

研究報告集 7

昭和61年版



科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集 7 (昭和61年版)の発刊にあたって

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

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

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

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

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

ここに発刊する「研究報告集 7」(昭和61年版)には、昭和58年度に終了した研究課題を主に、プロジェクト研究 7 テーマ、経常研究 8 テーマ、調査研究 1 テーマ及び共同研究 1 テーマに関する計 17 論文と技術報告 1 編が掲載されています。この「研究報告集」が関係各位に広く活用されることを希望いたします。

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

昭和61年 2 月

金属材料技術研究所所長

中 川 龍 一

研 究 報 告 集 7

昭 和 61 年 版

目 次

原 子 力 研 究

核融合炉用高抗張力超電導磁石材料に関する研究.....	1
軽水炉施設の超音波探傷技術に関する研究.....	19

科学技術振興調整費研究

新材料創製のための素材のハイブリッド化に関する調査.....	37
--------------------------------	----

指 定 研 究

石炭利用新技術材料に関する研究.....	43
水素プラズマによる金属超微粒子の製造とその利用に関する研究.....	59
原子炉用金属材料の耐環境性向上に関する研究.....	75
溶接のシミュレーションに関する研究.....	93

経 常 研 究

磁性流体に関する研究.....	105
複合材料のエネルギー吸収特性に関する研究.....	109
低温磁性材料に関する研究.....	119
硫黄センサーに関する研究.....	127
銅及びニッケルの連続製錬に関する研究.....	135
金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究.....	145
弾塑性破壊靱性の測定法に関する研究.....	153
ステンレス鋼のクリープ域における残存寿命予測に関する研究.....	163

調 査 研 究

レア・アースの製錬と物性に関する調査研究.....	173
---------------------------	-----

共 同 研 究

低温用チタン合金 (Ti-5Al-2.5SnELI) の極低温下での機械的特性に関する研究	187
---	-----

技 術 報 告

NRIM クリープデータシート作図システム	201
-----------------------------	-----

核融合炉用高抗張力超電導磁石材料に関する研究

原子力研究

極低温機器材料研究グループ

井上 廉, 和田 仁, 黒田恒生, 太刀川恭治*

要 約

核融合炉において超電導マグネットの使用はエネルギーバランスを成立させるうえで必要不可欠である。しかし核融合炉に使われる超電導線材は極めて大きい応力下、中性子照射下で高磁界を発生できなくてはならないが、現在、実用されている超電導線材はこのような環境下で使用するには問題点が多い。

本研究ではこのような使用環境を考慮し、核融合炉用超電導材料として、当研究所で発明された中性子照射に対する耐性の優れた V_2Hf 基ラーベス型化合物とNbTi基bcc合金を対象として、線材化及び高磁界特性改善を図った。 V_2Hf 基ラーベス型化合物の線材化法としては直接加工法や複合加工法等を検討した。特に、複合加工法により得られた $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線は実用 Nb_3Sn 極細多芯線と同程度かそれ以上の高磁界特性を示すことを明らかにした。

NbTi基の高磁界特性改善に関しては、種々の添加元素効果や、線材製造条件の検討を行った。特にHf等の重金属元素の添加並びに冷間加工が高磁界特性の改善に有効であることを明らかにした。

さらに、核融合炉用超電導材料で最も深刻な問題となる応力効果に関して、各種の超電導線材について測定を行い、材質や線材構造による応力特性の違いを明らかにし、その原因に関する検討を進めた。特に、第3元素添加やIn situ法により降伏応力を増加させた Nb_3Sn 線材や V_3Ga 線材では、高い歪を加えても特性劣化が起りにくいことや、 $V_2(Hf, Zr)$ 線材は歪による特性劣化を全く示さないこと等を見出した。

J_c を持つことが不可欠と考えられている。

現在までに実用されている超電導材料には合金系超電導材料のNbTiとNbZrが、また、化合物系超電導材料の Nb_3Sn と V_3Ga がある。これらの材料のうち、核融合炉用として極細多芯形式の線材に加工されたNbTi合金と Nb_3Sn 化合物が各国で検討されている。しかし、NbTi合金は応力と中性子照射に対する耐性は優れているが、高磁界特性が不十分で、4.2Kで使用した場合、発生磁界の上限は8～9 Tである。一方、 Nb_3Sn 化合物は高磁界特性が優れており、15 T程度までの磁界発生に利用できる。しかしもろい物質であるため強い応力下での使用が難しく、また、中性子線照射への耐性も不十分である。このように現在実用化されている超電導線材はいずれも核融合炉用として適しているとはいえず、新しい核融合炉用超電導線材の開発が望まれている。

本研究では当研究所で発見された中性子照射に優れた耐性(Nb_3Sn 線材の10倍以上)を有する高磁界超電導材料の V_2Hf 基ラーベス型化合物の線材化研究を行い、

1 緒 言

核融合炉では超高温のプラズマを閉じ込めるため巨大な超電導マグネットを必要とする。しかも核融合反応で発生するエネルギーよりも、このマグネットの磁界発生時消費電力を著しく小さくしなくては、核融合炉は経済的に成立しない。従って消費電力のほとんどの超電導マグネットの使用が不可欠である。実用段階の核融合炉用超電導マグネットとして考えられているものは内径が数m以上の巨大なもので、しかも12 T以上の高磁界発生を想定しており、巨大な電磁力が超電導線材にかかる。さらに線材は核融合反応により発生した中性子線に照射され、特性が劣化する。このように核融合炉用超電導線材は強い応力下、中性子照射下並びに高磁界中という過酷な環境下で大きい臨界電流

現在の所属： *筑波支所長

複合加工法により優れた超電導特性を持つ $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の試作に成功している。また、NbTi合金系超電導材料に関しては、製造条件、添加元素効果等の検討を進め、合金系超電導線材の最大の問題点である高磁界特性を改善することを試み、加工条件の最適化とHf添加によりNbTi合金の高磁界特性が著しく向上することを見出した。さらに、核融合炉用超電導線材で最も深刻な問題となる応力特性に関しても、各種超電導線材の引張応力下での超電導特性の変化を調べ、材質や線材構造による応力特性の違いや、その違いの原因に関する基礎的検討を進めた。

2 直接加工法によるラーベス相化合物を含むVHfNb, VHfNbTi合金テープの作製と超電導特性

V_2Hf 基のラーベス相化合物は Hc_2 (4.2K)が20 T以上と高く、また、他の高磁界超電導化合物に比べ、中性子照射に対する耐性が10倍も優れていることから核融合炉用超電導材料として注目されている。また、 V_2Hf にNbやZrを添加すると T_c や Hc_2 が向上するため、実用上有利である。本研究では、まずこれらの V_2Hf 基ラーベス相化合物の線材化の研究にとりくんだ。

超電導体を実用線材化するには、何らかの方法で線もしくはテープ状の超電導体を作製する必要がある。これには直接加工する方法が最も簡便であるが、化合物系超電導材料に直接加工を適用するには化合物特有のもろさが大きな障害となる。 V_2Hf 基ラーベス相化合物は高磁界超電導化合物であるA15型化合物やB1型化合物に比べるとビッカース硬度は1/2以下であり、金属間化合物としては比較的もろくない。そこで最も高い T_c を持つラーベス相化合物を含むVHfNb 3元合金及びVHfNbTi 4元合金について冷間加工性と超電導特性を調べた。

2.1 試料作製法及び測定法

あらかじめ電子ビーム溶解により精製した原料を目的組成に配合し、アーク溶解により、 $V \cdot x \text{at\% Hf} \cdot (33.3 \cdot x) \text{at\% Nb}$ 及び $V \cdot x \text{at\% Hf} \cdot y \text{at\% Ti} \cdot (33.3 \cdot x \cdot y) \text{at\% Nb}$ 合金のボタン状インゴットを作製した。これから板状の試料を切り出し、平ロールによりテープ状に冷間加工した。中間焼鈍はVHfNb 3元合金では1500℃で、またVHfNbTi 4元合金では1300℃で行った。冷間加工後、テープ試料を600～1200℃で熱処理し、両端にRhまたはCuメッキをほどこし、電圧リード、電流リードをハンダ付けして、4端子抵抗法により T_c 、 H_{c_2} (4.2K)および I_c (4.2K)を測定した。

2.2 実験結果

本研究の合金はbcc相とラーベス相から構成されている。図1(a)に示すように $V \cdot x \text{at\% Hf} \cdot (33.3 \cdot x) \text{at\% Nb}$ 3元合金の硬度は、Hf濃度 x の増加に伴ない単調に増加し、同時に加工性も劣化し、 $x > 17 \text{at\%}$ では冷間加工できなくなる。これは3元合金中のラーベス相化合物の体積率が同図(b)に示すようにHf濃度の増加に伴ない単調に増えるためである。さらに1000～1400℃で時

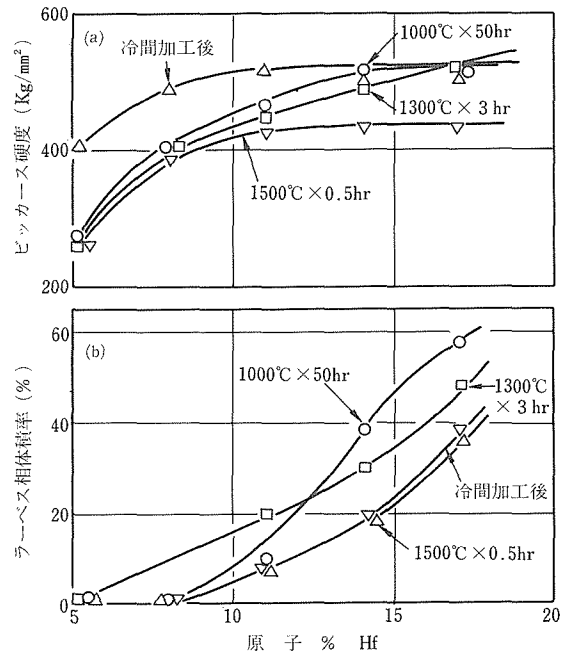


図1 断面減少率30%の冷間加工を加えた後、各種熱処理を施した $V \cdot x \text{at\% Hf} \cdot (33.3 \cdot x) \text{at\% Nb}$ 合金テープのビッカース硬度とラーベス相体積率。

効処理するとbcc相から粒状のラーベス相が析出し、ラーベス相体積率が増加する。一方、900℃以下の温度でこの3元合金を熱処理すると、ラーベス相の量は変わらないがbcc相中に極めて細かい析出物が観察されるようになり、3元合金は硬くなり、展延性が劣化する。図2に示すように、この3元合金テープの T_c はHf配合量 x の増加に伴ない単調に増えており、また、1100～1400℃で時効処理を施すと T_c は向上する。

$V \cdot x \text{at\% Hf} \cdot (33.3 \cdot x) \text{at\% Nb}$ 3元合金テープの全断面積当りの J_c (overall J_c)及び H_{c_2} は図3に示すように x の増加に伴い急激に増える。また時効処理は T_c だけでなくoverall J_c 及び H_{c_2} を大巾に向上させる。この加工した3元合金テープの最高の超電導特性は、V-17at%

Hf-16.3atNbで得られ、 $T_c=9.5\text{K}$, $H_{c2}(4.2\text{K})=16.8\text{T}$, overall $J_c(4.2\text{K}, 10\text{T})=8 \times 10^7 \text{A/m}^2$ であった。

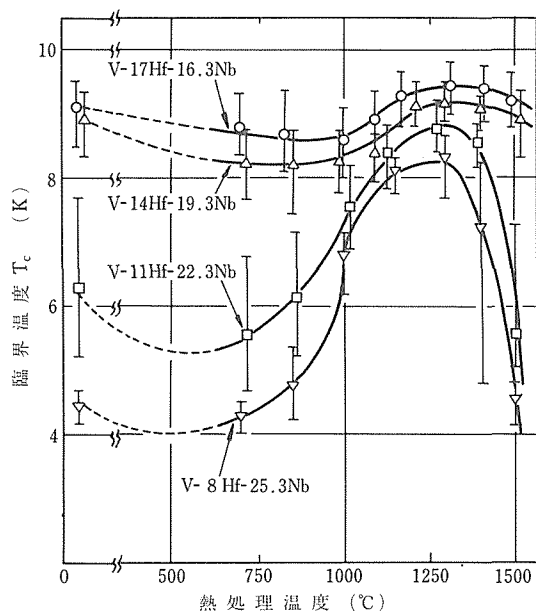


図2 V- x at% Hf-(33.3- x) at% Nb 3 元合金テープの熱処理温度による T_c の変化

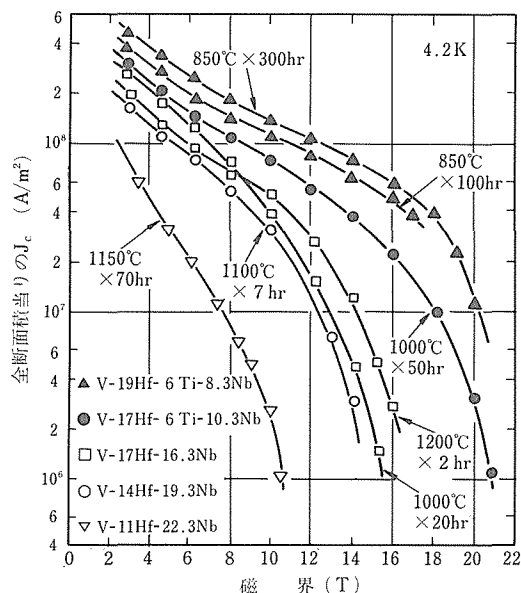


図3 種々の熱処理を施した V- x at% Hf- y at% Ti-(33.3- x - y) at% Nb 4 元合金テープの全断面積当りの J_c の磁界依存性

V 濃度を一定 (66.7at%) にした VHfNbTi 4 元合金において、組成による T_c 及び加工性の変化を図4に示した。図中、丸印は冷間加工可能な組成を、×印は加工できない組成を示している。Ti 添加により Hf 濃度の高い、より $V_2\text{Hf}$ に近い配合組成の合金で冷間加工が可能になり、さらに同じ Hf 濃度で比較すると Ti 添加により T_c も向上していることがわかる。

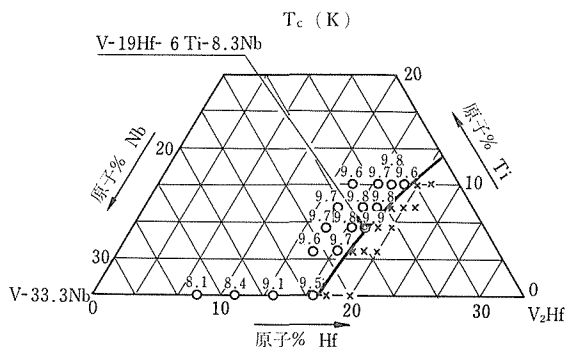


図4 V- x at% Hf- y at% Ti-(33.3- x - y) at% Nb 4 元合金の冷間加工性と T_c の組成による変化。図中○印は冷間加工可能な組成、×印は冷間加工できない組成。図中の数値は T_c 値を示す。

図5(b)に示すように V-17at% Hf- y at% Ti-(16.3- y) at% Nb 4 元合金のビッカース硬度は Ti 濃度の増加に伴い単調に減少しており、冷間加工も容易になる。さらに T_c と overall J_c も図5(a)に示すように Ti 添加により増加する。その他、Ti 添加は最適時効処理温度を 400 °C 程度低下させ、焼鈍温度を 200 °C 程度低下させる好ましい効果がある。

図3に種々の時効処理を施した V- x at% Hf- y at% Ti-(33.3- x - y) at% Nb 4 元合金テープの overall $J_c(4.2\text{K})$ の磁界依存性を 3 元合金テープと比較して示した。Ti 添加は overall J_c と H_{c2} を著しく向上させることがわかる。冷間加工した 4 元合金テープで最高の超電導特性は V-19at% Hf-6 at% Ti-8.3at% Nb で得られ、 $H_{c2}(4.2\text{K})=22\text{T}$, overall $J_c(13\text{T}, 4.2\text{K})=1 \times 10^8 \text{A/m}^2$, $T_c=9.9\text{K}$ であった。

2. 3 考 察

本研究の合金に含まれる bcc 相はいずれも T_c が 5 K 以下と考えられるので、本報告の T_c , H_{c2} および overall J_c はすべて合金中のラーベス相によるものである。ラーベス相化合物は高温では塑性変形できると考えられるが、冷間加工のできるラーベス相化合物は知られて

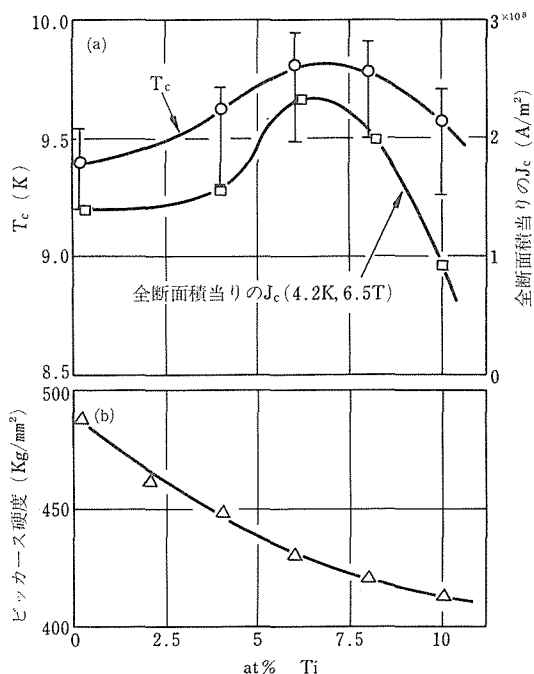


図5 V-17at% Hf-yat% Ti-(16.3-y)at% Nb 4 元合金の T_c , overall J_c (4.2K, 6.5T) 及びビッカース硬度のTi濃度y による変化。

いない。本研究の合金は40%もの体積率のラーベス相化合物を含んでいるにもかかわらず冷間加工が可能であり、興味深い。この合金が冷間加工できたのは、一つはこの合金中に含まれるラーベス相化合物が、室温で若干の塑性加工性を持っているためであり、さらには、合金中で塑性加工性に富むbcc合金相に数十 μ m程度の大きさのラーベス相が包み込まれているため、ラーベス相化合物への局部応力集中が緩和され、比較的均一な応力がかかり、割れが発生しにくくなったためと考えられる。

加工したままの試料と比べ、時効処理を行うことによりoverall J_c は4～10倍増加するが、析出によるラーベス相体積率の増加は1.5～2倍である。従ってこのような大巾なoverall J_c の増加の主な原因は析出したラーベス相が大きな J_c を持つことによるものであり、析出したラーベス相の結晶粒界もしくは表面での磁束線のピン止め機構が重要な役割をはたしていると考えられる。

本研究で得られたVHfNb及びVHfNbTi合金テープの J_c -B特性は実用的に見た場合、まだまだ低く、

5～10倍増加させる必要がある。しかし化合物系超電導材料が直接冷間加工により線材化できる可能性を初めて指摘したものとして意義は大きい。さらにTi添加により加工性や、超電導特性の向上が見られたことはこの線材化法に改良の余地があることを示している。

3 複合加工法による V_2 (Hf, Zr)極細多芯線の試作と超電導特性

超電導体を超電導磁石に応用しようとする場合、長尺の線材に加工しなくてはならないのはもちろんであるが、核融合炉では線材は強い変動磁界にさらされるので、安定性に優れ、交流的使用もできる極細多芯形式の線材であることが望まれる。極細多芯線とは超電導体をフィラメント状に分割した線材で、工業的に製造する唯一の方法は複合加工法である。昭和51年までの予備的研究により、複合加工法により単芯の線材が作製でき、比較的優れた超電導特性が得られることが明らかになっている。本研究では実用に近い芯数を持つ V_2 (Hf, Zr)極細多芯線が作製できるか検討し、また、試作した極細多芯線の特性を測定し、実用線材としての評価を行った。

3.1 実験方法

電子ビーム溶解により精製した原料を目的組成に配合し、アーク溶解により棒状インゴットに溶製した。このインゴットをスウェーjing加工により丸棒状に加工し、複合体の原材料とした。最初に純Vをマトリクス材、ZrHf合金を芯材とした多芯複合体を作り、極細多芯線作製を試みた。しかしマトリクス材と芯材の硬さの差が大きすぎ、複合加工に失敗した。そこでVに少量の元素を添加して硬化させ、ZrHf合金の硬さに近づけることを検討した。Zr, Ti, Cr, Mnを1～3at%添加したV基合金をマトリクス材とし、ZrHf合金を芯材とする単芯の複合テープを作製し、硬さの差や超電導特性に関する検討を行った。以上の予備実験により、極細多芯線を作製する場合、V-1at% Hf合金をマトリクス材として使うことに決定した。図6に V_2 (Hf, Zr)極細多芯線の製造法を模式的に示した。まず、種々の組成のZrHf合金丸線を作製し、これをV-1at% Hf合金丸棒にかけた19個の縦穴に挿入して19芯の複合体を作製した。この複合体を溝ロール、スウェーjing及び伸線加工等の冷間加工により目的に線径の線材に加工した。この冷間加工において断面減少率が約30%に達した段階で、800℃ $\times$ 1hの中間焼鈍を真空中で行った。この複合線を更に数本～数十本束ねてV-1at% Hf合金のパイプ中に再複合する。この再複合する時に挿入す

る複合線の数を変えることにより、種々の芯数の極細多芯線を作製した。この再複合した複合体をさらに冷間加工により $0.5 \sim 1 \text{ mm}\phi$ の線状に加工した。最後にこの複合線を石英管中にアルゴン封入し、 $850 \sim 1050^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、V-1 at% Hf合金マトリクスとZrHf合金芯の拡散反応により $\text{V}_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ フィラメントを生成させた。超電導特性は第2章と同様の方法で測定した。

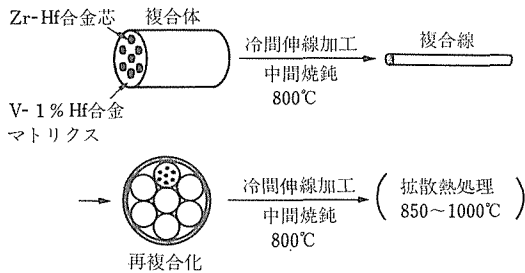


図6 複合加工法による $\text{V}_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ 極細多芯線の製造工程

3.2 実験結果

純Vをマトリクス材とし、ZrHf合金を芯材として複合加工法により極細多芯線の作製を試みたが、複合線材中のZrHf合金芯の芯径が $0.3 \text{ mm}\phi$ 程度以下になるまで伸線加工すると、最初は芯材にくびれが発生し、さらに伸線加工を進めると芯材が断線し、極細多芯線を作ることができなかった。これはZrHf合金の方が純Vに比べ硬さが著しく大きいため、複合体の断面形状の比率を同一に保ったまま伸線加工するのが難しいことによる。

図7に純V及びZr-(25, 40)at% Hf合金の硬さが冷間加工によりどのように変化するかを示した。ZrHf合金はHf濃度が高くなるほど硬くなる。一方、Vの硬さはZrHf合金の硬さの半分以下である。極細多芯線を作るためには、このような硬度差を小さくする必要がある。このため、マトリクス材を合金硬化させることを検討した。図8(b)に純VとZr, Hf, Ti, Cr及びMnを1~3 at%添加したV基合金について断面減少率50%の冷間加工を加えた場合と、 $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ の焼鈍をした場合についてビッカース硬度を比較して示した。いずれの元素添加によっても硬さは増加するが、特にHf添加による効果は著しい。図8(a)はそれらのV基合金をマトリクス材、Zr-35at% Hf合金を芯材として使用した単芯複合テープを、 $900^\circ\text{C} \times 100 \text{ h}$ の熱処理で $\text{V}_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ 層を拡散生成させた場合について、 T_c と $I_c(7 \text{ T})$

4.2 K)を比較して示したものである。V-2 at% Hf合金、V-1 at% Hf-1 at% Zr合金、V-1 at% Hf合金の順でそ

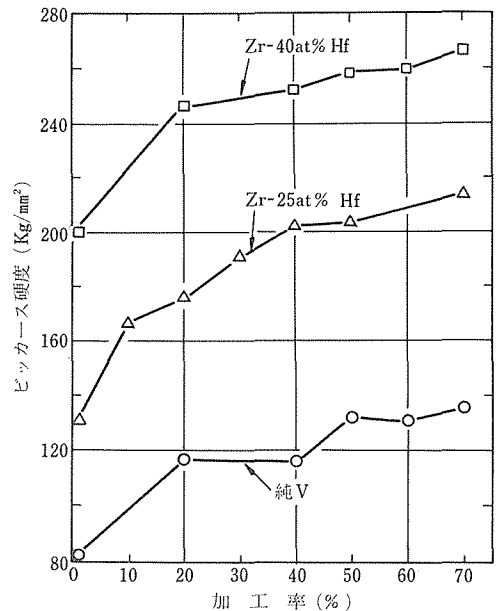


図7 Zr-25at% Hf, Zr-40at% Hf及び純Vのビッカース硬度の加工率による変化

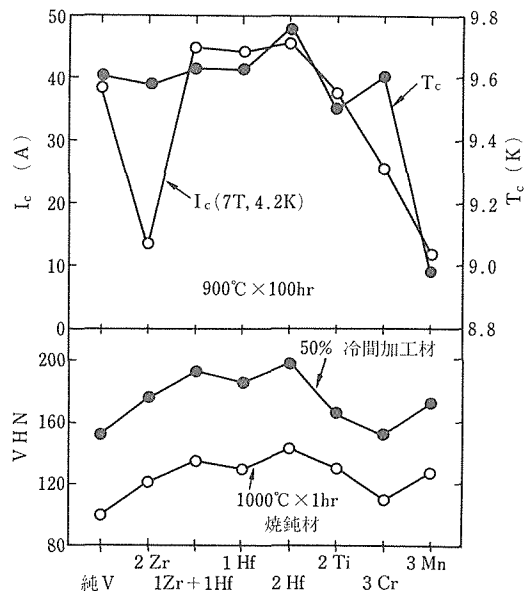


図8 Vマトリクス材に1~3 at%の各種元素を添加した場合の硬度変化と、そのV基合金を使った単芯線材の T_c と $I_c(7 \text{ T}, 4.2 \text{ K})$

れぞれマトリクス材として使った複合テープが優れた物性を示した。V-2 at% Hf及びV-1 at% Hf-1 at% Zr合金は初期加工に若干難点があるため、本研究では極細多芯線のマトリクス材としてV-1 at% Hf合金を使用することにした。

図9に純V, V-1 at% Hf合金及びZr-(25, 35, 40) at% Hf合金について断面減少率50%の冷間加工を加えた後、1時間の焼鈍をした状態での硬度と焼鈍温度の関係を示した。ZrHf合金は750℃以上の温度で1時間の熱処理により完全に焼鈍される。一方、V-1 at% Hf合金は900℃以上の温度にならないと完全には焼鈍されない。従って、800℃付近の温度で焼鈍を行った場合、ZrHf合金は完全に焼鈍されるが、V-1 at% Hf合金は部分的にしか焼鈍されず、焼鈍後の両合金の硬度差はかなり小さくなる。このため、これらの合金の複合体では中間焼鈍温度は800℃付近が最も適している。

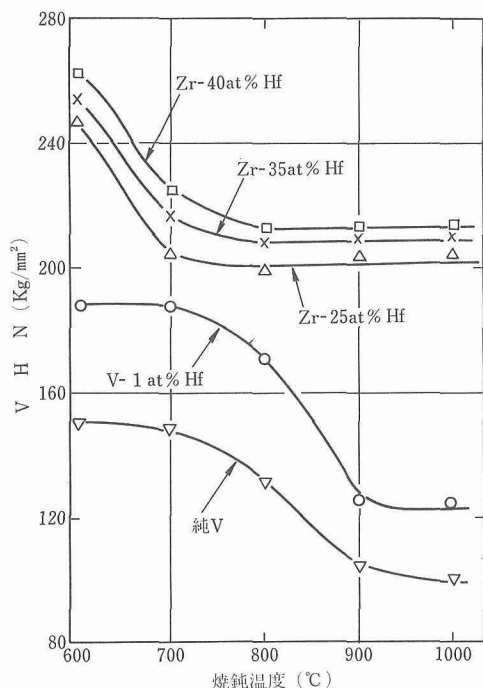


図9 純V, V-1 at% Hf合金及びZr-(25, 35, 40) at% Hf合金を50%冷間加工した後、1時間焼鈍した時、その硬度の焼鈍温度による変化。

以上のような製造法上の種々の改善により、芯径が10 μm 以下の極細多芯線の作製が可能となった。図10に試作した1425芯のV₂(Hf, Zr)極細多芯線の断面写真を示した。この線材はV-1 at% Hf合金をマトリクス材、

Zr-45 at% Hf合金を芯材として用い、平均芯径約10 μm 、外径0.5 mmでマトリクス/コアの断面積比が約4.3の線材である。

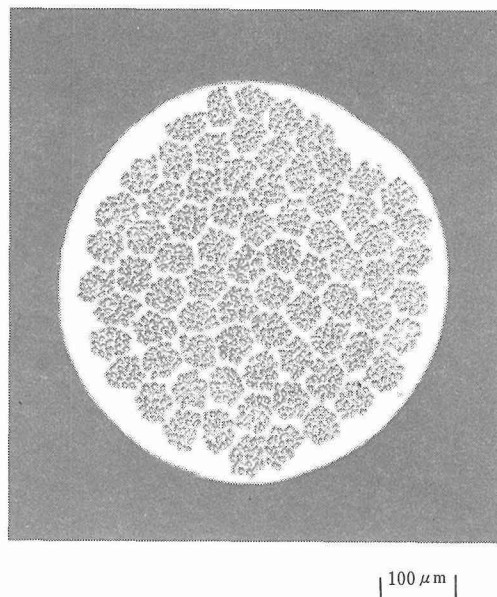


図10 V₂(Hf, Zr)極細多芯線断面SEM写真。
(1425芯; Zr-45 at% Hf/V-1 at% Hf)

V₂(Hf, Zr)層厚は熱処理時間の平方根に比例して増加しており、ZrHf合金芯が消費されてほとんどなくなってしまうまで、V₂(Hf, Zr)層の生成速度の鈍化は見られなかった。また、生成速度は芯数及び芯組成によってあまり大きな変化を示さなかった。

図11はV₂(Hf, Zr)極細多芯線のT_c, H_{c2}(4.2 K)及び線材全断面積当りのJ_c(4.2 K, 10 T)(overall J_c)のZrHf合金芯組成への依存性を示したものである。T_c, H_{c2}(4.2 K)及びoverall J_c(4.2 K, 10 T)はいずれもZrHf合金芯中のHf濃度増加に伴って増加し、Hf濃度が45 at%の時、T_cとoverall J_c(4.2 K, 10 T)は最高値を示した。また、H_{c2}(4.2 K)は芯材のHf濃度が50 at%の時、最高値22.1 Tを示した。

図12にV₂(Hf, Zr)極細多芯線のoverall J_cの磁界依存性を種々の組成の芯材を使った場合について示した。10 T以下の低磁界ではZr-(40~45) at% Hf合金芯を使った極細多芯線で最も高いoverall J_c(4.2 K)が得られた。また、13 T以上の高磁界ではZr-50 at% Hf合金芯を使った極細多芯線で最高の値が得られ、4.2 K, 16 Tで $1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ 以上のoverall J_cを示した。

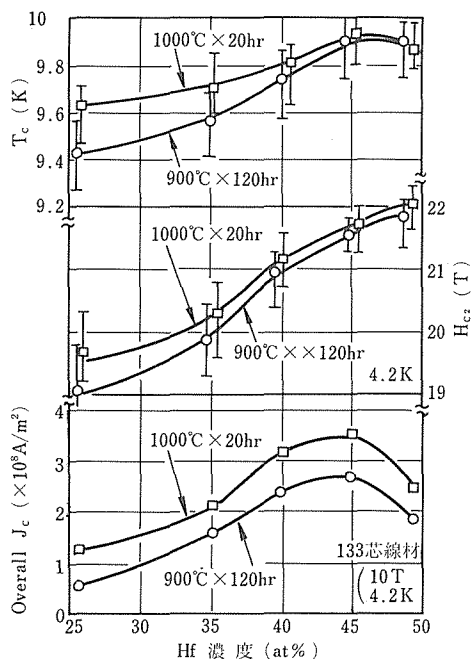


図11 $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の T_c , H_{c2} (4.2)及びoverall J_c (4.2 K, 10 T)の芯組成による変化

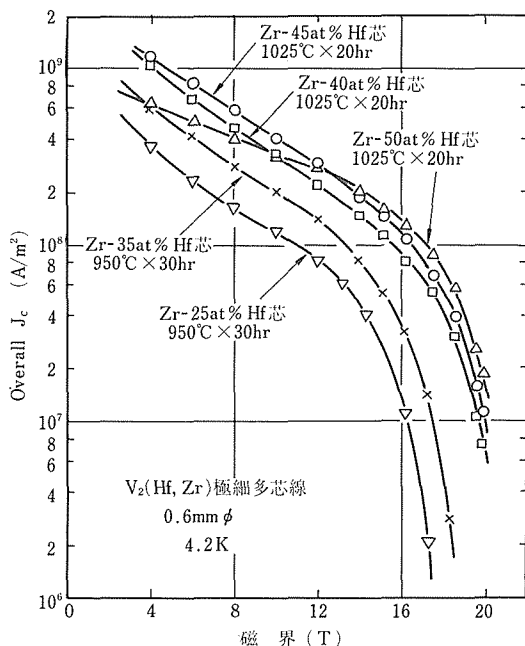


図12 種々の組成の芯材を使った $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線 overall J_c (4.2 K)の磁界依存性

3.3 考察

極細多芯線の伸線加工がうまくいくためには複合体を構成しているマトリクス材と芯材が均一に加工変形される必要がある。理論的には複合体を構成しているA, B両材料の境界面に加工時にかかる最大せん断応力を変形抵抗の小さい方の材料のせん断降伏応力より小さく保った状態で伸線加工すれば均一に変形する。経験的にはマトリクス材と芯材の降伏応力の比が1~2の場合、均一な複合加工が容易であるが、比が2以上になると伸線加工はしだいに難しくなり、4を越えると現在の技術では均一な伸線加工は不可能となる。

降伏応力はおおよそ硬さに比例すると考えられる。従って図7に示したように純VとZrHf合金の硬度比は加工途中で2以上になる場合があり、降伏応力の比も2を越えていると考えられ、このような複合体の均一な伸線加工は難しい。本研究で述べたようなマトリクス材のVへ1at% Hfを添加して合金硬化させたことや、中間焼鈍温度を800℃に選んだことにより、加工途中でのマトリクス材と芯材の硬度の比は1.2~1.6にまで低下しており、このことが $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の加工に成功した理由と考えられる。

$V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線において、ZrHf合金芯が拡散反応によって消費されつくすまでは $V_2(Hf, Zr)$ 層の生長は飽和しない。これは $V_2(Hf, Zr)$ 層の生成にマトリクス材と芯材の構成元素のすべてが有効に使われているためであり、本製造法の長所の一つである。例えばブロンズ法により製造された Nb_3Sn 極細多芯線ではマトリクス材のブロンズ(Cu-7at% Snがよく使われる)中のCuが Nb_3Sn 化合物の構成元素ではないため、 Nb_3Sn 層が生長するに伴い、マトリクス材中のSn濃度は低下していき Nb_3Sn 層の生長が抑えられる。従ってブロンズ法の極細多芯 Nb_3Sn 線材では最大のoverall J_c を与えるマトリクス/芯の断面積比が決まっており、経験的にはこの比が2.5~3の時、最大のoverall J_c を与える。一方、この $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の製法ではマトリクス/芯断面積比を選ぶ自由度がブロンズ法と比較して大きい。本研究ではこの比を4.3にしており、芯材が完全に反応した場合、線材中の $V_2(Hf, Zr)$ の体積率は57%になる。この比はまだ高めることが可能で、overall J_c も向上の余地が残されている。

T_c , H_{c2} および J_c に関して単芯線材で得られた値と極細多芯線で得られた値に大きな差は認められなかった。 $V_2(Hf, Zr)$ 相層中のHf/Zr+Hf濃度比は芯材中の濃度比より濃くなる傾向があり、この傾向は高温で熱処理するほど著しい。 $V_2(Hf, Zr)$ 相層でHf/Zr+Hf二

0.5の時 T_c , H_{c2} 及び J_c が最も高くなる傾向があった。

超電導体を安定化するには極細多芯線化する方法が有効であるが、芯径 d が次式で表せる径 d より小さくなくてはならない。

$$d < (10^7 \pi S T_0)^{1/2} / 4 J_c \quad (1)$$

ここで S は超電導体のエンタルピー(J/m^3), $T_0 = J_c / (-dJ_c/dT)$ (K)である。 $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線を考えると、4.2Kでは $S \geq 3 \times 10^3 J/m^3$ 、安定度の悪くなる2 T以下の低磁界では $T_0 = 6 \sim 7 K$, $J_c = 10^{10} A/m^2$ となるので式(1)から $d < 20 \mu m$ なら $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線は安定化することになる。従って本研究で作製した芯径 $10 \mu m$ の $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線は安定な線材と考えられる。実用超電導線材はさらにCuを複合して安定度を高めることが望まれる。 $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の外側にさらにCuを複合し、950°Cで熱処理したが、CuとV-1at% Hfマトリクスの境界には拡散層は生成せず、このように複合したCuは安定化材として極めて有効であることがわかった。

本研究により実用的芯数及び芯径を持つ $V_2(Hf, Zr)$ 極細多芯線の製造法を実験室レベルで確立した。さらにこの極細多芯線を1.8Kまで冷却すると、 J_c 及び H_{c2} が大巾に向上することが見出されている。

4 NbTi基の2元及び3元合金の超電導特性に関する研究

NbTi基の合金系超電導線材は Nb_3Sn や V_3Ga 等のA15型化合物系線材に比べ、はるかに加工性に富み、中性子照射や高応力に対し優れた耐性を示し、この点では核融合炉に最も適している。通常NbTi合金は強加工を加えた後、時効処理を行い、 α Ti相を析出させることにより、大きい J_c をもたすことができる。製造コストが安く、取扱いが簡単なことから最も広く多量に利用されている。しかし核融合炉という応用を考えた場合、NbTi合金では高磁界特性の改善が最も望まれる。さらに核融合炉用超電導ケーブルは太くて大容量であ

ることが望まれるため、なるべく低い加工度で大きい J_c が得られることが望まれる。

本研究ではNbTi合金の時効析出による組成及び微細組織の変化が超電導特性におよぼす影響を系統的に把握するため、NbTiの高温相(β 相)に大きい固溶度を持つ元素を相当量添加した一連の3元合金(第1グループ)を作製した。このような3元合金を低温で熱処理すると多量の α 相の析出が期待できる。次に、熱処理と析出を有機的に組合せた加工熱処理により超電導特性を向上させることを狙って、TiCuの共析組成にNbを添加した一連の3元合金(第2グループ)を作製した。この合金では熱処理により硬い金属間化合物と柔い固溶相からなる層状の共析組織を発生させ、これを冷間加工し、固溶相中に多量の転位を導入することを試みた。

4.1 実験方法

アルゴン雰囲気下でアーク溶解により作製した第1グループの合金のインゴットは、まず、1200°Cにおいて15 min均質化焼鈍したのち一回目の冷間加工を行った。次に、厚さ1 mmの板状に切断し、1100°Cにおいて15 min中間焼鈍した後、厚さ0.5 mmまで冷間圧延した。これを1000°Cにおいて5 h最終焼鈍し、断面減少率50%の冷間圧延を施した。第1グループの合金に対する時効処理は300~800°Cにおいて24 h行った。一方、第2グループの合金インゴットは1200°Cで2 h均質化焼鈍した後、さらに1000°Cで5 h焼鈍した。このインゴットから1 mm厚の板状試験片と5 mm角の柱状試験片を切り出した。前者は時効効果を調べるのに使用し、後者はステンレス管に封入し、500°C、あるいは600°Cにおいて熱間加工した後、400°C、500°C、600°Cにおいて時効した。それらのうちいくつかは時効の前に冷間加工を施した。以上の第1、第2グループの合金の組成を表1と表2に示す。

超電導特性については第II章で述べたのと同じ方法で測定した。第2グループの合金については加工熱処理の効果を調べるため微細組織を観察したり、X線回析により相変化を調べた。

表1 第1グループ合金の化学組成

	at%				at%				at%				at%		
	Ti	Nb	Nb/Ti	Al	Nb/Ti	Cr	Nb/Ti	Mo	Nb/Ti						
N T 1	25	75	3	A 102	2	3	C 102	2	3	M 105	5	3			
				106	6	"	106	6	"	110	10	"			
				110	10	"	110	10	"						
N T 2	50	50	1	A 202	2	1	C 202	2	1	M 205	5	1			
				206	6	"	206	6	"	210	10	"			
				210	10	"	210	10	"						
N T 3	70	30	3/7	A 302	2	3/7	C 302	2	3/7	M 305	5	3/7			
				306	6	"	306	6	"	310	10	"			
				310	10	"	310	10	"	315	15	"			

表2 第2グループ合金の化学組成

at%	Cu	Nb	Ti	Cu/(Ti+Cu)
T C N 5	5.2	5	bal.	0.055
10	5.0	10	"	"
15	4.7	15	"	"
20	4.4	20	"	"

4.2 実験結果

4.2.1 析出処理(第1グループ合金)

図13(a)~(i)には3元合金の T_c と時効温度の関係を示した。比較のためNbTi2元合金の曲線も記入してある。Cr, Al, Moの添加によりNbTi2元合金の T_c は低下する。時効処理を施すと T_c はかなり回復するが、依然として2元合金の T_c より低い。図14(a)~(c)には2元及び3元合金の H_{c2} (4.2K)を添加元素量との関係で示した。 T_c と同様に H_{c2} も添加により低下する。ただし第3元素を2%添加した合金では時効にかかわらずかなり高い H_{c2} を示すことから、析出による高磁界の J_c 改善が期待できる。図15における J_c の測定結果はこれを裏付けている。すなわち、AlあるいはCrを2%添加した合金、A302とC302の8Tにおける J_c はこの合金のベースとなった2元合金NT3の J_c を上まわった。

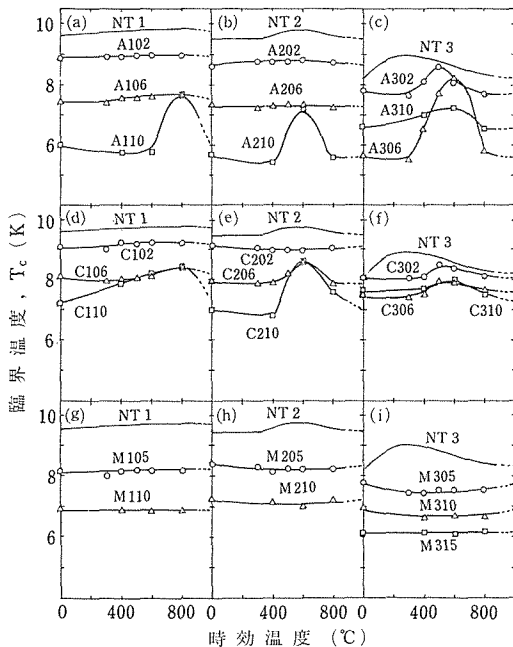


図13 第1グループ合金の T_c と時効温度の関係(時効時間=24時間)

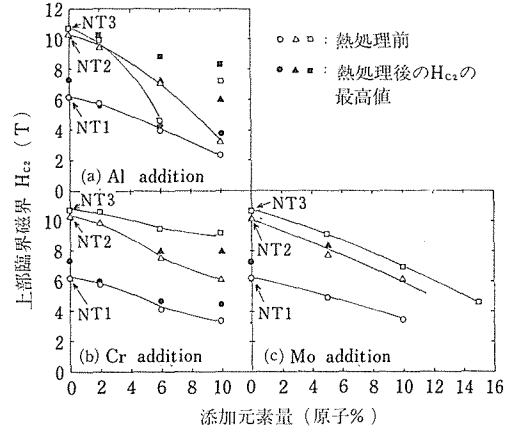


図14 第1グループ合金の H_{c2} (4.2K)におよぼす第3元素の影響

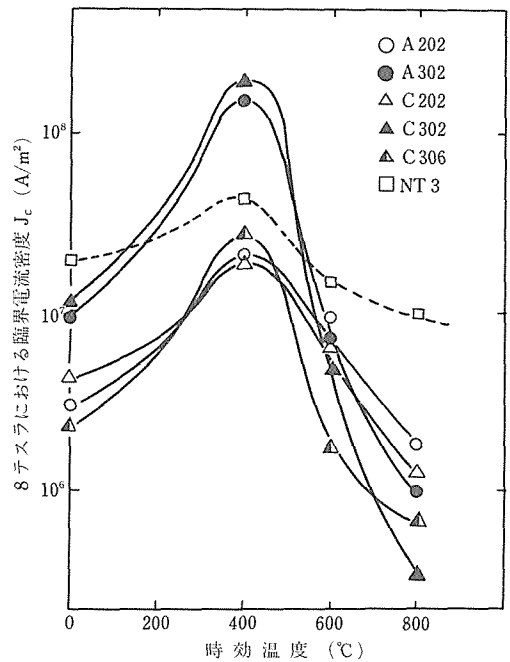


図15 第1グループ合金の J_c (4.2K, 8T)におよぼす時効温度の影響(時効温度=24時間)

4.2.2 加工熱処理(第2グループ合金)

図16にはこのグループの合金に時効処理を施した場合の T_c の変化を示した。Nb量が多い方が T_c が高い。また時効処理による T_c の変化はNb量が少ない方が著しい。時効は500℃付近において最も急速である。図17には600℃で加工した後、500℃で時効した第2グループ

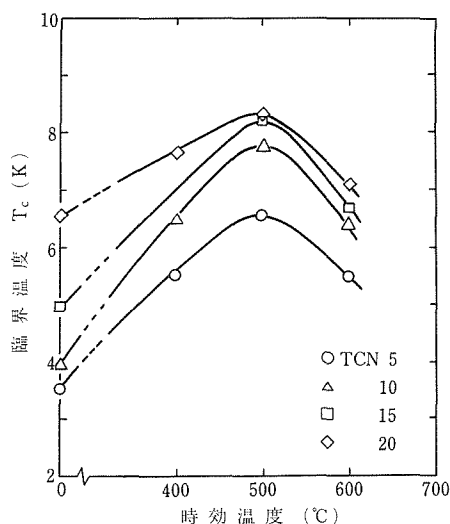


図16 第2グループ合金の T_c におよぼす時効温度の影響 (時効時間=48時間)

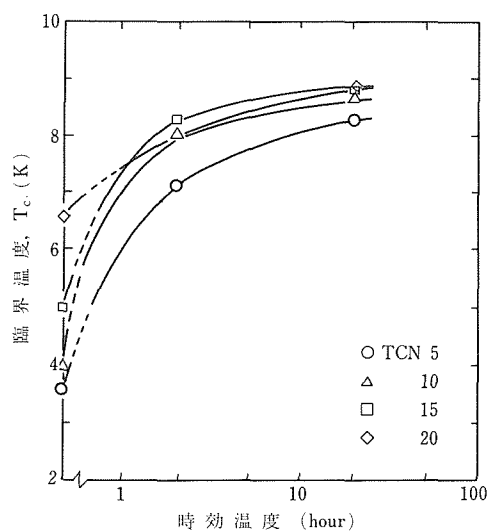


図17 第2グループ合金の T_c におよぼす加工熱処理の影響 (600°C熱間加工+500°C時効)

ブの合金の T_c を示した。いずれの合金においても析出反応が著しく進展し、 T_c は30~40%のNbを含むNbTi合金の T_c に匹敵する高い値となっている。この加工熱処理は通常の時効処理の場合の約60倍の析出速度であることが判明した。光学顕微鏡の観察によると析出は加工組織上に選択的に生じることが確認された。図18には加工熱処理前、中、後の H_{c2} (4.2K)を示した。加工熱処理により H_{c2} がNb量の少ない合金でも飛躍的に

増加した。この他、時効処理前に30%の冷間加工を施したが、 T_c 及び H_{c2} にはほとんど効果がなかった。図19には10Tまでの磁界中における J_c を示した。加工熱処理によって J_c は著しく改善され、加工熱処理前には J_c がほとんどゼロであったNb量の少ない合金でも大きい J_c が得られている。X線回析によると加工熱処理後には α 相、 β 相、 Ti_2Cu 相が存在する。

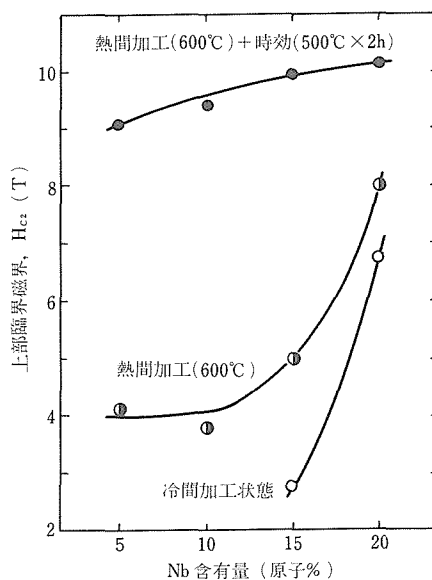


図18 第2グループ合金の H_{c2} (4.2K)におよぼす加工熱処理の影響

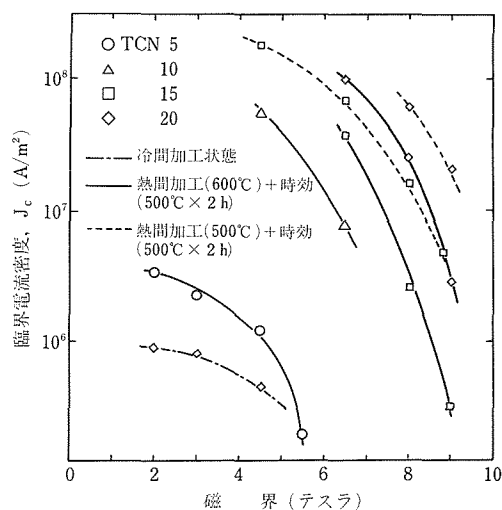


図19 第2グループ合金の J_c (4.2K)におよぼす加工熱処理の影響

4. 3 考 察

第1グループの合金では、Al, CrおよびMoの添加効果を調べた。Al, Cr, MoはいずれもTiの β 相に大量に固溶する元素であり、熱処理による大量の α 相の析出を期待した。本研究の結果によればAlとCrを添加した3元合金で熱処理の効果が顕著である。特に少量のAlとCrを添加した場合、 J_c と H_{c2} をそれほど低下させることなく J_c を改善することができた。熱処理条件を詳しく検討することでさらに J_c の改善が得られると思われる、低加工度で大きい J_c が得られる点で核融合炉などの大型マグネット用線材に適している。

鉄鋼におけるピアノ線の製造法であるバテンティングにおいては、炭化物を含む層状共析組織を発生させ、これを冷間加工することにより大量の格子欠陥を導入することができる。このような大量の格子欠陥は超電導材料においては J_c を増加させることが期待できる。第2グループの合金においては加工熱処理によって α 相と Ti_2Cu の析出が生じたが、バテンティングのような冷間加工は充分に施すことができなかった。しかし、加工熱処理により析出は著しく加速され、Nb量が少ないにもかかわらずかなり優れた超電導特性が得られた。今後は、より適当な組成の選択により冷間加工が可能な微細組織を得ることができれば J_c はさらに向上し、実用上興味深いと考えられる。

5 NbTiHf系合金の超電導特性に関する研究

NbTi合金は最も実用的な材料であるが核融合炉用超電導線材として使用するには、高磁界における超電導特性、とくに J_c を大きくする必要がある。それには、まず、 H_{c2} を高めることが望まれる。一般に原子番号の大きな原子の添加はスピン軌道散乱効果を増大させ H_{c2} を向上させる作用がある。そこで本研究では原子番号72のHfを添加し、添加元素量、熱処理条件及び加工条件が超電導特性におよぼす影響を検討した。

5. 1 実験方法

電子ビーム溶解で精製した原料を用い、42種類のNbTiHf合金をアルゴンガス中でアーク溶解し、約80gのロッド状インゴットを作製した。その組成はNbが25~60at%, Hfが0~15at%で残りがTiである。

ロッド状インゴットは真空中で $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 加熱し、均熱化した後、冷間圧延と $1100^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ の焼きなましを繰返して行い、最終的には冷間加工率80%で、板厚0.2 mmの板とした。

各組成の板より棒状試料を切出し、 $300 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で各24 hの時効を行った。これらの試料の超電導特性を第

2章で述べたのと同じ方法で測定した。

これらの測定結果に基づいてTi-40at% Nb(TN40)合金及びTi-40at% Nb-3at% Hf(TNH4003)合金について外径0.5 mmの単芯複合線(安定化Cuを複合した線)と外径0.5 mmの7芯複合線を作製した。これらの線材について熱処理条件による特性変化を調べた。

このほか、処理条件による硬度変化を調べたり、X線回折により時効処理に伴う相変化を調べた。

5. 2 実験結果

図20に40at% Nb系の合金の加工及び焼きなましによる硬さの変化を示した。図中の試料名は合金の主成分の配合組成を意味し、例えばTN40は40at% Nb-Ti, TNH4003は40at% Nb-3at% Hf-Ti, TNH4006は40at% Nb-6at% Hf-Tiという具合に前2桁がNb量、後2桁がHf量を示している。図中(a)に 1100°C で1 h焼きなまし後の加工硬化の様子をHf添加量をパラメーターとして示した。40at% Nb系ではHfを3at%添加しても、硬さは40at% Nb-Ti 2元合金とあまり変わらず、むしろ若干軟化している。しかし6at%以上Hfを添加すると硬度は著しく増大する。3at%添加した合金では加工硬化挙動も2元合金と変わらず、加工性も2元合金と変わらないことが予想される。ただし50, 60at% Nb-Ti系では3at% Hf添加で通常の固溶硬化が見られた。

図20(b)は加工率80%の試料を各温度で1 h焼鈍した時の軟化特性を示したものである。各合金とも約 400°C から軟化しはじめ、 600°C ではほぼ完全に軟化している。

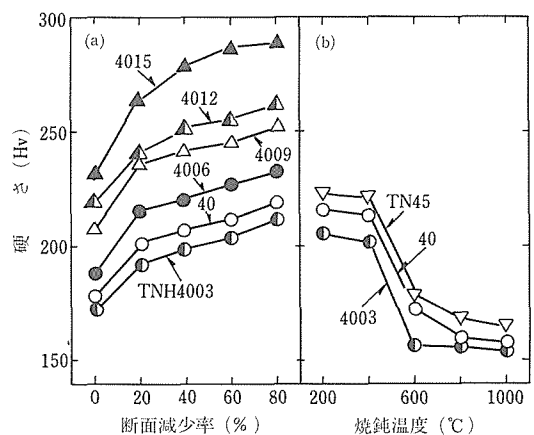


図20 加工と焼鈍による硬さの変化

図21に各試料の加工状態の T_c を示した。高Nb含有材ほど高い T_c を示すが、Hf添加による T_c の変化はNb量によって異なり、30at% Nb以上の合金では3at% Hf付

近に T_c のピークが見られる。40at% Nb-Ti(TN40)の T_c より40at% Nb-3at% Hf-Ti(TNH4003)の T_c は約0.3K高い。

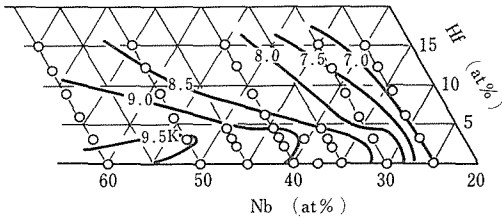


図21 加工状態の T_c

図22は加工状態におけるNbTiHf合金の $H_{c2}(4.2K)$ の測定結果である。 $H_{c2}(4.2K)$ は33~42at% Nb, 0~3at% Hf, 58~67at% Tiの組成領域でピークを示す。最高の $H_{c2}(4.2K)$ はTi-40at% Nb-3at% Hf(TNH4003)で得られた11.7であった。

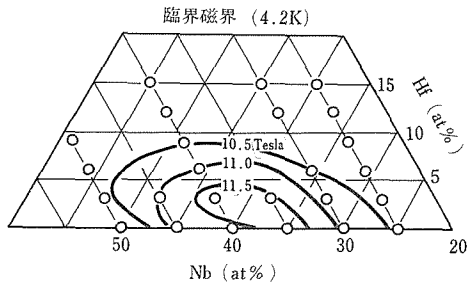


図22 加工状態の $H_{c2}(4.2K)$

最も H_{c2} の高いTNH4003とTN40については単芯線と7芯線を作製した。図23は単芯の複合線の時効による J_c の変化を、磁界をパラメーターとして示したものである。TN40, TNH4003いずれの合金においても、最高の J_c を与える時効条件は磁界が6.5T以上とそれ以下で異なる。それぞれの合金の最適条件で時効した場合の J_c を比較すると、とくに高磁界側で差が見られ、TNH4003の方が高くなっている。また、最適時効処理温度はTNH4003の方がTN40に比べ約30℃高くなっており、析出速度がHf添加により変化していることが推察される。

図24はTN40及びTNH4003の単芯及び7芯の複合線を375℃×50h時効した場合の J_c -H曲線である。NbTi合金の場合、加工度が大きい程、時効後の J_c が向上することが知られているが、図24に示すようにTNH4003においても加工度の高い7芯複合線の方が J_c が高くな

っている。加工度は単芯線で99%, 7芯線が99.94%であった。また、Hf添加の効果は、特に7芯線の高磁界側で顕著であり、 J_c が大きく改善される。

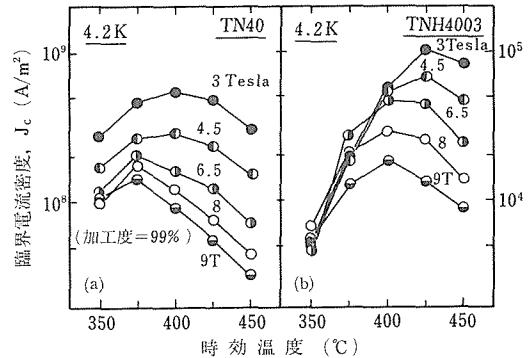


図23 $J_c(4.2K)$ におよぼす時効の影響 (時効時間=50時間)

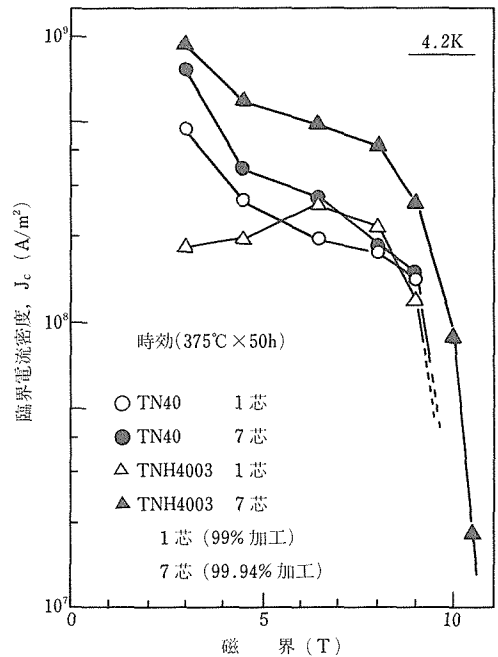


図24 磁界による $J_c(4.2K)$ の変化

5. 3 考 察

本実験で最高の特性が得られたTN4003はNbTi 2元合金と同程度の優れた加工性を持つことが硬度測定から期待できる。

X線回折によれば、Hfが多量に添加された場合の析

出相は α 相であり、NbTiHf合金の磁束ピン止め点はNbTi2元合金と同様に、転位組織と微細析出した α 相であると思われる。さらにHf添加により α 析出相は微細化され、そのため J_c が向上したものと考えられる。

時効析出挙動は加工度によって変化するので最適時効処理条件も、それによって変化する。本実験では、加工率99.94%の7芯線材の J_c の方が、加工率99%の単芯線材の J_c より、短時間の時効でピークとなっている。これは加工度が大きいほど析出が早くおこるためであり、実用極細多芯線の場合、強加工がかかるので、さらに低温、短時間へ最適時効条件がずれるであろう。

適量のHf添加による H_{c2} 上昇には三つの理由が考えられる。一つは T_c が増加したことであり、もう一つはHf添加により残留比抵抗 ρ_n が増加したことによる。これは H_{c2} が ρ_n と T_c の積に比例するからである。さらにHf原子のような重い元素の添加はスピン軌道散乱効果を増大させ、やはり H_{c2} を押し上げる作用をする。

Kramerの理論によれば高磁界における J_c は H_{c2} に支配される。TNH4003の高磁界における J_c の改善は、組織の微細化によるピン止め力の増大とこの H_{c2} の上昇の二つの要因によって得られたものと考えられる。

なお、このNbTiHf 3元合金については、実用NbTi線と同程度の強加工を加えた極細多芯線の製造条件に関する研究を進めており、1.8KでNbTi線材を凌ぐ高磁界特性が得られることが明らかにされている。

その他、合金系超電導材料としては、TaをVTi2元合金に添加すると H_{c2} が大巾に向上し、特に1.8Kでの特性が優れていることを見出した。この材料もNbTi合金と同様に加工性が優れているので、新しい実用線材として有望であり、線材化を進めている。

6 超電導線材の応力効果

核融合炉では巨大な高磁界超電導マグネットが必要とされており、超電導材には巨大な電磁力がかかることが予想される。NbTi合金系線材は応力下での特性は優れているが、 H_{c2} (4.2K)が低いため、4.2Kで運転した場合、発生磁界は9Tが限界である。9T以上の高磁界を発生するには、 H_{c2} (4.2K)の高い化合物系超電導線材の使用が不可欠であるが、化合物はもろいため、応力下で割れが発生しやすい。さらに近年、Nb₃SnやV₃Ga等のA15型化合物線材では、引張歪を加えると化合物層に割れが発生しなくとも特性が劣化することが知られるようになり、核融合炉等の大型高磁界マグネットの設計上大きな問題となっている。金材技研では種々の高磁界超電導化合物線材の開発を進めてきた

が、これらの線材が応力下、歪下でどのような特性を示すかは不明の点が多かった。本研究では、このような特性を明らかにすることにより、核融合炉用超電導線材としての適性の評価を試みた。

6.1 実験方法

超電導線材の応力(歪)特性を測定する方法は、まず線材に一定の引張歪を加えておいて、磁界を変えながら I_c を測定することで、その歪量での I_c -B特性を決定する。次いで引張歪を増やして同様に I_c -B特性を測定する。このように引張歪量を徐々に増やしたり、さらに、引張応力ゼロに戻して再測定を繰返すことにより、 I_c -歪特性の磁界依存性を測定した。この引張歪を加えた試料の一部については、表面のマトリクス材を硝酸で溶かしさり、化合物層をむきだしにしてSEMで観察した。また、超電導線を構成している種々の材料の熱膨張の温度依存性を測定して、化合物層に加わる残留熱歪量を見積った。

6.2 実験結果

図25にNb₃Sn極細多芯線の I_c -歪特性をHfとGaを同時添加した場合と、しない場合について示した。後述するように線材中のNb₃Sn層には残留圧縮熱歪がかかっているため、引張歪を加えると、最初はNb₃Sn層に加わる正味の歪は小さくなり、 I_c は増加して極大値をとる。さらに歪を加えると、 I_c は劣化しはじめ、ある歪 ϵ_{irr} でNb₃Sn層に割れが発生して I_c は不可逆的な劣化を起こす。Nb₃SnにHfとGaを同時添加すると歪による I_c の変化が少なくなり、 ϵ_{irr} も増加していることがわかる。

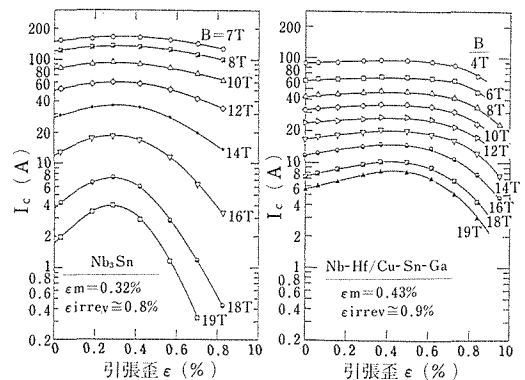


図25 Nb₃Sn極細多芯線の I_c -歪特性へのHf及びGaの同時添加の影響

- (a) Cu-7%Snマトリクス、Nb芯を使った線材
(b) Cu-5%Sn-4%Gaマトリクス、Nb-5%
Hf芯を使った線材

図26に V_3Ga 単芯複合テープと *In situ* 型 V_3Ga テープの I_c -歪特性を示した。 V_3Ga 線材でも Nb_3Sn 線材と同様に I_c -歪特性に極大が現れるが、 Nb_3Sn 線材ほど顕著でない。*In situ* 型 V_3Ga 線材では ϵ_{irr} は約 2% であり、化合物系線材としては極めて大きく、実用的に興味深い。

$V_2(Hf, Zr)$ 単芯複合線材は図27に示すように歪を加えても、 I_c は最初まったく変化せず、 $\epsilon_{irr} \approx 0.4\%$ で $V_2(Hf, Zr)$ 層に割れが発生して、 I_c は不可逆的に劣化する。

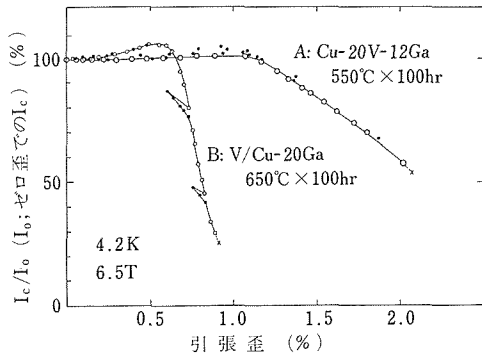


図26 V_3Ga 単芯複合テープ(A)と V_3Ga *In situ* 型テープ(B)の I_c -歪特性

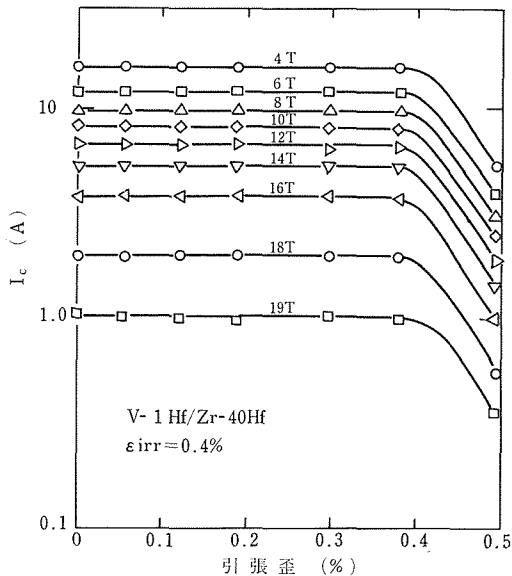


図27 $V_2(Hf, Zr)$ 単芯複合線材の I_c -歪特性

Nb_3Sn 極細多芯線を構成している Cu-7 at% Sn, Nb, Nb_3Sn と $V_2(Hf, Zr)$ 複合線材を構成している V, Zr-40 at% Hf, $V_2(Hf, Zr)$ の拡散反応温度 (それぞれ 1000 K と 1200 K) と 4.2 K の間の熱膨張を図28に示した。

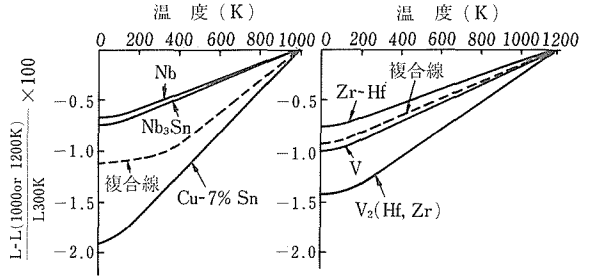


図28 Nb_3Sn 複合線材を構成 Nb, Nb_3Sn , Cu-7% Sn 合金及び $V_2(Hf, Zr)$ 複合線材を構成している V, $V_2(Hf, Zr)$, Zr-40% Hf の熱膨張

Nb_3Sn 線材中の Nb_3Sn 層には熱膨張の差により圧縮歪が、また、 $V_2(Hf, Zr)$ 線材中の $V_2(Hf, Zr)$ 層には引張歪がかかっていることがわかる。 V_3Ga 複合テープ、*In situ* 型 V_3Ga テープでも Nb_3Sn 極細多芯線の場合と同様に V_3Ga 層には残留圧縮熱歪がかかっている。これらの残留熱歪の影響を差し引いて考えると、圧縮歪、引張歪のいずれが A15 型化合物層に印加されても T_c 、 H_{c2} および J_c は劣化する。図29は Nb_3Sn 、 V_3Ga および $V_2(Hf, Zr)$ 層に加わる正味の歪量による $H_{c2}(4.2 K)$ の変化を示したものである。歪による H_{c2} の劣化は Nb_3

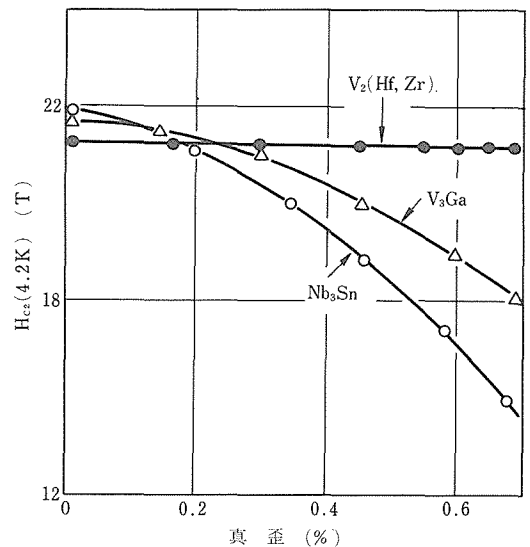


図29 Nb_3Sn 、 V_3Ga 及び $V_2(Hf, Zr)$ に加えられた正味の歪による $H_{c2}(4.2 K)$ の変化

Snが最も激しく、次いでV₃Gaで著しい。一方、V₂(Hf, Zr)は歪によりH_{c2}がまったく変化しない。

6. 3 考 察

核融合炉用超電導線材としての利用を考えると、化合物系線材の応力（歪）特性においては、 ϵ_{irr} ができるかぎり大きいことと、超電導特性とりわけI_cの歪依存性が小さいことが望まれる。A15型化合物線材において ϵ_{irr} を向上させるには第3元素の添加や、In situ法が有効であることが本研究により明らかになった。SEM観察によると化合物層の割れは、線材が局部変形した場所に集中発生している。従って、線材の構成材料の降伏応力が向上すると、局部変形が抑えられるため、引張応力下でも化合物層に均一の歪がかかり、割れが発生しにくくなる。HfやGa添加によりマトリクス材や芯材の降伏応力は向上すると考えられる。In situ型線材では芯径1 μ m以下の極めて細かい化合物フィラメントが多数Cu-Ga合金マトリクス中に分散した線材構造をしており、線材が繊維分散強化されているため、通常の極細多芯線より降伏応力が2～3倍も大きくなる。In situ型線材で2%もの大きい ϵ_{irr} が得られたのはこの大きな降伏応力によるところが大きいと思われる。さらにNb₃SnやV₃Ga線材では化合物層に残留圧縮熱歪がかかっており、これも ϵ_{irr} を増加させる作用がある。

超電導臨界値のうち、T_cとH_{c2}の歪依存性は超電導材料によって異なるが、合金添加してもあまり変化しない本質的な特性のようである。従って、なるべく歪によって特性が変化しない超電導化合物を使った線材が応力（歪）特性上好ましい。この点ではV₂(Hf, Zr)線材が理想的である。一方、I_cの歪依存性は合金添加によりある程度改善できることが明らかになった。図26に示したようにHf, Gaの同時添加によりNb₃Sn極細多芯線のI_c-歪特性は平坦化しており、これは合金添加により、H_{c2}が向上したことでピン止め力の磁界依存性曲線の形状が変わったことによる。同様にTi添加したNb₃Sn極細多芯線でも ϵ_{irr} の向上と、I_c-歪特性が平坦化することが見い出されている。

残留熱歪はNb₃Sn線材やV₃Ga線材のように圧縮歪が化合物層にかかる方が、化合物層に割れが発生しにくく、 ϵ_{irr} が増加するので好ましい。V₂(Hf, Zr)線材では約0.4%の残留熱歪が加わっており、この影響でこの線材の ϵ_{irr} は小さくなっているものと考えられる。従って、もしV₂(Hf, Zr)線材に熱膨張率の大きい材料を複合すれば ϵ_{irr} を向上することが可能であろう。

7 結 言

本研究においては、V₂Hf基ラーベス相化合物の線材化、及びNbTi合金の特性改善等の研究を核融合炉用超電導線材の使用環境を念頭において進めた。また、核融合炉で特に深刻になると想定される応力効果についても検討を進め、以下の結論を得た。

1) V₂Hf基ラーベス相化合物を体積率で40%含むVHfNb合金は冷間加工が可能であり、冷間加工後、1200℃付近で時効処理を行うとラーベス相化合物がさらに析出して、超電導特性が向上する。

2) V₂Hf基ラーベス相化合物を含むVHfNb3元合金にTiを添加すると加工性及び超電導特性が改善され、時効処理温度が低下する。

3) 中間焼鈍温度を適当に選び、マトリクス材を合金硬化させる等の方法でVとZrHf合金の複合加工性を向上させることにより、V₂(Hf, Zr)極細多芯線が製造できることを実験室規模の線材試作により明らかにした。

4) V₂(Hf, Zr)極細多芯線は本質的に安定しており、核融合炉等の交流磁界が重畳される用途には適している。さらにこの線材は4.2Kで実用Nb₃Sn極細多芯線に匹敵する大きいoverall J_cとH_{c2}を示した。

5) NbTi合金にAl, Cr等を添加すると時効による α Tiの析出が増加し、T_c、H_{c2}を損うことなくJ_cを増加させることができる。さらにNbTiCu3元合金では熱間加工と時効熱処理を組合せることにより α Ti析出を増大させ、J_cを向上させることができた。このような低加工度で大きいJ_cが得られる線材は核融合炉用等の大容量導体を作製するのに適している。

6) Ti-40at%Nb-3at%Hf合金はNbTi2元合金に比べ、加工性はほとんど変わらず、T_c、H_{c2}が向上し、高磁界でのJ_cが向上するので実用上興味深い。

7) Nb₃Sn及びV₃Ga線材ではIn situ法による繊維分散強化あるいは第3元素添加による合金強化により、局部変形を防ぐことにより ϵ_{irr} を増加させることができる。

8) Nb₃Sn及びV₃Ga化合物に1軸性の歪を加えるとT_c、H_{c2}及びI_cは劣化するが、V₂(Hf, Zr)では劣化しない。

9) Nb₃Sn及びV₃Ga線材では熱膨張率の差により超電導化合物層には圧縮歪がかかっている。この残留圧縮歪は ϵ_{irr} を引き上げる作用がある。一方、V₂(Hf, Zr)線材では超電導化合物層には残留引張歪がかかっており、 ϵ_{irr} を引き下げる作用をしている。

以上の結論から $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ 極細多芯線および NbTiHf 合金線材が実用上極めて興味深いことがわかる。今後は核融合炉により近い環境下(超流動ヘリウム中, 交流磁界下, 繰返し応力下)で実用性を検討する必要がある, 研究を進めている。

研究発表

(口頭発表)

- 1) 冷間加工性を持つ高磁界用超電導材料 $V\text{-Hf-Nb}$ および $V\text{-Hf-Nb-Ti}$ 合金,
井上 廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和52年4月.
- 2) 核融合炉用新超電導材料,
井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 核融合連合講演会, 昭和53年2月.
- 3) 複合加工ラーベス型超電導線材 $V/\text{Hf-Zr}$ の研究(第3報),
黒田恒生, 井上 廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和53年4月.
- 4) $V_2\text{Hf}$ 基Laves相化合物における超電導特性と加工性の改善,
井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 昭和53年9月.
- 5) 化合物超電導材料の応力効果(第一報),
井上 廉, 和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和54年4月.
- 6) $V_2\text{Hf}$ -Base C15 Type Superconductors,
井上 廉, 核融合炉用高磁界超電導材料に関する日米ワークショップ, 昭和55年3月.
- 7) Nb_3Sn 複合超電導線材のストレス効果,
井上 廉, 関根 久, 黒田恒生, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 昭和55年5月.
- 8) A Metallurgical Study on Superconducting Properties of Ti-Nb Binary and Ternary Alloys,
H. Wada, K. Tachikawa and R. M. Rose (MIT), 4th International Cont, Titanium(Kyoto), 昭和55年5月.
- 9) Superconducting Properties of Ti-Nb-Hf Alloys,
H. Wada, K. Tachikawa and T. Kato(Daido Steel), 1980 Appl. Supercon. Conf., 昭和55年9月
- 10) Nb-Ti-Hf 系超電導合金材の研究,
和田 仁, 黒田恒生, 太刀川恭治, 加藤俊宏(大同特鋼), 日本金属学会, 昭和55年10月.
- 11) Ti-Nb-Hf 系超電導合金に関する研究,
和田 仁, 黒田恒生, 太刀川恭治, 加藤俊宏(大同特鋼), 低温工学研究発表会, 昭和55年12月.
- 12) ラーベス型 $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ 極細多芯線の作製とその超電導特性,
黒田恒生, 井上 廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和56年4月.
- 13) $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ ラーベス型極細多芯線の超電導特性,
黒田恒生, 井上 廉, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 昭和56年6月.
- 14) Superconducting Properties and Strain Effects in $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ Laves Phase Multifilamentary Wires,
H. Wada, T. Kuroda, K. Inoue and K. Tachikawa, ICEC 9-ICMC(Kobe), 昭和57年5月.
- 15) Superconducting Properties of V-Ti-Ta Ternary Alloys,
K. Inoue, H. Wada, T. Kuroda and K. Tachikawa,

ICEC 9-ICMC(Kobe), 昭和57年5月.

- 16) $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ ラーベス型極細多芯線の超電導特性と歪み効果,
黒田恒生, 和田 仁, 井上 廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和57年9月.
- 17) V-Ti-Ta 3 元合金の超電導特性,
井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和57年9月.
- 18) 1.8K Test of Binary and Ternary Superconducting Conductors,
K. Inoue, H. Wada, K. Itoh, K. Tachikawa, *M. Wake, *T. Shintomi, *M. Kobayashi, *K. Tsuchiya, *H. Hirabayashi, *K. Ishibashi and *A.D. McInturff (*KEK), Appl. Supercon. Conf., 昭和57年12月
- 19) Superconducting Properties of $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ Laves Phase Multifilamentary Wires,
T. Kuroda, H. Wada, K. Inoue and K. Tachikawa, Appl. Supercon. Conf., 昭和57年12月.
- 20) V-Ti-Ta 3 元合金の超電導特性,
井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 昭和57年12月.
- 21) 極細多芯 NbTiHf 三元合金線材の作製,
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁, **神定良昌, **鈴木英元(*東芝, **昭和電線), 低温工学研究発表会, 昭和57年12月.
- 22) 極細多芯 NbTiHf 線の超電導特性に及ぼす熱処理の影響,
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁, **神定良昌, **鈴木英元(*東芝, **昭和電線), 低温工学研究発表会, 昭和57年12月.
- 23) 極細多芯 NbTiHf 線の4.2K以下における臨界電流密度,
和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁(*東芝), 低温工学研究発表会, 昭和57年12月.
- 24) NbTi基合金多芯線材の高磁界超電導特性の改善,
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁(*東芝), 日本金属学会, 昭和58年4月.
- 25) 極細多芯 NbTiHf , NbTiTa 線の超電導特性,
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁, *小泉 操(*東芝), 低温工学研究発表会, 昭和58年5月.
- 26) Superconducting Properties of $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ Laves Phase Multifilamentary Wires,
K. Inoue, T. Kuroda and K. Tachikawa, ICMC, 昭和58年8月.
- 27) $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ ラーベス型極細多芯線の超電導特性,
黒田恒生, 井上 廉, 太刀川恭治, 日本金属学会, 昭和58年10月.
- 28) 合金超電導体の高磁界特性の改善とピンニング挙動,
和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁(*東芝), 日本金属学会, 昭和58年10月.
- 29) $V_2(\text{Hf}, \text{Zr})$ ラーベス型極細多芯線の超電導特性(第2報),
井上 廉, 黒田恒生, 太刀川恭治, 低温工学研究発表会, 昭和58年11月.
- 30) NbTi系合金超電導線のピン止め特性,
和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁(*東芝), 低温工学研究発表会, 昭和58年11月.
- 31) NbTiHf線の超電導特性に及ぼす製造工程の影響,
和田 仁, 伊藤喜久男, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁, **神定良昌, **鈴木英元(*東芝, **昭和電線), 低温工学研究発表会, 昭和58年11月.

(誌上発表)

- 1) On the Superconducting Properties of the V_2Hf -Base Laves Phase Compounds Tapes.
K. Inoue and K. Tachikawa, IEEE Trans. on Magnetics, Mag-13, No. 1 (1977), p. 840.
 - 2) Some Improvements in Laves Phase High-Field Superconductors.
K. Inoue, T. Kuroda and K. Tachikawa, IEEE Trans. on Magnetics, Mag-15, No. 1 (1979), p. 635.
 - 3) A Metallurgical Study on Superconducting Properties of Ti-Nb Binary and Ternary Alloys.
H. Wada, K. Tachikawa and R. M. Rose(MIT), Proc. of 4th International Conf. Titanium, Kyoto, Japan (1980), p. 745.
 - 4) Superconducting Properties of Ti-Nb-Hf Alloys.
H. Wada, K. Tachikawa and T. Kato(Daido Steel), IEEE Trans. on Magnetics, Mag-17, No. 1 (1981), p. 61.
 - 5) Stress Effects on Superconducting Properties of the Composite-Processed $V_2(Hf, Zr)$.
K. Inoue, H. Wada, T. Kuroda and K. Tachikawa, Appl. Phys. Letters, Vol. 38(11)(1981), p. 939.
 - 6) Effect of Strain on the Critical Current of Nb-Hf/Cu-Sn-Ga Multifilamentary Superconductors.
H. Sekine, K. Tachikawa and J. W. Ekin(NBS), J. Appl. Phys., 52(1981), p. 6252.
 - 7) Studies on Cu- V_3Ga Filamentary Superconductors Processed IN SITU
H. Kumakura, K. Togano and K. Tachikawa, J. of the Less-Common Metals, 79(1981), p. 181.
 - 8) Superconducting Properties and Strain Effects in $V_2(Hf, Zr)$ Laves Phase Multifilamentary Wires.
T. Kuroda, H. Wada, K. Inoue and K. Tachikawa, Proc. of ICMC(Kobe), Japan(1982), p. 9.
 - 9) Superconducting Properties of V-Ti-Ta Ternary Alloys.
K. Inoue, H. Wada, T. Kuroda and K. Tachikawa, Proc. of ICMC(Kobe), Japan (1982), p. 57.
 - 10) 核融合炉用超電導材料
井上 廉, 太刀川恭治, 日本原子力学会誌, Vol. 24, No. 5 (1982), p. 327.
 - 11) 1.8K Test of Binary and Ternary Superconducting Conductors.
K. Inoue, H. Wada, K. Itoh, K. Tachikawa, *M. Wake, *T. Shintomi, *M. Kobayashi, *K. Tsuchiya, *H. Hirabayashi, *K. Ishibashi and *A. D. McInturff (*KEK), IEEE Trans on Magnetics, Mag-19, No. 3 (1983), p. 552.
 - 12) Superconducting Properties of $V_2(Hf, Zr)$ Laves Phase Multifilamentary Wires.
T. Kuroda, H. Wada, K. Inoue and K. Tachikawa, IEEE Trans. on Magnetics, Mag-19, No. 3 (1983), p. 410.
 - 13) 超電導線材の応力・歪効果.
和田 仁, 日本金属学会会報, Vol. 22, No. 8 (1983)p. 712.
 - 14) 極細多芯NbTiHf線の高磁界特性.
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁 (*東芝), 低温工学, Vol. 18, No. 5 (1983), p. 256.
 - 15) High-Field Superconducting Properties of Multifilamentary NbTiHf Superconductor.
H. Wada, K. Tachikawa, *Y. Yamada and *S. Murase (*Toshiba), Cryogenics, Vol. 23 (1983), p. 670.
- (特 許)
- 1) V-Ti-Ta系超電導マグネット用線材及びその製造法.
井上 廉, 和田 仁, 黒田恒生, 太刀川恭治
日本特許出願番号 特願昭57-205982
公開番号 特開昭59-96240
 - 2) 極細多芯Nb-Ti基超電導線の製造方法.
和田 仁, 太刀川恭治, *山田 稔, *村瀬 暁 (*東芝)
日本特許出願番号 特願昭57-207642
公開番号 特開昭59-98411

軽水炉施設の超音波探傷技術に関する研究

原子力研究

材料強さ研究部

木村勝美*, 福原熙明, 星本健一, 松本庄次郎,

山脇 寿, 伊藤秀之, 植竹一蔵

昭和56年度～昭和58年度

要 約

現在稼働中の発電用原子炉の大半を占める軽水炉の压力容器内面を、容器の外から超音波探傷により検査する技術の確立を目指し、(i)ステンレスオーバレイ付厚鋼板の探傷に適した探触子及びその駆動方法の開発、(ii)オーバレイに使用されているオーステナイト系ステンレス溶接金属の超音波特性の検討、及び(iii)超音波探傷への信号処理技術の応用による欠陥の検出性及び寸法測定精度の向上、の3点を柱として検討を行った。

厚鋼板の探傷に用いる大型・点集束斜角探触子としては振動子径80mm、周波数2.25MHz及び同40mm、5 MHz、いずれも屈折角45°のものを試作した。振動子の大型化に伴うインピーダンスの低下に対応するため、振動子を等面積のリング状に分割して別個に駆動及び受信を行い、信号を加算することで良好な結果が得られた。

溶接金属の超音波特性の検討の結果、(i)音速及び減衰が顕著な異方性を示すこと、(ii)縦波と比較して横波の減衰は極めて大きいこと、(iii)縦波は柱状晶の軸方向に対して45°の方向に伝播しやすいこと、及び(iv)母材からオーバレイに入射した横波(SV波)は屈折と偏向の相乗効果により伝播方向が大きく変化すること、等が明らかとなった。そのためオーバレイ部の探傷には、通常使用されている横波よりも、縦波を使用するのが合理的であることが理論的にも証明された。

信号処理としては、マイクロコンピュータを用いて探傷結果を画像表示することにより、欠陥検出能力が向上することがわかった。またフーリエ変換とフィルタリングを組合わせた信号処理により、雑音除去と寸法測定の高精度化とをはかることができた。また二次元画像に信号処理をほどこす操作によれば、簡単な処理でもS/N比の大幅な向上をはかれることがわかった。

以上の技術を実地に応用するため、オートクレーブ中で酸化处理をほどこした疲労き裂の探傷実験を行った結果、オーバレイを貫通したき裂の探傷では好結果を得たものの、オーバレイ中に留まる微小き裂の寸法測定等にはまだ問題が残った。

1 緒 言

現在の発電用原子炉の大半を占める軽水炉の压力容器の健全性を確保することは、原子炉の安全運転を行う上で欠くべからざるものである。そのため、毎年1回行われる供用期間中検査において、压力容器のき裂の有無が検査されている。しかし压力容器は厚さ150～250mmの厚鋼板で作られており、かつ、その内面には腐食を防止するためにオーステナイト系ステンレス鋼が

オーバレイ（溶接肉盛り）されている。そのため、压力容器の外面からの超音波探傷に際しては、厚板を通して遠方の微細なき裂を探るという難しさに加えて、溶接金属の粗大結晶組織に起因する音波の減衰や妨害的信号の発生という難題を克服しなければならない。現状では、内面近傍の小さなき裂は、寸法の計測はおろか、発見さえ困難である。

非破壊検査研究室では昭和52年以来、点集束斜角探触子の設計方法の検討を行い、設計法の確立と探触子の試作に成功した¹⁾。その結果、厚さ40mmの鋼板溶接部の溶込不良について、その先端から発生する超音波反

現在の所属：*(財)日本溶接技術センター

射波を捕える端部エコー法を適用し、その寸法を誤差 0.5mm 以内で測定できるようになった。

本研究はこの成果を踏まえ、

イ) 遠方の欠陥を高感度で検出することを目的として大型・点集束斜角探触子を設計・製作し、これを用いて压力容器壁オーバーレイ部の探傷能力の向上について検討する。

ロ) オーバーレイに使用されているオーステナイト系ステンレス溶接金属の超音波特性を検討し、オーバーレイ部探傷技術上の問題点を理論的に解明する、

ハ) 近來、急速に発展している情報処理技術を応用して欠陥検出性能の向上と測定の高精度化をはかる、の 3 点を柱として検討を行った。以下にその結果を述べる。

2 大型・点集束斜角探触子の開発

2. 1 はじめに

原子炉、特に沸騰水型の压力容器においては、その構造上、压力容器外面からの超音波探傷が、主な検査手段となっているが、压力容器の構造上、超音波探傷の適用には、いくつかの問題点がある。その第 1 は、压力容器壁の厚さである。压力容器は、厚さ 150 mm ~ 250mm の鋼板を溶接することによって作られており、しかも、内面に発生する傷を外面から検査するため、超音波は往復 500 mm もの距離を伝ばしなければならない。第 2 の問題点は压力容器内面にほどこされた、ステンレス・オーバーレイである。压力容器外面より伝ばしてきた超音波は、オーバーレイ部に入射するが、溶接境界面での反射や、溶接金属組織による散乱のため、オーバーレイ中へ伝わる超音波が減少してしまうことになる。このように原子炉压力容器の超音波探傷においては、探傷距離による拡散及びオーバーレイでの反射・散乱による、超音波強度の減少が大きく通常の超音波探傷法では感度不足により、欠陥信号の検出が困難になる可能性がある。ここでは、これらの解決法として、大型の超音波探触子の設計・製作と、その電気的駆動方法について検討を行い、上記の問題点の改善を図った。

2. 2 大型・点集束斜角探触子の設計

超音波探傷において、超音波送信強度の増加、超音波受信感度の向上には次のような方策が考えられる。まず、超音波送信用圧電素子へ印加する電圧パルスの高電圧化であるが、これは圧電素子の耐電圧特性の限界があり、それほど効果が得られない。また受信感度の増加では、受信器自体の高感度化があるが、電気雑

音の問題のため、感度上昇にも限度があり、これらの方法はいずれも今後の材料及び技術的な進展を待たねばならない。そこで、他の方法が必要となるわけである。

当研究所では、従来より、厚さ数十 mm の鋼板の溶接部の割れなどの欠陥検査を目的として、点集束斜角探触子について研究を行っていた。それにより、点集束斜角探触子の設計方法の確立を図り²⁾、試作にも成功し³⁾、厚さ 40mm の鋼板溶接部の、溶け込み不良部の寸法測定を誤差 0.5 mm 以内でできるようになっていた⁴⁾。そこで、この点集束探触子の技術を、原子炉压力容器の欠陥検査へ応用することを考え、検討を行った。

点集束探触子とは、圧電セラミックなどで作られた超音波振動子の前に音響レンズを付けたり、あるいは、超音波振動子自体を凹面にすることにより、光学的方法と同じ原理によって、振動子より発生した超音波を集束し、焦点近傍に強い超音波ビームを作るものである。集束することにより超音波強度が上がるだけでなく、超音波ビームの太さも細くしぼられることにより、欠陥の位置や大きさをより高い精度で測定することが可能となる。音響レンズの場合、レンズ内での多重反射が起こり、超音波の波形が乱れるなどの問題があるため、当研究所では主として球面状の振動子を用いた超音波集束法について研究を行ってきた。

点集束探触子を、原子炉压力容器の探傷へ応用するための設計上の要点は、いかに超音波ビームを細く、しかも压力容器内面近傍に集束させるかである。压力容器の場合、深さ約 200 mm のところに超音波を集束させなければならず、このような遠距離の所へ超音波を集束させるためには、特に大型の超音波振動子を用いなければならない。計算によれば、角度 45° で横波超音波を入射させる時、周波数 5 MHz では、振動子直径は 40mm、周波数 2 MHz の場合には、直径 80mm もの大型のものがなくなることがわかった。

2. 3 大型・点集束探触子の駆動

点集束探触子の設計の結果、極めて大型の振動子が必要であることがわかったが、この場合に大きな問題がある。圧電振動子は、強誘電体であるため電気的には大きな容量を持ったコンデンサーと同じである。したがって、大型になるほど容量は大きくなり、その結果、電気的インピーダンスはきわめて低くなる。この様な容量性の低インピーダンスの負荷に、超音波探傷の高電圧パルス発生器を接続した場合、パルス発生器とのインピーダンスが不整合となるため、圧電振動子に印加される電圧が低下してしまう。圧電振動子より

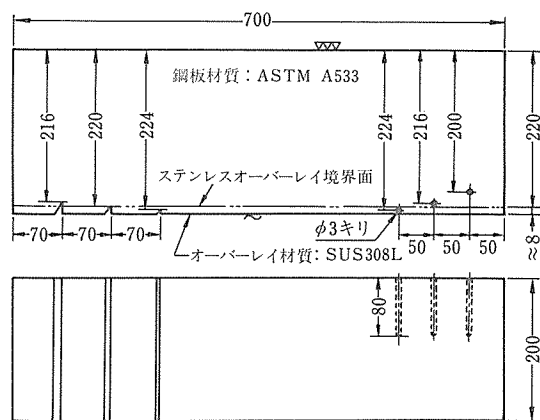
発生する超音波強度は印加電圧に比例するため、この場合、発生する超音波は微弱なものになってしまい、点集束による効果を十分發揮することができない。解決法としては、低インピーダンス出力の高電圧パルス発生器を用いることになるが、このような場合、極めて大きなパルス電流を流さなければならず、高速のスイッチング動作をさせるための電気素子などに制約があり実用的でなく、パルス幅が広がってしまう可能性もある。このような考えから、当研究所では、従来の高電圧パルス発生器を使い、しかも、集束効果を損なうことなく大型点集束探触子を駆動する方法として、大型振動子の分割並列駆動について検討を行った。

分割並列駆動においては、まず、大型振動子の分割を行う。振動子をそのまま使用すると低インピーダンスであるが、 n 分割すれば、分割した振動子一個あたりのインピーダンスは n 倍になる。したがって、大型振動子を分割して、一個あたりの振動子のインピーダンスが、通常の超音波探触子と同じになるようにすれば、その一個の振動子に対しては通常の高電圧パルス発生器を使用して十分な効率で超音波を発生することが可能となる。こうして、分割した振動子の各々にパルス発生器を接続し、並列動作をさせることにより、高効率で大型振動子から超音波を発生させることができる。一方、受信の場合には各々の振動子によって受信された信号を加算すれば良いことになる。振動子を分割しない場合は、各々の振動子を並列接続したのと同じになり、受信信号は平均化されて出力されるが、各々の振動子の受信信号を加算すれば、単純計算では、分割しない振動子の n 倍の受信信号電圧を得ることができる。このように、振動子を分割し、複数のパルス発生器で駆動し、また受信信号を加算することにより、送信超音波強度のみならず、超音波受信感度においても大きな改善が期待でき、ここで使用する大型点集束斜角探触子の駆動に大きな効果が望める。

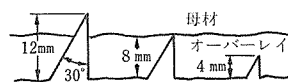
2. 4 圧力容器模擬試験片

この研究において、探傷性能試験を行うために、試験片をどのようにするかは、重要な問題である。圧力容器の厚さとステンレス・オーバーレイも重要であるが、模擬欠陥をどのようなものにするかがもっとも問題となる。原子炉に発生しうるき裂をシミュレートするためには疲労き裂を導入するのがもっとも良いと考えられるが、圧力容器と同じ厚さの鋼板に疲労き裂を任意に作ることは困難が多く、また、疲労き裂では応力除去後、密着することが考えられ実際の圧力容器の応力状態を再現することが困難である。そこで、こ

では、き裂模擬欠陥として三角溝を採用することにした。図 1 がその試験片である。鋼板は、厚さ 220mm、材質は、ASTM A533 相当で、その底面に SUS 308L のステンレス・オーバーレイが、厚さ 8mm に施されている。き裂模擬用三角溝は、試験片底面より、それぞれ、4、8、12mm の深さに加工されており、それぞれ、オーバーレイ中にとどまったき裂、オーバーレイ境界面に達したき裂、オーバーレイを貫通したき裂を模擬している。試験片の一方の端には探傷距離を確認するための直径 3mm の横穴が加工されている。試験片の材質及びオーバーレイの施工条件は、現在使用されている軽水炉とほぼ同じものである。



オーバーレイ付厚鋼板試験片(図中の寸法の単位はmm)



き裂模擬三角溝の詳細

図 1 オーバーレイ付厚鋼板試験片及び
き裂を模擬した三角溝の詳細

2. 5 性能確認実験

ここでは周波数 5 MHz、振動子直径 40mm の大型点集束横波斜角探触子を用いて行った実験について述べる。図 2 は探触子に用いた圧電振動子である。曲率半径が 500 mm の球面状振動子をリング状に 4 つに等面積に分割している。また、この振動子を駆動するための探傷装置の構成を図 3 に示す。ここでは 4 つのパルス発生器と、4 つの受信器を用い、それぞれの振動子で受信された超音波信号を信号加算器で加えあわせるように

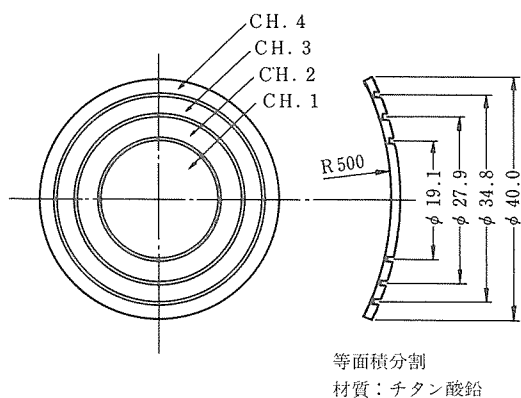


図 2 大型点集束横波斜角探触子に使用した
周波数 5 MHz, 直径 40 mm, 曲率半径 500
mm の 4 分割球面振動子

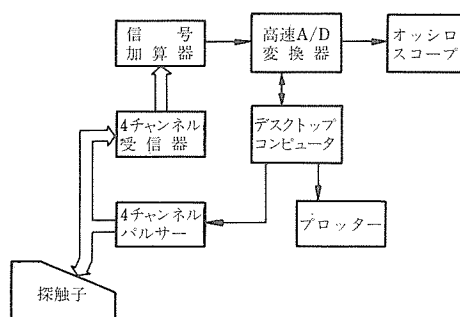


図 3 大型点集束横波斜角探触子用超音波探
傷装置ブロック図

なっている。

まず、ここで使用した探触子の超音波ビームの特性の測定結果を図 4 に示す。図 4 は、140 mm から 240 mm まで 20 mm の深さ間隔にけられた直径 3 mm の横穴を探傷した時の、穴からの反射超音波強度の探触子位置による変化をもとに得た、超音波ビーム太さと、最大振幅の、距離特性を求めたものである。ビーム太さは反射超音波強度が最大値から 6 dB 下がったところまでの探触子の移動距離より求めている。この図からわかるように、この探触子は、深さ 140 mm から 240 mm まで全体にわたって、約 8 mm の細いビーム太さを持ち、しかも、反射波強度は約 3 dB 以内の変化しかなく、全体にわたって十分な超音波強度を持っていることがわかる。このように大型点集束探触子を採用することにより、非

常に遠距離の超音波探傷でも十分な分解能をもって欠陥を検出できることがわかる。

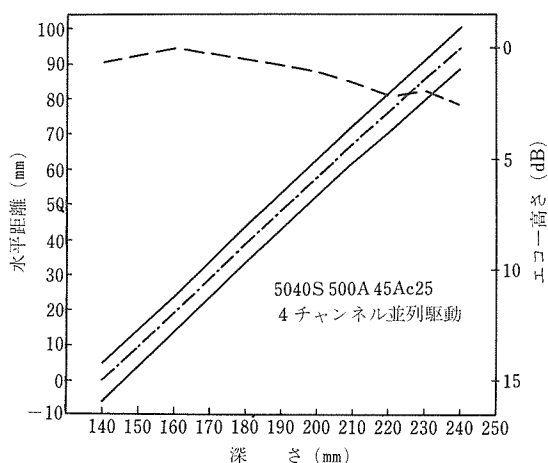


図 4 大型点集束横波斜角探触子の超音波ビー
ム強度の距離特性。
実線：超音波ビームの半値幅の太さ
破線：超音波ビームの最大強度の距離特性

次に分割並列駆動の実験について示す。写真 1 は 4 分割の振動子を 1 個および 4 個のパルス発生器で駆動した時の探傷波形である。探傷の対象は試験片の深さ 12 mm の三角溝でかる。(a) は 4 分割された振動子を電気的に並列に接続し、それを 1 個のパルス発生器で駆動し、同様に 1 個の受信器で受信した探傷波形であり、振動子の電気インピーダンスが低くなっているため十分な感度が得られていない。それに対し、(b) は、4 つの振動子を各々個別に駆動し、4 つの受信信号を加算した波形である。(a) に比べ、約 10 倍の受信感度の改善がみられる。この方式によれば、探傷装置の数が増えるものの、分割を増すことにより容易に感度を上げることができ、原子炉压力容器のような高感度を必要とする場合に非常に有力な方法といえる。

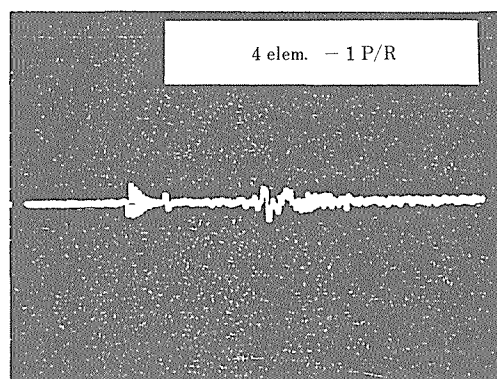
2. 6 小 括

原子炉压力容器の超音波探傷を目的として、大型点集束探触子の設計・試作を行い、その駆動方法について実験、検討を行った。その結果、

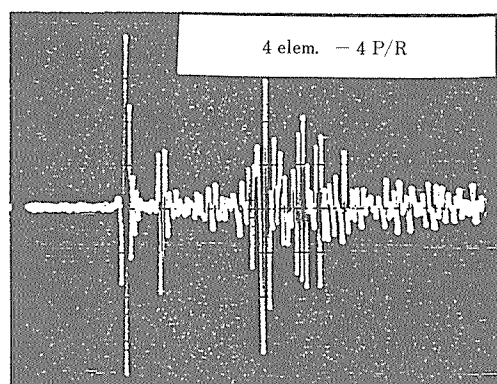
1) 原子炉压力容器などの厚板の超音波探傷に対して、大型の点集束探触子を用いることにより、遠距離であっても十分な感度と分解能で探傷が可能である。

2) 大型の振動子を駆動する場合、振動子を複数個に分割し、各々に送受信器を接続し、受信信号を加算することにより、大型探触子を効率よく駆動でき、容

易に感度を上げることができる。
などが明らかになった。



a)



b)

周波数：5 MHz
屈折角：45 deg.
横 波

写真1 オーバーレイ付試験片の深さ12mmの三角溝を
探傷した時の信号波形

- a) 4分割大型探触子を1個の送受信器で駆動した時
b) 4分割大型探触子を4個の送受信器で並列駆動した時

3 オーステナイト系ステンレス溶接金属の超音波特性

3.1 はじめに

原子炉圧力容器内面を覆うステンレス・オーバーレイは容器壁の厚鋼板上に、オーステナイト系ステンレス鋼を溶接肉盛りすることによって作られる。この溶接金属は、凝固時の熱流方向に成長した柱状晶の整列組織から成るために顕著な弾性異方性を示し、その結果として超音波の音速が伝播方位によって異なることは

もちろん、超音波ビームの伝播方向が波の面に垂直な方向には進まず、偏向するなど複雑な現象が生ずる。また柱状晶の太さは100 μ m程度から、時には1mmを超える程の粗大なものであり、そのため超音波の散乱による減衰が極めて大きい。そしてこの減衰もまた超音波の伝播方位により、また音波のモードにより異なる。

このように複雑な特性を有するオーバーレイ部の探傷を行うには、その音響特性を十分に知らなければ不可能である。そこで本研究では溶接金属中での縦波及び横波の音速及び減衰の方位依存性を測定し、この結果をもとに弾性異方性の理論より超音波の偏向及び屈折の解析を行い、探傷上の問題点を明らかにした。

3.2 実験方法

特性測定用の試験片は実機のオーバーレイ溶接金属となるべく近い特性を持つものとするため、板厚150mmの厚鋼板（ASTM A533B）上に、溶接肉盛りによって通常のオーバーレイを更に厚く盛り上げたものを用いた。溶接条件は表1に示すとおりである。溶接金属の肉厚は約40mmであった。製作された溶接金属は母材との界面から、柱状晶がほぼ垂直に伸びた組織を呈していた。この柱状晶の軸方向に対して各種方位をとる試験片を作るため、写真2に示すようにワイヤークットにより、厚さ10mmの板を切り出した。製作したものは方位 θ が0°から90°まで15°おきに7種類とした。ここで θ は柱状晶の軸方向と、試験片の板面の法線との間の角度である。

減衰測定は超音波探傷器（東京計器(株)製UM731）のブラウン管上で、連続する底面エコーの高さを測定した。また音速は、シンクロスコープ（ヒューレットパ

表1 超音波特性測定用試験片製作のための溶接条件

溶 接 条 件	
方 法	サブマージアーク溶接
姿 勢	フラット
ベースメタル	SA-533, Gr. B, Class 1
溶接ストリップ	
第1パス	WEL ESS 309L : 0.4t×75w
第2～12パス	WEL ESS 308L : 0.4t×75w
フ ラ ッ ク ス	WEL BED F- 8
合 計 パ ス 数	12
電 流	1200 A
電 圧	27 V
溶 接 速 度	3 mm/ s
入 熱 量	10.8 kJ/mm
パ ス 間 温 度	60-160℃

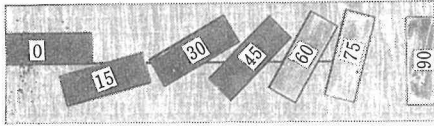


写真2 溶接金属からの超音波特性測定用
試験片の採取

ッカード社製1740 A) 内蔵の遅延走引用クロックを利用して連続するエコー間の時間差を測定した。時間測定の誤差は1%以下である。

使用した探触子はいずれも垂直形のもので、横波では2.25MHz(Panametrics 社製V154, 2.25/0.5), 縦波は2.25MHz(同A105 S, 2.25/0.5), 5 MHz(同A109 S, 5/0.5) 及び10MHz(同A112, 10/0.25)を使用した。

試験片に横波を入射させるには粘性の高い接触媒質(Sperry社製Heavy Viscosity50, A4084)を用い、探触子面に均等に荷重をかけて約1時間放置した後、測定を行った。

3. 3 溶接金属中での超音波の減衰

2.25MHzの超音波の、溶接金属中における減衰率の測定結果を図5に示す。図中で θ は柱状晶の軸と、超音波の同位相波面の法線方向(実際には垂直探触子を使用しているので、試験片の音の入射面の法線)との成す角度である。減衰係数 α は以下のように計算した。すなわち溶接金属と比較して減衰がほとんど0と見なし

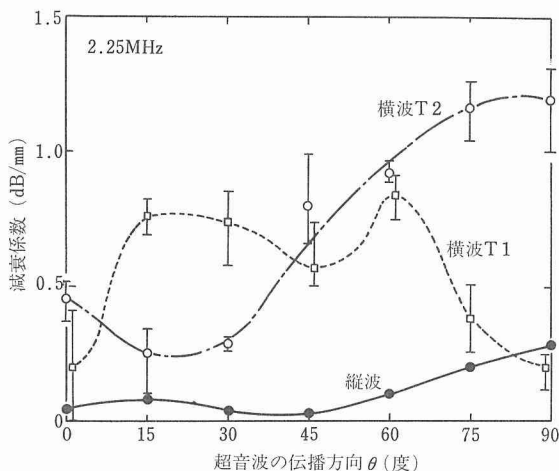


図5 SUS 308L溶接金属中における各モードの超音波の伝ば方位と減衰係数 (2.25MHz)

うる材質(焼入れ焼戻し組織を有するSNCM439鋼)の同じ厚さの基準片の底面エコーの大きさを測定してこれを B_{S1} とし、各試験片から得られた底面エコーの大きさを $B_{\theta 1}$ (エコーの大きさはいずれもdB表示とする)とした時、減衰係数 α を

$$\alpha = \frac{(B_{S1} - B_{\theta 1}) \cos \varphi}{t}$$

により計算した。ここで t は試験片の板厚、また φ は超音波ビームの偏向角である。3.5節で述べるように、超音波は波面法線方向(この場合には試験片の板面の法線方向)とは角度 φ だけ異なった方向へ伝ばするので、板厚を一定としても、各方位の試験片で実質的伝ば距離は $t / \cos \varphi$ となるので、これを補正している。

異方性を示す物体中では一般に2種類のモードの横波(厳密には疑似横波)が存在する。図においてはT1は柱状晶の軸と波面法線とを含む面に平行な偏波方向を有する横波、またT2はこの面に垂直な偏波方向を有する横波である。

さて図5によれば、通常の斜角探傷で使用される横波(SV波)に対応するT1波も、また通常は使用されないが、オーステナイト系ステンレス溶接金属の探傷に有効だと指摘のある⁴⁾SH波に対応するT2波も、共に縦波に較べて減衰が極めて大きいことがわかった。

図6は溶接金属中における縦波の減衰の伝ば方位依存性を、周波数を変えて測定したものである。通常、

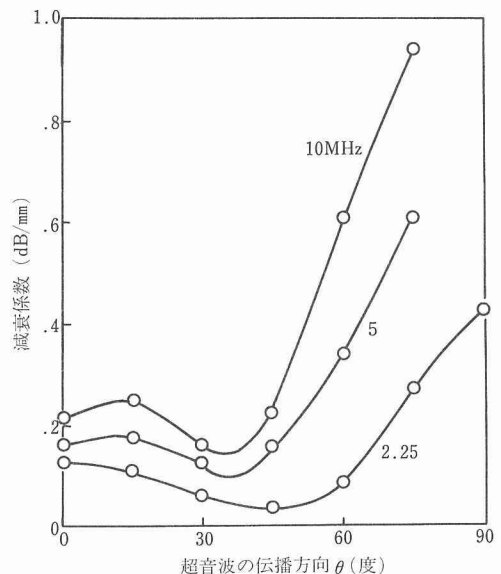


図6 SUS 308L溶接金属中における縦波の減衰係数の周波数による変化

オーバーレイの斜角探傷に使用する 45° 近傍の角度では 10MHz の縦波でも 2.25MHz の横波に比較して減衰係数ははるかに小さく、欠陥検出には横波よりも縦波の方が有利であることがわかった。

3. 4 音速と弾性率

図 7 に縦波 L 及び二種のモードの横波 T 1 及び T 2 の音速（位相速度）の測定結果を各記号で示す。

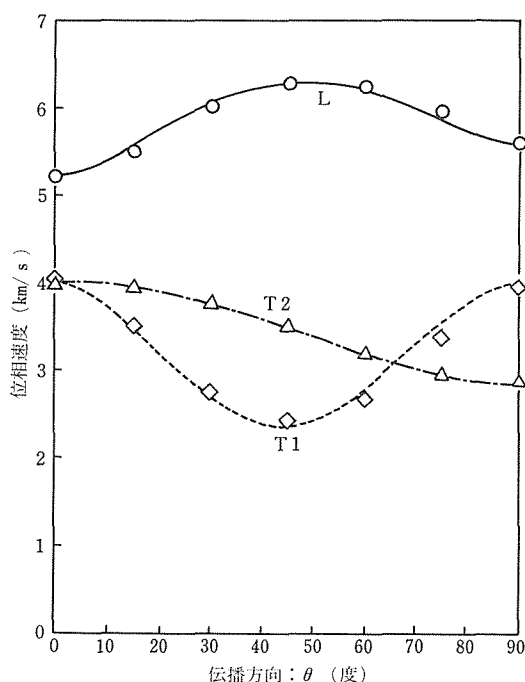


図 7 SUS 308L 溶接金属中における縦波 L 及び二種の横波 T 1 と T 2 の伝ば方位依存性。各記号は実験結果、曲線は理論値である。

オーステナイト系ステンレス溶接金属は前述のように母材との界面からほぼ垂直に伸びた柱状晶の整列組織から成り、柱状晶の軸は面心立方晶の $[100]$ 結晶軸におおむね平行である。一方、この軸に直角な方向では、各結晶は特定の優先方位は持たず、等方的と考えられる。このような材料の弾性的性質は 5 個の独立な弾性定数により記述される。単結晶などの弾性的性質を議論する際に慣用的に使われる表記法に従い、柱状晶の軸を z 軸方向にとると、5 個の独立な弾性定数は C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} 及び C_{44} となる。

今図 8 に示すように z 軸に対して角度 θ を成す z' 軸の方向に伝ばする平面波を考えると、各モードの超音波の位相速度 V_p は次の式で表わされる。

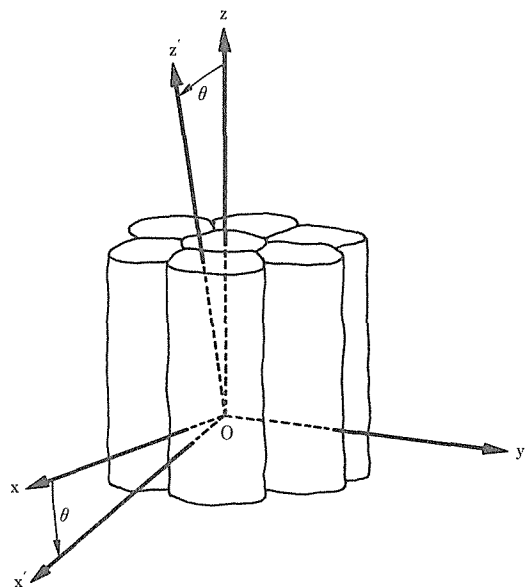


図 8 柱状晶と座標系

$$\left. \begin{aligned} (V_p)_L \\ (V_p)_{T1} \end{aligned} \right\} = \sqrt{\frac{C_{33}' + C_{55}' \pm \sqrt{(C_{33}' - C_{55}')^2 + 4C_{35}'^2}}{2\rho}} \quad \dots\dots (3.1)$$

$$(V_p)_{T2} = \sqrt{\frac{C_{44}'}{\rho}} \quad \dots\dots (3.2)$$

ただし、上式中で

$$C_{33}' = C_{11} \sin^4 \theta + \left(\frac{1}{2} C_{13} + C_{44} \right) \sin^2 2\theta + C_{33} \cos^4 \theta$$

$$C_{35}' = \frac{1}{2} (C_{11} \sin^2 \theta - C_{33} \cos^2 \theta) \sin 2\theta + \left(\frac{1}{2} C_{13} + C_{44} \right) \sin 2\theta \cos 2\theta$$

$$C_{44}' = C_{44} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \sin^2 \theta$$

$$C_{55}' = \frac{1}{4} (C_{11} - 2C_{13} + C_{33}) \sin^2 2\theta + C_{44} \cos^2 2\theta$$

であり、 ρ は密度である。式 (3.1) 中の符号 $\pm$ のうち $+$ は L 波、 $-$ は T 1 波の位相速度に対応する。

図 7 に示した実測値に適合するように各弾性定数の値を計算した結果を表 2 に示す。またこれらの定数の値を用いた音速の理論値を図 7 中に、L 波は実線、T 1 波は破線、また T 2 波は一点鎖線で示した。なお弾

表 2 SUS 308L 溶接金属の弾性率 (10^{11} N/m²)

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
2.48	1.13	1.42	2.14	1.26	0.68

性率の算出において、密度は 7940kg/m^3 (実測値)とした。

3. 5 超音波ビームの偏向

異方性を示す物体中では、電磁波や弾性波のエネルギーは同位相波面の法線方向 (前節に述べた z' 軸, すなわち平面波の伝播方向) とは異なった方向に伝播することが知られており、オーステナイト系ステンレス溶接金属についても Tomlinson ら⁵⁾, Silk⁶⁾, Fortunko ら⁴⁾ などにより指摘されているところである。溶接金属中における超音波の波面法線方向とビームの伝播方向との成す角度 φ は式 (3.3)~(3.5) で与えられる。

$$\varphi_L = \tan^{-1} \left\{ \frac{\delta_L^2 C_{15}' + \delta_L (C_{13}' + C_{55}') + C_{35}'}{\delta_L^2 C_{55}' + 2\delta_L C_{35}' + C_{33}'} \right\} \quad \dots\dots (3.3)$$

$$\varphi_{T1} = \tan^{-1} \left\{ \frac{C_{15}' + \delta_{T1} (C_{13}' + C_{55}') + \delta_{T1}^2 C_{35}'}{C_{55}' + 2\delta_{T1} C_{35}' + \delta_{T1}^2 C_{33}'} \right\} \quad \dots\dots (3.4)$$

$$\varphi_{T2} = \tan^{-1} \left\{ \frac{C_{46}'}{C_{44}'} \right\} \quad \dots\dots\dots (3.5)$$

ただし、上式中において

$$C_{13}' = \left\{ \frac{1}{4} (C_{11} + C_{33}) - C_{44} \right\} \sin^2 2\theta + C_{13} (\sin^4 \theta + \cos^4 \theta)$$

$$C_{15}' = \frac{1}{2} (C_{11} \cos^2 \theta - C_{33} \sin^2 \theta) \sin 2\theta - \left(\frac{1}{2} C_{13} + C_{44} \right) \sin 2\theta \cos 2\theta$$

$$C_{46}' = \frac{1}{2} (C_{66} - C_{44}) \sin 2\theta$$

$$\delta_L = \frac{C_{35}'}{\rho (V_p)_L^2 - C_{55}'}$$

$$\delta_{T1} = \frac{C_{35}'}{\rho (V_p)_{T1}^2 - C_{33}'}$$

である。これらのうち δ_L と δ_{T1} とはそれぞれ疑似縦波 L と疑似横波 T 1 における粒子速度の疑似成分と純粋成分との比の値である。表 2 に示した弾性率の値を用いて式 (3.3)~(3.5) から計算した、波の伝ば方向 θ と、これからのビームの偏向角度 φ との関係を図 9 に曲線で示す。

音速の測定に用いたものと同じ試験片を使用して、超音波ビームの偏向角の測定を行った。すなわち各方位の平板状試験片の片面から L, T 1 及び T 2 の各モードの超音波を音速測定と同じ要領で入射させ、裏面における音場をエレクトロダイナミックセンサーで走査して測定した。音場の一例を図 10 に示す。これらの測定結果から音場の中心を算出し、その結果から偏向角を計算した。結果は図 9 中に記号で示す。図 10 に見られるように、とくに横波の音場はかなり複雑なものとなり、ばらつきも大きい。平均的偏向角は計算値とはほぼ一致した。

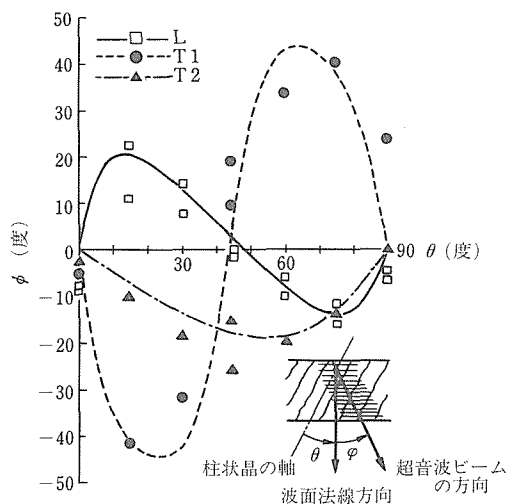


図 9 SUS 308L 溶接金属中における超音波ビームの偏向

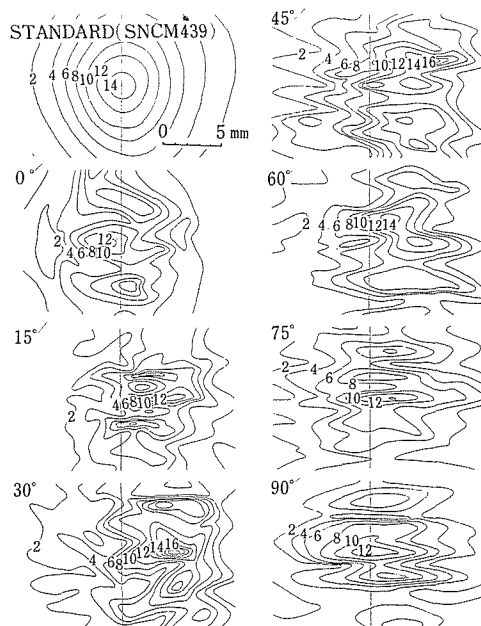


図 10 SUS 308L 溶接金属平板試験片の片面から T 2 波が入射した際の裏面の音場

3. 6 屈折

溶接金属の柱状晶が母材との界面に対して成す角度は溶接施行条件により或る程度異なる⁵⁾が、ほぼ垂直に近い。そこで、この角度を垂直として屈折角の計算を

行った。図11は縦波が母材から溶接金属に入射した場合の、Snellの法則による反射、屈折の幾何学的関係を示したもので、⁷⁾ 図中の曲線は音波の位相速度の逆数を極座標でプロットしたものである。図中の原点に向かう実線の矢印Lは入射する縦波の波面法線方向を示し、原点を出て上方に向う矢印L及びTは界面で反射した縦波と、モード変換により生じた横波とを示している。溶接金属中に入射した超音波はSnellの法則に従って屈折し、その波面法線は点線の矢印で示す通り L'_p 及び $T1'_p$ の方向を向く。ここで L' は疑似縦波、 $T1'$ はモード変換により生じた疑似横波を表わす。ところで前節で述べたとおり、溶接金属中では、超音波ビームは波面法線とは異なった方向へ伝播する。その偏向角を式3.3及び3.4から計算して図示すると、それぞれ実線の矢印 L'_e 及び $T1'_e$ の方向へ伝播してゆることがわかる。

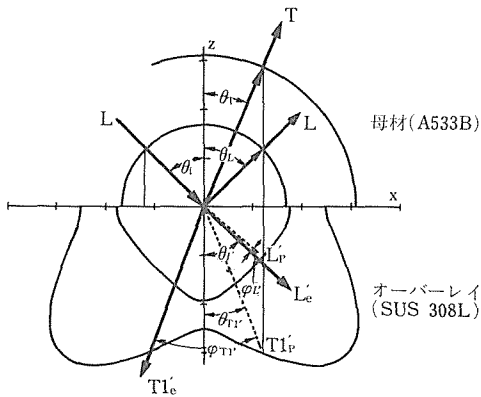


図11 母材からオーバーレイ溶接金属へ縦波が入射する時の反射及び屈折の幾何学的関係⁷⁾

以上のようにして計算した縦波の入射角と屈折角との関係を図12に示す。図中の点線は波面法線方向、実線はエネルギーの伝播方向、すなわち実際の超音波ビームの伝わる方向を示す。図に見られるように入射角が15°程度より大きくなると、屈折縦波の伝播方向の変化は小さくなり、柱状晶の軸に対して40°ないし50°の方向に伝わりやすことがわかる。これは超音波ビームが、音速の大なる方向へ偏向するためである。溶接金属中で縦波が、柱状晶の軸に対して45°に近い方向に伝播することはYoneyamaら⁹⁾によって報告されている。その測定値をプロットしたのが図中の黒丸であって、ほぼ計算結果と一致することがわかった。なお、モード変換により発生する横波(T1波)は、いずれ

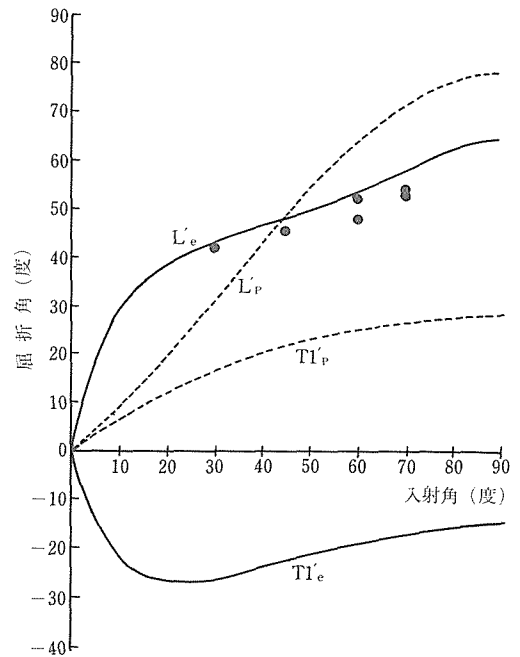


図12 A533B母材からSUS308L溶接金属へ入射した縦波の屈折(実験値はYoneyamaら⁹⁾による)

の入射角に対しても負の方向に伝播することがわかった。

母材、溶接金属界面における横波(SV波、溶接金属中ではT1波)の屈折の計算及び実験の結果を図13に示す。実験は、柱状晶の軸が表面に垂直になるように切り出した平板状試験片の表裏に同一屈折角の斜角探触子を対向させて置き、一方を送信、他方を受信として受信された信号の強度が最大となるとき二つの探触子の相互位置関係から屈折角を算出した。図10に示したような音場の複雑さを反影して測定値はかなりばらついているが、平均的屈折角はほぼ計算値と一致することがわかった。ここで注目すべきことは、入射角が45°の付近において屈折角がほぼ0となることである。すなわち、通常数多く使用される、屈折角45°の横波斜角探触子を用いて超音波探傷を行った場合、溶接金属に入射した超音波は柱状晶の軸にほぼ平行に伝播する。Yoneyamaら⁹⁾はまさにこのような現象を見出し、これを導波管の効果と呼んだが、その原因は超音波の屈折と偏向に起因するものであることが、以上の検討から明らかとなった。

入射角が45°よりも小さいと、T1波の超音波ビームの屈折角は負となる。すなわち超音波が、探触子から

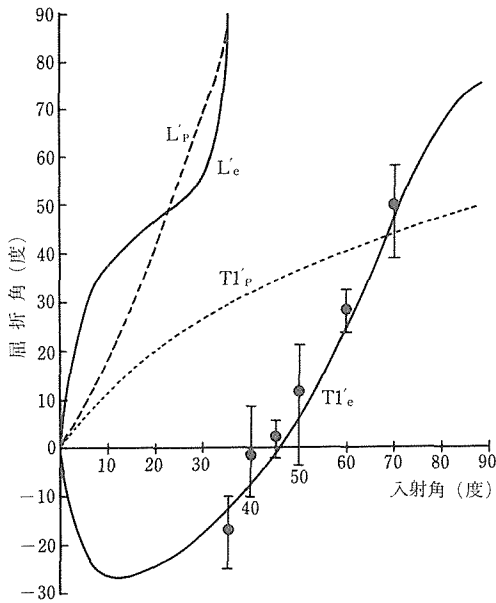


図13 A533B母材からSUS 308L溶接金属へ入射した横波(T1波=SV波)の屈折

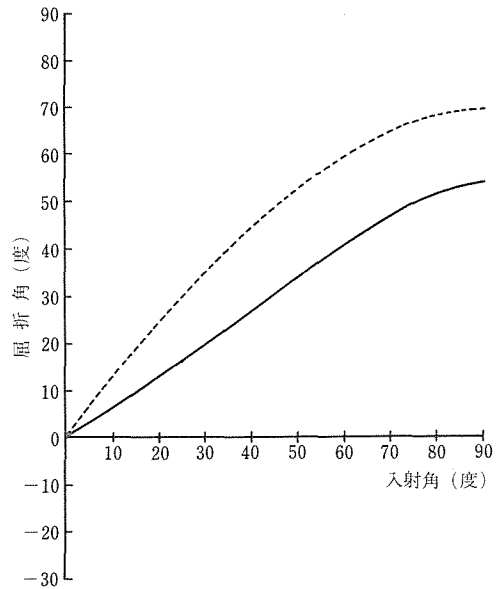


図14 A533B母材からSUS 308L溶接金属へ入射した横波(T2波=SH波)の屈折

見て手前下方に曲がるという現象がおこり、通常の斜角探傷では陰となってしまいき裂背面からのエコーが出現することがある。このようにT1波は複雑な屈折現象を示すので、これを用いての探傷には注意が必要である。

図14は、溶接金属中ではT2波となる横波、SH波の屈折の計算結果を示す。SV波の場合と異なり、SH波は屈折による伝ば方向の変化が比較的小さい。界面が偏波方向に平行であれば、SH波は原理的にはモード変換を生じないので、使いやすい探触子が開発されれば、探傷に有効であろう。ただし3.3に述べたように θ が大きくなると散乱による減衰が大きく、したがって、雑音も増加するのは避けられない。

3.7 オーバレイの探傷における縦波と横波の比較

以上に検討して来た結果を総合して、オーバレイ部の超音波探傷を行う際の縦波と横波（一般的に使用されるSV波）との比較について述べる。

まず減衰については、横波の減衰は縦波に比較して極めて大きい。特に斜角探傷で入射する音波の伝ば方向では、図12及び13と図5からわかるように、横波の減衰は縦波の10倍以上にもなる。この減衰の原因は主として、結晶粒による超音波の散乱によるものであり、この散乱はまた、超音波探傷における雑音である林状

エコーの原因である。したがって探傷信号のS/N比の比較では、この減衰率の差以上に、さらに縦波が有利であるということができる。

次に、屈折角45°の斜角探傷の場合、母材からオーバレイに入射した縦波の伝ば方向はほとんど変化しない。これに対し横波のビームは屈折と偏向の相乗効果により、母材とオーバレイの界面にほとんど垂直に、つまりオーバレイ表面に垂直に進む。したがってオーバレイ表面に垂直に入ったき裂の場合、超音波がき裂面にぶつかって反射する確率は極めて小さい。オーバレイの溶接金属の結晶組織はかなり粗いので、超音波の屈折方向もばらつきが大きくなって、或る程度の反射は期待できるものの、とくにオーバレイ内に留まったき裂を横波斜角探触子により検出することは、理論的に考えて極めて難しいと言わざるを得ない。各種探触子による探傷性能の比較については次章の画像表示の項において述べる。

3.8 小 括

溶接肉盛りされたオーステナイト系ステンレス・オーバレイ付き鋼板の超音波探傷技術の基礎的問題を検討するため、溶接金属の超音波特性を実験的ならびに理論的に調べた。その結果以下の事が明らかとなった。

1) 縦波は横波に較べて減衰が小さい。特に通常、オ

一バレイの斜角探傷に適用される屈折角 45° の近傍では、母材から溶接金属への入射の際の方向変化もほとんど無く、探傷も極めて有利である。

2) 通常の斜角探傷に使用される横波, SV波は母材から溶接金属へ入射の際の屈折挙動が極めて複雑である。特に入射角が 45° の場合, 超音波ビームは入射点から界面に垂直に, 柱状晶の軸に平行な方向に伝播する。これより入射角が小さいと, 屈折角は実質的に負となる。 θ が 15° から 60° の間では減衰も極めて大きく, したがってオーバレイ部の探傷に利用するには, 十分な注意が必要である。

3) SH波は屈折による方向変化が小さく, SV波のような複雑な現象は示さないで, 良い探触子さえ開発されれば探傷に利用できよう。しかし θ が大きくなると散乱減衰が極めて大きくなり, そのため結晶組織からの雑音エコーも増加する。

4) 減衰と屈折特性の点からみて, オーバレイ内に留まったき裂を横波を用いた斜角探傷により検出することは極めて困難であると結論できる。一方縦波は減衰も少く, したがってS/N比に優れ, またオーバレイ入射時の伝ば方向変化も小さく, 探傷に適している。

4 信号処理の応用による探傷性能の向上

4.1 はじめに

最近の情報処理機器の普及及び性能の飛躍的な向上により, 非破壊検査の分野においても各種信号処理法を適用することによって信頼性の向上及び探傷の高精度化が図られている。

本研究の対象であるオーステナイト系ステンレス溶接金属は粗大な結晶組織のために, 超音波探傷において多くの雑音エコーを発生し, そのためにきずの発見, 寸法測定などは多大の困難をともなう。そこで探傷データに対してマイクロコンピュータを使用した画像表示及び信号処理を適用し, 欠陥識別能力の向上と, 欠陥計測の高精度化について検討を行った。

4.2 実験方法

実験装置の概要を図15に示す。また実験に用いた試験片は第2章で述べた三角溝付厚鋼板試験片である。デスクトップコンピュータによって制御されるスキャナーを用いて, 各種探触子により試験片上を直線状に走査し, 一定間隔の地点において超音波信号を, 高速A/D変換器を用いてサンプリングし, コンピュータに読み込んで磁気ディスクに記録した。各種処理はこの記録をもとにオフラインでコンピュータにより行った。なお, 使用した探触子はいずれも第2章で述べたものである。

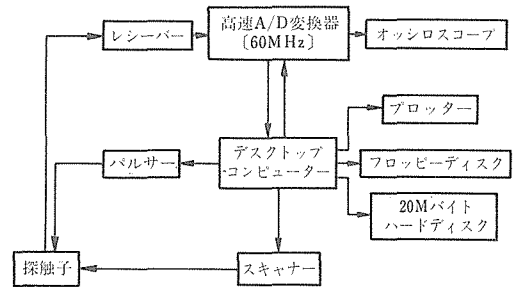


図15 画像・信号処理のための実験装置の構成

4.3 画像表示

図16は試験片の垂直断面を $0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ のマトリクスに分割し, その各要素内に対応する位置から得られた信号の最大値を鳥瞰図的にプロットしたもので, 4種類の探触子によって同一の場所を走査した結果を示したものであり, 各探触子の特徴を明瞭に見てとることができる。

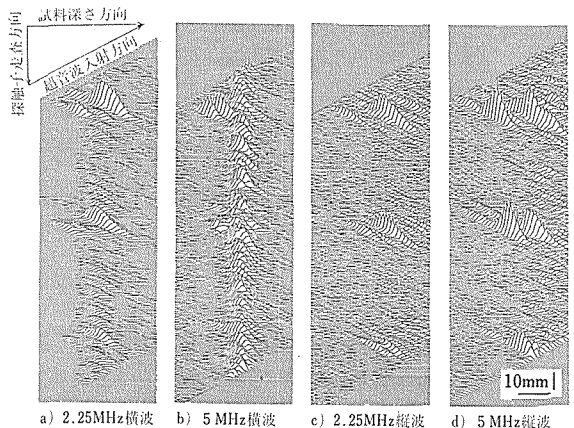


図16 各種探触子による, 三角溝試験(図1)の走査結果の画像表示

図16(a)は2.25MHz, (b)は5MHzの, いずれも屈折角 45° の横波斜角探触子による結果であり, 走査は図の上方から下方に向かって行った。図の左右方向は深き方向であって, 水平方向に較べて2倍に拡大して表示してある。図中の矢印は超音波ビームの入射方向である。横波は溶接金属の粗大結晶粒等に起因する雑音である林状エコーを発生しやすく, 特に5MHzの横波でそれが顕著であることがわかる。しかしながら(b)図の上方の12mmのき裂モデルからのエコーに見られるように, 5MHzの横波は, き裂が母材とオーバレイの界面を貫通する位置を明瞭に検出(左から2番目の山)する鋭

敏さをそなえている。それ故、見出された欠陥の形状・寸法等を精密に検査する際には有効に利用できるであろう。

さらに、通常の探傷におけるブラウン管表示（A スコープ表示）では、オーバーレイ内に留まっているき裂を 5 MHz 横波の探触子を用いて検出することは極めて困難であるが、図(b)のように画像表示を行えば、図の下方に見られるように、図形の様子からき裂の存在を知ることが可能となる。

図の(c)及び(d)はそれぞれ、2.25MHz と 5 MHz の縦波による探傷結果を示す。縦波は横波と比較してオーバーレイからの雑音が極めて少いことが図に表われており、これは前章で述べたように、溶接金属中を縦波が通過する際に、粗大結晶組織による散乱減衰が極めて少ないことに対応している。2.25MHz ではき裂先端からの散乱波は比較的弱い、5 MHz ではき裂先端と、底面に開口したき裂のコーナーからの反射とを双方とも明瞭にとらえている。

以上に示した図16の表示は探傷結果を直観的に把握するのに非常に優れたものであるが、欠陥の位置及び寸法を定量的に知るには不便である。すなわち図16では一つの反射源からの反射が、入射した超音波ビームに直角な方向に大きな拡がりを持っている。これは、集束形探触子を使用しても、300mm もの距離を隔てると超音波ビームの集束に限界があることによる。

そこで反射源の位置を特定するために、図16に利用したデータのうち、周囲と比較して信号の大きさが極大値をとる点のみを拾ってプロットしたのが図17である。図中で円の直径は信号の強度に対応しており、円内の十字線の交点が信号源の位置を示している。図中の数字は図から測定された信号源間の距離を、またかっこ内の数字は試験片における実際の寸法を表わして

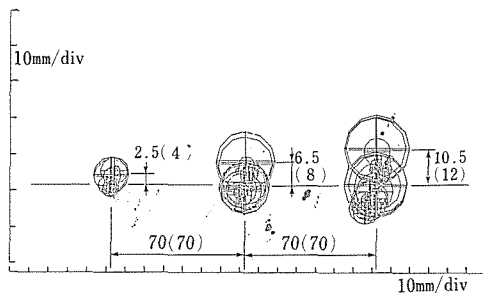


図17 図16に示した 5 MHz 縦波による走査結果の、信号極大位置のプロット図の横軸は試験片の水平方向、縦軸は深さ方向に対応している

いる。一つの反射源と思われるものが複数個の円で構成されているのはノイズによる信号強度の変動などの影響であり、厳密な位置評定のためにはさらに高度の画像処理が必要であるが、この程度の処理でも欠陥位置の判定及び寸法の測定は極めて容易となることがわかった。なお、以上の表示では音速及び超音波ビームの伝播方向は常に一定と仮定しているが、前章で解析したように、オーバーレイ内での超音波は結晶異方性の影響を受けて、音速及び伝ば方向共に複雑な変化をする。しかし、いくつかの探触子による走査結果を組合せて解析することにより、母材中の反射源とオーバーレイ中の反射源とを区別することができる。それ故、以下の信号処理及び前章の解析結果を組合せることにより、厳密な寸法測定を行うことは可能である。

4. 4 超音波探傷波形の高分解能化

ステンレス・オーバーレイ部の超音波探傷において大きな問題となるのは、繰返し述べているように粗大結晶組織による散乱超音波が、探傷目的であるき裂からの反射波の強度と比較して決して小さくないことである。したがって何らかの方法で、き裂からの反射波のみを取出すことが必要である。これを目的として、ステンレス・オーバーレイの探傷により得られた超音波信号波形に対して、デコンボリューションとスペクトル外挿法¹⁰⁾との2つの信号処理手法を適用した。

一般に超音波探傷によって得られる信号は送信された超音波パルスが様々な反射体に当たって返ってきた波の重ね合わせであり、反射体の位置と反射率及び送信波の波形がわかっているならば、コンボリューション（たたみ込み）の計算により、受信波形を理論的に求めることができる。また逆に、送信波形と受信波形がわかれば、反射体の位置と反射率をデコンボリューションの計算によって、原理的には得ることができる。

オーバーレイの探傷によって得られる信号波形は、き裂などの大きな反射率を持つ少数の反射体と、結晶粒のような、位置的に広がって存在する多数の、反射率の小さい物との、二種類の反射体からの信号の重ね合わせと考えられ、デコンボリューション法により、これらを判別できる可能性がある。そこで 5 MHz 縦波斜角探触子を使用して、オーバーレイ中に埋もれた 4 mm のき裂モデルから得られた探傷波形に対して信号処理をほどこした。その結果を図18に示す。図の(a)は受信波形であって最大振幅の位置 A がき裂先端からの反射波であり、その直後にある、約半分の振幅の波 B がき裂の底面開口部のコーナーからの反射波である。さらに図に見られるとうりオーバーレイで散乱された超音波

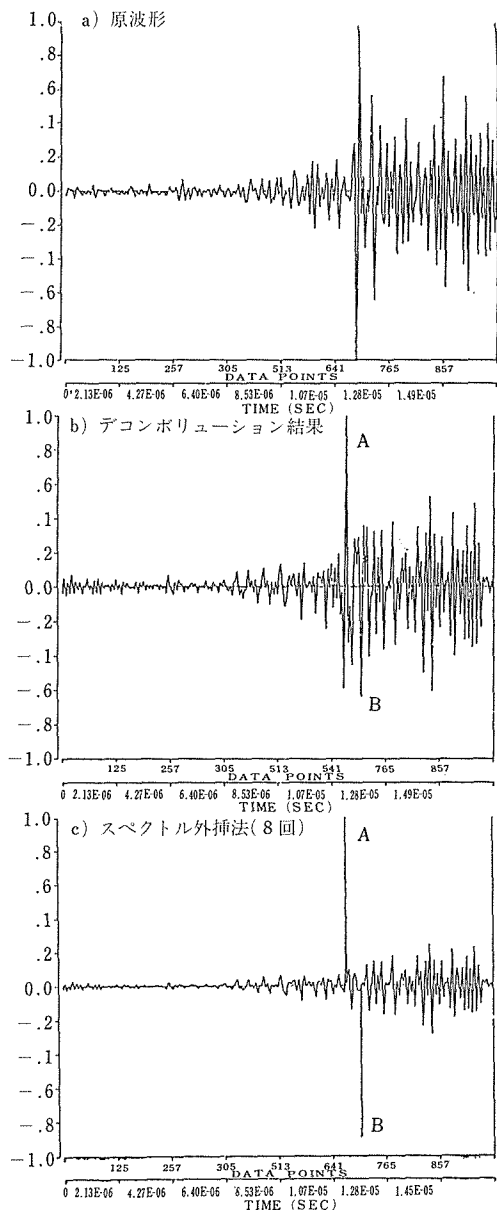


図18 デコンボリューション及びスペクトル外挿法による受信波形の高分解能化

が雑音として大きくまた多量に存在する。

図の(b)は(a)の信号に対してデコンボリューションの演算をほどこした結果を示す。デコンボリューションには送信波形が必要であるが、実際には送信波形は距離によって変化してしまうため、ここに示した処理では、試験片の母材のみの厚鋼板にノッチを加工し、その先端からの反射波を受信したものを基準波形として採用した。得られた結果を見ると、き裂先端からの反

射の大きさと位置を示すインパルスAがやや強調されたことと、き裂開口部コーナーからの反射BがAとは位相が反転しているため、インパルスが負の側に表われていることが特徴的であるが、雑音の除去という点ではほとんど効果は見られていない。この原因としては次の点が考えられる。

- 1) 使用したA/D変換器(10ビット)の分解能が不十分なため量子化誤差が大きく、波形が忠実に再現されていない。
- 2) 溶接金属中での散乱減衰及び電氣的雑音等により波形が変化し、基準波形との相似性が失われた。
- 3) 使用している超音波の周波数帯域が、デコンボリューションに必要な周波数範囲に比して狭いため、デコンボリューションの際に、特に高い周波数域において誤差が極めて大きくなる。

以上の問題点を解決し、雑音を除去する処理として図19に示すスペクトル外挿法の適用を検討した。この

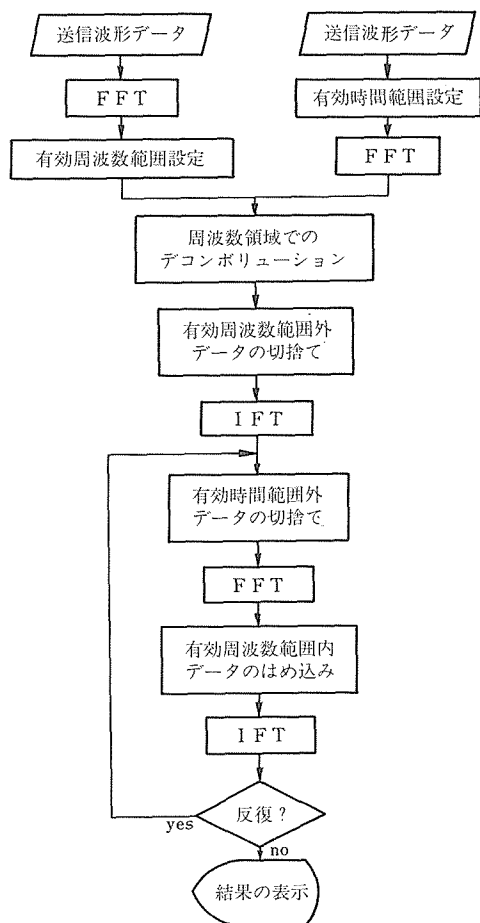


図19 スペクトル外挿法

方法の基本的考え方は、

1) フーリエ変換により得られた周波数領域のデータにおいて誤差の大きいと考えられる周波数域のデータ(特に上記の高い周波数領域のデータ)を、デコンボリューション波形の変化と対比させながら補正する、
2) このデータを逆フーリエ変換して得た時間領域のデータにおいて、明らかに雑音とわかるデータを切捨てる、
の2点から成り、この操作を繰返して波形の改善を図ろうとするものである。

図18(c)は(b)のデコンボリューション波形に、スペクトル外挿法による反復補正をほどこした結果である。き裂先端からの正のインパルスAとき裂開口部コーナーからの負のインパルスBとが明瞭に表われ、一方溶接金属による散乱波の信号レベルが明らかに低下している。このようにスペクトル外挿法により、き裂からの反射波を、散乱波に妨害されることなく明瞭に捕らえ、また送信波の時間的広がりに影響されることなく、反射源位置に対応する細いインパルスが得られ、高分解能のき裂位置測定を行える可能性が見出された。

しかし、この方法の適用にあたっては基準送信波形のとり方、有効周波数範囲の設定などにおいて不確定部分が多く、今後、波形のサンプリング条件、超音波の周波数などの検討が必要である。

4. 5 超音波探傷データの二次元信号処理

前2節において探傷信号の二次元画像表示及び受信波形のデコンボリューションを基本とした信号処理について検討した。そこで当然、これらを組合わせた二次元信号処理法の適用による高精度化が考えられる。その結果を以下に述べる。

図20(a)は先端が母材とオーバレイの境界面に達している三角溝き裂モデルを前節と同じ5MHz縦波斜角探触子を用い、スキャナーによって走査したデータの二次元表示である。左の山はき裂先端からの反射波、右はき裂開口部コーナーからの反射を示している。また図の(b)は基準波形として用いたパターンであって、母材中まで貫通したき裂モデルの先端から得られた信号にハニング形のウィンドウをかけ、不要部分をカットしたものである。いずれの信号も検波処理によって、負側の信号は正側に折返してある。

以上をもとに、(a)、(b)の波形を2次元フーリエ変換し、デコンボリューションを行った結果が図(c)、またこの信号レベル30%の点にしきい値を設け、それ以下を切捨てたものが図の(d)である。特に後者の図からわかるように、欠陥位置に対応したインパルスが明瞭に

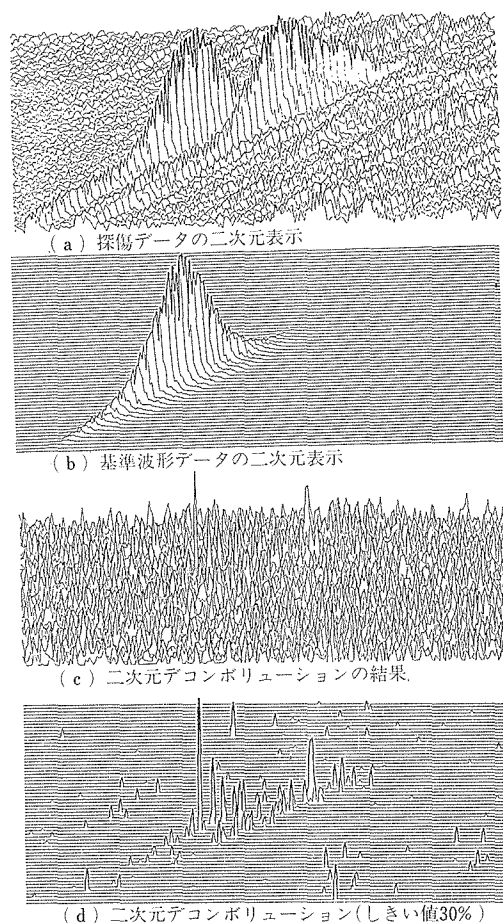


図20 2次元デコンボリューションによる探傷波形の高分解能化

表われている。特に、(a)においてき裂先端とコーナーとの信号レベルがほとんど同じであったのに較べて、(d)では先端に対応するインパルスが、コーナーのインパルスより明らかに大きい。これは基準波形として用いた信号が母材中のき裂先端からのものであったために、処理波形においてもき裂先端からの信号がコーナーからの信号に較べて、基準波形との相似性が高かったためと考えられる。

このように2次元信号処理は前節の1次元の場合に較べて情報量が格段に多いため、波形のわずかな変化にも敏感に反応する。したがってスペクトル外挿法などの特殊処理を行わずとも、デコンボリューション処理のみによりS/N比の向上をはかることができ、また各種基準波形と比較することにより、信号源の種類ま

でも判別できる可能性があることがわかった。

4. 6 小 括

マイクロコンピュータを用いた画像・信号処理により、オーバーレイ部の超音波探傷結果の信頼性並びに測定精度の向上を図った。結果は以下の通りである。

1) 探傷結果を2次元画像表示することにより、横波によるオーバーレイ部の探傷でも、欠陥検出能力が向上することがわかった。

2) 通常のAスコープ(時間-振幅)データにデコンボリューション及び、時間領域並びに周波数領域における適当なフィルター処理をほどこすことにより、S/N比を上げ、欠陥識別能力を向上させ得るとの見通しが得られた。

3) Bスコープ(2次元画像)に対しデコンボリューションの処理をほどこすことにより、フィルターを用いた処理等を行わなくても、欠陥識別能力が向上することが認められた。

5 疲労き裂の検出

5. 1 はじめに

実際のき裂では、き裂先端は極めて小さく、また検査時にはき裂は閉じている場合もあろう。その際、十分な検出が可能かどうか。き裂面が酸化膜で覆われていれば反射が起こりエコーが得られる可能性がある¹¹⁾。

そこで、実際の疲労き裂をオーバーレイ中に導入し、さらに原子炉稼働中のき裂進展を模擬するために高温高圧中で疲労き裂を酸化させ、本研究で得られた探傷法の有効性についてさらに検討を加えた。

5. 2 疲労き裂の導入

疲労き裂の導入には、まずオーバーレイ付厚鋼板(板厚220mm)からオーバーレイを含む $60 \times 40 \times 700$ (mm)の切片を切出し、オーバーレイ面上に幅0.2mm、深さ1mm(応力集中係数 $K_t=7.3$)のスリットを機械加工で入れ、疲労試験片を作製した。これを疲労試験機(EHF-50, 島津製作所製)で $0-94$ MPaの繰返し応力負荷により疲労き裂をスリット底部に発生させ、試験片側面でき裂進展を監視し、オーバーレイを貫通し、母材に6mm程度進展した大きき裂、境界面の手前2mm程度で留まっている小き裂を目標にき裂導入を行った。

5. 3 疲労き裂の酸化処理

疲労き裂試験片はボルト締付けによる三点曲げによって疲労き裂を開口させ(光学顕微鏡によって確認)、オートクレーブで100気圧、 300°C 、流速551/hの酸素飽和させた純水中で172時間の酸化処理を行った。

5. 4 超音波探傷結果

超音波探傷は酸化処理を施したオーバーレイ側の疲労き裂を反対側の面から縦波斜角探触子(周波数5MHz、屈折角 45° 、振動子直径12.5mm)で前後走査し、最大エコーを求めた。

写真3は大きき裂と小き裂についての探傷結果である。写真中、記号Aはき裂の端部エコー、記号Cはき裂と底面とでつくるコーナーからのコーナーエコーを表わす。写真(a)は大きき裂のコーナーエコー最大の場合で、(b)は大きき裂の端部エコーが最大を示す前後走査位置のエコー出現状況である。(a)のコーナーエコーに比べると(b)の端部エコーは小さいが、それでも明瞭に現れており、端部エコー法によって疲労き裂寸法の測定が可能であることが実証された。(c)は小き裂の場合である。コーナーエコーは明瞭に現れているが、端部エコーは明瞭に認めることはできなかった。

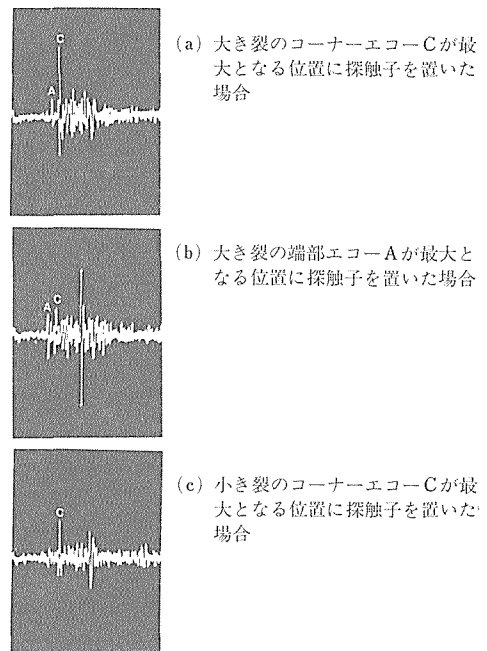


写真3 酸化処理した疲労き裂の高分解能縦波斜角探傷波形

前述のように、横波ではコーナーエコーは明瞭に現れなかったことを考えると、オーバーレイ中の小き裂も縦波斜角探傷によってコーナーエコーとして検出できることの意義は大きい。さらに、大きき裂では端部エコーは明瞭に現れていること、及び、オーバーレイ内に先端が留まっているき裂モデル小欠陥でも端部エコーは明瞭に現れていたことを合せ考えると、長時間、高

温水中の腐食疲労で発生、進展している疲労き裂は先端の鈍化、酸化の進行でオーバーレイ内に留まっているき裂でも端部エコーを検出できる可能性が増していると考えられる。よって、コーナーエコーを検出し、き裂を確認し、監視を続けながら端部エコーが現れた時点でき裂の寸法測定に入る探傷手法が最も適切な手法と考えられる。

5. 5 小 括

オーバーレイ中及び貫通した疲労き裂を原子炉の稼働中環境で酸化処理し、母材側から超音波探傷を行った。その結果、縦波斜角法を使用すればオーバーレイ中の小き裂もコーナーエコーとして十分検出でき、近接して現れる端部エコーの出現を待ってき裂寸法の測定に入る手法が最良であることを明らかにした。

終りに、疲労き裂の導入には材料強さ研究部中野恵司主任研究官、き裂の酸化処理には腐食防食研究部清水義彦室長、大橋重雄研究員に御助力戴いた。記して感謝の意を表したい。

6 結 言

現在の発電用原子炉の大半を占める軽水炉の圧力容器の内面を、容器の外から超音波によって探傷する技術の確立を目指して、

イ) ステンレス・オーバーレイ付き厚鋼板の探傷に適した探触子及びその駆動方法の開発

ロ) オーバーレイに使用されているオーステナイト系ステンレス溶接金属の超音波特性の検討

ハ) 超音波探傷への信号処理技術の応用による欠陥の検出性及び寸法測定精度の向上

の三点を柱として検討を行った。その結果を総括すると以下の通りである。

1) 厚さ220mm程度の鋼板裏面のき裂を探傷するため、振動子径80mm、周波数2.25MHz及び同40mm、5 MHzの、屈折角45°の横波点集束斜角探触子を設計・試作した。振動子の大型化にともなうインピーダンスの低下に対応するため、振動子を等面積のリング状に4分割し、4台のバルサー・レシーバを用いて別個に駆動し、4つの受信信号を加算することにより良好な性能が得られた。

2) オーステナイト系ステンレス溶接金属の超音波特性を検討した結果、(イ)音速及び減衰が顕著な異方性を示すこと、(ロ)縦波と比較して横波の減衰は極めて大きいこと、(ハ)縦波は柱状晶の軸に対して45°の方向に伝ばしやすいく、及び(ニ)母材からオーバーレイに入射した横波(SV波)は屈折と偏向の効果が重なって、伝

ば方向が大きく変化することが明らかとなった。

3) 上記の検討の結果、オーバーレイ部の探傷には、通常用いられる横波よりも、縦波による探傷が優れていることが理論的にも明らかとなった。屈折角45°の横波による斜角探傷では、オーバーレイ内に留まっているき裂の検出は困難であることがわかった。また5 MHzの縦波によれば、オーバーレイ内の小き裂モデルでも、先端、コーナー共に十分な感度で検出することができた。

4) マイクロコンピュータを用いて探傷結果を2次元画像表示することにより、欠陥検出能力が向上することがわかった。またフーリエ変換とフィルタリングを組合わせた信号処理により、雑音の除去と寸法測定の高精度化とをはかることができた。

5) 以上の成果を実地に応用する可能性を検討するため、オーバーレイ付き試験片に疲労き裂を導入し、これにオートクレーブ中で酸化処理をほどこして実材に近い条件のき裂を作った。屈折角45°の縦波斜角探触子を用いた探傷では、オーバーレイ部を貫通したき裂については先端及びコーナーを明瞭に検出できた。き裂先端がオーバーレイ中に留まっている小欠陥ではコーナーのみしか検出できなかった。したがってオーバーレイ中の微小き裂を確実に探傷するためにはさらに問題点を煮詰め、解決してゆく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 稲垣道夫他：金属材料技術研究所研究報告集，3 (1982), 1.
- 2) 木村勝美，福原照明，松本庄次郎：非破壊検査，31 (1982)，2.
- 3) 松本庄次郎，木村勝美，福原照明：非破壊検査，31 (1982)，836.
- 4) Fortunko C. M. and Moulder J. C. : Ultrasonics, 20 (1982), 113.
- 5) Tomlinson J. R. et al. : Nondestructive Evaluation in the Nuclear Industry. ASM. (1978), p. 64.
- 6) Silk M. G. : Materials Evaluation. 39 (1981), 462.
- 7) Musgrave M. J. P. : Rep. Progr. Phys., 22 (1959), 74.
- 8) Yoneyama H. et al. : Rep. of the 9th World Conf. on NDT, Melbourne, (1979), p. 38.
- 9) Yoneyama H. et al. : NDT International, (1978), 3.
- 10) Papoulis A. and Chamzas C. : Ultrasonic Imaging. 1 (1979), 121.
- 11) 溶接熱影響部信頼性実証試験に関する調査報告書，原子力工学試験センター，(昭和58年3月)，p. 129.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) ステンレス付オーバーレイ厚板のき裂モデル欠陥の超音波探傷，木村勝美，福原照明，松本庄次郎，星本健一，山脇 寿，

- 日本非破壊検査協会, 57. 10.
- 2) ステンレスオーバーレイ付厚鋼板のき裂モデルの超音波探傷への信号処理手法の適用, 星本健一, 山脇 寿, 木村勝美, 福原照明, 松本庄次郎, 日本非破壊検査協会, 58. 3.
- 3) ステンレス鋼オーバーレイの減衰, 音速の方位依存性, 松本庄次郎, 木村勝美, 山脇 寿, 日本非破壊検査協会, 58. 3.
- 4) ステンレスオーバーレイの弾性異方性と超音波の伝播, 星本健一, 松本庄次郎, 木村勝美, 日本非破壊検査協会, 58. 10. (誌上)
- 1) 点集束斜角探触子の音場特性と性能の測定, 松本庄次郎, 木村勝美, 福原照明, 非破壊検査, 31 (1982), 836.
- 2) Elastic Properties and Ultrasonic Inspection of Austenitic Stainless Steel Cladding, Hoshimoto K., Matsumoto S. and Kimura K., NDT International, 投稿中.

新材料創製のための素材のハイブリッド化に関する調査

科学技術振興調整費調査

強力材料研究部

古林英一*, 中村森彦

金属物理研究部

辻本得蔵,*² 吉川明静,*² 斉藤一男,*³ 小口信行,*³

青木晴善*⁴

機能材料研究部

宇田雅広,*⁵ 笹野久興, 天野宗幸, 中谷 功*³

極低温機器材料研究グループ

田中吉秋, 川村春樹

金属加工研究部

海江田義也*⁵

腐食防食研究部

吉原一紘*³

原子炉材料研究部

四竈樹男

昭和58年度

要 約

科学技術庁における昭和58年度科学技術振興調整費による「新材料創製のための素材のハイブリッド化に関する調査」の一部として、当研究所が委託を受け、金属性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査を行った。この調査に当り、当研究所に産学官各界の専門家を含む調査ワーキンググループを設置し、3次元的大きさをもつバルク物質に比べて極端に薄い膜や細い線のような低次元の外形を有するため、量子効果による特異な物性を示す次元制御ハイブリッド化素材、金属間化合物のような構成元素の性質とは異なる機能を有する高次構造制御ハイブリッド化素材、水素吸蔵合金やガスセンサーのような金属-気体ハイブリッド化素材、および金属-金属や金属-セラミックス間の接合または混合によるヘテロ結合に由来する新機能を具えた組織制御ハイブリッド化素材のそれぞれについて、その技術の現状と新素材の創製の可能性を調査した。その結果、今後とくに研究が必要とされる分野として、次元制御素材、とくに磁性流体と人工多層膜に関する研究、またそれ以外では金属間化合物や金属-水素系素材などを提案した。

1 緒 言

理化学研究所の山田暎氏を中心に、当研究所の職員も含めて組織された「ハイブリッド材料委員会」は、昭和58年2月にハイブリッド材料に関する研究計画化

調査報告書を作製した。この中に素材のハイブリッド化という新しい概念と、それを適用した新材料の例が示されている。しかしここで述べられているハイブリッドの定義は多分に哲学的であり、実状に合わない点や矛盾を指摘する声も多かった。また内容も多少高分子に中心が偏っていたが、ハイブリッドという物の見方を普及するのに大いに貢献した。

この理研を中心にした調査を受けて、もっと広い範

現在の所属：*金属加工研究部、*²材料物性研究部、*³構造制御研究部、*⁴機能材料研究部、*⁵粉体技術研究部

圃の研究者と分野を網らした調査活動が科学技術庁の手によって行われたが、それが本報告の以下に述べる内容である。

2 調査の目的および方法

最近、先端科学技術を支える材料の高度化が注目されるようになり、高性能化、多機能化など、材料機能に対する要求が高まっている。しかし一方では金属を始め、プラスチックやセラミックスなど、各種の材料の性能向上は限界にきているという見方が強い。ハイブリッド化素材とは、有機物や無機物、あるいは金属とセラミックスといった従来の物質や材料の概念のわくを取払い、それらの合いの子の新素材をさす言葉である。この素材はその要素となる物質の特性をかね具えるだけでなく、それらにない新しい機能を有するものである。このためには原子・分子のレベルで材料の構造を制御することにより、金属結合、共有結合、イオン結合などの異なる結合様式を含んだミクロな複合材料を作る必要がある。

このような分野の研究は現在、各研究機関で個別に始まってはいるが、極めて基礎的な研究に偏している。また既存の材料研究の分野の境界領域の研究であるため、その進展が十分でないといった問題がある。産学官の各々が得意とする分野で協力することにより、新しい機能性を有するハイブリッド化素材を創製することができないか、またその用途は何かを検討し、将来の研究開発の方向を明らかにすることを目的として、本調査を行った。

本調査は科学技術庁が主催し、各分野における専門家より構成されたハイブリッド化素材に関する調査推進委員会を設置し、さらに本委員会の下に次の4つのワーキンググループ(WG)を置いて行った。

- (1) 分子性ハイブリッド化素材WG
- (2) イオン性 "
- (3) 金属性 "
- (4) 共有性 "

これらの各WGはそれぞれ、(1)理化学研究所、(2)無機材質研究所、(3)金属材料技術研究所、(4)電々公社茨城電気通信研究所、が科学技術庁より委託を受けて組織した。

各WGの調査活動の相互連絡や調整は、各WGの主査及び推進委員会の委員長(当時電々公社茨城通研所長の新関暢一氏)より成る主査会議において行い、調査対象であるハイブリッド化素材の定義や範囲及び調査項目などを決定した。

3 金属性ハイブリッド化素材の調査結果

3.1 調査検討項目

主査会議で決定した共通項目は、次元制御素材、高次構造制御素材、(高次)組織制御素材の3つである。このうち、高次構造と高次組織の二語はファインセラミックスの分野で用いられている用語で、金属学ではいずれもミクロ組織に相当する語であるが、前者はよりミクロな原子のレベルの構造を、また後者は結晶粒などよりマクロな構造をさしている。以下、金属性ハイブリッド化素材の分類項目別に調査結果の概要を述べる。

3.2 調査結果の概要

3.2.1 次元制御素材

超微粒子のように極めて小さい系(0次元)、及びその集合体、直径が極端に細い繊維(1次元)、または厚さ方向が極めて薄い膜(2次元)など、極端な外形を持つ物質は、3次元的な大きさをもつバルク物質と異なり、その極端に小さい方向に沿った原子の個数が少ないことが原因となって、理論的に特異な物性が期待される。このようなものを低次元物質と呼ぶが、この種の物質特有の構造にもとづく物性を利用するため、人為的に構造を後述の方法で制御し、またそれを3次元的に構成した人工多層膜などの素材をここでは対象とした。

現実の低次元物質は、理論が予測する量子効果を示しているとは限らず、むしろ表面吸着原子など、予想外の効果に支配されやすく、原子レベルでの構造制御技術が最も必要とされる分野である。

(a) 0次元制御素材

金属超微粒子の高温プラズマによる作製法及び、金属とセラミックスの超微粒子の混合物を製造する方法などの検討を行った。また、金属超微粒子をベースにした磁性流体の可能性を調査した。

磁性流体とは、金属酸化物微粒子を鎖状有機物分子でつつみ、水やケロシンなどに懸濁させたもので、有機物と無機物のハイブリッド化素材の典型例である。実際、磁界のない状態での磁性流体はさらさらした水のような物質であるが、磁界をかけるとねばねばしたゴムのような物質に急変する。このような特性を応用し、磁気シールなどの用途に現在用いられている。従来の磁性流体は磁性体として金属酸化物が用いられているが、もしこの代りに金属を用いると、磁性流体の物性はさらに多様化、高度化し、種々な応用が新たに考えられる。その例としては、磁性流体を作業物質と

した高効率エンジン、冷凍機などのヒートポンプやヒートパイプなどがある。研究開発が必要な点は金属微粒子を酸化させることなく、有機分子でつむむ技術などである。

(b) 1次元制御素材

外形が1次元的な細い線(1次元量子化繊維), または外形は必ずしも細くないが, 結晶構造からみて1次元, または2次元の構造を持ち, さらに物性の異方性を有する物質(1次元電気伝導体など), または塑性加工の組合せによる一軸対象異方性を与えた物質(ヴィーガンドワイヤ)について調査を行った。このような物質は, 低次元化による量子効果として, 電価密度波の発生や久保効果など, 電子の状態密度の異状が現れるため, 電子及びパイオンによる伝導の特異性など, 注目すべき性質を発現する。

応用として、銅よりはるかに電気伝導度の高い常伝導繊維、同体分離用材料や燃料電池用固体電解質としてのバナジウムブロンズ系遷移金属酸化物など(図1参照)がある。

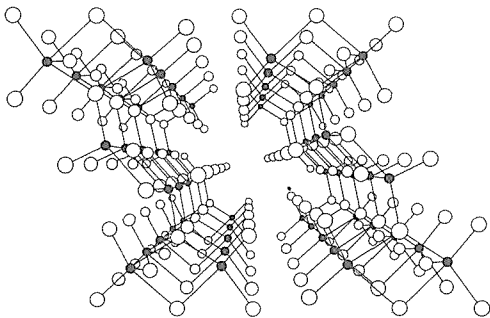


図1 バナジウム酸化物 V_2O_5 のもつ一次元的トンネル状の孔列構造 (白丸: O, 黒丸: V)

外形が1次元的な細線を得ることは技術的に難かしいが、2次元(薄膜)材の一部を用いて1次元量子化繊維を得る試みが行われている。

(c) 2次元制御素材

PVD(物理蒸着)やCVD(化学蒸着)による薄膜や、人工格子(人工多層膜)について調査した。周辺技術を含めた真空蒸着技術の進歩によって、一原子層の薄膜を積み重ねて人工的に格子を作り上げるといふ試みを可能にするまでになっている。これを人工多層膜、または人工格子と呼ぶが、半導体の分野で実用化されている計算機制御の超高真空蒸着装置すなわち分子線エピタキシー(MBE)装置に改良を加えて、図2に

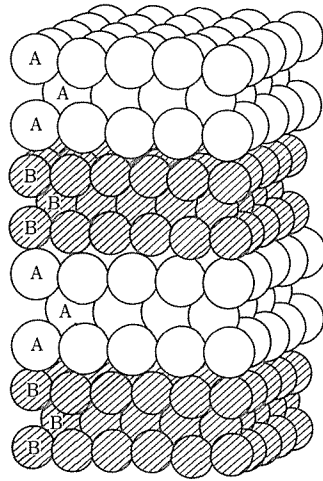


図 2 人工格子の概念図¹⁾

示すような金属の人工格子を作る研究が始まっている。

こうした人工多層膜は、低速で蒸着させることにより、物質Aと物質Bの原子を一層ずつ重ね、天然には全く存在しないハイブリット化素材としての新物質を作ることに対応し、しかもでき上がった新物質は、成分物質A、Bいずれにもない物性を示すものがある。例えば、AuやCrは超電導体ではないが、厚さ1.9nmのCr膜をAu膜にサンドイッチした人工3層膜は2.4K以下で超電導を示す。このような例は他にも報告されており、理論的にも構造と物性の関係を予測しやすいことなど、材料科学技術の究極の研究目標とも言える重要な分野である。しかしAu/Cr/Auの3層膜の結果を発展させ、AuとCrの原子層を交互に並べた人工格子を作ることは、一般にそれほど簡単ではない。こうした薄膜作製技術の高度化に必要なことは、不純物に汚染されないための 10^{-12} torr 台の極高真空の実現や、蒸発源と基板の温度の再検討と高精度制御などである。

基板温度については、半導体分野で用いられているように、高温にして原子の移動を促進させるよりも、室温以下の低温にして移動を抑制する方が金属では好ましいとも言われている。しかし、A原子の層の上にB原子の膜はできるが、その上にA原子の膜はできないといった問題があり、技術上のネックとなっている。また、膜面に垂直方向の制御は可能になっても、1 nm程度の膜面内の均一性を確保することや、膜の構造や欠陥、膜間の相互作用や界面反応、熱的安定性など取り組むべき問題は多い。

3. 2. 2 高次構造制御金属間化合物及び合金

次元制御素材のような特殊な形状のものではなく、従来から広く用いられている金属・合金においても、異なる元素を原子レベルで混合するというハイブリッド化の考え方の好例をみることができる。とくに極微量の元素を添加しただけで、性質が著しく向上するマイクロアロイングなどの技術は、その一例である。また金属間化合物も二種以上の金属原子から成るが、その構成原子にない新しい性質を示すハイブリッド化素材とみなし得る。とくに元素の組合せによって、金属とセラミックスの中間の特性を有する素材ができる。このようなバルク材のハイブリッドとしての特性と構造に着目し、その可能性を検討するとともに、構造解析法や構造制御法についても研究開発すべき方向を調査した。

(a) 構造解析法

構造解析の方法として、(1)X線や中性子線の回折により逆格子を決定する方法と、(2)高分解能透過電子顕微鏡により、直接実空間の原子像を見る方法がある。(1)の方法も使い方によっては異種原子のクラスタリングのような地理的情報も得られ、最近ではシンクロトロン放射光のような新しい手段による進展があるが、格子欠陥の構造のような情報は(2)にたよらざるを得ない。(2)についても、得られる知見は2次元的なものであるなどの問題も多く、(1)と(2)の両手段の間をうめる研究手段の開発が必要である。

(b) 構造制御法

とくに溶湯急冷法及びスパッタリング法による合金及び化合物の特殊構造の作製の現状と工業的応用について調査した。溶湯急冷法はアモルファス化、非平衡相生成などのほか、偏析抑制効果も重要である。このような効果の現状を調査するとともに、企業化が進められている軟磁性スパッタ膜で、図3に示すように他種の磁性層を中間層として多層化したハイブリッド薄膜の例などを調査した。

金属間化合物の加工性を改善するために、材質及び塑性加工技術の両面からのアプローチの方法を検討し提案した。

(c) 構造と物性の関係

臨界温度の高い超電導体は、A15型の金属間化合物が多い。しかしこれは加工性が悪いこと、平衡状態では化学量論組成のものを合成するのが難しいなどの問題がある。そこでPVDやCVD、あるいは高圧下の合成が必要であるが、現状ではこれらの技術は十分ではない。将来の超電導材料といわれる非フォノン型

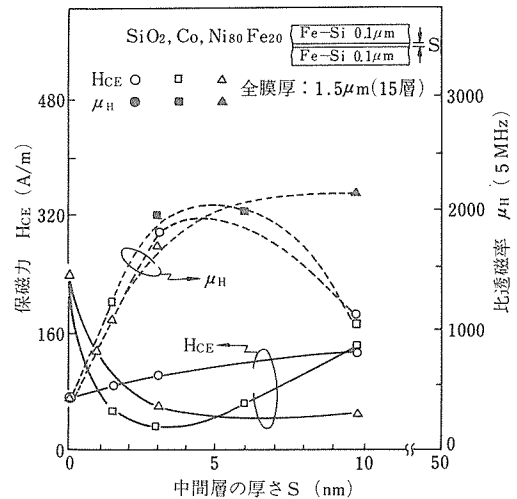


図3 Fe-6.5%Si スパッタ多層膜の磁性に及ぼす中間層としてのSiO₂, Co, Ni₈₀Fe₂₀の各膜の厚さの効果²⁾

(励起子型)の超電導については、いくつかの考え方が提案されているが、金属と半導体の混合構造を非平衡加圧法で得る方法などの提案を行った。

永久磁石合金であるSm-Co系で、その特性を左右する因子として、合金中に二種以上の化合物がミクロに混合したハイブリッド構造が存在することが明らかにされた。Fe-Pt系でも従来の特性を大幅に上まわる結果が化学量論組成から大きくずれた組成で得られ、ハイブリッド構造との関連が調べられている。このように従来の経験にたよった合金開発も、ハイブリッド構造のような新しい見方から理論的に進めることが可能となるであろう。

2相ステンレス鋼の構成2相の組成や形状を適当に選ぶと、耐SCC(応力腐食割れ)性が単一相の場合より向上することが見出されている。(図4参照)このように既存の合金についても、そのミクロ構造をハイブリッド的混合状態という視点で見直しを行うことにより、新しい材料開発の道が開けることを例示した。

金属間化合物の機械的性質については、ハイブリッドによる効果の例として、強度の逆温度依存性があるが、その結果として金属とは異なり、800℃ほどの高温で強さが最大となるという耐熱材料に適した特性を有する。この強さ最大となる温度を現在より高めることは、従来データで見限りあまり期待できない。現在逆温度依存性の原因は理論的にわかりかけてきているが、より高温まで耐える化合物の可能性は、それらの高温での成型加工技術とともに未だ残されていると

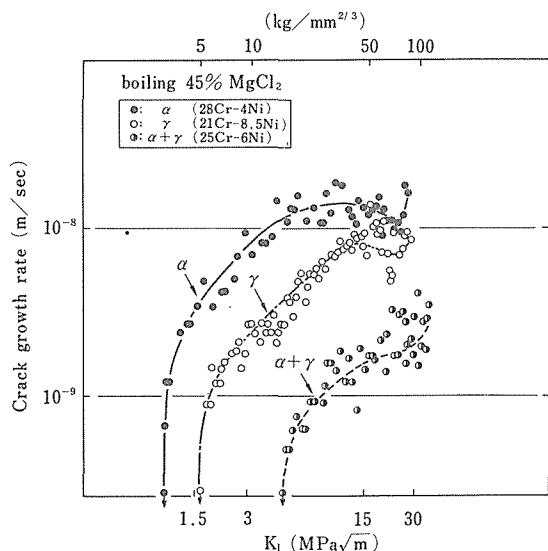


図4 45% MgCl_2 溶液中のき裂伝播速度と応力拡大係数の関係³⁾

思われる。

3. 2. 3 金属-気体ハイブリッド化素材

水素吸蔵合金やガスセンサーは、金属などの固体にガス分子を吸着した一種のハイブリッド化素材と考えられる。LaNi₅などの水素吸蔵合金を用いてC₂H₄をC₂H₆に変換するような触媒作用の研究を提案した。最近の研究により、従来の酸化物担持金属触媒より優れた特性を持つ水素吸蔵材料も見出されている。

3. 2. 4 組織制御ハイブリッド化素材

これは異種の金属間、または金属とセラミックス間の接合または混合によって、その界面または混合領域に新しい特異な物性を発現させるような素材、すなわちヘテロ結合素材を対称とした。

(a) ヘテロ結合技術

溶解や熱処理などのように、熱平衡状態を利用する通常の方法では作り難い素材を、蒸着、イオン注入、プラズマ溶射、レーザー照射、CVD、スパッタリングなどの方法を用いて作製するというテーマについて調査を行った。これについては他のWGとの共催により斯界の第一人者を講師として、「高真空における材料化技術」、「MBE技術」、「酸化物・窒化物薄膜の作成技術」、「PVD法及びCVD法」などについて講演会を行い、新しい技術開発の方向を討議した。

イオン注入法については、従来半導体へのドーピング技術として知られているが、新しく金属の表面改質技術としても有望であり、表面へのアモルファス層の導入など注目される結果が得られている。大出力レー

ザを熱源とした表面改質も、非平衡相や極微細共晶組織の形成や表面合金化など、広い応用が考えられる。光CVDの金属薄膜への応用なども興味を持たれる。

(b) ヘテロ結合素材

A15型金属間化合物の化学量論組成を、PVDやCVD法により得るという考え方は前述した。Nbのように低温脆性を有する材料に、電解法によって表面に酸化膜を作ると、この膜とNbの界面から刃状転位が発生し、低温脆性が消失することがわかっている。このような考え方をを用いるとFeなど他の体心立方金属についても、表面をハイブリッド化することによって、低温脆性がない理想の構造材料が生れるかも知れない。そのためには、こうした物の見方を整理し、新しい材料開発への取り組み方を整備することが必要である。

3. 3 ハイブリッド化素材研究の課題

個々については前述したが、全般的な問題としては、ハイブリッド化素材の特殊性のゆえに、イオン性、共有性、分子性など、他の分野との境界に位置する素材の研究、および他分野にも共通する素材の合成技術、分析、解析技術の高度化の研究がとくに重要である。また従来の研究のネックを突破するには、素材の物性を理論的に予測したり、それを実現するための構造を設計し、その構造を得るための工学的方法を見出し、さらにでき上った構造や物性が予想通りであるかを解析するといった、それぞれの要素技術を、現状より大幅に前進させることが何よりも必要である。このところをなおざりにして、ハイブリッド化素材という自然には存在しない物質の人為的創造にチャレンジすることは、神の摂理に対する冒とくとなり、その仕返しとして技術の壁を前に途方にくれることになるであろう。とくに産学官が各々の得意とする技術を出し合って協力し、広く総合的な研究体制を組むことが必要である。

4 結 言

以上述べたように、本調査の中心は次元制御素材に置かれ、とくに磁性流体と人工多層膜などに興味を持たれた。それ以外では金属間化合物や金属-水素系素材などに調査の重点が置かれ、具体的な研究課題が提案された。これらの調査結果は前述の調査推進委員会に報告したほか、日本学会会議の研究調査小委員会に概要を説明し、了承された。また昭和59年3月にB5判66ページの「金属性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査」と題する調査研究成果報告書にまとめて出版し、調査活動を終了した。

本報告書（金材技研発行）はまた他のWGの調査報告書とともに合本として昭和60年6月に科学技術庁研究調整局からも発行されている。

本調査の結果の活用については、科学技術庁が本調査の中間段階の結果を参考に、独自で提案した科学技術振興調整費研究の昭和59年度の新規テーマ「ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術に関する研究」に、一部ではあるが取上げられ、5ヶ年計画で研究がスタートしている。

謝 辞

本調査は主催者である科学技術庁研究調整局総合研究課の協力のもとに行われた。とくに佐藤征夫特定分野重要総合研究調整官と八木晃一および和田仁専門職（いずれも当時）の熱心な支援によるところが大きい。また、調査推進委員会の新関暢一委員長（当時電々公社研究所長）、分子性ハイブリッド化素材調査WGの山田暎主査、イオン性ハイブリッド化素材調査WGの白崎信一主査、共有性ハイブリッド化素材調査WGの上村税男主査には、主査会議や講演会を通じて調査活動に協力していただいた。

金属性ハイブリッド化素材調査WGの委員には4回の会合における講演や討論、さらに外部機関の調査行や報告書の原稿執筆を依頼し、とくに幹事には数々の雑用をしていただいた。また事務処理については管理部企画課の鈴木信安企画係長と強力材料研究部中村森彦室長に負うところが多かった。最後に上記WGの委員名を記して感謝の意を表したい。

金属性ハイブリッド化素材調査WG 構成メンバー
主査 古林英一（金材技研）
委員 青木晴善（ ” ）
明石和夫（東京大学工学部）

天野宗幸*（金材技研）
上島徳夫（古河電工(株)中研）
宇田雅広（金材技研）
海江田義也（ ” ）
川村春樹（ ” ）
小口信行（ ” ）
齊藤一男（ ” ）
笹野久興（ ” ）
四竈樹男（ ” ）
白木靖寛（(株)日立製作所中研）
新庄輝也（京都大学化研）
高山新司（(株)日立製作所中研）
竹内 伸（東京大学物性研）
田中吉秋（金材技研）
辻本得蔵（ ” ）
寺崎富久長（住友金属工業(株)中研）
中谷 功*（金材技研）
中村治方（ ” ）
中村森彦*（ ” ）
花田修治（東北大学金研）
平賀賢二（ ” ）
山内清隆（日立金属(株)磁性研）
横山侑子（電総研）
吉川明静（金材技研）
吉原一紘*（ ” ）
（*印は幹事）

参考文献

- 1) 新庄輝也：化学と工業36(1983), p. 545.
- 2) 熊坂登行, 他：第7回日本応用磁気学会学術講演概要集(1983/11), p. 7pD-4.
- 3) H. Nagato et al.: Int. Colloquium on Stainless Steels (St. Etienne, France, 1980).

石炭利用新技術材料に関する研究

指定研究

エネルギー機器材料研究グループ

山崎道夫, 渡辺 亨, 中島宏興*, 星野明彦,*²

富塚 功, 新井 隆, 沼田英夫,*² 宮地博文*,

山県敏博, 板垣孟彦, 小池喜三郎, 呂芳一,

小野寺秀博, 石田 章, 小林敏治, 楠 克之

昭和56年度～昭和58年度

要 約

(1) 石炭ガス化発電システムの構造材料を念頭におき、材料改良または開発のための基礎資料を得た。鍛圧可能な γ' 析出強化型ニッケル基超耐熱合金の設計 γ' 量は、40mol %以下に抑えるのが適当である。またタングステン繊維強化超耐熱合金材料を鋳ぐるみ法で作製するための手法を検討し、実用化のための問題点を示した。暴露実験は既存超耐熱合金を拡散被覆処理した供試材に対し湿式脱硫したガス化原ガスを燃焼した雰囲気で行ったものであるが、耐食性は問題なかった。乾式脱硫ガスによる暴露試験を実施する必要がある。

(2) 高温圧力容器用低合金鋼は、高温高压の水素環境下で操業中に水素侵食を受けることが問題点の一つである。本研究ではこれと密接な関係のある鋼中の水素の拡散挙動について調べた。すなわち、2.25Cr-1 Mo 鋼を600℃、300kgf/cm²の水素中で暴露処理すると、鋼は水素侵食を受けて内部にメタンの気泡が発生した。そして水素はメタンの気泡に捕捉されるため、その拡散係数は暴露時間とともに低下し、1000時間後には暴露処理前の値 1×10^{-5} cm²/sec の1/2まで低下した。

(3) 湿式環境で顕在化したエロージョン・コロージョン現象の機構解明及び対策化のため、316系ステンレス鋼のスラリー衝撃による侵食機構について検討した結果、材料の電気化学的特性、特に再不働化特性が耐エロージョン・コロージョン性を律速していることが分かった。

(4) 10Wの炭酸ガスレーザを使用してレーザビームによってCVD被覆が可能であるかどうかを検討した。その結果熱伝導度の比較的小さい材料についてはこのような方法によるCVD被覆は原理的に可能であるが細部は検討すべき点が多いことが判明した。

1 研究の背景

石炭液化、石炭ガス化、石炭ガス化発電という一連の技術においては、その装置・機器の使用環境は非常に厳しく、材料の開発ないし選択は重要である。また、その環境は非常にバラエティーに富んでいるのも特徴である。即ち、高温の腐食性ガス、高温スラリー、湿式の腐食とエロージョン等、極端に言えば考えられる種々の悪環境のショウケースのようなものである。我々は、これらの各種部位に対応する材料の研究と評価

を全て行うのではなく、我々の過去のポテンシャル及び設備と装置を考慮して、我々の行える範囲の研究を実施した。以降に述べる各サブテーマがそれぞれ互に無関係のように見受けられるのは以上のような理由によるものである。

石炭ガス化及び液化の実環境を再現することは非常に困難であり、そのため、本研究は実際の装置を扱う人々にとって必ずしも魅力のあるものではないかもしれない、また研究期間も短かったので不十分な点が多い。しかし、なんらかの参考になる情報が含まれていると考えている。

現在の所属：*金属加工研究部

*² 腐食防食研究部

2 特殊耐熱合金

2.1 緒言

石炭ガス化複合発電システム用の構造用耐熱材料を念頭においた材料開発のための研究を行った。このように考えるとつぎの2つのタイプの材料に大別される。すなわち、ガス化炉周辺の比較的低い高温域で用いられる材料と発電用ガスタービン周辺の非常に高温域で用いられる材料とである。本テーマではこの2種類の材料について、使用が想定される既存材料の性能向上もしくは新材料開発のための基礎資料を得ることを目的とした。

前者においてはガス化炉内での耐食性を考慮に入れかつ鍛圧可能でしかも強力な材料を得ることが望まれる。ここでは γ' 析出強化型ニッケル基超耐熱合金として目的の合金を得べく、 γ' 量と加工性の関係を打撃型の鍛造性試験機を用い検討を行う。

後者においてはガス化発電用ガスタービン雰囲気での耐食性を考慮に入れ、しかも既存で最強の铸造型超耐熱合金の耐用温度をさらに向上させることが望まれる。このような目的に対しては既存铸造合金の一方凝固法による柱状晶化あるいは単結晶化が広く行われている。また広い意味での複合材料としてODS(酸化物分散強化)合金あるいはDSE(一方凝固共晶)合金の研究も盛んで一部ではすでに実用化されている。また、Artificialな複合材料として金属中最高的高温強度を持つタングステン繊維により超耐熱合金を強化する方法の開発研究が米英を中心に行われてきた。試みられた成形法はいろいろあるがそれぞれに一長一短がある。本テーマでは鑄ぐるみ法によりタングステン繊維強化耐熱合金を作製する方法を検討する。

またこれら材料の研究開発を進める上では、使用雰囲気下における耐食性を検討する必要がある。本テーマでは発電用タービン材料を対象とした雰囲気での実機試験を行った。供試材としてはこれらの用途にその使用が考えられている既存超耐熱合金に耐食、耐酸化表面被覆処理を施したものである。本暴露試験は電源開発(株)が主宰し三菱重工、日立製作所及び東芝が実施したサンシャイン計画の一部に我々が参加したものである。

2.2 タングステン線鑄ぐるみ耐熱合金

2.2.1 鑄ぐるみ法による成形

クリープ破断試験片の形状に成形する方法をまず検討した。ロストワックス鑄型の試験片平行部の中心にW線の束をセットし、これを鑄型加熱器内に入れ真空

高周波溶解炉内に入れる。一方、溶製されたマトリックス合金溶湯を一定温度に加熱した鑄型内に注入し、溶湯がW線束内の隙間及び鑄型とW線束の間の空間を埋めることにより成形が行われる。

鑄型の形状により成形性が大きく影響される。いろいろの改良を行った結果、縦型で試験片を同時に6本作製できる鑄型形状を決定した。写真1に鑄型と作製したインゴットを示す。鑄型形状が決った場合、鑄込温度と鑄型予熱温度との組合せにより成形性が異なる。コバルト基耐熱合金X-45(表1)をマトリックスとし、

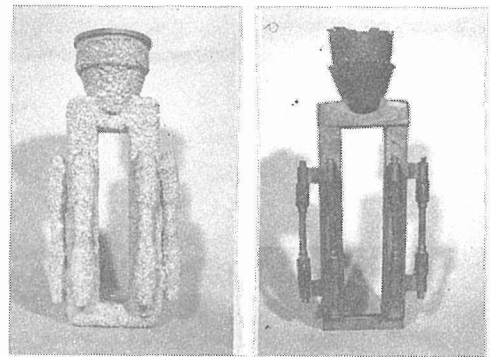


写真1 a. ロストワックス鑄型 b. クリープ破断試験片インゴット

写真1 ロストワックス鑄型及びインゴット

表1 マトリックス合金(X-45)の化学組成(wt%)

	C	Cr	Co	W	Ni	B	Mn
X-45	0.25	25.5	bal	7	10.5	0.01	1.0

表2 タングステン線の不純物 (ppm)

	K	Al	Si	Fe	Mo	Cu	Ni	Cr	Ca	Mg	Na
W-PLN	40	10	20	30	25	2	2	2	10	1	5

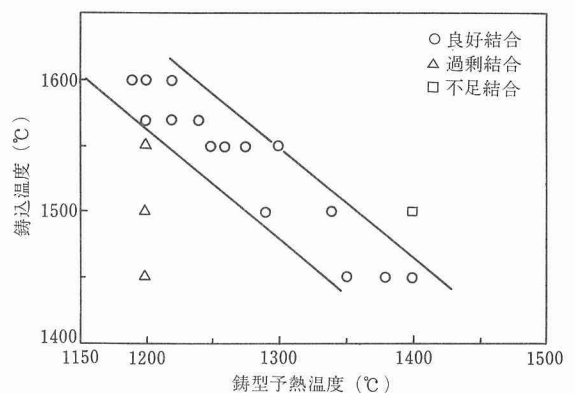


図1 鑄込温度、鑄型予熱温度と成形性

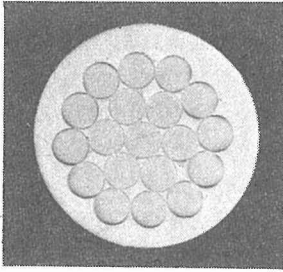


写真2 クリープ破断試験片平行部の横断面

直径1mmの市販ランプ・フィラメント用純W線を体積率で約50%になるように束ねたものの鑄型にセットし、鑄込温度と鑄型予熱温度を種々変えてクリープ破断試験片に鑄込み断面の顕微鏡組織を観察することにより良好成形条件を決定した結果を図1に示す。良好成形の得られた範囲を○印で示し、平行部中央部の横断面の組織を写真2に示す。△印はW線とマトリックスとの結合不十分な条件そして□印はマトリックス中へW線の溶け込みがみられた条件である。良好成形可能な範囲はかなり広く、鑄込温度あるいは鑄型予熱温度のいずれか一方を決めた場合、もう一方は±40℃以上の許容度がある。

2. 2. 2 クリープ破断強さ

良好成形条件で作製した複合材試験片を1000℃の大気中でクリープ破断試験した結果を図2に示す。マトリックス素材及びW素線（受入れ材及び1400℃－5分間焼鈍材）の結果も併記した。複合材の強さはW線とマトリックスとの間にあり、W線によるマトリックス合金の強化が行われたことを示している。焼鈍材については後述する。

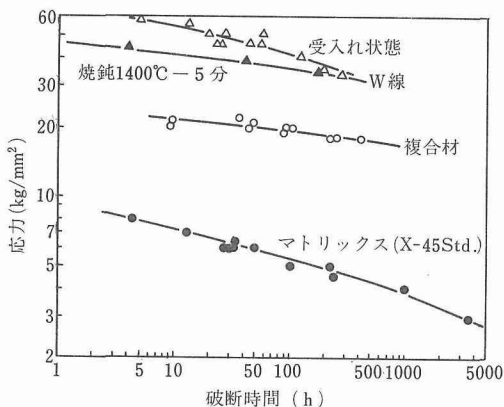


図2 複合材、マトリックス素材及びW素線の1000℃における応力-破断時間線図

つぎに強化材であるW線とマトリックスのそれぞれの2次クリープ速度（以下 $\dot{\epsilon}_{II}$ と略す）から複合材の $\dot{\epsilon}_{II}$ を複合則により求めた計算値と、実際に複合材のクリープ試験から得た実測値との比較を行った。用いた複合則は、McDanelis ら¹⁾ によるもので複合材を構成する2つの要素のクリープ過程がそれぞれ(1)式に従い、かつ複合材として変形する時にはそれぞれが同じ歪速度で変形するという仮定のもとに提案された(2)式である。

$$\epsilon = K \cdot \sigma^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\sigma_c = K_1 \cdot V_f \cdot \epsilon_c^{1/n} + K_2 (1 - V_f) \cdot \epsilon_c^{1/m} \quad (2)$$

ここで(2)式の右辺第1項は複合材中でのW線部分が分担する応力を示すものである。ところで我々の行ったW素線のクリープ破断試験では構造上クリープ伸びの測定が出来なかったため、この第1項に代入すべき $\epsilon_c^{1/n}$ の値を持っていない。

そこでB.Harris ら²⁾ が行ったW線のクリープ・データを利用し、我々が使用したW線の破断寿命(図2)から2次クリープ速度を推定することにちた。すなわちB.Harris らは1000℃をはさんだ4通りの温度で求めた応力-破断時間線図が、この中での最高温度である1371℃、10時間以上で直線が折れる以外はすべての温度でほぼ直線であり、しかも平行であることを示した。さらに個々のクリープ曲線から求めた $\dot{\epsilon}_{II}$ と応力との関係が、一番低い温度である649℃の場合以外は(3)式で近似できることを示した。

$$\dot{\epsilon}_{II} = A e^{B\sigma} \cdot f(T) \quad \dots\dots\dots (3)$$

以上のデータをもとに、我々の用いたW線の1000℃での破断時間は彼らのW線と比較すると1245℃の値に相当することを知った。この温度と(3)式とにより我々のW線の1000℃での $\dot{\epsilon}_{II}$ を仮定した。

図3に上記の方法により求めたW線（受入れ材）の $\dot{\epsilon}_{II}$ とマトリックスの $\dot{\epsilon}_{II}$ をそれぞれ σ に対してプロットし実線で示し、さらにこれらの値を(2)式に代入して求めた複合材の計算 $\dot{\epsilon}_{II}$ と σ との関係を破線（受入れ材）で示した。複合材の実測 $\dot{\epsilon}_{II}$ は●印でプロットした。この実測値は計算値を示す破線よりかなり低応力側に分布している。このことは本方法で作製した複合材が、複合則から予測される理論強度を得ることができなかったということで、成形時における受入れW線の強度の低下あるいは他の要因による劣化等がその理由と考えられる。

成形時に受入れW線の破断強度が劣化することは、図2に示した焼鈍材（成形時にW線が受ける熱的条件を、成形時に鑄型温度を計測することにより近似した）

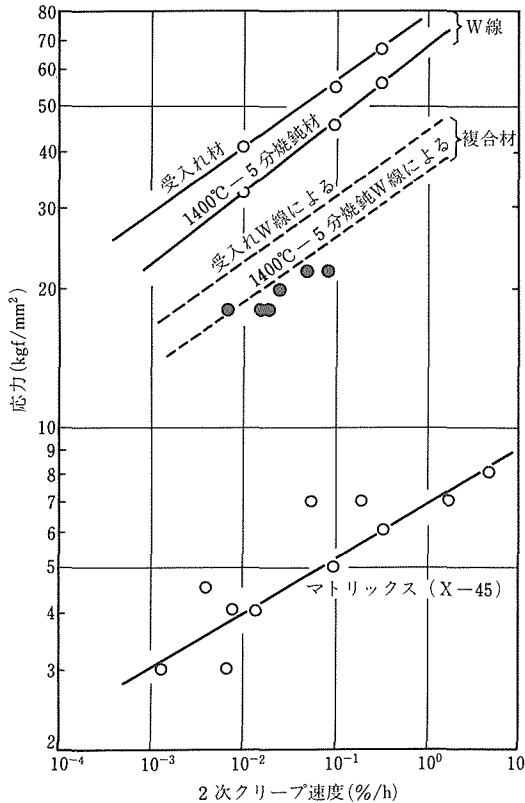


図3 複合則による理論強度と実測強度との比較

の強さがかなり低下していることから明らかである。ここでこの焼鈍W線の $\dot{\epsilon}_{II}$ も前述と同様の方法で求め、この値を用いて得た計算値をもう一本の破線(焼鈍材)で示した。この破線は受入れW線の $\dot{\epsilon}_{II}$ から計算した破線に比べるとかなり実測値に近い。しかし実測値はこの破線よりまだ若干低い。すなわち複合材の実測 $\dot{\epsilon}_{II}$ は、成形時に劣化したW線の強さを考慮に入れてもさらに予測強度を下廻っている。この理由としては、成形時にW線とマトリックスとの界面に生成する金属間化合物量が脆いためクラック発生の起点となること、マトリックス中に含まれる Ni 成分とW線との相互作用 (Ni 誘起再結晶と呼ばれている) によりクリープ試

験中にW線が劣化されること等によるものである。W線表面に対する拡散防止被覆あるいはマトリックス組成の調整等今後の課題である。

2.3 ニッケル合金の加工性

合金設計の観点から加工性を見る場合、最も重要なことは組成と加工性の関係をあきらかにすることである。合金組成は強度と密接に関係しており、強度と加工性はしばしば背反関係にある。加工性に対する要請は用いられる手法、コストなどに大きく左右されるため必ずしも明確でない。したがって鍛造用合金の設計において加工性と強度の平衡点をどこに設定するかは大きな問題となる。ニッケル基超耐熱合金の高温強度が γ' 相の析出量に依存することはよく知られている。鍛造合金においては γ' 析出量 65mol% で析出強化が最大限に活用される³⁾と報告されているがそのような合金は一般には塑性加工に適さない。ここでは Nimonic 80A (γ' 量 12mol%) を例にとり γ' 量と加工性の検討を行った。加工性の面から許容できる最大 γ' 析出量を求めるのがその目的である。供試合金の組成を表 3 に示す。これは Nimonic 80A の組成から相分離計算により求めた γ 及び γ' 相の組成をもとに γ' 量を 0~60mol% まで変化させたものである。加工実験には両槌打撃式の鍛造性試験機を使用した。

変形抵抗は単位歪あたりの変形仕事量で与えられる。変形抵抗は温度、歪速度、歪に依存するが打撃型の試験機では一般に歪速度と歪を独立に変化させることはできない。ここでは試験片の断面積と打槌質量を変え補正計算によって両因子を分離することを試みた。その結果、供試合金の変形抵抗は歪速度 200~800sec⁻¹、対数歪 0.2~1.5 の範囲で両因子と指数関数関係にあることが確認された。その結果から、得られたデータに補正をほどこし歪速度 600sec⁻¹、対数歪 0.5 に対応する変形抵抗を求めると図 4 のようになる。この図で左下の点線部分は合金中の γ' 相が完全固溶する範囲である。変形抵抗が γ' 量に大きく依存すること、 γ 相の組成によってはほとんど変化しないこと、温度に対してもほとんど直接的依存を示すことなどがこれか

表 3 供試合金の化学組成

(重量%)

	Ni	Cr	Al	Ti	Zr	C	B	Si	Mn	設計 γ' 量
Nimonic 80A	残	19.5	1.40	2.40	0.06	0.06	0.003	0.3	0.3	12.3mol%
80A-0	"	21.8	0.78	1.18	0.06	0.06	0.003	0.3	0.3	0
80A-20	"	17.9	1.79	3.19	0.06	0.06	0.003	0.3	0.3	20
80A-40	"	13.9	2.81	5.25	0.06	0.06	0.003	0.3	0.3	40
80A-60	"	9.86	3.86	7.34	0.06	0.06	0.003	0.3	0.3	60

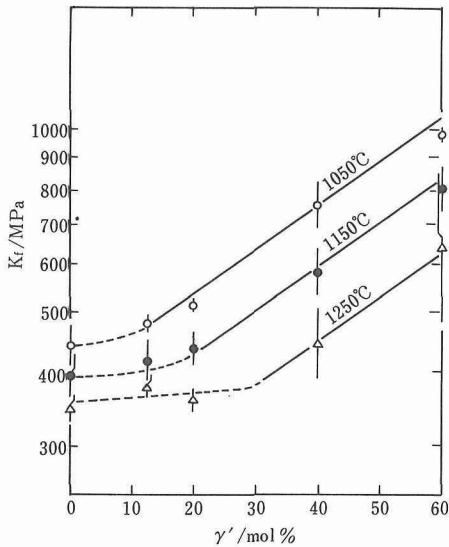


図4 供試合金の各温度における変形抵抗

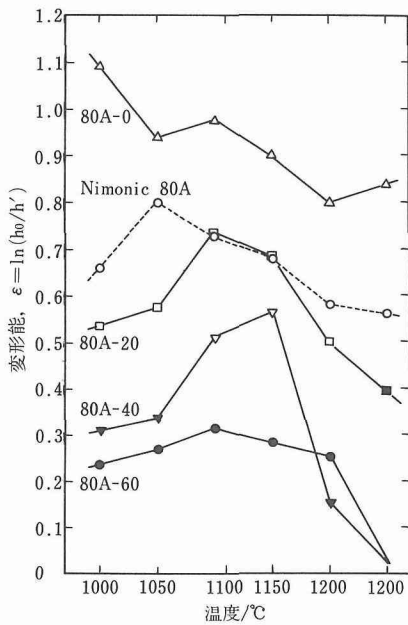


図5 供試合金の変形能

らわかる。

材料の変形能は割れを発生することなく加えうる最大歪で与えられる。図5に示すように供試合金においては γ' 量0 mol%の合金を除き中間温度域で変形能は極大値をとる。変形能が極大となる温度は合金により異なるが、いずれも1050～1150°Cの間にあり、これはニッケル基超耐熱合金の一般的加工温度とも一致する。変形能をこえる歪を加えると材料は破壊するが破壊の

形態は条件により異なる。塑性流動をおこした後に剪断割れを発生した場合その材料は延性的に破壊したと言える。一方、ほとんど塑性流動の痕跡なしに剪断割れを生じた場合、塑性流動は認められるが粒界へき開割れを生じた場合などは脆性の破壊と言ふべきである。延性破壊と脆性破壊の例を写真3に示す。図5において黒く塗りつぶした点は脆性破壊をおこす条件での変形能、白抜き点は延性破壊をおこす条件での変形能である。図からこの材料の延性－脆性遷移が変形能0.4近傍にあることがわかる。

ある材料が加工可能であるかどうかの判定は採用する加工手段によって異なるが、少なくとも脆性破壊をおこす材料の加工が延性破壊をおこす材料の加工より著しく困難であろうことは推察できる。延性破壊をおこす材料が工業的に加工可能であるとは言えないにしても、その材料が加工技術の検討を行うに足るものであるかどうかを判定する基準として延性－脆性遷移あるいは変形能0.4を採用することは意味がある。また以上の結果を総合して鍛造用ニッケル基合金の設計においては設計 γ' 量を40mol%以下に抑えるのが適当であろうと考えられる。

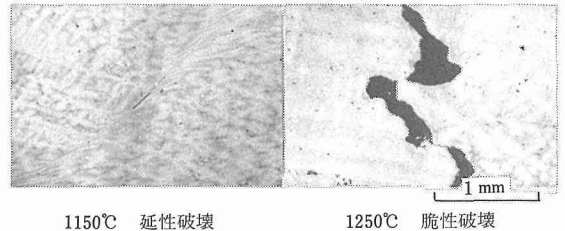


写真3 80A-40合金(γ' 40mol%)における2種類の割れ

2. 4 石炭ガス化ガスによる燃焼ガス中での暴露試験

2. 4. 1 供試材

供試材は表4に示した既存のニッケル基及びコバルト基の超耐熱合金を基材として、アルミナライジング処理(基材中IN-617合金の場合はクロマイジング処理も追加した)をほどこしたものである。試験片の形状及び寸法を図6に示す。中央の2つの孔に支持棒を通し試験条件別のカセットに設置して試験帯に入れる。その様子を写真4に示す。

2. 4. 2 試験条件

試験温度(700°C及び900°C)、試験時間(300 h, 700 h及び1000 h)及びガス流速(3 m/sec及び100 m/sec)の計12通りの組合せで、各2個宛の試験片を用いた。図

表 4 被覆標準材基材合金の化学組成 (wt %)

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ta	Hf	Ti	Al	B	Zr	Fe	La
IN939C	0.15	22.4	残	19.0	—	2.0	1.0	1.40	—	3.7	1.9	0.009	0.10	—	—
Mar M247	0.15	8.3	残	10.0	0.7	10.0	<0.1	3.0	1.5	1.0	5.5	0.015	0.05	—	—
IN738LC	0.17	16.0	残	8.5	1.75	2.6	0.9	1.75	—	3.4	3.4	0.01	0.01	0.05	—
HA188	0.08	22.0	22.0	残	—	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08
IN617	0.07	22.0	残	12.5	9.0	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—

表 5 原ガス及び燃焼排ガスの組成

	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	CO (%) (ppm)	H ₂ O (%)	HCl (ppm)	H ₂ S (ppm)	SO _x ppm	NO _x ppm	Dust mg/Nm ³
原 ガ ス	14.5~20	<0.1~0.4	5~12	0.2~2.4	35~133	300~716	0.1~1.0	1~10	<0.1~5
燃焼排ガス	12~15.7	2.7~7.3	<25	3.1~15.1	0.9~6.7		91~205	8~88	8~29

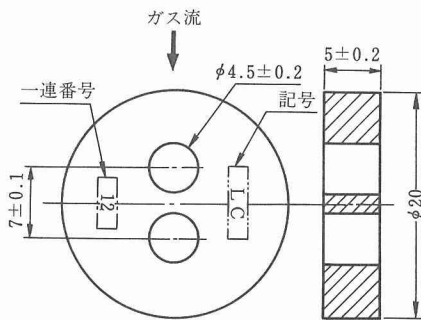


図 6 試験片の形状及び寸法

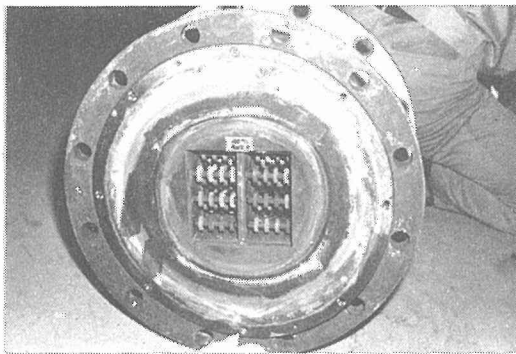


写真 4 試験帯に入れた供試材

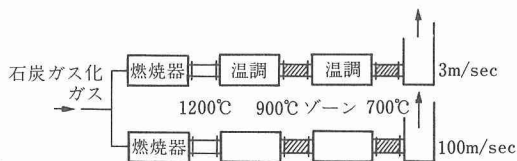


図 7 試験装置の系統図

7に試験装置の系統図を示す。100m/secのガス流速はダストによるエロージョンの影響をみるためである。

2. 4. 3 石炭ガス化ガス(原ガス)及び燃焼ガスの組成⁴⁾

太平洋炭を原料としてガス化した原ガス及びその燃焼排ガスの組成を表5に示す。原ガスは石炭技術研究所(財)の5t/d及び40t/dガス化炉から得られたガスを湿式脱硫及び脱塵したものである。また燃焼排ガス中のダストは平均0.25μm程度でその主成分はSiとAlであり、酸化物としてそれぞれ約45~59%と0.4~12.8%含まれている。この他Na, S及びK分は酸化物としてそれぞれ0.08~3.31%, 0.56~12.7%及び<0.01~0.57%含まれ、V, P及びLi等は検出限界以下である。このガス組成から酸化性のガスであることがわかる。

2. 4. 4 実験結果及び結論

今回の暴露実験ではすべての供試材に実用上問題となる程度の損傷はみられなかった。すなわち、寸法変化によっては試験条件及び供試材間の評価を行うことは全く不可能であり、重量変化により腐食の初期段階における、供試材間の差が若干認められる程度であった。写真5に900℃で300h暴露(流速3m/sec)したHA188アルミナライジング供試材の外観を示す。供試材の種類及び番号を示す刻印が全くはっきり残っていることから腐食が如何に少なかったかがわかる。

暴露後の供試材表面のX線回折及びEPMAによる解析の結果、表面に顕微鏡的に生成した腐食層中にはSはどのような形においても全く検出されず、すべて酸化物の薄い層であることがわかった。酸化物の種類はアルミナライジング材ではAl₂O₃、クロマイジング材

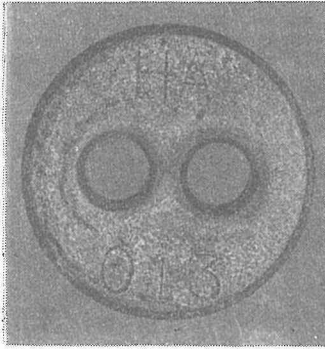


写真5 暴露後の外観

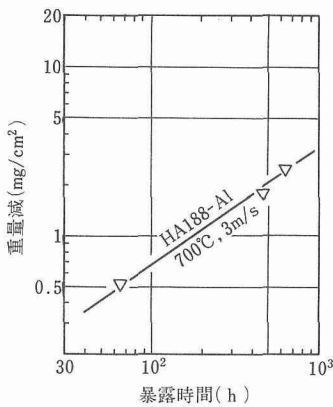


図8 HA188Al 供試材の700℃ - 3 m/sec 系における暴露時間と重量減

では Cr_2O_3 及び NiCr_2O_4 であり、これは供試材表面の AlNi 及び Cr 被膜の表面が酸化されたものである。すなわち今回の暴露試験は高温腐食というよりむしろほぼ単純な高温酸化といえる。

ここで10,000時間暴露時の最大侵食深さを推定することにより供試材の評価を行った。図8にHA188にアルミナジングした供試材の暴露時間と重量減の関係を示す。この後、酸化重量減が暴露時間に対して放物線則に従うと仮定して10,000時間経過時の平均酸化減量を外挿法により求める。ここですべての供試材の密度は非常に近いので平均密度を 8 g/cm^3 と仮定することにより平均の侵食深さを求めた。実用時の侵食深さのばらつきを最大5倍程度と見込んで最大侵食深さを求めた。供試材の最大侵食深さはすべての供試材及び試験条件で $160\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ の間にあり、この値は実用上全く問題とする必要のないものである。

今回の暴露試験の雰囲気ガスは前述したように、湿式脱硫した原ガスを用いたのであるが、低カロリーガ

ス化複合発電システムでは熱効率をよくする意味でも乾式脱酸が用いられることになるので、今後乾式脱硫したガスを用いた燃焼ガスによる暴露試験を行い、新材料開発のための基礎データとする必要がある。

2. 5 小 括

石炭ガス化複合発電システムにおける構造材料としてガス化系と利用系とに分け材料開発のための基礎的研究を行った結果、ガス化系材料では γ' 析出強化型ニッケル基超合金で鍛圧可能限界として設計 γ' 量を40mol % 以下に抑えるのが適当であることを示した。また利用系材料としてはタングステン繊維強化複合材料を鑄ぐるみ法で作製する基本的手法を検討したが、実用とするためには今後に多くの問題を残していることを示した。

3 耐水素損傷低合金鋼

3. 1 緒 言

高温压力容器用低合金鋼は、高温高压の水素環境下で操業中に水素侵食を受け、鋼材内部にメタンの気泡が発生して材質が劣化することがある。また操業停止時には水素脆性割れを起こすこともある。これらは鋼中の水素の拡散と密接な関係のある現象であるといわれている。一方水素の拡散係数は鋼の製造履歴或使用条件により著しく変化することが指摘されている。しかし本鋼種の水素拡散係数には必ずしも一般化されたものではなく、特に水素侵食を受けた試料については測定例がまったくない。

本報告は上に述べた鋼種の水素侵食に関する研究の一環として、これが水素の拡散係数に及ぼす影響を調べ、メタンの気泡と水素の相互作用について検討したものである。

3. 2 実験方法

供試材には真空溶解した 2.25Cr-1 Mo 鋼を使用した。化学組成を表6に示す。鍛造及び熱延により13mmの角棒とした素材を 930°C で1 h オーステナイト化した。これをただちに水冷してマルテンサイト組織としたものと、 $700^\circ\text{C} \times 20\text{ h}$ 及び $450^\circ\text{C} \times 1\text{ h}$ の等温変態により、それぞれフェライト+パーライト組織及びベイナイト組織とした三種類の試料を用意した。これらに $720^\circ\text{C} \times 4.4\text{ h}$ (焼戻しパラメータ: 20.5×10^3) の焼戻しを施した。水素暴露処理は実験用オートクレーブを

表6 供試材の化学成分(wt %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.16	0.25	0.55	0.002	0.004	2.30	0.97

用い、600℃、300kgf/cm²の水素雰囲気中で、それぞれ300 h、600 h、1000 h 行った。水素拡散係数の測定は電気化学的方法によった。測定試験片は板厚約 0.8 mm の薄板を直径 6 mm の円形の水素透過部をもつように切り出し、電解研磨により表面を 50μm 除去したのち、片面に約 500Å の厚さのニッケルメッキを施した。これを図 9 に示すように、二つの電解槽ではさみ、試験片の片面(カソード側)に 0.1N H₂SO₄ 水溶液を満し、定電位電源により -1100mVvs. SCE に設定して水素を陰極電解により吸収させた。また試験片の裏面(アノード側)には 1N NaOH 水溶液を満し、定電位電源により水素原子のイオン化反応に充分な 0 mVvs. SCE に電位を設定して、透過水素をイオン化電流 i_a として検出した。

水素の拡散係数 D は、時間の関数である i_a を $\log \sqrt{t} \cdot i_a(t)$ vs. t^{-1} にプロットしなおし、その傾きを測定して次の関係から決定した⁵⁾。

$$\log \sqrt{t} \cdot i_a(t) = -\frac{0.1086L^2}{Dt} + 5.88 + \log C_0 \sqrt{D}$$

またカソード側表面における水素の固溶量 C_0 は上式の切片からきめられる。なお L は試験片の厚さであり、 i_a と C_0 の単位はそれぞれ $\mu A/cm^2$ 、 $cm^3 H_2/100g Fe$ とし、他のパラメータはすべて cgs 単位系で表わされたものである。

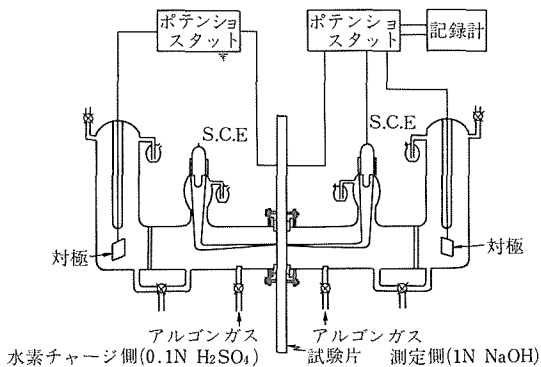


図 9 水素透過曲線測定装置

3. 3 実験結果及び考察

まず暴露処理前後の試験片についての密度変化の測定や組織観察から、水素暴露処理は試料内部にメタンの気泡を発生させ、しかもその量は暴露時間と共に増加することが確かめられた。

図10は水素の透過曲線におよぼす暴露処理時間の影響を調べたものである。これによると、暴露処理しない試料では水素の透過が非常に速く、電流密度が急速

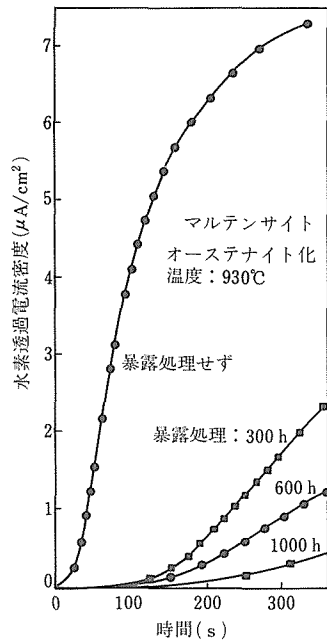


図 10 水素透過曲線に及ぼす暴露時間の影響

に増加し、約300 s で飽和値に達した。すなわち、結晶格子をメタンの気泡の影響を受けずに移動する成分(体拡散成分)はこの時点ではほぼ定常状態に達した。

これに対し暴露処理を行うと、暴露時間と共に水素の透過が遅れる。特に1000 h の暴露処理材では、300 s

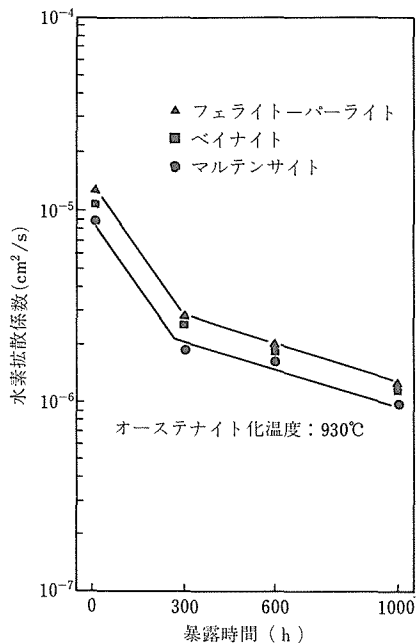


図 11 水素拡散係数に及ぼす暴露時間の影響

を過ぎてようやく水素の透過が始まり、気泡の影響を受けずに結晶格子中を移動する透過の速い体拡散成分は完全に消失した。

透過曲線からトランジェント法⁵⁾により求めた水素の拡散係数 D と暴露処理時間の関係を図11に示す。これによると、 D の値は暴露時間と共に著しく低下している。すなわち、暴露処理しないときの D の値は約 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるが、1000 h の暴露処理ではこれの約1/10まで低下した。

図12はこれと同様にトランジェント法により求めた水素の溶解度 C_0 と暴露時間の関係を示したものである。これによると水素の溶解度 C_0 は暴露時間と共に直線的に増加している。

水素侵食により発生するメタンの気泡は図11に示されるように水素の拡散係数を低下させることがわかった。Pressouyre⁶⁾は最近材料中の欠陥を水素の挙動という面から見て図13のように分類した。彼はその中で水素を捕捉する効果をもつトラップのほかに、トラップと反対の作用、すなわち水素を反発する効果を持つ欠陥としてリペラーあるいはオプスタクルを提案した。

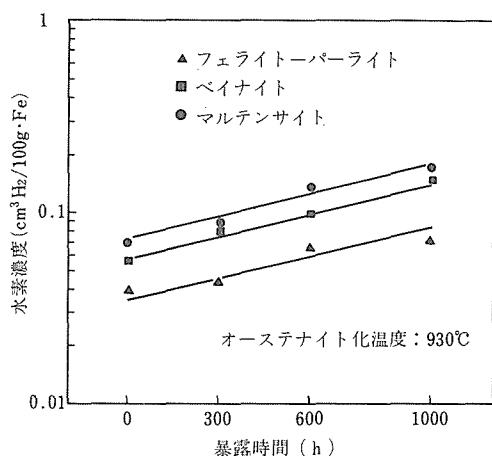


図12 水素溶解度に及ぼす暴露時間の影響

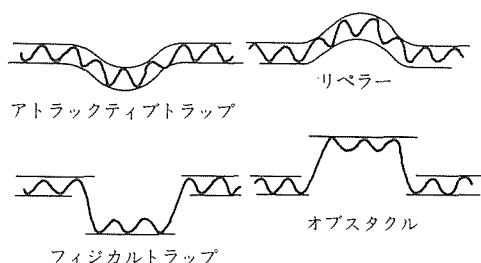


図13 水素の挙動面から分類した鋼中の欠陥

そしてトラップは、アトラクティブトラップとフィジカルトラップの二つに大別されるが、リペラーはアトラクティブトラップと反対の効果、すなわち水素原子が反発力を受けるような結晶格子中の領域を意味する。オプスタクルは、例えば水素が拡散できない整合な析出物のような物理的な不連続部を指し、フィジカルトラップと反対の効果を持つものをいう。

リペラーやオプスタクルが存在すると、トラップと同じように拡散係数を低下させるので、実験的に拡散係数を測定しただけではこれらを区別できない。しかし、リペラーやオプスタクルは水素の侵入位置を物理的に減少させる性質を持つので、水素の溶解度を減少させるが、トラップの場合は逆に溶解度は増加する。従って透過法などで水素のトラップ現象を調べる場合は、拡散係数と同時に溶解度の測定を行って判断しなければならない。

図12によると、水素の溶解度は暴露処理時間すなわちメタンの気泡の量と共に増加することがわかった。したがってメタンの気泡は水素原子のトラップサイトであるということができる。

3. 4 小 括

2.25Cr-1 Mo 鋼を 600°C, 300kgf/cm² 水素中で種々の時間暴露処理した結果、次のことが明らかになった。

水素の拡散係数は暴露時間とともに低下し、1000時間後には暴露処理前の値 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の1/10まで低下した。一方水素の溶解度は暴露処理により、逆に増加した。従って水素侵食により鋼中に発生したメタンの気泡は水素のトラップサイトになっている。

4 耐湿食局部腐食ステンレス鋼

4. 1 緒 言

石油危機以来、石油代替エネルギーの開発が活発化してきたが、石炭転換及び地熱関連プラント材料の損傷事例においてエロージョン・コロージョン現象その他で顕在化してきた。このような侵食現象は硫黄化合物や塩素イオンのような腐食性物質⁷⁾による電気化学的作用とスラリー衝撃による機械的作用とで複合したメカノケミカル現象⁸⁾によって発生する。

このエロージョン・コロージョン損傷への対策化もしくは代替材料の選択に際しては侵食機構の解明への基礎的研究成果の集積が要望されるので⁹⁾、本研究においては水溶液環境下で生じるステンレス鋼のエロージョン・コロージョン侵食を材質面及び環境面より検討した。

表 7 供試材料の化学組成 (wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N
AN1	0.013	0.74	1.11	0.030	0.002	16.78	13.13	1.98	0.012
AN2	0.015	0.73	1.31	0.031	0.002	16.96	13.36	1.93	0.094
AN3	0.014	0.69	2.32	0.028	0.002	16.99	13.31	1.96	0.16
AN4	0.014	0.68	1.18	0.028	0.003	20.13	13.20	1.92	0.011
AN5	0.013	0.70	1.32	0.028	0.003	20.03	13.21	1.91	0.11
AN6	0.013	0.70	2.28	0.028	0.003	20.00	13.30	1.92	0.21
304L	0.017	0.50	0.63	0.033	0.013	18.27	9.22	—	—
310S	0.016	0.44	1.21	0.028	0.003	24.31	19.37	0.13	
329JI	0.008	0.16	1.77	0.002	0.008	25.11	5.28	1.76	0.15

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試材料

供試材料の化学組成は表 7 の通りであり、市販 316L 鋼の再溶解後 Cr 及び N を添加した鋼種 (AN1 ~ 6) と比較鋼 3 鋼種よりなり、これら材料の溶体化処理は 1100℃ とした。なお電気化学測定には板状試験片に、エロージョン・コロージョン用には線材に圧延した。

4. 2. 2 電気化学的測定

塩化物-硫黄化合物水溶液としては、 $\text{pH}=1.2 \sim 6$ に調整した $2000\text{ppmCl}^- + 0.01\text{MKSCN}$ 水溶液 (50℃) を使用した。アノード分極における走査速度及び試験片作成はステンレス鋼の孔食分科会規定¹⁰⁾ に準じた。

4. 2. 3 エロージョン・コロージョン試験法

本実験に使用した回転式エロージョン・コロージョン試験装置の概略を図 14 に示した。この試験機ではシャフトの回転によって試験片 ($4\phi \times 50\text{mm}$) が円周回転し、その周速度は 3 m/s であった。この試験における溶液の pH は 2.5 及び 4 とし、この塩化物-硫黄化合物水溶液中に 20% の #120 SiC を添加して試験片の侵食量の経時的变化を測定した。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 電気化学的測定結果

Ar 脱気した $2000\text{ppmCl}^- + 0.01\text{MKSCN}$ 水溶液中におけるアノード分極曲線を解析すると、 $\text{pH}=1.2$ の強酸性域では活性溶解ピークが現れ、限界電流密度 I_c には合金元素、特に Cr の作用が顕著であった。また本実験では I_c 値の N 量依存性で認められたが、316L 鋼の I_c 値は N 量に依存しないという結果¹¹⁾ もあり、この相異は硫酸濃度、走査速度及び Cl^- の有無による。またこの pH 値において高 Cr のステンレス鋼の 310S 及び 329JI 鋼の I_c 値が高いのは Mo 無添加及び低 Ni 量に起因していた。

$\text{pH}=2.6$ においては 304 鋼以外は耐食状態の $I_c < 10 \mu\text{A}$ となり、また 304L, AN1 (316L) 鋼以外は安定不働態域を示し、N 添加による不働態膜の安定化が認められた。それに伴って腐食機構も孔食発生型となるので孔食電位 V_c を測定した結果、塩化物-硫黄化合物水溶液中においては Cr と N の相乗効果による V_c 値の上昇、更には Mo の有効性が認められた。耐孔食性鋼として開発された 329JI 鋼は $\text{pH} > 2.5$ では優れた特性を示す。

$\text{pH}=4$ においては不働態保持電流密度 I_p が低下し、一方 V_c 値も低下する傾向が認められた。この $\text{pH}=4$ での V_c 値を 3.5% NaCl 溶液中での V_c との比較より硫黄化合物 KSCN の存在による不働態の不安定化、局部腐食

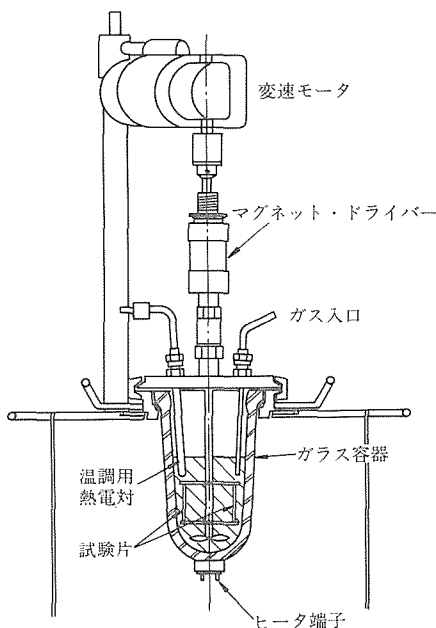


図 14 エロージョン・コロージョン試験装置の概略

の促進作用¹²⁾が認められた。

pH 上昇による孔食電位 V_c 値の変化を AN1 (316L), AN3 (316LN) 及び AN6 (A-317J3) 鋼について pH-電位図もしくは CDC 図¹³⁾として図15に示した。図より明らかなことは $\text{pH} > 2$ では不働態膜の局部破壊による孔食が発生し、 V_c は pH 上昇に伴って低下する点であり、この塩素イオン単独の場合と様相が異なるのは SCN^- の作用に起因すると考えられる。また 3 鋼種の比較より N は孔食発生電位 V_c の上昇には効果的であるが、再不働態化への効果については Cr に比べて劣ることが分る。

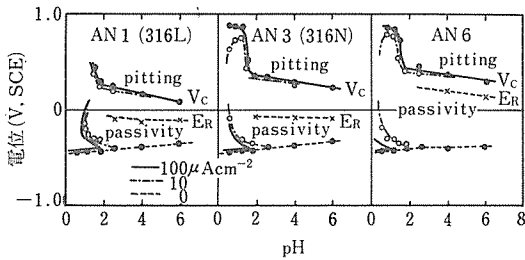


図15 塩化物-硫黄化合物水溶液中におけるpH-電位図

4. 3. 2 エロージョン・コロージョン試験

静止条件下においては不働態安定域にある $\text{pH}=2.5$ 及び4の水溶液中においてエロージョン・コロージョン侵食量の経時の変化を測定し、 $\text{pH}=2.5$ における結果を図16に示した。スラリー衝撃による侵食量の経時変化においては潜伏期は認められず、侵食量への材質的效果の大きいことが認められた。この材質的效果としての合金元素が強度的もしくは耐食性面からの作用によるかは検討すべきであろう。図中には溶体化材としての硬さ (Hv) を示したが、AN 6 や 329J1 の高硬度材の侵食量が少ないことから硬さの寄与が大きい傾向が見られるが、一方 304L, 310S, AN 1 鋼について検

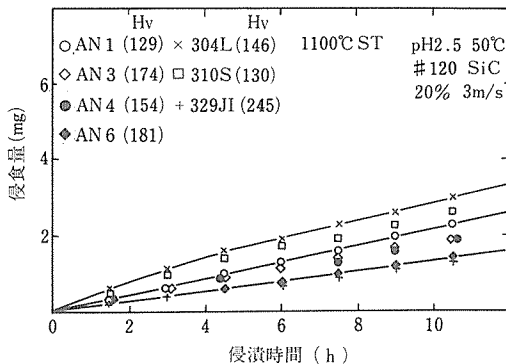


図16 エロージョン・コロージョン侵食の経時の変化

討すれば耐エロージョン・コロージョン性への強度因子の効果は少なく、前述の AN 6, 329J1 鋼の耐エロージョン・コロージョン性はその硬さよりも耐食性に依存していたと結論された。図16における侵食量は $304\text{L} > 310\text{S} > \text{AN} 1 > \text{AN} 3, \text{AN} 4 > \text{AN} 6, 329\text{J}1$ と減少し、この順位は $\text{pH}=4$ においても同様であり、環境因子としての pH 依存性を示している。

pH 上昇に伴って鋼種間の格差は接近するが、G. Hoey¹⁴⁾ は中性環境の洗炭プラントにおいては304及び316鋼のエロージョン・コロージョン侵食量は同等で、この環境下ではスラリー流速のみが律速因子であると述べている。316鋼の304鋼への優位性は耐エロージョン・コロージョン性に関しては認め難いが、すきま腐食感受性については316鋼の優位性を確認している。

前述の図15のCDC図をLaliberte¹⁵⁾の方法によって解析した場合も、高電位域では局部腐食感受性は低いけれども、低電位の活性域近傍では局部腐食感受性は大きく、しかも depassivation pH 型のすきま腐食が予測され、スラリー静止状態での問題点を提起している。

4. 3. 3 電気化学的特性と耐エロージョン・コロージョン性との相関性

エロージョン・コロージョン特性の律速因子を耐食性の面より解析するため、侵食量と電気化学的特性値との相関性について検討した。限界電流密度 I_c に関しては304L鋼では $\text{pH}=2.6$ において $2500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、他鋼種での I_c は $< 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり2桁以上も異なるのにも拘らずエロージョン・コロージョン侵食量では、図16より明らかなように、オーダーでは異なるものでなかった。

孔食電位 V_c とエロージョン・コロージョン性との関係は図17の結果となる。図17の実線で示すように、一定 pH 値においては良好な相関性が得られ、耐孔食性鋼を耐エロージョン・コロージョン材として選択可能なことを暗示している。しかし pH 値が変動すると図中の2本の直線が示すように異った相関性を示した。

次に再不働態化電位については小記号によって図17に示したが、その相関性は破線で示した関係となり、pH 依存性のない関連性が認められ、一定流速下におけるエロージョン・コロージョン現象は再不働態化によって律速されることが明白となった。

この再不働態化電位 (ER-PIT) は孔食発生を前提として測定されるので、329J1鋼のように孔食発生しない材料では両電位の測定は不可能となり適用性にも限界である。それでも図17から明らかなように、破線の下方

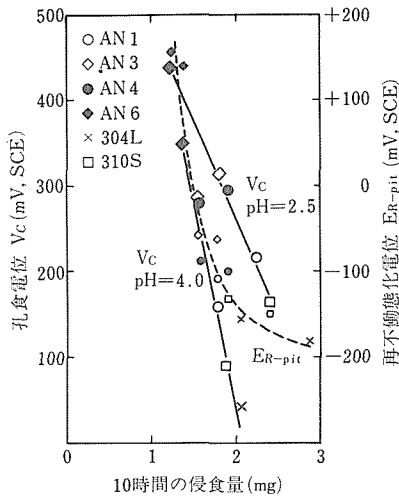


図17 エロージョン・コロージョン侵食量と電気化学的特性との相関性

にはMo無添加の304L及び高Cr高Niの310S鋼がプロットされており、この塩化物-硫黄化合物水溶液中での耐エロージョン・コロージョン性の向上には材質面におけるMo添加の有効性が認められた。

上述の再不動態化律速はスラリー流速3m/sでの結果であり、5～6m/sでもこの再不動態化、すなわちコロージョン律速説が適用可能と推測される。地熱プラントにおけるエロージョン試験結果として、池内¹⁶⁾は流速100m/sの2相流下ではpH=2となれば316鋼に比べて310S鋼には著しい侵食が生じることを報告しており、この高流速域でも強酸性域ではコロージョン律速性が適用しうと考えられた。

4. 3. 4 鋭敏化材におけるエロージョン・コロージョン試験結果

溶接熱影響などによる耐エロージョン・コロージョン性の変化を評価するため、溶体化材に700℃×2hの鋭敏化処理を施し、組織観察、電気化学的測定及びエ

ロージョン・コロージョン試験を実施した。

鋭敏化材のエロージョン・コロージョン試験はpH=4において行ったが、溶体化材での結果に比べて鋼種によっては侵食量の著しい増大が認められた。すなわちAN3、AN6以外の鋼種の侵食量が増大したが、特に溶体化材ではAN3(316LN)と同等であったAN4鋼での増大が著しく、これは10%存在していたδフェライトがσ相に変質したことに起因しており、329J1鋼もこの鋭敏化処理によってσ相変質のため劣化した。

304L及び310S鋼でも侵食量が増大したが、この場合は炭化物の粒界析出によることが試験片の表面状況の観察より確認されている。

通常エロージョン・コロージョンのような流動条件下においては環境条件の均質化のために局部腐食は発生し難いけれども、上述の鋭敏化による組織変化においては選択的侵食で生じることが認められた。N添加したオーステナイト・ステンレス鋼は鋭敏化状態でも耐エロージョン・コロージョン性は劣化しなかったけれども、これはNの単独効果によるものでなく、Moとの複合効果によることがMulford¹⁷⁾の研究結果からも推察された。

4. 3. 5 材料特性の評価

これまでの2000ppmCl⁻+0.01M KSCN水溶液中での結果より、各鋼種の特性を総括して表8に示した。耐全面腐食性はpH=1.2～2におけるI_c値を基準としており、316LN系でCrを20%とした鋼種(AN6、A-317J3)が最良で、高Crの310S及び329J1より優れている。耐局部腐食性は孔食電位を基準として評価し、上述の316LN-20Cr(AN6)よりも2相ステンレス鋼が優り、一方304Lは不良となる。耐エロージョン・コロージョン性は溶体化材としての評価で、耐孔食性の評価と若干一致し、硬さ(Hv)とは必ずしも対応しない。鋭敏化感受性は前述の700℃×2hの処理後の特性を基準とし、前述のδフェライト含有の316L-20

表8 材料特性の評価

	耐全面腐食性	耐局部腐食性	耐エロージョン コロージョン性	硬 さ	鋭敏化感受性	コ ス ト
316L	△	△	△	△	△	○
316L-20Cr	○	○	○	○	×	△
316LN	○	○	○	○	○	○
316LN-20Cr	◎	○	◎	○	○	△
304L	×	×	×	△	×	◎
310S	△	△	△	△	△	×
329J1duplex	△	◎	◎	◎	×	△

Cr(AN4)及び2相鋼等で不良と評価された。最終のコストは材料コストを意味し、コスト・パフォーマンスを指すものでない。結果として310Sはこのような環境には不適であり、2相鋼は溶接を伴わなければ最良の材料で、これに続くのは316LN-20Cr(AN6)及び316LN(AN3)となる。

4.4 小 括

湿性環境中のステンレス鋼のエロージョン・コロージョン侵食機構を解明するため、316L系ステンレス鋼その他について塩化物－硫化物水溶液中における電気化学的測定及びエロージョン・コロージョン試験を実施し、次のような結果を得た。

(1) エロージョン・コロージョン侵食量はpHに依存するとともに、合金組成の効果が顕著であった。この侵食量は材料の耐食性に依存し、硬さには依存しない。

(2) エロージョン・コロージョン侵食量は一定pH値では孔食電位と良好な相関性を示すが、pH値が異なれば独立した相関性を示した。一方再不働態化電位にはpH依存性は認められず、耐エロージョン・コロージョン性の評価には有効であると推測された。

(3) 鋭敏化材について再不働態化電位による評価法を適用した結果、N添加した安定オーステナイト鋼では相関性が適用されたが、粒界鋭敏化した304L鋼や $\delta \rightarrow \sigma$ 相変態する鋼種においては、流動条件下でも選択腐食が生じるので適用は不可能であった。

5 特殊コーティング

5.1 緒 言

周知のように、構造用金属材料は化学的には十分には安定でないために環境によっては腐食を受け、ついには本来の用途に耐えなくなることがある。このような場合には、与えられた環境に耐え得るような別の材料を選定できれば理想的であるが、それが経済上その他の理由で不可能な場合にはいわゆる防食対策が採用される。防食対策には防食剤の使用、電気防食などさまざまなものがあるが、材料の表面にある種の化学的に不活性な物質の層をもうけ、金属材料を腐食性の雰囲気から遮断する方法、すなわち被覆法もよく行なわれる方法で、環境が高温の気相の場合には特に好んで用いられるようである。被覆法には塗装のほかメッキ、溶射、PVD、CVDなどいろいろの方法があるが、それぞれに一長一短があり、万能というものはない。このうちCVDは気体の被覆原料を高温に保った被覆対象物の表面に供給し、そこでこれを熱分解させて固体の被覆層を得る方法で、炭化水素ガスを供給し

て炭素材料の表面に別種の炭素の被覆層を形成させるプロセスについては当研究所でもかなり以前に行なわれたことがある¹⁸⁾。CVD法による被覆の長所は被覆原料が気体の形で供給されるため、細孔の奥の方など他の方法では不可能な場所にも比較的容易に被覆ができること、被覆層の厚さや形状、種類などを比較的広範囲に選択できることなどにあるが、短所としては、被覆層の成長が遅いためその施工に時間がかかり非常に高価につくこと、被覆対象物を制御された雰囲気中で高温に保つ必要があるため大型の物体に施工することが難しいこと、被覆対象物の近くに別の熱源を置いてそのふく射熱で被覆対象物を加熱する方法（いわゆる間接加熱方式）を採ると被覆層は均一になるが熱源の方にも被覆が起き被覆原料が大量に無駄になること、逆に被覆対象物に直接電気を通したり、外部に置いた高周波コイルなどで加熱したりするいわゆる直接加熱方式を採ると被覆対象物の形状によっては試料の温度分布が不均一になって、満足な被覆ができにくいことなどが挙げられる。このようにCVDでは原料系の選択とならんで加熱方式が重要であるという事実から、本研究においてこの加熱にレーザ光線を使用することの是非を検討し、その問題点を探ることとした。加熱源にレーザ光線を用いることによって期待される利点には次のようなものがある。

(1) レーザ光線の密度の高いエネルギーを用いることによって被覆対象物のうちの所要の部分のみを局所的に加熱することができれば、被覆対象物が大型であっても容易に被覆を行なうことができる可能性がある。

(2) 現在でも弱いレーザ光線の場合は光ファイバーを利用して光源から直接見えない所にもレーザ光線を当てることができるが、将来光ファイバーによるレーザ光線の搬送が強いレーザ光線にも可能になれば、これを利用して複雑な形状の被覆対象物の内部の任意の場所にも被覆ができるようになる可能性がある。

(3) 被覆原料によってはレーザ光線の特殊な波長によって熱分解が促進され、これによって効率よく被覆を行なうことができる可能性がある。

5.2 実 験

今回の実験に使用した装置の要部の模様を写真6に示す。写真の左側から突き出ている角状のものがレーザの光源である。この光源は日本赤外線工業社製の型番NC-1010で、最大出力10W、炭酸ガス7%、窒素ガス14%、残りHeの混合ガスを使用して $10.6\mu\text{m}$ のレーザ光線を発振する。レーザ光線は、ここから発振されたのち、写真6の中央部に示したように、途中で球

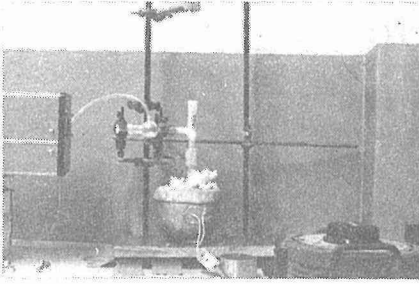


写真6 被覆装置

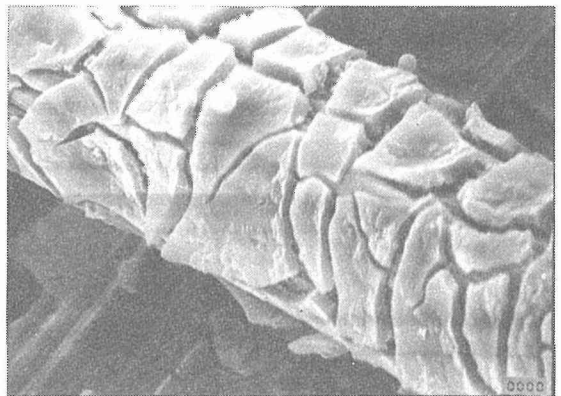
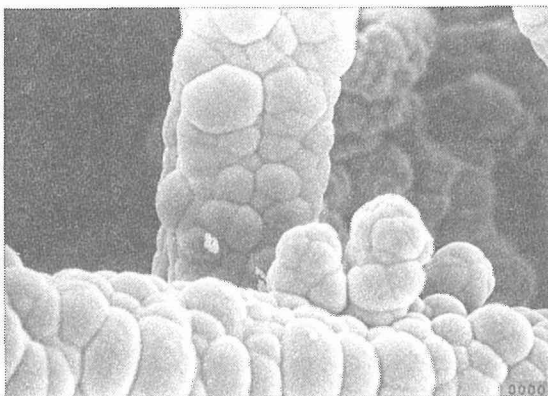
のついた水平方向のガラス管の中を通り、水平ガラス管と垂直ガラス管の交点に置かれている試料に当たり、そこでこれを加熱する。CVDの原料にはチタン酸イソプロピルを使用した。これは垂直ガラス管の真下に置かれてあるマントルヒーターの中のあるフラスコ内に蓄えられており、マントルヒーターの加熱によって気化したこの化合物の蒸気が、上に昇り、被覆対象物と接するようになっている。水平に置かれたガラス管の中央部に付いている球は垂直ガラス管の方から流れて来るチタン酸イソプロピルが滴となって外部に漏れるのを防ぐトラップで、この部分は図示のビニール管を通じてアルゴンガスが供給されて正常に正圧に保たれ、チタン酸イソプロピルのミストが光路を妨いでいる。垂直ガラス管の上部は常時開放されていて、ここから廃ガスが外に出るように意図されている。なお、ここから熱電対を挿入して試料の温度を測定する試みを行なったが、合理的な値を示さなかった。また、ガラス管の外から光温度計を用いて温度を測定する試みも行なったが、ガラス管の内面に析出物が生じるため満足な測定はできなかった。

5. 3 結果及び考察

いろいろな材料について被覆を試みた結果、材料によって被覆が可能な場合と不可能な場合とがあった。一般にカーボンファイバーのフェルト、ステンレス細線のフェルト、多孔質のセラミックス板など熱が拡散しにくいものは試料にレーザ光線が照射されると、その部分が赤熱もしくは白熱し、そこでチタン酸イソプロピルが熱分解して酸化チタンが生成することが認められた。写真7に示した写真はステンレス製のフェルト状のものに被覆を試みた際に得られたもので、この写真にある2つの被覆層は同じ実験で得られたものである。このように被覆層の様子は、場所によって相当に異なるが、これはレーザ加熱の場合は、極く短い距離でも被覆の条件が大きく異なるためであって、均一な被覆層を得るためには光線を走査するか、試料を適当に移動する必要があることが明らかになった。

一方、金属板などの熱が拡散しやすいものではレーザ光線の照射によって試料を赤熱状態に持っていくことが出来ず、チタン酸イソプロピルの熱分解も認められなかった。これは光源の出力が不足している為であることは明らかであるが、単に光源の出力を増加してもこの問題はおそらく解決しないと考えられる。その理由は単に出力を増すと下地の昇華などの有害な現象が現われるため、光源のデフォーカス、別の熱源による下地の適当な温度までの加熱など他の方法を適宜併用する必要があるものと思われる。

ところで、今回の実験ではレーザ光線が系に入る入り口は一種のエアーカーテンを用いた開放状態としたが、このような状態では、一応は原料の熱分解が起きて、試料の表面に被覆層が形成されるものの、被覆条件の選択範囲は大きな制約を受けざるを得ない。写真

写真7 ステンレス細線上の被覆層の例(線の太さは約20 μ m)

7に示した被覆層の組織が粗いのは、今回の実験では化学的な条件まで検討する時間的余裕が乏しかったためであって、レーザ光線に透明な物質を用いてレーザ光線の通路に窓を設けることも考慮したが、この種の物質は高価な上に空気中の水分などによって劣化しやすいなどの問題点があったので、実際には試みなかった。

5. 4 小 括

10Wの炭酸ガスレーザとチタン酸イソプロピルの蒸気を用いて、レーザを利用したCVDが可能かどうか、その可能性があるとすればどのような問題点があるかを検討し、次のような所見を得た。

(1) 上記の方法によるCVDは可能な場合と不可能な場合とがあったが、その原因は直接にはレーザ源の出力不足にある。すなわち、カーボンファイバーのフェルト、ステンレス細線のフェルト、多孔質のセラミックス板などの一般に熱が拡散しにくいものは試料のレーザ光線によって照射された部分が赤熱もしくは白熱され、チタン酸イソプロピルが熱分解して酸化チタンが生成するのが認められた。しかし金属板などの熱が拡散しやすいものではレーザ光線の照射によって試料を赤熱状態に持っていくことが出来ず、チタン酸イソプロピルの熱分解も認められなかった。

(2) 今回の実験ではレーザ光線が系に入る入口は一種のエアーカーテンを用いた開放状態とした。このような状態でも原料の熱分解は起き、試料の表面に被覆層が一応は形成された。しかし、被覆条件の選択範囲は大きな制約を受け、被覆層は組織の粗いものにならざるを得なかった。レーザ光線に透明な物質によって窓を設けることも検討したが、この種の物質は高価な上に空気中の水分などによって劣化しやすいなどの問題点があったため、実際には試みられなかった。

(3) レーザ光線の光束中に入れたレンズの位置を調節したり、レーザ光源から試料までの距離を調節することによって試料表面の温度を変えることは比較的容易であったが、この変化は専ら色の変化によって識別されたもので、レーザが照射されている部分の温度を熱電対や光温度計で計測することはできなかった。

参 考 文 献

- 1) McDanel, D. L., Signorelli, R. A. and Weeton, J. W.: NASA-TN-D-1473, Sep. (1967).
- 2) Harris, B and Ellison, E. G.: Trans. ASM, **59** (1966), 744.
- 3) 原田広史, 山崎道夫, 小泉 裕: 鉄と鋼, **65** (1979), 1049.
- 4) 三菱重工: 石炭ガス化技術開発に関する材料選定試験(1983).
- 5) 浅野 滋, 藤島芳雄, 大谷南海男: 日本金属学会誌, **37** (1973), 301.
- 6) Pressouyre, G. M.: Metall. Trans., **14A** (1983), 2189.
- 7) Scott, T. E.: 4 th. Annu. Conf. Mater. Coal Conver. Util., K-1, US DOE (1979).
- 8) 松村昌信: 防食技術, **26** (1977), 527.
- 9) Mac Donald, D. D.: Mater. Sci. Eng, **50** (1981), 19.
- 10) ステンレス鋼, 孔食分科会: 防食技術, **26** (1977), 539.
- 11) 梅村文夫, 明石正恒, 川本輝明: 防食技術, **29** (1980), 163.
- 12) Newman, R. C and Issacs, H. S.: Corrosion, **38** (1982), 261.
- 13) 杉本克久: 金属, **51** (1981), 6.
- 14) Hoey, G. S. and Bedner, J. S.: Mater. Perform, **22** (1983), 9.
- 15) Laliberte, L. H., Mueller, W. A.: Corrosion **31** (1975), 286.
- 16) 池内 準: 42回腐食防食シンポジウム資料, p. 13.
- 17) Mulford, R. A, Hall, E. L and Briant C. L.: Corrosion **39** (1983), 132.
- 18) Watanabe, O and Tomizuka, I.: Yogyo-Kyokai-shi, **77** (1969), 253.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 鑄ぐるみ法によるタングステン繊維強化合金, 新井 隆, 小池喜三郎, 板垣孟彦, 小林敏治, 佐久間信夫, 日本鉄鋼協会第107回講演大会, **59. 4**.
- 2) γ' 量を変化させた Nimonic 80A 系合金の加工性, 板垣孟彦, 小林敏治, 日本鉄鋼協会第106回講演大会, **58. 10**.
- 3) 2.25Cr-1 Mo 鋼の焼戻し脆化に及ぼす応力の影響, 中島宏興, 山本重男, 宮地博文, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, **59. 10**.
- 4) 2.25Cr-1 Mo 鋼の水素拡散に及ぼす水素侵食の影響, 宮地博文, 中島宏興, 日本金属学会第95回講演大会, **59. 10**.
- 5) 塩化物-硫化物水溶液中におけるステンレス鋼のエロージョン・コロージョン, 星野明彦, 山崎道夫, 第30回腐食防食討論会 (1983).

(誌上)

- 1) 石炭技術開発に関する材料選定試験, 「電源開発株式会社, 依頼研究報告」, 新井 隆, 小池喜三郎, 板垣孟彦, 小林敏治, 富塚 功, 楠 克之, 石田 章, 山崎道夫, **59. 5**.
- 2) 塩化物-硫化物水溶液中におけるステンレス鋼のエロージョン・コロージョン, 星野明彦, 山崎道夫, 防食技術, **33** (1984), 617.

水素プラズマによる金属超微粒子の製造とその利用に関する研究

指定研究

機能材料研究部

宇田雅広*, 大野 悟*, 小沢英一*, 奥山秀男*, 目 義雄*

昭和57年度～昭和58年度

要 約

金属超微粒子は新しい機能性をもった素材として、例えば、磁気記録材料、導電材料、超電導材料、極低温材料、水素貯蔵材料、エネルギー変換材料、触媒材料、焼結材料等、種々の分野への利用が指向されている。これらの試みが工業的に成立するためには、高品位の金属超微粒子を安定に供給しうる生産技術の確立が必要である。

金属材料技術研究所では先に、水素プラズマ-金属間の反応を利用した新しい金属超微粒子製造法を開発した。この製造法の特徴は簡便な装置により高純度の各種の金属超粒子を容易に製造できる点にある。

本研究は上記金属超微粒子製造法における超微粒子の製造条件・処理条件の確立、ならびにその応用を指向した超微粒子の基本特性を明らかにすることを目的としている。本研究ではまず、上記製造法により、Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Sc, Si, Ta, Ti, V 及びWの各金属の超微粒子を作成し、その形態、構造を明らかにするとともに、各金属の超微粒子発生速度を測定した。また、この超微粒子発生速度と金属の物理化学的性質の関係について検討した結果、本法における超微粒子の発生機構は、プラズマ気相中の活性水素（原子状水素）と熔融金属の反応過程で生じる一種の強制蒸発現象に基づくものであることを明らかにした。

次いで、鉄超微粒子の安定化処理（超微粒子表面への保護酸化被膜の形成）過程における酸化挙動について検討し、その酸化速度が放物線則に従うことを見出した。

さらに、本製造法における超微粒子発生機構の概念を金属化合物（窒化物、酸化物、炭化物等）の超微粒子化に応用する試みとして、窒素、水素及び酸素プラズマを用いて各種金属化合物の超微粒子化の可能性を検討した。その結果、プラズマ気相中に存在する活性化学種（N, H, O 等）の著しい反応性を利用することにより、金属のみならず、金属窒化物、金属酸化物、金属炭化物等の超微粒子化が可能であることを見出した。

1 緒 言

固体物質の縦、横及び高さの各次元をそれぞれ減じてゆくと、もとの物質には見られなかった様々な特異的性質を発現するようになる。このような性質を表わす粒子は超微粒子（集合体としては超微粉）と呼ばれ、蒸着膜のような薄膜を二次元材料、ウイスキーを一次元材料とすれば、零次元材料とも言うべきものであり、固体物質の取り得る一つの極限状態にある材料である。

この超微粒子の大きさに対する明確な定義はないが、一般には光学顕微鏡の分解能を超えた、すなわち電子

顕微鏡を用いなければ観察されないくらいの粒子（粒径 $1\mu\text{m}$ 以下）を超微粒子と呼んでいる。

超微粒子化によって発現する特異的性質は、電磁氣的、光学的、熱的、焼結性、化学反応性など、極めて多岐にわたっており、それらの特性を利用した用途開発や研究が各方面で進められている。たとえば、顔料として使用される二酸化チタンやカーボンブラックなどは超微粒子の光学特性を利用したものであり、磁気テープや磁性流体は磁性体の超微粒子化にともなう磁気特性の変化を利用したものである。さらに、各種の触媒やコロイドなどもまた超微粒子の特性と不可分な関係を有するものである。

このように、超微粒子は優れた機能性を発揮する材

現在の所属：*粉体技術研究部

料として広く利用されており、その需要は今後さらに増大するものと思われる。とくに、最近注目されつつある金属微粒子は、金属という特性を有する超微粒子であり、かつ従来の無機化合物系超微粒子に比べはるかに多種多様な特性を発現することが期待されている。

この金属超微粒子の製造法としては、ガス中蒸発法、プラズマ蒸発法、気相反応法、ガス還元法など、各種の物理的あるいは化学的方法が開発^{1)~7)}されており、その一部は工業的な製造法として適用されている。しかしながら、これまでに開発された金属超微粒子製造法においては、製造能率、製造可能な物質や超微粒子の純度などに関し、各製造法ともそれぞれ固有の問題を有している。

一方、金属材料技術研究所では、アーク等で活性化された水素（原子状水素）と熔融金属とを反応させた場合、熔融金属から多量の金属微粒子が発生する現象を見出し、これを基に「水素プラズマ—金属」反応による金属超微粒子製造法を開発した^{8),9)}。この製造法の特色は、比較的簡単な装置により各種金属の超微粒子を効率良く製造できるとともに、雰囲気気中水素を使用するため高純度でかつ表面汚染の少ない超微粒子の得られることにある。

本研究は、上記金属超微粒子製造法における超微粒子の製造条件・処理条件の確立、ならびにその応用を指向した超微粒子の基本特性を明らかにすることを目的としている。そこで本研究ではまず、周期表のⅢaからⅥb族に属する各種金属の超微粒子の製造を行い、得られた超微粒子の形態、構造を明らかにするとともに、超微粒子の発生速度と金属の物理化学的性質の関係について調査し、本製造法における超微粒子発生機構について検討した。ついで、金属超微粒子の取扱上最も重要な問題である安定化処理（超微粒子表面への保

護酸化被膜の形成）について、その処理過程における超微粒子の質量変化を測定しうる装置を試作するとともに、鉄超微粒子を対象に安定化処理過程における酸化挙動を調査した。さらに、前記研究の過程において、水素プラズマ、窒素プラズマ及び酸素プラズマにより、金属あるいは金属化合物を加熱・熔融することによって、金属酸化物、金属窒化物あるいは金属炭化物等の超微粒子の得られることを見出し、これを基に各種金属化合物超微粒子の製造法の開発を行なった^{10),11)}。

2 金属超微粒子の製造

2.1 実験方法

本実験に使用した金属超微粒子製造装置の概略図を図1に示す。本装置は堅型円筒状の超微粒子発生炉、超微粒子捕集器、アーク放電用電源及び真空排気系などの各部から構成されている。

超微粒子の製造は、系内を $1 \sim 2$ Pa 程度の真空中に排気し、所定の水素—アルゴン混合ガスで置換した後、水冷銅ハース上に載置した試料（陽極）とタングステン電極（陰極）間でアークを発生させ、試料を熔融する。この熔融により、水素プラズマ—熔融金属間の反応が生じ金属超微粒子が発生するが、発生した超微粒子は発生炉上部から下部へ向う旋回流（雰囲気ガス）によって下部の冷却器に運ばれ冷却された後、捕集器へ送られ捕集される。なお、捕集器にはガラス製サイクロン（3段）と円筒濾紙（東洋濾紙：No. 86 R）を組合せて使用した。

実験に使用した金属は、Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Sc, Si, Ta, Ti, V 及びWの16種類であり、その純度はいずれも99.5%以上のものである。なお、これら各純金属は、脱酸及び成形を目的に、約 $3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ の体積に相当する質量を5% H_2 —Ar 雰囲気中でアーク溶解し、ボタン状インゴットとした後超微粒子製造用試料とした。

超微粒子の製造条件は、いずれの金属の場合も、雰囲気組成：50% H_2 —50% Ar（全圧0.1MPa）、ガス流速： $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ 、アーク電流：260 A の条件で行なった。また、超微粒子の発生速度の算出は、反応前後における試料の質量の差を基に算出した。なお、得られた超微粒子は、X線回折、電子顕微鏡などにより構造解析、形状観察を行なった。

2.2 超微粒子の形態及び構造

本実験で得られた金属超微粒子の粒径は金属の種類によって異なり、一般的には融点の低い金属ほど粒径が大きくなる傾向を示した。しかしながら、比較的

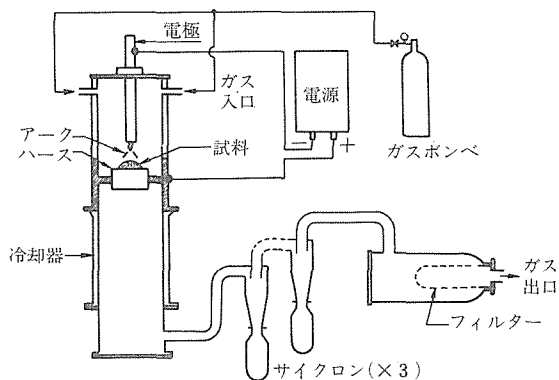


図1 金属超微粒子製造装置の概略図

低融点である Al, Ag 等においても, 最大の粒子径は 200~500nm であり, 1 μm を超すような粗大粒子は認められなかった。

図 2 及び図 3 に, Pd 及び Cr 超微粒子の電子顕微鏡写真を示す。また, 表 1 には, X 線回折及び電子線回折により見出された金属超微粒子の結晶構造を示す。

超微粒子の形状は大多数の金属では Pd 超微粒子と同様に球形であるが, Cr 超微粒子の場合には図 3 に見られるように顕著な晶癖の発達を観察された。この Cr 超微粒子の晶癖は, Kimoto ら¹²⁾ がガス中蒸発法

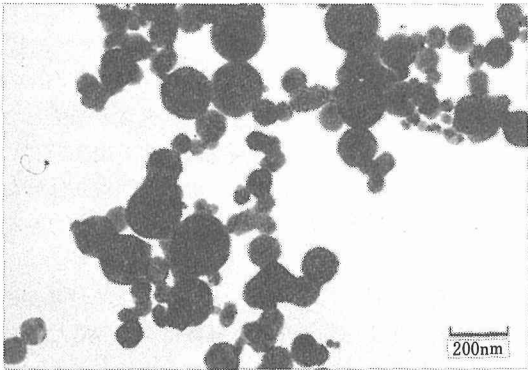


図 2 Pd 超微粒子の電子顕微鏡写真

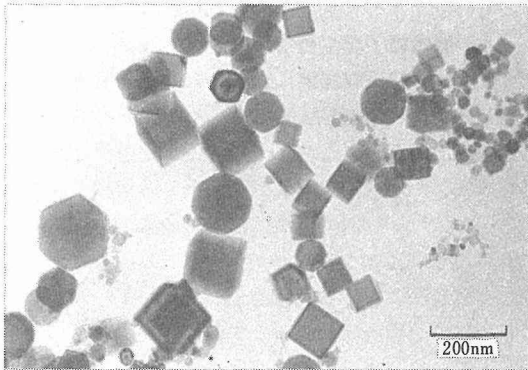


図 3 Cr 超微粒子の電子顕微鏡写真

(90%Ar-10%O₂, 全圧880Pa) で作成した Cr 超微粒子と同様に, 主として立方体及び菱形十二面体であるが, 一部には偏菱形二十四面体と思われる晶癖も観察された。また, 構造解析の結果, Cr 超微粒子の大半は体心立方晶の α -Cr であるが, 一部には Kimoto らの報告した δ -Cr(単純立方晶) の存在が確認された。なお, Fe, Co, Ni, Mo 等の立方晶系金属の超微粒子においても, わずかではあるが晶癖を有する超微粒子が観察された。

図 4 には, Ti から作成した超微粒子の電子顕微鏡写真を示した。写真に見られるように, この超微粒子は球形よりもむしろ楕円形の形状を呈している。構造解析の結果(表 1 参照), この超微粒子は金属 Ti ではなく, TiH₂ に相当する水素化物であることが判明した。同様の粒子形態は Sc から作成した超微粒子にも観察され, この場合もその構造は ScH₂ であることがわかった。なお, V 及び Ta から作成した超微粒子もまたそれぞれの金属が多量の水素を吸蔵した場合の構造を示した。

このように, Ti, Sc, V 及び Ta 等の水素との親和力の強い金属から作成した超微粒子は, いずれもそれら金属の水素化物あるいはそれに近い構造を有している。本実験結果からのみでは, これらの超微粒子が水素化

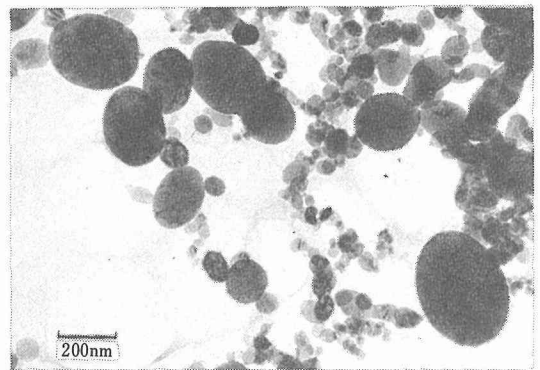


図 4 チタン水素化物(TiH₂)超微粒子の電子顕微鏡写真

表 1 「水素プラズマ-金属」反応法により作成した金属超微粒子の結晶構造

元 素	Ag	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo
結晶構造	f.c.c.	f.c.c.	f.c.c.	b.c.c. δ -Cr	f.c.c.	b.c.c.	β -Mn δ -Mn	b.c.c.
元 素	Ni	Pd	Sc	Si	Ta	Ti	V	W
結晶構造	f.c.c.	f.c.c.	水素化物 (ScH ₂)	ダイヤモンド型	水素化物	水素化物 (TiH ₂)	水素化物	b.c.c.

物として溶融金属から発生したのか、あるいは金属超微粒子として発生した後雰囲気中の水素と反応して水素化物を形成したのか明らかではない。しかしながら、これら金属の水素化物がいずれもその金属の融点近傍で不安定であることよりすれば、金属超微粒子として発生した後、その冷却過程で水素化されたものと考えの方が妥当であろう。なお、これら金属の水素化物生成過程においては、著しい発熱と体積膨張を生じることが知られているが、これらは超微粒子の粒成長（焼結）や変形を惹起する要因となるものであり、TiやScから作成した超微粒子に見られる楕円形球子の形成に関与しているものと考えられる。

2. 3 超微粒子の発生速度

表 2 に、実験に使用した16種類の金属についての超微粒子発生速度(J_M)の測定結果を示した。なお同表中に記したように、Ag, Al, Sc, Cu, Ti の各金属の場合、超微粒子の発生とともに、溶融金属の小滴($\sim 100\mu\text{m}$)が飛散する現象(Spattering 現象)が観察された。この Spattering 現象は、溶融金属中に過飽和に溶解したガス成分(H, N等)が溶融金属中に気泡として放出され、この気泡が溶融金属から放出される際に溶融金属の一部を飛散させる現象¹³⁾であり、アーク等で活性化したガスと溶融金属との反応過程でしばしば見られる

特異的な現象である。したがって、本質的にはこの Spatter 粒子も「水素プラズマ-金属」反応に基づくものと見做される。なお、本実験ではその性格上、この Spatter 粒子を回収・秤量し、反応後に残留した試料の質量に加算して超微粒子の発生速度を算出した。

また、Mn 及び Cr の両金属は、融点近傍における蒸気圧が高いため、Ar 雰囲気中でのアーク溶解のように、雰囲気中に水素が存在しない場合においても蒸発による超微粒子の発生が観察された。そこで、このアーク加熱による蒸発量を補正するため、Ar 雰囲気中でこれら金属をアーク溶解(電流260A, ガス流速 $5 \times 10^{-4} \text{m}^3/\text{s}$)し、その蒸発速度を測定した。その結果、Mn 及び Cr の蒸発速度としてそれぞれ $9.97 \times 10^{-4} \text{mol/s}$ 及び $5.17 \times 10^{-5} \text{mol/s}$ の値が得られた。表 2 中の Mn 及び Cr の超微粒子発生速度は、いずれも上記蒸発量を補正した値(正味の水素プラズマ-金属反応による発生速度)であるが、これからもわかるように、本製造法は単なる加熱蒸発に比べて極めて高い超微粒子製造能力を有している。

なお、表 2 に見られるように、本製造法における金属超微粒子の発生速度は金属の種類によって著しく異なり、Mn における $4.40 \times 10^{-3} \text{mol/s}$ から W における $3.07 \times 10^{-7} \text{mol/s}$ まで極めて広い範囲に分布している。また、これら超微粒子の発生速度は、金属の融点の上昇とともに低下する傾向が認められる。

2. 4 超微粒子発生機構の検討

2. 4. 1 アーク加熱による金属の蒸発速度

周知のように、大気圧下のアークプラズマは10000K以上の高温にある。このようなアークを熱源として金属を溶融した場合、アーク気相と接する溶融金属界面(アークスポット部)の温度は、溶融金属の平均温度よりも著しく高温となることが予想される。したがって、もし本製造法における超微粒子の発生がアーク加熱による金属の蒸発現象であるとすれば、超微粒子の発生速度とアークスポット部の溶融金属の温度(蒸気圧)との間に何らかの相関が存在することになる。

このアークスポット部の溶融金属の温度測定例は極めて少ないが、Cobine ら¹⁴⁾、橋本ら¹⁵⁾及び著者ら¹⁶⁾の測定結果よりすれば、W, Ta, Mo等の高融点金属を除く大部分の金属のアークスポット部の温度はそれら金属の沸点に近い温度に達していると推定される。そこで、極めて定性的ではあるが、このような条件下における金属の蒸発速度について考えてみる。

低圧下(約10Pa以下)における単位時間(1s)単位面積(1m^2)当りの金属の蒸発速度(J_V)は次式に示すHerz-

表 2 「水素プラズマ-金属」反応法による
各種金属超微粒子の発生速度

元 素	J_M/mols^{-1}
Mn	$2.81-6.00 \times 10^{-3}$
Ag	$5.11-8.69 \times 10^{-4} *$
Al	$4.64-7.33 \times 10^{-4} *$
Cr	$1.39-6.75 \times 10^{-4}$
Sc	$4.28-4.36 \times 10^{-4} *$
Si	$8.28-9.58 \times 10^{-5}$
Pd	$7.56-7.83 \times 10^{-5}$
Fe	$5.86-7.86 \times 10^{-5}$
Cu	$2.55-8.19 \times 10^{-5} *$
Co	$4.17-5.36 \times 10^{-5}$
Ni	$1.53-2.27 \times 10^{-5}$
Ti	$1.01-5.25 \times 10^{-5} *$
V	$0.56-1.04 \times 10^{-5}$
Mo	$3.78-8.81 \times 10^{-7}$
Ta	3.78×10^{-7}
W	$2.88-3.24 \times 10^{-7}$

* スパッタあり

Langmuir-Knudsen の式に従う。

$$J_v/\text{mol} = tSP_M/\sqrt{2\pi RT/M} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 t ：時間(s)， S ：蒸発面積(m^2)， P_M ：温度 T Kにおける金属の蒸気圧(Pa)， R ：気体定数($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)， T ：金属の熔融温度(K)， M ：金属の原子量(kg/mol)である。

前述のように、式(1)は低圧下における蒸発速度を示すものであり、本実験のように、熔融金属の周囲に雰囲気ガスが存在する場合、雰囲気圧力の増大とともに蒸発速度は低下することが知られている。^{17),18)} この雰囲気ガスの圧力(P_G)が金属の蒸発速度($J_m/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)に及ぼす影響は大略次式によって表わされる。

$$J_m = KP_G^{-n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 K は比例定数である。なお、指数 n の値は、雰囲気ガスや金属の種類、温度、装置等の実験条件によって異なるものと考えられるが、Fisher ら^{19),20)}、Fromm²¹⁾ 及び Ilsohner らの測定結果より、約0.6~0.7 (平均0.65)の範囲にあるものと推定される。

表3に、上記の仮定を基に算出した各種金属の融点、融点と沸点の中間温度($(\text{m.p.} + \text{b.p.})/2$)及び沸点における蒸発速度を示す。なおこれらの計算に当り、蒸発面積 S には $1.257 \times 10^{-5} \text{m}^2$ (本実験条件下におけるアークスポット部の平均直径 4 mm より算出)の値を用い、

表3 融点から沸点の範囲における
金属の蒸発速度の計算値

元 素	$J_m/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$		
	mp	(mp+bp)/2	bp
Mn	7.30×10^{-8}	3.39×10^{-6}	3.87×10^{-5}
Ag	1.27×10^{-10}	4.91×10^{-7}	2.71×10^{-5}
Al	7.15×10^{-16}	1.47×10^{-7}	5.05×10^{-5}
Cr	2.32×10^{-7}	5.00×10^{-6}	3.55×10^{-5}
Sc	5.42×10^{-9}	2.52×10^{-6}	3.71×10^{-5}
Si	2.90×10^{-11}	4.75×10^{-7}	4.40×10^{-5}
Pd	1.34×10^{-9}	7.00×10^{-7}	2.36×10^{-5}
Fe	9.91×10^{-10}	4.78×10^{-7}	3.32×10^{-5}
Cu	1.93×10^{-11}	3.46×10^{-7}	3.27×10^{-5}
Co	3.77×10^{-10}	9.94×10^{-7}	3.19×10^{-5}
Ni	1.68×10^{-10}	5.02×10^{-7}	3.21×10^{-5}
Ti	2.91×10^{-10}	4.85×10^{-7}	3.36×10^{-5}
V	4.39×10^{-10}	7.59×10^{-7}	3.20×10^{-5}
Mo	1.02×10^{-9}	6.43×10^{-7}	2.03×10^{-5}
Ta	1.45×10^{-10}	2.70×10^{-7}	1.37×10^{-5}
W	6.98×10^{-10}	4.06×10^{-7}	1.34×10^{-5}

沸点以外の温度における金属の蒸気圧は Kubašchewski の熱化学データ²²⁾を用いて算出した。また、比例定数 K は、 $P_G=10\text{Pa}$ が Knudsen 領域の限界圧力と仮定し、 J_v の値より算出した。

表3に見られるように、融点における蒸発速度は金属の種類によって異なるが、温度の上昇とともに金属間の差異が減少し、沸点においてはいずれの金属もほぼ同程度の値を示すようになる。

このように、超微粒子の発生が熔融金属の温度(蒸気圧)のみに依存するものとすれば、金属の種類と超微粒子発生速度の間には特別な相関性が存在しないことになる。

さらに、Mn 及び Cr 以外の金属では、Ar アークによる蒸発量が極めて少ないことや、Fe-Si, Fe-Ni 合金超微粒子の組成の母合金組成からの偏倚²³⁾が熔融金属の平均温度($\approx 2000\text{K}$)に近い値を示すことなどよりすれば、本法における超微粒子の発生が単にアーク加熱による金属の蒸発現象にのみ起因するものとは考え難い。したがって、単なる蒸発現象以外に金属の蒸発をより促進しうる駆動力の存在が必要となるが、その点に関しては次項で検討する。

2. 4. 2 超微粒子発生駆動力 (水素プラズマ-金属反応)

図2には、水素プラズマ-熔融金属間において生じる反応の概念図を示す。ここでは系をアーク柱、アーク気相と熔融金属表面が接している近傍の温度境界層、熔融金属表面、境界層直下の熔融金属層(超高水準濃度域)(H_u)、その周囲の熔融金属層(過飽和水素濃度域)(H_s)及びアーク直下から離れた領域の熔融金属(微過飽和水素濃度域)(H_B)の6部分に分割している。

アーク柱の高温(10000 K 以上)下では、水素分子はほとんど完全に解離し、水素原子あるいは水素イオンの状態で存在している。この解離した水素は温度境界

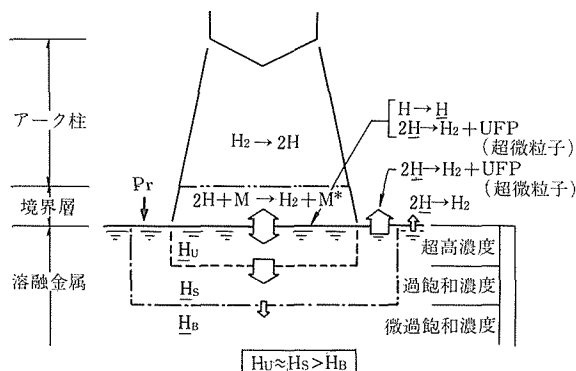


図5 「水素プラズマ-金属」反応の概念図

層内で一部は再結合し分子状水素となるが、一部はそのまま原子状水素として残留し、境界層と接する熔融金属表面に到達する。この熔融金属表面に達した水素原子の一部はその表面において再結合して分子状水素となるが、一部はそのまま熔融金属中へ急速に溶解する。その結果、境界層直下の熔融金属には、多量の水素が溶解した超高水素濃度域が形成される（この領域の水素濃度は境界層内の原子状水素と一種の擬平衡にあるものと考えられる）。

この溶解した水素は熔融金属の対流や拡散によって熔融金属内部へ移動するが、熔融金属にはその温度及び圧力によって規定されるある一定の水素量のみが溶解可能であるため、上記溶解水素は容易に過飽和濃度に達する（過飽和水素濃度領域）。この領域では、過飽和に相当する水素が熔融金属表面（過飽和度が著しく高い場合には熔融金属内部においても）において再結合して分子状水素となり、熔融金属から放出される。このように、過飽和に相当する水素の大部分は上記領域において放出されるため、その領域よりさらに外側の熔融金属の水素の過飽和度は著しく低下し、雰囲気（非アーク気相）の水素分圧に対応する平衡水素溶解量よりもわずかに高い濃度となっている（微過飽和濃度領域）。

以上のように、プラズマ中の水素と熔融金属の反応時には、プラズマ気相から熔融金属への急速な水素溶解と放出が生じている。ここで注目すべきことは、溶解水素（原子状で溶解）の放出過程では必然的に水素の再結合反応を生じることである。周知のように、水素原子の再結合反応は次式で示すように第3の物体(Me)の存在下で急速に進行し、その際発生する反応熱(ΔH_T)は第3の物体に付与される。ここで、式(3)における第3の物体



が熔融金属であるとすれば、反応熱を付与された熔融金属(原子)(Me^*)は過熱されることになる。

そこで、本製造法における金属超微粒子の発生がこのようなして過熱された熔融金属(原子)の蒸発(強制蒸発)に起因するものと仮定すると、1 molの水素分子の生成による蒸発量は反応熱と熔融金属の蒸発熱(L_s)との比($-\Delta H_T/L_s$)で表わされることになる。また、式(3)が右辺に移行する割合、言い換えれば有効に利用できる反応熱は、平衡状態において、単位体積中(気相)の水素分子の数密度(n_{H_2})に比例することになる。したがって、本法における金属超微粒子発生の難易は定性的に次式のように表わされる。

$$R_P = (-\Delta H_T/L_s) \cdot (n_{\text{H}_2}(T)/n_{\text{H}_2}(273)) \quad \cdots \cdots (4)$$

R_P : 超微粒子発生の難易を表わすパラメータ

ΔH_T : 温度 T における式(3)の反応のエンタルピー変化(J/mol)

L_s : 温度 T における金属の蒸発熱(J/mol)

$n_{\text{H}_2}(T)$: 温度 T における水素分子の数密度(m^{-3})

$n_{\text{H}_2}(273)$: 273.15Kにおける水素分子の数密度(m^{-3})

図6には、 $n_{\text{H}_2}(273) = 1.34347 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ (本実験に使用した雰囲気ガス組成が50% H_2 —50%Arであることより)として算出した各金属の融点における反応パラメータ(R_P)と金属超微粒子の発生速度(J_M)の関係を示した。同図に見られるように、上記パラメータは極めて粗い近似にもかかわらず超微粒子発生速度と比較的良好な相関関係を有している。このことは、前述の仮定、すなわち本法における超微粒子発生の駆動力が主として“過飽和に溶解した水素の再結合・放出過程で生じる反応熱にある”ことの妥当性を示すものであり、その発生機構は一種の強制蒸発現象であると考えられる。

またこの観点よりすれば、本法における超微粒子の発生速度は、プラズマ気相から熔融金属への水素の溶解速度、すなわち過飽和水素濃度領域における溶解水素の過飽和度の大小によって変化することになり、前報⁹⁾で示した鉄超微粒子の発生速度が雰囲気水素濃度の増大とともに指数関数的に増大した原因と考えられる。

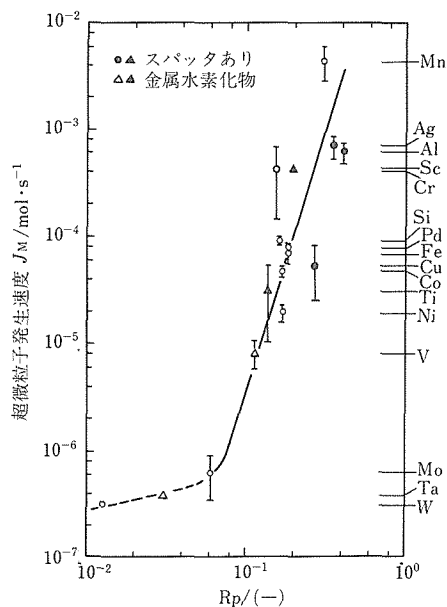


図6 反応パラメータ(R_P)と金属超微粒子発生速度(J_M)との関係

3 鉄超微粒子の安定化処理

3.1 金属超微粒子製造装置

図7に、本実験に使用した6電極型金属超微粒子製造装置の概略図を示す。本装置は大別すると、超微粒子発生炉、超微粒子捕集器、超微粒子処理室、ガス循環系、アーク電源、及び真空排気系の各部から構成されている。

超微粒子発生炉は、上部に6本の放電用電極、下部に水冷銅ハースを配置した釣鐘形状のアーク溶解炉である。炉壁は水冷二重壁で、炉頂部には超微粒子の排出口が設けられている。

超微粒子捕集器は、いずれもグローブボックス（超微粒子捕集室）内に収納されており、捕集した超微粒子を大気に触れることなく回収できるようになっている。

超微粒子処理室は、前述の捕集室に接続したグローブボックスで、捕集室との間で試料の受け渡しができるように、両室間には気密性の仕切り扉が設けられている。また、本室には、室内雰囲気気を監視するための質量分析器（日電アネルバ製）がバリアブルリークバルブを介して取付けられている。なお、後述する安定化処理過程測定装置の秤量器は同室内に設置した。

ガス循環系は、最大送風量 $1.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ のダイヤフラム型ポンプ（イワキ AP-45D）2機で構成されており、捕集器を通過したガスはこのポンプにより再び発生炉内へ放電用電極を介して帰還され、超微粒子発生に再利用される。

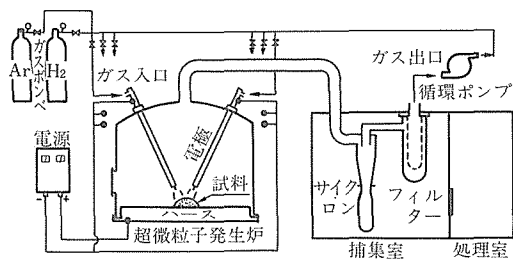


図7 6電極型金属超微粒子製造装置概略図

3.2 安定化処理過程測定装置

図8に、試作した安定化処理過程測定装置の機器構成の概略図を示す。本装置に使用した秤量器は電子天秤（島津：ED-H60、最大秤量60g、読取限度0.1mg、偏差0.15mg）の秤量部を幅200mm、奥行き250mm、高さ150mmの寸法にまとめるとともに、その制御、表示

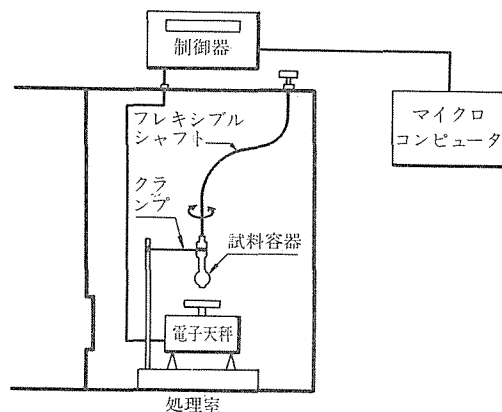


図8 安定化処理過程測定装置構成図

系を秤量部から分離したものである。なお、図8に示したように、処理室内には秤量部のみが設置され、天秤秤量制御は全て処理室の外部から操作できるようにした。また、天秤の出力はマイクロコンピュータ（PC-8801）と直結し、リアルタイムでデータの記録・作図が行なえるように構成されている。

試料容器は図9に示すような形状のガラス製気密容器であり、中央の摺動軸（テフロン製）はねじにより軸方向に移行できるようになっている。なお、本容器を天秤の直上に垂直に取付け、フレキシブルシャフトを介して処理室外部から容器の開閉を行うことにより、系内雰囲気気に擾乱を与えることなく試料を天秤に載置することができる。

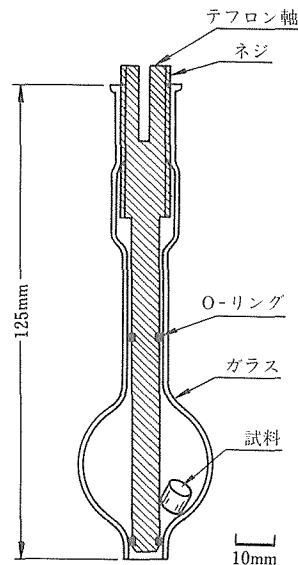


図9 試料容器

3. 3 実験条件

鉄超微粒子の製造に使用した純鉄は電解鉄（純度 99.5%以上）であり、これを 5% H_2 -Ar 雰囲気中でアーク溶解し、ボタン状（約 24 g）に成形したものを試料とした。

超微粒子の製造は、雰囲気組成：50% H_2 -Ar、雰囲気全圧：67 kPa、アーク電流：140 A の条件で行った。なお、この条件で製造された鉄超微粒子の粒径は約 50～200 nm の範囲に分布しており、その平均粒径は約 100 nm であった。

超微粒子回収時における捕集室内の雰囲気は、超微粒子の酸化を極力避けるために、系内を約 10 Pa 程度に排気したのち、50% H_2 -Ar 混合ガスを導入して置換した。採取した超微粒子は同室内でハンドプレスにより約 5 mm ϕ ×2 mm t の寸法に成形したのち、図 6 で示した試料容器に封入した。

安定化処理過程の測定は、試料容器を処理室内に設置し、系内を 10 Pa 程度に排気したのち、空気及び Ar を導入して所定の空気-Ar 混合ガス雰囲気（全圧 0.1 MPa）を調整した。なお、雰囲気組成の確認は質量分析器を用いて行った。ついで、電子天秤の電源を投入し、所定の時間（3～4 時間）経過後、外部操作により試料を天秤上へ載置し、その質量の経時変化を測定した。なお、この安定化処理時の雰囲気温度は、大略室温（23～27℃）に等しかった。

3. 4 鉄超微粒子の安定化処理過程

図 10 及び図 11 に、酸素分圧が 4.9 Pa 及び 642 Pa の雰囲気中における鉄超微粒子の質量変化（酸化増量）と時間の関係を示す。これらの図に見られるように、鉄超微粒子の酸化は雰囲気酸素濃度の高いほど急速に進行する傾向を有している。また、いずれの雰囲気にお

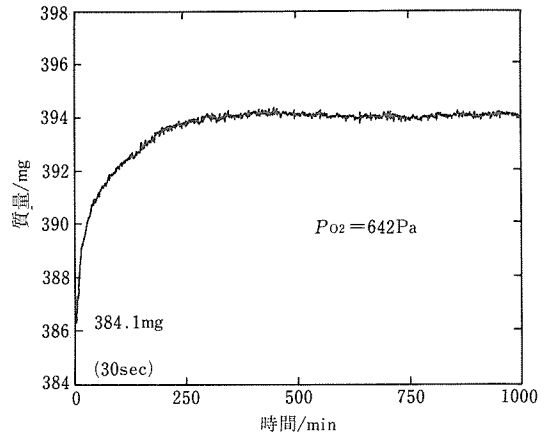


図 11 $P_{\text{O}_2}=642\text{Pa}$ 雰囲気中における鉄超微粒子の酸化挙動

表 4 雰囲気酸素分圧と見掛けの安定化時間及び酸化率の関係

酸素分圧 P_{O_2}/Pa	見掛けの安定化時間 t/min	酸化率 %
4.9	750	1.27
15.4	620	1.51
196	440	3.06
418	350	2.86
642	300	2.60

いても時間の経過とともに次第に酸化速度が低下し、ある時間経過後はほぼ一定の値を示すようになる（以後、見掛けの安定化時間）。

表 4 には、雰囲気酸素濃度を種々変えた場合における見掛けの安定化時間及びその時点における酸化率（酸化増量 / 初期質量）を示す。同表に見られるように、見掛けの安定化時間は雰囲気酸素分圧の低下とともに長時間側へ移行する傾向を示している。また、見掛けの安定化時間に対応する試料の酸化率は、雰囲気酸素分圧の増加とともに増大する傾向を有するが、 $P_{\text{O}_2} = 196\text{Pa}$ 以上ではほぼ同程度の値（2.5～3%）となっており、これらの条件下では鉄超微粒子の安定化がほぼ完了したものと考えられる。事実、 $P_{\text{O}_2} = 196\text{Pa}$ 以上の雰囲気中で処理した試料は、大気中に出した際にも発熱等の変化を生じなかったが、 $P_{\text{O}_2} = 4.9\text{Pa}$ の雰囲気中で処理した試料は大気中で急速に酸化し、試料の一部は完全に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となった。

なお、安定化した鉄超微粒子の表面に形成される酸化被膜は、Diepen²⁴⁾ や Haneda²⁵⁾ によって、 FeO 、 Fe_3O_4 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの酸化物で構成されている

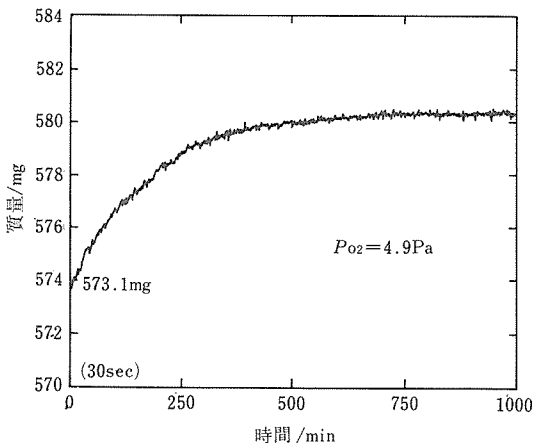


図 10 $P_{\text{O}_2}=4.9\text{Pa}$ 雰囲気中における鉄超微粒子の酸化挙動

ことが見出されている。しかしながら、本実験で得られた鉄超微粒子（安定化処理済）のX線及び電子線回析では、ブロードな $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークのみが検出され、他の酸化物の存在は確認できなかった。また、上記の酸化率は、Diepenらの使用した鉄超微粒子（40nm）の酸素含有量（約20%）に比べて著しく低い。この原因は供試鉄超微粒子の粒径の相違（本実験：約100nm）とともに、超微粒子の吸湿量の差異（本実験ではほとんど無視できる）などによるものと考えられる。

なおここで、鉄超微粒子が全て粒径100nmの球形粒子から成り、かつその表面酸化被膜が $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単相であると仮定した場合における被膜の原さは、上記 $P_{O_2}=196\text{Pa}$ 以上の雰囲気では約2nmとなり、常温で酸化させた鉄(Bulk)表面に形成される保護酸化被膜の厚さ約2.5nm^{26), 27)}とほぼ一致している。

3. 5 鉄超微粒子の酸化速度

一般に、酸化被膜の厚さが薄い場合（数nm以下）における金属の酸化速度は逆対数則あるいは対数則に従う^{28)~30)}ことが知られている。前項で述べたように、本実験において鉄超微粒子の表面に形成された酸化被膜は約2nmと推定される。したがって、本実験における鉄超微粒子の安定化処理過程（酸化過程）もこの対数則あるいは逆対数則に従うことが予想された。

しかしながら、鉄超微粒子の安定化処理過程はそれらの速度則には合致せず、測定開始後の遷移期間（5～50分）を除き、次式に示す放物線則に従うことが見出された。

$$(\Delta W/W_i)^2 = kt + C \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 ΔW ：試料の酸化増量(kg), W_i ：試料の初期質量(kg), t ：時間(s), k , C ：定数である。

図12及び図13に、種々の雰囲気中で処理した鉄超微粒子の $(\Delta W/W_i)^2$ と時間の関係を示した。ここで注目されることは、いずれの酸素分圧下においても、酸化増量が放物線則に従う以前に遷移期間があり、かつその期間は雰囲気酸素分圧の増大とともに短時間側へ移行していることである。また、この遷移領域から放物線則へ移行する点の酸化率は、いずれの雰囲気においても0.5～0.7%の範囲にある。このことは、この遷移領域以前の酸化速度が別種の数式に従うことを示唆するものであるが、本実験ではデータの採取間隔（30秒）が大きかったため、遷移領域以前の酸化速度については正確な情報が把握できなかった。

また、雰囲気酸素分圧が大きい場合(図13参照)、ある時間経過後放物線則に変曲点が出現し、その後再び異なった速度定数の放物線則へ移行することが認めら

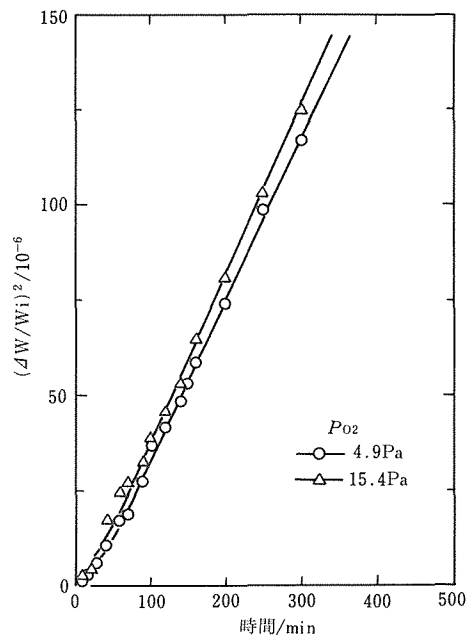


図12 $P_{O_2}=4.9\text{Pa}$ 及び 15.4Pa 雰囲気中における鉄超微粒子の酸化増量の放物線則プロット

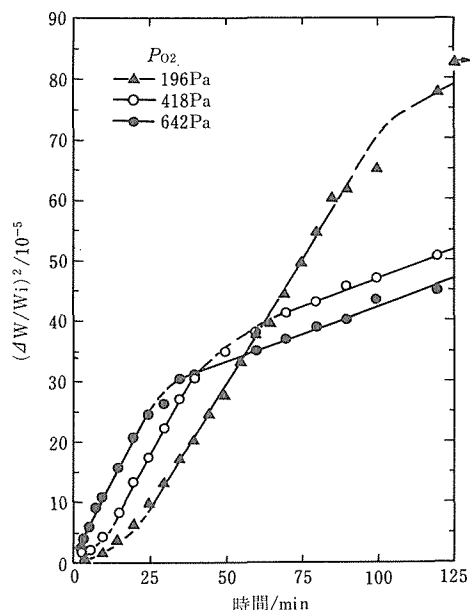


図13 $P_{O_2}=196\text{Pa}$, 418Pa 及び 642Pa 雰囲気中における鉄超微粒子の酸化増量の放物線則プロット

れた。この変曲点の出現する時間及び酸化率は、雰囲気酸素分圧の増大とともに短時間、低酸素率側へ移行する傾向を示している。なお、この速度定数の変化が、酸化機構の変化に起因するものか、あるいは実験条件

に起因するものであるか、本実験結果からは不明である。

以上のように、鉄超微粒子の安定化処理過程における酸化速度は、酸化初期の遷移領域を除き、おおよそ放物線則に従うことがわかった。なお、この放物線則は一般に酸化被膜が厚い場合(数十～数百 nm 以上)に成立する速度式とされ²⁸⁾、かつ純鉄の酸化では約 200℃ 以上の高温下で観察されている³⁰⁾(Winterbottom²⁶⁾は本実験と同様に、20℃ における酸化に対して放物線則が成立すると報告している)。

このように、鉄超微粒子の酸化過程が従来(Bulk)の結果と異なった挙動を示す原因は明らかではないが、超微粒子の大きさが酸化被膜の厚さに比較しうるような大きさであることと関連するものと考えられる。すなわち、このような大きさの粒子では、酸化による粒子温度の上昇や吸着酸素により生じた空間電場の相互作用を生じることが考えられる。これらはいずれも酸化速度や機構に影響を与える因子であり、超微粒子特有の酸化挙動をもたらすことも考えられ、今後の解明が要望される。

4 金属化合物超微粒子の製造

4. 1 実験方法

本実験では、窒素、水素及び酸素の3種類のアークプラズマを使用した。表5に示したように、窒素プラズマは窒化物、水素プラズマは酸化物及び炭化物、酸素プラズマは酸化物、の各超微粒子の作成にそれぞれ適用した。なお、これら超微粒子の作成には、図4に示した金属超微粒子製造装置を使用し、窒素、水素及び酸素の各プラズマのガス組成としては、100% N₂、50% H₂-Ar 及び 100% O₂ を用いた。また、アーク放電電流は80～140A の範囲とした。

表5には、本実験で使用した出発物質とプラズマガスとの関係を示したが、同表に記したように、出発物質の純度は金属の場合99%以上、他の物質の場合はいずれも試薬1級以上のものを使用した。なお、2種以上の物質を出発物質とする際には、各々の粉末(－100 mesh)の混合物を圧縮成形してペレット状としたものを試料とした。また、得られた金属化合物超微粒子は、X線回折及び電子顕微鏡により、物質の同定、形態観察を行なった。

4. 2 窒化物系超微粒子

金属を窒素プラズマ溶解して作成した金属窒化物超微粒子の一例として、ZrN 超微粒子の電子顕微鏡写真を図14に示す。このZrN 超微粒子の結晶構造はNaCl型であり、立方形や菱形の晶癖を有する粒子がわずかに認められる。一方、同じNaCl型構造のTiN 超微粒子においては、極めて晶癖が発達していることが観察された³¹⁾。

表6には、本実験で得られた各種金属化合物超微粒子

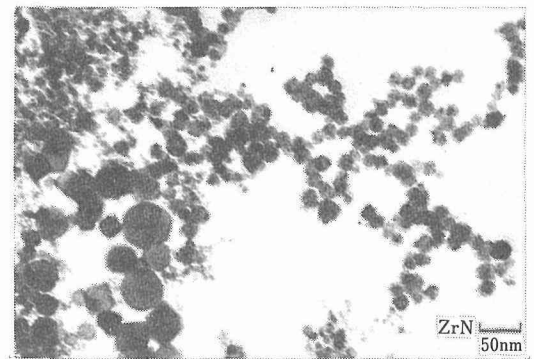


図14 ZrN超微粒子の電子顕微鏡写真
(出発物質：Zr，窒素プラズマ)

表5 プラズマガスと出発物質の関係

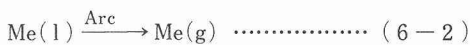
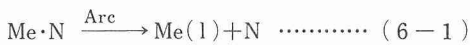
	プラズマガス			
	窒素	水素		酸素
出発物質	Al	α -Al ₂ O ₃ (Corundum)	α -SiC(hcp)	Mo
	Si	CaO(Lime)	WC(hcp)	Nb
	Ti	MgO(Periclase)	Ti+C	W
	Zr	TiO ₂ (Rutile)	W+C	
	AlN(Wurzite type)	ZrO ₂ (Baddeleyite)	WO ₃ (Monoclinic)	
	α -Si ₃ N ₄ (hcp) TiN(NaCl type)		+C	
目標の超微粒子	窒化物	酸化物	炭化物	酸化物
純度	金属：99%，その他：試薬1級以上			

表 6 窒素、水素および酸素プラズマにより作成した金属化合物超微粒子の組成及び結晶系

プラズマガス	出発物質	生成物(超微粒子)
窒 素	Ti, TiN	TiN(NaCl type)
	Zr	ZrN(NaCl type)
	Al, AlN	Al+AlN(Wurzite type)
	Si, Si ₃ N ₄	Si(Diamond type)
水 素	CaO	CaO(Lime), [Ca(OH) ₂]
	MgO	MgO(Periclase)
	Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ (Corundum)
	TiO ₂	TiO ₂ (Rutile)
	ZrO ₂	ZrO ₂ (Tetragonal>Cubic>Baddeleyite)
	SiC	β-SiC(Cubic)≫α-SiC(Hexagonal)
	Ti+C	TiC(NaCl type)
	W+C	WC(Hexagonal)>β-WC(Cubic)>α-W ₂ C
	WO ₃ +C	WC>α-W ₂ C(Orthorhombic)
	WC	WC>β-WC
酸 素	W	WO ₃ (Monoclinic)
	Mo	MoO ₃ (Orthorhombic)
	Nb	Nb ₂ O ₅ (Monoclinic) or NbO ₂ (Monoclinic)

子の組成及び結晶系を一括して示した。同表に示したように、金属あるいは窒化物を出発物質とし、窒素プラズマにより作成された超微粒子の組成は金属元素の種類によって次の3つのタイプに分類される。(i)窒化物超微粒子のみ：Ti, Zr, (ii)金属超微粒子と窒化物超微粒子の混合物：Al, (iii)金属超微粒子のみ：Si。

このように、金属の種類によって得られる超微粒子の組成が変化する原因は、主としてこれら元素の窒素との親和力の大小に起因するものと考えられる(窒素との親和力は $Zr>Ti>Al>Si$ の順に減少する)。また、出発物質が金属あるいは窒化物のいずれの場合においても、ほぼ類似した超微粒子組成となることよりすれば、窒化物超微粒子の生成過程は次の様に進行するものと考えられる(Meは金属)。



なおここで、(6-1)式の反応は出発物質を窒化物とした場合であり、その窒化物がアークによって分解する反応である。(6-2)及び(6-3)式はそれぞれ金属蒸気の生成及び窒化物の生成反応である。なお、(6-3)式の窒化物生成反応は、金属元素との親和力の大小によって影響を受けることが予想され、その結果、金属の種類によって超微粒子組成が変化したものと推

定される。

また、(6-2)式における金属蒸気の生成は、単なるアーク加熱による蒸発ではなく、水素プラズマによる金属超微粒子の生成(2.4.2項参照)と同様に、プラズマ気相中で活性化した窒素の溶融金属中への溶解・放出の反応過程で生じた一種の強制蒸発現象によるものと考えられる。

4. 3 酸化物系超微粒子

図15に、水素プラズマを用いて作成(出発物質TiO₂)したTiO₂超微粒子の電子顕微鏡写真を示す。写真に見られるように、TiO₂超微粒子はほぼ球形であり、粒径は約10~100nmの範囲に分布している。また、この

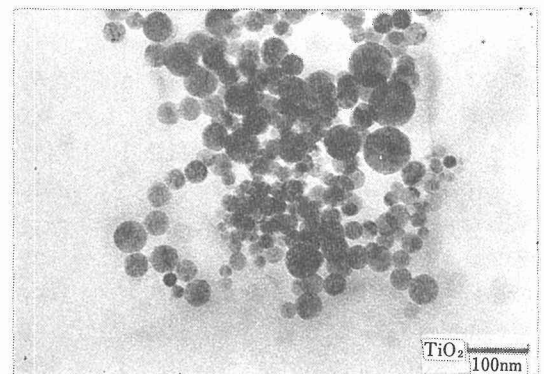


図15 TiO₂超微粒子の電子顕微鏡写真
(出発物質：TiO₂、水素プラズマ)

TiO₂ 超微粉は若干青味を帯びた黒色を呈しているが、X線回折及び電子線回折の結果(表6参照)、Rutile 構造の TiO₂ であることが確認された。

酸化物を出発物質とした水素プラズマによる超微粒子の作成は、上記 TiO₂ の他、CaO, MgO, Al₂O₃ おび ZrO₂ について実施した。その結果、これら酸化物もまた水素プラズマによって超微粒子化されることが判明した。また、表2における ZrO₂ 超微粒子の結晶形からもわかるように、本法においては主として高温安定相の超微粒子が得られる傾向を有する。なお、CaO より作成した超微粒子からは、CaO とともに Ca(OH)₂ が検出されたが、この Ca(OH)₂ は CaO が大気中の水分と反応した結果生じたものと考えられる。

以上のように、酸素との親和力の大きい金属の酸化物の場合、水素プラズマによって超微粒子化が可能であることが見出された。しかしながら、これら酸化物超微粒子の発生速度は酸化物の種類によって異なり、大略 MgO, CaO > TiO₂, ZrO₂ > Al₂O₃ の順に低下する傾向を示した。ここで注目されることは、この順序は各酸化物の塩基度の順序³²⁾ とほぼ一致している点にある。すなわち、アーク溶融した酸化物系スラグの水素溶解度はスラグの塩基度と密接な関係を有し、塩基度の増大とともに増加する傾向を有している³³⁾。

本実験に使用した酸化物の水素溶解度は知られていないが、単味の酸化物に対しても上述の傾向があるとすれば、前記酸化物超微粒子の発生速度の順位は各酸化物の水素溶解度の順位と一致することになる。このことは、本法における酸化物超微粒子の生成に対し、溶融酸化物中へのプラズマ気相からの水素の溶解・放出反応が関与していることを示唆するものである。なお、前記超微粒子の発生速度と各酸化物の蒸気圧^{34), 35)} との間に相関性が認められない(Al₂O₃ > MgO > TiO₂ > CaO > ZrO₂ の順に蒸気圧が低下する) ことも上記推論を裏付けるものと考えられる。

このように、水素プラズマによる酸化物超微粒子の生成機構も一種の強制蒸発現象にもとづくものと推定される。また、この場合における超微粒子の生成過程は、前項の窒化物超微粒子の場合とは異なり、溶融酸化物から直接酸化物分子あるいは低級酸化物分子が強制蒸発するものと考えられる。

次に、金属を出発物質とし、酸素プラズマにより作成した超微粒子の一例として WO₃ 超微粒子の電子顕微鏡写真を図16に示す。写真に見られるように、WO₃ 超微粒子は種々の晶癖を有する粒子と球形粒子の混合したものであり、その粒径範囲は約10~200nm であっ

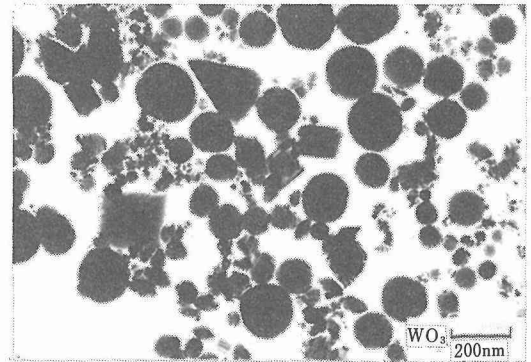


図16 WO₃ 超微粒子の電子顕微鏡写真
(出発物質: W, 酸素プラズマ)

た。なお、表6に記したように、Mo 及び Nb を出発物質とした場合にもそれら金属の酸化物超微粒子が得られた。ただし、Nb 酸化物の超微粒子の組成は、Nb₂O₅ と NbO₂ が同一の結晶構造 (Monolinie) を有するため、本実験 (X線回折) ではいずれの化合物であるか同定できなかった。

なお、これら金属の酸素プラズマによる超微粒子発生速度は、Mo 及び W が極めて大きく、Nb はこれらよりも著しく小さい値 (約数十分の一) を示した。この差異は、MoO₃ 及び WO₃ の蒸気圧が極めて高く (融点においてそれぞれ 2×10^7 Pa 及び 5×10^8 Pa)³⁵⁾、Nb 酸化物 (Nb₂O₅) のそれが著しく小さい (融点で約 2×10^2 Pa)³⁵⁾ ことに起因するものと考えられる。すなわち、前2者では一種の燃焼反応によって超微粒子化が進行するのに対し、後者では酸化物 (もしくは金属) の蒸発が主体となって超微粒子化が生じたため、上述のような差異を生じたものと考えられる。なお、Nb 酸化物のような低蒸気圧の物質においても超微粒子化が主起することよりすれば、窒素あるいは水素プラズマの場合と同様に、酸素プラズマによっても強制蒸発現象を生ずる可能性があるが、本実験結果のみでは明らかではない。

4. 4 炭化物系超微粒子

本系における出発物質としては、a) 炭化物 (Bulk), b) 金属粉と炭素粉の混合物, c) 金属酸化物と炭素粉の混合物、など種々の組合せが考えられる。表5に示したように、本実験ではこれら各組合せの出発物質を対象として水素プラズマによる超微粒子化を試みた。

4. 4. 1 炭化物 (Bulk) を出発物質とする場合

本系においては、 α -SiC および WC を出発物質としてそれぞれの炭化物超微粒子を作成した。一例として

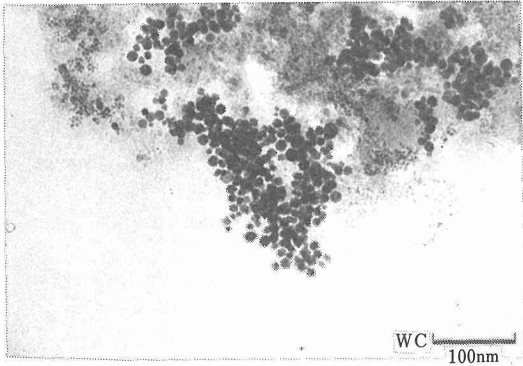


図17 WC超微粒子の電子顕微鏡写真
(出発物質：WC、水素プラズマ)

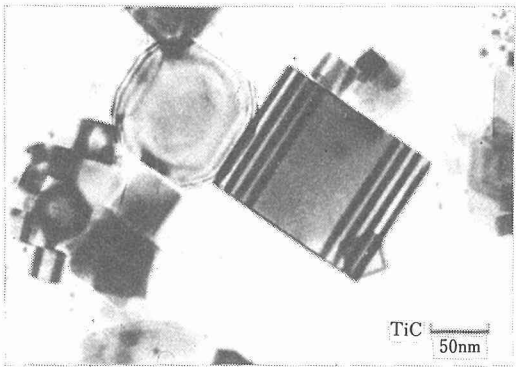


図18 TiC超微粒子の電子顕微鏡写真
(出発物質：Ti+C、水素プラズマ)

WC超微粒子の電子顕微鏡写真を図17に示す。このWC粒子は主として球形であるが、一部には晶癖を示す粒子も認められる。また、このWC超微粒子はSiC超微粒子(50～500nm)や後述するTiC超微粒子に比べ

て極めて微細(約5～20nm)となっている。

なお、表6に示したように、SiC及びWCの超微粒子はいずれも単一組成のものではなく、前者は β -SiCにわずかの α -SiCを含んだ組成であり、後者はWCに β -WCを含んだ組成となっている。

4. 4. 2 金属と炭素の混合物を出発物質とする場合

本系の組合せとしては、Ti+C及びW+C(いずれも金属と炭素のモル比は1：1)について実験を行った。TiC超微粒子の電子顕微鏡写真を図18に示したが、TiC超微粒子は極めて晶癖が発達している。また、その粒径は約20～200nmの範囲であり、前述のWC超微粒子よりも著しく大きく成長している。なお、本系で得られたWC超微粒子の形態及び粒径は前述のWC超微粒子とほぼ同一であった。

また、得られた超微粒子の組成は、TiC超微粒子がNaCl型のTiC単相より成り、WC超微粒子はWCと β -WC及び α -W₂Cの3相より構成されていることが判明した。

4. 4. 3 金属酸化物と炭素の混合物を出発物質とする場合

本系の組合せとしてはWO₃+C(モル比1：4)について実験を行った。本系における超微粒子の発生は、アーク加熱直後より急激に生じ、時間の経過とともに次第に発生速度が低下し、ある時間(試料の大きさにより異なるが大略30～60秒)経過後は前述までのWCあるいはW+Cにおける発生状況とほぼ類似した定常状態となる(この時点における残留試料(ボタン状)の組成は大略WCの組成となっている)。

このことは、本系における超微粒子の生成に対し、WO₃の還元反応(COの生成反応)が大きく寄与していることを示すものである。

表7 各種プラズマガスにより作成される金属化合物超微粒子

プラズマガス	出発物質	親和力		超微粒子
		系	強さ	
窒素	金属	Me-N	○	窒化物(TiN, ZrN, VN…)
			△	金属+窒化物(Al+AlN…)
			×	金属(Si…)
水素	酸化物	Me-O	○	酸化物(Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MgO…)
	Carbide Metal+Carbon Oxide+Carbon	Me-C	○	炭化物(TiC, SiC, WC…)
酸素	Metal (Oxide)	Me-O	○	酸化物(WO ₃ , Nb ₂ O ₅ , MoO ₃ …)

○：強，△：中間，×：弱

本系で得られた超微粒子の組成はWC及び α -W₂Cの2相であるが、超微粒子の形状及び粒径は前述までのWC超微粒子とはほぼ一致している。

このように、酸化物-炭素系における超微粒子の発生挙動は特徴的な様相を呈するが、その原因はCOの生成熱やCO Boilingにともなう炭化物の強制蒸発がプラズマ気相から溶融炭化物中への水素の溶解・放出にともなう強制蒸発現象に付加されたためと考えられる。

以上、本実験においてはプラズマ中に存在する活性化学種(原子状の水素、窒素あるいは酸素)の著しい反応性を利用して各種金属化合物の超微粒子化を試みた。得られた結果をプラズマガス-出発物質-金属と窒素、酸素あるいは炭素との親和力の関連により整理し、表7に示した。これらの結果からわかるように、プラズマ化学反応を利用することにより多種多様な金属化合物超微粒子を得ることが可能である。

本研究を遂行するにあたり、御協力を頂いた技術課星勉技官ならびに材料物性研究部本間一広技官に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 八谷繁樹, 上田良二: 応用物理, 42 (1973), 1067.
- 2) O. Beek; Rev. Mod. Phys., 17 (1945), 61.
- 3) N. Wada; Jpn. J. Appl. Phys., 5 (1969), 551.
- 4) T. Yoshida and K. Akashi; Trans. JIM, 22 (1981), 371.
- 5) 岩間三郎, 浅田千秋: 精密機械, 48 (1982), 248.
- 6) 加藤昭夫, 松家茂樹: 粉体及び粉末冶金, 26 (1979), 38.
- 7) 可知祐次, 板東尚周: 金属物理, 10 (1964), 112.
- 8) 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉: 日本国特許第1146170号.
- 9) 宇田雅広: 日本金属学会会報, 22 (1983), 412.
- 10) 宇田雅広, 大野 悟, 小沢英一, 奥山秀男: 特許出願, 特開昭59-57904.
- 11) 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男: 特許出願, 特願昭58-098786.
- 12) K. Kimoto and I. Nishida; J. Phys. Soc. Japan, 22 (1967), 744.
- 13) 宇田雅広, 大野 悟: 溶接学会誌, 44 (1975), 799.
- 14) J. D. Cobine and E. E. Burger; J. Appl. Phys., 26 (1955), 895.
- 15) 橋本達哉, 松田福久: 溶接学会誌, 34 (1965), 654.
- 16) 稲垣道夫, 和田次康, 宇田雅広: 溶接学会誌, 34 (1965), 322.
- 17) B. Ilschner and J. Humbert; Z. Metallk., 51 (1960), 626.
- 18) F. J. Harvey; Metall. Trans., 3 (1972), 2973.
- 19) W. A. Fisher, D. Janke and K. Stahlschmidt; Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), 509.
- 20) W. A. Fisher, D. Janke and K. Stahlschmidt; Arch. Eisenhüttenw., 45 (1974), 757.
- 21) E. Fromm; Metall. Trans., 9A (1978), 1835.
- 22) 丹羽貴知蔵, 横川敏雄, 中村義男共訳: 金属熱化学, 産業図書, (1968).
- 23) 宇田雅広, 大野 悟: 日本金属学会講演概要, (1982・9月), 459.
- 24) A. M. van Diepen, H. J. Vledder and C. Langeris; Appl. Phys. 15 (1977), 163.
- 25) K. Haneda and A. H. Morrish; Surf. Sci., 77 (1978), 584.
- 26) A. B. Winterbottom; J. Iron Inst., 165 (1950), 9.
- 27) L. E. Russell; Powder Met., 10 (1967), 239.
- 28) 笛木和雄: 工化, 63 (1960), 688.
- 29) J. Kruger and H. T. Yolken; Corrosion, 20 (1964), 29 t.
- 30) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins; "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths (1962), 35.
- 31) 宇田雅広, 大野 悟: 日化誌, 1984, 862.
- 32) 沢村宏: 理論鉄冶金学, 丸善 (1955), 418.
- 33) 坪井潤一郎, 寺島久栄: 溶接学会誌, 43 (1974), 692.
- 34) 日本真空技術(株): 真空ハンドブック, (1982).
- 35) サムソノフ: 最新酸化物質覧, 日ソ通信社 (1979).

研究発表

(口頭)

- 1) 金属超微粒子製造法: 宇田雅広, 大野 悟, 第29回応用物理シンポジウム, 57年4月.
 - 2) 「活性水素-溶融金属」反応による鉄合金超微粒子の製造とその装置: 宇田雅広, 大野 悟, 日本金属学会, 57年9月.
 - 3) 「活性水素-溶融金属」反応法による各種金属超微粒子の発生速度について, 大野 悟, 宇田雅広, 日本金属学会58年4月.
 - 4) 窒素プラズマによる金属窒化物超微粒子の製造について, 宇田雅広, 大野 悟, 小沢英一, 奥山秀男, 本間一広, 日本金属学会, 58年4月.
 - 5) 「活性水素-溶融金属」法における金属超微粒子の発生速度に及ぼす雰囲気圧力の影響, 大野 悟, 奥山秀男, 本間一広, 宇田雅広, 日本金属学会, 58年10月.
 - 6) 鉄超微粒子の焼結, 小沢英一, 中村恵吉, 宇田雅広, 日本金属学会, 58年4月.
 - 7) 金属超微粒子の焼結過程, 小沢英一, 原田幸明, 宇田雅広, 日本金属学会, 58年10月.
 - 8) 水晶振動子, 電気抵抗変化法併用による金属薄膜酸化の測定, 中村恵吉, 宇田雅広, 日本金属学会, 58年4月.
 - 9) プラズマ性ガスによる超微粒子の製造, 宇田雅広, 日本化学会, 58年9月.
 - 10) 「水素プラズマ-金属」反応法によるFe-Cu及びFe-Ni合金超微粒子の製造, 大野 悟, 宇田雅広, 日本金属学会, 59年4月.
 - 11) 「水素プラズマ-金属」反応法における金属超微粒子の発生速度に及ぼすアーク磁気回転の影響, 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男, 日本金属学会, 59年4月.
- (誌上)
- 1) 新しい金属超微粒子の製造法, 宇田雅広, 日本金属学会報, 22 (1983), 412.
 - 2) 「水素プラズマ-金属」反応法における各種金属超微粒子発生速度について, 大野 悟, 宇田雅広, 日本金属学会誌, 48 (1984), 640.
 - 3) 鉄超微粒子の室温における酸化, 大野 悟, 宇田雅広, 日本化学会誌, 1984, 924.
 - 4) 溶融金属-窒素プラズマ反応による超微粒子の生成, 宇田雅

広, 大野 悟, 日本化学会誌, 1984, 862.

(特許)

- 1) 金属微粒子製造法, 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉, 特許1146170号, 昭58年5月12日.
- 2) 金属超微粒子の製造法, 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉, 米特許No.4376740, 昭58年4月12日.
- 3) 金属超微粒子の製造法及びその装置, 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉, 特公昭58-054166, 昭58年12月3日.
- 4) 金属超微粒子製造装置, 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉, 米出

願492874, 昭58年5月9日.

- 5) 金属窒化物超微粒子の製造法, 宇田雅広, 大野 悟, 小沢英一, 奥山秀男, 特願昭57-166027, 昭57年9月25日.
- 6) 金属微粒子製造装置における電極装置, 宇田雅広, 大野 悟, バイオニヤ(株), 特願昭57-013068, 昭57年1月29日.
- 7) セラミックスの超微粒子製造法, 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男, 特願昭58-098786, 昭58年6月4日.
- 8) セラミックスの超微粒子の製造法, 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男, 米出願616686, 昭59年6月4日.

原子炉用金属材料の耐環境性向上に関する研究

指定研究

原子炉材料研究部

鈴木 正, 田辺龍彦, 阿部富士雄, 古屋一夫,

武藤 功, 坂井義和, 白石春樹

強力材料研究部

貝沼紀夫, 平野敏幸

エネルギー機器材料研究グループ

吉田平太郎

疲れ試験部

金沢健二

昭和56年度～昭和58年度

要 約

原子炉の構造材料には冷却材環境中の共存性が要求される。高速炉の冷却材には液体 Na が用いられ、特に炉心材料用鋼の Na 環境性が重要な検討課題であり、また高温ガス炉の冷却材には He ガスが用いられ、特に中間熱交換器用 Ni 基超耐熱合金の He 環境性が問題になる。本研究はこれらの耐環境性向上について基礎的知見を得て、優れた材料の開発に資することを目的とした。

Na 中の共存性では、V 合金の研究に用いた 316 ステンレス鋼製小型 Na ループを解体して配管材料の変化を調べ、650℃ 以上では V が配管中に浸入して σ 相の析出を促進するため好ましくないことを明らかにした。また、新しい Na ループを製作して高速炉炉心に近いナトリウム環境をつくり、下流効果を調べてその原因は腐食種の沈着によることを示した。さらに、炉心用のオーステナイト鋼及び析出強化型高 Ni 合金の共存性を詳細に調べ、その腐食機構は主に Ni 及び Cr の選択的溶出によって説明できることを明らかにした。

高温ガス炉用 Ni 基超耐熱合金では、次世代候補材料とされている Ni-Cr-W 系合金の微細組織と He 中のクリープ破断特性に及ぼす Cr, W 骨格組成の影響を解明し、またこの合金の大気及び He 中のクリープ破断特性に及ぼす微量添加元素の影響を調べて B 及び Zr の複合添加が良好なことを示した。さらに、超耐熱合金の He 中の腐食に及ぼす温度及び SiO_2 膜の影響を明らかにした。

1 緒 言

高速炉及び高温ガス炉の構造材料にはそれぞれ冷却材として用いられる液体 Na 及び高圧の He ガスの中の耐環境性が要求される。特に、高速炉では炉心材料、また高温ガス炉では中間熱交換器材料が厳しい環境にさらされる。本研究は、これらの候補材料について主に冷却材中の腐食、機械的性質などを解明して優れた材料の開発に資することを目的に行った。

2 液体ナトリウム中の共存性

2. 1 小型ナトリウムループの解体及び配管材料の変化

2. 1. 1 緒 言

本ループは昭和48～54年度に、主に V 合金の液体 Na 中の共存性の研究に用いた材料試験用小型 Na ループである。Na に接触する構造材料に 316 ステンレス鋼管を用い、TIG 溶接で溶接し、約 4.9kg の Na を低流速 ($\sim 0.01\text{m/s}$) で循環させながら、その最高温度 (700℃) 部に試料の V 合金を入れて合計約 17,000 h 運転した。

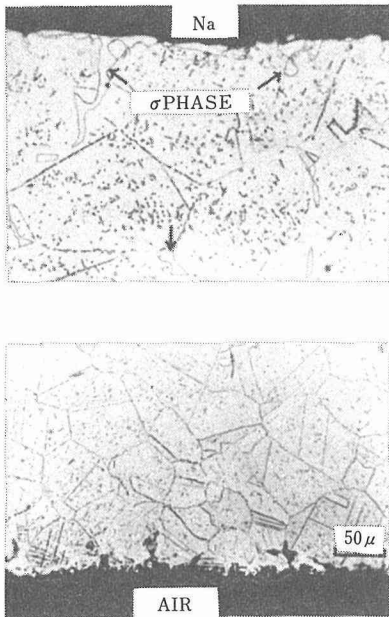


写真1 試料4の内面(Naとの界面)側及び外面(大気との界面)側の組織

た。また、試料4では σ 相以外に $M_{23}C_6$ 型の細かい析出物が一様に生成している(写真1)。一方、650℃未満の部分の試料では組織変化は認められず、内面にVがメッキされたように沈着した。また、コールド・トラップではFe, Cr, Niを含む酸化物が認められた。

以上の結果から、VはV合金試験片浸せき部から下流側に広く分布することがわかった(表1)。約650℃以上の部分では316鋼の粒界に沿ってVが浸入して σ 相の析出を促進するが、650℃以下の部分ではVは内面に沈着するのみである。

また、 σ 相の析出のため、引張強さの増加及び破断伸びの減少(～70から40%)が認められた。さらに、V合金浸せき部の内面では316鋼の脱炭素及び脱窒素が認められた。

2. 1. 4 小括

- (1) 水素爆発が最も危険なため、Na洗浄時にはNaをエチルアルコールとできるだけ完全に反応させる必要がある。
- (2) 316鋼を配管材料としたNaループへV合金を浸せきすると、VはNa中へ溶出し、650℃以上では316鋼中へ浸入して σ 相の生成を促進し、316鋼の機械的性質、とくに延性を低下させる点で好ましくないこと、一方約650℃以下ではVは配管内面に沈着するのみで、V合金と316鋼との共存性が良好なことがわかった。

2. 2 材料試験用ナトリウムループの下流効果

2. 2. 1 緒言

高速炉の炉心材料には316鋼の冷間加工材が用いられてきたが、中性子照射によるスエリング及びクリープのため、核燃料の燃焼率向上がむずかしいとされている²⁾。このため、炉心の燃料被覆管及びダクト用の新しい鉄合金の開発が進められ、これらの材料の液体Na中の共存性の研究が必要になった。また、一般に炉心材料の放射性腐食生成物の質量移行をできるだけ抑制して炉の保守が容易に行えるようにすることも重要な検討課題である³⁾。

本節では、炉心用材料のNa中の共存性を調べるために試作した材料試験用Naループの概要及びこの装置の腐食に及ぼす下流効果を述べる。

2. 2. 2 本装置の概要

316鋼に関する従来の研究から、流動Na中の腐食速度は主に装置の最高温度、Na中の酸素濃度、及びNaの流速によって決まる⁴⁾。例えば、700℃における316鋼の腐食速度は、約0.5～3ppmの範囲でV線平衡法⁵⁾で求めたNa中の酸素濃度に比例して増加し、3～4m/s以下の範囲でNaの流速の上昇とともに増加し、それ以上でNaの流速によって変らなくなるとされている⁶⁾。

- (1) 配管材料 配管材料の腐食が影響を与えないように、例えばMoのようにNaにより腐食されにくいものを用いるのが好ましいが⁷⁾、実用性から316鋼にした。
- (2) 常用最高温度 燃料被覆管のホットスポット温度とされている700℃にした。
- (3) Na中の酸素濃度 コールド・トラップを連続的に働かせ、Na中の酸素濃度をV線平衡法による1～2ppmにして実験用高速炉の実績⁸⁾に合わせた。
- (4) Naの流速 腐食速度が定常になる下限値を参考にして常用値を4 m/sにした。
- (5) 主ヒータ 主ヒータを配管の外側から加熱する方式にすれば、その配管の腐食が影響する恐れがある。そこで、Naに直接交流を流す3電極直接通電式のものにした。
- (6) 試験片及びホルダー 試験片は厚さ約0.5mm、幅10mm、また長さ約13～43mmの薄板にした。試験片はホルダーの長さ方向に400mmまで1列に並べ、その両側の流路(各断面8×1.5mm)をNaが流れる構造にした。
- (7) 下流効果 ステンレス鋼製Naループの最高等温度部内の下流側では腐食速度が小さくなる。この現象は一般に“下流効果”と呼ばれ、配管の形状が一定であれば、等温部の上流端における腐食速度を R_0 、上流端

からの距離を L , また L における腐食速度を R で表すと,

$$\log R = \log R_0 - K (L/D)$$

になる。ここで、 D は Na 流路の相当直径 ($4 \times (\text{流路断面積})/(\text{浸辺長})$), また K は下流係数である。本ループでは L/D 値を広くとって R_0 の近似値を求めた。

製作した Na ループの配管の概略を 図 2 に、また常用運転条件を表 3 に示す。

2. 2. 3 下流効果の実験及び考察

316鋼の冷間加工材, 316(CW), 及び溶体化材, 316(ST) (表 4) , の試験片を常用運転条件の Na 中に浸せきして R と L/D との関係を調べた (図 3) 。この結果から下流効果は明らかで、316(CW) 及び 316(ST) (表 4) について K 値がほぼ一致する。また、同様な条件で調べた、Fe-15Ni-15Cr-Ti 合金 (K15, 表 4) 及び 316(CW) の R と L/D と関係からもほぼ同様な K 値を得た (図 4) 。

図 4 の 1000 h 浸せき後の 316(CW) のデータについて、 L/D 値 100~200 の範囲で、 R 値を 0.58 mg/cm^2 と

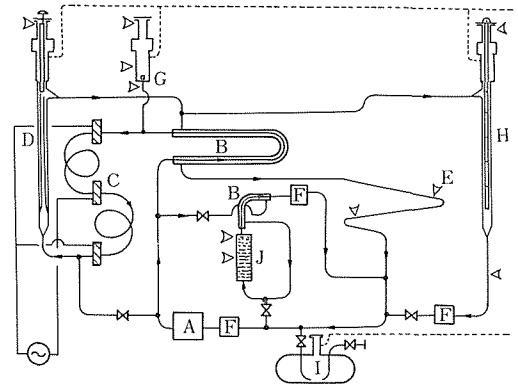


図 2 材料試験用 Na ループの配管の概略

- A : 電磁ポンプ
- B : Na-Na 2 重管熱交換器
- C : 直接通電式主ヒータ
- D : 試験片ホルダー挿入部
- E : 空気冷却器
- F : 電磁流量計
- G : Na 凍結部
- H : Na 中の酸素及び炭素のモニター部
- I : ダンプタンク
- J : コールド・トラップ
- 矢印: Na の流動方向
- 破線: アルゴン・ガバース系

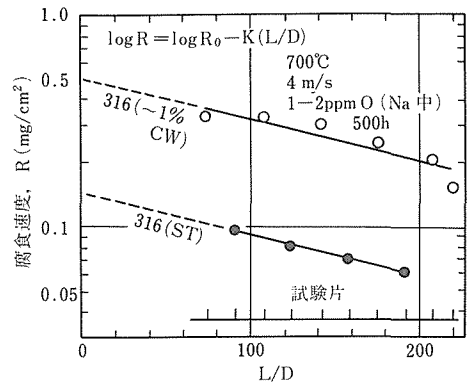


図 3 316鋼の腐食速度、 R と L/D 値との関係

表 3 材料試験用 Na ループの常用運転条件

材料	316鋼
Na 質量	~13kg
最高温度	700℃
試験片の L/D	~63~224
Na 流速	~4.0m/s
主ヒータ電流	~1750 A
コールド・トラップ温度	~126℃
Na 中の酸素濃度	1 ~ 2 ppm
消費電力	~20kW

表 4 合金の主組成及び処理

合金番号	主 組 成	処 理
17	Fe-14Ni-16Cr-2.5Mo-Nb	ST+19.8% CW
18	Fe-14Ni-17Cr-2.5Mo-Ti	ST+19.5% CW
24	Fe-14Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+8.5%
K15	Fe-15Ni-15Cr-2Mo-Ti	ST+20% CW
25	Fe-20Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+10.6% CW
26	Fe-25Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+10.6% CW
27	Fe-30Ni-15Cr-2.5Mo-Ti	ST+8.5% CW
37	Fe-25Ni-15Cr-2.5Mo-Ti-Zr	ST+11.0% CW
40	Fe-15Ni-15Cr-3.5Mo-V-Nb-Ti-Zr	ST+10.6% CW
49	Fe-43Ni-17Cr-3Mo-Al-Ti	ST+時効(800℃, 10 h)+8.7% CW
50	Fe-42Ni-16Cr-Mo-Al-Nb-Ti	ST+時効(850℃, 10 h)+8.2% CW
316(CW)	Fe-11.5Ni-17Cr-2.5Mo	ST+CW
316(ST)	Fe-11.5Ni-17Cr-2.5Mo	ST+CW+ST

ST: 溶体化熱処理, CW: 冷間加工

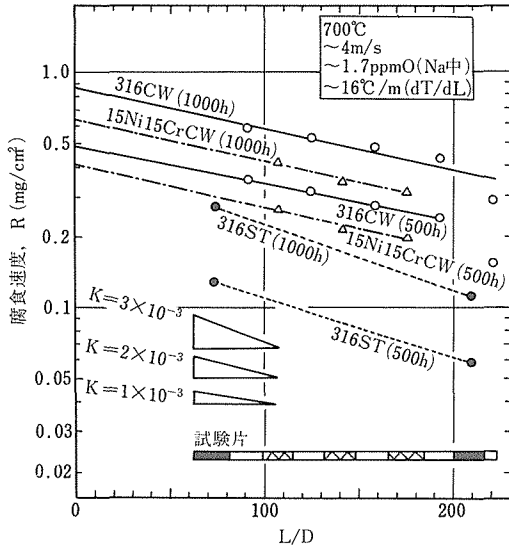


図4 316鋼及びFe-15Ni-15Cr-Ti合金の腐食速度、 R と L/D 値との関係

R ：腐食速度， L ：主ヒータ出口からの距離， D ：Na流路の相当直径，CW：冷間加工材，ST：溶体化材， dT/dL ：主ヒータにおけるNaの加熱勾配

仮定すれば、試験片及び試験片ホルダー内面の質量減少は約 $0.055\text{g}/1000\text{h}^{*1}$ ，Na流量は $2.7 \times 10^9\text{g}/1000\text{h}^{*2}$ ，またこれらの比は約 2×10^{-11} になる。一方、 700°C のNa中のFe，Ni，Crなどの溶解度は1ppmの桁である。 2×10^{-11} と 10^{-6} とは約5桁違うため、下流効果はオーステナイト鋼の成分元素の上流側における溶解によりNaが飽和に近づくことから説明できない。また、Cr及びFeはNa中でそれぞれ NaCrO_2 及び Na_4FeO_3 を生成して腐食するとされている⁹⁾。これらの生成のみで腐食が進むと仮定すれば、必要な酸素量は $0.05\text{g}/1000\text{h}$ 以下^{*3)}，Naからの酸素供給量は約 $2,700\text{g}/1000\text{h}^{*4)}$ になり、これらの値は約5桁違うため、下流効果は上流側における酸素の枯渇からも説明できない。

したがって、下流効果は最高温度部で上流側から溶出した固体金属及び腐食生成物が下流側で沈着して腐食活性点をつぶすとする負触媒作用¹⁰⁾が妥当なこと

*1) $0.58 \times (L/D \text{ 100} - 200 \text{ における試験片の表面積及びホルダー内面の表面積}) \approx 0.58 \times 95 \approx 0.055 (\text{g}/1000\text{h})$

*2) $(\text{Na流速}) \times (\text{流路断面積}) \times (\text{時間}) \times (\text{Na密度}) \approx 4 \times 100 \times 0.24 \times 3600 \times 1000 \times 8 \approx 2.7 \times 10^9 (\text{g}/1000\text{h})$

*3) Crの場合： $(\text{酸素原子量}) \times 2 \times 0.58 \times (L/D \text{ 100} - 200 \text{ における試験片の表面積及びホルダー内面の表面積}) / (\text{Cr原子量}) \approx 16 \times 2 \times 0.58 \times 95 / 52.0 \approx 0.034 (\text{g}/1000\text{h})$

*4) Feの場合： $16 \times 3 \times 0.58 \times 95 / 55.8 \approx 0.047 (\text{g}/1000\text{h})$

*4) $(\text{Na流量}) \times (\text{酸素濃度}) \approx 2.7 \times 10^9 \times 1 \times 10^{-6} \approx 2,700 (\text{g}/1000\text{h})$

が裏づけられた。

2. 2. 4 小括

高速炉の炉心に近いNa環境をつくることのできるNaループの必要性、試作したものの概要などを述べた後、下流効果を調べ、その原因は上流側で生成した腐食種が下流側に沈着して腐食活性点をつぶすためと考えた。

2. 3 オーステナイト鋼及び析出強化型高Ni合金のナトリウム中の共存性

2. 3. 1 緒言

本研究では、高速炉の燃料被覆管及びダクト用の新合金開発のために試作されたオーステナイト鋼、析出強化型高Ni合金、及び比較用316鋼について炉心に近いNa環境中の共存性を調べ、これらの合金のNa中の腐食機構を明らかにしようとした。同種の商用合金のNa中の共存性を調べた報告はあるが^{6,11)}，試作合金に関するものは見当たらない。

2. 3. 2 実験方法

表3において、合金17及び18はそれぞれNb及びTiを添加した改良316鋼，合金K15及び24-27はTiを添加したFe-Ni-Cr-Mo系合金でそれぞれNi濃度が異なるもの，合金37及び40はFe-Ni-Cr-Mo系合金でTiの外に微量金属元素を添加したもの，合金49は γ' 相で析出強化した高Ni合金，また合金50は γ' 及び γ'' 相で析出強化した高Ni合金である。これらの合金は表4に示す処理を施し，ASTM4.0-7.5の結晶粒度をもつ，厚さ約0.5mmの薄板にし，引張試験片及び矩形試験片にした。

表3の条件で試験片をNa中へ2000hまで浸せきした。また、各試験片の評価は質量測定，EDXをつけた走査型電子顕微鏡を用いる表面の観察及び分析，光学顕微鏡による断面観察，炭素，窒素及び酸素の化学分析，及び室温における引張試験により行った。

2. 3. 3 実験結果

(1) 腐食速度 Na中に浸せきした試験片の単位表面積当たりの質量減少， R ， L/D 及び K 値から R_0 の近似値を求め， R がNa中の酸素濃度に比例すると仮定して酸素濃度1ppm時の R_0 の近似値を求めた。さらに、これを年間の腐食速度($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{年}$)に換算し、各合金の密度を $8.0\text{g}/\text{cm}^3$ と仮定して年間の損耗速度も求めた。

Na中に1000及び2000h浸せきした場合の年間の腐食速度と合金のNi含有量との関係(図5, 6)から、腐食速度はNi濃度が高くなるほど増加し、1000及び2000hにおける腐食速度とNi濃度との関係は例外的

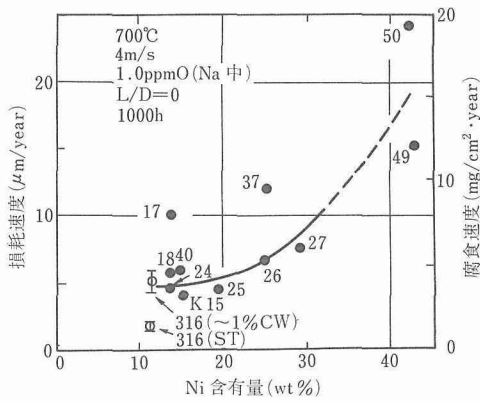


図 5 Na 中の腐食速度と合金の Ni 含有量との関係 (1000 h の場合)

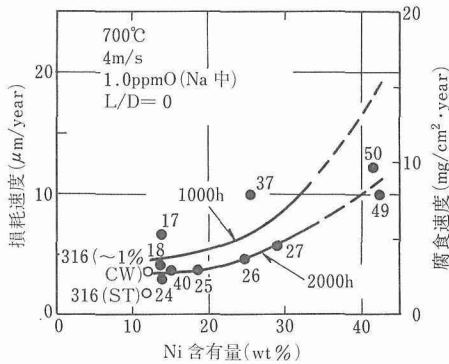
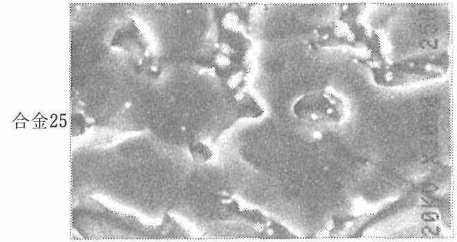


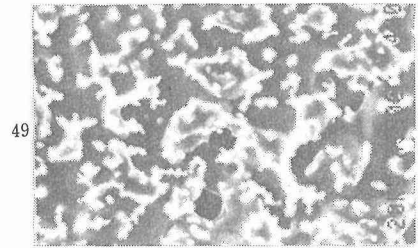
図 6 Na 中の腐食速度と合金の Ni 含有量との関係 (2000 h の場合)

合金17, 37及び316(S T)を除いてそれぞれ1本の曲線で表わされること, また図6から浸せき時間の増加とともに腐食速度が減少すること, しかも Ni 濃度が高いほど著しいことがわかる。

(2) 表面観察 Na 浸せきによる表面の変化はオーステナイト鋼(合金K 15, 17—40, 及び316鋼), γ' 析出強化型高 Ni 合金(合金49), 及び $\gamma'+\gamma''$ 析出強化型高 Ni 合金(合金50)の3種類に分けられる。写真2で, オーステナイト系の合金25は平滑な表面, 合金49は小さい腐食ノジュールと深い浸食とが混じり合った“さんご状構造”, また合金50は深い粒界浸食に特徴がある。また, Mo 含有量が少ない合金50を除く大部分の合金表面に小さい腐食ノジュールが認められ, Ni 濃度が高くなるほどその数が多くなった。



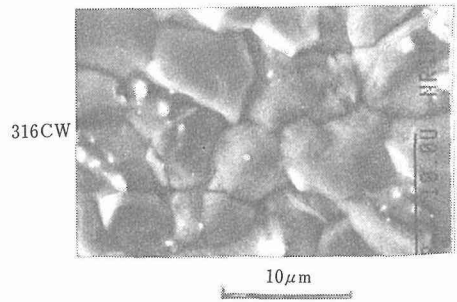
合金25



49



50



316CW

写真2 Na 浸せき後の合金表面のSEM 写真 (白いはん点状のものが腐食ノジュール)

(3) 表面組成 EDXを用いた試験片表面の分析結果を表5に示す。Na 浸せきにより, いずれの合金も表面の Ni 及びCr 濃度が低くなってFe 濃度が高くなり, しかも浸せき時間が長いと著しくなる。また, 腐食ノジュールでは Mo 濃度が高い。

(4) 断面組織 オーステナイト鋼ではほとんど変化がなく, 一方析出強化型高 Ni 合金49では深さ10μm程

表 5 Na 浸せき前後の合金の表面の分析結果
(EDX による, 加速電圧 20kV, 走査面積約 0.06mm²,
*: 腐食ノジュールの点分析)

合金番号	Na 浸せき 時間 (h)	分 析 値 (wt%)			
		Mo	Cr	Fe	Ni
17	0	2.9	16.3	63.4	14.6
	1000	2.6	12.5	74.5	10.2
	2000	2.0	10.3	79.1	7.9
24	0	2.8	15.5	64.7	14.1
	1000	3.6	11.3	76.2	8.7
	2000	2.4	8.1	87.1	2.1
K15	0	1.0	14.5	65.8	14.3
	1000	1.3	10.1	78.5	8.1
27	0	2.9	14.7	49.7	30.3
	1000	4.9	9.8	71.8	12.8
	2000	5.1	9.8	71.3	12.8
49	0	3.3	16.7	34.2	44.3
	1000	8.5	13.3	50.1	27.2
	2000	9.9	10.1	57.3	21.5
50	0	0.7	15.5	38.2	43.8
	1000	1.1	13.1	49.9	35.1
	2000	1.4	9.2	66.7	21.9
316(CW)	0	1.7	16.0	67.9	12.3
	1000	1.7	13.5	73.1	10.4
	2000	2.7	11.3	78.8	6.6
316(ST)	0	1.8	12.6	70.0	14.1
	1000	2.5	11.0	79.7	6.2
24	0	2.8	15.5	64.7	14.1
	1000*	9.3	9.1	79.7	1.8
27	0	2.9	14.7	49.7	30.3
	1000*	21.3	8.6	62.0	7.8
49	0	3.3	16.7	34.2	44.3
	1000*	34.5	11.7	41.5	12.2

注) Si, Ti 及び Mn も同時に定量し, 7 元素の分析値の和を 100wt% にして求めた。

度の表面浸食層, また合金 50 でも粒界浸食層が認められた。

(5) 非金属元素の含有量及び引張試験の結果をそれぞれ図 7 及び図 8 に示す。

2. 3. 4 考 察

オーステナイト鋼及び析出強化型高 Ni 合金の腐食速度は, 例外を除けば Ni 濃度の関数になり, Ni 濃度が高くなるほど増加する。また, 初期に大きく, 時間の経過とともに減少する。

いずれの合金についても Ni 及び Cr が選択的に溶出して Fe が富化し, とくに浸せきの初期にこの傾向が著しい。これは, 腐食速度が Ni 濃度を高くすると大

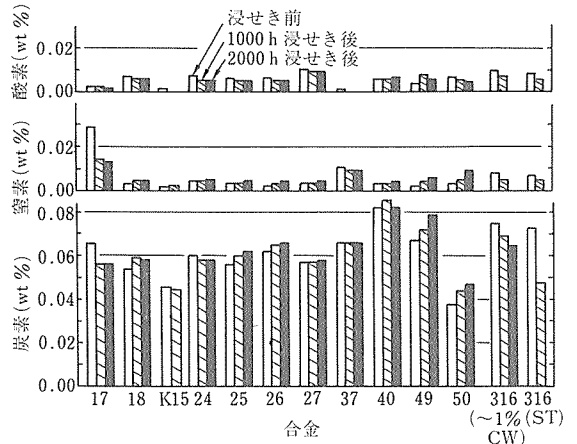


図 7 Na 浸せき前後の合金の炭素, 窒素及び酸素の含有量

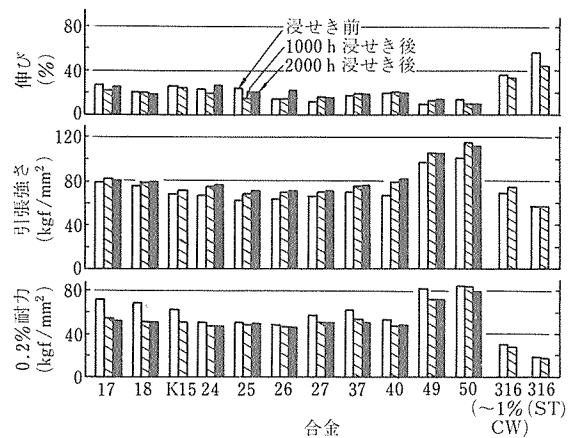


図 8 Na 浸せき前後の合金の室温における引張試験結果

きくなり, また時間の経過とともに小さくなることと一致し, 同時に Cr 濃度が高くなると大きくなることも予想させる。

オーステナイト鋼では比較的均一に腐食が進み, Ni 及び Cr 濃度の減少により表面付近がフェライト相に変化するが, 性質は母相とほとんど変らない。一方, 析出強化型高 Ni 合金では表面に浸食層が認められる。さらに, 合金の大部分の表面に Mo が富化した, 小さい腐食ノジュールが生成し, Ni 濃度が高くなるほどその数が増加する。これは Ni 及び Cr の選択的溶出及び Mo の存在に起因する。

非金属元素を安定化する Ti などを含むオーステナイト鋼では炭素, 窒素及び酸素の質量移行がほとんど認められず, 316鋼に比べて安定なことが明らかである。一方, 炭素安定化元素の含有量が多い析出強化型高 Ni 鋼ではわずかに浸炭の傾向が認められた。また, 0.03

wt%の窒素を含む合金では脱窒素及び脱炭素が進み、しかも近似組成の合金に比べて腐食速度が約2倍になった。これは窒素含有量を約0.01wt%以下にする必要があることを示している。

また、引張試験から耐力の減少及び引張強さの増加の傾向を認めたが、破断伸びに明らかな変化がなかった。これは主に熱時効によるものと考える。

2. 3. 5 小 括

オーステナイト鋼及び析出強化型高Ni合金について高速炉炉心に近いNa環境中の腐食速度、金属及び非金属元素の質量移行などを詳細に調べた。また、Ni及びCrのNa中への選択的溶出が顕著なことを示し、Na中の共存性の合金組成及び時間依存性などが主にこの事実から説明できることなどを明らかにした。

3 Ni基合金の高温強度及び耐食性

3. 1 Ni-Cr-W系超耐熱合金の微細組織とHe中クリープ破断特性に及ぼすCr, W骨格組成の効果

3. 1. 1 目 的

Ni-Cr-W系合金は高温クリープ破断強度が大きいので、高温ガス炉の1000℃級中間熱交換器用材料として有望視されている。この系の材料の高温強度は γ 母相の固溶強化に加えて炭化物や α -W(W主体のbcc相)の析出強化によっている。

本研究では、Ni-Cr-W系合金の開発に資する基礎的知見を得る目的で、炭化物や α -Wの析出挙動及びHe中クリープ破断特性に及ぼすCr, W骨格組成の効果を調べた。

3. 1. 2 実験方法

表6に試料の化学組成を示す。113MAは比較材として用いた。合金組成の選択にあたっては、Cr, W組成が異なっても、1000℃における炭化物と α -Wの析出量は合金間で同一になるようにした。すなわち、炭素濃度は約0.05%とした。また、 α -Wの析出量を同一にするため、図9の状態図上で合金組成が $\gamma/(\gamma+\alpha-W)$

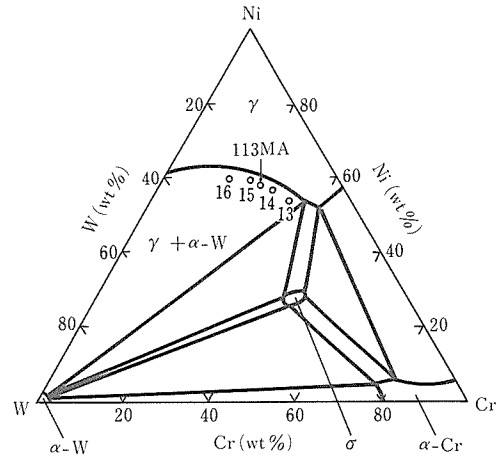


図9 Ni-Cr-W合金の1000℃における状態図

相境界線から等距離になるようにCr, W濃度を選んだ。表6の右端のパラメータ $Cr/(Cr+W)$ は、各合金のCrとW濃度のバランスを表わす。

合金No.13~16は真空高周波溶解した10kgインゴットを熱間鍛造した後、1300~1350℃で溶体化処理をし、平均結晶粒径を400 μ mに調整した。113MAも結晶粒径は400 μ mであった。

時効は、1000℃で3000hまで行なった。析出のカイネティックスは、母相の格子定数を測定して調べた。

He中クリープ破断試験は、平行部直径6mm、長さ30mmの丸棒型試験片を用いて1000℃で行なった。供給したHe中の不純物組成は $H_2O=3$, $H_2=300$, $CH_4=15$, $CO=100$, $CO_2=1\mu atm$ であった。

3. 1. 3 実験結果及び考察

(1) 炭化物、 α -Wの析出挙動

図10に、1000℃での時効による母相の格子定数変化を示す。各合金とも2段階の変化をしている。組織観察から、3h程度までの第一段目の変化は炭化物の析出に対応し、10h以降で起こる第二段目の大きな変化は α -Wの析出に対応することがわかった。過飽和炭素

表6 試料の化学組成(wt%)

	C	Ni	Cr	W	Ti	Zr	$Cr/(Cr+W)$
No. 13	0.045	52.58	32.50	14.19	0.50	0.02	0.70
No. 14	0.044	56.29	26.60	16.43	0.53	0.02	0.62
No. 15	0.044	58.87	20.25	20.19	0.52	0.04	0.50
No. 16	0.040	59.26	14.77	25.30	0.50	0.04	0.37
113MA	0.050	57.23	23.60	18.40	0.54	0.03	0.56

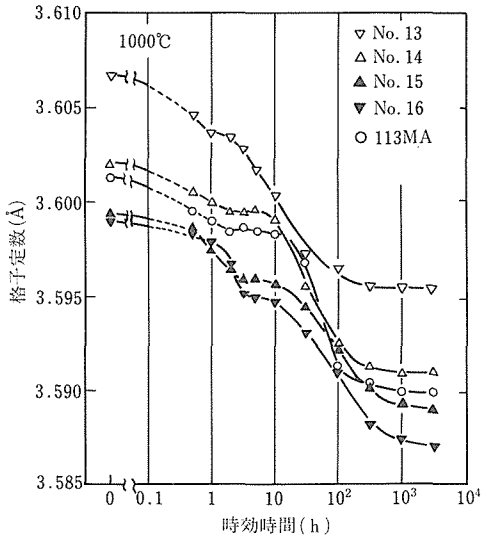


図10 1000°Cでの時効によるγ母相の格子定数変化

原子の析出は3 h程度で完了するが、その後炭化物の凝集粗大化が起こる。 α -Wの析出は、合金組成が低Cr高Wになるにつれ長時間側にずれる。言いかえと、析出速度が低下していく。 α -Wの析出速度の合金組成依存性を析出に関する速度式を用いて検討した。析出物の密度が合金間でほぼ同一であったことから、析出速度の違いは核生成ではなくて成長速度の違いによると考えられる。合金No.13はNo.16に比べて、母相中のW原子の拡散係数が 10^2 倍大きいと推定される。

各合金とも析出した炭化物は、 $(Cr, W)_{23}C_6$ 及び $(Cr, W)_6C$ と同定された。これらの量比の合金組成依存性は、 $Cr/(Cr+W) > 0.52$ の合金では $(Cr, W)_{23}C_6$ 、 $Cr/(Cr+W) < 0.52$ では $(Cr, W)_6C$ が大部分であった。

高温クリープ破断強度に対して重要と考えられる結晶粒界の析出物は、高Cr低W組成になるにつれ炭化物が主体となり、 α -Wは母相中に析出した。一方、低Cr高Wになると α -Wが主体となった。

(2) He 中クリープ破断特性

図11に負荷応力と破断時間の関係を示す。図には比較のために、在来の鍛造合金の中で高温クリープ破断強度が最も大きいインコネル617の結果も示した。溶製合金はいずれもインコネル617よりもクリープ破断強度が大きい。これはインコネル617の破断強度がγ母相の固溶強化と炭化物の析出強化によっているのに対し、溶製合金ではこれらに加えて α -Wの析出強化が有効に作用しているためである。なお、破断様式は各合金とも粒界破断であった。

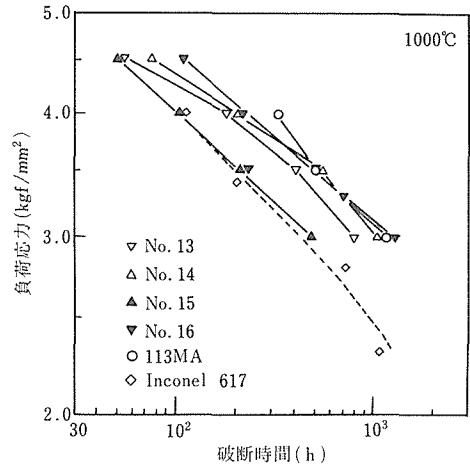


図11 1000°CのHe中における負荷応力とクリープ破断時間の関係

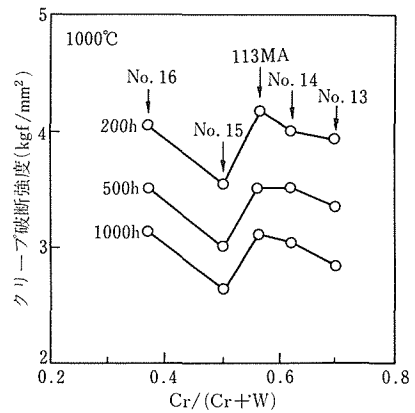


図12 1000°CのHe中におけるクリープ破断強度と合金組成の関係

図12に図11の結果から求めたクリープ破断強度の合金組成依存性を示す。破断強度は $Cr/(Cr+W) = 0.5$ で極小となる。高Cr低W組成になると、 $Cr/(Cr+W) = 0.56$ で極大を示した後、破断強度は再び低下していく。

高Cr低W組成になるにつれ、定常クリープ速度が低下するが、破断伸びも低下した。最も高Cr低W組成のNo.13では、破断伸びが10%以下であり、引張応力方向に垂直に近い結晶粒界に沿って多数のクラックが認められた。これらのクラックは粒界に析出した $(Cr, W)_{23}C_6$ と母相の界面で発生していた。一方、 α -Wが粒界析出物の主体をなす合金No.16では、クラックの発生はほとんど認められなかった。

クリープ破断試験中に脱炭、浸炭及び酸化が起こった。特に、炭素濃度の変化は、耐熱合金の He 中高温腐食による材料劣化を検討する上で重要なパラメータの一つである。高 Cr 低 W 組成になるにつれ、浸炭しやすくなることがわかった。これは高 Cr 化に伴い合金の炭素活量が低下していくことによる。なお、浸炭は合金表面に生じたクラックの先端付近で顕著に起こり、その生成物は $(Cr, W)_{23}C_6$ が主体であった。一方、酸化により合金表面に Cr_2O_3 スケールが、表面付近の母相中に Ti の内部酸化物も生じたが、これらの生成量は合金間で大きな差はなかった。

以上の結果より、図12に示した破断強度の合金組成依存性は次のように説明できる。高 Cr 低 W になると定常クリープ速度が低下していくが、 $Cr/(Cr+W) > 0.56$ ではクラックが発生しやすく、また三次クリープ開始後の余寿命も低下するため、破断強度が低下するものと考えられる。一方低 Cr 高 W になると、定常クリープ速度は増大するが、粒界に α -W が析出しクラックの発生及び伝ぱが抑制されるため、 $Cr/(Cr+W) < 0.5$ で再び破断応力が増すものと考えられる。

3. 1. 4 小 括

(1) 1000℃での時効により、炭化物の析出は3 h 程度で完了し、その後凝集粗大化が起こる。 α -W の析出は、10 h 程度経過してから始まり1000 h 程度まで続く。

(2) 結晶粒界析出物は、高 Cr 低 W 合金では炭化物が主体で、低 Cr 高 W 合金では α -W が主体であった。

(3) He 中クリープ破断強度は $Cr/(Cr+W) = 0.5$ で極小を示した。

(4) 高 Cr 低 W 組成になるにつれ、定常クリープ速度が低下するが、破断伸びも低下した。

(5) クリープ破断試験中に脱炭、浸炭及び酸化が起こった。高 Cr 低 W 組成になるにつれ、浸炭が起こりやすくなる。浸炭は表面クラック先端付近で顕著に起こった。

3. 2 Ni-26Cr-17W合金のクリープ破断特性に及ぼす微量添加元素の効果

3. 2. 1 目 的

前節の結果から、高 Cr 低 W 合金は、破断延性は悪いが定常クリープ速度が低いので、延性の改良をはか

れば優れた合金になる可能性がある、そこで大型プロジェクト開発合金中最も優れたクリープ破断特性を有する113MA¹²⁾とほぼ同等の特性を有しているNo.14合金(Ni-26Cr-17W)に注目し、本合金のクリープ破断特性の向上を目的として、まずWを1%増加させ、骨格組成をNi-26Cr-17Wとし、この合金にZr, B, Hfを単独又は複合添加し、これら微量元素のクリープ破断特性に及ぼす影響を調べた。

3. 2. 2 実験方法

溶製合金の骨格組成の目標をCr:26, W:17, Ti:0.5として、Zr添加材(0.05Zr), B+Zr添加材(0.004B+0.05Zr)及びB+Hf添加材(0.004B+0.05Hf)(単位wt%)を真空高周波溶解炉で溶製した。表7に試料の化学組成を示す。インゴット(17kg)を24 h, 1250℃で均熱後45mm板厚の板に切断し、1000℃で10mmまで熱間圧延してクリープ破断試験片の素材とした。クリープ破断試験片は素材を1275℃1 h 溶体化処理した後、前節と同じサイズに切り出したものを用いた。結晶粒径は全ての試料で約600 μ mであった。クリープ破断試験は1000℃の大気中で主として行ない、大気中で最も優れたものについて前節のHe雰囲気中(He-2')1000℃で試験をした。

3. 2. 3 実験結果及び考察

(1) 大気中クリープ破断特性

図13に大気中1000℃での負荷応力とクリープ破断時の

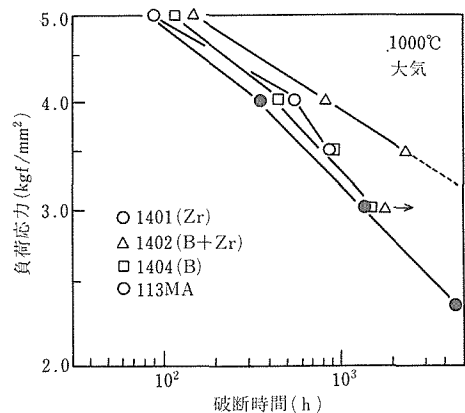


図13 大気中1000℃における負荷応力とクリープ破断時間の関係

表7 試料の化学組成(wt%)

合金								B, O, N: wt ppm		
	C	Cr	W	Ti	Zr	Hf	B	O	N	Ni
1401	0.05	25.94	16.62	0.52	0.03	—	10	30	16	bal.
1402	0.05	26.16	16.84	0.52	0.04	—	50	39	16	bal.
1404	0.05	26.08	16.62	0.53	0.002	0.01	40	53	19	bal.

間の関係を示す。比較のために113MAのデータ¹²⁾を示す。溶製合金はいずれも113MAと同等あるいはそれ以上のクリープ破断寿命を有していることがわかる。微量添加元素の効果からみるとB+Zr添加材(1402)が特に長寿命となっており、Zr添加材(1401)及びB+Hf添加材(1404)は大差ない。1404ではHfは添加目標を大中に下まわっているの、その効果はないと考え、ここでは同合金をB単独添加材とみなしておく。

合金1402のデータの直線を延長して1000℃、5万時間及び10万時間の破断強度を求めると2.3及び2.1kgf/mm²となり大型プロジェクトの目標(1000℃、5万時間で1kgf/mm²)をはるかに上回ったクリープ破断強度を同合金は有している。

図14は溶製合金の1000℃、3.5kgf/mm²の負荷応力におけるクリープ曲線を示す。破断伸びはB+Zr添加

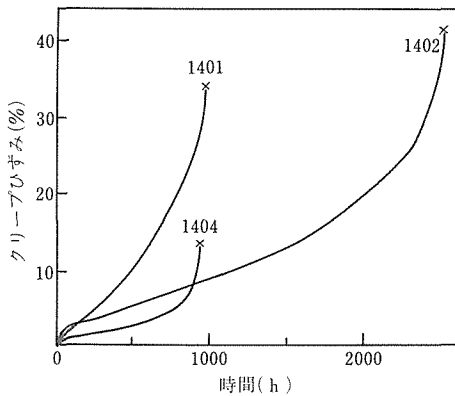


図14 1000℃、3.5kgf/mm²におけるクリープ曲線

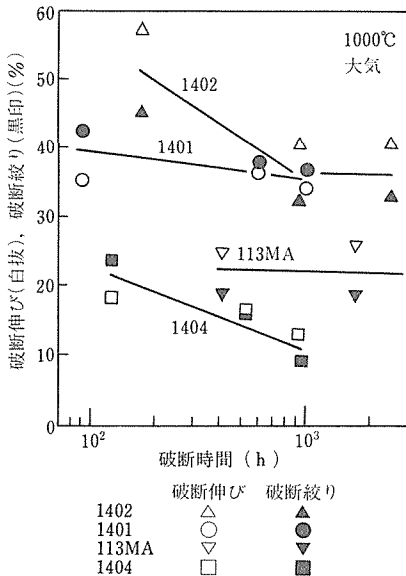


図15 破断延性と破断時間の関係

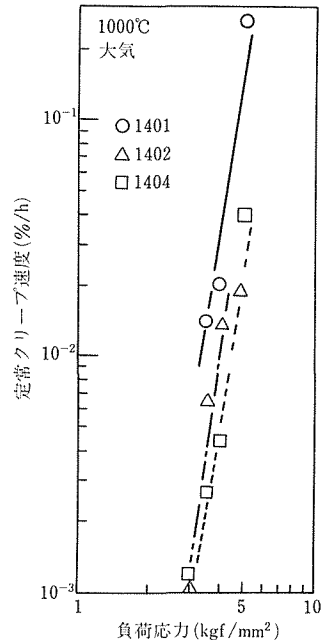


図16 定常クリープ速度と負荷応力の関係

材が最も優れており、定常クリープ速度はB添加材が最も低いことがわかる。これらの傾向は実験範囲内においてはほぼなりたつ(図15、16)。

以上の結果からNi-Cr-W系合金においても微量添加元素により、クリープ破断特性が著しく変わり、B+Zrの被合添加が同系合金のクリープ破断特性の向上に有効であることがわかった。

破断後試料の組織観察から、粒界は主として炭化物が、又粒内には α -Wが析出しており、前節の高Cr低Wの傾向と一致しているが、析出物の分散状態は微量元素の存在によって異なり、B添加材(1404)は粗大化した α -Wが粗に存在しているのに対し、B+Zr添加材では微細な α -Wが密に存在していた。Zr添加材はその中間の状態である。

クラックは粒界を通過して進展していたが、進展の仕方も微量元素の存在によって異なり、Zrを含む合金では主として表面粒界からクラックが進行するのに対し、B単独添加材では、内部にも多数の進展した粒界クラックがみられた。合金1404は定常クリープ速度が小さいにもかかわらず寿命が合金1404に比べて短い原因の一つは粒界のクラックの進展のしやすさにあると考えられる。

クラックの進展のしやすさはクラックの表面エネルギーと関係があり、表面エネルギーが大きい方がクラ

ックは進展しにくくなる¹³⁾ という関係を使って太田等は表面エネルギー γ 、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{mc}$ 、破断寿命 t_r の間の関係式を求めた¹⁴⁾。

$$\dot{\epsilon}_{mc} \cdot t_r = \alpha \sqrt{\gamma} \quad (\alpha: \text{一定})$$

上式を使って彼等は Ni-15Cr-25W 合金のクリープ破断強度に及ぼす Zr の添加効果を解析し、Zr の添加によりクラックの表面エネルギーが上昇し、その結果粒界クラックの発生成長が抑制され、クリープ破断強度が増加することを示した¹⁴⁾。

本実験結果について太田等と同様の解析をしたのが図 17 である。この図で切片が γ の大きさに対応していることから B 添加材はクラックの表面エネルギーが Zr 含有材よりも小さいということができよう。このために合金 1404 は内部にも多数の進展したクラックが観察されたものと思われる。一方 Zr 添加材及び B+Zr 添加材はほぼ一つの直線上にのっていることから Zr の存在下における B の存在は表面エネルギーの上昇に対する寄与はほとんどなく、定常クリープ速度の低下に寄与しているということができよう。

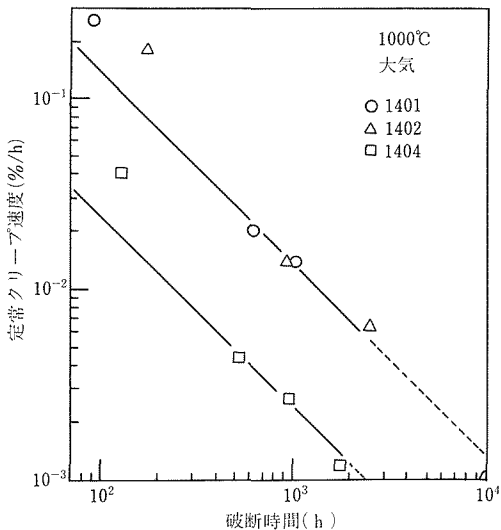


図 17 定常クリープ速度と破断時間の関係

以上のことから Ni-26Cr-17W 合金における微量元素 B, Zr の役割は Zr はクラックの表面エネルギーの上昇に寄与し、破断延性を向上させ、B は定常クリープ速度の低下に寄与し、その結果 B+Zr 複合添加材が優れたクリープ破断特性を有することになったと考える。

その他に微量元素の添加による特徴的な相違は窒化

の傾向である。大気中 1000°C 近辺でクリープ破断試験をすると、試料表面から窒素が入っていくが、Ni-Cr-W 系合金の場合、Cr あるいは Cr と W の窒化物が形成され、時間とともに窒化物の形成領域(変質層)が増大していく。変質層が増大すると大気中のクリープ破断寿命の劣化をもたらすことが考えられるので窒化の程度を 1000°C、4 kgf/mm² の負荷応力で破断した合金について調べたのが表 8 である。Zr 添加材は破断時間が短いにもかかわらず著しく窒化しているが、B 含有材はそれが少ないことがわかる。従って大気中高温クリープにおいては B の含有は窒化による変質層の増大を抑制すると推定される。

表 8 大気中 1000°C、4 kgf/mm² で破断した試料の窒素含有量 (ppm)

合 金	インゴット	破断時間 (h)	破断試料
1401(Zr)	16	610	848
1402(B+Zr)	16	929	299
1404(B)	19	516	140

(2) He 雰囲気中クリープ破断特性

大気中でクリープ破断特性の最も優れた合金である B+Zr 添加材 (1402) について 1000°C の He 雰囲気中でクリープ破断試験をして得られた結果を図 18, 19 に示す。比較のために 113M A のデータも同時に示している。破断寿命は、He 中でも 113M A に比べて 1402 の方がはるかに長く、10 万時間の推定破断強度は 2 kgf/mm² である。又図 13 の大気中クリープ破断曲線と比較すると He 中でも破断強度に大きな変化はないので破断強度自体の環境依存性は少ない。

破断延性についても 113M A よりも優れているが、大気中に比べて低下している。前節の結果から、高 Cr

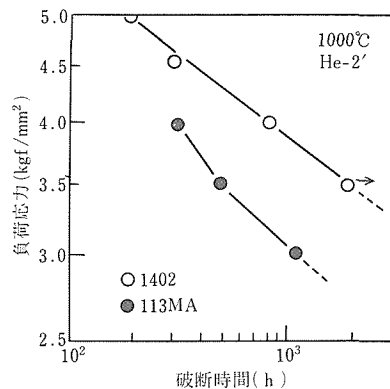


図 18 He 中 1000°C での負荷応力とクリープ破断時間の関係

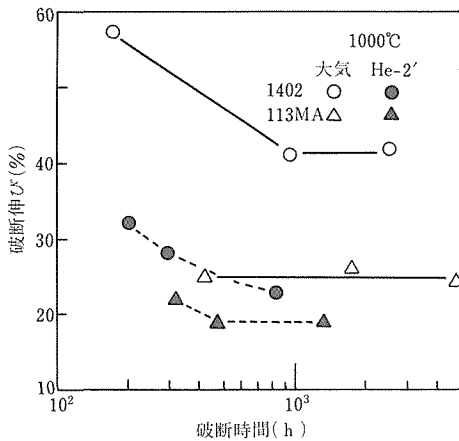


図19 大気中及び He 中におけるクリープ破断伸びと破断時間の関係

表 9 He 中1000℃でクリープ破断した試料の炭素濃度変化(ppm)

破断時間 (h)	全 体	外 側	内 側
0	510	—	—
203	652	889	510
293	780	937	510
812	618	653	532

低W組成は浸炭しやすいこと及び炭化物は粒界に主として析出することから、浸炭による脆化が延性低下の原因と考えられる。そこで破断後試料の炭素濃度変化を調べたのが表9である。破断時間が短い間は試料の外側（表面から1mm厚さの部分）の炭素量が増大するが、破断時間が長時間になると内側も炭素量が増大していく。従って破断時間が長くなると浸炭による延性低下領域が広がって破断延性が低下するものと思われる。

3. 2. 4 小 括

(1) Ni-26Cr-17W 合金に微量のB, Zrを単独又は複合添加した場合、大気中のクリープ破断特性はB+Zr複合添加材が最も優れている。同材は大型プロジェクト開発合金113MAよりも破断強度が大きく(1000℃, 10万時間推定2kgf/mm²)破断延性も優れている。

(2) 1000℃のHe中でもB+Zr複合添加材のクリープ破断特性は113MAよりも優れている。クリープ破断強度は大気中のそれとほぼ同程度であるが、破断延性は浸炭により大気中よりも悪くなる。

3. 3 超耐熱合金の He 中腐食挙動に及ぼす温度及び酸化膜の効果

3. 3. 1 目 的

高温ガス炉(HTGR)の中間熱交換器(IHX)に用いら

れる超耐熱合金のHe中での腐食については多数の報告がある^{12), 15)}。その中でも特に脱・浸炭現象は高温の機械的性質に及ぼす影響が大きいために^{16)~18)}重要な問題である。

材料の脱・浸炭現象は雰囲気中の炭素活量と材料の炭素活量の差によって生じるが、活量は雰囲気中のガス組成、圧力、合金の構成元素が一定の場合、温度に依存する。又、合金表面に酸化膜が形成された場合、炭素の移動に対する障壁となる可能性がある。

そこで本研究では耐熱合金のHe中の脱浸炭を支配する因子として温度及び酸化膜の存在を取上げ、これら因子の脱浸炭挙動に及ぼす効果について調べた。なお、酸化膜の効果については、従来浸炭抑制に有効であると報告^{19), 20)}されている合金添加元素Siに注目し、その有効性は薄いSiO₂皮膜が合金表面に均一に存在することに依ることを検証し、更に合金表面にSiO₂皮膜を積極的に被覆して、He雰囲気中での合金の脱浸炭抑制の可能性について調べた。

3. 3. 2 実験方法

脱浸炭挙動の温度依存性を調べるために用いた試料はIHX候補合金の一つで、又He中の酸素・炭素活量の微妙な変化にその腐食挙動を敏感に変化させるインコネル617を用いた。試料の化学成分を表10に示す。用いたHe雰囲気は3.1.2で示したガス組成のうちCH₄のみ4μatmで他は同じとした組成(He-2)である。試験温度は900~1040℃で腐食時間は200及び500hとした。ガス流量、ガス圧はそれぞれ、50cc/min・cm²、ゲージ圧0.4kg/cm²であり、本節の実験は全て同流量、同圧下で行なった。

Siの脱浸炭抑制効果における役割を検討するために、Si濃度が異なる3種類のオーステナイト系耐熱鋼をHe-2中で腐食試験を行ない、その脱浸炭挙動を調べた。試料の化学組成を表11に示す。F-1はSUS304相当合金、F-2はインコロイ800相当合金、F-3はSUSXM15J1相当合金であり、それぞれSiを0.59, 0.55, 3.38wt%含む。試験温度は800~1000℃で試験時間は500hである。腐食試験後、表面酸化物は腐食表面側及び裏面側の両面から観察した。裏面側の観察は表面皮膜を鋭利なけがき針で剥離させ、その剥離させた皮膜を粘着テープに接着させて行なった。

SiO₂皮膜を合金表面に積極的に被覆して脱浸炭抑制の可能性を調べるためにインコネル617の片面に活性化マグネトロンスパッタ法によりSi及びSi酸化物(SiO_x, 0<x≤2)の被覆を行なった。スパッタ作動ガスは4PaのAr+Yvol%O₂(0≤Y≤40, 酸素をY

表10 インコネル617の化学組成 (wt %)

C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	Ti	Fe	Co	Ni
0.07	0.21	0.05	20.3	8.6	0.72	0.57	1.02	11.71	Bal

表11 供試材の化学組成 (wt %)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Fe
F-1	0.063	0.59	0.98	8.69	18.00	0.04	—	—	Bal
F-2	0.061	0.55	0.94	31.27	20.76	0.03	0.43	—	Bal
F-3	0.049	3.38	0.48	13.13	18.84	0.07	—	—	Bal

vol %含む Ar ガス)でRF入力は1 kW とした。スパッタターゲットには純度99.999%の単結晶 Si 片を使用し、被覆中の試料の温度は300~350℃に保持した。蒸着速度は、作動ガス中の酸素濃度に強く依存するが、Ar+17vol %O₂ の場合で、6~8 μm/h、Ar+30vol % O₂ で~2 μm/hであった。被覆した試料をHe-2中で900及び1000℃で200 h 腐食試験を行なった。

3. 3. 3 実験結果及び考察

(1) インコネル617合金の脱浸炭の温度依存性

図20に示すように試料の中央部から炭素分析用試片を切り出し、表面部と中心部の2つの部分について炭素濃度を分析した。その結果を図21に温度の関数として示す。腐食前の試料の炭素濃度は700ppmであり、図中に一点鎖線で示す。1000℃以下の温度では中心部の炭素濃度の変化は殆ど認められなかった。表面部は200及び500 h 腐食とも900から975℃の温度範囲で浸炭

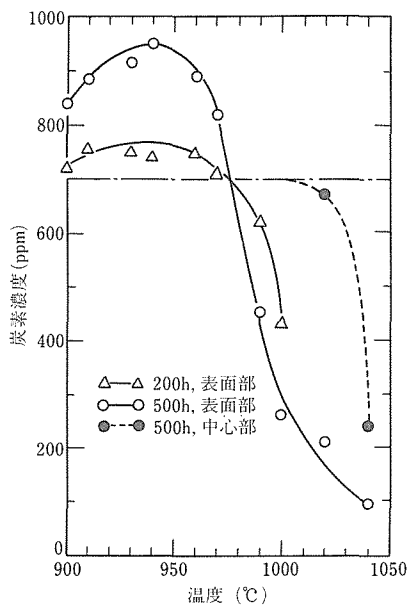


図21 炭素濃度変化の温度依存性

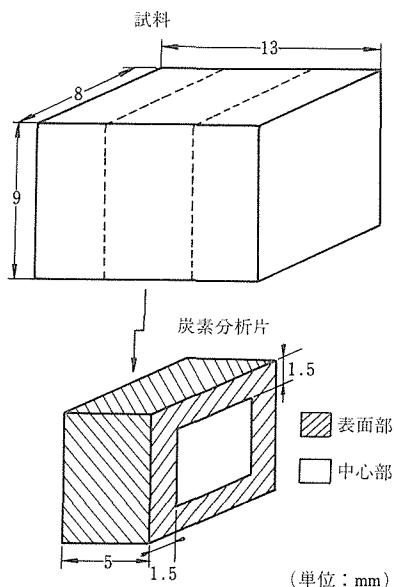


図20 試料形状及び炭素分析片の採取位置

するが、浸炭量は温度上昇による単調増加関数ではなく940℃に極大点を持つ。一方990℃以上では脱炭し、脱炭量は温度の上昇と共に増加していく。1020℃以上では表面部のみならず中心部も脱炭する。浸炭から脱炭への遷移温度は200及び500 h とも975℃である。本実験結果は遷移温度975℃以下では雰囲気炭素量がインコネル617のそれよりも大きく、逆に遷移温度以上ではインコネル617の炭素量が雰囲気炭素量のそれよりも大きいことを示している。

酸化についてみるとHe中で生成した表面酸化物は、大気中と同様主としてCr₂O₃から成っている。しかし大気中では塊状の緻密な酸化物が均一に試料表面を覆うのに対し、He中で生成された酸化膜は非常に多孔質である。従って、HTGR近似Heのような低酸素ポテ

ンシャル雰囲気中では非常に多孔質な酸化物しか生成されず、雰囲気と合金の間で起こる脱浸炭反応に対し障壁とはならない。

(2) 脱浸炭挙動に及ぼす Si の効果

図22は腐食試験後のオーステナイト耐熱鋼の試験片(20mm×10mm×6mm板)の試料の中央部を(1)と同様に切り出し、試料表面から1mmの部分の炭素濃度の腐食前後における変化を温度の関数として示したものである。800~1000℃の温度範囲で、F-1及びF-2合金は(1)のインコネル617とほぼ同様な脱浸炭の温度依存性を示すのに対し、F-3合金は、ほとんど脱浸炭を起こさない。この温度範囲全部にわたってF-3合金の炭素活量がHe-2中のそれと常に平衡しているとは考えられず、この合金の表面近傍で脱浸炭を抑制するものがあることを示唆している、脱浸炭を抑制するものと

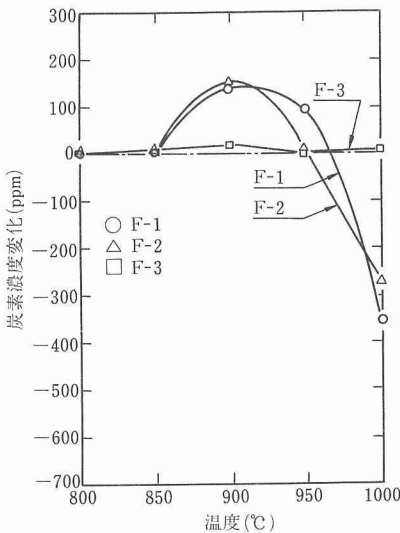


図22 炭素濃度変化の温度依存性

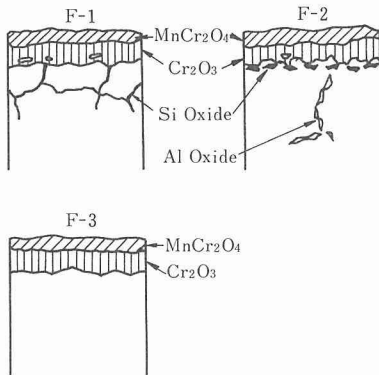


図23 表面近傍での酸化状態の模式図

して表面酸化膜が考えられる。

X線回折、EPM A、EDX分析から各合金共表面酸化皮膜は、外側の MnCr_2O_4 及び内側の Cr_2O_3 の2層から成る。腐食試料断面の合金元素の分布をEPM Aを用いて調べた結果を模式的に図23に示す。本実験で用いた雰囲気ではMn, Cr, Ti, Si, Alが酸化される。Mn及びCrは前述のように表面酸化皮膜、 MnCr_2O_4 、 Cr_2O_3 を形成する。F-2合金では γ' (Ni_3Al)相の析出を目的として若干のAl, Tiが添加されているが、これらは合金の粒界に沿って内部酸化物を形成する。合金間で最もその分布に差異が見られるのがSiである。F-1合金では、Siは粒界に沿って深く内部酸化される。F-2合金では、SiはMn, Cr表面酸化膜直下に粒状に内部酸化される。一方F-3合金は腐食試料断面の観察ではSiの表面近傍での濃縮は認められなかった。オーステナイト系耐熱合金に高Siの添加をした場合はSiの内部酸化が観察されないという報告がある^{21), 22)}。そこで表面酸化皮膜の裏側のSiの濃縮の程度をEPM Aで調べた。写真3は SiK_α 線による面分析結果を示すが、Siが皮膜裏面にほぼ均一に分布することがわかる。EDXによる皮膜裏面の元素濃度分布を調べた結果を表12に示す。これからもF-3合金の皮膜裏面でのSiの濃縮は明らかである。

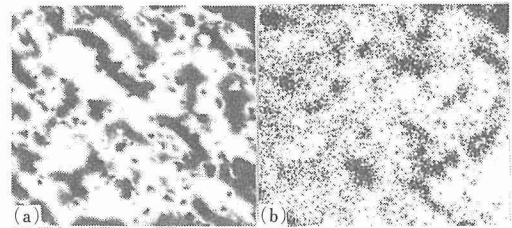


写真3 F-3合金表面皮膜裏面のSiの濃度分布

表12 EDXによる表面皮膜裏面の元素濃度分布(wt%)

(a) 900℃

	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	5.26	13.65	68.18	1.04	11.84	
F-2	1.61	3.14	83.77	1.77	4.72	5.0
F-3	8.94	9.18	81.71	0.0	0.17	

(b) 1000℃

	Si	Mn	Cr	Ni	Fe	Ti
F-1	9.3	19.12	60.58	0.91	10.08	
F-2	1.61	6.25	74.71	5.47	8.77	3.18
F-3	18.81	12.27	65.66	0.31	2.95	

これらのことから F-3 合金では Mn, Cr からなる表面酸化膜の直下に $1\mu\text{m}$ 以下の薄い SiO_2 皮膜が均一に存在することにより、雰囲気と合金の間で起こる脱浸炭反応に対し障壁となり、図22に示された結果が得られたものと推察される。又 SiO_2 の有効性は低酸素分圧で Cr_2O_3 より安定であることに依っているものと思われる。ただし、この薄い SiO_2 皮膜は降温時に剥離しやすく、そのため表面酸化膜全体が剥離する欠点がある。

(3) インコネル 617 合金への SiO_2 被覆による脱浸炭抑制効果

スパッタガス中の酸素濃度とインコネル 617 上に生成された被覆膜の組成及び膜厚との関係を表13に示す。図24に試料形状、炭素分析片採取位置を、又図25に炭素分析結果を示す。900及び1000℃での非被覆側（図中破線）は共に250～350ppm程度浸炭している。被覆側（図中実線）では酸素濃度（被覆膜の化学組成）によって炭素濃度の変化が著しく異なる。 SiO_x ($x < 2$) 被覆側では、むしろ非被覆側よりも浸炭が助長される。一方 SiO_2 被覆側ではインコネル 617 の浸炭は無視し得るほど抑制されている。 SiO_x ($x < 2$) で浸炭が助長

表13 スパッタガス中の酸素濃度と被覆膜の組成及び膜厚との関係

スパッタガス中の酸素濃度 (%)	被覆膜の組成	被覆膜厚 (μm)
0	Si	6
10	$\text{SiO}_{0.75}$	34
17	$\text{SiO}_{1.3}$	40
25	SiO_2	14
30	SiO_2	14
35	SiO_2	9
40	SiO_2	6

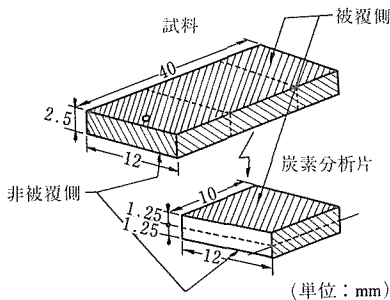


図24 試料形状及び炭素分析片の採取位置

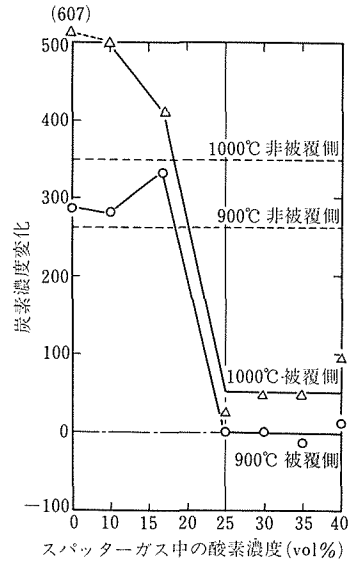


図25 炭素濃度変化に及ぼす被覆の効果

されるのは、腐食の進行中に皮膜中の Si が基材に拡散し、基材中の Cr, Ni が被覆膜中に拡散して Ni, Cr 珪化物が形成され、さらに皮膜が多孔質で剥離しやすいためと考えられる。一方 SiO_2 皮膜の状態は腐食試験前後で変化なく、耐浸炭性、耐酸化性及び密着性が良好であった。

3. 3. 4 小 括

(1) He 雰囲気中でインコネル617は900～970℃の温度範囲で浸炭し、990℃以上の温度で脱炭する。浸炭から脱炭への遷移温度は975℃でそれ以下では浸炭量は940℃で極大となり、975℃以上では温度上昇に伴い脱炭量が増加する。実験温度範囲内で生成された表面酸化膜は非常に多孔質の Cr_2O_3 であった。

(2) Si を0.5～0.6wt%含むオーステナイト系耐熱鋼は900℃以上のHe雰囲気中で激しい脱浸炭を受ける（F-1, F-2 合金）。一方 F-3 合金の800～1000℃での脱浸炭は無視し得る程度であった。これはF-3合金中に3.4wt%含まれる Si が表面 Mn, Cr 酸化膜直下に均質な薄い SiO_2 皮膜を生成し、これが強い防食効果を持つためと考えられる。しかしこの皮膜は降温時に剥離しやすい欠点がある。

(3) 活性化マグネトロンスパッタ法によりインコネル617基材上に SiO_2 被覆をした場合、He中900, 1000℃での耐脱浸炭性向上の効果は顕著である。しかし、 SiO_x ($x < 2$) 被覆材では腐食試験中に被覆膜と基材の間に反応が起き、剥離が起り、防食効果はほとんど示さず、むしろ浸炭を助長する。

4 結 言

本研究は、高速炉炉心用 Fe 合金及び高温ガス炉中間熱交換器用 Ni 合金についてそれぞれ液体 Na 及び He ガス中の耐環境性の向上を主目標にして行った。高速炉炉心用材料の Na 中の共存性では、解体した Na ループの配管材料の変化から V 合金と 316 ステンレス鋼との共存可能な温度範囲を明らかにし、新しい Na ループについては下流効果を調べてその機構を考えた。さらに、オーステナイト鋼及び析出強化型高 Ni 合金の腐食及び質量移行を詳細に調べ、腐食は主に Ni 及び Cr の選択的溶出により説明できることを示した。高温ガス炉中間熱交換器用 Ni 合金に関して、次世代候補合金と考えられる Ni-Cr-W 系超耐熱合金の微細組織と He 中のクリープ破断特性に及ぼす Cr, W 骨格組成の影響を解明し、この合金のクリープ破断特性及び腐食に及ぼす微量添加元素の影響を調べて B 及び Zr の複合添加が優れていることを示した。さらに、超耐熱合金の He 中の脱浸炭及び腐食に及ぼす温度及び SiO₂ の影響を明らかにした。なお、He 中の超耐熱合金の疲労特性については研究報告集 4²³⁾に報告しているので割愛した。

参 考 文 献

- 1) Borgstedt, H. U., Frees, G., and Schneider, H.: "Liquid Alkali Metals", Proc. of the Int. Conf., April 1973, British Nuclear Energy Soc., p. 239.
- 2) Bennett, J. W., and Horton, K. E.: Metal. Trans., 9A(1978), 143.
- 3) Brehm, W. F., McGuire, J. C., Colburn, R. P., and Maffei, H. P.: Proc. of the 2nd Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, April 1980, National Technical Information Service, US Dept. of Commerce, p. 17/1.
- 4) DeVan, J. H., and Bagnall, C.: "Liquid Metal Engineering and Technology", Proc. of the 3rd Int. Conf., April 1984, British Nuclear Energy Soc., Vol. 3, p. 65.
- 5) Smith, D. L., and Lee, R. H.: US AEC Report ANL-7891 (1972),
- 6) Keeton, A. R., and Bagnall, C.: 3) と同じ, p. 7/18.
- 7) Kolster, B. H. and Bos, L.: 4) と同じ, Vol. 1, p. 235.
- 8) Holmes, J. T., Smith, C. R. F., and Olson, W. H.: Proc. of the Int. Conf. on Liquid Metal Technology in Energy Production, May 1976, National Technical Information Service, Dept. of Commerce, p. 12.
- 9) 鈴木 正, 野田哲二: 防食技術 24 (1975), 529.
- 10) Isaacs, H. S., Romano, A. J., Klamut, C. J., and Weeks, J. R.: "Chemical Aspects of Corrosion and Mass Transfer in Liquid Sodium", Proc. of the Symposium, Oct. 1971, The Metall. Soc. of AIME, p. 223.
- 11) Shiels, S. A., Bagnall, C., Keeton, A. R., Witkowski, R. E., and Anantamula, R. P.: 3, 6) と同じ, p. 7/11.
- 12) 依田連平, 外: 「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」最終成果報告書, 金属材料技術研究所 (1981).
- 13) Williams, J. A.: Phil. Mag., 15 (1969), 1289.
- 14) 太田定雄, 青田健一, 元田高司: 日本学術振興会耐熱材料委員会研究報告, 20, No. 3 (1979), 253.
- 15) 新藤雅美, 近藤達男: 鉄と鋼, 62 (1976), 1540.
- 16) Hosoi, Y. and Abe, S.: Metall. Trans., 6A (1975), 1171.
- 17) 美野和明, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, 63 (1977), 2372.
- 18) 田辺龍彦, 坂井義和, 四竜樹男, 藤塚正和, 古屋宣明, 吉田平太郎, 渡辺克治, 渡辺 亨, 新井 隆, 依田連平: 日本学術振興会耐熱材料委員会研究報告, 120, No. 3 (1979), 273.
- 19) 新藤雅美, 近藤達男: 日本学術振興会耐熱材料委員会研究報告, 20, No. 3 (1979), 313.
- 20) Kane, R. H.: Corrosion, 37 (1981), 187.
- 21) 武井 厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 40 (1976), 32.
- 22) 深瀬幸重, 根本力男: 鉄と鋼, 63 (1977), 688.
- 23) 依田連平, 外: 金属材料技術研究所研究報告集 4 (1983), p. 121.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 液体リチウム中における Alloy 600 及び 800 の腐食, 平野敏幸, Tortorelli, P. F., DeVan, J. H., 日本金属学会, 58. 10.
- 2) Structural changes of sodium loop material after operation at 700°C for 17000 hours, Hirano, T., Suzuki, T., and Watanabe, R., 3rd Int. conf. on liquid metal engineering and technology, British Nuclear Energy Soc., 59. 4.
- 3) 700°C の流動ナトリウム中の SUS 316 の腐食と下流効果, 鈴木 正, 武藤 功, 日本原子力学会, 57. 10.
- 4) 700°C の流動ナトリウム中の 15Ni-15Cr-2Mo-0.2Ti 鋼の腐食と下流効果, 鈴木 正, 武藤 功, 日本原子力学会, 58. 3.
- 5) 液体ナトリウムによる金属材料の腐食における下流効果の機構, 鈴木 正, 武藤 功, 日本金属学会, 60. 4.
- 6) Corrosion behaviour of alloy for fuel cladding in a sodium environment, Suzuki, T., Mutoh, I., Koyama, M., Ikenaga, Y., Ishida, Y., and Kobayashi, T., 2) と同じ.
- 7) Ni-Cr-W 系合金の 1000°C における時効組織, 阿部富士雄, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 日本鉄鋼協会, 57. 9.
- 8) Ni-Cr-W 固溶体の格子定数, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本鉄鋼協会, 58. 10.
- 9) Ni-Cr-W 系合金の不純ヘリウム中クリープ破断特性, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 鈴木 正, 日本鉄鋼協会, 58. 10.
- 10) 1000°C における Ni-Cr-W 系超耐熱合金中の炭化物と α -W の析出, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日米超耐熱合金会議 (裾野), 59. 12.
- 11) α -W 及び γ 析出強化 Ni 基耐熱合金のクリープクラックにおける不純 He 環境効果, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
- 12) Ni-26Cr-17W 合金の大气中クリープ破断特性, 田辺龍彦, 阿部富士男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 59. 10.
- 13) Ni-26Cr-17W 合金の 1000°C における時効挙動及び不純 He 中腐食, 田辺龍彦, 阿部富士男, 岡田雅年, 日本鉄鋼協会, 60. 4.

- 14) 不純ヘリウム中における耐熱合金の脱浸炭挙動に及ぼす Si の影響, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 日本鉄鋼協会, 57. 9.
 - 15) SiO₂ をコーティングした Inconel 617 の不純ヘリウム雰囲気中での腐食挙動, 坂井義和, 四竈樹男, 田辺龍彦, 鈴木 正, 日本鉄鋼協会, 58. 10.
- (誌上)
- 1) Structural changes of sodium loop material after operation at 700°C for 17000 hours, Hirano, T., Suzuki, T., Watanabe, R., *Liquid metal engineering and technology*, Proc. of the 3rd Int. Conf., Oxford, April 1984, British Nuclear Energy Soc., Vol. 1, p. 229.
 - 2) 材料試験用ナトリウムループの試作, 鈴木 正, 平野敏幸, 武藤 功, 吉田平太郎, 小林大機, 石田泰一, 金属材料技術研究所研究報告集 4 (1983), p. 324.
 - 3) ナトリウム中の腐食及び質量移行試験による高速増殖炉の燃料被覆管用新合金の開発研究 (昭和55~58年度共同研究報告書), 鈴木 正, 平野敏幸, 武藤 功, 白石春樹, 吉田平太郎, 小山真弘*, 池永慶章*, 石田泰一*, 小林大機* (*動燃事業団), PNC SJ255 83-02 (1983).
 - 4) Corrosion behaviour of alloy for fuel cladding in a sodium environment, Suzuki, T., Mutoh, I., Koyama, M., Ikenaga, Y., Ishida, Y., Kobayashi, T., 1) と同じ, Vol. 1, p. 215.
 - 5) 原子力分野における液体ナトリウムとリチウムの材料腐食研究の現状, 鈴木 正, 勝田博司, 日本原子力学会誌, 27 (1985), 411.
 - 6) Precipitation of Carbides and Alpha-Tungsten in Ni-Cr-W Superalloys at 1000°C, Abe, F. and Tanabe, T., Proc. Japan-US Seminar on Superalloy, Susono, Nov. 1984, Japan Institute of Metals, p. 57.
 - 7) Effect of Carbides on Kinetics of α -Tungsten Precipitation in Ni-26Cr-16W at 1000°C, Abe, F. and Tanabe, T., Z. Metallkde., 76 (1985), 293.
 - 8) Ni-26Cr-16W 系合金のクリープクラックにおける不純 He 及び大気の影響, 阿部富士雄, 田辺龍彦, 日本学術振興会第123委員会研究報告, 26 (1985), 99.
 - 9) Change in Lattice Spacing of Nickel by dissolved Chromium and Tungsten, Abe, F. and Tanabe, T., Z. Metallkde., 76 (1985), 420.
 - 10) Effect of Alloy Composition on Precipitation Behavior of Carbides and α -Tungsten in Ni-Cr-W Alloys at 1000°C, Abe, F. and Tanabe, T., Z. Metallkde., 76 (1985), 479.
 - 11) Oxidation and Carburization at the Crack of Ni-26Cr-16W during Creep in impure Helium at 1273K, Abe, F. and Tanabe, T., Z. Metallkde., 77 (1986), (印刷中).
 - 12) Oxidation and Nitridation at the Crack of Ni-26Cr-16W during Creep in Air at 1273K, Abe, F. and Tanabe, T., Z. Metallkde., 77 (1986), (印刷中).
 - 13) Inconel 617 の高温ガス炉近似ヘリウム中における腐食挙動, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 鉄と鋼, 69 (1983), 1006.
 - 14) 不純ヘリウム中におけるオーステナイト系耐熱鋼の脱炭および浸炭挙動におよぼす Si の影響, 坂井義和, 田辺龍彦, 鈴木 正, 吉田平太郎, 鉄と鋼, 71 (1985), 1382.
 - 15) 珪素酸化物をコーティングした Inconel 617 の不純ヘリウム雰囲気中での腐食挙動, 坂井義和, 四竈樹男, 田辺龍彦, 鈴木 正, 鉄と鋼, 71 (1985), 1375.

溶接のシミュレーションに関する研究

指定研究

溶接研究部

岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹

平岡和雄, 小林志希男

金属物理研究部

山本 巖*, 横川忠晴*

昭和56年～昭和58年度

要 約

溶接施工の生産性と信頼性の向上のために、溶接現象をコンピュータを用いて数値実験し、その施工条件を評価するシステムの開発を目的としたものである。本研究は特に誰でもがどこでも容易に使用できるマイクロ・コンピュータを利用し、アーク溶接における熱輸送、溶融・凝固、冷却過程中的変態などのコンピュータによるシミュレーション方法及びそのプログラムの開発を行い、下記のような特徴をもつ「溶接熱伝導シミュレータ」システムを完成させた。

1. 溶接における種々の不確定な条件の決定に対して、①研究者の推測による条件設定、②コンピュータによるその条件での熱伝導計算とその結果の表示、そして③事実との比較照合による①の修正、の繰返しからなる試行錯誤による問題の解決を、対話形式で容易に行なえるシステムの検討が行われ、この考えによるアーク熱源設定方式や溶接施工条件の選定方法などを開発した。

2. 誰でもが容易に溶接における熱伝導計算を行なえるようなシステム、すなわち熱伝導を計算したい物体の形状とその熱源位置をCRT(ブラウン管)画面上に図示するだけで、自動的に差分近似による熱伝導計算が実行されるシステムを開発し、T型、十字継手及び箱形構造物の熱伝導について検討した。

3. 著者らが長年にわたって作成してきた約200鋼種の低炭素低合金鋼溶接用SH-CCT図を本システムにデータベースとして記憶させ、鋼材の成分(11元素)、特定元素以外の全ての成分範囲、あるいは各臨界冷却時間を指定すると、これらに対応したCCT図が即座に選定され表示される機能をもつシステムを開発した。ここで選び出されたCCT図と計算された熱サイクル冷却曲線とから溶接熱影響部の組織割合と硬さが自動的に推定される。

1 緒 言

溶接は一般に接合部を局部的に溶かすため、その付近の材質は大きく変化する。また高温になるため熱膨張などにより種々の応力が発生し、溶接中や溶接後に材料が割れたり変形してしまうことがある。

信頼性・安全性の高い溶接を行うためには、溶接をした時の溶接部の各位置の温度変化の挙動を明確に把握し、それによる溶接部の材質変化を推定し、溶接す

る構造物の材料や形状に対して最も適した溶接施工条件を選ぶ必要がある。

従来、溶接をしたときの溶接部の温度変化過程を計算するのにノモグラフ(計算図表)が用いられ^{1),2)}、約20年前になるが、著者らの研究室でも種々の溶接法に対するノモグラフを作成した経験がある。計算尺や手回し計算器が一般的な計算手段であった当時は、複雑な計算を短時間で処理するのにこの方法が最も合理的であった。

溶接する物体の形状・材質は千差万別であり、また溶接方法の種類やその条件も数多く、さらに溶接では

現在の所属：*材料物性研究部

主に時間とともに熱源が移動するいわゆる移動熱源であり、このような種々の条件下での熱伝導計算はかなり複雑なもので、現在でも大型コンピュータを駆使しないと正確な解は得られない。

当時作成したノモグラフは、多くの実験式を基にしたもので、今から考えると十分ではなかったが、短時間でかつ容易に溶接部近傍の温度変化を予測できた。さらに当研究室で当時から並行して研究が行われていた溶接用CCT図(連続冷却変態図)の作成^{18)~31)}や溶接割れなど溶接性に関する研究成果と相まって、溶接熱影響部の組織の変化や機械的性質などを推定・評価するのに大いに役立ち、溶接便覧や種々の溶接関連のデータ集など多くの文献に掲載され、以後溶接設計や溶接施工条件の決定に寄与してきた。

近年、発展のめざましいマイクロ・コンピュータに着目して、このノモグラフに代るべき熱伝導計算システムと、今までに作成し蓄積した約200鋼種の溶接用CCT図のデータベースをマイクロ・コンピュータにより開発したものが以後説明する「溶接熱伝導シミュレータ」である³⁾⁻⁸⁾。万難を排してマイクロ・コンピュータを採用したのは、ノモグラフと同様にこの研究成果をより多くの人々がどのような場所でも容易に利用できることを最終的な目標としているからである。

2 システムの特徴

2.1 機能の概略

本システムは図1に示すようにアーク溶接時の熱伝導計算システムと、低炭素低合金鋼を主体とした溶接熱影響部でのCCT図のデータベースから構成されている。

対話形式により溶接構造物の材質・形状および溶接条件などの数多くのデータを合理的に入力し、アーク溶接時の溶接継手の溶込み(溶融した部分)や熱影響部(HAZ)の領域を推定しその結果を画像としてディスプレイする。画像上の各位置での加熱・冷却曲線とデータベース内の溶接用CCT図データとの照合により、熱影響部の組織変化や機械的性質を評価できるシステムである。

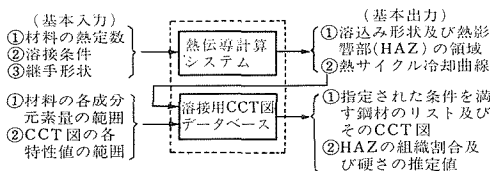


図1 溶接熱伝導シミュレータの機能の概略

なお、CCT図データベースを単独に使用して、鋼材の化学組成とCCT図特性との関連を詳細に検討することも可能である。

2.2 条件決定における対話形式の導入

コンピュータとの対話を積極的に行う方式を開発することによって、コンピュータ処理で欠けている創造性や融通性を十分に確保する。

例えばコンピュータで溶接条件を決定するような場合、コンピュータにあらかじめ適当な実験式を入れておいて一方通行でコンピュータに溶接条件を決めさせる方式では、誰がやっても同じ答えしか得られず、進展性に乏しいばかりか溶接技術で最も重要な融通性、適応性に欠けるおそれがある。

本システムを利用した溶接条件の決定は、コンピュータが主体ではなく人間が主体である。すなわちコンピュータ処理過程の途中で、その中間結果に応じて、溶接技術者の経験や推測を可能な限りインプットで取得するようなアルゴリズムであり、コンピュータの演算能力と人間の創造性、融通性とを組合せて問題を処理する方式である。

図2は本システムの各処理過程における基本手順を示したものである。4ステップによるループからなるシステムの構成は図中の(1)~(4)に示す。コンピュータは(2)および(3)の処理を行うだけで、(1)および(4)は対話者の判断にまかせられる。なお(1)の希望的溶接施工条件というのは対話者の経験・推測あるいは要望・制約などに基づく条件のことである。

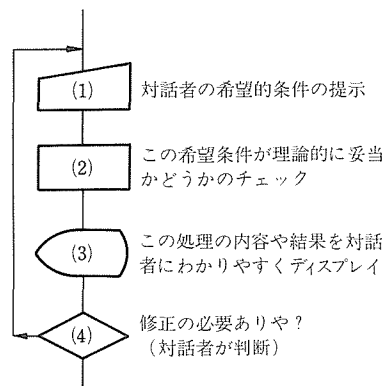


図2 対話による条件設定のための基本手順

この手順には次のような特徴がある。

① 対話者が意識的に試行錯誤を繰り返すことにより、対話者に熱伝導特性に関する種々の知見を与えると同時に新たな発想を起こさせる機会を与える。

② 溶接施工条件は熱伝導の見地のみから決定されるものではなく、種々の施工上の制約も当然考慮されなければならない。多分開先条件や溶接条件の種々の組合せに対して、熱伝導計算による母板の溶融や熱サイクルの見地から満足する解は1つだけでなく多数あるに違いない。この手順はこの中から対話者の希望(施工上の制約など)に最も適した1つの条件を効率的に選定することができる。

2.3 マイクロ・コンピュータの専用化による性能の向上

本システムでは最も一般に普及しているパーソナルコンピュータ(CPU:Z80相当)を使用した。当然メモリの少ないことと処理速度の遅いことが問題となる。

また本システムはコンピュータと対話しながら処理し、数多くの試行錯誤を行いながら結論を出すシステムであるので、高速処理が要求される。

これをマイコンで実現させるために、マイコンの取扱い易さを生かして、ソフトウェアおよびハードウェアの両面で熱伝導計算専用の単能機化したシステムにしている⁸⁾。これにより性能を大きく向上させることができる。

3 熱源の形状やその与え方に関する解析例

この例は、各種アーク溶接法による移動アーク、静止アーク、パルスアークおよびウィービングアークなどに関して、本システム利用により熱源形状や熱源投与の方法による溶融・凝固およびその後の冷却過程などを検討する場合などであり、これらに対しては点熱源の解析解⁹⁾の総和により処理する。

3.1 アーク溶接の熱伝導的な取り扱い

アークによる局所的な溶融・凝固およびその後の冷却を検討する場合、一般に熱伝導理論によるが、この際に実際の溶接アークをどのような熱源として取り扱うかという点で問題がある。

一般にアーク溶接では電極ワイヤと母材(被溶接物)との間でアークを発生させるが、溶接アークは円錐形となり、アークに接している母材の表面は溶融し、いわゆる溶融池を形成する。溶融池上のアークは局所的に極点(陽極点あるいは陰極点)を形成し動揺している。溶融池にはアークによるプラズマ気流が作用し、溶融池のアーク直下近傍の溶融金属はこのプラズマ気流のために後方へ押し下げられる。また溶融金属には温度差で生ずる表面張力値の差や電磁力などにより対流が発生している。

このようなアークおよび溶融池の溶融金属の挙動を

含めた熱源をどのように表現するかが重要な問題となる。

次にこのような熱源を母材のどのような位置(深さ)に設定するかも問題である。母材の形状寸法はさまざま、溶接するときの条件(電流・電圧・速度)などによって母材に入る熱量が定まり、この入熱量と母材の形状寸法に応じて、母材のどの位置でアークが発生するかが異なるからである。

従来溶接における熱伝導解析では、アーク熱源を、移動する点あるいは線熱源とみなし、点熱源の場合は板の表面に熱源を設定し3次元熱伝導として取り扱う。また線熱源の場合には板厚方向に板厚と同じ長さで設定して2次元熱伝導として取り扱っている。この場合、溶融池の挙動については考慮されない。このような熱源設定による熱伝導解析では、アーク溶接によって形成される溶込み形状は横断面でみれば半円形または矩形となってしまう、実際のものとは大きく異なり、溶接部近傍の熱サイクル(加熱・冷却曲線)においても、特に高温領域で種々の差が生じる。

本システムではアーク力や溶融金属の流れなどの溶融池の挙動の影響を想定して、3次元の重みつき分布熱源を設定することで、より実際に近い溶込みや熱影響部の形状並びに熱サイクル冷却曲線を熱伝導計算によって求めるものである。

図3はこの分布熱源を設定するためのCRT表示例の写真であるが、ここに表示されているような線、円および半楕円などの基本熱源形状エレメントを用意し、それぞれの寸法を設定するとともにこれらを組合せることによって、各溶接法におけるアーク熱源をある程度模擬でき得るように配慮している。同図の(1)、(2)は横(長さ $2 \times HH$)、縦(長さ DH)の線分熱源であり、

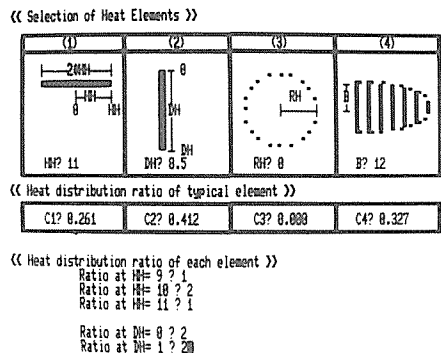


図3 アーク入熱を模擬するための熱源形状の基本エレメントの組合せと入熱分布の設定

これは線方向に1mm間隔で点熱源を配置することで構成されるもので、この間隔で各位置に対して入熱比率が設定できる。(3)は円板状の面熱源(半径 RH)を構成する円熱源で、これは点熱源からなり、この円熱源を同心円状に半径1mm間隔ごとに重ねることで構成され、半径が1mm間隔の同心円ごとに入熱比率を設定できる。なお円周方向の点熱源の間隔は $\pi/2$ mmである。(4)は溶融池の後半部を想定した半楕円状面熱源であり、この半楕円部分を(2)の線分熱源で等間隔(2.5mm)に埋めたものである。ここで半楕円の短軸は B で設定され、長軸は全入熱を表面移動点熱源として与えたときの計算される溶融池長さに等しくなるように自動設定される。なお図中?印は、システムがその値を要求していることを意味し、対話者は順次?の次の位置に適当な値を入力していけば熱源設定が行える。

熱源エレメントはすべて点熱源の集合で構成され、したがって考察点の温度は分布熱源を構成する各点熱源による考察位置での温度上昇の総和を求めることによって計算することができる。

3.2 溶込み・HAZ形状のシミュレーション

図4はCO₂アーク溶接をしたときの溶込みおよびHAZ形状の算出・表示の例で、主要な分布熱源の入熱割合(横、縦の線分熱源のみ)、溶込みおよびHAZ形状の境界線(点線、右側半分のみ)、溶込み、HAZの断面積および寸法(深さ、幅)、溶融効率(溶込み断面の部分をもとに算出)を必要熱量/母板に与えた熱量が表示される。

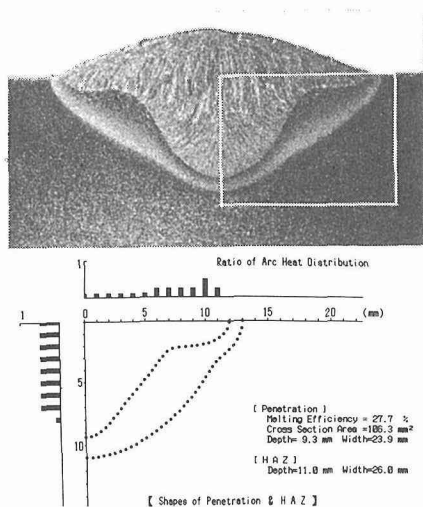


図4 CO₂アーク溶接での溶込み・熱影響部形状のシミュレーション

溶込み・HAZの境界線を決めるには、分布熱源を構成する全点熱源による温度の総和が融点および A_{C1} 点になるような位置を3次元でサーチしなければならず、移動点熱源の解析解⁹⁾の多大な繰返し計算(約100万回)を必要とする。

図5は同じガスメタルアーク溶接において、種々の溶接条件でのシミュレーション結果と実際の溶込み・HAZ形状を示したもので、このときのアーク熱源としては「T」型の熱源に半楕円状熱源を組み合わせたものである。

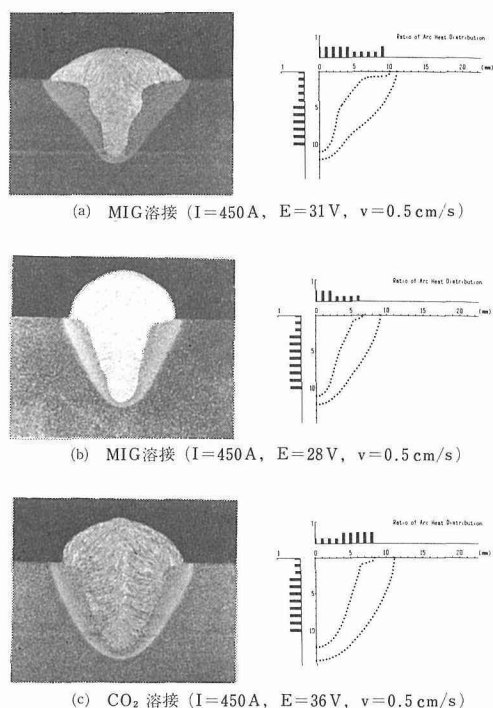


図5 ガスメタル・アーク溶接における溶込み・熱影響部形状とそのシミュレーション

4 継手形状や開先形状に関する解析例

本研究では、初期条件や境界条件をCRT画面上に図示するだけで、即座にその熱伝導計算が実行できるマイクロ・コンピュータ・システムについて検討している⁵⁾。すなわち本システムを利用するとき、熱伝導方程式やその種々の場合の解などを知る必要はなく、熱伝導を計算したい溶接構造物の断面形状および熱源形状をCRT画面上に描くだけでよい。あとはシステムがその差分計算を自動的に行って、温度分布を計算し表示

する。

例えば図6のようなT型すみ肉継手のハッチ部を局部予熱したときの熱伝導では、T型の断面形状をCRT画面上に描き、そこに加熱部分を特定のグラフィックシンボルで描けば、ただちに差分計算が行われる。図7はこの計算結果の一例とその実験結果の比較を示したものである。

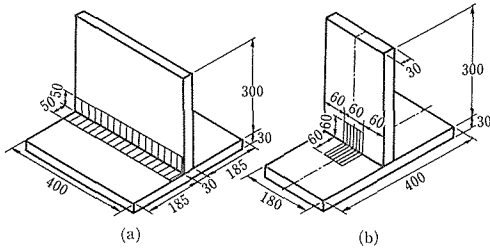
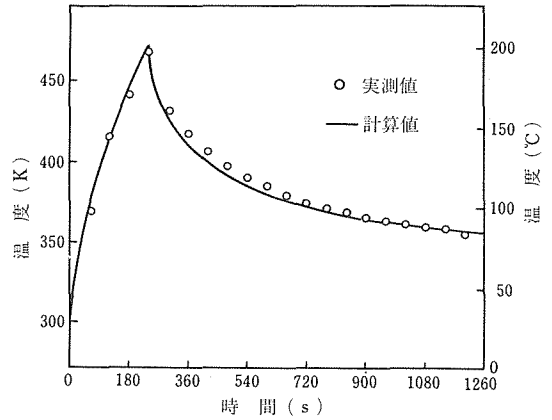


図6 T型すみ肉継手における局部加熱
(ハッチ部が加熱領域)

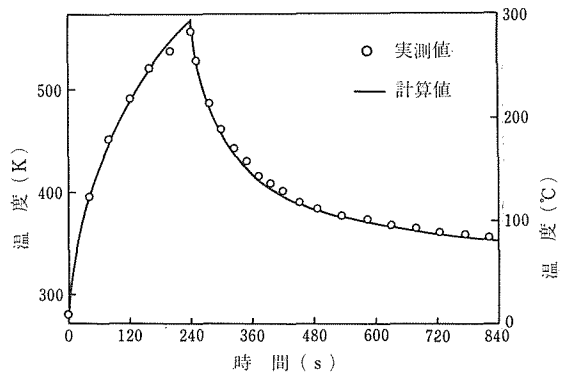
3次元熱流の場合には少なくとも3枚の図を必要とする。これでは図を描くのもめんどろであり、マイクロ・コンピュータの処理にも限界があるので、次のような単純化した3次元形状だけを取り扱うことを提案する。すなわち、ある方向(例えば溶接線方向)に直角な断面が常に一定な形状を有する3次元物体である。この場合加熱形状もその方向に直角な断面は常に一定であるものとする。

溶接継手の場合、溶接線方向に直角な断面は一般に一定であり、大部分の場合この取扱いが適用できるものと思われる。このような単純化3次元形状による取り扱い、CRT画面に1枚の図を描くだけで済み、また加熱位置もその図中に書き込むだけでよい。すなわち奥行き(CRT画面に直角な方向)の寸法は数値で入力できる。本システムの応用として、薄肉の筒や箱など構造物に対しては、その展開図をCRT画面に描くことによって、これらの構造物の熱伝導計算も近似的に可能となる。

図8、9は一面が開放されている箱の1つの稜線の部分を局部加熱したときの場合で、図8はこの展開図をCRT画面に描いたもので市松模様が加熱部分である。図9はこのときの計算結果(実線)と実験結果(○印)を示したものである。



(a) 図6(a)の場合(2次元熱流)



(b) 図6(b)の場合(3次元熱流)

図7 図6の場合の実測値と計算結果

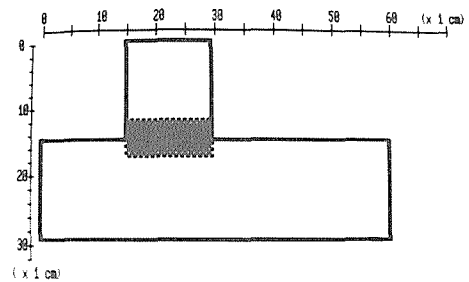


図8 一面が開放されている箱の展開図の
CRT画面の表示例

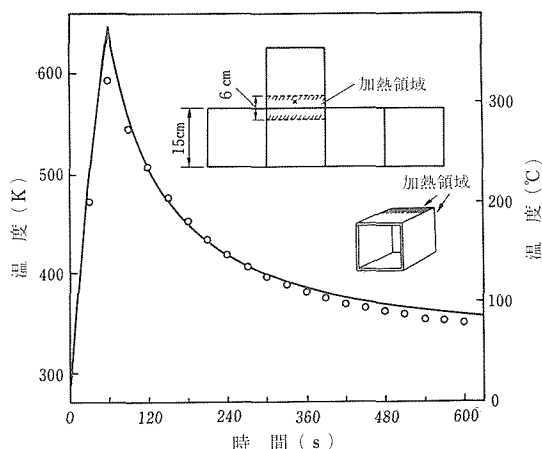


図9 図8の接線部分を局所加熱した時の計算結果(実線)と実験結果(○印)。(×印は測温点)

5 溶接用CCT図データベース

溶接用CCT図は、HAZの材質変化、硬さ変化およびマイクロ組織割合などを知るために有用な図であり、ボンド部近傍のHAZにおける切欠きじん性あるいは低温割れ感受性を推測するのに役立っている^{17),22)}しかし、溶接施工者が溶接用CCT図を利用する場合、これを収集する^{18)~46)*}か作成するかという困難さがある。

本システムは溶接用CCT図の収集・整理の煩わしさを解消し、かつこれを有効に活用するために、著者らが統一した見解^{13),14),15)}のもとに作成した約200鋼種の溶接用CCT図とその関連図をパーソナル・コンピュータにデータベースとして蓄積し、これらのデータを有機的に処理することによって希望する化学組成をもつ溶接用CCT図を推定できるようにしたものである。なお、マイクロ組織の分類方法は溶接学会溶接冶金研究委員会とJ1W IX委員会との合同ワーキンググループによってまとめられた考え方¹⁹⁾に従った。

本システムにおける溶接用CCT図、マイクロ組織および硬さの推定はいずれもデータベース内の溶接用CCT図とその関連図を基に行い、例えば溶接低温割れに対する P_{CM} 値、あるいは硬さに対する百分岡¹¹⁾寺崎¹²⁾らが提案している評価式のような化学組成から統計的処理で行うものではない。すなわち本システムによって出力される溶接用CCT図を種々比較照合して、希望する化学組成をもつ鋼材の溶接用CCT図を利用者自身が

推定する方式である。

図10には、希望する化学組成をもつ鋼材の溶接用CCT図やマイクロ組織割合および硬さを推定するとき、データベース内から該当する鋼材を合理的に抽出するための三通りの方法(手順)が示されている。

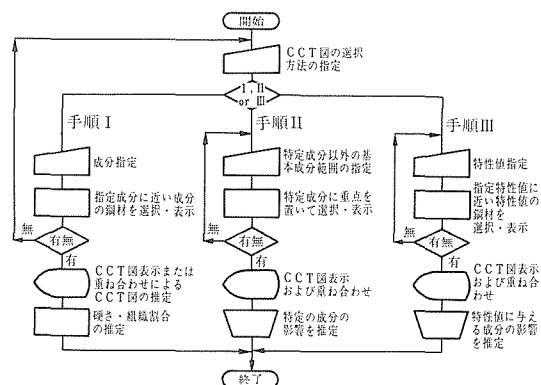


図10 溶接用CCT図の選択方法

手順I：希望する鋼材の化学組成と類似した溶接用CCT図をデータベース内から選び、これを基に溶接時のHAZにおけるマイクロ組織割合と硬さを推定する。ここでは、入力した成分に対して表1の基準を満たす溶接用CCT図をデータベース内から選択する。表1の選択基準は、著者らがこれまで行ってきた研究結果^{26)~30)}と、各種鋼材の溶接用CCT図作成時に経験的に得られた結果を参考とした。特に表1の基準作成には化学成分を狭い範囲におさえ、入力した成分の溶接用CCT図とデータベース内から選択された溶接用CCT図との差異をできる限り小さくするようにした。なお低炭素低合金鋼において、V, Al, ..., Bは添加量が極微量であり、その有無により判定することにした。またPおよびSも0.02~0.001%程度であり、この程度の差異はCCT図にほとんど影響しないと考えられる。Cuは耐候性鋼のような特殊な場合を除き0.4%以下で、この場合もCCT図に及ぼす影響は小さいものと考えられ、P, SおよびCuは成分指定からはずした。

入力した11成分と類似する溶接用CCT図がデータベース内にあれば問題ないが、約200鋼種の溶接用CCT図では十分にカバーできない。そこで1成分または2成分が選択基準から外れたCCT図もデータベースから選択する。なお不幸にして選択基準から1成分または2成分が外れたCCT図も見つからない場合は、もう少し広い視野のもとに、金属学的経験から、求めるCCT図を

* 18)~39)は溶接熱影響部、40)~46)は溶接金属を対象とした溶接用CCT図。

表1 鋼材選択基準

C	±0.02% 以内
Si	±(Si% × 0.4) 以内、但し Si% が 1% 以上の時は ±0.4% 以内
Mn, Ni Cr, Mo	±(M% × 0.2) 以内、但し M% が 1.25% 以上の時は ±0.25% 以内
V, Al, Ti Nb, B	有 ・ 無

(注) M%はMn, Ni, Cr, Moそれぞれの重量%

推定しなければならず、手順IIのルーチンを使用する。

図11はCRT画面上に出力された溶接用CCT図の例であり、図12は1成分または2成分が選択基準外のCCT図をCRT画面上で重ね合わせ、比較照合(内挿または外挿)によって入力した成分のCCT図を推定する例である。

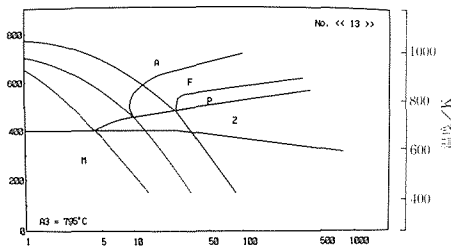


図11 溶接用CCT図の表示。(左縦軸：温度(°C)、横軸：A₃からの時間(S)、A：オーステナイト、F：フェライト、P：パーライト、Z：中間段階組織(ベイナイト)、M：マルテンサイト)

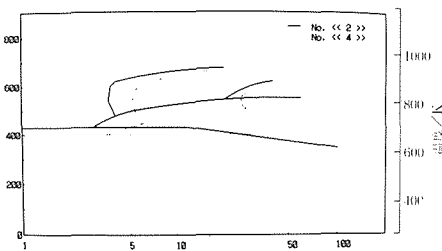


図12 2枚の溶接用CCT図の重ね合わせ

手順II：溶接用CCT図、マイクロ組織割合および硬さに及ぼす化学成分の影響を検討する場合で、検討したい特定成分の量のみ異なる鋼材をデータベース内から

選択する。ここでは、特定成分元素以外のそれぞれの成分量の範囲を設定し、すなわち成分系を設定し、その成分系における特定成分元素量のみ異なる鋼材をデータベース内から選択する。この選択リストのうちの2鋼材の溶接用CCT図を重ね合わせ、合金元素の影響を調べる。

手順IIは11成分すべての成分量の範囲を指定して、この成分量範囲内の鋼材のCCT図を調べることもでき、これは先に述べた手順Iにおける溶接用CCT図選択の選択基準を対話者自身が設定するものである。

手順III：入熱制限など溶接施工条件に制約がある場合の鋼材選択、あるいは溶接低温割れや切欠じん性と密接な関係をもつC_z'やC_f'などの臨界冷却時間^{(17),(22)}と鋼材の化学成分、成分系またはCCT図との関係を調べるのに使用する。ここでは手順Iや手順IIと異なり、特性値であるC_z'(中間段階組織が析出する臨界冷却時間)、C_f'(フェライトが析出する臨界冷却時間)、C_p'(パーライトが析出する臨界冷却時間)およびC_e'(マイクロ組織がすべてフェライトとパーライトとなる臨界冷却時間)の範囲を指定し、この範囲内の鋼材をデータベースから選択する。

手順I、IIあるいはIIIのいずれでも、データベース内の鋼材の溶接用CCT図が選択されCRT画面上に表示されたとき、A₃から773K(500°C)までの冷却時間を指定するか、あるいは熱伝導計算によって計算されたボンド部の溶接熱サイクルを用いると、その冷却におけるHAZのマイクロ組織割合とピッカース硬さ(荷重10Kgf)が自動的に図13のように表示される。このマイクロ組織割合と硬さの予測は、溶接用CCT図作成時に同時に作成された図14のような、冷却時間と組織割合および硬さの関連図をコンピュータが参照して、与えられた冷却時間に対する組織割合と硬さを表示するのである。

以上のように、溶接用CCT図データベースを独立して使用する場合には鋼材の溶接性評価、鋼材選定等に

利用でき、次章で述べるように熱伝導と連動して使用
 する場合には使用鋼材の溶接施工条件選定等に活用で
 き、実用に十分供することができる。

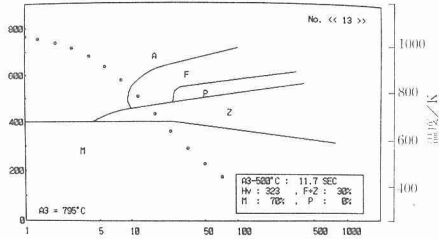


図13 ミクロ組織割合と硬さの推定

($A_3=500^{\circ}\text{C}$: A_3 温度から773 K (500°C)までの冷
 却時間, Hv: ビッカース硬さ(荷重10Kgf))

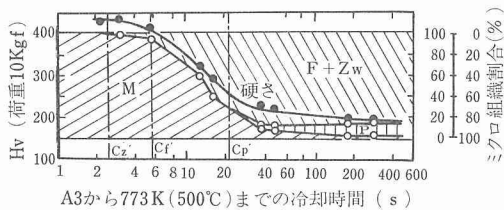


図14 溶接用CCT図作成時に得られる冷
 却時間とミクロ組織割合および硬
 さの関連図

鋼材等の熱処理の分野においては、多数の熱処理用
 CCT図、TTT図および焼入れ性曲線が公表されている。
 しかし、ここで述べた溶接用CCT図データベースのよ
 うな手軽に材料の熱処理特性を評価するシステムはま
 だ公表されていないようである。その理由の1つとし
 て、データ入出力、特にデータ入力の手間しさに原因
 があるものと思われる。著者等はデータ入力方式を簡
 易にするため写真1のような「CCT線図読みとり変換
 システム」を開発している⁴⁷⁾。これはカーソル移動機構
 のついた台に溶接用CCT図を置き、入力したい変態曲
 線等に沿ってカーソルを移動すると、変態曲線等の座
 標がコンピュータへ自動的に読み込まれ、さらにこれ
 らのデータがマイクロ・コンピュータ付属のフロッピ
 ディスクへ格納されるシステムである。このシステム
 は溶接用CCT図に限らず、あらゆる図面データをコン
 ピュータへ入力するときに利用できる。

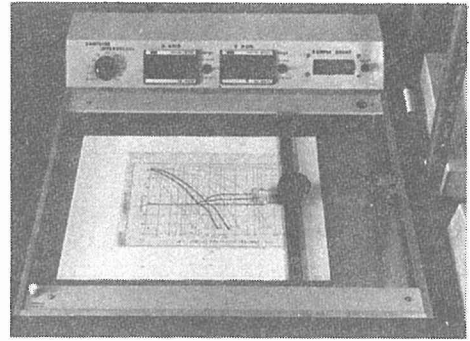


写真1 CCT線図読み取り変換記録システム

6 溶接熱伝導シミュレータによる適正 溶接条件の選定方法

6.1 適正溶接条件の選定についての思想

著者らは溶接条件の選定に関し、長期的、系統的な
 検討を行ってきた。

まず材質的な条件選定からは、各種溶接用連続冷却
 変態図(SH-CCT図)を開発し、長年にわたって各種
 鋼材についてこれを作成してきた²⁾。

同時に各種アーク溶接法における溶接条件と熱サイ
 クル冷却過程との関係を検討し、冷却過程推定ノモグ
 ラフを作成した^{2), 18)}。この溶接用CCT図と冷却過程推
 定ノモグラフを組合せることにより、その鋼材のある溶
 接条件に対応する溶接部の変態挙動、硬さおよび冷却
 後の組織などを推定することができる。さらにこの組
 織変化を溶接割れや溶接部の切欠じん性などと関連づ
 けて、鋼材の適正な溶接施工条件の設定に資すること
 ができる。

一方、形状的な条件選定からの検討としては、片面
 溶接における裏波ビードの形成に関し、特に実用上き
 わめて重要な開先内での溶融について検討し、溶込み
 の特性と溶融効率の考えを基に開先内の溶込みに対す
 る開先条件と溶接条件の相互の関連づけを行った。す
 なわち比較的厚い平板上にビード置きしたときの溶融
 特性と溶接条件との関連を調べておき、これを基に与
 えられた板厚や開先条件に対して、適正な溶接条件を
 選定する手法を提案した¹⁸⁾。

この溶接熱伝導シミュレータによる適正溶接条件の
 決定においても、過去において著者らが提唱してきた
 溶接条件の選定に対する考え方を継承している。

6.2 対話形式による適正溶接条件の決定のための 手順

ここでは最も一般的な例として、材質と板厚が与えられているものとし、これに対する適正溶接施工条件を求めるものとする。この手順を図15に示す。このフローチャートは溶接施工条件を決定するためのものであるにもかかわらず、いきなりステップ(2)で「開先条件・溶接条件の設定」があるが、2章で述べたようにここが本システムの特徴的な一つである。ここで対話者は経験、施工上の制約及び能率の見地など種々の判断から希望条件を入力する。入力した開先条件はすぐに図面になってCRTに表示される。溶接条件を入力して、さらに対話者がその溶融特性についての2、3のデータを入力すると2章で述べた手法で開先内での溶着・溶融領域が表示される。これを見ながら対話者はアーク熱源の設定位置を決定して入力する。ただし溶融量や溶融位置が予想に反したものであったなら、もう一度開先条件や溶接条件の設定をしない。

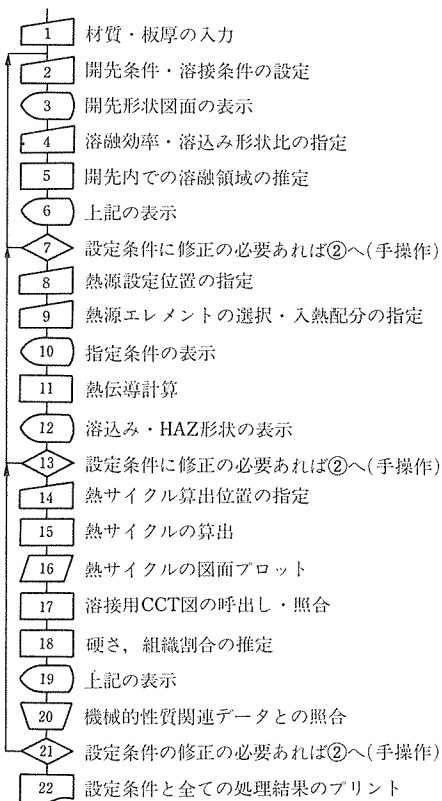


図15 最適溶接施工条件の決定のための手順

開先内での溶融領域がある程度満足するものであれば次に溶接方法、溶接条件などに応じてアーク熱源をシミュレートするような基本熱源形状エレメントの選

択とその入熱配分を行う。これらを入力すると熱伝導計算に入り、演算の過程とその中間結果を進行に応じて表示するので、進ちよく状況が意に反するようなものとなったら、即時ストップをかけ、熱源条件が適正かどうかを再検討する。

溶込み・HAZ形状の表示を見て満足すべきものであれば、こんどは任意の位置の熱サイクルを計算させる。これは画面上に表示された溶込み・HAZ形状の任意の位置にカーソルを移動させ、指示すれば即座にその位置の熱サイクルが計算され、値がプリントされるとともに必要に応じてXYプロットに作図できる。

次にステップ17の溶接用CCT図の呼出し・照合であるが、使用する鋼材の成分を入力すると、本システムに記憶されている約200鋼種のCCT図の中から入力した成分に最も適合すると推定されるCCT図の成分リストを5～10鋼種程度CRT画面に表示する。対話者はこの成分リストの中から適当なものを指定するとそのCCT図がCRT画面上に表示される(図11参照)。このCCT図上にあらかじめ求めた冷却曲線をプロットするとこの冷却曲線による硬さと組織割合の推定結果がCCT図右下の余白の部分に表示される(図13参照)。

またこのCCT図に関連づけて溶接割れや切欠じん性などの機械的性質に対する臨界冷却曲線などがあり、これらのデータとの照合も行える。

以上冷却過程あるいは組織割合、機械的性質との関連が満足するものであれば、その設定条件と算出した全ての結果がプリントされる。

7 結 言

マイクロ・コンピュータを利用してアーク溶接における熱伝導解析及び溶接施工条件評価を行うシステムについて、このシステムの基本設計思想、分布熱源の設定法及び本システムを用いての適正溶接条件の選定手順を提案した。さらに熱伝導を計算したい物体の形状とその熱源位置をCRT(ブラウン管)画面上に描くだけで即座にその熱伝導計算を実行するシステムの開発を行なった。一方計算された溶接部の加熱・冷却曲線から、熱影響部の組織割合及び硬さなどを推定するために溶接用CCT図のデータベースシステムを開発した。

以上の提案や開発に基づき、システムを構成し運用した結果、予期した効果を得た。

本システムはその処理方法において、下記のような特徴をもつ。

(1) 溶接施工条件を本システムで検討するときの基

本手順として、まず対話者が推測あるいは要望などに基づく条件を提示し、コンピュータはこの条件が熱伝導論上妥当かどうかチェックし、その結果を対話者にわかりやすく表示する。対話者はこの結果により最初に提示した条件を修正するかどうかを判断する。この手順の特長は、以上のような試行錯誤を繰返すことにより合理的で、かつ新たな条件を発見する機会が与えられることと、施工上の制約などに対して最も融通性のある施工条件を選定することができる点である。

(2) アークの分布、アーク力及び溶融金属の流れなどによる影響を含ませた重みつき分布熱源を設定することにより、より実際に近いシミュレーションを行う。

この分布熱源をコンピュータへ設定する方法は、点熱源の集合によって形成される棒、円板、半楕円板あるいは半楕円の回転体面などの熱源の基本形状エレメントを用意し、システムのCRT画面上で対話形式によりこの基本形状エレメントの各寸法及び入熱分配比を設定するとともに、これらのエレメントの組合せを指定する。これによって、分布熱源を構成する全ての点熱源の座標及びその入熱比率のテーブルをメモリ内に作成する。

(3) 開先内での熱源設定に際し、熱源を開先内のどのような位置にかつどのような範囲に設定するかを決定する方法として、溶融効率、平均溶融幅及びワイヤ溶融量の平均的データを使用して、開先内での溶着・溶融領域の第一次近似的な推定を行い、この結果をCRT画面上に表示し、これを基に熱源の設定を行う。

(4) 適正溶接施工条件の決定のための手順は、①母板の溶着・溶融領域の第一次近似、②分布熱源での熱伝導計算による溶込み・HAZ形状と熱サイクル冷却曲線の推定、③熱サイクル冷却曲線と溶接用CCT図との照合による組織割合及び硬さの推定、の3ブロックから構成され、各ブロック毎に最初の条件設定のステップにもどって修正ができ、溶融現象並びに溶接冶金的な立場から条件選定が可能である。

(5) 二次元熱伝導で処理が可能な任意の形状の物体を任意の形状に加熱したときの熱伝導（表面からの熱放散も含む）による温度分布を、その物体および加熱部分の形状をCRT画面上に二次元で図示するだけで自動的に計算が行われる方法を提案した。

これはCRT画面上を格子状に分割し、分割された個々の要素に対して、種々のグラフィック・シンボルで埋めることによって、物体の境界や加熱部分を表示すると同時に、これらの条件をその位置の要素に対応するメモリに入力し、これに基づいて各要素間の差分計

算を実行する方法である。

(6) 溶接線方向に直角な断面が常に一定な形状の三次元熱伝導による温度分布を、溶接線方向に直角な断面形状およびその断面内の加熱位置をCRT画面上に図示し、溶接線方向の寸法および加熱範囲を数値で入力することによって計算する方法を提案した。

(7) 薄肉の筒や箱などの中空構造物に対して、その展開図をCRT画面上に描くことによって、これらの構造物の熱伝導を近似的に計算する方法を提案した。

これは展開図の各辺において、相互に接する辺には同一番号を付け展開図の各辺を描くときにはその辺番号を入力し、これに基づいて同一の辺番号の要素をそれぞれ対応させながら各要素間の差分計算を実行するものである。

(8) 板が比較的大きく、板厚以外の板の寸法の影響を無視できるような場合について、加熱部分の形状をCRT画面上に図示することによる熱伝導の自動計算システムを提案した。

これは描かれた形状の内部を点あるいは線熱源により適当な間隔で自動分散配置を行い、各点あるいは線熱源による温度の解析解の総和を計算するものである。

(9) ある鋼材のCCT図を求める場合、求めたい鋼材の化学組成(11成分)を入力すると、データベース内から入力した各成分の選択基準の範囲(表1)内に全成分が該当する鋼材のCCT図の成分リストを選択し、CRT画面上に表示する。このとき11成分中、1または2成分が選択基準範囲から外れる場合も、その外れた成分の下にアンダーラインを引いて表示する。

対話者はCCT図成分リストの番号を指定すれば、そのCCT図をCRT画面上に重ね合わせて表示することが可能で、内挿あるいは外挿により求めたいCCT図を推定することができる。

(10) 特定の成分がCCT図に及ぼす影響を調べる場合、特定成分以外の全成分の範囲を指定してデータベース内からこの指定範囲に入るCCT図の成分リストを選択・表示する。

対話者はこれらのリストから適当なものを選び、CRT画面上でそれぞれ重ね合わせて、特定成分の影響を調べることができる。

(11) 溶接施工条件が限定されているときの鋼材選択あるいはCCT特性を検討する場合、CCT図の各特性値(各臨界冷却時間)の範囲を指定して、この範囲内の特性値をもつ鋼材のCCT図の成分リストをデータベース内から選択・表示する。

(12) 種々の溶接用CCT図をデータベースとしてシス

テムに入力するために、カーソル移動機構のついた台にCCT図を置き、入力したい変態曲線等に沿ってカーソルを移動すると、それらの座標がシステムに自動的に読み込まれるようなCCT線図読みとり変換システムを開発した。

参 考 文 献

- 1) 木原 博, 鈴木春義, 金谷文善: 溶接学会誌, **26**(1957), 83.
- 2) 稲垣道夫: 溶接学会誌, **27** (1958), 716.
- 3) 岡田 明, 平岡和雄, 小林志希男: 溶接学会溶接アーク物理研究委員会資料, **80-456** (1980).
- 4) 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫: 溶接学会論文集, **2** (1984), 286.
- 5) 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫: 溶接学会論文集, **3** (1985), 110.
- 6) 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫: 溶接学会論文集, **3** (1985), 358.
- 7) 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 小林志希男: 溶接学会溶接アーク物理研究委員会資料, **83-529** (1983).
- 8) 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 小林志希男: 溶接学会溶接アーク物理研究委員会資料, **84-567** (1984).
- 9) Rosenthal D. : Weld. J., **20** (1941), 220s
- 10) 伊藤慶典, 別所 清: 溶接学会誌, **37** (1968), 983.
- 11) 百合岡信孝, 奥村 誠, 齊藤昭治: 溶接学会溶接冶金研究委員会資料, **WM-784-80** (1980).
- 12) 寺崎俊夫: 鉄と鋼, **67** (1981), 2715.
- 13) Kasugai T. and Inagaki M. : The Fourth International Symposium of The Japam Welding Society, JWS, (1982), 497.
- 14) 稲垣道夫, 春日井孝昌: 溶接学会誌, **39** (1970), 175.
- 15) 稲垣道夫, 春日井孝昌: 溶接学会誌, **39** (1970), 747.
- 16) 溶接学会溶接冶金研究委員会: 溶接部組織写真集, 黒木出版, (1984), 40.
- 17) 稲垣道夫, 中村治方, 鈴木春義: 溶接学会誌, **34** (1965), 875.
- 18) 稲垣道夫: 金材技研報告, **3** (1960), 24.
- 19) 稲垣道夫, 宇田雅宏: 金材技研報告, **4** (1961), 330.
- 20) 稲垣道夫, 宇田雅宏, 金沢正午: 金材技研報告, **5** (1962), 164.
- 21) 稲垣道夫, 宇田雅宏: 金材技研報告, **6** (1963), 32.
- 22) 稲垣道夫, 三谷良光: 金材技研報告, **7** (1964), 409.
- 23) 稲垣道夫, 春日井孝昌: 金材技研報告, **10** (1967), 435.
- 24) 稲垣道夫, 春日井孝昌: 金材技研報告, **14** (1971), 156.
- 25) 稲垣道夫, 馬田豊昭, 宇田雅宏: 溶接学会誌, **31** (1962), 111.
- 26) Kasugai T. and Inagaki M. : Trans. NRIM, **22**(1980), 258.
- 27) Kasugai T. and Inagaki M. : Trans. NRIM, **23**(1981), 44.
- 28) Kasugai T. and Inagaki M. : Trans. NRIM, **23**(1981), 109.
- 29) Kasugai T. and Inagaki M. : Trans. NRIM, **23**(1981), 191.
- 30) Kasugai T. and Inagaki M. : Trans. NRIM, **24**(1982), 22.
- 31) 今沢好明, 稲垣道夫, 春日井孝昌: 静岡県工業試験所報告, **1** (1967), 112.
- 32) 邦武立郎, 大谷泰夫: 住友金属, **19** (1967), 310.
- 33) 邦武立郎, 大谷泰夫: 住友金属, **20** (1968), 135.
- 34) 住友金属工業株式会社: 住友金属, **25** (1973), 239.
- 35) 住友金属工業株式会社: 住友金属, **26** (1974), 138.
- 36) 金沢正午, 今野敬治, 金谷 研, 田村紀光: 富士製鉄技報, **11** (1962), 308.
- 37) 金沢正午, 今野敬治, 金谷 研, 田村紀光: 富士製鉄技報, **12** (1963), 175.
- 38) Nippon Steel Co., Fundamental Res. Lab. : CONTINUOUS COOLING TRANSFORMATION DIAGRAMS, Nippon Steel Co., (1972).
- 39) Seyffarth P. : Schweiß-ZTU-Schanbilder, VEB Verlag Technik, Berlin, (1982).
- 40) 鈴木春義, 稲垣道夫, 木原 博, 高木乙磨, 鈴木和久, 下山仁一: 金材技研報告, **5** (1962), 338.
- 41) 伊藤慶典, 中西睦夫, 小溝裕一: 溶接学会誌, **50** (1981), 1211.
- 42) 伊藤慶典, 中西睦夫, 小溝裕一: 溶接学会誌, **51** (1982), 111.
- 43) 鈴木和久, 下山仁一: 新三菱重工技報, **4** (1962), 39.
- 44) 鈴木和久, 下山仁一, 浜田年弘: 新三菱重工技報, **6** (1964), No. 2.
- 45) Ruge J., Müller R. and Peetz H. : Schweißen und Schneiden, **33** (1981), 363.
- 46) Harrison P. L., Watson M. N. and Farrar R. A. : Weld. and Metal Fab., **49** (1981), 161.
- 47) 横川忠晴, 山本 巖: 計測自動制御学会論文集, **20** (1984), 241.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 種々の分布熱源の三次元熱伝導による溶込み・HAZ形状, 岡田 明, 平岡和雄, 溶接学会昭和56年度秋季全国大会, **56. 10.**
- 2) 溶接継手におけるボンド部の冷却過程の検討, 村松由樹, 岡田 明, 溶接学会昭和56年度秋季全国大会, **56. 10.**
- 3) マイクロ・コンピュータによる対話形式溶接熱伝導シミュレータの開発, 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会東部支部講演討論会, **57. 2.**
- 4) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第1報)——システム基本設計思想とその概要——, 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和57年度春季全国大会, **57. 4.**
- 5) 同上, 溶接学会溶接法研究委員会, **SW-1292-81,** **56. 7.**
- 6) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第2報)——局部予熱時の熱伝導的取扱い——, 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和57年秋季全国大会, **57. 10.**
- 7) 同上, 溶接学会アーク物理研究委員会, **82-506,** **57. 10.**
- 8) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第3報)——溶接熱サイクルと溶接用CCT図との照合およびその活用——,

- 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会昭和58年度全国大会, 58. 4.
- 9) 同上, 溶接学会溶接冶金研究委員会, WM-927-83.
 - 10) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第4報)——熱源基本形状エレメントの選択と組合せによる熱サイクル特性——, 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 小林志希男, 溶接学会昭和58年度全国大会, 58. 10.
 - 11) 同上, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会, 83-529, 58. 5.
 - 12) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第5報)——マイコンによる熱伝導計算処理方式——, 溶接学会昭和59年度春季全国大会, 59. 4.
 - 13) 同上, 溶接学会溶接法研究委員会, SW-1534-84, 59. 7.
 - 14) 溶接熱伝導の基本的解析解とその応用のパーソナル・コンピュータ処理プログラム集, 平岡和雄, 村松由樹, 岡田 明, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会, 82-505, 57. 10.
 - 15) 対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発とその応用例, 岡田 明, 春日井孝昌, 村松由樹, 平岡和雄, 小林志希男, 日本溶接協会溶接データシステム委員会, 58. 2, 溶接学会溶接構造研究委員会, WD-5-83, 58. 6.
 - 16) MIG溶接熱影響部の組織におよぼすウイーピングの影響, 春日井孝昌, 岡田 明, 小林志希男, 鉄鋼協会第102回講演大会, 56. 11.
- (誌上)
- 1) システムの基本設計思想とその機能——対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第1報), 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会論文集, 2 (1984), 286.
 - 2) 種々の形状の継手に局部予熱したときの熱伝導的取扱い——対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第2報)——, 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会論文集, 3 (1985), 110.
 - 3) 溶接用CCT図データベースシステム——対話形式による溶接熱伝導シミュレータの開発(第3報)——, 岡田 明, 春日井孝昌, 額娃一夫, 村松由樹, 平岡和雄, 稲垣道夫, 溶接学会論文集, 3 (1985), 358.
 - 4) 溶接継手の形状を考慮した冷却過程の検討, 村松由樹, 岡田 明, 溶接学会論文集, 1 (1983), 113.
 - 5) Effect of Mo on Transformation Behavior of Synthetic Weld Heat-Affected Zone of Steels, Kasugai T. and Inagaki M., Trans. NRIM, 23 (1981), 109.
 - 6) Effect of Cr on Transformation Behavior of Synthetic Weld Heat-Affected Zone of Steels, Kasugai T. and Inagaki M., Trans. NRIM, 23 (1981), 191.
 - 7) Effect of Ni on Transformation Behavior of Synthetic Weld Heat-Affected Zone of Steels, Kasugai T. and Inagaki M., Trans. NRIM, 24 (1982), 22.
 - 8) Initiation and Propagation Behaviors of Weld Cold Crack with Fractographic Observation, Kasugai T., Ei K., and Inagaki M., Trans. NRIM, 25 (1983), 68.
 - 9) Metallurgical Changes due to Welding Conditions and a Long Term Heating in Austenitic Stainless Steel Weld Metals, Inagaki M., Kasugai T., Ei K., Godai T., and Tanaka O., Trans. NRIM, 25 (1983), 121.
 - 10) Metallographical Study and Estimation of Maximum Temperatures in Weld Heat-Affected Zone for Steel SM50, Kasugai T., Okada A., and Inagaki M., Trans. NRIM, 25 (1983), 212.

磁性流体に関する研究

経常研究

金属物理研究部

中谷 功*, 増本 剛*2

要 約

低蒸気圧の炭化水素油（アルキルナフタリン）に界面活性剤（ポリブテニルコハク酸ポリアミン）を添加した液体下地上に、回転真空蒸着装置を用いて、Co を真空蒸着することにより、Co 微粒子が液体中に高濃度で分散した Co コロイドを作製した。この Co コロイドは次のような特徴をもっている。(1) Co コロイドを構成している Co 粒子の粒径は約20Åであり、粒径はよく揃っている。(2) また各粒子は個々孤立しており、単分散状態をとっている。(3) Co粒子は酸化されていない。

この蒸着したままのCoコロイドを270℃で20分間減圧下で熱処理し、粒径を適切な大きさに増大させると同時に濃縮することにより、飽和磁化が $2.70 \times 10^{-2} \text{Wb/m}^2$ (270Gauss) のCo磁性流体を作製した。このCo磁性流体は246K以上で超常磁性を示し、凝集に対して安定である。またそれに含まれるCo微粒子は粒径が40~80Åであり、その数密度は約 10^{17} 個/ccである。

1 緒 言

磁性流体は外部磁界に対して強く磁化する液体である。磁性流体の構造はコロイド的サイズの強磁性微粒子に鎖状構造をもつ界面活性剤分子を吸着させ、それを油などの溶媒中に高密度で分散させたものである。界面活性剤分子は強磁性微粒子どうしが静磁気力によりくっつき合うのを空間的に隔てる役目をはたすと同時に強磁性微粒子と溶媒分子とを継ぐなじみの役割りをはたしている。磁気を担っている単位は個々の単磁区構造の強磁性微粒子であるが、そのサイズが十分小さければ、微粒子の熱運動が微粒子間の静磁気的引力に抗し、微粒子は凝集することなく、単分散状態をとり安定なコロイドを形成する。その結果、磁性流体は分子溶液などと同等な連続体と見なせる液体となる。

従来開発されている磁性流体は直径100~150Åのマグネタイト(Fe_3O_4)微粒子を用いたもので、作製法としては表面活性剤を含む液体中で Fe_3O_4 粗大粒子を長時間粉碎する粉碎法と、表面活性剤を含む水溶液中から水溶液反応で Fe_3O_4 微粒子を析出させる湿式析出法が知られている。この種の酸化物磁性流体は飽和磁化の値が $2 \sim 4 \times 10^{-2} \text{Wb/m}^2$ (200~400Gauss) であり、

その値が小さいことが、磁性流体の応用分野を限られたものにしている。これは Fe_3O_4 自身の飽和磁化が小さいことに原因している。一方、本来飽和磁化の値の大きい強磁性金属を磁性流体の構成微粒子として用いれば、 $1.2 \sim 1.5 \times 10^{-1} \text{Wb/m}^2$ (1200~1500Gauss) 程度の磁化をもつ磁性流体を得ることができると予想される。しかし、粒径数10Åの金属微粒子を、粒径を揃え、単分散状態で多量に作製することは容易でなく、金属磁性流体を合成する研究はいくつか試みられているものの、成功していない。

本研究では、金属磁性流体の合成を真空蒸着法を用いて行った。

2 真空蒸着法による金属磁性流体の作製

固体の下地に真空蒸着を行う際に、二次元的に連続な真空蒸着膜が形成される初期に、いわゆる島状構造という微粒子が下地上に形成される段階があることが知られている。この微粒子は数10Åの大きさを持ち、かつその大きさが均一で、個々の微粒子が孤立しているという特徴をもっている。したがって、この微粒子は前節で述べたとおり、磁性流体を構成する微粒子として必要な条件を満たしている。そこで島状構造の微粒子を液体中に取りこむために、本実験では油性表面活性剤を添加した低蒸気圧の炭化水素油を下地とし、

現在の所属： *構造制御研究部, *2東北大学

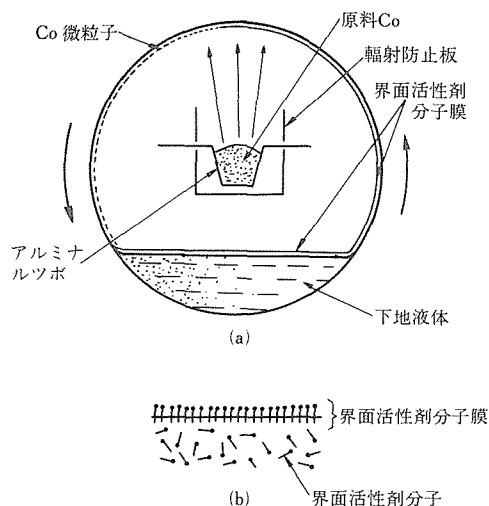


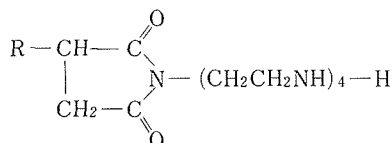
図 1 (a) 真空蒸着装置の略図
(b) 下地液体の構造の模式図

その上に真空蒸着を行った。

図 1 (a) に本実験で用いた真空蒸着装置を示す。真空槽は直径190mmのバイレックスガラス製の円筒と金属製のフランジをもったドラム状の回転体である。この底部に下地となる液体が入れてあり、中央部に原料ルツボが固定されている。ルツボはアルミナ製でタングステン線を円すい状に巻いた抵抗線により加熱され、蒸発源一下地間距離は70mmである。真空ドラムを回転すると底部の液体は膜状となってドラム内壁に展開し、ドラム上部で蒸着が行なわれ、金属微粒子が発生し、金属微粒子は底部の液体溜めにもどっていくと同時に新しい液体膜が蒸着部に供給される。この過程を継続することにより、底部の液体は高濃度の金属コロイドに変化してゆく。蒸着時の下地液体の温度上昇を防ぐために、ルツボ周囲をタンタル板製の輻射防熱板で覆い、かつドラムの全表面を水流により冷却した。ドラムは透明であるため、蒸着時の微粒子の発生状況は目視により観察が可能である。

下地液体は蒸気圧が低く、かつ紫外線や熱輻射により分解あるいは重合などを起こさないものでなくてはならない。本実験ではアルキルナフタリン* ($C_{n}H_{2n+1}-$ , $n \sim 18$, 平均分子量380, また20℃及び100℃における蒸気圧はそれぞれ 1×10^{-7} mmHg, 2×10^{-4} mmHg) に後述する界面活性剤を10%の濃度で溶解し

た液体 100cc を下地液体として用いた。界面活性剤はエンジン油添加剤、機械用潤滑油添加剤、染料カップリング剤などとしてすでに開発されている油性界面活性剤の中から先に述べた条件の他、アルキルナフタリンに適度に溶解し、かつアルキルナフタリ液面に分子膜をつくって展開すること、また自然乳化を示すことなく吸水性を持たないことを条件として選択した。その結果、本実験では主としてポリブテニルコハク酸ポリアミン** (平均分子量, 約1300) を使用した。その構造式は次のようなものである。



ただし R はポリブテニル基

なお界面活性剤は真空中で 150℃ に加熱し、水分、並びに低沸点成分を除去した後使用した。

蒸着時の真空度は 2×10^{-4} mmHg, 蒸発速度は 0.3g/分, ドラム回転数は 2 回/分である。なお蒸発原料としては電解 Co (99.9%) を使用した。

つぎに界面活性剤を用いることの意味について述べる。界面活性剤を添加しないアルキルナフタリンを下地として、真空蒸着を行った場合、蒸着量は極めて少なく、高濃度の微粒子分散系を得ることは困難である。これは、下地油が到達原子に対して化学的結合力をもたないため、到達原子は油表面にとどまることなく再蒸発するためである。これは真空蒸着において経験的によく知られている事実である。一方、界面活性剤を添加したアルキルナフタリンを下地として用いると到達原子に対する付着性は著しく大きくなり、発生微粒子は効率よく液体中に取りこまれる。本実験はこのような事実を利用したものである。この機構の詳細は不明であるが、図 1 (b) に示すように、界面活性剤分子は、その親油性であるポリブテニル基が油に接し、吸着性の官能基であるポリアミン鎖が油面上に出て油面を覆った構造をとると考えれば、液面が金属原子の付着に対して活性な液面となることが理解される。また、液面に発生した微粒子は界面活性剤分子の官能基が表面に吸着する結果、微粒子全体は親油性を帯び油中に取り込まれるものと推察される。

以上のようにして得られた蒸着したままの Co コロイドは粒径が小さく、磁性流体として必要な大きい磁化を示さない。そのため以下に述べる熱処理を行い、粒子の融合成長を促進させることにより、粒径を適当

* ライオン(株)製のライオン A

** 三洋化成(株)製

に増大させ、かつ濃縮した。すなわち、蒸着したままのコロイドを蒸留びんに取り出し、真空ポンプで圧力を制御することにより沸点を調節し、煮沸した。この過程で粒径は増大する一方、同時に界面活性剤による分散安定性は失われ、沈殿を生じる。脱水トルエンによりこれを希釈した後、遠心分離を行い、上澄液を捨てる。このようにして得られた沈殿に再び先に用いた界面活性剤を適量添加し、加温振とうすることにより、沈殿は再び解膠し、安定なコロイド、すなわち目的のCo磁性流体が得られた。なお、熱処理条件により粒径を制御することができるが、270℃、20分の熱処理が最適であった。

3 キャラクターゼーション及び磁気測定

得られたCoコロイドにおけるCo微粒子の結晶構造及び微粒子形態の測定は粉末X線回折計と電子顕微鏡を用いて行った。X線回折には厚さ2mmの額縁型のアルミニウム板の、一方の面にマイラー箔を、他方の面に厚さ2μmのチタン箔をそれぞれ張り付け、両者のすきまにコロイドを充填したものを試料として用意し、チタン箔の側からX線を入射し、また反射X線を取り出した。測定にはMoK α 線を用いた。

電子顕微鏡用試料としてはシートメッシュ上の炭素膜に、コロイドの滴を付け、それを脱水ベンゼンに浸して洗い落とし、残って付着したものをを用いた。

磁気測定は試料振動型磁化測定器を用い、液体窒素温度から室温の間で、最大1.17MA/m(15kOe)の磁界を用いて行った。液体の保持が可能なダイフロン製の気密な容器を試料ホルダーとして用いた。

4 結果及び考察

4. 1 Coコロイドの結晶構造及び形態

図2(a)は蒸着したままの、また(b)は熱処理後のCoコロイドのX線回折図形である。*印で示した小さな回折線はサンプルホルダーのTi箔からの回折であり、また低角度の強い回折線はコロイド分散媒の液体からの回折であり、その他の回折線がCo粒子からの回折である。Co粒子からの回折は幅の広いハローであり、それは熱処理によって変わらない。指数付けはCoの高温相であるfcc相によって可能である。しかしながら、低温相に相当するhcp成分も含まれている様であり、hcp的積層欠陥を含むfcc相と解釈するのが妥当である。また回折線の幅は熱処理によって変化しないことから、微粒子の粒径が小さいことを反映しているというよりもむしろ積層序列の乱れを反映しているも

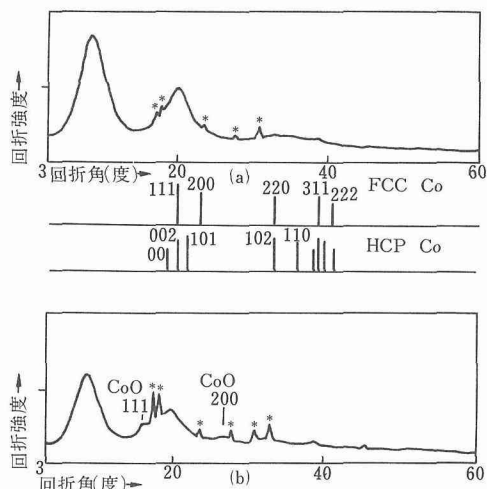


図2(a), (b) Coコロイドの粉末X線回折図形
(a)は熱処理前、(b)は熱処理後

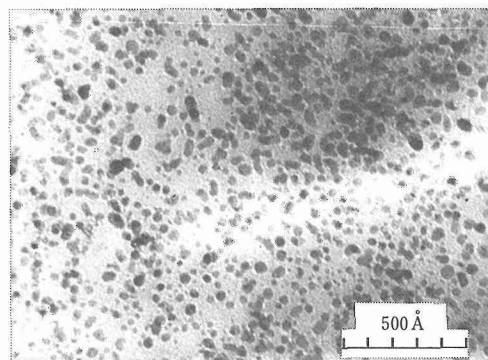


写真1 熱処理後のCoコロイドの電子顕微鏡写真

のである。本実験で得られたCo微粒子のこの結晶学的特徴は、低温下地に蒸着したCo蒸着膜における特徴と類似している。

写真1は熱処理後のCoコロイドの電子顕微鏡写真である。粒子は結晶構造の対称性を反映した形状は示さず、粒子形状は不安形である。粒径は数10Åの範囲に分布しており、100Åを超える粒子はほとんど含まれていない。このように粒径が比較的揃っていること、また、個々の粒子が会合しておらず単分散状態をとっていることが、本作製法による微粒子系の特徴である。これらは磁性流体を構成する微粒子系として満足すべき重要な要件である。

なお、蒸着したままのコロイドは電子顕微鏡観察から、粒径は約20Åであることがわかった。

4. 2 磁気的性質

熱処理後の Co コロイドについて液体窒素温度から室温の間の種々の温度 T で測定した磁化 I の磁界 H に対する変化を図 3 に示す。図のように磁化を H/T でプロットすると、341, 296, 及び 246 K では温度によらず一定の曲線上にのる。また 170 K 以下では磁化の値はその曲線からはずれてくる。それと同時に磁化はヒステリシスを示すようになる。このことから、246 K 以上で超常磁性を示し、磁性流体として必要な分散性を持っていることがわかった。また、飽和磁化 I_s は $2.70 \times 10^{-2} \text{ Wb/m}^2$ (270 Gauss) であることがわかった。

超常磁性の磁化曲線は一般に次のランジュバン関数で表現できる。

$$I = I_s \left\{ \coth \left(\frac{mH}{kT} \right) - \frac{kT}{mH} \right\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$I_s = Nm \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで k はボルツマン定数、 N は単位体積中の粒子数、

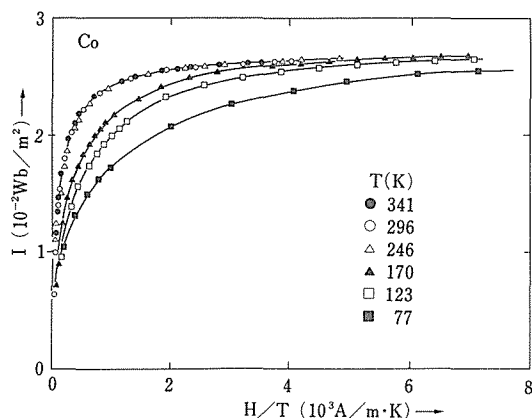


図 3 熱処理後の Co コロイド (Co 磁性流体) の磁化曲線

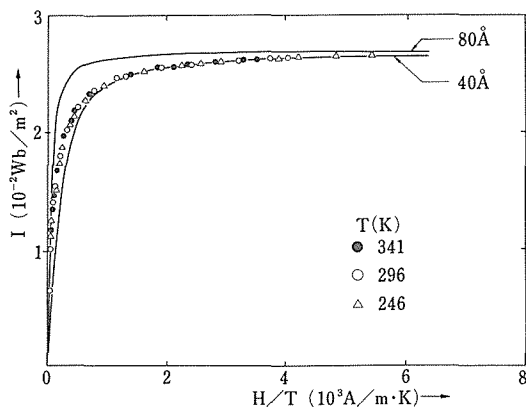


図 4 熱処理後の Co コロイド (Co 磁性流体) の磁化曲線の測定値とランジュバン関数による計算値 (実線) の比較

m は粒子 1 個当りの磁気モーメントである。図 4 は微粒子を構成する Co 原子の磁気モーメントが、塊状 Co のそれと変わらないとし、(1) 式から求めた曲線と実測値の比較である。実測値は低磁場側では $80 \text{ \AA}$ の粒径のランジュバン関数で再現され、高磁場側では $40 \text{ \AA}$ の粒径のそれで再現される。したがって、粒径はおおよそ $40 \sim 80 \text{ \AA}$ の範囲に分布しているということが出来る。この値は先の電子顕微鏡観察結果とほぼ一致する。また粒子数密度は (2) 式から約 10^{17} 個/cc であることがわかった。

5 結 言

回転真空蒸着装置を用いて低蒸気圧の炭化水素油 (アルキルナフタリン) に界面活性剤 (ポリブチレノコハク酸ポリアミン) を添加して得られる蒸着原子の付着に対して活性な液体下地上に、Co を真空蒸着することにより、Co 微粒子が液体中に高濃度で分散した Co コロイドを作製した。この Co コロイドは以下のような特徴をもっている。

- (1) Co 粒子の粒径は約 $20 \text{ \AA}$ であり、よく揃っている。
- (2) また各粒子は、個々孤立しており、単分散状態をとっている。
- (3) Co 粒子は酸化されていない。

この蒸着したままの Co コロイドを 270°C で 20 分間減圧下で熱処理し、粒径を適切に増大させると同時に濃縮することにより、飽和磁化が $2.70 \times 10^{-2} \text{ Wb/m}$ (270 Gauss) の Co 磁性流体を作製した。この Co 磁性流体は 246 K 以上で超常磁性を示し、凝集に対して安定である。またそれに含まれる Co 微粒子は粒径が $40 \sim 80 \text{ \AA}$ であり、その数密度は約 10^{17} 個/cc である。

研究発表

- 1) 磁性流体製造法, 中谷 功, 増本 剛, 特願昭59-15281.
- 2) 磁性流体製造装置, 中谷 功, 増本 剛, 特願昭59-15282.

複合材料のエネルギー吸収特性に関する研究

経常研究

機能材料研究部

渡辺 治, 塩田一路

昭和56年度～昭和58年度

要 約

繊維強化型複合材料は、本来力学的特性に着目された新材料であるので、その研究の多くは、力学的特性に優れた材料を創生することに注がれている。しかし高価な繊維を使用することや、これ迄の金属材料に比べて成形加工が複雑多岐にわたることから、力学特性の利用ばかりでなく、機能材料としての特性も発揮するならば、その利用分野も広がり、工業用材料としての確立も促進されるものと考えられる。

そのような観点から、強化繊維の高弾性、低密度を有効に利用することを考えた。すなわちCVD繊維を表層のみに配置した、繊維含有量の小さい板状のAl合金複合材を作製し、その曲げ疲労特性を測定した。その結果 $0.16V_f$ の繊維含有量の複合材料が、785MPa以上の曲げ応力での疲労試験に耐えることを見出した。しかもその疲労試験中にへたり現象も認められなかった。またこの応力は、曲げ破断応力の80%以上であり、通常の金属で認められている割合よりも、非常に高いことを認めた。この結果から繊維の配列を制御することによって優れた板バネとして利用し得る可能性を示唆した。

一方繊維と基材金属の複合界面の状態によっては、振動エネルギー吸収が起り得るのではないかと考え、CVD繊維強化のAl合金複合材について、片持梁振動法による振動減衰能を測定した。その結果 $0.1 \sim 0.3V_f$ の間で、基材金属より減衰能が高い極大をとる振動を認めた。さらにこの複合材料を高温で長時間、熱処理した所、その極大傾向が消失し、理論的に予測される値に近づくことを見出した。このことから、繊維と基材金属間の結合状態を制御することによって、基材金属より振動減衰性能の高いものを作り得ることになり、その特性を利用した応用面が拡大することを示唆した。

1 緒 言

近年新材料の開発が、各方面で注目されているが、そのうちの1つとして複合材料が挙げられている。この複合材料については、次世代基盤技術開発研究のプロジェクトとしても、数年前から開発研究が行なわれている。中でもFRMにおいては、短期間に著しい成果が挙げられているようである。これ迄のFRMの研究の主流は、その力学特性に向けられ、理論予測を満足するような優れた力学特性をもつ材料を如何に工業的手法で作製するかにあった。しかしFRMの素材が作られるようになると、その利用面を考えることが必要となる。FRMが広く利用されるためには、力学特性に優れると同時に、機能特性も加味されると、より応用分野が拡大するものと思う。

繊維強化型複合材料は、通常優れた力学特性を持つ繊維を用いることを特色とすることと、人為的に繊維と金属を複合化するために生ずる繊維と基材金属間の界面を形成することになる。そこで本研究では、繊維の力学特性を最大限に有効に利用する手段として、繊維を特定の位置に配した複合材料の曲げ疲労特性について調べるとともに、繊維と金属との間の界面近傍の性状がエネルギー消費に影響するかないかを検討するために振動減衰能について調べることにした。

2 表面近傍にCVD繊維を配したAl合金複合材料の曲げ疲労特性

2.1 序

繊維強化型複合材料の特色は、繊維材と基材金属の夫々の弾性率と、強さの値から、複合則によって複合

材料の弾性率や、強さを予測し得る点にある。したがってFRMの研究では、先づ可能な限り、複合則に近い力学特性をもったものを作ることが重要である。これについては、現在成形技術の著しい進歩によって、非常に明るい見通しがつくようになってきており、最近では、応用面に関心が持たれる所まできている。

そこで本研究では、FRM用の強化繊維が高弾性、高強度、低密度という特性を有する所から、特に高弾性特性を板バネ材料として有効に利用するため、軽合金をマトリックスとして、繊維を特定の配列に並べた板状の複合材料を作製し、その曲げ疲労特性について検討した。

2. 2 試料及び実験方法

現在FRM用の強化繊維としては、B、SiC、B₄Cなどの100 μ m以上の太径のCVD繊維と、CF、SiC_{p,c}、Al₂O₃などの5~20 μ mの細い径の前駆体繊維が主体であるが、本実験では、繊維の弾性率及び繊維配列の制御の容易さから、B₄Cを被覆したB繊維を強化用繊維として用いることとした。なお用いた繊維の力学特性を測定し、その値を表1に示した。またマトリックスとして用いたAl合金線材の化学組成を表2に示した。

疲労試験用の板状の複合材料の作製方法としては、先づ直径300mmのステンレス製の円筒上に、繊維を53 μ mの一定の間隔で巻く、それに不活性なAr雰囲気中で線材用のガス溶射装置(写真1)を用いて、Al合金線を、酸素-アセチレン炎と高圧Arによって熔融溶射し、繊維含有率として約50%の中間複合素材であるプリシートを作製した。得られたプリシートと別に用意した6061Al合金箔を図1のような複合成形体となるように積層した。それを黒鉛製のダイスに入れ、2.3

$\times 10^{-3}$ Paの真空中で、850K、30MPa、900sで加圧成形した。得られた試料の寸法及び繊維の方向は図1-aに示す通りである。なお繊維含有率は同図1-bの場合には、0.162、同図1-cでは0.33であった。

加圧成形によって得られた板状試料を長手方向(繊維軸方向)に対し巾5mm及び10mmに切り出した。幅5mmの試料は、さらに長さ55mmに半截し、それ

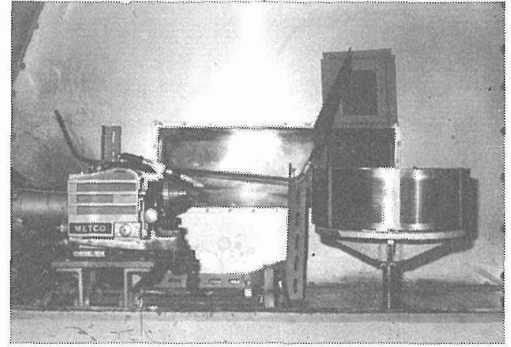


写真1 ガス溶射装置

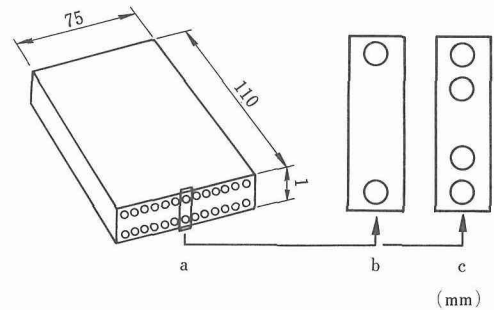


図1 強化繊維の配列分布状態

表1 B₄C被覆B繊維と6061Al合金の機械的性質

材 料	密 度 (Mg/m ³)	引張強さ (MPa)	弾性率 (GPa)	径 (μ m)	降点 (MPa)	疲れ強さ (MPa)	剪断強さ (MPa)
B ₄ C/B	2.27	3280	370	142	—	—	—
6061*	2.70	315	70	—	280	100**	210

*熱処理：T 6

**167r.p.s, 5×10^8 サイクルでの回転曲げ疲労強度

表2 6061Al合金の化学組成(%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	B	Al
0.40 ~0.80	0.7	0.15 ~0.40	0.15	0.8 ~1.2	0.25	0.04 ~0.35	0.15	0.06	残

を一对として、一方を曲げ破断試験に、他方を疲労試験に供した。それらの値は常に一对として、曲げ破断応力に対する疲労試験時の応力の割合を求めた。

曲げ破断試験は、片持ち曲げの方法で行なった。これらの曲げ破断試験及び疲労試験の際、試料に加える応力は試料の支持点から荷重点までの距離（スパン）を変えることによって調節した。実際の疲労試験に際しては、初期へたりを考える必要性を検討するために、疲労試験時の4.0mmに対し、初めに4.2mmのたわみを与えた所、図2に見られるように、大きな歪が残留するが、その後所定の4.0mmのたわみを与えると、残留歪が、それ以上大きくならないことを確認した。したがって本実験では、4.2mmのたわみを与えた後、疲労試験時の定振巾である、4mmのたわみを生ずる応力を荷重して疲労試験を行なった。また疲労試験中にも、試料内部に欠陥が、発生・拡大することによって、定振巾でも実際の応力が低下していることが考えられる。そこで、その応力低下の有無を検出するため、疲労試験の途中、及び終了時の 10^3 , 10^5 , 10^7 回の時に、試片を疲労試験機より、一時取り外し、曲げ試験により疲労試験と同じスパンで、4mmのたわみを与えるのに必要な応力の測定を行なった。なお疲労試験終了後の試片について、曲げ破断試験を行い、疲労試験開始前の曲げ破断応力と比較した。また比較のため、強化繊維を含まない6061Al合金のみの試料を、複合材料を作ると同じ工程を経て作製し、同様の曲げ破断試験及び疲労試験を行なった。

一方巾10mmの複合材料試験片については、片持ちで、振動を与えて共振周波数を求め、その共振周波数及び試料の形状、密度から曲げに対する弾性率を求めた。

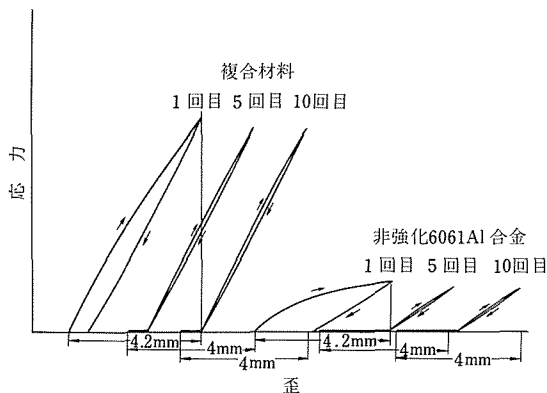


図2 組返し応力を与えた場合の応力-歪曲線（各図形は起点を移動して示した。）

2. 3 結果と考察

強化繊維を一方向に配した複合材料の、繊維方向における弾性率は、周知の複合則で与えられる。しかし本実験のように、表面近傍にのみ繊維を分布させた複合材料では、複合則による弾性率値を、曲げに対して適用することはできない。すなわち曲げに対しては、変形量の大きい表面部が、最も大きな効果を持つゆえ、表面近傍のみに繊維が、分布している複合材料では、全体の体積に対する繊維含有率は意味を持たない。そこでここでは、110mm×10mm×1mmの試片について、リード(reed)法により振動させた時の共振周波数、及び試料寸法、密度から曲げに対する弾性率を求めた。その結果、図1-bの試料では、180GPa、1-cの試料では、200GPa程度の値が得られた。

この値を基礎として、つぎの曲げ試験のスパンと応力を決定した。曲げ破断強度は、図1-bの試料の場合約1.0GPa、1-cの試料では約1.1GPaであった。また破断強度の測定値のバラツキは、bの試料よりcの試料の方が大きかった。また試料bとcでは、曲げに対する弾性率には、あまり大きな差が認められなかったので、いずれの試料についても、4mmのたわみを与えるのに必要な応力は、試料の支持点から、荷重点までの距離（スパン）を、28mmから45mmまで変化させることによって、曲げ破断応力の20%から100%まで変化させることができた。

以上の結果を用い、初期荷重を変えて疲労試験を行った。図1-bの試料についての疲労試験結果を図3に示した。また同図の最下段には、マトリックスであ

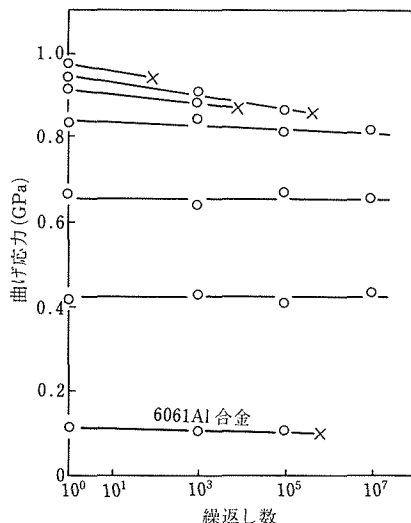


図3 B₄C/B/W-6061Al 合金複合材と6061Al の曲げ疲労

る6061Al 合金のみの場合を示した。図中の○印は、それぞれの繰返し数の時の 4 mm のたわみを与えるのに必要な応力の測定値であり、×印はそこで試料の破断が起った繰返し数の回数を示している。

この結果に見られるように、6061Al 合金のみでは、若干の塑性たわみを含めて、0.1GPa を越える程度の小さな曲げ応力によってさえ 10^6 回の繰返しに至る以前に破断が起った。これに対し本実験で作ったFRMでは、その曲げ破断応力 (1.0GPa) の80%にも至る大きな曲げ応力を支えた場合でも、 10^7 回の繰返しに耐え、しかもその間の 4 mm のたわみを与える応力の低下も非常に小さい。曲げ応力が70%以下の場合には、その応力低下さえ全く認められなかった。また初期荷重が、曲げ破断応力の90%以上の高応力の場合には、破断までの寿命に4桁程度のバラツキが見られ、ほとんどの試料は、 10^7 回の疲労試験終了前に破断した。それらのうち比較的長寿命であったものについても、 10^3 回、 10^5 回と繰返し数が、増加するのにともない 4 mm のたわみを与えるのに必要な応力は、逐次低下し、その低下は初期応力が80%以下の場合に比較して大きかった。また疲労試験によって破断した試料について、破断部近傍を実体顕微鏡で観察したところ、いずれも繊維に直角な面で破断していた。

図1-cのFRMについての試験結果は、ここでは示していないが、結果を要約すると次のようになる。この試料では繊維含有率が、bの試料の2倍であるが、曲げ破断応力は、約1.1GPaでbに対し10%程度しか向上していない。また疲労試験については、図4の応力を10%大きくしただけで、繰返し回数と応力の関係は、ほぼ図4と同様の傾向が見られた。しかし曲げ破断応力に対し約80%の初期応力を支えた場合、bの試料では 10^7 回の繰返し後の 4 mm のたわみを与える応力は、6%程度しか減少しないが、cの試料では10%程度減少した。90%以上の初期応力を与えた場合、破断するまでの寿命は、cの試料では6桁程度のバラツキであって、bの場合よりも大きかった。破断したcの試料を実体顕微鏡観察したところ、bの場合と異なり繊維に直角の亀裂のみでなく、中立面に近い方の繊維の界面に沿って試料の長手方向への剥離が認められた。また疲労試験で同じ程度の応力を与えた場合でも、寿命のバラツキが見られたが長寿命を示した試料に比較して短寿命の試料では繊維の界面に沿った剥離の状態が長いという傾向が見られた。

以上の結果は、次のように考えられる。曲げにおいては、試料の上下表面に近い所程引張りと圧縮が大き

く働き、試料の厚さ方向中心、すなわち曲げの中立面においては伸び、または圧縮変形はない。また試料の厚さ方向における剪断応力の分布については、中立面において最大となり、上下の表面において0となる。以上のことと、cの試料の中立面に近い繊維の界面に沿っての剥離が見られたことから、この試料の破断には、剪断応力が大きく寄与していると考えられる。またいずれの試料も、同一条件で作製したにも拘らず、cの試料では、同応力下における疲労試験後の界面剥離長さに、差異が認められたことから、繊維とマトリックスの界面の接合の程度に相対的な差異があり、それが原因で曲げ強度、及び疲労寿命のバラツキが大きくなったと考えられる。

一方bの試料においても、cの試料について述べたと同様の試験片相互の間の界面の接合の程度に差異が存在すると考えられる。しかしこの試料では、中立面から遠く、剪断応力の小さい表面近傍のみに繊維が配置されているゆえ、曲げにおいては、その破断は主として繊維の引張り破断に起因し、上記のような繊維と母材の界面の接合強さの寄与は小さいと考えられる。複合材料の中には多くの繊維が含まれ、それらが同時に変形を受けるゆえ、繊維の力学的特性は平均化される。それゆえ曲げ試験においても、また疲労試験においても複合材料としての特性は主として平均化された繊維の引張強度特性に依存するゆえ、界面接合強さの寄与の小さいbの試料は、cの場合よりも測定値のバラツキが、小さかったと考えられる。またbの試料の破断には剪断の寄与は小さいゆえ、疲労試験片の破断面に界面の剪断が認められなかった。

一般に疲労が大きな問題とされるバネ鋼などの場合、応力の低下にともない寿命が長くなり、疲労限界は引張り強度の約40%の曲げ応力であることが多い。しかし本実験の試料では、前述のように引張強度は、複合則で表わすことができるのに対し、曲げ強度は、繊維の分布状態に依存するという特徴があるゆえ、従来の疲労の考え方を単純に適用するのは困難である。それゆえ、ここでは曲げ破断応力に対する疲労試験応力を取った。一般に均一物質では、引張破断応力よりも曲げ破断応力の方が若干高いが、それを考慮に入れても、本実験の複合材料の疲労限界が、曲げ破断応力の80%程度であるのは、充分高い値であると言えよう。

2. 4 小 括

本実験の結果をまとめると、表層近傍にのみ繊維を配した複合材料では、曲げに対して鋼と同程度の弾性率が得られた。また疲労限界が曲げ破断強度の80%程

度であった。この値はバネ鋼の疲労限界よりも、かなり高いと言える。繊維を表層近傍のみでなく、さらに内側に配した試料では、内側の繊維の界面における剪断の寄与が大きく、試料相互間の相対的な界面接合の程度の差が、疲労寿命に大きな影響を与えた。本実験のような複合材料は、従来の鋼製のバネ材料と同程度の曲げ特性を持つにもかかわらず、見掛け密度が1/3程度しかないことから、バネの自重が問題となるような高速で駆動する部品への応用に非常に期待される。

3 FRMの振動減衰能

3.1 序

金属の強化用としての炭素繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維などの無機質繊維は、金属材料や有機材等と比べて高い弾性率を持ち、かつ低密度であるので、プリンターのような非常に早い振動に対する応答を必要とする部材に利用すると、極めて有効であろうと考えられる。そのプリンターへの利用のような場合には、激しい振動への対応と、振動疲労が重要である。そのような特性を検討する1つの手段として、振動減衰性を知ることが有効であると考えられる。

金属材料の振動減衰機構として、これ迄(イ)強磁性型、(ロ)転位型、(ハ)双晶型、(ニ)複合型があるとされてきた。このうち複合型に入る代表的なものとして鋳鉄が挙げられている。しかしこの鋳鉄の減衰機構については、今の所明確にされていない。しかし複合型の減衰が、異相界面近傍又はそれぞれの複合素材内のいずれか、あるいはその複合した型で起るものであるならば、繊維強化型複合材料の、振動減衰性に期待がもてるのではないだろうか。

繊維強化型複合材料の振動減衰能については、FRPやCFRPなどの樹脂を基材にしたものについて既に調べられており、前者についてはHashin²⁾ Adams and Bacon³⁾が、後者についてはShimizu⁴⁾、Dudek⁵⁾、Adams等⁶⁾による報告がある。しかしながらそれらの報告は、すべて強化繊維の体積率が0.3以上の比較的高い繊維含有量のものについてである。それ故本研究では、これ迄の報告との対比の意味で、低繊維含有量のFRPと、0~40%の体積率のCVD繊維で強化した金属基複合材料における振動減衰能について調べた。

3.2 供試料

振動減衰能測定複合材料の強化繊維としては、CVD法で作られた142 μm 径のB₄C被覆のB繊維並びにSiC繊維を用いた。これらの繊維をステンレス製の円筒上に、予め算出された間隔で巻く。この繊維間隔は、

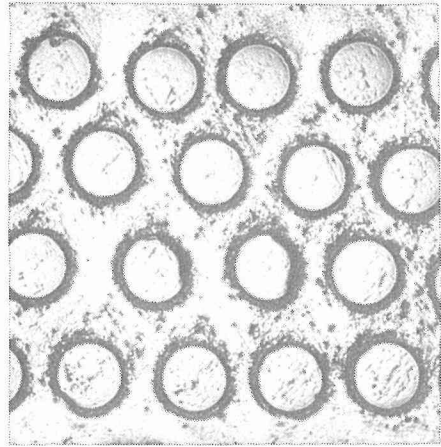


写真2 B₄C/B/W-6061Al 合金複合材料の断面 (Vf0.33)

板状の供試料成形体において、厚さ方向と巾方向における繊維間隔が、写真2に示すように略同じになるように、予め計算された間隔である。マトリックスには6061Al合金を用い、この線材状のものを上記の配列繊維上に、Ar雰囲気中での酸素-アセチレン炎で、溶融溶射して、中間複合素材としてのプリシートを作製した。プリシート中の繊維含有量は、6061Al合金の溶射量によって制御した。このプリシートを所定の大きさに裁断した後、積層し黒鉛ダイスに装入して、真空中で高温加圧成形する。成形条件は、6061Al合金で液相が出始める温度直下の838Kで $3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空中、30MPaの加圧力で900s保持した。得られた板状の複合材料は、供試料の大きさである長さ110mm、巾5mmに切断した。なお厚さは、予め全ての試料について1mmになるように作製した。

また振動減衰能に及ぼす繊維材とマトリックス界面の影響を見るため $3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ の真空中で833K、 $36 \times 10^3 \text{s}$ の加熱処理を施したものを供試料とした。

3.3 実験方法

振動減衰能の測定には種々の方法があるが、ここでは共振法によることとし、その測定器の構成を図4に模式的に示した。試験片の保持方法は、図に示すように片持ち梁である。この方法は、本実験に用いたような小さな試験片の場合、他の方法に比較して、試験中に試料を一定の位置に保持することが容易であり、試料が飛び上ったり、移動したりすることによる測定上の困難をさけることができる。試験片の先端には後述する加振の目的で、また中程には振巾を検出する目的で、それぞれ70 μm の極軟鉄薄片をアクリル系接着剤

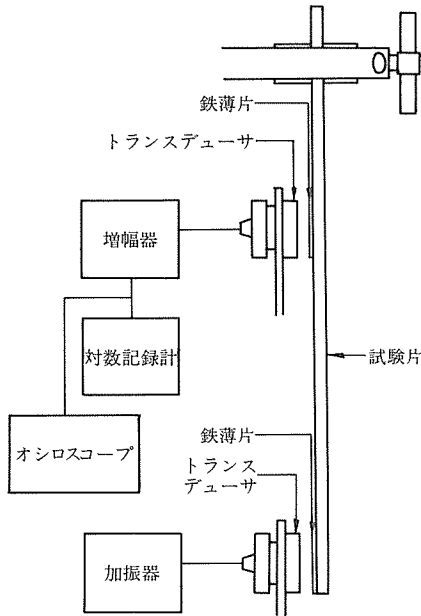


図 4 片持梁振動法による減衰能測定についての模式図

で付した。

測定の手順は、一端を固定した試験片の開放端に外部より、サイン曲線を持つ交番磁場を与え、試験片を加振する。そして交番磁場の周波数を 1 Hz～10kHz の範囲で変えながら試料の共振周波数を求める。共振周波数には、基準モードの振動に対応するものから高次のものまで多くあるが、本試験では、2 次のモードの周波数を求めた。この周波数はほとんどの試験片で数百 Hz の所にあり、この領域の周波数は、実際の機械要素の振動にとって最も重要である。またいくつかの試験片については、上記共振周波数を与えた場合の振巾より 3 dB 小さい振巾を持った共振周波数をはさむ 2 つの周波数を求めた。この 2 つの周波数からは、損失係数を求めることができるのであるが、この測定は、測定器の制約から全部の試験片については行うことができなかった。

一般に金属材料などの振動減衰能は、内部摩擦 Q^{-1} として表われ、 Q^{-1} の値が大きい程減衰能がすぐれている。共振周波数で振動している試験片に対する加振を止め、物体を自由減衰振動させたときの振幅は

$$A = A_0 \exp(-\pi f_n \cdot t \cdot Q^{-1}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

に従う。ここで A_0 は初期振幅、 f_n は n 次の共振周波数、 A は時間である。(1)式の自然対数を取り、常用対数に直した後、デシベル定数

$$D \text{ (dB)} = 20 \times \log A/A_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

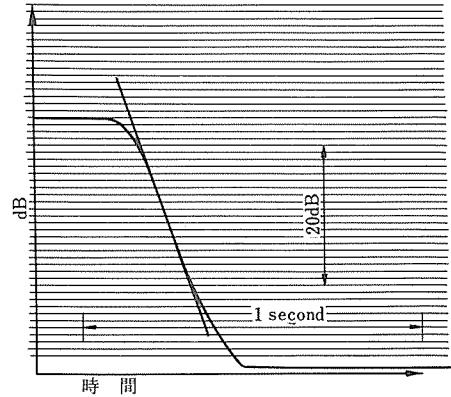


図 5 振動減衰の対数勾配

を用い、さらに $t = 1 \text{ s}$ のときの D の値を d とすると、(1)は次のように表わされる。

$$Q^{-1} = \frac{d}{27.3 \times f_n} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで d は、dB 変化量の傾きの値と同じになる。図 5 に対数変換記録計により記録された結果の 1 例を示す。このチャート上の曲線の傾きの最大のところに接線を引くと、その傾きが d として求まり Q^{-1} が得られる。ここでこの接線の傾きが大きいほど d の値が大きくなり、 Q^{-1} として高い値が得られる。

測定は、室温 293 K の空気中で行ったが、振動減衰の測定値が振巾依存性を持たないこと、及び Q^{-1} が、 10^{-3} 以上であることから、空気による減衰の影響は無視し得ることを確認した。

3. 4 複合材料の減衰能

振動減衰特性に種々の表わし方があるが、ここでは上述したように振動減衰能 Q^{-1} で示す。均一材料における Q^{-1} は、 $1/2\pi (\Delta W/W)$ で定義される。ここで ΔW は、1 サイクルで消費されるエネルギーで、 W はそのサイクル中での最大歪エネルギーである。また Q^{-1} は、複素弾性率 $E^* (= E' + iE'')$ と関係していて、

$$E'' = 2\pi Q^{-1} E' \quad \dots\dots\dots (4)$$

の関係がある。ここで E' は動的弾性率の実部であり、 E'' は動的弾性率の虚部である。

従って Q^{-1} は、次式のように示される。

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E''}{E'} \quad \dots\dots\dots (5)$$

この E' 、 E'' は片持梁振動では次式のように表わされる。

$$E' = \frac{\rho l^4 S}{a_i^4 I} \left(\omega_r^2 + \frac{1}{8} (\Delta \omega)^2 \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{\Delta W}{W} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E''}{E'} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで ρ は試料の密度、 l は振動スパン、 S は断面積、 a_i は振動モードによって決る常数、 I は断面二次モーメント、 ω_r は共振周波数、 $\Delta\omega_r$ は共振ピークより 3 dB 低い所における二点間の振巾である。なお常数 a_i は基本振動 a_0 では 1,875 で、より高次の a_1, a_2 はそれぞれ 4,694, 7,855 である。

繊維強化型複合材料の場合に、もし E' と E'' に対し、それぞれ独立に複合則が適用し得ると仮定すると、振動減衰能は次のように表わされる。

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E''}{E'} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{E_f'' V_f + E_m'' (1-V_f)}{E_f' V_f + E_m' (1-V_f)} \quad (8)$$

ここで添字 m は母材、 f は繊維、 c は複合材料を表わす。この(8)式は、Hashin が粘弾性的挙動をする繊維強化複合材料が、ある振動数の範囲で、連続体の弾性理論が適用できるとし、引張弾性率、剪断弾性率、ポアソン比などにテンソルを用いて有効複素弾性率を表わした結果と一致している。ここで複合材料の軸方向の応力における振動減衰能については、(8)式の分母、分子を $E_m' (1-V_f)$ で割り、さらに繊維の振動減衰能が、マトリックスのそれと比較して、非常に小さいとすると次式のようになる。

$$Q_c^{-1} = \frac{Q_m^{-1}}{1 + \frac{E_f' \cdot V_f}{E_m' (1-V_f)}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

この式からは、複合材料の振動減衰能は、マトリックスの振動減衰能から、繊維のそれまで単調に減少することが予測される。

3. 5 結果及び考察

ホットプレス法によって得られた複合材料における断面状態が写真 2 に示してあるが、巨視的に見た所、繊維とマトリックス間の反応や、マトリックス中の空孔欠陥などが認められなく、満足すべき試料であると言える。また GFRP の低繊維含有量の実験試料については、空孔が可能な限り少なくなるように特別な注意を払って作製した試料の透視観察及び断面観察から、ほぼ満足すべきものであることを確認した。

これらの複合材料の減衰能測定に際し、先づ本実験で使用したマトリックス金属を中心にして、2, 3 の金属材料に対し、複合材料と同じ形状試料にして測定した結果を表 3 に示した。これらの値は従来から出されている値とかなり良い一致を示している。このことから本実験の精度は十分に信頼し得ると認められる。

次に低繊維含有量の GFRP についての減衰能を測

表 3 2, 3 金属の振動減衰能 (Q^{-1})

6061Al	Mg	Ti	18-8 ステンレス
4.9×10^{-3}	8.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	2.6×10^{-3}

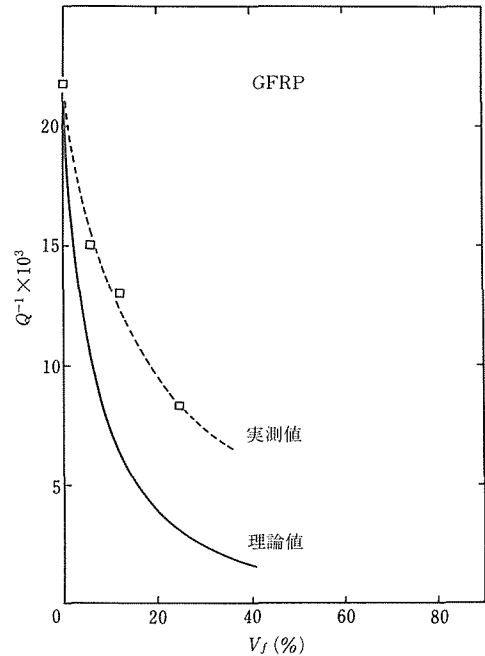


図 6 GFRP における繊維含有量と振動減衰能の関係

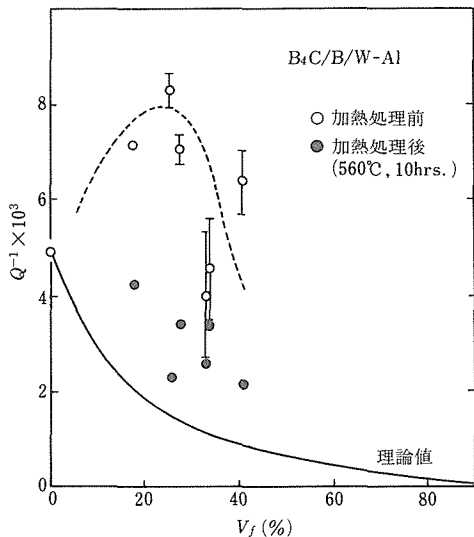
定し、高繊維含有量の場合と同じように、複合材料の減衰能が Hashin の理論に定性的に従うか、どうかを調べた結果が図 6 である。この結果は、低繊維含有量でも、定性的には理論に従うことを示すものである。このことは、マトリックス樹脂の減衰能が、繊維の減衰能より非常に大きいため、繊維の減衰能は、無視し得ることを意味する。この結果は、また測定試料が、ガラス繊維と樹脂マトリックス間の界面結合が十分であたために、界面での減衰効果が現われていないのではないかと推測される。しかし何れにしても本実験方法が、複合材料にも十分適用し得ることを示唆したものである。

そこで次に予備実験として 2, 3 の複合材料について測定し、得られた結果を表 4 に示した。なお以下の繊維種の表記法は同表脚注に従う。これらから解るように複合材料の振動減衰能がかなり高いことが知れる。このような結果をもとにして、0 ~ 0.4 V_f の B4C/B/W 及び SiC/C 繊維で強化した 6061Al 合金複合材における振動減衰性について調べた結果を、図 7、図 8 に

表 4 2, 3 の FRM の振動減衰能

複 合 材 料	V_f (%)	Q^{-1}
Al 合金 - B ₄ C/B/W	26	8.3×10^{-3}
-B/W	26	7.3
-SiC/C	25	5.6
-SiC/W	27	8.0
-Al ₂ O ₃	50	3.9
Mg 合金 - SiC/W	26	3.2
-Al ₂ O ₃	55	5.6
-C	40	6.3

脚注：B₄C/B/W はタングステンを芯線としたB繊維の上にB₄Cを被覆したもの。
 SiC/Cは炭素繊維を芯線としたSiC繊維
 Al₂O₃はアルミナ繊維
 他は以上に準ずる。

図 7 B₄C/B/W-6061Al 合金複合材における繊維含有量と減衰能の関係

示した。これらの図は、先のGFRPの結果と異なり、0.2と0.3 V_f の間に基材金属値より高い値の極大を持つような様子を示している。しかもその極大値は、金属の中では高い振動減衰能を持つと言われているMgの値と同程度のものである。このように極大を示す傾向は、(9)式によっては十分に説明し得ない。この(9)式からの偏移は、繊維の振動減衰能とともに、繊維と金属界面の減衰能への影響を無視し得ないことを示唆しているものと考えられる。しかし減衰性には多くの要因が考えられるので、何れが主な原因であるかを明確にすることは非常に困難である。特に E_c'' の挙動を知ることが望ましいが、本実験の自由振動減衰法では、

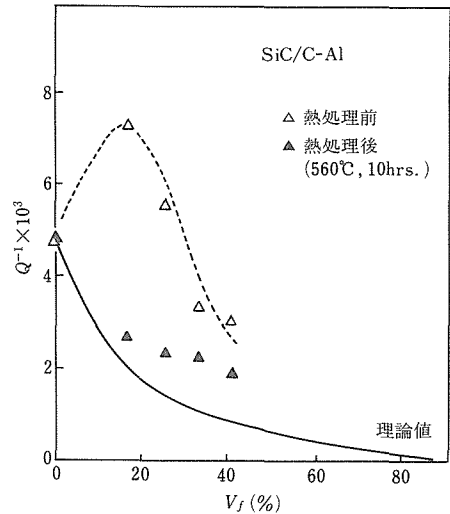
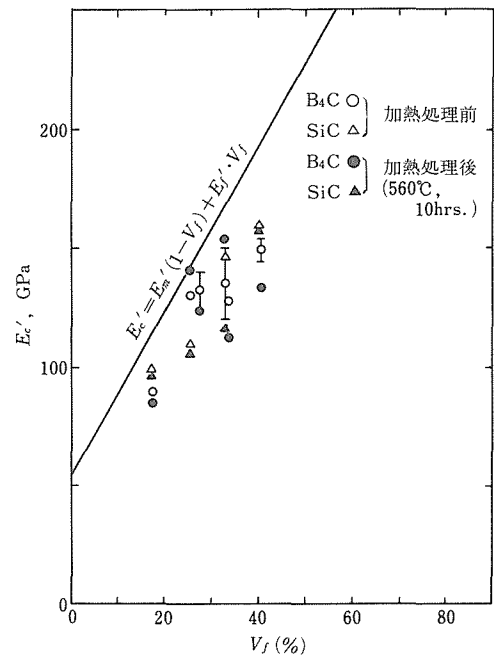


図 8 SiC/C-6061Al 合金複合材における繊維含有量と減衰能の関係

直接求めることはできない。それ故図7と、図8から(6)式を用いて E_c' を先ず求めた。(6)式において第2項の係数が1/8と小さく、かつ数種類の試料についての精密な測定から $\Delta\omega$ が ω に比べ、かなり小さいので、この第2項を無視し、そして得られた E_c' の結果を図

図 9 B₄C及びSiC強化6061Al 合金複合材の振動減衰特性から求めた E_c' と V_f の関係

9に示した。この図は、B₄C/B/W、SiC/C 繊維系の何れも、複合則から算出した値と比べてやや低い値を示している。このわずかの差は第2項の無視によるものの外に、複合材料の密度を求める際に無視した試料に付してある鉄片に起因しているのではないかと考えられる。何れにしても実験的に求めた値と理論値の E_c' とが非常に近い値を示していることが解る。このことは、 E_m' と E_f' がホットプレス成形過程で、変化しないことを意味しているものと推定できる。

一方、成形したままの複合材料に対する E_c'' は、(5)、(6)式から求め、これを E_f'' を無視し得ると仮定した理論式 $E_c''=E_m''(1-V_f)$ と比較したのが図10である。 E_c'' の場合は、理論値よりかなり高い値を示している。若し複合則を E' と E'' に対し、夫々独立に適用し得るならば、測定値は理論値と一致しなければならない。それ故複合材料の振動減衰能において極大を示す挙動は、 E_c'' が、 E_m'' と E_f'' だけでなく、他の何らかの要因にも依存することになる。そこで著者等は、FRMの振動減衰能は、 E_m'' と E_f'' 以外に繊維材と基材金属間の界面での摩擦が大きく関与するであろうと考えた。成形したままの複合材における繊維と金属の間の界面の結合が、強固でなく、振動中に滑りが起るかも知れない。そのような場合、その滑りによるエネルギー消費が、 E_m'' や E_f'' に加わることになり、損失係数 E_c'' は、無視できない位に大きくなることにもなる。この界面の減衰能に対する影響を知る最も有効な手段は、繊維材と基材金属間の結合状態を変化させることであろう。

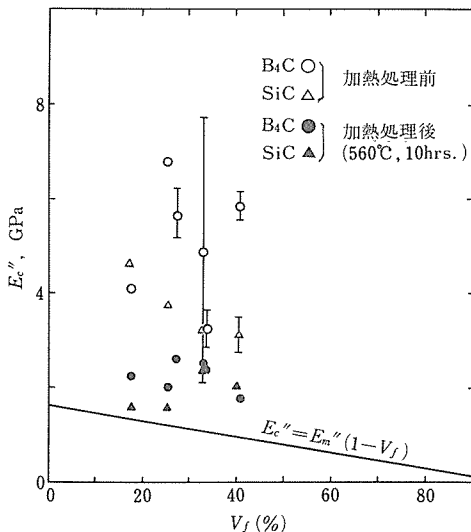


図10 B₄C及びSiC強化6061Al 合金複合材の振動減衰特性から求めた E_c'' と V_f の関係

それには、高温での熱処理によって成形体試料中の繊維と基材金属間の界面の結合状態を強固にさせることである。そのような熱処理材について測定した結果を、図7から図10までに示してある。これらの図から解るように熱処理によって、減衰能が低下し、Hashinによる理論曲線に近づくことが明らかである。この Q^{-1} に比べ E_c' は、熱処理によって殆んど変化していないことが認められる。一方 E_c'' は熱処理によって変化して理論値に近づくことが解る。このことは、界面結合の増大によって、振動エネルギーの損失が減少することを示すものである。このような界面の影響を考えると、界面の単位面積が、繊維含有量にかかわらず同じ寄与を持つとすると、振動減衰能は V_f の増加につれて、増大することが当然考えられる。従って繊維強化型複合材料においては、界面結合を制御することによって減衰性能の高い機能性材料を作り得る可能性があることを示唆し得る。

3. 6 小 括

CVD繊維のSiC繊維、B₄C被覆B繊維で強化した6061Al合金の振動減衰能を、片持梁振動法によって調べた。あらかじめこの方法による信頼性を確認するため、金属及びGFRPについて測定した所、これ迄に報告された値と良い一致を示した。またGFRPの振動減衰能は、強化繊維の含有量の増加とともに単調に減少し、その減少傾向は定性的には、Hashinの示した減衰能に対する複合則によって説明し得ることを認めた。

これに対しCVD繊維強化の6061Al複合材料の振動減衰能は、ホットプレス成形したままの状態では、繊維含有量の0.1と0.3 V_f の間で極大をとることが認められた。この現象は、繊維と金属間界面の結合を高めることによって消失し、定性的に複合則に従うことを見出した。このことから繊維強化型金属複合材料の界面の結合状態を制御することによって振動減衰能を制御することが可能であることを示唆した。

4 結 言

力学特性に特色づけられる繊維強化型複合材料を、構造用材料としてのみでなく、機能特性も加味した材料として応用を想定して、板状の曲げ疲労及び振動減衰能について調べた。

繊維を特殊な配列、すなわち表面近傍に繊維を配列した0.16 V_f のB₄C/6061Alの板状複合材の、曲げ疲労応力として80kg/mm²以上の非常に高い応力に耐えたことを見出した。この応力は、曲げ破断応力に対す

る比で示すと約 0.8 で、通常の金属材料では見られない高応力である。

一方振動減衰能でも、 $0.1 \sim 0.3V_f$ の間で極大を示す挙動が認められ、繊維と基材金属間の界面状を制御することによって、減衰能の高い複合材料を作り出せることを示唆し得た。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムハンドブック；軽金属協会編，1981年
- 2) Z. Hashin；Int. J. Solide Structures, 6 (1970), 797.
- 3) R. D. Adams, D. G. C. Bacon；J. Comp. Mat., 7 (1973), 53.
- 4) K. Shimizu；Proc. Japan-U. S. Conference, Tokyo, 1981, pp. 111.

- 5) T. J. Dudek；J. Comp. Mat., 4 (1970), 232.
- 6) R. D. Adams, D. G. C. Bacon；J. phys, D., 7 (1974), 7.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) B-Al 複合材料の曲げ強度に及ぼす繊維分布の影響，小沢英一，塩田一路，渡辺 治 日本金属学会，57. 4.
- 2) 繊維強化金属基複合材料における繊維配列と曲げ特性の関係について，塩田一路，渡辺 治，日本金属学会，58. 10.
- 3) CVD 繊維-Al 系複合材料の振動減衰能について，塩田一路，渡辺 治，日本金属学会，59. 4.

(誌上)

- 1) 表面近傍に CVD 繊維を配した Al 合金複合材料の疲労特性，塩田一路，渡辺 治，日本複合材料学会誌，11 (1985) 147.

低温磁性材料に関する研究

経常研究

極低温機器材料研究グループ

前田 弘, 佐藤充典, 上原 満

昭和56年度～昭和58年度

要 約

低温を効率良く発生させるための磁気冷凍材料の開発を目指し, その冷凍性能について研究するとともに, 極低温における新しい磁化機構並びに電気的接合について基礎的研究を行った。

磁気冷凍材料においては, 室温近傍における磁気冷凍作業物質を検討するために, 室温近傍にキュリー温度 T_c をもつ Mn 系の Ni_2MnSn 合金, Mn_3AlC 化合物および $Fe_{90}Zr_{10}$ 系非晶質合金を選び, 第3元素置換による T_c や磁気エントロピー変化 ΔS_M の変化について調べ, これらを Gd の値と比較するとともに, 分子場近似を用いて計算した値と比較検討した。その結果, すべての系において ΔS_M の最大値は Gd のそれに比較して約半分と小さい。しかし, 非晶質合金においては, ΔS_M の温度変化が極めて緩やかで, これはエリクソン型磁気冷凍用の作業物質という観点から見ると非常に有用な特性と考えられる。また, 分子場近似による ΔS_M の計算値は, 結晶体では実験値と良く一致するが, 非晶質では全く違ってくる。

磁化機構においては, 希土類コバルト磁石の磁化反転機構に関連して, まず, 一定磁界下での磁化の時間依存性について理論的考察を行った。次に, 低温での測定により, 50K 以下の温度では見かけの活性化エネルギーが減少する, 保磁力の温度依存性が消失する等の現象を見出した。これは熱活性化過程を記述するアレニウスの速度式がもはや成立しなくなることを意味している。さらに低温になると磁化曲線に不連続な磁化の跳びが現われる。これは磁壁の集団的な動きに関連しており, 多くの磁性体に共通して現われる一般的現象と考えられる。

極低温における電気的接合においては, 酸化物超電導体について予備的実験を行った。

1 磁気冷凍材料

1. 1 緒 言

1976年, Brown¹⁾ は磁気冷凍作業物質として Gd を選び, 逆エリクソンサイクルによる磁気冷凍システムによって室温から 248K までの低温をうることに成功した。それ以来, 磁気冷凍の研究が液体ヘリウムを対象とした低温のみならず室温まで行われるようになり, 現在, 室温近傍における磁気冷凍機概念設計も行われている²⁾。磁気冷凍法は従来の気体冷凍法に比較して低騒音, 低振動化が可能で, 小型軽量化やコンピュータ制御ができる優れた特徴をもっている^{3,4)}。この磁気冷凍法を実用化するために, 適切な冷凍サイクルと高性能作業物質の開発が望まれている。

磁気冷凍作業物質においては, 外部磁界に対する磁気エントロピー変化 ΔS_M が大きいことが必要である。

この ΔS_M は磁化の大きさ M に依存し, キュリー温度 T_c 近傍で最大値をとることが予測される。したがって, 室温から低温までの広い範囲の冷凍には T_c の異なる種々の磁性体が要求される。理論的考察によれば⁵⁾, 室温近傍では Gd や種々の希土類化合物において大きな ΔS_M が得られる。しかし, 3d 遷移金属系磁性体, 特に, 非晶質合金は希土類に比べて耐食性, 耐酸化性また経済性の面から有利で, この系の特性を調べることは今後の実用性を検討する上で重要と考えられる。

本研究では, 室温から 200K 近傍までの温度領域における磁気冷凍を対象とした作業物質を検討するために, 室温近傍に T_c をもつ 2, 3 の Mn 系合金, 化合物並びに Fe-Zr 系非晶質合金について, T_c 近傍での磁気エントロピー変化 ΔS_M の温度, 磁界依存性を調べた。これらの結果を Gd の性能と比較するとともに, 分子場近似による計算結果とも比較検討した。

1. 2 実験方法

1. 2. 1 試料

Mn₃AlC 化合物においては、T_cを低下させ、これが室温以下になるように、Mnの一部をCr及びCで置換したMn欠乏型の化合物Mn_{3-y-z}Cr_yAlC_{1+z} (z=0.1でy=0, 0.06, 0.15, 0.26)系, 更に、Cの影響を調べるために、MnとCを置換した化合物(y=0でz=-0.16, -0.08, 0)系を選び、これら試料をアルゴン雰囲気中で高周波溶解し、真空中1273 Kで500ks均質化処理後急冷した。Ni₂MnSn合金においては、Mnの一部をV及びNbで置換したNi₂(Mn_{1-x}M_x)Sn (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4)系試料をアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、真空中1073 Kで108ks, 均質化処理後急冷した。X線マイクロアナライザー及びX線回折の結果、試料はすべて均質な単相であった。

Fe-Zr系非晶質合金においては、Feの一部をNi, Al, Si, Ga, Ge, Sn等で置換した(Fe_{1-x}M_x)₉₀Zr₁₀ (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.05)組成の厚さ約20μmの非晶質薄板を片ロール法及びピストンアンビル法で作製した。これらの試料のX線回折図形は非晶質特有のハローパターンを示した。

1. 2. 2 測定

磁気エントロピー変化ΔS_Mは磁化M-温度T曲線から算出した。M-T曲線は試料振動型磁力計を用い、試料の温度を77~320 Kまで0.016ks⁻¹の速度で連続的に昇温しながら、2 K以下の温度変化中に電磁石で磁界Hを0~1.12MA・m⁻¹まで変えて0.16MA・m⁻¹間隔で測定した。更に、超電導磁石を用い、試料の温度を77~278 K範囲にわたって約5 K間隔で、一定に保持し、Hを0から5.6MA・m⁻¹まで0.4MA・m⁻¹間隔で変化させてMを測定した。測定値から各磁界における微係数(∂M/∂T)を内挿多項式による微分法で決定し、

$$\Delta S_M = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad \dots\dots\dots (1)$$

よりΔS_Mを2 K間隔で算出した。T_cはArrot-Plot法で決定した。M_sはM-T²外挿法により0 Kでの値を求め、その値と1/Hの関係からH=∞に外挿して決定した。

1. 3 実験結果

図1には、Ni₂(Mn_{0.8}V_{0.2})Snについて種々の磁界での磁気エントロピー変化ΔS_Mと温度Tとの関係を示す(破線は後述の計算値)。ΔS_MはT_c近傍で最大値をとり、また、磁界Hにほぼ比例して増加する。図2には、Ni₂(Mn_{1-x}V_x)SnについてH=1.12MA・m⁻¹でのT_c近傍におけるΔS_Mと温度Tとの関係を実線で示す。

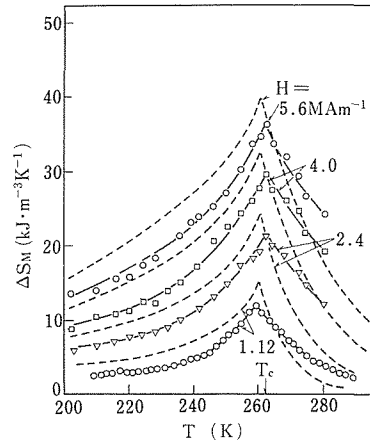


図1 Ni₂(Mn_{0.8}V_{0.2})Snの種々の磁界での磁気エントロピー変化と温度との関係。破線は分子場近似による計算曲線。

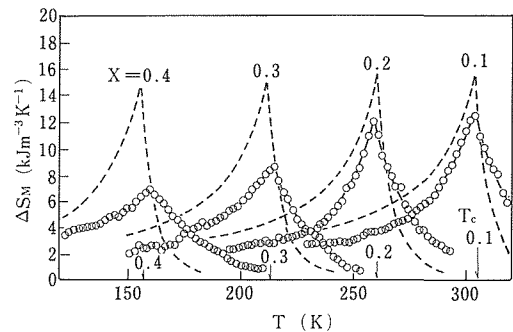


図2 Ni₂(Mn_{1-x}V_x)SnのH=1.12MA・m⁻¹での磁気エントロピー変化と温度との関係。破線は分子場近似による計算曲線。

V置換によってT_cが低下するため、ΔS_M-T曲線はxの増加とともに低温側に移行し、その最大値(ΔS_M)_{Max}はほぼ直線的に減少する。Nbを置換した場合も同様な傾向を示すが、ΔS_Mの値はV置換に比べて小さくなる。

図3には、Mn_{3-y-z}Cr_yAlC_{1+z}のキュリー温度T_c、飽和磁化M_s、磁気モーメントμ_{Mn}及びH=1.12MA・m⁻¹での磁気エントロピー変化の最大値(ΔS_M)_{Max}と置換量(y+z)との関係を示す。T_c及びM_sはCr, C置換量の和(y+z)の増加、すなわち、Mn量の減少とともにほぼ直線的に減少する。ΔS_M-T曲線はMn量の減少とともに、T_cの低下にともなって、低温側に移行する。(ΔS_M)_{Max}の値は、化学量論組成よりMn欠乏の組成範囲において、(y+z)の増加とともに直線的に減少する。一方、化学量論組成よりMn過剰の組成範囲において(ΔS_M)_{Max}は著しく小さくなる。

図4には、(Fe_{1-x}Ni_x)₉₀Zr₁₀非晶質合金のT_c近傍におけるH=1.12MA・m⁻¹での磁気エントロピー変化ΔS_Mと温度Tとの関係を示す。x≤0.05のわずかな量

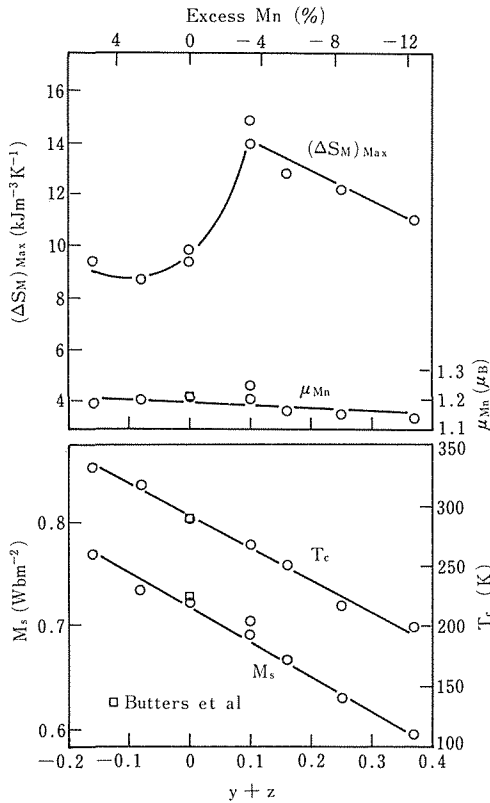


図3 $\text{Mn}_{3-y-z}\text{Cr}_y\text{AlC}_{1+z}$ のキュリー温度、飽和磁化、磁気モーメント及び $H=1.12\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ での磁気エントロピー変化の最大値と置換量 ($y+z$) との関係。

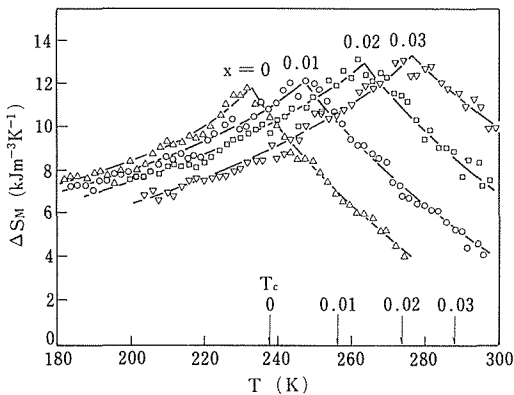


図4 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の $H=1.12\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ での磁気エントロピー変化と温度との関係。

で T_c が 240 K から室温まで上昇するため、 ΔS_M — T 曲線も x のわずかな増加とともに室温まで移行するが、その最大値 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ を示す温度はすべての試料において T_c より 15 K 程度低い。 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ は x の増加とともに M_s が増加するため、漸次増加する。また、 ΔS_M

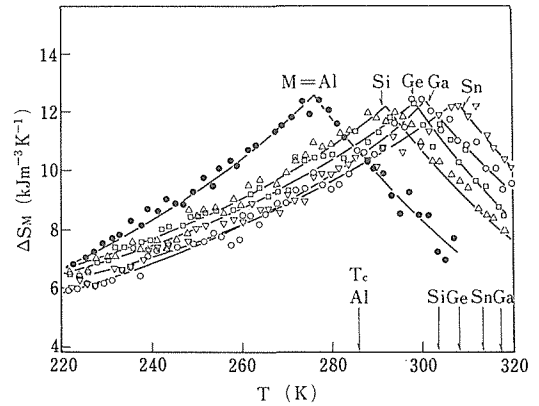


図5 $(\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05})_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の $H=1.12\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ での磁気エントロピー変化と温度との関係。

の温度による変化は非常に緩やかである。これらの特性は非晶質薄板の作製法にはほとんど依存しない。図5には、 $(\text{Fe}_{0.95}\text{M}_{0.05})_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の $H=1.12\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ での磁気エントロピー変化 ΔS_M と温度 T との関係を示す。置換元素 M によって T_c が変化するため、 ΔS_M — T 曲線もそれにとまって移行するが、 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ を示す温度はこの場合にも T_c より 10～15 K 程度低い。 T_c は原子番号の大きいほど高くなる傾向にある。しかしながら、 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ の値は置換元素の種類 M によって変化しない。また、非晶質合金の場合も ΔS_M はほぼ磁界 H に比例して大きくなる。

1. 4 考 察

1. 4. 1 Gd との比較

図6には、各系で得られた代表的 ΔS_M — T 曲線を Gd のそれと比較して示す。いずれの系においても、磁気エントロピー変化の最大値 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ は Gd の半分程度と小さいが、Fe-Zr 系非晶質合金では ΔS_M の温度変化は極めてゆるやかになっている。このような特徴は非晶質体における磁化の温度変化が結晶体のそれに比べて非常にゆるやかになることを反映している。この特徴は磁気冷凍の実用性を考慮した場合、広い温度範囲にわたって冷凍効率が大きく低下しないことを意味し、エリクソン型磁気冷凍用の作業物質という観点から眺めると非常に有用な特性と考えられる。さらに、非晶質合金においては、 $x=0$ から 0.05 までの置換量で T_c は 240 K から室温まで容易に変化できるので、わずかに T_c の異なった数種の非晶質合金薄板を組合せることによって ΔS_M が温度に対してほとんど変化しない冷凍素子を作ることと可能であると考えられる。

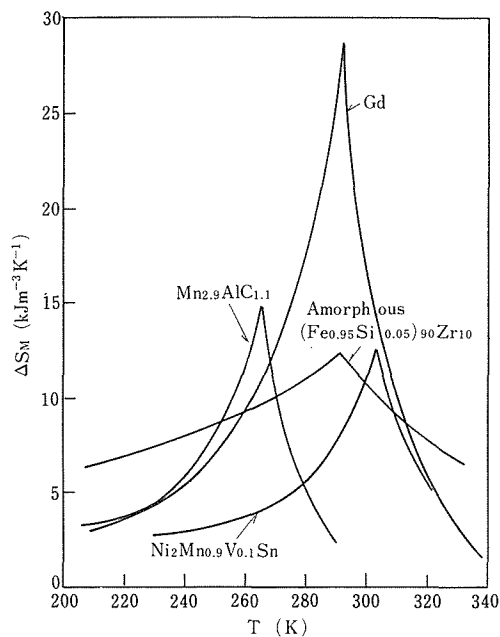


図 6 $H = 1.12 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ の各系で得られた代表的な磁気エントロピー変化と温度との関係。

1. 4. 2 分子場近似による計算及び実験結果との比較

分子場近似によれば、磁化 M は原子に関する全角運動量子数 J と、磁界 H と温度 T に関する α との 2 つのパラメータによって次のように表わされる⁶⁾。

$$M = Ng\mu_B J \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} \alpha \right) \dots (2)$$

ここで、

$$\alpha = g\mu_B J \frac{\lambda M + H}{kT} \dots (3)$$

$$\lambda = \frac{2k}{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)} T_c \dots (4)$$

N は単位体積中の原子数、 μ_B はボーア磁子、 g は g 係数、 k はボルツマン定数である。さらに、原子 1 個当りの磁気モーメント μ は、

$$\mu = g\mu_B \sqrt{J(J+1)} \dots (5)$$

で表わされる。

各試料の J の値は、測定値から求められる磁性原子の磁気モーメントから式(5)を用いて Ni_2MnSn 系では 1.6, $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ 系では 0.8 と得られる。この値を式(2)~(4)に代入して $M-T$ 曲線を求め、式(1)を用いて計算した $(\Delta S_M)_{\text{cal}}-T$ 曲線をそれぞれ実験結果に対応する図 1, 2 及び図 7 に示す。 Ni_2MnSn のような結晶体にお

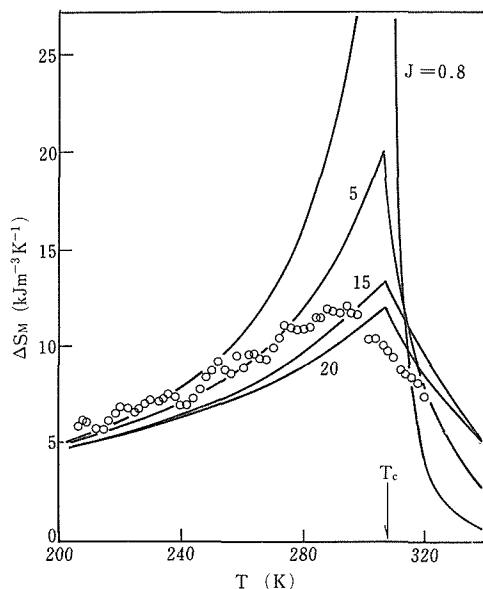


図 7 $(\text{Fe}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_{90}\text{Zr}_{10}$ 非晶質合金の磁気エントロピー変化と温度との関係。実線は分子場近似による計算曲線。

いては、計算値は実験値に比べて T_c より高温側でわずかに小さく、低温側で逆に大きい傾向を示し、 $(\Delta S_M)_{\text{Max}}$ もわずかに大きくなるが、計算値と実験値は比較的良好一致を示している。一方、非晶質合金では、計算値と実験値との相違は非常に大きくなる。両者を強いて一致させると、 J は 15~20 という非現実的な値をとらなければならない。

2 希土類コバルト系化合物の低温磁化反転

2. 1 緒 言

低温技術の進歩に伴ない極低温で使用される材料が多くなっており、このような状況に対応して磁性材料の低温特性を検討する必要がある。特に希土類金属と 3 d 遷移金属との金属間化合物を主体とした磁性材料では、低温になると希土類原子の寄与が増大し磁気特性が大きく変わる可能性がある。

一方、磁性材料の実用上の特性に密接に関連している磁化過程の問題について見ると、希土類コバルト系化合物の場合には、その本質は、あくまでも熱活性化過程が関与した磁区再編成の問題であり、従来の磁性材料とは著しく異った磁化反転の振舞いを示す。 $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ においては、磁壁に沿った部分に熱ゆらぎによって反転磁区の芽が生じ、それが律速過程となって磁化反転が進行する^{7,8)}。しかし、このような磁化の振舞が液体ヘリウム温度以下の極低温でも成立する

であろうか。本研究では、初めに、磁気余効現象の理論的取扱いについて若干の考察を行い、次に、いくつかの材料で見出された磁化反転の低温異常現象について検討した。

2. 2 磁気余効

Street と Wooley⁹⁾ によれば、温度 T で一定磁界における磁化 M の変化速度は、

$$\frac{1}{2M_s} \frac{dM}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E(H)) e^{-\lambda/t} \cdot e^{-E(H)/kT} dE(H) \quad \dots\dots\dots (1)$$

で与えられる。ここで、

$$\lambda = \frac{1}{\tau_0} e^{-E(H)/kT}$$

である。 $E(H)$ はある与えられた磁界における活性化エネルギーであり、 $f(E(H))$ は活性化エネルギーの分布関数、 τ_0 は臨界制動における特性緩和時間を示している。 M_s は飽和磁化、 k はボルツマン定数である。式(1)は次のように書替えられる。

$$\frac{1}{2M_s} \frac{dM}{dt} = kT \int_0^\infty f(E(H)) e^{-\lambda} d\lambda \quad \dots\dots\dots (2)$$

関数 $f(E(H))$ は $e^{-\lambda}$ に比べて変化がゆるやかなので

$$\frac{1}{2M_s} \frac{dM}{dt} = \frac{kT f(E(H))}{t} = \frac{S}{t} \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。ここで、 $E(H) = kT \ln(t/\tau_0)$ である。

$S(H, T)$ のわずかな変化は

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E(H)}{kT}\right)$$

に比べて無視することができるので、磁化の変化速度 $1/\tau = (1/2M_s) dM/dt$ は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E(H)}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

と表わすことができる。ここで $\tau_0' = \tau_0/S(H, T)$ は定数と考えられる。

以前、我々は大きな磁気異方性をもつ材料では、 $E(H) \propto 1/H$ の関係があることを見出した^{10~12)}。したがって、式(4)は平均の活性化エネルギーが磁化の変化速度の対数と $1/H$ との関係から求めることができることを示している。実際に、 $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ 単結晶の場合には種々の温度で測定した磁化の変化速度 $\ln(1/\tau)$ を磁界の逆数でプロットするとそれぞれ直線関係が得られ、その外挿点は一点 ($1/\tau_0 \approx 10^{12} \text{s}^{-1}$, $1/H_0 = 0.024 \text{kOe}^{-1}$) に集中する。 $1/\tau_0$ 及び H_0 はそれぞれ磁壁の特性振動数と 0 K における保磁力を示している。このような外部磁界の逆数に対して直線的に変化する活性化エネルギーは、磁壁が局部的にキンクを生成したり、

消滅したりしながら進行していくモデルで説明できる¹³⁾。このモデルに従えば、平均の活性化エネルギーは

$$E = (hF) \frac{(\alpha \bar{\gamma})^2}{M_s} \left(\frac{1}{H} - \frac{1}{H_0'} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

で与えられる。ここで、 $\bar{\gamma}$ は平均磁壁エネルギー、 F は形状係数でほぼ 1 に等しい。 $\alpha = (\Delta S/S - \Delta \bar{\gamma}/\gamma)$ は局所的な磁壁表面の変化 $\Delta S/S$ と磁壁エネルギーの変化に関係している。磁界 $H_0' = (2\alpha/\pi) \cdot H_a$ は熱活性化がないときのキンクの生成及び消滅磁界、 H_a は異方性磁界であり、 h はエレメンタリーな磁壁の反転振幅を示している。

式(5)の有効性を調べるために、

$$kT \frac{d(\ln(\tau/\tau_0))}{d(1/H)} \text{ と } \frac{\bar{\gamma}^2}{M_s} = 16a_0^2 K(T) NM_s^2(T)$$

の変化を比較した結果を図 8 に示す。ここで、 $K(T)$ は異方性エネルギー、 $NM_s^2(T)$ は交換相互作用エネルギー、 a_0 は平均の格子間隔である。50 K 以上の温度領域で直線関係が得られ、その外挿線が原点を通ることから、キンクの生成、消滅モデルによる平均活性化エネルギーの表示がよく成立していることがわかる。

低温になると明らかに直線関係からのずれが認められる。この 50 K 以下の温度領域では、本質的な磁気量 M_s , H_a , $\bar{\gamma}$ の値はほぼ一定と考えられるので、この変化は熱活性化過程そのものが変化したものと考えられる¹⁴⁾。

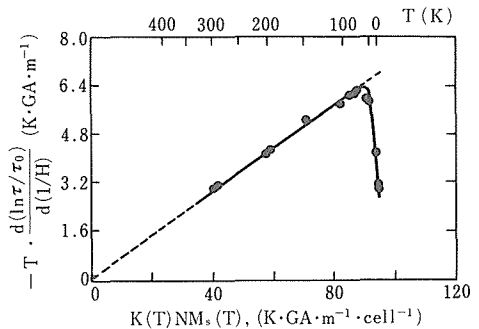


図 8 $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ 単結晶の磁気余効の測定より求めた $T \frac{d(\ln(\tau/\tau_0))}{d(1/H)}$ と $\gamma^2/M_s = K(T)NM_s^2(T)$ との関係。

2. 3 磁化機構

上述のように、希土類コバルト磁石の磁化機構は本質的に熱活性化過程が関与しており、磁壁のキンク生成、消滅モデルで保磁力 H_e の温度依存性を説明することができる¹⁰⁾。しかし、図 9 に示すように、10 K 以下の極低温領域で H_e の温度依存性に異常が認められる。即ち、10 K 近傍でピークをもち、それ以下の温度

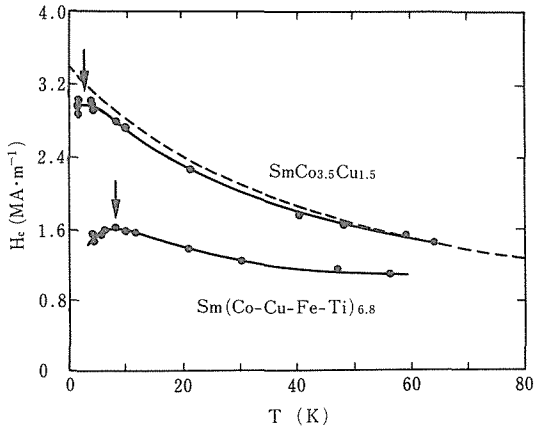


図9 SmCo_{3.5}Cu_{1.5} と Sm(Co-Cu-Fe-Ti)_{6.8} の保磁力の温度変化。矢印は $H_c(T)$ の異常ピークを示す。磁線は温度依存性の計算曲線。

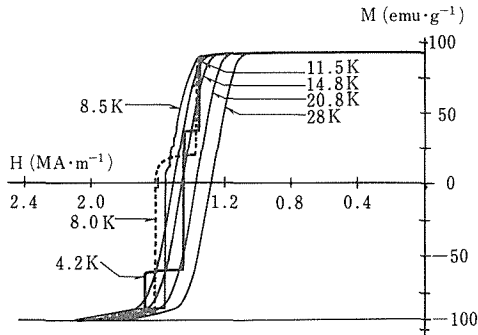


図10 Sm(Co-Cu-Fe-Ti)_{6.8} の種々の温度におけるヒステリシス曲線。

で逆に正の温度依存性を示すようになる。この温度領域ではアレニウスの速度式が厳密に成立しないことは図8より明らかである。この低温異常については現在考察を進めており、単純な磁壁の量子振動を取入れたモデルでこの現象を説明できることが明らかとなった¹⁴⁾。

もうひとつの低温異常は、磁化曲線に不連続な跳びが現われる現象である¹⁵⁾。図10には種々の温度における Sm(Co-Cu-Fe-Ti)_{6.8} 合金のヒステリシス曲線を示す。いずれの場合も一定のスweep速度で磁界を変化させているが、明らかに低温になると大きな磁化の跳びが観察される。不連続磁化反転に対応した、磁化の時間微分を時間の関数として測定することにより、それぞれの磁化の跳びはおおよそ 10~20ms の間に完了していることがわかる。試料の大きさを変えても、磁化反転の様子はあまり変化せず、試料内の距離的に隔った場所で部分的な磁化反転が一斉に起っているとい

える。これは通常のパルクハウゼンジャンプとは異なり、広い範囲で変化が同時に起る一種の協力現象を意味していると考えられる。

ここで示した低温での磁化の急激な跳びは、希土類を含む非晶質磁性材料^{16,17)}、スピングラス^{18,19)}、Nd-Fe-B²⁰⁾等でも観察されており、多くの物質で見られる一般的現象だと考えられる。さらに、これらの現象は非平衡状態から平衡状態へと移り変わる典型的な遷移過程であることを注意する必要がある。単に磁性材料だけではなく、他の物理過程にも類似の現象が現われることが期待される²¹⁾。

なお、本研究の一部はフランス・グルノーブル高磁界センター並びにルイ・ネール研究所で行われた。

3 極低温における電氣的接合

極低温で使用される導体の接合においては、電気抵抗が極めて低く安定で、熱サイクルに強いことが要求される。本研究ではペロブスカイト型酸化物超電導体 BaPb_{1-x}Bi_xO₃ と LiTiO₄ に着目し、Ag-Ba-Pb-Bi 合金と Ag-Li-Ti 合金を酸素気流中1023 Kで内部酸化させた。Ag 地中に BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃ を酸化析出させた試料では、誘導法による超電導遷移開始温度として11.9 Kが得られ、極低温における電氣的接続に利用しうる可能性を見出した。

参 考 文 献

- 1) Brown, G. V.: J. Appl. Phys., 47 (1976), 3673.
- 2) Steyert, W. A.: J. Appl. Phys., 49 (1978), 1216.
- 3) 大塚泰一郎: 低温工学, 14 (1979), 153.
- 4) 橋本巍洲, 推野正寿: 応用物理, 49 (1980), 1132.
- 5) Hashimoto, T., Numasawa, T., Shino, M. and Okada, T.: Cryogenics, 21 (1981), 647.
- 6) 例えば, 太田恵造: 磁気工学の基礎 I, 共立全書, (1973), 137.
- 7) Uehara, M.: J. Appl. Phys. 48 (1977), 5197.
- 8) Uehara, M.: J. Appl. Phys. 49 (1978), 4155.
- 9) Street, T. and Woolley, J. C.: Proc. Phys. Soc. A62 (1949), 562.
- 10) Barbara, B. and Uehara, M.: I. E. E. E. Trans. Mag. MAG-12 (1976), 997.
- 11) Barbara, B. and Uehara, M.: Physica 86-88 (1977), 1481.
- 12) Uehara, M.: Proc. Intern. Workshop on Rare Earth Cobalt Magnets, 4 (1979), 251.
- 13) Barbara, B. and Uehara, M.: Inst. Phys. Conf. Ser. No. 37 (1978), 203.
- 14) Uehara, M. and Barbara, B.: J. de Physique. (投稿中).
- 15) Uehara, M.: J. Magn. Mat., 31-34 (1983), 1017.
- 16) Rhyne, J. J., Schleng, J. H. and Koon, N. C.: Phys. Rev., B10 (1974), 4672.

- 17) Hadjipanayis, G., Sellmyer, D. J. and Brabot, B.:
Phys. Rev. B23 (1981), 3349.
- 18) Monod, P., Prejean, J. J. and Tissier, B.: J. Appl.
Phys. 50 (1979), 7324.
- 19) Coey, Y. M. D., McGuire, T. R. and Tissier, B.:
Phys. Rev. B24 (1981), 1261.
- 20) 未発表
- 21) Uehara, M., Barbara, B. D., Denny, B. and Stamp, P. C. E.:
Phys. Letters. (投稿中)

研究発表

(口頭)

- 1) 室温近傍における 2, 3 の磁気冷凍作業物質について, 前田
弘、佐藤充典、上原 満、日本金属学会, 57. 4.
- 2) 高温磁気冷凍作業物質として見た Fe-Zr 系非晶質合金, 前田
弘、佐藤充典、上原 満、日本金属学会, 57. 9.
- 3) 室温近傍における磁気冷凍作業物質, 前田 弘、佐藤充典、
上原 満、低温工学, 58. 5.
- 4) 希土類磁石の減磁曲線と磁気クリープ曲線, 上原 満、電気
学会マグネティクス研究会, 57. 1.
- 5) Magnetization Reversal in R-Co Magnet at very Low
Temperatures, Uehara, M., Int. Conf. Magnetism (Kyoto,
September 1982)
- 6) 希土類コバルト磁石における低温異常, 上原 満、日本応用
磁気学会, 57. 11.
- 7) 極低温における $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ 単結晶の不連続磁化反転, 上原
満、日本応用磁気学会, 57. 11.
- 8) $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ の低温磁化反転, 上原 満、日本物理学会, 58.
10.

(誌上)

- 1) 室温近傍における 2, 3 の磁気冷凍作業物質について, 前田
弘、佐藤充典、上原 満、日本金属学会誌, 47 (1983), 683.
- 2) 磁気冷凍作業物質として見た Fe-Zr 系非晶質合金, 日本金属
学会誌, 47 (1983), 688.
- 3) Effect of Magnetic Field in RF Sputtering on the
Crystal Orientation and Magnetic Properties of Co-Cr
Perpendicular Anisotropy Films, Maeda, H., J. Appl. Phys.,
54 (1983), 2429.
- 4) Temperature Dependence of Magnetization Reversal in
GdCo₅ Single Crystal, Uehara, M.: J. Appl. Phys., 53
(1982), 3725.
- 5) Magnetization Reversal in $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$ Single Crystal
and $\text{Sm}(\text{Co-Cu-Fe-Ti})_{6.8}$ Sintered Magnet at Very Low
Temperatures, Uehara, M.: J. Magn. Magn. Mat. 31-34
(1983), 1017.
- 6) A Possibility for Developing of High Strength Soft
Magnetic Materials in FeCo-X, Kawahara, K. and
Uehara, M.: J. Mat. Sci. 19 (1984).
- 7) Noncoherent Quantum Effects in the Magnetization
Reversal of a Chemical Disordered Magnet: $\text{SmCo}_{3.5}\text{Cu}_{1.5}$,
Uehara, M. and Barbara, B.: J. de Physique.
(投稿中)
- 8) Staircase Behavior in the Magnetization Reversal of a
Chemical Disordered Magnet at Low temperature,
Uehara, M., Barbara, B., Denny, B. and Stamp, P. C. E.:
Phys. Letters. (投稿中)

硫黄センサーに関する研究

経常研究

製錬研究部

吉松史朗, 田中 稔*, 郡司好喜*, 有富敬芳*,³

新妻主計, 檀 武弘*,³ 中村博昭, 小川洋一

昭和56年度～昭和58年度†

要 約

固体電解質となる硫化物を得るため $\text{CaS-Na}_2\text{S}$, TiS_2 の調製法と Y_2S_3 の伝導機構の研究を行い, 次のような結果を得た。

1) CaS はイオン伝導体であるが導電率が小さいことから電導率を増加するために, Na_2S をドーピングする方法を検討した。 $\text{CaS-Na}_2\text{S}$ の焼成は1373 K以上の温度で固溶している Na_2S が昇華することが確認され, 1323 Kが最適温度であることが明らかになった。

2) TiS_2 は固体電解質用の材料として検討されていたが, 熱天秤法を用いて1523 K以下の水素還元の結果, 低硫黄ポテンシャル領域で不安定になり固体電解質として利用することは困難であることがわかった。

3) 金属イットリウムと硫黄から作った Y_2S_3 の円板を1423 Kで焼成を行い, 交流ブリッジ回路を用い, 温度973 K～1223 K, 硫黄分圧 $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}=10^{-4}\sim 10^2$ の範囲で導電率を測定した。導電率は低硫黄分圧領域側で $\text{Ps}_2^{-3/16}$ に比例し高硫黄分圧領域側で $\text{Ps}_2^{3/16}$ に比例した。これらの結果から Y_2S_3 は低硫黄分圧領域では n 型伝導性で Yi''' が最も支配的な欠陥であると推定される。高硫黄分圧領域では p 型伝導性で V_Y''' が最も支配的な欠陥であると推定される。導電率の等温線の極小値から Y_2S_3 のバンドギャップを計算すると約 2.8 eV であった。

複合脱酸生成物の生成機構に関する宇宙実験のための地上予備実験においては, 使用する脱酸剤, ベースメタル, るつばに関する基本的条件について検討をおこなった。その結果, 脱酸剤については, 溶質元素の拡散にかかわる諸条件から考慮して, 10%以下の脱酸元素を含む鉄基合金を用いることが望ましいことがわかった。またベースメタルとしては, 可能な限り高純度の電解鉄を用いる必要があり, またアルミナするつばでの脱酸においてるつば中の微量の Si が溶出し脱酸生成物に影響を与えることなどが明らかとなった。

オートラジオグラフィによる鋼の凝固偏析に関する研究においては微小部分の偏析状態の観察に必要な方法の検討をおこない顕微鏡とフォトメーターを併用した高精度な黒化度測定法を開発した。

1 硫黄センサーの開発と利用

1. 1 緒 言

現在の所属: *日商岩井㈱, *2住友金属工業㈱,
*3エネルギー機器材料研究グループ

† サブテマ宇宙材料実験に関しては56年度～57年度のみで, 58年度以降は「無重力環境を利用した新材料の創製に関する総合研究(科学技術振興調整費研究)」に変更。オートラジオグラフィによる鋼の凝固組織偏析については56年度～57年度のみで, 58年度以降は「金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究(経常研究)」に変更。

固体電解質に関する研究は主として酸化物およびハロゲン化物が対象とされ, それらの固溶体を使用した固体電解質について広範囲にわたった応用研究が行なわれている, その中で酸化物固体電解質を利用した酸素センサーは, 熔融金属中あるいはガス中の酸素量を直接迅速に起電力として測定でき, 品質管理や種々の工程の自動制御に用いられている。硫化物は酸化物と類似したイオン結晶であり, 硫化物も固体電解質としての可能性がありセンサーとして期待が持てるが, (1)硫化物の調製が困難である, (2)反応性が高いので高

温での取扱いが困難である、などが原因となって物理的、化学的性質さえも十分に解明されていない硫化物が多い。この研究は製法と伝導機構を明らかにしたII_a族のCaS¹⁾、MgS²⁾、SrS²⁾、に続きI_a、III_a、IV_aの硫化物について製法と性質さらに伝導機構を明らかにして、固体電解質としての可能性を検討したものである。

1. 2 実験方法

1. 2. 1 硫化物の調製と電導率の測定

CaSは導電率が小さいことから、導電率を増加させるために異原子価の硫化物Na₂Sをドーピングする方法を検討した。CaS粉末は $\text{CaSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CaS} + 4\text{H}_2\text{O}$ による反応により作るが、H₂Oにより酸化されCaOになるのを防ぐために1%硫化水素を含む高純度水素により、必要時間だけ加熱して作った。Na₂Sは特級試薬96%以上を使い、細心の注意をはらい再結晶を数回繰返し行い精製した後、Na₂S·9H₂Oの結晶を取り出した、結晶水を取り除くために真空凍結乾燥を行った後、真空中で常温から約323Kまで徐々に升温し、この温度で数時間放置した。その後Na₂S·XH₂Oを取り出し必要な時間だけ水素雰囲気中で高温に加熱して作った。得られた硫化物の吸湿を防ぐために、精製したアルゴンガス雰囲気グローブ・ボックス内でCaSに数モル%のNa₂S粉末を混合した、この粉末を686MPaの圧力によって圧縮成型し面積1cm²、厚さ1~3mmの円板を得た。円板の焼成は、図1に示す方法で円板と同

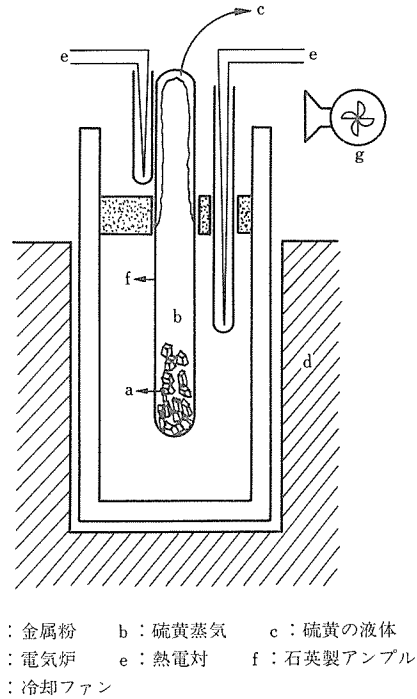


図2 硫化物合成装置の概略図

じモル比の粉末で円板をくるみ種々の温度でヘリウム雰囲気中数時間焼結した。

TiS₂、Y₂S₃粉末は、それぞれの高純度金属粉と、高温部分酸化³⁾によって精製した高純度硫黄を、それぞれのモル比に混合して石英製アンブルの中に入れ真空封入した。これを図2の装置を用いて常温から高温まで徐々に升温し、必要な時間だけ高温に保持してそれぞれの硫化物を作った。また得られた硫化物をX線回折を行いASTMカードと比較すると、いずれの硫化物とも非常に良く一致した。合成したTiS₂、Y₂S₃粉末の低硫黄分圧中での反応性を調べるために、熱天秤を使い還元雰囲気中での重量変化を測定した。

Y₂S₃粉末は還元雰囲気中での熱天秤による重量変化が検出できないことから、一応固体電解質用の電解質と考えられ種々の硫黄雰囲気中での導電率測定用の試料として、686MPaの圧力で円板に圧縮成型した。この円板を図3に示す方法で焼結した。Y₂S₃円板をY₂S₃粉末でくるみ石英製アンブル内に真空封入し、そのアンブルを1423Kで3.6~1800ks加熱した。図4は焼結時間と密度の関係を示すが、Y₂S₃円板の密度は18ks焼結ではほぼ一定となったので、導電率の測定には72ks焼結した密度3.14~3.20Mg/m³の円板を使用した。図4に点線で示される3.855Mg/m³の値はY₂S₃結晶

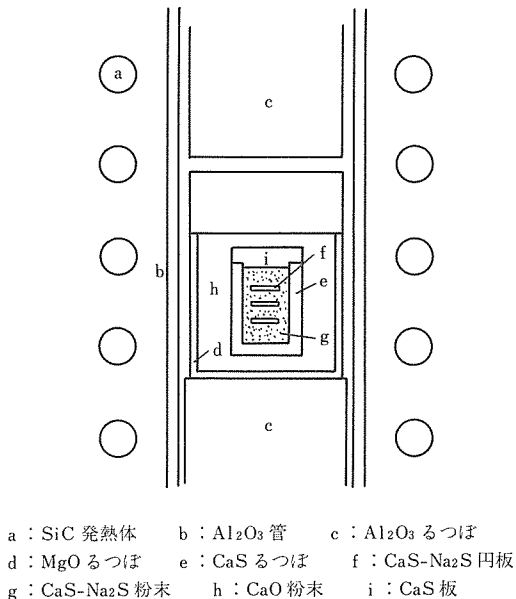
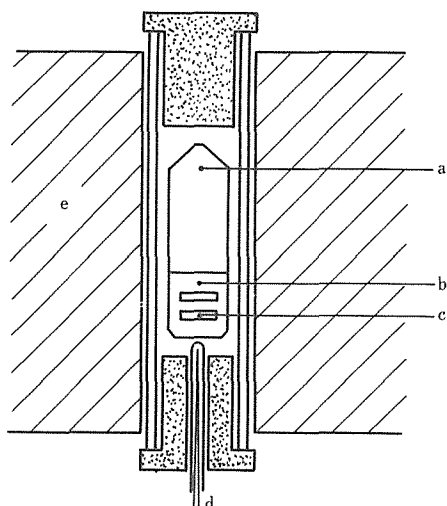


図1 CaS-Na₂S 円板焼結の概略図



a : 石英製アンブル b : Y_2S_3 粉末 c : Y_2S_3 円板
d : 熱電対 e : 電気炉

図3 Y_2S_3 円板焼結の概略図

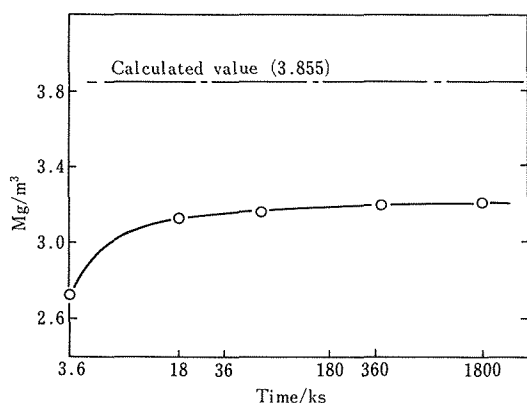


図4 Y_2S_3 円板を1423 Kで焼結した時の密度と時間の関係

の格子定数から計算した理論密度であり、この値を用いて計算した焼結円板の気孔率は約16%である。

電導機構を解明する上で必要な広範囲にわたる硫黄分圧の調整は、高純度水素と硫化水素を使用した。水素の精製は白金アスベストを573 Kの温度に保ちその触媒作用により、水素中の酸素を水蒸気としさらに約600 Kに加熱したマグネシウムチップ内を通し脱酸を行った。脱水には五酸化リンを通してから、液体窒素を使ったコールド・トラップを数回通して脱水した。広範囲にわたる硫黄分圧の調整は、試作した定量微量ポンプを使い精製した水素あるいは硫化水素を注入して調整を行った。導電率測定用ホルダーは透明石英

製を用い、リード線には金線を使用しその先端に金板を固定し、試料は金板にはさみ、導電率の測定には交流ブリッジ法によって測定した。

1. 3 実験結果と考察

1. 3. 1 $CaS-Na_2S$ の焼成温度

CaS に Na_2S をドーブした円板を焼成してX線回折を行い、 CaS の回折線と比較した。その結果1323 K以下の温度では回折角の小さい方にずれ、1373 K以上の温度で長時間焼成した試料は CaS の回折線のみであった。図5は CaS に Na_2S をドーブして1173 K~1423 Kの温度で、焼成した時のNaの残量を原子吸光分析で分析した測定値である。図5から明らかなように1323 K以上の温度ではドーブした Na_2S が昇華していることがわかり、焼成温度が明らかになった。

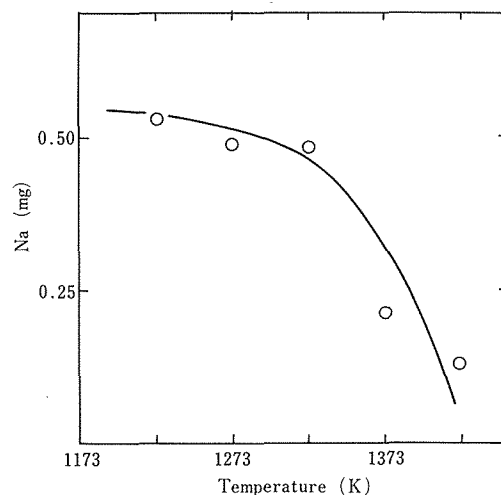


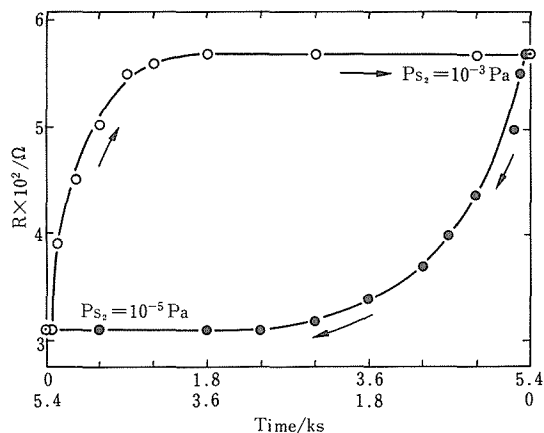
図5 CaS に Na_2S をドーブして焼結した時のNa残量と温度の関係

1. 3. 2 TiS_2 の水素還元

常温から1523 Kまでの温度範囲で TiS_2 が H_2 により還元される状態を熱天秤を使い測定をした。その結果473 Kより TiS_2 の重量変化が始まり温度を除々に上げるとともに試料の重量が減少していく傾向が見られた。1523 Kまで升温し一定にしたところ、排気系からは反応によって生成した $(TiS_2 + 2H_2 \rightarrow Ti + 2H_2S)H_2S$ は検出出来なかった、また熱天秤による重量の測定結果からも TiS_2 が水素によりほとんど還元されることが明らかになった。 TiS_2 を固体電解質として利用するには、高い濃度の還元されない硫黄分圧に限られ、低い硫黄分圧では使用出来ないことが解明された。

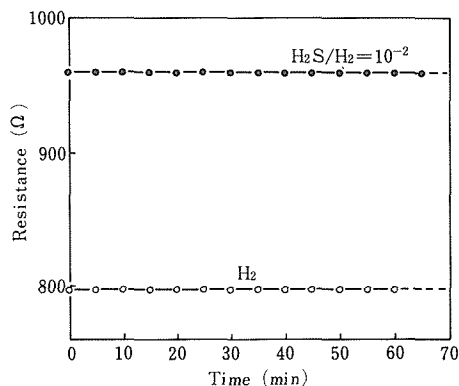
1. 3. 3 Y_2S_3 の平衡到達時間と定電位分極

図6に硫黄分圧を変化させた時の Y_2S_3 ⁴⁾ の電気抵

図 6 硫黄分圧を変化した時の Y_2S_3 の電気抵抗と時間の関係

抗の時間変化を示す。図 6 からわかるように 1223 K で硫黄分圧を $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa に変えると電気抵抗は約 1.8 ks で一定値となり、しかも硫黄分圧を変化する前の値に復帰している。このように反応管内の硫黄分圧および Y_2S_3 内の欠陥の化学平衡は比較的短時間に達成されていることがわかった。さらに測定値の再現性が非常によいことから、測定中の Y_2S_3 円板の酸化および不純物の混入は完全に防止できていると考えられる。

Y_2S_3 の伝導性が電子伝導によるかイオン伝導によるかを検討するために定電位電解を行った。図 7 に示す、1123 K において硫黄分圧 $P_{H_2S}/P_{H_2} = 0 \sim 10^{-2}$ 、直流電圧 50 mV で定電位電解しても抵抗の経時変位が全く見られず、電解の起らないことがわかった。この結果からこの硫黄分圧および温度では Y_2S_3 は電子伝導あるいは正孔伝導が主体の半導体であり、イオン伝導性は全く存在しないか、または存在しても極めて少

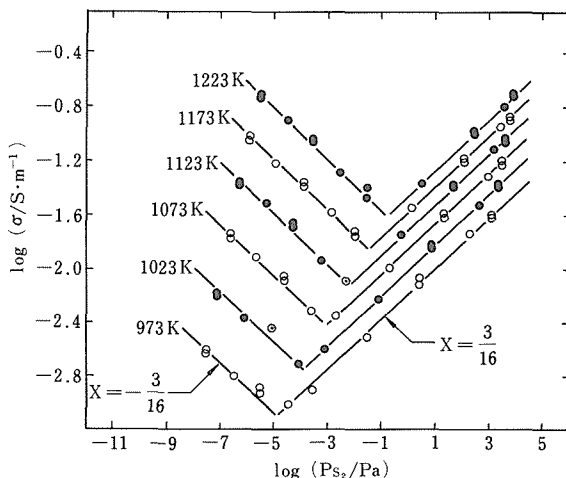
図 7 Y_2S_3 を 1123 K において直流 50 mV で定電位電解した場合の抵抗と時間の関係

ないと推定された。

1. 3. 4 Y_2S_3 の導電率の硫黄分圧依存性

Y_2S_3 円板と金電極との接触を良くするために、1173 K の温度、 10^{-7} Pa の硫黄分圧下で 72 ks 保持してから所定の温度および硫黄分圧で導電率を測定した、硫黄分圧は P_{H_2S}/P_{H_2} を $10^{-4} \sim 10^2$ の範囲で制御し、測定中の混合ガスの流量を約 $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (100 cc/min) に保ったが、所定の温度および硫黄分圧での電気抵抗が一定となつてからさらに 1.2 ~ 1.8 ks 保持して測定値を得た。

図 8 は 973 K ~ 1223 K の各温度における Y_2S_3 の導電率の硫黄分圧依存性を示す。各温度において測定点を通る直線の勾配は $-3/16$ および $3/16$ にきわめて近いことが分かった。そして各等温線には導電率の極少値が見られ、この極少値より低い硫黄分圧では n 型伝導性、高い硫黄分圧では p 型伝導性を示すことが明らかになった。

図 8 Y_2S_3 の導電率と温度及び硫黄分圧の関係

異なる 2 種類の試料についての測定値を最少自乗法を用いて計算し、次のような Y_2S_3 円板の導電率と硫黄分圧および温度との関係式を得た。

n 型領域：

$$\sigma_n = 1.22 \times 10^7 P_{S_2}^{-3/16} \exp\left(-\frac{2.07 \times 10^5}{RT}\right) \dots (1)$$

p 型領域：

$$\sigma_p = 2.40 \times 10 P_{S_2}^{3/16} \exp\left(-\frac{6.65 \times 10^4}{RT}\right) \dots (2)$$

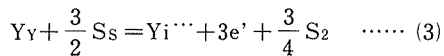
ここで σ は導電率 ($S \cdot m^{-1}$)、 P_{S_2} は硫黄分圧 (Pa)、 R は気体定数 ($8.3144 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、

を表わす。

1. 3. 5 Y₂S₃の欠陥構造

図7に示すように、n型伝導性を示す低硫黄分圧領域およびp型伝導性を示す高硫黄分圧領域において、同じ温度におけるlogσとlogP_{S2}の関係は非常によい直線性を示す。また各等温線の極少値は非常にせまく、定電位電解によって抵抗の経時変化が見られなかったことから、各領域では単一の欠陥反応が伝導に寄与していると推定される。イオン結晶の中に起り得る欠陥反応はきわめて多いが、Y₂O₃について検討したTallanとVest⁵⁾の研究を参考にすると、等温線の勾配が±3/16になる欠陥反応は次のようになる。

低硫黄分圧領域においては格子点の間に侵入したYイオン(Yi^{••})が最も支配的であると考え、欠陥の生成反応は次のようになる。



ここでY_Y, S_Sはそれぞれ格子点にあるYおよびSを示し、e'は電子を示す。n=[e']とすると平衡恒数は、

$$K_{Y_i^{\bullet\bullet}} = [Y_i^{\bullet\bullet}] \cdot n^3 \cdot P_{S_2}^{3/4} \quad \cdots \cdots (4)$$

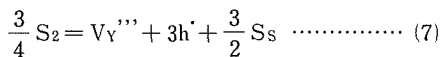
電気的中性条件は、3[Yi^{••}]=nなので

$$3K_{Y_i^{\bullet\bullet}} \cdots = n^4 \cdot P_{S_2}^{3/4} \quad \cdots \cdots (5)$$

したがって、

$$n = (3K_{Y_i^{\bullet\bullet}})^{1/4} \cdot P_{S_2}^{-3/16} \quad \cdots \cdots (6)$$

高硫黄分圧領域においては、イオン化したYの空孔(V_Y^{••})が最も支配的な欠陥であると、欠陥の生成反応は次のようになる。



ここでh[•]は電子空孔を示す。p=[h[•]]とすると平衡恒数は、

$$K_{V_Y^{\bullet\bullet}} \cdots = [V_Y^{\bullet\bullet}] \cdot p^3 \cdot P_{S_2}^{-3/4} \quad \cdots \cdots (8)$$

電気的中性条件は、

$$3K_{V_Y^{\bullet\bullet}} \cdots = p^4 \cdot P_{S_2}^{-3/4} \quad \cdots \cdots (9)$$

したがって、

$$p = (3K_{V_Y^{\bullet\bullet}})^{1/4} \cdot P_{S_2}^{3/16} \quad \cdots \cdots (10)$$

以上のように、973~1223Kにおいては、低硫黄分圧領域では格子点の間に侵入したYi^{••}、高硫黄分圧領域ではイオン化したYの空孔V_Y^{••}が最も可能性のある点欠陥であり、式(1)および(2)で示される導電率の硫黄分圧依存性はこれらの点欠陥によって説明できると考えられる。

1. 3. 6 Y₂S₃のバンドギャップ

Becker, Frederikse⁶⁾は導電率の等温線の極少値が

狭い場合に、極小値の温度変移からバンドギャップを計算する方法を提案している。

温度および圧力の全範囲にわたり、電子濃度と空孔濃度はそれぞれ次のように表わされる。

$$n = C_n (P)^{-1/x} \exp\left(\frac{-W_n}{kT}\right) \quad \cdots \cdots (11)$$

$$p = C_p (P)^{1/x} \exp\left(\frac{-W_p}{kT}\right) \quad \cdots \cdots (12)$$

ここでC_nC_p=N_cN_p, N_cは電導体における状態密度、N_pは価電子帯における状態密度を示す、W_nおよびW_pは活性化エネルギーで、バンドギャップE_gはE_g=W_n+W_pで表わされる。

各等温線が極小の時のpおよびxをそれぞれp₀ならびにx₀とすると、

$$\frac{dC_n p_0}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \approx -x_0 (2W_n - E_g) = x_0 (2W_p - E_g) \quad \cdots (13)$$

式(1), (2)および(13)からE_g≒2.8eVとなる。

1. 4 小 括

CaS(Na₂S), TiS₂の調製法とY₂S₃の伝導機構を検討し次のような結果を得た。

- (1) CaS-Na₂Sの焼成は1373K以上の温度でNa₂Sが昇華することが確認され、1323Kが最適温度であることが明らかになった。
- (2) TiS₂は水素により還元され、固体電解質用の材料として利用することは困難であろう。
- (3) Y₂S₃の導電率は低硫黄分圧領域ではP_{S2}^{-3/16}に比例し、高硫黄分圧領域ではP_{S2}^{3/16}に比例し、導電率等温線の極小値はきわめてP_{S2}の狭い範囲に存在した。これらの結果からY₂S₃は低硫黄分圧領域ではn型伝導性で格子点の間に侵入したYi^{••}が最も支配的な欠陥であると考えられる。高硫黄分圧領域ではp型伝導性でイオン化したYの空孔V_Y^{••}が最も支配的な欠陥であると考えられる。
- (4) Y₂S₃の導電率等温線の極小値の温度変移から、測定温度範囲におけるY₂S₃のバンドギャップは約2.8eVと計算された。

2 複合脱酸生成物の生成機構に関する宇宙実験のための地上予備実験

2. 1 研究の背景と推移

当研究部では、昭和53年度~昭和55年度の経常研究「鋼中介在物の低減及び改質に関する研究」において、複合脱酸剤による溶鉄の脱酸と生成する非金属中介物の性質や、鋼の凝固過程における脱酸生成物の生成機

構等を明らかにしてきた⁷⁾。しかし、地上では溶湯中の脱酸生成物は、比重差による浮上、熱対流による溶湯の攪拌等によって移動するため、鋼塊中に観察される脱酸生成物がいつ、どこでできたかを知るのは、凝固過程で生成するような特殊な場合を除いて、一般に非常にむずかしい。一方、無重力下で脱酸した鋼塊中の脱酸生成物は、ほぼそれが生成した位置で成長したとみなすことができるため、その生成機構の解析が容易になると考えられる。このため、昭和54年度に宇宙開発事業団が募集したスペースシャトルを利用した宇宙材料実験のテーマとして応募し、当研究所から応募した他の6テーマとともに、昭和55年度の約1年間、「宇宙材料実験のための地上予備実験に関する研究」を行い⁸⁾、宇宙実験は技術的にはほぼ可能との結論を得た⁹⁾。

しかしながら、宇宙実験では試料の大きさ、実験時間、実験方法等の制約があり、またマランゴニ対流の影響など未知の問題が多く、適当な実験条件を決定するためには、文献調査や計算によるシミュレーションとともに、地上実験によって多くのデータを蓄積する必要がある。このため昭和56年度においては、溶鉄中への脱酸元素の拡散や、使用する原料鉄の純度による脱酸生成物の組成の違い等について予備的な検討を行った。昭和57年度では、溶解に用いたアルミナるつぼが脱酸生成物の生成にどのように影響するかを、とくに Mn 脱酸の場合について考察した。

なお、本研究は、昭和57年度から、新しく発足した科学技術振興調整費による「無重力環境を利用した新材料の創製に関する総合研究」の中でも並行して行われることになり、昭和58年度からは完全に同研究課題の中で昭和61年度までの予定で進められている。

2. 2 研究内容

2. 2. 1 溶鉄中への Al, Si, Mn の拡散

1) 目的

溶鉄中の Al, Si, Mn 等の拡散係数には様々な値が報告されているが、各元素ともオーダーは同じであり相互の比較はできない。本実験は拡散の様相が Al, Si, Mn でどのように違うかを予備的に調べることを目的とした。

2) 方法

内径10mmφ、肉厚2mm、高さ30mmのアルミナるつぼ(Al₂O₃>99.5%)中に普通純度の電解鉄を真空溶解した9mmφ×10mm(約5g)の鉄塊を入れ、その上に約1cmの高さAl, Si, 又はMn塊を装入する。これを内径16mmφのモリブデン筒中に入れ、高周波で1600℃、

5min保持した。雰囲気は3%H₂-Arである。得られた鑄塊の縦割り断面をダイヤモンドペーストで鏡面仕上げし、中心軸上のAl, Si, Mnの濃度分布をX線マイクロアナライザーで調べた。

3) 結果

Alの拡散については、拡散係数を10⁻⁴cm²/secとしたFe-Alの相互拡散に近い結果が得られた。しかし、Siの場合は数mmの範囲にわたって二相領域が形成され、濃度分布はFe-Siの相互拡散のprofileとは全く異なっていた。またMnに関しては、鉄試料下端まで高濃度のMnが検出されることがあり、当然濃度分布のprofileもFe-Mn相互拡散によるものとは異なっていた。このような違いは、熱対流による溶湯の動きに粘性が関係することや、溶鉄と脱酸元素の密度差、等に起因するのであろう。そしてこれらの結果から、宇宙実験に用いる脱酸剤としては脱酸元素が10%以下の鉄基合金が望ましいと結論した。

2. 2. 2 原料鉄の純度と脱酸生成物の組成

1) 目的

同じ脱酸をしても原料鉄の純度によって脱酸生成物の組成が異なる可能性がある。本実験はこれを調べるための予備実験である。

2) 方法

原料鉄としては普通純度の電解鉄とS, Pがそれぞれ10ppm以下といわれる高純度電解鉄を用いた。いずれも、同一条件で電子ビーム溶解し、約10gの大きさに切断し、化学研磨で表面を清浄にして実験に供した。酸素量は両試料とも200~300ppmの範囲にあった。溶解に用いたるつぼと加熱方法は前述の拡散の場合と同様であるが、脱酸元素の添加量は0.3~0.5%の範囲とし、1600℃、25min保持した後凝固させた。鑄塊の縦割り断面を電解で深くエッチし、介存物の分布や形態等を走査電顕で調べた後、介在物をレプリカに抽出してその組成を分析電顕及びX線マイクロアナライザーで調べた。

3) 結果

Si脱酸で生成した脱酸生成物の組成は最も単純で、SiO₂あるいはこれに少量のFeやAlを含むものであった。Al脱酸の場合は、粗大な脱酸生成物は鑄塊の円周部や頭部に高密度に存在しており、これらの大部分はAl₂O₃で少量のAlNが混在していた。しかし鑄塊中央部ではAl₂O₃はほとんど検出されず、AlNやAlと酸素以外に多量のSiやFe, Ca等が検出される介在物、あるいはAlとSのみ検出される微細な薄い介在物等が存在していた。Mn脱酸での脱酸生成物は一般にS、

Si, Al などを含んでいた。そして、このような傾向は用いた2種の原料鉄で同様であり、定量的に有意差を認めることはできなかった。これらの結果から、更に高純度の鉄試料を用いた実験が、るつばの材質の検討とともに必要と結論された。

2. 2. 3 Mn 脱酸生成物の生成に及ぼすアルミナるつばの影響

1) 目的

従来、アルミナるつば中で Si, Al, あるいは Mn で脱酸後、一方向凝固させた鋼塊中の酸素量、脱酸生成物の形態、組成、分布などから、鉄の凝固過程での脱酸生成物の生成機構を検討してきたが、これらの結果を比較し、特にるつば材質が大きな影響を持っていると考えられる Mn 脱酸の場合について考察することを目的とした。

2) 方法

用いたアルミナるつばの純度 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.5\%$) や実験方法は、Si, Al, あるいは Mn 脱酸の場合すべて同様である⁷⁾。

3) 結果

Mn 脱酸した鋼塊中の酸素量は FeO-MnO スラグ共存下での Mn-O 平衡から推定される酸素量より非常に少なく、 $\text{Mn} + \text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ での Mn-O 平衡の酸素量に近い値であった。分析電顕により多数の介在物の組成を調べた結果、Ca や Na などが検出される複雑な介在物もあったが、代表的な球状の脱酸生成物の組成は概略 $4\text{MnS}-2\text{MnO}-\text{SiO}_2-0.11\text{Al}_2\text{O}_3$ と推定された。これらの結果と脱酸生成物の形態、分布等から、アルミナるつば中での脱酸生成物は、まず $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ として核生成し、Mn, Si, S, O などと反応しながら低融点の化合物として成長したものと推定した。Si の分析値が脱酸後増加していることから、るつば中に不純物として存在する Si が混入してくるものと思われ、るつば壁における $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の生成がそれを促進するのではないかと考えられる。

以上の結果から、アルミナるつば中で Mn 脱酸すれば脱酸生成物の組成にるつば中の不純物、とくに Si が混入しやすいと結論される。

2. 3 小 括

宇宙実験のための地上予備実験を行い次の結果を得た。

- (1) 溶鉄中への Al, Si, Mn の拡散実験から宇宙実験に用いる脱酸剤としては脱酸元素が10%以下の鉄基合金が望ましいと結論した。
- (2) 純度の異なる市販電解鉄を用いた脱酸実験の結果

から、更に高純度の鉄試料を用いた実験が、るつば材質の検討とともに必要であると結論された。

- (3) Mn 脱酸生成物の生成過程におよぼすアルミナるつばの影響を考察し、脱酸生成物の組成にるつば中の不純物、とくに Si が混入しやすいと結論された。

3. オートラジオグラフィーによる鋼の凝固偏析について

一般に偏析を大別するとマクロ偏析とミクロ偏析に分けられる。このうちミクロ偏析は熱処理などによってほとんど除去することができるが、マクロ偏析は熱処理や鍛造圧延などの塑性加工によっても除去されず最後までその履歴を残す。

したがってどんなに秀れた鉄鋼材料でもそれを溶解鑄造したとき、その鋼塊が不均一な鑄造組織であるならば、材料の信頼性に欠けることになる。

偏析のない均一な鑄造組織をもつ鋼塊を作ることは、鉄鋼材料の品質向上という点から考えて重要なことである。

このため鋼塊の凝固機構を明らかにしそれによって凝固組織を自由に制御する方法を見出すことは、均一な鑄造組織を得るために必要なことである。

凝固機構を考えるときもっとも重要なことは、凝固条件とくに凝固速度と樹枝状晶領域に濃縮する溶質の状態、すなわちミクロ偏析との関係を調べることである。

ミクロ偏析の状態を調べることはマクロ偏析の状態を把握するうえで必要なことである。

硫黄のように軽元素で蒸発しやすい溶質のミクロ偏析の状態をX線マイクロアナライザによって検出することは容易なことではない。とくに本実験で用いた微量濃度の硫黄の検出はいっそう困難のようである。

このような微量濃度の硫黄の検出にはオートラジオグラフィーが有効である。

オートラジオグラフィーは、放射線量を露出日数の積算として記録することができるので微量な放射性核種でもその位置と量を確認することができる。

いままでこのオートラジオグラフィーによって機械構造用炭素鋼中の硫黄のマクロ偏析と鑄造組織との関係を放射性硫黄 ^{35}S を用いて調べてきた。

これからの実験の目的は柱状晶や等軸晶の樹枝状晶領域に濃縮する硫黄の濃度分布の形状を調べることである。

このときオートラジオグラフに示された鑄造組織が大きくミクロフォトメークで直接樹枝状晶領域に示さ

れている黒化濃度すなわち放射性硫黄 ^{35}S の濃度分布が測定できれば問題ないが、種々の条件を一定にし再現性を良くするため直径の小さい鋼塊を用いて実験を行ったので、鑄造組織が微細で直接フォトメータで樹枝状晶領域に濃縮する ^{35}S の黒化濃度を測定することは、困難であるのでオートラジオグラフを一度顕微鏡で拡大して乾板に写し、つぎにこのネガフィルムを反転してポジフィルムを作ると、このポジフィルムはもとのオートラジオグラフと同じようなポジフィルムである。このポジフィルムの黒化濃度をフォトメータで測定することになる。

このとき問題となるのは顕微鏡で拡大したときの黒化濃度値と黒化濃度分布の形状とが、もとのオートラジオグラフのそれと一致すればよいが、それが異なると顕微鏡などで拡大して黒化濃度を測定しても意味がない。

本実験では標準黒化濃度板（東京光電製）を用いて顕微鏡などで種々の倍率に拡大し、露出時間を変えて黒化濃度のネガフィルムを作りつぎにこれを用いてポジフィルムを作ったこのポジフィルムをマイクロフォトメータで測定した。

その結果黒化濃度の分布の形状はもとの標準黒化濃度板の黒化濃度の分布の形状とはほぼ同じ傾向を示した。

参 考 文 献

- 1) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 42(1978), 635; Trans. JIM, 21(1980), 375.
- 2) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 47(1983), 21; Nakamura, H., Ogawa, Y., Gunji, K. and Kasahara, A.: Trans. JIM, 25(1984), 692.
- 3) 中村博昭, 郡司好喜: 特許1099459号, 昭和53. 特許願第066828号.
- 4) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 47(1983), 490; Nakamura, H., Ogawa, Y. and Gunji, K.: Trans. JIM, 25(1984), 698.
- 5) Tallan, N. Mand Vest, R. W.: J. Amer. Ceram. Soc., 49(1966), 401.
- 6) Becker, J. H. and Frederikse, H. P. R.: J. Appl. Phys., 33(1962), 447.

- 7) 郡司好喜, 有富敬芳, 新妻主計, 檀 武弘, 中村博昭: 金属材料技術研究所報告集, 4(1983), 249.
- 8) 吉田秀彦 他23名: 金属材料技術研究所年報, 昭和55年度, (1981), 115.
- 9) 荒木 透, 有富敬芳, 郡司好喜, 檀 武弘: 第3回宇宙実験研究者全体会議予稿集, 宇宙開発事業団, (1981), p. 25.

研 究 発 表

(誌上)

- 1) オートラジオグラフィーによる ^{17}Cr ステンレス鋼中の方放射性 ^{51}Cr の分布状態について, 新妻主計, 郡司好喜, Radioisotopes, 30(1981), 425.
- 2) Al-Ce, Al-Y系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸特性と脱酸生成物の形態, 檀 武弘, 郡司好喜, 鉄と鋼, 68(1982), 1915.
- 3) Ti及びTi-Si, Ti-Mn, Ti-Mn-Si系複合脱酸剤による溶鉄の脱酸特性と脱酸生成物の形態, 檀 武弘, 郡司好喜, 鉄と鋼, 69(1983), 944.
- 4) Inclusions in Iron Ingots Deoxidized with Manganese or Silicon-Manganese in an Alumina Crucible and Solidified Unidirectionally, Aritomi, N. and Gunji, K., Trans. Japan Inst. Metals, 23(1983), 530.
- 5) 固体の硫化マグネシウム及び硫化ストロンチウムの導電率, 中村博昭, 郡司好喜, 日本金属学会誌, 47(1983), 21.
- 6) 硫化イットリウムの導電率, 中村博昭, 郡司好喜, 日本金属学会誌, 47(1983), 490.
- 7) Ionic and Positive Hole Conductivities of Solid Magnesium and Strontium Sulfides, Nakamura, H. Ogawa, Y. Gunji, K. and Kasahara, A., Trans. Japan Inst. Metals, 25(1984), 692.
- 8) P-Type and N-Type Semiconductivities of Solid Yttrium Sulfide, Nakamura, H. Ogawa, Y. and Gunji, K., Trans. Japan Inst. Metals, 25(1984), 698.

(特許)

- 1) Deoxidizing Alloy for Molten Steel, Gunji, K. and Dan, T., 米国登録第4289533号, 56.9.15.
- 2) 純粋な硫黄の製造法, 中村博昭, 郡司好喜, 登録第1099459号, 57.6.18.
- 3) 溶鋼用脱酸合金, 郡司好喜, 檀 武弘, 登録第1111934号, 57.9.16.
- 4) 溶鋼用脱酸合金, 郡司好喜, 檀 武弘, 登録第1134376号, 58.2.14.

銅及びニッケルの連続製錬に関する研究

経常研究

製錬研究部

亀谷 博, 青木愛子, 小林幹彦, 三間達也*

昭和56年度～昭和58年度

要 約

本研究は銅及びニッケルの連続製錬に関する基礎的な研究と応用的な研究を含む。

〔基礎的な研究〕 湿式製錬において特に重要である懸濁系の反応について、固体粒子の半導体的性質が反応速度に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。このためには反応を電気化学的に調べると共に、粒子の半導体的性質を直接的に測定する必要がある。

前者については、定電位酸化法によりCuSおよび黄銅鉱の反応速度の懸濁電位依存性について調べた。いずれも懸濁電位が0.40 V以下では反応速度が減少し、それ以上では一定であった。低電位における減少はターフェルの式で表わされ、懸濁系においてもターフェルの関係が成り立つことが示された。

後者については電流を流さずに測定できる熱電率を取り上げ、定電位酸化過程において反応の進行に伴う黄銅鉱の熱電率の変化を調べ、反応中に熱電率が変化することを明らかにした。

その他、硫化鉱浮選精鉱、硫化鉱（塊鉱）の熱電率の測定により、黒鉱系の精鉱の熱電率がCu含有率により変化すること、主として黄鉄鉱よりなる黄鉱の熱電率が黄銅鉱含有率により変化することなどが確かめられた。

〔応用的な研究〕 ニッケル熔錬について、ニッケルマットの高品位化（45→70% Ni）に噴霧熔錬を応用することを試みた。ニッケルマット粒子を最高温度1200℃の反応管中を落下させ、落下中の酸化速度を調べると共に、酸化生成物にフラックスを加え再熔融し、マッtooスラグの分離を調べた。その結果より、実炉操業の際の操業条件を明らかにした。

また前記の基礎研究の結果より、黄銅鉱の浸出に際し懸濁電位を制御することにより浸出速度を最大にし得ること、銅精鉱中の黄鉄鉱を残渣として分離し得ることが明らかにされた。さらに熱電率測定データの蓄積に伴い、浮遊精鉱の測定値の挙動、異なる鉱床間の比較、一つの鉱体内の熱電率の変化など、より広い分野における応用が期待されている。

1 緒 言

非鉄金属の鉱石は種類、含有物が多様であり一般に低品位であるため、製錬に先立って鉱石を粉砕し、浮遊選鉱、比重選鉱などの前処理により有価物の品位を高めるのが普通である。従って湿式製錬にては溶解のために固一液懸濁系の反応が多く利用され、また溶解、精製した有価物を最後に沈澱生成、すなわち固一液懸濁系の反応によって固体として回収している。乾式製錬においても熔錬の出発点にて、自熔炉製錬などのように固一気懸濁系の反応を利用することが多い。

以上のような固一液懸濁系の反応は、固体粒子の性質が複雑であるため、多くの研究にもかかわらず不明な点が少なくない。特に非鉄金属の硫化鉱は多くが半導体的性質をもつが、この半導体的性質が懸濁系における反応速度に及ぼす影響については、従来まったく研究が行われていない。

もし半導体的性質と懸濁系における反応性との関係を調べようとする、まず2つの問題点が生じる。その一つは懸濁系における反応を電気化学的な面から調べることであり、他の一つは粉体の半導体的性質を直接的に測定することである。

懸濁系の反応については一般に化学的な面から反応機構を調べた研究が殆んどであるが、半導体的性質、

現在の所属：*長岡技術科学大学

すなわち電子現象と結び付けるためには、反応の電気化学的な解明が必要と思われる。しかし懸濁系では、電極電位の測定、印加電圧や電流の制御は不可能である。このため、懸濁系において測定が可能な懸濁電位を取り上げ、この懸濁電位と反応速度との関係を明らかにするため、研究を行った。

他の一つの問題、粉体の半導体的性質の直接的な測定については、試料(粉体充填層)に電流を流さずに測定できる熱電率を取上げて測定装置を考案し、多くの試料の測定を行いデータを蓄積した。また、このような粉体試料は鉱石の大小、疵、脆さに関係なく準備することができるので、鉱物試料相互の比較を幅広く行うことが可能になった。

上記のような方針に基づいて行った湿式製錬基礎及び粉体試料の物性測定、ならびに Dr. F. R. A. Jorgensen (昭和58年度招へい研究員)と共に行った研究に係るニッケルマットの連続熔錬基礎について報告する。

2 湿式製錬基礎

2. 1 球形粒子の溶解に関するモデル¹⁾

懸濁系における粒子の溶解に関しては、通常、球形粒子の表面反応速度律速あるいは拡散速度律速の速度式が用いられている。一般に単純な系の反応速度は、単純化した反応機構のモデルから速度式を導き、これに基づいて解析が行われるのが普通である。しかし硫化鉱懸濁系のような複雑な系においては、反応機構を単純化して速度式を求めるのは困難である場合が多く、上述の表面反応律速や拡散律速の速度式をそのまま適用できないことが多い。このような場合には種々の仮定に基づいて、予めさまざまな型の反応速度式を求めておき、実験結果と最もよく適合するものを探し、その仮定から反応機構を推定するという逆のプロセスが考えられる。ここでは、このような考えに基づき球形粒子の溶解に関して種々の速度式を求めた。

2. 1. 1 $\alpha - \log t$ 図

一般に用いられる反応速度式の多くは $f(\alpha) = kt = \theta$ の形をしている。ここで $f(\alpha)$ は反応率 α のみの関数、 k 、 t はそれぞれ反応速度定数 (T^{-1}) 及び時間で、 θ は還元時間と呼ばれる無次元数である。異なる反応条件(添字 1, 2 で表わす)で反応を行わせた時には、 $f(\alpha) = k_1 t_1 = k_2 t_2 = \theta$ であり、 $t_2/t_1 = k_1/k_2 = \text{const.}$ となる。

この式の特徴を最もよく表わすことができるのは反応曲線を $\alpha - \log t$ 図上にプロットした場合で、 k の異

なる (k_1 及び k_2) 2 つの反応曲線は、反応機構(すなわち $f(\alpha)$) が同じである限り同じ形で、その間隔は、 $\log(k_1/k_2)$ で表される。従ってこのような反応速度式では、予め各種の反応について標準化した母曲線を $\alpha - \log t$ 図上に用意しておく、実験的に得られた曲線と重ね合わせるにより容易に反応速度式の適、不適を決定できる。そこで以下では、求めた反応速度曲線は $\alpha - \log t$ 図上にプロットした。

反応の条件が平衡に近づくと、反応速度は一般に減少する。この減少の仕方について $\alpha - \log t$ 図を用いると次の 3 種のモデルが得られる。

図 1(a) は反応曲線が平行移動する場合で、上記の説明の如く $f(\alpha)$ の形が変わらない限り曲線の形は一定で、平衡において右方無限大(速度ゼロ)に移る。(b) は反応曲線の勾配が変化する場合で、平衡においては水平線となる。この時の速度式は $f(\alpha) = kt$ の簡単な形で表わすことはできない。(c) は反応の飽和値が平衡に近づくにつれて低下する場合で、平衡においては(b)と同様水平線となる。反応の飽和値を 1 として α を決め再プロットした時に、(a)のように平行シフトで表わしうる場合と、(b)のように勾配の変化で表わしうる場合と、これらのいずれにも属さない場合が考えられ、この最後の場合の反応は極めて複雑なものと思われる。

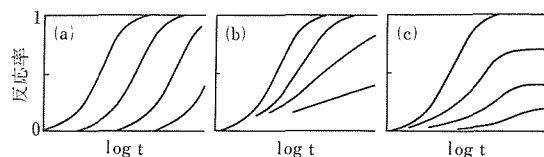


図 1 反応曲線の 3 つの型 (a): 平行シフト, (b): 勾配変化, (c): 飽和値変化

2. 1. 2 種々のモデルから導いた反応速度式

ここでは初半径 r_0 、密度 ρ の球形粒子が一様に溶ける場合について考え、これに種々の仮定を系統的に加えて速度式を導いた。すなわち粒子表面に活性点を仮定し、粒子の溶解速度が表面の全活性点数に比例する(一次モデル)、あるいは 2 乗に比例する(二次モデル)と仮定した。ただし、ここでいう活性点は数学上の取扱いが同じであれば特に通常の意味の活性点と考える必要はない。さらに活性点密度 N が時間と共に 0 ~ 2 次で減少するとして表 1 に示すような種々の速度式を導いた。速度式は表中に示した無次元のパラメーター θ 、 β 、 γ を用いて標準化速度式を示した。また各速度式の特徴を表中の右欄に、それぞれの反応曲

表 1 種々の速度式

	N の変化	標準化速度式	No.	特 徴
(a)	$N=N_0$ (0 次)	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\theta$	(1)	従来のモデル
(b)	$\frac{dN}{dt}=-k_2N$ (1 次)	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\beta\left\{1-\exp\left(-\frac{\theta}{\beta}\right)\right\}$	(2)	$\beta\rightarrow\infty$:(1)式, $\beta>1$:完全溶解 $\beta=1$:(3)式, $\beta<1$:途中停止
		$-\ln(1-\alpha)=3\theta$	(3)	擬 1 次反応
(c)	$\frac{dN}{dt}=-k_2N^2$ (2 次)	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\beta\ln\left(\frac{\theta}{\beta}+1\right)$	(4)	$\beta\rightarrow\infty$:(1)式
(d)	$\frac{dN}{dt}=k_2N_0-k_3N$ (0 次+1 次)	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\frac{\beta}{\gamma}\left[\theta+(\beta-\gamma)\left\{\exp\left(-\frac{\theta}{\beta}\right)-1\right\}\right]$	(5)	$\beta=\gamma$:(1)式, $\gamma\rightarrow\infty$:(2)式 $\gamma\gg 1$:2 段反応
(e)	$\frac{dN}{dt}=-\frac{k^2}{N_0}N^2$ (2 次)	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\frac{1}{\frac{1}{\theta}+\frac{1}{\beta}}$	(6)	$\beta\rightarrow\infty$:(1)式, $\beta\geq 1$:完全溶解 $\beta<1$:途中停止

(a)~(d): 1 次モデル $\left(4\pi r^2\rho\frac{dr}{dt}=-4\pi r^2k_1N\right)$, (e): 2 次モデル $\left(4\pi r^2\rho\frac{dr}{dt}=-4\pi r^2k_1N^2\right)$,

$$\theta=\frac{N_0}{\rho r_0}k_1t, \quad \beta=\frac{N_0}{\rho r_0}\cdot\frac{k_1}{k_2}, \quad \gamma=\frac{N_0}{\rho r_0}\cdot\frac{k_1}{k_3}$$

線を図 2 に示した。

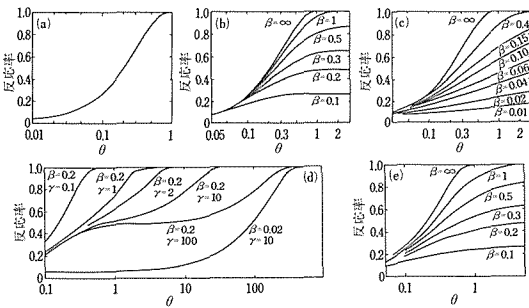


図 2 種々のモデルから得られた反応曲線, (a)~(e)は表 1 中の (a)~(e)に対応

2. 2 硫酸溶液中の CuS の酸化速度に及ぼす電位の影響^{2), 3)}

銅製錬工程を環境面や連続化の面で有利な湿式製錬に置き換えようとする種々の試みがあるが、その一つに中間生成物の銲を直接酸化して銅を得ようとするものがある。この場合には反応途中に生成する CuS の酸化反応が遅く律速段階となる。そこでこの CuS の酸化溶解の機構を基礎的に調べることを目的として、定電位酸化法により反応速度の電位依存性を調べた。

2. 2. 1 試料

試料としては不純物の影響のない沈殿 CuS、及び白銲を陽極酸化して作製した CuS の 2 通りを用意した。

沈殿 CuS は硫酸銅水溶液を 60℃ に加熱し、NaOH で

pH を 2 に保ちつつ H₂S を吹き込み、沈殿した CuS を洗浄、乾燥 (Ar 中) して用意した。陽極酸化 CuS は現場白銲 (−200~350 mesh) を小型の攪拌型電解槽を用いた懸濁電解により陽極酸化し、懸濁電位が 0.35 V (SCE 基準) を越えて急激に上昇したところで電解を止めて作製した。

2. 2. 2 実験装置及び方法

定電位酸化の装置及び方法についてはすでに報告がある⁴⁾ので詳細は省略する。基本的には酸化剤 (ここでは KMnO₄) を加え、懸濁電位 (Pt-SCE) を一定に保ちながら反応を行わせる方法である。

試験溶液には 100g/dm³ H₂SO₄、0.1mol/dm³ Fe、0.2mol/dm³ Cu で pH が 0 のもの 1 dm³ を用い、懸濁電位は 0.34~0.65 V、温度は 40~90℃ でそれぞれ一定とし、試料を 1 回につき 10 g 装入して実験を行った。なお 10 g の CuS を酸化するのに必要な KMnO₄ 量は S⁰ 生成反応の場合 6.6 g、SO₄²⁻ 生成反応の場合は 26.4 g である。

2. 2. 3 実験結果及び考察

(1) 沈殿 CuS の反応曲線

90℃ の反応曲線の例を図 3 に示した。反応曲線は図示の如く、電位が低くなるにつれ右方に移動する。また電位が 0.40 V 以下のものを除いて、反応終了時の KMnO₄ 添加量はいずれも 6.6 g に近く S⁰ 生成反応が起こっていると考えられる。一方、0.40 V 以下では KMnO₄ が異常に多く入るようになり、特に 0.36 V では

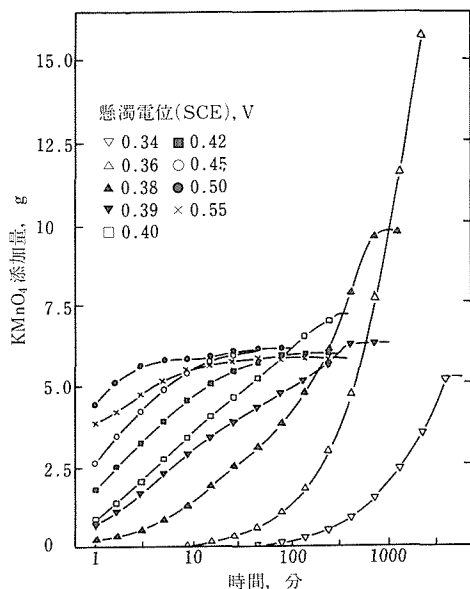


図3 90℃におけるCuS(沈殿)の反応曲線の懸濁電位による変化

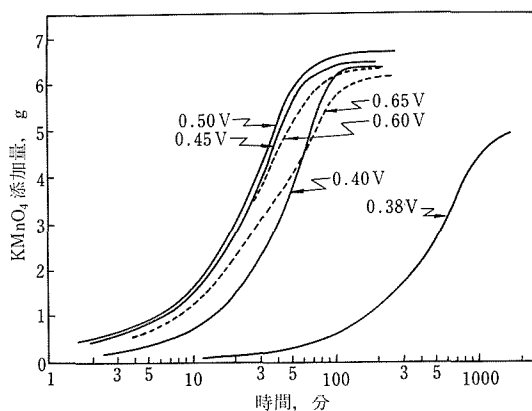


図4 90℃におけるCuS(陽極酸化)の反応曲線の懸濁電位による変化

16.5 g が添加されてもなお反応は終了せず、 S° 生成反応と同時に SO_4^{2-} 生成反応が起きていることを示唆している。反応残渣中の単体Sを CS_2 抽出により調べると、0.36 V 以下の時には S° 生成率がほぼゼロであり、電位の上昇と共に増加して0.45 V でほぼ100% になることが判明した。

(2) 陽極酸化CuSの反応曲線

90℃における反応曲線の例を図4に示した。沈殿CuSとは異なり、全実験条件にて $KMnO_4$ 添加量が6~6.8 g で反応が終了し、残渣分析からも陽極酸化CuSの反応は S° 生成で進行することがわかった。

電位が0.38 V から高くなると反応曲線はほぼ平行に左方に移動し反応は速くなる。電位が0.45 V と0.50 V での曲線は一致し、反応速度は変わらない。むしろ0.60, 0.65 V の反応曲線に見られるように、電位が高くなると反応の後半でやや遅くなる傾向が認められた。

(3) 速度定数の電位依存性

沈殿CuSと陽極酸化CuSの反応曲線と図2の曲線とを比較して検討した結果、それぞれ(d), (a)のモデル曲線と一致することがわかり、それぞれの母曲線と重ね合せて反応速度定数 k_1' ($=k_1/\rho r_0$) を求めた。

図5に k_1' の電位依存性を、陽極酸化CuSについて求めて示した。各温度とも0.42 V 以上ではほぼ一定であり、0.40 V 以下では電位の減少とともに急激に減少した。これは0.33 V 付近に Cu^{2+}/CuS の電位が下限として存在するためと考えられる。

図5中には90℃における沈殿CuSの速度定数 k_1' を黒丸で示したが、陽極酸化CuSとほぼ同様な傾向を示した。同じ90℃の0.42 V 以上の一定値と比較すると約30倍程度大きい k_1' 中に粒子径が含まれていることを考慮すると両者の k_1 はほぼ一致することが明らかにされた。

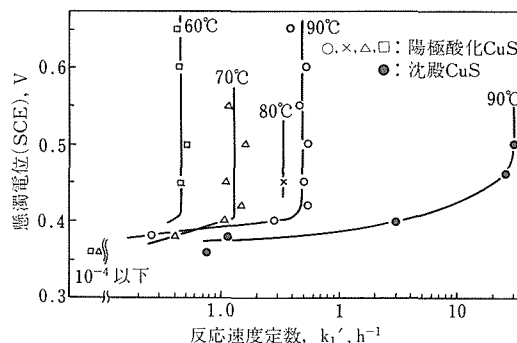


図5 反応速度定数の懸濁電位依存性

2. 3 酸性硫酸溶液中の黄銅鉱の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響⁵⁾

前報⁶⁾では、本研究と同一条件にて $CuFeS_2$ 75%, FeS_2 17%を含む銅精鉱中の $CuFeS_2$ の反応を調べた。今回はほぼ純粋な黄銅鉱を用いて実験を行ない、前報⁶⁾の結果と比較・検討した。

2. 3. 1 実験

試料は佐山鉱山産の標準用黄銅鉱の塊を N_2 中ボールミル磨鉱し、平均粒径 7.7μ (空気透過法)としたものである。化学分析値はCu, Fe, S, 各31.9%, 29.0%, 32.8%で、これにより $CuFeS_2$ 92%, FeS_2 2%の組成と推定される。供試量は1回につき10 g である。

方法は前報⁶⁾と同じで、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ を含む硫酸酸性溶液中で KMnO_4 を酸化剤として定電位酸化法で浸出を行なった。

2. 3. 2 結果及び考察

図 6 のように、全体の反応はほぼ擬 1 次反応で表わすことができた。試料投入の第 1 回目の方が遅く、初期反応を含む。また、図 7 及び図 8 に示すように 0.33～0.65 V (SCE) の範囲で懸濁電位によって反応が変わる。はじめ電位が上昇すると反応速度も大となるが、0.40～0.47 V ではほぼ一定になる。さらに 0.50～0.65

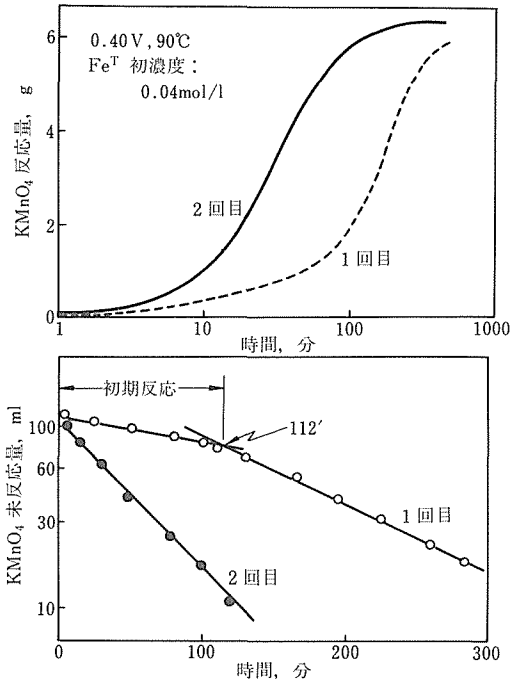


図 6 試料投入の 1 回目と 2 回目の反応の差

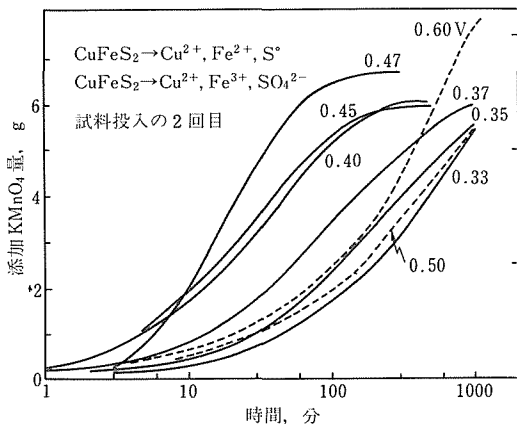


図 7 反応曲線に及ぼす懸濁電位の影響(90°C)

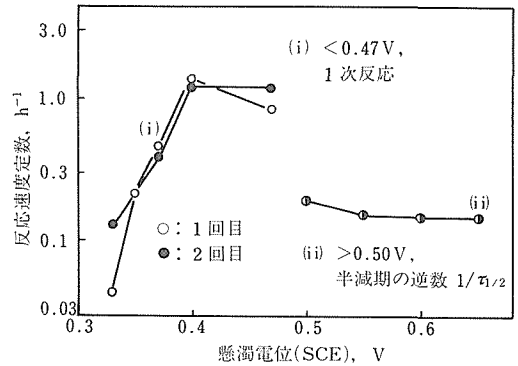


図 8 反応速度定数の懸濁電位依存性

V では反応速度はかえって減少し、電位に依らずほぼ一定値をとる。

図 8 の(i)について、懸濁電位 0.40 V 以下では反応速度定数 $K (\text{h}^{-1})$ と電位 $E_m (\text{V})$ の間に、ほぼ、

$$E_m = 0.393 + 0.063 \log K \quad \dots\dots\dots (7)$$

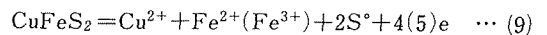
の直線関係がえられる。これは電極反応におけるターフェル式に相当するもので、さらに電極反応の形の式に書き替えると次式になる。

$$K \propto \exp \left\{ 1.15 \frac{nF}{RT} (E_m - E_0) \right\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

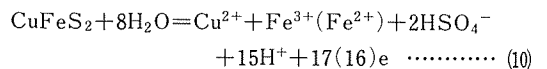
ここで F , R , T は常用であり、 n は反応に与る電子数である。また、係数 1.15 は反応に与る電子数と透過係数の積に相当する。また、 E_0 は CuFeS_2 の陽極酸化における可逆電位を示すが、値は不明である。

反応率は 0.40 V で CuFeS_2 について >99% である。反応終了後の残渣の化学分析を行なうと、この電位付近で単体イオン生成率は 84% であるが、電位の上昇とともに減少し 0.65 V では 64% になる。

したがって、この付近の電位を境として反応の様相が変わることが推定される。まず、 S° 生成反応、



が主であるが、0.47 V を越えると、硫酸イオン生成反応、



が同時に起っていると考えられる。

全鉄初濃度 0.01～0.50 mol/dm³ の範囲でその影響を調べた (0.40 V) が、前報⁶⁾と同様、大きな影響は認められなかった。

3 ニッケルマットの連続熔錬に関する基礎研究⁷⁾

硫化鉱からのニッケルの熔錬は、まず自熔炉にて 45

% Ni (20% Fe) を含むニッケルマットをつくり、次いで Fe を酸化して 70% Ni を含む高品位ニッケルマット (ニッケル濃鍍または精鍍) に変え、さらにマットの直接電解あるいはアンモニア浸出—水素還元法にて金属ニッケルを得る。上記工程のうち濃鍍への転換工程は転炉を用い、回分法で行われるため操業上の問題点が多い。

当所で銅熔錬に関し、熔融銅マットに酸素ガス等を吹き付け噴霧化して高能率かつ連続的に熔錬する方法が開発された⁸⁾。今回はこの噴霧炉をニッケルマットの熔錬、すなわち低品位マット (45% Ni) から高品位マット (70% Ni) への転炉工程に応用できるか否かを基礎的に調べることを目的として行われた。

このため噴霧炉の機能を、(a) 熔体の噴霧による微粒子化、(b) この微粒子の酸化反応、(c) セツラーにおけるマット・スラグの分離の 3 段に分けて考え、実験上の制約から、(b) にて酸化された Fe による反応の阻害の有無と、粒子径と反応速度の関係、(c) にて高品位マットの生成の確認、に重点を置いた。

上記の(b)については、マット粒子 (74~210 μ m) を垂直反応管 (1100~1200 $^{\circ}$ C の長さ 30cm) 中に落下させ、反応管内に空気~90% O₂ のガスを向流または並流で流し、生成物を急冷して捕集した。また排ガス中の酸素分圧、SO₂ を連続測定した。この結果、粒子径 105 μ m 以下、酸素/マット重量比 0.24、O₂ 濃度 21% 以上、並流の条件にてほぼ 100% の反応率が得られることが判明した。

(c) については、上記の酸化生成物に計算量のフラックス (SiO₂) を加え、N₂ 中で 1430 $^{\circ}$ C、30 分で溶解、反応させ、高品位マットの生成、スラグとの分離の良否を調べた。その結果、ニッケルのスラグロス 4% 以下で高品位マットが得られること、この際スラグ組成に注意する必要があることなどが判明した。

以上の結果から、噴霧炉を用いて 45% のニッケルマットを連続熔錬し 70% ニッケルの高品位マットに変える新しいプロセスが可能であることが判明した。

4 硫化鉍粉体試料の物性測定

湿式製錬の立場から見ると、浮選精鉍のような粉体試料の半導体的性質は粒子が変質するような処理 (例えば粒子破壊を伴う高圧のプレス、高温における焼結) を行わずに、直接的に測定する必要がある。ここでは、粒子間の接触抵抗などの不確定な要因を避けるために、電流を流さずに測定できる粒子充填層の熱起電力を取上げ、これより求めた熱電率に重点を置いて研究を進

めている。

4. 1 熱電率及びその活性化エネルギー

粉体試料の充填層の熱電率測定の原理、装置についてはすでに報告⁹⁾があるので詳細は省略し、ここでは以下の報告に必要な説明のみに止める。

熱電率 α^* (μ V/deg) 及びその活性化エネルギー E_a (eV) は、 α_0^* を定数として次の近似式で表され、通常 70 $^{\circ}$ C (343 K) における値を計算し相互の比較に用いた。

$$\alpha^* = \alpha_0^* \pm \frac{E_a}{2eT} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで e は電子の電荷、T は絶対温度である。± の符号は概ね α^* の符号と一致するが、複雑な天然硫化鉍ではこれらの符号が一致しないことも多い。 E_a は常に正の値であるが、多くの測定値を用いる場合 ± の符号を省くと混乱や間違いがあるので、 E_a は ± の符号をつけて用いた。

熱電率と同時に測定した充填層の直流抵抗 (正及び逆方向の平均値) R (Ω) と、電気伝導度についての活性化エネルギー E_σ (eV) は、次の近似式で表され、 α^* と同じく 70 $^{\circ}$ C の計算値 R を比較に用いた。

$$\frac{1}{R} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 σ_0 は定数、k はボルツマン定数である。 R の値は充填状態により若干変動するが、 E_σ の値はおおよそ 10% 以内で再現性があることが判明している。

4. 2 硫化鉍浮選精鉍の熱電率¹⁰⁾

4. 2. 1 試料

硫化鉍は一般に粉碎、磨鉍、浮遊選鉍により有価物を濃縮し、精鉍にしてから製錬に供される。従って原鉍の半導体的性質と浮選精鉍の半導体的性質とはかなり異なることが予想される。

同和鉍業花岡選鉍場から提供された 11 種の精鉍及び尾鉍を用いて熱電率を測定したところ、測定が可能であったのは、Cu-Pb 精鉍、Cu 精鉍、Pb 精鉍及び Py 精鉍 (Py: 黄鉄鉍) の 4 種で、他の Zn 精鉍、尾鉍は抵抗が高く測定不能であった。

次いで、これらの測定可能な精鉍について、20 日間にわたり各 10 個の試料を採取し、採取日による熱電率の変化を調べた。

4. 2. 2 測定結果

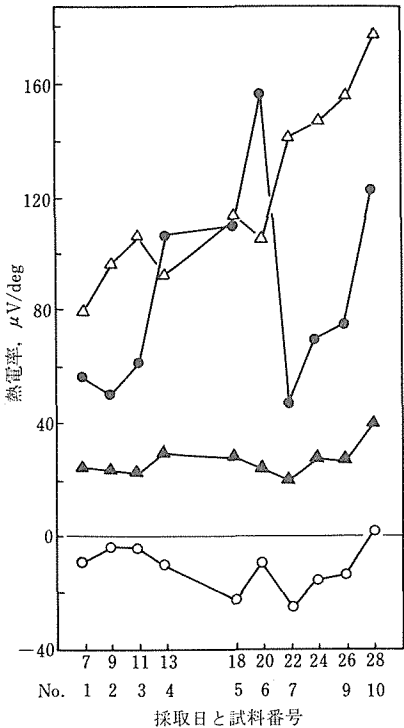
測定可能であった 4 種の精鉍の測定値を表 2 に示した。Cu 精鉍 (主に黄銅鉍) は -29μ V/deg の熱電率を示し n 型半導体、Pb 精鉍 (主に方鉛鉍) は 143μ V/deg を示し p 型半導体であった。Cu-Pb 精鉍の熱電率はほぼ上記の値の和に近い 117μ V/deg であった。この精鉍

表 2 硫化鉱浮選精鉱の熱電率等測定値

試料	α^* $\mu\text{V}/\text{deg}$	E_g eV	R Ω	E_σ eV
Cu-Pb 精鉱	117	0.05	750	0.45
Cu 精鉱	-29	0.05	60	0.03
Pb 精鉱	143	0.15	520	0.08
Py 精鉱	9.6	0.005	240	0.16

の中のCu及びPb精鉱は単純な混合状態と推定される。Py 精鉱（主に黄鉄鉱）は絶対値は小さい（ $9.6\mu\text{V}/\text{deg}$ ）がp型半導体であった。

この結果に基づき、1月7日から同28日にわたり各



● : CuPb 精鉱, ○ : Cu 精鉱, △ : Pb 精鉱
及び ▲ : Py 精鉱

図 9 各種精鉱の採取日による熱電率の変動

精鉱について浮遊選鉱場より10ヶの試料を採取した。これら試料の平均の化学分析値及びこれより計算した鉱物組成を表 3 に示した。各精鉱とも主成分以外に多くの不純鉱物を含むが、これは黒鉱系の鉱石は微結晶の鉱物が多く、浮選が困難なことによる。

採取日による熱電率の変動を図 9 に示した。この変動は以下のように各精鉱でかなりの差がある。Cu-Pb 精鉱の熱電率は特に大きい変動を示し、13日に急増したのちにさらに増加したが、22日に急減し以後再び増大している。Pb 精鉱は全体として漸増しているが、11日と13日の間で減少、20日と22日の間で増大し、Cu-Pb 精鉱の変動とは逆の変動を示している。Cu 精鉱の変動は少いが、20日に小さなピークが認められている。Py 精鉱の変動は比較的に小さい。これらの変動は操業上の変動を反映していると思われる。

4. 2. 3 Pb精鉱のCu含有量と熱電率の関係

Pb 精鉱の熱電率について種々に検討した結果、精鉱中のCu含有量により熱電率が変化することが認められた。この熱電率とCu含有量（モル分率）の関係を図 10 に示した。

同図に既報の黒鉱系 Pb 精鉱A～Fの測定値¹¹⁾も示した。Cu含有量0.1以下でおよそ300から260 $\mu\text{V}/\text{deg}$ の値を示すが、0.1を超えると熱電率は急速に低下する。図中の黒点が今回の測定値で、ほぼ垂直に近く一列に並び、全体として図中の破線で示される。すなわち、Cuモル分率0.1を境とし、この値以下ではPb精鉱の熱電率はおよそ300 $\mu\text{V}/\text{deg}$ で一定でp型半導体であるが、この値以上で熱電率は急速に低下することが判明した。

4. 3 松峰、餌釣及び深沢鉱山産の硫化鉱物の熱電率¹²⁾

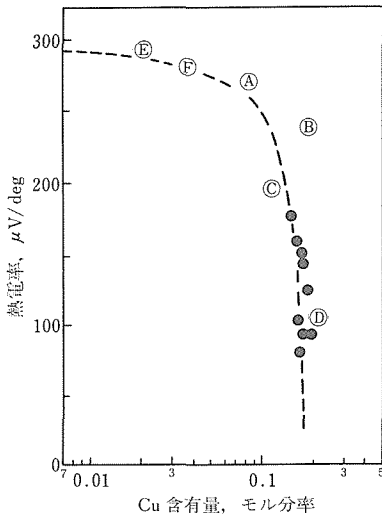
4. 3. 1 試料

天然鉱物の半導体的性質、特にホール定数の測定は研究例が多いが、天然鉱物は大きな結晶が少い、疵が多い、脆い、などの理由で、研究が極めて制限されている。

表 3 精鉱分析値及び鉱物組成（平均値）

試料	分析値, %				鉱物組成*, %			
	Cu	Pb	Zn	Fe	Cp	Gn	Sph	Py
Cu-Pb 精鉱	8.62	18.81	19.50	13.31	28.3	24.7	33.0	14.0
Cu 精鉱	21.33	5.03	5.59	28.28	64.0	6.0	8.7	21.3
Pb 精鉱	5.37	56.76	6.62	4.08	17.1	72.1	10.9	—
Py 精鉱	0.46	0.70	1.00	42.53	1.4	0.9	1.6	96.2

*Cp : CuFeS₂, Gn : PbS, Sph : ZnS, Py : FeS₂



A～F：黒鉱系 Pb 精鉱¹¹⁾ 黒丸：本研究

図10 Pb 精鉱中の Cu 含有量と熱電率の関係

粉体試料の熱電率測定は、上記のような測定用試片作製時の制約がなく、測定用試料の作製が極めて容易で広い汎用性をもっている。この長所を生かして、表題の 3 鉱山の黄銅鉱石及び黒銅鉱石の熱電率を測定、検討した。

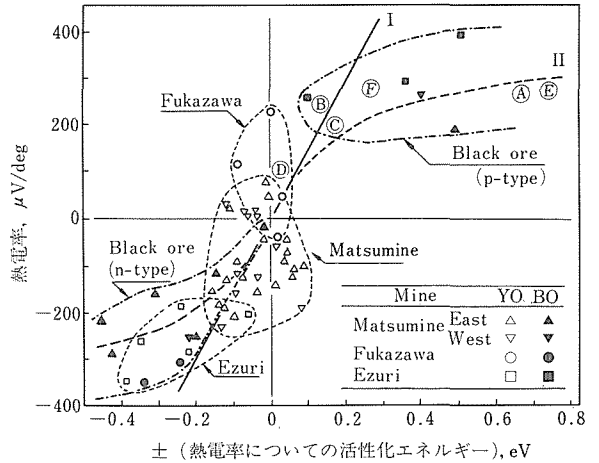
各鉱山より提供を受けた塊状の原鉱は粗砕し挟雑物を除いたのち、再破碎して24～60メッシュ及び－60メッシュの2種に篩別して測定に用いた。細かい鉱物結晶を含む原鉱は、破碎または水洗して結晶粒を集め、量が多い時は篩別して用いた。

黄銅及び黄銅質鉱石は全試料が測定可能であったが、黒銅鉱石の一部と珪鉱、凝灰岩、安山岩は測定不能であった。測定可能な試料は松峰鉱山試料20種、餌釣鉱山試料5種、深沢鉱山試料1種で、全52点であった。試料の一部を化学分析し、計算により鉱物組成を求めた。

4. 3. 2 熱電率測定値の分布

試料の熱電率は $\alpha^* - E_a$ 図を用いるともっともよくその特徴を表すことができる。図11に全測定値と参考のため黒銅系の Pb 精鉱の測定値¹¹⁾をあわせて示した。

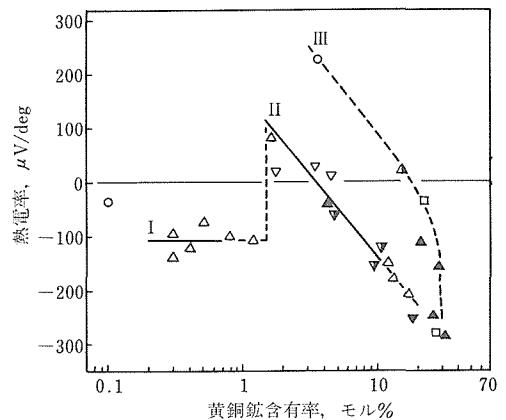
測定点は全体として図中の破線に沿って分布している。中央部から左下にかけて黄銅鉱石が分布し、黒銅鉱石は右上部と左下部の2つの部分に大別される。中央部の黄銅鉱石は、各鉱山（鉱床）によりそれぞれ点線の領域内にまとまった分布を示し、深沢、松峰、餌



I, II：本文参照，A～F：黒銅系の Pb 精鉱(A：内ノ岱，B：松峰，C：深沢)，YO：黄銅鉱石，BO：黒銅鉱石¹¹⁾

図11 松峰、深沢及び餌釣鉱山産の黄銅鉱石及び黒銅鉱石についての熱電率と活性化エネルギーの相関

釣の順に熱電率が正（p 型半導体）から負（n 型）に変化し、熱電率についての活性化エネルギーはこの逆に負の値に移る。右上部の点線内の黒銅鉱石は、主として方鉛鉱、一部閃亜鉛鉱で、Pb 精鉱も同じ点線内にある。左下の点線内の黒銅鉱石は一般に黒銅と呼ばれる狭義の黒銅鉱石で、その組成は平均として黄銅鉱：方鉛鉱：閃亜鉛鉱：黄鉄鉱がおよそ1：0.2：1：1.5



組成 モル%	黄銅鉱＋黄鉄鉱 閃亜鉛鉱 方鉛鉱	99.8～98 0～1.4 0～0.3	97～87 2.6～9 0.1～3.5	86～63 12～36 0.1～4.9
鉱床	松峰東部 松峰西部 餌釣 深沢	△ ▽ □ ○	▲ ▼ — —	▲ ▼ — —

図12 黄銅鉱石中の黄銅含有率と熱電率の関係

の比になる複雑な硫化鉱である。以上のように熱電率測定結果から、黄鉱石と黒鉱石の差、各鉱山（鉱床）による分布の差などあることが判明した。

4. 3. 3 黄鉱石組成と熱電率の関係

黄鉱石の主成分は黄鉄鉱であったが、含有黄銅鉱のモル%と熱電率の関係を調べたのが図12である。

同図は複雑であるが、熱電率と組成の間に密接な関係があることを示している。黄銅鉱が1.2モル%以下の黄鉄鉱は、黄銅鉱に関係なく水平線I（平均値： $-108\mu\text{V}/\text{deg}$ ）で表される。1.5モル%にて不連続に熱電率が増大して約 $100\mu\text{V}/\text{deg}$ になり、1.5～20モル%の間は直線IIに沿って熱電率が低下する。この直線IIは次式で表される。

$$\alpha^* = 160 - 300 \log(C_p) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ただし、 C_p は黄銅鉱モル%である。

破線IIIは餌鈹、深沢の試料と閃亜鉛鉱の高い試料を含み、直線IIと平行にずれた傾向を与える。なお、II及びIIIの右下は $-300\mu\text{V}/\text{deg}$ の熱電率を与え、これは大雑把に見て黄銅鉱または黒鉱石（狭義）の熱電率と見ることができる。

4. 4 湿式酸化過程における黄銅鉱粒子の熱電率の変化¹⁴⁾

黄銅鉱の反応性を調べるために、銅精鉱、標本用黄銅鉱などを用いて懸濁系で定電位酸化浸出を行ってきた。本研究では、さらに黄銅鉱粒子の物性が反応の進行にともなって、どのように変化するかを調べることを目的とした。

4. 4. 1 実験

黄銅鉱試料は前報⁵⁾と同じものを同様に粉碎し、平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ （空気透過法）としたものである。化学分析によればCu、Fe、S、各33.3%、29.8%、33.5%で CuFeS_2 96%、 FeS_2 1%の組成と推定された。

物性測定用試料は、上記の試料を懸濁電位（SCE）0.35、0.40、0.47、0.50及び0.55Vにて定電位酸化し、各電位における KMnO_4 反応量から反応率 α *0.03、0.10、0.30及び0.60に達した時に反応を中断し、洗滌、乾燥後、残渣中の単体イオンを CS_2 にて抽出除出し、 N_2 中で十分乾燥したものを熱電率測定試料とした。

4. 4. 2 実験結果

反応率 α が変わると、各電位について熱電率 α^* は図13のように変化する。処理前の鉱石（図中、破線 C_p ）は絶対値は小さいが正の値をとる。しかし、 α :0.03とわずかな酸化処理によっても、各電位について α^* は負の値をとる（処理時間は0.40Vで約1分）。さらに α が大きくなると、 α^* は再び正の値をとる。0.50、0.55

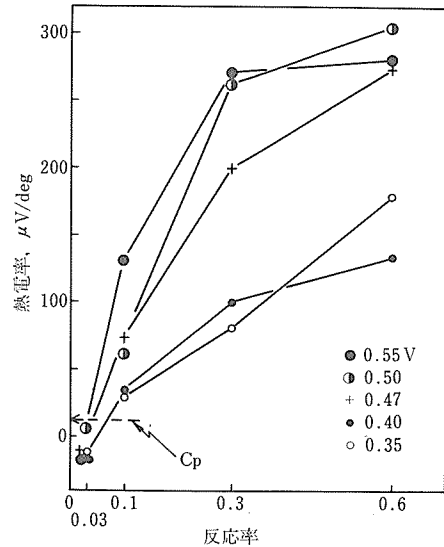


図13 定電位酸化過程における黄銅鉱粒子の熱電率の変化

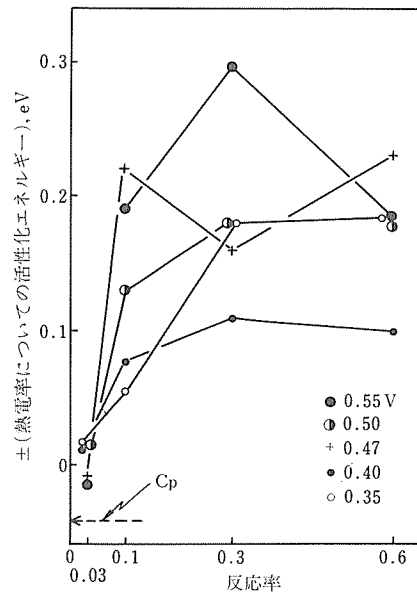


図14 定電位酸化過程における黄銅鉱粒子の熱電率についての活性化エネルギーの変化

Vでは反応率が変わってもほぼ同じ値をとる。

図14には α と E_a の関係を各電位について示した。 α :0.03における E_a の上昇はわずかで、電位によって正負、双方の値をとる。その後は α^* と同様の傾向を示すが、 α :0.3、0.6ではやや混乱がある。

なお、本研究で用いた黄銅鉱の磨鉱試料は熱電率が小さく、これのみでは半導体の特徴が明らかでない。しかし、同じ黄銅鉱の $6 \times 5.5\text{mm}$ の塊状試料は α^* ：

—291 μ V/deg の n 型半導体であった。

以上の結果から、硫化鉍の物性は磨鉍及び湿式酸化過程で変化することが明らかにされた。

参 考 文 献

- 1) 亀谷 博, 小林幹彦: 昭和57年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 275—6
- 2) 小林幹彦, 亀谷 博: 昭和57年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 277—8
- 3) 小林幹彦, 亀谷 博: 昭和58年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 153—4
- 4) 吾妻 潔, 亀谷 博, 斎藤幸七: 日本鉍業会誌, 89 (1973), 539—44
- 5) 亀谷 博, 青木愛子: 昭和57年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 279—81
- 6) K. Kametani and A. Aoki: Metall. Trans. B (in print)
- 7) F. R. A. Jorgensen, 小林幹彦, 亀谷 博: 昭和59年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 155—6
- 8) 亀谷 博, 山内陸文: 日本特許899418, 米国特許3980470
- 9) 亀谷 博: 日本鉍業会誌, 98 (1982), 47—52
- 10) 亀谷 博: 日本鉍業会誌, 101 (1985), 81—86
- 11) 亀谷 博: 日本鉍業会誌, 99 (1983), 207—13
- 12) 亀谷 博, 小林幹彦: 鉍山地質, 34 (1984), 353—69
- 13) 小林秋男: 半導体, 岩波書店, (1957), 17—51, 143—50
- 14) 亀谷 博, 青木愛子: 昭和59年度日本鉍業会春季大会講演概要集, 362—3

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 球形粒子の溶解に関するモデル, 亀谷 博, 小林幹彦, 日本鉍業会, 57. 4.
- 2) 酸性硫酸溶液中の合成 CuS の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 小林幹彦, 亀谷 博, 日本鉍業会, 57. 4.

- 3) 酸性硫酸溶液中の黄銅鉍の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 亀谷 博, 青木愛子, 日本鉍業会, 57. 4.
- 4) 酸性硫酸溶液中のニッケルマットの酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 亀谷 博, 小林幹彦, 地引久和*, 日本鉍業会, 57. 4.
- 5) 硫化物化電解による浄液(脱銅), 亀谷 博, 小林幹彦, 鈴木康生*, 日本鉍業会, 57. 4.
- 6) 硫酸硫酸溶液中の CuS の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 小林幹彦, 亀谷 博, 日本鉍業会, 58. 3.
- 7) 塩化物浴中の合成 PbS 粉末試料の酸化速度に及ぼす懸濁電位の影響, 小林幹彦, 亀谷 博, 日本鉍業会, 58. 3.
- 8) 硫化物と湿式酸化に及ぼす懸濁電位の影響, 亀谷 博, 小林幹彦, 日本鉍業会, 58. 3.
- 9) 原鉍及び浮選試料の熱電率測定, 亀谷 博, 日本鉍業会, 58. 3.
- 10) ニッケルマットの連続焙錬に関する基礎研究, F. R. A. Jorgensen**, 小林幹彦, 亀谷 博, 日本鉍業会, 59. 4.
- 11) 湿式酸化過程における黄銅鉍粒子の熱電率の変北, 亀谷 博, 青木愛子, 日本鉍業会, 59. 4.
- 12) 松峰, 餌釣, 深沢鉍山産の硫化鉍の熱電率について, 亀谷 博, 小林幹彦, 日本鉍山地質学会, 59. 1.

(誌上)

- 1) Effect of Suspension Potential on the Oxidation Rate of Copper Concentrate in a Sulfuric Acid Solution, H. Kametani, A. Aoki, Metall. Trans. B (in print).
- 2) 硫化鉍浮選精鉍の熱電率, 亀谷 博, 日本鉍業会誌, 101 (1985), 81.
- 3) 松峰, 餌釣および深沢鉍山産の硫化鉍物の熱電率, 亀谷 博, 小林幹彦, 鉍山地質, 34 (1984), 353.

*同和鉍業(受託研究), **招へい研究員(CSIRO), オーストラリア

金属材料等へのアイソトープの利用に関する研究 —硫黄の不均化反応に関する研究—

経常研究

金属化学研究部

前橋陽一*, 千葉 実,*²加賀屋豊*²

製錬研究部

亀谷 博, 新妻主計

昭和56年度～昭和58年度

要 約

硫黄, 硫化物を含む系の反応は, 準安定中間化合物や硫黄ポリマーの生成, 不均化反応などのために, 一般に数種の反応経路がお互いに交絡しながら同時に進行し, 反応機構が極めて複雑でその解明が遅れている。

このような反応の解析には, 反応中の微量の中間生成物を分離, 定量し, その挙動を明らかにする必要がある。このため本研究では, 硫黄アイソトープを用い薄層クロマトグラフィによる分離とオートラジオグラフィによる定量法を併用して研究を進めている。

薄層クロマトグラフは微量成分の分離に有効であるが, 液組成, 共存溶質の影響を受けることが多く, その分離条件は与えられた条件により異なる。したがって, より良い分離条件を見出すために, 展開液, 薄層プレートなどについて検討し, 7種の薄層プレートを比較した結果, セルロース系プレートが良好な結果を与えることが判明した。さらに電気泳動法の使用について, 各種イオンの分離に及ぼす印加電圧等の影響を基礎的に調べた。その結果, 多種のアニオンの分離に際しては, この電気泳動法は液組成, 雰囲気, 温度に敏感であり, それらの条件を確立するために多大の時間を要すると思われるのでここでは見合わせることにした。

アイソトープを用いて解析する反応として, 最も基礎的な反応である硫酸溶液中の単体硫黄の挙動を取り上げた。すなわち, 硫酸溶液中に硫黄末を投入すると懸濁電位が変化し, さらにpHを上昇させると電位が上昇→下降の変化をして平衡に達する。³⁵Sを用いて, この過程における溶液中の微量可溶成分を調べた結果, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ などのイオンが検出された。

1 はじめに

非鉄金属は硫化鉱として産出することが多いが, その湿式製錬に際し酸化あるいは還元反応における硫黄の挙動は極めて複雑である。すなわち, アルカリ性溶液中の反応においては, 最終生成物である SO_4^{2-} や S^{2-} の他に反応中間生成物として熱力学的に不安定であるチオ硫酸イオン, ポリチオン酸イオンなどが長時間にわたり安定に存在する。また酸性溶液中の酸化反応においても, 熱力学的に生成しないとされる単体硫黄が生成し, また微量であるがポリチオン酸の生成が認められている¹⁾。

これらの現象が起る原因としては, (a)硫黄化合物にSが直鎖状に繋がって生じるポリマー(例, ポリ硫化水素, ポリチオン酸など)が存在し, また硫黄の原子価が多いため全体として化合物が多様であること, (b)一つの反応においてある硫黄原子が酸化されるのと同時に他の硫黄原子が還元される反応が含まれる場合が多い, の2つが挙げられる。後者は不均化反応と呼ばれる。これらの原因が絡み合っただけでなく, 反応経路を複雑にし, 一般的に反応の熱力学的考察及び速度論的な解析を困難ならしめている。

本研究は, 単体硫黄及び硫化物の懸濁溶液中における酸化機構について, 放射性³⁵Sを用いて中間生成物の挙動を明らかにし, 製錬反応等の改善を図ることを目的としたものである。硫黄を含む中間生成物は, 一

現在の所属: *退官, *²製錬研究部

般に種類が多いこと、濃度が低いこと、反応中に生成、消滅すること、などにより、一般的な化学分析法を利用することは不可能に近い。アイソトープを利用するにあたって、多量の共存塩が中間生成物の分離に及ぼす影響を十分に把握する必要がある。このため、薄層クロマトグラフィによる分離^{2),3)}に際し、試料の展開条件の改善とあわせて、電気泳動法なども検討した。また、ターゲットとする反応として、もっとも基本的な反応である単体硫黄の酸性懸濁液における不均化反応を取り上げ、コールド実験による反応条件の確認後、ホット実験による中間生成物の同定を行った。

2 薄層クロマトグラフィ法及び電気泳動について

2. 1 薄層クロマトグラフィ法について

本研究において硫黄の中間生成物の分離・同定に用いる薄層クロマトグラフィ及び薄層ラジオクロマトグラフィ法について説明する。

本法は、ペーパークロマトグラフィ法より発展したものであり、ペーパーの代わりに基板上に各種の吸着材を塗付した薄層クロマト (TLC) プレートを使用するものである。実験は、このプレートに試料を付着させて容器内に垂直に吊し、液 (展開液) に浸して液の浸透・上昇と共に各イオンの展開 (移動) を行なわせる。液の先端が適当な位置に達した時点で取り出して、乾燥する。こうして得られたものが薄層クロマトグラムであり、試料に放射性同位元素 (ラジオアイソトープ) が含まれている場合には薄層ラジオクロマトグラムである。使用したプレートは、ガラス基板に厚さ 0.2mm でシリカゲルを塗付したもの 1 種、プラスチック基板に厚さ 0.25mm で各種シリカゲルを塗付したもの 3 種、プラスチック基板に厚さ 0.10mm で各種セルロースを塗付したもの 3 種の、計 7 種である。

試料の付着はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行い、プレートに試料溶液を滴下し乾燥させた。試料溶液の量は通常 $10 \times 10^{-3} \text{cm}^3$ 以下とした。

展開容器はガラスの円筒であり、展開液を入れ容器内面に沿って濾紙を装し展開液を浸透させておく。試料プレート装着後は一定時間アルゴンガスを導入した。

展開液はイオンに応じて選択する必要がある Blasius ら^{4),5),6)} のものを参考に、本研究の目的イオンである硫黄酸素酸イオンのために約 10 種類について実験を行ない、*n*-ブタノール : 1, エタノール : 1, 水 : 1, 酢酸カリウム : 0.5w% (No. 44) が良好な結果が得られたのでこれを使用した。

薄層クロマトグラフィ法及び薄層ラジオクロマトグラフィ法によるイオンの同定は、移動率 (R_f 値) を用いて行なう。移動率 (R_f 値) とは、零点 (試料付着点) から展開液の先端までの距離に対する、零点から試料スポットまでの距離で表わされるものであり、同一プレート・同一展開液で展開した場合にはそのイオン固有の値をもつ。ゆえに予め存在が予想されるイオンの R_f 値を求めておき、これと照合することにより同定を行なう。展開した試料スポットの位置は、非放射性試料の場合は各イオンに対応した呈色液による呈色 (発色) により求められ、放射性試料の場合には放射能測定と X 線フィルムの黒化により求められる。

2. 2 電気泳動法について

本研究において硫黄中間生成物の分離・同定のために試験的に使用した電気泳動装置は東洋科学製 PE-2 型に恒温装置を取り付けたものである。本実験において用いた緩衝液は酢酸カリウム水溶液であり、泳動材としては泳動用濾紙と薄層クロマトプレートを用いた。

濾紙泳動の場合は通常の方法により緩衝液で湿潤させたのち、アルゴン雰囲気中で通電して泳動を行う。

本研究では電気泳動の影響を調べるため、展開で用いたと同じ薄層クロマトプレートを使用した。この場合はあらかじめ湿潤させたプレートの両端に同じく湿潤させたりボン状の濾紙を介して通電を行った。

本法により同定を行う場合には、薄層クロマトグラフィ法と同様に、まず既知のイオンの泳動を行って泳動距離を求め、これと未知試料の泳動距離を比較して行った。

2. 3 硫酸イオンの展開形態

2. 3. 1 硫酸イオン濃度の影響

一般的な硫化物の反応では溶液中に多量の硫酸根が存在するのが普通である。これが微量イオンの化学的な定量を困難ならしめている一つの原因であるが、薄層クロマトグラフィ法においてもこの高濃度の硫酸根が、微量イオンの展開挙動に及ぼす影響は大きい。このため試料溶液 (Na_2SO_4) の濃度を H_2SO_4 を加えて $8 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-1} \text{mol/dm}^3$ に変えて展開した結果、図 1 に示すように硫酸イオン濃度が増加すると展開スポットがブロードになり、展開位置の下限及び最高濃度点 (放射能強度最高点) が下方に移動することが判明した。

一般に硫酸を添加し、pH を下げると平衡として SO_4^{2-} イオン濃度が減少し、 HSO_4^{2-} 濃度が増加する。従って、 SO_4^{2-} イオンの割合が多いとシャープな展開スポットになるが、 HSO_4^{2-} の割合が多くなると、この挙

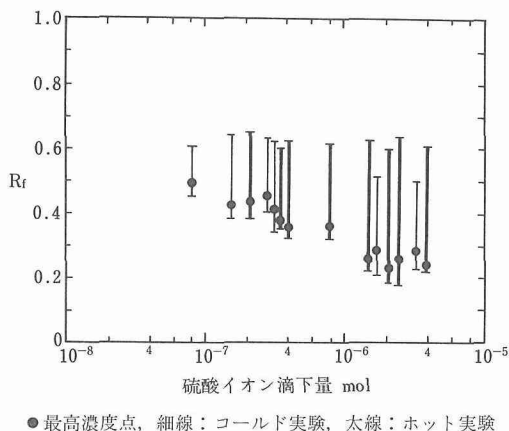


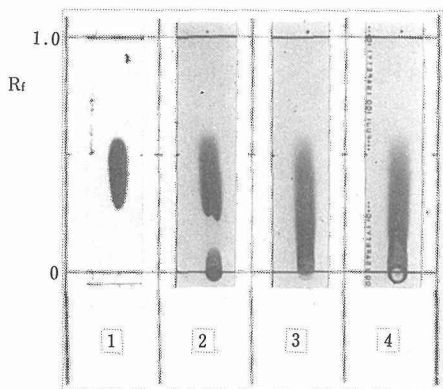
図1 硫酸イオンの展開位置

動が SO_4^{2-} の挙動と異なるため展開スポットがブロードになると考えられる。

2. 3. 2 Cu, Feの影響

反応溶液は一般に Cu^{2+} , Fe^{2+} を含んでいる。 Cu^{2+} 濃度 0.12mol/dm^3 , Fe^{2+} 濃度 0.30mol/dm^3 のものを、それぞれ単独で及び混合して Na_2^*SO_4 溶液に添加して、展開した結果を写真1に示した。これは硫酸銅・硫酸鉄の形で展開したと思われる図形である。

以上のように上記2.1の結果を含め、種々の組成の試料液で展開を試みたが、いずれの場合にも硫酸イオンの R_f の上限はほぼ一定で、シリカゲル薄層プレートを用いて展開した時、 R_f は約0.65であり、従来の研究における硫黄中間生成物であるポリチオン酸イオン(SnO_6^{2-})の R_f の範囲0.7~0.9より低く、従って硫酸イオンの共存は、ポリチオン酸イオンの展開の妨



1 : Na_2^*SO_4 , 2 : $\text{Na}_2^*\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$, 3 : $\text{Na}_2^*\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$,
4 : $\text{Na}_2^*\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$

写真1 Cu^{2+} , Fe^{2+} を含む Na_2^*SO_4 のオートラジオグラム

害にならないと考えられる。また、この結果から以後の実験に展開液として、すべてNo.44液を使用することとした。

2. 4 元素置換についての検討

多くの硫黄化合物(中間生成物)を含む溶液にて、ラジオアイソトープ ^{35}S を含む硫化物、硫黄を用いて反応を行なわせる場合、硫黄化合物間の置換反応を考慮する必要がある。このため各種の硫黄化合物を組合せ、一方の化合物に ^{35}S を含有させ、この ^{35}S から他の一方の化合物に置換するか否かを調べる必要がある。しかし、現時点ではすべての組合せを調べることは不可能であるので、ここでは硫酸イオンのみを取り上げ、これと他の硫黄化合物の間にSの置換があるかないかを調べた。

実験は、 ^{35}S を含む硫化物 Cu^*S を ^{35}S を含まない硫酸溶液中で陽極酸化させるのと同一条件で、 ^{35}S を含まない硫化物 CuS を ^{35}S を含む硫酸溶液中で陽極酸化させ、反応終了後に残渣硫化物及び反応により析出した単体硫黄中の ^{35}S の量を測定した。硫酸溶液中の ^{35}S は 10.0mCi であるが、残渣及び単体硫酸黄中の ^{35}S は $6.2 \times 10^{-5}\text{mCi}$ 及び $8.2 \times 10^{-6}\text{mCi}$ で、いずれも ^{35}S 添加量の $10^{-5} \sim 10^{-6}$ であった。この結果、硫酸イオン中の ^{35}S が他の硫黄化合物中のSと置換する反応は殆んど起こらず無視できる程度であることが判明した。なお、上記のように極微量の ^{35}S が検出されたことは、これが実験誤差(例えば吸着した ^{35}S)によるか、あるいは極く僅かでも置換反応が起るのか、については、その必要性が生じた時に改めて調べる予定である。

3 単体硫黄の硫酸酸性懸濁液中の反応

硫酸溶液中に単体硫黄(粉)を懸濁させると、懸濁電位は一度上昇したのちゆっくり低下し、最終的に一定値になる。 90°C (363K)にてpHを変えてこの一定値の変化を調べると、この懸濁電位は、(1)式の実験式で表され、(2)式の反応についての電位式(3)式⁷⁾と対応する。ここで E_m 及び E_{SCE} は、SCEを参照電極とした時の、それぞれ 90°C (363K)における読取値と、熱力学的な計算値である(単位はそれぞれV)。

$$E_m = 0.112 - 0.066\text{pH} \quad (1)$$



$$E_{\text{SCE}} = 0.002 - 0.074\text{pH} - 0.037 \cdot \log(\text{H}_2\text{S}) \quad (3)$$

この反応は平衡に達するまで4~6時間かかり、また懸濁電位の変化から、溶液中に中間生成物が生成し、これがS及び H_2S と平衡に達して、上記の電位を与えると推定される。このため、薄層クロマトグラフィー

法を用いて、この中間生成物を検出、同定することを試みた。

3. 1 実験方法

単体硫黄には市販品に ^{35}S を混合し、 0.20mCi/g としたものを用いた。硫酸溶液は H_2SO_4 : 1mol/dm^3 を用い、 pH は約1.8変化させた。

実験中は、懸濁電位及び pH を測定し、電位が変化するのに伴って、試料溶液 (20cm^3) を取り汙過した。この試料溶液 $20 \times 10^{-3}\text{cm}^3$ を薄層プレート上に滴下して展開し、約90分後に展開長さ10cmに達してから乾燥し、薄層ラジオクロマトグラムの TLC 2π ガスフローカウンターによる放射能測定と、薄層ラジオクロマトグラムと X 線フィルムを密着させて7日間露出した後、現像処理して得られたオートラジオグラムの黒化したスポットのマイクロフォトメーターによる黒化度測定を併用した。

また ^{35}S の溶解量については試料溶液を液体シンチレーター中に直接入れ、液体シンチレーションカウンターによる放射能測定を行なった。

硫酸イオンが高濃度なため、薄層プレート上のスポットの分離状態が良好ではなく、中間生成物は全体としての存在は認められたが、各ポリチオン酸等の分離・同定は困難であった。

以上のようにホット実験の結果、薄層クロマトグラフィ法について更に改善する必要があるため、ホット実験を中断し、基礎的に薄層プレート、その他の検討・実験を行なった。

3. 2 ポリチオン酸イオンの合成

前記のような結果から、よりよい分離のために、各種薄層プレートを比較することを試みた。このため、ポリチオン酸イオンを合成して展開の実験に用いた。硫黄中間生成物として存在する可能性のある化学種は SO_4^{2-} (HSO_4^{2-})、 SO_3^{2-} (HSO_3^{2-})、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、ポリチオン酸イオンとして $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ などがある。前の3種については ^{35}S 化合物の市販品があり、既にかなりの量の実験が行なわれたが、後の2種は市販品がない。非放射性塩として、四チオン酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$) が市販されているので、以前にこれを用いて硝酸銀溶液による呈色法により実験し、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ の R_f 値を得た。三チオン酸塩は市販品がなく、文献⁸⁾によれば、 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ の R_f 値は $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ の R_f 値に非常に近いが、少し低い値となる。また、両イオンが共存した場合に R_f 値がどう変化するか、については全く知られていない。

以上の点を明らかにするため、それぞれの Na 塩を合成することを試みた。

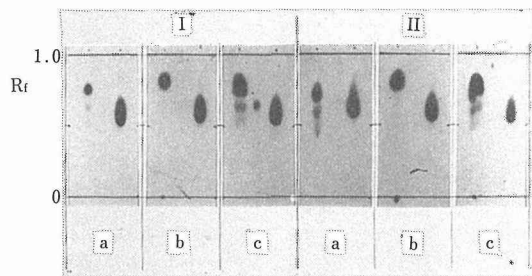
三チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$) の合成は、原料として $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用い、 H_2O_2 による酸化により行なった⁹⁾。

四チオン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) の合成は、原料として同じく $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を用い、ヨード (I_2 -KI 溶液) による酸化により行なった¹⁰⁾。放射性三チオン酸ナトリウム $\text{Na}_2^*\text{S}_3\text{O}_6$ 及び放射性四チオン酸ナトリウム $\text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$ の合成は、いずれも原料として放射性チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2^*\text{S}_2\text{O}_3$ を用い、それぞれ上記と同じ方法を用いた。

3. 3 シリカゲル薄層プレートと他種プレートの比較

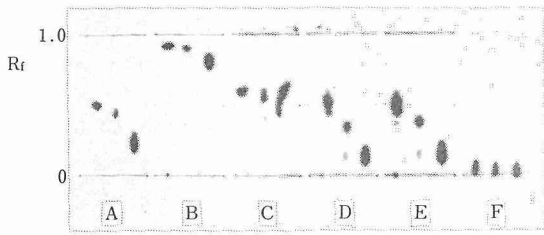
上記のように合成した三及び四チオン酸ナトリウムを用い、従来使用してきたシリカゲル薄層プレート (ヤマト科学製)、展開液 No. 44 により実験した結果を写真 2 に示した。それぞれ単独で展開した場合の R_f 値は $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ イオン : 0.73, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ イオン : 0.83 であるが、両イオンを混合した場合の R_f 値は 0.69~0.88 に拡がり分離状態が不良であることが判明した。このためシリカゲル薄層プレートに代わる他のプレートを調べることにした。

試験に用いたプレートはシリカゲル60、シリカゲル60シラナイズド、濃縮ゾーン付シリカゲル60、セルロース、セルロース F₂₅₄、PEI-セルロース F (メルク製) のプラスチックベースのプレートである。これらのプレートを用いて、合成ポリチオン酸イオン単独の場合の展開を行なって得られたオートラジオグラムを写真 3 に、黒化度測定による R_f 及び最高濃度点 (放射能強度最高点、図中の黒丸) を図 2 に示した。そしてこの実験に良好な結果を示した3種のプレート (シリカゲル60、セルロース、セルロース F₂₅₄) を用いて、両イオンを混合して展開を行なって得られたオートラジオグラムを写真 4 に、更に、黒化度測定による分離状態を図 3 に示した。これよりセルロース系プレートの



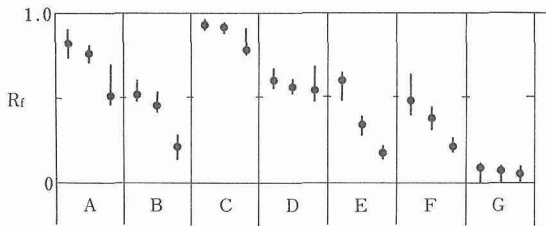
I : 濃度 0.3mol/dm^3 , II : 濃度 0.5mol/dm^3 , a : $\text{Na}_2^*\text{S}_3\text{O}_6$, b : $\text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$, c : $\text{Na}_2^*\text{S}_3\text{O}_6 + \text{Na}_2^*\text{S}_4\text{O}_6$, 各プレートの右スポットは $\text{Na}_2^*\text{S}_2\text{O}_3$ (標準) 0.3mol/dm^3

写真 2 ポリチオン酸イオンのオートラジオグラム(1)



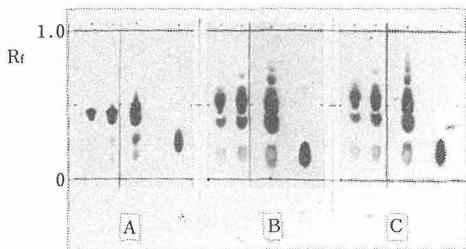
A: シリカゲル60, B: シリカゲル60シラナイズド,
C: シリカゲル60濃縮ゾーン付, D: セルロース,
E: セルロース F₂₅₄, F: PEI-セルロース F
各プレート左から $^*S_4O_6^{2-}$, $^*S_5O_6^{2-}$, $^*S_2O_3^{2-}$

写真3 ポリチオン酸イオンのオートラジオグラム(2)



A: シリカゲル, B: シリカゲル60, C: シリカゲル60シラナイズド, D: シリカゲル60濃縮ゾーン付, E: セルロース, F: セルロース F₂₅₄, G: PEI-セルロース F.
各プレート左より $^*S_4O_6^{2-}$, $^*S_5O_6^{2-}$, $^*S_2O_3^{2-}$, 濃度各0.3mol/dm³, ●: 最高濃度点

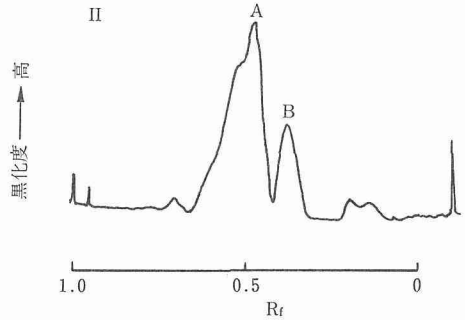
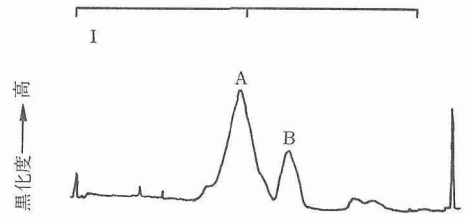
図2 各種プレートにおけるポリチオン酸イオンの展開位置 (黒化度測定)



A: シリカゲル60, B: セルロース, C: セルロース F₂₅₄,
各プレート左から濃度0.1, 0.3, 0.5mol/dm³, 及び $Na_2^*S_2O_3$ (標準) 0.3mol/dm³.

写真4 ポリチオン酸イオン混合物のオートラジオグラム

方が分離状態・スポット形状・展開位置・R_f 値など総合的に良好な結果が得られたので、以後の実験ではセルロースプレートとセルロース F₂₅₄ プレートをを用いた。しかし、シリカゲルプレートを使用した場合は、10cm 展開するのに約90分であったが、セルロース系プレートでは120~150分を要した。

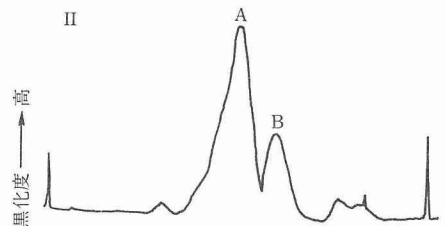
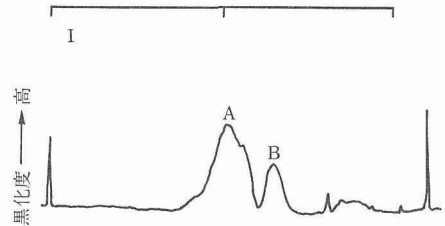


A: $S_4O_6^{2-}$, B: $S_5O_6^{2-}$

I 図: 濃度 各0.1mol/dm³

II 図: 濃度 各0.3mol/dm³

図3(1) セルロースによるポリチオン酸イオン混合物の分離



A: $S_4O_6^{2-}$, B: $S_5O_6^{2-}$

I 図: 濃度 各0.1mol/dm³

II 図: 濃度 各0.3mol/dm³

図3(2) セルロース F₂₅₄ によるポリチオン酸イオン混合物の分離

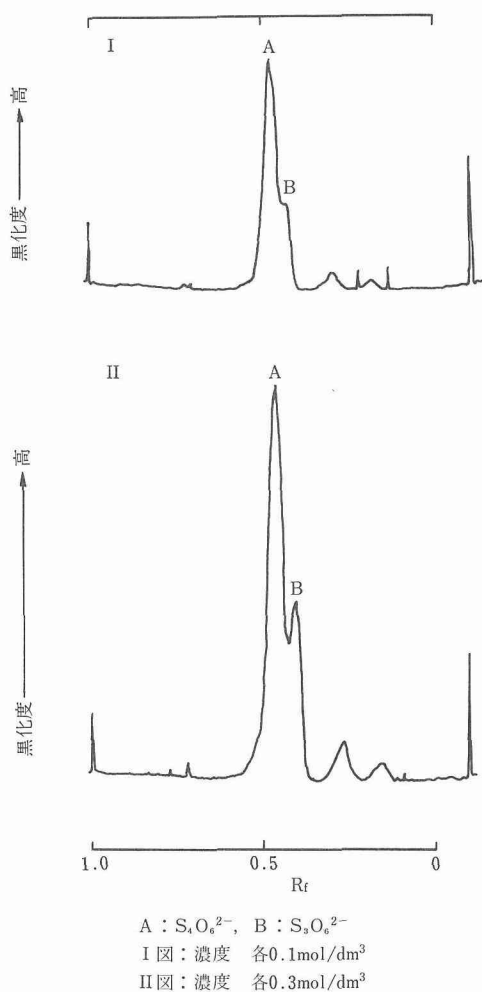


図 3(3) シリカゲル60によるポリチオン酸イオン混合物の分離

3. 4 実験結果

前記 3. 1 の実験に比較し、次の点を改善した。

- 反応の再現性があまり良くなかったので、コールド実験を繰り返して、その原因を調べた。その結果、試料採取時に反応容器に空気が入ることが原因と考えられたので、反応容器の気密性・硫黄末の投入法・pH 調節用 NaOH の添加法・試料採取法などを改良した結果、再現性が向上した。試料採取には注射器を用いた。
- 硫黄は撥水性があり、硫黄末の投入に時間を要した。このため、あらかじめ少量のエタノールで硫黄末全体を湿らせた後、硫酸溶液 (5 mol/dm^3) 中に浸して保存しておき、使用時にガラス管内で多量の硫酸溶液 (1 mol/dm^3) で十分に洗浄後、このガラス管から直接、反応容器内に投入することとした。

c) 薄層プレートを、従来のシリカゲル系プレートとセルロース系プレートの併用とした。

d) 試料溶液の濃縮として、次の方法を試みた。

今まで研究してきた、無電源電解や陽極酸化反応においては薄層クロマトグラフィ法による分離・同定に要した試料の量は $1 \sim 10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ であったが、この単体硫黄懸濁系の反応では、中間生成物の濃度が低く、上記の量では全く不十分であった。そこで薄層プレートを $5 \times 20 \text{ mm}$ に切断し、これに試料溶液を滴下、乾燥させ、これを繰り返して濃縮試料を得た。この方法で $0.4 \sim 0.5 \text{ cm}^3$ の試料が濃縮できる。なお、この操作はグローブボックス内で行い、この濃縮による試料の酸化は認められなかった。このようにして得た濃縮試料片は、薄層プレートに密着させて、通常の方法による展開を行った。

懸濁電位の変化を図 4 に示す。図中に単体硫黄投入及び、pH を変化させた時点、ならびに 1 ~ 5 の矢印で試料採取を示した。

上記のように濃縮した試料を用い、薄層クロマトグラフィ法により展開した一例を写真 5 に示した。Rf 0.5 ~ 0.9 の範囲にプレートの左右の端にそれぞれフィルムの黒化した箇所が認められる。

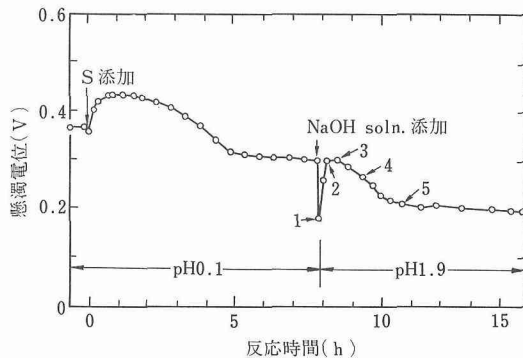
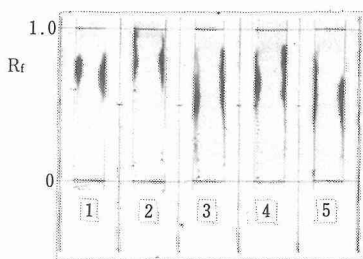


図 4 単体硫黄—硫酸酸性懸濁系電位



1 ~ 5 : 図 4 試料採取点参照

写真 5 反応生成物のオートラジオグラム

この黒化した箇所を確認として、同じ条件で展開したプレートを用い、硝酸銀溶液噴霧による呈色反応試験を行った結果、同一箇所が黒色になることが認められた。このように黒色を呈するイオンは $S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ があり、従って、上記オートラジオグラムにより検出された箇所は、これらイオンの何れか、あるいは混合物と推定される。R_f 値から見ると、 $S_2O_3^{2-}$, $S_3O_6^{2-}$ 及び $S_4O_6^{2-}$ はそれぞれ0.56, 0.73及び0.83であり、上記0.5~0.9の範囲から見ると、これら3種の混合物と見るのが妥当であろう。

これらイオンの展開において、黒化した箇所が2つに分れた点については、予想もしなかったことで推定にすぎないが、多量の硫酸イオンが中央に展開したためと思われる。すなわち微量成分の濃縮に伴い、硫酸イオンも同時に濃縮され、これが展開の際に他イオンを押しつけた結果、スポットが2個になったと推定される。これは、このような条件下でも微量成分の分離が可能であることを示唆する点で意味がある。

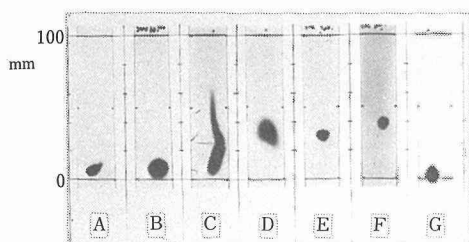
放射能測定より求めた微量成分の濃度は概算であるが $6 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ である。従って、少なくともこの程度の低濃度の中間生成物が硫黄懸濁系の反応に関与していることが推定される。

4 電気泳動法についての検討

電気泳動法は薄層クロマトグラフィ法に比べて試料の取り扱いや分離時間の短縮が比較的容易と思われるので検討を行った。

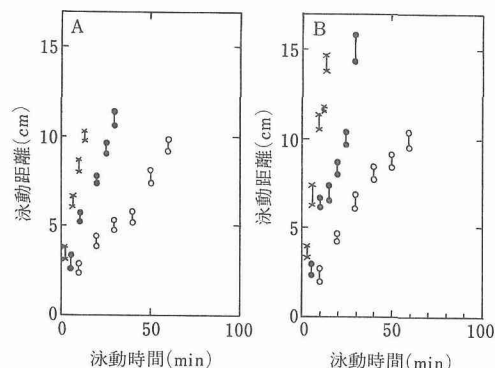
4. 1 泳動材の比較

実験は緩衝液として、濃度 10^{-3} mol/dm^3 の酢酸カリウム水溶液を用いて、泳動材としては、泳動用濾紙No. 51と薄層クロマトグラフィ法において体用した全プレート7種を試験して、泳動距離・スポット形状などの



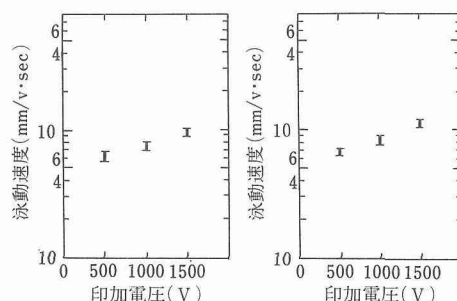
A : 濾紙, B : シリカゲル, C : シリカゲル60, D : シリカゲル60濃縮ゾーン付, E : セルロース, F : セルロース F₂₅₄, G : PEI-セルロース F
印加電圧500 V, 泳動時間10分

写真6 SO_4^{2-} イオンの電気泳動(オートラジオグラム)



A図: セルロース, B図: セルロース F₂₅₄,
印加電圧 ○—○: 500 V, ●—●: 1000 V,
及び ×—×: 1500 V。

図5 Na_2SO_4 の泳動距離



A図: セルロース, B図: セルロース F₂₅₄. 泳動時間 5 分。

図6 Na_2SO_4 の泳動速度

比較を行った。試料は、非放射性硫酸ナトリウム Na_2SO_4 と放射性硫酸ナトリウム $Na_2^{*}SO_4$ を用いた。

セルロース系プレートにおいて泳動距離・スポット形状共に、良好な結果が得られた。各泳動材による泳動状態を示すオートラジオグラムを写真6に示した。

4. 2 セルロース系プレートによる電気泳動

上記の実験において良好な結果を示した。セルロース系プレート(セルロース, セルロース F₂₅₄)を用いて、基礎データを得るための実験を行った。(印加電圧×時間)と泳動距離についてと、印加電圧と泳動速度について実験を行った。(印加電圧×時間)と泳動距離の結果については図5に示した。(印加電圧×時間)の値が同じ場合は、印加電圧の高い方が、泳動距離は大きくなる。印加電圧と泳動速度 (mm/v·sec) の結果については図6に示した。500 Vと1000 Vでは、ほとんど差はないが、1500 Vになると若干の差が認められた。また電圧によるスポットの大きさ、形状の変化はなかった。

次にセルロース系プレートを用いて、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_3O_6^{2-}$ 及び $S_4O_6^{2-}$ の泳動を行った。しかしこれらのイオンの挙動は、 SO_4^{2-} イオンの挙動と比較して雰囲気、温度に敏感であり、現在の泳動装置では密閉性不良、温度制御不良で再現性が十分でなく、これらのイオンを分離できないことがわかった。そこで、これらイオンに対する電気泳動法は今後改善を図っていくこととし、ここでは従来通り薄層クロマトグラフィ法による同定を行うこととした。

5 まとめ

単体硫黄の硫酸酸性懸濁系の反応について、 ^{35}S を用いて、中間生成物の挙動を調べることを目的として研究を行った。薄層ラジオクロマトグラフィ法を利用して微量の中間生成物の分離・同定を行なったが、その濃度が極めて低いため、各種イオンを分離するに至らなかった。しかし、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_3O_6^{2-}$ 、 $S_4O_6^{2-}$ の存在

が確かめられ、これらの濃度がおよそ 10^{-4} mol/dm^3 のオーダーであることが判明した。

参 考 文 献

- 1) 前橋陽一, 加賀屋豊, 亀谷 博: 日本鉱業会春季大会講演要旨集, (1980), 409—10
- 2) Nickless, G. (Editor): *Inorganic Sulphur Chemistry*, Elsevier, (1968) p. 518.
- 3) Hernandez, R. and Axelrod, L. R.: *Analytical Chemistry*, **33** (1961), 370.
- 4) Blasius, E.: *Z. Fresenius' Anal. Ch.*, **168** (195), 1.
- 5) 奥村 保, 西川泰治: *分析化学*, **25** (1976), 419.
- 6) Pollard, F. H. Mconie, J. S. W. and Jones, D. J.: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **157** (1957), 369.
- 7) 亀谷 博, 青木愛子: 日本鉱業会春季大会講演要旨集, (1978), 60—61
- 8) Iguchi, A.: *Chemistry Society of Japan*, **31** (1958), 597.
- 9) 日本化学会編“新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)”丸善, (1977) p. 482.
- 10) 日本化学会編“新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)”丸善, (1977) p. 529—530.

弾塑性破壊靱性の測定法に関する研究

経常研究

材料強さ研究部

安中 嵩, 武内朋之,*³ 岩尾暢彦,* 古屋宣明

池田省三,*³ 木村勝美,*² 山脇 寿, 松本庄次郎

疲れ試験部

西島 敏, 金澤健二

昭和56年度～昭和58年度

要 約

比較的に高靱性の材料の単一試験片による弾塑性破壊靱性 J_{IC} 測定法及びさらに大きな靱性をもつ材料の延性破壊についての評価法の研究を行った。

(1)超音波垂直透過法及び斜角反射法を併用することによって、コンパクトテンション試験片厚さ中央部の予き裂の鈍化、安定き裂の進展及びこれらの過程間の遷移過程を検出することができる。そしてこの方法を用いて単一試験片によって J_{IC} を測定することが可能である。この超音波法によるHT80鋼、A533B-1鋼の J_{IC} はよく一致した。ただしSM50鋼の J_{IC} は遷移過程が大きくなり外挿法であるR曲線法による J_{IC} は超音波法による真のき裂進展開始点から求められる J_{IC} より低い値となった。なおこの超音波法によればき裂伝播抵抗J-R曲線も単一試験片により測定できる。

(2)大きな延性をもつ材料における割れの進展挙動を観察するための簡単な試験法を提案した。この方法を用いてSUS316L鋼の割れ進展挙動における寸法効果を明らかにするために、厚さを一定にして、平面寸法を比例的に変えた($W=200\sim30\text{mm}$)コンパクト試験片の荷重-変位曲線の系統的な観察を行った。延性及び靱性の大きな材料で、平面応力型の破壊が起こるときには、 J_I に相当する靱性値は板厚に比例して増大する。

1. 緒 言

鋼構造物や機器の破壊を防止し、その安全性を確保するためには破壊現象を解明するとともに、破壊靱性ないし破壊抵抗の評価法の確立が重要である。

比較的に高延性の材料の破壊抵抗の評価については平面ひずみ破壊靱性 K_{IC} は大きな寸法の試験片を必要とし現実的には測定は困難になる。そこでより小さな寸法の試験片でも測定できる弾塑性破壊靱性 J_{IC} が用いられるようになり、その測定法はASTM E813及び日本機械学会規準JSME S001で規定されている。しかしその基本は多数の試験片を必要とするR曲線法であり、単一試験片法が望まれている。

さらに大きな延性をもつ材料については J_{IC} 測定で

さえ非常に厚い板厚の試験片が必要となり測定が困難になる。しかも現実には使用されているのは J_{IC} が適用される厚板材だけではなく、 J_{IC} の測定ができない薄板材も多く使われている。したがって板厚が比較的薄く、延性が極めて大きい材料が延性破壊するときの靱性を評価することも重要である。

そこで J_{IC} の単一試験片法及び板厚効果を含めた高延性材料の靱性の評価法について研究した。

2 超音波法による弾塑性破壊靱性試験法

2.1 目 的

弾塑性破壊靱性 J_{IC} の単一試験片法には、電位差法、AE法、除荷コンプライアンス法のほかに超音波法がある。超音波法は平面ひずみ状態にある試験片の厚さ中央部でのき裂の進展を測定できるという他の方法にない特徴をもっている。この方法には超音波をき裂面に平行に入射する反射法¹⁾、き裂面に垂直に入射する

現在の所属： *日本科学技術情報センター、*²日本溶接技術センター、*³機能材料研究部

反射法²⁾³⁾，さらに表面波法⁴⁾が報告されている。

コンパクトテンション (CT) 試験片による測定の場合、これらの方法にはそれぞれ問題がある。例えば、第2の方法はき裂の表面形状の影響を大きくうけるなどき裂の進展状況によっては適切でないこともある⁵⁾。そこで本研究はき裂の表面形状の影響をあまりうけないと考えられる超音波をき裂面に垂直に入射する透過法(以後単に垂直透過法という)と予き裂の鈍化状態をみるための斜角反射法を併用することによって、R曲線法によるものとよく一致する J_{Ic} の測定が可能な超音波単一試験片法を確立することを目的とした。

2. 2 試料及び実験方法

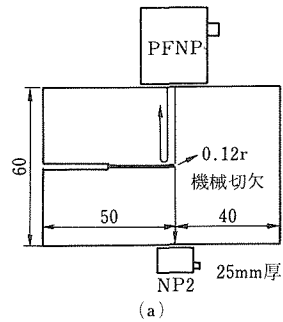
供試材はHT80、A533B-1及びSM50B鋼で、その機械的性質を表1に示す。図1(a)はき裂進展検出のシミュレーションに用いた試験片である。破壊靱性試験には図1(b)の厚さ25mmのCT試験片を用いた。疲労予き裂導入時の最大応力拡大係数は、 $29\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以下とした。破壊靱性試験はASTM E813及びJSME S001に準拠して行った。ただしき裂長さ増分は垂直透過法の測定範囲に対応して、試験片中央部3mm又は6mmの範囲の7点の平均値をとった。

表1 供試材の機械的性質とCT試験片のき裂面方位

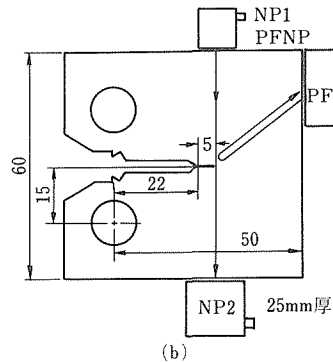
鋼 種	降伏点 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	C T 試験片 き裂面方位
HT80	757	814	16	72	L - T
A533B-1	505	647	19	74	L - S
SM50B	319	490	32	80	L - T

超音波測定のプロック図を図2に示す。垂直透過法では送信用探触子としてビーム径3mmの点集束垂直探触子(PFNP)又は振動子径6.25mmの垂直探触子(NP1)、受信用探触子として振動子径12.5mmの垂直探触子(NP2)、斜角反射法では屈折角40°,ビーム径2.5mmの点集束斜角探触子(PFAP)を用いた。探触子の超音波周波数はいずれも5MHz, 接触媒質にはグリセリンを用いた。

超音波法では予き裂先端に対し探触子を所定の位置に正確に取付けなければ、パルス高さ変化の再現性が損なわれ、測定ができなくなる。垂直透過法では測定範囲の狭いPFNP-NP2と測定範囲の広いNP1-NP2の探触子の組合せを用いたが、前者の場合PFNPのビーム径が3mmと小さいので、疲労予き裂面を利用した。すなわちPFNPは反射法により予き裂面からの反射パルス高さが最大値の1/2になる位置に取付けた。そしてNP2は透過パルス高さ(E_t)が最大になる位



(a)垂直透過法のシミュレーション



(b)破壞靱性試驗

図1 試験片の形状寸法と探触子の取付位置, 単位mm

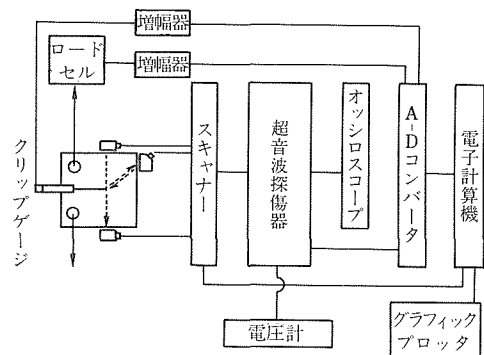


図2 超音波測定系のブロック図

置に取付けた。後者の場合はビーム径が大きく、疲労予き裂面は利用できない。そこで図3に示す治具を用いて探触子の位置を定めた。まずき裂の影響を受けない位置で E_1 が最大になるようにNP1とNP2の相互の位置を調整した。ついで、探触子間の相互位置を変えずに予き裂方向に送り、 E_1 が予き裂に遮られて1/2に低下する位置を求め、その位置に探触子を固定した。

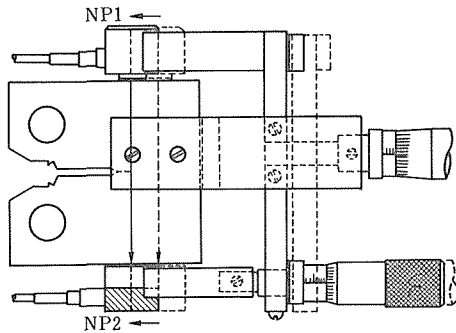


図3 垂直透過用探触子の取付位置測定治具

前者の探触子取付方法によると、後者の方法よりもき裂進展に伴う E_t の変化の感度は低下するが、 E_t 変化の挙動には本質的な差はみられなかった。

斜角反射法ではPFAPは予き裂先端からの最大の反射パルス高さ(E_a)が得られる位置に固定した。なおすべての探触子の取付位置の決定は予き裂導入時の疲労繰り返し最大荷重より小さい適当な荷重(本研究では10kN)をかけて行った。

2. 3 実験結果及び考察

2. 3. 1 超音波によるき裂進展検出のシミュレーション

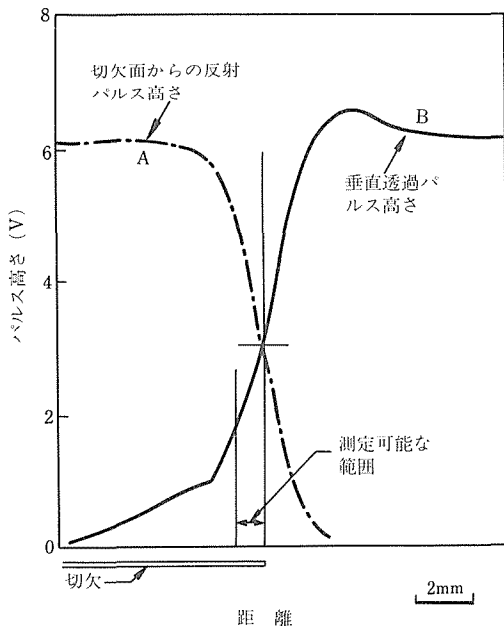


図4 模擬き裂進展に伴う透過パルス高さの変化 (探触子: PFNP-NP2)

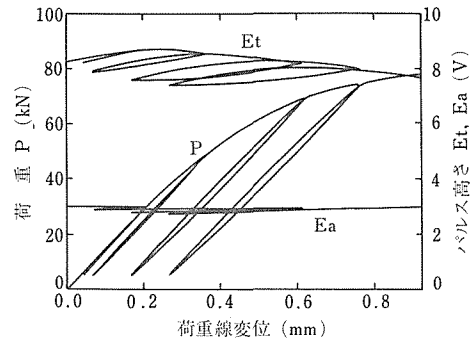


図5 CT試験片の変形による超音波パルス高さの変化

き裂が進展したときの超音波パルス高さ変化の基礎的知見を得るために、模擬実験を行った。まず試験片に変形がなく、き裂の進展のみが起こる場合として、図1(a)の切欠付試験片の両側面上でPFNP及びNP2を移動装置により個別に又は同時に移動させたときのパルス高さの変化をしらべた結果を図4に示す。B曲線は前述のPFNP-NP2の組合せの探触子の位置調整後の状態における E_t の変化である。模擬き裂の進展につれて E_t は減少している。この場合図中に示す約1mmのき裂進展の測定が可能な範囲があった。つぎに試験片の変形のみがおこる場合として、疲労予き裂の代りに切欠先端半径0.12mmの機械切欠付のCT試験片を用い、負荷、除荷を繰り返し最大荷重を増しながら E_t 及び E_a を測定した。その結果を図5に示す。この場合き裂の進展はなかったので、 E_a の変化は非常に小さかった。しかし E_t はマクロ的な意味で、弾性領域では増加、塑性領域では減少した。単調な引張において、予き裂先端形状に変化がなければ、荷重線変位の増加とともに E_t は初期には増加し、ついでほぼ直線的に減少する。

2. 3. 2 超音波パルス高さの変化とき裂進展過程

HT80鋼のCT試験片の荷重線変位に対する E_t 、 E_a の変化を図6に示す。機械切欠試験片でき裂の進展がないときの変化(図5)と比較して異なる点は、 E_t は荷重線変位の増加に伴って最初と矢印で示すところで急激な減少がみられることであった。 E_a は初期にはほぼ一定水準を保つが、しだいに増加したのち、矢印で示した点で急激に不安定な変化へと移行している。そして E_t と E_a の矢印で示す急激な変化は同時に起っていることがわかる。このときの荷重線変位を δ_{in} とする。走査型電顕による破面観察の結果、 δ_{in} は安定き裂進展開始点であり、また E_a の増加は予き裂の鈍化に対

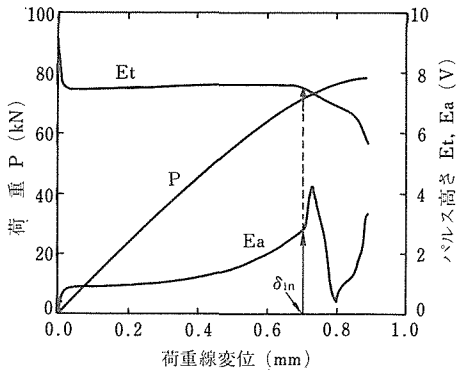


図6 HT80鋼の破壊靱性試験における超音波パルス高さ、荷重の変化（垂直透過法の探触子：NP1-NP2）

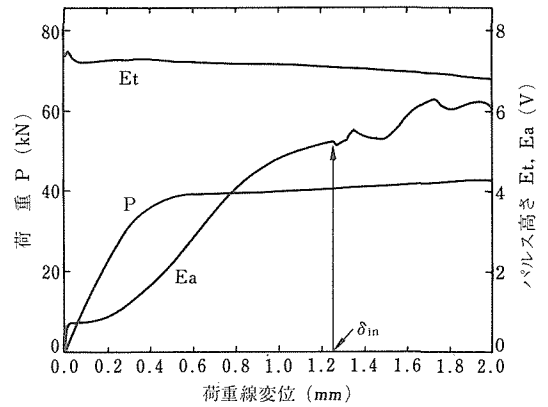


図8 SM50B鋼の破壊靱性試験における超音波パルス高さ、荷重の変化（垂直透過法の探触子：NP1-NP2）

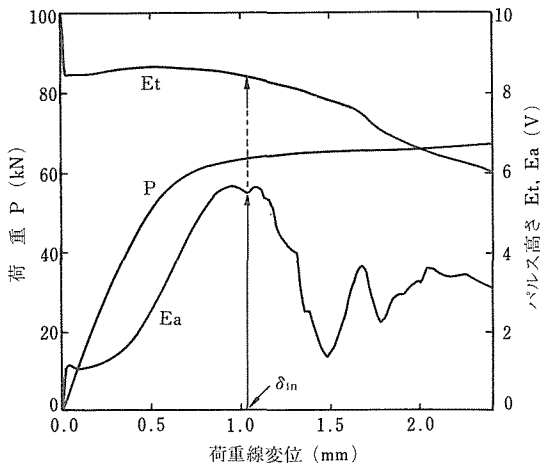


図7 A533B-1鋼の破壊靱性試験における超音波パルス高さ、荷重の変化（垂直透過法の探触子：NP1-NP2）

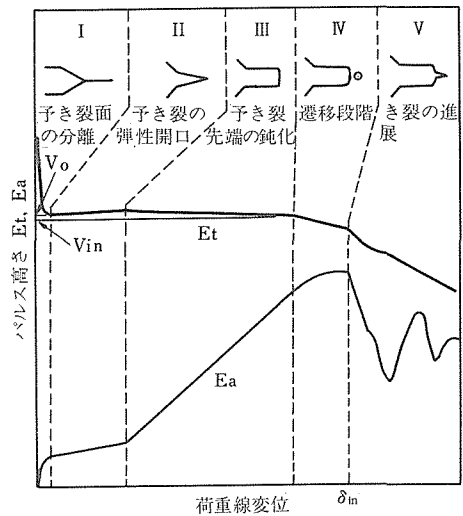


図9 き裂進展過程とパルス高さ変化の対応

応していた。図7, 8はそれぞれA533B-1, SM50B鋼の場合の E_t 及び E_a の変化である。A533B-1鋼からSM50B鋼へと強度が低下するにつれて、 δ_{in} における E_t の急激な変化は不明瞭になり、代って δ_{in} 直前に E_a が殆んど増加しなくなる領域があらわれた。この領域では、拡大したストレッチゾーン内に成長はしているが孤立したボイドがみられるほか、主き裂面に垂直方向に入った微小き裂も拡大していた。この段階は予き裂先端の鈍化から安定き裂進展開始にいたる遷移段階といえる。図9は E_t , E_a の変化を模式的に示したものである。

2. 3. 3 J_{IC} の測定

超音波法により δ_{in} を検出することができるので、これによって J_{IC} を測定することができる。すなわち単一試験片による J_{IC} の測定が可能である。A533B-1鋼について、超音波法によって測定した安定き裂が進展を開始するときのJ積分値($J_{in(U)}$)とR曲線法による同様のJ積分値($J_{in(R)}$)との比較を図10に示す。 $J_{in(U)}$ と $J_{in(R)}$ はよく一致している。これらの J_{in} は有効性の条件を満足しており J_{IC} とみなされる。図中には δ_{in} 直前の概略の遷移領域が斜線で示されている。表2に超音波法とR曲線法による J_{IC} の平均値をまとめてかかげ

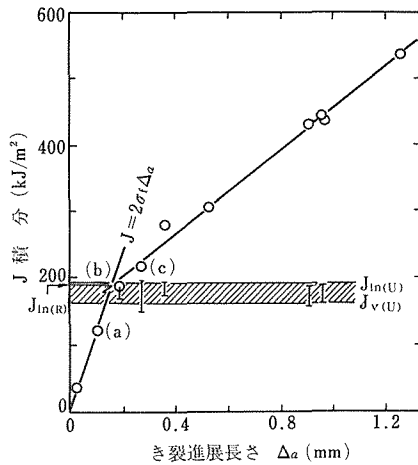


図10 A533B-1鋼のR曲線と超音波法による J_{In}
(垂直透過法の探触子：PFNP-NP2)

表2 J_{Ic} 値 (垂直透過法の探触子：NP1-NP2)

鋼 種	J_{Ic} (kJ/m ²)	
	R 曲線法	超音波法
HT80	110	111
A533B-1	165	179
SM50B	162*	201

* J_{In}

た。R曲線法は鈍化直線とR直線との交点から J_{In} を求める外挿法であるので特に遷移領域の大きいSM50B鋼では両法による差は大きい。

2. 3. 4 J積分き裂伝播抵抗曲線

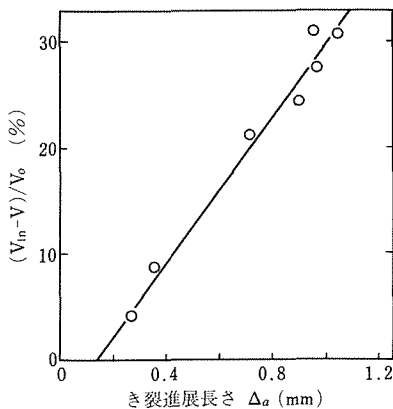


図11 垂直透過パルス高さの相対減少量とき裂進展長さの関係、A533B-1鋼、探触子PFNP-NP2 (V_0, V_{In} は図9参照)

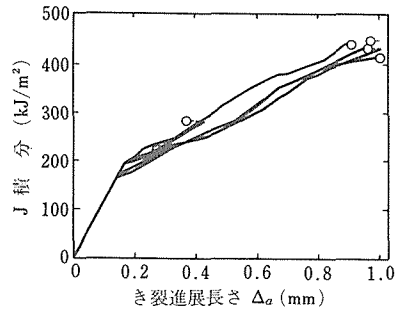


図12 A533B-1鋼の超音波法によるJ-R曲線

き裂の進展に伴う E_t の減少量はき裂の進展長さ Δa を表わしていると考えられる。事実、 Δa と E_t の減少量は図11のように直線関係がある。この直線の勾配を用いてJ-R曲線を求めた⁶⁾。ただし δ_{in} までは予き裂の鈍化によるき裂の進展として、 $\Delta a = J/2\sigma_f$ と仮定した。ここに σ_f は降伏応力と引張応力の平均値である。数本の試験片についてまとめて図12に示す。図中の白丸は Δa の実測値である。試験片により若干のばらつきはあるがよく一致しているといえよう。

2. 4 小 括

超音波法による弾塑性破壊靱性の単一試験片法について研究し、次の結果を得た。

(1)超音波垂直透過法及び斜角反射法を併用することによって、CT試験片厚さ中央部の適当な範囲における予き裂先端の鈍化、鈍化から安定き裂進展にいたる遷移過程及び安定き裂の進展等の破壊過程を区別して測定することができる。

(2)この超音波法によって、単一試験片で J_{Ic} を測定することができる。

(3)超音波法によるHT80鋼及びA533B-1鋼の J_{Ic} はR曲線法による J_{Ic} とよく一致した。しかしSM50B鋼については安定き裂進展開始前に起こる遷移領域が大きく、外挿法であるR曲線法による J_{In} は超音波法による真のき裂進展開始点から求められる J_{Ic} よりもかなり低い値となった。

(4)超音波垂直透過法によりJ積分き裂伝播抵抗曲線(J-R曲線)を単一試験片で測定することができる。

3 大きな延性をもつ材料の破壊試験法

3. 1 目 的

延性の相対的に大きな材料における割れの進展開始を特徴づける量としては、 J_{Ic} という量が一般に用いられている⁷⁾⁸⁾。しかしこの量は、寸法効果を無視した平

面ひずみ型の材料常数としてとらえられているために、この実測値が有効とされる試験片の最少寸法は、靱性の増大とともに大きくなる。 J_{IC} が有効とされない相対的に小さな試験片では、一般に割れの進展はその形状及び寸法に依存する。この研究の目的は、大きな延性と靱性をもつ材料における延性割れの進展現象の寸法効果を、簡便に測定するための試験法を確立することである。

3. 2 破壊試験法⁹⁾

インストロン型の試験機は、試験片に加えられる力に無関係に、クロスヘッドの変位速度を一定に保つという特性をもっている。そこでまず、最も簡単な破壊試験である丸棒の引張り試験と、広く用いられているコンパクト試験片の引張り試験をインストロン試験機で行い、それぞれの荷重-変位曲線の比較を行った。

用いた材料は強度及び靱性の大きな代表的な鋼としての SNCM439 鋼である。素材は 75mm ϕ の丸棒であり、これを鍛造及び圧延により 16mm ϕ の棒及び 26~1.3mmの各種の厚さの板にし、完全焼なまし状態で試験片に加工した。この試験片を SC (Slow Cool) 材とし、その他は 850℃から油焼入れのあと、550~700℃の高温領域で 30分焼もどしを行った。

図13に示された形状の丸棒試験片 ($D = 8\text{mm}\phi$)の荷

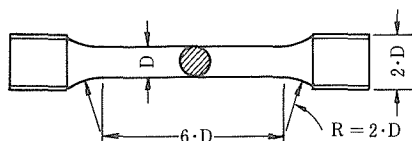


図13 丸棒引張り試験片, 単位mm

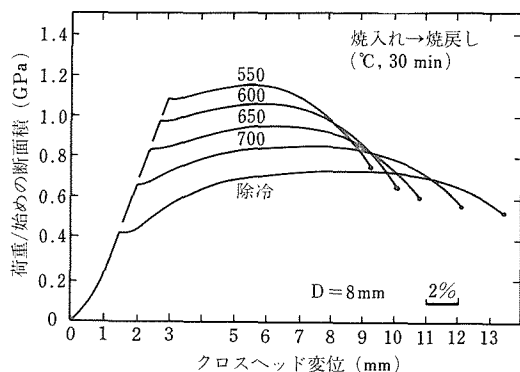


図14 SNCM439鋼丸棒の荷重-変位曲線の焼もどし温度による変化 (引張り速度 5mm/min)

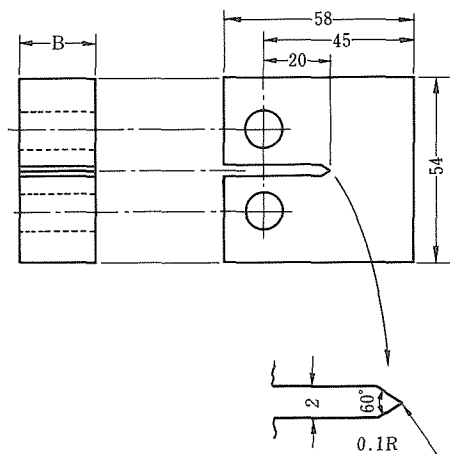


図15 コンパクト試験片の形状, 単位mm

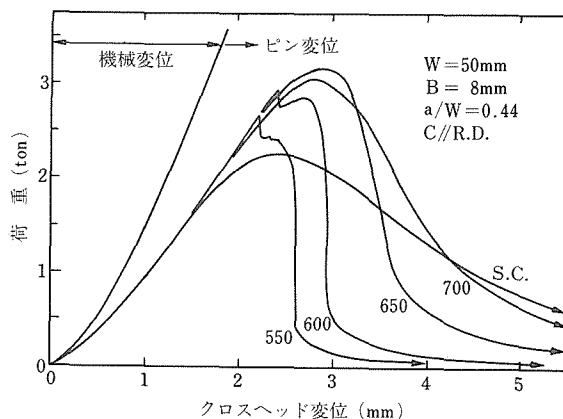


図16 板厚 8mm のコンパクト試験片の荷重-クロスヘッド変位曲線に及ぼす焼もどし温度の影響 (T-L)

重-変位曲線に及ぼす焼もどし温度の影響を図14に示す。コンパクト試験片の形状を図15に示す。図16は割れ面が圧延方向に平行になるように切り出した、8mmの厚さのコンパクト試験片を図14と同じ熱処理をしたあとの荷重-変位曲線である。この機械変位の曲線は、コンパクト試験片と同じ位置にピン穴をあけた25×40×60mm³のブロックを、弾性的に引張ったときの荷重-クロスヘッド変位曲線である。横軸をピン変位 (荷重線変位) として荷重-変位曲線を示すためには、クロスヘッド変位から対応する荷重の機械変位を差引いたものをピン変位とすればよい。

延性割れの定常的な進展の開始は、最大荷重点の近くであるから、そのときまでに外力が試験片に与えた仕事 J_1 は、荷重-ピン変位曲線から求めることができる。

靱性値を J_I として定義すると、図14と図16の比較から、強度レベルが1 GPa程度より大きくなると、靱性が急激に低下することを、直観的にとらえることができる。割れの進展がいわゆるポップインと呼ばれる現象が始まるような材料では、平面ひずみ破壊靱性値 K_{Ic}^{10} を容易に決めることができる。

以上のような実験方法によって、いろいろな厚さ(25～1.3mm)の板から、スリット面が圧延方向に平行及び直角になるようなコンパクト試験片を多数作製して、延性割れの進展における試験片厚さの効果を、系統的に観察した結果、次の結論が得られた。

(1)大きな靱性を示す材料における延性割れの発生及び進展挙動は、コンパクト試験片をインストロン型の試験機で引張るときに記録される荷重－変位曲線から、その特徴を容易に測定することができる。

(2)荷重－変位曲線の最大荷重点は、一軸引張り試験の荷重－伸び曲線の破断点に対応する。

(3)割れの不安定伝ばがおこらないときには最大荷重点は割れの定常的な進展の開始する点であり、その大きさは、試験片の厚さとともに単調に増大した。

3. 3 オーステナイトステンレス鋼における割れの進展

この材料は基礎的な観点からみれば、延性あるいは靱性の非常に大きな、一つの理想的な材料とみることができる。SUS316鋼の固溶化処理材について、前節と同様な方法で、厚さ4～24mmのコンパクト試験片の荷重－変位曲線を観察した結果¹¹⁾によると、外力(試験機)が最大荷重点までになした仕事として求められる J_c は、板厚に対して単調に増加することが明らかにされた。割れの進展現象にみられるこのような寸法効果の全体像を明らかにするためには、試験片の厚さを一定にして、平面寸法を比例的に変化させたものについての系統的な実験データが必要である。

3. 3. 1 材料特性

この実験に用いた素材は SUS316L 鋼の、平面寸法が $1 \times 0.5 \text{ m}^2$ で厚さが4.5, 6, 及び10mmの固溶化処理材であった。

オーステナイトステンレス鋼は、一般に破断までの伸びが大きく、しかも熱伝導度が小さいため、大気中の引張試験では、試験片中央部の温度上昇は、破断時には数十度Cになる。このことが、測定される引張特性に与える影響をはっきりさせるためには、試験片の温度上昇が起らない条件下での引張試験データが必要である。そこで厚さ10mmの板から熱延方向に平行に図13のD = 5 mmの試験片を切り出し、その引張試

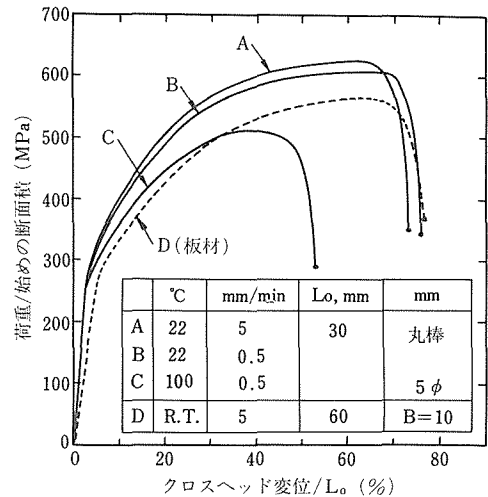


図17 丸棒試験片を水中で引張ったとき(実線)、及び平板試験片を空气中で引張ったとき(点線)の荷重－伸び曲線 (T－方位)

験は水中で、十分にかく拌をしながら行った。図17の実線はこのようにして得られた荷重－伸び曲線である。22°Cでは引張速度を10倍にすると(B→A)変形応力は3.3%増加し、変形温度を22°Cから100°Cにすると(B→C)最大荷重は約20%減少した。破断点における断面収縮率は80～82%の間に入っていた。

図17の点線Dは同じ素材の平板試験片の荷重－伸び曲線である。初期の立上り部のこう配が小さくなるのは、チャック内のクサビ形のつかみの試験片への食いこみのためである。最大荷重が丸棒の22°Cと100°Cの値の中間に入っていることは、最大荷重点における試験片中央部の温度が30～40°C上昇したことを意味している。そしてくびれの起こった部分または最後に破断する場所ではさらに高い温度になる。

表3 板状試験片の引張試験結果

Orientation	B mm	σ_M MPa	σ_f MPa	Elong. %	$\Delta\sigma/\sigma_M$ %
L	4.5	566	392	59	31
	6	555	380	60	32
	10	564	370	61	34
T	4.5	550	441	60	19
	6	564	374	62	34
	10	565	366	66	35

0.2%耐力はすべて240MPa、最大荷重 σ_M 及び破断荷重 σ_f はともに始めの断面積で割った値、また $\Delta\sigma = \sigma_M - \sigma_f$ である。

平板試験片を大気中で引張った時の荷重－伸び曲線から得た最大荷重及び破断荷重を始めの断面積で割った値 (σ_M , σ_f), 破断伸び及びびくびれ変形の間の荷重低下率 $[(\sigma_M - \sigma_f) / \sigma_M \times 100]$ を表 3 に示す。伸びは標点距離 50mm の目盛線から求めたものである。最大荷重点までの一様伸びは破断伸びから約 14% 差引いた大きさである。平板試験片では、絞り値の測定が困難であるので、それに代るものとして、荷重低下率を用いるのが便利である。例えば 4.5mm の厚さの T 試験片の荷重低下率が小さいことは、絞り値の小さいことに対応し、以下に述べるように割れの進展が起こりやすいことと深い関係をもっている。

3. 3. 2 コンパクト試験片

コンパクト試験片の平面寸法を図 18 に示す。それぞれ

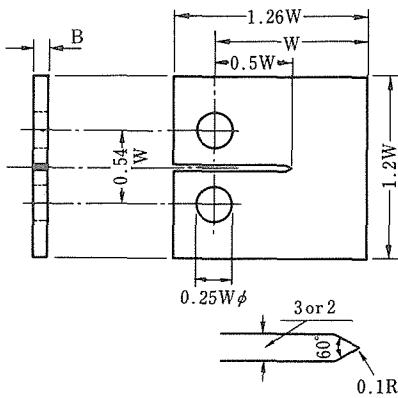


図18 コンパクト試験片, 単位mm

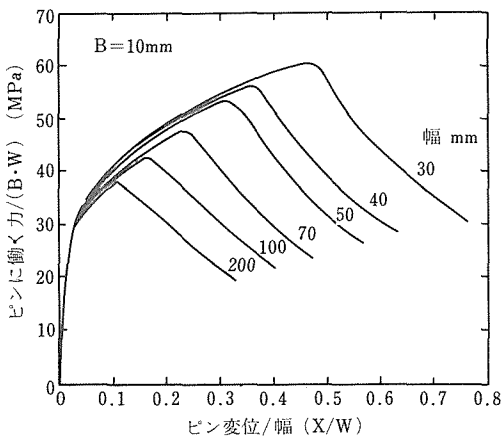


図19 厚さ10mmのコンパクト試験片の荷重－変位曲線に及ぼす公称幅Wの影響

れの寸法は公称幅(W)を規準とした倍数で示してある。Wとしては200, 150, 100, 70, 50, 及び30mmの7種類を選び、それぞれスリット面が圧延方向に垂直(L-T)及び平行(T-L)になるものを作成した。板面はすべて素材のままとし、スリット先端部は機械切欠きのままで試験を行った。

板厚が10mmで公称幅Wが200から30mmの間で変化したときの荷重－ピン変位曲線を図19に示す。縦軸はピン荷重を厚さと幅の積(B・W)で割った応力の単位で示し、横軸はピン変位XをWで割った無次元量で示した。すべての試験はピン荷重が最大荷重の半分になるところまで変形させ、そこで除荷重した。

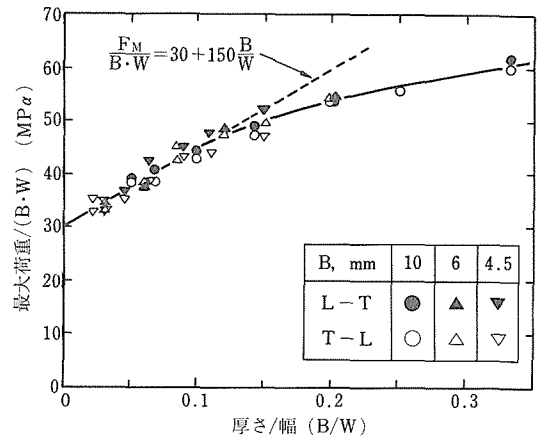


図20 最大荷重の(B/W)に対する変化

荷重－変位曲線から得られた最大荷重のデータのすべてを(B/W)に対してプロットしたものが図20である。最大荷重点は延性割れの定常的な進展の開始点である。その時の鈍化した割れ先端の開口変位, δ_c (C TOD) は延性割れの進展開始を特徴づける一つの特性値である。この値は図21に示したように、荷重線から塑性回転の中心までの距離をcとすると

$$\delta_c = X_M \left(\frac{c - a}{c} \right) \quad (1)$$

で与えられる。コンパクト試験片の回転中心の位置は外力のモーメントとリガメント断面に働くモーメントの平衡条件から、 $B/W \leq 1$ のときには

$$c = \left(\frac{a^2 + W^2}{2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

で与えられる。

T-L試験片で得られた最大荷重点塑性変位(X_M), をWで割った量の(B/W)に対する変化を図22に示す。 X_M のプロットが $B/W < 0.2$ の領域で、原点を通る直線

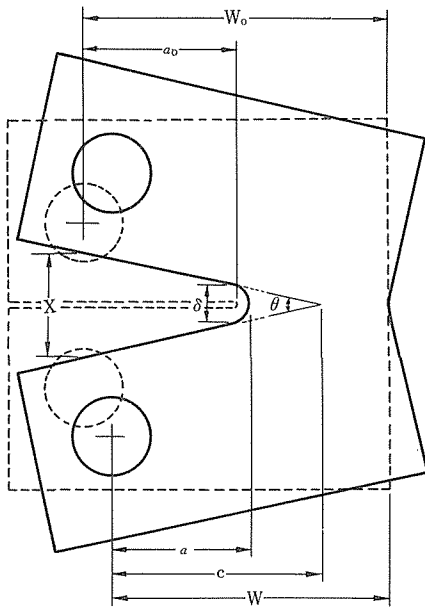
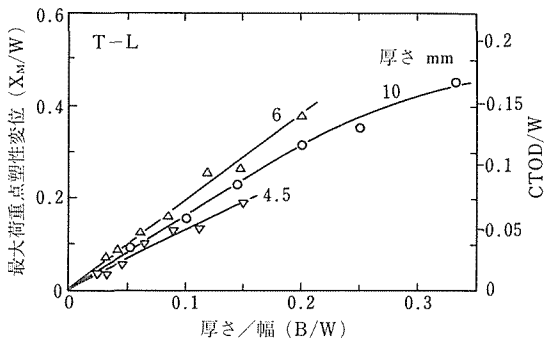


図21 最大荷重点における試験片の形状

図22 最大荷重点塑性変位 X_M の (B/W) に対する変化 (T-L 方位)

上に乗ることは、 X_M 及び(1)式で与えられる σ_c が厚さだけに依存することを意味している。この方位の試験片は、厚さによって各直線の勾配がはっきりと異なっていた。これはそれぞれの素材の加工及び熱処理の履歴が少しずつ異なるために、圧延方向に沿って並ぶ傾向のある、介在物、 δ 相、排出物等の分布状態が少しずつ異なり、その方向に進展する割れが、これらの内部組織によって大きな影響を受けることを意味している。特に厚さが4.5mmの試験片で得られた直線の勾配が特に小さいことは、表3の引張試験結果のところでも述べたように、厚さ4.5mmのT-方位の試験片の紋りに伴う荷重低下率が異常に小さいことに対応している。

図22の実線は $B/W < 0.2$ の領域では、限界開口変位 δ_c が厚さ B に比例すること

$$\delta_c = a_c B$$

を示しており、この比例常数 a_c は靱性を表す一つの材料常数である。

3. 4 小 括

以上の実験結果のうち、とくに丸棒試験片とコンパクト試験片の荷重-変位曲線の比較という観点から、いろいろな力学的な考察を行った結果、次の結論が得られた。

(1) 延性割れの発生及び進展は、割れ先端近くに現われる主応力の最大値が、丸棒の一軸引張試験から得られる破断真応力を越えたときに起こる。

(2) 一軸引張試験で得られる平均破断応力と降伏応力の比が1に近づくとき K_{Ic} の測定が可能になる。逆にオーステナイトステンレス鋼のように、その比が5以上になると、割れが進展するためには、その先端部に大きな塑性変形と加工硬化が先行しなければならない。

4 結 言

弾塑性破壊靱性の単一試験片法としてR曲線法によるものとよく一致する J_{Ic} を測定できる超音波法を確立することができた。CT試験片にかざられることや低温雰囲気等への適用は今後の問題としても、試験片厚さ中央部の測定ができるという特徴のある試験法として提案される。

また、非常に大きな延性をもつ材料に関しては、手続が簡単で自動化可能な試験法を提案し、さらに、材料内の割れの進展が一軸引張り試験から得られる破断真応力と関係づけることができることを示した。

参 考 文 献

- 1) Underwood J. H., Winters D. C. and Kendall D. P.: "The Detection and Measurement of Cracks," Welding Inst., (1976), 31.
- 2) Klima S. J., Fisher D. M. and Buzzard R. J.: J. Test. Eval., 4 (1976), 397.
- 3) 平野一美, 小林英男, 中澤一: 非破壊検査, 29 (1980), 198.
- 4) 伊達和博, 島田平八, 伊東義晃: 非破壊検査, 31 (1982), 247.
- 5) 安中 嵩, 岩尾暢彦, 木村勝美, 星本健一, 武藤 功, 福岡照明, 松本庄次郎, 吉田彦彦: 非破壊検査, 31 (1982), 455.
- 6) Albrecht P., Andrews W. R., Gudas J. P., Joyce J. A., Loss F. J., McCabe D. E., Schmidt D. W. and Van Der Sluys W. A.: J. Test Eval. 10 (1982) 245.

- 7) 日本機械学会規準, 弾塑性破壊靱性 J_{IC} 試験方法, JSME S 001 (昭56), 日本機械学会
- 8) ASTM規格, E813, Standard Test for J_{IC} , a Measure of Fracture Toughness.
- 9) 武内, 西島, 日本機械学会講演論文集, No 820-12 (昭57-10) 27.
- 10) ASTM規格, E399, Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials.
- 11) 武内, 池田, 金沢, 西島, 日本機械学会講演論文集, No. 830-2 (昭58-3), 184.
- 8) 超音波透過法を用いた弾塑性破壊靱性の測定, 安中 嵩, 岩尾暢彦, 古屋宣明, 木村勝美, 山脇 寿, 日本材料学会破壊力学シンポジウム, 58.6.
- 9) S U S 316鋼コンパクト試験片の荷重変位曲線における寸法効果, 武内朋之, 安中 嵩, 西島 敏, 日本機械学会通常総会講演会, 59.3.

研究発表

(口頭)

- 1) 延性材料の開口型割れの生長条件, 武内朋之, 第20回シンポジウム, 材料および構造物の破壊と強度評価, 日本機械学会, 56.7 p.59.
- 2) C T 試験片の二次元応力分布 (弾性解), 武内朋之, 日本機械学会通常総会講演会, 56.4 p.93.
- 3) 平面ひずみ開口型割れの塑性域の構造, 武内朋之, 日本機械学会全国大会講演会, 56.10, p.156.
- 4) 超音波法による HT60および A533B 鋼の弾塑性破壊靱性の評価, 安中 嵩, 岩尾暢彦, 古屋宣明, 山脇 寿, 松本庄次郎, 木村勝美, 日本金属学会講演大会, 57.4.
- 5) C T 試験片の荷重-変位曲線に現われる厚さの影響, 武内朋之, 西島 敏, 日本機械学会全国大会講演会, 57.10. p.24.
- 6) 超関数の二次元弾性論への応用, 武内朋之, 第32回応用力学連合会講演会, 57.12, p.157.
- 7) S U S 316鋼のコンパクト試験片における割れの進展, 武内朋之, 池田省三, 金沢健二, 西島 敏, 日本機械学会通常総会講演会, 58.4, p.184.
- 1) C T 試験片の二次元応力分布-弾性解, 武内朋之, 日本機械学論文集 (A 編) 49巻 445号 (昭59.9), 1135.
Two-Dimensional Stress Distribution in a Compact Tension Specimen -Elastic Solution- Takeuchi T., Bulletin of JSME Vol 27, No. 227 (1984) 887.
- 2) Application of Hyperfunctions to Two-Dimensional Elasticity, Takeuchi T., Theoretical and Applied Mechanics, Vol. 32 (Univ. Tokyo, press, 1984) 301.
- 3) 垂直透過および斜角反射法を併用した超音波法による高張力鋼の J_{IC} 測定と評価, 安中 嵩, 岩尾暢彦, 古屋宣明, 木村勝美, 山脇 寿, 材料, 33 (1984), 1336.
- 4) S U S 316鋼コンパクト試験片の荷重-変位曲線における寸法効果, 武内朋之, 安中 嵩, 西島 敏, 日本機械学会論文集 (A 編) 51巻 465号 (昭60-5) 1385.
Size Effects on the Load-Displacement Curves of Compact Specimens of SUS 316 Steel, Bulletin of JSME Vol. 29, No. 247 (1986) 印刷中.
- 5) 点集束探触子を用いた超音波法による A533B-1 鋼の破壊靱性の測定, 安中 嵩, 岩尾暢彦, 古屋宣明, 山脇 寿, 松本庄次郎, 木村勝美, 鉄と鋼, 71 (1985), 1398.

(特許)

- 1) 衝撃試験用試験片取付け装置, 岩尾暢彦, 安中 嵩, 古屋宣明, 伊野口育雄, 特願 昭59-018292, 59.2.6.

ステンレス鋼のクリープ域における残存寿命予測に関する研究

経常研究

クリープ試験部

横井 信* 門馬義雄, 新谷紀雄*, 宮崎昭光,

田中秀雄, 京野純郎*, 永井秀雄

昭和56年度～昭和58年度

要 約

クリープが問題となる温度、応力条件で稼働している高温機器などに使用されている材料の残存寿命を予測するための基盤的研究として、

(1) クリープ破断データの整理法

(2) クリープ破壊機構領域図の作成

の二つのサブテーマを設定し、オーステナイト・ステンレス鋼を対象に研究を行い、次の結果を得た。

SUS304, 316, 321及び347ステンレス鋼のクリープ破断データを統計的に整理し、平均値のみならず統計的に保証可能な下限を算出するプログラム・パッケージを完成させるとともに、標準的な最適化TTP(時間・温度パラメータ)法とその適用上の問題点を明らかにした。さらに、TTP法の適用に必要なパラメータを化学成分から決定する方法を提案した。

SUS304, 316及び321ステンレス鋼についてクリープ破壊機構領域図を作成し、クリープ破壊機構の温度及び応力条件による変化を明らかにした。また、実験的に明らかにしたクリープ破壊機構を理論的な解析による機構と比較検討し、実機における長期間使用条件下で生ずると予測される σ 相界面き裂による破断寿命は、おもに σ 相界面に生じたキャビティの粒界拡散成長によって支配されるなど、多くの知見を得た。

1 緒 言

発電用超高温・超高压プラント、高速増殖炉、高温ガス炉、石炭液化・ガス化プラントなどの各種の新しい高温プラントの開発が進む一方で、高度成長期に作られた火力発電プラントや化学プラントなどの老朽化の問題が顕在化しており、長期間使用したプラント設備を設計寿命を超えてできるだけ長く、しかも高い安全性、信頼性を保って使用していくという矛盾の解決を求めた設備診断技術の開発が課題となっている。

本研究は、この設備診断技術の基礎をなすクリープ温度領域における材料の劣化・損傷評価に基づいたクリープ残存寿命の予測に関するもので、高温構造材料として最も代表的な18-8オーステナイト系・ステンレス鋼について、(1)クリープデータシート試験により得られたデータを信頼性工学的な立場から整理・解析

し、寿命予測の基礎となる強度の評価法を確立する。

(2)クリープ破壊モードを調べ、クリープ破壊機構領域図を作成し、破壊に至らしめるクリープ損傷を明らかにし、その評価方法を確立することを目的に行った。

2 クリープ破断データの整理法

2. 1 クリープ破断データのTTP法による取扱い

材料のクリープ破断特性を実証的に把握するためには、クリープ破断試験により得られたデータを客観的に整理・解析する必要がある。このために、反応速度論を基礎とした時間・温度パラメータ(TTP: time-temperature parameter)法(以下、TTP法と呼ぶ)が提唱され、比較的短時間のクリープ破断データから、例えば許容応力の設定に必要な10万時間強度のような長時間強度を外挿で求めることが、一般的に可能とされてきた^{1),2)}。

しかし、TTP法による外挿は、最近まで目視(マニュアル)によるデータプロット法が主に用いられ、

現在の所属: *材料強さ研究部

その客観性及び精度について、大きな疑問が残っていた。

本研究では、4種類のオーステナイト・ステンレス鋼(304, 316, 321及び347)についてNRI Mクリープデータシート試験により取得された約10万時間までのクリープ破断データを用いて、客観的で汎用性のあるクリープ破断データの整理法の確立を目指したものである。なお、本研究はコンピュータによる統計解析を前提としている。

任意の温度(T)及び応力(S)の下で得られるクリープ破断時間(t)に対して、

TTP法による主破断曲線の一般形は

$$P = f(T, t) = g(S) \quad \dots\dots\dots (1)$$

であり、関数 f については、様々の提案があるが、代表的なものは、

$$\text{Larson-Miller: } P_{LM} = T_K(C + Y) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{Orr-Sherby-Dorn: } P_{OSD} = Y - Q / (19.1506 T_K) \quad (3)$$

$$\text{Manson-Scuccop: } P_{MS} = Y + B T_K \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{Manson-Haferd: } P_{MH} = (Y - Y_a) / (T_K - T_a) \quad \dots\dots (5)$$

などである。ここで、 C 、 Q 、 B 、 Y_a 及び T_a はパラメータ定数、

$T_K = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$ 、そして $Y = \log t$ である。

応力関数 g は一般に k 次の対数応力 ($X = \log S$) の

多項式で表される。

$$g(S) = b_0 + b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3 + \dots + b_k X^k \quad (6)$$

ここで、 b_0 、 b_1 、 b_2 、 $\dots$ 、 b_k は回帰係数であり、多項式の次数 k は計算誤差の点から、5以下とした。

従来のTTP法ではパラメータ定数を固定(例えばLarson-Millerで $C=20$)していたが、1組の破断データからTTPを用いて、対数破断時間の残差平方和を最小にするようにパラメータ定数を定め、式(6)の回帰係数を定めることができる(最適化TTP法)^{3),4)}。

図1は本研究で開発されたプログラム・パッケージを用いてクリープ破断データを解析するときの手順を示す。

2. 2 TTP法によるあてはめと外挿の精度

破断データに対するTTP法による「あてはめ」の良さを定量的に表すものとして、対数破断時間の標準誤差(SEE: standard error of estimate)がある。

$$SEE = \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (n - k - N_p - 1)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ただし、 Y_i = i 番目のデータの対数破断時間

($= \log t_i$)

$\hat{Y}_i$ = Y_i の推定値

n = データ数

k = 主破断曲線の次数

N_p = TTPに含まれる定数の数

一方、TTP法で計算された主破断曲線を用いて、時間外挿を行ったときの精度は、例えば計算に用いなかった時間データに対する対数破断時間の平均二乗誤差(RMS: root mean square)を示す次式で計算される。

$$RMS = \sqrt{\sum_{j=1}^m (Y_j - \hat{Y}_j)^2 / (m - 1)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 Y_j = j 番目の長時間データの対数破断時間

($= \log t_j$)

$\hat{Y}_j$ = Y_j の推定値

m = 長時間データの数

SEE及びRMSの概念を図2に示す。なお、RMSの計算では、ある一定の制限時間($t_{c, \text{cut-off time}}$)により、破断データを2分割するが、本研究では $t_c = 3000 \text{ h}$ とした。一般に、 $SEE < RMS$ であるが、もしRMS値がSEE値と同程度あるいは小さければ、精度の高い外挿が行われたと考えられる。後述するように、1つのヒートからのwell-balancedな破断データ(データ点が多く、温度・応力の範囲が程良く分布している)に対しては、SEE値は約0.1以下となり、良好なあてはめが行われたといえる。

2. 3 TTP法によるあてはめと外挿の精度

NRI Mクリープデータシート試験により、比較的

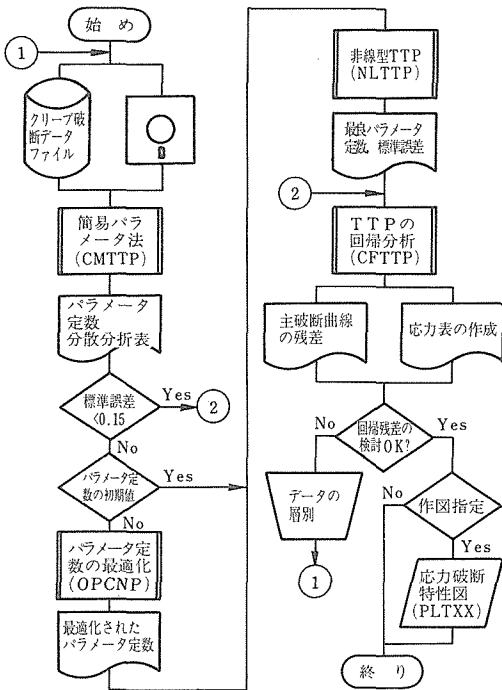


図1 クリープ破断データの解析手順

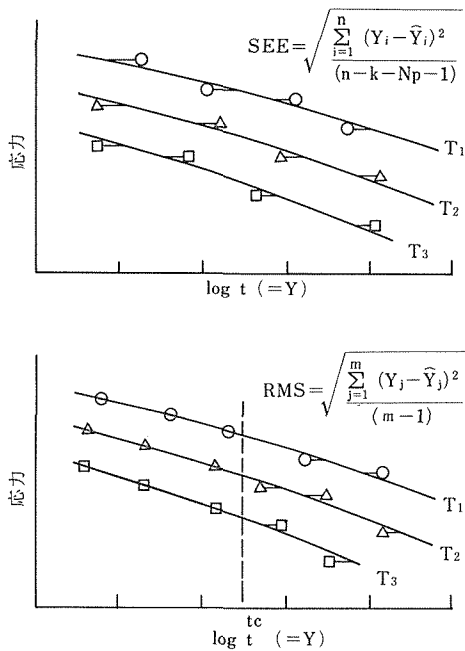


図2 SEEとRMSの概念図

長時間のクリープ破断データが得られている4鋼種のオーステナイト・ステンレス鋼：304H(AB)，316H(AA)，321H(AC)及び347H(AE)についての各3ヒートを選び，それぞれのヒートについて，次の3種類

の計算を行った。

- (A) 全部のデータを使用して，パラメータ定数を最適化，
- (B) 3000 h以下のデータを用いて，パラメータ定数の最適化，
- (C) 3000 h以下のデータのみを用いるが，パラメータ定数は全データにより最適化されたもの(A)を使用。

なお，TTP法のモデルとしては，検討したTTPの中で比較的良いあてはめを示したOrr-Sherby-Dorn[式(3)]を用いた。

表1にOrr-Sherby-Dornパラメータ法によるあてはめと外挿の精度を示している。クリープ破断曲線に折れ曲がりなどの異常がない限り，約10万時間付近までの破断データを含むデータ・セット(ヒートごと)に対するあてはめの精度は約0.1以下であり，最適化TTP法の有用性が確認される。一般的にはSEEあるいはRMSが約0.15以下であれば良いあてはめあるいは外挿が可能であったといえる。図3及び図4はそれぞれあてはめと外挿の精度を示す。

長時間強度に著しい劣化が認められた一部のヒート(ABA及びAAFなど)については，外挿の精度のみならずあてはめの精度も低い。これからのヒートでは前章で述べたようにクリープ破断様式の急激な変化があり，全体として一つの律速過程とみなすことには無理がある。

表1 Orr-Sherby-Dornパラメータ法によるあてはめと外挿の精度

鋼種	ヒート名	パラメータ定数(Q)(kJ/mol・K)			SEE(log tr)			RMS(log tr)	
		(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)	(B)	(C)
304H	ABA	304.0	431.1	304.0	0.1847	0.0893	0.1529	0.6508	0.2662
	ABC	396.7	419.0	396.7	0.1158	0.0793	0.0865	0.0938	0.0940
	ABE	379.3	441.8	379.3	0.1092	0.0467	0.0920	0.3280	0.1527
	ABN	441.4	462.1	441.4	0.1437	0.1110	0.1172	0.3642	0.3044
316H	ABB	412.1	418.1	412.1	0.0726	0.0676	0.0671	0.0823	0.0717
	AAF	336.4	350.8	336.4	0.1457	0.0667	0.0722	0.2836	0.2674
	AAL	429.0	436.7	429.0	0.0595	0.0677	0.0588	0.0866	0.0753
321H	ACA	359.0	388.0	359.0	0.0750	0.1029	0.1062	0.1491	0.0780
	ACG	310.1	353.1	310.1	0.0779	0.0653	0.0748	0.2379	0.0980
	ACM	317.3	340.6	317.3	0.1040	0.0610	0.0686	0.1800	0.1199
347H	AEB	313.6	417.8	313.6	0.1317	0.0782	0.1555	0.5110	0.1469
	AEF	299.9	351.6	299.9	0.0981	0.0711	0.1176	0.2935	0.1003
	AEG	237.5	269.1	237.5	0.1541	0.1814	0.1773	0.2070	0.1756

(A)：全データによるパラメータ定数最適化，

(B)： $t_c=3000$ h以下のデータによるパラメータ定数の最適化，

(C)：(A)のパラメータ定数を用いて， $t_c=3000$ h以内のデータにあてはめ。

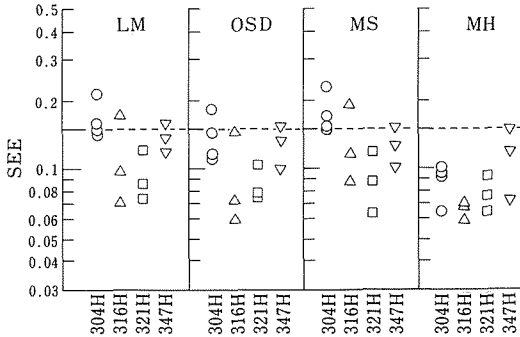


図3 TTP法による長時間クリープ破断データに対するあてはめ精度

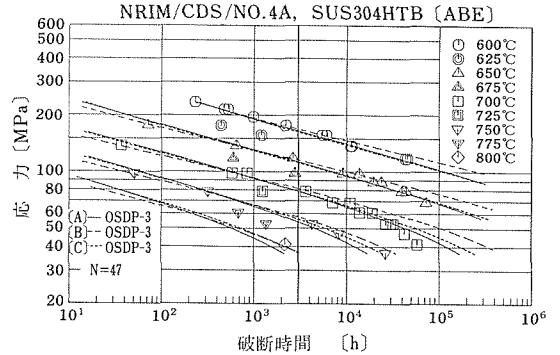


図5 304H鋼(ABE)のOSDパラメータ法による外挿

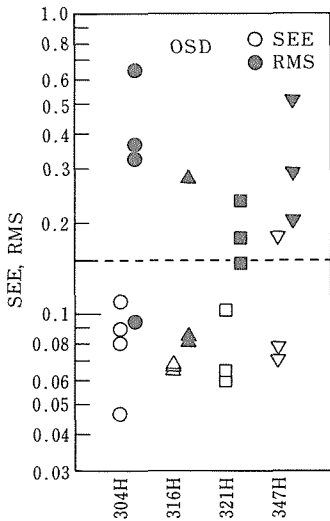


図4 Orr-Sherby-Dorn パラメータ法による外挿($t_c=3000$ h)精度

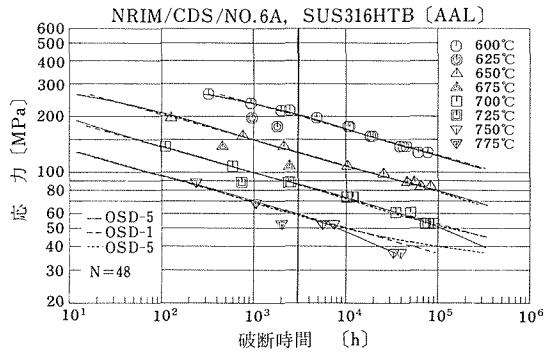


図6 316H鋼(AAL)のOSDパラメータ法による外挿

図5及び図6はOrr-Sherby-Dornパラメータ法によるあてはめと外挿の例である。TTP法の原型として、 $C=20$ のLarson-Miller法がこれまで広く用いられていたが、最適化TTP法の有用性は明らかである。制限時間 $t_c=3000$ h以内の短時間データから10万時間強度を予測した時の比較を表2に示す。これらの値は600°Cに対するものであり、RMS値とは異なり必ずしも全体の傾向を示すものではないが、短時間データによる外挿値は一般に十側の非安全側を予測する。

2.4 パラメータ定数の新しい決定法

前節で述べたように、TTP法により長時間クリープ破断強さを外挿する場合、長時間データに基づいて最適化したパラメータ定数を使用すれば、短時間データのみからでも、ある程度満足すべき精度で外挿が可

能である。しかし、一般的には長時間データをすべてのヒートについて取得するのは極めて困難であり、各ヒートの破断特性を反映したパラメータ定数を短時間データのみからは決定できない。そこで、長時間データにより最適化されたパラメータ定数を破断データ以外の要因(化学成分)からの推定を試みた。すなわち、上記の4鋼種30ヒートについて各ヒートごとに長時間データを含む全データから最適化したパラメータ定数を目的変数、化学成分(wt.%)を説明変数として変数選択型の線型重回帰分析($F=2.5$)を適用⁵⁾した。オーステナイト・ステンレス鋼のOSDパラメータ定数(Q)を与える回帰式として次式を得た。

$$Q = 873.1 - 1831.3S - 20.87Ni - 22.95Cr + 348.8Cu + 119.58Ti + 4964.6N \quad \dots\dots\dots (9)$$

(SEE=5.77, COD=0.825)

この回帰式から計算されるパラメータ定数を用いて、長時間強度を外挿すると、単に短時間データから最適化TTP定数を決定する場合に比べて、かなりの外挿精度向上がはかられる場合もある(表3)。

表2 TTP法による600℃、10万時間強度の比較（**は推定不可能）

鋼 種	ヒート名	全データによる推定値 MHP(MPa)	t _c =3000 h 以下の外挿値の偏差(%)		
			LMP C=20	O S D P	M H P
304H	A B A	106	+15	+16	+ 9
	A B C	101	+ 5	+ 5	0
	A B E	102	+ 8	+11	0
	A B N	141	-13	- 8	0
316H	A A B	112	+ 4	+ 5	-12
	A A F	117	+11	- 6	-17
	A A L	121	+ 1	+ 3	- 5
321H	A C A	137	+19	+13	-14
	A C G	85	+38	+22	+ 6
	A C M	98	+29	+11	+ 4
347H	A E B	139	+27	+27	+16
	A E E	87	+55	+29	+10
	A E G	111	**	+16	**

表3 Orr-Sherby-Dornパラメータ $P=Y-0.052218(Q/T_k)$ によるあてはめと外挿精度に及ぼすパラメータ定数の決定法の影響

鋼 種	ヒート名	PC(=Q) (kcal/mol.)			S E E (log t)			R M S (log t)	
		(A)	(B)	(D)	(A)	(B)	(D)	(B)	(D)
304H	A B E	90.60	105.54	94.92	0.1092	0.0467	0.0733	0.3280	0.1880
316H	A A L	102.35	104.32	99.24	0.0602	0.0677	0.0635	0.0866	0.0838
321H	A C M	75.79	81.35	76.28	0.1040	0.0610	0.0674	0.1799	0.1224
347H	A E E	71.68	84.05	81.18	0.0982	0.0710	0.0744	0.2938	0.2426

- (A) 全部のデータを使って、パラメータ定数を最適化、
(B) 3000 h 以下の短時間データを使って最適化して、外挿、
(D) 化学成分から計算〔式(9)〕されるパラメータ定数を使い、3000 h 以下のデータにあてはめた後に外挿。

2. 5 小 括

本研究はクリープ破断データの整理を客観的に行うための最適化TTP法と、その適用上の問題点を明らかにしたものである。ここで確立された最適化TTPのプログラム作成については文献(4)に詳述されている。また、本研究で新しく提案された化学成分からパラメータを決定する方法は、大量の長時間データを基礎としており、今後の発展と実用化が期待される。

3 クリープ破壊機構領域図の作成

高温における金属材料の破壊機構にはいく種類があり、どのような機構により破壊するかによって破断延性、破壊に至らしめる損傷、破壊寿命の応力や温度依存性等が異なる。したがって、破断寿命の外挿や余寿命の予測を行う場合、または高温機器の設計や安全管理にあたっても、使用条件下で想定される破壊機構を

把握しておくことが望ましい。破壊機構は材料により、また温度や応力などの使用条件により異なるので、材料ごとに、各破壊機構の働く範囲を示す破壊機構領域図が必要となる。

最近 Ashby らのグループ^{6)~8)}が各種純金属、2¼Cr-1 Mo 鋼、304 及び 316 ステンレス鋼について、Krishna ら⁹⁾が Ti について破壊機構領域図を、また Miller ら¹⁰⁾が 316 ステンレス鋼について理論的な計算に基づいたクリープ破壊機構領域図を作成している。しかしこれらの多くは長時間破断データの不足などにより実用上最も重要な領域で破壊機構の推定や範囲の設定に正確さを欠いている。そこで 304、316 及び 321 ステンレス鋼を対象とし、既に得られている約 10 万時間までのクリープ破断試験結果に金属学的及び理論的な解析を加え、支配的に働いているクリープ破壊機構を推定して、実用上問題となる応力、温度条件を含むクリープ破壊機

構領域図を作成した。

3. 1 クリープ破壊機構領域図の作成

破壊機構領域図として Ashby らは T/T_m (ここで T は試験温度, T_m は融点で, とともに絶対温度) を X 軸に, σ/E (σ は応力, E はヤング率) を Y 軸としている。それに対し Miller らは X 軸に T_m/T をとっている。Miller らの図では組織変化など他の因子による影響が少ない場合には, 各破壊機構領域内で, 等破断時間線図が平行した直線となる。したがって, 破壊機構を考えるうえで有効である。本研究では Miller らの主張している利点を考慮し, また簡便さから $1/T$ を X 軸に, Y 軸は σ/E とし, クリープ破壊機構領域図を作成した。なお, ヤング率は ASME B & PV-VIII (Pressurized Vessels) の値を用いた。クリープ破壊機構の判別はクリープ破断試験片のクリープ損傷の計測と破面及び破面近傍の観察により行った。クリープ破壊機構が変化する境界では 2 種類の破壊機構が同時に働いているが, より支配的と考えられた破壊機構を採択した。等破断時間曲線は応力-破断時間曲線の内外挿により作成したが, 10 万時間破断応力曲線は高い精度にある。設計における最大許容応力は発電用火力設備の技術基準¹¹⁾により設定されており, 同領域図中に示した。

3. 2 作成したクリープ破壊機構領域図

3. 2. 1 304 ステンレス鋼

304 ステンレス鋼について長時間クリープ破断試験を行っている 9 ヒートの中で特徴的なヒート, すなわち, 高温・長時間破断応力が著しく低下するヒートについてのクリープ破壊機構領域図を図 7 に示す。304 ステンレス鋼のクリープ破壊はまず粒内クリープ破壊と粒界クリープ破壊に大別され, 粒界クリープ破壊は写真 1

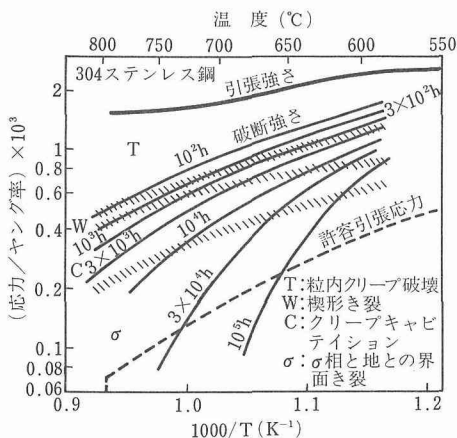


図 7 304 ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図

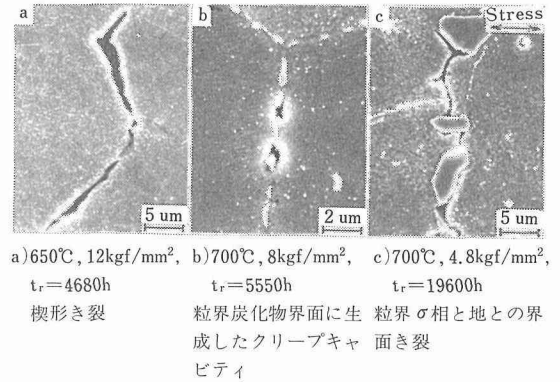


写真 1 304 ステンレス鋼の粒界クリープ破壊試験片に観察された粒界損傷

に示すくさび形き裂, 粒界キャビティ及び粒界 σ 相界面き裂による破壊に分けられる。図 7 において粒内クリープ破壊 (T 型) 及びくさび形き裂による破壊 (W 型) の領域では等破断時間曲線は比較的直線的であり, かつ勾配は小さく, 曲線は両領域内で同様な傾向をもつ。粒界キャビティによる破壊 (C 型) の領域に入ると等破断時間曲線は下側に曲がり, 勾配が大きくなる。 σ 相界面き裂による破壊 (σ 型) の領域ではさらに大きな勾配となる。発電用火力設備の技術基準の許容引張応力を図中に破線で示したが, 100,000 h 破断応力が約 650°C 以上で, 30,000 h 破断応力が約 750°C 以上で許容引張応力より低応力となる。

許容引張応力以下の実用的な使用条件下では図 7 の領域図より, 起こりうる破壊は σ 型のものであることがわかる。 σ 型の破壊の領域では, 等破断時間曲線の勾配が他の領域と著しく異なるため, 他の領域のデータから σ 型の領域にある条件への破断時間や破断性質の外挿や推定は困難であり, このような外挿は実際よりかなり高破断強度を推定するので危険であることを示している。なお, 破壊機構の一連の変化過程は, 他の 8 ヒートについても同様であり, また σ 型の破壊領域ではいずれのヒートも等破断時間曲線の勾配が大きくなるが, 破壊機構が変化する境界の位置はヒートにより異なっている。

3. 2. 2 316 ステンレス鋼

図 8 に 316 ステンレス鋼の高温・長時間破断応力が著しく低下するヒートについてのクリープ破壊機構領域図を示す。破壊機構変化は 304 ステンレス鋼と類似しており, 高応力から低応力破断になるにつれ, T 型, W 型, C 型及び σ 型へと変化する。800°C の高温までクリープ破断試験を行ったヒートには, σ 相と同じよう

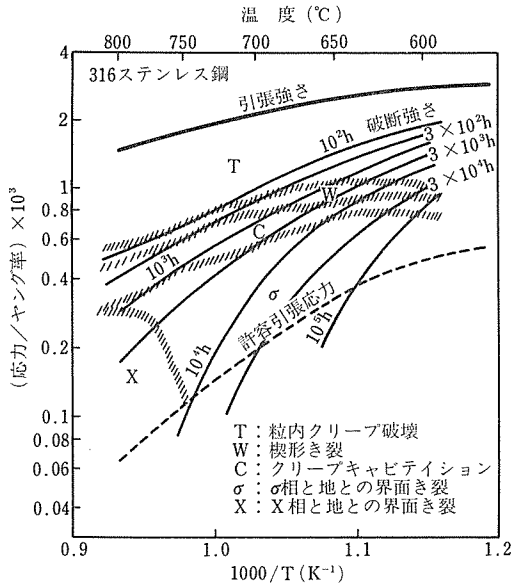


図 8 316 ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図

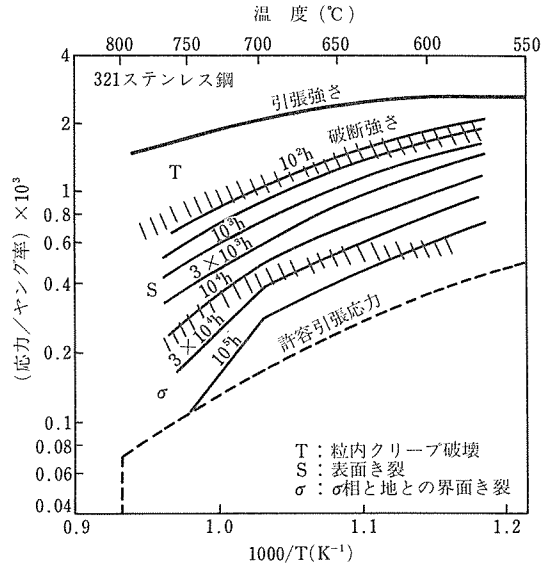


図 9 321 ステンレス鋼のクリープ破壊機構領域図

に粒界に析出する χ 相の界面き裂による破壊 (χ 型) の領域がみられるが、 χ 型は σ 型と同種の破壊機構と考えられる。最大許容応力は σ 型の破壊の領域にあり、実際にはこの許容応力以下で使用されるから、実用的な使用条件下で起こる破壊は、主として σ 相の破壊で、一部高温側では χ 型の破壊であることが予想される。

実際の破損例を調べると、Chastel ら¹²⁾ が設計寿命以下の数万時間の比較的短時間で破損した 316 ステンレス鋼のボイラ管に σ 相とそれに伴ったクリープキャビティやき裂を多数観察している。また木原ら¹³⁾ も米国、エディストン発電所の超高温、高压ボイラの 316 ステンレス鋼製の主蒸気管のリーク事故原因の調査を行い、粒界 σ 相に生じたクリープき裂をその原因としている。

3. 2. 3 321 ステンレス鋼

図 9 に 321 ステンレス鋼について作成したクリープ破壊機構領域図を示す。クリープ破壊機構は高応力から低応力破断になるにつれ、T 型、表面き裂による破壊 (S 型) 及び σ 型へと変化しており、304 及び 316 ステンレス鋼とはかなり異なり、W 型及び C 型の破壊がみられず、代りに表面から負荷応力の垂直方向の粒界に沿って進展するき裂による S 型の破壊が広がっている。しかし、實際上問題になる低応力・長時間破断、特に最大許容応力以下の応力においては 304 及び 316 ステンレス鋼と同様に σ 型の破壊である。

等破断時間曲線をみると、 σ 型の領域では 304 及び

316 ステンレス鋼と同様に大きな傾きを示している。T 型及び S 型の領域においては傾きがほぼ同じであり、両領域の破断寿命は同じ律速機構に支配されていることを示唆している。

3. 3 クリープ破壊機構

3. 3. 1 粒内クリープ破壊及びくさび型き裂による破壊

T 型及び W 型の破壊機構に対して提案されるモデルの多くは、これらの領域内での破断寿命はクリープ速度に依存するとしている。

そこで、304 ステンレス鋼を例にとり T 型及び W 型の破壊の領域でのクリープ速度と破断時間との関係を検討する。図 10 に破断時間とクリープ速度の応力依存性

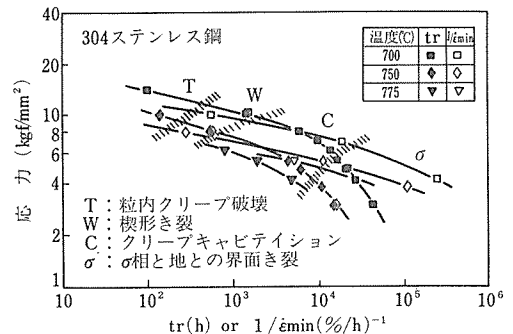


図 10 304 ステンレス鋼における破断時間及び最小クリープ速度の応力依存性の比較

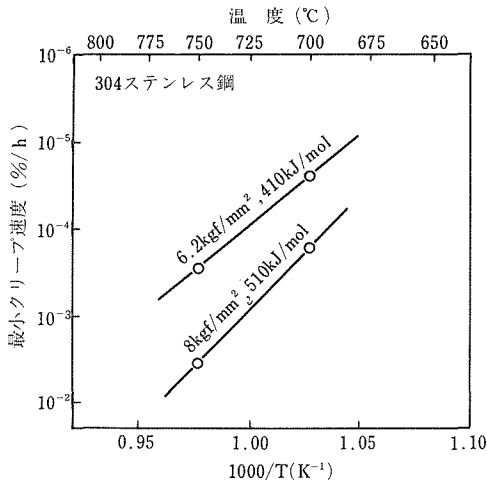


図11 304ステンレス鋼の最小クリープ速度のアレニウス・プロット

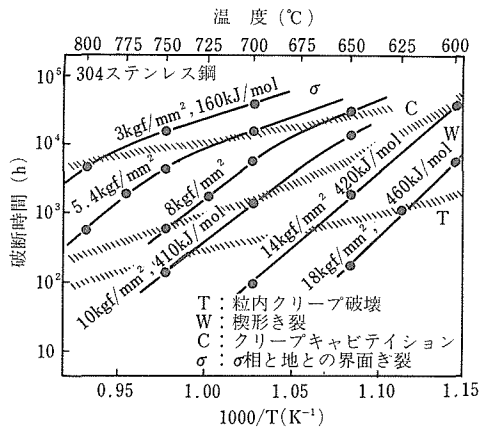


図12 304ステンレス鋼の破断時間のアレニウス・プロット

を、図11に最小クリープ速度についてのアレニウス・プロットを、そして図12に破断時間についてのアレニウス・プロットを示す。応力依存性についてみると、C型及びσ型の破壊領域内では最小速度と破断時間との間に明らかな差異がみられるのに対し、T型及びW型の破壊領域では両者の差は小さい。また温度依存性から求まるクリープの見掛けの活性化エネルギー410～510kJ/molに対し、T型及びW型の領域でのクリープ破断の見掛けの活性化エネルギーは410～460kJ/molと非常に近い値を示している。このように最小クリープ速度と破断時間の応力及び温度依存性はT型及びW型領域では一致しているとはいえないが、その差は小さい。この差を生じる原因としてクリープ中の組織変化の影響などが考えられる。したがって、両領域にお

ける破断寿命は組織変化などの影響が小さくないとしても、主としてクリープ速度あるいはクリープ速度とほぼ同じ律速過程によって支配され则认为てよいであろう。

なお、316ステンレス鋼のT型及びW型の破壊についても同様の結果が得られている。304及び316ステンレス鋼のC型の領域では破断寿命の応力や温度依存性は一定の値を示さず、遷移的な段階で次のσ型の破壊へと移行するので、どのような機構によって律速されているのか推定するのは困難である。しかし、この領域での破断寿命はクリープ速度との関連がなくなることから、少なくともRaj¹⁴⁾が提案しているクリープキャビティの累乗則成長(power-law growth)による破壊は当てはまらない。

3. 3. 2 表面き裂による破壊

表面き裂が主原因で破壊するS型の領域をもつものは、実験した鋼種の中では321ステンレス鋼だけであるので、321ステンレス鋼の結果について考察する。

321ステンレス鋼の破断寿命とクリープ速度とを比較すると、S型の領域の破断寿命及びクリープ速度のそれぞれの応力依存性及び温度依存性は類似であることが示されており、破断寿命はクリープ速度によって支配されているものと推測される。

表面き裂の生成の機構は明確でないが、表面き裂は全て粒界に発生し、粒界に沿って進展することから、くさび形き裂と同様に粒界すべりが表面き裂生成の原因と考えられる。真空中及びアルミめっき試験片によるクリープ破断試験を実施したが、表面き裂生成にほとんど影響がなかったことから酸化の影響は極めて小さいといえる。

3. 3. 3 σ相界面き裂による破壊

Millerら¹⁰⁾は316ステンレス鋼について、各種破壊機構に対する比較的単純化した破壊寿命の計算式に基づき、破壊機構領域図を作成している。それによると、最も低応力側ではクリープキャビティの粒界拡散成長による破壊だとしている。この破壊に対するモデルでは、試験開始時にクリープキャビティが核生成していると仮定し、破断寿命に対し次式の関係を与える。

$$t_r \propto \sigma^{-1} \exp(Q_{gb}/RT) \quad \dots\dots\dots (10)$$

(t_r : 破断時間, σ : 応力, Q_{gb} : 粒界拡散の活性化エネルギー, R : ガス定数, T : 絶対温度)

304ステンレス鋼のσ形破壊の領域におけるクリープ破断の見掛けの活性化エネルギーは160kJ/molまで低下しており、304ステンレス鋼の粒界拡散の活性化エネルギー(Q_{gb} : 177kJ/mol¹⁵⁾)と近似している。また $t_r \propto \sigma^{-n'}$ における n' は約1.4まで低下している。(10式の応

力指数1とはやや異なるが、他の破壊モデルの n' よりは近い値となっている。

σ 型破壊の過程として、まず粒界に σ 相が析出・粗大化し、 σ 相界面にクリープキャビティが生成する。このキャビティが粒界に沿って成長し、き裂状となり、さらに成長連結合体し、大きな粒界き裂となり、破壊を生じると考えられる。 σ 相界面に生成するキャビティの核生成までの時間が破断時間に対し充分短い場合、例えば σ 型の領域内で充分長時間で破断する場合などは、破断寿命はこれらのキャビティの成長により支配されるであろう。またこの成長は少なくとも粒界拡散によって律速されると考えてよいであろう。

以上、304ステンレス鋼の σ 型破壊のデータをもとに考察してきたが、316ステンレス鋼の σ 型及び x 型の破壊、及び321ステンレス鋼の σ 型破壊についても全く同じことがいえる。

3. 4 小 括

ボイ管用304, 316及び321ステンレス鋼についてクリープ破壊機構領域図を作成し、クリープ破壊機構の温度及び応力条件による変化を明らかにした。また、実験的に明らかにしたクリープ破壊機構を理論的な解析による機構と比較検討した。得られた主要な知見は次のとおりである。

1) 用いたいずれの鋼種も高応力から低応力破断になるにつれ、粒内クリープ破壊から粒界クリープ破壊へと変化する。304及び316ステンレス鋼の粒界クリープ破壊は、さらにくさび形き裂による破壊、粒界キャビティによる破壊及び σ 相あるいは x 相界面き裂による破壊に、また321ステンレス鋼の粒界クリープ破壊は表面き裂による破壊と σ 相界面き裂による破壊とに分けられる。

2) 設計における最大許容応力以下の実際の使用応力範囲は、いずれのオーステナイト・ステンレス鋼とも σ 相あるいは x 相界面き裂による破壊の領域にある。

3) 粒内クリープ破壊、くさび形き裂及び表面き裂による破壊の領域では、応力-破断時間曲線は直線的であり、また破断寿命はおもに最小クリープ速度に依存している。

4) σ 相界面き裂による破壊は、その破壊領域内で破断速度は著しく低下する。また、破断寿命は、おもに σ 相界面に生じたキャビティの粒界拡散成長によって支配されると考えられる。

4 結 言

高温構造材料の寿命・余寿命予測技術の開発は、現

在、最も緊急を要する重要な課題として、国内外で取り上げられ検討されている。

本研究の成果は、寿命・余寿命予測技術の基盤をなすデータ整理・解析・評価を含んだデータベース構築のための開発研究や、科学技術振興調整費による「構造材料の信頼性評価技術の開発に関する研究」に受け継がれ、より豊かな実りを目指している。

参 考 文 献

- 1) Finnie, I. and Heller, W. R., 鈴木房幸訳：工業材料のクリープ, (1965), [コロナ社]
- 2) Penny, R. K. and Marriot, D. L.: "Design for Creep," McGraw-Hill, London, (1971).
- 3) 横井 信, 門馬義雄：鉄と鋼, **65** (1979), 831.
- 4) 藤田利夫, 門馬義雄, 松崎明博, 木原重光, 志賀正男, 笠原晃明：ISO 6303に準拠したクリープ破断データ外挿法の手引, 日本鉄鋼協会, (1983).
- 5) 芳賀俊郎, 橋本茂司：回帰分析と主成分分析, 日科技連, (1980).
- 6) Ashby, M. F., Gandhi, C. and Taplin, D. M. R.: Acta Met., **27** (1979), 669.
- 7) Gandhi, C. and Ashby, M. F.: Acta Met., **27** (1979), 1565.
- 8) Fields, R. J., Weerasooriya, W. and Ashby, M. F.: Metall. Trans., **11A** (1980), 333.
- 9) Krishna, Y. M. R., Kutumba, V. R. and Rama, P. R.: Script Met., **13** (1979), 851.
- 10) Miller D. A. and Langdon T. G.: Metall. Trans., **10A** (1979), 1635.
- 11) 通産省・資源エネルギー庁：発電用火力設備の技術基準 (1979), [火力発電技術協会]
- 12) Chastel, D. J. and Flewitt, P. E. J.: Met. Sci. Eng., **38** (1979), 153.
- 13) 木原重光, 中代雅士, 石本礼二, 梶谷一郎：火力原子力発電, **35** (1983), 227.
- 14) Raj, R.: Acta Met., **26** (1978), 341.
- 15) Patil, R. V. and Sharma, B. D.: Metal Sci., **16** (1982), 389.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) S U S 304 ステンレス鋼の破断強度とクリープ破壊機構領域図, 横井 信, 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 日本鉄鋼協会第101回講演大会, **56. 4**.
- 2) S U S 304 ステンレス鋼のクリープ破壊機構変化と微細組織, 横井 信, 新谷紀雄, 田中秀雄, 京野純郎, 日本鉄鋼協会第101回講演大会, **56. 4**.
- 3) 304ステンレス鋼の長時間クリープ破断性質とクリープ破壊機構領域図, 横井 信, 新谷紀雄, 京野純郎, 村田正治, 田中秀雄, 日本学術振興会第123委員会, **56. 7**.
- 4) S U S 304 ステンレス鋼の粒界析出物とクリープ破壊挙動, 横井 信, 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正次, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, **56. 11**.
- 5) S U S 321 ステンレス鋼の破断性質とクリープ破壊機構領域図, 横井 信, 新谷紀雄, 今井義雄, 京野純郎, 日本鉄鋼協会第102回講演大会, **56. 11**.
- 6) S U S 316 鋼のクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 田中秀

- 雄, 村田正治, 貝瀬正次, 今井義雄, 横井 信, 日本鉄鋼協会第103回講演大会, 57. 4.
- 7) Cr-Mo-V 鋼におけるクリープ損傷の高温疲れ寿命に及ぼす影響, 新谷紀雄, 京野純郎, 今井義雄, 横井 信, 日本鉄鋼協会第103回講演大会, 57. 4.
 - 8) 304ステンレス鋼の粒界析出物と長時間クリープ破断性質, 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正次, 村田正治, 横井 信, 日本学術振興会第123委員会, 57. 4.
 - 9) 316ステンレス鋼のクリープ破断性質と微細組織変化, 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正次, 村田正治, 横井 信, 日本鉄鋼協会第104回講演大会, 57. 9.
 - 10) 簡易 T T P 法によるオーステナイト・ステンレス鋼クリープ破断データの外挿精度とパラメータ定数, 門馬義雄, 坂本正雄, 宮崎昭光, 永井秀雄, 森下 弘, 横井 信, 日本鉄鋼協会第104回講演大会, 57. 9.
 - 11) オーステナイト・ステンレス鋼の化学成分と長時間外挿のための T T P 定数, 門馬義雄, 坂本正雄, 宮崎昭光, 永井秀雄, 森下 弘, 横井 信, 日本鉄鋼協会第105回講演大会, 58. 4.
 - 12) 高温用材料のクリープ破壊機構と余寿命予測, 横井 信, 新谷紀雄, 化学工学協会第17回秋期大会, 58. 9.
 - 13) S U S 321 ステンレス鋼の微細組織とクリープ破断性質, 新谷紀雄, 田中秀雄, 貝瀬正次, 村田正治, 日本鉄鋼協会第106回講演大会, 58. 10.
 - 14) Cr-Mo-V 鋼におけるクリープ損傷と高温疲れ寿命, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 日本鉄鋼協会第106回講演大会, 58. 10.
 - 15) オーステナイト・ステンレス鋼の長時間クリープ破断強度予測の精度, 門馬義雄, 坂本正雄, 宮崎昭光, 永井秀雄, 森下 弘, 日本材料学会・第21回高温強度シンポジウム, 58. 12.
 - 16) クリープ余寿命予測のためのクリープ破壊機構領域図と損傷評価, 新谷紀雄, 田中秀雄, 京野純郎, 横井 信, 日本鉄鋼協会第108回講演大会, 59. 10.
- 子, 横井 信, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭: 鉄と鋼, 68 (1982), 819.
- 2) Accuracy of Extrapolation and Optimized Parameter Constant for Stress-Rupture Data of Austenite, Monma, Y., Sakamoto, M., Miyazaki, A., Nagai, H., Morishita, H. and Yokoi, S.: Trans. ISIJ, 23 (1983), B-220.
 - 3) Chemical Composition and TTP Constant for Long-Time Extrapolation of Austenitic Stainless Steels, Monma, Y., Sakamoto, M., Miyazaki, A., Nagai, H., Morishita, H. and Yokoi, S.: Trans. ISIJ, 23 (1983), B-299.
 - 4) S U S 304 ステンレス鋼の長時間クリープ破断性質とクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井 信: 鉄と鋼, 69 (1983), 1668.
 - 5) クリープ破断強度外挿法の精度と標準化, 藤田利夫, 門馬義雄: 鉄と鋼, 70 (1983), 327.
 - 6) Creep Fracture of Type 304 and 316 Stainless Steels, Shinya, N., Tanaka, H. and Yokoi, S.: Second International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Part II, (1984).
 - 7) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ破壊機構と破断寿命, 新谷紀雄, 京野純郎, 九島秀昭, 横井 信: 材料, 33 (1984), 367.
 - 8) Long-Term Creep Fracture of Types 304 and 316 Stainless Steels, Shinya, N., Tanaka, H., Yokoi, S. and Uchiyama, I.: 日仏科学協力事業セミナー, Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructures Evolution of Stainless Steels at High Temperatures, (1984).
 - 9) S U S 316 ステンレス鋼の10万時間破断試験に基づくクリープ破壊機構領域図, 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信: 鉄と鋼, 71 (1985), 114.

(誌上)

- 1) 0.5Mo 鋼のクリープ破壊挙動と破断延性に影響する冶金的因

レア・アースの製錬と物性に関する調査研究

調査研究
製錬研究部
長谷川良佑, 小川洋一
金属物理研究部
吉川明静*
金属化学研究部
大河内春乃*
機能材料研究部
大庭幸夫, 松本武彦*
極低温機器材料研究グループ
佐藤充典
昭和58年度

要 約

今後の先端科学技術の発展には新機能材料の開発が不可欠の要素であるが、その重要構成元素の一つとしてレア・アース元素群が、酷似した化学的性質による相互分離の困難さ故に機能特性において未探索の領域が多く残されている点で特に注目を集めている。

そこで著者らは、製錬、分析、並びに磁気、電気、光学、熱・化学及び機械・加工等の諸性質について、文献調査を行い、最近の研究開発動向の整理を行うとともに将来の発展方向を摸索した。

詳細は本調査研究の報告書としてまとめられているので、ここにはその概略のみを記した。

1 まえがき

本調査研究は、希土類元素群の製錬から物性探索まで広く展望し、その現況と将来について整理、取りまとめたものである。

これからの先端技術の発展には新機能材料の開発が不可欠の要素であるが、その重要構成元素としてレア・アースが注目されている。その中でも、レア・アースと総称される元素群 (Sc, Y 及びランタン族15元素) は、機能特性において未探索の領域が多く残されている点で特に期待が持たれている。希土類の機能特性の探索が遅れた主たる原因は、化学的性質が極めて類似し相互分類が厄介であったことに依るが、ここ数年の溶媒抽出法の急速な発展がその障害を取り除きつつあり、分離希土の物性を活用した機能材料の開発はますます盛んになることが予想される。

ます盛んになることが予想される。

そこでこのような諸状況を勘案し、過去2年間に遡及して、製錬、分析、並びに磁気、電気、光学、熱・化学及び機械・加工等の諸性質について、文献調査を行い、最近の研究開発動向を捕捉するとともに将来の発展方向を模索した。

調査方法は、日本科学技術情報センター (JICST) の科学技術文献ファイル及び Chemical Abstract Search (CAS) のデータファイルを用い、文献・特許調査を主体にした。またそのほかに、数社の企業を廻り、担当の専門家から意見を聴取した。

表題に関する我が国の総合調査は今回が初めてと思われるが、金属材料については電子材料工業会の自主調査があり、本調査研究を進めるに当たりその報告書も参考にした。

以下、2では、機能特性及び元素の出現頻度など、量的調査の結果について先行調査と比較して述べた。

3, 4では、検索文献の抄録から選択した重要文献 350

現在の所属：*材料物性研究部

件のうち、言語及び入手の障害がない文献のフルペーパーを通読し、各分野ごとに現況と問題点をまとめた。5では、3及び4の記述を基に希土類全搬の将来の発展方向と研究課題を概述した。

2 研究開発動向の量的調査

2. 1 機能特性出現頻度

表1に、合金関係の検索論文について、それらの論文が研究対象として取上げている機能特性の出現頻度を検索区分別に示す。必ずしも1論文1特性ではなく、電気-磁気、磁気-光学のように2つの特性にまたがる機能や、水素吸蔵金属間化合物のように吸蔵材としての熱化学的性質と磁氣的性質の両面より興味をもたれている物質があるので、特性出現件数の総和は合金関係の論文総数をはるかに上廻る。また、表1を見るかぎりでは、分類コード別による特性の偏りはなく、素材の主要構成元素としても添加元素としても幅広く検討されていることがわかる。

また図1に、特性出現頻度の先行調査との比較を示す。機械的特性に関する研究は明らかに後退し、熱・化学、電気などの新機能特性に研究の主力が推移してい

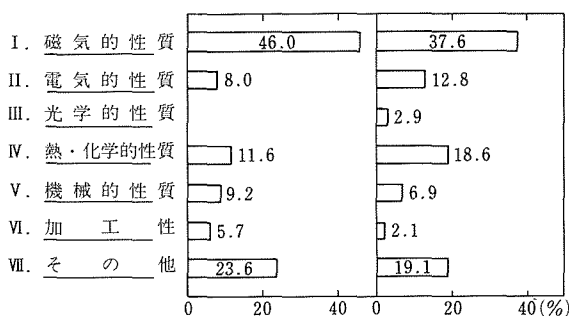


図 1

ることが示唆される。

2. 2 希土類及び合金元素の出現頻度

図2に論文における希土類の元素別出現頻度を、先行調査と比べて示す。軽希土類元素中のY, La及びCeの出現頻度が高く、Gd以下、重希土類になるにつれ減少する全体的傾向は同じであるが、斜線部分のミッシュメタルは減少し、また重希土類元素の出現頻度も平均化の傾向にある。すなわち、研究対象の素材が特定元素の合金に偏倚せず、希土類元素を含む種々の素材に拡がりつつある。また化合物では、合金の場合に多いCe, Gdが少なく、着色ガラスや固体レーザー用のNdや蛍光体に使用されるEuの出現頻度が高い。

2. 3 形態及び結晶状態の出現頻度

合金、化合物の形態及び結晶状態の出現頻度は、いずれにおいても未だバルク及び多結晶が大半を占めている。しかし、機能材料の開発を意図した研究が進む

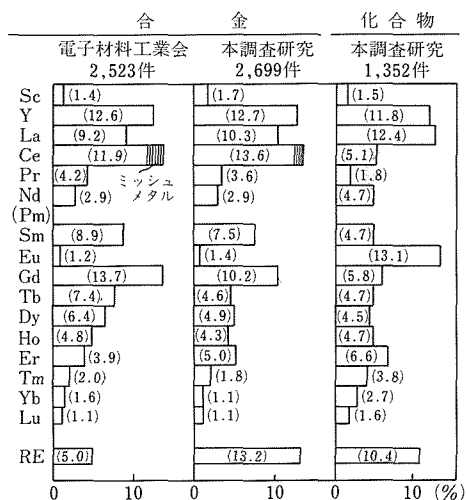


図 2 希土類元素の出現頻度

表 1 合金の分類コード別特性出現頻度

検索区分	RE合金		含有合金		添加合金		RE-Co磁石		合金全体	
(論文数)	583		588		590		209		1970	
特性大分類	件数	%%	件数	%%	件数	%	件数	%	件数	%
磁氣的性質	243	34.2	284	37.5	386	42.0	89	31.5	1,002	37.6
電氣的性質	52	7.3	123	16.2	152	16.5	14	5.0	341	12.8
光學的性質	33	4.6	19	2.5	11	1.2	14	5.0	77	2.9
熱・化学的性質	135	19.0	108	14.3	154	16.8	98	34.8	495	18.6
機械的性質	45	6.3	49	6.5	80	8.7	18	6.4	192	6.9
加工性	11	1.5	24	3.2	15	1.6	3	1.0	53	2.1
その他	191	26.9	150	19.8	121	13.2	46	16.3	508	19.1
合計	710	(100)	757	(100)	919	(100)	282	(100)	2,668	(100)

につれ、薄膜もしくは単結晶・アモルファスの占める比率が増大するであろう。なお、合金の相状態としては、固溶体と金属間化合物がほぼ半々である。

2. 4 製錬及び分析法の出現頻度

表 2 に製錬法の出現頻度を示す。製錬については、基礎研究より操業上のノウハウのほうが重要であるこの分野独特の事情により、最近 5 ヶ年間の文献数は著しく少なく、統計を取るにまでは至らないが、表 2 によりどのような方法が研究対象になっているか程度の認識は得られる。なお、検索文献中には鋼の脱酸脱硫関係が 4 分の 3 近く含まれているが、ここでは除外した。

分析関係では、一般的な水溶液試料の分析が多く、

金属材料もしくは製錬関連物質を対象とする研究は比較的少ない。方法としては、単元素分析では吸光光度法、蛍光分析及び原子吸光法、多元素分析では高周波誘導発光分光分析(ICP)、蛍光 X 線分析及び放射化分析が多い。

2. 5 内容別特許件数

表 3 に内容別の特許件数を示す。量的には、鉄鋼関係での脱酸・脱硫ないし結晶粒微細化作用による鋼質改良、それに用いる母合金、あるいは铸件関係で黒鉛介在物の球状化に用いるイノキュラントが 4 割を占め、しかもほとんどソ連特許である。また触媒は石油精製の盛んな米国が多く、エレクトロニクス・磁気等の機能材料関係で我が国が多い。また論文では少ない製錬

表 2 製錬法出現頻度

論 文		特 許	
方 法 等	件数	方 法 等	件数
電解精製(溶融塩)	8	イオン交換及びクロマトグラフィー	7
溶 媒 抽 出	3	回 収	5
エレクトロトランスポート	3	溶 媒 抽 出	4
イ オ ン 交 換	2	分 離 濃 縮	3
回収(赤泥、チタン鉄鋼)	2	湿式分離(分別沈殿)	3
直 接 塩 化	1	放 電 処 理	1
塩 酸 浸 出	1	精 製	1
ニトロフロール法	1		
真 空 蒸 留	1		
湿式分離(超音波)	1		
炭素還元(直接合金製造)	1		
(5.5ヶ年分)	24	(1.5ヶ年分)	24

表 3 内容別特許件数

	内 容	件数	%	備 考
1	鉄 鋼	62	17.4	ソ連が圧倒的に多い。 3, 4 もほとんど鉄鋼関係。
2	鑄 鉄	51	14.3	
3	イノキュラント	21	5.9	
4	母 合 金	19	5.3	
5	合 金	16	4.5	うち、鉄基合金 8 件 米国が多い。
6	触 媒	34	9.6	
7	水 素	2	0.6	日本が多い。
8	エレクトロニクス	34	9.6	
9	磁 気 関 係	25	7.0	
10	螢 光 物 質	16	4.5	(その他) プラスチック添加剤, 研磨粉, 耐熱コーティング材, 医療品, センサー, Na 精製など。
11	そ の 他 光 学	2	0.6	
12	化 合 物	10	2.8	
13	分 離 ・ 回 収	25	7.0	
14	分 析	12	3.4	
15	そ の 他	27	7.6	
	(計)	356	100	

関係の分離・回収についても、総件数の1割弱ほどある。

3 研究開発動向の質的検討 I (製錬関係)

3. 1 製 錬

表 4 に製錬工程と関連技術を示す。希土類の主要鉱

石には、軽希土が主成分であるモナザイト及びバストネサイト、並びに重希土、特に Y を多く含むゼノタイムの三種がある。表 5 に各鉱石の精鉱の組成例と主産地を示す。モナザイトは放射性元素のトリウムを含み、またバストネサイトは危険物のフッ素を含んでいる。ゼノタイムは主に東南アジアでスズ鉱石に随伴して産

表 4 製錬工程と関連技術

工 程	現 行 法	適 用 範 囲	関 連 新 技 術	備 考
精鉱処理	酸 分 解 アルカリ分解 塩 化(湿 式) (乾 式)	低品位鉱 モナザイト バストネサイト "	• (放電処理) • (炭素被覆直接塩化)	公害対策(SO _x , HF) バ鉱への適用 オキシ化物を含まぬ無水塩の製造
分離精製	原 子 価 変 換 溶 媒 抽 出 イ オ ン 交 換	Ce ³⁺ →Ce ⁴⁺ 高濃度希土溶液 低濃度溶液(主に重希工)	(協同効果) • (非平衡溶媒抽出) • (交換繊維, 交換膜) • (アルコール利用)	高性能抽出剤の開発 クロマトグラフィー技術の向上 極微量希土の回収
金属及び合金製造	金 属 還 元 (還元拡散) 溶 融 塩 電 解 (塩 化 物) (酸 化 物) (フッ化物)	単体金属 SmCo ₅ ミッシュメタル • ミッシュメタル 高純度 Ce ほか	(RSi ₂ の製造) (Y-Al, Y-Mn の製造) (水溶液電解)	適用範囲の拡大, 反応基礎の研究 実用化技術の開発 アマルガムの合成
高純度化	蒸 留 - 昇 華 真 空 溶 解 ゾ ー ン 溶 解	ガス系不純物, Ta ガス系不純物 金属不純物	(エレクトロトランスポート)	高真空 " 低い歩留まり 少量精製

注) ・印は我が国で開発された技術である。

表 5 主要鉱石(精鉱)の組成

	成 分	モナザイト*	バストネサイト	ゼノタイム**
精 鉱 組 成	RE ₂ O ₃	63	68~72	54.1
	ThO ₂	6.6	< 0.1	0.8
	F	—	4.7	—
	CO ₂	—	20.0	—
	P ₂ O ₅	26.3	< 0.5	26.2
	その他	4.1	7~3	18.9
希 土 組 成	La ₂ O ₃	20.2	32.0	0.5
	CeO ₂	45.3	49.0	5.0
	Pr ₆ O ₁₁	5.4	4.4	0.7
	Nd ₂ O ₃	18.3	13.5	2.2
	Sm ₂ O ₃ ~Gd ₂ O ₃	> 4.6	0.9	6.2
	Tb ₄ O ₇ ~Lu ₂ O ₃	< 4.0	} 0.2	24.7
	Y ₂ O ₃	2.1		60.8
産地		インド, ブラジル オーストラリア*	北 米	東 南 ア ジ ア (マレーシア**)

(資料 Mineral Facts and Problems, 1980.)

出する。大量資源で注目される中国希土鉱石は、鉄鉱石の鉱脈中に混在して賦存し、バストネサイト60%、モナザイト40%の混合鉱石と報告されている。

3. 1. 1 鉱石処理

精鉱の分解処理法には鉱石により異なるが、酸又はアルカリ分解（主にモナザイト及びゼノタウム）と塩化（バストネサイト）とがある。酸分解には濃硫酸が用いられ、低品位鉱石にも適用でき、反応生成物を水で抽出できる利点がある。しかしながら SO_x や HF の発生を伴うので、近年は、か性ソーダの濃厚溶液を用い、オートクレーブ中、 150°C で分解させるアルカリ分解にかわりつつある。後者の欠点はバッチ式であると同時に希土類のリン酸塩であるモナザイトには適用できても、フロロ炭酸塩であるバストネサイトにはほとんど効力がない点にある。

この点の改善策として、低濃度か性ソーダでスラリー化した原料を放電処理にかけ、モナザイトとバストネサイトを同時に分解する方法が考案されている。また、精鉱粉末に高周波、電子ビーム、プラズマないしレーザー光線を照射し、溶解性を促進させる報告もある。溶解の前に熱処理を行うこと自体は珍しくないが、密度の高いエネルギーを直接印加することにより、通常の熱処理以上の効果が期待できれば興味深い。固体物性に基づいた基礎研究と大量処理技術の開発が必要であろう。

3. 1. 2 分離精製

分離精製法は希土類製錬のキー・テクノロジーである。歴史的には分別晶析、分別沈澱などの組合せによる方法からイオン交換法に移行し、さらに溶媒抽出法の導入へと発展した。

（原子価変換法）希土類元素の原子価は通常3価であるが、Ceは4価に、EuやSmは2価に酸化ないし還元できるので、これを利用して分別沈澱分離が可能である。特に処理量の多いCeの分離には有効で、共沈剤などの研究も進められている。

（溶媒抽出法）抽出段数に制限がなければ、完全分離も可能であるが、実際にはマーケットの確保されたEu, Gd, Sm及びYなどの選択分離に活用されている。代表的な抽出系としては、TBP- HNO_3 系やD2EHPA- HCl 系などがあり、工業的には相互平均分離係数2.0前後の高い分離能を示す後者が使用される。工業的に使用される抽出剤の条件は分離係数が大きいこと、及び有機相への抽出率が大きいことであるが、当分は種々のアルキル側鎖を有する有機リン化合物を中心にその開発が進められるであろう。また全く新しい型の抽

出剤としては、金属イオンの分子内取り込み機能を有する環状ポリエーテルやらせん構造のポリエチレングリコールなども考えられている。

抽出剤の探索とともに、それを有効に用いるソフトウェアの開発も必要である。例えば、二種の抽出剤を混合使用した際の協同効果によって分離係数の値を向上させる試みもあり、TABAとTBPの混合抽出剤でPrとLaの分離に対し3.5の係数が得られている。また、分配平衡濃度の差だけでなく、分配速度の差も考慮した分離効率の高い抽出操業法として、非平衡溶媒抽出法も開発されており、きめ細い工程管理技術の達成とともに更に発展するであろう。

（イオン交換法）イオン交換体の活性陽イオンを希土類イオンで置換したのち、溶剤で抽出するのがイオン交換法であるが、クロマトグラフィー技術の発展により多元素の系統的分離が可能になっている。クロマトグラフィー技術そのものについてはかなり多数の研究があるので、処理液の流通性やイオン交換性能に優れた交換体の開発が今後の課題とみなされる。近時、イオン交換繊維やイオン交換膜が開発されているが、今後の発展が望まれる。

3. 1. 3 金属及び合金製造

金属還元法と熔融塩電解法とがあるが、前者は主に分離精製工程で得られた単体金属化合物からの金属製造、後者は主に鉱石処理の工程で得られた混合希土化合物からのミッシュメタルの製造に用いられている。

熔融塩電解には塩化物溶・塩化物電解とフッ化物溶・酸化物電解とがあり、ミッシュメタルや高純度La, Ce及びYなどの製造に使われるが、特に複合酸化物の圧粉体をアノードとしてY-Al, Y-Mnなどのスーパーアロイ用母合金を製造する方法は、その実用化が期待される。

金属還元は通常、レトルト中で真空排気または不活性雰囲気下で行われ、還元剤にはCaや希土類金属そのものが用いられる。純Sm金属を得る還元蒸留法やY金属を得る方法は既に定着しており、さらに Sm_2O_3 とCoの混合粉末を CaH_2 で還元しつつ、同時に拡散反応を進行させて SmCo_5 を得る還元拡散法は、原理的にも経済的にも優れている。これらの方法はいずれも製造技術としての開発が先行しているが、それを更に発展させるためには、関連物質の詳細な熱化学的性質や反応そのものについての基礎的研究が必要と考えられる。

3. 1. 4 高純度化

高純度金属を得るには高純度の製造原料を用いるこ

とが原則であるが、最終的な精製法としては真空溶解、蒸留・昇華、帯域溶融及び固相電解の4つがある。前二者は 10^{-8} Torr の高真空中で 1500°C 程度に加熱して行われ、真空溶解は残存する Ca 還元剤並びに H, C, O, N 及び F などの気体系不純物の除去、蒸留・昇華は希土類金属に溶解しやすい Ta の分離にそれぞれ効力がある。帯域溶融は金属系不純物の除去には優れているが、雰囲気による逆汚染に注意が必要である。固相電解は棒状試料に大電流を流し、金属及び気体系不純物を棒の一端に移動させて除く方法である。

希土類金属中の極微量不純物は磁化率や低温電子比熱に微妙な影響を与えるので、分離希土金属の機能特性の開発が進むにつれ高純度化技術はますます重要に

表 6 分析法出現頻度

分 析 試 料		鉄	非	合	酸	地	水	そ	合
		鋼	鉄	金・混合物	化物・工業材料	球化学的試料	溶液	の他	計
論 文 数		10	7	14	25	17	35	4	112
方 法	単元素分析								
	滴 定 法			2	2		2		6
	吸 光 光 度 法	3	1	6	1	1	20		32
	原 子 吸 光 法	1	1	3	2	2	3	1	12
	螢 光 分 析		1	1	6	2	6		16
法	電 気 分 析	1			1		2		4
	I C P	2			3	3	2		10
	発 光 分 光 分 析	1	2		2	2			7
	螢 光 X 線 分 析	1			5	3	1		10
	質 量 分 析			1	1		1	1	4
法	放 射 化 分 析	1	1		1	5		1	9
	P I X E				1	1		2	4
表 面 分 析			1	2					3

なるであろう。

3. 2 分 析

金属材料関連の主たる分析法とその出現頻度を表 6 に示した。各材料ごとに区分をしたが、別の観点で見ると、材料中の希土類元素の組成が問題になる場合と希土類そのものの中の不純物が問題になる場合とがある。また分析法としても種々の方法の適用が考えられる。

古典的な分析法である吸光光度法は、前処理として相互分離を必要とするが、装置の価格等を考慮すると今後も使用されるであろう。また分離法としては、高速液体クロマトグラフィーが興味深い。原子吸光法は重希土の単元素分析に、ICP は多元素の同時定量にそれぞれ有効であり、特に後者は今後研究すべき重要な分野である。迅速分析としてはエネルギー分散型螢光 X 線分析が有望と見られる。少量試料の非破壊分析には、PIXE(加速粒子励起 X 線分析法)及びそれとマイクロプローブの組合せが新しい分野であり、加速器の普及にともない更に活用されることが予想される。また最も重要な分野である高感度分析には、原子螢光分析や質量分析などへのレーザ励起源の活用が期待される。そのほか、表面分析や気体系不純物の定量についての研究も不可欠である。

4 研究開発動向の質的検討 II (物性関係)

4. 1 磁 的 性 質 と 関 連 材 料

表 7 に磁的性質関連材料の機能と用途を示す。希土類元素の磁的性質は、光学的性質と並んで、4 f 電子の特性が最も直接的に反映される物性である。その磁気モーメントは 4 f 電子が内殻の奥深くに局在す

表 7 磁的性質関連材料の機能と用途

機 能	物 質	用 途
硬 磁 性	SmCo ₅ 係 Sm ₂ (Co, Cu, Fe) ₁₇ 系 Sm ₂ (Co, Cu, Fe, M) ₁₇ 系 (M: Zr 他) Nd ₁₅ Fe _{85-x} B _x	永 久 磁 石 (磁気ディスク駆動用アクチュエータ) 通信機器, 音響機器 電算機ステップモータ 精密計器
磁 歪	RF ₂ (R: Tb, Dy, Er, Tm, Sm) Tb _{0.3} Dy _{0.7} Fe ₂ TbFe _{1.6} Co _{0.4}	磁歪振動力 (超音波振動子 可変周波数振動子) 超音波遅延デバイス
ス ピ ン エ ン ト ロ ピ ー	Gd Gd ₂ (SO ₄) ₃ ・8H ₂ O Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ Dy ₃ Al ₅ O ₁₂	磁気冷凍作業物質

表 8 代表的希土類磁石材料とその特性

磁 石 の 種 類	残留磁束密度	保 磁 力	最大エネルギー積
	$B_r(T)$	$iH_c(KA/m)$	$(BH)_{\max}(KJ/m^3)$
SmCo ₅ 系	1.05	796	215
Sm ₂ (Co, Cu, Fe) ₁₇ 系	1.00	560	208
Sm ₂ (Co, Cu, Fe, M) ₁₇ 系M: Zr他	1.12	2,300	260
Nd ₁₅ Fe _{85-x} B _x	1.25	890	290
アルニコ	1.30	110	44
フェライト	0.4	400	35

るので、電子のスピンと軌道運動の両方によって生ずる。

4. 1. 1 永久磁石材料

1968年に Velge らが SmCo₅ 微粉末磁石について最大エネルギー積、 $(BH)_{\max}=64.5KJ/m^3$ の値を発表して以来、極めて大きい結晶磁気異方性を有する希土類元素と Co あるいは Fe との金属間化合物が、アルニコ、フェライトにつぐ第三の磁石材料として注目されている。表 8 に代表的磁石材料とその特性を示す。Sm-Co 磁石には、SmCo₅ 型(1-5 系)と Sm₂Co₁₇ 型(2-17 系)の 2 系統があり、最初に開発された 1-5 系磁石は高保磁力の特徴を有し、2-17 系磁石は $(BH)_{\max}$ において優れ、それぞれの特徴を生かして小型で高性能な産業用、民生用機器に用いられている。

希土類元素と Co, Fe などとの間には多くの金属間化合物があり、更に優れた永久磁石材料が見いだされる可能性が大きい。また、極低温機器の普及にともない永久磁石材料も幅広い温度領域で使用される可能性が大きい。4~400K での特性を明確にしておく必要がある。製造面では、原料粉末の表面安定化技術の確立、還元拡散反応の基礎的反応特性、並びにアモルファス合金の研究において開発された技術の導入などが重要と考えられる。

4. 1. 2 磁気冷凍材料

超電動技術などの進歩にともない、極低温環境を効率的につくることが極めて重要な問題になっている。従来の気体の圧縮と膨張を繰り返す冷凍法では、20K 以下になると効率が著しく低下し、特に超流動ヘリウム温度(1.8K)を得るには大きな減圧ポンプを必要とする。そこで磁気冷凍法が注目されている。磁気冷凍は、磁性体の磁化、消磁にともなって生じる発熱、吸熱を利用する方法で、高効率、低振動、低騒音及び小型軽量化が可能とされている。磁気冷凍システムには、高性能の磁気冷凍作業物質と熱スイッチの開発が不可欠である。

(磁気冷凍作業物質) 磁気冷凍作業物質には、(a)磁気モーメントが大きい、(b)磁気変態温度が低い、(c)比熱が小さい、(d)熱伝導率が高い、などの特性が要求される。これらの観点から、磁気モーメントの大きい Gd 系及び Dy 系化合物が有望視される。現在までの研究では、Gd(SO₄)₃·8H₂O, Dy₃Al₅O₁₂, Gd₃Ga₅O₁₂ などが対象になっている。今後の開発が期待される物質としては、一般に熱伝導率の高い Al を含むガーネット、例えば Gd₃(Ga·Al)₅O₁₂ の欠陥の少ない単結晶、Gd₃Ga₅O₁₂ と Cu ないし Ag などとの高密度焼結体、並びに Dy 系化合物がある。

(熱スイッチ) 磁気冷凍作業物質からの放熱・吸熱を外部に伝達する熱スイッチとしては、ヒートパイプ方式などが検討されている。しかし、作業物質、例えば Gd₃Ga₅O₁₂ の熱伝導率とヒートパイプの熱伝導率から冷凍機としての時間的サイクル性能を比較すると、熱伝達性能は数10分の1であり、作業物質の高い熱伝導率がほとんど生かされていないのが現状である。従って熱伝導率の高い熱スイッチの開発は、作業物質の開発とならんで、磁気冷凍機の実用化には不可欠である。

4. 1. 3 磁歪材料

磁歪材料としては、従来、Ni 合金系やフェライト系

表 9 RFe₂ 系金属間化合物の飽和磁歪定数 λ_s (300K)

	多 結 量 $\lambda_s \times 10^{-6}$	単 結 晶 $\lambda_{111} \times 10^{-6}$
Tb Fe ₂	1,750	2,460
Dy Fe ₂	433	1,260
Er Fe ₂	— 229	— 300
Tm Fe ₂	—1,560	
Sm Fe ₂	—1,068	—2,100
Tb _{0.3} Dy _{0.7} Fe ₂	995	
Tb _{0.28} Dy _{0.72} Fe ₂	1,100	
Tb Fe _{1.6} Co _{0.4}	730	
(Ni 系, フェライト系)	140~601	

が使用されてきたが、近年、希土類元素と鉄とのラーベス相金属間化合物 RFe_2 に巨大な磁歪現象が見いだされ、新しい応用分野に関心が寄せられている。表 9 に代表的な RFe_2 系金属間化合物の 300K における飽和磁歪定数 λ_s を示す。

希土類の磁歪材料は λ_s が大きいと高い機械的強度が必要とされ、Mo を添加して機械的強度を改善した $\text{SmFe}_{2-x}\text{Mo}_x$ などが研究されつつある。今後の方向としては、比較的小さい磁界でも λ_s が大きく、強度的に十分な材料の開発が望まれる。

4. 1. 4 その他

(高透磁率材料) 希土類元素を含む合金及び化合物は、結晶磁気異方性が大きく、一般的に保磁力が大きい。したがって、高透磁率材料では希土類元素を添加物として活用する方向に可能性があらう。

(感温磁気センサー材料) NdCo_5 や PrCo_5 などは、温度によってスピンの再配列が起こり、磁化容易方向が変化する現象がみられ、新しいセンサー材料としての可能性を有する。

(磁気バブルメモリー材料) 磁気バブルを利用したメモリー素子材料については、光バブルと並んで多くの研究がなされている。材料としては希土類がーネット膜を対象に、バブルの高密度化やイオン注入によるバブルの安定化などが進められている。

(理論的研究) 希土類元素を含む化合物に特有な現象である強磁性と超電導性との共存、スピングラスなどについて、学問的興味から最近多数の報告がなされている。現在のところ、これらの現象が希土類元素の

用途に結びつくか否か明らかでない。

4. 2 電気的性質と関連材料

表 10 に電気的性質関連材料の機能と用途を示す。この分野では、合金及び化合物固溶体の電子伝導性にに基づく抵抗発熱体や、 $4f$ 電子のスピンの配列が関与する超電導物質が重要と考えられる。そのほか、物質の仕事関数が関与する電子放射材などがある。

4. 2. 1 電気抵抗材料

高温環境を清浄に実現できる高温発熱体としては、従来より金属系発熱体と非金属発熱体が使用されてきた。前者は、(1)電気的制御が容易、(2)材料強度が高い、(3)取扱いが簡単などの理由で広く使用されている。また後者としては、より高温域で雰囲気ガスに安定な SiC 及び MoSi_2 などが優れている。

最近では、希土類の化合物固溶体である LaCrO_3 系の発熱体材料が開発され、大気中 1800°C での使用も可能となった。 LaCrO_3 は 800°C 以上で抵抗値もほぼ一定となり、また SiC に較べその温度特性もよく、大気中での高温制御に適している。しかしながら、真空中や還元性雰囲気では、Cr の酸化数が変化して格子酸素の脱離が容易になるため、使用できない。

LaCrO_3 はペロブスカイト型複合酸化物の 1 つで、原子価制御半導体であり、類似の特性を示す La 以外の複合希土酸化物も少ない。またこの化合物材料では、三価の希土類元素の一部を原子価の異なる Ca や Sr などと置換し、混合原子価状態にすることによって電荷密度を変え、抵抗率を制御することが可能である。なお、現在は未だ結晶構造学的な制約もあって、軽希土

表 10 電気的性質関連材料の機能と用途

機 能	物 質	用 途
電気抵抗特性及び電子伝導性	LaCrO_3 系、 LaCoO_3 系 (原子価制御型) LaMnO_3 系、 PrCoO_3 系 (半導体 p 型) BaTiO_3 (La_2O_3 , CeO_2 添加) (原子価制御型半導体 n 型) Gd-Co-Ni 合金膜 Fe-Ni-Cr-Al 合金 (Y, La 添加)	高温発熱体 (1800°C , 大気) 燃料電池電極 PTC サーミスタ IC, LSI 用抵抗体 耐酸化性発熱体 (1300°C , 大気)
超伝導特性	$\text{R}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ (X=S, Se; シェブレル型化合物) RM_4B_4 (M=Rh, Ru) $\text{R}_3\text{T}_4\text{M}_{13}$ (T=Rh, Os; M=Sn, Ge) RT_3M_2 (T=Ru, Os; M=Si, B) RRuB_2 (R=Y, Lu; $T_c=10\text{K}$ (LuRuB ₂)) Y_4Co_3 RTe_2 (ラーベス相, 高い T_c : R=Y, Sc, Lu) RS_x (R=La, Sm) RB_2C_2 (R=Y, Lu)	超高磁場発生用 $\text{Gd}_{0.2}\text{PbMo}_6\text{S}_8$, $H_c=52\text{T}$ (4.2K)
電子放射	LaB_6	電子ビーム陰極材

元素の複合酸化物が主体であるが、重希土元素が使われるためには、今後それらの化合物固溶体の結晶作製やその特性の解明が必要であろう。

4. 2. 2 超電導材料

超電導の利用は、実験室での高磁界発生に始まり、今日では核融合炉でのプラズマ制御やエネルギー貯蔵などへの大規模な展開をしつつある。

希土類金属で超電導特性を示す元素は、磁氣的性質との関連で、常圧下では La のみであり、また極低温の加圧下で高圧誘起型の超電導特性を示す元素も Y と Ce だけである。ところが最近になって、ロジウムボライド (RRh_4B_4) や三元系モリブデンカルコゲナイド (RMo_6S_8) などに興味ある超電導特性が見いだされ、学問的に関心を集めている。すなわち、これらの化合物はいずれも特殊な結晶構造を有し、希土類元素の持つ磁気モーメントと遷移金属元素に起因する電導性が共存する、いわゆる“磁性超電導体”としての性質を示す。現在では未だ、これらの化合物の合成は容易ではなく、また常伝導から超電導への遷移温度 (T_c) も一般に低いことから、実用材料に向けての研究は進展していない。しかしながら、それらの化合物の中には、Gd を含むシェブレル化合物 ($\text{Gd}_{0.2}\text{PbMo}_6\text{S}_8$) のように高臨界磁場 (52T , 4.2K) を有する物質や、一連のラーベス型化合物の中で HfV_2 よりも高い臨界温度をもつ ScTc_2 ($T_c=10.9\text{K}$) などの物質が見いだされている。そこで、これからの研究の方向としては、これらの超電導性を呈する化合物について、結晶作製技術を含め、

詳細なデータの集積が早急に望まれる。

4. 3 光学的性質と関連材料

表11に光学的性質関連材料の機能と用途を示す。希土類が光学的性質に寄与する役割は大別して2通りある。1つは4f電子の振舞いを通して現われる性質で、磁気光学効果(スピン再配列)、光導電性、固体レーザー発光、ルミネッセンス(電子遷移)などがそれである。もう一つは希土類元素固有の物性を通して特性の向上をはかるタイプのもので、電気光学効果や光屈折率効果がその代表例である。

4. 3. 1 光磁気記録材料

光が磁性体を透過又は反射するとき、磁性体のもつ自発磁化により屈折角が変化し、偏光面が回転するなどの現象を磁気光学効果という。この効果を利用した情報の記録は光熱磁気記録法によって行われる。すなわち、膜面に垂直な磁気異方性をもつ強磁性体又はフェリ磁性体の薄膜に外部磁場を印加しておき、絞ったレーザー光で局所的、瞬間的にキュリー点または補償温度以上に加熱した後、弱い磁場中で冷却する。レーザー光の当たった部分には他の部分と反対向きの磁化が記録される。この方式で現状では μm 単位の高密度記録がなされており、さらにサブ μm の記録に対する研究がすすめられている。信号の読み出しはレーザー光により記録媒体の磁気光学効果を利用して、記録された自発磁化を信号として読み出すことによって行われる。このように記録材料としては、微少な磁区が安定に存在し、書き込み感度が大きいこと、また読み出し材料と

表11 光学的性質関連材料の機能と用途

機 能	物 質	用 途
磁気光学効果	○非晶質磁性薄膜 Tb-Fe, Dy-Fe, Gd-Co ($\text{Gd}_{0.26}\text{Fe}_{0.74}$) $_{1-x}\text{Sn}_{1-x}$	高密度、高速記録用メモリー
	○RIGエピタキシャル薄膜 $\text{BiR}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}$ (R: Lu, Yb, Tm) $\text{BiY}_2\text{Fe}_{3.8}\text{Ga}_{1.2}\text{O}_{12}$ ($\text{Gd}_{1-x}\text{Pb}_x$) $_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	メモリー転写、読み出し用素子、磁気回折格子材料
	○ ErCrO_3	高速光磁気変換素子
光電気効果	○($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$)($\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y$) O_3 -PLZT [$\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}$] $_{1-2/3y}\text{La}_y$]Nb $_2\text{O}_6$ ○ $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R: La, Pr, Nd)	光変調用素子 (光IC, 光バブル, 光スイッチ, 表示素子) 光シャッター
光屈折率効果	○(Sr , Ba)Nb $_2\text{O}_6$: Ce $^{2+}$	光メモリー
光導電性	○ R_2X_3 (R: La, Sm, Gd, Dy, X: S, Se) LaRhO $_3$	光導電材料
	○(CaF_2 , SrF_2); Ce $^{2+}$	赤外線検知材料
エレクトロ・クロミズム	○希土類・ジフタロシアン RH(Pc $_2$)(R: Lu, Yb, Pc: フタロシアン)	多色表示素子

しては、磁気光学効果の大きい物質が望ましい。このような特性をもつ材料として、表11にあげたように、書き込み用材料には希土類-遷移金属アモルファス合金が、読み出し用には、希土類-鉄ガーネット (RIG) 系のものが有望である。材料的な観点からここ数年の研究の趨勢をみると、組成の多元化、薄膜の多層化などにより、磁気光学特性や熱的特性の改善がはかられた大きな進歩をとげている。

4. 3. 2 電気光学材料

結晶に電陽がかかると、屈折率が変化する現象を電気光学効果という。屈折率の変化は光の振幅、位相、偏光状態を変えるので、これらの変化を通して情報信号を送ることができる。この性質を利用したものが光変調素子である。光 I C, 光バブル, 表示素子, 光スイッチなどの用途が考えられている。光変調用材料として希土類元素が関与していて最も優れたものは強誘電体セラミックス PLZT-(Pb, La)(Zr, Ti)O₃—である。これは多結晶にも拘らず、光散乱が極めて少く高い光透過性をもち、他の単結晶材料に匹敵する優れた電気光学特性を示す。希土類元素を含む単結晶では R₂Ti₂O₇ (R: La, Pr, Nd) があり、電気光学効果が高温まで大きく、周波数特性もよく、光シャッター材料として考えられている。

4. 3. 3 光導電材料

光を照射すると電気抵抗が変わる材料を光導電材料という。禁止帯幅の大きい半導体は光導電性を顕著に示す。希土類化合物では、R₂X₃ (R: 希土類, X: S, Se) 及び LaRhO₃ がかなり大きな光導電性を示す。アルカリ土類のフッ化物 (CaF₂, SrF₂ 等) に希土類イオンを添加したものは光伝導のしきい値が下がり、特に Ce²⁺ を添加したものが一番低く、赤外線検出器への応用も検討されている。

4. 3. 4 エレクトロ・クロミック材料

電圧を印加すると、酸化還元反応によって色や、光の透過度が可逆的に変わる現象をエレクトロ・クロミズムという。エレクトロ・クロミズムを示す材料 (EC 材料) としては WO₃ 薄膜が代表的であるが、これは単色表示しかできない。近年、多色表示ができ、応答速度が速い EC 材料として希土類・ジフタロシアニンが注目されている。Lu・ジフタロシアニン又は Yb・ジフタロシアニンが最も有望で、±1.5V の電圧変化に対応して、赤・緑・青・紫の4色に変わる。薄膜化し、電解液中に浸漬して使われるが、膜厚、電解液の種類や酸性度が膜の電気化学的性質に大きな影響を与える。これらの関係を明らかにし、安定な表示素子をうるた

めの検討が盛んに行われている。

4. 3. 5 蛍光体材料

蛍光体材料における希土類元素の役割は主に賦活用であり、4f 電子の遷移スペクトルが利用される。既に種々の希土類元素について賦活剤としての特性が調べられつつあり、最近では Tb³⁺ を用いた高演色蛍光ランプなどが開発されている。この分野での問題は蛍光物質の劣化に対する対応であり、その意味で寿命の長い蛍光体の開発が重要である。

4. 4 熱・化学的性質と関連材料

表12に熱・化学的性質関連材料の機能と用途を示す。この分野では、化合物固溶体のイオン伝導性を活用したセンサー、各種の触媒能、水素貯蔵特性などに将来の発展が期待される。これらの機能材料では、希土類元素のイオン半径、電荷及び化学的性質が有効に活用される。

4. 4. 1 固体電解質 (化合物固溶体)

固体電解質の代表的な例に、ZrO₂ の結晶に Y₂O₃ 又は La₂O₃ などの希土類酸化物を固溶させた、安定化ジルコニアがある。ZrO₂ の4個の Zr サイトが3個の希土類元素で置換されると、結果的に、ホタル石構造の四面体位置を占める酸素サイトに空孔点が形成され、O²⁻ イオンの移動が可能になる。すなわち、O²⁻ イオンについて選択的伝導性を示すことになる。そのほか、特異な結晶構造を有する層状化合物では、層間を通り抜けるイオンに対し選択的伝導性を有することになり、希土類化合物では LaO-AgS 系で Ag⁺ イオンの伝導性が見いだされている。固体電解質関係で今後の開発が特に期待される材料の1つにプロトン伝導体がある。現在はまだ伝導度が低いが、LaYO₃ の La の一部を Ca で置換した化合物などが有望な材料となろう。

このような固体電解質が機能材料として優れている点は、イオン伝導機能と隔壁機能を併せもち、しかも耐熱性があることである。また、固体電解質の本質的な欠点として内部抵抗の大きいことが挙げられるが、薄膜化技術の確立によってそれを解消できれば、応用技術の顕著な発展の引き金となるであろう。

4. 4. 2 触媒

今日、世界の希土類需要の約 1/3 は触媒、化成品の分野であり、なかでも流動床による石油の接触分解に用いるゼオライト触媒には大量の軽希土が使用されている。また、触媒の担体材料としても広く用いられている。希土類の特性を活用した新しい触媒としては、ペロブスカイトを主体とする酸化物触媒、金属間化合物触媒及び各種有機合成への新展開が期待される有機

表12 熱・化学的性質関連材料の機能と用途

機 能	物 質	用 途
固 体 電 解 質 (イオン伝導体)	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, CeO_2 Y_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ $\text{LaAlO}_3\text{-CaO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Er, Dy, Tm}$) $\text{LaF}_3\text{-EuF}_2$, $\text{LaF}_3\text{-SrF}_2$, $\text{LaF}_3\text{-CaF}_2$ $\text{La}_2\text{S}_3\text{-CaS}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Y}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{Na}_5\text{RSi}_4\text{O}_{12}$ (R: Y, Yb, Ho, Dy) LaYO_3 (Ca, Cd, Ba , 添加) LaO-AgS (層状化合物)	酸素センサー, O^{2-} 伝導体 フッ素センサー 硫黄センサー SO_x センサー Na^+ 伝導体 H^+ 伝導体 Ag^+ 伝導体
触 媒 材 料	CeO_2 RMO_3 (ペロブスカイト型各種複合酸化物) $\text{Pd, Rh-La}_2\text{O}_3$, Rh-CeO_2 担当効果 CeCo_3 , CeRu_2 有機錯体触媒	CO 酸化, NO_x 除去 (自動車排気ガス浄化用) CO_2 水素化, エタノール合成 SO_2 還元 アンモニア合成 有機合成
水 素 貯 蔵 材 料	$\text{RNi}_{5-x}\text{Co}_x$ $\text{R}_2\text{Ni}_{7-x}\text{Co}_x$ $\text{RNi}_{3-x}\text{Co}_x$ RFe_3 $\text{MmNi}_{5-x}\text{M}_x$ 系, RMg_2 R_5Mn_{23}	水素同位体分離, 水素ポンプ, 熱貯蔵 水素純化, 中性子減速材, 中性子源 触媒, ヒートポンプ, etc ㊦水素化合物の物性という面では更に多くの希土類化合物について研究が行われている。

錯体触媒がある。ペロブスカイト型酸化物の触媒作用は単体酸化物の複合効果と見られ、異種元素による置換はその効果を促進するだけでなく、新しい触媒能の発現につながる可能性が高い一方負の効果になる場合もある。

このような触媒機構の解明を含め、高温で安定な活性を示す新しい触媒材料の研究開発にこれからの発展が望まれる。また、一連の希土類元素の連続的な物性変化を活用して、触媒能の定量的な制御に発展させることも興味ある問題と考えられる。

4. 4. 3 水素貯蔵材料

希土類金属は水素と反応して RH_2 や RH_3 の水素化合物を容易に形成するが、その分解温度は $700\sim 800^\circ\text{C}$ と高いものが多く、室温付近での水素化合物の形成・分解が望ましい水素貯蔵材料としてはそのままでは具合が悪い。そこで、希土類金属-水素結合を弱めるような合金化や化合物合成を行い、適当な温度・圧力での水素の吸収・放出ができるような材料特性の制御が必要となる。その典型的な例として LaNi_5 などの CaCu_5 型構造の物質が挙げられる。

実用的な水素貯蔵材料の条件として、活性化が容易、

水素吸蔵量が多いなどの当然の要件の他に、(1)繰返し使用に対する耐久性、(2)物理的にも化学的にも安定性が高い、(3)水素との反応特性が良好、(4)有害物質でない、及び(5)廉価で入手容易な材料であるなどである。希土類系材料は(1)~(4)の条件をほぼ満足するが、さらに(5)の条件に対処するためミッシュメタルを用いた材料の開発が盛んである。

金属水素化合物の用途としては、高密度水素貯蔵材料のほかに、水素の吸収・放出の際の同位体効果を利用した重水素、三重水素の分離回収、発熱・吸熱を利用したヒートポンプなどがある。いずれの用途においても繰返し使用でおこる微粉化を抑制できる難微細化材料の開発が重要である。

4. 5 機械・加工特性

この分野で希土類元素の利用は添加効果による材料特性の改善であり、表13に最近の研究開発動向をまとめた。この方面の研究は、希土類の工業的利用に対して、依然として最も大きな分野の1つを形成している。機械・加工特性に及ぼす希土類元素の添加効果の応用範囲は、表13に示されているように極めて幅広いが、その添加効果について一通りの研究がなされており、

表 13 材料の機械・加工特性に及ぼす希土類の添加効果

機 能		材 料 (添加希土)	用 途
耐 熱 性 の 向 上	高 温 強 度 耐 ク リ ー プ	Ni 基耐熱合金(Y) "	ガスタービン翼 タービン翼, 自動車用エンジン
	耐 熱 サ イ ク ル	Mg 合金(Y, Nd) 熱障壁被覆材($ZrO_2-Y_2O_3$)	自動車用エンジン ガスタービン翼
	結 晶 化 防 止	Mg 合金溶接継手(RE) Fe-Co-Si-B 非晶質合金(RE)	自動車用エンジン 非晶質磁性材
	焼 結 補 助	窒化セラミック(Y_2O_3) Al ろうづけ材(La)	エンジンヤリング・セラミック 磁性材
		セングスト等難焼結材(RE)	
耐 食 性 の 改 良	高 温 耐 食	Fe-30Cr-5Al 合金(Ce) ステンレス・耐熱鋼(RE)	焼結炉用格子材
	耐 食	金属-セラミック複合材(RE) ステンレス(Y, La)	原子炉材
		低合金鋼(RE) Fe-Cr-Co-系磁性合金(Ce)	悪環境下用リレー, 電磁弁
耐 酸 化 性 の 向 上	耐 酸 化 性	ステンレス(RE) 耐酸化NiCrAl系合金(Y)	溶射被覆タービン翼材 電熱線
		Ni-Cr 系合金(Y) Ni-Cr 焼結合金(REO)	
	焼 結 補 助	セラミックス(Y_2O_3)	(前出)
高 強 度・ 靱性の向上	低 温 脆 性	純Mo材料(La, Yなど)	原子炉材, 電子管材
	高 強 度	高張力鋼溶接部材(Ce)	
	結 晶 細 粒 化 介 在 物 特 性	Al-Si 合金(Y, La, Ce) 鋼(RE)	
切 削 性 の 改 善	(熱間加工性)	高速度鋼(Ce) ベリリウム銅合金(Ce, Sm)	工具材 ばね材
耐 被 労 性		車軸鋼(RE)	車軸
加 工 性 の 改 善		純Mo材料(Sc, Y, La) Cr 基合金(La)	(前出) インバー合金
		二相ステンレス鋼(Ce, La) 含P鋼(RE)	
そ の 他	照 射 脆 化	ステンレス鋼(Y, La, Ce)	原子炉材

また効果の理論的解釈や添加に関連する技術的手法も一応の確立がなされているように見受けられる。したがって今後の発展が余り望めないかといえば、決してそうではない。その根拠は製錬技術の進歩による高純度分離希土の普及にともない、改善される特性と個々の元素の対応がより明確になってきたことにある。例えば、高純度Ni-Cr合金の耐酸化性の向上に対しては、希土類元素の単独添加よりは複数元素の同時添加の方が効果的であることが指摘されている。これは希土類元素の添加効果の複雑性を示す一例であるが、この方面での研究にはまだ未知の領域がいろいろと残っていることを示唆している。

4. 6 その他の性質

(脱酸脱硫剤) 4・5節とも関連する希土類元素の冶金学的用途であり、鉄鋼添加剤として世界の希土需要の1/3を支えている。添加希土類としてはミッシュメタルやそのケイ化物が用いられ、その果す役割は硫化物(介在物)の形状制御と硫化水素による応力腐食割れに対する耐性の向上である。この方面では介在物の形状、サイズ、分散性などに対する基礎研究が依然として重要である。

(中性子吸収材) Euは比較的大きい中性子吸収断面積をもち、(n, γ)反応で生成する娘核種のそれもまた大きいので原子炉の制御材に用いられる。他方, Smや Gd は吸収断面積が大きい娘核種のそれは小さい

ので可燃毒として核燃料に混入され、原子炉の出力の平坦化に用いられる。

(原子価揺動) 理論的に興味ある現象として原子価の揺動の問題がある。通常、希土類の原子価は3価であるが、例えば硫化物のような固体化合物中ではその他の原子価状態が安定に存在できる場合がある。そして、これらの価数のいずれか一方をとるのではなく、両者が適当な比率で共存し、また時間的に相互に原子価が入れかわり、分光学的には両原子価の中間の状態として検出されるので、学問的に非常に興味を持たれている。

5 今後の展望と研究課題

量的調査及び質的検討 I, II から、今後の希土類の研究開発指針として得られた結論は次の3つである。

- (1) 分離精製技術の高度化と高純度金属の製造
- (2) 高品質単結晶の育成と機能特性の探索
- (3) 個別材料ごとの問題点の克服と機能特性の向上

このうち、(1)及び(2)は希土類関連材料の機能特性の探索にとって、共通の問題である。分離精製については、高性能の溶媒抽出剤もしくはイオン交換体並びにそれらを効率的に使う技術の開発を続けることが重要と思われる。さらに、原料問題も含め、より高度な製錬法を開発し、より安価に、より高品質の金属を汎用化させることが、結局は、新機能材料の創出と希土類産業の振興に資すると考えられる。また、導電特性や極低温の磁気物性の研究では、微量不純物によって著しく影響されるので、できるだけ高純度の金属が必要である。

高品質単結晶の育成は、機能特性追求の原点であり、また実用化材料に発展させ得るか否かのキー・テクノロジーになる場合が多い。現状では、容易に結晶をつくれるような合金・化合物についての機能特性の多くは既に研究されているが、高品質化により新しい特性が発見される可能性もあろう。シェブレル化合物、カルコゲン化合物のような難育成性の結晶の製法と物性の探索が未開発であり、今後取り組むべき分野であろう。

(3)の個々の問題については、それぞれの分野で、希土類プロパーの材料と云うよりは、材料の構成元素の中の一つとして希土類を扱っている場合が多く、共通項目を見つけて全体をくくることが難しい。ここでは、図3の樹木図に今後とも発展の可能性のある材料又は機能について表示した。地面下の表記事項は関連して必要な技術ないし研究項目である。

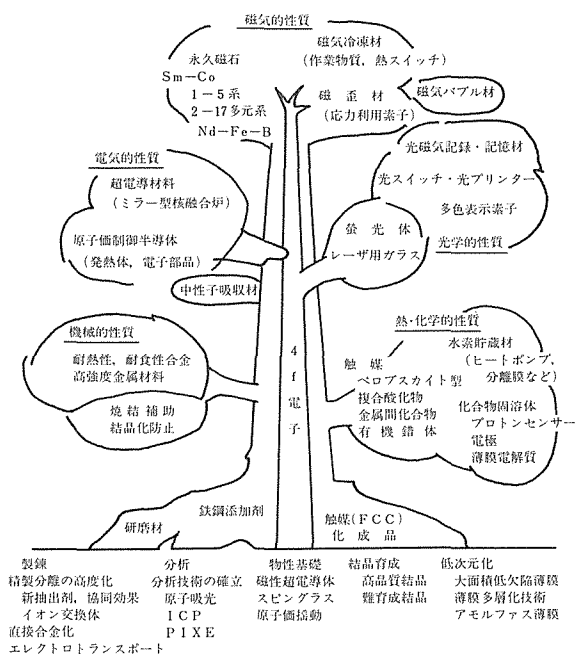


図3 これからの希土類機能材料

6 あとがき

レア・アースの製錬から物性にわたる広範囲の対象について、研究開発の現況と将来を概観した。機能物性の研究開発状況を“鉱山”に例えて伝うならば、4f電子の特性という“主鉱道”及び添加元素物質という“副鉱道”に沿って、堀削しやすい場所が集中的に堀られてきたとの印象を受ける。しかし、堀りにくい場所や抗道の奥を更に堀削すれば宝石が見つかる可能性は豊かであり、これがレア・アースが注目される根拠でもある。17元素に相当する“山々”のそれぞれに至る道路を、マイナーが容易に入山できるよう整備拡充することが製錬サイドの勤めに相当するが、現在はまだ決して良い道路状態ではない。

参 考 資 料

- 1) 希土類金属材料に関する調査報告書, 電子材料工業会(1980)。
- 2) The Rare Earths in Modern Science and Technology, vol. 3, ed. by G. J. McCarthy, H. B. Silber and J. J. Rhyne, Plenum (1982)。
- 3) Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 5 ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland (1982)。
- 4) Science and Technology of Rare Earth Materials, ed. by E. C. Subbarao and W. E. Wallace, Academic Press (1980)。
- 5) Rare Earth Technology and Applications, Noyes Data

- Corp. (1980).
- 6) レア・アース(増補改訂版)—新金属早わかりシリーズ, No. 2—, 新金属協会 (1980).
- 7) 希土類元素の化学, N. E. Topp 著. 塩川二郎, 足立吟也, 共訳, 化学同人 (1978).
- 8) レア・アース—その物性と応用—, 加納 剛, 柳田博明編, 技報堂出版 (1980).
- 2) Survey Research on Rare Earth alloys and Compounds, R. Hasegawa, 1 st ICRE (北京), 1985.9.

(誌上)

- 1) レア・アースの製錬と物性に関する調査研究報告書, 金属材料技術研究所, (1984).
- 2) 希土類元素の製錬と物性—最近の研究開発の動向—, (依頼技術資料), 長谷川良佑, 鉄と鋼, 71 (1985), 1837.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) レア・アースの研究開発・利用動向と今後の課題, 長谷川良

低温用チタン合金 (Ti-5Al-2.5Sn ELI) の極低温下での機械的特性に関する研究

共同研究

極低温機器材料研究グループ

太刀川恭治*, 石川圭介, 長井 寿, 平賀啓二郎

緒形俊夫, 中曾根祐司, 由利哲美

神戸製鋼所

溝口孝遠, 伊藤喜昌, 佃 淳二, 富阪 泰,

堀内健文, 嶋田雅生

昭和57年度～昭和59年度

要 約

超電導発電などの超電導利用技術の実用化が大きな関心を集めている。その際使用される構造材料は、液体ヘリウム温度 (4 K, -269°C) の極低温にさらされ、かつ従来のものより高い強度、靱性が要求されている。また、安全設計のためには、破壊靱性値、疲れデータの取得が不可欠である。

チタン合金は、強度、比強度(強度/密度)、非磁性などの性質が、オーステナイト系ステンレス鋼より優れており、極低温下における回転、振動などの作用部材として有力視されている。しかしながら、チタン合金の4 Kにおける機械的性質評価はほとんど行われていない。そこで、当研究所では、昭和57年度から59年度にかけて、(株)神戸製鋼所と共同して、低温用チタン合金として最有望視されている Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の母材、TIG 溶接材について、4 Kに至るまでの引張特性、シャルピー衝撃特性、破壊靱性値、疲労寿命などの機械的性質を求めた。

その結果、母材においては、4 Kにおける降伏強さが1400MPa、破壊靱性値が $90\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ の極めて優れた値が得られ、溶接材は、溶接時の酸素汚染により、若干靱性値が低下することがわかった。本合金は4 Kにおいても脆性破壊することはなかったが、低温で特徴的な破面が現われて、靱性が低下した。

母材の4 Kにおける疲労寿命は、77 Kよりも優れているが、低繰返し応力側で、疲労き裂起点が試験片内部になることと対応して、寿命のばらつきが大きくなる傾向が認められた。また、溶接材の4 Kでの疲労寿命は母材より劣り、母材の77 K程度となる。この性質低下は、溶接金属部に導入された微小な溶接欠陥によるものである。

また、本研究では、極低温疲れ試験の際、高い試験周波数は試験片内部の大きな温度上昇をもたらし、試験結果の信頼性を損なう危険があることも明らかにした。

(原稿受理日 昭和60年8月15日)

1 緒 言

近年磁気浮上列車、超伝導発電機等、超伝導利用技術の実用化へ大きな関心が払われるようになり、極低温用構造材料の諸特性評価の必要性が広く認識されるようになった。ここで極低温とは、液体ヘリウム温度 (-269°C , 約4 K) 付近の温度を言う。現在、極低温

用構造材料としては、用途にしたがって種々の材料が検討されておりチタン合金もそれらのひとつにあげられている。^{1), 2)} チタン合金は、軽量(比重はオーステナイト系ステンレス鋼の約55%)でかつ高強度であるので、極めて高い比強度が得られる。³⁾ また、熱伝導度が低い、透磁率が極めて小さい、電気比抵抗が大きいなどの点でも、超伝導用極低温機器材料としては、オーステナイト系ステンレス鋼よりも優れた性質を有している。

現在の所属: *筑波支所長

低温用構造材料は一般的に優れた靱性が要求される。チタン合金においては、強度は低温ほど上昇するが、延性・靱性は一般に低下する⁴⁾。チタン合金の延性、靱性は、侵入型元素濃度に大きく依存する⁵⁾とされ、良好な靱性を確保するためには、ELI(extra-low-interstitial)基準³⁾が不可欠とされている。さらに、h. c. p. 単相の α 型合金は低温での延性の低下が少ない⁴⁾ので、b. c. c. 相を含む $\alpha + \beta$ 型、 β 型合金より低温用として有利であると考えられている。なかでも、Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金は、高強度高靱性の低温用チタン合金として注目されている。

しかしながら、この合金については従来薄板の20 Kまでの機械的性質は、いくつか求められている^{5)~9)}が、厚肉材のデータおよび液体ヘリウム温度(4 K)のデータはほとんどない¹⁰⁾¹¹⁾。特に、各機器の安全性、信頼性を保証するために不可欠となる疲れデータ、破壊靱性値については、4 Kにおけるデータの蓄積は皆無である。そこで、本研究ではTi-5Al-2.5Sn ELI 合金の厚肉材において、母材および溶接材について、4 Kにおける機械的性質および疲労寿命特性を求めることを目的とした。また、この合金の極低温における疲れ破壊については、ほとんど知見がないので、破面観察を行ない、破壊機構についても調べることにした。

2 実験方法

2. 1 試験材料

高純度のスポンジ・チタン等を原料として、神戸製鋼所において1トン鑄塊を溶製した。その後、熱間鍛造及び熱間圧延により、90×90mmの角棒にし、最終熱処理として973Kで7.2Ks 焼鈍し空冷した。これを母材としたが、その化学成分は表1に示してある。Fe、Oおよび不純物総量は、すべてAMS規格のELI基準¹²⁾(No.4924C; Fe<0.25wt%, O<0.12wt%, Fe+O<0.32wt%)を満たしている。

溶接材は、角棒から切り出した約30mm厚の板材を、圧延方向に垂直な面どうしが突き合わせになるように、TIG溶接によって接合したものである。開先形状は開先角度60°のV字型で、溶接棒は共金、肉盛は10パス以上である。表1に溶接材の化学成分、引張性質をあわせて示してある。溶接部では、Oの増加が認められる

が、一応前述のAMS規格ELI基準を満足している。

2. 2 引張試験

圧延方向に平行に切り出した、平行部径3.5mm、平行部長さ20mmの丸棒引張試験片を用い、インストロン型引張試験機で試験をした。歪速度は約 $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。4 Kの試験は極低温クライオスタット中で液体ヘリウムに浸漬したまま行った。

2. 3 シャルピー試験

10×10×55mmのJIS 4号V-ノッチシャルピー試験片(L-S方向)を用いて、各温度でのシャルピー吸収エネルギーを求めた。77 Kの試験は、液体窒素中で試験片を冷却後取り出して行った。4 Kでは金材技研で開発した試験方法¹³⁾によった。すなわち、試験片を厚さ3mmの発泡スチロール板製の特別な容器中に入れて、液体ヘリウムを試験片に吹きつけながら打撃を加える方法で、試験片の温度を4.6 K以下に保持できる。

2. 4 破壊靱性試験(コンパクトテンション試験)

平面歪破壊靱性値(K_{IC})を求めるためにコンパクトテンション試験(CT試験)を行った。試験片は厚さ25mmのCT試験片(1T)を用いた。4 Kでは、12.5mm厚(1/2T)試験片も併用した。試験片の採取ノッチ方向はL-S方向である。室温で疲労予き裂を導入し、最終的に試験片幅の約0.5の予き裂とした。インストロン型引張試験機によってクロスヘッド速度1 mm/minで負荷した。これは負荷速度 $\dot{K}_I$ にすると、1Tで $0.50 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$ 、1/2Tで $0.28 \text{ MPa}\sqrt{\text{m/s}}$ であった。

2. 5 疲れ試験

試験片は、図1に示す砂時計型平滑試験片(母材、溶接材)および円周切欠(切欠係数 $K_t=5.7$)を施した切欠試験片(母材のみ)を用いた。試験片の採取方向は、すべてL方向(長手方向が圧延方向に平行)である。

液体ヘリウム温度での疲れ試験には、極低温疲れ試験装置¹⁴⁾を用いた。この装置では、冷凍機から寒冷を供給し、再凝縮によって極低温槽内の液体ヘリウム量を一定に保つようになっており、破断まで液体ヘリウムの補充なしに、4 Kでの長時間試験が可能である。試験機は油圧サーボ型で、容量は動的レベルで±5トンである。荷重波形を応力比 $R=0.01$ の正弦波とし、各繰返し応力レベルでの4 Kの疲労寿命を求めた。様

表1 母材および溶接部の化学組成(重量%)

	C	Fe	N	O	H	Al	Sn	Ti
母材	0.012	0.19	0.0024	0.057	0.0058	5.15	2.66	bal.
溶接部	0.008	0.21	—	0.102	0.0040	5.13	2.64	bal.

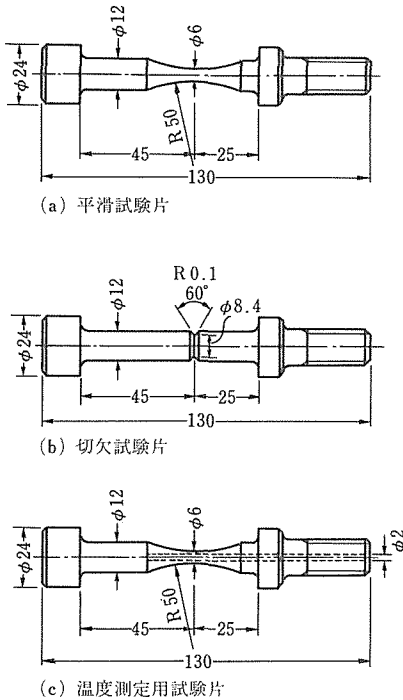


図1 疲労試験片の寸法 (mm)

々な制約から、最高 10^6 サイクル前後までの疲労寿命が得られる範囲で試験を行った。なお、比較のために母材平滑試験片について77 Kの疲労寿命も求めた。

ところで、極低温における機械的性質を評価する際には、歪速度・変形速度に留意する必要がある¹⁵⁾¹⁶⁾。なぜならば、極低温においてはわずかな発熱要素が存在しても、局所的にもしくは全域でかなり大きい温度上昇が生じて、試験温度を不確定なものにするからである¹⁵⁾¹⁶⁾。疲れ試験においては、試験周波数に留意する必要があると考えられている。よって、図1(c)のように中心軸にそってドリル穴を開けた砂時計型試験片を用い、繰返し応力、周波数を変えて、試験片内部と表面の温度上昇を調べた。温度測定にはAu-0.07%Fe、クロメル熱電対を使用し、冷接点を液体ヘリウム中に置いて、液体ヘリウムとの温度差を求めた。図2は、試験片内部の温度上昇の測定結果である。これによると降伏強さの1/2程度(725MPa)では10Hzでも温度上昇は認められない。しかし、応力が高くなって2/3(970MPa)、3/4(1088MPa)レベルとなると、内部における温度上昇が明確に認められる。以上の結果から、長寿命(低繰返し応力)側のデータを得る際の温度上昇がなるべく小さくなるように、試験周波数を4 Hzとした。なお、試験片表面における温度上昇は、検討範囲内では最高

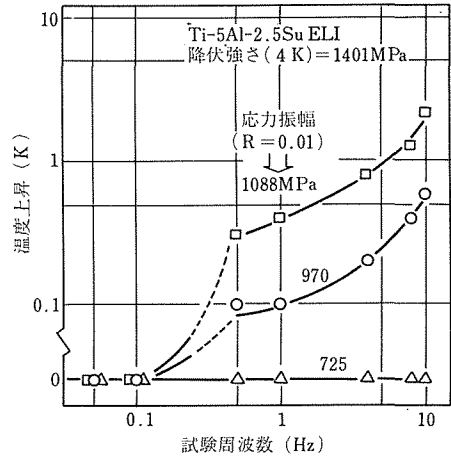


図2 試験周波数、応力振幅を変えた場合の試験片内部の温度上昇

で0.6 Kであり、内部よりかなり低かった。77 Kにおいては、温度上昇は著しく小さい。77 Kでは試験周波数は応力レベルに応じて1 ~ 4 Hzとした。

2. 6 破面観察など

母材、溶接材の光学顕微鏡による組織観察、疲れ破断後の破面の走査電子顕微鏡(SEM)による観察などもあわせて行った。

3. 実験結果

3. 1 組織

母材および溶接材の光学顕微鏡写真を写真1(a), (b)に示す。母材は平均粒径約 $30\mu\text{m}$ の α 粒組織であり、それ以外の第二相等の組織は明確ではない。しかし、X線マイクロアナライザ(XMA)による分析では、Feの富化した数 μm 程度の微粒がかなり観察される(写真1(b))。XMAによる線分析の結果では、Feはマトリクスの5倍以上の濃度になっている。このFeリッチ粒については、 β 相であるという報告⁷⁾があるが、ここでは相同定は行っていない。Feリッチ粒は主に α 粒の境界付近に観察される。

溶接部は、中心部で粒径が最高1 mm程度にまで及ぶ粗大な前 β 粒からなっており、その内部組織はマルテンサイト状(写真1(b))もしくはワイドマンステッテン状の β 域からの急冷組織である。母材近傍では組織は徐々に微細となるが、母材で認められたFeリッチ粒は観察されず、Feは一様に分布している。

3. 2 強度・靱性と破面

機械的性質をまとめて表2に示す。

図3に引張試験の結果を図示する。降伏強さ、引張

表 2 母材および溶接材の機械的性質

(a)母 材 試験温度 (K)	引 張 特 性					シャルピー 吸 エネルギー (J)	K _{IC} (MPa√m)	
	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	一様伸び (%)	破断伸び (%)	絞 り (%)			
300	701	761	9.2	13.7	22	51.4	156.8	
	709	784	9.9	15.5	33	50.4	146.5	
						54.5	143.8	
77	1203	1275	10.7	15.1	25	8.4	113.3	
	1215	1278	9.8	15.5	38	14.0	131.1	
						6.4	117.7	
4	1409	1482	—	9.7	27	13.3	87.3	74.5*
	1401	1484	—	10.2	13	12.3	97.5	96.3*
						8.8	96.3	91.0*
(b)溶接材							* 1/2T CT	
4	1373	1458	—	5.2		13.1	71.1	
	1364	1459	—	7.2		13.1	63.7	
						14.0	62.1	

強さ共に試験温度の低下につれて徐々に増加し、4 K では 300 K の 2 倍近くまで達する。4 K での降伏強さは 1405MPa、引張強さは 1480MPa になる。破断伸びは 300K、77K で 15% 程度だが、4 K でやや低下して 10% となる。

図 4 にシャルピー吸収エネルギーの温度変化曲線を示す。300K では 50J を示すが、77K で低下し、以下 10

J 程度となる。文献¹⁷⁾にある 20K までのデータをあわせて示したが、低温ではそれと同等の値を示している。

CT 試験片によって求めた破壊靱性値 K_Q の結果を図 5 に図示する。 K_Q は試験温度の低下と共に低下し、4 K で約 $90\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となる。図中に K_Q が K_{IC} となる範囲(板厚条件が最も厳しい条件である)を 1 T、1/2T それぞれについて示してある。これによると、4 K では

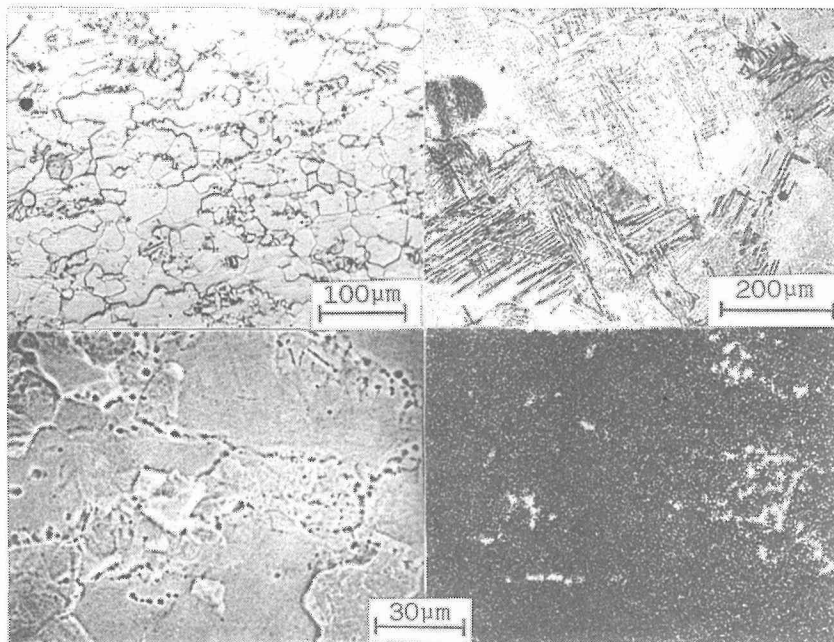


写真 1 母材(左上)および溶接材(右上)の光学顕微鏡写真。下段右は、Fe の特性 X 線像写真で、下段左は同視野の二次電子像写真。

すべて平面歪条件が満たされ K_{Ic} が得られており、1T、1/2Tの値にも大きな差異は認められない。

溶接材の4 Kでの機械試験の結果は表2にあわせて示してある。

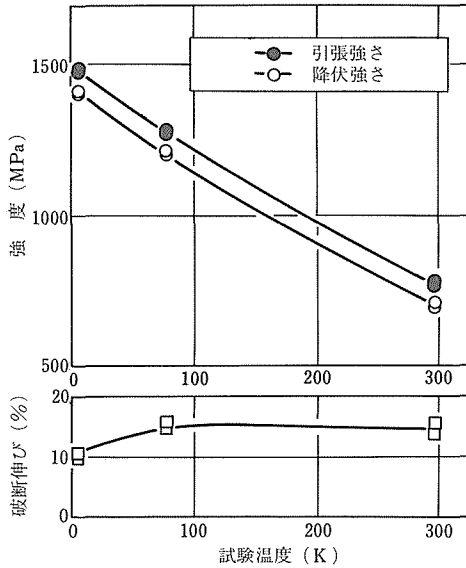


図3 引張強さ、降伏強さ、破断伸びの試験温度による変化

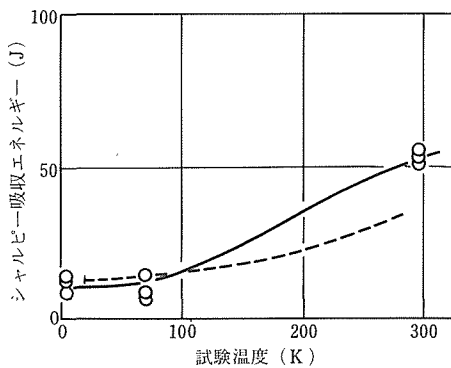


図4 シャルピー吸収エネルギーの試験温度による変化(実線)。破線は文献¹⁷⁾から引用した値(20 Kまで)。

まず引張特性についてみると、降伏強さ、引張強さ共に母材と比較して約30MPa低い。破断伸びもかなり低下して約6%となっている。

4 Kでのシャルピー吸収エネルギーは母材とほぼ同等の値を示し、溶接による低下は認められない。1TCT試験による K_{Ic} は平均して約 $65\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ となり、母材と比較して約30%低下している。

引張試験片、シャルピー試験片の破断面の試験温度

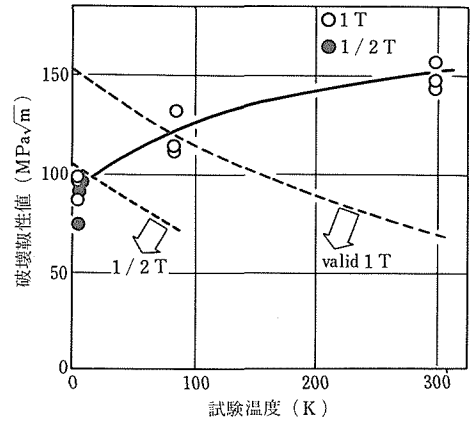


図5 コンパクトテンション試験で求めた破壊靱性値の試験温度による変化。破線で示した境界は、それぞれの大きさの試験片に対して、validな破壊靱性値(K_{Ic})がえられる範囲を示している。

による変化を写真2にまとめて示す。300Kにおいては、ともに典型的な等軸ディンプル破面から成っている。その中には、数十 μm オーダーの大きいディンプルが数多く見られる。それに対して4 Kにおいては極めて特徴的な破面が現われ、数十 μm オーダーの等軸ディンプル破面は全くみえなくなる。ここではこの特徴的な破面を形態状からなぞられて、“溝状破面(groove)”と呼ぶことにする。77Kでは溝状破面は4 Kより少なく、引張試験片ではごくわずかしが観察されなかった。溝状破面の大きさは、幅が20 μm 前後で長さが30~50 μm であった。一個の結晶粒に数個平行に溝状破面が観察されることになる。この溝状破面の出現は現象的に破断伸び・破壊靱性値の低下とよく対応している。すなわち、引張試験では、溝状破面が多く現われる4 Kで伸びが初めて低下し、シャルピー試験では溝状破面が多く現われ始める77Kから吸収エネルギーが低下している。CT試験片の破断面の試験温度による変化はシャルピー試験片と同じであった。

写真3は溶接材シャルピー試験片(4 K)の破面写真である。比較的低倍率では溝状破面と微細なディンプル破面からなる破面のようにみえるが、拡大してみると微細なディンプル破面のほかに長さ数 μm 位の微小な溝状破面がたくさん観察される。しかも、それらはウィードマンステッテン状に分布しており、微視組織に依存していることがわかる。

3.3 母材の疲れ特性と疲労破面

図6は母材の平滑・切欠試験片のS-N線図をまとめて示したものである。表3には、それらの試験条件を

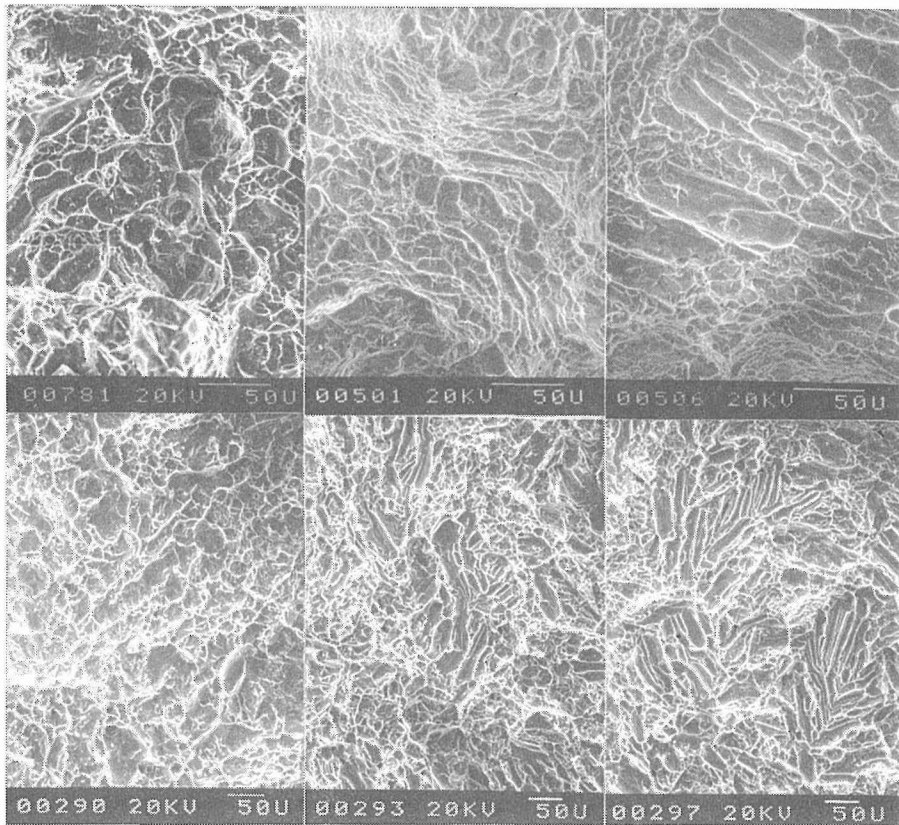


写真2 母材の引張試験片(上段), シャルピー試験片(下段)の各試験温度における破面写真:
左; 293K, 中; 77K, 右; 4 K

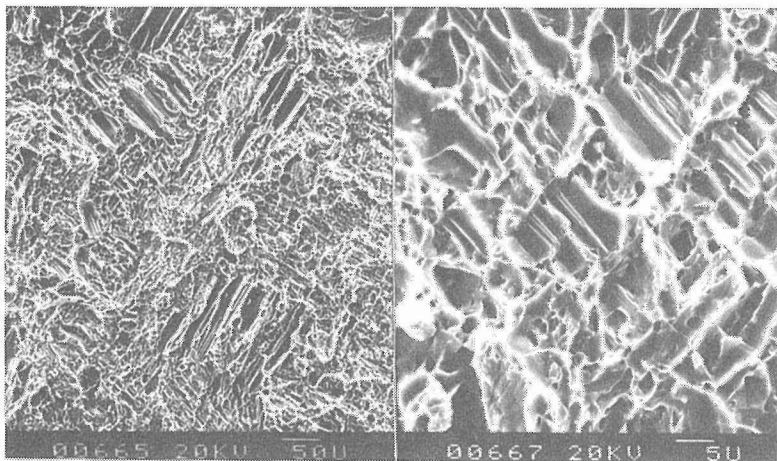


写真3 溶接材(シャルピー試験片)の4 Kでの破面写真

表3 疲れ試験の試験条件と疲労寿命, き裂発生点

	試験温度 (K)	最大応力 (MPa)	試験周波数 (Hz)	疲労寿命 (cycles)	き裂発生点
母 材 1) 平滑試験片	77	833	4	146,140	surface
	77	931	4	109,004	surface
	77	980	1	74,024	surface
	77	1078	4	38,153	surface
	77	1127	1	13,910	surface
	77	1225	1	17,905	surface
	77	1225	1	10,890	surface
	4	882	4	529,820	internal
	4	980	4	558,060	internal
	4	980	4	232,380	internal
	4	1078	4	852,630	internal
	4	1176	10	33,922	internal
	4	1274	4	146,840	internal
	4	1372	4	14,098	surface
	4	1421	4	14,437	surface
2) 切欠試験片	4	294	4	1,981,070	surface
	4	323	4	1,723,780	surface
	4	353	4	518,160	surface
	4	392	4	36,990	surface
	4	421	4	57,790	surface
	4	451	4	22,520	surface
溶接材	4	686	4	2,530,850	blow hole
	4	784	4	1,250,240	internal
	4	882	4	359,427	blow hole
	4	980	4	20,430	blow hole
	4	1078	4	12,652	blow hole
	4	1176	4	37,010	surface
	4	1274	4	9,302	near surface

示す。平滑試験片の77K では疲労寿命のばらつきは小さいが、4 Kにおいては低繰返し応力側でばらつきが大きくなる傾向が認められる。しかし、4 Kでの疲労寿命はすべての繰返し応力レベルで77K より長寿命側にあり、低温ほど安全側に移行することがわかる。従来の最低温度までの試験であるF.R.Schwartzbergらの0.1インチ厚の薄板試験片(室温の引張強さ796MPa)によるデータ¹⁷⁾では、77K および20Kにおいて1~2

$\times 10^5$ サイクル程度で疲労限(それぞれ約820, 890MPa)に至っているが、本研究の範囲では疲労限を求めることはできなかった。製造履歴等が不明であるので単純に比較はできないが、同じ繰返し応力で比較すると、少なくとも77K では今回の方が疲労寿命は長く、4 Kの寿命も彼らの20Kでの寿命より明らかに長寿命側にある。

切欠試験片の4 Kでの疲労寿命のばらつきはかなり小さい。時間強度で比較すると、平滑試験片の1/3前後であり、切欠係数 $K_t=5.7$ からすると比較的切欠感受性が小さいようにみえる。

4 Kでの試験周波数はすべて4 Hzであるが、1176MPaの繰返し応力で周波数10Hzの際の疲労寿命を求めてみた。疲労寿命は4 Hzの結果とを比較して、かなり短寿命側となっている。(図6中 ϕ 印)。図2の結果から推定すると、1176MPa、10Hzではかなりの温度上昇が考えられる。短寿命側へ推移することは、試験温度の面からみると高温側へ移行することに対応する。したがって、10Hz試験での短寿命化は、試験片温度の上昇によってもたらされた可能性があり、極低温における疲れ試験において試験周波数に特別留意することの重要性を示している。

写真4は、平滑試験片の4 Kにおける疲労き裂発生点の近傍のSEM写真である。これからわかるように、

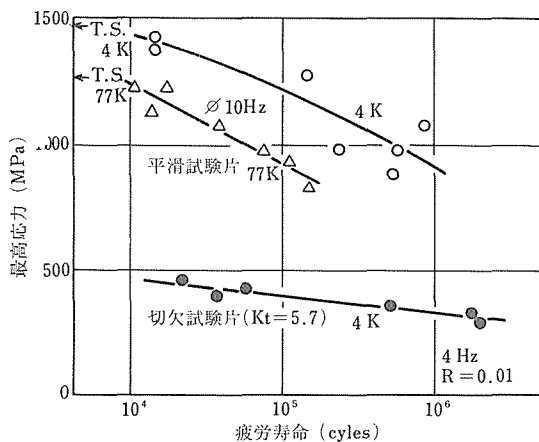


図6 母材の平滑・切欠試験片の4 KにおけるS-N線図, 平滑試験片の77Kの結果も示してある。

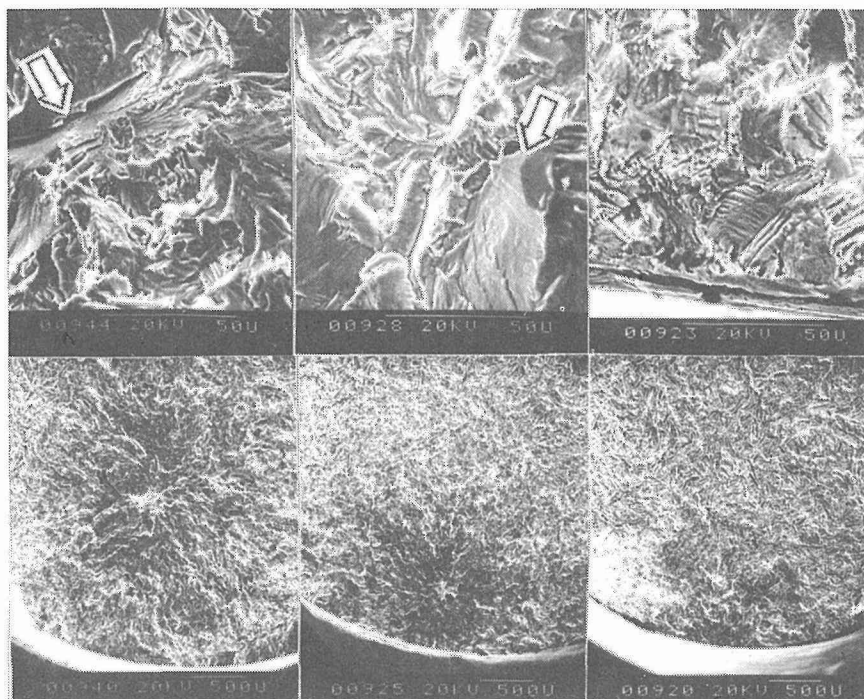


写真4 母材4 Kにおける疲労き裂発生点近傍のSEM写真：
左882MPa、中1078MPa、右1372MPa。上段は下段
の高倍率写真。矢印は、へき開状ファセットを示す。

4 Kでは繰返し応力 1274MPa 以下で破断したものは、いずれも試験片内部に疲労き裂発生点がある。高応力では試験片表面からき裂が発生しており、扇状にき裂が伝播していくのに対して、低応力では一部円状にき裂が伝播する。77K では繰返し応力レベルにかかわらず試験片表面からすべて疲労き裂が発生した。4 K における切欠試験片においても、すべての条件でき裂は切欠底から発生している。すなわち、疲労き裂内部発生は平滑試験片の低繰返し応力での破断に特有の現象であることがわかる。写真4の上段には、き裂発生点近傍の拡大写真を示すが、き裂発生点には介在物や空洞などの欠陥は認められなかった。また、第2相の存在、特定元素の偏析などについても特定はできなかった。起点近傍の破断面の特徴に、破断面に対して高角度に傾いたへき開状ファセット（写真4、矢印）が共通して観察されることがある。このへき開状ファセットについては、表面き裂発生の場合にも起点近傍に観察された。

発生点の位置にかかわらず、起点近傍の疲労破面は組織依存性が強く、結晶粒の大きさに対応するとみられる平坦なファセットが観察される(写真4上段)。し

かし、起点よりもおよそ0.4mm以上離れた領域では、4 K, 77K ともにストライエーション形成機構が支配的なき裂進展となっている(写真5(a))。写真5(b)は、4 K での最終破壊の破面を示すが、溝状破面が主として観察される。

3. 4 溶接材の疲れ特性と疲労破面

溶接材平滑試験片の4 KにおけるS-N線図を図7に示す。試験条件については表3にまとめてある。やはり、検討範囲内では疲労限を求めることはできていない。またばらつきもかなり大きい。図中に母材平滑試験片のS-N線図を比較のために示すが、溶接材の寿命はすべての繰返し応力レベルで母材よりも短く、母材の77Kの疲労寿命程度となる。溶接材の引張強さは母材の引張強さの約99%であるが、時間強度比は約85%であり、溶接材の疲れ特性は母材よりも劣っていると判断される。

写真6は溶接材の疲労き裂発生点近傍のSEM写真である。溶接材においても低繰返し応力側で、き裂の内部発生が認められるようになる。しかし、この内部発生点は写真6上段の拡大写真でわかるように、大きさが100 μ m程度のボイドである。ボイドの内面には結

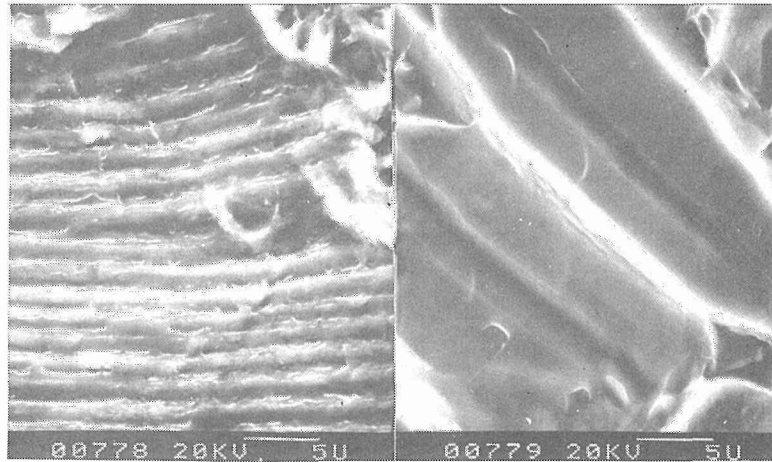


写真5 ストライエーション部(左)と最終破断(右)のSEM
写真(母材; 4 K, 1274MPa)

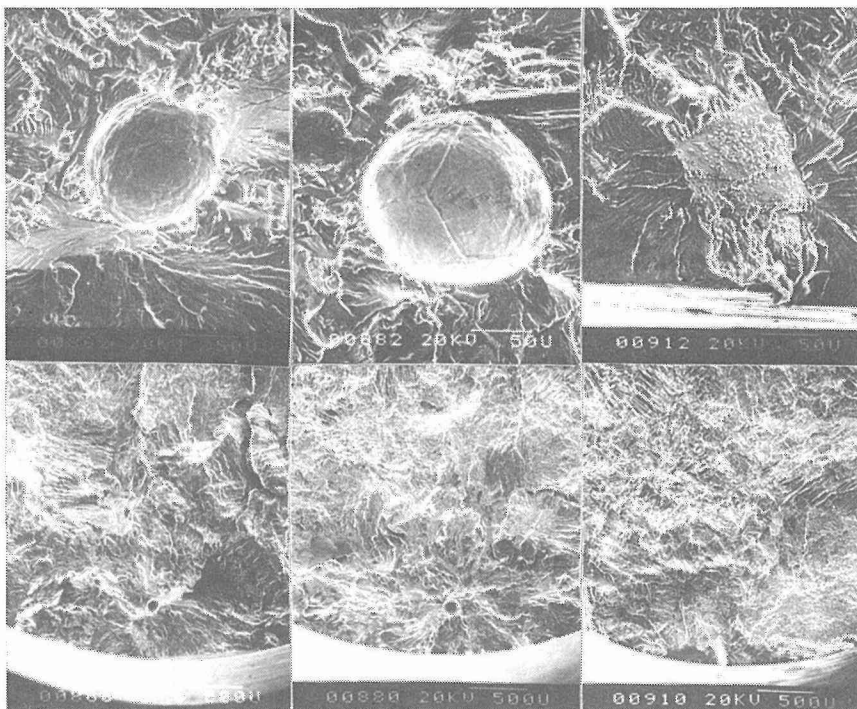


写真6 溶接材 4 Kにおける疲労き裂発生点近傍のSEMの
写真: 左; 686MPa, 中; 882MPa, 右; 1274MPa。
上段は下段の高倍率写真。

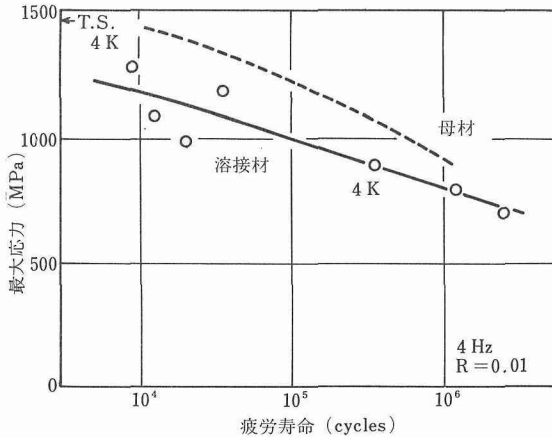


図7 溶接材平滑試験片の4 KにおけるS-N線図。点線は、母材平滑試験片の結果。

晶粒界が認められる。母材の同一条件下の試験ではこのようなボイドが観察されなかったことも考えあわせると、このボイドは溶接の際に生成したブローホールであることがわかる。しかし、このブローホールは事前の探傷、組織観察等では検出されることはなかった。また、ブローホールが起点となる場合、疲労破断面は必ずしも砂時計試験片の最小径断面とはならず、極端な場合最小径断面から5mmほど離れた断面で破断した。これは、ブローホールの存在確率の小さいことも示しているが、5mm離れた断面における応力値は、最小断面での約85%であるので、ブローホールがき裂発生を容易にさせ、疲れ特性を低下させる原因になっていることを示す結果にもなっている。このような場合、厳密には繰返し応力値を破断断面の位置によって補正しなければならないかもしれないが、通常の破断面は

最小径断面から±2mm以内にあり、この範囲では応力の低下分はせいぜい3%である。よってここでは、最小径断面を基準とした応力値のみを示した。

表面近傍からき裂発生が起こる場合でも、写真6(右)に示すように、起点にはなんらかの界面がはく離したようなファセットが観察されることがあった。これらの結果は、溶接材にはブローホールに限らず破壊しやすい応力集中サイトが含まれていることを示しており、そのことが母材と比べて疲れ特性が劣る要因となっていると考えられる。

き裂近傍の疲労破面はやはり組織依存性が強く、進展に伴ってストライエーション形成機構が支配的になり、最終破断に至るという様相は、母材の結果と同じであった。

4 考 察

4.1 溝状破面について

写真7は、CT試験片(4K)に現われた溝状破面を、その長手方向の低角度から観察したものである。手前の研磨面は破断面に垂直に切断したものである。全体的には断面がU字形をした溝状破面は、詳細にみると、溝の中央に2~3μm幅の若干鋭いV字形の中央溝を有し、そこから両側にひろがった特徴のない平滑な破面を持ち、最終的には隣接する溝状破面との境界に明確なシアリップを伴っている。V字形の中央溝は、結晶粒界と考えられるところで屈曲したりしているが、全体としては連続して生成している。写真8は、溝状破面のマッピング写真であるが、凸のところは凸に、凹のところは凹に対応しあっていることがわかる。以上からすると、溝状破面は延性的破面であって、V字形中央溝が起点となっていることがわかる。

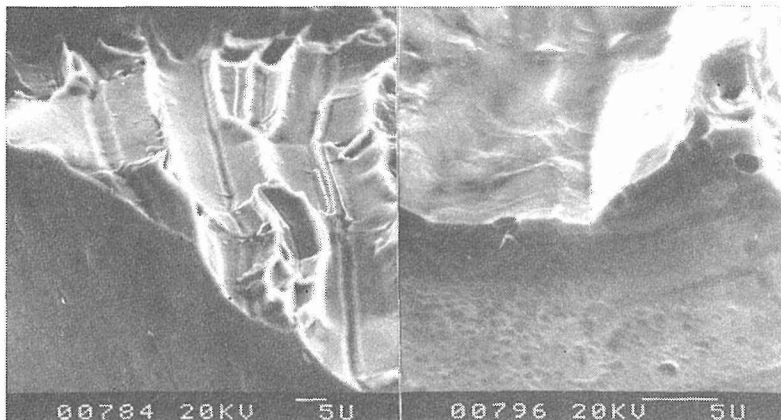


写真7 溝状破面の横断面写真。写真手前が切断面。マクロ的なクラック進展方向は右から左。

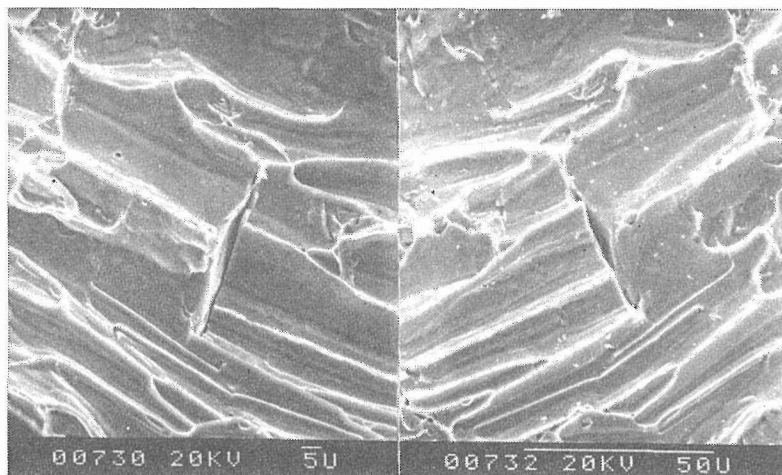


写真8 溝状破面のマッチング写真。マクロ的なクラック進展方向は下から上。

R. H. Van Stoneら^{7),8)}は、この溝状破面を“elongated dimple”に分類し、その核を双晶界面もしくは結晶粒界と双晶もしくはすべり帯との交叉によるオフセットに生成する“cigar-shaped void”に求める仮説を立てている。しかし、elongated dimpleは引き裂きモードでのディンプルに通常使用される呼び方であり、前述したように溝状破面を生成する変形モードは、一軸引張もしくは開口モードによるものと考えられる。よって、混乱を避けるためには、このような呼称は控えた方がよい。しかし、cigar-shaped voidは本研究におけるV字形中央溝を説明する有力な考えとなりうる。

写真9は、引張試験片の各試験温度での縦断面の写真である。すべて、破断部近傍のものであるが、これらの間には際立った相違がみられる。まず、双晶であるが、77K、4Kで認められ、4Kの方が多く生成している。各断面において、サブクラックやボイドが観察されるが、その様相が全く異なっている。300Kでは比較的大きなサブクラックやボイドがみられるが、その数は少ない。77K、4Kでは大きなサブクラック、ボイドは観察されないが、より小さな、断面が楕円状のボイドが観察される。そして、その数は4Kの方が圧倒的に多い。注意してみるとこれらのボイドは双晶とマトリクスの界面に生じていることがわかる。

このように、77K、4Kの引張試験片の断面で観察されたボイドは双晶界面に発生しており、ボイドの少ない77Kで溝状破面が少なく、ボイドの多い4Kで溝状破面が多いという対応関係がある。このように、溝状破面の生成は、変形双晶と深く関わっていることがわかる。この点では、cigar-shaped void説はV字形中



写真9 引張試験片の横断面エッチング写真：上；293K，中；77K，下；4K。
(右側が破断部)

尖溝の生成をよく説明している。

しかし、写真 8, 9 によると、V 字形溝は破面と高角度をなしており、対応面で凹どうしである。R.H. Van Stone らはすべり面上のオフセットに生成する微小ボイドを cigar-shaped-void としているが、すべり面または双晶となんらかの界面の交叉線近傍に発生する微小クラック¹⁸⁾¹⁹⁾の方が上記のような特徴を示しやすいと考えられる。また、微小クラックは、微小ボイドよりも生成エネルギーが小さいと考えられるので、溝状破面が等軸ディンプル破面より低エネルギー破面であることも説明可能になる。このように溝状破面の起点を双晶が関与する微小クラックとすると、延性、靱性の低温での低下は、溝状破面の生成によって説明できる。

4. 2 溶接材の靱性について

溶接金属部の破壊靱性値が、母材に比して低かった。溶接金属部はいったん溶解してから冷却される過程で、 β 域を通っている。したがって、その機械的性質は、 β 域熱処理材のそれに近いと考えられる。ところで、組成、試験片採取方向が同じであれば、 β 域熱処理を施したものの方が破壊靱性値は優れていると考えられる²⁰⁾。また、単に β 域熱処理を加えただけならば、降伏強さは上昇することはない²⁰⁾。しかるに引張試験において溶接金属部が最大荷重(応力にして約 1460 MPa)においてもほとんど変形しなかったことを考えれば、溶接金属部における降伏強さは母材のそれ(約 1405 MPa)をかなり上まわっていると判断される。化学分析の結果によれば、溶接金属部の酸素濃度は、母材の 2 倍程高かった。酸素濃度が上昇すれば、一般に強度は上昇し、靱性は低下する⁵⁾。よって、溶接時の空気成分、特に酸素による汚染が溶接金属部の降伏強さの上昇、破壊靱性値の低下を招いたと考えられる。

4. 3 疲労き裂の内部発生について

near β 型チタン合金、Ti-6Al-4V 合金等の $\alpha + \beta$ 型チタン合金において、珪化物粒子やボイド(焼結材における空隙など)が存在する場合に、疲労き裂発生が試験片表面からではなく、内部から生じることが種々報告されている²¹⁾。一方、そのような内部欠陥を特定できない内部き裂もいくつか報告されている^{21)~24)}。後者の場合、内部き裂発生は組成、組織、環境(湿度)などに依らず現われるが、多くの場合低繰返し応力側で現われやすいことが示されている。また、き裂起点と判断されるところには、破断面に対して高角度に傾いているへき開状ファセットや粒界割れなどが観察されている。それらの発生機構としては、なんらかの界

面への、転位の堆積に伴う応力集中によって生じる、 α 相中のへき開クラック、 β 相中のへき開クラックなどが挙げられている。これらの報告例はすべて室温におけるもので、内部欠陥によるき裂内部発生とは異なって、疲労寿命に対しては大きな影響はないとされている。

母材平滑試験片の 4 K におけるき裂内部発生は、内部欠陥によらないこと、低応力側で現われること、起点にへき開状ファセットが存在することなど、他の結果と共通した特徴が認められるが、いくつか異なった点もある。それは、 α 型合金における初めての報告例であること、77 K では現われず、4 K で初めて出現すること、また疲労寿命のばらつきを大きくしていることなどである。

低応力側で現われやすいことは、応力レベルによって活動的なすべり系(h.c.p.)が変化することから説明されている。つまり、低応力では柱面すべりが支配的で他のすべり系(錐面すべり、底面すべり)はまれなため、変形に不均一性が生じ柱面すべり面での転位の堆積が起きやすく、内部き裂発生の原因となる²³⁾。この不均一性は不純物の多いほどまた低温ほど助長されると考えられるので、侵入型元素量の少ない本合金において、低温で初めて現われたということは、この仮説と矛盾はしない。その場合、堆積界面として α 粒界、Fe リッチ粒の界面、低温で顕著になる双晶変形²⁵⁾の寄与などを考慮する必要がある。

しかし、この仮説では内部き裂発生の位置的な必然性を説明しきれない。多結晶体中において転位堆積による応力集中が最大となる方位関係を有する結晶一界面对が選択されるというのであれば、たまたま場所的に内部で発生する確率が高くなること、またへき開状ファセットが負荷応力軸と特定の角度をなしていることも理解できる。しかし、本研究においては図 8 に示したように低応力ほどき裂発生点は内部になっており、これは単なる偶然のようにには考えられない。また、前述したように内部発生でなくとも起点近傍にへき開状ファセットが観察されること等、上記の仮説がき裂内部の位置的必然性を明らかにできていないことを示している。

予備試験の結果は、4 K において試験片内部と表面の間に温度勾配があることを示している。簡単な考察から試験片中心部が最も高い温度を示し、表面が液体ヘリウム温度に最も近く低いであろうと予想される。試験温度が低いと疲労寿命が長くなることは、降伏強さの低温での上昇と対応していると考えられるので、

4 Kにおいて試験片内部が表面より高温であることは、内部の方が疲労による損傷をより受けやすいことになる。これは、内部発生を促進する要因とはなる。しかし、繰返し応力が高いほど試験片中心の温度は上昇し、表面との温度差はより拡大すると考えられ、試験片の温度上昇から、き裂内部発生が低応力ほど試験片内部になる現象を説明することは困難である。ただ、疲労損傷は長時間にわたる現象であり、試験片内部の応力分布が温度分布の影響を受けて時間的に変化することなど、より複雑な現象の可能性は否定できない。

以上のように、本合金において4 Kでき裂の内部発生が現われやすくなることは、現象的に理解できるが、内部発生の本質的な理解のためには、疲労損傷過程などについてより詳しい検討が必要である。

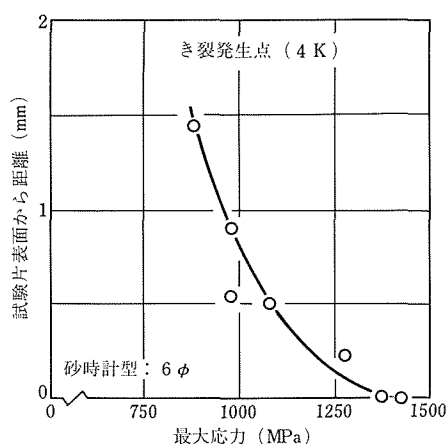


図8 き裂発生点の試験片表面からの距離。最大応力が低下するにしたがって、内部へ移行する。

5 結 言

極低温用構造材料として有力なTi-5Al-2.5Sn ELI合金について、母材およびTIG溶接材の4 Kに至るまでの引張特性、シャルピー衝撃特性、破壊靱性値、疲れ特性について総合的に調べた。その結果、4 Kにおける母材の機械的性質は、降伏強さが約1400MPa、破壊靱性値が約 $90\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と極めて優れた強度-破壊靱性値のバランスが得られた。溶接材の破壊靱性値は母材より若干低下するが、これは溶接時の汚染による酸素濃度上昇が原因である。シャルピー吸収エネルギーは、10J程度と低いが、溶接によって悪化することはなかった。

低温において特徴的な破面が現われ、ここでは溝状破面と名付けて検討した。溝状破面は双晶変形と密接な関係を有しており、比較的吸収エネルギーの小さい延性破面と考えられる。

母材の4 Kにおける疲労寿命は77Kよりも優れている。しかし、低応力側では、疲労き裂起点が試験片内部に存在するようになることと対応して、寿命のばらつきは大きくなる。溶接材の4 Kにおける疲労寿命は、母材よりも劣り、母材の77K程度となる。これは、溶接金属部にブローホール等の内部欠陥が溶接時に導入され、それらが疲れ特性を低下させるためである。母材、溶接材共に、起点近傍は組織依存性の強い疲労破面であるが、き裂の進展と共にストライエーション形成機構が支配的となり、最終破断に至る。最終破断面は、溝状破面が観察された。

また、本研究において、高試験周波数が試験片の温度上昇をもたらす、疲れデータにおける試験温度を不確定にする危険性を明らかにした。これは、今後の極低温疲れ試験における重要な留意点となる。

参 考 文 献

- 1) 石川圭介, 平賀啓二郎: 日本金属学会誌, 20 (1981), p.692
- 2) McHenry, M. I.: Materials at low temperatures, ed. by Reed, R. P. and Clark, A. F. (1983), p.371 [American Society for Metals]
- 3) 西村 孝: 金属表面技術, 31 (1980), p.625
- 4) Broadwell, R. G. and Wood, R. A.: Materials Research & Standards, 4 (1964), p.549
- 5) Christian, J. L., Hurlich, A., Chafey, J. E., and Watson, J. F.: Proc. ASTM, 63 (1963), p.578
- 6) Shannon, Jr., J. L. and Brown, Jr., W. F.: Proc. ASTM, 63 (1963), p.809
- 7) Van Stone, R. H., Low, Jr., J. R., and J. L. Shannon, Jr., J. L.: Metall. Trans., 9 A (1978), p.539
- 8) Van Stone, R. H., Shannon, Jr., J. L., Pierce, W. S., and Low, Jr., J. R.: Toughness and Fracture Behavior of Titanium, ASTM STP 651, (1978), p.154 [ASTM]
- 9) Fiftal, C. F., Bolstad, D. A., and Misra, M. S.: ibid. (1978), p.3
- 10) Kawabata, T., Morita, S., and Izumi, O.: TITANIUM' 80 Science and Technology, Proc. of 4th International Conference on Titanium, ed. by Kimura, J. and Izumi, O., (1980), p.1617 [The Metall. Soc. of AIME]
- 11) Tobler, R. F. and Reed, R. P.: Advances in Cryogenic Engineering, 24 (1978), p.82 [Plenum]
- 12) Aerospace Material Specification, 4909C (Sheet, Strip and Plate), 4924C (Bars, Forgings and Rings)

研 究 発 表

- 13) 緒形俊夫, 平賀啓二郎, 長井 寿, 石川圭介: 鉄と鋼, 69 (1983), p.641
 - 14) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿, 平賀啓二郎, 中曾根祐司, 由利哲美: 鉄と鋼, 71 (1985), p.236
 - 15) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿: 鉄と鋼, 71 (1985), p.1390
 - 16) Dobson, W. G. and Johnson D. L.: Advances in Cryogenic Engineering 30 (1984), p.185 [Plenum]
 - 17) Schwartzberg, F. R. et al.: Cryogenic Materials Data Handbook, AFML-TR-64-280, vol. 1 (1970)
 - 18) Eylon, D. and Pierce, C. M.: Metall. Trans., 7A (1976), p.111
 - 19) Wanhill, R. J. H.: Corrosion, 29 (1973), p.435
 - 20) Nagai, K., Hiraga, K., Ogata, T., and Ishikawa, K.: Trans. JIM, 26 (1985), p.405
 - 21) 例えば Eylon, D. and Hall, T. A.: Metall. Trans., 8A (1977), p.981
 - 22) Ruppen, J., Bhowal, P., Eylon, and McEvily, A. J.: Fatigue Mechanisms, ASTM STP675, (1975), p.47 [ASTM]
 - 23) Chait, R. and DeSisto, T. S.: Metall. Trans., 8A (1977), p.1017
 - 24) Neal, D. F. and Blenkinsop, P. A.: Acta Metall., 24 (1976), p.59
 - 25) 笹野久興, 木村啓造: 日本金属学会誌, 41 (1977), p.933
-
- (口頭)
 - 1) 低温用チタン合金 (Ti-5Al-2.5Sn ELI) の極低温下での機械的特性, 長井 寿, 石川圭介, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 日本金属学会, 58. 10.
 - 2) 低温用チタン合金 (Ti-5Al-2.5Sn ELI) の極低温における疲労特性, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 長井 寿, 石川圭介, 日本金属学会, 58. 10.
 - 3) 極低温における Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の疲労特性, 石川圭介, 長井 寿, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 低温工学協会, 58.11.
 - 4) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金溶接材の極低温における機械的性質, 長井 寿, 石川圭介, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 日本金属学会, 59.10.
 - 5) 液体ヘリウム温度における Ti-5Al-2.5Sn ELI 材の疲れ破壊, 長井 寿, 緒形俊夫, 由利哲美, 石川圭介, 西村 孝, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 日本鉄鋼協会, 60. 4.
 - (誌上)
 - 1) Strength and Fracture Toughness of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy at Liquid Helium Temperature, Nagai, K., Ishikawa, K., Mizoguchi, T., and Ito, Y., Cryogenics, in print.
 - 2) 液体ヘリウム温度における Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の疲れ破壊, 長井 寿, 緒形俊夫, 由利哲美, 石川圭介, 西村 孝, 溝口孝遠, 伊藤喜昌, 鉄と鋼, 印刷中
 - 3) Fatigue Tests of Ti-5Al-2.5Sn ELI Alloy and its weldment at Cryogenic Temperature, Nagai, K., Ogata, T., Yuri, T., Ishikawa, K., Nishimura, T., Mizoguchi, T., and Ito, Y., Cryogenics, to be submitted.

NRIMクリープデータシート作図システム*

クリープ試験部

宮崎昭光，森下 弘，松崎恵子，門馬義雄

要 約

当研究所で昭和41年度以来，実施しているクリープデータシート試験計画では対象材料として約41種類，延べ約360ヒートの国産高温用金属材料を取り上げている。これらについての試験により得られた高温引張，クリープ破断及びクリープ伸びデータは試験片換算約1万本にも達している。クリープデータシートの刊行にあたっては，鋼種ごとにデータを整理・解析し，結果を図表として表す作業が必要である。このため，高温強度データのファイル化と評価のためのソフトウェアの開発を進め，評価の結果をXYプロッタにより処理する作図システムを完成した。

本報告は，パーソナル・コンピュータとXYプロッタを用いて特に高温引張及びクリープ破断データの整理・解析するシステムの開発経緯を述べるものである。この整理・解析システムは当初，中型計算機及びミニコン用として開発し，その後パーソナル・コンピュータ用に改良している。昭和57年度以降に刊行したクリープデータシートの図面はすべてこのシステムによるものであり，最近では，日本原子力研究所からの依頼により，同所で建設中の大型ヘリウム実験ループHENDELや多目的高温ガス実験炉の設計・解析の基礎データをこのシステムを用いて提供した。(原稿受理日 昭和60年8月15日)

1 緒 言

当研究所で実施しているクリープデータシート作成のための試験は，火力発電プラント用のボイラ・熱交換器用鋼管，ボイラ及び压力容器用鋼板，蒸気タービンのロータやブレードなどの鍛圧材，タービンケーシング用鋳造品，またガスタービンや石油化学プラント用の耐熱合金，原子炉用の耐熱鋼，耐熱合金，更に溶接継手など，計41種類の高温用金属材料を対象としている。この試験計画で特徴的な点は，それぞれの供試材についてマルチヒートであることである。すなわち，典型的には1種類あたり3製造者から3ヒート(キャスト)ずつ，計9ヒートをサンプリングしている。したがって，試験の対象となる材料は延べ約360ヒートにも達する¹⁾。

データの内容は多岐にわたっているが，クリープデータシート試験の最大の特徴は，最長10万時間に及ぶ連続試験であり，データの取得に多大な時間とコストを要し，貴重なデータとしての評価を得ている。クリープデータシートを作成するためのデータ取得は，供試材の受入れ以降，試験片加工，化学分析，高温引張試験，クリープ破断試験及びクリープ伸び試験などを一連の手順で長時間(最長約15年間)にわたり，計画的に進めてきた。これまでに，高温引張約3,300本，クリープ破断約8,000本及びクリープ伸び約1,600本の試験を行い，他に例をみない系統的かつ膨大なデータを取得している。

これらのデータを解析・評価するために，初期は中型計算機(NEAC-3100, ACOS-450)及びミニコン(OKITAC System 50/40)を用いた。現在ではより効率化をはかるため，パーソナル・コンピュータ(NEC PC-9801, OKI if800-M50)に作図装置(XYプロッタ)と図形入力装置(デジタイザ)を組合せ，NRIMクリープデータシート作図システム(PLTCDS)

* 材料強さデータシート，クリープデータシートの作成(I)昭和41年～昭和55年度及び同(II)昭和56年～昭和60年度に関する技術報告。

を開発し、これをデータの解析・評価に有効に使用している。

本報告は、このようにクリープデータシート (NRIM/CDS) 刊行のために推進してきたシステムのうち、完成した高温引張及びクリープ破断データのファイル化と、これらの特性を整理・解析して図表で表示するシステム (PLTCDS) の開発経緯と現状を述べるものである。

2 開発の目標と経緯

本システム (PLTCDS) の開発構想は、クリープデータシート試験計画のかなり初期からあった。開発の目標としては次のようなものを考えた。

- 1) 長期的な展望に立った試験計画と整合性があり、データの蓄積がスムーズにできること。
- 2) その時点で利用可能なハードウェア資源を活用すること。
- 3) データの信頼性を特に重視して、入力データのチェックが容易なこと。
- 4) 出力する図形は、なるべくそのままの形でNRIM/CDSに印刷できること。
- 5) 将来のデータベース化に備えて、なるべく広範囲なデータ (レコード) 項目が入力できること。
- 6) 高温強度データに特有のばらつき評価が可能な構造のファイル・システムであること。
- 7) 高温強度データを各種の整理方法により統計的に評価できるようなソフトウェア体系であること。

PLTCDS の開発環境は中型の電子計算機 (NEAC-3100からACOS-450) 及びミニコンOKITAC System 50/40 (クリープ試験温度監視装置^{2),3)} を経て、現在は図1に示すパーソナル・コンピュータ・システムに変えている。このため、試験結果の原始データファイル

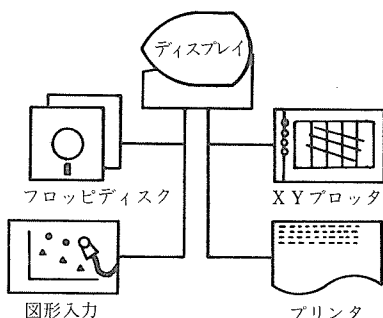


図1 ハードウェアの構成

は当初のIBM形式80欄カードのイメージを現在でも受け継いでいる。開発は、まず試験の種類に応じて高温引張及びクリープ破断データをファイル化し、それらをXYプロットで2次元的な散布図として作図するプログラムを作成した。次に、回帰分析や時間・温度パラメータ法によりあてはめた結果 (曲線) を加えた。引続き、化学成分や熱処理などの材料仕様のファイル、そして、最近ではクリープ伸びデータのファイル化へと進んでいる。開発に用いた言語プロセッサは中型機及びミニコンではFortran、パーソナル・コンピュータではBasicを用いた。

一般に、XYプロットには基本的なサブルーチン群や作図コマンド群がOS (オペレーティング・システム) とともに供給されているが、現実的にきめ細かな作図指定を行うには不充分であったので、グラフ用のスケールリング (特に対数目盛) やシンボル (材料の種類や温度と対応づけるため) のサブルーチン群を独自に作成した。

3 CDS作図システムの詳細

このPLTCDSは図2に示すように、大別して原始

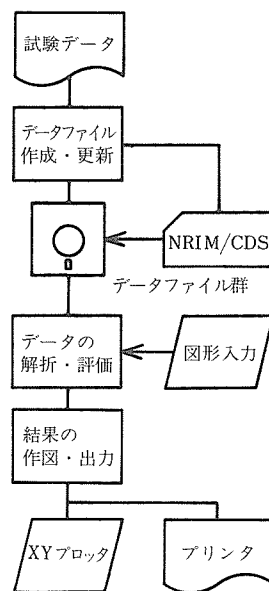


図2 NRIM/CDS作図システムの構成

データの入力及び更新、高温強度データの解析・評価、そして結果の作図プログラム群とから成る。

3.1 データファイル

NRIM/CDS データファイルはカード・イメージで

原始データを保存したもので、現在までに、次の4種類のデータファイルを各材料の種類ごとに作成した。

CDSCC：化学成分，製品形状，熱処理，製造者コードなど

CDSTD：室温及び高温引張データ

CDSRD：クリープ破断データ

CDSCD：クリープ伸びー時間データ

これらのなかでCDSTDとCDSRDファイルの内容をそれぞれ図3及び図4に示す。表1にクリープデータシートとして刊行した供試材と，それぞれCDSTD

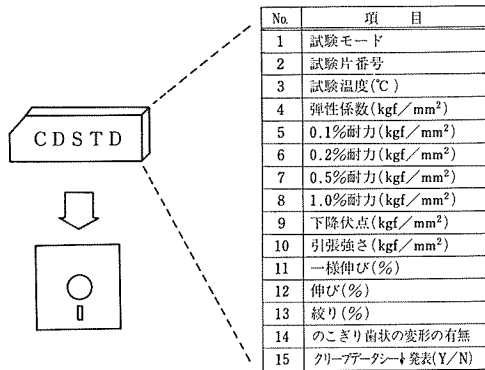


図3 高温引張試験データ(CDSTD)のファイルイメージ

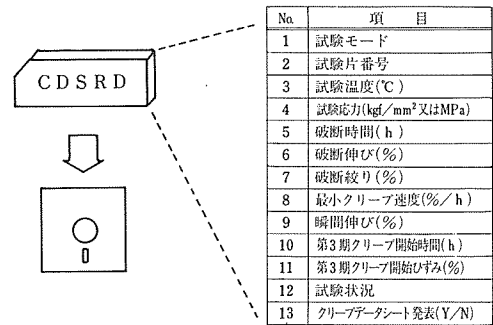


図4 クリープ破断データ(CDSRD)のファイルイメージ

表1 供試材のデータファイルの要約及びCDS刊行

CDS No.	材 料 名	ヒート数	高温引張試験(本数)	クリープ破断試験			初版年月	改訂年月(A版)
				試験温度範囲(℃)	本数	延試験時間(×10 ³ h)		
1	STBA22 (tube)	11	110	500～650	257	3,906	1972-03	1976-09
2	STBA23 (tube)	10	100	500～650	240	3,201	1972-03	1976-09
3	STBA24 (tube)	13	120	500～650	383	5,413	1972-03	1976-09
4	SUS304HTB (tube)	9	99	600～750	293	4,624	1972-03	1978-03
5	SUS321HTB (tube)	9	99	600～750	290	6,094	1972-03	1978-03
6	SUS316HTB (tube)	9	99	600～750	293	5,040	1972-03	1978-03
7	STB42 (tube)	9	81	400～500	197	4,670	1973-03	1979-03
8	STBA12 (tube)	12	108	450～550	230	3,956	1973-03	1979-03
9	ASTM A470-8 (forging)	11	90	500～650	278	4,477	1973-03	1979-03
10	SUH616 (bar)	9	90	500～650	246	3,503	1973-03	1979-03
11	SCMV4-NT (NT plate)	7	60	500～650	181	3,661	1974-09	1980-09
12	STBA25 (tube)	9	99	500～650	222	4,846	1974-09	1980-09
13	SUS403-B (bar)	9	81	450～600	225	3,560	1974-09	1980-03
14	SUS316HP (plate)	3	24	600～850	79	542	1974-09	1982-03
15	SUS316-B (bar)	6	72	600～850	156	1,149	1974-09	1982-03
16	SCH22-CF (tube)	14	168	800～1100	275	3,814	1974-09	1980-03
17	SB49 (plate)	8	72	400～500	122	2,480	1975-09	1981-03
18	SBV2 (plate)	5	50	450～550	104	2,153	1975-09	1981-03
19	STBA26 (tube)	11	110	550～700	261	2,400	1975-09	1981-03
20	STBA20 (tube)	9	81	450～600	215	2,775	1976-09	1981-09
21	SCMV3-NT (NT plate)	14	130	500～650	327	5,121	1976-09	1981-09
22	A286 (disc)	4	22	550～700	93	1,079	1977-09	1982-09
23	S590 (bar)	3	36	650～800	82	1,039	1977-09	1982-09
24	Inconel 700 (bar)	2	24	700～850	54	508	1977-09	1982-09
25	SPV50 (plate)	21	210	400～550	339	3,308	1978-09	○1983-09
26	NCF800HTB (tube)	6	66	600～1050	150	1,007	1978-09	○1983-03
27	NCF800HP (plate)	6	66	600～1000	135	875	1978-09	○1983-03
28	SUS347HTB (tube)	9	99	600～750	248	2,489	1979-09	○1983-09
29	Inconel 713C (casting)	8	48	850～1000	188	1,474	1979-09	○1984-09
30	X45 (casting)	4	40	750～950	101	805	1979-09	○1984-09
31	ASTM A356-9 (casting)	9	90	450～600	177	1,568	1980-09	○1984-09
32	SUS304HP (weld)	45	107	500～700	587	2,612	○1982-09	
33	N155 (cast. and forg.)	9	63	550～850	137	408	○1984-03	
34	U500 (cast. and forg.)	11	76	700～1000	160	583	○1984-03	
35	SCMV2-NT (plate)	8	80	450～650	164	1,051	○1985-03	
36	ASTM A542 (QT plate)	7	70	450～650	214	1,499	○1985-03	
合 計		349	3,040		7,703	97,690		

○：本システムを使用

及びCDSRDファイルの要約を示してある。クリープ破断データファイルの延べ試験時間は1万年を超えている。

3. 2 データ評価

高温引張及びクリープ破断データを評価するために、次のようなソフトウェア群を既に我々は開発している。

REGRS 1 : 回帰分析

REGRS 2 : 区間推定付の線型重回帰分析

REGRS 3 : 変数選択型回帰分析

ORTHGNL : 直交多項式によるあてはめ

CMTTP : TTP (時間・温度パラメータ) 法によるあてはめ

CFTTP : 主破断曲線と指定温度・時間に対する推定応力

これらのプログラム群の詳細及び応用例については既に発表した⁴⁾が、これらのデータ評価プログラム群の最大の特徴は、単に平均値(回帰曲線)を求めるのみならず、統計的に保証可能な上下限界値を予測区間あるいは同時許容区間^{5),6)}として計算できることである。

3. 3 作図プログラム群

クリープデータシートに記載すべきデータとしては供試材の製造履歴、化学成分、熱処理、及び引張特性、クリープ破断特性、クリープ変形特性などがある。表

2には、データファイルを作成及び更新し、評価した結果を作図出力するプログラム群を示す。これらのプログラムは、パーソナル・コンピュータ上でKB(キーボード)入力とCRT(キャラクタディスプレイ)表示による対話型環境で取扱えるようになっている。図形出力は、必要に応じてCRT画面のハードコピー又はXYプロットによる作図を選ぶことができる。

4 解析・評価例

図5は、高温引張データのプロットと多項式回帰により求めた平均値と下限界値(予測区間、同時許容区間)をNCF800H合金について示した例である。

クリープ破断データとその整理結果については、取得データの応力-破断時間プロット(図6)、TTP法による主破断曲線(図7)、等温破断曲線(図8)あるいは等時破断曲線(図9)の形で出力できる。そのほかに、これらをまとめた高温強度設計曲線(図10)も作成できる。

これらの出力フォーマットは、NRIMクリープデータシートの1982年度版から活用している(表1の○印参照)。またこれは、日本鉄鋼協会高温強度研究委員会が刊行した「金属材料高温強度データ集第5巻」⁸⁾において前端的に活用されており、このデータ集にお

表2 作図プログラム

プログラム名	使用するNRIM/CDSファイル				機能
	CDS CC	CD STD	CDS RD	CD SC D	
MDATA IO	○	○	○	○	データの出力及び更新
MPLTFL	○	○	○	○	汎用データ作図
MPLTTD		○			高温引張データ図
MPLTSR			○		主破断曲線図(応力-時間温度パラメータ曲線)
MPLTRD			○		等温クリープ破断曲線図(応力-破断時間曲線)
MPLTRC			○		等時クリープ破断曲線図(応力-温度曲線)
MPLTER			○		高温延性図(伸び、絞り)
MPLTRM			○	○	破断時間-最小クリープ速度曲線図
MPLTSM			○	○	応力-最小クリープ速度曲線図
MPLTCC				○	クリープひずみ-時間曲線図
MPLTCL				○	対数及び片対数クリープひずみ-時間曲線図
MCDSTD		○			クリープデータシート用高温引張データ図
MCDSRD			○		クリープデータシート用応力-破断曲線図
MCDSER			○		クリープデータシート用高温延性図
MCDSMS		○	○		クリープデータシート用高温構造設計データ図

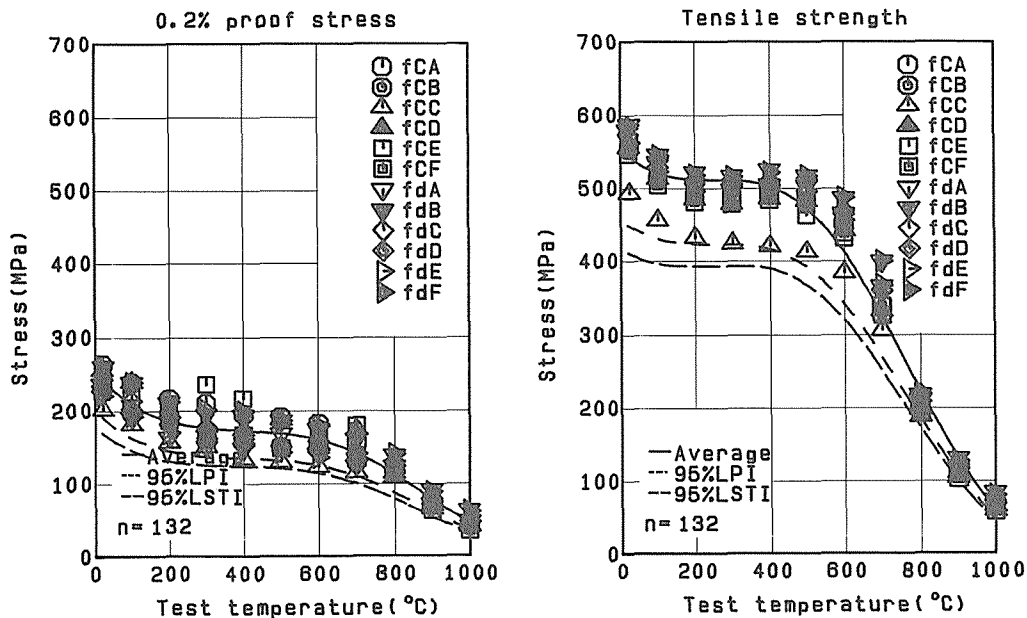


図5 PLTCDSによる作図の例, その1 (NCF800Hの高温引張性質)

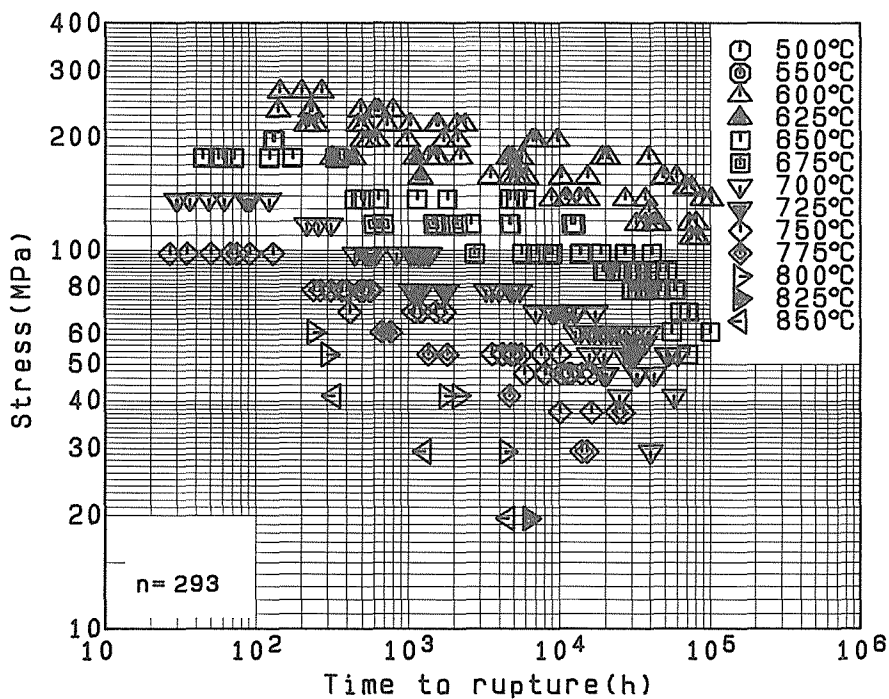


図6 PLTCDSによる作図の例, その2 (SUS304HTBのクリープ破断データ)

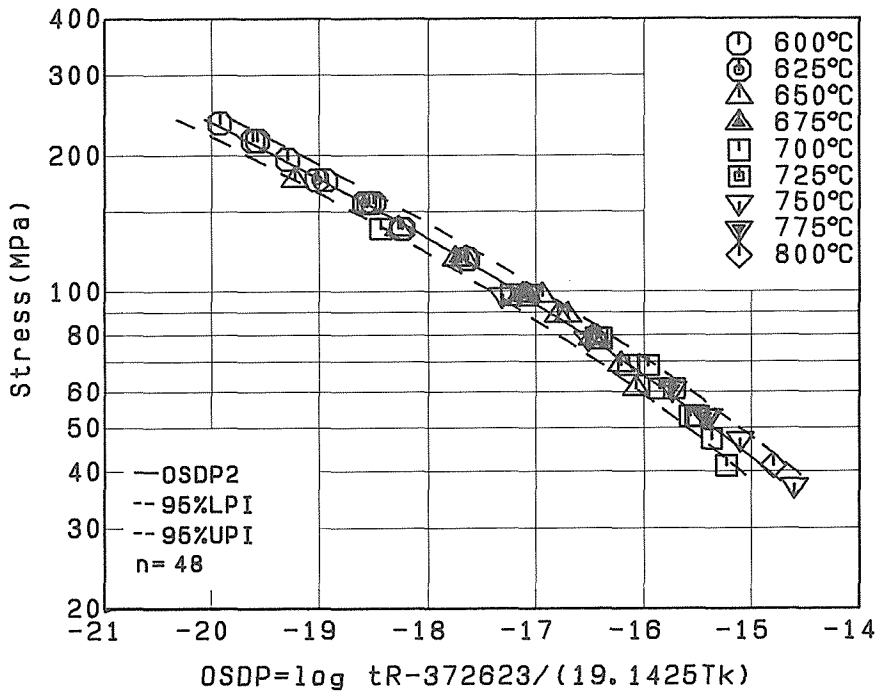


図7 PLTCDSによる作図の例, その3 (SUS304HTB(ヒート ABE)のOrr-Sherby-Dornパラメータ法による主破断曲線)

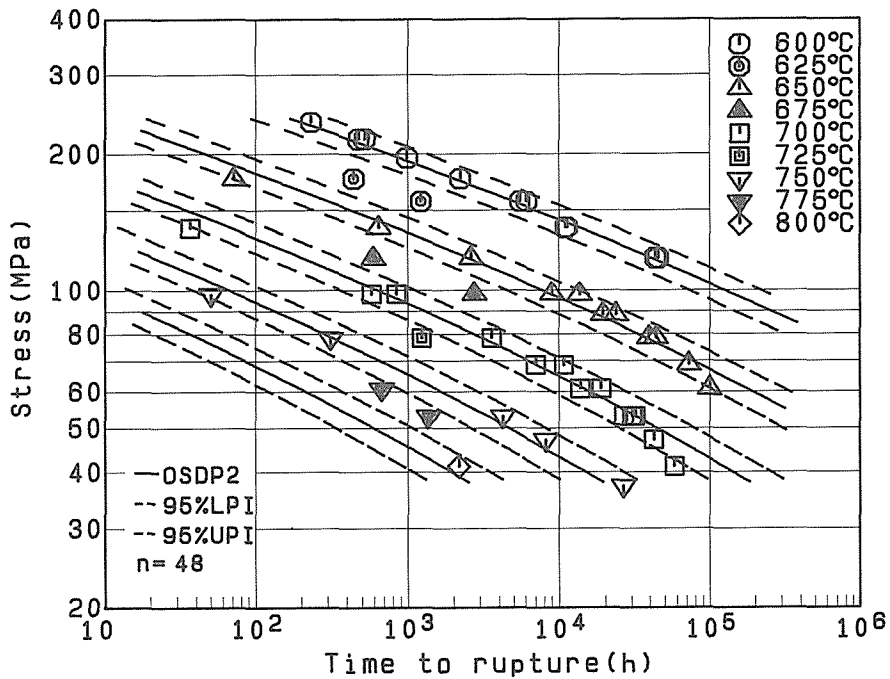


図8 PLTCDSによる作図の例, その4 (SUS304HTB(ヒート ABE)のOrr-Sherby-Dornパラメータ法による等温破断曲線)

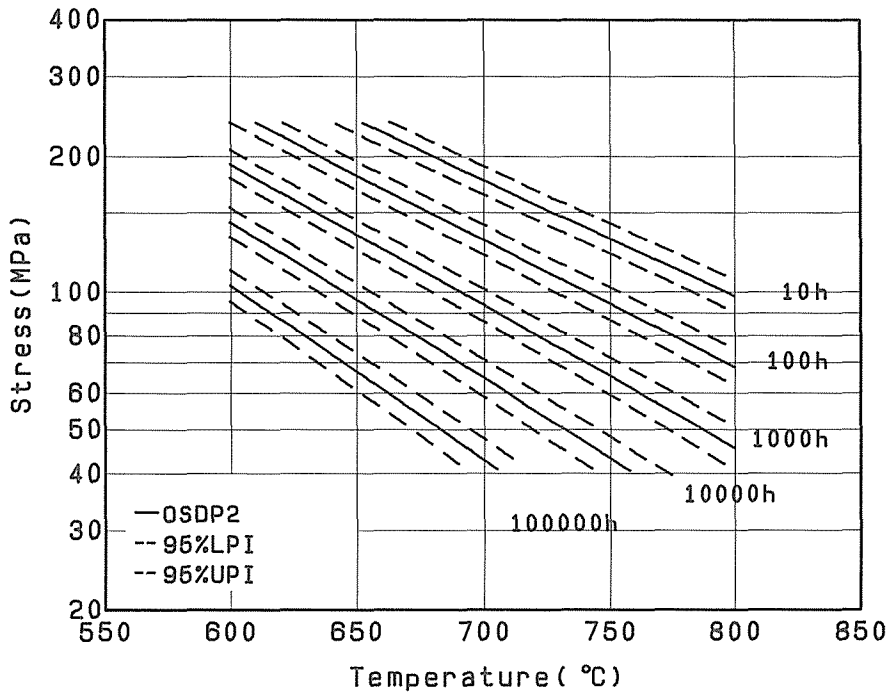


図9 PLTCDSによる作図の例、その5 (SUS304HTB(ヒートABE)のOrr-Sherby-Dornパラメータ法による等時破断曲線)

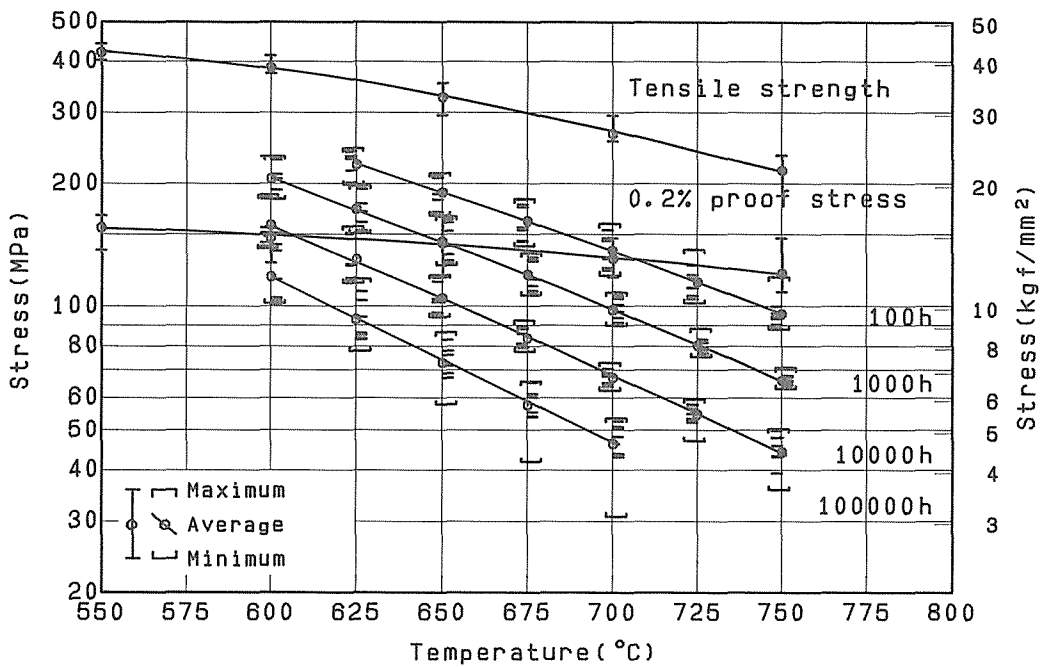


図10 PLTCDSによる作図の例、その6 (SUS304HTB(9 ヒート)の高温引張強度と等時破断曲線)

る図面はすべて PLTCDS による出力である。そのほか、日本原子力研究所が VHTR の研究開発のために建設中である大型構造機器実証試験ループ (HENDEL) の炉内構造物実証試験部 (T₂) に関する設計解析のために、我々が提供した 800H 合金の高温強度データの解析・評価にもこの PLTCDS を活用した⁹⁾

5 結 言

クリープデータシートを作成し刊行物として、発表するのに必要な高温強度データをファイル化し、適切な解析・評価を行った後に、各種の図面を出力するクリープデータシート作図システム (PLTCDS) を開発した。

1) 化学成分、熱処理、高温引張、クリープ破断及びクリープ伸びデータの原始データファイルを設計し、取得した試験データの蓄積を進めた。

2) これらのファイルを使い、温度を変数とする多項式による高温引張特性の回帰分析、クリープ破断データの TTP 法によるあてはめなどの解析・評価プログラム群を完成させた。

3) 解析・評価の結果を原始データとともに CRT (キャラクタディスプレイ) あるいは X Y プロット上に作図出力するプログラム群を作成し、各種の図形出力をそのままクリープデータシートとして刊行できるようになった。

本システムは、現在、より多機能化をめざして改良中であり、クリープ伸び-時間データ (クリープ曲線) についても、本稿では触れなかったが暫定的に取扱えるようになっている。

今後の課題は、パーソナル・コンピュータによる開発環境の整備と、各種の解析・評価のためのデータファイルの取扱いに汎用性を持たせること、すなわち、データベース化の方向をめざすことである。

謝 辞

本システムの開発初期に多大の協力を得た当研究所電子計算機室に感謝致します。また、クリープ試験部坂本正雄、永井秀雄の両氏には、NRIM/CDS データファイルの作成及びメンテナンスについてご尽力をいただいたことを深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 横井 信ほか：金属材料技術研究所研究報告集 4, (1983), 50.
- 2) 門馬義雄, 宮崎昭光, 永井秀雄, 森下 弘, 伊藤 弘, 横井 信：鉄と鋼, **66** (1980), S 555.
- 3) 門馬義雄：「コンピュータ白書」, 情報処理振興協会, (1979), 304.
- 4) 門馬義雄, 宮崎昭光, 吉田吉栄, 永井秀雄, 森下 弘, 横井 信：鉄と鋼, **66** (1980), S 556.
- 5) 藤田利夫, 門馬義雄, 松崎明博, 木原重光, 志賀正男, 笠原晃明：「ISO 6303 に準拠したクリープ破断データの外挿法の手引 (第 1 版)」, 日本鉄鋼協会, (1983).
- 6) 藤田利夫, 門馬義雄：鉄と鋼, **70** (1984), 327.
- 7) Monma, Y., Sakamoto, M., Miyazaki, A., Nagai, H. and Yokoi, S.: Trans. NRIM, **26** (1984) 215.
- 8) 日本鉄鋼協会：「金属材料高温強度データ集第 5 編 溶着金属, 溶接金属及び溶接継手」, (1985).
- 9) 溝上頼賢, 田中利幸：「インコイ 800 H の高温強度特性の調査」, 日本原子力研究所, (1985).

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	古	林	英	一
小委員長	辻	本	得	藏
委員	浅	田	雄	司
"	榎	本	正	人
"	清	水	義	彦
"	塚	本		進
"	林		武	次郎
"	福	沢		章
"	門	馬	義	雄
事務局	管理	部企画課普及係		

研 究 報 告 集 7

(昭和61年版)

昭和61年1月10日 印刷

昭和61年2月2日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
本 所 〒153 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
TEL (03) 719-2271(代)
筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号
TEL (0298) 51-6311(代)
印刷所 株式会社 三興印刷
〒160 東京都新宿区信濃町12
TEL (03) 359-3841(代)
