

原子力製鉄用超耐熱合金の試験研究

他省庁経費研究*

鉄鋼材料研究部（昭和56年4月3日エネルギー機器材料研究グループ
に改組）

小池喜三郎，小林敏治，新井 隆，

渡辺 亨，依田連平**

昭和48年度～昭和55年度

要 約

現行製鉄方式の環境及びエネルギー問題の解決をはかるため，原子力製鉄プラントの開発が，国の大型プロジェクトとして採り上げられた。

この原子力製鉄は，高温ガス炉を熱源として得られた還元ガスにより，還元鉄を造ることを目的としたもので，そのためにはHe-He中間熱交換器，水蒸気加熱器及び還元ガス加熱器等，高温高压で使用する装置の開発が必要となった。そしてこれらに使用する材料は，高温長時間の使用に耐え，しかも不純Heガス，水蒸気及び還元ガス等の腐食に耐える合金を開発する必要がある。そこで民間企業において開発され，本プロジェクトの性能目標値に対する潜在能力を有すると思われる新開発合金の提案をうけ，当所は中立的な立場で，それら合金について確性試験を実施し，提案合金の評価を行った。

本報告では，民間企業により昭和48年度に提案された鉄基3合金，ニッケル基2合金について主として行った大気中クリープ破断試験結果とその評価について述べる。

鉄基合金は，Al，Ti，W等により固溶強化した素地に微細な $M_{23}C_6$ を使用中に析出させることにより強化をはかったもの及び特殊な熱処理により γ 粒界に $M_{23}C_6$ を連続析出させたものである。ニッケル基合金はCoとWにより固溶強化したものと及び固溶強化した素地に γ' 相 $[(Ni_3(Al, Ti))]$ を析出させ強化をはかった合金である。

クリープ破断試験は原子力製鉄システム中で最も苛酷な使用条件にさらされる中間熱交換器に用いることを前提として，試験温度は1000℃とし，他の利用系に対する使用を考慮した900℃での試験，また，加速試験として1050℃での試験を同時に実施した。

鉄基の3合金はいずれもクリープ破断強さが，1000℃，50,000時間で1 kgf/mm²以上という本大型プロジェクトの目標値に達することはできなかったが，従来の鍛圧耐熱合金と比較して高い特性を有し，しかも成形加工性も良く，かつ経済的な合金なので，他の産業分野において高温材料としてその利用が期待できよう。ニッケル基2合金はともに極めてすぐれたクリープ破断特性を有し，上記目標値を充分満足することがわかった。また，大気中での高温長時間試験において，試験中に高温の大気と試験片が接触することにより，酸化のほか，脱炭，窒化などが起きることも知られた。

1. 緒 言

1. 1. 原子力製鉄について

現在行われている製鉄方式は，製鉄用コークスを燃料とする高炉から出た溶鉄を，転炉に装入し，酸素吹精により鋼にする一貫方式で，高く評価されているが，

稀少資源である製鉄用コークスを多量に消費するほか，使用エネルギー総和は，昭和40年代，我が国全体の約20%にも達していた。更に操業中に発生する窒素酸化物，硫黄酸化物などによる公害の問題があり，これらの問題を解決する新しい製鉄法として，原子力製鉄が脚光を浴びた。

これは，高温ガス炉の核熱エネルギーを利用し，石油産業の副産物として多量に得られる減圧残渣油（ア

* 通産省大型工業技術研究開発費による

** 現在千葉工業大学

スファルト)を原料として還元ガスを造り、この加熱された還元ガスで鉄鉱石を直接還元する方式で、エネルギー資源の節減とともに、システムをクローズド化することにより公害問題の解決をはかることもできるとされた。

そこで、昭和48年通商産業省工業技術院のもとに「高温還元ガス利用による直接製鉄技術の研究開発」が、大型プロジェクト研究の一つとして、多数の民間企業等からなる原子力製鉄技術研究組合と国立研究機関(当所)の参加により、多額の国家資金(研究開発費総額約137億円)により発足した。

本大型プロジェクトの研究開発では、直接製鉄パイロットプラント(50MW_t、多目的高温ガス炉に接続する規模のもの)の設計、建設及び運転に必要な技術を確認することを目標として、

- (1) トータルシステム
- (2) 高温熱交換器
- (3) 超耐熱合金
- (4) 高温断熱材料
- (5) 還元ガス製造装置
- (6) 還元鉄製造装置

の六つのサブテーマから構成され、それぞれの研究開発の成果を基にトータルシステムの最適化の条件を検討し、パイロットプラントの概念設計を実施することにした。

当所の役割りは、民間企業において開発した超耐熱合金について、各種クリープ破断試験などの確性試験を中立的な立場で行い、合金の評価を実施することである。

1. 2. 原子力製鉄用超耐熱合金について

原子力製鉄に用いる超耐熱合金のうち、最も苛酷な条件にさらされるのは、システムの安全のために設けられた中間熱交換器の伝熱管であり、管の外側を高温ガス炉から出る1000℃、40気圧のHeガス(1次He)が流れ、内側はそれにより925℃に加熱された45気圧のHeガス(2次側)が流れる。高温ガス炉を通る1次He中には、油、水分の洩れなどにより、1～300ppm程度のH₂、CO₂及びCH₄などが含まれ、大気中より腐食が速く進行しやすいという現象が起こる。これは、合金表面に生成する酸化物の被覆による保護効果が、大気中に比べ少ないからであり、このHe雰囲気中での特異な挙動が合金のクリープ破断特性に大きく影響するものと考えられる。このほか、925℃の2次Heより還元ガスを製造するための各種機器及び配管は、還元ガスあるいは水蒸気による腐食にも耐えなければ

ならない。このような厳しい条件下で使用可能な合金は、実用合金中にはなく、新しい合金を開発することが必要になった。

以上のことから大型プロジェクト研究のサブテーマに超耐熱合金の研究開発が採り上げられた。

そして、その性能目標は、

- (1) 1000℃のHe雰囲気中でのクリープ破断強さが50,000時間において、1 kgf/mm²以上の合金を開発する。
- (2) この合金は、外径25mm、肉厚5mmで長さ7m以上の管に加工でき、また、熱交換器の製作に必要な2次加工及び溶接が可能であること。
- (3) この合金は、そのまま、あるいは適当な表面処理を施すことによって、実際の使用条件下でのクリープ破断強さとして上記性能を有すること。

とされ、その開発が原子力製鉄システムの成否を決定する重要な研究開発項目として挙げられた。

1. 3. 金材技研における確性試験について

合金開発については、各企業において独自の研究により、それぞれの合金の最適組成、最適製造法及び最適熱処理条件を設定し、昭和48年度と昭和50年度の二度にわたって、鉄基3合金、ニッケル基8合金の計11合金が提案採択された。これら11合金について、

- (1) 溶解、製管に関する製造試験
- (2) 2次曲げ加工、溶接の加工試験
- (3) 各種確性試験

を実施し、当所で行ったクリープ破断試験等の確性試験の結果を中心に、コンクール方式により、目標性能を達成する最適合金を選定することになった。

なお、(1)及び(2)については、各提案企業で実施され、(3)については、13の試験項目のうち、

- i) クリープ破断試験(大気中、He雰囲気中及び還元ガス雰囲気中)
- ii) 高温腐食(He雰囲気中、還元ガス雰囲気中及び高温水蒸気中)
- iii) 水素透過
- iv) 熱伝導及び熱膨張
- v) 材料劣化
- vi) He雰囲気中疲労・クリープ重畳効果

の6項目のほか大気中1000℃、1 kgf/mm²のクリープ試験及び温度・応力変動クリープ破断試験について実施した。

本報告では、昭和48年度提案5合金について、900℃、1000℃及び1050℃での大気中クリープ破断試験の結果とその評価を中心に述べる。

2. 合金の特徴

2. 1. 合金の化学組成

昭和48年度提案5合金の化学組成を表1に示す。A合金、B合金及びC合金は鉄基耐熱合金で、それぞれ、25Cr-25Ni、25Cr-31Ni、26Cr-35Niを基本組成とした安定な γ 素地をもち、A合金は少量のAlとTiを含み、B合金はさらに1.7%Wが加わり、C合金はAlとTiは含まないが、7%Wを含有している。そしてこれらの元素による固溶強化のほか、A及びB合金は、0.25%Cを含むことによって、 $M_{23}C_6$ を微細析出させ強化をはかっている。0.38%のCを含むC合金は、 $M_{23}C_6$ の微細析出のほか後述の熱処理を行うことにより、 γ 粒界に $M_{23}C_6$ をジグザグに連続析出させ強化している。

ニッケル基のD合金は30%のCoと固溶限に近い20%のWによる固溶強化¹⁾また、同じニッケル基のE合金は4%Mo、6%のWによる固溶強化のほか、2%Al、2.5%Tiを含むことにより γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al} \cdot \text{Ti})]$ の析出強化を行っている²⁾

2. 2. 合金の製造方法

A～E合金の製造方法を以下に示す。

A及びB合金

真空溶解→鍛造→ピレット加工→ユージン押し製管→1250～1300℃溶体化処理

C合金

大気溶解→エレクトロ・スラッグ溶解→インゴット押し(2回)→管押し→冷伸→1295℃×20min 後1100℃まで除冷し以後水冷

D合金

真空溶解→真空アーク溶解→分塊→鍛造→圧延→1250℃×1時間大気放冷

E合金

D合金とほぼ同じ、ただし真空アーク溶解の代りにエレクトロ・スラッグ溶解を行っている。熱処理は1200℃×2時間大気放冷後1050℃×4時間の大気放冷である。

3. 実験方法

大気中クリーブ破断試験はA～Eの5合金について、900℃、1000℃及び1050℃の一定荷重下において実施し、破断後の試料につき破断伸び、破断絞り、硬さ測定、光学顕微鏡による組織の観察を行った。また、必要に応じて析出相の解析をXMA及び電解抽出残渣のX線回析により行った。

クリーブ破断試験は6mm ϕ 、30mmの試験片を用いJIS-Z 2272に準拠して行ったが、試験温度の許容範囲を $\pm 3^\circ\text{C}$ とした。試験機は容量500kgのてこ式、シングル型を用い、クリーブ伸びは炉外のブルロッドに取り付けたダイヤルゲージで測定した。

4. 実験結果

4. 1. クリーブ破断試験

図1に鉄基のA～C合金の応力-破断時間曲線を示す。

A、B合金とも鉄基耐熱合金としてはかなり高いクリーブ破断強さを示すが、900℃及び1000℃の試験では1000時間以内で破断強さの屈曲点が現れ、長時間側で低下する傾向を有している。しかし、1000℃ではすでに実用化され、広く化学プラント等に使用されているFe-21Cr-32Ni-Ti-Alのインコロイ800合金³⁾より、やや高いクリーブ破断強さを示している。

A合金とB合金とを比較すると900℃、1000℃及び1050℃とも長時間側ではB合金の方がやや高い破断強さを示すが、短時間側ではA合金の方が若干強い。いずれにしろ両合金の差はわずかで、6.5%の(Al+Ti)の固溶が、1.7%のW、0.2%の(Al+Ti)の固溶と5%のNi量増加による強化に匹敵している。

C合金は、W量が7%とB合金に比し高く、 γ 粒界に $M_{23}C_6$ の連続析出をもつため、A、B合金に比べ高いクリーブ破断強さを有するが、900℃、1000℃、1050℃と高温になるほどその差はちぢまる。押し加工したC合金の1000℃クリーブ破断強さは、HK-40 遠心鋳造管

表1 昭和48年度提案合金の化学組成

(%)

記号	C	Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Al	Ti	その他
A	0.25	25.0	25.0				残	0.30	0.35	B
B	0.25	31.0	25.0		1.7		残	0.10	0.10	B
C	0.38	35.0	26.0		7.0	14.5	残			Mn, Si
D	0.05	残	16.0		20.0	30.0			0.50	Zr
E	0.05	残	18.0	4.0	6.0	10.0		2.00	2.50	B, Zr

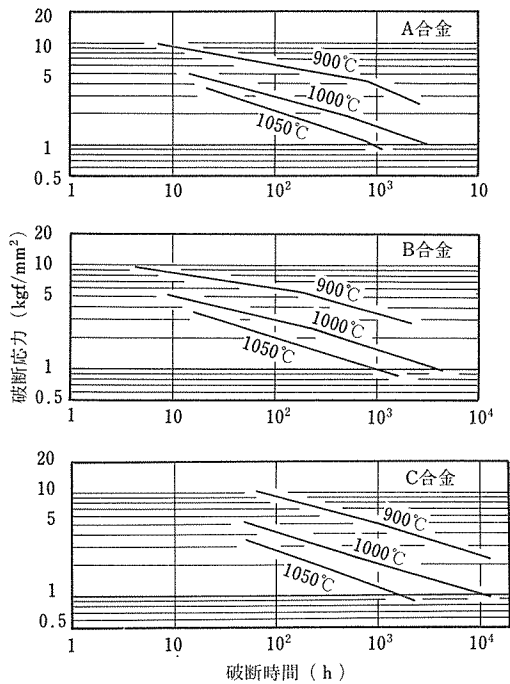


図1 A～C合金の900℃、1000℃及び1050℃における応力—破断時間曲線

より採取した試験片によるクリープ破断強さ⁴⁾と比較してほとんど変らない。

上記鉄基3合金の1000℃、50,000時間のクリープ破断強さは、1 kgf/mm²の本大型プロジェクトの性能目標値に満たないことが明らかになった。

図2に示した固溶強化型ニッケル基D合金のクリープ破断強さは、極めて高い値を示している。本合金は30%のCoと20%のWを含むため、1050℃の破断強さが、1,000時間以上では鉄基の3合金の1000℃の値よりかなり高い。

しかし、1000℃及び1050℃とも1,000時間以上で破

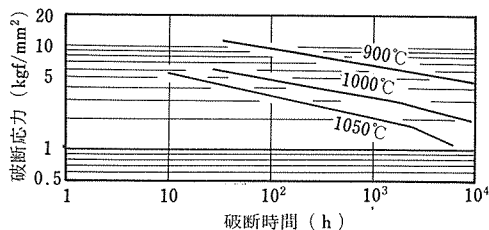


図2 D合金の900℃、1000℃及び1050℃における応力—破断時間曲線

断強さの屈曲点をもち、長時間側でやや低下する傾向を示した。

Mo, Wによる固溶強化と γ' 相による析出強化を行ったE合金の応力—破断時間曲線を図3に示すが、これまでの合金中で最高の破断強さを示しており、1000℃、1,000時間の破断強さは鉄基3合金の3倍以上の値を示した。1050℃では γ' 相が素地中に固溶するため、析出強化能が低下しD合金より下回るが、10,000時間の強さは鉄基合金の約2倍を有している。

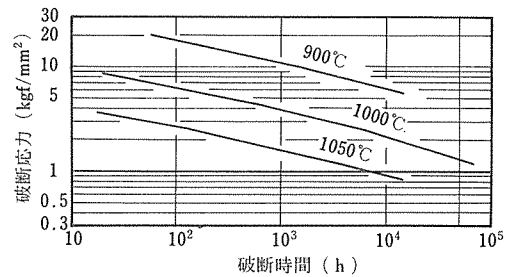


図3 E合金の900℃、1000℃及び1050℃における応力—破断時間曲線

ニッケル基のD合金及びE合金の1000℃、50,000時間のクリープ破断強さは、1 kgf/mm²以上で目標性能値を充分満足することが明らかになった。

図4にA～C合金のクリープ破断伸びを示すが、3合金ともすべての温度で短時間側で大きく、時間とともに減少し、さらに長時間側になると再び大きくなる。そして、合金及び試験温度で若干異なるが、約100時間から500時間の間で破断伸びの最少値を示す。

A合金とB合金は、その傾向が類似しているが、各温度ともB合金の方が破断伸びは大きい。C合金は3

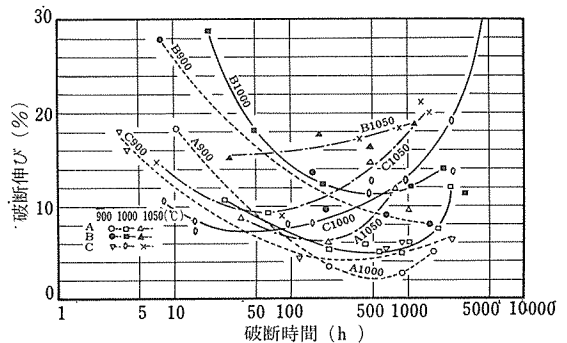


図4 A～C合金のクリープ破断時間と伸びとの関係

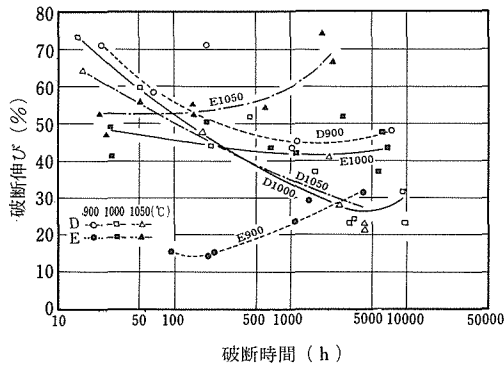


図5 D合金及びE合金のクリープ破断時間と伸びとの関係

温度とも短時間側では、A、B合金に比し、破断伸びは小さいが、長時間側で逆転する。

鉄基3合金はいずれも長時間側で温度が高いほど破断伸びが大きい。

図5はニッケル基のD、E合金のクリープ破断伸び

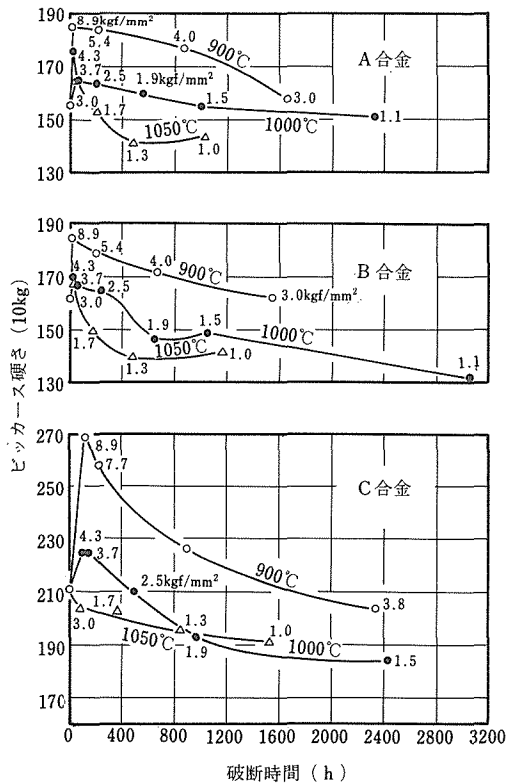


図6 A～C合金のクリープ破断後の硬さ変化

で、鉄基に比べかなり大きい伸びを示している。

E合金は鉄基とほぼ同様の傾向を示すが、1050℃の長時間側で70%以上の破断伸びを有している。D合金は1000℃及び1050℃で、時間とともに伸びが低下する傾向を示した。

4. 2. 硬さ変化

図6にA～C合金のクリープ破断後の硬さと破断時間との関係を示す。

A、B合金ともほぼ同様の傾向を示し、900℃、1000℃及び1050℃とも短時間で $M_{23}C_6$ の2次析出による急激な硬さの上昇を示したのち低下する。また、初期の硬さ上昇は試験温度が低いほど著しい。すべての温度において、A合金の方がやや高い硬さを示す。

C合金の場合、900℃短時間での硬化は前2合金より更に著しく、次に起こる軟化も顕著である。1050℃の場合本実験の範囲内では初期の硬さ上昇は見られず、ただちに低下が始まる。この合金の硬さは固溶強化元素が多いため、A、B合金よりかなり高い。

図7に示したニッケル基のD合金の場合、900℃で他の合金とほぼ同様の傾向を示すが、1000℃では $M_{23}C_6$ による初期の硬化後一旦低下し次に直線的な上昇を示す。1050℃では初期の硬さの低下は見られず、時間とともに直線的に上昇する。

E合金は γ' 析出型のため、すべての温度において最も高い硬さを示す。

4. 3. 高温組織変化

写真1に各合金の熱処理完了後(当所受入れ状態)の顕微鏡組織を示す。A、B合金(写真1a、1b)は1250～1300℃の溶体化処理を施しているが、残留炭化物がかなり見られる。結晶粒度は残留炭化物の少ないA合金の方が大きい。C合金の熱処理組織(写真1c)には、本合金の特徴である粒界連続析出がジグザグに生じている。ニッケル基のD合金(写真1d)には若干の介在物が見られるが、炭化物はほとんど固溶

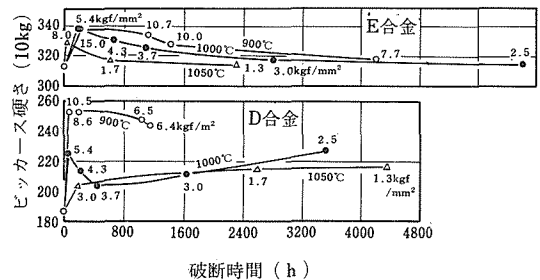


図7 D合金及びE合金のクリープ破断後の硬さ変化

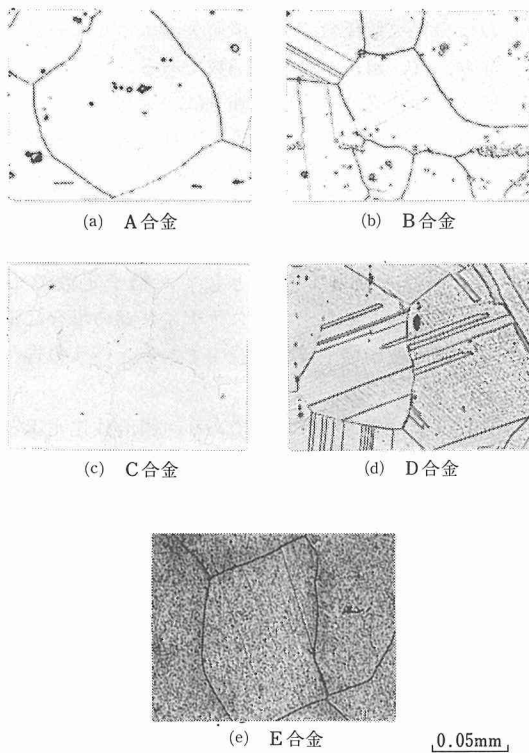


写真1 A～E合金の液体化処理後の顕微鏡組織

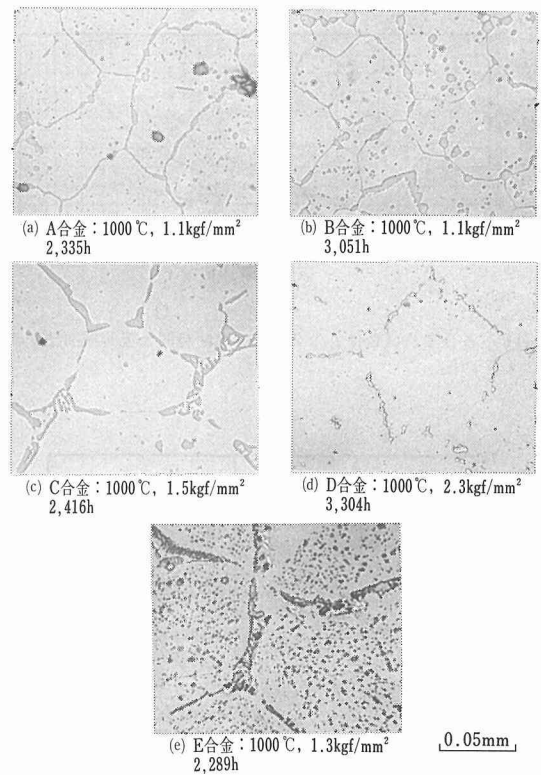


写真2 A～E合金の1000℃クリープ破断後の顕微鏡組織

している。E合金（写真1 e）には素地全面に極めて微細な γ' 相が見られる。

写真2は、これら合金の1000℃クリープ破断後の組織で、破断時間は2,289～3,304時間である。A、B合金（写真2 a、2 b）には粒界に連続した炭化物が多量に析出し、粒内にも粒状の炭化物が見られる。C合金（写真2 c）は、1000℃、2,416時間後も粒界の連続炭化物の形状はあまり変化しない。D合金（写真2 d）には、1000℃の長時間クリープ中に粒界に2次析出した炭化物が見られる。E合金（写真2 e）では粒内の γ' 相がかなり粗大化し、粒界には粗大化した炭化物と γ' 相の複合析出が見られる。

1000℃以上の高温で長時間のクリープ破断試験を行った場合、高温の大気に接触する試験片表面及びクラック部から、酸化、窒化、脱炭等が起こり、試験後の試験片の断面の外側は内部と異った組織を呈する。この変質層を、写真3に示す。A～C合金は比較的C量が多いため、この変質層は主として脱炭により生じたもので、C量が低く、Al、Ti、W等を多く含有しているD、E合金では窒化物が主である。

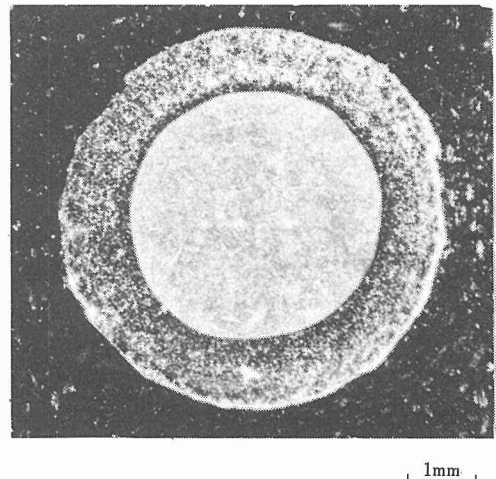


写真3 1000℃、10,353時間でクリープ破断したE合金に生じる変質層

図8はA、B合金に生じた変質層と破断時間の関係を示したもので、B合金の場合1000℃、3,000時間で変質層の面積率は16%に達する。そしてA、B両合金

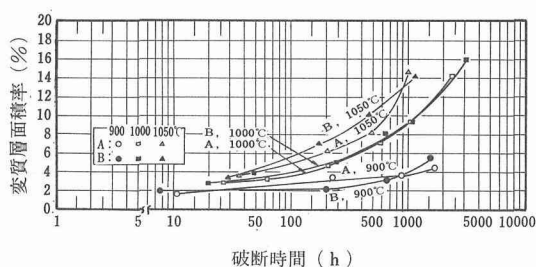


図8 A合金及びB合金のクリープ破断時間と変質層面積率の関係

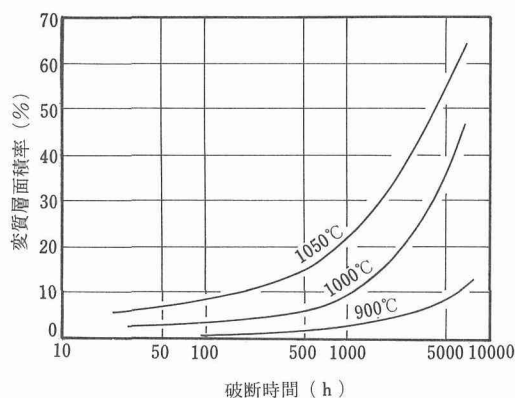


図9 E合金のクリープ破断時間と変質層面積率の関係

の差はあまりない。

図9はE合金に生じた変質層と破断時間の関係を示したもので、この場合1050℃、7,000時間で変質層面積率は65%にも達する。

1000℃、10,357時間破断後のE合金に生じた変質層のXMA検査結果を写真4に示すが、2次電子像に角状及び変形した角状の粗大析出相と棒状（立体的には板状）のやや細かい析出相の存在が見られる。これはNの特性X線像からも見られるように窒化物である。そして、TiとAlの特性X線像の対比から棒状のものはTiN、塊状のものはAlNであることがわかる。このことは電解残渣のX線回析により確認された。

5. 結果の考察

耐熱合金のクリープ強さを支配する主要因子として素地の固溶強化があげられ、 γ 相の定常クリープ速度はSherby⁵⁾⁶⁾によって次の式で示されている。

$$\dot{\epsilon} = AD\Gamma^m (\sigma/E)^n \quad (1)$$

ただし $\dot{\epsilon}$ は定常クリープ速度、 σ は応力、 E はヤング率、 D は自己拡散係数、 Γ は積層欠陥エネルギーを示す。なお、 A 、 m 、 n は材料定数である。

一般に合金のクリープ破断強さは、定常クリープ速度を小さくすると高くなると考えられており、破断強さを高めるには(1)式から D 、 Γ を小さくし E を大きくすればよい。

渡辺ら¹⁾はニッケル固溶体の自己拡散係数は格子定数が大きいほど小さくなるとして、格子定数で D を代表している。また、オーステナイト鋼の場合に定常クリープ速度が格子定数で説明できるという報告⁷⁾もある。

A～E合金はすべて γ 素地であり、固溶強化元素としてMo、W、Al、Ti等を含んでいる。これらの元素が γ 素地の格子定数を大きくする効果をLoomis⁸⁾の提案した式を基として原田ら⁹⁾が比較値として示した値はMo; 4.35×10^{-3} 、W; 4.12×10^{-3} 、Al; 1.85×10^{-3} 、Ti; 3.40×10^{-3} で、Cr; 1.20×10^{-3} 、Co; 0.20×10^{-3} に比べて大きく、格子定数を大きくする効果でこれらの元素が、提案5合金に対し大きな固溶強化をもっていることを示している。

また、積層欠陥エネルギーを下げる効果は原田ら⁹⁾による比較値で、Mo; 0.356、W; 0.720、Al; 0.38、Ti; 0.822となっている。

A合金とB合金のクリープ破断強さがあまり変わらないのは、Tiが γ 素地の積層欠陥エネルギーを下げる効果を示す係数が大きく、原子比との積で考えれば、その効果はB合金に含まれているWに匹敵することからうなずける。

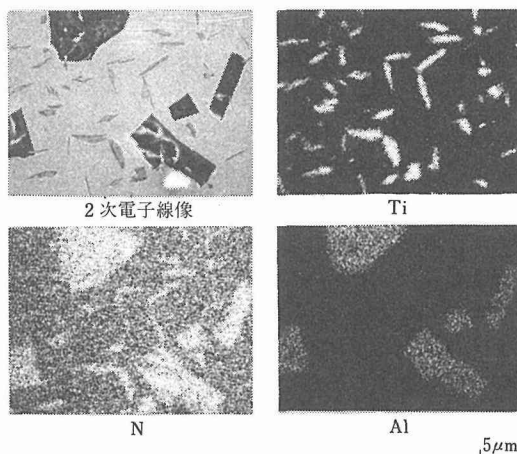


写真4 1000℃、10,353時間でクリープ破断したE合金に生じた変質層のXMAによる2次電子線像及び特性X線像

D合金のクリープ破断強さが極めて高いのは格子常数に対する効果、積層欠陥エネルギーに対する効果とも高いWを20%も含んでいるためと考えられる。A～D合金のいずれの合金も加工可能範囲で高い固溶強化をあたえられていることがわかる。

耐熱合金のクリープ破断強さは微細析出相によって飛躍的に高まる。そして析出量が多いほど、粒子が細かいほど、粒子間距離が小さいほどその効果は大きい。析出粒子は合金を高温で長時間使用すると、オストワルド成長によって粗大化し、それにともなう粒子間距離も大きくなる。Lifshitz¹⁰⁾及びWagner¹¹⁾によれば析出粒子の大きさ、 h は、

$$h^3 = \frac{64\gamma_e D C_e V_m z t}{9RT} \quad (2)$$

によって示される。ただし γ_e は素地と析出物の界面エネルギー、 D は拡散係数、 C_e は溶質原子濃度、 V_m は析出粒子のモル容積、 t は時間を示す。すなわち粒子の大きさはクリープ時間の立方根に比例する。また、クリープ温度については、析出粒子を構成する溶質原子の素地相中への拡散係数を示す D の値が温度の指数関数として表わされるため、試験温度が高まると D が急速に大となり、 h も大きくなる。すなわち粒子成長によらず試験温度の影響は極めて大きい。提案5合金のうちA～D合金は $M_{23}C_6$ 型炭化物を析出し、E合金は γ' 相を析出することによりクリープ破断強さを高めている。ニッケル基のE合金の場合、D合金に比べ析出相による強化の度合がはるかに高く、1000℃でのクリープ破断強さが高い。これはこの温度では γ' 相はかなり安定で、(2)式に示すごとくその成長は時間の立方根に比例するため、1,000時間でもあまり成長せず、十分な強さを保つためである。しかし1050℃になると D の値が急激に増加し、(2)式の h が大となる。E合金の1050℃では γ' 粒子は1000℃に比べ非常に大きく成長するとともに、かなりの量が素地中に固溶するため、固溶強化型のD合金より破断強さは低い。

A～E合金の短時間で破断した試料の硬さが、図6、7に示すように高い値を示すのは $M_{23}C_6$ あるいは γ' 相の微細析出によるもので、その後の硬さ低下は析出粒子の粗大化によるものである。また、 γ' 析出型のE合金は長時間側でも硬さの低下は少ない。これは γ - γ' 間の整合性は γ - $M_{23}C_6$ のそれよりも高く、界面エネルギーが低くなるため、(2)式の γ_e の値が低くなるためと考えられる。

これまでに主として結晶粒内における強さについて述べたが、温度が高くなると結晶粒の変形のほかに、

結晶粒界のすべりによるクリープ変形が生じる。そしてさらに温度が高まり粒界すべりの方が優先してくると、粒界の少い粗粒の方がクリープ強さは高くなる。図1に示すA合金のクリープ破断強さが、強化元素量の多いB合金のそれに比べ、あまり低下しないのは写真1に示すようにA合金の結晶粒がB合金に比べ、かなり大きいことも原因の1つとなっている。粒界すべりを防ぐ方法として、炭化物の粒界連続析出があり、C合金は熱処理により、粒界に炭化物をジグザグに連続析出させ、粒界すべりをおさえ、クリープ破断強さを高めることに成功している。

しかし、図1に示すように、1050℃ではその効果がやや減少する傾向が見られるが、これは高温で粒界炭化物が凝集し連続炭化物が丸みを帯びるためと考えられる。

表1に示すようにA、B合金はBを、D合金はZrを、E合金はBとZrを含有している。BあるいはZrの少量添加はオーステナイト耐熱鋼、Ni基及びCo基耐熱合金に適用され、クリープ破断強さを高めるとともに延性を改善するのに役立っているが、これは、これらの元素が粒界に集まり易く、粒界析出物の生成を妨げ、また、粒界拡散を遅らせて、析出物の粗大化を防止するためと考えられる。

6. 結 論

原子力製鉄用熱交換器材料として開発された超耐熱合金5種につき、1000℃における大気中クリープ破断試験を中心として確性試験を行い、次の結論を得た。

- 1) 微細な $M_{23}C_6$ 炭化物の析出により強化した鉄基のA、B両合金は、同系統のインコロイ800合金より、やや高いクリープ破断強さを有するが、1000℃、50,000時間のクリープ破断強さが、1 kgf/mm²以上という本研究開発の目標性能を達成することはできなかった。
- 2) γ 粒界に $M_{23}C_6$ 炭化物を連続析出させることにより粒界強さを高め、さらに粒内に微細な炭化物を析出させることにより強化をはかった鉄基のC合金は、A、B両合金よりやや高いクリープ破断強さを有するが、上記目標を達成することはできなかった。
- 3) 30%のCrと20%のWによる固溶強化型のニッケル基D合金は目標値を上まわる極めて高いクリープ破断強さを示した。
- 4) γ' 相の整合析出とMo、Wにより固溶強化したニッケル基のE合金は、900℃及び1000℃では固溶強化のD合金よりさらに高いクリープ破断強さを有し、

前記目標値をかなり上まわったが、1050℃では大部分の γ' 相が素地中に固溶するので、D合金より低い値を示した。

- 5) 本研究開発は我が国の耐熱合金の発展に著しく貢献した。その製造や加工上の特殊な技術、1000℃や1050℃のような超高温での長時間クリープ破断強さのデータは世界に先駆けているもので、その潜在的な波及効果は大きい。

参 考 文 献

- 1) 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男: 鉄と鋼, **61** (1975), 2405.
- 2) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, **61** (1975), 2274.
- 3) 日本鉄鋼協会編: 金属材料高温強度データ集, 第4編耐熱合金編, (1979), 57.
- 4) N R I M Creep Data Sheet, No. 16A, 1980.
- 5) C. R. Barret and O. D. Sherby: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 116.
- 6) R. M. Bonesteel and O. D. Sherby: Acta Met., **14** (1966),

385.

- 7) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平: 鉄と鋼, **63** (1977), 980.
- 8) W. T. Loomis: "The Influence of Molybdenum on the γ' phase Formed in Systematic Series of Experimental Ni-Base Superalloys", Doctoral Thesis (The University of Michigan, 1969).
- 9) 原田広史, 山崎道夫: 鉄と鋼, **65** (1979), 1059.
- 10) I. M. Lifshitz et al: J. Exp. Theor., Phys., USSR, **35** (1958), 479.
- 11) C. Wagner: Z. Electrochem., **65** (1961), 581.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) インコネル 617 合金の大気における高温長時間クリープ破断特性, 小池喜三郎, 新井 隆, 古屋宜明, 小林敏治, 渡辺 亨, 依田連平, 日本鉄鋼協会第 100 回講演大会, 55. 10.
- 2) 原子力製鉄用耐熱合金の大気中クリープ破断特性, 小池喜三郎, 新井 隆, 渡辺 亨, 小林敏治, 中沢静夫, 依田連平, 日本鉄鋼協会第 102 回講演大会, 56. 11.
- 3) 原子力製鉄用耐熱合金の大気中クリープ過程中における材料劣化, 新井 隆, 小池喜三郎, 渡辺 亨, 小林敏治, 古屋宜明, 依田連平, 日本鉄鋼協会第 102 回講演大会, 56. 11.

クリーン・モールド(無公害水溶性鋳型)に関する研究

他省庁経費研究*

筑波支所

牧口利貞**

金属加工研究部

村松 晃, 倉部兵次郎

昭和51年度～昭和54年度

要 約

鋳物工場では騒音, 粉塵, 振動, 臭気等を発生し, 作業環境を悪化させるばかりではなく, 老化した廃砂が産業廃棄物となり, 公害源にもなりその解決に苦慮している現状である。これらの問題はいずれも鋳型に関連しているところが大きい。そのため, 現在使用されている各種の鋳型について問題点と解決策をテクノロジーアセスメントした結果, 解決策の一つとして水で型ばらしを行う水溶性鋳型が適当であることが明らかになった。本研究ではこれらの研究目的を考慮し, 水溶性鋳型の開発を試みた。その結果, 水溶性鋳型として次の二つの鋳型を開発した。

1. 水溶ガスセット鋳型

本鋳型は骨材のアルミナ砂に粘結剤としてモル比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 1.5 前後, 水分量50%のアルミン酸ナトリウムを5部配合し, CO_2 ガス雰囲気中で混練した鋳型砂で造型し, さらに CO_2 ガスを通して硬化させたものである。常温及び熱間の鋳型の強さは現在使用されている CO_2 鋳型と同程度で問題ないことが明らかになった。一方, 鋳型は硬化後, または加熱後でも良好な水溶性を示した。

本鋳型材のアルミナ砂は水洗・乾燥して再生できる。一方, 粘結剤は最初水溶液中に懸濁した水酸化アルミニウムを濾過し, 次に炭酸ナトリウム溶液を電気分解により水酸化ナトリウムに変換し, これに水酸化アルミニウムに配合し, 加熱濃縮することにより, アルミン酸ナトリウムとして回収・再生できる。

本鋳型は鋳造品の特性及び鋳造欠陥に対し何んら悪影響はない。

2. 水溶発熱自硬性鋳型

アルミナ砂にモル比 1.7, 水分量65%のアルミン酸ナトリウムを約3部配合し, さらにアルミニウム粉末を0.7～1.0部配合した鋳型は95℃以上に発熱し硬化した。常温及び熱間の強さは従来の発熱自硬性鋳型と同程度である。一方, 常温及び加熱後の鋳型は水ジェットで容易に型ばらしができた。

鋳型材の回収・再生は可能である。すなわち, アルミナ砂は水洗乾燥して再生する。粘結剤は水溶液中のアルミン酸ナトリウムを分析し, 成分調整後濃縮して回収する。

上記のように両鋳型とも十分硬化し, しかも鋳型材の回収・再生が可能であるところから, 無公害鋳型としての技術基盤の確立ができた。

1. 研究目的

各種工業は公害及び作業環境などで程度の差はあるが, 社会的に問題をかかえている。鋳造工業も同様で

あり, 公害, 作業環境及び資源などの点で打開しなければならぬ多くの課題がある。鋳造工業の中でも鋳

- * 環境庁国立機関公害防止等試験研究費による
- ** 現在東海大学

型に関連する工程はこれらの問題をすべて包蔵しており、その解決は急務とされている。現在のところ処理施設、設備及び建屋構造による対応策で種々の規制値に合格するよう努力している状態である。しかし、この種の対応策では技術面並びに経済面で自ら限界がある。

本研究では上記のニーズを考慮して鑄型そのものを改善することにより、その対応策技術を確立する目的で研究を進めることにした。この目的を達成するには「地域社会と調和する無公害で、良好な作業環境を保ち、しかも徹底的に省資源、省エネルギーと省力化を図った」クリーン・モールド（無公害水溶性鑄型）であることが必要条件とされている¹⁾。そこで、これらの条件をさらに具体的に検討してみると、次の諸点を満足し得る鑄型でなければならない。

- (1) 造型及び型ばらし工程において騒音、振動を発生しないこと。
- (2) 混砂、造型、注湯及び型ばらしの各工程において粉塵、有害ガス及び悪臭を発生しないこと。
- (3) 産業廃棄物発生の防止、水質汚濁の防止、環境破壊の防止及び省資源を考慮し、鑄型関連のセクションでクローズド・システムが確立し得ること。
- (4) 作業環境を悪化させないこと。
- (5) 混砂、造型、型ばらし及び仕上げの各工程が省力化し得ること。
- (6) 鑄造品の材質、欠陥発生に悪影響をおよぼさないこと。
- (7) 生産方式のいかににかかわらず装置工業化が容易であること。

一方、現在使用している鑄型についてテクノロジー・アセスメントを実施し、マイナスのインパクトについて詳細に検討した結果によれば、粉塵、振動、騒音、水質汚濁を防止し、さらに鑄型材の再使用を指向したクリーンな水溶性鑄型が対応策技術としてクローズアップされている²⁾。

そこで、本研究ではクリーン・モールドの具体的な必要条件及びテクノロジー・アセスメントの結果を充分に検討し、クリーン・モールドとして砂粒にアルミナ砂を、粘結剤には自硬し、しかも高温で安定でアルミナ砂とも反応しがたいアルミン酸ナトリウムを採用した。本研究はこの鑄型について造型性、溶融金属の鑄込み後の鑄型の水溶性、水溶液から容易に砂粒及び粘結剤を回収する方法等に焦点を絞って研究を進めた。

本無公害水溶性鑄型の硬化に際してはガスによる硬

化法と粘結剤自身の発熱による硬化法を対象とした。すなわち、次の二つの鑄型について研究を進めた。

- (1) 水溶ガスセット鑄型
- (2) 水溶発熱自硬性鑄型

2. 水溶ガスセット鑄型

現在鑄物工場では珪砂に水ガラスを数パーセント配合し、CO₂ガスを通すことにより硬化させるCO₂鑄型が作業性がすぐれているところから、広く利用されている。しかしこの鑄型は水溶しないだけでなく、型ばらしの際の崩壊性が極めて悪い。本研究ではCO₂鑄型の利点に着目し、しかも溶金鑄込み後水溶し得る水溶ガスセット鑄型を指向した。

そこで今回は粘結剤として水ガラスと同系統で、CO₂ガスにより硬化すると同時に高温で比較的安定であることが期待されるアルミン酸ナトリウムを採用した。一方、砂粒としては粘結剤のアルミン酸ナトリウムとの反応性を考慮した場合、高温での反応性に富む珪砂は本鑄型の目的から使用できない。そのため、これらの条件を考え本研究では砂粒としてアルミナ砂を採用することにした。すなわち、本研究ではアルミナ砂にアルミン酸ナトリウムを配合し、CO₂ガスで硬化させる水溶性鑄型について研究した。

2. 1. 鑄型の常温性質

2. 1. 1. 実験方法

骨材としては表1に示す粒度構成の高純度電融アルミナ（99.8% Al₂O₃）を用いた。

表1 アルミナ砂の粒度分布（％）

メッシュ	35	45	65	100	150	200	270	PAN	FN
アルミナ砂	こん跡	14.5	50.8	30.8	2.0	0.2	こん跡	なし	98.9

粘結剤として用いたアルミン酸ナトリウムは粉状の試薬1級品で化学組成は35.3% Al₂O₃、23.8% Na₂Oでモル比（Na₂O/Al₂O₃）は1.11である。同試薬を2～4倍の水で溶かして所定の濃度に濃縮し、アルミナ砂に配合して試験片を作製した。なお、工業的な研究に対しては工業用液状アルミン酸ナトリウム（19.6% Na₂O、18.6% Al₂O₃、モル比1.75）を用い、モル比調整は試薬1級品の水酸化アルミニウム（Al(OH)₃）及び水酸化ナトリウムで行った。

鑄型の強さは、CO₂鑄型に関するNIK試験法に従った。すなわち、鑄型砂をランマーで3回つき固め、直径50mm、高さ50mmの円柱の試験片をつくり、特

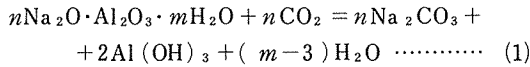
殊の場合をのぞき 1.5kgf/cm^2 の圧力で 15l/min の CO_2 ガスを通して硬化させ万能砂試験機で圧縮強さを測定した。測定値はいずれも 3 個の平均値とした。

次に、鋳型の水溶性は試験片を水中に浸漬し、これを圧壊させるときの破壊荷重で評価した。

2. 1. 2. 実験結果

(1) 鋳型強さ

アルミン酸ナトリウムは CO_2 ガスと次のように反応する。



この硬化反応はモル比により影響されるが、モル比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) が 1 以下のものは常温で存在しないので、最初モル比 1.1 の粉状試薬を用いて実験を行った。粘結剤の水分量が約 45% に近くなると粘性が高くなり充分な混練ができないため、50% 水分量の粘結剤を用いて硬化反応を調べた。得られた結果を図 1 に示す。

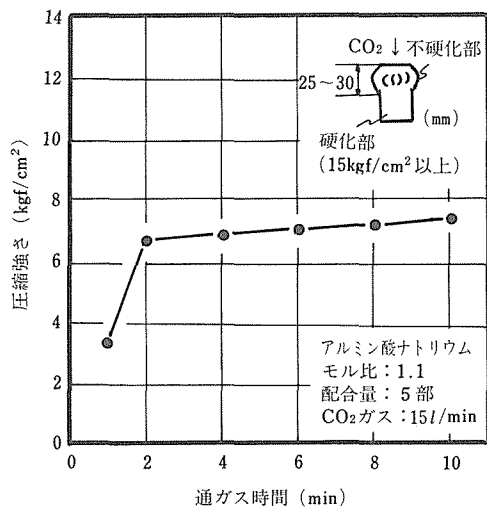


図 1 鋳型の強さにおよぼす通ガス時間の影響

同図から明らかなように、通ガス時間 2 min で約 7kgf/cm^2 の圧縮強さを示したが、その後 10 min 以上通ガスしても強さの増加は認められなかった。これは同図に示したように、 CO_2 ガス入口側が通ガス時間に関係なく軟かい状態にあったためである。一方、 CO_2 ガスの出口側は充分硬化し、 10kgf/cm^2 以上の圧縮強さを示した。なお、このガス入口側の不硬化の原因を調べるため、試験片のガス入口側にあらかじめ同じ配合砂を軽くつめた結果、試験片全体が硬化し、 10kgf/cm^2

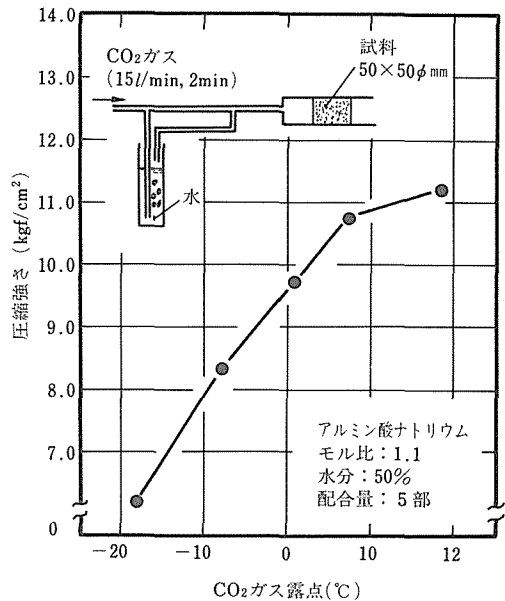


図 2 鋳型の強さにおよぼす CO_2 ガスの露点の影響

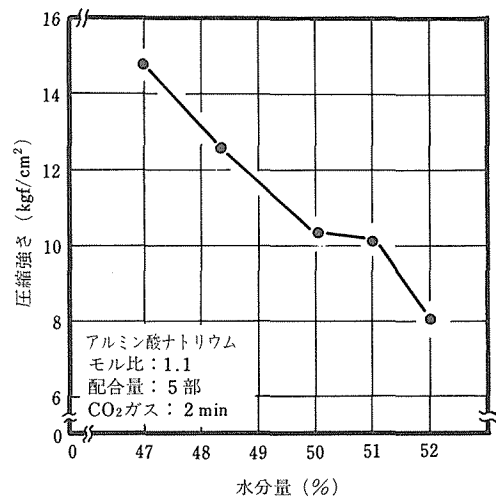


図 3 鋳型の強さにおよぼす水分の影響

以上の値を示した。

この事実から、硬化しない原因は CO_2 ガスの露点の問題と考えられるので、 CO_2 ガスを湿った状態にして硬化現象を調べた。その結果を図 2 に示す。同図に示すように CO_2 ガスの露点はガスの一部を水中を通すことにより変えた。同図から明らかなように CO_2 ガスの露

点が上昇すると強さも増加し、露点が 10°C 以上になると約 10kgf/cm^2 になる。そのため、以後の実験は露点約 10°C で行った。

次に、粘結剤の水分量の影響を調べた。図3にその結果を示す。すなわち、水分量が減少すると鋳型の強さも増加するが、一方、45%以下になると高粘性になり粘結剤を均一に混練できなくなるため、水分量は50

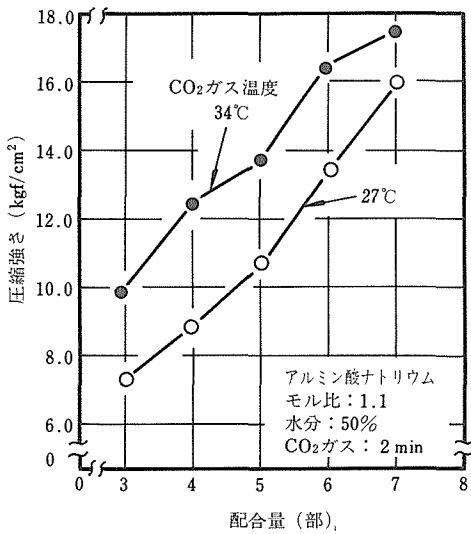


図4 鋳型の強さにおよぼす粘結剤配合量の影響

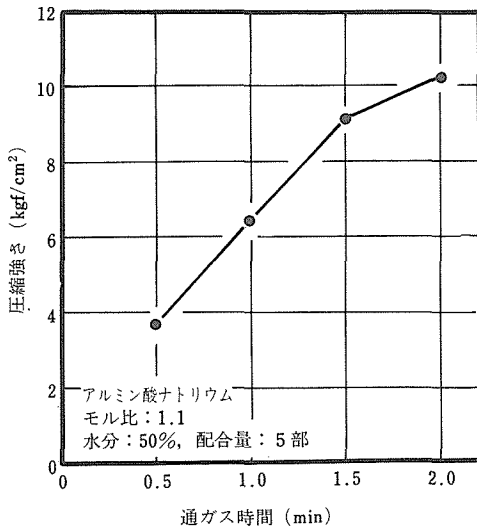


図5 鋳型の強さにおよぼす通ガス時間の影響

%前後が適当である。次に、粘結剤の配合量の影響について調べた。その結果を図4に示す。なお、アルミン酸ナトリウムからの水酸化アルミニウムの分解析出は $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ で最も早いとされているところから、³⁾CO₂ガス温度 34°C と 27°C の2条件で行った。同図の結果から、鋳型強さは粘結剤量に比例して増加した。また、鋳型強さはCO₂ガスの温度上昇によりかなり増加することが明らかになった。

次に、通ガス時間の影響を調べた。得られた結果を図5に示す。通ガス時間が1.5min以下の場合、硬化は不十分である。この現象は水ガラスとかなり異なっており、その原因は水ガラスにくらべ反応速度が遅いためと考えられる。

以上結果を要約するとモル比1.1のアルミン酸ナトリウムを粘結剤として使用した場合、水分量を50%前後にし、硬化剤としてのCO₂ガスは露点 10°C 前後で、しかも $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温風にすると最もよく硬化することが明らかになった。すなわち、アルミナ砂にアルミン酸ナトリウムを少量配合することにより、CO₂ガスで硬化できる。

一方、この鋳型に使用したモル比1.1のアルミン酸ナトリウムは調整後保存しておくときアルミナ水和物が析出し、固化して粘結剤として使用不可能になる欠点がある。これは粘結剤として不適当である。そのため次に安定なアルミン酸ナトリウムの組成を究明した。すなわち、モル比を変化させて安定性を調べた。その結果を表2に示す。なお、粘結剤の水分量は50%とした。同表から明かなように、モル比が1.3から1.5のものは3ヶ月以上保管しても透明な状態で、粘結剤として使用可能になったことが明らかになった。これらの現象はアルミン酸ナトリウムの安定性に関連したもので、当然CO₂ガスとの反応性に差を生ずることが予想される。そこでモル比を変化させたときの鋳型の硬化能を次に調べた。

表2 アルミン酸ナトリウムの変質*

モル比 経過時間	1.1	1.3	1.5	2.0	2.5
1 週 間	固化	透明	透明	透明	透明
1 ヶ 月	〃	〃	〃	白濁	白濁
2 ヶ 月	〃	〃	〃	沈澱	沈澱
3 ヶ 月	〃	〃	〃	〃	〃

* 水分量50%のアルミン酸ナトリウムを50ccの試験管に保管し、3ヶ月間観測。

次に、水分量を50%にし、モル比を1.1~2.5に変化

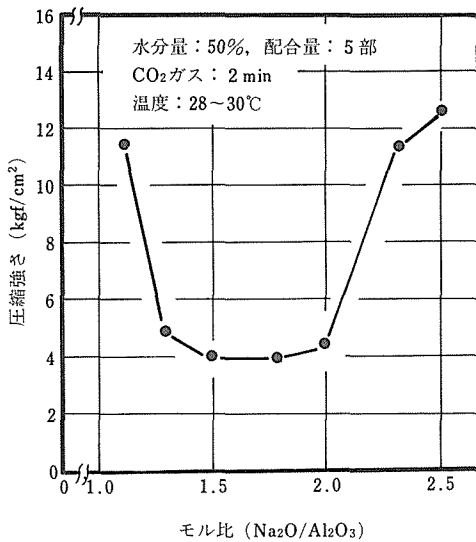


図6 鋳型の強さにおよぼすアルミン酸ナトリウムのモル比の影響

させて鋳型強さを測定した。その結果を図6に示す。同図から明らかなように、アルカリ分が多くなってモル比が2.5になると鋳型として十分な強さが得られたが、表より明らかなように粘結剤として不安定である。一方、モル比が1.3~2.0の場合、CO₂ガスの通ガス時間が2 minではほとんど硬化しなかった。この原因としては表2から明らかなようにアルミン酸ナトリウムがCO₂ガスとの反応に対して安定なためである。そこで、この問題を解決するため、鋳型砂をあらかじめCO₂ガス雰囲気中で混練し、反応を一部進行させた。すなわち、プレガッシング(pre-gassing)により硬化反応を促進させた。モル比1.5と1.7のアルミン酸ナトリウムの結果を図7に示す。同図から明らかなように、CO₂ガス雰囲気中での混練時間が2 min以上になるとプレガッシングの効果はモル比に関係なく認められた。なお、本実験で回転数45rpmの攪拌機で混練を行ったが、プレガッシングの時間は鋳型砂の量、攪拌機の回転数、CO₂ガスの吹付け量によって異なる。

以上の結果、液状で安定なモル比1.3~2.0のアルミン酸ナトリウムもプレガッシングにより充分硬化可能であることが明らかになった。

(2) 水溶性

前述の結果は粘結剤としてアルミン酸ナトリウムを使用した場合の最適硬化条件を求めることを目的にしている。次に、本鋳型の目的である水溶性について調べた。一例としてモル比1.5のアルミン酸ナトリウム

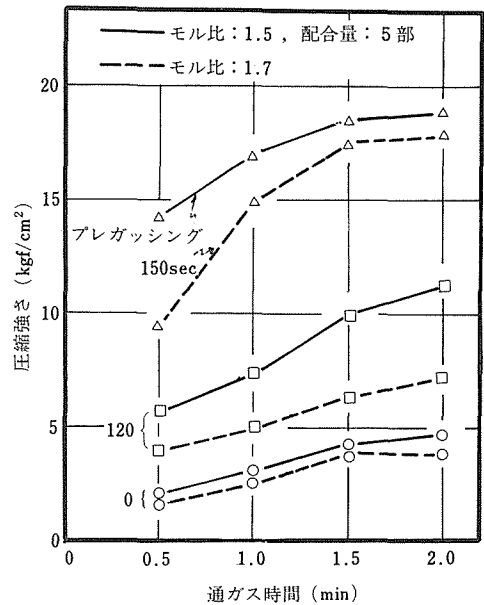


図7 鋳型の強さにおよぼすプレガッシング時間の影響

の結果について述べる。すなわち、CO₂ガス中で150 sec 混練後、2 min 通ガスして硬化させた試料について水溶性を調べた。また、比較材としてプレガッシングを行わないで5 min 以上長時間通ガスして硬化させた圧縮試験片についても水溶性を調べた。その結果を表3に示す。

表3 水溶性におよぼす混練条件の影響* (kgf/cm²)

混練条件	3	24	48
CO ₂ ガス中混練	0	0	0
大気中混練	1.6	1.9	2.4

* 圧縮試験片を使用

同表から明らかなように、CO₂ガス雰囲気であらかじめ一部反応を進行させた試料は良好な水溶性を示した。しかし、大気中で混練し長時間通ガスした試料は水中浸漬後も残留強さが存在し、その崩壊には弱い外力を必要とした。この差はプレガッシングにより細かな反応生成物が生じ、その分布状態が通常の硬化処理試料と異なるためと考えられる。

2. 1. 3. 小 括

骨材のアルミナ砂に粘結剤としてアルミン酸ナトリウムを配合した水溶ガスセット鋳型の硬化特性及び水

溶性について研究した結果、次のことが明らかになった。

1) アルミン酸ナトリウムはモル比($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$)により CO_2 ガスとの硬化現象は異なる。すなわち、モル比1.1前後では試験片のガス吹込み側は硬化し難く、一方出口側は十分硬化する。モル比1.3~2.0ではアルミン酸ナトリウムは液状として安定であるため、硬化に長時間を要する。そのため、2 min の通ガスでは硬化しない。モル比2.3~2.5では十分な硬化が認められた。

2) アルミン酸ナトリウムのモル比1.1の CO_2 ガス入口側の不硬化は、 CO_2 ガスの露点を 10°C 程度にすることにより解決できた。モル比1.3~2.0の硬化速度の遅い問題は、あらかじめ CO_2 ガス雰囲気で混練し、一部反応を進行させることにより解決された。

3) モル比1.5のアルミン酸ナトリウムを使用した鋳型は CO_2 ガス雰囲気中で混練することにより、良好な水溶性を示した。しかし、大気中混練で CO_2 ガスの通ガス時間を長くして硬化させた鋳型は多少水溶性は劣った。

4) 上記の結果から粘結剤としてモル比1.5, 水分量50%のアルミン酸ナトリウムを使用し、プレガッシング法を採用した鋳型が適当と考えられる。

2. 2. 鋳型の高温性質

アルミナ砂を骨材とし、粘結剤としてアルミン酸ナトリウムを用いた鋳型は CO_2 ガスで容易に硬化し、しかも硬化後水により崩壊することが明らかになったので、次に鋳型が高温でどのように変化するか、また骨材と粘結剤との間にどのような反応生成物を生ずるかについて鋳型の高温強さ及び水溶性の面から検討するとともに生成物の同定も試みた。

2. 2. 1. 実験方法

(1) 試料の作製

試料の作製は2. 1. (1)項と同じに行った。すなわち、モル比1.5, 水分量50%のアルミン酸ナトリウムをアルミナ砂に5部配合した。硬化法としてはプレガッシングした後2 min 通ガスした圧縮試験片と大気中混練後5 min 間通ガスした試料を用いた。

(2) 熱間強さ

熱間強さは試作の熱間試験機により測定した。同機はインストロン型で最高荷重は1 t、試料の最高加熱温度は 1500°C の性能のものである。試験片は中心部が昇温温度に達した後15 min 保持し、圧縮強さを求めた。

(3) 水溶性

試験片を所定の温度に1 h 保持した後、 20°C の水中

に浸漬し、10 min 経過後、これに荷重を加えて圧壊するときの荷重を求めた。

(4) 示差熱分析

示差熱分析にはTG-DTA 標準型を用いた。なお、昇温速度は5 K/min とした。

(5) X線回折

アルミナ砂と粘結剤がどのようにに反応するかを調べた。実験に当っては、実際の鋳型では困難なため、モデル実験として250メッシュのアルミナ砂にモル比1.5のアルミン酸ナトリウムを20部配合し、十分 CO_2 ガスと反応させた後、 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ で1 h 加熱し、冷却後温水で粘結剤を除去し、乾燥後アルミナ砂表面のX線回折を行った。なお、試料の加熱は Na_2O の蒸発を除去するためステンレス箔で包んで行った。

2. 2. 2. 実験結果

(1) 熱間強さ

二種類の方法で硬化させた試験片の熱間強さを図8に示す。すなわち、プレガッシングを行わないものは $300\sim 500^\circ\text{C}$ で $25\text{ kgf}/\text{cm}^2$ 以上の値を示し、 900°C 以上では約 $15\text{ kgf}/\text{cm}^2$ である。一方、プレガッシングしたものは硬化直後やや強さが大きいが、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ では約 $25\text{ kgf}/\text{cm}^2$ で、 900°C 以上では約 $8\text{ kgf}/\text{cm}^2$ である。このように両者に多少の差は認められるが傾向は類似している。

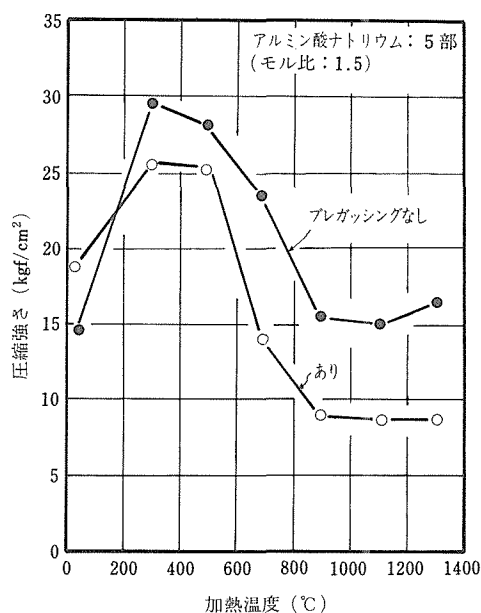


図8 鋳型の熱間強さにおよぼす温度の影響

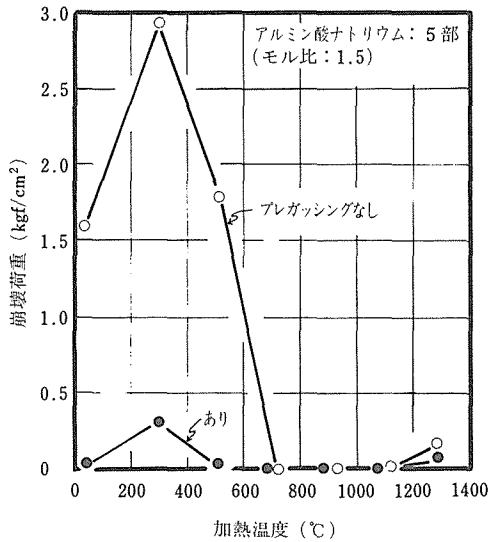


図9 鋳型の水溶性におよぼす加熱温度の影響

(2) 水溶性

種々の温度に加熱した試験片の水溶性を図9に示す。プレガッシングしたものは加熱温度のいかんにかかわらず良好な水溶性を示し、300℃加熱以外は水中に浸漬すると同時に崩壊した。これに対しプレガッシングを行わないものは常温から500℃まで水溶性が劣ったが、傾向としては類似している。なお、700℃以上ではいずれもすぐれた水溶性を示し、本鋳型の目的を十分満足させるものである。

(3) 示差熱分析

本鋳型はアルミン酸ナトリウムにCO₂ガスを反応させて硬化させている。そのため反応生成物としては炭酸ナトリウムとアルミナ水和物を生じ、これらが高温で変質するとともに相互に反応して別の反応生成物を生じることが考えられる。これらの現象を解明するため、示差熱分析を行った。その結果を図10に示す。最初にアルミナ水和物について述べる。試料は硬化した鋳型を水洗し、懸濁しているアルミナ水和物を濾過したものである。図10(a)はその結果を示したもので、約80℃から脱水現象が認められ、次に250℃でAl(OH)₃から脱水により、ペーマイトAlO(OH)に変態した。さらに、約500℃で少しではあるが吸熱が認められ、これはη-アルミナの変態を示唆するものである⁴⁾

次に、炭酸ナトリウムについて調べた。すなわち上記のアルミナ水和物を濾過した濾液を濃縮し、飽和状態にした液から析出した炭酸ナトリウムを分別し熱分

析を行った。得られた結果を図10(b)に示す。脱水は30℃と100℃に生じ、それ以降は融点の851℃までなら変化なく、安定な状態にあった。さらに、約1000℃以上になると重量減が認められるが、これはNa₂CO₃の分解またはNa₂Oの蒸発によるものである。

次に、未反応のアルミン酸ナトリウムの存在が考えられるので、モル比1.5のアルミン酸ナトリウムを乾燥して熱分析を行った。その結果を図10(c)に示す。すなわち、100℃で遊離水分の脱水が認められ、さらに約150℃及び240℃で結晶水の脱水が認められたが、それ以降は変化がなく、約1000℃以上になると減量が認められ、これはNa₂Oの蒸発によるものである。

以上、単体について調べたが、次に鋳型について検討した。実際の鋳型の場合、粘結剤の量が少ないため、示差熱分析曲線に殆んど差が認められない。そのため、アルミン酸ナトリウムをアルミナ砂に40部配合し、CO₂ガスを十分通し、さらにCO₂ガス雰囲気中で数日間保存した試料について調べた。得られた結果を図10(d)に示す。すなわち、100℃以下では炭酸ナトリウムまたはアルミナ水和物の遊離水分の脱水が認められ、さらに約250℃ではアルミナ水和物のペーマイト変態による吸熱が認められた。さらに、510℃でアルミナ水和物のペーマイトからη-アルミナへの変態が認められた。

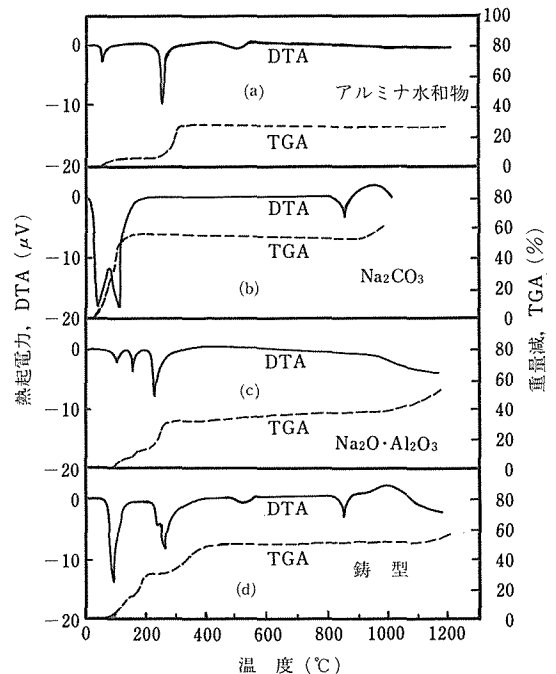


図10 粘結剤及び硬化生成物の示差熱分析と熱重量分析

また、850℃で炭酸ナトリウムの溶融による吸熱が示された。さらに高温になると855℃から1020℃で発熱を生じているが、これは η -アルミナと炭酸ナトリウムが反応してアルミン酸ナトリウムを生成したためと考えられる。さらに、高温になると Na_2O の蒸発が認められた。これらの現象はいずれも単体の場合と対応し、特に新しい現象が認められず鋳型砂の回収からみて望ましい結果である。

次に、アルミナ砂とアルミン酸ナトリウムの高温における反応を調べるため、加熱後のアルミナ砂の表面のX線回折を行った。実験方法は前述の通りである。得られた結果を図11に示す。すなわち、1100℃ではアルミナの回折線だけであるが、1200℃以上になると β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)の生成が認められた。しかし、X線回折条件及びピーク強さ等を考慮すると、アルミナの量に対して β -アルミナの生成が非常にわずかなものと考えられる。

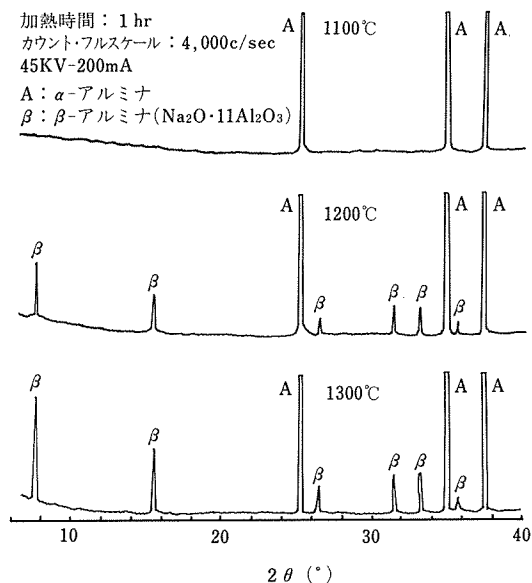


図11 高温で加熱したアルミナ砂のX線回折図

2. 2. 3. 小 括

1) 熱間強さはプレガッシングの有無にかかわらず同一の傾向を示し、300℃において最高強さに達し、その後は800℃まで低下傾向を呈し、それ以上の温度ではあまり大きな変化は認められない。

2) 加熱された鋳型の水溶性はプレガッシングにより非常に改善される。特に300~600℃において顕著である。

3) 鋳型の高温特性は上記のように変化するが、加熱による新化合物の生成はほとんどみられず、1200℃以上においてアルミナ砂表面にわずかに β -アルミナが検出された程度である。

2. 3. 鋳造実験

本鋳型は実験室試験により水溶性鋳型として所期の目的を達成し得る知見を得たので、実際の鋳物について鋳込実験を行い、鋳型と溶湯の反応の問題及び鋳型の水溶性を検討した。

2. 3. 1. 鋳型と溶湯の反応

鋳型に鋳鉄を鋳込んだ場合、鋳型界面は1100℃にも達し鋳型材と鋳物表面の酸化鉄が反応して変質層を生ずる化学的焼着と溶湯が鋳型に浸透する差込み現象がある。これらは鋳造品の鋳仕上げに悪影響をおよぼすのみでなく、鋳型材の回収に対して問題を生ずる。そこで、まず化学的焼着について検討した。

(1) 実験方法

数kgから数tonの鋳物を実際に鋳込んで上記の現象を解明すべきであるが、実際上不可能なため、シミュレーション実験を行うことにした。すなわち、数ton程度の鋳物でも鋳型との反応は約15mm程度の厚さで生ずるところから、小型の実験用鋳型をつくり溶湯を長時間保持して界面反応を調べた。

実験に当っては図12に示す鋳型シミュレーション装置を用いた。すなわち、内径100mm、外径130mm、高さ90mm、底面肉厚15mmの円筒上の鋳型をつくり、図中のB部にセットした。なお、鋳型はアルミナ砂にアルミン酸ナトリウムを5部配合し、 CO_2 ガスで硬化させた。A部の高周波誘導炉によりFC20の鋳鉄を18

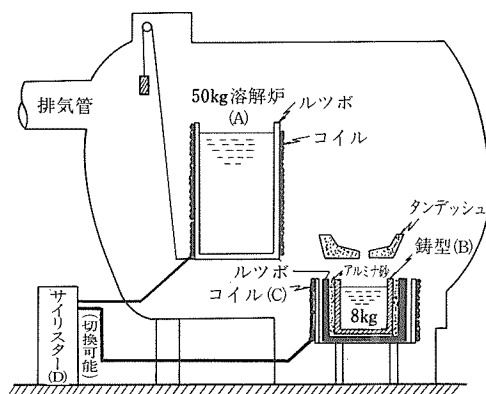


図12 鋳型シミュレーション装置の概要

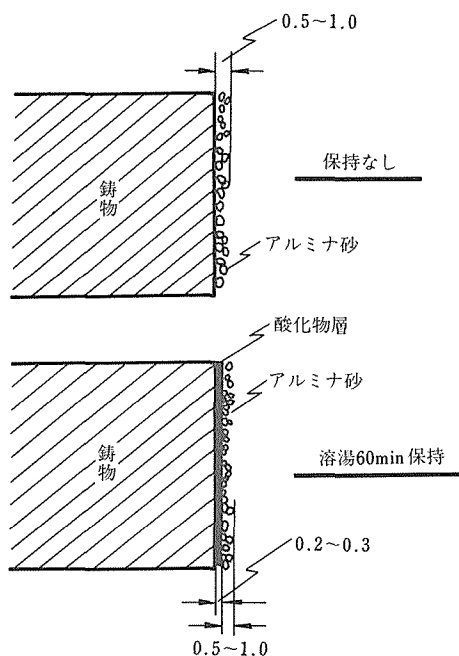


図13 鋳型-鋳物界面の状況

kg溶解し、1420℃に達したのち、B部の鋳型に7.5kg鋳込み、同時に電源を切換え、最高60min 1300℃で保持して鋳型との反応状態を調べた。鋳型は冷却後水溶処理を施し、鋳物表面の付着状態を調べた。

(2) 実験結果

鋳型と鋳物の界面には黒色皮膜を生成するが、その生成量は保持時間とともに厚くなった。この現象を保持時間なしのものと60min 保持のものについて模式的に図示すれば図13のようになる。すなわち、保持時間なしの場合は表面に砂粒が付着した程度であった。一方、60min 保持したものは鋳物と鋳型の間に黒色の酸化鉄層が約0.2mm 程度生成し、これは鋳物から割合容易に剥離できる状態であった。以上のように、本鋳型は溶湯に長時間さらされても焼着はなく、欠陥のない鋳物が得られることが明らかになった。次に、黒色の酸化鉄層のX線回折を行った。その結果、 Al_2O_3 の低いピークが認められるとともに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のブロードなピークが同時に検出された。しかし、 $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反応生成物は検出されなかった。なお、X線回折線に FeO は認められなかったが、これは $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ の混合状態により非晶質状態にあるためと考えられる。

2. 3. 2. 水溶性

(1) 実験方法

本鋳型は常温硬化後も加熱後も比較的良好な水溶性を示したが、実際に溶湯を鋳込んだ場合にどのような挙動を示すかを調べた。工業用液体アルミン酸ナトリウムのモル比を1.5、水分量を50%に調整したものを粘結剤とし、これを80メッシュピークのアリミナ砂に5部配合し、プレガッシング処理した砂で鋳込重量7kgの自動車用デフケースを造型し、 CO_2 ガスで硬化させた。鋳型はシェル型とし、3~5mm 径の中空アリミナ球でバックアップした。FC20 相当の普通鋳鉄を、1420℃で鋳込み、鋳造品が600℃以下に達した後、10l/min の水量で、水压を1~10kgf/cm²に変化させた水ジェットで型ばらしを行った。

(2) 実験結果

水溶に要した時間は図14のようであり、7kgf/cm²までは水压の増加とともに水溶時間が直線的に減少する。しかし、それ以上では圧力を大きくしても水溶時間は変化しない。これは鋳型への水分の浸透が律速するためと考えられる。いずれにしても、水溶性は非常に良好であることが明らかになった。

2. 3. 3. 小 括

大型鋳物の場合、鋳型が高温に長時間さらされ、鋳型界面の安定性が問題になる。そのため、鋳型内に溶湯を長時間保持し、界面の状態を再現するシミュレート実験を行った。また、実際の自動車部品を鋳造したときの鋳型の水溶性について調べた。

1) 水溶ガスセット鋳型に溶湯を最高1300℃、60min

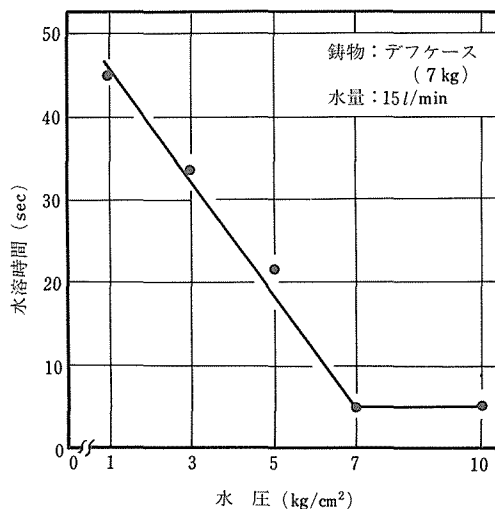


図14 水压と水溶時間の関係

保持しても、溶湯と鋳型の界面に何んら化学反応は認められず、鋳物に近い部分でも容易に水溶した。

2) $1 \sim 5 \text{ kgf/cm}^2$ の水圧をもった水ジェットで鋳込み後の鋳型は容易に崩壊し、水溶性鋳型としての目的を達成した。特に、本鋳型の場合、鋳物に接して高温に加熱された部分はすぐれた水溶性を示し、型ばらしを容易にした。

2. 4. 鋳造品の特性におよぼす影響

本鋳型は前述のように十分使用し得ることが明らかになったので、これが鋳造品の特性にどのような影響をおよぼすかを次に調べた。特性としては一般的に用いられる硬さ、寸法精度及び鋳造欠陥を調べることとした。また、本鋳型は溶湯鋳込み後、生産性を考慮して鋳物が十分冷却しない状態から水溶処理を行う場合があり鋳物の残留応力の増加が懸念される。そのため、残留応力におよぼす水溶処理の影響をも調べた。

2. 4. 1. 実験方法

(1) 硬さ

鋳込重量 7 kg の内径 75 mm, 外径 95 mm, 高さ 50 mm の円筒状の自動車用デフケースを採用し 2. 3. (2) 項で述べた方法で鋳型をつくり、これに FC20 相当の普通鋳鉄を鋳込み、鋳物が冷却した後水量 10 l/min, 水圧 1 kgf/cm^2 の水ジェットで型ばらしを行った。次に鋳物の各部断面の硬さをロックウェル硬さ計により測定した。なお、比較材として珪砂を用いた CO_2 鋳型の

鋳物についても調べた。

(2) 残留応力

種々の残留応力測定試験片の中から、本研究では精度と再現性のよい Kasch⁵⁾ の残留応力試験片を用いた。試験片の形状を図15に示す。残留応力は中央けたに 4 mm 角のストレインゲージを 2 枚はり、外枠けたを切断し、応力を解放した後、ひずみ量の変化から求めた。なお、応力の計算では弾性率を $11,000 \text{ kg/mm}^2$ とした。残留応力は水溶性鋳型に鋳鉄を鋳込み、水溶処理を施した後測定した。なお、珪砂を用いた CO_2 鋳型または水溶性鋳型内で除冷したものについても測定し、比較した。すなわち、これらの鋳型に FC20 相当の鋳鉄を鋳込み、中央けたが 700°C に冷却した後、鋳型を 10 rpm の回転台にのせ、さらに 600°C になったときに水圧 1 kgf/cm^2 , 水量 10 l/min の水溶条件で鋳型を回転させながら、水ジェットを施した。比較材の CO_2 鋳型の鋳物は型内で冷却した。

(3) 寸法精度

前述の(1)項のデフケースを用いて寸法精度を検討した。すなわち、円筒外周部の外径寸法を測定し、模型の寸法と比較した。

(4) 鋳造欠陥

(1) 項のデフケースを 5 コ鋳込み、鋳物の外面にあらわれた欠陥について目視検査を行った。また、3 コの鋳物について内部欠陥の有無を 150KV 工業用 X 線装置で測定した。

2. 4. 2. 実験結果

(1) 硬さ

デフケースの側面、上面の断面方向の硬さを各個所で測定した結果、外周部では $H_{RB}88 \sim 92$, 内面部では $H_{RB}84 \sim 87$ で、測定位置による差はなく、また、比較に用いた CO_2 鋳型による硬さは外周部で $H_{RB}86 \sim 90$, 内面部で $H_{RB}83 \sim 87$ でほとんど差はみとめられない。

(2) 残留応力

水溶性鋳型と CO_2 鋳型に鋳込んだ鋳鉄の残留応力の結果を表 4 に示す。

表 4 水溶性鋳型鋳物の残留応力

水 溶 条 件		ひずみ量 ($\times 10^{-6}$)	引張応力 (kgf/mm^2) [*]
水 溶 性 鋳 型 (600°C から冷却)	鋳 型 内 冷 却	185	2.04
	連続的水ジェット	222	2.44
	水 中 浸 漬**	209	2.36
CO_2 鋳 型	鋳 型 内 冷 却	177	1.95

注) * 中央けたにおける残留応力

** 水中浸漬は鋳型ごと水中に浸漬したもので激しい突沸あり

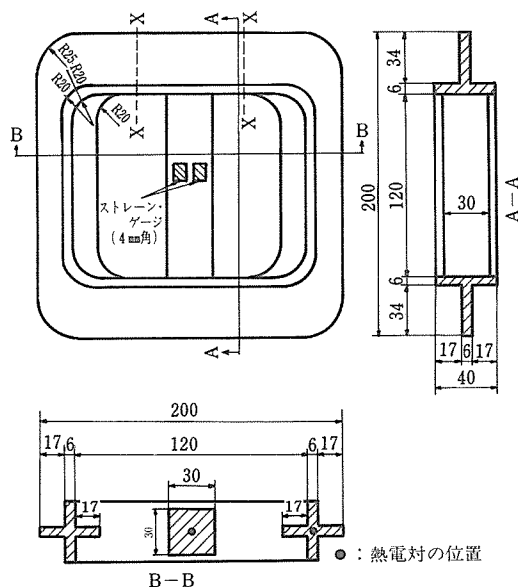


図15 残留応力試験片の形状

すなわち、今回の試験では、型内冷却においても試験片の形状、寸法により約 2 kgf/mm^2 の残留引張応力を生ずる。水冷させた場合には冷却効果の相違によるが、 $0.3 \sim 0.4 \text{ kgf/mm}^2$ の残留応力の増加が認められた。なお、水冷した場合の残留応力のばらつきは 0.2 kgf/mm^2 以内にとどまり、予想したほどの影響は認められなかった。これは本水溶性鋳型が比較的均一に水溶したためと考えられる。

一方、水溶方式について考えてみると水中浸漬したものは爆発的な突沸を行うので妥当でない。また、水ジェットを断続的に行った場合には残留応力が 2.3 kgf/mm^2 程度に減少する傾向も認められた。

(3) 寸法精度

デフケースについて各部の寸法を模型の寸法と比較した。一例としてデフケース外周部径 95.0 mm の模型原寸のものが、鋳物では 94.7 mm となり、 0.3 mm の収縮がみられた。一方、比較材の CO_2 鋳型鋳物では 94.7 mm で両者の差は認められなかった。すなわち、寸法精度上本鋳型は何んら問題ないことが明らかになった。

(4) 鑄造欠陥

前述の自動車用デフケースについて焼着、すくわれ及びしぼられ等の表面欠陥等を調べたが、何んら欠陥はみつめられなかった。また、X線により内部欠陥を検査したが、健全な鋳物が得られた。

2. 4. 3. 小 括

鑄造品の特性におよぼす影響をとりまとめると次の通りである。

1) 本鋳型は鑄造品の硬さ及び鑄造欠陥の発生に対し、何んら悪影響をおよぼさないことが明らかになった。

2) 寸法精度に対しても本鋳型は既存の鋳型に比較して遜色がない。

3) 残留応力に関しては鑄造品が 600°C に達してから水溶処理を行っても、既存の鋳型より $15 \sim 20\%$ 増加する現象がみられたが、工業的には問題ないものと考えられる。

2. 5. 鋳型材の回収・再生

水溶ガスセット鋳型の開発を試みた大きな目標の一つは鋳型材の回収・再生であり、既存の鋳型とその趣きを異にする点である。鋳型は砂粒と粘結剤とからなるため、本研究においても、この両者の回収・再生に焦点を絞って実験を進めるとともに、再生した砂粒及び粘結剤の性能は鋳型特性により判定した。

2. 5. 1. 実験方法

(1) 供試材

表1に示す粒度分布のアルミナ砂にモル比1.5のアルミン酸ナトリウムを5部配合し、ブレガッシングを行った鋳型砂で $100 \times 100 \times 200 \text{ mm}$ の鋳型を作製し、 CO_2 ガスを2min通して硬化させた。この鋳型を水ジェットにより水溶し、これから砂粒及び粘結剤の回収・再生を行った。

一方、鋳型は溶湯により加熱されるので、そのシミュレーションとして、上記の方法で作製した鋳型を電気炉で $300, 600, 900^\circ\text{C}$ に加熱し、昇温後1h保持した後、水ジェットにより水溶処理を施し、これから砂粒及び粘結剤の回収を行った。

(2) 砂粒の回収・再生法

鋳型の水溶物からアルミナ砂をメッシュ容器により回収した。この砂粒には粘結剤が固着しているため、種々の条件で水洗撹拌して固着物を除去した。水洗効果は水洗液のpHで判断した。アルミナ砂は脱水後、乾燥して再生した。使用した設備は試作品で、その概要は表5の通りである。

表5 鋳型回収装置の仕様

水洗撹拌機	鋳型 25 kg/h , $500 \phi \times 700 \text{ Hmm}$, 100 rpm
脱水機	振動・減圧方式, 水分量 $20\% \rightarrow 7\%$
乾燥機	鋳型 25 kg/h , デスク型, 温風(最高 300°C)
フィルタープレス	SS5 $\sim 10 \mu$ 以上, 9室, 5.41 容量
真空濃縮機	容量 20 l , $400 \phi \times 450 \text{ Hmm}$, 水エジクター使用

(3) 粘結剤の回収・再生法

砂粒を回収した後の水溶液には Na_2CO_3 、水酸化アルミニウム及び未反応の少量のアルミン酸ナトリウムが含まれているが、アルミン酸ナトリウムは再生処理に対し悪影響をおよぼすので、水溶液に CO_2 ガスを充分通じて Na_2CO_3 及び水酸化アルミニウムに変化させ、水溶液中の含有物を Na_2CO_3 と水酸化アルミニウムにした。この水酸化アルミニウムはフィルタープレスにより回収し、濾液中の Na_2CO_3 を電気分解により NaOH に変換し回収した。この両者を所定のモル比になるように配合し、 80°C に加熱してアルミン酸ナトリウムの合成を行った。これらの概要は次の通りである。

(a) 水酸化アルミニウムの回収

水溶液中に懸濁した水酸化アルミニウムをフィルタープレスにかけて回収した。

(b) Na_2CO_3 の NaOH への変換

表6に示す仕様の電気分解装置を用いて、 Na_2CO_3 の NaOH への変換の可能性を調べた。

表6 電気分解装置の仕様

電極有効面積	1 dm ²
イオン交換膜	陽イオン
電 流 密 度	30A/dm ² (最高)
電 圧	10 V (最高)
電解液タンク	3 ℓ

陽極室に5%Na₂CO₃溶液を3ℓ,陰極室に5%NaOH溶液3ℓを循環させ,30A/dm²,5~6Vの条件で電気分解し,陰極室におけるNa濃度の増加率を調べた。なお,Na,CO₃イオンの分析はイオン電極法を用いた。

(c) アルミン酸ナトリウムの合成法

上記の方法により回収した水酸化アルミニウム及びNaOHをモル比(Na₂O/Al₂O₃)1.5になるように配合し,これを80℃で真空濃縮してアルミン酸ナトリウムを合成した。

(4) 鋳型特性の試験法

回収・再生した鋳型材は化学組成の面からも充分判定できるが,本実験では実際の回収・再生材を用いて鋳型の特性,すなわち,2.1.(1)の方法により常温の強さ及び水溶性を調べた。なお,比較のため新材料を用いて同様の試験を行った。

2.5.2. 実験結果

(1) 砂粒の回収・再生

常温硬化した鋳型から回収した砂粒に対して,水洗液を重量比で0.5,1.5,3.0倍加えて,2minの攪拌を行い,水洗液を排出し,さらに同量の水を加えて水洗効果を調べた。得られた結果を図16に示す。同図から明らかにように1.5倍の水量で2回的水洗を行えばpH10となることが明らかになった。次に,水洗時間の影響を調べた結果は図17の通りである。すなわち,1min以上であれば水洗時間の影響はほとんど認められない。

次に,加熱温度の影響を調べた。その結果を図18に示す。これらの結果から加熱温度の影響はあまり認められず,水量を鋳型に対して2倍,攪拌時間2minで2回的水洗を行えば水洗液はpH10となり,アルミナ砂は再生・回収できることが明らかになった。

一方,アルカリ塩を粘結剤とする鋳型においては,回収された砂粒のpHが10以下になれば再生されたと考えてもさしつかえないことが,今までの技術から明らかである⁹⁾。したがって,本鋳型の再生に当っては安全率をみても水量を砂量の1.5倍,攪拌時間2minの

条件で3回水洗を行えば充分である。

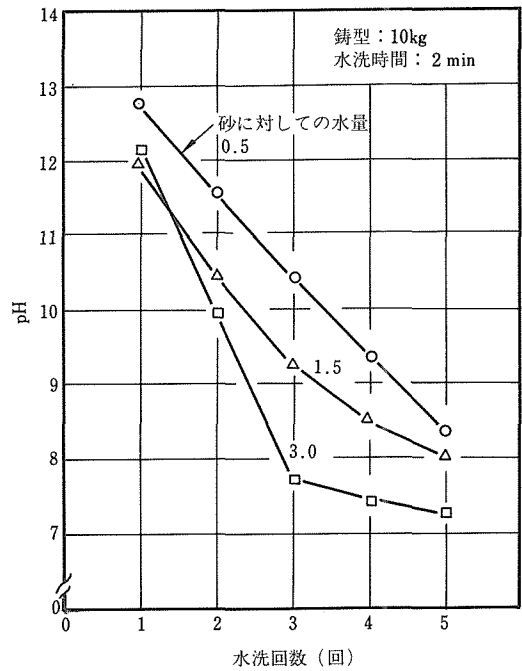


図16 水洗液のpHにおよぼす水量の影響

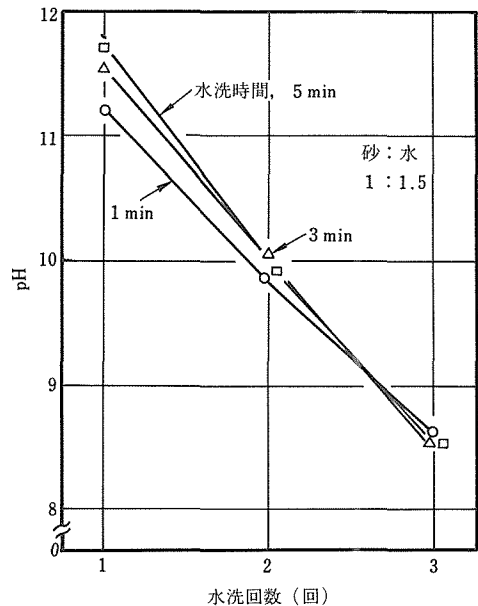


図17 水洗液のpHにおよぼす水洗時間の影響

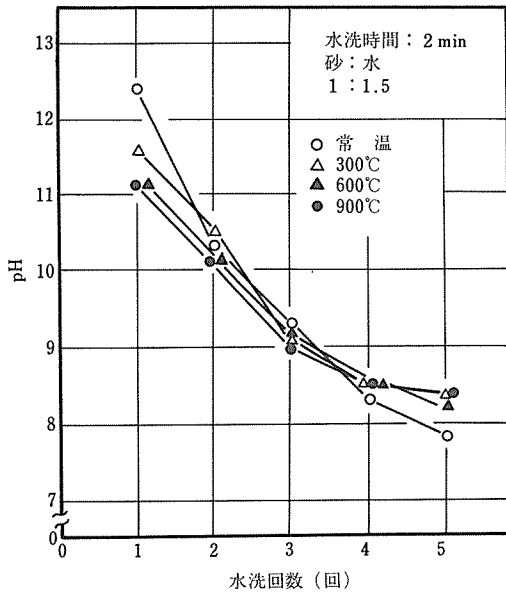


図18 水洗液の pH によらず鋳型の加熱温度の影響

(2) 粘結剤の回収・再生

水中に懸濁している水酸化アルミニウムをフィルタープレスにより分離・脱水したケーキの水分量は55%で比較的良好な結果を示した。これは酸中和により生成した水酸化アルミニウムよりも粗粒のためと考えられる。

次に、水酸化アルミニウムの濾過液中に含まれる Na_2CO_3 の NaOH への変換を電気分解によって調べた。その結果を図19に示す。図から明らかなように陰極室の Na 濃度は時間とともに増加し、 $0.98\text{g NaOH/dm}^2/\text{h}$ の割合で濃縮が進行していることが明らかである。一方、陽極室の CO_3 イオンは電気分解の進行とともに pH が低下し不安定となり、pH 9 以下に達すると CO_2 ガスとして放出した。

上記のようにして回収した水酸化アルミニウムと NaOH をモル比 1.5 になるように調整し、濃縮してアルミン酸ナトリウムとした。

(3) 回収・再生した砂粒及び粘結剤の鋳型特性

回収・再生したアルミナ砂及びアルミン酸ナトリウムを用いた鋳型の強さを表 7 に示す。

表 7 回収した鋳型の強さ

材 料	圧縮強さ (kgf/cm^2)
回収した鋳型材	14 ~ 16
新 材 料	13 ~ 15

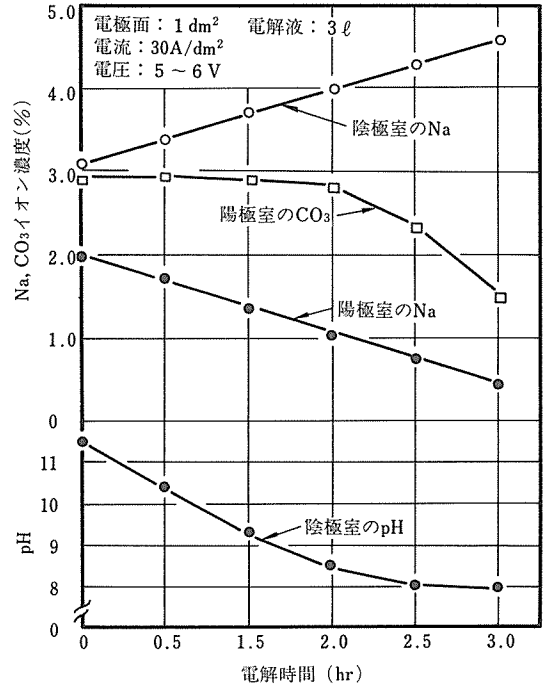


図19 Na_2CO_3 溶液の電気分解における濃度変化

なお、比較のため新材料の結果も併記した。表から明らかなように回収・再生材では新材よりも多少強さが増加しているが、これは砂粒間に多少の反応生成物が固着し、そのためアルミン酸ナトリウムの硬化反応を促進させるものと考えられる。しかし、この程度の変化は実用的には何んら問題ないものと考えられる。次に水溶性について調べた結果、造型直後及び $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度域で加熱したものでも図 9 と同様に良好な水溶性を示した。

2. 5. 3. 砂粒及び粘結剤の回収システムへの提案

前述のように本鋳型は砂粒及び粘結剤の回収が可能であることが明らかになったので、これらの回収・再生に関する全体のシステムについての提案を試みた。その結果を図20に示し、各装置の特徴及び問題点を次に述べる。

(1) 水ジェットによる型ばらし

鋳込み後の鋳型は水噴霧または水ジェットで型ばらしを行うが、同処理は鋳物の焼入性を考慮するとともに冷却による鋳物の残留応力の増加を少くするため、約 600°C 以下の温度から水噴霧を断続的に行って除冷することが望ましい。次に、常温に達したら $1 \sim 5\text{kgf/cm}^2$ 程度の水ジェットで砂落しを行う。砂粒はベルト

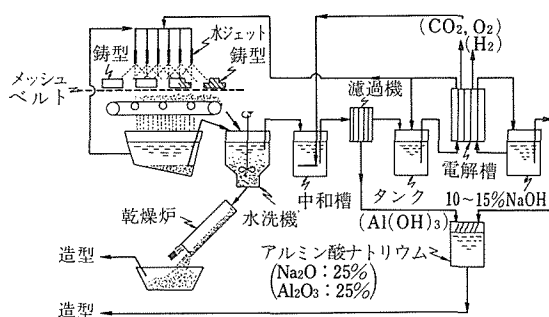


図20 水溶ガスセット鋳型の回収システムのフローチャート

で水洗機に運び、一方、 Na_2CO_3 を溶解した水溶液はタンクに貯蔵し、同時に水酸化アルミニウムの沈降濾過を行う。上澄液は鋳型を水溶するため、再循環を行う。

(2) 水洗機

アルミナ砂に対し、1.5倍以上の循環水を配合し、数分間攪拌して水洗する。水洗は2～3回行う。水洗後のアルミナ砂は乾燥機で乾燥して再利用する。水洗液には水酸化アルミニウムが懸濁しているため、水洗後のアルミナ砂にできるかぎり混入しないような構造上の配慮が必要である。

(3) 乾燥機

乾燥工程は特に問題はない。⁷⁾なお、回収砂に水酸化アルミニウムが混入するため、乾燥炉から出た段階で風により分別することも必要と考えられる。

(4) 中和槽

水洗液には水酸化アルミニウムを多く含むとともに、未分解のアルミン酸ナトリウムも溶解しているはずである。この未分解のアルミン酸ナトリウムは電気分解を行う濾過した清澄液にも溶解しており、電気分解が進行するとともに分解して、水酸化アルミニウムを析出する。この沈澱がイオン交換膜に付着して、電解効率を低下させるため、あらかじめ中和処理で分解する必要がある。実験によると pH11 以下で分解が進行するので、電気分解中に発生する CO_2 ガスで中和処理を行う。

(5) フィルタープレス

中和槽からでた水洗液は本実験ではフィルタープレスで水酸化アルミニウムを除去した。この分離操作は連続的に行うことが望ましく、どのような濾過方法が適当かは今後の研究に待たねばならない。

(6) 電解装置

本装置は鋳型回収装置の中心をなすものである。原理的には NaOH への変換が充分可能であるが、電解液への水酸化アルミニウムの混入を極力抑えるような配慮が必要である。

(7) 真空濃縮機

NaOH と水酸化アルミニウムを配合して、70～80℃で真空濃縮を行って粘結剤を合成する。この操作では特に問題はない。

(8) エネルギー及び資源面からの検討

本水溶ガスセット鑄型の回収・再生システムは熱または電気エネルギーを必要とする。熱エネルギーとしては水洗した砂粒の乾燥が主なもので、この熱源としてはキュボラの排熱の利用が考えられ有効な方法である。また熱エネルギーとして粘結剤の真空濃縮があるが、水エジェクターを用いて減圧した場合、蒸発温度は70℃でよく、溶解炉等の排熱の利用が考えられる。なお、これらの乾燥及び濃縮の熱源としては電気分解で生ずる水素の利用も十分考えられる。

次に、 Na_2CO_3 溶液の電気分解には最も電気エネルギーを要するので、電解効率を高める方法を確立する必要がある。鑄物工場の未利用エネルギーの有効利用により総合的にみた場合、経済的になりたつように考えられる。

2. 5. 4. 小 括

鑄型材の回収・再生試験の結果をまとめると次の通りである。

1) 砂粒の回収・再生は充分可能であり、現在の技術からみても問題ない状態に再生し得る。

2) 粘結剤の回収・再生も十分行うことができる。

3) 再生した材料を用いて作製した鑄型の性質は新材料に比較して遜色がない。

4) 以上の結果をもとに、鋳型材の回収・再生システムについて一提案を行うことができた。

2. 6. 考 察

本鑄型は造型、注湯、型ばらし工程において無公害を志向するとともに鑄型材のリサイクルを考慮したものである。そのため、従来の鑄型では採用されていない水溶方式の導入を試みた。

まず、鋳型材の一つである粘結剤として、本研究では常温及び高温で安定で、しかも公害源とならず、リサイクル可能なものとしてアルミン酸ナトリウムを採用した。砂粒としてはアルミン酸ナトリウムと反応しない物質としてアルミナ砂を用いた。これらを採用した鋳型の硬化法としてCO₂ガスによるアルミン酸ナトリウムのゲル化反応を採用した。この硬化方式は既

にCO₂鋳型(珪砂に水ガラスを加え、造型後CO₂ガスで硬化させる鋳型)として鋳物工場に広く普及しているものであるが、その硬化過程が本鋳型とは多少趣きを異にしている。すなわち、本鋳型に用いるアルミン酸ナトリウムはCO₂ガスと硬化しやすい組成では不安定で、白濁、固化の現象を生じ、粘結剤としての保存ができない。一方、安定な組成すなわち、モル比1.5前後のものはCO₂ガスとの反応性が悪く硬化しがたい。そこで筆者らは安定なアルミン酸ナトリウムに対し、プレガッシングなる方法を導入し、よい結果を得た。一方、この方法は水溶性に対しても効果的である。しかし、その機構については明らかでないが、CO₂ガス中で混練する点からみて、生成した水酸化ナトリウム及び炭酸ナトリウムの微細化がCO₂ガスによる硬化反応に対し何らかの影響をおよぼしているものと思われる。

次に、注湯時の変質の問題について考えてみるに、従来のCO₂型においては高温で珪砂と水ガラスが反応し、ガラス化現象を生じ、鋳型は水溶性ないばかりではなく、型ばらしを極めて困難にしている。本鋳型ではこの現象は認められず、硬化過程で生じた物質系以外のものは発生することなく、良好な水溶性を示した。ただ、1200℃以上加熱された場合、わずかではあるがアルミナ砂表面にβ-アルミナ(Na₂O・11Al₂O₃)が同定された。この物質は水に溶けないため、水溶性に悪影響をおよぼすものと考えられるが、実際にはほとんど影響がなかった。この原因は生成量が少ないためであろう。なお、数回リサイクルした場合、生成量が多くなるものと考えられるが、定量的な検討は今後の課題である。

本鋳型は注湯後、鋳型の水溶処理を行うため、鋳造品の材質特に硬さ及び残留応力への影響が懸念される。しかし、鋳造品が600℃以下に達した後、水溶処理を行えば硬さに関しては何んら影響がないことが明らかになった。一方、鋳造品を600℃以下の温度から水溶させた場合、鋳物内の温度差が拡大し、残留応力の増加は通常の鋳型で製造した鋳物にくらべ約20%増加する。しかし、本研究によれば、連続水溶方式を採らず、断続的な水噴霧を行い、冷却速度を遅くすることにより、残留応力の増加を約15%程度に抑えることができるので、工業的に問題になることはないであろう。

次に、鋳造品の欠陥発生については、本鋳型特有なものは認められないだけでなく、外部欠陥または内部欠陥とも発生しない。

本研究の大きな目的の一つである鋳型材料の回収・

再生については前述のように可能である。特に砂粒の回収・再生については本研究の方法により充分工業化することができる。ただ、粘結剤の回収・再生に関しては実験室的に可能であるが、工業化に際しては今後解決されなければならない課題が残されている。すなわち、粘結剤は水溶液中にNa₂CO₃、水酸化アルミニウム及び少量の未分解アルミン酸ナトリウムとして存在するが、未分解アルミン酸ナトリウムはCO₂ガスで中和してNa₂CO₃と水酸化アルミニウムに分解できるから、最終的には水酸化アルミニウムを懸濁したNa₂CO₃溶液となる。この中でNa₂CO₃は電気分解により、NaOHに変化させるが、この際、水酸化アルミニウムを分離する必要がある。筆者らはフィルタープレスを使用して実験を行ったが、水酸化アルミニウムはゲル状に存在するため、濾過速度が遅く効率が悪い。また濾過したケーキは含水量が多く、アルミン酸ナトリウムの合成に際し、水分蒸発量も多く、真空濃縮に時間と熱エネルギーを必要とする。そのため、含水量の少ない水酸化アルミニウムの分離・回収の確立は工業化に当って残された課題であり、現在検討を進めている。

3. 水溶発熱自硬性鋳型

水溶発熱自硬性鋳型は粘結剤自身の発熱反応により、水分を蒸発させて硬化する鋳型で、大型鋳物に適した方法である。従来、発熱硬化させる鋳型、例えば骨材に珪砂、粘結剤に水ガラスを使用し、Fe-Si粉末を添加し、添加物とアルカリ分の反応により、発熱反応を生じさせる鋳型があるが⁸⁾これは鋳造後鋳型の崩壊性が悪いだけでなく、水溶させることは不可能である。

本研究は第2章で述べた水溶ガスセット鋳型及び従来の発熱自硬性鋳型の知見をもとに、骨材にアルミナ砂、粘結剤にアルミン酸ナトリウム、発熱のための添加剤として金属アルミニウム粉末を使用した鋳型について、硬化特性、水溶性などを調べるとともに鋳造品の特性におよぼす影響と鋳型材の回収・再生について研究を進めた。

3. 1. 鋳型の常温性質

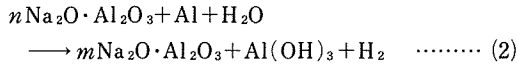
3. 1. 1. 実験方法

表1のアルミナ砂にモル比1.1~2.5、水分量60~70%のアルミン酸ナトリウムを3~5部、アルミニウム粉末を0.75~1.0部配合し、50mm×50mmφの圧縮試験を作製した。この鋳型は発熱反応により硬化するところから、試験片が小さいと放熱しやすいため、200×300×80mmのブロックを同時につくり、その上に試験料をのせて発熱反応による硬化を行わせた。測定法は

2. 1. (1)項に従った。また、水溶性も2. 1. (1)項に従った。

3. 1. 2. 実験結果

本鑄型は次式の反応により発熱し、硬化する。従ってアルミン酸ナトリウムのモル比、濃度、添加量及びアルミニウム粉末添加量により硬化現象が異ってくる。



但し、 $n > m$ で低モル比のアルミン酸ナトリウムを生成する。

モル比としては低モル比のものが硬化しがたく、モル比約1.7附近において最高強さを示す。次に濃度としては上式から明らかなように水分が必要であるが、固形分の濃度40%以下であると発熱するが、水分量が過剰になると硬化しない。一方、濃度が40%をこえる場合には反応のための水分量が不足し、十分に硬化しない。これらの条件から濃度は35~40%が適当である。添加量3~5部の範囲ではその量が増加するほどよい。アルミニウム粉末は造型時の室温が20℃以上であれば0.5~0.75部で十分発熱を行い鑄型温度が95℃以上に達する。しかし、室温が15℃以下の場合には1.0部の配合が必要となる。一方、発熱温度は高ければ高いほどよいわけではなく、120℃以上の発熱では模型（主に木型）が変形する危険がある。従ってアルミニウム添加量は室温によって変化させる必要がある。これらの実験結果から、工業的に妥当と思われる一例の結果を図21に示した。すなわち、この鑄型は造型後3h程度で最高強さに達する。発熱現象は造形後、数分で開始するが、造型時間を必要とする場合にはアルミナ砂を約10℃前後に冷却すると発熱開始時間を25~30min遅らせることができる。しかし、いずれの場合も発熱温度は95~100℃に達する。

次に、水溶性に対してはアルミン酸ナトリウムのモル比が高いほどよい傾向を示す。その他の条件は今回の実験範囲ではそれほど大きな影響をおよぼさない。図21に示した配合の鑄型は水中に10min浸漬後、1kgf/cm²の荷重で破壊するので、低压の水ジェットで水溶させることは容易である。

3. 1. 3. 小 括

1) 本鑄型はモル比約1.75、遊離水分約65%のアルミン酸ナトリウムを粘結剤とし、骨材のアルミナ砂に3~5部配合し、発熱剤としてアルミニウム粉末を0.5~1.0部を配合することにより、充分に発熱及び硬化する。

2) 上記配合の鑄型は低压の水ジェットにより水溶

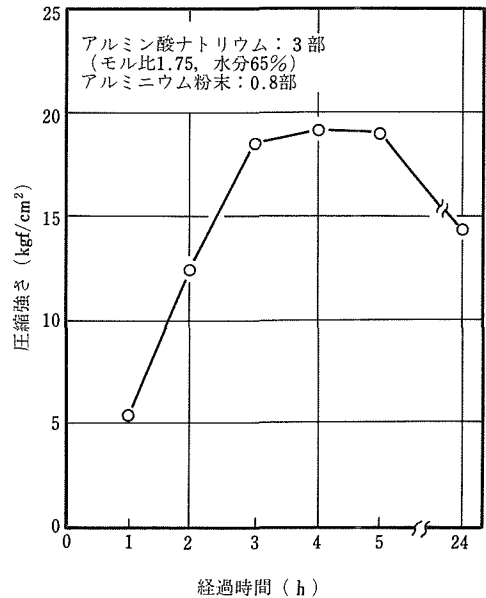


図21 アルミン酸ナトリウムを用いた水溶発熱自硬性鑄型の圧縮強さと経過時間の関係

させることができる。

3. 2. 鑄型の高温性質

3. 2. 1. 実験方法

本鑄型の注湯時の挙動を把握するため、高温強さ、被加熱物の水溶性、高温における変質の有無を調べた。高温強さ、高温における変質を調べるための示差熱分析、高温X線回折の実験方法は2. 2. (1)項と同様である。なお、水溶性は300~1200℃に1h加熱した鑄型に水ジェット（圧力5kgf/cm²、流量10ℓ/min）を15cmの距離から噴射し、鑄型が崩壊する時間で判定した。

3. 2. 2. 実験結果

(1) 高温強さ

300~1200℃に加熱した際の高温熱間強さの変化を図22に示した。600℃をこえると強さが低下する傾向が認められた。しかし、10kgf/cm²以上の強さであれば注湯後問題を生じない。一方、熱間における強さが高過ぎた場合には鑄型の可縮性が阻害され、中子などに用いた場合、鑄造応力が増大する危険性がある。この点からみて600℃以上の強さは妥当なものと考えられる。

(2) 水溶性

加熱温度による水溶性の変化は図23のようである。すなわち、500℃以下では水溶性は多少劣り、水ジェッ

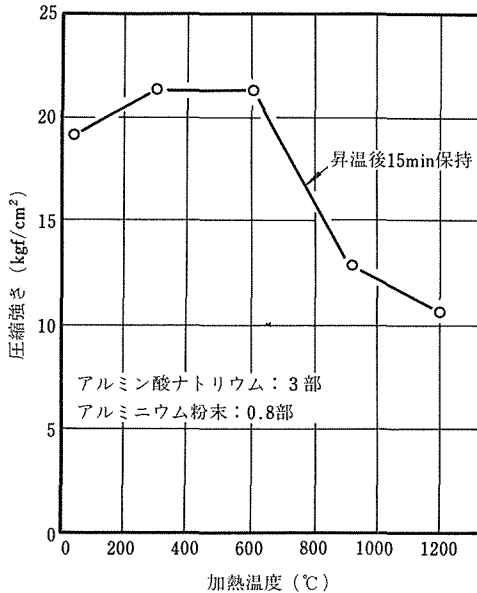


図22 鋳型の熱間強さにおよぼす加熱温度の影響

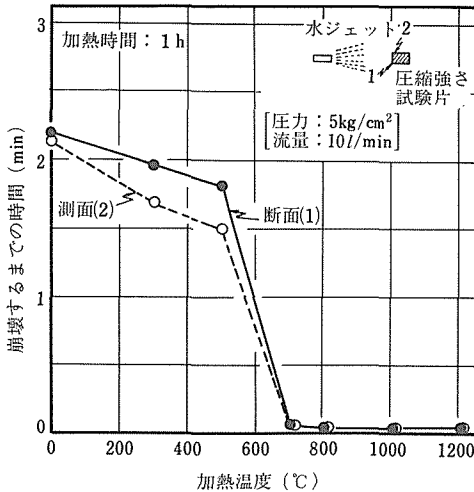


図23 水ジェットによる崩壊性と加熱温度

トで噴霧し、鋳型に水が浸透してから1～2 min 後でなければブロック状に崩壊しない。しかし、このブロック状の鋳型も容易に水溶した。一方、加熱温度が約700℃以上をこえると水ジェット処理を行うと直ちに水溶した。一方、工業的な面からみると、従来の無機質自硬性鋳型を水ジェットで崩壊させる場合には、15kgf

/cm²以上の水压で10minを要し、この処理によって鋳型はブロック状に崩壊するだけであり、水溶現象は認められない。したがって本鋳型は現用のものに比べると、500℃以下の加熱温度のものでも工業的には良好な水溶性を示すものと考えられる。

(3) 変質現象

高温強さ及び水溶性からみると600～700℃の間で何んらかの変質現象が生じているように考えられる。そこで、最初を示差熱分析を行った。その結果、200℃以下に脱水による重量減及び吸熱現象が認められた。その後は重量減少は全く生じない。DTA 曲線においては650℃附近にわずかな吸熱が認められるが、それ以外には変化がない。そこで、各種温度に加熱した試料についてX線回折を行ったが、検出された物質はアルミナ、アルミン酸ナトリウムのみであった。

以上、高温における強さ、水溶性を調べた結果を総合すると、650℃附近において何んらかの変化を生じているものと考えられる。ただ、この変化は新化合物の生成などという顕著なものでなく、アルミン酸ナトリウムのモル比の変化程度のものと考えられる。

3. 2. 3. 小 括

1) 高温強さは600℃以上で低下するが、現在の技術からみて問題とはならない。

2) 加熱された鋳型の水溶性は700℃以上において非常に改善される。一方、低温域では水溶性が劣るが、低圧の水ジェットで十分型ばらしができる程度である。

3. 3. 鋳造品の特性におよぼす影響

前記2. 3項に述べたと同様な方法で本鋳型が鋳造品の機械的性質、残留応力、寸法精度及び欠陥発生の有無などを調べた。その結果は次の通りである。

(1) 硬さ

硬さは水溶ガスセット鋳型の場合と同様であり、特に問題になる現象は認められない。

(2) 残留応力

残留応力は2.4kg/mm²で、約20%の増加は認められたが、水溶ガスセット鋳型の結果と同じで問題はない。

(3) 寸法精度

寸法精度は0.32%範囲内で問題ない。

(4) 鋳造欠陥

焼着、しばられ及びすくわれ等の表面欠陥を目視検査した結果では、その発生は全くみられない。一方、内部欠陥をX線透過により調べた結果、ピンホール、ブローホールは認められず健全な鋳物が得られた。

以上の結果からみて、残留応力のわずかな増加を生ずる以外は何んら欠陥は認められず、従来の鋳型より

もむしろすぐれているものと考えられる。

3. 4. 鋳型材の回収・再生

3. 4. 1. 骨材及び粘結剤の回収・再生

本鋳型は(2)式から明らかなように硬化過程においては、配合したアルミン酸ナトリウムとモル比の異なるものと水酸化アルミニウムを生成する。一方、溶湯の鋳込みによる加熱では新しい化合物の生成はみとめられない。したがって、鋳型の回収は前記2章の水溶ガスセット鋳型よりも容易である。すなわち、図20の電気分解による Na_2CO_3 の NaOH への変換処理は不要になる。

まず、前記2. 4項に述べたと同様に鋳型に溶湯を鋳込んだ後、水ジェットにより水溶処理を行った。この処理物から骨材のアルミナをメッシュ容器により回収した。これを3回水洗処理した後、脱水機で脱水した。次に、振動付きの温風型乾燥機にて乾燥し、骨材とした。

一方、砂粒を回収した残液には水酸化アルミニウムとアルミン酸ナトリウムが共存するが、この両物質中の Na と Al を分析し、モル比が1.75になるように水酸化アルミニウムを配合し、成分調整したのち、80℃、20torrの条件で濃縮し、目標組成のアルミン酸ナトリウムを回収した。水分量は65%にした。

3. 4. 2. 回収・再生物の鋳型特性

上記の回収・再生したアルミナ砂及びアルミン酸ナトリウムを用いて鋳型強さ及び水溶性を調べ、その適否を検討した。すなわち、アルミナ砂100部に対し、アルミン酸ナトリウム3部を配合し、さらにアルミニウム粉末0.8部を添加した調砂を用いて試験片を作製し、強さ及び水溶性を2. 1項に従って測定した。なお、比較のため新しい砂及び粘結剤を用いて同様の試験を行った。その結果、回収材の鋳型の強さは19.0kgf/cm²に達し、新材料の18.5kgf/cm²に比較して遜色がない。なお、最高強さを生ずるまでの硬化時間が新材料では3hであるのに対し、回収材は2.5hであり、多少早い傾向にあった。

一方、水溶性は新材料が水中浸漬10min後、約1kgf/cm²の荷重で圧壊するのに対し、回収材の場合には、1.5kgf/cm²の荷重を要し、水溶性が多少変化する傾向にあったが、水ジェットで十分崩壊できる程度である。

3. 4. 3. 回収・再生システムへの提案

本鋳型において硬化物質系以外の生成がないので、その回収・再生は比較的容易である。したがって、図20に示した水溶ガスセット鋳型の回収システムの中で中和槽、電気分解及び10～15% NaOH 槽を削除したシ

ステムで回収・再生が可能である。

3. 4. 4. 小 括

1) 本鋳型は硬化過程、注湯工程等のすべての工程において硬化物質系以外のものが生成しないため、回収・再生は可能である。

2) 回収材料で作製した鋳型の特性は新材料のそれと比較してほとんど遜色がない。

3. 5. 考 察

本鋳型はアルミン酸ナトリウム水溶液とアルミニウム粉末との連鎖発熱反応により乾燥して硬化するもので、そのため硬化強さはアルミン酸ナトリウムのモル比、水分量、アルミニウム粉末配合量に影響される。一方、現在利用される鋳型で珪砂に水ガラスを配合した発熱自硬性鋳型では圧縮強さは40kgf/cm²にも達しているが、本鋳型の場合には20kgf/cm²であり、この差は反応生成物の差によるものと考えられる。

次に、この種の従来の鋳型砂は混練中にほとんど発熱反応は進行しない。しかし、本鋳型の場合には混練中にわずかではあるが発熱反応が進行する。そのため、鋳型の強さが得られない場合がある。この解決策として(1)10℃以下の砂粒を使用する、(2)混練前にドライアイスを配合して砂粒を冷却する等の処置を施すことにより、反応開始時間を20min以上延長することができた。また、本鋳型は発熱反応が主体になっているところから、放熱との関係から鋳型の大きさに制限がある。この点を調べるため、幅100mm、横100mmの大きさでブロックを厚さを変化させて造型した。その結果、厚さは10mm以上あれば十分な強さが得られた。したがって、これらの条件を加味した生産方式を採用すれば、造型に関しては工業的に問題を生じない。

次に、注湯による鋳型の変質に関しては問題ないが、500℃以下の加熱では水溶ガスセット鋳型に比べ、やや水溶性は劣ったが、5kg/cm²程度の水圧を用いた水ジェットで十分型ばらしができるところから、工業的には問題ない。

鋳造品に関しては特異な現象は認められない。

一方、鋳型の回収・再生に関しては前述のように水溶ガスセット鋳型よりも工程が簡略化される。

4. 総 括

鋳物工場では騒音、粉塵、振動、臭気等を発生し、作業環境を悪化させるばかりではなく、老化した廃砂が公害源となり、その解決に苦慮している現状である。これらの問題はいずれも鋳型に関連しているところが大きい。そこで現在使用されている各種鋳型について、

これらの問題点及び将来期待される鋳型のテクノロジー・アセスメントを行った結果、解決法の一つとして水により型ばらしを行う水溶性鋳型が適当であることが明らかになった。これらの条件を考慮し、本研究においては、水溶性鋳型を2種類開発し、鋳型特性、鋳造品におよぼす影響及びリサイクルシステムについて研究を進めた。得られた結果は次の通りである。

(1) 水溶ガスセット鋳型

1) アルミナ砂にモル比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 1.5、水分量50%のアルミン酸ナトリウムを5部配合し、プレガッシングを導入した鋳型砂で造型し、 CO_2 ガスで硬化させた水溶性鋳型は常温、熱間の鋳型強さともに既存の CO_2 鋳型と同程度である。一方、鋳型は常温及び加熱後でも良好な水溶性を示した。

2) 鋳造品の硬さ、寸法精度に対し、本鋳型は既存の鋳型と同程度である。鋳造欠陥は全く発生せず良好な結果を示した。一方、残留応力は水溶を行わない鋳型と比較し、約15~20%増加する。

3) 鋳型材の回収・再生は可能である。アルミナ砂は水洗・乾燥処理することにより再生できる。粘結剤は生成した炭酸ナトリウムを電気分解により水酸化ナトリウムに変換し、これを回収した水酸化アルミニウムに配合し、加熱・濃縮することによりアルミン酸ナトリウムに再生し得る。これら回収・再生した材料を用いた鋳型の特性は新材料の特性と変りない。

(2) 水溶発熱自硬性鋳型

1) アルミナ砂にモル比 1.7、水分量65%のアルミン酸ナトリウムを3部配合し、さらにアルミニウム粉末0.7~1.0部添加した鋳型砂で造型した。鋳型は95℃以上に発熱硬化した。常温及び熱間強さは既存の自硬性鋳型と同程度である。一方、常温及び加熱後の鋳型は7 kgf/cm² 以下の水圧の水ジェットにより、水溶崩壊した。

2) 鋳造品の特性におよぼす影響は水溶ガスセット鋳型と同様である。

3) 鋳型材の回収・再生は可能である。アルミナ砂の再生は水溶ガスセット鋳型と同様である。粘結剤の再生は水溶ガスセット鋳型のように炭酸ナトリウムの生成がないため容易である。すなわち、アルミナ砂を除去した水溶液に所定のモル比になるよう水酸化ナトリウムを配合し、加熱濃縮する。回収・再生した鋳型の特性は新材料に比較して遜色がない。

終りに本研究の遂行にあたり、御指導いただいた昭和興産(株)佐々木 滋氏及び実験に当り協力いただいた金属物理研究部物理分析室、工業化研究部溶圧室の

方々に深甚なる謝意を呈します。

参 考 文 献

- 1) 鋳造総合センター：研究調査報告書191(昭和50年4月)。
- 2) 牧口利貞：総合鋳物, 15 (1974), 3.
- 3) 下里純一郎, 古川晶久, 高橋一太：工業化学雑誌, 65 (1962), 1787.
- 4) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲：日本化学会誌, 8 (1974), 421.
- 5) F. E. Kasch : Trans. Amer. Found. Soc., 77 (1969), 77.
- 6) R. M. Macdonald : Trans. Amer. Found. Soc., (1976), 75.
- 7) 中島三郎, 片桐 稔, 綿引誠次：鋳物, 51 (1979), 557.
- 8) 鋳造技術講座：特殊鋳型(日刊工業新聞社), 昭和43年, 81.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 水溶性 CO_2 鋳型に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第91回大会, 52. 5.
- 2) 水溶発熱自硬性鋳型に関する研究, 村松 晃, 倉部兵次郎, 牧口利貞, 日本鋳物協会第91回大会, 52. 5.
- 3) 水溶性 CO_2 鋳型の高温性質, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第93回大会, 53. 5.
- 4) 水溶発熱自硬性鋳型の高温性質, 村松 晃, 倉部兵次郎, 牧口利貞, 日本鋳物協会第93回大会, 53. 5.
- 5) 水溶性鋳型鋳物の残留応力に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第95回大会, 54. 5.
- 6) 水溶性鋳型鋳物の靱性に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第95回大会, 54. 5.
- 7) 水溶性鋳型の実用化試験, 村松 晃, 倉部兵次郎, 牧口利貞, 日本鋳物協会第95回大会, 54. 5.
- 8) 水溶性 CO_2 鋳型における骨材及び粘結剤の回収, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第57回大会, 55. 5.
- 9) 水溶性 CO_2 鋳型の粘結剤の回収, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 日本鋳物協会第58回大会, 55. 11.
- 10) アルミン酸ナトリウム系水溶発熱自硬性鋳型に関する研究, 村松 晃, 倉部兵次郎, 牧口利貞, 日本鋳物協会第58回大会, 55. 11.

(誌上)

- 1) アルミン酸ナトリウム系水溶性 CO_2 鋳型に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 鋳物, 52 (1980), 275.
- 2) アルミン酸ナトリウム系水溶性 CO_2 鋳型の高温性質に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 鋳物, 52 (1980), 344.
- 3) 水溶性鋳型鋳物の残留応力に関する研究, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 鋳物, 52 (1980), 542.
- 4) On Water-Soluble Alumina Sand Mold Bonded by Sodium Aluminate/ CO_2 , H. Kurabe, A. Muramatsu, and T. Makiguchi, Transaction of the Iron and Steel Institute of Japan, 22 (1982), 113.
- 5) クリーンモールド(無公害水溶性鋳型)に関する研究, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 環境庁編：環境保全研究成果集(1), 昭和51年度, 4-1.
- 6) クリーンモールド(無公害水溶性鋳型)に関する研究, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 環境庁編：環境保全研究成果集

- (1), 昭和52年度, 3-1.
- 7) クリーンモールド(無公害水溶性鋳型に関する研究), 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 環境庁編: 環境保全研究成果集(1), 昭和53年度, 4-1.
- 8) クリーンモールド(無公害水溶性鋳型)に関する研究, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 環境庁編: 環境保全研究成果集(1), 昭和54年度, 4-1.
- (特許)
- 1) 金属鑄造用水溶性鋳型の製造法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 登録第1013227, 55. 9. 25.
- 2) 水溶自硬性鋳型の製造法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 登録第981744, 54. 12. 27; 米国登録第4078599, 53. 3. 14; 西独登録第2708265, 54. 11. 8; 英国登録第1568550, 55. 7. 30; 佛国登録第7707088, 53. 12. 4.
- 3) 鋳型の硬化法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 登録第1040835, 56. 4. 23.
- 4) 乾式流動水溶性ガスセット鋳型の製造法, 牧口利貞, 村松 晃, 牧口利貞, 登録第1040847, 56. 4. 23.
- 5) 湿式流動水溶自硬性鋳型の製造法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 公開番号55-19463, 55. 2. 12.
- 6) 水溶性鋳型の固定法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 公開番号56-45250, 56. 4. 24.
- 7) 水溶性鋳型の製造法, 牧口利貞, 村松 晃, 倉部兵次郎, 特願55-026705, 55. 3. 5.
- 8) 発熱自硬水溶性鋳型の製造法, 倉部兵次郎, 村松 晃, 牧口利貞, 特願55-026706, 55. 3. 5.

合金の電子状態に関する研究

経常研究

金属物理部

吉川明静, 小川恵一, 大河内真, 八木沢孝平,

岡本昌明, 青木晴善

昭和52年度～昭和54年度*

要 約

合金は純金属ではえられない諸性質を示す。それらの多くは、合金元素が純金属とは異った電子状態をもたらすことに因っている。本研究では合金の状態を希薄合金、規則合金にわけ、それぞれの相で最も重要な問題と考えられる、固溶元素によるフェルミ面の変化、規則相の安定性の要因、侵入型原子の固溶状態、応用例として水素吸蔵合金における合金元素選択の指針に関する問題を採り上げて研究し、次の成果をえた。

(1) 希薄合金

合金元素が合金の電子状態に与える影響を高精度で調べる手段にドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の測定がある。この際、結晶の不完全性や不均一性に影響されない情報をうる必要があるが、このための方法が確立されていない。本研究では、dHvA 信号の基本周波数成分のみに注目して信号間の相互作用の解析をすることにより、結晶の不完全性や不均一性の影響を除いた情報がえられることを明らかにした。またこれを利用すれば、合金元素により導入された歪が電子状態に与える影響も調べることができることを示した。

(2) 規則合金

規則合金の相の安定性の要因を明らかにする目的で Hume-Rothery 則に従う CsCl 型の FeAl, CoAl 規則相を代表例としてとりあげ、その電子構造をバンド計算により調べた。えられた電子構造は実験的にえられた物理的性質をよく説明した。FeAl, CoAl 規則相の安定化は電荷移動と d 電子-p 電子の混成により、フェルミ・レベル以下の状態密度がふえ、電子エネルギーの利得が生じることによっていることが明らかになった。

(3) 侵入型合金 I

遷移金属中の侵入型固溶原子の拡散について、次の2点が問題となっている：1) 拡散係数の圧力依存性、2) 拡散係数のアレニウス・プロットの非直線性。これらの問題に明解な解答を与えるため、Nb 中の O の常圧および圧力下での拡散係数を精密に測定した。その結果、1) Nb 中の O の拡散の活性化エネルギーには約70%の弾性エネルギーの寄与の他、電気的エネルギーからの寄与が存在する。2) O のクラスターが存在し、これが単一 O 原子の拡散の値を見かけ上大きく与え、アレニウス・プロットの非直線性をもたらしていることが明らかになった。

(4) 侵入型合金 II

水素吸蔵合金における水素化物の生成熱を最隣接原子間の結合の大きさという点から取扱ひ、水素吸蔵合金として有用な2元合金の組合せを予測する表をえた。この表の使用例として、表が有用と示唆する Ca-Ni 合金を作製してその水素吸蔵特性を測定し、事実、CaNi₅が優れた吸蔵特性をもつことを確認した。

1. 希 薄 合 金

- * サブテーマ(1), および(4)に関しては52年度のみ。
53年度以降は「水素応用金属材料に関する研究
(特別研究)」に変更。

1. 1. 序

金属や合金単結晶を極低温、強磁場下に置くと、伝

導電子によって生じる磁化は磁場の変化にともなって振動する。この振動現象はド・ハース＝ファン・アルフェン (dHvA) 効果と呼ばれ、その信号の振幅や周波数の解析から金属中の電子状態や合金元素が電子状態に与える影響を高い精度で調べることができる。伝導電子は外から加えた磁場ばかりでなく、磁化の振動である dHvA 信号自身も感じて運動するために、信号間に相互作用が生じる。この相互作用を積極的に利用すれば、金属や合金の電子状態についてさらに詳細な知見が得られると考え、鉛を用いて信号の相互作用について系統的研究を行った。

1. 2. 実験と結果

図1に鉛の〈110〉の結晶方向に磁場を加えた時に観測される2種類の dHvA 信号とそれらの間の相互作用の様子を示す。低い振動数の振巾が図1の左から右へ向かって増加するにしたがって、それに重なっている高い振動数の信号の周波数と振幅が次第に激しい変調を受けているのが見られる。これらの周波数変調 (FM) や振幅変調 (AM) の大きさは高い振動数の信号が低い振動数の信号から受ける相互作用の大きさに対応し、これらの解析から低い振動数の信号の絶対的な大きさについての知見が得られると考えられている。そこで、FM, AM の大きさについて試料や試料の方位をかえて定量的に調べ、次のような新しい知見を得た。1) FM や AM の大きさは個々の試料や同じ試料でも方位によって異なり、試料の不完全性や不均一性によって大きく影響を受ける。2) FM や AM の大きさは試料全体の平均的な信号の絶対値に対応するという従来の理論は正しくない。したがって、従来の FM や AM の解析からは相互作用を生じさせている dHvA 信号の絶対的な大きさは得られない。しかし、3) 信号をスベ

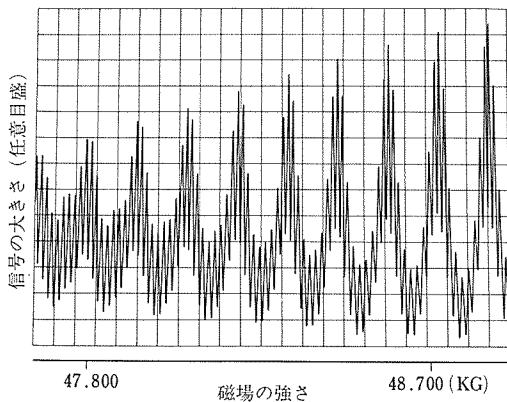


図1 鉛の dHvA 信号 (横軸は加えた磁場の強さ)

クトル分解し、基本周波数成分のみに注目して解析すれば、結晶の不完全性や不均一性に影響されていない dHvA 信号の局所的な絶対値を得ることができる。

図2は高い振動数の基本周波数の成分とレコーダー上に記録された低い振動数の信号の見かけ上の大きさの関係を示す。低い振動数の信号の大きさが増加するにつれて、高い振動数の基本周波数成分も大きく変化し、極小値をもつ。この極小値から、低い振動数の信号の絶対値を決定することができた。このようにして高純度鉛について求めた信号の絶対値の磁場依存性を図3の中の実線で示す。一方点線は低い振動数の信号の振幅を直接測って求めたもので、信号の見かけ上の大きさの磁場依存性を示す。これらの直線の勾配の大きさは

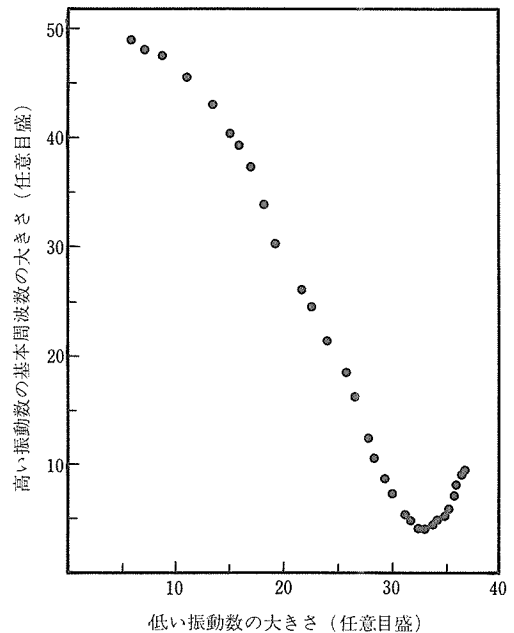


図2 高い振動数の基本周波数成分の、低い振動数の見かけ上の大きさに対する変化

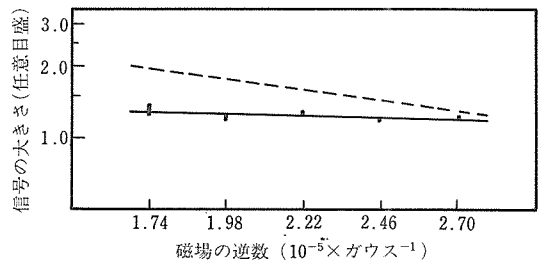


図3 鉛の dHvA 信号の大きさの磁場依存性 (横軸は加えた磁場の逆数を表す)

結晶の不完全性や不均一性が信号に与える影響の程度を表わしている。直接、観測される信号は結晶全体の不完全性や不均一性の影響を受けているため、点線の勾配は大きい。一方、相互作用の解析から求めた信号の絶対値の勾配はほとんどなく、これらの影響が無視できることを示している。

このように基本周波数成分に注目して信号間の相互作用を解析すれば、結晶の不完全性や不均一性の影響を除きたいわゆる理想結晶における電子状態や合金元素の影響を調べることができる。それにとどまらず、直接測定した信号を解析した結果と比較すれば、結晶中の転位や合金元素によって導入された歪が電子状態におよぼす影響についての有力な研究手段となることが期待できる。

2. 規則合金

2. 1. 序

金属合金相の安定性の問題は冶金学及び物理学上の大問題であり、解決を期待されながら明解な解答が未だ得られていない。全体的観点から見ると比較的通じのよいものとして Hume-Rothery 則¹⁾がある。これは、多数の金属合金相を電子濃度の大きさによって分類すると明確な特徴をもったグループに分けられることを言っている。これに従えば、電子濃度が 3/2 である合金は六方晶か立方晶に分類される。CsCl 型の規則合金は立方晶に属し、最も簡単な規則合金であるとともに相の安定性の問題を解決する手掛りを与えるものとして注目されている²⁾。ここで電子濃度とは金属合金の構成原子の総価電子数を総原子数で割った一原子当りの価電子数である。遷移金属原子には外殻電子として 3d 電子と 4s 電子があるが、3d 殻は電子によって完全には満たされていない。そのため Hume-Rothery 則では遷移金属の価電子数を零として電子濃度を計算することとし、金属合金相の結晶構造を旨く説明している。しかし実際に遷移金属が化合物を作る時の価電子数は零ではなく、化合物によって 2 価または 3 価になっている。

本研究ではこの遷移金属の価電子数と 3d 電子との関係に注目して金属合金相の安定性について調べることが目的とした。電子濃度によって CsCl 型結晶構造が安定化することは電子のもつエネルギーが主因子であることを意味している。それ故ここでは FeAl, CoAl 規則合金中の電子状態を運動方程式の第 1 原理に従って決定し、相変化する際の電子エネルギーの利得が何によるかを検討した。

2. 2. 電子構造

電子は負の電荷をもつ粒子と考えられると同時に、回折現象を起こす波とも考えられる。金属合金中の電子の運動は金属物質という箱の内部を伝播する波動として記述する方が微視的に捉え易い。そこでこの方法を採用した。

まず、金属内を 2 種の領域に分ける。1 つは各構成原子を中心とした球内の部分であり、もう 1 つは球外の部分である。球外の部分ではそれを取り巻く多数の原子の正電荷からの影響が平均されて、その部分の電子は特定の方向への力を殆んど受けないため電子は次のように平面波で表わされる。

$$\psi = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで $\mathbf{k}_i$ は波数ベクトルであり、 $\mathbf{r}$ は位置ベクトルである。球内では中心に原子核の正の電荷があるため電子は球対称に分布するものとして、次の球面波で表わされる。

$$\begin{aligned} \psi = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_n) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (2l+1) i^{-l} \frac{j_l(k_i R_s)}{U_l(R_s)} \\ \times U_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_n|) \times \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{|m|}(\cos \theta) \\ P_l^{|m|}(\cos \theta_i) \exp[im(\varphi - \varphi_i)] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで $\mathbf{r}_n$ は球の中心の原子核の位置ベクトルであり、 R_s は球の半径ベクトルである。 l, m は角運動量子数と方位量子数である。 (r, θ, φ) は球の中心を原点とする球座標であり、 $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ は波数ベクトルの球座標である。 $j_l, P_l^{|m|}$ は球ベッセル関数とルジャンドル倍関数である。 U_l は動径分布関数であり次の方程式によって決定される。

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU_l}{dr} \right) + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + V \right) U_l = EU_l \quad (3)$$

ここで E は電子のもつエネルギーであり、 V はポテンシャルを表わす。

ポテンシャルは原子核や他の電子からのクーロン項と電子の交換項から成り立っており、FeAl の場合では Fe 原子と Al 原子の間で図 4 に示すように変化している。ポテンシャルの単位はリュードベリー (Ry) であり、原子間の距離の単位は原子単位 (a. u.) である。

金属内の原子核は周期性をもって並んでおり、そのために電子の運動はブロッホ関数として表わされねばならない。電子波の波数ベクトル $\mathbf{k}$ は結晶の逆格子ベクトル $\mathbf{K}_n$ を用いて次のように表わされる。

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{K}_n \quad (4)$$

実際の計算では 80 個の逆格子ベクトルを用い、(3) 式を満足するエネルギー E をコンピューターによって求

めた。角運動量についての和は $l=1$ から8までとった。波数ベクトル $\mathbf{k}$ は $\pi/(10a)$ の刻みで求められ、エネルギー E の計算は結晶の立方対称性を考慮してブリリュアン・ゾーンの1/48の領域内の286個の $\mathbf{k}$ 点について行われた。これは全ブリリュアン・ゾーン中の8000個の $\mathbf{k}$ 点で計算したことに相当している。FeAlのエネルギー・バンドを図5に示す。横軸の波数ベクトル $\mathbf{k}$ は慣例に従ってB. S. W. 記号を用いて表わした³⁾。

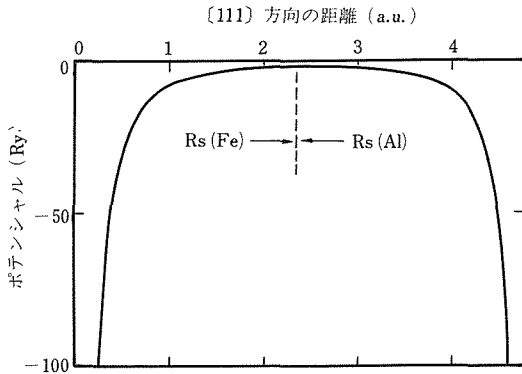


図4 FeAl 規則合金の[111]方向のポテンシャル。

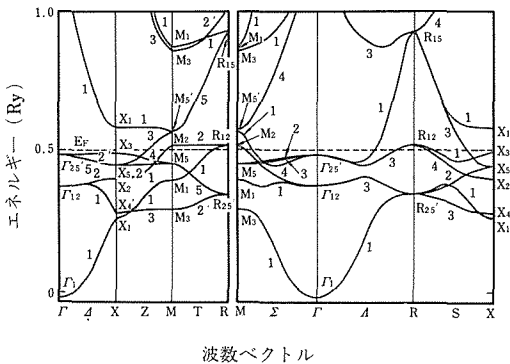


図5 FeAl 規則合金のエネルギー・バンド。EFはフェルミ・レベルを表わす。

合金においては異種原子間に電荷移動が起こると考えるのが一般的である。FeAlについての上述の計算ではこの効果を考慮に入れなかった。電荷移動を考慮すると、電子の分布が変わり、それがポテンシャルに影響し更にそのポテンシャルによって電子分布が変化する。従ってコンピューターを用いて電子状態を決定する場合には上述の計算のプロセスを繰り返して行ない、収束した自己無撞着な解を求めなければならない。

CoAlについて繰り返し計算した場合にコバルトの

球半径が変化する様子を図6に示す。球半径は3d電子のバンド巾の変化と逆相関の関係にあり、繰り返し計算の結果は容易に収束しなかった。この難点を回避するために球半径やバンド巾の変化の仕方を抑制して収束値を得易いように工夫した。その結果得られた自己無撞着なCoAlのエネルギー・バンドを図7に示す。図5のFeAlと比較してフェルミ・レベルは高く、dバンドの中も広い。このことはCoAlではd電子も合金中の遷移金属原子に局在しておらず、他のs、p電子と混合して合金全体に拡がって存在していることを意味している。

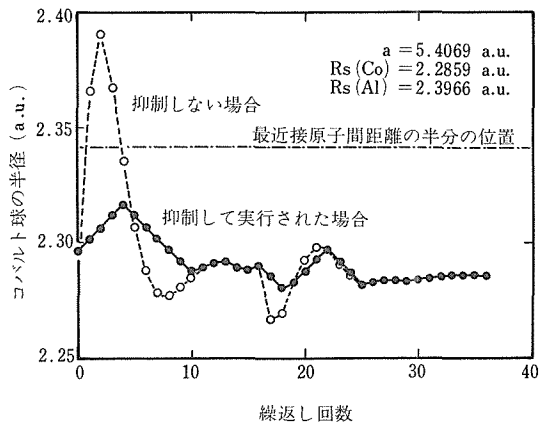


図6 CoAl 規則合金のコバルト球半径

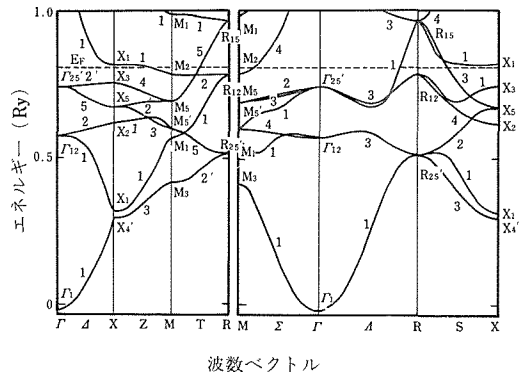


図7 CoAl 規則合金の自己無撞着なエネルギー・バンド

2. 3. 相の安定性

FeAlの電子の状態密度曲線を図8の実線で示す。点線は自由電子モデルで計算した曲線である。点線の高いピークは3dバンドに起因するものである。フェルミ・レベルの直上にある状態密度の低い谷の部分

と、それに続く山の部分とが図8に見られる。この山の部分は d 電子と p 電子が混成して本来あった谷の部分の状態密度を高エネルギー側に押し上げた結果で上がったものと考えられる。これによるエネルギー損失は状態密度曲線からFeAlの単位胞当たり0.022Ryと評価される。このエネルギー損失はフェルミ・レベル以下で起きているエネルギー利得と丁度打消し合う筈である。この打消し合いが起こることは自由電子的なモデル計算でも確かめられた。FeAlは融点まで規則構造を保っているので規則化エネルギーは融点における熱エネルギー($2k_B T = 0.019$ Ry)より大きくなければならない。状態密度から評価したエネルギー利得はこの条件を満たしており、それ故CsCl型結晶構造は d 電子と p 電子の混成により安定化していると考えられる。CoAlについての自己無撞着な計算結果もこの結論を支持している。

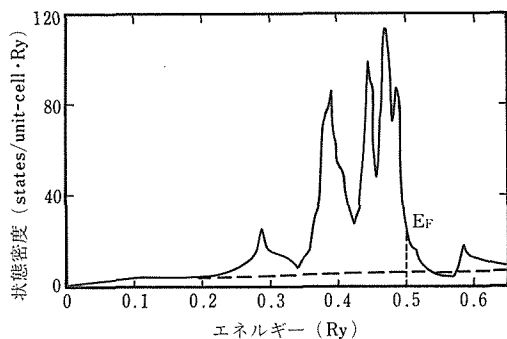


図8 FeAl規則合金の状態密度曲線

FeAl, CoAlの電子構造の計算結果は電子比熱、帯磁率、X線放射スペクトル、ホール係数、ナイト・シフト等の実験結果とよい一致を示した。これらの規則合金では d 電子のエネルギー分布が物理的性質を支配しており、特に d 電子と p 電子の混成によるエネルギーの利得が合金を安定化させていることが明らかになった。

相の安定性は難しい問題であるが、将来この問題が解決した時には、結晶構造の制御が出来て強度の大きい金属材料や複合材料を作り出せるであろう。また、電子的性質を利用した種々の機能材料も創製することが出来る。本研究は規則合金という特異な点に着目して、この問題の解決の手掛りを具体的に得たことに意義がある。

3. 侵入型合金 I —遷移金属中の侵入型原子の固溶状態と拡散

3. 1. 序

FeやNb, Taなどの遷移金属中の侵入型不純物原子の拡散について、つぎの3点が論争的になっている。1) 拡散係数のアレニウス・プロットの非直線性：例えば、Fe中のCの拡散速度のアレニウス・プロットは高温と低温では同一の直線に乗らず、高温で異常に速い。同様なことがNb中のOについても報告されている。2) 拡散係数の圧力依存性：Fe中のC, Nの拡散係数は室温で圧力800MPaまでの測定では圧力依存性がない。他の系ではどうなのか？ 3) 侵入型固溶原子のクラスターの存在の有無：従来、固溶状態では単一原子がランダムに分布しているとして取扱われてきたが、最近の報告によると、何種類かの集合体が多量に存在するものがある。本研究はこれらの3点について明確な解答を与えるため、初期変化が精確に測れるような歪緩和測定装置を考案し、これを用いてNb中のOの拡散係数を常圧から600MPaの範囲にわたって精密に測定し、解析した。

3. 2. 実験方法

Kawacki Chemical Co.製の純ニオブ線材(1mmφ)を線引き及び化学研磨により最終的に0.75mmφの太きにした。これを内径10mmφ、39ターンのスプリングコイル状に巻き、石英管中に1PaのO₂ガスと共に封入して1150℃で24時間の溶体化処理を行った。この操作をNb中の酸素含有率が所定の1at.%Oに達するまで繰り返した。この試料を弾性余効測定装置に取付け、Cu-Be製の压力容器に収めた。緩和歪の測定は試料の下端につるした荷重の位置を差動トランスで検出してその出力をX-t記録計に記録した⁴⁾。試料表面のせん断歪の平均値は 1.5×10^{-4} で総緩和歪の大きさは約300μmである。測定中の温度及び圧力の変動はそれぞれ±0.05℃以下及び-4MPa以下であった。

3. 3. 解析方法

歪緩和現象において、 n 種の異なった緩和現象が同時に起きている場合を考える。時刻 $t=0$ における歪を $\epsilon(0)$ 、緩和現象が殆んど完了したと見なせる程の長時間後の時刻 t_m における歪を $\epsilon(t_m)$ とし、総緩和歪が1.0となるように各時刻における緩和歪 $E(t)$ を規格化すると $E(t)$ は次式で与えられる。

$$E(t) = \sum_{j=1}^n A_j e^{t/\tau_j}, \quad (5)$$

$$\text{ここに } A_j = \Delta\epsilon_j / \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j, \quad (6)$$

$$\sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j = \epsilon(t_m) - \epsilon(0), \quad (7)$$

$$\tau_j = \tau_{j0} e^{-\Delta H_j / RT} \quad (8)$$

であり、 τ_j は緩和時間、 τ_{j0} は定数、 ΔH_j はjなる状態の粒子の拡散の活性化エンタルピー、 R は気体定数、 T は測定温度である。

3. 4. 実験結果

常圧で75℃から95℃、及び600MPaの圧力下で94℃において測定した歪緩和曲線をそれぞれ図9及び10に示す。これらの曲線を(5)式に従ってKeefer-Wertの方法を用いて解析すると、すべての曲線は4種の単純な緩和過程に分解できる。緩和時間の小さい順に過程I、II、III、及びIVと名付けることにする。

以上得られた緩和時間及び A_j の温度依存性をグラフに表わしたものが図11及び12である。また、緩和時間及び A_j の圧力依存性を図13及び14に示す。いずれの場合も、各測定点は直線によく乗っている。図11と式(8)から得られた拡散の活性化エネルギーの値を図中に示した。

拡散係数の圧力依存性は活性化体積 ΔV_j で表わされ、次式で与えられる。

$$\Delta V_j = \left(\frac{\partial \Delta G_j}{\partial p} \right)_T \doteq RT \left(\frac{\partial \ln \tau_j}{\partial p} \right) \quad (9)$$

この式から求められた活性化体積の値を図13の中に示した。

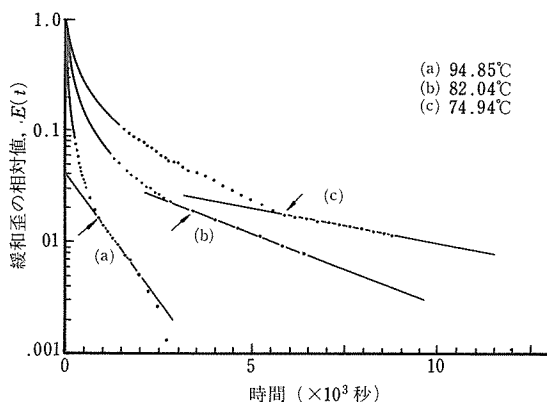


図9 歪緩和曲線の温度依存性

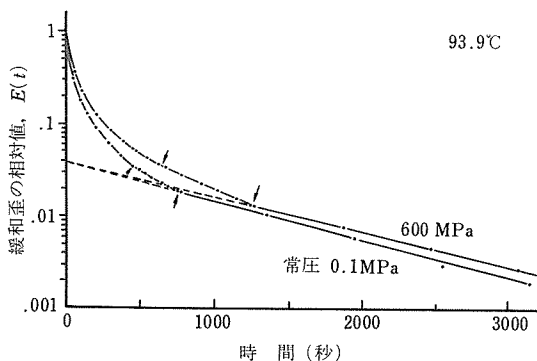


図10 歪緩和曲線の圧力依存性

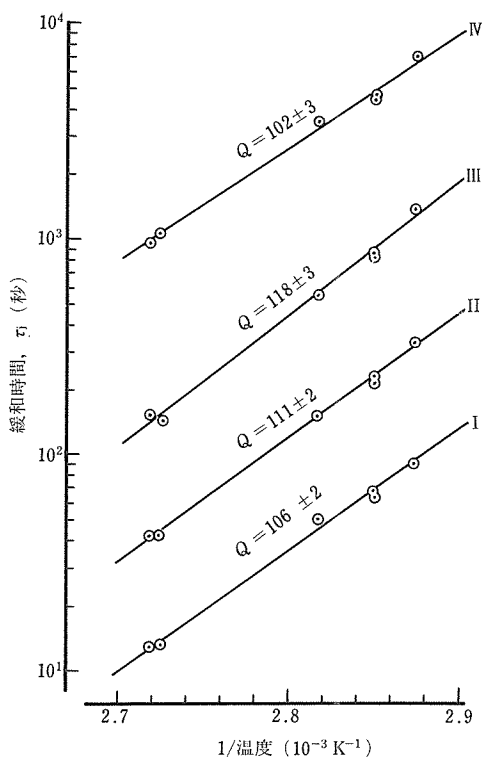


図11 緩和時間 τ_j の温度依存性
 Q は拡散の活性化エネルギー (KJ/mol)

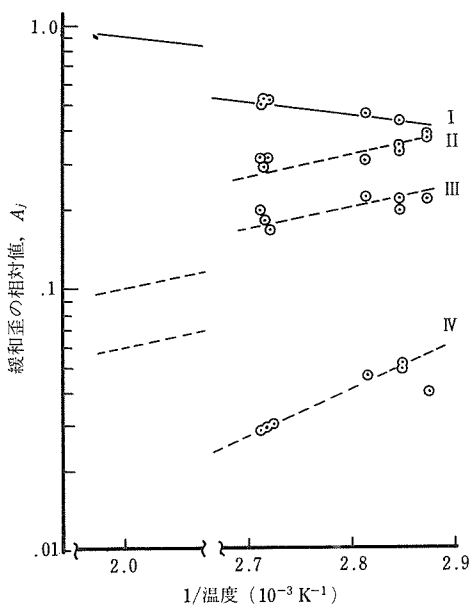


図12 緩和歪の相対値の温度依存性

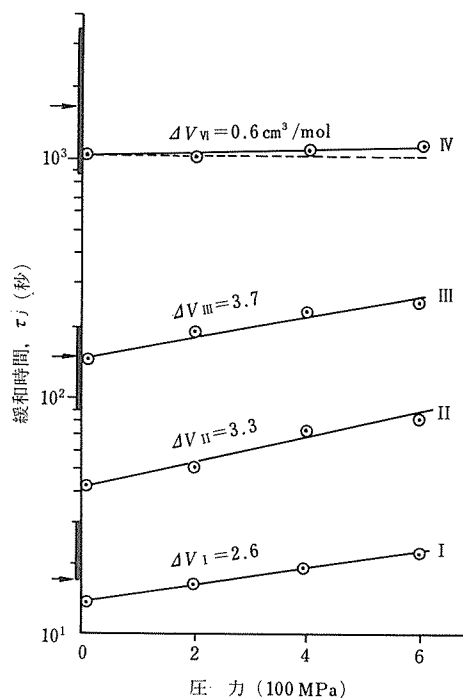
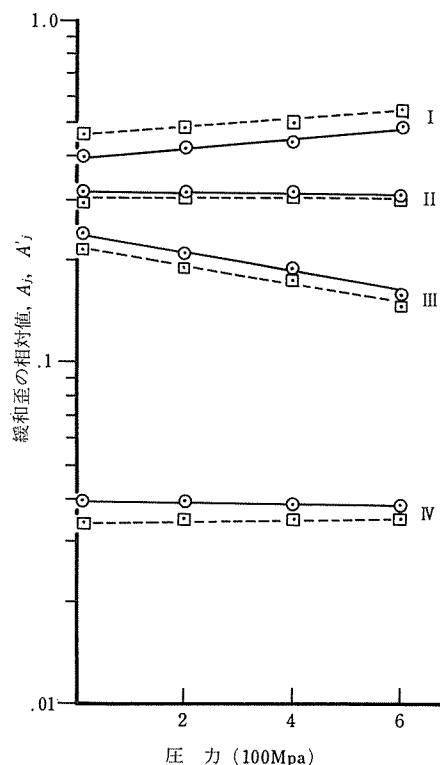
図13 緩和時間 τ_j の圧力依存性

図14 緩和歪の相対値の圧力依存性

点線は測定開始時間のおくれを4秒として補正した値

3. 5. 考察

3. 5. 1. アレニウスプロットの直線性

本研究で得られた過程 I の緩和時間 τ_I から換算された拡散係数ならびにこれまでに報告された高温での質量移動法、低温での内部摩擦及び弾性余効法による拡散係数の測定値を $1/T$ に対してプロットして図15に示す。研究者によって測定値はまちまちであるが、本研究で得られた過程 I の拡散係数 D の値は高温でオートラジオグラフ法によって得た Perkins の測定値、及び低温で内部摩擦によって得た Weller らの測定値と非常によく1つの直線上に乗っている。図中の点線は Farraro ら⁵⁾が多くの研究者の測定値を計算機によって最小2乗フィットして得た2本のアレニウスプロットである。このプロットをめぐって Nb 中の O の挙動は単一のアレニウスプロットで表わされるか否かの論争が行われて来た。本研究の結果得られた τ_I の値は Farraro らのプロットに使われた実験値よりも $\sim 50\%$ 以上小さい(従って D の値は 50% 以上大きい)。この差の原因は本研究で明らかになったように4つ以上の過程が重なっているにも拘らずこれらの研究者が(5)~(8)式において $n=1$ として解析したためと考えられる。従ってもしも緩和歪を各過程に分解し、過程 I についての τ_I を用いてアレニウス・プロットすれば実線で示したような1本の直線に乗るものと考えられる。

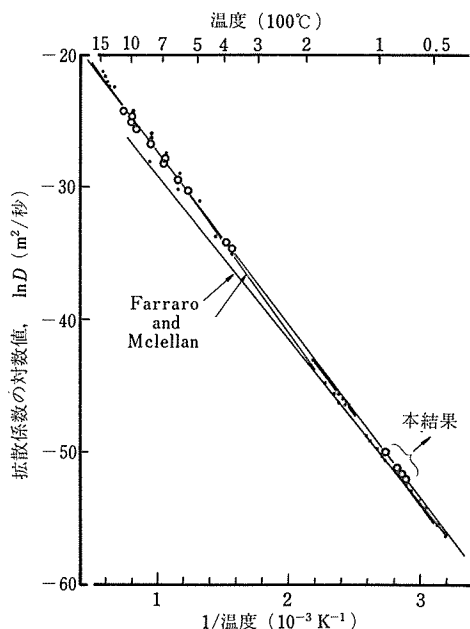


図15 Nb中のOの拡散係数 D のアレニウスプロット
 $D = D_0 \exp(-107.2 \pm 0.3 \text{ kJ/mol}) / RT$
 $D_0 = (4.7 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$

3. 5. 2. 活性化体積及びエントロピーの理論との比較

弾性論を用いた Keyes の理論⁶⁾によると拡散の活性化体積 ΔV_i 及びエントロピー ΔS_i は次式で与えられる。

$$\Delta V_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = 2 \left(\gamma - \frac{1}{3} \right) \kappa \Delta G \quad (11)$$

$$\Delta S_i = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_P = 6 \left(\gamma - \frac{1}{3} \right) \alpha_i \Delta G \quad (12)$$

ここに γ は Grüneisen 定数, κ は母金属の圧縮率, α_i は熱膨張係数である。 $\gamma = 1.74$, $\kappa = 5.8 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$, $\alpha_i = 7.07 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $\Delta H = 10.8 \text{KJ/mol}$ を用いると, $\Delta V_i = 1.77 \text{cm}^3/\text{mol}$, 及び $\Delta S_i/R = 0.78$ を得る。一方, 本実験により得られた過程 I の活性化体積と活性化エントロピーは, 図13と式(9)より $\Delta V_i = 2.6 \text{cm}^3/\text{mol}$, また, 図11と Zener と Wert⁷⁾ による次式より $\Delta S_e/R = 0.74$ を得る。ここで,

$$\Delta S_e = R \ln \left(\frac{3}{2} \frac{D_0}{\nu \alpha^2} \right), \quad \nu = \left(\frac{Q}{2m\alpha^2} \right)^{1/2} \quad (13)$$

を用いた。式の中で D_0 は定数, ν は拡散粒子の振動数, m は質量, α は 1 回ジャンプする距離である。

このように実験で得た過程 I の拡散の活性化エントロピーは理論値に一致するが活性化体積は理論値よりも 45% 近く大きい。この違いは拡散の活性化エネルギーが単に弾性エネルギーだけでなく他の因子, Nb の結晶格子間隔の変化に敏感な, 例えば電気的因子の寄与もかなりの部分を占めているためと考えられる。他方, (11)式と(12)式の比の理論値としては $(\Delta S_i/R)/\Delta V_i = 0.44 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}$ が得られ, 実験値としては $(\Delta S_i/R)/\Delta V_i = 0.28 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}$ が得られて理論と実験の一致は悪い。この原因は上述の ΔV_i の値にある。

以上, Nb 中の O 固溶体には O のクラスターが存在し, 拡散係数の値を見かけ上大きく与え, アレニウス・プロットの非直線性をもたらすこと, 圧力依存性の測定から, 拡散の活性化エネルギーには弾性エネルギーの寄与の他, 可成りの電気的エネルギーの寄与があることが明らかになった。

4. 侵入型合金 II—水素吸蔵用合金の組成と水素化物の生成熱

4. 1. 序

ある種の金属や合金が水素を大量に吸蔵することはよく知られている。この特性を水素ガスの貯蔵, 運搬などに利用しようという試みが近年盛んに行われるようになってきた。この場合, 大量の水素を吸蔵するこ

との他に, 金属への水素の出し入れが容易に行われることが必要である。このため一般的に言って, 室温付近で高い分解圧をもつような合金の水素化物が対象とされる。水素化物の分解圧はその生成熱と結びついていから, 水素化物の生成熱が何によって決まるか, その要因が明らかになり定量的取扱ができるならば, どのような合金組成の組合せが望ましいか系統的な指針を与えることができる。

本研究では水素化物の生成熱を評価する方法として, 最隣接原子間の結合によって決まるとする Miedema の 2 元合金の生成熱に関する法則⁸⁾と, これを水素化物に拡張し, 水素化物の生成熱を評価する水素化物に関する Miedema らの逆安定性の経験則⁹⁾を使って, 実用上考え得る 2 元合金系の組合せについて吸蔵用合金の可能性を検討した。次いで, この結果に従って選んだ Ca—Ni 系の水素吸蔵特性を調べた。

4. 2. 生成熱の計算

合金の水素化物に関する Miedema らの逆安定性の法則は母合金の生成熱が大きい程, その水素化物の生成熱は小さいというものである。この経験則はこれ迄調べられているすべての水素吸蔵合金について成り立つものではないが経験的に分解圧の高い 2 元系の合金元素の組合せを選び出す一応の指針としては使えるものである。

ここでは, この法則に則って安定性の大きい 2 元合金の組合せを水素吸蔵用合金の候補として可能性あるものとして選択することとした。4. 1. で述べたように 2 元系合金の生成熱 ΔH は Miedema の合金に関する式, (14)式でよく表現される。

$$\Delta H \sim \left[-e(\Delta\phi)^2 + \frac{Q}{P} \left(\Delta n_{ws}^{1/3} \right)^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (14)$$

ここで, $\Delta\phi$ は元素 A, B の電気陰性度の差, Δn_{ws} は Wigner—Seitz セル境界での電荷密度の差, R は遷移金属同志ではゼロであるが, 遷移金属と単純金属の間では $p-d$ 電子の混合によるエネルギー低下を考慮した項である。

(14)式を使って, 実用的に使用しうると考えられる遷移金属元素同志, および遷移金属と単純金属元素の組合せについて, それらの間の 2 元合金の生成熱を計算した。その結果の一部を表 1 に示す。我々が水素吸蔵材の候補としてここで求めているものは ΔH が負の値を示すものである。単純金属で安価に大量に入手できる Ca や Mg を例にとれば, 表 1 から Ca については Ni, Pd などが, Mg については Sc, Ni, Y, Pd, La などの組合せを選び出し得る。これ迄 LaNi_5 , FeTi , Mg_2Ni

などが水素吸蔵合金として知られているが、これら 法則と符合している。
はいずれも表 1 で ΔH が負の値のもので、逆安定性の

表 1 水素吸蔵合金の候補としての 2 元系合金の生成熱 ΔH

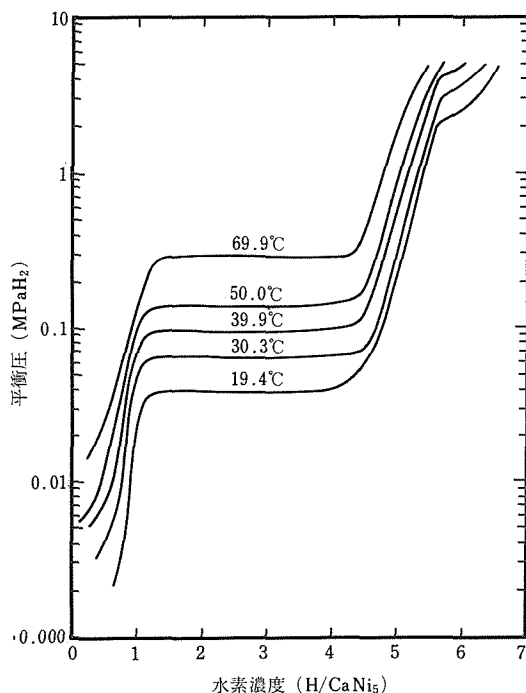
	Mg	Ca	Sr	Ba	Sc	Ti	V
Sc	-0.443E-01	0.932E-01	0.130E+00	0.144E+00			
Ti	0.520E-01	0.222E-00	0.278E+00	0.298E+00	0.227E+00		
V	0.133E+00	0.271E+00	0.332E+00	0.352E+00	0.301E+00	-0.928E-01	
Cr	0.142E+00	0.245E+00	0.305E+00	0.323E+00	0.305E-01	-0.383E+00	-0.881E-01
Mn	0.537E-01	0.127E+00	0.175E+00	0.189E+00	-0.371E+00	-0.479E+00	-0.331E-01
Fe	0.102E+00	0.165E+00	0.221E+00	0.237E+00	-0.496E+00	-0.832E+00	-0.319E+00
Co	0.508E-02	0.167E-01	0.632E-01	0.739E+01	-0.132E+01	-0.143E+01	-0.639E+00
Ni	-0.384E-01	-0.499E-01	-0.715E-02	0.146E-02	-0.172E+01	-0.175E+01	-0.828E+00
Y	-0.573E-01	0.542E-01	0.828E-01	0.934E-01	0.329E+01	0.455E+00	0.667E+00
Zr	0.671E-02	0.185E+00	0.236E+00	0.255E+00	0.119E+00	-0.246E-02	-0.142E+00
Nb	0.154E+00	0.337E+00	0.404E+00	0.428E+00	0.618E+00	0.934E-01	-0.617E-01
Mo	0.198E+00	0.325E+00	0.393E+00	0.414E+00	0.410E+00	-0.162E+00	-0.120E-02
Pd	-0.366E+00	-0.532E+00	-0.521E+00	-0.528E+00	-0.437E+01	-0.367E+01	-0.191E+01
La	-0.640E-01	0.698E+02	0.211E-01	0.261E+01	0.278E+00	0.105E+01	0.147E+01
Hf	0.289E-01	0.197E+00	0.250E+00	0.269E+00	0.158E+00	0.529E-02	-0.792E-01
Ta	0.157E+00	0.336E+00	0.402E+00	0.426E+00	0.607E+00	0.847E-01	-0.410E-01

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Y	Zr
Cr							
Mn	0.100E+00						
Fe	-0.665E-01	0.108E-01					
Co	-0.209E+00	-0.250E+00	-0.264E-01				
Ni	-0.314E+00	-0.397E+00	-0.726E-01	-0.105E-01			
Y	0.461E+00	-0.614E-01	-0.473E-01	-0.912E+00	-0.132E+01		
Zr	-0.500E+00	-0.680E+00	-0.103E+01	-0.176E+01	-0.212E+01	0.278E+00	
Nb	-0.324E+00	-0.212E+00	-0.686E+00	-0.110E+01	-0.135E+01	0.987E+00	0.144E+00
Mo	0.158E-01	0.211E+00	-0.823E-01	-0.209E+00	-0.314E+00	0.888E+00	-0.215E+00
Pd	-0.884E+00	-0.137E+01	-0.329E+00	-0.164E+00	-0.693E-01	-0.414E+01	-0.441E+01
La	0.135E+01	0.611E+00	0.853E+00	-0.113E+00	-0.554E+00	0.119E+00	0.760E+00
Hf	-0.382E+00	-0.531E+00	-0.859E+00	-0.151E+01	-0.185E+01	0.349E+00	-0.783E-02
Ta	-0.279E+00	-0.164E+00	-0.620E+00	-0.102E+01	-0.125E+01	0.982E+00	0.125E+00

	Nb	Mo	Pb	La	Hf		
Mo	-0.222E+00						
Pd	-0.268E+01	-0.805E+00					
La	0.182E+01	0.188E+01	-0.373E+01				
Hf	0.144E+00	-0.130E+00	-0.393E+01	0.878E+00			
Ta	-0.164E-02	-0.185E+00	-0.252E+01	0.183E+01	0.132E+00		

4. 3. CaNi_5 合金の水素吸蔵特性

表1のCa系で ΔH の値が負となっているCa-Ni合金を作製し、その水素吸蔵特性を調べた。Ca-Ni系のうち CaNi_5 は図16にその p - c - T 曲線を示すように、長いプラトーをもち、室温での分解圧も 5×10^{-2} MPaという優れた水素吸蔵特性をもつことがわかった。

図16 CaNi_5 -H系の p - c - T 曲線

以上のことから、表1に示した金属元素の組合せのうち ΔH が負の値を示すものは水素吸蔵合金の組成元素の候補としての可能性をもっていると考えられる。

参 考 文 献

- 1) W. Hume-Rothery: Phase Stability in Metals and Alloys, ed. P.S. Rudman, J. Stringer and R.I. Jaffee, McGraw-Hill, N. Y., 1966.
- 2) M. V. Nevitt: Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements, ed. P.A. Beck, Interscience Publ., N. Y., 1963.

- 3) L. P. Bouckert, R. Smoluckowski, and E. Wigner: Phys. Rev., 50 (1936), 58.
- 4) M. Okamoto: Japan. J. Appl. Phys., 15 (1976), 357.
- 5) R. J. Farraro and R. B. Mclellan: Mater. Sci. Eng., 33 (1978), 113.
- 6) R. W. Keyes: J. Chem. Phys., 29 (1958), 467.
- 7) C. Wert and C. Zener: Phys. Rev., 76 (1949), 1169.
- 8) A. R. Miedema: J. Less-Common Metals 41 (1975), 283.
- 9) H. H. Van Mal, K. H. J. Buschow, and A. R. Miedema: J. Less-Common Metals, 35 (1974), 65.

研究発表

(口頭)

- 1) 鉛の磁氣的相互作用, 青木晴善, 小川恵一, 日本物理学会年会, 52. 4.
- 2) 金属中の侵入型固溶原子のまわりの遮蔽電子, 吉川明静, 日本金属学会第80回大会, 52. 4.
- 3) Anelasticity Study of the Pressure Effect on the Mobility of Interstitial Oxygen in Niobium, M. Okamoto, 6th International Conference of Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solid, Tokyo, 52. 6.
- 4) FeAl の光学的性質, 大河内 真, 日本物理学会年会, 52. 10.
- 5) 鉛の磁氣的相互作用—絶対測定, 青木晴善, 小川恵一, 日本物理学会年会, 53. 4.
- 6) ニオブ中の酸素の拡散におよぼす圧力の影響, 岡本昌明, 日本物理学会年会, 53. 4.
- 7) 磁氣的相互作用から求めた γ 振動(鉛)のディンブル温度, 青木晴善, 小川恵一, 日本物理学会大会, 53. 10.
- 8) 鉛のド・ハース=ファン・アルフェン効果—磁氣的相互作用(MI), 小川恵一, 青木晴善, 日本金属学会, 53. 10.
- 9) ニオブ中に固溶した酸素の拡散(常圧), 岡本昌明, 日本物理学会大会, 54. 4.
- 10) CoAl 規則合金の電子状態, 大河内 真, 日本物理学会大会, 54. 10.

(誌上)

- 1) 鉛のフェルミ面II, 小川恵一, 青木晴善, 固体物理, 12 (1977), 377.
- 2) De Haas-van Alfen Effect Study of Magnetic Interaction in Lead, H. Aoki and K. Ogawa, J. Low Temp. Phys., 32 (1978), 131.
- 3) Magnetic Interaction Effect and Dingle Temperature of de Haas-van Alfen Oscillations in Lead, H. Aoki and K. Ogawa, J. Low Temp. Phys., 35 (1979), 329.
- 4) Self-Consistent Energy Band of CoAl, M. Okochi and M. Lähdeniemi, Proceedings of 10th Ann. Symp. Electronic Structure of Metals and Alloys, Gaussig, TU Dresden, GDR, (1980).

変調構造合金に関する研究

経常研究

金属物理研究部

辻本得蔵，斎藤一男，橋本健紀

昭和53年度～昭和55年度

要 約

変調構造の成因の解明，変調構造を利用した組織制御法の開発，変調構造合金の耐放射線損傷材料としての適否の解明を目的として研究を行った。組織制御法の研究は実験結果の解析の点で困難に遭遇したが，他の項目に関しては下記の成果を得た。

変調構造の成因を理論的に解明する途上で非線型項を含む拡散方程式の解法を見出した。この方法を用いる時には時効に伴う全ての拡散型相変態過程及び析出物の凝集過程が拡散を論じるのみで導き出される。即ち低濃度合金では過飽和固溶体に含まれる微弱な組成変動から核が発生し，やがて成長過程へうつる。高濃度合金ではスピノダル分解が起こり，析出物の凝集と共に変調構造は次第に整備されて行く。

組成偏差が数%というような固溶体中の微弱な不均一を検出する手段として磁氣的性質を利用した組織分析法を開発した。この方法は飽和磁化やキュリー温度の測定と並んで低磁場中で磁化－温度曲線を測定することの特徴としている。Ni-9.6原子% Ti 合金にこの方法を適用し，スピノダル分解における組成変動の振中の拡大過程，核生成－成長に際する溶質原子欠乏領域の形成を確認した。

超高压電子顕微鏡内で発生する高エネルギーの電子線を利用して，変調構造を含む析出硬化型合金の電子線照射実験を行った。その結果，Ni-Ti 合金において耐ボイド・スウェリング量が変調構造の周期の増加とともに特徴的な変化を示すことを見出した。すなわち，変調構造の周期が10nm程度で比較的小さい場合は，合金のスウェリング量は大きい，周期の増加とともにその量は減少しはじめ，およそ30nmの周期に達したときスウェリング量は極小値を示した。その後周期の増加につれてスウェリング量はわずかに増大することを見出した。さらに，照射下において導入された点欠陥を吸収していく転位の上昇過程を解析し，変調構造に特有の新しい耐スウェリング機構が存在することを理論的に導いた。以上の結果は変調構造の耐放射線損傷特性を理論的に予言し，実証すると同時に，変調構造を利用して金属材料の機械的強さと耐放射線性を同時に改善できる可能性を示唆している。

1. 緒 言

技術革新が進むにつれ材料の性能に対する要求は年々きびしくなっている。このような要求を満たす一つの手段として高合金化が挙げられる。この線上にある材料技術の推移とともに変調構造という金属組織が高濃度合金の性能を左右するものとして話題になって来た。ここで変調構造は溶質原子の分布が周期的に変化する金属組織を指しており，高濃度合金の時効材料では周期的濃度変動や析出物の規則的分布としてしばしば観察される。変調構造合金では結晶ポテンシャルや

格子歪の分布が周期的でかつマクロな意味で均一であることから，電子や転位の挙動には周期性から由来する独自の束縛力を生じると考えられる。このため溶質原子の分布に周期性をもたない材料に比べて，変調構造合金では磁氣的及び電氣的性質，機械的性質，耐照射損傷性などに優れた特性が得られると考えられる。また微細構造が容易に粗大化しないことも変調構造の大きい利点である。

変調構造の成因にはスピノダル分解によるという説と析出物のもつ歪場の相互作用の結果であるという説がある。このように変調構造の成因が確定しない根本

的原因は金属組織学の基本であるにもかかわらず、相変態の馳動力や実態がよく判っていないことに起因する。本研究では変調構造の成因を実験的にまた理論的に解明することを目的の一つにおいたが、研究の途上で拡散方程式の取り扱いに新しい手法を見出したので、理論面の研究では特に著しい進展を見た。

変調構造の成因がスピノダル分解であっても、析出物の歪場であっても変調構造形成過程は応力場や磁場によって影響を受けると考えられ、応力や磁場中における時効処理により特定方向にのみ長く延伸された析出物を得る可能性がある。本研究では新しい組織制御法を開発する目的をもってこのような環境下における熱処理を行った。しかし熱処理材料の結晶方位と応力や磁場などの方向との関係に対する解析が難かしく、現在迄の時点では明確な結果は得られていない。それ故本報告ではこの項は割愛する。

変調構造のような周期的な微細組織は、放射線照射によって導入される点欠陥や転位などと特異な相互作用を示すので、材料の耐放射線損傷特性との関連が注目される。本研究では、変調構造を含む合金の電子線照射によるボイドの発生及び成長の挙動を調べ、変調構造が合金の耐ボイド・スウェリング特性の改善にどのようにして有効であるかを示した。

2. 変調構造の成因

2. 1. 相変態拡散理論

2. 1. 1. 理論の構成

本理論においては高温から焼入れた過飽和固溶体は均一でないと考える。そして時効温度における組成変動の拡散挙動がフーリエ変換された Cahn-Hilliard の拡散方程式を用いて議論され、計算機によるシミュレーションとして求められる。この結果、高濃度合金ではスピノダル分解が、また低濃度合金では核生成・成長が自然におこり、2相分離の完了に至る過程が得られる。また析出物の凝集過程も拡散方程式の解として自然に導かれる。

本理論の特色の一つは新しい数学手法の導入により拡散方程式の解を求めることを可能にした点にある。他の一つは熱揺動などの複雑な想定を一切含むことなく、組成変動の拡散挙動を論じるのみで、相変態や析出物の凝集に関する多くの問題を解明した点にある。

2. 1. 2. 拡散方程式のフーリエ変換

Cahn-Hilliard の濃度勾配エネルギーを考慮に入れると、拡散方程式は、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial X} \right) - 2KM \left(\frac{\partial^4 C}{\partial X^4} \right) \quad (1)$$

と書ける。ここで $\tilde{D}$ は相互拡散係数、 M は原子の易動度、 K は勾配エネルギー係数である。 $\tilde{D}$ に組成依存性が存在する場合、(1)式の解を得ることは従来困難であった。しかし本研究では“たたみ込み”の手法を導入することにより、一切の仮定や省略を含まずに、(1)式のフーリエ変換式が(5)式のように簡潔でかつ計算機実験に適切な形態に導けることが判明した。

平均組成 $C_0 (< 0.5)$ の固溶体中に組成変動、 $q(X, t)$ が存在するとしよう。 $q(X, t)$ をフーリエ級数に展開して、

$$q(X, t) = C(X, t) - C_0 = \sum_{h=-\infty}^{\infty} Q(h) e^{ih\beta X} \quad (2)$$

と表わす。ここで $h\beta$ と $Q(h)$ はフーリエ波の波数とその成分である。 $Q(h)$ を組成変動を表わすフーリエ・スペクトルと考えてもよい。 L を拡散が起こる領域の大きさとするれば $\beta = 2\pi/L$ である。 $f(c)$ を均一固溶体の自由エネルギーを表わす関数とすれば、

$$\begin{aligned} \tilde{D}(c) &= \partial^2 f(c) / \partial c^2 \\ &= D_0 - D_1 q(X, t) + D_2 q^2(X, t) \end{aligned} \quad (3)$$

である。ここで、

$$\left. \begin{aligned} D_0 &= M(\partial^2 f / \partial c^2)_{c=C_0} \\ D_1 &= -M(\partial^3 f / \partial c^3)_{c=C_0} \\ D_2 &= M(\partial^4 f / \partial c^4)_{c=C_0} / 2. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(2)式と(3)式を(1)式に代入してそのフーリエ変換をとると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q(h)}{\partial t} &= -(h\beta)^2 \left[(D_0 + 2h^2 KM\beta^2) Q(h) \right. \\ &\quad \left. - \frac{D_1}{2} R(h) + \frac{D_2}{3} S(h) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

を得る。ここで $R(h)$ と $S(h)$ は $Q(h)$ を一度及び二度たたみ込んだ関数である。

(5)式の特徴は組成変動の振巾の拡大と共に $\partial Q(h)/\partial t$ の値を支配する項が右辺第1項から第2項、第3項と順次移行することである。第1項は単なる $Q(h)$ の増減を与えるが、第2項が働く時には $Q(h)$ の符号が同じである等符号スペクトルが形成される。第3項が働く時には $Q(h)$ の符号が周期的に変化する交番スペクトルが形成される。等符号スペクトルの形成は $X=0$ の位置に鋭い組成変動ピークが生じることを意味し、交番スペクトルの形成は組成変動が角型化することを意味する。

2. 1. 3. 計算機実験

自由エネルギーが

$$f(c) = \gamma[(0.5 - C_e)^2 - (0.5 - C)^2]^2 \quad (6)$$

で表わされる合金系の過飽和固溶体に対し、(5)式を繰り返して用いることにより組成変動の時効に伴う形状変化をシュミレートした。平衡組成 C_e を 0.50 ± 0.45 とした。この時スピノダル組成 C_s は 0.50 ± 0.26 となる。低濃度側と高濃度側の平衡組成、スピノダル組成をそれぞれ C_{e1} , C_{e2} 及び C_{s1} , C_{s2} と表わす。計算に際しては $D_2 = 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$, $M_K = 1.0125 \times 10^{-41} \text{ m}^4/\text{s}$ が選ばれた。

2. 1. 4. スピノダル分解

$C_0 > C_{s1}$ の合金では $D_0 < 0$ であり、 $|D_1|$ は小さい値をもつ。このような場合には $D_h < 0$ であるフーリエ波の振巾は(5)式右辺第1項により拡大し、その後第3項が働いて組成変動は角型化する。このように第1項が主導型の相分離をスピノダル分解と名付ける。初期波の波長が短い場合におけるスピノダル分解の例を図1に示す。

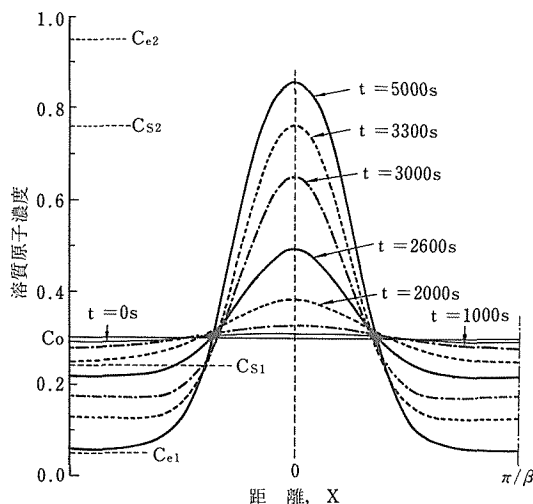


図1: $C_0 = 0.3$ の過飽和固溶体におけるスピノダル分解。初期組成変動 $q_i = 0.01 \cos \beta X$, $\beta^2 = 5 \times 10^{19}/9 \text{ m}^{-2}$ 。

2. 1. 5. 核生成—成長

$C_{e1} < C_0 < C_{s1}$ である合金では $D_0 > 0$ であり、 $|D_1|$ は大きい値をもつ。このような合金では(5)式第1項は組成変動の振巾を減少するように働くが、初期組成変動の振巾がある程度大きい場合には第2項が働くことが可能であり、ある潜伏期の後局部的濃度ピークが生じて来る。このピークが C_{s2} を越えると第3項が働き始め、濃度ピークの角型化とピーク巾の拡大が始まる。したがって第3項が働き始めてからの濃度ピークを核

と定義し、第2項主導型の相分離過程を核生成—成長と考える。核生成—成長の典型的な1例を図2に示す。

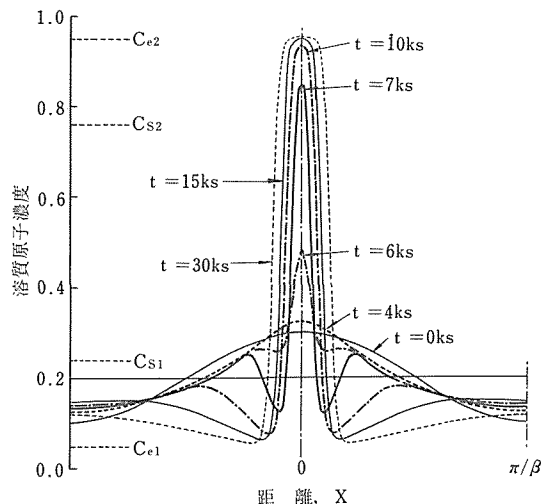


図2: $C_0 = 0.2$ の過飽和固溶体における核生成—成長。 $q_i = 0.1 \times \cos \beta X$, $\beta^2 = 10^{18}/9 \text{ m}^{-2}$ 。

2. 1. 6. 変調構造形成と析出物の凝集

(5)式第3項は組成変動の角型化と核の成長以外にも多くの作用をもつ。詳細は別報にゆずるが、その内容は3つに大別できる。

- (1) 組成変動の平衡組成における拡大停止
- (2) 規則正しい変調構造の形成
- (3) 析出物の凝平衡分布とその破壊の繰り返しの析出物の凝集

第3項の作用によりスピノダル合金の組成変動は時効時間と共に次第に周期的なものに変わりながら凝集していく。1例を図3に示す。

2. 1. 7. 残された諸問題と今後の発展性

上述したように単に拡散方程式を解くという単純な操作が、スピノダル分解であると核生成—成長であることを問わず相分離の発端から析出物の凝集まで全ての組織変化を描き出す。この手法を拡張すれば実用材料に対する熱処理組織の予測が可能になると考えられる。ただここまで取り扱いを進めるにはさらに研究の積み重ねが必要である。残されている問題の主だったものは、

- (1) 歪エネルギー項の導入
- (2) 規則—不規則変態、不均一析出を含む統一理論の導出
- (3) 解法の3次元空間への拡張
- (4) 空孔を含む多元合金への理論の拡張

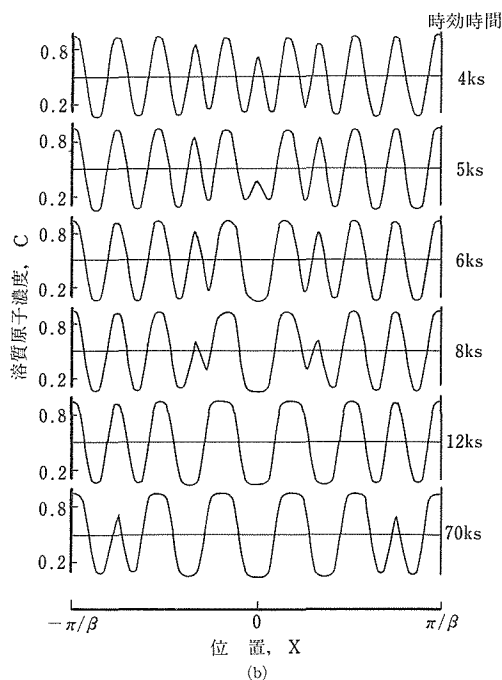
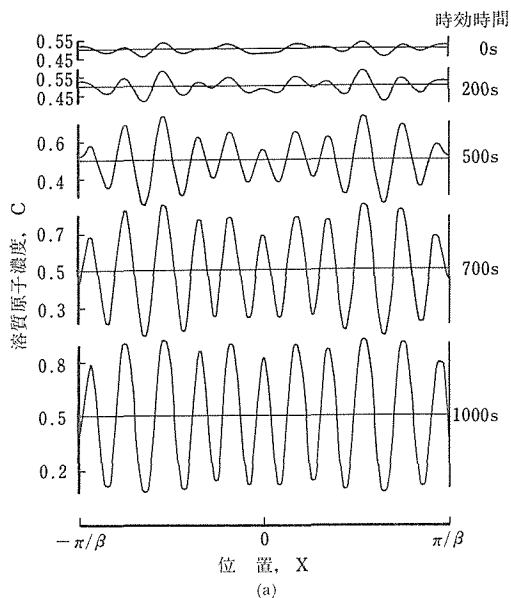


図3： $C_0=0.5$ の過飽和固溶体の時効に伴う組成変動の変化。
(a)スピノダル分解過程。(b)析出物の凝集過程。

$$q_i = 0.01(\cos 3\beta X + \cos 5\beta X - \cos 6\beta X + \cos 8\beta X + \cos 9\beta X - \cos 11\beta X).$$

$$\beta^2 = 10^{18}/9 \text{ m}^{-2}.$$

(5) 連続体モデルから不連続体モデルへの轉換であろう。本研究ではスピノダル分解による変調構造の形成は確認できたが、上記(1)の項目を研究する余裕がなかったため、歪エネルギーによる変調構造の形成

は確認できていない。

本研究は拡散方程式を例としながら非線型項を含む偏微分方程式のフーリエ空間を利用した新しい解法を示したことになる。微積分を中心にしたこの分野の従来の数学手法が行きづまり状態にあること、現在の物理学では多くの現象が線型という束縛下でのみ論じられていることを考えれば、拡散方程式を論じることが可能にしたことの波及効果は大きいと思われる。

2. 2. 相分離過程の磁気的研究

2. 2. 1. 磁氣的組織分析法

変調構造の成因を実験的に明らかにするには時効初期の組成変動を適確にはあくしなくてはならない。この目的のために当研究所では従来X線小角散乱法やX線サイドバンド法を用い、それなりに成果を挙げて来た。しかしこのような精練された方法によっても時効のごく初期の組成偏差が数%というような微弱な組成変動を検出することは困難であった。本研究は磁気特性は組成の変化に敏感である点を利用してこれを可能にしたものである。

本研究では組成変動を含む固溶体にMagnetic Mass Balanceの考えが成立するとする。すなわち固溶体の自発磁化は各濃度領域の自発磁化を合成したものとする。一方磁化 M の測定温度 T による変化(これを熱磁曲線とよぶ)には強制磁化作用を含んでいる。組成変動の種類と熱磁曲線の形状におよぼす測定磁場の強さの関係を考察し次の結論を得た。この結論は異なった強さの磁場中で熱磁曲線を測定することにより材料に含まれる組成変動の形態を識別し得ることを意味する。

- (i) 強い磁場中で測定された熱磁曲線は、均一な組成領域が多量に存在する場合に均一固溶体の熱磁曲線とほぼ同様な形状を呈し、多量に存在しない場合には異常な形状となる。
- (ii) 低い磁場中で測定された熱磁曲線は、キュリー温度が高い領域が少量存在する場合に異常な形状を呈する。
- (iii) ならぬ組成変動では測定磁場の強弱にかかわらずゆるやかな磁化の低下を示す。

本分析法の特徴は飽和磁化やキュリー温度の測定と並んで、異なった強さの磁場中で熱磁曲線を測定することにある。

2. 2. 2. 実験方法

Ni-9.6原子%Ti合金の熱処理材に対して液体窒素温度から室温までの熱磁曲線及び77Kにおける飽和磁化(M_{s77} と記す)を試料振動型磁化測定装置によって

測定した。熱磁曲線の測定には23.9kA/m及び1.194kA/mの磁場を用いた。前者を300Oe熱磁曲線、後者を150e熱磁曲線とよぶ。なお飽和磁化の測定には795kA/mの磁場を用いた。300Oe熱磁曲線において、負の最大勾配を与える接線と磁化零の横軸との交点をキュリー温度 θ_c とした。 θ_c を定めた接線との勾配を、 $(-dM/dT)$ と記す。解析に当ってはNi-Ti合金のニッケル側均一固溶体におけるチタン含有量 C とキュリー温度 θ_c 、及び飽和磁化 M_{s0} の間には次の関係が成立するとした。

$$C(\text{重量}\%) = (673 - \theta_c) / 59.23 \quad (7)$$

$$M_{s0}(\text{wb/m}^2) = 0.6596 - 0.0482C(\text{原子}\%) \quad (8)$$

2. 2. 3. 実験結果

求めた磁気特性を図4～6に示す。図5の測定では同一試料に対して時効一測定の手順を繰り返し、図6の測定では各時効条件に一ケの焼入れ試料を用いた。150e熱磁曲線を図7に示す。なお888K時効試料の150e熱磁曲線は823K時効試料と同質の形状と挙動を示し

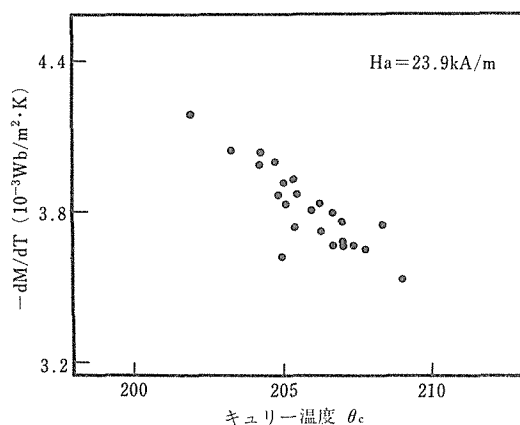


図4 Ni-9.6原子%Ti合金の焼入れ試料における磁気特性のパラツキ。

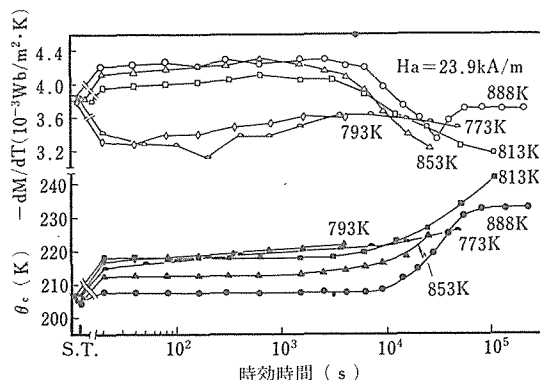


図5 Ni-9.6原子%Ti合金の時効に伴う磁気特性の変化。

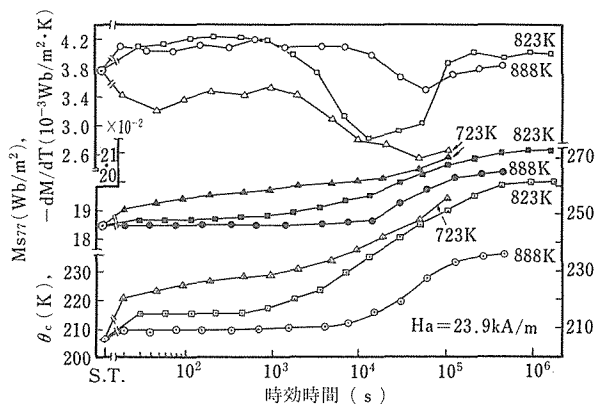


図6 Ni-9.6原子%Ti合金の時効に伴う磁気特性の変化。

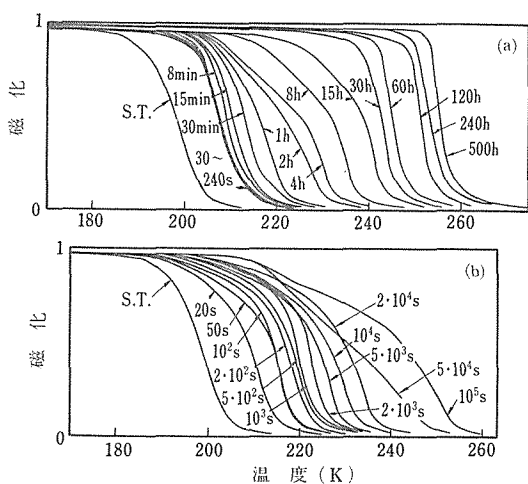


図7 77Kにおける磁化値で規準化された150e熱磁曲線。(a) 823K時効。(b)723K時効。

た。

20秒時効により θ_c は全ての時効温度において上昇する。しかしその後の θ_c の挙動、及び他のパラメーターの挙動は803Kを境として全く異なる。後に述べるように時効挙動のこの差は相分離が803Kより高温時効では核生成・成長により進行するのに反し、低温時効ではスピノダル分解により進行することによっている。

2. 2. 4. 焼入れ試料に含まれる組成変動

図4に見られるように焼入れ試料の θ_c 及び $(-dM/dT)$ の値にはほぼ直線関係がある。これは焼入れ試料が決して均一でなく、濃度ゆらぎを含むことを意味する。150e熱磁曲線の形状からこの濃度ゆらぎの振巾は大きくないことが判る。

2. 2. 5. 823K時効試料に含まれる組成変動

30秒時効により θ_c と150e熱磁曲線は10℃高温側に移行し、 $(-dM/dT)$ と M_{s77} は増加する。そしてそ

の後4分迄一定値にとどまる。一方この間に ($-dM/dT$) は僅かに増加し、150e熱磁曲線における磁化の低下はより急激になる。これらのことはこの期間にチタンを13.6原子%以上含む常磁性領域が形成されると共に、母相が均一になり続けることを意味する。

8分～4時間の時効によって θ_c 及び M_{S77} は上昇するが、($-dM/dT$) は著しく低下する。 M_{S77} の上昇は析出相の増大を意味する。 θ_c の上昇と ($-dM/dT$) の低下は低濃度領域の形成とその体積率の増大に対応することが150e熱磁曲線の解析から判る。また150e熱磁曲線は4～15時間時効の間に母相の体積率がそのチタン含有量が次第に減少すること、及び30時間以降では組成の均一な領域が再び大量に出現することを明示する。これに対応して ($-dM/dT$) は30時間以降焼入れ試料の値を超えて増加する。また θ_c と M_{S77} の上昇は緩慢になり、やがて飽和する。 θ_c から求まる飽和状態における地の組成は約8.3原子% Tiである。

2. 2. 6. 723 K時効試料に含まれる組成変動

M_{S77} は連続的に上昇し、また ($-dM/dT$) は常に焼入れ試料よりも低い。これは常磁性領域の組成または体積率が連続的に増加すること、及び20から 10^5 秒にわたる時効の間に均一組成領域は大量には存在しないことを意味する。

150e熱磁曲線は20秒時効により低濃度領域が形成されること、時効初期には低濃度領域の体積率を一定に保ったまま時効時間と共にその組成が連続的に低下することを示す。 5×10^4 及び 10^5 秒時効では低濃度領域の体積率は増大するが、その領域内の濃度は広い組成範囲にわたり連続的に変化している。

2. 2. 7. 核生成・成長とスピノダル分解

高温時効における磁気特性の変化は823 Kにおけると同じ挙動をとり、低温時効における変化は723 Kにおけると同じ挙動をとる。高温時効では20秒以降一定期間分解は進行しない。これは核形成のための潜伏期と考えられる。その後一定濃度に留まる母相の中に溶質原子欠乏領域が形成され、その領域が拡大することにより2相分離は進行する。この様子は丁度図2に示された核生成・成長過程と全く同一である。低温時効ではいささかの停留期もなく2相分離は進行する。この際図1に示された分解過程と同様、地の溶質原子濃度が時効の進行と共に次第に低下するという形態をとる。したがってこの過程はスピノダル分解である。

2. 2. 8. 磁気分析法の今後の発展性

ごく微弱な組成変動を検出する方法としてはメスバウアー法、Field-ion 顕微鏡、特殊な高分解能電子顕微鏡

などがあるが、いずれも大がかりな設備と高度の技術を必要とし、まだ一般的に普及し得る手法とはいえない。一方磁気分析法は簡便で精度も高いが、キュリー温度が常温に近いことを必要とする。この点その応用には制約があるが、適当な材料に適用される時には価値のある組織分析法であるといえる。

3. 変調構造合金の耐放射線損傷特性

3. 1. 変調構造を含む合金の照射損傷特性

高速中性子、重イオンあるいは高エネルギーの電子線などを金属材料に照射すると、材料中に空洞あるいはボイドが形成され、いわゆるボイド・スウェリングと呼ばれる材料の異常な体積膨張が起ることが知られている。この現象は材料の機械的性質の著しい脆化をもたらすことから、金属材料の耐ボイド・スウェリング性の改善を目的とする金属材料の放射線損傷に関する研究が、各国で理論と実験の両面から精力的に進められている。

本研究では、アルミニウム、銅及びニッケル合金について超高压電子顕微鏡内での電子線照射実験により、材料組織と照射損傷の関連を調べた。とくに Ni-Ti合金では、変調構造がボイドの形成及び成長を抑制する作用をもち、合金の耐スウェリング特性を著しく改善することをはじめて見出した。本研究は変調構造の新たな物性を基礎的に明らかにすると同時に、材料工学的面から最適の機械的性質と耐放射線特性を兼備する金属材料の開発する上での有益な指針を与えた。

3. 2. 実験方法

12原子%を含むニッケル-チタン合金は電解ニッケル (Ni+Co<99.95%, Co<0.03%) とスポンジ・チタン (99.8%) をアルゴン雰囲気中でアーク溶解して作製した。1473K で均一化処理した後、中間焼鈍をくり返ししながら冷間圧延し、厚さ0.1mmの板状試料をえた。化学分析の結果、合金組成は11.2原子%であった。平均の結晶粒の大きさは直径約0.1mmであった。1473K で溶体化処理した後、板状試料を水中に焼入れ、873K で種々の時間時効した。硬さ試験はビッカース硬さ試験機で荷重1kgを使って行った。電子顕微鏡観察及び照射実験用の薄膜試料は硝酸30%-メタノール70%電解液中で253Kにおいてジェット研磨により作製した。

電子線照射は加速電圧0.5MVの島津SMH-5B型電子顕微鏡内で行い、573-973Kの高温照射は付属の加熱ステージを使って行った。電子線照射束は通常 6×10^{23} 電子/m²s であった。これは Ni の変位しきい

エネルギーを 24eV とし、0.5MeV における変位断面積を 5.38barns と仮定すれば、 $\sim 3 \times 10^{-4}$ dpa/s の変位率に相当する。電子ビーム加熱による薄膜試料の温度上昇は 150 K 以下であると見積られた。薄膜の厚さは消衰縞あるいはスリップ・トレースの観察により測定した。

3. 3. 実験結果

図 8 は、823 K 時効にともなう本合金の硬さの変化と変調構造の周期の変化の様子を示している。図からわかるように、合金の硬さは時効初期に一段目の硬化を示し、その後変調構造の周期の増加とともに二段目の硬化を示し、823 K、240h 時効で最大硬さとなる。この時変調構造の周期は約 30nm であった。さらに時効するとその周期は増大するが硬さは減少しはじめる。これらの焼入れ試料と種々の時効試料について電子線照射実験を行ってそれらの試料の照射損傷の挙動を調べた。以下にその結果を述べる。

3. 3. 1. 焼入れ試料の照射挙動

焼入れ試料から作製した薄膜を電子顕微鏡内で 573

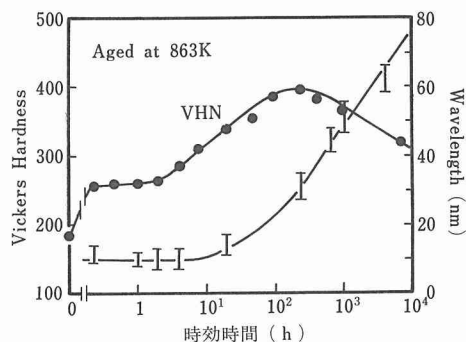


図 8 823 K 時効にともなう合金の硬さ変化と変調構造の周期変化

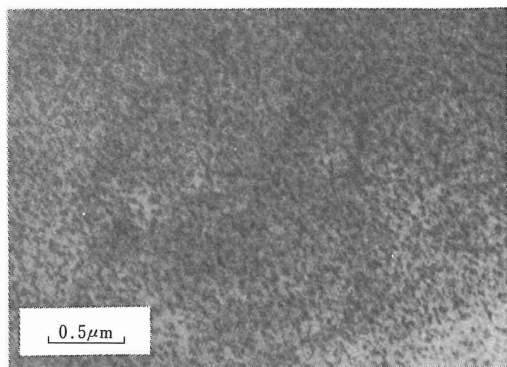


写真 1 573K, 30分照射後の焼入れ試料中の転位ループの形成

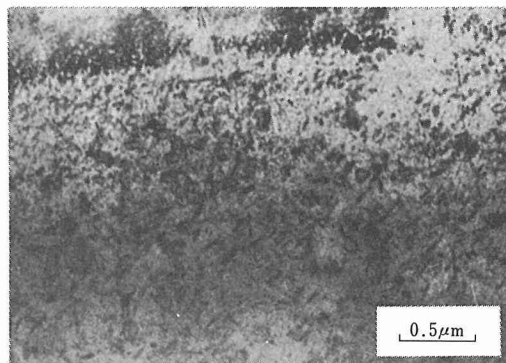


写真 2 723K, 30分照射後の不完全及び完全転位ループの形成

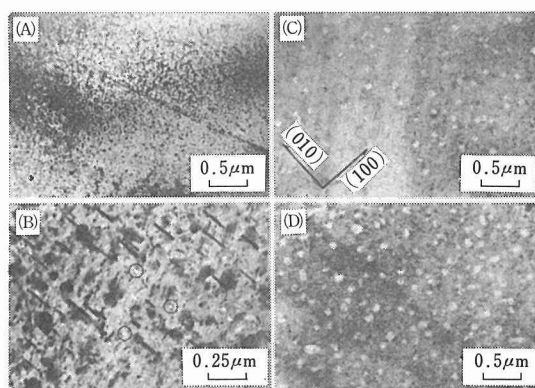


写真 3 873 K 照射による焼入れ試料中のボイドの形成と成長挙動

(a) 15分照射 (b) 30分照射
(c) 2時間照射 (d) 4時間照射

K から 973 K までの種々の温度において照射した。写真 1 は 573 K で照射したときに試料内に形成される転位ループを示す。これらの転位ループは照射領域にほとんど一様に分布している。観察された欠陥集合体は格子間原子が集ってできたものと考えられる。より高い照射温度 723 K では、写真 2 に示すようにより大きなサイズの転位ループが形成され、その中には積層欠陥を含まない完全転位ループがいくつか観察された。薄膜の端近くの膜厚の薄い領域では大きなループは観察されなかった。

焼入れ試料の典型的なボイド形成及び成長挙動を写真 3 に示す。本報告ではとくに 873 K 照射の結果について述べることにする。873 K で 30 分照射すると、照射領域に多くの小さなボイドが観察される。1 時間照射後には大抵のボイドは立方形状をとり、(100) 面に平行な側面をもっている。このようなボイドの形態は電子線照射した純ニッケル中においても観察され

ている。さらに照射をつづけると、立方形のボイドはその隅をけずられ、球状の形態に近づいていく。母相中には、欠陥集合体や不明な析出物が六角形ループ、板あるいは棒状の形態をとって観察された。

3. 3. 2. 873 Kで4 h時効した試料の照射挙動

873 Kで15分から4時間前時効した試料は平均間隔あるいは波長が約10nmあるいはそれ以下の非常に微細な変調構造を含んでいる。さらに、その電子回折図形には弱い規則格子反射が現われ、照射前の時効中に何らかの規則化過程が起っていることを示している。

写真4は873 Kで4時間時効した試料の照射効果を示す。5分照射後に、図5(a)に示されるように変調構造の歪コントラストのなかに黒点状のコントラストが観察される。その欠陥の密度は $\sim 2 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ である。欠陥の性格はまだ確かめていない。30分照射後には、ボイドが見えはじめ、照射時間の増加とともにボイドの大きさは増加する。これらの比較的短時間の時効処理をした試料に観察されるボイドの大きさと密度は、各照射段階において焼入れ試料の値と大きな差異は認められなかった。

3. 3. 3. 873 Kで240 h時効した試料の照射挙動

照射前の組織は平均30nmの波長をもった変調構造からなっている。この段階で析出粒子はまだ母格子と整合している。注目すべきことは、この時効試料が照射前に本合金の最高硬さを示していることである。さらに、電子回折図形における規則格子反射がいつそう明確になる。

873 Kで20分照射後では、**写真5**(b)に示されるように、母相中に照射によって導入された転位ループが核形成し、成長することが観察される。1時間照射後には、

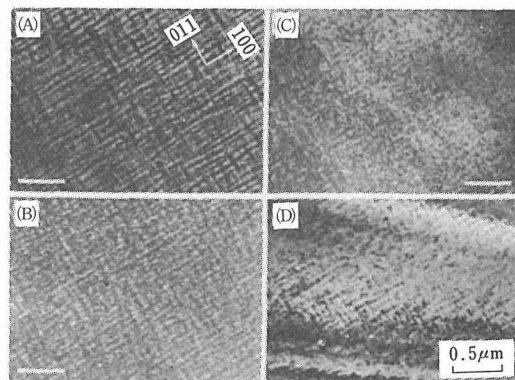


写真5 873 K, 240 時間時効試料の873 K 照射挙動

(a) 5 分 (b) 20 分
(c) 1 時間 (d) 2 時間照射

転位ループが〔100〕結晶方向に配列する傾向が見出される。2時間照射後には、特徴的な転位組織が観察され、それぞれの転位が析出粒子によって“釘づけ”されている転位組織が認められた。ボイドはおよそ2～3時間の潜伏期を経て観察され、ボイドの密度はこれまでに述べた熱処理試料の場合と比較してかなり小さい。ボイドの成長速度は種々の熱処理をした本合金の時効試料のなかで最小の値を示した。

3. 3. 4. 過時効試料の照射挙動

873 Kで10,000時間時効すると、平均80nmの間隔で半整合粒子が配列する周期構造が形成される。その析出物界面の不連続性は**写真6**(a)をみるとはっきりわかる。このような大きく成長した析出物は界面にミスフィット転位を導入する。この段階では、規則格子反射がきわめて鋭く現われ、溶質原子の富んだ領域の規則

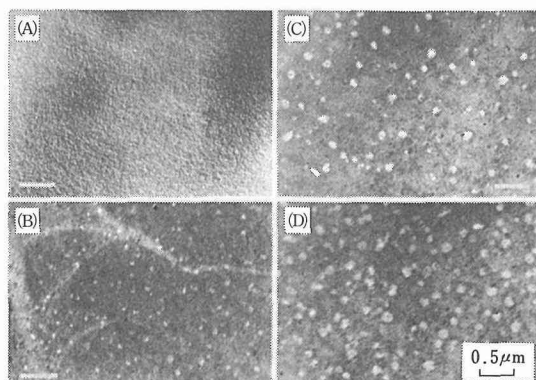


写真4 873 K, 4 時間時効試料の873 K 照射挙動

(a) 5 分 (b) 30 分
(c) 2 時間 (d) 4 時間照射

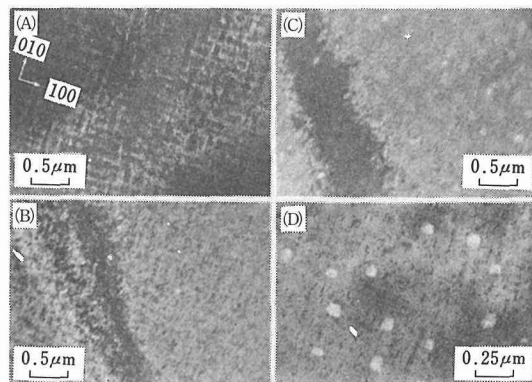


写真6 873 K, 10,000 時間時効試料の873 K 照射挙動

(a) 15 分 (b) 30 分
(c) 1 時間 (d) 3 時間照射

化が進み、L1₂型の γ' 析出物に成長していることを示している。

過時効試料の電子線照射による損傷の典型的な例を写真7に示す。15分照射後には、試料中に多くの転位が導入される。そのうちのある部分は電子顕微鏡内で観察したり、照射している間に試料の変形によって入ってしまう。30分照射後には、照射によって導入された転位は〔100〕結晶方向に沿って並ぶ傾向を示す。1時間照射後に、ボイドが見えはじめるが、その密度は比較的小さい。写真6(d)は、3時間照射した後873 Kで2時間焼鈍した試料にみられるボイドと転位構造を示している。導入された転位は γ' 粒子（ボイドの観察条件ではコントラストが弱くよく見えない）の近傍に集中して分布する。現在のところ、はっきりした実験的証拠をえていないが、ボイドと γ' 析出物の分布状態を観察した結果、ボイドは873 Kで時効あるいは照射中に γ' 粒子の周期的配列が乱されたり、局所的に崩壊した領域に優先的に発生していると思われる。

以上に述べてきたように、本合金のボイドの形成と成長の挙動は、照射前の合金中に存在する微細構造の形態や分布状態に敏感に依存している。図9には、3 dpaにおける試料のボイド体積率を873 Kにおける前時効時間の関数として示した。図には、前時効にともなう変調構造の周期変化も示してある。

3. 4. 考 察

Ni-12at %Ti 合金において変調構造が合金のボイド・スウェリング挙動に重要な影響をもたらすことが明らかである。図9でわかるように、最も特徴的な結果は合金のスウェリングが変調構造の中間波長のとき、すなわち30nmのとき極小となることである。この段階は合金の最大硬さのときに対応する。これらの結果は、合金のスウェリングに対する抵抗が変調構造による合金の時効硬化、すなわち、変調構造中の転位の運

動に対する抵抗と密接に関連していることを示唆する。一般に、本合金のように規則化をともなう整合析出物 γ' が形成される場合には、合金のスウェリング挙動は析出物界面や規則化の状態に影響を受ける。しかし、図9に示すような本合金のスウェリング特性の時効依存性は、析出物界面や規則化の影響では説明できないものである。

3. 4. 1. 変調構造合金の耐スウェリング理論

ここで一般に変調構造という特徴的な構造に期待される新しい耐スウェリング機構について述べる。それは変調構造中の転位の易動度の差異と点欠陥の吸収率の変化を考慮する。

照射条件下では、転位は過剰空孔よりも過剰格子間原子を優先的に吸収して上昇運動を起こす。したがって、刃状転位の上昇運動のしやすさは照射材料中のボイドの形成と成長を支配する最も重要な因子の一つである。

写真7は本合金の焼入れ試料と時効試料を873 Kで照射した後えられたボイドと転位構造を示した。本合金の場合、照射によって導入される転位は初期にはフランク型転位ループであるかも知れないが、やがて次の反応によってプリズマティック型完全転位ループになるであろう。

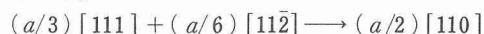


図10に示すように、そのプリズマティック転位ループはもともと(111)面上にあったのが、線張力を減少することによってエネルギー的にもっと安定な(110)面上に存在する形状をとるようになる。このようにして形成された転位構造はバークス・ベクトル $(a/2)[110]$ をもつ主に純粋刃状部分の転位網あるいは転位ループから構成されていると考えられる。とくに、注目すべきことは各部分AB, BC, DE, EFはfcc格子

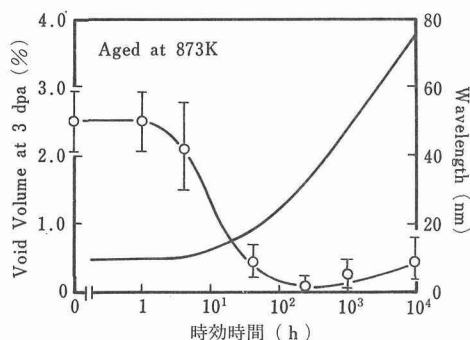


図9 3dpaにおける試料のボイド体積と前時効時間との関係

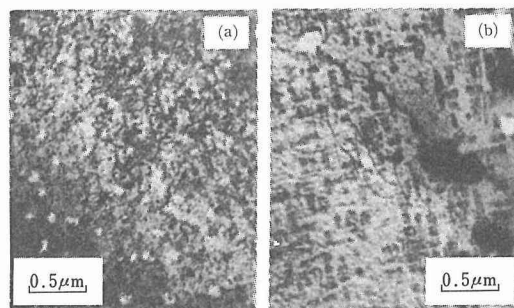


写真7 ボイドと転位構造

(a)焼入れ試料の873 K, 1時間照射後

(b)873 K, 10,000時間時効試料の873 K, 5時間照射後

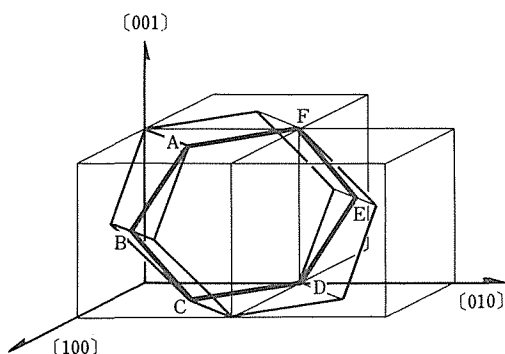


図10 純粋刃状転位部分を含む転位ループ構造

の一つの (111) すべり面上にのっていることである。このような状況を考慮して、本合金中の $[\bar{1}\bar{1}0]$ (111) すべり系に属する代表的な刃状転位の上昇運動の挙動を調べ、点欠陥の吸収能率の変化を考えることにする。

変調構造によって結晶内に導入される内部応力に注目する。変調構造の濃度変動は次のような3つの直交する (100) 平面波の重ね合わせで表わされると仮定する。

$$C(x) = C_0 + A \cos(2\pi x / \lambda_0)$$

ここで C_0 は平均濃度、 A は濃度振幅、 λ_0 は $[100]$ 結晶方向に沿った濃度変動の波長である。このような濃度波による内部応力はテンソル σ_{ij} で与えられる。

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} S_2 + S_3 & 0 & 0 \\ 0 & S_3 + S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_1 + S_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

ここで $S_1 = A\eta Y \cos(2\pi x / \lambda_0)$, $S_2 = A\eta Y \cos(2\pi y / \lambda_0)$, $S_3 = A\eta Y \cos(2\pi z / \lambda_0)$ であり、 η はミスフィット・パラメータ、 Y は弾性定数で $Y = (C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12}) / C_{11}$ で表わされる。

Peach と Koehler の式を使って応力場 σ_{ij} 中の刃状転位に働く上昇力を求めると、

$$F_c = [(b \cdot \sigma_{ij}) \times \ell] \cdot n \quad (10)$$

$$= 2A\eta Y b \cos \frac{2\pi y'}{(2\sqrt{6}/3)\lambda_0} \cos \frac{2\pi z'}{(2\sqrt{6}/3)\lambda_0}$$

ここで ℓ は転位線に対する接線ベクトル、 n はすべり面に垂直なベクトル、 b は刃状転位のバーガスベクトル、 y' , z' は $(\bar{1}\bar{1}0)$ 上昇面内の $[11\bar{2}]$, $[112]$ 方向を示す。この上昇力 F_c は上昇面内で周期的に変動し、転位の上昇運動に対して抵抗となる。しかし、照射条件下では点欠陥のかなり高い過飽和状態がえられるので、熱力学的な力が生じ、それによる転位の上昇力 F_t は簡単な計算により先に導出した F_c よりも1~2桁程度大きいことがわかった。したがって、照射条件下では変

調構造の内部応力は転位の上昇運動そのものに対しては大きな抵抗にはならないと結論された。

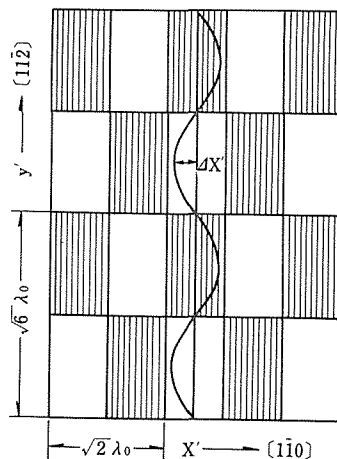
さて、次に応力場 σ_{ij} 中の刃状転位に働くすべり力 F_g の影響を考えてみる。すべり力 F_g は次式で与えられる。

$$F_g = [(b \cdot \sigma_{ij}) \times \ell] \cdot b \\ = \sqrt{2/3} A \eta Y b \sin \frac{2\pi y'}{\sqrt{6}\lambda_0} \sin \frac{2\pi x'}{\sqrt{2}\lambda_0} \quad (11)$$

ここで x' , y' は (111) すべり面内の $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$ 方向を示す。周期的に変動する内部すべり力 F_g の作用によって (111) すべり面上にある刃状転位は湾曲し、図11に示すような、平衡位置に達する。絛モデルを使って平衡形状の近似解を求めると、 $\lambda_0/b \leq (\mu/\sigma_m)$ の波長領域に対して、

$$x' = \Delta x' \sin \frac{2\pi y'}{\sqrt{6}\lambda_0} \quad (12)$$

ここで $\Delta x' = (3/\pi^2)(\sigma_m/\mu)(\lambda_0^2/b)$, σ_m は最大内部応力値で(11)式中の $\sigma_m = \sqrt{2/3} A \eta Y$ である。

図11 変調構造中における $[\bar{1}\bar{1}0]$ (111) すべり系刃状転位の平衡位置

一方、点欠陥の吸収による転位の熱力学的な上昇力は刃状部分に対して最大となり、らせん部分に対してはゼロとなるので、転位の有効上昇力は真直な刃状転位に対して最大となり、転位が波状になりその振幅 $\Delta x'$ が大きくなるにつれて小さくなる。このような議論から、我々は次の過程を提案する。すなわち、転位の非保存的上昇はその波状転位が熱揺動的作用によって真直になりさえすればただちに進行するとした。

かくして、変調構造中の刃状転位の上昇運動は熱活性化過程をとまなう。その活性化エネルギー U の計算については付録に与えられる。図12には、波長 λ_0 の関

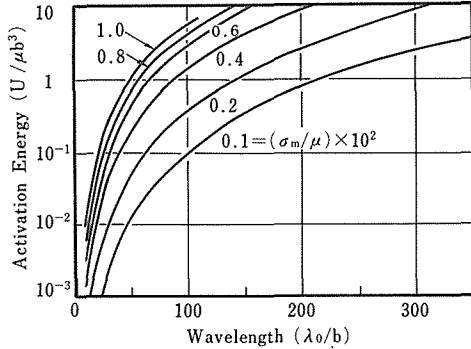


図12 種々の内部応力最大値 σ_m に対する変調構造の周期 λ_0 と活性化エネルギー U の関係

数として種々の内部応力最大値 σ_m について計算した U の値を示す。 U の大きさは変調構造の形態的パラメータ、 A 、 η 、 λ_0 などに敏感に依存し、さらに実際には照射下における変調構造の安定性に依存するであろう。いま、照射中に変調構造の構造変化が顕著に起らないと仮定すると、図から活性化エネルギー U は λ_0 あるいは A の増加とともに増大することがわかる。もし、大きな波長において整合性が失われるならば、 η は小さくなりそれとともに U は実質的に減少する。このようにして、 U の値は λ_0 の増加とともに極大を通過することが期待される。これは変調構造を有する合金のポイドスウェリングが波長 λ_0 の増加とともにはじめ減少し、中間波長に対して極小となり、その後再び若干の増加を示すことを意味している。

さて、臨界波長 λ_c を求めてみよう。これは λ_c 以下では、転位の上昇能率は変調構造の内部応力の影響を受けず、 λ_c 以上の波長になると上昇能率が減少し、それに応じてスウェリングが波長の増加とともに減少しはじめることを示す目安である。単位時間に転位が上昇する確率は、 $\nu_d \exp(-U/kT)$ で与えられる。ここで ν_d は転位線の熱振動数で、 10^{11}sec^{-1} 程度である。もしこの確率が点欠陥の形成速度 P より大きければ、刃状転位は照射条件下で格子間原子を吸収する十分な能率を発揮することができる。もしその確率が P より小さいならば、その転位は格子間原子を吸収する能率を失うことになる。そこで、臨界条件は次式で与えられる。

$$P = \nu_d \exp(-U/kT) \quad (13)$$

かくして、

$$U = kT \ln(\nu_d/P) \quad (14)$$

本実験では、 $T \approx 900 \text{K}$ 、 $P \approx 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ であるので、 $U \approx 4.3 \times 10^{-19} \text{J}$ と $U/\mu b^3 \approx 0.37$ がえられる。Ni-

Ti 合金に対する $(\sigma_m/\mu) \times 10^2 = 0.6 \sim 0.8$ の値と図12を参照すると、 $\lambda_c = 40 \sim 50 \text{b}$ がえられる。この値は、図9で示されるように実験的に求められた値 $\lambda_c \approx 10 \text{nm}$ とよく一致する。

以上に述べた転位の上昇運動能率の立場から、一般に変調構造を有する合金のスウェリング抵抗は変調構造の内部応力場における転位のすべり運動に対する抵抗と密接な関連をもっていることがわかる。この事実は実際の材料開発面からも重要な知見であり、優れた機械的強度と優れた耐放射損傷性を同時に兼備する合金材料が、変調構造あるいは整合性析出物の濃度変動、波長あるいは平均サイズ、数密度、分布などを制御することによって実現できる可能性を示唆している点で注目される。

4. 結 言

相変態に関する理論的研究と実験的研究は完全に一致した。すなわち理論的研究が予言する核生成のための潜伏期や、組成変動の3相組織、スピノダル分解的な組成変動の振巾拡大過程はほぼ完全に実験的に証明された。このように本研究はスピノダル分解と核生成・成長の識別には満足すべき成果を挙げたが、変調構造の2つの成因、すなわちスピノダル分解と歪エネルギーを識別するには至らなかった。

超高压電子顕微鏡内での電子線照射実験により、変調構造を含む合金の照射特性を調べた結果、合金の耐ポイド・スウェリング特性は変調構造の形成によって著しく改善させることを見出した。これらの実験データより、変調構造合金に期待される新しいポイド・スウェリング理論を提出した。以上の結果は最適の機械的強度と耐放射線特性を兼備する金属材料を開発する上での有益な指針を与えた。

付 録

転位上昇の活性化エネルギー U の計算

活性化エネルギー U は2つの項からなっている。

$$U = U_1 - U_2$$

ここで U_1 は単位長さ $(\sqrt{6}/2)\lambda_0$ の波状転位を直線形状にするために必要な仕事であり、 U_2 は転位線長さの減少によるエネルギー減少である。(1)式と(2)式より、 U_1 は次式で与えられる。

$$U_1 = \int_0^{(\sqrt{6}/2)\lambda_0} \int_{(\sqrt{2}/4)\lambda_0-x}^{(\sqrt{2}/4)\lambda_0} F_0(x', y') dx' dy' \quad (15)$$

第2項 U_2 は、 $U_2 = T' \Delta \ell$ で与えられる。ここで T' は転位線張力で $T' \approx \frac{1}{2} \mu b^2$ 、 $\Delta \ell$ は波状と直線状の転

位線の長さの差であり、次式で計算される。

$$\Delta \ell = \int_0^{(\sqrt{6}/2)\lambda_0} \sqrt{1 + (dx'/dy')^2} dy' - (\sqrt{6}/2)\lambda_0 \quad (16)$$

かくして、

$$U_2 = (\sqrt{6}/4) \mu b^3 (\lambda_0/b) [(2/\pi) \cdot \sqrt{1 + [(\sqrt{6}/\pi)(\sigma_m/\mu)(\lambda_0/b)]^2} \cdot E(k) - 1] \quad (17)$$

ここで $E(k)$ は次の k をもつ第2種楕円完全積分である。

$$k = \frac{(\sqrt{6}/\pi)(\sigma_m/\mu)(\lambda_0/b)}{\sqrt{1 + [(\sqrt{6}/\pi)(\sigma_m/\mu)(\lambda_0/b)]^2}} \quad (18)$$

研究発表

(口頭)

- 1) 電子線照射した Ni-Ti 合金中のボイドの形成, 斎藤一男, 日本金属学会, 53. 4.
- 2) スピノダル分解型合金薄膜の析出過程と電子線照射効果, 斎藤一男, 辻本得蔵, 日本金属学会, 53. 4.
- 3) 対称組成合金の2相分離(I), 拡散方程式のフーリエ表現, 辻本得蔵, 日本金属学会, 53. 10.
- 4) 対称組成合金の2相分離(II), 独立波, 関連波, 高調波の挙動, 辻本得蔵, 斎藤一男, 日本金属学会, 53. 10.
- 5) 対称組成合金の2相分離(III), 理論の応用, 辻本得蔵, 橋本健紀, 日本金属学会, 53. 10.
- 6) Ni-8%Ti 合金の分解初期における濃度変動, 橋本健紀, 辻本得蔵, 上原 満, 日本金属学会, 53. 10.
- 7) 電子線照射した Ni-Ti 合金のボイド形成に対する変調構造の効果, 斎藤一男, 日本金属学会, 54. 10.
- 8) 非対称組成合金の2相分離(I), 非対称性が拡散におよぼす影響, 辻本得蔵, 日本金属学会, 54. 10.
- 9) 非対称組成合金の2相分離(II), 拡散による局部的組成変動の形成, 辻本得蔵, 橋本健紀, 日本金属学会, 54. 10.
- 10) 変調構造を含む合金の耐スウェリング特性について, 斎藤一男, 日本金属学会, 55. 4.
- 11) 相変態拡散理論における勾配エネルギーの役割, 辻本得蔵, 日本金属学会, 55. 4.
- 12) 過飽和固溶体における組成変動の拡散挙動, 辻本得蔵, 日本物理学会, 55. 4. (誌上)
- 1) Observation of Triangular Loops at a Twin Boundary in Electron Irradiated High Purity Aluminium, K. Saito, M. Rühle, and C. Gomez, Radiation Effects, 42 (1979), 227.
- 2) Ni-9.6at%Ti 合金の2相分離に関する磁気的研究, 橋本健紀, 辻本得蔵, 斎藤一男, 日本金属学会誌, 43 (1979), 1019.
- 3) 拡散方程式のフーリエ表現とその応用, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 44 (1980), 220.
- 4) Dislocation Climb in Modulated Structures under Irradiated Conditions, K. Saito, Script. Met., 14 (1980), 255.
- 5) 拡散方程式に含まれる非線形項の相分離に果たす役割, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 44 (1980), 757.
- 6) Fourier Transform of Diffusion Equation with Non-linear Term, T. Tsujimoto, Trans. Japan Inst. Metals, 21 (1980), 458.
- 7) 合金の相分離における濃度勾配エネルギーの役割, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 44 (1980), 1031.
- 8) 対称組成合金の1次元モデルにおける2相分離と析出物の凝集過程, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 45 (1981), 40.
- 9) Void Formation in Electron-Irradiated Ni-12at.%Ti Alloys with Modulated Structures, K. Saito, Phil. Mag., 43 (1981), 43.
- 10) The Role of Non-linear Terms in the Diffusion Equation during a Phase-decomposition Process, T. Tsujimoto, Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 127.
- 11) The Role of Density Gradient Energy in Alloy-Phase Segregation, T. Tsujimoto, Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 217.
- 12) One-Dimensional Decomposition and Aggregation of Precipitates in a Symmetric Alloy, T. Tsujimoto, Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 614.
- 13) Magnetic Study on Phase-decomposition in a Ni-9.6at%Ti Alloy, K. Hashimoto, T. Tsujimoto, and K. Saito, Trans. Japan Inst. Metals, 22 (1981), 798.
- 14) 2相分離過程における拡散の駆動力と自由エネルギーの推移, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 45 (1981), 132.

鋼の熱処理技術と品質の向上に関する研究

経常研究

鉄鋼材料研究部（昭和56年4月3日エネルギー機器材料研究グループ
に改組）

中島宏興，山本重男，荒木 透，渡辺 敏*

昭和52年度～昭和54年度

要 約

機械構造用鋼は JIS にも規格化されて機械構造部品に広く使用されているが、その品質の向上が要請されそのための努力がたえずなされている。本研究は機械構造用鋼において重要な性質である焼入性、焼もどし脆性、被削性をとり上げ、熱処理条件などとの関連を明らかにすることによって鋼材の品質の向上をはかることを目的として行われた。

JIS の鋼の焼入性試験方法において、熱間加工条件は試験値に影響を及ぼす可能性が大きいとその詳細は検討課題とされている。そこで焼入性に及ぼす熱間加工条件の影響を調べ、加熱温度の影響が著しく大きく加工温度及び加工度の影響は小さいこと、さらにその主な原因はオーステナイト結晶粒度の変化にあることを明らかにした。そして試験値のばらつきを小さくするためには、熱間加工条件の中で加熱条件を明確に規定することが重要であることを指摘し、加熱条件としては鋼中の AIN が完全に固溶する温度と時間が適切であることを提案した。

焼もどし加熱後の冷却は残留応力やひずみの点から焼もどし脆性が生じない範囲で徐冷することが望ましいが、このために必要な冷却速度は十分に明らかにされていない。そこで焼もどし脆性の生じやすい Cr 鋼をとり上げ、冷却速度に関連した脆化度を示す実験式を求め、この実験式を用いることによって焼もどし脆性を阻止するために必要な冷却速度を求めることが可能であることを示した。

低合金肌焼鋼についてミクロ組織と被削性の関連を明らかにするために、熱処理条件の異なる焼ならし材、焼なまし材及び未熱処理材を用いて実験を行った。その結果、フェライト・ベイナイト組織の未熱処理材は切削抵抗、切りくず処理性の点などからみた被削性がすぐれていることを明らかにした。そして低速切削域においては構成刃先との関連を重視し、中速から高速切削域においては切削部の諸挙動との関連を中心にしてその原因を検討した。未熱処理材の被削性が良好であったことは、被削性を改善する目的で行われていた従来の熱処理について再検討すべき点が多いことを示唆している。

1. 鋼の焼入性に及ぼす熱間加工条件の影響

1. 1. 緒 言

鋼の焼入性はその鋼の化学組成によって著しく変化するが、焼入れまでの各処理条件によっても影響を受ける。そこで JIS の鋼の焼入性試験方法においては、試験値のばらつきを小さくするために、試験条件を適正化する努力が続けられている。試験片を作成する供試材は、鋼材の直径が 32mm をこえる場合には直径 30mm に鍛造または圧延することとされている。この際、鋼種によっては鍛造温度が試験値に影響することがあ

るので、鍛造作業を一定条件で行うように注意する必要があるとされているが、その詳細は今後の検討課題として残されている¹⁾。

本研究ではこの問題の解明を目的として、鋼の焼入性に及ぼす熱間加工条件の影響を検討した。鋼の焼入性に及ぼす鍛造あるいは圧延温度の影響については小柳らの報告など^{2) 3)}があるが、これらの研究では熱間加工における加熱温度と加工温度が同時に変動している。そこで本研究では両温度を分離させることによって両者のそれぞれの影響を明確にするとともに、その原因について究明した。

1. 2. 実験方法

実験試料は SCr 440 に相当する Cr 鋼であり、真

* 現在法政大学

表1 供試鋼の化学組成(%)

鋼	C	Si	Mn	P	S	Cr	sol. Al	N
K1	0.42	0.33	0.83	0.004	0.007	1.04	0.041	0.0071
K2	0.42	0.37	0.86	0.004	0.007	0.99	<0.005	0.0068

空溶解によって溶製した。その化学組成を表1に示す。K1鋼はAlを添加して結晶粒度の調整を行い、K2鋼は比較のためにAlを無添加とした。20kg鋼塊を1150℃に加熱後31mm角に鍛圧し供試材とした。

熱間加工は上記31mm角材を再加熱後、6パスで13mm角に圧延した。加工条件を表2に示す。圧延番号2と3では、加工温度を同一とし加熱温度を変化させた。圧延番号1と2、3と4では、それぞれ加熱温度が同一であり加工温度を変化させた。さらに、圧延番号5、6は加工度の影響を調べるために、加熱後加工を行わずにそのまま空冷した。

表2 熱間加工条件

圧延番号	加熱温度* (℃)	加工開始温度(℃)	加工終了温度(℃)	加工比**
1	1250	1250	1030	5.7
2	1250	1050	970	5.7
3	1050	1050	960	5.7
4	1050	1050	820	5.7
5	1250	加工なし	加工なし	0
6	1050	"	"	0

* 保持時間は30分

** 熱間加工前後の断面積の比

上記の熱間加工材を焼ならし後機械加工して3mmφ×10mmの焼入用試験片を作成した。焼入れは熱膨張測定装置(formastor)によって行い、一端焼入試験法における熱履歴を再現させた。すなわち、一端焼入試験片に相当する速度でオーステナイト化温度(γ化温度)に加熱し30min保持後、K1鋼においては一端焼入試験片の水冷端から15mmの距離*、K2鋼においては同じく25mmの距離*に相当する冷却条件で冷却した。そして冷却後の試験片の硬さによって焼入性を比較した。*

オーステナイト(γ)結晶粒度の測定はJIS G 0552の切断法によって行った。

*これらの距離は、水冷端からの距離の増加すなわち冷却速度の減少に対して、硬さが最も急激に低下する条件に相当する。

1. 3. 実験結果

1. 3. 1. Alを含有する鋼の焼入性

Alを添加したK1鋼について、一端焼入試験片の水冷端から15mmの距離に相当する冷却条件で冷却したときの硬さに及ぼす熱間加工条件の影響を図1に示す。

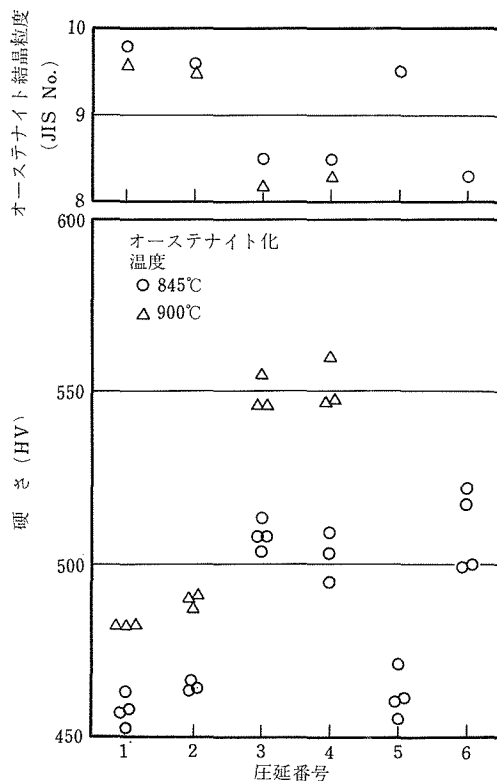


図1 一端焼入試験片の水冷端から15mmの距離に相当する冷却条件で冷却したときの硬さ及び焼入温度(845℃あるいは900℃)に加熱したときのオーステナイト結晶粒度に及ぼす熱間加工条件の影響(K1鋼)

圧延加熱温度が1250℃(圧延番号1, 2)から1050℃(圧延番号3, 4)に低下することによって、硬さは約HV 50増加した(すなわち焼入性が増大した)。次に、熱間加工温度の変化(圧延番号1と2あるいは3と4)による硬さの差は僅かであった。さらに、熱間加工を全く行わなかった場合の硬さと種々の条件で加工を行った場合の硬さとの間(圧延番号5と1, 2あるいは6と3, 4)にはほとんど差が認められなかった。これらの結果から、熱間加工条件の中で加熱温度の影響が大きく、加工温度及び加工度の影響は小さいことが結論される。

焼入性はγ結晶粒度によって影響をうけることが知られているので、各圧延条件の試料について焼入加熱時におけるγ結晶粒度を測定した。その結果を図1に

示す。硬さと γ 結晶粒度の変化はよく対応している。そこで焼入性と γ 結晶粒度の関係を詳細に検討するために、K 1 鋼の圧延番号 1, 2 (1250℃加熱)の試料を用いて、 γ 化温度を 825 ~ 1050℃に変化させることによって γ 結晶粒度を変化させ、硬さと γ 結晶粒度の関係を求めた。そして圧延番号 3, 4 (1050℃加熱)の試料のデータが、この関係曲線に対してどのような関係にあるかを調べた。図 2 にその結果を示す。 γ 化温度 900℃のデータ (▲印) は曲線上にあり、このことは圧延番号 3, 4 の高い焼入性は γ 結晶粒の粗大化が原因であることを示している。ただし、 γ 化温度 845℃のデータ (●印) は曲線よりかなり下方にずれており、この場合には γ 結晶粒度以外の要因も作用していることを示している。この原因として炭化物の未固溶

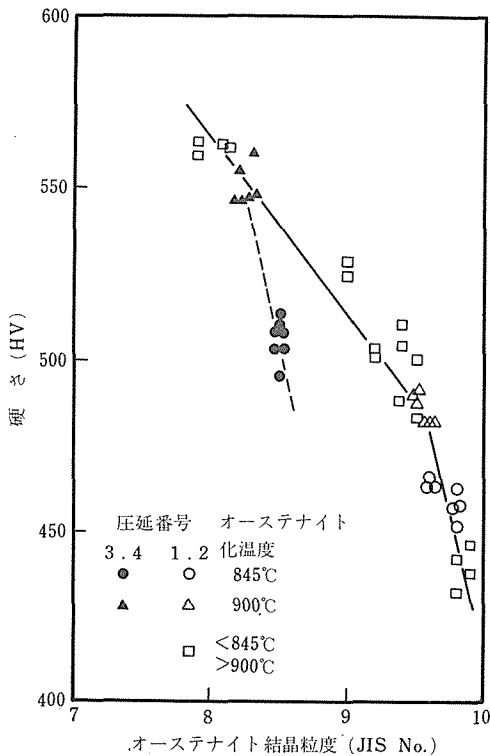


図 2 一端焼入試験片の水冷端から15mmの距離に相当する冷却条件で冷却したときの硬さとオーステナイト結晶粒度の関係 (K 1 鋼)

が考えられたので、炭化物の固溶状況を調べた。光学顕微鏡観察では 825℃以上の γ 化温度において炭化物は完全に固溶しているようであった。しかし抽出レプリカによる電子顕微鏡観察では、 γ 化温度の低い場合には直径0.1~0.3 μ m程度の未溶解セメントライトが認められた。未溶解セメントライトは γ 化温度の上昇とと

もにその量が減少し、900℃においては全く認められなくなった。

これらの結果から、 γ 化温度 845℃の場合の焼入性が γ 結晶粒度に対応した値よりも低かったのは、炭化物が完全に固溶していなかったためと考えられる。そして γ 化温度 900℃において炭化物が完全に固溶した場合に硬さと γ 結晶粒度との間に一義的關係が成立したことは、熱間加工条件による焼入性の変化の原因が γ 結晶粒度の変化にあるとしてよいであろう。

1. 3. 2. Al を含有しない鋼の焼入性

Al を添加しなかった K 2 鋼について、K 1 鋼と同様に表 2 の 1 ~ 4 の条件で熱間加工したときの焼入性及び γ 結晶粒度の変化を図 3 に示す。K 2 鋼では K 1 鋼に比べて γ 結晶粒が大きく焼入性が高かったため、硬さが最も急激に変化する冷却条件は水冷端から 25mm の距離に移動した。K 2 鋼においては硬さ、 γ 結晶粒度ともに熱間加工条件の影響は小さかった。すなわち、圧延番号 1, 2 (1250℃加熱) に比べて圧延番号 3, 4 (1050℃加熱) で硬さが若干高く、 γ 結晶粒度番号が若干小さい程度であった。

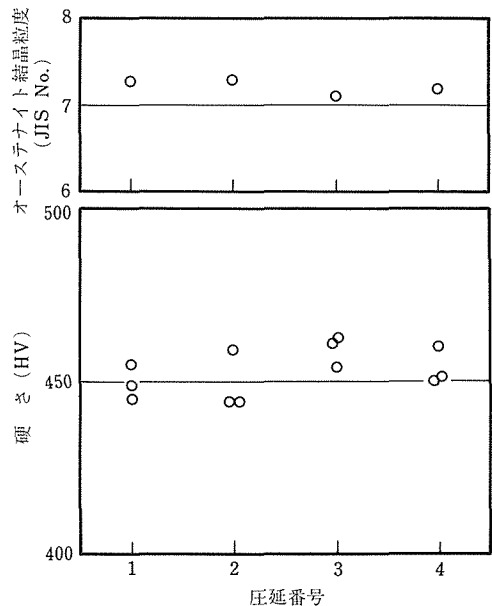


図 3 一端焼入試験片の水冷端から25mmの距離に相当する冷却条件で冷却したときの硬さおよび焼入温度 (845℃) に加熱したときのオーステナイト結晶粒度に及ぼす熱間加工条件の影響 (K 2 鋼)

このように K 2 鋼においても熱間加工条件の影響が硬さと γ 結晶粒度の両者においてよく一致していることは、K 1 鋼において熱間加工条件の相違によって生

じた焼入性の変動の主な原因が γ 結晶粒度の変化にあるとしたことを支持しているといえる。

1. 3. 3. オーステナイト結晶粒度に及ぼす熱間加工条件の影響

熱間加工条件による焼入性の変化の原因は、焼入温度に加熱したときの γ 結晶粒度が、前処理である熱間加工の条件によって変化することにあると考えられた。そこで焼入加熱までの各段階における γ 結晶粒度に及ぼす熱間加工条件の影響を調べた。K1鋼における結果を図4に示す。焼ならし及び焼入れのための加熱における γ 結晶粒度に対しては、圧延のための加熱温度の影響が顕著であった。すなわち、これらの γ 結晶粒度は、圧延加熱温度が1250℃の場合には1050℃の場合に比べて粒度番号で約1.2増加した（すなわち γ 結晶粒が微細になった）。そして加工温度及び加工度の影響は小さかった。

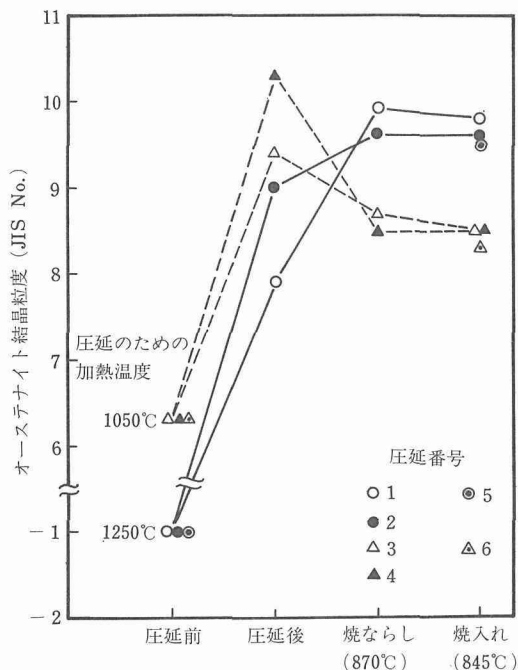


図4 圧延から焼入加熱までの各段階におけるオーステナイト結晶粒度に及ぼす熱間加工条件の影響 (K1鋼)

一方、Alを含有しないK2鋼においては、熱間加工温度、加工度のみならず熱間加工のための加熱温度の影響も非常に小さかった。

1. 3. 4. オーステナイト結晶粒度とAINの固溶・析出挙動の関係

γ 結晶粒度に及ぼす圧延加熱温度の影響がAlを含有するK1鋼において現われ、Alを含有しないK2鋼において現われなかったことは、 γ 結晶粒度の変化が

鋼中のAINの固溶・析出と密接な関係をもっていることを示している。K1鋼について熱間加工から焼入れまでの各段階におけるAINの固溶・析出挙動を図5に示す。

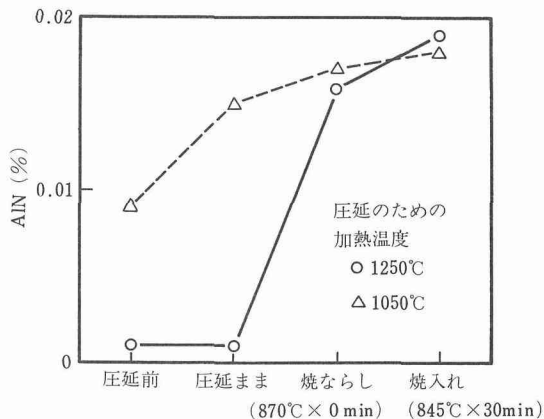


図5 圧延から焼入加熱までの各段階におけるAIN量の変化 (K1鋼)

圧延のための加熱温度が1050℃の場合には、加熱によって鋼中のAINは固溶するがその一部は未固溶で残存する。そして圧延後の冷却中に再析出がおこった。圧延のままの状態におけるAINは長さ0.2~0.3 μ m程度のものが多かった。一方、圧延のための加熱温度が1250℃の場合には、加熱によってAINはほぼ完全に固溶し、圧延後の冷却中にも析出はおこらなかった。

次にこれらの試料を焼ならしのために870℃に加熱した場合、1050℃加熱試料ではAINは若干増加したが、その分布状態は圧延ままとほぼ同様であり、0.2~0.3 μ m程度のものが多かった(写真1B)。

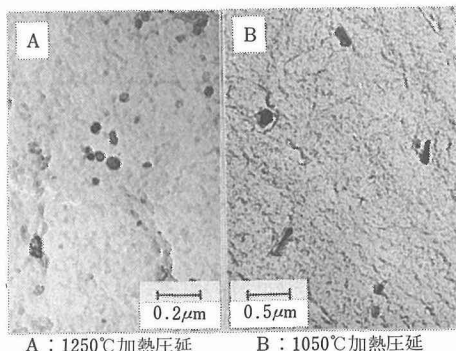


写真1 K1鋼を熱間加工後、焼ならし温度(870℃)に加熱したときのAINの分布状態(抽出レプリカによる)

一方、1250℃加熱試料では焼ならし温度（870℃）への加熱中に約0.05μm程度の微細な AlN が多数析出した（写真1 A）。このように微細に析出した AlN はγ結晶粒の成長を抑制する効果が大きいため、1250℃加熱試料のγ結晶粒径は1050℃加熱試料のそれより小さくなったのである。そしてこのような AlN の分布状態は焼入加熱のときにもほぼそのまま引き継がれるので、焼入加熱時におけるγ結晶粒度にも熱間加工条件の影響がほぼ同様に現われたと考えられる。

1. 4. 考 察

鋼の焼入性に及ぼす熱間加工条件の影響は、熱間加工のための加熱温度の影響が最も大きく、その主な原因は AlN の固溶・析出挙動に伴うγ結晶粒度の変化にあると考えられた。従って鋼の焼入性試験において供試材を鍛造または圧延によって作成する場合、熱間加工のための加熱条件として鋼中の AlN が完全に固溶する温度と時間を選ぶことによって試験値のばらつきを低減できると考えられる。

AlN が完全に固溶する加熱条件について、Leslieら⁴⁾は数時間程度の加熱において、γ中におけるみかけ上の溶解度積を表わす式として

$$\log[Al](N) = -6700/T + 1.033 \quad (1)$$

を提案している。この式によると K1 鋼において AlN が完全に固溶する温度は1210℃になる。そして実際にも1250℃の加熱で AlN は完全に固溶していた。この温度は鋼の Al および N 含有量によって変化するが、実用鋼における含有量は K1 鋼のそれに近いと考えられるから、一応の基準となるであろう。さらに、保持時間の影響も考えられるが、特に短時間あるいは長時間でないかぎりその影響はあまり大きくはないであろう。

1. 5. 小 括

鋼の焼入性におよぼす熱間加工条件の影響を調べた。熱間加工条件の中で加熱温度の影響が著しく大きく、加工温度、加工度の影響は小さかった。そしてその原因は鋼中の AlN の固溶・析出に伴うオーステナイト結晶粒度の変化にあった。従って、鋼の焼入性試験において供試材を鍛造または圧延によって作成する場合に、加熱条件を明確に規定することが望ましい。加熱条件としては、鋼中の AlN が完全に固溶する温度と時間が適切であると考えられる。

2. Cr 鋼の焼もどし脆性に及ぼす焼もどし冷却速度の影響

2. 1. 緒 言

低合金鋼は焼もどし加熱後450～550℃の温度域を徐冷

すると、焼もどし脆性によって靱性が低下することがある。機械構造用鋼による部品は小型のものが多く、焼もどし加熱後急冷することは比較的容易であり、従って焼もどし脆性をさけることも容易である。しかし、急冷は処理品に残留応力やひずみを生じさせる危険も大きい。そこで脆化が生じない範囲で徐冷することが望ましいが、このために必要な冷却速度は十分に明らかにされていない⁵⁾。そこで、機械構造用低合金鋼の中で焼もどし脆性の生じやすい Cr 鋼について、焼もどし脆化への影響が大きいとされている P, Sn, Sb, As^{6) 7)}の含有量が変化したときの焼もどし脆性に及ぼす焼もどし加熱後の冷却速度の影響を検討した。さらに、Cr 鋼の JIS 規格においては Si 0.2%, Mn 0.25%の変動が許されているが、Si 及び Mn は焼もどし脆性を助長する元素として知られている⁷⁾。そこで、Si 及び Mn 量に変化した場合の影響についても検討した。

2. 2. 実験方法

試料は JIS 規格標準量の Si 及び Mn を含有する Cr 鋼 (SCr 435 相当、表 3 の T11～T17、標準鋼とよぶ) 及び標準鋼よりも Si を 0.4%, Mn を 0.3% 高めた Cr 鋼 (表 3 の T21～T24、高 Si・Mn 鋼とよぶ) であり、P, Sn, Sb, As をそれぞれ 0.04% まで添加した。試料の化学成分を表 3 に示す。電解鉄及び高純度金属を用いて大気中溶製した 20kg 鋼塊 (標準鋼) 及び 7kg 鋼塊 (高 Si・Mn 鋼) を 1150℃×1h 加熱後、13mm 角に鍛圧して供試材とした。

焼ならし後、焼入れは 850℃で 20min 保持後油冷した。焼入組織はマルテンサイトであり、標準鋼のオーステナイト結晶粒度は JIS No. 8.1～8.6 であった。焼もどしの加熱は、硬さが一定になるように、標準鋼では温度を 600～610℃、保持時間を 1.3～2.5 h の範囲で変化させた。加熱後は 5400 (水冷)、20, 1.4, 0.17℃/min の冷却速度 (600～400℃間の平均) で冷却した。冷却後の硬さは HV 270 ± 10 の範囲内にあった。一方、高 Si・Mn 鋼の焼もどしは 620℃で 1～3 h 加熱後いったん水冷した。そして 600℃に 1 h 再加熱後、標準鋼と同様に 5400～0.17℃/min の冷却速度で冷却した。冷却後の硬さは HV 290 ± 10 の範囲内にあった。

靱性の評価は JIS 4 号衝撃試験片を用いて、シャルピー衝撃試験における 50% 破面遷移温度によって行った。脆化度は、水冷試料の遷移温度を基準にして、各冷却条件における遷移温度の上昇によって表わした。

2. 3. 実験結果

標準鋼について焼もどし加熱後の冷却速度と遷移温度の関係を図 6 に、そして各冷却速度における脆化度

表3 供試鋼の化学組成 (%)

鋼	C	Si	Mn	Cr	S	P	Sn	Sb	As	焼もどし硬さ (HV)	オーステナイト結晶 粒度 (JIS No.)
T11	0.35	0.31	0.80	1.16	0.007	0.007	0.002	<0.001	0.001	277~287	8.2
T12	0.35	0.24	0.73	1.12	0.007	0.025	0.002	<0.001	<0.001	277~273	8.5
T13	0.35	0.24	0.72	1.11	0.007	0.046	0.002	0.001	<0.001	277~273	8.1
T14	0.34	0.28	0.75	1.15	0.007	0.005	0.048	0.001	<0.001	275~272	8.6
T15	0.33	0.27	0.79	1.06	0.007	0.004	0.001	0.036	0.003	272~266	8.6
T16	0.33	0.27	0.78	1.06	0.007	0.004	0.001	0.001	0.045	274~263	8.6
T17	0.37	0.25	0.76	1.14	0.007	0.027	0.027	0.019	0.025	276~269	8.4
T21	0.37	0.64	1.02	1.05	0.007	0.046	0.003	<0.001	0.004	297~289	
T22	0.38	0.64	1.05	1.03	0.007	0.004	0.045	<0.001	0.002	290~285	
T23	0.39	0.65	1.08	1.07	0.007	0.004	0.003	0.045	<0.001	295~286	
T24	0.41	0.61	1.09	1.07	0.007	0.004	0.002	<0.001	0.045	292~288	

に及ぼす不純物元素の影響を図7に示す。これらの図から、脆化度は冷却速度の減少とともに増加すること、不純物元素の単位重量%当りの脆化度は $P > Sb > Sn > As$ の順序であるがPの影響が著しく大きいことがわかる。

表4 各不純物元素の K_I (°C/%)

冷却速度 (°C/min)	K_P	$K_{P'}$	K_{Sn}	K_{Sb}	K_{As}
20	1080	714	250	306	89
1.4	2360	1476	479	639	356
0.17	4160	1190	854	1111	533

適用範囲 $K_P : \leq 0.025\%P$

$K_{P'} : > 0.025\%P, \leq 0.045\%P$

$K_{Sn}, K_{Sb}, K_{As} : \leq 0.04\%Sn, Sb, As$

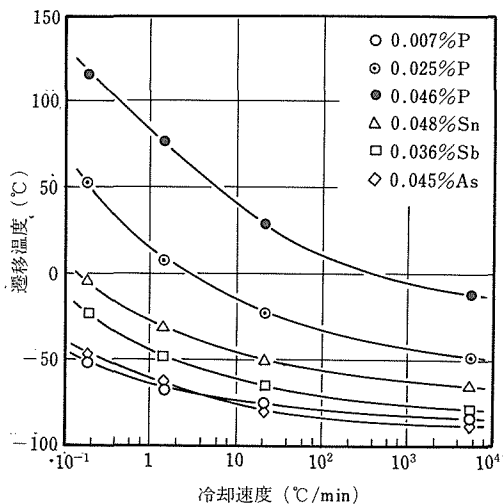


図6 各鋼の遷移温度と焼もどし冷却速度の関係 (標準鋼)

実用鋼では一般に不純物元素は複合して含有されている。この場合の脆化度は各不純物元素による脆化度の加算によって表わされるとすると (2) 式が成立する。

$$\text{脆化度 (°C)} = \sum K_I \cdot I \quad (2)$$

ここで K_I は各不純物元素の単位重量%当りの脆化度 (°C/%)、 I は各不純物元素の含有量 (%) である。図7のデータを用いて求めた K_I を表4に示す。(2)式を用いて任意の量の不純物元素を含有するCr鋼について各冷却速度における脆化度を計算することができる。さらに、(2)式によって得られた脆化度と冷却速度の関係から、

任意の冷却速度において生じる脆化度、脆化度のある値以下に抑制するために必要な冷却速度、などを求めることができる。たとえば図8に示すように、脆化度を20°C以下に抑えるために必要な冷却速度は、P, Sn, Sb, Asをそれぞれ0.01%複合して含有する場合には15°C/minであるが、含有量が0.02%に増加すると120°C/minに増加する。

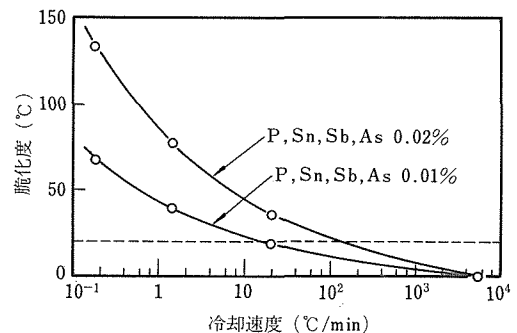


図8 脆化度 (計算による) におよぼす不純物元素量と焼もどし冷却速度の影響 (標準鋼)

次に高Si・Mn鋼の各冷却条件における脆化度を標準鋼の脆化度と比較して図9に示す。Si0.4%, Mn0.3%の増加の影響は、20°C/min程度の冷却速度においてはほとんど現われない。そして冷却速度の減少とともに脆化度を増大させるようになるが、その程度は

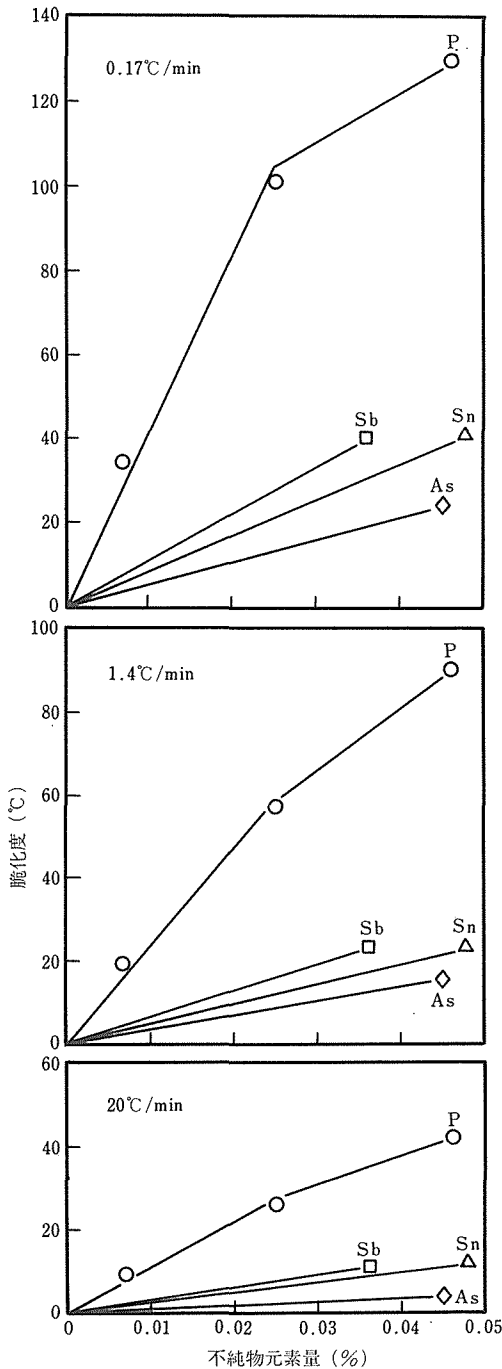


図7 焼もどし加熱後各冷却速度で冷却したときの脆化度に及ぼす不純物元素の影響（標準鋼）

それほど大きいものではない。

2. 4. 考 察

不純物元素を複合して含有する場合の脆化度は、各不純物元素による脆化度が加算されると仮定した。実

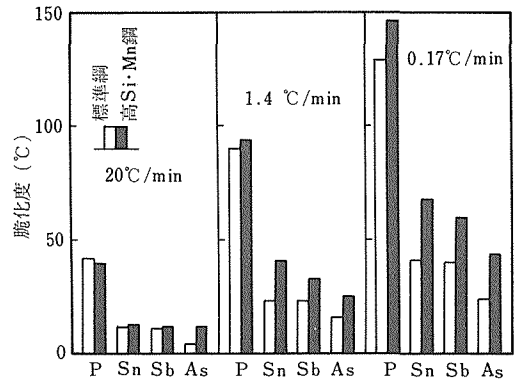


図9 脆化度に及ぼすSiおよびMn量増加の影響

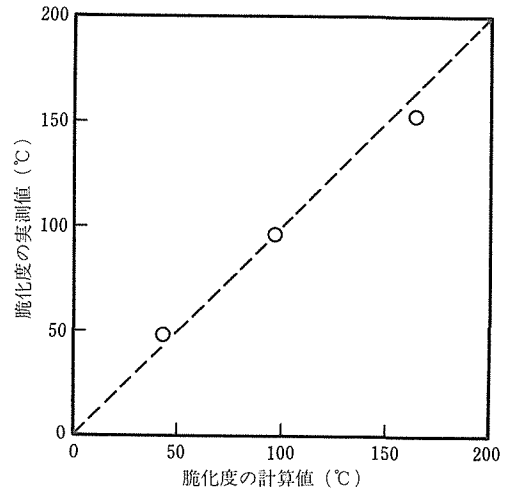


図10 P, Sn, Sb, As 複合添加鋼における脆化度の(2)式による計算値と実測値の比較

際にP, Sn, Sb, Asを複合して添加した鋼（T17）について、脆化度の実測値と（2）式による計算値の比較を図10に示す。両者はかなりよく一致しており、この考えは成立していると考えられる。しかしこれは、Cr鋼ではPの影響が他の元素の影響に比べて著しく大きいかもしれない。加算則が一般に成立するかどうかについてはさらに検討を要するであろう。

（2）式を商用鋼に適用する場合、Sn, Sb, Asの含有量が不明なことが多い点が問題になる。しかし、Cr鋼の場合にはこれらの元素の影響はPの影響に比べてかなり小さい。そこでこれらの元素については含有量を適当に推定するかあるいは無視してもそれほど大きい誤差は生じないであろう。たとえばPが0.012%の場合、Sn, Sb, Asのすべてがそれぞれ0～0.012%に変化したときの計算による脆化度曲線は図11のように変化する。

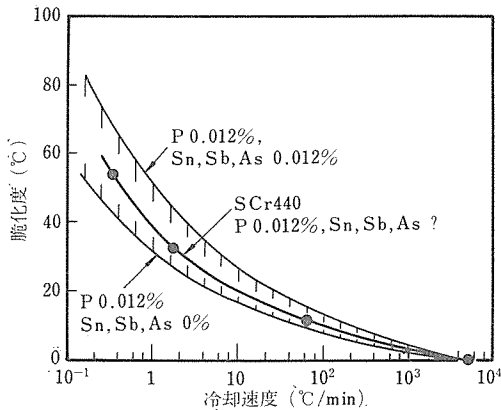


図11 0.012%P含有鋼の脆化度に及ぼすSn, Sb, Asの影響

そしてPの量が0.012%でSn, Sb, Asの含有量が不明な商用のSCr 440鋼について実測された脆化度は図11に示すとおりであり(●印)⁵⁾、これらの計算曲線の範囲に入っている。

2. 5. 小 括

SCr435に相当するCr鋼について、焼もどし脆性への影響の大きい不純物元素P, Sn, Sb, Asをそれぞれ0.04 %まで変化させ、焼もどし加熱温度からの冷却中に生じる焼もどし脆化度に及ぼす冷却速度の影響を調べた。脆化度は焼もどし加熱後の冷却速度の減少とともに増加し、Cr鋼においてはPの影響が著しく大きかった。そして任意の量の不純物元素を含有するCr鋼について脆化度を計算する実験式が得られ、この式を用いて焼もどし脆性を抑制するために必要な冷却速度を求めることができた。

3. 低合金鋼の被削性に及ぼすマイクロ組織の影響

3. 1. 緒 言

鋼の被削性はマイクロ組織から推定できることが多い。例えば、低炭素鋼ではパーライト量の一定範囲の所で良好な被削性が得られる。高炭素鋼についても球状化パーライトを分散させることが効果的である⁸⁾。しかし、低合金鋼焼鋼についてはマイクロ組織と被削性の関連は複雑であり、系統的なデータが積み重ねられている段階と言える⁹⁾。

本実験では自動車部品材料としての使用量の多い、Cr-Mo鋼のマイクロ組織と被削性の関連を調べた。Cr-Mo鋼はオーステナイト化後の冷却速度によってベイナイト相が生成したり、パーライト相が縞状を呈したりするために被削性への影響も異なる。被削性に最適な熱処理条件(マイクロ組織)などを切削機構の面から

検討する必要がある。

3. 2. 被 削 材

被削材はJIS 規格のSCM420鋼である。溶解は50トン電気炉で行われ、Al脱酸後下注ぎによって2.6トン鋼塊とし、熱間圧延で75mmφとした。表5に被削材の化学分析値および熱処理条件を示した。Rは熱間圧延後空冷しただけの未熱処理材であり、フェライト・ペ

表5 被削材の化学分析値(wt%)と熱処理条件

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al
0.19	0.29	0.76	0.019	0.005	0.04	1.03	0.18	0.045
被削材	熱 処 理 条 件							
R	(未熱処理)							
N _H	1000℃×2h, 空冷							
N _R	890℃×2h, 空冷(衝風)							
N _S	890℃×2h, 空冷							
AL	1000℃×2h, 空冷, 680℃×2h, 空冷							
S	770℃×2h, 炉冷(-5℃/h)							
A	870℃×2h, 炉冷							

イナイト組織である。N_Hは高温焼ならし材で、N_RとN_Sはそれぞれ冷却速度の異なる焼ならし材である。ALは低温焼なまし材、Sは球状化焼なまし材、Aは完全焼なまし材である。これらの断面硬さを図12に、代表的なマイクロ組織を写真2に示した。

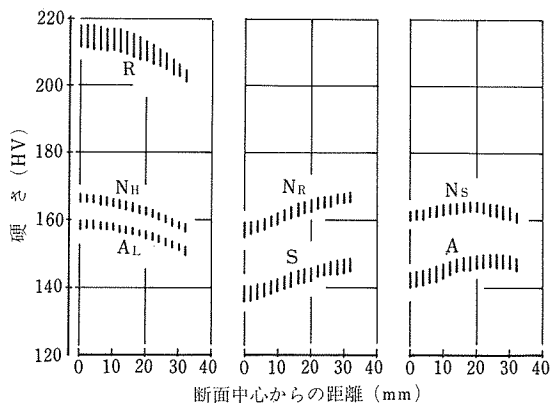


図12 被削材の断面硬さ

3. 3. 実験方法

3. 3. 1. ミクロ組織の縞状の観察

フェライト・パーライト(ベイナイト)相の圧延方向への縞状の度合を表わすため、圧延方向の一定長さに占めるパーライト(ベイナイト)量を線分析した。

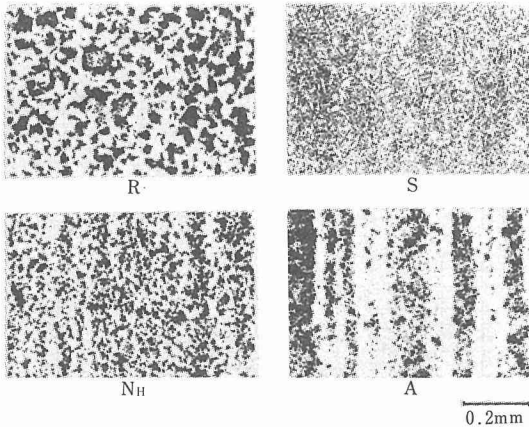


写真2 代表的な被削材のミクロ組織

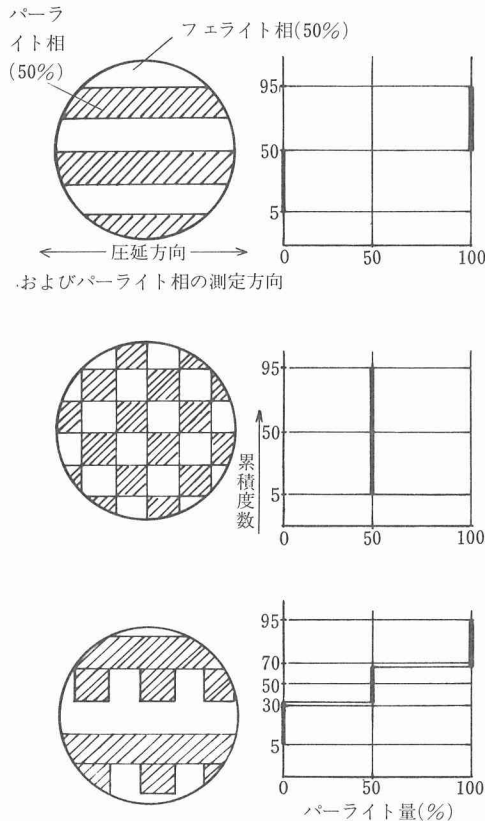


図13 模式的なフェライト・パーライト組織を線分析した場合の累積度数とパーライト量の関係

分析個所は被削材断面の表層部(S)、中心部(C)およびSとCの中間部(M)であり、線分析の長さは1mmで0.25mm間隔で20個所を行った。図13に模式的なフェライト・パーライト組織(各50%づつ)を分析して確率紙にプロットした場合の累積度数とパーライト量の関係を示した。

3.3.2. 切削条件に近似した機械的特性試験

切りくずが生成する切りくずせん断域の歪速度及び温度に近似した条件で圧縮試験とねじり試験を行った。

圧縮試験片の形状は10mm ϕ $\times$ 10mm長さである。相打ちの槌型鍛造性試験機を用いて、平均歪速度 $2.3 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$ で衝撃的に圧縮して、その変形量から変形抵抗値(σ)を求めた。試験温度は常温から1000℃の範囲で行った。

ねじり試験片は外径10mm、内径6mm、平行部4mmであり、200~600℃の昇温域で歪速度 $3 \times 10 \text{ sec}^{-1}$ における最大せん断応力(τ)と捻回値(N)を求めた。

3.3.3. 被削性試験

被削性試験用旋盤を用いて行った。切削工具に加わる切削抵抗は一般的な方法で主分力(F_c)、送り分力(F_s)、背分力(F_t)を測定し、その合力(R)も求めた⁸⁾ F_c と F_s を用いて工具一切りくず間の見かけ上の摩擦係数(μ)を算出した。併せて、切りくずが生成する際の切りくずせん断角(ϕ)、工具すくい面における単位面積当りの切削合力(S_R)を求めた。

切りくず組織の観察は切込み深さの中央部断面で行った。この際、工具すくい面と接触した切りくず裏面に見られる変形流動層¹⁰⁾($F\mu$)の厚さ測定も行った。

構成刃先の観察は切削状態の急停止装置を用いて行った。¹¹⁾図14(a)に示すように、圧延材長手方向(L方向)及び(b)に示すように直角方向(T方向)について構成刃先を採取した。

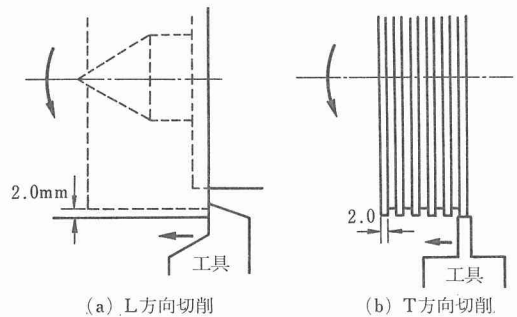


図14 構成刃先を採取時の切削方向

切りくず処理性の良否は生成した切りくずが一巻以下で折断する切りくず厚さ(限界切りくず厚さ)に達するまでの工具送り量との関連で求めた。

ドリルによる被穿孔性試験は定荷重が加わる自由落下法で行った。10mm ϕ の高速度鋼ドリルを用いて、10mm深さ穿孔するに要した時間を測定した。この際の荷重は75kgfでドリル回転数は800rpm(周速27m/min)

であった。さらに、ドリル穿孔中の構成刃先を観察するため、14mm ϕ ×14mm長さの試料を三方づめチャックで締付け、穿孔中にチャックを急速に開放してドリルと同一に回転させる方法を用いた。しかし、この方法ではドリルに切りくずが凝着するため、切りくずせん断領域で切り離して、構成刃先と切りくずだけを観察した。

3. 4. 実験結果

3. 4. 1. 被削材の特性

図15にマイクロピッカースで測定したフェライト・パーライト（ベイナイト）相の硬さを示した。横軸は被削材の各断面硬さである。未熟処理材(R)のベイナイト相はHmV300～320と最も硬く、焼ならし材(N_H, N_R, N_S)のパーライト相は焼なまし材(A_L, A)のものより硬さを増している。

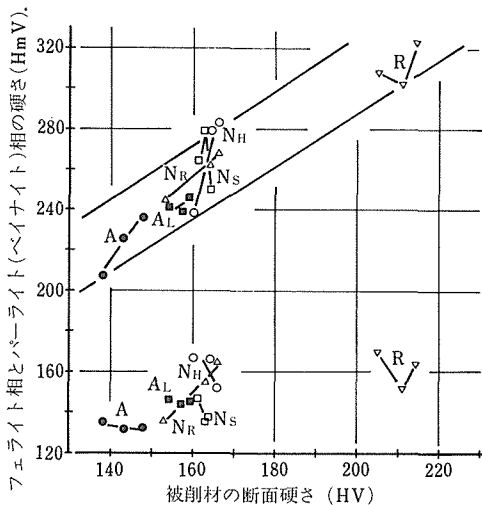


図15 フェライト相とパーライト（ベイナイト）相のマイクロピッカース硬さ

図16にミクロ組織の縞状の度合を示した。(図13参照) 縞状の度合は完全焼なまし材(A)で最も強く、測定値の1/3が5%以下のパーライト量であるのに対して、1/3近くが60%以上のパーライト量となっている。R材はベイナイト量の最小値と最大値の範囲が30%位であって、縞状の度合が最も少ない。全体的には被削材の冷却速度が大きいほど、縞状の度合が弱まる傾向が認められた。

高速圧縮試験では青熱ぜい性のピークが、図17に示すごとく600℃近傍の温度域まで移行している。各試料の変形抵抗値(σ_t)は青熱ぜい性域までは常温での強度差が持続されているが、それ以上の高温側では急激に差が縮小されている。

ねじり試験における最大せん断応力(τ_t)は図18に示

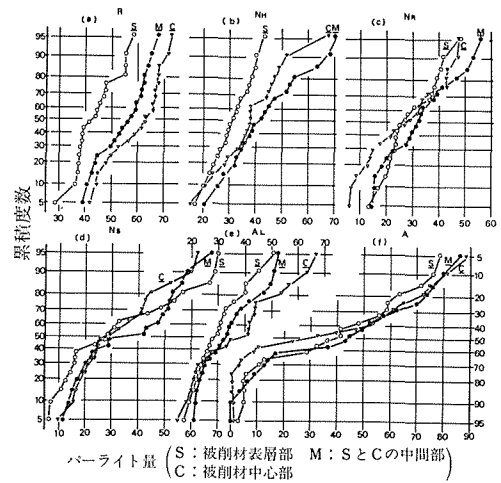


図16 圧延方向に平行に線分析したパーライト量と累積度数の関係

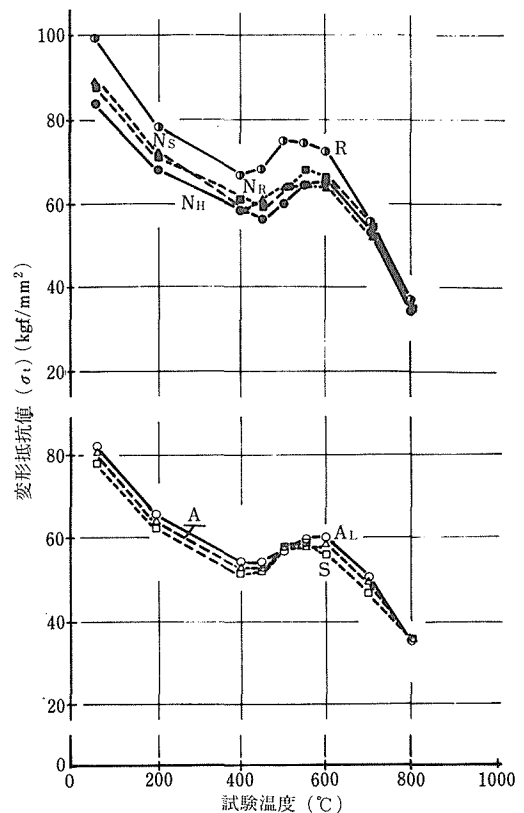


図17 高速圧縮試験における変形抵抗値

したごとく400～450℃に青熱ぜい性のピークを示している。捻回値(N)は青熱ぜい性域で0.1～0.2回転と極小を示し、600℃では急激に増大している。R材の各試験温度における捻回値が低くなっているのが目立つ。

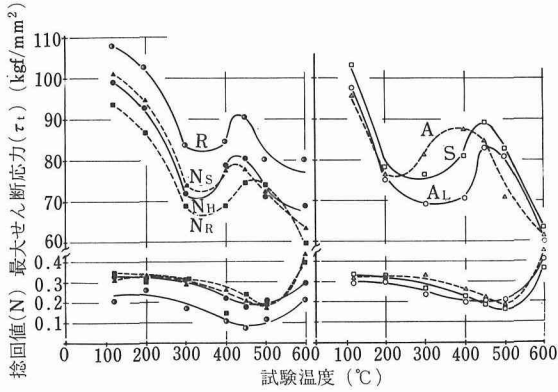


図18 昇温域におけるねじり試験結果

3. 4. 2. 被削性試験

(1) 切削部の諸挙動

代表的な鋼種の切削抵抗値を図19に示した。硬さの大きいR材と小さい球状化焼なまし材(S)を比較すると、R材の値が三分力とも低くなっている。特に、送り分力(Fs)と背分力(Ft)については著しい。一方、ミクロ組織の縞状の度合が異なる高温焼ならし材(NH)とA材を比較した場合、三分力ともあまり差が認められなかった。

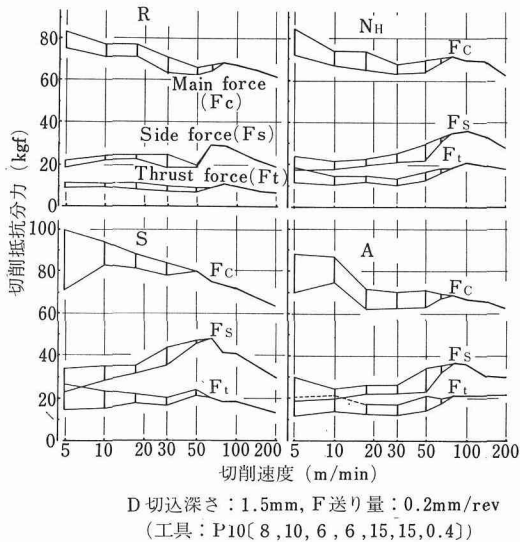


図19 低速から高速切削域における切削抵抗値

図20は工具すくい面における単位面積当りの切削力(SR), 工具一切りくず間の見かけ上の摩擦係数(μ), 切りくずせん断角(ϕ)を代表的な被削材について示したものである。SRはR材及びNA材において高速切削側ほど減少しているが、A材およびS材では逆に増大している。この原因は表6に示すごとく、工具一切り

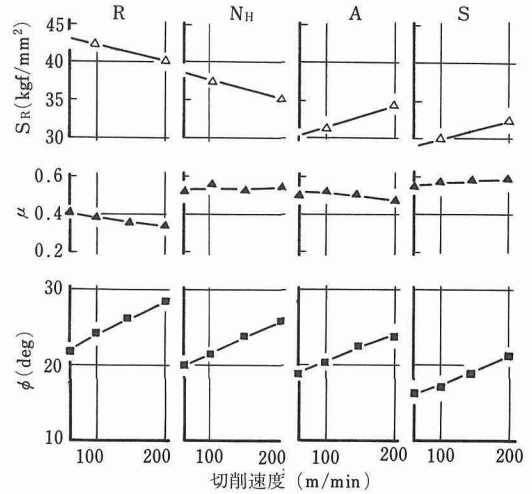


図20 高速切削域における工具すくい面における単位面積当りの切削力(SR), 工具一切りくず間の摩擦係数(μ)および切りくずせん断角(ϕ)

くず接触長さ(L)の変化に関連している。焼ならし材及びR材は高速切削側でもLの減少は少ないが、焼なまし材では大幅である。一方、中速から高速切削域におけるSR, μ , ϕ の挙動を被削材の硬さに関連づけて見ると、SRと ϕ は被削材の硬さが増すほど増大しており、これに対して μ は逆の傾向を示している。

写真3に高速切削で生成した切りくず組織を示した。

表6 高速切削域における工具一切りくず接触長さ(L)の変化(mm)

切削速度	R	NH	NR	NS	AL	S	A
100(m/min)	1.7	2.1	2.2	2.4	2.5	2.9	2.5
200(")	1.6	2.0	2.0	2.3	2.1	2.2	2.1

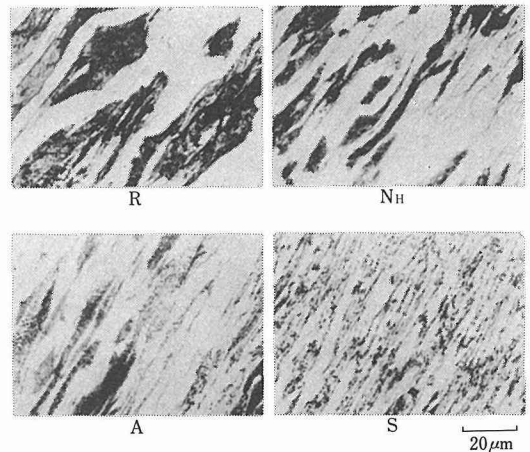


写真3 高速切削域(200m/min)における切りくず組織

R 材のベイナイト相の変形状態に比較して、N_H材及び A 材のパーライト相が著しく変形されていることが分る。

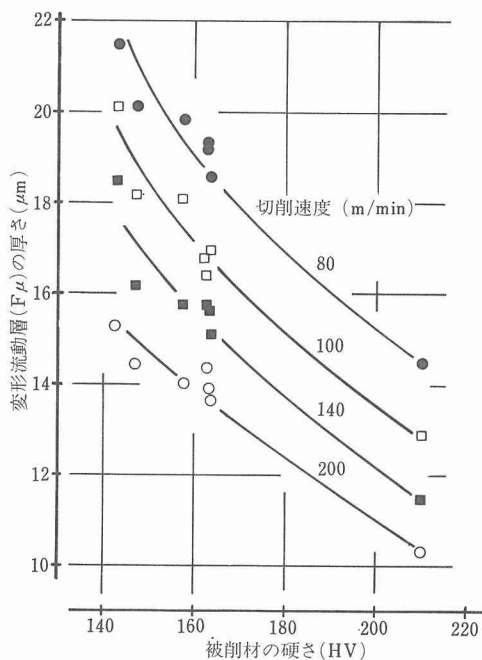


図21 中速から高速切削域における変形流動層の厚さの変化

図21は切りくずが工具すくい面を擦過する際に生成した変形流動層(Fμ)の厚さと被削材の硬さの関係を示したものである。中速から高速切削域において、切削速度及び被削材の硬さが増すほどFμの厚さが減少しているが、その度合は硬さの低いものほど大きくなっている。

(2) 構成刃先の生成状態

L方向切削とT方向切削における構成刃先の形状を

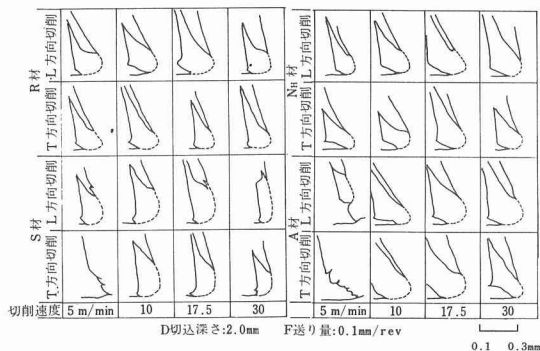


図22 代表的な被削材を切削時の構成刃先の形状

代表的な被削材について図22に示した。ベイナイト相を含むR材と球状パーライトを分散するS材の比較では構成刃先の先端半径が異なる。R材切削時の方が先端半径が小さく、かつ、L方向よりT方向の切削において小さい。N_H材とA材の比較ではマイクロ組織の縞状の度合が強いA材のT方向切削でオーバーハングの著しい不安定な形状の構成刃先が生成している。

切削速度別に見ると5 m/minにおける硬さの低いA材とS材のT方向切削では、構成刃先の生成しない断続的なクラックの進行による非連続型の切削である。しかし、L方向切削では構成刃先の生成した連続切削となっている。10~20m/minの切削速度域においてはオーバーハングや先端半径の縮小などから、構成刃先の部分的な脱落と生成の激しい速度域と思われる、不安定な形状のものも多い。そして、30m/minの切削速度では鼻状の安定した状態となりやすい。

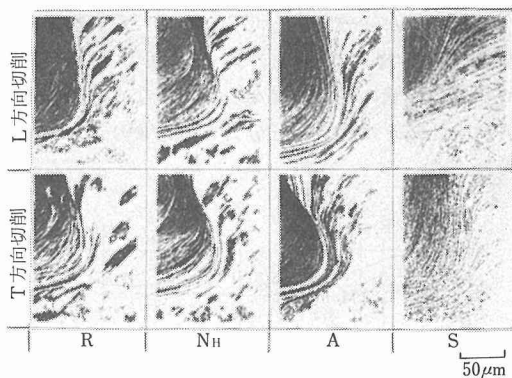


写真4 切削速度30m/minにおける構成刃先先端域の変形状態

構成刃先先端の変形状態を代表的な被削材について写真4に示した。R材中のベイナイト相はN_H材及びA材中のパーライト相に比較し、変形し難い様相がわかる。そして、構成刃先先端もA材のごとくスムーズな曲線とはなっていない。S材の切削においては球状炭化物の変形に及ぼす作用がきわめて少なく、切削部の規模では一相組織と見なしうるようにさえ思えた。

(3) 切りくず処理性

チップブレーカーを一定として中速と高速切削域で切りくず処理性を検討し、表7に示した。限界切りくず厚さが小さいほど、工具送り量の少ない範囲から処理性の良い切りくずが生成することになり、R材の切りくず処理性はすぐれている。工具送り量との関連で見ると、R材は0.2mm/revの工具送り量から処理性の良い切りくずが出ているが、その他の被削材では0.4~0.45mm/revの工具送り量でないと処理性の良い切

表7 被削材の限界切りくず厚さ(mm)

切削速度	R	NH	NR	NS	AL	S	A
70m/min	0.60	1.02	0.94	0.97	1.00	1.00	0.95
(工具送り量 mm/rev) *	(0.2)	(0.45)	(0.4)	(0.45)	(0.4)	(0.4)	(0.4)
140m/min	0.49	0.85	0.85	0.83	0.85	0.85	0.83
(工具送り量 mm/rev) *	(0.2)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)	(0.4)

* 限界切りくず厚さに達した際の工具送り量

りくずが生成していない。

(4) ドリル穿孔指数

10mm深さをドリルで穿孔するに要した時間の逆数をドリル穿孔指数として示したのが図23である。硬さの低いS材が最もドリル穿孔指数が低く、被ドリル穿孔性が劣化している。硬さの高いR材は焼ならし材と焼なまし材の中間の値を示している。

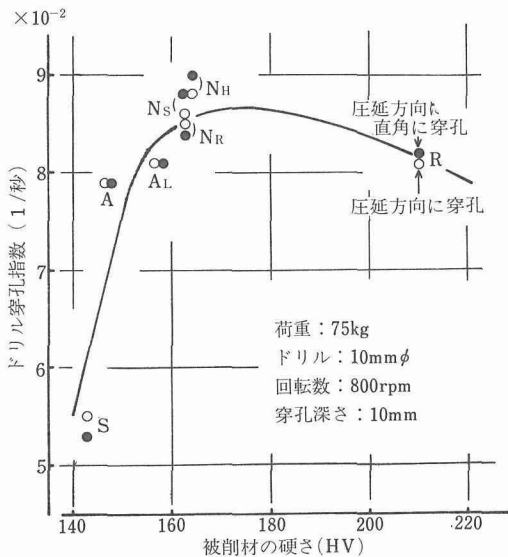


図23 ドリル穿孔指数と被削材の硬さの関係

写真5は別に行ったSCM420鋼の焼ならし材(HV170)と球状化材(HV150)についてドリル穿孔時の切りくずと構成刃先を示したものである。球状化材の切削においては旋削時に見られた先端半径の大きい構成刃先が生成し、切りくず厚さも焼ならし材より増している。

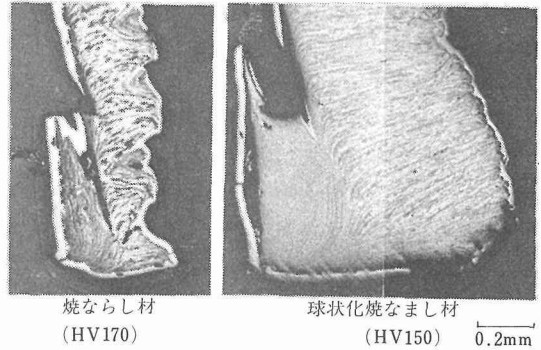


写真5 ドリル穿孔時の構成刃先

(ドリル: 10mmφ, 回転数: 475rpm, 送り: 0.4mm/rev)

3. 5. 考 察

3. 5. 1. 構成刃先の生成挙動

構成刃先の形状は圧延材長手方向(L方向)に切削した場合の方が直角方向(T方向)に切削したときより安定していた。マイクロ組織の縞状の度合いが大きい被削材において、この傾向は明瞭であった。構成刃先の生成機構は鋼の青熱ぜい性現象に関与して説明されてきたが、^{10) 12)} 歪速度の大きい切削部では青熱ぜい性域も600℃にピークを示す。青熱ぜい性現象はパーライト(ペイナイト)相よりもフェライト相で強く現われ、このため、T方向切削においてはマイクロ組織の縞状の度合いが増すほど、構成刃先として供給される部分がフェライト相あるいはパーライト相と極端に変化して、構成刃先の形状を不安定なものとしていることが考えられた。

構成刃先の先端近傍及び切りくずせん断域における変形挙動は、フェライト相とパーライト(ペイナイト)相の硬度差に大きく依存していると思われる。すなわち、切りくずせん断域においては硬さの低いフェライト相がまず変形を始める。そして、フェライト相の硬化段階(加工硬化及び発熱による青熱ぜい化)でパーライト相の変形が開始する。従って、パーライト相の硬さが増している焼ならし材は焼なまし材よりも、フェライト相に変形が集中することになり、フェライト相とペイナイト相のごとく二相間の硬度差の大きい組織では、さらにこの傾向が強まるものであろう。このことから、せん断領域はペイナイト相が障害となって縮小されて薄い切りくずの生成を促し、工具に加わる切削抵抗値を減少させている機構が示唆された。一方、構成刃先先端近傍では切りくずせん断域より、さらに激しくフェライト相が変形され、これに伴う発熱も急激である。このような発熱作用への効果はパーライト

相よりもベイナイト相の方が大きいいため、ベイナイト相を含む場合には構成刃先と切りくず間の見かけ上の摩擦係数が減少すると考えられる。このことは、切削抵抗の送り分力の減少によって裏づけられている。これに対して、球状化材を切削するときには、ベイナイト相のように変形領域を縮小させる作用は少ない。このため、切りくずせん断領域も増して厚い切りくずが生成し、切削抵抗値を増している。また、構成刃先先端領域における変形も発熱の激しいものとは思われなかった。

ドリルによる被穿孔性はフェライト・パーライト(ベイナイト)組織に比較して、硬さの低い球状化組織で劣化していた。この原因は先端半径の大きい構成刃先が生成し、切りくず厚さも増していたことによる。このような観察結果は旋削時と同一のものであり、切削機構も類似したものであろう。すなわち、球状化材の穿孔においては切刃の鈍化したドリルで穿孔している状態であろう。これに対して、塊状パーライト(ベイナイト)を分散している被削材では先端半径の小さい構成刃先が生成しており、切刃の鋭利なドリルで穿孔しているのと同様な状態であることが考えられた。

3. 5. 2. 中速から高速切削域における切削挙動

構成刃先が消滅した中速から高速切削域においては切削速度が増すほど、切りくずせん断角(ϕ)が増し、工具—切りくず接触長さ(L)及びみかけ上の摩擦係数(μ)も減少する傾向にある。これらは、高速切削域ほど工具—切りくず接触界面温度(θ_i)を上昇させ、切りくず裏面で見られる変形流動層(F_μ)が可塑性を増して、可塑性を増した分だけその厚さを減少させていることと対応している。しかし、切削抵抗合力とLの切削速度依存性は被削材によって異なることから、工具摩耗に大きな影響を及ぼす工具すくい面における単位面積当りの切削力(S_R)は一樣な傾向を示してはいない。未熱処理材と焼ならし材の S_R は高速側で減少しているが、焼ならし材では増大している。未熱処理材と焼ならし材では高速切削側におけるLの減少が少なく、この点で切削抵抗の減少を上回るLの減少が見られる焼ならし材と異なる。 θ_i と対応する F_μ はLとも対応するものであるが、その厚さは被削材の硬さが低い焼ならし材ほど、中速から高速切削域にかけて減少の割合を大きくしている。すなわち、 θ_i の上昇の割合を大きくしてLの減少を招いている。

未熱処理材の切りくず処理性がすぐれている原因は、昇温域におけるねじり試験で認められた捻回値の低下と密接に関連していると思われた。切りくず組織及び

構成刃先先端近傍の変形状態でも観察されたごとく、フェライト相とベイナイト相の二相間の硬度差が大きいほど、フェライト相のぜい化が行われていることに加えて、激しく変形されたフェライト相とベイナイト相の界面ではマイクロクラックが生成していることも考えられた。切りくずせん断域ではせん断応力と圧縮応力が同時に作用するため、マイクロクラックが生成したとしても、瞬時に圧着されて切りくず内部への欠陥として残存し、切りくずが折断する際のクラックの進行を有利にすることも示唆された。

構成刃先が消滅した中速から高速切削域においても、未熱処理材の切削抵抗値は低く、ベイナイト相が障害となって切りくずせん断領域が縮小されていることが予想された。

3. 6. 小 括

低合金肌焼鋼(SCM420)のマイクロ組織と被削性について検討した。その結果を次に要約する。

- 1) 熱間圧延ままの未熱処理材ではフェライト・ベイナイト相であり、種々な焼ならし材や焼なまし材に比較して硬さが高いにもかかわらず、切削抵抗値は低く、切りくず処理性が著しくすぐれていた。これらの原因を切削機構の面から考察した。
- 2) ドリルを用いた被穿孔性は硬さが低い球状化材で最も劣化しており、構成刃先の生成挙動に関連してその原因を説明した。
- 3) 構成刃先の生成挙動について、切削方向およびマイクロ組織との関連で検討した。

参 考 文 献

- 1) JIS G0561 鋼の焼入性試験方法の解説
- 2) 小柳明, 田端義信, 金子元彦: 鉄と鋼, **53**(1967), 1213.
- 3) 日本鉄鋼協会共同研究会特殊鋼部会: 鋼の焼入性試験方法の検討(1976).
- 4) W.C.Leslie, R.L.Rickett, C.L.Doston, and C.S.Walton: Trans. ASM, **46** (1954), 1470.
- 5) 西村富隆: 熱処理, **19** (1979), 189.
- 6) J.R.Low, Jr., D.F.Stein, A.M. Turkalo, and P. Laforce: Trans. AIME, **242** (1968), 14
- 7) W. Stein and K. Balajiva: JISI, **193** (1959), 141.
- 8) 荒木 透, 山本重男: 鉄と鋼, **57** (1971), 1912.
- 9) T. Araki, H. Fukunaga, Machinability Subcommittee Members of J. S. P. E.: Proc. Int. Forum on Influence of Metallurgy on Machinability (Oct-1975), 381.
- 10) 山本重男, 荒木 透, 金尾正雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 408.
- 11) 荒木 透, 山本重男, 内仲康夫: 鉄と鋼, **54** (1968), 444.
- 12) M. C. Show, E. Usui, and P. A. Smith: Trans. ASME, **83-B** (1961), 81.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Interrelation between Machining Behaviour concerning Chip Formation and Metallurgical Structures of an Alloy Steel, T. Araki, S. Yamamoto, M. Kanao, 切削性に関する国際シンポジウム, 52.9.
- 2) An Evaluation of Machinability of Low Alloy Steel Materials with or without Heat Treatment, T. Araki, S. Yamamoto, 切削性に関する国際会議, 53.9.
- 3) Cr 鋼の焼もどしぜい性に及ぼす不純物元素の影響, 中島宏興, 日本熱処理技術協会第7回学術講演大会, 53. 11.
- 4) Cr 鋼の焼もどしぜい性に及ぼす Si, Mn の影響, 中島宏興, 日本熱処理技術協会第9回学術講演大会, 54. 11.
- 5) 鋼の焼入性に及ぼす熱間加工履歴の影響, 中島宏興, 日本鉄鋼協会第99回講演大会, 55. 4.

(誌 上)

- 1) Interrelation between Machining Behaviour concerning Chip Formation and Metallurgical Structures of an Alloy Steel, T. Araki, S. Yamamoto, and M. Kanao, Proc. Int. Symp. on Influence of Metallurgy on Machinability of Steel, (1977), P.483.
- 2) An Evaluation of Machinability of Low Alloy Steel Materials with or without Heat Treatment, T. Araki and S. Yamamoto, Proc. Int. Conf. Machinability Testing and Utilization of Machining Data, (1978), P.103.
- 3) 中炭素低合金鋼の切削挙動に及ぼす熱処理組織の影響, 山本重男, 荒木 透, 金尾正雄, 鉄と鋼, 65 (1979), 408.
- 4) 鋼の焼入性に及ぼす熱間加工条件の影響, 中島宏興, 渡辺敏, 山本重男, 郡 宗幸, 鉄と鋼, 68 (1982), 284.
- 5) Cr 鋼の焼もどしぜい性に及ぼす焼もどし冷却速度の影響, 中島宏興, 渡辺 敏, 山本重男, 山田 圭, 熱処理, 22 (1982), 16.

金属材料の強さと破壊におよぼす 微細組織の影響に関する研究

経常研究

非鉄金属材料研究部（昭和56年4月3日機能材料研究部に改組）

武内朋之，梶原節夫，池田省三，川崎要造，

深町正利

昭和52年度～昭和54年度

要 約

金属材料の塑性及び変態挙動と内部の微細組織の関連をあきらかにし、これをもとにして材料の強さと破壊における物理過程を解明するために、次の5つの研究項目について研究を行った。

1. 延性材料の開口型割れの生長条件

加工硬化のない材料の中の割れ先端近くの塑性域を、それに直交する面上の刃状転位列で置きかえて応力分布を計算した。そこにあらわれる垂直応力 σ の最大値は、加工硬化のない塑性体の中で球形の空洞を拡張させるのに必要な圧力 P_c よりも大きかった。このことを基にして、ディンプル破面をもつ延性割れの生長条件を「 σ が P_c よりも大きくなる領域の拡がり」が、ディンプルの平均間隔よりも大きくなるとき」として定式化し、欠陥のない理想材料の破壊靱性値を与えた。

2. 相変態による微細組織と材料の機械的性質

相変態、特にマルテンサイト変態による微細組織とその機械的性質との関連を明らかにする目的で、1)マルテンサイト変態における母相中の転位の継承、2)等温マルテンサイト変態、3)形状記憶現象等について研究した。その結果、マルテンサイト変態においては母相中の転位はほとんどそのままの形で継承されることを確認した。又、きわめて低温でも等温的にマルテンサイト変態する合金は、その変態組織が断熱的に変態するものとは著しく異なることを見いだした。さらに合金の形状記憶機構の要因となっている低応力でのマルテンサイト相の変形が、マルテンサイト相中の特殊な結晶境界の性質に基づいていることを明らかにした。

3. くり返し変形による破壊過程

鉄単結晶を195～733Kで低サイクル疲労破壊させ、繰返し硬化、表面状態、試験片の形状変化、転位組織変化を調べた。はじめらせん転位が多く、繰返し硬化に伴いからんだ転位が増加する。次いで飽和または軟化に伴い転位がWall状に掃き寄せられ、最後にサブ粒構造へ変化する。高温ほど少ない繰返し数で次の段階に移り、低温では最終の段階になる前に破断する。サブ粒構造ができるとき、表面凹凸の発達が顕著であり、溝の部分からき裂が発生する。

4. 銅単結晶とCu-10at%Al合金単結晶の破断強度と転位構造の関係

高温で変形した銅とCu-10at%Al合金単結晶のセル壁の3次元構造を電顕観察で調べた。〔001〕方位の結晶は引張軸方向に伸びた楕円体状で、〔111〕方位の結晶は3次元的に層状のセル構造をもっていることが判った。〔001〕結晶中の転位は、変形中に数個のセルを通過して止められ、〔111〕結晶中の転位は、すべり面からずれて作られた層状セル壁によって止められる。破断強度を決めているものはセル壁とその中の転位の構造であることが明らかになった。

5. 微細組織の観察

走査透過電子顕微鏡（STEM）を使った転位線観察法について研究した。STEMは結像レンズを使用しない電子顕微鏡で、微細組織観察に将来を期待される電子顕微鏡である。通常の透過電子顕微鏡と比較して次のような特徴があることがわかった；(1)回折条件に敏感で、結像条

件を慎重に選ぶ必要がある、(2) STEM独得の転位線観察法があり、この方法を使うと、非常に厚い試料を観察できる。加速電圧125kVのSTEMで加速電圧700kVのTEMに相当する透過能力が得られる。

1. 延性材料の開口型割れの生長条件

1. 1. 緒言

延性材料の開口型の破面が100パーセントディンプル模様で覆われるときは、割れ生長における一つの理想の場合とみなすことができる。このような割れの生長を支配するものは、割れ先端近くでの空洞の発生と拡張であると考えて、延性割れの生長条件を定式化した。

1. 2. 空洞の拡張

加工硬化のない弾塑性体の中に球型の空洞があるとき、その中の圧力が大きくなるとその周りに塑性域を作って拡張する(図1(a))。この内圧がある限界値 P_c を越えると、空洞はいくらでも大きくなることができる。この P_c は、弾塑性論における一つの完全解として、次の式で与えられている。¹⁾

$$P_c = \frac{2Y}{3} \left(1 + \ln \frac{E}{3(1-\nu)Y} \right) \quad (1)$$

ここで E はヤング率、 ν はポアソン比である。この式の具体的な形は図1(b)に示すとおりであり、一軸変形応力 Y が1~2 GPaのときには、 P_c/Y は3~4となる。 P_c は空洞内部の圧力と外部の圧力の差として与えられるものであるから、内圧がゼロで引張り型の3軸応力が加えられたときにも適用することができる。すなわち式(1)は、引張り型の応力の値に対する上限を与えるものであるから、主応力降伏条件と呼ぶことができる。

ディンプル破面の生長条件を式(1)と結びつけるためには、割れ先端にせん断塑性域が現われたあとの応力分布が必要である。

1. 3. 応力分布

平面ひずみ開口型の割れの先端にせん断型の塑性域が現われたときの応力分布を計算するための、最も簡単なモデルが図2である。塑性域を割れに直交する面上に限定したのは、単に計算を簡単にするためである。局在する塑性域に伴う内部応力は、図2に示したように、刃状転位の分布の作る応力場に置き換えることができる。この図のような力学系が与えられたときの、任意の点の応力は(a)割れの作る応力場の弾性解、(b)個々の転位の作る応力、そして(c)転位と割れ面との相互作用によってあらわれる応力、以上3種類の応力の重

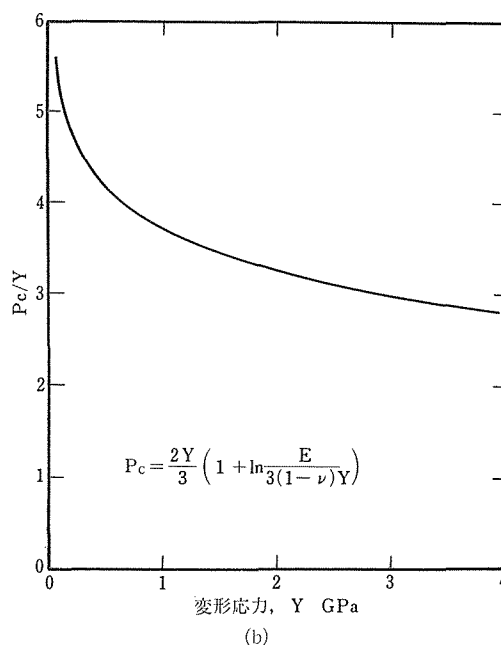
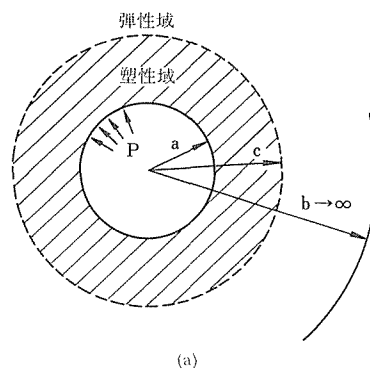


図1(a) 球形の空洞と塑性域

(b) P_c/Y と Y の間の関係を示すグラフ
($E=200\text{GPa}$, $\nu=0.3$)

ね合わせとして数値計算をすることができる。塑性域の中の転位の配置は、それらに働くせん断応力が変形応力に等しいという条件によって決めることができる。以上の方法によって計算した結果を、それぞれの応力成分の等高線図で示したものが図3である。 τ_{xy} は空間のすべての点で降伏条件を満たしているが、 τ_{MAX} では塑性域の右側に、降伏条件の満たされない場所が少し残っている。これは塑性域を面上に限定したためである。しかし、割れの延長上の σ_y 成分は、空洞の拡

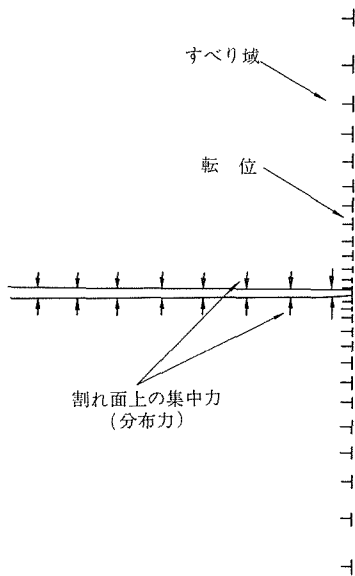


図2 割れ先端の局在塑性域の中の転位及び割れ通上の集中力の配置

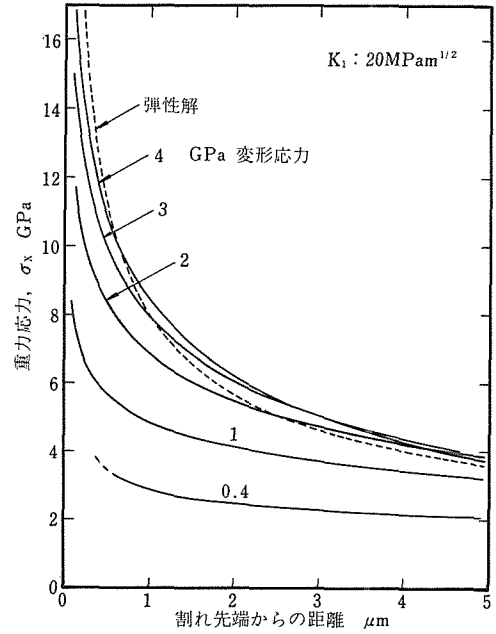


図4 割れの延長面上の垂直応力の分布

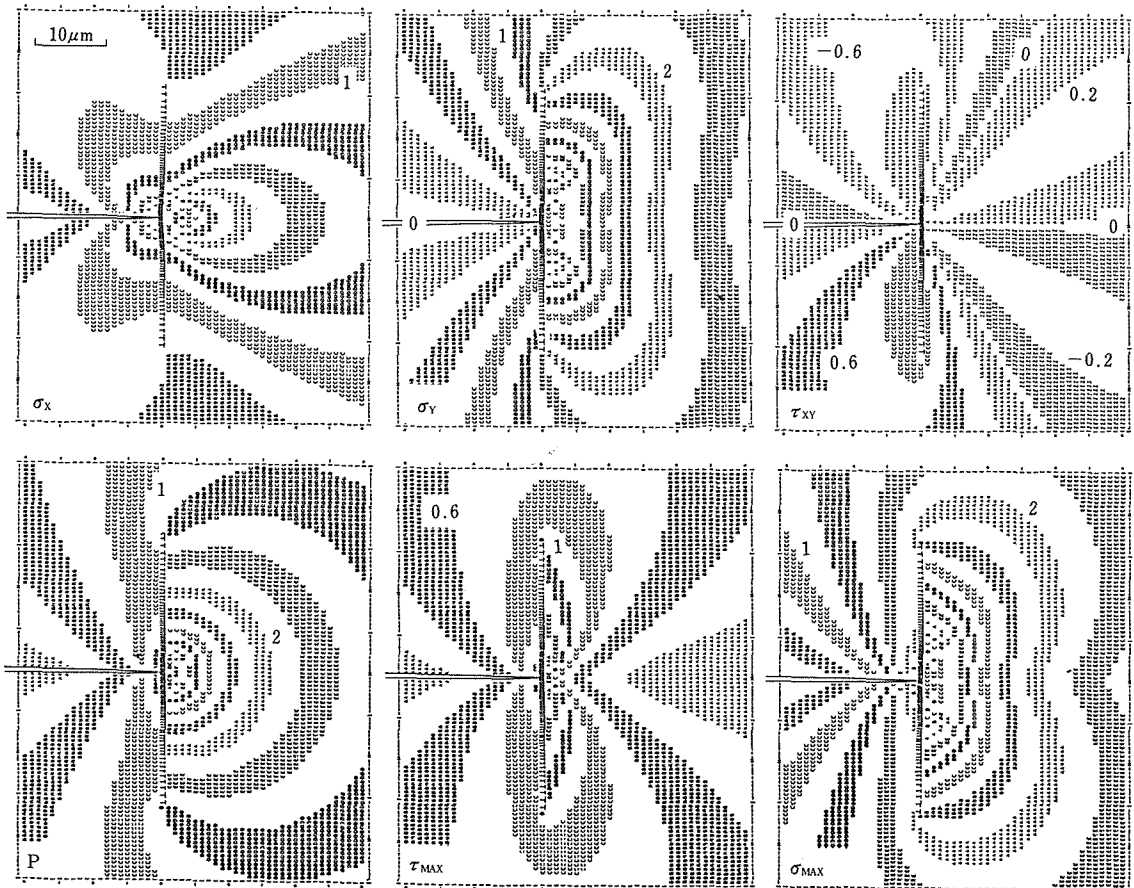


図3 塑性域が導入されたあとの各応力成分の等高線図 $\tau = 20 \text{ MPa m}^{1/2}$, $Y = 2 \text{ GPa}$

張を考えるために必要とされる十分な精度をもっている」とみなす。この σ_y の分布を図4に示す。点線は弾性解、実線は一軸変形応力が4~0.4GPaの間で変ったときの応力分布である。

以上の計算は割れ先端の鈍化が起こらないとして計算している。垂直応力の最大値を得るためには、割れ先端の開口変位を考慮した修正が必要である。上の計算を無限大の割れに対する降伏（変形）応力 Y と応力拡大係数 K_I の一つの組合せについての転位配列に対しておこなっておけば、転位の総数を一定とすれば、他の Y と K_I に対しては、次のような比例変換をすることによって正確に求めることができる。

$$x_i \propto \frac{K_I^2}{Y^2}, \quad b_i \propto \frac{K_I^2}{Y} \quad (1)$$

図5に示すように、先頭の転位の位置を塑性域の大きさ、 L 、とすれば

$$L = 0.191 \frac{K_I^2}{Y^2} \quad (2)$$

また刃転位のバーガスベクトルの総和を開口位 D 、とすると

$$D = 0.5515 \frac{K_I^2}{EY} \quad (3)$$

で与えられる。このときには割れ先端は図5に示したように矩形状に開口する。そこでは図の上下方向に働く引張り応力はゼロにならなければならない。この点に着目して応力分布の補正をおこなう。

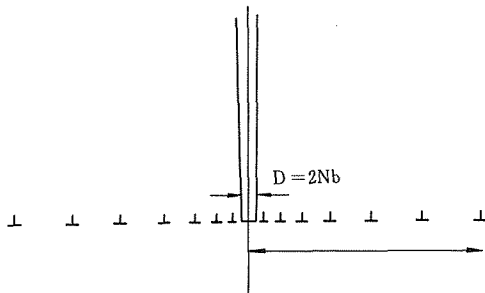


図5 塑性域の大きさ及び開口変位の説明図

図6の右下りの実線は割れ延長上の σ_x 、 σ_y の計算結果である。 σ_x は割れ先端ではゼロでなければならない。中へ入ると距離に対して直線的に増加したときの勾配は $1/D$ になる。 σ_y は σ_x に変形応力を加えたものになる。割れ延長上の垂直応力の総和は保存されるから、割れのすぐ近くでの応力低下は、少し離れた場所の応力の値を増加させる。以上のことを考慮すると、実際の応力分布は図の点線のようにないと推定される。計算曲

線と左側の直線との交点の σ_c は式(1)の P_c 、すなわち空洞の拡張応力とほぼ等しい値をもっている。このことから、垂直応力の分布の極大値は P_c よりも大きいと結論できる。

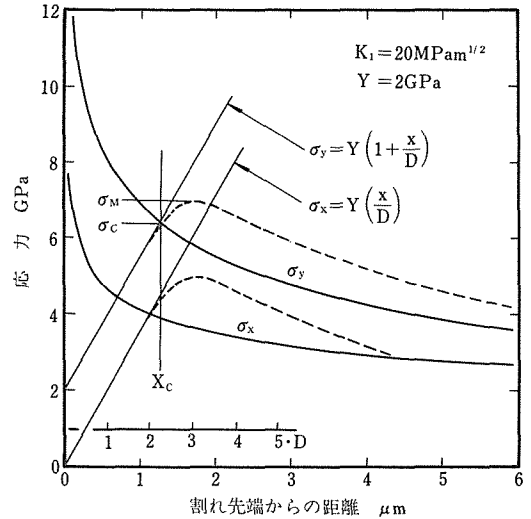


図6 割れ先端の鈍化による割れ延長面上の σ_x 及び σ_y 成分に対する補正

1. 4. 割れの生長条件

外力によって与えられた応力拡大係数 K_I が大きくなると、分布の広がりには K_I^2 に比例して大きくなるが、 σ_y の最大値は K_I には無関係な一定値である。そこで「 σ_y が P_c より大きくなる領域の広がりか、破面で見られるディンプルの平均間隔よりも大きくなるときに、割れの生長が始まる。」

と仮定する。このことを定式比するためには、垂直応力の分布を簡単な式で表現することが必要である。

$x = x_0$ で極大値 P_M を持ち、遠くの方で $1/\sqrt{x}$ に漸近する最も簡単な関数は

$$\sigma = 2 P_M \left(\frac{x}{x_0} \right)^{1/2} / \left(1 + \frac{x}{x_0} \right) \quad (4)$$

で与えられる。この式が応力の極大値の近くの応力分布をあらわす近似式とみなす。 $\sigma = P_c$ とおいたときの2つの実根の間の距離は

$$x_2 - x_1 = 4 x_0 \left(\frac{P_c}{P_M} \right)^{-2} \left\{ 1 - \left(\frac{P_c}{P_M} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (5)$$

である。 x_0 は開口変位、式(3)と関係しており、

$$x_0 = \alpha D = 0.5565 \alpha K_I^2 / (EY) \quad (6)$$

式(5)をディンプルの平均間隔 λ に等しいとおくと、この式から K_I を得ることができる。これを破壊靱性値 K_{Ic}

とする。

$$K_{Ic} = A(E\lambda Y)^{1/2} \left(\frac{P_C}{P_M} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{P_C}{P_M} \right)^2 \right\}^{-1/4} \quad (7)$$

P_C としてわずかに加工硬化がある場合に拡張した式を用いて、 K_{Ic} と降伏応力の間の関係を示したものが図7である。ここでは、ディンプルの平均間隔を $1\mu\text{m}$ と仮定した。また、現実の高強度材料は強度が上げば、加工硬化指数 n が小さくなることを考慮して、 n と Y の積をパラメータとして用いた。図7の結果は、理想的な場合に対する予想であり、現実の材料のもちうる K_{Ic} 値の理論的な上限を与えるものである。

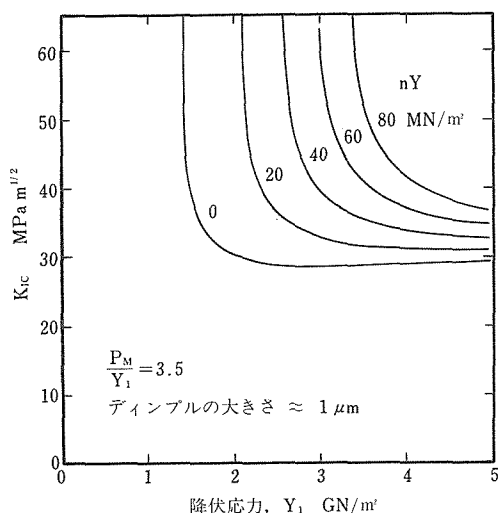


図7 破壊靱性値 K_{Ic} の降伏応力及び加工硬化の特性値 (nY) に対する変化 ($P_M/Y_1=3.5$ の場合)

現実の材料では、析出物の破壊、あるいは2相界面や結晶粒界の剥離が、空洞の発生に先行するため、上で考察した理想的な場合に比べて空洞の発生と拡張は容易になる。このことは P_C を小さくすると同じ効果があり、図7の曲線群を左下側に移動させる。

1. 5. 考察

破壊条件式を与えるために導入されたパラメータの一つに λ がある。これは一応ディンプルの平均間隔と考えたが、今後はこれを材料内部の微細組織の構造と性質に関連づけて理解し、材料常数としての意味を明らかにしなければならない。

現実の材料の脆化をもたらす各種の原因は、潜在割れという概念で整理できるであろう。潜在割れは、その分布状態とその開口が起こる垂直応力として量的にとらえることができる。そしてこの限界開口応力は、破壊真応力と深い関係がある。以上の点を考慮すると、

空洞拡張応力 P_C は延性破壊を支配する最も重要な材料常数ということになる。

2. 相変態による微細組織と材料の機械的性質

2. 1. 諸言

相変態を利用することによって実に多種多様な機械的性質をもつ材料をつくることができるが、これは合金の組成や熱処理条件などを変えることによりマルテンサイトやオーステナイトの微細組織を著しく変えることができるためである。本研究は変態によって生じる種々の組織について極めてミクロ的な観察を行い、それらの機械的性質におよぼす影響について考察したものである。具体的には次の事項について研究した。

(1) マルテンサイト変態における転位の継承

鋼の熱処理による強化法の一つとして安定なオーステナイト状態で加工した後マルテンサイト変態させるオースフォームといわれる方法がある²⁾。この方法の基本的な強化機構はオーステナイト相中に導入された転位が変態によってマルテンサイト相中に継承されることにあるといわれているが、これを直接的に証明した実験はない。そこでこの事柄を超高圧電顕を用いてその場観察を行って明らかにする。

(2) 等温マルテンサイト変態

マルテンサイト変態といえば急冷中にのみ起るものと一般には考えられているが、ある種の合金では極めて低温でも等温的にマルテンサイト変態が進行する。これは低温のオーステナイト系の材料においては使用中に材質の変化が起こり、それに伴って機械的性質が変わる可能性を意味し、材料の安全性からみてきわめて重要な問題である。しかし、等温マルテンサイト変態の基礎的、結晶学的研究は非常に少ないので本研究では最も代表的な Fe-Ni-Mn 合金についてこれを明らかにする。

(3) 形状記憶現象

最近、応用面からも注目されている形状記憶現象はマルテンサイト変態とその逆変態が関連している現象である。この現象を呈する重要な必要条件としてマルテンサイト相が低い応力で容易に、しかもすべり変形を伴わずに変形され得ることがあげられる。この種の変形モードとして、(1)応力誘起マルテンサイト変態、(2)マルテンサイトが応力によって一つの結晶構造から別の結晶構造に変ること(多くの場合、マルテンサイトは稠密構造でその積層構造が変わる。)、(3)マルテンサイトの結晶粒界の移動があげられる。このうち(1)は変態温度 (M_s 点) の少し上での変形に限られるという温度

上の制約がある。又、(2)は一般に高応力での変形モードである。(3)は変態終了温度(Mf点)以下であればどんな温度でも低い応力で変形し、実用上好都合な変形モードである。そこで本研究は、典型的な形状記憶合金の一つであるCu-Zn-Si合金を用いて、マルテンサイト相中の結晶粒界の超微細構造を明らかにすることによってこれら粒界の移動しやすさの原因を解明しようとするものである。又、形状記憶合金において試料形状が元にもどるときには必ずマルテンサイトの逆変態が起こっており、この逆変態の本質を知ることが重要なことである。そこでFe-Ni合金を用いてその結晶学的特質を明らかにする。

2. 2. 実験方法

用いた合金は、Cu-39.94Zn, Cu-34.33Zn-0.7Si, Fe-33.75Ni, Fe-22.88Ni-3.81Mn (いずれもwt.%)である。熱処理はCu-Zn, Cu-Zn-Si合金はソルトバスでそれぞれ、1123Kで2分間、及び1153Kで5分間熱した後、室温に焼入れた。Fe-Ni合金は水素中、1673Kで4時間焼鈍し、Fe-Ni-Mn合金はシリカ管に真空封じした試料を1523Kで20分間熱し室温に急冷した。試料の大きさはいずれも3~4×20×0.5mmであった。但し、Fe-Ni-Mnの晶癖面の二面解析には3×3×15mmの大きさのものを用いた。熱処理後の室温での状態はCu-Zn, Fe-Ni, Fe-Ni-Mn合金は高温相のまま、Fe-Zn-Si合金はマルテンサイト相であった。Fe-Ni合金の逆変態は、試料をソルトバスに浸すことにより急熱して行った。Fe-Ni-Mn合金の等温変態は、凝固点温度(143K)にあるn-ペンタン及び液体窒素(77K)に浸すことによって行った。電子顕微鏡観察は500KV超高压電子顕微鏡及び、125KV高分解能電子顕微鏡を用いた。

2. 3. 実験結果及び考察

(1) マルテンサイト変態における転位の継承

オースフォームと関連させるためにはfcc→bcc又はbct変態をする鉄基合金を用いるべきであるが、この種の系のマルテンサイトには多数の転位や微細な双晶が変態そのものによって導入されるので変態前後の転位を個々に相対して識別することは困難である。又、変態時に母相が著しい歪をうけるのでその場観察に適さない。そこで本研究ではbcc→9R変態をするCu-39.94Zn合金を用いた。この9Rマルテンサイトの結晶構造は稠密構造で、ABC/BCA/CABの積層順序をもつ一種の長周期積層構造である。マルテンサイト晶中には多数の積層欠陥が存在するが、適当な反射条件を用いれば電子顕微鏡観察により変態前後の個々の転位の

動きを知ることが出来る。写真1(a)は室温での母相(β_1 , bcc)中の転位の電顕写真で、(b)はこれを77Kまで冷却してその温度で撮影したものである。視野全域が9Rマルテンサイトに変態していることが電子回折像から確認された。(b)の矢印にそっての縞模様は、この方向にそってマルテンサイト晶板の群が平行に成長し、合体したあとの痕跡である。これらのマルテンサイト晶板はすべて同一の方位をもっていたので、(b)にみられる領域はマルテンサイトの単結晶である。(a), (b)の写真を詳細に較べてみると(b)にみられる転位は(a)にあるものと同一のものであることが分る。すなわち、転位はほぼ完全に継承されている。このような転位の継承が鉄系合金の場合にも同様に起こるかどうか分らないが、本実験の場合9R構造の複雑さやマルテンサイト晶中に多数の積層欠陥が含まれているにもかかわらず、

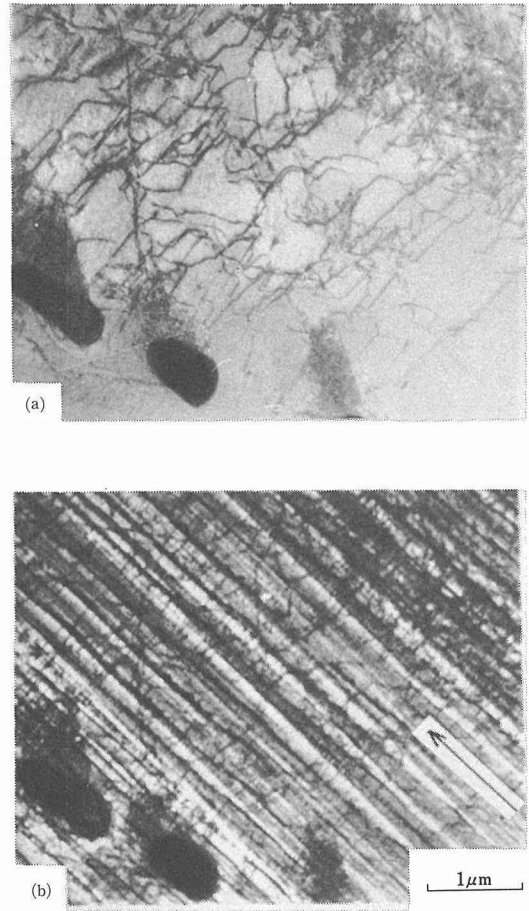


写真1 Cu-39.94Zn合金のマルテンサイト変態における転位の継承
(a) 母相(bcc)中の転位
(b) 同一場所のマルテンサイト相中の転位

転位が継承されていることを考えると、鉄基合金のfcc→bcc又はbct変態の場合にも母相中の転位はマルテンサイト中に継承されているものと思われる。

(2) 等温マルテンサイト変態

写真2は143Kで等温変態して生じたFe-22.88Ni-3.81Mn合金のマルテンサイトの光学顕微鏡写真で、きれぎれな小さな結晶の群から成っている。写真3は

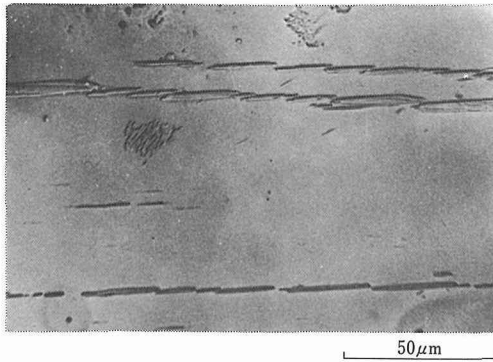


写真2 Fe-22.88Ni-3.81Mn合金の等温マルテンサイトの光学顕微鏡組織

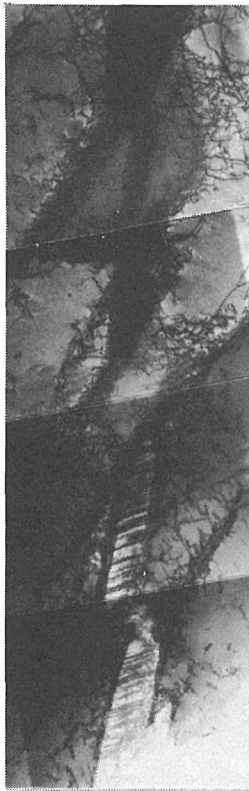


写真3 写真2に対応する電子顕微鏡組織



写真4 形成初期段階における等温マルテンサイト晶

写真2に対応する電顕写真で各マルテンサイト晶の先端から多数の転位が発生しているのが分る。これらの各マルテンサイト晶は同一結晶方位である。写真4はマルテンサイト変態の極く初期段階のものでマルテンサイト晶の厚さは50~100nm程度である。この場合でも各マルテンサイト晶の先端に転位の発生がみられる。写真3及び4のマルテンサイト晶にみられる黒いバンド状のものは微細な変態双晶によるコントラストである。光顕による二面解析や電子顕微鏡の制限視野回折などを利用した詳細な結晶学的解析の結果を図式的に示したものが図8及び図9である。図8はマルテンサイトの形成初期段階、図9は充分成長したものを示す。この種の変態が非等温マルテンサイト変態と比較して最も異なる点はいわゆる self-accomodation の現象*がないことである。すなわち図9に示したように同一方位をもつマルテンサイトの微結晶が形成され、形状変形の緩和は母相中のすべり変形によって行われる。

本研究のもう一つの重要な結論は、マルテンサイト核形成段階ともいえる極く初期のマルテンサイトの晶癖面でも $\{112\}$ 近くのものであり、Olson-Cohenの核形成の理論³⁾から予測される $\{111\}$ ではないことである。

(3) 形状記憶現象

Cu-34.33Zn-0.70Si合金を1150Kから室温に焼入れると9Rマルテンサイトに変態する。この焼入れた試料を室温で曲げ変形などしても高温にすると元の形状

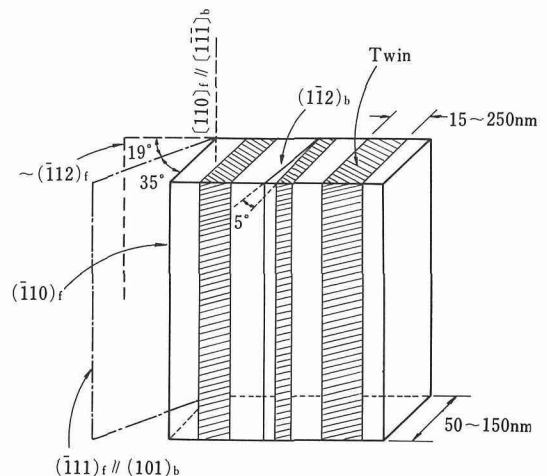


図8 等温マルテンサイトの形成初期段階の形態

* この現象はマルテンサイト変態に伴う形状変形を緩和するために互に異った結晶方位をもつマルテンサイト晶が群をなして形成されることをいう。

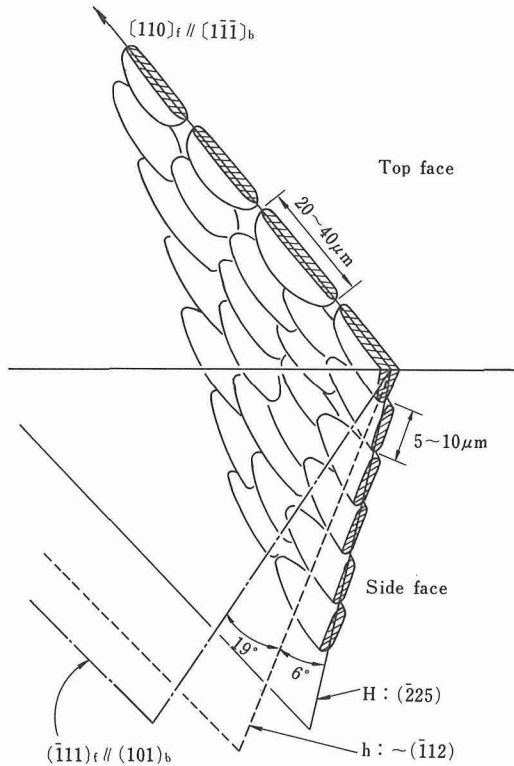
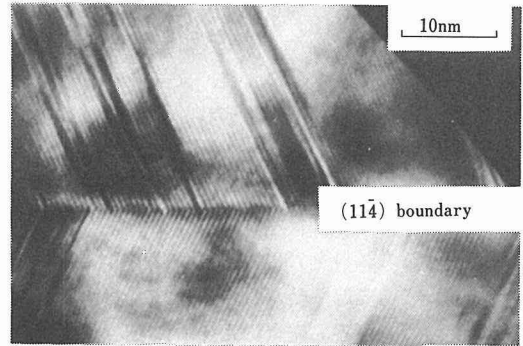


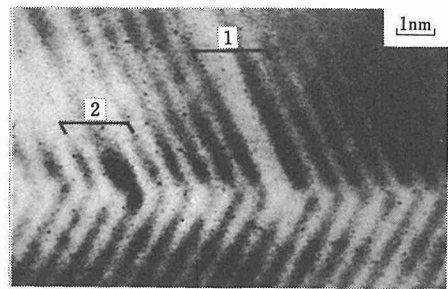
図9 形成後期の等温マルテンサイトの形態

にもどる。すなわち形状記憶現象を示す。写真5(a)は室温へ焼入れた0.5mm厚さの試料を電解研磨によって薄膜(～20nm)にし、高分解能電顕によって格子像を観察したものである。格子像の間隔は9R構造の稠密面(009)の面間隔の3倍の0.64nmであり、写真中央に水平にみられるのが(114)型の結晶粒界でこの種のマルテンサイトには最もしばしばみられる粒界である。格子像に平行な太目の白又は黒の線状コントラストのところでは格子像の間隔が乱れているが、これはこれらのところに積層欠陥があるためである。写真5(b)は(a)の一部を拡大したもので積層欠陥のある箇所(“1”及び“2”で示したところ)を除いては格子像は粒界で整合よくつながっていることが分る。すなわち、ミクロ的にみて極めて整合性のよい結晶粒界であるということが出来る。このような高い格子整合性のために形状記憶合金の結晶粒界は外部応力がかかると容易に動くことができ、塑性変形なしに大きく試料形状を変えることが可能なのである。

形状記憶現象を示す合金のほとんどすべてが規則格子合金であり、この種の合金では母相の結晶方位は1サイクルの変態後必ず元の方位にもどっている。この



(a)



(b)

写真5(a), (b) 形状記憶合金の格子像。(b)は(a)の一部を拡大したものの。(114)型結晶粒界はマンテンサイトのバリエーション間の境界である。

結晶方位の可逆性が形状記憶現象を示す要因と考えられている。そのため形状記憶現象を示さない不規則合金の、Fe基合金の場合は結晶方位の可逆性はないとされているが、これは誤りであることが次に示すFe-Ni合金を用いての実験で明らかとなった。

写真6に示した光学顕微鏡写真はオーステナイト(γ)→マルテンサイト(α')→オーステナイト(γ)の変態サイクルを経たFe-33.75Ni合金の γ 相であるが、島状の微細結晶粒を除いては元の結晶方位にもどっていることがすべり線を導入する実験によって明らかとなった。又、島状の結晶方位はマイクロラウエを用いて、元の結晶方位とは双晶関係にある方位になっていることが判明した。西山⁴⁾とPitsch⁵⁾らはFe-Ni合金の γ → α' → γ 変態における結晶方位の可逆性について異なった報告をしている。すなわち前者は結晶方位はすべて元にもどるとし、後者は大部分は変態前とは異なった結晶方位になってしまうと結論している。これは前者が通常のX線ラウエ法のみによって、又後者が電子顕微鏡の制限視野回折のみによって実験した結果の誤

りであって、事実の一部しかとらえていなかったのである。

このように一変態サイクル後、大部分の γ 相がもとの結晶方位にもどるならば、形状記憶現象もかなり現れるのではないかと推論されるが事実そのことが確認された。写真7(a)は77Kで試料を曲げたもので、湾曲部分には応力誘起されたマルテンサイトが観察された。写真7(b)はこの試料を730Kのソルトバスに15秒浸すことによって逆変態させたもので、試料形状は元の直線状に近づいている。完全に元の形にもどらないのは、曲げ変形のとき応力誘起変態だけでなく γ 相も塑性変形されたためである。このように不規則合金の鉄基合金でも、逆変態において結晶方位の可逆性があり、形状記憶現象も不完全ながら出現する。



写真6 1サイクル($\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \gamma$)変態したFe-33.75Ni合金の γ 相の光学顕微鏡写真

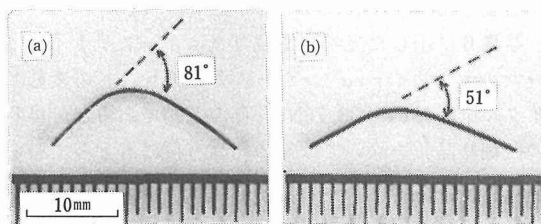


写真7 Fe-33.75Ni合金における形状記憶効果
(a) M_s 点(120K)直上で曲げ変形をしたもの
(b) 730Kに昇温して逆変態させた後の形状

2. 4. 小括

Cu-Zn, Cu-Zn-Si, Fe-Ni, Fe-Ni-Mn合金などのマルテンサイト変態及びこれらの逆変態による微細組織を詳細に研究し、それらの機械的性質におよ

す影響について考察した。これを簡単にまとめると次のごとくである。

1) マルテンサイト変態において母相中に存在する転位はそのままの配列状態でマルテンサイト相中に継承されることを電顕のその場観察で確めた。これはオースフォーム強化法の基本的機構を最も直接的に実証したものである。

2) 低温用オーステナイト鋼の相安定性及び材質の経年変化に関連あると思われる等温マルテンサイト変態の結晶学的特質を明らかにした。すなわち、この種の変態ではマルテンサイトは大きな板状晶としては存在せず、きれぎれの微細な結晶より成立っている。しかも、非等温マルテンサイトと異なってself-accommodationの現象がなく、マルテンサイト変態にともなう形状変形は母相中のすべり変形によって緩和される。

3) 形状記憶合金において低応力でマルテンサイト相が容易に、しかもすべり変形を伴わずに変形され得るのは、マルテンサイト相中の結晶粒界がきわめて高い整合性を有するためであることを格子像観察によって明らかにした。又、この種の合金において試料形状が元にもどるときに必ず起こっている逆変態について、その結晶学的特質を明らかにした。

3. くり返し変形による破壊過程

3. 1. 緒言

出来るだけ単純な材料を使って疲労過程を調べモデル化しようとする研究は、面心立方格子金属の銅について最も詳しく研究されて来た⁶⁾。体心立方格子金属による研究は比較的少なく⁷⁾疲労の原理を明らかにするためには、もっと系統的な研究を必要とする。本研究では、くり返し硬化、内部組織の変化、き裂の発生に至るまでの形状変化などの温度依存性、結晶方位依存性について、純鉄を用いて包括的に知ることを目的としている。

3. 2. 実験方法

当研で考案された方法⁸⁾で作製された鉄単結晶から、厚さ2mm、変形部分5mmの試験片を作り、1.4tonのサーボ油圧式試験機で試験した。試験条件は195~773K、歪速度 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、歪振幅0.1~2%の範囲内で、結晶方位は $[100]$, $[110]$, $[552]$ に限定した。試験片の一部は、1, 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 回で試験を中断し、表面と内部を電子顕微鏡で観察した。

3. 3. 実験結果

3. 3. 1. くり返し硬化の温度及び方位依存性

すべての試料は、くり返し硬化を示した。与えられ

た歪幅の下での応力幅の最大値から求めたいいわゆるくり返し応力-歪曲線を図10に示す。温度の低下とともに、応力は増大した。〔100〕結晶は〔110〕より大きな値を示した。〔552〕は423 Kでは〔100〕と同程度、195 Kでは〔100〕と〔110〕との中間であった。

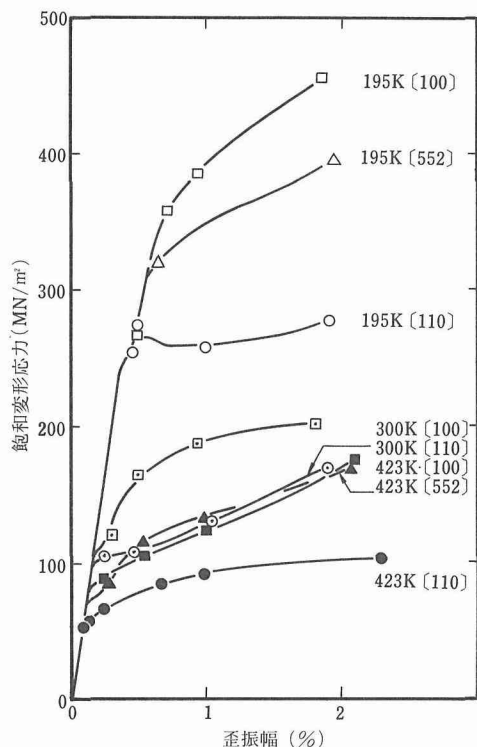


図10 純鉄単結晶のくり返し応力-歪曲線の温度及び結晶方位依存性

3. 3. 2. 組織変化

形成された転位組織を①らせん転位、②からんだ転位、③Wall構造、④亜粒界構造に分類し、図11に示す。累積歪1%以下の初期では、少なくとも423 K以下では、おもにらせん転位であった。くり返しとともにからんだ転位が増した。この段階までは一方向変形で形成される組織⁹⁾と同じであった。くり返しとともに次第にWall状の転位密度の高い部分に転位が掃き寄せられ、Wallの間は転位密度が低下した。Wallの両側で結晶方位差はなかった。写真8は195 Kで〔100〕結晶に現れたWallの一種で、Wallは{100}面に沿っている。室温以上で出来たWall構造は、よりWall間が連続的につながり、互に組合わさっていた。高温では最終的に亜粒界構造になった。この段階で結晶方位差が現われた。亜粒界の面は必ずしも{100}面に沿わず、

Wall構造のような平行平面状ではなかった。

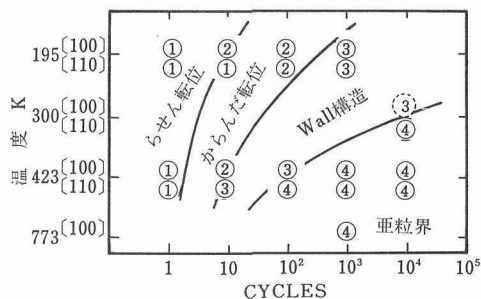


図11 純鉄の疲労中の転位組織を①らせん転位、②からんだ転位、③Wall構造、④亜粒界構造の4種に分類し、歪振幅が約0.2%のときに現れるくり返し数と温度との関係を図示したもの

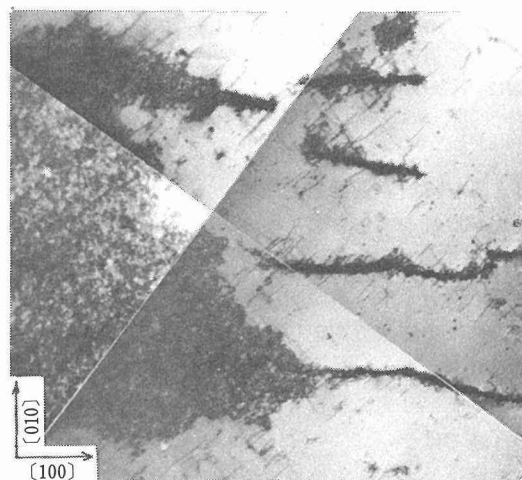


写真8 純鉄の〔100〕結晶を195 Kで塑性歪振幅0.14%で1000回くり返し変形した場合に形成されたWall構造の例

3. 3. 3 形状変化

くり返し変形に伴って試験片の一部が細くなり、残りの部分が太くなった。この形状変化は結晶方位と温度に依存した。破断部の断面収縮率を図12に示す。〔110〕結晶は高温ほど大きな断面収縮を示したのに対し、〔100〕結晶は一般に形状変化が少なく、むしろ低温の方に局部収縮が現れた。

3. 3. 4. 表面状態

195 Kでは、き裂が発生した近傍以外では表面はなめらかであった。室温以上でもWall構造が出来ている範囲内では比較的なめらかであったが、亜粒界構造ができる段階に至ると表面凹凸が非常にばげしくなり、平行に多数のき裂が出来た。

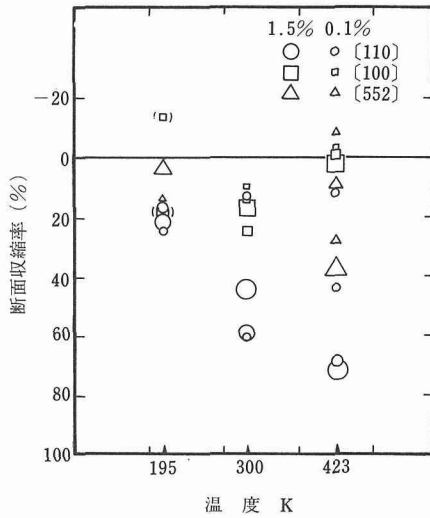


図12 純鉄の疲労中の形状変化による破断面の断面収縮率の温度、結晶方位、歪振幅との関係。

3. 5. 5. き裂発生と伝播

局部収縮があると、その底の近くからおもなき裂が出来た。写真9は〔552〕結晶の423Kにおけるき裂発生点近傍を示す。右の図は写真に示した各部の断面形態をステレオ法で測定した結果である。き裂発生点近傍にストライエーションの見えない部分があるが、その面はすべり面に平行ではなく、いわゆるステージ I のき裂ではない。

寿命は、温度、方位毎に歪振幅の自乗に反比例する法則で整理出来、423Kでは〔100〕の方が〔110〕の約2倍、195Kでは半分以下であった。

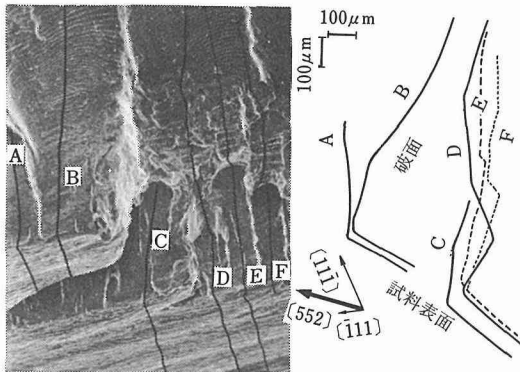


写真9 〔552〕方位の純鉄を423K、歪振幅0.8%で疲労破断させた場合のき裂発生点近傍の走査電子顕微鏡写真。右の図は破面のマクロな形状を示す。

3. 4. 考察

bcc金属では、らせん転位の移動度が小さく、温度の低下でこの傾向はより顕著になる。低温で変形応力が高く、らせん転位が多く残存する傾向や、加工硬化の方位依存性は、一方向変形と同じ考え方¹⁰⁾で理解できる。室温以上では一方向変形の硬化曲線¹¹⁾と異なり〔552〕と〔100〕が〔110〕より硬化が大きい。それは、前二者が、くり返し変形の場合、共役系以外の系が同時に多重すべりするのに対し、一方向変形ではおもに一つの系で変形するからであろう。

単一すべりをする面心立方格子に形成されるWall構造がすべり方向に直角に出来るのに対し、〔100〕方位の鉄でWallが〔100〕面に沿う理由は、〔100〕結晶では4つのすべり系がほぼ均等に働くためであると思われる。実際、4つの〈111〉〔112〕すべり系と対等な角度関係を持つ面は〔100〕面しかない。転位がこれらのWallの間に往復するだけでは非可逆的な塑性変形は起こらない。例えば、195Kでは、き裂が出来た場所の近傍を除き、表面はかなり平らである。一方、300K以上で試料表面にはげしい凹凸が出来ている場合には亜粒界構造になっていて、試料内部にミスオリエンテーションが出来ている。多重すべりの結晶では、非可逆的なすべりは、結晶にミスオリエンテーションを作る。

純鉄の疲労き裂発生過程はfccの場合のような明瞭な単一すべりのせまいすべり帯、いわゆる固執すべり帯によらず、多重すべりによる広範囲の変形が表面凹凸を発達させて凹部にき裂を作る。この現象は、純鉄のすべりの性質そのものが単一すべりを起こしにくく、すべり線が散漫であることによる。

bcc金属の形状変化としては、応力反転に伴うせん断すべり変形応力の非対称性によるものがある⁷⁾。しかし、本研究では、対称性の良いすべり系を持つ結晶で形状変化が起こっている。一方向変形の伸び¹²⁾と比較すると、大きな伸びを示す条件で図3の断面収縮率が少ない関係にある。従って、ここでの形状変化はむしろ加工硬化率と関係した問題であると考えられる。

3. 5. 小括

純金属bccの低サイクル疲労において、試料の形状変化、表面凹凸の発達がき裂の発生に重要な役割を果していることが明らかになった。また、試験温度の上昇は、結晶のミスオリエンテーションと表面凹凸の発達を顕著にすることが明らかになった。

4. 銅単結晶と Cu-10at%Al 合金単結晶の破断強度と転位構造との関係

4. 1. 緒言

筆者らの1人は、面心立方金属材料の基礎的資料を得るために、銅単結晶¹³⁾と銅-10at% アルミニウム (Cu-10at%Al) 合金単結晶¹⁴⁾の機械的性質を、種々の低指数方位試料を用いて、広い温度範囲にわたって調べた。本報告は、特にこの中で、高温の機械的性質を深く理解するために、高温で変形を与えた〔001〕及び〔111〕方位の銅及びCu-10at%Al単結晶の内部の転位構造を電子顕微鏡で観察して、これらの転位構造と機械的性質（破断応力）との関係を調べたものである。

4. 2. 実験方法

電子顕微鏡の観察に用いた試料は、以前の実験で変形ずみの試料で、〔001〕銅試料¹⁵⁾は、 $-195^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、〔111〕銅¹⁶⁾は、 $-90^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 、〔001〕及び〔111〕Cu-10at%Al合金¹⁷⁾は $600 \sim 800^{\circ}\text{C}$ で破断まで変形したものである。これらの試料は、断面と2つの側面に沿って0.34mm厚さに切断され、電解研磨法で、電顕用試料を作った。用いた電顕装置は、島津SMH-5Bで500KVで操作した。

4. 3. 実験結果

4. 3. 1. 機械的性質

前に実験した機械的性質^{13)~17)}の2, 3の特徴を述べると、応力-ひずみ曲線は、〔001〕銅結晶では放物線的に硬化しているが、〔111〕銅結晶では、直線的に硬化する部分が存在し、最大硬化率は、低温にピークがあって、温度の上昇と共に減少する。Cu-10at%Al合金では、最大硬化率のピークは、〔001〕結晶では 650°C に、〔111〕結晶では、 600°C にあって、それより上では温度の上昇と共に減少する。Cu-10at%Al合金は、これらのピーク温度より上の温度では、純銅と似た傾向を示している。

4. 3. 2. 銅単結晶の転位構造

〔001〕結晶：写真10(a)と(b)は、 200°C で破断まで引張変形した〔001〕方位銅単結晶の(001)膜面と(100)膜面の転位構造である。転位構造は、セルを作っている。(001)膜面では、各セルは、ほぼ円形で、セル寸法は一様でなく、最大と最小のセル寸法の比は、10以上もある。(100)膜面では、各セルは、引張軸方向〔001〕に伸びている。セル寸法は、変形温度の上昇と共に大きくなる。

平均セル寸法が、破断応力の函数として図13に実線で示されている。セル寸法は、破断せん断応力に逆比

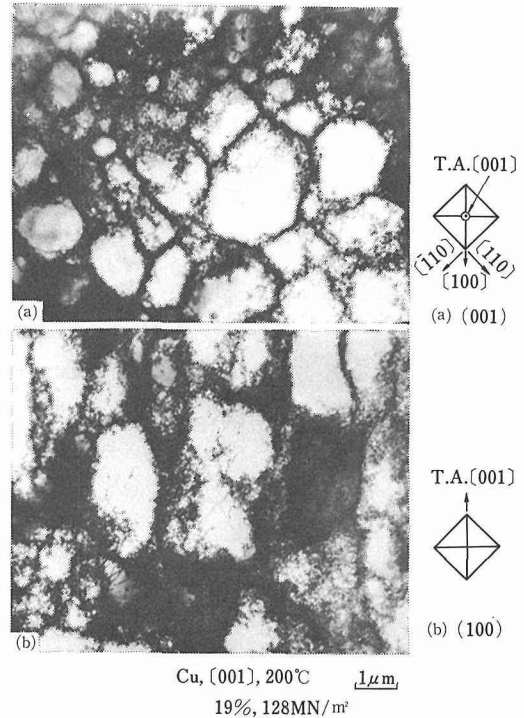


写真10 〔001〕銅単結晶を 200°C で破断まで変形した転位構造、(a) (001)膜面、(b) (100)膜面

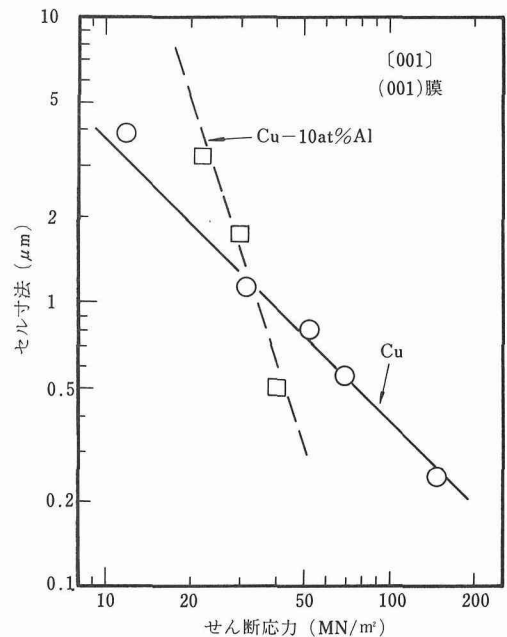


図13 種々の温度で破断まで変形した〔001〕銅及び〔001〕Cu-10at%Al単結晶の(001)膜面で測定した平均セル寸法と破断時のせん断応力との関係

例する。

〔111〕結晶；200℃で破断まで変形した〔111〕銅単結晶の(111)断面、 $(\bar{1}2\bar{1})$ 及び $(\bar{1}01)$ 側面の転位構造を写真11(a), (b), 及び(c)に示す。(111)膜面ではセル壁は複雑であるが、 $(\bar{1}2\bar{1})$ と $(\bar{1}01)$ 膜面では、セル壁は、活動すべり面に沿って作られ、層状セル構造を作っている。〔001〕銅結晶の転位構造とは異なっている。層状セル構造をよく調べると、活動すべり面の軌跡からずれている。

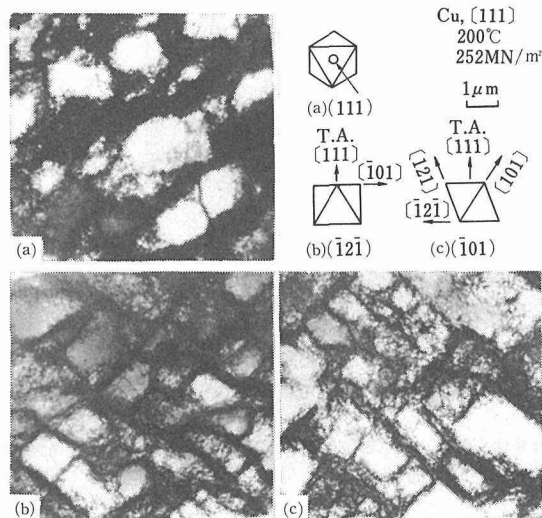


写真11 [111] 銅単結晶を 200℃ で破断まで変形した転位構造,
 (a) (111) 膜面, (b) $(\bar{1}2\bar{1})$ 膜面,
 (c) $(\bar{1}01)$ 膜面

〔111〕銅単結晶のセル壁の結晶学的面は、写真11から求められ、図14に示す。〔111〕結晶の活動すべり面は、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(\bar{1}11)$ 、及び $(11\bar{1})$ 面で、それに対応しているセル壁は、B、C 及びDである。各膜面で、セル壁がすべり面の軌跡からどれだけずれているか調べて、ステレオ投影法を用いると、セル壁B、C 及びDは、それぞれ活動するすべり面 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 及び $(11\bar{1})$ 面からそれらの面上の $[\bar{1}01]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 及び $[2\bar{1}1]$ 軸のまわりに約25°回転した面に乗っていた。セル壁の回転角は、変形温度に依存せず一定であった。

図15の実線は、 $(\bar{1}01)$ 膜面で測定した平均セル壁間隔を、破断時のせん断応力の函数として表わしている。セル壁間隔は、破断時のせん断応力に逆比例している。

4. 3. 3. Cu-10at%Al 合金単結晶の転位構造

〔001〕結晶；650℃で破断まで引張変形した〔001〕Cu-10at%Al合金単結晶の(001)断面と(100)側面の転位構造を写真12(a)と12(b)に示す。(001)膜面のセ

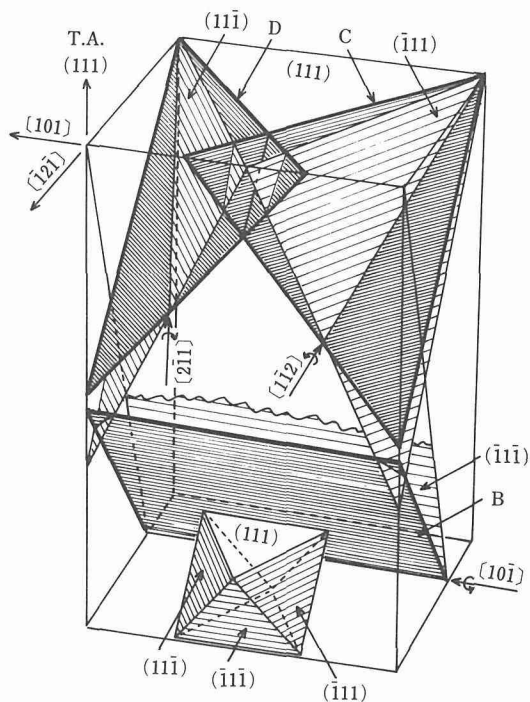


図14 [111]銅単結晶のセル壁とそれに相当する活動すべり面との間の幾何学的関係

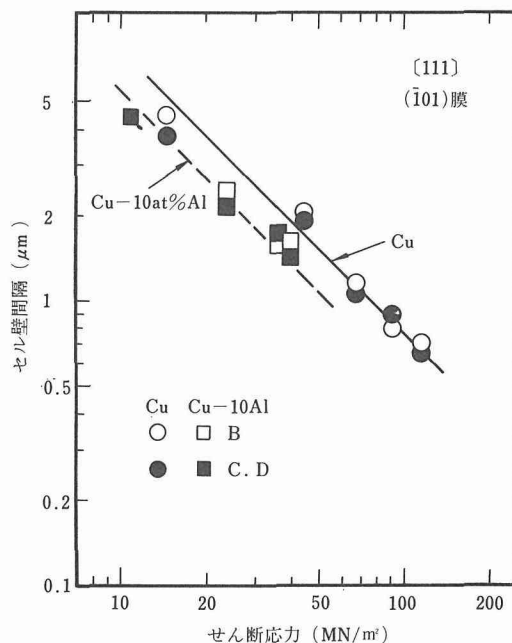


図15 種々の温度で破断まで変形した〔111〕銅及び〔111〕Cu-10at%Al単結晶の(101)膜面で測定した平均セル壁間隔と破断時のせん断応力との関係

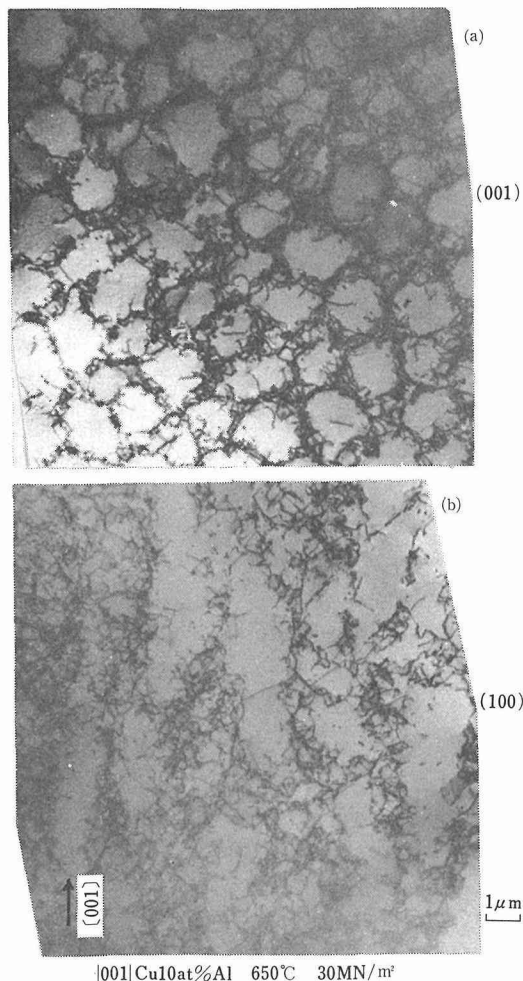


写真12 [001] Cu-10at%Al 合金単結晶を600℃で破断まで変形した転位構造 (a) (001) 膜面, (b) (100) 膜面

ルは、円形で、銅のそれと比べて（写真10(a)）、セルの大きさが一様である。(100) 膜面では、各セルは引張軸方向に伸びている。セルの形は[001] 銅結晶と非常に似ている。しかし、[001] Cu-10at%Alのセル壁は、回復が進んで、個々の転位が識別できる。

[001] Cu-at%Al 合金の(001) 面で測定した平均セル寸法と破断時のせん断応力との関係を図13の破線で示す。両対数で勾配が-3であるから、セル寸法は、せん断応力の3乗に逆比例している。

[111] 結晶; 600℃で変形した[111] 合金の($\bar{1}2\bar{1}$)と($\bar{1}01$)側面の転位構造を写真13(a)と(b)に示す。[111] 銅結晶の層状セル構造と大変よく似ている。

セル壁B, C及びDの幾何学的面は、それぞれ、[$\bar{1}01$] 軸のまわりに33°(B), [$\bar{1}01$] 軸のまわりに23°(C, D),

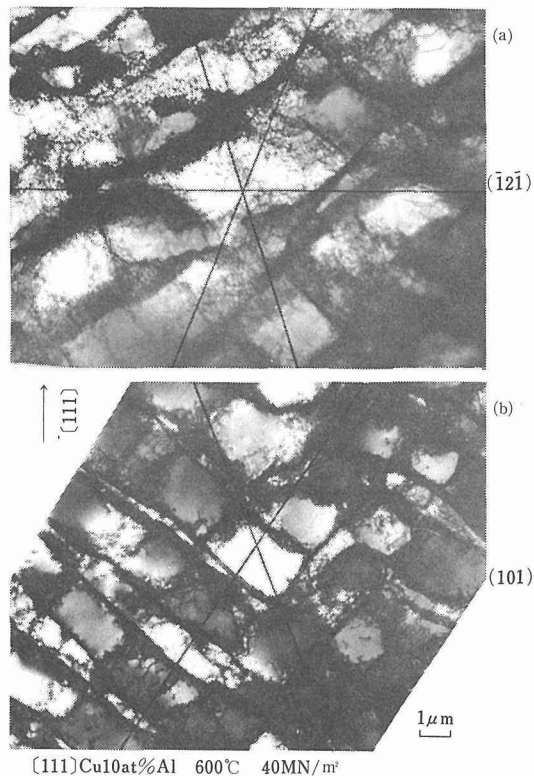


写真13 [111] Cu-10at%Al 合金単結晶を600℃で破断まで変形した転位構造, (a) ($\bar{1}2\bar{1}$) 膜面, (b) ($\bar{1}01$) 膜面

回転していた。[111] 銅結晶とは多少違っていた。

平均セル壁間隔が、破断時のせん断応力の函数として図15に破線で示されている。Cu-10at%Al合金のセル壁間隔は、同じせん断応力では、銅のそれより短い。

4. 4. 考察

4. 4. 1. 銅単結晶

[001] 結晶中のセル構造は、[001] 方向に伸びており、[111] 結晶や、[415], [112] 結晶¹⁸⁾の層状セル構造とは違っていた。[001] 結晶中の転位のすべり距離は、[415] や [112] 結晶と同じ方法¹⁹⁾では算出できない。[001] 結晶中の(001) 面のセル寸法は、Ambrosi と Schwink²⁰⁾によって測定されたすべり線の長さの1/6である。[001] 結晶中の転位は、変形中に多くのセル壁を通過すると考えられる。

[111] 銅結晶中のセル構造は、[415] と [112] 銅結晶中の層状セル構造¹⁹⁾と同じものであった。($\bar{1}2\bar{1}$) 面上のセル壁C, Dによるすべり距離 $L_{C,D}$ は、 $L_{C,D} = 156/\tau$ であり、ここで τ は破断時のせん断応力である。一方、Ambrosi と Schwink¹⁹⁾はすべり線の長さ(L)はせん断応力(τ)に逆比例し、その関係は、295Kで $L =$

127/ τ で、77Kで $L=157/\tau$ であることを見出している。セル壁が活動すべり面からずれた面にあることから算出した上記のすべり距離と観察されたすべり線の長さとは、良好な一致を示している。このことは〔111〕結晶の転位が、すべり面からずれて作られたセル壁によって止められているという仮定が正しかったことを示している。

4. 4. 2. Cu-10at%Al 合金単結晶

〔001〕Cu-10at%Al合金のセルは、650℃では、個々の転位が識別できるぐらい回復が進んでいて、銅のそれとは違っていた。図13に、Cu-10at%Al結晶のセル寸法とせん断応力の関係を破線で示す。低応力側は高温で変形した試料の値であるが、セル寸法は、低応力側で、銅のそれより大きくなっており、回復によってセルが堅固になっていることを示している。

〔111〕Cu-10at%Al合金のセル壁間隔とせん断応力との関係を、〔111〕銅のそれと比べると、同じ応力でCu-10at%Al合金のセル壁間隔は、Cu結晶のそれより3割狭く、Cu-10at%Al結晶の1枚のセル壁の荷う応力は、銅のそれより3割弱いことを示している。同じ温度では、Cu-Al合金の破断時のせん断応力は、銅のその約2倍で、伸びも約2倍であることが報告されている¹⁴⁾。見方を変えれば、同じ温度では、Cu-10at%Al合金のセル壁間隔は、銅結晶のその1/2.6である。Cu-10at%Al合金の転位もセル壁で止められると考えると、2倍の伸びを作るためには、残留転位中の動き得る転位の数は、銅のその2倍あることになる。

4. 5. 小括

1) 〔001〕と〔111〕方位の銅とCu-10at%Al合金のセル壁の3次元的構造が電顕観察で明らかになった。〔001〕方位結晶は、引張軸方向に伸びた楕円体状であり、〔111〕方位結晶は層状セル構造をもっていて、そのセル壁の幾何学的面が明らかになった。

2) 〔001〕結晶中の転位は、変形中に多数のセル壁を通過するが、〔111〕結晶中の転位は、すべり面からずれて作られた層状セル壁によって止められる。

3) 同じせん断応力では、Cu-10at%Al合金の1枚のセル壁の荷う応力は、銅のそれより3割弱い。同じ温度では、Cu-10at%Al合金のセル壁間隔は、銅のそれより1/2.6狭く、伸びを考えると、Cu-10at%Al合金の動き得る転位は、銅の2倍存在していることになる。

5. 微細組織の観察

5. 1. 結言

材料研究分野で活躍している電子顕微鏡は薄い試料の内部組織を拡大して投影する装置であるが、結像レ

ンズを使用して1度に画像を描く方式とともに、時間をかけて試料上を細い電子プローブで走査し、透過した電子を適当な検出器で検出しブラウン管上に内部組織の透影像を描く方式がある。これが走査透過電子顕微鏡である。

通常の透過電子顕微鏡(TEM)と走査透過電子顕微鏡(STEM)の優劣はしばしば論じられていて、STEMの長所として;(1)透過電子の速度測定または電子照射により発生するX線測定より微小領域の元素分析～状態分析ができる。(2)倍率の連続的な、また大巾な変化が容易である。(3)画像コントラストの改善が容易である。(4)レンズ色収差の影響がないので厚い試料の観察ができる。(5)電子照射による損傷が小さい。などがあげられている。しかしながら高分解能を得るためには高輝度の電子銃を必要とすること、また電子照射にともなう試料汚染を小さくする必要があることなどが指摘されている。

金属材料組織には、粒界、析出物、積層欠陥、転位などいろいろなものがある。この研究では線状の格子欠陥である転位を選びSTEMを金属材料微細組織に応用する場合における問題を扱った。転位像は回折コントラストによって作られる像幅が10nm程度のかんりの分解能を要求する電子顕微鏡像になるために、結晶構造をもつ金属材料微細組織の観察にSTEMを応用する場合を論じるのによい例である。

5. 2. 実験方法

TEMに走査装置、分析装置、その他付属装置をとり付けることにより1台の電子顕微鏡(TEM)にいろいろな機能をもたせた万能型電子顕微鏡が市販されている。この万能型電子顕微鏡の付属装置としてのSTEMを使うことにより転位のSTEM像を観察した。使用した装置はHitachi H500及びその付属装置である。

図16にSTEMの結像に関係する主要部分の構成を示す。

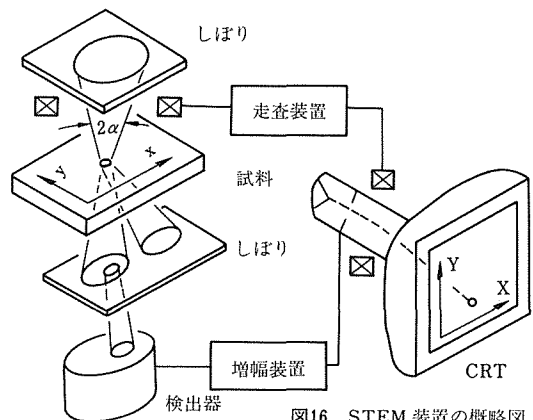


図16 STEM装置の概略図

TEMの集光レンズと対物レンズの1部分を使って細い電子プローブを作る。CRTの輝点をプローブに同期させて走査し、試料を透過して検出器に入る電子数に比例して輝点を輝かせるとCRT上にSTEM像が得られる。

5. 3. 実験結果と考察

5. 3. 1. STEM像とTEM像

相反定理によればSTEMとTEMとは同じ電子顕微鏡像を与える²¹⁾。すなわちTEM像で得られる明視野像、暗視野像、格子像、電子回折像などすべてをSTEMではブラウン管上に描くことができる。しかしながら、微細組織をSTEMで観察してTEMと同じ画像を得るためには高輝点の電子銃を必要とする。TEMと観察条件を一致させてTEM像と同じSTEM像を得ようとすると(収束角 $\alpha \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{rad}$, プローブ径TEMの分解能)試料を照射するプローブに流れる電流が小さくなりすぎて検出器に入る電子が少なくなり検出器が作動せずSTEM像が得られない。通常のヘアピン型フィラメントの付いた電子銃を使用する場合には、STEMの転位像をTEMの転位像に似せられる限度はプローブ径6nm, 収束角 $7 \times 10^{-4} \text{rad}$ である。このときのプローブ電流の大きさは $10^{-13} \sim 10^{-12} \text{A}$ となる。

写真14はSTEMとTEMにおける転位の明視野像を比較した例である。回折コントラストによって電子顕微鏡像が形成される場合には照射電子線が結晶格子とどのような回折条件にあるかが大切で入射角度 $\geq$ ブラッグ角度(または $S_g \geq 0$)によって像が変わる。ブラッグ角より大きい入射角度で照射した場合($S_g > 0$)だけSTEMとTEMは同じ転位像になっている。その他の回折条件ではSTEMは明瞭な転位像を与えない。

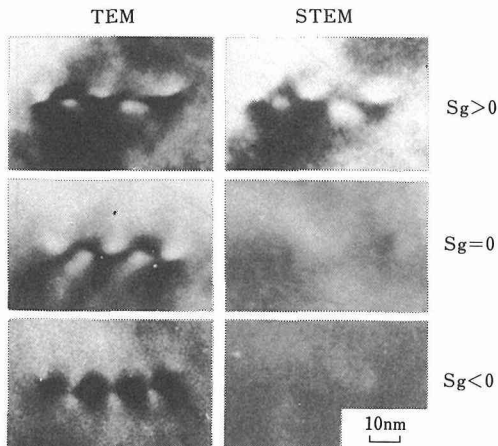


写真14 転位のSTEM像とTEM像の比較

写真15は写真14の電子顕微鏡写真を理論計算でシミュレートした結果を示す。両者はよい一致を示し、STEM像の解釈には相反定理を用いて、平行度の悪い照射ビームのTEM像としてTEM像で発展した電子顕微鏡像に関する知識を使えることがわかった²²⁾。なお、STEMで $S_g \leq 0$ の場合に転位像が明瞭にならないのは、この回折条件で像のコントラストが悪いことおよび電子線が透過しにくくなって検出器に入る電子が減るために、SN比が悪くなり分解能が低下するからである。

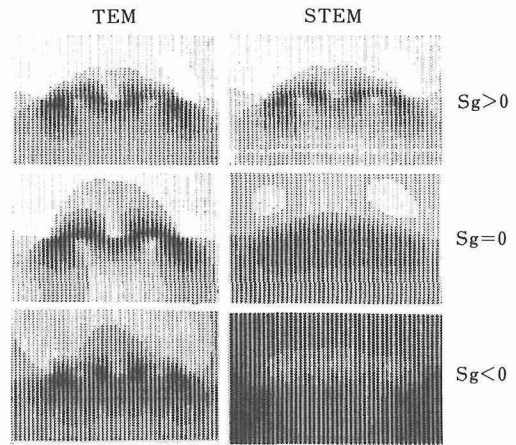


写真15 理論計算で求めた転位像

5. 3. 2. STEMによる転位観察法

どうSTEMを操作すれば転位の鮮明なSTEM像が得られるかを調べた。その結果を写真16に示す。プローブ収束角を大きくしてできるだけ多量の電子で照射して観察したのが(a)で、その条件の下で試料の下に小さな絞りを置いて格子像が得られる結像条件にしたものが(b)である。いずれも転位像が明瞭でない。その理由は、(1)転位像のコントラストが悪いことと、(2)プローブの収束角が大きいために厚さのある試料中を透過する際プローブ径が幾何学的に大きくなり分解能が低下するためである。TEMの明視野像にできる限り似せた像を得る条件では検出器へ入る電子が少なくなりSN比が悪くなるため分解能が低下し像が不明瞭になる(c)。試料を透過した電子線の作る回折パターンを回折スポットが重ならない程度のプローブ収束角にしておいて、試料下の絞りをはずして透過電子線と回折電子線を検出器に入れて結像した場合の転位像が(コントラストが良く)一番明瞭である(d)。これは像のコントラストの良い結像条件であり、しかも検出器へ入る電子が多いのでSN比が向上して転位像が鮮明になるか

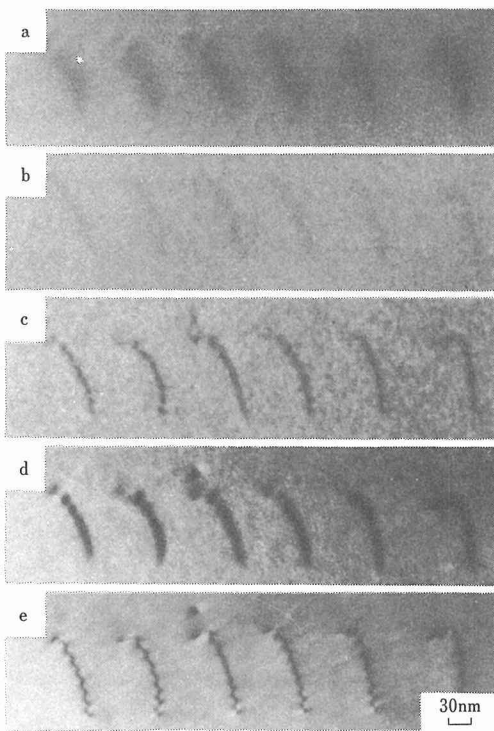


写真16 いろいろな結像条件における転位のSTEM像 (a~d)。eはTEM像。

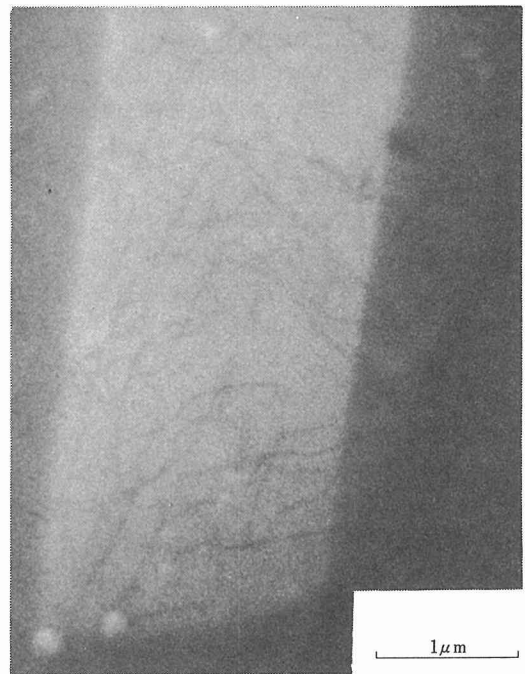


写真17 非常に厚い試料 (1.6 μm) における転位のSTEM像。

らである。結像条件(d)は平行度の悪い照射ビームを使った超高電圧電子顕微鏡における MBI (多波像) TEM像に相当する。MBIは超高電圧電子顕微鏡において転位を観察する有利な方法とされている²³⁾。このようにSTEMを有効に使用するためには、TEMとはちがった結像条件を用いる必要がある。なお、TEMの明視野像では同じ転位が(e)のように観察される。

5. 3. 3. 観察できる厚さの限界

序で述べたようにSTEMがTEMよりもすぐれた点として色収差がないので厚い試料を観察できることがあげられている。STEMでどの程度厚い試料を観察できるかを調べた。写真16で一番明瞭な転位像を与える結像条件(d)で転位を観察できる厚さの限度は0.4~0.5 μm である。一番厚い試料の転位を観察できる結像法は(a)である。例を写真17に示す。走査プローブの収束角は0.24radでプローブ径は10~15nmである。プローブ電流の大きさは写真14の場合の3,000倍、写真16・dの場合の30倍となる。像のコントラストの低下は電気回路を使ってできるだけ補っている。この結像方法で写真のように厚さ1.6 μm までの試料中の転位を観察できる。図17は加速電圧を大きくすることによってTEMでどれだけ厚さの試料を観察できるかをまとめた

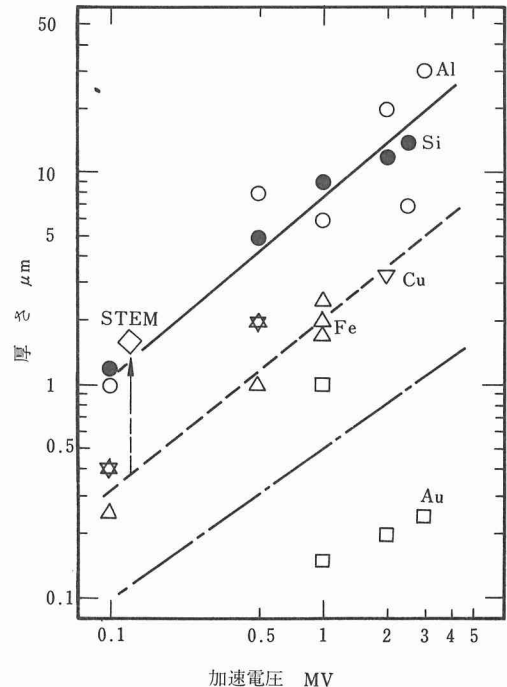


図17 STEMとTEMの透過能の比較

ものである²⁴⁾。数人の研究者の報告をまとめたものであるが、この研究で用いたCu-4.7%Al合金では加速電圧125kVで0.3~0.4 μ mの厚さの試料をTEMでは観察できることになるけれども、STEMでは1.6 μ mまで観察できる。加速電圧700kVのTEMの透過能に相当する。

5. 4. 小括

STEMを使って金属材料の微細組織とくに転位を観察する方法について研究し、次の結果が得られた。

- 1) STEMの分解能は電子銃の輝度によってきめられている。金属材料のように電子線の透過しにくい試料をSTEMで観察するためにはプローブ電流を大きくすること、像のコントラストをできるだけ大きくする結像条件を選ぶことが必要である。
- 2) STEMでは非常に厚い試料を観察できる。
- 3) STEMを有効に使うためにはTEMとはちがった結像条件を使う必要がある。

参 考 文 献

- 1) R. Hilli Mathematical Theory of Plasticity, Oxford Univ. Press, 1950, Section V.
- 2) 田村今男：鉄鋼材料強度学, (1969) 日刊工業新聞社.
- 3) G. B. Olson and M. Cohen : Met. Trans. **7A** (1976), 1897, 1905, 1915.
- 4) Z. Nishiyama : Sci. Rep. Tôhoku Univ., Series 1, **23** (1934), 637.
- 5) H. Kessler and W. Pitsch : Arch. Eisenhütt., **38** (1967), 321.
- 6) G. C. Grosskreutz : phys. stat. sol. (B), **47**, 11, 359.
- 7) H. Mughrabi : "Strength of Metals and Alloys" Proc. Intern. Conf. Strength of Metals and Alloys, Ed. by P. Haasen, V. Gerold and G. Kostorz, Pergamon, Oxford, (1979), 1615.
- 8) T. Takeuchi : Trans. JIM, **7** (1966), 1.
- 9) S. Ikeda : J. Phys. Soc. Japan, **27** (1969), 1564.
- 10) T. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan, **27** (1969), 436.
- 11) A. S. Keh and Y. Nakada : Proc. Intern. Conf. Strength of Metals and Alloys. Tokyo, Trans. Japan Inst. Met. **9** (1968), Suppl. P. 465.
- 12) T. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan, **26** (1969), 354.
- 13) T. Takeuchi : Trans. JIM, **16** (1975), 629.
- 14) T. Takeuchi : Trans. JIM, **17** (1976), 313.
- 15) T. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan, **40** (1976), 741.
- 16) T. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan, **41** (1976), 490.
- 17) T. Takeuchi : J. Phys. Soc. Japan, **42** (1977), 580.
- 18) Y. Kawasaki : J. Phys. Soc. Japan, **36** (1974), 142.
- 19) Y. Kawasaki : Japan. J. appl. Phys, **18** (1979), 1429.
- 20) P. Ambrosi and Ch. Schwink : Script. met, **12** (1978), 303.
- 21) A. P. Pogany and P. S. Turner : Acta Cryst, **A24** (1967), 103.
- 22) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, and M. J. Whelan : Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, (1965), 247.
- 23) H. Hashimoto : High Voltage Electron Microscopy (Proc. of 3rd Int. Conf. on HVEM), Academic Press, (1974), 9.
- 24) C. J. Humphreys : Phil. Mag. **25** (1972), 1459.

研究発表

(口頭)

- 1) 延性材料の中の開口型の割れのまわりの応力分布, 武内朋之, 日本金属学会, **52**, 10.
- 2) 理想的塑性材料における割れの生長条件, 武内朋之, 日本物理学会, **53**, 3.
- 3) Fe-Ni-Mn合金における等温マルテンサイトの晶癖面と成長過程, 梶原節夫, 日本金属学会第81回大会, **52**, 10.
- 4) Fe-Ni合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす結晶粒度, 前歪及び逆変態の影響, 梶原節夫, 日本金属学会第82回大会, **53**, 4.
- 5) Cu-37.7at%Zn合金のマルテンサイトの逆変態 (fcc $\rightarrow$ bcc) に伴う転位の発生, 梶原節夫, 菊池武正見, 同上.
- 6) 9Rマルテンサイト相における結晶境界の超微細構造—格子像による研究—, 深町正利, 梶原節夫, 同上.
- 7) Fe-Ni-Mn等温マルテンサイトの成長過程の連続観察, 梶原節夫, 日本金属学会第83回大会, **53**, 10.
- 8) マルテンサイト核形成におよぼす転位及び結晶粒界の影響, 梶原節夫, 日本金属学会第84回大会, **54**, 4.
- 9) Fe-Niマルテンサイトの逆変態における形状変形の可逆性, 梶原節夫, 同上.
- 10) BCC $\rightleftharpoons$ 3R繰返し変態とBCC相中の転位構造, 梶原節夫, 菊池武正見, 同上.
- 11) 9R $\rightarrow$ 3R変態過程の格子像及び電子回折による研究, 深町正利, 梶原節夫, 同上.
- 12) マルテンサイトと母相の相境界における転位構造の電顕観察, 梶原節夫, 菊池武正見, 日本金属学会第85回大会, **54**, 10.
- 13) Fe-Ni-C合金の逆変態と形状記憶現象, 梶原節夫, 同上.
- 14) Fe-Ni-Cマルテンサイトの逆変態の電顕観察, 梶原節夫, 菊池武正見, 日本金属学会第86回大会, **55**, 4.
- 15) Fe-Ni-Mn等温マルテンサイトの電顕観察, 梶原節夫, 同上.
- 16) Fe-Ni-C合金の γ/α' 相境界における転位及び逆変態した γ 相中の転位構造の観察, 梶原節夫, 菊池武正見, 日本金属学会第87回大会, **55**, 10.
- 17) マルテンサイトの逆変態によって生じる転位の生成機構, 梶原節夫, 同上.
- 18) マルテンサイト変態温度とオーステナイトの降伏応力との関係, 梶原節夫, 日本金属学会第88回大会, **56**, 4.
- 19) 鉄単結晶の引張り圧縮変形と破壊, 池田省三, 日本金属学会, **52**, 10.
- 20) 鉄単結晶のくり返し変形の温度依存性, 池田省三, 日本金属学会, **54**, 4.
- 21) Temperature Dependence of Fatigue Process of Iron Single Crystals, S. Ikeda, 5th. Intern. Conf. Strength of Metals and Alloys, Aachen, August, 1979.
- 22) 鉄単結晶の疲労き裂発生の温度依存性, 池田省三, 日本金属学会, **54**, 10.
- 23) 鉄単結晶の低サイクル疲労中の転位組織変化, 池田省三,

- 日本金属学会, 55. 10.
- 24) 高温変形したCu-10at%Al単結晶の転位構造, 川崎要造, 武内朋之, 日本金属学会, 55. 4.
- 25) 走査透過電子顕微鏡像の画像解析, 深町正利, 横川忠晴, 日本自動制御協会, 55. 11.
- (誌上)
- 1) Stress Distribution around a Crack Tip in Non-Harden-
ing Materials under Plane Strain, T. Takeuchi, J.
Phys. Soc. Japan, 47 (1979), 1216.
 - 2) Condition of Crack Growth in High-Strength Ductile
Materials, T. Takeuchi, J. Phys. Soc. Japan, 47 (1979),
1224.
 - 3) The Martensite-Austenite Interface and the Thickness
of Twins in Martensite in Fe₃Pt, S. Kajiware and W. S.
Owen, Scripta Met., 11 (1977), 137.
 - 4) In Situ observation of the Inheritance of Dislocations
in the Martensitic transformation in Cu-Zn Alloy, T.
Kikuchi and S. Kajiware, Proc. 5th Int. Conf. on High
Voltage Electron Microscopy, Kyoto, (1977) p. 607.
 - 5) Reversibility of Crystal Orientation in the Reverse
Martensitic Transformation in Fe-Ni Alloys, S. Kaji-
ware, Phil. Mag., A39 (1979), 325.
 - 6) Reversibility of Shape Deformation in the Reverse Mar-
tensitic Transformation in Fe-Ni Alloys, S. Kajiware,
Phil. Mag., A41 (1980), 403.
 - 7) Lattice Imaging Study of the Deformation-Induced
Transformation from 9R to 3R Martensite, M. Fukama-
chi and S. Kajiware, Proc. 3rd Int. Conf. on Martensitic
Transformations, Cambridge, USA, (1979) p. 362.
 - 8) Observation of Early Stages of Martensite Formation
in Fe-Ni-Mn Alloys, S. Kajiware, Proc. 3rd Int. Conf
on Martensitic Transformations, Cambridge, USA,
(1979) p. 362.
 - 9) Martensitic Transformation in Very Fine Grain Crystals,
S. Kajiware, Proc. Japan-U. S. Seminar on Mechanical
Behavior of Alloys Associated with Displacive Phase
Transformations, Troy, N. Y., USA, (1979) p. 107.
 - 10) Lattice Imaging Study of Boundaries in Martensite in
Shape Memory Alloys, M. Fukamachi and S. Kajiware,
Japan. J. Appl. Phys. 10 (1980), L479
 - 11) Morphology and Crystallography of the Isothermal Marten-
site Transformation in Fe-Ni-Mn Alloys, S. Kajiware,
Phil. Mag. A43(1981), 1483.
 - 12) Push. Pull Fatigue of the {110} and {410} Single Crys-
tals, of Iron, S. Ikeda, Trans JIM, 20 (1979), 235.
 - 13) Temperature Dependence of Fatigue Process of Iron
Single Crystals, S. Ikeda, "Strength of Metals and
Alloys" Proc. Intern. Conf. Strength of Metals and
Alloys, Ed. by P. Haasen, V. Gerold and G. Kostorz,
Pergamon, Oxford, (1979) p. 1615.
 - 14) Substructure Development during Low Cycle Fatigue of
Iron Single Crystals at 423K, S. Ikeda: Trans. JIM, 22
(1981), 267.
 - 15) Cell Structures in Copper Single Crystals Deformed
in the {001} and {111} axes, Y. Kawasaki and T.
Takeuchi: Script. Met. 14 (1980), 183.
 - 16) 走査透過電子顕微鏡の金属材料組織観察への応用, 深町正
利, 日本金属学会会報, 19 (1980), 791.

複合材料特性におよぼす異相界面の影響に関する研究

経常研究

非鉄金属材料研究部（昭和56年4月3日機能材料研究部に改組）

渡辺 治，富塚 功，小沢英一，塩田一路

昭和51年度～昭和54年度

要 約

複合材料は異種材料の組合せによって作られるものであり、素材間の接触界面の性状が、得られた複合材料の健全性や安定性に影響する。そこで本研究では各種複合材料の中で、繊維強化型のものを取り上げ、まず金属—金属系複合材料の異相界面近傍の変形挙動が、界面を通して相互の素材にどのような影響を及ぼすかを検討し、それが複合材料の強度にどのように反映するかを明らかにした。一方非金属—金属系では、特にその高温安定性について素材相互間の反応性を中心として解明するとともに、その安定性向上の方法を提起した。さらに繊維材とマトリックスの間の反応抑制や、界面接合の改善のために、繊維材への液相被覆についても試み一応の目的を達し得た。

1. 金属繊維—金属マトリックス複合材料の機械的性質

1. 1. 序

複合材料の強度は、構成要素である母相金属と強化繊維材のそれぞれの強度に、それぞれの体積含有率をかけ合わせた量の和として表現され、実験結果ともよく一致するところから、複合則と呼ばれて非常に利用されている。しかしながら、金属—金属複合材料の場合には、しばしば、複合則による期待値よりも高い値が報告されている^{1)~5)} また複合材料の伸びが、強化繊維材料の伸びに比べて大きいことも知られている。これらの結果は、三軸応力^{2) 6)} 加工硬化^{4) 6)} などから説明されてきたが、1969年ミレイコ⁷⁾ は、繊維材料とマトリックスのそれぞれの応力—歪曲線を、 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon)$ の式で表現し（ σ_0 と n を実験的に決める）、これと複合則を用いて、複合材料の応力—歪曲線を作り、これに不安定破壊の条件を適用することによって、金属—金属複合材料の強度と伸びについて同時に説明することが出来た。

著者らは、ミレイコの説が実験結果をよく説明することは認めるが、次の二点の事が問題であると考えた。

- (1) マトリックスと強化繊維の応力—歪曲線は、個有のものであり、複合化しても変わらない。
- (2) 複合材料の応力—歪曲線は、その最大荷重の点で、不安定破壊する。

そこで、本研究では、金属マトリックス中の金属繊維の変形挙動を明らかにし、更にマルチプルネッキング等で論じられている局所の変形に伴う、局所的加工硬化の役割を明らかにし、金属系複合材料に伴う複合則からのずれの原因を明らかにすることを試みた。

1. 2. 実験方法

本研究では、問題点を明確にするためにモノフィラメント複合材料を用いた。

1. 2. 1. 供試繊維材料

繊維材料としては、東邦金属㈱製の $50\mu\text{m}\phi$ と $100\mu\text{m}\phi$ のタングステン線を用いた。実験は $100\mu\text{m}\phi$ で強度約 $260\text{kg}/\text{mm}^2$ のタングステン線を中心に行い、タングステンの強度変化と複合材料の変形挙動との関連を追求する場合には、東邦金属に依頼し、特に熱処理等の操作を行うことによって準備した、高強度のタングステン線を用いた。これらのタングステン線に銅の電気メッキを行い、複合材料とした。

1. 2. 2. 銅メッキ

銅メッキには、硫酸銅メッキ液（硫酸銅; $250\text{g}/\ell$ 、硫酸; $50\text{g}/\ell$ ）を用い、室温で、電気密度約 $5\text{A}/\text{dm}^2$ でメッキを行った。繊維含有率（以下 V_f とする）の変化はメッキ時間の変化によったが、メッキの進行と共に電流密度が低下するため、電流密度が5%下がる毎に電流を増加しほぼ一定の電流密度になるようにした。

得られた試料は、充分に洗浄し、供試材としたが、マトリックス銅の硬度をコントロールする目的で、必

要に応じ、水素雰囲気中、各種の温度で2時間熱処理した。

1. 2. 3. 引張り試験

用いた試験機は、インストロン型のTOM200D型万能試験機である。試料は、 $20 \times 35 \text{ mm}^2$ のプラスチック板に瞬間接着剤で固定し、次いで、X、Y方向へ微動可能なチャックで、引張り軸と複合材の繊維軸を合せた後試験機に固定した。標点距離は60mmを標準とした。変形後の試料観察には、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いた。

1. 3. 実験結果及び考察

1. 3. 1. 銅マトリックス中のタングステン線の応力-歪曲線について

銅マトリックス中のタングステン線の応力-歪曲線を直接得ることは、ほとんど不可能と思われる。一つの方法は、複合材料とマトリックス銅のそれぞれの応力-歪曲線から複合則を用いて算出することである。しかしそれでは、始めから複合則の正当性を論じていることと同じであり、客観的実証にはなりがたい。そこで、ここでは金属の変形が、塑性域に達すると、一度抜重して再度荷重を負荷した場合、抜重した時の荷重に達するまでは、ほぼ弾性的挙動を示し、その荷重をすぎると塑性変形を開し、 $\partial\sigma/\partial\epsilon$ が減少することに注目し、これを利用することにより、銅中のタングステン性の応力-歪曲線を得た。

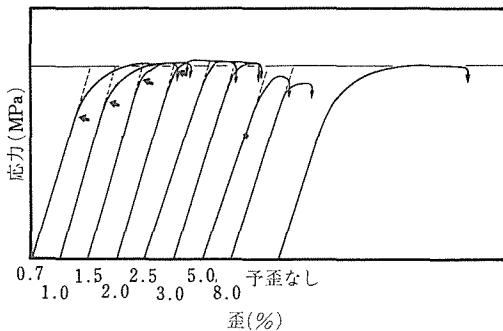


図1 種々の予歪を与えられたタングステン線の再負荷時の応力-歪曲線

図1は予歪を与えたタングステン線を再び変形した時の応力-歪曲線の様子を示している。矢印は抜重した応力を示し、くり返し引張試験された時の応力-歪曲線が重ねて示されている。再荷重された試料は、最初抜重された辺りまで弾性的にたち上がり、抜重した時の荷重を越えると塑性変形が始まっている。弾性範囲内での抜重、再荷重では、応力-歪曲線にこうした

差異が生じないので、図2の方法によった。すなわち図2は、各種 V_f の試料における同一歪時の応力の変化を示している。この図から逆に一定の V_f における応力と歪の関係を知ることができる。

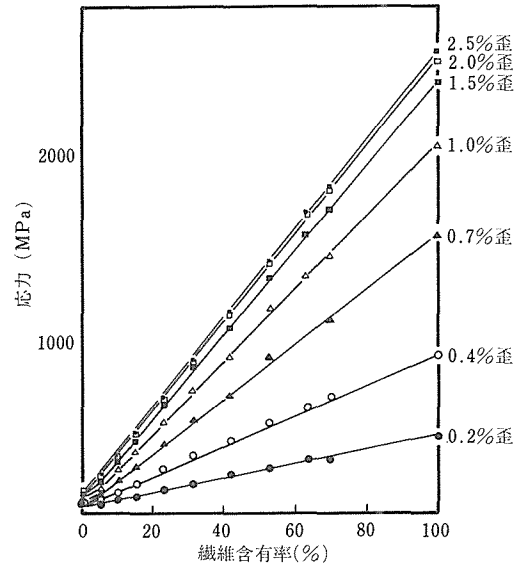


図2 各種歪時における応力と繊維含有率(%)の関係

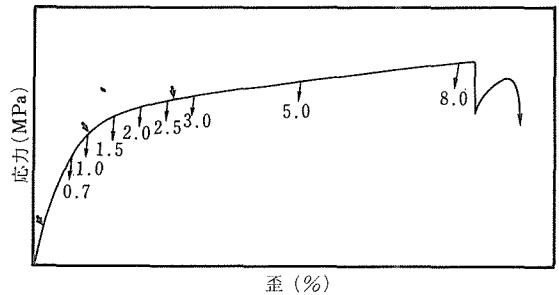


図3 繊維含有率4%の複合材料の応力-歪曲線と(抜重-繊維抽出-再負荷)実験を行った各歪点

以上の基本データを求めた後、4% V_f の複合材料における応力-歪曲線を求めた。図3はその結果である。この曲線で複合材の破断直前に急激な応力低下とその回復(ここでは以後セレーションという)が認められるが、これについては次の項で述べる。図の中に示されているように、この曲線から応力と歪の測定点を、8点選び出し、8本の試料のそれぞれに所定の8点のいずれかの歪を与えた後、抜重し、そこから電解によってタングステン線を抽出し、再びその抽出されたタ

ングステン線の引張り試験を行い、得られた応力-歪曲線から、抜重時にタングステンが荷っていた応力を決定した。これらの応力と歪を、応力-歪のグラフ上に表わしたものが図4である。これをミレイコの考えのもとに算出された曲線（点線）と比較してみると、高歪側で応力が低くなっている。また、この応力-歪曲線は、マトリックスの熱処理温度に依存していた。このことはマトリックス中のタングステン線の応力-歪曲線が、固有でないことを意味し、ミレイコの仮定が満されていないことを示すものである。

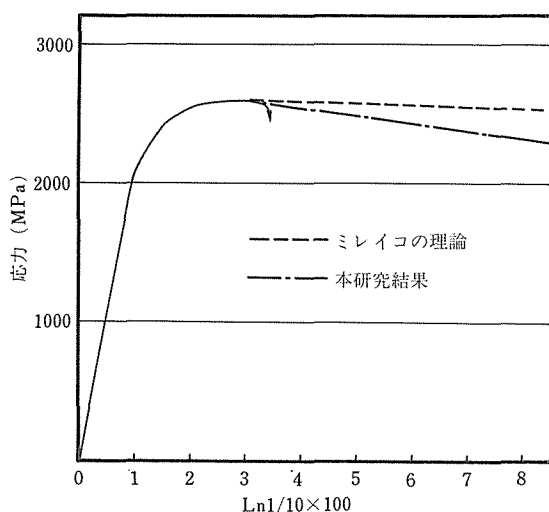


図4 本研究で得られたマトリックス中の繊維材料の応力-歪曲線とミレイコの理論から得られる応力-歪曲線の比較

不安定破壊条件については、 V_f の低いものを除いてほとんどが最大負荷時に破断せず、ミレイコの仮定が一般的には成立しないことが分った。

1. 3. 2. 複合材料の変形時における加工硬化の役割

銅マトリックス中におけるタングステン線の応力-歪曲線はマトリックスの状態に依存しつつ変化することを認めた。そこで金属-金属複合材料の強度及び伸びについて改めて考える必要がある。この問題を考える一つの糸口は、図3に見られたセレーションである。マトリックス中で線材が破断したときにこのようなセレーションが現われた。複合材では線材の破断とともに、線材によって支えられていた外部応力は解放され、マトリックスによって支えられていた応力のところで釣り合うようになる。それがセレーションの

底の部分である。従って、この値とセレーションの発生直前の複合材料にかかっていた応力とから、マトリックス中の線材が、破断直前に荷っていた応力を見積ることができる。図5は470℃で熱処理された試料における、マトリックス銅と銅中タングステン線の応力-歪曲線を示したものに、セレーション発生時における線材破断部周辺マトリックスと、タングステン線とが、それぞれ受けていた応力を△と▽印で示したものである。タングステン線の応力-歪曲線は、破断した試料の残部から、タングステン線を抽出し、その破断応力から得たものである。この図からみても明らかなように、マトリックスの破断周辺の負荷応力は、単独の場合のそれより極めて高く、局所的加工硬化の存在が明確である。この局所的加工硬化が、線材のネッキングを抑制し、大きな破断伸びの原因となるものと考えられる。

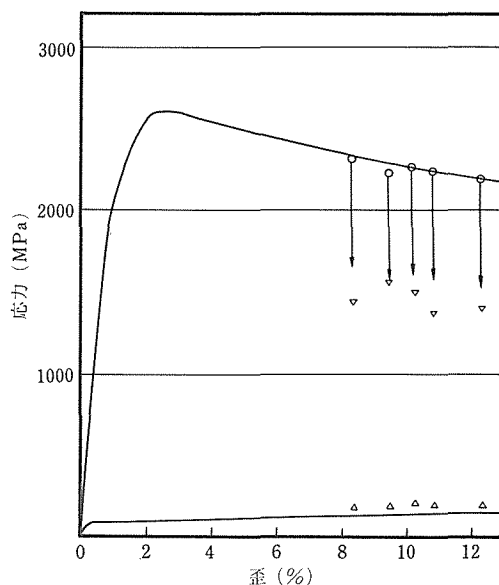


図5 複合材料内部で繊維材料が破断した歪及び破断直前に破断直前の繊維部分とその周辺マトリックスが荷っていた応力（▽と△で示されている）

局所的に最初のネッキングを抑制されたタングステン線は、次に弱い場所でネッキングを生じ、更にそれが抑制されるというプロセスをくり返すものと考えられる。そこで著者は、各種条件で、そのくり返しプロセスの実証を試みた。図6は、50 μ m ϕ のタングステン線（強度約300kg/mm²）を用いたVr1.45%複合材料から得られた、マルチプルセレーションの例である。

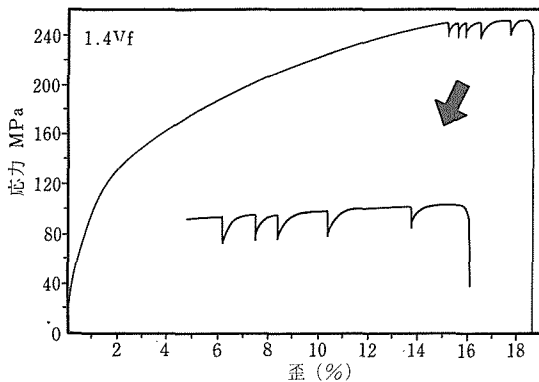


図6 複合材料中で繊維材料が数回の破断を行った時のマルチプルセレーション

図中の数字は、各セレーションに対する線材の破断直前の負荷応力と、マトリックス及び複合材の負荷応力を示している。伸びの増加と共に複合材料全体の負荷応力は微増しているが、タングステン線の破断強度は減少しており、全体の増分をマトリックスの加工硬化によって補っていることがよくわかる。いずれにしてもより弱いところから順々に破断が連鎖している。

以上のような線材の弱い部分から強い部分への破断の移行は、タングステン線の単独の強度とされる最も弱い部分の強度よりも、高い強度を利用することができたことを意味し、これによって、複合材料の強度レベルが上昇したことを示唆するものと考えることができる。マトリックスの「局所的加工硬化によるネッキングの抑制」という考えをもとにした、複合則からの強度のずれの説明は、以上のような線材の強度レベルの上昇という観点から説明できる。

1. 3. 3. 小 括

本研究では、従来信じられているミレイコ理論について、そこに含まれる仮説を実験的に否定し、変ってマトリックスの局所的加工硬化の存在から線材の強度がより有効に利用されるなどの考えによって、複合材料の強度と伸びの異常さに対する考え方を示した。マトリックスの局所的加工硬化は、マトリックスの粒度、転位密度、軸方位等で様々に変化するので、セレーションの出方、複合則からのずれ量、伸び量は、様々に変化する。本研究では、それらについてもいくつかの例を示したが、ここでは省略させていただく。

2. 炭素繊維—ニッケル複合材料の機械的性質と安定性

2. 1. 序

複合材料の力学的特性は、一般にその複合材料の製造の履歴によって決まるマトリックスと強化材のそれぞれの力学的特性に配合比の重みをつけた平均、すなわち複合則によって記述される⁸⁾。しかしこの場合複合材料の中で、外部から加えた応力をマトリックスから繊維に伝えるための両者の間の界面状態が重要な役割を果たす。従来の研究において溶射、溶侵、粉末冶金的手法で試験的に製造されている金属基複合材料については一応単純に複合則を適用することによって力学的特性を記述することに成功している。^{9) 10)} これらの製造法に対し電析法を用いた複合材料では、繊維—マトリックスの界面密着度が高く、従って優れた複合材料の特性が得られると期待される。しかしながら電析法を用いた複合材料の力学的特性については詳細な研究がなされていない。電析によって得られた金属は析出条件によって、その特性が大きく影響を受ける。¹¹⁾

電析されたNiについては従来多くの研究があるが、それらの研究は主として工業的見地より操作の効率、経済性の点からできるだけ高速・高電流密度でNiを得ることを目的としている。しかし炭素繊維のような特殊な材料にNiを電析するためには従来最適とされている条件が必ずしも良いとは云えず、研究もほとんどなされていない。従ってそれによって得られた複合材料の力学的特性を複合則より求めることは困難となる。またNiが耐熱金属材料の基材の一つとして使われていることから、耐熱繊維との複合化による耐熱性の向上も期待できるが、この系の複合材料を高温保持した場合の諸特性については全く研究されていない。

本研究では連続的に炭素繊維にNiを電析被覆し、高温加圧することによって得た複合材料の力学的特性を電析条件との関連において検討した。さらにその複合材料を高温保持した場合の力学的特性の劣化の過程とその劣化の防止について調べた。

2. 2. 実験方法

強化繊維試料としてはPAN系の高強度炭素繊維を用いた。この繊維は直径約 $7\mu\text{m}$ の単繊維が2000本集まったヤーンの形態をしている。まずこのヤーン中の各単繊維に均一かつ緻密に、しかもNiを連続的に被覆

することを試みた。電析には長さ50cmの槽の浴の入口と出口側に繊維の送り・巻取りを連続的に行えるように回転電極を付した装置を用いた。浴液としては $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 150g/l, NH_4Cl 15g/l, H_3BO_3 15g/l のものを用いた。この液では通常の操作条件は pH 5.6~6.2, 温度20~30℃, 電流密度0.5~1.5A/dm² である。陽極には99.99%Ni板を用いた。

この浴を用いて浴液の攪拌状態, 電極の設置方法, 印加電圧, 電流, 浴中のヤーン張力, 試料の送給速度などの諸因子を変化させて最適条件を求めた。なお複合材料中の炭素繊維含有量はマトリックスとなるNiの被覆量によって制御した。

次にNi被覆した炭素繊維を方向を揃えて高温加圧し, 塊状複合材料を得た。得られた複合材料について炭素繊維含有量に対する引張り強度を求めた。またその結果と複合材料の破断面の状態および, 電析条件に対する析出Niの性質との関連をSEM, X線を用いて検討した。さらに塊状複合材料を600℃~1000℃, 1hr~10hrの範囲で 2×10^{-5} Torr の真空中で加熱して, その引張強さの変化を求めた。その結果得られた強度低下の原因を, SEM, X線, EPMA などの測定結果をもとにして究明した。またこの強度低下を防止するためにNiとCuを二重電析被覆し, それを高温加熱によって拡散合金化させたものについて, 炭素との反応性をNiの場合との比較のもとに検討した。

2. 3. 結果と考察

2. 3. 1. 炭素繊維強化Ni基複合材料の常温特性

炭素繊維強化Ni基複合材料の一過程として, 炭素繊維の集合体であるヤーンに対し, 電析法によって均一な厚さで緻密なNi被覆を施すための条件を求めた。通常的手段では一般に繊維束の外側への電析が多く, 内部繊維まで均一に電析しにくい。しかし筆者等は電析の際上述のような諸因子の影響について調べた所, 本実験では電解浴中のヤーンに加わる張力を可及的に小さくし, 繊維束を疎にすることによって繊維の間隔を上げ, ヤーン中心部へのNiイオンの拡散を妨げないこと, 炭素繊維に印加する電流を電析浴の入口側と出口側で等しくすることによって良好な均一被覆を得ることができた。

次にNiを電析被覆した炭素繊維束を高温加圧するには, 炭素繊維含有量の如何によらず, 600℃, 250kg/cm², 2×10^{-5} Torrで15分間の条件が最適条件であった。この条件で製造した複合材料の一例を写真1に示す。写真に見られるように炭素繊維は複合材料中に均一に分布しており, 空隙などの欠陥もなく, また繊維

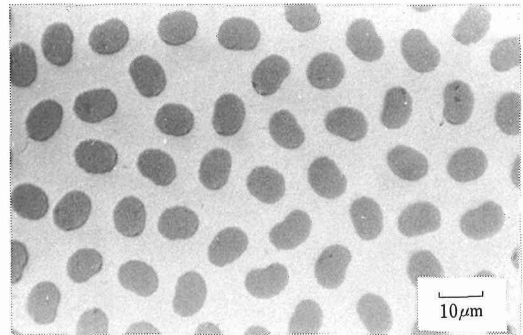
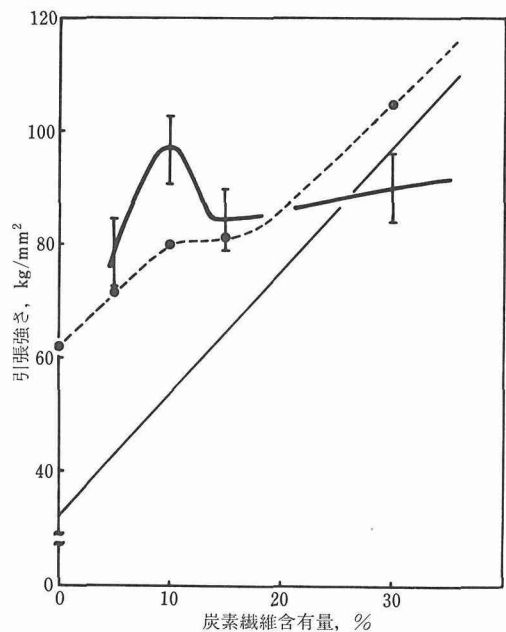


写真1 炭素繊維 (30vol%) - Ni複合材料の断面
(成形条件; 250kg/cm², 600℃, 15分間)

の損傷も認められない。得られた複合材料の引張強さの結果を図7中の太線で示した。これに対し, 複合材料の製造条件が, 通常Niが充分焼鈍される温度および時間であることより, 焼鈍Niの強度を用いた複合則の線を図中の細線で示した。これらの2つの結果を比較すると炭素繊維含有量が30%程度では, 理論値と実測値がほぼ一致するが, 10%以下では実測値が理論値の2倍以上にも達する。



太線：実測値
細線：複合則値
破線：修正複合則値

図7 繊維含有量に対する炭素繊維-Ni複合材料の引張り強さの変化

このような現象を検討するために複合材料の破断面をSEM観察した。その結果を写真2 a, b, に示す。

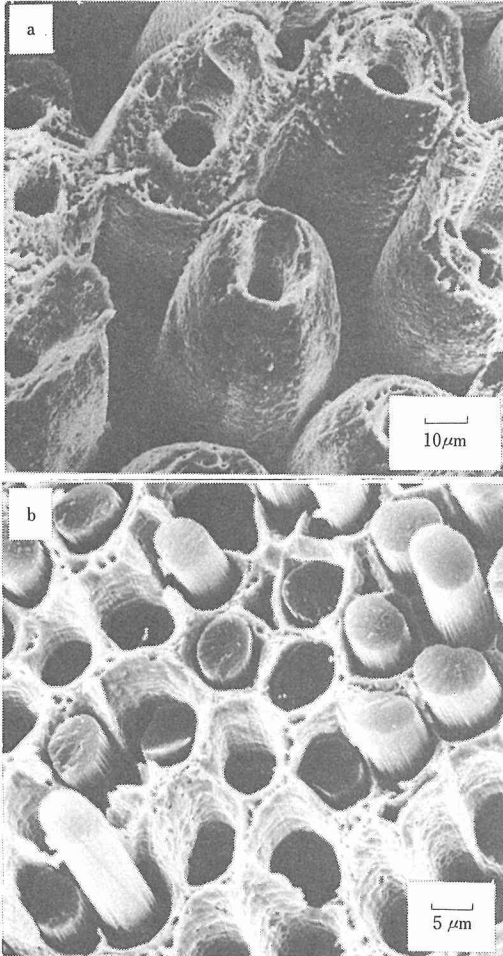


写真2 炭素繊維Ni複合材料の引張破断面

a : 繊維含有量10vol %
b : " 30vol %

a, b では破断の様相が明らかに異なる。すなわち30%繊維含有量の試料では破断後も繊維周囲のNiがお互いに強固に接合しているのに対し、10%の試料では電析したNi同士の界面で剥離が起っている。

この原因を追求するため、電析条件と電析Niの特性との関係について検討を加えた。すなわち電析条件と電析Niの結晶粒、配向性及び強度などの関係からその原因を明らかにすることを試みた。本実験では断面が円形の炭素繊維に一定の電流を印加してNiの被覆を行ったため、Niの析出に伴い直径が増大し、電析電流密度は漸次低下する。そこで各繊維含有率になるようにNiを電析した場合の最終電流密度に相当する電流密度で析出したNiのas depositのもの、及びそれを加圧

成形時と同様の加熱条件で熱処理したものについての引張強度を求めた。その結果を図8に示す。この図に見られるようにas depositのNiは電析電流密度によらず70kg/mm²以上の強度を示す。これに対し同じ試料を熱処理した場合には高繊維含有量の複合材料の製造条件に相当する高電流密度からのNiは強度の低下が著しいのに反して、低繊維含有量に相当する低電流密度からのNiはほとんど強度の低下が認められない。

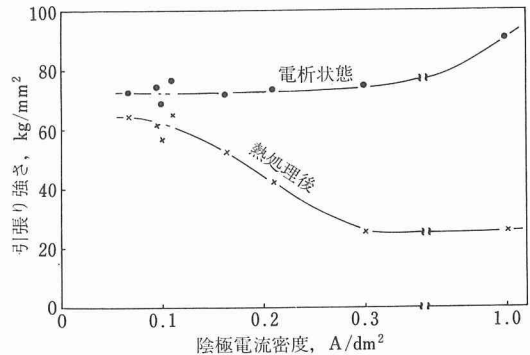


図8 陰極電流密度による析出Niの引張り強さの変化

一方、同じ試料をX線回析によって結晶粒や配向性を検討した結果、高電流密度によるas depositのNiは析出面に(200)面が強く配向するが、低電流密度の場合は無配向状態を示し、熱処理を施すと配向性の強いものは、その配向性がさらに強くなることがわかった。またX線の回析線の広がりから、結晶粒の大きさを求め¹²⁾ その結果を図9に示す。as depositのNiは電流密度によらず結晶粒径は0.1μm以下である。熱処理を施した場合、低電流密度による析出Niは結晶粒の粗大化が起りにくいのにに対し、高電流密度による析出Niは粗大化が著しく、強度の低下が大きい。この結晶粒径と引張強度の間には周知のHall Petchの関係¹³⁾が成立する。

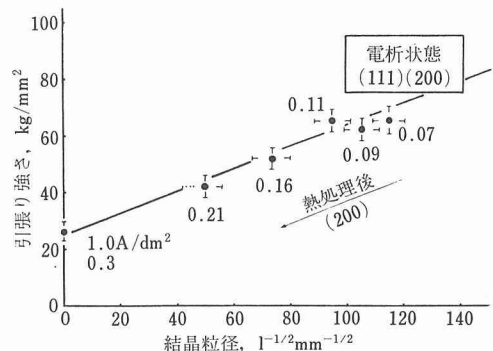


図9 結晶粒径に対する電析Niの引張り強さの変化。電析されたままの状態のNiの(111)および(200)の結晶粒径とその引張り強さを長方形の範囲で示す。熱処理後の試片については(200)の結晶粒径のみを示す。

以上の結果より図7のように低繊維含有量の複合材のマトリックスは粗大化しにくいNiであるため高強度を示したものと考える。また写真2のような析出Ni間の境界ではなく離現象は、析出末期のNi層は上記のように粗大化しにくいため、高温加圧の際にもNi原子が移動し難く、各析出Ni相間での結合が完全でないために起こったものと考えられる。以上の電流密度によるNiの特性の変化を考慮して修正した複合則の結果を図7中の破線で示す。この結果は低繊維含有量の複合材料の引張強さのピークを示唆している。

2. 3. 2. 炭素繊維強化Ni基複合材料の高温特性

上述のような炭素繊維—ニッケル複合材料を高温に保持した場合の特性について検討した。各繊維含有量の複合材料を1000℃までの温度で加熱した後の強度の測定結果を図10に示す。図から認められるように繊維含有量の如何にかかわらず600℃までは室温の強度が十分に保たれることが認められる。600℃を超えると急速に強度の低下が起る。この強度低下の原因を検討するため、低下の途中にある試料の断面を観察した。

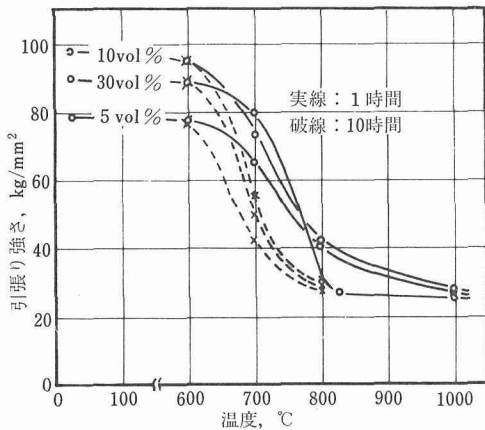


図10 加熱温度による炭素繊維—Ni複合材料の引張り強さの変化

その一例を写真3に示す。この結果を写真1と比較すると、強度低下が始まるとともに炭素繊維内部に白環が認められるようになる。そして強度低下の進行とともに白環が炭素繊維の中心部に移動するのが観察された。この移動量を加熱時間に対して測定した結果の一例を図11に示す。すなわち白環の移動量は近似的に加熱時間の平方根に比例している。この白環はEPMAを用いて分析した結果、ほぼ純Niであることが明らかになった。また炭素繊維の構造をX線回折により検討した結果、Ni環の内側はもとの繊維と同じ、非晶質に近い構造をとり、外側は黒鉛に近い構造をとっていることが明らかとなった。

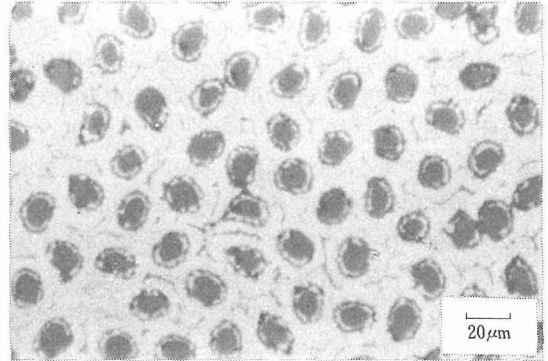


写真3 熱処理後の炭素繊維 (30vol %) —Ni複合材料の断面 (800℃, 1時間)

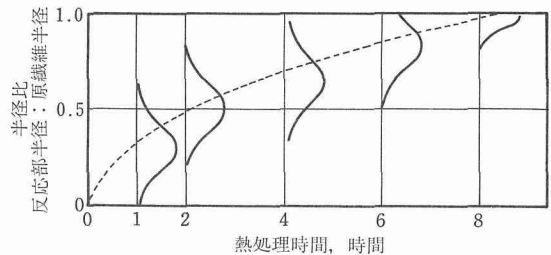


図11 800℃に保持した場合の保持時間に対する反応部の半径比 (反応部半径/原繊維半径)

この炭素繊維とNiとの反応機構を検討するため、熱分解炭素の板状のものにNiを電析させ、これを試料として炭素—Ni間の反応速度を求めた。その結果を図12に示す。この図の勾配より求めた炭素—Ni間の反応の

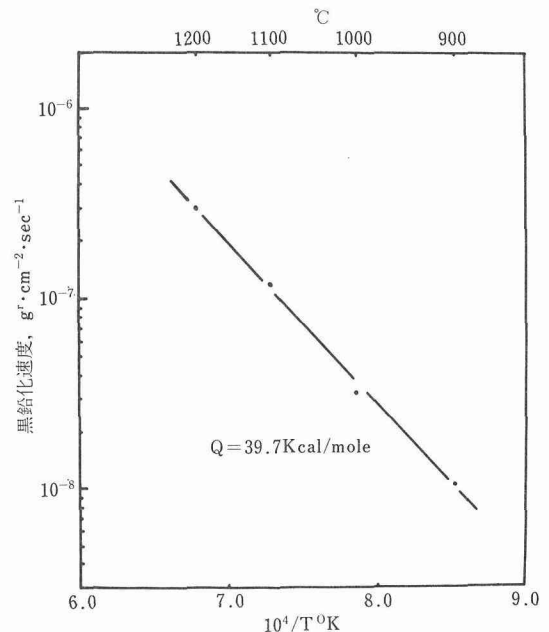


図12 Niによる黒鉛化速度のアーレイヌスプロット

活性化エネルギーは39.7kcal/molであり、この値はNi中への炭素の拡散の活性化エネルギー(38.5~40.0kcal/mol)¹⁴⁾と一致する。この事は炭素がNi中に拡散することが反応を律していることを示し、これに基づいて反応中のNi環の厚さ及び表面積からNi環の移動量を求めると、ほぼ図11と同様な時間の平方根に比例するという結果が得られた。すなわち炭素—Ni間の反応は写真3に見る限り、Ni環が炭素繊維中心部へ移動するようと思われるが、実際はNi環の内側の化学ポテンシャルの高い非晶質炭素がNi環に溶解し、Ni環中に拡散して外側の安定な黒鉛状炭素上に析出することにより反応が進行するということが明らかとなった。

以上の結果に基づいてこの炭素—Ni間の反応を抑制することがこの系の複合材料の耐熱性を高めることにつながる。そのためにはNi中の炭素の拡散を抑制しなければならない。そこで炭素と反応性がほとんどなく、かつNiとはお互いに完全に固溶するCuに着目し、それをNi中に添加することによる反応性の変化を観察した。その結果を図13に示す。すなわちNi中にCuを添加するとCu 5at%程度では純Niの場合とほとんど反応性の差が認められないが、Cu 10at%では純Niの約20%、Cu 20at%では約10%程度まで反応性が低下する。この結果から合金化によって炭素との反応を抑制することができることが明らかとなった。

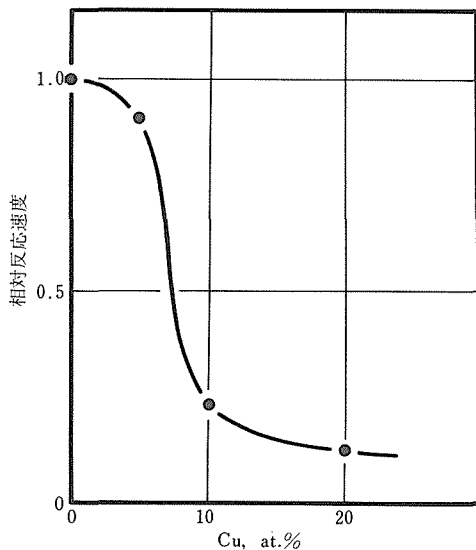


図13 純Niによる炭素の黒鉛化速度を1とした場合のCu濃度による黒鉛化速度の変化(1000℃)

2. 3. 3. 小 括

炭素繊維—ニッケル複合材料について、その製造条件及び熱処理に伴う界面状態が、機械的性質、高温安定性に与える影響について検討し、次の結果を得た。

- 1) 電析法による複合化では、電析浴の入口と出口に、同電流を印加し、張力を小さい状態にすることによって、炭素繊維に連続的に、しかも均一なNi被覆を施すことができた。得られた炭素繊維ヤーンは600℃、250kg/cm²で真空加圧成形することによって健全な複合材料として得られることが明らかとなった。
- 2) 得られた複合材料の機械的強度については、低繊維含有量の場合には、低電流密度でNiの析出が進行するため、高温加圧成形の際に、結晶粒の成長が起り難く、従って通常の複合則で予想される値よりも、はるかに高い強度を示すことを明らかにした。
- 3) 炭素繊維—ニッケル複合材料の高温安定性を高温強度の測定から調べた所、600℃を超えると繊維の劣化のため急激に低下することを認めた。この繊維の劣化原因を詳細に調べた所、炭素が連続的にNi中に固溶—拡散—析出する現象によって、炭素繊維が黒鉛化するためであることが判明した。
- 4) 炭素—Ni間の反応を抑制するためには、炭素に対する親和性の小さいCuをNiに添加したところ、Cu 10at%以上で顕著な効果があることを認め、炭素繊維—ニッケル複合材の高温安定性を向上させるための重要な示唆を与えた。

3. 炭素繊維の表面改質に関する研究

3. 1. 序

炭素繊維は繊維強化プラスチックの補強用繊維として実用的に利用され、その適用範囲も益々広がっている。しかし金属と複合化した材料の工業的利用は殆んど進んでいないのが現状である。その原因は炭素繊維が金属マトリックスに対して濡れ性に乏しかったり、反応性が高かったりし、そのため健全な複合材料を作るのにかなりの困難を伴うことにあるとされている。繊維とマトリックスの親和性を増すためには、通常繊維に何らかの方法で表面処理を行う方法が用いられるが、まだ十分な成果をあげる表面処理法が見出されていないように思われる。そこでこの問題の解決の一助とするために、酸化チタンや炭化チタンを炭素繊維の表面に被覆することを試みた。特に先ず繊維の表面に酸化チタンを被覆し、これを還元して炭化チタンに変える方法について検討を行った。

酸化チタンを被覆する方法としては、従来有機チタ

ン酸エステルの加水分解¹⁵⁾や、熱分解¹⁶⁾を利用する方法が知られている。しかし加水分解では酸化チタンの大粒が生じ易く、今回の目的に適當でないと考えたので、有機チタン酸エステルの中では比較的安定なテトラオクタデシルチタネート (TOT) を液相で繊維上に被覆し、これを加熱して酸化チタンの被覆層を得る方法について検討した。この場合まず炭素繊維の粉末状のものをういて加熱温度と生成物の関係を調べ、次いで炭素繊維自体への直接被覆を試みた。

3. 2. 試料及び実験方法

3. 2. 1. 炭素繊維及びTOT

使用した炭素繊維はピッチ系のもの (1000℃加熱処理, 2000℃加熱処理, 3000℃加熱処理の3種類), リグニン系のもの (1500℃加熱処理, 2000℃加熱処理の2種類) 及びPAN系のもの (高強度タイプ, 高弾性タイプの2種類) の合計7種類である。

TOTは市販の98%純度のものを使用した。

3. 2. 2. 熱分析, 及びX線回析

炭素繊維の粉末に等重量のTOTを加えてよく混合し, その約180mgを用いて示差熱と熱天秤の兼用の装置によって熱分析を行った。昇温速度は4℃/minとし, 雰囲気は若干流れている状態のアルゴン雰囲気とした。所定の温度まで昇温した後, 電気炉を取り除いて試料をできるだけ急冷されるようにした。得られた試料の一部を厚さ0.8mmのプラスチック板に孔をあけたホルダーに詰め, これから1mmφのピンホールコリメーションを用いた透過法によるX線回析像を測定した。

3. 3. 結果及び考察

3. 3. 1. 熱分解挙動及び生成物

熱分析で得られた結果 (図14) によれば, 熱分解は一般に150~500℃の範囲で大きな減量があり, いったん定量となった後, 800~900℃以上で新たに重量減少が始まるという挙動を示した。この結果とTOTを単独で加熱した場合の結果¹⁷⁾を比較すると, 最初の減量は主としてTOTの熱分解による有機物の逸散によるものと考えられる。しかし微分減量曲線 (図15) によると, この段階で既に炭素繊維の種類によって減量挙動に差のあることが認められる。すなわち黒鉛化度の低いピッチ系の1000℃処理とリグニン系の1500℃処理の2種類の繊維では, 他のものと若干異った様子を示し, 後者のものではこの分解が比較的低温で起り, しかも早期に分解が終了しており, 前者のものではこの分解が若干広い温度範囲に及んでいた。これらの事実はTOTのみの場合のこの温度範囲の熱分解に対し, 炭素繊維は少なくとも一部の場合には単なる不活性物

質として存在するのではなく, TOTとの間で何らかの相互作用を起こすことを示唆するものである。

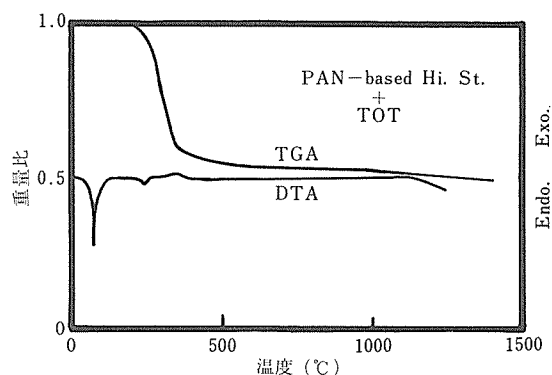


図14 炭素繊維粉末とTOTの混合物のDTA, TGA曲線

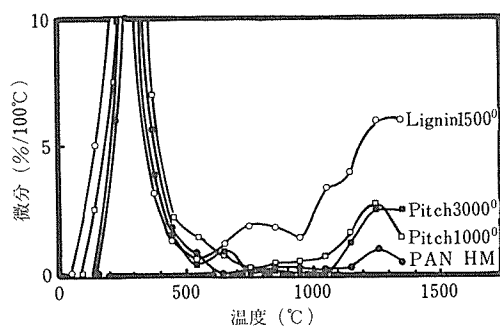


図15 TGAにおける微分減量曲線

一方800℃以上の温度領域での熱分解は主として二酸化チタンの還元によるものと推定されるが, この高温領域でも, 減量の微分曲線は試料繊維によりかなり異なっていた。X線回析の結果によると, この温度範囲の試料のうち, 900℃で得られたものは (リグニン系の1500℃処理のものを加熱した場合を除く) 二酸化チタンの結晶型の一つであるルチル型, 1400℃で得られたものは全ての試料で炭化チタンであったが, 両者の中間の温度領域での生成物はチタンの低級酸化物と推定されるけれども完全な同定が困難であった。その理由はこの温度域で観察される各ピークの中には必ずしも強度が十分でないものがあり, しかも各ピークがASTMカードの与える場所に必ずしも正確に位置しないこと, 及び一酸化チタンと炭化チタンの結晶型が同じで, この間の変化は酸素原子と炭素原子との連続的な置換によって進行することら, X線回析像からは両者を明確に分離することが困難であることによる。

今仮にルチル以外のピークが現われる温度を二酸化チタンの還元開始温度とみなし、炭化チタン以外のピークの見られなくなる温度を炭化チタンの生成温度とみなして、この間の変化を示すと図16のようになる。すなわちルチルの還元開始温度は炭素繊維によって異なり、リグニン系1500℃の繊維では900℃以下、ピッチ系の1000℃の繊維と、PAN系の高強度繊維では1100℃以下、他の繊維では1100℃と1200℃の間にあると言える。また炭化チタンの生成はいずれの試料においても1400℃では完結しているが、1300℃ではPAN系の高強度及び2000℃乃至3000℃処理の各繊維については一部になお酸化物を含んでいることが推定される。なお1200℃ではいずれの繊維の場合でもチタンはすべて酸化物（低級酸化物も含む）の形で存在していると言えるようである。

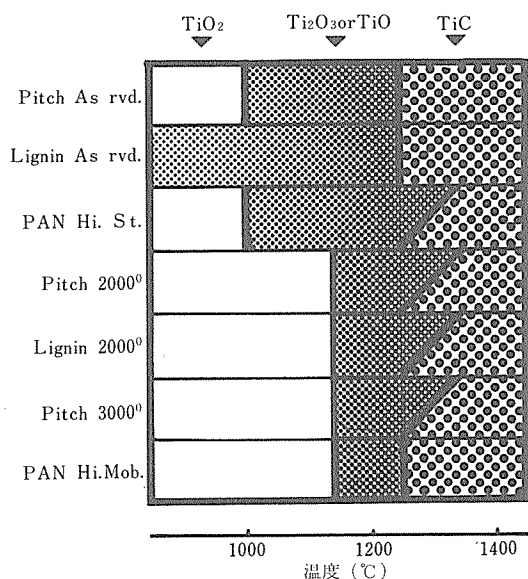


図16 TOTT処理した炭素繊維の加熱処理による表面のチタン化合物の変化

リグニン系の1500℃処理の繊維の酸化チタンの還元が、他の繊維の場合より著しく低い温度で起きるのはこの繊維が不純物としてナトリウムの化合物を含んでいる¹⁸⁾ ナトリウム化合物のある種のもの（例えば炭酸塩）は、900℃以下でも融解することを考えると、この繊維ではある種のナトリウム化合物がTOTTの分解生成物と反応して、ある種の液相の生成物を作り、その結果還元が固相の酸化物の場合より、容易に進行するためであろうと考えられる。一方黒鉛化度の低い

ピッチ系1000℃処理の繊維と、PAN系高強度繊維の還元開始温度が他の試料より若干低いのは、これらの試料では熱処理温度が低いので、1000℃以上の加熱処理では、炭素原子の再配列が起きるので、他の試料の場合より炭素原子が活性状態になるためと考えられる。

炭化チタンの生成温度は1500℃加熱処理で得られたリグニン系炭素繊維と1000℃処理によるピッチ系繊維では同一であったこと、及びPAN系高弾性繊維の場合の炭化チタンの生成温度が繊維自体の推定製造温度に比べて低いということを除けば、ルチルの還元開始温度と相関性があると思われる。前者のリグニン、ピッチ系の場合について、リグニン系では1300℃附近になるとナトリウム化合物の多くは分解昇華してしまうので、ルチルの場合とは異なりナトリウム化合物の影響がなくなるためと考えられるが、PAN系の高弾性繊維の場合については今の所その理由は明らかでない。

なお熱分析の800℃以上で認められる減量開始温度は、X線回析から推定される酸化チタンの還元の開始温度よりも100℃もしくはそれ以上低い。このことは熱分解の初期にはチタンの低級酸化物の量が少なく、しかもその結晶化度が低いいため、X線回析のピークとしては顕著に現われてこないのが、原因となっているものと思われる。

3. 3. 2. 炭素繊維上にTOTTで被覆した状態

溶融したTOTTに炭素繊維末を浸した後、適当な方法で余分のTOTTを取り除いたもの（炭素繊維の種類によって異なるが、PAN系の繊維では繊維1gに対してTOTTが約0.4g程度含まれる結果となった）を、長さ5mm程度に切断し、上述した方法で加熱したものの表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果を写真4に示す。これからTOTTと炭素繊維との濡れは良好であるが（4a）、これを加熱したものでは、生成したルチルがガラス状でないため、被覆層の中に若干大きな粒子が散見される（4b）。この傾向は炭素繊維の種類によらず大同小異で、ルチルが炭化チタンに変わっても大差なかった。しかしリグニン系の繊維の場合のみは大きな針状の粒が認められた（1c）。このことは上で述べたナトリウムの存在下では還元反応が他の場合と異なった方式で進行するという推論を側面より裏づけるものと思われる。

3. 4. 小 括

以上の結果を要約すると次のようである。

1) チタン酸オクタデシルを溶解し、この中に炭素繊維（リグニン系のものを除く）を浸した後、余分のチタン酸オクタデシルを絞り出したものを加熱すること

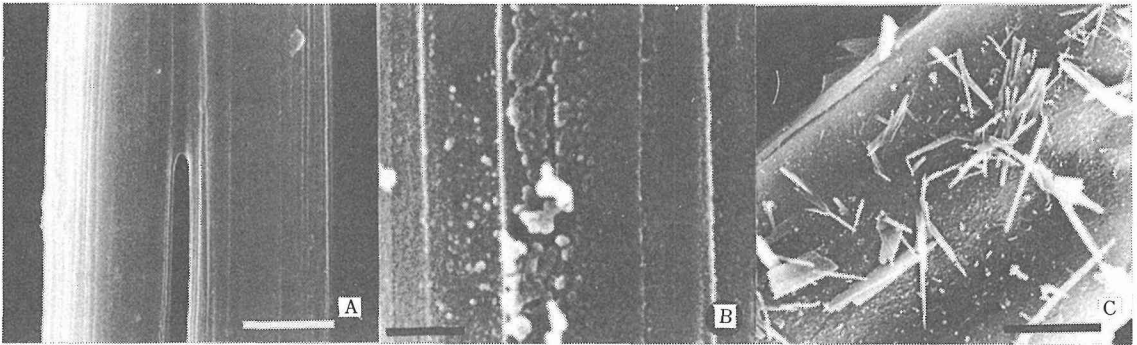


写真4 TOTで被覆した炭素繊維表面のSEM像

- a : 溶融したTOTに浸した後余分のTOTを絞り出した後の状態 (スケール5 μ)
 b : PAN系の高弾性繊維の表面にTOTを塗り、900℃まで加熱した後の状態 (スケール1 μ)
 c : リグニン系の繊維の表面にTOTを塗り、950℃まで加熱した後の状態 (スケール5 μ)

によって、炭素繊維の表面にチタン化合物の被覆層を作ることができた。

2) 得られたチタン化合物は加熱温度500～900℃ではルチル、1400℃以上では炭化チタンで、その中間温度では、条件によって異なった化合物が得られた。

参 考 文 献

- 1) D. L. Mcpanels, R. W. Jech, and J. W. Weeton : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 636.
- 2) H. R. Piehler : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 12.
- 3) I. Ahmad and J. M. Barranco : Metall. Trans., **1** (1970), 989.
- 4) R. M. Vennett, S. M. Volf, and A. P. Levitt : Metall. Trans., **1** (1970), 1569.
- 5) C. Schoene and E. Scala : Metall. Trans., **1** (1970), 3466.
- 6) S. Ochiai, M. Mizuhara, and Y. Murakami : JJIM, **37** (1973), 208.
- 7) S. T. Mileiko : J. Met. Sci., **4** (1969), 974.
- 8) A. Kelly : Proc. Roy. Soc., London, Ser-A., **282** (1964), 63.
- 9) D. L. McDanel, R. W. Jech and J. W. Weeton : Pet. Prog., **78** (1960), 118.
- 10) D. L. McDanel, R. W. Jech and J. W. Weeton : Trans. Am. Inst. Min. Metall. Petroll. Engrs., **233** (1965), 636.
- 11) A. Brenner : Electro-Deposition of Alloys, Academic Press, London New York, (1963), 198.
- 12) B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, Addison Westey, Reading, Mass. USA, (1956) 幸田, 松村訳 アグネ社 P263.
- 13) N. J. Petch : J. Iron Steel Inst., **5** (1953), 25.
- 14) Diffusion Data, **1** (1972), 36 ; **3** (1972), 149. Diffusion

Information Centre, Ohio, USA.

- 15) K. J. Sladek and H. M. Herron : Ind. Eng. chem. Proceed. Res. Develop., **11** (1972), 92.
- 16) R. Feld and P. L. Cowe : The Organic Chemistry of Titanium, Butter Worth Sci. Publ. London (1965).
- 17) I. Tomizuka and Y. Tanaka : High Temperatures-High Pressures, **9** (1977), 27.
- 18) 富塚 功, 栗田利雄, 田中芳雄, 渡辺 治 : 窯業協会誌, **79** (1971), 460.

研 究 発 表

(誌 上)

- 1) Mechanical Behaviour of Metal Fiber-metal Composites, E. Ozawa and O. Watanabe, Composite Materials-II, Proceedings of the 2nd Japan-USSR Symposium on Composite Materials, (1980), 1.
- 2) The Role of the Workhardening in the Mechanical Behaviour of Metal Fiber-metal Composites, E. Ozawa and O. Watanabe, Composite Materials; Mechanics, Mechanical Properties and Fabrication, Japan-US Conference, Tokyo, Japan, (1981), 204.
- 3) The Strength of Carbon Fibre-reinforced Nickel Composites produced by Electro-deposition and Hot-pressing, I. Shiota and O. Watanabe, J. Mat. Sci., **14** (1979), 699.
- 4) Compatibility Studies between Pyrolytic Carbon and Nickel, I. Shiota and O. Watanabe, J. Mat. Sci., **14** (1979), 1121.
- 5) High Temperature Compatibility of Pyrolytic Carbon with Nickel-copper Alloy, I. Shiota and O. Watanabe, J. Mat. Sci., **14** (1979), 1518.
- 6) X-ray and Electron-microscopic Study on Interaction between Tetra-(octadecyl) Titanate and Carbon Fibres, I. Tomizuka, Yogyo-Kyokai-Shi, **86** (1978), 500.

懸濁電解による排水処理

一般研究

製錬研究部

亀谷 博，小林幹彦，三間達也，後藤建次郎

昭和52年度～昭和54年度

要 約

非鉄製錬の電解精製と関連して開発された金属粒子を用いる懸濁電解は、低濃度においても電解が可能であり、また純金属粒子として金属を回収できる長所があるが、この懸濁電解のみによって金属の濃度を放流の水質規準以下に下げることが経済的に見て困難である。

一方、懸濁系における反応性を調べた基礎研究から単体硫黄を用いた懸濁電解の可能性が見出された。この電解は溶液中の金属を硫化物に変えて除去するもので、いわば電解槽中で硫化水素を作り、これにより硫化物を沈澱させる方法である。従って硫化水素沈澱法と同様に金属の残存濃度が極めて低いと予測される。

従ってこれらの懸濁電解を組み合わせることによって、単なる金属の除去でなく、金属回収に有利な廃水処理を開発することができるであろう。

本研究は、金属粒子を用いる懸濁電解に関して振動電解槽のスケールアップと連続電解による銅の回収、硫黄を用いる懸濁電解に関してこの電解の可能性の確認を目的として行われたものである。

1. 序

非鉄製錬にて現在回分法で行われている電解精製・採取を連続電解に変え、またその生産性を高めると云う目的で考案、開発された新しい電解法が、金属粒子を用いる懸濁電解である。従来の電極板の代りに金属粒子を用いるその表面で電解反応を行うことができれば、粒子の装入、排出による連続化と粒子のもつ広い表面積を利用して生産性を高めることが同時に解決される。

この際、電解液中に懸濁している金属粒子に、どのようにして電子を与え／除くかが問題になるが、これは電解液中の金属粒子の濃度を極限まで高め、粒子－電極間及び粒子相互間にて頻繁に衝突させることにより解決された。そしてこのような極限濃度における安定した懸濁状態を維持するために振動電解槽が開発され、Cu、Pb、Ni、Zn などについての懸濁電解が研究された。

当所における上記のような懸濁電解の開発にやや遅れて、ヨーロッパにて流動床電解槽を用いる懸濁電解が開発された。その後の基礎研究の進展に伴い、これらの金属粒子を用いる懸濁電解は、基本的には同じも

のであり、要するに金属粒子を電解液中に懸濁させるための攪拌方法が異なるのみであることが判明した。

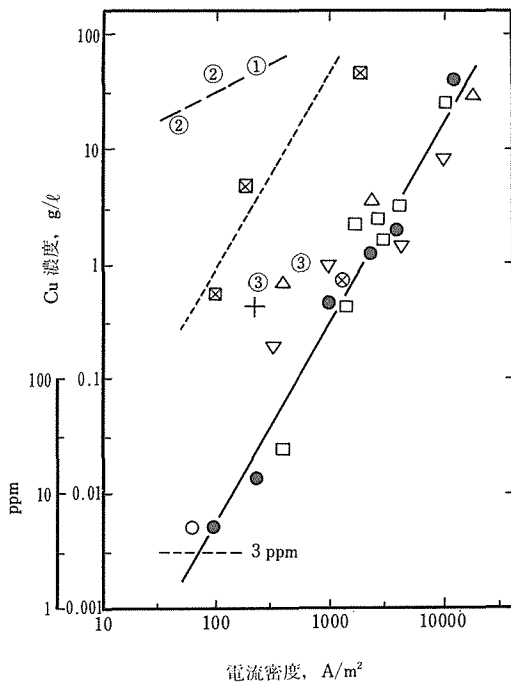
それとともにこのような懸濁電解の一つの特徴として、従来の電解法では事実上電解が不可能な低濃度の電解液にても高い電流効率で電解できることが判明した。これは、懸濁電解において金属粒子を懸濁状態に保つため電解槽内が強く攪拌されていることが原因である。

試みに銅粒子を用いた懸濁電解に関する多くの研究報告について、電解槽のタイプの違いを無視し電解液中のCu濃度と電流密度（槽電流／槽内断面積）を調べたのが図1である。¹⁾

図1は上記振動電解槽、流動床電解槽を主とし他に多くのタイプの電解槽の報告から集めたものであるが、広いCu濃度範囲にわたって図中の点は全体として一つの直線にまとまる。この直線はあるCu濃度の溶液を懸濁電解する際の電流密度の上限の目安を与えるものであり、次の(1)式で表すことができる。

$$C = 2.5 \times 10^{-7} D_c^2 \quad (1)$$

ここでCはCu濃度（g/l）、 D_c は電流に垂直な槽内断面積についての電流密度（A/m²）である。同図に現



現行法；①：精製，②：採取，③：脱銅電解，+：静止床，○：流動床，●：噴流床，⊗：ガラス球流動床，□：振動床，▲：搅拌床，△：同，⊠：振動床（基礎研究）

図1 懸濁電解における Cu 濃度と電流密度*の関係（*本文参照）

行法の銅電解及び粉末電解の条件を合せて示した。これらの電解条件と比較すると、懸濁電解の特徴がより明りょうになる。

図1にて高 Cu 濃度の溶液を用いた研究は、どちらかと言えばその濃度にて流し得る最大槽電流に関するものが多く、低 Cu 濃度の溶液を用いた研究はある槽電流における最低残存濃度を調べたものが多い。従ってこれら目的が異なる研究結果を統一して(1)式にまとめその理由を調べることは無理になるが、しかし報告されている安定な懸濁電解の一つの限界として(1)式の相関は多くの示唆に富んでいる。

例えば懸濁電解により廃水中の Cu を除去しようとする場合、Cu 濃度を 3 ppm とすると電流密度は 80 A/m^2 になる。この 3 ppm における電解は電流効率の低下を無視すれば一応電解可能な範囲内にある。しかし、純 Cu 粒子が回収されるメリットを考えると、このような低濃度の電解は経済性が極めて低いことは明らかである。

従って第1図の関数から予測される設備及び電力

消費（電流効率80～100%、槽電圧2～6 V、電流密度により異なる）に基づいた最適 Cu 濃度で電解することが望ましい。この最適濃度は廃水の濃度、液量により変わるが、およその目安として $0.3 \sim 1 \text{ g/l}$ の範囲であろう。従って廃水処理の立場から見ると、懸濁電解のみにて完全な処理は期待できない。

図1は電解の容易な銅の例であり、より電解の困難な Cd, Zn などを含めて考えると、廃水処理への懸濁電解の応用はかなり限定されたものとなることが予測される。

上記のような懸濁電解が開発された基盤として、非鉄金属の湿式製錬と関連して進められている懸濁系における金属、硫化鉱等（粉）の反応性に関する基礎研究がある。その一つとして、最も基礎的な系である単体硫黄懸濁系の電位に関する研究が行われた。²⁾ この研究にて測定した電位の検討より、硫黄粒子の表面にて測定可能な速度で電極反応が進行するとの結論に達し、これに基づいて硫黄粒子を用いる新しい懸濁電解法が開発された。

この電解法は、硫黄粒子の表面にて電解（陰極還元）を行うことにより、液中の重金属を硫化物の形で析出させて除去することを基本にしているの、硫化物化電解と呼んでいる。

この硫化物化電解法は、金属イオンから硫化物が生成すると云う点で基本的には H_2S による重金属の沈澱除去と同じであり、実際に電解により H_2S を発生させることも確認された。従ってこの電解法は、取扱い上危険の多い H_2S の代りに、より安全な硫黄を用い電解槽の中で H_2S により重金属を除去しているとも見ることが出来る。このように H_2S 沈澱法に類似している点から、この電解法は硫化物を作り易い親硫黄金属、すなわち Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Fe, Ni 及び非金属 As, Sb, Bi に限定されるが、通常有害な金属はほぼこの中に含まれている。また、電解後の残存濃度についても H_2S 沈澱法とほぼ同程度に下がることが予想され、一般に放流に必要な水質規準以下に容易に低下させることができる。

以上のように、金属粒子を用いる懸濁電解は高濃度の廃水中の金属を純金属粒子として回収できる長所はあるが、これだけでは残存濃度が高い。他方、硫化物化電解は低濃度、多量の廃水処理には適しているが、高濃度の廃水では多量の硫化物が生成する難点がある。従って普遍性のある廃水処理としては、これら2つの懸濁電解のそれぞれの長所を生かして組み合わせた処理が、最も合理的と考えられる。すなわち、高濃度の有

価金属を含む廃水については、金属粒子を用いる懸濁電解によりできるだけ附加価値の高い金属粒子の形で回収し、低濃度の廃水については硫化物化電解により放流可能な濃度まで金属を除去するとともに、有価金属を硫化物の形で回収し現行製錬工程に戻し最終的には再び金属として利用する。

非鉄冶金の源を遡ると、金属の利用はまず砂金や自然銅から始まったと推定され、また現在の非鉄金属の鉱床は地下あるいは海底にて稀薄溶液から硫化物が沈澱し、これが蓄積したものである。前記のような経緯により進められているこの廃水処理の研究は、第1段が自然銅に対応する金属粒子の回収、第2段が硫化鉱床に対応する硫化物化電解となっている。そしてこの処理に要する電力は、金属を利用したことに対する代償と見ることができよう。

現在の廃水処理がどちらかと云えば放流のための金属の除去に重点が置かれているのに対し、本研究は廃水は金属資源の一つであると言う考えから単なる金属除去でなく金属の回収にも重点を置き、最終的に上記の2段処理に至った。従って本報告は、金属粒子を用いる懸濁電解と硫化物化電解より成っている。前者は従来より研究されている振動電解槽の開発、すなわち電解槽のスケールアップに係る問題の解決及び連続電解を主体とし、後者は硫化物化電解の可能性を確認するための基礎的な研究が主体となっている。

2. 振動電解槽による懸濁電解

金属粒子を用いる懸濁電解には、図1の説明にあるように多くのタイプの電解槽があり、それぞれ最適の粒子径範囲、その他の条件が異なる。懸濁電解により金属を採取する場合には粒子径を増大させることが必要であり、従って電解中の粒子径の増大及び粒度分布の変動に対し、許容度の大きい電解槽が望ましい。重い金属粒子は沈み易いから、この沈降層を基本とし、この粒子層に上下振動を加えて粒子を懸濁させ底板を陰極板として電解するようにしたのが振動電解槽である。

この振動電解槽にて安定な電解を行うのに必要な条件は、水平の底板（陰極板）の上に均一な高さの金属粒子の懸濁層を作ることである。上下振動による粒子の運動や粒子群の分散は極めて複雑、不安定であるため、さらに水平揺動を加えて水平に分散させる。この上下振動と水平揺動の合成運動は機械的にはやや複雑であるが、この方法により極めて安定した懸濁状態、従って安定した連続電解が可能になった。これら上下振動、水平揺動の振幅、揺動半径、周期などの最適条

件については、すでに綜說的に報告した。³⁾

ここでは振動電解槽のスケールアップに重点を置き、従来の小型槽のカム機構から大型槽に適した回転偏心重錘（アンバランスウェイト）による振動機構に変えることを考え、まず上下振動について上記方式の試作槽を作るとともにその振動を解析し設計上の資料を得ることとし、さらにこの試作槽を用いて銅の連続電解を行った。

2. 1. 駆動装置の試作と振動の解析

試作した装置全体の大きさは $112 \times 64 \times 80$ (H) cm、電解槽は外寸法 62×34 cm、内寸法は 52×24 cm（面積 12.5 dm^2 ）、高さ約 6 cm の平盤型である。

・駆動装置は、水平揺動には従来のカム機構を利用することとし、上下振動に回転偏心重錘方式を用いた。この方式は図2に示すように1対のギアにそれぞれ同じ重さの偏心重錘を対称に取付け、ギアの回転に伴って振動棒に上下方向のみの振動の駆動力を与えるようにしたものである。この一対のギアが振動棒の両端にそれぞれ取付けられている。

〔振動の解析〕⁴⁾

図3のように単純化された粘性減衰強制振動系を考える。自由振動系として負荷質量 m (kg/cm^2) がバネ常数 k (kg/cm) のバネを介して固定されていると考え

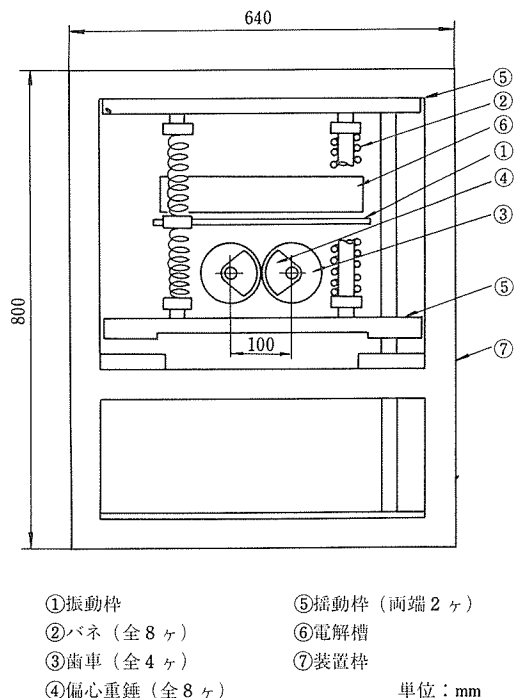


図2 振動機構（偏心重錘方式）

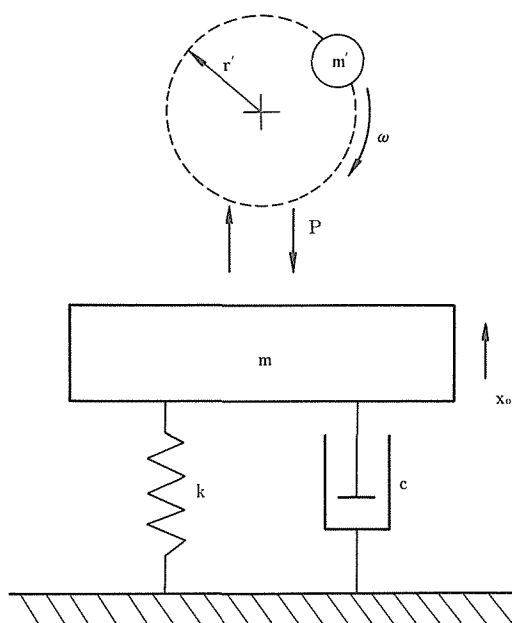


図3 単純化された振動モデル
(記号は本文参照)

ると m の固有円振動数 ω_0 は、

$$\omega_0 = \sqrt{k/m} \quad (2)$$

で与えられる。この負荷 m に、重さ m' (kg)、半径 r' (cm)、円振動数 ω (rad/s) の回転重錘による周期的強制外力 P (kg) ならびに減衰係数 c (kgs/cm) の粘性抵抗が作用し、定常的な周期 ω の強制振動が持続すると考える。ここで、

$$P = P_0 \sin \omega t \quad (3)$$

$$P_0 = m' r' \omega^2 / g \quad (4)$$

g は重力の加速度である。

m の振幅 x_0 (cm) は次式で与えられる。

$$x_0 = \frac{m' r' \omega^2 / g}{\sqrt{(k - m \omega^2)^2 + (c \omega)^2}} \quad (5)$$

試作機について、

$$\omega_0 : 80.7 \text{ rad/s (770 Hz)}$$

$$\omega : 15.1 \text{ rad/s (1440 Hz)}$$

$$m' : 1.45 \sim 1.94 \text{ kg (1.54 kg)}$$

$$r' : 1.85 \text{ cm}$$

$$m : 40 (\text{振動枠}) \sim 81 \text{ kg (振動枠 + 電解槽: 77.7 kg)}$$

$$k : 51.2 \text{ kg/mm}$$

の数値を用い、全振幅 ($2x_0$) と m' の関係を調べたのが図4、負荷重さ (kg) と全振幅の関係を調べたのが図5である。いずれも(5)式にて c をほぼゼロとした近似式

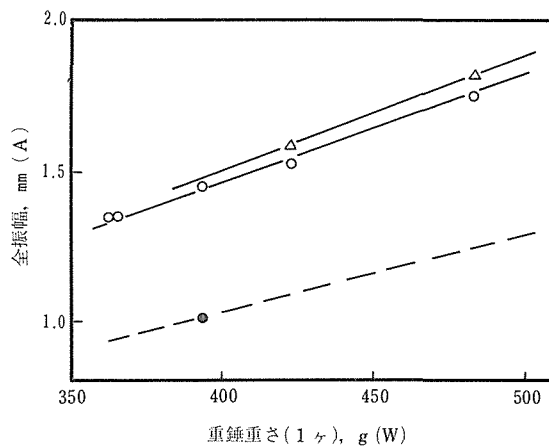
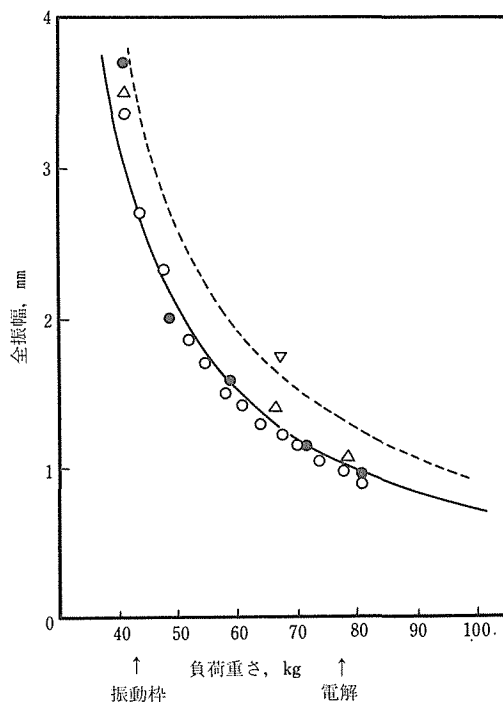


図4 偏心重錘の重さと全振幅の関係



m' (kg)	実測値	計算値
1.54	○, ●, △	実線
1.94	▽	点線

図5 負荷重さと全振幅の関係

$$x_0 = 42.9m' / |k - m\omega^2| \quad (6)$$

を用いた計算値（両図中の実線、点線）と測定値はよく一致し、近似的に $c \approx 0$ と見做し得ることが判明した。

より基本的には、さらに無次元量である強制振動数比 λ および振幅比 A について検討する必要がある。ここで λ は(7)式、 A は(8)式で与えられ、

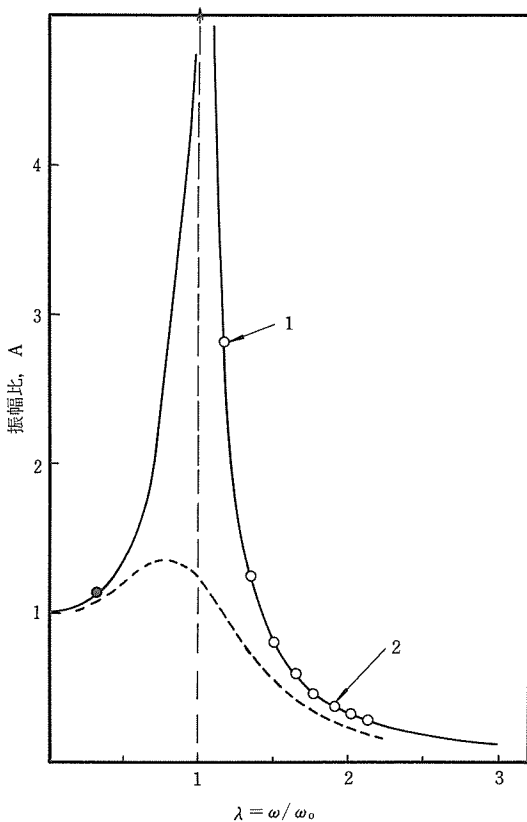
$$\lambda = \omega / \omega_0 \quad (7)$$

$$A = x_0 / x_{st} \quad (8)$$

(8)式中の x_{st} は外力 P_0 による m の静的変位 (cm)、(9)式である。

$$x_{st} = P_0 / k \quad (9)$$

図6に $c = 0$ (減衰なし) 及び $c / \sqrt{mk} = 0.6$ にお



C	計算値	測定値
0 (減衰なし)	実線	○: 上下振動 ●: 水平揺動
$\frac{c}{\sqrt{mk}} = 0.6$	点線	○: 上下振動 ●: 水平揺動

破線は共振を示す。

図6 強制振動数比と振幅比の関係

る計算値（それぞれ実線及び点線）と測定値を比較して示した。減衰が小さい時に $\lambda = 1$ 、すなわち共振点を利用すれば駆動に要する動力は最小になるが、共振ピークの頂上にて操作することになり振幅が不安定になる危険が大きい。図にて試作機の電解中の動作状態は λ がほぼ 1.9 であり、負荷などの変動による振幅の変化が比較的少ない条件であることを示す。従って試作機としては目的とする条件を満足することができたと云える。

水平揺動はカム機構を用いたため、定性的な検討にとどめた。振動棒はバネの上に乗っている状態であるので、上下振動と同様に水平揺動を取扱うと、バネの首振り（水平方向）のバネ常数を仮りに k の 1/2 として揺動の固有円振動数 $\omega_{0,s}$ は(10)式で与えられ、

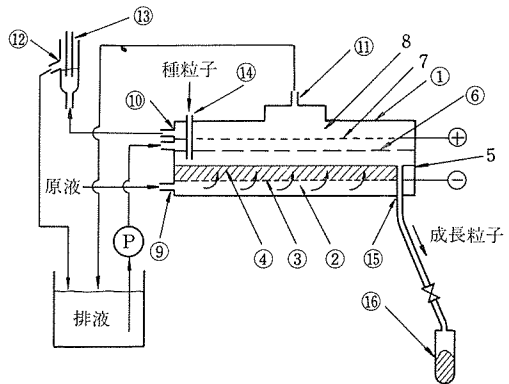
$$\omega_{0,s} = \omega_0 \sqrt{2} \quad (= 544 \text{ Hz}) \quad (10)$$

従って強制振動数 ω_s (200Hz) より $\lambda = 0.37$ になる。これを図6に黒丸で示した。

以上の検討より、駆動装置の設計として上下振動の λ はおよそ 2、水平揺動の λ は 1 以下とすることが望ましいことが判明した。

2. 2. 振動電解槽による銅の連続電解

電解槽の概要を図7に示した。電解液は槽下部の底室に入り Ti 多孔板（陰極板）から銅粒子懸濁層を上向きに通り、隔膜を抜けて陽極室に入り槽外に排出され



- | | |
|------------|---------------|
| 1. 電解槽 | 9. 液入口 |
| 2. 底室 | 10. 陽極液出口 |
| 3. 底板（陰極板） | 11. 液出口 |
| 4. 粒子懸濁層 | 12. 溢流管 |
| 5. 陰極室 | 13. Cu-SCE 電極 |
| 6. 隔膜 | 14. 種粒子装入口 |
| 7. 陽極（網） | 15. 成長粒子排出口 |
| 8. 陽極室 | 16. 排出粒子の容器 |

図7 電解槽概略図

る。陰極室の残存濃度を迅速に検出してアクションするために陰極液の一部を常時取出し、Cu-SCE電位測定によりCu残存濃度を連続監視した。陽極はPtメッキTiラスで、その下約3mmに張った隔膜の保持を兼ねている。

種粒子はロートから装入口に落下させた（短時間の電解では特に必要はない）。陰極室内の一隅に陰極板より高さ8mmに粒子排出口を設け、電解の進行に伴う懸濁層の高さの増加を利用し粒子をこの排出口から溢流させて連続的に槽外に取出し容器に集めた。採取した粒子は洗滌、乾燥後篩別して粒度分布を調べた。

電解槽に与える上下振動は全振幅1～1.3mm、振動数1440cpm、水平揺動は揺動半径12.5mm、振動数200cpmである。

装置の概要を写真1に示した。凹字型の枠の中に水平の電解槽があり、電解液は右から槽に入り左に排出される。枠の手前下方に排出粒子の容器がある。

電解液は0.6～34g/l Cu（表1参照）の調整液120～180ℓを用い、高さ2mのタンクより流しニードルバルブで流量を調節した。流量は主として槽電流により定めた。

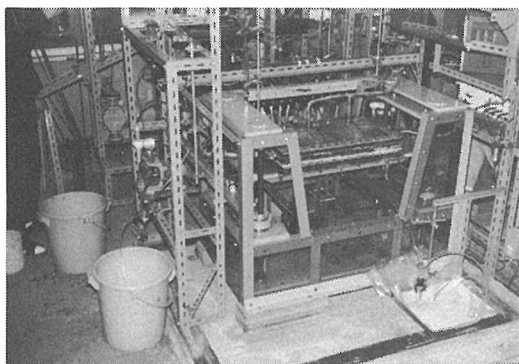


写真1 振動電解槽試作機

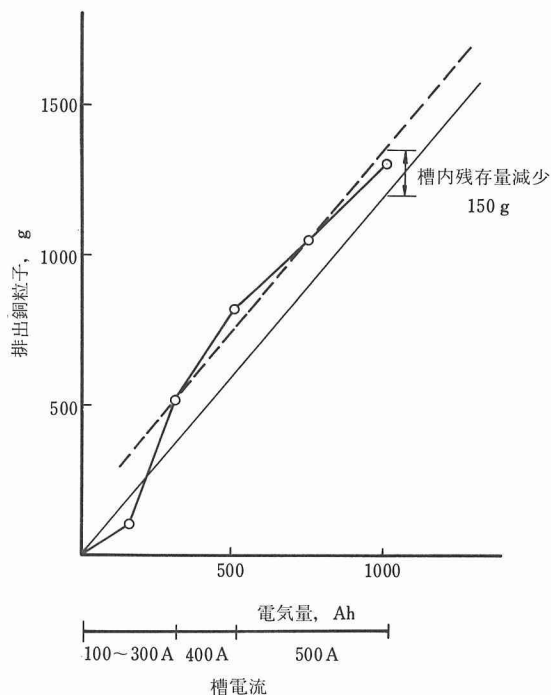


図8 連続電解中の粒子排出量と電気量の関係

2. 3. 電解結果

実験は安定した連続電解を行うこと、その時の残存濃度を下げることに重点を置いた。電解の条件及び結果を表1に示した。

実験1は陰極板に孔をあける前の平板を用いたものであり、残存濃度を下げることで槽の操作に重点を置き最大500Aまで流すことができた。実験2～4（多孔板使用）にては槽電流300Aにて残存濃度を1～2g/lに下げることができた。実験5は試験的に0.5g/l、pH 2の低濃度の電解液を用いた場合で、pHが高いため槽電圧がやや高いが、0.1g/lまでの電解が可能である

表1 振動槽によるCu連続電解データ

実験No.	全電解時間 分	槽電流 A	槽電圧 V	全電気量 Ah	Cu濃度 g/l		温度 ℃	銅粒子 kg			電流効率 %
					原液	排液		装入	排出	槽内	
1	230	100～500	3.6～8.0	1013	16～34	12～14	62	2.97	1.31	2.83	97.1
2	150	100～300	3.2～7.5	450	19	1.7	46	3.00	2.12	1.41	97.5
3	255	100～300	3.6～8.9	1272	20	1.1～3	82	3.00	1.00	3.45	96.1
4	305	100～330	4.1～6.9	1407	20	1.3～9	69	4.00	1.55	3.92	91.3
5	210	20～35	6.3～16.8	88	0.58	0.10	24	3.50	0	3.57	66.2

ことを示す。この実験にて電流効率が66%に低くなっているのは、析出量が少いため電解後の銅粒子の取扱いロスが影響しているのが原因である。

電解中の粒子排出の1例（実験3）を図8に示した。陰極室内の粒子懸濁層の高さは通電電流の影響を受け⁵⁾複雑に変わるので、定電流における定常状態（破線）は計算値とは一致しないことが多い。

この電解にて使用した種粒子は JIS 35~48 メッシュであり、図9に電解前後の粒度分布の変化を示した。同図Aは種粒子、Bは排出粒子、Cは槽内残存粒子であり、図より明らかに粒子の成長が認められる。また、排出粒子及び槽内粒子の粒度分布を比較すると、粗い粒子が選択的に排出される傾向があることが判る。このように懸濁層上部に粗い粒子が多くなることは、振動篩にて常に認められる現象である。

上記のように槽内の粒子の粒度分布と排出された粒子の粒度分布は若干異なるが、電解中に槽内の粒子を取出すことは実際上困難である。このため仮りにこれらの粒度分布が等しいものとして、粒度別の粒子数を求めた。すなわち、排出粒子の粒度分布を用いて槽内の4 kgの粒子の粒度別の粒子数を計算した。電解中のこの粒度別の粒子数と通電した電気量の関係を調べたのが図10である。

図10にて48~42メッシュの範囲にある粒子数は電解に伴って単調に減少している。この減少について一次

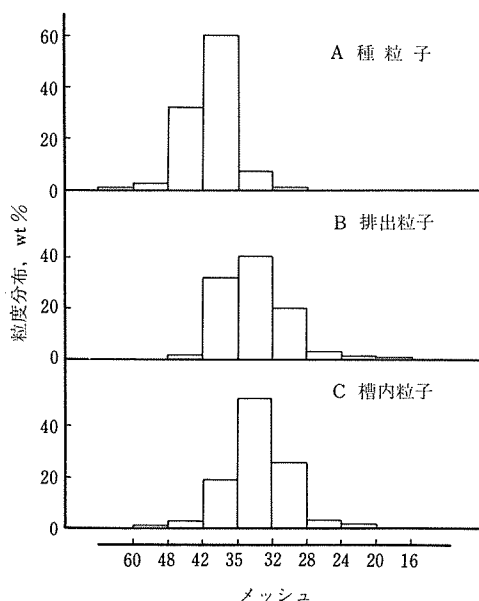
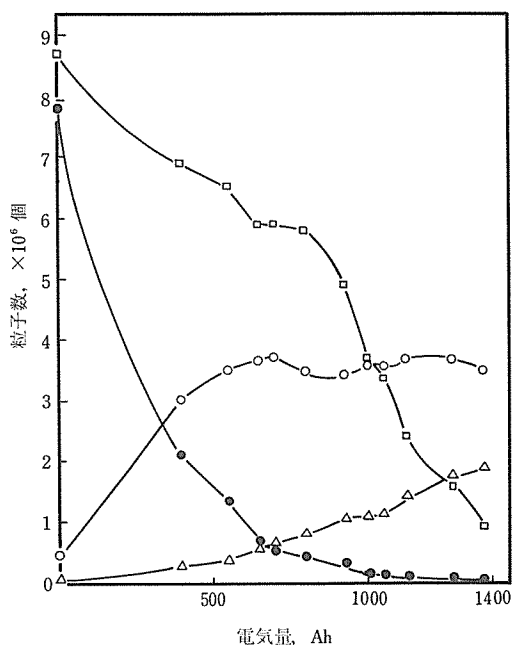


図9 電解による粒子の粒度分布の変化



記号	粒子径 (mesh)
△	-28~+32
○	-32~+35
□	-35~+42
●	-42~+48

図10 連続電解中の粒子の成長（粒子数の変化）

反応型のプロセスを考えて調べたのが図11であり、このプロセスがほぼ適用できることを示す。従って同図中の直線は電気量を Ah、粒子数を N として次式で与えられる。

$$N = 10^7 \exp(-3.76 \times 10^{-3} \text{Ah}) \quad (11)$$

この時の槽電流 300 A を(11)式に入れると、粒子数の減少速度 $-dN/dt$ は (t:分)

$$-dN/dt = 1.9 \times 10^{-2} t \quad (12)$$

になる。これより粒子 100 ケ当り毎分 2 ケの確率で、48~42メッシュの範囲内の粒子がその上の42~35メッシュに成長していることになる。この確率は、48~42メッシュの粒子が懸濁層の上部に滞在する確率と、そこで銅析出により成長し42メッシュの区切りをとび越える確率の積と推定される。図10中の42~35メッシュの粒子についても約 800Ah 後に同様の一次反応型の粒子数の減少が認められる。

以上のように、電解による粒子の成長をあるメッシュの篩下の粒子の粒子数の減少として捕えて、この減

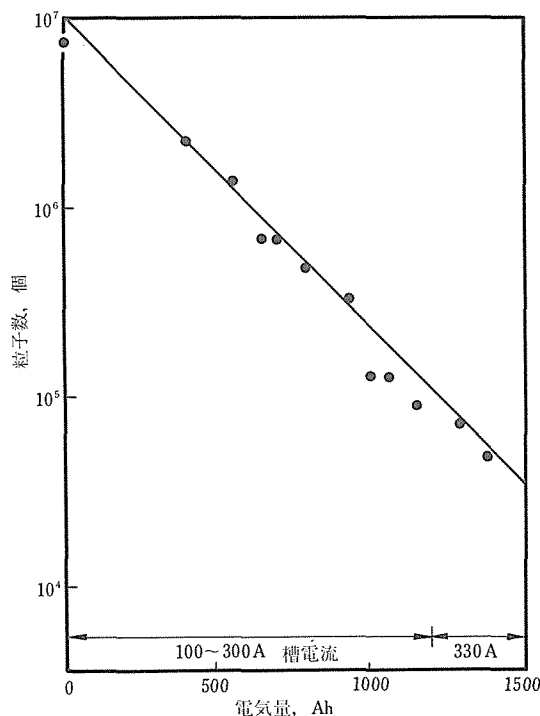


図11 ある大きさの粒子の数の減少の一次反応型過程

少に一次反応型のプロセスが適用できるとすると、図11に示した粒度別の粒子数の推移は、近似的に逐次一次反応のモデルを用いることができる。

単純化された逐次一次反応として、ある大きさ i の粒子についてその粒子数が全粒子数に対する割合を N_i とし、 i が次のステップ $i+1$ に一次反応

$$dN_i / d\theta = -N_i \quad (13)$$

に従ってとび移ると仮定する。ここで θ は還元時間であり、(13)式は一次反応の速度常数が i によらないことを示す。また i が $i+1$ になることは、具体的には粒子の大きさが篩の目の一つ越えることになる。

$i=0$ を最初の種粒子とすると N_0 の減少は、

$$N_0 = e^{-\theta} \quad (14)$$

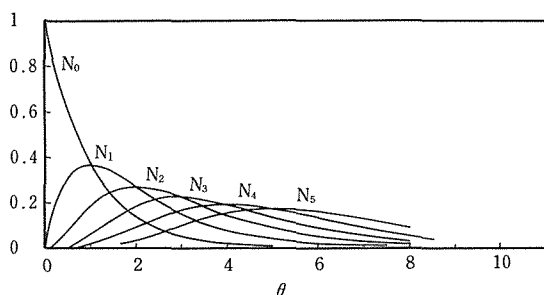
であり、 N_1 については、

$$N_1 = \frac{1}{1!} \theta^1 e^{-\theta} \quad (16)$$

が得られる。このような N_i の推移を図12に示した（ただし $i=5$ まで）。この図は電解開始から連続電解における定常状態に達するまでの過渡的な時期について、槽内の粒子の成長について示唆を与える。

3. 硫化物化電解

従来の電極板を用いる電解の概念から見れば、絶縁



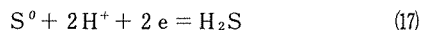
$$N_0 = e^{-\theta}, N_1 = \theta \cdot e^{-\theta}, N_2 = \frac{1}{2} \theta^2 \cdot e^{-\theta}, N_3 = \frac{1}{6} \theta^3 \cdot e^{-\theta}, \\ N_4 = \frac{1}{24} \theta^4 \cdot e^{-\theta}, N_5 = \frac{1}{120} \theta^5 \cdot e^{-\theta}$$

図12 逐次一時反応型モデルによる粒子成長過程

体である単体硫黄を用いる電解は不可能と云える。懸濁電解にてこの電解が可能であるのは、電気を流す(電子を移動させる)手段が異なることによる。すなわち、前者では導体(または半導体)の連続体(電極及びリード線)が必要であるのに対し、後者は電解液中のレドックス系イオンの電子交換反応を利用して液中に懸濁している粒子の表面に電子を与える(表面から電子を除く)ことによって電子を移動させる。このレドックス系イオンは、その機能よりエレクトロンキャリアと呼ばれ、硫化物等の懸濁電解にて重要な役割もっている。懸濁電解におけるこのような電子移動の機構についてはここでは省略し、本報告では硫化物化電解が可能であり、またその速度が十分に迅速であることの実験的な確認について述べる。

3. 1. 硫化物化電解及び硫化水素発生電解の原理

基礎研究における単体硫黄懸濁系の電位測定の結果、200g/l の S^0 懸濁濃度にて Pt-SCE を用いて電位を測定することができたが、この時の反応は、



と推定された。ここで電位を測定できたと云うことは、上記の S^0 濃度にて粒子全表面における(17)式のレドックス反応の交換電流密度が測定可能な程度に大きいことを意味する。これは換言すれば(17)式の反応を利用した電解、ここでは陰極還元として(17)式を右方に進行させ H_2S を発生させる電解が可能であることになる。

ここで $2H^+$ の代りに金属イオン M^{2+} を考えると、



の反応になり、上記と同じ理由にて(18)式を右方へ進める電解が可能であろうと推定される。しかし、これらの電解が果して実用可能な程度の速度にて進行するか

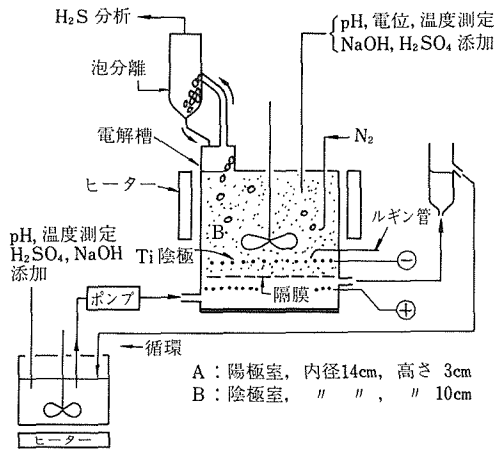


図13 実験装置概要

否かは、実験により確認しなければならない。

このような硫化物化電解は、その原理から硫化物を作り易い親硫黄元素に限定されるが、多くの有害な金属、非金属はほぼこの中に含まれている。また除去後の残存濃度、除去のための条件（例えばpH下限）などは、大体はH₂S沈澱法と同じであることが推測される。

3. 2. 実験装置及び方法

実験装置の概要を図13に示した。円筒型の電解槽を隔膜により上の陰極室（1.6ℓ）と下の陽極室に区分し、陰極室では懸濁電位（Pt-SCE）、pH、ルギン管による陰極電位、温度などを測定した。陰極はTiラス、陽極はPt網を用いた。

H₂S発生の電解では陰極室内に100ml/minの流量でN₂を吹込み、発生した気泡は泡を消泡、分離したのちZnAc₂-HAc吸収液でH₂Sを吸収させヨード法で定量した。H₂Sの発生しない硫化物化電解では泡分離のガラス管をはずした。

硫黄粉は市販試薬をそのまま用いた。装入直後の硫黄粉は液面に浮上るが、電解を行うと表面に硫化物が析出し、液となじんで沈み良好な攪拌状態になる。装入量は200gとした。

陰極液は、Cu、Zn除去では5g/ℓ CuまたはZn、1mol/ℓ Na₂SO₄、pH 1（Cu）または5～6（Zn）を用い、Hg除去では50ppm Hg、0.5g/ℓ Cu、0.1mol/ℓ Na₂SO₄、pH 1～6を用いた。液量はいずれも1.6ℓである。陽極液は陰極液と同じ濃度のNa₂SO₄溶液を用い、電解中循環させた。

3. 3. 実験結果

〔硫化物化電解〕

Cu²⁺、Zn²⁺及びHg²⁺除去の硫化物化電解の経過の例を、それぞれ図14、15及び16に示した。

図14はCu除去の電解例である。Cu溶液に新しい硫黄粉200gを1時間20分かけて投入しつつ1Aで予備電解すると、硫黄粒子が黄色から次第に緑色を経て黒色に変わる。2時間から2Aに上げ、懸濁電位が0.22Vに下った所で再び1Aに戻した。さらに電解を続け、電位が急に下った所で電解を終了した。この時の残存濃度は0.88ppmであった。

図15はZn除去の電解例である。この時の硫黄粉は一度電解に用いた汚れた硫黄粉を用いた。Cu除去の時と同様に、電解の終期に懸濁電位の低下に応じて電流を減少させた。この時の残存濃度は0.30ppmであった。

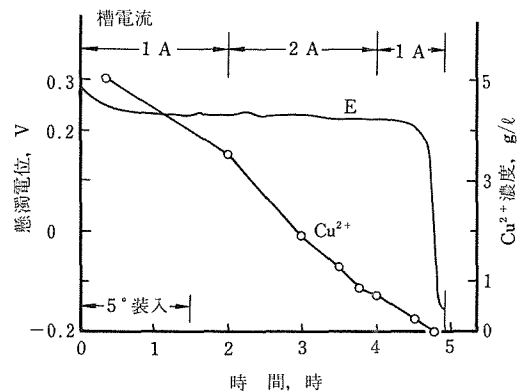


図14 Cu除去電解の経過

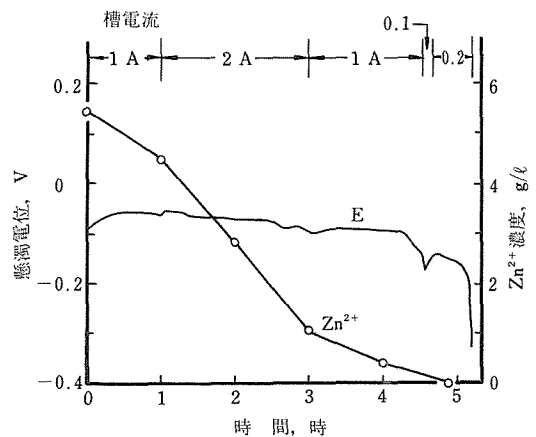


図15 Zn除去電解の経過

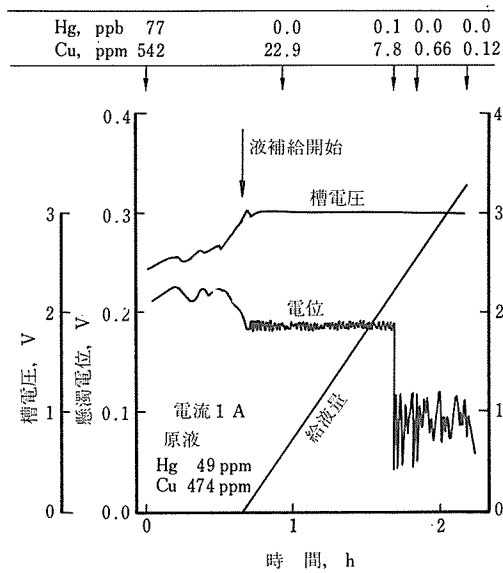


図16 Hg除去連続電解の経過

図16はHg除去の連続電解の例である。予備的な回分法による電解にて、懸濁電位が0.18V以下でHg濃度は分析の検出下限まで下げ得ることが判明した。こ

の電解では連続電解を目的とし、まず回分法で電解を始め懸濁電位が0.18V（設定値）に低下してから送液を始めた。この送液は、電位が設定値に一定に保たれるように調節計で自動制御した。電解1時間後、設定電位を0.14Vに下げた。

残存Cu、Hg濃度は同図の上部に示すように設定電位0.18Vにて0.0～0.1ppbHg、0.14Vにて0.0ppbHgであった。この時のCu除去は0.18Vでは約8ppm、0.14Vにて0.12ppmに下った。

これらの電解の条件及び結果を表2及び表3に示した。ppmないしppbオーダーの低濃度における電解にも拘らず電流効率は80～100%が得られた。槽電圧は概ね2～4Vの範囲にあり、これは槽電流及び液のpHにより変わる。

〔H₂S発生電解〕

上記の硫化物電解にて溶液中の金属イオン、例えばCu²⁺が除去されてなくなってしまってもなお電解を続けると、懸濁電位はさらに低下しH₂Sが発生する。この際、きれいな硫黄粉より、Cu除去の電解にて使用したCuSを含む硫黄粉の方が、H₂Sの発生が順調で槽電流も大きくできることが判明した。これは硫黄粒子の表面のCuSが触媒の働きをするためと考え

表2 Cu、Znの硫化物電解データ

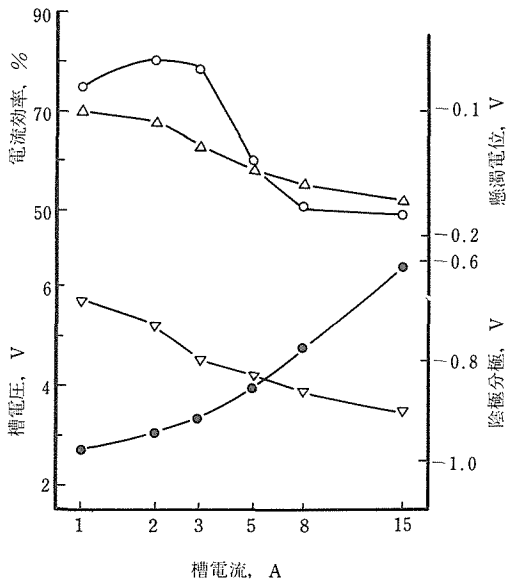
実験No.	槽電流 A	槽電圧 (電流) V(A)	全電気量 Ah	陰極電流 効率 %	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ 濃度		終了時の	
					初g/ℓ	終, ppm	電位, V	pH
Cu	2～1	2.48 (2)	6.67	101.2	5.53	0.88	－0.15	～1
	3～1	3.25 (3)	12.87	104.8	11.47	0.06	－0.025	～1
	3*	4～1	1.77 (4)	52.0	93.3**	11.～3	(補給)*	0.23～0.26
Zn	1～0.1	2.97 (1)	6.70	96.9	5.55	0.18	－0.38	5.2
	1～0.1	2.90 (1)	9.16	71.6	5.19	7.38	－0.19	5.5
	2～0.2	3.45 (2)	6.69	98.0	5.44	0.30	－0.22	6
	3～1	4.30 (3)	8.33	78.7	5.44	0.06	－0.43	6

* CuSO₄を槽内に補給。**生成CuSより計算。

表3 Hgの硫化物電解データ

No.	給液量 ℓ	pH	槽電流 A	槽電圧 V	平均陰極電 流効率** %	Cu ²⁺ 濃度, ppm		Hg ²⁺ 濃度		設定電位 V
						初	終	初, ppm	終, ppb	
1	1.14	1	1.5	3.3～3.5	58.4	977	0.96	34	0.0	0.18, 0.105, 0.14
2	3.25	1	1.0	3.0	87.0	474	0.12	49	0.0～0.1	0.18, 0.12
3	2.96	4	1.0	4.0～4.6	65.4	(500)***	—	48	0.0～0.1	0.18, 0.185
4	6.3	6	0.3	3.1～3.4	44.7	98.5	11.4	50	0.1～0.2	0.18, 0.15
	6.7	*	0.3	3.38～3.35	87.3	98.5	1.95	50	0.1～0.4	0.15, 0.12

* pH調節せず、pH6から7.95に上昇。**Cuのみについて計算。***計算値。



○：電流効率，●：槽電圧，△：懸濁電位，及び▽：陰極分極

図17 H₂S発生電解における槽電流と電流効率，槽電圧などの関係

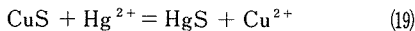
られる。

このため硫黄粉として約4.5%のCuSを附着させた硫黄粉200gを用い，槽電流1～15Aの範囲で電解した。この結果を図17にまとめて示した。最適条件として槽電流3A，槽電圧3.4V，電流効率80%が得られた。

(S⁰+CuSによるHgの置換除去)

前記のHg除去の電解の際に，含Hg液にCuSを附着させた硫黄粉を投入すると，電解開始前にすでかなりのHgが迅速に除去されていることが判明した。

この時のHg除去は，



の置換反応によると推定される。この反応の平衡常数は 1.02×10^{17} と極めて大きく，このため反応が迅速に右方に進む。

実験は2ℓフラスコを用い，Hg50ppmを含む溶液1ℓを入れ，懸濁電位やpHを測定しつつ9.4及び29.6%のCuSを含む硫黄粉5～50gを投入し，適宜分析サンプル液を採取した。Hgの分析下限は0.0ppb，誤差は±0.2ppbである。

含Hg液1ℓ当り硫黄粉5gを用いた時の残存濃度の減少を図18に示した。pH1～4の時に迅速にHgが除去され，投入後約2時間で5ppb以下に低下するが，pH

7では約2倍の時間を要する。反応曲線はいずれも複雑に屈曲し，簡単な反応機構，例えば一次反応として表すことはできない。種々検討した結果，タンマン式，

$$C = A - B \log t \quad (20)$$

により，全体として最もよく実験結果を表し得ることが判明した。ここでCはHg残存濃度，A，Bは定数である。

pHが一定であればBの値は装入量に関係なく一定であり，pHが高くなるとBの値は減少する。また，Aの値は使用した硫黄粉の表面積の0.33乗に比例し，装入量が少くなるとAの値が増し反応の待ち時間が長くなることが判明した。

4. 結 論

非鉄製錬と関連して開発された金属粒子を用いる懸濁電解は，非常に低い濃度でも電解が可能であること，金属が附加価値の高い純金属粒子の形で回収されること，などの特徴があるが，この電解のみにて放流の水質基準まで濃度を下げることが経済的に困難である。また，懸濁系の反応に関する基礎研究より単体硫黄を用い金属を硫化物の形で除去する電解の可能性が生れた。この電解が実用的に可能であれば，多くの有害金属について放流の水質基準まで容易に除去することが可能と予測される。

本研究は，高濃度の金属を含む廃水については前記金属粒子を用いる懸濁電解により金属を回収し，低濃度の廃水については単体硫黄を用いる懸濁電解の可能

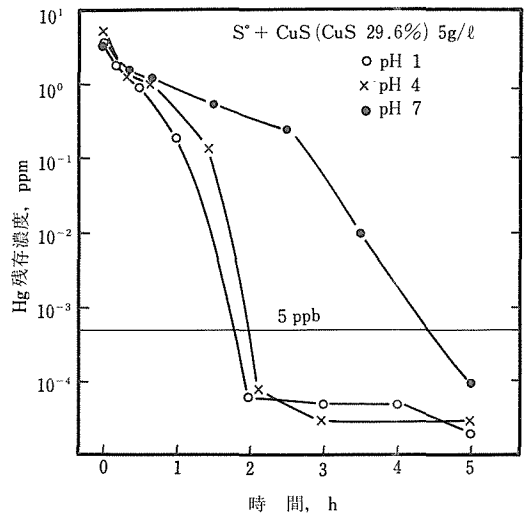


図18 Hgの置換除去における残存濃度の減少

性を確認することを目的とした。

第1段の懸濁電解に関しては、既に開発された小型の振動電解槽をスケールアップするため、これに適した振動装置（回転偏心重錘方式）を試作するとともにその振動機構を解析し、より大型の装置の設計基礎を得た。また、試作した振動電解槽を用いて Cu 回収の連続電解を行い、槽電流300Aにて20g/ℓから1～3g/ℓ、0.6g/ℓから0.1g/ℓに下げることができた。

さらにこの連続電解中の粒子の粒度分布の変化を調べ、粒子の成長（ある篩目の篩下から篩上に変る）について一次反応型の過程に従うこと、すなわち粒子100ヶについて毎分2ヶの確率でメッシュが一つ大きくなることを確めた。

硫黄を用いる懸濁電解に関しては、Cu11g/ℓ、Zn 5 g/ℓ、Hg 50ppm を含む溶液に1.6ℓ当り200gの硫黄粉を加えて懸濁電解し1～4 Aの槽電流、80～100 %の電流効率にて、それぞれ0.06ppm、0.06ppm 及び、0.0ppb (Hgの分析限界)まで下げることができた。

また、この硫黄を用いる懸濁電解（硫化物化電解）と関連して、その可能性が考えられる硫化水素発生電解についても併せて実験し、槽電流3 Aにて80%の電流効率で硫化水素が発生することを確認した。

その他Hgの電解除去と関連し CuS を含む硫黄粉を用いて Hg の置換除去が可能であることを見出し、この反応を検討した。

参 考 文 献

- 1) 亀谷博：第9回金属の電解製錬談話会資料，(1977)，p. 14.
- 2) 亀谷博，青木愛子：日本鉱業会春季大会講演要旨集，(1978)，p. 60.
- 3) 亀谷博：日本金属学会々報，13 ((1973))，201.
- 4) 亘理厚：“機械振動”，丸善，(1966).
- 5) H. Kametani and Y. Ogawa：Erzmetall，31 (1978)，175.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 硫黄の懸濁電解（陰極還元）による重金属イオンの除去と硫化水素の発生，亀谷博，三間達也，日本鉱業会春季大会，54. 4.
- 2) 振動電解槽の設計，亀谷博，日本鉱業会春季大会，55. 4.
- 3) 振動電解槽による銅の連続電解採取，亀谷博，三間達也，日本鉱業会春季大会，55. 4.
- 4) S⁰による水溶液中の水銀の電解除去，亀谷博，小林幹彦，三間達也，日本鉱業会春季大会，55. 4.
- 5) S⁰/CuS による水溶液中の水銀の置換除去，亀谷博，小林幹彦，後藤建次郎，日本鉱業会春季大会，55. 4.

(特許)

- 1) 水溶液中の重金属の電解除去法，亀谷 博，三間達也，特許（米国）4190508，55. 2. 26；特許（西ドイツ）2908592，56. 4. 30.
- 2) 電解による硫化水素の製造法，亀谷 博，青木愛子，三間達也，特許 1040842，56. 4. 23.

チタン製錬に関する研究

経常研究

製錬研究部

亀谷 博，長谷川良佑，小川洋一

昭和52年度～昭和54年度

要 約

チタンの需要は将来ますます増加の傾向をたどると予想されており、現行のクロール法にかわる新しい製錬法、とくに行程の連続化が可能な連続製錬法の出現が望まれている。そこで本研究では、いわゆる柔らかいチタンが得られる点で捨てがたい味のある熱分解法と、将来の方法としてもっとも期待されている熔融塩電解法のふたつを採り上げて、新製錬法への発展の可能性を検討した。

まず前者の熱分解法においては、従来のヨウ度法における密閉容器内、白熱繊維条上の熱分解という概念を打破し、高周波コイルで先端を白熱したペンシル型チタン棒に下方より TiI_4 蒸気を高速で吹き付けて分解速度を高め、随時引きあげを行ってTi棒の先端を連続的に成長させる方法について検討し、その可能性を確かめた。

熔融塩電解については、水溶液電解にて発展し電解製錬の連続化と生産性向上に最も近い位置にあると考えられる懸濁電解法を熔融塩電解に適用する為に必要な基礎資料を得る目的で研究が進められた。陰陽極ともTi板を用いた電解精製実験にて電解浴の最適な精製法、電解浴組成、電解温度等を調べ、並行して熔融塩中のTi粒子の懸濁状態を直接観察し、あわせてTi熔融塩懸濁電解のために必要な諸要因を明らかにした。

チタンが航空機材料や化学装置の耐食材料として重要なことは云うまでもないが、最近は水素貯蔵用金属材料などとしても脚光をあびており、量産化技術の発展にともないその需要は増加の一途をたどるものと思われる。現行のチタン製錬法は主にクロール法（四塩化チタンのMg還元）であるが、工程数が多くしかも連続化しがたい工程が多いので、当面はクロール法ないしその改良法が続くとしても、将来、それにかわる生産性が高くエネルギー消費の少ない連続製錬法が要求されることは必至である。このような実情を背景に、本研究では、いわゆる柔らかいチタンが得られる点ですぐれている熱分解法（ヨウ度法）と、現在もっともその実現が期待されている熔融塩電解法の検討をとりあげた。

1. 熱 分 解 法

1. 1. ま え が き

熱分解法による金属製造プロセスでは、分解温度の高い塩化物をさけて、ヨウ化物を原料物質にすること

が多くチタンの場合もその例外ではない。ヨウ度法はもともと四ヨウ化チタンの分解反応($TiI_4 \rightleftharpoons Ti + 2I_2$)の平衡の偏りに着目した van Arkel と de Boer がチタンの実験室的精製法として開拓した方法であるが、いわゆる柔らかいチタンが得られる点でチタン製造法としても魅力のある方法である。この方法は通常、真空排気した密閉容器内で金属繊維条を通電加熱し、その輻射熱を利用してあらかじめ封入しておいた粗チタン中のTi分と I_2 とを反応させ、次いで白熱繊維条上に対流拡散してきた TiI_4 蒸気を熱分解し、析出Tiで繊維条を太らせる方式で実施される。

近時、容器の大型化や繊維条の長尺化による熱分解面積の増大により一回の生産量を数kgに向上させる試み¹⁾²⁾が行われているが、いずれも従来の方式をそのまま拡大したにすぎないので、①操業がバッチ式である、②析出速度の向上が望めない、③通電加熱のため繊維条の太さに限界があるなどの欠点を克服することができない。ヨウ度法を拡張してチタン製造の連続化プロセスに発展させるためには、従来ひとつの容器内で行われ

てきた合成と熱分解をそれぞれ別個のプロセスとして独立に検討し、物質移動の高い状態で改めて両者を連結させる必要があると思われる。そこで本実験ではまず熱分解プロセスに注目し、高周波コイルで先端を白熱したペンシル型チタン棒に下方よりノズルを介して TiI_4 蒸気を吹き付けて熱分解速度を高め、随時Ti棒の引き上げを行ってその先端を連続的に成長させ直接的にチタン棒を得る方法の検討を行った。

1. 2. 試料の合成と精製

上述の目的からいくと TiI_4 の合成方法についても連続化プロセスの全体を勘案して選択すべきであるが、ここでは便宜的に、チタン片とヨウ素から TiI_4 を直接合成し、さらに簡単な精製と小分けを行って実験に供した。

1. 2. 1. TiI_4 の合成

Ti片は工業用純Tiインゴットの研削くずを四塩化炭素及びフッ酸洗液($\text{HF}1.5\%$)で洗浄し、表面の付着油分と酸化皮膜を除去したのち、 N_2 気流中で乾燥させて用いた。 I_2 は特級試薬(純度99.9%up)である。合成装置はパイレックス・ガラス製で図1, (a)にその概略を示した。反応管の中央部(外径35mm, 長さ400mm)

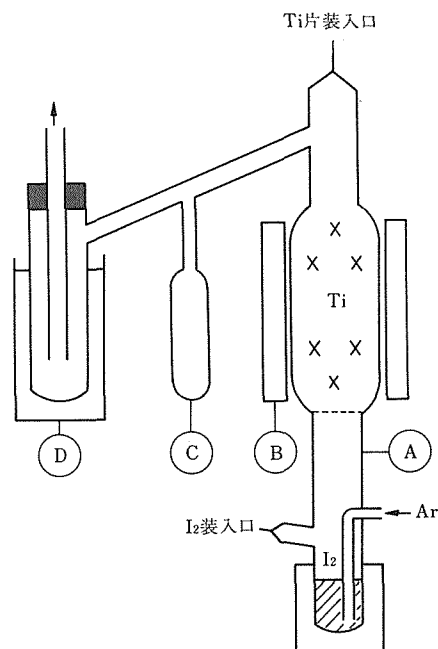
にTi片を充填しAr雰囲気中で550℃に加熱、また下部のヨウ素溜めに1回300gの I_2 を封入して180~220℃に加熱し、Arガスを用いて I_2 蒸気をTi充填層に搬送し反応させた。なお充填層の50mmごとに石英ウールを薄く敷き、蒸気の分散をよくした。深紅色の生成 TiI_4 蒸気を反応管上部の側管から捕集容器に導き、凝縮させたのち、容器の付け根をハンドバーナーで封じきり保管した。

なお上記の温度条件では装入 I_2 量の約80%以上が TiI_4 蒸気となり、残部は蒸気圧のきわめて低い低級ヨウ化物(TiI_3 , TiI_2)となってTi充填層に停滞した。

1. 2. 2. 精製・小分け

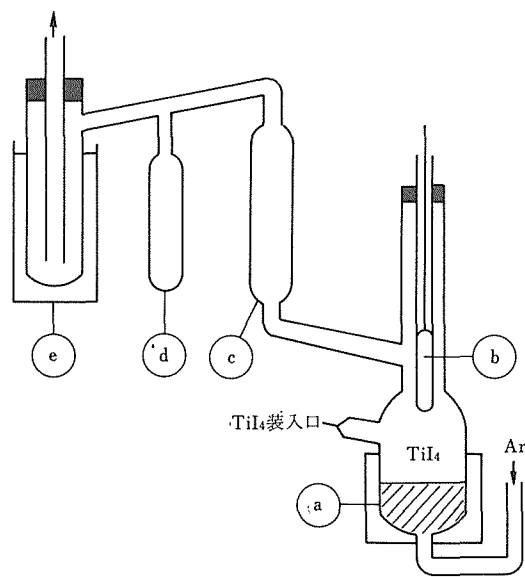
合成 TiI_4 中には微量の I_2 及びオキシヨウ化物 TiOI_2 が含まれると考えられるので、 TiOI_2 分解用の内部ヒーター(加熱石英管, 900℃)と簡単な蒸留塔を備えた精製装置を組み立て、合成 TiI_4 の蒸留精製と小分けを行い、20~200gの熱分解用試料を用意した。

蒸留塔はラシヒリング充填のガラス管(外径25mm, 長さ750mm)をカオウール、アルミ内筒、線ヒーター、カオウール、アルミ外筒で保温したもので、保温帯は上中下の三段に分割した。蒸留は蒸留管の温度にアルミ内筒のそれがほぼ等しくなるように加熱しながら行い、初めに留出する微量の紫色の I_2 蒸気をバーナーで



①反応管 ②ニクロム炉 ③捕集管
④出口トラップ

図1, (a) TiI_4 合成装置



(a) TiI_4 溜め, (b)内部ヒーター, (c)蒸留塔, (d)捕集管(3~4本), (e)出口トラップ

図1, (b) 精製・小分け装置

速やかに系外に追いだし、ついで留出する TiI_4 蒸気のみを凝縮、採取した。1 回約 0.4kg の合成 TiI_4 を処理し、蒸気の搬送には Ar ガスを用いた。精製装置の概略を図 1, (b) に示す。

1. 2. 3. TiI_4 の分析

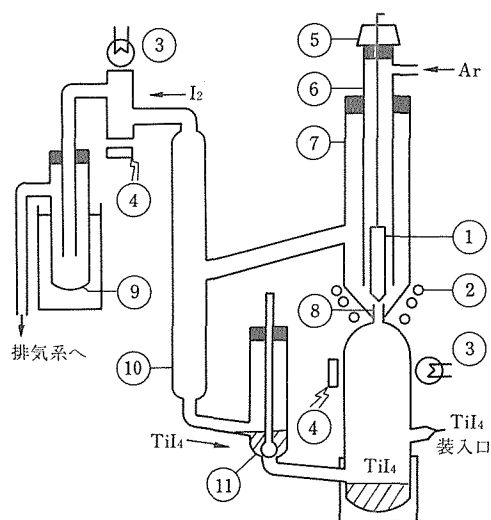
試料を N_2 雰囲気中で一定量の蒸留水に溶解して三部に分け、その一部を 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で標定し遊離 I_2 を分析した。他の一部にやや過剰の Fe^{3+} を加え、 I^- で還元された Fe^{2+} の量を 0.1N KMnO_4 で電位滴定し、試料中の I^- 量を評価した。また残部をアンモニア水で中和後、生成した白色沈殿をか焼して TiO_2 となし、重量分析により全 Ti 量を求めた。

遊離 I_2 の量は合成試料のままで平均 0.4wt% 程度に過ぎず、精製試料ではさらに 0.1wt% 程度に減少した。また後者について組成比を求めると $\text{I}/\text{Ti}=3.98\sim 4.02$ であった。なお Ti^{3+} の存在は溶液の色から判断しても極微と思われた。また精製 TiI_4 による熱分解では、合成 TiI_4 を用いたときに見られる反応管壁の白っぽい汚れ (TiO_2) が激減した。これは前述の分解用ヒーター上で $2\text{TiOI}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{TiI}_4$ の反応がおり、試料中のオキシウ化物があらかじめ除去されたためと思われる。

1. 3. TiI_4 の熱分解

TiI_4 の上昇気流中にペンシル型 Ti 棒を吊るし、その先端で熱分解を行わせ Ti 棒を連続的に成長させる方法を検討した。 TiI_4 の上昇気流をつくる方法としては、Ar ガスをキャリヤーガスとする方法と、真空ポンプにより減圧状態で TiI_4 蒸気を排気する方法とのふたつがあるが、予備実験の結果前者による熱分解速度が著しく遅いことを見出したので、本実験では減圧排気系を採用した。また Ti 棒の先端加熱には真空管発振式の高周波誘導加熱試験機（発振周波数 800kHz、最高出力 10kw）に変成器をつけて使用した。熱分解装置は一回ごとに組み立てと解体を行い、実験の進展とともに順次改善を加え、最終的にはおよそ図 2 に示すような装置にした。

実験 1 はやや短い Ti 棒（長さ 30mm）と 10～30g の TiI_4 で行い、析出状況を調べた。実験 2 では Ti 棒の長さを 70～80mm に、 TiI_4 装入量を 100g 程度に増し、 Ti 棒低温部でのエッチング現象（分解の逆反応による Ti 棒の重量減少）の防止策や、 I_2 - TiI_4 混合蒸気からの TiI_4 の分離回収について検討した。さらに実験 3 では TiI_4 蒸気のノズル吹き付け分解法を導入し、装入量 200g 内外の実験を行い、 Ti 棒の成長速度を 0.5g/h に向上させた。



- ①ペンシル型 Ti 棒 ②高周波コイル
- ③電球 ④光電池
- ⑤引き上げ機構 ⑥内挿石英管
- ⑦石英反応管 ⑧ノズル
- ⑨出口トラップ ⑩分留塔
- ⑪ストッパー

図 2 熱分解装置

1. 3. 1. 熱分解実験（その 1）

(1) 装置及び方法

TiI_4 は前述の精製小分け試料 10～30g を用いた。 Ti 棒は市販の丸棒をペンシル型に切削加工した径 8mm、長さ 30mm のものをフッ酸洗液で洗浄して用いた。高周波コイルは径 6mm の水冷銅パイプ製で巻数は 4 ターンである。反応管は外径 30mm、長さ 800mm の透明石英管で、その他の部分はパイレックス・ガラスでつくった。 TiI_4 蒸気の流れを絞り未分解 TiI_4 の量を減らすため、反応管の中央部に内径 10mm の中絞り管を置いた。その真上に Mo 線を用いて Ti 棒を吊るし、Optix で測温して先端部を 1400℃ に保持した。 TiI_4 は下部の溜めの中に Ar 雰囲気中で封入し、ニクロム炉で一定温度に加熱した。また配管系の必要部分は帯ヒータとカオウールで保温した。排出蒸気は氷-水の出口トラップで捕集した。出口トラップの先は液体 N_2 トラップと真空ポンプからなる排気系につなぎ、装置内をたえず排気しながら、熱分解を行わせた。

（蒸気濃度の測定） TiI_4 溜めと加熱コイルの中間に測定窓を設け、30W 電球の透過光をセレン光電池で受けてその強度を記録計に描かせ、反応管内の蒸気濃度が一定になるように監視した。また次の関係式を用

いて TiI_4 蒸気分圧 P を推定した。

$$P(\text{mmHg}) = -\alpha \log I/I_0 \quad (1)$$

ここで I_0 , I はそれぞれ蒸気を流す以前と流通中の透過光の平均強度であり、係数 α の値は一定量の TiI_4 を一定分圧で Ar 気流により蒸発させてあらかじめ求めた。

排出蒸気中の I_2 濃度についてもフィルター(550 μ)を用いて同様な測定を行った。

(2) 結果及び考察

表 1 に実験結果を示す。ここで理論析出量は Ti の原子量を M_{Ti} (=47.9), TiI_4 の分子量を M_{TiI_4} (=555.5) とすれば $(\text{TiI}_4 \text{ 蒸発量}) \times M_{\text{Ti}}/M_{\text{TiI}_4}$ であり、分解率は理論析出量に対する実際の析出量の割合である。 TiI_4 分圧 3 mmHg 以下で行ったこれらの短い Ti 棒を用いた実験では、分解率 50% 前後で、1 g 程度の析出 Ti を得た。

表 1 熱分解実験 (その 1)

	TiI_4 装 入 量 (g)	TiI_4 蒸発速度 (g/h)	理 論 析 出 量 (g)	実 際 析 出 量 (g)	分解率 (%)	反 応 時 間 (h)	析 出 速 度 (g/h)
Run 1	12.4	3.1	1.07	0.7	63.6	4	0.18
Run 2	26.1	13.1	2.24	1.05	46.9	2	0.53
Run 3	25.0	7.1	2.15	1.13	52.6	3.5	0.32
Run 4	28.6	4.1	2.46	1.05	42.7	2	0.15
Run 5	207.2 (91.1)	26.0	7.86	2.03	25.8	3.5	0.58

Run 1 ~ 4 の結果から、 TiI_4 の蒸発速度 3 ~ 13 g/h の範囲では成長速度も 0.2 ~ 0.5 g/h の範囲で蒸発速度とともに向上する傾向がわかった。また Run 5 では、 TiI_4 装入量を一挙に 200 g に増したが、実験の途中で排出蒸気の凝縮物による側管 (内径 18 mm) の閉塞がおり、熱分解の続行が困難になった。表中、() 内の数値はそれまでの蒸発量であり、蒸発速度に直すと 26.0 g/h である。反応系の分解能力に比べ蒸発速度が過大になると、多量の未分解 TiI_4 が側管に流入し、管の閉塞が起きやすくなる。

析出 Ti はいずれも六角柱状晶の結晶群であった。また先端部分を切断し埋込樹脂に固定、ヴィッカーズ硬度を測定したところ Hv 250 ~ 120 で、市販の Ti 丸棒 (Hv 120) より高い値を示した。

1. 3. 2. 熱分解実験 (その 2)

(1) 装置及び方法

TiI_4 装入量を 100 g 程度に増し、Run 1, 2 では径 8 mm, 長さ 70 mm, Run 3, 4 では径 10 mm, 長さ 80 mm

の Ti 棒を用いた。また Run 3, 4 では高周波コイルの加熱効率をよくするため、その形状を直筒型から断面が逆台形のものに改めた。そして先端部の横太りをさけるため、先端温度を随時高めては析出結晶を融解し、さらにボルト・ナットの仕組みを利用した引き上げ装置を反応管の上部に設け、Ti 棒の成長にともない随時引き上げを行った。

またこの実験では反応管と出口トラップの間に分留塔 (外径 20 mm, 長さ 600 mm, ラシリング充填) を設け、排出蒸気中の生成 I_2 と未分解 TiI_4 の分離を試み、さらに分留塔の下部と TiI_4 溜めとをストッパーを介して連結し、 TiI_4 のリサイクルを試みた。分留塔は上下にわけてヒーターを巻き、それぞれ別個に温度調節を行い、カオワールとアルミ筒で保温した。

(2) 結果及び考察

表 2 に実験結果を示す。Run 1, 2 では成長速度 1 ~ 2 mm/h で Ti 棒の先端を 5 mm 程度伸ばすことができたが、前述のエッチング現象のため中央部分は侵食されてやせ衰えた。写真 1 にその例を示す。エッチングは TiI_4 分圧が大になるほど起きやすく、その主反応は $\text{TiI}_4 + \text{Ti} \rightarrow \text{低級ヨウ化物} + n\text{I}_2$, $2\text{I}_2 + \text{Ti} \rightarrow \text{TiI}_4$ であり、エッチングの進行とともに反応管壁は低級ヨウ化物の付着で真黒になり、また側管は流入する TiI_4 によって狭さくなくしは閉塞を起した。

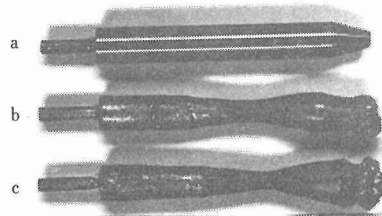


写真 1 エッチングでやせた Ti 棒

Ti 棒の長さがある程度長くなると、エッチングに適した温度帯が生じることは避けられない。そこで Run 3, 4 では Ti 棒に内挿石英管をかぶせ、その内側に 1 mmHg 程度の Ar ガスを吹き込み、Ti 棒の周辺に浮遊する TiI_4 や I_2 の蒸気を吹き流すようにした。この Ar ガ

表2 熱分解実験(その2)

	TiI ₄ 蒸 量 g	蒸発速度 g/h	分 圧 mmHg	分 留 塔 温 度		実 際 析 出 量 g	Ti棒伸び mm	分解率 %	反応時間 h	析出速度 g/h
				上部 ℃	下部 ℃					
Run 1	90.0	25.7	—	205	220	—0.39	5	—	3.5	—
Run 2	72.5	11.1	—	145	160	—1.17	5	—	6.5	—
Run 3	68	7.6	1	—	—	1.45	4.2	24.4	9	0.16
Run 4	165	20.0	2	150	170	3.25	13.4	22.8	8	0.40

スによるTi棒低温部のシールによってRun 3, 4ではエッチングの抑制がほぼ可能となり, また加熱コイル, 反応管の形状を改善した結果, 大略Ti棒の太さのままでもその先端を4~13mm伸ばすことができた。いずれの場合も分解率は20%強であった。

分留塔の温度はRun 1の200℃では高すぎ, 別個に行ったTiI₄/I₂(=2/1, モル比)の混合物100gの分留実験の結果を参考にして, Run 2, 4では上部を150℃, 下部を170℃前後に保持したが, Run 2ではほとんど効果がなく, Ar吹き込みを行ったRun 4で辛うじて少量のTiI₄が分留塔の下部より還流できた。減圧下であるため蒸気の沸点と融点が近接し, 蒸気の液化が難しいためと考えられる。このことはTiI₄溜め中のTiI₄についても共通して云えることであり, Run 1, 2では蒸発より昇華に近い状況であったが, Run 3, 4では溜めの中のTiI₄を融解・蒸発させることができた。

実験2ではAr精製系の強化も行ったが, 析出TiのHv値は190~200で, 相変わらず高い値を示した。その原因として石英反応管(とくに内挿管)から発生する微量のSiO₂ガスの影響と, 配管系(全長約10m)から混入する吹き込みAr中の微量酸素の影響を考え, EPMAにより析出Ti中のSi量を分析した結果, 前者の恐れはほとんど無いことが判明したので, 次の実験3(Run 2以後)では配管系の整備を行い全ガラス配管とした。また石英反応管とその他のガラス製部分とのすり合せ接続部のシール材に液体テフロンパッキングを導入した。

1. 3. 3. 熱分解実験(その3)

(1) 装置及び方法

TiI₄装入量を200gに増量した。熱分解反応を促進するため, 反応管を若干改善して, Ti棒先端の直下にTiI₄蒸気吹き付け用のノズル(径1~6mm)を設け, またそれに伴い図2の石英反応管のノズル下の部分を細く長くして, TiI₄蒸気の前熱を行えるようにした。なお用いたTi棒のサイズは実験2, Run 3, 4と同じである。

(2) 結果及び考察

表3に実験結果を示す。Run 1はノズル径6mm, ノズル-Ti棒先端距離10mm, TiI₄蒸気温度190℃の条件で, Run 2はノズル-Ti棒先端距離約2~3mm, またRun 3, 4ではノズル径がそれぞれ1mm, 1.6mm, TiI₄蒸気温度900℃の条件で熱分解を行った。Run 1では析出はあったが成長は認められず, Run 2では高分解率を示すとともに1mm/hの成長速度が得られた。これはTi棒をノズルに近接させたことにより, 有効にTiI₄蒸気が先端にあたり蒸気のロスが少なくなったためと考えられる。

表3 熱分解実験(その3)

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
TiI ₄ 装入量(g)	232.5	134.9	210.0	241.7
蒸発量(g)	51.4	134.9	156.4	241.7
蒸発速度(g/h)	3.5	11.9	19.5	24.2
反応時間(h)	14.5	11.3	8.5	10.0
TiI ₄ 蒸気温度(℃)	190	190	900	900
蒸気分圧(mmHg)	1.8	2.3	2.9	2.7
ノズル径(mm)	6	6	1	1.6
ノズル-Ti棒距離 (mm)	10	2	28	20
Ti棒				
実際析出量(g)	1.25	4.8	3.0	4.5
伸び(mm)	≒0	11.6	14.7	13.8
析出速度(g/h)	0.086	0.42	0.35	0.45
分解率(%)	28.2	41.3	22.2	21.8
レイノルズ数(〜)	8.3	28.3	148	115

成長速度に影響を及ぼす要因は(1)Ti棒直径, (2)Ti棒先端温度, (3)TiI₄蒸気温度, (4)TiI₄蒸発速度, (5)TiI₄蒸気温度, (6)ノズル径, (7)ノズル-Ti棒先端距離, (8)生成I₂の除去などが考えられるが, ここでは, (4)~(6)の実験条件を総合して次式のレイノルズ数, Re で表わした。

$$Re = Ud\rho/\mu \quad (2)$$

ここでUはノズルを通過するTiI₄蒸気の線流速 (cm/sec), dはノズル径 (cm), またρ及びμはそれぞれTiI₄蒸気の密度 (g/cm³) 及び粘性 (poise) である。Run 2はRe=40で、ノズルから流出する蒸気は層流であることが確認された。またRun 3, 4は成長速度がそれぞれ1.73mm/h, 1.38mm/hに増大したが、Re数を試算するとそれぞれ148, 115であった。図3に成長速度とRe数の関係を表す。ノズル-Ti棒先端距離の大きいRun 1はやや低いが、Re数が増すにつれ成長速度はRe^{1/3}に比例する関係が得られた。

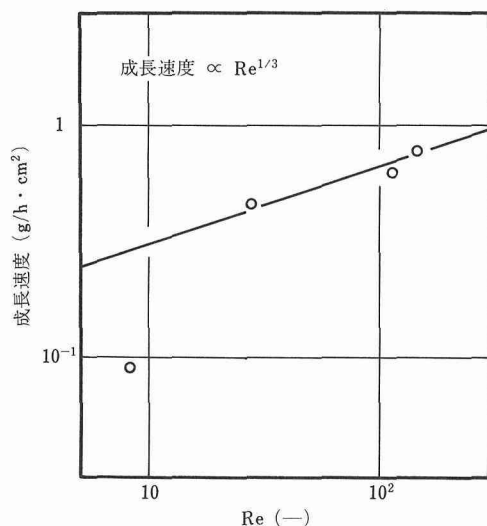


図3 Ti棒の成長速度とRe数の関係

本実験のRun 2における成長速度を単位面積あたりの析出速度に換算すると $4.5 \times 10^{-1} \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ であり、過去に報告されている回分法³⁾の析出速度 $3 \times 10^{-2} \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ 、流通法⁴⁾の析出速度 $3 \times 10^{-4} \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ と比較して非常に大きい値が得られたが、これは回分法では密閉容器内に張った白熱金属繊維条の上で、流通法ではTiI₄を含むAr気流中での熱分解が行われるのに対し、本報ではTiI₄蒸気が高速でTi棒の先端に衝突してTiI₄ ⇌ Ti + 2I₂の反応がおり、生成I₂が速やかに系外に除去されるため、分解が著しく促進されたと考えられる。

また実験1と較べると析出速度に向上がないように見えるが、実験1では短いTi棒を用いたため先端だけでなく棒全体で熱分解がおり、見掛け上高い数値となっている。また実験3ではノズルの設置によりTiI₄蒸気分圧の制御がしやすくなり、長時間安定した状態

で分解を行えるようになったことが、ひとつの大きな進歩である。

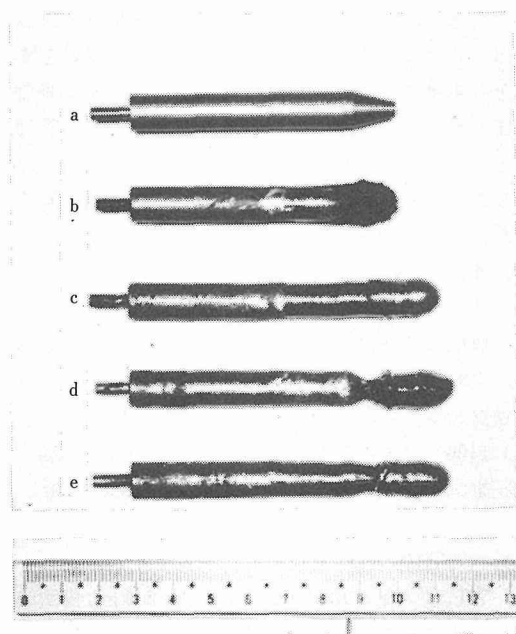
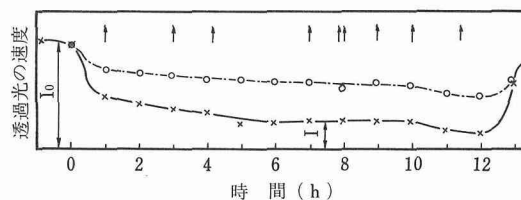


写真2 先端成長したTi棒(実験3)

写真2に分解前及び成長後のTi棒を示す。Run 2では均一な成長が認められた。Run 1ではテーパ部に酸化が認められ、この酸化物により成長が阻害されたと考えられる。Run 3, 4ではいずれも棒のテーパ部分が残存しているが、これは実験初期にテーパ先端でのみ分解がおり、これをもとに成長したためと思われる。またRun 3では棒の一部にエッチングが認められるが、TiI₄の蒸気圧に対しエッチング防止用のAr圧が不足していたためと思われる。

なお前述のように光電池を用いて実験中のTiI₄及びI₂蒸気の濃度変動を監視した。図4にRun 2の場合を



図中の矢印はTi棒の引き上げを行った時点で、1回に1.25 mm 上昇

図4 TiI₄蒸気(×印)及びI₂蒸気(○印)の濃度変化から見た反応の経過。(実験3, Run 2)

示す。蒸気の発生とともに透過光の強度が下がり、分解が終りに近づくと共に戻る傾向をとる。中間における著しい変動はなく、この実験では熱分解が順調に進んだことを示している。換言すれば、透過光の強度がほぼ一定になるように TiI_4 炉その他の温度制御をすることが重要である。このような測定は熱分解を長時間、安定した状態で定期的に行進させるための工程管理手段として必要と思われる。

なおまた Run 3, 4 の成長部平均硬度は Hv80 であった。

1. 4. 小 括

1) チタンの実験室的精製法で知られるヨウ度法をその一般的製造法に発展させる目的で、従来の密閉容器内、白熱炭条による熱分解とは異なる連続熱分解方法を検討した。

2) 1400℃以上で白熱したペンシル型Ti棒の先端に、減圧排気下で、下方より TiI_4 蒸気を連続的に供給して熱分解を行わせ、随時析出Tiの熔融とTi棒の引き上げを行ってTi棒の先端を連続的に成長させた。

3) TiI_4 装入量を10～30 g, 100 g, 200 gと段階的に増し、また初めのTi棒の長さも30mmから80mmに変え、試行錯誤を繰り返しながら順次、熱分解装置の改善を行い、最適熱分解条件を追求した。

4) 予熱した TiI_4 蒸気をノズルを介してTi棒先端に吹き付けて熱分解を行うノズル吹き付け法を考案した結果、 TiI_4 200 gの安定した連続分解が可能となり、径10mm、長さ80mmのTi棒の先端を1～2 mm/hの成長速度で、大略その太さのまま約15mm伸ばすことができた。この場合の TiI_4 の分解率は約25%、また成長部の Hv 硬度はヨウ度法チタンの文献値80に達した。

5) 実験条件中、 TiI_4 蒸発速度、 TiI_4 蒸気温度及びノズル径の値を総合して Re 数で表わすと、成長速度と Re 数との間にはおよそ (成長速度) $\propto Re^{1/3}$ の関係が認められた。

2. 熔融塩電解

2. 1. まえがき

金属チタンの熔融塩電解は、その製錬法の一つとして古くから研究が行われてきた。そして多数の提案・特許がある。しかしこれら多くの電解法は、陰極の取り出しと挿入による電解温度の変化がありバッチが不安定、樹枝状晶析出Tiと共に持ち出される電解溶量が多い。隔膜の寿命が短いなどの理由で現在まで工業的に操業されるに至っていない。近年水溶液電解では従来の二次元的電解の概念を打破し三次元電解を可能に

し生産性の飛躍的向上をもたらした懸濁電解法が発展してきており、電解の連続化も完成されつつある。本法をTiの熔融塩電解に適用すれば、Ti電解製錬の工業化を阻害している上記の理由のうち隔膜に関する部分を除いて解決されることが期待できる。

懸濁電解法をTiの熔融塩電解に適用する際の問題点は以下のように考えられる。

(1) 懸濁電解の形態の選択：水溶液電解では従来、流動層法⁵⁾、振動・揺動法⁶⁾、回転羽根攪拌法⁷⁾などが提案されている。高温で腐食性の熔融塩を取り扱うことを考慮すると電解槽構造、附帯設備ともに単純なことが望ましいが、前二者は金属粒子の流動化にポンプ、貯液槽、複雑な振動・揺動装置が必要である。ここでは上記二点ともに簡単な回転羽根攪拌を選んだ。

(2) 電解浴塩の選択：浴成分としては、(i)陽イオンの析出電位がTiより低い、(ii)Tiに溶解度を持たない、(iii)塩の融点が低い、(iv)電導度が高いなどの条件からアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物あるいはフッ化物が用いられてきた。しかしフッ化物浴では原料物質に K_2TiF_6 が必要であり、原料鉱石から K_2TiF_6 を製造する新たなプロセスの開発を要する。現行のクロール法では原鉱石から $TiCl_4$ が連続的に生産されていることを考えあわせれば、塩化物浴がより实际的である。塩化物浴の中では工業的に廉価、融点が低いことから最終的に $NaCl-KCl-MgCl_2$ 共晶塩を選んだが、研究の途上では $NaCl-KCl$ 、 $NaCl-KCl-LiCl$ 共晶塩についても実験した。

懸濁法による連続熔融塩電解のためには上記の外に熔融塩の浄液・再生装置、輸送ポンプ、パイプライン等々解決すべき問題は数多いが、ここではTi電析を左右する電解条件を陰・陽極ともTi板を使用する電解精製実験（最終的な姿は浴中に $TiCl_4$ を吹き込む電解採取である）により、懸濁条件をパドル型攪拌羽根を用いる攪拌実験により行った基礎的な結果を報告する。

2. 2. 実験方法

(1) 電解槽

図5に覗き窓を有するニクロム線炉を用いた実験装置の概要を示す。電解浴770 g（一部396 g）を収める容器は内径75mm（一部50mm）、高さ500mmの石英製ルツボで、上端にベークライトフランジを取り付けた。ベークライト製の蓋にガス（Ar, He, HCl）導入・排出管、塩装入管、熱電対保護管、陰・陽極及び照合電極等を固定した。照合電極は先端を電極方向に曲げ、開口部を径約1 mmにした外径8 mmの石英管に3mmφのTi線を挿入して自作した。石英管の上部に小孔を開

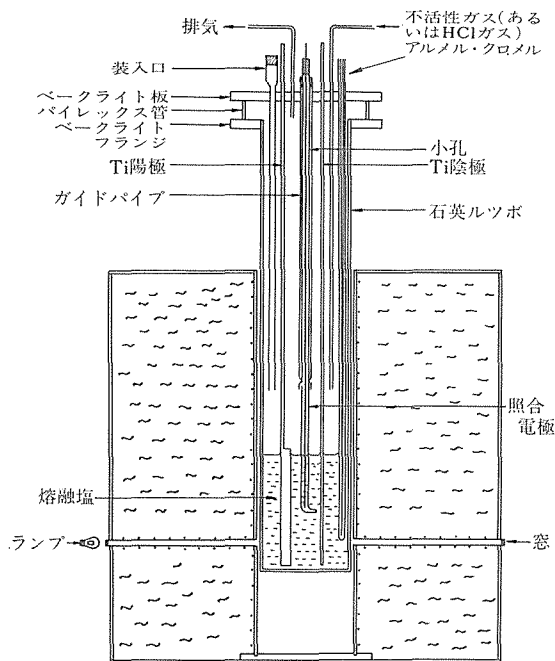


図5 電解槽の概略図

け、浴面まで電解質が浸透する。このような簡単な照合電極では電極電位の精密測定は不可能であるが、電解槽内での陰・陽極の相対的な電位を知る上には充分であり、構造が簡単のため容易に自製使用することができる。

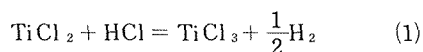
(2) 塩の脱水

用いた浴塩は試薬特級の NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 LiCl 及び Al 還元した TiCl_3 である。溶媒塩は必要に応じて個々に石英ルツボ内で最高 550°C まで加熱しながら真空乾燥した。この際塩の加水分解を防ぐため昇温速度を極めて遅く (MgCl_2 では 550°C まで昇温するのに約 100 時間) した。乾燥終了後の塩は乾燥 Ar 雰囲気グローブボックス内で所要量混合し電解槽に装入した。電解槽及びグローブボックスに導入する不活性ガスは通常の乾燥塔 (シリカゲル及び P_2O_5) と Mg チップを充填した脱酸炉を通した後、液体窒素により冷却して残留水分を除き用いた。また HCl ガスは $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ により乾燥した。

(3) 電解浴の分析

Ti は 2～4 価の原子価をとるが、高温の熔融塩中では Ti^{2+} 及び Ti^{3+} として存在することが知られている。⁹⁾ 電解終了後凝固した浴の清浄な部分を取り出し、全 Ti

量及び Ti^{2+} 量を分析して Ti の平均原子価を求めた。全 Ti の分析は空気酸化を防ぐために Ar 雰囲気下で塩を 2% HCl 水溶液に溶解する。2 価の Ti は、



のように 3 価に酸化されて溶解するので、 $\text{N}/10\text{KMnO}_4$ による酸化還元滴定して全 Ti 量を求めた。JIS ではより精密な分析法を規定しているが、この方法によっても TiO_2 による重量法と良い一致を示した。次に (1) 式で Ti^{2+} は H_2 を発生しながら溶解することから、この H_2 をビュレット中に捕集して Ti^{2+} 量を求めることができる。⁹⁾

(4) 懸濁状態の観察

流体中の金属粒子の懸濁状態に影響を与える因子としては、流体の速度、密度、粘性係数、粒子の密度、粒度、装入量などが考えられ化学工学的な取り扱いが可能^{7,10)} であるが、上記以外に粒子の表面形状が大きく影響し、理論的な取り扱いが困難である。特に熔融塩のように高温の流体中では粒子の焼結現象が重なり更に複雑になる。そのため電解のための懸濁状態の適否の判定には残念ながら直接観察による部分が多い。内径 75mm、高さ 500mm の透明石英ルツボに径 73mm、巾 20mm の Ti 製パドル型 4 枚羽根を挿入し、 NaCl-KCl-LiCl 共晶塩 (共晶温度 370°C) 中で樹枝状 Ti 粉 70 g を攪拌し、図 5 の覗き窓より観察した。

2. 3. 実験結果及び考察

Ti の電析形態は海綿状、樹枝状、六角板状 (柱状)、針状の 4 種類に大別できる。安定な懸濁電解を行うためには、六角柱状析出が得られる電解条件が最も望ましいが、懸濁電解特有の極めて広い陰極表面積による陰極電流密度の減少、粒子・流体間の相対速度による拡散層厚さの減少などの効果により金属光沢を有する樹枝状析出条件でも粒子の滑らかな成長が期待される。Alpert¹¹⁾ らは Ti の電析形態に及ぼす浴塩成分の影響について、アルカリ、アルカリ土類金属の種々の組み合わせ中 NaCl-SrCl_2 混合塩で Ti 電析が最も良く、 Sr は析出 Ti の結晶を大にする効果があると報告している。しかし Sr 塩の使用はその価格、資源の面から工業的使用は困難と考えられる。工業的にも使用可能と考えられる浴塩として、 NaCl-KCl 、 NaCl-KCl-LiCl 、 NaCl-KCl-MgCl_2 各共晶塩を用いた実験では、浴塩成分の Ti 電析におよぼす影響はなく、友成ら¹²⁾ の報告と一致した。表 4 には Ti の析出状態と密接な関係を有する電解温度、電解浴の精製、 Ti の平均原子価に関する実験結果を一括して示した。浴塩は 27% NaCl -18% KCl -

表4 電 解 実 験 結 果

実験 番号	陰極電流 密度 A/dm ²	槽電圧 V	陰極電位 V	陽極電位 V	通電量 A・hr	電流効率%		Tiの平均 原子価	電解温度 ℃	備 考
						陰 極	陽 極			
22	30	0.51	—	—	54.5	13.6	45.0	2.31	500	Tiラス隔膜
23	30	0.51	—	—	54.5	12.3	67.0	2.50	600	
24	30	0.46	—	—	54.5	13.0	49.8	2.24	830	
25	30	0.44	—	—	54.5	4.4	44.3	2.32	930	
27	30	0.28	-0.099	0.135	48.5	4.6	53.0	2.27	830	
30	30	0.96	-0.82	0.082	50.0	—	102	2.30	500	
31	30	0.42	-0.083	0.253	39.0	12.7	117	2.38	500	
32	30	0.29	-0.129	0.115	45.0	14.2	64.5	2.29	800	
33	100	1.08	-0.304	0.598	108	20.2	85.6	2.63	800	
34	50	0.936	-0.118	0.494	50.7	19.8	95.9	2.47	500	
35	50	0.592	-0.127	0.164	50.5	26.7	80.2	2.18	500	
36	50	0.831	—	—	55.5	30.5	111	2.40	500	
37	50	0.981	—	—	15.5	6.7	170	2.40	500	
38	50	9.23	-0.202	8.400	25.4	15.1	228	2.42	500	
39	50	0.783	—	—	30.5	42.3	91.0	2.22	500	
43	30	0.280	—	—	31.5	2.8	77.0	2.17	500	PR電解 50c/s
44	50	0.603	—	—	40.5	2.1	67.3	2.14	500	〃 〃
45	50	0.698	—	—	40.5	38.1	76.2	2.12	500	PR電解 正方向60.40s, 逆方向2.18s

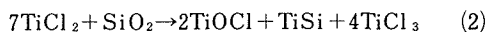
45% MgCl₂-10% TiCl₃ である。

(1) 電解温度：500～930℃の温度範囲での電着Tiの形態は、500℃では海綿状、600℃では海綿状+樹枝状、830℃では六角柱状+針状、930℃では針状であった。槽電圧は温度上昇とともに電導度が増すため若干の減少を示した。Tiの平均原子価と電解温度との間には明瞭な関係は見出せないが、析出Tiが最も粗大になる830℃で最低値を示した。陰極電流効率は830℃まではほぼ一定で930℃では急減少した。これは882℃にTiの $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点が存在し、 α Tiと β Tiでは析出条件が異なることに起因すると考えられるが、現在のところ明白ではない。これらの結果からは800℃付近が電解温度として適当と考えられるが、浴塩の揮発損失及び後に述べる粒子間の焼結速度が大であることからより低温での電解が望ましい。

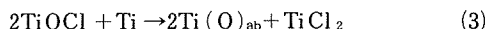
いずれの実験においてもルツボ底には10～30mmの厚さで黒色のスラッジが沈積していた。陰極のスラッジ中にある部分では全くTi電着が起らなかった。この黒色スラッジは水に可溶分が90%、不溶分が10%で、可溶分についてのCl, Ti分析値はそれぞれ67%, 3.20%で清澄な浴塩のそれと一致している。不溶分について乾燥後の黒色粉末と空气中焙焼後の白色粉末をX線回折した。前者の回折のピークはブロードで同定できなかったが、後者はTiO₂の回折ピークを示した。また焙焼による重量増は16.3%であった。以上から黒色の

スラッジは清浄な浴に10%程度黒色のTi不定形酸化物が分散したものと考えられる。

石英ルツボ壁には電導性を有し鏡面状のTiSiが、



の反応により生成する。TiOClはTiと反応し、



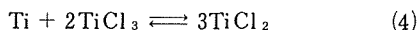
活性なTi表面に酸素が吸着し析出Tiの純度を下げると考えられる。

(2) 電解浴の精製：電解浴中に水分が存在するとTiCl₃と優先的に反応してTiの析出状態が悪化する。表5に浴の脱水処理とTi析出状態の関係を示した。実験番号39では550℃での真空乾燥と750℃でのHClガス吹き込みにより金属光沢を有する樹枝状電着が500℃の低温浴で得られ、電流効率も42%まで上昇した。

表5 電解浴の脱水処理とTiの析出状態

実験 番号	真空乾燥 ≤300℃	真空乾燥 ≤550℃	真空焙焼	HCl 吹き込み 500℃	HCl 吹き込み 750℃	電 着 状 態
30	○					電着せず
31		○				海綿状
34		○	○			海綿状 一部樹枝状
35		○	○	○		樹枝状
36		○	○		○	—
37				○		海綿状
39		○	○		○	金属光沢をもった樹枝状

(3) Tiの平均原子価：電解浴中のTiの平均原子価はTiの電析形態に重要な影響を与え¹³⁾、電着Tiの純度をも左右する¹⁴⁾ことが知られている。これまでの実験では、



により浴中の TiCl_3 とTi板を平衡させることにより平均原子価を3以下に減少させていたが、実験43～45で周期反転電流を適用することにより平均原子価2.2以下にすることが可能になり、浴組成の調整に周期反転電流が有効なことが明らかになった。

(4) 電流－電位曲線：一部の試験においてXY記録計を用い電流－陰極電位曲線を浴のオーム損を含めて測定した。結果を図6に示す。曲線(A)は電解浴中に水分が残存し陰極に電着が見られなかった例で極めて複雑な形状を示し、陰極への析出抵抗が大である。(B)、(C)は浴の乾燥が充分なされ樹枝状析出をした例で、(B)は電解初期で析出抵抗がやや大きく、(C)は電解開始後4時間経過して樹枝状晶が発達して陰極表面積が増大し析出抵抗が減少している。電流－電位曲線を測定することにより電解の進行をある程度推定することが可能と考えられる。

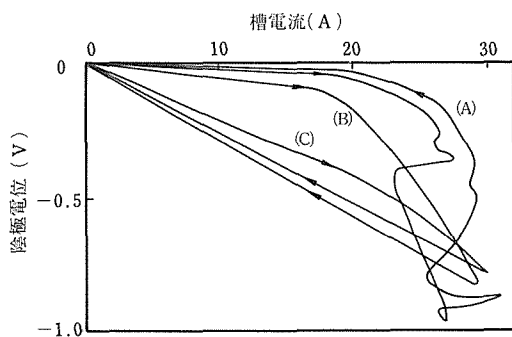


図6 電流－電位曲線

(5) 懸濁状態の観察：図7に浴温度500℃で測定した回転数と攪拌モーターに流れる電流の関係を示した。回転数が90rpm以下ではTi粒子(32～48メッシュ)は部分的に懸濁し攪拌羽根の回転につれて円周方向に移動する。90～180rpmではTi粒子は均一な懸濁層を形成するが、電解電流が与えられ粒子上にTiが析出する際の粒子間の固着及び粒子間の焼結を防止することを考慮すると懸濁電解には150～180rpmの範囲が適当と推定される。120～150rpmでモーター電流がほぼ水平になり、懸濁状態の何らかの変化と考えられるが現在不明である。回転数が180rpmを超すとモーター電流の急激な上昇が見られ、Ti粒子が槽内全体に分散す

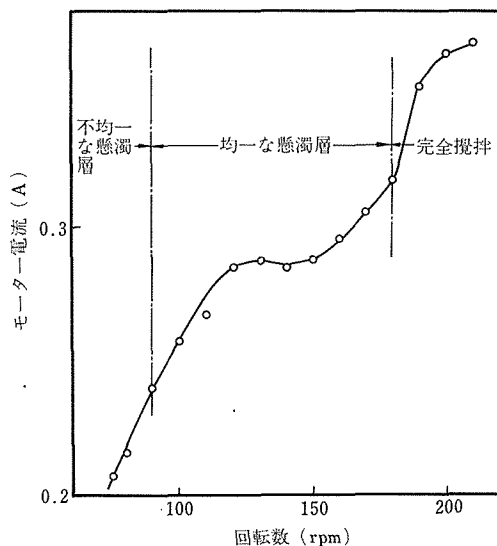


図7 回転数とモーター電流の関係

る完全攪拌状態に移行する。この臨界回転数は粒子径、粒子装入量、浴温、電流密度の影響を受けるが、水溶液と異なり特に浴温度の影響が粒子の焼結と関連して大である。若干の浴温度の上昇は臨界回転数を増大させるが、過度に浴温を上げる(>700℃)と粒子間の焼結速度が速くなり攪拌不能になる。

2. 4. 小 括

Tiの熔融塩電解に懸濁電解法を適用する際の諸条件を明らかにする目的でTiの電解精製実験及びTi粒子の懸濁状態の観察を行い、以下の結果を得た。

- 1) Tiの電析形態は電解温度830℃で六角柱状の最適な形態になる。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態点882℃を超すと電流効率が低下する。
- 2) 浴塩の真空乾燥(550℃)とHClガス吹き込み(750℃)を組み合わせることにより脱水乾燥が完全になり、電析形態、電流効率が向上する。
- 3) 周期反転電流を適用することにより、Ti平均原子価が2.2以下の電解浴の調整が可能になった。
- 4) 懸濁層の直接観察により懸濁電解に適した回転数は150～180rpmと推定された。

参 考 文 献

- 1) M. B. Reifmann : Tsvetnye Metally, 5 (1961), 49.
- 2) V. D. Shah, B. P. Sharma, and C. M. Paul : J. Less-common Metals, 53 (1977), 109.
- 3) O. J. C. Runnalls and L. M. Pidgeon : J. Metals 4 (1952),

843.

- 4) 香川昌宏, 大野稔一: 日本金属学会誌, **38** (1974), 581.
- 5) J. A. E. Wilkinson: Trans. Inst. Min. Met., **81** (1972), 157.
- 6) 亀谷 博, 森中 功: 日本鉱業会誌, **89** (1973), 165.
- 7) H. Kametani and Y. Ogawa: Erzmetall, **31** (1978), 175.
- 8) W. C. Kreye and H. Kellogg: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 504.
- 9) S. Mellgren and W. Opie: J. Metals, **9** (1957), 266.
- 10) 化学工学協会編: 化学工学便覧, 丸善 (1968), 727.
- 11) M. B. Alpert, F. J. Schultz and W. F. Sullivan: J. Electrochem. Soc., **104** (1957), 555.
- 12) 友成忠雄: 電気化学, **38** (1970), 382.
- 13) O. Q. Leone, H. Knudsen, and D. Couch: J. Metals, **19** (1967), 18.
- 14) M. J. Rand and L. J. Reimert: J. Electrochem. Soc., **111** (1964), 429.

連続脱ガス法の基礎研究

経常研究

工業化研究部

上田卓弥*, 古山貞夫, 中島和利**, 尾形 智,

中川龍一, 北原 繁

昭和51年度～昭和54年度

要 約

製鉄体系の連続化の大きな方向の中で、連続製鋼工程については実用化の見通しがついたが、連続鑄造工程へ連続的に高品質の溶鋼を供給するためには、製鋼のつぎの工程である成分調整工程、特に真空脱ガス工程の連続化の検討が必要である。このような観点から本研究は連続脱ガス実用炉の設計及び実操業の指針とするため、環流式連続脱ガスにおける混合の動特性を水モデル実験によって実測し、数式モデルを導き出したものである。すなわち、真空脱ガス工程を連続化した場合の装置内混合特性に与える真空槽容量、流通槽容量、真空槽環流量、流通量の諸因子の影響を水モデルにより観察し、環流式真空脱ガス槽の滞留時間分布関数の数学モデルを組み立て理論解析を行った。その結果、水モデル実験による実測値は装置内混合を押し出し流れと完全混合を持つ循環モデルと考えて理論的に誘導した滞留時間分布関数（インパルス応答）とよく一致すること、また連続脱ガスを行う際の脱水素と脱酸反応率の推算値より単位装置を少なくとも2段直列に連結する方法で十分であることを示した。

1. 緒 言

金材技研においては先に連続製鋼技術に関する研究を実施し、成功を取めた^{1)~7)}。溶鋼を連続鑄造機に連続的に供給するためには、成分調整工程、特に真空脱ガス工程の連続化の研究が必要である。溶鋼のバッチ脱ガスはRH プロセス、DH プロセス、レードル処理において見られるように工業的に実施されており、それらのプロセスの反応と混合に関して多くの報告が発表されている^{8)~17)}。また、連続脱ガス装置に関するいくつかの特許も日本¹⁸⁾、ドイツ¹⁹⁾、米国²⁰⁾で発表されている。バッチ式脱ガス装置内混合の研究は主として時間経過に伴う混合度の変化を論じたものであって²¹⁾、連続脱ガス装置の混合の動特性を論じた論文はほとんどない。バッチプロセスにおける反応メカニズムが知られているならば、指定された条件下の連続操作における反応率は、混合と反応を組み合わせることにより求めることができる。

そこで、環流真空槽の容積、環流真空槽内の環流速度、流通槽の容積及び流通槽内の流通速度などの因子が反応槽内の混合特性に与える影響を水モデル装置を用いて観察し、“内部循環を伴う連続脱ガス装置”内の滞留時間分布の数学モデルを提案した。

2. 実験装置の選択

種々の真空脱ガス装置がバッチで操業されている。これらのプロセスの中で、内部環流を伴う脱ガス装置が連続化に適すると考えられた。装置の可動部分が少なく、温度低下が比較的小さいからである。この観点から、連続真空脱ガス装置は次のような構成を持つべきである。

(1) 通常のバッチ式 RH 脱ガス装置（タンク型反応器）を単に連続化する。（図1の(1)）

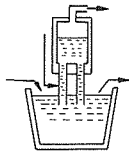
(2) 極型流通槽上に環流真空槽を直列に配置する。流通槽内にスキナーを設ける場合（図1の(3)）と設けない場合（図1の(2)）がある。

(3) 環流真空槽が、二つの相隣る流通槽の連結管として用いられる。溶鋼がこの槽を1回通過する間に脱

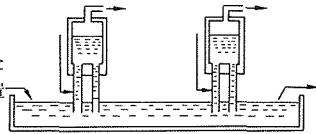
* 現在 富士スタンダードリサーチ株式会社

** 退職

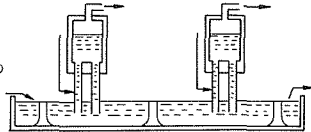
(1) 単段タンク型
連続攪拌装置



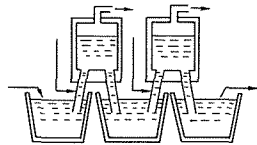
(2) 2 段 槽 型
スキナーを持た
ない連続攪拌装置



(3) 2 段 槽 型
スキナーを持つ
連続攪拌装置



(4) サイフォン型
連続脱ガス装置



(5) 多段 槽 型
プラズマ・ジェッ
トを持つ連続脱ガ
ス装置

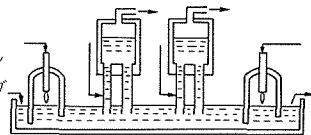


図1 連続脱ガス装置の型式

ガスが行われる。それ故、この配列では環流は行われない。(図1の(4))

(4) 以上の型式にプラズマ装置が環流真空槽の外側もしくは内側に設けられる。(図1の(5))

タイプ(1)では、反応器内混合はほぼ完全混合であることが確かめられており¹¹⁾、タイプ(2)と(3)では、混合特性の解析と実測を行わなければならない。タイプ(4)では、脱ガスが環流真空槽内を一回通過する間に行われ、この場合では、反応器内における容量係数を増加させるための装置上の工夫が必要となろう。したがって、本論文ではタイプ(2)の反応器の研究に限定することにする。

モデル実験においては、プロトタイプとモデルの間に相似則が満足されねばならない。流れに関連する主な無次元数は、粘性に関係ある Re 数、重力に関係ある Fr 数、表面張力に関係ある We 数であるが、これらの3つを同時に満足させることは不可能である。それ故、 We 数を削除して、流れに関係するものは Re 数、 Fr 数であるとし、反応器内は等温かつ均一に保たれるものと仮定すれば、次元解析により(1)式が得られる。²³⁾

$$\frac{L}{L'} = \left(\frac{\rho' \cdot \mu}{\rho \cdot \mu'} \right) \quad (1)$$

L : モデルの代表長さ

μ : 水の粘度 (1.0 c. p., 20°C)²⁵⁾

ρ : 水の密度 (1 g/cm³, 20°C)²⁵⁾

L' : 実装置の代表長さ

μ' : 溶鋼の粘度 (6.0 c. p., 1600°C)²⁴⁾

ρ' : 溶鋼の密度 (6.8 g/cm³, 1600°C)²⁴⁾

上記の定数を(1)式に代入して値を求めると、1.08となる。すなわち、水モデル装置と実装置を等大にすれば、 Re 数と Fr 数に関して相似が成立する結果となる。

3. 連続脱ガス装置における混合特性の近似モデル

一般に、実装置には死空間、バイパス流れ、完全混合流れ、押し出し流れが同時に存在し、種々の混成モデルが提案され、そのおのおのに対する滞留時間分布関数が数学的に誘導されている^{26)~27)}。モデル装置と実装置の排出濃度に大きな差がなく、ある程度の誤差が許されるならば、装置構成の点からもっとも妥当と思われるモデルを採用して十分実用にたえうる²⁶⁾。

一種の攪拌器とみなされる内部循環機構をもつ連続脱ガス装置のような特殊の反応器は多くのパラメータをもち、滞留時間分布関数を誘導する場合は、これらのパラメータをすべて含んでいなければならない。

理論式の誘導にあたって次の仮定が設けられた。1). 環流真空槽の混合は完全混合と押し出し流れの直列連結と与えられる。環流真空槽の上昇管と下降管では押し出し流れが支配し、環流真空槽では完全混合が支配する。2). 流通槽では押し出し流れが支配する。このモデルは高速度の内部循環流をもつ完全混合槽に近い。死空間とバイパス流れは無視するものとした。

数学モデル誘導に用いた実験変数は、環流真空槽容積、環流真空槽内の環流速度、流通槽容積、流通槽内の流通速度(供給速度)である。環流真空槽内における押し出し流れ割合は、上昇管および下降管部の容積と環流真空槽容積の比で定められる。さらに、与えられる装置条件は二つあり、その一つは上昇管が流通槽の入口側にある場合であり、もう一つは出口側にある場合である。その混成モデルとブロックダイアグラムは、それぞれ図2と図3に示されている。

環流真空槽の上昇管が流通槽の入口側にある場合は、その伝達関数 $W_1(s)$ は(2)式で与えられる³³⁾。

$$W_1(s) = d \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n \cdot e^{-(h+nc)s}}{(s+a)^{n+1}} \quad (2)$$

滞留時間分布関数 $E(t)$ は(2)式のラプラス逆変換 $L^{-1}\{W_1(s)\}$ により、(3)式で示される。

$$E(t) = L^{-1}\{W_1(s)\} = d \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{n!} \{t - (h+nc)\}^n \cdot e^{-a\{t-(h+nc)\}} \quad (3)$$

ただし, $t \geq h + nc$

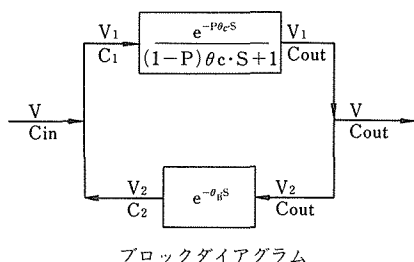
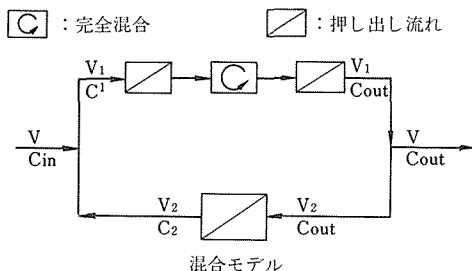


図2 内部循環を持つ攪拌装置の混合モデル
(上昇管の位置は流通槽の入口側とする)

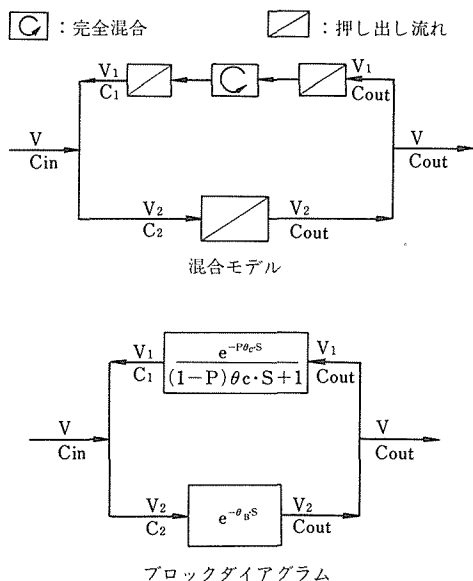


図3 内部循環を持つ攪拌装置の混合モデル
(上昇管の位置は流通槽の出口側とする)

環流真空槽の上昇管が流通槽の出口側にある場合は、その伝達関数 $W_2(s)$ は(4)式で与えられる³³⁾。

$$W_2(s) = \frac{v}{v_2} \cdot e^{-\theta_B \cdot s} + D \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B^n \cdot e^{-(H+nC)s}}{(s+A)^{n+1}} \quad (4)$$

インパルス応答, すなわち, 滞留時間分布関数 $E(t)$ は(4)式のラプラス逆変換 $L^{-1}\{W_2(s)\}$ により, (5)式で与えられる。

$$E(t) = L^{-1}\{W_2(s)\} = \frac{v}{v_2} \delta(t - \theta_B) + D \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B^n}{n!} \{t - (H+nC)\}^n \cdot e^{-A\{t-(H+nC)\}} \quad (5)$$

ただし, $t \geq H + nC$

反応器全体に対する平均滞留時間を θ , 無次元時間を t/θ とすれば, $E(t)$ と $E(t/\theta)$ に(6)式で表わされる関係のあることはよく知られている。

$$\theta \cdot E(t) = E\left(\frac{t}{\theta}\right) \quad (6)$$

与えられた条件に対し, $\theta \cdot E(t)$ と t/θ の関係をプロットしたものを図4～図7に示す。図4と図5は(3)式より得られ, 図6と図7は(5)式より得られたものである。

図4と図5の滞留時間分布関数の形は, 図6と図7の滞留時間分布関数の形とは異っている。 δ 関数 v/v_2

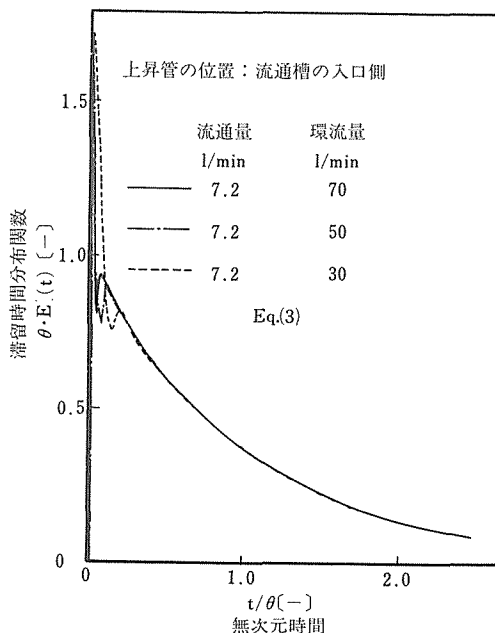


図4 連続脱ガス装置内の理論滞留時間分布関数
(上昇管の位置は流通槽の入口側とする)

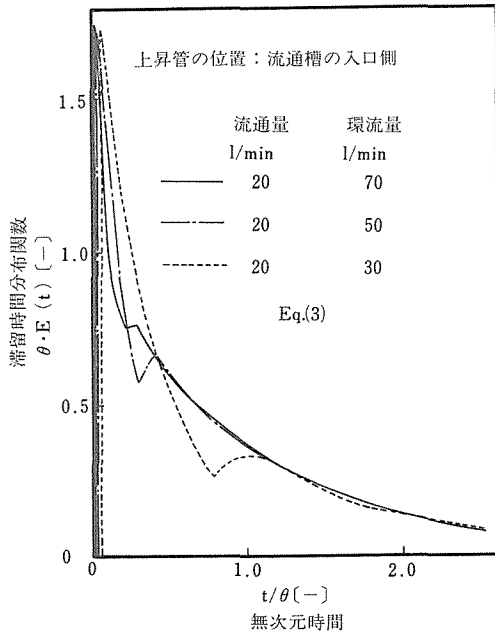


図5 連続脱ガス装置内の理論滞留時間分布関数
(上昇管の位置は流通槽の入口側とする)

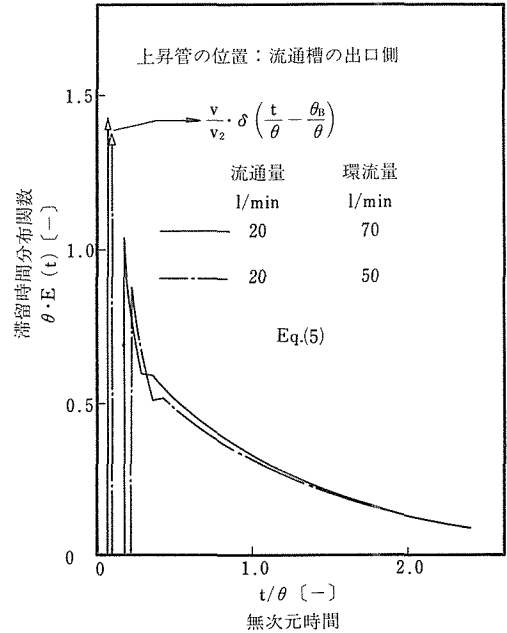


図7 連続脱ガス装置内の理論滞留時間分布関数
(上昇管の位置は流通槽の出口側とする)

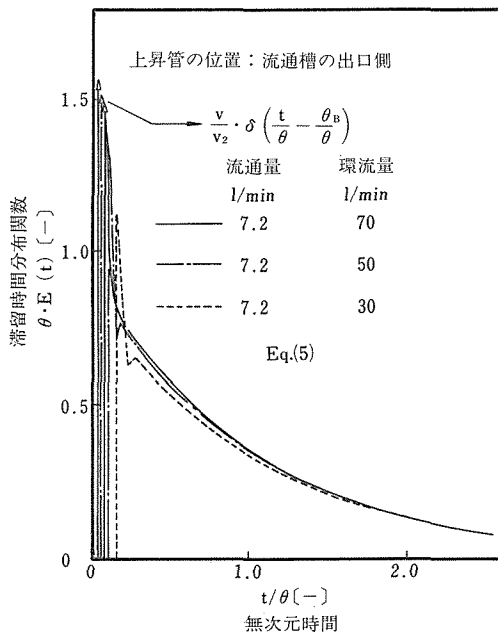


図6 連続脱ガス装置内の理論滞留時間分布関数
(上昇管の位置は流通槽の出口側とする)

・ $\delta(t-\theta_B)$ (上昇管が流通槽の出口側にある場合) が θ_B (流通槽容積/流通量+環流量) に相当する位置に現われる。

δ 関数は定義によりその位置を示すことができるが、高さを示すことはできない。実際にはパルス入力はある巾をもつので応答も有限巾をもつことになり、この位置のある有限の短かい時間内に δ 関数の積分値すなわち、 v/v_2 (流通量 v / (流通量 v + 環流量 v_1)) が現れる。理論的には、この面積と曲線で画かれる面積との和が1になる。 v/v_2 の値を表1に示す。環流量の流通量に対する割合が大きい場合は(3)式と(5)式はほとんど一致し、完全混合として取り扱える。

表1 v/v_2 の計算値 ((5)式における δ 関数の積分値)

v (l/min)	v_1 (l/min)	30	50	70	200
7.2	7.2	0.195	0.126	0.094	0.035
20	7.2	0.400	0.286	0.222	0.091

4. 実験

4. 1. 実験装置

本実験に用いた装置は、図8に示すように流通槽、

環流真空槽、真空発生用の水ジェット・エジェクター、気泡ポンプ（ガス・リフト）より成る。流通槽は桶型で、滞留実容積は48 l、又、環流真空槽および管部はそれぞれ80 l、10 lである。環流量の測定は下降管側に設けたオリフィス流量計にて行い、測定範囲はオリフィス交換により20～150 l/minである。気泡ポンプは駆動ガスとして窒素を使用し、上昇管の入口直下に設け、前記のオリフィス流量計で所定の環流量となるようガス流量の調整を行った。流通量の測定は流通槽の入口側に設けた最高30 l/minまで測定可能なオリフィス流量計にて行い、濃度トレーサの連続比色分析に、連続サンプラーを組込んだ光電分光光度計を用いた。

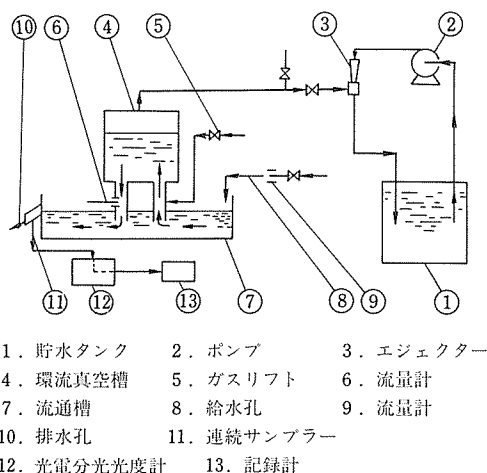


図8 連続脱ガスプロセスのモデル装置

4. 2. 実験方法

構内フローパターンの可視化のために、おがくずが可視トレーサーとして用いられた。

混合特性の測定は、赤色染料のサフラニン T を濃度トレーサーとして用いる濃度パルス応答法により行われた。流通槽の出口に設けられた分路よりの排出液濃度は、570 μ m の波長で連続的に比色分析され、記録された。

実験の手順は、設定条件（流通量、環流量）下で、流れが定常状態（環流真空槽水位は流通槽水位より140 cm高い）となった後、3gのサフラニン T の水溶液が流通槽の流入口に注入される。トレーサー注入に要する時間は2～3sであり、平均滞留時間に対して非常に短いので、この実験法はパルス応答とみなすことができる。

4. 3. 実験の変数

環流量は30 l/min、50 l/min、70 l/min とし、流通量

は7.2 l/min、20 l/min とした。この実験条件の範囲では流通量による流通槽内滞留量の変化はほとんどない。環流時には上昇管内と環流真空槽内の流れは気液混相流となり、環流真空槽内滞留量は環流量によって幾分異なる。上昇管位置は流通槽の入口側にある場合と出口側にある場合があり、環流真空槽と流通槽の相対位置は一定とし、環流真空槽は流通槽の中央直上に設置された。

5. 実験結果

5. 1. 固体トレーサーによる槽内フローパターンの可視化。

RH脱ガス装置内のフローパターンについては、上昇管と下降管内のそれは押し出し流れとみなしてよく、環流真空槽内のそれは完全混合とみなしてよいことが認められており¹¹⁾、連続化した場合でもこの状況は変わらないと考えられる。連続脱ガス装置の流通槽内の混合は、環流真空槽内の環流により与えられる影響が複雑であり、混合の数学モデル（滞留時間分布関数）を組み立てる上からも流通槽内の流れは実際にどのような状態であるかを視察により知っておく必要がある。

流れの可視化に用いられる固体トレーサーに要求される条件は 1) 使用液体（ここでは水）の比重にほぼ等しいか、あるいは固体トレーサーの水中での沈降速度が遅いこと、2) 写真撮影による粒子の軌跡の実測を行うので、固体トレーサーはある程度の大きさを持ち、かつ、方向性を持たぬことである。おが屑を0.5～1.0mmに分粒し、5 min間水中で膨潤させたものは20 cmの水柱を沈降するのに平均52 s、すなわち0.38cm/sの沈降速度を持ち、かつ後述するように槽内の混合流れの実際の速度の1/10以下なので、この膨潤おが屑は固体トレーサーとして適当と判断した。

流通量（見かけ流速0.67cm/s）、環流量50 l/min（管内流速10.6cm/s）、環流真空槽内液面高さ140cmの条件の定常状態で固体トレーサーを投入し、シャッター速度1sで流通槽内のトレーサーの動きを撮影した。その引伸写真より固体トレーサーの移動の方向とその速度を求めた。流通槽内の流れ方向の2次元面におけるフローパターンのスケッチを図9に示す。これより見ると流通槽内の混合流れの流速は3～6 cm/sであり、見かけ流速0.67cm/sよりも5～10倍大きく、流れもかなり乱れている。このことは3章で導いた理論モデルの“高速の内部循環を伴う攪拌槽”との仮定の妥当性の裏付けとなるものである。

5. 2. 濃度トレーサーによる流れの追跡

可視トレーサーによるフローパターンの追跡では、

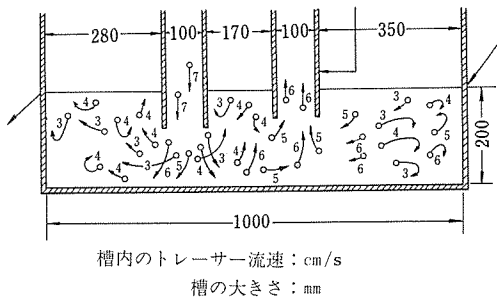


図9 可視トレーサーによる流通槽内の流れの軌跡(2次元面)

実験の手法上, ある短い時間の流れに追従する粒子の軌跡はわかるが, 流れの全体の動きについてはよくわからない。そこでその詳細を知るためにパルス応答測定と同一の条件で赤色染料サフラン T を流通槽の入口に注入し, 染料が流通槽および環流真空槽へ移動していく状態を観察した。

静水時で濃度トレーサー(染料)を注入すると濃度拡散によって入口側より出口側へ染料が希釈され移動して行き, 12~13min で流通槽内の色相は視察の範囲ではほぼ一様となる。同じ流通槽を用い環流を行わずに流量7.2 l/min (流速14.4 cm/min) の定常状態では, 流通槽の表面と底面では流れの動きが異なり, 槽内では水が底面を伝わって出口側に流れる循環流を生じ10~15s で槽内の色相は一様となり, 計算上の平均滞留時間6.7min に対してこの時間は2.5~3.75%であって, 槽内の流れは単純な押し出し流れではなく, かなり激しい混合が支配している。上昇管は入口側に位置し, 環流量50 l/min, 流量20 l/min の条件の下で染料の移動を5 s おきに撮影し, この結果から環流真空槽内の染料が均一化する時間は約15 s で環流真空槽内の平均滞留時間1.8min に比較してごく短かいので環流真空槽内は完全混合とみなしてよい。この観察結果も数学モデル誘導の際の“高速の内部循環流を伴う攪拌槽”との仮定を根拠づけるものである。

5. 3. 濃度パルス応答法による滞留時間分布の測定結果

パルス応答曲線(E曲線)から装置内の混合を推定する場合, 一般に次に述べる状態が判定の基準になる²⁸⁾ 1) 混合度が相対的に低い場合, E曲線のピークは無次元時間(t/θ)が1に近い所に現れる。2) 容器内の流体要素が全流体の平均滞留時間より一桁ぐらい長い期間, 系内に停滞する部分を死空間と称するならば, 死空間の存在でE曲線は長い尾を引く。3) 全流体の

平均滞留時間の1/10ぐらいの時間で容器を通過する流体がある時, この流体は容器をバイパスしているという。この場合, E曲線ではピークが二つ現われる。実際には重なり合うこともあり判然としないことが多い。

流量7.2 l/min, 環流真空槽内の環流量をそれぞれ70 l/min, 50 l/min, 30 l/min とし上昇管が流通槽の入口側にある場合の滞留時間分布関数を図10に示す。この図から環流量の大きな順にわずかではあるが混合度が大きくなっており, それぞれピークの位置からほぼ指数曲線でトレーサー濃度が減少していることがわかる。モデルを単純化して, 完全混合, 押し出し流れ, 死空間の混成モデルとすれば, Themelis らの方法²⁹⁾で, 環流量が70 l/min, 50 l/min の場合で完全混合の割合はいずれの環流量に対しても, 装置全容の92%となる。押し出し流れはあってもわずかであり, 残部は死空間と考えてもよい。ただし, 理論的には, E曲線の図からは死空間を直接には求められない。環流量30 l/min に対しては押し出し流れの影響が見られ4%程度であり, 混合度がいくぶん小さくなる。いずれの場合も完全混合とみなしてさしつかえないと思われる。

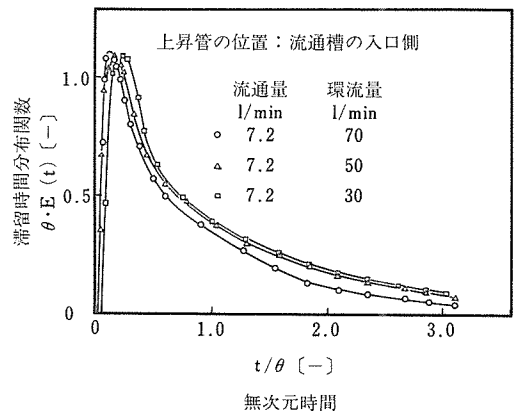


図10 脱ガスモデル装置内のパルス・インプットによる濃度-時間曲線(1)
(上昇管の位置は流通槽の入口側とする)

流量20 l/min, 環流量をそれぞれ70 l/min, 50 l/min, 30 l/min とし, 上昇管が流通槽の入口側にある場合を図11に示す。環流量が70 l/min, 50 l/min の場合はほとんど同一の曲線を示し, ピークからは指数曲線で濃度が減少する。流量の大きいことは押し出し流れ割合が全容積の6%と, 流量が7.2 l/min の場合に比べてわずかに大きい。この場合も完全混合とみなしてさしつかえない。環流量30 l/min の場合は, 滞留時間分布関数

の形が前二者と異なり、ピークが二つ現われていて、ピークよりの低下部分の線の形がなめらかでない。これはかなりのバイパス・フローとクロス・フローの存在を示し、E曲線が尾を引くことは死空間の存在を示すものである。

流通量7.2l/min, 環流量をそれぞれ70l/min, 30l/minとし、上昇管が流通槽の出口側にある場合の滞留時間分布関数を図12に示す。上昇管が流通槽の入口側にある場合に比べて混合度が非常に大きい。流通量が小さいために、環流の影響が大きく出てほとんど原点から立上り、また環流量が大きい程、槽内のバイパス流れの影響を打消していることをピークの高さの比較から看取される。曲線の立上りの極く短い時間 ($t/\theta = 0.02 \sim 0.04$) に無次元濃度が1より大きくなる点を除けば、理想的完全混合 $E(t) = e^{-t/\theta}/\theta$ とほぼ一致する。

流通量20l/min, 環流量をそれぞれ70l/min, 50l/minとし、上昇管が流通槽の出口側にある場合の滞留時間分布関数を図13に示す。図12に比較して、流通量の大きい影響が現れ、押し出し流れの割合は、環流量70l/minに対し0.02, 環流量50l/minに対して0.03の値を示している。立上りの初期を除けば、曲線は指数関数でトレ

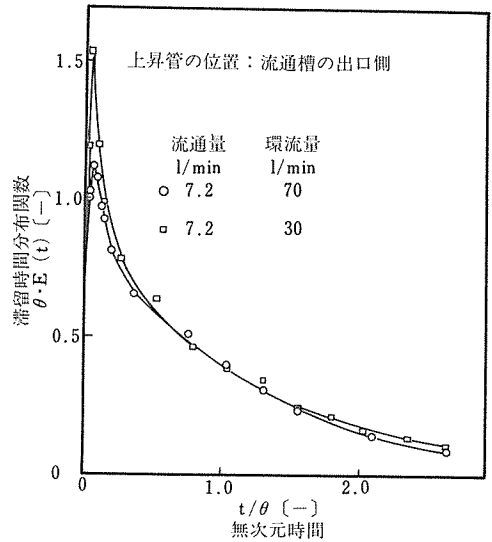


図12 脱ガスモデル装置内のパルスインプットによる濃度-時間曲線(3)
(上昇管の位置は流通槽の出口側とする)

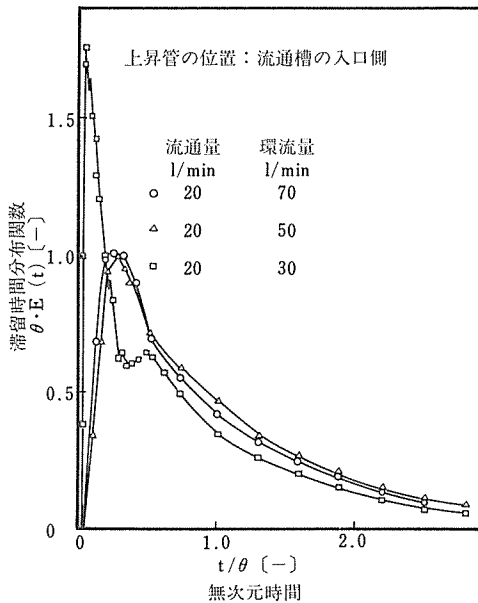


図11 脱ガスモデル装置内のパルスインプットによる濃度-時間曲線(2)
(上昇管の位置は流通槽の入口側とする)

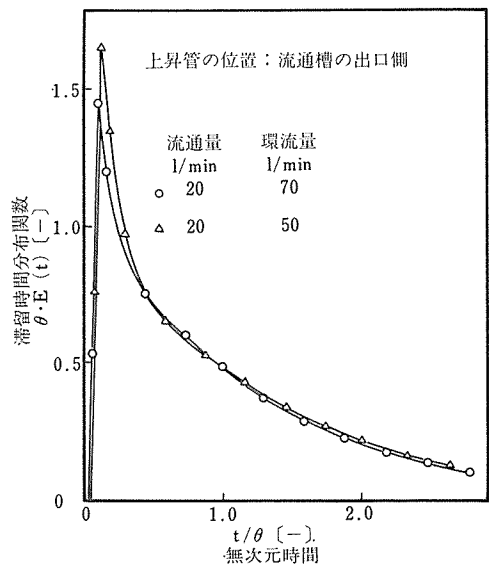


図13 脱ガスモデル装置内のパルスインプットによる濃度-時間曲線(4)
(上昇管の位置は流通槽の出口側とする)

一サー濃度の減少を示し、この場合も完全混合としての扱いをとっても大きな誤差を生じない。

上昇管が流通槽の入口側にある場合の実験値と理論値とを比較する。理論式では押し出し流れが存在し、この流れが乱されなければ実験値も理論値に近い形になるはずであるが実際には図9にも見られるように、かなり流れが乱されている。押し出し流れが存在するために原点を少し離れた位置よりグラフが立上り、立上りの先端で流れが乱されてピーク（極値）が現れる。大切なのはピークの現れた位置と、ピーク以後の曲線の形で、その曲線の形は理論値とよく近似している。この程度の相違は、実装置と理論の間によく見られるもので²⁶⁾、理論式は実験値を近似しているとして差支えない。上昇管が流通槽の出口側にある場合の実験値と理論値とを比較する。理論値の場合 δ 関数が現れて、環流量が小さく、しかも環流量の流通量に対する割合が小さい場合程、実験値の理論値からの偏倚が大きくなる。 v/v_2 の高さを実験値と同じとすると、 δ 関数の幅は実験値とほぼ似た値となることと、実際には流れが乱されているために、滞留時間分布関数は一様な曲線となり、 δ 関数の影響が現れて鋭いピークを示す。すなわち、上昇管の位置に関係なく、槽内の滞留時間分布関数は、(3)式で表現できるとしてよい。

6. 連続脱ガス操作時の脱ガス率の推定

滞留時間分布関数が与えられ、バッチ操作における反応速度が知られている場合は、一次反応もしくはマクロ混合を仮定すると、連続操作時の反応率 $\langle C \rangle / [C]_{in}$ は次式により知ることができる。

$$\frac{\langle C \rangle}{[C]_{in}} = \int_0^\infty \frac{[C]}{[C]_{in}} \cdot E(t) dt \quad (7)$$

連続脱ガス装置内の滞留時間分布関数は理論的にはそれぞれ(3)式あるいは(5)式に従うが、反応計算に用いる滞留時間分布関数はできるだけ簡単な形が望ましい。

連続脱ガスの際の反応率を求めるに当たって次の仮定をおく。

- i) 装置内混合は完全混合である。
- ii) 気泡群の合体分裂はなく、マクロ混合とする。
- iii) 気泡による脱ガス過程は溶鋼側の物質移動である。

従来提案されている溶鋼中の脱ガス（水素、窒素、酸素の除去）の速度式は一般的に(8)式で示される³⁰⁾。溶鋼中のガスの初期濃度を $[C]_{in}$ 、時間 t の経過後の濃度を $[C]$ 、界面濃度を $[C]_{int}$ 、容量係数を $k_a [T^{-1}]$ とする。

$$2.303 \log \frac{[C] - [C]_{int}}{[C]_{in} - [C]_{int}} = -k_a \cdot t \quad (8)$$

水素に対して^{30) 31)}

$$\left. \begin{aligned} [C]_{int} &= K_H \sqrt{p_{H_2}}, \quad K_H = [\%H] / \sqrt{p_{H_2}^{(atm)}} \\ k_a &= 0.4 \sim 3.0 \times 10^{-3} [s^{-1}] \\ \log K_H &= -1905/T - 1.591 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

酸素に対しては^{30) 32)}

$$\left. \begin{aligned} [C]_{int} &= -\frac{1}{2} \left(\frac{16}{12} [C]_{in} - [O]_{in} \right) \\ &\quad + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{16}{12} [C]_{in} - [O]_{in} \right)^2 + \frac{12}{16} \frac{p_{CO}}{K_{CO}}} \\ [C]_{in} &\text{は炭素の初期濃度, } [O]_{in} \text{は酸素の初期濃度} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$K_{CO} = \frac{p_{CO}}{a_c \cdot a_O}, \quad \log K_{CO} = 1160/T + 2.003$$

$$k_a = 0.5 \sim 2 \times 10^{-3} [s^{-1}]$$

(8)式を書きかえて

$$[C] = ([C]_{in} - [C]_{int}) e^{-k_a t} + [C]_{int} \quad (11)$$

(7)式に(11)式を代入して

$$\langle C \rangle = ([C]_{in} - [C]_{int}) \int_0^\infty e^{-k_a t} \cdot E(t) dt + [C]_{int} \quad (12)$$

(12)式中の k_a は、反応の行われる重量 W_1 の環流真空槽内（厳密には上昇管部と環流真空槽部）で規定される量であり重量 W_2 の流通槽内では反応が行われていないので、この k_a のかわりに(13)式の k_a' を用いなくてはならない。

$$k_a' = \frac{W_1}{W_1 + W_2} \cdot k_a \quad (13)$$

実際に連続脱ガス操作を行う場合を想定すると、環流量も大きく、環流量の流通量に対する割合も大きいと考えられるので、前述の推論より槽内混合は完全混合としても大きな誤りはない。この条件で連続脱ガス操作の計算を行うと(14)式、(15)式が得られる。

以上より

1 段操業で

$$\langle C \rangle = \frac{[C]_{in} - [C]_{int}}{k_a' \cdot \theta + 1} + [C]_{int} \quad (14)$$

n 段操業で

$$\langle C \rangle = \frac{[C]_{in} - [C]_{int}}{(k_a' \cdot \theta / n + 1)^n} + [C]_{int} \quad (15)$$

計算結果の一例を表2に示す。表中、水素の除去はキルド鋼を想定したもので、RH法による除去で最終値を1～2ppmを目標としているのと比較すると、全平均滞留時間を40min、装置段数2段で十分な連続脱水素が行えることになる。表中、酸素の除去は未脱酸鋼

を想定したもので、二段処理で酸素が50 ppmとなるためには、供給原料鋼中の酸素を90 ppm程度にしておく必要がある。

表2 連続脱ガスにおける計算結果の一例

	水 素	水 素	水 素	酸 素	酸 素
容量係数 $k_a'[\text{min}^{-1}]^*$	102×10^{-3}	102×10^{-3}	102×10^{-3}	78×10^{-3}	78×10^{-3}
初期濃度 $[C]_{in}[\text{ppm}]$	7	7	7	C : 1000 O : 240	C : 1000 O : 240
界面濃度 $[C]_{int}[\text{ppm}]$	0.83	0.83	0.83	0.167	0.167
平均滞留時間 $\theta[\text{min}]$	19.7	39.6	59.1	39.6	59.1
装置段数 $n[-]$	1	2	3	2	3
最終濃度 $\langle C \rangle[\text{ppm}]$	2.88	1.51	1.06	140	107
反 応 率 [%]	58.8	78.4	84.8	41.7	55.4

* 公表された容量係数の平均値（補正係数を含む）

7. 結 言

1) 環流式真空連続脱ガス装置の装置内混合は押し出し流れと完全混合を持つ循環モデルと考えて、滞留時間分布関数（インパルス応答）を理論的に誘導した。

$$E(t) = d \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b^n}{n!} \{t - (h+nc)\}^n \cdot e^{-a(t-(h+nc))} \\ t \geq h+nc$$

定数は環流量，流通量，環流真空槽容積，流通槽容積によって定められる。

2) R_c 数と F_r 数を相似させた水モデル実験を行い、濃度パルス応答法により水モデル装置内の混合特性を実測した。装置内混合は、流れの追跡実験の結果と合わせて、わずかなバイパス、わずかな死空間が存在するが、前述の理論式とよく一致することを確かめた。

3) この結果を利用して連続脱ガスを行う際の脱水素と脱酸の反応率を推算した。平均滞留時間にもよるが、装置内が完全混合となる条件で単位装置を少なくとも2段直列に連結する方法でRH法による場合とはほぼ同じ反応率となる結果が得られた。

本研究を遂行するに当たり、有益なディスカッションをして頂いた東京大学宮内照勝博士，金属材料技術

研究所工業化第二研究室長（現在）福沢章博士に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中川龍一，吉松史朗，上田卓弥，三井達郎，福沢 章，佐藤 彰，尾崎 太：鉄と鋼，59（1973），414.
- 2) 三井達郎，中川龍一，吉松史朗，上田卓弥，西本直博，本多均一：金材技研報告，16（1973），179.
- 3) 上田卓弥，三井達郎，中川龍一，吉松史朗：日本鋼業会誌，89（1973），473，545.
- 4) 福沢 章，中川龍一，吉松史朗，上田卓弥：鉄と鋼，63（1977），63.
- 5) 福沢 章，中川龍一，吉松史朗，上田卓弥：鉄と鋼，64（1978），1333.
- 6) 三井達郎，渡辺敏昭，岩井良衛，遠藤容弘，杉本弘之，小島久夫：耐火物，29（1977），291.
- 7) 中川龍一：日本金属学会会報，17（1978），205.
- 8) 日本鉄鋼協会特殊鋼部会：鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩，（1969），〔日本鉄鋼協会〕
- 9) 鞭 巖，森山 昭：冶金反応工学，（1972），〔養賢堂〕
- 10) 鞭 巖 編：製鉄化学工学演習，（1974），〔養賢堂〕
- 11) 大槻直樹，服部正幸：富士製鉄技報，16（1967），224.
- 12) 渡辺秀夫，浅野鋼一，佐伯 毅：鉄と鋼，54（1968），1327.
- 13) 藤井徹也，鞭 巖：鉄と鋼，56（1970），558.
- 14) 藤井徹也，鞭 巖：鉄と鋼，56（1970），1165.
- 15) 三沢啓典，鞭 巖：鉄と鋼，56（1970），1687.
- 16) 成田貴一，牧野武久：鉄と鋼，56（1970），1844.
- 17) K. Nakanishi, J. Szekely, C. W. Chang : Ironmaking and Steel making, 2（1975），115.
- 18) 特許出願公告：昭43-1749，昭50-40083，昭52-115156
- 19) 特許出願公告：昭33-7504，昭50-1442
- 20) 特許出願公告：昭45-7402
- 21) 桜井一美，中山正時，有馬良士，山崎信行，浅野鋼一：富士製鉄技報，13（1964），597.
- 22) 金子恭二郎，佐野信雄，松下幸雄：鉄と鋼，62（1976），43.
- 23) 中村信夫：模型理論とスケールアップ，（昭39），135.〔日刊工業新聞社〕
- 24) 日本鉄鋼協会溶鉄溶滓部会：溶鉄・溶滓の物性値便覧，（昭47），8，41.〔日本鉄鋼協会〕
- 25) 日本化学会編：化学便覧，（昭33），474.〔丸善〕
- 26) 江口 弥：化学工学，26（1962），947.
- 27) C. Y. Wen and L. T. Fan : Models for Flow Systems and Chemical Reactors,（1975）〔Dekker〕
- 28) D. M. Himmelbrau and K. B. Bischoff（井本立也他訳）：プロセス解析計算法，（1971），71.〔培風館〕
- 29) N. J. Themelis and P. Spira : Trans. Met. Soc. AIME, 236（1966），821.
- 30) 日本鉄鋼協会：鉄鋼製造法第一分冊（製鉄・製鋼），（1972），771~777〔丸善〕
- 31) 学振製鋼19委員会：製鋼反応の推奨平衡値，（1968），148.〔日刊工業新聞社〕
- 32) 学振製鋼19委員会：製鋼反応の推奨平衡値，（1968），2〔日刊工業新聞社〕
- 33) 上田卓弥，古山貞夫，中川龍一：鉄と鋼，66（1980），486.

研 究 発 表

(特許)

(誌上)

1) 環流式連続脱ガスに関するモデル実験とその解析, 上田卓弥, 古山貞夫, 中川龍一, 鉄と鋼, 66 (1980), 478.

2) Model Experiment and Its Analysis on Circulating Continuous Degassing, T. Ueda, S. Furuyama, and R. Nakagawa, Trans. ISIJ, 1981年10月号 掲載決定.

1) 溶鋼の連続脱ガス処理装置, 上田卓弥, 中川龍一, 古山卓夫, 特願昭52-115156 56年2月20日

2) 水素プラズマを用いて, 固体炭素からアセチレンおよびエチレンを製造する方法, 上田卓弥, 中川龍一, 北原 繁, 特願55-001746 55年1月12日

溶接部の性質改善に関する冶金的研究

経常研究

溶接研究部

岡根 功, 渡辺健彦, 雀部 謙, 北原 繁

昭和51年度～昭和54年度

要 約

溶接部は、本来、種々の不連続性を有している。従って、これら不連続性に起因する諸現象を解明することは、溶接部の信頼性を確保するために極めて重要である。本研究では、溶接部の材質的な不均一性のうち、とくに性能劣化に関与する要因を抽出し、その生成機構を主として冶金学的見地より検討して、溶接部の材質改善に対する基礎資料を得るため、下記項目について研究を実施した。

(1) 溶接熱影響部の高温割れ発生機構に関する研究

溶接熱影響部に発生する粒界液化割れ、あるいは液化した粒界の存在は、水素による低温割れの発生点となり得ることから、粒界液化などの部分溶融域の形成過程に関しての解析を試みた。

供試材として、H Y型高張力鋼をモデルに、高温割れが起り易い Fe-3 Ni-1 Cr-0.5 Mo 試作鋼を用い、その溶接熱影響部におけるオーステナイト粒界が溶融し始める温度（液化開始温度）に対する炭素含有量及び Mo 添加の影響を検討した。この結果、熱影響部における液化開始温度は加熱速度及び C 量によって大きく変化した。140℃/S の急速加熱によって、粒界の液化開始温度は母相のそれより低くなった。とくに、約 0.14% C 鋼でその温度差は最大となり、約 80℃ となった。また、0.5% Mo 添加により、この現象は助長され、Mo 添加の顕著な影響が観察された。さらに粒界の液化には、合金元素の Ni, Cr, Mo などが富化した偏析層の存在が大きく影響することも明らかにした。

(2) ろう接継手の性能向上に関する研究

ろう接継手の信頼性向上に対する基礎資料を得るために、ろう接現象において最も基本的な母材金属とろう金属間のぬれ性と接合強さの関係及び形成された継手の機械的性質を左右する諸因子について検討した。この結果、ろう接継手の接合界面でのろう金属と母材金属との相互溶解が接合強さと密接に関連していることがわかった。また、ぬれ性も相互溶解度と密接に関連し、ぬれ性と接合強さは相互溶解度という因子を介して関連づけられることを明らかにした。また、荷重下での接合部のミクロ的な変形挙動を検討することにより、一般的な強度試験では認められない接合部の挙動が明らかとなり、ろう接継手の静的及び動的強度を系統的に整理する糸口をつかみ得た。

(3) 溶射皮膜の性能向上に関する研究

各種溶射材料 (Ni, Mo, Ni 基合金, Al_2O_3 など) に対する溶射現象及び皮膜の諸性能に関する従来の実験結果を種々検討した。この結果、優れた耐熱、耐摩耗、耐食性を有する皮膜は、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2) などのセラミック材の溶射によって形成され得ること及びその皮膜の強化には、セラミック皮膜の緻密化並びに溶射粒子間の結合性向上が最も有効であることを再確認した。この検討結果に基づき、セラミック粉末相互間及び素材との結合を強化する目的で、セラミック粉末粒子表面に固溶層と金属質層とからなる複合層を被覆した複合粉末材を開発した。この複合セラミック粉末材による溶射皮膜は、従来の材料による皮膜に比べ緻密度及び結合強さにおいて優れていることが確認された。

1. 溶接熱影響部の高温割れ発生機構に関する研究

1. 1. 緒 言

高張力鋼の所要強度の増大とともに、溶接割れが発生しやすくなる傾向にあり、溶接割れの本質を解明して完全な防止対策を確立することが急務となっている。特に、溶接熱影響部に発生する液化割れ、あるいは液化した粒界の存在は、水素による低温割れの発生点となり得ることから、粒界の液化などの部分溶融域の形成の問題はこれからの重要な研究課題であると考えられる。オーステナイト系ステンレス鋼及びH Y型高張力鋼の溶接熱影響部における結晶粒界の液化現象に関しては、偏析共晶液化と共晶浸透液化の二つのモデルが粒界液化形成機構として提案されている。¹⁻⁴⁾ それによると、H Y型高張力鋼の場合は、偏析共晶液化モデルが適用され、粒界の液化形成は粒界に偏析富化したNiとCrによる低融点反応に起因すると考えられる。

しかし、H Y型高張力鋼に添加されているMoはCrと同じVI_a族元素であることから、Crと同様の振舞いをする事が予想される。本研究では、Moを含めた添加元素及びその偏析挙動に影響すると考えられる炭素含有量が溶接熱影響部における部分溶融域形成におよぼす影響について種々検討し、さらに部分溶融形成過程に関しての解析を試みた。

1. 2. 供試材及び実験方法

供試材は、Fe-3Ni-1Crを基本成分として、0.004%~0.70%の間でC量を変化させ、また、Moの影響を調べるために、0.5%のMoを添加して作成した。一回の溶解量は3.3kgとし、真空中で溶解、脱酸剤にはカーボンをを用いた。3.3kgのインゴットを1,200℃に30分間加熱保持した後、圧延により板厚10mmの試験板を作成し実験に供した。圧延後の供試材の化学組成を表1に示す。なお、供試材には、No. 1~No. 15の試料番号を付した。Sは、0.005~0.006%、Pは、0.003~0.004%と、それぞれの含有量を極力押えるようにした。

板厚10mmの試験板より図1に示す形状、寸法の試験片を採取した。試験片の切り出しは、Xを圧延方向、Zを板厚方向として、X-Z面が試験片面となるようにした。結晶粒界挙動の観察及び粒界の液化温度の測定は高温顕微鏡によって行った。試験片中央部の観察面を鏡面研磨後、高温顕微鏡炉内に装填してアルゴン雰囲気中で加熱した。加熱速度には、急速加熱の場合の約140℃/S、徐加熱の場合の1℃/S及びその中間加

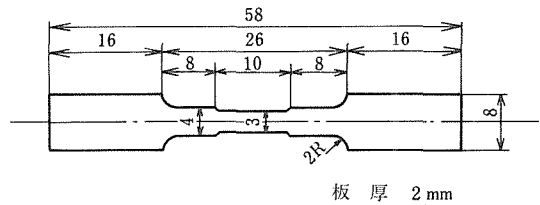


図1 試験片の形状及び寸法

表1 供試材の化学組成(重量パーセント)

試料No.	C	Ni	Cr	Mo	S	Mn	P	Si	O	N
1	0.008	2.94	0.90	—	0.006	0.002	0.003	0.001	—	—
2	0.14	3.05	0.94	—	0.005	0.002	0.003	0.003	0.0019	0.002
3	0.20	3.01	0.96	—	0.006	0.002	0.003	0.002	—	—
4	0.41	3.09	0.99	—	0.005	0.002	0.003	0.003	—	—
5	0.61	3.08	1.01	—	0.005	0.002	0.003	0.003	—	—
6	0.70	2.95	0.92	—	0.005	0.002	0.003	0.003	0.0015	0.002
7	0.004	3.02	1.05	0.48	0.005	0.002	0.003	0.002	—	—
8	0.05	3.02	1.09	0.46	0.005	0.002	0.003	0.003	—	—
9	0.14	3.01	1.14	0.49	0.005	0.002	0.003	0.004	—	—
10	0.28	3.01	1.13	0.47	0.005	0.002	0.004	0.006	—	—
11	0.47	3.00	1.13	0.45	0.006	0.002	0.003	0.006	—	—
12	0.43	—	1.00	—	0.006	0.002	0.003	0.006	—	—
13	0.45	3.02	—	—	0.006	0.002	0.003	0.006	—	—
14	0.15	3.00	—	0.47	0.005	0.002	0.003	0.005	—	—
15	0.39	3.00	—	0.48	0.006	0.002	0.004	0.007	—	—

熱の場合の $10^{\circ}\text{C}/\text{S}$ を採用した。また、冷却は加熱用電源を切り炉冷とした。鋼中元素の偏析と分布状態は、X線マイクロアナライザ及びビオンマイクロアナライザによって検討した。

1. 3. 実験結果

1. 3. 1. Fe-3Ni-1Cr 鋼の場合

試料 No. 1 ~ No. 6 に対して、 $140^{\circ}\text{C}/\text{S}$ の速度で急速加熱した場合と $1^{\circ}\text{C}/\text{S}$ の速度で徐加熱した場合のオーステナイト結晶粒界の液化開始温度の炭素含有量に対する変化の様子を図 2 に示す。図の縦軸に液化開始温度を横軸に炭素含有量を、それぞれ示している。 0.008% の炭素含量では、急速加熱の場合の液化開始温

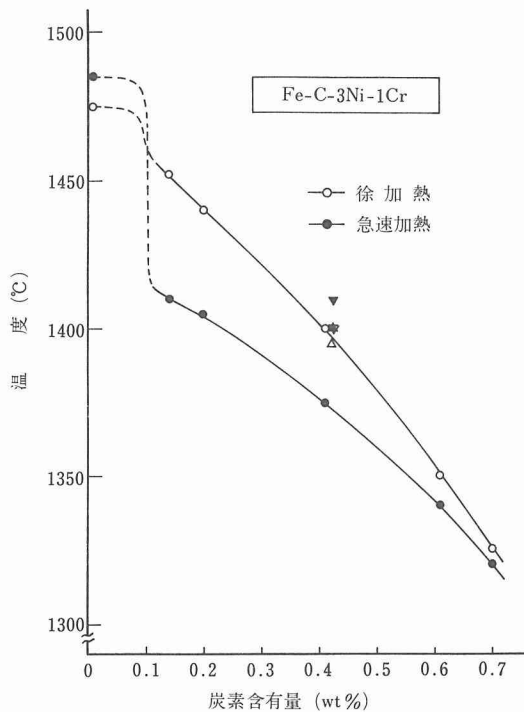


図 2 3Ni-1Cr 型鋼オーステナイト粒界の液化開始温度と炭素含有量との関係

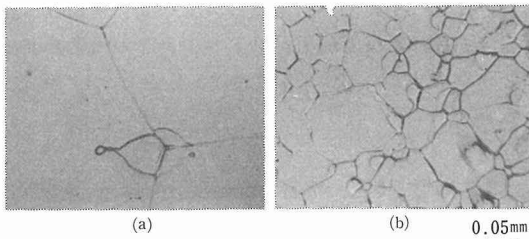


写真 1 試料 No. 2 鋼の高温組織

- (a) : 1455°C に $1^{\circ}\text{C}/\text{S}$ で徐加熱した場合
(b) : 1420°C に $140^{\circ}\text{C}/\text{S}$ で急速加熱した場合

度は徐加熱の場合に比して約 10°C 高い。しかし、炭素含量が 0.1% 近傍を越えると逆転して、徐加熱の場合より低くなり、その差は、本実験範囲内では 0.14C 鋼で最大(約 40°C)を示し、その後炭素含量の増加とともに小さくなる傾向が認められる。写真 1 は、 0.14C 鋼(試料 No. 2)の粒界液化の様子を示したものである。(a)は、約 1455°C に徐加熱した場合の高温顕微鏡による観察組織(以下高温組織と呼称する)であり、(b)は約 1420°C に急速加熱した場合の高温組織である。(a)の組織では、粗大オーステナイト結晶粒の粒界三重点から溶融を開始し、これがマトリックス内へと拡がろうとしている様子が認められる。また、この溶融は、固相温度近傍で生じると思われる準平衡に近い状態を呈し、本実験での徐加熱速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{S}$ の場合の粒界液化開始温度は供試材の固相温度にかなり近いものであると考えられる。一方、急速加熱を行った(b)の場合では、粒界のかかなりの部分が液化しているが認められる。

1. 3. 2. Fe-3Ni-1Cr-0.5Mo 鋼の場合

3Ni-1Cr 系鋼に約 0.5% Mo を添加して、粒界の液化開始温度に対する Mo と炭素含有量との影響を検討した。加熱速度は前項の場合と同様、 $140^{\circ}\text{C}/\text{S}$ と $1^{\circ}\text{C}/\text{S}$ とした。図 3 に、試料 No. 7 ~ No. 11 の粒界液化開

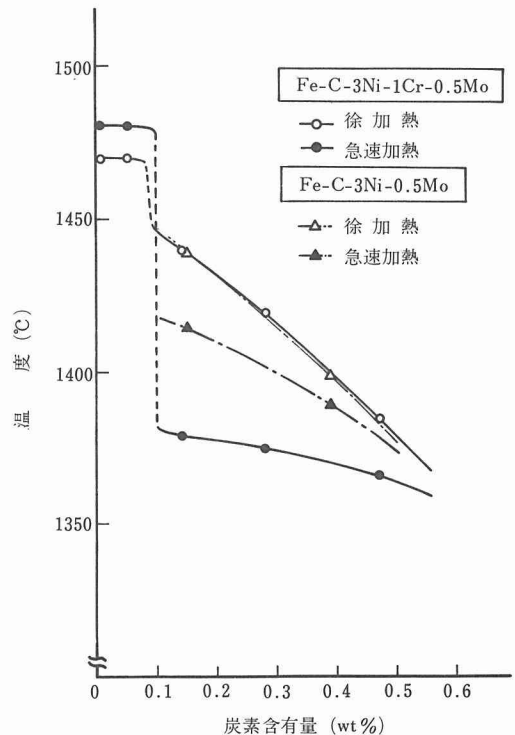


図 3 3Ni-1Cr-0.5Mo 型オーステナイト粒界液化開始温度と炭素含有量との関係

始温度の測定結果を示す。炭素含有量の変化に伴う粒界液化開始温度の変化は、前項のFe-3Ni-1Cr鋼の場合と同様な傾向を示している。すなわち、炭素含有量が0.1%以下では急速加熱の場合の液化開始温度は、徐加熱の場合に比して約10℃高いが、0.1%以上炭素含有量では逆に低下する。この低下の度合は、Fe-3Ni-1Cr鋼の場合より大きく、Mo添加による顕著な影響が見られる。なお、低下度は、前項と同様に0.14% C鋼で最大(約60℃)となり、それ以上の炭素含有量では、その増加に従って小さくなる。このように、Fe-3Ni-1Cr-0.5Mo系鋼において、急速加熱により顕著な粒界の低温度優先液化が生じ、特に、0.14%近傍の炭素含有量でそれが最大となることから、この成分系鋼の溶接熱影響部には、粒界液化高温割れが極めて発生しやすいことが予想される。

1. 4. 部分溶融域形成過程の検討

前節の実験結果より、粒界液化開始温度は添加元素の種類に大きく左右されることから、添加元素Ni, Cr, Moの分布状況をX線及びイオンマイクロアナライザで測定した。この結果、圧延のままの供試鋼のNi, Cr及びMoの炭素量の違いによる偏析率(線分析結果に基づき偏析バンドの各元素の濃度の極大値の平均をa、極小値の平均値をbとして、 $a-b/b$ を偏析率と定義する)の変化は、Niの場合0.14Cで最大となり、以後C量の増加とともに減少した。一方、CrとMoの偏析は、約0.1%近傍から顕著となり、C量の増加とともに大きくなった。また、0.14C鋼の液化粒界部の元素濃度を測定し、この部分において、Ni, Cr及びMoの富化が認められた。さらに、高温顕微鏡による粒界挙動の直接観察の結果を総合すると、1℃/Sの徐加熱では約1,440℃で粒界三重点から液化が始まり準平衡的な溶融形態を呈し、圧延による偏析バンドはほとんど消失していた。また、10℃/Sの速度で加熱した場合には、圧延偏析バンドは完全に消滅せず残留したバンドと交差した粒界部に約1,410℃の温度で液化が観察された。さらに、140℃/Sの急速加熱では、10℃/Sで加熱した場合に見られた傾向が強まり、最高加熱温度に達しても圧延偏析バンドはほとんど完全に残留し、そのため粒界の移動が阻止されやすくなり、偏析バンド部と交差する粒界部及びそこに固着された粒界三重点に約1,380℃の低い温度で液化が生じることが明らかにされた。

以上の実験結果に基づいて、部分溶融域形成過程について種々検討した。

1. 4. 1. 加熱に伴う偏析バンド部での偏析量の変化

急速加熱に伴う結晶粒界の低温度(マトリックスの液化温度と比較して)優先液化現象には、溶質元素の偏析富化バンドの存在が大きく影響していることが予想されるために、次に、この偏析バンド部での溶質元素濃度(あるいは偏析率)の加熱に伴う変化について解析し若干の考察を行った。

解析を簡単にするために、No. 9 試料(0.14C鋼)の加熱前の母材の溶質元素の線分析結果より、偏析バンド部における偏析状態を図4のような矩形と見なし解析を試みた(矩形近似はあてはまらない可能性もあるが、傾向の把握はできるものと思われる)。

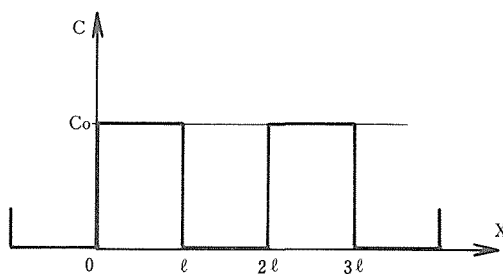


図4 溶質元素濃度分布の矩形近似

拡散係数が濃度に依存したいと仮定して、Fickの拡散式

$$\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial x^2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{を} \quad 0 < x < l : C = C_0 \\ \quad \quad x < 0, x < l : C = 0 \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots(2)$$

(ここで、Cは溶質元素濃度、Dは拡散係数、tは時間、xは距離、lは偏析バンドの平均幅である)

の境界条件のもとで解くと、

$$C = 1/2 C_0 \{ \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) + \operatorname{erf}\{(l-x)/2\sqrt{Dt}\} \} \quad \dots\dots\dots(3)$$

となる。^{5, 6)}

加熱に伴う元素の偏析濃度の減少や度合を知るために $x=l/2$ における偏析バンドの中央部の元素濃度値の変化を考える。 $x=l/2$ におけるCを C_p とすると、
 $C_p = C_0 \cdot \operatorname{erf}(l/4\sqrt{Dt}) \quad \dots\dots\dots(4)$
 となる。

図4の矩形近似した溶質元素濃度分布は、 $C_p=1/2C_0$ になった時には、図5に示すようになり、斜線で示したA～Dの面積が等しくなると考えると、この時には偏析率は零となる。そこで偏析バンドにおけるNi, Cr, Moの各元素の偏析率がある温度に保持した時に零に

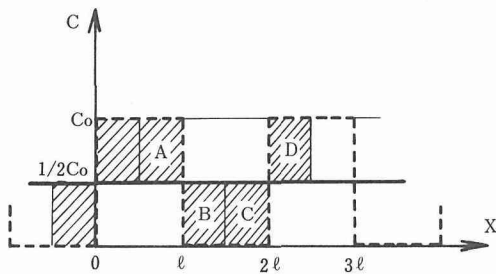


図5 偏析率が零のときの元素濃度分布の模式図

なる時間を(4)式より求める。

1,400℃におけるNi, Cr, Moの鉄中における拡散係数は、Ni: $3.99 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{S}^{7)}$, Cr: $8.48 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{S}^{7)}$, Mo: $9.02 \times 10^{-8} \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{S}^{7)}$ であるので、1,400℃に恒温保持した場合に C_p が $1/2C_0$ になるまでの時間を算出すると、Ni: 152S, Cr: 72S, Mo: 3.0S となる (なお、偏析バンドの幅 l はNiとCrの場合は平均約 $15\mu\text{m}$ でMoの場合は約 $10\mu\text{m}$ とした)。さらに、1,450℃において同様の計算をするとNi: 88S, Cr: 39S, Mo: 1.9S となる。また、1,350℃ではNi: 273S, Cr: 137S, Mo: 5.0S となる。

そこで $1^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で徐加熱する時、1,350℃～1,450℃の温度範囲を経過する間にCrとMoの偏析率は零となり、Niのそれは約80%程減少して、偏析はほとんど見られなくなることが予測される。図6はNo. 9試料(0.14C鋼)を $1^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で約1,440℃まで加熱した場合のCrとNiのX線マイクロアナライザによる線分析結果であるが、これからわかるように、Ni分布に極くわずかな変動が見られるが、Crの場合とともに偏析はほぼ消滅しており、上述の解析の妥当性がある程度裏づけられる。

次に、 $10^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で加熱した時は前述のように、

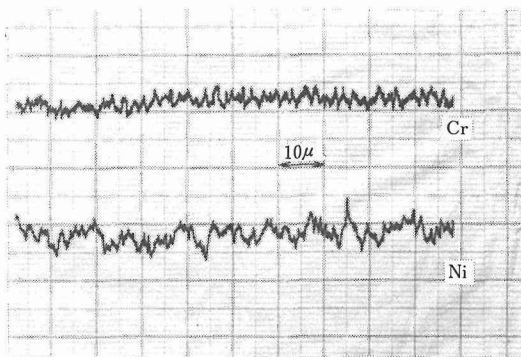
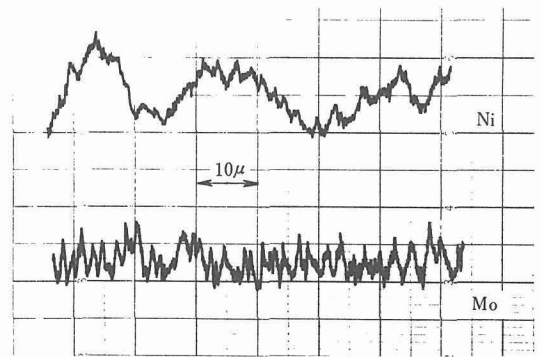


図6 No. 9試料を1,440℃まで徐加熱した場合のNiとCrのX線マイクロアナライザによる線分析結果

残留偏析バンドと粗大結晶粒界との交叉部に約1,410℃で液化が生じたが、上述の解析結果によれば、1,350℃～1,450℃を経過する間に、Moの偏析富化はほとんど消滅して、NiとCrの偏析富化は残留することになる。図7は $10^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で1,410℃まで加熱したNo. 9試料のX線マイクロアナライザによるNiとMoの線分析結果である。解析結果のようにMoの偏析は消失していることがわかる。このように、NiとCrが残留した場合には、Moが添加されていない試料(No. 2試料)の場合の急速加熱時の粒界液化開始温度とほぼ近い温度になるはずである。図2で示したように、この場合の粒界液化開始温度は約1,410℃であり、ほぼ両者は一致していることが明らかである。この事実も前述の解析法に妥当性を与えるものである。

図7 No. 9試料を $10^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で1,410℃まで加熱した場合のNiとMoのX線マイクロアナライザによる線分析結果

1. 4. 2. 液化形成に関与する元素

図2に、▽と▼印で無Ni(No. 12試料)の場合及び△と▲印で無Cr(No. 13試料)の場合について、 $140^\circ\text{C}/\text{S}$ の速度で急速加熱した時(▼, ▲印)と $1^\circ\text{C}/\text{S}$ で徐加熱した時(▽, △印)の粒界液化開始温度を示したが、いずれの場合にも、急速加熱の方が徐加熱の場合に比して約5～10℃位高くなっており、ほぼ等量の炭素を含有しNiとCrが同時に添加されている場合(No. 4試料)と逆転していた。このことは、NiとCrとが同時に存在しなければ、粒界液化開始温度の低下は誘起されないことを示している。

MoはCrと同じⅥa族元素であるために、NiとMoが同時に添加された場合でも急速加熱することによって粒界液化開始温度の低下を生じる可能性があるので、図3に無Crの試料No. 14(0.15C鋼)とNo. 15(0.39C鋼)について、急速加熱の場合(▲印)と徐加熱の場合(△印)の粒界液化開始温度の測定結果を示した。

この結果から、Ni と Mo の共存によっても Cr の場合と同様に、急速加熱することによって粒界液化開始温度が低下することがわかり、Mo も Cr と同じように影響することが明らかとなった。

従来、溶接熱影響部の高温割れの問題は、溶接金属の凝固割れなどの研究から得られた知見が熱影響部の問題まで拡張されて、P、Si や S などの影響が主に調べられているので、この元素の影響についても検討した。粒界液化に対する P と Si は、表 1 で示したようにそれぞれ 0.003~0.004% 及び 0.001~0.007% と非常に少ないためほとんど影響は無視されるものと考えられる。

γ 鉄中の S の溶解度は約 0.05%⁸⁾ であり、本供試材の S の含有量 0.005% は完全に固溶する範囲にあるため、 γ 中の偏析は小さいと考えられる。もし S の偏析が生じた場合を考えると、本供試材には Mn はほとんど含有していないため、S はほぼ FeS の形で存在していると予想される。この場合、FeS の融点は 1,170~1,177°C⁹⁾ であるので、加熱途中のこの温度で FeS 部に液化が観察されるか、あるいは FeS-Fe 間の共晶反応 (988°C)⁸⁾ に起因する液化が観察されるはずである。しかし、高温顕微鏡による直接観察によっても、これらの温度で液化は認められなかった。さらに前述の解析結果に従い、S について偏析バンドでの中心濃度 C_p が $1/2C$ になる時間を計算すると ($l=15\mu\text{m}$ とした)、1,400°C での S の鉄中の拡散係数 D は $6.42 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{S}^{10)}$ であるから、1,400°C で約 0.97 S となり、また 1,350°C では約 1.52 S となる。従って、たとえ 1,350°C から 1,410°C の昇温途中で S の偏析があったとしても、S は拡散消滅し液化に対して影響はないものと考えられる。

以上の検討結果より、急速加熱に伴う結晶粒界液化開始温度の低下は、Ni、Cr、Mo が同時に存在する時に最も顕著になると考えられ、これは結晶粒界で偏析富化した Ni、Cr と Mo によって共晶状の低融点反応が起こり粒界液化が生じたものと考えられる。

1. 4. 3. 溶接熱影響部における結晶粒界液化の形成過程

前項までに述べた諸事実にもとづき、H Y 型高張力鋼の溶接熱影響部における結晶粒界の液化形成過程を推定すると次のようになる。

加熱による結晶粒成長に伴い、粒界の移動が生じるが、圧延偏析バンドが存在するとその運動が阻止され粒界三重点を含めた粒界が固着されやすい。溶接熱サイクルのように加熱速度が大きい程、固着される粒界

面積は増加する。偏析バンドに固着された粒界部には、粒界拡散によって圧延バンドでの偏析元素（主として、共晶形成元素の Ni、Cr、Mo など）の富化が生じて共晶状の低融点反応が起こり、結晶粒界の低温度優先液化が生じる。さらに、加熱温度が上昇すると圧延バンドでの偏析元素の拡散距離や拡散量が増大して、広範囲にわたる液化粒界が形成される。そして、さらに加熱温度が上昇すると粒界部の他に、圧延偏析バンド部にも液化が生じて、ついには材料全体の溶融に到るものと思われる。この過程を図解すると図 8 のようになる。

(a)は移動粒界が圧延偏析バンド部（斜線部）に固着され、主に粒界三重点部に初期の液化が見られる状態である。そして、偏析バンドとの交叉粒界部全域に液化が見られ(b)、温度上昇とともに偏析バンドとの交叉部以外の粒界部にも液化が形成され(c)、つづいて偏析

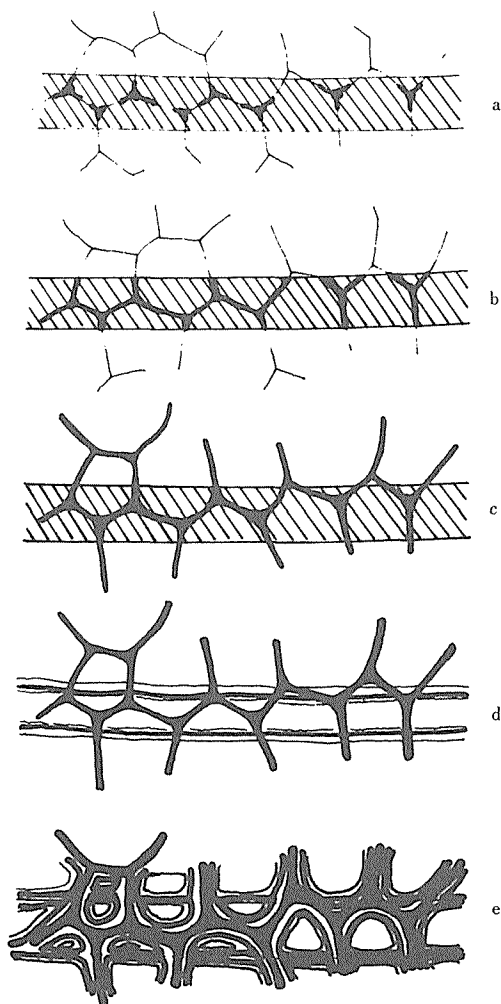


図 8 溶接熱影響部の部分溶融域形成過程

バンド部にも液化が生じて(d)、液化部は拡散される(e)。

1. 5. 小 括

HY 型高張力鋼をモデルに、高温割れが起り易い Fe-3 Ni-1 Cr-0.5Mo 試作鋼を用い、その溶接熱影響部におけるオーステナイト粒界が溶融し始める温度(液化開始温度)に対する炭素含有量及び Mo 添加の影響を種々検討した。この結果、熱影響部における粒界液化開始温度は加熱速度及び炭素量によって大きく変化し、140℃/S の急速加熱によって、粒界液化開始温度は母相のそれよりも低くなる。とくに、0.14C 鋼でその温度差は最大となった。また、0.5% Mo 添加により、この現象は助長され、Mo 添加の顕著な影響が観察された。さらに、この部分溶融域の形成には溶質元素の偏析富化バンドの存在が大きく影響し、液化形成元素として、Ni, Cr, Mo が挙げられ、これら元素が共存する際に液化形成が最も容易になることを明確にした。引き続き水素ぜい化割れ観察装置を設計・試作し、溶接熱影響部における液化粒界の存在と水素による割れとの関係について検討中である。

2. ろう接継手の性能向上に関する研究

2. 1. 緒 言

近年の技術発展に伴って、耐熱材料などの特殊な材料の接合、複雑な形状あるいは微小部品などの精密接合、特殊な機能を持つ材料の接合などの必要性が増大しているが、これらの分野において、ろう接技術が広範に利用され、不可欠の技術となっている。しかし、従来、ろう接技術においては経験に頼る部分が多く、ろう接現象及び継手性能に関する基礎的な検討は充分になされているとは言えず、解明されていない部分が多い。

本研究では、ろう接現象において最も基本的である母材金属とろう金属間のぬれ性と接合強さの問題、及び形成された継手の機械的性質を決める諸因子について検討し、ろう接継手の使用信頼性向上のための基礎資料を得ることを目的とした。

2. 2. ろう接におけるぬれ性と接合強さ

ろう接現象の本質は、液体金属(ろう)が接合すべき材料(母材)と接触し、凝固する過程にある。従って、形成される接合部の強さは、ろう金属と母材金属の結合様式に強く依存し、両者間の相互溶解度と密接に結びついているものと考えられる。

本研究では、母材金属とろう金属間の相互溶解度とぬれ性及び接合強さの関連を知ることを目的とし、ろう金属と母材金属の組合せを次の三つのグループに分

けて実験を行なった。

I グループ：相互に溶解度があり、中間相を形成しない組み合わせ。Fe に対して Au と Cu, Cu に対して Ag, Ni に対して Cu。

II グループ：相互に溶解度があり、中間相を形成する組み合わせ。Fe に対して Sn と Zn, Cu に対して Cd, Sn 及び Zn, Ni に対して Sn と Zn。

III グループ：相互に溶解度のない組み合わせ。Fe に対して Ag, Cd, Pb 及び (Sn), Cu に対して Pb と (Sn), Ni に対して Ag, Cd, Pb 及び (Sn)。

(Sn) は、Sn の融点直上で中間相が形成されず、母材と溶解度がない場合を示す。

2. 2. 1. 供試材並びに実験方法

母材金属に対するろう金属のぬれは、母材板上での溶融ろうの接触角の大小を比較することにより判定した。加熱は、約 2×10^{-5} Torr の真空中で、高周波誘導により行ない、ろうの溶融直後の状態を写真撮影した。

ろうと母材の接合強さは、図 9 に示すような継手により、引張破断試験により求めた。引張試験は、液体窒素中で行った。ろう接温度はろうの融点直上とし、保持時間は 0 秒とした。ただし、接合界面に中間相が発達せしめる場合には、保持時間を 30 秒とした。

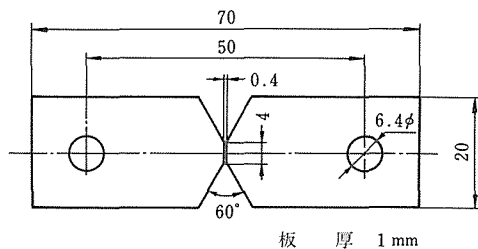


図 9 接合強さ試験片

2. 2. 2. 実験結果

(1) 相互溶解度とぬれ性

表 2. 3 及び 4 に、Fe, Cu, Ni の各板上での各種ろう金属の接触角の測定値を示す。表から、相互溶解度とぬれ性との間には、Ni に対する Zn などの例外はあるが、III グループ金属、II グループ金属、I グループ金属の順でぬれ性が良くなる傾向にあり、相互溶解度がある場合の方が無い場合よりも接触角は小さくなり、ぬれやすいと言える。又、相互溶解度がある場合でも、中間相が形成されない場合の方が、中間相が形成される場合よりもぬれやすい傾向にある。

(2) 相互溶解度と接合強さ

i) Fe 母材の場合

表2 Fe母材上の溶融ろうの接角度

分 類	接 触 角
I グループ(溶解度あり)	Au: 8°, Cu: 10°
II グループ(中間相形成)	Sn: 15°, Zn: 17°
III グループ(溶解度なし)	Ag: 66°, Cd: 28°, Pb: 30°, (Sn): 20°

表3 Cu母材上の溶融ろうの接角度

分 類	接 触 角
I グループ(溶解度あり)	Ag: 8°
II グループ(中間相形成)	Cd: 12°, Sn: 16°, Zn: 21°
III グループ(溶解度なし)	Pb: 25°, (Sn): 21°

表4 Ni母材上の溶融ろうの接角度

分 類	接 触 角
I グループ(溶解度あり)	Cu: 13°
II グループ(中間相形成)	Sn: 17°, Zn: 9°
III グループ(溶解度なし)	Ag: 42°, Cd: 27°, Pb: 24°, (Sn): 22°

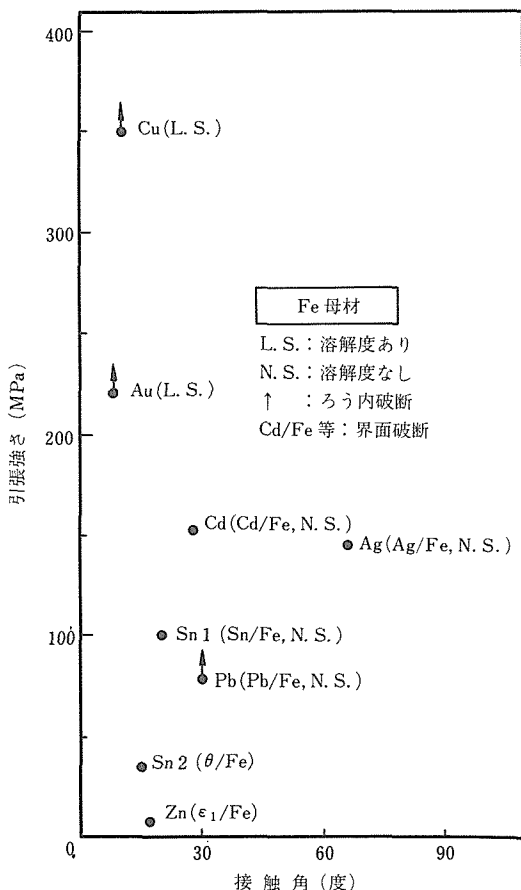


図10 Fe母材の接合強さ

図10は、Fe母材の場合の引張破断強さを示したものである。図中、黒丸上の矢印はろう内での破断を示し、()内の記号、例えばAg/FeはAgとFeの界面で破断したことを示す。又、L.S. は相互にかなりの溶解度があり、N.S. は相互に溶解度がないことを示し、I.M. は中間相の形成を意味する。さらに、Sn1 及びSn2 などの添字は、1 はろうの融点直上で保持時間無しの場合、2 は30秒間保持して接合面に中間相を形成せしめた場合を示す。以後、CuとNi母材の場合も同様である。

Feと相互溶解度を有し中間相を形成しないIグループのAuとCuの場合、大きな接合強さがみられ、破断はろう内で生じていた。

同じくIIグループのSnの場合、融点直上に加熱して保持しない場合(Sn1の場合)、接合部には中間相は形成されず、約100MPaの接合強さがみられたが、この温度に約30秒間保持を行ない中間相を形成せしめた場合(Sn2の場合)には、接合強さは約30MPaに低下し、中間相と母材Feの界面で破断が生じた。

次に、平衡状態図上においてFeと相互に溶解度が無いと考えられているIIIグループに属するAg、CdやPb、あるいは中間相が未発達のSn1などにおいてかなりの接合強さがみられ、IグループとIIグループの間の強さであった。破断は、Pbの場合を除いて、接合界面で生じていた。Pbの場合にはろう内で破断が生じており、FeとPbの接合強さがろう金属Pbの破壊強さよりも大きかったことを示している。

ii) Cu母材の場合

図11に、Cu母材の場合の引張破断強さを示す。相互溶解度があり共晶を形成するIグループ金属のAgでは、界面での接合強さは大きく、破断はろう内で生じた。中間相を形成するIIグループ金属のCdの場合は、明瞭なε相が界面に形成され、ε相とCu母材の界面で破断し、接合強さは小さかった。Snの場合、Sn1では接合強さは約100MPaで界面破断し、中間相を形成せしめたSn2の場合は接合強さは約50MPaに低下し、η相とε相との間で破断した。

CuとZnの組合せでは、接合部に顕著なε相とγ相が形成されるが、破断はろう内で生じ、界面の接合強さはZnの破壊強さよりも大きいことを意味する。

母材金属と相互溶解度のないIIIグループのPbの場合、破断はろう内で生じた。Sn1の場合も含めて、IIIグループ金属の場合にも、IIグループの中間相を形成する場合より接合強さは大きい傾向にあった。

iii) Ni母材の場合

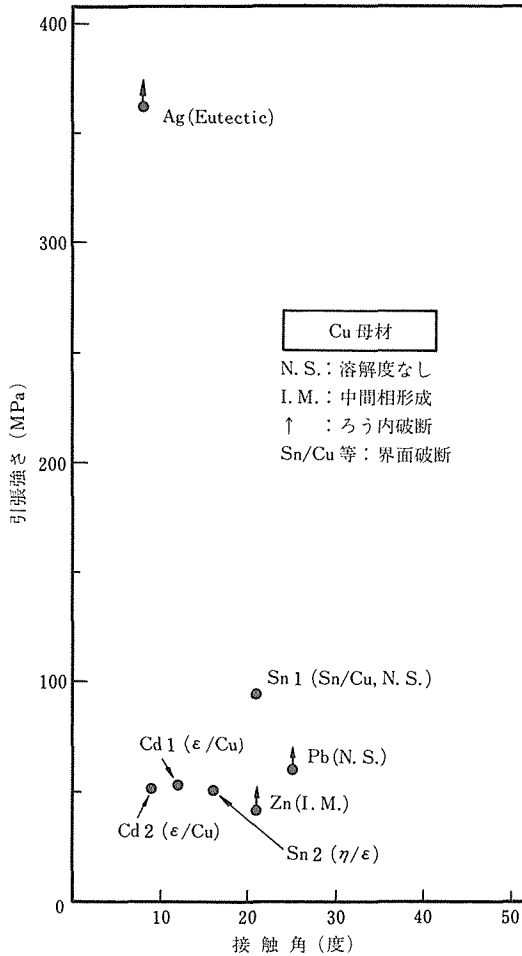


図11 Cu母材の接合強さ

図12は、母材がNiの場合の引張破断強さである。Niに全率固溶するIグループのCuが大きな接合強さを示し、破断はろう内で生じた。

IIグループのSn1の場合、破断はろう内で生じた。Sn2の場合には破断は δ 相とNi母材の界面で生じた。

IIIグループ金属のAg, Cdの場合、破断はいずれも接合界面で生じた。また、Pbの場合、破断はろう内で生じた。IIIグループ金属の場合の接合強さは、Sn1の場合を含め、IグループとIIグループの間に入る傾向にあった。

これらの実験から、溶解度と接合強さに関して次のことが言える。すなわち、相互に溶解度があり、中間相を形成しないIグループのろう金属が一番大きな接合強さを示し、中間相を形成するIIグループが一番小さな接合強さを示した。従来の平衡状態図上で相互に溶解度がないと考えられているIIIグループで、かなりの接合強さがみられた。接合強さの大きさは、Iグル

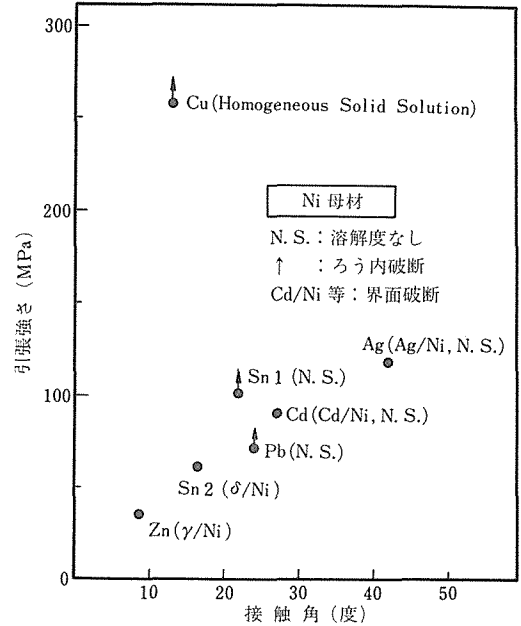


図12 Ni母材の接合強さ

ープ金属>IIIグループ金属>IIグループ金属という傾向にあることが判明した。

2. 2. 3. 考察

接合境界部に中間相が形成される場合には、Fe-Znの組み合わせを始めとして、本実験のほとんどの場合、破断は母材金属と中間相との間で生じており、その接合強さは小さかったが、これは、母材金属と中間相との間の接合力が小さいということを意味しているものと思われる。

平衡状態図^{12) 13)}を見て分かるように、Fe-Znの場合のFeと ϵ_1 相あるいは δ 相、Fe-Snの場合のFeと θ 相、Cu-Cdの場合のCuと ϵ 相やNi-Snの場合のNiと δ 相というように、接合境界面に形成された中間相と母材金属との間には、ろう付温度において相互に溶解度がないことから、接合部に形成された中間相格子と母材金属格子との間には不整合な状態がその大勢を占めていと考えられ、その間に作用する接合力としては、電子の介入によって生じる金属的な結合が少なく、代りにファン・デル・ワールス力や偶発的に生じた機械的な噛合力の割合が多くなったと予想され、結果として母材金属と相互に溶解度のない中間相が形成される場合には、その間の接合強さは小さくなり、母材金属と中間相の界面で破断したと考えられる。

従来示されている平衡状態図^{12) 13)}では、相互に溶解度がほとんどないと考えられるろう金属と母材金属の組み合わせにおいて、かなりの接合強さが見られたが、これらの場合、実際には若干の溶解度のあることが知

られている。例えば、Fe中のAgは0.0004～0.0006wt%，Cdは0.0002～0.0004wt%であることが報告されている。¹⁴⁾ このことから、母材とろう金属界面には固溶体が形成されていることが予想され、母材金属と相互に溶解度を持たない中間相が形成される場合よりも金属的な結合が多くなっているものと思われる。

このようにして、界面を通しての双方間の相互溶解度が増すにつれて金属的結合も多くなり、接合強さも大きくなるものと推察される。

相互溶解度の増大に伴い接合強さの増大が予想されるので、ろう金属と母材金属と相互に溶解度を有する中間相が形成された場合は、それらの界面での接合強さは大きくなると予想される。例えば、Cu-Znの場合、 ϵ 中間相、 γ 中間相とCu母材及びZnろうとの間には、ろう付温度において相互に溶解度が存在することから、これらの界面で整合性が増して金属的結合が多くなり、結果として接合強さが大きくなり、ろう金属よりも強くなったために、ろう内破断が生じたものと思われる。Cu-Alの組み合わせでは、加熱時間を変えて中間相の発達状態を変えることにより、この傾向が顕著であることを確認することができた。

以上のことから、母材金属とろう金属間に相互溶解度がありながら中間相が形成された場合には、その接合強さは小さかったが、これは、中間相と母材、ろう金属との間に相互溶解度が存在しないことに起因していると考えられる。接合部に形成された中間相間あるいは、中間相と母材、ろう金属との間の界面を新たな接合界面と考えれば、相互溶解度と接合強さとの間には密接な関係があると言え、相互溶解度の大きい場合、接合強さは大きく、逆に相互溶解度の小さい場合には接合強さは小さくなると言える。

次に、相互溶解度とぬれ性については、母材金属とろう金属間に相互に溶解度があり中間相を形成しない場合に、一番ぬれ性が良く、続いて中間相が形成される場合、そして相互に溶解度がない場合に一番ぬれが悪いという傾向にあることが示されたが、接合界面に形成された中間相と母材金属間に相互溶解度が存在しないような場合には、その間のぬれ性が悪いことが予想されることから、接合部をミクロ的な観点からなげめ、上述までのことを総合すれば、接合強さとぬれ性との間には、相互溶解度という因子を仲介して密接に関連づけられていると予想される。

接合強さとぬれ性との密接な相関を示す好例として、Cuの含有量を変化させたAg-Cu合金のろうとFe母材金属との組み合わせの場合がある。図13に、その実験結

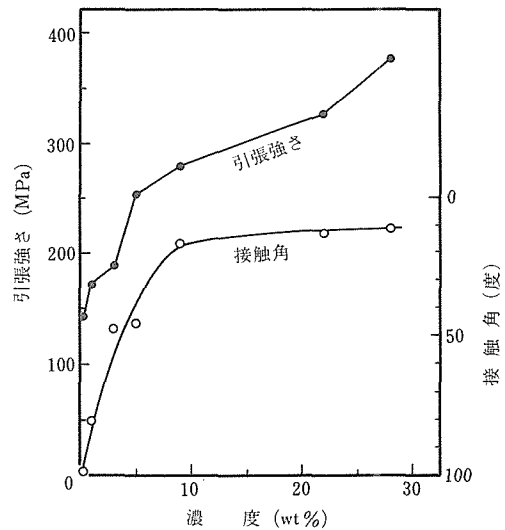


図13 Ag-Cu合金で接合したFe母材の引張強さとCu含有量の関係

果を示す。Ag中のCuの含有量の増加とともにぬれ性は増し、ほぼ並行して接合強さも増加しており、非常に良い相関が認められる。

2. 3. ろう接継手の機械的性質

ろう接継手の機械的性質については、従来数多くの研究結果が報告されているが、その大部分は静的な破断強さに関するものである。静的強さに関しては、母材の強さ、ろうの強さ、接合間隙、継手形状などとの関係について、かなり良く整理されている。^{15)~18)}

一方、ろう接継手は、繰返し荷重下で使用される場合もきわめて多い。しかし、接合部のろうの厚さは $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mm程度であり、その両側の母材とは弾性率、降伏強さ、引張強さなどの機械的性質が異なるため、荷重下での継手の挙動は複雑なものとなり、そのために繰返し荷重下での強度についてはほとんど解明されていない状態であると言える。

本研究では、繰返し荷重下での継手の性質を解析するための基礎資料を得るために、静的せん断荷重下での接合部間隙中のろうの変形挙動を調べ、さらにその機構について考察した。

2. 3. 1. 実験方法

接合部に加わる荷重がせん断荷重のみであること、小荷重から大荷重にかけての応力分布が一定で変形が単純であること、接合部のろうの変形を直接観察できること、などの理由から、丸棒突き合せ継手のねじり試験を採用した。

母材として、二種類の炭素鋼 JIS-S25CとS50C、

それに工業用純鉄を使用した。ろうは、ろう自身の組織が単純であること、母材との強度差が適度に大きいこと、欠陥のない継手を得やすいことなどから、無酸素銅を使用した。

試験は、荷重が比較的小さい場合と大きい場合とに分けて行なった。

荷重が比較的小さい場合については、図14に示す形状の試験片を用いた。ねじり変形は、接合部の両側に跨乗した一対の治具の相対的なずれを、空気マイクロメーターで測定することにより求めた。

荷重が大きい場合には、図15に示す形状の試験片を用い、接合部を横切る方向に細いけがき線を入れ、荷重の増大にともなうけがき線の変化を顕微鏡写真から測定して、ひずみを求めた。

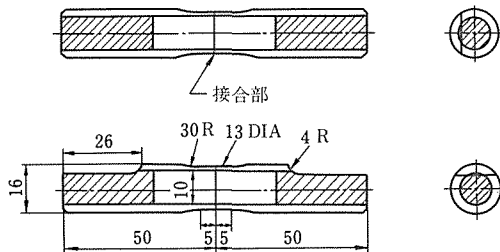


図14 ねじり試験片(小荷重用)

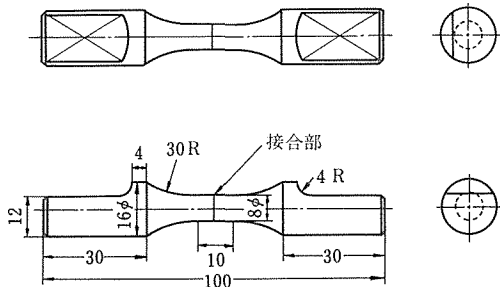


図15 ねじり試験片(大荷重用)

2. 3. 2. 実験結果

図16、17及び18に、荷重が比較的小さい場合の、接合部のろうの変形挙動を示す。縦軸は応力を、横軸はねじり変形にともなう測定治具の変位を表わす。治具の変位は、ひずみに比例しているとみなせるので、図は応力とみずみの関係を示すものと言える。

図に見られるように、母材の種類あるいは接合間隙に関係なく、応力の増大に伴い、始めは応力とひずみ(治具の変位)は直線関係にあり、一般の金属材料における弾性変形と同様の挙動を示した。しかし、応力

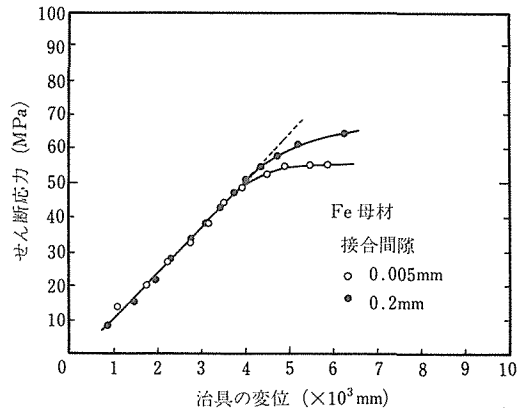


図16 純鉄母材間の銅ろうの変形

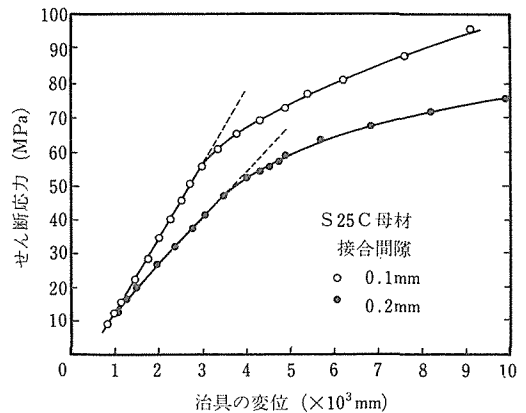


図17 S25C母材間の銅ろうの変形

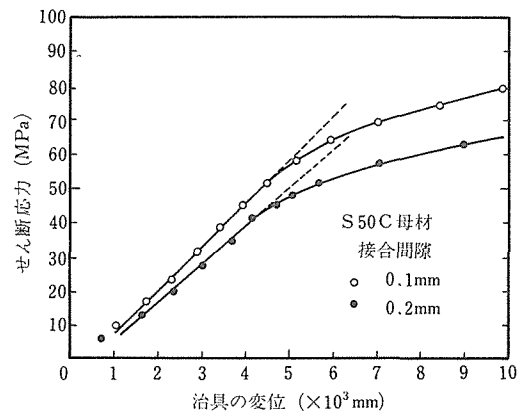


図18 S50C母材間の銅ろうの変形

が45~50MPa 程度以上では放物線の関係になり、一般の金属材料における加工硬化過程と同様の挙動を示した。直線から放物線に変る部分に、いずれの場合もかなり明確な屈折点を持ち、降伏現象を示しているようである。

図19及び図20に、荷重が比較的高い場合の、接合部のろうの変形挙動を示す。縦軸はねじりモーメントを横軸はろうのせん断ひずみを示す。ここでは、ねじりモーメントはせん断応力に比例しているとして差支えない。ねじりモーメント10N・mは、約100MPaの応力に相当する。

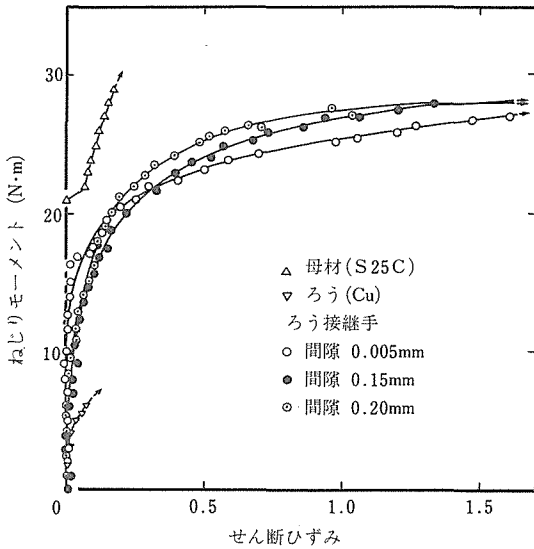


図19 S25C母材間の銅ろうの変形

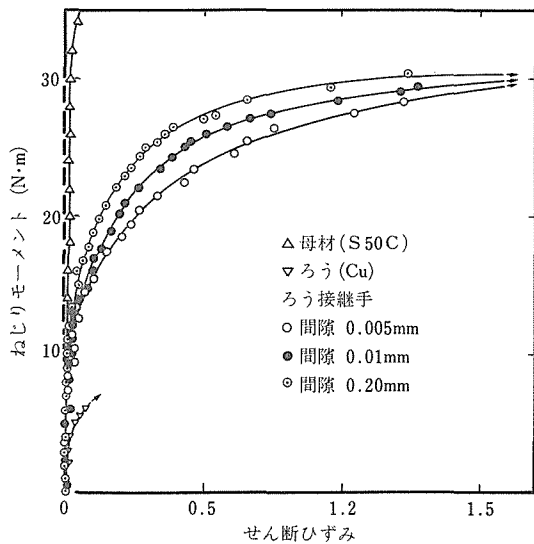


図20 S50C母材間の銅ろうの変形

図から、ねじりモーメントが約10N・m以上では、ねじりモーメントとせん断ひずみは放物線の関係にあり、母材の炭素鋼あるいはろうとして使用した純銅とは全く異なる変形挙動を示していることがわかる。この変形挙動は、図16～18における放物線の部分に相当する。

図19及び図20の縦軸及び横軸を対数目盛にして書きなおすと、図21及び図22に示すように、測定値は一つの屈折点を持った折線によく乗る。すなわち、この屈折点の部分で、図19及び図20の放物線の係数及び指数が変化していることを示している。

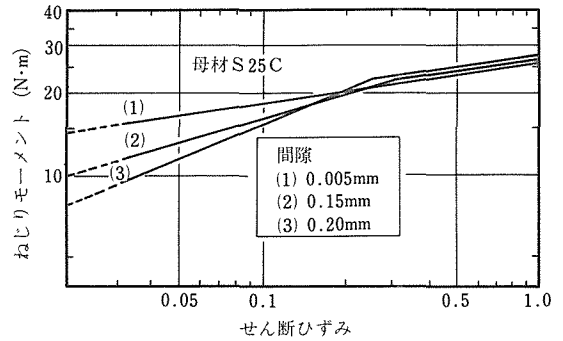


図21 図19を対数目盛で書きなおしたもの

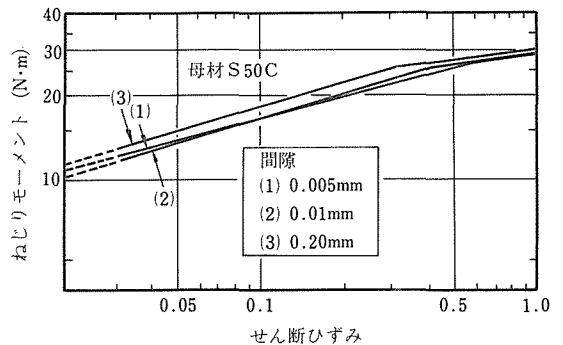


図22 図20を対数目盛で書きなおしたもの

2. 3. 3. 考 察

前述の実験結果から、ろうよりも強度の高い母材の接合間隙中のろうは、せん断荷重下では、図23に示すような変形挙動を示し、その変形機構は次のようなものであると考えられる。

A：接合間隙は $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mm程度で、ろう／母材接合界面は転位の運動に対する強固な障壁であるため、接合部に加わる応力によって接合界面には急速に転位が堆積する。堆積した転位群により塑性流動が拘束され、変形は弾性変形及び転位の堆積過程に依存し、応力とひずみの関係は直線になる。

B：応力がある一定の大きさ以上になると、堆積転位群による転位の運動に対する障壁作用に逆らって、塑性流動が進行し、応力とひずみの関係は放物線で示される。AからBへ移る点では、一種の降伏現象が生じ、応力－ひずみ曲線にはかなり明確な屈曲が現れ

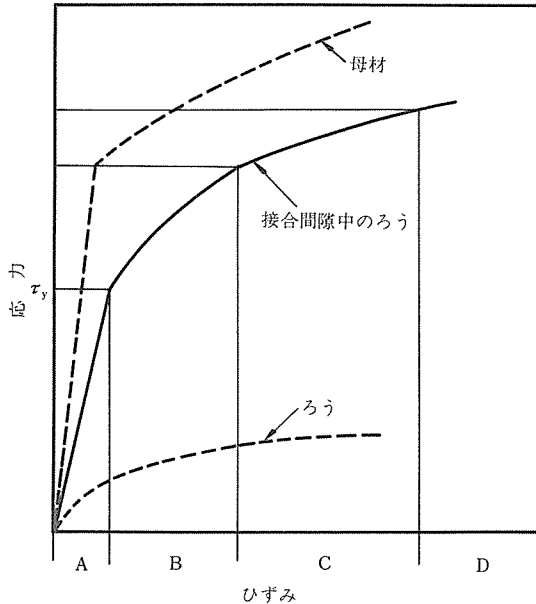


図23 接合部のろうの変形挙動

る。

C：さらに応力が高くなって母材の降伏応力付近の応力に達すると、接合界面に堆積した転位群による応力集中が母材の塑性変形によって大きく緩和されることによって、加工硬化率が変化する。このため、応力とひずみの関係を表わす放物線は、係数及び指数が変化する。

E：粒界三重点等にクラックが発生し、それが伝播して破断に至る。

以上のことから、接合部のミクロ的な変形挙動はかなり複雑なものであり、一般に行なわれている試験片のマクロ的な変形及び強度の測定から、接合部のミクロ的な変形を推定することはきわめて困難であることがわかった。また、ろう接継手の疲労強度に対しては、ろうの強さ、母材の強さ及び接合部のマクロ的な並びにミクロの形状がきわめて大きな影響をおよぼすことを示していると言える。

2. 4. 小 括

ろう接継手の接合界面での接合強さを種々検討の結果、界面でのろう金属と母材金属との相互溶解が界面の接合強さと密接に関連していることがわかった。また、ぬれ性も相互溶解度と密接に関連し、ぬれ性と接合強さは相互溶解度という因子を介して関連づけられると言えるようである。

また、荷重下での接合部のミクロ的な変形挙動を検討することにより、一般的な強度試験では知り得ない

接合部の挙動を知ることができ、ろう接継手の静的並びに動的強度を系統的に整理する糸口をつかむことができた。

3. 溶射皮膜の性能向上

3. 1. 緒 言

溶射による金属材料表面へのジルコニア、アルミナなどのセラミック被覆は、材料の耐摩耗性、耐熱性、断熱性及び高温における耐エロージョン・コロージョン性能などを向上させるための有力な手法の一つと考えられており、とくに、高温での様々な環境のもとで使用される機械、装置などの部材への適用が期待されている。

従来のセラミック溶射皮膜は、多孔質であり、また、十分な結合強さも得られていないため、前述のような使用条件の苛酷な分野に適用するためには、皮膜の緻密性及び結合性などをさらに向上させる必要がある。

本実験では、その一環として、ジルコニア及びアルミナ粉末粒子表面に結合層を生成させたセラミック基複合粉末材料を試作し、これらのプラズマジェット溶射並びに形成された皮膜の構造と結合強さなどについて検討を行った。

3. 2. 供試基材及びセラミック基複合粉末材料の試作

3. 2. 1. 供試基材

複合粉末の基材となるセラミックスとして、約23% (重量比)のMgOを含むZrO₂ (立方晶系を主体とするZrO₂·MgO)及びAl₂O₃ (六方晶系のα-Al₂O₃)を用いた。これらは、いずれも不規則形状の粉末で、粒度は、それぞれ、44~10μm及び62~44μmである。

3. 2. 2. セラミック基複合粉末材料の試作

本実験では、ZrO₂·MgO及びα-Al₂O₃粉末粒子表面にNiO及びNiO-Ni層を生成させて複合化した溶射材料の試作を行った。すなわち、CH₃OHに溶解したNi(NO₃)₂·6H₂O液中にセラミック粉末を混入し攪拌して粒子表面に金属塩を付着させる。これを大気中で加熱(500~600℃)し、CH₃OH、H₂O、NO_xなどを気化させて除き、NiO層をセラミック粉末粒子表面に生成させてZrO₂·MgO-NiO及びα-Al₂O₃-NiO系の複合粉末を得る。また、これらを水素雰囲気中で900℃、30分間還元処理を行い、最外層のNiOをNiとし、ZrO₂·MgO-NiO-Ni及びα-Al₂O₃-NiO-Ni系複合粉末を得る。なお、NiOの含有量は、いずれも10%(重量比)とした。

3. 3. 実験方法

試作した四種類のセラミック基複合粉末並びにこれ

らのプラズマジェット溶射粒子について、断面の元素分布の測定及びセラミックスと表面の結合層との境界部の構造解析などから粉末粒子の複合化の状態を調べた。また、形成された皮膜の性能におよぼすセラミック粉末の複合化の効果を検討するため、皮膜の断面構造の観察及び結合強さの測定などを行った。

3. 4. 実験結果及び考察

3. 4. 1. セラミック基複合粉末の検討

図24は、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の複合粉末粒子断面について、EPMAにより線分析した結果である。いずれの粉末粒子においても表面にNiが検出されている。また、その分布状態は、写真2に、一例として $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{NiO}$ 系複合粉末粒子断面について示すごとく、粒子の外周にリング状になっている。すなわち、本実験において試作した溶射材料は、NiO及びNiO-Ni層によって複合化されているものと考えられる。

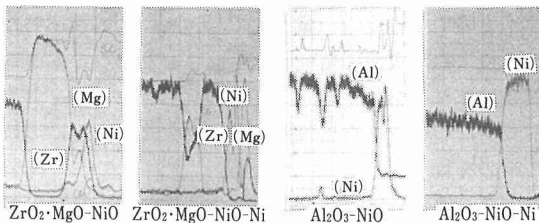


図24 複合粉末粒子断面の線分析結果

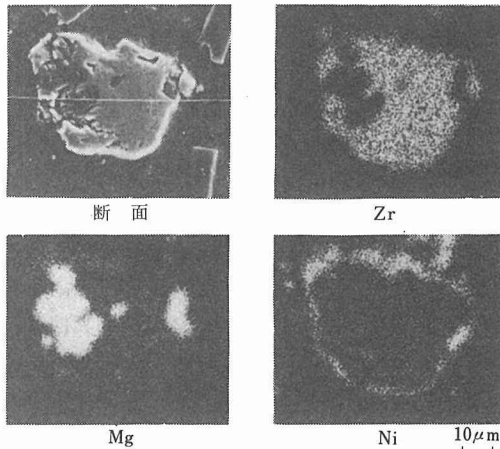


写真2 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{NiO}$ 系複合粉末粒子断面の元素分布

3. 4. 2. 溶射粒子の検討

プラズマジェット溶射されたセラミック基複合粉末粒子の状態を前項と同様粒子断面の元素分析により調べた。

図25は、粒子断面のEPMAによる線分析の結果であり、また、写真3は、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{NiO}$ 系複合粉末

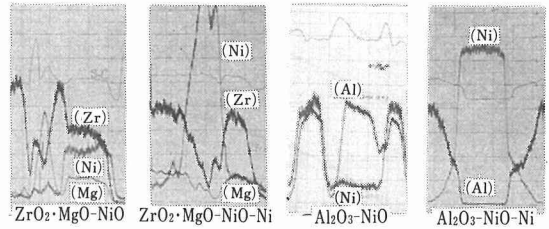


図25 溶射粒子断面の線分析結果

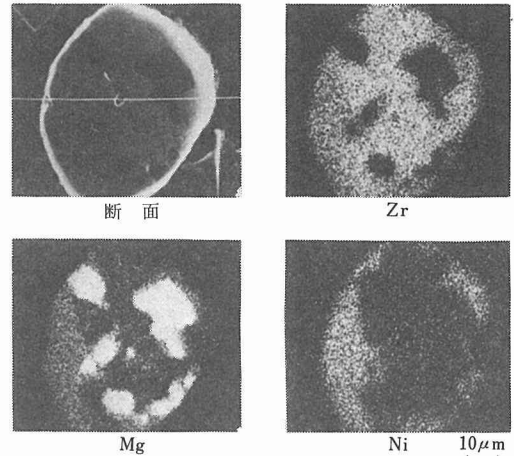


写真3 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{NiO}$ 系溶射粒子断面の元素分布

粒子についての元素分布を示したものである。いずれの場合にも、溶射前の粒子に比べてNiの分布範囲が拡大されている。これは、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とNiOとが反応し、その境界部に結合層が生成されたことを示すものである。

そこで、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{NiO} \cdot \text{Ni}$ 及び $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO} \cdot \text{Ni}$ 系複合粉末及びこれらの溶射粒子に対してX線回折を行い、セラミック-NiO間の反応生成物を調べた。その結果、溶射前の複合粉末では、いずれもセラミック基材と粒子表面のNiが同定されているのに対し、溶射粒子の場合には、これらの他にNiO層と ZrO_2 中

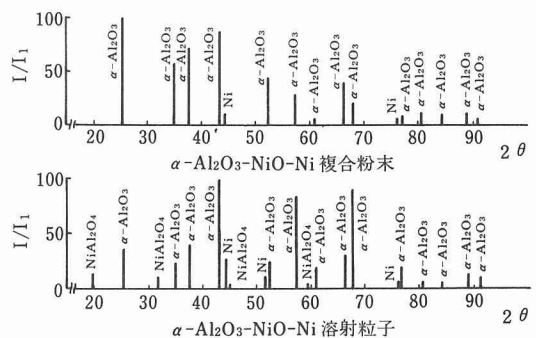


図26 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO} \cdot \text{Ni}$ 系複合粉末及び溶射粒子のX線回折図形

の MgO 及び Al_2O_3 とがそれぞれ反応して生成されたと考えられる MgNiO_2 及び NiAl_2O_4 が認められる。 α - Al_2O_3 - NiO - Ni 系複合粉末についての回析結果を図26に示す。

以上の結果から、セラミック基複合粉末は、プラズマジェット溶射によって複合化がより促進されることが判った。

3. 4. 3. 溶射皮膜の構造及び結合強さ

写真4は、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 及びこれの複合粉末による溶射皮膜の断面構造である。複合粉末による皮膜では、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 単体のそれに比べていずれも緻密化し、均質化している状態が観察される。

また、写真5は、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO 系複合粉末による皮膜断面での元素分布を示しているが、 Ni がほぼ均一に分散している状態が認められる。これは、皮膜の均質性を示すと共に NiO が $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 皮膜相互間の結合層として働くものと考えられる。

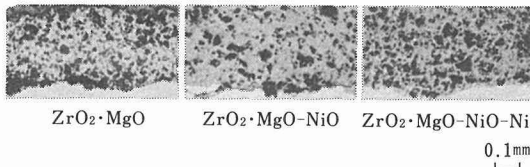


写真4 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO - Ni 系溶射皮膜の断面構造

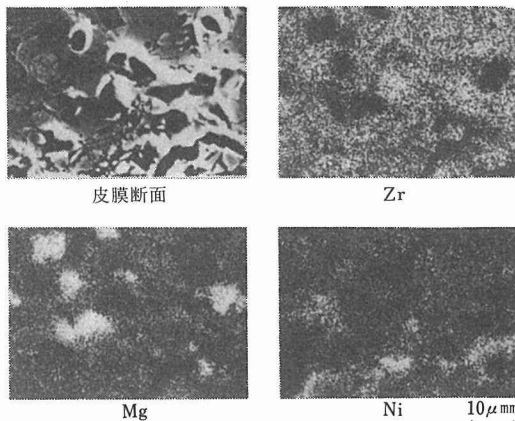


写真5 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO 系溶射皮膜断面の元素分布

図27(a)(b)は、セラミック基複合粉末及びその基材セラミックによる溶射皮膜の結合強さを示したものである。いずれの場合にも、複合粉末による皮膜の結合強さは、セラミック単体の皮膜のそれに比べて向上する傾向にある。とくに、 α - Al_2O_3 - NiO - Ni 系の皮膜の場合、 α - Al_2O_3 皮膜に比べて約1.8倍強化されている。

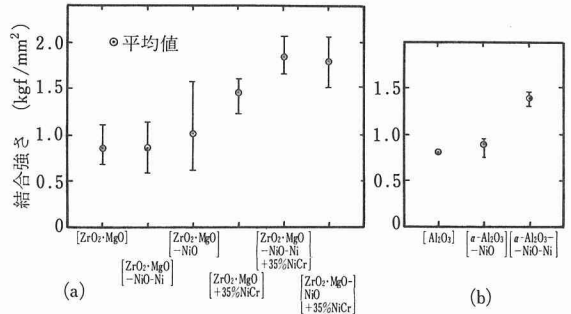


図27 溶射皮膜の結合強さ

(a) $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO - Ni 系皮膜
(b) α - Al_2O_3 - NiO , α - Al_2O_3 - NiO - Ni 系皮膜

また、溶射皮膜の結合強さにおよぼす粉末の複合化の効果を調べるため、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO 及び $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ - NiO - Ni 系複合粉末に Ni - Cr 合金を35%混入した材料による溶射皮膜の結合強さを測定したところ $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ に Ni - Cr 合金を混入した皮膜に比べて結合強さの向上が認められた。

3. 5. 小 括

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{MgO}$ 及び α - Al_2O_3 粉末粒子表面に NiO 及び Ni などの結合層を生成させたセラミック基複合粉末材料は、プラズマジェット溶射によって粉末粒子の複合化が促進されると共に形成された皮膜の緻密性及び結合性を向上させる効果のあることが判明した。

終りに本研究を遂行するにあたり、粉末の還元処理をこころよく引き受けて下さった金属加工研究部粉末冶金研究室の武田徹室長並びに村松祐治主任研究官に深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 田村博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 41 (1972), 1094.
- 2) 田村博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 42 (1973), 4889.
- 3) 田村博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 42 (1973), 9666.
- 4) 田村博, 渡辺健彦: 溶接学会誌, 43 (1974), 377.
- 5) 野邑雄吉: 応用数学, 内田老鶴圃新社 (1967), 186.
- 6) W. Jost: Diffusion, Academic Press (1952), 23.
- 7) P. H. Wöhlbier: Diffusion Data, vol. 3 (1969) and vol. 4 (1970), Diffusion information center.
- 8) M. Hillert et al.: Metallurgical Trans. B, 6 B-3 (1975), 37.
- 9) 荒木透: 鉄鋼材料学, 丸善 (1970), 144.
- 10) 日本金属学会: 金属データブック, 丸善 (1974), 25.
- 11) Metals Handbooks, ASM, 8 (1973).
- 12) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, Mc-Graw-Hill New York (1958).
- 13) A. E. Roach, et al.: Scoring Characteristics of Thirty-

- Eight, Different Elemental Metals in High-Speed Sliding Contact with Steel, Trans. ASME, **78** (1956), 1659.
- 14) J. Colbus, C. G. Keel and G. M. Blanc : Weld. J., **41** (1962), 413-S.
- 15) N. Bredzs and F. M. Miller : Weld. J., **47** (1968), 481-S.
- 16) R. E. Peaslee : Weld. J., **55** (1976), 850.
- 17) N. Bredzs : Weld. J., **34** (1954), 545-S.

研究発表

(口頭)

- 1) 金属の水素脆化現象における水素の存在に起因する原子間結合力低下度算出の一つの試み, 渡辺健彦, 溶接学会全国大会 **51**. 4.
- 2) ろう接継手の機械的性質(第2報), 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **52**. 4.
- 3) 液体金属接触下における応力割れについて, 渡辺健彦, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **52**. 4.
- 4) ニッケル, モリブデン及びアルミナ粉末のプラズマジェット溶射現象, 北原 繁, 岡根 功, 蓮井 淳, 溶接学会全国大会, **52**. 4.
- 5) ろう接継手の機械的性質(第3報), 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **52**. 10.
- 6) ろう付におけるぬれ性と接着強さ, 渡辺健彦, 岡根 功, 雀部 謙, 溶接学会全国大会, **53**. 4.
- 7) 高張力鋼溶接熱影響部における粒界液化について, 渡辺健彦, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **54**. 4.
- 8) ろう接継手の機械的性質(第4報), 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **54**. 10.
- 9) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による割れ, 渡辺健彦, 岡根 功, 溶接学会全国大会, **55**. 4.
- 10) セラミック基複合材料及びその溶射, 北原 繁, 岡根 功, 白井勝之, 溶接学会全国大会, **55**. 10. (誌上)
- 1) ろう接継手の機械的性質(第1報), 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会誌, **45** (1976), 876.
- 2) Static Torsional Deformation at Brazed-butt Joint, K. Sasabe and I. Okane, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **18** (1976), 189.
- 3) 金属の水素脆化における脆化度算出に対する1つの考え方, 渡辺健彦, 溶接学会誌, **46** (1977), 992.
- 4) A Suggestion on the Estimation of Lattice-Decohesion of Metal due to Hydrogen, T. Watanabe, Trans. Japan Inst. Metals, **18** (1977), 673.
- 5) ろう接継手の機械的性質(第2報), 雀部 謙, 岡根 功, 溶接学会誌, **47** (1978), 115.
- 6) Deformation Mechanism of Filler Metal of Brazed Joint, K. Sasabe and I. Okane, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **20** (1978), 178.
- 7) 各種ろう付部のぬれと接合強さと金属組織, 渡辺健彦, 岡根 功, 雀部 謙, 溶接学会誌, **48** (1979), 536.
- 8) 相互溶解度とぬれ性と接合強さとの相関, 渡辺健彦, 岡根 功, 雀部 謙, 溶接学会誌, **48** (1979), 611.
- 9) 高張力鋼溶接熱影響部における部分溶融域の形成について(第1報), 渡辺健彦, 岡根 功, 北島正弘, 溶接学会誌, **48** (1979), 1070.
- 10) 高張力鋼溶接熱影響部における部分溶融域の形成について(第2報), 渡辺健彦, 岡根 功, 溶接学会誌, **49** (1980), 305.
- 11) 高張力鋼溶接熱影響部における水素による部分溶融(第1報), 渡辺健彦, 岡根 功, 溶接学会誌, **50** (1981), 657.

圧接法の開発に関する研究

経常研究

溶接研究部

稲垣道夫，橋本達哉*，田沼欣司，大橋 修

昭和52年度～昭和54年度

要 約

圧接法には多くの方法が含まれるが、本研究では抵抗溶接と拡散溶接を対象にした。

近年、溶接物の大形化に伴う抵抗溶接機の大形化をできるだけ低減することが要望されている。抵抗溶接の一種であるフラッシュ溶接においてはフラッシュ過程の効果の利用によって、その傾向の低減が期待できる。このフラッシュ過程は電氣的過渡現象であるため電源の諸特性の影響を受けるなど溶接条件因子が多く、最適条件の選択方法が確立されていない。本テーマはフラッシュ溶接のフラッシュ現象の解明と溶接結果との関係を求め、更に新プロセスを開発することを目的とした。供試材には板厚 1.2mm の 4 種の鋼板を用い、標準溶接条件付近で溶接した場合のフラッシュ電流波形の時間的変化と溶接継手の性能との関係を求めた。そして、フラッシュ電流の各半サイクルの波形が短絡、フラッシュ及び開路の 3 期間から構成されていることを明らかにした。更に、短絡期間が溶接結果と密接な関係をもっているという新しい説を提案し、この考え方に基づく新しいフラッシュ溶接方法を開発した。

拡散溶接では、溶接する面に凹凸があり、また酸化皮膜や油などでおおわれているので、いかに溶接面を清浄化して密着するかが重要である。そこで密着促進法として、(1)変態する金属の溶接では変態の利用、(2)密着と清浄化の目的で大気中でも約 230℃ 以上で酸化物を形成しない銀をめっきして接合する方法について検討した。その結果、(1)については、温度変動により変態をくりかえせば変態超塑性現象によって一定温度溶接時より溶接面の変形が容易となり、鉄やチタンが低い溶接圧力で溶接できる。(2)については、溶接面に銀をめっきした材料の 600℃ 以下の継手の引張強さは雰囲気に影響されないので、大気中の拡散溶接も可能であることが明らかとなった。

1. 突合せ抵抗溶接法の改善

1. 1. はじめに

抵抗溶接法は高能率の溶接方法として広く利用されている。しかし、大電流・瞬時負荷であるために配電技術上の配慮が必要である。この問題は溶接継手の大形化に伴って一層重要となる。本研究は突合せ抵抗溶接法の一つであるフラッシュ溶接を対象とし、溶接機への電気入力低減による溶接工程の省エネルギー化と溶接継手の性能向上とを得るための新しいフラッシュ溶接方法の開発を目的としている。

フラッシュ溶接における因子は非常に多く、その現

象も複雑であり、冶金的または電氣的面からの詳細な研究も行われている^{1)~3)}。更に、最近の制御技術の発達に伴い新プロセスの開発も進められている^{4),5)}。フラッシュ溶接はフラッシュとアプセットの二つの過程に分けられるが、本研究では主にフラッシュ過程におけるフラッシュの発生と消滅の時間的割合を検討し、更に溶接継手の性能への影響を明らかにして新しい溶接法の開発を試みた。

1. 2. 供試材及び実験方法

本実験に用いた材料は冷間圧延鋼板 (SPCC)、機械構造用炭素鋼 (S45C)、フェライト系及びオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS430, 304) の 4 種で、板厚はいずれも 1.2mm である。それらの化学組成は表 1 のとおりである。試験板の寸法は、板厚 1.2mm、板幅

* 現在芝浦工業大学

表1 フラッシュ溶接用供試材の化学組成

(wt%)

材 質	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SPCC	0.062	0.002	0.28	0.004	0.010		
S45C	0.46	0.20	0.80	0.007	0.013		
SUS 430	0.064	0.51	0.22	0.017	0.008	—	16.48
SUS 304	0.065	0.55	1.13	0.027	0.009	8.86	18.48

表2 フラッシュ溶接機の主な電気回路常数

電気回路 記 号	2次無負荷 電圧 V_{20} (V)	2次短絡 電流 I_2 (kA)	インピーダンス* Z (m Ω)	抵 抗* R (m Ω)	リアクタンス* X (m Ω)	インダクタンス* L (μ H)	時 定 数 L/R (ms)
A-8.3	8.3	31.2	607	515	322	1024	2.0
A-5.2	5.2	19.2	377	309	216	688	2.2
A-3.4	3.4	13.0	843	730	422	1342	1.8
B-12.2	12.2	25.6	513	469	209	665	1.4
B-9.3	9.3	20.3	877	801	357	1136	1.4
B-4.9	4.9	11.0	719	652	304	967	1.5
C-6.0	6.0	19.9	1313	1137	656	2089	1.8
C-5.0	5.0	16.2	1974	1759	897	2854	1.6
C-4.5	4.5	13.7	2579	2298	1171	3726	1.6
AL-5.2	5.2	16.3	446	310	321	1021	3.3
AL-3.4	3.4	10.1	1091	811	730	2324	2.9

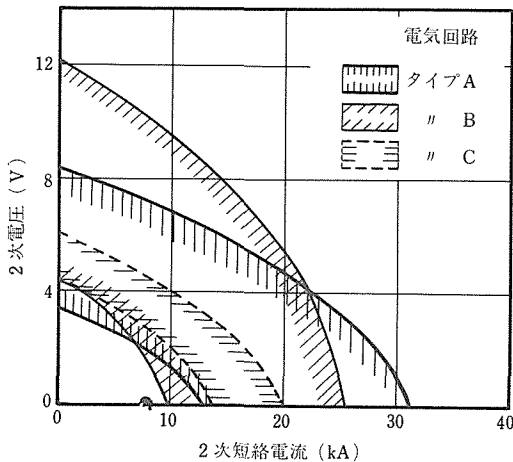
* Z , R , X , L は溶接用変圧器の1次回路の値に換算した値。

図1 フラッシュ溶接用変圧器の外部特性

66.5mm, 長さ25.5mm であり溶接断面積は約80mm²である。なお, 溶接端面はシャー切断のままとした。

フラッシュ溶接機は本体と3台の溶接用変圧器(A, B及びCタイプ)のいずれかとを組み合わせることができる構造のものである。図1は各変圧器を接続した場合の溶接機の外部特性の範囲を示している。表2は代表的な回路の電気回路常数であり, 記号のA, B及

びCは変圧器の形式を意味し, ALはインダクタンスを変化させたタイプAを意味し, 記号の後の数値は2次無負荷電圧(以下, V_{20} と呼ぶ)を表している。共通なフラッシュ溶接条件は表3のとおりであり, ほぼ推奨条件⁶⁾を選択した。定格入力電圧は50Hzの200Vまたは400Vで, 回路の開閉は電磁開閉器で行った。フラッシュ電流は2次回路に挿入した小形シャントにより検出し, データレコーダに記録する方法を用いている。

表3 フラッシュ溶接条件

プラテン移動方式	等加速度方式
プラテンの加速度	1.0mm/s ²
電 極 間 隔	7.5+7.5mm
フ ラ ッ シ ュ 代	0.5+0.5mm
最大アブセット速度	28mm/s
アブセット電流	0~6.4kA
アブセット通電時間	0, 5サイクル

フラッシュ溶接継手の機械的性能の評価は, 溶接部のばりを取り除いたのち繰返し曲げ試験(JIS Z 3126 突合せ溶接継手の反復曲げ試験方法)及び引張試験によった。

1. 3. 実験結果

1. 3. 1. フラッシュ電流波形

フラッシュ過程の典型的な電圧と電流の波形は図2のとおりである。各半サイクルごとに電圧が零となる前後で短絡電流の流れている期間があり、次にフラッシュ期間に移行する。しかし、途中で端部が無接触になる期間もある。図3はフラッシュ電流波形の模式図であり、 b を短絡期間、 f をフラッシュ期間、 o を開路期間と呼ぶことにする。ただし、フラッシュ期間にはアーク溶接においてB型短絡⁷⁾と呼んでいる0~1msの短かな短絡期間を含めた。

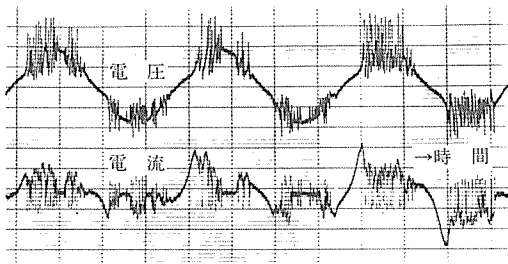


図2 フラッシュ電圧と電流の波形

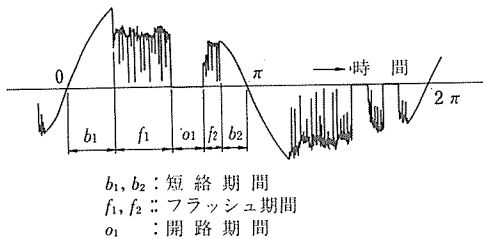


図3 フラッシュ電流波形の模式図

図4は V_{20} が4.6及び3.4V、プラテンの加速度 1.0 mm/s^2 でSPCCを溶接したときのフラッシュ時間と半サイクル当たりの各期間の割合を示したものである。各期間とも約0.6秒以降ではほぼ安定した値に達している。この傾向はステンレス鋼においても類似している。

1. 3. 2. フラッシュ電流波形と材質

溶接上からはフラッシュ過程末期の現象が特に重要と考えられる。そこで、フラッシュ時間が1.8~2秒の現象について以下検討した。

図5は V_{20} が3.4~5.7Vの場合の3鋼種の各期間の割合を比較したものである。鋼種間にはわずかな差異が認められる。しかし、 V_{20} が3.4Vのステンレス鋼

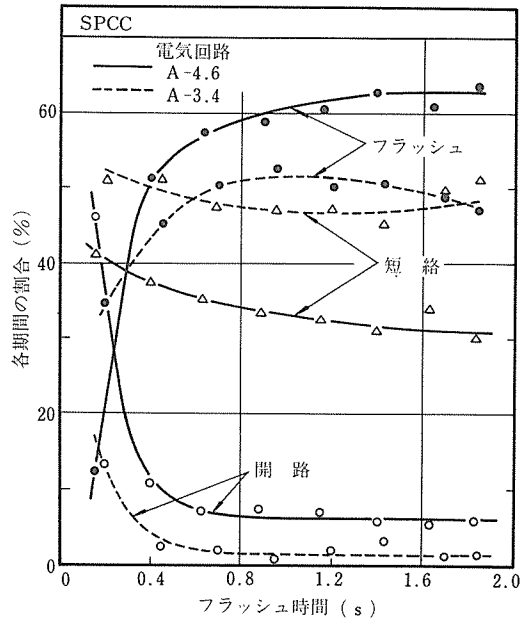


図4 フラッシュ電流波形の時間的変化

電気回路	短絡期間	フラッシュ期間	開路期間
A-5.7 (a)	19.8%	66.1%	14.1%
(b)	22.1%	64.8%	13.1%
(c)	28.6%	58.0%	13.4%
A-5.2 (a)	23.6%	66.1%	10.3%
(b)	27.7%	65.7%	6.6%
(c)	29.6%	57.5%	12.9%
A-4.6 (a)	32.6%	62.1%	5.8%
(b)	30.9%	63.4%	5.7%
(c)	36.4%	55.9%	7.7%
A-4.0 (a)	35.7%	60.5%	3.8%
(b)	34.8%	61.5%	3.7%
(c)	40.6%	52.4%	7.0%
A-3.4 (a)	50.3%	48.0%	1.7%
(b)*	31.6%	51.6%	16.8%
(c)*	39.3%	58.3%	2.4%

備考：(a)SPCC, (b)SUS 430, (c)SUS 304

*フラッシュ過程初期にフリージング発生

図5 フラッシュ電流波形に対する2次無負荷電圧及び材質の影響

ではフラッシュ過程の初期にフリージングが生じ、その影響が現われている。このようにSUS 304はSPCCに比べて短絡期間が常に大きく、フリージング現象を

起こしやすい傾向をもっている。これは低温域においてステンレス鋼の比抵抗が低炭素鋼のそれに比べて大きいこと⁸⁾、また炭素鋼のようにガス発生に伴う溶断がステンレス鋼の場合に起こらないことなどによるものと思われる。低炭素鋼と中炭素鋼の比較を表4に示したが、各期間の割合にはほとんど差がない。

表4 2鋼種間のフラッシュ電流波形の比較 単位%

電気回路記号	鋼 種	短絡期間	フラッシュ期間	開路期間
B-5.9	SPCC	28.3	54.7	17.0
	S45C	29.2	55.7	15.1
B-5.4	SPCC	34.8	54.7	10.7
	S45C	35.2	53.6	11.2

1. 3. 3. 各期間の割合とフラッシュ溶接条件

電源特性をパラメータとし電流波形の各期間の割合に対する V_{20} の影響は図6のとおりである。一般に V_{20} の増大によって短絡期間は指数関数的に減少し、開路期間はほぼ直線的に増大することが分る。そして、フラッシュ期間は5V付近で最大になる。回路インピーダンスの増大はフラッシュ期間と短絡期間に主に影響し、前者を減少させ後者を増大させる。プラテンの加速度の増大は V_{20} の低下と類似の効果であることが確認されている。

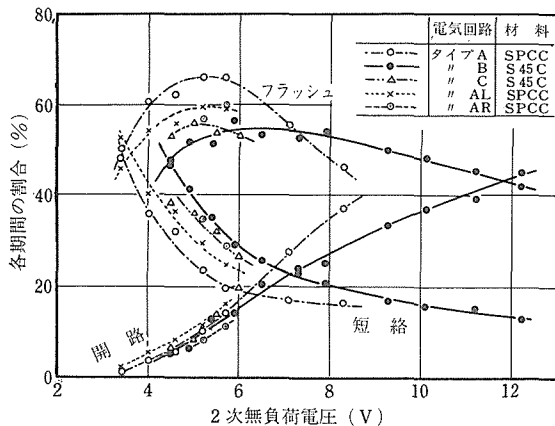


図6 フラッシュ電流波形に対する電源特性及び2次無負荷電圧の影響

1. 3. 4. フラッシュ発生状況

フラッシュ電流波形は図2のように非常に複雑で、フラッシュ発生回数を正確に求めることは極めて困難である。ここではフラッシュ電流の小さな変動を無視し、電流が零付近まで降下した回数をフラッシュ発生

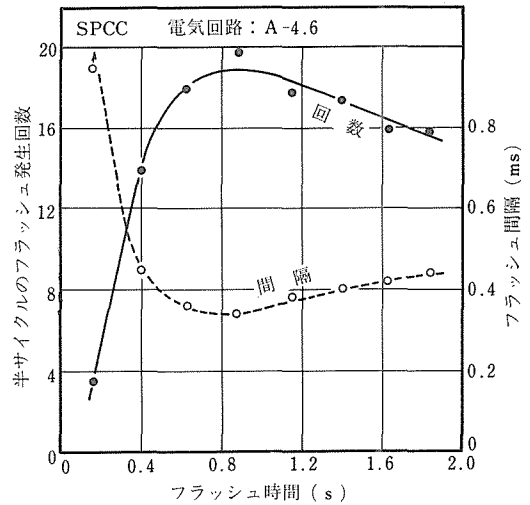


図7 フラッシュ発生回数の時間的变化

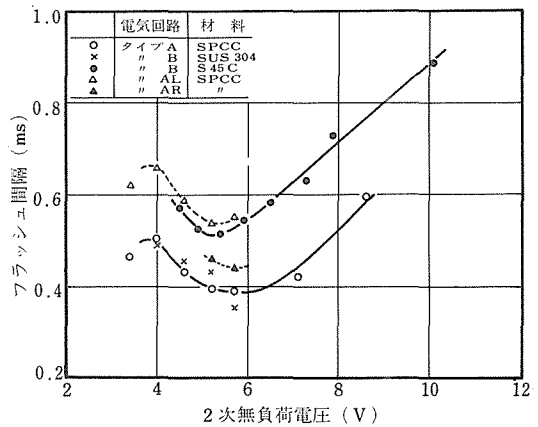


図8 フラッシュ間隔に対する電源特性、材質及び2次無負荷電圧の影響

回数と見なし、その数を求め図7に示した。フラッシュ発生回数はフラッシュ過程の初期に急増し約0.8秒後にはほぼある値に達している。また、フラッシュと開路の両期間の和をフラッシュ発生回数で除し、これをフラッシュ間隔として併記した。これはフラッシュ発生の細かさを表すものとも考えられる。

フラッシュ間隔に対する V_{20} 及び電源特性・材質の影響は図8のとおりである。このように微細なフラッシュの発生は6V付近の V_{20} において得られ、またリアクティブな回路よりもレジスタティブな回路において得られている。そして、一般的には低インピーダンス回路ほど微細なフラッシュが発生するようになる。材質間の比較ではSPCCとS45Cの間にほとんど差が認

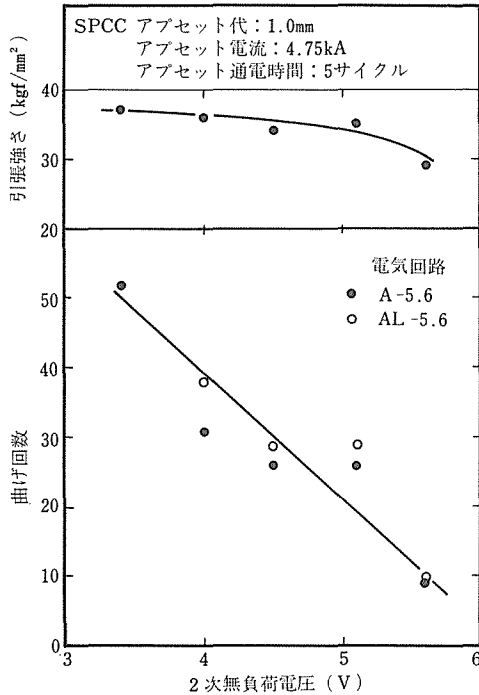


図9 フラッシュ溶接継手の機械的性質と2次無負荷電圧との関係

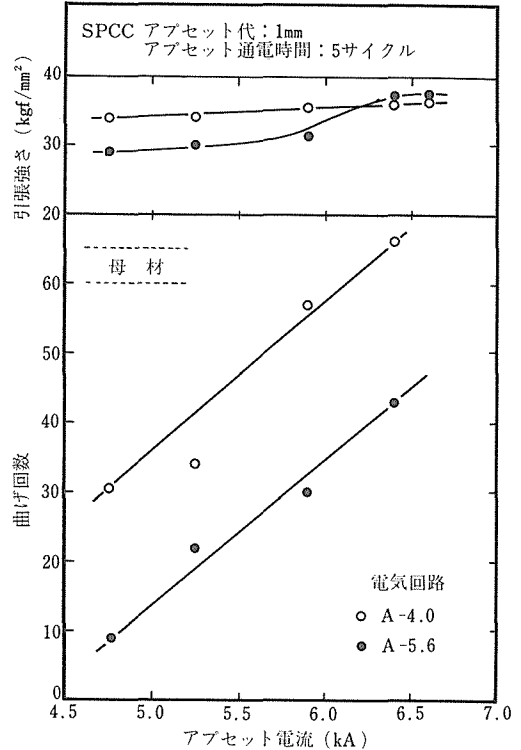


図10 フラッシュ溶接継手の機械的性質とアブセット電流との関係

められない。しかし、SPCCはSUS304よりもフラッシュ発生回数が多い。

1. 3. 5. フラッシュ溶接継手の機械的性質

フラッシュ溶接継手の品質はフラッシュ過程とアブセット過程の現象に影響されるものである。しかし、本実験では最適な溶接条件を求めることが目的でなく、フラッシュ過程の現象と溶接結果との関連性を求めることが目的であり一部の溶接条件を一定にしている。

図9は溶接のままのSPCC溶接継手の機械的性質と V_{20} との関係である。引張試験では V_{20} の影響がほとんど現われていないが、曲げ試験においては明りょうである。図10はアブセット電流の影響であり、その増大によって曲げ性質は向上するが、フラッシュ過程の V_{20} が低いほどアブセット電流が小さくて良いことを示している。なお、母材の繰返し曲げ回数は60～65回である。

1. 4. 考 察

1. 4. 1. フラッシュ電流波形と溶接継手の性質

フラッシュ溶接の過程はフラッシュとアブセットの二つの過程に大別することができ、それぞれの過程に多数の因子が存在している。特に前者は電気回路の過渡現象であるために使用する溶接機の電気的特性の影

響を直接受けるなど、非常に複雑な現象である。したがって、最適溶接条件の選択方法は確立されていない。本実験は、フラッシュ過程の電流波形の時間的変化と溶接継手の性質に限定して検討したものであり、以下その関連性について考察する。

図11はフラッシュ電流波形の三つの期間と継手の曲げ性質、 V_{20} の関係を示したものである。 V_{20} の上昇に対しフラッシュ期間はわずかに変化する程度であるが、開路期間はほぼ正比例して増している。一方、短絡期間は曲げ回数と同様に指数関数的に減少し、両者間に密接な関連性があることが分る。従来、 V_{20} が低下するほど微細なフラッシュが発生し、同時に溶接継手の性能が向上するものと定性的に考えられていた。ところが、図6においては約6V以上の範囲において従来の説が成立しているけれども、それ以下の範囲においては成立しない。換言するならば微細なフラッシュの発生が必ずしも溶接継手の性能向上をもたらさないといえる。むしろ、短絡期間の増大または開路期間の減少が継手の性能向上に大きく寄与していると考えるのが妥当と思われる。図12は V_{20} がいずれも5.2Vで電気特性の異なる三つの回路のフラッシュ発生状況

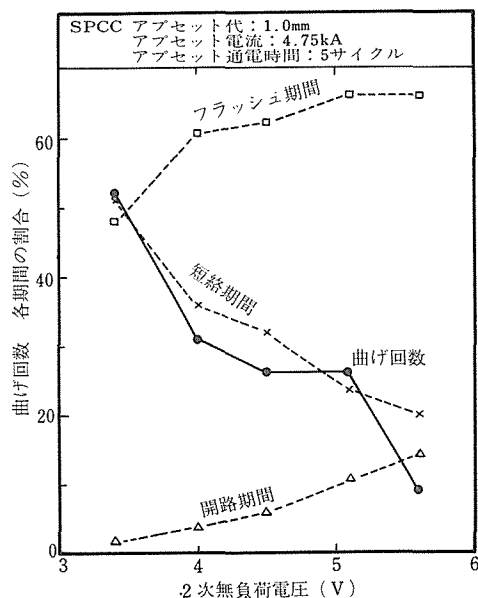


図11 フラッシュ電流波形と継手の機械的性質との関係

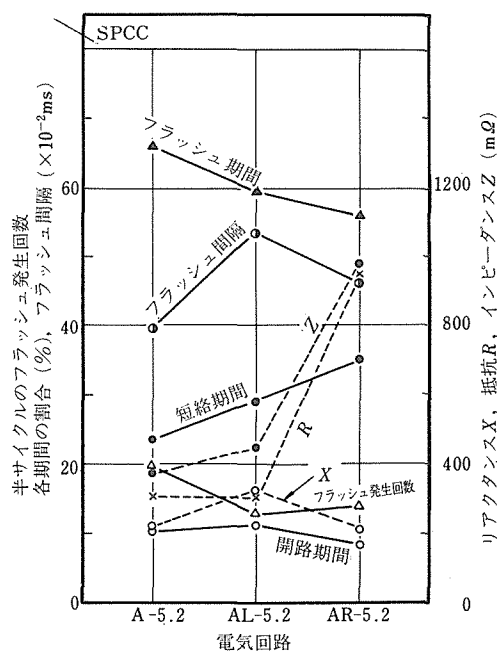


図12 電源特性とフラッシュ発生状況並びにフラッシュ電流波形との関係

を比較したものである。まず、溶接結果に影響すると考えられる短絡及び開路期間について考えた場合、短絡期間はインピーダンス Z と、開路期間はリアクタンス X と同様の傾向をもっている。短絡期間が大きいと

同時に開路期間が小さいような溶接条件が良好であるとするならばA-5.2よりも回路に抵抗を挿入したAR-5.2の回路の方が良いことになる。以上の考え方は短絡期間を増大させる溶接条件を推奨することになるが、このような条件はフリージング現象を生じやすく、条件の選択が難しくなる点に注意が必要となる。

1. 4. 2. 新しいプロセスの開発

フラッシュ過程の各半サイクルごとの短絡期間を増すことが有効であるという実験結果を実際に適用するにはフリージング現象の発生の危険性を伴う。ところでフリージング現象とは両材料の端部の接触面積が増大し、接触部の溶断に必要な電流密度が得られなくなるために生じる現象である。この接触部を確実に溶断させることによって安定したフラッシュを発生させるための手段を見い出すことが本思想をいっそう可能にすると同時に新しい溶接方法を開発することになる。本研究では電気的方法によって接触部を溶断する方式を導入したフラッシュ溶接方法を考案した。

1. 5. 小 括

単相交流電源を用いるフラッシュ溶接について、フラッシュ電流の時間的変化を分析し、各半サイクルの波形が短絡、フラッシュ及び開路の三つの期間から構成されていることを明らかにした。そして、各期間の割合が電源回路特性、材質及び溶接諸条件によって影響されること、溶接継手の性能向上が微細なフラッシュの発生に依存するという従来の考え方が必ずしも適切でないことを指摘し、むしろ半サイクルごとの短絡期間及び開路期間が重要であるという新しい説を提案した。更に、この考え方を実用化するための方法を開発した。

2. 拡散溶接への同素変態の影響

2. 1. はじめに

拡散溶接においては、溶接面が変形して密着する過程は拡散現象に律速されるので、溶接面の密着化のため長時間高温で加熱する必要がある。

変態によって固相溶接が容易となること⁹⁾、また粉末の焼結現象が促進されることが報告¹⁰⁾されており、変態によって拡散溶接過程の促進が期待される。

そこで、鉄及びチタンを用いて、金属固有の因子である同素変態が拡散溶接過程にどのように影響するかを、継手の引張強さ、破断面の走査型電子顕微鏡観察などから検討した。

2. 2. 供試材及び実験方法

拡散溶接に使用した材料は、直径 12mm の市販の純鉄及び純チタンの丸棒である。これらの材料の化学組成を表 5 に示す。この丸棒を長さ 30mm に切断し、端面を旋盤加工した。これらの試験片をアセトン中で超音波洗浄し、さらに表面加工層の影響を取り除くため、真空焼なまし処理を施した。このように前処理した試験片を突合せ、アルゴン雰囲気中で静荷重を加え、高周波誘導加熱して突合せ拡散溶接した。

表 5 拡散溶接用供試材

(A) (wt %)					
Fe	C	Si	Mn	P	S
	0.005	0.20	0.24	0.016	0.012

(B) (wt %)					
Ti	H	O	N	Fe	C
	0.0025	0.126	0.005	0.032	0.006

変態の効果を明らかにするため、変態点を境にして、図 13 に示すような温度サイクル（2 分/1 回）を与えて溶接した継手と、図 13 で T_1 と T_2 の一定温度で溶接した継手とを比較した。図 13 の T_c 、 T_r は加熱時と冷却時の変態温度である。なお、鉄では、 T_1 は 830℃、 T_r は 840～870℃、 T_c は 890～920℃、 T_2 は 930℃、チタンではそれぞれ、840℃、860～890℃、880～910℃、940℃である。

引張試験片は、拡散溶接継手を直径 8 mm、平行部の長さ 16mm の形状に機械加工した。

2. 3. 実験結果及び考察

まず最初に、拡散溶接する面の表面粗さが $10\mu\text{m}$ の鉄の試験片を突合せて、図 13 に示した温度サイクルを与えた継手と、一定温度の溶接継手とを比較した。そ

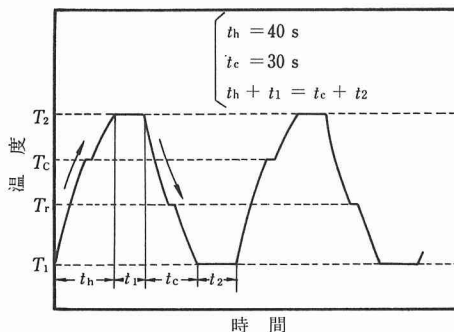


図 13 拡散溶接試験片に与えた温度サイクル

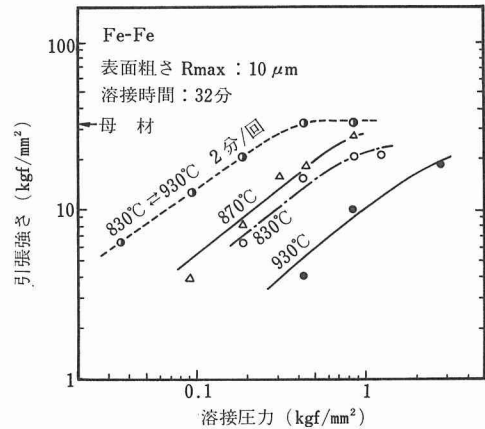


図 14 各種の温度で拡散溶接した鉄の引張強さと溶接圧力との関係

の結果を、図 14 に引張強さと溶接圧力との関係で示す。なお溶接時間は 32 分間で、周期的な温度サイクルを与えた継手では 32 回の変態をくりかえした。図から分かるように一定温度の溶接より、積極的に変態を繰り返した方が強い継手が得られた。またチタンにおいても同様な結果が得られた。

この原因を明らかにするため、拡散溶接部の破面と断面組織を観察した。その一例を写真 1 に示す。写真は鉄を溶接圧力 0.4kgf/mm^2 で種々の熱サイクルを与えた継手断面の顕微鏡組織と、破面の走査型電子顕微鏡写真である。写真から変態をくりかえした継手は、一定温度で溶接した継手より空隙が小さく、真実溶接面積が大きくなっているのがわかる。また 830℃一定温度での溶接継手が 930℃の溶接継手より空隙径が小さくて強い。これは α 鉄の方が拡散係数が大きく、クリープ変形しやすいためである。また、図 14 で、870℃

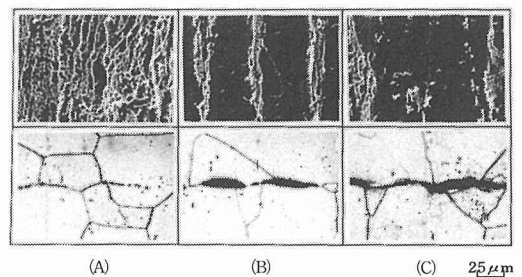


写真 1 各種の温度で拡散溶接した鉄の継手断面の顕微鏡組織及び破面の 2 次電子像。溶接時間：32 分、圧力： 0.4kgf/mm^2 、溶接温度
(A) $830 \rightarrow 930^\circ\text{C}$, 2 min/回
(B) 830°C
(C) 930°C

の方が830℃よりも拡散係数は大きいので、継手は強いものとなる。

次の種々の条件下での拡散溶接継手の破面写真で、白く見える真実溶接面積を測定し、全溶接面積に対する真実溶接面積割合を算出した。この割合と継手効率（継手の引張強さと母材の引張強さとの比）との関係を図15に示す。図から温度サイクルに関係なく、継手効率は真実溶接面積割合に依存するのがわかる。また写真1の断面の顕微鏡観察から、変態を繰り返せば、結晶粒界が溶接境界を越え、完全化したかのように見える。しかし、温度サイクルによるディンプル径などの破面形態の差異は認められなかった。なおチタンの溶接面においても同様な結果が得られた。

したがって変態を繰り返した拡散溶接継手が強いのは、真実溶接部の質的差異によるものではなくて真実溶接面積の量的増加によるものであることが分かる。このように一定温度方式よりも変態を繰り返す方式において、真実溶接面積が増加する現象については、次の二つの原因が考えられる。その一つは変態に伴う拡散の促進、他の一つは変態に伴う変態超塑性現象である。しかし鉄の変態時に自己拡散係数に特に変化が認められないとの報告¹¹⁾もあり、また本実験で測定されたような真実溶接面積を得るには、変態時の拡散係数は非常に大きな値をもたねばならないと考えられる。

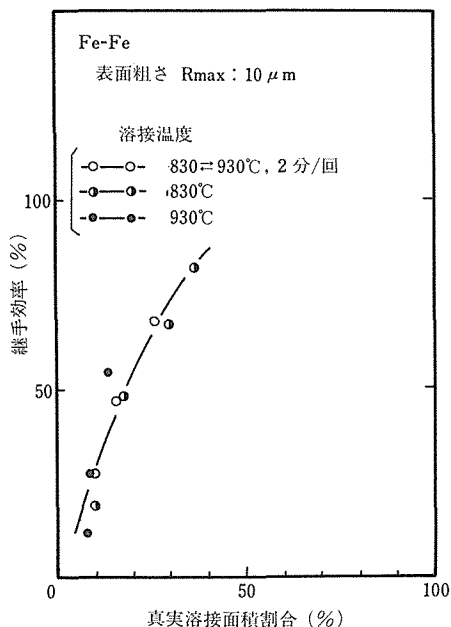


図15 各種の温度で拡散溶接した鉄の継手効率と真実溶接面積との関係

したがって変態を繰り返すことによって真実溶接面積が増加する現象は変態により拡散が促進されるというだけでは説明しがたい。また一方、図14の実験で、溶接圧力による軸方向の変態に伴う変形が見られた。

次にこの変形を調べるため、長さ60mmの鉄の丸棒試験片を加熱して、軸方向の変位を差動トランスにより測定し、温度-時間、温度-変位との関係を同時にX-Yレコーダに記録した。まず室温から1000℃まで加熱し、また室温まで冷却した時の最小荷重（変位測定治具などの自重、0.5kgf）下での、温度と試験片の長さの変化量との関係を調べた。引き続き、荷重下での温度と長さの変化量との関係を求め、両者を差し引きし、熱膨張の影響を取り除いた。このようにして求めた種々の圧力下でのひずみ量と温度との関係を図16に示す。その結果、加熱及び冷却時とも変態点において、顕著な圧力による軸方向の収縮が見られた。いま、記録した2曲線からこの収縮量と時間との関係図を求め、この図から算出した変態中の最大ひずみ速度と圧力との間には、変態超塑性現象に特徴的な傾向¹²⁾すなわち $W_p = K\dot{\epsilon}^m$ (W_p : 圧力, K : 定数, $\dot{\epsilon}$: 最大ひずみ速度, $m \approx 1$) の関係が得られた。なおO. D. Sherbyらの結果¹³⁾から算出した定常クリープの場合には $m \approx 0.2$ であった。

以上の結果、変態を繰り返すことによって拡散継手の引張強さが向上したのは、変態超塑性現象により真

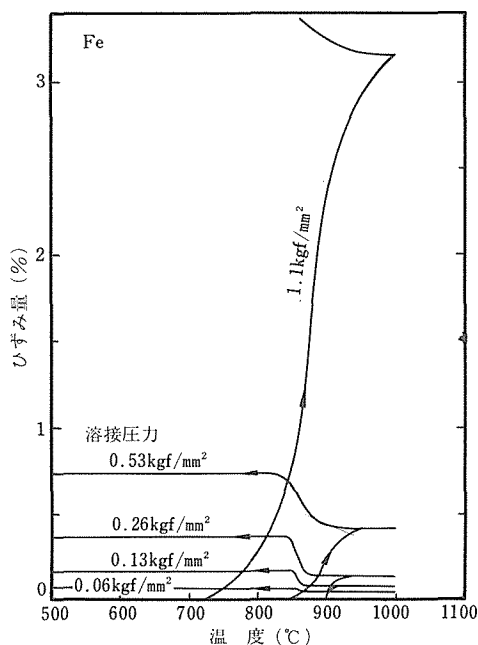


図16 種々の圧力下でのひずみ量と温度との関係

実溶接面積が増加したためであると考えられる。

変態を繰り返すと変態超塑性現象により、変形が容易となるため、真実溶接面積が増加すると同時に、溶接部の変形度（溶接部の断面積増加割合）も増加する。したがって図17のチタンの例で分かるように、温度サイクルに無関係に変形度が等しければ、拡散溶接部の継手効率もほぼ等しくなり、変形度から整理する限り変態による促進効果は見当たらない。

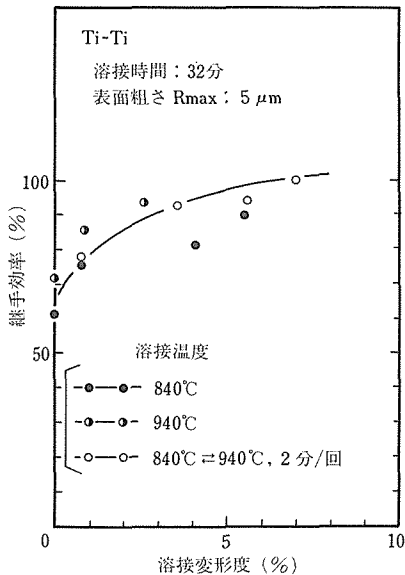


図17 拡散溶接部の継手効率と変形度との関係

2. 4. 小 括

同素変態の拡散溶接過程への影響について検討した結果、溶接継手部に与えた変形が同程度なら、継手性能は温度サイクルには無関係で大差はない。しかし変態を繰り返すと変態超塑性現象によって一定温度溶接方式よりも溶接面の密着は容易となるため、低い溶接圧力で、短時間で拡散溶接できることが分かる。

3. 銀をイオンめっきした材料の拡散溶接

3. 1. はじめに

拡散溶接では、溶接面の密着とともに溶接する面の清浄化が必要である。したがって母材より軟く、また大気中でも 230℃ 以上で酸化物を形成しない銀をあらかじめ溶接面上にめっきすれば、継手性能の向上が予想される。

そこで拡散溶接面に銀をめっきした材料の継手の引強さへの雰囲気の影響を調べた。めっき法としてめ

っき膜とめっき基板との結合性に優れるイオンめっき法を適用した。

3. 2. 供試材及び実験方法

拡散溶接に使用した材料は直径 12mm の銅及び鉄の丸棒と厚さ 1mm の銀、銅板である。これらの材料はすべて工業純金属である。丸棒は長さ 30mm に切断し、その端面を旋盤加工した。この旋盤加工面の表面粗さは 5μm である。また、板材は 20×60mm に切断して使用した。引き続き、これらの試験片はアセトン中で超音波洗浄し実験に供した。

イオンめっきに際しては、雰囲気 5.5×10^{-2} Torr のアルゴンガス中で試験片（陰極）と溶接室（陽極）との間に 2.5kV の直流電圧を加え、グロー放電を発生させた。このグロー放電によるアルゴンイオン衝撃を 15 分間行った後、めっき金属蒸発源（タングステン線をかご状に巻いたものの中に銀を 1.8gf 挿入）を加熱し、金属蒸気が発生させ、イオンめっきした。

板材の拡散溶接は、板材を 20mm 重ね合せ、直径 4mm の突起のあるダイスと平坦なダイスとの間で重ね合せ溶接した。

丸棒の突合せ溶接試験片は直径 8mm、平行部 16mm に機械加工して引張試験を行った。

3. 3. 実験結果及び考察

鉄同士の拡散溶接において、銀の継手強さに溶接時の雰囲気がどのように影響するかを調べた。銀の板材を 1% 水素アルゴン中と大気中で重ね合せ溶接し、引張せん断荷重と溶接温度との関係を求め図18に示す。同図中に大気中で酸化物を形成する銅の実験結果も合せて示す。

拡散溶接に際しては、雰囲気ガスが溶接面と十分反応するように、所定温度で 2 分間溶接面を雰囲気にさらしたのち、試験片を 20mm 重ね合せ、4 分間 50kgf で加圧した。その結果、銀の継手の強さは雰囲気に影響されず、溶接温度の上昇とともに継手は強くなった。また銀の継手の破面を X 線マイクロアナライザ分析した結果、破面上での雰囲気による酸素量の差異は検出されなかった。銀の酸化物は約 230℃ 以上では分解することから、銀は大気中でも酸化の問題がなく溶接できることが分った。一方銅の継手の強さは還元雰囲気中では溶接温度の上昇とともに強くなったが、大気中では 400℃ 近傍から溶接し始めるが 500℃ 以上になると逆に弱くなった。このように銅の継手の強さは雰囲気に左右される。

銀は雰囲気に影響されずに大気中でも拡散溶接でき

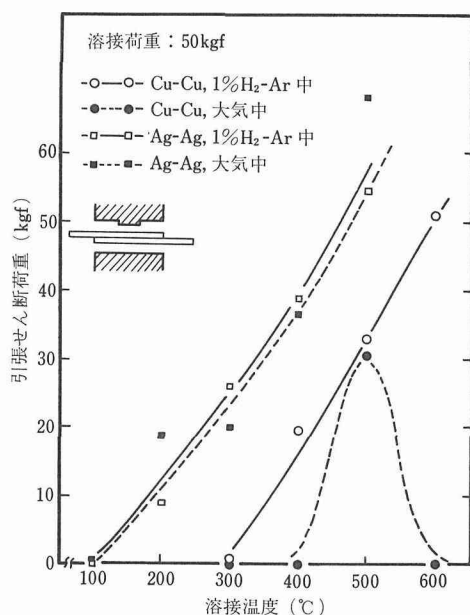


図18 銀及び銅の拡散溶接継手の引張せん断荷重と溶接温度との関係に及ぼす雰囲気の影響

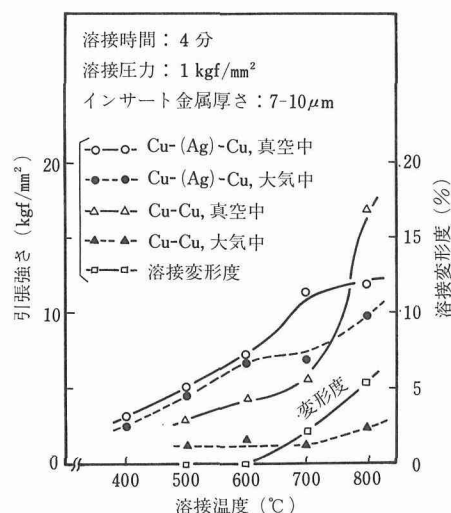


図19 銀をイオンめっきした銅の拡散溶接継手の引張強さと溶接温度との関係におよぼす雰囲気の影響

ることから、溶接する面を銀めっきすれば大気中でも真空中と同程度の継手の強さを得ることが期待される。そこで銀をイオンめっきした材料同士を大気中と真空中で拡散溶接し、その継手の強さを比較した。

図19は端面に銀をイオンめっきした銅の丸棒を大気中及び真空中で拡散溶接し、継手の引張強さと溶接温度との関係を調べた結果である。同図中に銀めっきし

ない銅の溶接結果も合わせて示す。溶接に際しては2kgf/mm²の圧力下で所定温度に4分間保持した。銀の厚さ（試験片の間の全体の膜厚）は7～10 μ mである。なおくばみ量から算出した変形度はめっきの有無及び雰囲気に関係なく、温度のみに関係したことから、その温度での平均値で示した。その結果、溶接温度600℃以下では、銀めっきした銅の継手は銀めっきのない継手より強く、また雰囲気に関係なくほぼ等しかった。700℃以上になると銀めっきした銅の継手は、逆に銀めっきのない継手より弱く、大気中で溶接した継手は真空中での継手より劣った。銀めっきした継手の強さは、溶接温度600℃以下では雰囲気に関係ないが、700℃以上では雰囲気に左右された。

写真2に銀をめっきした鉄を700℃大気中で拡散溶接し、その溶接部の破面をX線マイクロアナライザにより面分析した結果を示す。(A)は2次電子像で、(B)、(C)、(D)はそれぞれ同じ箇所の銀、酸素、鉄の特性X線像である。写真から、銀と母材の鉄の間で部分的に破

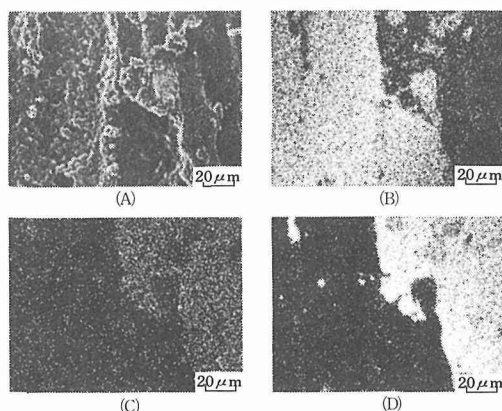


写真2 大気中での拡散溶接部の破面のX線マイクロアナライザ分析結果

(A) 2次電子像 (C) 酸素の特性X線像
(B) 銀の特性X線像 (D) 鉄の特性X線像

断し、その銀上に酸素が認められた。一方、真空中での溶接継手はほとんど銀と銀との間で破断し、一部銀と鉄との間で破断したが、鉄上には酸素は認められなかった。銀中での酸素の拡散係数が大きいので、700℃以上の大気中溶接では溶接境界の空隙に残存する酸素と溶接部の側面から、銀中を拡散した酸素が母材を酸化するため、継手の強さが低下することが分かった。

3. 4. 小 括

溶接面に銀をめっきした材料の600℃以下の拡散溶接継手の強さは雰囲気に影響されないので、大気中の

溶接が可能である。しかし 700℃ 以上の大気中での拡散溶接継手では銀と母材との界面に酸化物が形成されるため、継手の強さは真空中での継手より弱くなる。

参 考 文 献

- 1) 鈴木春義, 溶接学会誌, 24 (1955), 188, 245.
- 2) 安藤弘平, 仲田周次ほか: 溶接学会誌, 39 (1970), 1084; 40 (1971), 35, 137, 232.
- 3) J. F. Sullivan and W. F. Savage: Welding J. 50 (1971), 213s.
- 4) 奥田滝夫, 稲田幹夫ほか: 三菱電機技報, 52 (1978), 670.
- 5) Ma Ji-Long: Welding and Metal Fab., 48 (1980), 661.
- 6) W. H. Kearns: "Welding Handbook" AWS, (1980) 3, p58.
- 7) 安藤弘平, 長谷川光雄編「溶接アーク現象」産報, (1970) p181.
- 8) T. Lyman: "Metals Handbook" ASM., (1948) p314.
- 9) 高瀬誠次, 押田良機: 鋳物, 48 (1976), 273.
- 10) 大槻悦夫, 増田良道: 粉体および粉末冶金, 18 (1971), 50.
- 11) R. Angers and F. Claisse: Trans. AIME, 245 (1965), 1645.
- 12) 井口信洋, 岡 良樹, 早乙根康典: 日本金属学会誌, 38 (1974), 725.
- 13) O. D. Sherly and P. M. Burke: "Mechanical Behavior of Crystalline Solids at Elevated Temperature", Pergamon Press, (1966), 3, p334.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 同素変態の拡散溶接過程への影響—拡散溶接に関する研究 (第6報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 52. 10.
- 2) ステンレス鋼拡散溶接部の超音波探傷—拡散溶接に関する研究 (第7報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 木村勝美, 松本庄次郎, 溶接学会全国大会, 53. 4.
- 3) 薄鋼板のフラッシュ現象について—フラッシュ溶接に関する研究 (第1報) —, 田沼欣司, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 53. 10.
- 4) 銀をイオンめっきした材料の大気中拡散溶接—拡散溶接に関する研究 (第8報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 53. 10.

- 5) フラッシュ現象と継手性質との関連について—フラッシュ溶接に関する研究 (第2報) —, 田沼欣司, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 54. 3.
 - 6) ステンレス鋼と銅との拡散溶接部の超音波探傷—拡散溶接に関する研究 (第9報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 54. 3.
 - 7) 拡散溶接部からのアコースティック・エミッション—拡散溶接に関する研究 (第10報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会全国大会, 54. 3.
- (誌上)

- 1) 常温圧接性に影響をおよぼす 2, 3 の因子について—常温圧接に関する研究 (第1報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会誌, 47 (1978), 37.
 - 2) 2, 3 の冷間圧延鋼板のスポット溶接継手の比較について, 田沼欣司, 橋本達哉, 溶接学会誌, 47 (1978), 109.
 - 3) アルミニウム, アルミニウムと銅との常温圧接でのすべり及びアノード酸化処理の効果について—常温圧接に関する研究 (第2報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会誌, 47 (1978), 293.
 - 4) ステンレス鋼拡散溶接部の超音波探傷—拡散溶接に関する研究 (第7報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 木村勝美, 松本庄次郎, 溶接学会誌, 48 (1979), 182.
 - 5) 同素変態の拡散溶接過程への影響—拡散溶接に関する研究 (第8報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会誌, 49 (1980), 24.
 - 6) 銀をイオンめっきした材料の大気中拡散溶接—拡散溶接に関する研究 (第9報) —, 大橋 修, 橋本達哉, 溶接学会誌, 49 (1980), 647.
 - 7) 薄鋼板のフラッシュ発生状況について—フラッシュ溶接に関する研究 (第1報) —, 田沼欣司, 橋本達哉, 溶接学会誌投稿中.
 - 8) Effect of Surface Treatment by Glow Discharge on Diffusion Weldability, O. Ohashi and T. Hashimoto, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 19 (1977), 112.
 - 9) Effect of Creep Deformation on Characteristics of Diffusion Welded Joints, O. Ohashi and T. Hashimoto, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 21 (1979), 121.
 - 10) Static Fracture Appearance of Spot Welded Joints of Cold Rolled Carbon Steel Sheets, K. Tanuma and T. Hashimoto, Trans. Nat. Res. Inst. Metals, 21 (1979), 186.
- (特許)
- 1) フラッシュ溶接方法, 田沼欣司, 特願 昭54-065654, 54. 5. 29; 米国特願 137639, 55. 4. 7.

水中溶接継手の性能向上に関する研究

経常研究
溶接研究部
福島貞夫，衣川純一，福島 孟
昭和51年度～昭和54年度

要 約

海洋空間の利用技術に関連して，設備，所要経費等が手軽な湿式水中溶接については依然として関心が寄せられている。

しかし，一方，溶接個所が直接水に接するという環境では，はなはだしい冷却と水の分解による溶接金属の酸化や水素の吸収など，溶接の立場からは好ましくない状態が生ずる。

そこで，本研究では，このような悪環境下でどの程度まで継手の性能を確保しうるかを求めるため，溶接継手を溶接金属と溶接熱影響部に分けて，それぞれについて実験と検討を加えた。

本実験によって得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) 100 m相当の水圧下において，板厚19mmの溶接構造用圧延鋼板（JIS-SM41A）を母材として，種々の溶加材を用いて下向き姿勢（溶接を行う時の基本姿勢）でX開先突合せ継手を作製した。これらの継手の引張り及び曲げ試験を行った結果， $\text{Fe}-0.013\text{C}-0.081\text{Si}-1.05\text{Mn}$ 及び $\text{Fe}-0.02\text{C}-0.11\text{Si}-1.14\text{Mn}-0.59\text{Ti}$ の各組成をもつ溶加材を使用して両面を各1回の溶接で仕上げたものは，母材と同等の引張強さを示し，かつ，延性も改善される傾向がみられた。
- (2) 溶接熱サイクル再現装置を用いて水中溶接用 SH-CCT 図を作成し，空気中での溶接におけるそれらと比較検討した。その結果，溶接熱影響部の組織構成を定めるといわれる800—500℃間の冷却時間が同じでも，空気中と比べて水中では600℃以下の温度域での冷却が緩和されないため，マルテンサイトを含む硬化組織が生じやすいことが確認された。これによって水中での構造物に使用する鋼材の選択と水中溶接条件の選定に対する一つの目安を与えることができた。

1. 緒 言

海底石油資源の採取，沖合シーバースや海上空港などの海洋空間の利用に関連して，水中での溶接作業が要求されていることは周知のとおりである。とくに，石油資源の開発においては海底パイプラインの敷設・補修を目的とした大規模な乾式水中溶接システムが稼働している。

この方式では，溶接継手の性能は完全に保証されるが施工に伴う経費は膨大であり，かつ，機動性も犠牲にされる。一方，潜水溶接士が直接水中で作業する湿式水中溶接は，水の存在に起因する溶接金属の酸化，水素の吸収，急冷などにより，溶接金属の延性，じん性の低下，気孔の発生，マイクロ割れや水素による遅れ破壊の危険性のゆえに，防食用犠牲陽極の取付けなど

の限られた分野でしか実用されていないが，付帯設備の簡便さと施工経費の低廉さ及びその機動性の良さゆえに依然として関心が持たれている。

本研究では，湿式水中溶接継手の性能をどの程度まで向上させうる可能性があるかを求めるため，溶接継手を溶接金属部と溶接熱影響部に分けて実験と検討を行うことにした。

2. 湿式水中溶接金属の性能向上

プラズマジェットを併用するプラズマ溶接は既報¹⁾²⁾のごとき種々の長所をもつが，とくに，この方法が非消耗電極式であり，原理的に溶加材の送給と母材の溶融を独立に制御するという大きな利点を見逃がすことができない。そこで，溶加材を用いることにより溶接金属の化学組成を制御して溶接金属の性能向上を計

ることを試みた。

本実験では、まず完全な融合が得られ、かつ、気孔などを含まない溶接金属が得られる開先形状と溶接条件を定め、ついで、強さ、延性、じん性ともに良好な溶接金属を得るための溶加材の化学組成を定めることとした。

2. 1. 供試材料及び実験装置、実験条件

供試母材は従来から用いている板厚19mmのJIS-SM41A 鋼熱間圧延材である。また、開先形状及び溶接条件を定める実験には、入手の容易さから市販の直径1.6 mmの炭酸ガスアーク溶接用ワイヤを溶加材に用いた。母材及び溶加材の化学成分を表1に示す。溶接環境は本溶接法において比較的広いプラズマアーク電流範囲で良好な形状の溶接金属が得られる²⁾水深100 mに相当する0.98 MPa〔ゲージ〕の加圧淡水中を選んだ。共通な溶接条件は表2に示す。

表1 供試母材及び溶加材の化学成分

	化 学 成 分 質 量 %					
	C	Si	Mn	P	S	Cu
母 材	0.14	0.23	0.92	0.016	0.019	0.018
溶加材 ^{*)}	0.077	0.67	1.82	0.013	0.009	0.51

*) 溶加材は炭酸ガスアーク溶接用ワイヤ(DS-1)

表2 溶 接 条 件

プラズマジェット電流	100 A
プラズマアーク電流	125, 150 A
プラズマガス流量	2.5 l/min
見掛けのアーク長	21.5 mm (内電極後退距離10.5 mm)
溶接速度	5 cm/min
溶接姿勢	下向き
溶接環境	0.98 MPa 加圧淡水中

溶加材送給装置にはサブマージアーク溶接機のワイヤ送給装置を流用したが、溶接が上記圧力を付加した圧力水槽内で行われるため、写真1に示す当所試作係に設計製作を依頼した耐水ケース内に同装置を収納して水槽内に設置し、ケース内の圧力が外圧に対してやや正となるように窒素ガスを供給しつつ使用した。溶加材の送給位置はノズル孔直下5 mmの点をねらった。

2. 2. 開先形状の決定

溶接継手の作製から考えれば、溶着金属量は少ない方が望ましい。本実験では母材の板厚を19mmに限定したので、まず、開先角度は同板厚に対して通常用いられる60°とし、底部に2 mmの平坦部をもつ深さ8 mmの

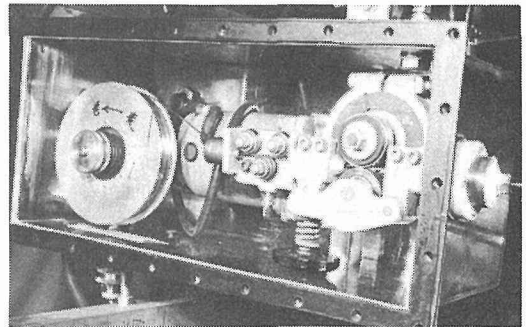
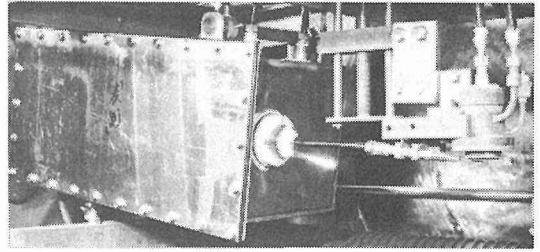


写真1 溶加材送給装置

逆台形断面の溝を母材にきり、この溝内にトーチ前方から溶加材を送給しつつビード溶接を行った。その結果、アークの心合わせの僅かな狂いによるビードの片寄り、止端部での接触角が大となりやすいこと、さらには、トーチノズル及び溶加材送給ノズルとの位置関係の制限などの不都合な点が生じた。したがって、開先角度は90°まで広げ、また、溝の深さも1 mm減じて気孔の発生に対して安全側をとることとした。

2. 3. プラズマアーク電流及び溶加材送給量の決定

19mm厚の母材に開先角度90°、深さ7 mm、底部の幅2 mmの溝を4本あて加工し、プラズマアーク電流を125, 150 Aの2条件、溶接速度を5, 10 cm/minの2条件、溶加材送給量を0.61～6.4 g/cm溶接長とし、これらを適宜に組合せて前節と同じ方法でビード溶接を行い、ビード外観、溶接部横断面における溶接金属の形状を検討した。表3は溶接条件の組合せと、それによって得られた溶接金属の溶込深さ（溝底面から溶接金属底部までの距離）、溶接金属横断面面積、溶込み率（母材の溶融断面積／溶接金属断面積）を一覧したものである。

また、数値の左肩に付した○, △, ×の各印は、目視によってビードの粗さ、止端部の形状、気孔の有無、融合不良等を検査した結果を示すもので、○印が良好、△印がやや良、×印が不良を表わしている。開先内を

表3 ビード溶接で得られた溶接金属の形状と溶接条件

溶 接 速 度		5 cm/min						10 cm/min				
溶加材送給量 (g/cm溶接長)		2.21		3.15		4.72	6.30	0.60	0.81	1.01	1.10	1.58
プラズマ アーク 電流 (A)	100	△ 0.7 40 0.29										
	125	○ 2.7 57 0.50	○ 3.0 60 0.53	△ 1.2 58 0.31	○ 1.7 60 0.33			○ 4.8 55 0.86	○ 4.8 58 0.82	○ 4.0 52 0.75		
	150	× 4.6 105 0.73	× 5.3 99 0.71	△ 3.0 92 0.56	○ 4.0 92 0.56	△ 0.4 70 0.14	× 0.4 82 0.02		○ 6.3 80 0.87		△ 5.3 70 0.80	△ 5.0 75 0.73
	175			× 5.9 130 0.69								

注 上段の数値は開先溝底面から溶接金属底部までの距離 (mm)
 中段の数値は溶接金属横断面面積 (mm²)
 下段の数値は溶込み率 (希釈率)
 上段数値の○印は良好, △印はやや良好, ×印は不良の判定結果を示す。

効率よく埋めること (1パスで生ずる溶着金属量を増すこと) と気孔のない溶接金属を得ること (1パスで生ずる溶接金属量に上限がある²⁾) 及び初層溶接でルート部を十分に溶かすこと (適当な溶込深さを得ること) 等を考慮すると, 使用しうるプラズマアーク電流と溶加材送給量の組合せは, 溶接速度を 5 cm/min とすれば, 125 A - (2.2~3.2)g/cm溶接長, 150 A - 3.2g/cm溶接長となる。溶接速度が10cm/minの場合には溶接入熱の減少に見合わせて溶加材送給量を減じる必要がある。したがって, 溶接金属の形状等は良好であるが, 開先内を有効に埋めるという観点から, この条件に対する追試は保留した。

2. 4. X開先突合せ継手の溶接条件の決定

板厚19mmの鋼材を両面から溶接して継手を作することを想定し, かつ, アークが水に曝される距離を減ずること並びに裏当てなしで完全溶込みを得ることを考慮して図1に示す基本となる開先形状を設定した。また, ルート面の幅を変える時は常に片側の開先深さを変化させる方法をとった。なお, 裏はつりは行わないものとする。

溶接条件設定の方針としては, 初層溶接では溶落ちを生じないようルート幅の半分程度を溶かし, 裏面のパスによって完全溶込みをねらうことにした。実験の結果, つぎの条件が選択された。すなわち,

(1) ルート面の幅が4mmの場合, ルートパスは 125 A

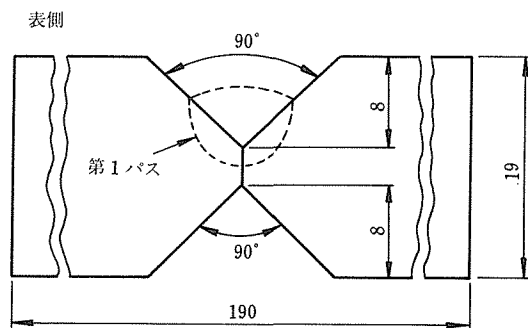


図1 基本開先形状
(試験板の長さ=200mm)

— 2.5g/cm溶接長, 裏側パスは 150 A - 3.2g/cm溶接長,

(2) ルート面の幅が4mmの場合, ルートパスは 125 A - 1.6g/cm溶接長または 150 A - 2.5g/cm長, 裏側パスは 150 A - 3.2g/cm溶接長である。

ルート面の幅が5mmの場合には完全溶込みの得られる条件を設定し得なかったが, これは溶加材を用いてルートパスを行ったのち, 裏面から適当な電流でメルトランを行う工程を加えれば問題は解決するであろう。

写真2は表裏各1パスで溶接した継手の横断面マク

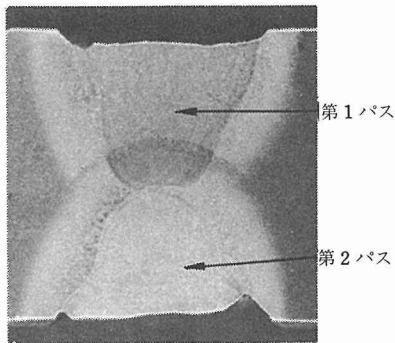


写真2 表裏各1パス溶接部の横断面マクロ組織の例

口組織の一例である。

2. 5. 試作溶加材の作製

既報²⁾のごとく、各水压下でメルトランによって得られた全溶接金属の引張試験結果では、Fe-0.04C-0.09Si-0.5Mnの組成をもつ溶接金属が約510MPaの引張強さと約19% (G. L. 20mm)の破断伸びを示した。そこで、この溶接金属の化学組成を目標として、希釈率(溶接金属中で母材部分の占める割合; 溶込み率に同じ)を50%, 各成分の歩留りをCに対して0.6, Siに対して0.7, Mnに対して0.85に見込んで基本となる溶加材組成を設定した。そして、この基本組成の溶加材に、通常の鋼材でビード下割れの防止に効果があるとされ

表4 試作溶加材及び溶接金属の化学成分

溶 加 材		化 学 成 分 質 量%								
		C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Mo	B
No.1	F. M.	0.013	0.081	1.05	0.002	0.005	—	—	—	—
	W. M.	0.031	0.073	0.61	0.012	0.013				
No.2	F. M.	0.01	0.094	1.20	0.002	0.005	0.20	—	—	—
	W. M.	0.06	0.030	0.41	0.009	0.012	0.008			
No.3	F. M.	0.01	0.11	1.16	0.002	0.005	0.37	—	—	—
	W. M.	0.07	0.046	0.51	0.010	0.012	0.008			
No.4	F. M.	0.02	0.11	1.14	0.002	0.005	0.59	—	—	—
	W. M.	0.08	0.070	0.57	0.010	0.013	0.016			
No.5	F. M.	0.04	0.11	1.13	0.002	0.005	0.80	—	—	—
	W. M.	0.07	0.075	0.60	0.010	0.012	0.026			
No.6	F. M.	0.03	0.11	1.11	0.002	0.005	1.24	—	—	—
	W. M.	0.08	0.085	0.57	0.010	0.013	0.060			
No.7	F. M.	0.024	0.11	1.10	0.002	0.005	—	0.19	—	—
	W. M.	0.051	0.057	0.50	0.012	0.013		0.03		
No.8	F. M.	0.011	0.12	1.10	0.003	0.005	—	0.44	—	—
	W. M.	0.043	0.076	0.53	0.012	0.013		0.09		
No.9	F. M.	0.018	0.14	1.14	0.004	0.005	—	0.84	—	—
	W. M.	0.046	0.098	0.61	0.011	0.013		0.25		
No.10	F. M.	0.013	0.14	1.16	0.005	0.005	—	1.28	—	—
	W. M.	0.047	0.102	0.56	0.011	0.012		0.39		
No.11	F. M.	0.014	0.10	1.14	0.003	0.005	—	—	1.06	0.008
	W. M.	0.046	0.053	0.60	0.012	0.013			0.64	0.002
母 材		0.14	0.23	0.92	0.016	0.019	—	—	—	—

注：F. M.は溶加材を、W. M.は溶接金属を示す。

る Ti と Nb³⁾ の単独添加, また, 溶接低温割れ感受性を低めるであろう Mo-B の複合添加⁴⁾ を試みた。これは, 前記の元素が水素の害を緩和するであろうという予想に基づくものである。

各溶加材は, 電解鉄を真空溶解し, これに金属 Si, 金属 Mn, 金属 Ti, フェロニオブ (60質量%Nb), 金属 Mo, フェロボロン (22質量%B) をそれぞれ所定量添加して 3 kg のインゴットに casting, これを熱間加工で棒材とし, 旋削により皮むきを行ったのち, 冷間引抜きにより途中 1 回の真空焼なましを挟んで直径 1.6 mm の線材に仕上げた。

溶加材の化学成分を表 4 に一覧する。

2. 6. 試作溶加材を用いた 1 パスビード溶接金属の性質

X 開先突合せ継手の作製に用いる溶加材の選出並びに添加元素の効果をj知る目的で, 図 2 に示す試験片の溝内にビード溶接を行い, 溶接金属の化学成分, 拡散性水素量, 硬さ, 引張り性質を調べた。

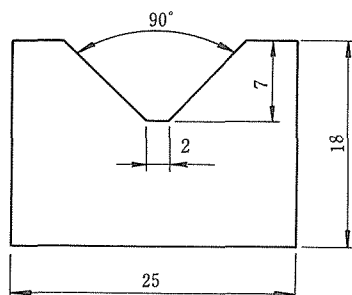


図 2 ビード溶接用試験片断面形状
(試験板の長さ=135mm)

供試母材は 600℃ に 2 時間保持^{脚注)}して脱水素を行ったのち図 2 の試験片に加工した。板厚は JIS では 12 mm に指定されているが, 本実験では溝を加工するため 18 mm としてある。

上記試験片をその裏面が密着するように銅板上に 4 個並べ (固定具は使用していない), 表 2 に示す条件のうち, 見掛けのアーク長を 20.5 mm, プラズマアーク電流を 150 A, 溶加材送給量を 3.2 g/cm 溶接長として, 溝内に長さ 130 mm のビードを置いた。

脚注: 脱水素処理は JIS によれば 650℃ に約 1 時間保持すると規定されているが, 600℃ 及び 650℃ における鋼中の水素の拡散係数を用いて平均拡散距離を比較すると, 600℃ × 2 h の場合には 650℃ × 1 h と比べて約 1.3 倍となる。

2. 6. 1. 溶接金属の化学成分

次項で述べる手法により拡散性水素を捕集した試験片の溶接終端から 40 mm の部分から溶接金属の分析試料を採取した。分析結果は表 4 に併記してある。

母材の溶融による溶加材成分の希釈 (溶接金属横断面面積から計算した結果, 希釈率は 0.46~0.54 の範囲にある) を考慮して各成分の変化をみると, 大略つぎのとおりである。

Ti の歩留りは, 同成分が脱酸剤として作用することから, 4~10% と極端に低い。しかし, この場合, C の歩留りが 84% 以上と他に比べて著しく高くなっている。

Nb の歩留りは 35~63% の間である。この場合には C の歩留りは 60~70% で Nb の添加量の影響は受けていない。

Mo の歩留りは 100%, B のそれは 54% であった。なお, P 及び S は全く除去されない。

2. 6. 2. 拡散性水素の測定

溶接金属中の拡散性水素量の概略値を知っておくことは, 母材の選択, 施工条件の選定に際して有益な情報となる。陸上の溶接では低水素レベルでの議論がなされるので, 測定方法についても詳細な取り決めが行われている。しかし, 本実験では溶接金属 100 g あたり 20 ml 程度の拡散性水素量であることが予備的な実験で判明しているので, 取扱いの容易さを考慮してグリセリン増量法⁵⁾を用いることにした。測定装置の外観を写真 3 に示す。水素捕集瓶の内容積は約 300 ml である。

捕集条件は, 捕集液温度を 40℃, 捕集開始時期を溶接終了後 30 min, 捕集時間は図 3 に例示したような水素の放出曲線を描き, その放出が殆ど認められなくなる 200 h とした。これらの測定値は, 試料の溶接金属横断面面積, 溶接金属の長さ並びに溶接金属の密度 (7.85 g/ml とする) の積として求めた溶接金属質量で除して溶接金属 100 g あたりの量に換算し, その後に温度補正とグリセリン柱 (平均 130 mm とする) による圧力の補正を行って標準状態 (N. T. P.) における値とした。各溶加材に対する値を, 平均値及び最大最小値の幅として図 4 に示す。なお, 同図には炭酸ガスアーク溶接用ワイヤ (DS1) を用いた時の値も併記してある。同図は, Ti の添加は拡散性水素量を増す傾向のあること, Nb の添加は逆の傾向にあることを示しているが, この傾向に対する解釈は現段階では不明である。

2. 6. 3. 溶接金属の硬さと組織

前項で述べた各溶接金属横断面におけるビッカース

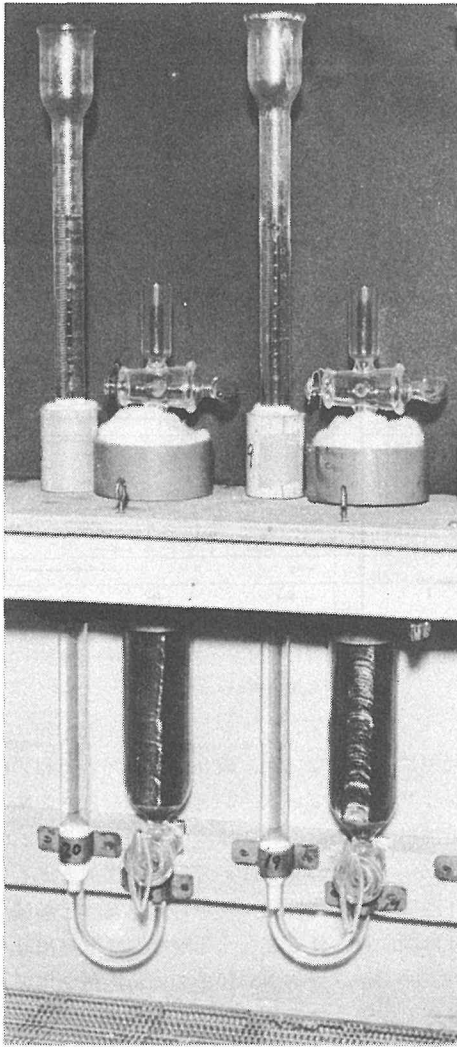


写真3 拡散性水素捕集器具(増量法)

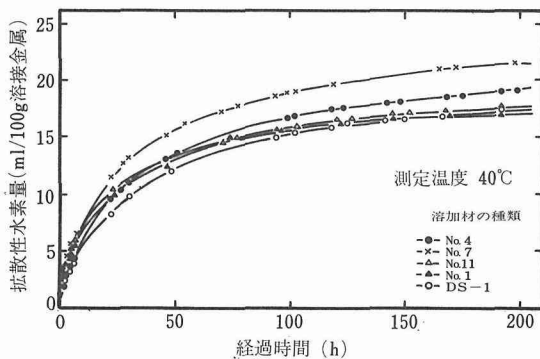


図3 拡散性水素放出曲線の例

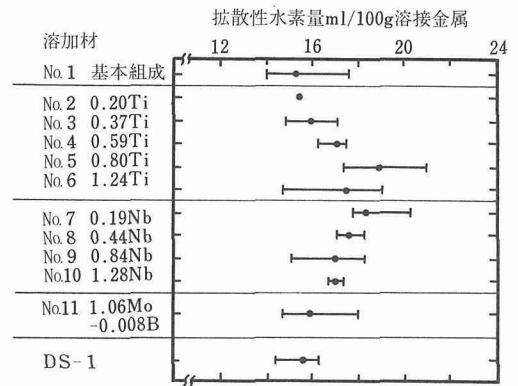


図4 試作溶加材の種類と拡散性水素量の関係

硬さ（荷重9.8N）を測定した。測定は板面と平行の線上及び板厚方向の線上で行っている。図5はそれら測定値の平均と最大最小値の幅を示したものである。実験範囲において、平均値は170～250の範囲にあり、最大値でも273と熱影響部の硬さ（SM41A鋼で300程度）に比べれば低い値となっている。これは全体としてCの含有量が0.05質量％程度とごく低いためであるといえる。なお、Nb添加及びMo-B複合添加のものでは添加元素がいずれも硬化能を高める作用をするものであるため、他の二者より高い値を示した。

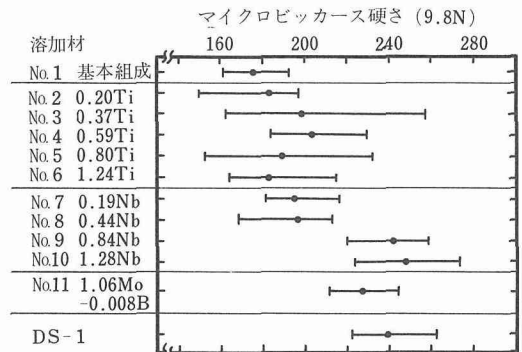


図5 試作溶加材の種類と溶接金属の硬さ(1パス溶接金属)

写真4は後述する継手試験片の作製に用いた溶加材による1パス溶接金属のミクロ組織の例である。腐食液はNP液（硝酸2ml+ピクリン酸5g+エチルアルコール100ml）を用い、撮影倍率は200倍である。また、ピクリン酸ソーダ液中で電解を行ってセメントタイトを明確にしたのちNP液で腐食して400倍で検鏡した結果を加えて考察すれば以下のとおりである。

基本組成のNo.1溶加材を用いた溶接金属はCが0.031

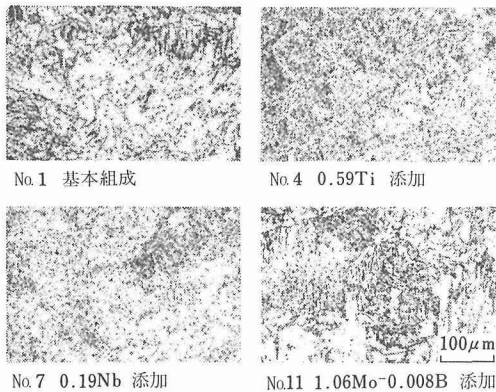


写真4 試作溶加材による溶接金属のミクロ組織の例

質量%と極く低いので、組織の大部分はフェライトであり、旧オーステナイト粒界にパーライトが僅かに析出しているF+Pの組織と思われる。

0.59質量%Ti添加のNo.4 溶加材を用いた溶接金属はCが0.08質量%と本実験で最高の含有量であり、したがってセメンタイトの析出量も他の3例と比べてやや多い。

組織構成は旧オーステナイト粒界に析出したフェライト、微小コロニーパーライト、それにベイナイトである。

0.19質量%Nb添加のNo.7 溶加材を用いた溶接金属ではCは0.05質量%で前二者の間であり、組織は微小コロニーパーライトよりもむしろ炭化物の少ないベイナイトが多いように思われる。

Mo-Bを複合添加したNo.11 溶加材を用いた溶接金属は、C、Si、MnともNb添加のNo.7と類似の値であり組織構成も似ているが、僅かではあるがマルテンサイトと思われる部分も認められる。これは、平均硬さが227と4例の中で最高値を示していることも符合する。

2. 6. 4. 溶接金属の引張強さと延性

拡散性水素の捕集を終了した試験片から図6に示す全溶接金属引張試験片を作製した。平行部の寸法は、全断面が溶接金属で、しかもその面積が可能な限り大となるよう厚さ t を定めた。また、試験に先立って染色浸透探傷試験を行ったが、いずれの試験片においても割れは認められなかった。

図7は上述の試験片による引張試験結果を示したものである。基本組成のNo.1 溶加材を用いた場合でも、3本の平均引張強さは497MPaで、母材の446MPaより大になっている。一方、均一伸びは10.7%と母材の

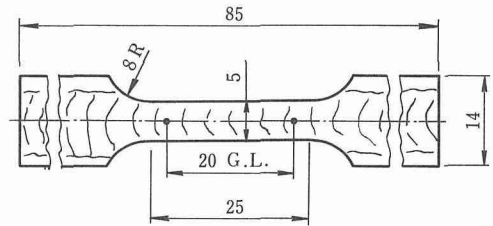
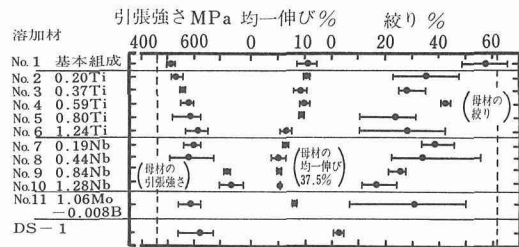


図6 全溶接金属引張試験片の形状

図7 試作溶加材の種類と全溶接金属の引張強さ
(1パス溶接金属)

37.5%には及ばないが、絞りは57.4%と母材の61.5%にかなり近付いている。Ti添加のNo.2からNo.6までの溶加材を用いたものでは、引張強さはNo.2の510MPaからNo.6の589MPaへとTiの増加とともに大となり逆に均一伸びは10.4%から6.7%へと漸減する。絞りは図に見られるごとく明瞭な関係は見出せない。Nb添加のNo.7からNo.10までの溶加材を用いたものでは、引張強さは低Nb側の約580MPaと高Nb側の約705MPaに二分されている。一方、均一伸びは6.5~5%と殆ど変化しない。絞りはNbの増加とともに38%から16%へと低下している。

Mo-Bを複合添加したNo.11 溶加材を用いたものでは引張強さが566MPa、均一伸びが8.3%、絞りは30%であった。

以上の結果より、絞りの大きさ及びばらつきを考慮して各系列より一種類あて溶加材を選出すると、No.1, No.4, No.7, No.11となる。

2. 7. 試作溶加材を用いたX開先突合せ継手の機械的性質

2. 7. 1. 表裏各1パスの場合

全溶接金属の引張試験結果に基づいて選出された4種類の溶加材を用いて、JIS-SM41A鋼を母材とするX開先内で表裏各1パスの溶接を行った。作製した継手は溶接後5日間以上室温大気中に放置して拡散性水

素を逃散させ、その後において引張り及び曲げ試験片に加工した。

写真5は、中央に溶接部が位置する平行部長さが90mmの長ゲージ引張試験片及び溶接部の中央が最小断面となるように両側面を75Rの円弧に加工した短ゲージ引張試験片の引張破断状況を示したものである。いずれの溶添加材を用いた場合でも、十分な長さの平行部をとれば引張破断は母材部分で生じる。なお、試験片平行部の断面及び最小断面の寸法は、いずれも20mmW×12mmtを標準としてある。

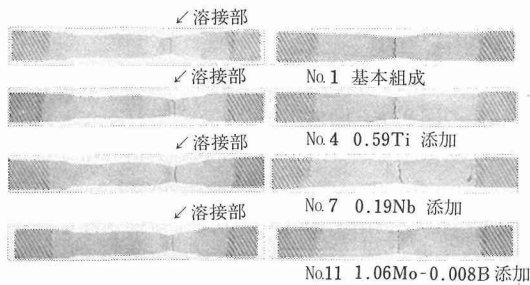


写真5 表裏各1パス溶接継手の引張破断状況
左: 長ゲージ試験片
右: 短ゲージ試験片

図8は上記の短ゲージ試験片による引張試験結果に、これと同時にやったローラ曲げ試験及びシャルピー衝撃試験の各結果を併記して示したものである。なお、ローラ曲げ試験で良好な結果が得られた試験片の例を写真6に示した。同図より、No.1及びNo.4の溶添加材を用いた溶接継手が他の二者によるそれらと比較して延性、切欠きじん性に優れていることがわかる。

以上の結果を踏えて、No.1及びNo.4の溶添加材を用いて多層の溶接継手を作ることにした。

2. 7. 2. 表裏各3パスの場合

前項と同じ母材並びにNo.1, No.4の各溶添加材を用い、非対称のX開先内で表裏各2層3パスの溶接を行った。パスを重ねるにあたっては、各パスの終了ごとに排水して大気圧下でワイヤブラシによるスラグ除去を行っている。裏はつりは実施していない。引張試験片及び曲げ試験片の加工手順及び形状は厚さを除いて前項の場合とほぼ同じである。

表5に上記継手の引張り及びローラ曲げの各試験結果を一覧する。No.1及びNo.4溶添加材のいずれにおいても、多層溶接継手の引張強さはそれぞれ平均で421及び441MPa程度で破断はすべて溶接金属で生じている。しかし破面には明らかに融合不良と判断される部分は存在しない。伸びも表裏各1パスの場合ほど良好

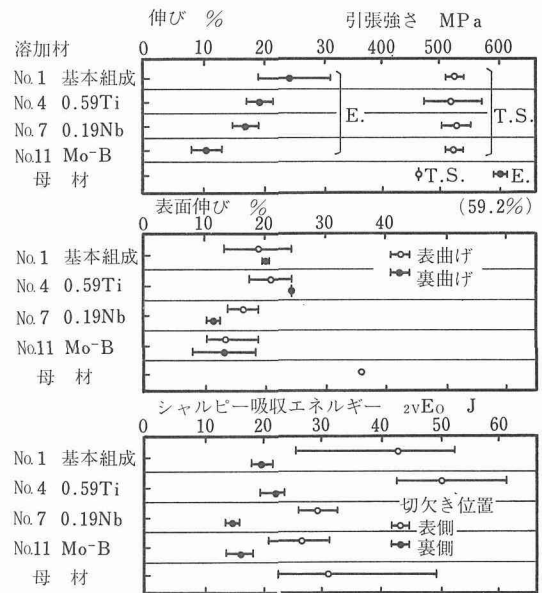


図8 試作溶添加材による表裏各1パス溶接継手の機械的性質

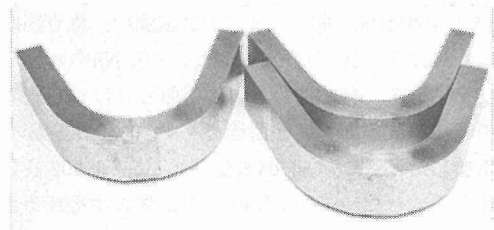


写真6 表裏各1パス溶接継手のローラ曲げ試験結果の例

表5 試作溶添加材による表裏各2層3パス溶接継手の機械的性質の例

試作溶添加材の種類		No.1	No.4
引張強さ	長ゲージ試験片	420	449
	短ゲージ試験片	419	434
伸 び	長ゲージ試験片 G. L. = 60mm	10.5	12.2
	短ゲージ試験片 G. L. = 20mm	16.0	17.8
曲げにおける表面伸び %	表曲げ G. L. = 20mm	20.0	12.8
	裏曲げ G. L. = 20mm	18.0	13.8

な値は得られなかった。

多層溶接継手の引張強さが表裏各1パス溶接継手のそれと比べて59~78MPa低いのは、パスを重ねるごとに母材による溶着金属の希釈が減り、その結果溶接金

属のCが減ずるためであろう。(溶加材は極低炭素としてある。)したがって、2パス以後の埋立て溶接に用いる溶加材の組成は別途検討する必要がある。

2. 8. 小 括

母材規格値の下限(402MPa)以上の引張強さを有し、かつ、延性、切欠きじん性に優れた湿式水中溶接金属を得る目的で4系統の溶加材を試作した。また、これに先立って、完全溶込みのX開先突合せ継手を得るための開先形状と溶接条件を求めた。

開先形状については、開先角度は少くとも90°を必要とすることがわかった。ルート面の幅及びルート間隔は裏当て使用の有無によって寸法を異にする。

溶接電流と溶加材送給量を組合せた条件設定の許容幅は狭い。その標準的な組合せは、溶接速度が5cm/minの時、プラズマアーク電流を125Aとすると溶加材送給量は2.2~3.2g/cm溶接長、150Aでは3.2g/cm溶接長である。

試作溶加材の系統としては、組成の基本とした低C—Si—Mn系No.1と、これに0.59質量%のTiを添加したNo.4が幾分良好な結果を示し、X開先内における表裏各1パス溶接金属の引張強さはそれぞれ平均で、503及び499MPa、伸び(短ゲージ試験片、標点距離20mm)は24.3及び19.2%であった。一方、Nbの単独添加及びMo—Bの複合添加のものは引張強さは得られるものの延性の改善はさほど期待できず、0.19質量%のNbを添加したNo.7及び0.64質量%のMo、0.002質量%のBを添加したNo.10において引張強さはそれぞれ平均で519及び507MPa、伸びは17.0及び10.5%であった。

多層溶接時の埋立てパスに用いる溶加材は別途考慮する必要がある。

3. 湿式水中溶接熱影響部の性能向上

既に報告⁶⁾したごとく、湿式水中溶接における冷却過程は、空気中のそれと比べて800℃近傍における冷却速度が両者等しい場合でも変態に関与する600℃以下の温度域を通過する経過時間は短い。このことは、空気中の溶接について求められた溶接用SH—CCT図を湿式水中溶接に適用するためには若干の検討が必要であることを示唆する。

一方、溶接熱影響部は溶接金属と異なり、母材が与えられるとその化学組成を調整して性能の向上をはかることは不可能であり、継手設計、溶接法の選択、溶接施工等を通じて最終的に満足な継手を得なければならない。すなわち、上記に関連して材料選択は重要な

検討項目となる。

そこで、本研究では材料選択の基礎となる鋼材の変質についての基礎資料を得ることを目的とした。

3. 1. 供試材料及び実験方法

供試材料は市販の溶接構造用圧延鋼材(SM材)6鋼種である。その化学成分と機械的性質を表6に示す。

溶接用SH—CCT図の作成にあたっては、高周波誘導加熱による溶接熱サイクル再現装置を用い、変態開始温度としては熱膨張曲線上の不連続点の温度を採用した。また、変態開始点の測定に用いた試料の熱電対取付部から検鏡用試料を切り出し、組織観察と硬さの測定を行った。

3. 2. 湿式水中溶接における冷却過程の特徴

後掲の図9から図12にその例がみられるごとく、水中及び空気中の両者においてA₃点通過時の冷却速度がほぼ等しい場合でも、A₃—500℃あるいはA₃—300℃の冷却時間は空気中と比べて水中では短縮される。これは、水中では鋼板表面における熱伝達率が空気中のそれと比べて著しく大きいことに起因する。いま、両者における冷却過程の差を示す指標として、800—700℃、800—500℃、800—300℃の間のそれぞれの冷却時間を、800—700℃のそれを1として三者の比を示せば、水中では約1:3:6、空気中では約1:4:12となる。また、組織に関連して通常用いられる800—500℃の冷却時間を10とすれば、上記三者の比は水中で3.3:10:20、空気中では2.5:10:30となる。すなわち、水中における冷却の大きな特徴は中間段階組織(ベイナイト)を生ずる変態域での経過時間が空気中のそれと比べて短いことである。

3. 3. SH—CCT図とその特徴

供試鋼材の炭素当量(溶接熱影響部の最高硬さに対する)に注目して選定した4鋼種について、水中溶接用SH—CCT図を作成した。図9~12にそれらを示す。またこれに対応する組織構成比と硬さの変化を図13~16に示す。

供試SM41A鋼(鋼2及び鋼5)及びSM50B鋼(鋼7)において、フェライト変態開始温度は空気中と比べて水中では20℃程度高くなっている。中間段階組織の析出開始温度は両者において殆ど差は認められない。SM58Q鋼(鋼8)については、上記各組織の変態開始温度は水中、空気中の両者で殆ど差異は認められなかった。

A₃—500℃の冷却時間を同じくする水中及び空気中で得られた再現熱影響部を含む溶接熱影響部の両組織を比較すると、水中におけるマルテンサイト量は空気中

表 6 供試鋼材の化学成分と機械的性質

鋼番号	鋼種 (JIS)	化 学 成 分											降伏 点 MPa	引張 強さ MPa	伸び %	ビッカース 硬さ (98N)
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	C _{eq}				
1	SM41A	0.18	0.25	0.72	0.015	0.014	0.009	0.016	0.014			0.31	304	461	33	124
2	SM41A	0.15	0.28	0.97	0.020	0.012	0.035	0.020	0.006			0.33	304	461	26	141
3	SM41B	0.17	0.035	1.00	0.011	0.009	0.019	0.031	0.014			0.34	275	422	34	120
5	SM41A	0.24	0.036	0.84	0.017	0.020	0.007	0.017	0.009			0.38	294	461	27	146
7	SM50B	0.16	0.36	1.39	0.018	0.009	0.011	0.021	0.015			0.41	373	530	38	153
8	SM58Q	0.15	0.30	1.40	0.015	0.005	0.005	0.24	0.027	0.12	0.06	0.44	588	657	28	219

注：炭素当量 $C_{eq} = C + \frac{Si}{24} + \frac{Mn}{6} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{4} + \frac{V}{14}$ (いずれも質量%)

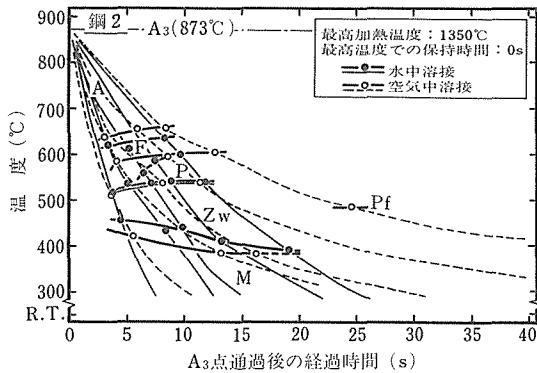


図 9 水中溶接用SH-CCT図 (鋼 2 : SM41A鋼)

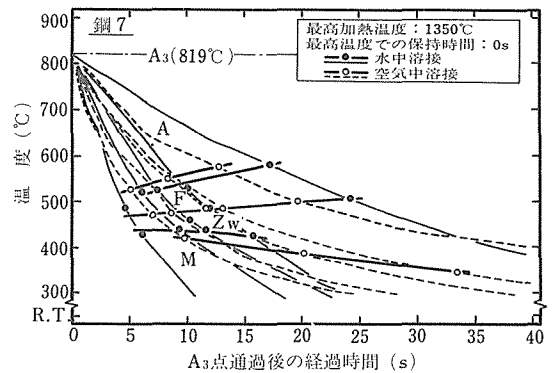


図11 水中溶接用SH-CCT図 (鋼 7 : SM50B鋼)

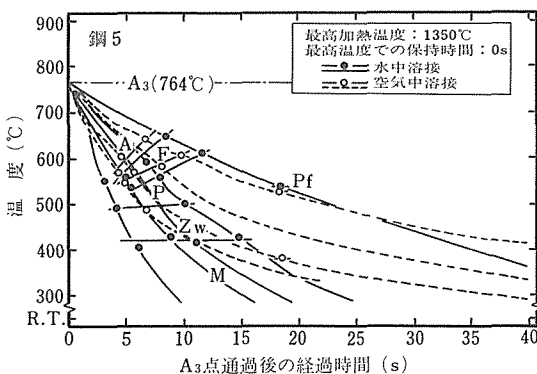


図10 水中溶接用SH-CCT図 (鋼 5 : SM41A鋼)

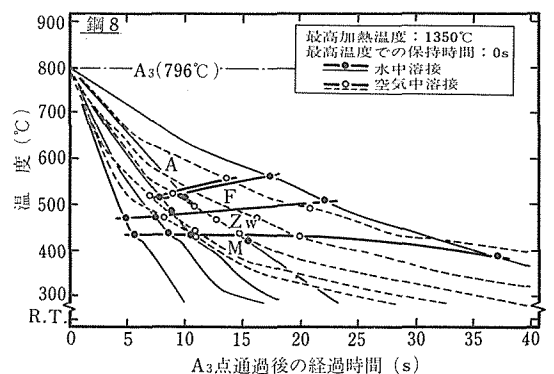


図12 水中溶接用SH-CCT図 (鋼 8 : SM58Q鋼)

のそれより大となっている。同一鋼材において硬さはマルテンサイト量に大きく影響されることから、空气中と比べて水中溶接時の熱影響部が硬化しやすいことが上記の観察結果によって裏付けられる。

なお、変態の過程及び組織の相違などについての考察は原論文1, 4に記してあるので割愛する。

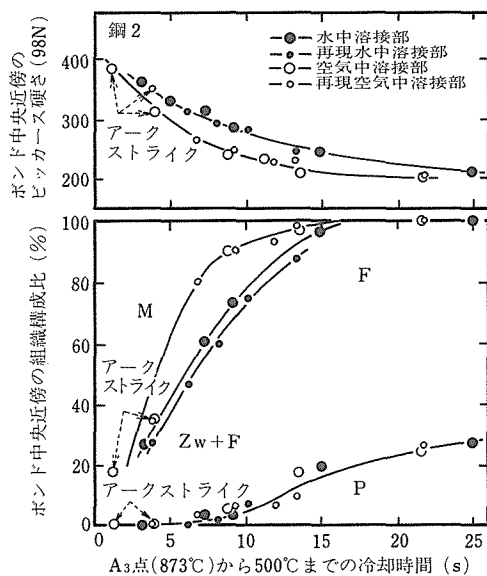


図13 A₃点から 500℃までの冷却時間と組織構成比及び硬さの関係 (鋼2 : SM41A 鋼)

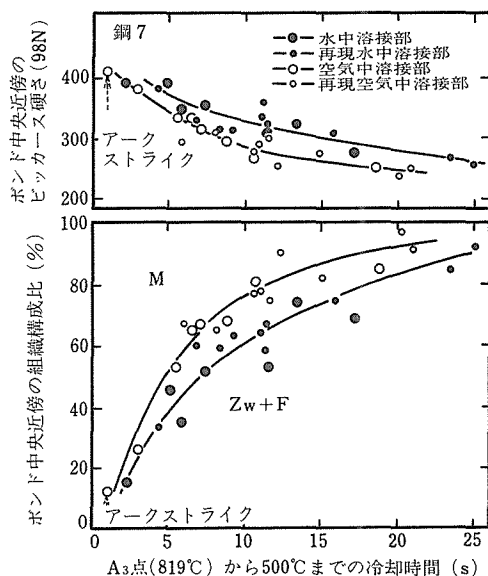


図15 A₃点から 500℃までの冷却時間と組織構成比及び硬さの関係 (鋼7 : SM50B 鋼)

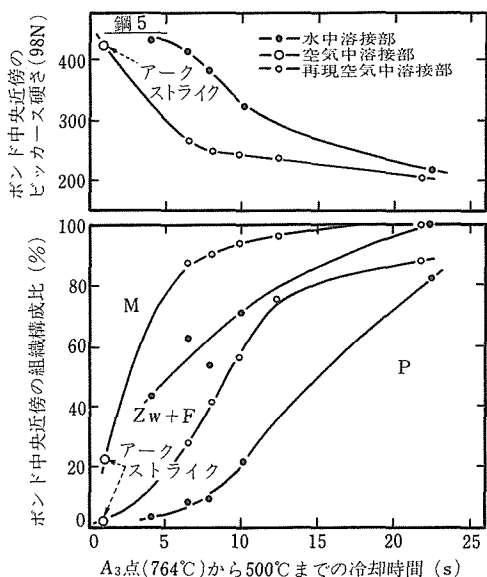


図14 A₃点から 500℃までの冷却時間と組織構成比及び硬さの関係 (鋼5 : SM41A 鋼)

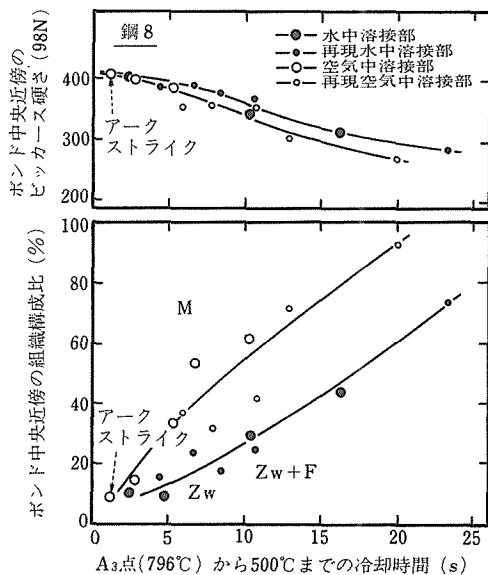


図16 A₃点から 500℃までの冷却時間と組織構成比及び硬さの関係 (鋼8 : SM58Q 鋼)

3. 4. 溶接低温割れ感受性についての予備実験

3.3節に示したごとく、湿式水中溶接熱影響部は硬化しやすく、また、2.6.2項に示したように溶接金属中の拡散性水素量も多い。このことは、熱影響部において溶接低温割れを起しやすいことにつながる。そこで、所内で試作したインプラント溶接割れ試験装置を

用いて、前述の鋼2、鋼5、鋼7を対象とし、溶接入熱を変えることで冷却時間を変化させて臨界破断応力を求めた。その結果を表7に示す。

ここで、表7に示す値が、空気中で高張力鋼を対象に求められた臨界破断応力の推定式による計算結果と一致するか否かを検討した。計算に使用した推定式は

表7 インプラント試験における溶接低温割れ臨界破断応力

鋼番	臨界破断応力 (σ_{er}) _{imp} MPa			母材の 降伏点 MPa
	S _{P-100℃} : 24 S	S _{P-100℃} : 44 S	S _{P-100℃} : 95 S	
2	310	380	—	304
5	230	360	480	294
7	220	340	370	373

注 S_{P-100℃}は熱源通過から100℃までの冷却時間を示す。

伊藤ら⁷⁾によって提案された。

$$(\sigma_{er})_{imp}(\text{MPa}) = [-242P_{CM} - 22.5 \cdot \log H_D(\text{JIS}) + 50 \cdot \log S_{P-100℃} - 3] \times 9.8$$

$$P_{CM} = C + \frac{\text{Si}}{30} + \frac{\text{Mn}}{20} + \frac{\text{Cu}}{20} + \frac{\text{Ni}}{60} + \frac{\text{Cr}}{20} + \frac{\text{Mo}}{15} + \frac{V}{10} + 5B$$

(いずれも質量%)

を用いている。(SI単位に換算するために右辺に係数を乗じてある。) 計算結果は実測値に対して196~392 MPaと低く、かけ離れたものとなっており、湿式水中溶接における臨界破断応力の推定式は別途検討する必要があることがわかった。

3. 5. 小 括

溶接熱影響部の最高硬さに対する炭素当量に着目して選定した4鋼種(JISに規定された溶接構造用圧延鋼材の各強度水準から一種類あて選んだことにほぼ相当する)について水中溶接用SH-CCT図を作成した。その結果、水中においては空気中におけるそれらと比較してフェライトの変態開始温度はや、低く、一方、マルテンサイトの変態開始温度はやや高くなること、また、組織構成についても、A₃点近傍での冷却速度が等しい場合には、硬さに影響を与えるマルテンサイト量が多くなることが判明した。

このような組織構成をもつ溶接熱影響部の機械的な諸性質並びに溶接低温割れ感受性について若干の検討を加えたが、これらについてはさらに詳細な実験と検討が必要と判断された。

4. 結 言

本報告は、水中溶接施工並びに材料選択に際しての情報をいくらかでも提供しようという趣旨で技術資料的にまとめたものである。したがって、学術的な考察はあえて割愛した。この点についてご了解を賜われれば幸いである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、供試材料の一部を提供された新日本製鉄㈱ 中村治方博士、実験並びに結果の検討に際して有益な助言を賜った当研究部春日井孝昌主研、供試溶加材の製作を一手に引受けて下さった工業化研究部溶圧室の各位、実験装置の試作を担当して下さいた管理部技術課の各位、試料の分析を担当して下さいた金属化学研究部分析室の各位に深甚の謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 進井 淳, 猪又初夫: 溶接学会誌, 40 (1971), 662.
- 2) 福島貞夫, 福島 孟, 衣川純一: 金属材料技術研究所研究報告, 20 (1977), 82.
- 3) 学振製鋼第19委員会編: 「鉄鋼と合金元素」上巻, 誠文堂新光社(昭41) P 794.
- 4) F. R. Coe: "Welding steels without hydrogen cracking" The W. I. (British), (1973) P 32.
- 5) 大西 巖, 菊田米男, 荒木孝雄, 藤井俊英: 溶接学会誌, 36 (1967), 1125.
- 6) 衣川純一, 福島 孟, 福島貞夫: 溶接学会誌, 44 (1975), 834.
- 7) 伊藤慶典, 池田允彦, 中西睦夫: 溶接学会誌, 45 (1976), 1029.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 2, 3の継手形状に対する湿式水中プラズマ溶接の適用, 福島 孟, 福島貞夫, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 52. 4.
- 2) 水中溶接部の変質, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 溶接学会全国大会, 52. 4.
- 3) 湿式水中プラズマ溶接に用いる溶加材の検討, 福島貞夫, 福島 孟, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 53. 4.
- 4) 湿式水中プラズマ溶接による多層溶接について, 福島貞夫, 福島 孟, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 54. 3.
- 5) 水中溶接によるSM鋼材の変質, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 溶接学会全国大会, 54. 9.
- 6) 水中溶接部のインプラント試験, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 溶接学会全国大会, 54. 9.
- 7) 湿式水中プラズマ溶接における溶加材送給量について, 福島 孟, 福島貞夫, 衣川純一, 溶接学会全国大会, 55. 4.

(誌 上)

- 1) 湿式水中溶接における熱影響部の変態挙動, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 溶接学会誌, 48 (1979), 272.
- 2) 湿式水中溶接における鋼材のインプラント試験, 衣川純一, 溶接学会誌, 49 (1980), 551.
- 3) Transformation Behavior of Heat-Affected Zones during Underwater Wet Welding, J. KINUGAWA, S. FUKUSHIMA, and T. FUKUSHIMA, Trans. NRIM, 22 (1980), 158.

- 4) 湿式水中溶接による SM 系鋼材の変質, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 溶接学会誌, 50 (1981), 65.
 - 5) 溶加材を用いた湿式水中プラズマ溶接部の改善に関する一実験, 福島貞夫, 福島 孟, 衣川純一, 溶接学会誌, 50 (1981), 308.
 - 6) 加圧下における湿式水中プラズマ溶接の冷却特性と溶接金属の組織, 福島 孟, 福島貞夫, 衣川純一, 溶接学会誌 50 (1981), 887.
- (特 許)
- 1) 水中溶接法, 福島貞夫, 福島 孟, 衣川純一, 特願52-151820 昭和52年12月19日。
 - 2) 湿式水中溶接装置, 福島 孟, 特願55-044654 昭和55年4月7日。
 - 3) 水中溶接法, 衣川純一, 福島貞夫, 福島 孟, 特許第899422号 昭和53年2月25日。
 - 4) 水中溶接物の熱処理法, 衣川純一, 特許第956566号 昭和54年6月14日。

アルミニウム陽極酸化皮膜の硬質化に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

福島敏郎, 福田 豊, 福田芳雄

昭和52年度～昭和54年度

要 約

機械・電気部品にAlと異種金属の組合わせ品の利用価値が認められるとともに、これらの自然環境における防食性が問題になっている。陽極酸化は防食性が良い上に寸法精度及びAlと表面被覆との付着性が優れているため、有望な表面処理法とみなされている。従来、著者らの研究によると、高濃度硫酸浴中においてAlとFe、AlとCuの組合わせ品について異種金属が腐食されることなしに、Al上に厚い多孔性皮膜が生成されるような電解条件及び合金組成を確認した。引き続いて、実用性の高いFe-Ni、Fe-Cr及びFe-Ni-Cr合金を用いて、硫酸浴中において陽極電位が高くなるような合金組成及び電解条件を研究し、この結果に基づいてFe合金とAlとの組合わせ品に関する陽極処理条件を決めることができた。

Al表面の硬質化は一般に低温硬質陽極酸化法によって行われているが、この方法には大容量の冷却設備を要し、皮膜が厚いと亀裂を生じるなどの欠点がある。過去の研究によってこれらの欠点を改良した高温硬質陽極酸化法及び常温硬質陽極酸化法を見出したが、常温法で得られる硬度は低温法に比べて低い。そこで皮膜の硬度を高めるため、NiやZnを電解により析出することによって酸化皮膜の微視孔の空間を封じる方法を研究した。その結果、硫酸浴中において陽極酸化の終了時にバリアー層をまず電場下で、続いて化学的に薄くする手法を用い、Ni、Zn、Zn-Ni合金の直流電析によって皮膜の微視孔をほぼ均一に充填することができた。これらの金属析出によって皮膜の硬さはHv40～100程度増加した。Ni及びZn-Ni合金を電析した皮膜の耐食性は悪いが、Znを析出した場合Alの腐食は防止された。

1. 緒 言

従来、AlとFe、Cuとの組合わせ品及びAl被覆鋼の防食法に適するような陽極酸化法の条件を見出すことができた。その結果、今後、表面処理を考慮に入れた上で機械・電気部品に対して新しい設計ができるようになることが期待されている。引き続いて本研究によると、組合わせ品として実用的に要求度の高いFe合金を用いて、効率の高い陽極酸化法を研究した結果、適当な電解条件を見出すことができた。

次に、表面硬度と耐摩耗性の優れたAl表面処理に対する諸分野からの要求は多いが、現状では限られた形状の小物部品に対して低温硬質陽極酸化が行われているに過ぎない。しかるに、この方法には大容量の冷却設備を要し、電解中に局部腐食の発生を伴いやすく、皮膜が厚いと亀裂を生じるなどの欠点がある。

そこで常温以上で硬質皮膜を生成する方法を研究し

た結果、酒石酸-シュウ酸-トリエタノールアミン浴による高温硬質陽極酸化法及び硫酸-硫酸マグネシウム浴による常温硬質陽極酸化法を見出した。高温法では40℃でも低温法と同等の硬度(Hv400以上)で割れない皮膜が得られるが、浴電圧が比較的高い(65～85V)。これに対し、常温法では30℃において20V前後の電圧で済み、皮膜に割れはないが、硬度はHv300程度が限界である。そこで皮膜の硬度を高めるため、NiやZnを電解により析出(電析)することによって酸化皮膜の微視孔の空間を封じ、硬質化に成功した。

2. AlとFe-Cr合金の組合わせ品の陽極酸化について

2. 1. 実験方法

2. 1. 1. Fe-Cr合金のアノード分極曲線の測定

試験片は純度99.99%のFeとCrをアーク溶解し、Cr含量4.55%, 7.70%, 10.77%, 18.18%及び30.64%

の5種の合金を溶製し、熱間圧延により板厚1mmに圧延した。分極曲線測定用試験片は大きさ $25 \times 5 \times 1$ mmに切り出し、まず機械的方法によりスケールを取り除き、さらにエメリ紙で1000番まで研摩後、アセトンで脱脂し、引き続きトリクロルエチレンで超音波脱脂した。

電解液に26規定硫酸溶液を用い、浴温 30°C で、空気攪拌を行い、陰極に鉛板を用いて、定電圧装置により浴電圧を0から1V/10sの速度で上昇させ、電流と、アノード電位(SCE)を測定した。

2. 1. 2. 合金の定電流電解

試験片として大きさ $50 \times 10 \times 1$ mmの各種合金を用い、前処理は2. 1. 1に記載した方法に準じて行った。電解液に26規定硫酸、電流密度 1 A/dm^2 、電解時間30minで定電流電解を行いアノード電位と電解時間との関係をレコーダに記録した。

2. 1. 3. 合金表面に生成した不動態膜中のFe及びCrの分析

2. 1. 2. に記載した電解条件で、電解初期(アノード電位の最初の立ち上がり)、5、10及び20minの各電解時間で合金表面に生成された不動態膜中のFeをo-フェナントロリン法で、Crはジフェニルカルバゾ法で分析した。

2. 1. 4. AlとFe-Cr合金組合わせ品のアノード処理

Al板と合金板をAlリベットで固定し、Alと合金の面積比を変えた試験片を作製し、電流密度 1 A/dm^2 で20min電解してAl表面に生成した酸化皮膜の厚さをバーマスコープで測定した。

2. 2. 実験結果及び考察

図1に分極曲線の測定結果を示す。

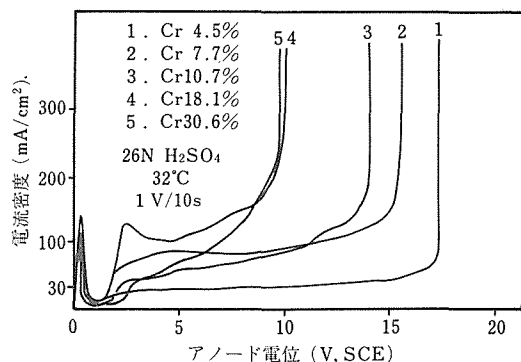


図1 Fe-Cr合金の分極曲線

いずれの合金も活性領域、不動態領域及びガス発生領域が区別され、特にCr含量の少ない合金ほど不動態保持電流は小さく、ガス発生領域は貴に移行した。Fe-Cr合金のアノード現象については多くの研究¹⁾があるが、いずれも硫酸濃度が低く、分極曲線の測定範囲(0～約3V)はせまい。

高濃度硫酸浴中でのFeのアノード挙動についての報告²⁾はあるが、Fe-Cr合金の研究はみあたらない。低濃度硫酸浴中において、Cr含量の少ない(5～10%Cr)合金は純Feと同様に、アノード分極曲線における電流立ち上がり電位が高く、多い(15～20%Cr)合金は純Crと同様に立ち上がり電位が低いと報告³⁾されている。図1に示すとおり、高濃度硫酸浴中においてもこのような傾向は似ているが、電位はいっそう高い値を示した。図2に各種合金を定電流(1 A/dm^2)で電解した結果を示す。Cr含量の少ない合金ほどアノード電位が高くCr4.55%で約39Vを示した。いずれのアノード電位も電解時間の経過に伴い減少し、約4～5Vで定常値を示した。

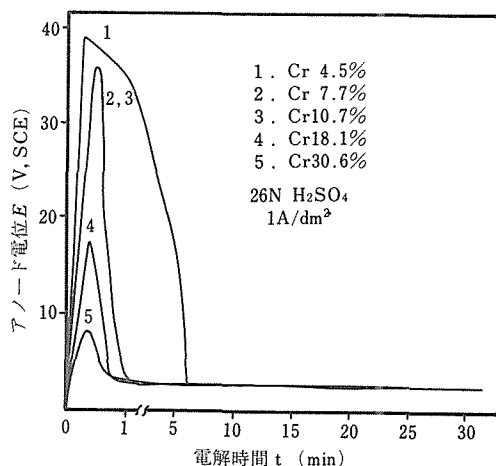


図2 Fe-Cr合金の定電流電解におけるE-t曲線

著者ら⁴⁾が行ったFeについての研究結果では、電解時間に関係なくアノード電位は約39Vを示した。このような高い電位は $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を主成分とする不動態膜で覆われていることがX線回析などの結果から確認できた。

Fe-Cr合金の場合、Cr含量4.55%の電解初期にみられるアノード電位はFeとほぼ同じ電位を示したが電解時間の経過に伴い約4Vの安定した電位を示した。このことは合金表面上に最初硫酸塩皮膜が生成される

が、不安定なため溶解して安定な金属酸化物で覆われたためと思われる。不動態膜中のFeとCrの定量結果を図3と図4に示す。Cr含量が4.55%、7.70%合金では表面に生成した不動態膜中のFeの含量は電解開始5min以後では、ほかの合金に比べFeの量が大きく、電解時間の経過に伴う変化量も少なかった。30.64%合金では電解時間5minまで不動態膜中のFeの量は $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、5min後は $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であった。一方Cr含量の多い合金ほど不動態膜中に含まれるCr含量は多い。そして電解時間の経過に伴い含量が著しく減少した。分析結果から不動態膜の組成を考えると春山ら⁵⁾はFe-Cr合金のアノード処理皮膜の組成は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 よりなり、Cr含量の増加に伴って減少すると指摘している。

高濃度硫酸浴中で生成した不動態膜もFe酸化物とCr酸化物の複合皮膜で、Cr含量の少ない合金では電解初期に硫酸塩皮膜も共存しているように思われる。以上の実験結果をもとに、AlとFe-Cr合金組合わせ品の面積比が70:1、30:1及び19:1の3種の試験片について陽極酸化した。その結果Cr含量に関係なくいずれの試験片でも電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間20minでFe-Cr合金を侵すことなくAl表面に厚さ $5.5\sim 8.0\mu\text{m}$ の酸化皮膜を生成することができた。

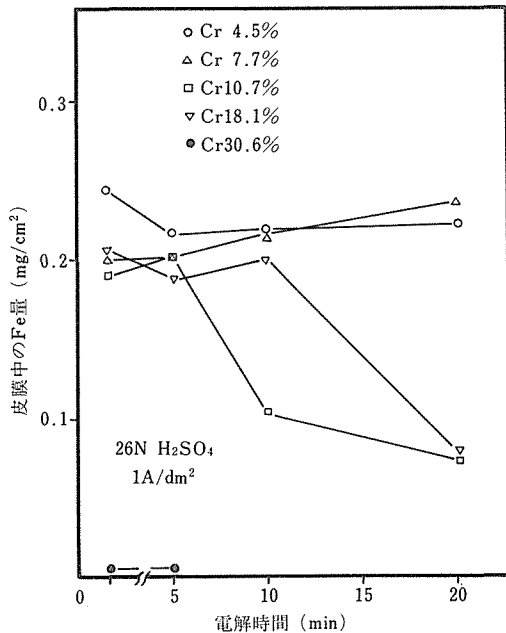


図3 Fe-Cr合金皮膜中のFe量と電解時間の関係

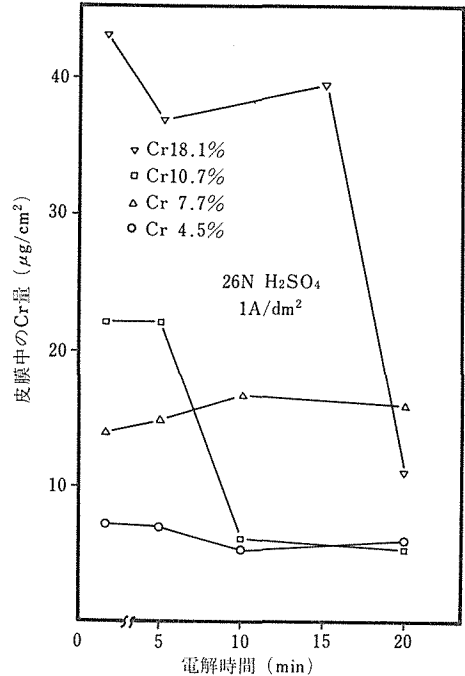


図4 Fe-Cr合金皮膜中のCr量と電解時間の関係

3. AlとFe-Cr-Ni合金の組合わせ品の陽極酸化について

3. 1. 実験方法

3. 1. 1. Fe-Cr-Ni合金のアノード分極曲線の測定

試験片として純度99.9%のFeとCr及びNiを高周波誘導炉で溶解し、表1に示すとおりCrとNi含量の異なる7種の合金を溶製し、その後 1100°C で板厚1mmに圧延した。分極曲線測定用の試料は大きさ $25\times 5\times 1\text{mm}$ に切り出し、スケールは硝酸-弗酸混合溶液で除去し、さらにエメリ紙で1000番まで研摩後、アセトンで脱脂し、引き続きトリクロルエチレンで超音波脱脂した。電解液として26規定硫酸溶液を用い、浴温 30°C

表1 Fe-Cr-Ni合金の化学成分

鋼種No.	Ni	Cr	C	Si	Mn
1	0.21	19.2	0.008	0.02	0.02
2	2.4	19.5	0.006	0.03	0.02
3	5.4	18.6	0.007	0.03	0.02
4	6.1	17.5	0.05	<0.005	<0.001
5	8.9	17.5	0.04	<0.005	<0.001
6	10.0	18.7	0.006	0.02	0.02
7	29.8	17.3	0.004	0.02	0.02

において空気攪拌を行い、陰極には鉛板を用いた。定電圧装置により溶電圧を $1\text{ V}/10\text{ s}$ の速度で自動的に上昇させて電流とアノード電位の関係を測定した。

3. 1. 2. 合金の定電流電解

試験片として各種合金 ($25 \times 5 \times 1\text{ mm}$) を用い、前処理は 2. 2. 1 に準じた。電解溶に 26 規定硫酸、電流密度 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ 、電解時間 30 min で電解を行いアノード電位と電解時間の関係をレコーダに記録した。

3. 1. 3. 合金中の Fe, Cr 及び Ni 溶出量の測定

3. 1. 2 に記載した電解条件で、電解時間 5, 10, 20 及び 30 min で硫酸浴中に溶出した Fe, Cr 及び Ni の量を原子吸光度法で定量した。

3. 1. 4. Al と Fe—Cr—Ni 合金組合せ品の陽極酸化

Al 板に合金板を Al リベットで固定し、Al と合金の面積比が 70 : 1, 30 : 1 及び 19 : 1 となるように試験片を作製して電流密度 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ で 30 min 陽極酸化して Al 表面に生成した酸化皮膜の厚さを JISH 8680 の方法で測定した。

3. 2. 実験結果及び考察

合金のアノード分極曲線の測定結果は図 5 に示すように活性態領域、不動態及びガス発生領域がはっきり区別され、No. 7 の合金以外は不動態保持電流値には相違が認められなかった。しかし不動態電位領域は合金の種類により卑の方向に移った。

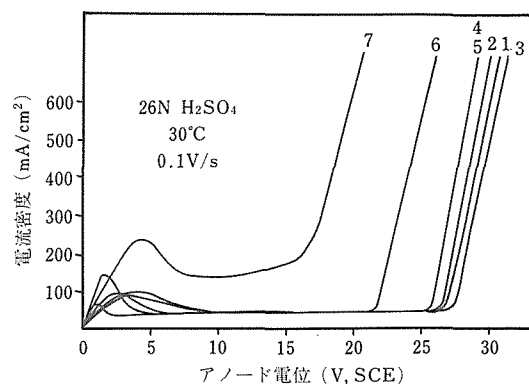


図 5 Fe—Cr—Ni 合金の分極曲線

柴田ら⁶⁾は、Cr, Ni, Fe と 18—8 ステンレス鋼の分極曲線から 18—8 ステンレス鋼の不動態膜について研究し、ステンレス鋼の分極曲線は、その形から Cr の分極曲線を基本として、それに Fe と Ni の分極曲線を重ねることによって得られたと考えている。そこで不動態電位 ($\sim 0.4\text{ V}$, SCE) では結合水を含む Cr 酸

化物、 $0.4 \sim 0.9\text{ V}$ では比較的厚い (Fe, Ni, Cr) 酸化物皮膜、 0.9 V 以上では Fe を主体とした酸化物であると説明している。高濃度硫酸浴の場合も試料 No. 7 以外の合金の不動態膜は Fe を主成分とした酸化物であることが試料 No. 1 を用いて Auger 分析した結果からも推測できる。

各種合金を定電流電解した結果、合金 No. 1 ~ 3 の場合、電解初期のアノード電位は 20 V 以上であり、電解時間の経過に伴いアノード電位は減少し、約 3 V の定常値を示した。合金 No. 4 ~ 7 については、電解初期のアノード電位は約 6 V でその後電位は減少し、No. 1 ~ 3 合金と同じ約 3 V を示した。原子吸光度法により硫酸溶液中に溶出した Fe, Cr 及び Ni を分析した結果を図 6 に示す。Fe の溶出量は電解時間の経過に伴い増加する傾向を示した。特に Cr, Ni 含量の多い No. 7 の合金が著しい傾向を示した。また、Cr, Ni については No. 7 の合金で電解時間 30 min で各々 $0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$, $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。その他の合金については Cr, Ni とも $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下の定量結果が得られた。

Fe—Cr 合金と同様 Al と Fe—Cr—Ni 合金組合せ品の陽極処理の結果を図 7 に示す。面積比 70 : 1 の組合せ品は合金の種類に関係なく、皮膜厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ 前後

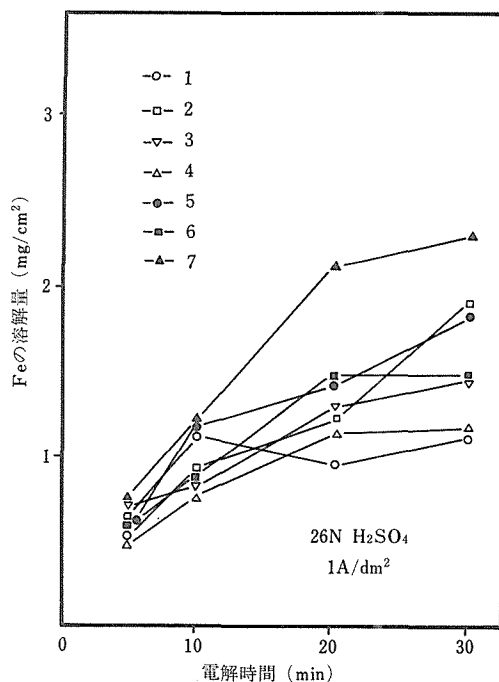


図 6 Fe—Cr—Ni 合金の Fe 溶出量と電解時間の関係

の値であった。その他の面積比については合金No.の値が大きいものほど皮膜の生成量は減少する傾向を示した。

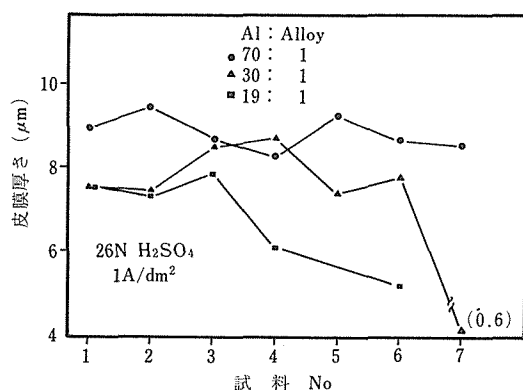


図7 AlとFe-Cr-Ni合金と皮膜厚さとの関係

4. 封孔による皮膜の硬質化

4. 1. 実験方法

A1050のAl板(おもな不純物: Fe 0.35%, Si 0.08%, Cu 0.02%, 寸法: 50×20×1 mm, 100×50×1 mm)を50kg/m³水酸化ナトリウム水溶液中において70℃で30 s エッチングしてから, 30℃に保った98kg/m³ 硫酸溶液中において20 V で陽極酸化した(対極, カーボン)。その後試験片を陰極としてNi, Zn, Zn-Ni合金の直流による電析処理を行った。Ni電析には280kg/m³ NiSO₄・7H₂O-45kg/m³ NiCl₂・6H₂O-30kg/m³ H₃BO₃ 浴(50℃)⁷⁾を, Zn電析には350kg/m³ ZnSO₄・7H₂O-30kg/m³ (NH₄)₂SO₄-30kg/m³ H₃BO₃-(15kg/m³ デキストリン) 浴(30℃)⁸⁾を, Zn-Ni合金電析には200kg/m³ ZnSO₄・7H₂O-200kg/m³ NiSO₄・7H₂O-90kg/m³ NiCl₂・6H₂O (30℃)⁹⁾浴を用いた。

孔内に金属を析出させた後, 皮膜表面上に出ている余分の析出物をエメリーペーパーにより除去してから, 表面硬さをマイクロビッカース硬さ計により荷重100gで測定した。皮膜内に析出した金属の分布はX線マイクロアナライザーにより調べた。電析処理後の耐食性は塩水噴霧試験(JIS Z 2371-1976)によって評価した。

4. 2. 実験結果

4. 2. 1. 電析のための前処理

陽極酸化後, 0.5 A/dm² でNiを電析する場合, 浴電圧が急に上昇し, 陰極から気泡(水素ガス)が激しく発生し, 音をたてて皮膜が剥離するとともに浴電圧

は急降下した(図8 A①)。-600mV で電析する場合は気泡はみられず, Niが点状に析出した。その際の電析電流(i_d) - 時間(t) 曲線を図8 B①に示す。陽極酸化後試験片をそのまま硫酸浴中に放置して皮膜を5 min 溶解してから電析を行った場合, i_d は図8 B②のように増加するが, 均一な析出物は得られなかった。そこで皮膜を剥離することなしにNi電析を均一化するための前処理法を研究した。

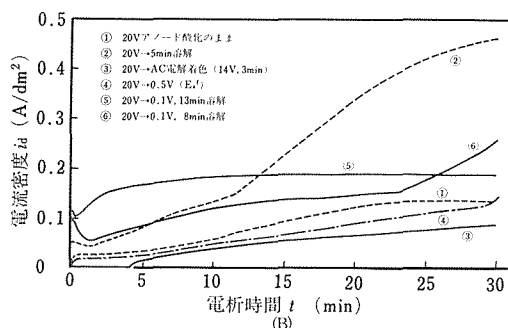
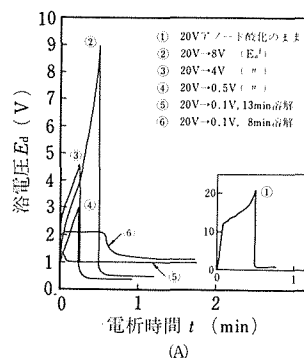


図8 陽極酸化皮膜に種々の処理を施した後, Niを定電流(0.5 A/dm²)及び定電圧(600mV)で電析する際の浴電圧-時間関係(A)及び電流-時間関係(B)

(1) 交流電析

陽極酸化後, 70kg/m³ NiSO₄・7H₂O-30kg/m³ H₃BO₃ 浴中においてAC14V で30 s-30 min 電解(対極, カーボン)することにより孔底にNiを析出させた¹⁰⁾後, 直流による電析を行った。0.5 A/dm² の場合, 水素ガスが発生し皮膜は剥離した。-600mV の場合, Niが点状に析出された。点の数はAC電解を行わない場合よりも少なかった。電析電流(i_d)は初めほとんど流れず, その後も少なかった(図8 B③)。

(2) バリヤー層厚さの減少

バリヤー層の厚さは陽極酸化の浴電圧に比例してい

る。そこで、陽極酸化の終了時の電圧 (E_a^f) を30s～3 min の間に8～0.5Vまで徐々に下げることによってバリア層を薄くしてからNi電析を行った。0.5A/dm²の場合、浴電圧が上昇している間に電解を中止すると茶色に着色した皮膜が得られるが、電解を続けると皮膜は剝離し、浴電圧は急に減少した(図8 A②, ③, ④)。-600mVの場合、Niは点状に析出し(図8 B④)、最終電圧 (E_a^f) が低いほど点の数は増加した。皮膜表面に出てきたNiとAl地金の間はテスターにより導通することがわかった。

以上の結果から、Niを孔中に電析させるにはバリア層を除去することが必要と考えられる。

(3) バリア層の除去

陽極酸化終了時に電圧を3～4 min で1～0.05Vまで下げてスイッチ切断後、試験片とカーボン対極を導線で接続したまま硫酸浴中でバリア層を溶解してからNi電析を行った。その結果、10～20min溶解した後電析するとほぼ均一に孔を充填することができた(図8 A⑤, 図8 B⑤)。試験片とカーボン極とを接続しない場合、溶解速度はおそかった。

4. 2. 2. 金属の電析状態

Niは孔の底から表面に向かって析出し(写真1)、孔中に析出している間皮膜は黒色を呈し、Niが表面に出ると金属色になった。ZnやZn-Ni合金も同様に電析された。ただし、デキストリンを添加しないZn浴を用いた場合、皮膜表面に樹枝状の析出物がみられた。なお、Ni析出後のZn電析は可能であったが、Zn析出の後にNi電析を行う場合は著しい水素発生のため皮膜が剝離した。

4. 2. 3. 皮膜の硬さ

Niを析出した皮膜の硬さは、未処理のものに比べてHv 50～100程度増加した(表2)。前処理の溶解時間が長いほど硬さは減少した。Zn電析の場合、デキストリンを添加しない浴では皮膜は硬くならなかったが、デキストリンを添加すると皮膜は硬質化した。Zn(77%) - Ni(23%) 合金電析によっても硬さは増加した。

4. 2. 4. 皮膜の耐食性

電析処理した皮膜を塩水噴霧試験した結果、Ni析出及びZn-Ni合金析出の場合、1dの噴霧試験でビットが生じ、10dの試験で表面はかなりの腐食生成物によって覆われていた。これに対し、Znを電析した場合、10dの試験でもAl素地の腐食はみられなかった。

4. 2. 5. 高濃度硫酸浴で生成した皮膜の微視孔中へのNiの電析

高濃度硫酸浴中で生成した陽極酸化皮膜はバリア層

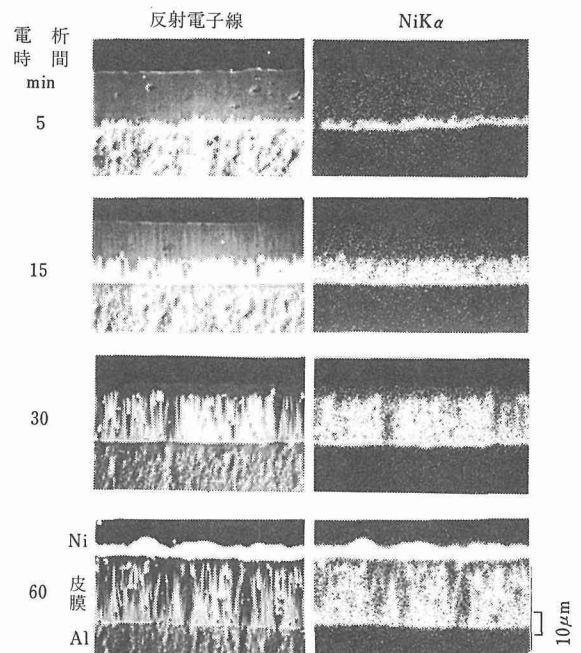


写真1 皮膜内のNiの分布
(陽極酸化最終電圧0.1V, 溶解時間13min,
Ni電析0.5A/dm²)

表2 皮膜の硬さ

電析前の 皮膜硬さ	皮膜厚さ (μm)	溶解時間 (min)	電析	電流密度 A/dm ²	電析後の皮膜硬さ (増加分)
Hv 350	27	13	Ni	0.5	Hv 450 (+100)
310	27	14	Ni	0.5	390 (+ 80)
310	27	15	Ni	0.5	380 (+ 70)
310	27	16	Ni	0.5	360 (+ 50)
285	20	15	Ni	1	401 (+116)
310	27	15	Zn	2.5	300 (－ 10)
285	20	15	Zn (デキストリン添加)	0.5	276 (－ 9)
285	20	15	Zn (デキストリン添加)	2.5	331 (+ 46)
285	20	15	Zn-Ni 合金	1	325 (+ 40)

層が厚い(浴電圧約60V)ため、直接交流二次電解で酸化皮膜の細孔に金属を電析することは不可能である。そこで電気化学的と化学的手法を併用してバリア層を薄く(浴電圧15V)した後、ひきつづいてNiSO₄-H₃BO₃混合液中で交流二次電解すると、細孔の底部にNiを電析することができたが、均一に細孔全体をNiで

充填させることは困難であった。しかし二次電解に直流法を用いるとバリアー層を薄くすることなく直接(浴電圧約39V)陽極酸化皮膜は表面までNiで均一に電析できることが判明したので、今後研究を継続することが望ましい。

4. 3. 考察

バリアー層には割れや不純物などによって生じた欠陥があり、そこに電流が通じてNiやZnが析出されると考えられる。20Vで陽極酸化したままではバリアー層が厚く孔数が少ないので欠陥の数も少ないであろう。このため0.5A/dm²でNiを電析する場合、欠陥部における電流密度が非常に高く、水素発生が著しいので皮膜が剥離する。600mVで電解する場合は、欠陥部にNiが析出され、析出物の面積増加に伴って電析電流(i_d)は増加する。陽極酸化後皮膜を硫酸浴中で5min溶解するとバリアー層欠陥部の面積が広がるため i_d は増加するが、析出は不均一である。陽極酸化後NiSO₄-H₃BO₃浴中での交流電解によって孔底にNiを析出させてもその後の600mV Ni電析において i_d は初めほとんど流れなかった。これは、硫酸浴中で生成したバリアー層の欠陥がホウ酸含有浴中での交流電解によりかなり補修されたためと考えられる。陽極酸化の終了時に電圧を低下させると、バリアー層が薄くなるとともに孔の枝分かれ¹¹⁾が起こり、孔数が増加する。従って、孔底の欠陥の数も増加し、金属で埋められる孔の数は増すが、均一電析には至らなかった。電圧を下げて電解電流を切った後、さらに液中に試験片を放置すれば、皮膜が溶解されてAl素地の露出面積が増加する。この際試験片とカーボン極を外部導線で接続したままにすると、Alがアノードとなるため、接続を切った場合より溶解が促進された。こうして適当な時間溶解すると、ほぼ均一に電析された。この場合無数に分岐した孔の底のバリアー層はすべて除去されたわけではなく、部分的に残っており、それによって皮膜とAlとの密着が保たれている。溶解時間を延長すれば、バリアー層が消失するため皮膜は剥離する。

Niを析出した皮膜はいずれも未処理皮膜より硬くなった(表2)。陽極酸化後の溶解時間が長いほど硬さが減少するのは、孔径が拡大するためであろう。Zn電析の場合、デキストリンを添加しない浴では析出物が樹枝状であり、Znの析出してない孔が多いため皮膜は硬質化しない。デキストリンを添加すると、電着核が増加し均一電着性が増加する。¹²⁾したがってZnで充填される孔の数が増加するので皮膜は硬くなる。また、Ni

及びZnともに電析電流密度が高いほど皮膜が硬いのも、電着核増加のためであろう。

このように孔中に金属を電析すると皮膜はHv40~100程度硬質化するが、電析後においても皮膜の欠陥は残っている。Niを充填した場合、素地AlはNiより卑なので塩水噴霧試験によって著しく腐食された。Zn-Ni合金を析出したものも防食性が悪かった。これに対し、Znは食塩水中においてはAlよりも卑¹³⁾なのでAlの腐食が防止できた。

5. 結 論

高濃度硫酸中におけるAlとFe-Cr合金またはFe-Cr-Ni合金の組合わせ品の陽極酸化が次のとおり可能になった。

1) Fe-Cr合金のアノード分極曲線は、Cr含量が少ないほど、不動態保持電流が小さくガス発生領域は貴になった。Fe-Cr合金の電解初期に見られるアノード電位はCr含量が少ないもののほど高いアノード電位を示した。しかし電解時間の経過に伴い、アノード電位は低くなり約2Vで定常値に達した。

2) AlとFe-Cr合金との組合わせ品については、電流密度1A/dm²ではAl表面に効率よく酸化皮膜が生成され、Alの面積比が大きいほど、また合金のCr含量の少ないほど厚い酸化皮膜が生成された。

3) Fe-Cr-Ni合金のアノード分極曲線は、フェライト系では不動態保持電流が小さくガス発生領域は卑に移行した。

合金の不動態膜の組成については、分極曲線、Auger分析の結果などから皮膜はFeを主成分としたCr, Niの酸化物で厚さは約1500~2000Åであると思われる。

組合わせ品のアノード処理については電流密度1A/dm²ではAl表面に効率よく酸化皮膜が生成され、Alと合金の面積比が大きく、Ni含量が少ない組合わせ品ほど皮膜生成の効率が高いことが判明した。

次に、硫酸浴中で生成するAlの陽極酸化皮膜を硬質化するため、皮膜の微視孔の中にNiやZnなどを電析させる方法を研究した結果、次のとおり皮膜の硬質化が可能になった。

4) 陽極酸化終了時に電圧を1~0.05Vまで下げるによりバリアー層を薄くした後、硫酸浴中でバリアー層をガルバニックに10~20min溶解すると、Ni, Zn, Zn-Ni合金の直流電析によって皮膜の微視孔をほぼ均一に充填することができた。

5) これらの金属の電析によってHv40~100程度皮膜を硬質化できた。

6) Ni 及び Zn-Ni 合金を電析した皮膜の耐食性は悪いが, Zn を析出した皮膜の耐食性は良好であった。

これらの研究結果は精密機械, 電子機器, 光学機器等の表面処理工業において品質向上のために有益な資料として活用されており, また関係学協会 of 反響を呼んでいる。

文 献

- 1) 例えば, Prazak, Von. M. : Z. Electrochem., **62** (1958), 739.
- 2) 例えば, J. G. Hines and R. C. Williamson : Corros. Sci., **4** (1964), 201.
- 3) M. S. EL-Basouny and S. Haruyama : Corros. Sci., **16** (1976), 529.
- 4) 福田 豊, 福島敏郎 : 金属表面技術協会第48回学術講演大会発表.
- 5) 春山志郎, 奥山 優, 向 正夫 : 電気化学, **36** (1968), 534.
- 6) 柴田俊夫, 岡本 剛 : 防食技術, **21** (1972), 264.
- 7) 金属表面技術便覧, 金属表面技術協会編, 日刊工業新聞社 (1976), p. 275.
- 8) 文献 7), p. 324.
- 9) 桐原茂喜, 岩井正敏 : 神戸製鋼技報, **30** (1980), 64.
- 10) 浅田太平 : 日本特許第310401号 (昭38).
- 11) Hideaki Takahashi, Masaichi Nagayama, Hiroshi Akahori, and Akikatsu Kitahara : J. Electron Microscopy, **22** (1973), 149.
- 12) 田島 栄 : 電気化学通論, 共立出版 (1969), p. 219.
- 13) 伊藤伍郎 : 腐食科学と防食技術, コロナ社 (1981), p. 88.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高濃度硫酸浴中における Fe-Cr 合金組合わせ品のアノード処理, 福田 豊, 福島敏郎, 金属表面技術協会第56回学術講演大会, 52.9.
- 2) 高濃度硫酸浴中における Fe-Cr-Ni 合金組合わせ品のアノード処理, 福田 豊, 福島敏郎, 金属表面技術協会第58回学術講演大会, 53.11.
- 3) アルミニウムアノード皮膜の微視孔中へのニッケル電析, 福田芳雄, 福島敏郎, 金属表面技術協会第60回学術講演大会, 54.11.

(誌上)

- 1) 高温硬質アノード酸化浴へのシュウ酸添加の効果, 福田芳雄, 金属表面技術, **29** (1978), 33.
 - 2) High Temperature Hard Anodizing with Tartaric Acid-Oxalic Acid-Triethanolamine Bath, Yoshio Fukuda and Toshiro Fukushima, Bull. Chem. Soc. Japan, **53** (1980), 366.
 - 3) Behavior of Sulfate Ions during Formation of Anodic Oxide Film on Aluminium, Yoshio Fukuda and Toshiro Fukushima, Bull. Chem. Soc. Japan, **53** (1980), 3125.
- (特許)
- 1) アルミニウム又はその合金の陽極酸化法, 福田芳雄, 福島敏郎, 日本特許第990126号 (昭55).

非晶質材料の強さに関する研究

経常研究

材料強さ研究部

吉田秀彦, 星本健一, 深町正利

昭和52年度～昭和54年度

要 約

非晶質合金は最近、夢の新材料として注目を集めている。Feをベースとする非晶質合金は機械的強度も高く、磁性材料としても極めて優れた特性を持つものが得られている。しかし非晶質は準安定相であって、高温では急速な構造変化を起こし、その特有の性質を失う。特にFe系の非晶質合金は、いわゆる結晶化温度より低い200℃～300℃程度の温度で時効しても、簡単に延性を失う。本研究ではこの非晶質の低温（200℃～300℃）での安定性を、脆性の変化、応力緩和及び組織変化の面から検討した。

実験はおもに、 $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, $0 \leq x \leq 1$ の組成の合金系について行った。非晶質リボンの製作には遠心急冷法、双ロール法及び片ロール法を試みたが、容易に長尺リボンを得られる点で片ロール法が最も優れていた。実験に用いた試料はすべて片ロール法により作製した。

Fe系の非晶質の時効による脆化は、結晶化とは別の、何らかの構造変化によると従来から言われているが、本研究でもそのことが確認された。脆化はxが0.6から0.75の組成の合金で最も起こりやすく、300℃、30分程度の時効で、破壊歪は5%以下となった。この程度の温度における時効では、X線回折法では、結晶相は全く検出されなかった。さらに高温の350℃で500時間程度時効した試料では $x > 0.5$ でbcc相、 $x < 0.5$ ではfcc相、 $x = 0.5$ 付近ではbccとfccの両方の結晶が現われた。しかし、脆化しやすい組成付近の合金では等温時効による結晶相の出現はむしろおそかった。 $x = 0.75$ の組成の合金の延性の低下に寄与する構造変化の活性化エネルギーは120kJ/mol程度で、結晶化の活性化エネルギーよりも小さかった。

応力緩和試験によれば、非晶質構造緩和の活性化自由エネルギーは極めて広い分布を持つことがわかった。上に述べた脆化に関与する活性化エネルギーは、その中でも小さな方の値に対応していた。しかし、脆化しやすい材料と、しにくい材料とに同じ予備熱処理を加えた後、応力緩和試験を行なった結果では、緩和挙動の変化にほとんど違いはみられなかった。従ってFe系非晶質材の脆化は構造緩和そのものによって生ずるのではなく、構造緩和によって生じた新しい構造自体が延性を左右することがわかった。なお巨視的には、非晶質材の時効による脆化は、塑性ひきに対する抵抗が増加するために生ずることが明らかとなった。

非晶質の構造を検討するため、 $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 合金及び、時効による脆化の顕著な $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金非晶質を、高分解能電子顕微鏡を用いて観察した。観察試料を10nmよりも薄くすると、いずれの試料からも結晶相に対応する電子回折像が得られた。従って、いずれの試料も、暗視野像中に見られる輝点の大きさ、すなわち0.5～2.0nmの大きさの微結晶から成ると結論できる。Fe-Ni合金を時効すると、AQ材に比較して格子定数が小さくなり、この変化と延性の低下とが良好に対応を示した。回折強度の理論計算によれば、格子定数の変化は見掛け上のもので、微結晶が単位胞の $3 \times 3 \times 3$ 倍程度の大きさから、 $5 \times 5 \times 5$ 倍程度の大きさに成長したことが推論される。

1. 緒 言

非晶質金属はかなり以前からその存在が知られ、物性的な興味を持たれていたが、1970年代に入って、Masumoto と Maddin¹⁾、及びChen と Miller²⁾によって相次いで均一形状の長尺リボンが作られ、その性質が調べられるに及んで、実用材料としての興味が急速にひろがった。その後の一連の研究により、非晶質金属が極めて高い強度と延性を持つことがわかり、また耐食性や磁性を中心とした種々の機能性に優れた合金系が次々に見出された。現在我が国では、新技術開発事業団の斡旋により、トランスのコアや磁気記録ヘッドなどに利用するための実用化研究が活発に行われており、すでに非晶質金属を組込んだ機器もいくつか発表されている。

現在までに知られている限りでは、金属非晶質は準安定相であって、高温では急速に構造変化を生じ、非晶質特有の性質を失うという欠点を持っている。通常、構造変化として明確に捉えることのできる現象はいわゆる結晶化であり、実用化を注目されている非晶質合金のほとんどは、400℃ないし500℃の温度で急速に結晶化する。この結晶化温度より200℃以上も低い温度であっても、短時間の時効によって非晶質の性質は大きく変化することがある。この変化は磁気的特性を改善する³⁾などの利点がある一方では、特にFe系の非晶質などでは延性を極端に低下させる⁴⁾。このような諸性質の顕著な変化が見られるにもかかわらず、その変化をもたらした非晶質の構造変化は、通常のX線回折法などでは全く検出されない。

本研究では、三寺ら⁵⁾により開発されたFe-Ni-Si-B系の非晶質合金を中心として、200℃ないし300℃程度の比較的低温における時効熱処理による機械的性質の変化を調べるとともに、高分解能電子顕微鏡観察によって非晶質合金の構造を検討した。

2. 非晶質リボンの製造

本研究における非晶質リボンの製造には、いわゆるPond-Maddinの装置⁶⁾による遠心急冷法、双ロール法²⁾及び片ロール法を試みた。表1に各方法の簡単な比較を示す。非晶質を製造するうえで最も重要な因子は冷却速度である。上記の各方法のいずれも、冷却速度は 10^5 ないし 10^6 K/secと言われているが、各方法を試みた結果、ロール又はドラムとの接触時間がある程度長い方が、良質の非晶質材を得られることがわかった。すなわち、いわゆるガラス転位温度以下まで急冷されて

表1 非晶質製造法の比較

	遠心急冷法	双ロール法	片ロール法
急冷効果	○	×	△
操作の容易さ	△	×	○
長いリボンの製造	×	○	○
リボンの表面状態	△	○	△

○：良い，△：やや劣る，×：劣る

非晶質リボンとなった後でも、その後の短時間の温度履歴によって、非晶質の特性が異なる。例えばFe系の非晶質では、ロールとの接触が充分であったか否かによって延性の程度に大きな違いが見られる。

以上のように充分な低温まで急速に冷却するという点で遠心急冷法は最も優れており、一方双ロール法はロール間を通過する極く短時間しか急冷が行なわれないので、最も劣っている。片ロール法では、ロールの表面状態が適当であれば、充分な接触が得られることがわかった。さらに操作の容易さ、及び長いリボンが得られる点を考慮して、以下の報告に述べる非晶質リボンはすべて片ロール法により製作した。

片ロール法によるリボンの製造の様子を写真1に示す。ロールの材質は純銅とし、ロール径80mm及び250mmのものを使用した。製造においては、約6gの母合金を石英管のノズル内で、微量のArガスを流しながら加熱し、溶解の後高圧のArガスにより、大気中で高速回転するロール表面に吹出した。吹出し圧力は20ないし100kPa、またロール周速は20ないし30m/secとした。以上により一回に製造されるリボンは厚さ30～50μm、幅0.8～2mm、長さ6～30mである。

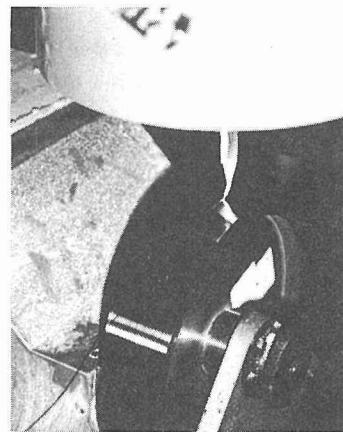


写真1 片ロール法による非晶質リボンの製造。
(写真は日経メカニカル社が当所において撮影したものである。)

3. $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金の低温時効による機械的性質の変化

この合金系の結晶化過程及び脆化挙動についてはすでに井上ら⁷⁾⁸⁾によって報告されており、母金属の結晶構造及び脆化挙動(Feはbcc構造で脆化しやすく、Niはfcc構造で脆化しにくい)と非晶質のそれとの対応に興味を持たれたので、低温時効による機械的性質及び構造変化について検討した。

3. 1. 実験方法

実験には片ロール法によって製造したリボンをそのまま使用した。試料の厚さは $30\sim 50\mu\text{m}$ 、幅は $0.8\sim 1.2\text{mm}$ であった。熱処理は、 250°C を超える温度の場合にはパイレックスガラス管中に試料をアルゴンガスと共に封入して行なった。また 250°C 以下の温度についてはシリコンオイルの浴中にドブ浸けした。

引張試験はインストロン型引張試験機、硬さ測定はマイクロビッカース硬さ試験機によった。曲げ試験は図1に示すように平行な圧子間にリボンをU字形にはさみ、圧子を接近させた場合の圧子間距離と圧縮荷重とを測定した。試料が完全に円弧状に変形する場合には、試料の最大歪 ϵ は、圧子間距離を d 、試料厚さを t として、

$$\epsilon = \frac{t}{d-t} \quad (1)$$

となる。リボンの変形は、特に塑性域では円弧とならないが、一応破壊歪を表わすめやすとして、式(1)の値を用いた。

X線解析はディクラクトメータを用い、Moka α (ジルコニウムフィルタ使用)線により行なった。

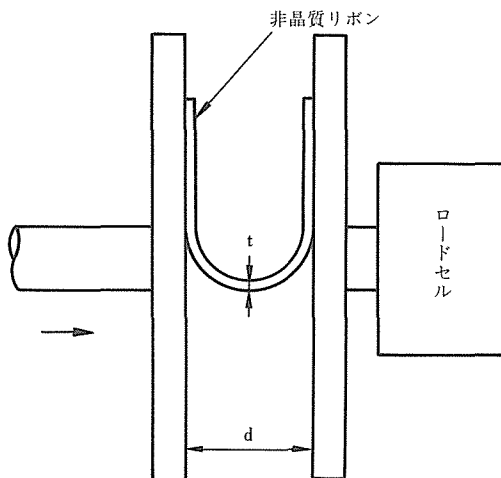


図1 非晶質リボンの曲げ試験

3. 2. 実験結果

$(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ において x を0から1までの間で変化させた各種非晶質の、常温における硬さと引張強さを図2に示す。Nakaら⁹⁾はFe-P-C系の非晶質においてFeを各種金属元素で一部置換した場合に、結晶化温度の変化と硬さの変化とが対応することを報告している。井上ら⁷⁾の報告にある結晶化温度は $x=1$ の場合 778K で x の減少につれて減少し、 $x=0$ では 737K となっており、図2の硬さの変化と良い対応を示している。

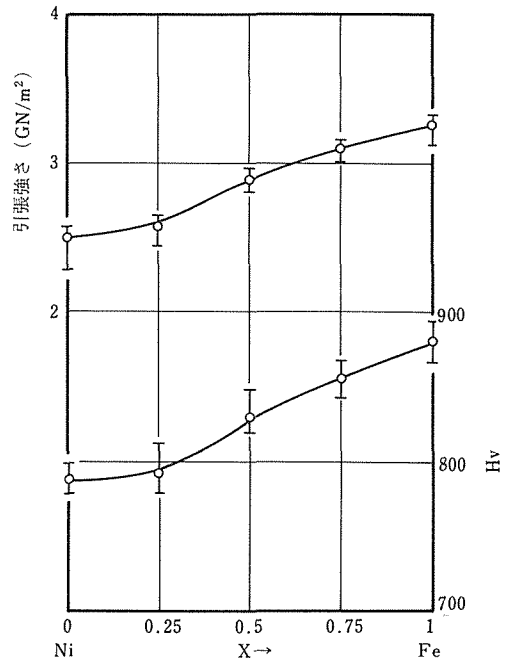


図2 $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 非晶質合金の、 x と引張強さ及び硬さとの関係

$x=1, 0.75, 0.5, 0.25$ 及び0（以後、これら各組成の合金をそれぞれFe, Fe75, Fe50, Fe25及びNiと記す。他の組成比についても同様とする）の各合金非晶質の、引張強さと試験温度との関係を図3に示す。Ni試料では引張強さの温度依存性は極めて小さいが、Fe量が増すにつれて温度依存性は大きくなる。

非晶質に対する熱処理の影響を調べるため、 300°C で時効した試料について、室温と液体窒素温度とで引張試験を行った。Fe75とFe50についての結果をそれぞれ図4及び図5に示す。Fe75を60分以上時効すると、室温においても強度は低下した。一方Fe50では10時間の時効で始めて液体窒素温度における強さが低下した

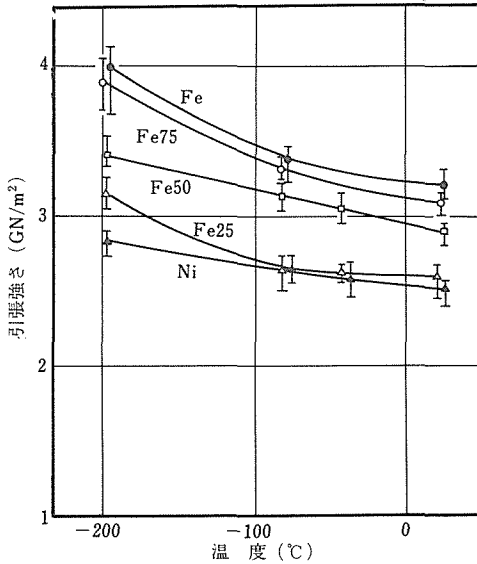


図3 Fe: Ni含有比の異なる非晶質合金における引張強さの温度依存性

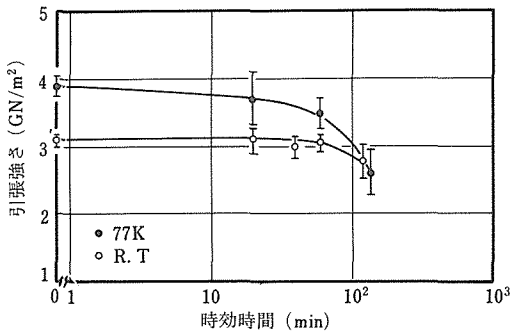


図4 Fe75を300°Cで時効した試料の、液体窒素温度及び室温における引張強さと、時効時間との関係

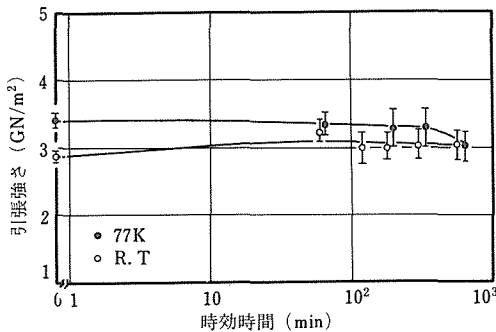


図5 Fe50を300°Cで時効した試料の、液体窒素温度及び室温における引張強さと、時効時間との関係

が、室温における強さは低下を見せなかった。これら引張強さの低下は非晶質材の脆化によるものと思われるので、次に曲げ試験によって破壊歪の測定を行なった。曲げ試験は3-1に述べたように平行な圧子間にリ

ボンをU字形に曲げてはさみ、圧子を近づけていった時の圧子間距離と圧縮荷重とを測定した。その記録例を図6に示す。記録に見られるように、塑性変形はセレーションをともなうて進行する。図6はFe75を200°Cで時効した試料の曲げ試験の記録である。AQの試料ではいわゆる密着曲げが可能で、圧子間でリボンが密着してしまっても破壊は生じない。一方300°Cで120分時効した試料では、セレーションが生ずる以前に、スなわちほとんど塑性変形なしに破壊しており、図4に示した引張強さの低下と対応している。しかしながら引張強さの低下の起こる前から、破壊歪は徐々に低下していることがわかる。

組成の異なる各種合金の、時効による破壊歪の低下の様子を図7に示す。破壊歪 ϵ_f は、式(1)により算出したものである。図に見られるように、Fe75及びFe60が最も脆化がはやく、Feがこれに次いだ。Fe60よりもNi量が増すと脆化はおそくなり、Fe25及びNi試料は時効時

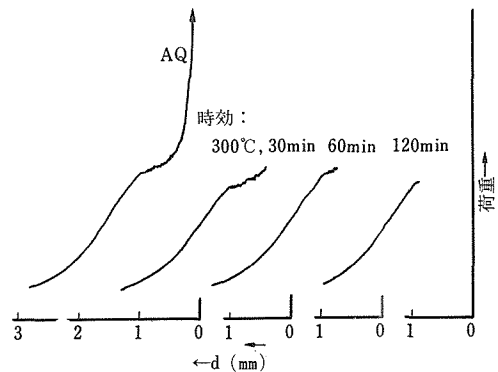


図6 非晶質リボンのU字曲げ試験における荷重-変位曲線、試料はFe75のAQ材及び300°Cで30分、60分、120分時効したもの。試験温度：室温

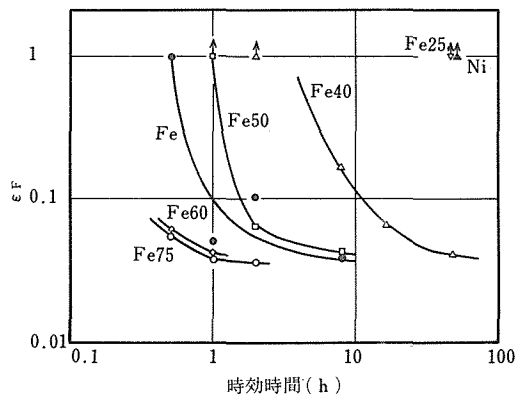


図7 Fe, Fe75, Fe50, Fe40, Fe25及びNiの各試料を300°Cで時効した場合の、曲げ破壊歪の変化

間が100時間を越えても、密着曲げが可能であった。これらの結果は井上ら⁸⁾の報告と一致した。各試料の時効による硬さの変化を図8に示す。図には、AQ試料に対する硬さの変化分のみを示してある。図7と図8を比較してわかるように、硬さの増加と破壊歪の低下とは良い対応を示している。したがって非晶質材料の脆化は、通常の脆性-延性遷移の場合に言われるように、塑性ひきに対する抵抗が破壊応力を上まわってしまうために生ずると言えるであろう。

図9はFe75を、温度を変えて時効した場合の、時効時間と破壊歪(破壊時の圧子間距離)との関係を示す。このデータから、破壊歪におよぼす時効処理効果の見掛けの活性化エネルギーを算出すると約120kJ/molであって、井上らの報告(110kJ/mol)⁸⁾とほぼ一致し、結晶化の活性化エネルギーの1/3程度である。

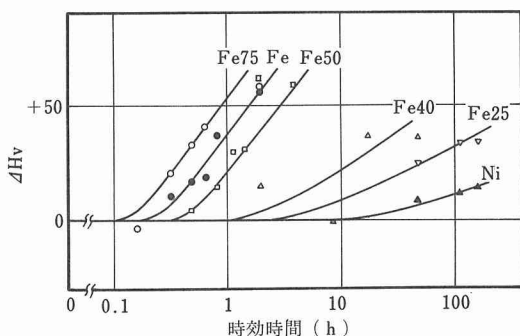


図8 Fe, Fe75, Fe50, Fe40, Fe25およびNiの各試料の360°Cでの時効による硬さの変化

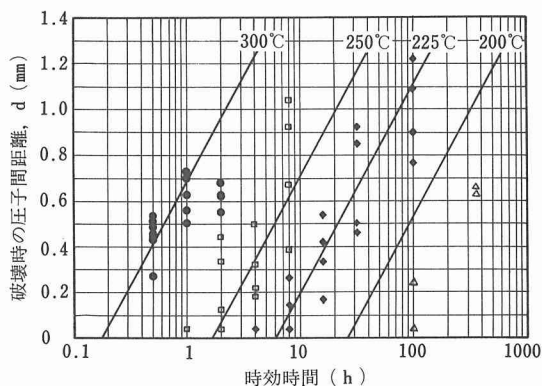


図9 Fe75非晶質試料を200°C～300°Cの各温度で時効した場合の破壊歪(破壊時の圧子間距離d)の変化

なお、図9に見られるように破壊歪の測定値のバラツキは極めて大きかった。Williams及びEgami¹⁰⁾は、バラツキ原因として材質の不均一性を挙げているが、リボン表面の欠陥における応力集中も大きな原因の一つと考えられる。写真2に、材料は異なるが、非晶質

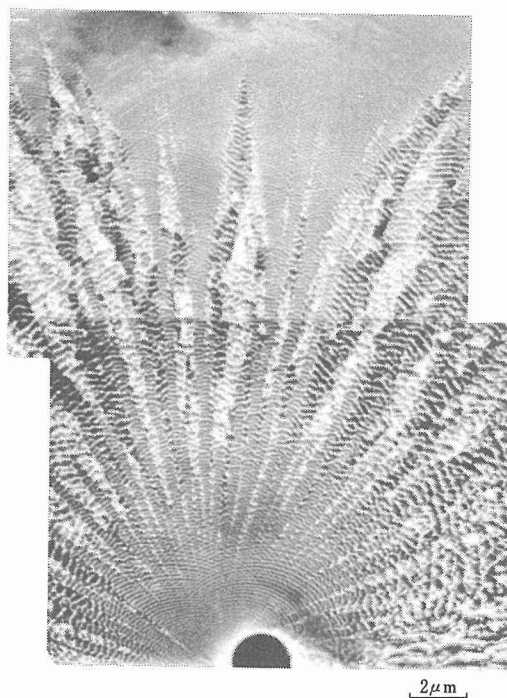


写真2 (Fe_{0.9}Mn_{0.1})₇₈Si₁₀B₁₂非晶質合金の脆性破壊破面。クラックが試料表面の直径約2μmの気泡から発生した様子が、ウォルナーラインの様子からわかる。

金属の典型的な脆性破壊破面を示す。破壊はリボン表面にあった直径約2μmの気泡から発生しているのがわかる。波紋状の模様は極めて脆い材料に見られるウォルナーラインであり、この交角から計算すると¹¹⁾脆性破壊の進行速度は音速の50%以上の、極めて速いものである。

以上に述べてきたように、Fe量の多い合金の非晶質は300°C以下の時効によって脆化を示すが、X線回折で見限り、この程度の温度及び時間では、いわゆる結晶化は全く起こらない。図10にFe試料を350°Cで時効した場合の、時効時間に対するX線回折図形の変化を示す。24時間の時効でもハローの中で、結晶のピークに対応する部分がややもろい程度であり、結晶のピークが明りょうに現われるには96時間以上の時効が必要であった。図11に各組成の合金を370°Cで525時間時効した際のX線回折図形の比較を示す。Fe及びFe25は明りょうな結晶化を示しているが、Fe-Ni比がその中間の組成の合金は、いわゆる結晶化温度がFe試料より低いにもかかわらず、結晶化ピークの表われ方はむしろおそく、脆化の速さとも対応しないことがわかった。出現する結晶相はFeの多い組成は体心立方晶、Ni

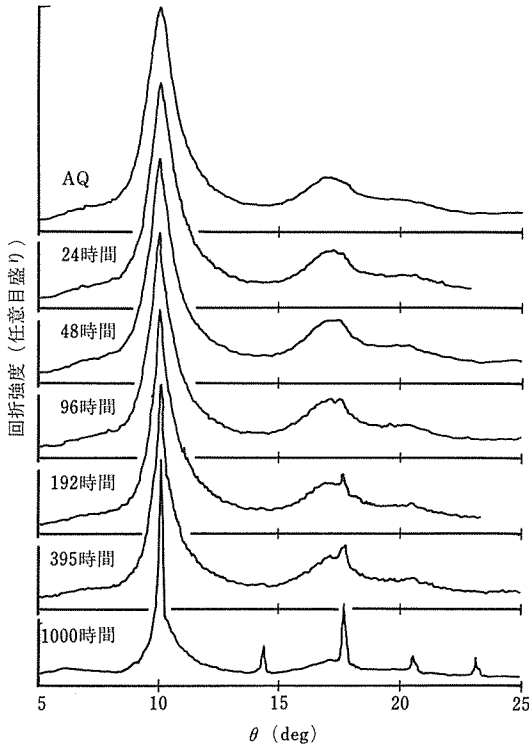


図10 Fe試料を350℃で時効した際のX線回折パターンの変化

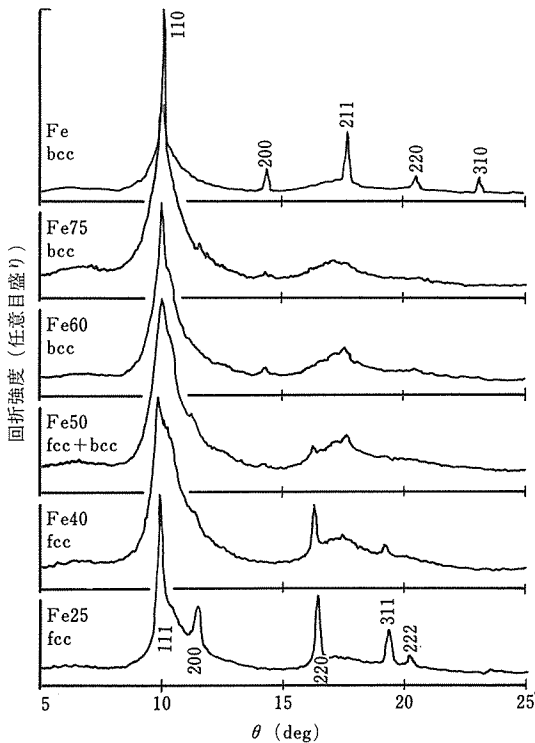


図11 各試料を370℃で525時間時効した際のX線回折パターン。図の左に表われている結晶相を示してある。

側では面心立方晶，Fe：Niの比が1：1の組成付近で面心立方晶と体心立方晶の双方が見られた。

3. 3. 考察

Pampillo 及び Polk¹²⁾は、非晶質金属の機械的性質は、母金属の結晶相のそれに類似した傾向を持つことを指摘している。ここに示した実験結果でも、Fe量が多いほど変形応力の温度依存性が大きく、また脆化しやすいという Pampilloらの指摘どおりであった。

脆化は、 x が0.6ないし0.75付近の組成の合金が最も速かった。Chen¹³⁾はFe-Ni-P-B-Al非晶質の時効による脆性-延性遷移を調べて、同様の傾向を認めている。より高温かつ長時間の時効により最初に表われる結晶相がbccである組成範囲と、脆化のおこりやすい組成範囲とは一致していたが、結晶相がX線的に認められるようになる速さは、脆化の速さとは一致しなかった。したがってFe系非晶質の脆化は井上⁹⁾も指摘しているように、結晶化によるものではなく、非晶質自体の構造緩和的な変化にともなって生ずるものと考えられる。非晶質の塑性変形の微視的な機構はまだまだ明らかにされていないが、巨視的には、上に述べた構造変化が汙りに対する抵抗を増加させ、材料を脆化させることが明らかになった。

4. 非晶質合金の応力緩和

前節に述べたように、いわゆる結晶化温度以下の短時間の時効によって、Fe含有量の多い非晶質は容易に脆化する。一方 Luborskyら¹⁴⁾は、低温における時効熱処理は軟磁性材としての非晶質の特性を改善し、これは内部応力の緩和によるものであることを、応力緩和試験結果から指摘している。Williams及びEgami¹⁰⁾も応力緩和と磁気異方性について検討すると同時に、脆化現象にも言及している。

以上のように非晶質の応力緩和現象は、その構造緩和と密接に関連すると考えられたので、3節に述べた実験と同じ合金系の非晶質について、応力緩和試験を行なった。

4. 1. 実験方法

応力緩和試験の方法は、他の研究^{10),14)}と同様である。すなわち非晶質リボンを円筒に巻きつけ、これをアルミホイルでくるんで固定し、一定温度の炉あるいはシリコンオイル浴中に一定時間保持した後に取り出し、永久変形量から、応力緩和量を次のように算出した。

リボンを円弧状に曲げた際の歪は式(1)で示され、これにヤング率をかけたものが引張又は圧縮の応力となる。曲りのないリボンを半径 r_0 の円筒に巻きつけて熱

処理を行ない，取出して拘束を解いた際の，リボンの曲率半径を r_a とすれば，簡単な計算により，初期応力 f_0 に対する残留応力 f は，熱処理中の弾性率の変化がないと仮定して，

$$\frac{f}{f_0} = 1 - \frac{r_0}{r_a} \quad (2)$$

となる。リボンが最初からわん曲している場合には，その曲率半径を測定しておき，補正を行なった。

4. 2. 実験結果

各種非晶質合金の260℃における応力緩和曲線を図12に示す。いずれの合金においても応力緩和は $\log t$ に対してほぼ直線的となった。Luborsky及びWalter¹⁵⁾は，応力緩和速度は，非晶質化の程度によって異なると指摘している。図12の結果でも，Ni(1)とNi(2)の試料で，組成は同じでも緩和速度は大幅に異なっているのわかる。図12の各データを，

$$(f/f_0) = A + B \log t \quad (3)$$

なる直線と考え，最小二乗法により，係数A，Bを計算した。Fe-Ni組成比に対する，直線の勾配Bの変化を図13に示す。係数Aは上に述べたように，いわば試料の非晶質度によって異なるが，勾配Bはほぼ組成によって一定の値をとることがわかる。

Fe及びFe75の各温度における応力緩和曲線を，それぞれ図14及び図15に示す。いずれの温度でも緩和は $\log t$ に対してほぼ直線に生ずるが，直線の勾配は温度によって異なり，温度が低くなるにつれて勾配が，ややゆるやかになっている。

AQ材の応力緩和速度がほぼ同程度であったFe，Fe75，Fe60及びFe35の各試料を時効し，緩和量の変化を比較した。図16は225℃で時効した試料について，同

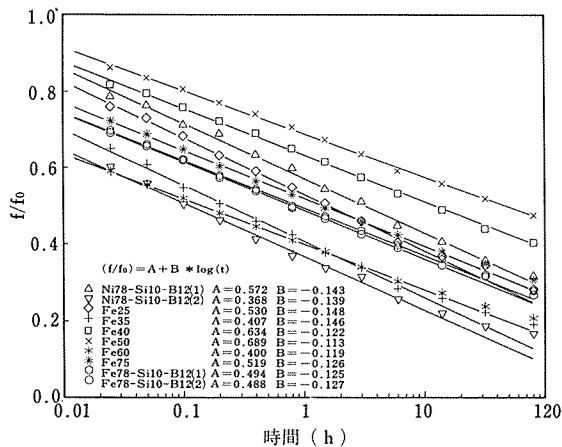


図12 Fe : Ni 比の異なる各種非晶質合金の260℃における応力緩和曲線

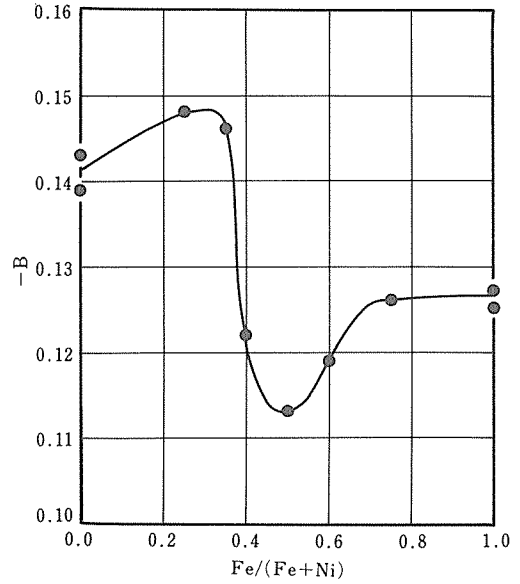


図13 図12のデータを直線近似した際の，直線の勾配と，合金組成との関係

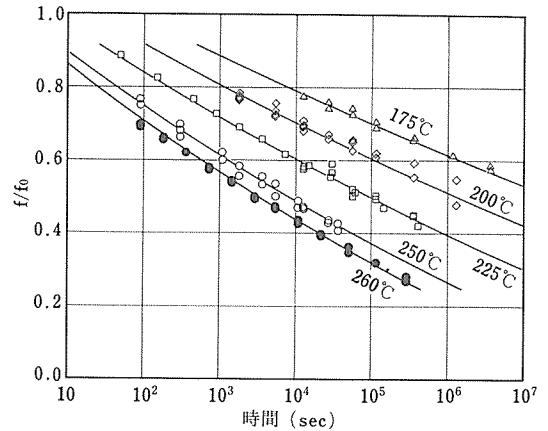


図14 Fe試料の各温度における応力緩和。図中の実線は後に述べる計算値である。

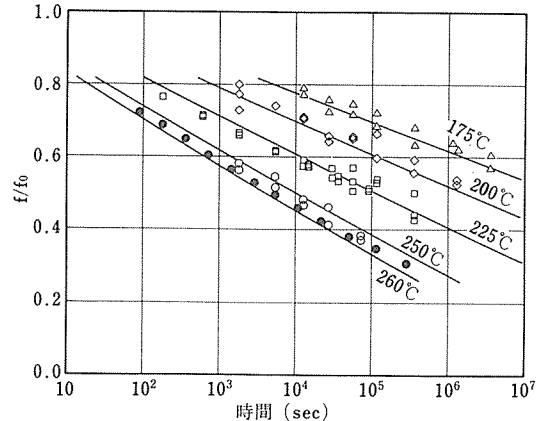


図15 Fe75試料の各温度における応力緩和。図中の実線は後に述べる計算値である。

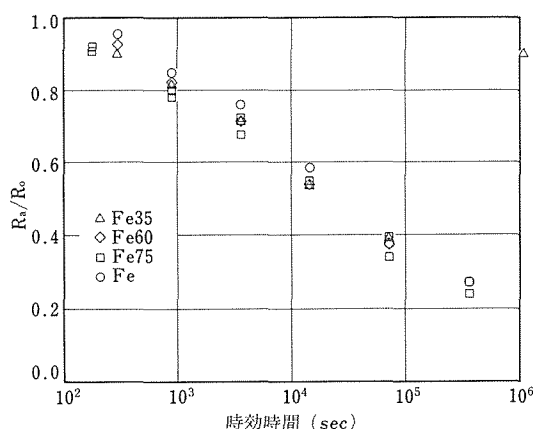


図16 225°Cで時効した各試料を、同じ225°Cで4時間の応力緩和試験を行った際の緩和量の時効による変化。縦軸は、AQ材の225°C、4時間における緩和量で規格化してある。 R_t は時効した試料の緩和量、 R_0 はAQ材の緩和量を表わす。

に225°Cで4時間の応力緩和試験を行い、緩和量 $R = 1 - (f/f_0)$ の値をAQ材のそれで規格化し、時効時間に対してプロットしたものである。図に見られるように、緩和量の時効による減少率は、ほとんど試料によらなかった。

4. 3. 考察

Luborsky 及び Walter¹⁵⁾、及び Chi ら¹⁶⁾は、非晶質合金の応力緩和過程が少数の緩和時間(あるいは time constant)を含むものとして解析を行なっている。しかし図12、14及び15に見られるように、また別に行なった Pd₆₀Ni₂₀Si₂₀合金の応力緩和試験においても、応力緩和曲線は $\log t$ に対してプロットするとほぼ直線的、あるいはゆるやかな曲線を描いた。これは非晶質合金の応力緩和における緩和時間が、ポリマー等の場合と同じく、極めて広く、かつほとんど連続的な分布を持つことを示している。非晶質中には様々な原子の結合状態が存在すると考えられるので、緩和時間が広い分布を持つことはむしろ当然であろう。図13に示した、緩和曲線の勾配は緩和スペクトルの広がりを表わすものであり、勾配がゆるやかな程、スペクトルの幅は広い。図11に示したようにfcc+bccの二種の結晶相を表わす組成付近で、緩和スペクトルの幅が広がるのも、原子の結合状態がより複雑であることを示すものと思われる。

良く知られているように、緩和過程が唯一の活性化エネルギーを持つ場合には、試験温度の異なる緩和曲線を $\log t$ 軸に対して平行移動することにより、一つのマスターカーブに重ね合わせることができる。図14及

び15に示した緩和曲線は、試験温度によって勾配が異なっており、活性化エネルギーは単一ではないことを示している。一方、速度論によれば、緩和時間 τ は

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta F}{RT}\right) \quad (4)$$

と表わされる¹⁷⁾。ここで τ_0 は振動数項の逆数、 R は気体定数、 T は温度であり、また ΔF は活性化自由エネルギーで、

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

ΔH : 活性化エンタルピー

ΔS : 活性化エントロピー

と書ける。ところで、半経験的に多くの物理現象において、 $\Delta S/\Delta H$ の値が物質定数と見なせることが知られている¹⁸⁾。いま、

$$\Delta S/\Delta H = 1/T_0 \quad (6)$$

と置けば、式(4)は

$$\tau = \tau_0 \exp\left\{\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (7)$$

と書ける。

ところで、緩和スペクトルを $\varphi(\log \tau)$ と書けば応力緩和挙動は

$$1 - \frac{f}{f_0} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\log \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \log \tau \quad (8)$$

となる。緩和スペクトルの幅が極めて広い場合には、各エレメントの緩和挙動をステップ関数で近似すると、

$$1 - \frac{f}{f_0} \simeq \int_{-\infty}^{\log t} \varphi(\log \tau) d \log \tau \quad (9)$$

となり、 $1 - (f/f_0)$ を $\log t$ に対してプロットした曲線(図14及び15の上下を逆にした曲線)は、第一近似として、 $\log \tau$ の累積分布を表わしていることになる。したがって実験結果から式(7)の定数 τ_0 及び T_0 を求めることができ、活性化自由エネルギー、あるいは活性化エンタルピーの分布曲線を求めることができる。

以上の方法で求めた、Fe 及び Fe75 における ΔH の累積分布曲線を図17及び図18にそれぞれ示す。なお τ_0 及び T_0 の値は、Fe では $\tau_0 = 8.2 \times 10^{-3} \text{sec}$ 、 $T_0 = 740 \text{K}$ 、また Fe75 では $\tau_0 = 3.5 \times 10^{-3} \text{sec}$ 、 $T_0 = 770 \text{K}$ とした。図中の実線は、最小二乗法により二次曲線をあてはめたものであり、またさかのぼって図14及び15の実線は、ここで求めた ΔH の分布(実線)から式(7)及び(8)によって計算した応力緩和曲線である。

Argon 及び Kuo¹⁹⁾は凝弾性変形の実験から活性化自由エネルギーの分布関数を求めている。測定は Pd₈₀Si₂₀などの貴金属をベースとした非晶質に安定化熱処理をほどこした試料について行い、いずれも40~50K

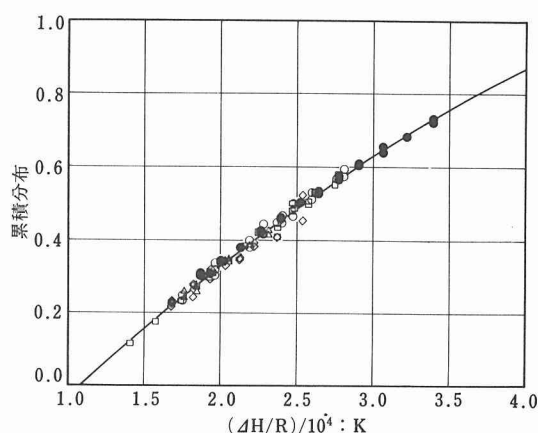


図17 Fe試料の応力緩和における、活性化エンタルピー ΔH の累積分布曲線。図中の記号は、図14の各温度のデータに対応している。

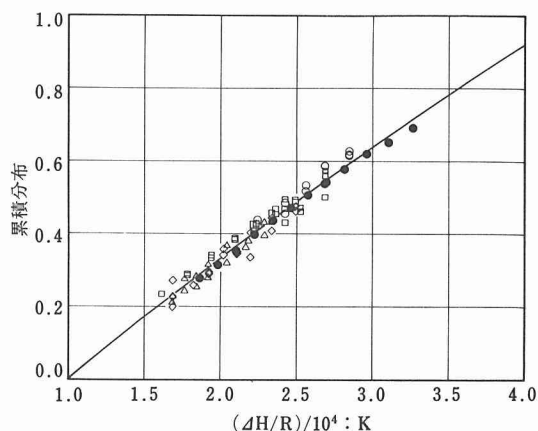


図18 Fe75試料の応力緩和における、活性化エンタルピー ΔH の累積分布曲線。図中の記号は図15の各温度のデータと対応している。

cal/mol にピークのあるヒストグラムを得ている。図17及び18に示した非晶質のAQ材では、分布は平坦であってそのようなピークは見られない。

ΔH の分布は極めて広い範囲にわたっているが、3節で述べた脆性-延性遷移の活性化エネルギーは、ここに得た分布の中でもかなり低い方の範囲に属する。

x が0.3から1までの範囲の合金において、試料の時効熱処理が、応力緩和挙動に与える影響にはほとんど差はなかった。したがって非晶質の脆化は、構造変化そのものによるのではなく、その結果として出来る構造の違いによるものと考えねばならない。

5. 高分解能電子顕微鏡による非晶質合金の観察

以上に述べてきたように、非晶質金属の機械的性質、

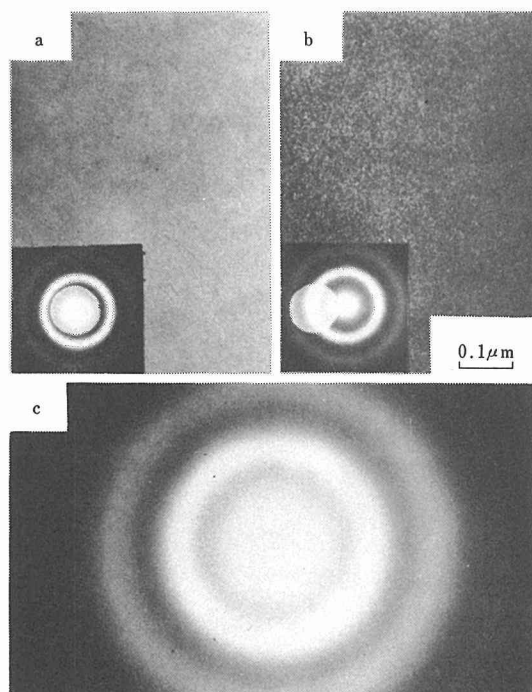
特に延性は極めて構造敏感であるが、非晶質の構造自体がいまだ明確になっていない。そこで、高分解能電子顕微鏡により、非晶質金属の観察を行った。

5. 1. 実験方法

観察した試料は $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 合金及び $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金である。Pd合金は非晶質化しやすい代表的な合金であること²⁰⁾また、Fe-Ni合金は3節に述べたように極めて脆化しやすい合金であることから、この二種を選んだ。顕微鏡試料作製に使用した電解液は過塩素酸と酢酸を混合したものである。電子顕微鏡は日立H-500型顕微鏡を使用した。暗視野像の観察は顕微鏡の対物絞りを、電子回折リングの第一ハローに置いて行った。

5. 2. $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 非晶質試料の観察

$\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 非晶質の代表的な電子顕微鏡像を写真3に示す。写真3aは明視野像、3bは暗視野像、そして3cは制限視野電子回折像である。10万倍程度の高倍率で観察しても、明視野像及び暗視野像中には、通常の金属材料に存在する結晶粒界や格子欠陥といった特徴的な構造は見られなかった。また制限視野回折像はきわめてばやけたデバイリング（ハローパターン）を示しており、これらの特徴は全て、これまでに報告されて



a : 明視野像, b : 暗視野像, c : 制限視野電子回折像

写真3 $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 非晶質合金の電子顕微鏡観察結果

いる非晶質材料の観察結果と一致していた。

そこで次に、慎重に電解研磨を行って、端部が極めて薄く、徐々に厚さを増すようなくさび形断面の試料を作り、観察した。その結果を写真4に示す。写真4aは暗視野像であり、写真の最下部付近の試料厚さは20 nm程度であって、上方に向かって次第に薄くなっており、最上部付近では1 nm前後である。暗視野像中には直径0.5又は2 nm程度の輝点が数多く見られる。試料の薄い部分から厚い部分に向かって輝点の数は増加してゆくが、その大きさは変化しない。この結果は、暗視野像中に輝点を作るような微小領域が試料中にほぼ均一に分布しており、試料の厚さ、すなわち電子線が試料を透過する距離が増すに伴って、暗視野像中へ回折される機会が増すためと考えてよいであろう。試料厚さが10 nmを越えると、輝点の分布はほぼ同一に見えるようになり、Chadhari ら²¹⁾によって報告されている coherently-scattering domain と見掛け上、同様となる。Chadhari らは、これらの輝点は微結晶とは異なると報告している。

写真4b, c及びdはそれぞれ試料の、厚さの異なる部分における制限視野回折像である。写真4bは、くさび状断面を有する試料の端部、すなわち最も薄い部分に制限視野絞りを置いて撮影したもので、試料が面心立方構造の結晶から構成されていることを明らかに示している。111, 200 及び220の各面に対応するデバイリングははっきりと分離しており、311及び222面に対応するリングは重なりあって不明瞭である。これらのデバイリングの位置から計算される結晶の格子定数は $0.370 \pm 0.002 \text{ nm}$ であって、各成分元素単体の場合の格子定数の加重平均値 0.371 nm に近い。制限視野絞

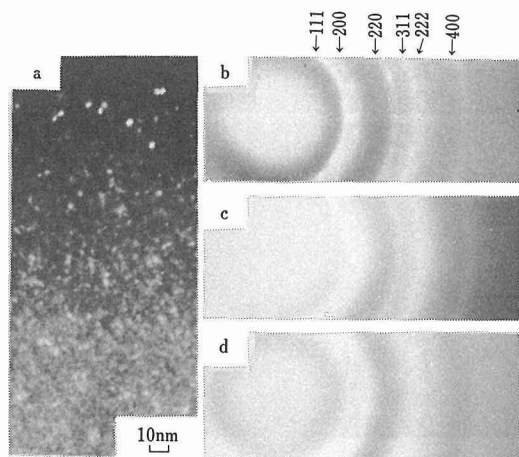


写真4 くさび形断面の試料による暗視野像(a)と、厚さの異なる各部分から得られた制限視野電子回折像 (b) (c) (d)

りを試料の厚い部分に移動させてゆくとデバイリングは次第にぼやけたものとなり(写真4c), 試料厚さが10 nm以上となると、写真4dに示すように回折像は非晶質特有のハローとなった。

暗視野像中に見られる輝点の微細構造を調べるために試料の薄い部分を、さらに高倍率の暗視野像で観察した。その結果を写真5に示す。写真5には、ほぼ直径10 nmの領域の中に、直径0.5及至2.0 nmの大きさの明暗の部分が交互に並んでいるのが見られる。またこのような領域を干渉法によって観察すると、約0.2 nmの間隔のフリンジ(いわゆる格子像)が見られる。以上のような輝点の集合(クラスター)は写真4aに示す低倍率の写真中にも各所に認められる。また写真5を詳細に見ると、各輝点はさらに微細構造を有しているようである。

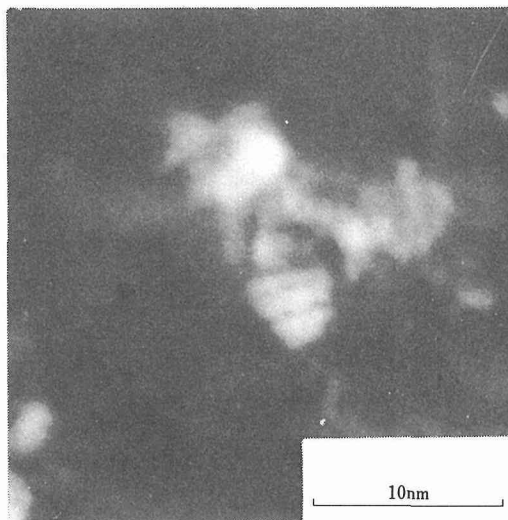


写真5 暗視野像中の輝点の集合の、さらに高倍率による観察

5. 3. $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 非晶質の構造

以上の観察結果から導びかれる合金の構造を図19に示す。すなわち合金は、基本的には粒径0.5ないし2.0 nmの微結晶から成る。互いに平行な結晶面を持つ微結晶が10 nm程度の大きさの一つの領域内に存在し、それらの微結晶の間を、やはり互いに平行な結晶面を有する他の一群の微結晶が埋めている。おそらくこれらの微結晶群は、溶湯の急冷凝固に際して双晶を形成しながら成長したものと思われる。このように双晶関係にある微結晶の集合体が通常が多結晶体のようにランダムに試料内を埋めていると考えられる。

Chaudhari らは暗視野像中の輝点、すなわち cohe-

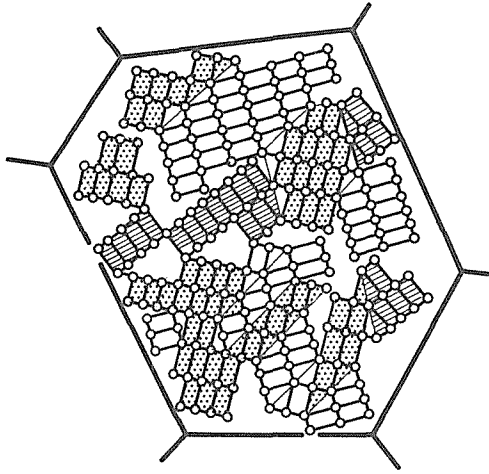


図19 電子顕微鏡観察の結果から考えられた、 $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 非晶質合金の微細構造

rently-scattering domain は微結晶ではなく、電子顕微鏡の取差によって作られたものだと主張しているが、少なくとも上に述べた微結晶集合体の直径よりも試料厚さの薄い領域から得られた電子回折像は明りょうなfcc結晶のデバイリングを示しており、輝点が微結晶に対応することは明らかである。しかし試料厚さが厚くなるとデバイリングは次第にぼけたものとなり、10nmを越えると回折像は非晶質特有のハローとなる。写真3に示したような通常の電子顕微鏡観察は厚さ30nm、あるいはそれ以上の試料で行なわれる。そこで次に、試料の厚さと回折像との関係を検討してみた。

まず面心立方構造の微結晶について回折強度を計算した。計算は置換形の不規則合金の場合と同様の手法を用い、原子散乱因子が各構成原子のその加重平均値となるような単一原子が面心立方晶を形作っているとして行った。前に述べたように、格子定数が各成分単体の場合のその加重平均値となっていることから考えて、以上の仮定は合理的と考えられる。また計算では Debye Waller 温度因子についての補正を加味した。2×2×2, 3×3×3 及び4×4×4個のユニットセルで構成される結晶についての計算結果を図20に示す。図において回折強度は任意目盛りとし、111反射強度に対して規格化して示してある横軸は散乱ベクトルであり、各結晶面に対応するブラッグ反射の位置は、図中に矢印で示した。

4×4×4 のユニットセルから成る結晶についての計算結果を見ると、111面と200面とのデバイリングは分離しているが、311面と222面とのデバイリングは分離

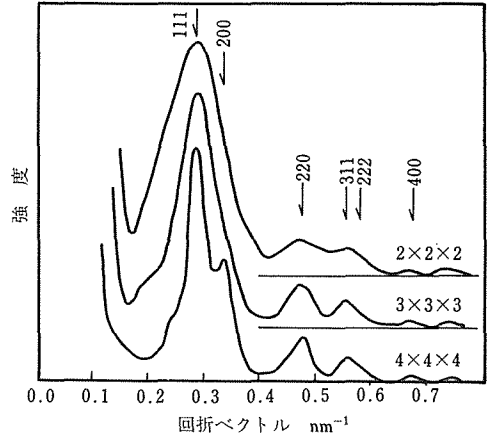


図20 fcc微細結晶における理論回折強度

していない。この状態は、薄い試料から得られた回折像(写真2b)と良い一致を示すものである。またこの結晶の一边の長さは1.5nmであって、暗視野像(写真4a)中に見られる輝点の大きさと一致している。

計算結果によれば、一度回折を受けた電子線のひろがりは $1.2 \times 10^{-3} \text{ rad}$ となる。もしこの電子線が図19に示した領域中でさらに二度の回折を受けて最初の方に戻るとすれば、電子線のひろがりは $6 \times 10^{-3} \text{ rad}$ となる。この電子線のひろがりの大きさは近接するデバイリング間の角度よりもはるかに大きい($2\theta_{200} - 2\theta_{111} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ rad}$, $2\theta_{222} - 2\theta_{311} = 1 \times 10^{-3} \text{ rad}$)。従って厚い試料では111-200, 311-222といった近接したデバイリングは分離しない。220のリングは311-222のリングと一部が重なり合って小さなピークを作る(写真4d)。以上のようにして、図19に示した微結晶の集合体中における電子線の多重回折により、非晶質材料特有のハロー図形が形成されるものと考えられる。

5. 4. ($\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$)₇₀ $\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金非晶質の観察

この合金は前に述べたように極めて脆化しやすいという特徴を持っている。それ故、作ったまま(AQ)の試料と、時効した試料とについて観察を行った。写真6に通常の試料で撮影した暗視野像と、制限視野電子回折図形とを示す。写真6a, bはAQ試料によるものであり、c, dは225℃で100時間時効した試料についてのものである。暗視野像中に0.5ないし2.0nmの大きさの輝点が多数見られること、及び制限視野回折像がハロー図形を示すことは、前に述べた $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 合金の観察結果と同様である。さらにこの合金は225℃で10時間以上時効すれば顕著な延性の低下を示すにもかかわらず、100時間時効した試料の暗視野像もまた制限取野

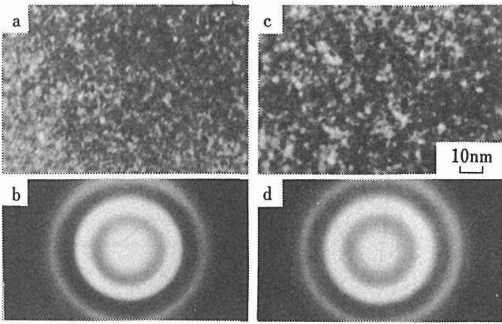


写真6 Fe75のAQ材, 及び225℃100時間時効した試料の, 暗視野電子顕微鏡像(a),(c)と制限視野電子回折像(b),(d)。
写真a, bはAQ材, c, dは時効処理した試料のものである。

回折図形も特に変化を見せない。

合金の微細構造を調べるため, 前と同様, くさび形断面を持つ試料を作り観察した。AQ合金についての観察結果を写真7に示す。写真7aは暗視野像であって, 試料は写真の上方から下方に向かって次第に厚みを増しており, 最下部付近の厚さはほぼ20nmである。暗視野像は写真4aの場合と同様であって, 輝点の大きさは試料厚さによって変化しないが, その密度は試料厚さの増加とともに増している。

試料の厚い部分の電子回折像は写真7cに示すようにハローであったが, 薄い部分の回折像では写真7bに示すように, 110, 200, 211及び220面に対応する反射が見分けられ, 合金がbcc構造を持つことを示した。

時効した試料についても同様の観察を行ったが, 暗視野像は特に変化を見せなかった。しかし, 薄い部分における電子回折像のデバイリングの位置から算出した結晶の格子定数は図21に示すように時効時間によって変化を示した。すなわちAQ材の格子定数は0.303nm

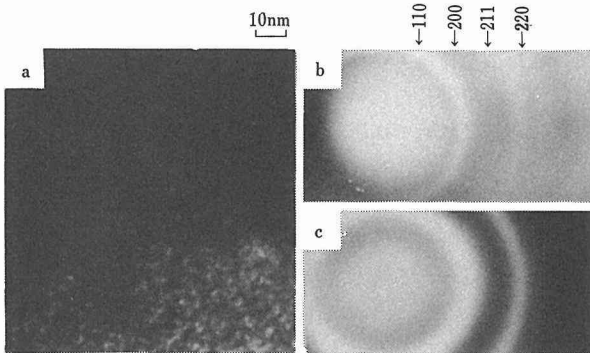


写真7 くさび形断面形状としたFe75AQ材の暗視野像(a)と厚さの互いに異なる部分から得られた制限視野電子回折像(b),(c)

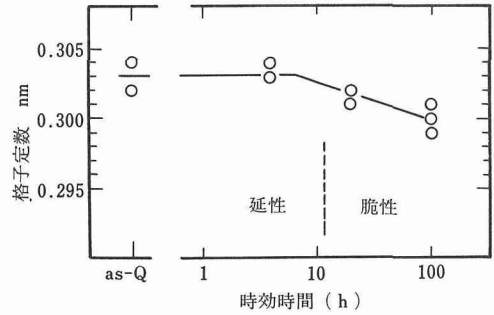


図21 10nm以下の薄い試料における制限視野電子回折像のデバイリングの位置から測定した格子定数の, 時効処理による変化

であったが, 時効時間が10時間をすぎると減少を始め, 100時間時効の試料では0.300nmとなった。この変化は図9に示した試料の脆化挙動と良い対応を示している。

5. 5. (Fe_{0.75}Ni_{0.25})₇₈Si₁₀B₁₂非晶質に関する考察

5. 3の場合と同様に計算した。bcc微結晶の理論回折強度を図22に示す。計算はユニットセルの2×2×2倍から6×6×6倍の大きさの結晶についてのものを示してある。なお格子定数は0.3000nmとした。

結晶が小さいと200リングの回折強度は極めて弱くなる。また結晶が小さくなるにつれてピーク位置は回折ベクトルの小さい方へシフトし, したがって見掛けの格子定数は大きくなる。ユニットセルの5×5×5倍

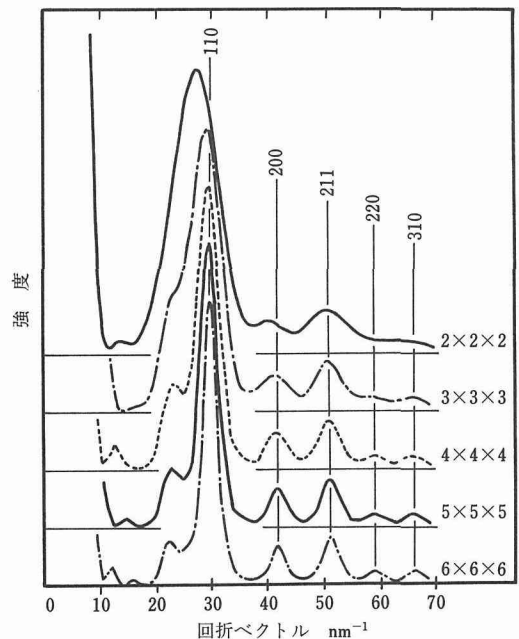


図22 bcc微細結晶における理論回折強度

より大きな結晶の回折ピーク位置は、格子定数が0.300 nmであることを示すようになる。図21に示したAQ材の見掛けの格子定数0.303nmは、図22の計算では $3 \times 3 \times 3$ 或いは $4 \times 4 \times 4$ の大きさの結晶に対応する値である。そして、この程度の結晶寸法は、暗視野像中に見られる輝点の大きさと一致している。

以上から、時効によって微結晶が成長し、その結果非晶質の延性が低下すると考えられる。

6. ま と め

本研究では主として $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$, $0 \leq x \leq 1$ の組成の合金系について、その機械的性質、特に延性の熱的安定性について検討を行ってきた。Fe系の非晶質の低温時効による脆化は、結晶化とは別の何らかの構造変化によると従来から言われているが、本研究でも、それを裏付ける結果が得られた。上記の組成の合金では、 x が0.6~0.75の範囲で最も脆化しやすく、300℃、30分程度の時効で、曲げ破壊歪は5%以下となった。一方等温時効における結晶相の出現は、この組成範囲ではむしろおそく、350℃500時間程度時効しても、Fe ($x = 1$) 試料は明瞭なbcc相となったにもかかわらず、脆化しやすい組成範囲の合金のX線回折パターンは多くのハローを残していた。 $x = 0.75$ の組成の合金における、延性低下に寄与する構造変化の活性化エネルギーは約120kJ/molであった。

応力緩和試験によれば、非晶質の構造緩和の活性化自由エネルギーは極めて広い分布を持つことがわかった。得られた分布曲線を見ると、活性化エンタルピが120 kJ/mol以下となるようは緩和過程が全体に占める割合は15~20%と見積られる。

応力緩和に対する予備時効の影響は、脆化の速さとは無関係に、 x が0.36~1の組成範囲の合金でほとんど同じと認められた。従って材料の脆化が何らかの構造緩和的变化に帰因するとしても、緩和の速度は問題でなく、緩和した構造自体にその理由を求めねばならないと思われる。

高分解能電子顕微鏡による観察から、非晶質の構造は微結晶組織として解釈できることがわかった。Fe75 ($x = 0.75$) の試料では微結晶はbcc構造であった。材料を時効すると結晶の見掛けの格子定数が減少し、この変化と延性-脆性遷移とが良好な対応をしめした。回折強度の理論計算によれば、見掛けの格子定数の減少は微結晶の大きさがユニットセルの $3 \times 3 \times 3$ 倍程度から $5 \times 5 \times 5$ 倍程度に成長することによって生じることが推論される。

Walter ら²²⁾は $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 非晶質合金においては、時効によるPの偏析が脆化の原因になると報告している。このような、AQの状態では強制的に固溶していた半金属元素の拡散も、格子定数の変化の大きな原因となりうるであろう。

以上のような見掛けの格子定数の変化を含む何らかの構造変化が、 $0.6 \leq x \leq 0.75$ 付近の組成の合金においてはその γ 変形に対する抵抗を急激に増加させ、材料を脆化させる。現在、非晶質の γ 変形の計算機シミュレーションなども活発に行われているので、近い将来に脆化の機構が明らかになることが期待される。

参 考 文 献

- 1) T. Masumoto and R. Maddin : Acta Met., 19 (1971) 725.
- 2) H. S. Chen and C. E. Miller : Rev. Sci. Instr., 41 (1970), 1237.
- 3) T. Egami, P. J. Flanders, and C. D. Graham, Jr. : Appl. Phys. Letters, 26 (1975), 128.
- 4) H. S. Chen, S. D. Ferris, E. M. Gyorgy, H. J. Leamy, and R. C. Sherwood : Appl. Phys. Letters, 26 (1975), 405.
- 5) 三寺正雄, 大沼繁弘, 渡辺 清, 増本 健: 日本金属学会講演概要, (1975.10), 341.
- 6) R. Pond, Jr. and R. Maddin: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), 2475.
- 7) 井上明久, 増本 健, 菊地紀雄, 峯村哲郎: 日本金属学会誌, 42 (1978), 294.
- 8) 井上明久, 増本 健, 木村久道: 日本金属学会誌, 42 (1978), 303.
- 9) M. Naka, S. Tomizawa, T. Masumoto, and T. Watanabe : Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Section I, MIT Press, (1976), 273.
- 10) R. S. Williams and T. Egami : IEEE Trans. Mag., MAG-12, (1976), 927.
- 11) D. G. Holloway : The Physical Properties of Glass, Wykeham Publications (London) Ltd., 1973 : 大井喜久夫訳: ガラスの物理, 共立出版 (1977), 175.
- 12) C. A. Pampillo and D. E. Polk : Acta Met., 22 (1974), 741.
- 13) H. S. Chen : Mat. Sci. Engg., 26 (1976), 79.
- 14) F. E. Luborsky, J. J. Becker, and R. O. McMary : IEEE Trans. Mag., MAG-11, (1975), 1644.
- 15) F. E. Luborsky and J. L. Walter : Mat. Sci. Engg., 35 (1978), 255.
- 16) G. C. Chi, H. S. Chen and C. E. Miller : J. Appl. Phys., 49 (1978), 1715.
- 17) 東 健一, 長倉三郎: 緩和現象の化学, 岩波書店 (1973), 205.
- 18) R. W. Keys : J. Chem. Phys., 29 (1958), 467.
- 19) A. S. Argon and H. Y. Kuo : J. Non-Crystalline Solids, 37 (1980), 241.
- 20) H. S. Chen : Acta Met., 22 (1974), 1505.

- 21) P. Chaudhari, J. F. Graczyk, and S. R. Herd : Phys. Stat. Sol., B51, (1972), 801.
- 22) J. L. Walter, F. Bacon, and F. E. Luborsky : Mat. Sci. Engg., 24 (1976), 239.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 溶融状態から急冷したPd-Ni-Si合金の組織観察, 深町正利, 星本健一, 吉田秀彦, 日本金属学会第82回大会, 53, 4.
- 2) $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 非晶質合金の低温時効による組織変化と機械的性質, 星本健一, 深町正利, 吉田秀彦, 日本金属

学会第82回大会, 53, 4.

- 3) 非晶質 $\text{Pb}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ 合金の構造, 深町正利, 星本健一, 吉田秀彦, 日本金属学会第85回大会, 54, 10.
 - 4) Structure of Amorphous $(\text{Fe}_{75}\text{Ni}_{25})_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ Alloy, M. Fukamachi, K. Hoshimoto, and H. Yoshida, 4th International Conference on Rapidly Quenched Metals, August, 1981.
- (誌上)
- 1) Structure of Amorphous $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Si}_{20}$ Alloy, M. Fukamachi, K. Hoshimoto, and H. Yoshida, Scripta Metallurgica, 13 (1979), 807.

複雑な荷重下での疲れ特性に関する研究

経常研究

疲れ試験部

田中紘一*、松岡三郎、神津文夫**、宮沢和徳***

木村 恵、西島 敏

昭和52年度～54年度

要 約

実際の機械や構造物は荷重負荷の分布や幾何学的形状に基づく複雑な多軸応力条件のもとにさらされているほか、負荷自身も時間的変動が伴う、いわゆる実働荷重条件下で疲れ破壊が生ずるのが普通である。たとえば、火力発電機のタービン軸においては、軸荷重とねじり荷重が組み合さって作用しており、また電氣的負荷の変動に伴い時間的に変化する荷重が加わるが、特に落雷事故などの場合には著しい過大荷重が生じることも往々にしてある。ところが、疲れ破壊に関するこれまでの研究の大部分は1種類だけの荷重が一定振幅で作用する条件下で行われる基礎的な範囲に止まっており、このような実験室的データと現実の設計との間を結ぶ中間領域での研究は著しく少ない。

著者らは実働荷重下における機器の疲れ強さを評価することを窮極の目的としているが、本研究は、その第一歩として、軸荷重とねじり荷重が組み合さった場合及び定常な小荷重繰返しに過大荷重が作用した場合の2種類の荷重条件下で、種々の変数を系統的に変えて疲れ挙動を調べたものである。

組み合わせ荷重に関しては、軸荷重とねじり荷重が共に繰返し負荷される場合の疲れ特性はすでに SNCM439鋼について明らかにしてきたが、これに続き A7075-T6 アルミニウム合金につき同種の研究を行った。また、軸荷重とねじり荷重のどちらか一方が静的に負荷される場合についても検討した。

最近では潜在する欠陥などからの疲れき裂伝ばを考慮した設計が行われるようになってきているが、過大荷重は疲れき裂の発生よりも伝ば過程に大きな影響を及ぼす。そこで、本研究では過大荷重作用後に疲れき裂伝ばが遅延する現象を、材料、試験片形状、荷重形式などの諸因子を変えて詳しく調べ、各因子の効果を定量的に評価するとともに、き裂伝ばが遅延を起すメカニズムをも明らかにした。

本研究により、従来の基礎的な一軸の定常荷重下での研究からは予測できなかった多くの重要な現象が明らかになった。また、組み合わせ荷重下の疲れ特性及び過大荷重作用後の疲れき裂伝ば特性は共に材料感性があるが、それらは基本的に材料の繰返し変形特性と密接に関連していることがわかり、今後この方面の系統的研究を進めることの重要性が指摘された。

1. 緒 言

実際の機械や構造物は荷重負荷の分布や幾何学的形状に基づく複雑な応力条件にさらされているほか、負荷自身も時間的変動を伴うという、いわゆる実働荷重

条件下で疲れ破壊を生ずるのが普通である。たとえば、火力発電機のタービン軸においては、軸荷重とねじり荷重が組み合さって作用しており、また電氣的負荷の変動に伴う応力変化を受けるが、特に落雷事故などの場合には著しい過大荷重が生ずることも往々にしてあ

- * 現在長岡科学技術大学
- ** 現在群馬県立前橋工業高等学校
- *** 現在上松町立上松中学校

ある。著者らは、このような実働条件下における機器の疲れ強さの評価を窮極の目的としているが、特にこれまでに「金属材料の組み合わせ荷重下の疲れ特性に関する研究」(昭和50・51年度)においては、第1段階として、軸荷重とねじり荷重が同時に作用するときの基本的な疲れ特性をSNCM439鋼について明らかにしてきた。

本研究においては、研究の第2段階として、軸荷重とねじり荷重の組み合わせ荷重下及び定常の小荷重に過大荷重が作用した変動荷重下における疲れ挙動を明らかにすることを目的とし、SNCM439鋼に加えてA7075-T6アルミニウム合金についても検討することとした。SNCM439鋼は大型回転軸をはじめ航空機脚材など、各種の重要部分に広く用いられる高強度構造材で、A7075アルミ合金も航空機構造などに多用される高強度材料であるが、後章で示すように両材料は対照的な性質を示す。また、軸荷重とねじり荷重のどちらか一方が静的に負荷された場合の疲れ挙動についても調べたほか、近年、重要度の高まっている過大荷重の影響については系統的な試験を行い、これを定量的に評価した。

2. 組み合わせ荷重下の疲れ特性

試験片に軸荷重とねじり荷重が同時に作用したときの疲れ特性については、本研究に先立つ研究からSNCM439鋼についての基本的な性質が明らかにされている。^{1)~3)} 本研究では、引続きA7075-T6アルミ合

金について軸荷重とねじり荷重の組み合わせ荷重下における疲れ特性を調べ、先に報告したSNCM439鋼の結果と比較した。また、本研究では、上記の軸荷重とねじり荷重が同時に繰返し負荷される、いわゆる繰返し組み合わせ荷重試験に加え、実用上重要である軸荷重またはねじり荷重の一方を静的に負荷した状態で他方の荷重を繰返し負荷する、いわゆる静的繰返し組み合わせ荷重下での疲れ特性を、SNCM439鋼を用いて調べた。

2. 1. 実験方法

供試材はSNCM439鋼とA7075-T6アルミ合金である。これらの化学成分と機械的性質を表1と表2に示す。疲れ試験は、軸荷重容量 $\pm 300\text{kN}$ 、ねじり荷重容量 $\pm 5\text{kN}\cdot\text{m}$ の組み合わせ荷重疲れ試験機を使用し、繰返し速度 $1\sim 5\text{Hz}$ の間で行った。疲れ試験片は図1(a)と(b)に示す中空と中実の丸棒平滑試験片を用いた。

A7075アルミ合金においては、中空及び中実試験片を用い、軸荷重とねじり荷重が同位相で繰返し負荷される、繰返し組み合わせ荷重試験を荷重制御両振り条件で行った。この場合の試験片表面における繰返し組み合わせ応力比 τ_a/σ_a は0(軸荷重試験)、 $1/4$ 、 $1/\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{3}$ 、 ∞ (ねじり荷重試験)の5水準を選んだ。ここで、 σ_a は軸荷重による軸応力振幅、 τ_a はねじり荷重によるせん断応力振幅で、弾性計算により求めた試験片表面における公称応力である。

SNCM439鋼においては、軸荷重とねじり荷重のうち一方を静的に負荷した状態で他方の荷重を繰返し負荷する、静的繰返し組み合わせ荷重試験を、中空試験片

表1 供試材の化学成分

(a) 鋼

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	B	V	Mo
SNCM439	0.40	0.25	0.63	0.029	0.020	0.13	1.68	0.68	—	—	0.18
HT80	0.12	0.26	0.96	0.010	0.004	0.19	1.05	0.45	0.002	0.05	0.31
A553	0.06	0.17	0.54	0.005	0.006	—	9.10	—	—	—	—
SUS304	0.06	0.53	1.11	0.039	0.010	—	9.04	18.29	—	—	—
SS41	0.17	0.40	0.82	0.014	0.022	—	—	—	—	—	—

(b) アルミ合金

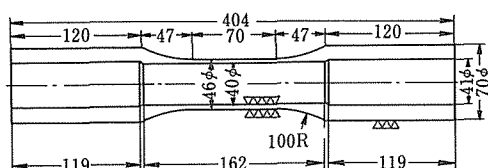
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti
A7075-T6	1.90	0.08	0.20	0.01	2.80	6.10	0.25	0.03
A2017-T3	4.18	0.61	0.32	0.70	0.54	0.194	0.034	—
A5083-O	0.04	0.13	0.17	0.69	4.53	—	0.13	0.01

(c) チタン合金

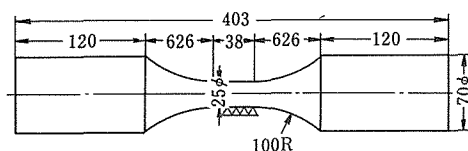
	C	Fe	N	H	O	Al	V
Ti-6Al-4V	—	0.074	0.0081	0.001	0.171	6.20	4.06

表2 供試材の機械的性質

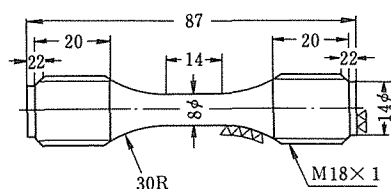
	静的降伏応力 σ_y (MPa)	繰返し降伏応力 σ_{yc} (MPa)	引 張 強 さ σ_B (MPa)	伸 び δ (%)
S N C M 439鋼	942	629	1062	18
H T 80鋼	784	498	843	12
A 553鋼	698	430	745	37
S U S 304鋼	336	—	633	60
S S 41鋼	270	229	441	33
A 7075アルミ合金	570	610	640	11
A 2017アルミ合金	322	476	446	23
A 5083アルミ合金	143	309	313	36
Ti- 6 Al- 4 V チタン合金	980	789	1050	16



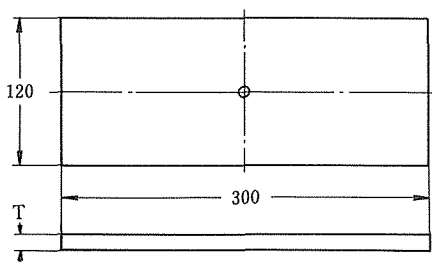
(a) 中空試験片



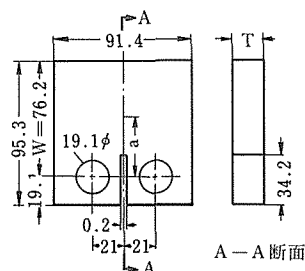
(b) 中実試験片



(c) 低サイクル試験片



(d) CC 試験片



(e) CT 試験片

	形 状	板厚, T (mm)
S N C M 439鋼	C C	4
H T 80鋼	C C	18, 9, 4, 2
	C T	18
A 553鋼	C C	3.5
S U S 304鋼	C C	5
A 2017アルミ合金	C C	5
A 5083アルミ合金	C C	30, 13, 8, 4
	C T	30
チタン合金	C C	5

図1 疲れ試験片

$1/\sqrt{3}, \sqrt{3}$ とした。ここで、 τ_s と σ_s はそれぞれ静的せん断応力と静的軸応力である。

これらの組み合わせ荷重疲れ試験と併行して、材料の繰返し変形特性の目安となる繰返し応力ひずみ曲線を求めるために、軸ひずみ制御低サイクル疲れ試験も行った。試験片は図1(c)に示す丸棒平滑試験片を使用し、これに図2に示すような漸増・漸減するひずみ波形ブロックを繰返し与えた。繰返し応力ひずみ曲線は試験片が破壊するまでのブロック数の1/2において得られる安定なヒステリシスループ群の先端を連ねて求めた。

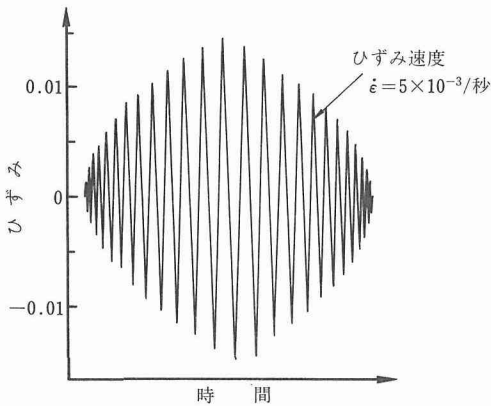
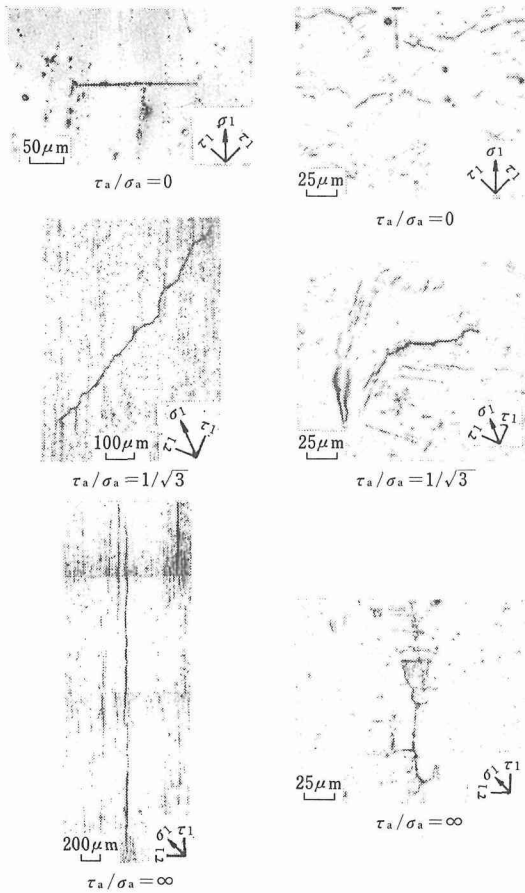


図2 変動ひずみ波形

2. 2. A7075-T6アルミ合金の繰返し組み合わせ荷重疲れ特性

図3、図4及び写真1にA7075アルミ合金における軸荷重とねじり荷重が同位相で組み合わせられた繰返し荷



(a) A7075-T6アルミ合金

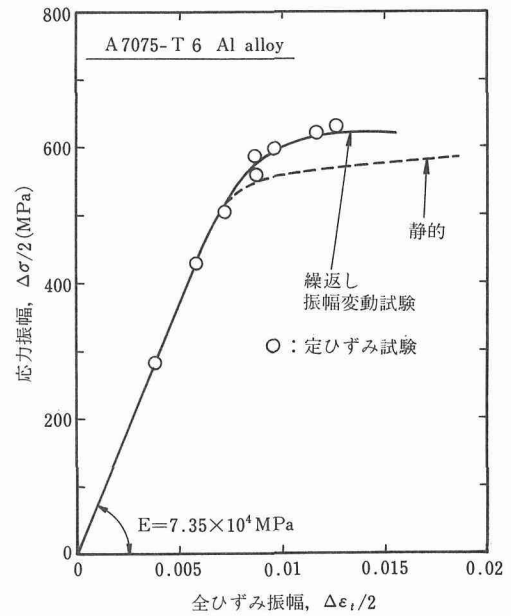
(b) SNCM439鋼

写真1 疲れき裂形態の例

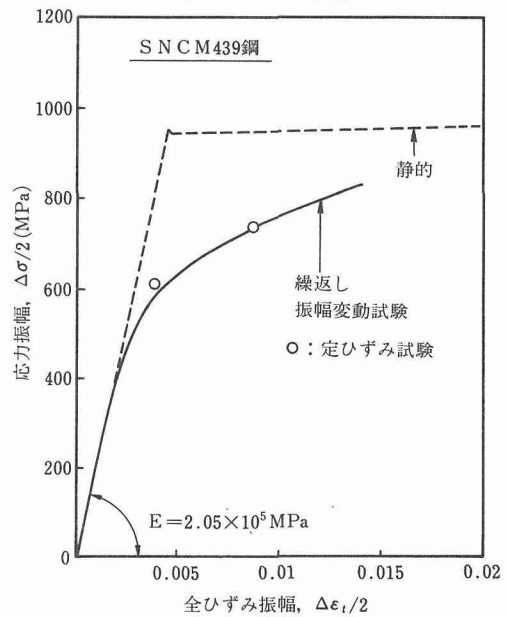
重下の疲れ試験結果を示す。ここには、比較のためにSNCM439鋼で得た同種の結果を対照させて示した。

2. 2. 1. 繰返し応力ひずみ特性

図3は繰返し応力ひずみ曲線を示している。図中の実線は振幅変動試験で求めた結果であり、また丸印は定ひずみ振幅試験で得た応力ひずみ関係を示している。破線は引張試験から得た静的応力ひずみ曲線で、これ



(a) A7075アルミ合金



(b) SNCM439鋼

図3 繰返し応力ひずみ特性

と繰返し応力ひずみ曲線を比較すると、A7075アルミ合金は繰返し硬化、SNCM439鋼は繰返し軟化していることがわかる。

2. 2. 2. 繰返し組み合わせ荷重疲れ特性

図4は組み合わせ荷重下のS-N曲線である。縦軸は次式のミーゼスの等価応力振幅 $\sigma_{eq,a}$

$$\sigma_{eq,a} = (\sigma_a^2 + 3\tau_a^2)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

で整理してある。図中の白印は中空試験片、黒印は中実試験片の結果を表している。A7075アルミ合金とSNCM439鋼はともに、式(1)の等価応力により試験結果を統一的に整理することができ、各組み合わせ応力比におけるデータは最大応力説や最大せん断応力説で整理するよりもはるかによい一致をみせた。しかし、詳細にみると式(1)による試験結果について両材料でそれぞ

れ次のような特徴がある。

SNCM439鋼の場合、S-N曲線の傾斜部においては試験片形状依存性が存在する。中空試験片の結果は組み合わせ応力比 τ_a/σ_a 比に依存しないのに対し、中実試験片の結果は τ_a/σ_a 比が大きくなり、せん断応力成分が大きくなると高応力側に移動している。一方、繰返し数 2×10^6 回付近においては試験片形状依存性はなくなる傾向となるが、その領域での疲れ限度は τ_a/σ_a 比が大きくなるほど高くなっている。

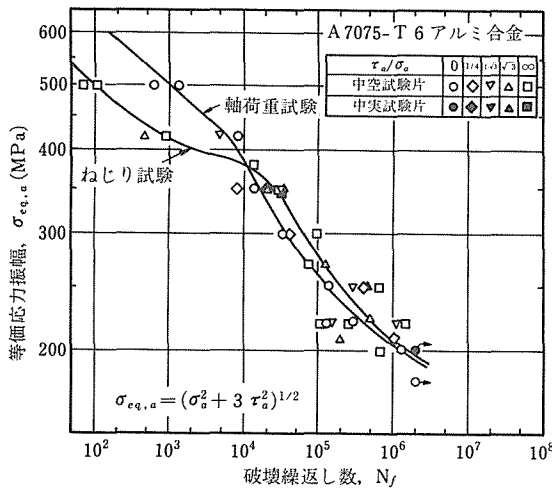
A7075アルミ合金の場合、 2×10^6 回付近の疲れ強さが厳密には求まっていないので、この付近ではSNCM439鋼と比較できないが、傾斜部における挙動は大幅に異なる。すなわち、アルミ合金では、中空と中実試験片の結果は一致し、試験片形状依存性は存在しない。また、 τ_a/σ_a 比依存性は高寿命側ではデータのばらつきのために明確ではないが、傾向としてはせん断応力成分が大きくなるほど疲れ強さは高くなっている。しかし、 $\sigma_{eq,a}$ が400MPa以上で寿命が 10^3 回以下の低寿命側では、強度関係の逆転が起こり、 τ_a/σ_a が $\sqrt{3}$ 以上では、同じ応力値に対して寿命が1桁ほど小さくなる。同様な結果はLindley⁴⁾による76Sアルミ合金を用いた曲げとねじりの組み合わせ荷重疲れ試験においてもみられている。

2. 2. 3. 疲れき裂の形態について

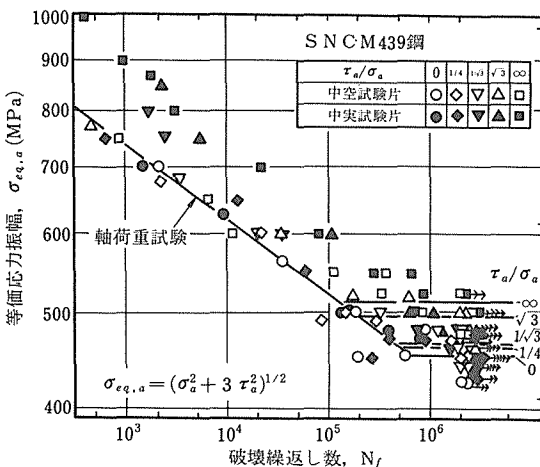
写真1は繰返し組み合わせ荷重下において試験片表面で観察した疲れき裂形態を $\tau_a/\sigma_a = 0, 1/\sqrt{3}, \infty$ の場合について示している。図で試験片軸は紙面の上下方向であり、各試験条件における最大主応力 σ_1 及び最大せん断応力 τ_1 が働く方向は写真中に矢印及び緑で示した。疲れき裂の発生方向は、軸荷重試験 ($\tau_a/\sigma_a = 0$) では σ_1 方向にほぼ垂直となるが、せん断応力成分が大きくなるに従って τ_1 面に沿うようになり、ねじり荷重 ($\tau_a/\sigma_a = \infty$) では完全に試験軸に平行な τ_1 面に発生する。ただし、ねじり荷重試験の場合、詳細に観察すると試験片軸に垂直な方向にもき裂はわずかに伝ばしており、結果として段階状のき裂となっている。

このようなき裂発生方向はアルミ合金と鋼とは同じであるが、き裂発生個数や伝ば形態は両材料で異なる。アルミ合金の場合にはき裂は1個所に発生し、それが伝ばして試験片が破壊する。鋼の場合には複数個のき裂が発生し、それらが連結しながら伝ばして破壊に至る。これらのき裂発生位置はせん断成分が多くなるにつれて組織の不均一に対応した硬度値の低い部分に局在化する傾向となる。³⁾

また、アルミ合金は τ_1 面に沿ったせん断き裂に対し



(a) A7075アルミ合金



(b) SNCM439鋼

図4 繰返し組み合わせ荷重疲れ特性

て安定性が悪く、 $\sigma_{eq,a}$ が400MPa以上になると、不安定破壊を起す。これが図4にみられるような τ_a/σ_a 比に関して強度の逆転関係が生じる原因と考えられる。⁵⁾一方、鋼は引張・圧縮変形に対して安定性が悪く、 $\sigma_{eq,a}$ が700MPa以上になると軸荷重ではネッキング破壊が生じる。¹⁾

2. 2. 4. 考 察

上述のように、S-N曲線の試験片形状依存性及び疲れき裂発生状況はアルミ合金と鋼との間では明らかな相違がある。これについて両材料の繰返し塑性変形挙動の違いという面から考察を試みる。

図3の結果から考えて、アルミ合金は繰返し硬化するために、図4の組み合わせ荷重試験範囲内では弾性変形が保たれているのに反し、鋼は繰返し軟化するために、 2×10^6 回疲れ強さ近傍でさえも繰返し塑性変形が生じていると予測される。

繰返し塑性変形は疲れ現象を支配する重要な因子であるが、組み合わせ荷重試験では、ねじり荷重成分が大きくなると、試験片内部と表面でひずみの勾配が生ずるため、試験片表面に塑性ひずみが発生しようとしても、それは内部の弾性或により拘束される事態が考えられる。この拘束作用は当然中空試験片より中実試験片のほうが著しく強いので、図4にみられるように、疲れ限度近傍でも繰返し塑性変形を有するSNCM439鋼のような材料では、試験片形状依存性が起るものと考えられる。このことは、表面に繰返し塑性ひずみの生じていた中実試験片の内部をくり抜き、再び試験すると、そのひずみ量は当初から中空試験片に発生していたひずみ量と一致したことから確認された。²⁾

また、当然のことながら、試験片表面に繰返し塑性ひずみが生じていると、写真1の鋼の場合のように疲れき裂は多数発生し易くなる。アルミ合金の場合には、試験片全体は弾性挙動を示すから、疲れき裂が多数発生することは起らないが、写真1(a)にみられるような単一の疲れき裂は詳細に調べてみるといずれも加工傷や介在物などのまわりのひずみ集中部に発生していた。⁵⁾

2. 3. SNCM439 鋼の静的繰返し組み合わせ荷重疲れ特性

図5に、軸荷重またはねじり荷重のうち一方を静的に負荷した場合のS-N曲線を示す。縦軸の等価応力振幅 $\sigma_{eq,a}$ としては繰返し応力成分のみを考えて、軸荷重を繰返した場合には $\sigma_{eq,a} = \sigma_a$ 、ねじり荷重を繰返した場合には $\sigma_{eq,a} = \sqrt{3} \tau_a$ とした(式(1)参照)。また、図4の静的負荷のない軸荷重試験($\tau_s = 0$)及びねじり荷重試験($\sigma_s = 0$)の結果もそれぞれ実線または破

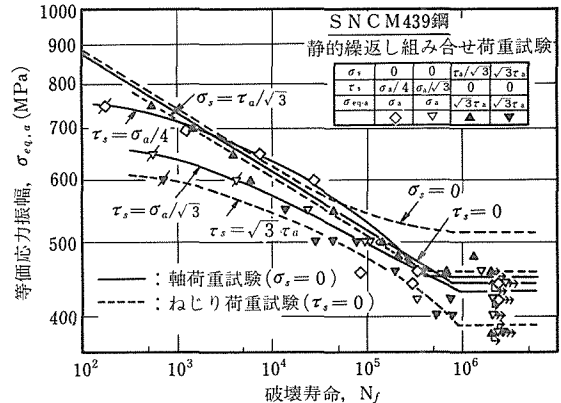


図5 静的繰返し組み合わせ荷重下の疲れ特性(SNCM437 鋼)

線で示した。

静的繰返し組み合わせ荷重試験においては、材料が降伏応力以下に保持されていても、静荷重方向に一樣変形する、いわゆるサイクリック・クリープ現象が起り、最終的にはネッキングあるいはバックリングにより破壊する。図5中のひげ付き記号はこのような破壊様式による結果であるが、当然のことながら寿命は低下し、S-N曲線は低寿命側で湾曲している。一方、高寿命域で疲れ破壊した結果は、静的荷重の作用していない結果($\sigma_s = 0$ 、あるいは $\tau_s = 0$)に比べて、疲れ強さがわずかに低下する傾向にあり、特に繰返しねじり荷重試験(破線)において静的軸荷重の影響が大きいことがわかる。これらの原因についてはいまだ不明確であるが、静的荷重が一軸荷重下における平均荷重と同じ役割りを果たし、疲れき裂の開口レベルを下げ、伝ばを容易にしていることが原因と思われる。

3. 過大荷重による疲れき裂伝ばの遅延挙動⁶⁾

実際の機械や構造物は、前章で述べたような軸荷重とねじり荷重の組み合わせのように多軸性の荷重を受けるほかにも、時間的に変動する荷重を受けるのが普通である。変動荷重は疲れき裂発生過程よりもその後の伝ば過程で一層大きな影響を与える。特に、緒言で述べた火力発電機のタービン軸の例のほかにも、船舶や航空機などにおいては、潜在する欠陥などからの疲れき裂伝ばを考慮した設計が行われるが、嵐に遭遇した時のように偶発的に作用する過大荷重は、その後の疲れき裂伝ばを遅らせ、時には停止させてしまう場合がある。したがって、この過大荷重による遅延効果を考慮しないで設計すると、不経済な過剰品質となってしまふ恐れがある。この意味で、近年過大荷重による疲れき裂伝ばの遅延特性に関心がもたれるようになり、

著者らがこの分野ではじめて系統的研究を推進した結果、現在では各方面で研究が行われるようになっている。

この章では、材料、試験片形状、荷重負荷形式などを变化させて、単一過大荷重作用後の疲れき裂伝ばの遅延挙動を系統的に調べた結果を報告する。

3. 1. 遅延現象のメカニズム

一定振幅の基準繰返し荷重下で伝ばしている疲れき裂に過大荷重を負荷すると、多くの材料のき裂伝ば挙動は図6に示すような遅延の同一パターンを示す。図は縦軸にき裂長さ a をとり、横軸には右図で繰返し数 N 、左図でき裂伝ば速度 da/dN をとって示してあるが、き裂伝ば速度は過大荷重の作用直後でなく、き裂が ω_B だけ伝ばした白丸印の位置で最低となる。この現象を特に遅れ遅延と呼ぶ。その後、伝ば速度は徐々に回復し、始めから ω_D だけ伝ばした黒丸印の位置でもとの基準荷重下の速度に戻る。結果として、過大荷重影響領域 ω_D をき裂が伝ばするに要する繰返し数 N_D は、破線の基準荷重下の繰返し数 N_C よりも大きくなる。この現象のメカニズムは以下のように考えられる。^{6), 7)}

過大荷重を負荷すると、き裂先端には2種類の変化が起る。一つは圧縮残留応力域の形成、もう一つはき裂先端の鈍化である。圧縮残留応力は遅延を起す方向に作用するが、き裂鈍化は逆に圧縮残留応力の効果を打消す方向に作用し、そのために伝ば速度が過大荷重直後に最低とならない遅れ遅延を起こすと考えられる。この考えをもとに、基準荷重に対して2倍の大きさの過大荷重が作用する場合、次式のような遅延挙動を記述する式を導くことができる。^{6), 7)}

$$N/N_C = \frac{[1 + (\omega_D/\omega_B - 1)(a - a_0)/\omega_D]^{1-m} - 1}{(m-1)(\omega_D/\omega_B - 1)},$$

$$0 \leq a - a_0 \leq \omega_B$$

$$N/N_C = \frac{1 - [(a - a_0)/\omega_D]^{1-m}}{(m-1)} + \frac{(\omega_B/\omega_D)^{-m} - 1}{(m-1)(1 - \omega_B/\omega_D)}$$

$$\omega_B \leq a - a_0 \leq \omega_D \quad \cdots \cdots (2)$$

ここで、 m は一定振幅繰返し荷重下の伝ば速度 $(da/dN)_C$ を表示する Paris 式 $(da/dN)_C = C\Delta K^m$ の指数であり、その他の変数の説明は図6に示してある。

式(2)から、 m が大きく、 ω_B/ω_D が小さいほど遅延が強く起ると予測できる。また、過大荷重影響域の寸法 ω_D は過大荷重により導入された残留塑性域寸法に比例し、最大遅延までの距離 ω_B はき裂先端の繰返し塑性域寸法と密接な関係があることなど、遅延挙動の基本的な諸特性を明らかにすることができた。^{6)~8)} また、後述するように(2)式に基づいて計算した理論曲線はいずれも実験結果と非常によく一致した(図9~12参照)。なお、以後の説明で σ_y や ΔK に付けた添字の1と2はそれぞれ基準荷重時と過大荷重時の値を示すものとする。

3. 2. 実験方法

供試材は5種類の鋼、2種類のアルミ合金(A2017-T3, A5083-O)と1種類のチタン合金であり、これらの化学成分と機械的性質を表1と2に示した。表2には、繰返し応力ひずみ曲線上で0.2%塑性ひずみ振幅に対応する繰返し降伏応力 σ_y も示してある。これと静的降伏応力 σ_y を比較すると、鋼とチタン合金は繰返し軟化材、アルミ合金は繰返し硬化材であることがわかる。

試験片は図1(d)の中央き裂(CC)試験片を中心に使用し、比較のため(e)のコンパクト型(CT)試験片も使用した。CC試験片の場合、HT80鋼とA5083アルミ合金においては試験片板厚を4水準に変化させた。

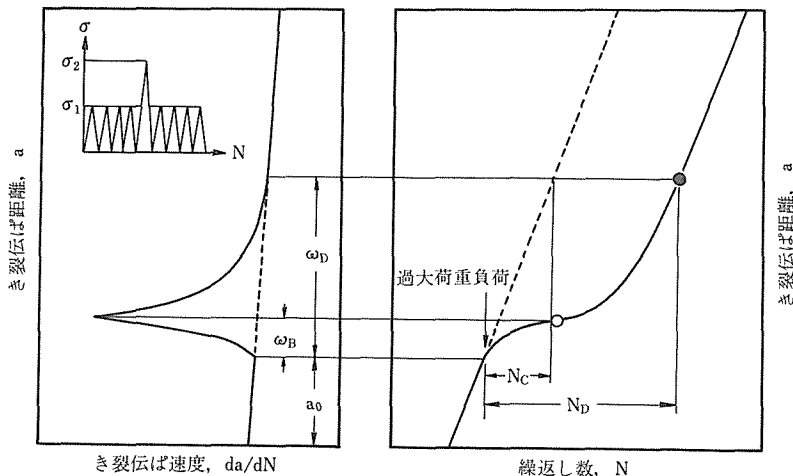


図6 遅延挙動の模型図

疲れき裂伝ば試験は容量150と500kNの油圧サーボ試験機を使用し、繰返し速度10~20Hzで行った。き裂長さは読取り顕微鏡(×50)で測定した。実験は、応力比 $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0$ の基準荷重に $2\sigma_{\max}$ の単一過大荷重を負荷する場合を基本とし、R比が変化した場合、引張方向のみならず圧縮方向にも過大荷重が作用する場合について検討した。以下、これらの実験から明らかになった主要な遅延特性について述べる。

3. 3. 材料による遅延挙動の相違

図7には、遅延挙動を理解する上で基礎となる、一定振幅繰返し荷重($R=0$)下の伝ば速度 $(da/dN)_c$ と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を、合計8種類の材料について両対数グラフ上に示した。鋼の結果は直線となるが、アルミ合金の結果は曲線となり、かつ鋼の結果

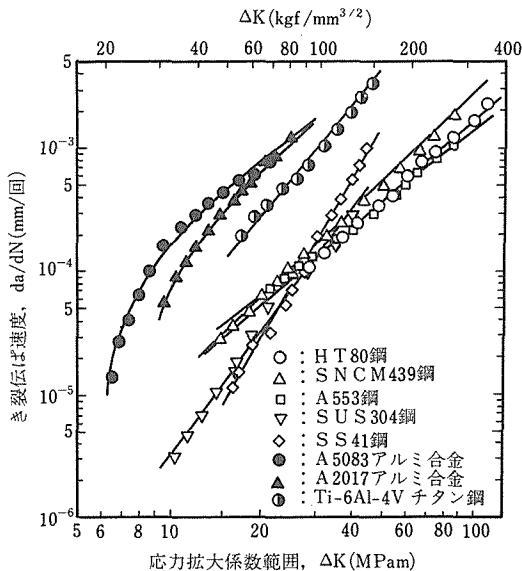


図7 8種類の材料における一定振幅荷重下の疲れき裂伝ば挙動

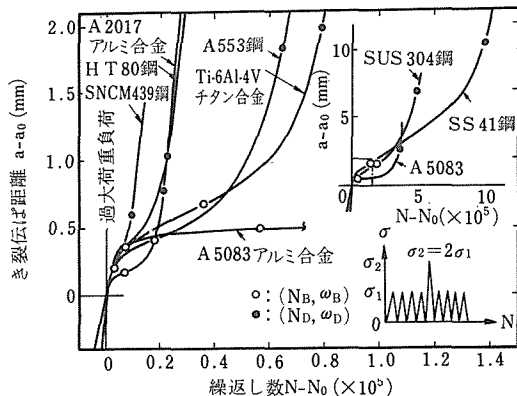


図8 8種類の材料における遅延挙動の例

よりも低 ΔK 側にある。チタン合金の結果は鋼とアルミ合金の中間に位置し、直線となっている。HT80鋼とA5083アルミ合金では、R比と試験片板厚を変化させた試験も行ったが、R比が小さく、板厚が薄くなるほど伝ば曲線は高 ΔK 側に平行移動した。^{9),10)}

図8に、これらの材料において得られた2倍の過大荷重後の遅延曲線を示す。⁸⁾ いま、遅延の強さとして伝ば速度が初期状態に回復するまでの繰返し数 N_D をとると、それは、鋼ではSS41で最大、SNCM439鋼で最低であり、アルミ合金ではA5083のほうがA2017より大きく、明らかに強度依存性が認められる。

図9には、相対遅延強さ N_D/N_C と過大荷重影響域の相対寸法 ω_B/ω_D の関係を示す。このように無次元化すると、遅延強さの強度依存性を取除いて比較できるが、材料間ではアルミ合金が最も強い遅延を起すことがわかる。なお、図9中には式(2)より $m=2, 3, 4$ の場合につき計算した理論曲線を実線で示した。この曲線をもとに考えると、アルミ合金が強い遅延を示すのは、全般的に ω_B/ω_D が小さいことと m 値が高いことに起因する。アルミ合金で ω_B/ω_D 値が小さい理由は、この材料が繰返し硬化材であるため、き裂先端に生じる繰返し塑性域寸法が小さいことと関係しよう。なおSS41とSUS304鋼は図7に示すように m 値が大きいかかわらず他の鋼とほぼ同じ遅延の強さを示すのは、これら両材料においては過大荷重負荷時に大規模降伏が起ったことによる。⁸⁾

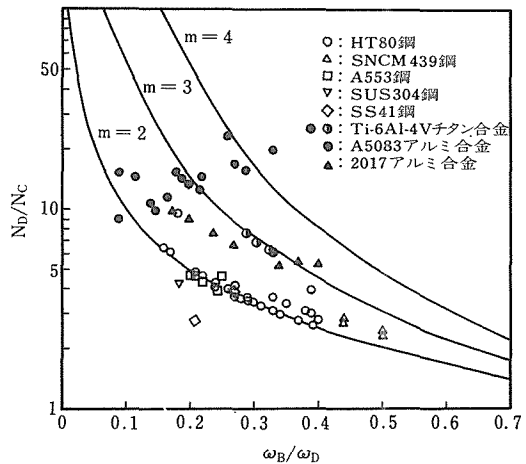


図9 相対遅延強さ N_D/N_C と過大荷重影響域の相対寸法 ω_B/ω_D の関係

3. 4. 試験片形状による遅延挙動の相違

遅延現象においては、過大荷重により導入された広い圧縮残留応力域をき裂が伝ばするため、一定振幅繰

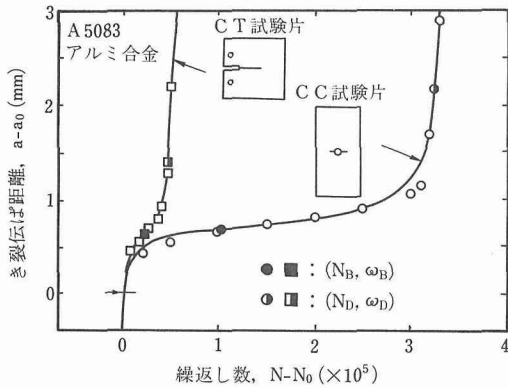


図10 遅延挙動に与える試験片形状の影響

返し荷重下では問題とならないき裂先端のわずかな弾塑性挙動の相違が顕在化することがある。

図10に、A5083アルミ合金のC C試験片とC T試験片を用いて行った過大荷重試験結果を示す。両試験片で過大荷重負荷直前の ΔK_I と $(da/dN)_c$ はともに等しい。一定振幅下のき裂伝ぱでは、C CとC T試験片による結果にまったく差はなかったが、過大荷重後の遅延はC T試験片よりもC C試験片ではるかに強く起きている。この場合、 ω_B 値は両者でほぼ等しいが、 ω_D 値には約30%程度の差が認められる。

これらの結果は、遅延の試験片形状依存性がき裂先端の極く近傍の応力状態ではなく、むしろある程度離れた場所における応力状態の相違に起因していることを示している。事実、C T試験片では曲げ応力が作用するために、き裂先端の塑性域形状はC C試験片のそれとかなり異なることが有限要素法による解析でも明らかであり、¹¹⁾ またひずみ分布の測定結果もそれを裏付けている。¹²⁾ このような性質は今後、実際の構造物における遅延挙動を理解する上で重要な点となろう。

類似のことが試験片板厚を変化させても起る。すなわち、板厚が増すときき裂先端は平面ひずみ状態が支配的となり、これにつれて塑性域寸法は小さくなる。したがって、遅延は板厚の増加とともに弱くなる。一定板厚の場合でも試験片表面と内部では平面ひずみ度に相違があるため、まったく同様の理由で遅延の強さが異なり、き裂前縁は過大荷重後に内部の平面ひずみ領域で先行する。

写真2はこのような様子をビーチマーク法で調べた結果である。¹⁰⁾ $N=2.5 \times 10^5$ 回に対応するビーチマークは過大荷重直後のそれと比べてき裂が内部で著しく先行していることを示している。この現象はたとえば厚板材の表面から内部に進行する表面き裂などにおい

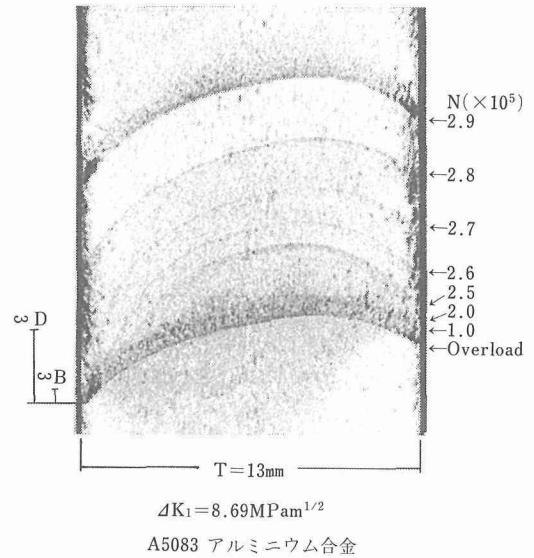


写真2 過大荷重後の疲れき裂前縁の変化様相

て十分に留意すべきである。

3. 5. 荷重負荷形式による遅延挙動の相違

遅延は過大荷重を負荷する方法にも敏感に依存する。基準荷重に対する過大荷重の比 $r = \sigma_2 / \sigma_1$ を大きくすると、過大荷重による圧縮残留応力が広がるので、遅延は強くなり、極端な場合にはき裂は停留する。⁷⁾

r 比を一定にして、基準荷重の応力比 R を増加させると、遅延は弱くなる。⁹⁾ これは、 R 比の増加に伴い引張時に形成される塑性域寸法が大きくなるので、過大荷重による圧縮残留応力が早く解放されてしまうことが原因である。図11はA5083アルミ合金の結果($R \leq 0$, $r = 2$)の1例であるが、 R 比の増加とともに ω_D 値が小さくなり、遅延も弱くなっている。

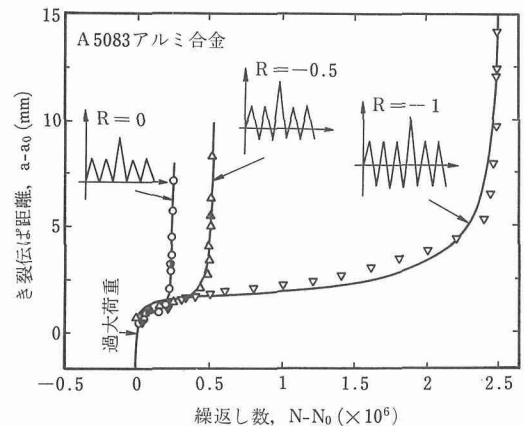


図11 遅延挙動に与える応力比Rの影響

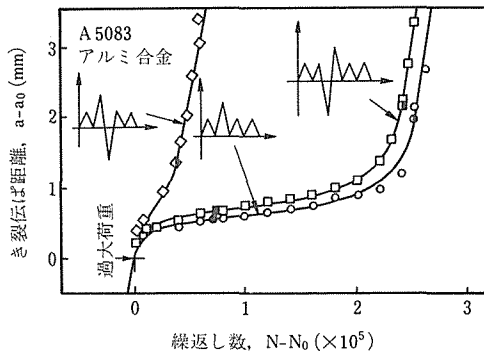


図12 遅延挙動に与える圧縮過大荷重の影響

実際の機械や構造物においては、上述したような引張方向のみならず、圧縮方向にも過大荷重が加わる場合がある。この場合、図12に示すように過大荷重の負荷順序が大きな因子になる。⁶⁾ 引張—圧縮過大荷重の場合、遅延は引張過大荷重のみの結果に比べて著しく弱くなるが、圧縮—引張過大荷重の場合、遅延は引張過大荷重の結果とほぼ一致する。また、圧縮過大荷重のみの場合には、遅延は起らず、逆にわずかの加速現象がみられる。これらの現象は、引張過大荷重前に圧縮過大荷重を負荷すると、き裂が閉じているために、圧縮過大荷重はき裂先端に何らの影響をおよぼさないが、引張過大荷重後ではき裂が鈍化しているために、圧縮過大荷重は引張過大荷重により導入された圧縮残留応力を解放することが原因であると解釈できる。これらのことは変動荷重下でのき裂伝ば速度を理解する上で参考になると考えられる。

4. まとめ

本研究では、実際の機械や構造物が受ける実働荷重下の疲れ特性を解明する目的で、軸荷重とねじり荷重が組み合わせた場合及び一定振幅繰返し荷重に過大荷重が作用した場合の2種類の荷重状態につき、各種の変数を変えて疲れ挙動を調べた。得られた結果をまとめると次のようになる。

- 1) 軸荷重とねじり荷重の組み合わせ荷重疲れ特性
 - (a) 繰返し組み合わせ荷重下の結果はミーゼスの等価応力 σ_e で最もよく整理できた。ただし、組み合わせ応力比 τ_a/σ_a が大きくなるに従って、SNCM 439 鋼のS—N曲線は中空試験片よりも中実試験片のほうが高応力側になったが、A 7075—T 6 アルミ合金ではこのような試験片形状依存性は存在しなかった。この場合に試験片表面に発生した疲れき裂の伝ば方向は τ_a/σ_a 比が大きくなるにつれて試験片軸方向に沿うよ

うになり、この挙動は両材料で同じであったが、き裂の発生個数は鋼では複数であったのに対し、アルミ合金では単一であった。このような相違は鋼が繰返し軟化材、アルミ合金が繰返し硬化材であることに起因した。

- (b) 静的繰返し組み合わせ荷重下の疲れ限度は静的荷重の作用しない場合に比べて大差ないが、静的荷重が作用すると疲れ限度は低下する傾向にあり、その傾向は静的軸荷重が作用した場合のほうが大きくなった。

2) 過大荷重による疲れき裂の遅延挙動

- (a) 過大荷重後の遅延挙動は m と ω_B/ω_D の2種類の変数によって数式表示することができた。
- (b) 5種類の鋼、2種類のアルミ合金と1種類のチタン合金においては、遅延の強さはアルミ合金で最大、鋼で最低となり、チタン合金が両者の中間となった。これは、アルミ合金が繰返し硬化材で、 ω_B/ω_D 値が小さく、 m 値が大ききことと関係した。
- (c) 遅延現象においてはき裂先端のわずかな弾塑性挙動の相違が顕在化するため、C T試験片よりもC C試験片で、また厚い試験片よりも薄い試験片で遅延は強く起こった。
- (d) 遅延は荷重負荷形式にも依存し、過大/基準応力比 r が大きく、また同 r 比では応力比 R が小さくなるほど遅延は強くなった。また、過大荷重の負荷順序にも遅延は依存し、引張・圧縮過大荷重のもとでは引張過大荷重の場合に比べて遅延は著しく弱くなったが、圧縮・引張過大荷重下では圧縮過大荷重は遅延にほとんど影響を与えなかった。

本研究で使用した軸荷重とねじり荷重が組み合わせた場合及び過大荷重が作用した場合の荷重形式は現実の実働荷重に比べて極めて簡単で、かつほんの一部分でしかないが、このような簡単な荷重のもとにおいても、材料、試験片形状、荷重形式などの影響に関して、基礎的な一軸の定常荷重下の結果からは予測できない現象が明らかになり、実際の設計に対して極めて実用的な情報を与えることができた。

特に、材料に関しては、繰返し塑性変形挙動を明らかにすることが重要であることが判明し、本研究半ばより機械構造用鋼を用いた系統的な低サイクル試験を行い、繰返し応力ひずみ曲線の迅速決定法を開発することができた。¹³⁾ この繰返し応力ひずみ曲線上で定義した繰返し降伏応力は疲れ限度とよい対応関係があるなど、疲れを考える上で重要な特性値であることが明らかとなった。この研究は疲れデータシートの一環

として行われている機械構造用鋼の基準的疲れ強さを求める業務を補佐するものであったが、昭和56年度より同材料の低サイクル疲れデータシートを作成する業務へと発展することができた。

参 考 文 献

- 1) 田中絃一, 松岡三郎, 西島 敏: 日本機械学会論文集, 45 (1979), 195.
- 2) 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳: 同上, 45 (1979), 204.
- 3) 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳: 鉄と鋼, 7 (1978), 254.
- 4) W. N. Lindley: ASTM STP, 52 (1952), 818.
- 5) 田中絃一, 松岡三郎, 木村 恵: 日本機械学会講演論文集, No. 800-11 (1980), 125.
- 6) 松岡三郎, 学位論文: 単一過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延挙動に関する研究.
- 7) S. Matsuoka and K. Tanaka: Eng. Fract. Mech., 10 (1978), 515.
- 8) S. Matsuoka and K. Tanaka: J. Mat. Sci., 13 (1978), 1335.
- 9) S. Matsuoka and K. Tanaka: Eng. Fract. Mech., 11 (1978), 703.
- 10) S. Matsuoka and K. Tanaka: Eng. Fract. Mech., 13 (1980), 293.
- 11) S. G. Larsson and A. J. Carlsson: J. Mech. Phys. Solids, 21 (1973), 263.
- 12) 田中絃一, 松岡三郎, V. Schmidt, M. Kuna: 日本機械学会論文集, A 46 (1980), 853.
- 13) 西島 敏, 田中絃一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫: 同上, A 46 (1980), 1314.
- 14) 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳, 同上.
- 15) S N C M 8 鋼の組み合せ荷重疲れ特性 (続報, 時間強さの試験片形状依存性), 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳, 同上.
- 16) J I S 機械構造用炭素鋼の繰返し応力ひずみ曲線, 田中絃一, 松岡三郎, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第95回講演大会, 53. 4.
- 17) 球状黒鉛鉄の疲れき裂伝ば特性, 田中絃一, 西島 敏, 松岡三郎, 同上.
- 18) 疲れき裂伝ば式における指数 m と ΔK_{th} 値との関係, 田中絃一, 同上.
- 19) A5083Al 合金の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす試験片板厚の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 日本機械学会第56期全国大会, 53. 10.
- 20) 疲労破壊機構図 (Fatigue Fracture Mechanism Map) 作製の試み (第1報, 鋼の疲労き裂伝ば式の一般的な傾向), 田中絃一, 同上.
- 21) 過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす試験片板厚の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 同上.
- 22) ダクタイル鉄管の曲げ疲れ強さの破壊力学的解析, 田中絃一, 松岡三郎, 日本鉄鋼協会第96回講演大会, 53. 10.
- 23) 過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす基準荷重応力比の影響, 田中絃一, 松岡三郎, 神津文夫, 同上.
- 24) 単一過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延挙動, 松岡三郎, 田中絃一, 日本材料学会疲労シンポジウム, 53. 11.
- 25) H T 80鋼の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす基準荷重の応力比の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 日本機械学会第56期通常総会講演会, 54. 4.
- 26) 疲労破壊機構図作製の試み (第4報, 枢軸点Pbに対する検討), 増田千利, 田中絃一, 西島 敏, 同上.
- 27) J I S 機械構造用鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中絃一, 阿部孝行, 松岡三郎, 同上.
- 28) 疲れき裂伝ばの遅延現象に与える試験片形状の影響, 田中絃一, 松岡三郎, V. Schmidt, M. Kuna, 日本機械学会第57期全国大会講演会, 54. 10.
- 29) 疲れき裂伝ばの遅延現象に与える圧縮過大荷重の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 同上.
- 30) 鋼の低サイクル疲れ特性と疲れき裂先端の損傷, 田中絃一, 同上.
- 31) 球状黒鉛鉄の疲れ特性, 田中絃一, 西島 敏, 松岡三郎, 日本鉄鋼協会第98回講演大会, 54. 10.
- 32) Cr 及び Cr, Mo 鋼の繰返し応力ひずみ曲線, 田中絃一, 松岡三郎, 神津文夫, 西島 敏, 同上.
- 33) 溶接継手の疲れ特性に与えられる周期的単一過大荷重の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫: 日本機械学会第56期通常総会講演会, 55. 4.
- 34) A5080アルミ合金の疲れき裂伝ばの遅延挙動に与える圧縮過大荷重の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 同上.
- 35) J I S 機械構造用炭素鋼並びに Cr 及び Cr-Mo 鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中絃一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫, 同上.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 疲れき裂伝ばの遅延挙動と切欠き底のき裂伝ば挙動の類似性, 松岡三郎, 田中絃一, 日本機械学会第54期通常総会講演会, 52. 4.
- 2) 基準荷重の応力比が正の場合の疲れき裂伝ばの遅延現象, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 同上.
- 3) S N C M 8 鋼の組み合せ荷重疲れ試験 (第5報), 田中絃一, 宮沢和徳, 松岡三郎, 同上.
- 4) 疲れき裂伝ば式における常数 c と m の関係, 田中絃一, 松岡三郎, 同上.
- 5) リブ十字形隅肉継手溶接部よりの疲れき裂の発生と伝播, 田中絃一, 松岡三郎, 日本鉄鋼協会第93回講演会, 54. 4.
- 6) 過大荷重負荷に伴う疲れき裂伝ばの遅延現象, 田中絃一, 松岡三郎, 神津文夫, 同上.
- 7) 組み合せ荷重疲れ試験によって生じたき裂形態, 田中絃一, 宮沢和徳, 松岡三郎, 同上.
- 8) A5083Al 合金の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす応力比の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 日本機械学会創立80周年記念学術講演会, 52. 10.
- 9) S N C M 8 鋼の組み合せ荷重疲れ試験 (第6報), 田中絃一, 宮沢和徳, 松岡三郎, 同上.
- 10) ダクタイル鉄管の曲げ疲れ強さ, 田中絃一, 松岡三郎, 神津文夫, 日本鉄鋼協会第94回講演会, 52. 10.

- 夫, 同上.
- 36) 鋼の疲れ限度を定めている欠陥の大きさの推定, 田中絃一, 日本鉄鋼協会第99回講演会, 55. 4.
(誌上)
- 1) Fatigue Strength of Steel Beams with Bracket Plate Welded to Tension Flange, K. Tanaka, S. Matsuoka, M. Kawahara and N. Iwasaki, Eng. Fract. Mech., 9 (1977), 585.
 - 2) Fatigue Strength of Cross Girder Connections Constructed with 9%Ni Steel Plate, K. Tanaka and S. Matsuoka Proceeding of 4th ICF, 2 (1977), 1273.
 - 3) The Strength of JIS SNCM 8 Steel under Combined Alternating Stress, K. Tanaka and S. Matsuoka, ibid, 2 (1977), 1161.
 - 4) A Tentative Explanation for Two Parameters, C and m, in Paris Equation of Fatigue Crack Growth, K. Tanaka and S. Matsuoka, Int. J. Fracture, 13 (1977), 563.
 - 5) 疲れき裂伝ばにおよぼす過大荷重の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 日本機械学会論文集, 44 (1978), 375.
 - 6) Delayed Retardation Phenomena of Fatigue Crack Growth Resulting from a Single Application of Overload, S. Matsuoka and K. Tanaka, Eng. Fract. Mech., 10 (1978), 515.
 - 7) SNCM 8 鋼の組み合せ荷重疲れ試験におけるき裂の発生と伝ば, 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳, 鉄と鋼, 7 (1978), 254.
 - 8) Delayed Retardation Phenomena of Fatigue Crack Growth in Various Steels and Alloys, S. Matsuoka and K. Tanaka J. Mat. Sci., 13 (1978), 1335.
 - 9) 過大荷重後の疲れき裂伝ばの遅延現象におよぼす試験片板厚の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 日本機械論文集, 45 (1979), 1135.
 - 10) Influence of Stress Ratio at Baseline loading on Delayed Retardation Phenomena of Fatigue Crack Growth in A553 Steel and A5083 Aluminium Alloy, S. Matsuoka and K. Tanaka, Eng. Fract. Mech., 11 (1979), 703.
 - 11) SNCM 8 鋼の組み合せ荷重疲れ特性 (第1報, 実験方法と実験結果), 田中絃一, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 45 (1979), 195.
 - 12) SNCM 8 鋼の組み合せ荷重疲れ特性 (第2報, 時間強さの試験片形状依存性), 田中絃一, 松岡三郎, 宮沢和徳, 同上, 45 (1979), 204.
 - 13) The Fatigue Strength of Centrifugally Cast Spheroidal Graphite Iron Pipe, K. Tanaka and S. Matsuoka, Eng. Fract. Mech., 12 (1979), 221.
 - 14) A Correlation of ΔK_{th} -Value with the Exponent, m, in the Equation of Fatigue Crack Growth for Various Steels, K. Tanaka, Int. J. Fracture, 15 (1979), 57.
 - 15) 疲れき裂伝ばの遅延挙動におよぼす基準荷重応力比の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 神津文夫, 日本機械学会論文集(A), 46 (1980), 134.
 - 16) Fatigue Property of JIS-SUCM 8 Steel under In-Phase Combined Axial loading and Torsion, K. Tanaka, S. Matsuoka and M. Miyazawa, Trans. Nat. Res. Int. Metals, 21 (1979), 85.
 - 17) The Influence of Sheet Thickness on Delayed Retardation Phenomena in Fatigue Crack Growth in HT80 Steel and A5083 Aluminium Alloy, S. Matsuoka and K. Tanaka, Eng. Fract. Mech. 13 (1980), 293.
 - 18) A5083Al 合金の疲れき裂伝ばの遅延挙動におよぼす試験片板厚の影響, 松岡三郎, 田中絃一, 日本機械学会論文集(A), 46 (1980), 379.
 - 19) 疲れき裂伝ばの遅延挙動に与える試験片形状の影響, 田中絃一, 松岡三郎, V. Schmidt, M. Kuna, 同上, 46 (1980), 853.
 - 20) JIS 機械構造用炭素鋼並びに Cr 及び Cr-Mo 鋼の軸荷重疲れ特性, 西島 敏, 田中絃一, 松岡三郎, 阿部孝行, 神津文夫, 同上, 46 (1980), 1314.
 - 21) 鋼の疲労き裂伝ば特性の破壊機構と冶金的组织による分類, 増田千利, 田中絃一, 西島 敏, 同上, 46 (1980), 247.

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	中	川	龍	一
研究報告集 小委員長	田	中	千	秋
委 員	大	河	内	真
〃	小	山	一	男
〃	佐	藤		彰
〃	城	田		透
〃	武	内	丈	児
〃	中	村	森	彦
〃	平	田	俊	也
〃	星	本	健	一
事務局	管	理	部	企
	画	課	普	及
	係			

研 究 報 告 集 3

(昭和57年版)

昭和57年 3 月10日 印刷

昭和57年 3 月20日 発行

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

本 所 〒153 東京都目黒区中目黒 2 丁目 3 番12号
TEL (03) 719-2271(代)

筑波支所 〒305 茨城県新治郡桜村千現1丁目2番1号
TEL (0298)51-6311(代)

印刷所 株式会社 三興印刷

〒160 東京都新宿区信濃町12
TEL (03)359-3841(代)
