高分解能電子顕微鏡による界面構造の研究

経常研究

表面界面制御研究部 池田省三, B.Chenevier 計測解析研究部 小川一行 平成2年度~平成4年度

要 約

高分解能透過型電子顕微鏡でイットリア (Y₂O₃) および超伝導酸化物の結晶構造像を観察し,界面構造の 解析の基礎となる,対称性のやや少ない結晶の結晶構造像,界面に侵入した元素の直接観察,照射欠陥部分 とその界面周辺の構造変化等を研究した。1) Y₂O₃の電子顕微鏡像と計算像とを比較し,点分解能0.17nmの 電子顕微鏡でも0.035nmの原子列のシフトが観察できること,および,酸素空孔列の位置が Y 原子列のシフ トによって判定できることを示した。2) ヨウ素を添加した Bi 系超伝導酸化物のヨウ素は,ペロブスカイト をはさんだ Bi-O 二重層のブロックの Bi-Bi 界面にインターカレートし,結晶の対称性に変化を起す。このブ ロック間の c 方向の距離が伸びても超伝導遷移温度 Tc が本質的には変わらないことから,超伝導の発現は, 一層のブロックで起こりうることを示している。3) 180MeV の Cu イオンで Bi 系超伝導酸化物を照射する と, Tc はやや低下するが,磁場中での臨界電流密度 Jc が増加する。照射により,イオンの透過部に直径 2 - 8 nm の,柱状のアマロファスが形成され,その周辺には歪み場が形成される。573K,12時間の焼鈍で柱状 アマロファスの周辺部から結晶化が起こり,平均直径は4.5nm から2.9nm に減じ,周辺の歪場も減少する。 焼鈍で, Tc は回復し, Jc は部分的な回復にとどまる。柱状のアマロファスによる磁束のピンニング力は,柱 状欠陥のサイズと関係する可能性がある。

1 緒 言

界面近傍の原子配列は,強度や超伝導特性に深く関係す る。そのため,界面近傍の構造を、原子オーダーで知る必 要がある。界面近傍の構造を知る有力な手段として,高分 解能電子顕微鏡がある。しかし,高分解能電子顕微鏡で得 られる像は,必ずしも原子の単なる投影とはならない¹⁾。そ こで,観察像から原子配列を推論する為には,動力学的回 折効果に基づいた計算像と観察像との比較が必要である。 本研究では,界面近傍の複雑な原子配列の解析に先立ち, 投影原子位置が金や鉄の(100)や(110)のように必ずし も鏡面対称の線上にはないが,比較的単純な構造で,今ま で構造像が観察されていなかった Y_2O_3 をとりあげ,観察像, 計算像,原子の投影位置の関係を調べた結果を述べる。

超伝導発現機構は結晶およびその欠陥構造と深く関係す る。従って、高分解能電子顕微鏡法は、酸化物超伝導体の 特性を理解する研究に必要な手段の一つである。超伝導酸 化物では、各種元素の添加や、照射欠陥の導入による超伝 導特性の改善が試みられている。これらの処理をした Bi 系 は、c 方向には薄いものがあり、その場合、薄膜の断面観察 法を応用する必要がある。c 面では極めて剝離しやすい Bi 系についても断面観察法が適用できることは,既に著者ら²⁾ が示した通りであり,本研究ではこの方法を応用する。ま ず,ヨウ素の添加による Bi 系酸化物の構造の変化とヨウ素 の位置を調べた結果を述べ,超伝導特性との関係を論ずる。

超伝導体を強力磁場発生用の材料として使うとき,磁場 中で高い臨界電流密度 Jc が要求される。そのためには磁束 のピンニング点の導入が必要である。銀をベースに c 軸配 向した Bi 系超伝導酸化物テープに,高エネルギーイオンを 照射し,欠陥を導入すると,磁気的に計った Jc が著しく増 加する³⁾。本研究では,照射で導入される欠陥の構造,およ び焼鈍による変化を調べ,超伝導特性との関係を論ずる。

Y₂O₃のY原子のシフトに対応した結晶構造像

2.1 はじめに

Y₂O₃はC希土構造で,対称性はla³である。単位格子は ホタル石構造(CaF₂)の陰イオン8個のうち立方体の対角 方向の2個を空孔にしたものをサブセルとし,異なる $\langle 111 \rangle$ 方向に酸素空孔列を持つサブセル8個で立方体を構成して いる。空孔の存在で格子の引力が変化し,面心立方の位置 にある陽イオンが35pmシフトしている⁴⁾。この大きさは, 現在の電子顕微鏡の点分解能170pmより短い距離である。 本研究の目的は、点分解能よりも微小な量原子がシフトしているとき、シフトに対応した結晶構造像が得られるかどうか、また <111> 方向から観察したとき、酸素空孔の位置を知ることができるかどうかを知ることである。

2.2 結晶構造とその投影

図1に x 線および中性子線回折で得られている Y₂O₃の構 造の (001), (110) および (111) 面の投影を示す。この結 晶は立方晶であるが, (001) 面への原子の投影の配列は図 1(a)のように [100] 方向と [010] 方向とでは異なってい る。すなわち, [001] 方向の Y 原子列の半数はシフトした 原子の組合せで二重になっており,シフトの方向も一つお きに異なっている。これらの原子列が二重になった方向と 位置が観察像のうえで判別できるかどうか,結果として, [100] と [010] 方向との判別がつけられるかどうかを明 らかにする。

(110) 面への投影では図1(b)のように, [110] 方向のす べてのY原子の原子列は三重にずれている。三重のずれ方 は横一列と,上向き三角,下向き三角があり,図1(b)の様 に配列している。このようなずれが電顕像に現れるかどう かを明らかにする。

(111)面への投影図(図1(c))をみると,Y原子の[111] 方向の各列は直線上にあるが,これらの原子列は〈110〉方 向にはジグザグに並んでいる。投影位置の並び方は6回回 転対称である。鏡面対称がないので,この配列は裏側から 見たものとは重ならない。酸素空孔列は6回回転対称の対 称軸にある。観察像で酸素空孔列の位置が分かるか,裏と 表との判別がつくかどうかを明らかにする。

2.3 実験方法

焼結した Y_2O_3 を粉砕,一部は板状に切断後凹面研磨及び イオン研磨して,加速電圧400kV,球面収差係数0.94mmの 電子顕微鏡で観察した。一連の観察像は、マルチスライス 法計算プログラム MacTempas によって作られた計算像と 比較した。

2.4 実験結果および考察

2.4.1 (001) 面の像

写真1に(001)面の像の例を示す。白点の間隔は,2個 ずつ近づいている。すなわち,投影図(図1(a))から期待 されるように,単位格子の半分の周期で像の模様が繰り返 されている。写真2に示した回折像でも400と200との強度 が異なり,像の模様の周期がa/2であることを裏づけている。 比較的観察像に近い,厚み8.5nm,焦点はずれ35nm,機械 的振動0.05nmの計算像を写真1に挿入してある。白点の間 隔は計算像においても2個ずつ近づいている。図2は,動 力学的回折効果を考慮した厚み10nmの回折図形である。hk0 と kh0の強度が異なることに注目すると,図2と写真2との 対応がつき,写真1のa,b方向は確認できる。これらの結 果を総合して決めた原子の投影位置が図1に単位格子の大 きさ分だけ,重ねて示してある。



図1(a)

1.4996nm \bigcirc ന്ന 8 ത 6 0604nm ത 000000 ത Ø ത ത ത \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc \bigcirc - [110]

図1(b)



 $Y_2O_3 の$ (001) 面, (110) 面および (111) 面への原子の投影 位置。大小の丸は、それぞれイットリウムおよび酸素を示す。

2.4.2 (110) 面の像

写真3に,代表的な(110)面の像を示す。この写真の上部のA付近で,原子配列に近い像が現れている。この部分の拡大図を,写真4に示す。比較的観察像に近い計算像と



写真1 Y₂O₃の(001)面の結晶構造像の例。挿入図は負焦点35 nm,厚み8.5nm,機械的振動0.05nm,Cs=0.94mm, 開き角0.6mrad,焦点ぼけ10nmの計算像および対応す る原子位置。



写真2 Y₂O₃の(001)面の電 子回折図形

 マルチスライス法で計 算した Y₂O₃の (001) 面の動力学的電子回折 図形。厚み10nm。

原子の投影位置を挿入してある。上向き及び下向き三角に 並んだ三重の原子列 A, Bに相当する黒点が一列おきにジ グザグに [110] 方向に並んで,その間の黒点 C の列は直線 上に並んでおり,結晶構造の投影,および計算像と対応し ている。ただし,ジグザグの変位量は,観察像,計算像と も投影位置の変位量よりも大きい。すなわち,観察像の黒 点は正確な原子の投影位置にはなっていない。

写真5(a),(b)に光回折および電子回折図形を示す。光回 折は試料の薄い部分の像から得たもので,禁制反射の110,330 等は220より弱い。このことについては,観察像が結晶構造



写真3 Y₂O₃の(110)面の高分解能電子顕微鏡写真。Aの挿入 図は厚み4.5nm, B は18nmの計算像

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)



写真4 Y₂O₃の(110)面の結晶構造像。写真3のAの部分の拡 大。挿入図は負焦点40nm,厚み3nmの計算像および 対応する原子位置



写真5 (a)試料の薄い部分の光回折図形,および(b)厚い部分の 電子回折図形

から期待される周期性と,ほぼ同じであることを意味して いる。

写真3の試料の厚い部分Bでは,原子の投影位置と白点 または黒点とは全く違っている。また,挿入した計算像は 観察像と似てはいるが,やや違っている。その違いは,回 折図形で現れている。すなわち,試料の厚い部分を多く含 んでいる電子回折では写真5(b)のように110,330等が,220 と同程度に,はっきりと現れているのに対し,マルチスラ イス法の計算で求めた厚み10nmにおける電子回折は図3の 矢印のように110,330の強度はない。観察で得た電子回折に これらの禁制反射が現れるのは,平行性の悪い電子線によ って起きた多重回折による。計算像と観察像との相違の原 因の一つは,マルチスライス法では大きな角度でスライス 厚みよりはるかに長く散乱した後起こる多重回折の効果が 取り入れられていないからである。

2.4.3 (111) 面の像

写真6及び7に,代表的な(111)面の像,対応する計算像,及び原子の投影位置を示す。写真8に電子回折及び光回折図形を示す。計算で求めた電子回折図形図4を見ると, 572と275あるいは462と264等の強度が異なっており,観察



図3 マルチスライス法で計算した Y₂O₃の(110) 面の動力学 的電子回折図形,厚み10nm



写真6 Y₂O₃の(111)面の結晶構造像の例。挿入図は負焦点50 nm,厚み1.8nmの計算像および対応する原子位置



写真7 Y₂O₃の(111)面の結晶構造像の例。挿入図は負焦点70 nm,厚み1.8nmの計算像および対応する原子位置

方向が [111] か [111] かが区別できる。観察像の写真6 は挿入した50nm の負焦点の計算像に近い。写真7は挿入し た75nm の負焦点の像に近い。黒点または白点の位置は正確 な投影位置にはない。計算像でのシフト量は投影位置のシ



写真 8 Y₂O₃の(111)面の試料の(a)電子回折図形,(b)光回折図 形



図4 マルチスライス法で計算した Y₂O₃の(111) 面の動力学 的電子回折図形,厚み10nm。

フト量より小さい。写真6と7では三角格子の交点が酸素 空孔列の位置である。酸素の原子散乱因子は小さい。しか し,酸素空孔列の位置は、Y原子のシフトによる像の対称 性から判定できる。

2.5 まとめ

C 稀土構造の結晶の高分解能電子顕微鏡像の初めての例 として、 $Y_2O_3 \sigma$ (001)、(110)、(111)面の結晶構造像を得 た。原子のシフトの量が電子顕微鏡の点分解能より小さく ても、明らかに CaF₂構造とは異なる像が得られる。

1) (001) 面の像では, ずれて二重になった原子の位置を 推論することはできる。しかし, 二重になった原子列を細 長い黒点としては観察できない。

2) (110) 面の像では, ずれに伴う原子のジグザグが観察 できる。

3) (111) 面の像では,酸素空孔列の位置が Y 原子の位置 のずれに伴う像の対称性から判定できる。 3 ヨウ素をインターカレートした Bi 系酸化物

3.1 はじめに

超伝導酸化物の遷移温度 Tc は,結晶構造,特に c に軸長 と深く関係している。Tc の向上を目指し,あるいは,構造 と超伝導特性との関連を理解することを目指して,種々の 元素の添加や置換が試されている。層状物資の層間の結合 が非常に弱いとき,物質はこの層間にインターカラントを 受け入れることがある。Bi 系超伝導酸化物は Bi 二重層の間 の結合が弱いので,インターカラントを受け入れやすい層 状物資といえる。Xiang ら⁵¹は,ヨウ素が Bi 系超伝導酸化 物単結晶に添加できること,および添加により c 軸長が変 化することを見い出した。本研究では,ヨウ素の添加によ る構造の変化およびヨウ素の位置を調べ,超伝導特性との 関係を論ずる。またヨウ素が分子状か原子状かを論ずる。

3.2 実験方法

Bi₂Sr₂CaCu₂O_xの単結晶をヨウ素と共に真空封入し,548 K で1時間加熱した。試料をSi板ではさんで接着し,(010), (110)または(100)面に沿って切り出し,機械研磨と,



写真 9 [110] 方向から見た,ヨウ素をふくまない Bi 系の, (a)結晶構造像,(b) Bi 原子位置,(c)電子回折図形

イオン研磨で電子顕微鏡観察用の試料にした。ヨウ素はイ オン研磨および電子顕微鏡観察中に極めて容易に脱離する ので,JIT-100型イオン薄膜作成装置の印加電圧および電流 と温度上昇との関係を調べ,イオン研磨中の温度が,323K を越えないよう,4kV,0.3mAで薄膜作成を行なった。

3.3 実験結果

写真9および10に、ヨウ素を添加する前後の110入射の電 子回折,電子顕微鏡像を示す。既に多くの報告にも見られ るように、写真9ではBiの二重層が大きな黒点の列として 見える。ヨウ素を添加した試料の写真10は、焦点はずれが やや大きく、試料が厚いために原子が白点で現れている。 原子の配列はペロブスカイトをはさんだBi-O層のブロック には変化がない。しかし、模式図に白丸で示したように、 ブロックの間に大きな原子半径の原子が一列加わって、ブ ロック間の距離が3.5A伸びている。そして、上下のブロッ クのc面内の相互位置は互に(a+b)/2ずれている。ヨウ素 が添加される前は二倍のブロックで一つの単位格子を作っ ているが、ヨウ素が添加されると上下のブロックに a, b面 内のずれはなくなり、ブロック毎の距離が C 軸の格子定数



写真10 [110] 方向から見た,ヨウ素を含む Bi 系の,(a)結晶 構造像,(b) Bi とヨウ素の原子位置,(c)電子回折図形

となる。この変化は、結晶構造の対称性に変化を生じ、写 真9(c)のように添加前には禁制であった110反射が,ヨウ素 の添加後には写真10(c)のように現れている。

写真11はヨウ素を添加した場合の(100)面の像である。 Bi系で特徴的な変調構造のモードには変化がないけれども, 変調の周期はやや長く且つ周期にゆらぎがある。また,変 調構造に伴うC方向の原子面の変位の振幅が,やや増大し ている。

3.4 考察

ヨウ素が比較的低温で導入され、イオン研磨中の加熱、 あるいは電子照射中に容易に失われて元の構造に戻ること を考えると、上記ブロックの間に形成された原子層がヨウ 素であると考えられる。図5に c 軸方向および [110] 方向 から見たヨウ素の添加前後の原子位置の模式図を示す。ヨ ウ素は、a-b 面内では Bi の作る格子の中心に位置し、3.8A 離れた位置にある。分子状のヨウ素の原子距離は2.7A であ り、Van der Waars 結合の距離は4.6A である。また、写 真11からわかるように、変調に伴う Bi の濃縮部と希薄部と に対応して b 方向に近接または離れていることを考えると、 分子状で入っていると考えるよりも、むしろ原子状態で入 っていると考えたほうが妥当である。超伝導遷移温度は、 ヨウ素の添加でわずかに低下するだけであるので、C パラメ



写真11 [100] 方向から見た,ヨウ素を含む Bi 系の, (a)結晶 構造像, (b)電子回折図形





ータそのものが直接 Tc に影響するのではなくて,ペロブス カイトをはさんだ Bi-O 構造が単独で超伝導遷移温度 Tc を 決めていること,インターカラントは本質的にはこの構造 を乱していないこと,変調構造の周期も Tc には直接影響が ないことを示している。

3.5 まとめ

ヨウ素を添加した $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の単結晶の構造を, 薄膜の断面 TEM 観察法を応用して調べた。

1) ヨウ素は Bi-Bi 層の間にインターカレートして, ペロ ブスカイトをはさんだ Bi-O 構造のブロックの c 方向の距離 を広げ, a, b 面内でも互いに (a+b)/2変位させた。

2) ヨウ素は分子状ではなく,原子状にインターカレート している。

3) 超伝導遷移温度 Tc はペロブスカイトをはさんだ Bi-O 構造によって単独に決まっており、このブロック間の距離 は Tc に関係しない。

4 180MeV の Cu イオンで照射した Bi 系のテープに形 成される欠陥

4.1 はじめに

適量の重イオン照射は、磁束のピン止め点を導入し、高 Tc 超伝導酸化物の臨界電流を向上させる。銀を基盤とし、 (001)面に配向した Bi₂Sr₂CaCu₂O_xのテープに180MeV の Cu¹¹⁺のイオンを照射すると、磁気的に計った Jc は上昇する が、10¹¹/cm²以上の照射では Tc が次第に低下する。透過型 電子顕微鏡で観察すると、イオンの透過した線を中心とし て、柱状のアマロファスからなる欠陥ができている。柱状 の欠陥の周りは、応力場が存在し、この応力場が、Tc を低 下させている可能性がある。この歪み場を除くために、低 温焼鈍を行なった。その結果 Tc は回復したけれども、Jc は 若干低下した。しかし、磁気的に計った Jc はイオン照射前 と比べると、まだかなり高い。本研究の目的は、照射によ って生じた欠陥,及び低温焼鈍による構造変化を知り,超 伝導特性との関係を考察することである。

4.2 実験方法

銀を基盤とした厚さ15 μ mのBi系超伝導テープに,180 MeVのCuイオンを5×10¹¹,1.1×10¹²及び1.7×10¹²/cm² 照射した。そのうち1.7×10¹²/cm²の試料については,573K で12時間加熱した。これらの試料を銀の側から凹面研磨機 で研磨し、中央に小さな孔をあけ、電子顕微鏡でその孔の 周辺を観察した。照射痕の大きさの統計的分布の変化、及 び照射痕の周りの歪みを測定した。

一部の試料は、Si板で挟んで接着し、基盤に垂直に切り 出す事によって、照射の痕跡に沿った電顕用薄膜を作り、 また、一部の試料は試料面から45度傾いた方向から照射し、 欠陥の形状を観察した。

4.3 実験結果および考察

写真12に5×10¹¹のイオンを照射した試料を,照射ビーム の方向から観察した電顕写真を示す。大小の丸い部分の内 部には,格子縞が見えないので,アモロファス状であると 考えられる。照射の痕跡の直径は2-8 nm に分布した。調 べた二つの試料で,平均直径はそれぞれ4.3±0.3及び4.6 nm±0.3であった。照射痕の密度はファラデーケージで測定 した値よりも,それぞれ4.2及び3.7分の1だけ少なかった。 古野らは, MoO_3 に Cl⁹⁺を照射した場合についても痕跡の密 度がファラデーケージの測定結果の3分の1であったこと を述べ,二次電子の発生による誤差であろうと述べている⁶⁾。 焼鈍した試料の照射痕の密度は,ファラデーケージで測定 した値の5.7分の1であった。この場合は,完全な再結晶が



写真12 180MeV の Cu イオンで照射した Bi 系超伝導酸化物テ ープに形成された柱状のアマロファス状照射痕の断面

起こった照射痕があることを示している。平均直径は2.9±0.2nm に減少した。

照射痕はその周辺よりも明るく観察される。照射後焼鈍 した試料では,照射した領域が明るく,その中心にアマロ ファス状に見える部分が残っている。つまり,照射によっ てできたアマロファスの再結晶は,アマロファスと結晶の 界面から起こり,中心部に向って進む。

写真13に照射痕を高倍率で示す。アマロファス状に見え る領域の外周をはさんだ結晶面の距離は,照射痕から離れ た場所の面間隔と比べると,図6のように a 方向に少し減 少し,b方向には少し拡大している。Roas⁷¹らの YBCO の 観察では,均等に3.8%の収縮があったのに対し,本研究で の Bi 系で異方性があるのは,Bi 系では YBCO に比べ,変 調構造に見られるように,a,b方向の構造の異方性が遙か におおきいことによる。

写真14と15に断面観察の方法で照射痕に沿って作った電 顕薄膜の写真を示す。写真14の上部は柱状の欠陥部の太さ に比べて試料が厚いので,結晶部分と重なって,欠陥は次 第に見えなくなっている。下部は薄いので結晶部分と重な らず,アマロファス状に見える。やや低倍で見ると,写真 15のように照射痕に沿って輪郭のはっきりしない白と黒の 帯が見える。これは,アマロファス結晶との体積変化に基 づいて生じた,局所的な弾性変形によるコントラストであ る。

テープの表面から45度傾けて、2.2×10¹²ion/cm²の照射を 行なった。この試料を銀側から凹面研磨機で研磨して孔を 開け、その周辺を電子顕微鏡で観察した。低倍率の観察で は、イオンビームの投影方向に縞模様が観察された。検出



写真13 照射痕の拡大写真



図6 模式的に書いた、アモロファス状の芯の周りの歪み場。



写真14 180MeV の Cu イオンで照射した Bi 系超伝導酸化物テ ープに形成された柱状のアマロファス状照射痕の縦断 面



写真15 180MeV の Cu イオンで照射した Bi 系超伝テープに形成された柱状のアマロファス状照射痕の縦断面の低倍率写真に現れた歪み場のコントラスト

機の誤差を考慮した上での二本の柱状欠陥の平均間隔は, 14nm である。歪みが検出される領域はコア(平均約5nm) の2ないし3倍である。歪みが検出される領域は,10-15nm である。

照射によってできたアマロファスの573K で起こる再結晶 は、アマロファスと結晶の界面から起こり、中心部に向っ て進む。逆転磁場におけるヒステリシスに部分的回復があ り、ピンニング効果は少なくなる。Tc は照射前に戻る。し かし、Jc は照射前とくらべるとかなり高い。歪みの若干の 回復が、超伝導状態の領域を増加させて Tc を回復させ、ア マロファス領域の減少が、磁束の固着力を若干減少するも のの、尚働いている。焼鈍による欠陥密度の減少は数10% であるのに対し、逆転磁場におけるヒステリシスが焼鈍に より1桁近く回復することから、磁束の固着力は、欠陥の サイズと関係する可能性がある。観察された欠陥のサイズ が Bi 系のコヒーレント長と同じオーダであることが、この 可能性を裏づけている。

4.4 まとめ

180MeV のCuイオンで照射したBi系のテープに形成される欠陥及びその低温回復状態を電顕観察し,超伝導特性との関係を検討した。

1) イオンの透過は、柱状のアマロファスと歪み場を形成 する。

2) 573K で焼鈍すると柱状のアマロファスは周辺から結晶 化し,周辺の歪み場も減少する。 3)焼鈍による欠陥密度の減少にくらべ,逆転磁場による ヒステリシスの回復が著しいことから,磁束の固着は,欠 陥のサイズと関係すると考えられる。

5 総 括

1) Y_2O_3 の Y 原子の原子列が,電子顕微鏡の点分解能より 微細な量だけジグザグにシフトした状態を観察し,計算像 と比較して電子顕微鏡が点分解能よりも詳細な情報を提供 していることを示した。しかし,結晶構造が複雑になると, 電子顕微鏡像の黒点または白点の位置は必ずしも正確な原 子の投影位置にはならないので,粒界近傍の原子列の像は, 原子の投影位置から若干ずれている可能性がある。

2) ヨウ素を添加した Bi 系超伝導酸化物では,ヨウ素はペ ロブスカイトをはさんだ Bi-O 構造のブロックの界面にイン ターカレートする。上下のブロックにシフトがおこる点は, グラファイトインターカレーションと同様である。

3) Bi 系超伝導酸化物テープに180MeV の Cu イオンで照 射すると、柱状のアマロファスと歪み場が形成され、磁束 のピン止め点として働き、磁気的に測った Jc が増加する。 しかし、電気的に測った Jc との対応は充分検討されておら ず、今後、単結晶を使い、欠陥のサイズや分布との関係を 研究する必要がある。

参考文献

- Izui, K., Furuno, S. and Otsu, H.: Chem Scripra, 14 (1978), 99.
- Ikeda, S. Sato, J. and Nakamura, K.: Jpn, J, Appl. Phys., 28 (1989), L1398.
- 3) Kumakura, H., Ikeda, S., Kitaguchi, H., Togano, K. and Maeda, H.: J. Appl. Phys., 72 (1992), 800.
- 4) O'Connor, B. H., Valentine M. A.: Acta Crystallor., B25 (1969), 2140.
- 5) Xiang, X. D., McKernan, S., Vareka, W. A., Zettl, A., Corkill, J. L., Barbee Ill, T. W. and Cohen, M. L.: Letters to Nature, 348 (1990), 145.
- 6) Furuno, S., Otsu, H. and Izui, K.: J. Electron Microsc., 30 (1981), 327.
- Roas, B., Hensel, B., Henke, S., Klaumunzer, S., Kabius, B., Watanabe, W., Saemann-lchenko, G., Schultz, L. and Urban, K.: Europhys. Lett., 11 (1990), 669.

研究発表

(口 頭)

- 1) Y₂O₃の Y 原子のシフトに対応した結晶構造像,池田省三, 小川一行,日本電子顕微鏡学会,3.6.
- 2) HREM Study of the Iodine Intercalated Superconducting Oxide IBi₂Sr₂CaCu₂O_y, Chenevier, B., Ikeda, S. and Kadowaki, K., International conference of Materials and Mechanisms of Superconductivity (第3回超伝導国際会 議), 3.7.

- Super lattice structure of iodine intercalated superconucting oxide IBi₂Sr₂CaCu₂O_y, Chenevier, B., Ikeda, S. and Kadowaki, K., 日本物理学会, 3.9.
- 4)パソコンによる高分解能電顕像のシミュレーション、池田省 三、日本電子顕微鏡学会関東支部、4.3.
- 5) Structual defects in the iodine intercalated superconducting oxideIBi₂Sr₂CaCu₂O_y (x+0.9), Chenevier, B., Ikeda, S. and Kadowaki, K., 日本物理学会, 4.3.
- 6) HREM observation of the effects of 180MeV Cu¹¹⁺ Ion Irradiation on the Crysral Structure of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y, 5 th Asia Pacific Resional Conference, Beijin China (アジ ア太平洋国際電顕会議), 4.8.
- 7) High Resolution Electron Microscopy Study of 180MeV Cu¹¹⁺ Ion-Irradiation Crystals of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, 応用 物理学会, 4.9.
- 8) Y₂O₃の電子回折と結晶構造像,池田省三,小川一行,日本 物理学会,5.3.
- 9) 180MeV Cu¹¹⁺で照射した Bi₂Sr₂CaCu₂O_yの欠陥の高分解能 電顕観察, B. シュヌビエ,池田省三, 熊倉宏明, 戸叶一正, 岡安悟, 数又幸生, 日本金属学会, 5.4.
- 10) 高分解能電顕で観察した Y₂O₃結晶の(111)面の裏表,池田 省三,小川一行,日本電顕学会,5.5.
- (誌 上)
- 1) HREM Study of the Iodine Intercalated Superconducting

Oxide $IBi_2Sr_2CaCu_2O_y$, Chenevier, B., Ikeda, S. and Kadowaki, K., Physica C, 185-189 (1991), 643.

- Ion milling, Chenevier, B., Ikeda, S.: J. Electron Microscopy, 41 (1992), 196.
- Structure Images of Y₂O₃ Corresponding to the Shift of Y-atoms, Ikeda, S., Ogawa K., J. Electron Microscopy, 41 (1992), 330.
- 4) High-Resolution Electron Microscopy Observation of Defects in 180MeV CU⁺¹¹ Ion-Irradiation Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Crystals, Chenevier B., Ikeda S., Kumakura H., Togano K., Okayasu S., Kazumata Y., Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), L777.
- 5) Low-Temperature Annealing Effect on Superconducting and Structural Properties of Ion-Irradiated Bi₂Sr₂CaCu₂ O_x Crystals, Chenevier B., Kumakura H., Ikeda S., Togano K., Okayasu S., Kazumata Y., Jpn. J. Appl. Phys., **31** (1992), L1671-1674.
- 6) HREM observation of the effects of 180MeV CU⁺¹¹ Ion Irradiation on the Crystal Structure of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y, Chenevier, B., Ikeda S., Kumakura K., Togano K., Okayasu S. and Kazumata Y., Materials Research Forumn, **129** (1993), 17.

磁性体、超伝導体の磁気緩和現象に関する研究

経常研究 表面界面制御研究部 上原 満,門脇和男*¹, B. Barbara^{*2} 平成2年~平成4年

要 約

YBa₂Cu₃O_{7-a}, Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y高温超伝導体の磁化の長時間緩和現象を調べた。ゼロ磁場冷却(ZFC)の状態から試料面に垂直に磁場を加えると、時間の経過とともに磁束「フラクソン」が試料内に連続的に侵入していく。このときの平均の活性化エネルギー \bar{E} は、 $\bar{E} = H_c(T)$ [$H^{-1} - H_o^{-1}$]と表される。ここで、 $H_c(T)$ は熱力学的臨界磁場であり、H および H_o は、それぞれ外部磁場と定数である。比例常数および特性磁場 H_o の値は実験の基準となる反磁性帯磁率 $P_f = 4\pi M_f/H$ のレベルに強く依存している。10K以下の温度になると見かけの活性化エネルギーが小さくなり、フラクソンの侵入確率は熱活性化過程を仮定して見積もった値よりも大きくなる。この現象は、磁束の渦「vortex」の試料中への侵入に量子トンネル効果が関与している可能性を示唆している。熱活性化型から量子トンネル効果支配型へのクロスオーバー温度はYBaCuO, Bi(Pb)SrCaCuO で、それぞれ $T_{cr} = 6$ K および8Kと見積もられる。

1 はじめに

最近低温物理の分野でマクロな系の量子トンネル効果に 関する問題が注目を集めている。これは非平衡状態にある 系がより低いエネルギー状態へと変化していく遷移過程に 関連しており,高温では熱的励起によって途中の山を越え ていたものが,低温になると熱励起がなくなり量子トンネ ル効果によって遷移していく可能性を問題にしている。現 実の系としてはジョセフソン接合が有力な候補^{1,2)}と考えら れているが,同様な効果が磁性体の磁化反転³⁻⁵⁾,第2種超 伝導体のフラクソイドの運動にも見られる可能性がある⁶⁾。 本研究では,磁性体,超伝導体の磁気緩和現象を調べるこ とにより低温における磁性体の磁化反転,混合状態のダイ ナミックスを明らかにすることを目的にしている。強磁性 体の磁化反転における巨視的トンネル効果に関する研究は 現在進行中であり⁷⁻¹¹⁾,ここでは主として多結晶高温超伝導 体の磁化の長時間緩和現象についてのみ報告する。

2 高温超伝導体における磁化の長時間緩和⁶⁾

2.1 試料と実験方法

高温超伝導体の磁気緩和はフラックスクリープ現象とも 直接関連しており、臨界電流密度との関連で議論されるこ とが多い。しかし、ここでは最も単純な状況として、ゼロ 磁場冷却(ZFC)の状態から試料面に垂直に磁場を加えた ときの,試料内に侵入する磁束の量を温度,磁場および時間の関数として測定した結果を述べる。具体的なピン止め 中心等については言及しない。

用いた試料は1203K で焼結した YBa₂Cu₃O_{7-a}¹²⁾, Bi (Pb)₂ Sr₂Ca₂Cu₃O_y¹³⁾の多結晶体である。多結晶試料の形状はバル ク試料より切り出した厚さ約0.8mm の円板状である。磁気 測定は主に SQUID 磁力計と試料振動型磁力計を用い,試料 面に垂直に磁場を加えて行った。

ZFC の状態から H_{c1} より高い磁場を加えると,一定磁場 の下でも磁化 M は連続的に変化し,磁束が時間の経過と共 にゆっくりと試料中に侵入していく様子を見ることができ る。このことは,また実験的に混合状態を決めるには,温 度と磁場だけではなくて測定の時間スケールも同時に規定 しなくてはならないことを意味している。ここでは特定の フラックスクリープモデル等は採用せず,単純に,一定の 磁場を加えたときの磁化の値が,初期値 $M_{ini}=H/4\pi$ から 最終値 $M_f = P_f H/4\pi$ に減衰するときの特性時間 τ_f を磁場と 温度の関数として測定する。ここで, P_f は 0 $\leq P_f \leq 1$ の間 にある無次元の数である。

2.2 結果と考察

われわれの実験では、外部磁場をH = 0から或る一定の 値、 $H = H_m$ に増大したときの磁化の値を時間の関数として 連続的に測定している。磁化の初期値はまだ vortex が試料 中に侵入していない状態なので $M_{ini} = H/4\pi$ である。磁化 の最終値を $M_f = P_f H/4\pi$ と表す。ここで、 P_f は図1に示す ように第2種超伝導体の混合状態を表す1より小さい無次 元の数である。 P_f の選択は任意であるが、一連の実験では

^{*&}lt;sup>1</sup>現在:第1研究グループ

^{*&}lt;sup>2</sup>仏国ルイネール研究所 (CNRS)



図1 Bi (Pb) SrCaCuO 試料における, (a)ゼロ磁場冷却磁化 Mと,(b)反磁性帯磁率 $P = -4 \pi M'/H$ の外部磁場による変 化。矢印は磁場を10000秒間保持したときの M および Pの変化を示している。挿入図には一定磁場の下での, M と P を時間の対数でプロットしてある。

 P_f の値を目安とし、常に同じ値を基準にして磁場と温度の 効果を比較している。異なる P_f の値の実験を行っており、 その結果は後に示す。

磁化が $M_{ini} = H/4\pi$ から $M_f = P_f H/4\pi$ に変化するときの 緩和時間 τ は次の式で与えられる:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mathrm{d}(P/P_o)}{\mathrm{d}t}\Big|_{P=P_t} \tag{1}$$

ここで P_o は $t = \tau_o$ に対応する初期帯磁率($P_o = 1$)である。 P_f の近傍でのP(t)の測定により, $P = P_f$ における dP/dtの測定が可能であり、平均の緩和時間 τ を決定できる。

(1)式は次のように理解することができる。強磁性体の磁 気緩和とのアナロジーにより(文献[3]およびその中の Refs.),磁場に存在するエネルギー障壁の分布を考慮して, 規格化された不可逆帯磁率は次のように与えられる;

$$\frac{1}{P_o} \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \kappa_B T \int_0^\infty n[E(H)] \mathrm{e}^{-\lambda t} \,\mathrm{d}\lambda, \qquad (2)$$

ここで $\lambda = 1/\tau = 1/\tau_o \exp[-E(H)/\kappa_B T]$ である。n[E(H)]が $e^{-\lambda t}$ に比べてゆっくり変化することから(2)式は次のように近似される:

$$\frac{1}{P_o}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \kappa_B Tn[\bar{E}(H)]\int_0^\infty e^{-\lambda t}\mathrm{d}\lambda = \kappa_B Tn[\bar{E}(H)]/t,$$

 $P = P_f$ について、この式は

$$1/\tau = P_o (dP/dt)_{P=P_f} = 1/\tau_o \exp[-E(H)]/\kappa_B T$$
 (3)

となる。ここで $\bar{E}(H)$ および τ は、 $P=P_f$ のレベルにおける vortexの侵入に伴う平均の活性化エネルギーと、それに対応する平均の緩和時間であり、 τ は $1/\tau = P_o(dP/dt)_{P=P_f}$ によって定義できる。

われわれは、磁気緩和の温度および磁場依存性がYBa₂Cu₃ O_{7-v}および Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_vの二つの試料で正確に同じ であることを見いだした。磁化の測定は ZFC の後, それぞ れの温度および磁場の下で SQUID 磁力計によって行われた (図1)。二つの試料とも超伝導体の体積率がほぼ0.9であ ることが確認されているので12,13),規格化された反磁性帯率 $P=4\pi M/H$ は10%の因子で修正されている。図2(a)は Bi 系試料のそれぞれの温度における $\log(dP/dt)$ と H との関 係を示している。測定時間の制約と、全ての実験で同じ P_f の値で比較しなければならないという要請から、与えられ た温度に対して磁場の値を大きくとることはできない。従 って、図2(a)より直ちにE(H)の磁場依存性を決定するこ とは困難である。もし仮に $E(H) \propto (H_{a} - H)^{\alpha}, \alpha > 0, \sigma$ 関係があるとするならば、このプロットは r ~ toになるよ うな十分に大きな磁場から低磁場まで直線になるはずであ る。それぞれの温度における $[\log(1/\tau)]^{1/\alpha}$ と $(H_{o}-H)$ の 限られた範囲を直接外挿してみると、いかなる点において も交わらず意味のない結果になる。一方、もし乱れた強磁 性体系の磁気緩和の研究で得られた結果が3,4,14-16)、この場 合にも適用できるとするなら, E(H)は1/H に比例するは ずである。同じデータを磁場の逆数1/H でプロットすると 図2に示すように、それぞれの温度における log(1/r)の直 線外挿は、 $H_{a}=9.1$ kOe と $1/\tau_{0}=2.5\times10^{11}$ s⁻¹の点に集中す る。同様な結果がY系試料においても得られており、この 場合 $H_o=2.9$ kOe と $1/\tau_0=4 \times 10^{12}$ s⁻¹となる。これらの結 果から $E(H, T) = (1/H - 1/H_o)g(T)$ の関係が広い磁場 の範囲で成立していることが分る。関数g(T)はこれらの直 線群の勾配を求め、 $-Td \left[\ln(\tau/\tau_0) \right] / d(1/H) \ge T$ をプロ ットすることによって決定できる(図3)。得られたデータ 点を、試みに超伝導体の臨界温度 T_c を含む関数 g(T) = g $(0) [1 - (T/T_c)^2]^{\alpha}$ と比較してみる (Bi 系および Y 系の T_c は108K と91K)。α = 1 における10K 以上の温度での一致は 驚くほど良い。0.1<T/Tc<0.8の温度範囲において、われ われの結果は次のような平均活性化エネルギー:



図2 Bi(Pb)SrCaCuOの、3K~80Kにおける磁束の試料中への侵入速度の磁場依存性。(a) $P_f=0.5$ を通過するときの磁束の侵入速度の対数 $\log(dP/dt)$ を磁場 H の関数として プロットしてある。(b)と(c)は $P_f=0.5$ と $P_f=0.089$ を通過 するときの $\ln(dP/dt)$ を1/Hでプロットした結果である。それぞれのプロットは一点に集中する直線群を示して いる。

$$\bar{E}(H, T) = g(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right] \left[\frac{1}{H} - \frac{1}{H_o} \right]$$
(4)

を与える。 $P_f=0.5$ におけるそれぞれのパラメタの値は次の通りである。

Bi-試料; T_c =108K, g(0)=480KkOe, H_o =9.1kOe Y-試料; T_c =91K, g(0)=1100KkOe, H_o =2.9kOe。 これらのパラメタ, $H_o \ge g(0)$ は超伝導体の混合 (vortex) 状態を特徴づける P_f の値によって大きく変化する。Bi-試 料において異なる P_f の値についていくらかの実験を行った。 図 2(c)に示すように P_f を変えてもエネルギー障壁に対する 磁場および温度依存性を示す関数形は変化しない。 P_f に対 するパラメタ $g(0, P_f)$ および $H_o(0, P_f)$ の値を図4に示し た。



図3 Bi(Pb)SrCaCuO および YBaCuO の二つの試料における $P_{f}=0.5$ に対応する $-[Tdln(\tau/\tau_{o}/d(1/H)]$ の温度依存 性。点線は関数 $g(T) = g(0)[1 - (T/T_{o})^{2}]$ の温度変化 を示している。ここで T_{c} は超伝導臨界温度である。



図4 $g(0, P_f)$ および $H_o(P_f)$ の P_f による変化。外挿によって 得られた $H_o(0)$ は $H_{c2}(0)$ を意味しており、ここでは磁 束が完全に試料中に侵入している。

これがこの研究の主な結果であり、二つの異なった高温 超伝導体でも、また異なった vortex 状態においても統一の とれた、すっきりとした振舞が示される。さらに、われわ れが見出した E \propto 1/H という磁場依存性は Yeshurun と Malozemoff¹⁷⁾および Tinkham¹⁸⁾によっても示唆されてい る。温度依存性に関連して、われわれはクロスオーバ温度 T_{cr} より低温では $E(T) \propto T$,高温では $E \sim [1 - (T/T_c)^2]$ $\sim H_c(T)$ であることを見いだした、ここで $H_c(T)$ は熱力 学的臨界磁場である。この後の結果は、vortex の中心部に おけるエネルギーの局所的な低下に基づく単位長さ当たり のピンニングエネルギーが $H_c^{2\xi_2} \sim H_c H_c \lambda \xi \sim \phi_o H_c(T)$ に比 例することから理解できる。ここで $\lambda(T) \sim \xi(T)$ の比例関 係と Ginzburg-Landau の関係¹⁹⁾ $\phi_o = 2\sqrt{2\pi}H_c \xi \lambda$ を仮定し ている。この温度変化は Biー試料では $T_{cr} = 6$ K 以上、Y- 試料では T_{cr} =8K以上の温度のみで従っている。 T_{cr} 以下 になるとE(T)は温度と共に直線的に減少する。同じよう な変化が,方位付けされた YBa₂Cu₃O_{7-a}粒子について Cambell 達²⁰⁾と Xu 達²¹⁾によっても報告されている。詳細に検討 した結果,われわれは,この見かけのエネルギー障壁の低 温域における減少を,緩和時間の非常にシャープな分布に 基づくとか,或るいは Single vortex から vortex glass 状 態へのクロスオーバによる²²⁻²⁵⁾,といった立場はとらない。 乱雑系強磁性体^{),4,14-16}で行われた解析に従って,Arrhenius 則に従うような有効温度 T*を定義する;

$$1/\tau = 1/\tau_o \exp\left[-E\left(H\right)/\kappa_B T^*\right]_o \tag{5}$$

 $T > T_{cr}$ のような高温では、 $T^* = T$ であり、 T_{cr} より低温で は $T^* = T_{const}$ である。図5に示すように、 T_{cr} とT との関 係は

$$T^* = g\left(T/T_c\right) \frac{\mathrm{dln}\left(\tau/\tau_o\right)}{\mathrm{d}\left(1/H\right)} \tag{6}$$

をプロットすることによって得られる。このプロットは明 らかに、われわれの仮定を実証しており、Biおよび Y 系試 料で、それぞれ $T_{cr} = 6 \text{ K}$ および $T_{cr} = 8 \text{ K}$ の値を得る。活 性化エネルギーを E=BHV*と書くと、低温では活性化体積 V*は、例えば1kOeの磁場の下で、V*=7×10⁻²⁰cm³とな り、これはもはや微少な活性化現象ではなく、(40Å)³~10⁴ 原子の範囲にもおよぶコヒーレントな現象となる。有効温 度 T*対 T のプロット(図6)は熱活性から非熱活性化へ の遷移について非常に暗示的であり、同様の振舞が強磁性 体系における極低温での磁壁運動で見いだされてい る^{3,4,8,9,14-16)}。非熱的なプロセスによる磁壁の緩和は、弱い 散逸中での量子トンネル効果によると考えられる。超伝導



図5 Bi (Pb) SrCaCuO および YBaCuO 試料の T/T^* の温度変化。低温および高温域はそれぞれ直線で示され、二つの直線は、クロスオーバー温度 $T_{cr} = 6$ K および 8 K で交わる。

体におけるフラクソンの試料中への出入りに基づく緩和の 場合には、むしろ強い散逸を伴う vortices の量子トンネル 効果によると思われる。この現象はジョセフソン接合にお ける巨視的量子トンネル効果の場合^{1,2,26)}と非常に似ている。 2.3 まとめ

Bi 系および Y 系高温超伝導体における vortices のダイナ ミックスを,平均の緩和時間を用いて統一的に記述できる ことを示した。このとき、第2種超伝導体の混合状態を特 徴づける反磁性帯磁率 P_tを基準にとることが重要である。 この緩和時間に対応するエネルギー障壁 E は磁場の逆数に 比例し、 $E \sim (1H - 1/H_o)$ となる。 P_f の値によってエネルギ ー障壁は大きく変化する。従って磁気緩和の実験では、 P_{f} のレベル(磁性体における磁化に相当)を一定にしておく 必要がある。エネルギー障壁の温度依存性は、ほぼ10K程 度より高温で、 $E \sim [1 - (T/T_c)^2]$ となり、熱力学的臨界磁 場の温度依存性と一致する。10K以下になると、温度の低 下に伴って E の値は急速に減少し、フラクソンの侵入確率 が増大する。このクロスオーバ温度は, Bi 系および Y 系試 料で、それぞれ $T_{cr} = 6 \text{ K}$ および 8 K であり、これより低温 で緩和のメカニズム自体変化し、熱活性型から温度に依存 しない緩和へと遷移していく。この現象は磁性体の磁化の 量子トンネル効果^{3,4,8,9,15,16)}と類似しており, vortices が試料 表面における障壁を量子トンネル効果によって侵入してい くと理解される。それぞれのエレメンタリな過程にはおよ そ104個の原子が関与していると推察される。このような巨 視的な系の遷移過程では、バルクの磁性体で見られたよう に^{4,27)}, vortices の運動に伴う, ほんの僅かな試料の加熱に よっても低温でのダイナミックスは強調され、強い散逸の



図6 有効温度 T*と T の関係を示しており,矢印は熱活性化 から量子オンネル効果へのクロスオーバ温度を示している。

効果があるものと思われる。

参考文献

- A. O. Caldeila and A. J. Leggett : Phys. Rev. Lett. 46 (1981), 211.
- R. F. Voss and R. A. Webb : Phys. Rev. Lett. 47 (1981), 265.
- 3) M. Uehara and B. Barbara : J. Physique 47 (1986), 235.
- 4) M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny and P. C. E. Stamp : Phys. Lett. 114A (1986), 23.
- 5) B. Barbara, M. Uehara and P. C. E. Stamp : J. Physique 49 (1988), C8-529.
- M. Uehara and B. Barbara, J. Phys. I France 3 (1993), 863.
- 7) B. Barbara, C. Paulsen, L. C. Sampaio, M. Uehara, D. Fruchart, J. L. Tholence, A. Marchand, J. Tejada and S. Linderoth, Proc. Int. Workshop, *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and Their Relevance to Materials Science*, edited by Dormann and Fiorani (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, D. Frchart, A. Marchand, J. L. Tholence, and M. Uehara, Phys. Letters 161 (1991), 319. Also J. Magn. Mat., 116 (1992), 67.
- 9) C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, R. Tucoulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence and M. Uehara : Euro-Phys. Lett., 1 (1992), 643.
- 10) B. Barbara, L. C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J. L. Tholence, and D. Fruchart : Proc. 4th Int. Symp on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, edited by M. Tsukahara et al., (JJAP Tokyo, 1993).
- B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, M. A. Novak, J. L. Tholence, M. Uehara and D. Frchart : J. Appl. Phys., 73 (1993), 6703.
- 12) 木村一弘,松下明行,青木晴善,池田省三,上原 満,本多 均一,松本武彦および小川恵一:日本金属学会誌,52(1988), 441.
- T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa : J. J. A. P. 37 (1988), L2055.
- 14) B. Barbara and M. Uehara : Physica 86-88 (1977), 1481; Inst. of Physics, Proceedings of the rare earth conference of Durham, Conf. Ser., 37 (1978) 203; I. E. E. E. Trans. Mag., 12 (1976), 997.
- B. Barbara : Proc. 2nd Int. Symp. on Anisotropy and Coercivity (1978) 134 ; J. Phys., 37 (1973), 1039.
- 16) M. Uehara : J. Appl. Phys., 48 (1977), 5107 ; 49 (1978), 4155 ; J. M. M. M. 31 (1983), 1017.
- Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff : Phys. Rev. Lett., 60 (1988), 2202.
- 18) M. Tinkham : Phys. Rev. Lett., 47 (1981), 265.
- 19) P. J. De Genne : Superconductivity of Metals and Alloys

(W. A. Benjamin, Inc. New York, Amstertam, 1966).

- I. A. Campbell, R. Fruchter and R. Cabanel : Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 4784.
- 21) Y. Xu, M. Suenaga, A. R. Moodenbaugh and D. O. WelchPhys. Rev., B40 (1989), 10882.
- 22) M. P. A. Feigel'Mann, V. B. Geshekenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur : Phys. Rev. Lett., 63 (1989), 2303.
- 23) A. P. M. Fisher : Phys. Rev. Lett., 62 (1989), 1415.
- 24) S. D. Fisher, A. P. M. Fisher and A. D. Huse : Phys. Rev., B43 (1991), 130.
- 25) H. K. Fischer and T. Nattermann : Phys. Rev., B43 (1991), 10372.
- 26) H. M. Devoret, J. M. Martinis and J. Clarke : Phys. Rev., Lett., 55 (1985), 1908, and references therein.
- 27) Y. Otani, J. M. D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara, J. Appl. Phys., 67 (1990), 4619.

研究発表

(口 頭)

- 高温超伝導体におけるフラックスの侵入速度II,上原満, 日本物理学会,1990.4.
- 2) 高温超伝導体におけるフラックスの侵入速度III, 上原 満, 日本物理学会, 1990.10.
- Bi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶の磁化の長時間緩和 I,上原 満,門 脇和男,日本物理学会,1991.3.
- 4) First Evidence for Macroscopic Quantum Tunneling in Ferromagnetic Small Particles, C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence and M. Uehara, The International Conference on Magnetism 1991, Edinburth, 1991. 8.
- 5) Bi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶の磁化の長時間緩和II,上原 満,門 脇和男,日本物理学会,1991.10.
- Observation of Quantum Tunneling of the Magnetization Vector in Small Particle, B. Barbara, C. Paulsen, L. C. Sampaio, M. Uehara, D. Fruchart, J. L. Tholence, A. Marchand, J. Tejada and S. Linderoth, Int. Workshop on Nano Particles, Roma, 1991. 11.
- Bi₂Sr₂CaCu₂O₈単結晶の磁化の長時間緩和III,上原 満,門 脇和男,字治進也,日本物理学会,1992.3.
- Macrososcopic Quantum Tunneling in Ferromagnetic Particles, B. Barbara, L. C. Sampaio, A Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J. L. Tholence, and D. Fruchart, 第 4回「量子力学の基礎と新技術」国際会議(ISQM-Tokyo' 92),東京,1992.8.,国際シンポジウム「量子物理学と宇 宙」,東京,1992.8.
- 9) Ti₅₀V₅₀単結晶の磁化の長時間緩和,上原 満,平野敏幸, 日本物理学会,1992.9.
- Quantum Tunneling in Magnetic Systems of Various, Sizes, B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, M. A. Novak, J. L. Tholence, M. Uehara and D. Fruchart, 36th Int. Conf. on

Magnetism and Magnetic Materials, Houston, 1992. 12.

 Ti₅₀V₅₀, V₃Si 単結晶超伝導体の磁化緩和, 上原 満, 沼澤 健則, 平野敏幸, 日本物理学会, 1993.3.

- Anomalous Demagnetization Process in Nd-Fe-B Magnets, Y. Otani, J. M. D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara, J. Appl. Phys., 67, (1990), 4619.
- 2) Observation of Quantum Tunneling of the Magnetization Vector in Small Particles with or without Domain Walls, B. Barbara, C. Paulsen, L. C. Sampaio, M. Uehara, D. Fruchart, J. L. Tholence, A. Marchand, J. Tejada and S. Linderoth, Proc. Int. Workshop, *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and Their Relevance to Materials Science*, edited by Dormann and Fiorani (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- Mesoscopic Quantum Tunneling in Small Ferromagnetic Particles, C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence, and M. Uehara, Phys. Letters, 161 (1991), 319. Also J. Magn. Mat., 116 (1992), 67.

- 4) Macroscopic Quantum Tunneling Effects of Bloch Walls in Small Ferromagnetic Particles, C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, R. Tucoulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J. L. Tholence, and M. Uehara, Euro -Phys. Lett., 1 (1992), 643.
- 5) Field and Temperature Dependence of the Mean Penetration Rate of Fluxons in the Mixed State of High-Tc Superconductors, M. Uehara and B. Barbara, J. Phys. I France, 3 (1993), 863.
- 6) Macrososcopic Quantum Tunneling in Ferromagnetic Particles, B. Barbara, L. C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J. L. Tholence, and D. Fruchart, Proc. 4th Int. Symp on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, edited by M. Tsukahara et al., (JJAP Tokyo, 1993).
- Quantum Tunneling in Magnetic systems of Various Sizes, B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, M. A. Novak, J. L. Tholence, M. Uehara and D. Fruchart, J. Appl. Phys., 73 (1993), 6703.

⁽誌 上)

変態超塑性による材質変化の解析に関する研究

経常研究 組織制御研究部 中島宏興*,宮地博文,山本重男 反応制御研究部 古林英一 平成2年度~平成4年度

要 約

超塑性は材料が特定の条件下で比較的低い応力によって大きな塑性変形を起こす現象であり、微細結晶粒 超塑性と変態超塑性とがある。変態超塑性では、応力を負荷した状態で相変態域を加熱あるいは冷却するこ とによって大きな塑性変形が現れる。相変態にはフェライト・パーライト変態、ベイナイト変態、マルテン サイト変態があるが、ベイナイト変態における超塑性についての研究は少なく不明な点が多い。

一方,低炭素のベイナイトあるいはマルテンサイトは比較的高い強度と優れた靱性を持つことから,熱間 鍛造または熱間圧延のままで使用する非調質型の低炭素低合金鋼の開発が進められている。これらの鋼では, ベイナイト変態が主な変態であることから,本研究ではその1鋼種を取り上げて,ベイナイト変態における 超塑性挙動を検討し,負荷応力と超塑性ひずみ量の関係などを明らかにした。更に,超塑性変形によってベ イナイト組織に変化が生じること,超塑性変形後の引張性質にはほとんど変化がみられないことを明らかに した。

1 緒 言

応力を負荷した状態で相変態域を加熱あるいは冷却した ときに現れる超塑性現象は変態超塑性と呼ばれ、微細結晶 粒超塑性に比べると研究が少ない¹⁾。相変態の種類について みると、フェライト・パーライト変態に関するものが多く^{2)~10}、 マルテンサイト変態については負荷応力の大きい変態誘起 塑性(TRIP)¹¹⁾を含めてかなりの研究がなされている^{12)~16)}。 一方、ベイナイト変態については報告が少ない^{12)~14)}。

最近,低炭素のベイナイトあるいはマルテンサイトが変 態したままで比較的高い強度と優れた靱性を有することを 利用して,非調質型の低合金高強度鋼(HSLA 鋼)の開発 が進められている。この種の HSLA 鋼では広範囲の冷却速 度でベイナイト変態が起こるものが多い¹⁷⁾。本研究では Mn -Cr-Mo 系の HSLA 鋼を用いて,連続冷却によるベイナイ ト変態における超塑性挙動,超塑性変形による組織及び機 械的性質の変化について検討した。

2 実験方法

供試鋼の化学組成を表1に示す。この鋼は広範囲の冷却 速度でベイナイト変態が起こり、冷却後の組織はベイナイ トと MA-constituent が主体となる。 超塑性変形用の試験片は,直径10mm,標点長さ40mmの 中実丸棒で,標点位置に伸び測定用の突起をつけた。応力 の負荷は引張方式とし,冷却過程において負荷を与えた。 負荷は試験片温度が650~600°Cに達したときに開始したが, 応力が大きいほど負荷に時間を要するのでより高温から開 始し,ベイナイト変態開始前の約570°Cで終了するように調 整した。応力の除荷はベイナイト変態終了後の300°Cで行っ た。

熱サイクルは20°C/min の速度で加熱し,900°Cで5 min の オーステナイト化後,空冷(800~500°Cの冷却速度は1.5°C/ s)した。Ac₁は740°C, Ac₃は850°Cであった。伸びは試験片 の突起部の変位を,石英棒を介して電気炉外に取り出し, デジタルリニアゲージを用いて測定した。温度の測定は試 験片表面部に溶接した PR 熱電対によって行った。熱サイク ル中は試験片周囲に Ar ガスを流すことによって酸化・脱炭 の抑制をはかった。

応力を負荷した状態で測定されるベイナイト変態温度域 における伸びには超塑性ひずみのほかに、相変態による体 積変化と熱膨張によるひずみが含まれている。後者のひず みは無応力のときに測定されるひずみに相当するので、応 力を負荷したときに測定される伸びから無応力のときの伸 びを差し引くことによって超塑性ひずみを求めた。1試験 片について上記の熱サイクルを3回繰り返して与えた。そ の際、サイクル回の増加と共に試験片の断面積が減少する

*現在:法政大

ので,負荷荷重を減少させることによってサイクル毎の応 力が一定になるようにした。超塑性ひずみ量は3回の測定 値の平均値とした。

引張試験及び組織観察は、上記の熱サイクルを3回繰り 返して与えた後に行った。引張試験は直径6mm,平行部長 さ30mmの試験片を用いて,引張速度3.3×10⁻²/minで室温 及び液体窒素中で行った。組織観察は2%ナイタールで腐 食し,光顕及び走査型電顕によって行った。

3 実験結果及び考察

3.1 ベイナイト変態挙動に及ぼす負荷応力の影響

図1に応力を負荷しない場合及び負荷したときの冷却過 程における伸び一温度曲線の例を示す。応力負荷直後に伸 びが現れるが、これはオーステナイト相における弾性変形 と塑性変形によるものである。その量は負荷応力の増加と 共に増大するが、本実験の190MPa以下では、この変形は 試験片温度がベイナイト変態開始温度(以下 B_s)に達する 前に終了した。これはオーステナイト相の加工硬化と温度 低下による強度上昇によるためと考えられる。このときに 生じた伸びのうちの塑性ひずみ分を負荷応力に対してプロ ットすると、図2のようになる。約100MPaで塑性変形が 生じ始め、それは負荷応力の増加によって急激に増大する ことがわかる。

 $B_s c D (x) = 4 \pi c D (x) + 2 \pi c D (x)$

ベイナイト変態促進のしきい応力値については、従来の 研究結果は必ずしも一致していない。Porter ら¹²⁾は共析炭 素鋼の等温変態において41~55MPa であり、この値は降伏 点(0.2%耐力で144~192MPa)よりかなり低いことを報告 している。一方、梅本ら¹⁸⁾は Ni-Cr 鋼における等温ベイナ イト変態の促進は、負荷応力が降伏点を超えると顕著にな ることを報告している。

190MPaの応力を負荷にした後、ベイナイト変態が始ま る直前に(約520°C)この応力を除いた場合のベイナイト変 態挙動は、無負荷の場合と同様であった。このことは、上

表1 供試鋼の化学組成 (mass %)

С	Si	Mn	Cr	Mo	Nb	Ti	В	N
0.11	0.20	2.05	1.02	0.31	0.0027	0.020	0.0017	0.0019



図1 900°Cから空冷したときの伸び一温度曲線に及ぼす負荷応 力の影響



図2 約570°Cにおけるオーステナイト相の塑性ひずみに及ぼす 負荷応力の影響



図3 ベイナイト変態開始温度(Bs)に及ぼす負荷応力の影響

述のベイナイト変態の促進は応力が負荷された状態で生じ た現象であることを示している。

ベイナイト組織の光顕及び SEM 写真を写真に示す。応力 無負荷の場合にはラス状の bainitic ferrite と粒状の bainitic ferrite との混合からなるが、負荷応力の増加と共 に前者の割合が減少し後者が増加した。そして、190MPa で



図4 ベイナイト変態に及ぼす負荷応力の影響



写真 ベイナイト組織の光顕写真及び走査電顕写真 a, b:無負荷, c, d:負荷応力190MPa

はほとんど後者のみの組織となった。bainitic ferrite の境 界に生成する MA-constituent にもこれに対応した形態変化 が認められた。このような組織変化は一般に冷却速度の減 少と共に起こることが報告されているが¹⁷⁾²⁰,同一冷却速度 でも変態温度域の上昇が同様な効果をもたらしたと考えら れる。

3.2 変態超塑性ひずみに及ぼす負荷応力の影響

変態超塑性ひずみと負荷応力の関係を図5に示す。図中 のひずみ値は1試験片について繰り返した3回の熱サイク ルにおける平均値であるが、サイクル毎のひずみ量はサイ クル回の増加と共に若干の増大傾向を示した。ただし、そ の程度は図中に示されている試験片毎のばらつきよりも小 さい程度のものであった。なお、従来の研究では、熱サイ クルを繰り返した場合の累積ひずみ量は、応力が一定の範 囲では繰り返しサイクル数に対して直線的に増加すること、 すなわち1サイクル当たりの超塑性ひずみは一定であるこ とが報告されている^{13)~15)}。

図5で超塑性ひずみは負荷応力の増加と共に増大してい るが、その割合は比例関係をかなり超えている。変態超塑 性ではある限界応力値まではひずみ量と負荷応力との間に 線形則が成立することが知られている^{2)~719112}。井口ら⁷¹は線 形則の成立する限界応力値は材質の強度に関係するとし、 例えばS20Cのフェライト・パーライト変態では6MPaの せん断応力値を報告している。Porter ら¹²⁾は共析炭素鋼の 等温ベイナイト変態において、371°Cで210MPa、316~260°C で320MPa以上であることを報告している。本実験鋼の限 界応力値は50MPa あるいはそれ以下にあると思われ、Porter らの報告値よりもかなり低いが、これは本実験鋼のベイナ イト変態域温度が高いためと考えられる。



図5 ベイナイト変態において生成する超塑性ひずみに及ぼす負 荷応力の影響

本実験の冷却速度は1.5℃/s(800~500℃)とかなり速い が,超塑性ひずみとして測定されたひずみ値の中にクリー プひずみが含まれているかどうかについて検討した。ベイ ナイト変態温度域では変態の進行のために,等温保持ある いは連続冷却のいずれにおいてもクリープ速度の測定が困 難である。そこで,オーステナイト相,ベイナイト相のそ れぞれについて連続冷却におけるクリープ速度を別々に測 定し,ベイナイト変態温度域では両者の混合則が成立する と仮定して,両者の値からベイナイト変態温度域のクリー プ速度を求めることにした。

まず、オーステナイト相については応力を負荷した状態 での冷却過程において、560°Cから520°Cまでの40°C間で生 じたひずみをその間の冷却時間で除した値を平均クリープ 速度とした。負荷応力190MPaの場合、4試料の測定値は 1.7×10⁻³~-1.9×10⁻³%/minの範囲にあり、平均値は-0.5×10-3%/min であった。従って、ベイナイト変態温度域 はこの温度区間よりもさらに低温であることを考慮すれば, オーステナイト相におけるクリープは無視できると考えら れる。次に、ベイナイト相のクリープについては、応力を 負荷した状態で5°C/minの速度で580℃まで加熱・冷却し ながらそれぞれの20℃間で生じたひずみをその間に要した 時間で除した値をもってその温度区間の平均クリープ速度 とした。負荷応力190MPaの結果を図6に示す。加熱過程 では400°Cから若干のクリープが生じ,580°Cでは10-2%/min に近い値に達する。しかし、冷却過程では温度低下と共に クリープ速度は急激に減少し、550°C以下では0になる。従 って、ベイナイト相についてもベイナイト変態温度区間で はクリープは無視できると考えられる。これらの結果から,



図6 190MPa の応力を負荷して加熱及び冷却したときのベイナ イト様におけるクリープ速度

図5において超塑性ひずみとして示した値には、クリープ ひずみは含まれていないと考えられる。

超塑性変形の特性の一つとして,負荷応力 σ とひずみ速 度 ϵ との関係式 $\sigma = K\epsilon^m$ において,ひずみ速度感受性指数 m iooddot 0.3以上となることがあげられる¹⁾。負荷応力とひずみ 速度の関係を図7に示す。ひずみ速度はベイナイト変態中 に生じたひずみをその間の冷却に要した時間で除した平均 値を用いた。本実験の応力範囲では直線関係が成立し,曲 線の勾配より求めた m 値は0.84であった。変態超塑変形に おける m 値は低応力では1に近い値をとり,高応力では1 より小さくなること^{6)~8)21)22)},クリープひずみが含まれると m 値は小さくなること⁸⁾が報告されている。本実験では前述 のようにクリープひずみは含まれていなかったので,m 値 が1より低い主な原因は負荷応力が高いことにあると考え



図7 ベイナイト変態における負荷応力とひずみ速度の関係

られる。

ベイナイト変態による超塑性ひずみと他の変態によるそ れとの比較を表2に示す。その際,超塑性ひずみは図5に も示したように,負荷応力が高くなると比例関係を超えて 増大するので,ひずみ量と応力との間に直線関係が成立す る範囲において比較した。各変態共に鋼種や測定者による 変動が大きく,超塑性ひずみ量と変態の種類との関係を明 確にすることは困難であった。この問題は今後の研究課題 の一つであると考えられる。

3.3 変態超塑性変形後の引張性質

100~190MPaの応力を負荷した超塑性変形を3回繰り返 して与えた後の室温及び-196°Cにおける引張性質を,無負 荷の場合と比較して図8に示す。室温における引張性質は 超塑性変形の付与によって変化しなかった。-196°Cにおい ては室温に比べて強度の上昇と絞りの低下が生じたが,超 塑性変形付与の影響は同様にほとんど認められなかった。 超塑性変形によって組織に変化が生じることは前述したと おりであるが,この程度の変化は引張性質に影響を及ぼす に至らなかったと考えられる。





変態*	鎁	超塑性ひずみ (10 ⁻³ %/MPa)	最大負荷応力** (MPa)	文 献
$A \rightarrow F + P$	SCM415	5.8	20	8
$A \rightarrow F + P$	AISI1018	12	17	4
$A \rightarrow F + P$	AISI1045	13	17	4
$A \rightarrow P$	AISI1095	8.7	17	4
$A \rightarrow P$	AISI52100	8.7	17	4
$A \rightarrow P$	0.9% C 鋼	4.6	54	12
$A \rightarrow B$	0.1%C低合金鋼	6.2	50	本研究
A→M	0.9% C 鋼	7.3	140	12
A→M	15% Ni-Fe 合金	6.6	150	15
A→M	33% Ni-Fe 合金	10	150	15
A→M	20% Ni-Fe 合金	21	80	16

表2 連続冷却変態における超塑性ひずみの比較

*A:オーステナイト, F:フェライト, P:パーライト, B:ベイナイト, M:マルテンサイト

**負荷応力と超塑性ひずみとの間に直線関係が成立する範囲の最大応力

4 結 言

低炭素低合金鋼の連続冷却によるベイナイト変態におけ る超塑性挙動について検討し,次のような結果が得られた。

(1) ベイナイト変態開始温度及びベイナイト変態温度域 は,負荷応力が約60MPa を超えると負荷応力の増加と共に 高温側へ移動する。

(2) ベイナイト組織は応力を負荷しない場合にはラス状の bainitic ferrite と粒状の bainitic ferriteの混合であるが、負荷応力の増加と共に前者の割合が減少し、後者が増加する。そして、負荷応力190MPa ではほとんど後者のみの組織になる。

(3) 変態超塑性ひずみは負荷応力の増加と共に増大する が、約50MPa 以上では比例関係を超えて増大する。

(4) ベイナイト変態による超塑性変形を与えた後の引張 性質には、室温,−196℃共にその影響が認められない。

参考文献

- 超塑性研究会編:超塑性と金属加工技術、(1980)、日刊工業 新聞社、p.73.
- 2) de Jong, M. and Rathenau, G. W. : Acta Metall., 7 (1959), 246.
- 3) de Jong, M. and Rathenau, G. W. : Acta Metall., 9 (1961), 714.
- 4) Oelschlägel, D. and Weiss, V : Trans, ASM, 59 (1966), 143.
- 5) Clinard, F. W. and Sherby, O. D. : Acta Metall., 12 (1964), 911.
- 6) 井口信洋,岡 良樹,早乙女康典:日本金属学会誌,38 (1974),725.
- 7)井口信洋,岡 良樹,早乙女康典:日本金属学会誌,39 (1975),357.
- 8)野崎春男,西川幸男,植杉雄二,岡田俊治,田村今男:塑性 と加工,25 (1984),381.

- 9)田中雄一,井川克也:日本金属学会誌,37 (1973),321.
- 10) 武井英雄,中佐啓治郎:日本金属学会誌,35 (1971),1063.
- 11) 例えば田村今男,牧 正志,波戸 浩:日本金属学会誌,33 (1969),1376.
- 12) Porter, L. F. and Rosenthal, P. G. : Acta Metall., 7 (1959), 504.
- 13) 山本一道,林 進,三輪敬之,井口信洋:熱処理,22 (1982),327.
- 14) 山本一道,林 進,三輪敬之,井口信洋:熱処理,23 (1983),187.
- 15) Kot, R. A. and Weiss, V.: Metall. Trans., 1 (1970), 2685.
- 16) Ankara, O. A., Sastri, A. S. and West, D. R. F : J. Iron Steel Inst., 204 (1966), 710.
- 17) Katsumata, M., Ishiyama, O., Inoue, T. and Tanaka, T.: Mater. Trans. JIM, 32 (1991), 715.
- 18) 梅本 実, 坂東誠治, 田村今男:日本金属学会1985年秋期大 会講演概要, p.256.
- Bhattacharyya, S. and Kehl, G. : Trans. ASM, 47 (1955), 351.
- 20) 日本鉄鋼協会基礎研究会ベイナイト調査研究部会編:鋼の ベイナイト写真集-I,(1992), p.96, p.114.
- 21)野崎春男,植杉雄二,西川幸男,田村今男:日本金属学会誌,
 49 (1985), 260.
- Sherby, O. D. and Wadsworth, J. : Mater. Sci. Technol., 1 (1985), 925.

研究発表

(口 頭)

 1)低炭素低合金鋼のベイナイト変態における超塑性挙動,中島 宏興、山本重男、宮地博文、古林英一、日本鉄鋼協会、5.
 4.

(誌 上)

 低炭素低合金鋼のベイナイト変態における超塑性挙動,中島 宏興、山本重男、宮地博文、古林英一、鉄と鋼、79 (1993)、 1345.

切削加工域の金属学的解析に関する研究

経常研究 組織制御研究部 山本重男,中島宏興^{*1},宮地博文 田村良雄^{*2},吉田嘉太郎^{*3} 平成元年度~平成4年度

要 約

鋼を切削中の切削抵抗値を予測することは,機械部品の生産速度,加工コストなどと結びつくことから, 解析の単純な高速切削域を中心に研究されてきた。

ここでは、切削中に工具の先端に固着した堆積物、いわゆる、構成刃先が生成する切削速度域について、 切削部を金属学的な見地から解析し、抵抗値の予測について検討した。

まず,試作した微小切削装置を用いて切りくずが生成するための変形領域である切りくずせん断領域の幅 (Ws)について測定した。この際,同時に構成刃先の先端半径(Br)を測定した。この2因子について,被 削材の硬さ(H)および切削速度(V)との関連を明らかにした。次いで,従来の実験結果を解析して求めた 切りくずせん断領域の変形抵抗(Kfs)と構成刃先の先端領域の変形抵抗(Kfb)の2因子についても被削材 の硬さ(H)と切削速度(V)との関連を明かとした。これら4因子(Br,Ws,Kfs,Kfb)について,各切 削条件における切削抵抗分力との関連を重回帰分析してHおよびVから切削抵抗(主分力,送り分力,背分 力)の算出式を導いた。

さらに,従来の実験結果から構成刃先が消滅した高速切削域についても検討した。切りくずの厚さと対応 する切りくずせん断角(φ)および切りくずと切削工具が激しく擦過して生じた変形流動層(Fµ)の2因子 について,HおよびVとの関連を求め切削抵抗の算出式を導いた。

このようにして算出した値と実測値の関連は良い相関を示し、十分実用できると思われた。

1 緒 言

鋼の切削加工において,切削工具に加わる抵抗値は工具 寿命や切りくず生成機構の観点から重要である。このため, 切削部の幾何学的な解析結果から,構成刃先の消滅した切 削速度域を中心として,切削抵抗の算出式が導かれている^{1,2}。

ここでは構成刃先が生成する切削速度域を中心とした切 削抵抗の変化について検討することとした。このため切削 抵抗に大きな影響を及ぼすと思われる1)切りくずせん断 領域の幅(Ws),2)構成刃先の先端半径(Br),3)切り くずせん断領域の変形抵抗値(Kfs),4)構成刃先先端領 域の変形抵抗値(Kfb),の4因子に注目した。

まず、新しい方法によって Ws を測定した。その原理お よび測定装置について述べ、並行して顕微鏡観察により Br を測定した。次いで、Kfs および Kfb については著者らが 先に行った実験結果³⁾を用いて算出した。さらに、これらの 4 因子を被削材の硬さ(H) および切削速度(V) と関連づ けることにより, H および V から切削抵抗を算出すること を試みた。なお、構成刃先が消滅した切削速度域において も、従来の実験結果^{3),4)}である切りくずせん断角(ϕ) およ びきりくず裏面の変形流動層(F_{μ})より切削抵抗の算出式 を導いた。

2 実験方法

2.1 被削材の組成と切削部の採取

硬さが広範囲に変化している被削材について切削抵抗を 算出する必要から、ミクロ組織の異なる SCM435鋼を被削 材として用いた。表1に被削材の組成と熱処理条件、硬さ を示した。

切りくずせん断領域の開始および終了域の測定に用いた 切削部は、旋盤に取り付けた特殊刃物台(急停止装置)を 用いて採取した⁵⁾。すなわち、切削中に切削速度を上回る速 度で工具を切削部から離脱させることで、切りくずが生成 中の切削部を採取した。さらに、樹脂に埋込んだ状態で切 りくず幅の中央断面を研磨して切りくずせん断領域測定用 の試料とした。なお、切削部を採取する際の切込深さは1.5

^{*1}現在:法政大

^{*2}計測解析研究部,現在:退官

^{**}千葉大

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)

表1 被削材の組成と熱処理 被削材の組成(mass%)

С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo
0.35	0.25	0.78	0.018	0.023	1.12	0.16

被削材の熱処理条件と硬さ

· 被削材(φ:60mm	n, 1:300mm)	硬さ (HV)
焼なまし材	1123K • 1.5h →炉冷	168
焼ならし材	1113K・1.5h→空冷→923K・2.5h→空冷	204
球状化材	(1033K・3 h→炉冷→983K・3 h)・4 回→炉冷	158
焼入・焼戻材	1113K・1 h →水焼入れ, 873K・1.5h →油焼入れ	305

mm で工具送り量は0.2mm/rev,切削速度は0.33および1.0 m/s で行った。

2.2 切りくずせん断領域の幅(Ws)の測定法

まず、切りくずせん断領域の測定原理を図1に示した。 図1(a)のsおよびe線で囲まれた切りくずせん断領域を挾ん で、未変形のマトリックスと加工硬化した切りくずでは硬 さが大きく異なる。切削部を矢印の方向に微小切削した場 合、切削抵抗は図1(b)のようにs点までは被切削試料のマト リックス硬さに対応し,e点からは切りくずの硬さに対応す るものであろう。従って,s点からe点までの勾配部分を切 りくずせん断領域とみなすことが出来る。

次いで、図2に切りくずせん断領域を測定するために試 作した微小切削装置を示した。X軸とY軸上に切りくずせ ん断領域の測定用試料が取付けられている。Z軸には歪みゲ ージ方式の工具動力計が組込まれ、その先端に切削工具が 付いている。切削方式は形削盤と似てはいるが、この装置 では測定用試料が移動する。なお、測定用試料には切削方 向への振動(振幅:8 μ m,振動数:50Hz)を与える装置が 取付け可能である。各軸の速度と位置決めは、プログラム コントローラからのパルス信号によるステッピングモータ の回転で制御される。そして、切削面を観察するための光 学顕微鏡(~400倍)を備えている。

 (a)
 切りくず

 切削方向
 の

 切りくず
 (b)

 切りくず
 (b)

 切りくず
 (c)

 被削材
 (c)

 被削材
 (c)

 切削抵抗

切削工具は超硬 K10であるが、ダイヤモンド砥石で入念

図1 切りくずせん断領域を微小切削した際の切削抵抗の変化

に仕上げた場合でも切刃部には WC 粒子に相当する 3 ~ 5 μm の刃こぼれが認められた。さらに、ダイヤモンド微粒子 と樹脂を混和させたダイヤモンドシートで研磨して刃こぼ れの無い切刃部を得た。

図3は微小切削の条件を選択するために行なった実験結 果である。硬さが HV190~470まで異なる試料を図3(a)の順 序で並べて微小切削した際,試料に振動を加えない場合(図 3(b)と加えた場合(図3(c))の抵抗線図である。切削条件 は切込深さ(Dc)10 μ m,工具送り量(f)5 μ m/ストロー クであり,切削しない戻り工程では切削工具が試料面から 離れた状態となる。切削速度は50 μ m/s である。図3(b)で感 度の良い送り分力(Fs)を見ると,まず,最も硬い試料(右 から2番目)を切削中の抵抗値は大きく変動している。ま た,抵抗値が試料の硬さに対応していない。すなわち,右 から1番目,3番目そして4番目の試料では硬さがそれぞ れ異なるが抵抗値は硬さに対応していない。これに対して, 図3(c)は切削方向に振幅8 μ m,周波数50Hzの振動を試料 に加えた場合である。全体的に試料の硬さに対応した切削



図2 微小切削装置



図3 微小切削中の被削材の硬さと切削抵抗の関連

抵抗を示しており,同一試料を切削中の抵抗値の変動も少 ない。このような結果から,振動を加えた場合の送り分力 に注目して切りくずせん断領域の測定を行なった。

図4は急停止装置を用いて採取した切削部を振動を加え ながら微小切削後の写真(a)と,各切削位置における切削抵 抗の送り分力(b)を示したものである。図4(a)では図の左側 から切削を開始しているが,工具の1ストローク毎の右側 への送り量は5µmであり,ここでは100µm毎の切削抵抗 を図4(b)として示した。(a)の1の位置を切削した場合,(b) の表面側に対応する位置で切削抵抗が若干増加している。 3の位置では切りくずせん断領域と予想される位置で,図 1(b)にみられるs点およびe点に相当する変化がみられる。 4の位置では3より切りくずせん断領域が被削材側で現れ ている。5と6は構成刃先の部分を切削しており,抵抗値 も著しく増加している。

3 実験結果

3.1 切りくずせん断領域の幅(Ws)および構成刃先の 先端半径(Br)の測定

図5は球状化材を切削速度0.33m/sと1m/sで切削した



図4 微小切削後の状態と各切削位置における切削抵抗の変化





ときの切りくず生成状態と切りくずせん断領域の開始およ び終了域を示したものである。図5(a)においては構成刃先 の前方で切りくずせん断領域の開始位置が湾曲している。 終了線は構成刃先と切りくずとなったばかりの表面側を結 ぶ形となっている。図5(b)においては0.33m/sより終了線 が切りくずの流出方向に移行している。その結果,切りく ずせん断領域の幅は切削速度0.33m/sより1m/sで拡張されている。

図6は焼入・焼戻し材の場合であり、図6(a)の切削速度 0.33m/sにおいては、先端半径の小さい構成刃先が生成し ていることに原因して、球状化材に比べ切りくずせん断領 域の幅が狭められている。しかし、図6(b)の切削速度1m/ sにおいては、構成刃先は消滅しており、せん断領域の終了 域が切りくず流出方向に大きく移行し、せん断領域の幅が



Dc:1.0mm, f:0.1mm/rev

図6 切りくず生成状態と切りくずせん断領域 (被削材: 焼入・焼戻材)



図7 切りくずせん断領域の幅と構成刃先先端半径の関係

拡大されている。この他,焼ならし材についても同様な方 法で切りくずせん断領域を測定した。

図7に切りくずせん断領域の平均幅(Ws:せん断領域の 開始および終了線の間)と光学顕微鏡を用いて測定した構 成刃先の先端半径(Br)の関係を示した。全体的に相関を 示している。ここで,BrおよびWsを被削材の硬さ(H: HV)および切削速度(V:m/s)との関連で重回帰分析し, 次式が得られた。

Br = 107 - 0.21(H) + 66.1(V) (1)

 $W_{s}=95-0.21(H)+122.4(V)$ (2)

3.2 切削域における変形抵抗値

球状化材,焼ならし材,そして,焼入・焼戻し材の各切 削抵抗分力の平均値を図8として示した。なお,焼なまし 材の切削抵抗値は焼ならし材に近似しているため省略した。 図8(a)の球状化材においてはFsのピークが焼ならし材(図 8(b))ほど大きくはなく,主分力(Fc)は切削速度の増加 に伴って減少している。焼入・焼戻し材は図8(c)に見るよ うに切削抵抗のピークが球状化材および焼ならし材に比較 して低速切削域に移行している。このような切削抵抗分力 の変化は,鋼の青熱脆性に関連づけて説明される構成刃先 の生成状態などに原因するものであろう⁶⁾。本実験で用いた と同等な被削材の組成およびミクロ組織の鋼の青熱脆性に ついては,切削の際の歪み速度・温度に近似した条件で圧 縮試験が行われ変形抵抗値(Kf)として示されている³⁾(図 9)。

図9より,構成刃先が生成する切削速度域における切削 抵抗は、切りくずせん断域の温度(θ s)および構成刃先の 先端領域の温度(θ b)における被削材の変形抵抗値(Kf) と密接に関連していると思われた。この場合の θ bは、構成 刃先の先端部によって形成された切りくず裏面および仕上 面が次の瞬間には工具すくい面および逃面を擦過しながら 流出することを考慮すると、工具一切りくず(仕上面)接 触界面温度(θ f)に近似すると考えられる。著者らは代表 的なミクロ組織のSCM435鋼について、工具一切りくず熱 電対法により構成刃先が生成する領域の切削温度(θ f)お



図8 代表的なミクロ組織の鋼の切削抵抗分力



図9 代表的なミクロ組織の鋼の昇温域における変形抵抗

よび切りくずの酸化色から切りくずせん断領域の温度(θs) をそれぞれ測定した³⁾。これらの結果を被削材の硬さ(H: HV) および切削速度(V:m/s) について重回帰分析する と

 $\theta f = \theta b = 429 + 0.7 (H) + 469 (V) \cdots (3)$

 $\theta s = 409 + 0.74 (H) + 280 (V)$ (4)

が得られた(切削条件, Dc:1.5mm, f:0.2mm/rev)。こ の際, θ sは切りくずの酸化色から推定したものであり,切 削速度1m/s以上では切りくずの冷却効果の影響が大きく なると思われたので,切削速度0.15~1m/s範囲の切りく ず温度を取り込んだ。従って, θ f についても同様な切削速 度範囲の値を用いた。

ここで,青熱脆性域を中心とする変形抵抗値(Kf)は図 9より,試験温度(T:K×10⁻²)および被削材の硬さ(H: HV)との関連で表すことができる。すなわち720Kに極小 値,860Kに極大値をもつ

 $Kf(N/mm^{2}) = -3(T-6.5)(T-7.9)(T-9.3) + kH \dots (5)$

が予想された。k は係数であり実測値との関連で0.36が得ら れた。470~970K における実測値と計算値との関連は,青 熱脆性域の不明瞭な焼入・焼戻し材を除けば良い相関が認 められた(図省略)。このことから(5)式の試験温度(T)に (3)および(4)式から得られる温度を代入することで、切りく ずせん断域の変形抵抗値(Kfs)および構成刃先先端域にお ける変形抵抗値(Kfb)をHとVを用いてそれぞれ算出で きる。

4 考 察

被削材の硬さ(H)と切削速度(V)から切りくず生成領 域に関わる4因子(構成刃先の先端半径(µm):Br,切り くずせん断領域の幅(µm):Ws,構成刃先の先端領域の変 形抵抗値(N/mm²):Kfb,切りくずせん断領域の変形抵抗 値(N/mm²):Kfs)の推定値を算出し,これらの4因子に ついて,構成刃先が生成する切削速度域(V:0.15~1m/ s)で実測した切削抵抗分力との関連を重回帰分析した結果, 次式が得られた。

Fc = -2915 + 68.3 (Br) - 36.7 (Ws) + 1.8 (Kfb)	
+0.25(Kfs)	(6)

Fs = -3128 + 51.8 (Br) - 23.6 (Ws) + 5.6 (Kfb)-3.7 (Kfs) (7)

$$Ft = -1728 + 32.8 (Br) - 15.8 (Ws) + 2.5 (Kfb) -1.45 (Kfs) (8)$$

図10に(6)~(8)式によって算出した切削抵抗分力と実測値の関連を示した。変動の激しい送り分力(Fs)についても一応の相関が得られている。

図11は焼ならし材を切削中の切削抵抗合力(R)(図8(b)) と微小切削装置を用いて測定した切りくずせん断領域の幅 (Ws)(図5および6)の関係を示した模式図である。Rの 極小と極大を示す切削速度域において、Ws は前者の方が縮 小されている。このような Ws に加えて、切削抵抗を算出 するためには切りくずせん断領域の面積を求める必要があ るため、切りくず厚さに近似する切りくずせん断領域の長 さ (図11(a)の Ls) を求めなければならない。しかし、著者 らは構成刃先が消滅した高速切削域において、図11(c)に示 すような切りくず裏面の変形流動層の厚さ (Fu)が切りく ず厚さ(せん断角(φ))と良く対応することを示した^{3),4)}。 ここで F_μ は温度の関数である被削材の変形抵抗値(Kf) に対応することが判っている。この結果を構成刃先が生成 する切削部に適用すると、切りくずせん断領域の長さ(Ls) は構成刃先の先端領域の変形抵抗値 (Kfb) に依存すると考 えられる。

切削抵抗に及ぼすこれらの諸因子の影響を考えると図11 (a)のように、切削抵抗合力が極小を示す切削速度域におい ては、構成刃先の先端領域の変形抵抗値(Kfb)が極小を示 す温度域にあり、このため、工具一切りくず間の見掛け上 の摩擦係数,構成刃先の先端半径(Br),切りくずせん断領 域の幅(Ws),切りくず厚さがそれぞれ減少し,切削抵抗 の極小と結びついたものであろう。これに対して,図11(b) の切削抵抗が極大を示す切削速度域においては,構成刃先 は消滅あるいは薄い平板状となっており,切りくず裏面は 青熱脆性の極大を示す温度域に達していると考えられる。 このため,摩擦係数,Ws,切りくず厚さが増して切削抵抗



$$\begin{cases} Fc = -2915 + 68.3 \, (Br) - 36.7 \, (Ws) + 1.8 \, (Kfb) + 0.25 \, (Kfs) \\ Fs = -3128 + 51.8 \, (Br) - 23.6 \, (Ws) + 5.6 \, (Kfb) - 3.7 \, (Kfs) \\ Ft = -1728 + 32.8 \, (Br) - 15.8 \, (Ws) + 2.5 \, (Kfb) - 1.45 \, (Kfs) \end{cases}$$

図10 構成刃先の生成する切削速度域における切削抵抗分力の実 測値と計算値の関係



図11 各切削速度域における切削抵抗合力と切りくずせん断領域 の模式図

の極大を引起こしたものであろう。なお,(5)式から得られ る切りくずせん断域の変形抵抗値(Kfs)は被削材によって は大きく異なるが,構成刃先が生成する切削速度に対して は顕著な変化は認められなかった。

さらに、切削速度1.3~5 m/s における切削抵抗分力につ いては、図11(c)に示す切りくず裏面の変形流動層 (F_{μ})お よび切りくずせん断角 (ϕ)を重要視して^{3),4)}、被削材の硬 さ (H) と切削速度 (V) との関連を求め次式を得た。

 $F_{\mu}(\mu m) = 27 - 0.050(H) - 1.30(V)$ (9)

 ϕ (rad) = 0.028 + 0.00163 (H) + 0.0373 (V) (10)

このようにして算出した $F_{\mu} \geq \phi$ について,切削抵抗分力 との関連を重回帰分析して次式を得た。

 $Ft = -3972 + 162 (F\mu) + 4694 (\phi)$ (13)

図12は(II)~(I3)式によって算出した切削抵抗分力と実測値との関連を示したものである。送り分力(Fs)で変動幅が増しているものの、良い相関が得られた。

図13に構成刃先が生成する切削速度域と消滅した高速切削 速度域における、切削抵抗の主分力(Fc)と送り分力(Fs)



図12 構成刃先が消滅した切削速度域における切削抵抗分力の実 測値と計算値の関係



図13 低速から高速切削域における切削抵抗の実測値と計算値の 関係

の実測値(平均値: 点線)と計算値(式(6)~(8)および(11)) ~(13)から算出した値:実線)を比較して示した。Fs は構 成刃先の影響を最も強く受けるため変動が激しいにも拘ら ず全体的に良い対応を示している。

5 結 言

代表的なミクロ組織をもつ鋼の切削において,被削材の 硬さ(H)および切削速度(V)から切削抵抗分力を算出す る方法について検討した。この際,切削抵抗に大きな影響 を及ぼすと思われる切削部の変形因子をHおよびVとの関 係で算出し,これらの値と実測した切削抵抗分力との関連 を重回帰分析した。主な結果は次のとおりである。

(1) 構成刃先が生成している際の切りくずせん断領域の 開始および終了域を測定するため,試作した微小切削装置 を用いた。微小切削の際の切削抵抗の変化から切りくずせ ん断領域の幅(Ws)を測定し,また,顕微鏡観察によって 構成刃先の先端半径(Br)を求めた。さらに,これらと被 削材の硬さ(H)と切削速度(V)との関係式を導いた。

(2) 先に行った実験結果³⁾を用いて,構成刃先先端域にお ける変形抵抗 (Kfb) および切りくずせん断領域の変形抵抗 (Kfs) を,HとVから算出する実験式を導いた。これら は Ws および Br と共に,実測した各切削抵抗分力との関連 について相関の良い重回帰式を得ることが出来た。

(3) 構成刃先の消滅した高速切削域側において,先に行った実験結果から^{3),4)}切削抵抗分力に及ぼす切りくず裏面の 変形流動層 (F μ) および切りくずせん断角 (ϕ) の影響の 大きいことが予想された。被削材の硬さ(H) および切削速 度(V) と F μ および ϕ の関係式を導き,これらと実測し た各切削抵抗分力との関連を重回帰分析して良い相関を得た。

参考文献

- 臼井英治,益子正巳:日本機械学会論文集,(第3部)38-316 (1972),3255.
- 2) 中山一雄,新井 実,武井勝男:精密機械,50 (1984),424.
- 3) 山本重男, 荒木 透, 金尾正雄: 65 (1979), 408.
- 4)山本重男:1991年度精密工学会春季大会シンポジウム資料, p.31.
- 5) 荒木 透,山本重男,内仲康夫:鉄と鋼:54 (1968), 1912.
- M. C. Shaw, E. Usui, and P. A. Smith : Trans. ASME, 83-B(1961), 181.

研究発表

(口 頭)

- 金属間化合物 NiTi および TiAl の旋削とドリル切削加工, 山本重男,中島宏興,大田口稔,信木 稔,日本鉄鋼協会,
 9.
- 2)切削加工域における変形挙動,山本重男,精密工学会シンポ ジウム,3.3.
- 3) ミクロ組織の異なる鋼の切削における切りくずせん断領域、 山本重男、中島宏興、宮地博文、田村良雄、吉田嘉太郎、日 本鉄鋼協会、4.4.
- 4) 高強度球状黒鉛鋳鉄(ADI)の切削抵抗,山本重男,中島宏 興,日本鉄鋼協会,4.4.
- 5) ミクロ組織の異なる鋼の切削における仕上面表層域の挙動, 山本重男,精密工学会シンポジウム,4.10.
- (誌 上)
- 構成刃先が生成する切削速度域における低合金鋼の切削抵抗,山本重男,中島宏興,宮地博文,鉄と鋼(投稿中).
- 高強度球状黒鉛鋳鉄の難削機構、山本重男、宮地博文、中島 宏興、鉄と鋼、(投稿中).

アーク放電プラズマにおける蒸発挙動とイオン化に関する研究

経常研究 組織制御研究部 岡田 明,平岡和雄, Johan Zijp* 平成2年度~平成4年度

要 約

アーク放電プラズマにおける蒸発現象ならびに混合ガスプラズマ中の各粒子のイオン化状態を計測するた めの手法について検討し,次のような成果を得た。

1) 陽極となる金属板の成分元素が溶融金属面の蒸発形態に影響を及ぼし、これに起因して陽極形態が支配 されることについて、特に溶融金属面から特定の金属蒸気の局部的蒸発に基づく陽極点の形成とその挙動に ついて、計測手法の提案とその実験結果から明らかにした。

2) プラズマ中で混合ガスの組成が変化することを前提とし、かつ局所熱平衡が成立すると仮定したときの、 プラズマ中の局部ガス組成及びその温度を同時に計測する手法を提案し、この手法を用いた Ar-He 混合ガス における計測結果が今までの検討結果と合致することから、この妥当性を明らかにした。

1 研究の背景と経緯

プラズマあるいはそのイオンを用いて,材料の微細加工 や表面改質あるいは新材料の合成などを行うプラズマプロ セスにおけるプラズマの発生,制御およびその計測につい ての基礎知識を得ることを目的とし,特にプラズマの発生 効率のよいアーク放電プラズマを対象とし,金属材料を蒸 気化するための蒸発現象やその蒸気がイオン化したときの プラズマ状態の計測技術の基礎研究を行っている。

前研究^{1,2)}で,溶融金属面での金属蒸気の蒸発速度分布と 放電電流分布との関連が明らかになり,放電電流分布の計 測法を開発することにより,金属蒸気の蒸発現象をある程 度把握することが可能となった。本研究では,この金属の 蒸発と放電現象との関連をさらに検討して,特定の金属の 局部的な蒸発に基づく,局部放電すなわち陽極点の形成と その挙動についての計測の研究を行った。

一方,アーク放電プラズマにおける蒸発現象に著しい影響を及ぼす重要因子に雰囲気のガスの種類が挙げられ,現 実には,陽極材料蒸発促進のために水素,窒素やヘリウム がアルゴンに混合されて利用される。

このような混合ガス雰囲気におけるアーク放電プラズマ 現象は、従来ほとんど系統的に検討されていないし、この ようなプラズマの状態特性(イオン化特性)解析は、さら に少ない。

多成分粒子混合場のアーク放電プラズマの状態特性解析 は、プラズマプロセッシングの基礎技術として極めて重要 なものであり,系統的現象理解を推し進める学術的意義も 高いと考えられる。

前研究^{1,3)}においては、アルゴンとヘリウムの混合ガス雰 囲気下において陽極板上のプラズマガスを質量分析した結 果、予め混合したガス組成とは一致せず異なる現象が存在 することを明らかにした。

本研究では、この現象を前提として、2成分ガス混合雰 囲気下でのアーク放電プラズマに対するプラズマ診断法を 検討・開発することを目的とした。

静止 GTA による溶融金属表面の蒸発現象と 電流分布

2.1 緒 言

アーク放電プラズマを形成する最も一般的な方法は、棒 状のタングステン電極を陰極とし、陽極には水冷した銅板 かあるいは特定の金属板を用い、両極に電源を接続し、ア ルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気で、両極を瞬間的に接 触させるなどして、両極間にアーク放電を起こさせ、プラ ズマを発生させる。このような方法によるアークをGTA(Gas Tungsten Arc)という。

陽極が水冷銅板の場合には、銅は熱伝導がよいので、そ の板の表面はほとんど溶融しないが、他の大部分の金属で は、その表面は溶融する。

このプラズマの発生熱で,陽極となる金属板を溶かし, 溶接などを行う場合には,普通陰極(タングステン電極) を移動するが,単に溶解など金属を溶かしたり,あるいは 蒸着などで金属蒸気を取り出す場合には,電極を動かす必 要はなく,静止の状態でアーク放電が継続される。

*STA フェローシップ研究員

本研究はこの静止 GTA によって,陽極である金属板の表 面が溶融しているときの,溶融金属面からの蒸発挙動に関 連した現象について,この面に流れる電流分布に着目する ことによって検討した。

従来,水冷銅板を陽極として用いた場合,すなわち陽極 面で溶融していない状態なので,陽極面の電流分布につい ては,Nestor⁴⁾によって分割した水冷銅板陽極を用いること で詳細に計測されている。このときの計測された電流密度 分布は,プラズマの中心軸が最も高い概略ガウス分布に近 いパターンとなった。

しかしながら陽極面が溶融している状態,すなわち溶融 金属面での電流密度分布は,いままで全く計測されておら ず,この場合の分布は水冷銅板の場合とは大きく異なるこ とが予測される。この理由は溶融金属面から蒸発する金属 蒸気が陽極現象に大きく関与すると考えられるからである。

これは,金属蒸気の電離電圧がArなどの雰囲気ガスの電 離電圧に比べてかなり低いことに起因している。電離電圧 の例をあげるとプラズマの雰囲気ガスとして用いられる不 活性ガスでは,Arで15.7V,Heで24.46Vであるのに対し, 金属蒸気の電離電圧は表1に示されるようにきわめて低い。 アーク放電において陽極では陽イオンは放出しないので, プラズマへ陽イオンを供給するためには,陽極前面におい て電離が行われる必要があり,このとき雰囲気ガスよりも 電離電圧の低い金属蒸気の発生個所で選択的に電離が行わ れ,そこが陽極への電子の流入路となる。

すなわち陽極面での電流分布は金属蒸気の蒸発によって 支配され、溶融金属面からの蒸発速度の分布とこの面に流 れる電流分布とは、概略対応すると考えられる。そこでこ の溶融金属面に流れる電流分布を計測することが可能にな れば、溶融金属面での蒸発挙動をある程度把握することが できるはずである。

本研究はこのような観点から,種々の金属板を陽極としたときの溶融金属面の蒸発現象,特に溶融金属面から電離 電圧の低い Al などの金属蒸気が局部的に蒸発したときに起

	電離電圧	蒸気圧 (2,000K)
Al	5.96 (V)	800 (Pa)
Са	6.09	267×10^{3}
Cr	6.74	133
Ti	6.81	133×10 ⁻²
Mn	7.41	173×10^{2}
Ni	7.61	200×10^{-1}
Fe	7.83	267×10^{-1}
Si	8.12	533×10^{-2}

表1 試験材成分のうち比較的電離電圧の低い元素と その蒸気圧

こる局部放電に起因する陽極点の形成などについての計測 方法について検討し,その陽極現象と蒸発挙動との複雑な 関連を明らかにした。

2.2 Ti 合金板の溶融金属面の電流密度分布

せいぜい直径10mm たらずの溶融金属面での電流分布の 計測手法の提案については、すでに前研究^{1,2)}で明らかにし ている。このときの計測に使用した陽極板は、板厚3.5mm の Ti 合金 (Ti-6 Al-4 V) であり、計測結果は溶融金属面 の広い範囲にわたって陽極領域が存在し、その電流分布は 等電流密度分布に近いことを明らかにした。

すなわち,陽極面からほとんど金属蒸気が蒸発しないと 考えられる水冷銅板の場合には、アークプラズマの中心軸 が最も電流密度が高く周辺にいくほど低くなるが,金属蒸 気が広範囲から蒸発していると考えられる溶融金属面では, 中心近傍は平坦な等電流密度に近く,全体的には台形のよ うな分布となる。

表1は主な金属元素のうち比較的電離電圧の低い元素と その蒸発のし易さを表わす蒸気圧を示す。ここでAlは比較 的電離電圧が低く,かつ蒸気圧も比較的高い元素で,実験 に使用したTi合金板の場合のようにその溶融金属中にAlが 均等に分散して存在する場合には,溶融池面の広範囲から Alの蒸発が起こり,その蒸発量が面積に概略比例するもの とすれば,電流分布は等電流密度分布に近づくと考えられ る。

2.3 溶融金属面に金属酸化物が存在する場合の陽極挙 動

前項で検討した陽極が Ti 合金板の場合には、その表面の 溶融金属面には金属酸化物などスラグ片は全く存在せず、 鏡面のようにきれいで、電流分布は広範囲に均等に分散し、 安定で静的な陽極領域を形成している。

陽極を鋼板にした場合には、そこに含まれる多くの微量 元素によって、その溶融金属面には、普通スラグが生成す る。このスラグの生成とその分析については、多くの研究 があるが、例えばステンレス鋼に関して Pollard⁵⁾は、Ca, Al, Ti, Mg, Si, Mn, Cr などの酸化物を含み、スラグの 形態も島状と粒状のものがあることを明らかにしている。

鋼板の中に Al や Ca などの微量元素を含んでいると,こ れらは酸化物を生成し易く,溶融金属面にこれらスラグ片 として局部的に浮遊する場合には,これが蒸発するとその 蒸気の電離電圧は Fe の蒸気の電離電圧より低いことから, 選択的にこのスラグ片に局部的により多くの放電電流が流 れる。このように,溶融金属面にスラグ片が存在しない場 合の均等に分散した陽極領域の形成の他に,溶融金属面の スラグ片に局部的な陽極点が形成し,そこに電流の一部が 流れる可能性が考えられる。

この実証は, 微量元素の Al 及び O の含有量の比較的多い 鋼材を陽極としたときに,その溶融金属面により輝度の高 い点が存在し,これがプラズマの中心軸を軸として回転し ているのを目視観察することができる。輝点が回転するの は、そこに放電電流の一部が流れ陽極点を形成しているこ とを示すものである。すなわち、この回転は溶融金属面に 浮遊するスラグ片に流れる電流の水平成分と、陽極板に流 れる電流通路によって生じた磁場の垂直成分によって、ス ラグ片に発生する回転力によるものと考えられる。

2.4 陽極点挙動とその電流の計測方法

4.1 薄板の表面に点電流源が存在するときの裏面 の電位分布

いま薄板の表面に点電流源を与えたとき、板の裏面にお いて点電流源直下から距離 d の位置の電位 E(d) は板の電気 抵抗値を一定と考えるとラプラス方程式の数値計算によっ て求められ、図1のような電位分布が得られる。

4.2 陽極点の回転に伴う母板の二点間の電位差の 振幅特性

いま溶融金属上の陽極点に放電電流の一部が流れ,陽極 点が回転運動をしているときの,この陽極点に流れる電流 やその動きを調べる。全電流のうち陽極点に流れている以 外の電流は,先の電流分布の計測²⁰から溶融池面のある程度 の範囲まで静的に分散しているものと予想される。

ここでは陽極点に流れる電流やその位置を陽極点が回転 していることを利用して検出することを検討する。いま図 2のように母板表面の溶融池面上を一つの陽極点が回転し ているものとする。この回転において回転方向や回転速度 は変化してもかまわない。

電位の計測は母板裏面で距離 L 離れた A 及び B 点の二点間の電位差をとり、陽極点の位置が A, B 点を結ぶ直線の 直上にきたときの中心からの距離を X, X'で表す。X と X'



図1 板の表面に点電流源(AS)を与えたときのその裏面の距離 d の位置の単位電流当りの電位

を区別したのは完全な円でないことを表すためである。 (1)陽極点の回転の内側における二点間の電位差

図2において陽極点が AS 点に存在するときの A 点, B 点の電位は,

$$V_{A} = E_{A} + Ia \cdot E(X - L/2) \quad \dots \qquad (1)$$

 $V_{\rm B} = E_{\rm B} + Ia \cdot E(X + L/2) \quad \dots \quad (2)$

ここで E_A, E_B: 陽極点に流れる電流 Ia 以外の陽極電流 による A 点, B 点の電位

> E(d):板の裏面における陽極点直下から距離 d の位置の陽極点による単位陽極点電流 当りの電位

A,B間の電位差 V_{AB}は

 $V_{AB} = Ia \cdot \{E(X - L/2) - E(X + L/2)\} + E_A - E_B$

同様に陽極点が回転して AS'に位置したときの電位差は

$$V'_{AB} = Ia \cdot \{E(X'+L/2) - E(X'-L/2)\} + E_A - E_B$$

よって陽極点が AS-AS'間を回転したときの AB 間の電位 差の振幅 A_{AB}は

$$A_{AB} = V_{AB} - V'_{AB} = Ia \cdot \{E(X - L/2) - E(X + L/2) - E(X' + L/2) + E(X' - L/2) \} \dots (3)$$

いま仮に図 1 の距離 d と裏面電位 E (d) との関係が直線で 近似できるものとすると(3)式は、 $A_{AB} = -2 \cdot Ia \cdot E(L)$ で表 せる。すなわち、陽極点の回転の内側の二点間の電位差の 振幅は、主に陽極点電流 Ia と計測間隔 L でおおかた定まり、 陽極点の位置 X,X'の影響は鈍感になると考えられる。

具体的な値として、L=2mm、X=1~5mm、X'=.5 X~1.5X とする。すなわち陽極点が回転した AS'点に達し たとき X の±50%変位することを考える。

図3はこれらの値を(3)式に入れたときの結果を示したもので、XやX'の変化に対して、振幅A/Iaが±10%以内にと



図2 溶融金属面の関極点観測のための二点間電位差法



図3 陽極点が回転したときの A-B 間の電位差の振幅特性

どまる範囲はきわめて広く, X や X'の値が不明でも, 陽極 点に流れる電流 Ia を±10%程度の精度で求めることができ る。また目視観測などで X, X'の概略値が判れば, Ia をさら に正確に求めることができる。

(2)陽極点の回転の外側の二点間の電位差

図2において,先と同様陽極点 AS による CD 間の電位差 V_{cp}は, CD 間の距離 LL>X+X'のとき,

 $V_{cD} = Ia \cdot \{E(LL/2 - X) - E(LL/2 + X)\}$ $+ E_c - E_D \qquad (4)$

陽極点が AS'の位置へ来たときは

 $V'_{CD} = Ia \cdot \{E(LL/2 + X') - E(LL/2 - X')\} + E_{C} - E_{D}$ (5)

よって,その振幅は

$$A_{CD} = Ia \cdot \{E(LL/2 - X) - E(LL/2 + X) - E(LL/2 + X') + E(LL/2 - X')\} \quad \dots \dots \dots \dots \dots (6)$$

仮に距離dとその電位E(d)との関係が直線なら,

 $A_{cD} = -2 \cdot Ia \cdot E(X + X') となり, すなわち陽極点の回転の$ 外側の二点間の電位差の振幅は,陽極点の位置 <math>X, X'に敏感 に影響を受ける。

具体的な値として、LL=12mm、X=0~6mm、X'=.5~1.5X として(6)式を計算したのが図4で,単位陽極 点電流当りの振幅 A_{cD}/Ia は陽極点の回転径 (X+X')によって与えられる。

以上の検討から,実際の計測では陽極点の回転の内側と 外側のそれぞれの2点間の電位差の振幅 A_{AB}, A_{CD}を求め, (3),(6)式の特性を利用して陽極点電流 Ia と陽極点の回転径 X+X'を求めた。

2.5 低炭素低合金鋼及びステンレス鋼板での陽極点挙動

比較的大電流領域においてスラグ片によって形成される 陽極点に流れる電流は,全電流の内の一部分が流れるので あって,それ以外の電流は溶融池面の温度に応じた蒸発領



図4 陽極点が回転したときの C-D 間の電位差の振幅特性



図5 スラグ片からの蒸発による陽極点電流 Ia と溶融金属面からの蒸発による陽極領域電流

域において、等電流密度に近い分布で流れているものと予 想される。図5のように各電流路は並列回路を形成してい るので、スラグ片によって形成される陽極点に流れる電流 Iaは、スラグ片からの蒸発蒸気の電離電圧とその蒸発量に 対して、溶融金属面からの蒸気の電離電圧とその蒸発量と の相対的な比率によって影響を受けると考えられる。すな わち母材主成分中に電離電圧の低い元素が存在し、かつ溶 融池面の温度が高くその元素の蒸気が広範囲から発生して いるほど、陽極点電流 Ia は小さくなるはずである。

2.5.1 二種類の母材における陽極点電流の計測

静止アークにおいて,溶融池面を回転する一つの陽極点 が形成される母材として,微量元素 S,O 及び Al の含有量 がやや多いステンレス鋼板を用いて,その陽極点電流を計 測する。板厚 4 mm の板の裏面を水冷しながら,裏面のそ れぞれ AB 及び CD の二点間 (L= 2 mm, LL=10mm)の 電位差を計測する。

図6はこの電位差の計測波形で,上段の波形がV_{cD},下段 がV_{AB}を示す。波形の周期は陽極点の回転周期を示し,上下 二つの波形の振幅から陽極点電流とその回転半径を求める



図6 陽極点の回転周期の変化

ことができる。特に下段の波形の振幅は概略陽極点電流に 比例しているとみて差し支えない。この試片における陽極 点の回転周期を大別すると二つあり,図6の左側のように 比較的長い1~3秒のものと,右側の比較的短い0.5~0.8 秒のものとがある。この図は一定電流(150A)で途中から 回転周期がたまたま変化した場合を示す。

この二点電位差の波形の振幅から求めた陽極点電流について、アーク放電電流との関係を図7に示す。この上下の両図とも見かけ上同一条件で実験がなされたものであるが、溶融池面上に生成されるスラグ片の大きさなどの違いによって陽極点挙動やその電流値にある程度の相違が生ずることを示す。しかし両図から判るように陽極点電流値のレベルやその特性の傾向は明確に判る。

まず放電電流を100A から200A まで変化させていくが, 各電流値ともおおよそ60秒間程度維持して,次の電流値へ 移行する。最初に気づくことは放電電流に比較して陽極点 電流 Ia が概略その10%程度であって,陽極点が目視で明確 に観察できる割にはその電流値が小さいことである。次に 100A から電流を上昇していく過程においては,陽極点の回 転周期は1~3秒の長い場合が多く,ある放電電流に達す ると,.5~.8秒の短い周期に変わる。

放電電流値を上げていくと、それに応じて陽極点電流も 増加する傾向になるが、ある電流値以上(この試片では150 A以上)になると陽極点電流の値が周期的に変動する現象 が現れる場合がある。図8はこの場合の二点間電位差の波 形を示したもので、下段の波形の振幅は概略陽極点電流に 比例しているものと見てよく、波形の振幅が大きいレベル と小さいレベルに約2秒程度の周期で変化していることが



図7 ステンレス鋼板の溶融金属面の陽極点の電流(上下両図と も同一条件で計測)

判る。この場合陽極点の回転周期はほとんど変化しない。 さらに電流を増加すると陽極点電流は突然急減する。こ の状態においても、陽極点は輝いて明確にその存在が観察 できる。そして溶接電流を下げるとこの陽極点電流は急増 する。この場合の二点間電位差波形の記録を図9に示す(ペ ン書き記録計のためそれぞれの記録位置は少しずれている) が、放電電流を160A から200A に変化したと同時に波形の 振幅が急減する様子が明確に判る。

この試験片は相対的に微量元素 O や S の含有量が多く, かつ Al が多いのが特徴で,生成されるスラグは Al を含む 複合酸化物と予想される。これが蒸発したとき Al の電離電 圧は5.96V である。一方母材の主成分の中で最も電離電圧 の低い元素は Cr で6.74V である。これは Fe の電離電圧7.83 Vより約1V 低くかつ蒸気圧も Fe よりやや高いことから, 陽極点電流に与える大きな要因となり得る。すなわち放電 電流に比較して陽極点電流が意外に低いのは Cr の影響であ ると考えられる。またステンレス鋼板では放電電流が180~200 A 程度になると溶融池面のかなり広い範囲から Cr をふくむ 蒸気が多量に蒸発し, Ti 合金板の場合と同様にこの領域内 では等電流密度に近い分布で電流が流れるものと予想され る。この結果陽極点を形成するスラグ粒は存在し,かつ高

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)



図8 陽極点電流の周期的変動

温度で輝いてはいるが、そこに流れる電流は低下する。

放電電流を下げると溶融池面の温度は低下し,それに応 じて蒸発領域は限定され蒸発量も減少し陽極領域電流が低 下すると,相対的に陽極点電流は増加する。また溶融金属 面の温度が上昇し広範囲から多量に蒸発する直前の状態で は,この現象が周期的に現れる場合がある。これは,溶融 金属面の広範囲から多量に蒸発が起こった場合,表面温度 はわずかに低下し,温度が回復するまでにわずかの時間を 必要とするため,蒸発量が断続的に変化したと考えられる。

以上,陽極点電流は母材の主成分元素の内の最も低い電 離電圧の元素とその蒸発量によって影響を受ける可能性が 明らかになってきた。次にこの電離電圧が比較的低い Cr が 存在しない一般の鋼材を用いてその陽極点電流を計測する。

図10は、安定に回転する4mm厚の冷間圧延鋼板における陽極点電流を計測した結果である。陽極電流Iaはステンレス鋼板に比較して2~3倍に増加している。また放電電流を200A程度にしても陽極電流は低下しない。



図 9 アーク放電電流の増加 (160→200A) にともなう陽極点電 流の急減

2.5.2 複合金属酸化物を添加したときの誘導電流と 陽極材成分の影響

溶融池面上に安定な陽極点を形成させることは, 陽極と する金属板の微量元素(Al, Ca, O, Sなど)の含有量に よって大きく影響を受け,入手できる材料の中から,これ を探し出すのは容易なことではない。

そこで強制的に陽極点を形成することを考える。陽極点 を形成するためのスラグ片の原料としては、容易に入手で きる複合金属酸化物55% $Al_2O_3 + 41\%$ SiO₂の直径 1 mm の 絶縁管を用いる。

先に提案した二点間電位差法で陽極点電流を計測するためには陽極点が移動するかあるいは特定の位置に新しく発 生するような変化が必要である。

そこで図11のように TIG アークの溶融池にフィラーワイ ヤを添加する要領で,直径 1 mm の複合金属酸化物の先端 を溶融池の縁からアーク内に挿入すると,先端が溶融し, このスラグの溶滴が溶融金属に接触するやいなや,その表 面張力によってかなりの速度で溶融池の中心に向かって引





図11 溶融金属面での複合酸化物の溶滴の移行とこの溶滴に流れ る電流の計測

っ張られ、このスラグ片はその勢いで中心を通過して対岸 まで到達する。

この事実は金属酸化物を添加した溶融池の縁のちょうど 正反対の縁にスラグの一部が付着することで証明できる。 添加したスラグの溶滴が溶融池の中心を横切って対岸に達 するまでの間に、途中アークによって加熱され蒸発が起こ り、このスラグ片に電流の一部が誘導され、この状態で対 岸まで移動する。このスラグ片に誘導される電流を計測す ることによって、その母材における陽極点電流を評価しよ うとするものである。

この実験における二点間電位差の波形の一例を図12に示 すが、スラグ片が溶融池の中心から距離 X 移動したときの 二点間電位差のゼロ基準からの振幅 A は、次のように表さ れスラグ片に誘導する電流 Ii と距離 X を求めることができ る。ここで X の位置は溶融池の縁になることがほとんどで ある。

 $A_{AB} = \{E(X - L/2) - E(X + L/2)\} \cdot Ii$

 $A_{cD} = \{E(X - LL/2) - E(X + LL/2)\} \cdot Ii$



図12 複合酸化物の溶滴に流れる電流によって生ずる電位差

		複合	酸化	物の	溶滴に況	铊れる	電流,	Ii	(A)
()	20		40	60		80		100
冷間圧延鋼(4 mmt)		1	1		1]		
純鉄 (3 mmt)									
ステンレス鋼(304High-S, 3 mmt)			·						
ステンレス鋼(304Low-S, 3 mmt)						2.			
Ti 合金(8Al-Mo-V, 2.6mmt)		1	ţ	1		1	ŝ	1	

図13 アーク放電電流150A での溶融金属面を移行する複合酸化 物の溶滴に流れる電流

この様な方法で,放電電流150A 一定で種々の母材について その誘導電流 Ii を計測した結果を図13に示す。この結果は 予想通りであり,冷間圧延鋼板はある程度の O および S な どの微量元素が含まれており,溶融金属面からの蒸発の抑 制効果が作用して,純鉄の場合よりも誘導電流は増加する。 これは同じステンレス鋼板でもわずかに S の含有量の高い ほうが誘導電流がやや大きいことからも判る。当然 Al を含 む Ti 合金板での誘導電流は最も低い値になる。

以上の結果から陽極点電流に及ぼす母材成分の影響がき わめて大きいことが明らかになった。すなわち陽極点電流 の大きい母材は冷間圧延鋼板など一般の溶接構造用鋼材で あり、Feよりも約1V電離電圧の低いCrを多量に含むス テンレス鋼板の場合は陽極点電流は小さい。

2.6 小 括

Ar シールドガス雰囲気での静止アーク放電プラズマにお ける溶融金属面からの局部的な金属蒸気の蒸発にともなう 陽極点形成現象に関し検討を行い,得られた主な結果を以
下に要約する。

(1) 静止アークによるほぼ円形に近い溶融池面に一つの陽 極点が回転しているとき,板内部あるいは裏面における二 点間の電位差の振幅に着目すると,これは陽極点に流れる 電流,二点間距離及び陽極点の回転位置の関数となる。こ こで,

1.1) 陽極点の回転の内側の二点間の電位差の振幅を計 測したとき, 陽極点の回転位置の影響はきわめて鈍感にな り,この特性を利用すると陽極点の位置が未定でも, 陽極 点に流れる電流を±10%程度の精度で求めることができる。 1.2) 陽極点の回転の外側の二点間の電位差の振幅は, 陽極点の位置,特に回転径の影響を敏感に受ける。

1.3) 陽極点の回転の内側と外側のそれぞれの二点間の 電位差の振幅の計測から,陽極点電流と陽極点の回転径を 求めることができる。

(2) 電流100~200A, アーク長3mmの静止アークにおいて, 溶融池面に陽極点が形成され回転しているのが明確に目視 で観測されるステンレス鋼板(4mm厚)を用いて,その 裏面を水冷しながら二点間の電位差を計測した結果,

2.1) 陽極点の回転周期は主に比較的長い1~3秒のものと短い.5~.8秒の二種類である。

2.2) 放電電流が100~180A 程度までは陽極点電流はせいぜいその10%程度の値である。150~180A の領域では, 陽極点電流の値が約2秒程度の周期で減少する振動現象が 発生する場合がある。放電電流が180~200A の領域では陽 極点電流は数A に急減する。この状態でも陽極点は目視で 明確に観測でき,特に変化はない。

(3) 同様に冷間圧延鋼板(4 mm)による陽極点電流は,ス テンレス鋼板の場合より2~3倍程度に増加し,また放電 電流を200Aにしても陽極点電流は急減することもなく,振 動現象も発生しない。

(4) 上記の二つの母材での陽極点電流の計測結果から、次のことが推測できる。

4.1) Al などを含む複合金属酸化物から成るスラグの小 片が溶融池面に浮遊している状態では、これがアークによ って加熱され蒸発したとき Al の蒸気種も含まれ、Al の電離 電圧は5.96V と他に比較して低く、これに電流の一部が流 れ陽極点に移行する場合が多い。

4.2)溶融池面からの各元素の蒸発によって形成される 各電流通路は並列であるから、スラグ片によって形成され る陽極点に流れる電流は、スラグ片から蒸気の電離電圧と その蒸発量に対して、溶融金属面から他の各元素の蒸気の 電離電圧とその蒸発量との相対的な比率によって影響を受 けると考えられる。ステンレス鋼での主成分中で最も電離 電圧の低い元素はCrで6.74Vであり、これはFeの電離電 圧7.83Vより低く、かつ蒸気圧もFeよりやや高いことから、 Crを含まない溶接構造用鋼板などに比較すると陽極点電流 は低くなることが予想できる。またステンレス鋼板では放 電電流を180~200A 程度に増加すると溶融池径が急増する 傾向があり,溶融池面の広い範囲から Cr の蒸気が多量に蒸 発し,広範囲な陽極領域が形成されることが予想できる。 このような状態では陽極点電流は急減する。

(5) 直径1mmの複合金属酸化物(55% Al₂O₃・41% SiO₂) の絶縁管の先端を静止アークの溶融池の周囲から挿入し, その溶滴が溶融池面を移行するときにアークによって加熱 され蒸発が起こり,これに電流の一部が誘導される。この 誘導電流を計測することによって,その母材における陽極 点電流を評価できる。この結果誘導電流の大きい母材の順 番は,冷間圧延鋼板,純鉄,S含有量のやや多いステンレス 鋼,やや少ないステンレス鋼の,Ti合金(6Al-4V)の順 となり,これは(4)の考察の実証となる。

以上の検討結果から,溶融金属面からの蒸発形態に起因 する陽極形態に関し,広範囲から均等に金属蒸気が蒸発し ているときには,これに対応して広範囲な陽極領域が形成 される。また溶融金属面に浮遊するスラグ片からの電離電 圧の低い金属蒸気が局部的に蒸発したときには,そこに陽 極点が形成される。これと同時にスラグ片以外の溶融金属 面から他の金属蒸気の蒸発によって,この局部放電と並列 に放電が起こり,これによる陽極領域が形成され,通常陽 極点は陽極領域内に存在する。

このように陽極材の成分元素により、その溶融金属面の 蒸発形態は異なり、これによって陽極形態も影響を受ける。

以上陽極材の成分に応じて,その溶融金属面での陽極形 態が金属蒸気の蒸発形態によっ支配される例であったが, 陽極形態はプラズマから溶融金属面への入熱形態を表すも ので,この入熱によって溶融金属が加熱され,蒸発が起こ ることを考えると,上記とは逆に陽極形態が蒸発形態を支 配する場合もあり得ると考えられる。多分この現象はアー ク放電プラズマの状態が何らかの方法で変えられ,陽極形 態が変化したときに起こるものと予想される。このプラズ マの状態の計測については次章で検討がなされる。

3 アルゴン・ヘリウムガス混合アークプラズマの イオン化特性の解析

3.1 緒 言

従来までに報告された混合ガス雰囲気下での大電流アー ク放電プラズマの診断結果としては、Key ら⁶⁰の論文がある が、彼らが示したプラズマ温度分布は、極めて奇異なもの である。また、この論文では、従来からの考えに従って、 プラズマ中のガス組成と雰囲気の混合ガス組成は同一であ るとして取り扱われている。

しかし,前報^{1),3)}において,二種類(アルゴンとヘリウム) の混合ガス雰囲気下でのアーク放電時に,陽極母板上のプ ラズマガスを採取して質量分析した結果,予め混合した雰 囲気ガス組成とは異なる組成に変化する。すなわち,ヘリ ウムがアーク中心軸近傍に集中して,プラズマ中では必ず しもガス組成が均一分布にならないことを示唆してきた。

そこで本報では、プラズマ中での混合ガス組成は、予め 設定されて供給されるガス組成とは異なる、すなわちプラ ズマ中のガス組成は未知であるという新しい観点から、簡 便にアークプラズマの組成並びに温度を同時にその場評価 する発光分光プラズマ診断法を検討・開発して、混合ガス プラズマの基本的状態特性を明らかにすることを目的とし た。

3.2 実験方法

(1) アーク発生装置

全てのアーク発生は、直流電源を用い、トリア入りタン グステン3.2mm 径,先端角度45°電極マイナス,水冷銅母板 プラスで、アーク長5mm で行った。また、全ての実験は 雰囲気チャンバーを利用して行い,通常の TIG アーク溶接 と同様にシールドガスを流しながらアークを発生させた。 なお、チャンバー内は気密弁を介してガス放出させること で0.106MPaを保持している。アルゴン、ヘリウムガスの 混合率はそれぞれのガスを微少流量計にて予め調整した後, 混合器を通じてトーチシールドガスノズルに供給した。

(2) 発光分光分析装置

図14は分光計測システムの概略図である。アーク光集光 系は、焦点距離200mmの凸レンズ、絞りと0.6mm径の採 光孔を持つスクリーンで構成され、これらを一体化して X-Z 軸可動パルスステージ上に設置した。スクリーン上には約 3 倍に拡大したアーク像が投影され、この0.6mm径(実ア ーク部の0.2mm径に相当)の採取孔からの光を光学ファイ バーで分光器或は赤外線放射温度計に導き分析を行った。 また、パルスステージは、コンピュータによって、図中に 定義する X, Z 軸方向に最低移動量0.1mm で走査させた。

一方,アルゴンのラインスペクトル分析系では分光器に 250mm モノクロメータ(ニコン製 P-250)を,回折格子に は、500nm ブレーズ波長の600本/mm グレーティングを用 いた。その出力を水冷安定化光電子増倍管で受光し、フォ トメータを通して A/D 変換し、パーソナルコンピュータで 処理した。



図14 分光計測の概略図

本実験では、対象ラインスペクトル波長の近傍に他のラ インスペクトルがないことを確認して、スリット巾を0.1mm, スリット高さを10mm と設定して計測した。このときの波 形分解能は約0.5nm である。波長の選択に当っては分光計 測によく使用されていること等を考慮して、ここではArI(励 起スペクトル)として696.5nm⁷⁾を、Ar II (イオンスペク トル)として480.6nm⁸⁾を採用した。但し、これらのライン スペクトル強度には連続スペクトル成分がバックグラウン ド強度として含まれるので、対象波長前後の連続スペクト ル強度も同時に測定してその分を差引いて換算しなおした。

また,電子密度計測では黄地ら[®]によって提案された制動 放射理論に基づく赤外線放射温度計測法を採用し,波長2 μ m に感度をもつ PbS センサーを内蔵する赤外線放射温度 計 (チノ製 IR – AP)を用いた。その温度出力を A/D 変換 し、計測温度をプランクの式によって計測放射光量に換算 して処理した。

(3) 発光分光分析処理手順

発光分光分析の手順について述べる。まず,計測乙位置 面において,アークプラズマを充分に包含するX軸の範囲 を60点に分割し,各X軸座標位置毎でアークの見かけの計 測放射光量を30回計測しその平均値を求め,得られた分布 の対称性を確認する。次いで,その計測放射光量の分布を アーベル変換¹⁰することによってアークプラズマ空間の各位 置における単位体積当りのアーク放射光強度を算出する。 そして,最後にその強度分布を逆アーベル変換することに よって計測光量分布との誤差を確認する。

以上の操作によって,データの信頼性を確認しながらア ーク光の放射強度分布を決定した。

3.3 混合ガス雰囲気プラズマの状態解析

前報の質量分析による雰囲気ガス組成とプラズマ中ガス 組成とは異なるという結果を踏まえて、すなわち He がアー ク中心に集中し易いという点も含めて、局部のガス濃度と 温度がともに未知数であるとし、かつ局所熱平衡が成立す るとして、プラズマ中心部近傍の状態を定量評価すること を検討する。

ここでは、未知数が温度と濃度の二つであるので、最低 二本のスペクトル強度の測定が必要である。今、解析対象 を15,000K以上のプラズマ領域とすると、この領域では、 温度の上昇により Ar I 強度は低下し、逆に Ar II強度は増 加することから、僅かの温度変化に対してこの二線の強度 関係を利用するのが最も有効であると判断した。

そこで、以下の三つの処理を通じて未知数を求める。

 Ar I (励起)と Ar II (一価電離)の強度関係は次式¹¹⁾ で与えられる。

$$\frac{I_{1n'}}{I_{0n}} = C \frac{N_1}{N_0} \frac{Z_0(T)}{Z_1(T)} \exp\left(-\left(\epsilon_{1n'} - \epsilon_{0n}\right)/kT \cdots \right)$$
(7)

Ion: Ar I ラインスペクトル強度

-257-

- I_{in}: Ar IIラインスペクトル強度
- N₀:原子状態の粒子密度
- N₁:一価電離状態の粒子密度
- ε_{1n}: n'番目レベルの一価電離エネルギー¹²⁾
- T:温度
- Z_o(T):原子の内部分配関数
- Z₁(T):一価電離原子の内部分配関数
 - k:ボルツマン定数
 - C: Ar I, Ar IIの波長によって決まる定数および 分光分析計測系の波長一透過光感度特性によっ て決まる定数
- (2) 原子状態の粒子密度(N₀)と一価電離状態の粒子密度 (N₁)は、多元成分系におけるサハの電離平衡に関する 連立方程式¹³⁾から算出するものとする。図15は、サハの方 程式を種々のAr-He 混合組成で計算した熱電離平衡状 態図である。
- 100% Ar アークにおける Ionの最大放射計測強度を1として、Ion、Iinの強度を全て換算しなおす。

そこで、まず本分光計測系によって影響される定数 C を 決定する必要がある。図16は、Ar アークの種々の発生条件、 および種々の位置で、対にして計測した Ar I (696.5nm) と Ar II (480.6nm)の強度関係を処理(3)を実行した上で、 全てプロットしたものである。これらのプロット点に最も 適合するような定数 C を(7)式、サハの式を解いて決定する。 図中の実線は最終的に得られた定数 C を用いて、本計測系 における Ar I と Ar IIの強度関係を示したものである。Ar I と Ar IIのスペクトル強度データの関係はほぼ一定の関係 で整理できることがわかる。この100% Ar アークでの関係 を基準にして種々の混合ガス組成のプラズマの状態を評価 する。

3.4 局部プラズマの温度と組成の評価

図17は、図15のサハの方程式から算出された種々の組成 における Ar-He 混合雰囲気での平衡状態図を用いて前節の (7)式で求めた Ar I - Ar II強度関係を示したものである。 なお図中の破線は等温線を示してある。この図に10%、25 %、50% He 添加時と100% Ar アークの Ar I, Ar II強度 の計測データをプロットした。なお、70%以上の He 濃度で は Ar I, Ar II強度が弱く評価誤差が大きくなるので割愛 した。

例えば、シールドガスの He 組成10%の場合には、プラズ マ中の He ガス組成は20%の組成の線近傍に評価されること がわかる。また一方、アーク中心 (r = 0 mm)の温度は100 % Ar アークのそれと大差なく、概ね17,000K (z = 1 mm, r = 0 mm) 前後である。

図18は50% He までのシールドガス組成におけるアーク中 心部(z=1mm, r=0mm)のプラズマの局部 He ガス組 成((a)図)と温度((b)図)を図17から算出同定して○印で



図15 1気圧におけるアルゴン・ヘリウム混合時のサハの熱電離 平衡状態図



図16 アルゴンアークにおける励起線スペクトル (Ar I) 強度 と電離線スペクトル (Ar II) 強度の関係

プロットしたものである。(a)図から He がアーク軸近傍に濃 縮するという結果を得た。また、(b)図からは、He添加によ ってもアーク中心温度は、ほぼ17,000K で一定であり、He の添加でアーク温度が著しい減少も増加もしないという結 果を得た。





5 種々の計測結果の照合

発光分光分析には,局所熱平衡が成立することが重要な 条件であるが,大気圧での Ar アークは成立しているとして 扱われるが、大気圧の100~200A 程度の He アークでは局所 熱平衡は達成され得ないと考えられているい。

このことは、HeをArアーク中に混合する場合、局所熱 平衡の成立を仮定した上記解析法に疑問を生じさせる。

そこで、局所熱平衡の仮定を必要としない質量分析法で のガス組成計測と赤外線放射温度計測法での電子密度計測 から発光分光解析結果を照合する。

まず、アーク中心部でのガス組成を検証する。図18(a)図 中の実線は前回報告したアーク長1mm での質量分析結果 である。この質量分析結果は発光分光分析結果と極めて良 い一致を示し、He がアーク中心部に集中し易いことを表わ している。

次いで、赤外線放射温度計測法で電子密度を計測した。 図19は、種々の組成での Ar-He 混合ガスアークにおいて、 電極直下1mmのプラズマ半径方向の赤外線放射温度計測 法によって評価された電子密度分布の結果である。なお, Ar アークでは局所熱平衡条件をほぼ満たしていると考えら れていることから,Ar アークにおける赤外線放射温度計測 からの計測電子密度の最大値(r=0.8mm 近傍の極大値)を 熱電離平衡におけるサハの関係式から算出される最大電子 密度値2×10²³(m⁻³)(図15参照)でもって校正してある。 Ar アークへ He が添加されるに伴い, アーク中心部での電 子密度が著しく減少を示す結果となっている。

図20は、図18の発光分光分析によって得られたアーク中



⁽a) アークプラズマ中心での局部ヘリウム濃度

図18 アークプラズマ中心における基本プラズマパラメータの評価結果



図19 アルゴン・ヘリウム混合ガスシールドアークプラズマにお ける電子密度分布

心のガス組成と温度から図15の状態図を用いて電子密度を 算出し○印でプロットしたものである。これに図19におけ るアーク中心の電子密度計測値を実線で示した。この結果 も両者極めて良い一致を示し何の矛盾もきたさない結果に なっていることがわかる。

以上の結果を総合的に判断するとき,局所熱平衡を仮定 した本分光解析手法は50%未満のHe組成のアークでは充分 妥当なものであり,かつArアーク中へのHeの添加ではア ーク中心にHeが集中すると判断できた。

3.6 小 括

混合ガス雰囲気下のアークプラズマ中の状態(ガス組成 割合及びアーク温度)解析を試み,以下のような結果を得た。

(1) アークプラズマ空間でガス組成が変化することを前提 に、かつ局所熱平衡が成立するとして、Ar アークに種々の ガスを少量添加したときのプラズマ中の局部ガス組成およ びその温度を、サハの熱電離平衡の方程式解から得られる Ar Iと Ar II ラインスペクトル強度の相関関係から、同時 に同定する手法を提案した。

(2) 提案手法によって、アルゴン-ヘリウム混合ガスアー



図20 発光分光解析によって得られたアーク中心の電子密度と赤 外線放射温度計測によって得られたアーク中心の電子密度 との照合

クプラズマ空間において、アーク中心軸近傍にヘリウムが 集中し,供給シールドガス組成から変化することを示した。 また,アーク中心近傍の温度は,50% He 組成未満の領域で Ar アークの温度とほぼ同じであることを明らかにした。 (3) ヘリウムの混合率を変化したときのアーク中心でのへ リウム濃度変化は,前報の質量分析器による測定結果と極 めて良い一致を示した。

(4) プラズマ中心部の局部組成を用いて電子密度を局所熱 平衡を前提とするサハの式から算出した結果は、局所熱平 衡の仮定を必要としない放射温度計測法による計測電子密 度値に一致した。

以上の結果を総合的に判断するとき,局所熱平衡を仮定 した本分光解析手法は充分妥当であり,本法の開発によっ て,二粒子混合雰囲気下のプラズマ中の局所での各中性粒 子密度,各イオン粒子密度及び電子密度の各イオン化パラ メータが定量的に評価できた。

4 結 言

アーク放電プラズマにおける陽極材の溶融金属面での金 属蒸気の蒸発形態と陽極形態との相互作用について考察が なされ、特に蒸発形態が陽極形態に影響を及ぼす事象につ いて検討がなされた。

今後はこの逆の事象すなわち陽極形態が蒸発形態に影響 を与える場合について検討が行われる。この検討には、種々 の放電条件におけるプラズマ構造を明らかにする必要があ り、本研究で開発された発光分光解析による混合ガス雰囲 気下でのプラズマ診断の手法がこの現象解明に威力を発揮 するものと考えられる。

参考文献

- 1) 岡田, 平岡:金材技研研究報告集13 (1992), 241.
- 2) 岡田, 中村:溶接学会論文集, 9 (1991), 216.
- 3) 平岡:溶接学会論文集, 10 (1992), 58.
- Nestor, O. H. : Symposium on Physics of the Welding Arc, Institute of Welding, (1962), 50.
- 5) Pollard, B. : Weld. J., 67 (1988), 202s.
- Key, J. F., Chan, J. W. and Mcilain, M. E. : Weld. J., (1983), 179s.
- 7) Haddad, G. N. and Farmer, A. J. D. : J. Phys. D : Appl. Phys., 17 (1984), 1189.
- 8) Olsen, H. N. : J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol.
 3 (1963), 305.
- 9) Nestor, O. H. and Olsen, H. N. : SIAM Review, Vol.2, No.3, July (1960), 200.
- Ohji, T. and Eagar, T. W. : Plasma chem. Plasma Process., 12 (1992), 403.
- 11) Griem, H. R. : Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill (1964), 129.
- 12) Moore, C. E. : Atomic Energy Levels, Vol.1, Circular NBS467(1949).
- 13) 中野:プラズマ工学例題演習,コロナ社(1975).

研究発表

```
(口 頭)
```

- 1) 混合ガスシールド TIG アーク中におけるガス組成割合分布 について、平岡和雄、岡田明、溶接学会、1990. 10.
- 2)分光による混合ガスシールド TIG アークプラズマ中のガス 組成割合の評価法,平岡和雄,溶接学会,1991.9.
- アルゴン・ヘリウム混合ガスシールド TIG アークの熱輸送 現象, Johan Zijp, 平岡和雄, 溶接学会, 1992. 10.
- 4)アルゴン一水素混合雰囲気におけるGTAプラズマ特性,平岡和雄,溶接学会,1993.9.

(誌 上)

- Current Distribution on Molten Pool in Stationary GTA Welding of Ti Alloy, Okada, A. and Nakamura, H., Trans. JWS., 24 (1993), 109.
- TIG アーク溶融池面の陽極挙動に関する研究(第2報),岡田明,中村治方,溶接学会論文集,11 (1993),88.
- TIG アーク溶融池面の陽極挙動に関する研究(第3報),岡田明,中村治方,溶接学会論文集,11 (1993),253.
- TIG アーク溶融池面の陽極挙動に関する研究(第4報),岡田明,中村治方,溶接学会論文集,12(1994),94.
- 5) 混合ガス雰囲気下における TIG アーク特性に関する研究(第 1報), 平岡和雄, 溶接学会論文集, 10 (1992), 58.
- 6)混合ガス雰囲気下における TIG アーク特性に関する研究(第 2報),平岡和雄,溶接学会論文集,11 (1993),68.
- 7) Basic Parameter in Heat Transport in Argon-Helium Mixed Arcs, Zijp, J. and Hiraoka, K.,溶接学会論文集, 12 (1994), 21.
- 8) Demixing in Argon-Helium Mixed Gas Tungsten Welding Arcs, Hiraoka, K., 11th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC-11 Proceedings (1993),440.
- 9) Study on Anode Fall Voltage and Radiation in Argon-Helium Mixed Gas Arcs, Zijp, J. and Hiraoka, K., IIW (SG-212), Doc. 212-836-93 (1993).

直接通電方式による金属間化合物の接合に関する研究

経常研究 組織制御研究部 福島貞夫* 平成3年度~平成4年度

要 約

軽量耐熱構造材料を指向した TiAl 金属間化合物を対象としてその接合方法を検討した。対象とした方法は Ti/Al 混合圧粉体をインサート金属とした, 直接通電による抵抗発熱を利用する高温圧接である。この方法 の特徴は, インサート金属中の Al が昇温過程で優先的に溶融して液相になるため, 固相での拡散接合におけ る表面処理の要求を緩和し得ることである。

接合は,底面が11×11mm,高さ30mmの角柱母材を,精密切断砥石を用いて中央で2分割し,この切断面 をアセトン洗浄のみを行い,純Ti粉末と純Al粉末をmol比で1:1に配合した直径11.3mm厚さ1mmの 混合圧粉円板を切断面間に挾んで,加圧加熱保持するという方法で行った。

接合温度は1473K, 1373K, 1273K, 接合力は0.57kNから2.16kNの間で5段階に, 接合時間は0.60ksを 1として1²:2²:3²:4²の比になるように設定した。

接合結果の検討は金属組織観察を主体に行い,一部の継手については室温での4点曲げ試験によって曲げ 表面での引張破壊応力を求めた。

得られた結論は以下のとおりである。

(1) この接合方法では,加熱過程において Ti/Al 混合圧粉体中の Al が優先的に溶融するので,接合界面にお ける固相(母材) 一液相(Al 融液)間の反応が接合に有効に作用する。

(2) この接合方法では,接合部中心と外周部との間でインサート金属の組織にあまり差異を生じない状態で 接合するために必要な接合(圧)力範囲が存在した。この実験範囲では,インサート金属の原断面積に対し て10MPa から14MPa の範囲がこれに相当した。

(3) この接合方法は拡散接合であることから接合温度と接合時間の組合わせが重要な意味を持つ。この実験 範囲では,接合温度が1473Kの場合接合時間が0.60ks以上,1373Kの場合2.40ks以上で接合が得られた。

研究の発端

金属系の新しい材料を模索する過程において金属間化合物が注目され、NiTi 金属間化合物に代表される形状記憶特性や超弾性を利用した新素材と称するものが実用化された。これを追う形で高温強度を向上した軽量構造材料としてTiAl 金属間化合物(以下TiAl 合金という)が注目され、物質のミクロ構造に立脚した各種の研究が行われ、材料としての諸特性が解明されつつある。一方、この合金を材料として利用する場合には、被削性、成形性、鋳造性とともに接合性についても情報を蓄積し、提供することも重要な課題である。

著者らはここ数年来,新素材と称される材料に着目し, これらを利用する場合に問題となる接合性について実験と 検討を進めてきた¹⁾。この研究はその一環をなすもので,当 所において重点研究の対象となっている TiAl 合金を対象と し,比較的簡易な手法による接合の可能性を検討するもの である。

一般に,金属間化合物の接合には,融接よりも固相接合 が適していると考えられている。しかし,液相を介するこ となく接合しようとすれば,接合しようとする面同士の清 浄さと密着の度合を向上させることが重要な課題となり, 表面の前処理と接合時の雰囲気が常に問題となる。

ところで、耐熱超合金の接合に利用される液相拡散接合 では、母材よりも低い温度で液相となるインサート金属を 用いて、接合温度において液相を介して母材面同士を密着 させることが行われる。すなわち、液相の存在は密着性の 向上に非常に有効である。一方、接合の対象となる TiAl 合 金の製造には、自己燃焼反応を利用した反応焼結(SHS 法= 自己伝播高温合成法)が利用されている。この方法では、 Ti 粉末と Al 粉末とを目的とする組成比で混合し圧粉体とし たのち着火して反応を開始させることになるが、この過程 において Al 粉末は溶融して、液相の Al と固相の Ti 粒子が 反応することは自明である。この過程の詳細な研究が日比

*退官

野ら²)によってなされている。

そこで,Ti/Al 混合圧粉体の焼結時に生成する Al の融液 を液相拡散接合における液相媒体として利用すれば,固相 面同士で接合を行うよりも母材表面の前処理に対する要求 が緩和されるものと考えられる。また,インサート金属と して用いる混合圧粉体は組成比を自由に変えることができ るので,母材の組成に合わせたインサート金属が容易に得 られるという利点もある。このような思想のもとでこの研 究は行われた。

なお, TiAl 合金の接合についてのまとまった報告はほと んどなく, 国内においては, 中尾, 篠崎ら³⁾による固相拡散 接合に関する中間報告が目を引く程度であり, 口頭での報 告としては, 前者のほか, 恩沢, 鈴村ら⁴⁾による拡散接合及 びろう接の結果, 田口ら⁵⁾, 小林ら⁶⁾による Ti/Al 混合粉を インサート金属とする接合結果, 古河ら⁷⁾, 宮下ら⁸⁾による 摩擦圧接の結果がみられる程度である。一方, 海外では, 米国において航空宇宙関連産業の要請を受けて, Ti-14Al-21Nb 合金の融接を対象とした溶接性に関する一連の研究結 果が Baeslack ら⁶⁾, David ら¹⁰⁾によって, また, 6.5vol % の TiB を添加した Ti-48Al 合金の融接を対象とした溶接性 に関する報告が Patterson ら¹¹⁾によって提出されている程度 である。

2 供試材料及び実験装置

2.1 供試材料

この研究の目的が,前述の接合手法の有効性を確認する ことにあるので,入手の容易さから,供試母材には Ti と Al が mol 比で1:1の組成比を狙って当所でプラズマ溶解した 円柱鋳造材を,1473K,86.4ksの条件で均一化焼鈍して用 いた。分析の結果,母材の mol 比は61:39となっており, α_2 相(Ti₃Al)+ γ 相(TiAl)の2相領域の組成であることが わかった。この母材から円柱の長手方向に,底面が11×11 mm,高さが約30mmの角柱を切り出し,この角柱を精密切 断砥石(GC150N)を用いて中央で二分割し,アセトンで超 音波洗浄したのみで砥石切断面同士を接合した。

接合に用いるインサート金属は、粒度-44 μ m(平均粒径 32 μ m)の純 Ti 破壊粉末と、粒度-150 μ m(平均粒径43 μ m) の純 Al 空気アトマイズ粉末を mol 比で1:1になるように 混合し、底面積が1 cm²(直径で11.3mm)厚さ1.0mm に 圧粉成形した円板である。圧粉体の計算上の充塡率は80% (TiAl 合金の密度を3.76Mg/m³として)である。圧縮力は 40kN とした。

2.2 実験装置

実験装置の全景,加圧機構のクローズアップ及び加熱状況を写真1に示す。実験装置の主要構成要素は,加熱機構,加圧機構,雰囲気の調整機構である。対象とする材料の構成成分である Ti 及び Al はいずれも活性な元素であることに加え,固相拡散接合では表面の清浄さを確保することか

ら,接合雰囲気には一般に真空環境が用いられる。しかし, 本研究では,Alの融液を接合媒体に利用することと,Tiが O(酸素)に対して大きな固溶限を持つことを根拠として, 大気圧下でのアルゴン雰囲気を接合雰囲気に採用した。こ の雰囲気は,写真1に示すごとく,接合試験片を囲むよう に下部電極上に置かれたガラス管内にアルゴンガスを流入 させて,空気を自然置換する方法で得ている。ガラス管の 上方は大気中に開放されている。

加熱機構としては、巻線比200:1の通電加熱用変圧器に 加え、温度制御を容易にするためにエレマ炉用の可変変圧 器と位相制御が可能な電流開閉器を組合わせて使用した。

加圧機構は、自作した一方向動作の加圧シリンダのピス トン上に加圧用の下部電極を載せ、受圧用の上部電極はII形 フレームのクロスヘッドに絶縁用のベークライトブロック を介して固定して構成した。この構成によって、可動部分 での摩擦による力の損失を低く抑えることができたが、そ の一方で、接合試験片を加圧中心線上に注意深く設置しな ければならないという制約が生じた。加圧の動力源には、 空気圧を増圧機(増圧比11倍)を用いて油圧に変換して用 いた。圧力の調整は空気圧側で行い、加圧力(接合力)は 油圧側の油圧ゲージの読みとピストンの断面積との積から 可動部分の質量を力に換算し差し引いて求めた。なお、上 下電極はいずれも水冷してある。

3 実験方法,実験結果及び考察

3.1 実験方法及び予備実験

接合条件因子には,接合温度,接合圧力,接合時間の主 要3因子に加え,接合しようとする母材の表面(以下母材 接合面という)の仕上げ状態と前処理,インサート金属の 組成と圧粉条件,インサート金属の厚さ,接合雰囲気,昇 温過程と冷却過程などがある。本研究では,主要3因子に 注目し,他の接合条件因子は固定してほとんどの実験を行 った。

接合圧力については,母材が角材でインサート金属が円 板であるため,圧力として表示することの意義が不明確に なる。したがって,接合条件としては接合力として推力で 表示することにした。

接合温度は、下方に位置する母材の母材接合面側面に取付けた0.3mm 径の Pt-13% Rh 熱電対による測定値を採用した。また、この熱起電力を温調計の入力に用いた。接合試験片の昇温及び冷却速度の調整は、手動により電流を増減させて行った。また、接合温度での保持は温度計によった。なお、接合過程中、アルゴンガスは25cm³/sの割合で流したままとした。

この実験の主旨から,変化させる接合条件因子は,接合 温度,接合力,接合時間の3因子となるので,支障のない かぎり接合条件を,接合温度一接合力一接合時間の形で数 値を列記して示すことにする。











写真1 実験装置の全景,加圧機構のクローズアップ及び試料の加熱状況

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)

(a) インサート金属からの回折線



図1 インサート金属及び母材のX線回折結果の例

予備実験の段階で、インサート金属がどのように変化し ているかを確認するため,接合面に平行なインサート金属 の断面及び母材の断面について X 線回折を行った。図1(a), (b)には、X線回折の結果並びに試料からの回折線と標準物 質からの回折線の自動照合結果を示した。標準物質側の線 の上に黒丸印を付してあるものが、試料からの回折線と合 致するものである。インサート金属断面での測定結果(図 1(a))をみると、試料からの回折線は TiAl, Ti₃Al 及び Al のそれぞれの標準物質からの回折線とよい対応を示してお り、Ti/Al 混合圧粉体であるインサート金属は接合の過程に おいて接合の対象とする金属間化合物へ変化することが確 認された。なお、Alからの回折線は、TiAl及び Ti₃Alから の回折線との分離が難しいため,別途検討する必要がある が、後述するごとく、EPMA による分析結果から Al とし て残存する相はないことが確認されている。一方、母材断 面での測定結果(図1(b))では、Ti₃Al標準物質からの回折 線との対応が主体であるが, TiAl 標準物質からの回折線の うち2 θ =21.8°の線との対応も認められることから、母材 では α_2 相と γ 相との共存が確認された。

3.2 接合部のミクロ組織に与える接合力の影響

既発表の拡散接合実験³⁾を参考にして,接合温度1473Kを 主体に, 接合時間を一定にして接合力を変化させた場合に 接合界面及びインサート金属のミクロ組織がどのように変 化するかを調べた。

組織の観察面は, 接合部中央の接合面に垂直な切断面の 中心部と外周部である。断面は、600番のエメリー紙まで研 磨したのち、アルミナ研磨材を用いてバフ研磨し、ついで、 メチルアルコール150cm³, n-ブチルアルコール85cm³, 過

塩素酸15cm3の混合液中で,233Kから238Kの温度範囲で電 解研磨を行った。腐食液は、塩酸7cm³、弗酸3cm³、水190 cm³の混合液を水で3倍に希釈して用いた。

写真2は、一例として、接合条件因子の2つを1473K-0.60 ksに一定して、接合力を0.57kN、0.97kN、0.37kN、1.77 kN, 2.16kN に変化させて得られた接合部の中心部断面に おけるミクロ組織を一覧したものである。これら組織の共 通点は, 接合界面において腐食の濃い部分と薄い部分が存 在することと、2.16kNの接合力で得られた接合部以外の組 織において母材とインサート金属が反応して生成したと推 測される薄い層が存在することである。

そこで,まず,接合界面における腐食の差について検討 する。一例として、1.37kNの接合力で得た接合部を取り上 げ、EPMA によって組成分析を行った。この過程で得た SEM 像,組成像(BEI)及び Al の特性 X 線像を写真 3 に示す。 入射電子線の加速電圧は20kV である。腐食の進んだ部分は 層状の γ 層を含む2 相組織(いわゆるラメラ組織)を呈し ており,他は単相の組織である。また,この合金が Ti と Al の2元素であることから,組織像での濃淡はAlの濃度分布 に対応する(濃い部分(暗い部分)でAlの濃度が大)。SEM 像及び組成像にみられる2相組織となっている部分が母材 を侵蝕している状況並びに写真2にみられる接合界面の細 かいうねりから、インサート金属中の溶融した Al が母材と 反応して合金層を作り接合が進行したものと推定された。 一方、接合界面部分の点分析から、光学顕微鏡組織(以下 光顕組織と略称する)で、腐食の濃い部分の Al 濃度は48~50 at %前後, 腐食の浅い部分の Al 濃度は40~33at %の範囲 になっており, とくに, インサート金属の単相組織の部分



1.77kN

1473K-0.60ks

写真2 接合力を変化させて得られた接合部中心部のミクロ組織の例

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)



写真3 接合界面近傍の SEM 像,組成像及び A1 特性 X 線像の例

では粒の周辺に近づくにつれて Al の濃度が高くなることが わかった。母材では, Al 濃度は40~41at %であった。この ことから, 研究の計画段階でのインサート金属中の溶融 Al が接合に寄与するという予測が一部裏付けられた。

さて、写真2において、0.97kN、1.37kN、1.77kN で得 た接合部のインサート金属の光顕組織は、腐食の浅い相の 量に多少の差は認められるものの, 組織の形態は類似して いる。これに対して、0.57kN及び2.16kNの接合力で得た 接合部の組織では、インサート金属に腐食されにくい部分 が多く認められた。このため、腐食されにくい部分の組織 を観察すべく, さらに腐食を行った結果, 前3者における 腐食の進んだ部分に相当する後2者での領域は過腐食の状 態になっている。後2者における腐食の浅い部分の組織を 比較してみると、0.57kN で得た接合部ではインサート金属 の組織は腐食の浅いマトリックス中に腐食の浅い粒子が島 状に浮かんでいるという様相を示しているのに対し、2.16 kN で得た接合部では,腐食の浅い部分は単一相になってい るように見受けられた。なお、写真としては示していない が、2.16kN で得た接合部の外周に近い部分では、0.57kN で得た接合部にみられる組織と類似の組織を呈していた。

この光顕組織の差を明らかにするため、EPMA による点分 析に加え,前と同様に組成像を撮影することにした。写真 4は撮影した結果である。左側の写真が中心部,右側の写 真が外周部である。0.57kNと接合力が低い場合には,写真 の濃淡から、中心部のマトリックスの Al 濃度と外周部での それとの間には大きな差はないものと推定された。これは、 昇温過程において Al 融液がほとんど押し出されないことに よる。光顕組織において、マトリックス中に島状に浮かん でみえた部分は Al 濃度は低く、この部分は Al との反応が 未了の Ti 粒子の部分と推測された。点分析の結果, マトリ ックスの部分の Al は55at %, 島状に浮かんでいる部分の Al は36at %, 母材の Al は39at %であった。また, 接合界面 で腐食の進んだ部分の Al は49at %で,通常, $\alpha_2 + \gamma$ の 2 相 組織を示すといわれている組成域の値であった。これに対 して, 接合力が2.16kN と高い場合には, 中心部の光顕組織 での白色相は A1 濃度が33~37at %と母材での40at %に近 く,一方,接合界面での腐食の濃い部分の Al 濃度は49at % であった。ところが,外周部での腐食の浅いマトリックス の部分の Al 濃度は56~62at %, 島状に浮かんだ部分の Al 濃度は約30at %であった。この中心と外周での Al 濃度の差

母材



写真4 低い接合力で得られた接合部インサート金属中の Al 濃度分布と高い接合力で得ら れたそれとの差異を示す例(EPMA による組成像)

は,昇温過程においてインサート金属中の溶融 Al が相当量 外周に押し出され,中心部では Al が不足し,外周では Al が 過剰になることによって生じたものといえる。また,特徴 的なことは, Al 濃度の高い腐食されにくい組織に隣接した 部分には,多量の腐食されやすい相を含む部分が存在する ことである。これは,インサート金属中の溶融した Al が外 周に押し出される過程において,この部分の Al 濃度がちょ うど2相組織を生じる領域になったためであろう。なお, 写真3の右下を除く他の3枚におけるマトリックス中の Al 濃度のむらは,接合時間を延長することで,拡散して消滅 するものと予想される。

光顕組織としては示さなかったが,外周部のミクロ組織 に対する接合力の影響はほとんど認められなかった。これ は、中心部から一定量のAl融液が外周へ押し出されても、 この量は外周へ向かうほどそれを吸収する部分の体積(厚 さを一定とみなせば円環の底面積)は大きくなり,濃度と してはあまり大きな変化を生じないためと考えられる。

なお,接合力0.57kN の場合には,インサート金属中の Al 濃度にむらを生じないという利点はあるものの,インサー ト金属に残存する空隙が他に比べて多く,焼結による緻密 化の観点から接合力が不足していると判断された。また, 接合力2.16kN の場合には、中心部と外周部で甚だしい組織 の差を生じるため、接合部としては好ましいものではない と判断された。よって、以後の実験では、主として、接合 力0.97kN, 1.37kN, 1.77kN(インサート金属の公称断面 積に対して9.7MPa, 13.7MPa, 17.7MPa)の3条件につ いて検討を加えた。

光顕組織の写真は示さなかったが,1373K-2.40ksの条件 下においては、上述の接合力の範囲では、ミクロ組織に大 きな差は認められなかった。また、中心部と外周部での組 織の差は存在していた。接合温度1273K については、系統 的な観察は行っていない。

ここで,接合界面及びインサート金属のミクロ組織の生 成過程について考察を加える。

日比野ら²¹は, TiAl 金属間化合物の燃焼合成における反応機構の研究において次の点を明らかにしている。すなわち,① TiAl の燃焼合成では,Al の粒子から著しい温度の上昇が観察され,この温度から燃焼合成が開始する。また,反応に伴って試料の膨張が観察される。② Ti/Al 混合粉試料を加熱すると,まず Al 粒子が融解し Ti 粒子の周囲に浸透する。この融液が Ti 粒子内部に吸収されるために試料が多孔質となる。③ Ti と Al の反応は,Ti 粒子とその周囲に

浸透した Al 融液との間で起こり,金属間化合物はこれらの 両相の間に生成する。④ Ti/TiAl/Alの3 層球殻モデルによ って反応機構を検討した結果、反応初期では TiAl 層内の Al の拡散が支配的であるが、反応終期では TiAl/Ti 界面での 反応が支配的である。

ところで、本実験においては、接合しようとする母材表 面に対してインサート金属である Ti/Al 混合圧粉体の Ti 粒 子と Al 粒子がランダムに接触している。通電によって接触 面及びその近傍の温度が上昇し Al の融点に達すると, Al 粒 子は溶融し、インサート金属中の Ti 粒子及び母材である TiAl (又は Ti₃Al) と反応する。Al 粒子と接触していた母 材の部分は Al の融液との反応によって Al 濃度の高い合金 が生成する。一方,母材と接触していた Ti 粒子は母材と反 応すると同時に周囲の Al 融液とも反応して TiAl 合金を形 成する方向に向かうが,反応時間に相当する接合時間の長 短と周囲の Al 量によって Al 濃度の低い合金に変化する。 昇温過程での Al の融点近傍では Ti と TiAl (又は Ti₃Al) の反応は温度の面であまり期待できそうになく、また、後 掲の写真5及び写真6に示すように、Ti粒子と母材との界 面に融液が浸透したとみられる痕跡があることから,界面 での Al 濃度の低い相は、Al 融液の不足が主因となって生成 したものと推論された。

また、日比野らによる燃焼合成では反応に伴って空隙が 生じるが、本実験では接合力を加えているため、この空隙 は反応の進行過程で押し潰されることが予測できる。前述 の実験結果で,接合力0.57kNの場合に外周に押し出される Al 融液がほとんどなくインサート金属中に空隙が多いのに 対し、接合力を増して Al 融液が外周に押し出されるような 条件下で得られた接合部には空隙が少なくなっているのは、 この予測を裏付けているものといえる。

すなわち, 接合力の効果を考えると、 一つはインサート 金属中で溶融した Al が Ti 粒子と反応することで生成する 空隙を押し潰す作用と,もう一つは,インサート金属中に 保持される Al 融液を押し出して母材面との接触を機械的に 助けることの二つといえよう。しかし, 接合力が過大であ れば、Al が溶融した段階でインサート金属である圧粉体が 甚だしく圧縮変形し、中心部の溶融 Al が外周に押し出され、 中心部と外周部とで反応すべき Al の量が異なって,インサ ート金属に組織のむらを生じることになる。したがって, インサート金属の組織のむらの生成を抑え、かつ、空隙の 少ない接合部を得るために適した接合力の範囲が存在する といえる。





0.60ks



2.40ks



 $100 \mu m$

写真5 接合時間を変化させて得られた接合部中心部のミクロ組織の例

3.3 接合部のミクロ組織に与える接合時間の影響

この方法が液相拡散接合の原理を応用しているかぎり, 接合時間が重要な因子である事は自明である。そこで,そ れぞれの接合温度,接合力のもとで接合時間を0.60ks,5.40 ks,9.60ksから適当に選択して接合を行い,断面のミクロ 組織を観察した。上の接合時間は0.60ksを1として,1²: $2^2:3^2:4^2$ の割合で増加してある。

光顕組織の変化を示す一例として,1473K-0.97kNの条件において接合時間を0ks(接合温度に到達した直後から 冷却に入る),0.60ks,2.40ks,5.40ksに変化させて得た接 合部の中央における接合面に垂直な断面の中心部における 光著組織を写真5に示す。

接合温度に到達した直後から冷却に入った接合部では, 母材とインサート金属との界面において,溶融した Al が母 材と反応して生成したと推測される合金層(反応層)が認 められる。この合金層は,固相反応の段階では母材と Ti 粒 子とが接触していたであろうと考えられる部分(写真中の 矢印の部分)にも生成していることが大きな特徴である。 一方,インサート金属では溶融した Al がマトリックスを作 り,この中に未反応の Ti 粒子が浮き島状に残存している。 また,マトリックス中にも空隙が存在する。このような状 態が,1473K に保持されることによって,時間の経過とと もにマトリックス中の Al と Ti 粒子との間の拡散が進行し て,組成の均一化と結晶化が行われる。同時に,界面に存 在していた合金層も結晶化する。空隙の挙動は明確ではな いが,結晶化とともに減少したように思われた。写真5に 示した接合部の外周に近い部分においても,光顕組織写真 は示していないが,組織が変化する傾向は類似であった。 また,接合力を高めた1473K-1.37kN の条件で,接合時間 を変えて得た接合部における組織変化の傾向も同様であっ た。

1373K-0.97kN, 1373K-1.37kN, 1373K-1.77kNの3種 類の接合条件において,接合時間を変化させた場合につい て,同様な観察を行った。まず,接合部中心近傍の組織に 注目する。接合温度が前述のものより100K低いため,拡散 の進行も遅く,0.60ksの接合時間では,いまだ写真5に示 した0ksと類似の組織であった。接合時間が2.40ksになる と,母材との界面に生成した合金層の結晶化が明確に認め られた。しかし,インサート金属内部の組織にはAIと十分 には反応していないTi粒子の痕跡が相当量,また,マトリ ックスの部分では結晶化した状態が観察された。接合時間 が5.40ks及び9.60ksと増すにつれて界面の結晶は成長し, また,Ti粒子の痕跡も消滅してくるが,9.60ks保持した接 合部中央の組織でも,1473K-2.40ksで得た接合部中央のそ



写真6 接合時間の増加によるインサート金属マトリックス中の Al 濃度の変化を示す例

れ(写真5)と類似する程度であった。一方,接合部外周 では,中央部より移動した溶融 Alのために,光顕組織上で は腐食されにくい単相の組織であった。また,島状に点在 した Ti 粒子は時間の経過とともにマトリックス中に溶解し て消滅した。

1273Kの接合温度については接合時間の影響を系統的に は調べていない。

ここで,1473K-0.97kN-0ks 及び1473K-1.37kN-5.40ks の各条件下で得られた接合部について、組成分布の面から 検討した結果を述べる。写真6は、EPMAによる接合部の 組織像を示したものである。上段が接合温度において保持 時間を与えなかった接合部で、左側が中心部、右側が外周 に近い部分である。この組成像において、接合界面には Al 濃度がほぼ一様と推定される5 µm 程度の層が連続して存 在している。この層は、昇温過程においてインサート金属 中に生じた Al 溶液が母材として生成したものと考えられる。 この境界層部分の点分析を行ったところ,Alの濃度は47~67 at %であった。この接合部は、913Kから1473Kまでを186 sかけてほぼ直線的に昇温したのち(平均で3K/sの加熱速 度), 直ちに1173K まで36s で冷却後(8.3K/sの冷却速度), 373K まで333s で冷却(平均で2.4K/sの冷却速度)したも のである。また,光顕組織において腐食の浅いマトリック スの部分の Al 濃度は47~68at %, 一方, 島状に点在する部 分では27~28at %であった。組成像において、島状の部分 とマトリックスとの境界に灰色の層が認められるが、これ は Ti 粒子 Al 融液とが反応の過程にあることを示している。

写真6の下段は、5.40ks、この実験では長時間側に属す る接合時間で得た接合部の組成像である。左側が中心部、 右側が外周に近い部分である。写真5に示した接合部に比 べ,接合部が高くなった分だけ中心部の Al 融液が外周に押 し出されたため,中心部では Al 濃度の低い部分,すなわち, 光顕組織で腐食の浅い部分の面積が多くなっているが、マ トリックスの部分を含めて結晶化は進行していることがわ かる。点分析による Al 濃度は, 光顕組織で腐食の浅い部分 では40at %, 腐食の進んだ部分でも46at %であった。外周 部においては、写真2の左上(0.57kN)に示した腐食の浅 いマトリックスの部分と類似の光顕組織が観察されたが, この部分の組成像(写真6の右下)では、一様に見える部 分でも結晶化が進んでいることが示されている。光顕組織 で腐食の浅い部分の Al 濃度は54at %,やや腐食されて茶色 に見える部分で51~53at%,より腐食の進んだ部分では49 at %であった。

写真7は,1273k-1.77kN-9.60ksの条件で得られた接合 部のEPMAによる組成像である。この接合部では,後述す る4点曲げ試験において破断時の表面引張応力として391 MPaより大きい値が得られている。写真7の上段が接合部 中央,下段が外周に近い部分で,接合温度が1273Kと低い にもかかわらず,接合時間を大きくすればマトリックスの 部分で結晶化が進み得ることを写真は示している。点分析 の結果,マトリックスの Al 濃度は中央部で46~51at %,外 周部で56~62at %,島状に点在する部分では30~33at %と なっており,Ti 粒子との反応は上記の条件下ではいまだ十 分ではないことがわかる。接合境界層での Al 濃度は48~53 at %で,組成的には1273K での γ相の領域の値を示してい た。また,境界層も10µm 程度の厚さをもっており,長時間 加熱によって接合が進行したことを示唆している。なお, 光顕組織は示さなかったが,接合部中央では,細かい結集 粒からなるマトリックス中に,Al との反応が不十分な Ti 粒 子の痕跡を持つ腐食の浅い単調なマトリックス中に,中央部 よりは小さい Ti 粒子の痕跡が点在し,この粒子の周囲はマ トリックスよりもやや腐食の程度が進んだ組織であった。 また,インサート金属中の空隙の程度から,1273K では,





1273K-1.77kN-9.60ks

写真7 低い接合温度で接合力及び接合時間を増した場合のイン サート金属中の AI 濃度の変化例 接合力を高め,接合時間を延長しても,インサート金属の 焼結密度を向上することがかなり難しいと推察された。 3.4 接合部のミクロ組織に与える接合温度の影響

接合温度が接合結果に与える影響が大であることは自明 であるが,ここでは,確認の意味を兼ねて簡単に取扱う。

写真8は、一例として、接合力及び接合時間を0.97kN-2.40ksとして、接合温度を1473K、1373K、1273Kの3段 階に変化させて得た接合部の中心部における接合面に垂直 な断面中央部の光顕組織を示したものである。1473Kで得 た接合部と1373Kで得たそれとでは、光顕組織に粗さの差 はあるものの、組織の形態に本質的な差異は認められない。 それに対し、1273Kで得た接合部のそれは前二者と異なっ ており、とくに、インサート金属中のTi粒子とAlの融液 をもとにしたマトリックスとの反応がかなり遅くなってい ることを示している。しかし、接合界面には、薄い層では あるが、結晶化した領域が認められることは注目に値する。

写真9には、1373K-0.97kN-2.40ksの条件で得た接合部の中心部における接合面に垂直な断面のEPMAによる組成像と、同一断面の外周部におけるそれを示した。光顕組織において腐食が浅く面積の広い相は、点分析の結果、AI濃

度が26~31at %で a_2 相の領域組成範囲であった。一方,マ トリックスにおいては,腐食の浅い相を点分析すると,A1 濃度が25at %,35at %,36at %と低いものと、51at %,59 at %,60at %と高いものが混在しており,腐食の進んだ相 では,A1 濃度が47~48at %であった。また,接合界面の薄 層において腐食の浅い相では,A1 濃度が50at %,51at %, 59at %,褐色に腐食された相ではA1 濃度が48at %であっ た。

以上の結果並びに3.2及び3.3で述べた結果を総合 すると,接合温度が高ければ接合時間は短くともよいこと, 接合温度としては1473K及び1373Kが適当であり,1273Kで はやや低いと判断されたこと,接合界面においては母材と インサート金属中の溶融 Alが反応して合金層を形成してい ること,接合界面及びインサート金属は組成的には α_2 相及 び γ 相が混在した組織となっていること,とくに, α_2 相中 に γ 相が層状に析出した相(結晶粒)は腐食の進行が早く, α_2 相及び γ 相がそれぞれ単相の場合には腐食されにくいこ とがわかった。

なお,組織観察の結果,1473k-0.97kN-0.60ks,1473K -0.97kN-2.40ks,1473K-1.37kN-0.60ks,1473K-1.37kN



0.97kN-2.40ks

写真8 接合温度を変化させて得られた接合部中心部のミクロ組織の例



母材



1373K-0.97kN-2.40ks

```
写真9 接合温度を下げて得られた接合部インサート金属中の Al 濃度分布の例
```

-2.40ks, 1737K-0.97kN-2.40ks, 1373K-0.97kN-5.40ks の6条件で得た接合部は良好な接合結果が期待されたので, 継手としての強さを確認することとした。

3.5 接合部の強度

継手としての強さを求めるためには丸棒による引張試験 が望ましいことは当然であるが、本実験では、使用した母 材は角材であり、しかも、長さが約30mmと短いこと、さ らに、角材から丸棒引張試験片を加工する有効な手法を持 たないことから、試験片としての加工が容易な平板の曲げ 試験片を用いた4点曲げ試験によって、試験片表面での引 張破壊応力を求めることとした。試験温度については、供 試材料が高温での性能向上を指向しているものであること から、高温での試験が望ましいが、曲げ治具での制約から 室温での試験のみを行った。

4 点曲げ治具の主要寸法は、支えローラの中心間距離が 20mm,押し金具のローラ中心間距離が10mm,ローラ径が 5 mm である。接合部が押しローラの中央に位置するように 試験片を支えローラ上に置く。表面での引張破壊応力は, 4 点支持の弾性梁の表面応力を求める式により,破壊時の 荷重から算出した。

接合した継手の一面をグラインダによって平面に仕上げ たのち、切断板上に接着剤を用いて固定し、精密切断砥石 を用いて平板に切り出す。切り出した平板から、さらに両 側の未接合部と判断される外周部を砥石によって切断除去 する。この処理は、角材の母材に対して円板のインサート 金属を用いたため、止むを得ないものであった。切り出し た平板は、最後にエメリ紙を用いて四面を長手方向に研磨 し、稜の部分を丸めて曲げ試験片に仕上げた。

曲げ試験の結果を図2に示す。供試継手は、前述の6条 件で得たものに加え、これらの中間の接合力及び接合時間 で得た4種類の継手と、接合温度を1273Kとし、接合力及 び接合時間を増して得た継手1種類である。図中において、 同一の印で示した複数の点は、1本の継手から複数本の試 験片を切り出して用いたことを、また、黒く塗り潰してあ る印は接合部で破壊したことを示している。

曲げ試験の結果,ほとんどの試験片が母材で破壊してい るが,その破壊応力が100MPaを中心に大きくばらついて いる。これは,母材として鋳造材を用いたことと,この鋳 造材から小さい試験片を切り出したことに起因するものと 考えられる。母材強度が異常に低い理由については未検討 であるが,おそらく,高い強度が得られる組成域からのず れが原因ではないかと考えられる¹²。

そこで、従来からの報告にみられるように、母材強度が 200MPa以上は得られるものと仮定して、図2の結果を考 える。表面での引張破壞応力が200MPa以上を示した試験 片は全部で11本あり、そのうち4本が接合部で、残りの7 本が母材で破壊している。接合部で破壊したもののうち3 本は360MPa以上の値を示したが、1本は227MPaとやや 低い値であった。低い値を示した試験片は、破壊後の破面 の観察から、接合部に隣接した母材に欠陥が存在し、これ が破壊の起点になったのではないかと推測された。

この曲げ試験の結果から,楽観的ではあるが,この研究 で対象とした接合方法によって,母材強度に近い継手強度 が得られるものと推論された。

写真10には、曲げ破壊した試験片のいくつかを、接合条件と引張破壊応力を並記して示した。

3.6 インサート金属の形状の検討

3.5までに述べた一連の実験に用いたインサート金属 は、直径11.3mmの円板であり、このため、母材接合全面 を覆ってはいない。したがって、四角形の断面の四隅には インサート金属は存在せず、接合力を加えたことで圧縮変 形したインサート金属がこの部分を後から覆うことになる。 このため、四隅には欠陥が生じることは容認し、検討の対 象は最初からインサート金属と接していた部分に限定した。

直接通電方式による金属間化合物の接合に関する研究

接合条件 () 10	00	200	300	400
1473K-0.97kN- 0.60ks		7		0	
1473K-1.17kN- 0.60ks	0				
1473K-1.37kN- 0.60ks	Δ	Ο Δ			
1473K-1.37kN- 1.35ks	0				
1473K-0.97kN- 2.40ks		Δ	0		
1473K-1.17kN- 2.40ks	0				
1473K-1.37kN- 2.40ks	$\sum \Delta \Delta \Diamond$	0	Δ		
1373K-0.97kN- 2.40ks		$\bigcirc \bigtriangleup$			♦ ♦
1373K-0.97kN- 3.75ks			0		
1373K-0.97kN- 5.40ks	۵				\diamond
1273K-1.77kN- 9.60ks		1			*

表面での引張破壊応力 (MPa)

図2 4点曲げ試験による継手の破壊強さの例

このような限定された範囲において、一応目的とする継手 が得られたので、母材接合面全面を欠陥のない状態に接合 し得るか否かを検討した。母材は前と同じ11×11mmの底 面積を持つ角材であるが、インサート金属はTi/Al 混合粉 0.9gを、直径19.5mmの円形をダイス(底面積3cm²)を 用いて、120kNの圧縮力で円板に成形した圧粉体を用いる ことにした。圧粉体の厚さは約1mmである。

まず、インサート金属である圧粉体を母材間に挟んで固 定したのち、周囲を削り落とし、母材接合面の形状と一致 させる。このインサート金属を用いて前と同様の手順で接 合を行った。接合条件は、1473K-9.2MPa-0.60ks、1473K -13.4MPa-0.60ks、1373K-10.1MPa-2.40ks、1373K-13.7 MPa-2.40ks の4種類を用いた。接合力は母材接合面に対 する接合圧力で示した。

接合した試験片の表面を削り代を最小限にして平面に仕上げ,その面を観察すると,写真11(a)に例示したように,角柱の四隅では挿入したインサート金属が酸化して,接合が得られていないことがわかった。そこで,インサート金属の大きさを母材接合面より1mm程度周囲にはみ出す寸法に削り出し,1473K-9.7MPa-0.60ksの条件で再度接合し

て,接合した試験片を上と同様に仕上げてその面を観察した。この場合には、写真11(b)に示したように、目視では四隅の部分もほぼ接合されていると判断された。なお、母材接合面と同じ大きさのインサート金属を用いた場合には、昇温過程で溶融した Al がインサート金属の側面に押し出されるのが観察された。これに対して、母材接合面よりも大きいインサート金属を用いた場合は、突き合せ面から押し出されてくる Al 融液の量もごく僅かであった。

そこで、この試料から精密切断砥石を用いて片側から順 次約3mm厚の板を切り出して4点曲げを行った。その結 果,継手試料の外側面が引張側の位置した試験片は接合面 で破壊し、そのときの表面引張応力は9.5MPaと甚だしく 低い値を示した。なお、破断面の隅部には酸化して着色し た部分が認められた。一方、継手の内部から切り出された 試験片では、破壊は母材部で生じ、破断時の表面引張応力 は23.1MPaであった。後者の母材部で破断した試験片の接 合部中心及び外周に近い部分の光顕組織を写真12に示す。 中心部の組織と外周部のそれとの間には、円板をインサー ト金属に用いた場合ほどの甚だしい差異は認められないが、 やはり Al 融液の外周方向への移動に起因すると思われる組

金属材料技術研究所研究報告集16 (1995)



1473K-1.37kN-0.60ks

 \uparrow σ=305MPa ↓ σ=178MPa



1473K-0.97kN-0.60ks

 $\uparrow~\sigma\!=\!251 \mathrm{MPa}$



1373K-0.97kN-2.40ks ↑ σ =364MPa ↓ σ =387MPa



1373K-0.97kN-3.75ks $\uparrow \sigma = 230$ MPa



1373K-0.97kN-5.40ks

↑ σ = 383MPa ↓ σ = 145MPa

写真10 曲げ破壊した継手の例(矢印は接合部を示す)

直接通電方式による金属間化合物の接合に関する研究





1473K-9.7MPa-0.60ks

写真11 インサート金属の大きさの差による接合部外周の状態変 化の例

織の差は完全には解消していない。また、写真を示さなか ったが、接合部外側面において目視では欠陥がないと判断 された部分でも、顕微鏡下では未接合部が認められた。し かし、この欠陥は表面のごく浅い層に限られている模様で ある。すなわち、母材接合面よりも大きいインサート金属 を用いた場合でも、突き合せ面の周囲が雰囲気と線接触す る形となり、この部分の酸化が完全に防止できないため、 浅い欠陥が残ったものと思われる。このことから、接合部 に仕上げ代を設けられない場合には、真空中での接合を行 わざるを得ないと結論される。

4 研究のまとめと今後の課題

4.1 研究のまとめ

軽量構造材料を指向した TiAl 金属間化合物を対象に Ti/Al 混合圧粉体をインサート金属に用いる接合方法の可能 性について実験的研究を行い,以下の結論を得た。 (1) この接合方法では,加熱過程において Ti/Al 混合圧粉 体の Al が優先的に溶融するので,接合界面における固相(母 材) 一液相(Al 融液)間の反応が接合に有効に作用する。 (2) この接合方法では,接合部中心と外周部との間でイン サート金属の組織にあまり差異を生じない状態で接合する 母材



1473K-9.7MPa-0.60ks

写真12 母材突合せ面より大きいインサート金属を用いて接合した接合部のミクロ組織の例

ために必要な接合(圧)力範囲が存在した。この実験範囲 では、インサート金属の原断面積に対して10MPaから14MPa の範囲がこれに相当した。

(3) この接合方法は拡散接合であることから接合温度と接 合時間の組合わせが重要な意味を持つ。この実験範囲では, 接合温度が1473Kの場合,接合時間が0.60ks以上,1373K の場合2.40ks以上で接合が得られた。

4.2今後の課題

この研究の期間内において検討が未了の事項及び今後検

- 討を要すると考えられるいくつかの事項を以下に列挙する。 接合現象に係わる問題
- (1) Ti/Al 混合圧粉体中の溶融した Al と母材表面との濡れ 現象の解明
- (2) 粉末表面及び母材突き合せ面に存在する酸化膜の挙動 施工方法に係わる問題
- (1) 任意形状の接合しようとする面を全面で完全に接合す るための手法の開発
- (2) 接合雰囲気の問題、とくに、真空環境の必要性の確認
- (3) インサート金属に用いる混合圧粉体の最適な形状の確認
- 継手の性能評価に係わる問題
- (1) 室温及び高温での引張強さの確認
 - (この実験では室温における4点曲げでの曲げ強さし か求めていない)
- (2) 強度のばらつきの少ない母材による継手強さの再現性の確認

本研究を実施するに当たり,有益なご助言と試験母材を 賜わった第3研究グループの信木稔氏,追加試験母材の作 製に尽力を賜わった組織制御研究部の三井達郎第6研究室 長及び佐久間信夫氏,力学特性研究部の高橋順次氏,イン サート金属の作製に対してご助言と尽力を賜わった第4研 究グループの武田徹前第1SGリーダ並びに鰐川周治,皆川 和己の両氏,物理分析にご指導を賜わった計測解析研究部 の土肥春夫,木村隆の両氏,材料試験の実施に当たり格別 のご配慮を賜わった損傷機構研究部の岸本哲氏,その他研 究の遂行に当たりご援助を賜わった関係各位に深甚の謝意 を表する。

参考文献

- 1)福島貞夫,春日井孝昌:溶接学会論文集,7 (1989),186.;
 8 (1990),343.;9 (1991),457.
- 2) 日比野敦,渡辺龍三:日本金属学会誌,55 (1991),1256.
- 3)中尾嘉邦,篠崎賢二,浜田昌彦:溶接学会第125回溶接冶金 研究委員会資料,(1991.8).
- 4) 恩沢忠男, 鈴村暁男, 高橋邦夫, 山西秀策, 横山大: 溶接学 会全国大会講演概要第50集, (1992.4), 166.
- 5)田口功平,綾田倫彦,新宮秀夫:日本金属学会講演概要(春期),108 (1991),214.
- 6)角博幸,山本政弘,渡辺一功,上西啓介,小林紘二郎:溶接 学会全国大会講演概要第50集,(1992.4),168.
- 7)福島明,藤原力,古河洋文:溶接学会第125回溶接冶金研究 委員会資料,(1991.8).
- 8) 宮下卓也,日野春樹,藤岡順三,南方俊一,荒木俊光,有年 雅敏:摩擦圧接研究会資料 No.318,(1991.1).
- 9) Baeslack III, W. A., Mascorella, T. J. and Kelly, T. J. : Weld. J., 68 (1989), 483-s.
- 10) David, S. A., Horton, J. A., Goodwin, G. M., Phillips, D. H. and Reed, R. W. : Weld. J., 69 (1990), 133-s.
- 11) Patterson, R. A., Martin, P. L., Damkroger, B. K. and Christodoulou, L. : Weld. J., 69 (1990), 39-s.
- 12) 中尾嘉邦, 篠崎賢二, 平田弘征, 坪井竜介: 溶接学会全国大 会講演概要第50集, (1992.4), 165.

研究発表

(口 頭)

1) TiAl 金属間化合物の接合実験,福島貞夫,溶接学会,4.10.

毛管浸透に対する温度分布の影響に関する研究

経常研究 組織制御研究部 雀部 謙,平岡和雄 平成3年度~平成4年度

要 約

本研究は宇宙環境におけるブレージング技術確立のための基礎研究であり、現象の一次近似的観点から, 熱伝導理論によるブレージング現象のシミュレーションを試みた。最初のステップとして,熱伝導論と表面 張力論を基礎に、ブレージング時の温度場の変化を有限差分法によって数値解析するための基本的な考え方 について検討した。その概念を基礎にして試作したシミュレーションプログラムを走らせて得られた若干の 結果から、溶融したフィラーが間隙に浸透する際の温度場の変化の特徴を調べた。その結果、本システムは ブレージング時の温度場の経時変化をかなりよく反映し得るものであることが明らかになった。

1 緒 言

本研究は,宇宙環境における接合技術確立のための基礎 的研究である。

宇宙構造物では薄肉管構造物が多用され,比較的低温・ 少エネルギーで強固な継手を得る技術が必要であり,その ための接合技術としてろう接(ブレージング)が有望であ るとされている。宇宙環境の特色である真空および微小重 力はろう接に対して理想的な環境であるだけでなく,太陽 光による接合も可能であるなど,ろう接は宇宙環境の自然 的制約に良く適合した接合技術である。

ろう接は数十〜数百 μm の狭い間隙に溶融金属(ろう) を流入・凝固させて材料を接合する技術であり,溶融金属 の接合間隙中への毛管浸透が第一義的に必要である。毛管 浸透の駆動力である液体の表面張力は温度によって変化す るため,重力の影響を無視し得る微小重力環境下では,加 熱中の接合部の温度分布が毛管浸透に大きく影響すること が予想される。しかし,宇宙環境での実験は試行錯誤的に 行うことはできないため,地上であらかじめ可能な限り現 象を把握し,宇宙環境での実験を極力少なくすることが必 要である。

一方,ろう接においては材料を極力加熱せずに,狭間隙 中に完全に溶融ろうを浸透させることが必要である。しか し,狭い間隙中に所定通り完全に溶融ろうが浸透したか否 かは外観から判断できない場合が多く,実際のろう接過程 では技術者の経験や勘に依存した職人的ノウハウによる加 熱操作が行われていると言っても過言ではない。

そこで,加熱にともなう被接合材の温度分布の変化と溶 融ろうの間隙中への浸透過程との関係を明確にできれば, 各種材料の組合せおよび種々の形状の継手に対して,いか にろうを供給し,いかに加熱すべきかを厳密かつ効率よく 議論できるようになると考えられる。

本研究ではろう接現象の一次近似的観点から,熱伝導理 論によるろう接現象のシミュレーションを試みた。本研究 の主たる目的は、シミュレーションをすること自体にある のではなく、シミュレーションをするためにろうの挙動を どのような因子で定義すべきか、また狭間隙間の熱伝導を どのように定義するかなど、基本的に検討されるべき要因 を明確にし、シミュレーション手法確立のための基本的概 念ならびに展開の方向を明確にすることにある。

すなわち,シミュレーションプログラムを開発するに当 たって溶融ろうの挙動を数値的に取り扱うためには,被接 合材をぬらして変形・移動するろうの質量および熱量移動 形態と移動速度をどのように定義すべきかなど,多くの未 知の問題に直面する。これを簡単な仮定の設定から出発し て,現実のろう接現象で検証するとともに,さらに基本要 因解明のための実験を追加して,その結果を再びプログラ ムの中に還元し,シミュレーションの高度化・精密化を図 る。

本報告では、その最初のステップである熱伝導論と表面 張力論を基に、ろう接時の温度場の変化を有限差分法によ って数値解析するための基本的な考え方について検討した 結果を述べる。さらに、その概念を基礎にして試作したシ ミュレーションプログラムを走らせて得られた若干の結果 を示し、溶融ろうの間隙中への浸透にともなう温度場変化 の特徴を示す。

-279-

2 熱伝導計算処理

ろう接においては、初期状態では被接合部材間およびそ れらとろうとの間は一体化された連続物体ではなく、二つ 以上の物体の接触状態である。加熱にともなって進行する 溶融ろうの間隙中への浸透とともに、それらの一体化が進 む。さらに、一体化の過程である熱容量を保持する融液が 形状を変えながら移動する過程をともなう。したがって、 ろう接における継手の形成を考えるときには、ろうと被接 合材、あるいはろうと二種類以上の被接合材等、一般には 異材の接触と一体化、および熱容量を保持する物体の移動 を取り扱うことになる。

これらの条件のもとで温度分布を求めるには解析解を利 用することは不可能であり,有限差分や有限要素法などの 数値解析に依らねばならない。ここでは,長方形要素によ る二次元有限差分法によって温度分布を求めることを試み た。

図1に示すような要素間の基本熱伝導は、次式で表わさ れる。

$$q_c = \mathbf{k}A \cdot \frac{T_1 - T_2}{\Delta l} \tag{1}$$

ここで、 q_c :熱流量、k:熱伝導率、A:境界要素断面 積、 Δl :単位要素間の距離である。

今,ろう接時に考慮されねばならない上述した種々の問 題に対して,以下の仮定を設定する。

(1)異材間の熱伝導率 k は、各材の熱伝導率 k_1 および k_2 から次式のように処理される。

$$\frac{2}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$$
(2)

(2)接触状態での熱の伝導は,要素境界の有効伝導断面積 を介して行われる。これは接触熱抵抗の概念¹⁾を簡略化した もので,理論的には表面粗さや圧着圧力等のパラメータを 指定しなければならないが,ろう接時の特性を知る上では これらの指定は処理を繁雑にするので,一体物ではないと いうことの処理パラメータとしてβを導入する。

βは図2に示すような2物体間の接触率とし,要素境界断



図1 熱伝導の基本概念



図2 有効伝熱断面積の考え方

面積Aと有効伝導断面積 A*の比として(3)式のように定義 する。

$$\beta = A^* / A \tag{3}$$

(3)ろうが溶融し、かつ、それに隣接する要素部分の温度 がろうの融点以上になったとき要素部分はろうによってぬ れたと判断し、以後、材料とろうは連続体 (β=1)として 処理される。

(4)輻射による熱伝達は、次式により計算される²⁾。ただし、接合間隙間の相対する要素間での輻射による熱の授受は無視する。

$$q_{r} = \alpha_{1} \cdot A \left\{ (T_{0} + 273)^{4} - (T_{1} + 273)^{4} \right\} + \alpha_{2} \cdot A \cdot \left\{ (T_{0} + 273) - (T_{1} + 273) \right\} = \alpha \cdot A (T_{0} - T_{1})$$
(4)

ここで、 α_1 :輻射熱伝導率、 α_2 :対流熱伝導率、 α :全実効 熱伝導率、 T_0 :伝達側の温度、 T_1 :被伝達側の温度である。

これらの仮定のもとに、パーソナル・コンピュータを利 用して非定常熱伝導計算を行う。計算処理は Δt 秒毎の繰 り返し演算により行われるが、いかに単純化した本計算モ デルにおいても、温度によりろうと被接合材と接触状況が 変化すること、および熱伝達率が温度に極めて強く依存す ることから、繰り返し毎に温度場チェック処理を必要とす る。さらにろう接では、狭間隙の設定により極小要素によ る離散化が行われるため、 Δt が極めて小さくなり、演算回 数が多くなるなど、膨大な計算量にならざるを得ない。

3 溶融ろうの挙動処理

温度分布は、与えられた境界条件の下で前項で述べたよ うな仮定のもとに算出できるが、ろうの溶融とぬれの進行 に伴い、計算対象物体の境界条件が変化する。それ故、溶 融ろうの挙動を合理的に表現するための仮定を設けなけれ ばならない。

接合間隙間の溶融ろうの基本的なぬれ挙動として、次の

2事項を仮定する。

(1)間隙を挟んで相対する被接合材料のろうに隣接する各要素の表面温度 T_a および T_b がいづれもろうの融点 T_{fm} に達したとき,溶融ろうが温度 T_{fm} の被接合材の表面をぬらし、両者の間隙中に瞬間的に移動する。

(2)ろうの瞬間的な移動に伴い,そのろうが保持していた 熱容量も同時に瞬間移動する。

これらの仮定による溶融ろうの間隙浸透時の計算処理法 を,図3に示す。

これらの仮定は、浸透ろうの先端部は部材表面温度(ろうの融点)によって決定され、ぬれた瞬間のろうの移動は、 間隙間にある溶融ろうが断熱的に剛体移動することを意味 している。

以上までの簡単な仮定のもとで,基本的なろう接加熱時 の温度場変化を知ることが可能である。

4 システムの概要

本システムを用いてシミュレーションを行うためには, 継手形状や材料の物性値などの基本入力と加熱条件の入力 を必要とし,具体的には次の手順による。

- ①ろう接継手形状と材料の組合せの入力(要素はすべて 均一サイズとする)
- ②溶融ろうの浸透領域の指定(フラックス使用時の初期 設定領域の指定を兼ねる)

③溶融ろうの添加位置の指定

④各材料定数等の設定

⑤材料の初期温度の指定



図3 溶ろうが間隙に侵入するときの計算処理法

⑥(a)加熱される要素と加熱量の指定,または、(b) 輻射を受ける要素面とその要素への輻射体の温度の指 定

上記の①~⑤は基本入力,⑥は加熱条件の入力である。 ⑥の(a)はトーチろう接に対応し,(b)は炉中ろう接に 対応する。

また,計算途中で結果を見ながら,随時加熱条件の設定 を変更することも可能である。

5 本システムによる計算例

本システムの有効性を調べるための一例として,薄肉パ イプの重ね継手のろう接に対して,外周部に熱量分布を与 えた場合と温度分布を与えた場合について,二次元断面温 度分布の経時変化の計算例を示す。

5.1 熱量分布を与えた場合

継手は、図4に示すような断面形状を持つステンレス鋼 薄肉円管とフランジ栓とし、計算対象領域の各部に①~⑨ の番号をつける。

想定した継手と計算モデルとでは三次元と二次元問題の 差があり、またその一部のみを計算対象とすることから、 切取り端部の境界条件(モデルでは断熱となる)にも差が ある。しかし、溶融ろう浸透時の局部温度場に対する定性 的な理解のためにその影響が現われない短時間範囲内で検 討する。

ろう接時の温度分布は、加熱の仕方(熱源分布),材料の 熱定数,被接合材の形状によって著しく変化するが,ここ では熱源分布のみを変化させて,温度分布の経時変化の特 徴を調べる。計算に用いた材料定数を表1に示す。また, 熱的接触率を30%,ろうの融点を870℃とし,ろうは溶融状 態で②の位置から供給されるものとする。ただし,ろうは 接合間隙面以外の部分では被接合材には接触してはいない



図4 薄肉パイプとフランジ栓の継手と計算対象領域

		母材	ろう	溶剤
熱伝導率	cal/cm • sec	0.0780	0.2930	0.0022
密度	g/cm³	7.800	8.390	1.200
比熱	cal/g•k	0.1500	0.0900	0.7000

表1 材料定数

ものとする。

5.1.1 入熱が比較的大きいとき

設定熱源分布を図5(a)に示す。図中の数字はその場所での入熱量(cal/sec)を表わし、数字と数字の間は均一 な入熱勾配を持つ。設定入熱量を段階的にカラー表示して あるが、これは視覚的な目安であり、実際の値とは必ずし も一致していない。(b)以下は、ある時間加熱後の計算さ れた温度分布の例である。

図の一要素に対応する実際の寸法は,縦0.1x 横0.5mm で ある(以下同じ)。

約1.8秒の加熱(b)により,フランジの②③および⑤⑥ 側(図4参照)は900°C以上に達しているが,パイプ側は850°C 以下であり,ろうは間隙中には浸透しない。

約3秒経過後に(c)パイプ側の②の位置の温度がろう の融点以上となり,間隙に相対する要素が同時にろうの融 点以上となったため,溶融ろうが間隙に浸透を開始する。 間隙に浸透した溶融ろうを介して急速に熱がパイプ側に伝 導し(d),それによってろうが狭間隙を充塡する(e)。 ろうが溶融を開始してから間隙の充塡が完了するまでの時 間は約0.4秒であり急速であるが,フランジ内のパイプ側の 昇温はろうの流入によって規定されている。

5.1.2 入熱が比較的小さいとき



図6は全体の入熱量を5.1.1の場合の約1/4に減じ、時間

何番目のデータが必要ですか? 31

図5 設定熱源分布と温度分布変化 例1



図6 設定熱源分布と温度分布変化 例2

をかけて加熱した時の結果である。

約11秒後に溶融ろうが間隙に浸透を開始し,その0.015秒 後(d)には間隙の充塡がほぼ完了している。5.1.1の場合 より入熱量が少ないが,パイプ側の温度分布が良好である ため,溶融ろうは瞬間的に間隙を充塡する。また,間隙中 へのろうの浸透がきわめて短時間であるため,ろうの流入 にともないフランジ側からパイプ側への熱の伝導面が瞬間 的に拡大するため熱伝導が追従できず,ろうの浸入場所付 近で温度の低下現象が発生する(c)。

5.1.3 放熱が比較的大きいとき

図7は、外周部の入熱は5.1.2の例と同じであるが、フラ ンジの上下端部(⑤~⑥および②~③)の入熱量を1/5にし た場合の温度分布である。

入熱のわずかな変化で温度分布の様相は著しく変化し, 重ね部の温度上昇が緩慢になる。また,フランジの昇温が 十分でないために,ろうが間隙に浸透を開始した後,熱の 伝達は溶融ろうを介してパイプ側からフランジ側へ進行し, 温度上昇は効率良く行われていない。この場合,接合間隙 への溶融ろうの浸透は不可能である。



-282-

5.1.4 入熱量分布の微小な変化による温度分布の変 化(1)

図8の入熱量分布は,図7に示した5.1.3の場合の入熱量 分布に対して修正を加え、フランジの④および⑤の位置の 入熱量を若干増加させ、パイプの②の位置の入熱量を若干 減少させたものである。これにより温度分布は著しく変化 し、重ね部が比較的効率良く加熱されている。溶融ろうの 間隙浸透速度がきわめて速いため、ある時間経過後にろう の浸透部付近で温度の低下現象が発生し、浸透開始時点(b) で900°C以上であったものが(c)ではろうの融点まで低下 している。

5.5.5 入熱量分布の微小な変化による温度分布の変化(2)

図9は,5.1.4の入熱量分布に対してさらに若干の修正を 加え,パイプ側の②の位置の入熱量を3倍に,フランジ側の ⑤の位置の入熱量を1/2に,⑥の位置の入熱量を0にしたと きの温度分布の変化である。

この修正によりろうの浸透速度は低下したが,溶融ろう が浸透する部分にかなり効率良く熱を集中させることがで きるため,ろうの侵入部付近に見られた温度低下現象は発







5.5.6 入熱量分布の微小な変化による温度分布の変 化(3)

図10は、図9に示した5.1.5の入熱量分布に対して、パイ プ側の②の位置の入熱量を2/3にしたときの温度分布変化で ある。

この修正によりろうの浸透部分はさらに効率良く加熱さ れ、ろうの流入速度は約2倍になっている。

これらの結果から,重ね代が大きい薄肉パイプの継手の ろう接では入熱量の微妙な変化により温度分布が著しく変 化し,理想的な温度分布を得るのはきわめて難しいことが わかる。また,これらの結果は従来経験的に知られている 加熱のノウハウを良く説明でき,理論的な根拠を与えるも のとなっている。このことは、本シミュレーションシステ ムが実際の現象を良く反映し得るものであることを示して いるといえる。

5.2 温度分布を与えた場合

炉中加熱に対応するものとして、二重円管スリーブ継手 の外周に一定の温度分布を与え、ろうの設定位置を変化さ せたときの接合部の温度分布の経時変化の計算例を示す。 継手は薄肉ステンレス鋼管スリーブとし、接合間隙の一部 に溝を切り、その部分にあらかじめリング状の固体ろうを 設置したものとする。材料定数は、5.1と同じである(表1)。

真空中で外周を1000°Cに加熱したときの、ろうの設置位 置と温度分布の経時変化、ならびにろうの流入挙動の計算 結果を、図11~14に示す。それぞれの計算結果を示す図で は、計算領域全体の図の上に、ろう設置位置付近の太線で 囲った部分を拡大した図が重ねて描いてある。

5.2.1 間隙中央内側にろうを設置したとき

図11(a)は、設定試料の断面図である。(b)は一定時間経過後、外パイプ側のろうに隣接した要素部分がろうの融点に達し、ぬれが開始した時点を示す。(c)はさらに時間が経過して内パイプ側のろうに隣接する要素部分がろうの融点に達したために間隙の相対する面でぬれが生じ、間





図9 設定熱源分布と温度分布変化 例5

金属材料技術研究所研究報告集16 (1995)



図11 設定雰囲気温度分布と温度分布の変化 例1

隙への溶融ろうの浸透が始まったことを示している。しか し、この場合は左右対称に同時に浸透が開始するため、何 らかの作用によって左右の釣り合いが乱されない限り原理 的にはこれ以上浸透できない。

5.2.2 間隙中央外側にろうを設置したとき

図12は、図11と同様の試料で、ろうの設置位置が外周パ イプ側に設定されている。(b)で外周パイプ側にぬれが生 じ、(c)で内パイプ側のろうに隣接する要素部分がろうの 融点に達したために間隙の相対する面でぬれが生じ、間隙 への溶融ろうの浸透が始まろうとしていることを示してい る。しかし、この場合も左右対称に浸透が開始するため溶 融ろうは釣り合いの状態にあって動けず、原理的にはこれ 以上浸透できない。

5.2.3 間隙端から1/4の位置の内パイプ側にろうを設 置したとき

図13は,間隙の左側1/4の位置の内パイプ側にろうを設置 した場合を示す。大略の温度分布は,ろうの設置場所に対 して,外パイプ右方>外パイプ左方>内パイプ左方>内パ イプ右方の順で低くなる。(b)では外パイプのろう設置 位置に隣接した右側の要素部分の温度がろうの融点に達し



図12 設定雰囲気温度分布と温度分布の変化 例2

たためぬれが生じ,(c)ではさらに外パイプの左側の要素 部分でもぬれが生じている。

さらに一定時間経過後,内パイプの左側の要素部分もろ うの融点以上となり(d),間隙左方へのろうの浸透が開始 するものと考えられる。現段階ではこのような場合の溶融 ろうの流動挙動を決定するプロセスが解明されていないた め液面の形状を決めることができず,これ以上の予測はで きない。しかし,少なくとも溶融ろうは時間の経過ととも に左方へ浸透し,右側の間隙は充塡されないものと推定さ れる。

5.2.4 間隙端から1/4の位置の外パイプ側にろうを設 置したとき

図14は間隙の左側1/4の位置で外パイプ側にろうを設置し たときの様子を示す。この場合も5.2.3の結果とほぼ同様の 結果を示し、温度分布はろうの設置場所に対して、外パイ プ右方>外パイプ左方>内パイプ左方>内パイプ右方の 順になる。したがって、図13と同様に、溶融ろうは間隙中 を左方へ浸透して右側は充填されないものと推定される。

これらの結果から,微小重力環境下で真空中でろう接を 行う場合,溶融ろうを間隙中に十分に浸透させるためには,

-284 -

毛管浸透に対する温度分布の影響に関する研究





図13 設定雰囲気温度分布と温度分布の変化 例3



ろうの設定位置と加熱方法を十分に検討しなければならな いことがわかる。

6 結 言

本シミュレーションシステムは完成されたものではなく, 基本的な設計概念を固めつつある段階である。温度場と溶 融ろうの挙動との関係については未知の部分が多く,極め て難しい問題が山積されている。たとえば,溶融ろうの表 面形状を決めるプロセスの解明,質量移動と熱量移動の関 係の定式化など,実験的研究結果を加えながら検討を進め なければならない。

現実の問題としては、ろうは狭間隙外に初期設置される 場合が多い。特に真空ろう接では、ろうは予め特定の場所 に封入されて設置される。このような場合には、狭間隙外 にある溶融ろうの溶融時の表面形状とそのぬれ形状も充分 考察しなければならず、そのろう質量がどの様に変形・移 動し、且つそれがどれだけの熱容量を保持しているかを定 義する必要がある。

これらの点を明らかにして本システムに取り入れるため に、次ステップとして、次のような点から検討を加えるこ とが合理的と考えられる。 いま,接合間隙入口にある一要素分のろうが間隙内に浸 透した瞬間を考える。このとき,(1)一要素が浸透したあと の要素部分の新規保有熱量は,間隙外部のろう要素の熱量 から補充される。そのときの各間隙外要素の熱容量は,間 隙外要素の全熱量を,一要素浸透直前の熱容量比率にした がって配分する。(2)間隙外要素の溶融ろうと材料界面にお けるぬれは,間隙内での仮定と同義とする。(3)溶融ろうの 形状は表面張力理論にしたがって決定される。(4)ろうと材 料の界面条件が十分ぬれる状態にあるときは,外部溶融ろ うの端部の形状は材料とのぬれ接触角に依存する表面形状 で規定される。

このような基本的考えの下にろう接時の温度分布シミュ レーションのためのプログラム開発を行っているが,実際 の実験との照合を通じて理解すべきことが多く,上記の基 本的条件だけでは合理的なプログラミングはできない。

しかし、本研究による溶融ろうの挙動に対する熱伝導論 的解析結果は現実を良く反映しているものと考えられ、基 本概念は妥当なものと考えられる。したがって、モデル実 験等から得られる知見を加味しながらさらに精密化・高度 化を図ることにより、効果的なシミュレーションシステム とすることができるものと期待できる。

参考文献

- 1) 日本機械学会編: 伝熱工学資料(第3版), 1975
- 2)佐藤,上田,藤本:「溶接変形·残留応力」,溶接全書3, 産報出版,(1979)
- 3) 岡田他:溶接学会論文集, 2-2 (1984), p286-292
- 4) 田他:溶接学会論文集, 3-1 (1985), p110-116

ビーム・固体相互作用の過渡応答計測技術に関する予備的研究

経常研究 計測解析研究部 岸本直樹,雨倉 宏,山内 泰,斎藤鉄哉 第2研究グループ 白石春樹 平成2年度〜平成4年度

要 約

粒子線と固体の相互作用の素過程において,照射による励起・緩和過程及び生成欠陥の寿命等を明らかに するためには、粒子線照射下での諸物性の過渡応答計測技術を開発する必要がある。

イオン照射による時間分解計測は、イオンによって起こされる速度論的過程を調べる上で基本的な方法で あるが、粒子線のパルス化が困難であり、粒子線がもたらす大きな熱的擾乱や放射線場がその場計測を困難 にしている。

本研究では、小型サイクロトロンの軽イオンビームをステンレス系モデル合金や半導体材料に照射し、そ の際の歪変形や光伝導に着目し、粒子線照射下の物性計測・評価技術の検討を行った。

照射下の歪(照射クリープ)計測に関しては、ヘリウム冷却及び直接通電・温度制御方式を採用し、熱負 荷応答特性を独自の赤外温度測定装置等を用いて実験的に評価し、ビーム変動下の物性計測技術の要件(熱 時定数,加熱/冷却比等)を定量的に明らかにして、高精度・高速応答の計測を可能にした。パルス変調・照 射下で歪をその場計測した結果、特異な過渡的変形、すなわち、特定のパルス幅領域のみで起きる"共鳴的・ 照射クリープ変形"と呼ぶべき新現象を見いだした。また、速度論的な点欠陥モデルによって解析し、この 過渡変形が、従来信じられている転位の運動によるものではなく、欠陥複合体の生成に起因するということ をあきらかにした。

照射下の光伝導に関しては、小型サイクロトロンに分光器等を組み込み、粒子線と光の複合照射に関する 諸問題の検討を行って、軽イオン照射下光伝導測定装置システムとして完成し、結晶 Si について、照射とと もに遷移する赤外・可視域光伝導を計測した。その結果、照射欠陥によって生成された深い電子準位から伝 導帯または価電子帯に光学遷移された電荷キャリヤーによる光伝導が、基礎吸収端より長波長側のスペクト ルとして成長していく過程が明瞭に検出された。また、低線量では、照射欠陥が予め存在する自由キャリヤ ーに対しトラップするという側面が強いが、比較的高線量では、深い準位はキャリヤーの供給源として作用 することがわかった。

1 緒 言

材料にイオンを照射すると,激しい原子変位や内部励起 等により極端な非平衡状態を実現することができる。また, イオンはエネルギー,数密度,価電状態などが精密に制御 できるという利点もあり,薄膜生成,元素注入,分析,さ らには核融合炉中性子の模擬試験や核物理研究など,広範 な分野に亙り新技術への突破口として期待されている。

イオン照射による照射損傷や原子移動は,非常に動的な 現象であり,ピコ秒以下から年月の時間尺度で生起する種々 の素過程の集積であって,その動的な様相,すなわち,照 射による励起状態や生成欠陥の寿命や発達・緩和の過程等 を把握するには,その場でかつ動的に計測する技術が重要 となる。その1つの方法として,材料に対しパルスイオン を照射し,材料の過渡応答を計測する方法が有効となる。 パルスイオンによる時間分解計測法は基本的な技術である が,現状では,パルスレーザ等を利用した光の時分割計測 に比べて技術的に非常に遅れている。その第一の原因は, イオンのパルス化が困難であること,次に,イオンがもた らす大きな熱的擾乱や放射線場がその場計測を困難にして いることにある。

しかしながら,もしそれらの技術的課題を克服すること ができれば,光の過渡計測技術が電子緩和過程の解析に対 し威力を発揮したのと同様に,原子的欠陥の動的過程の解 析評価に対して有効な手法となる。すなわち,パルスイオ ンによって生起される材料の過渡現象は,原子欠陥の存在 比率に対して意図的な摂動を与えた場合の材料応答であり, その緩和過程に関する動的な情報をもたらすと期待される。 その一例がパルスイオン照射下のクリープ歪計測である。 そこで、パルス照射という側面については照射クリープ、 そして光計測やその場計測という側面については、光伝導 をとり上げ、それらの基礎技術等について研究を行った。

2 パルスイオン照射下の歪計測

2.1 序

照射下のクリープ変形機構については、応力誘起優先吸 収, すなわち, 照射欠陥と転位間の応力に関する異方的相 互作用に基づいて説明されてきた1)-3)。そのような弾性的相 互作用が重要な役割を果たしていることはおそらく間違い ないが、具体的なモデルについては、関連する素過程,す なわち,照射欠陥集合体の核生成/成長,転位の上昇/すべ り運動等の寄与を同定する必要があり、いまなお議論が分 かれている。最も広く受け入れられている SIPA(応力誘起 優先吸収+上昇運動) モデルについても, いくつかの説明 できない実験事実が出てきた。例えば、オーステナイト鋼 の原子炉照射において、低温(≤473K)でのクリープ歪速 度が予想に反して大きく,また,転位の少ない容体化処理 材が冷間加工材と同程度の歪速度を与える4。短時間のイオ ン照射が原子炉照射と比べて概して大きな歪速度を与えが ちであることなどが挙げられる⁵⁾。これらは,照射クリープ において過渡的な過程が重要であることを示していると見 られるが、その機構はよくわかっていない。

パルス応答計測技術は,照射クリープの機構の具体的過 程を明らかにする可能性がある。ビームのパルス化は,格 子間原子と原子空孔との生成比を摂動的に変化させること から,組織変化等他の影響から分離して,それぞれの照射 欠陥の寄与を抽出するという利点があり,素過程の速度定 数を明らかにする可能性がある。

パルス効果の研究は元来,核融合炉がパルス運転である という工学的な観点で実験的及び理論的に注目を集めて来 た。近年では核融合炉研究の進展により,プラズマ燃焼時 間は十秒以上持続することが技術的に可能になっており⁶, 高温の照射欠陥の寿命等が十秒より短いとみられることか ら,材料へのパルス効果は以前より重要視されなくなった。 実際,照射クリープへの顕著なパルス効果は,肯定的な理 論的予測⁷⁾⁻⁹にも拘らず,今までに観測されていない^{10,11}。 しかしながら,照射下ではピコ秒以下から年月の時間尺度 に対応して種々の速度過程が存在することから,広い範囲 に周波数を変化させ,かつ,応力誘起過渡過程や初期組織 変化他の影響¹²⁾⁻¹⁴⁾を除く工夫をすれば何らかのパルス効果 が検出できると考えられる。

2.2 試料作製

真空溶解されたステンレス鋼モデル合金を,中間焼鈍 (~1373K)をはさみながら厚さ約110μmまで冷間圧延し, 最後に,結晶粒径20μmになるよう1223Kで溶体化処理を行 った(SA材)。この熱処理により試料厚みに亙り約5個の 結晶粒を含むこととなり,バルクに近い機械的性質が得られる。溶体化処理材の一部はさらに20%の冷間加工を施した(CW 材)。

用いた合金の化学組成は表1に示す。それらの薄板は多 数積み重ねて機械加工により図1のように成形した。試料 は照射に先立ち,24時間以上,荷重と温度を一定に保ち, 定常クリープ状態に到達させた。

2.3 パルスイオン照射

金材技研サイクロトロンで生成できる高エネルギー軽イ オンのうち、試験片厚み方向に均一な損傷分布を形成し、 かつなるべく大きな照射欠陥生成速度を得るため10MeVの 重陽子を用いた。本実験のビーム空間分布の調整には、ビ ーム走査装置を適用できないことから均一化磁石を用い、 別途パルス化を行って試験片に照射した。1パルスあたり の歪変形が小さいことから、デルタ(またはステップ)関 数に対する応答は計測が困難なので、周波数変化を採った。

繰り返し周波数は、図2に示すように250Hzから5×10⁻⁴ Hz(パルス幅 τ_p =2msから1000s)の範囲が可能となった。 ミリ秒域の高繰り返し周波数の場合は、図3に示すように サイクロトロンの加速用高周波をパワー変調してビームを チョップした。また、数秒以上の周波数域では、自動タイ マーにより機械的にビームシャッターを開閉した。ビーム ON/OFF の場合の試料温度制御の信頼性を確保するため、 ビーム電流は小さくし、低損傷速度2.0×10⁻⁷dpa/s(ON の

表1 パルス照射下クリープ用試験合金の化学組成

合金 元素	С	Ni	Cr	Fe
Fe-25Ni-15Cr 合金	0.07	25.7	15.7	Bal.
(7807)				



図1 パルス照射下クリーズ用試験片の形状

ビーム・固体相互作用の過渡応答計測技術に関する予備的研究



図2 パルス照射モードの模式図

とき)とした。

2.4 パルス照射下クリープ歪計測

単軸引っ張り式クリープ試験装置(図4)によってパル スイオン照射下の歪計測を行った。照射クリープ自身は試 料温度にさほど敏感な現象ではないが,試料の熱膨張変化 と分離して計測するためには,±0.1~0.3K 程度の高精度の 温度制御が必要となる。本装置は低熱膨張材料等で構成さ れ,元来は連続照射下のクリープ測定のために開発された ものであるが,一定の制約のもとでパルスイオン照射実験 にも適用できる。

イオン照射の場合,試料にはジュール加熱による大きな 熱流入があることから,その熱的揺らぎを補償して温度を 一定に保つことが眼目となる。とりわけパルスイオン照射 の場合,ビーム ON と OFF の間の大きな熱負荷の相違を補 償しなければならず,高速・高精度の温度制御が必要とな る。



図4 単軸引っ張り式照射クリープ試験装置 低熱膨張材料のインバー合金及び石英等で構成



図3 ビームパルス化方式。サイクロトロンの加速用高周波をパワー変調。

-289-

試料温度特性についての非接触・その場計測が重要であ り,放射温度計が必須となるが,市販の機種では,0.1ms程 度以下の高速応答性と放射率補正機能を兼ね備えたものは ない。そこで,図5に示すような新しい赤外放射温度計を 開発し本実験に適用した。これは放射率補正のための二波 長式と,高速の単波長域方式を複合化した赤外温度計測装 置「二波長比較/単波長域方式の高速・高精度赤外温度測定 装置」である。

本実験ではビーム加熱を除去するために,試料面に対し て平行方向に100m/sのヘリウムガス層流を吹きつけて強制 冷却し,その熱的変動を補償するために,試料抵抗(また は赤外温度計出力)で温度をモニターし,DC 直接通電加熱 法(応答速度 6 ms)により,高速/高精度の温度制御を行っ た。

本実験では制御する側(温度制御器)にのみならず,制 御される側,すなわち,試料側の熱応答も高速でなければ ならないという要請がある。我々の用いたヘリウム強制冷 却方式は,熱除去ばかりでなく,試料の熱時定数を小さく するという役割を果たしており,パルス照射実験には重要 な要素である。

図 6 は上記の赤外温度測定装置で計測した試料の熱応答性を示すものである。この図より、ヘリウム自然対流の場合,試料の熱時定数は τ =540msと比較的長いが、ヘリウム強制冷却時の熱時定数は160msであることがわかる。

フォイル状試料の実効的な熱時定数は、冷却速度hに逆 比例し、概ね

$$\tau = \frac{\rho C d}{h} \tag{1}$$

で与えられる¹⁴⁾。ここでρは密度(7.9g/cm³⁾, Cは比熱(0.5 J/gK), dは厚みの半分(0.005cm), そしてhは平均熱伝





図6 ヘリウムガス冷却におけるフォイル試料の熱応答性 テストパルスに対する温度の時間変化(100ms/div.) 自然対流(上)と強制対流(下)



図5 二波長比較/単波長域方式・赤外温度測定装置のブロックダイヤグラム

達率である。ヘリウム強制対流のとき,DC 電力より実測さ れたh=0.12W/cm²K を代入すると, τ=160ms となり,熱 応答の実測値と一致する。この時定数の値自体もかなり短 い応答時間であるが,過渡的な温度精度を要求すると,計 測制御の時定数は10ms 以下の高速応答性が必要となる。な ぜなら,熱時定数程度では,ビーム変動に対応する温度変 動分の1/e 程度の揺らぎを許してしまうからである。連続照 射ではビームの揺らぎ(通常数%)程度を制御すればよい が,パルス照射では100%のビーム変動を補償しなければな らない。一方,高速応答の制御系で,ループ利得を上げる と系は発振しやすくなる。これらの点に,パルス照射の温 度制御が,連続照射の場合よりはるかに厳しいものである ことが集約されている。

温度制御システムの制御精度は、図7に示すように,非 照射条件下で,試料の熱負荷を急変動させ,それに対する 温度変動幅により評価した。予めヘリウム流速と熱除去速





度の関係を計測評価しておき、ヘリウム流速を急に変化させて、それに対応する温度変動幅を熱膨張歪変化から読み とった。その結果、ヘリウム流速が100m/sに近い場合には、 ビーム ON/OFF の熱負荷変動に対して高精度の制御性 (~±0.3K)が得られることがわかった。

このようにして、イオン照射という大きな熱的擾乱の下 で、高速・高精度の温度計測・制御を実現し、照射下の高 精度歪計測($\Delta \epsilon \sim 10^{-5}$)を実現した。

2.5 共鳴的照射クリープ

図8はFe-25Ni-15Cr 合金において,連続照射後にパル ス照射に切り替えた際の歪変化を示す。非照射試料に対し, 連続照射を開始すると,最初数時間においては試料は過渡 的に収縮(体積変化)と,その後定常クリープ状態に到る。 本実験で用いた低線量率では,見かけ上歪は一定値になる。 この最初に長時間の連続照射を経るという操作により,初 期収縮や応力誘起過渡現象を実験的に分離し,純粋に「パ ルス照射効果」を抽出することができる。

連続照射では試料はほとんど変形しないにも拘らず,図 8に見られるように、パルス幅 τ_p =100s でパルス照射する と試料は著しいクリープ変形を呈する。連続照射からパル スモードへの切り替えの際、応力と温度は一定で、また、 ビームのピーク電流(ON)も不変、すなわち、平均電流(平 均損傷率)は半分に減少している。それにも拘らず、3~5 時間という短時間で、 ϵ ~10⁻⁴の大きな歪がもたらされた。 この現象は、 τ_p =20s~100s のパルス幅領域でのみ出現した。 また、各々のパルス照射の間に、連続照射をはさんだが、 連続照射では決して起きないことを確認した。

一方,より速いパルス領域,またはより遅い領域では, パルス誘起のクリープ促進効果はまったく見られなかった。



図8 Fe-25Ni-15Cr 合金冷間加工材のパルス照射下のクリープ。 長時間連続照射の後のパルス照射に切り替え,連続照射を 挟みながらパルス幅を変更

 $\tau_{p} \ge 200s$ では、歪みはパルス照射開始後減少し、時間とと もに飽和した。共鳴周波数域のパルス照射の後、あるいは 連続照射の後にパルス照射を行うと、正の歪変形が一部回 復(収縮)したかのように見える。また、 $\tau_{p} \le 1s$ の高速パ ルスでも、クリープ変形の促進効果は全く見られない。

図9は、Fe-25Ni-15Cr 合金の、パルス促進照射クリープ におけるパルス幅(繰り返し周波数)依存性を示したもの である。ここでクリープ歪みは一定歪み速度には到らない ので、一定時間後の歪み変化量で比較することとし、パル ス照射開始後3時間の歪みをとった。パルス促進歪みは、 673K、2×10⁻⁷dpa/sの条件で、CW(冷間加工)材及び SA

(溶体化処理)材ともに、 τ_p =50-100s付近でピークをとった。このピークは非常に鋭くはないが、これが共鳴的な現象であるといえる。このピーク値は約2×10⁻⁴であり、定常クリープ速度⁵⁾を仮定した場合の変形量に比べて、10²倍程度大きい変形速度である。ピークに対応するパルス時間幅は、SA材の方がCW材より長い。ピークにおける歪を比較すると、CW材の方がSA材より2倍程度大きいが、ここで重要なことは、転位密度の相違(>10²倍)ほどには違わないことである。SIPA等転位運動モデル¹⁾⁻³⁾では、クリープ歪みが転位密度の0.5~1乗に比例することを考慮すると、パルス促進変形は、むしろSA材にとって有利な現象であることを示唆する。応力依存性については、比例関係よりも緩やかではあるが、歪みと応力は正の相関があり、このことから、体積変化等ではなく応力誘起の現象であることが確認される。

図10は、Fe-25Ni-15Cr 合金の CW 材の、パルス促進歪 みのピーク値、すなわち、 τ_p =100s における歪みの温度依 存性を示したものである。中間温度673K でピークをとり、



図9 Fe-25Ni-15Cr 合金のパルス促進照射クリープのパルス幅 依存性。パルス照射開始後3時間の歪みで比較。○と△は 冷間加工材,●と▲は溶体化処理材。小さな数字は照射順 序



図10 Fe-25Ni-15Cr 合金冷間加工材のパルス促進歪みの温度依 存性

より低温側及び高温側では小さい。特に, 573K における値が, 673K より小さいことは注目される。

パルス促進歪みは少なくとも過渡的に大きな歪みを与え るが、より長時間、高線量までの系統的挙動は未だわかっ ていない。測定した全周波数域を繰り返していくと、漸減 する傾向がみられる。

2.6 共鳴的照射クリープに関する考察

パルス照射クリープは元来,核融合炉プラズマが,パル ス駆動であり,その条件での材料挙動を把握することが必 要であることから,研究が行われてきた。しかしながら, 肯定的な理論的予測があるにも拘らず,実験的には,照射 量補正等を行えばパルス促進効果はほとんどないというの が,従来の結論である^{10,11,13)}。今般,我々がパルス促進効果 を観測し得たのは,広範な周波数領域を系統的にしたこと 及び連続照射から切り替える実験方法により,パルス効果 を分離抽出できたことによる。

工学的な観点からは、本実験結果は、特定の周波数領域 ではたとえ照射線量が低くても大きなクリープ変形が発生 する恐れがあることを示した。また、従来の予想では、SA 材については照射による転位網が発達する以前はクリープ
.

変形が少ないはずであったが,特定のパルス照射では SA 材 も同程度の変形がもたらされることになる。次期核融合実 験炉 ITER 等では中性子線量率が小さくかつ100s 以上の長 時間プラズマ燃焼を設計仕様としている⁹。このため連続照 射・高線量率のデータから推定する限り,照射クリープは 重要な課題ではなくなった。しかしながら,本結果によれ ば,100s 程度のプラズマ継続時間は、「連続照射」とはみな せず,むしろパルス効果が強調されるパルス幅となってい る。100s を「共鳴パルス幅」とし、これより十分長いパル ス幅でも、または短くても変形は少ないが、このパルス幅 付近で大きな変形がもたらされることになる。

もし楽観的な見方をすれば、この効果は過渡的であり、 照射線量が増すに従って短時間で飽和するのかもしれない が、少なくとも、ボルトのような応力保持の必要な部品の 応力緩和⁴⁾,照射疲れその他の過渡変形に対する配慮は必要 となるだろう。

学術的な観点からは、本実験からはミクロの速度論的情報をかなりよく定義できる形で与えているという特色がある。すなわち、温度や応力一定の下、連続照射で準定常状態に到達してからパルス照射に切り替えると、金属組織的なパラメータ等は同じで、点欠陥比率のみを摂動的に変調できる。従って、照射下で並行しておこるその他の現象、すなわち、擬弾性的照射クリープ^{10,12}、応力誘起過渡現象¹¹⁾、負の初期クリープ等を考慮しなくてよく、点欠陥的摂動に対する応答と考えることができる。

照射クリープの機構として可能性のあるものは、一般論 として、1)応力誘起転位運動1)-3),16)、2)照射損傷組織変 化17,18), 3) 照射偏析・析出等が考えられる。最初のグルー プ1)はSIPAとかSIPA駆動すべりのモデルであり,理 解しやすくよく定式化されていることから,最も広く受け 入れられている。最近、低温で大きな炉内照射クリープが 報告されたが4),その著者は低温での遅い空孔拡散による孔 子間原子の非平衡的な濃化過程を考慮し、これらのモデル に非平衡的要素を加味すれば、説明できるとしている。し かしながら、今回見つけられたパルス促進クリープは、SA 材にも同程度に作用する過程であることを示している。今 回の低線量(0.007dpa/10時間)では、照射による転位網の 生成はあり得ず,応力誘起転位運動は主な機構ではないこ とを意味する。また、グループ3)も、低線量では起こり 得ず、特に、今回のようなモデル合金では未知の析出等が 生成する可能性も低い。

照射初期の変化の主なものは照射欠陥のクラスター化と 欠陥集合体の形成である。とりわけ孔子間原子ループの形 成によって歪みが生じる SIPA モデル¹⁷⁾は,転位の存在を予 め仮定する必要がなく矛盾がない。実際,ループがその面 法線を外力に一致させるように優先的生成することは透過 電子顕微鏡でしばしば観察されるところである¹⁸⁾。SIPN モ デルによれば,クリープ歪みは外力に対し優先的に配向し たループの過剰割合によってもたらされる。

パルス照射によって惹き起こされる状況は点欠陥モデル によって説明される。すなわち,

$$C_i = G - RC_v C_i - K_i C_i \tag{2}$$

$$C_v = G - RC_v C_i - K_v \quad (C_v - Cv^{th})$$
 (3)

ここで C_i , C_v はそれぞれ格子間原子,原子空孔の比濃度, Gは欠陥対の生成速度 dpa/s, Rは再結合速度, K_i , K_v は それぞれ,格子間原子,原子空孔の欠陥シンクへの吸収速 度である。SIPN モデルにおけるクリープ歪みはネットの原 子流れ,すなわち,

$$\phi = \mathbf{K}_{i}\mathbf{C}_{i} - \mathbf{K}_{v}\mathbf{C}_{v} \tag{4}$$

に比例し、この項のみが連続照射とパルス照射の違いをも たらす。この ∉ は定常状態ではほぼゼロであるが、転位バ イアスの応力依存性のためわずかにずれ、それが定常クリ ープの源泉である。しかしパルス照射ではこのような些細 な違いをはるかに越えた激しい状況になる。

これらの微分方程式(2),(3)は、時間の関数として数値 的に解くことができる¹⁹⁾。その解は、繰り返し周波数に対し て、ゆるやかではあるが共鳴的な挙動を示す。図11は、式 (4)の ϕ 振幅が最大となるパルス幅 τ_p =100s,転位密度 ρ_L = 10¹⁴/m²の場合の点欠陥密度を示す。転位密度一定の条件の もと、格子間原子、原子空孔密度は τ_p =100s付近で最大振 幅を与え、フラックス ϕ の振幅が最大となる。数値計算結 果によれば、 $\tau_p \leq 10$ sではパルス化は速すぎて、損傷速度 G/ 2の連続照射と同時になり、また $\tau_p > 200$ sでは、損傷速度 G の間欠的な連続照射とほぼ同じになり、特殊な効果は起こ り得ない。そして $\tau_p = 100$ s付近で大きなフラックス振動が 起きる。元々格子間原子のループ形成は起こりやすいので、



図11 長時間連続照射からパルス照射に切り替えた場合の格子間 原子と原子空孔の比濃度及び格子間原子のネットフラック スの時間依存性。τ_p=100s 及び ρ_L=10¹⁴/m²に対して計算

過渡的にせよ大きな格子間原子フラックスが与えられれば, ループ生成が進むことになる。

上記のモデルは核生成過程をあらわには取り込んでいな いが、パルス照射の本質はうかがい知ることができる。す なわち、格子間原子と空孔のバランスでそれぞれの濃度比 が決まる際、遅い空孔が蓄積される前は、格子間原子は濃 化する。従ってもし、丁度空孔が消滅する特性時間に等し いパルス化を行うと、継続的に大きなフラックス振動が与 えられることになる。この描像では、実験で得られた共鳴 パルス幅は、空孔の拡散的寿命に対応することになる。

このように、パルス照射は、照射クリープが元々もつ動 的・過渡的な側面を、マクロな性質として計測することを 可能にしたいということを強調したい。

3 照射欠陥光伝導のその場計測

3.1 序

照射下の光伝導に関しては、その場計測,特に照射下の 光学遷移計測という観点から、イオンビームと光の複合照 射に関する諸問題、すなわち、ビーム・試料配位、外乱防 止、遠隔操作等の検討を行った。高エネルギー放射線環境 においては、一次放射線の他、透過能の大きな二次放射線 (ガンマー線、中性子線)が周辺に放射され、光検出器の センサーは劣化し易い。従って、重照射領域までを扱う場 合は光学計測が困難である。工学的観点からも、核融合炉 のプラズマ診断装置等において、センサー材料の劣化は大 きな問題となっている⁶。特に、赤外光域の検知器材料は、 専ら半導体であり、それは一般に放射線劣化が激しい。ま た、放射線場における外乱、例えば残留放射線等が光セン サーに入射することによる誤差は小さくない。

そこで、本研究では、高エネルギー放射線場でも比較的 容易で信頼性があると考えられる光伝導計測を行った。本 方法では、試料自身が光センサーの役割を果たすため、既 に述べたような外的な誤差要因を極力減らすことができる という利点がある。また、応用上重要な、光から電荷キャ リヤーへの変換過程、量子効率等に対する照射欠陥の影響 についての情報を得ることができる。

3.2 実験方法

図12は金材技研サイクロトロンに赤外・可視域の分光器 を組み込み,軽イオン照射下その場光伝導計測装置として 完成させたものである。測定用試料は,試料ホルダーとは 電気的に絶縁され,高エネルギー軽イオンは試料と絶縁膜 を貫通する。試料ステージ自身がファラデーカップになっ ており,イオン電流が計測される。イオン照射には10MeV 中性子及び17MeV 陽子を用いた。これらは透過能が大きく, 損傷を試料厚み方向に均一に分布させることができる。光 伝導用試料には,単結晶の Si を用いた。試料は Au 蒸着及 び熱拡散処理(773K, 10分)によりプラナー型オーミック 電極を作製し,ロジウムメッキの後,リード線をインジウ



図12 軽イオン照射下その場光伝導計測装置。分光された光チョ ッパーを経由して試料に照射。計測は遠隔操作。

ム半田により取り付け,光照射面については,フッ酸系混 液によるエッチング処理を施した。

分光された光はチョッパーにより矩形波変調され, 試料 に照射され, 光電流はロックインアンプにより, 位相検波 測定される。また, パルス光源により, 光電流の過渡応答, すなわち, 光電子の寿命計測をも行うことができる。イオ ン照射を間欠的に停止し, 照射欠陥の蓄積にともなう光伝 導スペクトルの変化を追跡した。

3.3 実験結果及び考察

図13は結晶 Si について照射量を増やしながら室温で光伝 導スペクトルをとったものである。結晶 Si は室温において も明瞭に基礎吸収に対応するスペクトルが得られる(図の 最上)。スペクトルの長波長側の立ち上がりの波長がエネル ギーギャップに対応する。照射を開始すると、低線量の段 階からスペクトル形状をあまり変えずに急激にスペクトル 強度が減衰した。ここで、照射線量 dpa とは TRIM コード で計算したはじき出し量であり、生成された格子間原子・ 空孔対の比濃度である。実際に存在する照射欠陥濃度は、 再結合や集合等でそれ以下の値となる。

高エネルギーイオンにより半導体中に惹き起こされる劣 化現象は、宇宙ロケット搭載のIC等の宇宙線被曝で問題と され、シングルイベント効果及びトータルドーズ効果の2 つに分類される。前者では、イオンの電離作用による半導 体メモリーの反転等が問題となっており、後者では、照射 欠陥の蓄積により素子として劣化するものである。本研究 における光伝導の減衰効果は、トータルドーズ効果を見て いることになる。本実験の特徴は、フォトン密度、電子正 孔密度、損傷密度の互いの定量的な関係を得られることに ある。

図14は照射欠陥準位に関する光伝導過程を示す模式図で ある。価電子帯から伝導帯に電子が励起され、電子・正孔 により基礎吸収に対応する光伝導が生じるが、照射欠陥の



図13 結晶 Si に100MeV 重陽子を照射した際の光伝導スペクト ルの照射線量依存性。

作る禁制帯内の深い電子準位のトラップ効果のために減少 する。裾スペクトルは、欠陥準位から伝導帯(または価電 子帯)への光学遷移に対応する。

図15は、光電流と暗電流の照射量依存性である。10⁻⁷dpa 程度の照射欠陥量により光電流、暗電流ともに激しく減少 する。照射による基礎吸収・光伝導の減衰は、光により励 起された電子・正孔対の実効的な粒子束が減少するためで あり、その原因としては、照射による移動度の減少または 電子・正孔対の寿命の減少が考えられる。今の場合、既知 のはじき出し損傷の密度との定量的比較により、電子・正 孔対の寿命減少の影響であるといえる。なぜなら、試料厚 み方向に均一な比濃度10⁻⁷~10⁻⁶以下の原子的欠陥では、自 由な電子または正孔の移動度が何桁も減少することはあり 得ない。また、図15より、光電流と暗電流は欠陥比濃度(dpa) に対して逆比例の関係にある。これらのことから、基礎吸 収・光伝導の減衰は、照射欠陥が禁制帯内に作る準位によ る自由キャリヤーのトラップ効果であると考えられる。

図13のスペクトル(下2つ)に見られるように、照射線



図14 照射欠陥準位に関する光伝導過程を示す模式図



図15 結晶 Si に10MeV 重陽子を照射した際の,光伝導度(●) と暗伝導度(○)の照射線量依存性

量が10⁻⁶dpa 程度になると,基礎吸収の敷居値エネルギーよ り長波長側に「裾」のようなスペクトルが現れる。基礎吸 収スペクトルが単調に減少し続けるのと対照的に, 裾スペ

クトルは照射量とともに増大した。これは、禁制帯内の「深 い|電子準位を直接的に捉えたものと言うことができる。 裾スペクトルは、照射欠陥濃度が増すほど大きくなり、ま た,長波長(低エネルギー)側から波長掃引しても,短波 長側からの場合と同様に現れることから、トラップされた 電子の光励起・再放出効果ではない。従って、禁制帯内の 欠陥準位は,自由キャリヤーをトラップする作用とともに, 深い準位としてキャリヤーを供給していることになる。裾 スペクトルは、照射欠陥準位から伝導帯(または価電子帯) への励起であり、敷居値型の幅広いスペクトルとなる。欠 陥準位の状態密度がデルタ関数的であれば、放物線型など の明確な立ち上がりが得られるはずであるが、図13では 0.3~0.5eV の深さであることはわかるが敷居値は明確でな く,照射欠陥準位がエネルギー的に不均一分布しているこ とを反映していると見られる。また、深い準位としてキャ リヤーを供給する側面は、比較的高線量において暗電流が 減少せず、むしろ増大傾向になっていることにも現れてい ると考えられる。

4 結 言

イオンビームと固体の相互作用の素過程の動的評価法と して、周波数を変化させたパルスイオン照射下の歪み計測 技術を検討し、温度制御等の問題を克服して、ミクロな原 子移動過程の特性時間を計測・評価することができた。こ こで観測されたのは原子的欠陥の離合集散過程に関するも のであり、特性時間は10ミリ〜1000秒程度の遅い領域であ った。今後、より速い計測技術に向かって進むため、光学 計測等に移行していく予定である。照射下のクリープ歪み 変形は、1パルス当たりの信号が小さいこともあり、周波 数分解法のみが可能であったが、光学計測では、時間分解 法が可能となる。

一般に、物性の速度過程を計測する際、周波数分解法は、 速度過程を分離抽出するために用いられる。しかし、パル スイオンの周波数分解法の場合は、周波数分離する側面と ともに、共鳴的に強調する側面がある。これは主として、 2つの互いに従属するパラメータ(格子間原子と空孔)が 関与するためと思われる。

光学計測過程を組み合わせる際は,電子的速度過程と原 子的速度過程の分離が重要となるが,両者は必ずしも独立 ではないので,互いの時間相関性が重要となると考えてい る。

光伝導は,実験的には簡明で応用上も重要であるが,光 学遷移と電気伝導過程をともに含み,これのみで分析的に 機構を解明することは困難であるという問題もある。現在 は,不純物添加材によりフェルミ準位との相関を調べてい るが,今後は多角的な研究が必要となると考え,極低温化, DLTS 等を進めている。

参考文献

- P. T.Heald and M. V. Speight, Phil. Mag., 29 (1974), 1075.
- W. G. Wolfer and M. Ashkin, J. Appl. Phys., 46 (1975), 547.
- 3) R. Bullough and J. R. Willis, Philos. Mag., 31 (1975), 855.
- 4) M. L. Grossbeck and L. K. Mansur, J. Nucl. Mater., 179 -181 (1991), 130.
- N. Kishimoto, H. Shiraishi and N. Yamamoto, J. Nucl. Mater., 155-157 (1988), 1014.
- 6) ITER Design Team, ITER Concept Definition., 2 (IAEA, Vienna), (1989), p.109 and p.296
- 7) L. N. Bystrov, L. I. Ivanov and A. B. Tsepelew, Radiat. Eff., 97(1986), 127.
- E. P. Simonen and C. H. Henager, Jr., J. Nucl. Mater., 85&86 (1979), 873.
- 9) H. Gurol and M. Ghoniem, Radiat. Eff., 52 (1980), 103.
- R. J. McElroy, H. A. Hudson and R. J. Francis, UKAEA Report, AERE-R-7998 (1976).
- 11) P. Jung, J. Nucl. Mater., 113 (1983), 163.
- J. A. Hudson, R. S. Nelson and R. J. McElroy, J. Nucl. Mater., 65 (1977), 279.
- 13) P. Jung and H. Klein, J. Nucl. Mater. 159 (1988) 360.
- 14) D. J. Michel, P. L. Hendrick and A. G. Pieper, J. Nucl. Mater., 75 (1978), 1.
- 15) 例えば, D. R. Pitts and L. E. Sissom: Heat Transfer, McGraw Hill, (1977), 75.
- 16) L. K. Mansur, Phil. Mag., A39 (1979), 497.
- 17) R. V. Hesketh, Phil. Mag., 7 (1962), 1417.
- 18) A. D. Brailsford and R. Bullough, Phil. Mag., 27 (1973), 49.
- A. C. Hindmarsh, Lawrence Livermore Lab., Rept. UCID -30001, Rev. 3.

研究発表

- (口 頭)
- 中性子照射された金属の延性低下に及ぼすヘリウム効果の直接的測定,岸本,R.E. Clausing,L. Heatherly, K. Farrell,日本金属学会,1990.4.
- Fe-Ni-Cr 鋼におけるパルスイオン照射による過渡的歪減少効果,岸本,白石,日本金属学会,1991.4.
- Fe-Ni-Cr 鋼におけるパルスイオン照射による過渡的歪減少 効果-II, 岸本, 雨倉, 日本金属学会, 1991.10.
- 4) 中性子照射された高 Ni オーステナイト鋼の粒界脆化におけるヘリウムと析出物の効果, 岸本, 東北大金研研究会, 1991.
 12.
- 5) Fe-Ni-Cr 鋼におけるパルスイオン照射による過渡的クリー プ,岸本,雨倉,日本金属学会,1992.4.
- 6)オーステナイト合金におけるパルスイオン照射による共鳴的 クリープ変形,岸本,雨倉,日本金属学会,1992.10.
- (誌 上)

- Helium Gas Release Due to Grain Boundary Fracture in High Nickel Austenitic Alloys and a Ferritic Steel, N. Kishimoto, R. E. Clausing, L. Heatherly and K. Farrell, J. Nucl. Mat., 179-181, (1991) 998.
- 2) 二波長比較/単波長域方式の高速・高精度赤外温度測定装置, 岸本, 雨倉, センサー技術, 12(1992), 18.
- A Fast Response and Accurate Infrared Pyrometer Combining the Two-Wavelength Method and the Single -Band Detections, N. Kishimoto and H. Amekura,

Japanese Sensor Newsletter, 7 (1993), 27.

4) Resonant Creep of 316 Stainless Steel Under Pulsed Deuteron Irradiation, N. Kishimoto and H. Amekura, to be published in J. Nucl. Mat.

特 許

赤外温度測定装置,岸本,白石,ジャパンセンサー,特許登録第 1614676号,1991.8.

セラミック長繊維の引張り破壊機構に関する研究

経常研究 損傷機構研究部 増田千利,田中義久 平成2年度~平成4年度

要 約

連続繊維強化金属基複合材料(MMC)の破壊機構を明らかにするためには、強化材のセラミック繊維の破 壊特性と、繊維の破壊機構を明らかにしておくことが有用となる。このために金属基複合材料の強化材とし て実際に研究あるいは実用化されている代表的なボロン繊維、炭化珪素繊維及びカーボン繊維を用いて引張 り特性と破壊機構に関する基礎データを得ることを目的とした。

連続繊維強化 MMC では、破壊の基本となる強化繊維の強度特性及び破壊機構を検討した。特に強化繊維 として代表的なボロン繊維、炭化珪素繊維、カーボン繊維を取り上げ、強度のワイブル分布におけるばらつ きの原因を破壊力学的立場から解析し、統計的挙動に力学的に意味づけを行った。得られたデータと、破壊 プロセスとを併せて破壊モデルの構築と、力学的な強度解析を行う基礎データが得られた。

1 まえがき

一般に複合材料の多くは延性の大きいマトリックス材料 と高強度のセラミックス繊維とを組み合わせることにより, マトリックスにない高強度の材料を新たに人工的に創製し たものである。これまでに各種プラスチック材料をマトリ ックスとした PMC が実用化されている。一方金属をマトリ ックスとした MMC も民間航空機の胴体部に利用されてい る。特に構造材料としては材料の強度を密度で除した比強 度が高いことが複合材料の利点で,今後各方面で利用され るものと期待される。

各種複合材料は強化繊維の形状により長繊維強化複合材 料,短繊維強化複合材料と呼び分けることが多い。前者は 連続繊維を強化材としているのに対して,後者は切断繊維, ウイスカあるいは粒子を強化材としている点が異なる。両 者は複合材料の製造方法やその後の加工方法などにも違い がある。

本研究では長繊維を使用した複合材料の破壊機構を検討 する上で基本となる繊維そのものの破壊特性,破壊機構を 調べることを目的とした。複合材料には各種セラミックス 繊維が使用されているが,繊維そのものの破壊機構に関し てこれまでに研究された例は少なく,複合材料そのものの 破壊特性から統計的に推定することが一般的に行われてい る^{1,2)}。しかし複合材料の破壊機構そのものは非常に複雑で あり,それを解明するためにも繊維そのものの破壊特性等 を検討することが重要となる。

現在複合材料に利用されているセラミック長繊維では同 一繊維でも製造法などにより特性が異なるものもあり,そ れらを含めると非常に多いといえる。ここではとりあえず 代表的な,しかも取扱いが容易な直径の大きなボロンおよ び炭化珪素繊維を最初の2年間で取り上げ,最後に直径の 小さなカーボン繊維も検討した。

2 実験方法

CVD 法により製造された2種類のボロン繊維及び炭化珪 素繊維を用いた。ボロン繊維では両者ともタングステンを 芯線とし,直径は約140μmである。一方炭化珪素繊維はボ ロン繊維と同様直径は約140μmであるが,カーボンを芯線 としている。また表面にカーボンをコーティングしたもの と,コーティングしないものを用いた。なお紡錘法により 製造されたカーボン繊維も用いた。その直径が約6μmで, 束繊維から1本ずつ抜き取り特性を調べた。これも高弾性 率のものと,引張り強度が3GPa 程度のものの2種類を準備 した。

引張試験は JIS R7601に規定されている炭素繊維引張試 験法に従って、ボロン繊維ではゲージ長100mmの試験片を 100本用意した。また炭化珪素及びカーボン繊維ではゲージ 長25mmの試験片を用いた。(なおカーボン繊維ではゲージ 長を変えて、弾性率の検討も行った。)

それぞれの試験片直径と,評点間距離を測定した後,引 張速度0.5mm/min で引張試験した。破断時に弾性波による 2次破断により試験片の飛散を少なくするために,試験片 表面に粘着テープを張り付けた。ボロン繊維と炭化珪素繊 維については破面観察は走査型電子顕微鏡(SEM)を用い て行った。

3 実験結果

3.1 引張特性

図1,2,3にボロン繊維,炭化珪素繊維及びカーボン 繊維の引張特性を示す。図では破壊強度をワイブル確率紙 上にプロットしてある。一般にワイブル確率はセラミック などぜい性材料の破壊強度を検討する場合によく利用され, 傾きmがデータのばらつきの大きさを表し,m値が大きい



図1 ボロン繊維の引張り破断強度分布



図2 炭化珪素繊維の引張り破断強度分布



ほど、ばらつきが小さく信頼性が高いことになる。

図1はボロン繊維の結果であるが、A及びB材とも低強 度側でばらつきが大きく、高強度側では逆にばらつきが小 さくなっている。しかし平均的な強度はA材の方が、B材 に比べて大きい。低強度側と高強度側とでばらつきの傾向 が異なる原因としては破壊機構が異なることが予想された が、破面観察の結果、以下に述べるように低強度側では、 A、B材ともミラーゾーンの寸法が高強度側に比べ大きか ったこと以外に差は認められなかった。なお標点間内で破 壊した試験片の割合はA材で75%、B材で65%であった。

図2は炭化珪素繊維の結果である。白丸印のプロットは 表面のコーティングがない繊維のデータ、一方四角印のプ ロットはコーティングした繊維のデータである。これから 図上データのばらつきは前者の方が後者に比べて大きいこ と、また破壊確率50%点における強度は逆に後者の方が前 者に比べて大きいことが分かる。表面のコーティングによ りばらつき、強度特性が大きな影響を受けることが明らか である。この原因としては、表面をコーティングすること により、応力集中源となる SiC 繊維の表面に存在する微小 な凹凸がカバーされて破壊の起点の数と寸法が減少するた め、あるいはコーティングにより表面に圧縮の在留応力が 発生するためなどが考えられる。しかしいづれも確認され た事実はまだない。

図3にはカーボン繊維の特性を同様に整理した結果を示 す。この場合には破面観察を行っていないので、繊維その ものの観察例を写真1に示した。表面は平滑ではなく凹凸 している。図中で丸印が強度3GPa程度の繊維,四角印が高 弾性率の繊維のデータを表す。なお高弾性率の場合、ゲー ジ長が25mm,50mmの2種類の試験を行った結果も併せて



写真1 カーボン繊維

示した。ゲージ長25mm の場合平均強度は高弾性率の繊維 の方が低いが、ばらつきはほぼ同程度と考えられる。また 高弾性率の繊維の場合にはゲージ長が大きくなるとばらつ きも大きくなっている。特に低強度側のばらつきが大きい。

図4は引張り試験において得られる応力と変位との関係 を示す。これから高弾性率の繊維の方が図上の傾斜が大き いことが分かる。これをまとめたのが図5である。高弾性 率繊維の弾性率は約400GPaで、3GPaの強度の繊維では270 GPa程度で前者の方が大きい。カーボン繊維の場合には製 造温度により、特性が変化するといわれている。

3.2 破面観察結果

ここで用いたボロン繊維,炭化珪素繊維の引張破面は非 常に複雑で,破断部近傍で細かく繊維が砕けてしまうケー スが多かった。なお破面観察は行っていないが,カーボン 繊維の場合にも同様であった。破断位置が明らかになった 試験片は標点間内で破壊したものの中で約半分しかなかっ た。







図5 カーボン繊維の弾性率分布

3.2.1 ボロン繊維

ボロン繊維の場合,破面観察の結果起点が明らかになっ た試験片では,破壊は表面破壊と,内部破壊により生じて おり,ミラーゾーンは1個しか見られなかった。

写真2にボロン繊維の引張破面のうち,表面破壊の代表 例を示す。写真2(a)はA材の例で,試験片を傾斜させ て観察したもので,CVD法により製造したボロン繊維の表 面は写真の側面から明らかなように凹凸していることがわ かる。特に矢印のボロンの異常成長部の底からき裂が発生 していることがわかる。これに対して,写真2(b)はB 材の場合で,矢印で示すように表面に初期欠陥が存在し, それを起点としてき裂が発生し,成長して破断に至ってい る。

起点が明らかな破面を詳細に観察した結果,両材とも従 来から報告されているように,発生したき裂はミラー,ミ スト,ハックルゾーンが認められた場合があった。その他 に2次破断により一部欠けた破面も観察された。更に起点 近傍に直径1μm以下の欠陥が密集して,表面から直接ハ ックルゾーンが観察される例もあった。

写真3には内部の欠陥を起点として破壊した例を示す。 写真3(a)はマクロ写真で、中央の直径約15μmの白く円 状に見えるのが芯線のタングステン線で、その周囲がボロ ンである。芯線の周りを高倍率で観察したのが写真3(b) で、白く半円状に見えるのが、芯線で、比較的黒く見える 部分がボロンである。芯線との界面に黒く見えるのが、ボ イドでそれを中心としてミラー、ミスト、ハックルゾーン が観察される。これは表面破壊の場合と同様であることか ら、形成機構は同じと考えられる。内部破壊の場合ミラー、 ミストゾーンが観察されなかった。



写真2 ボロン繊維の破面



写真3 ボロン繊維の内部破壊

3.2.2 炭化珪素繊維

炭化珪素繊維のマクロ破面の例を写真4に示す。(a), (b)はSiC繊維の場合,(c),(d)は表面コーティング したSiC繊維の場合の例である。(a),(c)は繊維を真上 から観察したもので,(b),(d)はそれらを斜めから観察 したものである。いづれの写真においても中心に約30ミク ロンの円状の破面が認められるが,これは芯線のカーボン である。その外側がSiCである。

まず写真(a),(b)の場合,芯線にも界面近傍から破 壊したと考えられる放射状の段差のある特徴が観察される。 SiC 繊維部では複雑になっており,破壊の起点部は判断しに くいが,矢印で示した繊維の表面と考えられる。写真(b) の斜めから観察した例では,起点と考えられる SiC 繊維表 面部は比較的平坦になっている。またカーボン芯線にも放 射状の特徴が良く観察される。しかし起点部と推定した部 分は隠れて見えない。なお繊維表面部にはところどころに こぶが認められる。特に起点部と考えた表面には大きなこ ぶが観察される。この応力集中により破壊が生じたと考え られる。さらに表面には破面の右下に上下方向に黒いライ ンが観察される。これはき裂で,破面とは別の破壊が起こ っていることが分かる。

一方写真(c)(d)において,写真(a)(b)と異な る点は表面部に約3ミクロン程度の破壊の特徴が異なる部 分が観察されることである。これはコーティングされたカ

セラミック長繊維の引張り破壊機構に関する研究



 (a) 破面全体
 (b) 同左

 σ=2.47GPa
 NC



写真4 SiC 繊維破面観察例

ーボン層である。斜め上からの観察した写真から SiC の破壊は表面に観察される,こぶの底の部分からと考えられる。 またカーボン芯線は界面近傍から破壊していると考えられる。

以上のように SiC 繊維表面とカーボン芯線の2箇所から 破壊が生じていることがわかる。しかし表面コーティング した繊維ではコーティングと SiC との界面からき裂が発生 しているかどうかは、これだけでは不明である。そこで起 点部と思われる部分を高倍率で観察した。

写真5,6にその例を示す。写真5はカーボン芯線部の 観察例である。(a),(b)はSiC繊維の場合,(c),(d) はカーボン表面コーティングの場合である。(a),(c)は いづれもSiC,Cとの界面から破壊が発生していると考えら れる。これに対して(b),(d)ではカーボン繊維の表面 部と思われるところに1ミクロン程度の欠陥が観察される。 これを起点として破壊が生じているものと考えた。この他 にカーボン芯線内部に存在する欠陥も観察された。破面の 特徴からそれを起点として破壊したと考えられた。

写真6は繊維表面部における破壊の起点と思われる部分

を観察した例である。(a),(b)はSiC 繊維の場合である が,両者とも表面のこぶの底からき裂が発生していると考 えられ,破面は比較的平坦になっている。しかし定性的で はあるがボロン繊維の場合ほど平坦ではない。(c)の場合 には(a),(b)と同様に表面のこぶの底部から破壊して いるようであるが,起点は表面なのか,SiCとコーティング の界面なのかは不明である。

4 考 察

4.1 ミラーゾーン深さと破壊応力との関係

破面観察の結果,ボロン繊維の場合には,破壊の起点部 が明瞭であり,表面に存在する欠陥や応力集中部から発生 したき裂はミラー,ミストゾーンを形成しながら成長し, その後ハックルゾーンを形成して急速破壊すると考えた。 そこで急速破壊の開始はミストゾーンとハックルゾーンの 境界と考え,ミストゾーンの表面からの深さ(ミラーゾー ンとミストゾーンとの境界が不明瞭であるために,以下で は両者を併せた寸法をミラーゾーン寸法とする)が材料の 破壊特性に関係ある値と考え,破壊応力と関係づけて検討

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)



写真5 SiC 繊維破面観察例(心線部)

する。

図6にミラーゾーンの深さと破壊応力との関係を示す。 A, B材とも表面破壊と内部破壊が観察されたので, 図中 では記号を変えて表してある。まず表面破壊のデータの場 合について検討する。データはばらついているが, 破壊応 力はミラーゾーンの深さの増加にともなって, 両対数紙上 でほぼ直線的に減少する。しかし全体的にはA, B材で一 致せず同一応力に対するミラーゾーン深さはA材の方がB 材に比べ小さくなっている。なお強度分布では低強度側で ばらつきが大きくなり,高強度側と傾向が異なっていたが, 本整理ではその相違が認められなくなっている。

一方内部破壊について検討すると、データが少ないため に明確にはいえないけれども、A、B材とも余り差はなく、 破壊応力はミラーゾーン深さの増加に対してやはり直線的 に減少している。芯線とマトリックスとの界面近傍に存在 するボイドを起点として発生したき裂がミラー、ミストゾ ーンを形成して成長するために、A、B材の差は少なく、 データの傾向が一致したものと考えられる。

一方炭化珪素繊維の場合にも,上記のボロン繊維と同様

な検討を試みた。図7にミラーゾーンの深さと引張り破壊 強度との関係を示す。ここではSiC 繊維の場合には表面破 壊(白抜きのプロット)と芯線のカーボン繊維に見られる ミラーゾーンの半径(黒塗りのプロット)をとってデータ を示した。なお表面コーティングしたSiC 繊維の場合には 芯線に見られるミラーゾーンの半径とデータ(黒四角印の プロット)のみを示した。これはSiC の表面近傍を起点と する破壊では明確に起点を特定できなかったために、除い た。

全体的にミラーゾーンの半径あるいは深さが小さい範囲 においてはばらつきが大きく傾向ははっきりしないが,ミ ラーゾーン深さが大きくなると右下がりの傾向となる。

4.2 ミラーゾーンの形状

ミラーゾーンの形状に関してはそれが明瞭に観察された ボロン繊維のみについて検討した。前項において表面破壊 の場合,A,B材でデータの傾向が異なることを述べたが, この原因を検討するために,ミラーゾーンの形状を調べた。 破面写真上でミラーゾーンの表面長2a,と深さbを計測し た。ここでミラーゾーンの形状をb/aで表し,2aとの関係

セラミック長繊維の引張り破壊機構に関する研究



(a) 繊維表面起点部(その1) σ=1.15GPa



(b) 繊維表面起点部(その2)
 σ=2.60GPa



NC

写真6 SiC 繊維破面観察側(繊維表面部)







図7 破断強度とミラーゾーン深さの関係

を調べ、き裂起点による影響を検討した。その結果を図8 に示すが、白丸のA材の場合 b/a は2 a の増加に対して減少 する傾向にあるが、黒丸のB材の場合には2 a によらず、b/ a が約1のまわりにばらついている。なおB材の1点のみ傾 向が異なっているが、この原因は今後の検討課題である。

これらの傾向の違いは破面観察の項でふれたように, A 材, B材で起点が異なっていることに起因すると考えられ る。すなわちA材では表面の異常に大きく成長したノジュ ラーの底からき裂が発生していたが,き裂の発生部が広い ため,表面方向にき裂が成長するために b/a 値が1以下に なったものと考えられる。これに対してB材では表面に存 在する深さ約1μm以下の初期欠陥を起点として発生したき 裂が,ほぼ半円状に成長しているものと考えられる。これ が図6において, A, B材の表面破壊のデータが一致しな い原因である。

4.3 ミラーゾーン寸法と応力拡大係数との関係

図9にミラーゾーン形状を考慮して計算した応力拡大係







図9 応力拡大係数とミラーゾーン深さとの関係

数³⁾とミラーゾーン深さとの関係を示す。1 点のみを除いて 表面破壊及び内部破壊の場合とも、ミラーゾーン深さに無 関係に応力拡大係数はほぼ一定になっている。特に表面破 壊の場合には、4.3項で述べたように、A、B材でデータが 一致しなかったが、本整理ではばらつきはあるが、両者の 差はかなり少なく、ほぼ一致していると考えても良い。こ れは4.3項でふれたように、ミラーゾーンの形状が両材料で 異なることによると推測される。

一方内部破壊では当然のことながら、A, B材でミラー ゾーンの形状に相違が認められなかったために、A, B材 のデータがほぼ一致したと言える。

表面破壊との内部破壊で一定となる応力拡大係数が前者 で平均約9.8MPa・m^{1/2},後者では約4.6MPa・m^{1/2}と約2 倍異なっている。この原因は現在不明であるが,一つの原 因として繊維の軸方向に残留応力が分布していることが考 えられる。繊維はタングステンとボロンから構成されてい る。両者の熱膨張係数⁴は4.5×10⁻⁶,8.3×10⁻⁶とボロンの 方が約2倍大きい。このために製造時に高温から冷却され る段階で,ボロンの収縮率が大きいためにタングステンに 圧縮の残留応力が生じると考えると,定性的には説明でき る。

表面破壊と内部破壊の応力拡大係数の差が,残留応力の みに起因すると考えると,表面近傍と芯線近傍では約1.5GPa だけ残留応力が異なることになる。一方破断後ある期間を おいて再度破面を観察した結果,芯線のタングステンが破 面から突き出していることが確認された。これはA,B材 とも同様であった。これはまわりのボロンの残留応力によ り芯線のタングステンが拘束されていたものが,破断によ り圧縮残留応力が解放され,破面上に突き出したものと考 えられる。なお破面観察の結果芯線近傍のボロン部に微細 なき裂が認められたが,これはタングステンの突き出しに より生じたものと考えられる。

一方炭化珪素繊維の場合にも同様な検討を行った。結果 をまとめると図10に示す。これから白抜きの記号で示すよ うに,表面破壊の場合には約6.5MPa で最大応力拡大係数, Kはほぼ一定になっているが,黒塗りの記号で示すように, 内部破壊の場合にはミラーゾーンの半径に対してKは右上 がりの傾向になっている。

4.4 破面の検討

ボロン繊維の場合には破面にミラーゾーンが明瞭に観察 されたので、破面上の特徴について、さらに検討を加えた。 写真7は破断したのち6ヶ月経過した破面を観察した結果 である。中心の突き出した部分は芯線のタングステン線で ある。タングステン芯線の破面には微細なき裂が認められ る。またその周囲のボロン繊維にもき裂が観察される。

写真3と比較すると明らかなように破断直後の破面では 芯線はほとんど突き出しや,入り込みは認められない。こ のことからタングステン芯線の突き出しは,タングステン



図10 応力拡大係数とミラーゾーン深さの関係



写真7 ボロン繊維の破面(破断後6ケ月経過)

芯線に加わっていた応力が破壊したことにより解放された ためであると考えられる。しかし破壊と同時に突き出して こないで,破壊後に出てくる原因が不明である。

このためにタングステン芯線を観察したものが写真8で ある。これから分かることは表面が凹凸していることであ る。このために芯線はボロン繊維との摩擦により圧縮の残 留応力を受けていることが想像される。これが破断後応力 が解放され、芯線の周囲のボロン繊維にある微細なき裂が 壊れたりして、摩擦が減少して突き出してきたと考えられ る。

タングステンとボロンとは製造過程において反応を生じ ると考えられる。そこで破面において EPMA による定性分 析を行った。その結果を**写真 9** に示す。上の白い円状の部 分がタングステン芯線である。これに対してボロンとタン



写真8 ボロン繊維のタングステン芯線



写真9 ボロン繊維の破面の EPMA 分析

- 307 -

グステンについての面分析結果が中央と下段の写真である。 これからタングステン芯線の中にはボロン元素はほとんど 移動していないこと、逆にボロンの中にはタングステンが 移動していないことが分かる。これから両者の反応はほと んどないといえる。このためにタングステンはボロンとの 反応により脆化していないと考えられる。このためにもし 両者の界面が良く接触していれば、ボロンとタングステン の熱膨張係数の差はそのまま、残留応力として蓄積される と考えられる。これが表面と内部破壊の場合にK値に影響 を及ぼしたと考えられる。

一方炭化珪素の場合には両者ともセラミックであるため に、両者の熱膨張係数の差はボロンとタングステンの場合 に比べて小さいと考えられる。このために残留応力の影響 が現れなかったと考えられる。

写真10に SiC 繊維の破面観察例を示す。これは写真4 に 比べて芯線のカーボン繊維が大きく突き出して観察される。 写真10(a)において破断部として芯線のカーボン繊維と SiC 繊維の他にカーボン繊維とSiC 繊維との間にも認めら れる。カーボン繊維に何らかのコーティングが施されてい るとの報告はないことから、これはSiC とカーボンの界面



(a) $\sigma = 2.47$ GPa (SiC/C)



(b) σ=2.58GPa (C/SiC/C)写真10 SiC 繊維の破面

に形成された反応層の可能性がある。これは写真10(b) においても観察される。このように SiC 繊維の場合にはボ ロン繊維とは異なり,破壊のプロセスが非常に複雑になっ ていると言える。なお写真10(b)の表面側において,カ ーボンのコーティング層が SiC 繊維とは異なる部分で破断 していることが分かる。

4.5 き裂の発生挙動検出の試み

以上のように代表的なセラミック繊維の強度特性や破面 観察から,破断の特徴等が検討できたが,最後にこれらの 結果を確認し,破壊機構を明らかにするためには,き裂の 発生と成長機構を検討することが必要である。このために き裂の発生状況を調べることをボロン繊維を用いて試みた。 まずき裂の発生を電気抵抗変化から検出するために,表面 に金を蒸着した。試験速度を非常に遅くして,抵抗変化を 調べたが,破断が瞬時にして生じるために,検出できなか った。今後は組織的に繊維と同じ条件の大きな試料を用い てき裂の発生,成長機構を検討することが有用となろう。

5 まとめ

複合材料の代表的な強化繊維として用いられてきたボロ ン繊維,炭化珪素繊維,カーボン繊維を用いて,強度のば らつきを検討すると共に,ボロン繊維,炭化珪素繊維につ いては破面観察結果を基に力学的な検討を加えた結果,破 壊の起点は製造時に生じる微小な欠陥及び応力集中部であ ること,更にき裂の安定成長部の形状寸法を基に力学的な 解析を行った結果,強度分布で差が認められた。低強度側 では高強度側と基本的に破壊機構が異なることはなく,き 裂の大きさが異なることのみで,力学的に同様な整理が可 能で,両者に相違は認められないことが分かった。

以上に述べた結果以外にも強度に及ぼすゲージ長の影響, 試験速度の影響に関しても検討を行った結果,基本的には 本検討結果と同様に整理可能であり,それぞれの影響因子 の検討が可能であることを確認した。更にボロン以外の繊 維,例えば炭化珪素についても検討を行っている。基本的 には同様な検討が可能であると考えている。

以上セラミック繊維そのものの破壊特性や破壊機構を検 討してきたが、複合材料としての破壊機構を検討する上で は、さらにマトリックス金属とセラミック繊維との界面反 応による繊維の破壊機構を検討することが重要となる。ま た炭化珪素繊維、カーボン繊維に関しては金属基複合材料 以外にもセラミック基複合材料に利用し、各種の検討が行 われている。この場合にも金属基複合材料と同様に製造時 や高温時における使用中に界面における反応が生じるため に界面反応における繊維の劣化による強度低下や、その場 合の破壊機構の解明が劣化防止を検討する上で重要となる。

参考文献

1) G. K. Layden, J. MAt. Sci., 8 (1973) 1581.

2) J. V. Boggio, O. Vingsbo, ibid, 11 (1976) 273.

- 3) "Stress Intensity Factor Handbook", 2 (1986) 669, 822.
- 4) 理科年表,物理化学,(1985)物57.

研究発表

(口 頭)

- 1) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労特性,田中義久,増田 千利,日本金属学会第106回講演大会,平成2.4.
- 2) SR を用いた単色X線 CT による金属基複合材料の内部破断 繊維観察,増田千利,田中義久,宇佐美勝久,平野辰巳,日 本金属学会第106回講演大会,平成2.4.
- Fatigue Fracture Mechanism of Discontinuous Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Fukazawa, 1st Japan-France Composite Seminar, 1990. 3. Paris.
- 4) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労破壊機構,田中義久, 増田千利,日本材料学会第7回フラクトグラフィシンポジュ ウム,平成2.6.
- 5) ボロン繊維の引張破壊機構,田中義久,増田千利,日本材料 学会第7回フラクトグラフィシンポジュウム,平成2.6.
- 6) Fatigue Crack Propagation Properties for SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matix Composites, 6th Japan-US Composites Symp., 1990. 6. Hatiooji.
- 7) 超音波顕微鏡による MMC の内部観察,田中義久,増田千利,日本材料学会第7回X線材料強度シンポジュウム,平成2.7.
- 8) ボロン繊維の引張特性の破壊力学的検討,田中義久,増田千利,日本鉄鋼協会第120回講演大会,平成2.9.
- 9) Fatigue Crack Propagation Mechanism of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Yamamoto, M. Fukazawa, ASM Int. Symp. and Exp., 1990. 10. Detroit.
- Observation of Inner Fibers for Metal Matix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, ASM Int. Symp. and Exp., 1990. 10. Detroit.
- 11) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects for Metal Matrix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami and T. Hirano, 5th Int Symp. of Nondestructive Characterization of Materials, (1991-5), Karuizawa.
- Fracture Analysis of Tensile Strength for Boron Fibers, C. Masuda, Y. Tanaka, 8th Int. Con. Composite Materials, 1991. 7, Hawaii.
- High Temperature Fatigue Fracture Mechanis for SiC Whisker Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Yamamoto, M. Fukazawa, 8th Int. Con. Composite Meterials, 1991. 7, Hawaii.

- 14) Effect of defect size of fatigue strength for SiC whisker reinforced A6061 aluminum alloy matrix composite, C. Masuda and Y. Tanaka, 9th Int. Conf. Composite Materials, Spain, Madrid, (1993).
- (誌 上)
- Fatigue Fracture Mechanism of Discontinuous Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, M. Fukazawa, Advanced Composite (1990), 62, Sirpe Pablishers, Paris.
- Argolithm for 3-dimensional Analysis of Cleavage Facet and Its Application for Brittle Fracture Surface of Steels, T. Takano, H. Sumiyoshi, C. Masuda, ISIJ, 30 (1990), 552.
- 3) へき開ファセット破面領域の3次元解析アルゴリズムの開発 とその鉄鋼材料のぜい性破面解析への応用,住吉英志,高野 太刀雄,増田千利,鉄と鋼,77 (1991),298.
- 4) SiC ウイスカ及び SiC 粒子強化アルミ合金の疲労特性に及ぼ す含有率依存性,増田千利,田中義久,山本元広,深沢 稔, 日本複合材料学会誌,17 (1991),66.
- 5) SiC ウイスカ強化複合材料の高温疲労特性,田中義久,増田 千利,山本元広,深沢 稔,材料,40 (1991),748.
- ボロン繊維の引張特性の破壊力学的検討,田中義久,増田千利,栗山俊彦,材料,40 (1991),869.
- 7)超音波顕微鏡の複合材料評価への応用,増田千利,金属, (1991),29.
- 8) 複合材料の疲労特性, 増田千利, 軽金属, 41 (1991), 541.
- Fatigue Fracture Mechanism of SiC Whisker or SiC Particulate Reinforced Aluminum Matrix Composites, C. Masuda, Y. Tanaka, J. Mat. Sci., (1991), 413.
- 超音波顕微鏡による複合材料の変形・破壊挙動解析,田中義 久,増田千利,宮坂千晶,材料,41 (1992),1061.
- SR による単色X線CTを用いた金属基複合材料の内部繊維,欠陥評価,田中義久,増田千利,宇佐美勝久,平野辰巳, 今井良雄,塩田一路,古林英一,岩崎 博,鉄と鋼,78 (1992), 500.
- 12) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, K. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, Nondestructive Testing and Evaluation, 8-9 (1992), 779.
- 13) 繊維強化複合材料の残留応力の評価, 増田, 塑性と加工, 33 (1992), 1132.
- 14)金属基複合材料の機械的性質,増田,材料科学,30 (1993),112.
- 15) SiC ウイスカ強化 A2024複合材料の疲労き裂成長特性,増
 田,田中,複合材料学会誌,20 (1994),116.
- 16) Fatigue crack propagation properties for SiCw/A2024 composites, C. Masuda and Y. Tanaka, Adv. Composites Materials, 3 (1994), 319.

特定有害金属の除去に関する調査研究

調查研究 機能特性研究部 富塚 功,宮崎昭光,岡本三永子 内山正史*,松村芳美* 平成4年度

1 緒 言

この研究は、1) チェルノブイリ事故に伴う現在の環境 汚染の状況、2)で現地で採られている汚染除去対策、3) 吸着法を利用した低濃度汚染の除去の現状と可能性、の3 つのサブテーマで行われた。このうち、1) および2) は ウクライナ共和国の協力を得て行うものであり、平成5年 度の重点基礎研究「金属原子や電子をドープした分散炭素 材の電場下での吸着現象の研究」(このテーマでウクライナ 共和国からの招聘研究員を予定している) に引継がれ、現 在完結していない。そのため3) の部分のみについて報告 する。

2 吸着法を利用した低濃度汚染の除去の現状と 可能性についての文献調査の報告

2.1 調査の範囲と目的

この文献情報調査では、炭素材による水溶液からの金属 イオンの除去を対象として行なった。

一般に炭素材料を吸着材として使用する場合には、表面 積の増加のため、もしくは表面に別の官能基を用意するた めに賦活処理を行なうのが普通であるが、これには炭素材 を1)高い温度で酸素や炭酸ガスと接触させる方法、2) りん酸などの酸と接触させる方法、3)EDTA などの有機 系の薬品を付加させる方法、の3つがある。

今回の調査の結果では、2)の方法を採用している報告 はなく、大部分は1)を採用し、若干3)を採用している ものも発見された。今回はこのうち、1)のもの(炭素材 料を賦活しないものも含む)のみをとりあげている。

2.2 調査の結果

*客員研究員

2.2.1 吸着の目的

水溶液から金属イオンを除く目的には,天然の飲料水か ら有毒な元素を取除くことを目的としたものと原子炉関係 で放射線元素で汚染した廃水を除染することを目的とした ものがあった。

また,前者には水の浄化より,むしろ農業廃棄物の有効

利用の立場から研究が行なわれていると考えられるものが あった。

2.2.2 供試材および試験方法

2.2.2.1 吸着が試みられているイオンと定温吸着 線が測定されている最大濃度

今回調査した文献で取上げられていた元素は表1のとお りである。この表から、研究の動機には、1)メッキ工場 などの廃水の処理、2)上水の水質の向上、3)原子炉関 係の廃水からの放射能除去、の3つの異なったものがある ものと推定される。

除去対象の水溶液の濃度は、メッキ廃液の処理と推定される Cr では600mmol/l,原子炉関係の廃水処理を意図した Co では 1 μ mol/l の領域であるが、そのほかは 1 mmol/l 領域である。

2.2.2.2 吸着材

吸着に使用されている炭素材を表2に示す。この表から, 研究の意図には,吸着現象の学問的解明のほかに,廃棄物 ないしは工業産品の新しい用途開発,活性炭のコストの低 減など,さまざまなものがあることが推定できる。

2.2.2.3 吸着方法

吸着を行なわせた方法は大部分が回分式^{1),2),3)},で流通法^{2),4)} は少ない。

2.2.2.4 吸着量の測定方法

吸着量の測定方法は、吸着後の溶液もしくは炭素材料の 放射能を吸着前と比較するものが多く^{1),2),4),6),7),8)},原子吸光 を利用したもの^{3),5),10),11)}がこれに続いた。ほかに、熱量計⁴⁾,

表1 文献に表れた除去対象元素とその最大濃度 (特に記入していない濃度は mmol/l 単位)

Cr(VI)	6001)
OCr(II)	6001)
● Hg(II)	20^{2} , 1^{4}
●Zn(II)	0.3^{3} , $1^{4(10)}$
● Cd(II)	0.2^{3} , 1^{4} , 20^{8} , 0.25^{10}
● Cu(II)	0.8^{3} , 100 ppm ⁹ , 1.25^{10}
Pb(II)	1500ppm^{5} , 1^{10} , $100 \text{mg}/l^{11}$
● Co(II)	10^{-4} ⁶⁾ , 6×10^{-5} ⁷⁾

表2 吸着に使用されている炭素材とその表面積
 []内は表面積。単位 m²/g。
 測定方法は窒素と炭酸ガスが混在。

●活性繊維の布	[1460] 1),
	[1300] ²⁾ ,
●アーモンドの殻を炭酸ガス中で賦活	[1103] ³⁾ ,
	[867-1784] 7)
(硝	酸処理品を含む)
	[1246] 11)
●オリーブの種を炭酸ガス中で賦活	[1316] ³⁾ ,
	[1162] 11)
●桃の種を炭酸ガス中で賦活	[876] ³⁾ ,
	[999] 11)
Cheviron BPL	[1000] 4)
🔘 Graphon	[85] 4)
●ピッチ系炭素繊維を自家賦活	[480-1710] 6)
● Merck 活性炭およびその処理材	[不明] 5)8),
	[756] 11)
● Spheron 9 ベンゼン可溶分を除去)	[不明] "
無煙炭を賦活	[196] 10)

屈折計4), 滴定9)などによるものがあった。

2.2.3 所 見

2.2.3.1 研究報告のパターン

研究報告のパターンは,まず吸着平衡に至るまでの時間 を確認し,これに基づいて等温吸着線を測定するのが標準 的である。

等温吸着線はLangmuirの式およびFreundlichの式の成 立の有無が検討されているのが普通で、Langmuirの式の定 数の値が、試料炭素の水準が複数の場合には、表面積、細 孔径、表面官能基、などを因子として論じられている。ま た、試料炭素が1種類の場合も含めて、多くの場合にpHは 変動因子として取上げられており、例外的に温度、電場な どの影響を検討しているものがある。さらに、流通法では カラムおよび流量の特性を変化させている。

検討した吸着イオンの種類が複数の研究では、同一の炭 素材料に対する吸着特性は一般にイオンによって異なった が、この原因は、水和したイオンの半径、そのほかに帰せ られている。

2.2.3.2 平衡までの時間

平衡に到達するまでの時間は短いもので40分(この場合 は溶液が濃厚)¹⁾,長いもので50時間¹¹⁾で,非常にばらつい ている。平衡までの時間には炭素材の種類が影響している ようで,炭素繊維¹⁶⁾やカーボンブラック⁹⁾では短く,農業廃 棄物(10-50時間)や無煙炭(24時間)¹⁰⁾では長い。

2.2.3.3 pHの影響

一般にpH3以下では吸着は少なく、3~5の間で増加し、 その後は大きな変化はない。ただし、アルカリ性の領域で は水酸化物が沈殿し、これと吸着との区別が困難になる。 強い酸性で吸着が小さい理由は,酸性では表面電価が正 になり,金属イオンが表面に近付きにくくなるためとして いるものが多い。

2.2.3.4 表面積との関係

吸着量は表面積に比べて小さく、全表面積と比較してた かだか20~30%、場合によっては10%以下としている報告 が多い。この原因として1)表面のうち活性サイトでしか 吸着が起きない、2)試料の外側にしか吸着しない、など の理由が挙げられているが、仮定しているイオンの断面積 の値が小さすぎるのではないかという考えもある。

また,多くの報告では水が入れない細孔には金属イオン は吸着できないと考えている。

2.2.3.5 等温吸着式の形

等温吸着式の形としては Langmuir 型や Freundlich 型で 論じているものと Giles の分類で論じているものとがある。

今回の論文では等温線に Langmuir の式が成立するとしているもの^{2),3),8),9),10)}(ただし⁸⁾は一般化した式が成立)と,しないとしているものがあった^{6),7)}。また,Freundlichの式については成立しないと明記してあるものはなく,^{6),7),8),9)では成立すると明記してあった(ただし,⁸⁾は低い濃度範囲のみ成立)。}

2.2.3.6 電位の影響

液に対して炭素材に電位をかけた場合の影響に言及して あるのは²⁾の文献だけである。この文献では10mmol/1の酢 酸水銀に10mmol/1の食塩を添加して、pH = 3で流通法で 試験を行なっていて、加えた電位は正と負にそれぞれ1Vで ある。得られた結果では負に1V加えた場合については予 想されたように吸着量(正確には除去量)が増加している が、正に電位を加えた場合にも除去量が増加している。こ れについては特別な考察は加えられていない。

2.2.3.7 表面官能基の影響

湿潤熱測定の結果⁴⁾では,表面官能基の有無に関係なく湿 潤熱が同じ値を示すことから,表面官能基の有無は金属イ オンの吸着に関係ないとしている。

ただし、イオン交換を考えている文献もある⁸⁾。

参考文献

- G. G. Jayson, J. A. Sangster, G. Thompson and M. C. Wilkinson : Carbon, 31 (1993), 487.
- G. G. Jayson, J. A. Sangster, G. Thompson and M. C. Wilkinson : Carbon, 25 (1987), 523.
- M. A. ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, J. Rodiguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo : Carbon, 26 (1988), 363.
- 4) A. J. Groszek : Carbon '92 C14.
- A. Macias-Garcia, A. Espinosa-Mansilla, C. Valezuela-Calahorro : Carbon '92 P-C21.
- 6) C. H. Jung, W. Z. Oh, S. K. Ryu, B. S. Rhee : 21st Biennial Conference on Carbon.
- 7) J. Rivera-Utrilla and M. A. Ferro-Garcia : Carbon, 25

(1987), 645.

- 8) R. Dowbowoloski, M. Jarniec and M. Kosmulski : Carbon, 24 (1986), 15.
- 9) M. Arsala Kahn and Yousaf Iqbal Khattak : Carbon, 30 (1992), 957.
- N. Petrov, T. Budinova and I. Khavesov : Carbon, 30 (1992), 135.
- 11) M. A. ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, and I. Bautista-Toledo : Carbon, 28 (1990), 545.

生物機能の分離・精製プロセスへの利用に関する調査研究

調查研究 反応制御研究部 尾崎 太 平成4年度

要 約

金属元素の分離・精製という観点から、生物の物質移動機能とその制御機構に着目し、生物の基本単位で ある細胞の細胞膜を通して制御された選択的物質移動,蓄積機能を利用した新しい分離・精製法の可能性を 調査した。

金属の分離・精製プロセスへの生物機能の利用を考える場合,1)生物細胞,特に比較的単純な生物であ る微生物を直接利用する手段,2)細胞の機能をアイデアとして利用する人工的な反応系の構築による手段, の2つの道がある。

この二つの観点から,まず1) 微生物を対象として,その金属元素濃縮能について調査し,続いて2) 細胞の特殊な機能を人工プロセスにおいて再構成することを想定して,細胞の分子生物学的な観点から得られた知識に学び,細胞膜内外における金属元素の移動・濃縮機構を調査した。

1 緒 言

高等生物は特殊化した多くの細胞の集合体として生命機 能を営んでいる。この集合体はもちろん単なる細胞の集団 ではなく精密な制御機構と階層構造を有するシステムであ る。生体システムの基本的な単位である細胞も細胞膜を通 じてエネルギーや物質移動の制御機構を持っており,生体 システムの単位サブシステムを形成している。細胞のミク ロな機能・機構は細胞を構成する緒器官の機能の解明から 階層がさらにミクロの分子・原子レベルでの作用が,分子 生物学の最近の発展により明らかになりつつある。未知の 部分をまだまだ残しながらも,細胞というシステムはいわ ゆる生命の神秘というまぼろしの高みから,分子・原子の 協調運動として従来の物理化学と同様な水準での考察が可 能になろうとしている。

本調査研究では,金属元素の分離・精製という観点から, 細胞の細胞膜を通して制御された選択的物質移動,蓄積機 能を利用した新しい分離・精製法の可能性を調査した。

金属の分離・精製プロセスへの生物機能の利用を考える 場合,1)生物細胞,特に比較的単純な生物である微生物 を直接利用する手段,2)細胞の機能をアイデアとして利 用する人工的な反応系の構築による手段,の2つの道があ る。

この二つの観点から、まず1)微生物を対象として、そ の金属元素濃縮能について調査し、続いて2)細胞の特殊 な機能を人工プロセスにおいて再構成することを想定して、 細胞の分子生物学的な観点から得られた知識に学び、細胞 膜内外における金属元素の移動・濃縮機構を調査した。

2 微生物の金属元素濃縮能

環境中に生きる生物はその生命活動を維持発展させるた めにそれぞれの環境と相互作用を営んでいる。そこで、生 物は必須元素と呼ばれる必要不可欠の元素を取り込んでい る。必須元素の中でも有機物の主構成元素であるH, C, N, O, P, S (この6元素で原子の数として99.4%以上 を占める)と比較的多量に存在する Na, Mg, Cl, K, Ca, Fe を含めた12元素を常量元素といい、B, F, Si, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sn, Mo, Iの15元素を 微量元素という"。主構成元素はタンパク質,炭水化物,脂 肪, ヌクレオチド, 及びエネルギー代謝に関連する ATP や ADP などの体内有機分子を構成している。Na, Mg, Cl, K, Ca は動きやすいイオンとして存在し、細胞内の電荷を 制御する働きがある。その他の必須元素は主として遷移金 属であり,生体内で,タンパク質,核酸あるいはATPやNAD のようなポリリン酸化物を配位子として錯体を形成し、生 体の潤滑油的な役割を果たしている。金属イオンを含むタ ンパク質は、金属タンパクや金属酵素と呼ばれる。必須元 素は、生物にとってその必要性がはっきりしている元素で あり, 生物の体内においてそれらを摂取するときに何らか の機構による元素の選択が行われていると考えられる。ま た、生物にとって必要がない、あるいは害になる元素(一 般的には、上記以外の元素ということになる。ほとんど全 部が金属元素であり、重金属元素である。)については生体 内部に吸収されないか、あるいは吸収されてもその元素を

無害な形態で保持あるいは排出する機構を有する。

一般的には上述のとおりであるが,生物は環境に対して 何らかの適用性を示すので,環境の多様性に応じた様々な 特性を示す。即ち,生物に利用される元素は動物,植物, 微生物により少しずつ異なっている。表1に生物がいかに 多様な金属元素をその体内に蓄積しているかの例²⁾を示す。

微生物についてはその種類が莫大であること,また高等 生物に較べてまだ研究がされていないこともあり,未知の 部分が多い。さらに,微生物は生物の進化の初期から生存 し続けている生物種故に地球の歴史上の様々な環境に応じ た構造や機能を保持していることから現在の高等生物では 利用できないような元素についても利用しているかあるい は無害化している可能性がある。

微生物は以下のように分類されている。微生物は原核生物であるバクテリア,真核生物である藻類,菌類,原生動物から成る。バクテリアは $0.5-2 \mu m$ 程度の大きさの最も簡単な単細胞生物であり,特徴的なペプチドグリカン構造をした堅い細胞壁を持つ。藻類は、 $5 \mu m$ 以下の単細胞性の珪藻から全長50m以上のジャイアントケルプまで様々な大きさで,葉緑体を持ち光合成を行う生物である。原生動物は数 μm から数百 μm の大きさで,アメーバ(肉質虫類)やゾウリムシ(繊毛虫類)等から成る。菌類は数 μm 以上

の大きさで,酵母,カビ,キノコなどの比較的高等な原生 生物群であり,光合成は行わず,一般に運動能もない。堅 い多糖質のキチンを含む細胞壁は堅固である。

図1に海藻の元素濃縮係数を示す³⁾。ここで濃縮係数は海 藻中の元素濃度の海中濃度にたいする比である。ほとんど の元素について海藻に濃縮されていることがわかる。表2 に微生物による金属元素組成⁴⁾を示す。表3,4,5,6⁵⁾ に金属元素の蓄積が大きい微生物の例としてそれぞれバク テリア,藻類,菌類,イーストの場合を示す。表3-6の データは大部分文献5)の集録によっており,部分的に本研





表1 元素を者しく濃縮する生物の

元素	植物	動物
Al	ヒカゲノカズラ,アジサイ,ノリウツギ,茶の木	
As	褐藻	腔腸動物
В	褐藻,イソマツ科	海綿動物
Br	褐藻	
Ba	コンソクチュウ, ブラジルナット, Loxedes	腔腸動物,軟体動物
Cl	多くの海、塩、砂漠の植物	柔らかい腔腸動物
Cu	ナデシコ	環形動物,軟体動物,その他
F	Dichapetalum cymosum (トウダイグサ目の一種)	脊椎動物
Ι	褐藻,珪藻	海生環形動物
Li	カラマツソウ, ノアザミ	
Mn	シダ,キツネノテブクロ	海生甲殼綱
Mo	マメ科	
Ni	ニワナズナ属, Hybanthus floribundus	
Se	Micrococcus selenifera (単球菌の一種), アブラナ科, れんげそう	
Si	トクサ,放散虫	原生動物,海綿動物
Sr	褐藻	ウミトサカ,八方サンゴ類,棘針類
V	有る種の菌類,褐藻	ホヤ
Zn	Thlaspi calaminare (グンバイナズナ属の一種)	腔腸動物

表2 微生物の金属元素組成	(mgX/kg 乾燥重量))
---------------	---------------	---

x	バクテリア	地衣類	菌類	コケ
Ag		0.11-4	0.18-7	0.01-0.88
Al	210	20-6000	30-350	500-6000
Au				0.022
Ba		840		34-70
Be		0.04		0.9?
Ca	5100	260-18000	200-1700	1500-100000
Cd	0.31	0 1-0 8	0 1-75	0.1-1.2
Ce	0.01	0.6-5.6	< 0.1	2.6
Co	7.9	0.06-2	0.3-1	1.3-4.8
Cr	4	0.6-7.3	2.6	6-12
Cs		0.007	0.7	0.8
Cu	150	9-24	7-160	6-40
Dv		0.04-0.36		0.31
Er		0 01-0 19		0.15
Eu		0.02-0.17		0.05
 Fe	170	40-5200	902000	370-1400
Ga		2.2	00 2000	2 7
Gd		0.06-0.56	0.3	0.31
Ge		0.00 0.00	2.8	0.01
Hf		0.02-0.4	< 0.1	0.16
Ha		0.34	0.7-70	0.10
Ho		0.04-0.07	0.1 10	
	115000	600-8500	22000	6700
	115000	0.42	22000	1.2
		0.4 3		1.0
		0.02 - 0.3		
Ma	7000	170-1000	1000	2000
Mp	260	2-100	1000	50-260
Mo	0.8	0.02-2	10 400	0.32-2.6
No	4600	40-1000	1.4	800
Nh	4000	40 1000	1100	0.45
NJ		0.02 0.4		1.7
NU		0.24-3	1.0	1.7
		1.5-3.8	1.8	12 :
 		1-78	0.2-40	8-25
Pr		0.08-0.62	50	0.31
- KD		2.4-25	50	21
C		0.05	0.05	0.05-0.9
<u></u>	0.010	0.25	<0.002-0.3	
Se	0.016		0.8-8	0500
	180			3500
Sm		0.06-0.8		0.31
Sn		0.16-1.4	/31 ?	35 :
		0.8-250		68
<u></u>		0.006-0.07	<u> </u>	0.05
1 h		0.1-0.23	0.43	0.3-1.7
<u></u>		0.001 0.002	< 8	300 ?
1 m		0.001-0.026		0.04
<u> </u>		0.1-0.25	< 0.03	0.15-0.45
		0.3-4.8	0.4	11
W		0.02-0.8		0.13
<u>Y</u>		0.2-2		1.3-7.5
Yb		0.01-0.2		0.15-0.9
Zn	83	20-60	14-340	12-250
Zr	20	10		19?

究の原論文調査で補足した。これらは微生物体内での元素 の相対的な蓄積量(乾燥重量あたりの蓄積重量)を表して いる。

微生物中での濃縮はこのように濃縮度が大きいものは体 重の数%から数10%に達していることがわかった。また、 中でもバクテリアの濃縮度がその他の微生物に比べて大き いことが明らかになった。これは、バクテリアが単位重量 あたりの表面積がもっとも大きい(寸法が小さい)ので、 その表面での吸着などの現象が重要であることを示唆して いる。環境中で、例えば土壌中でバクテリアは1gあたり10⁸ 個のオーダーで存在し⁶⁾、微生物の元素循環に与える影響は 大きいと考えられる。表2と表3-6を比較すると表3-6のデータの方が格段に濃縮度が高い。これは、表2は1975 年前後までのデータを集録したものであるのに対して、表 3-6は主として1988年まで、場合によっては1990年前後 までのデータによっていることと関係があると考えられる。 即ち、微生物を調べれば調べるほど、高蓄積能の生物が見 つかり、今後もさらに発見される可能性があると見られる。

ここに挙げた例は文献のほんの一部にしか過ぎなく,ま た,まだ,調べられていない膨大な種類の微生物が発見さ れないで残っていると考えるべきである。従って,今後は, 水溶液中からの金属の回収/除去をターゲットとして微生物 文献の金属濃縮能とその選択性に関するデータベース化と 微生物探索の領域を重点的に特定の環境例えば強酸強アル カリ高温高圧などの極限環境に絞り,研究を進めていく必 要がある。微生物を利用した技術としては,それらの微生 物を直接利用して金属で汚染された排水あるいは土壌の浄 化と同時に金属の回収プロセスが目標となるであろう。さ らに,金属濃縮能の大きな代表的な微生物の濃縮過程の徹 底的な研究が必要である。次項と関連するが,重金属の濃 縮が細胞内で生じる場合特異性のある能動輸送が行われて いるのか,あるいは必須元素の能動輸送機構を通じている のかについても興味がある。

3 細胞の金属元素濃縮機構

単細胞で構成されるバクテリアなどの生物から複雑に分 化した多細胞で構成される人間などの生物に至るまで種々 の生物が存在するが、生物の基本単位は細胞であり、生物 の基本的な機能は細胞の働きから出発する。細胞は細胞膜 により外界と内部を隔てられている。細胞膜は細胞に必要 な栄養物の取り込みや老廃物の排出あるいは内外イオン濃 度の差を保つ働きをする。金属元素は水溶液中でカチオン あるいはアニオンとして存在し、あるミクロな反応場にお いてカチオンとアニオンが塩の溶解度積に達すると酸化物 や水酸化物等の塩として固化・析出する。あるいは高分子 化合物との配位結合などにより固定される。従って、細胞 の金属元素の濃縮機構は細胞内外の特定のミクロな反応領 域へのカチオンあるいはアニオンの輸送過程とそこでの金

金属材料技術研究所研究報告集16(1995)

表3 金属元素濃度縮能の大きなバクテリア

種類	元素	蓄積量 (mg/g 乾燥重量)	文 献
混合培養	Ag	320	21) Charley and Bull (1979)
Thiobacillus ferrooxidans (硫黄細菌の一種)	Ag	250	22) Pooley (1982)
Zoogloea ramigera	Cd	400	23) Norberg and Persson (1984)
Citrobacter sp.	Cd	135	24) Macaskie and Dean (1984)
Rhodococcus erythropolis	Се	7	25) Tomioka, Uchiyama, and Yagi (1992)
Zoogloea sp.	Со	250	26) Fredman and Dugan (1968)
混合培養	Cu	300	27) Dunn and Gull (1983)
Zoogloea np.	Cu	340	26) Friedman and Dugan (1968)
Zoogloja ramigera	Cu	170-400	28) Norberg and Rydin (1984)
Pseudomonas fluorescens (蛍光菌)	Ga	2.3	29) Olson et al. (1988)
Zoogloea sp.	Ni	130	26) Friedman and Dugan (1968)
Pseudomonas sp. (シュードモナス菌)	Ni	20	30) Bordons and Jofre (1987)
Citrobacter sp.	Pb	340-400	31) Aikin et al. (1979)
Streptomyces longwoodensis (放線菌の一種)	U	440	32) Fris and Myers-Keith (1986)
Streptomyces viridochromogenes (放線菌の一種)	U	300	33) Nakajima et al. (1982)

表4 金属元素濃縮能の大きな藻類

種 類	元素	蓄積量 (mg/g 乾燥重量)	文 献
Euglena sp. (ミドリムシ属) *	Al	2.0-18	34) Mann et al. (1988)
Chlorella vulgaris (クロレラ属の一種)**	Au	100	35) Darnall et al. (1986)
Scenedesmus obliquus (セネデスムス属の一種)	Cd	3	36) Cain et al. (1980)
Chlorella vulgaris (耐性株)	Cu	≦1.5	37) Butler et al. (1980)
Chlorella vulgaris (非耐性株)	Cu	≦15.5	37) Butler et al. (1980)
Euglena sp.*	Fe	5-66	34) Mann et al. (1988)
Chlorella regularis (クロレラ属の一種)	Mn	≦8	38) Nakajima et al. (1979)
Chlorella regularis	Mo	13.2	38) Nakajima et al. (1979)
Chlamyydomonas sp. (クラミドモナス属) (2株)	Мо	9.4-21	39) Sakaguchi et as. (1981)
Scenedesmus sp. (3株)	Мо	7.5-23	39) Sakaguchi et al. (1981)
Chlorella regularis	U	3.9	40) Sakaguchi et al. (1978)
Chlorella regularis**	U	150	33) Nakajima et al. (1982)

*汚染された淡水からの採取試料 **固定化細胞

属化合物の生成析出過程を含む金属の固定過程から成る。 金属元素は細胞膜の外側で濃縮・蓄積される場合と細胞膜 の内側で濃縮・蓄積される場合とがある。一般に,前者は イオンの輸送過程の特異性は少なく,むしろ反応場の特異 性に特徴があるが,後者はイオンの輸送に特異性あるいは 選択性がある場合が多い。

3.1 細胞膜を通した選択的輸送機構⁷⁾ 一反応場への元素の輸送

細胞膜は厚さ約5nmのリン脂質を主成分とした二重層で 構成され、そのなかに膜タンパクが埋め込まれた構造を有

生物機能の分離・精製プロセスへの利用に関する調査研究

種類類	元素	蓄積量 (mg/g 乾燥重量)	文 献
Rhizopus arrhizus (クモノスカビ属の一種)	Ag	54	41) Tobin et al. (1984)
Phoma sp.	Ag	20	42) Pumpel and Schinner (1986)
Rhizopus arrhizus	Cd	30	41) Tobin et al. (1984)
Mucor racemosus (ケカビ科の一種)	Cd	6.2	43) Kurek et al. (1982)
Rhizopus arrhizus	Cr	31	41) Tobin et al. (1984)
Rhizopus arrhizus	Cu	16	41) Tobin et al. (1984)
Rhizopus arrhizus	Cu	17.1	44) De Rome and Gadd (1987)
Penicillium italicum (アオカビ属の一種)	Cu	9.5	44) De Rome and Gadd (1987)
Rhizopus arrhizus	Hg	58	41) Tobin et al. (1984)
Rhizopus arrhizus	Pb	104	41) Tobin et al. (1984)
Penicillium sp. (アオカビ属)	Pb	6.1	45) Siegel et al. (1986)
Rhizopus arrhizus	Th	185	46) Tsezos and Volesky (1981)
Penicillum chrysogenum	Th	142	46) Tsezos and Volesky (1981)
Aspergillus niger (クロコウジカビ)	U	215	47) Yakubu and Dudeney (1986)
Rhizopus arrhizus	U	140	46) Tsezos and Volesky (1981)
Amanita muscaria (ベニテングタケ)	V	60-180	48) Biggs and Swinehart
Rhizopus arrhizus	Zn	20	41) Tobin et al. (1984)
Penicillum spinulosum (アオカビ属の一種)	Zn	1.3	49) Ross and Townsley (1986)

表5 金属濃縮能の大きな菌類

表6 金属元素濃縮能の大きなイースト

種類	元素	蓄積量 (mg/g 乾燥重量)	文 献
イースト (6株)	Ag	0.5	42) Pumpel and Schinner (1986)
Candida utilis (キャンディダ属の一種)	Cd	14.6	50) Norris and Kelly (1979)
Saccharomyces cerevisiae (アルコール醸造用酵母)	Cd	8.9	51) Norris and Kelly (1977)
Candida utilis	Cu	1.3	52) Ross (1986)
Saccharomyces cerevisiae	Hg	0.2	53) Grafl and Schwantes (1983)
Saccharomyces cerevisiae	Pb	1.7	53) Grafl and Schwantes (1983)
Saccharomyces cerevisiae	U	100-150	14) Strandberg et al. (1981)
Hansenula anomala (ハンゼヌラ属の一種)	U	40.4	54) Horikoshi et al. (1981)

する。細胞膜による物質輸送の概略⁸⁾を図2に示す。膜タン パクは細胞膜を貫通しているものが大部分であり、細胞膜 内外の物質移動を制御する。水や小さな非極性溶質分子は 単純拡散により細胞膜を通過するが、その他のイオン、糖、 アミノ酸などの極性分子は二重層を通過できず膜タンパク により、膜から出入りする。それ故、膜タンパクは膜輸送 タンパクとも呼ばれる。膜輸送タンパクは特定の分子を結 合し、タンパク質の3次元配置の変化であるコンフォメー ション変化を起こして溶質を通過させる運搬体タンパクと、 親水性の小孔が開いている間に特定のイオンを通過させる チャネルタンパクに大別される。

チャネルタンパクによる輸送のほとんどはイオン輸送な



図2 細胞膜を通した輸送機能

のでチャネルタンパクはイオンチャネルともよばれ,チャ ンネルのイオン通過速度は毎秒10⁶個以上であり,運搬体タ ンパクの場合の値の100倍以上の速度である。チャネルタン パクにはイオン選択性があり,特定のイオンのみを通過さ せる。小孔にはイオンがぎりぎり通過できる大きさしかな い部分があって,適当な直径と電荷をもつイオンしか通過 できず,また,そのとき水和イオンは水分子は全部はずさ ないと通過できないと考えられている。イオンチャネルの 特徴は開閉できるゲートがついていることで,そのゲート の開閉方法により,電位依存性チャネル,機械刺激受容性 チャネル,リガンド依存性チャネルなどがある。

イオンチャネルはチャネルタンパクが細胞膜内に親水性 の小孔を形成するもので、対象イオンはNa⁺,K⁺,Ca²⁺, Cl⁻等である。約50種類のイオンチャネルが知られており、 ほかにもまだあると考えられている。神経細胞だけでなく、 全ての動物細胞、植物細胞、及び微生物に存在する。バク テリア(及びミトコンドリアや葉緑体)の外膜のチャネル は大型で比較的選択性が低いのに比べて、高等生物細胞の 細胞膜の小孔は小型で選択性も極めて高い。例えば、Na⁺チ ャネルのイオン透過性比はH⁺:252,Na⁺:1.0,HONH₃⁺: 0.94,Li⁺:0.93,H₂NNH₃⁺:0.59,Tl⁺:0.33,NH₄⁺: 0.16,Ca²+:<0.11,K⁺:0.086,Rb⁺:<0.012,Cs⁺:< 0.013であり,K⁺チャネルではTl⁺:2.3,K⁺:1.0,Rb⁺: 0.91,NH₄⁺:0.13,Cs⁺:<.77,Li⁺:<0.018,Na⁺:<

チャネルタンパクのすべてと運搬体タンパクの一部は溶 質の受動輸送(電気化学的勾配の坂を下る方向への輸送あ るいは拡散)のみを行う。溶質の電気化学勾配に逆らって 坂を上る能動輸送をおこなう運搬体タンパクも存在する。 このポンプ作用は細胞のエネルギー変換媒体である ATP の 加水分解や他のイオン勾配の代謝エネルギー源と密接に共 役している。

細胞内の K⁺の濃度は細胞外よりも10~20倍高く, Na⁺は この逆であるが,この濃度差は Na⁺-K⁺ポンプによって維 持されている。このポンプは Na⁺-K⁺ATP アーゼと呼ばれ る膜タンパクであり, Na⁺を細胞外に K⁺細胞内に能動輸送 するアンチポートを行っている。Na⁺-K⁺ATP アーゼの Na⁺ と K⁺に対する特異的な結合点があり、このタンパクの Na⁺ に依存したリン酸化と K⁺に依存した脱リン酸化によってコ ンフォメーション変化がそれぞれ起こり、膜を通過すると 考えられている。この膜タンパクによる、Na⁺の選択性は、 膜の外表面と内表面で Na⁺と K⁺の Michaelis 定数 K_mが約 10^{2} 異なっていることから、膜の外と内側では100倍あり、大 きなものである¹⁰⁾。その他に Ca⁺-Mg⁺ATP アーゼ、H⁺ATP アーゼなどがある。

微生物におけるイオンの能動輸送については例えば、以下のような例が知られている。枯草菌(*Bacillus subtilis*)は、 Mn^{2+} を対象とした特異的な能動輸送系を保持しており、Michaelis 定数 $K_m = 1 \mu M$ と小さく親和性が高い。選択性 も高く Mg^{2+} あるいは Ca^{2+} が10⁴倍過剰に存在していても影響を受けない¹¹⁾。大腸菌(*Escherichia coli*)も $K_m = 0.2\mu M$ の高親和性を持つ Mn^{2+} の能動輸送系を持ち、選択性が高く Mg^{2+} 及び Ca^{2+} が10⁵倍過剰に存在していても影響を受けない¹¹⁾。シアノバクテリアの *Anabaena cylindrica* は高親和性で高度に選択性の Ni²⁺輸送系が存在し、 $K_m = 0.2nM$ でNi は細胞内に2700倍に濃化している¹²⁾。

細胞膜のそのほかの輸送手段として、イオノフォアがあ る。イオノフォアは疎水性の分子で特定のイオンを包み込 んで脂質二重層に溶け込み、膜のイオン透過性を増大させ る。そして、そのほとんどは微生物が合成するものであり 競争相手を弱体化させる一種の生物兵器として使われてい ると見られ、いくつかは抗生物質としても使われている。

また,さらに細胞特有の膜輸送手段として,膜動輸送が ある。細胞内で生産された巨大分子を膜で囲い,そのまま 細胞外に輸送するエキソサイトーシスとその逆に細胞外の 巨大分子や粒子を取り込むエンドサイトーシスという手段 を有する。表7に細胞膜を通した物質の移動機能をまとめ た。

これらの物質移動機構はいずれも生物特有のものであり、 分離・精製プロセスへの応用を考慮した場合、興味深いも のである。しかし、これらのうちイオンチャンネルは高等 生物の神経情報過程への関与の興味から、比較的よくその 機構は調べられているが、その他の運搬体タンパクによる 能動輸送、膜動輸送などについてはその機構は不明な点が 多い。にもかかわらず、現在得られる知識でも、これらの 物質移動機構は物質の選択性がかなり高い輸送プロセスで あると評価できる。その理由の一つは膜タンパクに見られ るように、物質の認識がタンパク質のコンフォメーション 変化という結合環境の3次元的な制御で行われていること が関係しているものと考えられる。即ち、単なるフィルタ ー膜ではなくて、膜の中で一種のプロセシングがおこなわ れていると見ることができる。このような観点から見たと きプロセシングをする膜あるいは界面として、水溶液系で の分離・精製プロセスを再構築する道も開けてくるであろ う。

生物機能の分離・精製プロセスへの利用に関する調査研究

	輸送媒体	被輸送物質	選択	性	エネルギー源	例
1) 拡散輸送						
i)イオンチャネル						
◎電位依存性	チャネルタンパク	Na+	高	63	電気化学ポテンシャル差	電位依存在 Na ⁺ チャネル
◎リガンド依存性	チャネルタンパク	Ca ²⁺	高	د ⁄ا	電気化学ポテンシャル差	神経胞のアセチルコリン受容体
◎機械刺激受容性	チャネルタンパク	K+	高	د <i>ب</i> ا	電気化学ポテンシャル差	ウシガエルの内耳の有毛細胞
						のイオンチャネル
ii)イオンチャネル以	なし	H_2 , O_2 , H_2O ,	な	l	電気化学ポテンシャル差	脂質二重層通過
外		CO ₂ 等				
2) 促進輸送						
i)イオン運搬型	イオン運搬型	K+	あ	じ	電気化学ポテンシャル差	バリノマイシン
	イオノフォア					
	イオン運搬型	Ca+, Mg ²⁺	あ	り	電気化学ポテンシャル差	A23187
	イオノフォア					
ii)チャネル形成型	チャネル形成型	H+>K+>Na+	あ	り	電気化学ポテンシャル差	グラミシジン A
	イオノフォア					
2. 能動輸送						
1) 一次性能動輸送	運搬体タンパク	H+	あ	り	ATP の分解,光	H ⁺ -ATPase
	運搬体タンパク	Na+, K+	あ	り	ATP の分解,光	Na ⁺ -K ⁺ ATPase によりアン
						チポート
2) 二次性能動輸送	運搬体タンパク	グルコース,	あ	り	Na+の電気化学ポテンシ	Na ⁺ ーアミノ酸シンポート
		アミノ酸			ャル差	
3) 膜動輸送						
1) エキソサイトーシス	膜の接着・融合	タンパク,ポリヌ	あり	?	?	アセチルコリンの放出,イン
		クレオチド,多糖				シュリン分泌
2) エンドサイトーシス	膜の接着・融合	タンパク,ポリヌ	あり	?	?	コレステロールの取込み、ト
		クレオチド,多糖				ランスフェリンの取込み

表7 細胞膜系の物質輸送機構

3.2 細胞による元素の選択的蓄積機構

一反応場での元素の固定

3.2.1 細胞外表面での蓄積

微生物の細胞表面に金属が取り込まれ蓄積する現象が見 いだされている。これは、バイオソープションと呼ばれ、 生物の代謝とは無関係であり、物理化学的現象である。バ イオソープションは電気的引力、ファンデアワールス力に よる引力,化学的引力,の3つのタイプからなる吸着と吸 収を含めた金属と細胞構成成分との物理化学的相互作用で あり, 析出による結晶化も含まれる。細胞膜の外側に存在 して物理的に細胞を支える組織である細胞壁の構成要素で あるタンパク質や多糖類の官能基に金属イオンが配位し吸 着するといわれている。このプロセスの特徴は1)プロセ ス速度が迅速で、蓄積が大量に生じ、2)可能性のある結 合サイトや反応空間が種類により変化すること、3)従っ て,金属イオンの選択性は通常の物理化学プロセス以上で も以下でもないこと、4)pH や共存元素の影響を受けるこ と、5)代謝に関係がないので、生物が生きている必要が ないこと,等である。

例えば、クモノスカビ (*Rhizopus arrhizus*) は破砕処理 をした菌類のバイオマスとして水溶液から180mgU⁶⁺/g dry weight の量のウランを取り込むことが報告されているが、 まず、ウランイオンのキチン細胞壁への配位と吸着が同時 にしかも迅速に生じ、系は一時的な平衡に達し、次にこの 細胞壁中でウランーキチン複合体の加水分解が起こり、そ の生成物が水酸化ウラニルを析出するというゆっくりした プロセスが生じる¹³⁾。ここで、 UO_2^{2+} はキチンのアミンのN 原子に配位し、配位したUはさらにUの析出の核として働 くと考えられている。

また酵母(*Saccharomyces cerevisiae*) はウランを100-150 mg/g dry weight 蓄積するが、 UO_2^{2+} は初期に細胞壁表面 のカーボニール基、リン酸基と結合し、約0.2 μ m 厚さの表 面層内で針状のフィブリルとして析出する¹⁴⁾。

細胞外表面での金属元素の蓄積は細胞壁や細胞外マトリ ックス中のポリサッカライド,セルローズ,ウロン酸,タ ンパク質等の生体高分子と対象金属イオン及びその他の共 存イオン間での物理化学的相互作用の特異性により選択性 が現れている。また,最終的には酸化物,水酸化物などの 析出を伴っていることから高分子表面が析出のための活性 表面になっている可能性が考えられている。これらの点に ついては、骨や貝などで調べられているバイオミネラリゼ ーション¹⁵⁾と基本的には同様に考えられる。分離・精製プロ セスの観点からは水溶液環境において対象とする金属をど の程度選択できるかという問題になるが、ここでは生体高 分子の何種類かの結合力の存在としかもその結合点が多数 あることを特徴として捕える必要があるだろう。しかも、 ここでは結合が誘電率が高い水溶液という環境であるため 弱くなっており、いわば、ソフトな結合がいくつもあるこ との意味を考えなければならない。

3.2.2 細胞内での蓄積

微生物細胞内部中にも物質蓄積が見いだされている。通 常は金属イオンやその化合物は細胞膜を通過できないので、 3.1節で述べたいづれかの輸送機構を使って細胞内に取り込 まれている。取り込まれる物質が必須であるのが普通であ り,その場合濃度は細胞外の環境よりも内部の濃度が大き いので,能動輸送が必要になる。細胞内に取り込まれると, 細胞内の小区画や小胞に入れられ、そこで結合あるいは析 出する。この蓄積機構の特徴は、1)プロセス速度が外部 環境からの流入を考えるとゆっくりしていること,2)元 素の選択過程をいくつか経ているので選択性が高いこと, 3) 蓄積の生じる区画が限定されていること、4) ほとん どの場合代謝に依存していること、等である。Al, Cd, Co, Mn, Mg, Zn, K 等のポリリン酸との結合が知られている。 タンパク質中に取り込まれ、金属たんぱくあるいは金属酵 素としての役割もはたしている。また、走磁性バクテリア では Fe₃O₄として小胞内に析出している。これらはほとんど の場合、たとえ微量であっても生物にとっては必須な元素 の取り込みであるが、必要でない元素が細胞内に入ってき た場合の対応として、Cd等に対してメタロチオネインとい う特殊なタンパク質が細胞内で合成されており、この金属 を取り込んで無毒化している。

緑膿菌(Pseudomonas aeruginosa)によるウラン蓄積が 調べられ、細胞内部にウラン蓄積が生じ、しかもその速度 は迅速であり、また外部環境の影響を受けないことを明ら かにしている¹⁴⁾が、その機構は不明である。

微生物への金属元素の細胞内への蓄積機構を代表的な遷移金属元素である鉄を例に述べる。鉄は高等生物において は体内の酵素や赤血球中のヘモグロビンの重要な構成成分 として利用されている。微生物では、マグネタイトの細胞 内蓄積がよく知られており、マグネタイトを体内に取り込 んだバクテリアは走磁性バクテリアと呼ばれ、体内に50-100nmのマグネタイトの微粒子が10-20個連なったマグネ トソームを保持している。細胞のなかに磁石を持つことに よりバクテリアは地磁気にたいする運動方向を決定できる。

鉄は生物にとって必須元素の一つであるが,普通の水溶 液環境では,Fe²⁺は存在せず,Fe³⁺としてのみ存在する。

しかし、Fe(OH)₃の溶解度積は10⁻³⁹と非常に小さく、生物 にとって環境から少ない Fe³⁺をいかに体内に取り込むかが 重要な生きるための戦いであった。微生物において Fe 摂取 のために上述のイオノフォアの一種であるシデロフォア16)と いう化合物を合成しそれを体外に出して、体外環境中に存 在する Fe³⁺をキレート化して化合物内に取り込み,細胞膜 を通過し鉄を体内に取り込む機構が見いだされている。細 胞内に入ったシデロフォア中の Fe³⁺は Fe²⁺に還元されてシ デロフォアから排出される可能性が指摘されている170。生成 したマグネタイトは有機薄膜に包まれているので、細胞内 の小区画である小胞で核生成、成長のプロセスが進行して いる可能性が考えられている。細胞内の Fe²⁺は小細内に輸 送され, 膜上でアモルファスの γ-FeOOH がまず発生し, その表面に Fe²⁺が吸着されてプロトンが放出され, 表面に 中間体が生じる。次に、中間体が溶解し、溶液中に「Fe³⁺ Fe²⁺(OH)_x(OH)_y]_{n+}が溶けだし続いて Fe₃O₄として析出 すると言われている18)。しかし,生成メカニズムはまだ確定 しているとはいえない。

鉄硫化物を取り込む走磁性バクテリアが発見されている。 このバクテリアは嫌気性で硫化物を多く含む土壌や水中に 存在する。体内にはフェリ磁性を持つグレイガイト(Fe₃S₄) が連なって存在し、非磁性の黄鉄鉱(FeS₂)の単結晶を伴 っている¹⁹⁾。

細胞内での物質蓄積の特徴は、細胞膜や細胞内の小区画 の膜を通過してきて、選択過程を経ているため、細胞外で の物質蓄積に比較しより純化した原料が存在する点が異な るだけで、基本的には前節と同様である。ただ、細胞内で は反応陽の限定がより多くおこなわれ、より洗練された反 応環境が備わってきていることが特徴の一つといえる。

4 結 言

本研究では、微生物の金属蓄積能の文献調査とその蓄積 能をもたらしたと考えられる細胞の機能を調べることによ り、金属の分離・精製プロセスへの利用を検討する基礎資 料を得ることを目的とした。非才をも省みず大きな題目を 選定し、題目にぴったりあうような調査はできず、生物と いう巨像の足元だけをうろつき回ったという感がつよい。

微生物への金属の濃縮については、微生物そのものの利 用に関して環境中の重金属汚染処理あるいは低品位鉱石の 処理への適用は環境問題を考慮すると重要な課題であると 考えられ、公的な研究機関で継続的におこなうことの意味 は大きい。また、細胞の機能の利用については、一つの方 向として、細胞膜の輸送機構を詳しく検討するために、最 近主として医学的応用で試みられているリポソームワクチ ンへの膜タンパクの導入技術を用いて、輸送にかかわる膜 タンパクを導入してその機能を詳しく調べる方法²⁰⁾が考えら れる。もう一つの方向としては、水溶液系において人工的 なプロセシング膜を作り出す道がある。 なお,本研究とほぼ平行的に行われたレアメタル研究会 の調査研究の報告書についても参照していただければ,幸 いである。

参考文献

- 1) 不破敬一郎:"生体と重金属",東京,講談社,(1981),33.
- Frausto da Silva, J. J. R. and Williams R. J. P., : "The Biological Chemistry of the elements The Inorganic Chemistry of Life", Oxford, Oxford University Press, (1991), 4.
- 3) 不破敬一郎:"生体と重金属",東京,講談社,(1981),25.
- Bowen, H. J. M. : "Environmental Chemistry of the Elements", London, Academic Press, (1979), 88.
- 5) Gadd, G. M.: "Biotechnology, edited by Rehm, H.-J. and Reed, G., vol. 6b (volume editor : Rehm, H.-J.)", Weinheim, VCH, (1988), 402.
- 6)服部勉:微生物生態入門[第2版],東京,東京大学出版会, (1990),22.
- 7) Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Watson, J. D., (大隈良典,小倉明彦, 桂勲, 丸野内糖監 訳,中村桂子, 松原謙一監修):細胞の分子生物学第2版, 東京,教育社, (1990), 275.
- Alberts, B., Bray, D., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K. and Watson, J. D., (大隈良典,小倉明彦,桂勲,丸野内糖監 訳,中村桂子,松原謙一監修):細胞の分子生物学第2版, 東京,教育社,(1990), 303.
- 9) Hille, B. : "Ionic Channels of Excitable Membranes", Sunderland, Sinauer, (1984), 240.
- Ochiai, E. : "General Principles of Biochemistry of the Elements", New York, Plenum, (1987), 283.
- Silver, S., and Jaspar, P., "Microorganisms and Minerals", Edited Weinberg, E. D., New York, Dekker, (1977), 105.
- 12) Campbell, P. M., and Smith, G. D. : Arch. Biochem. Biophys., 244 (1986), 470.
- 13) Tsezos, M. and Volesky, B. : Biotechnol. Bioeng., 24 (1982), 385.
- 14) Strandberg, G. W., Shumate II, S. E., and Parrott, JR, J. R. : Appl. Environ. Microbiol., 41 (1981), 237.
- 15) 例えば, Simkiss, K, and Wilbur, K. M.: "Biomineralization Cell Biology and Mineral Deposition", San Diego, Academic Press, (1989). Mann, S., Webb, J., and Williams, R. J. P. (eds.): "Biomineralization Chemical and Biochemical Perspectives", Weinheim, VCH, (1989).
- 16) Neilands, J. B.: Structure and Bonding, 58 (1984), 1.
- 17) Emery, T. : "Iron Transport in Microbes, Plants and Animals", Edited by Winkelmann, G., van der Helm, D. and Neilands, J. B., New York, VCH, (1987), 235.
- 18) Mann, S. : "Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms A new Biomagnetism", Edited by Kirschvink, J. L., Jones, D. S. and MacFadden, J. B., New York a, Plenum Press, (1985), 311.

- Mann, S., Sparks, N. H. C., Frankel, R. B., Bazylinski, D. A. & Jannasch, H.W. : Nature, 343 (1990), 258.
- 20) 例えば, Sato, T., and Sunamoto, J.: Prog. Liquid Res., 31 (1992), 345.
- Charley, R. C. and Bull, A. T. : Arch. Microbial., 123 (1979), 239.
- 22) Pooley, F. D.: Nature, 296 (1982), 642.
- Norberg, A., and Persson, H. : Biotechnol. Bioeng., 26 (1984), 265.
- Macaskie, L. E., and Dean, A. C. R. : J. Gen Microbiol., 130 (1984), 53.
- Tomioka, N., Uchiyama, H., and Yagi, O. : Appl. Environ. Microbiol., 58 (1992), 1019.
- 26) Friedman, B. A., and Dugan, P. R. : Dev. Ind. Microbiol.,9 (1968), 381.
- 27) Dunn, G. M., and Bull, A. T. : Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 17 (1983), 30.
- 28) Norberg, A., and Rydin, S. : Biotechnol. bioeng., 26 (1984), 265.
- 29) Olson, G. J., Brickman, F. E., Tront, T. K. and Johnsonbaugh, D. : "Metallurgical Process for 2000 and Beyond", Sohn, H. Y. and Geskin, E. S. eds, The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- Bordons, A., and Jofre, J. : Environ. Technol. Lett., 8 (1987), 495.
- 31) Aikin, R. M., Dean, A. C. R., Chjeetman, A. K., and Skarnulis, A. J. : Microbios Lett., 9 (1979), 7.
- 32) Fris, N., and Myers-Keith, P. : Biotechnol. Bioeng., 28 (1986), 21.
- Nakajima, A., Horikoshi, T., and Sakaguchi, T.: Eur. J. Microbiol. Biotechnol., 16 (1982), 88.
- 34) Mann, H., Fyfe, W. S., and Kerrich, R. : Tox. Assess., 3 (1988), 1.
- 35) Darnall, D. W., Greene, B., Henzel, M. T., Hosea, J. M., McPherson, R. A., Sneddon, J., and Alexander, M. D. : Environ. Sci. Technol., 20 (1986), 206.
- 36) Cain, J. R., Paschai, D. C., and Hayden, C. M. : Arch. Environ. Contam. Toxicol., 9 (1980), 9.
- 37) Butler, M., Haskew, A. E. J., and Young, M. M. : Plant Cell Environ., 3 (1980), 119.
- Nakajima, A., Horikoshi, T., and Sakaguchi, T.: Agric. biol. Chem., 43 (1979), 1461.
- Sakaguchi, T., Nakajima, A., and Horikoshi, T.: Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 12 (1981), 84.
- 40) Sakaguchi, T., Horikoshi, T., and Nakajima, A. : J. Ferment. Technol., 56 (1978), 561.
- 41) Tobin, J. M., Cooper, D. G., and Neufeld, R. J. : Appl. Environ. Microbiol., 47 (1984), 821.
- Pumpel, T., and Schinner, F. : Appl. Microbiol. Biotechnol., 24 (1986), 244.
- Kurek, E., Czaban, J., and Bollag, J. M. : Appl. Environ. Microbiol., 43 (1982), 1011.
- 44) De Rome, L., and Gadd, G. M. : Appl. Microbiol. Biotech-

nol., 26 (1987), 84.

- Siegeil, S., Keller, P., Galun, M., Lehr, H., Siegel, B., and Galun, E. : Water Air Soil Pollut., 27 (1986), 69.
- 46) Tsezos, M., and Volesky, B. : Biotechnol. Bioeng., 23 (1981), 583.
- Yakubu, N. A., and Dudeney, A. W. L. : "Immobilisation of Ions by Bio-sorption", Eccles, H., and Hunt, S., eds., Chichester, Ellis Horwood, (1986), 183.
- 48) Biggs, W. R. and Swinehart, J. H. : "Metal Ions in Biological Systems, vol 6", Sigel, H., ed., New York, Dekker, 141.
- 49) Ross, I. S., and Townsley, C. C. : "Immobilisation of Ions by Bio-sorption", Eccles, H., and Hunt, S., eds., Chichester, Ellis Horwood, (1986), 49.

- 50) Norris, P. R., and Kelly, D. P. : Dev. Ind. Microbiol., 20 (1979), 299.
- 51) Norris, P. R., and Kelly, D. P. : J. Gen. Microbiol., 99 (1977), 317.
- 52) Ross, I. S. : Int. Ind. Biotechnol., 6 (1986), 184.
- Grafl, J. O., and Schwantes, H. G. : Zentralbl. Bakteriol. Abt. 1, Org. B Hyg., 177 (1983), 57.
- Horikoshi, T., Nakajima, A., and Sakaguchi, T.: Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 12 (1981), 90.

研究発表

(誌 上)

1) 尾崎 太:レアメタル研究会調査研究報告書「エコマテリアル(II)」,未踏科学技術協会,(1992),56.

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	吉	原		絋
小委	員長	門	脇	和	男
委	員	大	塚	秀	幸
11		目		義	雄
11		新	野		仁
11		鈴	木	宏	`
事 務	新局	企	画 室	普及	係

研究報告集 16

平成7年2月16日 印刷 平成7年2月24日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

〒305 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 TEL (0298) 53-1000 (ダイヤルイン)

印刷所

NRIM 1995©