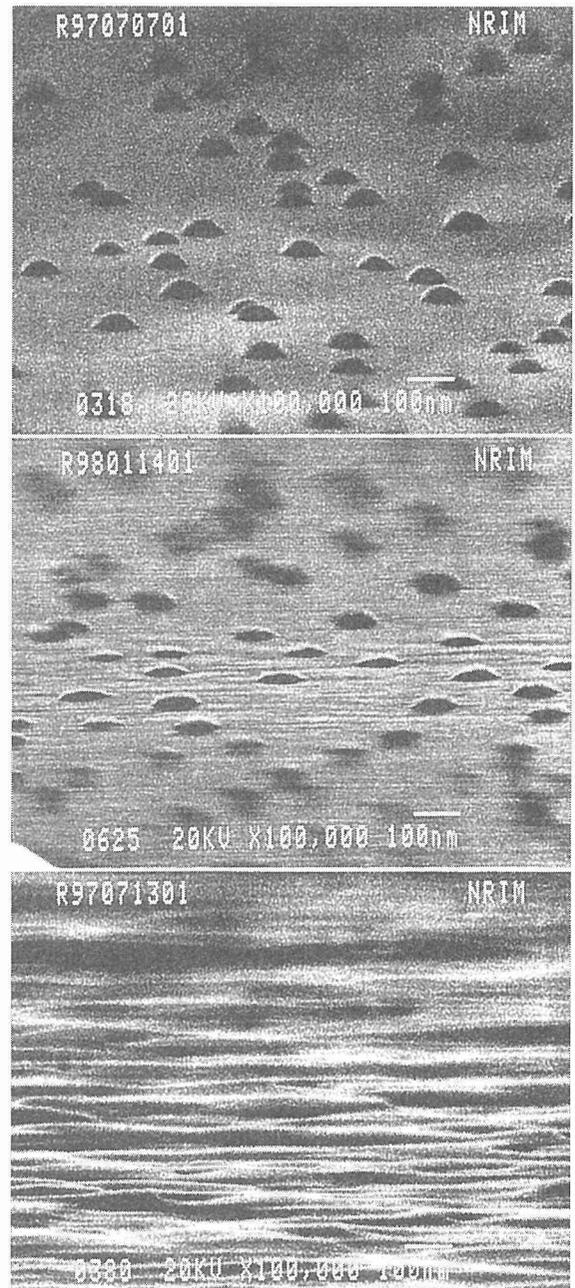
3 実験結果および考察

$\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9}\text{As}$ 微結晶埋め込み構造の作製プロセスにおける各段階での試料の表面形態を図2示す。この図は試料断面から5°傾けた方向から観察したHRSEM像である。(a)はGaAl分子線照射後の基板表面であり、液滴の平均直径は80nm、この標準偏差は9.8nmであることがわかる。(b)は埋め込み層を成長する直前の表面形態であり、微結晶の底辺のサイズは約90nm×100nm程度、高さは約30nm程度であった。(c)は成長した後の試料表面である。大きさのほぼ均一なGaAlAsエピタキシャル微結晶が埋め込まれた構造ができていることがわかる。

GaAl分子線照射直前のGaAlAs層の表面超構造はIII族安定化面である(3×6)であった。基板温度を高温に保持しAs圧を十分に下げた場合、通常基板からのAs抜けが起き、表面の凹凸が激しくなってしまうことが懸念される。そこで、あらかじめ基板温度530°Cで 5×10^{-9} 以下のAs圧で二時間基板を保持するという予備実験を行った。このときの表面超構造は(3×1)であり、RHEEDパターンのS/N比は鮮明でハローが現われるということではなかった。またこの試料表面のSEM観察からも、試料表面は平坦であり、As抜けにより表面の凹凸が激しくなってしまうことはないことを確認した。

(3×6)のRHEEDパターンはGaAl分子線照射によりハローと(4×6)構造の共存するパターンに変化した。このとき現れるハローはGaAl液滴に起因するものと考えられる。

上記2の(2)に述べたS終端処理を施す前に基板表面にAsを吸着させるプロセスは、均一な大きさの多数のGaAlAs微結晶を得るために必要である。このプロセスを省略した



<110> →

図2 改良した液滴エピタキシー法における各過程での試料の表面形態

場合の試料の表面形態を図3に示す。これは液滴を形成した試料をそのままS終端処理し、その後基板温度を400°Cに加熱しAs分子線を照射をし液滴をGaAlAsに結晶化した試料の様子である。微結晶はそのサイズがばらけてしまっている様子が観察できる。詳しく観察すると液滴があったと考えられる位置に大きめの微結晶を観察でき、元の液滴の形跡も残っていることが分かる。液滴がこのようにばらけ

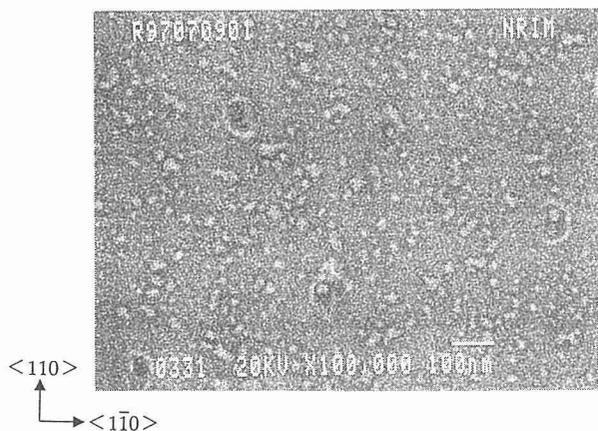


図3 III族安定化面に微結晶を作製した場合の試料の表面形態

る原因は明らかではないが、Ga安定化面である(4×6)超構造を持つGaAs(100)面を真空中でS終端した表面には一分子層分の高さの不均一な凹凸があることがわかっており²¹⁾²²⁾、この凹凸が何らかの影響を及ぼしている可能性がある。事実、As安定化面であるc(4×4)超構造を持つ表面の場合このような凹凸はなく原子的規模で平坦であるということが報告されているが²¹⁾²²⁾、液滴形成後Asを照射し試料表面にAsを吸着させた後にS終端処理をおこなうというプロセスを用いて得られた微結晶は、ばらけてしまっている様子は観察されず、その大きさおよび密度は液滴のそれらに等しい。この様子を図4に示す。

液滴に起因するハローと(4×6)ストリークパターンが共存するRHEEDパターンは、As照射によりハローと共存する(1×1)ストリークパターンに変化する。このときGaAlAsからと思われる透過スポットもあらわれるが、この強度はかなり弱くまた液滴に起因すると考えられるハローパターンも残ったままであった。このことから、As照射により液滴の一部は結晶化するが大部分の液滴は結晶化せずに残っているものと考えられる。この後Sを吸着させるがこの前後でRHEEDパターンに変化はなかった。

S吸着した基板を加熱し400°Cに保持した。この加熱の段階でRHEEDパターンは透過スポットが強くなり同時に双晶スポットが現れた。400°Cに保持したときのRHEEDパターンから、GaAlAs微結晶の透過スポット、弱い双晶スポット、<111>ファセット、下地の(2×6)ストリークを観察できた。まだS/N比が悪く全体にハローがかったパターンであった。この後Asを照射すると、透過スポットの強度が増加しハローが消えS/N比のはっきりしたパターンに変わった。このことからAs照射前の段階ではその一部が微結晶になっているもののまだGaAl液滴として残っている部分もあり、これがAs照射によりすべて結晶化したものと解釈できる。この温度で表面がS終端化されていない場合液滴にAsを照射すると微結晶は二次元成長をおこしてしまい

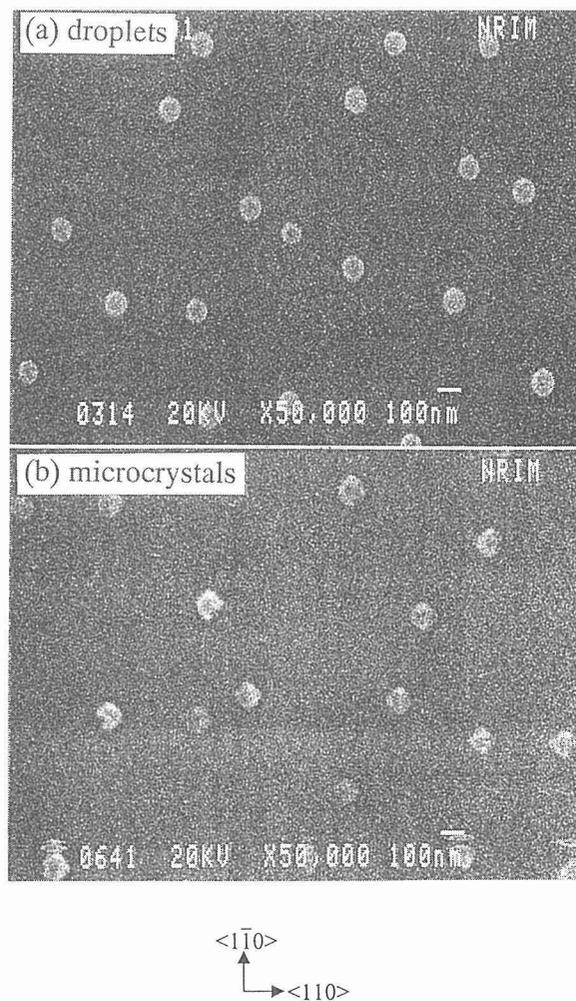


図4 改良した液滴エピタキシー法における液滴および微結晶作製後の試料の表面形態

三次元的な微結晶は成長しなかった。

埋め込み層の成長を行うために基板をさらに加熱していくと、およそ520-550°Cで吸着S層は剥がれた。これは下地の(2×6)パターンが(2×1)もしくは(2×4)パターンに変化することで確認できる。S層が剥がれた後、透過スポットは徐々に弱くなり同時に<111>ファセットも弱くなっていった。これは微結晶が二次元成長をおこし始めてその三次元的な構造が崩れていくことを示唆する。この崩れ始める直前の温度で埋め込み層を成長させた。

図5に作製した三種類のGaAlAs微結晶埋め込み構造のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。GaAsとGaAlAsのピークの間に弱い発光を確認できる。このピークはAlの組成を増やすにしたがって高エネルギー側に移動している。つまり、これらのピークはGaAlAs微結晶からの発光であると考えられる。表1にこれらの発光ピークの波長とそれぞれのGaAlAsバルク半導体のエネルギーギャップについてまとめた。Al組成3%、10%の試料は二つ

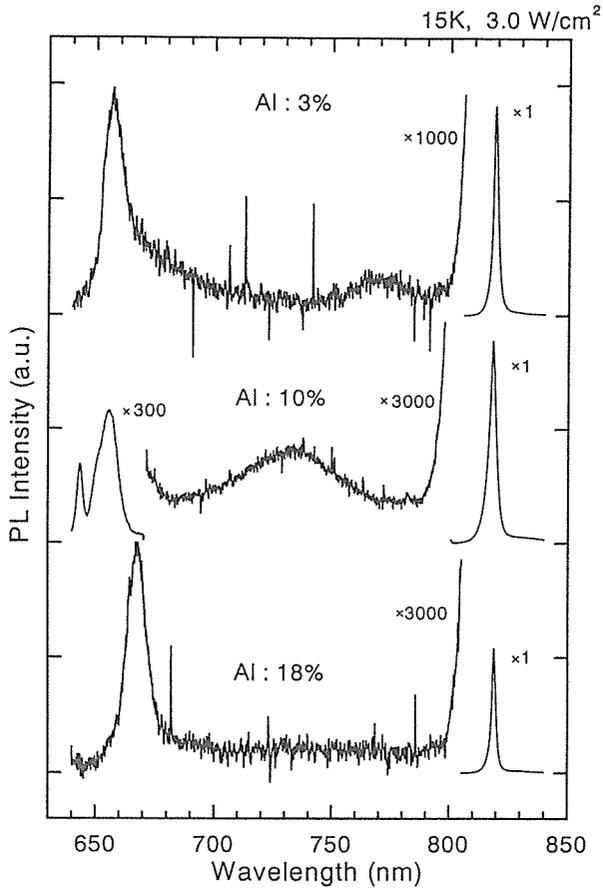


図5 GaAlAs微結晶埋め込み構造のフォトルミネッセンススペクトル

表1 $Ga_xAl_{1-x}As$ 微結晶埋め込み構造のフォトルミネッセンスピークとバルク状 $Ga_xAl_{1-x}As$ のバンドギャップの比較

$Ga_{1-x}Al_xAs$ 微結晶	① PL Peak (nm)	② E_g of Bulk** (nm)	①-② (eV)
$x=0.03$	771.0	794.7	0.0479
$x=0.10$	733.0	747.7	0.0333
$x=0.18$	*	700.4	---

ともバルク半導体から予測される発光波長よりも高エネルギー側で発光している。 $GaAlAs$ 微結晶のサイズは $90 \times 100 \times 30 \text{ nm}$ であるが、このサイズでは量子サイズ効果は期待できない。しかし、この微結晶のサイズは、埋め込み直前の微結晶のサイズであり、実際に埋め込まれた微結晶はすでにこの形状よりもさらに二次元成長がすすみつぶれた形状になり、微結晶の厚さが 10 nm 程度になっているということも十分に考えられる。 $GaAs$ 量子井戸については室温フォトルミネッセンスではあるが、たとえば図6²³⁾が報告されている。この図より量子井戸の効果を見積もると20

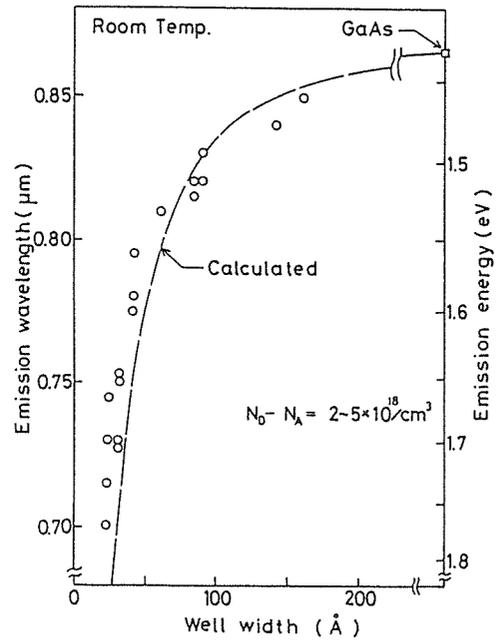


図6 $GaAs$ 量子井戸において観察されるフォトルミネッセンスのピーク波長の量子井戸厚さ依存性

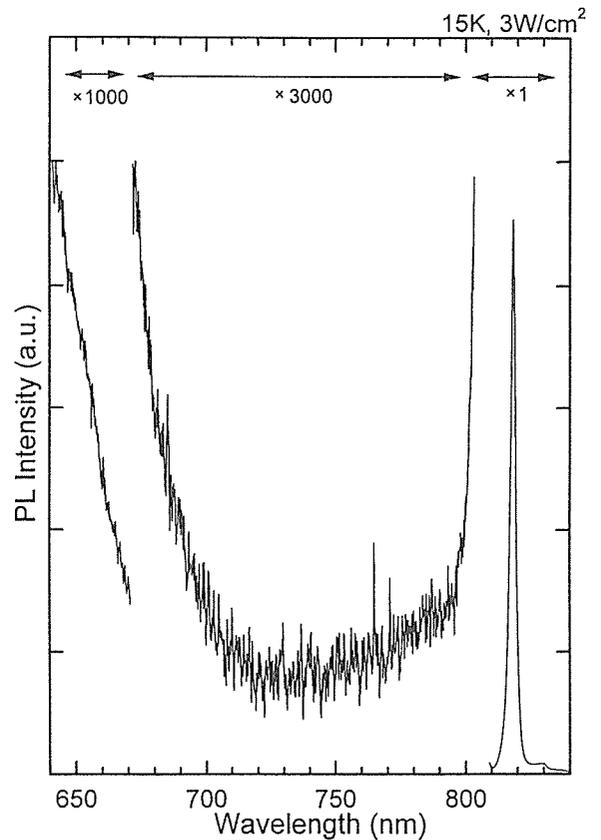


図7 従来の液滴エピタキシャル法で作製した $Ga_{0.9}Al_{0.1}As$ 微結晶埋め込み構造のフォトルミネッセンススペクトル

nm, 15nm, 10nmの厚さをもつGaAs量子井戸の発光はバルクの発光に比べそれぞれ約0.008eV, 0.018eV, 0.045eV程度高エネルギー側に移動することがわかる。したがって、上述したバルク半導体からの発光波長の偏移の原因は微結晶が量子井戸状になっているためとして説明できる。

なお18%の試料では発光ピークがはっきりしないがこれはGaAlAs閉じ込め層の発光ピークに埋もれてしまったものと考えられる。

また、従来の液滴エピタキシー法で改良法と同等のサイズの $Ga_{0.9}Al_{0.1}As$ 微結晶を作製し、その埋め込み構造のPL測定をおこなった結果を図7に示す。従来法によって作製した試料においては微結晶からと考えられる発光は観察されず、この改良された液滴エピタキシー法は、発光する量子ドットを作製するためには有望な方法であることがわかる。

4 おわりに

従来の液滴エピタキシー方を改良した方法を用いてGaAlAs微結晶埋め込み構造を作製した。この試料において微結晶からと考えて矛盾のない発光を観察した。微結晶のサイズを量子サイズ効果が顕著になるようなサイズ(10nm以下)にまで小さくすることは十分に可能であるため、この改良法は、GaAs量子ドット作製方法の一つとして応用できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Y.Arakawa and H.Sakaki: Appl.Phys.Lett.40, 939(1982).
- 2) H.Sakaki: Jpn.J.Appl.Phys.28, L314(1989).
- 3) 荒川泰彦: 超高速光エレクトロニクス, 末田正, 神谷武志共編(培風館, 1991)p.121.
- 4) T.Fukui, S.Ando, Y.Tokura and T.Toriyama: Appl.Phys.Lett.58, 2018(1991).
- 5) N.Koguchi, S.Takahashi and T.Chikyow: Proc.Int. Conf.MBE, San Diego, 1990, VIB-4, J.Crystal Growth 111, 688(1991).
- 6) T.Chikyow and N.Koguchi: Jpn.Appl.Phys.29, L2090(1990).
- 7) T.Chikyow and N.Koguchi: Appl.Phys.Lett.61, 2431(1992).
- 8) N.Koguchi and K.Ishige: Jpn.J.Appl.Phys.32, 2052(1993).
- 9) N.Koguchi, K.Ishige and S.Takahashi: J.Vac.Sci. Technol.B11, 787(1993).
- 10) Y.Nagamune, S.Tsukamoto, M.Nishioka and Y.Arakawa: Int.Conf.Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991 p689.
- 11) J.A.Lebens, C.S.Tsai, J.Vahala and T.F.Kuech: Appl.Phys.Lett.56, 2643(1990).
- 12) K.C.Rajkumar, K.Kaviani, J.Chen.P.Chen, A.Madhukar and D.H.Rich: Proc.Materia Research Society 263, 163(1992).
- 13) J.Ahopelto, A.A.Yamaguchi, K.Nishi, A.Usui and H.Sakaki: Ext.Abst.Int.Conf.Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 1992 p281.
- 14) L.Samuelson, I.Maximov, A.Gustafsson, X.Liu, W.Seifert, H.C.Hansson and A.Wiedensohler: Proc. Material Society 283, 789(1993).
- 15) H.Temkin, G.J.Dolan, M.B.Panish and S.N.G.Chu: Appl.Phys.Lett.50, 413(1987).
- 16) K.C.Rajkumar, K.Kaviani, J.Chen.P.Chen and A.Madhukar: Appl.Phys.Lett.60, 85023.
- 17) R.Noetzel, J.Temmyo and T.Tamamura: Nature 369, 131(1994).
- 18) 小口信行, 日本金属学会会報 32, 485(1993).
- 19) 小口信行, 応用物理65, 926(1996).
- 20) Y. Horikoshi, M. Kawashima, and H. Yamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 25, L868(1986).
- 21) S. Tsukamoto and N. Koguchi, Appl. Phys. Lett. 65, 2199(1994).
- 22) S. Tsukamoto and N. Koguchi, J. Cryst. Growth 150, 33(1995).
- 23) H. Shen, S. H. Pan, Z. Hang, J. Leng, and F. H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 53, 1080(1980).

研 究 発 表

口頭発表

1. Fabrication of Buried GaAlAs Microcrystal Structures by Droplet Epitaxy. K.Watanabe and N.Koguchi, 3rd Int.Symp.Advance Physical Fields, Tsukuba, Feb.18-20.
2. Formation of GaAs Quantum Dots by Low-temperature Droplet Epitaxy, C.D.Lee, C.Park, H.L.Lee, S.J.Park, K.S.Lee, C.G.Park and S.K.Noh, 3rd Int. Symp.Advance Physical Fields, Tsukuba, Feb.18-20.
3. Fabrication of Self-assembled GaAs/AlGaAs Quantum Dots by Low-temperature Droplet Epitaxy. C. D.Lee, C.Park, H.J.Lee, S.J.Park, K.S.Lee, C.G. Park, S.K.Noh and N.K.Koguchi Microprocesss and Nanotechnology 98, Kyonju, Korea. July 13-15, 1998.
4. Low-temperature Molecular Beam Epitaxy of Self-assembled GaAs/AlGaAsQuantum Dots. C.D.Lee, C.Park, H.J.Lee, K.S.Lee, S.K.Noh and N.K.Koguchi 24th Int. Conf. Phys. Semicond., Jerusalem,

Israel. Aug.2-8, 1998.

誌上

1. Fabrication of Buried GaAlAs Microcrystal Structures by Droplet Epitaxy. K.Watanabe and N.Koguchi, J.Surf Analysis 4(1998)316-319.
2. Formation of GaAs Quantum Dots by Low-temperature Droplet Epitaxy, C.D.Lee, C.Park, H.L.Lee, S. J.Park, K.S.Lee, C.G.Park and S.K.Noh, J.Surf Analysis 4(1998)299-302.
3. Fabrication of Self-assembled GaAs/AlGaAs Quantum Dots by Low-temperature Droplet Epitaxy. C. D.Lee, C.Park, H.J.Lee, S.J.Park, K.S.Lee, C.G. Park, S.K.Noh and N.K.Koguchi Jpn.J.Appl.Phys. Lett. 37(1998)7158.
4. Low-temperature Molecular Beam Epitaxy of Self-assembled GaAs/AlGaAs Quantum Dots. C.D.Lee, C.Park, H.J.Lee, K.S.Lee, S.K.Noh and N.K.Koguchi to be published in Proc.24th Int. Conf. Phys. Semicond. World Scientific Pub.

強磁場中の凝固現象に関する基礎的研究

材料創製ステーション

福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智

平成7年度～平成9年度

要 約

操作が簡単で10Tの強磁場が得られる無冷媒型超伝導磁石を用いた強磁場内の凝固現象の検討のため、溶解凝固装置の試作およびそれを用いた試行実験を行い、以下の結果を得た。

- ① Bi-Mn合金では強磁性の初晶BiMnが、磁場の方向に棒状に並ぶ現象が観察された。
- ② Al-4.1%Cu合金の凝固実験では、磁場の有無による組織への影響に顕著な差は認められなかったが、初晶 α 相内のCuについてEPMA線分析を行った結果、磁場あり試料ではCuの濃度変化が磁場なし試料に比べなだらかなことが認められた。これは磁場による対流抑制効果の現れと考えられる。
- ③ SiC分散Al-Si合金を磁場中凝固させた結果、SiCの沈降が抑えられ、スエージング加工した溶解前試料のSiCの分散状態を凝固後も保っていることが認められた。これは、溶解法による複合材料製造において、比重差のある分散相の均一化に可能性を示すものと思われる。

以上の実験から磁場による溶湯の流動抑制効果が認められた。

1 はじめに

金属製造の多くの工程において、そこで起こる溶解、凝固、変態、析出等の現象に対し磁場をかけることにより、どのような効果が得られるかについてはいろいろ試みられてきたが¹⁾、実際に応用されている主な工程は選鉱工程における磁選と、磁性材料製造工程である。効果があるといわれながら磁場の利用が進まなかったのは、常伝導磁石で得られる磁力に限界があることと、大量の電力を消費するためである。しかし、超伝導磁石が発達し、とくに近年超伝導コイルの電力導入部に酸化物(Bi系)超伝導材を採用した無冷媒型といわれる超伝導磁石が開発され、急速な勢いで普及している。この新型磁石の特徴は、従来法は電力導入部に銅を用いていたため、超伝導コイル部に外部の熱も導入することから、この部分も極低温に保つ必要があり装置の小型化と操作性を阻害していたのに対し、Bi系超伝導材の採用により熱伝導の問題が解消されたことにより小型化が進み、起動停止等の操作の非常な単純化をもたらしたことにある。

超伝導磁石による材料プロセスへの影響に関する研究はフランスで先駆的に行われており²⁾、凝固現象に関する磁場の影響についても、対流を抑制する効果³⁾、デンドライト先端と基部間の温度および濃度差による熱起電力と磁場による電磁流体作用⁴⁾、などの報告がある。ここでは、強磁場ステーションに導入された10Tの無冷媒超伝導磁石を用い、強磁場中で使用可能な溶解装置の開発と、同装置による凝固現象に関する試行実験の結果について報告する。

2 実験装置

実験装置は全て非磁性材料で構成し、ボア径100mm長さ670mmの磁場空間に内挿する直径80mmのオーステナイト系ステンレス鋼製の二重冷却水構造の外殻の中に加熱用ヒーターを組み込んだ構造で、その概略を図1に示す。るつぼは内径8mm深さ30mmのAlN製で、磁場中心にるつぼの中心がくるようにセットした。ヒーターは磁場と電流の相互作用による磁気力の発生を抑えるため、二重螺旋構造のスリットの入ったBN製ボビンの外表面にTaを蒸着したものをを用いた。その形状は内径20mm、肉厚1mm、長さ75mmで、これを2本上下に重ね、それぞれ別個の温調器に接続した。

熱電対はPt-Rhを用い、るつぼ溶湯内およびるつぼ外壁の上部と下部に各1本設置し、外壁の2本の熱電対で上下のヒーターの電力を制御した。これにより温度の均一性を保つことができ、また、温度勾配が得られるので一方向凝固実験も可能である。ヒーターの外側は3層のTa板で遮熱した。実験初期には、ヒーター抵抗と電源トランスの不整合、熱電対取り出し位置の改造、るつぼ材質の変更等の手直しが生じたが、現在は安定して使用できる状態に至っている。

実験は、外径8mm弱、長さ25mmの試料をるつぼに挿入し、3本の熱電対を取り付け、チャンバーに装入し、チャンバー内を真空排気、Ar置換を3回繰り返した後、 8×10^4 PaのAr雰囲気中で溶解した。昇温は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行い、所定温度に10min保持後通電を止め炉冷した。

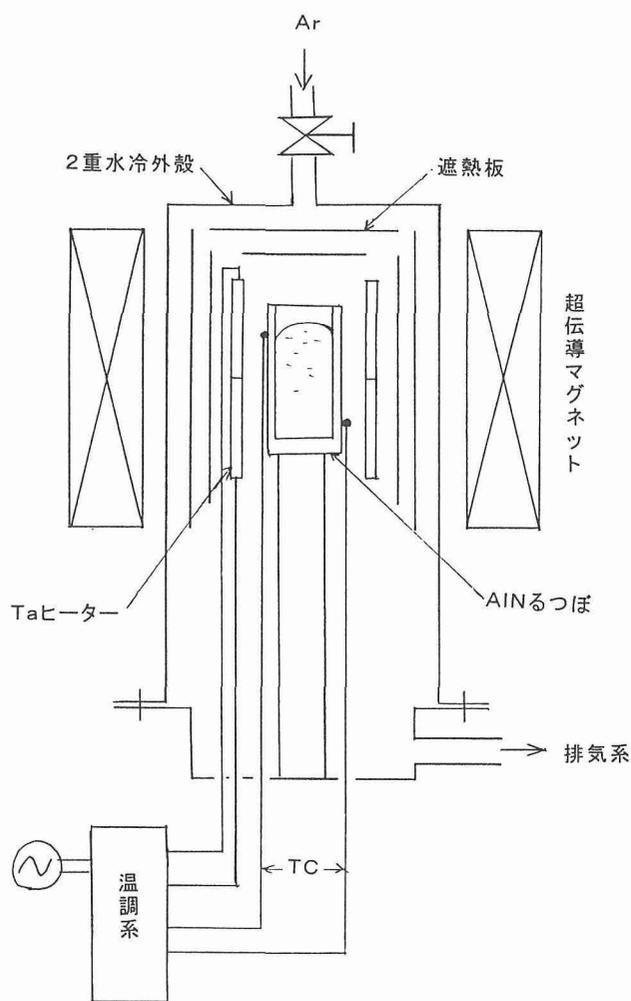


図1 溶解・凝固装置概略図

3 実験結果と考察

3.1 Bi-Mn合金

Bi-Mn合金は晶出BiMn相が強磁性であることから、磁場中凝固により、BiMnが磁束の方向に晶出することが知られている。本研究でも、溶解装置の調整を兼ねてBi-2.8 mass%Mn合金の磁場中凝固を試みた。溶解パターンは10°C/minで400°Cまで昇温後10min保持し通電をやめ炉冷した。磁場は溶融開始時から凝固終了まで10T印加した。

写真1はそのマクロ組織で、下部に初晶のBiMnが磁束の向きに沿って配列しているのが認められる。写真に見られるようにBiMnが下部に集まったのは、この実験では磁場の中心がるつぼ中心から2cm下になるようにチャンバーを取り付けたため、晶出したBiMnが中心に引き寄せられた結果と考えられる。

3.2 Al-Cu合金

次いで、凝固現象の研究で最も標準的に使われているAl-4.5%Cu合金の磁場中凝固を試みた。調整した試料はAl-

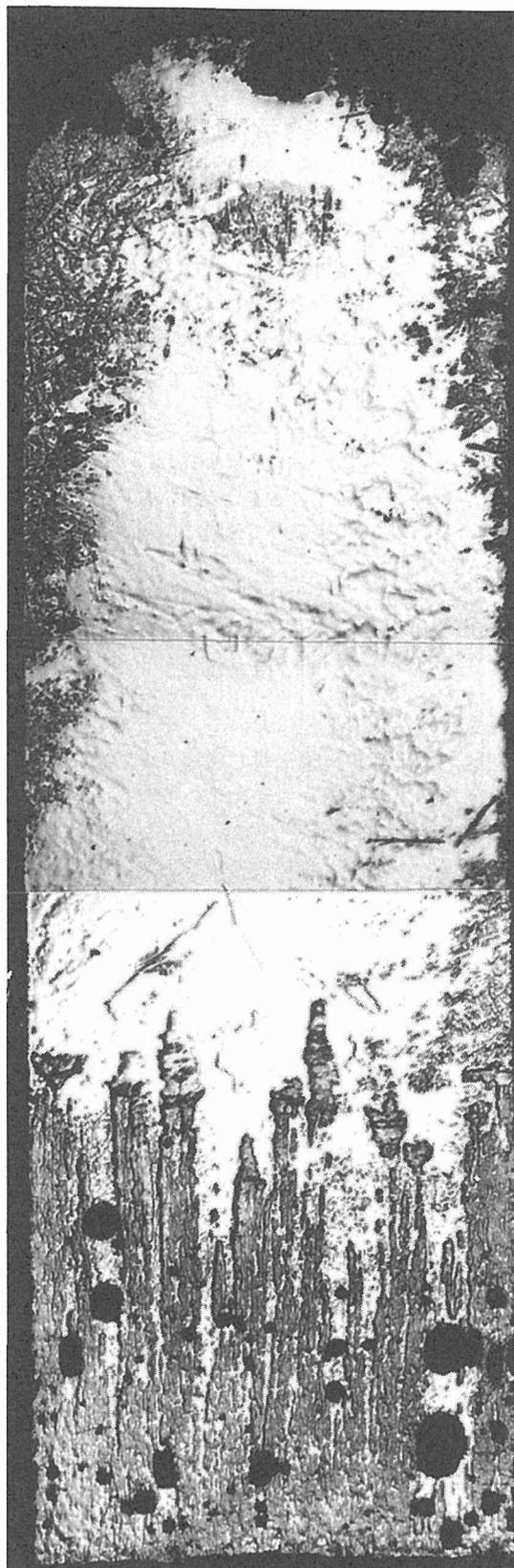


写真1 Bi-Mn合金の磁場中凝固マクロ組織(試料幅8mm)

4.1mass%Cu合金で、保持温度700°Cで溶解、凝固した。この合金系の実験では超伝導磁石が調整中だったため、磁場は8Tで行った。凝固開始から終了までの凝固時間は約3min、初晶から凝固終了の共晶温度(548°C)までの温度差はほぼ100°Cであることから、この間の冷却速度は約30°C/minであった。この冷却速度は速いとはいえないが、状態図上で4.1mass%Cuの凝固線温度は約575°Cであるから、平衡からはかなり離れた凝固条件であったといえる。この冷却速度は2次デンドライトアームスペーシングが 7.1×10^{-5} mであることともほぼ一致する⁵⁾。

得られた凝固組織の一例を写真2に示す。マクロ観察および光顕観察からは磁場の有無による組織の違いは認められなかった。特に、面心立方晶である初晶 α 相のデンドライトの成長方位が磁場の方向と何らかの関係にあるかと期待されたが、本実験条件では方向性は認められなかった。磁力の影響をみるには、徐冷あるいは方向性凝固が必要と考えられる。

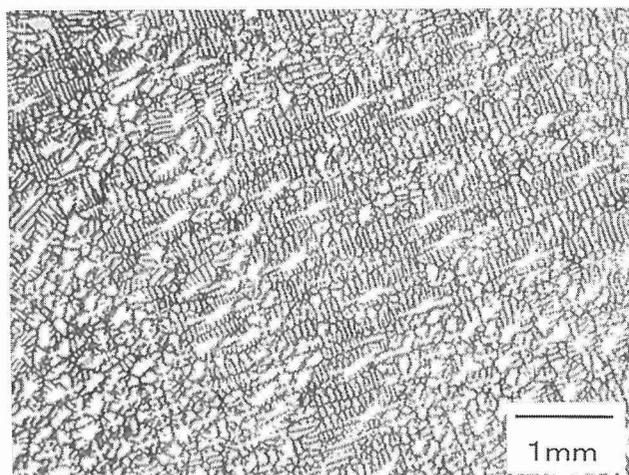


写真2 Al-4.1mass%Cu合金の凝固組織

凝固過程に磁場の効果が全く無かったか否かを確認するため、EPMAによるデンドライト枝間のCu濃度の線分析を行った。その結果の一例を図2に示す。図中、距離0 μ m付近の高Cu濃度の部分が最終凝固部で共晶凝固域と考えられる。右に行くに従いCu濃度は一度下がったあと、再び増加し5 μ m付近で二つ目のピークを示した後、枝の中心に向かいCu濃度は漸減している。このパターンは磁場の有無に拘わらず認められた。つぎに、漸減線のプロットのばらつきの程度について、以下の検討を行った。すなわち、二つ目のピークから右側の α 相内のCu濃度変化を下記の指数近似し、各プロットと曲線の差の絶対値の総和を求めた。

$$Cu = Ae^{-Bx} + C \quad (1)$$

ここで、Cu: Cu濃度(%), x: 距離(μ m), A, B, C: 定数。その結果、磁場ありの場合の4ヶ所の線分析について、個々のばらつきの総和は最小が4.25%, 最大が5.04%で平均は4.81%であったのに対し、磁場なしの場合の4ヶ所では、個々の総和は最小が5.77%, 最大が7.10%で平均は6.29%であった。このばらつきの違いから、磁場のある場合その

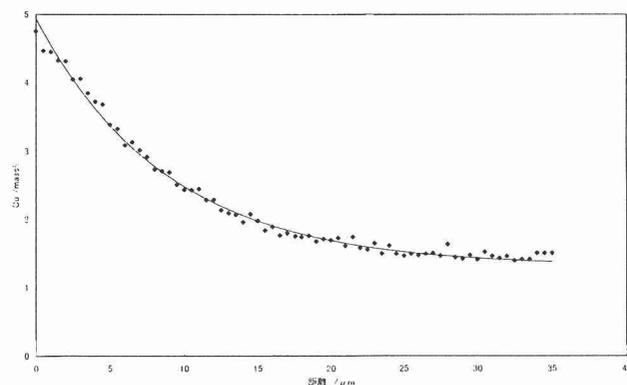


図3 磁場中凝固Al-4.1mass%Cu合金のデンドライトのCu線分析の例 $Cu = 3.63 \exp(-0.113X) + 1.31$

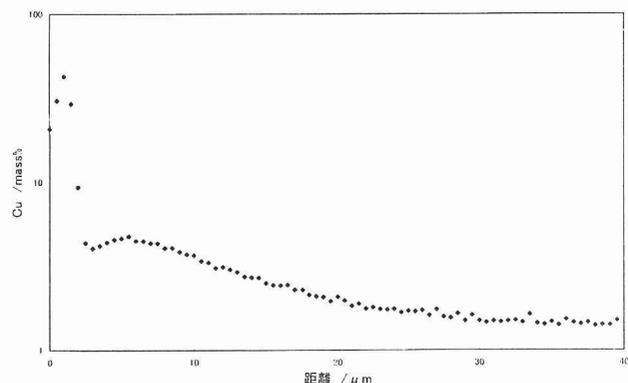


図2 Al-4.1mass%Cu合金のデンドライトのCu線分析の一例

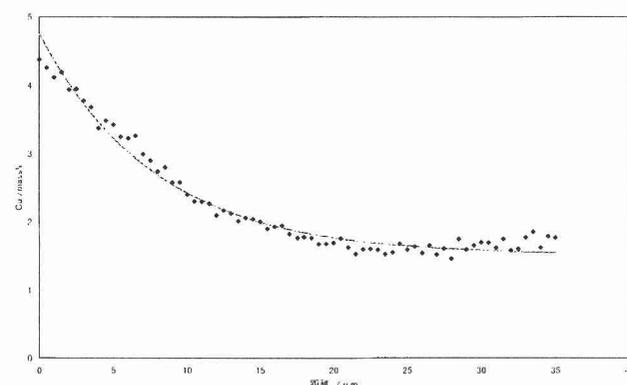


図4 磁場無し凝固Al-4.1mass%Cu合金のデンドライトのCu線分析の例 $Cu = 3.25 \exp(-0.0634X) + 1.51$

対流抑制効果が働き、磁場のない場合に比べ濃度変化がなだらかになったと考えられる。この検討結果の一例として図3に磁場ありを、図4に磁場なしを示す。なお総和を最小にする指数近似はExcelのソルバーを用い、計算開始時の定数を変えて解の収束を確認した。

3.3 SiC分散Al-Si合金

鑄造用Al系複合材料として市販されている粒子径5~15 μm のSiCを重量比で20%分散させたAl-Si合金(Alcan DULALCAN F3S.20S, Si8.7%, Fe0.13%, Cu0.11%, Mg0.49%, Ti0.07%, 残Al)を再溶解し、SiCの分散状態の違いを調べた。元の試料は外径20mmのテストピースのため、これをスエージングで10mmまで伸ばした後、ダイヤモンドバイトで旋盤加工し最終形状に仕上げた。スエージング加工をしたため溶解前の試料はマトリックス、SiCの分散ともに長手方向に伸びた組織であった。

磁場中凝固した試料の組織は溶解前試料と同様に長手方向に伸びた組織が保たれていたが、磁場なし凝固材では方位性はなくなり、上部に金属のみの相が形成された。写真3は10T磁場中凝固のマクロ組織、写真4はその低倍率光顕組織である。写真5は磁場なし凝固のマクロ組織である。これらの組織観察から磁場中凝固では対流が抑制され、溶解前のSiCの分散状態が保たれることがわかった。なお、マクロ写真下部にへこみが、試料内には気泡の存在が認められるが、原料試験片の鑄造時に巻き込んだものか、るつぼ材と何らかの反応があったのかは不明である。また、気泡はわずかしかなく底部のへこみも認められない試料もあり、元の複合材料の部位による性状の違いが影響している可能性考えられる。写真にみられる気泡の存在状態からも、磁場中では気泡の上昇が抑えられていたことがわかる。不純物を離脱する上からは磁場の存在は不利な場合があるといえる。

本実験に於けるSiCの沈降の可能性について以下に検討する。固液混合液中の固体球粒子の浮上あるいは沈降速度は粒子径が100 μm 以下の場合、ストークスの法則に従い以下の式で与えられる⁶⁾。

$$U = 2g(\rho - \rho')d^2/9\eta \quad (2)$$

ここで、U：浮上速度(m/s)、 ρ ：溶湯の密度(kg/m³)、 ρ' ：粒子の密度(kg/m³)、d：介在物粒子径(m)、 η ：溶湯の粘性係数(Ns/m²)、g：重力加速度(9.81m/s²)。この式にSiCの密度 $3.17 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、Alの密度 $2.37 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 、融点における粘度 $4.5 \times 10^{-3} \text{Ns/m}^2$ 、粒子径 $1.0 \times 10^{-5} \text{m}$ を代入すると、沈降速度は $9.7 \times 10^{-6} \text{m/s}$ となる。これは液中に単一粒子が存在する場合の運動で、固液混合液中の固体粒子の沈降速度 U_c は粒子の体積率 V_p と以下の関係にある⁷⁾。

$$U_c = U(1 - V_p)^n \quad (3)$$

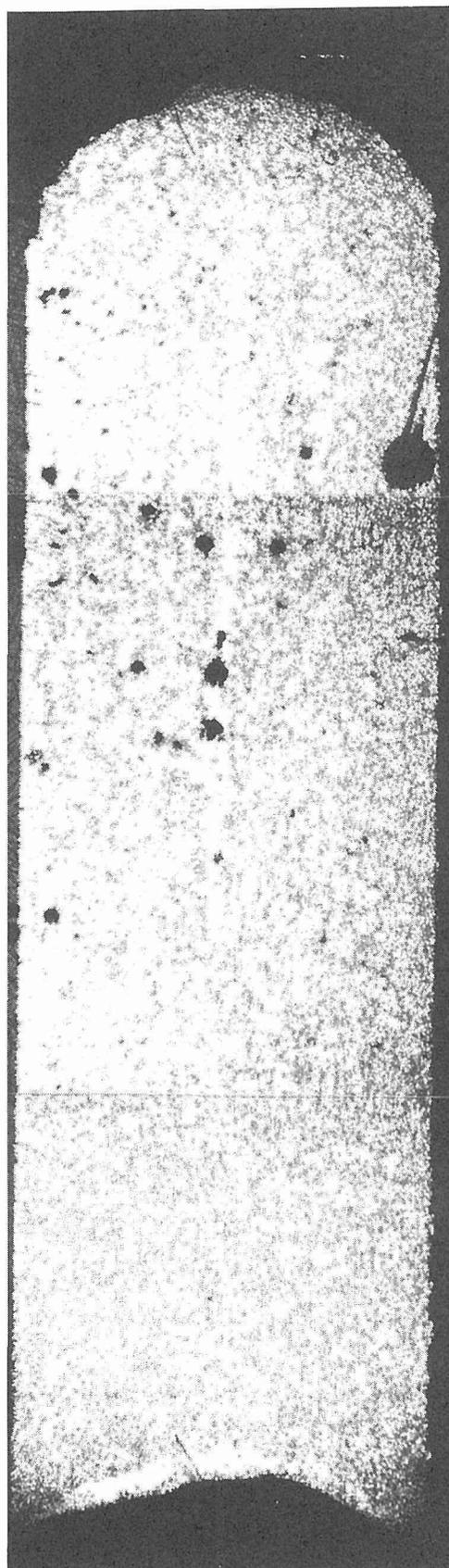


写真3 SiC分散Al-Si合金の磁場中凝固マクロ組織 (試料幅 8 mm)

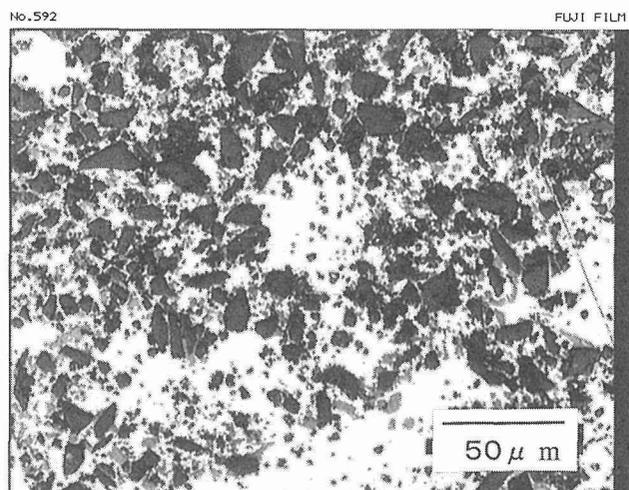


写真4 SiC分散Al-Si合金の磁場中凝固組織

$$n = 4.65 + 19.5d/D, \text{Re} < 0.2 \quad (4)$$

ここで、D: 炉つば直径($8 \times 10^{-3} \text{m}$), Re: レイノルズ数。この2式から体積率20%の場合は $3.4 \times 10^{-6} \text{m/s}$ がSiCの沈降速度である。試料の溶融時間は、試料の融点約 600°C から目標温度 700°C への昇温に10min, 目標温度保持時間が10min, 降温後凝固開始まで2minで計22minであるから、SiCの沈降距離は約4mmとなる。磁場なし凝固のマクロ写真5の上部に見られる金属のみの相は約2mmあり、計算結果とオーダー的には一致しているといえる。

4 まとめ

強磁場内凝固現象の検討のため、溶解凝固装置の試作およびそれを用いた試行実験を行い以下の結果を得た。

- ① Bi-Mn合金では強磁性の初晶BiMnが、磁場の方向に棒状に並ぶ現象が観察された。
- ② Al-4.1%Cu合金の凝固実験では、磁場の有無による組織への影響に顕著な差は認められなかったが、初晶 α 相内のCuについてEPMA線分析を行った結果、磁場あり試料ではCuの濃度変化が磁場なし試料に比べなだらかなことが認められた。これは磁場による対流抑制効果の現れと考えられる。
- ③ SiC分散Al-Si合金を磁場中凝固させた結果、SiCの沈降が抑えられ、スエーピング加工した溶解前試料のSiCの分散状態を凝固後も保っていることが認められた。これは、溶解法による複合材料製造において、比重差のある分散相の均一化に可能性を示すものと思われる。

以上の実験から磁場による溶湯の流動抑制効果は認められたが、磁気異方性あるいは電磁流体作用を明らかにするには至らなかった。今後、対象とする合金系、凝固条件および解析手法を組み合わせ、磁場中の凝固現象の解明を進

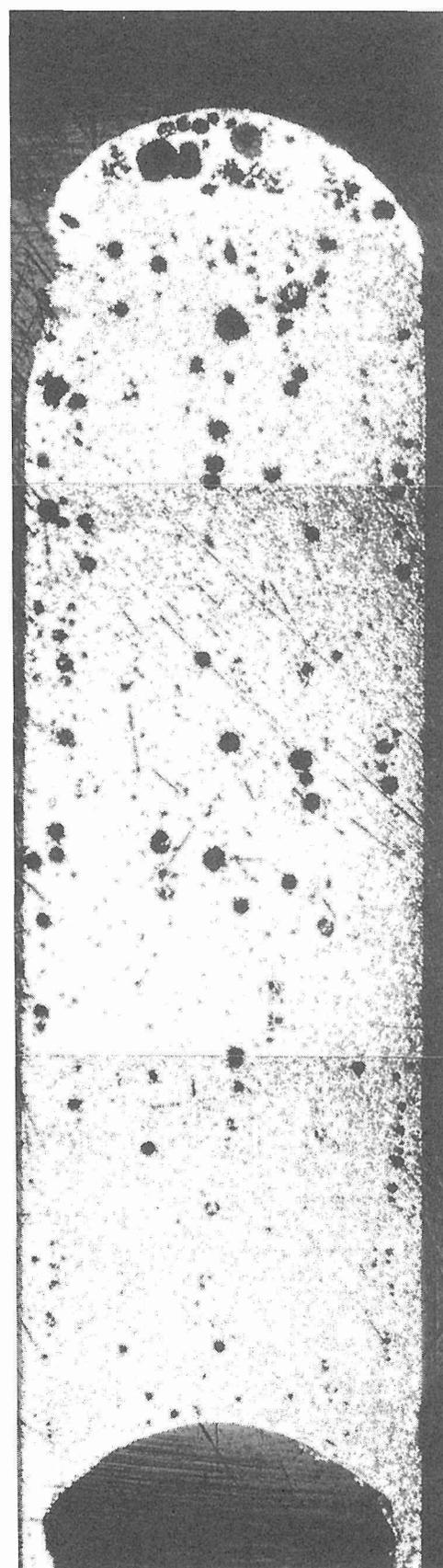


写真5 SiC分散Al-Si合金の磁場無し凝固マクロ組織 (試料幅 8 mm)

めたい。

終わりに、本研究の遂行にご支援をいただいた物性解析研究部木村 隆氏および材料創製ステーション第4ユニットの各位に謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) C.Zener:Trans. AIME, (1955), p. 619
- 2) E.beaugnon, D.Bourgault, D.Braithwaite, P.de Rango, R.Perrier de la Bathie, A.Sulpice and R. Tourier:J.Phys. I France 3(1993), p.399
- 3) D.Braithwaite, E.Beaugnon and R.Tounier: Nature, 354(1991), p.134
- 4) R.Moreau, O.Laskar and M.Tanaka: E-MRS 1993 Spring Meeting, Symposium F, No. F-11.6
- 5) R.E.Spear and G.R.Gardener: Trans. AFS, 71(1963), p.209
- 6) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, 57(1971), p.1943
- 7) J.F.Richardson and W.N.Zaki: Chem. Eng. Sci. 3(1954), p.65

新連続精錬プロセスに関する研究

基盤研究

材料創製ステーション

福澤 章, Christian Roth*

平成8年度～平成9年度

要 約

新しい製鋼プロセスとして連続製鋼法が研究されて30年が経過し、そのプロセスの一部、すなわち製鋼反応のうちの脱珪、脱燐反応については連続化の例もみられるが、製鋼反応の中心である脱炭反応の連続化は実現していない。従来の連続製鋼法を再検討した結果、何れの方式も熱放散が回分式（転炉）に比べ大きいこと、すなわち容積当たりの熱量小さいことが実用化に結びつかない原因の一つであることが分かった。この反省から、従来法と異なり酸素を炉底から吹き込む樋型連続製鋼法を提唱した。この新プロセスは複数の反応を一つの反応器内で分割して行わせることにより、装置のコンパクト化が図られるとともに熱損の改善が期待される。本研究では、新プロセスを試行する上で必要とされる小型炉の熱損の程度、炉内の反応の進行に適した混合特性の維持と浴振動の抑制に適した炉形状の検討を行い、熱損は10%程度であること、浴深は浅い方が望ましいことが分かった。

1 緒言

今日、高炉から出てくる銑鉄はほとんど塩基性純酸素転炉で鋼になるが、転炉プロセスだけが多くの製鉄工程にあって唯一連続化されていないプロセスである。その連続化に関し四半世紀以上前から数多くの試みがなされてきたが、ちょうど塩基性純酸素転炉の隆盛期に当たったこともあり、未だに実用化には至っていない。ただし、連続化の思想は高炉の出銑樋に設けられた連続脱珪や連続脱燐装置に受け継がれており、製鋼反応の分割と一部連続化として生きている。

しかし、最近、生産性の向上とマンパワーの一層の削減、及び作業環境の向上を目的として連続製鋼に対する期待がまた高まってきている。そのため、これらの課題を解決する新しい連続製鋼プロセス、樋型底吹き連続反応器、を提唱した。新プロセスの特徴は、一つの樋型炉内の溶湯を底吹きのバブルカーテンで複数の反応域に分割し、製鋼の主反応である脱珪、脱燐、脱炭を一つの炉内で行わせることにあり、これにより、装置の単純化と溶湯の移送に伴う熱損の増加を抑えることが期待される。

本研究では、新連続製鋼プロセス開発の第1段階で使われると考えられる小型実験炉の熱特性の把握を、以前金属材料技術研究所で開発した連続選択酸化法の操業結果の解析を通して行うとともに、底吹き樋型炉内の混合特性および振動特性の水モデル実験を通して樋型反応器として備えるべき形態について検討した。

2 小型連続精錬炉の熱収支

2.1 連続選択酸化法の概要

連続選択酸化法は、中国内モンゴル自治区で生産される銑鉄に含まれるニオブを回収するとともに良質な銑鉄を生産することを目的とする日中共同研究において、当研究所で開発された槽型純酸素底吹き炉を用いた精錬法である¹⁾。炉はカスケード2段で構成され、第1段で銑鉄中の珪素の大部分とマンガンの約半量を除去し、第2段でマンガンとニオブを酸化しスラグ中に5酸化ニオブとして回収するプロセスで、5酸化ニオブ濃度10%の高ニオブ濃度のスラグ回収に成功した。この品位はニオブの主要鉱石であるブラジルのパイロクロアの3倍強である。

炉の構造は1、2段とも同様の構造で、内径35cm、溶湯滞留量300kgである。1操業当たりの溶銑処理量は3tonで、流量50kg/minに設定したため、実験時間は50min程度であった。酸素は炉底中心から若干偏心した位置からノズル2本で吹き込んだ。吹精流量は条件に応じ100～300Nl/minとした。

2.2 物質収支

槽型純酸素底吹き炉の熱収支を得るにはまず物質収支を求める必要があるが、炉が上述のように小型のため熱の逃げが大きく、特にスラグは炉壁、排滓口に付着するため、排滓鍋に排出されたスラグが酸化生成量の全てではない。また、スラグ中には鉄粒も含まれているため、真のスラグ量は求めにくいのが現状である。

しかし、5ないし10min間隔で採取した反応器流入、流出溶湯成分の濃度差、スラグ主要成分(SiO_2 , MnO , Nb_2O_5)の流出濃度と、上述の溶湯流量と滞留量を基に、スラグ滞留

* Technischen Universität Clausthal

量は無視しようと仮定して、溶湯およびスラグの蓄積の式を解くことにより、各サンプリング間隔毎のスラグ生成量が算出できる²⁾。その総和として得られる排出スラグ総量と、排滓鍋に流出したスラグ重量の関係、を、第1段について図1に示す。図中1点1操作を表す。また、図中Si,Mn,

Nbとあるのは、これらの元素およびその酸化物濃度に基づいて求めた計算スラグ量との対比を意味する。この図から、Siを基準にした場合が最も実スラグ重量と1:1に近い対応が見られ、ついでMnである。Nbの場合かなり分散しているが、Nbの絶対量が少ないことが原因と考えられる。

図2は第2段の結果を示す。第1段に比べ酸素吹精量が少ないため、スラグ生成量も少ない。第1段と異なり、Si, Mn,Nbいずれの元素を基準にしても、実スラグ重量と計算

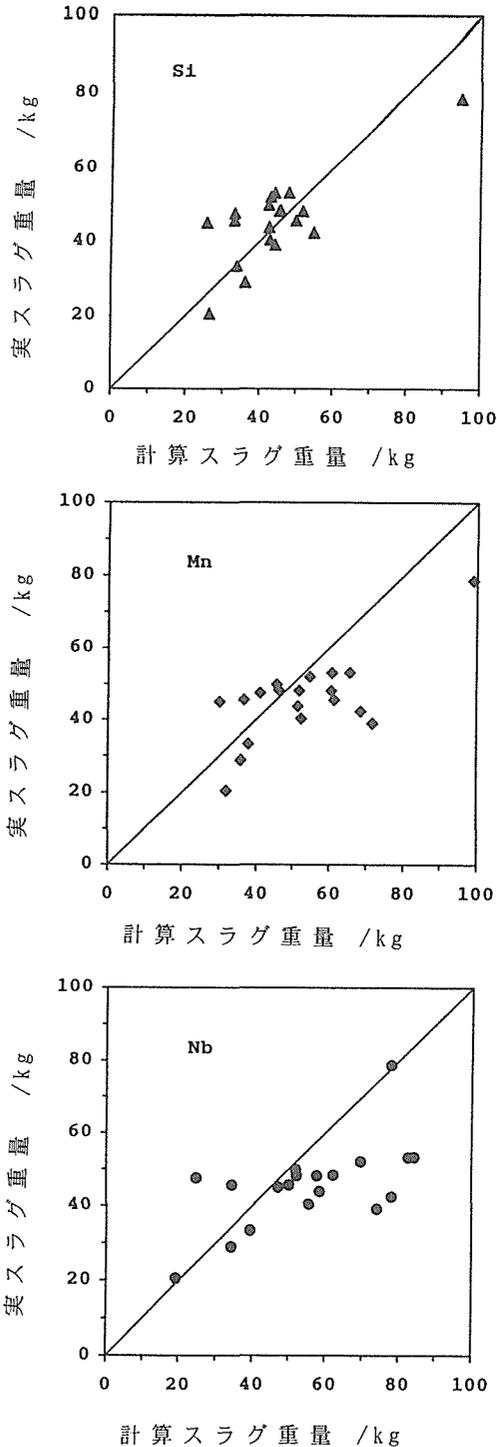


図1 実スラグ重量とSi,Mn,Nb物質収支による計算スラグ重量の関係 (第1段)

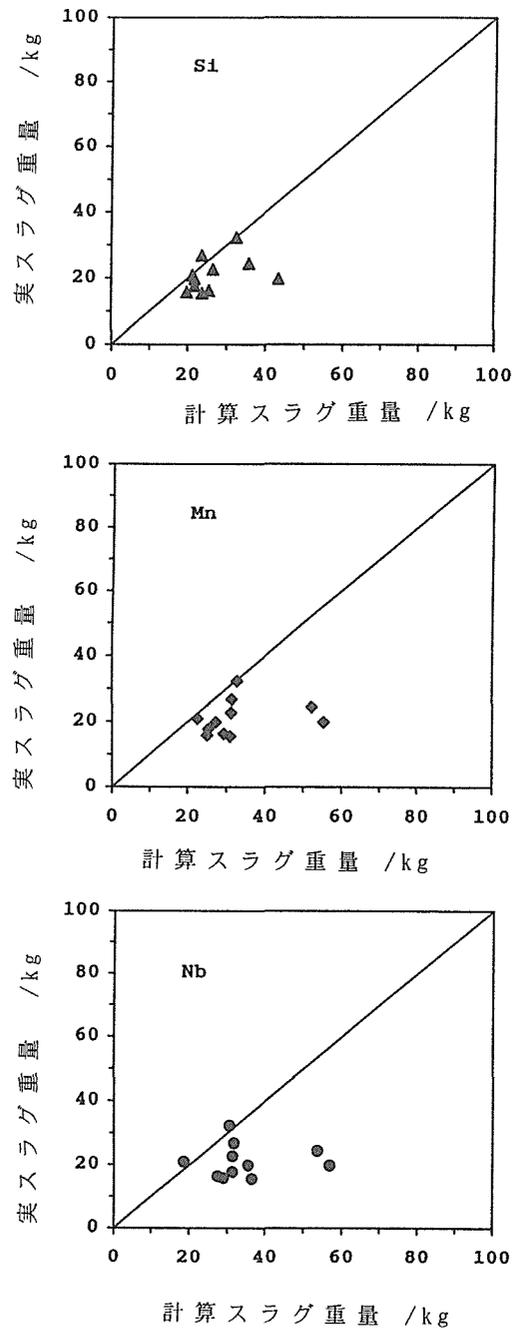


図2 実スラグ重量とSi,Mn,Nb物質収支による計算スラグ重量の関係 (第2段)

スラグ重量の差は大きいといえる。ただし、第1段では実重量が計算重量を上回る場合があったのに対し、第2段では両者同じか計算値が大きいという結果が得られた。これは、第2段のスラグは第1段がSiO₂を主成分とする酸性スラグであるのに対しMnOを主体とする塩基性スラグで流動性に劣ることが原因と考えられる。一方、第1段で実重量が大きい場合があるのは第2段に比べ酸素吹精量が多く攪拌が激しかったことにより、粒鉄のスラグへの混入が多かったことが考えられる。図2でNb基準の結果がSi, Mnの結果と同等なのは、Si, Mnに比べ濃度が一桁低いNbの分析が精度よく行われたことの傍証といえる。以上の検討から、以下の熱精算ではスラグ生成量として計算値を用いることにした。

2.3 熱収支

小型精錬炉による実験で一番重要なことは熱的に安定した状態を保つことであり、このためにはその炉の熱収支を知ることが必要である。槽型純酸素底吹き炉の熱収支は以下の項目を考慮して行った²⁾。計算に必要な比熱および反応熱はKubaschewski³⁾に従った。

- | | |
|----|---|
| 入熱 | 銑鉄の顕熱
C, Fe, Si, Mn, P, Nb等の反応熱
複合酸化物生成熱
造滓剤の顕熱
酸素の顕熱 |
| 出熱 | 出湯溶湯の顕熱
スラグの顕熱
鉄鉱石(酸化鉄)の分解熱
排ガスの顕熱 |

熱損は、 $\text{熱損 (\%)} = [(\text{入熱} - \text{出熱}) / \text{入熱}] \times 100$ で求めた。

操業開始から分析試料採取時刻ごとの熱損の変化のいくつかの例を図3に示す。図から明らかなように操業初期、熱損は高い値を示すが、5 min以後は緩やかな下降あるいは

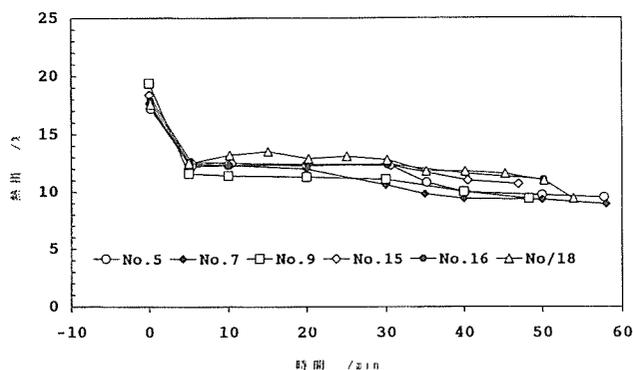


図3 第1段炉の熱損の時間変化

はほぼ定常といえる傾向が得られた。炉は完全混合と見なせる混合特性を有しており、ステップ入力に対する出側の見かけの定常化には滞留時間の2~3倍の時間、すなわちこの炉では12~18minが必要であるが、熱的には反応より遙かに早く見かけの定常に達したといえる。このような熱的立ち上げ時間の短縮は、炉の十分な予熱、操業開始時の急速立ち上げとそれに見合った酸素吹精により達成されたものである。この結果から、耐火煉瓦、断熱煉瓦で構成された溶湯滞留量300kg規模の炉の熱損は10%程度であるといえる。ただし、底吹きノズルの長時間耐久テストで、真の熱的平衡が得られるまで、すなわち、炉壁耐火物の昇温が止まるまでには数時間は掛かるという結果が得られている。

2.4 小括

連続選択酸化法という小型実験炉の操業の物質収支および熱収支の算出を試みた結果、実スラグ量と計算スラグ量の整合あるいは各操業の熱損の時間変化の一致が得られたのは、50kg/minという溶湯を連続的に流下させる最小限度の流量による操業にもかかわらず、流量、滞留量、分析値、温度という物質・熱収支の基礎となるデータが精度よく制御、採取された再現性のある操業であったためといえる。

3 樋型底吹き連続反応器の形状

3.1 混合特性

樋型底吹き連続反応器の発想の原点は反応効率、反応制御性を損なうことなく、熱損を改善することにある。すなわち、槽型反応器をシリーズに並べ、各槽でそれぞれ特定の反応を行わせるのと同様の反応の完結性を得るには、樋型反応器を溶湯の流れ方向に直角にバブルカーテンで仕切り、その中で脱珪、脱燐、脱炭反応を行わせるが、器内の混合特性を押し出し流れに近づける必要がある。そのため、水モデルによる樋型底吹き連続反応器の混合特性測定をおこなった。

3.1.1 実験方法

水モデルのサイズは金属材料技術研究所式連続製鋼法の炉一段⁴⁾に合わせ、長さ1 m、幅0.25mとし、深さは出口堰高さで0.15, 0.30, 0.45mの三段階とし、透明塩化ビニール板で作成した。底吹きノズル位置は1ヶ所吹きでは中央、2, 3ヶ所吹きでは炉を長手方向に2等分、3等分した区分の中央とした。ノズル径は3.6mmで1ヶ所当たり3孔を炉長手方向に直角に均等配置した。底吹きガスには空気をを用い、流量は100, 200l/minの2水準とした。水流量は21, 41, 61l/minで行った。混合の測定は、インパルス方式で行い、水流入側から染料(スミフィックス プリリアントレットBS)を投入し、流出口の濃度変化を比色計で測定した。構成の概略を図4に示す⁵⁾。

3.1.2 結果と考察

混合特性の解析には逆流を伴う完全混合槽列モデルを適用し、実測値と計算値(理論値)の比較には両者の分散

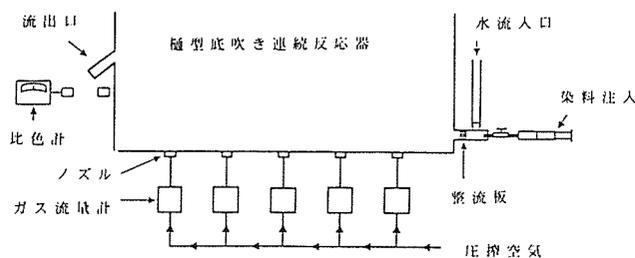


図4 混合特性測定用水モデル概略図

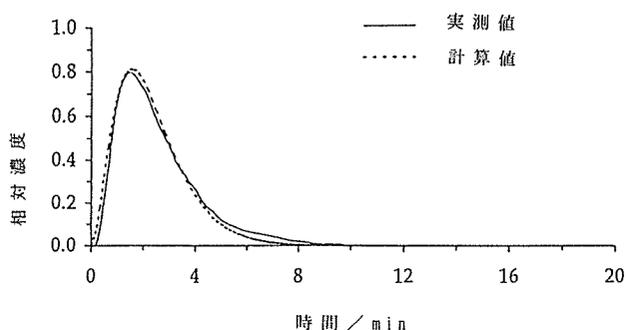


図7 3ヶ所吹き混合特性：水流量 61l/min, 空気流量 100l/min, 水深 0.15m, 正流 61l/min, 逆流 11l/min

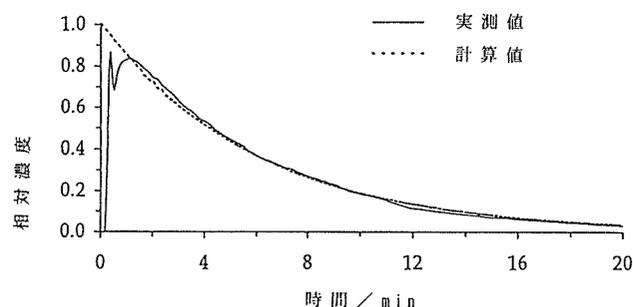


図5 1ヶ所吹き混合特性：水流量 41l/min, 空気流量 200l/min, 水深 0.30m

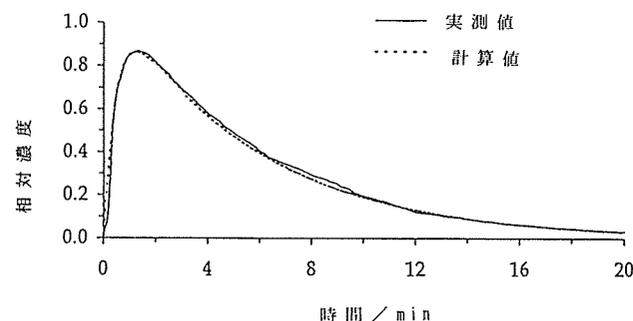


図6 2ヶ所吹き混合特性：水流量 62l/min, 空気流量 200l/min, 水深 0.45m, 正流 157l/min, 逆流 95l/min

を基準にした⁹⁾。図5～7に1, 2, 3ヶ所吹きの例を示す。図5の1ヶ所吹きの計算値は、完全混合槽単槽の曲線であるが、縦横比が12:1もある樋型の浴の実測値が計算値とかなりの一致を示したのは、ガスによる攪拌が強力なことを意味している。

図6, 7の正流, 逆流はノズル1ヶ所で一つの完全混合槽を仮定しているが、その混合槽間の流水量で、正流は上流から下流側の混合槽への流量, 逆流はその逆である。

両者の差は系へ流入する水流量になる。これらの図から、樋型底吹き連続反応器の混合特性は逆流を伴う完全混合槽槽列モデルで表しうることがわかった。

- 以上の水モデル実験から以下のことが明らかになった。
- 1) 浅水浴の方が深水浴より逆流が少なく、各吹き込みヶ所の独立性が保たれる。
 - 2) 流入水流量が多い方が逆流は少なくなる。
 - 3) ガス流量が多くなると混合が激しくなるため、濃度のピークは短時間側へ移動し逆流の増加を招く。

3. 2 浴振動

現用の転炉をはじめとして、ガス攪拌容器では浴振動を抑制することが、反応の安定性、装置および作業上の安全性の観点から非常に重要な課題である。とくに樋型炉は長手方向の振動が発生しやすいことから、浴長1m, 幅0.1mの水モデルにより、底吹きノズルと長手方向の壁の距離, ノズル間隔, 浴深と浴振動の関係を調べた⁷⁾。その結果は以下の通りである。

- 1) 底吹きガスにより誘起される波は、長手方向の壁を正弦波の腹とし、吹き込み位置を節とする波が起きやすい。
- 2) 底吹きガスにより誘起される波の波長は、浴深により決まり、深くなるにしたがい波長は長くなる。また、1ヶ所吹きで浴深一定の場合、浴長を長くするのに伴い節の数を増して振動数を維持する。
- 3) 節数が増加する途中の浴長（遷移域）では波の振幅が減少し、定常波が出来にくくなる。
- 4) 壁に近い吹き込みノズルの位置を遷移域浴長の1/2とし、吹き込み箇所相互の間隔は浴深の2倍以上にとり、節数の少ない長波長の波を作らせないようにする。

3. 3 小括

以上、混合特性の測定結果および浴振動の検討結果から、樋型底吹き連続反応器の形状としては、各底吹き箇所が分担する攪拌領域における反応の完結性を維持する上で逆流量を減らし、さらに浴振動を抑制するという制約を満たす解として浅水浴が望ましいということがいえる。しかし、あまり浅すぎても、熱損が増加し、また、底吹きガスの吹き抜け、あるいはスロッピング、スピッティングの発生を招くため、今後ホットモデル実験を進めるにあたっては、

溶湯流量、反応量をもとに浴深と底吹きガス流量の関係を検討する必要がある。その結果、吹き抜けの制限からある程度の深さが必要な場合には、振動の発生を止める何らかの手段（電磁ブレーキ等）を検討することが必要になる。

4 結言

以上、新しい連続製鋼プロセス、樋型底吹き連続反応器を提唱し、小型炉の熱精算あるいは水モデル実験を通してその可能性を検討したが、否定的な結論は得られていない。一般に、高温冶金プロセスの開発にはスケールファクターをあまりとらずなるべく実機に近いサイズからスタートする傾向にあり、それだけ初期投資がかかることから新プロセスが生まれにくい状況にあるが、ここで取り上げた滞留量が0.5tonに満たない槽型純酸素底吹き炉でもかなりの安定性、再現性で操業が可能であることから、今後、新プロセスへの挑戦が活発になることが望まれる。

引用文献

- 1) 福澤 章, 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 尾崎 太, 周 栄章, 林 宗彩, 黄 擘, 姜鈞普: 鉄と鋼, 73, (1987), 2145
- 2) T.Watanabe, C.Roth, S.Iwasaki and A.Fukuzawa: 鉄と鋼投稿中
- 3) O.Kubaschewski, E.L.Evans and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed. (1967) Pergamon Press.
- 4) R.Nakagawa, S.Yoshimatsu, T.Ueda, T.Mitsui, A.Fukuzawa A.Sato and T.Ozaki: Trans. ISIJ, 13(1973), 333
- 5) 福澤 章, 福澤安光, 岩崎 智, 古山貞夫, 笠原 章,

ChristianRoth: 日本学術振興会 製鋼第19委員会, 反応プロセス研究会提出試料, 平成 8 年10月, 19委-11657 反応プロセス研究会-73

- 6) O.Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering" John Wilery & Sons, Inc. 1962
- 7) 福澤安光, 古山貞夫, 岩崎 智, 福澤 章: 鉄と鋼, 79(1993), 464

研究発表

(口頭)

- 1) 連続選択酸化炉の物質収支, 福澤 章, 渡辺敏昭, 岩崎 智, 福澤安光, 尾崎 太, Christian Roth, 材料とプロセス, 8(1995), No4, p927
- 2) 連続選択酸化炉の熱収支, Christian Roth, 渡辺敏昭, 岩崎 智, 尾崎 太, 福澤 章, 材料とプロセス, 9(1996), No.1, p113
- 3) 底吹き樋型連続製鋼炉の混合特性に関するモデル実験, 岩崎 智, 笠原 章, 福澤 章, Christian Roth, 材料とプロセス, 9(1996), No.4, p700
- 4) 樋型底吹き反応器の浴振動と混合特性, 福澤 章, 福澤安光, 岩崎 智, 古山貞夫, 笠原 章, ChristianRoth, 日本学術振興会 製鋼第19委員会 反応プロセス研究会提出試料 平成 8 年10月29日19委-11657, 反応プロセス研究会-73

(誌上)

- 1) Material and Heat Balances of Continuous Selective Oxidation Process: T.Watanabe, C.Roth, S.Iwasaki and A.Fukuzawa: ISIJ International. 投稿中

焼結TiAlの酸化特性に関する研究

材料創製ステーション

村松祐治

物性解析研究部

本間一広

機能特性研究部

宮崎昭光

平成8年度～9年度

要 約

本研究では、焼結TiAlの酸化特性をNb添加により改善することを目的とした。このために、1993～1995年の研究で開発した反応焼結法により、Nbを添加しないTi-48at%AlおよびNb量が異なるTi-48Al-(1～5)Nb(at%)組成の焼結材を作製した。これら焼結材は若干の残留空隙を有していたので、一部のものについてはさらに無封缶のHIP処理をほどこし、相対密度がほぼ100%のHIP材を作製し、焼結材とともに実験試料とした。これら試料については、N₂-20vol%O₂気流中、1220Kで酸化試験を行い、焼結材およびHIP材の酸化特性に及ぼす残留空隙およびNb量の影響を調べるとともに、酸化皮膜の組成・構造を調べ、耐酸化機構について考察した。

焼結材とHIP材の酸化特性にはかなりの相違がみられ、HIP材が優れた酸化特性を有していた。焼結材では、酸化増量がHIP材に比べ2倍程度大きく、酸化皮膜の剥離はより早い機会に生じ、剥離量も2倍程度多かった。また、Nb量の増加に伴い酸化増量と剥離量が顕著に減少し、剥離が生じる機会も長時間側に移行した。Nbを4および5at%含有するHIP材は優れた耐酸化性を有し、1800ks以上にわたり熱サイクルを伴う酸化試験に耐えた。EPMAおよびX-線回折により調べたNbを5at%含有する焼結材の皮膜は6層よりなり、これらは表面側より以下の構造と配列をしていた。

TiO₂/Al₂O₃(連続的)/TiO₂+Al₂O₃(網目状)/

TiN+Ti₂AlN/Nb濃化相+Al₂O₃(針状)+Ti₃Al/Ti₃Al

Nbを添加しないHIP材および5at%NbHIP材の皮膜の構造も、基本的には上記の5at%Nb焼結材に類似していた。耐酸化機構に関する考察より、焼結材とHIP材の酸化特性が異なるのは、残留空隙の有無と両者の皮膜の構造の相違によると考えられ、またNb添加により耐酸化性が向上するのは、NbによるTiO₂の成長抑制効果と保護性の高いAl₂O₃濃化域の成長促進効果によるものと考えられた。しかし、窒化物層については不明な点が多く、本研究により生成理由、酸化に及ぼす影響等を明らかにすることができなかった。

1 緒言

TiAl金属間化合物は、軽量の耐熱材料として注目を集めているが、実用化に向けては常温延性とともな耐酸化性の一層の向上が求められており、これら性能の向上をめざした研究が盛んに行われている。常温延性については、第3元素の添加、加工・熱処理による組織の均質化、微細化等により改善が図られつつある。一方、耐酸化性については、溶製TiAlにおいて、他元素添加⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾および表面処理⁽¹²⁾⁻⁽²²⁾の両面より多くの研究がなされ、成果をあげつつあるが、焼結TiAlについては研究が少なく、微量元素の影響等の数報⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾をみるに過ぎない。

我々は、TiAlのニアネットシェイプまたはネットシェイプ材の量産を目的として、粉末冶金法に注目し、1993～1995年度的一般研究において、TiAlの焼結方法⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾および焼結材の機械的性質、耐酸化性等⁽³⁰⁾を調べた。その結果、耐

酸化性については、1000K以下の温度では問題はないが、1070K以上では繰り返し酸化により酸化皮膜の剥離が生じる、剥離とともに顕著な酸化が生じるなど、溶製TiAlと同様に多くの問題があることを明らかにした。

そこで、1996～1997年度的一般研究では、焼結TiAlの耐酸化性を他元素添加により改善することを目的として、Nbをとりあげ、その添加の影響を調べた。具体的には、まず、若干の空隙を有する焼結材と空隙をほぼ完全に無くしたHIP材の酸化特性をNb量との関連により調べ、耐酸化性に及ぼすNb量、残留空隙等の影響について検討した。次いで、酸化皮膜を解析し、皮膜の組成、構造を明かにするとともに、これらの研究結果をもとに耐酸化機構について考察した。

2 実験方法

2.1 実験試料

実験に供した試料は、相対密度が95~96%の焼結材と相対密度がほぼ100%のHIP材である。焼結材は、粒度調整したTiH₂粉+TiAl₃粉+Nb母合金粉の混合圧粉体を、真空中、1620Kで7.2ks焼結したものであり、HIP材は、焼結材をキャンニングすることなく、Arを媒体とし、1570K、155MPa、3.6ksの条件下でHIP処理したものである。これら試料のマイクロ組織は、若干の粒状のγ相を含むラメラ組織よりなっていた。HIP材のAlおよびNbの分析結果を表1に示す。基本組成は、Al量48.0at%と一定にし、Nbを1.0~5.0at%の範囲で変えたものであるが、分析値と基本組成の間には一定の相違が見られ、全体として分析値が少な目となっている。また、これまでの試料作製の経緯より明らかのように⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾、焼結材、HIP材共に0.3~0.4mass%の酸素を含有するものと思われる。マイクロ組織の一例として、3%Nbの焼結材とHIP材の研磨面の組織を図1に示す。焼結材には、互いに連なることなく、孤立した残留空隙が見られるが、HIP材には空隙はほとんど見られない。図には示さなかったが、ほかの組成のもの組織も図とほぼ同様であった。

これら試料については、表面を研磨（最終研磨：粒度1μmのアルミナ粉による湿式研磨）し、アセトンで洗浄したのち試験に供した。試験試料の寸法はφ(9.5~10)mm×(3.0~4.0)mmである。

表1 実験に使用したHIP材のAlおよびNbの分析結果

Alloy	Al	Nb
Ti-48Al	47.3	—
Ti-48Al-1Nb	47.0	0.93
Ti-48Al-2Nb	47.4	1.8
Ti-48Al-3Nb	47.1	2.8
Ti-48Al-4Nb	47.0	3.8
Ti-48Al-5Nb	46.9	4.7

2.2 試験および評価

酸化試験には、熱天秤および石英管(内径50mm)を炉芯とする横型炉を用い、N₂-20vol%O₂気流(流量3.3×10⁻³l/s)中、1220Kで試験を行った。熱天秤は、86.4ks(24hr)程度の短時間の測定に使用し、試験中の酸化増量を連続的に測定した。この試験においては、試験後さらに精密天秤により酸化増量を測定するとともに、剥離量を測定した。横型炉は、長時間の酸化試験に使用した。この試験では、試

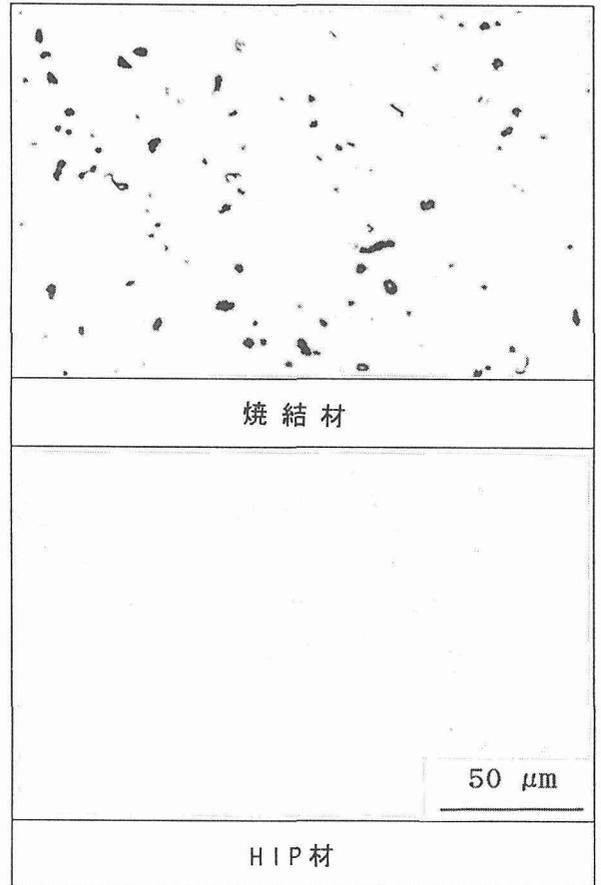


図1 Ti-48Al-3Nb(at%)組成の焼結材およびHIP材の研磨面の顕微鏡組織

料を石英ボートにのせ、あらかじめ1220Kに加熱した炉の均熱部に挿入し、通常、86.4ks程度保持したのちに冷却部に引出し、測定を行う酸化サイクルを繰り返した。各回ごとの測定では、剥離量は無視し、試験前後の質量差より質量変化を算定した。

熱天秤の場合には、加熱速度は0.25K/sとした。1220Kに保持後は加熱電力を遮断し、炉冷としたが、この際の870Kまでの冷却速度は平均0.28K/sであった。横型炉では、加熱部と冷却部の間(約0.7m)をおよそ20sで移動し、試料の挿入、引き出しを行った。この際の870Kまでの冷却速度はおよそ0.4K/sであった。

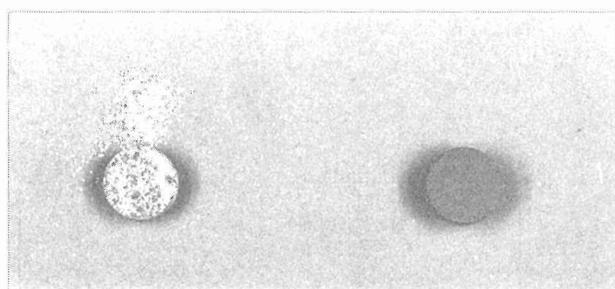
試験後の一部の試料については、X線(CuKα)回折により試料表面および剥離物を調べるとともに、EPMAによる面分析および局所分析により、皮膜の構造と組成を調べた。EPMA分析に用いた試料は、試験後、表面にNiの無電解めっきを施し、切断し、樹脂に埋め込み、エメリー紙とダイヤモンド粉の懸濁液(仕上げ研磨粒度：1μm)により湿式研磨することにより調製した。また、局所分析においては、まず基質の分析を行い、その分析値が表1の化学分析値に合うよう全体を比例補正した。

3 実験結果および考察

3.1 焼結材の酸化特性に及ぼすNb量の影響

Nb添加の効果について、その概要を知るために、Nb無添加材と2%Nb材につき、86.4ksの試験を行い、試験後の試料を観察した。その結果を図2に示す。無添加材では顕著な皮膜の剥離が見られ、表面には凹凸が生じているが、2%Nbでは剥離はほとんど認められない。このことより、Nbが皮膜の剥離を防止するうえで効果があることが分かる。図は1220Kでの試験結果であるが、Nb無添加材においては、1070Kでは260ks程度の試験で同様な剥離が生じた。このことより、耐熱材料としての焼結TiAlとしては耐酸化性の改善は極めて重要と考えられる。

図3は、酸化増量に及ぼすNb量の影響を熱天秤により調



Ti-48at%Al Ti-48Al-2Nb(at%)

図2 N₂-20vol%O₂気流中、1220Kで86.4ks酸化試験を行った後の試料の外観（いずれも焼結材）
Nb添加により酸化皮膜の剥離量が少なくなることが分かる

べた結果である。図から、Nb添加が酸化増量の低減にも効果があり、この効果は2at%（以下、特に指定しない限り単位はat%）程度で飽和に達することが分かる。1220Kに保持後は前項で述べたように炉冷としたが、この際に図に見られるような酸化増量の不連続的な増加が生じる。これは熱天秤の機器特性にもよるが、冷却時の熱衝撃により皮膜が剥離し、新たな酸化が生じたこともその一因である。これら結果を後述のHIP材と比較すると、Nb量の影響に関しては同様であるが、酸化増量については相違が見られ、全体として本実験結果で多くなっている。このように酸化増量が多くなるのは、この実験の試料が若干の空隙を有し、試料表面近傍の空隙内部の酸化により増加すること、また後述するように、焼結材の皮膜がHIP材に比べ多孔質であることに起因すると考えられる。

図4は、図3の結果を酸化増量と皮膜の剥離量とに分け、Nb量との関連により整理したものである。剥離量は試料近辺に飛散した皮膜の破片を集め測定したものであり、ある程度の誤差が含まれる。また、その単位を酸化増量と同様に10⁻³kg/m²としたが、剥離は部分的に生じることが多いので、この点を考慮のうえ、図の値を評価する必要がある。酸化増量はNbの添加に伴い減少し、2%程度でほぼ飽和に達している。一方剥離量は、1%では20×10⁻³kg/m²と多くなっているが、それ以上の添加により減少し、酸化増量と同様に2%程度でほぼ飽和に達している。これら結果より、Nbは焼結TiAlの酸化特性を改善するうえで有効な元素であること、また86.4ks程度の短時間の試験においては2%程度の添加で十分であることが分かる。

図5に、2.0~5.0%Nbについて行った長時間試験の結果を示す。この試験の全保持時間は1512ks(420h)であり、こ

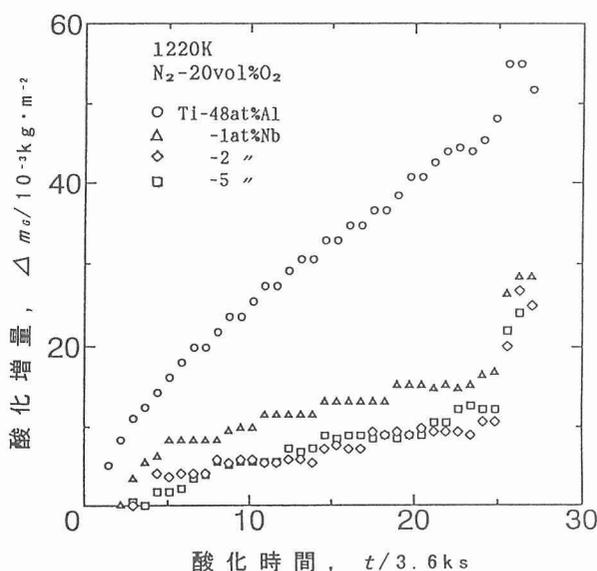


図3 Nb量の異なる焼結材の恒温酸化曲線

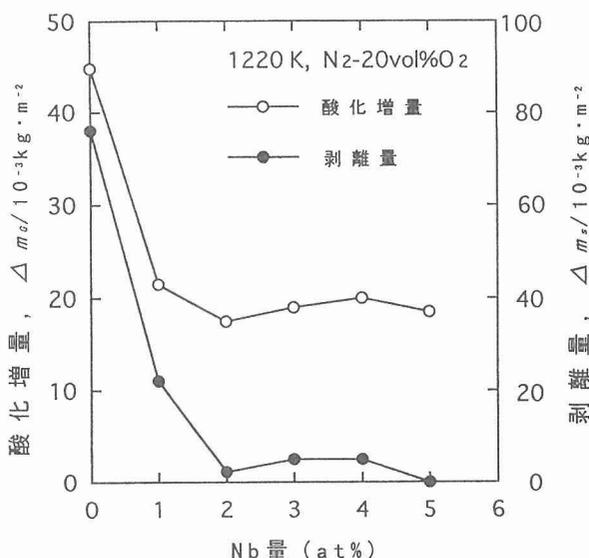


図4 焼結材の酸化増量および剥離量に及ぼすNb添加の影響（酸化時間：86.4ks）

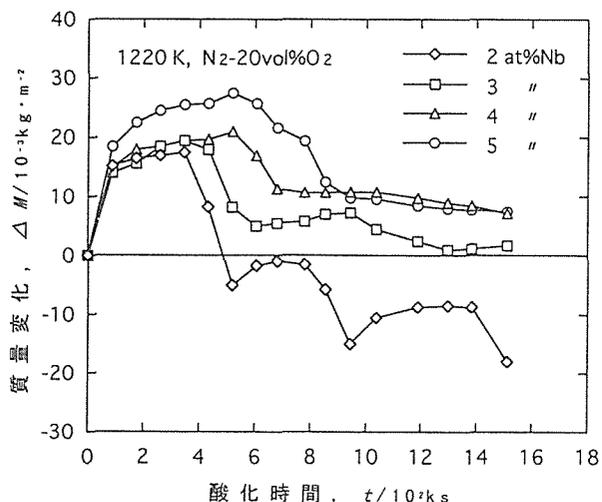


図5 Nb量の異なる焼結材の熱サイクル酸化曲線
サイクル数：16回

の間の酸化サイクルは16回である。剥離量を無視しているため、質量変化はいずれも増減を伴う複雑な曲線となっている。2%では、保持時間が346ks（酸化サイクル：4回）までは剥離が少なく、酸化増量が剥離量に勝るため質量変化は増加するが、それ以上の518ksまでの間（5～6回）に顕著な剥離が生じ、質量変化は負に転じる。しかし、605ks以降は再び酸化増量が剥離量を超えるため質量変化は増加に向かう。この試料ではこのような増減が交互に生じ、結局、1512ks後には $20 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ 程度の質量減少となる。3%以上では、最初の剥離が生じる時間はNb量の増加に伴い増加し、5%で605ks（7回）程度となるが、最初の剥離が生じたのちには剥離量は少なくなり、長時間にわたり比較的安定した酸化特性を示す。初期段階の酸化のうち、5%のものの質量増加が他に比べ多いのは、この組成では518ks（6回）まで剥離がほとんど認められず、安定した酸化特性を示したためである。

3. 2 HIP材の酸化特性に及ぼすNb量の影響

図6に、HIP材について、短時間試験による酸化増量と剥離量を調べた結果を示す。酸化増量は、図3の焼結材と同様に、Nbを1%程度添加することにより減少し、2%ではほぼ飽和に達している。剥離量は、1%では $20 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ 程度と多いが、2%になると著しく減少し、3%以上ではほとんど認められなくなる。これら曲線の変化の状況は焼結材と同様であるが、酸化増量は焼結材に比較し1/2程度となっている。

図7に、長時間の試験結果を示す。この試験の全保持時間は1800ks（500h）、酸化サイクルは18回である。2%では、173ks（酸化サイクル：2回）までは剥離は僅かであるが、259ks（3回）で顕著となり、それ以降もこの傾向が見られたので、680ks（8回）後に試験を中断した。3%では、680ksまでは剥離はほとんど起こらず優れた耐酸化性を

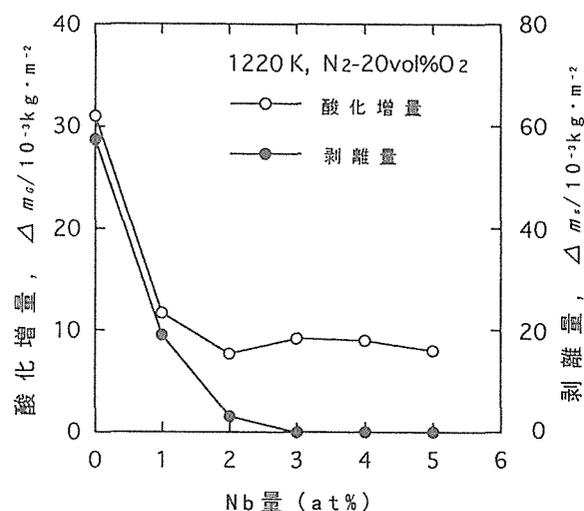


図6 HIP材の酸化増量および剥離量に及ぼすNb添加の影響
（酸化時間：86.4ks）

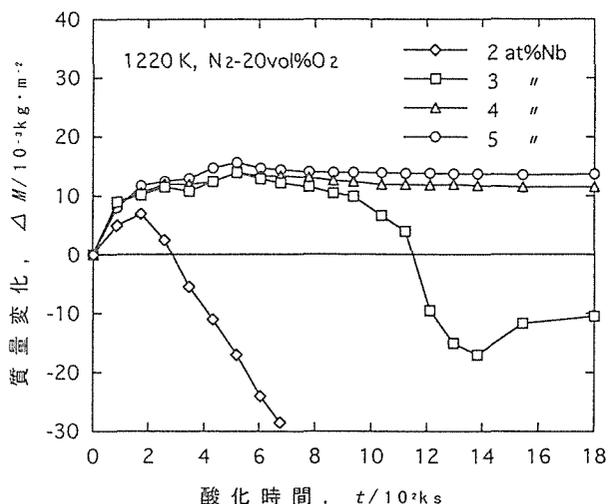


図7 Nb量の異なるHIP材の熱サイクル酸化曲線
サイクル数：18回

を示すが、778ks（9回）以降剥離が生じている。一方4%と5%は、図から分かるように、本実験条件のもとでは極めて優れた耐酸化性を示す。全体をとおして僅かではあるが質量減少が認められることより、剥離が生じたものと思われる。しかし、酸化増量は主として酸化あるいは後述するように窒化に寄与する酸素、窒素の質量であるのに対し、剥離量は、剥離した TiO_2 、 Al_2O_3 、 TiN 等の酸化物および窒化物の質量であり、後者の質量が大きいため、僅かな剥離によっても図の質量変化は減少しがちなることを考えると、4および5%の剥離量は少ないと言える。

3. 3 酸化皮膜の構造, 組成

(1) 焼結材

5%Nbにつき, 518.4ks (酸化サイクル: 6回) の試験を行い, その表面近傍をEPMAにより観察した結果を図8に示す。図は二次電子像の代表的な2例であるが, いずれも皮膜は不均一であるばかりでなく, 5~6層からなるなどその構造も複雑である。図の(1)~(3)は, すでに報告したTi-48%Al組成のHIP材の分析結果⁽³⁰⁾と同様であり, 灰色の(1)は連続した形態のTiO₂, 黒色の(2)は若干のTiO₂を含有するが連続したAl₂O₃, (3)はTiO₂とAl₂O₃が網目状に混合したものよりなる。(4)は, 後述するように窒化物よりなるものと思われる。(5)は, 皮膜に垂直に発達し, その多くは針状のAl₂O₃ (黒色) とNbの濃化した相 (白色) が混合した層であるが, 図の(A)ではNb濃化相が多く, (B)では逆にAl₂O₃量が多くなっており, その一部は(6)のTi₃Alの変質層に入り込んでいる。

これら皮膜層のうち, Nbは(3)のTiO₂, (5)のNb濃化相お

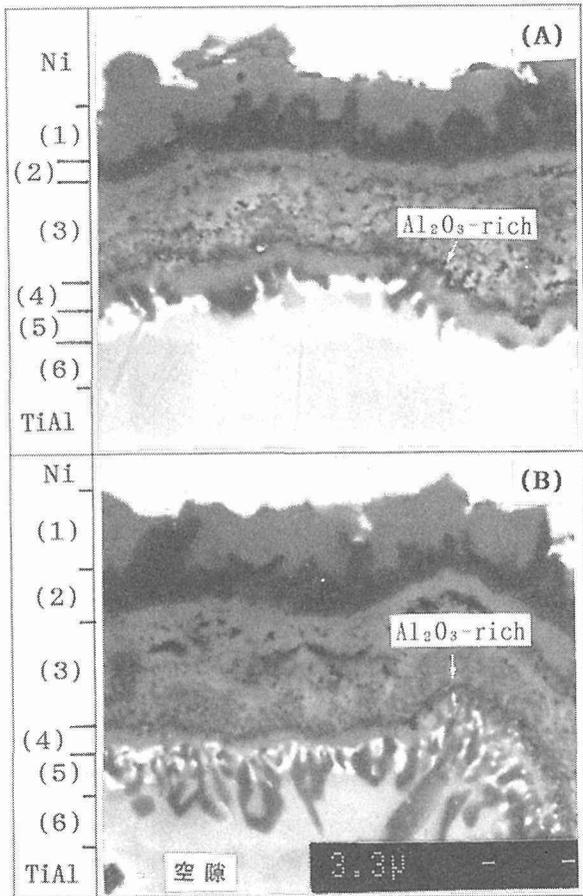


図8 焼結材の酸化皮膜のSEM組織(典型的な2例)
試料組成: Ti-48Al-5Nb(at%),
酸化条件: 1220K, 518.4ks
(1) TiO₂, (2) Al₂O₃-main+TiO₂, (3) TiO₂+Al₂O₃,
(4) TiN+Ti₂AlN, (5) Nb-rich+Al₂O₃, (6) Ti₃Al

よび(6)のTi₃Alに存在したが, (1)のTiO₂には存在が認められなかった。これは, 酸化の初期には試料表面でAlもTiも酸化し⁽³¹⁾, TiO₂とAl₂O₃を生成するが, TiO₂中のTiイオンの移動度がAl₂O₃中のAlイオンのそれより大きく, TiO₂が優先的に元の表面の外側に成長したためと思われる。(1)の形成に伴い, 表面近傍にAlが濃化し(2)のAl₂O₃が生成する。この層には若干のTiO₂が含まれるが, Nbは存在しない。この理由は, (2)の大半が元の表面近傍にある⁽⁵⁾のに加えて, Al₂O₃がNbの酸化物(Nb₂O₅)をほとんど固溶しない⁽³²⁾ことに起因するものと考えられる。(1)および(2)の成長に伴い, TiとAlが同じ割合で酸化されるようになり(3)が形成される⁽³¹⁾が, この層が(4)に接する部分には, 図に示したように, 厚さ1μm程度のAl₂O₃の濃化域が存在する。この濃化域は, 酸化の進行に伴い, (3)のTiO₂+Al₂O₃混合層のAl₂O₃が密となり, 層に沿って連続的に成長することにより形成されたものと思われる。(5)のAl₂O₃はその形態より内部酸化により生成したものと思われ, これによりAl濃度が減少し, (6)のTi₃Alが生成したと考えられる。本金属間化合物の酸化で問題となる皮膜の剥離は, 主としてAl₂O₃濃化域直上の混合層より生じていた。

2%Nbにつき, 518.ks (酸化サイクル: 6回) の試験を行い, その試料表面および剥離物をX線回折により調べた結果を図9に示す。この試料は, 図5の2%Nbに相当し, 試験後は皮膜はほぼ全体にわたり剥離していた。剥離物の回折線は, 図の(B)に見られるごとく, すべてTiO₂ (rutile) とα-Al₂O₃の回折線であるのに対し, (A)の表面にはTiAl, Ti₃Al, TiO₂, Al₂O₃のほか, TiNとTi₂AlNの回折線が存在する。EPMAによるTiAl中の窒素の分析は, 特性X線Ti-LαとN-Kαの波長が重複するため困難である。このため, 当初, これら窒化物の回折線は後述のNb濃化相のもの

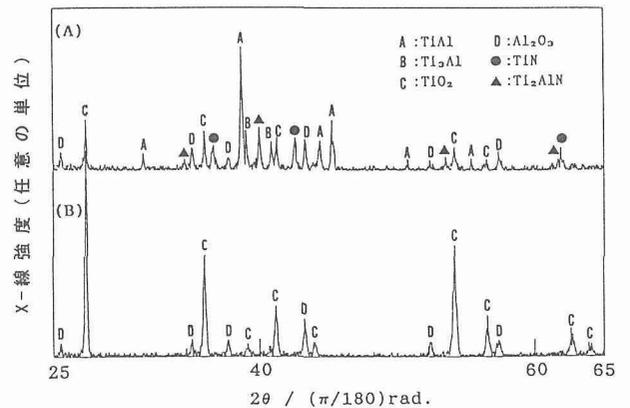


図9 焼結材の酸化試験による剥離後の表面および剥離物のX線回折結果
(A): 剥離後の表面, (B): 剥離物
試料組成: Ti-48Al-2Nb(at%),
酸化条件: 1220K, 518.4ks

と考えたが、Nb無添加材の剝離表面の回折線にもそれらの一部がしばしば見られたこと、また回折線の強度および面間隔がJCPDSカードのTiNおよびTi₂AlNによく一致することより、表面に残る皮膜層には窒化物が存在し、(4)がこれらに相当するものと思われる。

EPMAによる局所分析によれば、図8の(5)の白色の相の組成はAl: 30.3~31.2%, Nb: 10.0~15.1%であり、周辺の変質層 Ti₃Al(α₂相)のAl: 35.3~37.3%, Nb: 5.6~5.8%に比べNb濃度が高くなっている。このように高いNbの濃化が生じたのは、近傍に生じるAl₂O₃が、実験の酸化試験温度ではNbを固溶することができないと思われること、また近傍の窒化物もNbを固溶することができず⁽³³⁾、高Nb相として析出したためと考えられる。このように、Nbが酸化物を形成せず濃化相として析出するのは、(5)層近辺の酸素ポテンシャルが、酸化試験温度でNbとNb₂O₅

が共存する平衡酸素分圧(4×10⁻¹⁹Pa)より低い分圧に維持されているためと思われる。

(2) HIP材

図10に、5%Nbの試験後の表面近傍をEPMAにより調べた結果を示す。1800ksにわたる試験を経た試料であるため、表面には変質層も含め、厚さが50~60μmに達する皮膜が存在する。特性X線像から明らかのように、(a)はAl₂O₃を含むTiO₂、(b)は若干のTiO₂を含むAl₂O₃層である。(c)はNb濃化相と内部酸化により生じたAl₂O₃およびTi₃Alよりなり(d)はTi₃Alを主体とした変質層よりなる。

上記のNbを5%添加したHIP材の皮膜の構造が、同じNb量の焼結材およびすでに報告⁽³⁰⁾したNbを添加しないHIP材のそれと異なる点は、5%NbのHIP材ではTiO₂+Al₂O₃層の厚みが著しく減少し、代わりにAl₂O₃がよく発達し、厚く連続性の高い層を形成していること、酸化時間が

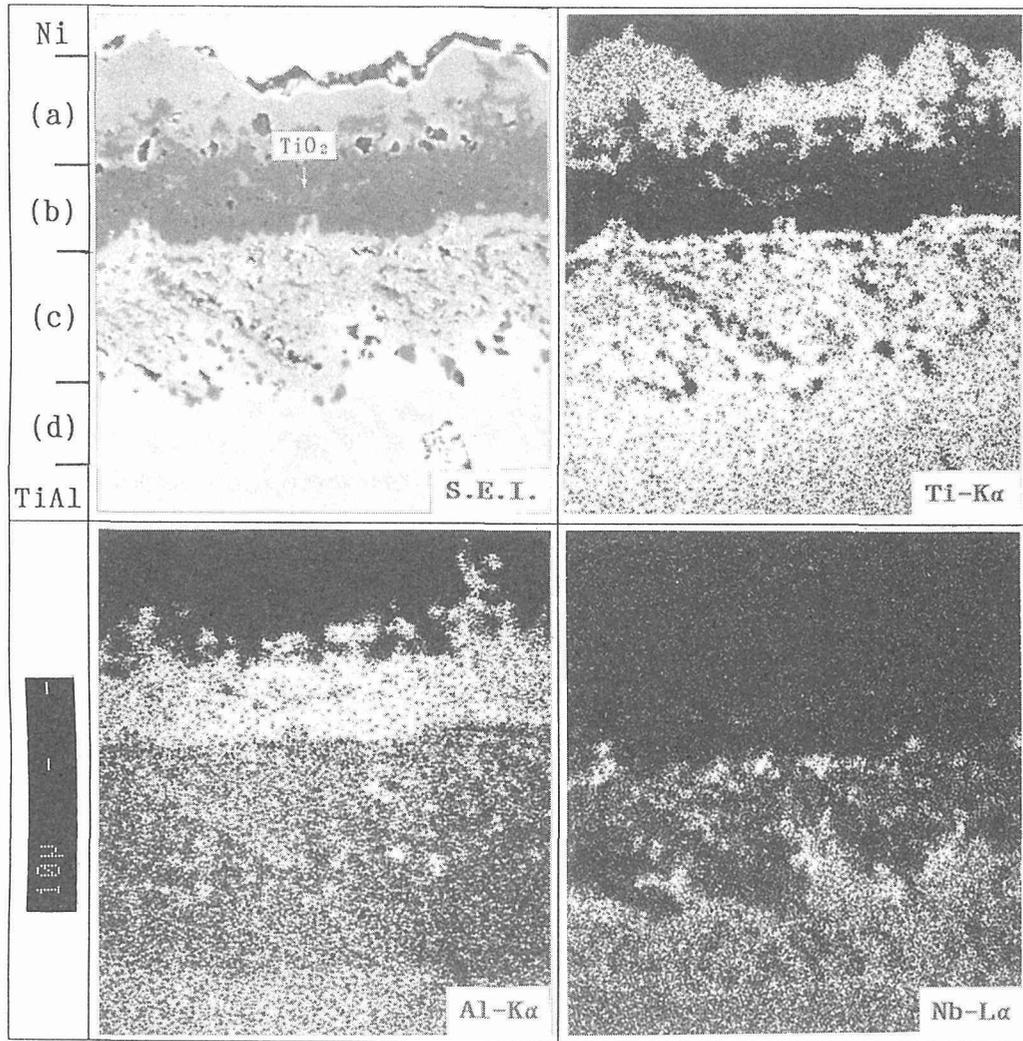


図10 EPMAによるHIP材の酸化皮膜の解析結果
 試料組成: Ti-48Al-5Nb(at%), 酸化条件: 1220K, 1800ks
 (a) TiO₂-main + Al₂O₃, (b) Al₂O₃-main + TiO₂, (c) Nb-rich + Al₂O₃ + Ti₃Al, (d) Ti₃Al-main

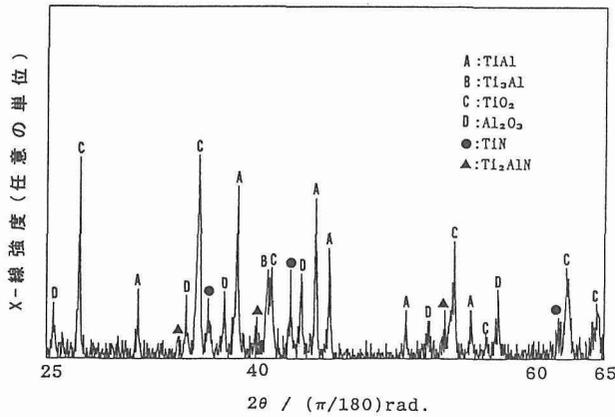


図11 HIP材の酸化表面のX線回折結果
試料組成：Ti-48Al-5Nb(at%)，
酸化条件：1220K，86.4ks

長い間、5%NbのHIP材の内部酸化層(c)および変質層(d)の厚みが焼結材およびNb無添加のHIP材に比べ著しく増大しているなどである。窒化物層についても、二次電子像で見える限りにおいては、HIP材には焼結材のような層は見られず、その存在には疑問が生じる。しかし、図11は、5%NbのHIP材について短時間(86.4ks)の試験を行い、その表面をX線回折により調べた結果であるが、TiNとTi₂AlNの回折線が認められる。またBeckerら⁶⁾は、大気中、1220Kで試験を行った溶製TiAl-2%Nb材につき、研磨面にZnTeをコートし、干渉光を用いた光顕組織上でそれらの存在を認めている。彼らが認めた位置は、図8の焼結材と同様であることなどを併せ考えると、HIP材にも同様な位置に窒化物層が存在するものと思われる。このように、同じ方法で試料を作製したにもかかわらず、焼結材とHIP材で異なる結果が得られたのは、二次電子像では窒化物層と周辺の変質層(Ti₃Al)の色調が似ているためと思われるが、詳細については不明である。

3. 4 耐酸化機構に関する考察

以上のように、焼結材およびHIP材につき、Nb添加が酸化特性に及ぼす影響を調べ、焼結材はHIP材に比べ酸化増量が多いのみならず、剥離も早い機会に生じること、またNbは溶製材の場合と同様に、酸化特性を改善する上で効果があることが分かった。

このように、焼結材とHIP材の酸化特性が異なる原因として、残留空隙の影響を挙げることができよう。残留空隙は、図1から分かるように、閉鎖空隙(closed pore)となっており、酸化特性にはそれほど影響しないと考えたが、実際には、図12に示す試験後の表面近傍の光顕組織から明らかのように、焼結材では、HIP材に比べ酸化皮膜は不均質であるばかりでなく、酸化は皮膜より数十μmも内側の空隙周辺にまで及んでいる。この酸化は、試料表面近傍の空隙内の酸化、酸化に伴う体積膨張によるクラックの発生、隣

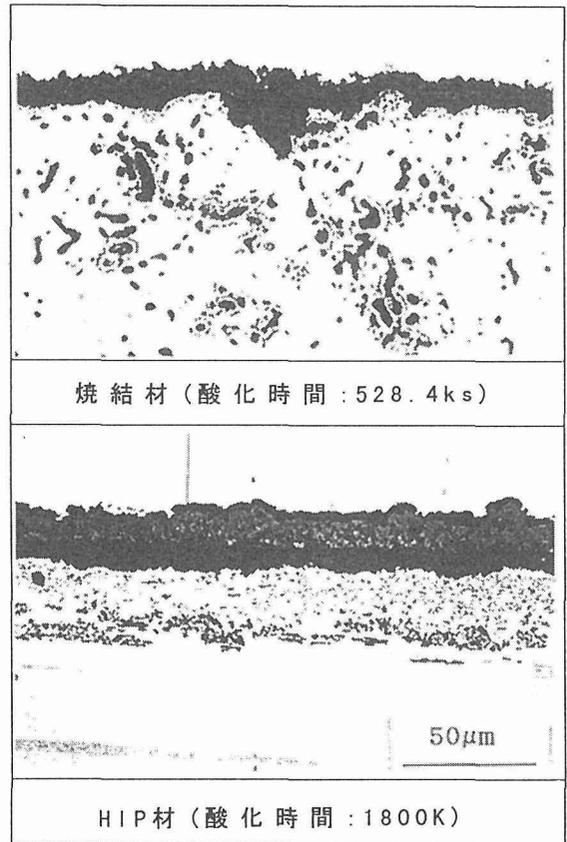


図12 酸化試験後の焼結材及びHIP材の表面近傍の顕微鏡組織
試料組成：Ti-48Al-5Nb(at%)，酸化条件：1220K

接空隙を介したクラックのネットワーク化などにより生じたものと思われる。TiAlの酸化においては、緻密な皮膜が形成された場合、酸素は主としてTiO₂を介し酸素イオンとして内部に侵入すると考えられるが、焼結材では、これに加えてクラックおよび多孔質の酸化物をとおしたガス状の酸素による酸化も生じ、酸化増量が増加したものと思われる。さらに、皮膜の構造が異なることも酸化特性が異なる一因と考えられる。すでに述べたように、焼結材ではTiO₂+Al₂O₃層がよく発達しており、皮膜全体に占める割合がHIP材に比べて大きい。このように、皮膜の構造に相違が生じる理由については明かではなく、今後の検討課題であるが、この層は溶製材の場合にも極めて多孔質であると言われ、ガス状酸素の侵入を容易にする⁽³⁴⁾のみならず、3.(1)項で述べたように剥離の場所ともなるため、焼結材では酸化は一層進展し、剥離も早い機会に生じたものと思われる。

Nb添加により耐酸化性が向上する機構に関しては、溶製材についていくつかの報告がなされている。Beckerら⁶⁾は、Nb添加は皮膜と母材の界面におけるα₂相(Ti₃Al)の生成を抑え、Al濃度の高いγ相(TiAl)を安定にするため、保護性の高いAl₂O₃の成長が促進されるとし、Makiら⁶⁾は、

Nbは Al_2O_3 の成長を促進し保護性の構造にするとし、また吉原ら⁽⁸⁾は、 TiO_2 の成長を抑え保護性の Al_2O_3 の生成を助長するとしている。一方、志田と穴田⁽¹⁰⁾は、NbはMoやWなどと様に内部酸化を抑え、 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の Al_2O_3 の層に平行方向への成長を促し、金属や酸素のイオンの移動経路となる TiO_2 の輸送能力の低下に寄与すると考えている。

上記の耐酸化機構のうち、Nbが TiO_2 の成長を抑制するのは、Nbが Nb_2O_5 として TiO_2 に固溶する(1740Kで18 mol%固溶する⁽³⁵⁾が実験の温度での固溶度は不明)際に、酸素イオンが過剰となり、過剰イオンが拡散に必要な酸素イオン空孔の減少をもたらすためと考えられている。吉原らは、Ti-O系状態図⁽³⁶⁾より、 TiO_2 の酸素イオン空孔濃度を最大1%と仮定し、空孔の消滅に要するNb量を計算し、50% Alで1.98%としているが、多孔質の皮膜ではこれ以上が必要となる可能性が高いと報告している。このことは、図4および図6の短時間試験結果に照らしても妥当と思われることより、焼結TiAlの場合もNbは TiO_2 に対して成長抑制効果があり、保護性の高い Al_2O_3 の成長を促進したと考えられる。

しかし、図5に示したNbが4および5%の焼結材の長時間試験結果から分かるように、(1)~(3)層が剥離したにもかかわらず、剥離箇所にて特に急激な酸化が生じることなく、長時間にわたり比較的安定した耐酸化性を示すのは、剥離後も試料表面に残る(3)の Al_2O_3 濃化域を含む(4)~(6)層が重要な役割を果たしているように思われる。特に、 Al_2O_3 濃化域は、図8から明らかなように、試験時間が短い焼結材においても横方向に連続した層を形成している。このため、この領域は薄い酸素イオンや金属イオンの移動の障害となり、酸化の進行を抑制する効果を持つものと思われる。HIP材では、 Al_2O_3 層(b)がよく発達しているため、焼結材の(2)に相当する部分と濃化域を区別することは難しい。しかし、詳細に観察すると、図10の二次電子像に示したように、(b)の中央部には層に平行に TiO_2 が点在する。このことより、中央の TiO_2 上部は焼結材の(2)に相当し、下部は Al_2O_3 濃化域であると考えられ、この濃化域は焼結材に比べ層状によく発達していることより、HIP材においても、長時間の酸化においてはこの濃化域の役割が重要であるように思われる。

Al_2O_3 濃化域の生成および成長は、隣接の窒化物層およびNb濃化相と密接に関連するものと思われる。窒化物層の生成と成長の機構については不明な点が多いが、Beckerら⁽⁶⁾は外部より侵入するガス状の窒素により成長すると考えている。また、侵入経路として、皮膜に内在する空隙あるいはTiNの生成に伴う体積膨張(12%程度)により生じるクラックを挙げるとともに、この層の生成によりAlが余剰となり、金属相中のAlの活量が増すため、Al濃化域の成長は促進されると推定している。このことは、窒化物層の生成により耐酸化性が改善されることを意味している。し

かし、TiAlの酸化は酸素雰囲気中よりも大気中でより激しく進行する⁽²⁾⁽³⁷⁾、窒化物はAl原子を固定し、 Al_2O_3 の核生成や横方向への成長を妨げる⁽³⁴⁾など、濃化域の成長の障害となることを示唆する報告もあり、窒化物層が濃化域の成長あるいは耐酸化性に及ぼす影響に関しては明かではない。一方、Nb濃化相については、この相はその組成より β (B2)相⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾と思われ、他の相に比べて酸素の固溶度は小さいが原子の移動度は大きい⁽⁸⁾ことが知られている。また、 Al_2O_3 濃化域は288~360ksの潜伏期間を経て形成され、この潜伏期間に β 相も生成する⁽⁵⁾との報告を併せ考えると、 β 相の生成と濃化域の生成とは連動するものと思われ、この相はAl原子の移動度を高め、濃化域の成長を促進し、耐酸化性の向上に寄与するものと考えられる。

以上のNb添加の影響に関する考察は、 TiO_2 の成長抑制効果と Al_2O_3 濃化域の成長促進効果に要約される。前者の効果は、多孔質の $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の成長を抑える上で重要であり、後者は皮膜内に緻密で保護性の高い Al_2O_3 層を形成し、長時間の耐酸化性を維持する上で重要であると考えられる。酸化に及ぼす窒化物層の影響については不明であり、その存在の確認を含め今後の検討課題であるが、酸化時に皮膜と基質の界面に生成するNb濃化相は、耐酸化性の向上に寄与するものと考えられる。

4 結論

Nbを1~5 at%含有するTiAlの焼結材およびHIP材につき、 N_2 -20vol% O_2 雰囲気中、1220Kで酸化試験を行い、酸化増量および皮膜の剥離の状況をNb量との関連により調べるとともに、皮膜の構造、組成を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 焼結材の酸化特性は、Nb添加により、溶製材と同様に改善された。しかし、HIP材に比べ酸化増量は2倍程度となり、皮膜の剥離も酸化のより早い機会に生じた。
- (2) HIP材の耐酸化性は、Nb量の増加に伴い顕著に向上した。Nb量が3%以下のものでは皮膜の剥離が生じたが、4%と5%では剥離量は少なく、1800ksにわたり優れた耐酸化性を示した。
- (3) 皮膜の構造、層の厚みは焼結材とHIP材で異なるほか、Nb添加の有無により異なっていた。EPMAで調べた皮膜の構造は、5%Nbの焼結材では、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (連続的)/ $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (網目状)/TiN + $\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{Nb}$ 濃化相 + Al_2O_3 (針状) + $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_3\text{Al}$ であった。Nb無添加および5%NbのHIP材の皮膜も類似の配列をしていた。
- (4) 耐酸化機構に関する考察より、焼結材とHIP材の酸化特性が異なるのは、残留空隙の有無と両者の皮膜の構造の相違によるものと考えられ、またNb添加により耐酸化性が向上するのは、溶製材に関して報告されている説明と同様に、Nbによる TiO_2 の成長抑制効果と保

護性の高いAl₂O₃濃化域の成長促進効果によるものと考えられた。

文 献

- (1) J.B.MacAndrew and H.D.Kessler: *J. Met.*, 8(1956), 1348.
- (2) N.S.Choudhury, H.C.Graham and J.W.Hinze: *Proc. Symp.on Properties of High Temperature Alloys*, Ed. by Z.A.Foroulis and F.S.Pettit, Electrochem. Soc., (1976), p.668.
- (3) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, 54(1990), 948.
- (4) Y.Ikematsu, T.Hanamura, H.Morikawa, M.Tanino and M.Takamura: *Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds, JIMIS-6*, Ed. by O.Izumi, Japan Inst. Metals, (1991), p.191.
- (5) S.Becker, A.Rahmel, M.Schorr and M.Schutze: *Oxid. Met.*, 38(1992), 425.
- (6) K.Maki, M.Shioda, M.Sayashi, T.Shimizu and S.Isobe: *Mater. Sci. Eng. A*, 153(1992), 591.
- (7) G.Chen, Z.Sun and X.Zhou: *Mater. Sci. Eng. A*, 153(1992)597.
- (8) 吉原美智子, 今村尚近, 小林郁夫, 三浦憲司, 三島良直, 鈴木朝夫, 田中良平: 日本金属学会誌, 57(1993), 574.
- (9) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, 58(1994), 746.
- (10) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, 58(1994), 754.
- (11) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, 58(1994), 1036.
- (12) H.Mabuchi, T.Asai and Y.Nakayama: *Scripta Met.*, 23(1989), 685.
- (13) 小林郁夫, 吉原美智子, 田中良平: 日本金属学会誌, 53(1989), 251.
- (14) 武井 厚, 石田 章: 学振123委員会研究報告, 31(1990), 327.
- (15) S.Taniguchi, T.Shibata and K.Takeuchi: *Mater. Trans. JIM.*, 32(1991), 299.
- (16) 吉原美智子, 鈴木徹也, 田中良平: 鉄と鋼, 77(1991), 274.
- (17) S.Taniguchi, T.Shibata and S.Sakon: *Zairyo-to-Kankyo*, 41(1992), 453.
- (18) S.Taniguchi, T.Shibata, N.Asanuma, H.Lou, F.Wang and W.Wu: *Oxid. Met.*, 39(1993), 457.
- (19) T.Shimizu, T.Iikubo and S.Isobe: *Mater. Sci. Eng. A*, 153(1992), 602.
- (20) 谷口滋次, 柴田俊夫, 加藤直樹: 日本金属学会誌, 57(1993), 666.
- (21) 谷口滋次, 浅沼直行, 柴田俊夫, 王 福会, 楼 翰一, 吳 維: 日本金属学会誌, 57(1993), 781.
- (22) S.Taniguchi, T.Shibata and A.Murakami: *Oxid. Met.*, 41(1994), 103.
- (23) 渋江和久, 熊谷正樹, 金 睦淳: 日本金属学会誌, 56(1992), 1457.
- (24) 熊谷正樹, 渋江和久, 金 睦淳: 日本金属学会誌, 57(1993), 721.
- (25) 熊谷正樹, 渋江和久, 金 睦淳: 日本金属学会誌, 59(1995), 423.
- (26) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, 57(1993), 944.
- (27) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 41(1994), 518.
- (28) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 41(1994), 1437.
- (29) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 42(1994), 611.
- (30) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, 59(1995), 754.
- (31) 谷口滋次: 日本金属学会会報, 31(1992), 497.
- (32) N.F.Fedorov, I.F.Andreev, R.M.Kasparyan and T.P.Smorodina: *Phase Diagrams for Ceramists*, Ed. and Pub. by Am. Ceram. Soc., 4(1981), 117.
- (33) テ・ヤ・フォメンコ: 新版高融点化合物物性便覧, 日ソ通信社発行, (1994), 797.
- (34) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, 55(1991), 690.
- (35) R.S.Roth and L.W.Coughanour: *Phase Diagrams for Ceramists*, Ed. and Pub. by Am. Ceram. Soc., 1(1964), 143.
- (36) P.G.Wahlbeck and P.W.Gilles: *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(1966), 180.
- (37) R.A.Perkins, K.T.Chiang, G.H.Meier and R.Miller: *Oxidation on High-Temperature Intermetallics*, Ed. by T.Grobstein and J.Doychak, The Minerals, Metals and Materials Society, (1989), p.157.
- (38) 中村英幸, 山邊容子, 竹山雅夫, 菊池 實: 日本金属学会秋期講演概要, (1992), 276.
- (39) 竹山雅夫, 中村森彦, 菊池 實: 日本金属学会春期講演概要集, (1993), 343.

基底クリープ強度特性の評価手法確立のための基礎的研究

材料創製ステーション

木村一弘，宗木政一

評価ステーション

九島秀昭，阿部富士雄，田中秀雄

平成9年度

要 約

長時間のクリープ強度は基底クリープ強度特性に支配されるため、高温構造部材の設計手法を高度化するとともに安全性及び信頼性を向上させるためには、基底クリープ強度特性を的確に評価することが重要である。本研究では、基底クリープ強度の定量的評価法に関する基礎的知見を得ることを目的として、定応力クリープ試験機を開発し、クリープ変形挙動を詳細に解析することにより基底クリープ強度特性について検討を行った。その結果、開発した定応力クリープ試験機の応力保持精度は $\pm 0.4\%$ 以内であり、十分な精度で一定応力クリープ試験を行うことが可能となった。また、定応力クリープ試験によるクリープ変形挙動を定荷重クリープ試験での結果と比較検討した結果、定応力クリープ試験により、基底クリープ強度特性を的確かつ容易に解析し、定量評価できることが示された。

1 緒言

材料のクリープ強度はマイクロ組織形態に依存し、析出分散強化や加工硬化等の効果によりクリープ強度は向上する。しかし、高温ではマイクロ組織は不安定であり、回復によるマイクロ組織変化に伴いクリープ強度は徐々に低下する。マイクロ組織変化が十分に進行した長時間域では、マイクロ組織形態に依存した強化因子の効果は完全に消滅し、クリープ強度はマトリックスの強度に対応した基底クリープ強度になる¹⁾。そのため、発電プラントや化学プラント等で長時間使用される高温構造部材の安全性や健全性を高めるためには、基底クリープ強度特性を的確に評価することが重要である。

クリープ強度特性を評価する際には通常、クリープ破断時間と定常（あるいは最小）クリープ速度がパラメータとして用いられる。基底クリープ強度に関するこれまでの検討も主としてクリープ破断強度、すなわちクリープ破断時間に基づいたものである^{2)～5)}。しかし、クリープ破断強度のみでクリープ強度特性を的確に評価することは極めて困難であるため、クリープ変形挙動そのものを解析・評価するための検討が種々行われている^{2)～5)}。

一般に引張クリープ試験は荷重一定の条件で行うため、変形に伴う試験片断面積の減少により応力は徐々に増大する。そのため、クリープ試験中にクリープ速度が増加する要因として、材質劣化による強度低下とともに試験応力の増大も考えられる。基底クリープ強度が強度を支配する場合、クリープ強度は変化しないと考えられるため、クリープ変形中に生ずるクリープ速度の増加は試験応力の増大のみに依存すると推察される⁶⁾。この点を解明することによ

り、クリープ変形挙動に基づいて基底クリープ強度を定量的に評価することが可能になる。

本研究では、雰囲気中定応力クリープ試験機を開発し、得られた定応力クリープ試験結果を応力モードの異なる定荷重引張及び定荷重圧縮クリープ試験結果と比較することにより、クリープ変形挙動に及ぼす応力変化の影響を解明し、クリープ変形挙動の観点から基底クリープ強度特性について検討を行った。

2 定応力クリープ試験機の開発

既設の雰囲気中クリープ試験機を改造し、荷重自動制御機構を取り付けることにより、クリープ試験中の応力を一定に保持できる雰囲気中定応力クリープ試験機を開発した。クリープ試験中の応力を一定に保持するには、クリープ変形に伴う試験片断面積の変化を知ることが必要であり、試験片直径の変化から直接求める方法と試験片体積が一定であると仮定して試験片標点間の変位から求める方法の2通りがある。応力を高精度で一定に保持するためには、酸化等による試験片有効断面積の変化を極力低減することが必要であり、試験片雰囲気を制御できることが望ましいため、本研究では雰囲気中クリープ試験機を用いて改造を行った。そのため、空間の制限された雰囲気チャンバー内では、接触型の手法で試験片直径の変化を常時測定することは極めて困難である。また、温度測定のため試験片表面には熱電対が取り付けられており、熱電対の先端部分は耐火繊維で覆われているため、外部に露出した試験片表面部分は極めてわずかである。そのため、CCDカメラやレーザー等を用いて非接触で試験片直径を測定することも不可能である。以上のことから、本研究では試験片体積が一定であると仮

定して、試験片標点間の変位から計算により求めた試験片断面積に基づいて、一定応力を保持するように荷重を制御する機構を採用し、雰囲気中定応力クリープ試験機を開発した。本研究で開発した雰囲気中定応力クリープ試験機の試験機本体、荷重測定器及び変位測定器の主要仕様を表1に示す。一定応力を保持するために必要な測定データである荷重及び変位の測定精度はそれぞれ±1kg及び±3μmである。

823Kで1,000hの前時効を施した0.2C鋼について、823K、応力68.6MPaで一定応力クリープ試験を行い、試験中の応力偏差を測定した。得られた結果をクリープ曲線と併せて図1に示す。図1に示したデータは破断に至るまでには到達していないが、クリープひずみが0.23(真ひずみ)、クリープ試験時間が1,200hまでの長時間にわたり、応力の変動幅は+0.1~0.4%の範囲内である。クリープ試験方法に関するJIS規格⁷⁾では、クリープ試験機に要求される荷重精度は±0.5%であることを考慮すると、本試験機の定応力保持機構は十分な精度を有していることがわかる。したがって、試験片標点間でクリープ変形が均一に生じ、試験片断面積の減少が均一に生じている範囲内では、本クリープ試験機を用いて一定応力条件のクリープ試験を行うことが可能である。

表1 試験機本体、荷重及び変位測定器の主要仕様

クリープ試験機	最大荷重容量：1000kg 最高使用温度：800℃ 到達真空度：5x10 ⁻⁵ Torr以下
荷重測定器	最大荷重容量：1000kg 測定精度：±1kg
変位測定器	最大測定範囲：0～±20mm 測定精度：±3μm

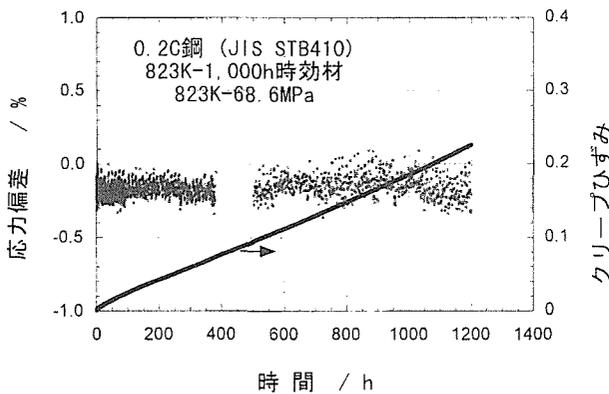


図1 823Kで1,000hの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaの定応力クリープ試験を行って求めたクリープ曲線とクリープ試験中の応力偏差

る。

3 クリープ変形挙動に及ぼす応力モードの影響

823Kで1,000hの前時効を施した0.2C鋼について、823K、応力68.6MPaの定応力引張クリープ試験を行って求めたクリープ曲線を図2に示す。また、同一の初期応力条件で定荷重引張及び圧縮クリープ試験を行って求めたクリープ曲線も併せて同図に示す。なお、定応力クリープについては試験継続中のデータであり、定荷重圧縮クリープについては試験を中断するまでのデータである。定荷重引張クリープ試験では明確な定常クリープ域は認められず、最小クリープ速度を示した後、加速クリープに移行しており、破断時間は779hである。また、定荷重圧縮クリープ試験でも明確な定常クリープ域は認められず、試験時間の経過に伴いクリープ速度は単調に減少する。一方、定応力引張クリープでは100h程度までの遷移クリープを示した後、長い定常クリープ域を示し、定荷重引張クリープ試験の破断時間(779h)の2倍以上に相当する約1600hでもいまだ破断せず、明確な加速クリープも認められない。

823Kで1,000hの前時効を施した0.2C鋼について、823K、応力68.6MPaの定応力及び定荷重クリープ試験を行って求めたクリープ速度-時間曲線を図3に示す。約100h以下の短時間域ではいずれの試験でも同様の遷移クリープを示しており、クリープ速度に及ぼす応力モードの影響はほとんど認められない。しかし、100hを超えると応力モードの違いによる差が顕著に認められるようになる。すなわち、定荷重引張クリープでは約300hを超えるとクリープ速度は急速に増大して破断(破断時間：779h)にいたり、定荷重圧縮クリープでは試験時間の増加に伴いクリープ速度は単調に減少する。一方、定応力引張クリープでは200~1,000hの広い範囲においてクリープ速度がほぼ一定の定常クリープ域が認められる。1,000hを超えるとクリープ速度は増

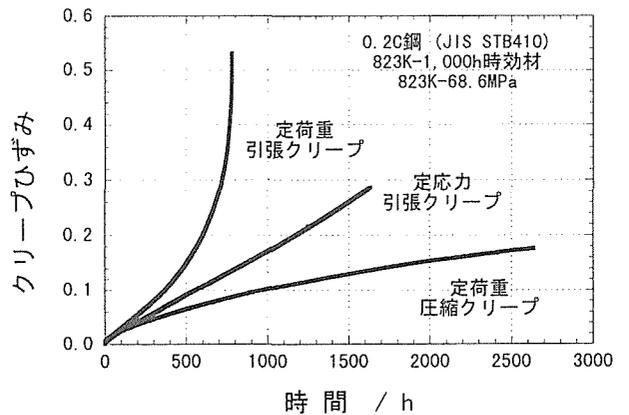


図2 823Kで1,000hの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaで定応力引張クリープ、定荷重引張及び定荷重圧縮クリープ試験を行って求めたクリープ曲線

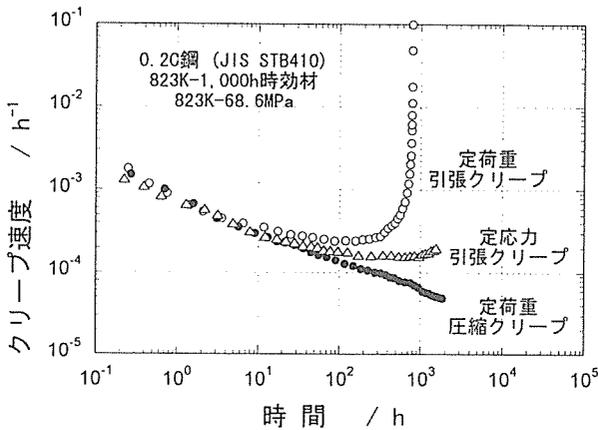


図3 823Kで1,000hの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaで定応力引張クリープ、定荷重引張及び定荷重圧縮クリープ試験を行って求めたクリープ速度-時間曲線

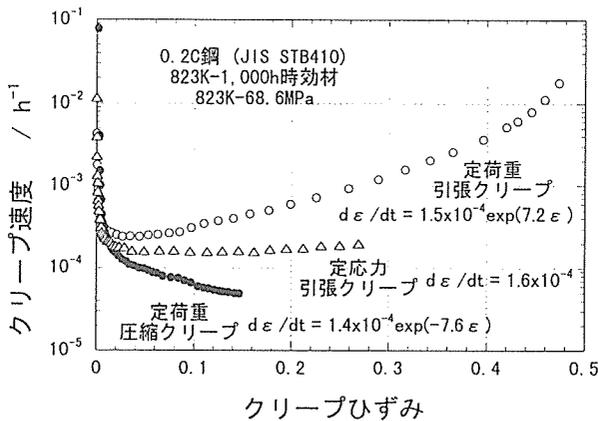


図4 823Kで1,000hの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaで定応力引張クリープ、定荷重引張及び定荷重圧縮クリープ試験を行って求めたクリープ速度-ひずみ曲線

大する傾向を示すが、その程度はごくわずかであり、定荷重引張クリープの加速の程度に比べて極めて小さい。

図3の結果をクリープひずみ(真ひずみ)に対して整理して図4に示す。約0.03以下のクリープひずみが小さい範囲では、いずれの試験でもクリープ速度はひずみの増加に伴い単調に減少しており、遷移クリープ域である。クリープひずみが約0.03を超えた領域では、いずれの応力モードでもクリープ速度の対数とクリープひずみとの間には直線関係が認められるが、その関係は応力モードの違いにより大きく異なる。すなわち、クリープひずみの増加に伴い定荷重引張クリープではクリープ速度は増大し、定荷重圧縮クリープではクリープ速度は減少する。一方、定応力

引張クリープではクリープひずみが増加してもクリープ速度は変化せず、クリープ速度は $1.6 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ のほぼ一定値を示す。定荷重クリープ試験の場合、クリープひずみの増加に伴い試験片断面積が変化するため、応力が変化する。定荷重引張クリープの場合はクリープひずみの増加に伴い応力が増大し、定荷重圧縮クリープの場合は逆に減少する。定荷重クリープ試験で認められる直線領域を回帰分析した結果、クリープひずみが零でのクリープ速度は引張の場合は $1.5 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ 、圧縮の場合は $1.4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ であり、いずれも定応力クリープ試験で認められる一定値と同程度である。また、クリープ速度のクリープひずみ依存性を示す係数は引張の場合は7.2、圧縮の場合は-7.6である。この値はクリープひずみの増加に伴うクリープ速度の変化が、クリープひずみの増加に伴う応力変化のみに依存すると仮定した場合、クリープ速度の応力依存性、すなわちクリープ速度の応力指数に相当する値である。本研究のクリープ試験条件である823K、68.6MPaを含む応力範囲における本供試鋼の応力指数は約6である⁹⁾。したがって、定荷重クリープ試験におけるクリープ速度のクリープひずみ依存性は、ひずみの増大に伴う応力変化のみでは説明できることがわかる。

以上のように、定応力クリープ試験ではクリープひずみの増加に依存せずクリープ速度はほぼ一定であり、定荷重クリープ試験におけるクリープ速度のクリープひずみ依存性が応力の増加あるいは減少のみでは説明できることから、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間に直線関係が認められる領域では、クリープ強度は一定であると推察される。

4 基底クリープ強度特性

0.2C鋼の823K-68.6MPaにおけるクリープ速度-時間曲線に及ぼす前時効の影響を図5に示す。未時効材はクリ

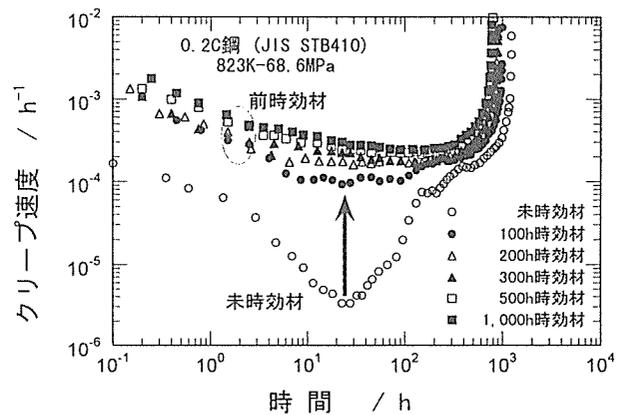


図5 未時効材及び823Kで最長1,000hまでの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaで定荷重引張クリープ試験を行って求めたクリープ速度-時間曲線

ープ速度が増加・減少を繰り返す複雑なクリープ変形挙動を示すが、前時効材のクリープ変形挙動は未時効材と比較して、以下の点で大きく異なる。

- 1) クリープ試験開始直後の100h以内の短時間域で未時効材のクリープ速度は急激に減少し、 $3 \times 10^{-6} \text{h}^{-1}$ 程度の最小クリープ速度を示すが、前時効材のクリープ速度は急激な減少を示さず、未時効材に比べて2桁近く大きな最小クリープ速度を示す。
- 2) 100h時効材ではクリープ速度-時間曲線に若干の屈曲が認められるが、200h以上の前時効を行った試料では曲線の屈曲はまったく認められない。
- 3) 200h以上の前時効を行った試料は、時効時間の長短によらずほぼ同じクリープ変形挙動を示す。

なお、約500h以上の長時間側で観察される未時効材のクリープ速度の加速の挙動が、時効材の加速の様子と良く似ている点も注目すべき特徴である。

図5の結果をクリープひずみ（真ひずみ）に対して整理して図6に示す。約0.03以下の小さなクリープひずみ範囲ではクリープひずみ速度に大きなばらつきが認められるが、クリープひずみが約0.03から約0.3までの広い範囲にわたって、前時効の有無及び時効時間の長短によらず、クリープ速度の対数とクリープひずみとの間には大変良い直線関係が認められる。したがって、クリープ速度-時間曲線(図5)で認められた未時効材と時効材のクリープ変形挙動の大きな違いは、クリープひずみが極めて小さな範囲内での現象である。クリープひずみの増加に伴いクリープ速度の対数が直線的に増大する領域では、前時効の有無及び時効時間の長短を問わずクリープ速度はクリープひずみのみによって一義的に決定されるが、前述したようにこの領域ではクリープ強度は一定であり、応力増加のみによってクリープ速度が増大していると考えられる。したがって、この領域では前時効の有無及び時効時間の長短を問わず、い

れの試料も同じ一定のクリープ強度を有しており、それが本鋼の基底クリープ強度である。前時効材に比べて未時効材のクリープ速度が短時間域で小さな値を示すのは、マイクロ組織形態に対応した強化因子の効果が有効に働いているためであり、マイクロ組織変化による強度低下が生ずるため、低ひずみ範囲で急激なクリープ速度の加速が生じていると考えられる。

以上の結果から、前時効の有無及び時効時間の長短を問わずクリープひずみの増加に伴いクリープ速度の対数が直線的に増大する領域のクリープ変形挙動は、基底クリープ強度に支配されていると結論される。また、基底クリープ強度に支配されたクリープ変形は、定応力クリープ試験ではクリープ速度が一定となる定常クリープ域に相当する。したがって、定応力クリープ試験を行うことにより、クリープ速度を用いて基底クリープ強度特性を定量的に評価できることが明らかとなった。

5 まとめ

雰囲気中定応力クリープ試験機を開発し、定応力クリープ試験結果を応力モードの異なる定荷重引張及び定荷重圧縮クリープ試験結果と比較することによりクリープ変形挙動に及ぼす応力変化の影響を解明し、クリープ変形挙動の観点から基底クリープ強度特性について検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 本研究で開発した雰囲気中定応力クリープ試験機の応力保持精度は $\pm 0.4\%$ 以内であり、十分な精度で一定応力クリープ試験を行うことが可能となった。
- (2) クリープ速度の対数とクリープひずみとの間に直線関係が認められる領域では、定応力クリープ試験ではクリープひずみの増加に依存せずクリープ速度はほぼ一定であり、定荷重クリープ試験におけるクリープ速度のクリープひずみ依存性は応力の増加あるいは減少のみでほぼ説明でき、クリープ強度は一定であると推察された。
- (3) 以上の結果から、定応力クリープ試験を行うことにより、クリープ速度を用いて定量的に基底クリープ強度特性を評価できることを提示した。

参考文献

- 1) 木村一弘：まてりあ, 35(1996), 535.
- 2) R.W.Evans and B.Wilshire：Creep of Metals and Alloys, Institute of Metals, London, 1985, 197.
- 3) 丸山公一, 及川 洪：鉄と鋼, 73(1987), 26.
- 4) M.Prager：ASME PVP, 288(1994), 401.
- 5) B.F.Dyson：Proc.7th JIM Inter.Symp.on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials (JIMIS-7), Editors Y.Hosoi, H.Yoshinaga, H.Oikawa and K.Maruyama, The

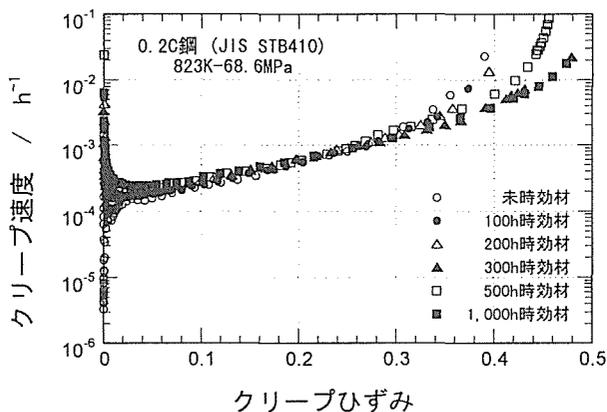


図6 未時効材及び823Kで最長1,000hまでの前時効を行った炭素鋼について、823K-68.6MPaで定荷重引張クリープ試験を行って求めたクリープ速度-ひずみ曲線

Institute of Metals, Nagoya, (1993), 657.

6) 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一: 鉄と鋼, 82(1996), 713.

7) JIS Z 2271-1978, 1993 金属材料の引張クリープ試験方法

研究発表

(口頭)

1) 圧縮クリープ試験による炭素鋼の基底クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会, H9.9.

微細複相組織による広範囲特性の発現

科学技術振興調整費総合研究

材料創製ステーション

長井 寿, 梅澤 修

平成8年度～平成9年度

要 約

微視組織制御によって構造用金属材料のリサイクル性を向上させる材料設計手法を検討した。スクラップリサイクルの現状調査の結果、単純組成で微視組織制御による性質付与がリサイクル性に有効であることが結論づけられた。構造用金属材料には、時には相反する性質の両立が求められる。組織の微細化によって、引張強さ、疲労強度などの向上、遷移温度の低下などが期待できるが、延性や靱性値なども合わせて総合性能をバランス良く改善するためには、複相組織化を組織制御におけるもう一つのキーポイントと考えた。

そこで単純な化学組成を持ち、共晶系のアルミ-シリコン casting 合金を実験材料に選び、ここで得られた微細複相組織化コンセプトの正当性の実証を試みた。すなわち、微細複相組織を実現することによって、この合金の欠陥である可塑性の乏しさを克服し、強度-延性バランスの飛躍的改善を図った。

アルミニウム-シリコン系合金の各種 casting 材において、加工熱処理によって微細複相組織を実現した。その結果、冷間加工性の飛躍的改善と共に、高強度化・高延性化を同時に達成できた。得られた性質は、従来の高強度アルミニウム合金を一部凌駕し、広範囲用途で使用できる可能性を示している。

1 緒言

大量生産、大量使用される金属材料において、材料リサイクルが占める割合は現状でも大きく、鉄鋼を例に取れば、その年間生産量の約35%がスクラップ鉄を原料とした二次素材である。また、スクラップは、しかも老廃屑と呼ばれる市中屑の発生量は、年々増加することが予測されている。これは戦後の高度成長期に素材の生産規模が拡大し、各種製品化されたものが次々と使用寿命を終えてくることに対応している。

図1のように、ある素材の生産量の経年変化パターンが、20年程度で成熟期を迎え、その後一定量を保つと仮定する。発生するスクラップ量は、平均使用寿命に応じた比率で、ストック量（使用状態にある全蓄積量）に比例する。図1に、この仮定におけるスクラップ発生量の経年変化を示しているが、これは実際の統計結果パターンをよく再現している。この図が示す重要点は、「製造量と同量のスクラップが発生する時期が必ず到来する」ことである。すなわち、長期的展望に立てば、すべての材料がリサイクルを前提として、設計され、製造されることなくして、大量使用材料の理想的な循環系を作ることができないことを教えている。

再利用困難なものの生産継続・拡大は、ゴミ化する量を増やすだけでなく、地下資源の膨大な無駄使いにも繋がる。現状では、老廃屑中においては他金属の混入がスクラップの品質低下の主たる原因となっている。さらに近年、高性能化された各種金属材料の比率が高まってきており、高性能化のために意図的に使用され、添加された合金元素の増

加が、スクラップの品位制御における阻害要因になると懸念されている。

金属材料の各種性質は微視組織制御によって変化させることができる。このことを積極的に利用すれば、複雑な化学組成、合金組成による高性能化の方法を採らない方策が展望できる可能性がある。すなわち、リサイクル阻害要因の極めて少ない単純組成で、微視組織制御によって広範囲の性質の実現を目指す新しい視点の材料設計概念の確立が

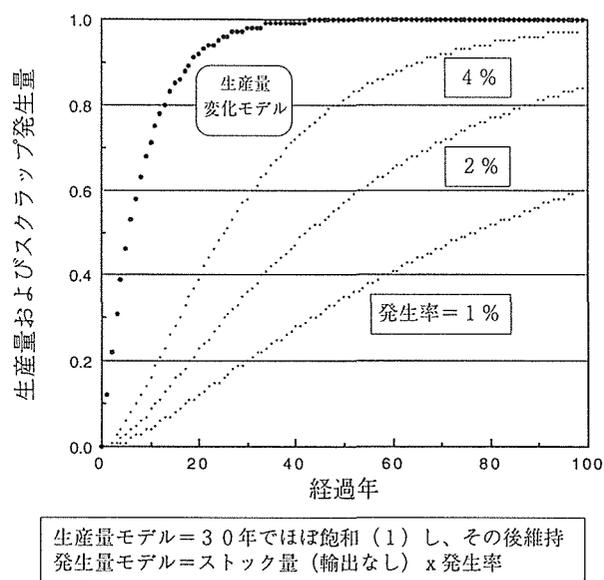


図1 作った分だけ廃棄される

求められる。

ところで金属材料の高性能化は、ある特性だけの向上が単純に求められることはなく、高強度でかつその特性が十分に発揮されることが期待されている（複数機能の同時実現）。複数機能の同時実現は、その実例が複合材料にあるように、性質の異なった材料を組み合わせることにより達成が可能な場合がある。しかし、このような複合材料は解体困難・再生困難材料の典型とみなされており、必ずしも目的に合わない。ところで、金属材料においては、特徴の異なった相の組合わの微視組織を作り込むことが可能である。また、その組み合わせ、割合、寸法などの様々な因子の制御を考えると、無限の可能性を持っている。リサイクルを前提とした材料設計のために、この性質を最大限活かすことは今までにない観点である。著者らはこれをリサイクラーブル複合（図2）と呼んで、ここでの材料設計概念の基礎とした。

次に、アルミニウム実用合金において、このコンセプトを実証することを試みる。アルミニウム(Al)のマテリアルフローにおいては、スクラップを原料とする合金のほとんどが鋳造合金であり、可塑性に乏しく、アルミサッシ等の展伸材用途への適用が限られている問題がある。これらの鋳造合金を可塑化することができれば、Alのマテリアルフローをリサイクル前提の体系に転換できる可能性がある。

実用鋳造合金の中で最も代表的なものはAl-Si（シリコン）系合金である。この合金は、組成が単純であり、相互の固溶量が小さく、融点も大きく違うので、両者を分離することは比較的容易と考えられる。すなわち、共晶系状態図を持ち、広範囲で2相組織（Si晶が分散したAl組織）を持つ。Si晶は極めて脆く、粗大なSi晶の破壊が乏しい可塑性の原因となっている。

そこで、Si晶を微細化して破壊しにくくできれば、本来可塑性に優れたAl組織の性質を引き出し、合金全体を可塑化

できると考えられる。さらに、微細化したSi晶を均一に分散できれば、分散強化などによって強度を高めることができる可能性もある。

ここでは、Si晶が極めて脆く、Al組織が極めて延性的であることを利用し、Si晶を加工によって微細に破碎し、Al組織中に分散させる全く新しい発想に基づく加工熱処理プロセスを試し、微細複相組織を実現して広範囲特性の発現に結びつけることを目的とした。さらに、スクラップにおける主要不純物である鉄（Fe）の影響についても検討した。

2 方法

2.1 鉄鋼のスクラップリサイクル調査、合金設計の基本検討

鉄鋼を初めとした金属のマテリアルフローを調査し、基本的なリサイクル阻害要因を抽出する。それに基づいて検討すべき基本化学組成、微視組織設計などの合金設計の基本的指針の検討を行う。

2.2 既存データ解析

二相が実現できる金属は鉄鋼の他にも、チタン合金、アルミ合金などの基盤金属材料で例示できる。したがって、鉄鋼に及ばず、チタン合金などの既存データの解析に基づき、限界特性を左右する微視組織因子の抽出を行う。さらに、これらに基づき強度、限界特性のバランスの微視組織制御による設計を行う。

2.3 単純組成二相合金の組織微細化

単純組成二相合金の組織微細化を検討する。合金元素の助けに依らず、加工や熱処理によって組織微細化ができ、しかも、なるべく単純なプロセスであることが求められる。

選択のより詳しい理由は後述するが、供試材は、6種のAl-Si-(Fe)系鋳造合金、すなわち、Al-7Si, Al-7Si-1Fe, Al-12Si, Al-11Si-2Fe, Al-14Si-2Fe, Al-20Si（以上mass%）である。これらは、表1に示すように種々の脆性第二相を含有している。すなわち、針状（約5×50μm）の共晶Si、粗大針状（50~100μm長さ）の金属間化合物（Al₃SiFe）あるいはファセット形状を呈する数10μm径の初晶Siがある。引張強さは約65~125MPaで、破断伸びは約0.3~7%であり、延性および冷間加工性に乏しい。

各合金の鋳造材（φ30mmロッド、AC材）について、液体窒素中冷却後、スエーシングによる多パス冷間加工を施

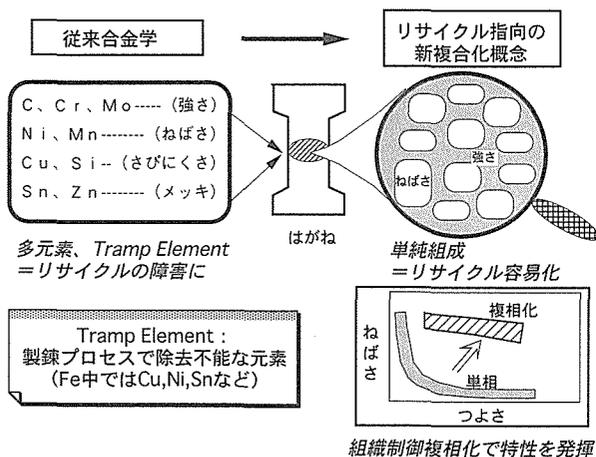


表1 アルミニウム—シリコン系供試材と鋳造材の引張特性

合金 (mass%)	脆性第2相	引張強度 (MPa)	破断伸び (%)
Al-7Si	共晶 Si	106	3.4
Al-7Si-1Fe	Al ₃ SiFe、共晶 Si	106	2.0
Al-12Si	初晶 Si、共晶 Si	127	7.3
Al-11Si-2Fe	Al ₃ SiFe、初晶 Si、共晶 Si	71	0.3
Al-14Si-2Fe	Al ₃ SiFe、初晶 Si、共晶 Si	65	0.5
Al-20Si	初晶 Si、共晶 Si	104	1.3

した。試料が割れない程度の弱加工（断面減少率で20%以下）と、中間熱処理（793K-3.6ks, 水冷）を組み合わせた。この冷間加工-熱処理のプロセスを数回繰返した。繰返し加工の累積減面率が約80%の材料を加工熱処理材（TMT材）とした。

このTMT材に、スエーピングを用いて多パス冷間鍛造加工を行い、冷間加工性の評価および冷間加工材の引張強さと破断伸びについて検討した。

3 研究成果および考察

3. 1 鉄鋼のマテリアルフローとリサイクル阻害要因の調査

図3には日本における鉄鋼の生産量、スクラップ発生量、予測量が示されている^[1-3]。日本の粗鋼生産高はここ20年以上1億トンラインを前後している。用途は大きく分けて普通鋼、特殊鋼に分類される。特殊鋼には高強度鋼、ステンレス鋼などがあり、機械、プラントなどに使用される。両者の割合はそれぞれ85%、15%で、普通鋼の比率が圧倒的に大きい。普通鋼需要分野も広範だが、鉄鋼製品全体のシェア10%を越えるものは、直接需要統計上では、建築（17.5%）、自動車（11.6%）である。実需用としては、建築土木分野（内需）の比重が極めて高い。

スクラップについては、工場等からでる自家発生屑はほぼ100%再利用されている。さらに、市中屑のうちで老廃屑と呼ばれる建築土木、自動車、家庭製品、飲料缶などがあり、スクラップ資源は全体として粗鋼の原料として約35%占めるようになってきている。今後のスクラップ発生量の推定結果では、加工屑は技術進歩、生産の海外移転に伴いむしろ減少するのに対して、老廃屑は鉄鋼蓄積量の増大に比例して増え続ける。現在の生産・消費規模が維持されるとして、今から20年後には1500万トン増え、スクラップ発生量は粗鋼生産量の60%弱となると予測されている。さらに長期的視点で見れば、内需の圧倒的主流であり、使用年数の長い、建設用構造材料について抜本的な研究開発を行うこ

とが、21世紀以降の鉄鋼マテリアルフローの健全性を保証する上で極めて重要な課題である。

ところで、日本では鉄鋼石とコークスを主な原料とした高炉-転炉-連铸の一貫プロセスで作られるいわゆる転炉鋼が主流を占め、粗鋼の約65%を生産している。一方、電炉におけるスクラップ配合率はここ20年ほとんど変わらず約95%であるが、転炉では当初20%前後あったものが現在では5%程度となっている。したがって、老廃屑はほとんど電炉原料になっている。すなわち、廃車からの鉄鋼スクラップは電炉で溶かされ、ほとんどが建築用棒鋼などに形を変えている。再生品は質の低下を招くが、もともと自動車鋼板などには不純物を極力低減した極めて高品質の転炉鋼が使用され、現状では再生鋼が踏み込む余地はない。

今後の老廃屑増加は現在の鉄鋼のマテリアルフローそのものを変える要素を持っている。分別、分離のプロセスがスクラップ回収において重要な理由は、他の素材や不純物の混入を避けることにある。しかし、スクラップ中の鉄鋼素材を100%にしても、低品位化が避けられない技術的問題もある。

一つは化学成分の他品種化である。合金成分である金属元素はSi, Mn, Cr, Mo, Ni, Al, Cu, V, Ti, Zrなど、およびその組み合わせも多岐にわたる。Zn, Snなどのメッキもある。

もう一つは、鉄鋼の精製プロセスそのものの性質によるものである。鉄鋼の精製においては、鉄よりも酸化されにくい元素はほとんど溶鋼中に残存する。そのため、鉄鋼中の元素は、

- ア) ほとんど溶鋼中に残存する元素：Cu, Ni, Sn, Mo, Co, W, As
- イ) 100%は取り除けないもの：Cr, Mn, P, S
- ウ) 沸点、蒸気圧等の関係でなくなるもの：Zn, Cd, Pb (, Sb)
- エ) ほとんど溶鋼中から除去されるもの：Si, Al, V, Zr, V, Bなどに分類される。

合金添加鋼が何回もスクラップ再生され、また分別過程で除去されず混入してくる場合には、Cu, Sn, Ni, Moなどは徐々にその濃度を高めていく恐れがある。これらの元素はもともと鉄鋼の性質を高めるために合金化されているが、いずれも熱間加工性を損なうなどの悪影響もあり、含有量を制御する必要がある^[4]。

以上のような制約条件を考慮し、なおかつ現在も普通鋼の主流を占めている合金組成を検討したところ、以上の検討からは、例えば大量に使用する用途の鉄鋼においては、基本組成としてFe-C-Si-Mn系を選択すべきであると結論づけられる。これは内需の大半を占める軟鋼の基本組成であり、その意味では適切な選択が歴史的な取捨選択の中でなされてきていると判断される。しかし、その実用強

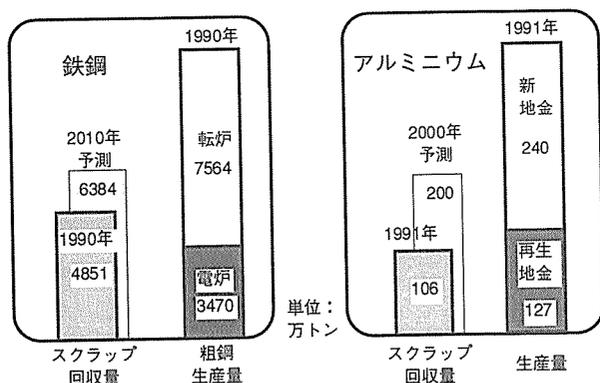


図3 日本における鉄鋼、アルミニウムの生産量、スクラップの発生量、予測量の比較

度レベルは従来からの加工熱処理技術の進展によっても、600MPa程度に上限がある。これは、延性、継ぎ手特性(強度、疲労)などの性能上の阻害要因があるだけでなく、Nb, Ti, Vなどの添加元素を使用せざるを得ない製造上の限界要因もあり、単純組成系でより高強度化、高延性化、高疲労強度化を図り、広範囲使用を可能にするためには、抜本的な対応策が求められる。

3. 2 Fe-C-Si-Mn系鋼の機械的特性に及ぼすCuの影響の検討

Cuは、熱間加工性を損なう残存元素として忌避されているが、一方、鉄鋼の有力な強化元素としても知られている。また、自動車等において自動化電装技術において使用量が増加している元素であり、鉄スクラップへの混入が大いに懸念されている。そこで、鉄スクラップが最も多く使用される建設分野を想定し、その分野で最高性能レベルにある一般溶接構造用鋼SM490C相当の鋼について、Cu混入の場合の機械的特性に及ぼす影響を評価した。

すなわち、SM490C相当組成において、Cuの含有量を0, 0.5, 1.0, 1.5%と変化させた実験鋼種を、NKKの協力により、熱間脆性を慎重に避けて製造した。これらの実験鋼種の引張特性、高サイクル疲労特性を室温において評価した。その結果、Cuのこのレベルまでの含有量増加は、延性の大きな低下を伴わず、引張強さを有効に増加させる、極めて特徴的で優れた効果を有することが分かった。また、Cuの含有は、強度上昇に伴って、極めて有効に疲労限を向上させていることも判明した(図4, 5)。熱間加工に起因する阻害因子を除けば、このように、機械的特性に対するCu自体の効果がむしろ良好であることは興味深い。

現状では老廃スクラップ中のCu濃度は上昇中であり、今直ちにCu使用を全面的に止めたとしても、その効果は10年以上経過しないと現れないと推定される。何故なら、Cu含

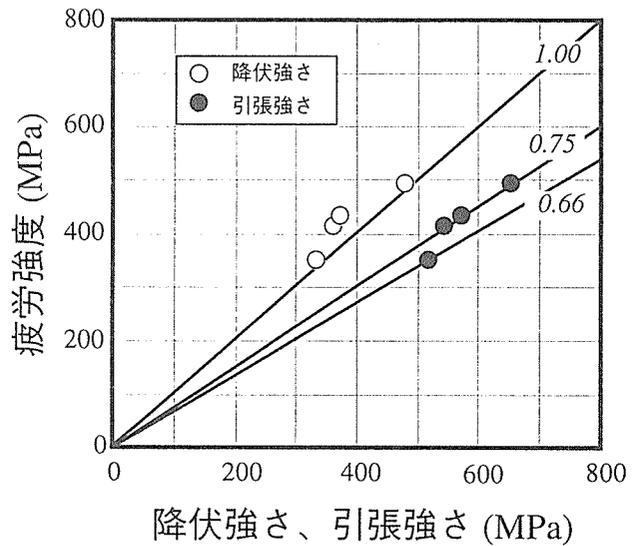


図5 Fe-C-Si-Mn-Cuにおける引張強さと降伏強さ、疲労強度の関係

有量の最も多い車種のスクラップ化が今後漸く本格化すると考えられるからである。したがって、Cu混入スクラップを原料にせざるを得ない現状では、Cuの除去技術が発達していないため、Cuの悪影響を無害化する製造技術改善が急務であり、本項目の成果はその有用性を裏付けている。

当面の現実対応課題としてCuによる悪影響無害化を成し遂げなくてはならないが、長期的には脱Cu化につなげるべきである。また、機械的特性に対するCu添加効果が顕著な限り、長期的な脱Cu化研究においては、微視組織制御による効果がそれを上回り、なおかつ安価に付与されることが求められることになる。単純組成系の微視組織制御でリサイクラブル鉄鋼材料を開発する際の具体的な目標はさらに高度なものが要求されることになる。

3. 3 疲労限に及ぼす微視組織因子の検討

高性能な特性範囲を含む、広範囲性能を微視組織制御で供給する具体的方策を模索し、展望する必要がある。

微視組織制御によって機械的特性を制御できることはよく知られており、特に結晶粒微細化が、強度の上昇、遷移温度の低下などに極めて有効なことは、既に自明である。そこで、本項目では、不明確な点が残っている、結晶粒微細化などの微視組織因子と疲労限との関係をまず文献調査によって整理し、未解明な部分について、若干の実験的検討を加えた。

3. 3. 1 各種強化機構との関係に関する従来の研究

一般の鉄鋼の各種強化機構と疲労限との関係について、阿部ら^[5]は、低・中炭素鋼平滑材回転曲げ疲労強度を強化機構別の強化分と関係を次のように求めた。

$$\sigma_{wo}(\text{kgf/mm}^2) = 8.4 + 0.92\Delta\sigma(\text{固溶強化}) + 0.70\Delta\sigma(\text{析出強化}) + 0.53\Delta\sigma(\text{パーライト強化}) + 0.43\Delta\sigma(\text{細粒強}$$

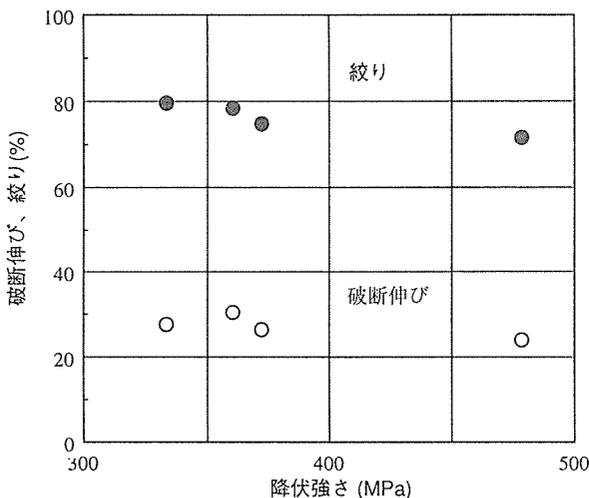


図4 Fe-C-Si-Mn-Cuにおける引張強さと延性の関係

化) + 0.23 $\Delta\sigma$ (転位強化)

ここで $\Delta\sigma$ () はそれぞれの強化機構による降伏強さへの寄与分である。

栗田ら^[6]は、フェライト-パーライト鋼熱延鋼板 (400-600MPa級) で同様の検討を行い、各強化機構による引張強さ上昇分 $\Delta\sigma_B$ () による疲労限の増加 $\Delta\sigma_{wo}$ への寄与率を求めた。その結果は、

固溶強化：0.91, 析出強化：0.97, パーライト強化：0.21, 細粒強化：0.59, 転位強化：0.32

となっており、ほぼ一致した内容となっている。その結果、フェライト-パーライト鋼においては疲労き裂起点となるフェライト相を析出、固溶強化し、変形抵抗を高め、き裂発生をしにくくすることが求められるとしている。

転位強化は共通して寄与度が小さい。これは、高密度の転位が繰返し変形で再配列し変形抵抗が低下していくものと考えられている。

細粒化強化の寄与が意外と小さいというのも共通した分析結果である。しかし、疲労限とフェライト粒径の間にはホールペッチ型の経験式が求められている。この点については、横幕ら^[7]の、完全フェライト組織でフェライト硬さを同レベルにして細粒化した場合、細粒化による強化分がほぼ疲労限上昇に効いている報告がある。前者二者ではこの点の分析が不十分であるので、細粒化も大きな寄与を期待できる強化機構であると推定される。

3. 3. 2 細粒化による疲労強度寄与分の測定

しかし細粒化による強化の疲労強度への寄与が、従来の統計手法によって正確に求められているかどうかは不確かな点がある。すなわち、処理データにおいて細粒化による強度変動範囲が小さい場合は、寄与率の評価は正確さを欠く恐れがある。

試験温度を変化させると、金属組織因子を変化させることなしに強度レベルを変化させることができる。特に室温より低温域では有効に強度レベルを変化させることができる上に、酸化や拡散などの影響を受けず試験ができる利点がある。

そこで、低温でも変態しないオーステナイト系ステンレス鋼を用い、熱処理によって、同じ形態の結晶粒組織を有し、結晶粒径を二水準にした試験片を用意した。これらの疲労強度を室温、77K、4 Kの三温度を測定し、それぞれの温度で細粒化による疲労強度上昇分を評価した。同時に、20%冷間圧延材についても同様に検討している (図6)。

その結果、結晶粒径の微細化は、基本的には強度上昇分に匹敵する疲労強度の上昇をもたらすことを明らかにできた。冷間加工強化 (すなわち、転位強化) も77Kでは同様に結果が得られているが、4 Kでは強度上昇が疲労強度上昇にほとんど寄与せず、転位強化が必ずしも有効でないという従来の整理の妥当性が、本検討によっても再確認された。

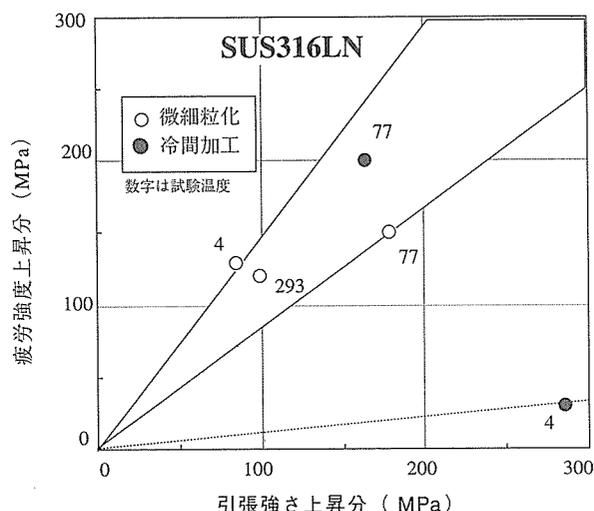


図6 オーステナイト系ステンレス鋼における細粒化、冷間圧延による強度上昇と疲労強度上昇の比較

3. 3. 3 細粒化もしくは微細化は微視組織起因微視き裂の単位の微細化と関連

疲労現象は変形と破壊が絡み合った現象である。破壊では特にき裂の大きさが重要な要素となるが、一般に強化機構と言われている中でき裂の大きさと密接な関係があるのは細粒化もしくは微細化である。したがって、き裂の単位の組織制御がより重要かも知れない。つまり、強化に寄与する微細化であっても、疲労強度の上昇への寄与の仕方が異なる可能性がある。例えば、等軸粒組織と板状粒組織では微細化すべき組織単位が異なると考えられる。一般には、結晶方位の揃った領域の大きさを微細化し、分散させるべきであると考えられる。

特に複数の相からなる組織では、歪み分配に関係する因子は、構成相比、形状と分布状態、組織の大きさ、強度比など複雑であるが、微視き裂が発生する組織への変形集中の分散化、微視き裂の成長を抑制する構造設計などの可能性があると考えられる。

Ti-6Al-4V合金 ($\alpha + \beta$ 組織) の著者らの従来データ^[8]に基づいて、疲労強度を分析した結果、疲労強度は材料強度だけでなく、二相組織の形態に大きく依存するという分析結果が得られた (図7)。すなわち、隣接するき裂発生相の方位、特に結晶方位のランダムさが重要と考えられる。

3. 3. 4 強度-疲労強度バランス改善のための組織制御

以上の検討により、強度、疲労強度の優れたバランスを得るための微視組織制御方針は、

- ・固溶強化、適当な析出強化によるき裂発生相の強化
- ・組織の微細化、しかも、同結晶方位単位の微細化と結論される。

さらにリサイクル性を考慮すると複雑な合金組成系は好

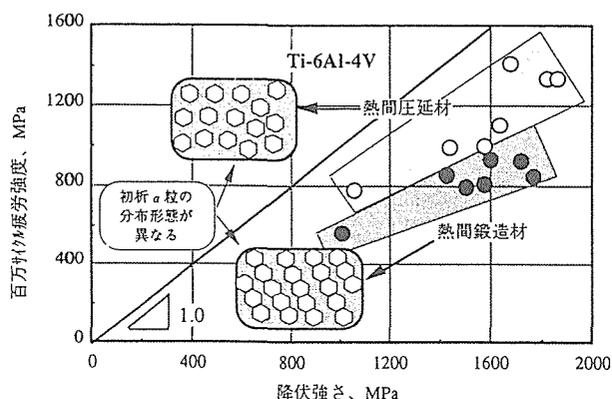


図7 試験温度を変化させた場合の初析 α の分布形態が異なる
同じ組成の二相チタン合金の疲労強度と強度の関係

ましくないので、前者の固溶強化、析出強化の利用は余り期待できない。したがって、後者の組織微細化を徹底的に追及する必要があることと結論づけられる。

3. 3. 5 微細複相組織による広範囲特性発現への期待

以上の検討のように、組織の微細化の効果は、従来から明確だった、強度向上、遷移温度低下に加えて、疲労強度の改善にも基本的に有効であることが明確にされた。

しかし、延性について見れば、強度上昇に伴い延性が急激に低下することが一般的な現象である。しかも、延性の中でも、「一様伸び」を高強度レベルで保つことは極めて困難とされている。一様伸びは、変形応力と歪み硬化率とのバランスで決定されることが理論的に自明であるが、従来の組織制御において、変形応力の設計、すなわち、「強度論」はあっても、歪み硬化率の設計という観点のアプローチはほとんど見られない。

複相組織の可能性を疲労強度の点から見たが、複相組織が持ち得る複雑な歪み分配を、構成相比、形状と分布状態、組織の大きさ、強度比などで制御し、歪み硬化率を設計できる可能性がある。

したがって、今後、微細複相組織を自由に制御できるようにし、その中から、単純組成系合金の総合的特性を広範囲に変化、設計する材料設計手法を開発・確立していく視点を検討していくこととした(図2)。

3. 4 単純組成二相合金の微細複相組織化の試み

3. 4. 1 Al-Si共晶系合金の選択

単純組成二相合金の微細複相組織化を検討するために、まず比較的ハンドリングが容易で、スクラップリサイクル上で問題となっている実用合金を対象とすることにした。

Al-Si共晶系合金は、軽量で優れた耐熱性、摩耗性を活かして自動車部品などに、 casting alloyとして使用されている。この合金はクラーク数の高いAlとSiのみで基本的に構成されている単純組成二相合金(Alリッチ母相+初晶Si)である。しかし、工業的には casting 組織の微細化のために、第

3元素が微量添加されている。有効な微量添加元素には複数あるが、製造者によって添加する元素の種類が異なっているのが現状である。しかし、それらの効果は他の元素と共存する際に失われることがある。したがって、異なった製造者によるAl-Si合金は回収して再溶解すると価値が失われることが問題となっている。

現在、極めて有力な手法として、熔融金属を噴射凝固させ、微細な凝固組織を得るスプレーディポジション法がこの系の合金に適用され効果を上げている。しかし、この方法は高コストであり、一般的工業化には問題がある。つまり、より安価な微細化方法が求められている。

3. 4. 2 加工を利用した微細化の検討

まず、Al-12%Siの共晶系 casting 合金において、熱間加工の可能性をまず検討した。冷間での加工は難しいが、共晶温度直下で50%までの熱間加工が可能であることが分かった。しかし、熱間加工では十分に微視組織を制御できなかった。

そこで、冷間加工について詳しく検討することにした。冷間加工では、約20%前後の歪みを与えると試験片全体が割れてしまうが、組織観察の結果、破壊の起点がシリコン晶の割れによることが分かった。そこで、20%以下の歪みでシリコン晶のみが割れた試験片を所定の温度で焼鈍するとシリコン晶の割れが消える上に、割れたシリコン晶がより細かく分布することを見つけた。その結果、上記のプロセスを数回繰返すことによって、シリコン晶の大きさを出発材より5分の1にまで容易に微細化することができた。このように微細化した材料は、99%以上の加工歪みを加えても割れは発生せず、また、強度が2倍強になることが確かめられた(図8, 9)。

3. 4. 3 繰返し加工熱処理による微細複相組織の実現

次に、スエーピングによる多パス冷間加工における試料温度について検討した結果、液体窒素冷却を施した方が室温よりも加工性に優れることが明らかとなった。したがって、ここでは液体窒素冷却を採用した。また、対象合金を表1に示すような種類に拡大し、代表的な不純物Feの混入への対策も同時に検討した。

繰返し加工熱処理過程において、 Al_5SiFe 、初晶Siおよび共晶Siは破碎・分断され、微細に分布するとともに、球状化傾向を示した。TMT材においては、Si晶や Al_5SiFe 化合物は数 μm に微細化され、大きなものでも径10 μm 程度であった。従来、これら脆性第二相を数 μm サイズで微細均一分布させる方法として、急凝固を利用する手法^[9]が一般的であるが、本研究のように加工熱処理によるものは他に報告がない。図10にAl-14Si-2Fe合金の例(光学顕微鏡写真)を、図11にAl-7Si-1Fe合金の相マップ図(電子線マイクロアナライザーによる化学組成の異なる相の画像解析結果)を示す。いずれも(a)はAC材で、(b)はTMT材に冷間強加工を施した試料(縦断面)である。 casting 材で認められる

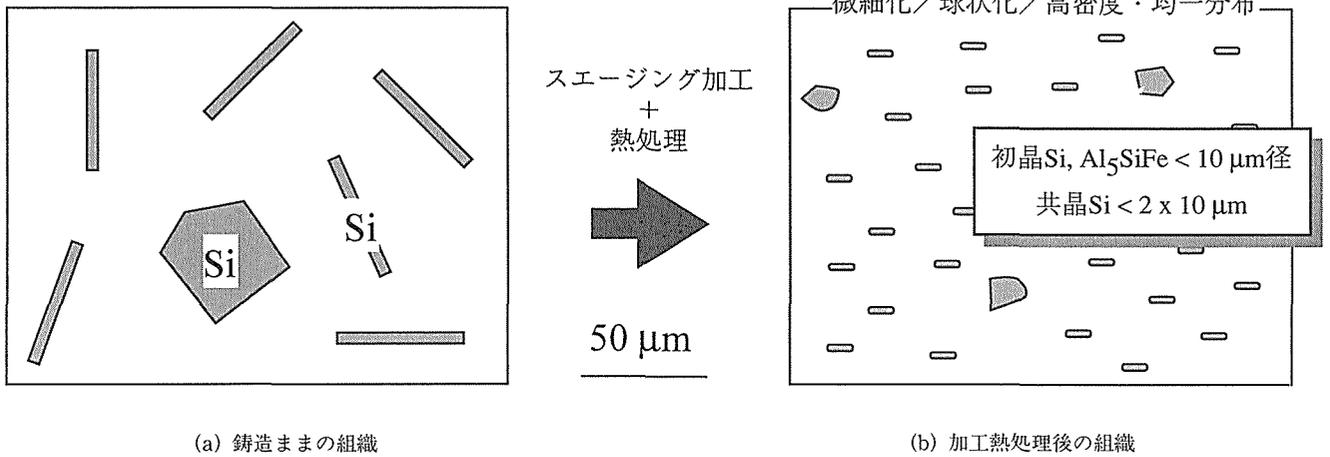


図8 Al-12Si合金の微視組織 (イラスト図)

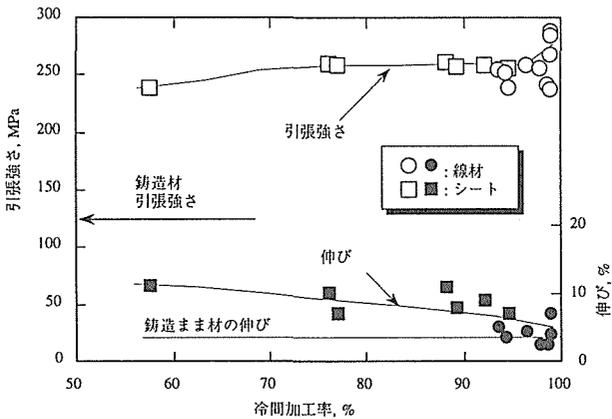


図9 加工熱処理したAl-12Si合金の冷間加工率と機械的特性の関係

各種第二相は、加工処理により微細化・球状化している。第二相は加工方向に配向する傾向にあるが、微細均一分布が得られている。

3. 4. 4 歪み硬化率と冷間加工性の増大

図12にAl-12Si合金の真応力-真歪み曲線を示す。TMT材ではAC材に比べて均一伸びが顕著に増大する。また、歪み硬化率も高くなっており、このような微細複相組織化が、変形応力の増大だけでなく、歪み硬化率の増加にも役立っていることを示している。

TMT材におけるこれらの改善は、低温 (77K) においてより顕著となる。すなわち、TMT材では、77Kで変形応力、均一伸び、歪み硬化率のすべてが増大した。

さらに、いずれの合金においても、TMT材は減面率90%以上の優れた冷間加工性を示した。また、亜共晶合金やAl-12Si合金の冷間加工材では、250MPa以上の引張強さを呈

し、強度-延性バランスは極めて優れている。図13に示すAl-7Si-1Fe合金の場合のように、加工率が増大しても破断伸びの低下がほとんど認められない例もあった。図14は引張強さと破断伸びの関係を各種実用展伸材料と比較したものである。これより、開発法によるAl-Si系合金は、他の実用展伸材に匹敵する特性バランスを示すことがわかる。

3. 4. 5 素材の繰返し利用における有効性

リサイクルにおいては、再溶解によって同一性能を発揮する製品に造りこまれるのがマテリアルフローのターゲットの一つである。そこでは、リサイクルの過程が何度も繰返し可能であることが望ましい。本研究では、Al-12Si, Al-20Si, Al-7Si-1Feの各合金について、電気炉による大気中再溶解を施し (RC材)、繰返し利用に対する開発法の有効性について評価した。その結果、RC材においても、母合金等を用いて溶解作製したAC材と同様にして開発法を適用することができた。特性もほぼ同様であり、繰返し利用の可能性が確認できた。

3. 4. 6 脆性第二相の破碎・分散

大きな初晶Siには、破碎プロセスにおいてクラックが導入される。このクラックは直後の熱処理によって完全に修復することはない。しかし、加工熱処理を繰返すことで、クラックの多くは消滅する。ここでは、①母相の変形能が高いことにより、加工によるクラックへの母相の充填、②熱処理による母相の回復と空孔の拡散、等が関係していると考えられる。したがって、本方法において脆性第二相の破碎とそれらの均一分散を得るには、加工熱処理を繰返すことが不可避と考えられる。

急冷凝固利用法によって得られた微細組織Al-Si合金では、超塑性の発現が知られており^[10]、脆性第二相の微細分散が均一伸びの増大や加工性の改善に重要な条件であると理解される。図12に対応する歪み硬化率曲線を図15に示す。TMT材は、最大応力に達する歪み量において、応力と歪み

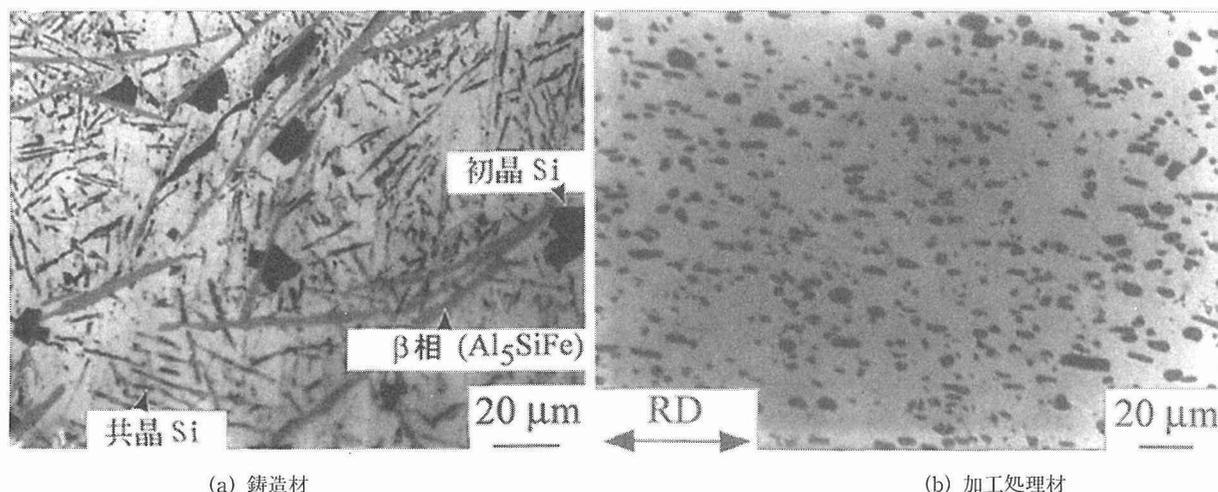


図10 Al-14Si-2Fe合金の光学顕微鏡組織

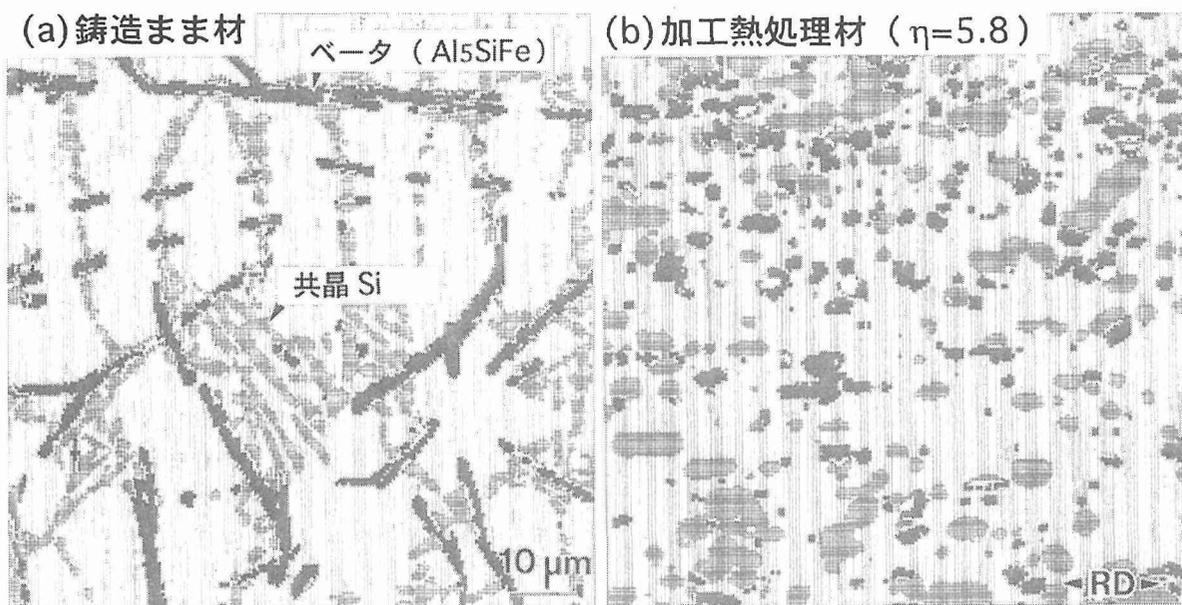


図11 Al-7Si-1Fe合金のEPMAマップ図

硬化率がほぼ等しくなる。一方、AC材では、最大応力値と歪み硬化率の一致が認められない。したがって、TMT材における均一伸びの増大は、前提条件として、粗大脆性第二相の破壊に起因する早期破断が回避され、塑性不安定に至るまで歪み硬化を得ることができたためと考えられる。その上に、歪み硬化率自体の向上効果が加算されていると判断される。

3. 4. 7 冷間加工による高強度化

高強度超塑性アルミニウム合金の組織制御にあたっては、微細組織を得るために前変形組織の制御が重要であると指摘されている^[1]。そこでは、比較的粗大(サブミクロン～ミ

クロン単位)な硬質第二相の分散や固溶元素の存在に着目することがポイントである。図16はAl-12Si合金TMT材冷間強加工まのAlマトリックス組織を示している。ここでは明確な転位セルは形成されていないが、一部サブグレイン組織が見られる。サブグレインは約200nm径であり、動的回復が生じていることが推測される。純Alではあまり報告されていない現象であるので、このような変形組織の形成においても、微細分散した第二相や固溶元素の役割を今後検討していく必要がある。

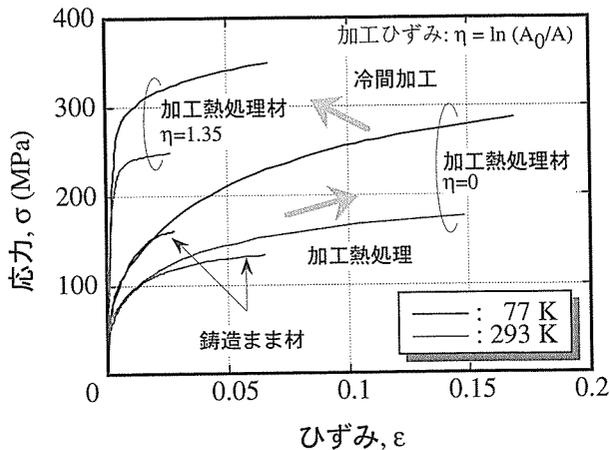


図12 Al-12Si合金の真応力-真歪み曲線

4 結言

理想的な循環系マテリアルフローを構築するためには、大量生産、大量消費される構造用金属材料においては、単純組成系合金で微視組織を制御し、広範囲な用途に適用できるような技術開発が必要であることを述べた。

そのためには、より高性能を実現し、しかもバランスをとれた必要性能を保証するためには、合金元素添加に依存しない全く新しい微視組織設計が必要で、微細複相組織創製という新しいコンセプトを提案した。

アルミニウム-シリコン系合金を試験材料として、第二相を微細分散させる加工熱処理法を新たに開発し、微細複相組織を実現した。それに伴って、冷間加工性の飛躍的増大と共に、実用展伸材料に匹敵し、かつ広範囲な強度-延性バランスを発現されることができた。リサイクル不純物である鉄の混入に対しても本手法が有効であることも示した。

今後は、鉄鋼構造材料にもここで示したコンセプトの適用を検討していく必要があると考えられる。

参考文献

- 「鉄鋼統計月報」, 通商産業大臣調査統計部および「鉄鋼界」, 日本鉄鋼連盟
- 「環境調和型金属系素材回生利用基盤技術の研究・総合基礎調査研究」報告書, 地球環境産業技術研究会, (1992).
- 小山政夫: 材料とプロセス, 6 (1993), 960.
- 「金属材料の限界特性に及ぼす不純物元素の影響に関する調査研究」報告書, 日本機械工業連合会, 金属系材料研究開発センター, (1993)
- 阿部 隆, 三瓶哲也, 大鈴弘忠, 小指軍夫: 鉄と鋼, 70(1984), 1459.
- 栗田真人, 外山和男: 鉄と鋼, 80 (1994), 1, 66.
- 横幕俊典, 杵淵雅男, 蓑方康郎: 材料, 40 (1991), 458, 1415.
- 長井 寿, 梅澤 修, 石川圭介: 日本金属学会報, 30 (1991), 669.
- P.J. Ward, et al., Acta Metall. Mater., 44, pp.1717-1727 (1996).
- N. Ujiye, Progress Report, Contact No. DA 18-001-AMC-75(X), The Johns Hopkins Univ., Baltimore, (1967).
- 吉田英雄, 軽金属, 41, pp.331-337, (1991).

研究発表

(口頭)

- リサイクルと材料設計, 長井 寿, 電気学会金属セラミックス研究会, (1994.9).

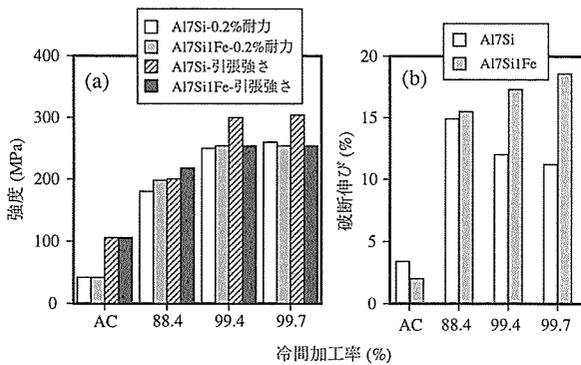


図13 亜共晶Al-Si-(Fe)合金の強度と破断伸び

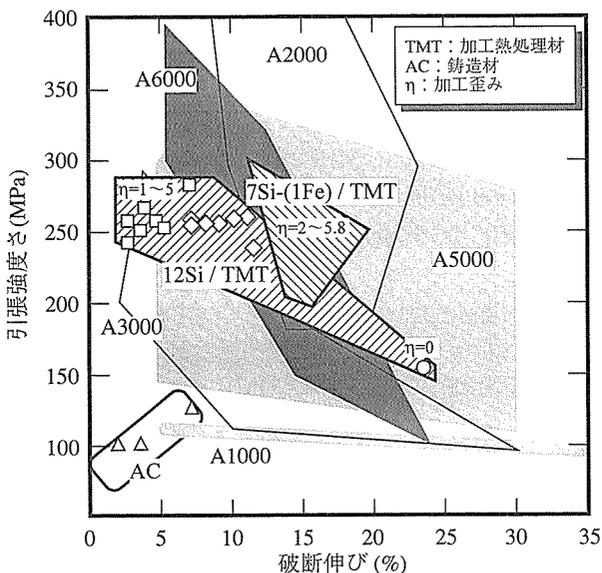


図14 開発法を用いたAl-Si合金の強度-伸びバランス概略図

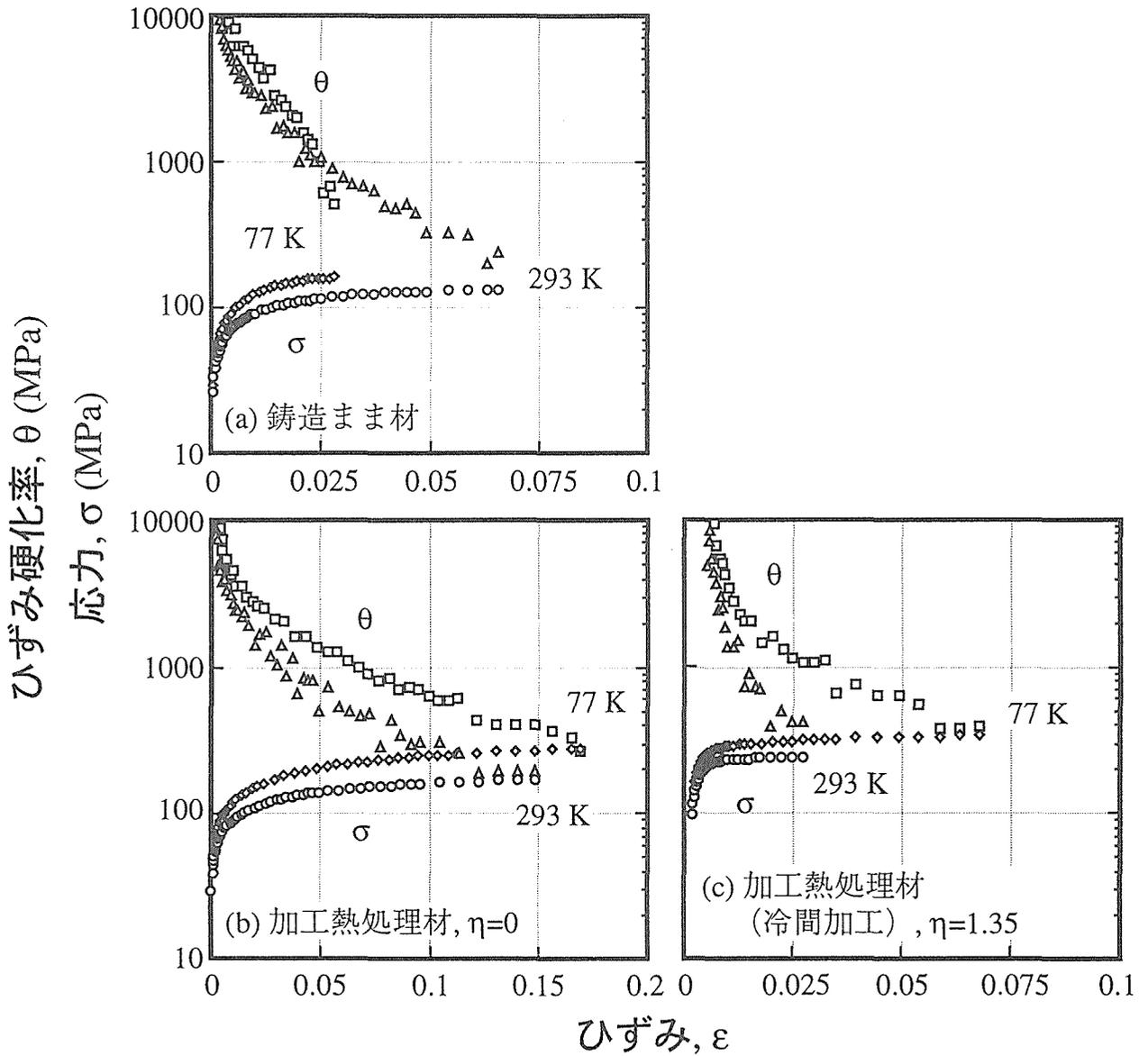


図15 Al-12Si合金の歪み硬化率曲線

- 2) 複相組織によるリサイクラブル合金設計, 長井 寿, 古林英一, 日本金属学会, (1994.10).
 - 3) 高強度Ni-Crステンレス鋼の極低温疲労強度, 長井 寿, 梅澤 修, 由利哲美, 緒形俊夫, 日本鉄鋼協会, (1995.10).
 - 4) Al-12%Si合金冷間加工材の引張性質と微視組織, 梅澤 修, 長井 寿, 由利哲美, 日本金属学会, (1996.4).
 - 5) 梅澤 修, 長井 寿, O. Umezawa, and K. Nagai, 共晶および過共晶Al-Si合金の低温加工による組織微細化と機械的性質, 日本金属学会秋季大会, 札幌 (1996.9).
 - 6) Al-Si-Fe合金鑄造材の繰返し低温加工による組織微細化と引張特性, 梅澤 修, C.Y. Lim, 長井 寿, 日本金属学会春季大会, 東京 (1998.3).
 - 7) A design concept for recyclable materials with high quality, K.Nagai, MRSシンポ, (1993.8).
 - 8) Recyclable design and heavily plasticization for an eutectic Al-Si cast alloy, MRS-Japan Symposium, Makuhari (1996.5).
 - 9) Recyclable design and plasticization of Al-Si-(Fe) cast alloys, O.Umezawa, K.Nagai, and C.Y. Lim, Third Inter. Conf. on ECOMATERIALS, Tsukuba (1997.9).
- (誌上)
- 1) A design concept for recyclable materials with high quality, K. Nagai, Advanced Materilas'93, V, Tran. MRS-J, vol.18A, p.139(1994).

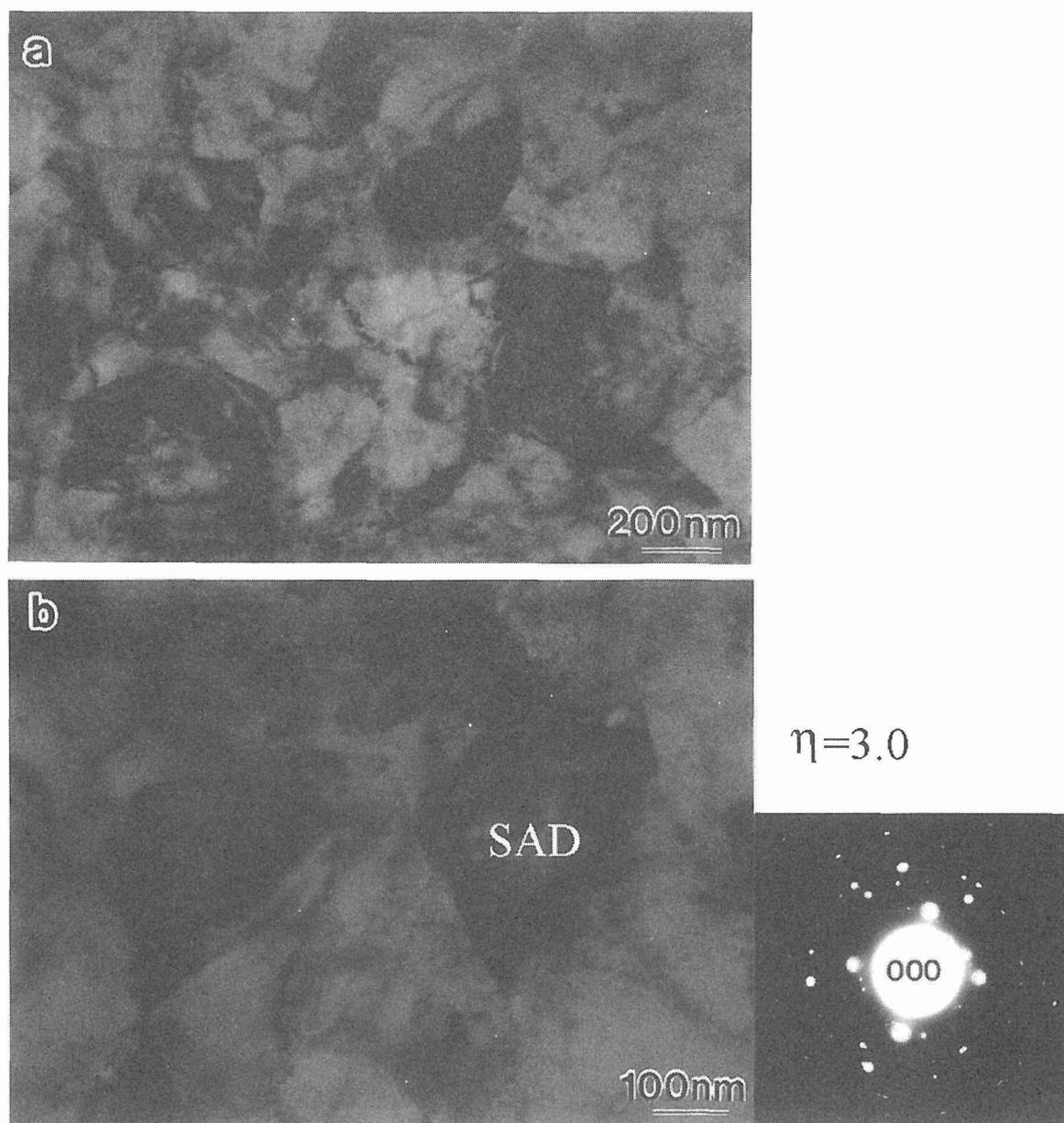


図16 Al-12Si合金の加工熱処理材を冷間強加工したアルミニウム相組織 ($\eta=3.0$)

- 2) A trial of eco-steel design in an Fe-Mn-Si-C system, Y. Tomota, Rudionom, N. Tsuchida and K. Nagai, Proc. Workshop on recyclable materials design and ecobalance, X-ian, pp.91-94 (1995).
- 3) Recyclable material design, K. Nagai, Proc. Inter. Ecomaterials Conf., B, pp.260-262, (1995).
- 4) The upper and lower flow curves in a ferrite-martensite steel for multi-purpose use: prediction and experiments, N. Tsuchida, S. Kotani, Y. Tomota and K. Nagai, Trans. MRS Japan: Vol.20, pp.194-198 (1996)
- 5) Recyclable design and heavily plasticization for an eutectic Al-Si cast alloy, O. Umezawa, and K. Nagai, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 20, pp.190-193 (1996).
- 6) Microstructural design and processing of plasticized hyper-eutectic Al-Si-Fe alloys, O. Umezawa, and K. Nagai, Proc. Third Inter. Conf. on ECOMATERIALS, pp.59-62 (1997).
- 7) Microstructural design of hyper-eutectic Al-Si alloy and its deformation behavior, O. Umezawa, and K. Nagai, Proc. Third Inter. Conf. on ECOMATERIALS, pp.91-94 (1997).
- 8) Microstructural control of recyclable Al-Si-Fe al-

loys by low temperature working process, C.Y.Lim, O.Umezawa, and K.Nagai, Proc. Third Inter. Conf. on ECOMATERIALS, pp.99-102 (1997).

- 9) An Eco-Steel Design Concept Coupled with Properties Predictions and Life Cycle Analysis, N. Tsuchida, Y. Tomota and K. Nagai, Proc. 3rd Int. Conf. on Ecomaterials, Tsukuba (1997.9)

(解説等)

- 1) 金属の完全リサイクル体系を考える, 長井 寿, 金属, pp.65-70 (1993.10).
- 2) リサイカブル材料設計, 長井 寿, まてりあ, 33, pp. 524-530 (1994).
- 3) エコマテリアルのすべて(山本良一編著), 長井 寿(分担), 日本実業出版社, (1994.2).
- 4) 金属材料のリサイクル設計, 長井 寿, 工業材料, 42, pp.25-29 (1994).
- 5) エコマテリアルとしての金属, 長井 寿, 化学工業, 46, pp.211-215 (1995).
- 6) 材料のリサイクル設計の課題と展望, 長井 寿, 材料マニュアル, No.12, pp.23-28 (1995).
- 7) 環境負荷の少ない材料リサイクル, 長井 寿, 材料技術, 12, pp.263-266 (1995).
- 8) 金属材料のリサイクル容易化, 長井 寿, 機能材料, 16, pp.11-17 (1996).
- 9) いままでは「過剰品質」だったのかー持続可能なりサイクルを考える視点, 長井 寿, BOUNDARY, 12, pp. 32-35 (1996).
- 10) 持続可能リサイクル設計, 長井 寿, エネルギー・資

源, 17, pp.179-184 (1996).

- 11) エコマテリアル-持続可能リサイクル設計-, 長井 寿, 環境管理, 33, pp.1150-1157 (1997).

(著書等)

- 1) 「持続可能リサイクル設計入門」, 長井 寿 編, 化学工業日報社, (1995.11).
- 2) 「金属の資源・製錬・リサイクル」, 長井 寿 編, 化学工業日報社, (1996.7).
- 3) 「高分子材料のリサイクル」, 長井 寿 編, 化学工業日報社, (1996.9).
- 4) 「土木・建築材料のリサイクル」, 長井 寿 編, 化学工業日報社, (1996.12).
- 5) 「自然融合材料」, 長井 寿 編, 化学工業日報社, (1997.4).

(新聞)

- 1) 日経産業新聞, 96.8.23(金), 5面, アルミ・シリコン合金 加工をしやすく
- 2) 日刊工業新聞, 96.8.23(金), 6面, 強度や延性は2倍 アルミニウム・シリコン合金
- 3) 日本工業新聞, 96.8.23(金), 2面, アルミ・シリコン合金 じん性, 延性2倍に

特 許 出 願

- 1) 平成10年1月6日公開, 長井 寿, 梅澤 修, 特開平10-1757.
- 2) 平成10年2月27日出願, 梅澤 修, 長井 寿, 特願平10-48382.
- 3) 平成10年3月3日出願, 梅澤 修, 長井 寿, 特願平10-51111.

材料の接合に及ぼす表面組成の影響

経常研究

組織制御研究部

大橋 修*¹, 雀部 謙*², 目黒 奨*²

平成7年度～平成9年度

要 約

表面に損傷を与えないで清浄な接合面を得る方法として、アルゴンイオン衝撃と加熱を繰り返す方法について検討した。アルゴンイオンの加速電圧が高くなると、接合面の皮膜が除去され、清浄化されると同時に、接合面にアルゴンが注入され、表面が凹凸化し、表面の結晶の完全性が減少する。これらの試料を加熱して反射高速電子回折 (RHEED) 装置を用いて構造を検討したところ、加熱温度の上昇に伴って、イオン衝撃で表面に導入された欠陥が減少して結晶の完全性が回復するとともに、表面が平滑化されて、清浄な面が得られることが明らかとなった。したがって、アルゴンを取り除くには加熱処理が有効であることが明らかとなった。

シリコンの接合では接合界面での水酸基、酸化膜の挙動と、表面組成の接合への影響を検討した。その結果、酸化膜は接合界面の空隙を埋める働きをしており、接合初期の試料の接触面積を増大させるのに寄与し、低い接合温度では酸化膜のない場合に比べて曲げ強さを増大することが明らかとなった。さらに、酸化膜が薄い場合には母材に拡散することでシリコン同士の結合を促進することが、電子顕微鏡組成像観察および電気抵抗測定から明らかとなった。

1 緒言

先の研究で、イオン衝撃の接合面への影響には、清浄化のほか、イオン注入、凹凸化などがあることを示したが、個々の因子の接合性への影響については明らかにできなかった。また、シリコン単結晶の直接接合の手法としては、シリコンを洗浄する過程でその表面にきわめて薄い酸化膜 (数nm) を形成し、さらに純水に浸すことでOH基を付加し、表面同士を張り合わせて加熱する方法が行なわれている。そのメカニズムについては、室温でOH基同士が水素結合を起し、熱処理中の脱水縮合反応によってSi-O-Si結合が形成され、さらに高温でOが解離しシリコン同士が接合すると推測されている¹⁾²⁾が、実験的手法では確認されていない。先の研究では、接合面に水酸基あるいは酸化皮膜が存在する場合に接合し易いことを見出したが、この原因についても明らかではない。

そこで本研究では、イオン衝撃の際の個々の因子を分離し、その効果を明らかにするとともに、接合面への吸着ガスの種類と量の影響について検討する。また、表面に損傷を与えないで清浄な接合面を得る方法として、イオン衝撃と加熱を繰り返す方法について検討する。またシリコンの接合では接合界面での水酸基、酸化膜の挙動を明らかにし、

さらに表面組成の接合への影響の検討から、金属と半導体の接合機構の差異を明らかにする。

2 研究の方法

2.1 金属の接合

供試材として、直径12mmの無酸素銅 (JIS第1種) を使用した。本試料を超高真空中で加熱すると多量の水素ガスを発生し、雰囲気圧力が上昇した。そこで脱水素ガスの目的で、 1.5×10^{-4} Paの真空中で、400°Cの加熱温度で5日間加熱処理した。試験片を機械加工後、接合面をダイヤモンド研磨した。引き続き、接合面に付着する研磨材料を取り除く目的で、研磨試験片を化学研磨した。化学研磨液は、過酸化水素水2.5mlを水で10倍に薄め、アンモニア水 (28%) : 25mlおよび水 : 25mlを加えた混合液である。化学研磨後、アセトン中で超音波洗浄した。なお、化学研磨後5h以内に実験装置に装入した。実験装置の概略を図1に示す。本装置の第1の特徴として、装置内は超高真空 (到達雰囲気圧力は 10^{-8} Pa) に保持できること、第2の特徴として、アルゴンイオン銃とオージェ電子分光装置等をもつ分析室と、高周波誘導加熱装置を備えた接合室が超高真空の搬送室で接続されており、表面を制御、評価した面での接合実験ができる。接合温度の測定には、放射温度計を使用した。アルゴンイオン銃はULVAC-PHI, Inc. 製USG-5型、電子衝撃型差動式イオン銃である。オージェ電子分光装置はPhysical Electronics Inc. 製、15-100A型である。アルゴンイオン衝撃する際の、接合面へのアルゴンの入射角

*¹ 現在：新潟大学大学院自然科学研究科

*² 現在：構造体化ステーション

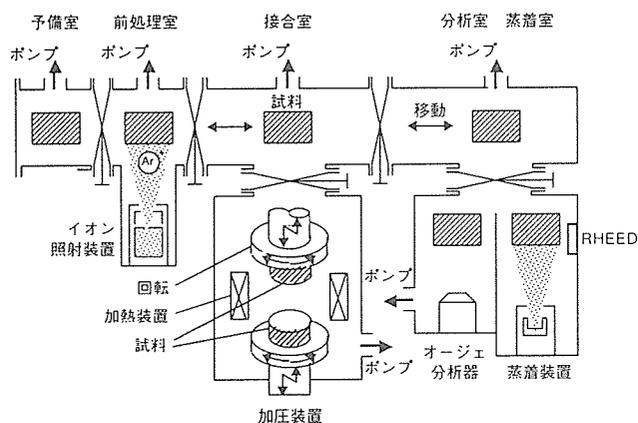


図1 超高真空界面創製装置

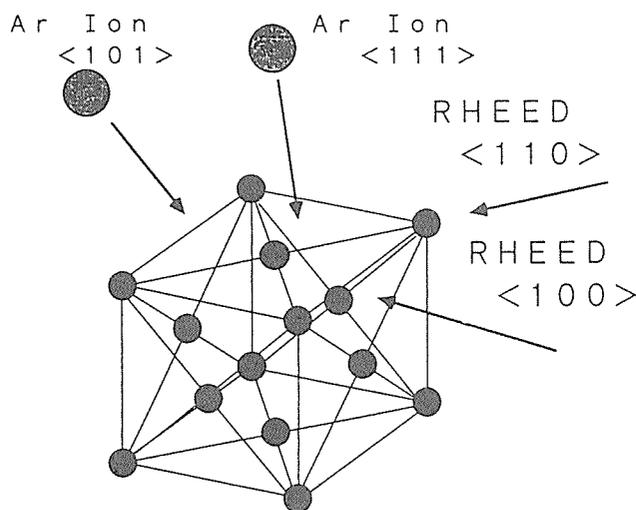


図2 銅単結晶のアルゴンイオン衝撃方向と RHEED観察方向との関係

度は45度である。アルゴンイオン衝撃面の反射高速電子回折 (RHEED)には、銅の単結晶を用いた。RHEED観察時の電子の加速電圧は21kVである。

イオン衝撃した表面を反射高速電子回折 (RHEED) 装置を用いて表面構造について検討した。RHEED観察では、試料表面に対して2～3度の浅い角度で電子を照射して回折像を得る。角度が小さいことから電子の侵入深さが浅いため、2 nmの表面層の情報を得ることができる。本実験では、直径8 mmで長さ30mmの銅の単結晶を用い、観察面は{100}である。

図2は銅の単結晶のアルゴンイオン衝撃方向と、RHEED観察方向を示している。イオンの衝撃方向が<101>のとき、観察方向は<110>で、衝撃方向が<111>のとき、<100>である。

2. 2 シリコンの接合

FZシリコンの拡散接合では、表面組成と接合部の機械的特性、破面形態、電気抵抗との相関を検討した。シリコン中の酸素濃度が接合に影響を及ぼすことが考えられるため、酸素濃度の低い (10^{16}cm^{-3}) FZシリコンを供試材として用いた。単結晶ブロック (50mm×50mm×50mm) から接合面が(100)となるように10mm×10mm×25mmの角柱を切り出した。接合面をダイヤモンド研磨液およびコロイダルシリカで鏡面研磨およびコロイダルシリカで鏡面研磨した後、RCA処理、フッ酸処理および熱酸化処理を行なった。RCA処理は、水:過酸化水素水:アンモニア水=7:2:1の組成の処理液中で約60℃で20min煮沸した後純水で洗浄した。フッ酸処理は、RCA処理した試料を水:フッ酸=1:1の処理液中に室温で約1 min浸した。熱酸化処理は、RCA処理した試料を大気中で1000℃に30 minおよび3日間熱処理した。各試料の触針型表面粗さ計で計測した表面粗さ (Ra) は、RCA処理で約5 nm、フッ酸処理で約14nm、熱酸化処理で約10nmである。

接合実験は大気中および真空 ($3\times 10^{-3}\text{Pa}$) 雰囲気中で行なった。試料の接合面同士を各辺がずれないように突き合わせ、おもりを用いて19MPa加圧した。このときの試料のねじり角は2度以下であった。接合温度は700～1100℃で、30min加熱した後室温まで炉冷しておもりを取り除き試験片を取り出した。続いて、接合した試験片を約1.9mm×3.3 mm×48mmの大きさに加工し4点曲げ試験を行なった。さらに、光学顕微鏡による破面形態の観察および走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を行なった。さらに、接合部の電気抵抗増分の測定を行なった。試料の長手方向に電流を印加し、側面に接合部を挟んで2 mmの間隔で電極を接触させて電圧を測定し、抵抗値を求めた。続いて、母材部分の抵抗値を同様に求め、これらの差を電気抵抗増分とした。測定部の断面積は100mm²である。

3 研究の成果

3. 1 金属の接合

加速電圧5 kVで<111>方向からアルゴンイオン衝撃した試料を各種の温度に15min加熱し、加熱温度のRHEEDパターンへの影響を調べた。その結果を図3に示す。加熱温度の上昇に伴って、スポット状のパターンが長いストリーク状に変化しており、表面に導入された欠陥が減少して、結晶の完全性が回復しているのがわかる。また、ストリークの傾斜角は、加熱温度の上昇とともに小さくなっている。これは、ステップの傾斜が緩やかになり、加熱温度の上昇とともに表面が平滑化されたことを示している。

イオン衝撃後その試料を加熱して、アルゴンの脱ガス処理して接合した接合部の欠陥は大幅に減少する。このことは、逆にイオン衝撃材の接合部にはアルゴンが原因で空隙が多数残留しやすいことを示している。接合部の空隙内部にアルゴンが残留することが予想される。そこで、接合部

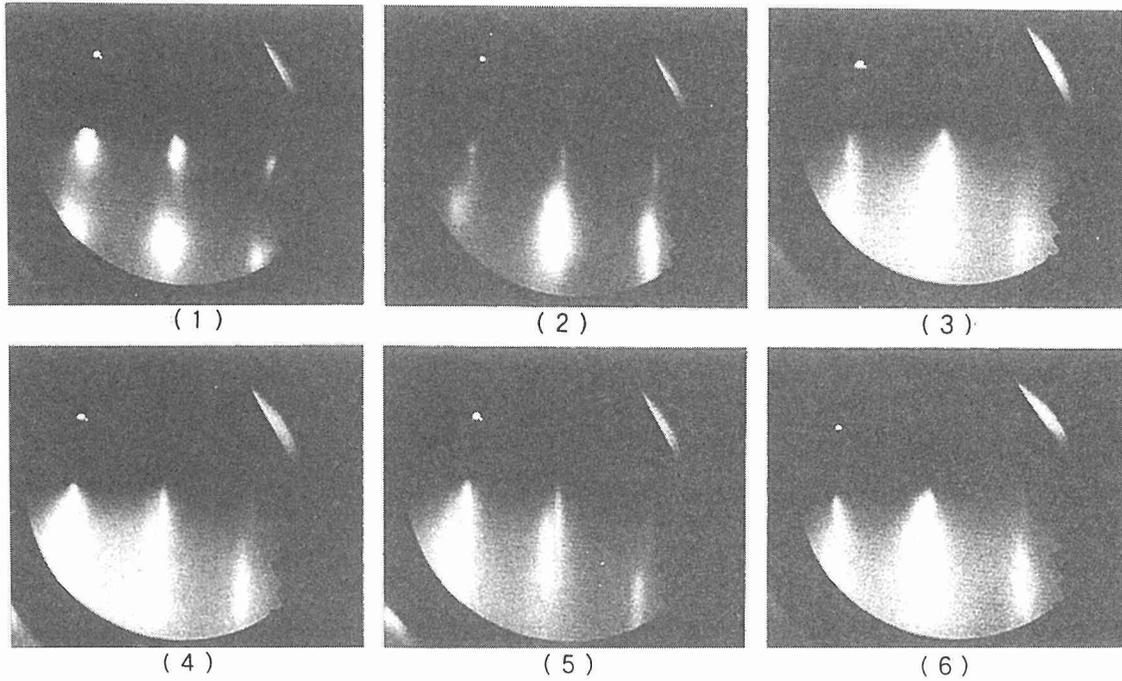


図3 各種温度で加熱したアルゴンイオン衝撃材のRHEEDパターン
(1)20°C, (2)250°C, (3)300°C, (4)400°C, (5)600°C, (6)800°C

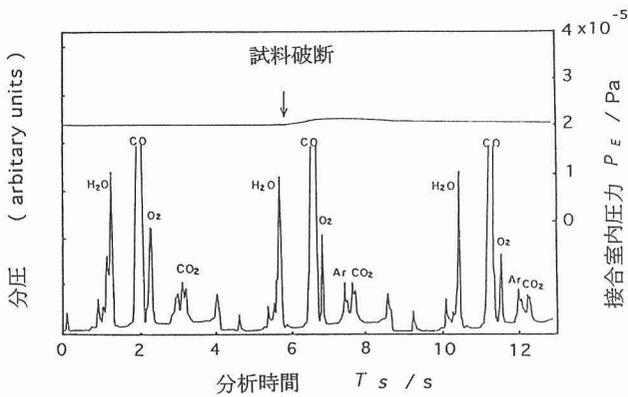


図4 接合室内の残留ガスの質量分析結果

の空隙内に残留するガスを質量分析計で調べた。図4は、イオン衝撃材を接合後、接合圧力を取り除いた際の接合室内の残留ガスの質量分析結果である。図は加速電圧5kVで2hイオン衝撃後、300°Cで接合した結果である。接合圧力を取り除いた際、装置内の雰囲気圧力が上昇し、同時にアルゴンの放出が見られる。つまり、イオン衝撃した材料を常温で接触、加圧した後加熱すると、接合部の空隙へアルゴンが拡散し、接合圧力を取り除いた際に、接合界面の空隙内のアルゴンガスが放出される。このように、接合部にアルゴンが残留することが明らかとなった。次に、真空容器内のアルゴンの圧力について考えてみる。放出ガスのな

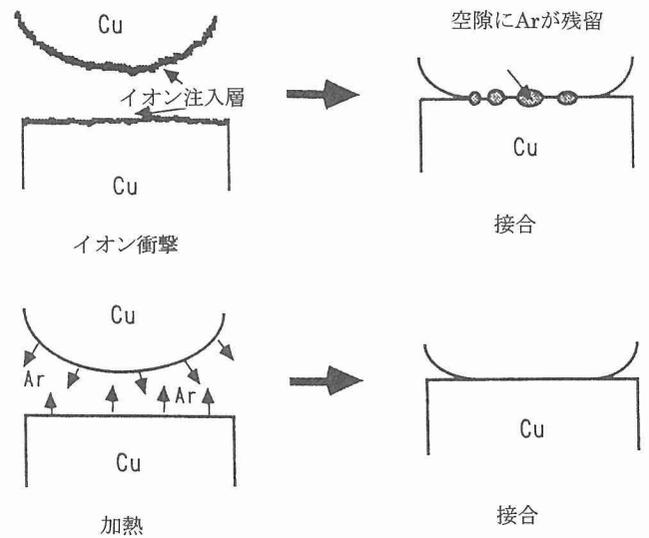


図5 銅の接合面および接合界面でのアルゴンの挙動

い閉ざされた真空容器内の雰囲気圧力を P_1 とし、この真空容器内で空隙をもつ接合部を破断して、容器内の圧力が P_3 になったとする。いま真空容器の容積を V_1 とし、接合部での空隙の体積を V_2 とすると、

$$P_1V_1 + P_2V_2 = P_3(V_1 + V_2)$$

が成り立つ。なお、 P_2 は空隙内の圧力である。本実験では

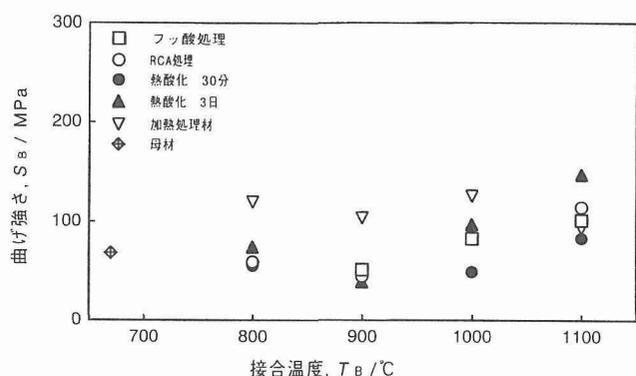


図6 大気中で接合したシリコンの接合温度と曲げ強さの関係

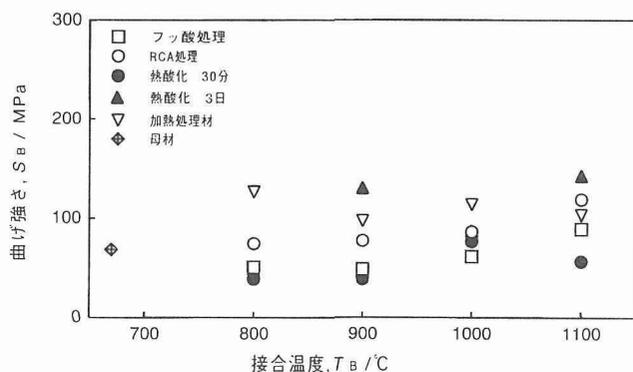
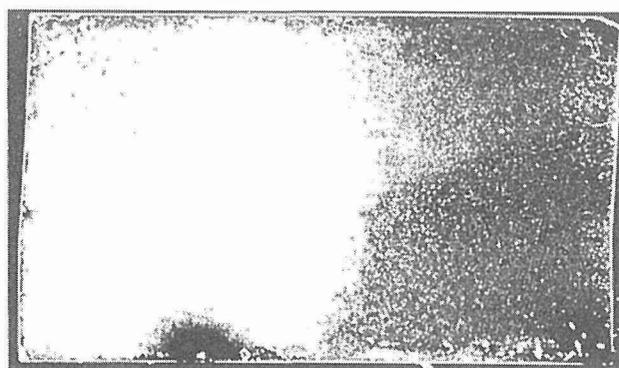
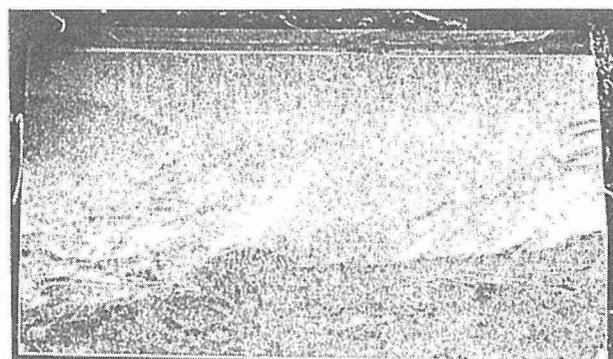


図7 真空中で接合したシリコンの接合温度と曲げ強さの関係



800°C



1000°C

1000µm

図8 大気中で接合したフッ酸処理シリコンの破面

イオンポンプで排気しながらの実験であるが、試験片の破断時に測定した圧力を P_3 とした。なお、 $P_1 = 2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $V_1 = 2.02 \times 10^8 \text{ mm}^3$ 、 $P_3 = 2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。なお、 V_2 は接合面積50%と仮定し、表面粗さの測定値から空隙高さを40nmとして、算出した値 $5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3$ を用いた。これらの値を用いて計算すると空隙内部の圧力として8 MPaが得られた。大まかな計算ではあるが、空隙内のアルゴンの圧力は無視できない大きさになっていることがわかる。イオン衝撃した材料同士をそのまま接触させ、加圧、加熱すると、接合面にイオン注入されたアルゴンが、接合部に残留した空隙中へ拡散する。その結果、空隙の内部にはアルゴンが残留する。この空隙内の残留アルゴンが接合強さを低下させる一因でもある。アルゴンイオン衝撃した後、300°Cで加熱した試料では、アルゴンの脱ガス処理によって接合強さが約50MPa増加する。このことは空隙内のアルゴン圧力が大きく影響することを示している。

接合面および接合界面でのアルゴンの挙動をまとめると図5のようになる。アルゴンイオンの加速電圧が高くなると、接合面の皮膜が除去され、清浄化されると同時に、接合面にアルゴンが注入される。その結果、表面が凹凸化し、表面の結晶の完全性が減少し、加速電圧の上昇とともに、両者の効果が顕著となる。このイオン衝撃材を加熱すると、イオン衝撃表面層からアルゴンが放出されると同時に、表面層の欠陥も消失し、表面欠陥の少ない清浄な面が得られる。したがって、このアルゴンを取り除くには加熱処理が有効であることが明らかとなった。

3.2 シリコンの接合

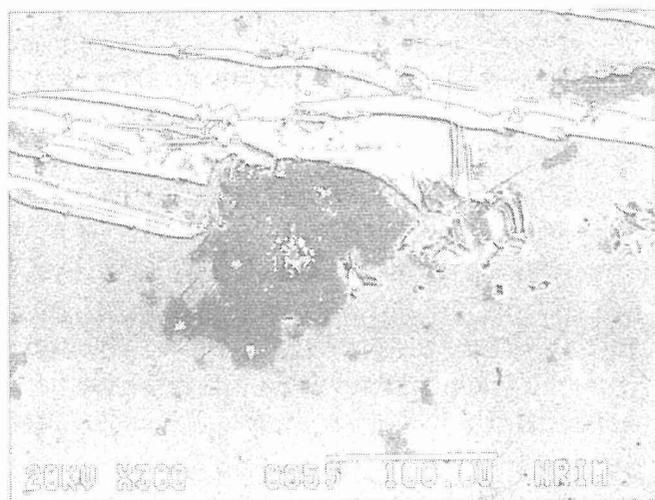
FZシリコンの拡散接合では、表面組成と接合部の機械的特性、破面形態、電気抵抗との相関を検討した。接合面に、(A) フッ酸処理による洗浄、(B) RCA処理による水酸基と薄い酸化膜の付加、(C) 酸化雰囲気中で30min加熱して酸化膜の付加および(D) 酸化雰囲気中で3日間加熱して熱酸

化膜の付加, の4種類の表面処理を行った試料について真空中700°C~1100°Cで接合を試みた。いずれの処理についても800°C以上で接合した。

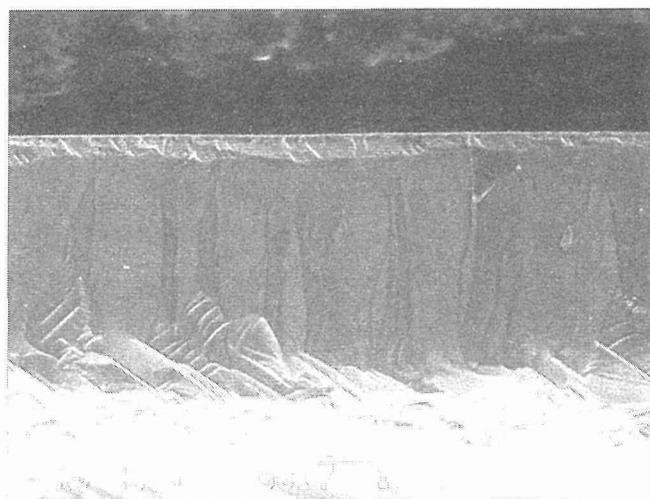
図6, 7に大気中および真空中で接合した試料の4点曲げ強さを示す。(B), (C), (D)の場合には4点曲げ強さが増大し, 破面形態の観察から, 母材で破断する割合が増大することが明らかになった。しかし, これらの皮膜が接合可能温度を低下させる効果は確認できなかった。

曲げ試験を行なった試験片の破面を走査型電子顕微鏡を

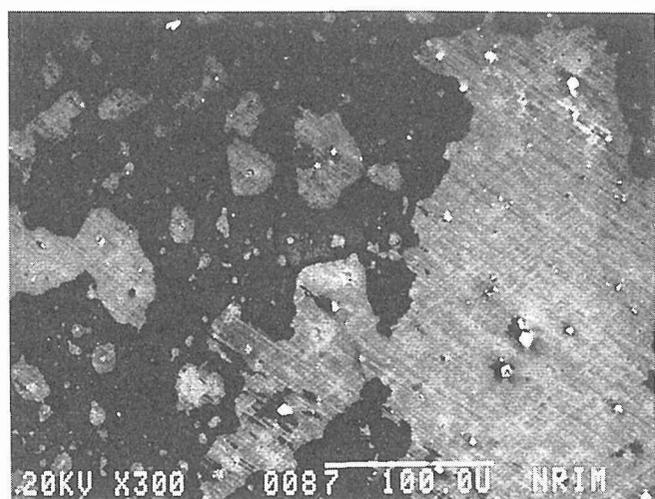
用いて観察した。観察試料として, 各接合温度での曲げ強さの平均値に近い試料を選択した。図8に, 大気中で800°Cおよび1000°Cで接合したフッ酸処理試料の破面の全体像の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。接合温度800°Cでは破面全体が接合面で破断した。点状に見える箇所は接合して破断した領域で, 接合面積が小さいため曲げ強さが小さく, ほぼ接合面で破断したと考えられる。接合温度1000°Cでは破面の半分以上が母材で破断した。接合面で破断した部分においても凹凸に破断した接合部の面積が増大した。



(A)



(B)



(C)



(D)

図9 各種接合条件での接合試料の破面
(A)大気中, フッ酸処理, (B)大気中, RCA処理,
(C)大気中, 30分熱酸化処理, (D)真空中, フッ酸処理

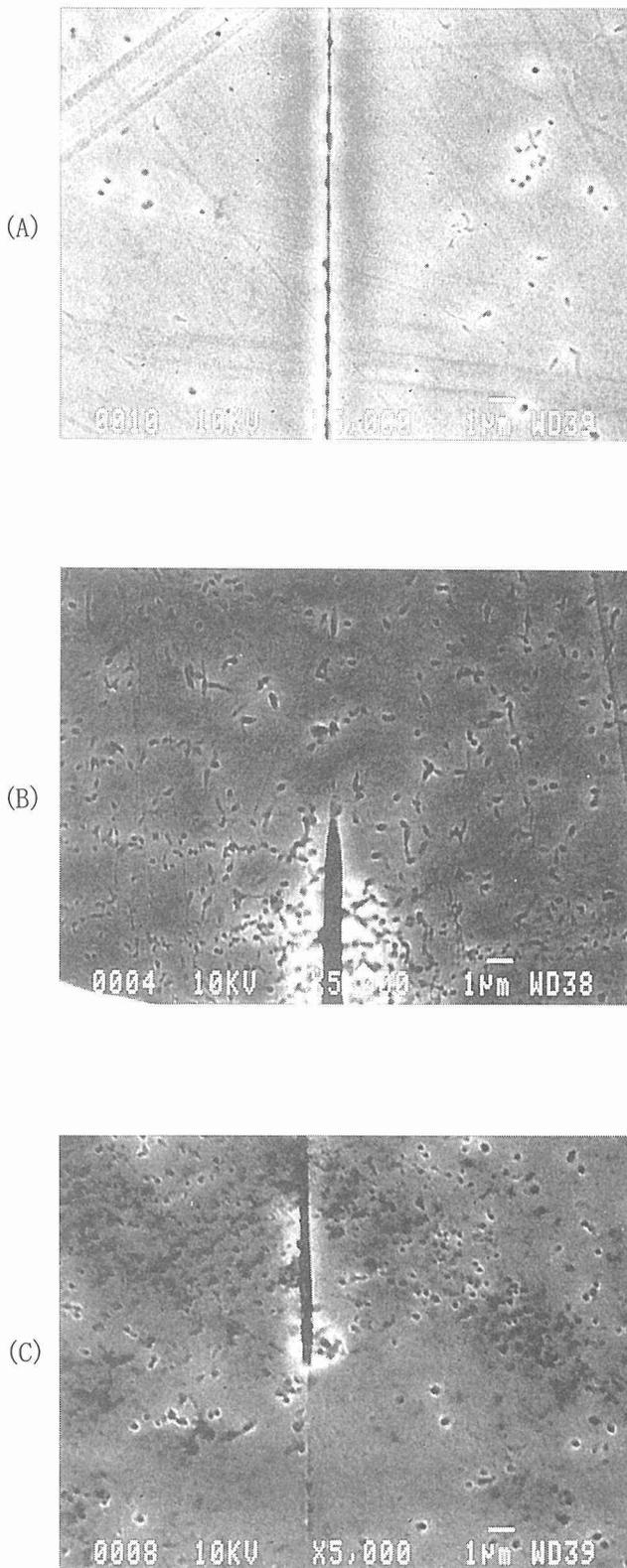


図10 各種表面処理条件での接合試料の接合部断面
(A)フッ酸処理, (B)RCA処理, (C)30分熱酸化処理

したがって、接合温度の上昇とともに接合部の面積が増大する傾向があることが明らかとなった。図9に大気中1000℃で接合した(A)フッ酸処理試料、(B)RCA処理試料および(C)30min熱酸化処理した試料および(D)真空中1000℃で接合したフッ酸処理試料のSEM写真を示す。

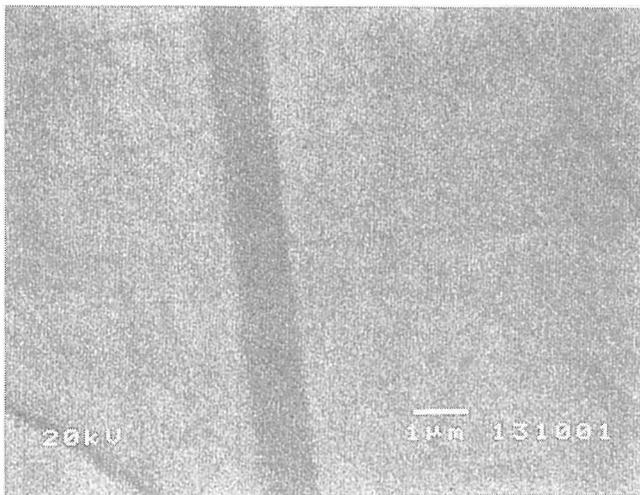
(B)は(A)にくらべて接合面積が大きかった。(C)では、熱酸化膜とシリコン母材の界面で破断した。熱酸化膜に多数のすべり線が見られた。大気中および真空中で接合したフッ酸処理試料(A)および(D)の接合面破断部の比較では、大気中で接合した(A)の方が接合面積が大きかった。

それぞれの試料の接合部断面の酸化膜をエッチングして走査電子顕微鏡を用いて観察した。図10に、真空中1000℃で接合した(A)フッ酸処理試料、(B)RCA処理試料および(C)30min熱酸化処理した試料のSEM写真を示す。フッ酸処理試料では接合温度1000℃以下で接合界面のほぼ全体にわたって空隙が見られ、シリコン同士の接合はほとんど起こっていないことが明らかになった。このことから、酸化膜は接合界面の空隙を埋める働きをしており、これが接合することで、低い接合温度で酸化膜のない場合に比べて曲げ強さが増大すると考えられる。一方、RCA処理試料および30min熱酸化した試料を観察したところ、空隙の割合が大幅に減少し、シリコン同士が接合している領域が観察された。したがって、薄い酸化膜はシリコン同士の接合を促進すると考えられる。

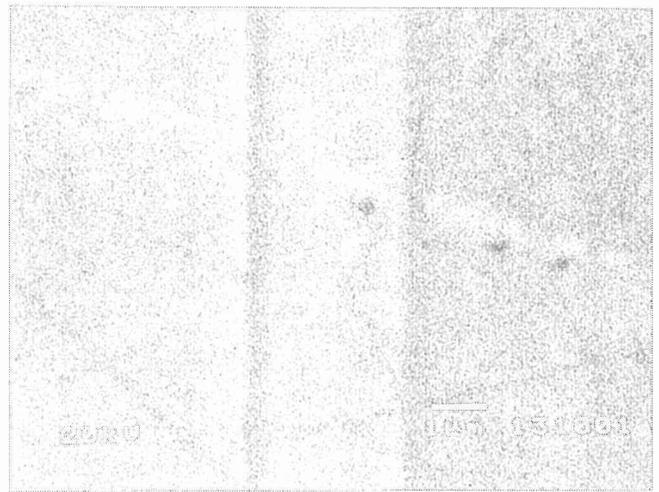
図11に各表面処理における接合界面の断面部の走査型電子顕微鏡組成像写真を示す。コントラストのついていいる部分が酸素濃度の高い領域である。(A)(B)のRCA処理試料では、接合温度の上昇と共に酸素濃度の高い領域が拡散する様子が観察される。(C)(D)3日間熱酸化処理した試料では、酸化膜は接合温度によらずほぼ一定の厚さで、酸素濃度の高い領域の拡散は確認できなかった。また、フッ酸処理試料では酸素濃度の高い領域は観察されなかった。このことから、薄い酸化膜はシリコン母材中に拡散することによって界面から消失するが、厚い酸化膜は接合部に残留すると考えられる。

図12に、各種表面処理試料の電気抵抗増分を示す。フッ酸処理試料、RCA処理試料の場合、接合温度800℃以上では母材同士が直接接触するため抵抗値が低下し、接合温度によらず一定となることが明らかになった。熱酸化処理した試料の場合には接合温度の上昇と共に抵抗値が低下し、高抵抗領域の厚さが減少していると考えられる。なお、RCA処理試料における1100℃での抵抗値の増大のメカニズムは、酸化物の析出によるものと思われる。

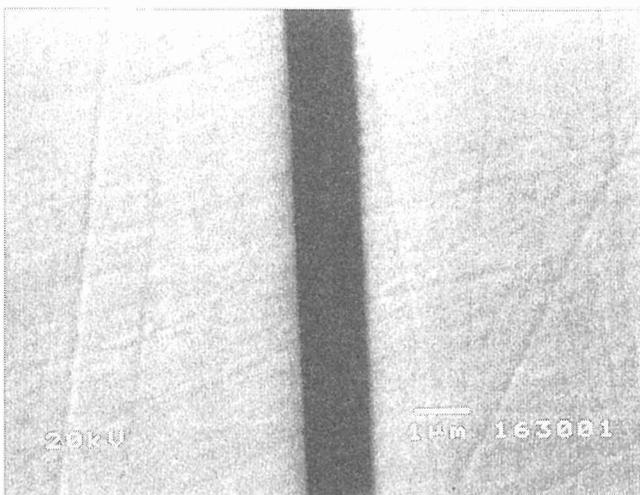
以上のことから、FZシリコンの接合面に付加した酸化膜は、接合初期の試料の接触面積を増大させるのに寄与し、薄い場合には母材に拡散することでシリコン同士の結合を促進すると考えられる。



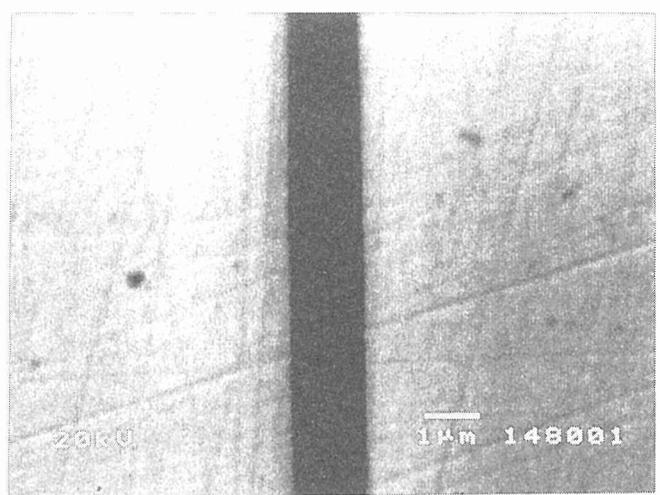
(A)



(B)



(C)



(D)

図11 各種表面処理条件での接合試料の接合部断面の電子顕微鏡組織像
(A) RCA処理 800°C, (B) RCA処理 900°C,
(C) 3日間熱酸化処理 800°C, (D) 3日間熱酸化処理 900°C

参考文献

- 1) J. B. Lasky, Appl. Phys. Lett. 48(1986), 78
- 2) 古川和由, 日本金属学会会報, 31(1992), 304

研究発表

(口頭)

- 1) FZシリコンの拡散接合に及ぼす酸化膜の影響, 目黒, 大橋, 日本金属学会秋季全国大会, 1996, 9

(誌上)

- 1) アルゴンイオン衝撃表面処理のCuまたはTiの拡散接合への影響, 大橋, 目黒, 日本金属学会誌, Vol.60, 324-330
- 2) アルゴンイオン衝撃した銅の表面および拡散接合部でのアルゴンの挙動, 大橋, Khan, 日本金属学会誌, Vol.60, 331-337

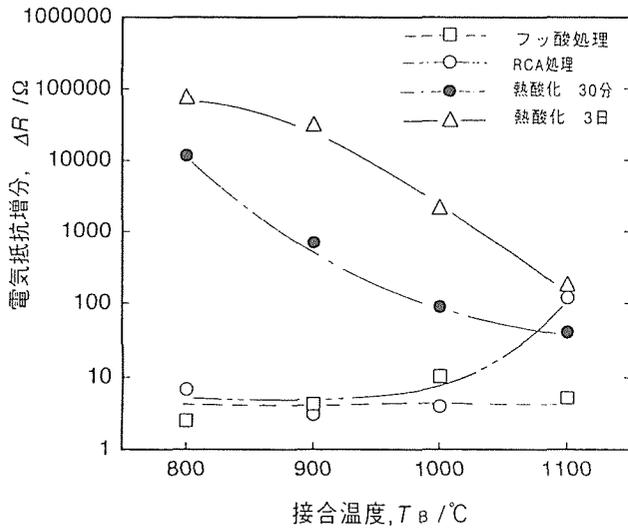


図12 各種表面処理条件での接合試料の接合部電気抵抗増分

(特許)

- 1) 単結晶積層材, 大橋, 原田, 目黒, 平成7年特許願第206915号
- 2) 単結晶金属間化合物材料の拡散接合方法, 大橋, 目黒, 平成7年特許願第206931号

微小重力環境におけるブレイジング実験とその解析

経常研究

組織制御研究部

雀部 謙*¹, 平岡和雄*¹, 高橋順次*²

平成8年度～平成9年度

要 約

微小重力環境下でのブレイジングにおけるプロセスパラメーター設定基準確立に必要な基礎現象の解明を目的とし、小型ロケットTR-1A#5号機を用いて微小重力環境下でのブレイジング実験を行った。

ブレイジング継手としてステンレス鋼薄肉円管のスリーブ継手を想定し、数値計算により予測した温度分布の経時変化をもとにして溶融フィラーの間隙浸透形態を類型化した6種類の試験片を用いた。

試験片を挿入した均熱炉を小型ロケットに搭載し、飛行中の微小重力時間中にフィラーを溶融凝固させた。回収した試験片について、フィラーの間隙浸透結果を超音波映像法により解析した。

得られ間隙浸透結果は熱伝導論と表面張力論をもとにして予測したものとほぼ一致し、予測方法が基本的に正しいことが検証された。また、微小重力下におけるブレイジングは従来考えられていたように単純なものではなく、温度場と溶融合金の流動挙動の関係について、その原理を極めて厳密に適用して考察する必要があることが明らかになった。

1 緒言

宇宙環境における構造物の補修・組立技術として、将来、溶接技術が重要になると考えられる。宇宙環境での接合技術は、自然的条件である真空と微小重力を積極的に利用でき、消費エネルギーが少なく、できるだけ汎用性の高い方法が適していると考えられるが、このような条件に適合する接合技術として、ブレイジングを第一に挙げることができる。

ブレイジングは加熱温度が比較的低温で必要熱量が少ないこと、ほとんどすべての種類の金属およびセラミックスの接合ができること、部材の大きさおよび形状に制約が少ないこと、気密性の高い継手を作りやすいこと、真空は施工条件として最も適していること、微小重力環境は基本的にはきわめて有利な条件であることなどから、宇宙環境で予想される条件や制約に良く適合した接合技術であるといえる。

ブレイジングにおいては、通常、溶融状態の合金(フィラー)を接合部の狭い間隙(0.01～0.2mm程度)中に毛管浸透により流入させ、冷却凝固させて継手を形成させる。溶融したフィラーが接合間隙に浸透するためには、毛管浸透の条件を満たすメニスカスが所定の場所に確実に形成されることが第一義的に必要である。さらに、メニスカス形成に続いて、所定の間隙への融液の十分な浸透を実現しなけ

ればならない。

地上におけるブレイジングでは重力の効果をほとんど無意識的に利用して毛管浸透を制御しているが、微小重力環境下ではメニスカスの形成と間隙への浸透を安定して進行させるために重力を利用することは当然のことながらまったく期待できない。

毛管浸透に先立つメニスカスの形成過程はフィラーの溶融が進行する際のぬれの発生とその進展過程に規定されるが、地上では重力の作用が大きいためこの過程は通常無視できる。しかし、微小重力環境下では毛管浸透に先立つメニスカス形成過程がその後の流動挙動に大きく影響する。微小重力下でのメニスカス形成過程は表面/界面張力の釣り合いのみに支配されるため、温度分布が支配的意味を持つことになる。

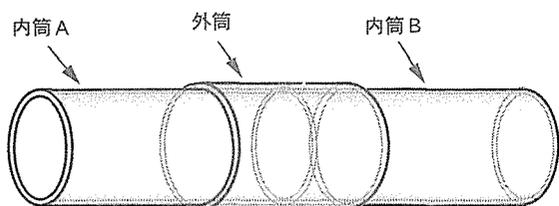
また、地上では重力の影響が大きいため毛管浸透に対する温度勾配の影響をほとんど無視することができるが、微小重力環境では表面張力が支配因子となるため、微小な温度勾配が毛管浸透挙動に大きく影響すると考えられる。

一方、ブレイジングにおいては全体をなるべく均一に加熱することが基本とされているが、接合部の温度を均一に保ちながら加熱することは原理的に不可能である。また、宇宙環境では消費エネルギー、継手形状、作業環境などの制約により、均熱はさらに困難なものになると考えられる。

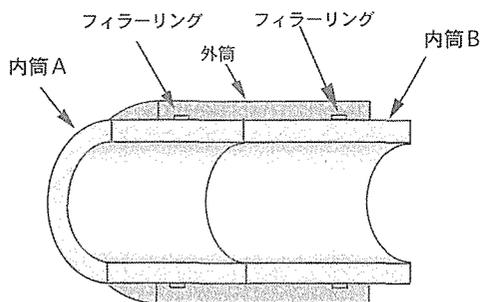
これらのことから、微小重力環境下でのブレイジングでは加熱時の温度分布がきわめて重要な意味を持つと考えられる。したがって、施工時の温度分布の経時変化と溶融フィラーの流動挙動の関係を十分に理解しておくことが必要である。

*¹ 現在フロンティア構造材料研究センター構造体化ステーション

*² 現在フロンティア構造材料研究センター材料創製ステーション



継手の外観



継手断面の形状

図1 想定したスリーブ継手の形状

本研究では微小重力環境下での溶融フィラーの間隙浸透挙動の予測手法を検証するために小型ロケットの慣性飛行による微小重力環境を利用してブレイジング実験を行い、溶融フィラーの間隙浸透挙動を調べた。実験は宇宙開発事業団の小型ロケットTR-1A#5号機を利用して行った。

2 実験方法

2.1 試験片形状

将来の宇宙環境で使用されるもっとも代表的な継手として、図1に示すような薄肉円管のスリーブ継手を想定した。円管のスリーブ継手は種々の継手形状の中で微小重力の影響をもっと受けやすい形状と考えられる。温度分布の影響を調べやすいことなどから、円管の材質はステンレス鋼 (SUS316) とし、フィラーの材質は銀-銅共晶合金に0.2%のリチウムを添加した合金 (JIS BAg-8A, 融点約1053K) とした。

この継手を炉中で加熱することによりブレイジングを行う場合を想定し、種々の継手条件及び加熱条件での温度分布を熱伝導論と表面張力論をもとにした数値計算で求めた。その結果から、フィラーの設置位置および温度分布とフィラーの間隙浸透挙動の関係を類型化して図2に示す6種類の試験片を設定した。

名称	間隙	フィラー位置	温度勾配
A	等間隙		
B			
C			
E	不等間隙 $D_{ab} > D_{cd} > \frac{1}{2} D_{ab}$		
F	不等間隙 $\frac{1}{2} D_{ab} > D_{cd}$		
G	等間隙 (不均一浸透)		

図2 試験片の種類

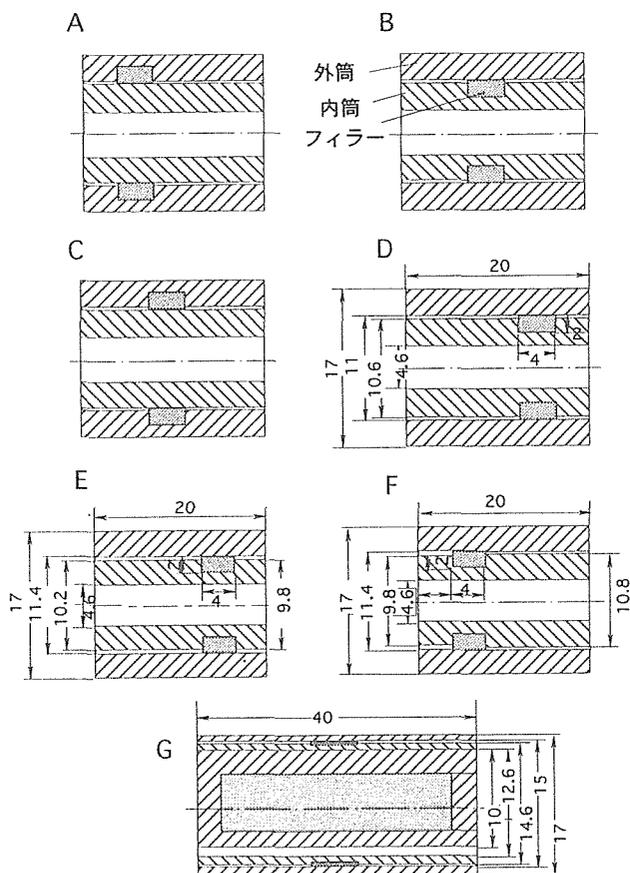


図3 試験片の断面形状寸法

試験片AおよびBは円管の長手方向に温度勾配を与え、フィルターの溶融形態およびメニスカス形成過程と間隙浸透挙動の関係を調べるためのものである。AとBではフィルターの設置場所を内筒側と外筒側に変えることによりフィルターの溶融形態が変わるように設定した。

試験片Cはフィルターを中央に置いて均一な温度分布を与えることにより、両側に形成されるメニスカスが準安定状態で釣り合うように設定した。

試験片EおよびFはフィルターの両側で間隙の大きさが異なり、cd側がab側より小さい。さらに、試験片Eではcd側の間隙 D_{cd} がab側の間隙 D_{ab} の1/2以上に、試験片Fでは D_{cd} が D_{ab} の1/2以下であるように設定した。E、Fともにab側の温度が高くなるように温度勾配を設定した。この設定は、二重円筒間の間隙中のメニスカス面の圧力分布の解析から、フィルターの両側の間隙が試験片EまたはFのような関係にあるとき、試験片Fでは狭い間隙へ優先的に浸透するのに対して、Eでは広い間隙に優先的に浸透するという予測に基づいたものである。

試験片Gは円周方向に温度勾配をつけることにより、メニスカス面に発生するマランゴニ流によって間隙浸透に乱れが発生することを確認することを目的とした。

それぞれの試験片の形状寸法を図3に示す。

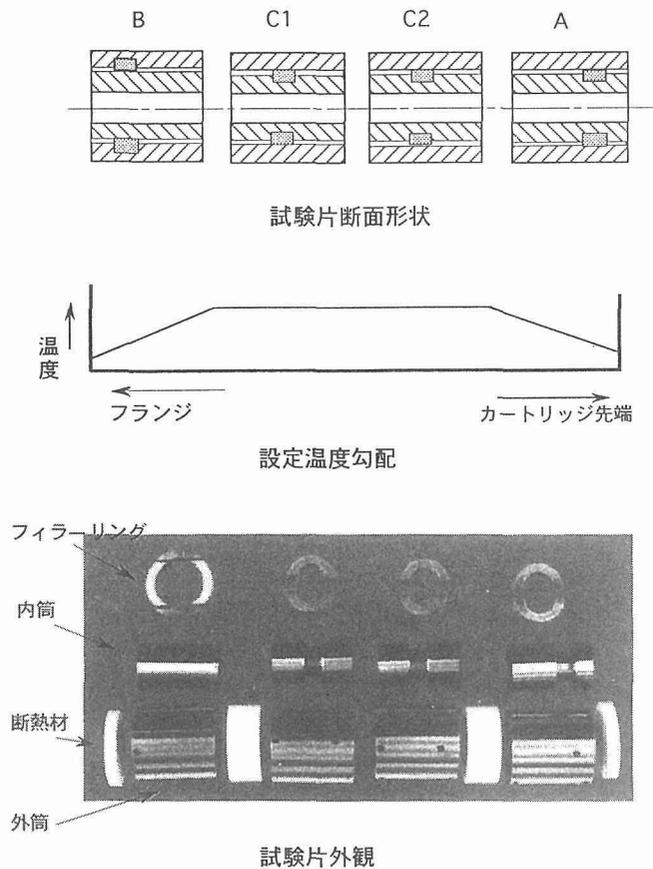


図4 試験片A, B, C1, C2の断面形状, 温度勾配および外観

2. 2 試験片の設置

上記の試験片をそれぞれA, B, Cを一組, E, F, Gを一組とし、タンタルカートリッジに挿入して加熱炉中に設置した。図4および図5は試験片の組み合わせ方, 加熱炉に与える温度勾配, およびカートリッジに挿入前の試験片の外観をそれぞれ示した。試験片Cについては同一のものを2個設置し, C1およびC2とした。

試験片Gについては内筒の内側にさらにもう1本の円筒を長手方向の一線で接触させ, その中に銀-銅共晶合金を封じ込むことにより, その熱容量と融解潜熱を利用して接触部の温度が他の部分より低くなるようにして円周方向に温度勾配を与えた。

試験片を挿入したカートリッジの外観を図6に, また, カートリッジを装填した加熱炉の外観を図7に示す。これを小型ロケットTR-1A#5号機に搭載し, 慣性飛行中に得られる約6分間の微小重力環境を利用して実験を行った。

3 実験結果

3. 1 試験片の温度履歴

加熱冷却の温度履歴を調べるためにカートリッジの一部に空けた孔を通してシース熱電対の先端を試験片外周に直接接触させ, タンタルワイヤで強固に固定した。飛行中の

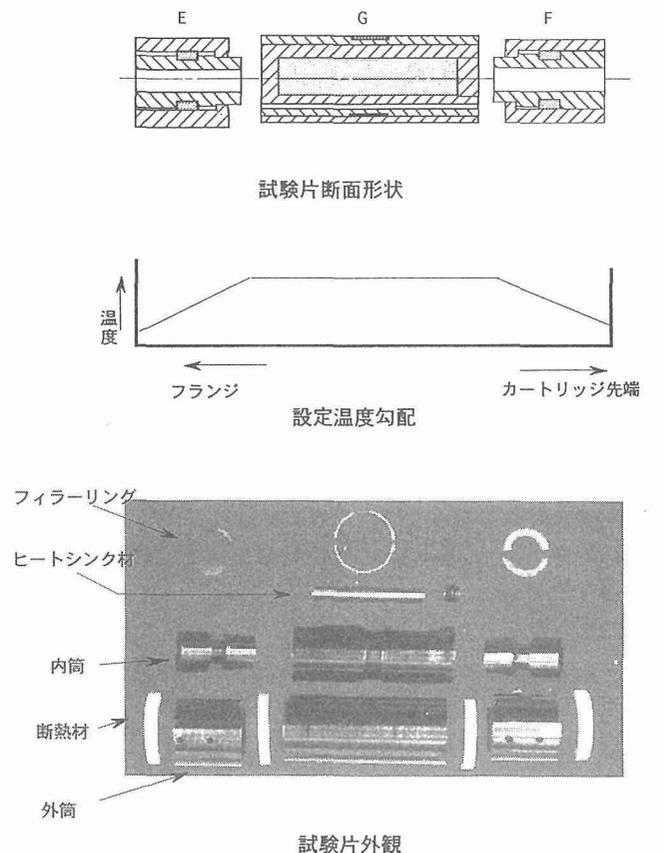


図5 試験片E, F, Gの断面形状, 設定温度勾配, 外観

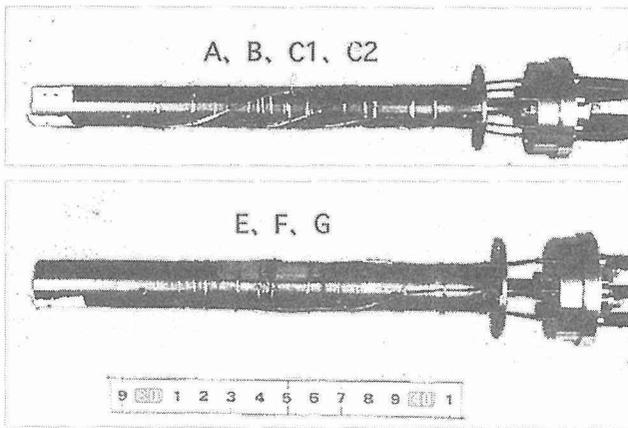


図6 試験片を装填したカートリッジ外観

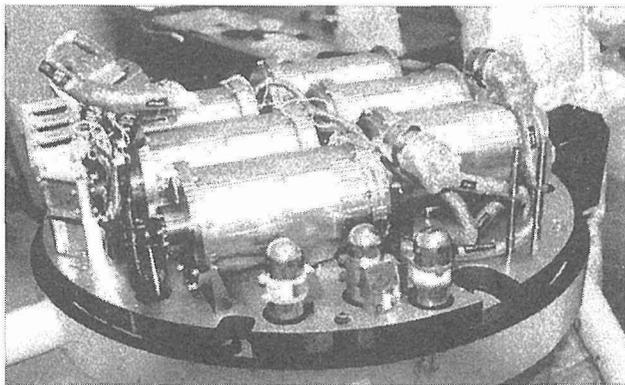


図7 ロケット搭載用加熱炉

試験片の温度はテレメータで地上に送られた。また、実際の試験片と同一のものを作成し、地上でのリファレンス実験を行った。リファレンス実験では試験片温度をより正確に測定するために、碍子で絶縁した直径0.3mmの熱電対先端を試験片に直接溶着した。温度測定の結果から推定されるフィラーの溶融開始時刻と試験片の温度差を表1に示す。

試験片AとBについては試験片両端間にそれぞれ必要な温度差を与えることができた。試験片C1およびC2については均熱を予定していたが、実際には試験片両端に約20Kの温度差がついた。

試験片Gではヒートシンクが取り付けられた部分と反対側で、フィラー全量が溶融した時点で約87K、微小重力開始時点で約35K、加熱電力遮断（微小重力時間約170秒経過）時点で約20Kの温度差があったものと推定された。

4 回収した試験片の外観

微小重力下で加熱冷却した回収試験片について、カートリッジを加熱炉から取り出した状態のまま透過X線写真撮

表1 フィラーの溶融開始時刻と試験片の温度差

試験片名称	溶融開始時刻* (ロケット点火時からx秒)	試験片両端の温度差(K)
A	150	~125
B	120	~130
C1	85	~20
C2	80	~20
E	90	~0 (R1>R2)
F	-14	~15 (R5>R6)
G	-60	μ gに保持された時間約200秒間の円周方向の温度差約35~20℃

*微小重力環境時間はX=80秒から441秒までの361秒間

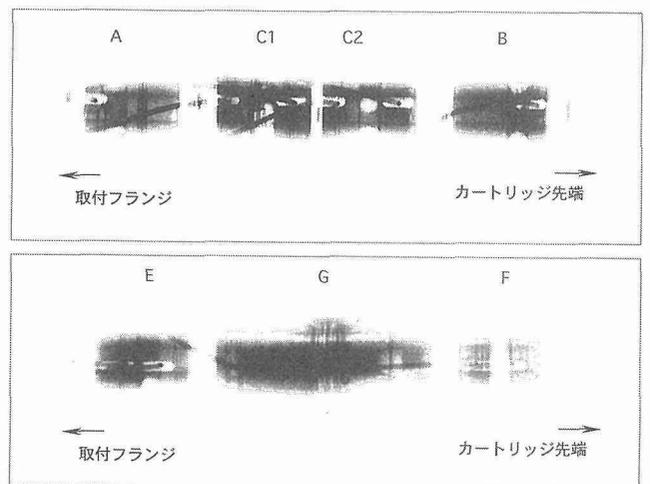


図8 回収した試験片の透過X線写真

影を行い、試験片の設置状態を観察した結果を図8に示す。いずれの試験片も設置したときの状態を維持し、良好な状態で回収されたことを示している。

カートリッジから取り出した試験片および試験片を取り出した後のカートリッジの外観を、図9に示す。試験片C1とC2はフィラーの一部が試験片外周に流失して試験片とカートリッジが接合されたためカートリッジを切断して取出した。

試験片の両端に設置した断熱用アルミナ板がリング状に着色されているが、これはフィラー中の銀およびリチウムが加熱中に蒸発して凝着したものと思われる。また、試験片外観目視観察の結果、各試験片とも、熱電対取り付け側の外面約半周に若干の酸化によるものと思われる着色が認められた。試験片AおよびBでは外筒のカートリッジ側端面にも若干の着色が認められた。全試験片ともフィラーは全量が完全に溶融したものと思われる。

カートリッジから取り出した試験片の端面の様子を図10

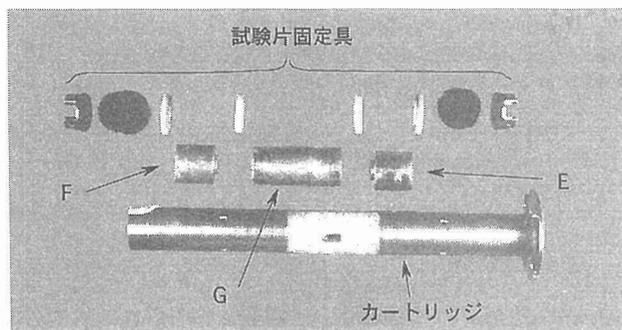
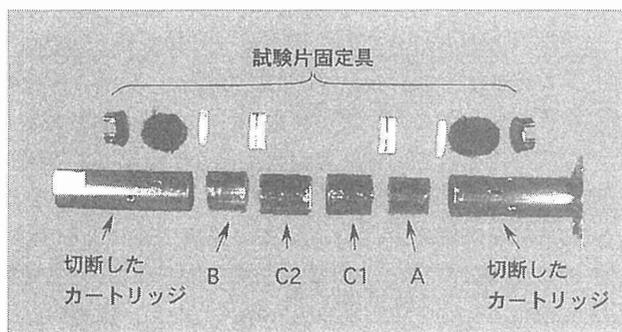


図9 取り出した試験片とカートリッジ

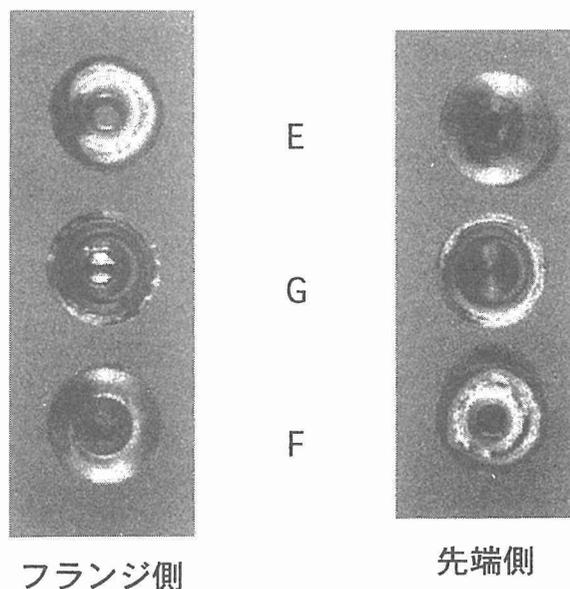


図11 試験片EFGの端面の外観

および図11に示す。それぞれの試験片について下記のような特徴が認められた。

試験片A: 高温側ではフィラーが間隙を全面にわたってほぼ完全に充填して外部まで流出し、内筒の端面をぬらして内筒内側へ回り込んでいるようである。しかし、間隙の1/4周程度のぬれ不良のような狭いすき間が2箇所に見られる。外筒端面はぬれていない。低温側はフィラーが全く見られず、間隙が充填されていない。

試験片B: 高温側ではフィラーが間隙を全面にわたって充填して外部まで流出し、内筒の端面をぬらして内筒内側へ回り込んでいる。しかし、間隙の1/4周程度にぬれ不良のような狭いすき間が見られる。低温側は熱電対取り付け部の反対側で間隙の1/3程度にフィラーが充填されている。

試験片C1およびC2: 試験片両端からフィラーが流出し、間隙の全周にわたってフィラーが充填されていない部分が見られる。これはぬれ不良によるものではなく、過熱による溶融フィラーの流出によって形成されたすき間と思われる。C1では流出したフィラーが内筒の内部に流入し、内筒開口部付近の1/3程度を埋めている。また、両試験片共に流出したフィラーにより熱電対取り付け部と反対側の2/3周程度がカートリッジと接合された。カートリッジ側への流出経路は不明である。

試験片E: 間隙の狭い方(低温側)および間隙の広い方(高温側)ともにフィラーが全面にわたって外部まで流出している。しかし、間隙の狭い方(低温側)の間隙端部の約2/3周にはフィラーが十分に充填されていない。したがって、間隙の広い方に先にフィラーが充填され、残ったフィラーが間隙の狭い方に一部流入したと推測できる。

試験片F: 間隙の狭い方(低温側)ではフィラーが間隙を

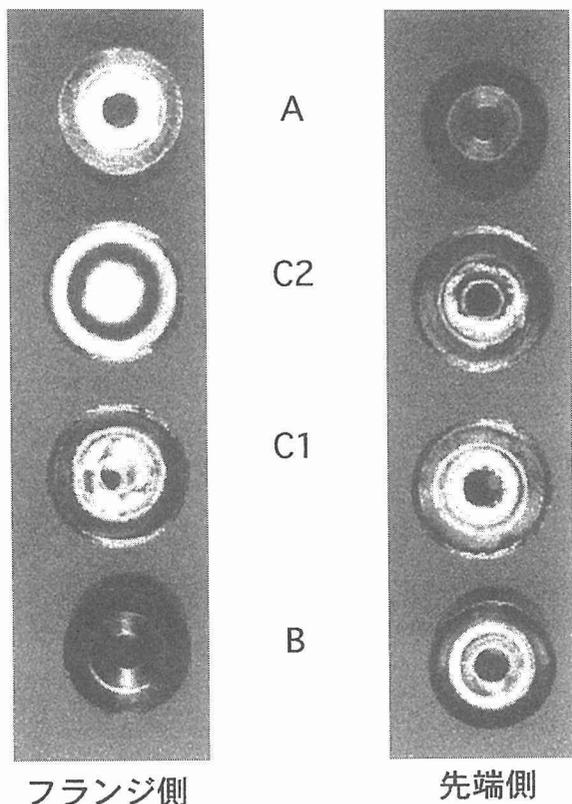


図10 試験片A, B, C1, C2の端面の外観

ほぼ全面にわたって充填し、外筒および内筒の端面をぬらしているが、熱電対取り付け部R1直下の間隙の約3ミリ程度にフィラーがまわっていない部分が認められる。間隙の広い方(高温側)にはフィラーが全く認められず、間隙には流入していないものと思われる。

試験片G: 試験片横断面のヒートシンク接合部を12時とすると、カートリッジ先端側の間隙端面10時付近にわずかにフィラーが認められる。反対側では5時~11時の間にフィラーが充填されている。そのほかは明瞭な空隙となっている。

これらの観察結果は、後述する間隙浸透の解析結果とよく一致している。

5 間隙浸透挙動の解析

5.1 間隙浸透結果の解析方法

回収した各試験片に対して、超音波映像法によりフィラーの間隙浸透結果を調べた。図12に示すように、焦点を間隙部に合わせた超音波を試験片の外周から中心に向かって照射し、試験片の長手方向に1回走査することに試料を微小角度回転させることにより試験片全周にわたる反射強度を測定した。得られた反射超音波強度を間隙を展開した形で二次元表示し、フィラーの間隙浸透結果を画像化した。反射のない部分は間隙がフィラーによって充填された部分であり、反射強度が強いほど空隙の厚さが大きいことを示す。二次元表示した画像の黒色部がフィラーで充填された部分を示す。

5.2 等間隙試験片の間隙浸透結果

間隙浸透の進行過程は(1)式のラプラスの関係で表される毛管圧力により理解することができる。

$$P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 P はメニスカスの毛管圧力、 γ は液体の表面張力、 R_1 および R_2 はメニスカス面の直交する二つの主曲率半径

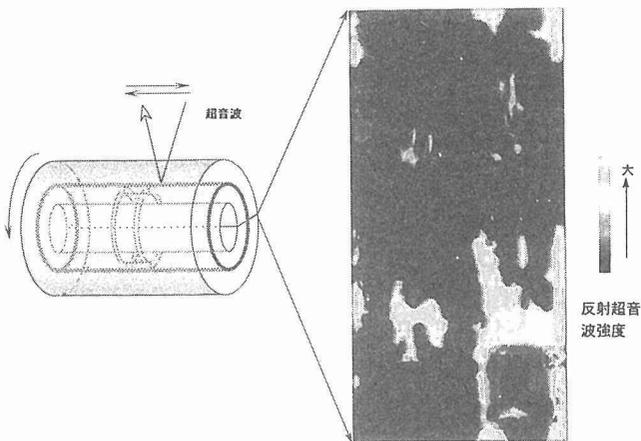


図12 超音波映像法による間隙浸透の画像化

である。

毛管圧力は表面張力に依存するが、表面張力は温度の上昇とともに低下する。したがって、間隙が一定のときは複数存在するメニスカス形状が一定 ($R_1, R_2 = \text{一定}$) であるから、(1)式に依存して毛管圧力が高くなる低温部で毛管浸透が優先的に発生すると考えられる。

図13は等間隙試験片C1およびC2の間隙浸透結果を示す。図中の(1)は数値計算により予測した温度分布で、左右対称の温度分布になることを示している。しかし、実際のフライト試験での温度分布を温度履歴から推定すると、試験片の両端で約20Kの温度差があり、図15では右側が高温であった。試験片全長にわたって均一な温度勾配を持つものと仮定すると、試験片全長が18mmであるので、リング状のフィラーの両端では約4.4Kの温度差があったことになる。銀-銅共晶合金融液の1170Kにおける表面張力の温度係数を $-0.3 \times 10^{-3} \text{N/mK}$ とすると^[1,2]、メニスカスの両端の毛管圧力にはおよそ6.6N/m²の差が発生したことになる。

図13中の(3)は反射超音波映像である。溶融フィラーにより左側(低温側)の間隙はほぼ完全に充填され、右側の間隙は一部充填されていない部分がある。すなわち、温度分布が左右対称であればフィラー設置溝の両端に形成されたメニスカスは毛管圧が等しくなり準安定を維持して間隙浸透は発生しないものと考えられるが、実験では、上述のよ

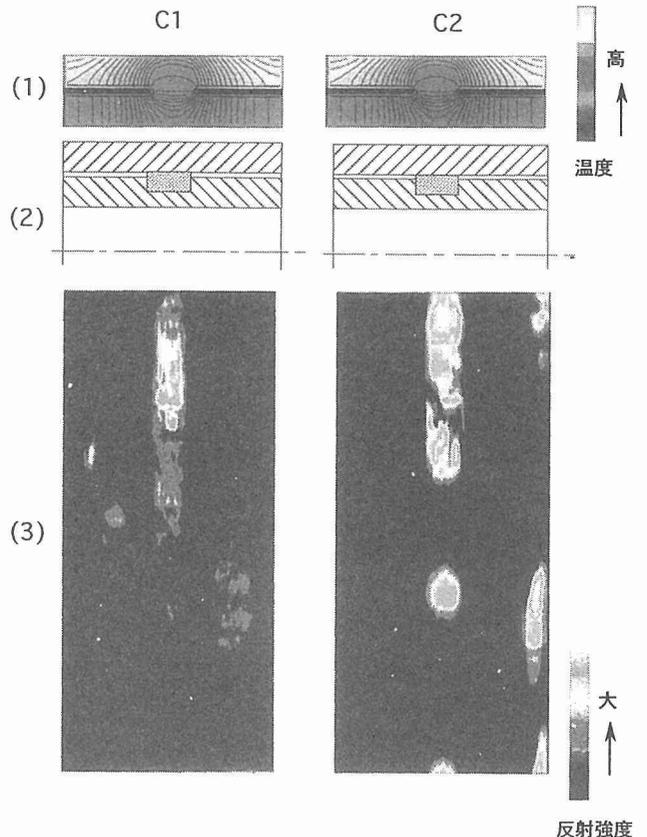


図13 試験片C1, C2の間隙浸透結果

うに、温度差に依存して発生した毛管圧の差によって低温側に優先的に浸透したものと考えられる。C1およびC2の2個の試験片が同じような傾向を示しているので、再現性が良いことを示しているものと思われる。

図14は等間隙試験片AおよびBの間隙浸透結果を示す。試験片A、Bともに長い間隙(cd側)はほぼ全面にわたって充填されているが、短い間隙(ab側)は試験片Aでは4/5程度が充填されているのに対して試験片Bでは1/3程度が充填されている。

数値計算により予測した試験片の温度分布は、図中の(1)に示すように、外筒の長い間隙側の温度がもっとも高く、内筒の長い間隙側の温度がもっとも低い。したがって、フィラー設置溝の両側に形成されるメニスカスの温度分布は両試験片ともに内筒の低温側に接した部分がかもっとも温度が低くなる。このため、フィラーの溶融に伴って長い間隙がまず充填され、次いで短い間隙側が充填されたものと考えられる。

また、試験片Bではフィラーが外筒側に設置されていたため、フィラー全量が溶融したときに初めて低温側のメニスカスの形成が完了し、同時にそのメニスカス側(長い間隙)で間隙浸透が始まったものと考えられる。溶融フィラーは熱伝導が良好であるため、間隙浸透の進行とともに外

筒から内筒への熱伝達が溶融フィラーを通して急速に進行し、それに伴って長い間隙は急速に充填されることになる。これに対してAでは内筒側にフィラーが設置されているため、フィラー設置溝で後から形成されるメニスカスの形成が完了した時点でもまだフィラーの一部に未溶融部が残ったままである。フィラーの両側のメニスカスの形成が完了した時点で長い間隙側で間隙浸透が始まり、融液となったフィラーが長い間隙を充填するために外筒から内筒への熱伝達が行われて内筒の温度が上昇する。そのため、未溶融部が次第に溶融してゆく過程ではフィラー設置場所の両側での温度差が解消または逆転され、短い間隙への浸透も可能になると考えられる。

フィラーの溶融形態の違いによるこのような経過により、AとBの試験片での溶融フィラーの間隙への浸透挙動が異なったものと推定される。

5. 3 不等間隙試験片の間隙浸透結果

図15は不等間隙試験片EおよびFの浸透結果を示す。試験片Fでは狭間隙がほぼ完全に充填されているのに対して広間隙はほとんど充填されていない。また、フィラー設置溝にはフィラーがほとんど残存していない。図15中の(1)に示した数値計算による温度分布から推定すると、フィラーは広間隙側から溶融を開始して狭間隙側に溶融が進行し、狭間隙側にメニスカスが形成されると同時に毛管圧の差により狭間隙側に優先的に毛管浸透が発生したものと考えられる。

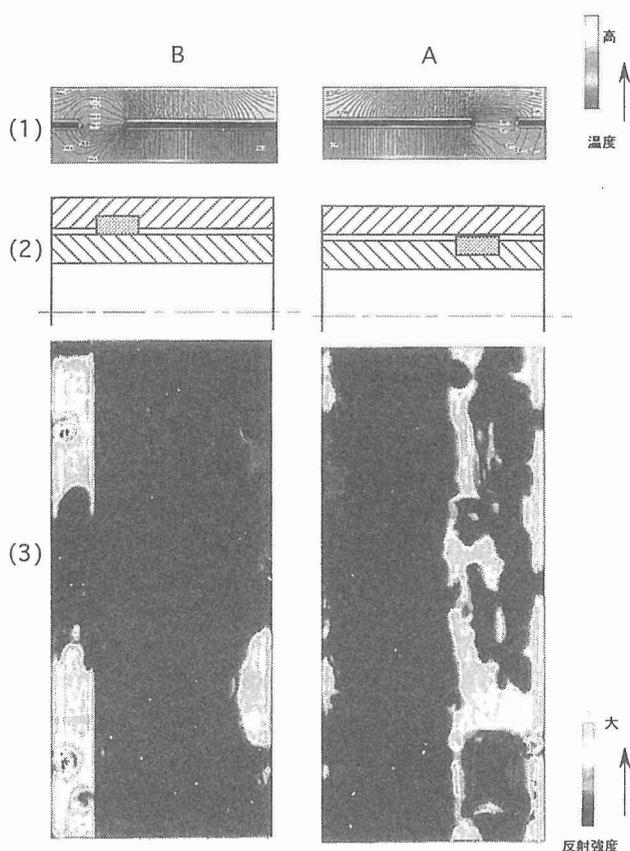


図14 試験片ABの間隙浸透結果

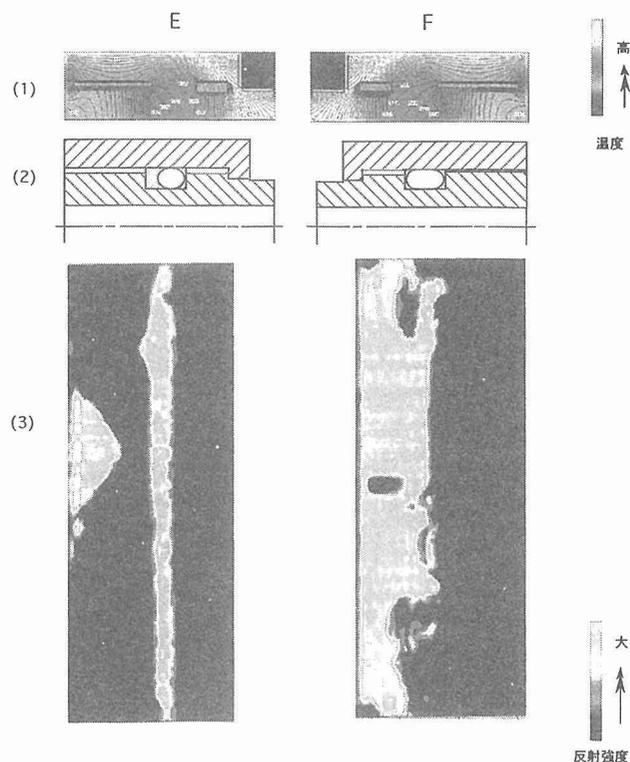


図15 試験片E, Fの間隙浸透結果

一方、試験片Eでは広間隙が完全に充填されているのに対して、狭間隙は充填されていない部分はかなり大きく残存している。また、フィラー設置溝の狭間隙側にフィラーが残存している。

試験片Fで溶融フィラーが狭間隙に浸透するのは容易に理解できる。これに対して試験片Eでは狭い間隙が広い間隙の1/2以上であるため ($D_{cd} > D_{ab}/2$)、狭間隙側に形成されるメニスカスの内筒側には円筒の中心方向へ拡大する圧力が作用する。このため、狭間隙側のメニスカスがフィラー設置溝の内筒側へ拡大して大きな空孔を形成し、融液は広間隙側へ優先的に浸透したものと考えられる。

5. 4 不均一浸透試験片の間隙浸透結果

図16はヒートシンクにより円周方向に温度勾配をつけた試験片の間隙浸透結果である。超音波映像の中央白色点線の位置がヒートシンクによる低温部である。フィラー設置溝の右側では明らかに低温部にフィラーが集中しており、マランゴニ流による効果が顕著に現れたものと考えられる。左側は高温部にもかなりフィラーが存在するが、くびれている様子は自由表面が流動した特徴を示しており、マランゴニ流による流動が発生したことを示しているものと考えられる。フィラー設置溝の左側のフィラーが右側のように十分に集中しなかったのは、マランゴニ数が臨界値以上となる時間が十分でなかったことが考えられる。

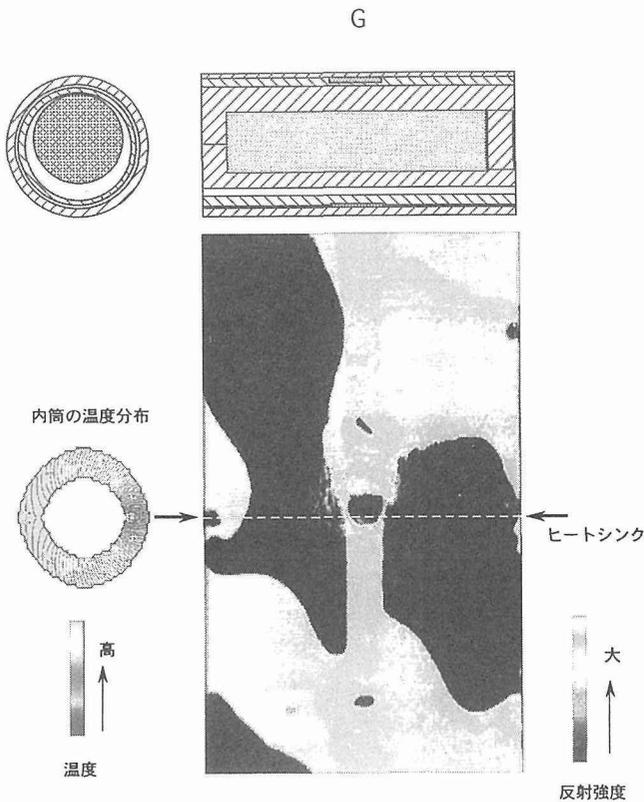


図16 試験片Gの間隙浸透結果

6 結語

微小重力環境下でのブレージングにおける溶融フィラーの間隙浸透について、その最も原理的な点での検討を行った。微小重力下では毛管浸透における温度分布とメニスカスの形成過程が重要な意味を持つと考え、毛管浸透現象の原理を厳密に適用して考察した結果、微小重力環境下では重力下におけるよりも現象はむしろ複雑になることが予測された。その解析結果をもとにした本実験ではほぼ予測通りの現象が確認され、微小重力環境下でのブレージングは従来考えられていたほど単純なものではないことが明らかになった。

他方、微小重力環境下では毛管浸透現象はその原理を忠実に反映することから、プロセスパラメーターを注意深く設定することによりフィラーの間隙浸透挙動を制御することが可能であることも明らかになった。

これらのことにより、微小重力環境下でのブレージングにおけるプロセス制御に対する基本的考え方に対して最も基本的な点での指針を得ることができた。

なお、本研究は宇宙開発事業団等が推進した「宇宙環境利用フロンティア共同研究」プロジェクトの一環として行ったものである。また、超音波映像による解析は日立建機株式会社のご協力をいただいていた。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- [1] Gmelin, L: Gmelins Taschenbuch der anorganischen Chemie, Silber Teil C Legierung, 374, Verlag Chemie, 1972.
- [2] Allen, B.C: Trans.Met.Soc.AIME 227(1963), 1175.

研究発表

- 1) 微小重力環境におけるろう付-1, 溶接学会界面接合研究委員会, IJ-17-96, 1996年9月
- 2) 微小重力環境におけるろう付-2, 溶接学会界面接合研究委員会, IJ-31-96, 1997年5月
- 3) Japan-Canada Microgravity Science Work Shop, Kyoto, Mar.1997
- 4) TR-1A ロケット微小重力実験5号機実験成果報告書, 1997年8月

溶射技術による傾斜皮膜の物性

科学技術振興調整費研究

フロンティア構造材料センター 構造体化ステーション 第2ユニット

福島 孟, 黒田聖治

平成8年度～平成9年度

要 約

第I期において、エネルギー変換素子の高性能化のために、高効率集熱傾斜構造の形成を目指して、プラズマ溶射技術を応用し、金属として超高温で優れた耐熱性、熱電子放射性を有するMo及びセラミックスとして高い熱放射率(熱エネルギー吸収率)を示すTiC粉末を選定し、それらの組み合わせから成る傾斜構造皮膜の形成を試みた。得られた皮膜について、可視光波長領域におけるエネルギー吸収性、高温(～1400K)における熱安定性、耐熱性、耐久性及び放射率等を調べ、プラズマ溶射によるTiCとMoから成る皮膜の傾斜化は、優れた特性を有することを明らかにした。

第II期においては、第I期で得られたTiC/Mo系プラズマ溶射皮膜の超高温、長時間(温度2000K, 100H)における耐久性評価を行うとともに、新たに発生したニーズに対応するためにTiC/Ta系の皮膜形成と皮膜の高温(本プロジェクトの目標温度2000K)、長時間での熱安定性及び耐熱評価等を行った。その結果、TiC/Mo系皮膜の熱安定性については、TiCとMoは反応相を形成するものの、耐熱性及び耐熱サイクル性については、FGM皮膜の健全性が明らかとなった。さらに、TiC/Ta系傾斜皮膜の形成性を検討したところ、TaからTiCへとほぼ連続した傾斜組成皮膜の形成が可能であることを確認したが、得られた皮膜の超高温、長時間における熱安定性を調べた結果、TaとTiCはそのほとんどが反応して、集熱部への適用が不適当であることなどを明らかにした。

1 緒言

太陽光をエネルギー源とする熱電子発電素子のエミッタ加熱用の太陽光集熱部の安定稼働のためには、超高温・長時間における耐熱性、耐熱サイクル性等の熱安定性及び発電効率の向上には効率的熱移送を確保することが必須である。

本研究では、太陽光集熱部材に金属として超高温において優れた耐熱性、熱電子放射性を有するMo及びセラミックスとして高い熱放射率(熱エネルギー吸収率)を示すTiC粉末を選定し、大気中でのプラズマツイントーチ溶射法を用いて、TiCとMoの組み合わせから成る皮膜を形成し、得られた皮膜の超高温、長時間での熱安定性、耐熱性及び耐熱サイクル性等を調べ集熱部への適用性を検討する。

2 研究方法

Ti/Mo及びTiC/Ta系溶射皮膜の超高温、長時間での熱安定性及び耐熱性を調べるために、 10^{-4} Paの真空中で、温度2000K、時間100Hまでの熱処理を行い、SEMによる組織観察、EPMAによる成分分析等を行った。また、TiC/Mo系皮膜について、分光光度計により熱処理後の皮膜の可視光から赤外領域波長におけるエネルギー吸収率、 10^{-4} Paの真空中で温度2000Kまでの耐熱サイクル試験、水銀ポロシメータによる気孔率及びレーザフラッシュによる室温での熱伝導率等を調べた。さらに、高温におけるTiC/Mo皮膜間

の破壊挙動を観察した。

3 研究成果と考察

1) TiC/Ta系皮膜の熱安定性

集熱部の性能向上のためにMoより熱電子放射性が劣るものの、仕事関数が高いと言う理由から新たに発生したニーズであるTiC/Ta系溶射皮膜について、その形成性について検討した結果、良好な傾斜皮膜の形成が可能であることを確認した。得られた皮膜の熱安定性を調べるために真空中 10^{-4} Paで温度2000K、100時間までの熱処理を行い、皮膜断面のSEM観察及びEPMAによる成分分析を行った。図1は熱処理後のTiC皮膜とTa基板境界近傍のSEM写真を示したものである。同図から2000K、4時間で溶射のままでは見られない部分的な反応相が認められ、100時間では境界部全面に反応相が認められる。図2はTiCとTa境界のEPMAによる成分分析の結果を示したものであり、図1に見られた反応相の広がり良く対応している。このことは、TiCとTaが良く反応することを示している。また、傾斜皮膜のTiCとTaが混合している部分では、温度2000K、100時間ではTiCとTaは100%反応して、本来TiCが存在するはずの部分からTiCが欠如していることを確認している。したがって、TiCとTaの反応によってTiCが金属的なエネルギー吸収性を示すようになると思われる、TiCとTaの組合せによる集熱部への適用は不適当であることが分かった。

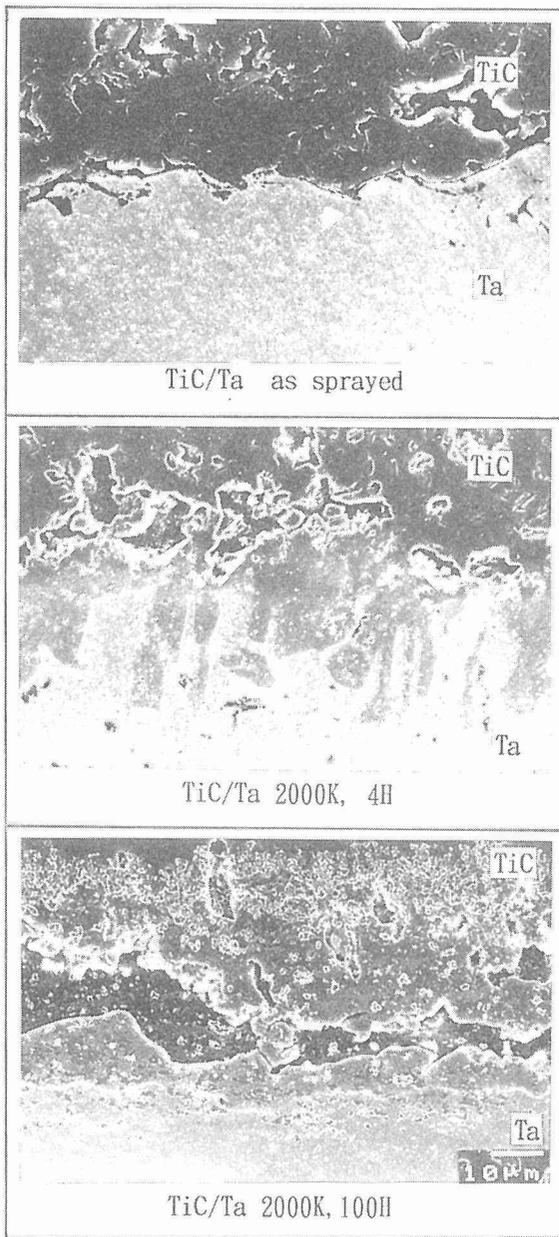


図1 熱処理後のTiC/Ta皮膜の組織

2) TiC/Mo系溶射皮膜の熱安定性及び耐熱性

熱電子発電素子の集熱部に適用する材料は、超高温の過酷な条件下で長時間安定に性能を維持する必要がある。そのためには集熱部に適用される材料の熱的安定性及び耐熱性を確保することは必須である。そこで、Mo基板上に形成したTiC及びMo溶射皮膜（傾斜皮膜、複合皮膜）の超高温、長時間における熱安定性を調べるために、 10^{-4} Paの真空中で温度2000K、100時間までの熱処理を行い、皮膜のSEM観察及びEPMAによる成分分析を行った。

図3は、TiCとMoの積層部の熱処理後の組織を示したものである。

温度1800K、10時間でTiC積層部には反応生成物が認められ、温度2000K、100時間ではTiC積層部の殆どが反応していることが分かる。このことは、TiC溶射皮膜の化学分析を行ったところ、原粉末の酸素量が0.093wt%であるのに対して皮膜のそれは4.2wt%とかなり増加しており、この酸素とTiCが熱処理によって反応したためと思われる。また、EPMAによる成分分析の結果の一例を図4に示す。Mo基板とTiC境界部からTiC積層部に移行するに伴ってMoの濃度が漸減し、Tiの濃度が漸増していることから、TiCとMoの反応も起こっていることが分かる。MoはTiCとの反応により Mo_2C を生成することが知られており、 ^{23}X 線回折を行ったところ Mo_2C の存在を確認している。TiC/Ta皮膜が反応によってTiCが欠如したのに対して、TiC/Mo皮膜はTiCが欠如せず皮膜として存在していることから、TiC/Mo系皮膜はTiC/Ta皮膜より安定しているため集熱材料として有用であるといえる。一方、図5に示したごとく、熱処理温度が高くなると皮膜は焼結が進み緻密化することが分かる。特に、図6に示したごとく、水銀ポロシメータで測定したTiC及びMo皮膜の気孔率（○、▽は計算値）は、温度1400Kまでは溶射のまま大差ないが2000Kでの気孔率は4%と溶射のままの22%に比べ緻密化が著しい。皮膜の緻密化は熱伝導性が改善され集熱部の性能向上が期待できる。

3) TiC皮膜の反射率

集熱部に使用される材料によってはエネルギー吸収性が大きく異なり、それによって発電性能が左右される。エネルギー吸収性を明らかにすることは重要である。そこで、熱処理を行った皮膜の可視光から赤外波長領域における反射率 R ($1-R$ =吸収率)を分光光度計で測定した結果の一例を図7に示す。いずれの皮膜も長波長になるに伴って反射率は漸増するが、熱処理を行った皮膜には全波長領域で大差は見られない。一方、溶射のままの皮膜と熱処理を行った皮膜では、短波長側で差が見られ、溶射のままの皮膜の方が低い反射率を示す(高い吸収率を示す)。本測定で得られた結果は、第I期で得られた吸収率0.87~0.72%と同等であることが確認され、TiC皮膜は本研究の目標である2000Kにおいても高い吸収率を示すことが明らかとなった。

(なお、図中の波長700nmで段差が見られるのは、測定器の特性で可視光と赤外光との切り替えのためであり、本来連続するべきものである。)

4) 皮膜の耐熱サイクル性

直径10mmに仕上げたTiC単層、TiC/Mo二層及びTiC/Mo傾斜皮膜について、2000Kまでの加熱・冷却を5回繰り返す熱サイクル試験を行い、皮膜表面と断面を観察した結果、表1に一覧したごとく、単層及び二層皮膜は皮膜表面の観察では割れ等の欠陥は認められなかったが、断面観察ではMo基板からの剥離、皮膜中での割れが認められた。傾斜皮膜はいずれの温度においても健全であり超高温におい

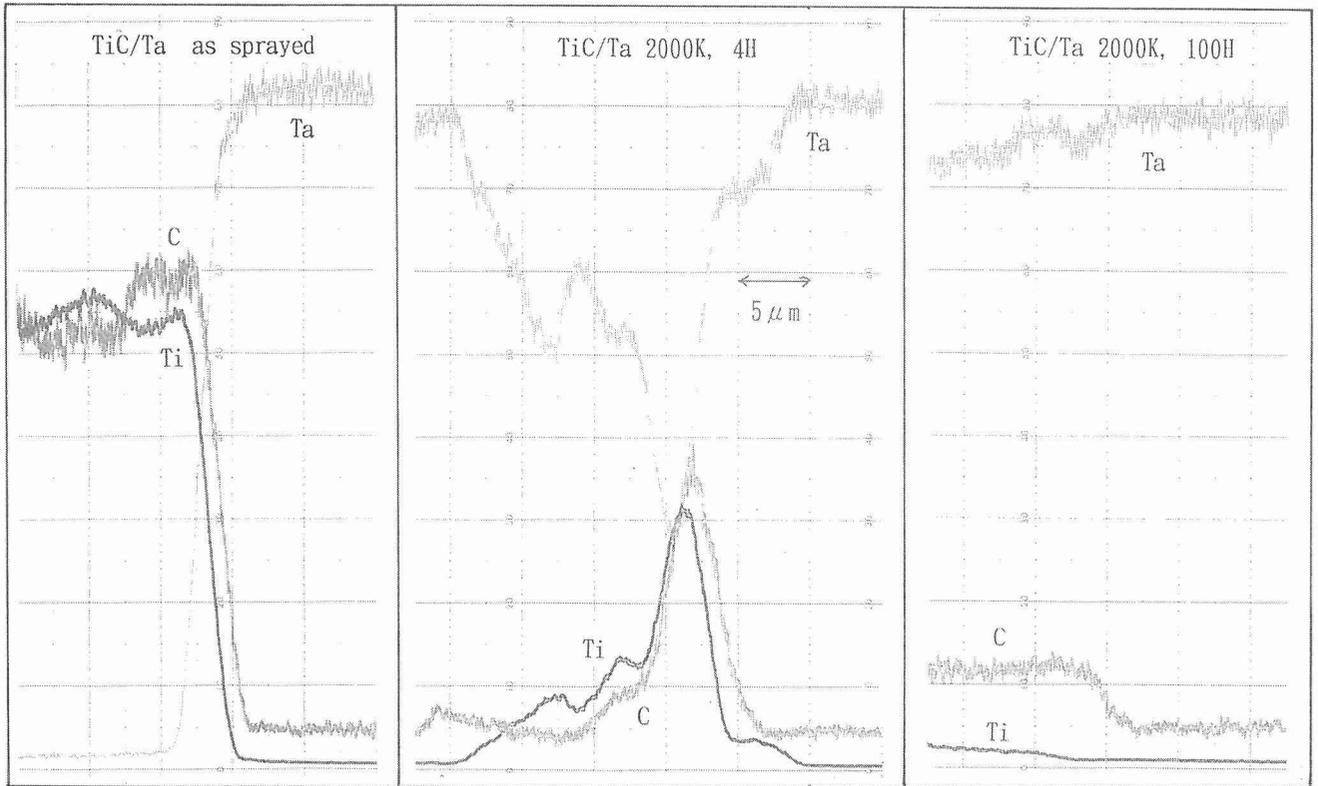


図2 熱処理後のTiC/Ta皮膜のEPMA分析結果

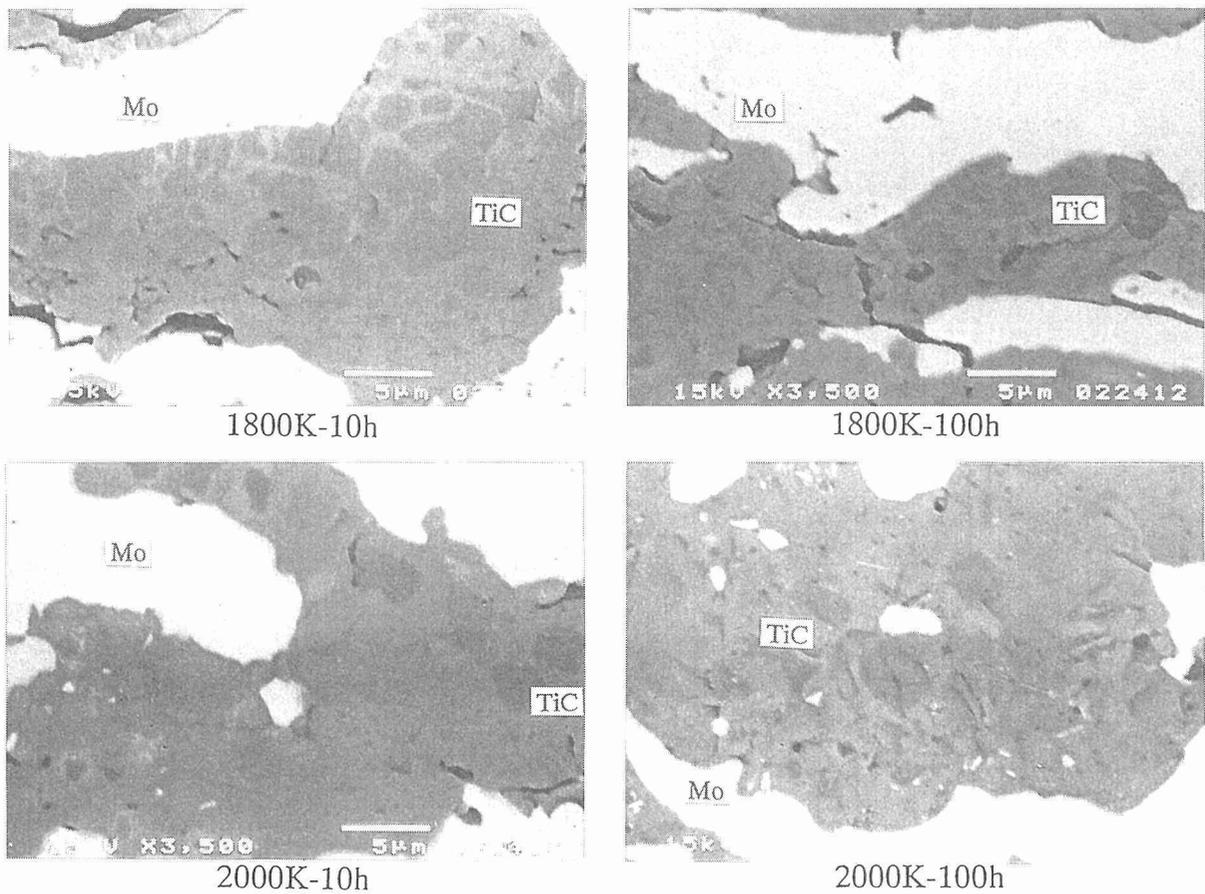


図3 熱処理後のTiC/Mo皮膜の組織

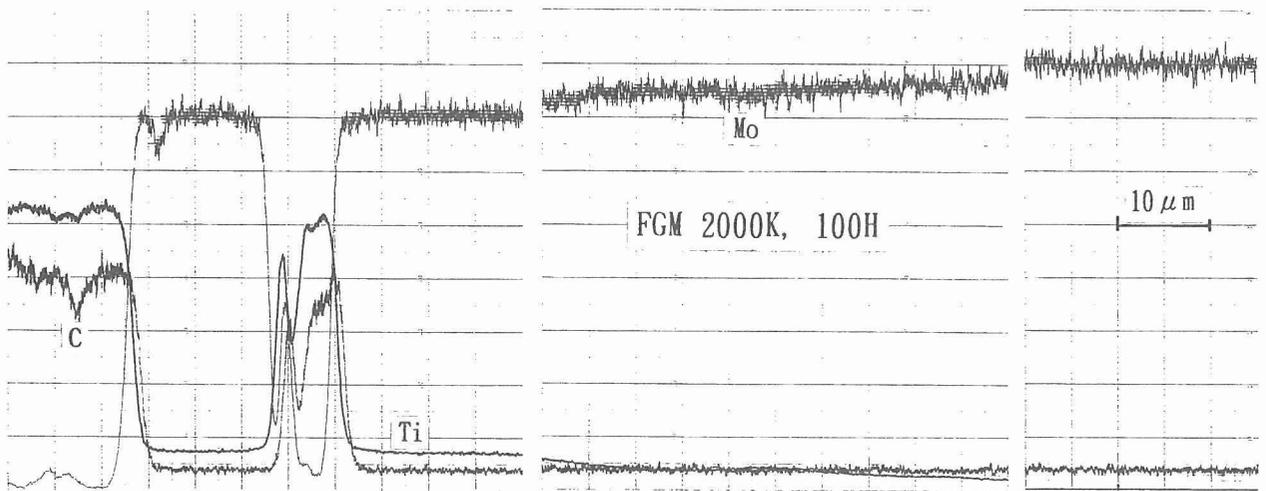


図4 熱処理後のTiC/Mo皮膜のEPMA分析結果

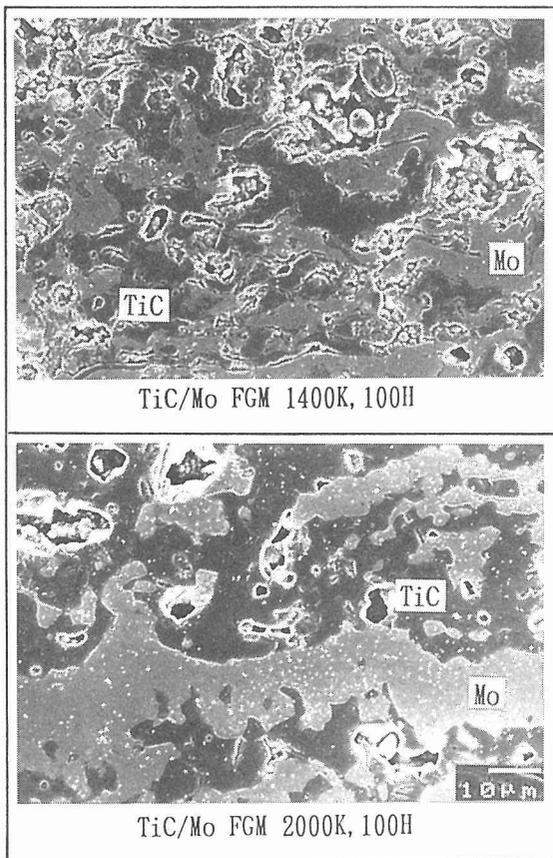


図5 熱処理後のTiC/Mo傾斜皮膜の組織

て熱応力緩和機能を有することが分かった。二層及びTiC皮膜ではTiCがMo上に単独に積層している構造であり、TiCとMoでは熱膨張率が異なるため³⁾⁴⁾、温度履歴を受けた場合、その熱膨張率の差によって熱応力が生じ、その熱応

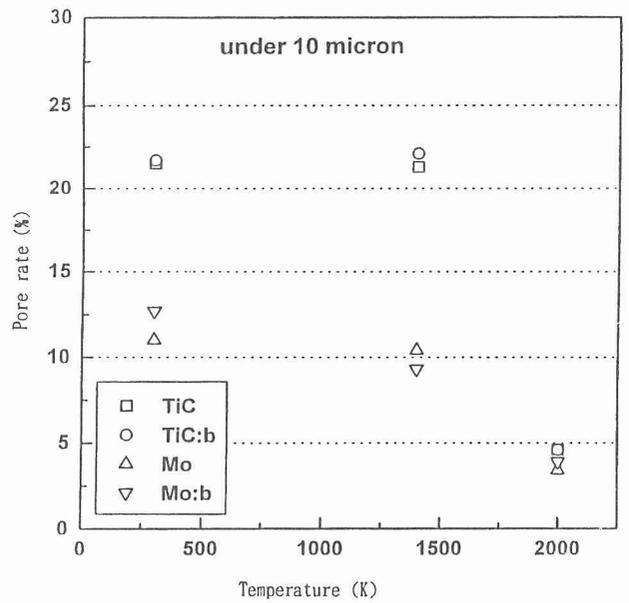


図6 熱処理後の皮膜の気孔率 (○, ▽は計算値)

力が皮膜の結合力より大となることによって皮膜の破壊に至ったものと推察される。一方、傾斜皮膜は、積層方向(厚さ方向)にTiCとMoの混合割合が異なった分散型であり、両者が分散することによって温度履歴を受けて発生した熱応力が緩和され、皮膜の結合力より小となったために基材からの剝離や皮膜中での割れが発生せず健全性が維持されたものと推察される。

5) 皮膜の破壊挙動

室温~1223Kまでの熱サイクル試験において、熱サイクル過程でのTiC/Mo皮膜の破壊挙動をCCDカメラを用いて

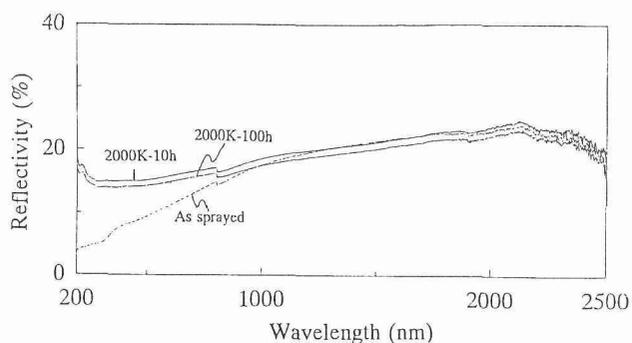


図7 熱処理後のTiC/Mo皮膜の反射率

表1 皮膜の熱サイクル試験結果

Kinds of coatings	Temperature (K)		
	1223	1600	2000
TiC mono-layer	P, C	P, C	P, C
TiC/Mo 2-layer	P, C	P, C	C
TiC/Mo FGM	Sound	Sound	Sound

note: P: Peeling C: Crack

ビデオ撮影した映像を解析した結果、図8に示したごとく、冷却過程でTiCとMoとの境界で剥離が生じ（○で囲った所）、サイクル数の増加に伴って剥離の進行が認められた。このことは上述のごとく、両者の熱膨張率の違いによるものと思われる。

6) 皮膜の応力

TiCとMoの異種材料で構成される集熱部は、両者の物性値の違いから使用中に発生する応力によって破損することが予想される。発生する応力を緩和する目的で、集熱部の傾斜化が有効であることは耐熱試験や熱サイクル試験で明らかにしたが、応力の大きさやその分布については試算の域を脱していない。そこで、TiC/Mo傾斜皮膜のTiCとMoの混合割合の異なる部分を想定して皮膜を形成し、溶射過程で生じる応力を図9に示した試作装置で測定した。測定原理は、ナイフエッジで支えられた基板の中心に変位計を取り付け、溶射過程で生じる変位 δ と曲率から計算により応力を求めた。その結果を図10に示す。応力は引張応力で皮膜中のTiCの混合割合が大きくなるに伴い39MPaから20MPaへと漸減している。したがって、皮膜中のTiCとMoの混合割合を連続的に変化させた傾斜皮膜は残留応力を低減するのに有効であり、熱応力緩和機能を有することを示唆している。

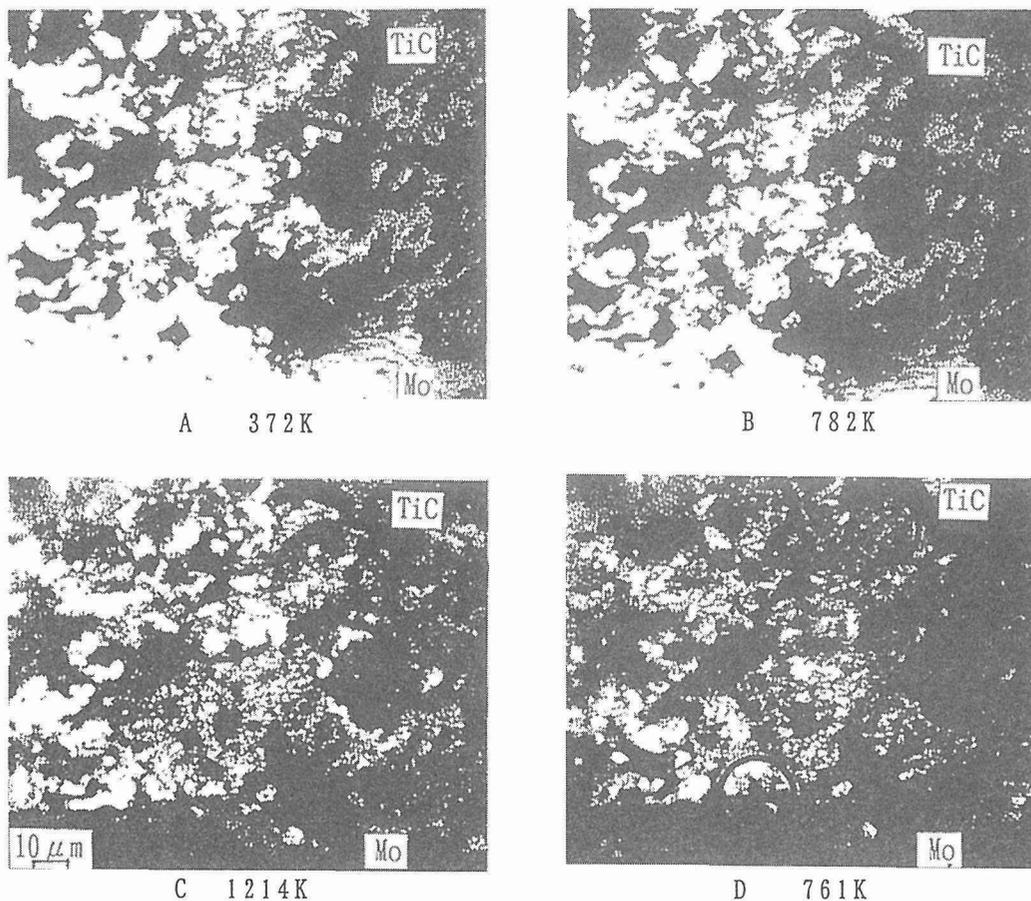


図8 熱サイクル試験過程における皮膜の状態 (○印：はく離部)

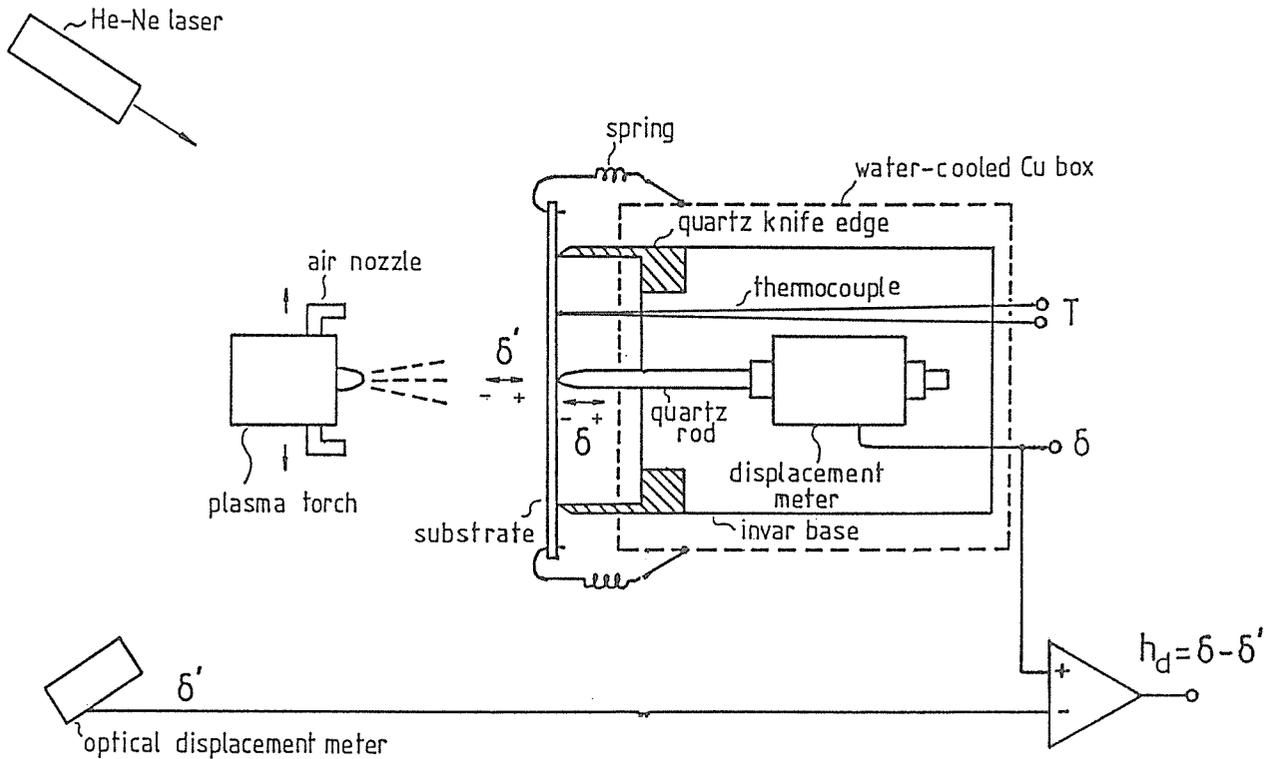


図9 皮膜の急冷応力測定システム

表2 皮膜の熱伝導率

Kinds of coatings	Thermal conductivity (W/mK)
TiC mono-layer	42
TiC/Mo 2-layer	105
TiC/Mo FGM	196
Mo substrate	328

note: At room temperature

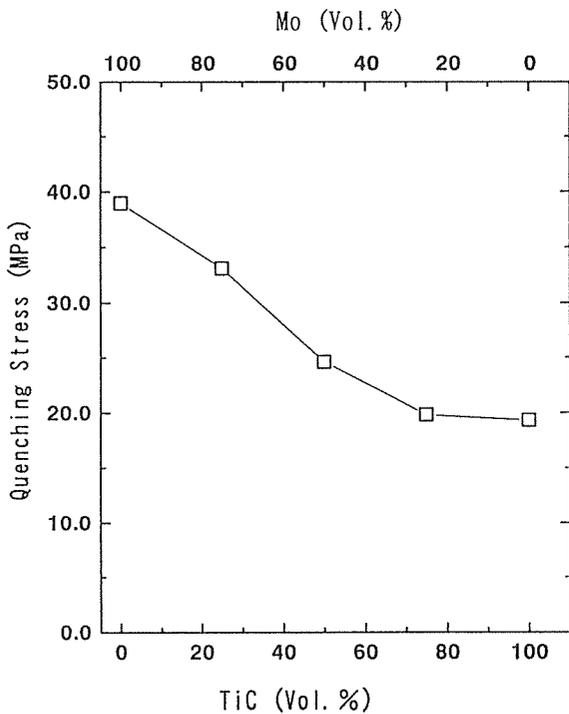


図10 皮膜の急冷応力

7) 皮膜の熱伝導率

集熱部に要求される要素の一つとして、高い熱移行性がある。熱移行性を評価する手段として熱伝導率を明らかにすることが有効である。そこで、レーザフラッシュ法を用いて室温における皮膜の熱伝導率を求めた結果を表2に示す。熱伝導率は、TiC単層、TiC/Mo二層、TiC/Mo傾斜皮膜の順に高い値を示している。特に、傾斜皮膜はMoの熱伝導率の約2/3を示し、他の皮膜より優れた熱移行性を有していることが明らかとなった。しかし、本測定で得られた値は一般に知られているMoの熱伝導率130前後に比べてかなり高い。したがって、本測定結果はそれぞれの皮膜を比較する上での相対的な値として見るべきである。

4 結言

太陽光をエネルギー源とする熱電子発電素子のエミッタ加熱用の太陽光集熱部への適用材としてTiCとMoから成る大気中プラズマ溶射皮膜の熱処理による超高温における特性を調べ、その適用性を検討した結果以下のことが明らかとなった。

- 1) 熱処理温度2000K, 100時間におけるTiC積層部は、皮膜中に含まれる酸素によってTi₂O₃の反応相が生成する。また、Mo基板とTiC皮膜間にはMo₂Cの生成が認められる。
- 2) 超高温・長時間における皮膜のエネルギー吸収性を調べた結果、いずれの皮膜も75%以上の吸収率を示す。
- 3) TiCとMoから成る傾斜皮膜は、室温から2000Kの熱サイクル試験においても健全であり、優れた耐熱サイクル性を示すことから熱応力緩和機能を有する。

以上、TiCとMoから成るプラズマ溶射皮膜の2000Kまでの高温特性を調べた結果、傾斜皮膜は反応相の生成は見られるものの、優れた熱応力緩和機能を有し、太陽光集熱部への適用が期待できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 日本材料科学会編：極限状態と材料，裳華房，134 (1987)
- 2) 例えば、堀口，菅沼ら「高温高压下におけるモリブデン-炭化物系セラミックスの固相界面反応とその接合技術への応用」，材料，第35巻，第388号，35，昭和61年
- 3) 日本機会学会編：伝熱ハンドブック，369 (1993)
- 4) 日本材料科学会編：極限状態と材料，裳華房，123 (1987)

研究発表

- 1) 原著論文による発表
 - ア) T.Fukushima, S.Kuroda, S.Kitahara, K.Ishida, and M.Sano; Formation and Properties of TiC/Mo FGM Coatings, 4th Int.symp. on Functionally Graded Materials, Oct., 1996
 - イ) S.Kuroda, Y.Tashiro and T.Fukushima; Modeling and Measurement of Stress Evolution in FGM Coatings during Fabrication by Thermal Spray, 4th Int.symp.on Functionally Graded Materials, Oct., 1996
 - ウ) 福島，黒田「TiC/Mo系溶射皮膜の高温特性」第10回傾斜機能材料シンポジウム，平成10年10月1日
- 2) 口頭発表
 - ア) 福島，黒田「TiC/Mo系溶射皮膜の熱特性」平成9年度溶接学会春季全国大会 平成9年4月10日
 - イ) 黒田，福島，田代「溶射皮膜の残留応力発生過程の測定とモデリング」平成9年4月10日
 - ウ) 福島，黒田「プラズマ溶射によるFGM皮膜の形成と皮膜の性質」日本溶接協会表面改質技術研究委員会 平成9年11月
 - エ) 福島，黒田「TiC/Mo溶射皮膜の熱電子発電素子集熱部への適用性」平成10年度溶接学会春期全国大会 平成10年10月9日

耐熱積層体の損傷過程のその場評価に関する研究

科学技術振興調整費による重点基礎研究

フロンティア構造材料研究センター 構造体化ステーション

黒田聖治, 村松由樹, 浅井義一, 塚本 進

川崎重工(株)

川村昌志

平成9年度

要 約

ガスタービンの動・静翼には、高温燃焼ガスから母材を保護する目的で、低熱伝導性のセラミック皮膜 (TBC, Thermal Barrier Coating) が施される場合がある。このセラミック皮膜の特性向上 (耐熱衝撃性向上, 長寿命化) のためには、その熱負荷環境下での挙動を知ることが必要であるが、高温環境下での応力あるいはひずみを直接測定する有効な手段がないこともあり、従来は有限要素法による解析によりその挙動を推定するに留まっていた。そこでコーティングの損傷に直接関連する皮膜の変形挙動に着目し、レーザースペックルひずみ測定法により高温環境下でセラミック皮膜に発生する熱ひずみを測定し、溶射皮膜の高温変形挙動測定に対する同法の適用可能性について検討するとともに、セラミック皮膜の高温変形挙動について明らかにすることを試みた。

その結果、レーザースペックル法を用いることにより、加熱・冷却過程において溶射皮膜が膨張・収縮する挙動が観察され、またその値は有限要素法による解析から予想される値にほぼ一致する結果が得られ、同法が溶射皮膜の高温変形挙動の測定に有効であることが示された。

1 緒言

ガスタービンエンジンの燃焼器、ノズルおよびタービン翼等に現在適用されている材料は、何れもクリープ、酸化、コロージョン、エロージョンなど、高温における過酷な環境因子の下での実機特性が保証されたものであり、現状の材料技術・部品化技術が結集された典型的な例である。強制冷却および熱遮蔽技術はこのような重要技術の一つであり、両者をシステムとして一体化させたものに遮熱コーティング (Thermal Barrier Coating; TBC) が挙げられる。TBCとは、上記の高温部品の表面にプラズマ溶射、EB-PVD (電子ビーム物理蒸着: Electron Beam Evaporation - Physical Vapor Deposition) などの手段により、200 μ m程度の低熱伝導性セラミックス皮膜をコーティングし、部品表面温度を上昇させることにより入熱量を低減させて金属製部材温度を低温化することを目的とするものである (図1)。低熱伝導性セラミックスとしては部分安定化ジルコニアが代表的であり、航空機用・産業用を問わず多くのガスタービンエンジンに適用されている。

しかしながらこのTBCも実機運転中でのセラミック皮膜の剥離損傷が問題となっており、タービン入口温度の上昇に伴うTBC自体の耐熱限界温度の向上およびその寿命の定量化、長寿命化が求められている。このセラミック皮膜の特性向上 (耐熱衝撃性向上, 長寿命化) のためには、その熱負荷環境下での挙動を知ることが必要であるが、高

イットリア添加部分安定化ジルコニア (YSZ)
(大気溶射: 230 μ m)

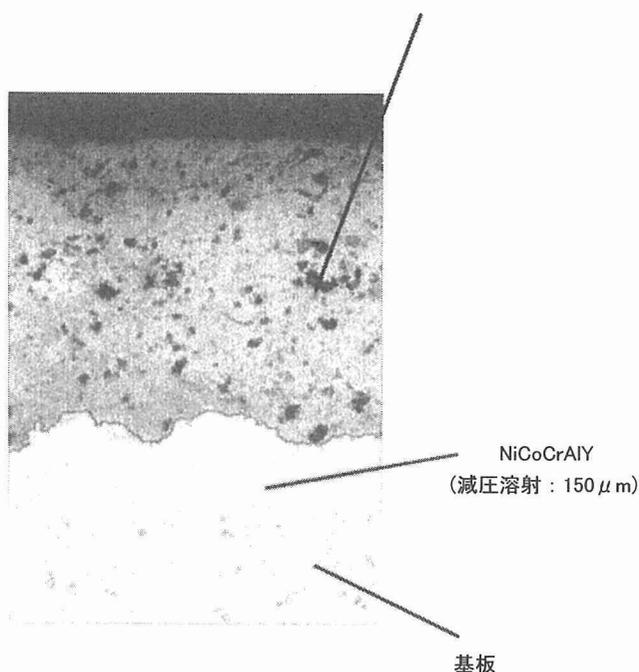


図1 プラズマ溶射により施工した遮熱コーティング断面

温環境下での応力あるいはひずみを直接測定する有効な手段がないこともあり、従来は有限要素法による解析によりその挙動を推定するに留まっていた。そこでコーティングの損傷に直接関連する皮膜の表面ひずみに着目し、レーザースペckルひずみ測定法により高温環境下でセラミック皮膜に発生する熱ひずみを測定し、溶射皮膜の熱ひずみ測定に対する同法の適用可能性について検討するとともに、セラミック皮膜の高温ひずみ挙動について明らかにすることを試みた。

2 レーザースペckル法を用いたひずみ測定

ある表面粗さを有する物体表面に任意の波長のレーザーを照射すると、物体表面で乱反射されたビームそれぞれが相互干渉を起こし、観察面にはランダムな濃淡を持つ斑紋(スペckル)のパターンが観察され、これらが構成するパターンをスペckルパターンという(図2)。このスペckルパターンは物体の変形に伴い一定の法則に従い変化する性質を有し、これをスペckルの移動(ずれ)を利用して対象とする物体の表面のひずみを測定することができる。このためひずみゲージが使用できないような部位(粗面・高温環境など)に対しても適用できる利点があり、溶射皮膜のような粗面に対して、その高温でのひずみを測定するには適当な方法と考えられる。

レーザースペckルを用いたひずみ測定には、スペckル干渉法、スペckル写真法、スペckル相関法などいくつかの種類が存在するが、今回はスペckル相関法を用いた。この基本原理は山口により提唱された⁽¹⁾もので、他の手法に比べて物体の表面上の一点のひずみを高速・高精度に測定できる利点を有する。今回は相関法の中でもいわゆる2

センサ法と呼ばれる方法を採用した。本研究ではこの手法によるひずみ測定法をレーザースペckル法と称する。本方法を用いて、例えば村松らは溶接部のひずみ測定を試み、十分精度良く測定できること確認している⁽²⁾。基本原理およびスペckルの移動量からひずみを算出する方法に関する詳細はここでは省略するが、その概略は以下に示す通りである。

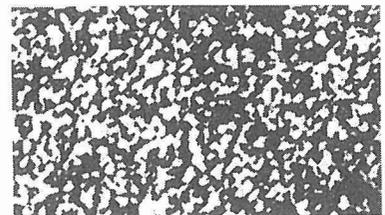
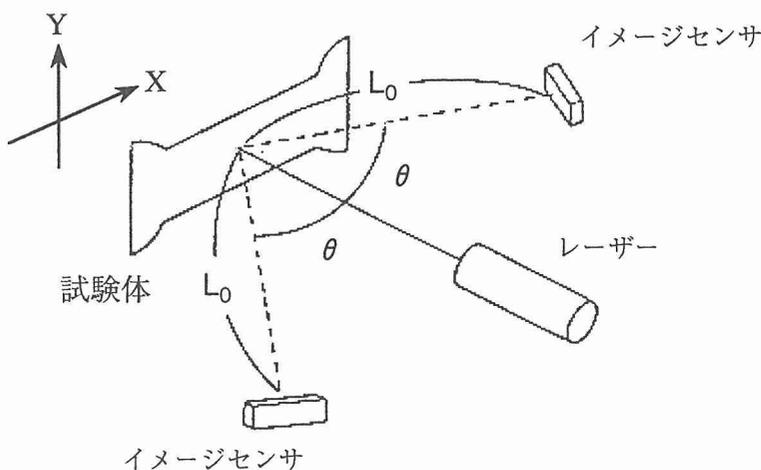
基本配置は図2に示す通りであり、ひずみを測定したい部位に対してレーザーを照射し、その反射光をひずみを測定したい方向に平行となるように配置したリニアイメージセンサにて観察する。スペckル移動量は、物体の変形前後におけるセンサの出力波形のずれから求めるが、この出力波形のずれは変形前後の波形のイメージセンサの各素子の出力の相互相関関数(1式)が最大値を示す位置(ピーク位置)に相当する。なお相互相関関数の値そのものは変形前後の波形そのものの変化を示しており、この値が大きいほど波形そのものの変化が小さいことを示している。

$$C_{12}(j) = \frac{1}{N-j} \sum_{i=1}^{N-j} S_1(i)S_2(i+j) \quad (1)$$

ここで S_1 および S_2 は変形前後のセンサ各素子の出力、 N は測定に用いたセンサの素子数である。また j_0 を素子数で表した相互相関関数のピーク位置とし、センサの素子間隔を p とすれば、スペckル移動量は(2式)で示される。

$$A_x = j_0 \times p \quad (2)$$

一方、物体の変形とスペckル移動量 A_x には以下の関係がある。



拡散反射光に生じるスペckル模様の一例

スペckル相関法によるひずみ測定基本配置 (2センサ法)

図2 レーザースペckルを用いたひずみ測定概略図

$$A_x = a_x \left(\frac{L_0}{L_0 \cos \theta} + \cos \theta \right) - a_z \sin \theta - L_0 \varepsilon_x \tan \theta - \Omega_y \left(\frac{1}{\cos \theta} + 1 \right) \quad (3)$$

そのため目的とするひずみ成分のみを取り出すために、図2に示したように対称配置されたセンサから求めたスペックル移動量の差をとると(4)式が得られる。

$$\Delta A_x = A_x(\theta) - A_x(-\theta) = -2a_z \sin \theta - 2\varepsilon_x L_0 \tan \theta \quad (4)$$

従って測定対象が平面ひずみ状態であるとするれば、スペックル移動量の差からひずみ量をできることになる。

3 レーザースペックル測定方法

レーザースペックル法によるひずみ測定装置を図3に示す。サンプルは $\phi 17 \times 25 \text{mm}$ の直径17mmのCo基超合金の円柱形状基材端面に対し、プラズマ溶射にて結合層であるNiCoCrAlY (Ni-22Co-17Cr-13Al-0.6Y) 金属皮膜を施工した後、遮熱性皮膜として部分安定化ジルコニア (8 wt% Y_2O_3 -ZrO₂, YSZ) を250 μm 施工したものを用意した。

皮膜加熱用熱源には200W炭酸ガスレーザーを用い、試験片表面に対して約6mm径の大きさでスポット加熱を行った。炭酸ガスレーザーの照射は60秒間を基本とし、表面温度はレーザーの出力をコントロールすることにより制御する。皮膜の表面温度は放射温度計を用い、また円柱基材には皮膜施工端面から2mm深さ毎に熱電対を3本埋め込

み、その内部温度をモニターした。なお基材裏面は水冷されており、皮膜表面から基材裏面へと温度勾配がつく構造となっている。

ひずみ測定については、測定部位に対してアルゴンレーザーを照射し、対称配置した1次元イメージセンサ (測定素子2048, 素子間隔14 μm , センサの中心付近1024素子のみ) のデータを記録) でスペックルパターン (波形) を測定した。スペックルパターンの測定は加熱用炭酸ガスレーザーの照射開始直前から行い、室温からレーザー照射による加熱過程でのひずみを測定した。予備試験の結果からスペックル測定の間隔は0.134sec/dataとした。その結果使用したデータロガーの制限 (最大1024画面記録) からひずみ測定時間は測定開始後約137秒間となる。

また汎用の有限要素解析プログラムを用いて、同様の熱負荷環境での熱ひずみについて解析を行い、実際の測定結果と比較した。

4 結果および考察

4.1 ジルコニア溶射皮膜の放射率

溶射皮膜の高温変形挙動を検討する場合、皮膜の表面温度に関する情報は重要である。本研究ではジルコニア溶射皮膜を炭酸ガスレーザーで加熱した時の皮膜表面温度測定は放射温度計を用いて行っている。放射温度計により温度測定を正確に行うには、被測定物の放射率による校正が必

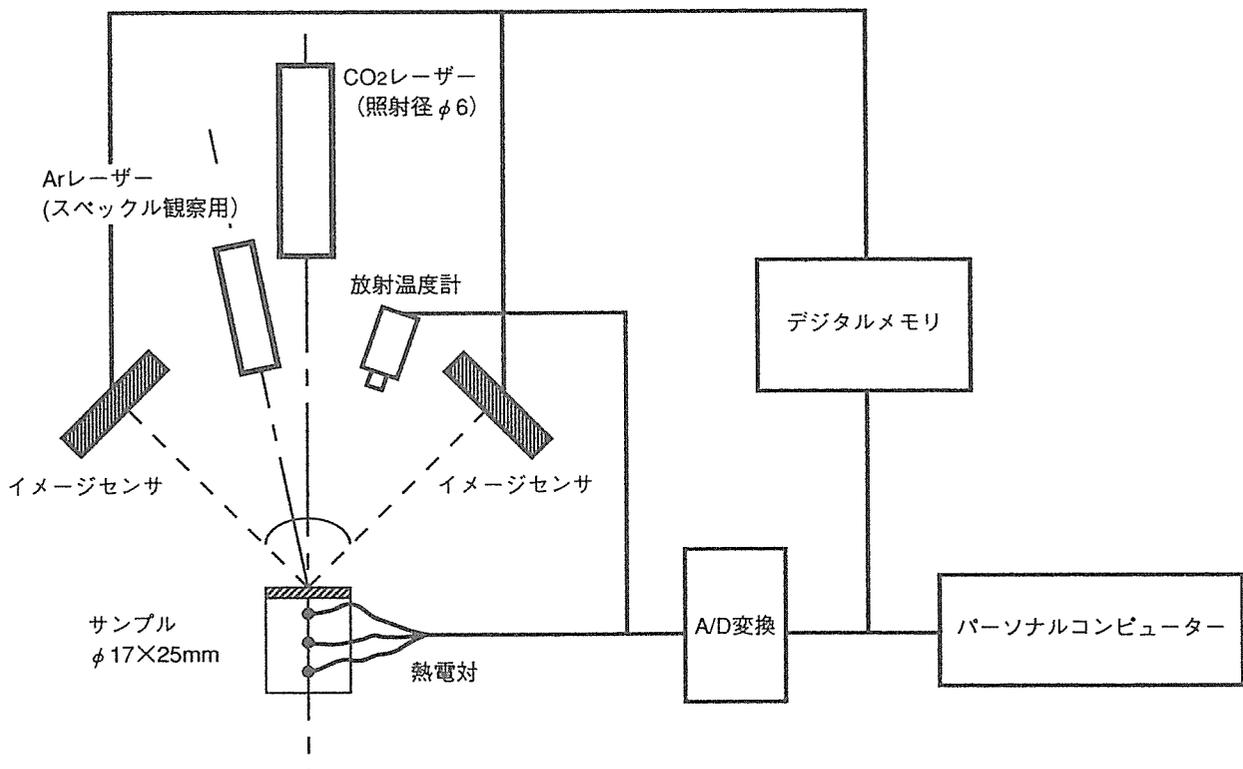


図3 レーザースペックル法によるひずみ測定装置構成

要であるが、この放射率はその材料の材質のみならず表面粗度などでも異なるため、実際の被測定物を用いた校正が必要である。そこで今回は以下に示す方法にて、放射率の校正を行った。

SUS304ステンレス鋼平板試験片に対して、実際にひずみ測定を行う皮膜と同じ溶射条件にてジルコニア皮膜を溶射し、その試験片を電気炉内に設置し、所定の温度において熱電対と放射温度計による測定を比較することとした。すなわち熱電対の指示温度と放射温度計の指示温度が一致する値を見かけの放射率として規定した。なお熱電対はK熱電対(シータイプ、φ0.65)を使用し、ステンレス基板中心部に差し込み、その温度をモニターした。皮膜の厚さは250ミクロンおよび500ミクロンの2種類用意し、溶射皮膜を通じての下地の影響の有無についても検討した。測定により得られたジルコニア溶射皮膜の見かけの放射率の値を表1に示す。本結果から今回作製したジルコニア溶射皮膜の見かけの放射率の値は、若干の温度依存性を示し、その値は0.55~0.70の値を示した。また特に膜厚による差違が認められないことから、下地の影響はほとんどないと考えられる。本結果は金属基材上に溶射されたジルコニア溶

表1 イットリア部分安定化ジルコニア溶射皮膜の放射率

膜厚	測定温度	放射率
250 μm	680°C	0.55
	830°C	0.6
	1030°C	0.66
	1128°C	0.7
500 μm	680°C	0.55
	836°C	0.65
	1040°C	0.65

放射温度計：(株)チノー製 IR-AP2CS
(検出素子 Si, 測定波長 0.96 μm, 測定温度範囲 600~3000°C)

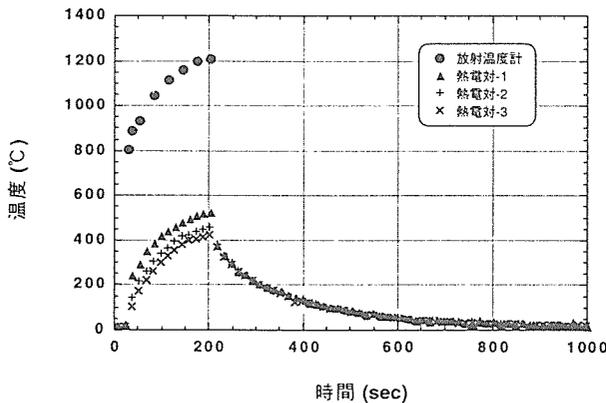


図4 ジルコニア溶射皮膜を施工した試験片のレーザー照射時の温度履歴曲線の一例

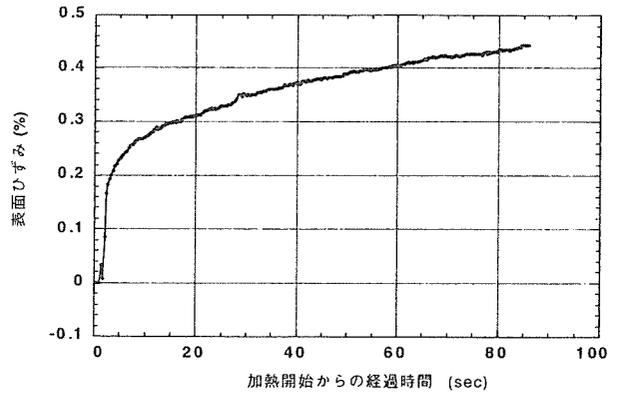


図5 加熱過程におけるYSZ溶射皮膜の加熱側表面のひずみ曲線 (最高表面温度800°C)

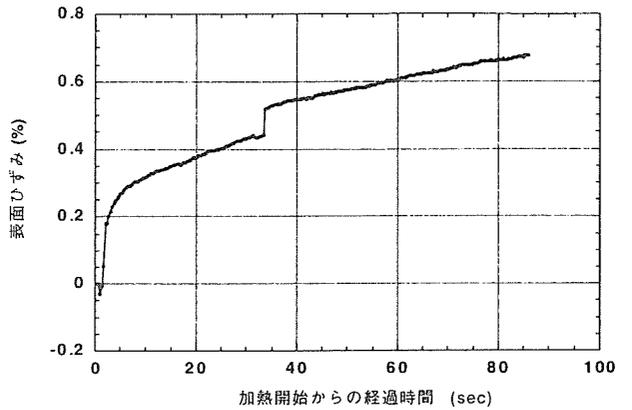


図6 加熱過程におけるYSZ溶射皮膜の加熱側表面のひずみ曲線 (最高表面温度1200°C)

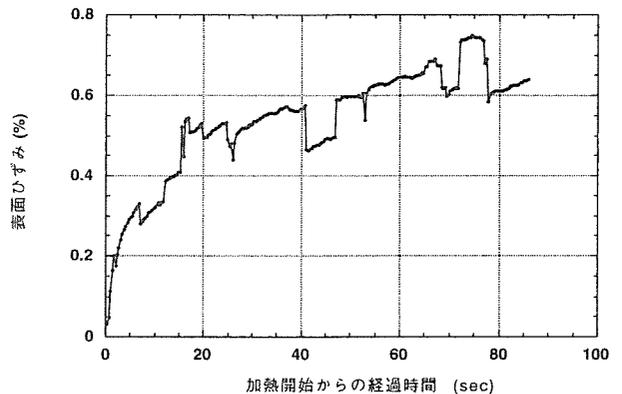


図7 加熱過程におけるYSZ溶射皮膜の加熱側表面のひずみ曲線 (最高表面温度1500°C)

サンプル直径： $\phi 17\text{mm}$
 加熱部直径： $\phi 6.0\text{mm}$

セラミック皮膜厚さ： $250\ \mu\text{m}$
 ボンドコート厚さ： $150\ \mu\text{m}$

基板厚さ： 6mm

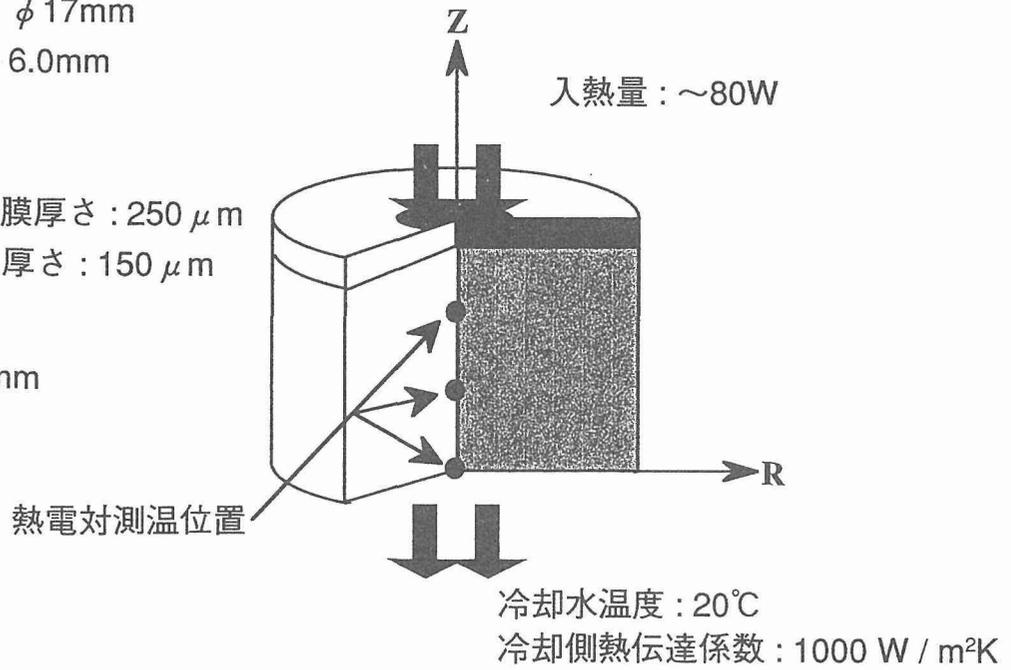


図8 FEM解析モデル

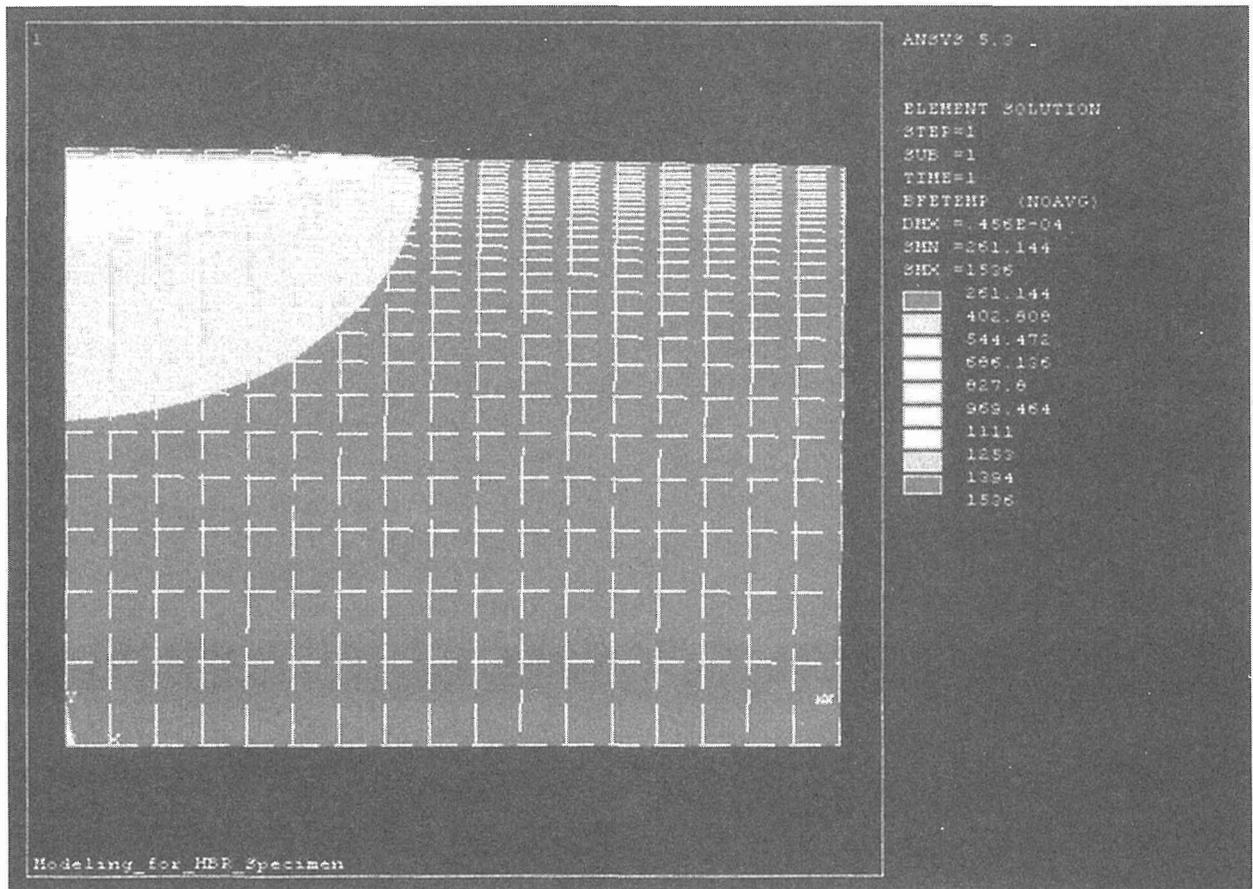


図9 ジルコニア溶射皮膜局所加熱時に生じる温度分布（レーザー出力80W，加熱開始後60秒）

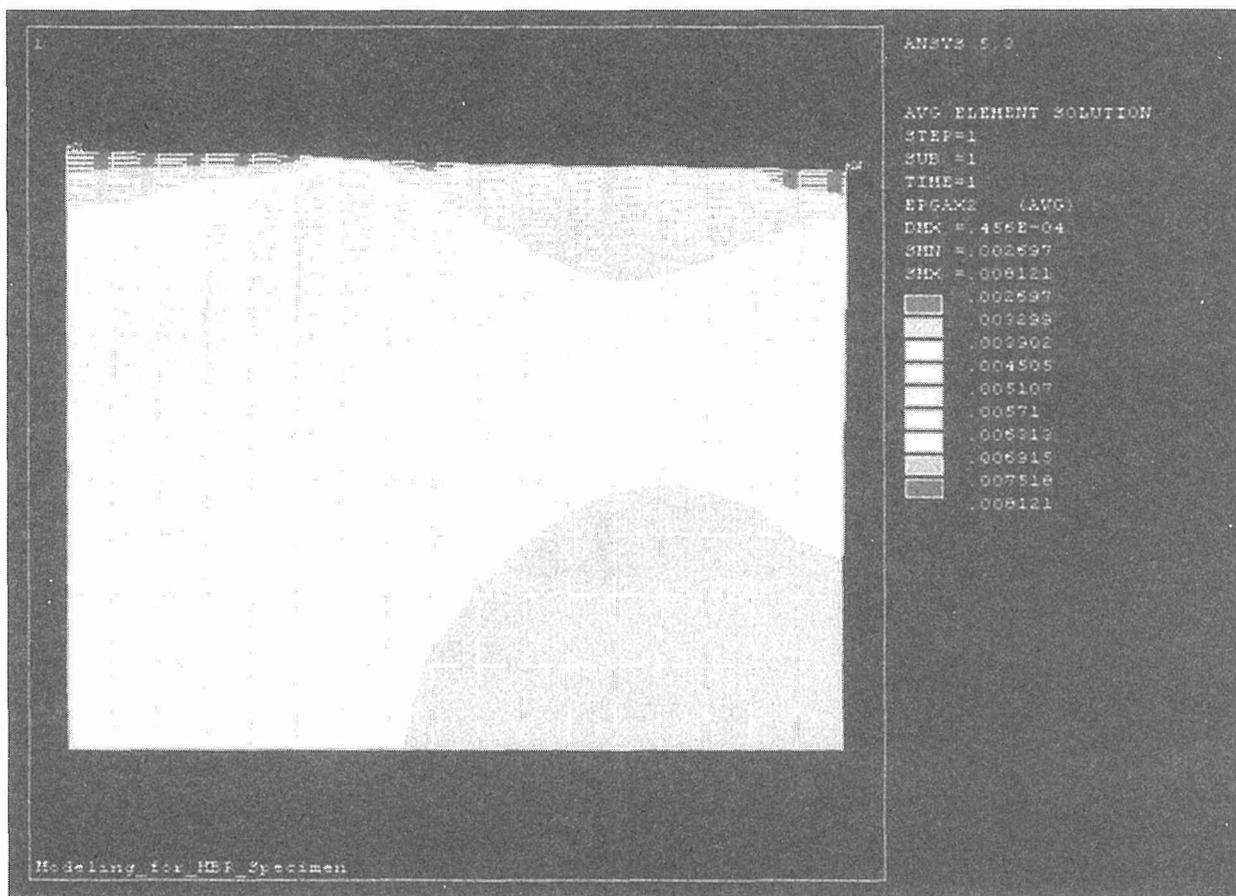


図10 ジルコニア溶射皮膜局所加熱時に生じる歪み分布 (レーザー出力80W, 加熱開始後60秒)

射皮膜の放射率に関する文献値 (3) (0.4~0.7: 溶射方法など種々の要因で変化) から考えても妥当と思われる。

なお実際の放射温度計による温度測定においては、放射率の温度依存性を考慮せず、0.65の値を使用した。

4. 2 レーザースペックル法による熱ひずみ測定

炭酸ガスレーザーによるサンプルの加熱・冷却曲線の一例を図4に示す。放射温度計により測定した皮膜最表面温度は、レーザー照射開始直後から急速に上昇し、レーザー照射終了と共に瞬時に放射温度計測定限界以下に低下する。逆に基材の内部の温度応答性は、ジルコニア溶射皮膜よりも鈍感であり、特に冷却時には比較的なだらかな温度低下を示している。

図5~7にはレーザーによる加熱中心部の熱ひずみを測定したときの、ひずみ曲線の例を示す。横軸はレーザー照射開始からの時間である。図5はひずみ測定終了時の皮膜表面温度が700℃の場合であり、加熱開始直後から熱膨張に起因すると思われるひずみが測定されているのがわかる。図6はひずみ測定終了時の皮膜表面温度が1100℃の場合であり、この場合も図5と同様のひずみ曲線を示すものの、一部不連続点が認められる。図7にはひずみ測定終了時の皮膜表面温度が1500℃の場合を示すが、この場合は不連続

を示す挙動がこれまで以上に顕著である。これら不連続点については、それに相当するひずみの発生によるものではなく、以下の理由によると考えられる。第一に加熱面を直接ひずみ測定しているため、スペックル観察画像が対流によるゆらぎの影響を受けたためと考えられる。すなわちまた大きく画像が揺らいだ時に画像を記録すれば、それが計算上はひずみ量として表れるからであり、実際に観察されるスペックル波形をモニターすると、高温では波形が大きく揺らぐことが確認されている。第二に加熱により皮膜表面の粗度そのものが変化したことも挙げられる。材料表面の形態(粗度)が変化すれば、スペックルもそれに対応して変化する。溶射皮膜表面の付着粒子がレーザーで加熱されて局所的に溶融する、あるいはプラズマ溶射されたジルコニア皮膜は約1100℃以上で焼結が進行して緻密化する⁽⁴⁾とされており、この場合も加熱により焼結現象が起きたなどの理由により皮膜表面が変化する可能性は十分あり得る。これらのことは不連続が生じた間のスペックル波形の相互相関関数の最大値が低いことから伺われる。すなわち相互相関関数の値が低いということは、波形がずれただけではなく、波形自体も大きく変化したことを示しているからである。すなわちひずみ以外の何らかの理由により

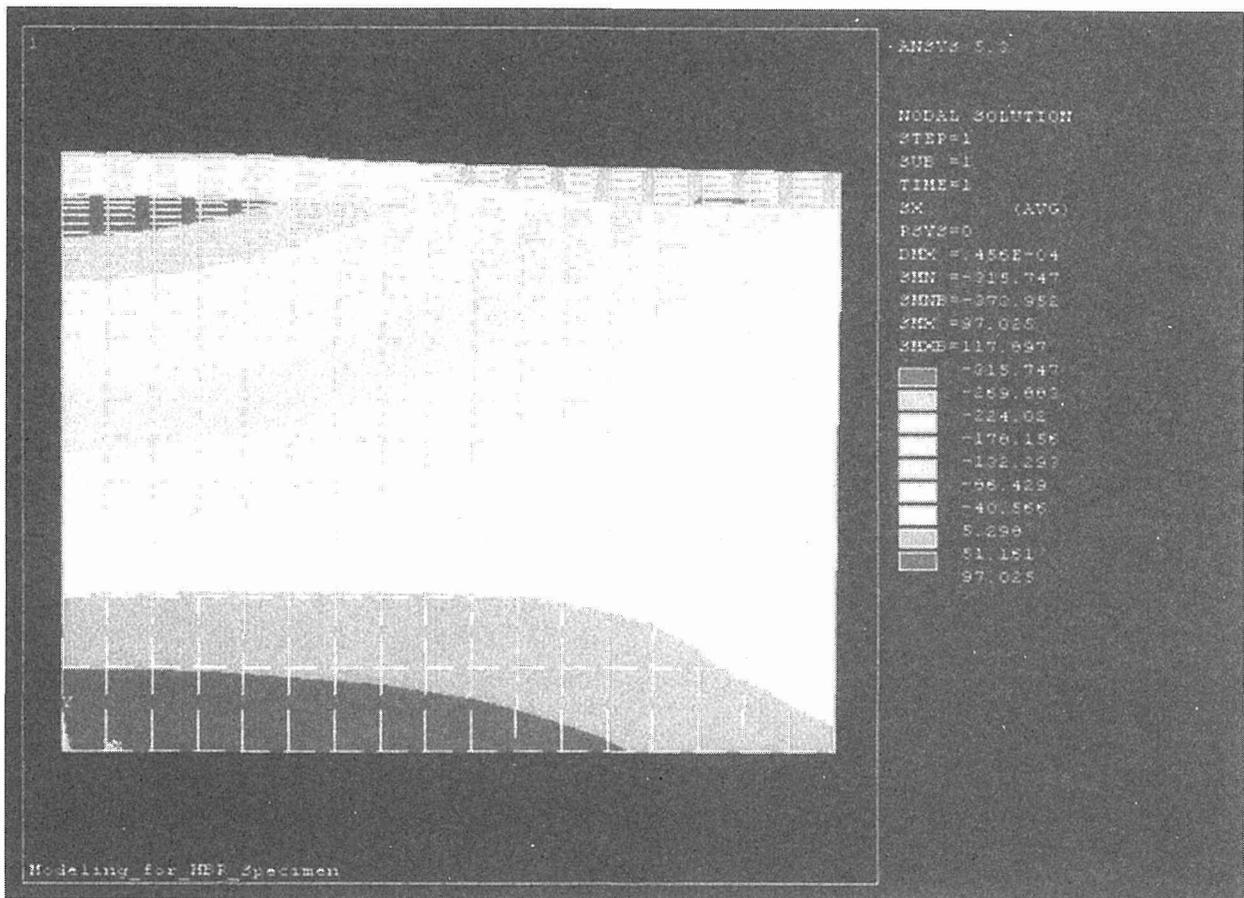


図11 ジルコニア溶射皮膜局所加熱時に生じる応力分布（レーザー出力80W，加熱開始後60秒）

スペckルパターンが大きく変化したことが示唆されるからである。これらの理由からジルコニア表面に生じたひずみ量を判断する場合は、不連続点は前後と連続するものとして考えてひずみ量を算出した。ただしこのような不連続点は皮膜の剥離などを表していることも考えられるので、その取扱いには注意を有することを付記しておく。

4. 3 有限要素法による解析データとの比較

レーザースペckル法により測定したひずみについて、有限要素法による解析結果との比較を行った。図8に示す軸対称回転体モデルを用い、材料物性データに温度依存性を考慮した非線形弾性解析を行った。溶射皮膜に関して解析に使用したデータは文献値を使用した。なお解析コードにはANSYS-EDを使用した。なお解析においてはレーザービームは一様分布とし、試験片から周囲への熱伝達については基材裏面からの冷却のみ考慮した。また基材の冷却条件については、一般的に冷却側の熱伝達係数の値は冷却構造形状および冷却剤の流量などにより異なるため、今回の解析においては実験に温度データと解析により得られる温度分布を比較し、両者が一致する値を採用した。

図9～11には加熱レーザーによる入熱量を80W（加熱開始後60秒、すなわちひずみ測定終了時の表面温度が1550℃）

としたときの温度分布、半径方向ひずみ分布および半径方向応力分布を示す。なおこの場合のひずみ分布は、スペckル法による熱ひずみデータと対応させるため、弾性ひずみ成分のみでなく、熱膨張によるひずみ成分も含んだ値を示しており、一般的な解析結果のひずみデータ表示と異なっている。従って皮膜の加熱部分は熱ひずみとしては引張（膨張）方向となっているが、応力としては自由な熱膨張を周囲および基材から拘束されるため、圧縮応力状態を示すことになる。この結果から溶射皮膜は加熱中心で最大の圧縮応力およびひずみを示し、ビーム径の外側ではひずみ自体は正の値（膨張）を示すものの基材とのバランスにより引張応力が認められる。

表2にはレーザースペckル法によるひずみ測定データと有限要素法による解析結果を比較して示した。通常ジルコニアの熱膨張係数から考えると、1000℃程度の温度変化で1%程度の熱膨張が生じることから、基材および周囲からの拘束により熱膨張が抑制されていることがわかる。また両者の値を比較すると、これらは良い相関を示していることがわかる。

4. 4 ひずみに対する熱サイクルの影響

ガスタービンエンジンにおいて、稼働・停止に伴う熱サ

表2 溶射皮膜に生じる熱ひずみの実測値（レーザースペックル法）と解析値（有限要素法）の比較

表面温度	800℃	1330℃	1550℃
レーザースペックル法	0.35%	0.75%	0.86%
FEM	0.37%	0.70%	0.81%

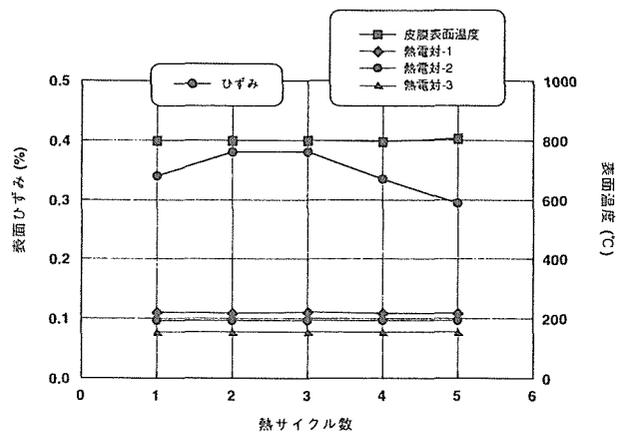


図14 YSZ溶射皮膜に生じるひずみ量の熱サイクルによる変化：レーザー出力60W（60秒加熱時）

図12～14には熱サイクル毎のレーザーによる加熱後60秒後の皮膜表面温度，基材温度およびひずみ量について示したものである。レーザー出力が80W，70Wの場合は，皮膜表面の最高到達温度が熱サイクルに伴い若干上昇しているのに対して，45Wの場合はほとんど変化していない。基材内部の温度についてはいずれの熱負荷においてもサイクル毎の変化はほとんど認められない。しかしながらひずみ量について見ると，全体的に熱サイクルによりひずみが減少している傾向が認められ，特にこの現象は高温に曝された皮膜ほど顕著である。レーザー出力が80W，70Wの皮膜については，試験終了後に皮膜の表面を観察したところ，図15に示すようにレーザーによる加熱部分には縦亀裂が認められ，さらに断面観察からは縦亀裂のみならず剥離亀裂も観察された。これより熱サイクル毎の皮膜表面温度の上昇は剥離亀裂の進行により皮膜の厚さ方向の熱伝導率が低下した結果であると考えられる。実際の温度上昇がそれほど大きくならなかったのは，あらかじめ存在する気孔やマイクロクラックのためにジルコニア溶射皮膜の熱伝導率が低いために，剥離亀裂が発生しても熱抵抗としてはそれほど大きく変化しなかったこと，および今回の加熱方法が炭酸ガスレーザーによるものであり，燃焼ガスなどの場合とは異なり，皮膜表面温度に関係なく，ほとんど強制的に入熱させたためと考えられる。

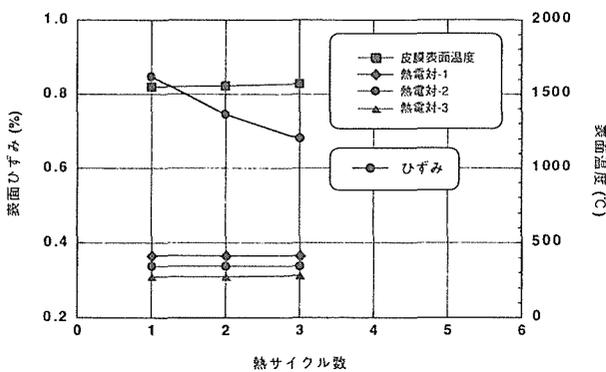


図12 YSZ溶射皮膜に生じるひずみ量の熱サイクルによる変化：レーザー出力80W（60秒加熱時）

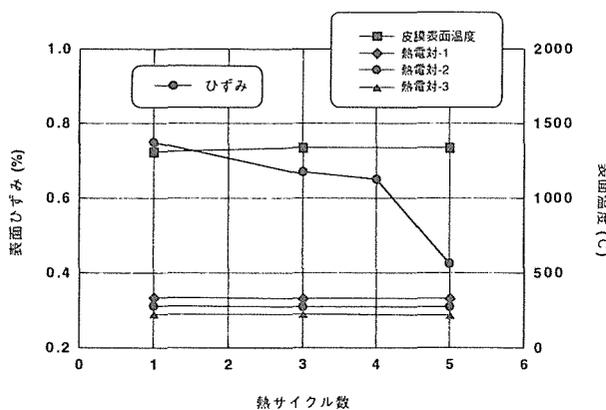
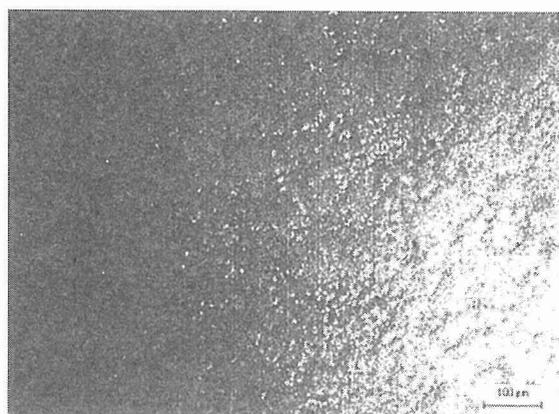


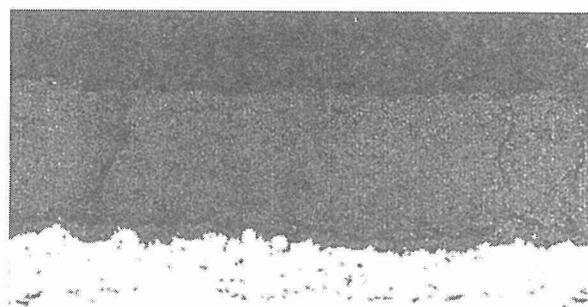
図13 YSZ溶射皮膜に生じるひずみ量の熱サイクルによる変化：レーザー出力70W（60秒加熱時）

サイクルはTBCの剥離を誘発する要因の一つである。そこで熱サイクルがTBCに及ぼす影響を調べるために，熱サイクル毎のひずみ量について測定を行った。熱サイクルは1分加熱/15分冷却とした。なお15分冷却後は皮膜および基材は室温まで温度が低下している。

熱サイクル毎のひずみ量の低下は加熱・冷却サイクルにより皮膜に生じた何らかの変化を示しているものと考えられる。現在のところこのようなひずみが低下するメカニズムについて明確に説明できていない。すなわち皮膜の剥離・亀裂といった周囲からの拘束を開放するような変化の場合，加熱により発生するひずみは本来の熱膨張に近い挙動を示すようになり，測定されるひずみは熱サイクル毎に増加すると予想されるからである。現在のところこのような熱サイクル毎のひずみの減少については見かけの熱膨張



(a) レーザー照射部表面



(b) レーザー照射部断面

図15 熱サイクル負荷後のYSZ溶射皮膜の状況 (80W, 60秒加熱3サイクル後)

の減少が生じたためと考えており、すなわち1100°C以上に温度上昇した場合に生じる焼結収縮、あるいは熱サイクルにより導入された亀裂間の間隔あるいは粒子間の剝離により熱膨張が吸収されてマクロ的な熱膨張が低めに評価されたためと考えている。

5 結論

- 1) レーザースペックルひずみ測定法により溶射皮膜の加熱側表面に対するひずみ測定が可能であることが明らかになった。すなわち加熱時にジルコニア皮膜に発生するひずみは、主として熱膨張によるものと推測されるが、本研究においても、加熱開始直後からの温度上昇に伴い、ひずみ量が増加する挙動が測定できた。
- 2) 1000°C以上の高温下では対流による大気の揺らぎに起因すると思われるひずみ曲線の不連続が観察され、測定精度向上のためにはスペックル測定間隔をさらに短くするあるいは真空中での測定など、測定条件の検討が必要である。
- 3) ジルコニア溶射皮膜に発生するひずみ量は有限要素法から予測される値と良い相関性を示した。これは従来行ってきた解析による予測に対して実験的裏付けを与えるものと考えられる。

- 4) ジルコニア溶射皮膜に発生するひずみは、表面温度が高いほど大きくなること、また同一熱負荷の場合は加熱サイクル数に従い減少する傾向を示した。

参考文献

- 1) 山口, 町田: 非破壊検査, 30(1981)8, 564
- 2) 村松, 黒田: 溶接学会論文集, 14(1996)1, 155
- 3) Y. S. Touloukian et al.: THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MATTER The TPRC Data Series vol.9 Thermal Radiative Properties-Coatings
- 4) H. E. Eaton and R. C. Novak: Surface and Coating Technology, 32 (1987)277
- 5) J. D. DeMasi, K. D. Sheffler and M. Ortiz: NASA Contract NAS-3-23944(1989).

研究発表

(口頭)

- 1) レーザースペックルひずみ測定法によるセラミック溶射皮膜の高温ひずみ特性評価: 川村昌志 (川崎重工業), 黒田聖治, 村松由樹, 浅井義一, 塚本進, 日本金属学会, 10. 4.

切欠材のランダム荷重疲労に関する研究

基盤研究

評価ステーション

太田昭彦, Dimitar S. Tchankov, 鈴木直之, 前田芳夫

平成9年度

要 約

溶接構造物は、溶接部に形状不連続を有する切欠材であり、曝される荷重環境は実働荷重である。本研究では、これを念頭に置いて、切欠材にランダム荷重を与えたときの疲労寿命特性を実験的に求め、定荷重疲労特性から予測する手法を検討した。なお、溶接構造物には材料の降伏強度規模の引張残留応力が存在することが知られている。そこで、疲労試験はこの引張残留応力効果を反映させるため、最大応力を材料の降伏強度に一致させる応力波形を用いた。そして、定振幅試験結果と疲労限を考慮した等価応力範囲を用いてランダム疲労寿命を精度良く推定できることを示した。

1 緒言

大型構造物は溶接によって作成されており、破壊事故原因に溶接部の疲労が関与している場合が多い。疲労破壊を引起す荷重は不規則に変動するので、一般に材料特性を得るために行う定振幅の疲労試験でなく、ランダム荷重による疲労強度を把握する必要がある。

また、疲労き裂が発生する部位には一般に材料の降伏強度規模の引張残留応力が存在し、形状不整に起因する応力集中が存在する。前者を試験波形で模擬する方法として、試験波形の最大値を常に材料の降伏強度に保ち最小応力を試験応力範囲にしたがって変化させる疲労試験法^{1,2)}が提案され、ISO原案「溶接物の疲労試験法」³⁾で、安全側データを得る方法として取り入れられている。

本研究では、以上のことを考慮し、平板両側切欠材を対象とし、最大応力を材料の降伏強度規模に保って応力範囲をレーリー分布⁴⁾にしたがって変化させるランダム疲労試験を実施し、得られる破断寿命と定振幅試験によって得られたS-N特性の関係を検討し、疲労限度を考慮した等価応力範囲を用いることでランダム荷重下の挙動を高精度に予測できることを明かにした。

2 実験方法

試験材料は市販の板厚12mmのSM570Q鋼である。この材料の化学成分及び機械的性質を表1に示す。降伏強度は、611MPaである。

疲労試験片は、図1に示すように板幅両端にフライスカッタにより機械切欠を加工したもので、切欠の鋭さを3種類にした。すなわち、応力集中係数Ktが2.0、3.0及び4.0となる切欠形状とした。

疲労試験は、室温大気中で500kNの電気油圧式疲労試験機を用い、実溶接構造物に一般に存在する降伏強度規模の

表1 供試材の化学成分および機械的性質

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	降伏強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
0.14	0.26	1.53	0.013	0.002	0.01	0.02	611	622	31

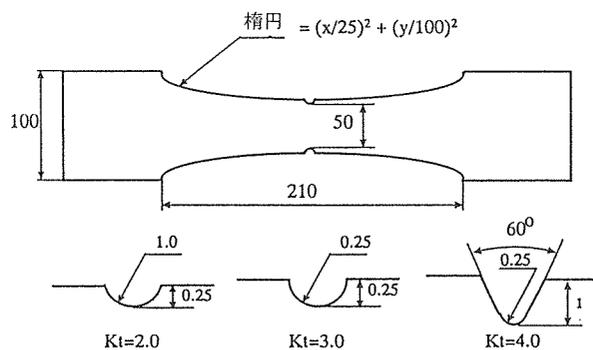


図1 試験片形状

溶接引張残留応力を模擬するため、作用応力の最大値を降伏強度に保つような荷重制御によって実施した(図2)。

ランダム荷重パターンは、(1)-(3)式に示すレーリーの頻度分布に従うものとし、図3bに示すように応力レベルを16-8として応力範囲と繰返し回数の関係を定めた。なお、1ブロックの繰返し総数を10,000回として、応力範囲の出現順序を乱数によってランダムに並べ図4のようにした。また、このブロック応力波形は試験片が破断するまで繰返して作用させた。

$$p = 1.01 X \exp(-X^2/2) \quad (1)$$

$$X = (\Delta\sigma - \Delta\sigma_{min}) / \sigma_d \quad (2)$$

$$s = \Delta\sigma_d / \Delta\sigma_m \quad (3)$$

ここで、 p はレーリーの確立密度、 $\Delta\sigma$ 、 $\Delta\sigma_{min}$ 、 $\Delta\sigma_d$ 、 $\Delta\sigma_m$ は図3aに示した。

なお、目的とするランダム応力波形を与えるように、ダミー試験片を用いて予め命令信号を調整した後に本試験を行った。この調整によって、最大応力の精度は0.5%以内に納まった。

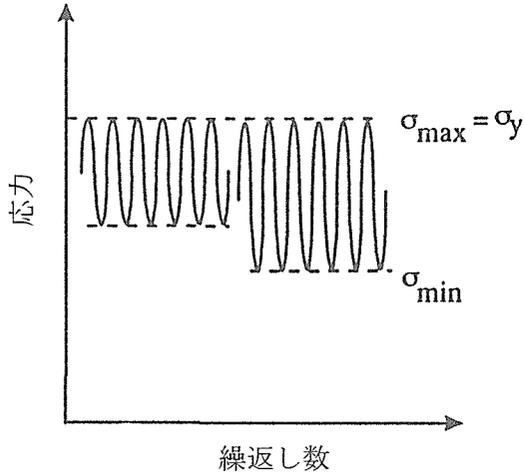


図2 $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験で用いる応力波形

3 結果及び考察

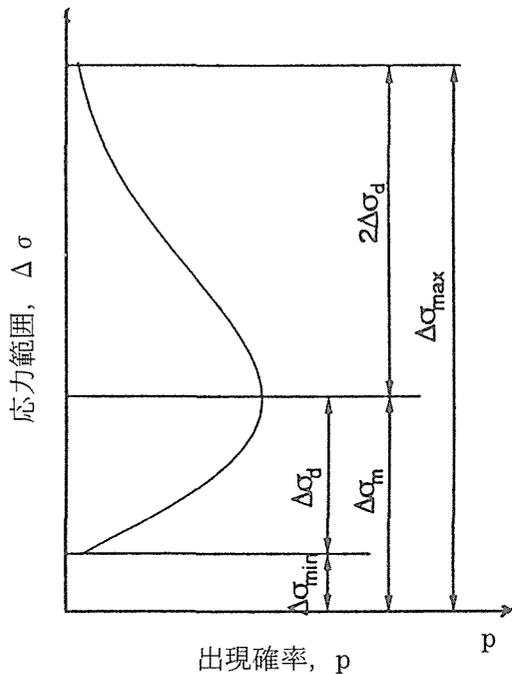
図5に定振幅試験によって得た $\sigma_{max} = \sigma_y$ 条件の結果と、次式に当てはめた m と $\log C$ の値を図中に示す。また、疲労限 $\Delta\sigma_w$ の値も図中に示した。

$$\log \Delta\sigma = \log C - 1/m \cdot \log N_f \quad (4)$$

疲労強度は、応力集中係数 K_t の増大にしたがって減じている。平滑試験片の場合、板表面の黒皮から疲労き裂が発生し、破断に至っている。これに対し、切欠材では、当然切欠底である機械加工面から疲労き裂が発生し、破断に至っている。従って、互いの比較には、材質の違いを区別できないこととなった。このため、切欠係数 K_f については論じないこととした。

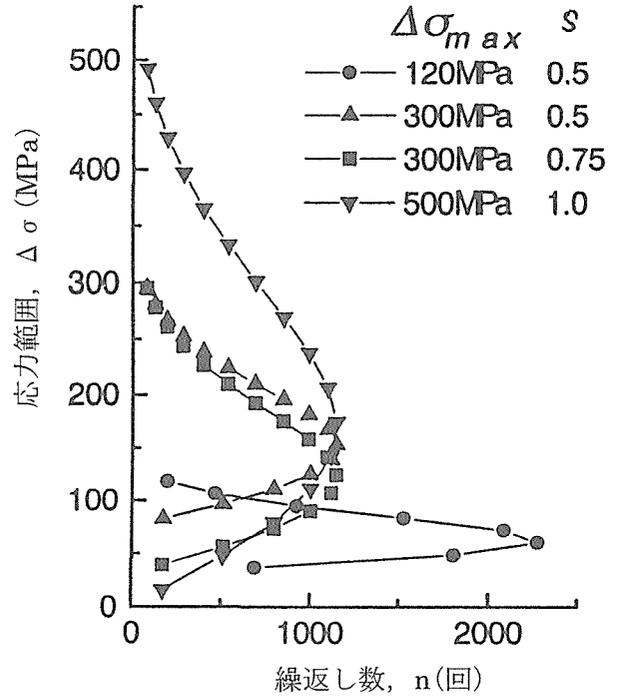
一部2段多重試験によって、破面上にビーチマークを導入することによって疲労き裂発生寿命を求めた。これによると、寿命の80%以上が疲労き裂発生寿命で占められることが判明した。

ランダム疲労について、等価応力 $\Delta\sigma_{eq}$ に依る整理が提案され、 $\sigma_{max} = \sigma_y$ 条件の定振幅試験結果と良く一致する⁵⁾ことが示された。この場合、等価応力範囲は(5)式で与えられた。



(a)

(a) 記号の定義



(b)

(b) 頻度分布の例

図3 レーリーのランダム波形頻度分布

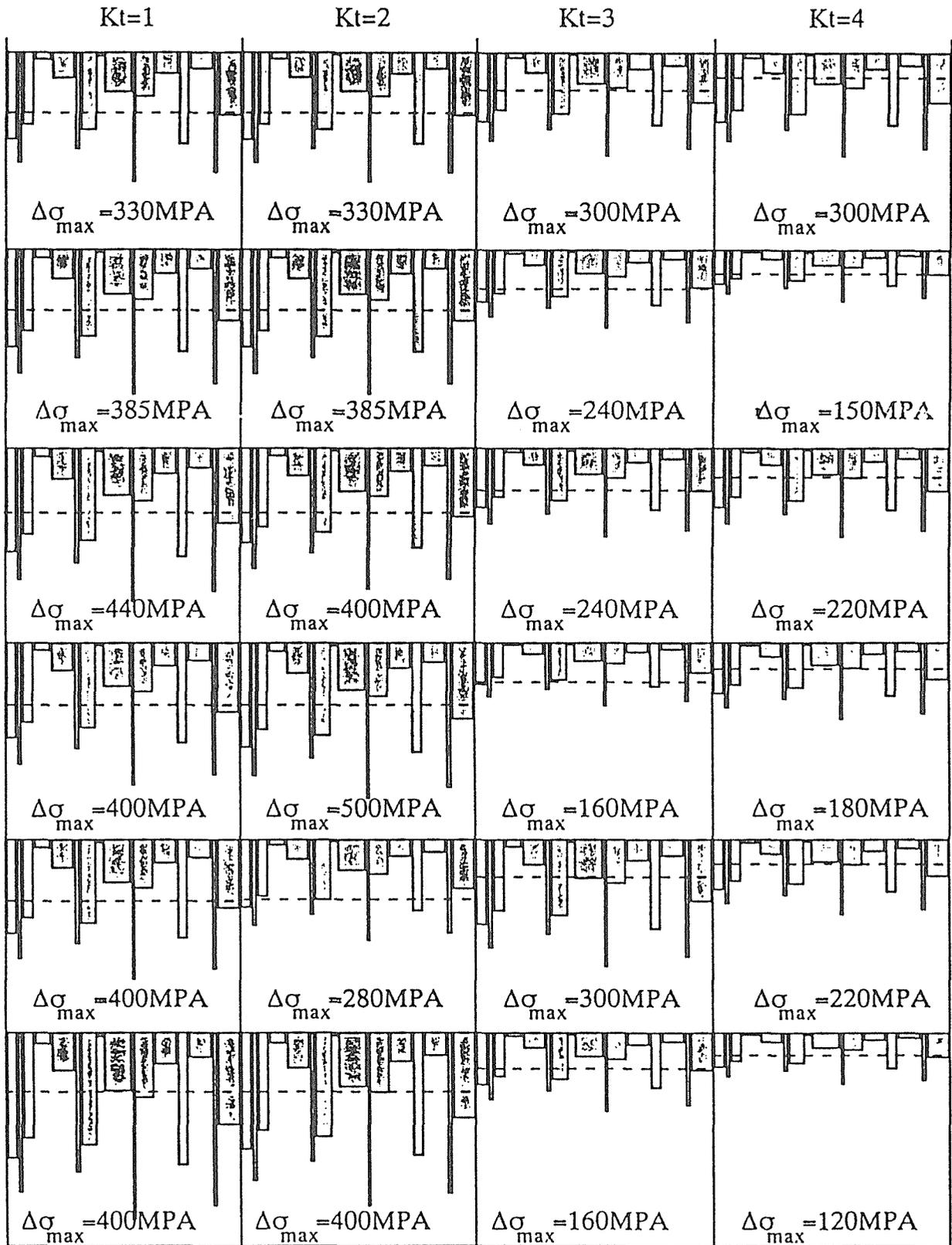


図4 実際に用いた応力波形

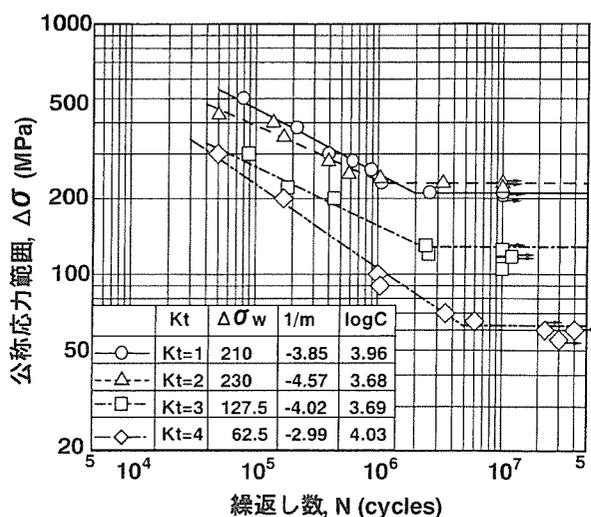


図5 定振幅疲労試験結果

$$\Delta\sigma_{eq} = [\sum\Delta\sigma_i^m n_i / n_{eff}]^{1/m} \quad (5)$$

$$n_{eff} = \sum n_i \quad (6)$$

ここで、 $\Delta\sigma_i > \Delta\sigma_w$ に於て $n_i = n_i$ 、 $\Delta\sigma_i \leq \Delta\sigma_w$ に於て $n_i = 0$ である。図6に示すように、(5)(6)式による整理は定振幅での寿命の95%信頼区間に含まれており、(5)(6)式によるランダム疲労寿命予測が有効であることを示している。

4 結言

溶接構造物に存在する材料の降伏強度規模の引張残留応力を模擬する、最大応力を降伏強度に保ち最小応力を変化させるランダム疲労試験を平板両側切欠材に適用した。そして、定振幅試験で得られた疲労限以下の繰返しを無視す

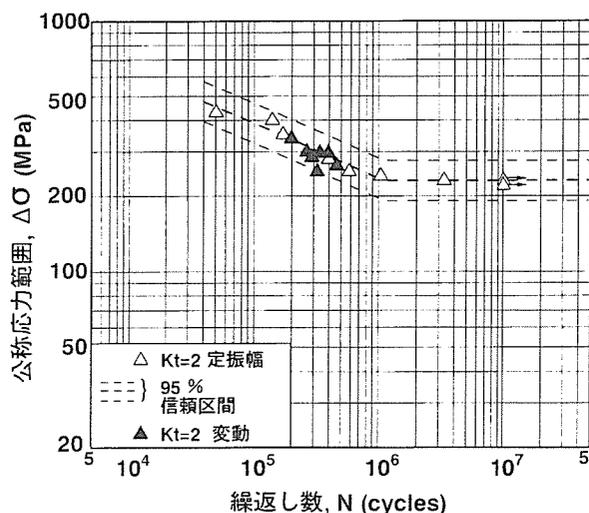


図6 ランダム荷重疲労試験結果 (b) Kt=2

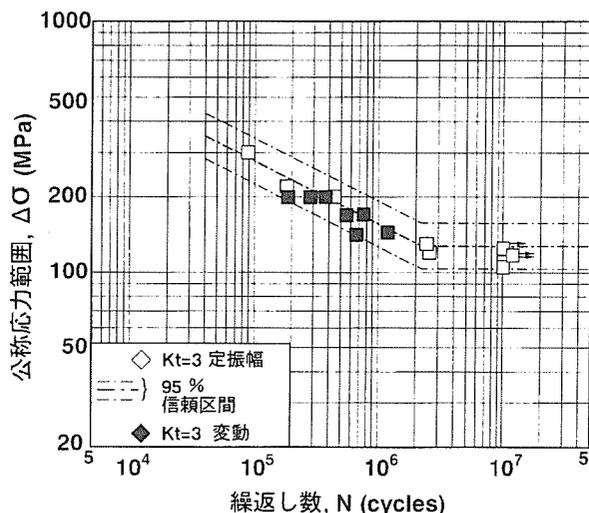


図6 ランダム荷重疲労試験結果 (c) Kt=3

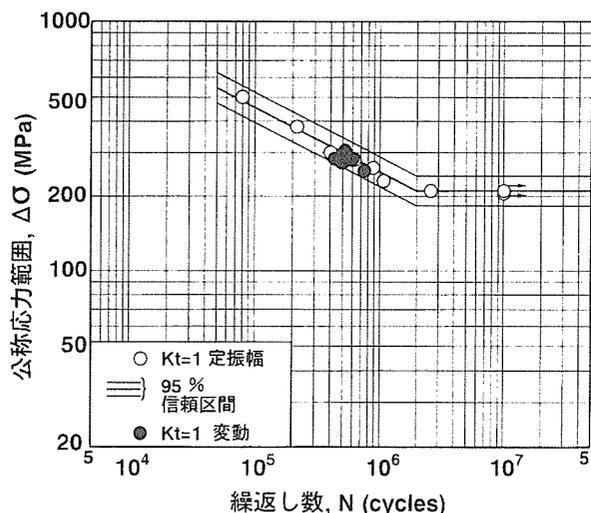


図6 ランダム荷重疲労試験結果 (a) Kt=1

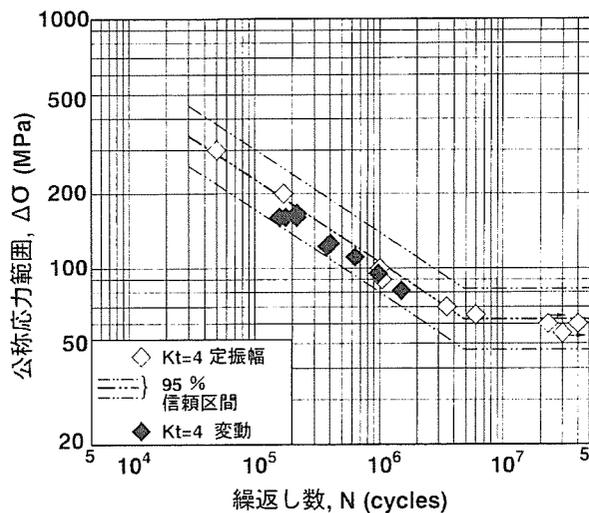


図6 ランダム荷重疲労試験結果 (d) Kt=4

る等価応力範囲と有効繰返し数の関係が定振幅試験結果と良く一致することを検証した。

参 考 文 献

1. A.Ohta, Y.Maeda, T.Mawari, S.Nishijima and H. Nakamura, Fatigue Strength Evaluation of Welded Joints Considering High Tensile Residual Stresses, Int. J. Fatigue 8(1986)147-150.
2. H.Nakamura, S.Nishijima, A.Ohta, Y.Maeda, K. Uchino, T.Kohno, K.Toyomasu and I.Soya, A Method for Obtaining Conservative S-N Data for Welded Structures, J.Testing & Evaluation 16(1988)280-285.
3. International Institute of Welding, Fatigue Testing of Welded Components I.S.O. Standard Proposal, XIII-1516-93(1993).
4. K.H. Klippstein, C.G. Schiling, Stress Spectrums for Short-Span Steel Bridges, ASTM STP 595(1976) 203-216.
5. 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 横突合せ溶接継手のランダム荷重疲労特性- $\sigma_{\max} = \sigma_y$ 試験法に於けるマイナー則の適用-, 溶論15(1997)122-128.

発 表

1. D.S. Tchankov, A.Ohta, N.Suzuki, Y.Maeda, Fatigue Strength and Fatigue Crack Propagation of Steel Notched Plates under Cyclic and Random Loading, Proc.12-th European Conference on Fatigue, Eds: M.W. Brown, E.Los Rios, K.J. Miller, Sheffield, U.K, EMAS Publisher, 1(1998)277-283.
2. D.S. Tchankov, A.Ohta, N.Suzuki, Y.Maeda, Fatigue Life Assessments for Variable Loaded Notched Plates, Proc. Fatigue Design '98 Symposium, Espoo, Finland, Eds: G.Marquis, J.Solin(1998) 415-426.

新評価法による腐食環境下における疲労特性に関する研究

基盤研究

評価ステーション

太田昭彦, 鈴木直之, 前田芳夫

平成7年度～平成9年度

要 約

海水腐食環境下における溶接部の疲労特性を、溶接残留応力を作用応力で模擬する新評価法で評価できることを検証し、新評価法の適用範囲拡大を実現した。

すなわち、小型試験片を用いた場合でも、新評価法を用いれば、構造試験体と同等の疲労特性が、海水環境でも得られることを検証した。

海水環境で想定する繰返し応力は海洋波浪の周期0.17Hzである。従って、1,000,000回の繰返しに対してさえ2.3カ月の試験期間を要する。実際に、疲労破壊が生ずるか否かを特長付ける疲労限度応力は、この50倍程度の寿命で現れるので、破断寿命に比べ0.1-0.2倍短い試験期間で結果が得られる疲労き裂発生寿命を求めることによって、海水中の疲労特性を評価する必要がある。

このために、この疲労き裂発生寿命を海水環境中で自動的に求める評価法を開発し、これによる検証実験を行い、その有効性を確認した。

1 溶接継手の疲労強度評価法

従来、溶接継手の疲労強度は、小型試験片を用いた場合でも応力比0の応力比条件で評価されてきた¹⁾。しかし、このような応力比条件で疲労強度を評価した場合、図1²⁾に示すように構造物を模擬する大型梁試験体よりも大幅に疲労強度が高い結果が得られることが多い。

このような試験片寸法による疲労強度の違いは、試験片等に内在する溶接残留応力の差に起因する³⁻⁵⁾。すなわち、大型梁試験体では実構造体と同様に、溶接残留応力が降伏強度に達している。このため、作用応力と残留応力の和はシェークダウンによって最大応力が降伏強度に等しくなるため、図2に示すように作用応力の応力比に拘らず、疲労

強度は同一となる³⁾。

一方、小型試験片では残留応力が解放されることが多く、図3に示すように作用応力比を変化させると、作用応力比に応じて図4に示すように疲労強度が変化する⁶⁾。そして、小型試験片の局限の応力比に対応する疲労強度が大型試験体の疲労強度のそれであることになる⁶⁾。

上記を踏まえ、溶接継手の疲労強度を小型試験片を用い、図3(d)に示したように最大応力を降伏強度に保ち、最小応力を応力範囲に応じて変化させる新しい疲労強度評価法を金材技研が提案した⁶⁾。そして、実際に引張残留応力が降伏強度規模である大型試験片の疲労強度と、小型試験片を

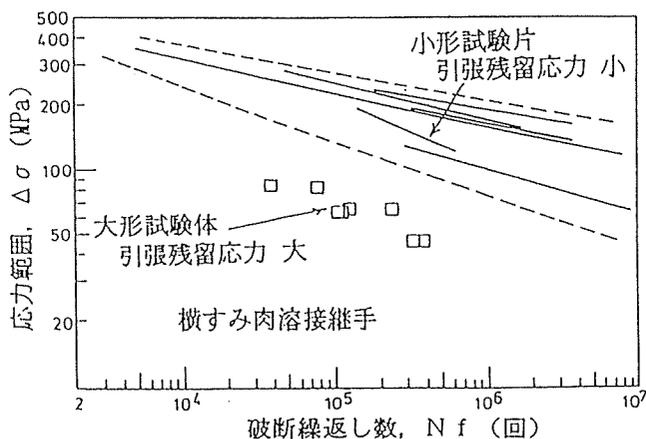


図1 試験片寸法による疲労強度の差異

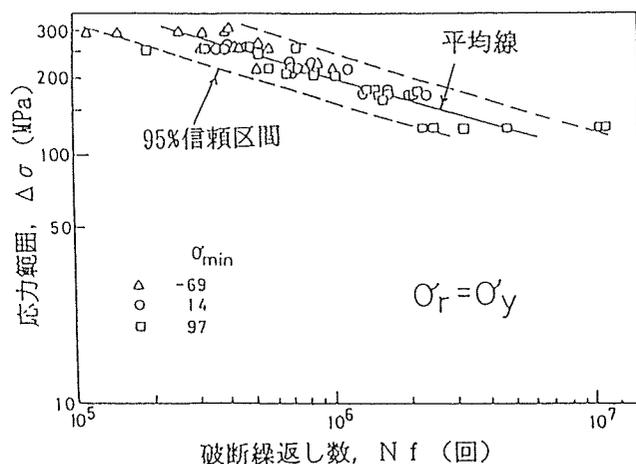


図2 作用応力比によっても変化しない大型梁試験体の疲労強度

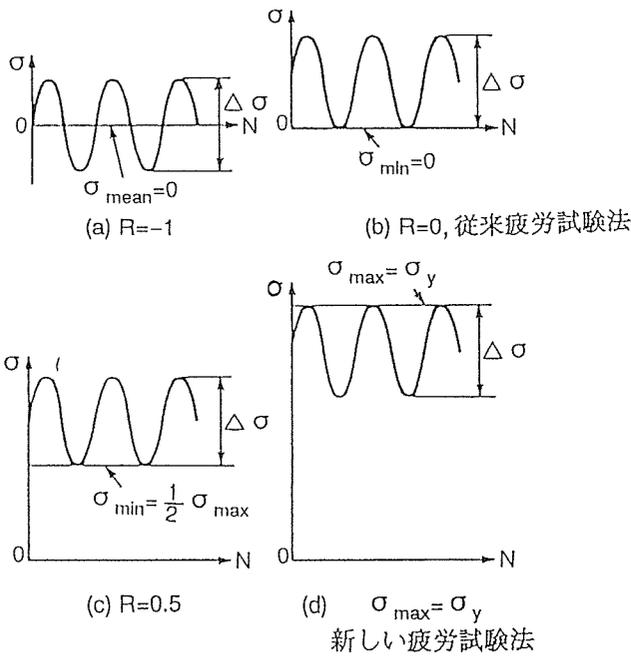


図3 疲労試験で用いる応力波形

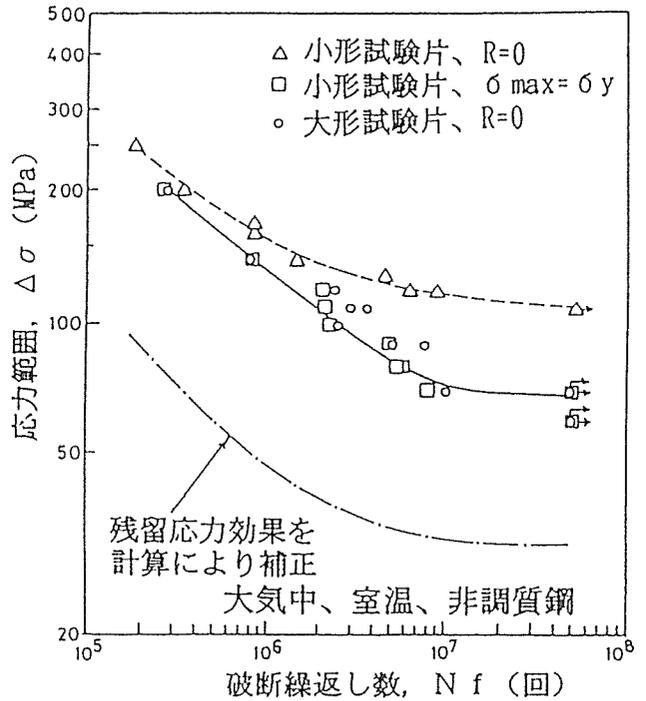


図5 新評価法による小型試験片の結果(○印)と大型試験片の結果(□印)が一致。実際(□印)より著しく安全側の予測(一点鎖線)を与える補正計算

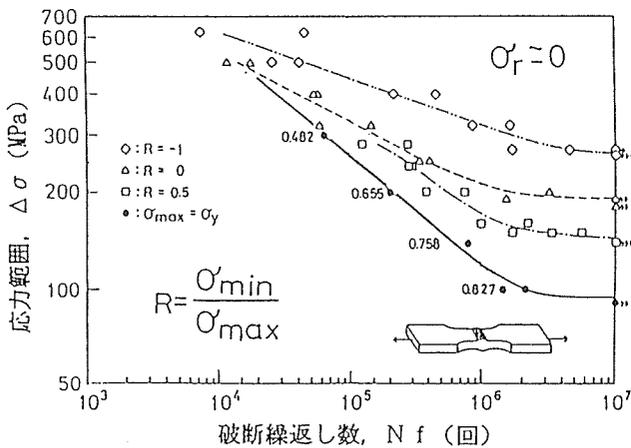


図4 作用応力比に伴う小型試験片の疲労強度の減少

用いて新評価法によって求めた疲労強度が室温大気中の軟鋼について一致することが確認されている⁷⁾(図5)。

一方、残留応力の効果を計算によって補正する方法が提案されているが⁸⁾、補正結果は図5の一点鎖線に示すように過度に安全な推定を与えることが多い。この補正では、図6に示すように平均応力の影響が疲労強度を線形に減少させると仮定し($\sigma_a-\sigma_B$ 線)、シェークダウンによって最大応力が降伏強度になるとして、その条件にある -45° の線($\sigma_y-\sigma_y$)上に疲労強度が低下するとして計算を実施したものである。先に述べたように、計算による補正結果は実際より

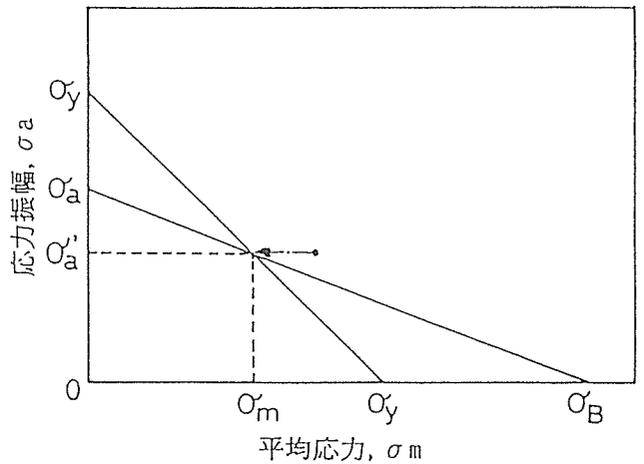


図6 応力比効果に従う残留応力作用の計算による疲労強度補正

過度に安全側の推定を与えているが、新評価法による実験結果は残留応力が存在する大型試験片の結果と一致している。

そこで、この新評価法はISO規格原案「溶接物の疲労試験法」の一部として室温大気中の軟鋼を前提に採用されている⁹⁾。

本研究では、この新評価法を海水腐食環境に拡張して適用するための検証実験を行った。そのために海水環境においても安定して使用できる疲労き裂自動検出法を開発し、それを用いて破断寿命に比べ0.1-0.2倍早期に現れる疲労き裂発生寿命による疲労強度線図を求め、小型試験片を用いて行う新評価法によって、大型構造物と等価な疲労強度が得られることを実証した。

3 試験体及び試験片の製作

供試材としては、長さ5,500mm、幅2,450mm、板厚10mmの鋼板NK-KA32を用いた。この材料の化学成分を表1に、機械的性質を表2に示す。

表1 供試材の化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V	T. Al
0.13	0.28	1.34	0.019	0.007	0.01	0.02	0.03	0.025

表2 供試材の機械的性質

降伏強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)	衝撃値 (J)
402	521	25	180/0°C

(1) 大型梁試験体

船舶で疲労損傷が発見される部位は、外板や隔壁とスチフナーの接続部の角回溶接継手部が多くを占める。そこで、これを出来るだけ反映するような構造体を大型梁試験体とすることとした。

すなわち、図7に示す大型梁試験体を製作した。

(2) 小型試験片

小型試験片は、大型梁試験体と同様角回溶接部が疲労き裂発生点となるような形状とした。すなわち、主板の裏側にウェブを貫通させる図8に示すような小型試験片を製作した。

4 残留応力の測定

試験片に誘起された残留応力の実測を、測定長1mmの2軸ひずみゲージの貼付けと、その周りの切断によって解放された値を用いて算出した。算出式は以下である。

$$\sigma_y = - \frac{E}{(1 - \nu^2)} \cdot (\epsilon_y + \nu \epsilon_x)$$

ここで、 σ_y は応力軸方向の溶接残留応力、Eは縦弾性係数、 ν はポアソン比、 ϵ_y と ϵ_x はそれぞれ応力軸及びそれに直交する方向の解放されたひずみの測定値である。

図9に大型梁試験体の結果を、図10に軸非対称小型試験

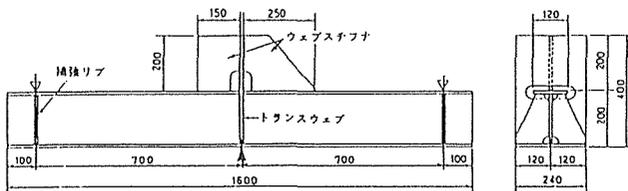


図7 大型梁試験体

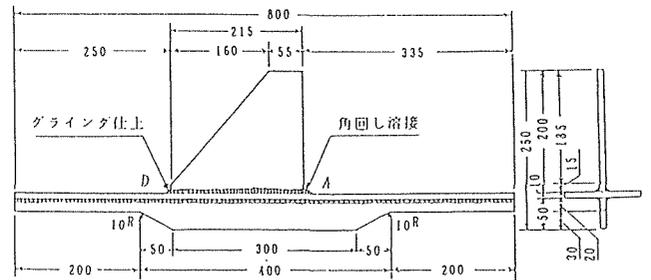
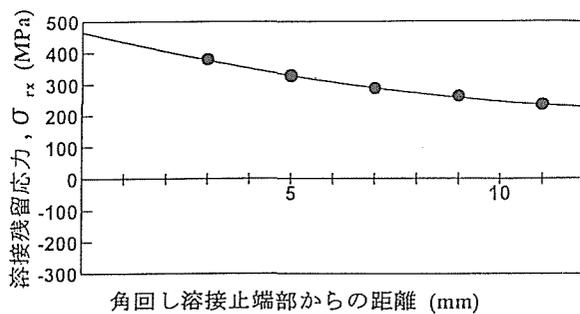
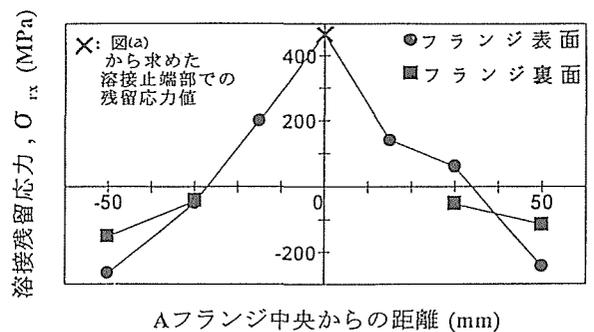


図8 小型試験片



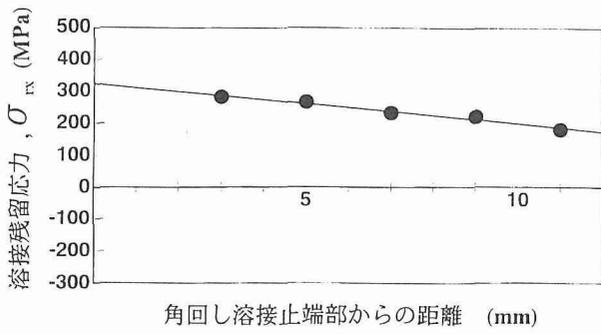
(a) 溶接止端近傍の分布



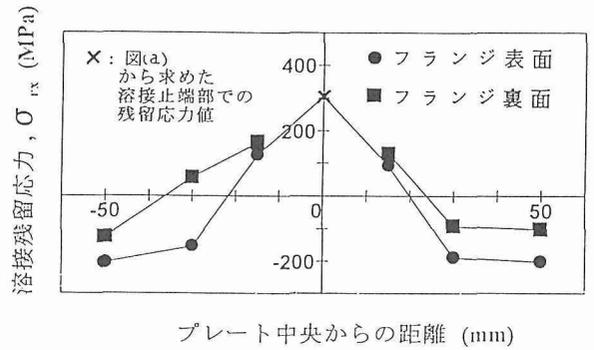
Aフランジ中央からの距離 (mm)

(b) フランジ幅方向の分布

図9 大型梁試験体の残留応力測定結果



(a) 溶接止端近傍の分布



(b) フランジ幅方向の分布

図10 小型試験片の残留応力測定結果

されている。

5 環境条件

海水腐食試験を実施する場合、米国の試験規格ASTMに成分調整等を規定したD1141-52がある。そこで、この規格で規定されている人工海水を製造するために市販されているアクアマリンを購入し、指定された手順に従って溶液を製造して試験に供することとした。

なお、溶存酸素濃度を飽和状態とするため、溶液中に空気を常時吹き込むようにした。

また、水温については、実船で日光が当る上甲板付近は60℃に達し、海水に常時触れる部分は20℃であることから、平均温度として40℃を採用することとした。

(1) 大型梁試験体の環境制御

大型梁試験体は、全長1,600mm、幅240mmの梁試験体であり、三点曲げの試験を実施する。そのため、環境容器は試験体及び曲げ試験治具等を收容する断熱材を貼った大型の鋼製の容器も用いた。この容器内に試験体、試験水槽、人工海水タンク及び曲げ試験治具を收容した。

なお、人工海水タンクの溶液の量は約60リットルである。また、試験部分を覆う試験水槽(図11)をビニルシートと発砲スチロール板を組み合わせシリコンゴムで接着して用いた。そして、人工海水タンク内の溶液をポンプで汲み出して3リットル/分で試験水槽に供給した(図12)。試験水槽の溶液の容量は約3リットルである。

(2) 小型試験片の環境制御

小型試験片は、板幅120mmで高さ200mmのスチフナーが溶接されているが、試験部分だけを覆う円筒容器をシリコンゴムで接着してシールを施し(図13)、人工海水の制御は容量の大きな人工海水タンクで行う図12の方式とした。

6 静的载荷によるひずみの計測

試験片を疲労試験するに先だって、静的载荷時の試験片のひずみの変化を計測し、軸対称性をチェックするととも

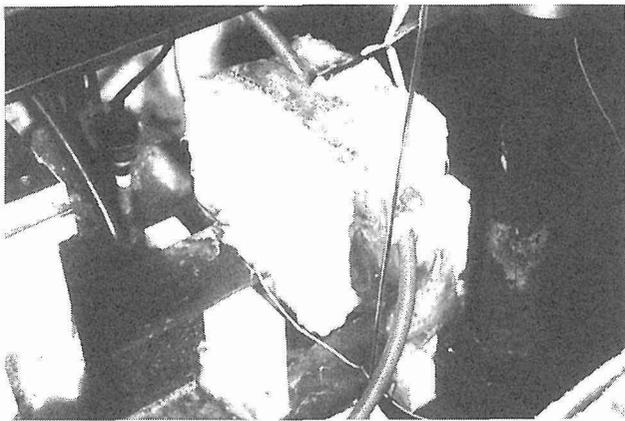


図11 大型梁試験体試験部分に取り付けた人工海水用試験水槽

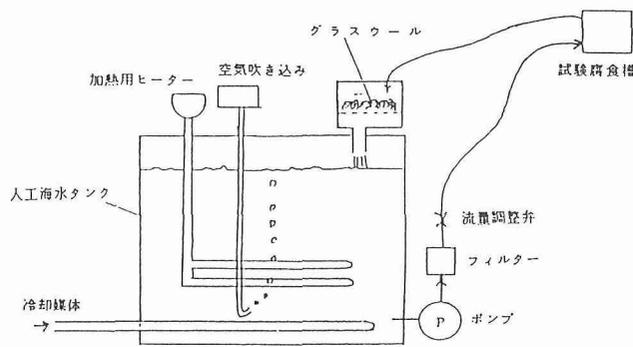


図12 人工海水循環装置の概念

片の結果をプロットして示す。角回溶接止端部を含む断面の残留応力分布は、板幅中央すなわち溶接止端近傍で引張の最大値を示し、板端近傍ではこれに釣り合う様に圧縮となっている。

小型試験片の場合も、角回部近傍に引張残留応力が誘起

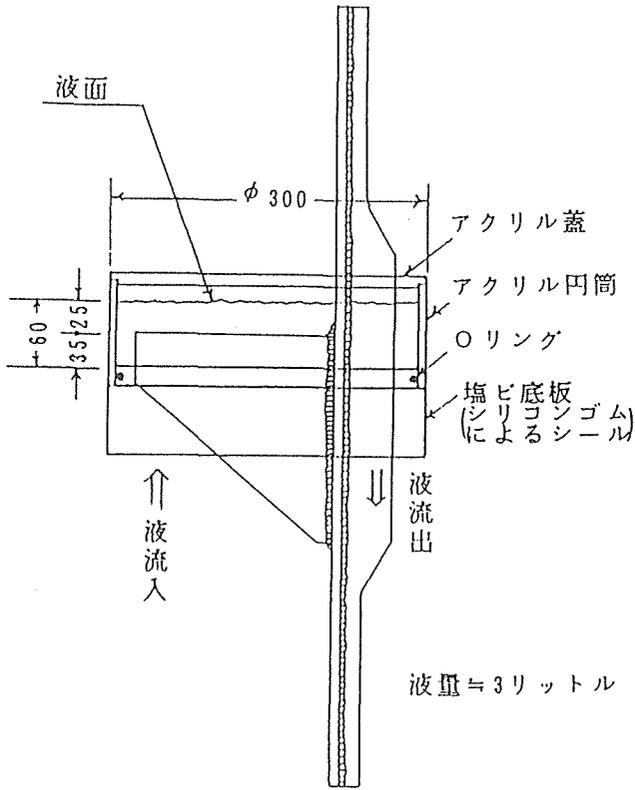


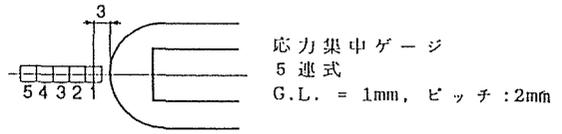
図13 小型試験片用試験水槽の取付け状況

に応力集中についての情報を取得した。

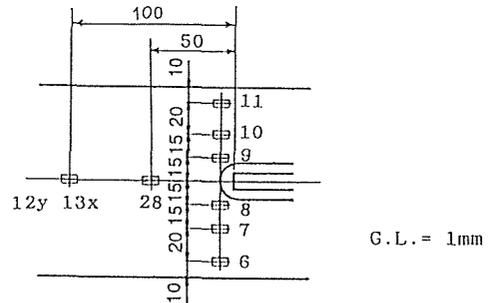
図14に大型梁試験体へのひずみゲージの接着位置を示す。1-5は角回溶接止端近傍の応力集中の傾向を観察するために用いた5連の短軸ひずみゲージで、測定長1mm、ピッチ2mmである。他は測定長1mmの短軸及び2軸ゲージである。6-11はフランジ上面の溶接止端を含む断面での応力分布とその対称性を測定するのに用いた。なお、これらの測定に基づいて、疲労試験機の载荷軸の2本の吊棒の長さを調節してフランジ上面の対称性を持たせるようにした。12-27は公称応力のチェックを行うためのもので、付加物端面から100mmと充分離れた位置での測定に使用した。28は小型試験片との対応を調べるためのものである。図中()を付けた番号は板裏側に接着したことを示している。小型試験片についても同様とした。

なお、载荷荷重は、荷重計の出力電圧を多点ひずみ計の0番に入力させ、他のひずみ値と共に記録した。一部についての記録は、パーソナルコンピュータを用いた。

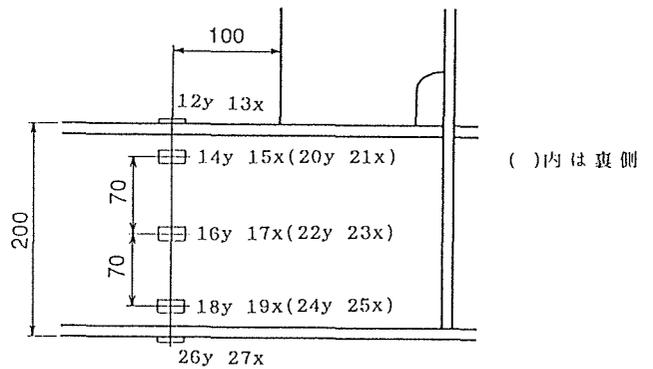
図15は大型梁試験体の測定結果の例である。(a)は溶接止端部近傍の5連ゲージによる応力集中の状況を測定した結果で、角回溶接止端部から離れるにつれ、ひずみが漸減することを示している。一回目の測定ではひずみ範囲が大きいが、これは塑性ひずみが生じたことに対応する。2回目の载荷では塑性ひずみがかなり減じ、3回目以降はほぼ定常値に収束する。(b)は測定回数が増すにつれ、ひずみ範



(a) 角回溶接止端近傍のひずみ集中計測位置



(b) 溶接止端を含む断面のひずみ分布計測位置



(c) ウェブ板のひずみ計測位置<公称応力のチェック>

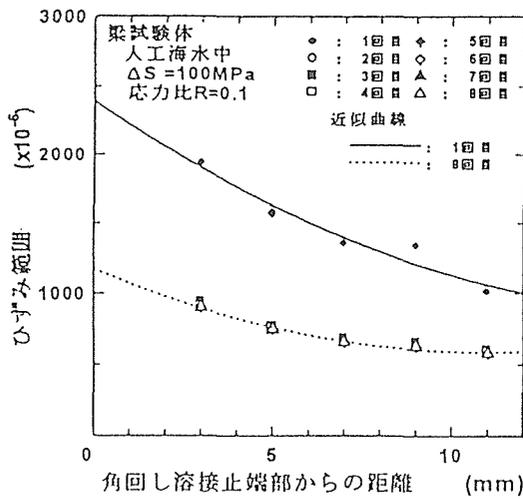
図14 大型試験体へのひずみゲージ接着位置

囲が減少するとともに定常値に収束することを示している。(c)は上フランジ幅方向のひずみ分布を、(d)は測定回数に伴うひずみの変化を示している。板幅中央の値が大きいが、これは、付加物による応力集中の影響を反映している。

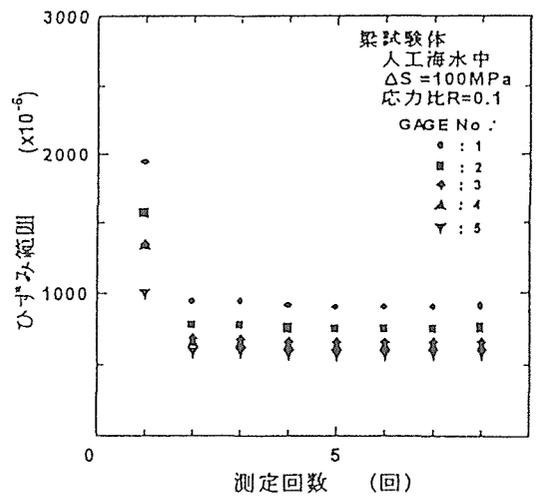
小型試験片の場合、主板の片面だけに付加物、裏面に板全長に亘るウェブが溶接されている関係上、軸力のみを負荷しても曲げ応力が誘起される。そこで、試験開始前に試験片主板の端部から10mmで、疲労き裂の発生点となる角回溶接止端部を含む断面上の表裏左右に貼り付けたひずみゲージによる測定値を用い、次式によって実断面応力を補正して負荷応力を作用させた。

$$\sigma' = \left\{ 1 + \frac{(\Delta \varepsilon_S - \Delta \varepsilon_B)}{(\Delta \varepsilon_S + \Delta \varepsilon_B)} \right\} \sigma = (1 + \alpha) \sigma$$

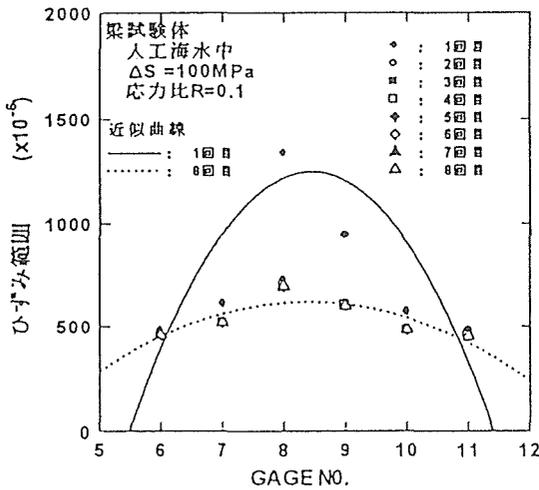
ここで、 $\Delta \varepsilon_S$ 及び $\Delta \varepsilon_B$ はそれぞれ角回し溶接主板表面及びその裏側板端部で実測されたひずみ範囲である。また、 σ は主



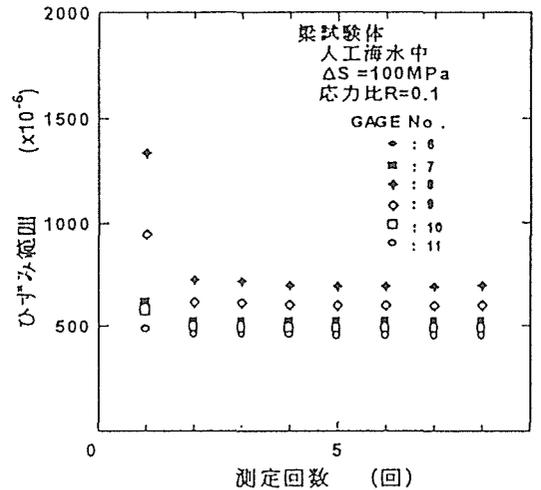
(a) 角回部近傍の応力集中ゲージによるひずみ分布



(b) 角回部近傍の応力集中ゲージによるひずみの測定回数に伴う変化分布



(c) 上フランジ幅方向ひずみ分布



(d) 上フランジひずみの測定回数に伴う分布

図15 大型梁試験体角回部近傍の静的載荷によるひずみ測定結果

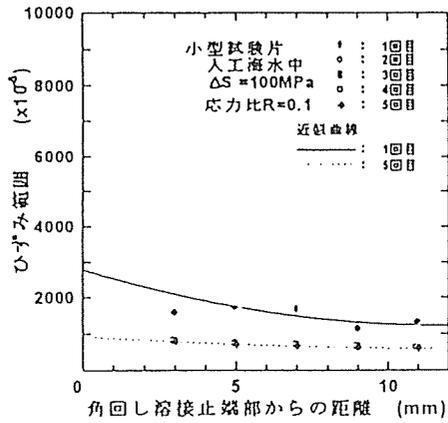
板及びウェブ板を合わせた断面積(1,717mm²)で荷重を除いた公称応力である。なお、応力比0.1で測定した後、 $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験に移行して測定を行っている。また、曲げ成分による表裏のひずみの違いを小さい荷重で測定し、試験荷重の補正を行って最終的な試験荷重を決定した。

図16は小型試験片の測定結果の例である。(a)は角回溶接止端部近傍の5連ゲージによりR=0.1で応力集中の状況を測定した結果である。(b)は主板の板幅方向に沿うひずみの分布を、(c)は5連ゲージにより $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験に移行した後の溶接止端近傍の応力集中の様子を示している。(d)は主板の板幅方向に沿うひずみの分布を $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験

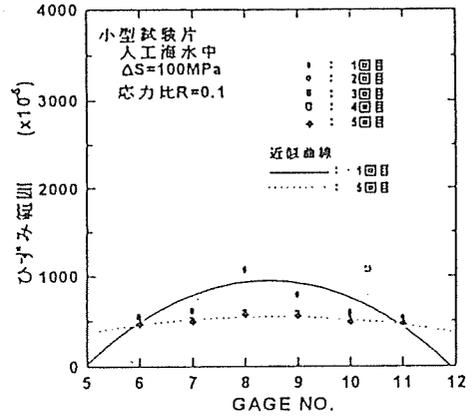
に移行した後について示したものである。(e)では測定回数に伴うひずみの変化を応力集中ゲージについて示している。初期の測定はR=0.1の条件のものであり、一旦定常値に収束している。その後、再び大きなひずみが計測されているのは、R=0.1の測定を終了させてから $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験に移行したことを示している。 $\sigma_{max} = \sigma_y$ 試験についても、すぐに定常値に収束することが分かる。

7 疲労試験方法

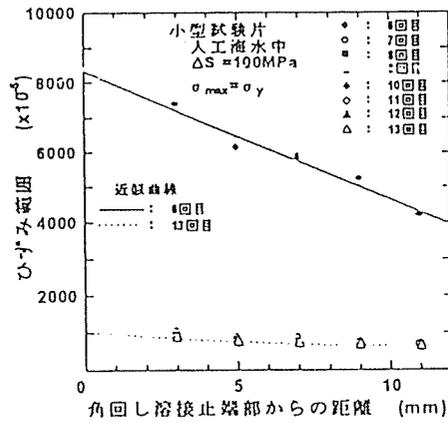
腐食疲労試験は、試験速度によって得られる疲労強度が異なることが知られている。そこで、海洋波の周期である



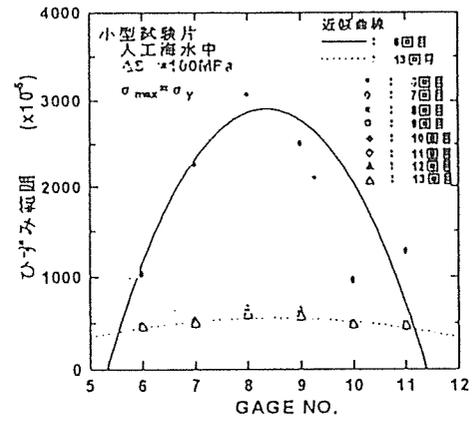
(a) 角回部近傍の応力集中ゲージによるひずみ分布 ($R=0$)



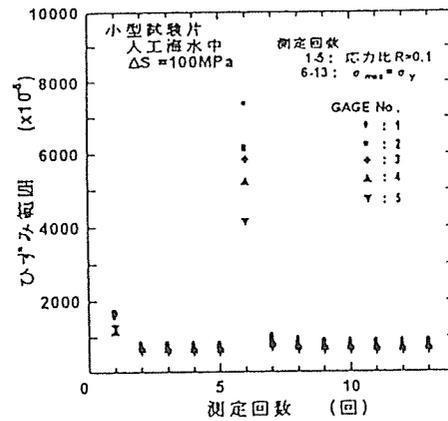
(b) 主板板幅方向ひずみ分布 ($R=0$)



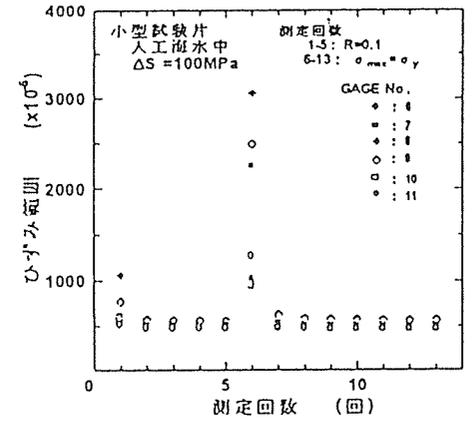
(c) 角回部近傍の応力集中ゲージによるひずみ分布 ($\sigma_{max} = \sigma_y$)



(d) 主板板幅方向ひずみ分布 ($\sigma_{max} = \sigma_y$)



(e) 角回部近傍の応力集中ゲージによるひずみの測定回数に伴う変化



(f) 主板ひずみの測定回数に伴う変化

図16 小型試験片角回部近傍の静的載荷によるひずみ測定結果

0.17Hzを試験速度とする必要があって、試験時間が長期に亘たる。一方、室温大気中の疲労試験には試験速度の影響が現れないことが知られており、試験時間を短縮してデータを得ることが出来る。そこで、まず新評価法の妥当性の目安を得る目的で、試験速度の早い室温大気中の試験を実施した。

大型梁試験体の試験は、図7に示した大きな矢印の位置を支点として、曲げ応力を試験部分に生じさせた。室温大気中の試験は、試験速度3-5Hz、応力比 $R=0.1$ とした。

小型試験体の試験は、軸力載荷式のサーボ油圧式疲労試験機に試験片主板を直接把持し、最大応力を降伏強度に保ち、応力範囲に応じて最小応力を変化させる新評価法疲労試験を行った。室温大気中では、試験速度は7-20Hzとした。

人工海水中の疲労試験では、試験水槽の試験片への取付けは、平均応力を負荷した状態で行った。これは、シリコンゴムによるシールが負荷の変化量が大きいと剥離することを防ぐための措置である。

疲労き裂発生自動検出のためには、海水環境で長時間安定して変位が計測できる渦電流式変位検出を用い、き裂発生によるコンプライアンス変化を測定した。疲労き裂は角回溶接止端部から発生するので、図17に示すように、付

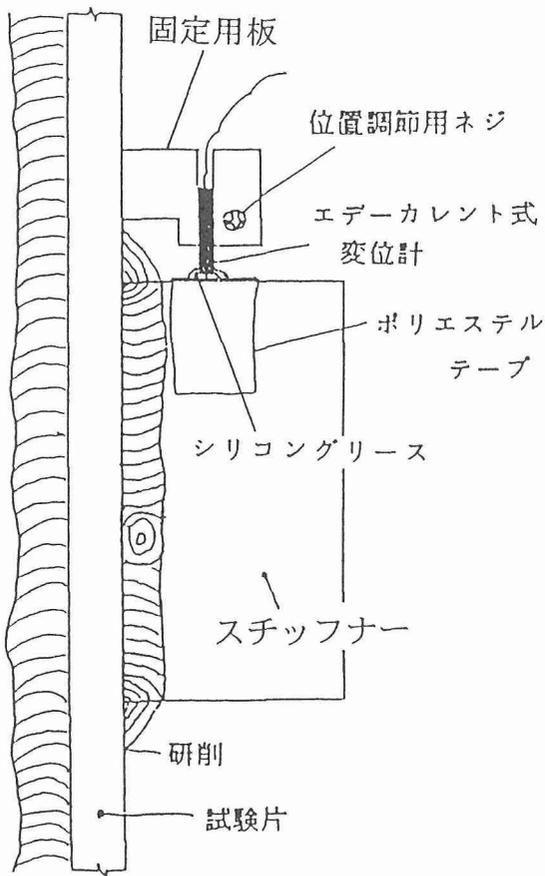
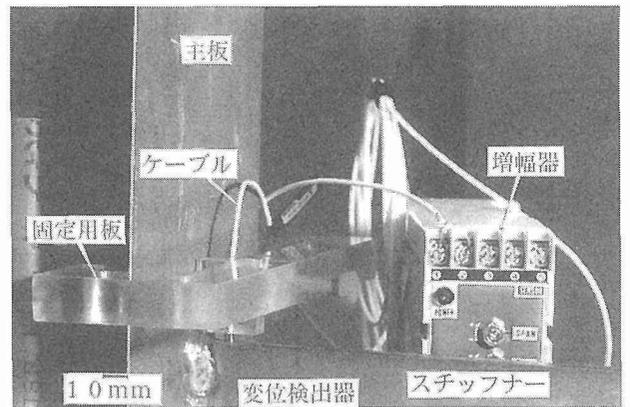


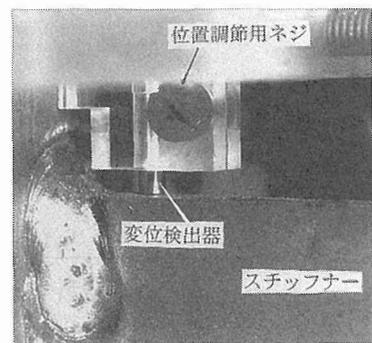
図17 疲労き裂検出用変位計の取付け状況

加物(スチッフナー)の端面を被検出面とする変位を測定すれば、疲労き裂が発生することによるコンプライアンス変化が測定できる。なお、磁界中に錆の粉等の磁性体が闖入すると磁界が乱されるので、これを防ぐためシリコングリースを塊状に置いた。また、リード線は、塩化ビニル被覆だと長時間使用で水分が透過し絶縁抵抗が減って測定不能となるので、テフロン被覆のものを用いた。なお、検出部の直径は3.6mmで、変位測定範囲は0.8mmである。

渦電流式変位検出器の試験片への取付けは、保持用のアクリル板を主板に押付け摩擦力で固定した(図18、グリース等は写真用として省略)。この時、止端部から保持用アクリル板端面までの距離は約3mmとした。また、スチッフナー端部の腐食を防止する目的でポリエステルテープを貼り、その周辺を耐蝕用塗料で保護した。変位振幅は非常に小さいので、出力信号を10倍に増幅してAD変換器を通してパソコンに取り込んだ。そして、振幅と平均の値を数値フィルターで平滑化したものを時間との関係でプロットした。また、振幅が初期値の105%となった時に振幅を一旦0に



(a) 概観



(b) 検出部詳細

図18 変位計取付け部の写真

し、それまでに費やした繰返し数と同じ回数だけ試験振幅の1/2の振幅の繰返しを最大荷重を保持して繰返し、再び元に戻す操作を行って、試験破面にビーチマークを導入した。なお、この操作は数回繰返しビーチマークが数本観察できるようにした。

8 結果及び検討

(1) 渦電流式変位センサーによるき裂開口変位と繰返し数の関係

図19は、試験進行に伴うき裂開口変位振幅の変化の例を示している。振幅が105%となった繰返し数から、き裂発生寿命を読取った状況も示してある。いずれの試験片も、環境での曲線も、類似しており、試験片寸法、試験環境によらず同様な経過をたどって破断に至った。

(2) 破面に形成したビーチマーク

図20は、破面に形成されたビーチマークの写真である。これらのビーチマークは大気中で試験した破面で観察されたものである。しかし、人工海水中試験で、同様の2段多

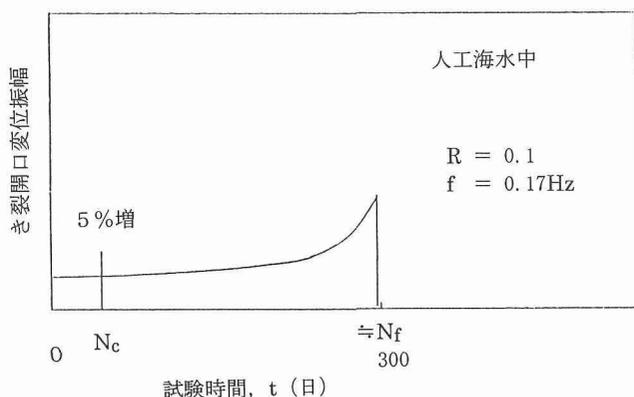


図19 試験進行に伴う変位振幅の変化

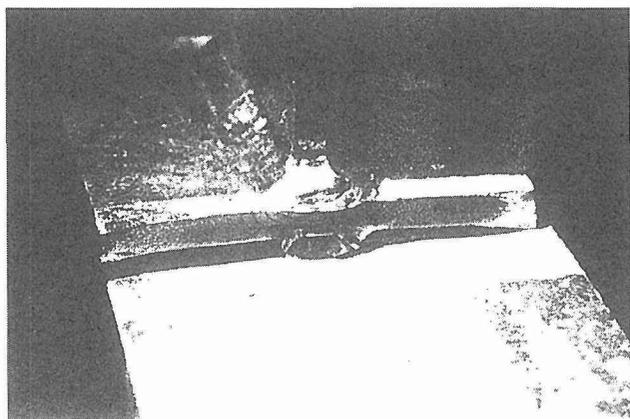


図20 疲労破面に現れたビーチマーク (大気中)

重試験を実施したが、ビーチマークは観察できなかった。

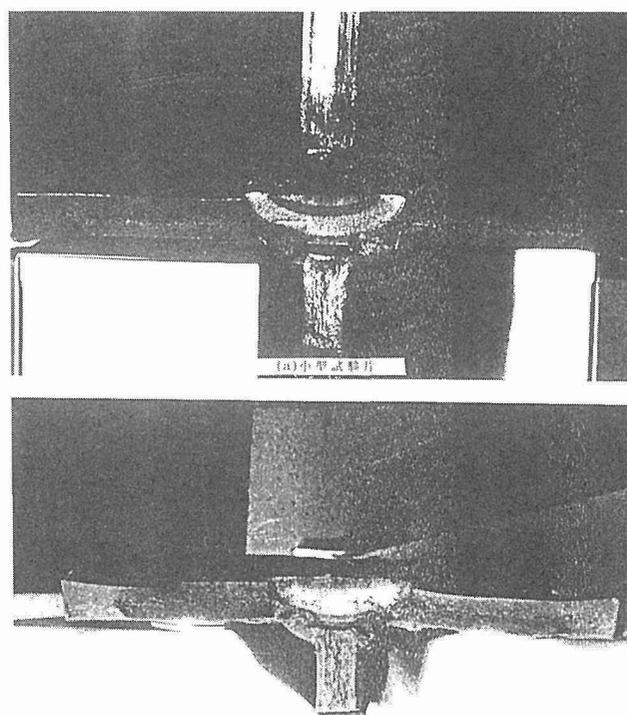
人工海水中では、破面が溶解されるためビーチマークが観察できないのではないかと考え、大気中試験でビーチマークが明瞭に観察された破面図21(a)を、人工海水中に数日間浸した。破面(b)は破面(a)の反対側で母材側の破面で、腐食前は(a)と同一のビーチマークが観察されたものである。(b)ではビーチマークが消失していることが分かる。したがって、人工海水中では破面が溶解されてビーチマークが消失することが検証された。

そこで、以降では人工海水中の試験については、き裂開口変位の振幅の記録から疲労き裂の発生寿命を読み取る方式に変え、2段多重試験は省略することとした。なお、き裂開口変位の繰返し数に対する変化の傾向は、先に述べたように大気中と人工海水中で同様である。

なお、(a)-(c)は小型試験片の破面、(d)は大型梁試験体の破面であるが、いずれの破面にも同様なビーチマークが形成されていることが分かる。

(3) 疲労試験結果

図22に疲労試験結果を示す。白抜印は疲労き裂発生寿命を、黒印は破断寿命を表している。また、直線はそれぞれの回帰線および95%信頼区間を表している。信頼区間から分かるように、大型梁試験体と小型試験片の結果は同一と見なせ、最大応力を材料の降伏強度に保つ試験法の結果は構造体の疲労強度に一致することが人工海水環境について



(b)小型試験片、人工海水中で(a)のビーチマークが腐食されて消失

図21 疲労破面に現れたビーチマーク (腐食により消失)

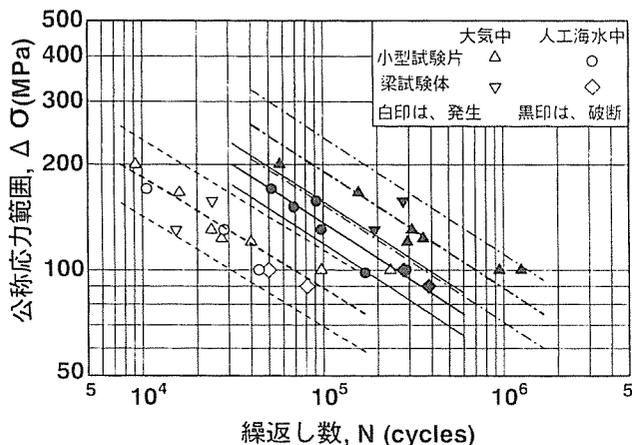


図22 S-N線図

も検証された。したがって、適切な試験片形状の小型試験片を用い、最大応力を材料の降伏強度に保つ試験法によって疲労強度を評価すれば、莫大な費用を要する大型梁試験片を用いる試験によらないでも、新評価法によって容易にそれと等価な結果を得ることが出来ることが確認できた。

また、疲労き裂発生寿命は環境によらず一致すると見なせる。なお、発生寿命と破断寿命の比は人工海水環境で約5、大気中で約10である。したがって、短期の結果から疲労寿命を推定できる可能性が得られたことになる。

溶接止端部近傍5点について行ったひずみ計測結果から、溶接止端部の弾性応力を推定し、疲労寿命との関係を検討したが、図22に比べばらつきが増してしまい、合理的な整理とはならなかった。

6 総括

海水環境中での溶接構造物の疲労強度特性を求める手段として、破断寿命に比べ0.1-0.2倍早期に求めることができる疲労き裂発生寿命を、海水中においても安定して自動検出できる疲労き裂発生自動検出機を開発し、疲労強度特性を実験的に求めた。

すなわち、疲労き裂が角回溶接止端に発生することによるき裂開口変位の変化を、渦電流式変位計で海水中も含め常時観測し、開口変位振幅の変化として検出した。用いた

試験片は、実構造物に相当する大型梁試験体と、この一部を抽出した小型試験片である。

大型梁試験体と、最大応力を材料の降伏強度に保つ新評価法を用いた小型試験片の疲労強度特性は一致し、海水環境中에서도新評価法の有用性が検証できた。したがって、膨大な設備と労力を使わないでも実溶接構造物に対応する大型梁試験体と等価な疲労特性が比較的费用をかけずに得られることが確認できた。

参考文献

1. JIS Z 3103アーク溶接継手の片振り引張疲れ試験方法 (1987).
2. D.Erickson and D.Kostesa, Assessing Transverse Fillet Weld Fatigue Behavior in Aluminum from Full-Size and Small-Specimen Data, ASTM STP. 1058, 34-36(1990).
3. J.W.Fisher, Fatigue Strength of Welded A514 Steel Beams, Proc. Conf. Fatigue of Welded Structures, The Welding Institute, 1, 135-148(1971).
4. T.R.Gurney and S.J.Maddox, A Re-Analysis of Fatigue Data for Welded Joints in Steel, Welding Research International 3, 1-54(1973).
5. T.R.Gurney, Fatigue Design Rules for Welded Steel Joints, Welding Institute Research Bulletin 17, 115-124(1976).
6. A.Ohta, Y.Maeda, T.Mawari, S.Nishijima and H. Nakamura, Fatigue Strength Evaluation of Welded Joints Considering High Tensile Residual Stresses, Int. J. Fatigue 8, 147-150(1986).
7. H.Nakamura, S.Nishijima, A.Ohta, Y.Maeda, K. Uchino, T.Kohno, K.Toyomasu and I.Soya, A Method for Obtaining Conservative S-N Data for Welded Structures, J. Testing & Evaluation 16, 280-285(1988).
8. B.F.Langer, Design of Pressure Vessels for Low-Cycle Fatigue, Trans. ASME Ser.C, 389-402(1962).
9. IIW Working Group XIII-1, Fatigue Testing of Welded Components, XIII-WG1-37-92(1994).

クリープ損傷組織の画像キャラクターゼーションに関する研究

評価ステーション

阿部富士雄, 田中秀雄, 村田正治, 横川賢二, 金丸 修, 宮崎秀子

材料創製ステーション

木村一弘

第2グループ

八木晃一

構造体化ステーション

升田博之, 住吉英志

平成7年度~平成9年度

要 約

顕微鏡から直接取り込んだ画面上でクリープ強度特性と関わる組織因子を抽出しそれを定量化するための組織の特徴化（キャラクターゼーション）の手法を確立することを目的として、顕微鏡から金属組織をデジタル画像データとしてパソコンに取り込み、画像解析により組織の特徴化及び定量化を行える新たなシステムを構築した。これにより、従来の暗室を使ったフィルム方式に比べて、短時間で効率的にしかも再現性よく高解像度の組織写真が得られるようになり、組織写真や定量化した数値データのデータベース化並びにデータの編集や管理が容易になった。このシステムを用いてSUS304H鋼クリープ試験材のクリープポイド、炭化物、 σ 相の特徴化と定量化を行い、10万時間を超える長時間に至るまでの組織変化を定量的に明らかにした。また、再現性よく適正な組織を現出するエッチング技術の高度化を目指して、マイクロスパッタリング技術を利用した新しい物理的エッチング手法を耐熱鋼に応用し、再現性よく良好な金属組織を現出できること、特に、クリープポイドを含む試料のエッチングに適していることを明らかにした。

本研究の成果は、クリープデータシートの姉妹編として出版を計画している「金属組織写真集」の作成において、膨大な量の金属組織データの編集・保存・管理及び組織の定量化に活用していく。

1 緒言

我々は、耐熱鋼の長時間クリープ強度特性がクリープ変形中の微細組織変化に強く影響されることをクリープデータシートに関連した研究でこれまで明らかにしてきた^{1,2)}。例えば、高温構造材料として広く利用されているSUS304鋼、SUS316鋼などのオーステナイト系耐熱鋼では、短時間から長時間になるにつれ、クリープ破断特性は粒内破壊から、粒界三重点でのくさび形クラックによる破壊、粒界炭化物界面に生じる粒界クリープポイドの合体による粒界破壊、粒界 σ 相界面に生じるクリープポイドによる粒界破壊へと変化していく。このように、クリープ変形・破壊挙動は組織変化と密接に関係するので、クリープ損傷評価や寿命予測を高精度化するには、クリープ変形・破壊挙動を支配する組織因子の特徴化並びに定量化が必要である。組織の定量化のためには、特に、

- (1) 実用耐熱材料は多元系で複雑な組織を呈するが、適正な組織を再現性よく現出するためのエッチング技術
- (2) 複雑な組織の中からクリープ強度特性に関わる特定の組織因子（例えば σ 相）を特徴化及び定量化する技術の確立が不可欠になっている。また、ネガフィルムを用い

た従来の組織写真撮影では現像・焼付け作業が繁雑で管理に多大な労力を要する上、研究者の目で組織写真を解析する手法では大量のデータの効率的処理は実際上困難であった。そこで、写真撮影から解析まで効率的に処理できる一環システムの構築が望まれていた。

本研究では、画像科学に立脚して、顕微鏡から直接取り込んだ画面上でクリープ強度特性と関わる組織因子を抽出しそれを画像データ化するための組織の特徴化（キャラクターゼーション）の手法を確立することを目的とした。この目的のため、顕微鏡から金属組織をデジタル画像データとしてパソコンに取り込み、画像解析により組織の特徴化及び定量化を行える新たなシステムを構築するとともに、このシステムを用いてクリープポイド、炭化物、 σ 相の特徴化と定量化を行った。これと平行して、再現性よく適正な組織を現出するエッチング技術の高度化を目指して、マイクロスパッタリング技術を利用した新しい物理的エッチング手法を耐熱鋼に応用し従来の化学エッチングと比較検討した。試料は、クリープデータシートで既に10万時間程度まで試験済みのSUS304H鋼を主として用いたが、本鋼はクリープデータシートの姉妹編として出版を計画している金属組織写真集の第1回発刊（平成10年度）の対象材になっ

ている。

2 金属組織の画像化システム

2.1 はじめに

本章では、複雑な金属組織を画像化するシステムの構築、さらに、その画像からクリープ損傷評価や寿命・余寿命予測に必要な金属組織因子を抽出して定量化するための手法について述べる。

2.2 実験方法

試料は750, 700, 650, 600および550°Cで長時間試験したSUS304H鋼を用いた。金属組織観察は、クリープ試験材の縦割り断面の破断部、平行部およびねじ部（無応力部）について、光学顕微鏡（光顕）、走査型電子顕微鏡（走査電顕）および透過型電子顕微鏡（透過電顕）を用いて行った。観察倍率は、光顕が100～1000倍、走査電顕が500～5000倍、透過電顕が2000～50000倍とした。析出物の同定は、抽出残渣のX線回折および透過電顕を用いた電子線回折により行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 金属組織のデジタル画像データ処理

金属組織のデジタル画像データ処理のためには、まず、金属組織を明瞭に現出させ、次に、その金属組織を正確に表現するための観察手段（顕微鏡）を選択する必要がある。クリープ試験した材料の金属組織の全体像を表すには光顕が適している。個々の金属組織因子については、通常、結晶粒や大きな析出物を対象とする場合はやはり光顕を、転位下部組織や微細な析出物の場合は透過電顕を、またクリープポイドやクラックの場合は走査電顕が用いられる。さらに、必要に応じて分析装置等が用いられる。

顕微鏡像は最終的には写真として取得するが、従来は、ネガフィルムを用いて顕微鏡像を撮影し、フィルムを現像後、印画紙に焼付けして写真を得ていた。この間、暗室を使用しなければならず、その作業時間は、水洗したフィルムおよび印画紙の乾燥までを含めると、フィルム1本分の写真を得るまでに数時間かかるし、撮影条件の選択や現像・焼き付けの失敗もしばしばある。また、金属組織写真とクリープ強度データを組み合わせて変形・破壊機構などの検討をするには、従来のネガフィルム方式は煩雑なため不向きで、組織写真情報を効率的に編集・管理しやすいシステムの構築が不可欠である。

本研究では、暗室を用いた現像・焼付け作業に代え、金属組織像をデジタル化し、デジタル画像を直接、パソコンに取り込むシステムを構築した。図1にそのシステムの概略図を示す。光顕の金属組織像はデジタルカメラを用いて直接、本システムのパソコンに取り込む。また透過電顕および走査電顕の像は装置に備えたパソコンから光磁気ディスク（MOディスク）を介して本システムのパソコンに取り込む。取り込まれた画像は直ちにモニター上で確認し、問

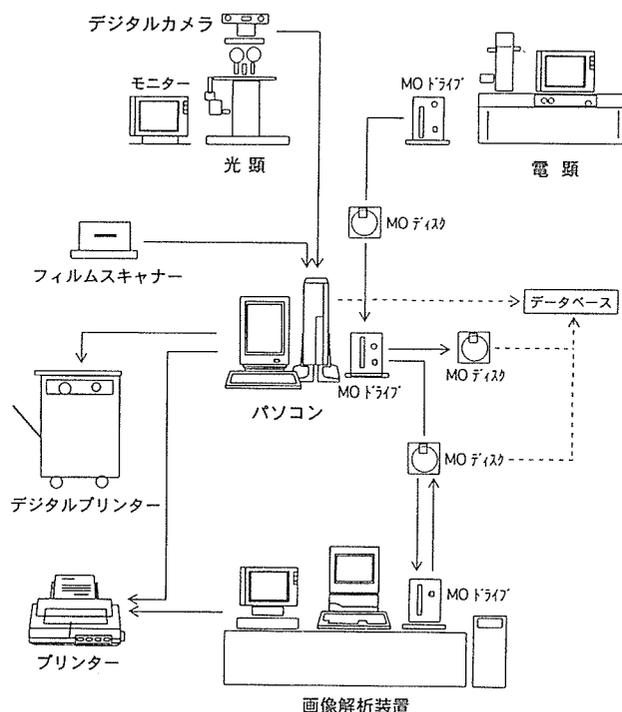


図1 金属組織画像処理システム

題がなければコントラストやサイズの調整、文字情報の入力等を行う。さらに、画像解析装置を用いて金属組織因子の定量的計測を行い、金属組織画像と合わせてハードディスクあるいはMOディスクにデータベースとして保存する。また、必要に応じて、デジタルプリンターを用いた高解像度の写真印刷を行う。なお、既にネガフィルムに収められている金属組織については、スキャナーを用いて画像化する。

本画像化処理システムの採用により、従来のネガフィルムを用いた場合に比べて、遜色のない高解像度の金属組織画像が約1/5の時間で、簡便に、再現性よく得られるようになった。

2.3.2 金属組織因子の抽出・定量化処理

金属組織の定量化は、画像解析装置や分析装置等を用いて行った。図2は、SUS304H鋼に現れた粒界σ相と、その界面に生じたクリープポイドについて、それぞれ数や大きさを計測するための画像処理過程の一部を示したものである。共存する種々の金属組織因子から、クリープ特性に大きな関わりを持つ粒界σ相とクリープポイドをそれらの形状や大きさを変えずに抽出することができている。この処理を経て、これらの単位面積あたりの生成数、面積率、成長方位、アスペクト比（長軸と短軸の長さの比）、分布状態、共存関係等が容易に求めることができる³⁾。また、特定の析出物のみをうまく抽出することにより、クリープ中の析出物の化学成分の変化や相変換等、さらに有用なデータが得られる。

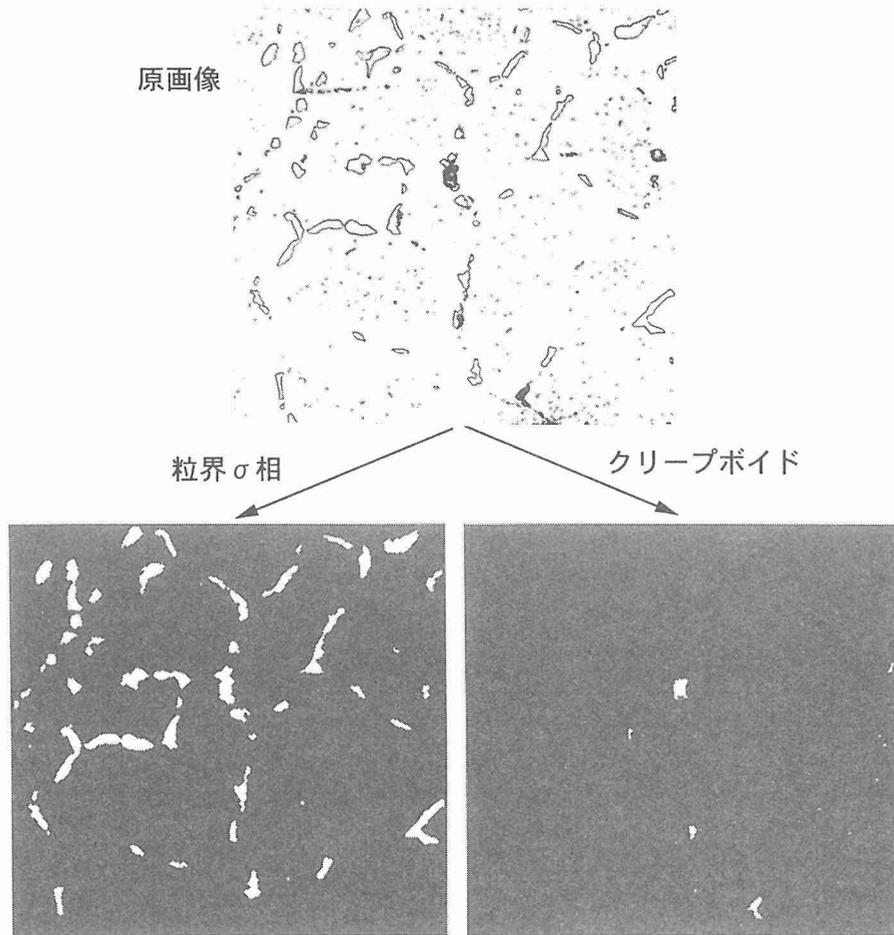


図2 SUS304H鋼クリープ試験材に生じた粒界σ相およびクリープポイドの定量的計測のための2値化処理

得られた金属組織因子の数値データは、クリープ寿命消費率や温度、応力および時間等の関数として整理することにより、寿命・余寿命評価等に活用することができる。

2. 4 小括

- (1) クリープによって生じた複雑な金属組織の顕微鏡写真を得る手段として、従来のフィルムを用いた時間を要する方法に代え、金属組織像をデジタル信号により画像化するシステムを構築した。この方法により、高解像度の金属組織画像を短時間に、簡便に、また再現性よく取得することができた。
- (2) 画像化した金属組織からクリープ特性の解析や使用履歴の推定に有用な金属組織因子を抽出し、定量的な計測を行い、精度よく数値データ化するための手法を確立させた。

3 画像処理法を用いた析出物の定量化及び化学成分分析

3. 1 はじめに

耐熱鋼は、高温使用中に金属組織変化が生じ、種々の炭化物や金属間化合物が粒内あるいは粒界に析出する^{3,2)}。こ

れら析出物の種類や形態は、使用する温度や時間によって変化するため、逆に析出物の生成量や生成数あるいは化学成分の変化などの組織変化から使用条件を推測することも可能であると考えられる。そこで、SUS304H鋼を用いて、試験時間及び試験温度に伴う金属組織変化を調べ、得られた金属組織画像を用いて長時間クリープ強度特性に重要な粒界炭化物やσ相の画像処理を行い、その解析方法について検討した。また、これら析出物の試験温度および時間に伴う化学成分の変化についても検討した。

3. 2 実験方法

供試材はクリープデータシートを実施している9ヒートのSUS304H鋼⁴⁾の中から、平均的な強度を示すヒートを用いた。組織観察は、応力が負荷された試験片平行部と無負荷とみなせるねじ部の両方について、顕微鏡、走査電顕及び透過電顕を用いて行った。析出物の同定は透過電顕による電子線回折及び電解抽出残さのX線回折により行った。析出物の化学成分は埋め込み材及び抽出レプリカ膜を作成しEDXを用いて測定した。顕微鏡組織の画像処理は、第2章で述べた画像処理装置を用いて行った。

SUS304HTB

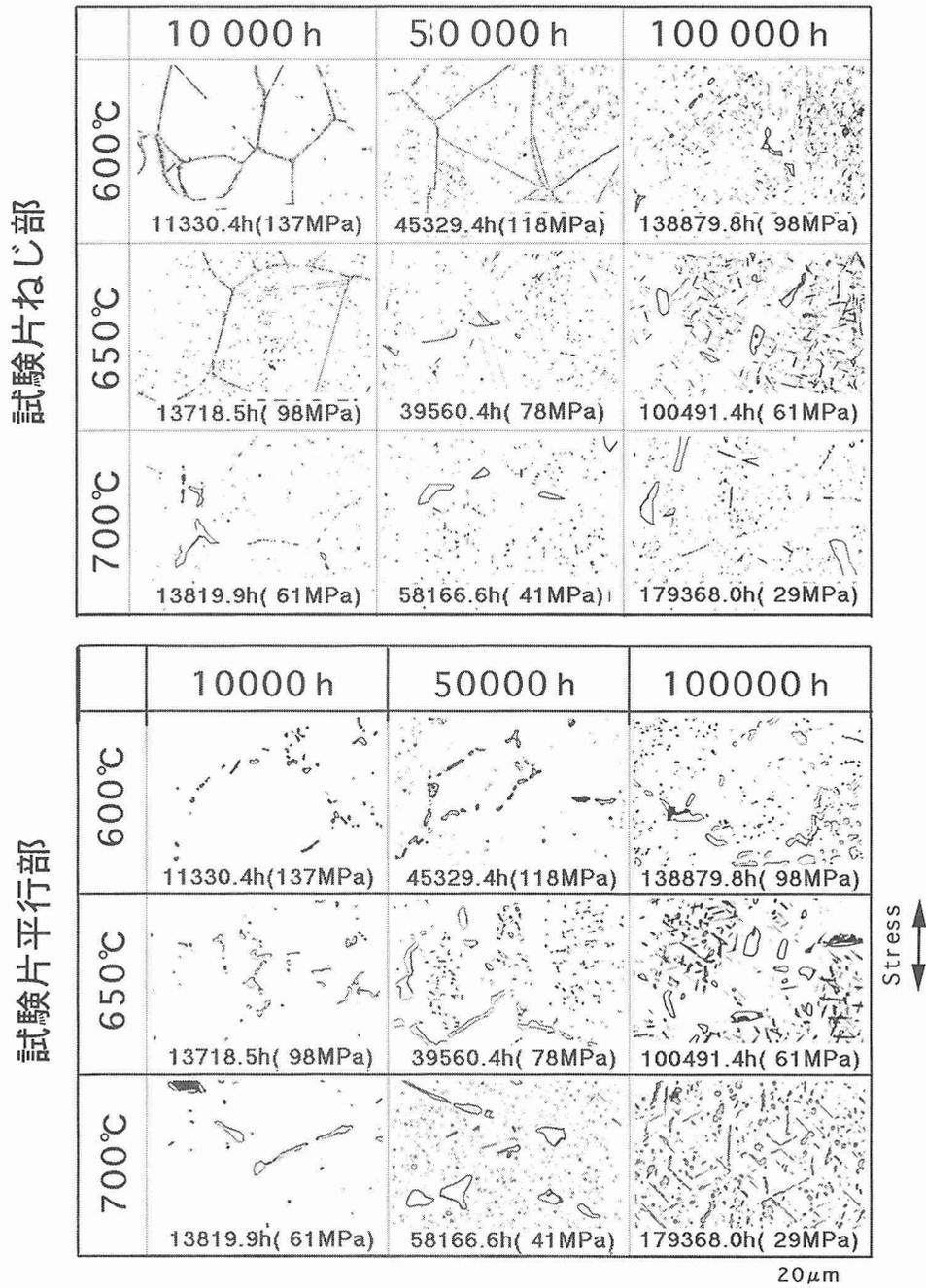


図3 SUS304H鋼クリーブ破断材の光顕組織

3. 3 結果及び考察

3. 3. 1 SUS304H鋼の長時間クリーブによる組織変化

図3に本供試鋼の600, 650及び700°Cの1万, 5万及び10万時間破断材の平行部及びねじ部の光顕組織を示す。ねじ部では600°Cの約1~5万時間, 650°Cの約1万時間で粒界に連続した炭化物 $M_{23}C_6$ が観察された。700°Cの高温長時間側では粒界の $M_{23}C_6$ はほとんど消失して塊状の σ 相のみとなり, 最長の700°C, 17万時間では粒界 σ 相は20μm以上の大

きなものが多数観察された。また粒内には一部針状の σ 相が観察された。平行部では粒界 $M_{23}C_6$ は600及び650°C, 1万時間破断材で観察され, 粒界 σ 相は700°Cの最長時間破断材を除く全ての試料で観察された。粒界 σ 相はねじ部と同様700°C, 約5万時間で20μm以上の塊状のものが多数観察された。しかし, 最長の17万時間破断材では, 粒界に σ 相は観察されなかった。これは, クリーブ中に生成したクラックに大気を導入され, σ 相が窒化物に変化したためと推察さ

れた。

3. 3. 2 粒界σ相の画像解析による定量化

上記のように、炭化物に比べ粒界σ相の形態変化は顕著であり、時間の経過に伴って最大20μm程度まで粗大化した。この粒界σ相に着目し、まず画像処理によりその生成量や生成数を測定した。

図4に破断材平行部及びねじ部中に観察された粒界σ相を画像解析により定量化した結果を示す。図4(a)は粒界σ相の面積率の変化で、試験片ねじ部では温度及び時間の増加に伴い面積率は増加していき、700℃17万時間では約3.5%にまで増加していた。一方、試験片平行部では、増加傾向はねじ部と同様であるが、各温度ともねじ部を約2倍

以上上回っていた。図4(b)に粒界σ相の単位面積当たりの個数の変化を示す。試験片ねじ部では温度及び時間の増加に伴い粒界σ相の数は増加していくが、試験片平行部では各温度とも時間の経過に関わらずほぼ一定の値を示していた。図4(c)に粒界σ相の大きさの変化を示す。試験片ねじ部ではいずれの温度もほぼ一定で変化しないのに対し、試験片平行部では各温度とも時間に伴い増加し、高温になるほど急激に増加していた。

3. 3. 3 粒界析出物の化学成分変化

(1) 粒界σ相の化学成分変化

図5に、図3に示した600、650及び700℃破断材ねじ部に観察された、粒界σ相の破断時間に伴う主要化学成分Fe、

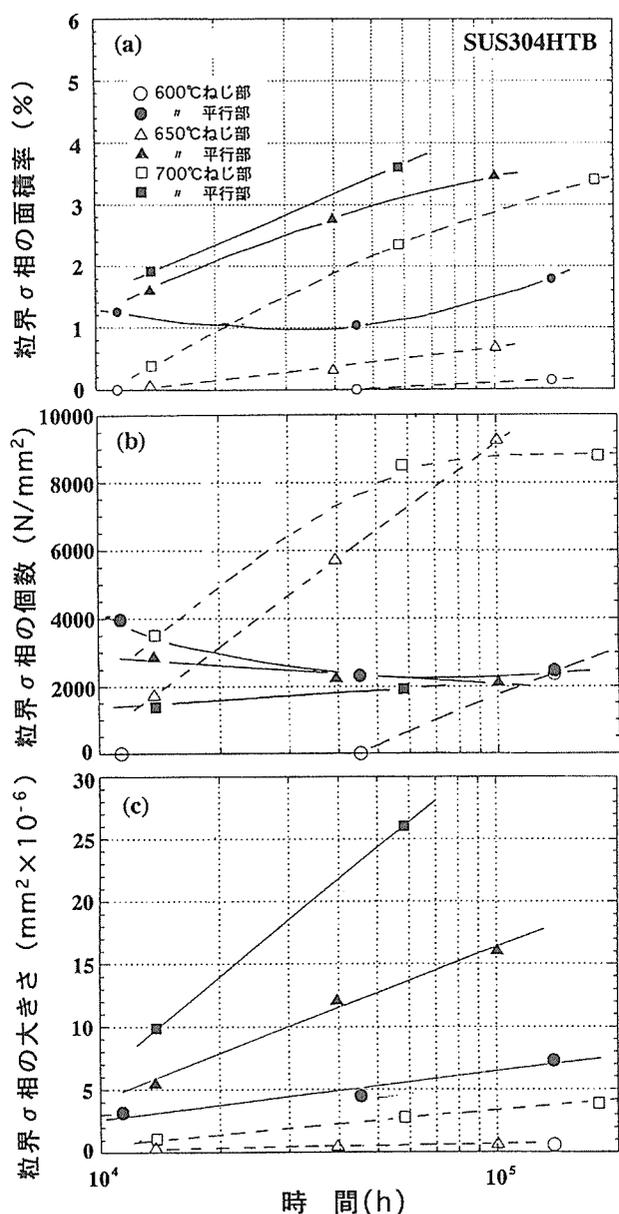


図4 SUS304H鋼中の粒界σ相の定量結果

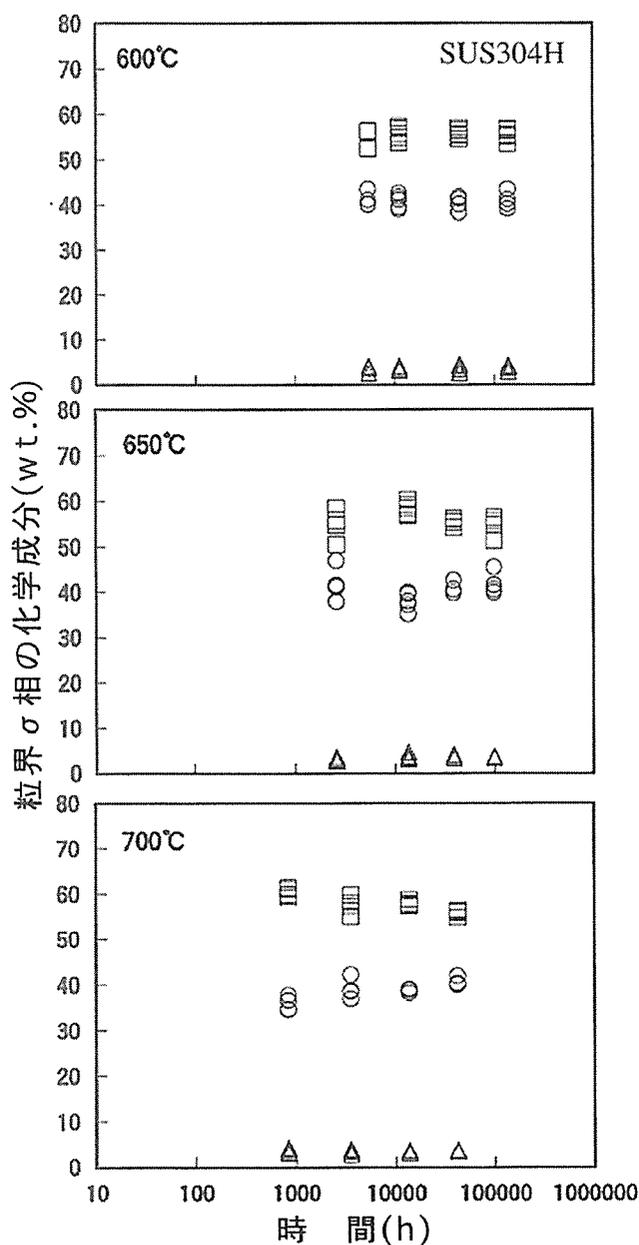


図5 SUS304H鋼中の粒界σ相の時間に伴う化学成分変化

Cr及びNiの濃度変化を示す。700℃では時間の増加に伴いFeが3～5 wt%程度減少し、逆にCrは5～8 wt%程度増加した。Niはほとんど変化していない。しかし、他の温度では各成分ともほとんど変化せず、 σ 相は大きさや形状は大きく変化するが、成分的には安定な析出物であることがわかった。

(2) 粒界の $M_{23}C_6$ 炭化物の化学成分変化

図6に650℃の約70, 2000, 1万及び7万時間破断材ねじ部に観察された粒界 $M_{23}C_6$ の透過電顕写真を示す。 $M_{23}C_6$ は約70時間では粒界上に連続的に析出しているが、時間の経過に伴い析出間隔が粗となり、約7万時間では粒界上にまばらにみられる程度に数は減少している。また析出サイズは70時間では約0.2 μ m, 7万時間では約1 μ mとそれ程大きな変化はなかった。

図7に600, 650及び700℃各破断材ねじ部に観察された粒界 $M_{23}C_6$ の主要化学成分であるFe及びCrの試験時間に伴う濃度変化を示す。各温度ともCrは短時間側から長時間側にかけて増加し、Feは逆に減少していた。しかし、600及び650℃では長時間側でもCrは大きく増加(Feは大きく減少)していくのに対し、700℃の長時間側ではCr及びFeともその変化は小さくなり、飽和する傾向がみられた。Cr量は600℃短時間側の約67wt%から700℃長時間側の86wt%ま

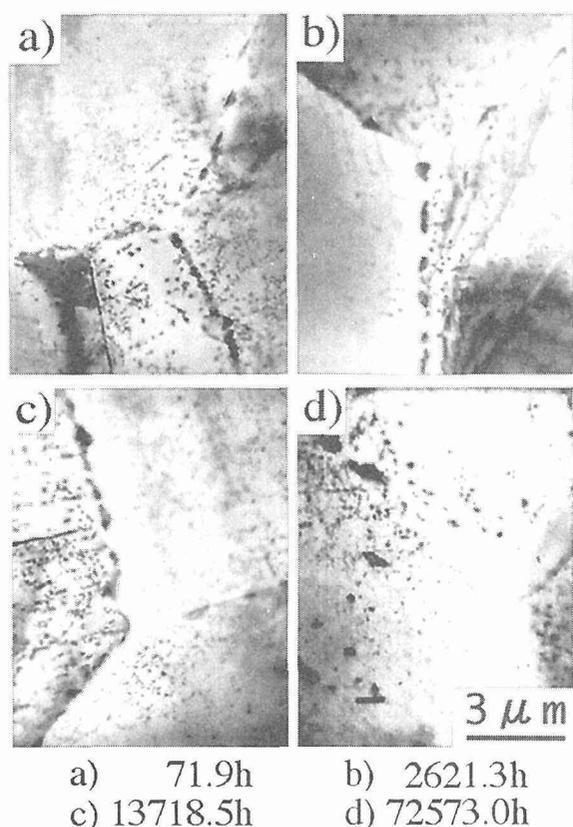


図6 SUS304H鋼の650℃破断材ねじ部に観察された粒界 $M_{23}C_6$ の透過電顕組織

で変化していた。

3. 4 小括

- (1) 600, 650及び700℃では σ 相及び $M_{23}C_6$ が粒内及び粒界に多数析出したが、粒界の σ 相及び $M_{23}C_6$ 各々についてサイズ、個数、面積率の時間変化を測定した。無応力下のねじ部に比べ応力下の平行部では、応力による析出の促進効果がみられた。
- (2) 粒界 σ 相は、試験時間及び試験温度の増加に伴い生成量・数が増加し、析出のノーズ温度である700℃では長時間側で面積率が3.5%程度まで増加した。
- (3) 粒界 σ 相の主要化学成分Fe, Cr及びNiの試験時間に伴う濃度変化を測定したが、各成分ともほとんど変化しなかった。一方、粒界 $M_{23}C_6$ の場合は σ 相とは異なり、Feは減少し、Crは増加した。Cr量は600℃短時間側の67 wt%から700℃長時間側の86wt%まで変化した。
- (4) 上記のように粒界析出物の生成量や化学成分の変化と

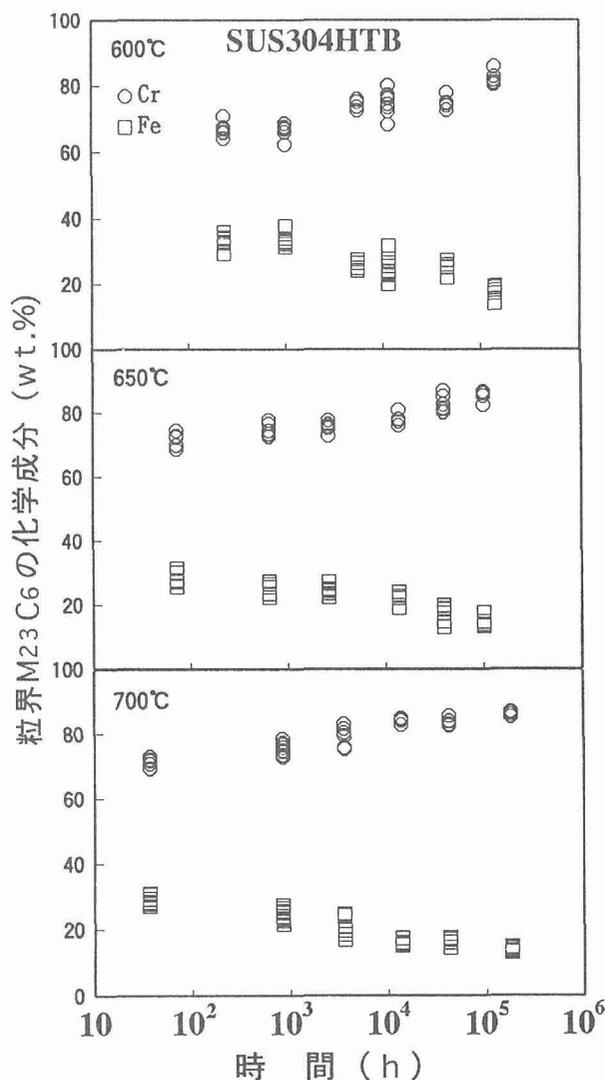


図7 SUS304H鋼中の粒界 $M_{23}C_6$ の時間に伴う化学成分変化

使用温度及び時間とは密接な関係にあるので、系統的に金属組織データを取得すれば、実機使用材の使用条件の推定に使える非常に有効な手段になり得る。

4 適切な金属組織画像を得るためのエッチング技術の改善

4.1 はじめに

一般に、金属組織は、薬品を用いて、化学的（浸漬法）あるいは電気化学的（電解法）にエッチングを施すことにより現出している。しかし、このような化学エッチングは、材料の種類や使用履歴等の違いによりエッチング感受性が異なる⁶⁾ため、適切なエッチング液やエッチング条件を見出すことが難しい。例えば、浸漬法においてはエッチング液の種類やエッチングの程度によって金属組織が異なって観察されることが、また、電解法においては試料の端部が選択的にエッチングされ易く、表面近傍やクリープボイドの界面等がオーバーエッチングになってしまうことがしばしばある。

そこで本研究では、化学エッチングによる金属組織現出法の問題点を抽出して最適化を計るとともに、化学エッチングに代わる金属組織現出法として、マイクロスパッタリング技術を利用した新しいエッチング法を開発し、適切な組織画像を得るためのエッチング法・観察法について検討を行った。

4.2 実験方法

供試材には、クリープデータシートとしてクリープ破断試験を実施している多数の材料の中から、金属組織が異なり、化学エッチングの条件が大きく異なるフェライト鋼の1Cr-1Mo-0.25V鋼、オーステナイトステンレス鋼のSUS304HおよびSUS316H鋼、Ni基超耐熱合金のInconel 713Cのクリープ試験材を用いた。表1にこれらのクリープ試験材のクリープ試験条件を示す。

化学エッチングは、1Cr-1Mo-0.25V鋼については4%ナイトール液（4%硝酸-エタノール溶液）を用いた浸漬法、SUS304HおよびSUS316H鋼については10%塩酸-エタノール液を用いた電解法、そして、Inconel 713C合金については希釈した王水（硝酸1：塩酸3：水2）を用いた浸漬法によりそれぞれ行った。また、エッチングのされ方に大

きな影響を及ぼす研磨の影響について、研磨の程度を変えることにより調べた。

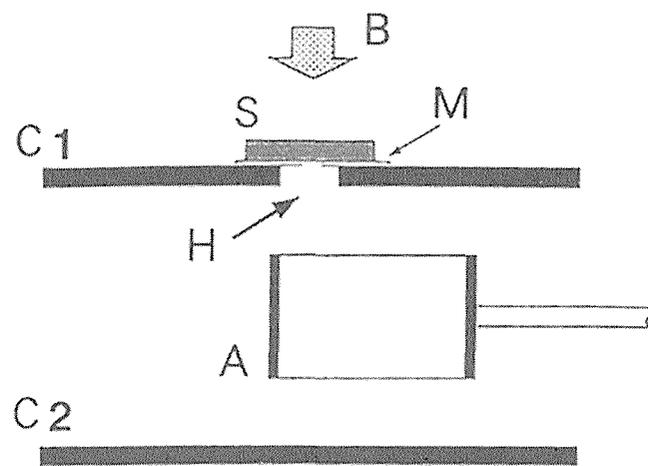
マイクロスパッタリングによるエッチングは、東京理科大学で開発されたペニング放電マイクロスパッタリング装置⁶⁾に改良を加え、行った。図8に装置の基本電極構成を示す。2枚の平板陰極(C1, C2)間に円筒状陽極(A)を置き、その軸方向に磁場(B)を付加する。陰極の一方に小孔を設け、その背後に基板（試料S）を配置する。装置内を排気した後、Arガスを導入し、陽極に正電位、陰極にアース電位を与えると電極間に放電が生じ、生成されたAr正イオンが陰極面を衝撃してスパッタリングする。その過程で小孔を通して試料がスパッタリングされることによりエッチングされる。

金属組織観察は光顕および走査電顕を用いて行った。光顕では100~1000倍、走査電顕では1000~5000にて観察した。

4.3 結果および考察

4.3.1 化学エッチングの最適化

SUS304H鋼やSUS316H鋼のようなオーステナイトステンレス鋼では、母相が柔らかいため研磨時に母相表面が流動を起し、本来存在すべき析出物やクリープボイドを隠してしまう場合がある。これに対し、隠れた析出物やクリープボイドを現出させる目的で、最終のバフ研磨と化学エッチングを繰り返し行い、本来の金属組織を現出させる工夫をしている⁷⁾。図9はその一例で、SUS304H鋼クリープ試験材についてバフ研磨と化学エッチング過程の繰り返し数を1回、2回、3回とし、同一視野について観察したものである。バフ研磨とエッチング過程の繰り返しを多くす



A : 円筒状陽極 C₁, C₂ : 陰極
H : 小孔 B : 磁場 M : マスク
S : 試料

図8 スパッタリング装置の基本電極構成

表1 供試材のクリープ試験条件

試料	クリープ試験条件
1Cr-1Mo-0.25V 鋼	550°C, 157MPa, t=48000h (t/tr=0.9)
SUS304H 鋼	750°C, 37MPa, t= 9600h (t/tr=0.9)
SUS316H 鋼	750°C, 37MPa, t= 3200h (t/tr=0.9)
Inconel 713C 合金	850°C, 22MPa, tr=2500h (破断)

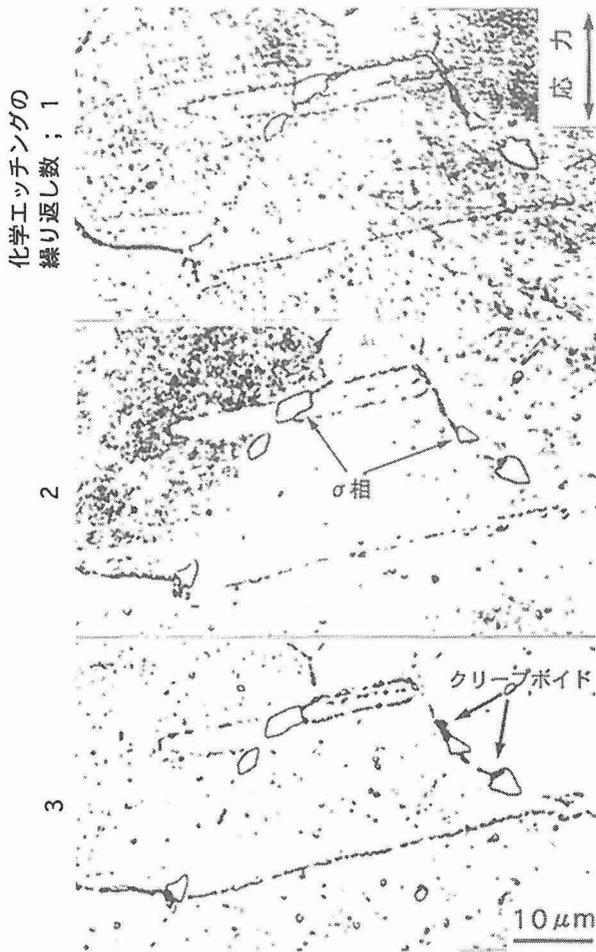


図9 SUS304H鋼クリープ試験材の金属組織の現れ方に及ぼすバフ研磨と化学エッチングの繰り返しの影響

るほど、粒界 σ 相は明瞭となり、その界面にクリープポイドが明瞭に現れるようになる。図10はバフ研磨と化学エッチング過程の繰り返し数によるクリープポイド定量値への影響を調べた結果で、Aパラメータ値⁹⁾および数密度を計測したものである。ここで、Aパラメータはクリープポイドが存在する粒界の割合、数密度は単位面積あたりのクリープポイドの生成数である。Aパラメータおよび数密度とも、繰り返し数を多くすると、これらの値は増加していき、やがて変化がほとんどみられなくなる。これより、繰り返しを3回程度行えば、金属組織が明瞭になるとともに、クリープポイドの定量値はほとんど変化せず、一定値を示すようになることがわかった。

4. 3. 2 マイクロスパッタリング技術によるエッチング

図11及び図12は1Cr-1Mo-0.25V鋼、SUS316H鋼およびInconel 713C合金のクリープ試験材のマイクロスパッタリング法により得られた金属組織を化学エッチング組織とともに示したものである。スパッタリングはターゲット（陰

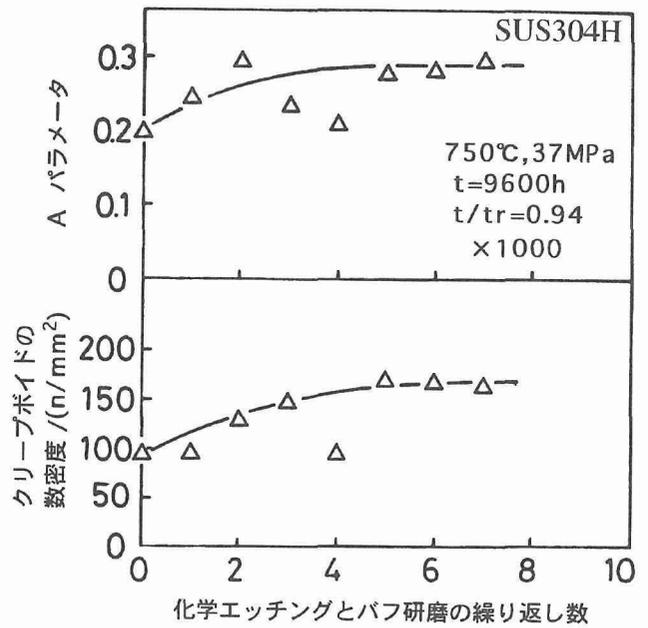


図10 SUS304H鋼クリープ試験材の化学エッチングとバフ研磨の繰り返し数とクリープポイドの定量値との関係

極)にAuを用い、陽極電圧1kV、放電電流10mA、時間5分の同一条件で行った。また、化学エッチングはそれぞれその材料について最適と思われる方法および条件で行った。マイクロスパッタリング法により、いずれの材料も析出物やクリープポイドが明瞭に現れており、化学エッチングとそれほど遜色のない金属組織が得られた。1Cr-1Mo-0.25V鋼はベイナイト組織で、析出物（炭化物）および旧オーステナイト粒界に生じたクリープポイドが、SUS316H鋼はオーステナイト組織で、粒内の析出物、粒界の σ 相およびその界面のクリープポイドが、そしてInconel 713Cは γ （白イコトラス）と γ' （黒）の2相組織がよく現れている。

マイクロスパッタリングによりエッチング効果が得られるのは、炭化物や σ 相などの析出物の結晶構造や構成元素が素地のそれと異なることにより、スパッタリング率が異なるためと考えられる。図11及び図12の金属組織では、析出物よりも母相のスパッタリング率が高いため、化学エッチングの場合と同様、析出物が凸面を呈している。化学エッチング法では、材料の違いはもとより、同一材料であっても使用履歴の違いによってエッチング感受性が異なり、最適なエッチング方法や条件を選択する必要があるが、マイクロスパッタリング法では、金属組織の大きく異なる材料のエッチングが同一のスパッタリング条件で可能であった。

図13はSUS316H鋼クリープ試験材について、スパッタリング時間を1分、3分、5分と変えたときにエッチング面に出現した金属組織である。スパッタリング時間を1分～5分に変えても、クリープポイドの形状は変化していな

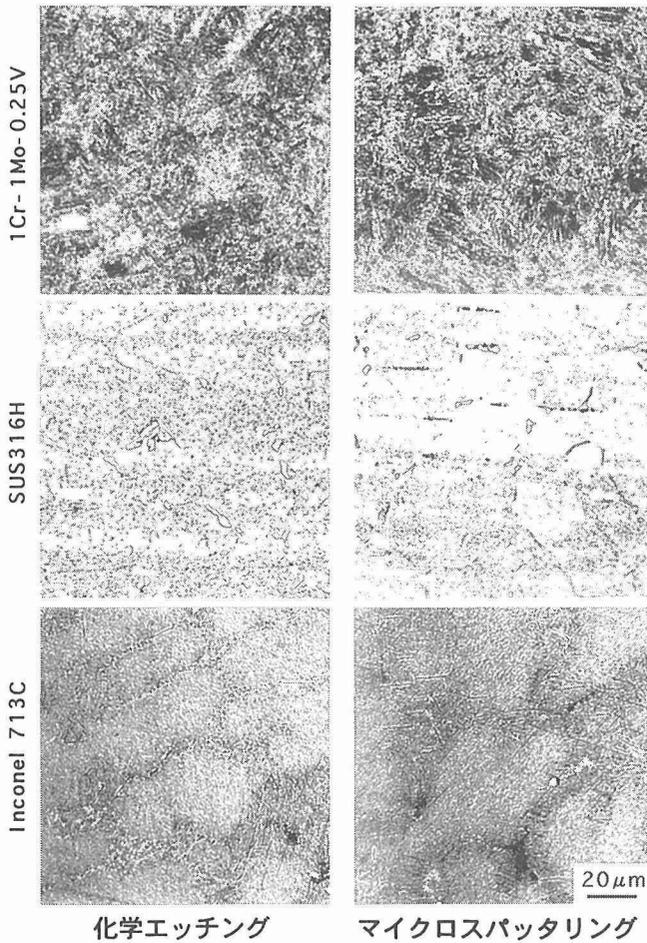


図11 マイクロスパッタリング及び化学エッチングにより得られた金属組織の光顕写真

いことがわかる。クリープポイドはスパッタリング時間が短く、すなわち、エッチング程度が少ない段階から明瞭に現れている。図14は種々のスパッタリング時間に対するクリープポイド定量値を計測した結果である。データはややばらついているものの、図10の化学エッチングの場合と異なりスパッタリング時間の違いによる変化はほとんど認められなかった。

金属組織の現れ方は、エッチングの良し悪しだけでなく、エッチングに先がけて行う表面研磨の状態にも大きな影響を受ける。研磨が不十分であると、適切なエッチングを行っても、明瞭な金属組織が現れない場合がある。そこで、研磨の仕上げ状態がエッチングのされ方に及ぼす影響を化学エッチングおよびマイクロスパッタリングの場合についてそれぞれ調べた。図15はSUS316H鋼のクリープ試験材について、機械研磨を6 μm粒子のダイヤモンドによるバフ研磨までで止めた(通常は、さらに1 μm粒子のダイヤモンドおよび0.05 μm粒子のアルミナによるバフ研磨まで行う)後、化学エッチング(a)およびマイクロスパッタリング(b)を行った光顕組織である。化学エッチングでは、研磨

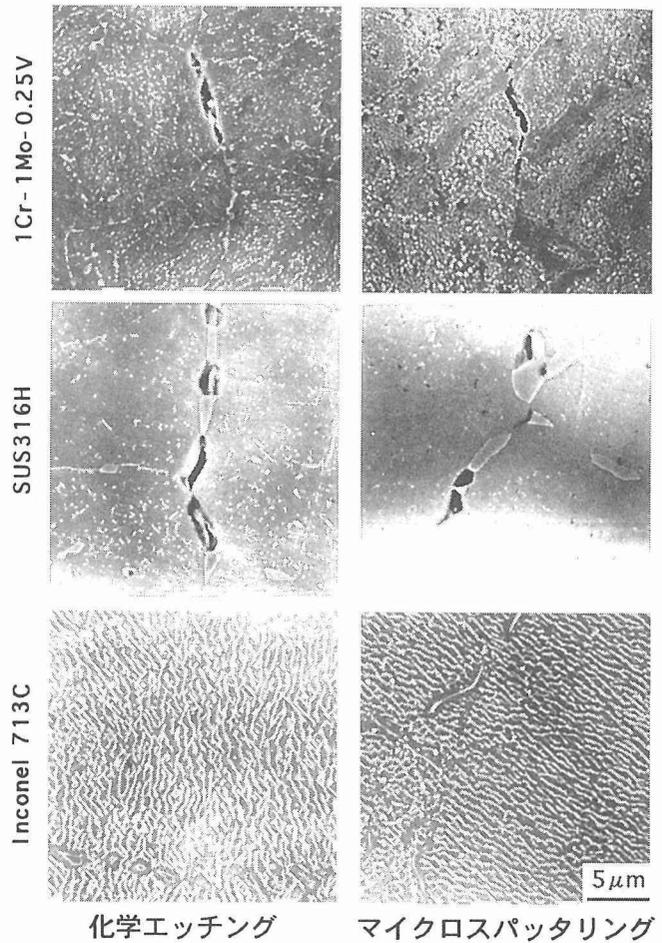


図12 マイクロスパッタリング及び化学エッチングにより得られた金属組織の走査光顕写真

キズが強調されて現れており、また析出物の輪郭が不明瞭となっているが、マイクロスパッタリングでは、研磨キズはほとんど消え、金属組織がよく現れており、0.05 μm粒子のアルミナによるバフ研磨まで行った場合とほとんど差がなかった。

4. 3. 3 金属組織因子の定量的評価のための観察法

図16は金属組織の現れ方や定量値に及ぼす観察倍率の影響を調べた結果であり、SUS304H鋼のクリープ試験材の同一視野について、光顕および走査電顕で観察倍率を変えて観察した結果である。粒界σ相とその界面に生じたクリープポイドを観察したものであるが、同一のクリープポイドであっても、倍率の違いにより形状が異なって見える場合がある。図17は各倍率においてクリープポイドのAパラメータ値を計測した結果を示すが、倍率によって定量値が異なり、高倍率で観察する方が大きな値となっている。高倍率になるほど、低倍率で見えなかったクリープポイドがみえるようになるためと考えられる。これより、クリープポイドの計測は、一定の倍率で行う必要があることがわかる。選定倍率としては、損傷の程度によって変える必要がある

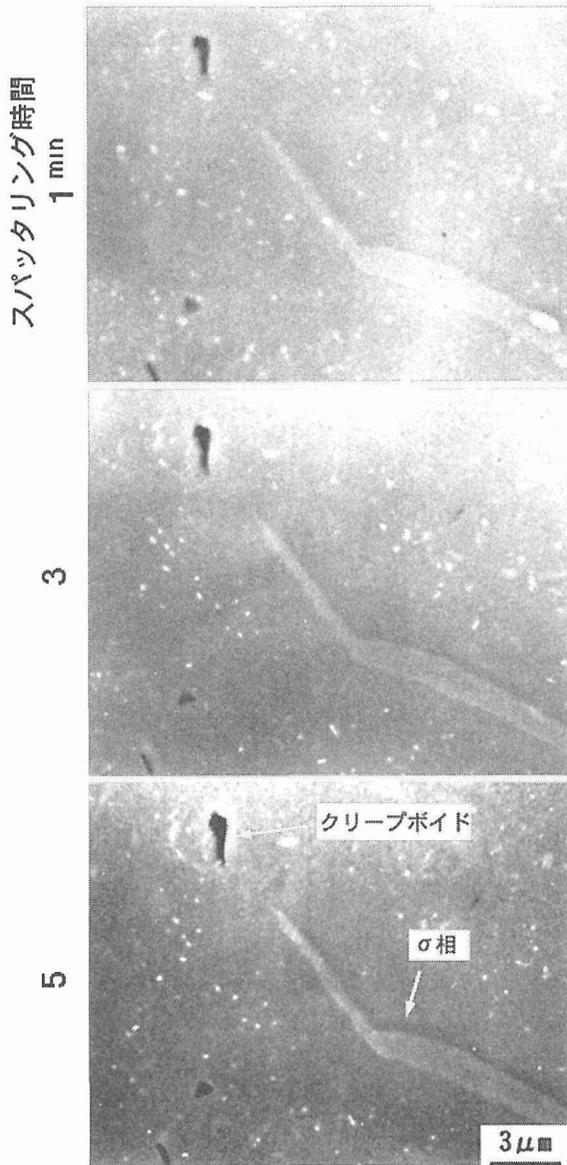


図13 SUS316H鋼クリープ試験材の金属組織の現れ方に及ぼすスパッタリング時間の影響

が、クリープポイドのように微小に発生し、比較的大きく成長するものでは、光顕、走査電顕ともに観察が可能な1000倍が適当であるといえる。

4. 4 小括

- (1) 化学エッチングにより金属組織を明瞭に現すためには、材料の種類や使用履歴ごとに最適エッチング条件を選定することが重要である。
- (2) 化学エッチングでは、研磨時に隠れた析出物やクリープポイドが十分に現れない場合がある。その対策として、最終のバフ研磨とエッチングを繰り返した。この繰り返しを3回程度行うことにより、析出物やクリープポイドは明瞭に現れ、クリープポイドの定量値は一定値を示すようになった。

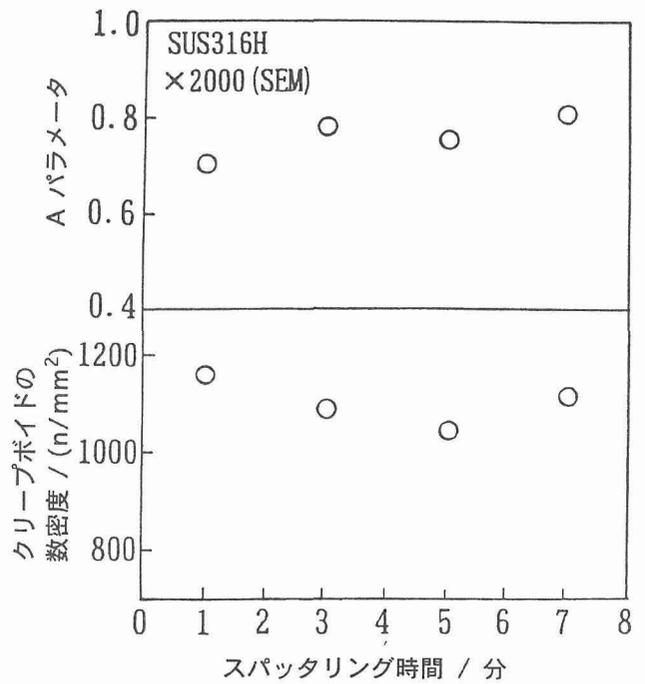


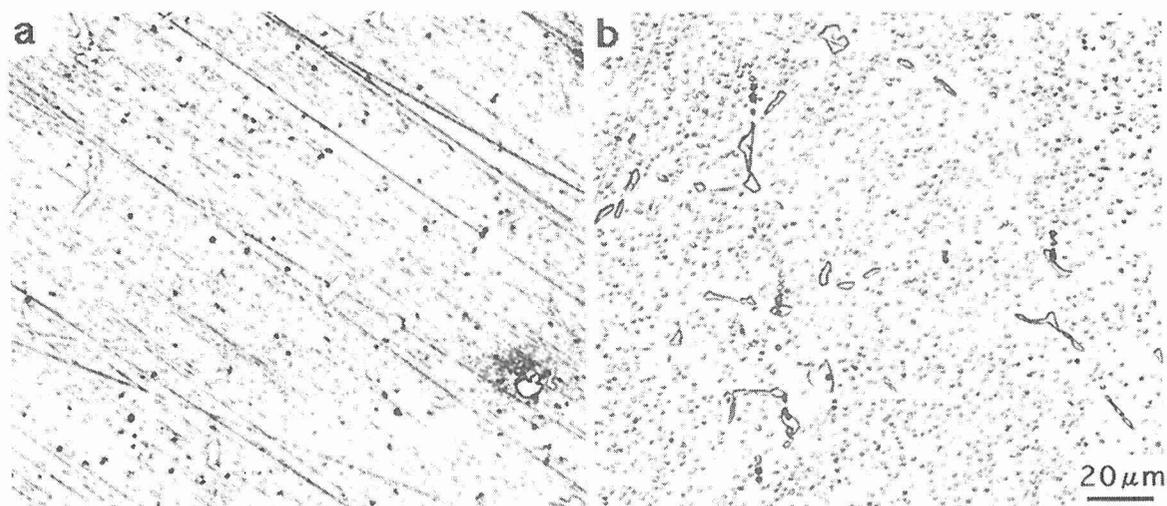
図14 SUS316H鋼クリープ試験材のスパッタリング時間とクリープポイドの定量値との関係

- (3) マイクロスパッタリング技術を用いたエッチング法により、化学エッチングに近い良好な金属組織を現出させることができた。
- (4) マイクロスパッタリング法では、材質や試験条件等の異なるクリープ試験材について、同一条件のスパッタリングを施すことにより、最適化学エッチングの場合と同程度の金属組織を得ることができた。
- (5) マイクロスパッタリング法では、スパッタリングの程度の違いによる金属組織の現れ方への影響は小さく、特に、クリープポイドの定量的計測に適していることがわかった。

5 まとめ

組織をデジタル画像として取り込み画像処理までできる一環システムを作り、これを用いてSUS304H鋼中のクリープポイド、炭化物、σ相などの定量化を行った。この手法はクリープ強度特性と微細組織の関係を検討する上で有効であることがわかったので、今後積極的に他の材料へも応用していきたい。

また、クリープにより生じた金属組織の系統的な画像データ及び析出物のサイズなど定量化した数値データは、データベース化するとともに、クリープデータシートの姉妹編の「金属組織写真集」として材料別に広く公表する予定である。その際、膨大な量の金属組織データの編集・保存・管理が必要となるが、本研究で構築したシステムを有効に活用していく。

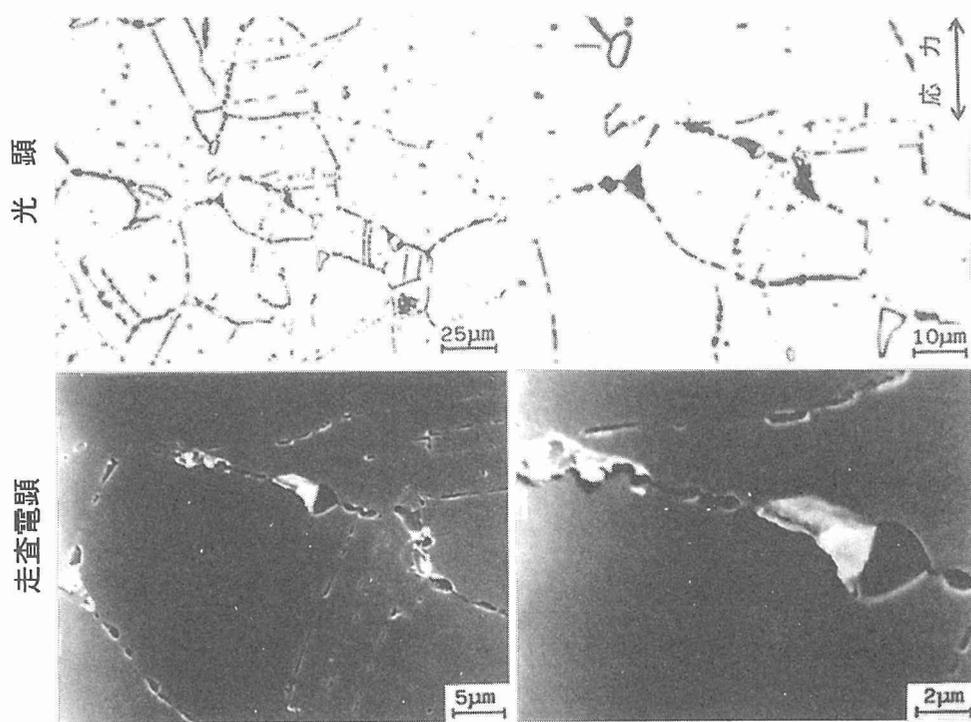


化学エッチング

マイクロスパッタリング

SUS316H, 700°C, 37MPa, tr=17429.8h

図15 SUS316Hクリープ試験材の6 μm粒子のダイヤモンドによる研磨後の化学エッチングおよびマイクロスパッタリング組織



SUS304H 750°C, 37MPa, t=9600h (t/tr=0.94)

図16 SUS304H鋼クリープ試験材の同一視野を種々の倍率で観察した光頭および走査電頭組織

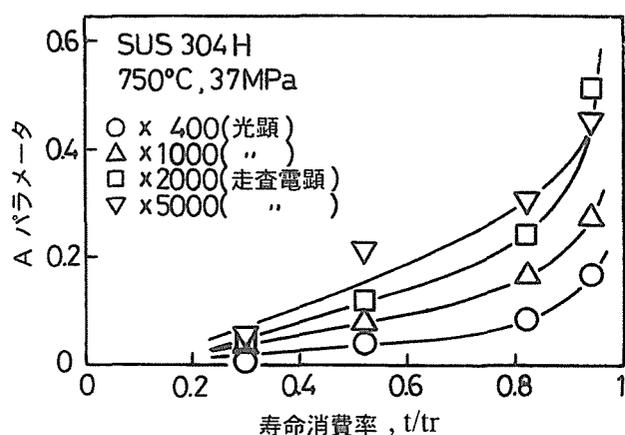


図17 SUS304H鋼のクリープポイドのAパラメータに及ぼす観察倍率の影響

参 考 文 献

- 1) 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井信: 鉄と鋼, 69(1983), P1668
- 2) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と鋼, 74(1988), P2009
- 3) 画像解析装置, SPICCA-II (日本アビオニクス社製) 取扱説明書
- 4) 金属材料技術研究所クリープデータシート, No.4B (1986).
- 5) 金属材料技術研究所: 材料強度データシート資料, No.10, 「クリープデータシート作成の試験計画と試験技術」, (1996), 68.
- 6) T.Sugita, E.Ebisawa, E.Nishikawa, T.Morinushi and S.Hanashima: Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), 174.
- 7) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄: 材料とプロセス, 3(1990), 843.
- 8) B.J.Cane and R.D.Townsend: Proc. ASME Materials Seminar, Flow and Fracture at Elevated Temperature, (1983), 279.

研 究 成 果

(口頭)

- 1) イオンスパッタリング法による金属組織のエッチング, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 西川英一, 杉田利男, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
- 2) イオンスパッタリング法による金属組織観察のためのエッチング技術, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 西川英一, 杉田利男, 学振123委研究報告, 平成8.3.
- 3) イオンスパッタリング法による金属組織エッチング技術の実機部材への適用性, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八

木晃一, 西川英一, 杉田利男, 日本機化学会第73期通常総会講演会, 平成8.4.

- 4) マイクロスパッタリング技術による高温構造物の金属組織を観察するための電顕観察用レプリカ像のその場作成, 西川英一, 杉田利男, 田中秀雄, 八木晃一, 第57回応用物理学会学術講演会, 平成8.9.
- 5) Characterization of Microstructures of Stainless Steels for Evaluation of Long-Term Creep Properties, Hideo TANAKA, Masaharu MURATA, Fujio ABE and Koichi YAGI, 15th CODATA International Conference, 平成8.10.
- 6) プラントの金属構造物の組織観察試料面のマイクロスパッタリングによるその場調整, 西川英一, 杉田利男, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一: 第16回表面科学講演会, 平成8.12.
- 7) The Effect of Carbide Distributions on Long-Term Creep Rupture Strength of SUS321H and SUS347H Stainless Steels, Hideo TANAKA, Masaharu MURATA, Fujio ABE and Koichi YAGI, 11th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA-11), 平成9.8.
- 8) オーステナイトステンレス鋼の表面観察によるクリープ損傷の評価, 田中秀雄, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第134回講演大会, 平成9.9.
- 9) SUS304H鋼の長時間クリープによる金属組織変化とその画像解析, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第134回講演大会, 平成9.9.
- 10) 金属表面のバフ研磨行程としてのマイクロスパッタリング, 西川英一, 田家良久, 杉田利男, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 第17回表面科学講演大会, 平成9.12.
- 11) SUS304H鋼の長時間クリープによる析出物の成分変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第135回講演大会, 平成10.3.
- 12) SUS304H鋼の長時間クリープによる粒界炭化物の形態および成分変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第136回講演大会, 平成10.9.

(誌上)

- 1) The Characterization of Microstructures of Stainless Steels for Evaluation of Long-Term Creep Properties, Hideo TANAKA, Masaharu MURATA, Fujio ABE and Koichi YAGI, 15th CODATA International Conference, (1996).
- 2) The Effect of Carbide Distributions on Long-Term Creep Rupture Strength of SUS321H and SUS347H Stainless Steels, Hideo TANAKA, Masaharu MUR-

- ATA, Fujio ABE and Koichi YAGI, *Materials Science and Engineering*, A234-236, (1997).
- 3) ペニング放電マイクロスパッタリングを用いた微細組織観察用表面の新しい形成法, 田中秀雄, 西川英一, 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男, 鉄と鋼, Vol.83, No. 4(1997), p.263.
 - 4) オーステナイト鋼の炭化物析出に伴うクリープ変形挙動の変化, 阿部富士雄, 「高温材料のマイクロ組織と強度特性の関連」調査報告書, 日本材料学会, (1997), p.154.
 - 5) ペニング放電マイクロスパッタリングにより現出した金属組織の顕微鏡観察のためのレプリカ作成技術, 田中秀雄, 西川英一, 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男, 日本機械学会論文集A編, Vol.64, No.619(1998), p. 795.
 - 6) Kinetics of Carbide Precipitation during Creep and Its Effect on Creep Rate of 10Cr-30Mn Austenitic Steels, Fujio ABE, *Mater. Trans. JIM*, Vol. 39 (1998), p.211.
 - 7) Non-Destructive Microstructure Examination of Boiler Tubes Using Penning Discharge Micro-sputtering Technique, Hideo TANAKA, Eiichi NISHIKAWA, Fujio ABE, Koichi YAGI and Toshio SUGITA, *ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE*, Vol.89, No.4(1998), p.375.
 - 8) クリープ組織画像データベース, 長橋一彦, 飯島邦男, 青柳雄大, 村田正治, 田中秀雄, 情報管理, Vol.41 (1998), p.106.

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	白石春樹	
小委員長	平田俊也	
〃	打越哲郎	
〃	茂筑高士	
〃	〃	呂芳一
〃	古林孝夫	
〃	沼澤健則	
〃	塚本史郎	
〃	梅沢修	
〃	山脇壽彦	
〃	板垣孟彦	
事務局	企画室普及係	

研究報告集 21

平成11年9月20日 印刷
平成11年9月30日 発行
発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298) 59-2045 (ダイヤルイン)
FAX (0298) 59-2049
印刷所 株式会社 エムディー
〒300-1544 茨城県北相馬郡藤代町山王345-1
TEL (0297) 85-8455