

ISSN 0285-7030

研究報告集 5

昭和59年版

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

研 究 報 告 集 5

昭 和 59 年 版

目 次

特 別 研 究

海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究.....	1
----------------------------	---

原 子 力 研 究

核融合炉構造材料に関する基礎的研究(最終報告).....	14
------------------------------	----

科学技術振興調整費研究

高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究.....	28
--------------------------	----

指 定 研 究

超強力鋼の開発に関する研究.....	42
連続溶解還元技術の確立に関する研究.....	58
クリーン・モールド(無公害水溶性鋳型)のリサイクル・システムに関する研究.....	73

経 常 研 究

蒸気急冷法による合金薄膜の作製と物性に関する研究.....	88
計測データの変換処理システムとその応用に関する研究.....	96
強力材料の水素環境脆性に関する研究.....	108
金属材料の極微量分析並びに多元素同時定量に関する研究.....	119
耐熱金属材料の表面偏析と高温酸化における炭素の挙動に関する研究.....	132
高温用鋼の応力リラクセーション及び変動荷重クリープに関する研究.....	142

調 査 研 究

環境強さ試験法に関する調査研究.....	155
----------------------	-----

技 術 報 告

連続底吹製錬炉の試作.....	170
-----------------	-----

海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究

特別研究

強力材料研究部

内山 郁，角田方衛，斎藤鉄哉，浜野隆一

堀部 進，丸山典夫

昭和54年度～昭和56年度

要 約

将来、海洋構造物用材料として、強力鋼の使用量が增大することを考慮して、強力鋼の性能改善及び信頼性向上に関する研究を行った。その際、海洋構造物用強力鋼に要求される重要な特性である溶接性、応力腐食割れ性、及び耐腐食疲れ性に、特に注目した。

溶接性に関しては、HY130系鋼あるいはT 1 系鋼において、高温割れ感受性は添加合金成分を制御することにより改善の可能性があること、また溶接前の組織によって溶接再現熱影響部の靱性が異なることなどが明らかになった。

応力腐食割れに関しては、人工海水中自然腐食状態及びカソード分極状態で、9000 h を超える試験を行った結果、前者の加速試験として後者が使用できることが明らかになった。

腐食疲れに関しては、適切な条件で電気防食を施すことにより海水中疲れき裂伝ば特性が改善可能なこと、しかしながら、添加合金成分を変えても腐食疲れ特性の優れた鋼が得にくいことなどが明らかになった。

以上の結果は、添加合金成分や組織を制御することにより溶接性の改善の余地は残されているが、腐食疲れを考慮した耐海水性強力鋼の開発は困難であることを示唆している。今後は、強力鋼の腐食疲れに関する実用的観点からの基礎データの積み重ねと同時に、防食技術面からのアプローチが必要である。

1 緒 言

海洋は地球の全表面積の70%を占めるが、その大部分は未開発のままである。1973年の石油危機以降、先進国間で積極的に進められている海底石油資源の開発などは、海洋の持っている可能性のごく一部の開発に過ぎない。石油以外の鉱物資源の開発、海洋スペースの利用、海洋エネルギーの利用、海洋食料資源の開発など、海洋のもつ潜在力には量り知れないものがある。

海洋開発には沖合係留設備、海底掘削装置、潜水調査船など、陸上では使用経験のない種々の構造物が必要であり、これらの部材として鉄鋼材料が多量に使用されている。

構造物建造材として、一般には、引張強さが50kgf/mm²以下の鋼が最も多量に使用されている。高張力鋼が使用されるのは、構造物を動かすのに大量のエネルギーを要するために軽量化が必要な場合、設計上高比強度材を必要とする場合、低強度材を使用する場合に

比べて建設費が少なくてすむ、あるいは安全性が高くなる場合などである。

海洋環境は鉄鋼材料にとって腐食性の強い、極めて苛酷な環境である。普通の炭素鋼にCr, Ni, Cu, P, Si, Al, Moなどを添加して優れた耐食性を示す強さ50kgf/mm²前後の耐海水性鋼が開発されてはいるが、耐食性は軟鋼のせいぜい2～3倍程度である。このように添加量を増していくと強度は高くなり、耐食性はよくなるが、一方、腐食反応の結果生じた水素が原因して脆性破壊を起こしやすくなるという新たな問題が生じる。

したがって、海洋構造物に強度の高い鋼が使用される可能性は大きくはないが、海洋構造物係留用チェーンあるいはレグ、海底石油掘削あるいは海底マンガング塊採集及び輸送用鋼管、深海潜水調査船船殻などに引張強さが80kgf/mm²以上の強力鋼(以下高張力鋼を含めて強力鋼と呼ぶ)が使用されている。

強力鋼を海洋構造物用に使用する場合、一般に強力鋼

に要求される強度、靱性、加工性、溶接性、耐食性などの諸特性以外に、腐食疲れ特性は特に重要である。それは、海洋構造物には1分間に5～10回の波の周期に対応する繰返し荷重及び潮流の変化や台風などによる大周期の比較的大きい荷重が働くからである。

以上のような背景から、「海洋開発用耐海水性強力鋼の開発に関する研究」というテーマで、昭和54年4月から3年間特別研究を行った。

2 強力鋼の溶接性に関する研究

2. 1 1.5～5%Ni系強力鋼の溶接高温割れ挙動

2. 1. 1 緒言

近年、構造物の大型化に伴い、強力鋼の接合性能と使用性能の両者を満足する溶接性の改善が大きな課題とされている。溶接割れの中でも高温割れは、それが微少なものであっても、低温割れの起点となったり、また構造物としての使用過程で疲れ破壊やクリープ破壊の原因となることがあるため、極力避けねばならない割れ現象の一つである。高温割れについては、従来よりPの低減やSの固定といった観点¹⁾²⁾から多くの研究が行われており、また高温割れ感受性が凝固範囲の大きさと関係し³⁾、また初晶の種類にも依存するため状態図をもとに凝固過程が研究されており、かなりの成果をあげている。しかしながら、強さが100kgf/mm²を越える鋼は、P、Sが極度に低減され、また強靱化のために種々の微量元素が添加されており、新たな観点から高温割れ感受性を検討する必要が生じてきた。

そこで、PやS含有量を低くおさえた(1.5～5%Ni)強力鋼を用いて、溶接高温割れ特性に及ぼすNi、Cu、Mo、Ti、B等の合金元素の影響を検討した。

2. 1. 2 実験方法

1) 供試鋼：真空溶解により溶製したNi-Cr-(Mo)-V鋼を使用した。化学組成を表1に示す。A系鋼はHY130鋼系、B-1鋼はA-4鋼からMoを除いたもの、そしてC系鋼はT1鋼系である。鍛圧後、900℃×1h、

水冷、625℃×1h、水冷の熱処理を施した。

2) 割れ試験：Varestraint試験機を用いた。すなわち、試験片長手方向にTIGアークによるビード溶接を行い、ビードが設定点に達した瞬間に試験片端部にその上方より急速負荷を加え、下部に置かれた曲げブロックに沿って試験片を変形させ、その際に生じた割れの形態(割れ長さ、割れ数、分布等)を調べ、高温割れ感受性を評価した。

実際の溶接施工の際には高い歪が作用することは希であり、むしろ比較的低歪で発生した微小割れがその後の冷却過程或使用過程で生ずる種々の破壊の起点となり、これが非常に大きな問題となることが多い。そこで、本研究では0.25～2%の範囲の曲げ歪を用いて実験を行った。溶接条件は、溶接電流：150A、アーク電圧：14V、溶接速度：100mm/minである。

3) 試験片形状：42×350×6.2mm

4) 割れの計測：30倍の実体顕微鏡を用いた。

2. 1. 3 結果及び考察

(1) 割れ数

割れ数は割れ発生の容易さを示すパラメータである。付加歪と割れ数の関係を図1に示す。Ni含有量の低いT1系鋼の割れ数は全体的に少なく、付加歪の増加に伴い単調に増加する傾向にあるが、Ni含有量の高いHY130系鋼の場合には0.5%程度の低歪でかなりの割れ発生が認められる。特にTiやBを添加した場合0.25%歪でも割れが認められる。その結果、これらの鋼では2段階の割れ発生特性を示す。すなわち付加歪1%近傍で割れ発生増加は停滞するが、1～1.3%の間で再び割れ発生の著しい増加がみられる。なお、Ti含有鋼の高い割れ感受性は、Moを除くことにより、低歪側で若干改善される。

T1系鋼の割れ数は前述のように付加歪に依存してほぼ単調に増加する。Mnの増量は、Sの多い鋼では耐高温割れ性に極めて有効である¹⁾²⁾。しかし、本実験供試鋼のようにSが少い鋼ではMnの増量は1.5%以下

表1 化学組成(重量%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Ti	B
A-1	0.14	0.30	0.81	5.04	0.49	0.54	0.11	—	—	—
A-2	0.14	0.30	0.84	5.04	0.50	0.53	0.11	0.15	—	—
A-3	0.13	0.31	0.83	5.15	0.50	0.51	0.11	1.01	—	—
A-4	0.14	0.30	0.83	5.05	0.50	0.51	0.10	0.16	0.02	—
A-5	0.14	0.30	0.84	4.91	0.49	0.48	0.10	0.16	—	0.002
B-1	0.14	0.30	0.81	4.74	0.51	—	0.11	0.16	0.02	—
C-1	0.17	0.30	0.83	1.51	0.49	0.49	0.11	0.16	—	—
C-2	0.16	0.30	1.34	1.48	0.51	0.49	0.11	0.15	—	—

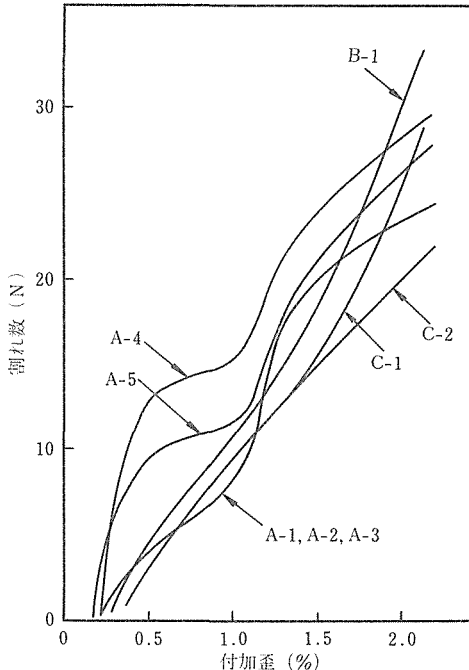


図1 割れ数と付加重との関係。

の低歪で割れ発生数を抑制することはないが、2%程度の付加重では割れ数を約20%減少させる効果を有する。

(2) 割れ長さ

HY130系鋼について、平均割れ長さ（全割れ長さを割れ数で除した値）と付加重との関係を図2に示す。同図より、(i)平均割れ長さは実験のばらつきの範囲内で含有微量元素の種類に依存せず、また(ii)1.5%以下

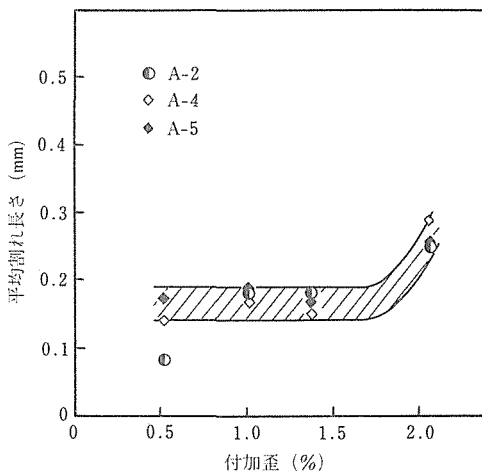


図2 HY130系鋼の平均割れ長さと付加重との関係。

の歪ではほぼ一定の値（約0.17mm）を示すことがわかる。これらの結果から、微量元素の影響は割れ長さよりもむしろ割れ数に影響を与えることが明らかになった。

3%以上の付加重の場合の最大割れ長さは一般に凝固脆性温度領域(BTR)に対応すると考えられている⁴⁾。本実験では前述した理由で、2%以下の中低歪付加の高温割れ挙動だけを調べており、最大割れ長さをBTR等の他のパラメータと関連づけて論じることができないが、HY系鋼中Ti含有鋼(A-4)の最大割れ長さが含有しない鋼に比べて非常に高いことが見い出された。この最大割れ長さに関する結果と図1からTiを含有すると割れが発生しやすくなると同時にその割れのいくつかは非常に大きく成長する傾向にあるといえる。

2. 1. 4 小 括

- (1) Ni含有量の高いHY130系鋼はNi含有量の低いT1系鋼に比べて高温割れ感受性が高い。
- (2) HY130系鋼の高温割れ性に対してCuの添加は1%まで問題はないが、TiやBの添加は危険である。なお、Ti含有HY130鋼の高い高温割れ感受性は、Moを除去することにより低温側で若干改善される。
- (3) T1系鋼の高温割れ感受性は、Sが極めて低い場合でもMnの増量によって更に改善が期待できる。

2. 2 5%Ni-0.5%Mo鋼溶接熱影響部の組織と靱性

2. 2. 1 緒 言

近年、構造物の大型化に伴い、強力鋼溶接部の強度や靱性についても冶金学的検討が行われるようになってきたが、熱影響部(HAZ)に関しては、化学組成だけが着目され、熱サイクルを受ける前の原組織をも考慮した研究はこれまでにみられない。溶着金属部や高温のオーステナイト域に加熱されたHAZは化学組成のみに依存し、前組織の熱履歴や加工履歴は無関係と考えてよいが、 α 相と γ 相の2相が共存するいわゆる部分変態域に加熱された箇所や比較的低温の γ 域(Ac_3 点直上域)に短時間加熱された箇所ではこの前組織の性質が重要な意味をもつことが推測される。

また一方、多層盛溶接では第1層組織が第2層の熱サイクルによって組織や強度靱性の変化を生ずることが考えられ、熱サイクルを受けたHAZの前組織依存性を明確に把握しておくことは基礎的なのみならず、実際の溶接施工においても極めて意義深いものと考えられる。

本研究は、前組織の異なる5%Ni-0.5%Mo鋼を用い、溶接再現熱サイクルによる組織と靱性の変化を調

表 2 化学組成 (重量%) と変態点

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Al	Ms	Ac ₁	Ac ₃
A 鋼	0.13	0.30	0.76	0.003	0.004	5.05	0.49	0.048	390℃	675℃	800℃
B 鋼	0.24	0.29	0.75	0.003	0.004	5.09	0.50	0.042	330℃	675℃	720℃

表 3 熱処理条件

	鋼	組 織	熱 処 理 条 件	HV (20kg)
A M	A	M	900℃ (30min) 水冷, 610℃ (60min) 水冷	301
A Z	A	Z	900℃ (30min) → 410℃ (60min) 水冷	292
B M	B	M	900℃ (30min) 水冷, 400℃ (60min) 水冷	384
B Z	B	Z	900℃ (30min) → 340℃ (60min) 水冷	379

べ、炭素量の影響と最高加熱温度の影響（特に部分変態域の靱性）について検討した。

2. 2. 2 実験方法

供試鋼 (5 Ni-0.5 Mo 鋼) の化学組成, 及び Ms 点, Ac₁ 点, Ac₃ 点を表 2 に示す。

熱処理は A 鋼, B 鋼がそれぞれ同一強度レベルの焼もどしマルテンサイト組織とベイナイト組織になるように表 3 に示す条件で行った。両鋼のベイナイトは生成温度が Ms 点 +10~20℃ であるにもかかわらず, その組織はかなり異なっていた。すなわち, A 鋼の組織 (A Z) は比較的長いラスが何本も平行して成長した形態を示し, 一方, B 鋼の場合 (B Z) はラスが短い, いわゆる針状ベイナイトの微細な組織になっていた。

再現熱サイクルパターンは, 600~1350℃ の最高加熱温度まで 30 s で昇温し, その温度に 3 s 保持後, 空冷した。これらの試料についてハーフサイズシャルピー衝撃試験と顕微鏡組織観察を行った。

2. 2. 3 結果

A 鋼と B 鋼のシャルピー試験吸収エネルギー値 (−70℃) と最高加熱温度との関係を図 3 に示す。熱サイクルを加えていない熱処理状態の靱性値もあわせて示す。

A 鋼の場合 (図 3(a)), 前組織のベイナイト (A Z) の靱性は焼もどしマルテンサイト (A M) のそれより劣るが, 高温の焼もどしによって著しく改善され, ~650℃ の加熱サイクルで焼もどしマルテンサイトの靱性値と同程度となる。しかしながら, A Z は 700℃ への加熱サイクルによって著しい脆化を示した。この事実は破面形態にも明りように現れ, 700℃ 加熱冷却後の脆性破面率は, A M が 1% 以下なのに対して A Z は 53% にも達していた。B 鋼の場合 (図 3(b)), 600℃ 及び 650℃ までに加熱された B M と B Z の靱性はほぼ等しい。しか

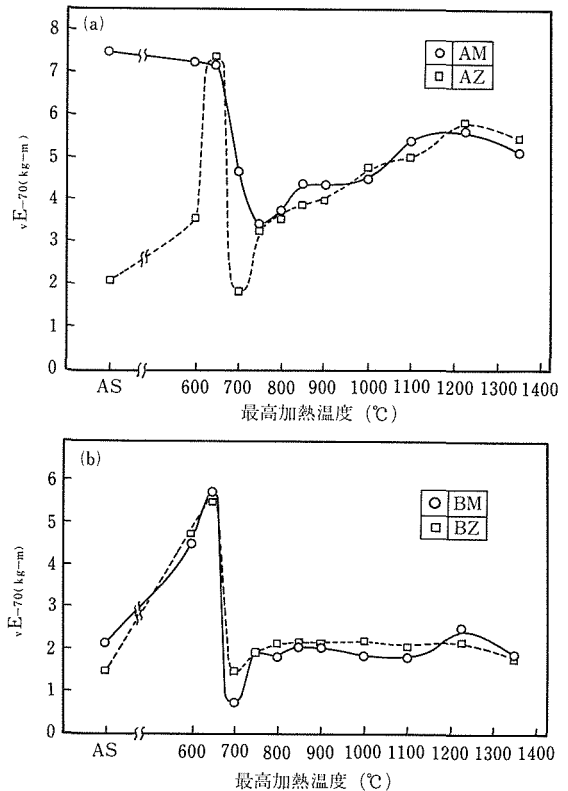


図 3 シャルピー吸収エネルギーと最高加熱温度との関係
(a) A 鋼, −70℃
(b) B 鋼, −70℃。

しながら, 700℃ 加熱サイクルによって, B Z はさほど大きな靱性劣化を示さないにもかかわらず, B M は著しく脆化した。

なお, いずれの鋼種も Ac₃ 点以上に加熱された領域の靱性は前組織依存性を示さなかった。このように供試鋼 A, B の本冷却条件においては 1350℃ に加熱された粗粒領域よりも, 部分変態域における靱性劣化がと

くに著しい。

2. 2. 4 考 察

(1) A鋼の部分変態域

本研究においては、加熱速度は極めて速い。しかしながら、AMは610℃で焼もどししているため、炭化物はMnやMo等の濃縮固溶によりかなり安定化しており逆変態しにくい状態にある。700℃加熱において、本組織の逆変態オーステナイトは後述のAZのそれに比して少なく、また粒界よりもむしろ粒内に針状に生成する傾向を有する(写真1(a))。更に温度が高くなるとこれら針状オーステナイトが発生成長し、これが750℃近傍で靱性値の低下を示す原因と考えられる。

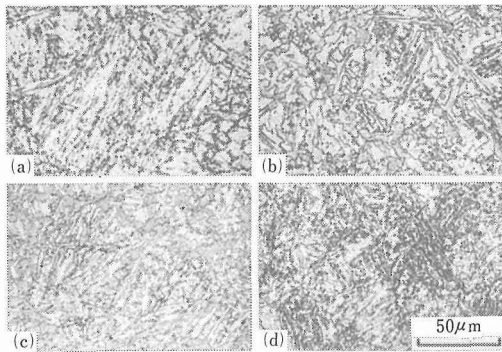


写真1 部分変態域(700℃)の顕微鏡組織
(a)AM, (b)AZ, (c)BM, (d)BZ。

一方、AZの場合、恒温変態温度が410℃であるため、ベイナイト中の炭化物の逆変態遅延作用は期待されず、また方向性を持つ長いラス境界が逆変態オーステナイトの核発生場所となり、この粗いベイナイト形状を引き継いだ極めて複雑な形状の逆変態オーステナイトが形成される(写真1(b))。この700℃加熱で生成したオーステナイトは同条件加熱のAMに比して多量である。加熱温度が750℃になると逆変態オーステナイトは増加し、その形状はなめらかとなる。この加熱組織では、700℃加熱組織のさいに認められたような靱性の異常劣化はもはや認められず、むしろ靱性は回復する。したがって、700℃加熱組織の異常靱性劣化は逆変態オーステナイトの比較的初期段階の複雑な生成形態に起因したものであると結論づけられよう。

(2) B鋼の部分変態域

B鋼はA鋼に比して炭素量が高いため、逆変態オーステナイトの冷却によって形成されたマルテンサイトを主体とする組織はA鋼のそれより硬く脆い性質のものであることが予測される。BMの場合、AMと異な

り焼もどし温度が400℃であり、合金元素の濃縮による炭化物の安定化は少ない。逆変態オーステナイトは粒内に針状に生成するほか、粒界にも生成する。しかしながら、粒界での核発生率が比較的少ないため、それらオーステナイトは大きく成長し(写真1(c))、それを受け継ぐマルテンサイトはフェライトの変形を拘束し、靱性劣化を導いたものと考えられる。

一方、BZの場合、AZ同様に前組織を反映する複雑な形状の逆変態オーステナイトが形成されるが、前組織がAZより微細であるため、オーステナイトの核発生場所が多く、AZやBZに比してかなり細かいオーステナイト(マルテンサイト)が形成され、それらの連結度も比較的小さい傾向にあることが組織観察から明らかである(写真1(d))。なお、本鋼のオーステナイト生成率はBM、BZともに25%程度であり、マルテンサイト自体の性質はBM、BZ両者においてほとんど差はないものと推定されるが、BZの場合マルテンサイトの形状分布がフェライトの塑性拘束を生じにくい状態にあると考えられる。BZの靱性劣化が-70℃においてもさほど顕著でない事実はこのような理由によるものと考えられる。

2. 2. 5 小 括

- (1) Ac_1 点と Ac_3 点の間の温度に加熱された部分変態域の組織と靱性は前組織の影響を強く受ける。この原因はオーステナイト生成形態の前組織依存性にあると考えられる。
- (2) 前組織がマルテンサイトの場合、焼もどし温度によってオーステナイトの生成形態が異なり、特に炭素量の高い鋼においてオーステナイトが前オーステナイト粒界等に連結状に生成すると脆化が著しい。
- (3) 前組織がベイナイトの場合、炭素量が比較的高く、組織が細かい場合にはオーステナイトも微細に生成し靱性を損うことはないが、低炭素で組織が粗い場合にはオーステナイトが極めて複雑で粗い生成形態をとり、靱性は著しく劣化する。

3 強力鋼の応力腐食割れに関する研究

3. 1 人工海水中での強力鋼の応力腐食割れに及ぼすカソード分極の影響

3. 1. 1 緒 言

高強度低合金Ni-Cr-Mo鋼の応力腐食割れ性質については多くの研究があり、詳細な機構についてはまだ不明の点もあるが、一般的にはこの種の鋼の水溶液環境下での応力腐食割れ(SCC)には水素脆化が重要な役割りをしていることが認められている。

表 4 化学組成(重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Al	N
11c	0.22	0.32	0.46	0.002	<0.005	1.93	0.81	0.41	0.12	0.051	0.0036
12c	0.28	0.32	0.46	0.002	<0.005	1.99	0.80	0.40	0.11	0.051	0.0033
13c	0.30	0.97	0.46	0.002	<0.005	1.96	1.82	0.40	0.12	0.050	0.0022

本研究の目的は高強度低合金鋼のSCC下限界応力拡大係数 K_{Isc} に及ぼすカソード分極の影響を検討することにある。カソード分極の効果を検討するのは、それが試験片表面での水素の発生に関して重要でありまた実用的には海水環境で使用される鋼の防食に際して重要と考えられるからである。

3. 1. 2 実験方法

1) 供試鋼：化学組成を表4に示す。焼入れ焼もどし

表 5 室温での機械的性質

鋼 種	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸 び (%)	絞 り (%)
11c	1 189	1 280	12.0	67.6
12c	1 271	1 391	10.6	61.3
13c	1 306	1 521	10.0	51.0

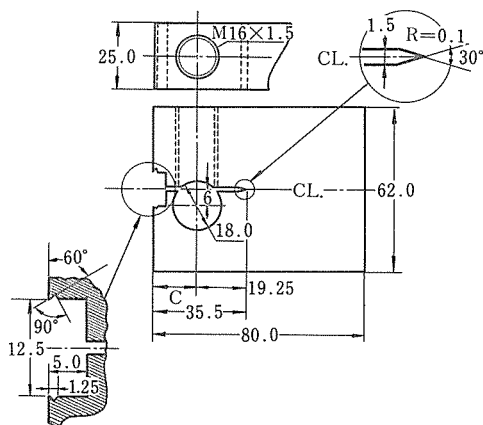


図 4 WOL試験片形状及び寸法 (mm)。

表 6 予き裂導入時の最大応力拡大係数 $K_I^{\max}$, 初期応力拡大係数 K_0 及び電位

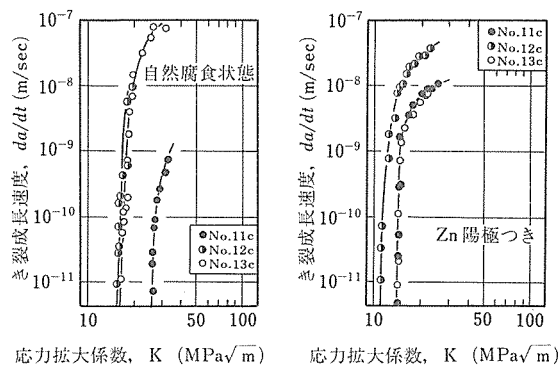
条 件	鋼種	K_0 (MPa $\sqrt{m}$) (A)	$K_I^{\max}$ (MPa $\sqrt{m}$) (B)	A/B	電 位 (mV)
自然腐食	11c	34.6	11.6	2.98	-612
	12c	32.0	12.1	2.64	-601
	13c	33.7	11.2	3.01	-630
Zn 陽 極	11c	22.7	11.7	1.94	-980
	12c	29.7	11.8	2.52	-979
	13c	28.4	11.7	2.43	-970

後の機械的性質を表5に示す。

2) 応力腐食割れ試験：図4に示すWOL型試験片を用いた。疲れ予き裂導入の最終段階の最大応力拡大係数 $K_I^{\max}$ 及びSCC試験の初期応力拡大係数 K_0 を表6に示す。環境は人工海水、その温度は 298 ± 2 K である。表6に Zn 陽極をつけた場合とつけない場合の対 Ag/AgCl 電極電位を併記する。

3. 1. 3 結果及び考察

図5に応力拡大係数 K と応力腐食割れ成長速度 da/dt との関係を示す。Zn 陽極をつけていない状態での No. 11c, No. 12c 及び No. 13c の K_{Isc} はそれぞれ26.3, 15.8及び16.3 MPa $\sqrt{m}$ となっている。ただし、ここで K_{Isc} は da/dt が 10^{-11} m/s になる K として定義する。Zn 陽極をつけた場合には K_{Isc} はそれぞれ14.3, 11.1 及び14.3 MPa $\sqrt{m}$ であることがわかる。これらの値は自然腐食下でのそれに比べて若干小さくなっている。

図 5 室温人工海水中での応力腐食割れ成長速度 da/dt と応力拡大係数 K との関係。

代表的な破面の様子を写真2に示す。き裂長さが増加し、 K が減少することにより粒内破壊の割合が減少し、粒界破壊の割合が増していることがわかる。Zn 陽極をつけることにより K の大きいところでも破面は粒界破壊が多くなり、粒内破壊の割合が減少している。 K の小さい領域では Zn 陽極の有無に依存せず破面はほぼ完全に粒界破壊となっている。 K 及びカソード分極の有無による破面様相のこのような変化は他の供試鋼の場合も同様であり、定性的には従来の報告結果と一致している⁵⁾⁶⁾。

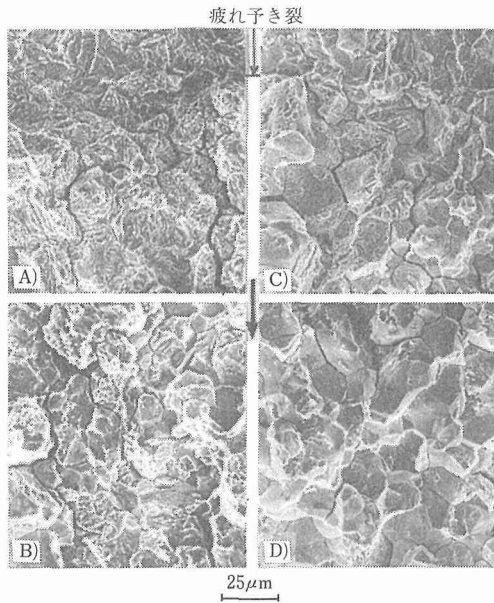


写真2 室温人工海水中での応力腐食割れ破面。図中の矢印は巨視的なき裂成長方向を示す。
A) 自然腐食状態、予き裂近く
B) 自然腐食状態、 K_{Isc} 近く
C) Zn 陽極付き、予き裂近く
D) Zn 陽極付き、 K_{Isc} 近く。

従来カソード電位を印加した場合、 K_{Isc} がどのような変化をするかは議論的であった^{7)~9)}。図5の結果からみると、先に定義した K_{Isc} はカソード分極によって多少減少する傾向が認められる。しかし、き裂長ささと時間との関係を図式した結果によれば、Zn 陽極をつけた場合には、どの供試鋼とも約 800 h 経過後はき裂の伝ばはほとんどみられていないのに対し、Zn 陽極のない場合には、本実験の最長試験時間である約9000 h 後にもまだき裂は成長する傾向が明確に認められた。この結果は両者間での試験片への水素供給能の差に基づくものと考えられる。更にこの結果は、試験時間をより長くすれば、両者の K_{Isc} の差はより小さくなることを意味しており、カソード電位印加による K_{Isc} の変化挙動が K_{Isc} の定義に依存する可能性があるこ

とを示している。

3. 1. 4 小 括

- (1) K_{Isc} はカソード分極することにより若干減少する。ただし、 K_{Isc} は $da/dt=10^{-11}$ m/s に相当する K 値である。
- (2) Zn 陽極をつけた試験片では応力腐食割れはほぼ 800 h 後には成長を停止する。一方、Zn 陽極をつけない状態では9000 h を過ぎててもき裂はなお成長する。
- (3) これらの結果は、き裂先端への水素供給能により説明することができ、カソード分極を適用することにより WOL 試験片での K_{Isc} を求める実験を加速することができる可能性を示しているものと考えられる。

4 強力鋼の腐食疲れに関する研究

4. 1 人工海水中での腐食疲れき裂成長速度に及ぼす電位の影響

4. 1. 1 緒 言

人工海水や天然海水中での疲れき裂成長挙動を明らかにするため、従来数多くの理論的あるいは実験的な研究がなされてきており、このような腐食性環境はき裂伝ば挙動に悪影響を及ぼすことが一般的に認められるようになった。すなわち、負荷応力拡大係数 ΔK の広い範囲にわたって疲れき裂成長を加速することが明らかにされている。

海水による腐食疲れが考えられるような条件下で用いられる鋼は、腐食を防ぐためカソード電位が印加されることが多く、電位が腐食疲れき裂成長速度に及ぼす効果を検討しておくことは重要であると考えられる。このような観点からいくつかの研究が行われているが、その結果は互に一致しておらず¹⁰⁾、カソード電位はき裂成長速度に影響を与えないかむしろ悪影響を与えるという報告^{11) 12)}がある一方、カソード電位による疲れき裂成長速度を大気中での水準にまで低下させることができるという報告¹³⁾もみられる。

本研究においては、強力鋼の腐食疲れ強度に及ぼす影響を検討するために、一定電位を印加した状態で人工海水中での疲れき裂成長速度を測定した。

4. 1. 2 実験方法

表7 化学組成(重量%)

鋼種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb	Ti	B	N
14S T	0.20	0.54	0.79	0.002	<0.005	1.80	0.68	0.57	0.30	0.055	0.041	0.070	0.0020	0.0089
15H C	0.26	0.56	0.80	0.002	<0.005	1.80	1.28	0.57	0.30	0.047	0.044	0.074	0.0019	0.0085
20L M	0.20	0.53	0.79	0.002	<0.005	1.76	0.71	0.20	0.30	0.059	0.054	0.070	0.0015	0.0087
21H M	0.20	0.53	0.78	0.002	<0.005	1.76	0.70	0.89	0.30	0.043	0.056	0.075	0.0016	0.0084

表8 室温での機械的性質

鋼種	焼もどし温度 (K)	0.2%耐力 (MPa)	引張り強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
14ST	898	1 050	1 107	16.5	69.3
15HC	923	1 075	1 115	16.4	68.9
20LM	973	1 042	1 105	15.5	67.4
21HM	898	1 069	1 140	16.7	69.1

1) 供試鋼：化学組成を表7に示す。焼入れ焼もどし後の機械的性質を表8に示す。

2) 疲れ試験：(i) 5mm厚、50mm幅、210mm長さの片側切欠付L・T方向板試験片を使用した。(ii) ± 15 t電気油圧式疲れ試験機を用い、応力比 $R=0.1$ ($P_{\min}/P_{\max}=1176.8\text{N}/11768.0\text{N}$)、繰返し速度1 Hz、サイン波の一定条件下で試験を行った。(iii) 試験環境は脱イオン水を用いた人工海水¹⁴⁾、海水温度 $303.0 \pm 0.2\text{K}$ 、PH 7.85 ± 0.15 である。電位はポテンシオスタットを用いて印加し、対 Ag/AgCl 電極電位 V、電流 i 及び海水温度を多ペン t-Y レコーダにより連続的に記録した。その概略を図6に示す。なお、参考のための大気中疲れき裂成長速度データは $298 \pm 0.5\text{K}$ 、相対湿度約50%の条件下で測定した。

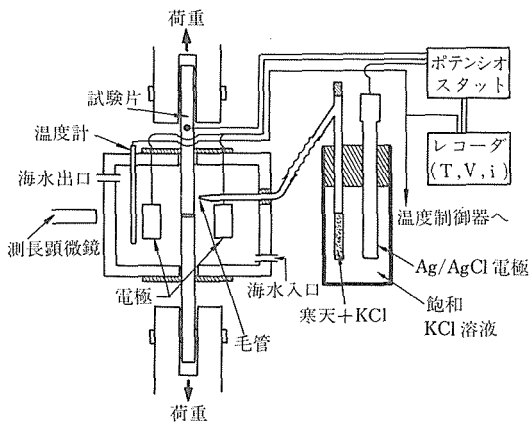


図6 実験装置の概略図。

4. 1. 3 結果及び考察

結果の一例を図7に示す。 ΔK の広い範囲にわたって海水中疲れき裂成長速度は大気中のそれに比べて大きくなっている。この環境加速効果は ΔK の小さい領域において著しく、 ΔK が増加すると消失して大気中の速度と一致するようになる。しかし、き裂成長加速効果に及ぼす電位の影響程度は、供試材により異なり、21HM鋼のようにカソード電位印加により大気中

と比べて疲れき裂成長速度が小さくなる場合もみられる。

14ST鋼及び15HC鋼では、高いカソード電位を印加した場合に異常な疲れき裂成長速度が得られた(図7参照)。-770mVの電位を印加した場合、き裂成長速度測定の初期段階において、 ΔK の増加に伴って da/dN が減少し、最終的にはき裂はほとんど停止している。き裂停止後、精密カッターにより9.0mmの機械加工切欠きを停留意の先端0.25mmを残す程度に伸長し、再び全く同じ条件下で試験を行うと、き裂は成長し始める。図7に示す-770mV印加条件下の ΔK の大きい領域のプロットはこのようにして得たものである。

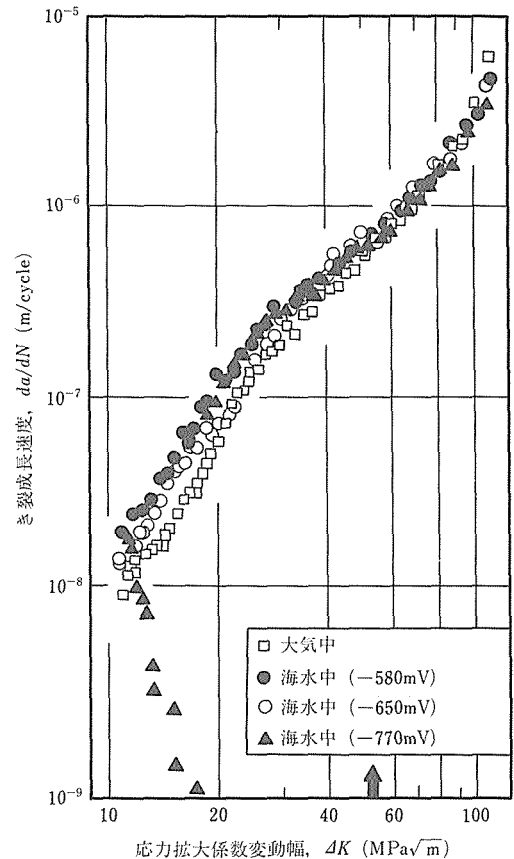


図7 種々の電位を印加した場合の14ST鋼の海水中腐食疲れき裂成長速度。矢印は $a/w \leq 0.6$ の限界に相当する ΔK を示す。

図8は、15HC鋼について、大気中き裂成長速度で無次元化した相対き裂成長速度と印加電位との関係を種々の ΔK 値に対して示したものである。 $\Delta K=15\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $V_{\text{appl}}=840\text{mV}$ で相対き裂成長速度がゼロとなり、き裂が停止している。

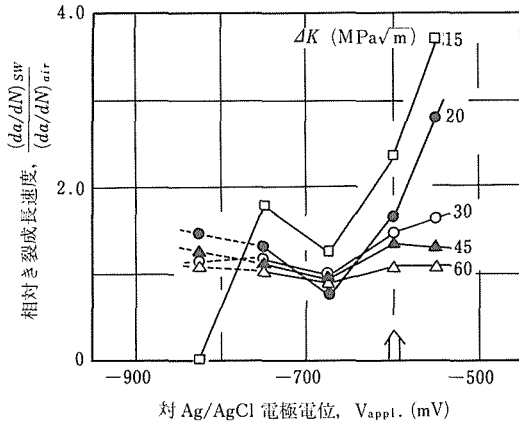


図8 15H C 鋼の腐食疲れき裂成長速度に及ぼす印加電位の影響。図中の矢印は自然腐食電位を示す。

更に図8より、自然腐食での電位より少しアノード電位を印加することにより相対き裂成長速度は、特に ΔK の小さい領域で、極めて大きくなるのがわかる。この結果は、破面のSEM観察結果も考慮すると、き裂先端での陽極溶解による疲れき裂成長速度の加速機構が関与したものと考えられる。一方、カソード側の電位を印加すると、比較的低カソード電位の領域で相対き裂成長速度は、広い ΔK の領域にわたって極少となり、更にカソード電位を高くすると、相対き裂成長速度は再び増加する。ただしこの場合、 ΔK の低い領域ではき裂は停止する場合が存在する。この高カソード電位領域でのき裂成長挙動は、破面のSEM観察結果及び前述した機械加工切欠き伸長後の再試験結果から考えて、カソード電位印加条件下で発生する水素のき裂加速効果と石灰質沈着物による有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} の減少¹⁵⁾ のためのき裂減速効果との組合せによるものであることが明らかである。

4. 1. 4 小 括

- (1) 大気中のき裂成長速度に対する海水中でのその比として定義した相対き裂成長速度は、自然腐食電位より多少アノード電位を印加することによって増加する。
- (2) 相対き裂成長速度は自然腐食電位より少しカソード側の電位を印加した場合極小となる。
- (3) ΔK が低い場合、カソード電位が更に大きくなると相対き裂成長速度は極大を示した後減少し、場合によっては停止する。一方、 ΔK が高い場合、相対き裂成長速度はカソード電位の増加とともに大きくなる。
- (4) き裂成長速度に及ぼす海水の効果は実験範囲内で低 ΔK 領域で大きい。
- (5) 印加電位及び負荷 ΔK の変化に伴うき裂成長挙動

は、陽極溶解と水素脆化によるき裂加速効果とき裂面に生じる石灰質沈着物のくさび効果によるき裂減速効果とによって合理的に説明することができる。

4. 2 各種強力鋼の海水中での腐食疲れき裂成長挙動

4. 2. 1 緒 言

将来、強力鋼の海洋構造物用材料としての使用量増大が予想される今日、強力鋼の海水環境下での疲れき裂成長特性を把握し、更に各鋼種間での相違を明らかにしておくことは重要である。

海水中疲れ試験においては、普通、波の周期を考慮して低い繰返し速度(5~10cpm)が使用される。そのために海水環境下でのき裂成長速度 da/dN の多くは $\Delta K > 15 \sim 20 \text{ MN/m}^{3/2}$ で求められているので、低 ΔK 領域でのき裂成長挙動には不明な点が多い。

本研究は上記のことを考慮して、人工海水環境下で種々の強力鋼を用いて、海水中の疲れき裂成長速度 $(da/dN)_{cor}$ と大気中の疲れき裂成長速度 $(da/dN)_{air}$ との比 $\gamma (\equiv (da/dN)_{cor} / (da/dN)_{air})$ により海水の da/dN への影響度を相対的に比較することを目的とした。

4. 2. 2 実験方法

1) 供試鋼: HT80, HP9-4-20, HY140, HY180, HY240, 18Ni マルエージ及び PH13-8Mo 鋼を使用した。HT80 鋼は市販鋼であり、他は20kg真空溶解鋼である。化学組成を表9に示す。各鋼に対して下記のような熱処理を施した。機械的性質を表10に示す。

HP9-4-20	: 900℃×1h → AC → 815℃×1h → WQ → 550℃×5h → WQ
HY140	: 900℃×2h → AC → 850℃×1h → WQ → 615℃×1h → WQ
	: 200℃×1h → WQ
HY180	: 925℃×2h → WQ → 830℃×2h → WQ → 510℃×10h → WQ
HY240	: 900℃×2h → AC → 815℃×1h → WQ → 510℃×10h → WQ
18Ni (200)mar	: 815℃×1h → AC → 482℃×3h → AC
PH13-8Mo	: 1000℃×30min → OQ → 500℃×4h → WQ

* HT80: 930℃ 焼入れ、650℃ 焼もどし

2) 疲れ試験: (i) 5 mm 厚、40 mm 幅の片側切欠付板試験片を使用した。(ii) ± 10 トン電気油圧サーボ型疲れ試験機を用いた。(iii) 応力比は0.10 (引張-引張)。(iv) 繰返し速度は16.7Hz, 0.50Hz 及び 0.167Hz。(v) 波型はサイン曲線。(vi) 環境はASTM D1141-52 による人工海水¹⁴⁾を使用、水温30℃, PH 8.0 $\pm$ 0.2である。

4. 2. 3 結果及び考察

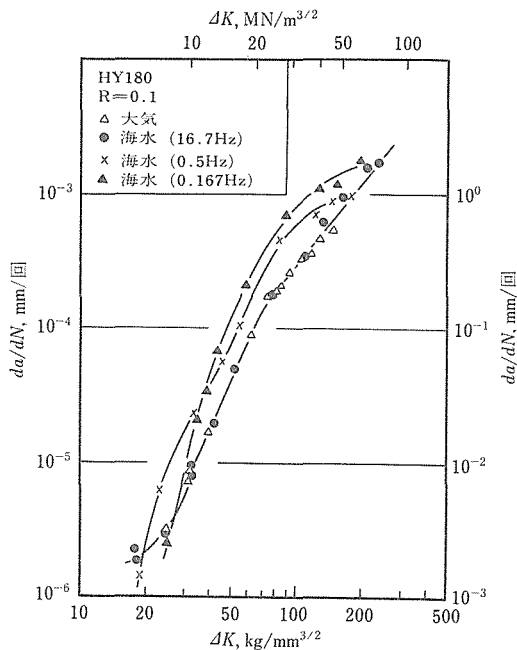
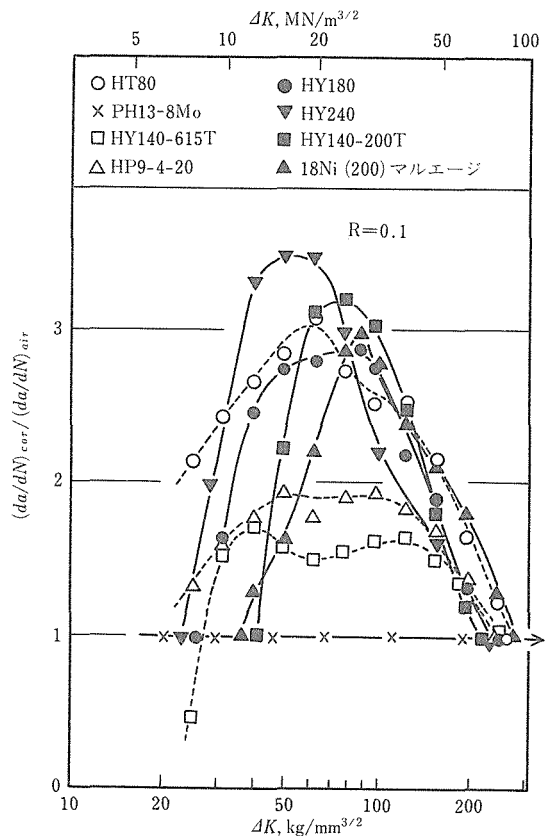
da/dN - ΔK 曲線の例を図9に示す。 $f = 0.167 \text{ Hz}$ における γ 値($\gamma_{0.167 \text{ Hz}}$)と ΔK の関係を図10に示す。これ

表9 化学組成 (重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Al	Co	Ti	B
HT80	0.13	0.27	0.87	0.15	0.004	1.0	0.5	0.44	0.18	0.04	—	—	—	0.001
HP9-4-20	0.21	0.12	0.22	0.003	0.006	9.25	0.81	0.94	—	0.1	0.053	4.89	—	—
HY140	0.13	0.25	0.70	0.005	0.005	5.46	0.48	0.74	0.97	0.1	0.053	—	—	—
HY180	0.13	0.13	0.17	0.003	0.006	9.83	1.68	0.90	—	—	0.048	7.81	—	—
HY240	0.17	—	0.16	0.003	0.006	9.93	1.69	0.90	—	—	0.060	13.94	—	—
18Ni (200) マルエージ	0.006	—	—	0.004	0.004	18.01	—	2.04	—	—	0.094	7.46	0.19	—
PH18-8Mo	0.005	—	—	0.002	0.004	7.92	12.94	2.04	—	—	0.96	—	—	—

表10 機械的性質

鋼種	引張強さ kg/mm ²	0.2%耐力 kg/mm ²	伸 び %	絞 り %
HT80	83	77	32	—
HP9-4-20	145	136	12	68
HY140 615℃ 焼もどし	119	114	15	70
HY140 200℃ 焼もどし	135	112	13	68
HY180	139	130	12	68
HY240	169	148	10	62
18Ni (200) マルエージ	137	130	12	66
PH13-8Mo	134	130	12	55

図9 HY180 鋼の da/dN - ΔK 曲線。図10 $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ と ΔK との関係。

らの図から次のことがわかる。

- (1) 全般に、 $\Delta K < 7 \sim 13 \text{ MN/m}^{3/2}$ の低 ΔK 領域で $\gamma_{0.167\text{Hz}} \leq 1$ 。すなわち、低 ΔK 域では海水はき裂成長速度に影響しない。
- (2) $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ は ΔK の増加とともに大きくなり、そして $\Delta K = 15 \sim 30 \text{ MN/m}^{3/2}$ において最大値を示した後減少する。 $\Delta K > 70 \sim 80 \text{ MN/m}^{3/2}$ では $(da/dN)_{\text{cor}} \div (da/dN)_{\text{air}}$ 。 $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ の最大値は、HT80, HY140-200T

(200℃焼もどし), HY180, HY240 及び 18Ni(200) マルエージ鋼においては約 3, そして HY140-615T(615℃焼もどし) 及び HP9-4-20 鋼においてはそれぞれ 1.6 及び 1.9 である。

(3) PH13-8Mo 鋼においては, 全 ΔK 領域にわたって $(da/dN)_{cor} \div (da/dN)_{air}$ したがって海水は da/dN へ全く影響を及ぼさないことになる。本鋼の大気中の da/dN - ΔK 曲線は他の鋼のそれに比べて脆性的 (急激な立ち上りを示す) であり, 低 ΔK 領域でも粒界あるいは凝へき開破面であるので, 大気中でき裂が脆性的機構で伝ばするような鋼では海水環境は da/dN に影響しないと言える。

海水の $(da/dN)_{cor}$ への影響は SCC に起因するものと, 腐食反応と繰返し応力の相乗効果に起因するものに分けることができる。前者は時間に依存し, 後者は繰返し数に依存する。 $(da/dN)_{cor}$ が SCC の影響をうけていると思われる 18Ni(200) マルエージあるいは HY140-200T 鋼においては海水の影響は時間依存型であるので $(da/dN)_{cor}$ は繰返し速度 (f) の影響を大きく受け, f が小さくなれば $(da/dN)_{cor}$ は高くなる。一方, SCC が $(da/dN)_{cor}$ に対して影響しない HY140-615T, HT80, HP9-4-20 及び HY180 鋼においては $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ の最大値は 1.6 から 3 の間にばらついており, 腐食反応と繰返し応力の相乗効果による寄与分は化学組成により多少影響をうける。

図10の一般的傾向 (すなわち(a)低 ΔK 領域では海水の da/dN への影響は少ない, (b)中間 ΔK 領域では海水の da/dN への影響は最も大きい, (c)高 ΔK 領域では低 ΔK 領域の場合と同様に海水の da/dN への影響は少い) について, 次のように考えられる。

(a)に関しては, 本試験条件は $R=0.10$ であるために低 ΔK 領域においてはき裂先端開口量が小さいので, 腐食生成物がくさび効果を生じ, その結果有効 ΔK が減少するため, 及び海水のき裂先端への接近が制限されるためと考えられる。(b)に関しては, SCC の影響をうける時間依存型の場合には $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ は比較的鋭いピークを示すが, SCC の影響を受けないサイクル依存型の場合には $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ は広い ΔK 領域にわたってプラトー状を示すようである。前者は水素が原因であ

り, き裂先端領域への水素の拡散速度と純疲れき裂成長速度との相対関係により $\gamma_{0.167\text{Hz}}$ のピークが現れる。(c)に関しては, 水素の拡散速度や腐食反応がき裂成長速度に追いつかなくなるためと考えられる。

4. 2. 4 小 括

(1) 海水の疲れき裂成長速度への影響は 615℃ で焼もどした HY140 鋼及び 550℃ で時効した HP9-4-20 鋼が比較的小さい。

(2) 海水の疲れき裂成長速度への影響が最も大きいのは, $R=0.10$ の場合, $\Delta K=15\sim 30\text{MN/m}^{3/2}$ においてである。 $\Delta K < 7\sim 13\text{MN/m}^{3/2}$ 及び $\Delta K > 80\text{MN/m}^{3/2}$ では海水はき裂成長速度にほとんど影響しない。

(3) 海水のき裂成長速度への影響度合の最大値は, 本使用鋼種の範囲で, 0.167Hz において, 約 3 である。

4. 3 強力鋼の疲れき裂成長速度への海水の影響度合と化学組成との関係に関する重回帰分析

4. 3. 1 緒 言

強力鋼の疲れ強さへの海水の影響度合と合金成分, 組織などとの関係を明らかにすることはより優れた海洋構造物用強力鋼の開発に対して重要である。

疲れ特性は主として応力-寿命 (S-N) 曲線及び da/dN - ΔK 曲線により表される。

前者に関しては14鋼種の食塩水中 10^7 回耐久限と化学組成, 組織, 機械的性質などとの間の関係の重回帰分析がなされており¹⁶⁾ 特定の元素が塩水中の耐久限に効果的であるという結果は得られていない。

そこで, 本研究は海水の da/dN への影響度合と化学組成との関係に関して重回帰分析を行った。すなわち, $80\sim 120\text{kgf/mm}^2$ 級強力鋼33種類について, 4.2で用いた海水の da/dN への影響度合を示すパラメータ γ の最大値 (γ_{max}) を従属変数, そして合金元素を独立変数として重回帰分析を行い, 海水の da/dN への影響度合と化学組成との関係を検討した。

4. 3. 2 実験方法

1) 供試鋼: 使用した33種類の鋼の化学組成の変動幅を表11に示す。各鋼は20kg真空溶解, 鍛造, 圧延により7mm厚の板材とし, 900℃で2h保持後空冷, 850℃焼入れ, 615℃焼もどしを施した。

2) 疲れ試験: (i)試験片形状は5mm厚, 40mm幅の片

表11 化学組成 (重量%) の変動幅

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Al	Ti	B	Nb	N	P
最 小	0.10	0.25	0.57	1.57	0.18	0.35	0.14	0.00	0.03	0.00	0.000	0.00	0.0014	0.001
最 大	0.31	1.00	5.68	5.68	3.11	0.80	2.88	0.11	0.97	0.42	0.002	0.36	0.024	0.09

側切欠付き板。(ii)応力比は0.10 (引張-引張)。(iii)波型はサイン波。(iv)繰返し速度は20Hz(大気中), 0.167 Hz(人工海水中)。(v)環境は大気及び酸素飽和の人工海水¹⁴⁾, 海水温度30℃。

4. 3. 3 結果及び考察

従属変数 y と独立変数 x_i の間に次の関係を仮定した。

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_n x_n$$

ただし, y は γ_{max} , x_1 は C %, x_2 は Si %, x_3 は Mn %, x_4 は Ni %, x_5 は Cr %, x_6 は Mo %, x_7 は Cu %, x_8 は V %, x_9 は Al %, x_{10} は Ti %, x_{11} は B %, x_{12} は Nb %, x_{13} は N % 及び x_{14} は P % である。

独立変数を選択しない場合の重回帰分析を行い, 回帰寄与率を求め, t 検定を行った。

重回帰分析の結果推定された γ_{max} , $\hat{\gamma}_{max}$, と実験値 γ_{max} との関係を図11に示す。図中の直線は推定値と実験値が一致することを示している。回帰寄与率は, 89.1%である。

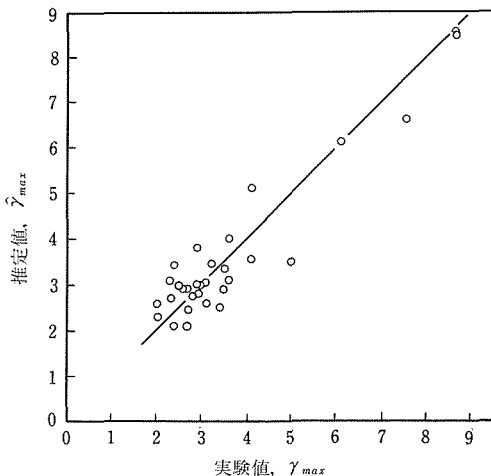


図11 γ_{max} の実験値と推定値との関係。

Cr 含有量と実験値 γ_{max} との関係を図12に示す。同図より Cr 含有量が1%以下の場合 Cr 含有量と実験値 γ_{max} との間には相関はないが, Cr 含有量が1~2%以上では, Cr 含有量とともに γ_{max} は急激に増加する。また, 同図中 Cr 含有量が1%以下で γ_{max} が4以上の2点はいずれも Mo 含有量が約0.8%であり, 他の鋼に比べて Mo 含有量が高い。

γ_{max} が4以上の場合, 粒界割れをしており, Cr や Mo の炭窒化物が粒界に析出したことが原因していると考えられる。

粒界割れを示す高 Cr 及び高 Mo 鋼を除外すると, 残りの鋼の γ_{max} は4以下となり, これらについて変数

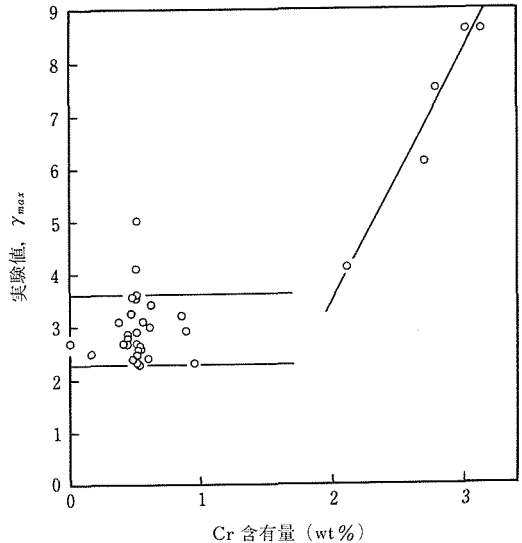


図12 Cr 含有量と実験値 γ_{max} との関係。

選択の重回帰分析を行った結果, 特定の元素が γ_{max} に対して効果的であるという結果は得られなかった。

4. 3. 4 小 括

33種類の強力鋼について, 疲れき裂成長速度への海水の影響度合と合金元素について重回帰分析を行った結果, 腐食疲れに特に有効な元素は存在しなかった。

5 結 言

強力鋼においては合金元素の種類や量を変えても, 海水環境下での腐食疲れ寿命及びき裂成長特性の大幅の改善はあまり期待できず, 耐海水性強力鋼の開発は極めて困難であること, そして腐食疲れを考慮した防食技術面からのアプローチが重要であることが明らかになった。

2章で述べたように, むしろ添加合金成分をコントロールすることにより, 低温割れ, 高温割れ, 再熱割れなどの溶接性改善の余地は残されていることが判明した。

本特別研究を遂行してきた過程で, 海洋構造物用強力鋼に関して, (i)材料選択, (ii)構造物設計基準, (iii)事故原因解析, (iv)材料コード作成などに寄与できる海水中疲れ試験データが少なく, 系統的に研究された実用的観点からの基礎データの積重ねの必要性がクローズアップされた。その中でも特に情報量が少ないのは, (a)低応力, 長寿命域でのき裂発生寿命, き裂成長速度, (b)電気防食下のき裂発生及び成長特性, (c)溶接継手の強度, などである。

本特別研究は, 上記のことを考慮して, 57年度から

「海洋開発用強力鋼の開発に関する研究」というテーマで、指定研究として引き継がれている。

参 考 文 献

- 1) 中川博二, 松田福久: Trans. JWS, 5 (1974), 134.
 - 2) 中川博二, 松田福久: Trans. JWS, 6 (1975), 3.
 - 3) Prokhorov, N. N.: Weld. Prod., 9 (1962), 1.
 - 4) 仙田富男, 松田福久: 溶接学会誌, 41 (1972), 709.
 - 5) Beachem, C. D.: Met. Trans., 3 (1972), 437.
 - 6) Bala, S. R. and Tromans, D.: Met. Trans., 11A (1980), 1161.
 - 7) Leckie, H. P. and Loginow, A. W.: Corrosion-NACE, 24 (1968), 291.
 - 8) Sandoz, G.: Met. Trans., 3 (1972), 1169.
 - 9) Herzberg, R. W.: Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971).
 - 10) Jaske, C. E., Brock, D., Slater, J. E., and Anderson, W. E.: Corrosion Fatigue Technology, ASTM STP., 642 (1978), 19.
 - 11) Brown, B. F.: Corrosion Fatigue, Chemistry, Mechanism and Microstructure, ed. by Devereux, O. F. McEirly, A. J. and Staehle, R. W., NACE, Houston, (1972), 25.
 - 12) Crooker, T. W., Bogar, F. D., and Cares, W. R.: Corrosion Fatigue Technology, ASTM STP., 642 (1978), 189.
 - 13) Pook, L. P. and Greenan, A. F.: Fatigue Testing and Design, 2 (1971), 30, 1.
 - 14) ASTM Designation D, 1141-52, (1971).
 - 15) Hooper, W. C. and Hart, W. H.: Corrosion NACE, 34 (1978), 320.
 - 16) 金属材料疲れ強さの設計資料 III, 環境効果, 日本機械学会, (1974), 4.
 - 2) 1.5~5%Ni 系高強度鋼の溶接高温割れ挙動, 堀部 進, 角田方衛, 内山 郁, 松田福久(阪大), 日本鉄鋼協会, 55, 10.
 - 3) 18Ni (200) マルエージ鋼の疲れき裂伝播における破壊機構図, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 日本鉄鋼協会, 55, 10.
 - 4) 100kgf/mm² 級高張力鋼の海水中における疲れき裂伝播速度への応力比の影響, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 日本鉄鋼協会, 55, 10.
 - 5) 高強度鋼の靱性におよぼす Cr あるいは Mo 含有量の影響, 斎藤鉄哉, 内山 郁, 日本鉄鋼協会, 56, 4.
 - 6) 高張力鋼の疲れき裂伝播速度に及ぼす種々の水環境の影響, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 日本鉄鋼協会, 56, 11.
 - 7) 海水環境下における高強度鋼の疲れ, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 日本機械学会, 環境強度と破壊の調査研究分科会, 56, 11.
 - 8) 強力鋼のおくれ破壊と陰分極について, 斎藤鉄哉, 内山 郁 日本学術振興会129委員会, 56, 12.
 - 9) 80~120kgf/mm² 級高張力鋼の化学成分と人工海水中疲れき裂伝播速度との関係に関する重回帰分析, 丸山典夫, 角田方衛, 内山 郁, 日本鉄鋼協会, 57, 4.
- (誌上)
- 1) 各種高張力鋼の海水中での腐食疲れき裂伝播挙動, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 鉄と鋼, 66 (1980), 1671.
 - 2) 5%Ni-0.5%Mo 鋼溶接熱影響部の組織と靱性, 堀部 進, 角田方衛, 内山 郁, 鉄と鋼, 67 (1981), 1006.
 - 3) 18Ni マルエージ鋼の疲れ破面解析図, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 鉄と鋼, 68 (1982), 451.
 - 4) Influence of Electrochemical Potential on Crack Growth Rate by Corrosion Fatigue in Synthetic Sea Water, Saito, T. and Uchiyama, I., Trans. ISIJ, 22 (1982), 587.
 - 5) 100kgf/mm² 級高張力鋼の海水中における疲れき裂伝播速度への応力比の影響, 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 鉄と鋼, 69 (1983), 420.
 - 6) Influence of Cathodic Polarization on Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels in Synthetic Sea Water, Saito, T. and Uchiyama, I., Trans. ISIJ, 22 (1982), 457.
- (口頭)
- 1) 種々の高張力鋼の海水中での腐食疲れき裂伝播挙動, 角田方衛, 内山 郁, 丸山典夫, 日本鉄鋼協会, 54, 10.

研 究 発 表

核融合炉構造材料に関する基礎的研究(最終報告)

原子力研究

原子炉材料研究部

貝沼紀夫, 野田哲二, 新野 仁, 古屋一夫

荒木 弘, 永田徳雄, 岡田雅年, 白石春樹

渡辺亮治, 吉田平太郎

昭和54年度～昭和56年度

要 約

核融合炉の開発において、材料開発は重要と考えられており、特に最も厳しい条件で使用される第一壁及びブランケット構造材料の開発が急がれている。本研究では、前報の中間報告¹⁾において316ステンレス鋼, Nb 及び Nb-1 Zr, Mo, TZM 及び V を候補材に選び, Nb の核変換による合金化の影響, Nb の酸化挙動と機械的性質, He イオン照射によるブリスタリング現象, He イオン注入した材料の脆化機構の解明と耐 He 脆性材料の開発, 及び真空中高温疲労挙動などに関して基礎データを得た。本報告では材料を Mo と Mo 合金に限定し, 疲労特性, 及び高温 He ガスとの共存性の観点から基礎データの蓄積及び材料開発の知見を得ることを目的とした。

まず, 種々の市販 Mo と TZM 合金について真空中低サイクル及び高サイクル疲労特性を調べ, これら材料の延性-脆性遷移温度は材料の加工履歴や熱処理に関係なく室温と 423 K の温度範囲に存在すること, いずれの材料でも A N 材よりも S R 材が疲労特性が優れているが, いずれも疲労破壊は脆性破壊であること, また Mo への炭素の添加は疲労特性を改良することなどを明らかにした。更に Mo を室温で 100keV のヘリウムイオンを 1×10^{23} 個/m² 照射し, 表面に損傷を受けたものの疲労寿命は短くなることを明らかにした。

次に種々の Mo 及び TZM 合金について高温 He ガスとの共存性を調べ, 酸素を 0.1vpm 含む 1273 K の He ガス雰囲気中での脆化は, おもに粒界上に蓄積した酸素に寄因すること, この脆化した材料を 1273 K で 1×10^{-4} Pa オーダーの真空熱処理で機械的性質を回復できるのは PM-Mo と AM-Mo であり, 回復できないのは活性な Ti や Zr を含有する EB-Mo や TZM 合金であること, また Mo-C 合金が高温 He ガスとの共存性が優れていることなどを明らかにした。更に PM-Mo の粒界脆化に及ぼす粒界酸素の影響をオージェ電子分光分析で調べ, 粒界の破断強度は粒界酸素量が約 3 原子パーセントで最小となり, 粒界破面は滑らかであるが, それ以上の酸素量では強度は上昇し, 粒界破面はステップ状構造をとることなどを明らかにした。

1 緒 言

本研究は, 核融合炉の構造材料, 特に第一壁やブランケット材などはプラズマや冷却材と接して厳しい環境下にさらされるので, これらの候補材料について核融合炉環境を模擬した条件下における機械的性質や照射特性などに関する基礎データを蓄積し, 材料開発に資することを目的として行った。2 章では種々の Mo 及び Mo 合金の低サイクルと高サイクル疲労特性, 及び Mo の疲労特性と表面照射損傷効果, 3 章では種々

の Mo と Mo 合金の高温 He ガスとの共存性, 及び Mo の脆化に及ぼす粒界酸素の影響などについて述べる。

本報告で, 集中的に取扱う Mo は, 核融合炉第一壁の候補材料の一つであり, 高温特性は優れているが, 延性-脆性遷移温度が比較的低いために材料の履歴や熱処理, 不純物の吸収などにより, 容易に遷移温度を上昇させ脆化し, 粒界破断が支配的であることなどがよく知られている。本研究では種々の Mo と Mo 合金について, 疲労特性と高温 He ガスとの共存性の観点から検討した。

表 1 試料の化学成分(重量%)

	C	N	O	Fe	Ni	Ti	Zr	Mo
PM-Mo	0.0020	<0.0001	0.0020	0.0030	0.0024	—	—	Bal.
AM-Mo	0.0060	<0.0001	<0.0005	0.0010	0.0010	—	—	Bal.
EB-Mo	0.0340	0.0009	<0.0005	<0.0001	<0.0001	—	0.0086	Bal.
TZM	0.0110	<0.0005	0.0020	0.0020	0.0010	0.43	0.093	Bal.

2 核融合炉構造材料の機械的性質

2. 1 疲労特性

核融合炉ではパルスの運転が予想されるので、第1壁やブランケット構造物の寿命を決定する因子として材料の疲労損傷が重要であると考えられている²⁾。前報では316ステンレス鋼、ニオブ合金及び焼結Mo(PM-Mo)などの第1壁候補材料について真空中室温及び高温低サイクル疲労試験を行った結果を報告した¹⁾³⁾。今回はアーク溶解Mo(AM-Mo)、電子ビーム溶解Mo(EB-Mo)及びモリブデン合金TZM(Mo-0.43%, Ti-0.093%Zr)について低サイクル疲労試験を行い、これまでに得られている焼結Mo(PM-Mo)の結果⁴⁾と比較検討した。またPM-Moについて室温高サイクル疲労に及ぼす熱処理と予ひずみの影響について検討した。

2. 1. 1 実験方法

用いた試料は、PM-Mo、AM-Mo、EB-Mo及びTZM合金であり、これらの化学分析値を表1に示す。試料は前報の図6に示すように3mmφ×5mm^lの試験部をもつ疲労試験片に加工した後、適当な熱処理により応力除去材(SR)、再結晶材(AN)とした。試験条件は 1.3×10^{-4} Pa以下の真空圧で、低サイクル疲労ではひずみ制御、ひずみ速度 $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、引張圧縮モードの三角波を用い、試験温度は室温～1273Kである。高サイクル疲労試験では軸方向の荷重制御で30Hzのsine波を用い、試験温度は室温である。応力比 R (R =最小応力/最大応力)は、引張・圧縮モードの $R=-1$ を基準に、ゼロ引張モードの $R=0$ の場合も一部行い負荷様式の効果を調べた。また予ひずみの効果についても調べた。

2. 1. 2 実験結果と考察

(1) Mo及びMo合金の低サイクル疲労

図1に代表的な低サイクル疲労試験の結果を示す。室温におけるAN材の疲労特性が他に比べて極端に悪いことがわかる。1)高温のデータがステンレス鋼や一般の耐熱鋼の高温疲労の結果とほぼ一致すること、2)破面観察の結果、破壊形態が延性的であることの2点から、モリブデンの高温低サイクル疲労特性には

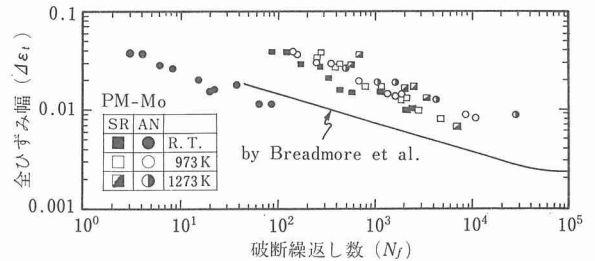


図1 PM-Moの低サイクル疲労曲線。

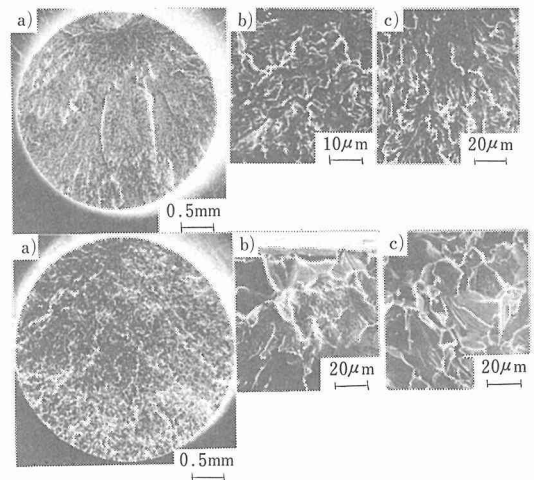


写真1 AM-Moの室温における疲労破面
上段：SR材，下段：AN材
a) 破面全体，b) き裂発生部，c) 中心部。

大きな問題はないと考えられた。しかし室温ではSR、AN材ともに破壊は瞬時破断を伴う脆性破壊であった。写真1にはAM-Moの室温疲労破面を示す。SR材では劈開型が、AN材では粒界型が大部分を占めている。これはモリブデン構造物を室温で繰返し荷重下で使用した場合、き裂の発生と同時に破壊が起こることを示しており実用上問題がある。

試験温度により疲労特性が大きく変化するのは、通常引張試験などで観察される延性—脆性遷移挙動に伴うものであろうと考えられるので、種々のモリブデンとその合金について破断繰返し数(N_f)の温度依存性

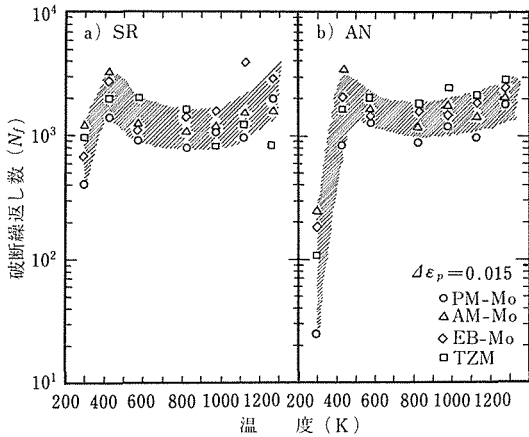


図2 様々なモリブデンの疲労寿命の温度依存性。

を塑性ひずみ幅 ($\Delta \epsilon_p$) 0.015 において求めたものを図2に示す。室温と423Kの間に明確な遷移現象のあることがわかる。この遷移の起こる温度は疲労試験における延性—脆性遷移温度DBTTと呼べるものであるが、材料の製造加工履歴や熱処理にはほとんど影響されないという特徴を持っている。そしてこのDBTTの上下で破断繰返し数の挙動には大きな差がある。DBTT以上では N_f は材料の組成や熱処理にほとんど依存せずほぼ一定の値を示し、破壊形態も延性的である。これは真空中での延性材料の低サイクル疲労挙動は材料、材質、熱処理にあまり影響されないというCoffin⁵⁾の指摘と一致している。次にDBTT以下では疲労寿命は冶金学的因子に非常に敏感である。すなわち室温における N_f はSR材の方がAN材より大きく、同じAN材でも材料による差が大きい。しかしいずれの場合も破壊は脆性的である。

室温近傍での疲労挙動を説明する一つの試みとして、図3に破断繰返し数と炭素濃度の関係を示した。モリブデンに添加された微量炭素が結晶粒界の強度を上昇させ、DBTTを低下させることはよく知られているが、本実験でも同様の結果が得られている。AN材では粒界破壊する室温においてこの効果は最も大きい、100ppm以上の添加はそれほど効果的ではない。一方SR材では加工により導入された変形のため、粒界構造は複雑になり炭素添加の効果は小さい。更に423Kでは延性破壊の割合の増加により疲労寿命、炭素濃度依存性ともにSR材とAN材の間で差がなくなっている。

このように延性と密接な関係を持つ低サイクル疲労の結果から、Moは室温付近で脆性破壊を生じ、好ましくない。

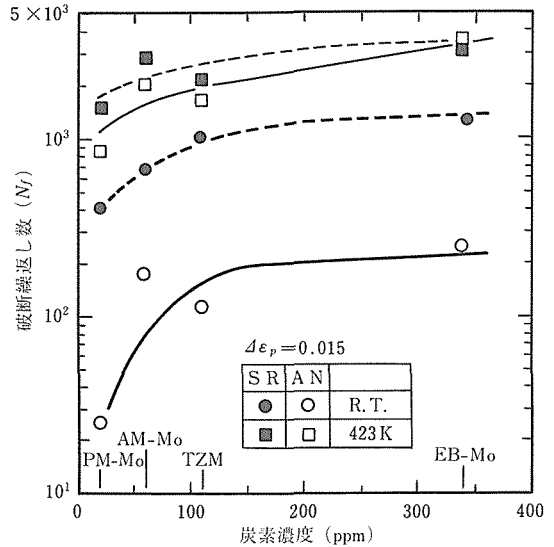


図3 室温と423Kにおける疲労寿命と炭素濃度との関係。

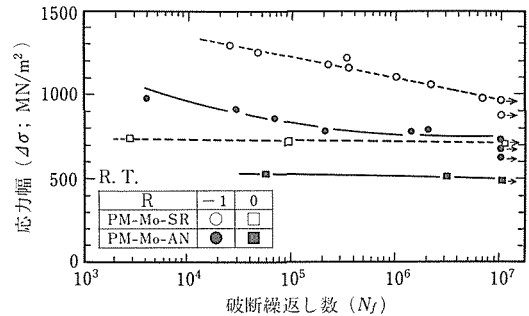


図4 PM-Moの室温における高サイクルS—N曲線。

(2) 焼結 Mo の高サイクル疲労

図4にPM-Moの室温高サイクル疲労試験の結果を示す。引張・圧縮モードの $R = -1$ の場合、SR材とAN材の挙動は大きく異なっている。すなわち、SR材では応力幅 ($\Delta \sigma$) の低下に伴い疲労寿命 (N_f) が直線的に増加し、疲労限界が現れないのに対し、AN材では780MN/m²の $\Delta \sigma$ 以下では明らかな疲労限界が観察された。一方ゼロ・引張モードの $R = 0$ の場合、両者とも直線的な関係が得られたが、その傾向は非常に小さく、わずかの応力変動で疲労寿命が大幅に低下し、実用上問題があると思われる。一定寿命に対応する $\Delta \sigma$ は応力比 R の値に依存せず、AN材よりSR材の方が大きく、SR材が優れた疲労特性をもっていることがわかった。

次に引張りひずみ (e_p) を最大10%まで与えた材料の疲労寿命 (N_f) の変化を図5に示す。 $R = -1$ で室温

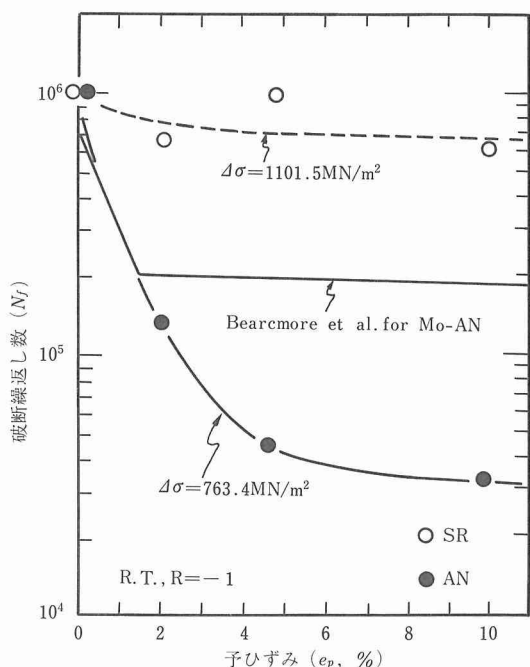


図5 PM-Moの疲労寿命に及ぼす予ひずみ効果。

での応力幅は予ひずみ $e_p = 0$ で、 $N_f = 1 \times 10^6$ に対応する値である。SR材は e_p の増加に伴い N_f はほとんど低下しないが、AN材では $e_p = 2\%$ で N_f が約 1/10 に低下し、 $e_p = 4\%$ 以上では約 1/20 に低下したまま一定値を保つ。これはSR材の熱処理が再結晶温度以下であり、加工組織が保持されているので e_p の導入によっても組織変化が小さいのに対して、AN材では組織変化が大きいものと考えられる。

疲労破断面を走査型電顕で観察した結果を写真2に示す。PM-Moの $R = -1$ の時の破断はSR材では劈開破壊が、AN材では粒界破壊が大部分を占めている。この時断面積の変化はほとんど認められなかった。一方 $R = 0$ の場合は熱処理に依存せず大きな断面減少を

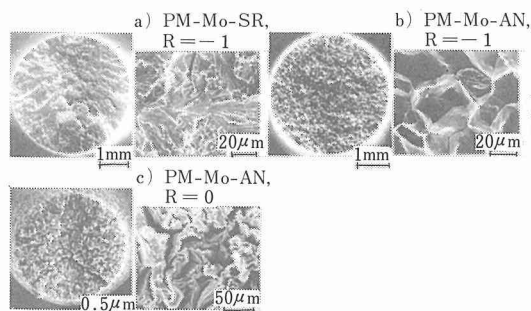


写真2 PM-Moの室温における疲労破面
a) SR材, $R = -1$, b) AN材, $R = -1$
c) AN材, $R = 0$ 。

した後に脆性破壊した。

ひずみ制御の低サイクル疲労と本実験の荷重制御の高サイクル疲労の結果を比較したものを図6に示す。SR材、AN材ともに低サイクル側と高サイクル側の疲労曲線はつながらず、同じ応力幅では高サイクル疲労の方が寿命が高い値を示す。このようにひずみ制御と荷重制御での疲労曲線に大きな差があることは、Beardmoreら⁶⁾も指摘している。この差の生じる原因としては、制御方式の違い、すなわち繰返し速度効果が寄因していると考えられる。

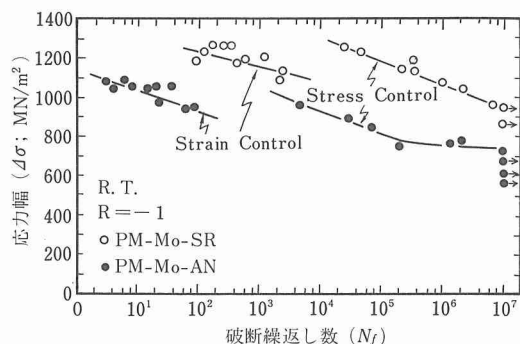


図6 PM-Moの室温における低サイクルと高サイクル疲労との比較。

2. 1. 3 小 括

PM-Mo, AM-Mo, EB-Mo 及び TZM 合金について低サイクル疲労試験をして延性-脆性遷移温度DBTTを決定した。これら材料のDBTTは材料の製造加工履歴や熱処理にほとんど関係なく室温と423Kの温度範囲に存在した。DBTT以下の温度での疲労寿命は冶金学的因子に敏感であり、SR材のほうがAN材より大きく、材料間にもわずかな差が認められた。一方DBTT以上の温度での疲労寿命は材料の組成や熱処理にはほとんど依存せずほぼ一定の高い値を示した。またMoへの炭素の添加はDBTT以下の疲労特性を改良する働きをすることがわかった。

一方、PM-Moの真空中室温の高サイクル疲労特性を検討し、得られた結果をまとめると次のとおりである。

- (1) 引張・圧縮モードの $R = -1$ の場合、PM-Mo-AN材で明りょうな疲労限が認められ、SR材では疲労限は認められず、疲労曲線が直線で近似できた。
- (2) ゼロ・引張モードの $R = 0$ の場合、PM-Moの疲労曲線はAN材及びSR材ともに直線で近似され、これらの傾きはいずれも極めて小さかった。
- (3) 引張予ひずみを与えた後の引張・圧縮モード疲労

試験では、AN材では寿命の大きな低下を示すが、SR材ではあまり変化しなかった。

(4) AN材及びSR材ともに疲労破壊は脆性破壊を示した。

以上のように種々のMoとTZM合金の低サイクルと高サイクル疲労特性を検討した結果、いずれもDBTTが室温と423Kの温度範囲に存在することと疲労破壊が脆性破壊であり、よい材料特性は得られなかった。

2. 2 疲労特性に及ぼす表面照射損傷

核融合炉のプラズマに直接向い合う部分の材料は炉の周期的な運転に伴い周期的な熱応力や電磁力を受けると同時にプラズマからのヘリウムイオンのような高エネルギー粒子による照射を受け、表面照射損傷を生じると予想される。ヘリウムイオン照射の実験によるとプリスタリングや表面層の剥離のような激しい表面損傷が生じることが知られている⁷⁾。本研究では核融合炉のプラズマに接触する部分であるリミター、アーマー板、ダイバーター板などの候補材料であるモリブデンにヘリウムイオンを照射して表面損傷を生じさせ、室温での高サイクル曲げ疲労に及ぼす表面照射損傷の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 2. 1 実験方法

用いた材料は市販の焼結Mo(99.98%)の1mm厚板材である。これより図7に示す形状の曲げ疲労試験片に加工した。試験片のくびれの部分は電解研磨により鏡面に仕上げた。次にこれらの試験片を半分に分け、一方は1173Kで1h、他方は1373Kで1h、 1×10^{-4} Paの真空中で焼鈍し、前者を応力除去材(SR材)、後者を再結晶材(AN材)とした。一部の試験片はエメリー紙により研磨し、表面粗さを変えた試験片を作製した。表面粗さは触針式表面粗さ計により測定した。ヘリウムイオン照射はペレット型加速器を使用し、エネルギー100keVのHe⁺イオンで照射量 1×10^{23} 個/m²まで照射した。イオンビーム強度は平均 1×10^{18} 個/m²sであった。試験片は中央部の長さ7mmの部

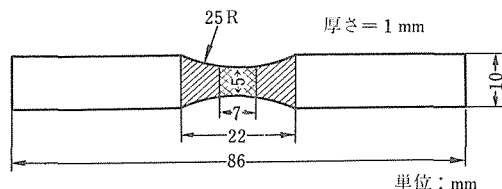


図7 試験片形状。厚さ1mm
斜線部は電解研磨した部分
二重斜線部は照射した部分。

分(図7)の片面を室温において 1×10^{-4} Paの真空中で照射した。100keVのHe⁺イオンのモリブデン中の侵入深さは約0.3μmであるから、その部分にヘリウムが集まってヘリウム気泡を作る。更に照射量が増すと、表面と平行なクラックの発生、プリスタリング、表面層の剥離などが起こり、試験片表面は激しい損傷を受ける。高サイクル曲げ疲労試験はシェンク式曲げ疲労試験機を使用し、大気中、室温で行った。曲げモードは両振りで繰返し周波数は50Hzである。曲げ角の測定はチャックに取付けた小鏡の角度変化をランプスケールにより光学的に拡大して測定した。疲労試験後の組織観察は走査型電子顕微鏡により破断面と照射面について行った。

2. 2. 2 実験結果

まずモリブデンの非照射材の高サイクル疲労試験の結果を図8に示す。破断繰返し数は曲げ角が小さくなるほど大きくなり、SR材では曲げ角が±8°、AN材では±5°付近に疲労限があるようである。一定曲げ角で比較すると破断繰返し数はSR材のほうがAN材よりも大きい。これは引張・圧縮による疲労試験結果³⁾とも一致する。次に破断繰返し数に及ぼす表面照射損傷と表面粗さの影響を、一定曲げ角度で疲労試験をして調べた。この曲げ角度はSR材では±8.4°、AN材では±5.4°とし、これらの角度は疲労限に相当する曲げ角度よりやや大きい角度である。図9に試験結果を示す。図から明らかなように、ヘリウムイオン照射した試験片の破断繰返し数は非照射材に比べて減少している。またエメリー紙で研磨した試験片では表面粗さが増加するに従って破断繰返し数は減少している。本

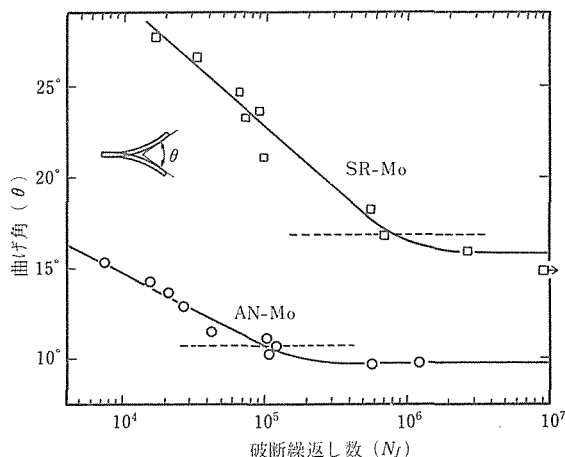


図8 照射していないモリブデンの破断繰返し数と曲げ角との関係。

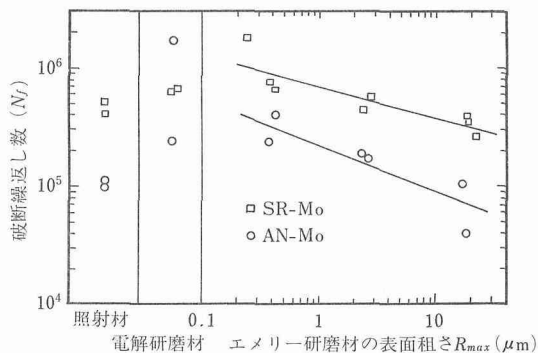


図9 照射した試験片及びエメリー紙で研磨した試験片の破断繰返し数。

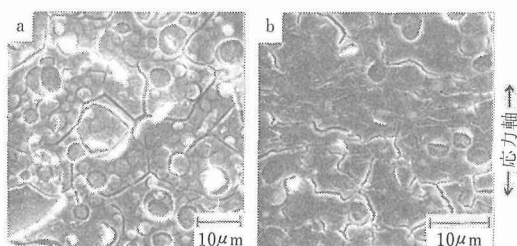


写真3 疲労試験後の照射面の走査電子顕微鏡写真
(a)AN材, (b)SR材。

実験ではSR材でもAN材でも照射した場合の疲労寿命はエメリー紙で研磨し表面粗さ最大(約 $6\mu\text{m}$)の試験片と同程度に減少した。これらの減少の割合はSR材よりもAN材のほうが大きい。写真3には照射材の疲労破断後の照射面の走査電子顕微鏡組織を示す。SR材, AN材ともブリスタリングと表面層の剥離と細かなクラックが照射面全体に認められる。写真4には

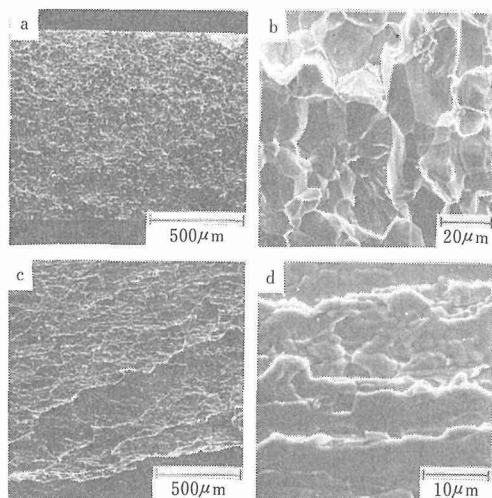


写真4 破面の走査電子顕微鏡写真
(a)と(b) AN材, (c)と(d) SR材。

疲労破断面の走査電子顕微鏡組織を示す。AN材では部分的に劈開破面の混在した粒界破面であり, SR材では層状の劈開破面である。これらの破面はクラックが発生すると瞬間的に伝ばして脆性的に破断したことを示す。

2. 2. 3 考 察

本実験ではヘリウムイオン照射により疲労寿命は明らかに減少した。しかし従来の報告によるとイオン照射により疲労寿命が増加したという報告が多い。例えば鋼を窒素イオンで照射した場合⁸⁾⁹⁾や銅を硼素イオンやアルミニウムイオンで照射した場合¹⁰⁾は疲労寿命が増加すると報告されている。これらの場合は照射したイオン原子が材料中に固溶しやすいため, 表面付近の層が強化されて, 疲労寿命が増加すると考えられる。強化の機構としては, 表面付近の格子間原子濃度の増加, 準安定な窒素化物の形成, 入射イオンと材料の原子半径の差によるサイズ効果, 置換型原子濃度の増加, 照射による転位密度の増加などが考えられる。また表面付近の層にイオンが打込まれる結果, 内部に比べ圧縮応力が表面付近に生じ, 疲労クラックの発生が遅れ, 疲労寿命が増加するものと考えられる。これらに対し, 本実験では, 照射したヘリウムイオンが材料中に固溶し難いため, 表面下の層にヘリウム気泡を生じ, これがブリスタリングや剥離を生じて表面粗さを増加させ, 疲労寿命が減少する。また銅をアルゴンイオンで照射した場合, 疲労寿命が増加するという報告がある¹¹⁾。この場合アルゴンは銅中に固溶し難いが, アルゴンイオンのエネルギーが 9 keV と小さいため, 銅中への侵入深さが極めて浅く, 大部分のアルゴンは銅表面から再放出され, ブリスタリングや剥離を生ぜず, 表面粗さは増加しない。この疲労寿命の増加はむしろ, 表面層内に残った一部のアルゴンと照射による転位密度の増加による表面層強化効果のためと考えられる。更に, 316ステンレス鋼でヘリウムイオンを照射した場合, 高温で疲労寿命が減少したという報告がある¹²⁾。この場合の疲労寿命の減少は高温と応力下でヘリウムが粒界に集まる, いわゆるヘリウム脆化によるものであり, 本実験の表面効果とは異なる機構によるものである。本実験で用いたモリブデンは室温で高サイクル疲労試験をすると脆性破断する材料であり, 疲労寿命は主として疲労クラックの発生に要する繰返し数で決まり, クラックが発生すると, この伝ばは瞬間的に起こり, 脆性破断する。したがって図9に示す表面粗さの疲労寿命への影響からも明らかなように, モリブデンの疲労寿命は表面の損傷に対して感受性が高い。照

射したモリブデンの疲労寿命はエメリー研磨による表面粗さ約 $6\mu\text{m}$ にしたものと同程度に減少している。ヘリウムイオン照射による表面の粗さは、ヘリウムイオンの侵入深さが約 $0.3\mu\text{m}$ であり、剝離した層数が最大3層ぐらいであるから、約 $1\mu\text{m}$ 程度である。この粗さの差は、エメリー研磨した表面は走査電子顕微鏡で観察すると比較的なだらかなのに対し、ヘリウムイオン照射したものでは写真3に認められるように、表面の剝離により生じた段差や表皮に生じた鋭いクラックが存在することで説明できる。すなわち照射によって生じた表面の損傷が鋭いため表面粗さが小さくても応力集中の割合が大きいため、疲労クラックが発生しやすいものと考えられる。

2. 2. 4 小 括

モリブデンの室温高サイクル曲げ疲労寿命は室温で 100keV のヘリウムイオン 1×10^{23} 個/ m^2 照射し、表面損傷を与えることにより、減少した。このことから核融合炉の最も内側の部分に使われる材料の疲労寿命はプラズマからのイオン照射による表面損傷により減少すると考えられる。またエメリー研磨による表面粗さが大きくなるほど疲労寿命は短くなることが明らかになった。またヘリウムイオン照射により約 $1\mu\text{m}$ の表面粗さにまで表面損傷を受けた材料と、エメリー研磨紙で約 $6\mu\text{m}$ の表面粗さにした材料の疲労寿命は同程度の減少を示した。これはエメリー研磨した表面の形状が比較的なだらかなのに対し、ヘリウムイオン照射により損傷を受けた表面には段差や鋭いクラックがあるため、より大きい応力集中を生じるので、疲労クラックが発生しやすいためと考えられる。

3 核融合炉構造材料の高温 He ガスとの共存性

Mo と Mo 合金は優れた高温強度をもっているため核融合炉等の原子炉材料として期待されている¹³⁾。しかし粒界脆化が極めて著しいことが Mo を構造材料とし

て使用する上での大きな障壁となっている。特に微量の酸素によって Mo の延性が極めて低下することが知られている¹⁴⁾。これは粒界上に偏析した酸素あるいは酸化物によって粒界強度が低下したことによると考えられている¹⁵⁾。現時点では、粒界脆化に果たす酸素の役割についてはまた結論は得られていない¹⁵⁾¹⁶⁾。その理由の一つには、これまで粒界面上の酸素を分析する技術が限られていたことと、酸素そのものが測定雰囲気からの汚染の主元素であり¹⁷⁾、実験条件が非常に制約されるためと考えられる。したがって粒界酸素がどの程度粒界脆化を促進するかについては、いまだ明確ではない。

本研究では Mo 及び Mo 合金の高温 He ガスとの共存性を明らかにすることと、Mo の粒界脆化に及ぼす酸素の影響を明らかにすることを目的としている。

3. 1 実験方法

3. 1. 1 試料の作製

用いた試料は市販の焼結 Mo(PM-Mo)、アーク溶解 Mo(AM-Mo)、電子ビーム溶解 Mo(EB-Mo)、TZM-Mo 合金とボタン状インゴットにアーク溶解した Mo-C と Mo-B 合金である。市販の PM, AM, EBM 及び TZM はそれぞれ東京タングステン、東芝、大同特殊鋼及びクライマックスモリブデン社製である。表2に各試料の化学成分を示す。各試料は厚さ 0.5mm まで圧延した板より幅 4mm 、ゲージ部長さ 10mm の引張試験片並びに幅 3mm 、長さ 30mm の短冊型のオージェ分光分析、透過電子顕微鏡及び化学分析用の試験片を切り出した。再結晶熱処理は $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 圧以下の真空中で、市販 Mo と Mo-C 及び Mo-B 合金については $1473 \sim 1973\text{K}$ の温度範囲で、また TZM も $1473 \sim 1973\text{K}$ の温度範囲で行った。再結晶後の Mo の平均粒径は約 $15\mu\text{m}$ であった。He ガス中の共存性及び試料への酸素の添加方法は次のとおりである。まず石英管反応管内に試料を置き、 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ まで真空引き後、 0.1vpm の酸素を

表 2 用いた試料の化学成分 (ppm, 重量)

	C	O	N	Ti	Zr	Si	W	Fe	B
PM Mo	8	29	3	—	—	15	—	50	—
EB Mo	50	4	8	—	30	38	97	16	—
AM Mo	190	14	20	—	—	15	20	28	—
TZM	140	14	3	4500	880	10	—	30	—
Mo-0.03%C	260	7	3	—	—	10	—	—	—
Mo-0.06%C	650	8	3	—	—	10	—	—	—
Mo-0.10%C	1070	12	3	—	—	10	—	—	—
Mo-0.15%C	1330	9	3	—	—	10	—	—	—
Mo-0.005%B	7	9	3	—	—	10	—	—	30

含む純度99.9999の不活性Heガスを反応管に導入する。試料をHeガス気流中、1273 Kで所定の時間加熱した。加熱後の試料はそれぞれ引張試験、硬さ試験、オージェ電子分光分析及び化学分析などに供した。

3. 1. 2 機械的試験

引張試験にはインストロン型試験機を用いた。温度77~1273 Kで、歪速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。低温引張試験は液体窒素とメチルアルコールの混合割合を変えることによって制御し、高温試験は $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で行った。試料の硬さは200 gの荷重でヌープマイクロビッカースにより測定した。

3. 1. 3 オージェ電子分光分析(AES)

オージェ電子分光分析にはPHI590A走査型マイクロオージェ分析器を用いた。短冊試験片をオージェ分析器内に取付け、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ の超高真空まで真空排気後、試料を約130 Kに冷却し、衝撃曲げにより破断した。破断後3 min以内に分析を開始した。測定条件は次のとおりである。加速電圧5 keV、ビーム電流0.15 μA 、ビーム径約3 μm 、変調電圧6 eVであった。破面上の元素の定量はオージェスペクトルのPeak-to-Peak値から相対感度係数で補正して求める標準法¹⁸⁾に従った。

3. 1. 4 組織観察並びに化学分析

引張り試験後の破面は日立製S-550走査電子顕微鏡により、また粒界近傍のマイクロ組織は日本電子製JEM-200CX透過電子顕微鏡により観察した。Heガス中加熱前後の試料中の酸素、窒素及び炭素はLECO社製TC-30及びIR-12で分析した。

3. 2 実験結果

3. 2. 1 Mo及びMo合金の高温Heガスとの共存性

市販Mo及びMo合金を0.1vpmの酸素を含有するHeガス中1273 Kに置いたものと、その後 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中1273 Kで熱処理したものの室温引張性質の変化を図10に示す。すべての市販MoとMo合金はHeガス雰囲気下数時間で延性を失った。これらの材料を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下の真空中1273 Kで熱処理するとPM-MoとAM-Moでは酸素が抜けて延性を回復した。しかしZrやTiのような活性な金属を含むEB-MoやTZM合金では真空熱処理による機械的性質の回復は認められなかった。図11には図10と同じ処理をした後の酸素、窒素及び炭素の変化を示したものである。すべての試料とも酸化及び真空熱処理いずれにおいても、炭素は減少の傾向があり、窒素はほとんど変化がなかった。しかし酸素についてはMo及びMo合金ともにHe

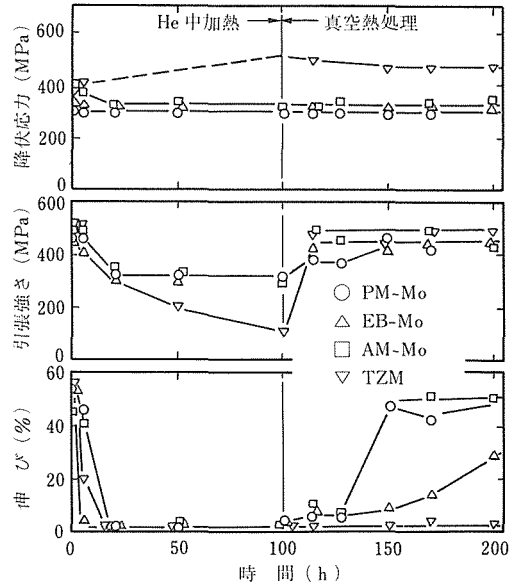


図10 0.1vpmの酸素を含むHeガス中1273 Kで加熱した種々のMo合金とその後同温度で真空熱処理($1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)したものの室温引張性質の変化。

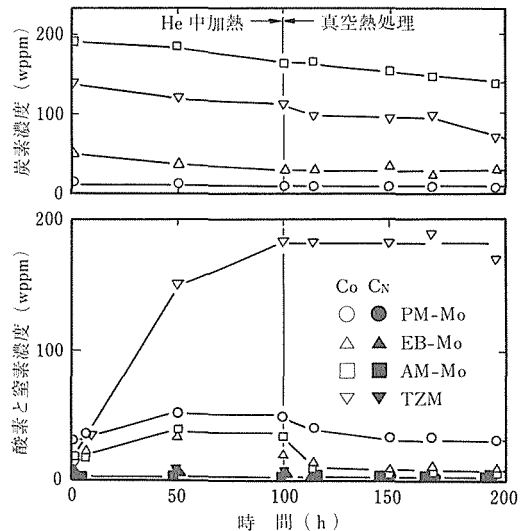


図11 0.1vpmの酸素を含むHeガス中1273 Kで加熱した種々のMo合金とその後同温度で真空熱処理($1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)したものの酸素、窒素及び炭素成分の変化。

ガス中保持時間とともに顕著に増加し、特にTZM合金ではその傾向が顕著である。例えばHeガス中100時間保持で、Mo及びTZMの酸素濃度はそれぞれ50及び190wppmに達した。Mo中に蓄積された酸素は真空熱処理により脱酸するが、TZM中の酸素は減少しない。このことはTZM合金中には活性なTiやZrを含有しているため酸化過程で酸化物を形成してしまうため、

その後の真空処理で脱酸しないものと考えられる。写真 5 に市販 Mo 及び Mo 合金の He ガス雰囲気中で酸化されたものと酸化以前の破面を示す。酸化前の PM-Mo と AM-Mo の破面は延性破面であるが、EB-Mo と TZM 合金は劈開破面が支配的であった。He ガス中 1273 K に保持した PM-Mo と AM-Mo の破面は粒界破面であり、脆化を示す EB-Mo と TZM 合金では粒界破面と劈開破面とが混在している。TZM 合金では表面近傍で特に粒界破面が多かった。表 3 に He ガス雰囲気中 1273 K 100 h 保持前後の粒界破断面のオージェ電子分光分析により分析した平均化学成分を示す。酸化

表 3 0.1vpmm 酸素を含む He ガス中 1273 K, 100 h 加熱した Mo 合金の粒界破面上の化学成分(原子%)

	Mo	C	O	N	Ca	K
PM Mo(As R.)*	97.8	1.6	0.6	—	—	—
PM Mo	84.8	1.4	10.8	—	2.6	0.4
EB Mo	83.9	6.7	5.8	3.6	—	—
AM Mo	82.5	10.0	6.3	—	—	1.2
TZM	73.9	16.9	5.2	4.0	—	—

* As R. : 再結晶材。

前の PM-Mo の粒界破面は液体窒素温度で曲げによって得たものである。すべての試料の粒界破面上に酸素が蓄積されていることが明らかになった。また EB-Mo や TZM 合金の粒界破面上には窒素も認められた。これは He ガス中に含まれている窒素量が微量であるにもかかわらず、これら試料中の活性元素と窒化物を形成しているためである。また PM-Mo や AM-Mo では He ガス中に保持中に結晶粒界に Ca や K が偏析する。しかしこれらの Ca や K が酸素と結合した状態であるのか詳しいことは不明である。PM-Mo と AM-Mo の真空熱処理後の粒界破面は真空熱処理とともに粒界破面上の酸素濃度は減少し、真空熱処理 50 h 後で、粒界面上に酸素を顕出できなかった。

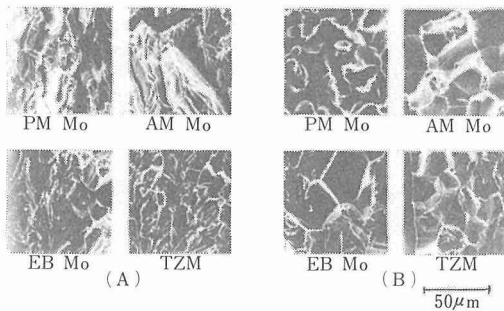


写真 5 Mo 及び Mo 合金の室温引張破断面組織
(A) 再結晶材
(B) 0.1vpmm 酸素を含む He ガス中 1273 K 100 h 加熱材。

表 4 種々の Mo 合金の室温機械的性質

合 金	再 結 晶 材			1273 K 100 h He ガス中加熱材				
	強 度(MPa)		伸 び (%)	強 度(MPa)		伸 び (%)	G. S.* (μm)	R. C. T.* (K)
	降 伏	引 張 力		降 伏	引 張 力			
PM Mo	340	465	54	345	352	2	10	1373
	311	460	52	—	349	0	11	1473
	302	476	56	292	324	2	14	1673
Mo-0.03%C	437	514	40	437	515	51	15	1373
	403	463	34	424	471	37	20	1473
	380	442	36	415	415	1	27	1673
Mo-0.06%C	437	519	34	430	522	32	15	1373
	406	487	44	414	522	37	19	1473
	404	481	41	—	346	0	32	1673
Mo-0.10%C	448	547	43	423	526	48	14	1373
	429	525	40	435	540	31	17	1473
	401	524	42	429	528	17	30	1673
Mo-0.15%C	435	533	30	423	526	48	13	1373
	438	525	36	435	540	31	13	1473
	400	496	28	429	529	16	21	1673
Mo-0.005%B	331	475	50	255	411	12	20	1473
	224	359	38	151	275	9	54	1673

* G. S. : 結晶粒径, R. C. T. : 再結晶温度。

次に He ガス中の Mo の脆化は酸素により汚染された粒界の軟化に寄因していることが明らかになったので、Mo に C と B を添加することにより、粒界強化が期待される。表 4 は PM-Mo、Mo-C、Mo-B 合金の He ガス中に 1273 K、100 h 保持前後の室温機械的性質を示した。Mo への C の添加は He ガス中に保持した Mo の機械的性質を改良している。Mo-0.10% C が最も良い耐環境脆性を示し、He ガス中に保持後の伸びが 17% で大きな値を示した。なおこの時の粒径は $30\mu\text{m}$ であった。この Mo-C 合金の破面は粒界と劈開破面が混在し、C の増加とともに粒界破面の占有比は減少した。また He ガス中に保持後の Mo-C 合金の粒界破面上の酸素濃度は PM-Mo の 1/4 以下であった。一方、Mo-0.005% B 合金では He ガス中に保持後の機械的性質の改良は Mo-C ほど顕著でない。

3. 2. 2 Mo の粒界脆化に及ぼす酸素の影響

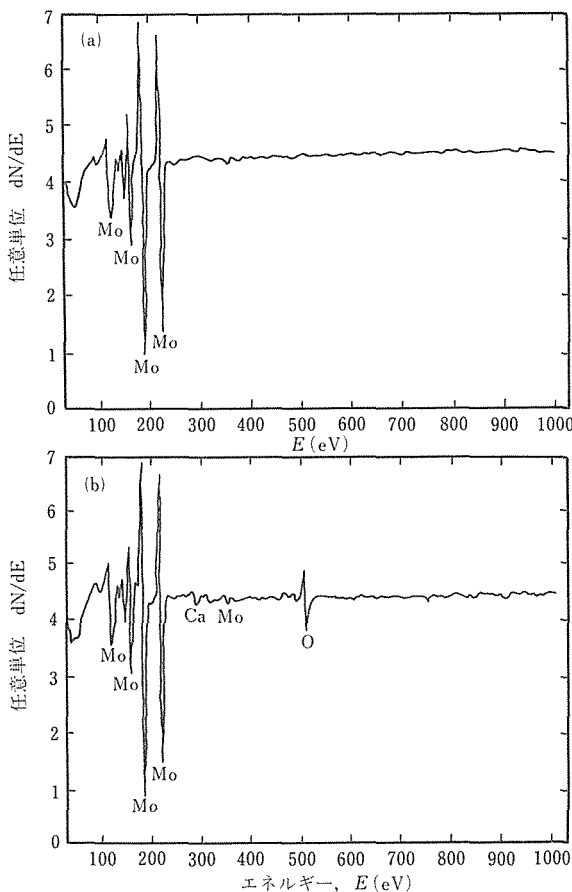


図12 PM-Mo の粒界破面上のオージェスペクトル

(a) 酸素吸収前

(b) 0.1ppm 酸素を含む He ガス中 1273 K 100 h 加熱後。

(1) Mo 粒界の酸素

酸素雰囲気中で加熱した Mo 粒界に酸素が富化することを SIMS を用いて明らかにした¹⁷⁾。本研究では AES により粒界面上の酸素分析を行った。図 12(a), (b) に酸化前及び 0.1 ppm の酸素を含む He ガス雰囲気中、1273 K で 100 h 加熱したときの試料破面中心部の粒界面上のオージェスペクトルを示す。図 12(a) に示されるように酸化前の Mo の粒界面上には Mo のオージェスペクトル線以外認められない。一方酸素雰囲気中で加熱した試料の粒界面上には明らかな酸素のピークが認められた。この酸化試料ではわずかな Ca 及び K の共偏析も同時に観察された。図 12(a) 及び (b) に現れた各元素の Peak-to-Peak 値を相対感度係数で補正して各元素の原子% を求めた。

図 13(a) にはこのようにして求めた Mo 粒界面上の平均酸素量の酸化時間に対する変化を示してある。粒界酸素量は加熱時間に対してほぼ放物線的に増加している。一方、図 13(b) には化学分析により求めた Mo 中の酸素増量を示してある。図中の破線は AES により測定した粒界酸素量を結晶粒径 $15\mu\text{m}$ 、粒界幅 0.5 nm と仮定して Mo 中に含まれる酸素量に換算したものである。図 13(b) から明らかなように、Mo 中の酸素増加量はほぼ粒界に蓄積された酸素量に等しいことがわかる。

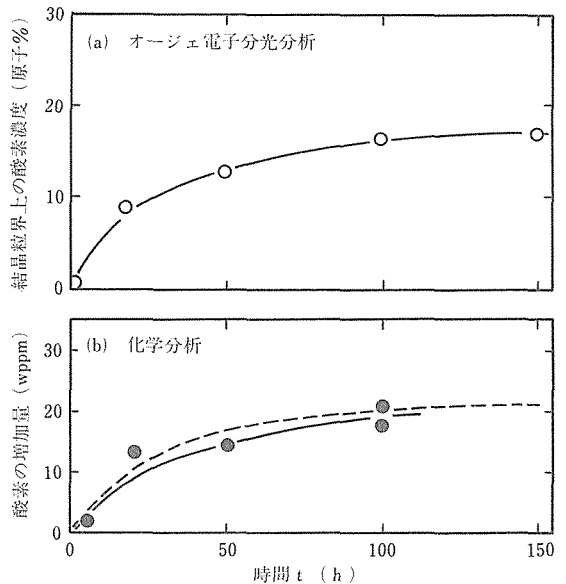


図13 PM-Mo を 0.1 ppm 酸素を含む He ガス中 1273 K で加熱したときの (a) オージェ電子分光分析による粒界酸素濃度と (b) 化学分析による酸素濃度の増加量の変化。破線は AES により測定した粒界酸素量を粒径 $15\mu\text{m}$ 、粒界幅 0.5 nm と仮定して Mo 中に含まれる酸素量に換算したものの。

すなわち、本実験条件下では、雰囲気中から Mo 中にとり込まれた酸素はほとんどが粒界に蓄積されたものとみなすことができる。

(2) 機械的性質

図14には含有酸素量の異なる Mo の全伸びと強度を温度の関数として示している。粒界に酸素を富化させた試料では約 300 K までほとんど伸びがない。しかし 300 K 以上では粒界の酸素量が増加するにもかかわらず数10%の延性が認められた。また降伏強度及び引張り強さは粒界の酸素量の大小に依存せず、ほとんど温度のみの関数になっている。

粒界酸素濃度と室温の引張性質の関係をしらべた結果、粒界酸素による室温での延性低下は極めて顕著であり、粒界酸素濃度が約 8 at % で室温伸びはほとんど認められない。次に見かけ上塑性変形がほとんど起こらないで破断に至る液体窒素温度 (77 K) での破断応力と粒界酸素量との関係をしらべた結果を図15に示す。この温度での Mo は粒界の酸素量に無関係に弾性限度

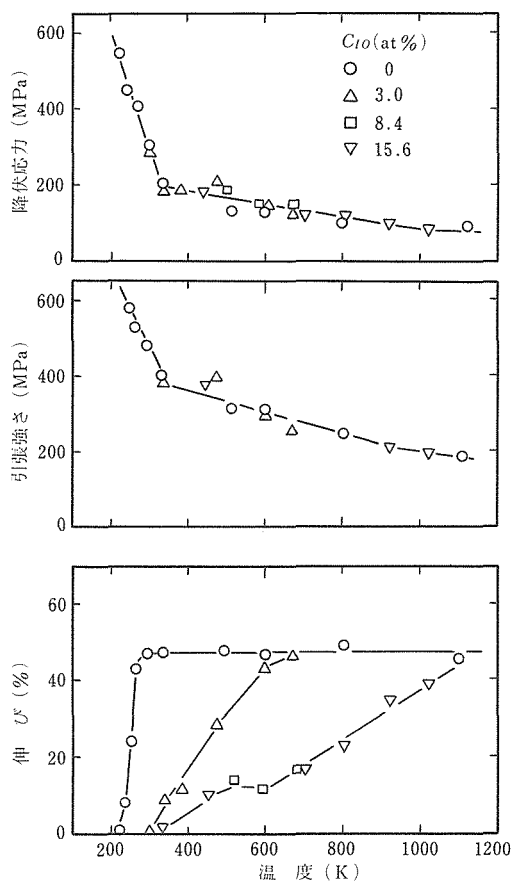


図14 含有酸素量の異なる Mo の機械的性質の温度依存性。

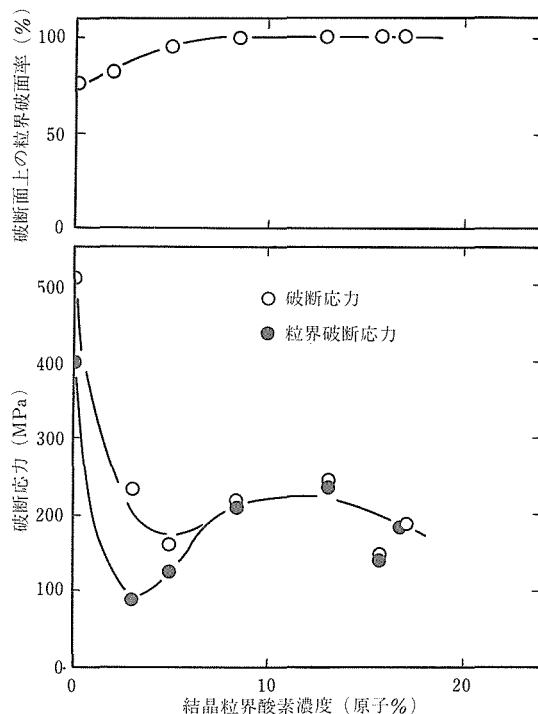


図15 破断応力及び粒界破面率と粒界酸素量との関係。

内で破断に至る。図15の上側の図はSEMによって破断面上の粒界破面率を求めたもので、粒界に酸素がない場合には粒界破面率は約70%で、粒界酸素量の増加とともに増し、酸素量 5 at % で 100% となった。一方、破断応力は粒界酸素量が数 at % で急激に下がり、その後酸素量の増加に対してはほぼ一定となる傾向にある。

(3) SEM及びTEMによる観察

写真6は酸素を富化させる前と種々の量の酸素を粒界に富化させたときの室温と77 Kにおける引張破断面を示す。室温では、粒界に酸素がないときには延性破断面を呈しているが、粒界酸素濃度の増加に伴い粒界脆性破面となる。また酸素濃度が十数%になると、粒界破面上にステップ状の模様が認められる。一方77 Kでの破面でも室温破面とほとんど同じ傾向を示している。このステップ模様が粒界酸素富化した時点で生じたものか、あるいは引張試験時に現れたものかを明らかにするため透過電顕観察した。写真7は粒界に酸素を15.6 at % 富化させた試料の粒界近傍の組織を示したものであり、粒界及びマトリックスには明確な析出物は認められない。しかし粒界はステップ状をなしている。酸素を富化する前及び高真空中 ($< 1 \times 10^{-5}$ Pa), 1273 K で熱処理した試料の粒界ではこのようなステップ状の構造は観察されなかった。写真7のステップの

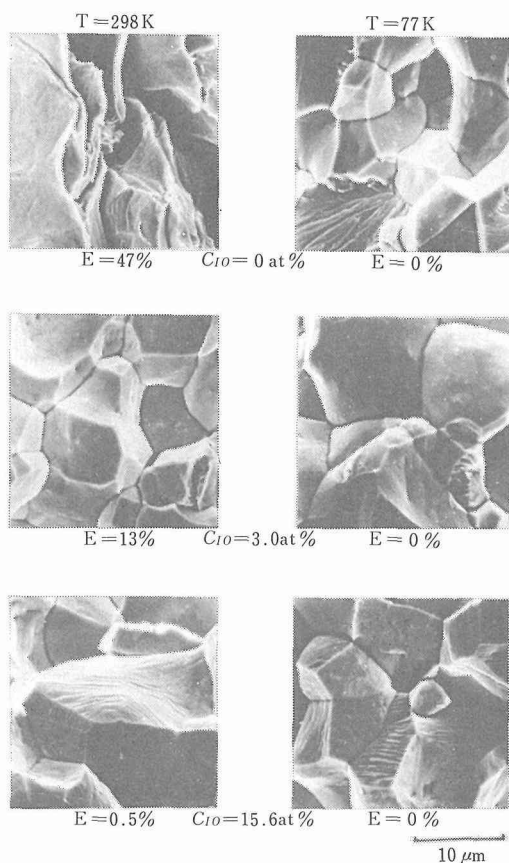


写真6 粒界に酸素を富化させたMoの室温と77Kにおける引張破断面組織。

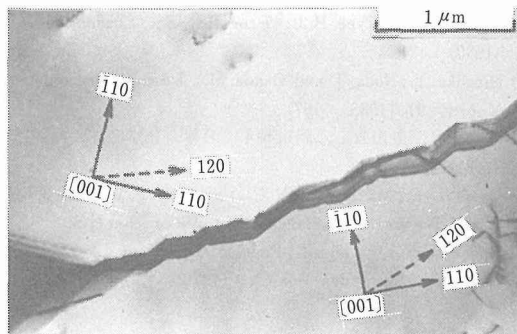


写真7 粒界に酸素を15.6原子%富化させたMoの粒界近傍の透過電顕組織。

間隔は約500nm程度であり、SEMで観察したステップ間隔とはほぼ同じであった。したがってこのステップ模様は引張試験によって生じたのではなく、酸素を粒界に富化する段階で現れたものと考えられる。写真7のステップ面を電子線回析により解析した結果、左右の

結晶粒に共通的な{121}面であった。これはステップ面が両側の結晶に対して双晶面となった一例である。

3.3 考察

Mo粒界に酸素を富化させると図15に示したように、Moの破断強度は低下する。しかし、粒界の酸素濃度が約8at%以下では、破面に粒界割れと劈開割れとが混在しており、破断応力が必ずしも粒界の破断応力に対応しない。そこで次に述べるように、割れ方が混在する場合の粒界の破断応力を平岡らは推定し、PM-Moの粒界破面率と破断応力の間にほぼ直線関係を見出した¹⁶⁾。

$$\sigma_F = \sigma_{CF} \times A_{CF} + \sigma_{IF} \times A_{IF} \quad (1)$$

σ_F は破断応力、 σ_{CF} は劈開強度、 σ_{IF} は粒界強度、 A_{CF} は劈開破面率、 A_{IF} は粒界破面率である。ここで粒界への酸素の添加によって σ_{IF} のみが低下し、 σ_{CF} は変化しないとみなし、更に σ_{CF} の値として100%劈開割れの際の破断強度値850Mpa¹⁶⁾と仮定すると(1)式より σ_{IF} が求められる。図16中の黒丸で表した値は、このようにして推定した粒界破断強度である。この図において、粒界の破断強度は粒界の酸素量の増加とともに低下するが、約3at%で最小となり、それ以上の酸素濃度では、再び増加ないしは一定になる傾向を示す。一方これに対応して図7にみられるように、粒界酸素濃度が約3at%では粒界破断面は滑らかであるが、それ以上の酸素濃度では粒界破面上にステップが現れる。すなわち図15の粒界破断強度の再上昇は、粒界構造の変化に対応しているものと判断される。この粒界強度増加の理由として、ステップ構造変化に伴う破断表面積の増加によることも考えられる。しかし、図15の結果は表面積の効果を考慮しても破断応力の増加を説明できないようにみえる。また図14の粒界酸素濃度の増加にもかかわらず、ある酸素濃度以上で、延性が低下しないことから、むしろステップ構造がき裂の伝ばに対して何らかの抵抗になっているものとみなすことができる。更に写真7で観察されたように粒界に入った酸素によって粒界面が双晶面になる場合もあった。このような場合には粒界は安定な構造となっているものと考えられる。しかしこのような粒界構造がどのようにして形成されるかは、現時点では明らかでない。

Kumarらの実験¹⁵⁾においても粒界に酸素が富化された際に同様なステップ構造を見出しており、ステップ面はむしろ{110}面で、これはMoO₂のepitaxy生成によるものと推察している。彼らの実験では、ステップ構造は酸素が約47at%以上にならないと明確にな

らないとしている。しかし本研究の結果では 3 at % 以上の試料について観察されており、二次元的広がりを持つ酸化物の生成によるものとは考えにくい。この点については更に検討が必要であろう。

3. 4 小 括

Mo 及び Mo 合金の高温 He ガスとの共存性を調べた結果次のことが明らかになった。

- (1) 酸素を 0.1 vpm 含有する 1273 K He ガス雰囲気中での Mo 及び Mo 合金の脆化はおもに粒界上に蓄積した酸素に寄因する。
- (2) 高温 He ガス雰囲気中で脆化した PM-Mo と AM-Mo の機械的性質はその後、 1×10^{-4} Pa オーダーの真空熱処理で回復するが、活性な Ti や Zr を含有する EB-Mo と TZM 合金は回復しない。
- (3) Mo-C 合金は高温 He ガス雰囲気中の酸素による耐脆性が最も優れていた。これは粒界上に形成された炭化物層が Mo 粒界の強度を高め、粒界に沿って侵入する酸素を防いでいるためと考えられる。

PM-Mo の粒界脆化に及ぼす酸素の影響を明らかにする目的で種々の量の酸素を粒界に富化させた多結晶 Mo の機械的性質を調べ、次の結果を得た。

- (4) 粒界に酸素を富化させることによって室温付近での延性低下が極めて著しい。
- (5) 粒界の破断強度は粒界酸素量が約 3 at % で最小となり、酸素量がそれ以上では増加する傾向を示した。
- (6) 粒界破面は粒界酸素量が約 3 at % までは滑らかであったが、それ以上の酸素濃度ではステップ構造をとる。
- (7) 酸素濃度の増加に伴う破断強度の増加は、粒界構造の変化に寄因するクラック進展に対する何らかの抵抗作用によると考えられる。

4 結 言

本研究は、核融合炉の第一壁やブランケット用構造材料の候補材料として期待されている 316 ステンレス鋼や各種の高融点金属について、核融合炉環境条件下における機械的性質及び照射特性などに関する基礎データを蓄積し、材料開発に資することを目的に行われたものである。本報告では、Mo と Mo 合金について、疲労特性と、気体冷却材としての高温 He ガスとの共存性を検討した結果、材料の加工履歴や熱処理に関係なく、延性—脆性遷移温度が室温と 423 K の温度範囲に存在すること、高温 He ガス雰囲気中で加熱すると脆化するのは、おもに粒界上に蓄積した酸素に寄因すること、また Mo に炭素を添加すると脆化の改良が認

められたことなどを明らかにした。

本研究テーマはこれで終了するが、取組んだテーマは大きかったがここで得られた核融合炉環境下での諸特性に関する基礎データは、今後の材料開発に役立つと確信している。

参 考 文 献

- 1) 永田徳雄, 白石春樹, 新野 仁, 古屋一夫, 渡辺亮治: 金属材料技術研究所研究報告集, 2 (1981), 69.
- 2) Anon., "Alloys for the Fusion Reactor Environment", DOE/ET-0007.
- 3) Nagata, N., Furuya, K., and Watanabe, R.: J. Nucl. Mater., 85 and 86 (1979), 839.
- 4) Furuya, K., Nagata, N., Watanabe, R., and Yoshida, H.: J. Nucl. Mater., 104 (1982), 937.
- 5) Coffin, L. F.: Met. Trans., 3 (1972), 1777.
- 6) Beardmore, P., and Thornton, P. H.: Met. Trans., 1 (1970), 775.
- 7) Das, S. K. and Kaminsky, M.: Advances in Chemistry Ser. No. 158, Am. Chem. Soc., (1976), 112-170.
- 8) Hu, W. W., Clayton, C. R., Herman, H. and Hirvonen, J. K.: Scripta Met., 12 (1978), 697.
- 9) Hu, W. W., Clayton, C. R., Herman, H., Hirvonen, J. and Kant, R. A.: Rad. Effects, 49 (1980), 71.
- 10) Chakraborty, S. B., Kujore, A. and Starke, E. A., Jr.: Thin Solid Films, 73 (1980), 209.
- 11) Bibole, M., LeHazif, R. and Mathie, J.: Scripta Met., 14 (1980), 1147.
- 12) Sonnenberg, K., Antesberger, G. and Brown, B.: J. Nucl. Mat., 102 (1981), 333.
- 13) Conn, R. W.: J. Nucl. Mater., 103 and 104 (1981), 7.
- 14) Olds, L. E. and P. Rengstoff, G. W.: J. Metals, 8 (1956), 150.
- 15) Kumar, A. and Eyre, B. L.: Proc. Roy. Soc. London, A370 (1980), 431.
- 16) Hiraoka, Y., Noda, T. and Okada, M.: J. Less-Common Metals, 91 (1983), 167.
- 17) 北島正弘, 野田哲二, 岡田雅年: 日本金属学会誌, 45 (1981), 219.
- 18) Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Raich, G. E. and Weber, R. E.: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd ed., Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, (1976).

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 低サイクル疲労から見たモリブデンの延性脆性遷移挙動, 古屋一夫, 貝沼紀夫, 永田徳雄, 吉田平太郎, 日本金属学会, 55, 10.
- 2) Mo とその合金 TZM の低サイクル疲労挙動, 古屋一夫, 貝沼紀夫, 吉田平太郎, 日本原子力学会, 56, 3.
- 3) モリブデンの疲労寿命におよぼすヘリウムイオン照射によるブリスタリングの影響, 新野 仁, 永田徳雄, 白石春樹, 吉田平太郎, 日本原子力学会, 56, 3.

- 4) モリブデンの延性—脆性遷移に及ぼす低サイクル疲労の影響, 古屋一夫, 永田徳雄, 渡辺亮治, 吉田平太郎, 第2回核融合炉材料会議(シアトル, 米国), 56. 8.
- 5) 核融合炉のガス環境における Mo 合金の機械的性質の改良, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 第2回核融合炉材料会議(シアトル, 米国), 56. 8.
- 6) モリブデンの疲労寿命におよぼすヘリウムイオン照射による表面損傷の影響, 新野 仁, 永田徳雄, 白石春樹, 吉田平太郎, 第2回核融合研究集会(筑波), 56. 8.
- 7) モリブデンの疲労挙動: 第1壁あるいはダイバーター材料としての評価, 古屋一夫, 貝沼紀夫, 吉田平太郎, 日本金属学会, 56. 11.
- 8) 水素雰囲気中でアーク溶解した Mo の機械的性質, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 日本金属学会, 56. 11.
- 9) モリブデンの脆化に及ぼす粒界酸素の影響, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 日本金属学会, 57. 9.
- 10) 水素と不活性ガス混合ガス中アーク溶解による铸造モリブデンの延性, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 渡辺亮治, 第7回真空金属冶金に関する国際会議(東京, 日本), 57. 11. (誌上)
- 1) Effect of Low Cycle Fatigue on the Ductile-Brittle Transition of Molybdenum, Furuya, K., Nagata, N., Watanabe, R. and Yoshida, H., J. Nucl. Mater., 104 (1982), 937.
- 2) Improvement of Mechanical Properties of Mo Alloys in CTR Gaseous Environment, Noda, T., Kainuma, T. and Okada, M., J. Nucl. Mater., 104 (1982), 949.
- 3) Ductility of Cast Molybdenum by Arc-Melting in Hydrogen-Inert Gas Mixture, Noda, T., Kainuma, T., Okada, M. and Watanabe, R., Proc. 7th ICVM (1982, Tokyo, Japan), p. 1290~1297.
- 4) Mo の粒界脆化に及ぼす酸素の影響, 野田哲二, 貝沼紀夫, 岡田雅年, 日本金属学会誌(投稿中).

高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究

特調費研究 (昭和55年度)

科学技術振興調整費研究 (昭和56年度)

金属物理研究部

田村良雄, 深町正利, 山本 巖, 横川忠晴

昭和55年度～昭和56年度

要 約

「高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究」と題した科学技術庁の特別研究促進調整費研究 (昭和55年度) 及び科学技術振興調整費研究 (昭和56年度) による総合研究が行われた。その目的は、超電導レンズを用いた高性能電子顕微鏡のフィージビリティに関する調査と、高性能電子顕微鏡に応用できる新しい要素技術の開発研究であった。要素技術に関する研究としては、(i) 電子ビーム源、(ii) レンズ系、(iii) 試料ステージ、(iv) 画像記録及び処理が含まれていた。

本研究所は超電導レンズ電子顕微鏡のフィージビリティ調査に参加するとともに、(ii) のレンズ系の研究と (iv) の画像記録及び処理の研究について分担し、次のような研究成果をあげた。

(1) 超電導レンズの設計に関する研究

0.1nm の分解能をもつ高性能電子顕微鏡用超電導レンズの可能性について、概念設計と電子計算機によるシミュレーションを行い、加速電圧が 3～5MeV において、この目的が達せられることを明らかにした。

(2) 画像記録及び解析システムの開発に関する研究。

従来の写真方式とは異なった画像情報の処理を行う目的で、電子顕微鏡像を磁気テープにデジタル画像として記録し、これを電子計算機に入力して画像処理及び画像解析するシステムを開発した。このシステムは応用実験の結果、金属材料の組織を解析するのに十分な性能をもっていることがわかった。更に、通常の電子顕微鏡写真にデジタル画像処理をほどこすことによって、超高分解能電子顕微鏡像が得られることも明らかにした。

1 緒 言

総合研究には本研究所のほかに次の研究機関が参加している。

科学技術庁無機材質研究所

通商産業省工業技術院電子技術総合研究所

日本電子株式会社理科学機器本部

株式会社日立製作所中央研究所

総合研究の趣旨は次のとおりである。

(1) 透過型電子顕微鏡は近年その性能が向上し、ある種の無機物結晶においては結晶内の微細構造を原子レベルで解析し、更に、局所的組成分析が行えるようになってきた。材料の機能特性はその微細構造と密接に関係するため、電子顕微鏡による直接観察は、今日の材料科学の発展に大きな進歩をもたらした。

(2) 電子顕微鏡の分野で世界の最先端を行く我が国においては、現在、解像力の向上により、比較的重い金属原子 (Fe, Nb, W など) が明りょうに解像され、また分析性能の向上より、Na より重い元素の局所的定量分析も可能になってきた。しかし、軽い原子 (C, N, O など) を直接観察したり、生体物質やセラミックなどの軽元素の組成分布を調べていくためには解像力や分析性能をより飛躍的に向上させる必要がある。

(3) 電子顕微鏡による直接観察に際しては、電子線照射による試料の損傷も重要な問題で、電子線による照射損傷をできる限り少なくした状態で観察することが要求されている。

(4) 電子顕微鏡の性能を向上させる方法としてはいろいろ考えられる。例えば、解像力の向上のためには、電子ビームの加速電圧を充分高くすること、収差のよ

り少ないレンズを開発すること、高輝度で干渉性の高い電子ビームを開発することなどが必要である。その上、電子線による照射損傷の少ない電子顕微鏡には試料冷却ステージの開発や、短時間の電子線照射に必要な情報を得ることのできる画像記録解析システムの開発が必要である。また分析性能の向上のためには試料ステージの超高真空化により試料の照射汚染を防止する必要もある。また従来の方法とはまったく異なる画像記録方式の電子線ホログラフィー法も今後大いに発展の可能性をもっている。

(5) 以上、現在高性能電子顕微鏡として要求される事項について述べたが、現在の技術水準、経済性及び使用者側のニーズなどを考慮した高性能電子顕微鏡の今後の発展方向については検討を要する問題は多い。例えば、解像力を増大させる有力な手段と考えられる超電導を利用した電子顕微鏡についても、その技術上の利点、欠点については必ずしも明らかにされていない。

(6) 高性能電子顕微鏡の開発に対する要求は種々の科学分野で非常に大きい、その開発方向は諸分野間で必しも一致していない。一方このような開発には多大の費用を要するため、十分な事前調査に基づいて最も有効な手段で行う必要がある。本研究では、超電導レンズ電子顕微鏡を中心とした高性能電子顕微鏡のフィージビリティに関する調査及び検討を行い、これと同時に(i)電子ビーム源、(ii)レンズ系、(iii)試料ステージ、(iv)画像記録及び解析システムなどの要素技術に関する研究を併せて行い、これらの結果から今後の高性能電子顕微鏡の開発すべき方向を明確にしようとするものである。

なお、本研究は他機関との総合研究であり、当研究所で担当した研究について以下に報告する。

2 超電導レンズの設計に関する研究

2.1 はじめに

2.1.1 研究目的

科学技術庁の昭和55年度特別研究促進調整費及び昭和56年度科学技術振興調整費による「高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究」に参加し、超電導マグネットを使用して、分解能が0.1nmである高分解能電子顕微鏡に使用する対物レンズが製作可能であるかどうかを検討する作業をうけもった。

分解能0.1nmレンズがどのようなものであるかについて基礎原理より考察し、それが工作可能であるかどうかを文献を参照して判断した。

2.2.2 超電導レンズ電子顕微鏡

電子顕微鏡に使われるレンズは、現在ほとんどのものがコイルに電流を流して発生する磁場を使用する方式である。磁場中を電子線が通過するとロレンツ力を受けて電子線の軌道が曲げられる。適当に磁場を分布させることにより、光学におけるガラスレンズと光線の関係のように、磁場に電子線を収束させる作用をもたせることができる。これが電子顕微鏡レンズの原理である。なお、電子線は空气中を透過しないので、電子顕微鏡では試料を真空中に置いて観察する。

せまい空間に強い磁場を集中させると高分解能レンズが得られる。そのために、磁界が空間に広く発散しないように強磁性材料で作ったヨークで囲むし、またポールピースを使って磁束の通過しやすい強磁性材料に磁束を集めておいて、レンズ作用をさせるところで磁束を空間に集中的に放出して強い磁場を作ることが行われる。これをどのように行うかが電子顕微鏡レンズの設計である。

超電導レンズは超電導現象を利用するコイルで製作する。超電導物質ではある温度以下で電気抵抗が消失する。このような物質でコイルを作ると、変動のない大電流を流して強い磁場を作ることができる。ただし、無制限に大きな電流を流せるわけではなく、物質の種類、状態、コイルのデザイン、などによる制限がある。強磁場を作るコイルには第2種超電導体が使われる。更に、最近の超電導レンズでは強磁性材料でヨークやポールピースを作らずに、反磁性とよばれる超電導状態の物質を適当に配置してコイルの作る磁場をせまい空間に押込めて性能のよいレンズを作る工夫もされている。

超電導レンズを使用した電子顕微鏡についての研究報告は1965年頃よりあり、総合報告もいくつかある^{1)~3)}。これまでのところ、通常レンズを使用した電子顕微鏡よりも優れた分解能をもつ超電導レンズ電子顕微鏡は存在していない。日本は電子顕微鏡の設置台数において世界有数の国であるけれども、超電導レンズ電子顕微鏡についての経験が少なく、これまでのところ、日立中央研究所において短期間試みに運転されたことがあるだけである。

2.2 レンズ性能を評価する方法

分解能が0.1nmの電子顕微鏡レンズがどのようなものであるかを理論的に考察するのに用いた検討方法を説明する。

2.2.1 分解能

像面上で識別可能な2点間の最短距離を分解能とす

る。よく知られているように電子顕微鏡で實際上大きな影響をもつ収差は、回折収差 δ_D 、球面収差 δ_S 及び色収差 δ_C である。それらは、それぞれ、

$$\delta_D = 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (1)$$

$$\delta_S = C_S \alpha^3 \quad (2)$$

$$\delta_C = C_C \frac{\Delta E^*}{E^*} \alpha \quad (3)$$

$$E^* = V(1 + 0.978 \times 10^{-6} V) \quad (4)$$

で表される。 α は物空間における電子線の最大開角、 λ は電子線、 V は加速電圧、 C_S は球面収差係数、 C_C は色収差係数である。これらの収差を分解能にどのように関係づけるかについては問題があるけれども、簡単に、

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_S^2 + \delta_C^2)^{1/2} \quad (5)$$

のように各種収差を結びつけ、開角 α を変数として δ の最小値を分解能と定義する⁴⁾。

加速電圧 V 及びその変動 $\Delta V/V$ を指定したとき、分解能を知るためには、そのレンズの C_S 、 C_C がわかればよいことになる。収差係数 C_S 、 C_C はレンズの磁場分布がわかれば計算により求めることができる。

2. 2. 2 レンズ磁場

短焦点距離磁場レンズの解析に用いられる W. Glaser の鐘型の磁場近似函数を使用した。磁場の Z 方向成分 (レンズ軸方向成分) は、

$$B(Z) = \frac{B_0}{1 + \left(\frac{Z}{a}\right)^2} \quad (6)$$

で表される。これは、レンズ特性を論じるのによく使われる函数である。 B_0 は $Z = 0$ における最大磁場強さで、 a は磁場の強さが $B_0/2$ になる Z の半値幅とよばれる。

2. 2. 3 収差係数の計算

まず磁場中を近軸等速度で運動する電子軌道を計算する。レンズ磁場のように回転対称な磁場においては回転軸を Z 座標にとり、 Z 軸からの距離を R とし、距離を半値幅 a の単位ではかるとすると、近軸な電子軌道の微分方程式は、

$$\frac{d^2\left(\frac{R}{a}\right)}{d\left(\frac{Z}{a}\right)^2} + K^2 \left(\frac{B}{B_0}\right)^2 \frac{R}{a} = 0 \quad (7)$$

$$K^2 = \frac{e B_0^2 a^2}{8 m_0 E^*} \quad (8)$$

となる⁵⁾。ここで B は式(6)で表される磁場の Z 成分である。 e 、 m_0 、 E^* は、それぞれ電子の電荷、質量、相対加速電圧 (式(4)) を表す。 K^2 はレンズの励磁の大きさを表すのによく使われるパラメータである。なお、 R は Z 軸のまわりを回転している。

収差を計算するためには、無限遠方からある距離だけ Z 軸から離れて Z 軸に平行に入射した電子が磁場の作用によって軸を切る点 Z_0/a を求め、次に Z_0/a で傾き 1 で逆方向に電子を出発させ、その軌道にそって物点 $Z = Z_0/a$ より ∞ の像点の積分範囲で次式を積分すれば収差係数が求まる⁵⁾。

$$\frac{C_S}{a} = \int_{Z_0/a}^{\infty} \left\{ \frac{3}{2} K^4 \left(\frac{B}{B_0}\right)^4 \left(\frac{R}{a}\right)^4 + \frac{1}{2} K^2 \left(\frac{B'}{B_0}\right)^2 \left(\frac{R}{a}\right)^4 - \frac{1}{2} K^2 \left(\frac{B}{B_0}\right)^2 \left(\frac{R}{a}\right)^2 (R')^2 \right\} d\left(\frac{Z}{a}\right) \quad (9)$$

$$\frac{C_C}{a} = \int_{Z_0/a}^{\infty} K^2 \left(\frac{B}{B_0}\right)^2 \left(\frac{R}{a}\right)^2 d\left(\frac{Z}{a}\right) \quad (10)$$

軌道を計算した例を図 1 に示す。普通、レンズは $K^2 = 1.25 \sim 3$ の範囲で作られている。1.25 に近いと収差が大きくなり、3 に近いとレンズ軸合せが面倒になり使いにくいレンズとなる。通常使われているレンズでは、無限遠方より飛来する電子は斜線をつけた範囲で軸と交差する。点線は縦軸の大きさを B_0 でノルマラ

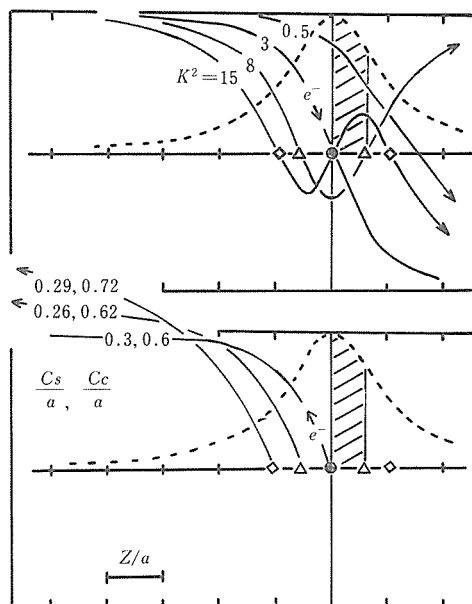


図 1 レンズ収差係数計算のための電子軌道の計算例。

イズしたレンズ磁場の分布 (式(6)) を示したものである。レンズの励磁を強くする (K^2 を大きくする) と電子軌道は最強磁場に到達する前に Z 軸と交差するようになる。更に、励磁を強めると、1 度 Z 軸と交差した電子は引きもどされて再度 Z 軸と交差するようになる。 $K^2 = 8, 15$ では、それぞれ、軸を 2 回、3 回切るようになる。

強い磁場があると性能のよいレンズが得られるといわれているけれども、あまり磁場を強くしすぎると図 1 に示すように複数のレンズを組合せたようになる。電子線が Z 軸を切る位置、すなわち観察試料を置く位置が複数個できるわけであるが、計算してみると最初に Z 軸を切る点に試料を置いた方が、2 回目、3 回目に Z 軸を切る点に試料を置くよりも収差係数が小さい。計算によると、 C_s/d の最小値は 0.24 程度で $K^2 = 6 \sim 7$ のところにあり、 C_c/d の最小値は 0.6 程度で $K^2 = 4 \sim 5$ のところにある。普通、 $K^2 = 3$ のところを基準にレンズの評価を行うので、この研究でも $K^2 = 3$ の励磁条件でレンズを考える。この場合には、

$$C_c = 2 C_s \quad (11)$$

$$C_s/a = 0.3 \quad (12)$$

である。

2. 2. 4 レンズを表すパラメータ

レンズの性能は収差係数 C_s 、 C_c で表示できるけれどもレンズを設計する立場から製作可能かどうかを判断するためには、磁場の最高強さ B_0 、半値幅 a 、レンズに流す励磁電流の大きさ NI でレンズを評価する方がわかりやすい。一定の分解能 δ を与える収差係数は式(5)を解いて求めることができる。半値幅 a は式(12)よりきまる。レンズの励磁電流の大きさ NI は、レンズの励磁の大きさを表すパラメータ K^2 より、

$$\begin{aligned} \frac{1}{0.4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} H(Z) dz &= \frac{B_0 a}{0.4} \times 10^4 \\ &= NI \end{aligned} \quad (13)$$

を式(8)に代入して、

$$K^2 = \frac{e}{8 m_0 E^*} (4 \times 10^{-5} NI) \quad (14)$$

を求めることができる。磁場の強さ B_0 は式(13)よりきまる。

2. 3 分解能 0.1nm の電子顕微鏡レンズ

前節で説明した方法を使って、これまで製作された、又は製作の可能性が提案されている超電導レンズが、レンズ磁場の分布より考えると、原理的にどの程度の分解能を有するのかを検討する。そして、分解能 0.1nm

の超電導レンズがどのような条件で可能になるかを明らかにする。超電導レンズの例は総合研究報告にもあるのを引用した^{1)~3)}。

2. 3. 1 レンズ励磁電流

図 2 はレンズの励磁条件 K^2 をパラメータにした、レンズ励磁電流の加速電圧依存性を示す。斜線をほどこしたところは、現在における通常方式のレンズ励磁電流の上限と考えられる最新の高分解能 1 MeV 超電圧電子顕微鏡で使われているレンズ電流の範囲 $2.4 \sim 3.6 \times 10^4$ AT を示す。図 3 は、文献に記載されている超電導レンズの K^2 値を加速電圧に対してプロットしたものである。加速電圧が 100kV の電子顕微鏡レンズに強い励磁が行われているのをのぞくと、超電導レンズにおいて $K^2 = 3$ 前後の励磁を使うことが考えられていることがわかる。

図 2 と図 3 によれば、大きい励磁電流を流すことの

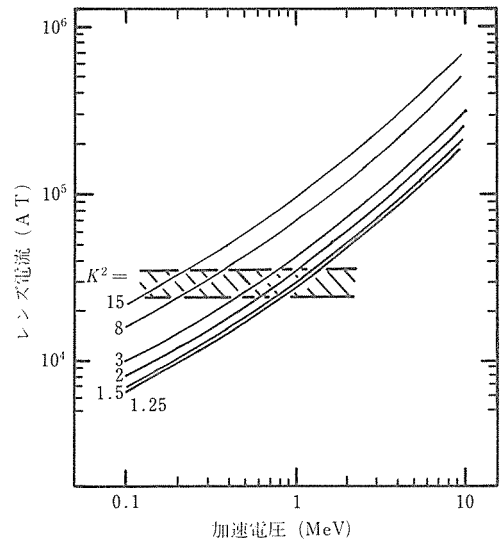


図 2 レンズ励磁電流と加速電圧の関係。

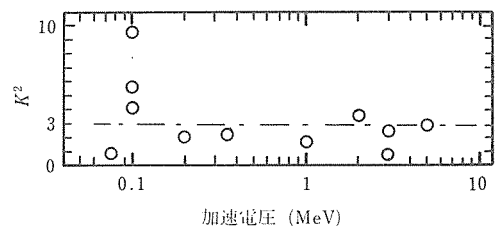


図 3 超電導レンズの励磁の大きさと加速電圧の関係。

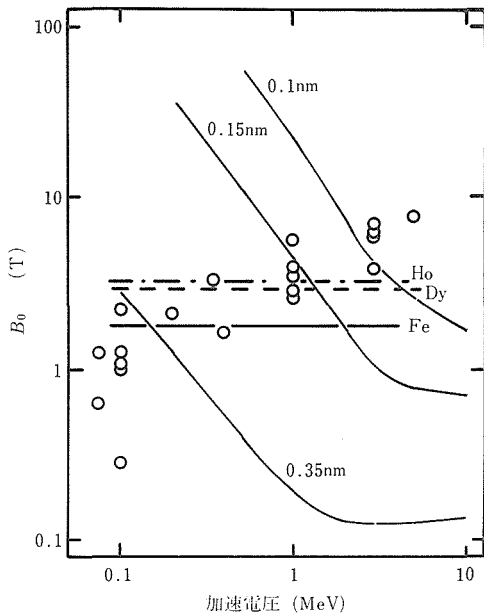


図4 分解能をパラメータとしたレンズ磁場の強さと加速電圧の関係。

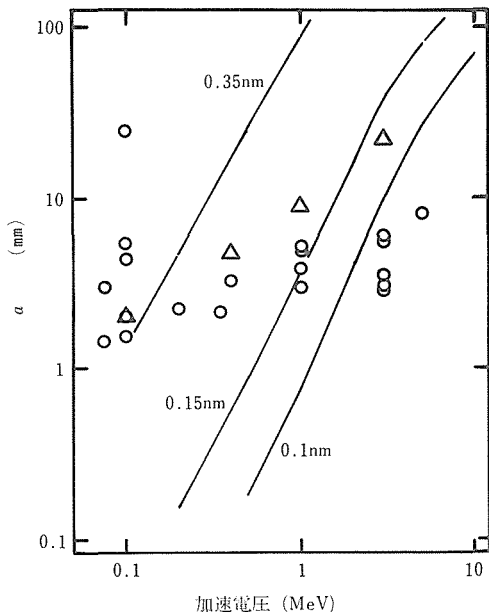


図5 分解能をパラメータとしたレンズ磁場の半値幅と加速電圧の関係。

できる超電導レンズは加速電圧が 1 MeV より大きくなくてはじめて有効であることがわかる。加速電圧が 1 MeV までの電子顕微鏡においては、通常レンズで充分な励磁電流が得られていることがわかる。

2. 3. 2 磁場の分布

図4と図5は、レンズ励磁条件 $K^2=3$ 、加速電圧の変動率 $\Delta V/V=10^{-6}$ の場合において、分解能についての計算結果を整理したものである。

図4は、分解能をパラメータとして、磁場の強さ B_0 を加速電圧に対してプロットしたものである。水平にひいた実線、点線及び鎖線は、それぞれ、強磁性材料である Fe, Dy 及び Ho の飽和磁化で、ポールピースを作る場合の磁場の強さの上限のめやすとなる。丸印はこれまで製作又は提案された超電導レンズである。図5は、分解能をパラメータとして、半値幅 a を加速電圧に対してプロットしたものである。図中の三角印は通常レンズで製作可能として報告された値であり、丸印は超電導レンズについての値である。

図4と図5によれば、通常レンズに比較して超電導レンズの方が、磁場の強さ、半値幅において性能が優れている。しかし、これまで多数製作された加速電圧が 100kV～1 MeV の範囲の電子顕微鏡においては、加速電圧が 100kV で分解能 0.35nm、加速電圧 1 MeV で分解能 0.15nm が限度であり、分解能 0.1nm の電子顕微鏡レンズを製作することは、超電導レンズを用いても磁場の強さ、半値幅について条件がきびしすぎて、これまでの技術では製作が不可能と判断できる。

2. 3. 3 分解能 0.1nm レンズの条件

図6は分解能 0.1nm のレンズが製作可能であるかどうかを判断する資料として計算結果を整理したものである。実用される電子顕微鏡における加速電圧の変動率は 10^{-6} のオーダーであると考えられるので、変動率 10^{-5} と 10^{-6} について分解能 0.1nm の条件を求め実線で示した。斜線をほどこしたところが分解能 0.1nm のレンズである。丸印と三角印は、それぞれ、超電導レンズと通常レンズの値を参考のために示した。

分解能 0.1nm のレンズを得るためには、加速電圧が 3～5 MeV でなければならないことがわかる。そのとき、レンズ励磁電流の大きさが $10 \sim 16 \times 10^4$ AT、磁場の強さ 2.4～4 T、半値幅 10～26mm となる。なお、加速電圧の変動率がゼロならば、分解能 0.1nm のレンズは、加速電圧 1 MeV で、 $B_0=1.5$ T、 $a=2.7$ mm となる。これは、超電導レンズで半値幅 3 mm のものが提案されているので、分解能 0.1nm レンズの境界上にある。電圧変動率が小さくなればレンズ設計条件がゆる

3 画像の記録，解析システムの開発に関する研究

3. 1 目的

通常の透過電子顕微鏡観察においては，電子顕微鏡像をフィルムに記録し，それを調べることにより試料の組織を観察する。フィルムを黒化させるためには単位面積当たり一定量の電子でフィルムを照射する必要がある。フィルムを黒化させるために必要な照射量を試料上に換算すると，照射する電子線量は像拡大率の2乗に比例して大きくなる。高倍率で試料を観察する場合には試料を照射する電子線量が相当大きなものとなる。電子線照射による損傷をうけやすい試料では，電子線照射量を小さくするために，低倍率で写真をうつし，それを観察に必要な大きさに拡大してから微細組織を観察する方法がとられる。

細い電子線プローブで試料を走査することによってブラウン管上に電子顕微鏡像を得る走査電子顕微鏡では検出器を作動させるために一定の大きさの電流を検出器に入れる必要がある。ブラウン管上での拡大率を大きくするにつれて，一定の電流を流した電子線プローブを試料上の拡大率に逆比例した小さい領域でゆっくり走査することになり，走査電子顕微鏡においても試料を照射する電子線量は拡大率の2乗に比例して大きくなる。しかし，これまでのところよい電子線検出器がなく電子を検出する効率が低いために，同じ分解能を得るためにはフィルムで観察するよりも多量の電子線を試料に当ててしまうことになる⁶⁾。しかし，加速電圧が大きくなって1 MeV以上の超高電圧電子顕微鏡においては，フィルムの電子を検出する効率が悪くなるのに対し，走査透過電子顕微鏡では電子を検出する効率がよくなるとする報告がある⁷⁾。超高電圧走査透過電子顕微鏡を使用することにより，電子線照射に弱い試料を高分解能で観察できることになるかもしれない。

走査電子顕微鏡は，画像の電気信号が時間に対して連続して流れているため，デジタル電算機に入力して画質を改善させたり，画像に含まれている情報の抽出を自動化するなどの画像処理や画像解析を行いやすい形の電子顕微鏡である。

この研究の目的は，将来，走査透過電子顕微鏡に有効に付属させられると考えられる画像をデジタル画像として磁気テープに記録する方式の電子顕微鏡観察法を開発すること，更に，加えてデジタル画像を電算機に入力して画像処理することにより画像を鮮明にした

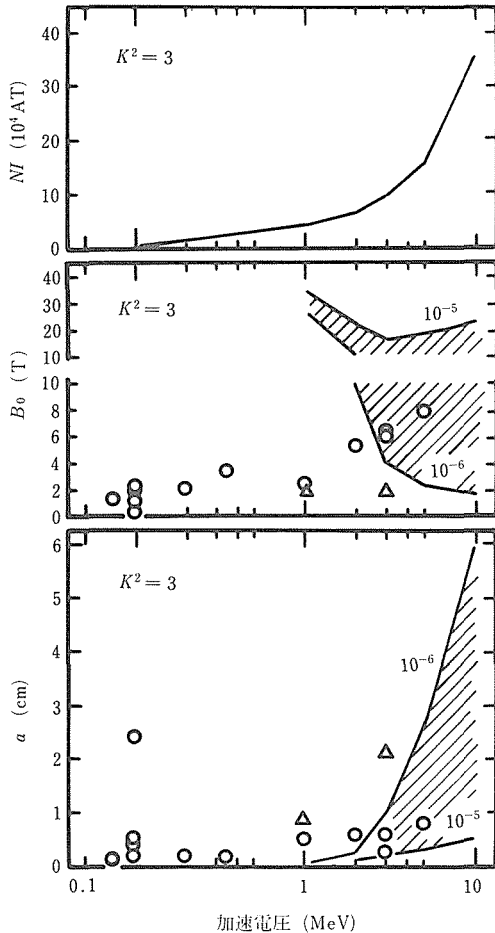


図6 分解能0.1nm レンズ条件。

やかになるけれども， $\Delta V/V=10^{-6}$ が安定化のはかれる上限と考えられるので，図6の斜線をほどきしたところが分解能0.1nmのレンズと考える。

2. 4 小 括

分解能0.1nmをもつ超電導レンズが製作可能であるかどうかを検討した。その結果として，次のことが明らかになった。

- (1) 加速電圧が1 MeV以下の電子顕微鏡では条件がきびしく，分解能0.1nmのレンズは作れない。
- (2) 分解能0.1nmのレンズは，加速電圧を3～5 MeVとしたとき可能性が生じる。そのレンズは，励磁電流の大きさが $1 \sim 1.6 \times 10^5$ AT，磁場の強さ2.4～4 T，半値幅10～26mmとなる。

り、画像に含まれる情報を自動的に抽出する技法を開発することである。

3. 2 研究内容及び成果

3. 2. 1 デジタル画像処理装置の開発

1) はじめに

電子顕微鏡像を画像電気信号に変換する方式は大きく分けて2種類ある。一つは通常の透過電子顕微鏡にテレビカメラを付ける方式である。この方式では電子顕微鏡像をテレビカメラでうつし電気信号に変換する。テレビカメラにはイメージオルシコン、ビジコンなどの真空管方式のものと並んで固体素子も使われる傾向にある。もう一つの方式は走査電子顕微鏡を使うことである。この方式では、はじめから画像が電気信号として電子顕微鏡の中で扱われているのでそれを顕微鏡の外へ取出すだけでよい。

この研究では通常の透過電子顕微鏡に付属装置をつけて走査透過電子顕微鏡として使用できる市販の電子顕微鏡(日立H-500)を使用して、画像電気信号に変換された電子顕微鏡像を得た。なお、通常の透過電子顕微鏡と走査透過電子顕微鏡は相反定理により、結像条件を適当にすれば同じ電子顕微鏡像を与えることが保証されている⁸⁾⁹⁾。また、ドラムスキャナーを付属させてフィルム及び印画紙に記録された通常の電子顕微鏡像をもデジタル画像に変換できる性能を与えた。

2) 開発した画像処理装置の構成

写真1に装置全体を示す。本装置は次のような構成になっている。①アナログ/デジタル変換記録装置

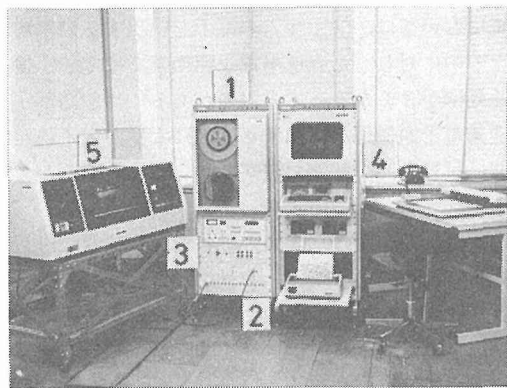


写真1 画像処理装置。

1. A/D変換記録装置
2. サンプリング・コントローラ
3. ローパス・フィルタ
4. マイクロコンピュータ・システム
5. ドラムスキャナー

(TEAC社, DR-2000デジタルレコーダ), ②走査電子顕微鏡像の画素位置(X, Y)信号よりタイミングを得て画素の濃淡のサンプリングを指示するサンプリングコントローラ(自作), ③画像信号のノイズを減らすローパスフィルタ(自作), ④マイクロコンピュータシステム(TEAC社, PS-80(ROM12Kバイト, RAM32Kバイト), キーボード, CMT2台, ミニフロッピーディスク2台, X・Yプロッター1台, CRT), ⑤ドラムスキャナー(RHESCA社)。

±2.05V範囲のアナログ電気信号を12ビットの精度で4096レベルのデジタル信号に変換して磁気テープに記録する。サンプリング周波数は最高20KHzである。

i) 走査透過電子顕微鏡像のデジタル画像への変換
この実験で使用した走査透過電子顕微鏡はブラウン管の上を(フィルム上に換算して、縦7cm, 横5cm)輝点が横方向に5cm/40msecの速度で縦方向に30 μ mの間隔で2000本走査することによって画像を描く。すなわち80秒間にほぼ2000×2000個の画像信号を送出することになる。これをすべてデジタル変換するためには50KHzのサンプリング速度が必要である。試作した装置のサンプリング速度は20KHzであるので、横方向に比較して縦方向が2.5倍伸びたデジタル画像に変換される。ただし、縦方向のサンプリングを走査線1本おきにすると、横方向に同じ画素を2度ずつ描きながら画像を出力することによりゆがみの小さい画像を得ることができる。市販の電子顕微鏡をそのまま使用したけれども、メーカーの話では、走査速度を調節するのは容易とのことである。デジタル画像の縦・横方向にならぶ画素数をあらかじめきめておいて、画素位置(I, J)を示す電子顕微鏡の画像電気信号でサンプリングを指示して、画素の濃淡電気信号R(I, J)だけをデジタル信号に変換して磁気テープに記録した。

ii) フィルムまたは印画紙に記録された画像のデジタル画像への変換

フォトメータの1種であるドラムスキャナーを付属させて、フィルム及び印画紙に記録された通常の電子顕微鏡像をデジタル画像に変換する能力をもたせた。フィルム又は印画紙を1軸方向に移動しつつ、その軸のまわりに回転するドラムにはりつけて、この装置を使用する。移動位置と回転角度とその位置での画像の濃淡が電気信号としてドラムスキャナーより出力される。これらの電気信号は、走査電子顕微鏡より出力される画像電気信号と同じであるので、走査透過電子顕微鏡よりの画像電気信号と同様にしてデジタル画像信号に変換して磁気テープに記録することができる。サ

ンプルされる画素の間隔は最小 $50\mu\text{m}$ である。ドラムスキャナーを付属させることにより、走査透過電子顕微鏡では扱えない、透過電子顕微鏡でフィルムに記録した高分解能電子顕微鏡像の研究ができるようにした。

3) 装置の評価

写真 2 はデジタル画像の例を示す。ここに示したのは結晶粒界に分布する転位線の走査透過電子顕微鏡像で、左上から右下へ走っている線は粒界に現れた等厚干渉縞でありこのような組織が試料中に存在するわけではない、右上から左下の方向に沿って走っている線が転位線である。転位線や結晶粒界は金属材料の強さと重要なかわりをもつ金属材料組織である。像の幅が $10\sim 20\text{nm}$ で観察される転位線は金属材料組織では細かい組織の部類に属する。

装置で扱う画像の濃淡は4096階調であるけれども、装置から画像を出力する場合には、ドットプリンターを使用して画素の1部分を黒くぬりつぶすことによって10階調の濃淡をもつ画像として紙上に描いている。デジタル画像は a, b, c であり d は比較のためにデジタル画像を装置に取込むのと同じ電子顕微鏡の操作条件で通常の走査透過電子顕微鏡観察法に従ってブラウン管上に現れた画像を写真に記録したものである。a, b, c の順序で画素密度を減少させて画像を描いており、それぞれ、走査透過電子顕微鏡写真 d の $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{32}$ になっている。画素密度が小さくなると、画素の細かいところやコントラストの低いところが見えなくなることがわかる。この傾向を Rose の情報理論式で定量的に扱うことができる¹⁰⁾。すなわち、デジタル画像の分解能は、

$$C \cdot d > \frac{5}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

で表すことができる。ここで、C は像のコントラスト、d は像の上にいる画素数で表した像の大きさ（すなわ

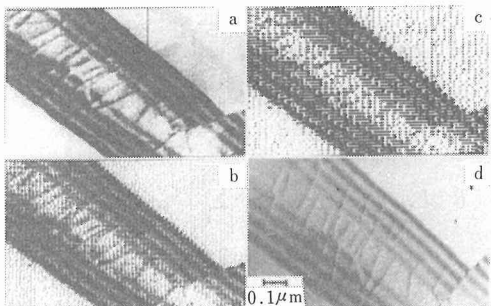


写真 2 デジタル画像と写真との比較。

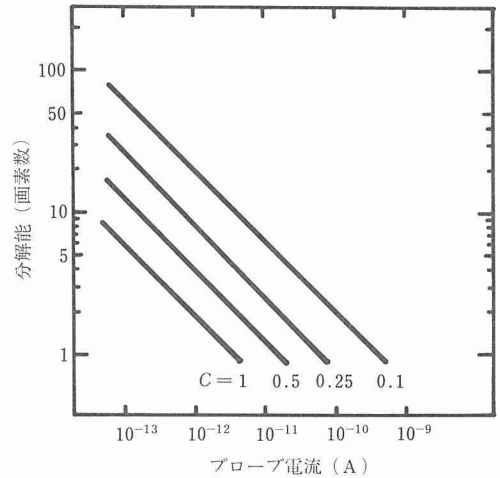


図 7 デジタル画像の分解能。

ち分解能), N は 1 画素あたりに入る電子数である。式 (15) の関係を図 7 に示した。走査透過電子顕微鏡におけるプローブ電流の大きさはほぼ 10^{-12}A であり、転位線像のコントラストは $C = 1 \sim 0.1$ である。従って、コントラストのよい転位像は幅方向に画素が 2 個あれば観察できるが、コントラストの悪い転位像が観察されるためには幅方向に 20 個の画素が分布する必要がある。写真 2 a ~ c を比較するとわかるように、画素密度が減少するにつれて、コントラストの低い組織、小さい組織からだんだん観察できなくなる。

ブラウン管に描いた画像を写真に記録した $40\sim 50$ 階調の濃淡をもつ d と、10 階調の濃淡をもつデジタル画像とを比較すると次のようになる。①走査透過電子顕微鏡写真 d では $10\sim 20\text{nm}$ に近接した 2 本の転位を分解して観察できるけれども、デジタル画像 a ではできない。デジタル画像は写真に比較すると分解能が低いことを示す。これは画素密度が半分であることと走査透過電子顕微鏡写真 d では検出器に入る電子をほとんど利用して画像を描くのに対し、デジタル画像ではアナログ/デジタル変換の際に一定の時間間隔で区切って検出器に入る電子を利用することを繰り返すために、式 (15) の N すなわち画像を描くために使われる電子数が少ないためである。デジタル変換する際に電子線の利用効率が多少低下する。②デジタル画像は縦が横の 2.5 倍に伸びている。これはサンプリング速度が遅いために生じたもので、先に述べたように横方向に同じ画素を 2 回続けて出力することによりゆがみを小さくすることができる。③階調数が小さいために、等厚干渉縞

に重なった転位線が写真に比較して見にくくなっている。

以上、写真より多少性能が低下しているけれども、この装置で得られるデジタル画像には金属材料組織の特徴が充分表現されており、画像処理及び画像解析に用いるだけの充分な性能があることがわかった。

3. 2. 2 デジタル画像処理装置の応用方法の開発

(I) 画像雑音の除去法の研究

1) はじめに

電子顕微鏡観察する場合に、情報を得ようとしているもの以外を消去しておいて観察したいものだけをはっきりさせたいことがある。画像をくわしく調べようとする場合とか、電算機で定量データを抽出する場合に必要なものを消去しておくことができれば都合がよい。この消去したいものは不規則に分布して画像を不鮮明にしている画像雑音であったり、観察しようとしている組織に観察の対象になっていない別の組織が重なっている場合であったりする。

この研究では、空間フィルタ操作とスペクトルフィルタ操作を使って、結晶粒界に分布する転位線観察において、等厚干渉を消去して転位線だけを観察することを試みた。

2) 実験結果及び議論

i) 空間フィルタ操作による画像雑音の除去

写真3において、aが入力したデジタル画像で、bが空間フィルタ操作をほどこして等厚干渉縞を消去した画像である。この実験では非常に簡単な空間フィルタ操作を行った¹¹⁾。画素 $R(I, J)$ を中心とした 3×3 個の平方領域に次のような方法で各画素の新しい濃度 $R'(I, J)$ をきめた。

$$R'(I, J) = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A(j \cdot i) R(I+j-2, J+i-2) \quad (16)$$

A の値を適当にきめることにより、平方領域の濃度を平均して平滑化した画像を得たり、線を検出したり、画像を平行移動させたり、回転させたりすることができる。ここでは、

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (17)$$

の空間フィルタを使用した。この空間フィルタ操作は左下から右上方向に沿って微分することと、これに直角な方向に沿って平滑化することを加えたことに相当しており、微分方向に直角な線を検出するのに有効で

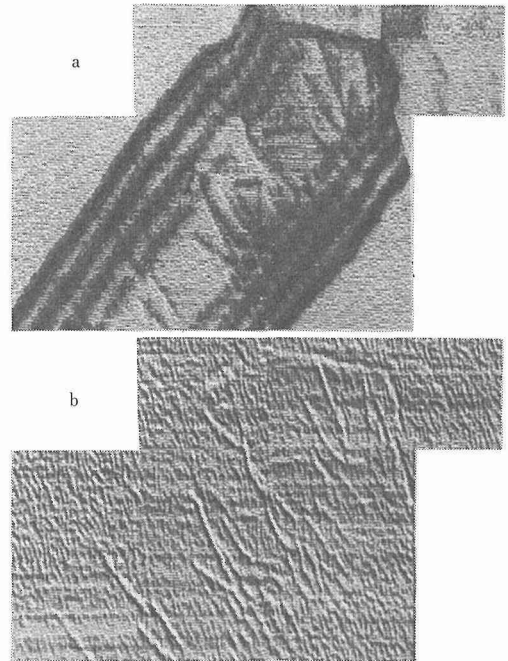


写真3 空間フィルタ操作による画像雑音の除去。

ある。この操作により等厚干渉縞が消えて、これとほぼ直交している転位線が鮮明になっている。空間フィルタ操作は直感的にわかりやすく、しかも簡単なプログラムで扱える操作であるが、画像雑音を除くのに有効であることがわかる。

ii) スペクトルフィルタ操作による画像雑音の除去
大きさ $N \times N$ のデジタル画像の位置 (I, J) にある画素を $R(I, J)$ としたとき、次の式で表される関係を2次元の離散的フーリエ変換という¹¹⁾。

$$G(K, L) = \sum_{I=0}^{N-1} \sum_{J=0}^{N-1} R(I, J) \exp(-2\pi jIK/N) \exp(-2\pi jJL/N) \quad (18)$$

ここで $j^2 = -1$ 、 $|G(K, L)|^2$ をパワースペクトルとよび、画像を空間領域から周波数領域に変換して観察するのに使用する。 $G(K, L)$ に次の操作をすると、もとの画像が再現される。

$$R(I, J) = \frac{1}{NN} \sum_{K=0}^{N-1} \sum_{L=0}^{N-1} G(K, L) \exp(2\pi jKI/N) \exp(2\pi jLJ/N) \quad (19)$$

このとき $G(K, L)$ に適当な値 $X(K, L)$ をかけて像を再現することをスペクトルフィルタ操作という。

$$R'(I, J) = \frac{1}{NN} \sum_{K=0}^{N-1} \sum_{L=0}^{N-1} X(K, L) G(K, L) \exp(2\pi jKI/N) \exp(2\pi jLJ/N) \quad (20)$$

このようにして再現される $R'(I, J)$ は当然 $R(I, J)$ とは異なるものとなる。スペクトル $G(K, L)$ の高周波成分は画像雑音を多く含んでいて、低周波成分は画像の大まかな概略の形を伝えるので、低周波のスペクトル成分だけを通過させてランダムな画像の雑音を除くことができる。

この研究では、粒界に分布する転位線の走査透過電子顕微鏡像にスペクトルフィルタ操作を応用して、粒界に現れる等厚干渉縞を消去して転位線だけを観察することを試みた。

写真4においてaが入力したデジタル画像で、bが

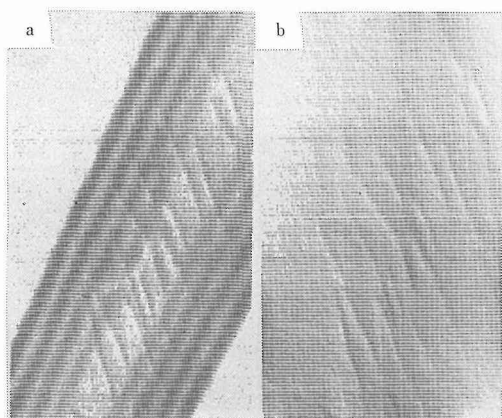


写真4 スペクトルフィルタ操作による画像雑音の除去。

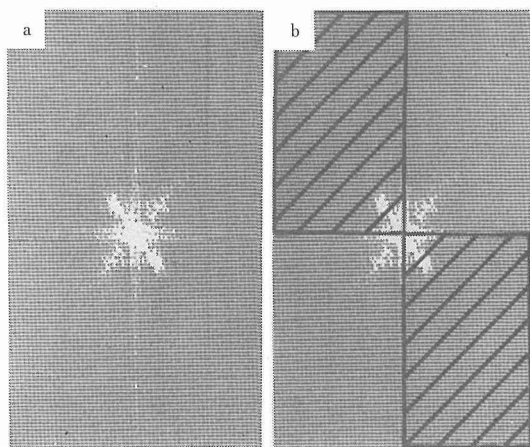


写真5 写真4 a のパワースペクトルおよび4 b を再現するために使用したフィルタを示す。

スペクトルフィルタ操作をほどこして等厚干渉縞を消去した画像である。写真5は周波数領域で観察した画像を示し、aはオリジナル画像、4 a のパワースペクトル $|G(K, L)|^2$ (式18を参照) を示す。写真の中心が $K=0, L=0$ で中心から離れるにつれて $|K|, |L|$ が大きくなる。bは使用したスペクトルフィルタの位置を斜線をほどこすことにより示している。斜線をほどこした領域では等厚干渉縞の情報をたくさん含んでいるのでその領域の $G(K, L)$ について、式20で $X(K, L)=0$ としてフィルタをかけて、フーリエ逆変換をして像を再現させて写真4 b を得た。等厚干渉縞が消えて転位線が残っている。フィルタ操作を周波数領域で行うために多少わかりにくいけれども、空間フィルタ操作と同様に画像雑音を除くのに有効であることがわかる。

(II) 画像情報の抽出法の研究

1) はじめに

電子顕微鏡像から必要とする情報を容易に抽出できると都合がよい。ものの大きさとか個数を測定することは画像から情報を抽出する大切な操作であるけれども退屈な作業の繰返しになることをまぬかれない。そのため、測定操作を自動化した装置がいくつか開発されている。また、画像間の特徴の差が微妙であるために、観察される組織を区別したり分類したりすることが困難な場合がある。この場合においても、画像の特徴の抽出を容易に行えることが望まれる。

この研究においては、非晶質合金(Fe-Ni-B-Si系)構造をデジタル画像解析により解明することを試みた。非晶質合金は微細な結晶の集合体であるとも¹²⁾、結晶化した固体や液体とは異なる構造をもつ材料¹³⁾であるともいわれている。高性能材料として期待されているけれども、構造がいまだによくわからない材料である。高温で融かした合金を超急冷すると非晶質合金が作られる。このままの材料は180°折曲げても破損しないダクタイルな状態にある。低温で加熱すると脆化して曲げるとこわれるようになる。この作られたままの非晶質合金と、低温時効によっていわゆる構造緩和をうけて性質の変化した非晶質合金の構造上の違いは微妙であり、性質変化に伴う材料組織上の差を電子顕微鏡像で識別することはきめこまかい実験を必要とする¹⁴⁾。デジタル画像解析はこの問題に有効に応用できることがわかった。

2) 実験結果及び議論

この実験には高分解能電子顕微鏡像を必要とするので、高分解能透過電子顕微鏡(日本電子200CX)でう

つした写真をドラムスキャナーで処理することによりデジタル画像を得た。研究に使用した写真を写真6に示す。aがダクタイルな試料で、bはブリITTLEな試料である。写真7は画像解析に使用したデジタル画像で、写真6の1部分である。aとbは、それぞれ、ダクタイル及びブリITTLEな非晶質合金である。

i) テクスチャ解析

低温時効した非晶質合金においては、もしも非晶質合金が微細結晶の集合体であるとすれば方位がそろ

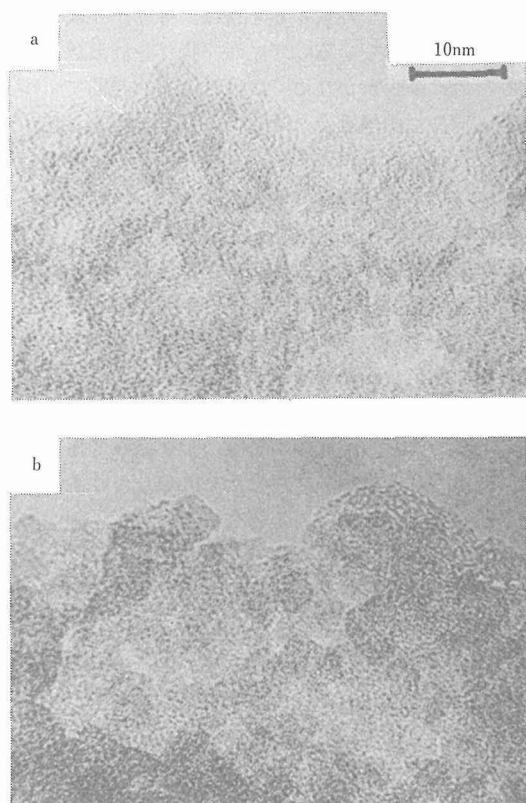


写真6 非晶質合金の高分解能電子顕微鏡写真。

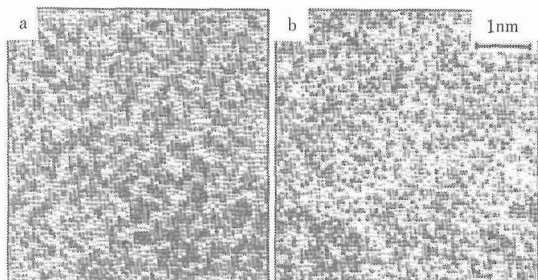


写真7 非晶質合金のデジタル画像。

とか結晶粒が成長するとかの組織が大きくなるような構造変化を生じるであろう。また、非晶質合金が原子配列に規則性のない、いわば巨大分子構造とすれば、時効により結晶が析出しはじめるとか、合金成分の偏析が起こるとかして、微細な組織を生じるであろうと考えられる。

組織の大きさを観察するために、デジタル画像処理分野で盛んに研究されているテクスチャ解析を応用することを試みた¹¹⁾。テクスチャタイルの大きさを 4×4 として等質領域の抽出をした。画素濃度の平均値 $\bar{C}$ と分散値 σ のスペクトル和の大きさ $\sqrt{|\bar{C}|^2 + \sigma^2}$ でテクスチャタイルの性質を表した。

写真8に解析結果を示す。ベクトル値の大きいものから小さいものへ10階調で白から黒へ変化させて解析結果が示されている。時効前の試料aと低温時効させた試料bとを比較すると、bでは濃淡の似たテクスチャタイルが隣接して並んでおり材料組織がaより大きくなっていることを示す。

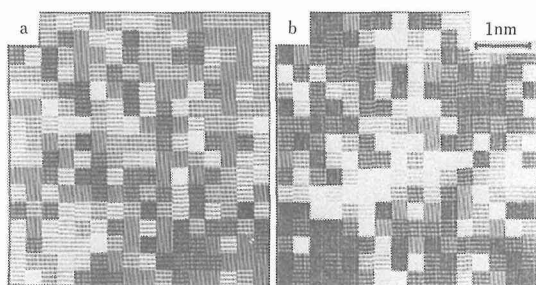


写真8 非晶質合金のテクスチャ解析。

以上のように、デジタル画像処理におけるテクスチャ解析が画像間の微妙な差を区別するのに有効であることがわかった。

ii) フーリエスペクトル解析

画像を周波数領域で観察することにより材料組織の大きさを測定する。画像雑音の除去のところで使用した式(18)で定められるフーリエスペクトル成分の絶対値 $|G(K, L)|^2$ 、すなわち、パワースペクトルを解析に使用する。パワースペクトルは函数 $R(x, y)$ の自己相関をフーリエ変換したものでもある。

$R(x, y)$ の自己相関 f は、

$$f(x', y') = \iint_{-\infty}^{+\infty} R(x, y) R^*(x-x', y-y') dx dy \quad (21)$$

と定義される¹⁵⁾。パワースペクトル $|G(K, L)|^2$ が (K, L)

位置で大きな値をとることは、長さ $\sqrt{(N/K)^2 + (N/L)^2}$ で中心 (0, 0) から (K, L) の方向へ沿って画像 $R(I, J)$ が繰返しの周期構造を強くもつ傾向にあると解釈することができる。

写真9にフーリエスペクトル解析した結果を示す。aとbは、それぞれ、写真7に示したダクタイル及びブリITTLEな非晶質合金を解析したものである。写真の中心が画像の平均濃度についての情報をもっている。中心(0, 0)から遠くへ離れるに従って周期の小さいフーリエ成分を表す。デジタル画像写真8の大きさを 64×64 とし、画素の間隔を 0.075 nm としたので (K, L) 位置の周期は $0.15 \times 32 / \sqrt{K^2 + L^2} \text{ nm}$ である。パワースペクトルを大きい値から小さい値へかけて黒から白へ10階調で表示してある。ダクタイルな非晶質合金aでは黒い点が中心より散って $1 \sim 0.3 \text{ nm}$ の大きさの組織をもつ傾向が強いのにに対し、ブリITTLEな非晶質合金bでは黒い点が中心に集って 1 nm よりも大きい組織をもつ傾向が強いことを示している。オリジナルの電子顕微鏡写真(写真6)や、それより得たデジタル画像(写真7)では画像に含まれている組織の細かさについての情報を抽出するのが困難であるが、フーリエスペクトル解析をすることにより組織の細かさについての情報を容易に引き出せることがわかる。

なお、画像雑音除去のところで使用したフーリエタイル操作で、フィルタの大きさと位置を変えて画像を再現し、それをオリジナルの画像と比較することを繰返し、パワースペクトルのどの成分が画像の特徴を強く伝えているかを明りょうにとらえることができる。また、格子像位置から適当な大きさの範囲のスペクトルだけを使って像を再現することにより、非晶質合金に格子像が現れているかどうかを明らかにすることもできる。

3. 3 考察及び小括

1) はじめに

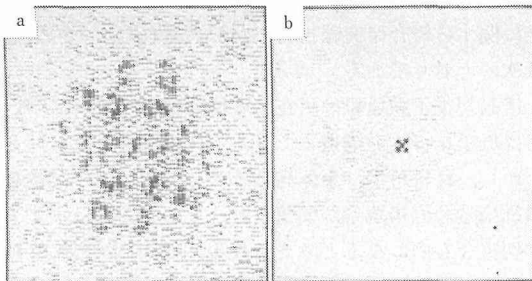


写真9 非晶質合金のパワースペクトル解析。

この研究において画像処理技法を高性能電子顕微鏡に応用することを目的とした基礎研究として、(i)フィルムに代って磁気テープに走査透過電子顕微鏡像をデジタル画像として記録する方法を開発すること、(ii)装置の応用法としてデジタル画像処理により画像雑音を除いて見やすい画像にする技術を開発すること、(iii)電子顕微鏡像の間の微妙な違いをデジタル画像解析で容易に抽出する技術を開発すること、などを扱った。試作した画像処理装置は金属材料組織の観察に充分応用できる性能をもつことが明らかにされた。

この研究で得た成果をふまえて、次の点について画像処理装置の高性能化をはかり、将来の高性能電子顕微鏡の開発に資することが望まれる。

- ① 高速度の電算機をベースにして処理速度をはやくすること。
- ② この研究では画素数を 64×64 、又は 128×128 としたけれども、画素数を増加させて、できれば 2000×2000 として通常の走査透過電子顕微鏡写真と同等にすること。
- ③ 磁気テープに画像を記録せず、磁気デスクに記録して処理応答速度をはやくすること。
- ④ 画像の鮮明化と情報の抽出について、必要がある場合にはオンライン処理を可能にすること。
- ⑤ 画像の処理結果を10階調でドットプリンタで出力したけれども、高速でしかも階調数の多い画像出力装置を付けること。
- ⑥ 直接倍率1,000万倍程度の透過電子顕微鏡を作り、これにテレビカメラを付け、テレビカメラからの画像信号もデジタル画像に変換できるようにすること。

以上のような性能の改良の行われたデジタル画像処理装置をベースとすることにより、超高分解能電子顕微鏡の開発が可能となることを以下で論じる。

2) デジタル画像処理をベースにした超高分解能電子顕微鏡

分解能 0.1 nm の超高分解能電子顕微鏡を開発するためには、解決しなければならないむずかしい問題がたくさんある。その中には、高分解能レンズが容易に作れそうもないことも含まれている。レンズ球面収差の小さい、いわゆる高分解能レンズを使用することなく超高分解能電子顕微鏡を開発できる可能性のあることを論じる。

写真10はこの研究で開発した画像処理装置を使用して問題をシュミレートしたものである。観察すべき試料の内部組織が透影されてfのように試料下面に現れ

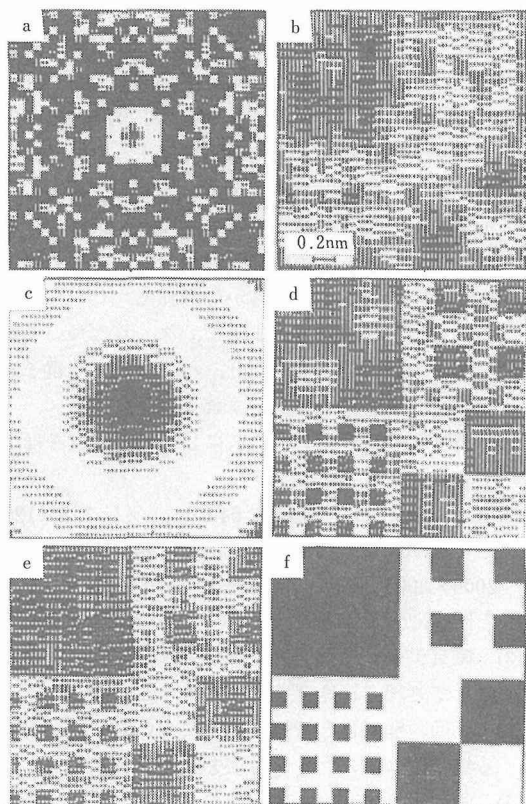


写真10 デジタル画像処理をベースにした超高分解能電子顕微鏡像。

たとする。すなわち、理想の超高分解能電子顕微鏡で観察されるべき像とする。aとcはレンズの性能を表すコントラスト伝達函数をフーリエ空間（又は周波数領域）に表示したものである。わかりやすいというと、式(20)の $X(K, L)$ のことで、この場合、 $X(K, L)$ は+1から-1の範囲で変化する。写真a, cでは-1から0までの値の変化に応じて、白から黒へかけて10階調でコントラスト伝達函数を描いている。 $X=+1 \sim 0$ は様々に一番黒くして描いてある。aは我々の研究所で現在使用している透過電子顕微鏡のレンズ（シェルツァ分解能で0.38nm）、cは超高分解能レンズ（シェルツァ分解能で0.08nm）について、それぞれ、シェルツァ準焦におけるコントラスト伝達函数を平面上に描いたものである。高分解能レンズとしては白又は白に近い領域ができるだけ広いことが望ましい。

レンズ球面収差があり、それに焦点はずれが加わった場合に理想上の画像fがどのように変化するかを計算でシミュレートすることができる¹⁶⁾。伝達函数がa又はcである場合の電子顕微鏡像を、それぞれ、bと

dに示す。ただし、計算では画像の白と黒が逆になっているけれどもfとの比較を容易にするためにコントラストを反転して表示した。0.38nm レンズ(a, b)では細かい組織がよくわからないが0.08nm レンズ(c, d)ではそれが改良されている。しかし、レンズの分解能を向上させると、細かい組織はよく見えるようになるが、大きい組織はよく見えなくなるようで、dでは左上の大きな4角の中に白いゴースト像が現れはじめている。コントラスト伝達函数を表示したaとcを比較すると、レンズ分解能が向上すると中心の黒いところが外へ広がってきて大きい組織がわかりにくくなり、白い領域が外側へ広がって細かい組織がよく見えるようになる様子がよくわかる。

ところで、レンズの性能と電子顕微鏡の操作条件を設定して画像fから画像b, dを得る計算はよく行われている。これを逆にして、ゆがんだ画像b, dより出発して、フーリエ領域に画像を変換し、コントラスト伝達函数で割っておいて、これを逆フーリエ変換して画像を再生すれば、試料の下面に現れる画像fが得られるはずである。このように考えて、bを出発点として伝達函数aを使って得た画像がeである。ただし、 $X(K, L)=0$ のところでは割算ができないので $|X(K, L)| < 0.05$ のところはマスクしておいた。eとfを比較すると、分解能が0.38nm のレンズであっても、画像が球面収差係数や焦点はずれでどのようにゆがめられるかさえわかっていれば、デジタル画像処理でゆがみを除いた画像を得ることができる。

この例では、分解能 0.08nm のレンズで得られる画像よりも忠実にfを再現しているように思う。

今後の研究課題として、この研究を発展させて、デジタル画像処理を基にした超高分解能電子顕微鏡の開発を提案する。

4 総 括

総合研究は予定どおり終了し、科学技術庁研究調整局より昭和58年4月に報告書「高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究報告書」が公表された。その要旨は次のとおりである。

透過型電子顕微鏡は現在ある種の結晶性材料については原子レベルの構造まで見える性能が得られている。しかし、材料科学、生体高分子の分野では更に複雑な微細構造の直接観察が要望され、その必要性はますます切実なものになると考えられる。これに対応するためには、従来の電子顕微鏡の技術を超えた新しい要素技術を取入れた高性能電子顕微鏡の開発が必要となる。

より微細な構造の観察を可能とするためには、分解能の向上をはかることは当然であるが、同時に、いかに電子ビームの照射損傷を少なくし、いかに必要な情報を最大限取出すかが問題である。

本研究は、(i)電子ビーム源、(ii)レンズ系、(iii)試料ステージ、(iv)画像記録及び解析システムなどの要素研究を行うと同時に、超電導レンズを中心とした高性能電子顕微鏡のフィージビリティの調査に重点をおき、5回の委員会、8回の検討会、ワーキンググループによる数回の検討会を通じて今後の高性能電子顕微鏡の開発すべき方向を検討してきた。以下はその要旨である。

1) 超電導レンズは高い分解能が期待できる。また最近の技術進歩からすれば、レンズ自体はかなり高度の性能をもつものを製作することは可能と思われる。しかし、熱絶縁、振動、試料保持などの機構を含めた電子顕微鏡としての総合性能を考えたとき、解決すべき問題点が多々ある。

2) 試料を極低温に冷却することにより、試料の微細構造における電子ビーム照射損傷を低減しようという最近の研究を考慮するとき、超電導レンズは試料ステージを含めたクライオスタート方式の一環として大きな意味をもつと考えられる。

3) 今後の高性能電子顕微鏡開発の方向としては、電子顕微鏡の高電圧化、レンズ収差の低減、新しいタイプの試料ステージ、クライオポンプによる高真空化、試料損傷を低減するためのコンピュータ制御、効果的記録法及び画像処理など多くの要素が考えられる。

4) 本研究で行われた要素技術研究は、今後の高性能電子顕微鏡の開発の見通しを立てる上で大きな成果を収めた。

参 考 文 献

- 1) Hawkes, P. W. and Vardre, J. Phys. E, 10 (1977), 309.
- 2) Hardy, D. F.: Advance in Optical and Electron Microscopy, Academic press, (1973) No. 5, 201.
- 3) Dietrich, I.: 9th Int. Congr. Electron Microscopy, III (1978), 173.
- 4) 裏 克己: 電子工学, 共立全書, (1982), p. 24~85.
- 5) Kitamura, N., Schulhof, M. P. and Siegel, B. M.: Appl. Phys. Letters, 9 (1966), 377.

- 6) Glaser, R. M.: Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis., J. Wiley and Sons (1975).
- 7) Ishikawa, A., Morita, C., Hibino, M. and Maruse, S.: Proc. 5th Int. Conf. on High Voltage Electron Microscopy, Kyoto, (1977), 105.
- 8) Pogany, A. P. and Turner, P. S.: Acta Cryst., A24, (1967), 103.
- 9) Cowley, J. M.: J. Appl. Phys., 15 (1969), 58.
- 10) Rose, A.: J. Opt. Soc. Amer., 38 (1948), 196.
- 11) 安居院猛, 中嶋正之: コンピュータ画像処理, 産報出版, (1979).
- 12) Howie, A., Krtvanek, O. L. and Rudee, M. L.: Phil. Mag., 27 (1973), 235.
- 13) Chaudhari, P., Graczyk, J. F. and Herd, S. R.: Phys. Stat. Sol., B51, (1972), 801.
- 14) Fukamachi, M., Hoshimoto, K. and Yoshida, H.: Proc. Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, (1981), 417.
- 15) 長尾 真: デジタル画像処理, 近代科学社, (1977).
- 16) Spence, J. C. H.: Experimental High-Resolution Electron Microscopy, Clarendon Press, (1981).

研 究 発 表

(口頭)

- 1) デジタル画像処理を使った粒界転位の観察, 横川忠晴, 深町正利, 田村良雄, 山本 歳, 日本金属学会春期講演大会, 57, 4.
- 2) 画像処理を使った非晶質合金構造の解析, 深町正利, 横川忠晴, 田村良雄, 広津植彦, 日本金属学会秋期講演大会, 57, 9.
- 3) 画像処理による 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼の微細析出物の研究, 深町正利, 河部義邦, 田村良雄, 日本金属学会春期講演大会, 58, 4.
- 4) 画像処理を使った 10Ni-18Co-14Mo マルエージ鋼の微細析出物の研究, 小川一行, 深町正利, 河部義邦, 日本金属学会春期講演大会, 58, 4.

(誌上)

- 1) コンピュータ画像処理の電子顕微鏡観察への応用, 深町正利, 田村良雄, The Hitachi Scientific Instrument News, 26 (1983), 1.
- 2) 超電導レンズを中心とした高性能電子顕微鏡のフィージビリティに関する研究, 高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究委員会, 高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究報告書, 科学技術庁研究調整局, (昭和58年), p. 23.
- 3) 画像の記録, 解析システムの開発に関する研究, 深町正利, 田村良雄, 横川忠晴, 高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究報告書, 科学技術庁研究調整局, (昭和58年), p. 98.

超強力鋼の開発に関する研究

指定研究

強力材料研究部

河部義邦，藤田充苗，中沢興三，萩原益夫

宗木政一，高橋順次

金属物理研究部

深町正利

溶接研究部

稲垣道夫，入江宏定

原子炉材料研究部

福富勝夫

昭和54年度～昭和56年度

要 約

超強力鋼は航空機，ロケットなどの高速飛翔体，ウラン濃縮用遠心分離機など超高速回転体に用いられ，比強度（強度／密度）によって評価される材料である。現在，引張強さ2350MPaまでの鋼種が実用化されているが，上記のような機械，構造物のいっそうの高性能化を図るため，更に高強度な鋼種の開発が要望されている。

そこで，当研究所は昭和48年度から53年度まで，2750MPa級マルエージ鋼の研究を行い，13Ni-15Co-10Mo 系鋼に新しく考案した加工熱処理を適用して，高強度と優れた靱性を得ることに成功した。しかし，この鋼が構造材料として実用化されるには，1)溶接部における強靱性の劣化，及び2)使用環境中において水素脆性に基づく強度低下，が大きな課題として残されている。

このような欠点を改善し，2750MPa級マルエージ鋼の実用化を促進することをおもな目的として，本研究はマルエージ鋼の，1)水素脆性，2)溶接性，3)極限強度，4)微細組織，について検討したものである。

研究の結果，冷間圧延と時効を利用した組織制御及び組成の調整により水素脆性を低減できること，更に表面被覆処理によって水素脆性を大幅に改善できる見通しが得られた。また，溶接性については，マルエージ鋼は母材の組成と電子ビーム溶接の条件を適切に選ぶとかなり高強度まで溶接可能で，溶接部の強靱性も優れていることが明らかにされた。したがって，2750MPa 級マルエージ鋼の水素脆性と溶接性に関する欠点については，本研究により改善の見通しが得られ，その実用化に明るい展望が与えられた。

極限強度を追求する研究は，従来の最高強度が3300MPa であるのに対し，本研究では特殊な加工熱処理法を開発し，それを適用して3550MPa まで，更に特殊加工熱処理＋冷間圧延の処理により4290MPa まで最高強度が引き上げられた。

また，マルエージ鋼の時効に伴う微細組織の変化を，電子顕微鏡を用いて観察するとともに時効組織と機械的性質との関係を明らかにした。

1 結 言

超強力鋼¹⁾は航空機，ロケットなどの高速飛翔体，ウラン濃縮遠心分離機など超高速回転体に用いられ，比

強度によって評価される材料である。現在，引張強さ2350MPa (240kgf/mm²) までの鋼種が実用化されている²⁾。近年，先端技術分野の研究開発の進展に伴い，上記のような機械，構造物のいっそうの高性能化を図る

ため、更に高強度な鋼種の開発が強く要望されている。

このような背景に鑑み、当研究所は昭和48年度から53年度まで、現用鋼よりも高強度な鋼種の開発を目指して、2750MPa (280kgf/mm²) 級マルエージ鋼の研究を行ってきた。その研究では、13Ni-15Co-10Mo 系鋼に新しく考案した加工熱処理を適用して、高強度と優れた靱性を得ることに成功した。そのため、この期間の研究により強靱性の基本特性に限ると大幅に改善されたが、この鋼が構造材料として実用化されるには、1)溶接部における強靱性の劣化、2)使用環境下において水素脆性に基づく強度低下、が大きな課題として残されている。

そこで昭和54年度から、このような欠点を改善し、2750MPa 級マルエージ鋼の実用化を促進することを目的として、第一に水素脆性、第二に溶接性について検討した。その際、2750MPa という強度水準にはこだわらず、構造材料として実用に供し得る強度限界を明確にする視点から研究を進めた。

第三に、マルエージ鋼の極限強度を追求する研究も引き続き実施した。従来の最高達成強度は 3300MPa であるのに対し、本研究では特殊な加工熱処理法を開発して、4290MPa までの高強度化が可能となった。

第四に、マルエージ鋼の強靱性と微細組織との関係を明らかにするため、その時効析出過程を電子顕微鏡を用いて検討した。

上記のように、本研究はマルエージ鋼の1)水素脆性、2)溶接性、3)極限強度、4)微細組織、の4点について研究した結果である。

2 マルエージ鋼の水素脆性に及ぼす金属学的因子の影響

高強度鋼の水素脆性はその強度水準と金属組織に強く支配される。本研究は強度水準を2750MPaと一定に揃えた鋼種について、水素脆性に及ぼす冷間圧延、時効組織、組成の影響を調べ、水素脆性低減のための組織制御の指針を明らかにする目的で行った。

2.1 冷間圧延の影響

従来³⁾の研究において、13Ni-15Co-10Mo 鋼の強度と靱性は60%の冷間圧延により著しく向上することが明らかにされたので、本研究は水素脆性に及ぼす効果を検討したものである。

図1と図2は、それぞれ平滑と切欠引張強さに及ぼす60%冷間圧延、圧延方向及び水素ガス圧の影響を示したものである。これらの図から明らかなように、60%の冷間圧延により水素脆性は大幅に低減され、しか

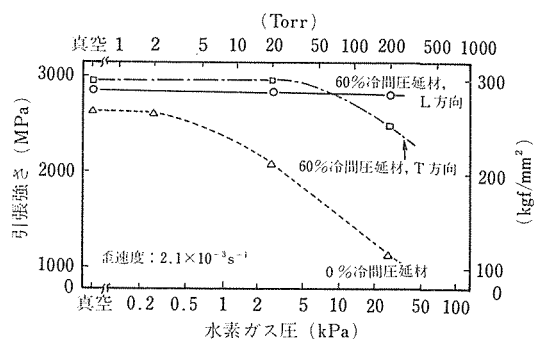


図1 平滑試験片の水素脆性に及ぼす冷間圧延の影響。

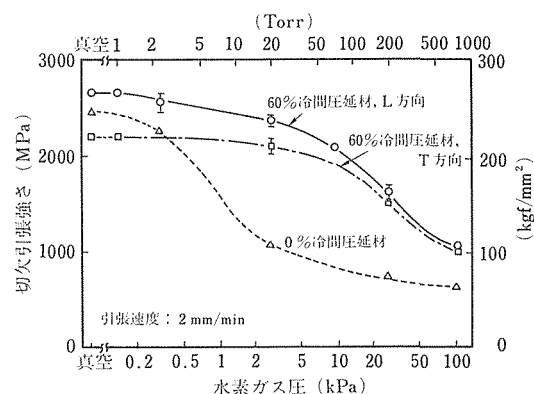


図2 切欠試験片の水素脆性に及ぼす冷間圧延の影響。

もその傾向はT方向よりL方向のほうが著しい。また、平滑試験片に比べて切欠試験片のほうが、強度低下が始まる水素ガス圧は低圧側に移行し、水素脆性に対する感受性は高い。

このように冷間圧延により水素脆化感受性が低減する機構を考察するため、破面を観察した。その結果、1)水素ガス中における強度低下は遅れ破壊き裂の発生と伝ばに基因し、2)冷間圧延を行うと遅れ破壊き裂に著しいディラミネーションが発生し、3)同一強度において、冷間圧延材のほうが遅れ破壊き裂が長くなることが明らかにされた。したがって、冷間圧延により水素脆化感受性が低減するのは、ディラミネーションにより遅れ破壊き裂の伝ば速度が低下するとともに不安定破壊が抑制されるためである。

2.2 時効組織の影響

マルエージ鋼では最高時効状態より低温側で時効した不完全時効状態のほうが、強度が低いにもかかわらず水素脆化感受性が高くなる。13Ni-15Co-10Mo 鋼におけるこの現象を把握し、またその現象がどのような

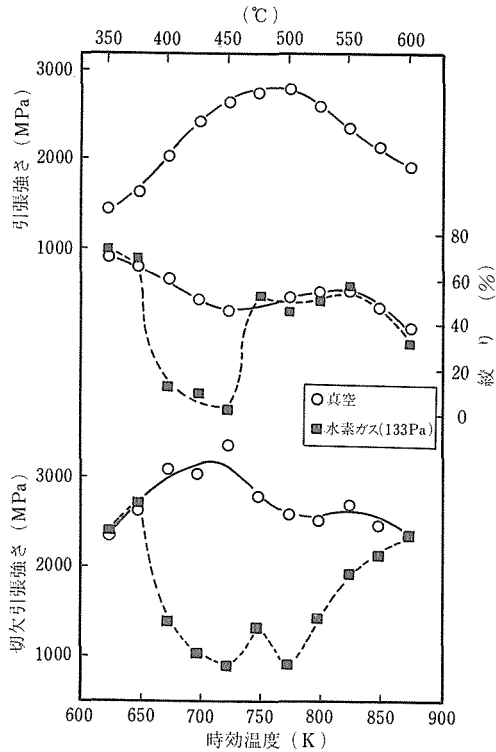


図3 真空及び水素ガス中における引張性質の等時時効による変化(時効時間各18ks)。

時効組織と対応するかを明らかにするため、水素脆性に及ぼす時効組織の影響を検討した。

図3は、623～873 K (350～600℃) の各温度で18ks (5 h) 等時時効した試料について、真空及び133 Pa (1 Torr) の水素ガス中で引張試験を行った結果である。これらの特性は時効組織とともに強度水準にも支配されるので、図4に引張強さの関係として表した。

真空中で試験した場合、絞り、切欠引張強さのいずれも不完全時効と最高時効状態では強度依存性を表すバンド内におさまる。それに対し、過時効状態の特性はそのバンドの下側に位置し、靱性は本質的に劣っていることがわかる。一方、水素ガス中で試験した場合、絞りは673～723 K (400～450℃) の不完全時効状態で大きく低下し、それより低、高温のいずれで時効しても脆性は認められない。切欠引張強さでは、673～723 K 時効に加えて748～848 K (475～575℃) 時効でも水素脆化が認められる。この結果は前節の結果とも一致し、平滑試験片より切欠試験片のほうが、遅れ破壊き裂の発生が容易で、水素脆性に敏感だからである。また、絞りの変化から明らかなように、723 K から748 K に時効温度が上昇すると、強度が上昇するにもかかわらず

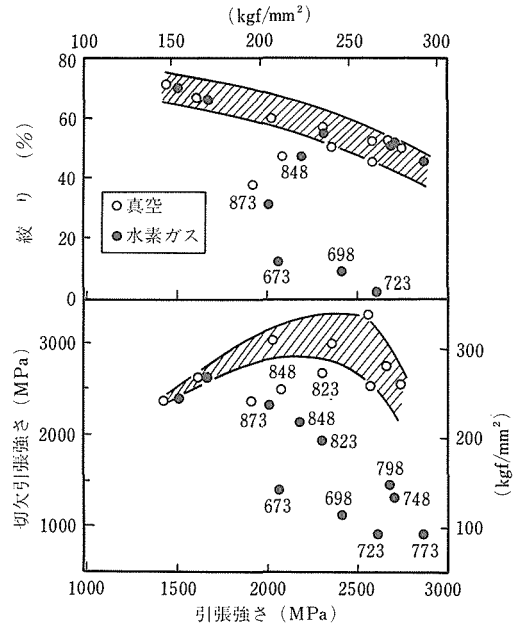


図4 真空及び水素ガス中における絞り、切欠引張強さと引張強さとの関係(図中の数字: 時効温度(K))。

水素脆化感受性は急激に低下する。

図5は、773 K 等温時効した試料について、真空及び水素ガス中で試験した結果である。等時時効の場合

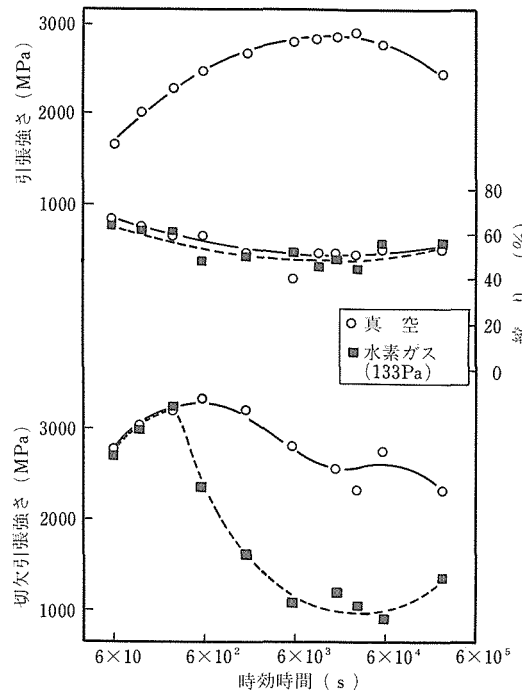


図5 真空及び水素ガス中における引張性質の773 K 等温時効による変化。

と同様に、強度は不完全→最高→過時効状態と変化する。しかし、絞りでは水素脆性が認められない。また、切欠引張強さは、図3に比べて水素脆性の起こり始める強度が高強度側に移行する。このように、等時時効と773 K等温時効の結果を比較すると、同一強度でしかも同じ不完全時効状態でも水素脆化感受性は同じではなく、時効温度によって水素脆化感受性は異なることが示唆された。

そのため、時効温度と時間を広範囲に変えて水素脆化感受性を系統的に調べ、図6に時効温度と引張強さとの関係として表した。なお、図中の数字は水素脆化指数(%)を表し、この数字は100%に近いほど感受性が高いことを意味する。この検討の結果、水素脆化感受性はおもに743 K以下の温度で時効したとき高くなる、しかしこれらの時効温度でも最高時効状態まで時効が進むと脆性が回復することが明らかにされた。次に、時効の進行に伴い強度が上昇する段階で水素脆化感受性が急激に回復する原因を検討した。その結果、この現象は不純物元素の粒界偏析や金属間化合物の粒界優先析出によるのではなく、粒内における時効析出組織の変化に基因するとの結論に達した。なお、この時効組織変化の内容については、後述(第6章)する微細組織の観察によって明確にされた。

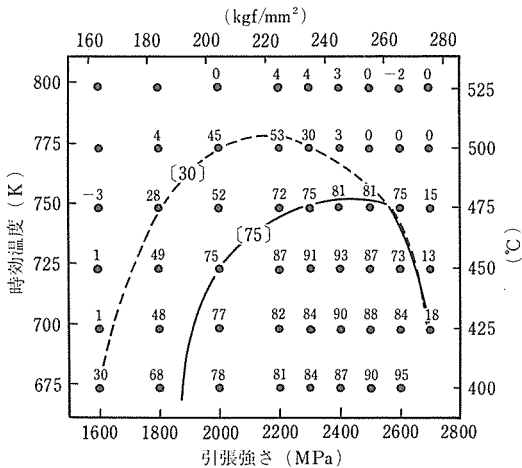


図6 水素脆化指数と時効温度、引張強さとの関係(図中の数字:水素脆化指数(%))。

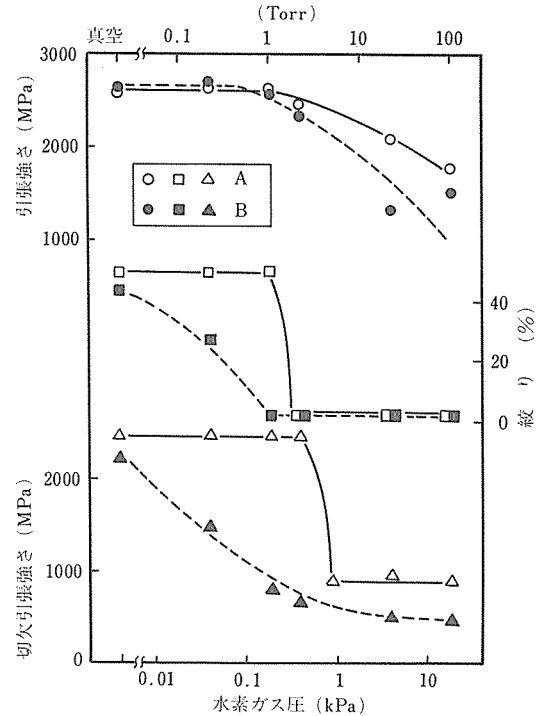


図7 2種類の鋼種の水素脆化感受性の比較。

2.3 組成の影響

2750MPa級マルエージ鋼は、1)高Mo系⁴⁾と2)Mo量を低目に押さえTi量を増加した系⁵⁾、の2種類の組成の鋼が開発されている。これらの鋼種は強靱性の基本特性に限ると優劣はないが、水素脆化感受性についてはまだ明らかにされていない。そのため、本研究は強度水準を一定に揃え、しかも加工熱処理を利用して一定組織に調整した試料を用いて、2種類の鋼種の水素脆化感受性を比較したものである。

表1に両鋼種の組成を、図7に平滑及び切欠引張性質に及ぼす水素ガス圧の影響を示す。水素ガス圧が上昇しても、引張強さは両鋼種間でそれほど大きな違いは認められない。それに対し、絞りと切欠引張強さは、A鋼よりB鋼のほうが低い水素ガス圧から低下が始まる。すなわち、B鋼のほうが水素脆化感受性は明らかに高い。この差異を微細組織の違いから説明することはできなかったが、真空中引張試験においてB鋼のほ

表1 供試鋼の化学組成(重量%)

鋼	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al
A	0.004	0.01	0.009	0.002	<0.005	12.89	14.89	10.02	0.24	0.052
B	0.003	0.009	0.003	0.004	<0.005	16.88	15.88	6.67	1.53	0.044

うがAEの発生頻度の多いことが認められた。したがって、A鋼よりB鋼のほうが本質的に微小き裂が発生しやすい特性を有し、水素が導入されるとその割れ感受性が促進され、水素脆化に対する感受性が高くなると説明された。

2. 4 小 括

2750MPa 級マルエージ鋼の水素脆性に及ぼす冷間圧延、時効組織、組成の影響を検討した。

その結果、水素脆化感受性を低減するには、1)60%冷間圧延が有効であり、2)時効条件の選定が重要であり、3)Ti量を少なくしてMoで強化した組成のほうがあることが明らかにされた。

3 マルエージ鋼の水素脆性と表面被覆処理

一般に、鋼の強度水準が高くなるほど、水素脆化感受性は高くなる。そのため、超強力マルエージ鋼の水素脆化感受性は著しく高く、その低減を図るには前節で示した組成、組織の調整による方法だけでは限界がある。

本研究は超強力マルエージ鋼の水素脆性を低減させ、環境強度を積極的に改善するため、表面被覆の効果を検討した。なお、被覆処理にはイオンプレーティングとめっきの2方法を試みた。

3. 1 イオンプレーティングによるAl被覆の影響

本研究は、水素透過性が小さいAlを被覆材としてとりあげ、母材との密着性が優れているイオンプレーティングにより被覆を施し、その効果を検討した。

研究には2600MPaの引張強さが得られる18Ni-15Co-6Mo-1.1Ti鋼を用い、前オーステナイト粒径を $8\mu\text{m}$ に調整した厚さ1.5mmの薄板素材を製造した。この素材より、厚さ1mm、切欠底部幅5mm、 K_t 2の両側切欠試験片を作成した。Al被覆は、試験片と蒸着源の距離を変え、イオンプレーティング中の試験片温度の上昇を極力おさえたAシリーズと試験片温度の上昇を許容して被覆速度を加速したBシリーズの2条件下で行った。なお、被覆層の厚さは $0.05\sim 10\mu\text{m}$ とした。

図8は、被覆なしの母材及びAl被覆材の切欠引張強さと水素ガス圧との関係を示したものである。母材の切欠引張強さは真空中で約2800MPaであり、 0.67kPa (5 Torr) の水素ガス圧まで脆化は認められない。それ以上の水素ガス圧では圧力の増加とともに切欠引張強さは徐々に低下する。

AシリーズのAl被覆材の切欠引張強さは、真空中では母材と同じで被覆による強度の変化はない。水素ガス中では、 2.7kPa (20 Torr) まで真空中の切欠引張強

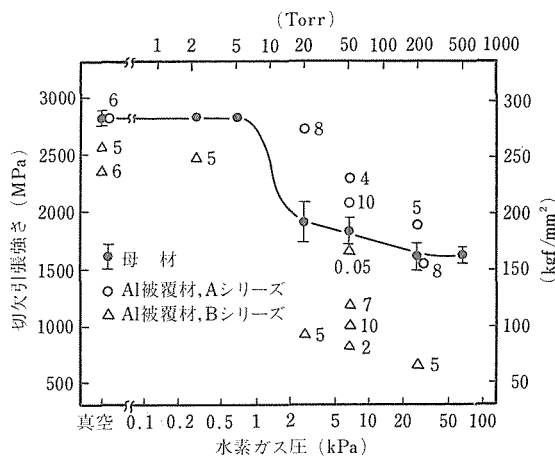


図8 母材及びAl被覆材の水素脆化挙動
(数字：被覆層厚さ(μm))。

さと同じで、 6.7kPa (50 Torr) 以上では低下するが、母材より高い強度を示し被覆の効果が現れている。しかし、被覆層の厚さの影響は認められない。

一方、BシリーズのAl被覆材の切欠引張強さは、真空中でも母材の強度よりいくぶん低下し、水素ガス中では 0.29kPa (2 Torr) では真空中の強度と変わらないが、 2.7kPa 以上では母材の強度より低く、被覆によってかえって脆化が助長される。

BシリーズのAl被覆材では、イオンプレーティング中に試験片温度が上昇し、母材は過時効状態となり、またAlと母材との間に拡散層が形成される(図9)。この拡散層はAlと母材構成元素との脆い金属間化合物である。そのため、BシリーズのAl被覆材では、負荷の初期から切欠部付近の被覆層に多数のクラックが発生し、被覆層の存在はかえって水素脆性を助長したものと思われる。

このように、イオンプレーティングによる被覆では、

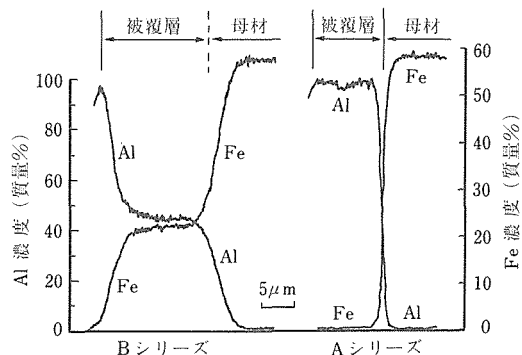


図9 Al被覆材横断面のEPMA分析結果。

水素透過性だけでなく、母材との反応性の面からも被覆材を選ぶ必要がある。また、母材との密着性は必要ではあるが、厚い拡散層を形成させない処理条件を選ぶことが重要である。

3. 2 Ni 及び Cu めっきの影響

一般に、水素透過性の低い被覆材は、イオンプレーティング中拡散層を形成しやすい特徴がある。しかも、イオンプレーティングによる被覆は、本来試料温度を高められる点に特徴があり、拡散層の形成を抑制するには限界がある。そこで、めっきによる被覆処理を試みた。その際、1) 無電解 Ni-P めっき、2) 電解による Ni めっき、3) 電解による Cu めっき、の 3 方法を検討した。

Ni-P と Cu 被覆材では、種々の条件下で被覆を試みたが、水素脆性を改善する効果は認められなかった。それに対し、Ni 被覆材では顕著な効果が認められた。Ni の電解めっき被覆は、時効硬化処理後めっきして脱水素処理を行う場合 (A 処理) と、母材との密着性を改善するため、未時効状態でめっきして時効と脱水素処理とを兼ね真空中で時効する (B 処理) という 2 種類の処理を施した。

図 10 は、母材及び 2 種類の処理を施した Ni 被覆材の切欠引張強さと水素ガス圧との関係を示したものである。時効硬化後めっきした場合、被覆層が厚くなるほど水素脆性が低減され、 $20\mu\text{m}$ 厚さでは水素ガス圧 67kPa (500Torr) でも脆化は認められない。ところが、めっき後時効した場合、被覆層 $2.5\sim 5\mu\text{m}$ 厚さでは被覆によってかえって水素脆化が促進され、それ以上厚くなると脆化が低減される。したがって、被覆層が薄い場合、母材との密着性を高めることはむしろ脆化を助長する作用がある。しかし、被覆層が厚い場合は、

母材との密着性が高められると水素脆化が更に低減されることが確かめられた。そして、被覆層が薄いとき被覆後の時効によって脆化が助長される特異現象について検討を加え、これは被覆層の変形の容易さと密接に関連した現象であることが確かめられた。

3. 3 小 括

表面被覆処理により超強力マルエージ鋼の水素脆性の改善を目指して、イオンプレーティングとめっきによる被覆の効果を検討した。

その結果、Ni めっき被覆によって、水素脆性が大幅に低減される見通しが得られた。しかし、被覆材の種類と処理方法によっては被覆によって水素脆性が逆に助長される場合も認められ、処理条件の適正化が極めて重要であることが指摘された。

4 マルエージ鋼の溶接性

一般に、強度水準の上昇に伴い溶接継手効率は低下する傾向にあり⁹⁾、そのため高強度鋼の実用化を図るには溶接性の改善が重要な課題である。

マルエージ鋼に TIG あるいは MIG 溶接を施した場合、熱影響部の結晶粒粗大化域で靱性の劣化、 $\alpha + \gamma$ の 2 相域に加熱された領域及び溶接金属で強度の低下が生じる。そこで、熱影響部あるいは溶接金属における材質劣化を抑制するため、高強度材料には高密度低入熱の溶接方法が採用される趨勢にある。

本研究は、超強力マルエージ鋼の溶接性の改善を目指して、溶接方法として電子ビーム溶接を採用し、継手の強靱性に及ぼす溶接条件と母材の強度水準の影響を検討した。

4. 1 電子ビーム溶接条件と継手強度との関係

マルエージ鋼に電子ビーム溶接を適用すると、熱影響部における靱性劣化及び強度低下を防止できるといわれている⁹⁾。また、溶接金属の幅が狭くなり、溶接金属への母材の塑性拘束が利用できるので、溶接継手の性能の改善が期待される。そこで、本研究は超強力マルエージ鋼が薄肉溶接構造材として使用されることを想定し、60% 冷間圧延した薄板に種々の条件下で電子ビーム溶接を施し、継手強度と溶接条件との関係を検討した。

研究には 2450MPa の引張強さが得られる $18\text{Ni}-12\text{Co}-4.5\text{Mo}-1.4\text{Ti}$ 鋼を用い、溶体化処理後 60% の冷間圧延を加えて、厚さ 1.3mm の薄板を製造した。この薄板に $60\text{kV}-500\text{mA}$ の電子ビーム溶接機を用いてメルトラン溶接を施した。その溶接条件を表 2 に示す。この溶接継手材から、厚さ 1mm 、平行部幅 5mm 、長さ 16mm

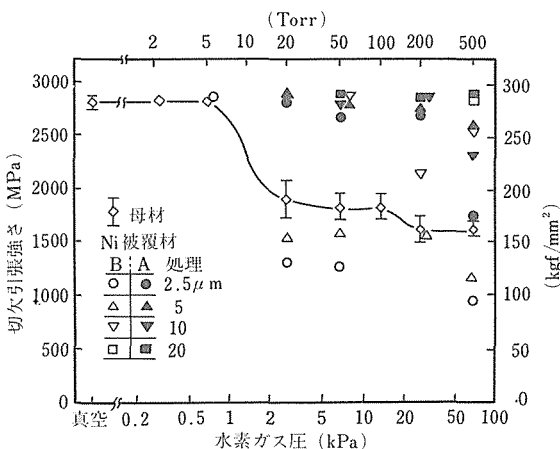


図 10 母材及び Ni 被覆材の水素脆化挙動。

表 2 溶接条件

No.	加速電圧 (kV)	ビーム電流 (mA)	溶接速度 (cm/min)	焦点状況 (a_b)	溶接入熱 (J/cm)
1	15	15	200	1.0 正焦点	180
2			50		360
3			200		240
4			100		480
5		20	50	1.15 上部焦点	960
6			200		300
7			100		600
8			50		864

の試験片を作成して継手強度を求めた。

写真 1 は、溶接部横断面のマクロ組織を示す。中央に溶接金属、その両側に熱影響部があり、熱影響部は白い部分 (A 領域) と黒い部分 (B 領域) とからなる。A 領域は溶接入熱によってオーステナイト相へ変態した部分、B 領域は時効硬化した部分である。これら溶接金属と熱影響部の幅は、溶接入熱の増加に伴い広く

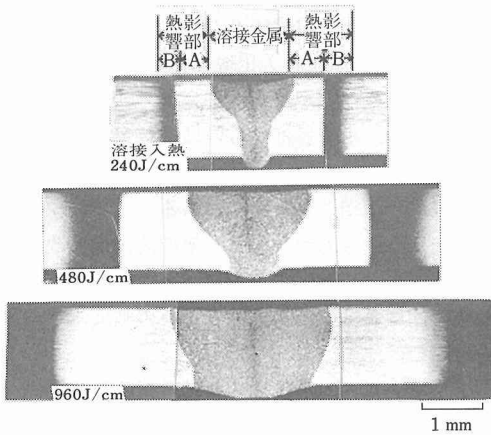


写真 1 溶接部横断面のマクロ組織

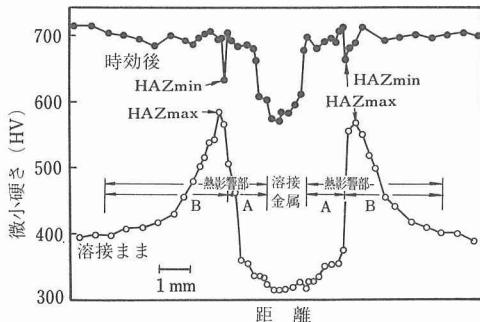


図 11 溶接部横断面の硬さ分布
(溶接入熱: 480 J/cm)。

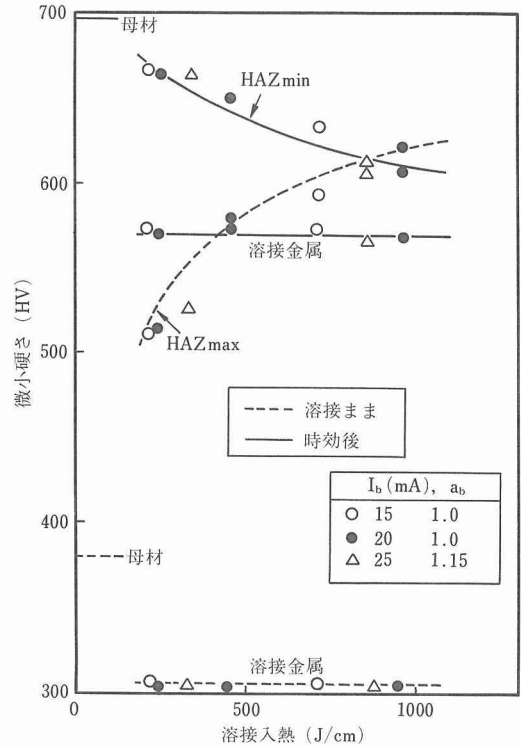


図 12 溶接部各部の硬さと溶接入熱との関係。

なる。

図 11 は、溶接のままとき効後の溶接部の硬さ分布を示す。溶接のままでは、A と B 領域の境界近傍で硬さは最高値 (HAZmax) を示し、その境界から離れるに従って硬さは低下する。溶接後時効した場合、溶接金属の硬さは最も低い値を示し、熱影響部 A 領域では急激に上昇し、ボンドから離れるに従ってしだいに母材の硬さまで上昇する。B 領域では母材の硬さとほぼ等しくなるが、硬さの低い部分 (HAZmin) が認められる。この部分は、溶接の際 $\alpha + \gamma$ の 2 相域に加熱され、 γ 相が室温で残留し硬化が少なかった部分であるが、図 11 から明らかにその幅は非常に狭く、継手性能に悪影響を及ぼさない。

図 12 は、種々の溶接条件下における各領域の硬さと溶接入熱との関係を示す。ここで注目されるのは、1) 溶接金属の硬さは溶接のまま、時効後のいずれも溶接入熱に依存しないで一定であり、2) 各領域の硬さは溶接条件が異なる場合でも溶接入熱で整理できる、ことである。したがって、マルエージ鋼の溶接継手は高強度の母材と熱影響部が低強度の溶接金属を挟んだ構成である。そして、溶接条件を変えることは溶接入熱を変えることと等価であり、溶接入熱が多くなると溶接

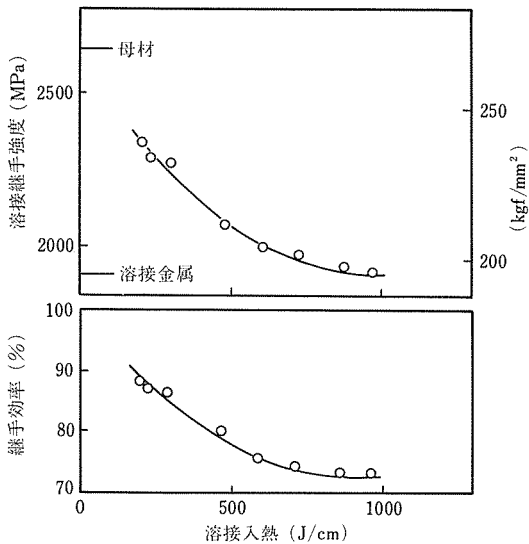


図13 溶接継手強度及び継手効率と溶接入熱との関係。

金属の強度は変わらないが、その幅は広くなるのが特徴である。

図13は、溶接継手強度と継手効率に及ぼす溶接入熱の影響を示した。溶接継手強度は溶接入熱の増加に伴い単調に減少し、溶接入熱 900J/cm 近傍で溶接金属の強度まで低下する。また、継手効率は87%から75%まで低下する。既に述べたように、溶接入熱の増加に伴い溶接金属の幅は増加するので、継手強度と溶接金属幅との関係は図13と同様に表される。一方、溶接継手における変形は溶接金属に集中し、溶接金属幅を標点間距離として求めた破断伸びは、溶接金属幅が狭くなるほど小さくなる。この結果は、溶接金属幅が狭くなると母材の塑性拘束が働くようになることを意味する。

このように、溶接継手強度は低強度の溶接金属の変形を高強度の母材が拘束する程度に支配される。そして、継手強度が溶接入熱（溶接金属の幅）の増加に伴って減少したのは、一定寸法（幅5mm、厚さ1mm）の試験片を用いたので、溶接金属幅が広がると板幅

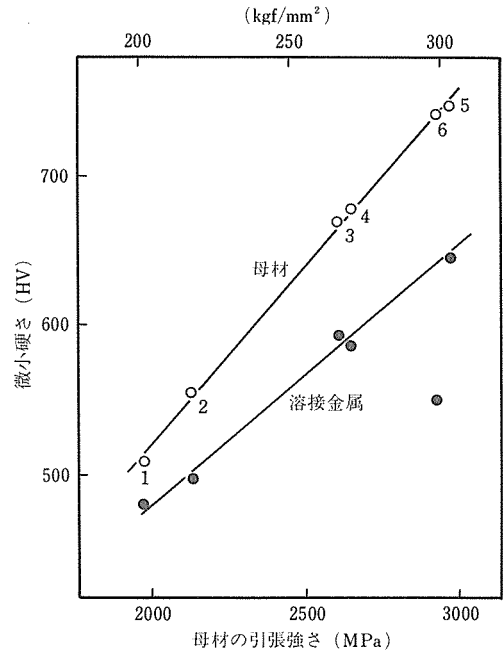


図14 母材及び溶接金属の硬さと母材強度との関係
(図中の数字：鋼種番号)。

方向の塑性拘束が充分働かなくなるためである。そのため、本実験結果は見かけ上の溶接継手強度が得られたもので、充分広幅の試験片を用いると本実験結果より小さな溶接金属幅依存性が得られると思われる。なお、溶接金属幅1mm以下では、本試験片寸法で充分広幅材の溶接継手強度を求めることができる。

4. 2 強度水準の異なる鋼種の継手強度

前節の研究により、継手強度を向上させる溶接条件が明らかにされた。そこで、強度水準の異なる鋼種について最適条件下でメルトラン溶接を施して溶接継手強度を調べ、溶接性の立場から母材の高強度化の限界を明らかにしようと試みた。

研究には、2000～2900MPaの引張強さが得られる6鋼種（表3）を用いた。継手強度は、薄板平滑試験片及び溶接金属中央に両側切欠（ $K_t3.5$ ）を付けた薄板

表3 供試鋼の化学組成（重量％）と引張強さ（MPa）

鋼	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	引張強さ
No.1	0.002	0.011	0.005	0.003	<0.005	17.94	8.00	4.49	0.50	0.029	1970
No.2	0.003	0.008	0.003	0.002	<0.005	18.11	8.85	4.49	0.67	0.030	2120
No.3	0.002	0.008	0.002	0.004	<0.005	17.50	12.48	3.79	1.68	0.058	2620
No.4	0.004	0.010	0.005	0.003	<0.005	18.07	12.02	4.45	1.35	0.050	2650
No.5	0.002	0.005	0.006	0.002	<0.005	13.40	14.81	9.54	0.21	0.034	2980
No.6	0.006	0.005	0.002	0.006	<0.005	18.01	14.83	6.49	1.05	0.038	2920

切欠試験片を用いて評価した。

図14は、母材及び溶接金属の硬さと母材強度との関係を示した。母材の硬さは、当然強度に比例して上昇する。溶接金属の硬さは、No.6 鋼を除いた鋼種は母材強度に比例して上昇する。図15は、溶接継手強度及び切欠引張強さを示したものである。継手強度もNo.6 鋼を除き、母材強度2900MPa まで強度に比例して上昇する。溶接金属の強度が低く、そのため継手強度が異常に低下したNo.6 鋼は、Ti を多量添加して強化した鋼である。この鋼の母材特性は他鋼種とほとんど変わらないが、溶接部の強靱性は著しく劣っている。一方、切欠引張強さは母材、溶接金属とも母材強度が2600MPa を超えると切欠弱化になり、また鋼種による違いも認められない。

以上の結果、マルエージ鋼は高強度下においても極めて優れた溶接性を有することが明らかにされた。また、溶接性の観点からの高強度化の限界については、溶接性を継手強度で評価した場合は母材強度2900MPa でもまだ限界に達してなく、また切欠引張強さで評価すると、母材、溶接金属のいずれも母材強度2600MPa が限界であることが明らかにされた。

4. 3 小 括

超強力マルエージ鋼の溶接性の改善を目指して、種々の条件下で電子ビーム溶接を施して、継手性能を調べた。

その結果、溶接継手強度は溶接金属の強度とその幅に強く支配され、また広幅材の継手強度を正しく反映させるには、試験片の幅がある限界値以上必要であることが明らかにされた。そして、溶接性の向上には、溶接金属の強度が母材に比べて大きく低下しない組成の選定と溶接金属の幅を極力狭くする施工条件を選ぶ必要性が示された。

また、溶接性の観点から母材の高強度化の限界を調べ、溶接性を継手強度によって評価すると母材強度2900MPa でも限界に達してなく、切欠引張強さで評価すると、母材と等しく、2600MPa が限界であることが明らかにされた。

5 マルエージ鋼の極限強度の追求

本研究は、組成の調整と加工熱処理による結晶粒の微細化を強化手法として、マルエージ鋼の極限強度に挑戦した結果である。従来⁷⁾の研究では、10Ni-18Co-14Mo 鋼に加工熱処理を適用して高強度化を図ったが、最高3300MPa の強度しか達成されなかった。その主因は、高Mo 組成なので連続圧延による加工熱処理中、加工によって有害な粗大析出物の形成が促進されるためである。

そこで、本研究はまず加工熱処理中の析出挙動を調べ、その析出を抑制するため特殊な加工熱処理法を開発して高強度化を図った。更に、特殊加工熱処理した後、冷間圧延を組合せる方法も試み、その効果を検討した。

5. 1 特殊加工熱処理による高強度化

従来、マルエージ鋼の高強度化には、高温で溶体化処理した後、その温度からの冷却過程で連続圧延を加えて結晶粒を微細化するという加工熱処理を用いてきた。しかし、更に高強度化を図るためMo 量の多い組成を用いるようになると、その加工熱処理中に加工によって粗大析出物の生成が促進される。そのため、まず、高温オーステナイト相中での析出挙動を調べた。

その結果、1)高温から加工を加えず冷却した場合は、冷却速度がかなり遅くても析出は起こらない、2)しかし、冷却過程で連続圧延すると、特に1273~1173K(1000~900℃)の温度区間で加工によって析出が促進され、3)析出物はおもにMo の金属間化合物であり、4)粗大析出物の存在は低応力破壊を誘発して高強度化を損うこ

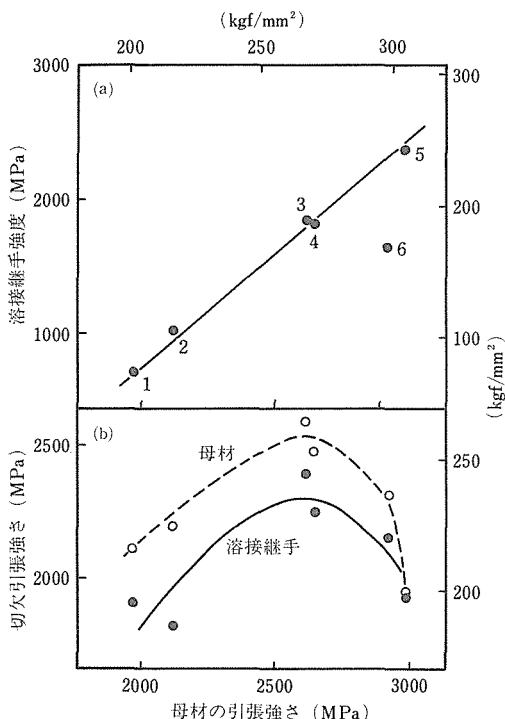


図15 (a)溶接継手強度、(b)母材及び溶接金属の切欠引張強さと母材強度との関係
(図中の数字：鋼種番号)。

とが明らかにされた。

一方、加工熱処理中の析出を阻止するため、1273 K以上の温度で圧延を終了すると、結晶粒の微細化が充分に行われない。そのため、結晶粒の微細化を損わずに粗大析出物の生成を抑制する処理を検討し、図16に示す特殊加工熱処理法を開発した。まず、高温で溶体化処理を行い、析出物を完全に固溶化し、その温度からの冷却過程で熱間圧延を施し、再結晶によって結晶粒を微細化する。ただし、1273~1173 Kの温度区間は加工によって析出が著しく促進されるので、この区間は圧延を中断して空冷する。そして、試料温度が析出開始曲線のノーズ温度以下で、しかも再結晶温度直上の温度に達したところで圧延を再開し、すばやく所定の加工度を加え、結晶粒の微細化とオースフォームによる強度上昇を図り、常温以下の温度に焼入れる。

この特殊加工熱処理を利用して高強度化を図るには、組成と圧延再開温度の選択が極めて重要である。10Ni-18Co-14Mo 鋼では、この処理を適用しても目標組織が得られず、3330MPaの引張強さしか得られなかった。その原因は、この鋼では加工熱処理中の Mo 金属間化合物の析出速度が速く、また再結晶温度が高いため、析出の抑制も結晶粒の微細化も不十分だったからである。

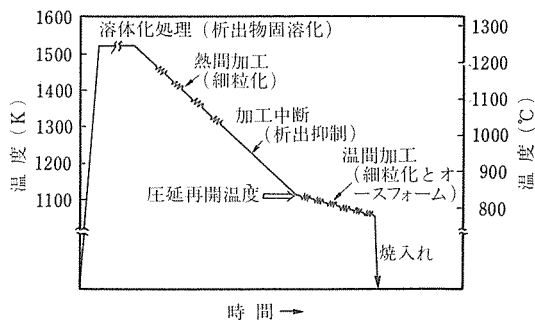


図16 特殊加工熱処理の模式図。

一方、この処理を10Ni-18Co-12Mo-1Ti 鋼に適用すると目標組織に調整され、3560MPa (363kgf/mm²) の引張強さが得られた。ただし、この鋼の強度は圧延再開温度に極めて敏感である。このように、10Ni-18Co-12Mo-1Ti 鋼では特殊加工熱処理により高強度が得られる、しかしその強度が圧延再開温度に強く支配されるのは、図17に示す模式図より、次のように説明された。

まず、連続圧延型の加工熱処理を行うと、圧延スケジュールの後半が析出開始曲線の内側に入り込み多量

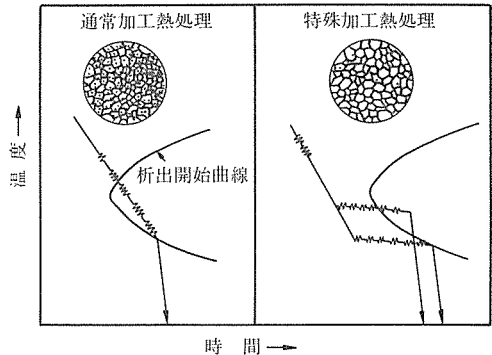


図17 加工熱処理における圧延スケジュールと析出挙動との関係を示す模式図。

の析出物が生じ、脆化を促進して強度が低下する。特殊加工熱処理の場合、圧延再開温度が高いときは、通常の加工熱処理と同様に、圧延スケジュールの後半が析出開始曲線の内側に入り込んで多量の析出物が生じる。ところが、圧延再開温度が低くなると、析出が抑制されて高強度が得られる。しかし、圧延再開温度が低過ぎると再結晶が起こらず、結晶粒の微細化が不十分となり強度は再び低下する。

5. 2 特殊加工熱処理と冷間圧延による高強度化

前節の研究で、マルエージ鋼に熱間圧延のみを利用した加工熱処理を適用した場合、高強度化の限界は約3560MPaであることが明らかにされた。本研究は、更に高強度化を図るため、10Ni-18Co-12Mo-1Ti 鋼とそれに強化元素量を増加した鋼種について、熱間圧延(特殊加工熱処理) + 冷間圧延 + 時効を組合せた加工熱処理を適用して、その効果を検討した。

図18は、高強度化に対し冷間圧延の効果を示したものである。この10Ni-18Co-12Mo-1.5Ti 鋼は冷間圧延を加えない状態では、低応力破壊が発生して強度は低い。ところが、冷間圧延が加えられると低応力破壊が阻止されるようになり、しかも加工度の増加に伴い強度は上昇する。このように、マルエージ鋼の高強度化に対して、冷間圧延は極めて有効である。

図19は、冷間加工度を増加して、更に高強度化を図った結果である。この3鋼種は冷間圧延により強度は着実に増加し、70%の加工度で約3920MPa (400kgf/mm²) の強度に達する。加工度が80%を超えると、低応力破壊は起こりやすくなるが、低応力破壊を起こさずに高強度が得られる場合も共存し、95%冷間圧延材で最高4290MPa (438kgf/mm²) の引張強さが得られた。

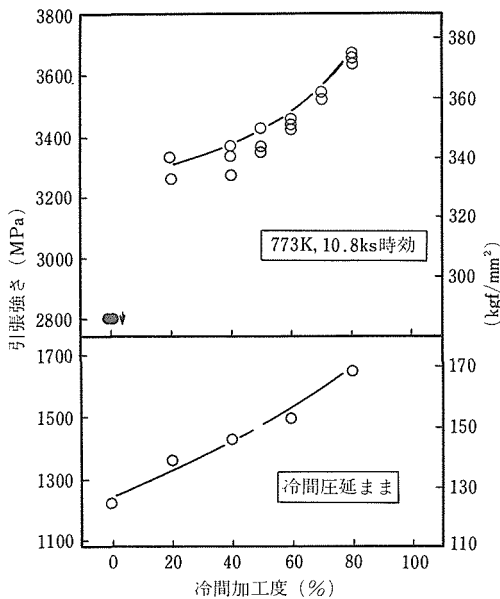


図18 10Ni-18Co-12Mo-1.5Ti 鋼の引張強さに及ぼす冷間圧延の影響（黒印：低応力破壊）。

5.3 小 括

マルエージ鋼の極限強度、換言すると強度をどこまで高められるかに挑戦した研究を行った。

まず、加工熱処理中に析出する粗大析出物が靱性を低下させ、高強度化を損う主因であることを明らかにした。その析出を抑制するため、特殊加工熱処理法を開発して、強度を3560MPaまで高めた。次に、特殊加

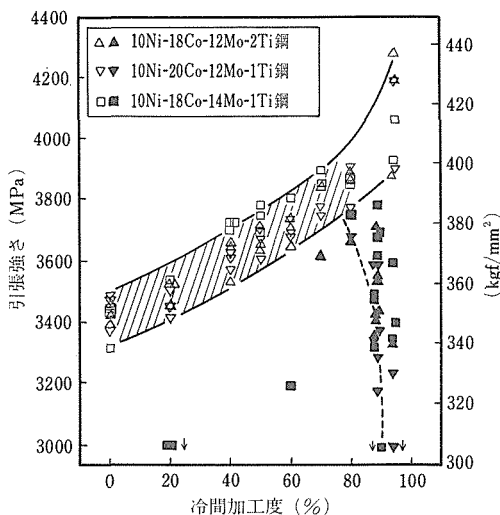


図19 冷間圧延による強度の向上
(773K, 18ks時効材)
(黒印：低応力破壊)。

工熱処理後、更に冷間圧延を組合せた処理を適用して、最高強度を4290MPaまで引き上げることに成功した。この強度は鉄の理論強度の約1/3に相当し、この達成率は他の金属に比べて著しく高い。

6 マルエージ鋼の微細組織

6.1 研究目的及び観察法

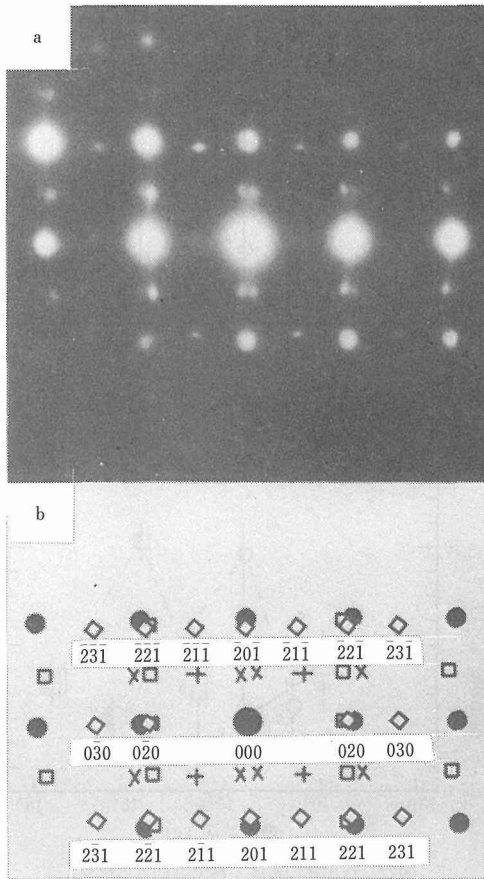
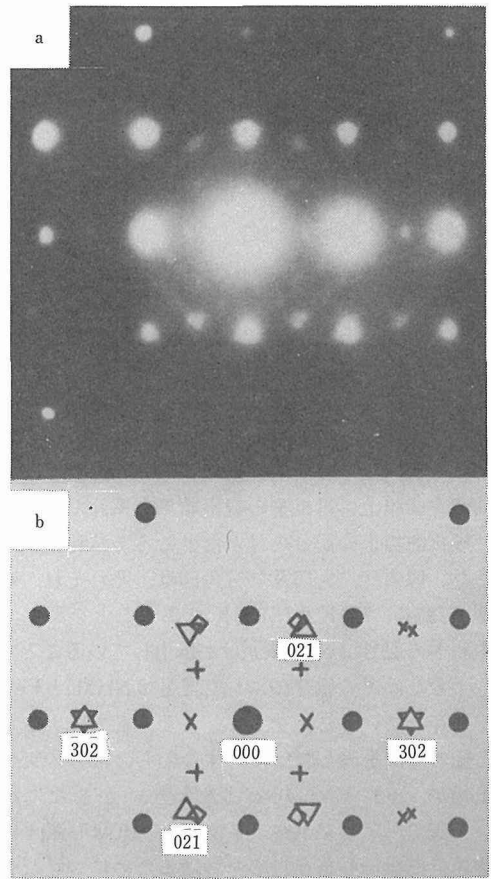
マルエージ鋼の時効組織は非常に微細なものであることが認められているにもかかわらず、電子顕微鏡を使って高倍率で直接的、系統的に時効組織を調べた例がまだない。本研究では、透過電子顕微鏡を使ってマルエージ鋼の時効組織を系統的に観察することにより、強さ、時効硬化挙動の温度依存性、時効初期の水素脆化感受性の増加などのマルエージ鋼の機械的性質と時効組織とがどのように関係しているかを明らかにすることを試みた。

研究には2750MPaの強度が得られる13Ni-15Co-10Mo鋼を使用した。1473K (1200℃) で3.6ks加熱して溶体化した試料を723K (450℃)、773K (500℃) 及び823K (550℃) に加熱して時効進行度のちがう試料を用意した。化学研磨と電解研磨を試料に行い、透過電子顕微鏡観察用の薄膜を作製した。使用した電子顕微鏡はサイドエントリー傾斜ステージを付けた日立H500で、加速電圧125kVで試料を観察した。析出物の観察には高分解能暗視野観察法を使用した。通常の観察法である明視野像では析出物が微細なために、コントラストが充分でなく、析出物を観察できなかった。

6.2 マルエージ鋼の時効組織

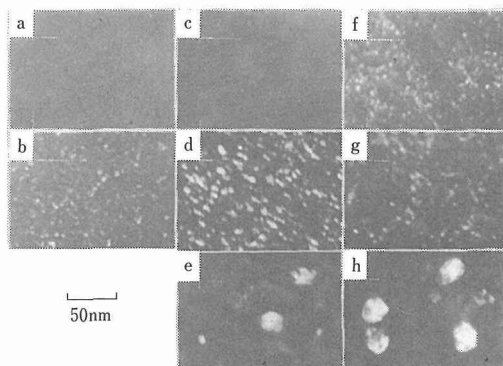
時効中に生じる析出物の種類を同定し、また時効の進行に伴う析出物分布状態の変化を調べた。

電子回折パターンを解析することにより、時効析出物を同定した。時効することにより2種類の金属間化合物 (Ni_3Mo と Fe_2Mo) が析出する。これらの析出物については、既に詳細な報告があるので、それを参照した⁸⁾⁹⁾。写真2と3にマトリックス(立方晶マルテンサイト, bcc構造, $a=0.287\text{nm}$) の[001]方向から電子線を入射して得た電子線回折パターンとそのキーダイヤグラムを示す。773Kで14.4ks時効して最高強度に時効させた試料の同一場所から得たもので、写真2と3は入射電子線に対する試料の方位をわずか(2~3°)変化させて観察している。写真2は Ni_3Mo ($a=0.5064$, $b=0.4224$, $c=0.4448\text{nm}$, Cu_3Ti 型斜方晶) の存在を示す電子線回折パターンである。写真3は Fe_2Mo ($a=0.474$, $c=0.773\text{nm}$, ラーベス相) の存在を示す電子線回折パターンである。丸印は地のマルテンサイ

写真2 Ni_3Mo の存在を示す電子線回折パターン。写真3 Fe_2Mo の存在を示す電子線回折パターン。

トの回折スポットを表す。4角印は Ni_3Mo の回折スポットであり、3角印は Fe_2Mo の回折スポットを表す。方向の異なる印は、地のマルテンサイトと等価な方位関係にある析出物の兄弟晶の回折スポットである。

写真4は時効析出物の分布を示す電子顕微鏡写真で

写真4 時効析出物の暗視野像組織
(時効温度と時間の影響)。

ある。暗視野像観察法により、析出物は明るく、地は暗く観察される。写真2及び3に示した地のマルテンサイトの $[001]$ 方向から析出物を観察しており、析出物 Ni_3Mo の $\bar{2}11$ 回折スポット及び析出物 Fe_2Mo の021回折スポットを使用して析出物の暗視野像を得た。写真3に示すように、これらの回折スポットは非常に接近しており、析出物が共存している場合には2種類の析出物を同時に観察することができる。

写真4において縦の列で時効温度を区別している。すなわち、左側、中央及び右側の写真は、それぞれ、723K(時効時間:1.8ks(a), 60ks(b)), 773K(時効時間:0.18ks(c), 14.4ks(d), 120ks(e))及び823K(時効時間:0.09ks(f), 0.6ks(g), 60ks(h))で時効した試料における析出物の分布を示す。また、横の列は時効の進行度を区別している。すなわち、上段、中段及び下段の写真は、それぞれ、不完全時効、最高時効及び過時効状態にある試料における析出物の分布を示す。

図20は、時効時間とビッカース硬さとの関係を示す

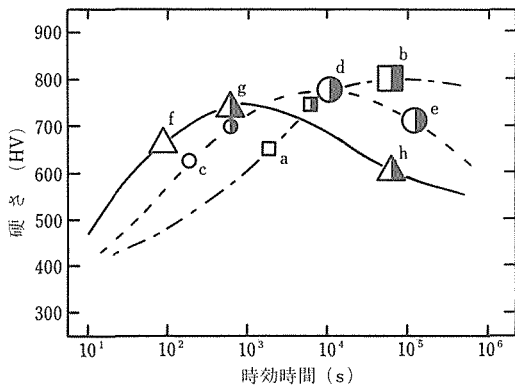


図20 時効硬化曲線と時効組織との関係。

時効硬化曲線上に析出物の観察結果を重ねたものである。硬化曲線上の記号の付いたところで試料組織を観察した。四角印、丸印及び三角印は、それぞれ、時効温度が723K、773K及び823Kであることを表す。白い中ぬきの記号は Ni_3Mo だけが析出していることを示し、半分だけ黒く塗りつぶした記号は Ni_3Mo と Fe_2Mo とが共存していることを表す。また、記号の大きさを析出物の寸法を表している。すなわち、記号の大小で析出物が、それぞれ、4 nmより大きいとかまたは小さいかを表す。アルファベット文字a—hは写真4に示す時効析出組織写真と対応をつけるためにつけたもので、図と写真に付けた文字により1対1の対応がついてある。なお、後出の図21~24で図中に使用している文字と記号にも同じ意味をもたせてあり、組織を表す目的で使用している。図20によれば、時効温度の高低にかかわらず、はじめ Ni_3Mo が析出し、時効が進行すると Ni_3Mo と Fe_2Mo とが共存するようになる。823Kではそれより低温で時効した場合に比較して析出物が急速に成長することがわかる。

析出物の寸法は Ni_3Mo と Fe_2Mo について顕著な差がなく、両者とも大きいものでせいぜい10 nm程度である。析出物は試料中に均一に分布しており、転位とか粒界とかに優先して析出していることは認められなかった。析出物の形状は球ないし回転楕円体に近い形である。

図21と22は、それぞれ、析出物の大きさと密度の時効進行に伴う変化を示す。縦棒は測定値のばらつき範囲を示し、平均値を記号の位置で示した。図中の記号は、図20と同様に、時効温度、析出物の種類と大きさ、などを表しており、アルファベット文字は写真4の時効組織写真との対応をつけている。はじめ析出物の密

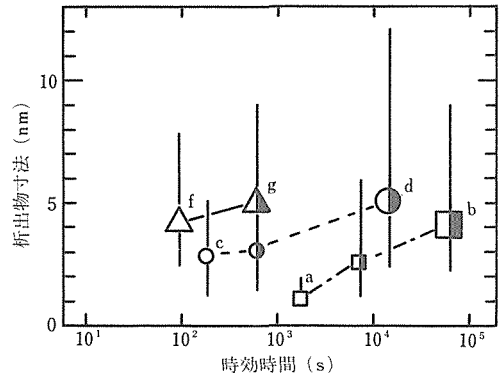


図21 析出物の密度と時効時間との関係。

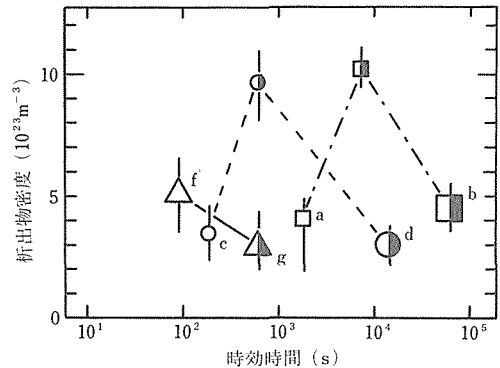


図22 析出物の密度と時効時間との関係。

度が増加し、その後で減少する。これはある程度時効が進行すると析出物が合体しあって大きくなることを示す。析出物の平均寸法はせいぜい5 nmであり、密度は $10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ のオーダーである。なお、過時効試料については析出物の大きさと密度の測定をしなかった。

6. 3 時効組織と機械的性質との関係

この研究で明らかにされた13Ni-15Co-10Mo鋼の時効組織と機械的性質との関係を論じる。

図23は大気中、低歪速度下で試験した場合の絞り値と析出物の大きさの関係を示す。図中の記号と文字は、これまでと同様に、時効温度、析出物の種類と大きさ、組織写真との対応をつけている。なお、図中に溶体化したままの時効前の試料の絞り値を参考のために示した。時効初期に現れる脆化は水素脆性に基因することが明らかにされているが¹⁰⁾、これは析出物の平均寸法が1~3 nmのとき現れ、時効が進行して析出物の平均寸法が4 nmまで成長すると回復することがわかる。また、脆化は析出物の種類とは関係せず、析出物の大きさだけで決まる。

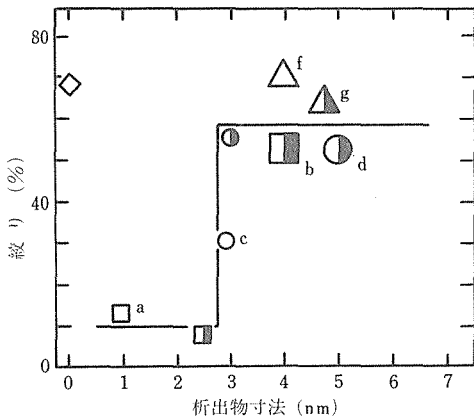


図23 絞り値と時効組織との関係。

図24は、マルエージ鋼の強さと析出物間距離の関係を示す。析出物間距離は図22の析出物の平均密度の立方根の逆数をとった。図中の記号と文字はこれまでと同じ意味をもたせてある。実線はOrowan型の析出物と転位線との相互作用があるとき、強さ σ と析出物間距離 ℓ との間に期待される関係で

$$\sigma = 0.0039 \frac{Gb}{\ell} \cdot \ln \frac{\ell}{2b} \quad (1)$$

である¹⁰。ここで、 b はバーガースベクトル、 G は剛性率である。点線と一点鎖線は(1)の関係を、それぞれ、0.3GPaまたは0.9GPaだけ上方に平行移動したものである。マルエージ鋼の強さと時効析出組織の関係は次の2つのグループに整理される。すなわち、1)点線

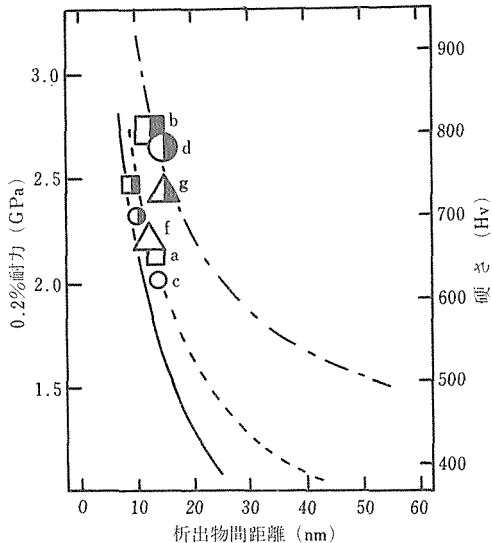


図24 マルエージ鋼の強さと時効組織との関係。

上にプロットされる析出物が Ni_3Mo だけであるか、又は Ni_3Mo と Fe_2Mo とが共存していてもいずれも4nmより小さい場合、及び2)一点鎖線上にプロットされる析出物の大きさが4nmより大きくて Ni_3Mo と Fe_2Mo とが共存する場合である。

マルエージ鋼がどのように塑性変形をするのか不明であるけれども、式(1)をマルエージ鋼の強さと時効析出組織との関係を整理する目安として使ってみた。図24は析出物が密に分布していることがマルエージ鋼の強さを決めていること、析出物の大きさ4nmを境にして析出強化機構に違いがあること、を示している。

6. 4 小 括

13Ni-15Co-10Mo系マルエージ鋼の時効析出組織を透過電子顕微鏡で観察したことが明らかにされた。

1) 時効により2段階で析出物が析出する。はじめ、 Ni_3Mo が析出し、時効が進行すると Ni_3Mo と Fe_2Mo が共存するようになる。

2) マルエージ鋼の時効析出物は非常に小さく、最高時効状態でも平均の大きさは5nm程度である。析出物の密度は $10^{23} \sim 10^{24} \text{m}^{-3}$ のオーダーである。

3) マルエージ鋼の機械的性質と時効組織の関係を明らかにした。特に、析出物の大きさが4nmより大きい小さいかにより機械的性質に及ぼす析出物の効果に差を生じることが明らかにされた。

7 ま と め

本研究は、2750MPa級マルエージ鋼の実用化を促進することをおもな目的として、1)水素脆性、2)溶接性、3)極限強度、4)微細組織、の4点について研究した結果である。

これらの研究は、前期間(昭和48~53年度)の研究に引き継いで実施したので、前期間と本期間の研究の違いを明らかにするため、表4に研究項目と結果の概略を示した。前期間の研究では、現用鋼(2350MPa鋼)よりも高強度な鋼種の開発を目指して、2750MPa級マルエージ鋼の強靱性の向上を図り、高強度と優れた靱性を有する鋼種の開発に成功した。しかし、この鋼が構造材料として実用化されるには、1)溶接部における強靱性の劣化、及び2)使用環境中において水素脆性に基づく強度低下、の改善を図ることが必須の条件になる。

そこで、本研究はこれらの欠点を改善することに重点を置いて行った。その結果、冷間圧延と時効処理を利用した組織調整、及び組成の調整によって水素脆性を低減できること、更に表面被覆処理によって水素脆

表 4 当研究所におけるマルエージ鋼研究の推移

研究項目	研究期間	
	昭和48～53年度	昭和54～56年度
1) 2750MPa 級強靱性の向上	・組織と強靱性の関係 ・強靱化処理の検討(加工熱処理法開発)	
2) 水素脆性		・組織制御による低下 ・表面被覆処理による改善
3) 溶接性 (電子ビーム溶接)		・溶接条件の検討 ・母材高強度化の限界
4) 極限強度の追求	・最高強度3300MPa	・最高強度4290MPa (特殊加工熱処理法開発)
5) 微細組織の観察		・時効析出過程 ・時効組織と機械的性質の関係

性を大幅に改善できる見通しが得られた。また、マルエージ鋼は母材の組成と電子ビーム溶接条件を適切に選ぶと、かなり高強度まで溶接可能で、溶接性の優れた材料であることが明らかにされた。したがって、2750 MPa マルエージ鋼の実用化の障害になっている欠点については、本研究により改善の見通しが得られ、その実用化に明るい展望が与えられた。

マルエージ鋼の極限強度を追求する研究は、前期間の最高強度が3300MPaであるのに対し、本研究では特殊な加工熱処理法を開発し、それを適用して3550MPaまで、更に特殊加工熱処理+冷間圧延の処理により、4290MPaまで最高強度を引き上げた。

また、マルエージ鋼の微細組織を高分解能の電子顕微鏡を用いて観察し、その時効析出過程を明らかにした。更に、時効組織と機械的性質との関係を検討し、析出物の大きさ4 nm を境として、機械的性質に及ぼす影響に差が生じることが明らかにされた。

なお、本研究成果は、昭和57年度以降、「超強力合金の強靱性向上に関する研究」に引き継がれて発展されつつあることを付記しておく。

参 考 文 献

- 1) 河部義邦：機械の研究，29 (1977)，203.
- 2) 河部義邦，宗木政一：金属，52，No. 1 (1982)，12.
- 3) 萩原益夫，河部義邦：鉄と鋼，66 (1980)，667.
- 4) Mihalisin, J. R. and Bieber, C. : J. Metals, (1966) Sept., 1033.

- 5) 岡田康孝，邦武立郎：鉄と鋼，67 (1981)，791.
- 6) Lang, F. H. and Kenyon, N. : Welding of Maraging Steels, Welding Research Council Bulletin, 159(1971).
- 7) 宗木政一，河部義邦：鉄と鋼，66 (1980)，1177.
- 8) 清水謙一，岡本尚機：日本金属学会誌，35 (1971)，204.
- 9) Yenderal, A. F. and Perkas, M. D. : Fizika Metal., 28 (1969)，862.
- 10) 河部義邦，宗木政一，高橋順次：鉄と鋼，68 (1982)，2514.
- 11) Brown, L. M. and Ham, R. K. : Strengthening Methods in Crystals, Elsevier Pub. Co., (1971)，9.

研究発表

(口頭)

- 1) Susceptibility of an Ultrahigh Strength Maraging Steel to Gaseous Hydrogen Embrittlement in Relation to Aged Structure, Kawabe, Y., Muneki, S. and Hagiwara, M., JIMIS-2 金属と水素の国際シンポジウム，54，11.
- 2) Environmental Hydrogen Embrittlement of a Cold Rolled Ultrahigh Strength Maraging Steel, Hagiwara, M. and Kawabe, Y., 同，54，11.
- 3) 超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性，河部義邦，宗木政一，日本金属学会，55，10.
- 4) 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼の時効組織の電子顕微鏡観察，深町正利，河部義邦，中沢興三，宗木政一，同，55，10.
- 5) 280kgf/mm²級マルエージ鋼の引張性質の歪速度依存性，河部義邦，宗木政一，日本鉄鋼協会，55，10.
- 6) 薄板マルエージ鋼の溶接継手強度と溶接条件，藤田充苗，河部義邦，入江宏定，塚本 進，同，56，4.
- 7) 各種マルエージ鋼の溶接継手強度，藤田充苗，河部義邦，入江宏定，塚本 進，同，56，4.
- 8) 二次硬化型13Ni-15Co 強力鋼の合金元素と機械的性質の重回帰分析，藤田充苗，栗原 豊，河部義邦，同，56，4.
- 9) 特殊加工熱処理による 350kgf/mm² 級マルエージ鋼の高強度化，宗木政一，河部義邦，高橋順次，同，56，4.
- 10) 18Ni-9Co-5Mo マルエージ鋼の時効組織と電子顕微鏡観察，深町正利，河部義邦，中沢興三，宗木政一，日本金属学会，56，4.
- 11) マルエージ鋼焼入組織の分析電子顕微鏡による観察，深町正利，河部義邦，木村 隆，小川一行，同，56，4.
- 12) 超強力マルエージ鋼における脱水素後の残存水素による脆性，河部義邦，宗木政一，高橋順次，同，56，4.
- 13) 冷間圧延による 350kgf/mm² 級マルエージ鋼の強靱化，宗木政一，河部義邦，高橋順次，日本鉄鋼協会，56，11.
- 14) 2 種類の組成の 280kgf/mm² 級マルエージ鋼の水素ガス脆性感受性，河部義邦，高橋順次，宗木政一，同，56，11.
- 15) 各種薄板マルエージ鋼の溶接継手強度と試験片寸法，藤田充苗，河部義邦，入江宏定，塚本 進，同，56，11.
- 16) 10Ni-8Co 鋼各種再溶解材の機械的性質，高橋順次，藤田充苗，河部義邦，同，56，11.
- 17) 10Ni-18Co-14Mo 鋼の時効析出物の電子顕微鏡観察，小川一行，深町正利，河部義邦，宗木政一，日本金属学会，56，11.
- 18) 18Ni-9Co-5Mo-0.8Ti 鋼時効組織の電子顕微鏡観察，深町正利，河部義邦，宗木政一，中沢興三，同，56，11.
- 19) 超強力マルエージ鋼の水素ガス中放置による脆性，河部義

- 邦, 高橋順次, 宗木政一, 同, 56. 11.
- 20) 超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼす電着による Ni および Cu 被覆の影響, 中沢興三, 河部義邦, 同, 56. 11.
 - 21) 超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼすイオンプレーティングによる Al 被覆の影響, 中沢興三, 河部義邦, 福富勝夫, 同, 56. 11.
 - 22) 350kgf/mm² 級マルエージ鋼の引張特性におよぼす加工熱処理条件の影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本鉄鋼協会, 57. 4.
 - 23) 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼の塑性変形組織, 深町正利, 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一, 日本金属学会, 57. 4.
 - 24) Ni および Cu を電着被覆した超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼす熱処理の影響, 中沢興三, 河部義邦, 同, 57. 4.
 - 25) 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の水素脆性と時効組織の関係, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 日本鉄鋼協会, 57. 9.
 - 26) 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の水素ガス脆性に及ぼす Mn, B 添加と結晶粒径の影響, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 同, 57. 9.
 - 27) 10Ni-18Co-12Mo-1Ti 系マルエージ鋼の冷間加工による強化, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 同, 57. 9.
 - 28) 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼時効組織の格子像, 深町正利, 河部義邦, 日本金属学会, 57. 9.
 - 29) 10Ni-18Co-14Mo マルエージ鋼時効組織の格子像観察, 小川一行, 深町正利, 河部義邦, 同, 57. 9.
 - 30) 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の各種時効組織と水素脆化感受性, 河部義邦, 宗木政一, 深町正利, 高橋順次, 日本鉄鋼協会, 58. 4.
 - 31) 超強力マルエージ鋼の水素ガス中における遅れ破壊強さ, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 同, 58. 4.
 - 32) 18Ni 210 および 245kgf/mm² 級マルエージ鋼の破壊靱性の結晶粒径依存性, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 同, 58. 4.
 - 33) マルエージ鋼溶接継手の水素ガス中での脆化, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 塚本 進, 同, 58. 4.
 - 34) 画像処理による 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼の微細析出物の研究, 深町正利, 河部義邦, 田村良雄, 日本金属学会, 58. 4.
 - 35) 画像処理を使った 10Ni-18Co-14Mo マルエージ鋼の微細析出物の研究, 小川一行, 深町正利, 河部義邦, 同, 58. 4. (誌上)
- 1) Susceptibility of an Ultrahigh Strength Maraging Steel to Gaseous Hydrogen Embrittlement in Relation to Aged Structure, Kawabe, Y., Muneki, S. and Hagiwara, M., Proceedings JIMIS-2, Hydrogen in Metals, (1979), 453.
 - 2) Environmental Hydrogen Embrittlement of a Cold Rolled Ultrahigh Strength Maraging Steel, Hagiwara, M. and Kawabe, Y., 同, (1979), 457.
 - 3) The Effect of Microstructure on the Fracture Toughness of 300 and 350 Grade Maraging Steels, Antolovich, S. D., Risbeck, T. R., Saxena, A. and Kawabe, Y., Eng. Fracture Mech., 13 (1980), 717.
 - 4) マルエージ鋼の加工熱処理, 河部義邦, 熱処理, 21 (1981), 324.
 - 5) 超強力マルエージ鋼の強度と靱性におよぼす前オーステナイト結晶粒径の影響, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 鉄と鋼, 67 (1981), 1551.
 - 6) Fe-15Ni-Co-Mo-Ti 合金のマルテンサイトからの逆変態オーステナイトの細粒化, 中沢興三, 河部義邦, 宗木政一, 同, 67 (1981), 1795.
 - 7) マルエージ鋼の時効組織, 深町正利, 金属, 52 (1982), 14.
 - 8) 10Ni-18Co-14Mo 系マルエージ鋼におけるオーステナイト中の析出とその強靱性におよぼす影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 鉄と鋼, 68 (1982), 1008.
 - 9) 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の水素脆化感受性におよぼす時効組織の影響, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 同, 68 (1982), 2514.
 - 10) 超強力マルエージ鋼の水素ガス脆性におよぼすイオンプレーティングによる Al 被覆の影響, 中沢興三, 福富勝夫, 河部義邦, 日本金属学会誌, 46 (1982), 1163.
 - 11) 超強力マルエージ鋼の破壊靱性の結晶粒径依存性, 河部義邦, 宗木政一, 高橋順次, 鉄と鋼, 69 (1983), 145.
 - 12) 13Ni-15Co-10Mo マルエージ鋼における時効析出過程の透過電子顕微鏡による研究, 深町正利, 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一, 日本金属学会誌, 47 (1983), 237.
 - 13) 350kgf/mm² 級マルエージ鋼の特殊加工熱処理による高強度化, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 鉄と鋼, 69 (1983), 983.
 - 14) 電子ビーム溶接を施した 250kgf/mm² 級薄板マルエージ鋼の継手強度, 藤田充苗, 河部義邦, 入江宏定, 塚本 進, 69 (1983), 990.
 - 15) 10Ni-18Co-12Mo-1Ti 系マルエージ鋼の冷間加工による強化, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 同, 69 (1983), 2030.
 - 16) 3.5GPa 級 10Ni-18Co-14Mo 系マルエージ鋼の時効組織の透過電子顕微鏡観察, 小川一行, 深町正利, 河部義邦, 日本金属学会誌, 47 (1983), 863.
- (特許)
- 1) 超強力マルエージ鋼の製造方法, 河部義邦, 宗木政一, 特願昭56-045413, 56. 3. 30.

連続溶解還元技術の確立に関する研究

指定研究

工業化研究部

吉松史朗，佐藤 彰，福沢 章，三井達郎

尾崎 太，笠原和男，岩井良衛，古山貞夫

福沢安光，松本文明，笠原 章，荒金吾郎

尾形 智，渡辺敏明

製錬研究部

田中 稔，尾沢正也，神谷昂司，森中 功

桜谷和之，北原宣泰

金属加工研究部

中川龍一

昭和54年度～昭和56年度

要 約

今日，世界で使われている鉄鋼の大部分は高炉により生産されたものである。しかしながら，石油危機に端を発した世界経済の質的变化は，現行の製鉄体系にも大きな影響を及ぼしてきている。ことに主原料である鉄鉱石保有国では，鉱石のままの輸出から付加価値を高めた還元ペレット（高炉を用いずに粉鉱石のペレットを固体状態のまま還元したもの）の生産と輸出を併行するようになってきた。この還元ペレットはおもに鋼屑の代用として電弧炉製鋼で用いられているが，操業上あるいは熱効率の点で問題があり，また還元ペレットの生産性も高炉に匹敵するには至っていない。

このため，高炉によらない，より効率的な製鉄体系を確立することを目的として，本研究は固体還元法と電弧炉による還元ペレットの連続溶解還元法を直列に組合せた製鉄プロセスの開発を試みたものである。この研究は昭和51～53年度の特別研究「還元鉄の連続溶解還元技術に関する研究」で得られた基礎研究及びベンチスケールの連続溶解還元炉（滞留量 200 kg）の操業結果をもとに，実用化に向けてのスケールアッププラント（溶湯滞留量1.5t）による操業を中心に，還元ペレットの溶解特性に関する基礎的データの詰めも続行した。また溶解還元炉の前段に置く固体還元炉（予熱予備還元炉）として独自の発想による回転式直接還元炉の開発も行い，スケールアッププラントによる還元ペレットの熱間装入実験に用い良好な成績を納めた。

連続溶解還元実験は全溶湯処理量約 3 t、還元ペレット連続装入量約1.5t、連続装入時間約 1 hで行った。その結果，特別研究においても観察されていたことであるが，電力原単位の低減には金属化率（ペレット中の金属鉄の割合）の低いペレット（70～80％）が適していることが再確認された。このことは，現在90％以上の金属化率のペレットを生産している固体還元工程に大幅な生産性とエネルギー効率の向上をもたらすものである。すなわち，ここで確立された連続溶解還元法は，固体還元工程，溶解還元工程各々が最高の効率で操業できるため，生産性に優れた新製鉄プロセスであるといえる。

1 緒 言

高炉によらない製鉄法であるシャフト炉，ロータリーキルンあるいは流動層を用いた直接還元法は，従来

スクラップの代用としての還元鉄をその立地条件に合わせて供給するという役割が強かったが，近年おもにエネルギー保有国における直接還元法の採用が進み，1985年には世界で5000万 t / 年の還元鉄が生産されるとの

予測もなされている。これは1985年以降少なくとも数千万tの鉄源が世界的に供給不足となり、これを還元鉄で充足する必要があるというJ. F. Elliot教授の指摘にも一致し、第3の鉄源として注目を集めている。しかしながら直接還元法の将来の発展のためにはその生産性向上、省エネルギー化、対象鉱石の拡大などが必須の条件となると考えられ、これらの観点から新しい技術開発が強く要望されている。

本研究は、これらのニーズに応えるため、昭和51年度から開始され、まず還元鉄固有の諸物性の把握、これに基づく最適溶解条件の検討が行われた。これら基礎研究の結果をふまえて、直接還元法を基点とした製鉄法のトータルシステムとしての最適化が計られ、専用溶解還元炉の開発を含むプロセス構成が行われた。本報告は前報¹⁾以降の主として酸化鉄の溶解還元に関する基礎研究結果とペレット原料を用いた大型実証実験結果及び粉状還元鉄のペンチスケール実験結果について述べる。

2 溶解還元法の基礎的研究

2.1 酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

本研究では、還元鉄の還元率が極端に低い場合を想定し、酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度及び固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度を発生COガス量の測定から求めた。酸化鉄ペレットの溶解速度及び還元速度に及ぼす酸化鉄の種類、ペレットへの添加酸化物、溶鉄の温度及び炭素量などの影響について検討した。

2.1.1 実験方法

溶鉄上に添加するときに破碎しない酸化鉄ペレットを製造することが実験遂行上極めて重要である。種々の試行後使用できるペレットを製造した。

実験装置及び実験手順は前報¹⁾と同じである。

2.1.2 実験結果及び考察

図1は酸化鉄ペレットを白金線で溶鉄上約2cmに吊して加熱した後、炭素飽和溶鉄上に添加したときの還元率と時間との関係を示す。加熱時間は1320℃及び1370℃では5min、1420℃では2.5minであった。1420℃の加熱では3.5minですべての種類の酸化鉄ペレットから液滴が落下し始めたので前記の条件で溶鉄温度まで充分近く加熱されたと考えられた。加熱の効果は酸化鉄の種類によって逆になり、FeOペレットの還元速度は加熱によって増加したが、Fe₂O₃及びFe₃O₄ペレットでは減少した。窒素ガス中での加熱によって、Fe₂O₃及びFe₃O₄はFeOに変換したために反応が停滞

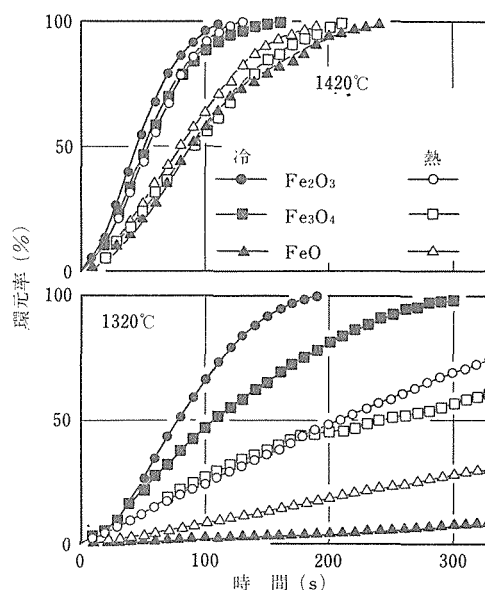


図1 還元率と時間との関係に及ぼすペレット加熱の影響。ペレットを白金線で溶鉄上2cmに1320℃では、5min、1420℃では2.5min吊して加熱した。

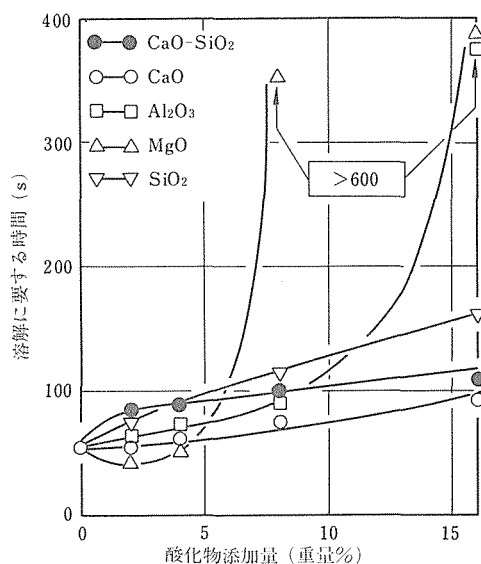


図2 Fe₂O₃ペレットの1520℃炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間に及ぼす酸化物添加量の影響。

したと考えられるが、FeOが反応を停滞する理由は現在不明である。

図2はFe₂O₃ペレットの1520℃炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間に及ぼすペレット中酸化物の添加量の影響を示す。添加量が5%以下のときSiO₂とAl₂O₃は溶解に悪影響を及ぼすが、MgO、CaOは良くするが、ほとんど影響を及ぼさない。添加量が高いとき、

MgO, Al₂O₃ は著しく悪い影響を及ぼすことが示された。

2. 1. 3 小 括

- (1) 酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解において熱移動律速が否定され、化学反応律速の可能性が示され、溶鉄境界層での炭素移動律速も否定できないことがわかった。
- (2) 酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解においては、溶解速度が最大となる溶鉄の炭素濃度は認められなかった。
- (3) Al₂O₃, SiO₂ を含有する Fe₂O₃ ペレットの溶解速度は大きく低下し、CaO, MgO を含有するペレットの溶解速度は 2-4 % では少し上昇したが、8 % 以上では著しく低下した。

2. 2 溶融スラグ中酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度

溶鉄上に溶滓があるとき、ペレット中の未還元酸化鉄の一部は溶滓に溶け込むことが確認された¹⁾。溶滓中の酸化鉄を還元して溶鉄中に移行させることは鉄歩留の向上のために極めて重要である。本研究では溶滓中に溶解した酸化鉄の還元最適条件を得ることを目的とした。

2. 2. 1 実験方法

酸化鉄を含有する溶滓に使用できるのは黒鉛るつぼだけであることがわかったので、溶滓-黒鉛反応と溶滓-溶鉄中炭素反応とを分離するために炭素を溶解しない銅を用いた実験によって溶滓-黒鉛反応速度を求めることにした。

実験装置はこれまでと同じであり、マスター・スラグと酸化鉄の混合物を溶融金属表面に添加して実験を開始した。

2. 2. 2 実験結果及び考察

データは Philbrook ら²⁾ と同様に整理した。図 3 は黒鉛るつぼを使用したときの溶滓-溶鉄間反応における溶滓中酸化鉄濃度と還元速度との関係を示す。S は溶滓量(g), C_{FeO} は溶滓中酸化鉄濃度(wt%), A は反応界面々積 (cm²), 下つきの 1 は溶滓-溶鉄間反応を示す。Philbrook らとの違いは C_{FeO} が 30 % と大きいために溶滓量 S の変化も考慮したことである。実験開始時と終了時を除外すると、溶滓中酸化鉄の還元速度は酸化鉄濃度のほぼ 2 乗に比例することが示された。

2. 2. 3 小 括

- (1) 実験の開始と終了時を除くと、溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素、又は、固体黒鉛による還元反応速度は溶滓中酸化鉄濃度の 2 乗に比例した。

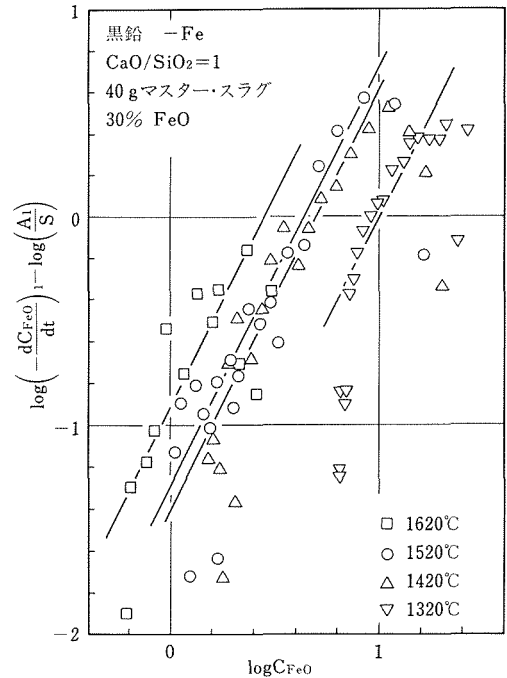


図 3 溶滓-溶鉄反応における溶滓中酸化鉄濃度と還元速度との関係。

- (2) 溶滓中酸化鉄の溶鉄中炭素、又は、固体黒鉛による還元反応速度定数は溶滓の CaO/SiO₂ が 1.5 で最大となった。

2. 3 市販還元鉄ペレット及び鉄鉱石の溶鉄中への溶解速度

実際に工業的に製造されたペレットでは外周部と中芯部とで未還元酸化鉄含有量が相違し、脈石成分が複雑な化合物になっていると考えられることなどから、これまで調査した圧縮成形ペレットとは溶解挙動が異なるという議論があった。本研究では圧縮成形ペレットとの相違を検討することを目的とした。

2. 3. 1 実験方法

市販還元鉄ペレット A, B, C 及び鉄鉱石は、それぞれ、金属化率 95 % - 脈石成分含有量 3.4 %, 金属化率 80 % - 脈石成分含有量 12.9 %, 金属化率 60 % - 脈石成分含有量 14.0 %, 及び脈石成分含有量 4.4 % であった。

2. 3. 2 実験結果及び考察

図 4 は還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度に及ぼす溶鉄の炭素含有量の影響を示す。ペレットの溶解速度は酸化鉄含有圧縮成形ペレットと同じく極大を示した。極大を示す機構については現在のところ明確でないが、CO ガス発生速度と反応近傍の溶鉄の粘性とから説明できると考えている。

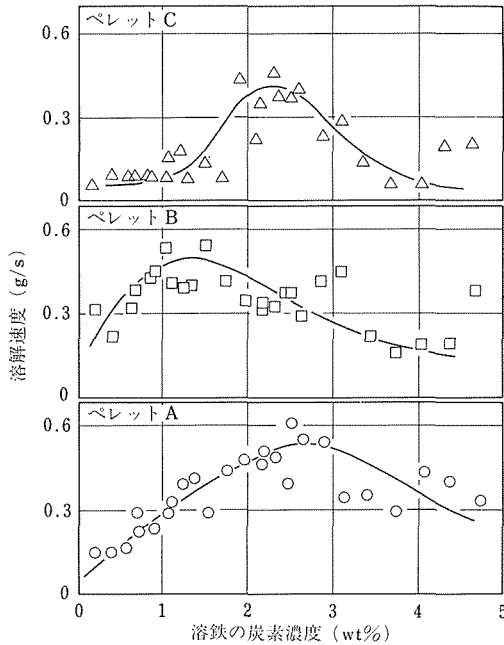


図4 還元率と時間との関係に及ぼすペレット加熱の影響、ペレットを白金線で溶鉄上2 cmに1320℃では5 min、1420℃では2.5 min吊して加熱した。

2. 3. 3 小 括

市販還元鉄ペレット及び鉄鉱石の溶解速度は圧縮成形ペレットのものより低く、おもに酸性脈石成分の影響と考えられた。溶解挙動は基本的には圧縮成形ペレットと同様であった。

2. 4 溶滓の直接分析のための基礎研究

連続溶解還元プロセス制御のためには、溶鉄及び溶滓の迅速分析が必要とされる。溶鉄中の各元素の迅速分析については、G.P.レーザー光を励起発光エネルギー源とする発光分光分析法を既に開発し、一応の成果を得た。今回は同様の方法を溶滓中の各成分、特に鉄酸化物の直接分析に適用を試み、そのための基礎実験として固体粉末試料について検討した。

2. 4. 1 実験方法

実験に使用した分光器及びレーザーは前報と同一である。実験装置を図5に示す。試料はAr雰囲気(流量0.01m³/min)に保持し、レーザー光を集光レンズ(焦点距離60mm、径20mmφ)によって集光し試料表面にプラズマを生成させた。試料はFe₂O₃、CaO、SiO₂の各試薬及び結合剤としてセルローズを使用し、各試薬(全量30 g)及び結合剤を秤量して混合機で15min間充分混合させた後、80トンプレスでAlリング枠付きの円盤状の試料(直径≒30mmφ、厚さ≒2 mm)に成形し

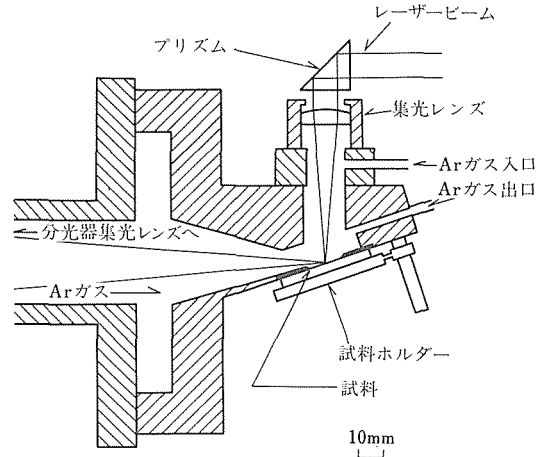


図5 実験装置。

た。試料の組成範囲はFe₂O₃ 0～40wt%でCaO/SiO₂を変化させた。なお、セルローズはSiO₂が存在しているとプレスしても成形後壊れやすいために、SiO₂を加えないものを除いてすべての試料について6 g結合剤として加えたものである。実験はレーザー3発分子備照射を行った後、引き続き試料の同一個所にレーザーを照射して、6発分の値を1データとした。

2. 4. 2 実験結果と考察

Fe₂O₃含有量とスペクトル線強度、Fe II 271.4nmとの関係を図6に示す。CaO/SiO₂(C/S)をパラメーターとした関係で整理した。各C/SではほぼFe₂O₃ 10%までは傾斜が急でそれよりFe₂O₃が増加すると傾斜がゆるやかになることがわかった。各点のばらつき

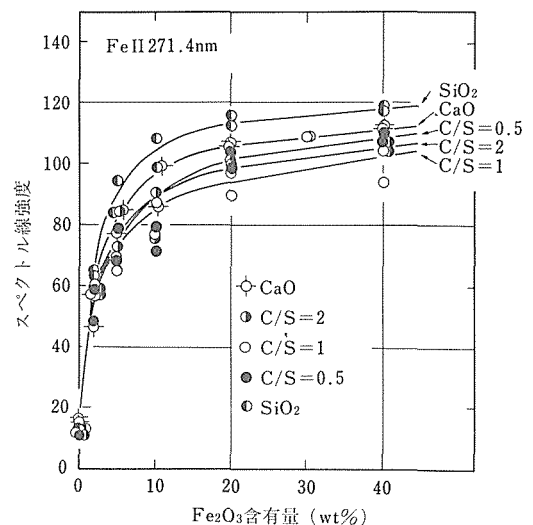


図6 Fe₂O₃含有量とスペクトル線強度、Fe II 271.4nmとの関係。

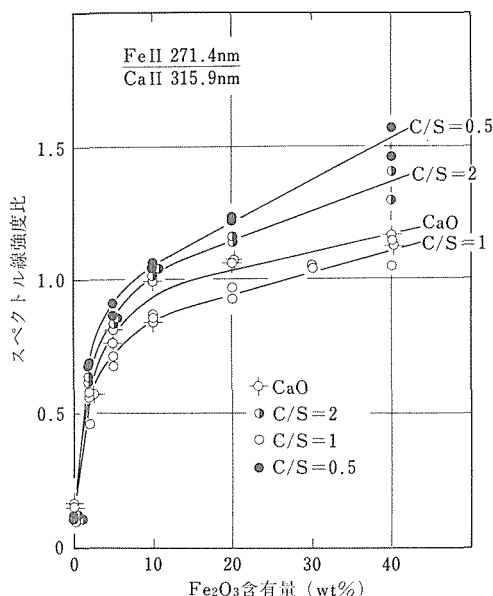


図7 Fe_2O_3 含有量とスペクトル線強度比, $\text{Fe II } 271.4\text{nm}/\text{Ca II } 315.9\text{nm}$ との関係。

は主としてレーザー出力のばらつきによるものと考えられる。

Fe_2O_3 含有量とスペクトル線強度比, $\text{Fe II } 271.4\text{nm}/\text{Ca II } 315.9\text{nm}$ との関係を図7に示す。図6と比較すると傾向としては同様であるが、各点のばらつきは大幅に減少している。これはレーザー出力の変動が $\text{Ca II } 315.9\text{nm}$ との比をとることにより緩和されたものであると考えられる。というのは、この場合鋼試料のスパーク放電による発光分光分析における内標準線の役割を $\text{Ca II } 315.9\text{nm}$ がちょうど果たしているからである。なお、各C/Sで Fe_2O_3 wt%を増加させたときのCa原子のat%は大きな変化はない。例えばC/S=1.0のとき、 Fe_2O_3 wt%=0ではCa at%=24.9、 Fe_2O_3 wt%=20ではCa at%=22.7程度である。

Fe_2O_3 wt%が増加すると曲線の傾斜がゆるやかになる現象の原因については、スペクトル線の自己吸収の他に、試料自体の密度、比熱、熱伝導度、反射率などの物理的差異が考えられる。またC/Sによる違いも含めて、本実験の試料が各試薬の圧粉体であることから、均一体とは違った現象が生じている可能性が充分あり、今後の検討が必要である。

2. 4. 3 小 括

溶滓の直接分析のための基礎研究として、固体粉末試料の圧粉体中のG.P.レーザーによる発光分光分析について検討した。その結果、 Fe_2O_3 約10wt%までは分析できる見通しを得た。

更に本研究を進めるためには、各組成に調合した熔融スラグから調整した固体粉末試料を用いての実験と時間分解、空間分解適用の試みを経て、最終的な目標である熔融スラグの直接分析実験に進むことが必要である。

2. 5 回転式直接還元炉の開発

還元鉱の直接還元炉として、種々の還元炉が存在するが、原料鉱の充填率及び還元ガスの利用率がともに優れ、しかも設備が小さくすみかつ還元ガスも低圧ですむ、直接還元炉として $30^\circ \sim 60^\circ$ に傾斜した回転式直接還元炉を試作した⁴⁾。図8に試作した炉の断面図を示す。長さ1500mm、外径600mm、内径450mm、炉出口径350mm、傾斜角は $30^\circ \sim 60^\circ$ の範囲で傾動可能で回転数は0.1~2.5rpm、炉内滞留量300kgの仕様の炉である。本炉は後述の溶解還元炉の前段として設置する予熱予備還元炉のプロトタイプとして開発したもので、炉体構造の決定及び以下に述べる動特性の検討に用いた。

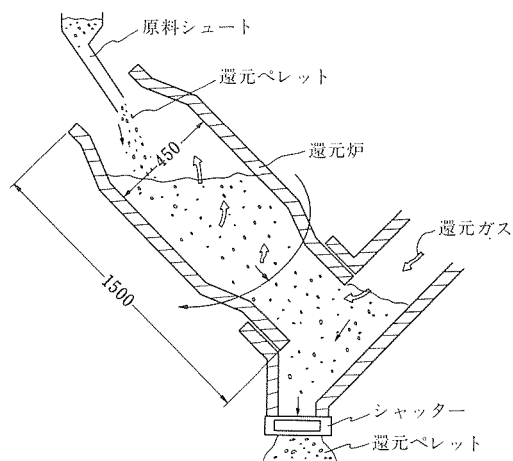


図8 回転式直接還元炉。

2. 5. 1 実験方法

還元ペレットを使用しその粒度を表1に示す。還元ペレットは5 kg/minで炉内へ供給し、炉内からの還元ペレットの流出状態が定常状態に達した時点でトレサーを投入した。使用トレサーは表1に示す同一の粒度分布で混合し粒度別に着色してある。サンプリングはトレサーが流出し始めてから90%以上流出した時点まで行い、2 min 間隔で重量測定を行いそのつどトレサーを抽出した。表2に示す炉の傾斜角及び回転数を変えた6条件で実験を行った。

2. 5. 2 実験結果及び考察

各実験条件での炉内のペレットの平均滞留時間を求めた結果、平均滞留時間 Z は、炉体の傾斜角 X 、回転

表1 還元ペレットの粒度分布

粒 径 (mm)	重 量 (%)
20以上	6
20 ~ 15	55
15 ~ 10	39

表2 実験条件及び結果

実験 番号	還元炉条件		炉内ペレット粒径別平均滞留時間(min)				炉内ペレット 滞 留 量 (kg)
	回転数 (rpm)	傾斜角 (°)	全ペ レット	20mm 以 上	20~15	15~10	
1	1	40	62.7	55.7	59.6	69.3	313
2		45	62.2	56.8	60.2	66.4	311
3		50	60.7	60.2	60.1	61.9	304
4	0.5	40	66.3	60.3	59.6	77.7	331
5		45	66.6	65.9	63.2	72.0	333
6		50	51.2	49.0	47.8	56.3	256

数をYとして、これらの重相関を求めると次式が得られた。

$$Z = -0.15X - 8.4Y + 77.0 \quad (1)$$

この計算値と実験値の関係を図9に示す。ただしNo.6実験の傾斜角50°、回転数0.5rpmの結果は、計算値と比べ極端に掛離れた値のため除外した。

以上の実験結果から炉内のペレットの平均滞留時間に与える影響は、炉の傾斜角より回転数のほうが大きかった。また炉の回転数も1rpmより0.5rpmと遅いほうが平均滞留時間は長くなるが、No.6実験ではこの逆の結果を生じ混合状態が悪いものと思われる。

2.5.3 小 括

実炉の設計に当たり以上の結果から、炉の傾斜角は40°～50°の範囲が適し、また炉体の回転数は遅いほうが炉内の還元ペレットの混合状態が良好であるため、回転

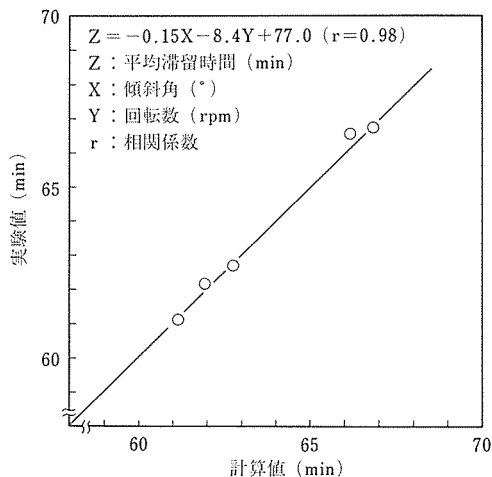


図9 平均滞留時間に及ぼす傾斜角、回転数の影響。

装置としてその考慮が必要と思われる。

3 大型連続溶解還元炉による開発研究

3.1 実験装置

本実験に用いた装置は昭和51～53年度特別研究¹⁾で設置したものを主体とするため、ここでは概略にとどめる。

3.1.1 原料供給装置

連続反応操作の要点の一つである原料の定量供給に関しては、各原料ごとに定量切出し装置を設けることにより対処した。すなわち

ペレット	冷間	ホッパースケール
"	熱間	定量切出しダンパー
鉄鉱石		ホッパースケール
加炭剤		スクリーフィーダー

加炭剤と鉄鉱石は自作のインジェクション装置による溶湯中への強制吹込みも行った。インジェクション装置は溶解還元炉（電弧炉）の炉壁に2基取り付けられ、各吹込みノズルは浴面上30cm、角度30°で使用した。

3.1.2 予熱予備還元炉

本炉は2.5のプロトタイプの実験結果をもとに製作した。大型化による混合の不均一化を防ぐため、回転部を出たところに邪魔板を設け混合特性の改良を行った。熱間装入実験用の定量切出しダンパーは本炉の出口にあり、1回の切出し量は17kgで、供給速度は切出し時間間隔で調節した。

原料炉内滞留量	1000kg
原料充填率（回転部）	60～70%
炉体回転速度	0.5rpm
傾斜角度	40°
加熱温度	最高900℃

3.1.3 排ガス制御装置

溶解還元法の実用化段階においては、溶解還元炉の排ガスを前段の固体還元工程に戻し、エネルギーの有効利用をはかる必要がある。このため本実験では電弧炉の排ガス流量をオリフィス（最大600Nm³CO/min）で測るとともに、炉内圧が+4mmAqになるよう煙道のダンパーにより自動制御した。ガス分析は電弧炉天井にある煙突入口部からサンプリングした。また予熱予備還元炉ではバーナー部、充填部、炉頂部について行った。分析には赤外線吸収式とガスクロを併用した。

3.1.4 連続溶解還元炉

本研究の中心であるこの炉は、原料の装入、溶解、還元反応、溶鉄・溶滓の排出を連続的に行わせ、熱源である電力を最大限に有効利用することを目的として

開発された、炉床反転機構を有する電弧炉である。

電気容量	1500kVA
溶湯滞留量	1.5 t
炉体反転速度	0.2rpm 相当
炉体反転角度	出湯口中心に左右45°
原料装入口位置	電極間2ヶ所及び側壁2ヶ所（インジェクション用）

3. 1. 5 全体の構成

本プラントのレイアウトを図10に示す。原料ホッパーは、冷間装入及び熱間装入実験を考慮して予熱予備還元炉と電弧炉の中間に設置した。ホッパースケールで切出された主原料は、冷間装入の場合図中左側の経路で電弧炉天井に運ばれ、熱間装入の場合は右側のコンベアにより予熱予備還元炉に装入され、定量切出しダンパーを介して電弧炉に運ばれる。

電弧炉で溶解還元により得られた溶湯は反転式炉床に連結された出湯樋を通して受鍋に流入する。

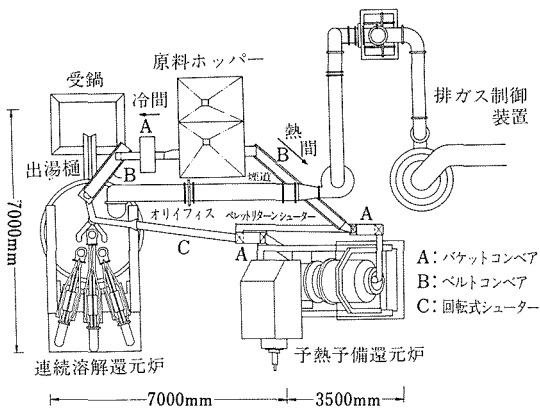


図10 大型連続溶解還元プラント。

3. 2 実験方法

冷間装入実験では、まず前夜より予熱を開始し、ほぼ1000℃に保持されている電弧炉内へ、銑鉄、鋼屑を所定量装入しバッチ溶解を行い、浴温が1600℃以上になるのを待って連続溶解還元実験に入った。この時の溶湯炭素量は3～3.5%の範囲にあった。供給電力はバッチ、連装時を通して1400kWを越えないように留意した。

熱間装入実験では予熱予備還元炉を電弧炉同様、前夜から予熱し、原料装入3h前には目標温度に昇温した。ペレットなどの原料の装入は連続溶解開始予定時刻の1～1.5h前から始めた。電弧炉に支障が生じた場合など、予熱予備還元炉がオーバーチャージになった

ときは図10にみられるリターンシューターにより同炉の装入口へ帰還させ原料の温度の均一化をはかった。熱源としては都市ガスを用いたが、炉内雰囲気が強酸化性にならぬように空気量に注意した。しかし、完全な還元性雰囲気にするのは危険なので、充填層内のCO/CO₂=0.4～0.6程度の雰囲気気で予熱した。このため後述のようにペレットの金属化率と炭素濃度の低下が若干認められた。

実験は昭和52年3月から、昭和56年12月にかけて計35回行われた。実験条件の一覧を表3に示す。用いた鉄原料と加炭剤の組成をそれぞれ表4、5に示す。冷間装入実験は11回までである。加炭剤の供給は天井からの自由落下ではスラグに捕促され、溶湯への加炭効率が低いいため、第10回からインジェクションによる加炭を開始した。

表5 加炭用原料の組成 (%)

原料名	固定炭素	灰分	揮発分	硫黄	水分
コークス	87.25	11.13	0.97	0.65	0.65
黒鉛粒	98.88	0.65	0.47	0.032	—
無煙炭	81.90	8.00	8.90	0.200	5.00

装入鉄原料の金属化率の変更は、冷間装入実験ではペレットの種類により、熱間装入実験では目標とする金属化率に相当する酸素量分の鉄鉱石を高還元率ペレットと合せて使用することにより行い、低金属化率ペレットの代用とした。鉄鉱石についても加炭剤と同様のことがみられたため、第20回よりインジェクションを採用した。ただし、酸素吹精実験の場合、電弧炉側壁の1孔を用いたため、鉄鉱石は天井から供給した。

第28回からの酸素吹精、第33回からの無煙炭の使用は、次の目標である溶融還元法開発のための先行実験である。酸素吹精にはカロライズドパイプを用いた。

3. 3 実験結果と考察

操業結果の1例（第32回実験）を図11に示す。いずれの実験においても50～60minのバッチ溶解の後、連続操業に入った。溶湯流量に対し電弧炉内溶湯滞留量が大きいため、平均滞留時間は1hを越える。このことはスラグの塩基度が低いため反応に関与していないと考えられるPの希釈状態からも認められる。すなわち連続装入時にペレット及び鉄鉱石から入ってくるPは0.025%程度であるため、図11で実験終了時、Pは60%程度希釈されたにとどまっている。

しかし、炉内溶湯の均一化混合時間をCuあるいはNiをトレーサーとして測定した結果、1～2min以内

連続溶解還元技術の確立に関する研究

表 3 大型連続溶解還元炉実験条件

実験 番号	電 弧 炉										予 熱 予 備 還 元 炉			
	滞留量 (kg)	浴 深 (cm)	バ ッ チ		連 続 装 入						滞留量 (kg)	目 標 温 度 (℃)	排 出 ベ レ ッ ト	
					ベ レ ッ ト		鉄 鉾 石 (kg/min)	加 炭 材		酸 素 (Nm ³ /min)			金 属 化 率 (%)	C (%)
			種 類	流 量 (kg/min)	種 類	流 量 (kg/min)								
1	3000	267	2000	1000	M 1	30		コークス	1.0					
2	1400	200	930	470	"	30		"	1.0					
3	"	"	"	"	"	27		"	1.0					
4	1600	"	1060	540	"	27		"	1.0					
5	1500	150	995	505	S K	16		"	1.0					
6	"	154	"	"	S N 1	15		黒鉛粒	1.5					
7	"	150	"	"	"	20		"	1.5					
8	"	"	"	"	"	17		"	1.5					
9	"	"	"	"	S N 1	22		"	1.2					
10	"	"	"	"	S N 2	20		"	1.5					
11	"	"	"	"	"	20		"	0.6☆ 1.5					
12	"	"	"	"	M 2	36		"	指示1.0 0.6☆	1500	800	94.90	0.86	
13	"	"	"	"	"	40		"	指示1.0 0.6☆	1000	"	91.70	1.19	
14	"	"	"	"	"	40		"	指示1.0 0.6☆	"	"	88.40	0.77	
15	"	"	"	"	M 3	40		"	指示1.0 0.6☆	"	"	85.00	0.78	
16	"	"	"	"	"	36	4.0	"	0.6☆	"	700	87.00	0.98	
17	1600	"	1095	"	"	30	6.0	"	1.2☆	"	"	88.30	1.01	
18	"	"	"	"	"	24	8.0	"	1.2☆	"	"	81.33	0.83	
19	"	"	"	"	HYL 1	24	8.0	"	2.4☆	"	"	84.00	1.10	
20	"	"	"	"	"	32	1.5☆	"	1.5☆	"	"	80.41	0.54	
21	"	"	"	"	"	30	3.3☆	"	1.5☆	"	"	84.50	1.15	
22	1500	"	995	"	"	25	3.0 3.2☆	"	2.3☆	"	"	79.96	0.37	
23	"	"	"	"	"	25	4.5☆	"	1.9☆	"	"	77.73	0.65	
24	1700	165	1130	570	"	25	4.5☆	"	1.9☆	"	"	80.24	0.095	
25	1800	170	1200	600	"	22	2.5 3.0☆	"	2.0☆	"	"	90.27	0.84	
26	"	"	"	"	"	30	"	"	1.0☆	"	"	88.32	0.92	
27	"	"	"	"	"	24	2.6☆	"	1.5☆	"	"	83.97	0.37	
28	"	"	"	"	HYL 2	30	"	"	2.0☆	0.5×10(min)	"	"	87.65	0.64
29	1650	"	1175	475	"	30	"	"	1.0☆	1.0×10(min)	"	"	86.56	0.82
30	"	"	"	"	"	25	3.75	"	2.0☆	1.0×10(min)	"	"	86.64	1.10
31	"	"	"	"	"	25	3.75	"	2.0☆	0.7×20(min)	"	"	82.35	0.80
32	"	"	"	"	"	25	3.75	"	2.0☆	0.4×20(min)	"	"	86.91	0.52
33	"	"	"	"	"	25	2.5☆	無煙炭	1.67☆	"	"	89.24	1.18	
34	"	"	"	"	"	22	4.4☆	"	2.4☆	"	"	76.92	0.28	
35	"	"	"	"	HYL 2 M 3	25	1.25☆	"	1.5☆	"	"	90.04	0.71	

☆：インジェクション

表 4 鉄原料の組成 (%)

原 料 名			T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	C	Mn	P	S	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	金属化率
ベ レ ッ ト	ミクス ドスレ ッ	M 1	94.17	90.40	3.39	1.62	1.40	0.045	0.023	0.004	0.76	1.01	0.23	1.51	96.00
		M 2	94.50	89.92	4.94	1.07	1.48	0.046	0.027	0.005	0.60	0.42	0.90	1.87	95.20
		M 3	91.79	86.83	4.42	2.16	1.53	0.041	0.020	0.005	0.64	0.73	0.24	1.69	94.60
	住金	S K	77.13	64.53	1.98	15.82	3.53	0.990	0.084	0.280	2.68	4.99	0.97	6.60	83.70
	新広 日鉄 鉄細	S N 1	75.13	41.34	21.60	25.62	0.44	0.040	0.038	0.041	1.69	6.06	0.96	5.09	54.90
		S N 2	73.90	39.86	24.50	21.46	0.54	0.060	0.036	0.039	1.90	7.15	1.48	5.17	53.90
	ヒル サ	HYL 1	91.34	82.65	8.40	3.06	1.92	0.071	0.014	0.005	0.76	0.60	0.36	1.50	90.51
		HYL 2	89.13	79.97	7.92	4.27	2.13	0.045	0.020	0.003	0.90	1.64	0.59	1.93	89.72
鉄 鉾 石			66.99	—	0.30	95.45	—	—	0.037	0.014	1.67	0.06	0.04	3.31	—

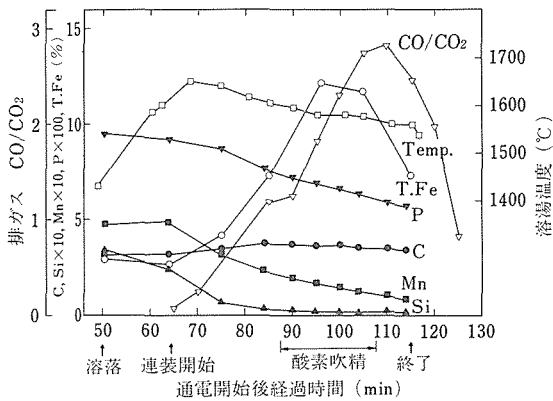


図11 操業結果の1例 (第32回実験)。

に均一化がほぼ完了していると認められた。これは炉床の反転、小型炉実験でも認められたCO ボイル¹⁾、インジェクションにより炉内の攪拌を強化することに留意した結果である。すなわち、図11にみられるように、Si と Mn は連続装入開始直後から酸化除去され、Si は約30min で定常化している。Mn の定常化が遅れているのは、酸素吹精によりスラグ中の酸化鉄が増加したため、平衡がずれ Mn の酸化が進んだことによる。この操業では前述のように鉄鉱石を天井から装入しているため (T.Fe) は高めになるが、酸素吹精前後の (T.Fe) の濃度はほぼ等しいことから、連続実験開始後30～35min、すなわち酸素吹精を開始した時点で成分的には定常に達していたといえる。

酸素吹精の影響は (T.Fe)、溶湯温度、CO/CO₂ に現れている。C の酸化による減少が認められず、むしろ若干増加しているのは吹精により攪拌が一層強化された未溶解の加炭剤の溶湯への溶け込みが促進されたためと考えられる。排ガス中のCO/CO₂比がより還元性になったのも攪拌強化の効果といえる。また徐々に低下する傾向にあった浴温が下げ止っており、約20℃の昇温効果をもたらしたといえる。

3. 3. 1 装入原料と電力原単位

各実験の連続装入時における溶湯流量と電力原単位の関係を図12に示す。同図a)は実際の溶湯流量に対する電力原単位の関係で、一般の電弧炉操業にくらべ電力原単位が非常に悪いといえる。これは未還元酸化鉄の還元に要したエネルギーを考慮に入れていないため、この点を考慮し、還元エネルギーを鉄の溶解量に換算し、また熱間装入の場合は加熱分を差引くことにより、冷間で高金属化率ペレットを装入したとして換算し、これを鉄当量 (IE) としてプロットすると同図b)の関係が得られる。鉄当量を基準とした原単位 (修

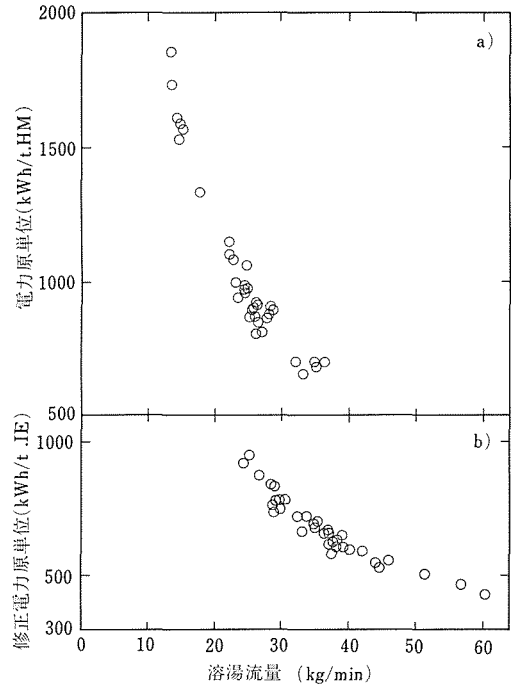


図12 溶湯流量と電力原単位との関係

a) 実流量と実電力原単位

b) 鉄当量換算流量と修正電力原単位。

正電力原単位) は一応のレベルにあり、中には理論溶解電力量 (約370kWh/tFe) に近い結果も得られた。

このように修正電力原単位が低くてすむ最大の原因は小型電弧炉実験でも認められたように¹⁾、原料に多量に残存している酸化鉄あるいは鉄鉱石の溶湯内での還元反応による激しいCO ボイルによることである。これが炉内の物質と熱の移動を促進し、またCO ボイルにより発泡したスラグが溶湯全面を覆うため熱の放散が妨げられたことが原単位の低減に働いたものである。

図13は流入酸化鉄の保有する酸素量から流出スラグ中の酸化鉄酸素量を引いた被還元酸素量と修正電力原単位の関係をみたものであるが、被還元酸素量の増加に伴い電力原単位が直線的に下っている。溶湯中のSi、Mn 濃度は低く、酸化鉄は大部分炭素により還元されたとみなせることからこの図の横軸はCO 発生量に置換できることから、CO ボイルが電力原単位の低減に有効であると結論できる。

CO ボイルの今一つの反応系である溶湯炭素濃度との関係を図14に示す。酸素量の場合と異なり、両者の間に特定な関係は認められないが、これは溶湯中の炭素量が流入酸化鉄量に比べ大量にあるため、脱炭反応が酸素供給律速であったことによる。また、スラグ中

のT.Fe と修正電力原単位との関係をみると、電力原単位を下げるには約10%の(T.Fe)が必要という結果が得られたが、この値は結果的に得られたとみるべきで、炉内に他の有効な攪拌手段を採れば、(T.Fe)をより下げた炉況で同等の電力原単位の操業は可能と考えられる。

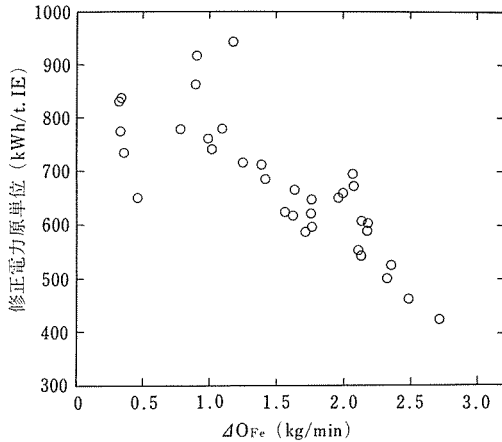


図13 被還元酸素量(ΔO_{Fe})と修正電力原単位との関係。

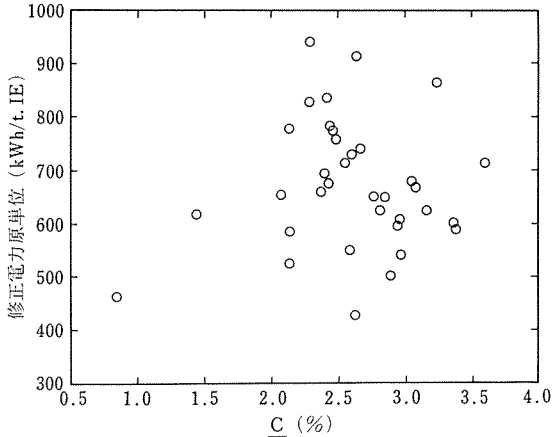


図14 溶湯炭素濃度と修正電力原単位との関係。

スラグ塩基度と修正電力原単位との関係を図15に示す。全実験をととして目標の塩基度は1としたが、原料あるいは操業条件により塩基度に差が生じたものである。この図からは塩基度は1以下の方が電力原単位を低くできる傾向がみられる。

原料ペレットの予熱温度と修正電力原単位との関係を図16に示す。鉄当量で補正してあるため温度の影響はないはずであるが、高温ほど原単位が下るのは表3右欄に記したように予熱により金属化率が低下したこと

による。この例でもCOボイルの重要性が証明されたといえる。

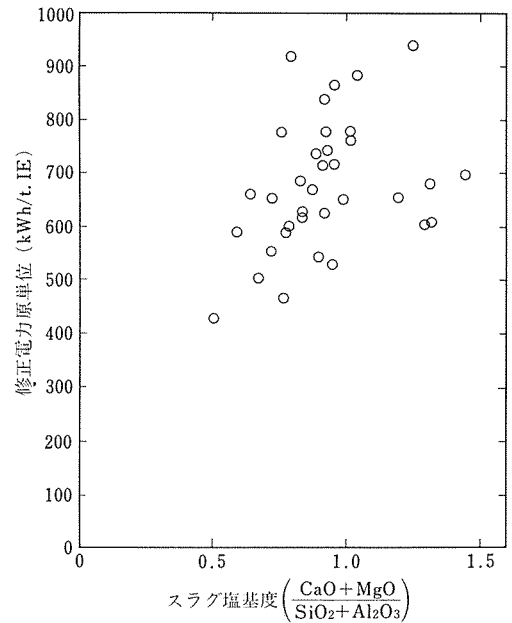


図15 スラグ塩基度と修正電力原単位との関係。

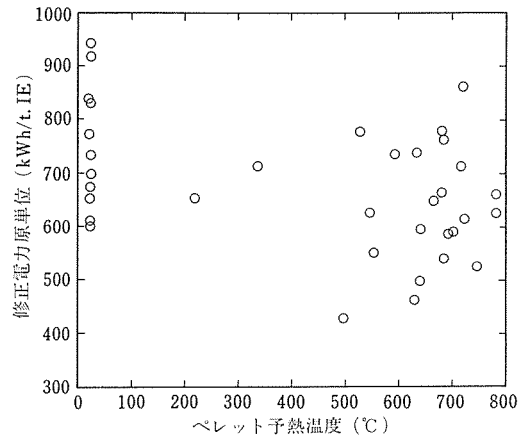


図16 ペレット予熱温度と修正電力原単位との関係。

3. 3. 2 溶湯成分と酸素ポテンシャル

溶湯中のC, Si, Mnと(T.Fe)の関係を図17に示す。図中、SiとMnは(T.Fe)の増加に伴い減少しているが、Cは加炭していることもあり高炭素域で散在している。

第18回実験から酸素センサーによる溶湯中の P_{O_2} を測定した。その結果を図18に示す。図にCと P_{O_2} の各温度における平衡曲線を記したが、測定値はすべて曲

線より上にあること、すなわち溶湯は過酸化の状態にあることがわかる。ここで得られた $P_{O_2} = 10^{-12} \sim 10^{-13}$ atm という値は高炉溶銑の 10^{-14} ⁴⁾ にくらべても過酸化である。このことは溶解還元法が高炉法と異なる還元プロセスであることを実証するものといえる。

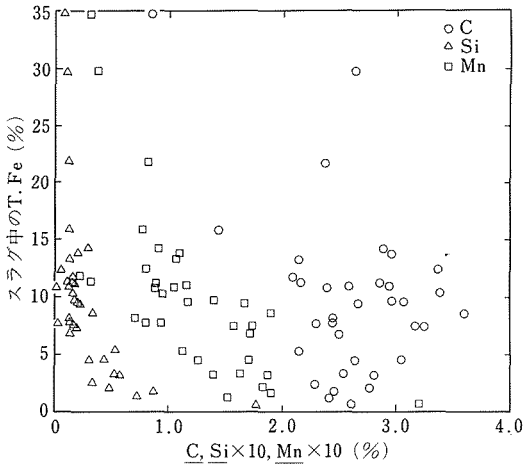


図17 C, Si, Mn と (T.Fe) との関係。

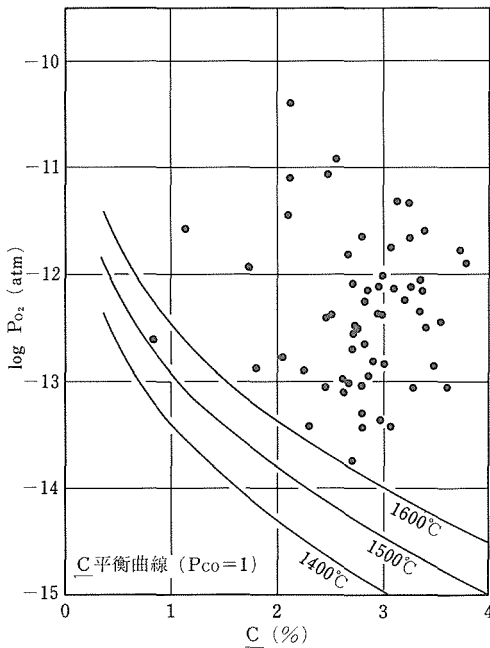


図18 C と P_{O_2} との関係。

3. 4 小 括

既報の小型炉による実験結果と同様³⁾, 低金属化率ペレットを用いた方が、激しい CO ボイルによるスラグ

・溶湯間の攪拌を誘起し、還元反応を促進させ電力原単位を低減できることが大型炉実験でも確認できた。攪拌強化のため、外的には炉床の反転、インジェクション、酸素吹精を行い、内的には CO ボイル及び無煙炭からのガス放出を行わせた結果、いずれも溶解還元反応を進める上で有効であることが明らかとなった。なお無煙炭は加炭剤として充分の溶解特性を有することが認められた。また酸素吹精が炉内雰囲気をより還元性にし、加炭を妨げなかったことを合わせて考えると次の目標である熔融還元法の可能性がより具体化されてきたといえる。

4 中空電極による還元鉄粉の溶解

還元鉄、還元鉱のペレット状での連続溶解については報告したが⁵⁾, 本研究では、流動層法で製造された還元鉄粉を直接原料とした場合本法の可能性について検討した。通常流動層法で製造された還元鉄粉は、ホット又はコールドでブリケット化し電炉等で使用されているが、還元鉄粉を粉状のまま直接アーク炉へ供給し、溶解可能な工程的にも経済的にも非常に有利である。しかしながら還元鉄粉を直接アーク炉へ供給し溶解する場合スラグの存在により、溶解効率の低下、供給管先端における原料粉の溶着や閉塞等の問題が生ずると考えられる。本研究では中空電極を使用し、この中空内に原料粉供給ランスを内装し、搬送ガスの使用なしに直接アークスポットへ原料粉を連続供給、連続溶解する方法を試みた。

4. 1 実験方法

使用した装置の概略を図19に示してあり、本炉は単相300kVA、溶湯滞留量80~100kg、溶湯深さ65mm、

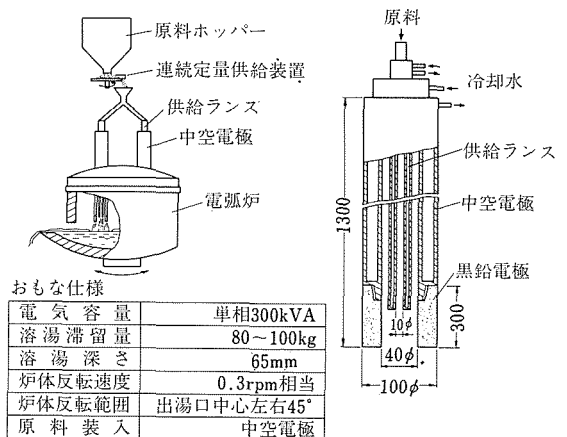


図19 装置の概略と中空電極及び供給ランス。

表6 実験条件

実験番号	初 期 装 入			連 続 装 入				
	銑グライ粉 (kg)	造 滓 剤 (kg)			鉄 粉		炭 素	ランス本数
		CaO 46 :	SiO ₂ 46 :	CaF ₂ 8	供 給 速 度 (kg/min)	混 入 物 (%)	供 給 速 度 (kg/min)	
1	100	6.5		3.0			0.06	2
2	(80)	2.6		4.0			0.12	2
3	(80)	3.0		3.1			0.06	1
4	80	6.5		4.1			0.11	1
C-1	80	6.5		3.3	Carbon	1	0.09	2
C-2	80	6.5		2.7	"	1	0.10	1
S-1	(80)	1.0		2.8	Silica	1.5	0.18	2
S-2	(80)	1.0		3.2	"	3	0.13	2
S-3	80	6.5		3.6	"	3	0.14	2
H-1	(80)	1.0		3.8	Hematite	3	0.15	2
H-2	80	6.5		4.3	"	3	0.15	2
H-3	80	6.5		4.3	"	3	0.22	1
H-4	(80)	1.0		4.0	"	6	0.13	1
H C-1	80	6.5		2.7	Hematite Carbon	6 1	0.14	2

炉体反転速度0.3rpm, 同反転範囲出湯口中心左右45°の仕様のアーク式連続溶解炉である。原料粉は原料ホッパーよりテーブルフィーダーにて連続定量切り出しを行い、中空電極に内装した供給ランスを通して、直接アークスポットに連続供給し同時に連続出湯連続排滓を行った。この際予備実験では搬送ガスを用いて原料粉の供給を試みたが、自然落下で充分供給可能なので、本実験では搬送ガスを使用しなかった。

中空電極を使用するにあたり、まず中空黒鉛電極の内孔から原料粉を供給する方法を試みたが、黒鉛電極先端が高温であるため原料粉の焼結現象を起こした。そのため中空水冷銅電極を使用し先端のみ黒鉛電極を用いて、供給ランスも水冷し原料粉の焼結及び閉塞を防止した。中空電極及び供給ランスの詳細も図19に示す。中空電極は外径100mmの銅製で、先端に長さ300mmの脱着可能な黒鉛電極を装着した。供給ランスも銅製で内径10mm, 先端が溶湯面上100mmの位置に固定し、原料粉の閉塞を防止した。また中空電極は供給ランスとは別個にアークの変動により上下作動を可能とした。

4. 2 実験結果及び考察

実験条件を表6に示す。バッチ溶解として銑グライ粉80～100kgを溶解する。() の場合は前チャージの残湯80kgをバッチ分として使用した実験で、実験開始前にはそれぞれ加炭材を添加し、炭素含有量の調整を行った。バッチ溶解での造滓剤の塩基度は1でそれにホタル石を8%混合し、通常6.5kg添加したが、残湯から開始した実験では、添加分として1～3kg追加した。

高純度鉄粉単味(実験番号1～4)の実験と、これに実際の流動層で製造された、還元鉄粉中のおもな含有物としてのシリカ(実験番号S-1～3)及び酸化鉄(実験番号H-1～4)の影響、また炭素(実験番号C-1～2)そして炭素とヘマタイトを同時混入(実験番号HC-1)した場合の影響を調べた。実験中の原料粉の供給速度は、2.7～4.3kg/minで行った。また天井供給孔より加炭材を0.06～0.22kg/min供給した。

使用した鉄粉の成分を表7に示す。また各原料粉の粒度分布を表8にそれぞれ示す。実験の一例を炭素混入実験(C-1)について図20に示す。実験にあたっては、まず銑グライ粉80kg装入し、炉況をみつつ溶落ち後溶湯温度約1600℃に達してから連続供給を開始した。計測は5～10min間隔で行った。溶湯中の炭素はほぼ定常状態で推移しているが、他の実験では定常状態に達してないものもあった。リンと硫黄については希釈効果がみられている。

得られた実験結果は表9に示してある。投入された電力は条件により約110～210kWの範囲にあり、このレベルは炉況により変化する。原料粉連続供給中の平均溶湯温度は約1450℃～1645℃であった。炭素の含有量は実験開始前1.66～4.25%であったが実験中の平均は0.65～3.28%となった。スラグの塩基度(CaO/SiO₂)は実験中1を目標としたが、低い値を示しており炉壁溶損によるマグネシヤを含めた塩基度(CaO+MgO/SiO₂)は0.8～2.3の間にあった。分析値から計算した鉄収支はほぼ98%以上あり、溶湯とスラグの顕熱と反応熱を有効熱とした場合の電力効率は、33%から高い

表 9 実験結果

実験番号	電力 (kW)	電力原単位 (kWh/kg)	温度 (°C)	溶落 C (%)	最終 C (%)	T. Fe (%)	塩基度※	鉄収支 (%)	電力効率 (%)
1	166	0.93	1560	2.60	1.66	11.4	0.37 (1.1)	99.2	45.3
2	167	0.67	1550	2.27	1.46	13.0	0.90 (2.0)	99.5	59.6
3	178	1.01	1645	1.66	0.65	—	0.79 (2.3)	98.1	45.4
4	171	0.63	1550	1.94	1.04	16.2	0.72 (1.7)	98.8	51.7
C-1	109	1.08	1620	2.93	2.93	2.5	0.60 (1.8)	99.8	40.7
C-2	182	1.10	1550	2.92	1.87	5.7	0.50 (1.5)	99.4	34.6
S-1	191	1.13	1510	3.26	3.28	2.6	0.47 (1.0)	99.9	33.0
S-2	206	1.06	1480	4.25	3.06	3.2	0.37 (0.8)	99.9	33.9
S-3	187	0.85	1510	2.65	2.21	1.9	0.38 (0.8)	99.8	44.9
H-1	154	0.67	1450	3.46	1.75	7.1	0.51 (1.2)	99.8	54.5
H-2	173	0.67	1520	2.83	1.26	9.3	0.48 (1.6)	99.8	54.2
H-3	209	0.81	1610	3.18	2.79	3.8	0.45 (1.2)	99.6	51.0
H-4	190	0.77	1520	3.05	1.32	6.5	0.57 (1.5)	99.9	51.1
H C-1	115	1.08	1580	3.06	2.42	4.5	0.51 (1.1)	99.7	37.8

※塩基度 () は (CaO + MgO/SiO₂) の値。

ので60%となった。

各実験の原料粉供給速度と電力原単位の関係を図21

表 7 鉄粉の成分 (%)

Fe	C	Si	Mn	P	S
99.3	0.01	0.01	0.32	0.007	0.01

表 8 原料粉の粒度分布 (%)

鉄 粉	+35	+48	+65	+80	+100	+150	-150 (mesh)
	3.8	9.3	29.9	37.7	11.4	4.2	3.7

混合物

	+60	+100	+200	-200(mesh)
ヘマタイト粉	0	1.9	45.4	52.7
炭 素 粉	0	0	42.0	58.0
シ リ カ 粉	2.3	19.1	40.7	37.9

に示す。この図から本実験で得られた電力原単位は、高還元率ペレットの場合の実験値¹⁾と比較し低い値を示しており、これは粉状の溶解原料を直接アークスポットへ供給可能なため、効率が向上した結果と考えられる。

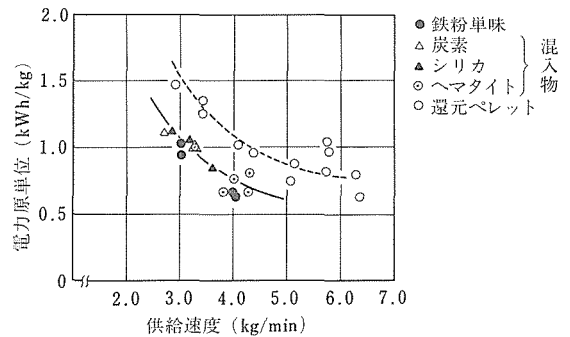


図21 原料粉供給速度と電力原単位との関係。

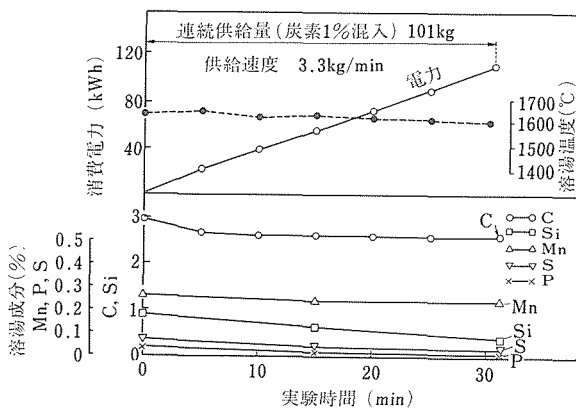


図20 連続供給実験の成分、温度変化 (C-1実験)。

図22は各サンプリング時刻における溶湯中の炭素濃度と、スラグ中のT.Fe の関係を示すもので、ばらつきがあるがヘマタイト及び炭素を混入した実験では、炭素濃度減少に伴いスラグ中のT.Feが増加する傾向がみられた。シリカ混入実験では炭素濃度の低い範囲のプロットがないので断言できないが、T.Feが低いまま推移しているのが特徴といえる。鉄粉単味の実験では、T.Feが10%以上の範囲にプロットが集中し、ヘマタイト混入実験よりT.Feが高い結果が得られた。各シリーズの溶湯中の炭素濃度範囲が一樣でないため断言できないが、鉄粉単味の場合と添加物を混入させた場合では電極直下での溶解過程に相違があるものと思われる。

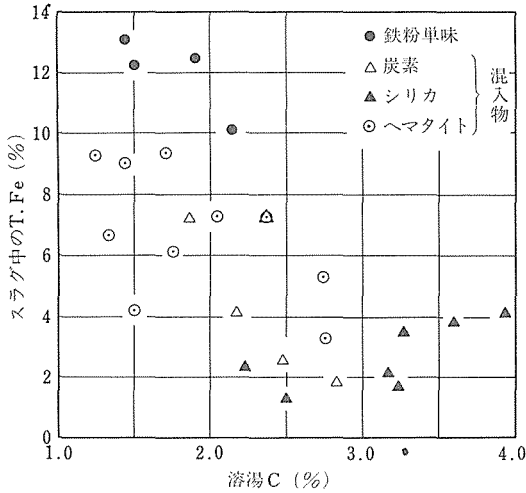


図22 溶湯中の炭素濃度とスラグ中のT.Feとの関係。

図23は溶湯とスラグの顕熱と反応熱を有効熱とした場合の電力効率に及ぼす原料粉の供給速度の影響を示す。測定点が少なく定量的なことはいえないが、原料粉の供給速度の増加とともに効率の上昇を示しており、ヘマタイトを混入した実験では鉄粉単味の場合と比較

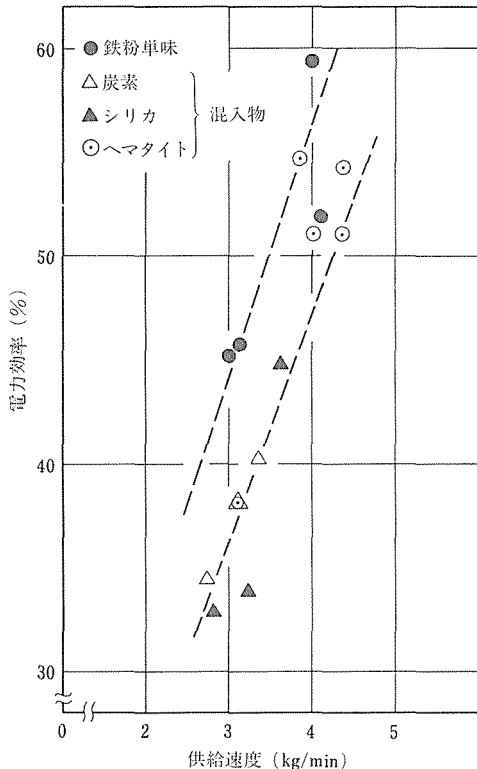


図23 原料粉の供給速度と電力効率との関係。

して、同程度かやや低い結果が得られた。これは前報⁶⁾でも報告したように、熔融還元の吸熱分があるにもかかわらず、酸素供給量の増加により還元反応が盛んになり、溶湯の攪拌が強化されたことにより、アークからの熱が溶湯中に充分伝達され、効率の向上がもたされた結果と考えられる。

図24は実験の一例で、原料粉を連続供給中の電圧と電流をそれぞれ示すもので、上図は鉄粉中に炭素を混入した場合、下図はヘマタイトを混入した場合のそれぞれの結果である。この結果から明らかなように、炭素混入実験ではヘマタイト混入実験と比較して、上図の炭素を混入した場合のほうがアークの安定がみられる。

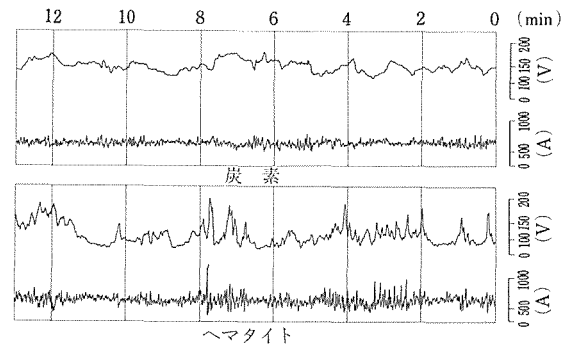


図24 炭素及びヘマタイト混入実験における、電圧、電流の変化。

4. 3 小 括

以上中空電極を用いたアーク炉への鉄粉の連続供給、連続溶解を試みた結果、高還元率ペレット溶解の場合に比較して、効率の良い実験結果が確められた。炭素、ヘマタイト、シリカ等の混入による定量的な効果は、実験数も少ないため把握できなかったが、酸化鉄の存在もしくは、炭素の混入が効率の向上に効果があると推測された。

5 結 言

以上のごとく新たに開発された連続溶解還元法は、広い組成範囲の還元鉱を効率よく溶解し後続させる連続製鋼工程とあまって原料鉄鉱石の適用範囲を拡大せしめるとともに、原料還元鉄もしくは還元鉱の熱間装入と組合せ各工程の最適化をはかることによって熱効率の高いプロセスを提供する。本プロセスはエネルギー資源保有国における直接還元法を基点とする製鉄業化に際して最適の方法であると考えられる。

更に未来の製鉄法として開発中のスウェーデンのELRED法などは、溶融還元反応を積極的に利用する意味で本法の延長上にあるといえるが、溶解、溶融還元及び製鋼工程などの各機能を分離し、これを連続化することにより工程の制御性、生産性、熱効率、製品品質などの向上をはかる方向は、未来製鉄法の一つの指向になるものと考えられる。

終わりに本研究を遂行するにあたり、終始熱心に協力いただいた金属化学研究部化学分析室、管理部技術課、工業化研究部溶圧室の方々に厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光, 松本文明, 笠原 章, 荒金吾郎, 三井達郎, 渡辺敏明: 金材技研研究報告集 2, (1981), 1.
- 2) Philbrook W. O., and Kurkbride L. D.: Trans. AIME, 206 (1965), 351.
- 3) 尾崎 太, 高橋 務, 岩井良衛, 郡司好喜, 須藤恵美子: 鉄と鋼, 68 (1982), 872.
- 4) 松本文明, 笠原 章: 日本特許登録第1146158, 58. 5. 12.
- 5) 永田和宏, 榎谷暢男, 角戸三男, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), 2271.
- 6) 吉松史朗, 中川龍一, 佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼, 62 (1976), S 445.
- 7) 吉松史朗, 中川龍一, 佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 岩井良衛: 鉄と鋼, 63 (1977), S 20.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 純酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度 (連続溶解還元技術に関する研究-8), 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 日本鉄鋼協会, 52. 4.

- 2) 中空電極による還元鉄粉の溶解 (連続溶解還元技術に関する研究-9), 笠原和男, 福沢 章, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢安光, 尾崎 太, 日本鉄鋼協会, 52. 4.
- 3) 市販還元鉄ペレットおよび鉄鉱石の溶鉄中への溶解速度, 佐藤 彰, 荒金吾郎, 佐久間信夫, 笠原和男, 中川龍一, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 57. 9.
- 4) 溶滓中酸化鉄の溶解中炭素による還元速度, 佐藤 彰, 荒金吾郎, 広瀬文雄, 福沢 章, 尾崎 太, 中川龍一, 日本鉄鋼協会, 56. 11.
- 5) G. P. レーザーによる $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系固体酸化物の発光分光分析 (連続溶解還元技術に関する研究-10), 尾崎 太, 松本文明, 笠原 章, 岩井良衛, 中川龍一, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 56. 11.

(誌上)

- 1) FeO および Fe_2O_3 を含有する還元鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度, 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 岩井良衛, 福沢安光, 三井達郎, 鉄と鋼, 66 (1980), 545.
 - 2) 純酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度 (連続溶解還元技術に関する研究-8), 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 鉄と鋼, 67 (1981), 303.
- (特許)
- 1) 鉄鉄または鋼の連続製造法, 中川龍一, 吉松史朗, 佐藤 彰, 三井達郎, 岩井良衛, 渡辺敏昭, 登録 第1116433, 57. 10. 15.
 - 2) 溶鉄または溶鋼の製造法, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎 太, 笠原和男, 福沢安光, 登録 第1075983, 56. 12. 25.
 - 3) 精錬原料の連続的予熱または還元方法, 中川龍一, 吉松史朗, 藤川安生, 和気完治, 登録 第1100168, 57. 6. 18.
 - 4) 回転式直接還元炉の還元鉱の排出方法, 松本文明, 笠原 章, 登録 第1146158, 58. 5. 12.

クリーン・モールド（無公害水溶性鋳型）の リサイクル・システムに関する研究

指定研究
金属加工研究部
倉部兵次郎，村松 晃*
筑波支所
牧口利貞**
昭和55年度～昭和56年度

要 約

鋳物工場では粉塵，騒音，振動，熱気等を発生し，作業環境を悪化させるばかりではなく，老化した廃砂は産業廃棄物となり，公害源にもなり，その解決に苦慮している現状である。この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を明らかにし，クリーン・モールド（無公害水溶性鋳型）に関する研究を，環境庁国立機関公害防止等試験研究費により昭和51年～昭和54年にわたり行った。その結果，水溶性鋳型として(1)水溶性CO₂鋳型と(2)発熱自硬水溶性鋳型を開発した。本研究はこれらの鋳型について研究を更に進めたもので，その内容は(1)水溶性CO₂鋳型のリサイクル・システムの確立，(2)発熱自硬水溶性鋳型の鋳型特性の解明，(3)発熱自硬水溶性鋳型のリサイクル・システムの確立，(4)水溶性鋳型に適した塗型材の開発である。その結果，次のことが明らかになった。

(1) 水溶性CO₂鋳型のリサイクル・システム

本鋳型はアルミナ砂に粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液を配合し，CO₂ガスで硬化させるものである。水溶型ばらし後のアルミナ砂は洗浄・乾燥して再利用する。一方，水溶液中に懸濁している水酸化アルミニウムは炉過して回収する。また炭酸ナトリウムを溶解した水溶液は電気分解して水酸化ナトリウムに変え，回収した水酸化アルミニウムと混合し，煮沸してアルミン酸ナトリウムを合成する。すなわち，鋳型材の回収・再生が可能である。

(2) 発熱自硬水溶性鋳型の鋳型特性

同鋳型特性について不明な点があったので，それらの問題点を明らかにした。すなわち，本鋳型砂の最適配合割，粘結剤の組成と硬化機構，硬化反応の抑制方法，鋳型強さ等である。

(3) 発熱自硬水溶性鋳型のリサイクル・システム

本鋳型はアルミナ砂に粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液，発熱剤としてアルミニウム粉末を配合したものである。水溶型ばらし後のアルミナ砂は洗浄・乾燥して再利用する。一方，水溶液中に懸濁している反応生成物の水酸化アルミニウムは炉過して回収する。また，水溶液に溶けているアルミン酸ナトリウムは電気透析により回収し，再利用する。

(4) 塗型材

水溶性鋳型はリサイクルするため，塗型材はアルミナ質が適当であるが，水酸化アルミニウム系がよい結果を示した。

1 研究の背景と経緯

鋳物工場では各種の鋳型が使用されているが，大別

すると数kg～約50kg程度の小型鋳物を対象にしたものと約50kg～3 t 程度の中型又は大型鋳物を対象としたものに分類される。前者は珪砂に数パーセントのペントナイトと水を配合した鋳型いわゆる生型である。一方，後者は鋳物の自重に耐え得る程度の強い鋳型を必

*現在東京都鋳物工業協同組合

**現在東海大学工学部

要とするところから、珪砂に無機質粘結剤、例えば水ガラスを配合し、またフェロシリコン粉末を添加し、発熱反応により硬化する発熱自硬性鑄型が使用されている。さらに後者の鑄型としては珪砂に有機質粘結剤、例えばフラン樹脂等を配合した自硬性鑄型も用いられている。

これらの鑄型はいずれも鑄込み後、振動又は衝撃等の外力によって型ばらしを行うところから、粉塵、騒音、振動を生じ作業環境を著しく悪化させ、対外的には公害源となる。

一方、鑄型は熔融金属の熱で鑄物の周辺で高温にさらされるため、珪砂と粘結剤とが反応して変質し、廃砂を生ずる。この廃砂量も多量となるため、その投棄に際し公害問題を生じさせている。この廃砂はまた省資源の面からみても回収・再利が必要である。

以上、鑄型がかかえている問題を要約すると、(1)型ばらし時の作業環境の改善、(2)鑄型砂又は粘結剤を回収・再生し、鑄物工場のクローズド化をはかることである。

このように鑄物工場は公害面でも問題をかかえているところから、クリーン・ファクトリーを志向した新しい鑄物工場のあり方が鑄造研究者及び技術者の間で研究された¹⁾。その結果、前述の2つの問題を解決する方法として水溶性鑄型が提案された。この鑄型は鑄込み後、水で型ばらしを行い、粉塵、騒音の問題を解決するとともに、型ばらし後の鑄型砂は水洗後乾燥して再利用し、また、水に溶けた粘結剤は回収・再生して再利用するものである。

このような背景のもとに本研究所では環境庁国立機関公害防止等試験研究費により水溶性鑄型に関する研究を昭和51年度～昭和54年度にわたり行った。得られた結果は本誌昭和57年度版研究報告集 3, p193～212に報告した。

2 研究目的

前回までの研究で小型鑄物を対象にした鑄型として水溶性CO₂鑄型を開発した。この鑄型は骨材にアルミナ砂を用い、粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液を配合し、造型後CO₂ガスを通して硬化させる鑄型である。本研究では同鑄型材のリサイクル・システムの問題点を明らかにし、新しいシステムを提案する。

次に大型鑄物を対象にした自硬性鑄型については前回までの研究結果では、骨材はアルミナ砂を用い、粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液、発熱剤として少量のアルミニウム粉末を配合した鑄型は造型後、粘

結剤と発熱剤が発熱反応を生じて硬化し、発熱自硬水溶性鑄型として使用できることを明らかにした。しかしながら、同鑄型の性質が充分究明されていないところから、本研究では同鑄型の鑄型特性を更に研究した。

次に本発熱自硬水溶性鑄型のリサイクル・システムについて研究した。

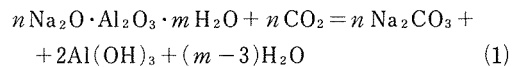
以上のように水溶性CO₂鑄型及び発熱自硬水溶性鑄型のリサイクル・システムについて研究を進めたが、両鑄型に共通した問題として塗型材がある。本水溶性鑄型はリサイクルを前提にしているため、鑄型材と異なる物質の混入は避けねばならない。そのため、耐熱性微粒子としてはアルミナ系が望ましく、この観点から塗型材の開発研究を行った。

3 水溶性CO₂鑄型のリサイクル・システム

この鑄型²⁾は骨材にアルミナ砂を用い粘結剤として少量のアルミン酸ナトリウムを配合し、CO₂ガスで硬化させる鑄型である。前報³⁾では本鑄型材の回収・再生システムの可能性を明らかにしたが、本研究では更に詳細に研究を進めてリサイクル・システムを明らかにした。

3. 1 実験方法

本鑄型の硬化反応は次のとおりである。



したがって鑄鉄を鑄込んだ後、鑄型内に存在するのはAl(OH)₃とNa₂CO₃及び未反応の微量のアルミン酸ナトリウムである。そこで本鑄型材の回収・再生システムとして図1のプロセスが考えられる。すなわち、アルミナ砂は水洗して乾燥し、再利用する。一方、水溶液または水洗液に含まれているNa₂CO₃は電気分解によりNaOHに変え、このNaOHと分離したAl(OH)₃からアルミン酸ナトリウムを合成して粘結剤として回収する方法である。なお、未反応の微量のアルミン酸ナトリウムが水溶液に存在し、悪影響が懸念される場合にはCO₂ガスでNa₂CO₃とAl(OH)₃に分解して影響は除去できる。

3. 1. 1 供試材

骨材のアルミナ砂として表1の粒度をもつ電融アルミナを用いた。

粘結剤のアルミン酸ナトリウムは工業用液体アルミ

表1 アルミナ砂の粒度分布

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

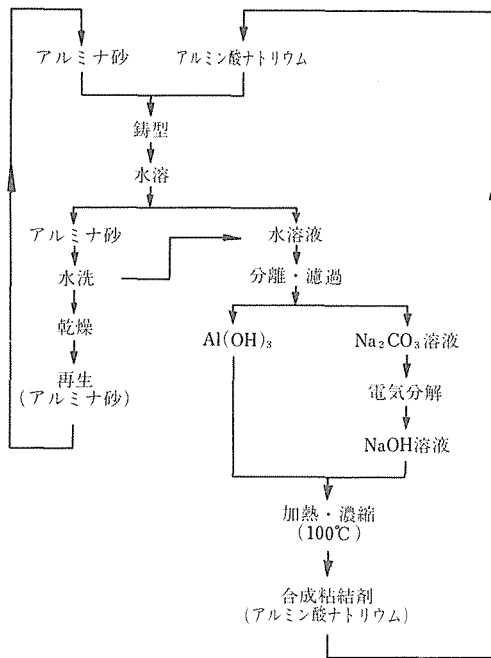


図1 鋳型の回収・再生についての説明図。

ン酸ナトリウム溶液（19.0% Na_2O 、19.0% Al_2O_3 、62% H_2O 、モル比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、1.75）を用い、モル比1.5、50% H_2O になるように Al_2O_3 を配合して濃縮した。鋳型砂はアルミナ砂100部に対し、アルミン酸ナトリウム溶液5部を配合し、 $25 \times 25 \times 10\text{cm}$ のブロック状の鋳型を造型し、 CO_2 ガスを通して硬化させた。

3. 1. 2 アルミナ砂の水洗

水溶した後のアルミナ砂の水洗効率を調べた。すなわち、鋳型砂に対し、1対1の割合で水洗液を添加し、攪拌水洗を行った。3. 1. 1の鋳型ブロックを内容積20ℓの攪拌機にいれ、5ℓの水を添加して攪拌水洗を行った。攪拌機には攪拌羽根を備え、回転数は45rpmである。次にアルミナ砂の水洗効率は粘結剤に含まれる Na_2O 成分のNaの総量及び Al_2O_3 成分を $\text{Al}(\text{OH})_3$ に換算した値に対して、実際に水洗液中に分離したNa量と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の量を百分率で示した。なお、水洗液のNaイオン量はイオン電極法で分析し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は濾過した後110℃で乾燥した値で示した。

3. 1. 3 水溶・水洗液からの $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分離

図1の回収システムに示したように、水溶・水洗液中に懸濁した $\text{Al}(\text{OH})_3$ を分離する必要がある。分離法としては各種の方法が考えられるが、装置が簡単で経済的であるところから沈降分離法について調べた。そのため、その可能性を調べるため、直径60mm、長さ1

mのガラス管を用い、懸濁物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈降速度を測定した。

次に、沈降分離した $\text{Al}(\text{OH})_3$ のスラリーは多くの水分を含むので、その脱水に加压濾過を考えた。スラリーの濾過特性は内径15cm、最高圧力6 kgf/cm²の加压濾過機を用いて調べた。

3. 1. 4 Na_2CO_3 溶液の可性化処理

次に、水溶水洗中の Na_2CO_3 をアルミン酸ナトリウムの合成原料として回収するには Na_2CO_3 を NaOH に変える必要がある。そのため、本研究ではこの目的に対し、図1に示すように電気分解法を採用した。実験条件は前報³⁾と同じである。すなわち、陰極室と陽極室を陽イオン交換膜で隔離し、陽極室に5%濃度の、 Na_2CO_3 溶液、陰極室に5% NaOH 溶液をそれぞれ3ℓ入れ、循環しながら電気分解を行った。また、有効電極面積は1 dm²、電圧5～6 V、電流30A/dm²である。

3. 2 実験結果と考察

3. 2. 1 アルミナ砂の水洗効率

3. 1. 2に従い水洗実験を繰返した結果を図2に示す。同図の水洗効率は各回ごとの値を累積して示した。その結果、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は3回の水洗で約80%除去され、4回で約90%であったが、一方、 Na_2CO_3 は水洗液中のNa量からみて3回の水洗でほとんど除去された。また、pHからみると3回目では水溶液はpH9となり、水洗が充分行われたことを示した。なお、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ は Na_2CO_3 に比べやや劣った結果を示したが、これは $\text{Al}(\text{OH})_3$ が砂粒間に分散し、充分洗浄除去ができないためと考えられる。

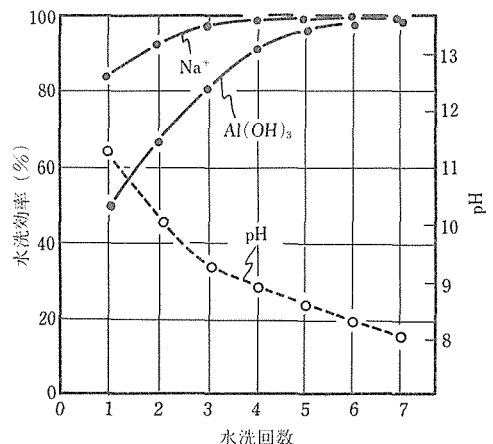


図2 鋳型の水洗効率に及ぼす水洗回数と水洗液のpHの変化。

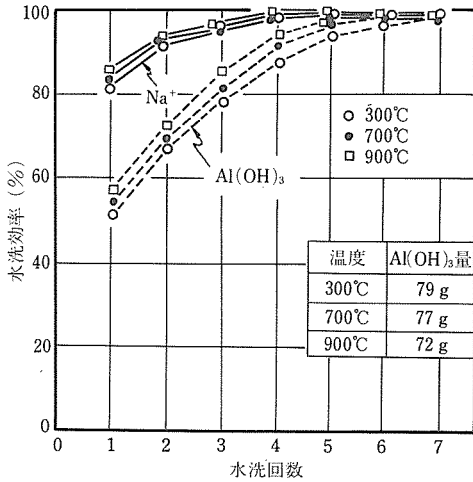


図3 鋳型砂の水洗率に及ぼす加熱温度の影響。

次に加熱の影響を調べた。各加熱温度で1 h 加熱した後の鋳型砂の水洗効率を図3に示す。その結果、加熱後の鋳型砂の水洗効率は常温の鋳型の結果とほとんど同じで、アルミナ砂は容易に水洗洗浄できた。

以上の結果、本鋳型のアルミナ砂は3 minの攪拌水洗を水洗液を変えて3回行うことにより、再使用上なら支障ない状態まで清浄化できることが明らかになった。

3.2.2 Al(OH)₃の分離・回収

3.1.3に従いAl(OH)₃の沈降速度を測定した。なお、比較のためアルミン酸ナトリウム溶液を、CO₂ガスで中和させて生じたAl(OH)₃ゲルについての結果も図4に示す。同図より鋳型内で生成したAl(OH)₃

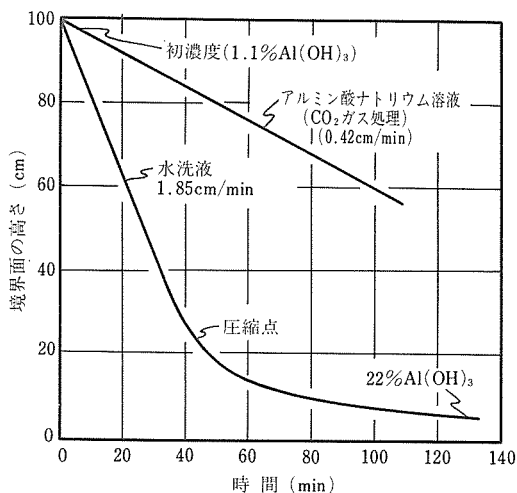


図4 Al(OH)₃の沈降曲線。

の定常沈降速度は1.85cm/minであった。一方、比較材のものは0.42cm/minと遅く、鋳型の場合に比べ約1/4である。これは鋳型内で生成したAl(OH)₃は沈降分離しやすいことを意味している。この原因としては本鋳型の場合、硬化反応が急速に進行し、Al(OH)₃の粒径が大きくなるためと考えられる。

次に、Al(OH)₃の沈降分離装置が実際のプロセスでどの程度の大きさになるかを前述のデータをもとに計算した。その一例として毎分100 kgの鋳物砂を処理する工場を例にとり、装置の大きさを求めた。その結果、沈降分離装置の直径は4 m、深さ0.4 mとなり、それほど大きいものとならないところから装置的に問題ないものと考えられる。なお、装置が小型になったのは処理液のAl(OH)₃濃度が低いためである。

回収したスラリーは78%水分を含むため、更に水分の除去を必要とする。そのため、加圧濾過を行うが、Al(OH)₃ケーキの濾過性が問題になる。あらかじめ50%水分のケーキを形成させ、ケーキ厚さと濾過圧力の関係を調べた。実験方法は3.1.3に従った。得られた結果図5に示す。同図から明らかなようにケーキ

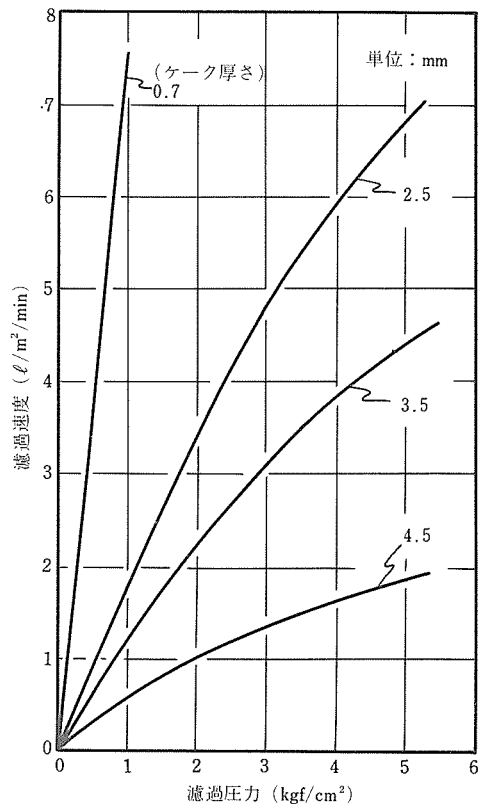


図5 Al(OH)₃のケーキの濾過速度に及ぼす圧力の影響。

厚さ2.5~3.0mm 以下の場合にはケーキの濾過性はよく、圧力の増加とともに濾過速度も増加した。しかし、ケーキ厚さが3.0mm以上になると圧力の効果は著しく減少し、濾過しにくくなる。リサイクル・システムの面からみるとある程度の濾過速度を必要とするところから、ケーキ厚さが3.5mm以上になった場合にはケーキの除去が必要である。

実際にどの程度の加圧濾過機を必要とするかを図5の値をもとに計算してみた。鋳型処理量を前と同じに100kg/min とした。その結果ケーキ厚さを3.0mmにした時に濾布からケーキを除去するとすれば濾布面積は約1m²となり、濾過機の大きさからみて問題ない。この原因はAl(OH)₃濃度が少ないためである。なお、濾過したケーキのAl(OH)₃には約50%の水分を含むが、アルミン酸ナトリウムの合成の際濃縮される。

3. 2. 3 Na₂CO₃の可性化

前報³⁾で明らかのようにNa₂CO₃は電気分解によりNaOHに変えることができ、その時のNaイオンの移動速度は15g Na/dm²/hであった。また、陽極室のCO₃イオンはCO₂ガスとして溶液外に放出できた。しかし、CO₃イオンをCO₂ガスとして除去するにはpH9.5以下を必要としたが、実際のリサイクル・システムでは陽

極室に連続的にNa₂CO₃溶液が供給されるためpHの上昇が考えられる。そのため、3.1.4に従いNaの移動速度に釣合うNa₂CO₃量(17.3g)を30minごとに陽極室に添加して電気分解を行った。その結果を図6に示す。その結果Naイオンは連続的に移動し濃縮した。一方、陽極室のpHはNa₂CO₃の添加とともに若干増加したり、時間の経過とともに低下し、pH9.0となり急激なCO₂ガスの放出が認められた。これらの結果から連続的にNa₂CO₃溶液を供給して電気分解を行ってもなんら支障ないことが明らかになった。

なお、Na₂CO₃の可性化処理法として生石灰(CaO)を用いる方法が一般的に利用されている。そこで筆者らもNa₂CO₃溶液に生石灰粉末を加え、煮沸すると数分でNaOHとCaCO₃になることを確認している。しかし、この方法で可性化した場合、CaCO₃粉末を生じ産業廃棄物となり、鋳物工場のクローズド化という目的に適さない。また、CaCO₃をCaOに再生して再利用することも考えられるが、この反応には900℃以上の加熱を必要とすること、また粉体の取扱いが面倒であるところから、筆者らは電気分解法を採用した。

3. 2. 4 回収システムの提案

得られた実験結果をもとに、鋳型処理量100kg/minの回収システムをまとめると図7のようになる。水洗は3min、3回とし、1サイクルを10minとした。なお、この時間は水洗機の容量で調節できる。鋳型砂はリサイクルした水ジェットで型ばらしを行い、鋳物、砂粒子及び水溶液に分離する。最初にアルミナ砂と水溶液を水洗機に入れて、1回目の水洗を、次に清澄液で2回目、脱塩水で3回目の水洗を行う。アルミナ砂は乾燥して再利用するが、少量の微粉を含んでいる場合には、風でふるい分けできる。沈降分離と加圧濾過で得られた濾過液を電気分解してNaOH溶液にするが、

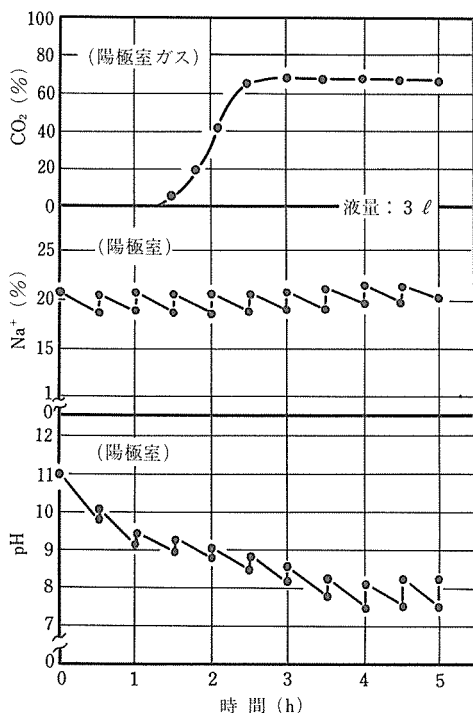


図6 Na₂CO₃溶液を連続的に電気分解したときの濃度及びpHの変化。

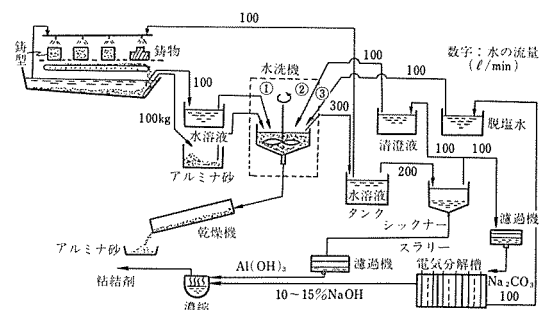


図7 鋳型処理量100kg/minのリサイクル・システム図
(水洗はバッチ式で3min、3回。1回目は水溶液で1対1の割合、2回目は清澄液、3回目は脱塩水)。

その際に必要とする電極面積は3.2.3の実験結果をもとに計算すると約32m²になる。しかし、最適条件を検討することにより、更に減少させることができる。一方、水溶・水洗液から回収したAl(OH)₃をNa₂CO₃から変換したNaOH溶液に配合し、煮沸・濃縮することによって、アルミン酸ナトリウムが合成され、これを粘結剤として再利用する。

3.3 小 括

アルミナ砂に粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液を配合した鋳型はCO₂ガスで硬化するが、同鋳型の回収・再生システムについて研究した結果、次の結果を得た。

- 1) 常温から1200℃に加熱したアルミナ砂は数分間の攪拌水洗により充分清浄化され再使用上なんら支障がない。
- 2) 粘結剤の回収・再生には硬化反応生成物である水酸化アルミニウムと炭酸ナトリウムを回収する必要があるが、水洗液中に懸濁した水酸化アルミニウムは沈降分離と加圧濾過により回収でき、一方、この水溶液に溶解した炭酸ナトリウムは電気分解により水酸化ナトリウム溶液として回収できる。
- 3) 回収した水酸化ナトリウム溶液に水酸化アルミニウムを配合し、100℃に加熱濃縮することにより粘結剤としてのアルミン酸ナトリウムが回収できる。
- 4) 以上の結果をもとに水溶性CO₂鋳型のリサイクル・システムが技術的に可能であることが明らかになった。

4 発熱自硬水溶性鋳型の性質

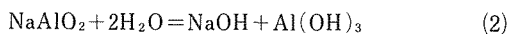
筆者等は鋳型の型ばらし時の問題及び鋳型材のリサイクルの問題を解決するため、中型又は大型鋳物を対象として前報⁴⁾で発熱自硬水溶性鋳型を開発した。この鋳型は骨材にアルミナ砂、粘結剤としてアルミン酸ナトリウム溶液、発熱剤としてAl粉末を配合した鋳型で、造型後粘結剤の発熱反応により硬化するもので、鋳込み後水で型ばらしができる。

前報⁴⁾では本鋳型の常温性質、高温性質及び水溶性について簡単に述べ、本鋳型の技術的可能性を明らかにした。本報では本鋳型の性質及び特徴を更に詳細に明らかにしたものである。

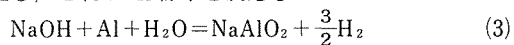
4.1 実験方法

4.1.1 供試材

本鋳型は発熱反応により硬化するもので、次の反応による。



アルミン酸ナトリウムは加水分解によってNaOHを生じ、これがAl粉末と反応して



となる。(2)、(3)の反応は同時に進行するが(3)の反応は発熱反応であるため、遊離水分が蒸発して硬化する。

実験では表1のアルミナ砂に表2の市販の工業用液体アルミン酸ナトリウムを用い、これを成分調整して配合した。また、Al粉末としては300メッシュのものをを用いた。

表2 アルミン酸ナトリウム溶液の組成

種 類	Na ₂ O(%)	Al ₂ O ₃ (%)	水分(%)	モル比(Na ₂ O/Al ₂ O ₃)
工業用液体 アルミン酸 ナトリウム	19.0	19.0	62.0	1.75
鋳型用アル ミン酸ナト リウム*	17.3	17.3	65.4	1.75

*工業用液体アルミン酸ナトリウムを水で10対1の割合で希釈。

配合割合はアルミナ砂100部に対し、アルミン酸ナトリウムを4部配合し、更に0.8部のAl粉末を配合し、この鋳型砂で試験片を作製した。なお、混練は20ℓ容量の万能攪拌混練機を用いた。

4.1.2 鋳型特性に関する実験

(1) 鋳型の発熱温度

アルミナ砂100部に組成を変えたアルミン酸ナトリウムを4部、Al粉末を0.6~1.2部配合し、充分混練したのち、250×250×150mmのブロックを造型し、中心部の温度を測定して発熱温度及び発熱開始時間を測定した。

(2) 鋳型の強さ

前報⁴⁾と同じように50mm径、50mm高さの圧縮試験をつくり、常温強さ及び高温強さを測定した。

(3) 鋳型の水溶性

前報⁴⁾と同じに圧縮試験片を水に10min浸漬し、破壊するときの圧縮荷重を求めた。

4.2 実験結果と考察

4.2.1 アルミン酸ナトリウムの最適組成

本鋳型は(3)式の発熱反応の熱により硬化するため、充分な鋳型強さを得るには鋳型を100℃程度に昇温させる必要がある。この発熱量は前述の反応式から明らかのように、アルミン酸ナトリウム中の水分量またはAl粉末量に影響するので、それらの関係を調べた。

最初にアルミン酸ナトリウム中の水分の影響を調べた。すなわち、4部に相当する表2の液体アルミン酸

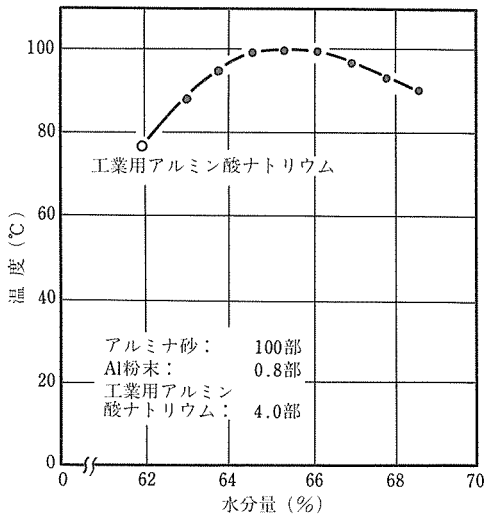


図8 鋳型の発熱温度に及ぼすアルミン酸ナトリウム中の水分の影響。

ナトリウムを水で希釈して配合した。得られた結果を図8に示す。同図より明らかなように、工業用液体アルミン酸ナトリウムでは水分量が不足するため、充分な発熱温度が得られないが、水分量が多くなり約65%前後になると発熱温度が100℃に上昇した。更に、水分量が多くなると発熱温度が低下する傾向を示した。これは発熱量が不足して水分の蒸発が充分行われないためである。

次に、Al粉末添加量の影響を調べた。この場合、65.4%水分のアルミン酸ナトリウム溶液を4部配合した。得られた結果を図9に示す。その結果Al粉末が0.8部

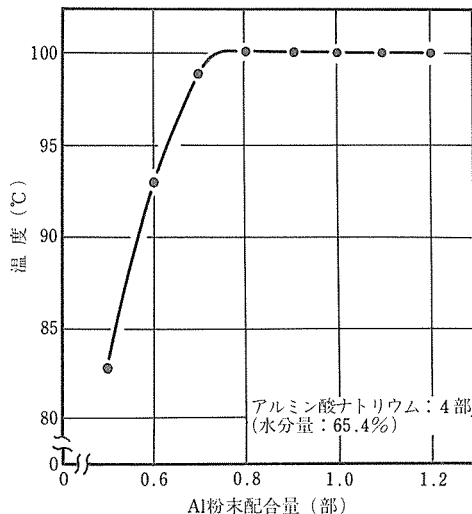


図9 鋳型の発熱温度に及ぼすAl粉末配合量の影響。

以上になると配合量に関係なく100℃に達し、余分のAl粉末は未反応のまま残った。このことは両者に最適配合割合があることを示している。

本鋳型に基本配合があるところから、以後の実験はアルミナ砂100部に表2の鋳型用アルミン酸ナトリウム4部、Al粉末0.8部の配合を基本にすることにした。

4. 2. 2 発熱開始時間の抑制

本鋳型砂はアルミナ砂にアルミン酸ナトリウム溶液を混練したのち、Al粉末を配合するが、Al粉末の配合とともに発熱反応が進行する。実際の鋳型の造型に際してはある程度の造型時間を必要とするところから、発熱開始時間を遅らせる必要がある。このような理由から反応の抑制方法について検討した。

この抑制方法としては(1)骨材すなわちアルミナ砂温度の低下、(2)発熱剤すなわちAl粉末の表面不活性化、(3)アルミン酸ナトリウムの反応速度の抑制が考えられ、これらについて研究した。

(1) 骨材温度の低下

アルミナ砂の温度を低下させるため、アルミナ砂の混練中に液体窒素を吹込み、砂温を常温から-8℃に冷却し、その後アルミン酸ナトリウムとAl粉末を順に配合し、発熱温度を測定した。得られた結果を図10に示す。その結果アルミナ砂の温度を下げることにより発熱反応の開始時間が遅くなった。しかし、この目的を満足させるには砂温を4℃以下にする必要があり、実際の鋳物工場の規模ではコスト面で問題がある。

(2) 発熱剤の表面不活性化

Al粉末の表面の反応性を抑制させる方法として表面に酸化物被膜を形成させる方法を考えた。すなわち、

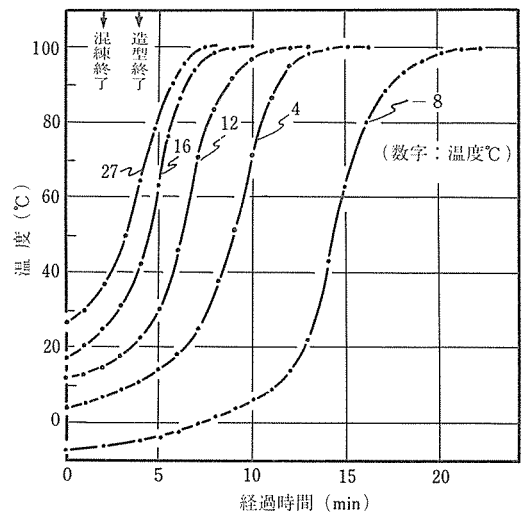


図10 液体窒素で冷却したときの経過時間と発熱温度。

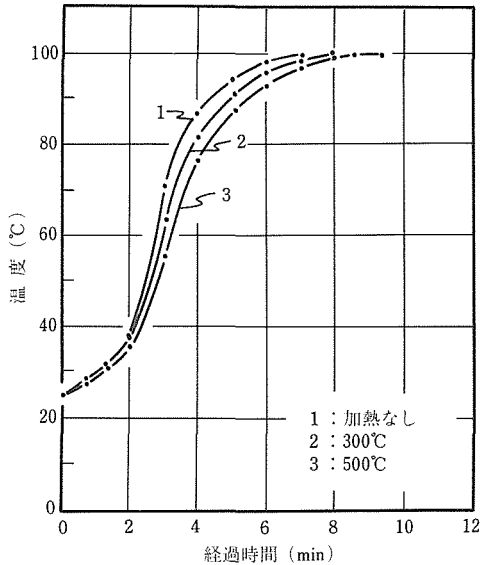


図11 鋳型の発熱温度に及ぼすアルミニウム粉末の加熱酸化の影響。

Al粉末を大気中で300℃、500℃に3 h 加熱した。得られた結果を図11に示す。その結果、Al粉末の表面酸化は期待するほどの効果は認められなかった。

(3) 粘結剤の反応速度の抑制

この目的のためアルミナ砂にコーティングしたアルミン酸ナトリウム膜表面の不活性化を考えた。すなわち、表面にアルミン酸ナトリウムよりも安定な Na_2CO_3 膜の形成である。最初にアルミナ砂を冷却し、次にアルミン酸ナトリウムを4部配合して1 min 混練した。アルミン酸ナトリウムの表面に Na_2CO_3 を形成させるため CO_2 ガスを吹付けながら30sec 混練し、その後Al粉末を添加して、1 min 混練した。得られた結果を図12に示す。なお、冷却のみを行った結果も併記した。同図から、アルミン酸ナトリウムの CO_2 ガス雰囲気処理は砂の冷却のみの場合に比べ、発熱開始時間を約2倍延ばすことができた。これはアルミン酸ナトリウムが CO_2 ガスと反応して表面が Na_2CO_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ に分解するためである。なお、アルミナ砂の冷却温度を変えて同様の実験を行ったが、その結果を図13に示す。すなわち、いずれの冷却温度でも CO_2 ガス処理の効果は認められ、特に低温度域でその効果は著しくあらわれた。

この CO_2 ガス処理による抑制効果の原因として、新しく形成された Na_2CO_3 、 NaHCO_3 がAlの反応に対し、 NaOH よりも安定であることが考えられる。この点を確認するため、Naイオン濃度を1当量にしたアルミン

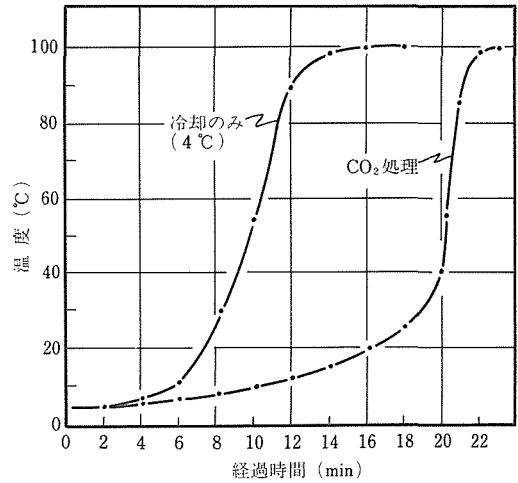


図12 発熱開始時間に及ぼす粘結剤の CO_2 ガスの処理の影響。

酸ナトリウム、 Na_2CO_3 及び NaHCO_3 溶液にAl粉末を添加し、生ずる H_2 量から反応速度の差を比較した。得られた結果を図14に示す。なお、実験条件は図中に示す通りである。その結果、 Na_2CO_3 または NaHCO_3 溶液はアルミン酸ナトリウム溶液に比べ、Alとの反応速度が著しく遅いことが明らかになった。

4. 2. 3 鋳型の強さ

4.1.2 (2)に従い鋳型強さを測定した。硬化後の強さは圧縮強さで約 20kgf/cm^2 で鋳型として充分であった。また、放置しても強さの低下は認められなかった。詳細は前報⁴⁾の通りである。

次に熱間強さについても測定したが、前報⁴⁾と同じで、高温強さも充分で問題はない。

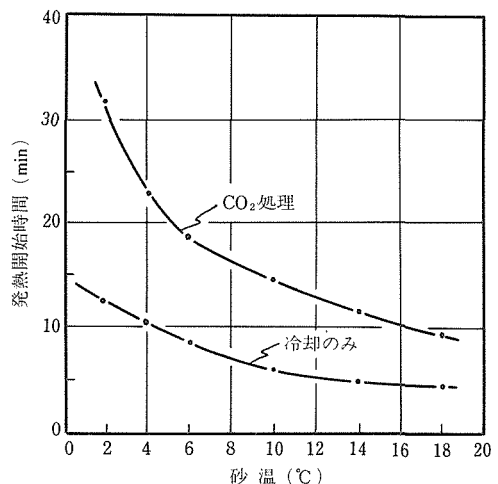


図13 発熱開始時間に及ぼす砂の冷却と CO_2 ガス処理の影響。

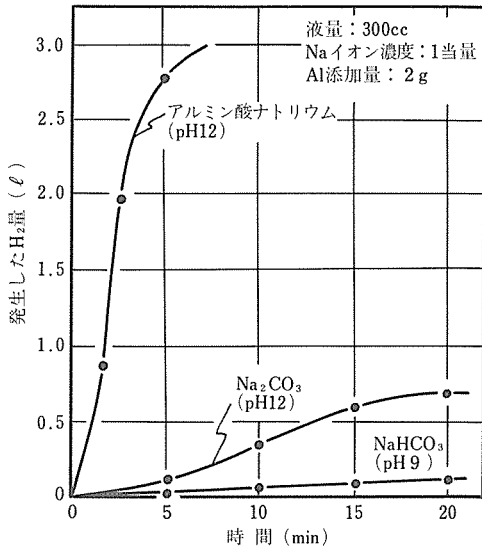


図14 アルミニウムの反応速度に及ぼすアルカリ溶液の影響。

4. 2. 4 水溶性

前報に述べたように硬化後及び 500℃ 以下の加熱温度では破壊に約 1.5~2.0kgf/cm² の外力を要するが、水溶性鋳型としては充分使用できる程度のものである。700℃ に加熱された場合には鋳型は水中に浸漬されると同時に崩壊し、良好な水溶性を示した。

4. 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溶液及び発熱剤として Al 粉末を配合した発熱自硬水溶性鋳型の硬化特性、高温性質及び水溶性などを研究した結果、次のことが明らかになった。

- 1) アルミナ砂にアルミン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1.75, 水分量: 65.4%) を 4 部, Al 粉末を 0.8 部配合した鋳型砂は 100℃ に発熱し、充分な鋳型強さが得られる。
- 2) 上記配合砂は混練後放置しても発熱反応が進行する。そのため、充分な造型時間が得られない。この点を改良するため、アルミナ砂を約 10℃ 以下に冷却し、アルミン酸ナトリウムを混練する際、 CO_2 雰囲気で行うことにより、反応速度は抑制される。

5 発熱自硬水溶性鋳型のリサイクル・システム

この鋳型のリサイクル・システムとしてはアルミナ砂の水洗効率、粘結剤としてのアルミン酸ナトリウムの回収・濃縮法が問題になるのでこれらの点について研究した。

5. 1 実験方法

本鋳型は 4. 1. 1 のようにアルミン酸ナトリウムが加水分解して生じた NaOH と Al 粉末が反応して発熱硬化するものである。そのため、型ばらし後の水溶液には硬化反応物として生じたアルミン酸ナトリウムが溶解し、同時に $\text{Al}(\text{OH})_3$ が懸濁した状態にある。これらの条件を考慮して本鋳型のリサイクル・システムを考えると図 15 のようになる。すなわち、骨材の再生処理は前述の 3 章の水溶性 CO_2 鋳型のリサイクル・システムと同じである。次に水溶液のアルミン酸ナトリウムの回収は電気透析で行い、ある濃度にした後は減圧加熱濃縮することにした。

5. 1. 1 供 試 材

4 章で明らかにした基本組成の鋳型砂で供試材をつくった。すなわち、電融アルミナに表 2 の液体アルミン酸ナトリウム 4 部を配合し、混練後 0.8 部の Al 粉末を配合した 250×250×100mm の鋳型ブロックを成型した。

5. 1. 2 発熱反応後の粘結剤組成の測定

粘結剤としてのアルミン酸ナトリウムを回収する際、アルミン酸ナトリウムの組成を明らかにしておく必要がある。そのため、アルミン酸ナトリウムのモル比を変えた粘結剤を用いて硬化反応を進行させ、最終的に得られる反応生成物としてのアルミン酸ナトリウムの組成を調べた。表 2 のアルミン酸ナトリウム溶液に $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaOH 及び水を加えて、モル比 1.5~2.5, 水分量 65.4% のアルミン酸ナトリウムを濃縮して作製した。

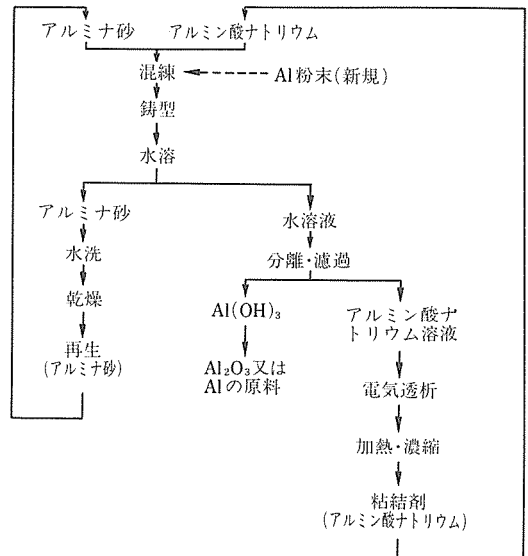


図15 鋳型の回収・再生についての説明図。

硬化反応はアルミン酸ナトリウム溶液 5g に Al 粉末 1g (鋳型組成に相当) を添加し、ピーカー内で充分攪拌しながら硬化反応を進行させた。その後、造型から注湯までの放置時間を考慮して 1~12h 放置したのち水に溶かし、水溶液中の Na イオン量と Al イオン量をイオン電極法で定量し、アルミン酸ナトリウムのモル比を求めた。

5. 1. 3 アルミナ砂の水洗

実験方法及び内容は 3. 1. 2 と同じにした。

5. 1. 4 水溶・水洗液からの $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分離

本水溶性鋳型は 4 章から明らかなように反応生成物として $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生じ、水溶液中に懸濁した状態で存在する。そのため、図15に示したように水溶液からアルミン酸ナトリウムを回収するにはあらかじめ $\text{Al}(\text{OH})_3$ を分離する必要がある。分離方法及び実験方法は 3. 1. 3 と同じにした。

5. 1. 5 電気透析によるアルミン酸ナトリウムの回収・濃縮

本鋳型の水溶液から発熱反応の生成物であるアルミン酸ナトリウムを回収する方法として減圧加熱濃縮が考えられるが、水溶・水洗液の処理量が多いこと、また蒸発エネルギー及び蒸発速度の面で問題があるので、本研究では電気透析と加熱濃縮の組合せを考えた。

電気透析の原理図を図16に示す。いま、アルミン酸ナトリウムが次式のように解離しているとすれば



両極に電流を通すことにより脱塩室のアルミン酸塩イオン $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ は陰イオン交換膜を通り濃塩室に、また Na イオンは陽イオン交換膜を通り濃塩室に移動し、

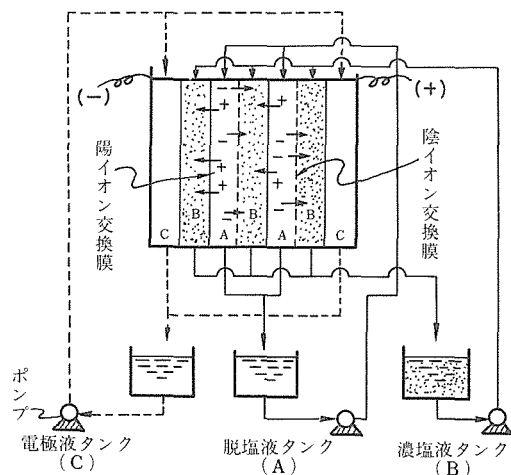


図16 電気透析装置の説明図。

その結果アルミン酸ナトリウムは濃塩室に濃縮される。実験に使用した本装置の有効膜面積は 2dm^2 である。実験は濃塩室及び脱塩室に 1.73% アルミン酸ナトリウム溶液（鋳型対水溶液比 1 にほぼ相当）3ℓ を入れ、また電極室には電流を通すため 3ℓ の 3% NaOH 溶液を入れ、それぞれ循環して行った。濃塩室及び脱塩室中の Na イオン量及び Al イオン量はイオン電極法で測定した。

5. 1. 6 回収した鋳型材の性質

次に回収した鋳型材の性能を鋳型強さ及び水溶性について調べた。すなわち、アルミナ砂としては 3min、3 回水洗し、乾燥したものをを用いた。アルミン酸ナトリウムは水溶液から 5. 1. 5 の方法で回収し、5. 1. 1 の組成になるよう成分調整して濃縮した。これらの回収材を用いて $50\text{mm}\phi \times 50\text{mm}$ の圧縮強さ試験片を作製し、鋳型強さを測定した。また、水溶性は同試験片を水中に 10min 保持した後の圧壊荷重をもとめて判定した。

5. 2 実験結果と考察

5. 2. 1 発熱反応後の粘結剤の組成

発熱反応後のアルミン酸ナトリウムの組成変化を図17に示す。同図より粘結剤のアルミン酸ナトリウムはモル比が 1.5~2.5 と変化しても、発熱反応後生成されたアルミン酸ナトリウムのモル比は約 1.6~1.8 となり、反応前のモル比に関係ないことが明らかになった。すなわち、水溶・水洗液中のアルミン酸ナトリウムのモル比は約 1.7 とほぼ一定の組成のものになると考えて支障はない。

B. N. McCoy⁵⁾ は(2)式のアルミン酸ナトリウムの

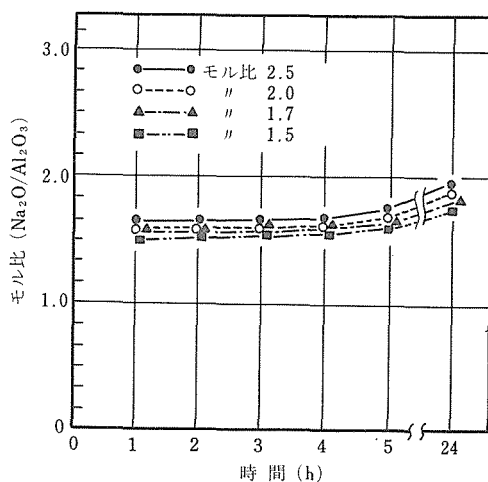


図17 発熱反応後のアルミン酸ナトリウムのモル比変化。

加水分解反応をいろいろな濃度及び温度について求め、熱力学的に検討している。本鋳型のアルミン酸ナトリウムの濃度及び発熱温度 100℃ を代入して計算すると平衡モル比は約 1.7 前後となり、本実験結果と一致した。

5. 2. 2 アルミナ砂の水洗効率

最初に熱影響を受けない鋳型のアルミナ砂について水洗効率を調べた。その結果を図18に示す。同図より Na 成分は 3 回の水洗で約95%以上除去される。このことから水溶性のアルミン酸ナトリウムは容易に水洗除去されることが明らかになった。一方、不溶性の $\text{Al}(\text{OH})_3$ は水洗除去に 4～5 回の処理を必要とし、水溶性のアルミン酸ナトリウムに比べ劣る傾向を示した。なお、水洗液の pH は図に示すように 3 回目の水洗で pH 10 となり、従来の水ガラス系珪砂鋳型の湿式回収法⁶⁾から考えても洗浄が工業的に問題ない程度に行われたことを示している。

次に加熱された鋳型のアルミナ砂の水洗効率を調べた。すなわち、5 kg の鋳型を 300～1100℃ に 1 h 加熱し、冷却後水洗した。その結果を図19に示す。その結果、図18の結果とほとんど同じで、加熱温度の影響はなく、良好な洗浄ができた。

5. 2. 3 水溶・水洗液からの $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分離

$\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈降速度を測定した結果を図20に示す。同図より沈降速度は 0.80 cm/min であった。次にこの沈降物すなわち $\text{Al}(\text{OH})_3$ のスラリーは水分量が多く 80% にも達した。そのため、脱水処理を加圧濾過で行った。この場合ケーキ厚さが加圧濾過特性に影響するので、スラリーの厚さと濾過圧力の関係を調べた。その結果を図21に示す。同図から明らかにケーキ厚さが 3 mm 以下では圧力の増加とともに濾過速度も増加した。しかし、ケーキ厚さが約 6 mm になると圧力の効果は著しく低下し、濾過しにくくなる。一方、図

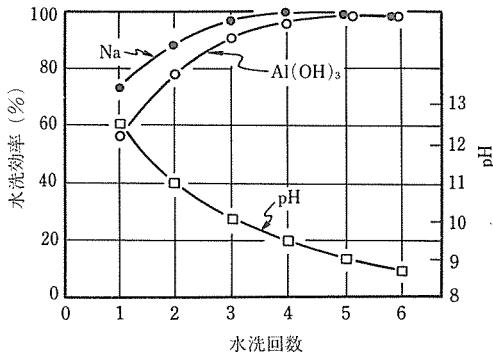


図18 アルミナの水洗効率に及ぼす水洗回数と水洗液の変化。

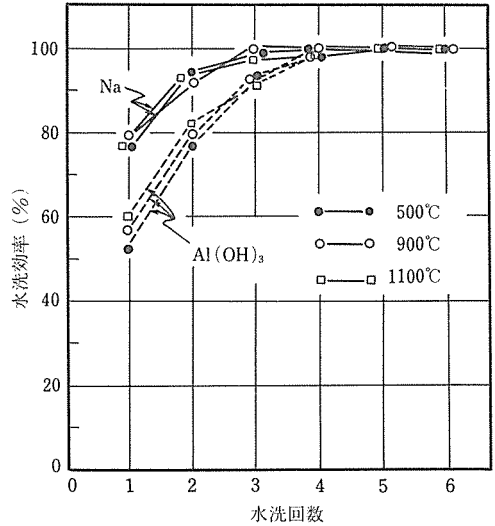


図19 アルミナ砂の水洗効率に及ぼす加熱温度の影響。

15のサイクル・システムからみるとスラリーは連続的に濾過する必要があるので、今回の結果からケーキ厚さにある程度の制約があり、約 3 mm 以上になった場合にはケーキの除去を行わなければならない。なお、ケーキの水分量は48%であった。

次に実験結果をもとに $\text{Al}(\text{OH})_3$ の分離装置の大きさについて考察する。いま、鋳型砂処理量 100 kg/min の工場を想定した場合シクナー⁴⁾ 直径は 2.2 m、深さ 0.4 m となり装置的に問題はない。なお、シクナーが小型になったのは処理液中の $\text{Al}(\text{OH})_3$ の濃度が低いためである。

次に、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ スラリーには約80%の水分を含むの

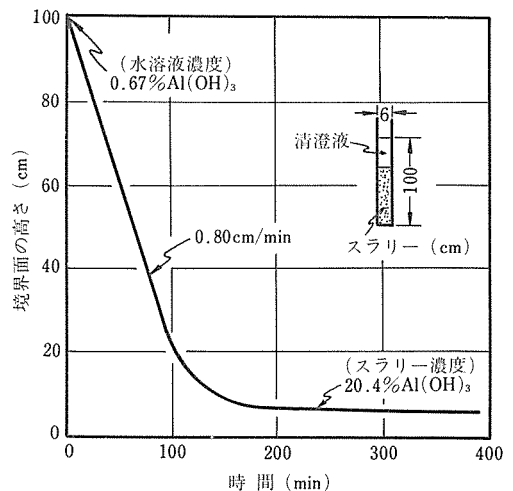


図20 水酸化アルミニウムの沈降曲線。

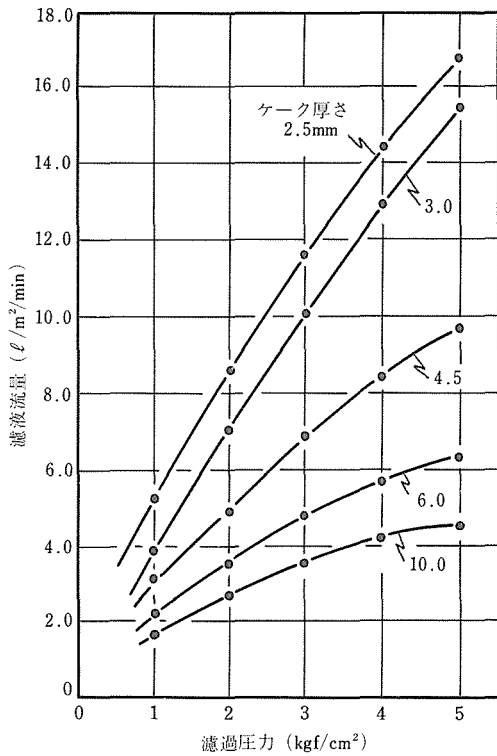


図21 濾過速度に及ぼす圧力の影響。

で、この脱水に加圧濾過を採用した。鋳型砂処理量100 kg/min の場合について計算すると濾過圧力 5 kgf/cm²、最高ケーキ厚さ 3 mm で排除するとすれば濾過面積は約1.5m²となり、装置的には問題ないことが明らかになった。

5. 2. 4 電気透析によるアルミン酸ナトリウム溶液の回収・濃縮

1.73%アルミン酸ナトリウム溶液を電気透析により濃縮した結果を表3に示す。

表3 電気透析後のアルミン酸ナトリウム溶液の濃度変化

時間 (h)	透析室	Na (%)*			Al (%)*			pH
		初め	終り	差	初め	終り	差	
1.0	濃塩室	0.74	1.43	+0.67	0.53	1.02	+0.49	12.3
	脱塩室	0.74	0.06	-0.67	0.53	0.04	-0.48	11.8
移動速度		10.35gNa/dm ² /h			7.35gAl/dm ² /h			—

* 溶液 3 ℓ の濃度

その結果 Na イオン及び Al イオンは電気透析により濃縮し、両イオンの移動速度はそれぞれ 10.35gNa/dm²/h と 7.35gAl/dm²/h であった。なお、脱塩室ではアルミン酸ナトリウムが減少し pH も低下した。この場

合アルミン酸塩イオンが陽イオン交換膜で酸化して、Al(OH)₃を生じ、透析に悪影響を及ぼすことが考えられるが、そのような現象は認められなかった。なお、電気透析中の電圧は7.5Vと一定で、電流は2.2A/dm²から脱塩室の濃度が低下するにつれて0.6A/dm²まで低下した。

次に、実際の回収プロセスでは透析を連続的に行う必要があるので、1.73%アルミン酸ナトリウム溶液を連続的に脱塩室に添加して電気透析を行った。添加量は前述の Na イオンの移動量に相当するアルミン酸ナトリウム溶液を 30min ごとに添加した。得られた結果を図22に示す。同図よりアルミン酸ナトリウムの電気透析による連続濃縮はなんら支障なく行うことができた。

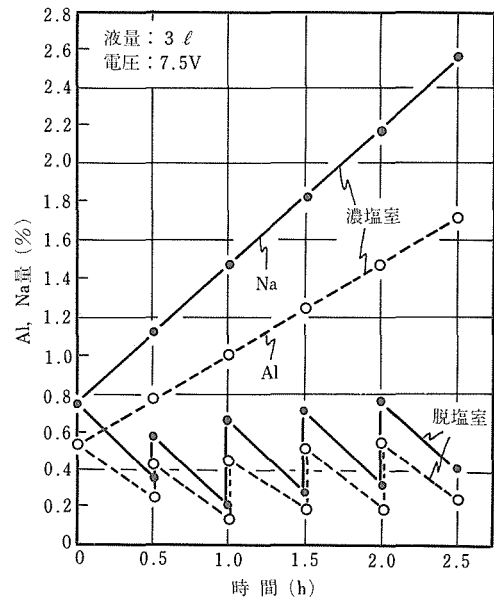


図22 アルミン酸ナトリウム溶液を電気透析したときのNa及びAl量の濃度変化。

このように回収されたアルミン酸ナトリウム溶液の濃度を粘結剤程度の濃度にまで電気透析で高めることは電流効率が低下して経済的でない。そのため、濃度を高めるには、更に減圧加熱濃縮が必要である。本研究では粘結剤の濃度の1/2、すなわち、6.4%Naの濃度を限度とすることにし、この濃度における透析が充分可能であるかを調べるため、同溶液を電気透析した。その結果、電圧7.5V、電流2.2A/dm²、Naの移動量10.4gNa/dm²/hとなり、図22の結果と同じになり、電気透析が可能となった。その結果、粘結剤濃度の1/2

にし、更に減圧加熱濃縮により粘結剤として回収できることが明らかになった。

5. 2. 5 回収アルミナ砂とアルミン酸ナトリウムを使用した鋳型の強さ

再生したアルミナ砂に回収したアルミン酸ナトリウムを配合し、圧縮試験片を作製して鋳型強さを測定した。その結果、 $18\sim 22\text{kgf/cm}^2$ の圧縮強さを示し、新材料のものに比べ遜色は認められなかった。また、水溶性も変りなかった。

5. 2. 6 回収プロセスの提案

得られた結果をもとに鋳型砂処理量 100kg/min の回収システムをまとめると図23のようになる。型ばらし後の鋳型砂は水溶液、清澄液、脱塩水の順に各々3min水洗し、1バッチの処理時間を10minとした。これらの時間の関係は水洗機の容量で調整できる。次にアルミナ砂は分離後乾燥して再利用する。この際、微粉の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が少し混入するが、風で篩分けできる。

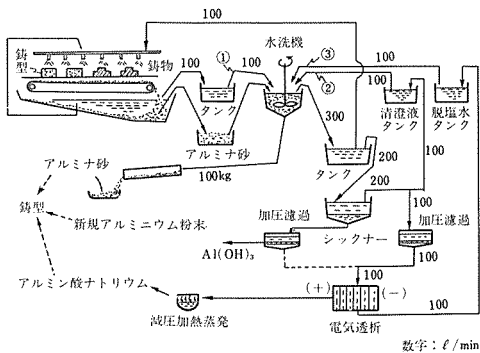


図23 鋳型処理量 100kg/min の回収・再生システム
(水洗は水溶液、清澄液、脱塩水で各1回ずつ計3回行う)。

水溶・水洗液は沈降分離により $\text{Al}(\text{OH})_3$ を分離し、加圧濾過により脱水して Al_2O_3 の原料にする。一方、清澄液にはほとんど $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含まないが、電気透析にかけるため、更に濾過して完全な清澄液にする。濾液は電気透析にかけて濃縮し、次に減圧加熱により、粘結剤濃度まで濃縮する。なお、実験結果をもとに透析面積をもとめると 33m^2 となるが、透析条件を検討することにより更に少くすることができる。

5. 3 小 括

発熱自硬水溶性鋳型の回収・再生システムについて研究した結果、次の事が明らかになった。

1) 常温から 1100°C に加熱した鋳型中のアルミナ砂は3min程度の攪拌水洗を3回行うことにより、充分清

浄化でき、再使用上なら支障がない。

2) 水溶・水洗液中に溶解しているアルミン酸ナトリウムは液中に懸濁している水酸化アルミニウムを沈降及び濾過分離したのち、電気透析を行うことにより回収・濃縮できる。回収液は更に減圧加熱濃縮して粘結剤として回収する。

3) 回収したアルミナ砂及び粘結剤は新材料に比べ遜色がない。

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。

6 水溶性鋳型用塗型材

鋳鉄の鋳込温度は約 1300°C と高温であるため、鋳型表面も高温にさらされ熔融金属と化学反応をおこして化学的焼着を生ずる。また、このような条件では熔融金属が鋳型内に浸透し、物理的焼着を発生する。これらの現象は条件がきびしい箇所に発生するが、この焼着を防止するため、あらかじめ鋳型表面に塗型材を塗布する。現在鋳物工場で使用されている塗型材は酸化鉄系または黒鉛系である。しかし、本研究で開発した水溶性鋳型は鋳型材をリサイクルして使用することから、水溶性鋳型材と異なる物質を用いた場合、その分離操作が面倒なため好ましくない。そのため本鋳型材と同類の物質からなる塗型材の開発研究を行った。

すなわち、塗型材の主成分である耐熱性微粉末としてアルミナ粉末と高温で分解してアルミナになる水酸化アルミニウム粉末を選び、塗型材としての可能性を調べた。

6. 1 実験方法

前述の焼着現象を発生させるには鋳込金属が鋳型表面で、ある程度熔融状態で保持され、更に鋳型面に溶

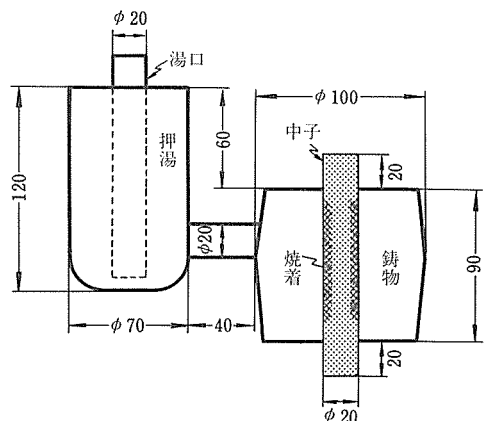


図24 試験片の形状。

湯の静水圧がかかる状態にあることが必要である。本研究では塗型に関する従来の研究を参考にして試験した結果、図24の鑄物を鑄込むことにした。主型： $(350 \times 350 \times 80 \text{ mm})$ は発熱自硬性鑄型で造形し、中子 ($20 \text{ mm} \phi \times 130 \text{ mm}$) は水溶性 CO_2 鑄型で造形し、心金を入れた。鑄型砂の組成及び製造法は3章及び4章に述べた通りである。

中子は目的とする塗型材を2回はけ塗りし、乾燥したのちFC 20 相当 ($3.35\% \text{C}$, $1.91\% \text{Si}$, $0.55\% \text{Mn}$, $0.1\% \text{P}$, $0.03\% \text{S}$) の鑄鉄を 1300°C で鑄込んだ。冷却後主型は水で型ばらしを行い、更に中子は水ジェットで除去した。中子面の焼着状態を調べるため、鑄物を中心面でたて方向に切断し、中子に接した内面を調べた。なお、比較材として市販の黒鉛系または酸化鉄系の塗型材を用いた。

塗型材としては $4 \mu \text{m}$ のアルミナ粉末と $1.0 \mu \text{m}$ の水酸化アルミニウム粉末を用い、粘結剤としてフェノールレジンに1~3%配合し、プロピルアルコールで溶かして塗型材とした。塗型材は CO_2 中子に2回はけ塗りし、着火乾燥して鑄型にセットした。

6. 2 実験結果

最初、中子の温度上昇を調べた。すなわち、中子の表面下1mm及び表面上に熱電対をセットし温度上昇を調べた。その結果、中子表面では 1150°C に達し、また中子周辺の鑄鉄は約2min 熔融状態にあり、焼付現象を発生させる条件にあった。

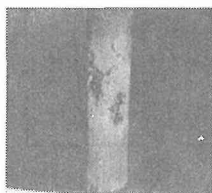
表4の塗型材を用いて鑄込実験を行った。

表4 塗型材の配合

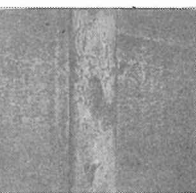
骨 材	粒度 (μm)	無機質粘結剤	有機質粘結剤
黒 鉛 系*	50>	有	有
酸 化 鉄 系*	0.2~0.4	有	有
アルミナ	4.0~4.5	なし	フェノールレジン**
水酸化アルミニウム	1.0	なし	フェノールレジン**

*市販品 **プロピルアルコールで溶解

鑄物試験片の中心部にあらわれた焼着現象の1例を写真1に示す。次に得られた結果を表5に示す。



酸化鉄系



水酸化アルミニウム

写真1 中子部の焼着。

得られた結果をまとめると、中子が水で貫通したのは水酸化アルミニウム系と酸化鉄系での二つで他のものは、溶湯の浸透が著しく、貫通しなかった。この結果、水酸化アルミニウム系が塗型として使用できることが明らかになった。次に、焼着部を取出し、顕微鏡組織とEPMAで調べた。その結果、アルミナ砂と鑄鉄の境界面には $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ の化合物は認められなかった。このことは本水溶性鑄型の場合の焼着は物理的浸透のみであることが明らかになった。

今回の実験ではアルミナ系ではよい結果が得られなかった。この原因としてアルミナ粉末の粒子径が大きいためと考えられる。すなわち、溶湯の浸透は鑄型砂の毛細管現象によるところから、細かな粉末を使用する必要があるものと考えられる。

アルミナ粉末及び水酸化アルミニウム粉末系の塗型材は市販の酸化鉄系に比べ、塗布性がやや劣っていた。これは塗型材に配合する有機粘結剤が不適当なためと考えられ、有機粘結剤の種類及び表面活性剤の添加が考えられる。

6. 3 小 括

アルミナ系水溶性鑄型を用い、そのリサイクルを考慮した場合、塗型材としては $1 \mu \text{m}$ 程度の水酸化アルミニウム粉末が適当であることが明らかになった。

7 総 括

鑄物工場の作業環境の改善及び鑄型材の回収・再利用という観点から、その解決法の一つとして水溶性鑄型を開発した。この鑄型は主として小型鑄物を対象にした水溶性 CO_2 鑄型と中型及び大型鑄物を対象にした発熱自硬水溶性鑄型である。本研究は両鑄型のリサイクル・システムを研究し、その技術的可能性を明らかにした。

すなわち、両鑄型はいずれも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溶液を配合し、前者の鑄型は CO_2 ガスで硬化させ、後者は発熱剤として少量のAl粉末を添加し、発熱反応により硬化する鑄型である。両鑄型とも水で型ばらしを行った後、アルミナ砂は水洗・乾燥して再利用するが、洗浄は容易で使用上なら支障がない。次に、両鑄型の水溶液にはいずれも反応生成物である $\text{Al}(\text{OH})_3$ が懸濁しており、沈降及び濾過分離して回収するが、装置面で特に問題はない。この工程までは両鑄型とも共通である。

粘結剤の回収については両鑄型で異なる。前者は濾過液を電気分解により Na_2CO_3 を NaOH に変換し、先に回収した $\text{Al}(\text{OH})_3$ とともに煮沸濃縮することにより、

表5 焼着の発生状況

塗 型 材		焼 着 状 況				中子*** の水溶性	比較****
骨 材	粘 結 剤	最大幅* (mm)	厚さ** (mm)	程 度	心 金		
黒 鉛 系	無機質・有機質	50	5	全面	手でとれる	不 通	B
酸 化 鉄 系	無機質・有機質	28	5	点在	水でとれる	貫 通	A
アルミナ系	ベントナイト フェノールレジン	50	7	全面	固 着	不 通	C
アルミナ系	フェノールレジン	50	7	全面	固 着	不 通	C
水酸化アルミニウム	フェノールレジン	25	5	点在	水でとれる	貫 通	A
な し	なし	50	8	全面	固 着	不 通	D

* 上下方向の最大発生幅,

** 焼着深さ

*** 水ジェットによる中子の型ばらし状況

****程度と比較でA, B, C, Dの順に悪い

アルミン酸ナトリウムが回収する。一方、後者の場合は低濃度のアルミン酸ナトリウムの濾過液を電気透析により濃縮して回収する。すなわち、両鋳型とも粘結剤の回収は技術的に可能であることが明らかになった。

以上のように水溶性鋳型のリサイクル・システムは原理的に可能であるが、実際のシステムを構成するには、更に詳細な検討は必要である。

なお、発熱自硬水溶性鋳型の性質についても研究したが、この鋳型で特に問題になる可使時間の延長は鋳型砂の冷却及び鋳型砂のCO₂ガス雰囲気中の混練で解決できることが明らかになった。

終りに本研究の遂行にあたり、実験に協力いただいた工業化研究部、特に谷地治男氏、斉藤正氏、渡辺敏昭氏に深甚なる謝意を呈します。

参 考 文 献

- 1) 総合鋳物センター：クリーン・ファンドリー・データ・ブック、(総合鋳物センター)、(1979)、11.
- 2) 倉部兵次郎、村松 晃、牧口利貞：鋳物、52(1980)、344.
- 3) 牧口利貞、村松 晃、倉部兵次郎：金属材料技術研究所研究報告集、昭和57年度版、193.
- 4) 化学工学協会：化学装置便覧、(1964)、丸善、1089.
- 5) McCoy. B. N. : Light Metal, (New York). (1982)、173.
- 6) 中島三郎、片桐 稔、綿引誠次：鋳物、51 (1979)、557.
- 5) 化学工業協会：化学装置便覧、(1959)、丸善、342.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) アルミン酸ナトリウム系水溶性鋳型の塗型材、倉部兵次郎、村松 晃、牧口利貞、日本鋳物協会、56. 10.
- 2) 水溶発熱自硬性鋳型における鋳型材の回収、倉部兵次郎、村松 晃、牧口利貞、日本鋳物協会、57. 1.

(誌上)

- 1) 水溶性CO₂鋳型の骨材と粘結剤の回収について、倉部兵次郎、牧口利貞、村松 晃、鋳物、55 (1983)、419.
 - 2) 発熱自硬水溶性鋳型に関する研究、倉部兵次郎、牧口利貞、村松 晃、鋳物、55 (1983)、669.
 - 3) 発熱自硬水溶性鋳型の骨材と粘結剤の回収について、倉部兵次郎、牧口利貞、村松 晃、鋳物、56 (1984)、104
- (特許)
- 1) 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、登録第108760号、57. 3. 23.
 - 2) 水溶性鋳型の固定法、牧口利貞、村松 晃、倉部兵次郎、登録第1116501号、57. 10. 15.
 - 3) 水溶性鋳型の製造法、倉部兵次郎、村松 晃、牧口利貞、登録第1171752号、58. 10. 17.
 - 4) 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、登録第1171753、58. 10. 17.
 - 5) 発熱自硬水溶性鋳型の製造法、村松 晃、倉部兵次郎、牧口利貞、登録第1171767号、58. 10. 17.
 - 6) 発熱自硬水溶性鋳型の製造法、村松 晃、倉部兵次郎、登録第1171768、58. 10. 17.
 - 7) 水溶性鋳型の製造法、倉部兵次郎、村松 晃、牧口利貞、米国特許、登録第240613号、58. 10. 17.

蒸気急冷法による合金薄膜の作製と物性に関する研究

経常研究

金属物理研究部

能勢 宏*, 浅田雄司, 斎藤一男

機能材料研究部

佐々木靖男

昭和56年度

要 約

金属、合金の研究開発は古くから熱平衡状態図をもとに試料や材料を作製し、それらの諸性質を調べてきた。最近では、従来の方法と異なる新しい方法によって通常の条件では実現することが困難な新物質を合成し、その物性を調べるのが試みられている。本研究では、新しい材料合成法として、蒸気急冷法とイオン注入法を利用し非固溶合金や非平衡合金を作製し、新しい材料特性の探索を行うための予備実験と調査を行った。

蒸気急冷法については、非固溶系二元合金である Pb-Fe 系を低温で下地に同時蒸着した薄膜を作製した。これらの強制的にえられた混合膜の構造、電気抵抗、強磁性共鳴、飽和磁化を調べた。強磁性共鳴の測定では、Fe の共鳴のほかに新しい共鳴が観測され、新しい相の出現を示唆する結果がえられた。

イオン注入法については、これまで半導体に利用されてきたイオン注入技術を金属材料の研究開発に応用する際の問題点や可能性を把握するため、イオン注入法の原理や装置の特徴などに関して調査すると同時に、イオン注入法により材料表面あるいは薄膜材料中に変調構造のような特殊微細構造を合成することが可能か否かを調べる模擬実験を行った。予備実験の結果、表面からおよそ 50~70nm 以上の深さ領域に変調構造を合成することが原理的に可能であることがわかった。

1 蒸気急冷法による混合膜 Pb-Fe の特性

二元合金系で相互にほとんど溶け合わない系がある。その中から代表的な例として鉛-鉄系を選んだ。この系は状態図からわかるように相互にほとんど固溶しない¹⁾。Pb と Fe は共に容易に蒸着できる。Pb は代表的な超伝導体元素であり、Fe は強磁性元素である。各々、単体の蒸着膜としてはすでに多くの研究があり、その超伝導性、強磁性はよく調べられている。したがって、蒸気急冷法によって作製された Pb-Fe 混合膜が超伝導、磁性などの点でそれぞれの膜の性質と異なる新しい相が作りだされたかどうかを調べるには適した合金系であると考ええる。

本研究では、蒸着時の下地温度を低温に保つことによって Pb と Fe の強制固溶の状態を凍結させ、新し

い合金相を作り出し、その物性を測定することを目的とした。強制固溶の状態は Pb と Fe を別々の加熱源を用いて真空中で同時に蒸着して得られる。このようにして得られた合金膜（以下混合膜という）の構造、電気抵抗、強磁性共鳴(FMR)を測定して新しい合金相の出現の可能性を調べた。

1. 1 試料作製

用いた真空蒸着装置は ANELVA-VI43N である。この装置の下地ホルダーは特別に自作したもので、その低温槽部分に液体窒素を注入して下地温度を 80 K に保つことができる。また、液体窒素を追い出し、すぐに液体ヘリウムを注入して下地温度を 20 K まで下げることができる。ただし、この場合、低温槽部分に液体ヘリウムを貯えることはできなかった。下地温度 T_s (試料温度に等しい) は、銅-コンスタンタン熱電対及びカーボン抵抗温度計により測定した。蒸着装置の到達真空度は 1×10^{-7} Torr で、蒸着中真空度は 1×10^{-6} Torr

* 現在岐阜大学工学部

であった。蒸着原料は高純度鉛（6 N）と高純度鉄（Johnson Matthey 4 N）である。Pbをタングステンのボートで加熱し、FeをE型電子銃で加熱して、PbとFeを同時に蒸着した。下地温度は室温（RT）及び液体窒素温度（LNT）である。混合膜の膜厚は膜厚計（水晶振動子）により1200 Åに制御した。蒸着速度は7 Å/sである。下地はスライドガラス（電気抵抗，X線回折，FMR用）と岩塩（電顕観察用）である。

Pb-Fe 混合膜は酸化されやすい。特に液体窒素温度下地で作製したものは酸化が速く，数日間空气中に放置するだけで透明膜になる。電子線回折からこの透明膜は $\text{PbO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ であることが判明した。このように Pb-Fe 混合膜は酸化されやすいため電顕観察やFMRの測定は，試料を真空中から取出した後，できるだけ速く（約30分後）行った。

1. 2 実験結果及び考察

1. 2. 1 混合膜の構造

(1) 室温下地で作製した Pb-Fe 混合膜

写真1は $T_s = \text{RT}$ で作製した Pb-Fe 混合膜の透過電顕写真である。(a), (b), (c), (d)のPb濃度はそれぞれ， $\langle x \rangle = 0.75, 0.51, 0.26, 0.09$ である。ここで x は $\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}$ と表したときの x の値で， $\langle x \rangle$ は膜全体の x の平均値を示す。写真から膜全体にわたって黒い塊が点在していることがわかる。 $\langle x \rangle$ が減少すると黒塊の大きさには大きな変化はないが，その数が減少する。黒塊の部分と地の部分のPb濃度を200kV分析電顕を使って調べた。 $\langle x \rangle = 0.26$ （写真1(c)）を例にとると，黒塊の部分は $x = 0.76$ で地の部分は $x = 0.10$ である。黒塊及び地の部分のPb濃度の $\langle x \rangle$ 依存性を図1に示す。 $\langle x \rangle = 0.2$ までは黒塊部分の x の値はゆるやかに

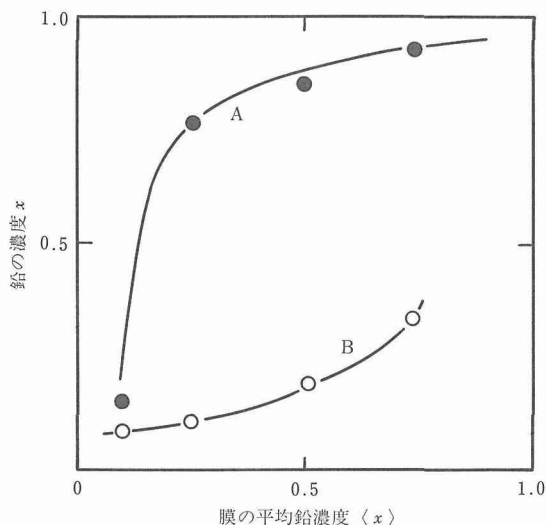


図1 写真1の中の黒塊部分と地の部分の鉛濃度 x の平均鉛濃度 $\langle x \rangle$ 依存性：A 黒塊，B 地の部分。

減少する。逆に地の部分の x の値は $x \approx 0.8$ までゆるやかに増加する。分析電顕が分析場所以外からのまわり込みを完全に防げないことを考えると $0.2 < \langle x \rangle < 0.8$ では黒塊部分と地の部分のPb濃度は，それぞれ $x = 0.8, 0.2$ にはほぼ一定していると考ええる。

$\langle x \rangle = 0.26$ の電子線回折像を写真2(a)に示す。この

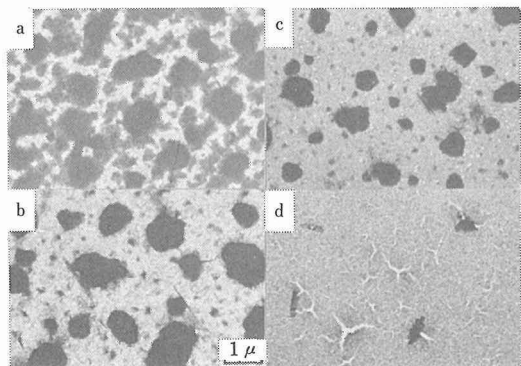


写真1 $T_s = \text{RT}$ で作製した $\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}$ 混合膜の透過電顕写真：(a) $\langle x \rangle = 0.75$, (b) $\langle x \rangle = 0.51$, (c) $\langle x \rangle = 0.26$, (d) $\langle x \rangle = 0.09$ 。

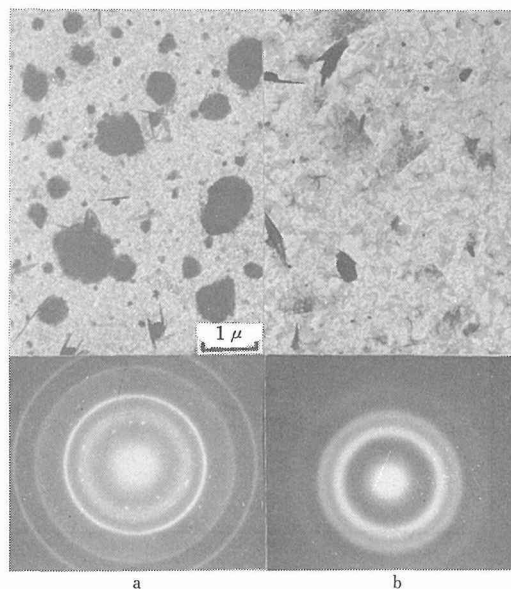


写真2 下地温度を変えたときの $\text{Pb}_x\text{Fe}_{1-x}$ 膜の透過電顕写真と電子線回折像：(a) $T_s = \text{RT}$, $\langle x \rangle = 0.26$, (b) $T_s = \text{LNT}$, $\langle x \rangle = 0.33$ 。

回折像は fccPb と bccFe の回折像から成っており、それぞれ Pb-rich な黒塊と Fe-rich な地の部分に由来している。

室温下地で Pb-Fe を同時蒸着して混合膜を作製すると、下地上に到達した蒸着原子が下地上を動き、拡散の速い Pb 原子が塊を作ったと考えられる。黒塊の部分と地の部分の Pb 濃度はそれぞれ $x \cong 0.8$, $x \cong 0.2$ である。一般に、蒸着法で合金膜を作製すると固溶度の増加がみられるが²⁾ Pb-Fe の場合、固溶度が 20at % まで増加したと考えてよいだろう。

(2) 液体窒素温度下地で作製した Pb-Fe 混合膜

写真 2(b)に $T_s = \text{LNT}$ で作製した Pb-Fe 混合膜 ($x = 0.33$) の透過電顕写真及び電子線回折像を示す。比較のために $T_s = \text{RT}$ のもの ($x = 0.26$) を写真 2(a) に示した。(b)は(a)のように黒塊はない。しかし濃淡の島模様がある。これは Pb 濃度の僅かな差によるもので、濃い部分は Pb 濃度が高い。電子線回折はハローパターンを持ち、混合膜が非晶質であることを示している。 $T_s = \text{LNT}$ で作製した Pb-Fe 混合膜は強制固溶の状態にあり、それは非晶質の構造を持っている。電気抵抗測定の結果(次節で述べる)は、室温ですでに Pb 原子の拡散があり、そのために電顕観察のときは、既に不完全な非晶質状態を示していると考えられる。

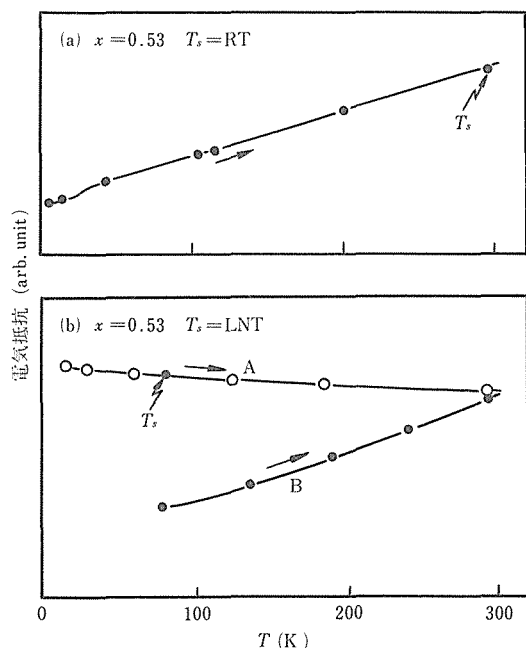


図 2 電気抵抗の温度依存性

(a) $T_s = \text{RT}$, (b) $T_s = \text{LNT}$, A は蒸着直後, B は真空中室温で一日放置した後。

1. 2. 2 電気抵抗

蒸着膜では電気抵抗はその性質を示す基本的物理量の一つである。下地上に混合膜を蒸着後、空气中にさらすことなしに真空中でそのまま電気抵抗を測定した。図 2(a)及び(b)はそれぞれ $T_s = \text{RT}$, $T_s = \text{LNT}$ で作製した混合膜の電気抵抗の温度依存性である。いずれも温度上昇過程で測定したものである。(b)は $T_s (= \text{LNT})$ で蒸着膜を作製し、一度 20 K まで温度を下げ、それから温度を上昇させながら測定した電気抵抗の温度依存性 A と室温で真空中に一日放置した後、80°K まで下げ、温度上昇させたときの電気抵抗の温度依存性 B である。A の温度係数 (TCR) は小さな負の値を持つ。これは非晶質特有のものである³⁾。B の TCR は正で電気抵抗の温度依存性は $T_s = \text{RT}$ の特性(a)に近い振舞を示す。

以上の結果と写真 1, 2 から次の結論を得た。 $T_s = \text{LNT}$ で作製した Pb-Fe 混合膜は非晶質である。室温で Pb-Fe の相互拡散が起こり、非晶質状態から短範囲秩序が生じ、写真 2(b)のような Pb 濃度の濃淡が生ずる。 $T_s = \text{RT}$ (写真 2(a)) と $T_s = \text{LNT}$ (写真 2(b)) が同じ電気抵抗の温度依存性を示すということは、電気伝導が短範囲の原子配列で定まることを示唆している。

1. 2. 3 強磁性共鳴 FMR

Pb-Fe 混合膜の FMR を室温で測定した。磁場を膜面に平行にしたときは共鳴は一つであるが、垂直にしたときは二つ(まれに一つのこともある)の共鳴が観測された。二つのうち一つは強く (S) 他方は弱い (W) 共鳴であった。 x が 0.5 以上になると共鳴は観測されない。観測された FMR の結果を表 1 にまとめた。表中の g 因子, $4\pi M_{eff}$ の値は次の共鳴式から計算した。

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_{\perp} + 4\pi M_{eff}$$

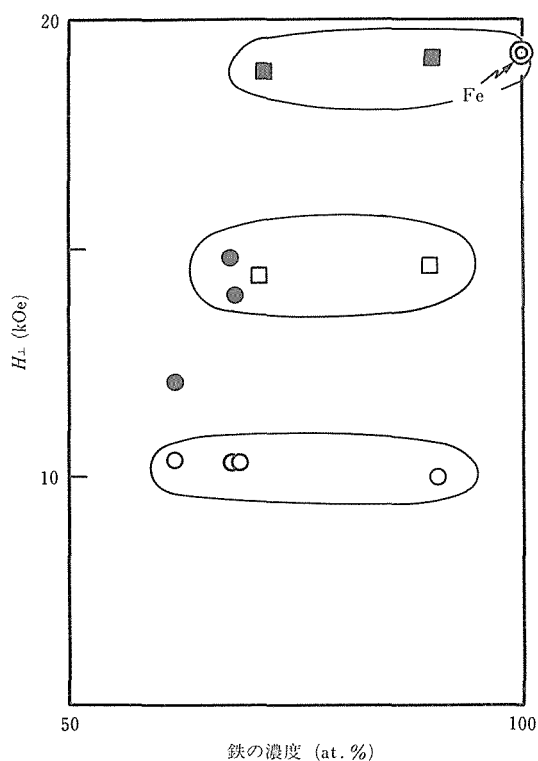
$$\frac{\omega}{\gamma} = [(H_{\parallel} + 4\pi M_{eff}) H_{\parallel}]^{\frac{1}{2}}$$

ここで $H_{\perp}$, $H_{\parallel}$ はそれぞれ膜面に垂直, 平行に磁場をかけたときの共鳴磁場, $\omega/2\pi$ は共鳴周波数, $\gamma (=ge/2mc)$ は磁気角運動量比, M_{eff} は有効飽和磁化である。

$H_{\perp}$ の値を Pb 濃度に対して図示すると三つに大別できることがわかる(図 3)。一つは, $H_{\perp} \sim 19 \text{ koe}$ である。これは $T_s = \text{RT}$ で作製した膜の弱い共鳴で純鉄のものに相当する。したがって、この共鳴は鉄の析出物(写真 1 では観察されていないが)に由来するものと考えられる。二番目は $H_{\perp} \sim 14 \text{ koe}$ である。これは $T_s = \text{RT}$ の膜の強い共鳴と $T_s = \text{LNT}$ の膜の弱い共鳴である。したがって、これは混合膜の結晶質部分に起因するもので

表 1 FMR の測定データ。 $H_{\perp}$ の欄の記号 S, W はそれぞれ共鳴が強い, 弱いを表す

試料	T_s (K)	$\langle x \rangle$	$H_{\perp}$ (Oe)	$H_{\parallel}$ (Oe)	$4 \pi M_{eff}$	g
1 A	R T	0 (Fe)	19580 s	565	16480	2.140
1	R T	0.10	19380 w			
			14820 s	643	11970	2.332
1 B	R T	0.30	19290 w			
			14720 s	643	11855	2.341
2	L N T	0.31	10330 s	1133	7248	2.156
3	L N T	0.38	12110 w			
			10380 s	1127	7299	2.156
4	L N T	0.32	13980 w		6	
			10310 s	1040	7356	2.247
5	L N T	0.30	10470 s	1231	7239	2.057


 図 3 表 1 の $H_{\perp}$ に対する Fe の平均濃度依存性。

ある。三番目は $T_s = \text{LNT}$ の膜の強い共鳴 $H_{\perp} \sim 10 \text{ kOe}$ で $T_s = \text{RT}$ の膜では観測されないものである。したがって、これは非晶質の Pb-Fe 混合膜に起因するものであると考える。

$H_{\perp}$ の値がこのように三つに大別されるということは、混合膜の平均組成を変えても写真 1 の黒塊と地の部分の Fe 濃度はほぼ一定であって、黒塊は Fe 濃度が小さ

く FMR は生じないが地の部分からは FMR が観測されることを示し、これは $H_{\perp} \sim 14 \text{ kOe}$ に対応している。また、 $T_s = \text{LNT}$ で作製した混合膜は室温で非晶質から短範囲秩序が現れるが、それは混合膜の平均組成によらずほぼ同じ相が固定化されることを示しており、この相に起因するものが $H_{\perp} \sim 10 \text{ kOe}$ のものである。バルクでは $H_{\perp} \sim 14 \text{ kOe}$ と $H_{\perp} \sim 10 \text{ kOe}$ は観測されない値であり、新しい相が出現したことを示している。

1. 3 小 括

非固溶二元合金系である鉛-鉄系を蒸気急冷法によって混合膜を作ると非晶質膜が得られ、バルクとは異なる性質が得られた。室温で相互拡散の小さい系を選べば、バルクの合金相にない新しい相の出現が期待されるだろう。

2 イオン注入法及び水素チャージ法に関する調査

イオン注入法はシリコンなどの半導体に微量の不純物元素を精度よく制御注入する方法として利用されており、従来の熱拡散法の限界を克服し半導体技術に飛躍的な進歩をもたらした。現在、イオン注入技術は IC や LSI 等の半導体素子製造プロセスの中で不可欠の要素技術として実用化されている。最近では、もっと一般的に材料の表面・界面の性質を変える手段としてイオン注入法を金属材料の研究開発に応用しようとする試みが世界各国で始動しはじめている。

本調査では、イオン注入法による金属材料の研究開発を遂行するに先立ち、イオン注入法の原理や特徴を把握し金属に適用する際の技術的問題点を検討するとともに、イオン注入法により材料表面あるいは薄膜素子中に変調構造のような特殊微細構造を合成することが可能か否かを調べる予備的な模擬実験を行った。

2. 1 イオン注入法の原理と特徴

イオン注入法の原理は、注入すべき元素をイオン化し加速器により一定のエネルギーに加速した後、固体表面に衝突させてその元素を固体中に注入するという物理的な現象を利用するものである。従来の熱拡散による合金法などと比較すると、イオン注入法は次のような特徴をもっている。

- (1) 原理的に、任意の元素を固体内に注入することができ、従来の平衡状態図を脱出する合金法である。
- (2) 注入エネルギーを変化させることにより、注入元素の深さや分布の形状を制御できる。
- (3) イオンは質量分離されるので、注入元素の純度は非常に高い。
- (4) イオンの直進性のため、マスクなどを利用することにより高精度のパターン注入ができる。
- (5) イオン注入による材料の寸法変化はきわめて小さいので、精密な仕上げ処理として適用性がある。
- (6) 高速イオンを注入する際には、物質内に局所的な高温であるいは高圧力場を発生し極限状態をもたらすので、従来の方法では作ることができない非平衡物質を合成できる可能性がある。
- (7) イオン注入により各種の格子欠陥が導入されるが、これらの欠陥の働きを利用して、例えばアモルファス層のような特殊構造を作りだすことができる。

以上のごとく、イオン注入法は従来の方法と異なる多くの特徴をもっており、全く新しい材料開発の手段として期待される。図4にイオン注入装置の概略を示す。これまで半導体用イオン注入装置として開発されてきたこともあって、市販のイオン注入装置はイオン種(おもに、B、P、Asなど)、(30~200KeV程度)とも限定しているものが多い。特に注入量を決めるイオン電流値は $\sim\mu\text{A}$ であり、金属材料のようにパーセント程度の注入を必要とする場合にはmA程度の電流値

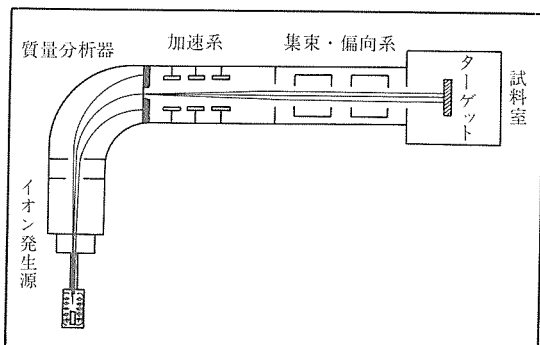


図4 イオン注入装置の構成図。

が必要となり、イオン源の寿命が技術的な問題となる。また、腐食性ガスの発生を伴う場合には、各種バルブ系の故障を引き起こすことがあり、長時間を要する多量注入の障害となる。最近、金属用の大電流型イオン注入装置の必要性が高まりつつあるなかで、各種金属元素の安定かつ長寿命のイオン源が開発されつつある。現在のところ、有望とされるイオン源として次のタイプを挙げるができる。

- (1) 熱陰極PIG型イオン源(フリーマン型)
- (2) デュオプラズマ型イオン源
- (3) マイクロ波放電型イオン源

このなかで、(3)マイクロ波放電型イオン源はフィラメントをもたないイオン化方式なのでフィラメントの寿命は問題とする必要がない点で特徴的なものである。一方、大型の材料へのイオン注入の必要性から大型のターゲットチェンバー(直径2.5m×長さ2.5m)を備えたイオン注入装置がAERE Harwell(英国)で試作され、各種工具などの実用材へのイオン注入実験も開始されている。

2. 3 イオン注入法による変調構造の合成に関する予備実験

これまでのバルク材料を用いた研究⁴⁾により、我々には変調構造と呼ばれる周期的微細構造が存在し、この変調構造が金属材料の硬さ、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、更に耐放射線損傷性など各種の材料特性を改善することを見出した。そこでイオン注入法によりこのような変調構造を材料表面あるいは薄膜素子中に合成することができれば、特殊な材料特性を示す新材料の創製が期待できる。本実験では、合金薄膜の熱処理及び照射にともなう構造変化を調べることににより、イオン注入した表面合金層の構造変化を予測し、イオン注入実験を行う前の予備的な情報をうることを目的とした。

2. 3. 1 実験方法

バルク材料で変調構造を形成する合金系を周期律表にしたがって整理すると表2のようになる。本実験では、特にTi-Cu系とTi-Ni系の2種の合金系を選んでイオン注入模擬実験を行った。すなわち、厚さ200~300nmの合金薄膜を電解研磨法により作製し、電子顕微鏡内における熱処理と電子線照射を同時に施すことによってイオン注入時の照射条件をシミュレートしながら合金薄膜中の変調構造の形成過程を追跡した。照射強度は加速電圧0.5MeVで約 $5 \times 10^{-4} \text{ dpa/s}$ であった。電顕内熱処理温度はバルク材で変調構造の形成が知られている400~600℃の温度範囲であった。

表 2 変調構造を形成する合金系の組合せ

金				属				
IV _a	V _a	VI _a	VII _a	VIII			I _b	II _b
²² Ti	²³ V			²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	
V	N			Be	Ti	Be	Be	
Nb	O			Cr	Mo	Ti*	Ti*	
				Mo	Pt	Si		
⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb							
Nb	O							
	Zr							
⁷² Hf	⁷³ Ta						⁷⁹ Au	
N	N						Ni	
							Pt	

2. 3. 2 実験結果と考察

ここではおもに Ti-Cu 合金薄膜についての結果を述べる。電顕内熱処理と電子線照射実験により、合金薄膜内の析出挙動は薄膜の深さ位置によって異なることが見い出された。写真 3 は 400℃ における電子線照射中に導入される照射欠陥の成長の様子を示す電子顕微鏡写真である。ステレオ解析により、観察される欠陥ループは薄膜表面近くに存在し、(011) 面又は (010) 面上にのっており、[100] 方向にのびていることが確認された。その後、欠陥ループあるいは整合性析出物が 2 本の平行な歪みコントラストをもってはっきり見える。照射中に導入される格子間原子の集合体から形成されたフランク型不完全転位ループはやがてプリズマティックな完全転位ループに変化し、整合性析出物の核形成のための優先サイトになると考えられる。照射欠陥ループ上に核形成した整合性析出粒子は一定長さの棒状粒子となったり、[100] 方向に沿って配列する傾向を示すことが観察された。

同時に、あるいは引き続いて均一な析出が薄膜内のもっと深い領域に起こり、いわゆる変調構造の特徴的な像が現れる。すなわち、明確な棒状コントラストをもつ整合性析出粒子が [100] と [010] 方向に沿って 2 次元的に周期配列しているのが観察される。変調構造の周期は照射中に増大し、非照射中の場合に比較すると図 5 に示すようにその成長は大きく促進されることがわかった。

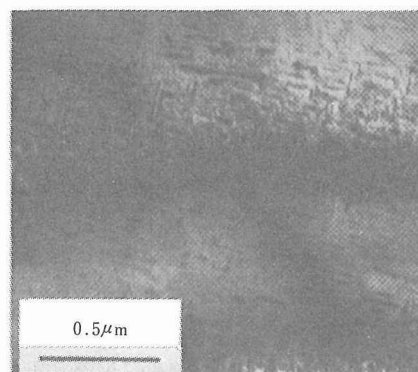
一方、薄膜試料の先端部のように最も試料表面に近い領域では析出物が全く形成されない、“無析出ゾーン”



(a)



(b)



(c)

写真 3 400℃ 照射中の欠陥ループの成長

(a) 10min, (b) 20min, (c) 30min 照射。

が観察された。ステレオ解析の結果、このような無析出ゾーンは試料表面から 50~70nm の深さ領域に存在していることがわかった。写真 4 に無析出ゾーンの一例を示す。

以上のように、薄膜中の析出挙動はバルク材料の場合と異なっており、これは試料の形状効果すなわち薄

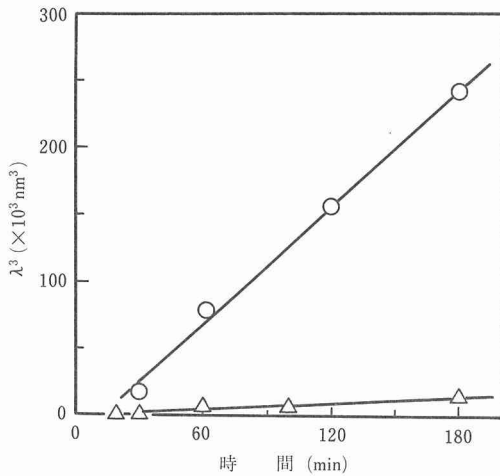


図 5 変調構造の平均周期の 450℃ 照射(○) 及び非照射時効(△)に伴う成長。

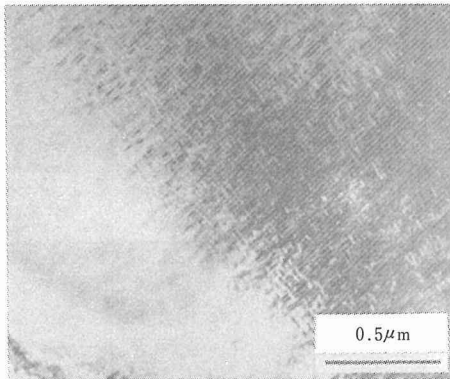


写真 4 無析出ゾーンの形成。400℃, 60min 照射。

膜試料における表面効果に起因すると考えられる。すなわち、薄膜の場合には、試料表面が点欠陥や溶質原子の主要な消滅場所として作用するため、程度の差こそあれ薄膜中の拡散や相変化過程に影響を与えることになる。実際に、Foreman⁵⁾ や White ら⁶⁾ が計算しているように、照射中の薄膜内の点欠陥の定常濃度分布は一樣ではなく、照射初期から表面近傍で点欠陥の欠乏が進行する。したがって、図 6 に示すように薄膜中には比較的照射初期から次のような 3 つの異なる濃度領域が形成される。すなわち、表面領域における空孔あるいは溶質原子-欠乏領域、表面近傍領域における溶質原子-低濃度領域、そして薄膜中央領域におけるバルク領域である。

空孔あるいは溶質原子-欠乏領域では、析出は起こ

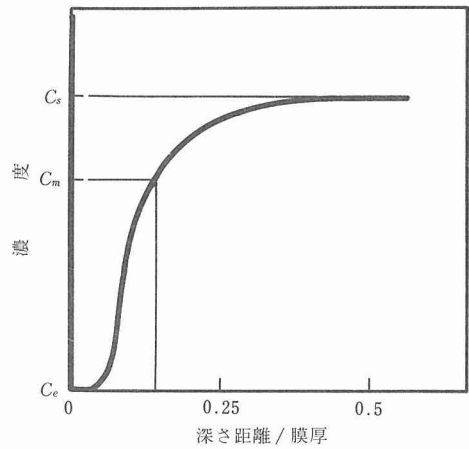


図 6 薄膜中の溶質原子濃度分布の模式図。C_s, 初期平均濃度; C_m, 均一析出に必要な臨界濃度; C_e, 熱力学的平衡濃度。

らないため、無析出ゾーンの形成をもたらす。空孔とオーバーサイズの Ti 原子との強い結合エネルギーのため、表面への空孔の拡散は同時に Ti 原子の薄膜表面へのセグレーションを引き起こすことが考えられる。溶質原子-低濃度領域では、析出挙動は低濃度のバルク材で起こる現象と類似しているであろう。過飽和度が小さいため、優先的な核形成サイトがあれば不均一析出が起こりうる。これは写真 5 に示されるような照射欠陥ループ上への析出に対応している。薄膜中央部の深い領域では、少なくとも分解初期には表面の影響を受けずにほとんどバルク材と同様な挙動を示す。中央領域に周期的微細構造はスピノーダル分解機構⁷⁾によって二次元的に形成されると思われる。以上の議論は Ti-Ni 合金薄膜の場合にも適用される。

かくして Ti-Cu 合金及び Ti-Ni 合金薄膜を使用したイオン注入模擬実験の結果、薄膜あるいは表面層に変調構造が形成されることがわかった。また、表面から 50~70nm 深さの表面層には、無析出ゾーンが形成されることが見いだされた。薄膜中央部の深い領域には、変調構造が形成されるが、その成長速度はバルク材に比べて 1 桁以上早い。これは照射加速拡散によると考えられる。

2.4 小 括

以上述べたように、イオン注入法により変調構造のような特殊構造を材料表面あるいは薄膜中に合成することが原理的に可能であることを示した。このようにイオン注入法は新しい合金法あるいは原子混合法として金属物理の基礎研究分野への応用とともに、金属材

料の表層改質や薄膜材料の特性改善など材料開発への利用が期待される。今後、装置面における各種元素の安定したイオン源の開発や、イオン注入層の物性測定装置及び分析装置の開発など周辺技術の発達と相俟って材料開発における新分野が開拓されると思われる。

なお、本調査をもとに昭和57年度より科学技術振興調整費研究「高性能材料開発のための表面・界面の制御技術に関する研究」として理化学研究所との共同研究「イオン注入法による表面複合化手法の開発」が開始されている。

参 考 文 献

- 1) Constitution of Binary Alloys", Max Hansen, (1958).
- 2) Fukamachi, M., Hoshimoto, K., and Yoshida, H. : Scripta Metallurgica, **13** (1979), 807.
- 3) Gallagher, B. L. and Greig, D. : J. Phys. F, **12** (1982), 1721.
- 4) 斎藤一男 : 日本金属学会報, **14** (1975), 589.
- 5) Foreman, A. J. E. : Radiat. Eff., **14** (1972), 175.
- 6) White, R. J., Fisher, S. B. and Miller, K. M. : Radiat. Eff., **41** (1979), 17.
- 7) Cahn, J. W. : Acta Metall., **9** (1961), 795.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Structure and Magnetism of Insoluble Pb-Fe Alloy Films, Asada, Y. and Nosé, H., 10th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces, Yokohama, 57. 9.

(誌上)

- 1) Structure and Magnetism of Insoluble Pb-Fe Alloy Films, Asada, Y. and Nose, H., J. Magnetism and Magnetic Materials, **35** (1983), 229.
- 2) Microstructural Changes in Thin Foils of a Cu-Ti Alloy, Saito, K., Thin Solid Films, **87** (1982), 233.
- 3) Transformation Characteristics in Thin Foils of a Nickel-Titanium Alloy, Saito, K., Radiation Effects, **11** (1983), 111.
- 4) イオン注入法による新金属材料の開発に関する予備実験と調査研究, 斎藤一男, 科学技術振興調整費研究報告(昭和56年度).
- 5) イオン注入法による新金属材料の開発, 斎藤一男, 科学技術振興調整費研究報告(昭和57年度).
- 6) イオン注入法による表面複合化手法の開発, 斎藤一男, 岩木正哉, 科学技術振興調整費研究報告(昭和57年度).

計測データの変換処理システムとその応用に関する研究

経常研究

金属物理研究部

山本 巖, 栗原 豊, 横川忠晴, 中田悦夫

昭和54年度～昭和56年度

要 約

近年、材料技術の進歩は著しいものがあるが、これに伴い関連の計測データ情報は複雑化、増大化の傾向があり、これに対処するためのハード及びソフト両面の情報処理技術の発展が望まれている。本研究はこれらの要請に対応するため、金属材料の研究に関する電子計算機を用いた計測情報の効率化という立場から行われたもので、次の2つのテーマから成っている。

1). 計測装置の出力情報がストリップチャート紙やオシログラフ紙などの時間に比例して繰出される形式の長巻き記録紙に画かれた記録曲線データとして与えられた場合に、これを電算機処理するシステムの開発を行った。これは記録紙を連続的に送り、一定基準点からの記録曲線に対してカーソルの標点を合わせる、カーソルの位置を電位差計式にアナログ電気信号に変換し電子的なサンプリングによるA-D変換により、デジタル信号に変える、これを電算機に入れ所要の処理を行い所望の結果をうる、というものである。本報告ではこの処理システムの試作結果を述べるとともに、この方式の変換精度と処理速度、記録波形の性質との関係について明らかにした。この種のデータを処理するための従来の方式に比べて専用の記録紙を必要としない。累積誤差がなく処理速度も比較的大きいという特徴がある。

2). 近年、自動化、機械化の要請に沿って鋳造工場がプラント化され生産速度も高くなってきている。しかしながら、このプラント化された工場にあっては従来行われているような不良品が発生してから処置するような方法では高い稼働率を期待することが不可能なため、不良品の発生を予防できるような管理方式が是非とも必要となる。本研究においては、このような管理方式の確立のための一環として、従来管理が困難とされているシステムサンド（鋳造用として調整された砂）について管理要因の把握並びにこれに基づく管理方式の確立を主眼とした。実際のデータを用いて解析した結果、鋳込重量と抗圧力の関係が明白となった。システムサンドの解析については、移動平均法、時差相関分析法が有効であることがわかった。

1 記録曲線データの変換処理

1.1 序 言

測定装置からの出力データを汎用電子計算機でオフライン処理しようとする場合、通常、測定装置の出力として生じるアナログ電気信号を電算機に適合した形式のデータ列に変換して行う¹⁾²⁾。しかしながら、測定装置によっては、その出力が直接電流量として与えられない場合もあり、また、そうでなくても電算機処理に適合した電氣的出力に変換し難いものも少なくない。このような装置では装置の出力情報がチャート記録紙や印画紙に画かれた曲線図形又はパターンとして与えられることが多い。この見地から著者らは、各種の記

録紙やフィルム上に記録された図形に対しても電算機によるデータ処理を行うことが可能なシステムの開発に関する研究に着手した。前回においては、手はじめとして、まず処理すべきものが、例えばXY記録計の出力データのような平面的に分布する図形として与えられた場合の処理システムについて研究した³⁾。

今回は、これに引き続きストリップチャート紙やオシログラフ紙等の時間に比例して繰出される形式の長巻きのロール状記録紙に画かれた記録曲線データの処理システムについての開発を行った。

従来、このような長巻きチャート紙の記録図形をデジタル符号データに変換する装置としていくつか発表され使用されているが、大別すると自動式とディジ

タイザ方式に分けられる。このうち、自動式は専用の記録紙とインクが必要であるため汎用的でなく実用されているものも比較的少ない。ディジタイザ方式は元来平面図形(XY座標表示)を処理するものであるため、長巻き記録紙を処理する目的に使用するときには累積誤差が出易く操作もやや複雑になるという欠点をもつ。

本報告でのべる処理システムは、記録紙の連続的な送りと電子的サンプリングによるA-D変換の組合せを用いる手動的な変換方式に基づくものであるが、従来のものに対して 1)記録曲線に対するサンプリング間隔を特定の値のみでなく自由に選ぶ、2)処理速度が大きい、3)データ集録装置の性能を生かした独特な処理操作が可能であるなどの特色を有する。本報告では、この処理システムの試作結果をのべるとともに、この方式の変換精度と処理速度、記録波形の性質との関係について調べた結果についても述べる。

1.2 装置の構成

記録曲線変換処理システムの構成を図1に示す。これは記録紙上にえがかれた曲線形式のデータを時間的に変化するアナログ電気信号に変換する記録曲線追尾機構、このアナログ電気信号を紙テープデータに変換するディジタルデータ集録装置、追尾機構の出力データを効果的にデータ集録装置に入力するためのアナログデータ磁気記録装置、ならびに電子計算機から成っている。まず記録曲線追尾機構において、その追尾ヘッドを連続して繰出される記録紙上の曲線状データに追従させる動作により記録紙の送り方向に展開される曲線は時間に対して変化するアナログ電気信号に変換される。 I_1 は、この出力電圧信号をディジタルデータ集録装置の入力端子に直接入力するための配線であり、 I_2 はアナログデータ磁気記録装置を介してデータ集録装置に入力するのに用いられる配線をあらわしている。データ集録装置はアナログ入力電圧信号を一定時間間隔ごとにサンプルし数値化した後、電子計算機で処理するのに適した紙テープデータに変換する装置である。また、発振器はデータ集録装置が行うサンプリング動作を制御するパルス信号を発生するものである。

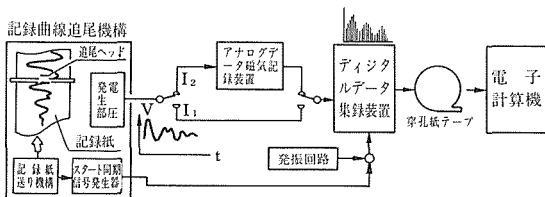
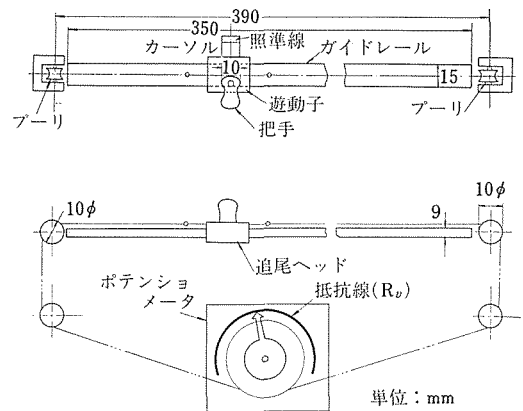
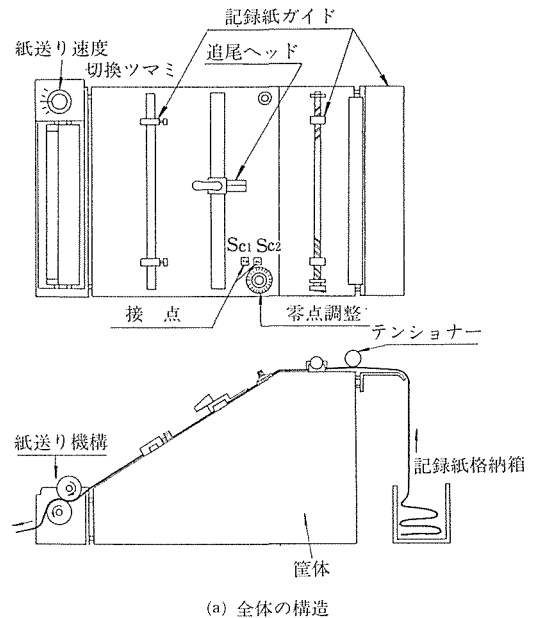


図1 記録曲線変換処理システムの構成。

1.2.1 記録曲線追尾機構

この装置は図2(a)、(b)のようで、紙送り機構、追尾ヘッド、ポテンシオメータ及び出力電圧発生回路から成る。紙送り機構は記録紙を一定速度で送るためのもので記録紙格納器、ガイドレール、記録紙繰出し機構から成る。記録紙は格納器から出て、加圧ローラにより一定逆向きの張力を与えられてからガイドレールに入る。これは更にガイドレールにより通路を整えられながら追尾ヘッドをくぐり、金属製キャブスタンローラと特殊ゴム製ピンチローラにより送り出され記録紙収納箱に入る。



(b) 追尾ヘッド部

図2 記録曲線追尾ヘッド部。

キャプスタンローラは歯車列をへてパルスモータにより駆動される。記録紙の送り速度はパルスモータに加えらるる駆動用パルス信号の周波数を変えること、及び歯車列の切換えによって0.1~100mm/secの範囲内で任意に選択することが可能である。

追尾ヘッドは筐体に固定されたレールをなめらかに移動できる遊動子とこれに取付けられた透明カーソル並びに把手から成り、透明カーソル上の照準線を記録曲線に一致させていくことにより曲線追尾が行われる。追尾ヘッドの最大移動距離は320mmである。ポテンシオメータの摺動子は追尾ヘッドと可撓金属線により連結されていて、追尾ヘッドのガイドレール上の位置に比例して回転変位するようになっている。出力電圧発生用電子回路は図3に示されるものである。ここで変圧器Tとブリッジ整流回路により発生された直流電圧は定電圧集積回路をへて端子A B間に2Vの定電圧を生ぜしめている。抵抗 R_V は追尾ヘッドに連結されているポテンシオメータで、追尾ヘッドの動きに連動している。 R_Z は零点調整用の抵抗で、これを調整することにより記録紙上の縦方向(紙送り方向と直角の方向)の零点を任意に選ぶことができる。 R_g はこの機構の変換利得(出力電圧/追尾ヘッド移動距離)の調整用抵抗であり、この整調によりフルスパンに対し0.5～2.2Vの出力電圧の選択が可能である。

追尾操作が記録紙上の所望の位置を基点として正確に行われるためには、予め追尾開始点がカーソルを通過する時点でスタート信号を発生し、これをデータ集録装置へ送ってデータのサンプリングを開始する必要がある。このため位置検出用マークとして細紙片を記録紙の所定の個所にはりつけ、これを図4の装置で検出してスタート信号を得ている。

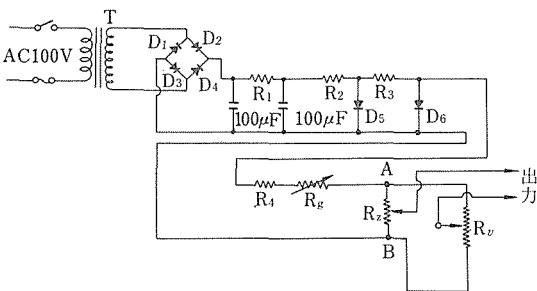


図3 追尾機構出力電圧発生回路。

図4において、記録紙上に貼られた紙片が背圧形空圧センサに到達しないうちは、ノズル先端と記録紙の

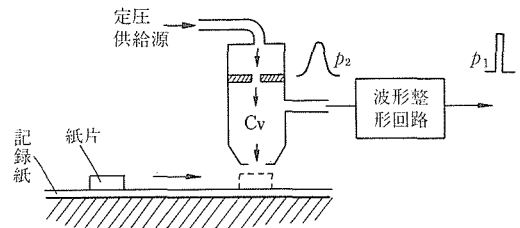


図4 スタート信号発生機構。

間隔は比較的大きいので、この部分の流体抵抗は小さく出力室 C_v の圧力は一定の低い定常値に保たれる。記録紙に紙片の貼られた部分が点線で示されるようにノズル先端面に到達すると、ノズルとその対向平面とのすき間が減少してその部分の流体抵抗が大きくなり、その結果室 C_v の圧力が上昇する。紙片の貼られた部分がノズル先端部を通過すると、ノズルとその対向面のすき間が元に戻って、 C_v の圧力は再び元の低い定常値に戻る。この結果、出力ポートには p_2 のような圧力波形が生ずる。これは更に波形整形回路をへて急しゅんなパルス波形 p_1 となり、変換器をへてサンプリング指令回路へと送られる。波形整形回路は、ディジタル回路において鈍った信号波形を正確な歯切れの良い方形波に変えて、それ以後の回路に対する制御動作を確実にするためのもので、一般にシュミットトリカ回路⁵⁾とよばれるが、本装置では図 5(a)のもの⁶⁾を考案して用いている。その作動原理を以下に述べる。すなわち、入力ポート J_1 に連続的に増加する変動圧力 p_2 が加わるとベロー B_2 が伸張するが、点 a (時刻 t_1) まではノズル N_1 と面 P_f の間隔が比較的大きく保たれているため出力 p_1 はほとんど一定の低い圧力値に保持される。 p_1 が a に到達すると、 P_f の N_1 への接近により p_1 が上昇し、ベロー B_1 が伸びることにより P_f と N_1 が更に接近し、いっそう p_1 が上昇するというポジティブフィードバック効果が急激に効果を表して P_f と N_1 が密接する。このとき p_1 は供給圧 p_s まで急上昇し、 N_1 は P_f を押した状態で平衡する。次に p_1 が下降に転じるとベロー B_2 は縮小するが、 P_f と N_1 は点 b に相当する時刻 t_2 に至るまで離れるに至らず、 $\dot{p}_1 = p_s$ が保持される。点 b に達すると P_f と N_1 は急激に大きく離れ、 p_1 は p_s より低い圧力レベル p_n に急降下し、以後この値がほぼ保たれる。

図5(a)の装置は前記紙送り速度のほとんどの範囲に対して期待通りの特性を示すが、紙送り速度が10mm/sと高くなるとセンサーを通過する紙片の通過時間が小さくなることにより出力パルスの幅が極く小さくなって動作が不安定となる。図5(b)はこのような場合にも

正確な一定の出力パルスが得られるように考慮されたものである。これは図5(a)の出力回路に可変容量 B_3 と抵抗 R_1 からなる遅延回路を付加したもので、その出力でベント抵抗 R_v を制御して抵抗 R_2 からの側路流量により、装置がセット（出力が高レベルの状態）されてから一定時間後に自動的にリセット（出力が低レベルの状態）されるように工夫されている⁷⁾。この場合に生成される出力パルスの幅は付加された抵抗容量回路の時定数のみによって定まり、入力パルスの幅や形状に直接関係しないので、入力の発生に応じて所望の時間幅の単一出力パルスが発生されることになる。

図4の位置検出システムは、通常使用される光電的センサシステムと比較して、周囲光の影響を受けない、丈夫である等の利点のほか、ノズル先端部からの空気流で記録紙が常に押し付けられた状態で計測されるため、記録紙の送り動作による記録紙の垂直方向へのよう動やたるみによる誤差を防止できるという特徴がある。

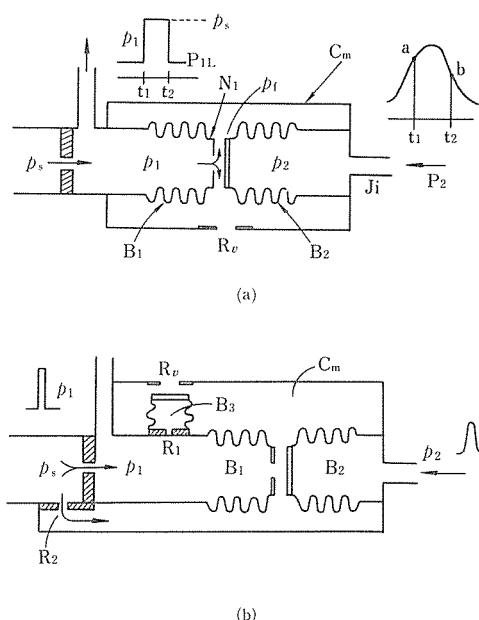


図5 パルス波整形回路。

1. 2. 2 デジタルデータ集録装置¹⁾

この装置は40Hz～10kHzの内蔵サンプリング用発振器、最高32チャンネルを走査可能なスキャナ、A-D変換器、デジタル磁気テープ装置、紙テープ穿孔機及び制御回路から成っている。入力端子からのアナログ信号は、所要のサンプリング間隔で逐次サンプリン

グされ、A-D変換器をへて所定の形式のデジタルコードに変換された後、デジタル磁気テープ装置上に記録される。このデータは再生指令信号により再生ヘッドを通じて読み出され、紙テープ穿孔機を経て紙テープデータに変換される。

1. 2. 3 アナログデータ磁気記録装置

これは磁気テープを使用した記録再生装置で、集録装置におけるデータ変換処理時間を短縮したい場合に使用される。すなわち、変換すべき記録曲線に比較的高い周波数成分が含まれている場合、精度よくデータ変換を行うには、通常、記録曲線追尾機構の記録紙送り速度を充分追従可能な程度まで下げる必要がある。したがって、追尾機構の出力を直接、集録装置に入れるものとする、集録装置のサンプリング間隔もこれに応じて増大し、全体として集録装置でのデータ変換処理時間はかなり大となる。（これは、集録装置が紙テープデータを出力する場合、サンプリング間隔と同じ時間々隔で打出すことによる。）このような場合、追尾機構の出力信号を一度この装置の低速記録機構により磁気テープに記録させた後、高速度再生機構を使用して時間的に圧縮されたものとして集録装置に入力する。この信号ははじめのものと比較してごく短時間の現象に変換されているため、集録装置での高速サンプリングが可能となり、その結果、データ変換に要する時間が大幅に短縮されることになる¹⁾。

1. 3 記録曲線の変換処理操作とスケールファクタ

1. 3. 1 データ変換処理の過程

実際に記録曲線データをこのシステムで変換処理するには以下の手順による。

(1) 記録紙上で単位長さ当りに含まれる波形の最大繰返し数（最高周波数） f_c cycle/mmから最適なサンプリング周波数 f_s Hzを次式より決定する。

$$f_s = m f_c v_c \quad (1)$$

ここで、 v_c ：紙送り速度 mm/sec、 n ：最高空間周波数に相当する一波形あたりのサンプル数である。この値に合うように外部発振器出力の周波数や紙送り機構の速度を設定する。

(2) 記録紙を紙送り機構にセットする。記録曲線データの基準となる点に追尾ヘッドを合せ、追尾機構の出力が零Vを指示するように図3における零点調整用抵抗 R_z を調整する。次に記録データの最大振幅に対する出力がデータ集録装置の最大入力電圧に適合するように可変抵抗 R_g を調節する。

(3) データ集録装置のデータサンプル数 N を記録曲線の長さ x mm、記録紙送り速度 v_c mm/secから、次式

$$N = f_s x / v_c \quad (2)$$

より決定する。

以上で準備が終わり、実際の操作にうつる。

(4) 記録紙上の追尾開始点が追尾ヘッドに到達した時点から、追尾ヘッドを連続的に記録曲線に追従させる。追尾機構は記録曲線に比例したアナログ電圧を発生し、集録装置へ入力する。集録装置は自動的にアナログ入力信号をサンプリングし、所定のデータ形式に変換した後、磁気テープ装置に記録する。記録紙は所要の長さだけ送られた後停止し、集録装置への読み込みを完了する。

(5) 集録装置に出力指令をあたえ、磁気テープ装置から記録データを再生して紙テープ穿孔機より紙テープデータとして打ち出させる。

1. 3. 2 スケールファクタ

前記の操作で記録曲線データは紙テープデータに変換されたわけであるが、紙テープデータが原データとどのように対抗するかについて考慮する必要がある。

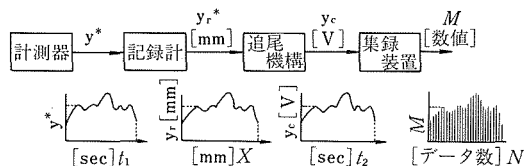


図6 変換処理過程におけるデータの遷移。

この関係は図6にあらわされている。ここで、計測器出力を y^* とし、これが記録計により y_r 、さらに曲線追尾機構によって y_c 、最終的にデータ集録装置によって数値 M にそれぞれ変換されることが示されている。したがって y^* と M との関係は

$$y^* = KM \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $K = K_r K_c K_d$ で、 $K_r = y_r^*/y_r$ 、 $K_c = y_r/y_c$ 、 $K_d = y_c/M$ はそれぞれ記録計、追尾機構、集録装置の変換スケールファクタであり、 K はデータ変換システムのそれである。本システムでは y_c の最大振幅 ± 1 Vに対し $M = \pm 1000$ であるので $K_d = 1/1000$ V/unit = 1 mV/unitとなる。また時間軸（横軸）においても同様な変換を考えると、次式が成り立つ。

$$t = K_t N \quad (4)$$

ここで、 t ：原データの記録時間、 N ：全サンプルデータ数、 $K_t = C_{rp} v_c / (v_r f_s)$ ：時間軸スケールファクタ、 v_c ：原データを記録した時の記録紙送り速度、 f_s ：データ集録装置のサンプリング周波数、 C_{rp} ：アナログデータ磁気記録装置による記録-再生速度比（=

v_{pl}/v_{rc} ：記録速度、 v_{pl} ：再生速度、アナログ磁気記録装置を使用しないときは1とする）である。

この装置の精度は、追尾機構の紙送り機構、追従機構の機械的精度及び操作方法の適否等によって左右されるものである。紙送り機構では、キャプスタンローラ駆動部の機械的精度及び記録紙とキャプスタンローラとのすべり等によってその全体の精度が評価される。キャプスタンローラは歯車列をへてパルスモータで駆動される方法がとられていて測定の結果、市販されているストリップチャート型自動平衡記録計と同程度以上の紙送り精度が得られている。また、記録紙とキャプスタンローラとのすべりは、特殊ゴム製ピンチローラの採用により小さくすることに成功した。追尾機構においては、追尾ヘッドとガイドレールとの接触摩擦及び前後方向（横軸方向）への“がた”等に起因する追尾機構自体の機械的性能並びに移動する記録曲線に対する操作者の動的追従能力によってその精度が決められる。前記の接触摩擦は記録曲線データへの追尾ヘッドの速応性に影響し、追尾データの品質を劣化せしめるが、この装置では追尾ヘッドのガイドレールに面する側に精密ベアリングを取付けて摩擦及び“がた”を除去し、追尾ヘッドの滑動性能を高めている。

1. 4 記録曲線追尾変換システムの性能

この記録曲線変換処理システムを使用する場合の操作者の追従性は、一般に追従操作のなれ、紙送り速度に関係するとともに、記録曲線の性質（曲線の急峻性や振幅）によっても影響される。

この変換処理方式の基本的操作は、カーソルの標点を移動する曲線に合せることであるが、従来この種の手動追従方式のものについての研究は、人間の操作能力、伝達関数の測定など人間工学的な立場がらいくつかの考察がなされている^{9)~10)}しかしながら、記録曲線を正確に再生するという立場から、このような変換装置を使って得られる出力波形の精度と入力波形である記録曲線の移動速度や空間周波数の関係という観点から評価したものはない。

実用的な立場からみたとき、これらの事項は、最も能率的に処理できる記録紙の送り速度、処理できる曲線波形の形状と性質などを定める最も重要な因子となる。したがって、この処理システムを実際に応用する前に、これらの事項を明らかにすることが重要と考え以下に述べるような実験を行った。

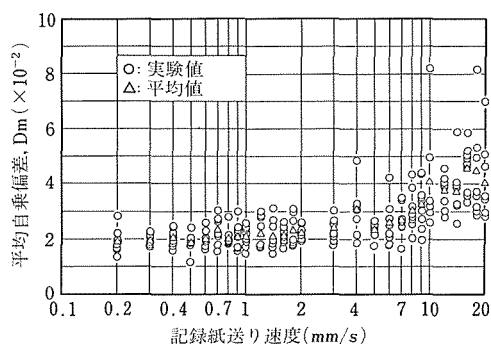
250mmの幅のチャート記録紙に正弦波を正確に画いたものを多数製作した。これを装置にかけ、これに対してカーソルを一致させるような追従動作を行い、そ

の出力波形を調べた。実験は一種類の記録波形を種々の送り速度で移動させた場合と、紙送り速度は一定で、空間周波数が異なる場合の2通りについて行った。ここで、空間周波数とは、記録紙面上において、記録波形の移動方向に測った単位長さ当りの波形の繰返し数で、ここでは単位として (cycle/mm) を使用することとした。

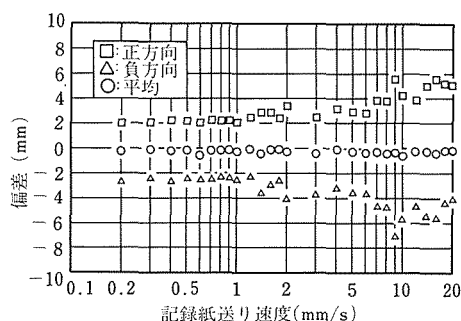
1. 4. 1 記録紙送り速度と変換精度

振幅150mm, 周期150mmの正弦波が画かれた記録紙を0.2~20mmの紙送り速度で動かし、基準波形に対する出力波形のずれを求めた。図7(a)はこの結果で、出力値(サンプル値)を y'_i とし、これに対する基準値を y_i とし、出力波形の一周期にわたる平均自乗偏差(D_m)を次式により求めたものである。

$$D_m = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ (y'_i - y_i) / y_i \right\}^2} \quad (5)$$



(a)



(b)

図7 記録紙送り速度と出力波形の精度。

この図より、 D_m は紙送り速度が5 mm/sまでは平均では 2×10^{-2} 、ばらつきは $\pm 1 \times 10^{-2}$ 程度でほとんど変化がみられないが、これを越えると急激に大きくなり、またばらつきも増す傾向があることがわかる。

図7(b)は同じ実験で曲線と追尾ヘッドとの正負両方向の最大偏差及びその平均を示している。偏差は負側で大きく出ていることがわかるが、これは操作者がすべて右利きであることによると思われる。これらの実験より、 D_m を 2×10^{-2} 程度に収めるには5 mm/s以下の紙送り速度が適当であることがわかる。なお、過度に紙送り速度を低くしても必ずしも精度が向上するものでないことが、図7(a)の観察よりわかるが、これはごく低速になると追従動作が間欠的になり静止摩擦の影響などが出るためと考えられる。

1. 4. 2 空間周波数の影響

次に入力波形の空間周波数の変換精度に与える影響を調べるため、紙送り速度を1 mm/s一定として振幅が75mmで空間周波数が $1.3 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-1}$ cycle/mmの範囲の正弦波記録曲線に対し、追従実験を行った。図8はこの結果で、前の実験と比べると、空間周波数に対する D_m の増加傾向は速度に対するものより大きくなっていることがわかる。なお、ここで、曲線の空間周波数は前の実験で追従したときの曲線の時間的变化量 (rad/s) が同じになるように目盛を選んである。この理由は、空間周波数が増加すると、プレビュー⁸⁾による操作者の予測的制御効果が減少してしまうことと、カーソルの移動方向に引いた直線と記録曲線の重なり合う部分が曲線の傾斜角度が減少することによって増加することによる。したがって、極端に急激な立上りを示すような曲線に対しては追従誤差が出やすくなる。このようなステップ関数に近い曲線が表れるような対象に対しては送り速度を低くする必要がある。この実験条件では曲線の立上り角度 80° が $D_m = 2 \times 10^{-2}$ に対する限界値となる。

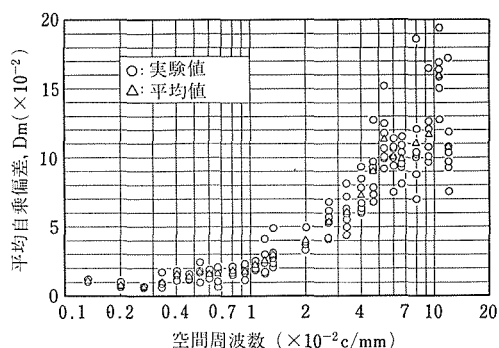
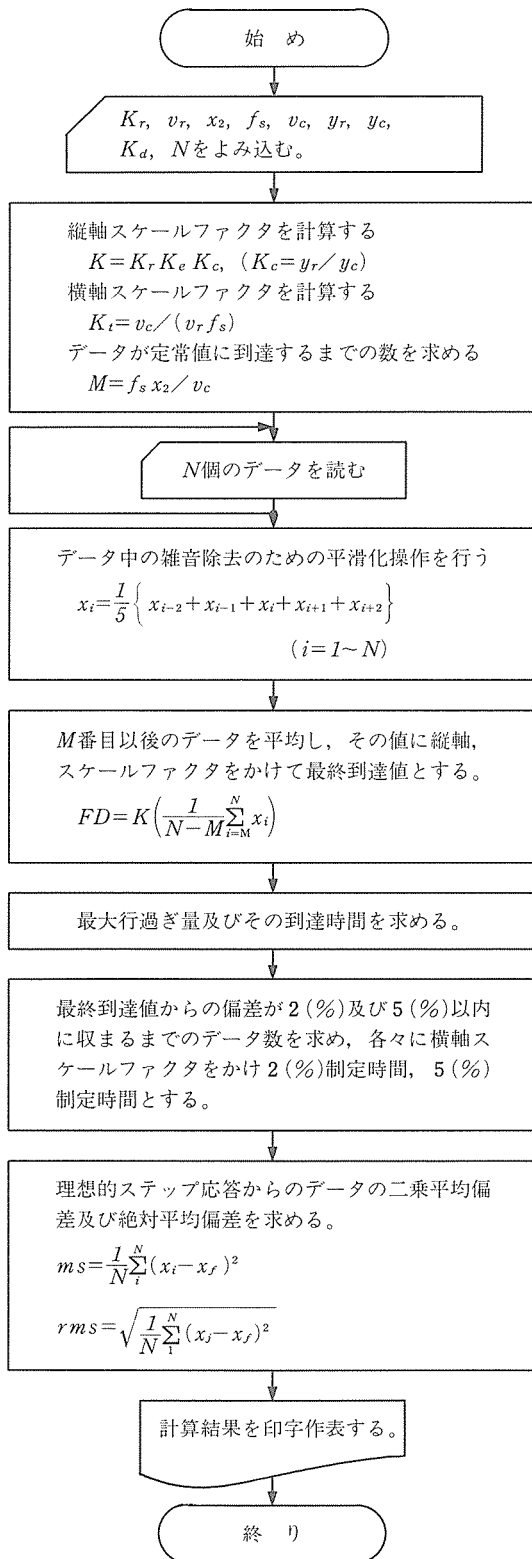


図8 空間周波数と出力波形の精度。

1. 4 応用例とその検討

オシログラフ印画紙に記録された図9の記録曲線について、この装置を適用しデータ処理を行った結果に

表 1 応用例の処理手段を示すフローチャート



ついでにのべる。この記録曲線はある金属压力容器の動特性試験結果で、ステップ状の圧力変化に対する容器内の圧力変化を抵抗線歪ゲージ形（圧力-電圧）変換器と直立式オシログラフの組合せにより記録したものである。データ処理の内容としては、この応答曲線の (1) 最大行過ぎ量及びその到達時間、(2) 所要偏差に対する整定時間、(3) 理想的応答に対する自乗平均偏差等を求めることとした。

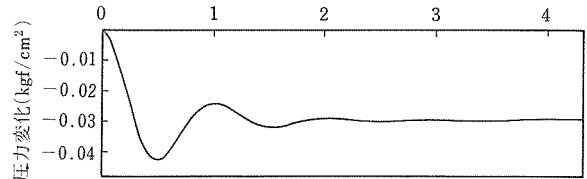


図 9 金属压力容器の応答曲線。

この記録曲線は 12cm×14cm（縦×横）にわたり、横軸は 0.1sec/cm、縦軸は 0.035kgf/cm²/cm で記録されている。曲線追尾機構は紙送り速度 $v_c = 1$ mm/sec、縦軸変換率 8 mV/mm で動作させ、その出力はデータレコーダを使用せず直接集録装置に入力した。集録装置はサンプリング周波数 $f_s = 2.5$ Hz、データ数 $N = 1000$ で動作させた。この場合、横軸のスケールファクタ $K_t = 4$ msec/データ間隔、縦軸のスケールファクタ $K = 4.4 \times 10^{-5}$ kgf/cm²/unit となる。前記のデータ処理を行わせるためのソフトウェアの概要は以下のものである。(1) 記録曲線上の雑音、変換処理中に混入する雑音等、信号中の余分な成分を除去するためのディジタル的平滑化を行う。(2) データの最終値を決定する。データが後半部において既に安定していると仮定して、データの末尾から 100 個前までのデータを平均し最終値とする。(3) データの最高値を見出し、これと最終値とのずれを百分率で示し最大行き過ぎ量とする。(4) 全データの理想的応答曲線（ステップ関数曲線）からの偏差

K_r : 記録曲線スケールファクタ[kpa/mm]

v_r : 記録速度[mm/s]

x_2 : データが定常値に到達するまでの記録紙上での長さ[mm]

f_s : サンプリング周波数[Hz]

v_c : 追尾機構の紙送り速度[mm/s]

y_r : 記録紙上の定常値の大きさ[mm]

y_c : 定常値における追尾機構出力[mV]

K_d : データ集録装置の変換スケールファクタ

N : データ総数

を求め、ある任意の偏差以下におさまるまでのデータ数を抽出する。そのデータ数にスケールファクタをかけて整定時間とする。(5)全データの理想的応答曲線に対する自乗平均値を計算する。これらの手順を示すフローチャートは表1のようで、これに基づいて作製したプログラムを用いて計算した結果、表2が得られた。この結果は別に記録曲線を長時間をかけて顕微鏡を用いて精密に座標測定し曲線上の各点の座標を正確に読み取り、それを電子計算機によって処理したものと比較し約1%の精度で一致することが確かめられた。追尾機構の追尾開始点と集録装置のデータ集録開始点が時間的に一致することが望ましいが、両者間にずれの生ずることは実際上避けられない。これの生ずる原因は、記録紙上に貼付した追尾開始信号発生用センシングマーク位置のずれ、及び集録装置におけるデータの初期遅れ（集録装置に対して集録開始指令信号が入ってから発振器のサンプリング用パルス列が入り始めるまでの時間で、最大のときサンプリング周波数の1周期分となる。）であり、完全に除去することは難しい。しかし、これは実用的にはデータの同時性が極めて重要な意味をもつ場合を除けば一般的には考慮するに当たらないものである。特に初期データが重要である場合は、集録開始時点をあらかじめ早めることによって、初期同期誤差並びに初期データの欠損を防ぐことができる。アナログ磁気テープ記録装置は前記のような使用以外に、これを使用して記録紙上のデータをアナログ磁気テープとして保存しておきたい場合や特殊なアナログ的処理（各種の速度の任意関数信号波形の発生やアナログフィルタリング操作等）を行いたい場合に有効である。なお、データ集録装置の多チャンネル入力端子の選択使用によって、チャンネル数に分割された並列データとして出力データを表現したり、他の一定の繰返し信号波形の挿入等、以後の特殊なデータ解析に便利のような形式に出力データを表現することが可能である。

表2 応用例の処理結果

RESULT OF ANALYSIS	
AMOUNT OF DATA	N=999 M=900
FINAL DATA	FD=2.9645 (kPa)
MAXIMUM OVER SHOOT	RATIO=40(%) (=961unit) TIME=0.444 (sec)
SETTLING TIME	5%.....1.708 (sec) 2%.....2.548 (sec)
R.M.S ERROR	RMS=141.85 (unit)

1. 5 小括

以上述べたことを要約すると次のようになる。

- 1)既に報告したオフラインデータ処理システムと結合して、記録紙上に表現された測定データを変換処理することができるとような装置を試作した。
- 2)この装置の特性並びにこれによる基本的なデータ処理操作法を述べ、応用例を用いて具体的にこのシステムの有効性について検討した。

この装置は従来の逐次ステップ式の記録曲線より紙テープコードへの変換器と比較した場合、データ処理システムの所有する機能と併せて、より幅広い使用法が可能である点に特色を有する。このシステムを積極的に使用することにより、また、その応用法の拡充と細部の改良が行われることによって、研究機関内における測定データ処理の内容がいつそう向上することが期待される。

2 統計的解析法の鑄造技術への適用

1. 1 緒言

現在、鑄物工場においては機械化及び自動化が進められプラント化されてきた。このプラント化された工場は生産速度が高速化しつつある。しかしながら、プラント化された工場の操業管理は充分とはいえない。

プラント化された工場では、不良品が発生してから処置していたのでは期待した稼働率を得ることは不可能である。この問題を解決するためには不良品の発生を予防できる管理方式の確立が急務である。

今回は、この点を考慮し特に管理が困難とされているシステムサンドについて管理要因の把握並びに管理方式の確立を統計的手法を用いて行った。

2. 2 生型ラインのシステム分析

システム分析は、生型ラインにおけるシステムサンドの管理を目的として進めた。一般に、多くの生型ラインでは多種少量生産が行われている。その際、模型の交換により製品の形状、重量の変化が生じ、それらがシステムサンドに影響することは技術的に予測できる。しかしながら、操業中の工程のデータではこれらのことは実証されていない。そこで、生型ラインについて現状分析を行った。

まず、生型ラインにおけるシステムサンドの流れを図10に示した。図10より、システムサンドは一般に砂の前処理(調査)→造型一鑄込み一型ばらし一砂の後処理→ストレージタンク一砂の前処理という順序で循環している。ここで、砂の後処理とは集じん、再生、冷却、水分調整等の型ばらし後の砂処理をまとめて表し

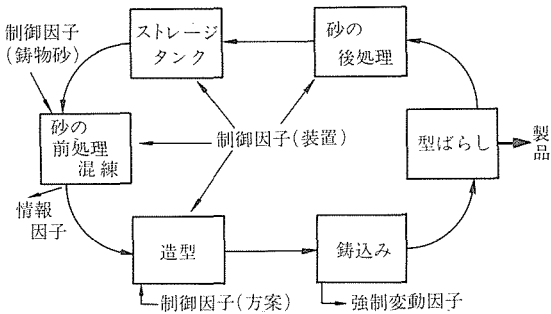


図10 生型ラインにおける因子の層別図

ている。また、図10において特性と要因を技術的に層別してみた。第1に、型ばらし後のシステムサンドに影響を与えていると思われる要因の集合を強制変動要因とした。第2に、この強制変動要因によって影響を受けた変化を表す特性の集合を情報因子とした。第3に、情報因子によって検出した変化を修正する要因の集合を制御因子とした。ここで、強制変動要因の変化が情報因子に表れるには時間がかかる。すなわち、図10でも明らかにように鑄込み後のシステムサンドは型ばらし、砂の後処理、ストレージタンクをへて砂の前処理にくる。であるから、解析に当っては時差の考慮が必要になる。以上のことがらを明確にしたのち解析を行った。

2.3 特性と要因

解析の対象として生型ラインの概要とシステムサンドの配合条件を表3に示した。生型ラインは、2直操業（昼夜2交替）で約1000 tの生産を行っている。

表3 生型造型ラインの概要及び操業条件

項目	名称	仕様
造 型 機	D I S A	2095
混 練 機	STOTZ 3W101	1.5 t / バッチ
冷 却 装 置	ドラム方式	3 m φ × 11 m
砂 の 搬 送	空気輸送	30 t / h
ストレージタンク	サイロ方式	70 t × 2
砂 の 総 重 量	—	100 t
新 砂	珪 砂	1 %
粘 結 剤	ペントナイト	0.88 %
二 次 粘 結 剤	澱 粉	0.05 %

このラインから表4に示す因子を取り上げ、データをサンプリングした。データのサンプリングは、時系列

表4 解析に取り上げた因子とその統計量

因 子	統計量	平均値	標準偏差
強制変動因子群	鑄込重量(kgf)	14.0	4.81
	モールド比	6.5	1.94
	中子重量(kgf)	0.42	0.75
情報因子群	水分量(%)	3.47	0.102
	抗 圧 力(kgf/cm ²)	1.39	0.065
	通 気 度	120	7.44
	剪 断 力(kgf/cm ²)	0.39	0.027
	コンパクタビリティ(%)	44.0	2.64
	砂の温度(℃)	26.2	3.3

として混練10バッチごとに等間隔に82回連続に行った。

2.4 解析及び解析結果

要因と特性の統計量を表4に示した。また、表4に示した要因と特性のデータの一部を図11に示した。

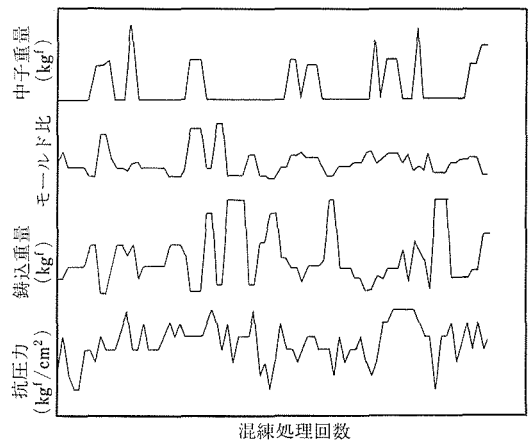


図11 解析に用いたデータ図。

解析は、まず時差相関係数¹¹⁾を(6)式によって求めた。

$$r(X_t, Y_{t+k}) = \frac{\sum_{t=1}^{N-k} (X_t - \bar{X}_t)(Y_{t+k} - \bar{Y}_{t+k})}{\sqrt{\sum_{t=1}^{N-k} (X_t - \bar{X}_t)^2 \sum_{t=1}^{N-k} (Y_{t+k} - \bar{Y}_{t+k})^2}} \quad (6)$$

ここに、

X : データ

Y : データ

N : データ数

k : 時差

$r(X_t, Y_{t+k})$: 時差相関係数(時差 k を考慮したときの X と Y の相関係数)

その結果を図にまとめてみると図12の通りである。図

12より、いずれの時差相関数も高い相関があるものはない。この点について、種々検討した結果、サンプリング間隔が10バッチであるため、その間に模型の交換が行われているために正確さが低下しているのではないかと考えた。しかし、データを生かして使うために工夫した。すなわち、サンプリングしたデータの中から大きな変化だけを取り出して時差相関分析を行ってみることにした。

データから大きな変化だけを取り出すために、データのスムージングを行った。スムージングの方法としては図13に示す移動平均法を用いた。図13から、実線で示すデータ x はとげとげしているが、移動平均をほどこし、点線で示した新データ g はまるみをおびている。このようにして小さな変動を取りのぞき、大きな変動だけをのこすことができる。

そこで、移動平均の計算は次の式によって行うことができる。

いま、データが $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ のとき

$$g_{m+1} = \frac{1}{2m+1}(x_1 + x_2 + \dots + x_{2m+1})$$

$$g_{m+2} = \frac{1}{2m+1}(x_2 + x_3 + \dots + x_{2m+2})$$

.....

$$g_{n-m} = \frac{1}{2m+1}(x_{n-2m} + x_{n-2m+1} + \dots + x_n)$$

ここに、 g ：移動平均処理した新しいデータ

m ：平均値を計算するときのパラメータ

$m=1$ のときは、 $1/(2m+1)$ から3個のデータの平均値となる。さらに、 $m=2$ のときは5個、 $m=3$ のときは7個のデータの平均値となる。

この移動平均法を図11に示したデータに使用し、処理した結果を図14に示した。図14の実線は生データで、点線で示してあるのが移動平均をほどこしたデータである。この処理後の新しいデータを用いて時差相関係数を計算し、その結果を図15に示した。図15は、抗圧力に対して鑄込み重量、モールド比、中子重量について時差相関係数を示してある。さらに、図15は、上部から移動平均のパラメータが1, 2, 3の順に示してある。

そこで、図15の右下にある鑄込重量と抗圧力の関係において、移動平均のパラメータが3のとき、相関が一番強くなっている。すなわち、時差が6～7で相関係数は $-0.703 \sim -0.700$ であった。ここで、時差が6～7となったことについて検討してみると、サンプリ

ングが10バッチおきで、1回の混練量が1.5tであることから鑄込みから混練までに約90t～105tの砂が移動したことになる。これは、今回の解析した生型ラインで使用している砂総重量≒100tとほぼ一致していた。

この結果から、鑄込重量の変動が鑄物砂へ影響していることが、生型ラインからのデータでも明らかにすることができた。

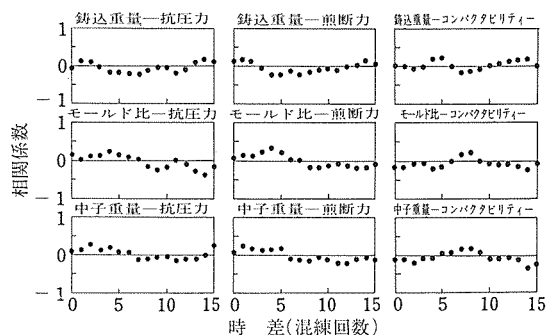


図12 時差相関。

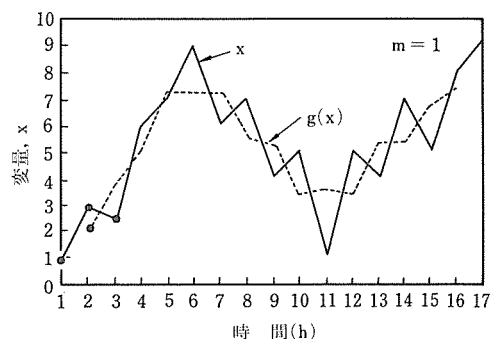


図13 移動平均法の説明図。

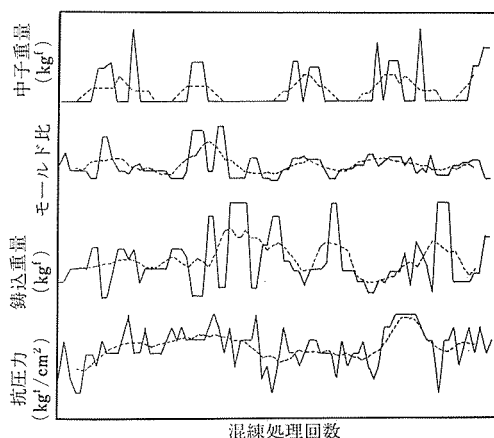


図14 生データ及び移動平均($m=3$)処理後のデータ。

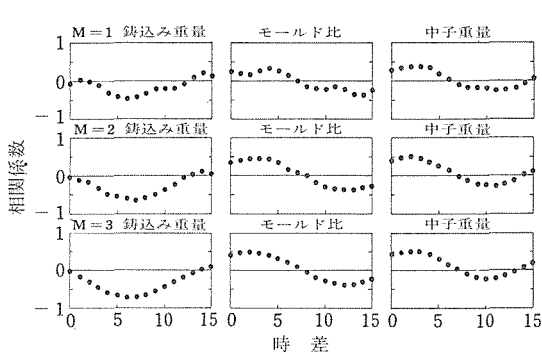


図15 移動平均処理後の抗圧力と各要因との時差相関。

2. 5 解析結果への適用

解析の結果、鋳込み重量の変化が時差を考慮すると抗圧力に影響があることが明らかになった。この結果を技術的に検討したところ妥当と思われるので実際に適用してみることにした。

まず技術的なデータを基に検討し表5に示す3水準の作業標準を作った。作業標準の実施は、模型の交換に合せて行った。すなわち、模型に合せて鋳物砂の配合、混練を行いシステムサンドとして使用した。

その結果は、図16に示すような経過となった。図16より、実施後約1ヵ月でシステムサンドの性質が安定のきざしを示し始めている。また、不良率も少々ながら減少している。さらに、その後作業標準に定めた水準の調整をつづけ、添加物の使用量を半減させることができた。

このように、システムサンドの性質が安定したことにより、従来のシステムサンドの管理方式を改善することにより省力化もすることができた。すなわち、従来はシステムサンドの管理に作業者が一人いたが、新しい管理方式にすることによって、模型交換用員と兼任することができるようになった。

表5 砂処理作業標準

水準	項目	新 砂	ベントナイト	澱 粉
1.	モールド比6以下	1%	0.88%	0.05%
2.	モールド比6以上	1%	0.70%	0.05%
3.	中 子 有 り	—	0.70%	0.05%

2. 6 小括

1) 工程より、日常の管理に使用していたデータを利用し、鋳込重量と抗圧力の関係を明らかにすることができた。

2) システムサンドの解析において、移動平均法、時差

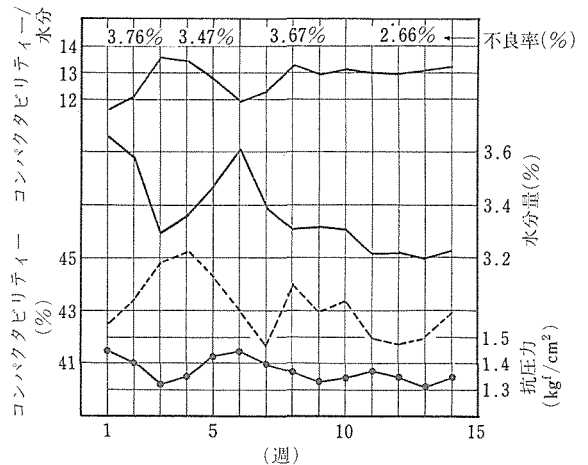


図16 作業標準変更後の管理図。

重相関分析が有効であった。

3) 本解析で得られた情報は、不良率と鋳物の材料費の低減及び省力化に役立ち、生産性、経済性の点で非常に有益であった。

参 考 文 献

- 1) 山本 巖, 横川忠晴: 金材技研研究報告, 14 (1971), 255.
- 2) 山本 巖, 横川忠晴: 金材技研研究報告, 15 (1972), 210.
- 3) 山本 巖, 横川忠晴: 金材技研研究報告, 20 (1977), 13.
- 4) 岩村太郎: 第19回計測自動制御学会講演予稿集, 1714, (1980), 219.
- 5) 山本 巖: 計測自動制御学会論文集, 16-6 (1980), 898.
- 6) 山本 巖: 計測自動制御学会論文集, 15-6 (1979), 807.
- 7) 山本 巖: 計測自動制御学会論文集, 18-8 (1982), 839.
- 8) 行待武生: 人間工学, 9-4 (1973), 163.
- 9) 林 喜男: 人間工学, 11-2, 3 (1975), 69.
- 10) 伊藤正美他: 計測自動制御学会論文集, 14-2 (1978), 43.
- 11) 吉村 浩, 栗原 豊: 鋳物, 40-6 (1968), 501.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) システムサンドの統計的解析, 栗原 豊, 日本鋳物協会, 54. 10.
- 2) ポジティブフィードバック機構を用いたニューマチックシュミットトリガ回路, 山本 巖, 第14回フルイデックスシンポジウム, 54. 10.
- 3) 高強靱鋼の開発研究における多変量解析法の実用, 栗原 豊, 第4回多変量解析シンポジウム, 日科技連, 55. 10.
- 4) ポジティブフィードバック機構を用いたニューマチックワンショットマルチパイププレート, 山本 巖, 第16回フルイデックスシンポジウム, 56. 10.
- 5) 半自動記録曲線変換処理装置, 横川忠晴, 山本 巖, 第25回自動制御連合講演会, 57. 11.

(誌 上)

- 1) ポジティブフィードバック機構を用いたニューマチックシユミットトリカ回路, 山本 巖, 計測自動制御学会論文集, **16-6** (1980), 898.
- 2) A Simple Data Processing System for Curves Drawn by X-Y Recorder, Yamamoto, I. and Yokokawa, T. Trans. Nat. Res. Inst. Metals, **23-4** (1981), 273.
- 3) ポジティブフィードバック機構を用いたニューマチックワシヨットマルチバイブレータ, 山本 巖, 計測自動制御学会論文集, **18-8** (1982), 839.
- 4) 手動曲線追従操作による変換誤差と半自動化による改善, 横川忠晴, 山本 巖, 計測自動制御学会論文集 (印刷中).

強力材料の水素環境脆性に関する研究

経常研究

強力材料研究部

古林英一，中村森彦，榎本正人

昭和54年～度昭和56年度

要 約

強度水準1500及び2000MPaの焼戻しマルテンサイト組織をもつ高強度鋼について0.8MPa以下の室温水素ガス中で遅れ破壊き裂の伝ば挙動を調べた。き裂伝ば速度 da/dt はC量が0.21から0.42wt%まで増すとともに上昇し、それ以上0.53wt%まで増すと逆に低下した。またMn量が0.009から0.84wt%まで増す間に da/dt は急激に上昇し、それ以上2.13wt%まで増加しても徐々にしか上昇しなかった。き裂先端表面からの水素の侵入により da/dt が支配されると考え、簡単な仮定に基づいて水素の流入のしやすさが da/dt の水素ガス圧依存性から定性的に推察された。焼戻しによる粒界脆化に加えて、水素の侵入を考えることにより da/dt のC、Mn量依存性が定性的に説明できた。同様な考えから水素ガス中の微量酸素ガスの効果も説明できた。

18Ni マルエージ鋼の電解水素チャージ中の定荷重切欠引張試験によって、水素による遅れ破壊の挙動を測定し、時効前の10～80%の冷間圧延が遅れ破壊の抑制に大きな効果を有することを明らかにした。冷間圧延の効果は圧延率30%以下で特に大きいこと、時効による強化を制限すると遅れ破壊が生じないなどの観察事実を応用した耐水素超強力鋼の強化法を提案した。また、オーステナイト鋼の動的再結晶が、粒界導入機構として静的再結晶と本質的に変わらないことを明らかにしたが、水素割れ抑制に有効な焼鈍双晶の制御などの課題を今後に残した。

1 緒 言

航空・宇宙関連分野に使用される構造材料はもとより、省資源、省エネルギーといった観点からも構造材料の高強度化、軽量化すなわち高比強度(強度/密度)化が期待されている。しかし鉄鋼材料は強度が高くなるにつれて靱性が低下し、もろくなる傾向があり、高強度であるにもかかわらずその強度を設計に充分利用できなくなってしまう。こうした傾向は材料を使用する環境によってはさらに強まり、海水中、水素雰囲気中などの環境下では安全に利用できる強度は著しく低下してしまう。その原因はおもに環境に含まれる水素あるいは環境と鉄鋼材料との反応によって生じる水素が、材料内部に入りこみ、材料の靱性を劣化してしまうことにある。こうした現状を考えるなら、高強度であって、苛酷な環境中で使用しても靱性などの特性の劣化しない構造材料を目指した研究が必要である。

以上のような観点から本研究では、高強度な焼戻し

マルテンサイト鋼が水素ガス環境中において示す破壊挙動を調べ、水素脆化に及ぼす材質の影響を基礎的に取扱った。また脆化がおもに結晶粒界のはく離という形で現れることが多いので、粒界割れを抑制する手段の一つとして冷間加工の効果を調査したほか、粒界割れの生じにくい粒界を得るために高温加工熱処理を利用する可能性についても検討した。

2 水素ガス環境下における高強度鋼の遅れ破壊き裂の伝ば挙動

MnやPといった合金元素や不純物が高強度鋼の遅れ破壊に影響を及ぼすことは良く知られている。例えばSandozは3.5%NaCl水溶液中の臨界応力拡大係数 K_{ISCC} や水素ガス中での臨界応力拡大係数 K_{th} に及ぼすCr、Mo、Co、Mn、C、Sの効果を、AISI4340鋼を用いて調べている。¹⁾ K_{ISCC} は2.8wt%までのMn量の増加とともに単調に低下する。一方0.33wt%までのC量の増加とともに低下するが、それ以上0.55wt%ま

ではC量とともに上昇する。また K_{th} は Co 量の増加に伴って増加するが、C 量によってはほとんど変化しない。 K_{th} が少量の Mn, Si により低下するが、他の合金元素によっては影響されないという報告もあり²⁾、適量の Si の添加が K_{ISCC} を上昇させるという報告もある³⁾。

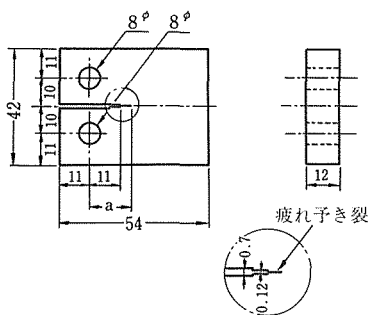
高強度鋼の遅れ破壊き裂伝ば速度 da/dt と応力拡大係数 K の関係はき裂先端の静水圧応力場中における水素の拡散方程式を解析的あるいは近似的に解くことによって求められていて、ステージ I での da/dt が K に比例する^{4), 5)} とか、 K の 2 乗に比例する⁶⁾ という報告が提出されている。特に水素ガス環境中では K に比例するという報告⁵⁾ がある。

水素ガスに微量の酸素ガスを混入すると、成長しつつある遅れ破壊き裂が停止し、酸素ガスを除去するとき裂の成長が再開するという報告⁷⁾ や K_{th} が水素ガスの含有酸素量に比例するという結果も出されている⁸⁾。水素ガス環境中の微量の不純物酸素ガスは遅れ破壊を抑制するということが期待されるが、き裂伝ば挙動との関係については詳しく調べられていない。

本研究では、高強度鋼の水素ガス環境中での遅れ破壊き裂の伝ば挙動に及ぼす C, Mn の影響を調べ、き裂伝ば速度 da/dt と応力拡大係数 K の関係についても検討した⁹⁾。また微量酸素ガスを含む水素ガス環境中での高強度鋼のき裂伝ば挙動についても調べた。

2. 1 実験方法

8 種類の鋼材を 10kgf 真空高周波溶解によって作り、



$$K = P \cdot C_3(a/W) / B \sqrt{a} \quad P: \text{荷重} \quad a: \text{き裂長さ} \quad B: \text{厚さ}$$

$$C_3(a/W) = 30.96(a/W) - 195.8(a/W)^2 + 730.6(a/W)^3 - 1186.3(a/W)^4 + 754.6(a/W)^5$$

$$E \cdot B \cdot (V/P) = C_6(a/W) \quad V: \text{COD} \quad E: \text{ヤング率}$$

$$C_6(a/W) = \exp[4.495 - 16.130(a/W) + 63.838(a/W)^2 - 89.125(a/W)^3 + 46.815(a/W)^4]$$

図1 遅れ破壊試験片の形状⁹⁾。

表1 化学分析値 (wt%)

No.	C	Mn	Ni	Mo	Si	P	S
1	0.21	0.84	4.03	0.20	0.20	<0.003	<0.005
2	0.33	0.83	4.04	0.19	"	"	"
3	0.42	0.84	4.02	"	"	"	"
4	0.53	0.83	4.10	"	"	"	"
5	0.41	0.009	4.06	0.18	"	"	"
6	0.42	0.41	4.04	0.19	"	"	0.005
7	"	1.27	"	0.20	"	"	"
8	0.43	2.13	"	0.19	"	"	"

65~70mm幅、18mm厚の板に熱間鍛圧した。熱間圧延板より図1に示す CT 試験片と直径4mm、平行部長さ22mmの丸棒引張試験片を加工した。負荷方向は圧延方向に平行である。ただし CT 試験片の切欠及び疲れ予き裂は焼入時の割れを防ぐため、熱処理終了後に導入した。表1に用いた鋼材の化学分析値を示す。引張試験片及び切欠を導入前の CT 試験片を塩浴中1123Kで、1.5ks保持後油冷した。焼戻しは473~673Kで3.6ks行った。CT 試験片の両面をその後0.5mmずつ研削し、切欠及び疲れ予き裂を導入した。疲れ予き裂導入時の応力拡大係数 K は最終的に10MPa^{1/2}以下にした。

引張試験はインストロン型引張試験機を用いて、0.055mm/sのクロスヘッド速度で行った。破壊靱性値 K_{Ic} あるいは K_Q は上記のCT試験片を用いて測定した。遅れ破壊試験はSUS316製の水素ガス容器を引張試験機にとりつけ、33~784kPaの純水素ガスあるいは、微量の酸素ガスを含む水素ガス中で行った。荷重は水素ガス容器内のプルロッドに貼り付けた歪ゲージで、切欠端面でのき裂開口変位 (COD) はクリップゲージで測定した。

図1に示した CT 試験片は1T-B型 CT 試験片と類似のものなので、き裂先端での応力拡大係数 K は Novak と Rolfe の式¹⁰⁾ (図1参照) を用いて計算できる。き裂長さ a も CT 試験片に負荷したときのコンプライアンスから求まる¹⁰⁾ (図1参照)。本研究では、負荷 P と COD “V” を時間の関数として測定し、ある時刻 t におけるき裂長さ a を見積り K を計算した。 K と時間、 a と時間の関係が得られ、結局き裂伝ば速度 da/dt を K の関数として求めた。

da/dt は荷重緩和法により測定された。クロスヘッドを所定の荷重になるまで動かして停止した。き裂長さ a が長くなるにつれて荷重 P は低下し、COD “V” は増大する。本実験での荷重緩和法は K 増大型試験であった。

2. 2 実験結果

2. 2. 1 用いた鋼材の機械的性質

表 2 に熱膨張法による A_s , A_f , M_s , M_f 温度と X 線回折による残留オーステナイト (γ) 量の推定値を示す。また引張強度を 1500MPa あるいは 2000MPa にするための焼戻し温度を同時に示す。残留 γ は 0.53wt% C あるいは 2.13wt% Mn を含む鋼以外の試料ではほとんどみられなかった。用いた鋼の組織は焼戻しマルテンサイト組織であった。

表 2 M_s , M_f , A_s , A_f 温度, 残留オーステナイト量及び焼戻し温度

No.	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	残留 γ (%)	焼戻し温度	
						1500MPa (K)	2000MPa (K)
1	613	453	973	1043	—	473	—
2	563	403	948	1008	< 1	573	—
3	533	353	958	998	"	623	4773
4	493	298	938	983	~ 4	673	—
5	563	393	973	1023	< 1	—	4773
6	558	373	"	1018	"	—	"
7	528	343	958	993	~ 1	—	"
8	503	298	953	"	~ 3	—	"

空気中における焼戻し鋼の機械的性質の C 量及び Mn 量依存性を図 2, 3 に示す。引張強度は 1500MPa あるいは 2000MPa で C あるいは Mn 量に依存しない。降伏強度は C 量の増加に伴って 1200MPa から 1350MPa まで, Mn 量の増加に伴って 1600MPa から 1400MPa まで変化した。引張強さ 1500MPa の鋼種の破壊靱性値 K_Q は引張強さ 2000MPa の K_{Ic} よりも著しく高く, K_Q は C 量の増加とともに徐々に減少する。 K_{Ic} は Mn を含まない鋼では著しく低く, 0.84wt% の Mn 量まで上昇した後, それ以上の Mn 量では若干の低下が認められる。 K_{Ic} は 0.84wt% Mn を含む鋼で最大値をもつ。

2. 2. 2 き裂伝ば速度に及ぼす C 量の影響

図 4 に種々の C 量を含む鋼の da/dt の K 依存性を示す。通常知られているステージ I, II がみられる。0.21wt% C を含む鋼では, da/dt は著しく低く, 比較的低い K 領域ではき裂伝ばはみられない。こうした傾向は水素ガス圧の低い場合特に著しい。図 5 にパラメータとして K と水素ガス圧 P_{H_2} を用いたときの da/dt と C 量の関係を示す。 da/dt は C 量が 0.42wt% まで増加し, 0.53wt% では再び低下する。

2. 2. 3 き裂伝ば速度に及ぼす Mn 量の影響

図 6 に種々の Mn 量を含む鋼の da/dt の K 依存性を示す。ステージ I から II への緩やかな遷移がみられる。図 7 に K , P_{H_2} をパラメータとしたときの da/dt の Mn

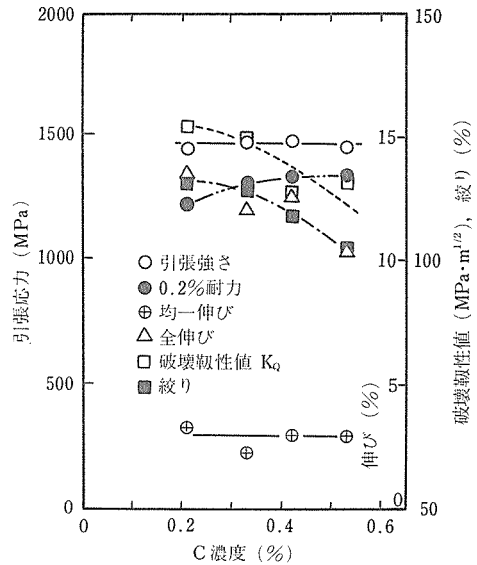


図 2 機械的性質の C 量依存性⁹⁾。

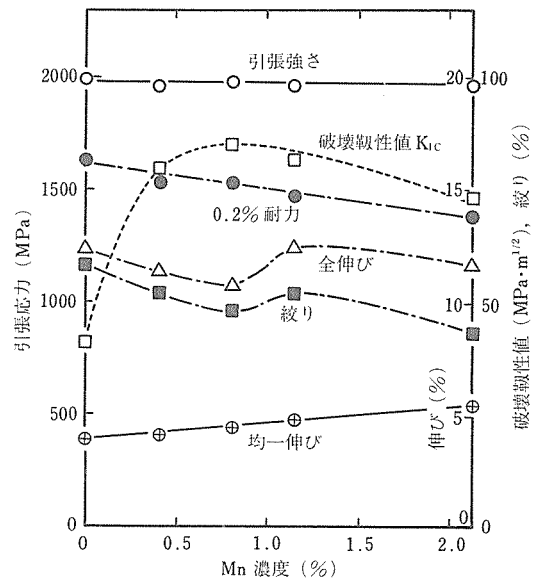


図 3 機械的性質の Mn 量依存性⁹⁾。

量依存性を示す。 da/dt は Mn 量の増加とともに, 単調に上昇する。Mn 量を含まない鋼ではステージ II は実験範囲内の水素ガス圧ではみとめられなかった。遅れ破壊は比較的低 K 領域で不安定破壊へ移行した。この鋼は K の増大に伴う急激な da/dt の上昇で特徴づけられる。

2. 2. 4 水素ガス中の不純物酸素ガスの影響

水素ガス中に微量 (混合比で 10^{-3} ~ 10^{-2}) の酸素ガ

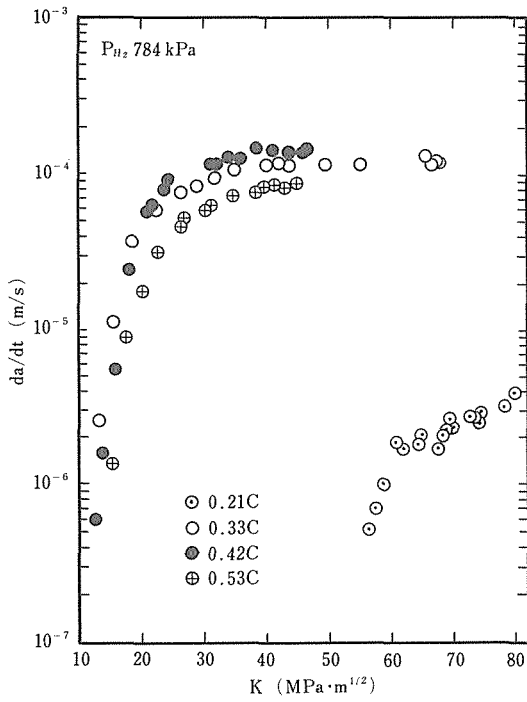


図4 き裂伝ば速度のC依存性⁹⁾。

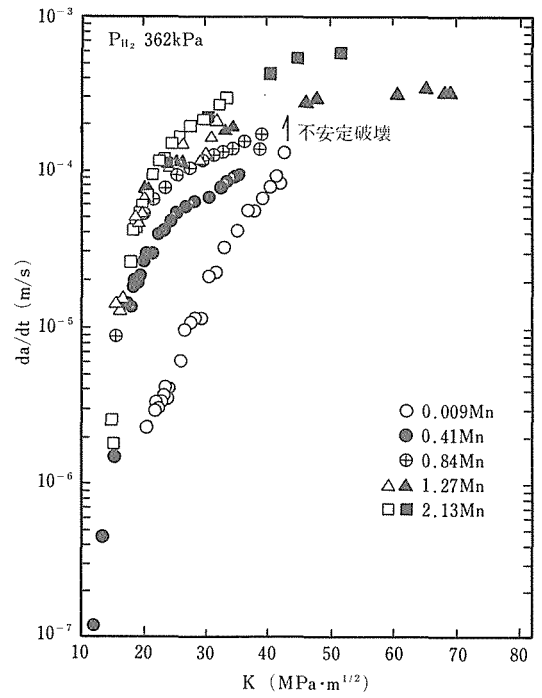


図6 き裂伝ば速度のK依存性⁹⁾。

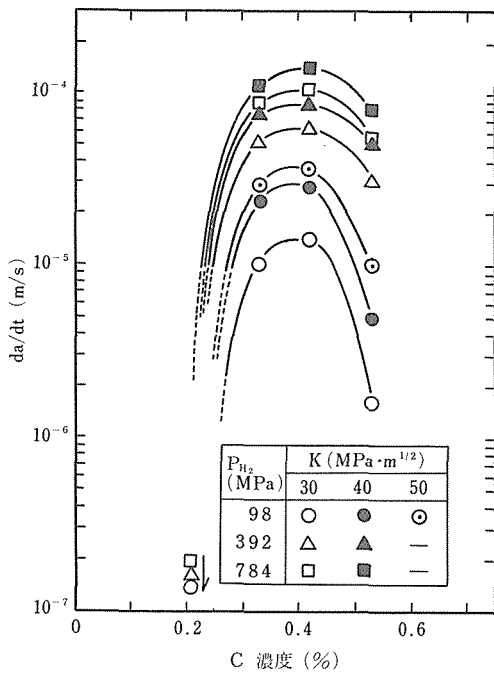


図5 き裂伝ば速度のC量依存性⁹⁾。

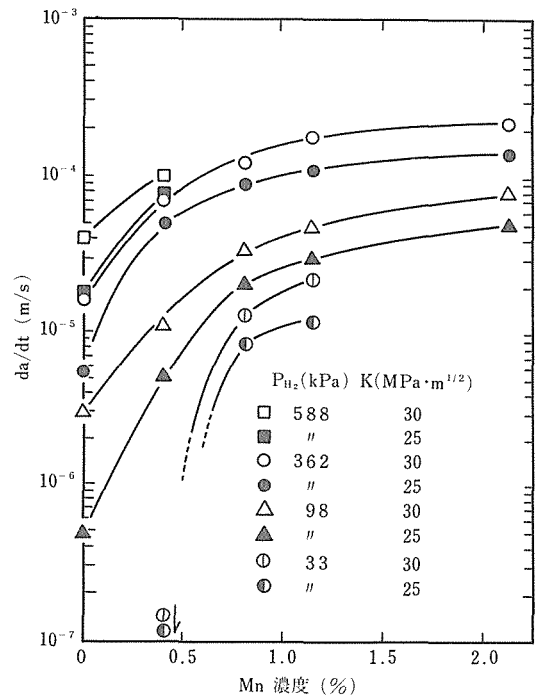


図7 き裂伝ば速度のMn量依存性⁹⁾。

スを混入し、き裂伝ば挙動を調べた。水素ガス圧が一定ならば、酸素ガスの含有量とともに高い K までき裂が伝ばしなくなるが、 K が一定値に達すると da/dt は純水素ガス中での値と等しくなり、それ以上の K の増加に対しては純水素ガス中と同じ挙動を示した。この K の限界値は酸素量とともに増大した。しかし水素ガス圧が増すと、酸素ガスの混合比が一定であっても、酸素ガスの影響は小さくなり、混合比で整理することはできなかった。

2.3 考 察

水素ガス中の高強度鋼のき裂伝ば挙動に影響を及ぼす因子は多くあると考えられるが、ここでは鋼の表面からの水素の侵入を中心に考える。SawickiとJohnson¹¹⁾によれば、一定温度で表面から二原子分子の水素の侵入は、

$$q = \bar{K} \sqrt{P_{H_2}} F_H \quad \dots\dots\dots (1)$$

で表される。 F_H はLangmuir isotherm から水素の被覆率を表し、水素ガス圧 P_{H_2} の狭い範囲では P_{H_2} の m 乗($0 \leq m \leq 1$)に比例する形で表されるので次式が成り立つ。

$$q = \bar{K} \bar{a} P_{H_2}^n \quad (1/2 \leq n \leq 3/2) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\bar{K}$ は鋼の表面に存在すると仮定される薄膜中の水素の拡散速度を含む定数、 $\bar{a}$ は n が $3/2$ まで増大するとともに小さくなる定数である。 da/dt が水素の侵入量に比例すると仮定すれば¹²⁾、次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} da/dt &= \bar{C} \bar{K} \bar{a} \cdot P_{H_2}^n \\ &= C P_{H_2}^n \quad (1/2 \leq n \leq 3/2) \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$\bar{C}$ は粒界の水素による脆化の程度を含めた定数である。

遅れ破壊き裂はおもに粒界に沿って進むから、き裂先端付近での結晶粒内に入り込む水素量と da/dt が関係すると考えられる。き裂先端開口変位 δ は負荷によって生じた単位厚さ当りのき裂先端の表面積を意味するから、結晶粒に流れ込む水素量は δ に比例すると考えられ、 δ は K^2 に比例するから da/dt は、

$$da/dt = C' K^2 P_{H_2}^n \quad (1/2 \leq n \leq 3/2) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。 C' は定数である。

以上のような考察から、き裂先端表面からの水素侵入の程度は da/dt の P_{H_2} 依存性から得られる n の値から推定できる。水素の被覆率 F_H が1に近いとき($m=0$)すなわち表面から水素侵入が容易におこるとき、 n の値は $1/2$ に近づく。

図8に n のC、Mn量依存性を示す。 n の変化は、き裂先端表面からの水素侵入がC量とともに増大して極大値をもち、再び低下することを意味している。図8を図5、7と比較すると da/dt の変化は n の変化に

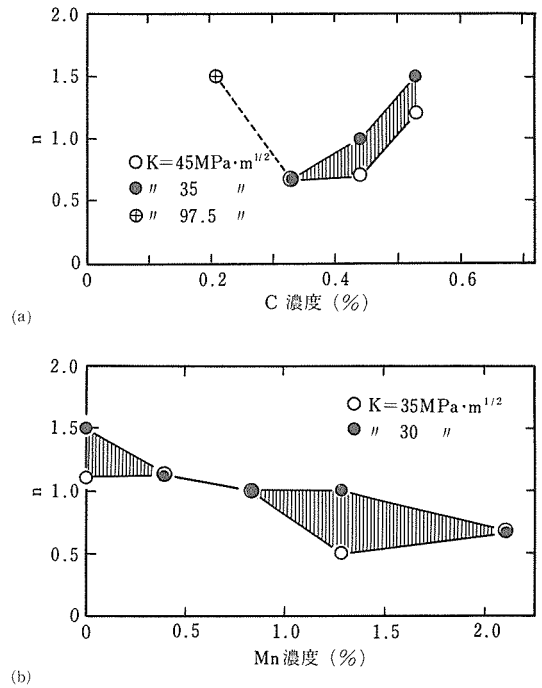


図8 指数 n のC量(a)及びMn量(b)依存性⁹⁾。

良く対応しており、C、Mnの添加は(1)式における水素の被覆率を変えることにより水素侵入に影響を与えるという効果をもつと考えられる。

水素ガス中の微量酸素ガスの効果も同様な考察によって理解でき、酸素がき裂先端表面上の水素の吸着可能なサイトの一部を占有することにより水素侵入を妨げていると考えることで説明できる。

2.4 小 括

強度水準1500及び2000MPaの焼戻しマルテンサイト組織をもつ高強度鋼について0.8MPa以下の室温水素ガス中で遅れ破壊き裂伝ば挙動を調べた。き裂伝ば速度 da/dt はC量が0.21から0.42wt%まで増すとともに上昇し、それ以上0.53wt%まで増すと逆に低下した。またMn量が0.009から0.84wt%まで増す間に da/dt は急激に上昇し、それ以上2.13wt%まで増加しても徐々にしか上昇しなかった。き裂先端表面からの水素の侵入により da/dt が支配されると考え、簡単な仮定に基づいて水素の流入のしやすさが da/dt の水素ガス圧依存性から定性的に推察された。焼戻しによる粒界脆化に加えて水素の侵入を考えることにより、 da/dt のC、Mn量依存性が定性的に説明できた。同様な考えから水素ガス中の微量酸素ガスの効果も説明できた。

3 冷間圧延によるマルエージ鋼の水素脆性抑制

前テーマ¹³⁾において、18Niマルエージ鋼の電解水素チャージを行いながらの切欠引張試験により、時効前に加える80%の冷間圧延によって、水素による遅れ破壊現象が大きな影響を受け、水素による粒界に沿った遅れ割れが著しく抑制されることが明らかになった。しかしその機構や応用の可能性については不明であった。これらの点を解明するためには、圧延率や時効条件など、広い範囲に変化させて試験データを得ることが必要であり、本研究においてそれを試みた。

3. 1 実験方法

表3に示すような組成の18Niマルエージ鋼を真空高周波溶解により溶製し、1473Kより鍛造熱延にて厚さ5mmの板とした。表面を研削した後、時効を行う前の処理の違いにより、図9に示すように2種類の試料を用意した。すなわち通常の固溶化処理だけを行ったS試料と、固溶化後冷間圧延を行ったR試料である。最終板厚が約0.7mmで一定となるよう、固溶化前の板厚を冷間圧延により調整した。

表3 マルエージ鋼の化学分析値 (wt%)

Ni	Co	Mo	Al	C	N	S	B	Fe
17.78	8.67	4.99	0.14	0.002	0.004	0.005	0.0001	Bal.

引張試験片は平行部長さ20mm、幅4.5mmの両側切欠付を用い、引張軸が圧延方向に平行になるようにした。定荷重試験機を用い、陰極電解法により25℃の0.2NのH₂SO₄水溶液中で一定電流密度で水素をチャージしながら切欠引張試験を行い、破断に至るまでの時間を応力の関数として測定するとともに、破面の走査電子顕微鏡観察を行った。また平滑試験片による大気中室温での定歪速度試験も行い、0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)、引張強さ(σ_{TS})、切欠引張強さ(σ_{NTS})を測定した。

3. 2 結果と考察

図10に673K(400℃)で時効した試料の応力-破断時間の関係の実測例を示す。図中の記号でSとRはおのおのS試料とR試料をさすが、S400及びR400は最大強度が得られるまで時効した(ピークエージ)試料である。またR400-Uは最大強度に達する時間の50分の1の2hの時効に止めた不完全時効のR試料、ROは未時効R試料を意味する。S400の特性から明らかのように、破断時間が応力の低下とともに長くなり、更に一定の下限界応力(σ_{LCS})以下では破断しなくなるという、典型的な遅れ破壊曲線を示す。しかし80%圧

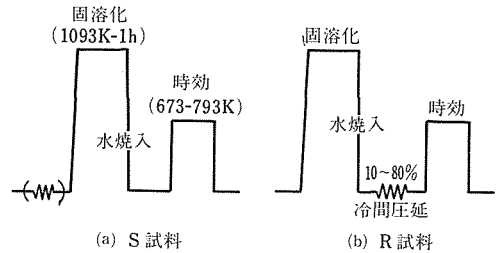


図9 ヒートパターン¹⁴⁾。

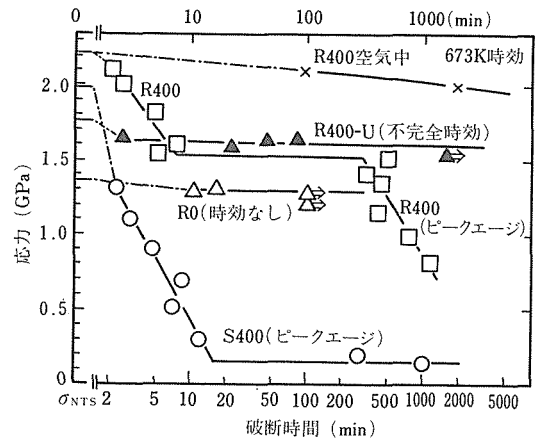


図10 水素チャージ中の定荷重切欠引張試験における応力と破断時間との関係¹⁴⁾。

延したR試料(R400)では、遅れ破壊を生じる点ではこれと変わらないが、応力が例えば1GPaと比較した場合の破断時間が100倍以上に長くなり、1000min程度までは σ_{LCS} は現れない。

図11は遅れ破壊を示す特性値が圧延率によってどのように変化するかを表示したものである。大気中の強さ σ_{NTS} は圧延率の増加とともにほぼ直線的に増加するが、下限界応力の代りに2000minの破断時間に相当する応力値 $\sigma(2000)$ や、 σ_{NTS} の0.6倍の応力での破断時間 $t(0.6\sigma_{NTS})$ で代表される遅れ破壊寿命は、30%までの圧延で急に増加し、それ以上の圧延であまり変化しない。

一方破面観察によれば、80%圧延材には見られたセパレーションが、30%までの圧延材には全く見られなかった。すなわち、遅れ破壊特性の改善の主役が、従来制御圧延鋼で言われているようなセパレーションの発生による破壊力学的効果ではなく、30%程度の低圧延でも生じている結晶の細分化や転位の導入にあることが推定される。これらの結果として、圧延を加えないS試料で普遍的に認められた水素割れの典型的形態

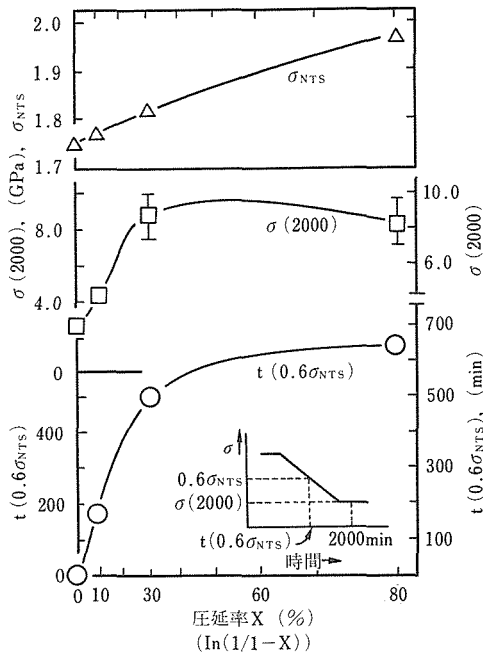


図11 753 Kで最大強度まで時効した試料の水素による遅れ破壊特性値に及ぼす時効前圧延率の効果¹⁴⁾。

である粒界割れが、圧延によって抑制されることが判明した。

更に最も注目される結果として、図10に表された時効していない ROか、不完全な時効の R 400-Uの両試料が、遅れ破壊を示さない点がある。また図に示さなかったが、793 K (520℃) の時効においてもピークエージした試料 R 520 は遅れ破壊現象が見られるが、著しく過剰に時効した R 520-O は R400-U 同様遅れ破壊が見られない。このような時効条件を大幅にずらせた試料は時効による強化量としてはピークエージの約半分に相当する。図12はこのような試料も含め、下限界応力又は $\sigma(2000)$ の値が、大気中強度 σ_{NTS} によってどう変化するかを S 及び R 試料について示したものである。低強度試料では水素による遅れ破壊が見られないので、 $\sigma_{LCS} = \sigma_{NTS}$ の傾斜が45度の直線上に位置する。時効していない SO や RO ,それに不完全時効材 R400-U と過時効材 R520-O がこれに相当する。時効によって充分強化されたピークエージ材は時効温度によらず右下に大きくずれ、水素による下限界応力の低下が著しいが、特に強度の大きいものほど低下が大きい。

図12からわかる重要な第二の点は、S 試料に比べて R 試料の直線からずれる強度が大きいことである。不完全時効や過時効によって R 試料の強度を S 試料のピ

ークエージ材程度に高めても、遅れ破壊が生じない。このことを換言すれば、時効による強化の約半分を圧延によるマルテンサイトの加工強化に置換すると、最大の下限界応力が得られることである。

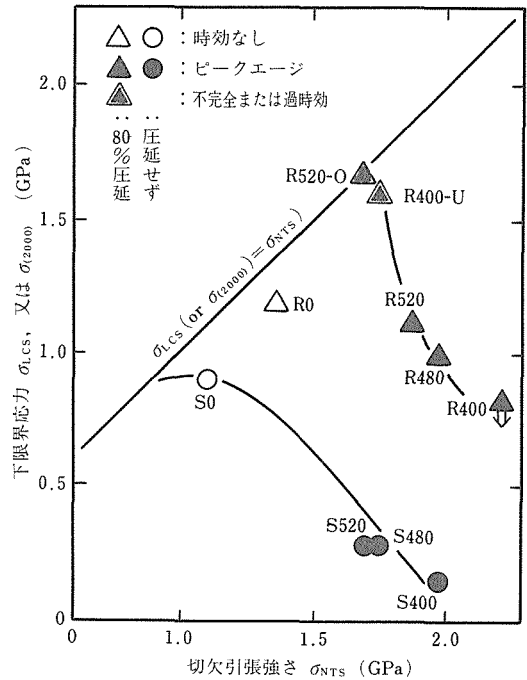


図12 水素による遅れ破壊の下限界応力に及ぼす大気中切欠強度の影響¹⁴⁾。

3. 3 小 括

従来のマルエージ鋼は、時効強化によって強度を得ていたが、時効による強化によって水素による遅れ破壊が生ずる環境で用いる場合には、時効強化量の一部を加工強化に置換させることが有効である。加工量は圧延率30%程度でかなり効果を有する。また不必要な時効にみあう合金元素を低減させた新しい超強力鋼の合金設計が今後の課題である。

4 鋼の熱間加工における変形・再結晶・変態と組織制御

Bernstein らのデータによれば、鉄の水素による粒界割れには、粒界の性格依存性があり、方位差15度以下の小傾角粒界は割れにくい。また双晶境界も割れにくいことがデータの解析から推定される。この点を出発点として、水素割れを起こしにくい粒界だけで多結晶体を構成した新材料ができないであろうか。

この観点は最近粒界設計などと呼ばれ、学会等で話

題になってはいるが、現在の結晶制御技術でこの目的を達成することは困難である。しかし、クリープ変形では小傾角粒界が多く形成されることが知られているし、またクリープ変形した試料を粒界破壊させようとしても低温脆性を示さないことなどを考えると、熱間加工組織はこの目的に有用ではないかという推定が成り立つ。

最近熱間加工中に生ずる動的再結晶現象が注目を集めているが、動的再結晶の組織は一見、小傾角粒界からなるような特有の組織を示すだけでなく、クリープ変形に近い低歪速度の変形時に生ずるなど、静的再結晶と異なる粒界の導入手段になるかも知れない。双晶はオーステナイトで生じやすいのでこれを多量に含む材料が期待できる。しかし不思議なことに従来の動的再結晶組織には焼鈍双晶が含まれていないという報告が多い。こうした観点から、オーステナイトの動的再結晶機構を充分調査し、静的再結晶との相異や、粒界、特に双晶の有無について確実な知見を得ることによって、粒界設計の手段に利用する可能性をさぐることを意図した。

4. 1 オーステナイト合金の動的再結晶の観察

実験に用いた合金は室温まで安定なオーステナイトを保つFe-33%Niである。動的再結晶の機構を探るには単結晶を用いる方法が考えられ、CuやNiについては外国での研究が報告されているが、動的再結晶が結晶粒界で発生する事実を考えると、粒界のない単結晶は再結晶核生成の条件が異なり、好ましくない。従来の動的再結晶の研究に用いられている通常が多結晶は粒径が小さすぎ、メカニズムを結晶学的知見によって解明するのは非常に困難である。

以上の観点から、超高真空電子ビーム帯域溶融装置を用い、ゾーンレベリング法によって合金元素の偏析をさけながら、大きさ約1mmの粗大結晶粒をもつ直径約5mmの丸棒試験片を作製した。高温圧縮試験は直接通電加熱方式のグリープル試験機を用い、1173-1273Kの温度、 $0.75 \sim 51 \times 10^{-3}/s$ の真歪速度で大気中で行い、試験終了と同時に水を噴射して組織を急冷凍結した。

結論を先に述べれば、動的再結晶という現象は、以下に述べるような結晶学的解析の結果、大傾角粒界の移動によって変形を受けた結晶（地）が蚕食されることであり、本質的に静的再結晶と同一の現象であることがわかった。従来の顕微鏡観察で見られた動的再結晶特有の現象のうち、再結晶粒が旧粒界に沿って発生する事実は、変形を加える温度が回復・再結晶の生じる高温であるため、歪の蓄積が充分行われないうち

に再結晶することになり、静的再結晶に例えれば低加工度に相当する結果、旧粒界が再結晶のサイトとなったと説明される。また、再結晶組織であるにもかかわらず、結晶粒界に凹凸が多い理由は、再結晶した結晶粒が更に変形を受けたためであることが判明した。

動的再結晶における地と再結晶粒との方位関係の測定は、再結晶が確実に1回目のしかも初期段階にある試料につき、図13のように旧粒界（GB）に発生した個々の再結晶粒（A, B, C……X, Y）と地（M1, M2）について行った。結果を図14に示す。大きく成長した再結晶粒Xは旧粒界をはさむM1とM2のうち、M2の方位と2次双晶（双晶の双晶）の関係にあることがわかる。すなわちM2→A→Xという双晶化の過程をたどって形成されたと考えられる。

同様な解析から、M2→U→P→Yという双晶化の系列が明らかになった。このうちUを除いて途中の方

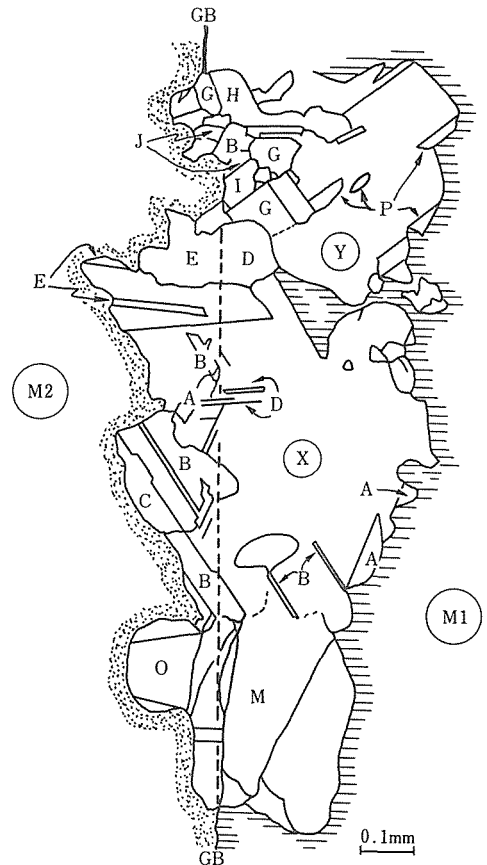


図13 Fe-33Ni 粗大粒試料の高温圧縮変形中にM1とM2の粒界GBに沿って発生した動的再結晶粒のクラスター¹⁵⁾。

位に相当する再結晶粒が同定された。図13の直線状粒界は整合双晶境界であり、これら双晶化を裏付けている。

以上の結果から次のような動的再結晶のメカニズムが考えられる。すなわち、変形を受けた二つの結晶粒 M 1 と M 2 の粒界が M 1 側に張出して再結晶核として必要な完全結晶が発生した(図15)。この方位は M 2 とほぼ同一である。これが成長の途中で次々に焼鈍双晶を発生させた結果、図13のような再結晶粒のクラスターが形成された。この見方が正しいことは、クラスターが旧粒界の M 1 側に偏って分布していることでもわかる。

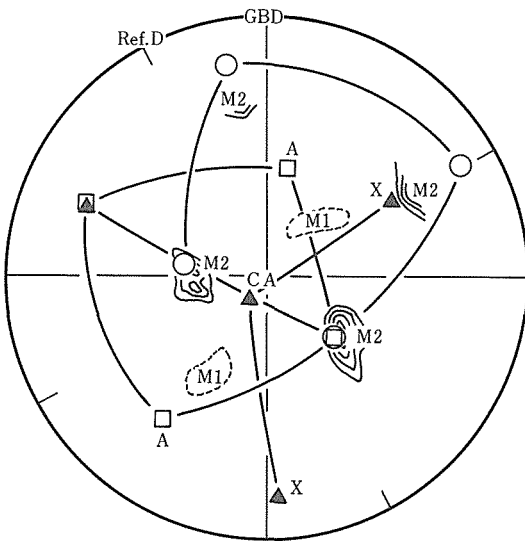


図14 図13の試料の再結晶粒と地の方位を示す (111) 極点図¹⁵⁾。

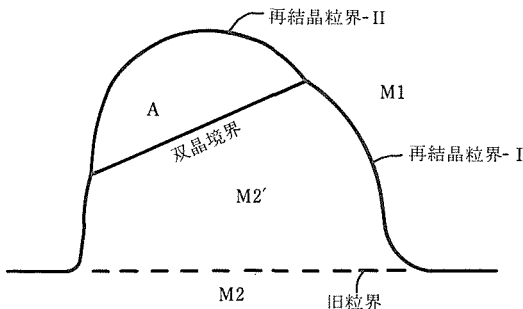


図15 旧粒界の張出しと双晶化による動的再結晶の模式図¹⁵⁾。

4. 2 焼鈍双晶の双晶系の選択に及ぼす外部応力の影響

オーステナイトの動的再結晶が大傾角粒界の移動による通常の再結晶であるとしても、外力の作用していない静的再結晶と全く同じ現象であると考えてよいであろうか。外力の効果の一つとして焼鈍双晶の発生が影響され、変形双晶に類似した挙動が現れないだろうか。もしそうなら、水素割れを防ぐ加工熱処理として動的再結晶が位置づけられるのではないか。

これを実験的に検証することは次のようにすれば可能である。すなわち、一つの母相から発生しうる双晶は全体で4つであり、それぞれ異なる方位を持つ。一方各双晶はこれが外力のもとでのせん断応力に助けられて生ずる変形双晶と仮定すれば、双晶の生ずるせん断方向には向きがあることを考慮して、最も生じやすい双晶系をシュミット因子から推定できるからである。焼鈍双晶の核がこのような機械的なせん断で生じたとしても、あとの成長は熱的に可能である。

表4は図13の再結晶粒のクラスターについて、各双晶系のシュミット因子を計算し、観察された再結晶粒の方向と対比した結果である。この表からわかる第一の点は、再結晶粒はすべて M 2 を出発点とした双晶化

表4 双晶系のシュミット因子と観測された方位の関係¹⁵⁾

マトリックス	双 晶 系				観測された方位
	1 次双晶	2 次双晶	3 次双晶	4 次双晶	
M 1	P 1 (0.28) P 2 (0.25) P 3 (0.01) P 4 (0.09)				
M 2	P 1 (0.37) P 2 (0.37)				A
		S 1 (0.46) S 2 (0.47) S 3 (0.31)			X
			T 1		B
				Q 1	C
			T 2		D
				Q 1	E
	P 3 (0.13) P 4 (0.22)	S 4 (0.32)			~ M 1
		S 1 (0.21) S 2 (0.32) S 3 (0.34) S 4 (0.03)			P
			T 1		Y
				Q 1	G
					H

の系列に属し、M1の系列は見当らない。すなわち、初めの粒界張出しがM1側に向って発生し、すべてそこからこのクラスターが生れていったことを意味する。第二に再結晶粒はM2の4つの双晶P1～P4のうち、P2とP4のいずれかを經由した双晶化系列に属することである。こうした系列において選ばれる1次、2次と双晶化を追ってシュミット因子の値を見ると、必ずしもこの値の大きい系が生じているとは言えない。

以上の解析結果は、外部応力による双晶系の選択という観点からは、否定的なデータとみななければならない。しかし粒界拘束による内部応力を考慮することや、実験条件の見直しなど、今後検討すべき課題を残している。

4. 3 鋼の変態集合組織

加工熱処理はオーステナイトでの加工と再結晶だけでなく、変態後の粒界や方位分布などの制御を考えなければ片手落ちである。しかし現状では変態の制御まで手がまわらないのが現状である。

最近制御圧延における変態集合組織の研究が進み、三次元方位解析法の発展もあって、かなり詳細な研究が行われるようになった。オーステナイトが圧延によって集合組織を形成した後、変態後にどのような集合組織になるかについて、実験結果をうまく説明できるモデルがない。変態はKurdjumov-Sachsの関係などによって1つのオーステナイト方位が24ヶの変態方位になりうるが、現実にはそのうちの約3分の1の方位が生じない。その理由がうまく説明できないのである。

この問題について変態機構の本質的な部分で外力との相互作用を仮定した変態方位の選択則を用い、計算機シミュレーションによって実験と比較できる極点図を画いた。現在までに得られた結論では、圧延による歪と圧延後変態するときの残留応力が変態方位を決定している。この結果を応用した加工熱処理法によって、変態集合組織の制御を試みる予定である。

5 結 言

これまでの多くの研究によって、割れ先端の応力集中部に水素が拡散してくる過程として遅れ破壊など、鋼の水素脆性の機構が説明されている。しかし、その防止の対策については、水素が侵入することをさまたげるというプリミティブな方法以外にあまり有効な方法がない。一方、鋼の材質により水素脆化の感受性が異なることを示すデータがあるので、我々は初心に立ち帰り、水素ガス中でのき裂の成長速度を応力拡大係数の関数として測定するという方法で、鋼中の主要な

元素の効果を明らかにしようと試みた。また水素により割れやすい粒界とそうでない粒界があるので、そうした粒界を制御した材料を作る方法についても若干の実験を行った。

本研究によって上記試みに対するいくつかの基本的な点に解答が得られたが、材質は単に合金元素や粒界の単純な集りではない。また冷間圧延を加えると破断までの時間が大幅に伸びることはわかったが、その機構の詳細は不明である。しかし、こうした研究の方向が水素脆性対策を始め、強力金属材料の材料開発に対する真摯な取組みであると信ずる。

参 考 文 献

- 1) Sandoz, G. : Metall Trans., 3 (1972), 1169.
- 2) Kameda, J., Bandyopadhyay, N. and McMahon, Jr., C. J. : Proc. 2nd JIM Int. Symp., Trans. Japan Inst. Met., 21 suppl. (1980), 437.
- 3) Carter, C. S. : Corrosion, 25 (1969), 423.
- 4) Gerberich, W. W. : "Hydrogen in Metals", Bernstein, I. M. and Thompson, A. W., eds., OH, ASM, (1974), p. 115.
- 5) Cherepanov, G. P. : Corrosion, 29 (1973), 305.
- 6) Liu, H. W. : Trans. ASME, J. Basic Eng., 92 (1970), 633.
- 7) Hancock, G. G. and Johnson, H. H. : Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 513.
- 8) Johnson, H. H. : "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", Staehle, R. W., Hochmann, J., McCright, R. D. and Slater, J. E. eds., Texas, NACE, (1977), p. 382.
- 9) Nakamura, M and Furubayashi, E : Metall. Trans. A, 14A (1983), 717.
- 10) Novak, S. R. and Rolfe, S. T. : J. Mater., 4 (1969), 701.
- 11) Sawicki, V. and Johnson, H. H. : Metall. Trans., 2 (1971), 3496.
- 12) Williams, D. P. and Nelson, N. G. : Metall. Trans., 1 (1970), 63.
- 13) 金属材料技術研究所研究報告集 2 (昭和56年版), 112.
- 14) 住友芳夫, 古林英一, 中村森彦 : 鉄と鋼, 69 (1983), 790.
- 15) 古林英一, 中村森彦 : 鉄と鋼, 68 (1982), 2507.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Fe-33Ni オーステナイト粗大結晶の高温圧縮変形, 古林英一, 第18回高温変形部会, 56.2.
- 2) Fe-33Ni オーステナイト粗大結晶の動的再結晶, 古林英一, 中村森彦, 日本金属学会, 56.4.
- 3) 鋼の水素ガス中き裂伝播挙動, 中村森彦, 古林英一, 日本金属学会, 56. 4.
- 4) A Study of Dynamic Resrystallization of Austenitic Fe-

- Ni Crystals by Orientation Analysis, Furubayashi, E and Nakamura, M, 6th Int. Conf. on Texture of Materials, Tokyo, 56. 10.
- 5) Fe-Ni-Si 合金の温間加工 2 相組織, 古林英一, 中村森彦, 日本鉄鋼協会, 56. 11.
 - 6) 高強度鋼のき裂伝播に及ぼす水素ガス中酸素の影響, 中村森彦, 古林英一, 日本金属学会, 56. 11.
 - 7) 熱間加工による組織と性質, 古林英一, 高温変形部会シンポジウム, 57. 3.
 - 8) (BAIN) の関係による変態集合組織の解析, 古林英一, 中村森彦, 日本鉄鋼協会, 57. 4.
 - 9) 二次硬化型合金鋼の水素ガス中き裂伝播挙動, 中村森彦, 古林英一, 日本金属学会, 57. 4.
- (誌上)
- 1) 鉄ニッケルオーステナイト粗大結晶の高温変形組織と動的再結晶, 古林英一, 中村森彦, 高温変形部会最終報告書(鋼の熱間加工の金属学), 57. 3.
 - 2) Fe-Ni オーステナイト合金の動的再結晶と焼鈍双晶の関係, 古林英一, 中村森彦, 鉄と鋼, 68 (1982), 2507.
 - 3) Crack Propagation of High Strength Steels in a Gaseous Hydrogen Atmosphere, Nakamura, M and Furubayashi, E., Metall. Trans. A, 14A (1983), 717.
 - 4) 18Ni マルエージ鋼の水素割れに及ぼす時効前冷間加工の効果, 住友芳夫, 古林英一, 中村森彦, 鉄と鋼, 69 (1983), 790.

金属材料の極微量分析並びに多元素同時定量に関する研究

経常研究

金属化学研究部

須藤恵美子*, 大河内春乃, 斉藤守正, 鯨井 脩

高橋且征, 小林 剛, 鈴木俊一, 吉岡孝之

伊藤真二, 井出邦和, 山口仁志, 長谷川信一

昭和54年度～昭和56年度

要 約

金属材料開発研究に極微量分析の果たしている役割は極めて重要である。また、迅速性、省力化の観点より多元素同時定量法の研究はますます要求されている。下記のサブテーマについて研究を行い成果を得た。

(1) 質量分析法による硫黄定量及び耐熱合金の分析

近年、脱硫技術の進歩により硫黄Sの正確な定量法の確立が望まれている。そこで、同位体希釈法により、各種フェロアロイ、鉄鉱石、鉄鉄中のSの定量法を検討し、標準試料のS表示値の問題点を指摘するとともに、フェロシリコン中のS量を初めて明らかにした。

鉄基、ニッケル基耐熱合金の機械的性質等の諸特性を調べるために、ほぼ全元素の定量値が要求されている。この目的にはスパークイオン源質量分析法が最も優れている。検討の結果、標準溶液を用いる方法により、標準試料のない超微量元素の定量を可能とした。

(2) 原子吸光法の研究

黒鉛炉原子吸光法は極めて感度の高い分析法である。この黒鉛炉原子吸光法を、ニッケル基、コバルト基耐熱合金中の有害極微量不純物であるタリウムTlとテルルTeの定量に応用した。その結果、Tlの場合は耐熱合金を酸に溶解後、一種類の標準溶液で直接定量する方法を確立した。また、Teの場合には耐熱合金を酸に溶解後、ヒ素AsをキャリアとしてTeを共沈させ、マトリックスから分離する方法を併用した。定量下限はそれぞれ0.2ppmと0.05ppmである。

(3) 多元素同時定量法の研究

光電測光分光分析は管理分析に不可欠な手段である。通常、内標準法と層別検量線により定量する。しかし、合金元素の種類や含有量が大きく変化する高合金鋼やニッケル基超耐熱合金のような開発材料は内標準法が不適当なばかりでなく、標準試料が得難い。以上の問題点を解決するため、定時間積分法について検討した。その結果、高速度鋼、工具鋼と高速度鋼、ニッケル基超耐熱合金及びニッケル基超耐熱合金とニッケル系耐熱鋼の4種類の定時間積分ー発光分光分析法による検量線の1元化を可能とした。

(4) 燃焼ー赤外線吸収法による鉱石及びフェロアロイ中の硫黄の定量

鉄鋼中のSの定量には燃焼法が広く用いられ、特に赤外線吸収法は吸収液の交換等の操作を必要とせずに直接発生したガスを検出できる迅速かつ精度の良い分析法である。この燃焼ー赤外線吸収法を用い、簡単な試料の前処理及び最適な助燃剤の使用により、鉱石及びフェロアロイ中のSの定量方法を確立した。

1 序

近年、エレクトロニクスや情報通信、海洋開発や原

子力利用など産業構造の変革に伴い金属材料も多様化し、開発研究の推進は目覚ましいものがある。微量不純物をできるだけ除去し、純度をクリーン化させるとともに、用途に応じて効果ある合金元素、化合物などを添加して材質や機能向上、高品質化を図ろうとする

* 現在新日本製鉄株式会社第一技術研究所

ことが試みられている。これに関連し、極微量分析法の確立が強く要望されている。この観点より、原子炉による放射化分析法に次ぐ最も高感度なスパークイオン源質量分析及びそれに次ぐ黒鉛炉原子吸光法を用いて極微量分析の研究を行い多くの成果を得た。

多元素同時定量法は品質管理分析として不可欠な手段である。特に、固体試料による光電測光分光分析は、試料を非破壊で分析できる優れた特徴を持つことのみならず、迅速性の点より管理分析法として首位の座にある。本法をニッケル基超耐熱合金や高合金鋼に適用するために、新たに定時間積分法の研究を行い好結果を得た。

管理分析は正確で、精度とともに迅速性が強く要望される。金属材料中の微量Sの分析は材料開発上重要な課題であるが、特に迅速性の点で問題のあったフェロアロイや鉄石の分析に、燃焼一赤外線吸収法を適用するために種々検討した結果、煩雑で長時間を要するJIS法に比較し、はるかに迅速で精度、正確さの点で優れた方法を確立した。

2 質量分析法による硫黄定量及び耐熱合金の分析

2.1 緒言

鉄鋼製造における合金鋼の主要添加剤であるフェロマンガン、フェロシリコン、フェロクロムなどのフェロアロイ、原材料である鉄鉱石、あるいは銑鉄中のS含有量を知ることは重要である。

一般にフェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄中のS定量は、迅速性に優れている燃焼法が用いられているが、この方法は同種の標準試料を用いて測定される値を補正する必要がある。しかしながら、これらの金属の標準試料に関しては燃焼法によるSの正確な定量を行うに充分適用できる信頼性のある標準試料が整備されてないのが現状である。これらの金属における基準分析法としては重量法が用いられている^{1)~3)}。しかし重量法は操作が煩雑であり、0.01%以下の微量Sの定量は困難であるので、他の基準となりうる分析法の確立が望まれている。著者らは、Sの絶対値を保証できる定量法⁴⁾の1つと考えられる同位体希釈法と高感度であるスパークイオン源質量分析法とを組合せた方法により、フェロアロイ、鉄鉱石及び銑鉄試料のS定量を検討し、良好な結果が得られた。

ニッケル基、鉄基耐熱用材料として要求されている性質には、高温における機械的性質、耐腐食性などが優れていることであるが、このためにCr, Al, Mo,

W, その他多くの元素が添加されている。また低融点金属であるPb, As, Te, Tl, Sn, Biなどが存在すると、耐熱合金のクリープ特性に影響があることが知られ⁵⁾⁶⁾、これらの元素の全量が400ppm以下としている⁶⁾。耐熱合金の分析には、湿式化学分析法⁷⁾、ケイ光X線分析法^{8)~10)}、原子吸光法¹¹⁾¹²⁾によって検討されている。しかしこれらの方法で全元素を定量するのに多大の労力を必要とする。そこでほとんどすべての元素の定量が要求されている耐熱合金の分析には多元素同時定量が可能で、高感度であるスパークイオン源質量分析法が最も適した方法であるので同法により検討した。本法により極微量元素を定量するのに必要な標準試料がないので、合成標準溶液を用いる溶液法を検討した。溶液法と一般に用いられる固体試料のまま用いる固体法とを詳細に比較検討した結果、溶液法で得られた相対感度係数(RSF)を用いて固体試料中の元素定量が可能であることを見出した。

2.2 実験

2.2.1 装置及び試薬

実験にはAEIMS 7 質量分析器、イオン検出には、Ilford Q₂ (5 cm×25 cm) 乾板を用いた。スペクトル線の黒度測定には理学電機(株)製CM-1Aマイクロホトメータを用いた。粉末試料と黒鉛粉末などとの混合にはスベックス製混合器 (No. 8000) を用いた。使用した塩酸、硝酸などは試薬特級を用いた。合成標準溶液用に用いた金属はJohnson Matthey Chemicals 社製である。

質量分析器の測定条件は常法によった。定量計算は同位体希釈法の場合は¹⁹⁴Ptと¹⁹⁶Ptの同位体を用いるChurchill 2線法によった。耐熱合金の場合は、高濃度元素の定量には検量線法、超微量元素の定量には、Churchill 2線法によって定量計算した。

2.2.2 同位体希釈法

スパイク用濃縮³⁴SはOak Ridge National Laboratory 製である。スパイク溶液は単体³⁴Sを塩素酸カリウムと硝酸50cm³で溶解し作製した。濃度は0.5kg/m³である。ただし、フェロシリコン試料の場合は1kg/m³の濃度のものを用いた。スパイク溶液の添加量は測定される³²Sと³⁴Sとの同位体存在比が1になる量に設定し希釈による誤差を最小にした。またフェロアロイ、鉄鉱石、銑鉄試料とも共存元素の³²Sと³⁴Sのスペクトル線への影響はない。次に実験操作を簡単に述べる。

(1) フェロアロイ

フェロマンガンの場合の硫酸バリウム沈殿生成条件はJIS重量法¹⁾に準じた。すなわち、試料5gにスパ

イク溶液添加後塩素酸カリウムと硝酸にて溶解，加熱乾固して硝酸を除去する。乾固物を塩酸と水で溶解後，濾紙5種Bで濾過し，Zn 5 gを加えて第2鉄を第1鉄に還元する。更に塩酸(1+99)を加えた後，塩化バリウム溶液(10%)を加え，333~343 Kの温度で7.2 Ks間保ち，更に室温で1夜放置する。濾紙5種Cを用いて濾過後，濾紙とともに白金るつばに移し，1073 Kで強熱灰化し，灰化物をめのう乳ばちに移し，高純度黒鉛粉末と混合する。混合物を約2.5 mmφの穴のあいたポリエチレンスラグに入れ，AEI製サンプルモールドによって電極を2本作製し，質量分析する。

低炭素フェロクロム試料の溶解は，試料5 gを塩素酸カリウム1 gと硝酸と塩酸(1+6)60 cm³を加え，スパイク溶液を添加した後加熱溶解する。高炭素フェロクロムの場合は，試料3 gを白金るつばに入れ，硝酸ナトリウムと無水炭酸ナトリウム融解合剤(1+10)20 gで融解した後，スパイク溶液を加えた後の操作はフェロマンガンのときと同じである。

フェロシリコンの場合も実験操作はJIS重量法³⁾に準じた。すなわち，試料2 gをニッケルるつばに入れ，炭酸ナトリウム(12 g)と過酸化ナトリウム(8 g)で融解し，濾別後スパイク溶液を添加する。

(2) 鉄鉱石，銑鉄

鉄鉱石の場合はJIS重量法¹³⁾，銑鉄は鉄鋼JIS重量法¹⁴⁾に準じて実験を行ったので，JIS重量法及びフェロマンガンの操作を参照する。

2. 2. 3 耐熱合金

耐熱合金の分析のため電極作製について次に述べる。各元素の合成標準溶液（各高純度金属を適当な酸に溶解して作製した1 kg/m³）より1 cm³メスアップして500 cm³のコニカルビーカーに入れる（主元素であるNi，Fe，Crは10 cm³メスアップする）。ゆっくり加熱し，更に333~343 Kに保った真空乾燥器で乾燥する。乾燥後めのう乳ばちに移し，高純度黒鉛粉末あるいはAl粉末と混合する。次にミキサーミルで混合，更にめのう乳ばちに再び移し混合し，AEIサンプルモールドにて二本の電極を作製する。

実際試料の塩粉末法は鉄鋼の場合とほぼ同じである¹⁵⁾。すなわち，チップ状試料0.2 gをはかり，内標準用としてY溶液2 cm³を添加，硝酸と塩酸の混酸で溶解する。加熱乾固した後の操作は合成標準溶液の場合と同じである。

固体法の場合は試料ロットから精密カッターにて切断し，細目ヤスリなどで2 mmφ×15 mmの大きさの丸棒に削り，塩酸，水，アルコールで洗浄し分析試料とし

た。また，塩粉末法用試料には同じロットから精密カッターで厚さ0.5 mm，5 mm角の大きさに切断して用いた。

2. 3 結果及び考察

2. 3. 1 同位体希釈法

(1) 試料溶解酸の影響

試料溶解時に硫黄の揮散が起こると同位体希釈法を用いても正しい値を与えないので，試料溶解酸について検討した。硝酸と塩酸と塩素酸カリウム(1+1と1 g)の混酸，王水，王水と臭素水，塩酸と臭素水について検討したが，これらの使用する酸によって有意差が認められなかった。本実験では硝酸と塩酸(1+1)と塩素酸カリウムとで試料を溶解した。

(2) 同位体比の測定

天然に存在するSの同位体比は場所によって異なることが知られている。そこで単体S(J.M.)，硫酸ナトリウム，高純度カーボン，鉄鋼標準試料NBS19fについて検討し，³²S/³⁴Sの同位体存在度の比はいずれも5%以内の精度で得られ，試料間による差は認められなかった。

(3) 試薬類の硫黄空試験の検討

用いた試薬，マトリックスとして用いた黒鉛粉末からのSブランクを調べたところ，黒鉛粉末(0.0027 mg)，Na₂O₂(8 g)(0.0006 mg)にはかなりSが含まれることがわかった。他の試薬は無視できるほど少ない。

(4) 定量結果

フェロマンガン，フェロクロム，フェロシリコン中のS定量結果を表1に示す。フェロマンガンに関してはJSS701-1，NBS68Bの2種類の標準試料を用いたが，JSS701-1では本法の値は標準値より少し低い値を示し，NBS68Bではその逆の結果が得られた。フェロクロムに関しては，JSS730-1の試料で本法による値は標準値とよい一致を示したが，JSS731-1では本法による値は標準試料より高い値を示した。これは標準値に問題があることを示している。フェロシリコン中のS定量を検討した結果，JSS720-2,3で0.0034%，0.0039%の値が得られ初めてS定量値が明らかにした。試薬からのブランク値が高いため精度は悪かった。

鉄鉱石の標準試料について検討し得られた結果を表2に示す。JSS820-1の試料を除いて本法による値は標準値とよい一致を示した。JSS820-1の標準値については更に検討する必要があるだろう。

銑鉄中のS定量結果を表3に示す。本法による値は標準値とよい一致あるいは幾分高値を示した。高値を示す原因は標準値の値に問題があると思われる。

表 1 フェロマンガ、フェロクロム、フェロシリコン中の硫黄定量 (n = 6)

試 料	標準値 (%)	$\bar{X}$ (%)	C. V. (%)	注)
フェロマンガ				
JSS701-1	0.007	0.0075 ₃	2.7 ₃	Mn : 76.6%
NBS680	0.006	0.0053 ₈	3.9 ₀	Mn : 79.97%
フェロクロム				
JSS730-1	0.007	0.0065 ₂	3.8 ₂	C : 0.074%, Cr : 62.7%
BCS203-2	(0.002~0.006)	0.0041 ₁	6.1 ₃	C : 0.027%, Cr : 71.7%
JSS731-1	0.026	0.0229 ₅	4.0 ₀	C : 7.80%, Cr : 61.5%
BCS204-1	0.03	0.0334 ₀	5.2 ₅	C : 4.56%, Cr : 66.3%
フェロシリコン				
JSS720-2		0.0034 ₅	8.0 ₂	Si : 76.90%
JSS720-3		0.0039 ₁	9.2 ₀	Si : 75.94%

表 2 鉄鉱石中の硫黄定量結果 (n = 6)

試 料	標準値 (%)	$\bar{X}$ (%)	C.V. (%)
JSS801-3 (インド赤鉄鉱)	0.006	0.0062 ₄	5.2
JSS800-3 (ロンピン赤鉄鉱)	0.074	0.073 ₈	4.1
JSS820-1 (ローブリバー)	0.027	0.029 ₇	9.0
JSS851-2 (焼結鉄)	0.014	0.013 ₅	4.3
BCS175-1 (リベリヤン)	0.034	0.034 ₇	4.9

表 3 鉄鉄、鉄鉄中の硫黄定量結果 (n = 6)

試 料	標準値 (%)	$\bar{X}$ (%)	C.V. (%)	注)
JSS102-3	0.024 ₆	0.025 ₁	3.1	
JSS110-4	0.041	0.043 ₉	5.7	
JSS110-6	0.033	0.034 ₅	3.5	
JSS112-3	0.022	0.020 ₉	5.5	
S-31	0.010 ₉	0.011 ₉	3.9	
NBS7g	0.060	0.063 ₂	4.1	
NBS82a	0.102	0.108	4.0	Ni-Cr 鉄鉄
NBS3	0.090	0.087 ₆	3.5	白鉄
NBS341	0.007	0.0072	4.2	ダクタイル

2. 3. 2 耐熱合金

(1) 塩粉末試料の混合

溶液試料から塩粉末にしたものは導電性がないので黒鉛粉末、Al 粉末などと混合して電極にする必要がある。一般には溶液法はマトリックスの影響が少ないので得られた結果は精度がよくなるという報告が多い¹⁶⁾¹⁷⁾。しかしこの溶液法も精度が悪いことがあったので、2、3の混合法について検討した。通常の混合機のみでは塩粉末の潮解性のため精度が向上しなかったため、めう乳ばちで混合を行ったところ精度が10%以内に向上した。したがってめう乳ばちで2回に分けて混合を行うことにした。

(2) 塩粉末法における相対感度係数(RSF)

合成標準溶液を用いて、マトリックスとして高純度黒鉛粉末と Al 粉末の両方について RSF (Y = 1) を求めた。検討した元素は28元素である。黒鉛と Al を用いた場合の RSF の値を比較すると、B, Al, Si, Ti, Co, Fe, Mo, Cd, Sb, Te, Hf, W, Tl, Pb, Bi の各元素に対しては両者はよい一致を示したが、V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Sn, Ag, Se の各元素においては両者に差があった。これはマトリックスの影響のためと思われる。

(3) 固体法の相対感度係数(RSF)及び定量結果

JAERI-R1, R8, 当研究所製の定量値既知の A-1, 2, 3, B-3 の試料を用いて、固体法、固体試料からの塩粉末法、合成標準溶液法で得られた RSF を比較した結果を表 4 に示す。内標準として耐熱合金の主元素である Ni を用い、RSF を求めた。固体法の RSF は自体試料からの塩粉末法の RSF とマトリックスに Al を用いた合成標準溶液法での RSF とよい一致を示すことがわかった。このことは合成標準溶液から得られた RSF の値を用いて未知の固体試料を用いて定量できることを示しているため、実際試料に応用した。その結果の 1 例を表 5 に示す。用いた試料は JAERI-R9 (Hastelloy X) である。本法により得られた値は標準値とよい一致を示した。また極微量元素不純物 B, Ge, Se, Ag, Sn, Sb, Pb についてその含有量を明らかにした。

3 原子吸光法の研究

3. 1 緒 言

耐熱合金は航空機のジェットエンジンや発電用のガスタービンなどとして、高温で高い強度を必要とするところに使われるが、その機械的性質はある種の極微

表4 超耐熱合金の固体試料、粉末試料における各元素の相対感度係数(RSF)

元 素	固 体 試 料		合 成 標 準 溶 液	
	固 体**	塩粉末**	塩 粉 末** (Alマトリックス)	塩 粉 末** (カーボンマトリックス)
B (0.0005~2.83%) (n=6)*	0.90±0.18	0.93±0.13	1.02±0.21	
Al (0.53~5.50%) (n=4)*	1.32±0.42	1.44±0.36		2.00±0.50
Ti (0.40~5.71%) (n=5)*	2.10±0.31	2.53±0.26	2.20±0.35	1.39±0.21
Cr (8.24~20.8%) (n=5)*	2.20±0.33	2.20±0.20	2.21±0.10	1.01±0.07
Fe (0.04~44.4%) (n=5)*	1.75±0.27	1.60±0.38	1.75±0.20	1.03±0.10
Co (0.06~11.9%) (n=6)*	1.10±0.24	0.95±0.15	1.26±0.13	0.84±0.09
Zr (0.05~0.09%) (n=3)*	1.30±0.40	1.00±0.25	1.00±0.22	0.46±0.30
Nb (~0.7%) (n=2)*	1.02±0.31	3.59±0.53	1.83±0.49	
Mo (0.2~0.7%) (n=3)*	0.99±0.26	0.94±0.14	0.96±0.15	0.45±0.07
Ta (0.08~3.0%) (n=3)*	0.67±0.14	0.76±0.10	0.73±0.09	
Hf (0.08~3.0%) (n=3)*	0.64±0.20	0.60±0.09	0.72±0.09	0.69±0.22
W (0.06~12.9%) (n=5)*	0.63±0.19	0.56±0.14	0.67±0.08	0.43±0.12

* 使用した試料数, ** 6回測定の前平均値と標準偏差

表5 固体試料のJAERI-R9(ハステロイX)の分析結果

元素	本法による値(%)	標準値(%)	元素	本法による値(ppm)	標準値(ppm)
Al	0.38±0.093	0.26	B	2.80±0.71	5
Cr	20.92±2.9 ₂	21.5	Ge	0.35±0.09 ₂	—
V	0.038±0.006 ₉	(0.04)	Se	0.06±0.03 ₂	—
Mn	0.29±0.049	0.33	Ag	0.32±0.06 ₀	—
Fe	15.40±2.1 ₁	17.6	Sn	2.89±0.89	—
Co	1.16±0.12	1.18	Sb	3.38±1.4 ₁	—
Cu	0.059±0.009 ₈	0.043	Te	< 1	—
Zn	0.0016±0.0008	—	Hf	< 1	—
Ag	0.011±0.0018	—	Ta	< 0.5	—
Mo	9.10±0.88	9.10	Tl	< 0.5	—
W	0.52±0.083	(0.55)	Pb	0.68±0.28	—
			Bi	< 0.5	—

量不純物によって著しく劣化する。例えば、TlやTeは製造ニッケル基合金の破断寿命や伸びを低下させる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

従来の原子吸光法による耐熱合金中のTlやTeの定量法は、手間のかかる溶媒抽出—フレーム原子吸光法⁽²⁰⁾や、入手困難な耐熱合金標準試料を用いたり、標準溶液組成を各試料と一致させる非実用的な黒鉛炉原子吸光法⁽²¹⁾がある。また、耐熱合金チップを黒鉛炉中で直接加熱してTlやTeを原子化する方法も報告されたが⁽²²⁾、標準試料が必要なほかに、方法が一般的でなく精度が劣るなどの問題がある。そこで、これらの問題点を考慮し、簡便で精度が高く、かつ標準試料を必要としない黒鉛炉原子吸光法の開発を試みた。

3. 2 実 験

3. 2. 1 装 置

原子吸光装置は、TlではPerkin-Elmer社製403型

を、Teの場合は同社製703型を用い、これにHGA-2100型黒鉛炉をセットした。バックグラウンド吸収は重水素放電管による補正装置により補正された。吸光度は日立製056型記録計で記録した。Tlの光源には、Westinghouse社製の中空陰極管を12mAで、Teの光源にはPerkin-Elmer社製の無電極放電管を9Wで用いた。Arを炉内バージガスとした。熱電対又は二色式高温計で黒鉛炉内の温度測定をした。溶液の注入は、Tlの場合はEppendorf社製マイクロピペットで、Teの場合はPerkin-Elmer社製AS-1型オートサンプラーを用いて行った。また、回路の一部を改造し、原子化後直ちに自動的に高温クリーニングを行えるようにした。

3. 2. 2 金属と溶液

1000μg/cm³のTlの標準溶液はJohnson Matthey

Chemicals 社製のタリウム塩を希酸に溶解して調製した。1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の Te の標準溶液も同社製金属 Te を最少量の硝酸に溶解し乾固後、塩化物に変換し希塩酸に溶解して調製した。これらの溶液は実験の都度、希釈して用いた。1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の As^{3+} の標準溶液は Merck 社製三酸化二ヒ素を水酸化カリウム溶液に加熱溶解後希釈して調製した。金属 (Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, Hf, W) の標準溶液は、それぞれの高純度金属を適当な酸に溶解して調製した。硝酸、ふっ化水素酸、塩酸、硫酸などの酸や、30%過酸化水素、過マンガン酸カリウムは試薬特級のものを用いた。Te の還元剤には 50%次亜りん酸を用いた。

3. 2. 3 確立した方法

(1) タリウム定量法

チップ状試料 0.5 g にふっ化水素酸 4 cm^3 と 18N 硫酸 4 cm^3 を加え加熱する。30%過酸化水素 1 cm^3 を加え、過剰の過酸化水素は加熱分解する。試料溶解後、溶液は冷却して 50 cm^3 ポリプロピレンメスフラスコに移し定容にする。検量線溶液は、高純度の Ni 又は Co を試料と同様に溶解し、Tl の希薄標準溶液を段階的に添加し調製する。溶液を黒鉛炉に注入し、表 6 の条件で原子吸光を測定し、検量線から Tl 濃度を計算する。

表 6 タリウムとテルルの定量条件

目的元素	タリウム Tl		テルル Te
	ニッケル基	コバルト基	
波長 (nm)	276.8		214.28
スペクトルバンド幅 (nm)	0.7		0.2
液量 (cm^3)	0.020		0.020
乾燥温度 ($^{\circ}\text{C}$)	80		80
乾燥時間 (s)	60	30	30
灰化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	600		500
灰化時間 (s)	60	30	30
原子化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	2400		2550
原子化時間 (s)	6		4
クリーニング温度 ($^{\circ}\text{C}$)	2500		2500
クリーニング時間 (s)	≥ 3	7~10	3

(2) 別な溶解法

試料 0.5 g を硝酸 3 cm^3 とふっ化水素酸 3 cm^3 で加熱溶解する。18N 硫酸 4 cm^3 を加えヒュームして硝酸を追出す。ふっ化水素酸と過酸化水素を加えて量を調整する。溶解が完全なら過酸化水素は加えなくてよい。以下、(1)の「試料溶解後、……」に従う。

(3) テルル定量法

チップ状試料 0.5 g に塩酸 10 cm^3 とふっ化水素酸 5 cm^3

を加え加熱する。30%過酸化水素を少しずつ計 10~15 cm^3 加え、過剰の過酸化水素は加熱分解する。試料溶解後、溶液は 15 cm^3 に濃縮し As 溶液 4 cm^3 と塩酸 25 cm^3 を加え 90~100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、50%次亜りん酸 6 cm^3 を加える (全液量 50 cm^3)。更に 20min 加熱後、室温で 5 h 以上放置する。東洋汙紙製 No. 5 B 汙紙で沈殿を汙過する。ビーカー内と汙紙上の沈殿は加熱した 8 N 硝酸 1 cm^3 ずつ 6 回と加熱した硝酸 1 cm^3 で溶解し、25 cm^3 メスフラスコに捕集する。0.1N 過マンガン酸カリウム溶液 2 cm^3 を加え定容にする。検量用の標準溶液は、Te の希薄標準溶液を塩酸 30 cm^3 とふっ化水素酸 2~3 cm^3 の溶液に加え 40 cm^3 に希釈する。As 溶液 4 cm^3 を加え加熱し、50%次亜りん酸 6 cm^3 を加え加熱し、50%次亜りん酸 6 cm^3 を加えた後、試料溶液と同様の操作を行う。溶液は黒鉛炉に注入し、表 6 の条件で Te の原子吸光を測定し、検量線から Te 濃度を計算する。また、Tl でも Te でも、原子化中は Ar 流を中断し、原子化後は Ar を流し炉を高温でクリーニングして、試料残渣を除く。

3. 3 タリウム定量に関する実験結果と考察

3. 3. 1 タリウムに対するマトリックスと酸の影響

酸溶液とニッケル基耐熱合金溶液での Tl の灰化温度曲線を比較すると、マトリックス存在下では灰化温度が低下すると吸光度が急減した。そこで試薬添加により干渉を除くことを試みた。その結果、硫酸を添加すると吸光度が一定の灰化温度範囲に広がり、干渉が除去できることが明らかになった。また、硝酸量をへらすと Tl の吸光度が増加した。硝酸を用いずに種々の耐熱合金を溶解するには、ふっ化水素酸+硫酸+過酸化水素が必要であった。Tl に対する酸の影響を調べ、0.5 g 試料に対しふっ化水素酸 4 cm^3 、18N 硫酸 4 cm^3 、30%過酸化水素 1 cm^3 を用いるのがよいことが明らかになった。Tl は試料溶解中に揮散しない。ふっ化水素酸+硫酸+過酸化水素で溶解した時の灰化温度曲線から、Ni とニッケル基耐熱合金を含む溶液では、700 $^{\circ}\text{C}$ 以下で吸光度が一定になる。Co とコバルト基耐熱合金も同様の結果を示した。Tl の価数は吸光度には影響しない。

3. 3. 2 タリウムに対する共存元素の影響

5 ppm の Tl に対する耐熱合金の合金元素の影響を検討した。その結果、Ni 又は Co をマトリックスにすると、Al, Ti, Mn, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta は 10 重量%まで、Fe と W は 20 重量%まで、Co, Ni, Cr は 30 重量%まで含まれていても影響しなかった。したがって、Ni

又はCoの溶液にTlの標準溶液を添加した合成溶液でニッケル基又はコバルト基耐熱合金中のTlを定量できる。

3. 3. 3 耐熱合金中のタリウムの定量

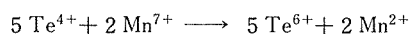
本法の定量下限($S/N=2$)は0.2ppmであった。表7は、本法を種々のニッケル基、コバルト基耐熱合金中のTlの定量に応用した結果をまとめたものである。Tl濃度はいずれの試料でも0.2ppm以下なので、0.60ppmと6.0ppmのTlを添加した。0.60ppm Tlでの相対標準偏差は5~7%であった。6.0ppm Tlでの平均値($\bar{x}$)、標準偏差(s)、相対標準偏差($100s/\bar{x}$)は、同一溶液を10~11回繰返し測定して求めた値である。これらの結果から合金元素の元素間効果のないことがわかる。表7は別溶解法によるX-45ディスクの結果を含む。ディスク試料やJAERI-R9チップは、ふっ化水素酸+硫酸+過酸化水素では溶けにくいので別溶解法を用いた。別溶解法によるJAERI-R9の結果(0.60ppm Tl添加)は、 $\bar{x}=0.62$ ppm, $100s/\bar{x}=7.0\%$ で2.3.1法による $\bar{x}=0.60$ ppm, $100s/\bar{x}=5.3\%$ には、 $\pm$ 匹敵する。

3. 4 テルルの定量に関する実験結果と考察

3. 4. 1 ヒ素によるテルルの共沈

耐熱合金溶液中のTeを直接定量することを試みたが、精度や正確さが不十分であった。これはマトリックスの塩によって生じるバックグラウンド吸収が、装置の補正能力を越えるためであった。したがって、Teを簡便で選択性が高く回収率のよいAs共沈法²³⁾でマトリックスから分離後、黒鉛炉原子吸光法を適用した。最適共沈条件はRené 95を塩酸とふっ化水素酸と過酸化水素に溶解して検討した。その結果、ふっ化水素酸

はTeの回収率にほとんど影響しないこと、塩酸濃度は5N以上で回収率が一定になること、As量は3~4mgがよいこと、50%次亜りん酸は2~8cm³で回収率に影響しないこと、90~100℃での溶液加熱時間は20~80minで影響しないことを見出した。沈殿の放置時間は熟成に影響するので、少なくとも5h、できれば一晚放置するのがよい。沈殿の溶解には、溶解に必要な酸量と黒鉛炉に対する酸の影響を考慮した。このようにして得られたTeの溶液を黒鉛炉に注入すると、メモリー効果がみられた。TeO₃²⁻とTeO₄²⁻のレコーダートレースから、Te⁴⁺はメモリー効果を示し、Te⁶⁺は示さないことがわかった。チオ尿素を用いた吸光度法により、元素状Teを硝酸で溶解するとTe⁴⁺が得られることを確認した。このTe⁴⁺のメモリー効果を除くにはTe⁴⁺をTe⁶⁺に酸化するのがよい。0.1N過マンガン酸カリウム溶液を2cm³用いると完全にメモリー効果が除去できた。



に従うと、0.1N過マンガン酸カリウム溶液はわずか 2×10^{-4} cm³で1.25μgTeを酸化できるので、2cm³の残りは恐らくAs³⁺→As⁵⁺の酸化に使われるのであろう。

耐熱合金中に合金元素として含まれる種々の元素がTeに及ぼす影響について検討した。Teは0.025μg/cm³で、他元素濃度は2mg/cm³と10mg/cm³とした。10mg/cm³のFeの場合には、50%次亜りん酸量は8cm³とした。その結果、Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Ta, は共沈及び原子吸光測定を妨害しなかった。Teと一緒にAs共沈の可能性のあるBi, Sb, Se, Snは耐熱合金中にはほとんど含まれておらず、原子吸光測定を妨害しない。

3. 4. 2 ヒ素共沈法による耐熱合金中のテルルの定量

本法を種々の組成のニッケル基及びコバルト基耐熱合金中のTeの定量に応用した。定量下限($S/N=2$)は0.05ppmとなる。用いた試料中のTe濃度は、いずれも0.05ppm以下であった。そこで本法の妥当性を調べるため、0.50ppmと2.50ppmTeを合金溶液に添加し定量を行った(表8)。 $\bar{x}$, s , $100s/\bar{x}$ は同一溶液を10回繰返し測定した値である。添加量と検出量が一致することから、合金元素による元素間効果のないことが明らかになった。ニッケル基耐熱合金のRené 95を別々に10個秤量し、0.50ppmTeを添加し溶解後定量を行った結果、 $\bar{x}=0.504$ ppm, $s=0.013$ ppm, $100s/\bar{x}=2.5\%$ の結果を得た。

表7 耐熱合金中のタリウムの定量結果

合 金 ^a	0.60ppm 添加 (ppm)	6.0ppm添加		
		$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	$100s/\bar{x}$ (%)
NBS SRM 349	0.66	5.9	0.15	2.5
IN-738LC	0.62	6.0	0.10	1.7
MAR-M 246	0.59	6.3	0.13	2.1
Udimet CO263	0.57	6.0	0.07	1.2
JAERI-R9	0.60	6.3	0.25	4.0
NBS SRM 168	0.68	6.3	0.05	0.9
Modified S-816	0.65	6.2	0.07	1.2
WI-52	0.66	6.0	0.14	2.3
X-45**	0.69	5.9	0.17	2.9

* 無添加では<0.2ppmTl

** X-45ディスクは別溶解法利用

表 8 耐熱合金中のテルルの定量結果

合 金*	0.50ppm 添加			2.50ppm 添加		
	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	100s/ $\bar{x}$ (%)	$\bar{x}$ (ppm)	s (ppm)	100s/ $\bar{x}$ (%)
NBS SRM 349	0.55	0.011	2.0	2.57	0.032	1.3
IN-792	0.52	0.021	4.0	2.61	0.056	2.1
IN-738 LC	0.51	0.012	2.3	2.60	0.042	1.6
MAR-M 246	0.51	0.014	2.8	2.53	0.034	1.3
Udimet CO263	0.50	0.019	3.9	2.62	0.027	1.0
JAERI-R 9	0.48	0.015	3.1	2.54	0.031	1.2
René 95	0.49	0.021	4.3	2.55	0.038	1.5
TM-47	0.53	0.016	3.0	2.49	0.036	1.5
NBS SRM 168	0.50	0.013	2.7	2.50	0.024	0.98
Modified S-816	0.53	0.013	2.4	2.50	0.023	0.92
WI-52	0.50	0.010	2.1	2.40	0.020	0.84
X-45	0.52	0.019	3.6	2.50	0.025	1.0

* 無添加では<0.05ppmTe

4 多元素同時定量法の研究

4.1 緒 言

近年、原子力、エネルギー、宇宙工学等に関連し、高合金鋼やニッケル基超耐熱合金の材料開発研究が活発に推進され、分析法の確立が強く要望されている。

発光分光分析は品質管理手段として重要な役割を果している。通常、内標準法が用いられるが、合金元素の種類や含有量が多く、主成分量が試料間で大きく変化する場合は定時間積分法が適していることが考えられる。また、開発材料の標準試料は少なく、層別検量線の作成が困難である。この観点からも定時間積分法が望ましいことが考えられる。

そこで、本研究においては高合金鋼として工具鋼、高速度鋼、及び耐熱鋼を取り上げ、それにニッケル基超耐熱合金について定時間積分-発光分光分析法の研究を行った。

4.2 装 置

発光分光分析装置は島津製作所製真空型カントレコーダーGVM100形(励起源 High Speed Source Unit SG-400II, 記録計 RE-7)で、再溶解装置はフィリップス社製高周波誘導溶解遠心鑄造機P V 8910形である。

4.3 高速度鋼の定時間積分-発光分光分析法

マトリックスのFe量の影響を、内標準法と定時間積分法により検討した。他の合金元素量は一定で、Fe量のみ65~85%まで変化する試料を作製した。

内標準法(FeII 271.44nm)と定時間積分法で測定した結果を図1に示す。定時間積分法はFe量に関係なく一定の発光強度を示した。

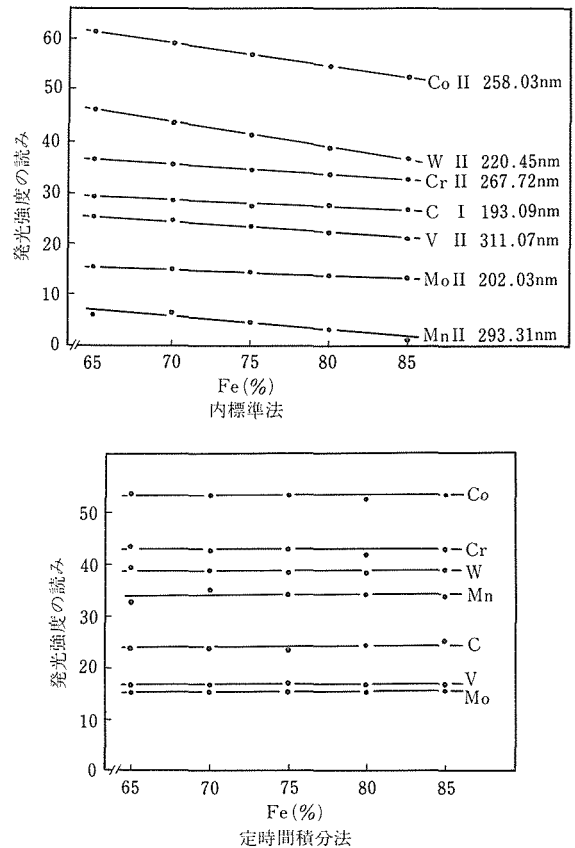


図 1 発光強度に及ぼす鉄量の影響。

近接線の影響の検討には通常鉄基 2 元系試料が使用されるが^{(24)~(27)}、検討の結果、高速度鋼の場合は多元系試料を用いることの必要性を認めた。そこで、近接線

補正用多元系試料を調製し、それを用いて補正式を求めた。

日本鉄鋼標準試料の機器分析用高速度鋼(JSS606～611)で検量線を作成し、同一データを使用し、近接線の補正をしない場合と補正をした場合の正確度 δ_d (不偏分散の平方根) を計算した。その結果を表9に示す。Sは標準試料では検量線作成が不可能であったため、再溶解試料による結果である。Wは金属組織中に粗大な未溶解炭化物等が存在し、Wの偏析を起こしているため、正確度 σ_d が比較的大きな値を示した。参考に、再溶解試料の分析結果も併記した。

ほとんどの分析線において、補正により検量線が良好になっている。Moの場合、差がみられないが、Wと同様に析出物中に偏析する²⁸⁾ ために、精度はやや不良となる。

表9 高速度鋼標準試料の分析値の正確度

	含有量 (%)	n	検量線 の次数	δ_d	
				未補正	補正
C	0.74～1.23	6	1	0.035	0.0034
S*	0.004～0.008	6	1	0.0010	0.0002
Si	0.26～0.30	6	1	0.011	0.0079
Mn	0.31～0.35	5	1	0.0089	0.0035
Ni	0.090～0.104	5	1	0.014	0.0025
Cr	3.94～4.29	6	1	0.090	0.031
Co	0.46～9.19	5	3	0.28	0.006
Mo	0.56～5.12	5	3	0.051	0.052
V	0.83～3.19	6	3	0.013	0.0096
Cu	0.031～0.054	6	1	0.0012	0.0005
W	6.29～17.11	5	1	0.13	—
W*	6.29～17.11	5	1	0.063	—
N	0.021～0.059	5	1	0.0050	0.0022

*再溶解試料

$$\delta_d = \sqrt{\frac{\sum (x - x_i)^2}{n - 1}}, \text{ ここで } x \text{ は表示値, } x_i \text{ は分析値}$$

4. 4 定時間積分—発光分光分析法による工具鋼と高速度鋼の検量線の1元化

主成分元素量が試料間で、更に大きく変化する工具鋼と高速度鋼の検量線も、微量元素に関しては、1元化の可能性が予測され研究を行った。その結果、N, S, C, Mo, Si, Ni, Mn, Cu の定量に良好な検量線が作成された。

使用した標準試料は日本鉄鋼標準試料機器分析用工具鋼(JSS600～605-1, 6)と高速度鋼(JSS606～611-3, 5)及びNBS SRMs D837, 838, 840, 841である。

検量線の多項式近似、高速度鋼の補正係数の重回帰分析は電算機を使用した。

近接線の影響の補正は、工具鋼の場合は鉄基2元系試料で補正すればよいが、高速度鋼の場合は前項で述べたように多元系試料を用いる必要がある。鉄基2元系試料は日本鉄鋼標準試料F X Sシリーズを用いればよいが、高速度鋼妨害元素補正用試料は自家製であり、特に微量定量に際しては、これら試料中の目的元素量の把握が煩雑な問題となる。以上の欠点を解決するために下記のことを検討した。すなわち、前記の補正法により統一検量線の作成が可能であるということを前提として、検量線は鉄基2元系試料で補正した工具鋼のみで作成し、高速度鋼を分析する。定量値と表示値との差 d_M より、重回帰分析で補正係数を算出する。なお、重回帰分析に際し、定数項は0となるように計算し、負の補正係数は妨害はないと仮定した。

分析に先立ち、工具鋼は鉄基2元系試料で、高速度鋼は重回帰分析で補正係数を算出した。これを用いて補正值を計算し、工具鋼と高速度鋼の標準試料より多項式近似で検量線の式を求めた。それぞれの不偏分散(V)を算出し、不偏分散の比(F_0)より、両者の分散の違いについてF検定を行った²⁸⁾²⁹⁾。F表より求めた F_0 に近い値を表10に示した。いずれの場合も、有意水準

表10 高速度鋼と工具鋼の分析値の分散の違いに関するF検定

	含有量 (%)	検量線* の勾配	高速度鋼			工 具 鋼			F_0	F—表
			N	$\sqrt{V}$	ϕ	N	$\sqrt{V}$	ϕ		
C	0.33 ～1.44	76.2	12	0.01 ₀	10	10	0.01 ₃	8	1.81	$F(10\%)=2.38$
S	0.004～0.017	2960	10	0.000 ₅	8	6	0.000 ₆	4	1.47	$F(25\%)=1.66$
Si	0.14 ～0.53	185	14	0.00 ₆	12	10	0.00 ₄	8	2.04	$F(10\%)=2.50$
Ni	0.038～0.10	549	9	0.001 ₂	7	8	0.001 ₆	6	1.83	$F(10\%)=2.83$
Mn	0.15 ～0.48	165	14	0.00 ₈	12	7	0.00 ₉	5	1.52	$F(25\%)=1.54$
Cu	0.022～0.078	718	9	0.001 ₃	7	6	0.000 ₉	4	2.08	$F(10\%)=3.98$
N	0.010～0.042	410	10	0.002 ₄	8	8	0.003 ₁	6	1.65	$F(25\%)=1.78$
Mo	0.035～0.86	(49.8)**	9	0.01 ₅	6	10	0.00 ₉	7	2.74	$F(10\%)=2.83$

*発光強度の読み / %, **微量域の回帰式の勾配

10%ないし25%において、両者に分散の違いがあることは否定された。正確度²⁴⁾のめやすとしての $\sqrt{V}$ も充分小さく満足すべき値である。

使用した標準試料は、工具鋼は JSS600~605-1, 6 の12個, 高速度鋼は JSS606~611-3, 5 (610 は高炭素含有のため除く³⁰⁾) 及び NBS SRMs D837, 838, 840, 841 の計14個である。

4. 5 ニッケル基耐熱合金の定時間積分一発光分光分析法

近接線の影響を検討するために、10種類の一連のニッケル基 2 元系試料(Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, W 系)と近接線の影響の加成性の確認のために2種類の一連の3元系試料(Ni-Mo-Al-Ni-Nb-Mo系)を高周波溶解遠心鑄造法により作製した。

研究対象としたニッケル基合金の Ni 含有量は、約 68~76%であり、分析元素は C, B, Mo, Ta, Co, Fe, Mn, Cr, Nb, Cu, Ti, Zr, Al の13元素である。

各種分析条件の検討に使用した標準試料は NBS1189, NBS1203~1205, JAERI R1~R6, B. S. 600B である。

検討した結果、定時間積分法によると、Ni の近接線の影響を受ける C, Mo, Cr 以外の分析線は Ni 量 58~76%において一定値を示した。内標準法によると検討したすべての分析線が Ni 量の影響を受けた。

上記作製試料を用いて近接線の影響の補正式を導き、標準試料を補正した結果、検量線は良好となった。

検量線を作成するにあたり、同一データを使用し、補正しない場合と補正した場合の不偏分散の平方根を計算した結果を表11に示す。検量線は多項式近似で求めた。多項式の次数は表中に示してある。この検量線

表11 ニッケル基超耐熱合金標準試料の分析値の正確度

	含有量 (%)	n	検量線の次数	σ_d	
				未補正	補正
C	0.003~0.15	11	2	0.0029	0.0023
B	0.003~0.012	6	1	0.00081	0.00026
Mo	0.1~5.75	6	3	0.024	0.0080
Ta	0.01~0.67	7	2	0.021	0.014
Co	0.01~0.39	8	1	0.0083	0.0028
Fe	0.2~9.12	7	2	0.096	0.047
Mn	0.08~0.82	11	2	0.012	0.010
Cr	11.9~20.3	9	2	0.29	0.071
Nb	0.7~2.1	6	3	0.025	0.013
Cu	0.003~0.15	7	3	0.0040	0.0011
Ti	0.2~2.75	11	3	0.032	—
Zr	0.02~0.06	7	3	0.0069	0.0026
Al	0.1~6.68	11	3	0.019	0.022

の式に関し、データがどの程度分散しているかを求めた。ほとんどの分析線に対し、補正したほうがより良い結果を与えている。

4. 6 ニッケル基耐熱合金と耐熱鋼中微量元素の定時間積分一発光分光分析法

微量元素に関しては、ニッケル基超耐熱合金のみでなく、ニッケル基耐熱合金及びニッケル系耐熱鋼の検量線 1 元化の可能性も考えられる。そこで、Ni 含有量 9~76%までの試料を対象に検討を行った結果、Ni 量 60%以上と 60%未満の 2 つのグループに層別することにより、C, P, S, B, Si, Ta, Co, Fe, Mn, Nb, Cu, Ti, Zr, Al の定量が可能であることが判明した。

近接線による影響の補正係数は、検量線が微量元素

表12 ニッケル基超耐熱合金と耐熱鋼の分析値の正確度

元素	1 シ リ ー ズ			2 シ リ ー ズ		
	含有量 (%)	n	$\sqrt{V}$	含有量 (%)	n	$\sqrt{V}$
C	0.01 ~0.19	14	0.002 ₁	0.016 ~0.11	17	0.001 ₉
P	0.001 ~0.017	10	0.000 ₃	0.003 ~0.021	17	0.001 ₆
S	0.0012~0.007	11	0.000 ₅	0.0014~0.016	17	0.000 ₇
B	0.0033~0.0115	6	0.0002 ₇	0.0005~0.007	8	0.0005 ₈
Si	0.049 ~0.92	15	0.01 ₀	0.11 ~0.94	17	0.01 ₄
Ta	0.08 ~0.67	7	0.01 ₃	0.012 ~1.08	9	0.007 ₉
Co	0.011 ~0.39	13	0.008 ₉	0.049 ~1.18	12	0.008 ₉
Fe	0.72 ~8.42	12	0.11	0.16 ~19.8	11	0.09 ₅
Mn	0.01 ~0.63	12	0.009 ₉	0.07 ~1.22	12	0.01 ₁
Nb	0.23 ~2.10	7	0.03 ₇	0.49 ~4.73	11	0.04 ₆
Cu	0.036 ~0.22	11	0.003 ₈	0.01 ~0.21	14	0.005 ₈
Ti	0.18 ~1.09	7	0.01 ₀	0.03 ~2.43	8	0.01 ₂
Zr	0.01 ~0.46	8	0.009 ₁	—	—	—
Al	0.10 ~1.22	9	0.01 ₆	0.15 ~1.74	9	0.01 ₅

に関しては1次回帰式で表されると仮定し、重回帰分析により算出した。

検量線の1次式は、1シリーズ($\text{Ni} \geq 60\%$)と2シリーズ($\text{Ni} < 60\%$)の各分析線に関し、電算機で算出した。1シリーズと2シリーズの正確度は表12に示すようにほぼ同程度で、かつ満足すべき値である。

5 燃焼—赤外線吸収法による鉱石及びフェロアロイ中の硫黄の定量

5.1 緒言

鉄鋼材料の品質管理、コントロールのためには母材料としての鉱石及びフェロアロイ中の不純物元素の正確な量を知ることが必要である。鉄鋼の主要不純物元素であるSについて、鉱石及びフェロアロイ中の定量方法としてJIS法に硫酸バリウム重量法あるいは燃焼中和滴定法などが用いられている。これらの方法で、重量法は化学量論的基準法として位置づけられているが、煩雑な操作で長時間を要し、また分析者の熟練を必要とする。燃焼法では、酸化反応を円滑にすすめるために使用する助燃剤の規定が充分になされていない。

そこで著者らは、鉱石及びフェロアロイ中のSの定量に簡便、迅速かつ高感度な分析法である燃焼—赤外線吸収法³¹⁾の適用を試みた。

5.2 実験方法

実験には高周波誘導加熱—赤外線吸収方式の炭素硫黄同時定量装置LECO社製CS44型を用いた。鉱石に通常含まれる数パーセント程度の化合水(CW)の影響を除去するために、マッフル炉による予備加熱法の検討を行った。助燃剤の検討はWチップ、Feチップ、Cuチップ及び粒状Snを用いて行った。検量線はJSS、NBS、BCS鉄鋼標準試料6種を用いて作成した。

5.3 実験結果

5.3.1 鉱石

JSS800—3ロンピン赤鉄鉱(0.074% S, CW4.48%)0.5gを供試料とし、加熱温度を500~800℃の範囲で加熱時間20minで調べた。図2に示すように600~680℃においてS定量値はほぼ一定であった。600℃以下ではSの揮散損失はないが化合水が残留し、また680℃以上では化合水の残留はないがSの揮散損失があると考察した。これにより加熱温度を630℃とした。加熱時間の検討は化合水含有率の異なる2種の鉄鉱石を用いて調べた。化合水含有率の高いJSS800—3では10~20minで、また化合水含有率の低いJSS850—3マルコナペレット(0.018% S, CW0.16%)では5~20minでいずれもS定量値はほぼ一定であった。これ

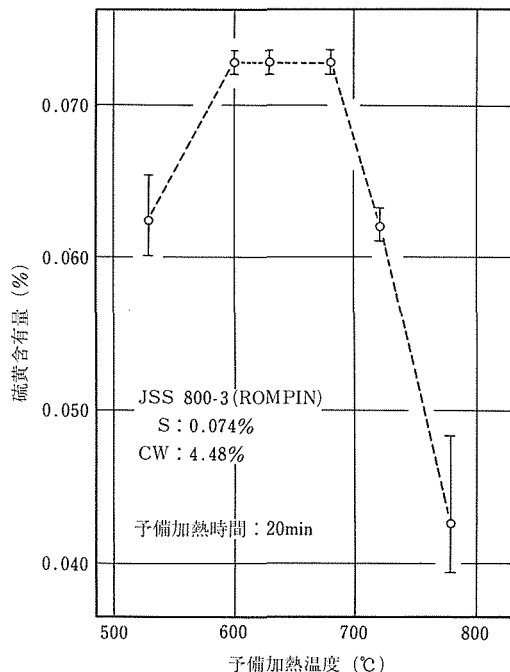


図2 硫黄定量値に及ぼす予備加熱温度の影響。

により加熱時間を15minとした。助燃剤について調べた結果、試料量0.5gでFe1.0g及びW2.0gが最適であった。

以上の条件で鉄鉱石、マンガン鉱石及びクロム鉱石を分析した結果、標準値と良く一致し、変動係数はS含有率の低いマンガン鉱石を除いてはいずれも1.2~5.8%であった。

5.3.2 フェロアロイ

JSS730—1フェロクロム(0.007% S)0.5gを供試料として、種々の助燃剤を検討した結果、W1.5~2.0gの添加が良好であった。他の助燃剤では、不完全燃焼あるいは酸化ダストによる二酸化硫黄の吸着が起きたものと考察した。

以上の結果から、Wを助燃剤としてフェロクロム、フェロマンガン进行分析した結果、燃焼中和滴定法、同位体希釈質量分析法³²⁾による定量結果と良い一致を示し、変動係数は2.5~4.1%であった。

参考文献

- 1) JIS G1311 (1974).
- 2) JIS G1312 (1977).
- 3) JIS M8217 (1971).

- 4) 斉藤守正, 須藤恵美子: 分析化学, **30** (1981), 281.
- 5) Wood, D. R. and Cook, R. M.: *Metallurgia*, **60** (1963), 109.
- 6) Holt, R. T. and Wallace, W.: *Tnt. Metals Rev.*, **21** (1976), 1.
- 7) 日本原子力研究所編: 原子炉用ニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析, JAERI, 1249, (1977).
- 8) JIS G1204 (1978).
- 9) Bressey, R. M.: *Anal. Chem.*, **25** (1953), 190.
- 10) 伊藤文二, 佐藤昭喜, 成田正高: 鉄と鋼, **69** (1983), 169.
- 11) Headridge J. H. and Nicolson, R. A.: *Analyst*, **107** (1982), 1200.
- 12) Marks, J. Y., Welcher, G. G. and Spellman, R. J.: *Proc. Anal. Chem.* **8** (1976), 1.
- 13) JIS M8216 (1971).
- 14) JIS G1215 (1980).
- 15) 斉藤守正, 須藤恵美子: 分析化学, **24** (1975), 605.
- 16) Guidoni, R. J. and Evans, C. A.: *Anal. Chem.*, **44** (1972), 2027.
- 17) Fitchett, A. W. and Buck, R. P.: *ibid.*, **45** (1973), 1027.
- 18) Wood, D. R. and Cook, R. M.: *Metallurgia*, **67** (1963), 109.
- 19) Holt, R. T. and Wallace, W.: *Inter. Metals Rev.*, **21** (1976), 1.
- 20) Burke, K. E.: *Appl. Spectrosc.*, **28** (1974), 234.
- 21) Welcher, G. G., Krieger, O. H. and Marks, J. Y.: *Anal. Chem.*, **46** (1974), 1227.
- 22) Marks, J. Y., Welcher, G. G. and Spellman, R. J.: *Appl. Spectrosc.*, **31** (1977), 9.
- 23) Grünwald, P., Tschöpel, P. and Tölg, G.: *Fres. Z. Anal. Chem.*, **279** (1976), 187.
- 24) 高張友夫, 山本佳博, 山藤嘉久: 鉄と鋼, **62** (1976), 238.
- 25) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **41** (1977), 492.
- 26) 井樋田睦, 河島磯志: 鉄と鋼, **60** (1974), 1752.
- 27) 田中 勇, 佐藤公隆, 松本龍太郎: 分析化学, **24** (1975), 423.
- 28) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 佐藤幸一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **43** (1979), 146.
- 29) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **42** (1978), 409.
- 30) 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **44** (1980), 331.
- 31) 大槻 孝: 鉄と鋼, **67** (1981), 27.
- 32) 斉藤守正, 須藤恵美子: 日本金属学会誌, **46** (1982), 691.
- 6) 原子吸光法による Nb 中の V, Mo, Hf の定量, 井出邦和, 小林 剛, 須藤恵美子, 日本金属学会, **54**, 10.
- 7) 定時間積分一発光分光分析法による工具鋼と高速度鋼の同時定量, 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **55**, 10.
- 8) 塩粉末・スパークイオン源質量分析法によるニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析, 斉藤守正, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **55**, 10.
- 9) 共沈分離—黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中のテルルの定量, 鯨井 脩, 小林 剛, 井出邦和, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **55**, 10.
- 10) 直接黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中のスズの定量, 小林 剛, 須藤恵美子, 日本金属学会, **55**, 10.
- 11) ニッケル融解浴を用いるインパルス融解法によるジルコニウム, ジルコニウム合金及びチタン中の酸素定量, 吉岡孝之, 須藤恵美子, 日本金属学会, **55**, 10.
- 12) Simultaneous Determination of Trace Elements in Ni-base Alloys by Fixed Time Integration-Emission Spectrometry, Okochi, H., Takahashi, K., Suzuki, S. and Sudo, E., 9th International Conference on Atomic Spectroscopy and XXII Colloquium Spectroscopicum Internationale, 1981, 9, Tokyo.
- 13) Determination of Traces of Tellurium in Heat-resisting Alloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation on Arsenic, Kujirai, O., Kobayashi, T., Ide, K. and Sudo, E., 9th International Conference on Atomic Spectroscopy and XXII Colloquium Spectroscopicum Internationale, 1981, 9, Tokyo.
- 14) スパークイオン源質量分析法によるニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析(第2報), 斉藤守正, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **56**, 10.
- 15) 共沈分離—黒鉛炉原子吸光法によるニッケル基耐熱合金中のセレンの定量, 鯨井 脩, 小林 剛, 井出邦和, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **56**, 10.
- 16) インパルス融解法による高 Mn 鋼中の酸素定量, 吉岡孝之, 山口仁志, 須藤恵美子, 日本金属学会, **56**, 11.
- 17) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量スズの定量, 小林 剛, 長谷川信一, 須藤恵美子, 日本金属学会, **56**, 11.
(誌上)
- 1) Rapid Determination of Trace Quantities of Thallium in Heat-resisting Cobalt and Nickel Alloys by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Kujirai, O., Kobayashi, T. and Sudo, E., *Fres. Z. Anal. Chem.*, **297** (1979), 398.
- 2) ニッケル基超耐熱合金の定時間積分一発光分光分析法, 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, **44** (1980), 324.
- 3) 高速度鋼の定時間積分一発光分光分析法と高周波溶解遠心鑄造試料の検討, 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, **44** (1980), 331.
- 4) 定時間積分一発光分光分析法による工具鋼と高速度鋼の検量線の1元化と補正法の検討, 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本金属学会誌, **45** (1981), 100.
- 5) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法により鉄鋼中の硫黄定量, 斉藤守正, 須藤恵美子, 分析化学, **30** (1981), 281.
- 6) Determination of Traces of Tellurium in Heat-resisting Alloys by Graphite-furnace Atomic-absorption Spectro-

研究発表

(口頭)

- 1) Photoelectric Emission Spectral Analysis of Ni-base Superalloys with Fixed Time Integration Technique, Okochi, H., Takahashi, K., Suzuki, S. and Sudo, E., *ACS/CSJ Chemical Congress*, 1979, 4, Hawaii.
- 2) 高速度鋼の定時間積分一発光分光分析法, 大河内春乃, 高橋且征, 鈴木俊一, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **54**, 10.
- 3) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法によるフェロアロイ, 鉄鉱石中の硫黄定量, 斉藤守正, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **54**, 10.
- 4) 黒鉛炉原子吸光法による耐熱合金中の微量タリウムの定量, 鯨井 脩, 小林 剛, 須藤恵美子, 日本分析化学会, **54**, 10.
- 5) 燃焼—赤外線吸収法による鉱石及びフェロアロイ中の硫黄の定量, 伊藤真二, 須藤恵美子, 日本金属学会, **54**, 10.
- 6) Determination of Traces of Tellurium in Heat-resisting Alloys by Graphite-furnace Atomic-absorption Spectro-

- metry after Co-precipitation with Arsenic, Kujirai, O., Kobayashi, T., Ide, K. and Sudo, E., *Talanta*, **29** (1982), 27.
- 7) 燃焼一赤外線吸収法による鉍石及びフェロアロイ中の硫黄の定量, 伊藤真二, 大河内春乃, *分析化学*, **31** (1982), 153.
- 8) 定時間積分一発光分光分析法によるニッケル基耐熱合金と耐熱鋼中微量元素の定量, 高橋且征, 大河内春乃, 伊藤真二, 須藤恵美子, *日本金属学会誌*, **46** (1982), 394.
- 9) 同位体希釈・スパークイオン源質量分析法によるフェロアロイ, 鉄鉍石, 銑鉄中の硫黄定量, 齊藤守正, 須藤恵美子, *日本金属学会誌*, **46** (1982), 691.
- 10) スパークイオン源質量分析法によるニッケル基, 鉄基耐熱合金の分析, 齊藤守正, 伊藤真二, 須藤恵美子, *日本金属学会誌*, **47** (1983), 561.

耐熱金属材料の表面偏析と高温酸化における炭素の挙動に関する研究

経常研究

腐食防食研究部

新居和嘉，池田雄二，吉原一紘，倉橋正保

武井 厚

昭和54年度～昭和56年度

要 約

金属表面への微量不純物元素の偏析や析出は材料の各種の性質に大きな影響を及ぼす。表面偏析や析出についてはこれまでに多くの研究がなされてきたが、その情報は混乱している。これは表面偏析や析出について熱力学的な考察を確立することなく、研究を進めてきたことにその原因があると思われる。

本研究においてはそれらの点を考慮して、まず金属表面の偏析や析出の熱力学的解釈を確立することを目的とし、更に進めて偏析や析出を制御することを試みた。実験としては市販の冷延鋼板、実験室で溶製したマンガン添加の低炭素鋼板、ホウ素添加の低炭素鋼板、市販のステンレス鋼板を用い、超高真空中で加熱したときの表面組成の変化をオージェ電子分光装置で追跡した。その結果、低炭素鋼においては、(1)基本的には A_1 変態点(約1000 K)以下ではバルク中の Fe_3C の析出に対応して、表面にはグラファイトが析出し、それ以上の温度では表面に S が偏析している。しかし、(2)このような偏析・析出挙動は Mn や B の添加により変えることができ、表面制御はある種の元素を添加することによって可能と考えられる。またステンレス鋼においても、金属元素と非金属元素の相互作用により非金属元素の表面活性の順序を変えることは可能である。このような表面制御の機構を熱力学の立場から原理的に説明することは可能であるが、未知のパラメータがあるためまだ表面制御の方法として確立するには至らない。

耐熱鋼の脱炭現象は酸化スケールを通しての CO の逸散と考えられるので、本研究では酸化皮膜の割れで脱炭現象を整理できるかどうかを試みた。Fe-C 系及び Fe-Cr-C 系合金を種々の酸素ポテンシャル下で酸化すると、(1)単純な Fe-C 系では上記の解釈で整理できる結果が得られたが、(2) Fe-Cr-C 系では現象は複雑で、簡単には整理できなかった。

1 まえがき

金属中に含まれている微量不純物元素は焼なまし中に表面に偏析または析出し、これが材料の各種性質に大きな影響を与えることが知られている。そこで本研究では、表面偏析又は析出の現象を基本的に理解し、それを制御することによって高性能の金属材料、あるいは優れた表面処理法を開発することを目的として、(1)低炭素鋼板及びステンレス鋼板表面への微量元素の偏析と析出挙動、及び(2)B 入り低炭素鋼板表面への微量元素の偏析と析出挙動について検討した。

更に本研究においては、耐熱鋼からの脱炭の問題もとりあげた。脱炭は材料のクリープ特性の劣化の原因

として重要であるが、これは表面の酸化スケールを通しての一酸化炭素のガス脱離の問題である。もし材料表面がち密な酸化スケールで覆われると脱炭は起こらないことが期待される。そこで酸化スケールのち密さに大きく影響する酸素ポテンシャルの効果について検討した。

2 低炭素鋼板及びステンレス鋼板表面への微量元素の偏析と析出

2.1 緒 言

冷延鋼板は自動車用の薄板や亜鉛鉄板、ブリキ等の各種表面処理鋼板に広く用いられている。冷延鋼板の製造時の焼なまし工程の際に鋼板内部に含まれている

不純物元素が表面に偏析し、それが鋼板のメッキ性、塗装性を著しく劣化させることがある。焼なまし雰囲気は通常 H_2-N_2 混合ガスであるがこの雰囲気では鋼中に含まれている Mn, Cr, Si などが選択酸化され表面にしばしば濃縮することが知られている¹⁾²⁾。また焼なまし環境によっては C が内部から拡散してきてグラファイトが析出することもある^{3)~5)}。表面に析出したグラファイトは除去が困難で塗料のはじきなどの原因となり、表面処理工程の際に大きな問題となる³⁾。

またステンレス鋼は加速器をはじめ数多くの真空容器の材料として広く用いられている。真空容器用材料の重要な性質として材料表面からの脱ガス速度や表面への気体分子の吸着速度等が挙げられるが、これらの性質は材料の表面状態に大きく依存する。またステンレス鋼中の合金成分が S や P などの不純物の偏析挙動にいかに影響を与えるかを調べることは、合金鋼の脆化挙動の解明にも寄与することになる。

本研究では市販の冷延鋼板、実験室で溶製した低炭素鋼板及び市販のステンレス鋼板について、真空中、高温での表面組成の変化をオージェ電子分光装置 (AES) を用いて調べ、鋼板表面の組成の変化と、鋼板内部に含まれる成分との関係を明らかにした。

2. 2 実験方法

実験に使用した鋼板は厚さ 0.3mm~1mm で、10mm 正方のものである。表 1 にその組成をまとめて示す。

試料をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、超音波洗浄器を用いアセトンで充分洗浄した後、既に別に報告したような加熱ステージ⁶⁾ に取付け、AES 装置内に入れ、 10^{-7} Pa 以下の真空中に引く。試料の加熱は試料の裏面への電子衝撃により行い、フィラメント電流を調節することにより加熱温度の変動を測定中 ± 1 K 程度にすることができた。試料の温度は試料の表面に Pt-Pt/Rh 熱電対をスポット溶接し、その熱起電力を AES 装置に取付けられた BNC コネクターを通して取出し、測定した。したがって起電力の零点

補正は途中で異種金属が接続されているため不可能なのでコネクター部の温度を測定し、零点補正に代えた。そのため温度の絶対値に関しては若干の誤差は含まれると思われる。

AES の測定は 1 次電子の加速電圧; 3 kV, モジュレーション電圧 6 V の条件で行った。加熱によりオージェピークの強度、形状の変化は 100eV 以下の部分については認められたが、本実験で測定した部分については影響がなかった。

従来 AES の結果を表示するには dN/dE 曲線の相対的なピーク高さをを用いることが多かったが、偏析現象を半定量的に取扱うにはこれでは不充分である。したがってここでは最も簡便な定量方法として、既に発表されている相対感度表⁷⁾ を用いて式(1)のようにして元素 M の表面濃度 C_s^M を求めた。

$$C_s^M = (I_M/S_M) / \sum_M (I_M/S_M) \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここで I_M は dN/dE 曲線上の元素 M のオージェピーク高さで S_M は元素 M の相対感度である。このようにして求めた定量値は元素の深さ方向への濃度分布が一定であるとして求めた平均の値である。実際には偏析元素の深さ方向への濃度分布は一定でないし、またオージェ電子の脱出深さも考慮しなくてはならず、この定量値は真に表面第 1 層の値を示しているものではないことに注意しなくてはならない。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 冷延鋼板表面の偏析挙動

(1) アルミキルド鋼板

市販のアルミキルド鋼板を真空中で 843 K と 1043 K の間で温度を段階的に変えて各温度に 86.4ks ずつ放置した後の表面組成の変化を図 1 に示す。約 950 K 以下では表面はグラファイトで覆われており、S はほとんど認められない。また、それ以上ではグラファイトは表面からほとんど消失し、S が偏析する。この表面組成の変化は温度の変化に対して可逆的である。なお、

表 1 試料の化学組成 (重量 %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	N	O	Nb	Fe
アルミキルド鋼	0.048	0.002	0.21	0.014	0.017	0.022	0.040	0.008	0.055	0.0044	0.013	—	Bal.
リムド鋼	0.050	0.003	0.25	0.021	0.016	0.024	0.031	0.014	0.002	0.0014	0.045	—	Bal.
Fe-0.1C	0.11	0.005	0.006	0.003	0.004	—	0.006	—	—	—	—	—	Bal.
Fe-0.1C-0.5Mn	0.11	0.005	0.52	0.003	0.004	—	0.005	—	—	—	—	—	Bal.
SUS304	0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	8.67	18.04	—	—	0.033	—	—	Bal.
SUS347	0.061	0.59	1.75	0.020	0.003	11.19	17.40	—	—	0.090	—	0.87	Bal.

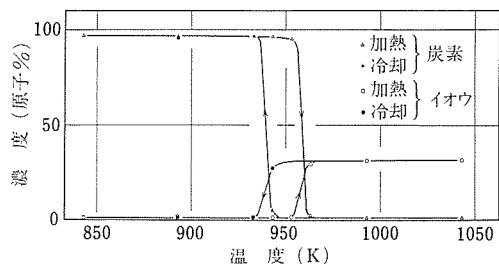


図1 各温度に86.4ks 放置した後のアルミキルド鋼の表面組成。

市販のリムド鋼板についても同様の実験を行った。表面組成の変化はアルミキルド鋼板とはほぼ同じであったが、ただ降温の際のC量の増加はアルミキルド鋼板に比較して遅かった。

(2) Mn を含まない低炭素鋼板 (Fe-0.1C)

表1に示される組成の合金を実験室で溶製したものから試料を切り出した。

市販の冷延鋼板と同様の実験を行った。温度による表面組成の変化を図2に示す。約970K以下では表面はグラファイトで覆われており、Sはほとんど認められない。また、それ以上ではグラファイトは表面からほとんど消失し、Sが偏析する。アルミキルド鋼板の場合と若干異なる点は表面組成が転移する温度が約20K高温側に移行している点である。

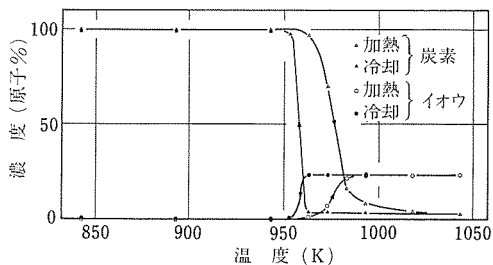


図2 各温度に86.4ks 放置した後のFe-0.1C合金の表面組成。

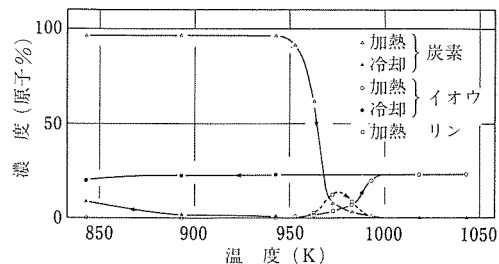


図3 各温度に86.4ks 放置した後のFe-0.1C-0.5Mn合金の表面組成。

(3) Mn を含む低炭素鋼板 (Fe-0.1C-0.5Mn)

表1に示される組成の合金を実験室で溶製したものから試料を切り出した。

この合金の温度による表面組成の変化を図3に示す。いままでの合金の場合と著しく異なる点は表面組成の変化が温度の変化に対して可逆的でないことである。すなわち、一度升温し、Sが偏析した表面には、降温の際にグラファイトが析出しにくい。しかし、この場合でも表面に偏析したSをスパッタリングで除去するとグラファイトが析出し、86.4ks 後には表面のグラファイトの濃度は約95原子%に達する。

2. 3. 2 ステンレス鋼板表面の偏析挙動

(1) SUS304 鋼板

SUS304を真空中で1000Kに加熱したときの表面組成の変化を図4に示す。縦軸は表面濃度、横軸は加熱時間である。加熱の初期にはPが偏析するが、時間が経つにつれSが偏析しはじめ、Pの濃度は減少していく。最終的には非金属元素としてはSのみが表面に残存する。

図5には、各種焼鈍条件下におけるSUS304の表面組成の変化を示した。縦軸は温度と焼鈍時間である。

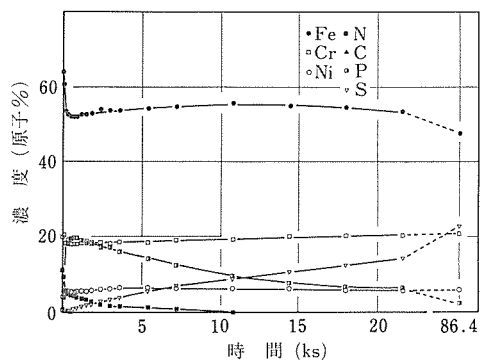


図4 SUS304の1000Kにおける表面組成の変化。

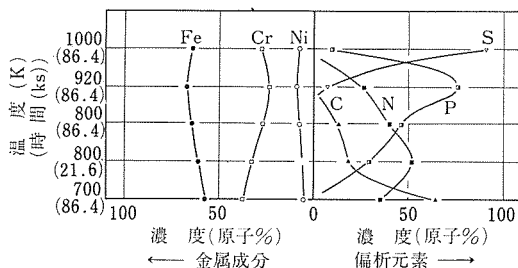


図5 加熱条件を変えたときのSUS304の表面組成。

なお、焼鈍時間は()内に示してある。横軸は、表面の成分を金属成分と非金属成分とに分け、それぞれを 100 原子%としたときの各元素の濃度である。焼鈍条件がより高温あるいはより長時間になるにつれ、表面に主として偏析する非金属元素は、(1)C、(2)N、(3)P、(4)S の順に変化する様子が図 5 からわかる。なお、金属元素に関しては、表面に N が偏析するときには Cr 濃度が増加しており、P が主として偏析するときには、Ni と Fe の濃度が増加している。

(2) SUS347 鋼板

SUS347 は Nb が添加されている点が SUS304 の場合と異なる。

図 6 に SUS347 を真空中で 1000 K に加熱したときの表面組成の変化を示す。加熱の初期には N と Cr の濃度が増加する。次に P の濃度が増加するにつれ、一度、N と Cr の濃度は減少するが表面に Nb が偏析してくるにつれ、再び N 濃度は増加しはじめ、P の濃度は減少する。なお、その後の Cr 濃度はほぼ一定である。更に時間が経過すると S の濃度が増加しはじめ、Nb と N の濃度は最大値を経て減少し、最終的には表面に偏析する元素は SUS304 の場合と同様、S のみとなる。なお、このとき Nb も観測されなくなる。

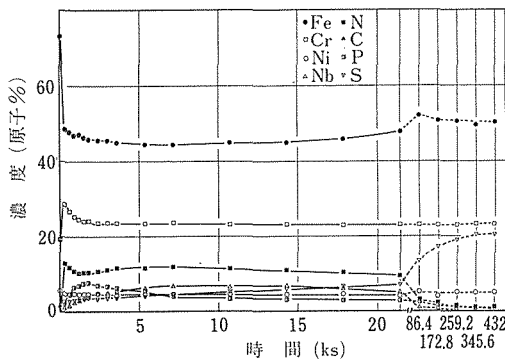


図 6 SUS347 の 1000 K における表面組成の変化。

2. 4 考 察

2. 4. 1 冷延鋼板表面組成の変化

実験に使用した冷延鋼板は 996 K に A₁ 点が存在する。A₁ 点以下では C は Fe₃C として粒界に析出する。しかし、市販の冷延鋼板では約 950 K、Fe-0.1C 合金では約 970 K といずれも A₁ 点より低い温度で表面にグラファイトが析出する。Fe₃C は不安定で Fe と C に分解するが、この分解は体積膨張を伴うため内部よりは表面で起こりやすく、表面に析出した C はグラファイトとし

て成長する。このような 3 次元析出があると S の偏析相は消失してしまう。

冷延鋼板に含まれている Mn は Fe₃C を安定化させる元素として知られている⁵⁾。したがって Mn が存在すると Fe₃C が安定に存在する範囲が広くなり、表面で Fe₃C が分解する温度が低温側に移行するのではないかと考えられる。実際、実験室で溶製した Mn を含まない低炭素合金 (Fe-0.1C) では、市販の冷延鋼板の場合より、表面の転移温度は約 20 K 高温側に移行している。

一方、本実験の場合、グラファイトが析出しない温度領域では、表面に S が偏析するが、γ 相表面に S が存在することにより γ 相の表面自由エネルギーが下がり、その安定領域が広がるであろう。したがって Fe₃C の析出する温度 A₁ 点が表面では低温側に移行すると考えられる。その結果グラファイトの析出温度も低温側に移行するのである。実際、実験室で溶製した Mn を含む低炭素合金 (Fe-0.1C-0.5Mn) の場合、Fe₃C の分解速度が Mn の添加によって小さくなる効果が顕著に現れているが、この場合でも表面に偏析している S をスパッタリングにより除去してやれば、表面にグラファイトが析出して来る。このことは、S が偏析している面にはグラファイトが析出しにくいことを示している。

このような低炭素鋼板表面の組成の変化は Fe-C-S 3 元素の free energy diagram を用いて説明することができた。

2. 4. 2 ステンレス鋼表面組成の変化

SUS304 や SUS347 の場合には、Fe の単結晶の場合⁶⁾とは異なり、合金成分として Cr、Ni、Nb 等が Fe 以外に含まれている。これらの成分が、非金属元素とともに偏析し、いわゆる共偏析現象が生ずる。SUS304、SUS347 の結果をまとめると、これらステンレス鋼の表面に偏析する非金属元素の表面活性の大きさの順序は以下になっている。

$$C < N (Cr) < P (Ni, Fe) < N (Nb) < S$$

() 内に示した金属元素は非金属元素と共偏析するものであり、N の場合には共偏析する金属元素によって、その表面活性の大きさが異なっている。

どのような非金属元素が金属元素と共偏析するか、また、共偏析する金属元素により、非金属元素の表面活性の大きさがどのように異なるかは、偏析する原子間の相互作用を考慮に入れた偏析等温式を導くとよい。ここでは Fowler-Guggenheim の考え方⁸⁾を基に、次のような偏析等温式を導いた。

$$\theta_i / (1 - \sum_{j=1}^2 \theta_j) = \{ X_i / (1 - \sum_{j=1}^2 X_j) \} \cdot \exp \{ (E_i - \sum_{j=1}^2 z \omega_{ij} \theta_j) / kT \} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここで θ_i : i 成分の被覆率, X_i : i 成分のバルク濃度, E_i : i 成分の偏析のエネルギー, z : 配位数, ω_{ij} : 原子 i, j 間の相互作用のエネルギー (値が負ならば引き合い, 正ならば反発する)。

式(2)より異種原子がともに偏析するときの偏析のエネルギーは次のようになる。

$$E_i - \sum_{j=1}^2 z \omega_{ij} \theta_j$$

これは、原子の偏析エネルギーは偏析する同種原子間及び異種原子間の相互作用が負で大きいほど、また偏析量が大きいほど大きく、偏析原子はより安定化されることを示している。したがって偏析原子の表面活性の大きさは共偏析する相手の原子により異なることが考えられる。N の場合、Cr と共偏析するよりも Nb と共偏析する方がより表面活性になるが、これは Cr と N 間の相互作用よりも Nb と N 間の相互作用の方が大きく、N が Cr と共偏析する場合よりも Nb と共偏析する場合の方が式(3)の値が大きくなり、それだけ安定化されるためである。実際、1000 K におけるバルクの Cr_2N 及び Nb_2N の生成自由エネルギーはそれぞれ 51.5 kJ/mol, 146.9 kJ/mol であり⁹⁾、このことから表面においても Cr と N よりも Nb と N 間の相互作用の方が大きいことが推定できる。

更に式(2)を用いてモデル計算を行った結果、共偏析現象は、非金属原子間の相互作用が小さいほど、また非金属元素と金属元素の相互作用が大きいほど顕著に現れることが示され、本実験で観察された、N や P のように、相互作用の小さい非金属元素に共偏析現象がみられ、S のように、相互作用の大きいものにはみられないことが説明できた。

3 ホウ素入り低炭素鋼表面への微量元素の偏析と析出

3. 1 緒 言

通常、B は鋼の焼き入れ性向上のため添加される。本研究は B の添加が P や S, C などの偏析に及ぼす効果、特に P の偏析挙動に及ぼす B の影響を明らかにすることを目的とした。P は粒界に偏析し、焼戻し脆性の原因といわれているが、P の粒界偏析に及ぼす B の影響を、表面偏析の結果から推定する。

3. 2 実験

本実験に用いた試料の組成を表 2 に示す。st-S A (standard Steel A) は標準となる試料で、以下 B, B + P, B + P + N, B + Mn を添加した試料である。これらの試料を $10 \times 10 \times 1$ mm に切り、研磨、洗浄、乾燥し、超高真空中、873~1073 K に加熱したときの偏析・析出挙動を AES を用いて調べた。そのほかの実験方法又は表面組成の計算方法は前章と同じである。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 偏析挙動

S A + (B) を 1023 K に加熱したときの偏析挙動を図 7 に示す。スパッタリングの停止と同時に P, B, N が偏析し、続いて S が偏析する。B と N の偏析が同時に起こること、濃度も等しいことなどから窒化ボロン

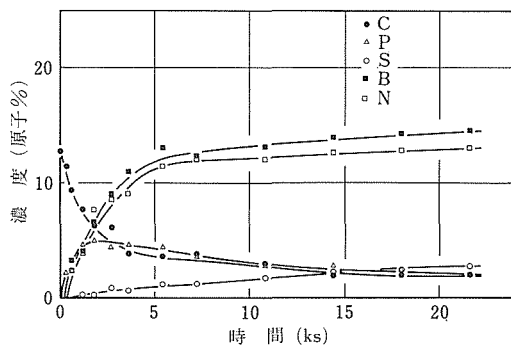


図 7 S A + (B) の 1023 K における偏析挙動。

表 2 試料の化学分析値 (重量 %)

	C	Si	Mn	Al	Ti	P	S	O	N	B	Fe
st-S A	.049	.028	.20	.036	.003	.002	.006	.0016	.0030	.0002	bal.
S A + (B)	.050	.032	.20	.039	.002	.002	.006	.0008	.0032	.0060	bal.
S A + (B + P)	.046	.042	.20	.040	.005	.052	.006	.0014	.0034	.0050	bal.
S A + (B + P + N)	.040	.026	.20	.032	.002	.051	.005	.0019	.0199	.0029	bal.
S A + (B + Mn)	.046	.032	1.34	.038	.021	.003	.006	.0018	.0039	.0080	bal.

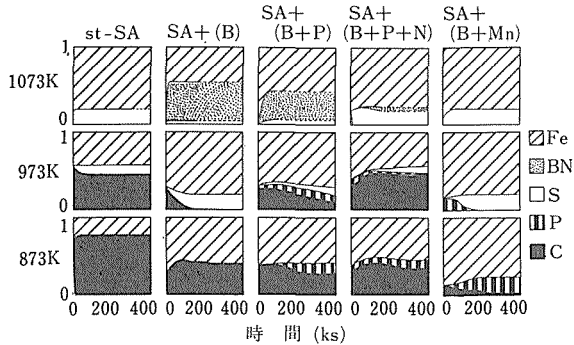


図8 試料を各温度に加熱したときの表面組成の時間変化。

(BN)の析出と考えられる。図8に5種類の試料について873, 973, 1073 Kに加熱したときの偏析挙動を示す。ここでは表面組成を下からC, P, S, BN, Feの順に積み重ねてある。またBとNの濃度はたし合せてある。

3. 3. 2 添加元素の効果

図8のように偏析して表面を覆う元素は、加熱温度により異なる。したがって添加元素の効果も加熱温度により異なって現れる。以下本実験で得られた結果からB, P, N, Mn添加の効果を考察するが、標準鋼中にも微量のB, P, Nが含まれるうえ、Mnは全試料に初めから添加されているので定性的な解釈しかできない。

SA+(B)とst-SAの偏析挙動の差をBの効果と考え、873及び973 KにおいてCの析出量はB添加試料の方が少ない。このことからBの添加はCの析出を抑制すると言える。またB添加試料は、1073 KにおいてBとNが共偏析し、BNの析出を起こす。Bの入っていない試料の場合には、1073 Kにおいて多量のSが偏析する。したがってBの添加はBNの析出を起こすとともに、Sの偏析を抑える役目を果たす。

多量のPの添加は873~1073 KにおいてP自身の偏析が起こるとともにSの偏析を遅らせていることがわかる。

B(Pをも含む)とともにNを添加した試料はより多くのBNの析出が起こることが期待されたが、逆にBNの析出量はBだけを添加したものに比べて減少した。ただし、Nを添加した試料中に気泡が多く見られ、固体内部にも粒界以外の界面を持つ可能性があるため、本実験のみからNの効果を断言することはできない。

Mnを含むB入り低炭素鋼に更に過剰のMnを添加するとBNの析出を抑制することは図8より明らかである。また、Mn量の多い試料ではCの析出量が少なく、結果的にPの偏析を助長している。更に、MnはMnS

を形成し、Sをトラップするため、Pの表面滞在時間を長くしている。

粒界と表面とでは境界条件が異なるので、これらの結果が粒界偏析にあてはまるかについては、慎重に検討しなければならない。また、両界面が同等に扱えるとしても、材料設計に応用するにあたっては充分な配慮が必要である。例えば、Bの添加はSの偏析を抑制するが、Sのかわりに析出したBNが有害であるかを検討しなければならないし、Sの偏析を抑えることはPの偏析を助長することになる。

3. 3. 3 A₁変態点付近での表面観察

SA+(B)についてスパッタリングを行いながら加熱・冷却したときの表面組成の変化を図9に示す。温度を上昇させていくと750 K付近からCの析出量が急増する。これはCの析出速度がスパッタリングによるはぎとり効果を上回るためである。更に温度を上昇させていくと980~1020 Kの間でCの濃度が急に減少し、1020 K以上ではCの表面濃度はごくわずかになる。逆に高温から温度を下げっていくとほとんどヒステリシスなしに1020~980 Kの間でCの濃度が急増する。なお、CのKLLオーグメントの形状から1000 K以下で析出するCはグラファイト状であるのに対し、1000 K以上でわずかに存在するCは炭化物状のものであることがわかった。

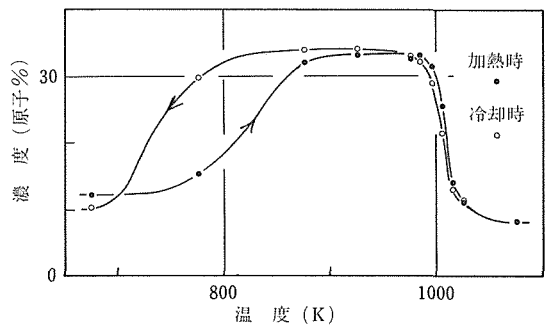


図9 スパッタリング中の表面C濃度の温度依存性[SA+(B)]。

1000 K以上の表面で観察されたCは表面付近に存在した未固溶の炭化物が観察されたものと考えられる。このようにスパッタリングをしながら温度を変化させていくとA₁変態点付近でCの濃度が急変することが見いだされた。

SA+(B)を873 Kから1123 Kの間で、温度を変化させるたびに24時間焼鈍しながら段階的に加熱並びに冷却をした際の焼鈍後の表面組成を観察した。975 K

までは表面にCが析出するが、1000 K付近で急激にCが表面から消失し(内部に溶け込んだと考えられる)、代わりにSが表面に出現する。Cが表面からほとんど消失したところからBNの析出が始まり、BNの析出量は全体の40%にも達するが、更に温度を上げるとSの偏析量が増加するためBNの表面組成は減少する。逆に1123 Kから段階的に冷却し焼鈍すると、S並びにBNの量は1000 Kまで不変である。1000 Kから960 Kの間でSの濃度は減少し、代りにCの濃度が急増する。その後は温度の下降とともにゆるやかにSは減少しCは増加する。BNの表面析出量は一定である。すなわち、一度偏析したBNは温度を下げて内部に再固溶しないのに対し、偏析したSの大部分は温度を下げたときにCに置き替わることがわかる。このことはSはBN析出膜上に堆積するのではなく、島状のBNの間にSが偏析するというモデルを暗示している。

3. 3. 4 BN皮膜について

BとNの相対感度を純粋のBNより求めるために立方晶系のc-BNと六方晶系のh-BNについてオージェスペクトルを精密に測定した。それらのスペクトルを炭素鋼上に析出したBNのスペクトルと比較した結果、B入り鋼上に析出したBNは六方晶系型のものであることがわかった。また、c-BNのスペクトルの測定の際には表面をAr⁺イオンでスパッタリングする必要があったが、h-BNの場合にはスパッタリングをしなくても汚染の少ないスペクトルを測定することができた。このことはh-BNのような層状化合物の層方向の結合力は弱く、それゆえに気体をも吸着しにくいと考えることができる。したがって金属上にh-BNが析出した材料は、例えば超高真空容器の内壁のような用途が考えられる。

4 炭素鋼及びFe-Cr合金の脱炭挙動に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

4. 1 緒言

金属材料が高温で使用されるときに起こる現象の一つに脱炭がある。そして、脱炭が起こると材料のクリ

ープ特性が著しく劣化¹⁰⁾¹¹⁾、熱交換器伝熱管が噴破することもある¹²⁾。一方、材料表面が緻密な酸化スケールで覆われれば脱炭は起こらなくなることが期待されるが、スケールは常に表面を完全に覆うとは限らず、割れたり多孔性である可能性も大きい。そこで本研究は高温酸化と脱炭の関係を調べるために行われた。特に雰囲気中の酸素ポテンシャルによって脱炭やクリープ挙動が大きな影響を受けるので¹⁰⁾¹¹⁾、O₂、Ar、H₂等酸素ポテンシャルの異なる雰囲気中で酸化実験を行った。またMnによって脱炭が抑制されることが期待されたので¹¹⁾、Mn添加効果を調べた。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料調製

用いた合金はFe-C、Fe-C-Mn、Fe-Cr-C、Fe-Cr-C-Mnである。電解鉄、電解クロム、電解マンガ、黒鉛粉末を所定の割合に混合し、真空溶解した。それを約15×15mmの角材状に鍛造し、Fe-C系合金については1173 K又は1223 Kで、Fe-Cr-C系合金については1173 K又は1373 Kで、いずれも7.2ks(2 h)焼鈍した。雰囲気はArである。これらから厚さ約1 mmの板状試験片を切り出し、エメリー #800 まで研磨し、洗浄、乾燥した。試料の分析結果は表3に示すとおりである。

4. 2. 2 酸化

石英反応管に試験片を吊して、Fe-C系については1023 Kで3.6又は18ks(1又は5 h)、Fe-Cr-C系については1173 Kで90又は270ks(25又は75 h)酸化した。雰囲気はO₂、Ar、H₂、湿潤O₂(O₂-10% H₂O)で、流速約3 cm³/sで流した。なおArの残存酸素圧は約10 Paであった。

4. 2. 3 測定

酸化前後の試片の重量変化を測定した後、炭化物を検出するために樹脂に埋め込んで断面のエッチングを行った。エッチング液はFe-C系に対してはピクラール(エチルアルコール20 cm³+ピクリン酸1 g)、Fe-Cr-C系に対しては蒸留水10 cm³+水酸化ナトリウム1 g+フエリシアン化カリウム1 g液を用いた。またい

表3 合金の分析結果(重量%)

	C	Mn	Cr	Si	P	S
Fe-0.1C	0.11	0.005	0.006	0.005	0.003	<0.005
Fe-0.1C-0.5Mn	0.11	0.52	0.005	0.006	0.003	<0.005
Fe-18Cr-0.2C	0.21	0.002	18.07			
Fe-20Cr-0.2C	0.20	0.002	19.82	0.004	<0.002	0.007
Fe-20Cr-0.2C-1Mn	0.21	1.04	20.35			

くつかの試験片については、EPMAによる分析及び酸化後のC濃度の分析を行った。

4. 3 実験結果

写真1はFe-C系合金を酸化後エッチングした結果である。O₂及びO₂-10%H₂O中で酸化した場合は、炭化物がスケール/合金界面でも減少していないから、事実上脱炭は起こらなかったことがわかる。しかし、Ar中で18ks酸化した場合は、炭化物消失層が明りように認められ、脱炭が起こったことがわかる。なお、Ar中3.6ksの酸化でも、既に脱炭層が生じ始めていた。またMn添加による脱炭抑制効果は認められなかった。

写真2はFe-Cr-C系合金を酸化した時の結果である。スケールの下に炭化物消失層が生じているが、その厚さは雰囲気によらずほぼ同程度である。このことは更に酸素ポテンシャルの低いAr-H₂, H₂-H₂O, H₂中でも同様で、炭化物消失層の厚さはどの雰囲気でも大差なかった。このことは、炭化物消失の原因が必ず

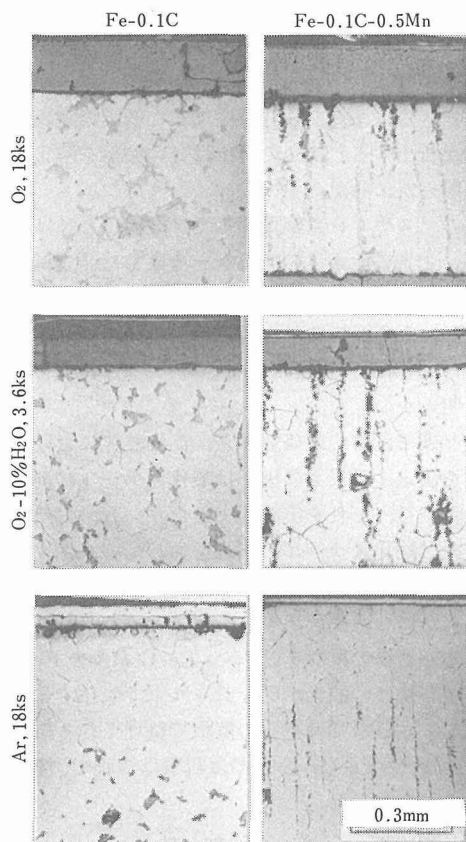


写真1 Fe-C系合金を1023Kで酸化したときの断面、エッチング液：C₂H₅OH, 20cm³+C₆H₅(NO₂)₃OH, 1g。

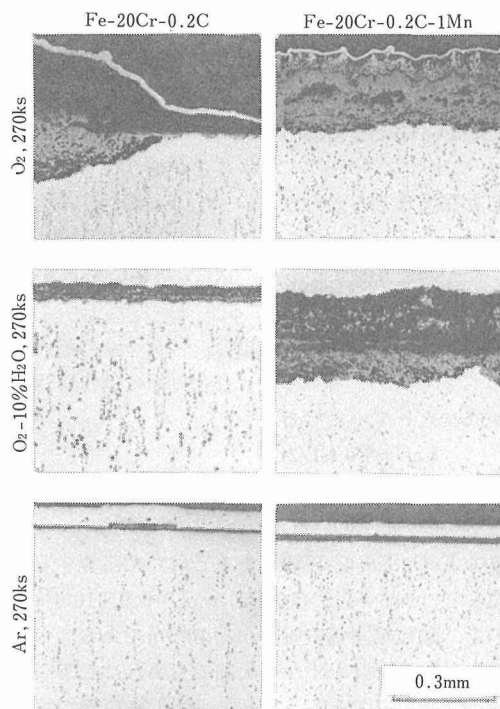


写真2 Fe-Cr-C系合金を1173Kで酸化したときの断面、スケール上の白い層はNiメッキ、エッチング液：H₂O 10 cm³+NaOH 1 g+K₃[Fe(CN)₆] 1 g。

しも脱炭とは限らず、Crの選択酸化によってスケール近傍のCr濃度が減少してオーステナイト化された結果Cの固溶度が増加し、Cが合金中に固溶したためであるとも考えられる。

また、いくつかの試料については酸化後のC濃度の分析を行ったが、その結果を表4に示す。多少脱炭が起こったことがわかる。しかし、Ar中ではむしろ脱炭が起こりにくい。

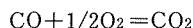
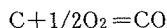
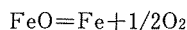
表4 Fe-Cr-C系合金を1173Kで270ks酸化したときのC濃度変化(重量%)

鋼種	雰囲気	酸化前	酸化後
Fe-20Cr-0.2C	O ₂	0.20	0.16~0.18
	O ₂ -10%H ₂ O	0.20	0.18~0.19
	Ar	0.20	0.18~0.20
Fe-20Cr-0.2C-1Mn	O ₂	0.21	0.16~0.19
	O ₂ -10%H ₂ O	0.21	0.16~0.18
	Ar	0.21	0.19~0.20

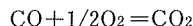
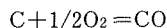
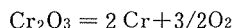
4. 4 考 察

Fe-C 合金については, Ar 中では脱炭が起こったが O₂ 中では起こらなかった。C がスケール中を固相拡散することはほとんど考えられないので, Ar 中では C が CO 又は CO₂ として放出されたのであろう。すなわち, Ar 中で生じたスケールには, ガスを通り得るような欠陥が存在すると考えられる。一方, Fe-Cr-C 系合金の場合は一般に脱炭が起こりにくい, Ar より O₂ 中の方がやや起こりやすかった。次に, Fe-C 系と Fe-Cr-C 系の相違について考察する。

Fe-C 合金が酸化された場合, スケールの最内層は FeO であるから, スケール / 合金界面ではほぼ次の平衡が成り立っているであろう。



ここで FeO, Fe, C の活量を 1 とおいて略算すると, 1023 K では $p_{\text{CO}} = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$, $p_{\text{CO}_2} = 0.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ となるので, 酸化雰囲気圧力が約 10^5 Pa であることを考えると, スケールにわずかな欠陥でもあれば CO や CO₂ の放出が起こるであろう。一方, Fe-Cr-C 系の場合は, 表面が Cr₂O₃ 層に覆われたとすると, スケール / 合金界面では次の平衡が考えられる。



ここで Cr₂O₃ と C の活量を 1, Cr の活量を 0.2 とおいて略算すると, 1173 K では $p_{\text{CO}} = 8 \times 10^2 \text{ Pa}$, $p_{\text{CO}_2} = 2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ となる。これは雰囲気圧力よりかなり低いから, Fe-C 系より CO などの放出が起こりにくいことが理解できる。ただし, O₂ 中で酸化したときには写真 2 にみられるような厚いスケールが生じた。これはスケールが割れて O₂ が侵入したことによると考えられるが, そのようなクラックがあれば CO などの放出も起こりやすいであろう。また, 界面の p_{O_2} も Cr₂O₃ の解離圧よりは高く, したがって p_{CO} と p_{CO_2} も前述の値より大きくなるはずである。このようなことが, Ar より O₂ 中の方がやや脱炭が多かった (表 4) 原因であると考えられる。

5 ま と め

金属表面への微量不純物の偏析や析出は材料の各種性質に大きな影響を及ぼすので, これまで多くの研究がなされてきた。しかしそれらの研究結果はばらつきが大きく, その結果から表面偏析又は析出現象につい

ての統一的解釈を得ることはできなかった。これは, 今までの研究が金属表面の偏析や析出現象について熱力学的考察を欠いたまま進められてきたことによる。すなわち, 熱力学的に論ずべき偏析現象と速度論的に論ずべき偏析現象とをはっきり区別することなく, また競争偏析と共偏析, 共偏析と化合物の表面析出などの概念を確立することなしに実験が行われ, 考察が進められてきた。

我々は既に金属表面の偏析と析出の熱力学的解釈を確立するような研究を行ってきたが, 本研究においても検討を行った。ここでは低炭素鋼とステンレス鋼について実験を行った。

低炭素鋼については, (1)バルクの Fe₃C の析出に対応して表面にはグラファイトが析出する。(2)グラファイトの析出は S の偏析を置換する。(3)表面の変態温度はバルクの A₁ 変態点より多少低いが, それは Fe₃C の安定性と表面の S 偏析の安定性に依存する。(4)したがってこれら両者を安定化する Mn の添加はグラファイトの表面析出を困難 (速度論的に) にする。(5)これらの結果は free energy diagram を用いて説明することができる。また, (6)B を添加した低炭素鋼表面には BN が析出する。(7)この析出は S の偏析を阻止することを明らかにした。

一方, ステンレス鋼に関しては, (1)Nb と N は共偏析する。(2)金属元素との共偏析を考慮した非金属元素の表面活性の順序は C < N (Cr) < P < N (Nb) < S ということになる。(3)これらは偏析原子間の相互作用を考慮した Fowler-Guggenheim の式により説明できることを明らかにした。

我々はこれまでの研究から, 高温酸化において酸化速度を決定する最大の因子は酸化スケールの割れであると主張し, それを実証してきた。一方, 耐熱鋼の脱炭現象は酸化スケールの割れを通しての CO ガスの逸散と考えられる。そこで本研究では酸化と脱炭の相関を明らかにし, 脱炭現象を酸化スケールの割れで整理できるか否かの検討を試みた。Fe-C 系及び Fe-Cr-C 系合金を種々の酸素ポテンシャル下で酸化すると, (1)単純な Fe-C 系では上記の解釈で整理できる結果が得られたが, (2)Fe-Cr-C 系では現象は複雑で, 簡単には整理できなかった。

参 考 文 献

- 1) 高橋政司, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 64 (1978), A 167.
- 2) Servais, J. P., Graas, H. and Leroy, V.: Metall. Reports C. R. M., No. 44, (1975), 29.

- 3) 矢野 巖, 有賀慶二, 荒瀬健一, 西条謹二: 金属表面技術, **25** (1974), 131.
- 4) Inokuti, Y.: Trans. ISIJ, **15** (1975), 314.
- 5) Leroy, V., Richelmi, J. and Graas, H.: Metall. Reports C. R. M., No. 49, (1976), 49.
- 6) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 414.
- 7) Physical Electronics Industries Inc., Data Sheet No. 7315, (1973).
- 8) Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A.: "Statistical Thermodynamics", Univ. Press, Cambridge, (1956), 429.
- 9) Kubaschewski, O. and Alcock, C. B.: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, (1979), 267.
- 10) Hosoi, Y. and Abe, S.: Metall. Trans., **6 A**, (1975) 1171.
- 11) 美野和明, 山樹義和, 大友 暁, 雑賀喜規: 鉄と鋼, **64** (1978), A 187.
- 12) 池上平治, 森 康夫: 鉄と鋼, **60** (1974), 1166.
- 13) Plumensi, J. P., Kohn, A., Vagnard, G. and Manenc, J.: Corros. Sci., **9** (1969), 309.
- 4) B入り炭素鋼表面への微量元素の偏析挙動, 倉橋正保, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, **56**, 10.
- 5) ステンレス鋼中の微量元素の表面偏析と表面析出, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本表面科学会, **57**, 2.
- 6) 金属の表面偏析と表面析出, 新居和嘉, 日本表面科学会, **57**, 2.
- (誌上)
- 1) 超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究, 新居和嘉, 吉原一紘, 文部省科学研究費総合研究(A)研究成果報告, (1979), 36.
- 2) 冷延鋼板表面上の炭素の析出とイオウの偏析, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **44** (1980), 549.
- 3) 鉄鋼中の微量元素の表面偏析, 新居和嘉, 吉原一紘, 日本金属学会会報, **19** (1980), 857.
- 4) 金属・合金の高温腐食, 新居和嘉, 金属表面技術, **31** (1980), 492.
- 5) 低炭素鋼表面上の炭素の析出におよぼすイオウの偏析とマンガンの影響, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **45** (1981), 283.
- 6) SUS304, SUS347ステンレス鋼表面上の非金属元素と金属元素の共偏析, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **46** (1982), 494.
- 7) 水蒸気を含む雰囲気におけるFe-Cr合金の加速酸化メカニズム, 池田雄二, 新居和嘉, 防食技術, **31** (1982), 156.
- 8) 表面偏析・表面析出, 表面酸化, 新居和嘉, 防食技術, **31** (1982), 664.
- 9) 引張り応力下におけるFe-Cr-(Al), Fe-Cr-Ni合金の高温酸化, 池田雄二, 新居和嘉, 日本金属学会誌, **47** (1983), 191.

研究発表

(口頭)

- 1) 低炭素鋼表面上の炭素の析出とイオウの偏析, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, **54**, 10.
- 2) ステンレス鋼の高温における不純物の表面偏析, 吉原一紘, 新居和嘉, 日本金属学会, **55**, 4.
- 3) Sulfur Decoration 法による高温酸化スケールの保護性の評価, 池田雄二, 新居和嘉, 日本鉄鋼協会, **55**, 4.

高温用鋼の応力リラクセーション及び 変動荷重クリープに関する研究

経常研究

クリープ試験部

田中千秋，八木晃一，久保 清，大場敏夫

昭和53年度～昭和56年度

要 約

高温機器・構造物における高温・高圧化，設計寿命の長期化などにより構造材料の使用環境は過酷になっている。このような環境下で使用される構造材料に対して機器・構造物の設計及び安全性・信頼性の確保・向上に資するためには，種々の荷重条件下での材料挙動を明らかにすることが必要である。本研究では，(1)蒸気タービン用高温ボルトの応力リラクセーション挙動に及ぼす再締付（再負荷）の影響，及び(2)オーステナイト・ステンレス鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重と疲労の影響について検討を行った。

(1) 蒸気タービン用高温ボルト材のうち代表的な 1Cr-0.5Mo-0.25V 鋼，12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼及び 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の 3 鋼種について，再負荷の周期を一定とする場合及び応力があらかじめ定められた残留応力値まで低下後再負荷する場合の再負荷応力リラクセーション挙動を明らかにし，それぞれの場合の挙動を表す構成式を提案した。また，再負荷応力リラクセーションによって材料が破壊する条件式を提案し，高温ボルト材の再負荷応力リラクセーションに関する設計線図を提示した。これらの提案は，高温ボルトの再締付に関する適切な情報の取得を可能にし，蒸気タービンの設計及び保守安全管理に寄与するものと考えられる。

(2) オーステナイト・ステンレス鋼のうちで代表的な鋼種である SUS304 鋼について，比較的長時間の寿命を含む広い応力範囲で変動荷重クリープ試験を行い，クリープ変形及び破断寿命に及ぼす変動荷重の影響を明らかにするとともに，クリープひずみを考慮に入れて修正した変動荷重下の破断寿命は試験温度や荷重条件に依存せずよく整理されることを示した。また，クリープ疲労相互作用を検討するためにクリープ疲労複合荷重試験を行い，その結果を線形寿命損傷則を用いて評価した場合に，クリープ損傷量をひずみ比で評価するとクリープ損傷量と疲労損傷量の関係はばらつきが小さく，試験因子の影響を受けなくなることがわかり，この種の研究における長時間挙動についての有益な知見を得た。

1 研究の内容

本研究は，高温機器・構造物の設計及び安全性・信頼性の確保・向上に資するために行ったもので，(1)蒸気タービン用高温ボルトの応力リラクセーション挙動に及ぼす再締付（再負荷）の影響，及び(2)オーステナイト・ステンレス鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重と疲労の影響に関する二つのサブテーマより成っている。

2 高温ボルト材の再負荷応力リラクセーション挙動

2. 1 緒 言

筆者らは，今まで蒸気タービン用高温ボルト材の長時間応力リラクセーション挙動に関する一連の研究を行ってきた^{1)~3)}。蒸気タービンは定期点検（例えば，電気事業法に定められている 2 年ごとの定期検査及び 1 年ごとの自主検査）が行われる⁴⁾が，高温ボルトは点検の際一般に再締付される^{4)~7)}。そして高温ボルト

は、締付→応力リラクセーション→締付→応力リラクセーションの繰返しという過酷な応力履歴を受けて使用され、やがては破損に至るということにもなりかねず、これは保守安全管理上及び設計上重要な問題である。

このため、応力リラクセーション特性に及ぼす再締付（再負荷）の影響に関して、Bailey⁸⁾、Draper⁹⁾、Smith ら⁵⁾、平と鈴木¹⁰⁾、篠田¹¹⁾ 及び Branch ら¹²⁾ の報告があるが、データが少なかったり、試験条件における諸要因の水準が少なく系統性に欠けていて解析が充分とは思えず、不明な点が多い。また、実験等の困難さによるためか、今までに再負荷応力リラクセーションにおいて破壊に至るまで実験を行った研究はなく、破壊挙動は不明である。

そこで、蒸気タービン用高温ボルト材のうち代表的な3鋼種を選択し、これらについて再負荷の周期を一定とする場合（定期点検時の再締付に対応）及び応力があらかじめ定められた残留応力値まで低下後再負荷する場合（不定期な増し締めに対応）の再負荷応力リラクセーション挙動を系統的に明らかにした。そして、帰納的な手法による解析を行って、構成式及び破壊条件式を提案して設計線図を提示した。

2. 2 供試材料

供試材料は、蒸気タービンの高压ケーシング内部植込ボルトや中圧外部両締ボルトなどに用いられている1Cr-0.5Mo-0.25V鋼、上記ボルトのほかに主蒸気止め弁ボルトにも用いられている12Cr-1Mo-1W-0.25V鋼及び加減弁ボルトに用いられている19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の3種類である。これらの鋼の製造履歴、化学成分及び機械的性質などは金材技研研究報告集1（昭和55年版）³⁾ に示してある。

2. 3 試験方法

応力リラクセーション試験片は、平行部直径10mm、標点距離100mmのものをを用い、試験は10ton自動平衡型引張応力リラクセーション試験機を用いて行った³⁾。

試験方法は、定期点検時の再締付に対応する場合、及び不定期な増し締めに対応する場合の2通りの方法を用いることとし、これら再負荷応力リラクセーション試験における応力(σ)とひずみ(ϵ)との関係を模式的に図1に示す。図1-a)は前者の方法、すなわち再負荷するまでの期間を一定（所定時間）に定めてその所定時間後に再負荷を繰返す場合であり、b)は後者の方法、すなわち応力があらかじめ定められた残留応力値まで低下後に再負荷を繰返す場合である。

ここで、所定試験温度(T)において初期応力(σ_0)を

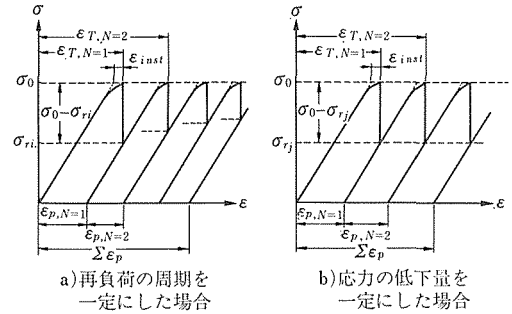


図1 再負荷応力リラクセーション試験の応力-ひずみ線図。

0.20%全ひずみ(ϵ_T)に対応する値とし、a)の場合は所定時間(t_i)まで試験を行って残留応力(σ_{ri})の値を求め、b)の場合は応力が所定の残留応力値(σ_{rj})に低下するまで試験を行ってそのときの試験時間(t_j)を求めた。次に、除荷を行ってそのときの塑性ひずみ[$\epsilon_p =$ 瞬間塑性ひずみ(ϵ_{inst}) + クリープひずみ]を測定した。そして再び σ_0 の値に負荷し、負荷→応力リラクセーション→除荷の繰返し（負荷回数； N ）を行って累積塑性ひずみ($\sum \epsilon_p$)の値を求めた。

a)の場合の試験条件を表1に示す。この場合は、再負荷の周期（所定時間）が1水準（240h）における試験温度（4ないし5水準）の影響、及び試験温度1水準における所定時間（4水準）の影響を検討し、試験温度と所定時間をパラメータとした場合の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式を提案する。

b)の場合の試験条件を表2に示す。この場合は、所定残留応力1水準(0.6 σ_0)における試験温度（4ない

表1 所定時間後の再負荷応力リラクセーション試験条件

鋼 種	試験温度 $T-273$ ($^{\circ}\text{C}$)	初期応力 σ_0 (kgf/mm^2)	再負荷の周期 t_i (h)
1Cr-0.5Mo-0.25V	450	35.1	240
	475	32.7	240
	500	30.3	24, 72, 240, 720
	525	28.1	240
	550	25.9	240
12Cr-1Mo-1W-0.25V	500	32.3	240
	525	30.1	240
	550	27.9	24, 72, 240, 720
	575	25.4	240
	600	22.9	240
19Cr-9Ni-14Mo-1.4W-Nb	600	30.0	240
	625	29.6	240
	650	29.3	24, 72, 240, 720
	675	27.5	240

表 2 所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション試験条件

鋼 種	試験温度 $T-273$ ($^{\circ}\text{C}$)	初期応力 σ_0 (kgf/mm^2)	所 定 残 留 応 力 σ_{rj} (kgf/mm^2)
1Cr-0.5Mo-0.25V	450	35.1	$0.6\sigma_0=21.1$
	475	32.7	$0.6\sigma_0=19.6$
	500	30.3	$\begin{cases} 0.8\sigma_0=24.2, 0.7\sigma_0=21.2, 0.6\sigma_0=18.2 \\ 0.5\sigma_0=15.2, 0.38\sigma_0=11.5 \end{cases}$
	525	28.1	$0.6\sigma_0=16.9$
12Cr-1Mo-1W-0.25V	525	30.1	$0.6\sigma_0=18.1$
	550	27.9	$\begin{cases} 0.8\sigma_0=22.3, 0.7\sigma_0=19.5, 0.6\sigma_0=16.7 \\ 0.5\sigma_0=14.0, 0.4\sigma_0=11.2 \end{cases}$
	575	25.4	$0.6\sigma_0=15.2$
	600	22.9	$0.6\sigma_0=13.7$
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb	600	30.0	$0.6\sigma_0=18.0$
	625	29.6	$0.6\sigma_0=17.8$
	650	29.3	$\begin{cases} 0.9\sigma_0=26.4, 0.8\sigma_0=23.4, 0.75\sigma_0=22.1 \\ 0.7\sigma_0=20.5, 0.65\sigma_0=19.1, 0.6\sigma_0=17.6 \\ 0.55\sigma_0=16.1, 0.5\sigma_0=14.7, 0.46\sigma_0=13.5 \end{cases}$
	675	27.5	$0.6\sigma_0=16.5$
	700	25.5	$0.6\sigma_0=15.3$

し 5 水準)の影響, 及び試験温度 1 水準における所定残留応力 (5 ~ 9 水準)の影響を検討し, 試験温度と所定残留応力をパラメータとした場合の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式を提案する。

なお, 負荷回数 a)の場合は最高45回及び b)の場合は最高65回であるが, 後者の場合において19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼の650 $^{\circ}\text{C}$ では試験片が破断するまで試験を行い, 破壊の要因を明らかにし, 破壊条件式を提案する。

2. 4 所定時間後の再負荷応力リラクセーション挙動の解析

2. 4. 1 温度依存性¹³⁾

(1) 各試験温度の再負荷応力リラクセーション曲線

試験温度 T を変えた場合の再負荷応力リラクセーション曲線の例を図2に示す。所定時間が240 hの各鋼種・各試験温度における再負荷応力リラクセーション曲線を見ると, ある試験時間(t)における残留応力(σ_r)の値は, 一般的な傾向として負荷回数 N が増すにつれて増加し, ある N 以上になると逆に減少した。この増加・減少のふりまは鋼種・温度によって異なっており, 特に19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb鋼においては高温側で σ_r の値は N が増すと減少するのみの傾向を示した。

(2) 応力低下率と負荷回数との関係

所定時間が1水準(240 h)の場合の, 所定時間経過

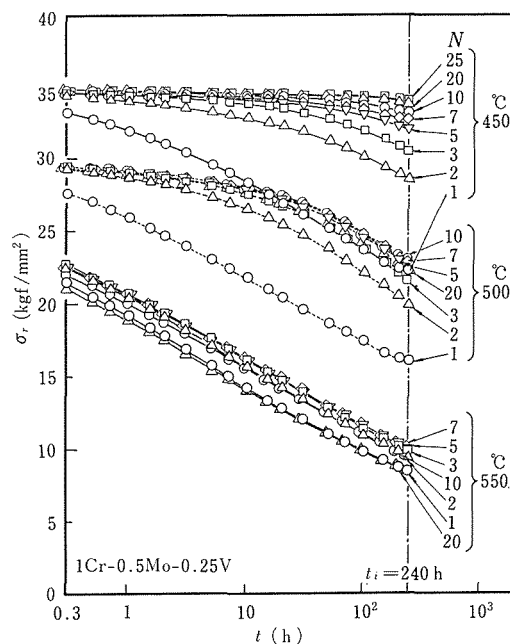


図 2 所定時間後の再負荷応力リラクセーション曲線の例 (試験温度を変えた場合, 1Cr-0.5Mo-0.25V 鋼, 所定時間 $t_i=240$ h)。

後における再負荷応力リラクセーションデータについて, 4 ~ 5 水準の試験温度 T をパラメータとする応力低下率 $[\sigma_{Ri}=(\sigma_0-\sigma_{ri})/\sigma_0]$ と負荷回数 N との両対数線図を求めた。その例が図3のa)であるが, データポ

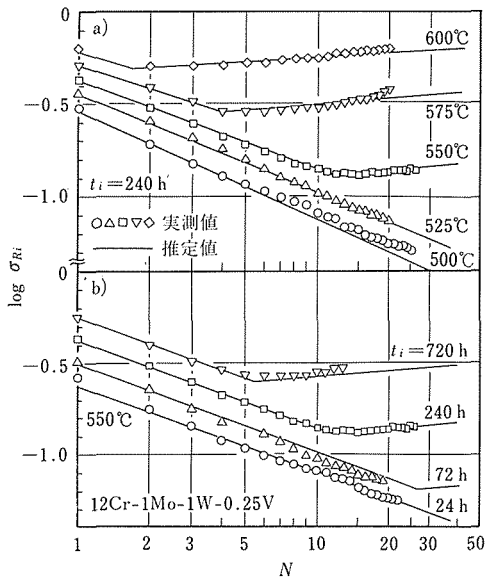


図3 両対数応力低下率—負荷回数曲線の例(12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼)。

イントが実測値で、実線が後出の(6)式より求めた推定線である。この線図で、 T をパラメータとしたポイントはある N において屈曲している。この線図について屈曲前(低 N 側)と屈曲後(高 N 側)とにデータを2分して次式をあてはめ、最小二乗法により指数 α 及び係数 β の値を求めた。

$$\sigma_{Ri} = \beta N^{\alpha} \quad (1)$$

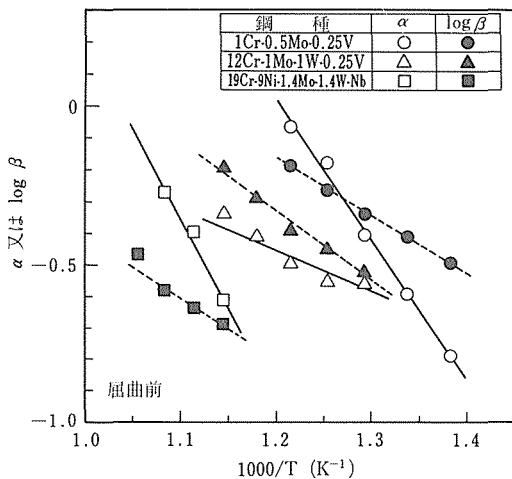


図4 (1)式の指数 α 及び係数 β の温度依存性(屈曲前)。

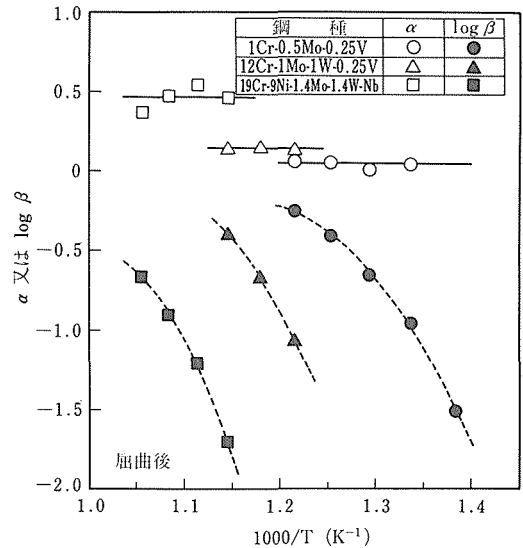


図5 (1)式の指数 α 及び係数 β の温度依存性(屈曲後)。

3 鋼種・各試験温度において得られた α と β の各値の T 依存性を図4(屈曲前)及び図5(屈曲後)に示す。屈曲前では α 及び $\log \beta$ とも $1/T$ に対して直線性が認められた。屈曲後では α は温度依存性が無いとみてよく、 $\log \beta$ は $1/T$ に対して放物線の関係があった。これらのことから α 及び $\log \beta$ の温度依存性を次式で近似した。

$$\alpha = a_0' + a_1/T \quad (2)$$

$$\log \beta = h_0 + h_1/T + h_2/T^2 \quad (3)$$

ここで、 a_0' 、 a_1 、 h_0 、 h_1 及び h_2 は定数及び係数であり、屈曲前においては $h_2 = 0$ 、また屈曲後では $a_1 = 0$ である。

(3) 応力低下率—負荷回数・温度線図

(1)式に(2)式及び(3)式を代入すると次式が得られる。

$$\sigma_{Ri} = K_1 N^{a_0'} \exp \left(\frac{c_0 + c_1 \log N}{T} + \frac{c_2}{T^2} \right) \quad (4)$$

ここで、 a_0' は指数及び K_1 、 c_0 、 c_1 、 c_2 は係数である。

2. 4. 2 所定時間依存性¹⁴⁾¹⁵⁾

試験温度が1水準の場合の所定時間後における再負荷応力リラクセーションデータについて、4水準の所定時間 t_i をパラメータとする対数応力低下率—対数負荷回数線図を求めた。その例が図3のb)であるが、この線図において、 t_i をパラメータとするポイントはある N において屈曲した2本の直線群で表され、このことを、温度依存性の場合と同様な手法により解析した

表 3 所定時間後再負荷応力リラクセーションに関する(6)式の指数及び係数の値

鋼 種	N	k	a	b_0	b_1	c_0	c_1	c_2
1Cr-0.5Mo-0.25V	$N \leq N_{CT}$	4.432×10	5.353	1.498×10^{-1}	0	-4.166×10^3	-1.024×10^4	0
	$N > N_{CT}$	5.696×10^{-44}	1.810×10^{-2}	3.514×10^{-1}	0	1.650×10^5	0	-7.000×10^7
12Cr-1Mo-1W-0.25V	$N \leq N_{CT}$	4.819×10	1.096	2.533×10^{-1}	0	-5.031×10^3	-3.002×10^3	0
	$N > N_{CT}$	3.472×10^{-47}	9.720×10^{-2}	6.627×10^{-1}	0	2.027×10^5	0	-9.528×10^7
19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb	$N \leq N_{CT}$	4.532	5.729	4.533×10^{-1}	-6.060×10^{-2}	-4.145×10^3	-1.286×10^4	0
	$N > N_{CT}$	1.400×10^{-63}	5.111×10^{-1}	2.309	-3.534×10^{-1}	2.704×10^5	0	-1.350×10^8

$$\sigma_{Ri} = k N^a t_i^{b_0 + b_1 \log t_i} \exp \left(\frac{c_0 + c_1 \log N}{T} + \frac{c_2}{T^2} \right)$$

結果, 次の構成式が得られた。

$$\sigma_{Ri} = K_0 N^{a_0} t_i^{b_0 + b_1 \log t_i} \quad (5)$$

ここで, a_0 は指数及び K_0, b_0, b_1 は係数である。

2. 4. 3 再負荷応力リラクセーションの所定時間と温度の依存性に関する構成式¹³⁾

試験温度がパラメータの場合と, 所定時間がパラメータの場合の双方において, 試験条件が重複する条件下で(4)式と(5)式とを組合せた。その結果, 所定時間後の応力低下率 σ_{Ri} を負荷回数 N , 所定時間 t_i 及び温度 T で表す次の構成式を提示することができた。

$$\sigma_{Ri} = K N^a t_i^{b_0 + b_1 \log t_i} \exp \left(\frac{c_0 + c_1 \log N}{T} + \frac{c_2}{T^2} \right) \quad (6)$$

なお, この式においては低 N 側と高 N 側とでは指数及び各係数の値は異なっており, これらの値を表 3 に示す。ここで表中の N_{CT} は $\log \sigma_{Ri} - \log N$ 曲線の屈曲点における負荷回数で, この値は屈曲前の式と屈曲後の式より σ_{Ri} を消去して得られる t_i と T との関数である¹³⁾。

以上のようにして得た(6)式より求められる推定値と実測値との比較の例が図 3 である。これによると推定値(実線)は実測値(データポイント)によく合っており(他 2 鋼の場合も同様であった), (6)式の妥当性が認められる。

2. 5 所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション挙動の解析

2. 5. 1 温度依存性¹⁶⁾

試験温度を変えた場合の, 所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション曲線の例を図 6 に示す。所定残留応力値(σ_{Rj})における試験時間(t_j)の値は負荷回数 N が増すに従って増加後, ある N 以上になると t_j の増加はみられず, むしろ減少した。これが一般的傾向であるが, この増加・減少のふるまいは鋼種及び試験温度 T によって異なっていた。

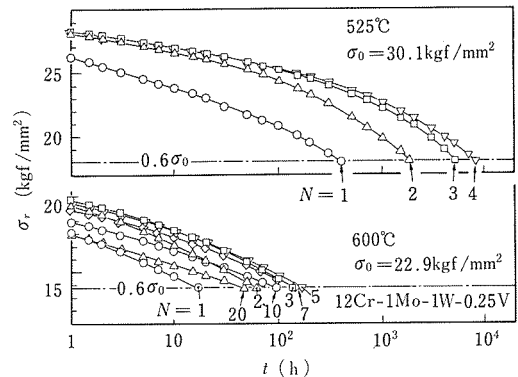


図 6 所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション曲線の例 (試験温度を変えた場合, 12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼, 応力低下率 $\sigma_{Rj} = 0.4$)。

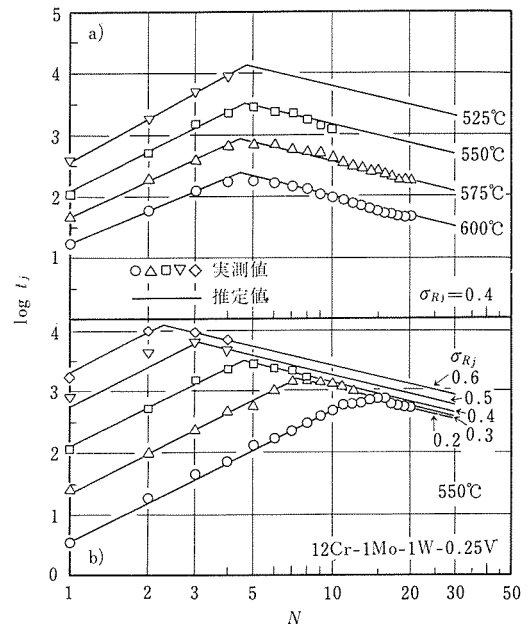


図 7 両対数試験時間—負荷回数曲線の例[12Cr-1Mo-1W-0.25V 鋼, a) 試験温度を変えた場合, b) 所定応力低下率を変えた場合]。

所定応力低下率 $[\sigma_{Rj} = (\sigma_0 - \sigma_{rj}) / \sigma_0]$ が1水準(0.4)の場合、応力が所定残留応力まで低下後の再負荷応力リラクセーションデータについて、4～5水準の試験温度 T をパラメータとする $\log t_j - \log N$ 線図を求めた例を図7のa)に示す。この線図に関して、2.4.1項と同様な手法により解析を行った結果、次のような構成式が得られた。

$$t_j = k_1 N^{w_0} \exp \left(\frac{w_0 + w_1 \log N}{T} \right) \quad (7)$$

ここで、 w_0 は指数及び k_1, w_0, w_1 は係数である。

2. 5. 2 所定応力低下率依存性^{15) 17)}

試験温度が1水準の場合の応力が所定残留応力値まで低下後の再負荷応力リラクセーションデータについて、5～9水準の所定応力低下率 σ_{Rj} をパラメータとする $\log t_j - \log N$ 線図を求めた。この線図の例は図7のb)に示されるが、2.4.1項と同様な手法により解析を行った結果、次の構成式が得られた。

$$t_j = k_0 N^{\delta} \sigma_{Rj}^{v_0 + v_1 \log \sigma_{Rj}} \quad (8)$$

ここで、 δ は指数及び k_0, v_0, v_1 は係数である。

2. 5. 3 再負荷応力リラクセーションの所定応力低下率と温度の依存性に関する構成式¹⁶⁾

試験温度をパラメータとした場合と、所定応力低下率をパラメータとした場合の双方において、試験条件が重複する条件で(7)式と(8)式とを組合せた。その結果、応力が所定残留応力値まで低下するまでの試験時間 t_j を負荷回数 N 、所定応力低下率 σ_{Rj} 及び温度 T で表す次の構成式を提示することができた。

$$t_j = k N^u \sigma_{Rj}^{v_0 + v_1 \log \sigma_{Rj}} \exp \left(\frac{w_0 + w_1 \log N}{T} \right) \quad (9)$$

ここで、 u 及び k はそれぞれ新たに定めた指数及び係数で、 w_0 と w_1 は(7)式及び v_0 と v_1 は(8)式における係数と同じであるが、これらの値を示すことはここでは省略する(別報¹⁶⁾参照)。(9)式より求められる推定値の例は図7の実線で示され、推定値は実測値によく合っており(他2鋼の場合も同様であった)、(9)式は妥当なものであることがわかる。

2. 6 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の再負荷応力リラクセーションにおける破壊の解析¹⁸⁾

2. 6. 1 破壊に至るまでの過程

19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼を例にとって、試験温度650℃において初期応力を全ひずみ0.20%に対応する29.3kgf/mm²とし、応力が所定残留応力値(所定

応力低下率 $\sigma_{Rj} : 0.10 \sim 0.54$ の9水準)まで低下後に負荷を繰返す場合の再負荷応力リラクセーション試験方法で、試験片が破断するまで再負荷を行った。

その過程において、所定残留応力値まで低下後の試験時間 t_j は、図7-b)の他鋼の例に示すように、負荷回数 N が増すにつれて初めは増加し、ある N 以上になると減少した(一次屈曲と呼ぶ)。しかし更に N が増加すると、図8に示すように、 $\log N$ に対する $\log t_j$ の減少速度は大きくなり(二次屈曲と呼ぶ)、試験片は破断に至るということがわかった。なお図中の実線は推定値で、二次屈曲以後の値は新たな指数及び係数の値を用いた(8)式から求めたものである。

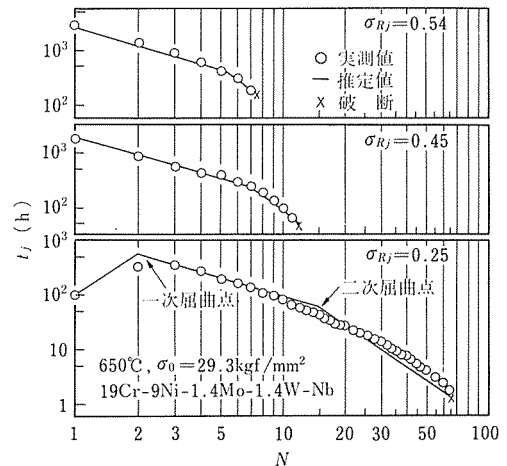


図8 両対数試験時間—負荷回数曲線における二次屈曲。

2. 6. 2 破壊条件式

破断後の試験片の組織は、粗大化したM23C6及び新たに析出した σ 相が粒界に存在し、試験中に大きな組織変化が生じたことを物語っていた。破壊様式は、粒界の粗大な炭化物近傍に発生したキャビティが成長し、それが連結してき裂が生じた粒界破壊であった。

破壊に対する要因としては、試験条件としての所定応力低下率 σ_{Rj} 及び破断時における負荷回数(N_R)、累積試験時間(Σt_{jR})、累積塑性ひずみ($\Sigma \epsilon_{PR}$)の4因子が考えられる。

ここで再負荷応力リラクセーションにおける破壊条件を明らかにするために、破壊因子の相互の関係を種々検討した。その結果、図9に示すように、 $N_R - \sigma_{Rj}$ 関係及び $\Sigma t_{jR} - \sigma_{Rj}$ 関係はそれぞれ両対数グラフ上で直線性を示すことがわかった。これらの関係より次式を

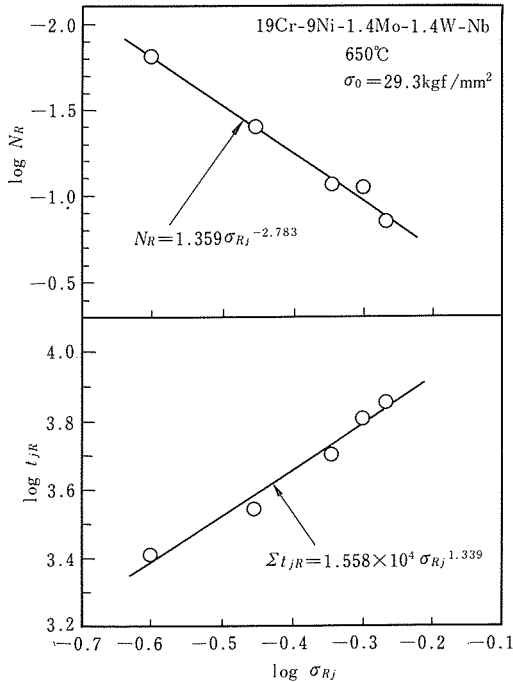


図9 破断時の負荷回数及び累積塑性ひずみと所定応力低下率との関係。

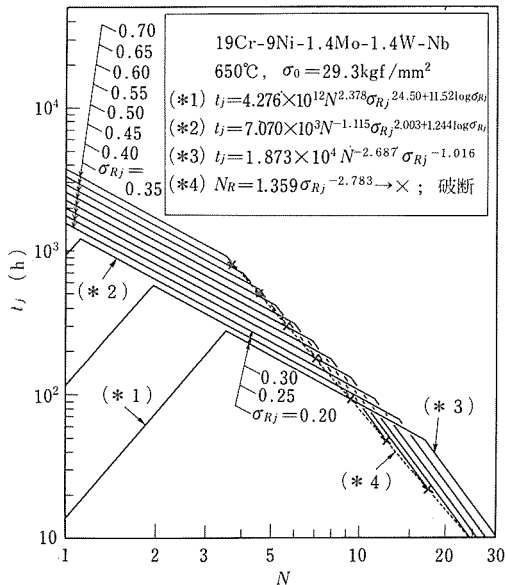


図10 所定応力低下後再負荷応力リラクセーションにおける設計線図の例
(19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼, 650°C)。

得た。これらの式が本試験条件内における破壊条件式である。

$$N_R = 1.359 \sigma_{Rj}^{-2.783} \quad (10)$$

$$\Sigma t_{jR} = 1.558 \times 10^4 \sigma_{Rj}^{1.339} \quad (11)$$

2. 6. 3 設計線図

応力が所定残留応力値まで低下したときの再負荷応力リラクセーション挙動と破壊を示す設計線図は、(9)式と(10)式あるいは(9)式と(11)式により求めることができる。(9)式と(10)式とを用いて求めた設計線図の例を図10に示す。これによると、使用温度650°C、全ひずみ0.20%に対応する応力値の締付力で、ある定めた応力低下率 σ_{Rj} という条件で使用している 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼のボルトに関して、再締付後の応力リラクセーション挙動が予測でき、破損するまであと何回再締付できるかということがわかる。このことはボルトの設計及び安全確保に寄与することができるものと思われる。

2. 7 考 察

所定時間後の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式(6)を導出する基礎となった $\log \sigma_{Ri} - \log N$ 線図におけるデータの屈曲は、本挙動を解析するうえで重要なポイントであると考えられる。そこでこの屈曲の原因についての検討を行った。応力リラクセーション現象はクリープと密接な関連があることからして、屈曲の原因として、クリープにおける遷移(遷移クリープ→定常クリープなど)との対応が考えられた。このため同鋼種・同一溶鋼について既に得られている長時間クリープデータを用いて屈曲とクリープの遷移との対応を種々検討した。その結果、屈曲点における累積塑性ひずみの値と定常クリープ開始点におけるクリープひずみの値とはよく一致することがわかった。したがって、ひずみ硬化則に従えば、屈曲は累積塑性ひずみが遷移クリープ領域から定常クリープ領域への移行に対応することによって起こることが推論される。

以上述べたことから、 $\log \sigma_{Ri} - \log N$ 曲線上に屈曲が生ずる以前までの負荷回数の再負荷応力リラクセーション曲線はひずみ硬化則で解析できる可能性がうかがえる。そこでその可能性を検討した結果、得られたひずみ硬化則に関する式 $\dot{\epsilon}_p = A \sigma_r^n (\Sigma \epsilon_p)^m$ (ここで $\dot{\epsilon}_p$ は塑性ひずみ速度、 A は係数及び n は応力指数)においてひずみ指数 m には σ_r 依存性があり、これは無視できなかったことにより、屈曲前の再負荷応力リラクセーション曲線そのものはひずみ硬化則の式では解析

できそうもないことがわかった。なお、屈曲後においては定常クリープのほかに組織変化や加速クリープも関連しているものと思われ、この場合の再負荷応力リラクセーション曲線も既存のクリープ構成式では解析できないと考えられる。

所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式(9)を導き出す基礎となった $\log t_f - \log N$ 曲線において屈曲が生ずる原因をクリープ挙動と対応させて検討した。その結果、 $\log \sigma_{Ri} - \log N$ 曲線の場合と同様に、屈曲はクリープの遷移領域から定常領域への移行により起こることがわかった。

今まで言及してきた屈曲は一次屈曲と呼ぶものであるが、一次屈曲後負荷回数が増すことにより破壊に至る過程において再度屈曲する二次屈曲は、屈曲点での累積塑性ひずみと加速クリープ開始点でのクリープひずみとの対応がなかったことから加速クリープが生じたために起こったのではないことがわかった。試験後の試験片の組織観察より、二次屈曲の生ずる原因は試験中の組織変化に関連するものであることを確認した。

2. 8 小 括

蒸気タービン用高温ボルト材 3 鋼種について系統的に再負荷（締付）応力リラクセーション挙動を明らかにし、種々解析を行った。その結果、所定時間後の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式(6)及び所定応力低下後の再負荷応力リラクセーション挙動を表す構成式(9)を提案し、また破壊条件式も提案して設計線図を提示した。これらは高温ボルトの定期的なあるいは不定期な再締付に関する情報を与え、蒸気タービンの設計及び保守安全管理に寄与するものと考えられる。

3 オーステナイト・ステンレス鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重と疲労の影響

3. 1 緒 言

近年、プラント機器の高温化・大型化に伴って構造部材は厳しい条件下で使用されている。高温プラント機器では起動・停止及び出力変動に伴う温度変化から熱応力による荷重（応力）変動が構造部材に発生する。この荷重変動による構造材料の変形・破壊挙動を理解し、その結果を機器部材の設計や保守管理に導入することは、機器の安全性・信頼性を確保するという点から重要な課題の一つである。

実機部材で発生する荷重変動を実験室で忠実に再現するには複雑な試験技術が必要で¹⁹⁾困難な面が多いため、この荷重変動を実験室で容易に実施できる荷重変動様式にモデル化して行う場合が多く²⁰⁾、1)間欠負荷を繰返す変動荷重クリープ試験方法²¹⁾²²⁾、及び2)クリープと疲労を交互に繰返す試験方法（以下クリープ疲労複合荷重試験という）^{19)23)~25)}もモデル荷重変動方法の一つとして材料挙動を評価するために使用されている。このように簡略化された試験方法を用いても、従来行われた変動荷重クリープ試験及びクリープ疲労複合試験では一部²¹⁾²⁵⁾を除いて比較的短時間試験である。クリープ変形や破壊は温度や応力条件によってその機構が異なるため、クリープが生ずる温度領域での材料挙動の理解には系統的かつ広い試験条件での研究が必要であるが、従来の研究では充分でなく、変動荷重下の材料挙動は明確になっているとはいえない。また、近年、クリープ疲労相互作用については損傷機構を調べ、損傷を定量的に評価しようとする研究が盛んになされつつある^{26)~30)}が、このような研究方法はまだ緒についたばかりであり、長時間寿命を推定するための破壊挙動の理解は充分ではない。

そこで、本研究では高温プラント機器等に多く用いられるオーステナイト・ステンレス鋼から代表的な SUS 304 鋼を選択して、比較的長時間の寿命を含む広い応力範囲で変動荷重クリープ試験を行い、クリープ変形及び破断寿命に及ぼす変動荷重の影響を明らかにし、変動荷重下の破断寿命を評価するための方法を提案するとともに、クリープ疲労相互作用についてはクリープ疲労複合荷重試験方法を用いて破断寿命の検討を行った。

3. 2 供試材料

供試材料は SUS 304 鋼の鋼板（板厚：21mm）で、化学成分を表 4 に、熱処理、結晶粒度及び常温引張性質を表 5 に示す。試験片は試験片軸が鋼板の圧延方向と一致するように採取した。

3. 3 試験方法

3. 3. 1 変動荷重クリープ試験方法

(1) 試験荷重波形及び試験条件

変動荷重波形は、図 11 に示すように負荷と除荷を繰返す間欠型のものであって、試験に用いた変動周期（ $t = t_1 + t_2$ ）は 2～24 h、荷重がかかっていない時間

表 4 供試材料の化学成分

(重量%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Co	N
0.06	0.67	1.02	0.025	0.007	9.14	18.48	0.18	0.07	0.021	0.20	0.02

表 5 供試材料の熱処理、結晶粒度、常温引張性質

熱 処 理	結晶粒度 (No.)	常 温 引 張 性 質			
		耐 力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)
1100℃×2min, 水冷	6.0	23	64	65	78

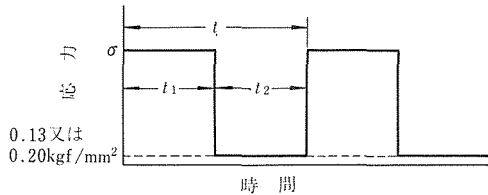


図11 変動荷重クリープ試験における変動荷重波形。

(t₂)と荷重がかかっている時間(t₁)との比(t₂/t₁)は0.2～5である。除荷中の荷重は試験機の都合上完全に零ではなく、応力が0.13～0.20kgf/mm²の荷重をかけたが、この応力の試験結果に及ぼす影響はほとんどないと考えられ、荷重“0.”として取扱った。試験は600℃及び700℃の2温度で行った。

(2) 試験装置

変動荷重波形を発生させるために使用した試験機の模式図を図12に示す。この試験機は従来使用しているてこ式のクリープ試験機のもてこの中間に新たに変動荷重用重錘を受け皿を設けたもので、この受け皿上の重錘を直下に設置した昇降装置で上下させることによって除荷又は負荷が行われる。負荷及び除荷速度はほぼ1 min⁻¹である。

(3) 試験片

変動荷重クリープ試験は直径8mm又は10mm、標点距離50mmのクリープ試験片を用いて行った。

(4) 試験結果の評価方法

変動荷重クリープ試験の見掛けのクリープ速度($\dot{\epsilon}_V$)

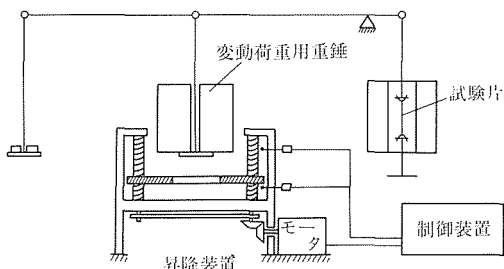


図12 変動荷重クリープ試験機の模式図。

は(12)式を使って求めた。

$$\dot{\epsilon}_V = \frac{\epsilon_n - \epsilon_{n-1}}{t_1} = \frac{(\epsilon_{l,n} + \epsilon_{c,n}) - (\epsilon_{u,n-1} + \epsilon_{r,n-1})}{t_1} \quad (12)$$

ここで、 ϵ_{n-1} 、 ϵ_n 、 $\epsilon_{l,n}$ 、 $\epsilon_{c,n}$ 、 $\epsilon_{u,n-1}$ 、及び $\epsilon_{r,n-1}$ の定義は図13の変動荷重クリープ曲線の模式図中に示す。また、変動荷重クリープ試験の寿命(t_{RV})は破断までの負荷時間(t₁)の総和として求めた。

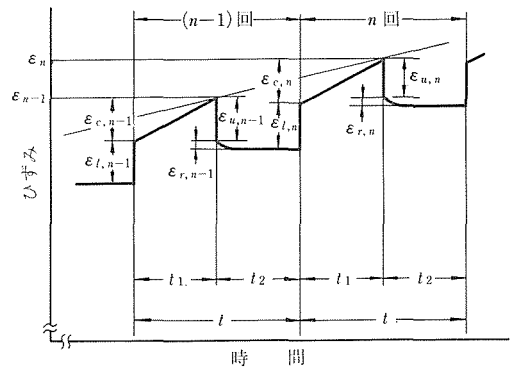


図13 変動荷重クリープ曲線の模式図。

3. 3. 2 クリープ疲労複合荷重試験方法

(1) 試験荷重波形及び試験条件

本研究で用いたクリープ疲労複合荷重試験方法は荷重制御のクリープと変位制御の疲労とを交互に繰返すものである。この試験に用いた応力及びひずみ波形を図14に示す。本荷重波形では、自動試験が可能なこと、試験機の制御機構が簡単なこと、解析が比較的容易なことから、図14に示すようにクリープ及び疲労試験の応力及びひずみがそれぞれ零で開始し、零で終了する閉ループの波形を用いた。この方式はMPCの試験方式²⁵⁾と類似している。クリープ試験の終了時にクリープひずみを圧縮してひずみを零にする方法であるため、クリープ破壊に際して断面減少の要因が無視できないような試験条件の場合には、定荷重クリープ試験結果との直接的な比較はむずかしい。しかし、長時間クリー

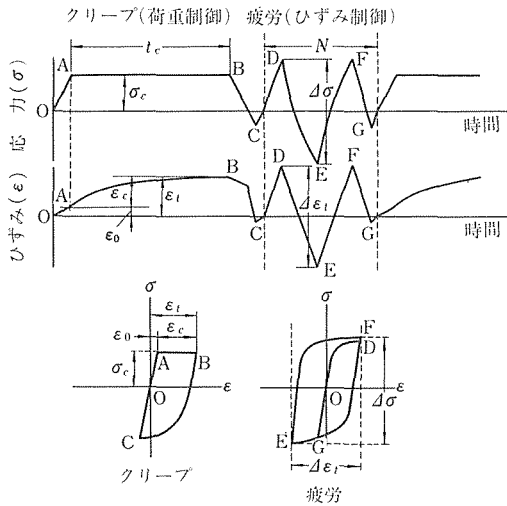


図14 クリープ疲労複合荷重試験における応力及びひずみ波形と応力・ひずみヒステリシスループ。

ブ下では一般に伸び及び絞りは小さくなる傾向があるので、このような場合にはクリープ破壊に対する断面減少の影響が小さくなるので、この試験方法による結果と定荷重クリープ試験結果との比較は有効であると思われる。

クリープ疲労複合荷重試験は、図14に示すように、クリープ試験部分のクリープ応力(σ_c)とクリープ時間(t_c)及び疲労試験部分における全ひずみ幅($\Delta\epsilon_t$)と繰返し数(N)の4試験因子を有している。本報告では σ_c 、 t_c 、 $\Delta\epsilon_t$ 及び N の値を種々に組合せて試験を行った。なお、クリープ試験の荷重及び除荷速度は $1.5 \sim 2 \text{ kgf/mm}^2/\text{sec}$ 、疲労試験の波形は三角波で、そのひずみ速度は $6 \text{ \%}/\text{min}$ である。試験はおもに 700°C で行った。

(2) 試験装置

試験装置は、複合荷重試験波形を発生するためのプログラム装置、クリープ及び疲労試験用の関数発生器、応力及びひずみを零にもどすための弾性リセット検出器を備えた閉ループ制御方式の電気油圧サーボ引張圧縮試験機である。

(3) 試験片

試験片の形状寸法を図15に示す。試験片の直径は標点間中央において 6 mm で両つば端ではやや太い(6.06 mm)。クリープひずみの測定及び疲労試験の変位制御は平行部端のつば間で行った。試験片平行部の最終仕上げは 600 番の紙やすりで軸方向に研磨し、その後バフ研磨を行った。

(4) 試験結果の評価方法

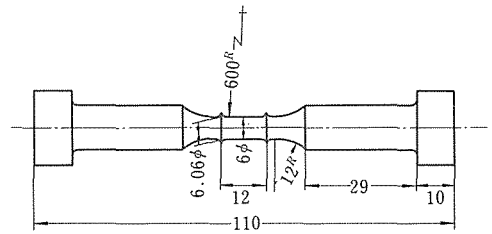


図15 クリープ疲労複合荷重試験片の形状寸法 (単位; mm)。

クリープ疲労複合荷重試験の破断寿命に対して線形寿命損傷則を用いてクリープ及び疲労損傷の評価を行った。疲労損傷量(Φ_f)は次式を用いて求めた。

$$\Phi_f = \sum_{i=1}^{N_f} \left(\frac{N-1}{N_f} + \frac{1}{N_{ff}} \right) \quad (13)$$

ここで N_f は $\Delta\epsilon_t$ での破断繰返し数、 N_{ff} は疲労試験部分での最終サイクルのひずみ幅に対応する破断繰返し数、 N_c は破断までの複合荷重波形の繰返し数である。クリープ損傷量(Φ_c)は、

$$\Phi_c = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{t_c}{t_R} \quad (14)$$

から求めた。ここで t_R は σ_c で定荷重クリープ試験を行った場合の破断寿命である。

3. 4 試験結果及び考察

3. 4. 1 クリープ挙動に及ぼす変動荷重の影響^{31) 32)}

(1) クリープ変形に及ぼす変動荷重の影響

変動周期(t)が 2 h 、負荷時間と除荷時間が等しい波形について変動荷重クリープ試験を行い、クリープ変形に及ぼす変動荷重の影響を検討した。変動荷重クリープ試験の最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{minv}$)を(12)式により求め、定荷重クリープ試験の最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{mins}$)と比較した結果を図16に示す。 $\dot{\epsilon}_{minv}/\dot{\epsilon}_{mins}$ は 600°C 及び 700°C ともに応力の低下に従って減少し、零に漸近している。解析の結果、 600°C ・高応力での変動荷重クリープ変形の加速($\dot{\epsilon}_{minv}/\dot{\epsilon}_{mins} > 1$)は負荷時の瞬間塑性ひずみにより生じ、また 600°C ・低応力及び 700°C での応力の低下に伴う変形の減速($\dot{\epsilon}_{minv}/\dot{\epsilon}_{mins} < 1$)は、応力の低下に従って、負荷中に生ずるクリープひずみに対して除荷中に回復するひずみの割合が増加するためであることがわかった。

(2) 破断寿命に及ぼす変動荷重の影響

変動荷重クリープ寿命(t_{RV})と定荷重クリープ寿命(t_{RS})との比と応力との関係を図17に示す。応力の低

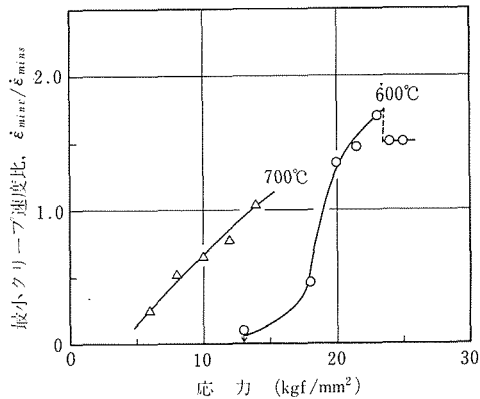


図16 変動荷重クリープ試験の最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{minv}$)と定荷重クリープ試験の最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{mins}$)との比較。

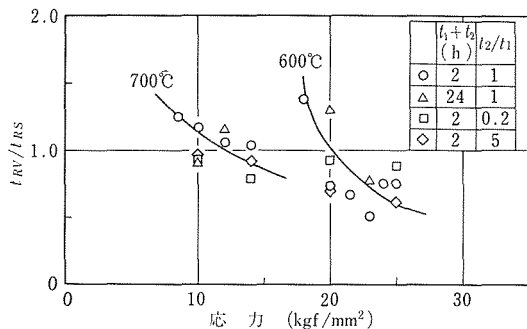


図17 変動荷重クリープ寿命(t_{RV})と定荷重クリープ寿命(t_{RS})との比較。

下に伴って t_{RV} は t_{RS} に比べて増加しており、図16に示した最小クリープ速度比の場合と対応している。

t_{RV}/t_{RS} の値は図17に示すように一部の応力域を除いて1ではない。このことから破断時において $t_{RV}/t_{RS} = 1$ となるとする線形損傷則は、間欠型変動荷重クリープ寿命に関しては成り立たないことがわかる。

変動荷重クリープ試験と定荷重クリープ試験の最小クリープ速度と破断寿命の間には次の関係があると報告されている³³⁾。

$$t_{RV} \times \dot{\epsilon}_{minv} = t_{RS} \times \dot{\epsilon}_{mins} \quad (15)$$

本試験結果を(15)式と比較すると、高応力範囲では(15)式の関係が成立したが、低応力範囲ではこの関係式から計算される値よりも変動荷重クリープ寿命は短かった。破断した試験片を検討した結果から、これは低応力で変動荷重クリープ試験の破断伸びが定荷重クリープ試験の場合と比較して低い値であるためと思われる。そして両試験結果を合せて整理するためには破断伸び

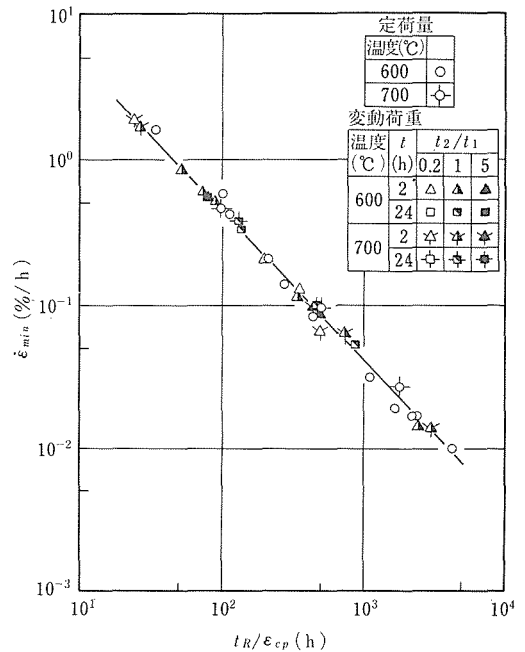


図18 最小クリープ速度($\dot{\epsilon}_{min}$)と全クリープひずみ(ϵ_{cp})で修正した破断時間(t_R/ϵ_{cp})との関係。

の因子を含めた寿命の検討が必要であると考えられた。そこで、本研究では破断までに蓄積されるクリープひずみ($\epsilon_{cp} = \sum \epsilon_c$)を使って試験結果の整理を試みた。結果を図18に示す。図に示すように、変動荷重クリープ試験及び定荷重クリープ試験の結果は、試験温度や荷重条件に依存せず、

$$\dot{\epsilon}_{min} \times (t_R/\epsilon_{cp})^m = C \text{ (一定)} \quad (16)$$

で表すことができた。

3. 4. 2 破断挙動に及ぼすクリープ疲労複合荷重の影響³⁴⁾³⁵⁾

(1) クリープ疲労複合荷重試験結果と線形寿命損傷則による試験結果の評価

クリープ疲労複合荷重試験の試験因子 σ_c , t_c , $\Delta \epsilon_t$ 及び N を種々に組合せて最長約3000 h までの試験を行った。試験片は、 $\Delta \epsilon_t = 2\%$ の試験の場合の1例を除いて、 σ_c が負荷している間に破断した。破断までに蓄積された疲労損傷量(Φ_f)及びクリープ損傷量(Φ_c)を(13)及び(14)式で計算し、その結果を図19に示す。 Φ_f と Φ_c との関係はばらついているが、 $\Phi_f + \Phi_c = D_i$ を σ_c の値によって分類すると、 σ_c の低下に従って D_i の値は減少する傾向であることが認められた。

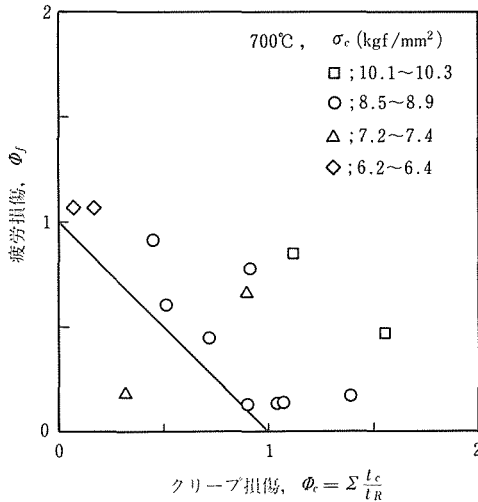


図19 クリープ疲労複合荷重試験結果について時間比でクリープ損傷を評価した場合のクリープ損傷と疲労損傷との関係。

クリープ損傷量を次式のようにひずみの消耗率を用いて評価する考え方がある³⁶⁾。

$$\sum \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_f} + \phi_f = D_e \quad (17)$$

ここで ε_c はクリープ疲労複合荷重試験のクリープ試験部分で生ずるクリープひずみ, ε_f は σ_c で定荷重クリ

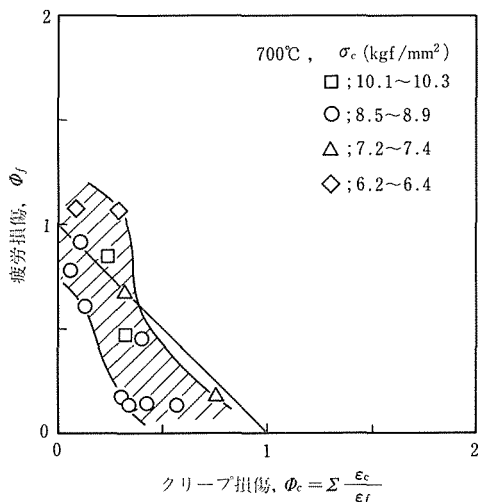


図20 クリープ疲労複合荷重試験結果についてひずみ比でクリープ損傷を評価した場合のクリープ損傷と疲労損傷との関係。

ープ試験を行った場合の破断真ひずみ $\{\ln [100/(100 - \delta_c)]\}$, δ_c ; 破断絞り] である。(17)式での評価結果を図20に示す。クリープ損傷量をひずみ比で評価した方が時間比の場合よりもばらつきは小さい。また評価結果に対して試験因子の依存性もみられない。そして、疲労損傷量の割合が大きい領域では $D_e \approx 1$ であるが、クリープ損傷量の割合が大きい領域では $D_e < 1$ であった。

(2) 破壊様相

D_e と破壊様相との関係を調べた。疲労損傷量の割合の大きい, $D_e \approx 1$ となる領域では、表面き裂の成長による粒内破壊であり、クリープ損傷量の割合の大きい, $D_e < 1$ となる領域では、キャビティの連結による粒界破壊であることがわかった。

3. 5 小 括

オーステナイト・ステンレス鋼のうちから代表的な SUS304 鋼について比較的長時間の寿命を含む広い応力範囲で変動荷重クリープ試験を行い、クリープ変形及び破断寿命に及ぼす変動荷重の影響を明らかにするとともに、変動荷重下の破断寿命は試験温度や荷重条件に依存せず(16)式を使って表せることを示した。また、クリープ疲労複合荷重試験結果を線形寿命損傷則を用いて評価する場合に、クリープ損傷量は(17)式のひずみ比で計算すると試験因子の影響を受けないことがわかった。

参 考 文 献

- 1) 田中千秋: 材料, 24 (1975), 247; Trans. NRIM, 18 (1976), 168; 材料, 28 (1979), 365; 材料, 29 (1980), 439.
- 2) 田中千秋, 大場敏夫, 郡 宗幸: 材料, 26 (1977), 221; Trans. ISIJ, 18 (1978), 412.
- 3) 田中千秋, 大場敏夫: Trans. NRIM, 20 (1978), 138; 金属材料技術研究所・研究報告集1, (1980), 196.
- 4) 火力発電技術協会: 火力原子力発電, 31 (1980), 793.
- 5) Smith, A. I., Armstrong, D. J., Day, M. F. and Hopkin, L. M. T.: Proc. Inter. Conf. Creep, New York, 6-1 (1963).
- 6) 佐々木良一: 私信, (1968).
- 7) 志賀正男: 私信, (1979).
- 8) Bailey, R. W.: Proc. Inst. Mech. Engrs., 131 (1953), 131.
- 9) Draper, J. H. M.: Iron and Steel, Lond., 34 (1961), 615.
- 10) 平 修二, 鈴木房幸: 日本機械学会第40期総会講演会前刷, 4月(1963), 7-29.
- 11) 篠田哲守: 学位論文「タービン用ボルト材のリラクセーション強度に関する研究」, 東京工業大学, (1974).
- 12) Branch, G. D., Draper, J. H. M., Hodges, N. W., Marriott, J. B., Murphy, M. C., Smith, A. I. and Toft, L. H.: Inst. Mech. Engrs., London, C165/73, (1974).
- 13) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, 32 (1983), 741.
- 14) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, 29 (1980), 1180.
- 15) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, 30 (1981), 447.

- 16) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, **32** (1983), 748.
- 17) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, **30** (1981), 353.
- 18) 田中千秋, 大場敏夫: 材料, **32** (1983), 620.
- 19) Kloos, K. H., Granacher, J., Barth, H. and Rieth, P.: *Advances in Fracture Research*, ed. by D. Francois et al., Pergamon Press, (1980), 2355.
- 20) Timo, D. P.: *Proc. Inter. Conf. Thermal Stress and Thermal Fatigue*, CEBG, Berkley, (1969), 439.
- 21) Guarnieri, G. J.: *ASTM STP165*, (1954), 105.
- 22) Koterazawa, R.: *Proc. Inter. Conf. Mechanical Behavior of Materials, III, The Soc. Materials Science, Japan, Kyoto*, (1972), 135.
- 23) Sidey, D.: *Mat. Sci. Eng.*, **33** (1978), 189.
- 24) 平川賢爾, 時政勝行, 外山和男, 行俊照夫, 吉川州彦: 日本機械学会講演論文集, No. 770-2, (1977), 218.
- 25) Curran, R. M. and Wundt, B. M.: *ASME-MPC Symp. Creep-Fatigue Interaction*, ASME, (1976), 203.
- 26) Manson, S. S.: *ASTM STP520*, (1973), 744.
- 27) Majumdar, S. and Maiya, P. S.: *Trans. ASME, J. Eng. Mater. Technol.*, **102** (1980), 159.
- 28) Wareing, J.: *Fatigue Eng. Met. Struct.*, **4** (1981), 131.
- 29) Priest, R. H., Beauchamp, D. J. and Ellison, E. G.: *Advances in Life Prediction Methods*, ASME, (1983), 115.
- 30) Miller, D. A., Hamm, C. D. and Phillips, J. L.: *Mat. Sci. Eng.*, **53** (1982), 233.
- 31) 八木晃一, 久保 清, 田中千秋: 材料, **27** (1978), 955.
- 32) Yagi, K., Kubo, K. and Tanaka, C.: *ISIJ*, **19** (1979), 628.
- 33) 川崎 正, 堀口正一, 渋谷 淳: 日本材料強度学会誌, **7** (1973), 133.
- 34) 八木晃一, 久保 清, 田中千秋: 材料, **28** (1979), 400.
- 35) 八木晃一, 久保 清, 田中千秋: 材料, **29** (1980), 928.
- 36) Kitagawa, M. and Weeks, R. W.: *Proc. 1973 Symp. Mech. Behav. Mat.*, (1974), 233.
- 後再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会, **54**, 5.
- 7) 高温ボルト材の応力リラクセーションに及ぼす一定時間後再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会第17回高温強度シンポジウム, **54**, 10.
- 8) 高温ボルト材の応力リラクセーションに及ぼす所定応力低下後再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会, **55**, 5.
- 9) 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の応力リラクセーションに及ぼす再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会第18回高温強度シンポジウム, **55**, 10.
- 10) 高温ボルト材の所定時間後再負荷リラクセーションにおける温度依存性, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会, **56**, 5.
- 11) 高温ボルト材の所定応力低下後再負荷リラクセーションにおける温度依存性, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会第19回高温強度シンポジウム, **56**, 12.
- 12) 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の再負荷リラクセーションにおける破壊, 田中千秋, 大場敏夫, 日本鉄鋼協会, **57**, 4.
- 13) 高温ボルト材の再負荷リラクセーション挙動と破壊, 田中千秋, 大場敏夫, 日本材料学会第20回高温強度シンポジウム, **57**, 9.

(誌上)

- 1) SUS304 鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 材料, **27** (1978), 955.
- 2) SUS304 鋼のクリープ疲労相互作用に及ぼすクリープ応力の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 材料, **28** (1979), 400.
- 3) Effect of Intermittent Loading on Creep Properties for SUS304 Stainless Steel, Yagi, K., Kubo, K. and Tanaka, C., *Trans. ISIJ*, **19** (1979), 628.
- 4) SUS304 鋼のクリープ疲労相互作用に対する線形寿命損傷則による評価と破壊様相, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 材料, **29** (1980), 928.
- 5) 高温ボルト材の応力リラクセーションに及ぼす所定時間後再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **29** (1980), 1180.
- 6) 高温ボルト材の応力リラクセーションに及ぼす所定応力低下後再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **30** (1981), 353.
- 7) 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の応力リラクセーションに及ぼす再負荷の影響, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **30** (1981), 447.
- 8) 高温ボルト材の所定時間後再負荷リラクセーションにおける温度依存性, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **32** (1983), 741.
- 9) 高温ボルト材の所定応力低下後再負荷リラクセーションにおける温度依存性, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **32** (1983), 748.
- 10) 19Cr-9Ni-1.4Mo-1.4W-Nb 鋼の再負荷リラクセーション挙動と破壊, 田中千秋, 大場敏夫, 材料, **32** (1983), 620.
- 11) Analysis of Reloading Stress Relaxation Behavior with Specified Reloading Time Intervals for High Temperature Bolting Steels, Tanaka, C. and Ohba, T., *Trans. NRIM*, **26** (1984), 1. (印刷中).

研究発表

(口頭)

- 1) SUS304 鋼の変動荷重クリープに及ぼす変動周期の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, **51**, 10.
- 2) SUS304 鋼の変動荷重クリープに及ぼす変動波形の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, **52**, 4.
- 3) SUS304 鋼のクリープ挙動に及ぼす変動荷重の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, **52**, 10; 日本材料学会第15回高温強度シンポジウム, **52**, 12.
- 4) SUS304 鋼のクリープ疲労相互作用におけるクリープ応力の影響, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, **53**, 10; 日本材料学会第16回高温強度シンポジウム, **53**, 10.
- 5) SUS304 鋼のクリープ疲労相互作用の線形寿命損傷則による評価, 八木晃一, 久保 清, 田中千秋, 日本材料学会, **54**, 5.
- 6) 12Cr-Mo-W-V 鋼の応力リラクセーションに及ぼす一定時間

環境強さ試験法に関する調査研究

調査研究

腐食防食研究部

鈴木正敏, 新居和嘉, 池田清一

材料強さ研究部

青木孝夫

疲れ試験部

金尾正雄, 西島 敏, 永田徳雄, 松岡三郎

昭和56年度

要 約

原子力開発, 海洋開発, 新しいエネルギーシステム, あるいは各種化学工業など, 多くのプロジェクト, ないし産業の発展につれて, それらに用いられる多種多様の各種装置における安全性と信頼性を確保するためには, まずそれらを構成する各種材料の, 使用環境下における耐久性を的確に求めることが必要である。しかもその使用環境が時とともにきびしくなり, 材料の性能の限界に近いとさえ思われるような要求すら, 決して珍らしくなっている。しかしながら, このような環境下での材料の試験は, その環境シミュレーションの困難なこと, 長時間試験が必要ながることが多いことなどのため, 比較的簡便な方法, あるいは促進的な試験が行われることが多く, 各種試験法の特質, 限界, あるいは相互の関連等に関する系統的な考察も充分とは云えない現状である。

そこで著者らは1)応力腐食割れ, 2)環境疲れ〔Ⅰ〕全般, 3)環境疲れ〔Ⅱ〕高温高压水, 4)高温腐食, 5)エロージョン/コロージョンの五つの分野について, その現状を調査し, 整理を行った。

詳細は本調査研究の報告書としてまとめられているので, ここにはその概略のみを記した。

1 は じ め に

本調査研究は, 種々の環境強さに関する試験法の問題点を調査し, 取りまとめたものである。

原子力開発, 海洋開発, 新エネルギーシステム, あるいは化学工業など, 極めて多方面にわたる各種装置における安全性と信頼性を確保するための一つの段階として, それら装置などを構成する材料の, 各種環境下における強さを的確に求めることが極めて本質的な, 重要な事項であることは言うまでもあるまい。しかしながら, これらの試験法に関しては, とかくこれまで系統的な整理も行われていないし, また各試験法の特質, 限界, 相互関連等に関する考察は必ずしも充分とはいえなかった筈である。

ここに以下に記す五つの分野について, その現状をもとに調査, 整理を行ってみた。同様の試みが,

最近いくつかの学会によっても行われつつあり, 又は行われようとしているが, 本報告もそれらに伍して, いささかなりとも将来の研究進展の助けとなれば幸と考える。

2 応力腐食割れ試験法

2. 1 緒言及び調査目的

金属材料のSCC (Stress Corrosion Cracking) 感受性を正しく評価するためには, それら現象の機構を迅速に再現することが基本である。実装置の損傷原因の確認, 代替材料や防食手段の選定に対して試験方法の選択は重要な役割を果たすので, 今後一層の研究が必要と考えられる。試験法の選択を誤ると大きな失敗につながる恐れがあるので, 試験法の意義, 特長並びに限界を充分認識した上で最適の試験方法を採用しなければならぬ。本章ではSCC試験法の現状を調査

し、問題点と今後の課題について検討した結果について述べる。

2. 2 SCCの特徴と試験法

SCCは材料と環境の特定の組合せの場合に生じる機構も単純でない。Parkins は基本的にSCCの機構を表1に示すように配列している¹⁾。表の右側に寄るほど応力因子の影響が著しくなり、試験法を考える場合力学的条件についても充分検討する必要がある。負荷様式や応力条件によってSCCの機構と関連してその感受性が大きく異なることが報告されている²⁾。例えば海水中でH E (Hydrogen Embrittlement) によって脆化するといわれているTi-8Al-1Mo-1V 合金は、モードI (開口型)の負荷条件下では著しく割れ感受性が高いが、モードIII (面外せん断型)では全く割れ感受性が認められなかった。これに対し、アンモニア水溶液中でA P C (Active Path Corrosion) 機構で割れるといわれる α 黄銅はいずれの負荷モードでも同じ割れ感受性を示していた。このように、SCCの機構によって負荷方式や試験片形状あるいは応力状態などの諸因子が割れ感受性に及ぼす影響が異なるので、試験の目的を充分考慮して試験法を決定しなければならない。

SCC試験における環境的因子について考慮しなければならないのは、液組成、pH、温度、電位、液量、

流量等である。一般に、実際にSCCの生じた環境で実験室的に割れを再現するのが困難である場合が多い。SCCを再現するため試験液の濃縮が行われるが、実装置における傾向と必ずしも一致しないことが指摘されている。

2. 3 SCC試験法の現状

2. 3. 1 オーステナイトステンレス鋼のSCC試験

オーステナイトステンレス鋼のSCCに関しては、これまでに塩化物、硫化物、アルカリ溶液及び高温高圧水などの環境で多数の研究結果が報告され、SCCの機構や防止策について数多くの提案がなされてきた。しかし、それらの結果はSCCの複雑な因子が正確に把握できないことや、試験法が統一されていないことなどにより、同じ目的の試験を行っても結論が必ずしも一致しない場合があった。

従来行われてきたSCCの試験法を応力付加の形式から分類すると、定ひずみ法 (Vベンド試験、ベンドビーム試験及びC-リング試験など)、定荷重法及び低ひずみ速度引張法の3種に分けられる。表2にそれら3種の試験法の利害得失を比較して示す³⁾。

ステンレス鋼の塩化物によるSCCの試験液として従来よりMgCl₂水溶液が用いられ、ASTMでは沸騰45% MgCl₂水溶液(154℃)、JISでは沸騰42% MgCl₂水溶液(143℃)が標準液となっている。しかし、こ

表1 応力腐食割れ機構のスペクトルの表示¹⁾

	← 腐食の影響大				応力の影響大 →			
溶接腐食	炭素鋼 と NO ₃	Al-Zn-Mg と Cl	黄銅 と NH ₃	γ -ステンレス と Cl	Mg-Al と CrO ₄ -Cl	Ti と メタノール	強力鋼 と 水	脆性破壊
予め存在する活性経路割れ				重臨界応力位置への特定物質の吸着吸収 ひずみ誘起活性経路割れ				

表2 応力腐食割れ試験法の特徴³⁾

試験法	特徴	利 点	欠 点
定ひずみ試験法 (U曲げなど)		多数の試片を同時にテストできる。 実環境中でのテストが容易である。	空气中で変形するため再不働態化が起こる。 試験中に応力緩和が起こり、割れが発生しない場合がある。
定荷重試験法		SCC感受性を破断時間として表示できる。	塑性変形が一挙に起こるため、皮膜の回復が速い環境中では、割れ感受性を検出しえない場合がある。
定ひずみ速度引張法 (SSRT)		腐食溶解速度に合った速度で皮膜破壊を起こすことができるので、割れ感受性を高感度に検出する。また割れ感受性の判定を短時間で行う。	試験機のコストが高い。多数の試片を同時にテストできない。

の溶液での SCC 挙動が実用上最も問題となる中性塩溶液中の挙動と必ずしも一致しないことが指摘され、 MgCl_2 の濃度や温度を変えた試験が提案されている。また、20% NaCl 溶液や低濃度の塩化物溶液による試験も研究されており、実環境中での孔食などの局部腐食から SCC が発生する過程をシミュレートするよう配慮されている。100℃ 以下の溶液環境では塩化物濃度が低くなると食孔経由型のき裂発生が急激に起こりにくくなり、代って隙間の存在が重要となる。各種隙間付 SCC 試験法が提案されているが、保温断熱材による外面 SCC 試験に用いられている Wick 試験法⁴⁾ がステンレス鋼の塩化物濃縮による SCC 試験に利用され、実装置とよい対応がみられたといわれている。同じような目的で、高温純水中でグラファイトファイバーウールをつめた隙間付ベンドビー法 (CBB 法) や 2 重 U ベンド試験が行われている。

2. 3. 2 低合金鋼、強力鋼の SCC (HE) 試験法

水素に起因する金属材料の損傷は、水素源の形態、金属中における水素の挙動などによって、1) 可逆固溶水素脆化、2) 水素雰囲気脆化、3) 水素反応脆化の三つに大別され、それぞれ試験法が提案されている。水素脆化を引起す水素含有量は鋼の強度と脆化タイプによって異なるので試験法の選択に当たって配慮が必要である。水素脆化試験において、水素は普通陰極電解チャージ、高温水素ガス中に保持し急冷、あるいは H_2S 飽和酸性水溶液に侵せきして添加されているが、水素量を正確にコントロールすることが困難で再現性の点で問題となることが多い。更に、実際の事故例では、孔食、隙間腐食といった局部腐食部を起点として割れが発生することが多いが、これら局部の pH が 4 以下の酸性になっている。したがって外部環境から推定される水素含有量と割れ発生点付近の水素含有量が大きく異なっていて、巨視的な平均水素量から脆化感受性を単純に推定できないことが多い。

通常の水素脆化試験の応力付加方法は、APC 型の SCC 試験と本質的に変わらない。試験片の種類としては平滑と切欠きがあるが、水素脆化試験を目的とする場合は切欠き付が多い。このほかに最近はずき裂付試験片を用い破壊力学的特性を評価する方法も定着しつつある。以下に代表的な水素脆化試験の例を示す。

a) H_2S 環境を対象とした水素脆化試験

使用中に環境から水素が侵入する例として最も一般的なものは湿潤硫化水環境である、この環境中では応力の方向と直角に割れが発生する硫化物応力腐食割れ (SSCC) と、特に応力の作用がなくても割れが発生

する水素誘起割れ (HIC) があり、それぞれ各種の試験法が開発されている。SSCC に対して NACE では H_2S 飽和酸性食塩水中の平滑丸棒試験を推奨している。

HIC は H_2S を含む原油や天然ガスを輸送するラインパイプや油井管で問題となるが、人工海水に H_2S を飽和させたいわゆる PB 溶液に板状の試験片を浸せきし、板を切断して光学顕微鏡で割れ発生状態を調べる方法が広く採用されている。この試験法は、割れ状態が実際の HIC とよく類似しているのが普及しているが、試験結果の評価基準については規格化されておらず、個々に検討されている。

b) 応力拡大係数 $K_{I\text{SCC}}$ の測定

高力アルミ、チタン合金あるいは強力鋼などを対象とし、 $K_{I\text{SCC}}$ 値を求める試験が定着しつつある。試験片は破壊じん性試験で用いられているものと基本的に差はないが、荷重方式からいえば外部から荷重する方式とボルトやくさびを用いる自己荷重方式があり、 K の変化に注目すれば、き裂の成長に伴って K が増加、減少、一定の三つの形式に分類される。 $K_{I\text{SCC}}$ 試験法の標準化を目的として、ASTM と学振 129 委員会で広範囲な共同実験が実施された⁵⁾。SNCM439 を共通材とし、ボルト荷重形 1 T-WOL 試験片を用い、3.5% 食塩水中で $K_{I\text{SCC}}$ を求めた。最終的結論はまだ出ていないが、測定値のばらつきの原因究明、試験打ち切り時間並びに初期応力拡大係数 K_{I0} の影響などいくつかの問題点が残されている。

2. 4 SCC 試験法の規格とその動向

SCC に関する標準試験法については、JIS, ASTM, NACE 等にいくつか規定されているが、EFC (ヨーロッパ腐食共同体) の SCC に関する WP では SCC 試験法に対する問題点について広範囲な調査研究を行い、試験の基準や試験技術の細かい相違点が試験結果にどのような影響を及ぼすかについて詳細に検討した⁶⁾。また、ISO の WG 2 「応力腐食割れ」では、SCC 試験の規格作成を現在集めており、型の異なる試料及び荷重のかけ方の異なる試験法を抱括するような一つの規格をつくることを目的としている。現在、JIS, ASTM, NACE で規格化されている SCC 試験法の例を表 3 に示す。

2. 5 小 括

現在広く用いられている SCC 試験法の多くは、ある特定の比較的きびしい試験液を用いて、各鋼種間の SCC 感受性を相対的に比較して序列づけを行うものであるといえるであろう。しかし、最近各種の新材料

表 3 現行の S C C 試験法の規格

題 目	規 格
ステンレス鋼の 42% MgCl ₂ 腐食試験法	JIS G 0576-1975
沸騰 MgCl ₂ 溶液中における応力腐食割れ試験法	ASTM G36-73
3.5%NaCl 溶液中の間けつ浸漬応力腐食試験法	ASTM G44-75
U べンド応力腐食割れ試験試料の作り方と使い方	ASTM G30-72
C リング型応力腐食試験試料の作り方と使い方	ASTM G38-73
曲げビーム応力腐食試験片の調整と使い方	ASTM G39-73
オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ性に及ぼすウィッキング型断熱材の影響の評価法	ANSI/ASTM C697-77
高温水中の金属のオートクレープ腐食試験方法	NACE TM-01-71
室温での金属の耐硫化物割れ性試験法	NACE TM-01-77
ポリチオン酸中における鋼及び類似の Ni-Cr-Fe 合金の応力腐食割れ感受性の決定法	ASTM G35-73
アルミニウム合金材料の応力腐食割れ試験方法	JIS H 8711-1977

が開発されるとともに使用環境も多様化してきたので、安全性、信頼性、経済性の面から装置材料の使用可能限界をいっそう明確にする必要性が高くなり、目的とする環境中で与えられた鋼種が所定の期間安全に使用できるかどうかを保証する“絶体評価”が要求されるようになってきた。このためには複雑な割れ発生過程の定量的評価に注目した試験法の検討が要求され、電気化学、破壊力学的手法を駆使して割れ発生に必要な化学的及び力学的条件の定量的評価への努力が続けられている。

最後に、S C C の偶発性と確率統計の方法論、あるいは信頼性解析の重要性について特に強調したい。S C C に対して、ばらつきを考慮した信頼性評価を行うためには、どのような試験を行いどのような解析手法を用いるべきかをソフトとハードの両面からの検討が必要である。現在のところ、S C C 寿命についての統計的情報が充分でなく、実験室的試験、実地双方ともに寿命分布データの蓄積を図ることが強く要望されている。破壊の予測に対して、効率的で精度の高いモニタリング技術の開発と同時に統計的処理の活用が重要な課題になると考えられる。

3 環境疲れ試験法〔I〕

3. 1 緒言及び調査目的

疲れ強さに関する環境の影響については、近年特にその重要性が認識されるようになり、研究も活発化している。対象を分野別にみても、原子力、海洋開発、発電等エネルギー関係、化学工業、一般機械構造物、交

通運輸など多岐にわたっているが、いずれも材料寿命に対する影響因子の数の多さのため、特定機器の特定環境・材料条件の組合せに対してのみ、各論的に試験研究が行われてきたように見受けられる。また事実、対象を特定して実環境模擬による試験を行わない限り、実用上意味のあるデータは得られないとする意見も、特に産業界において根強いものがある。

一方、上記の各産業分野においては、各種機器の設計、製作、保守管理などにおいて、特に最近の使用期間の長期化と、その間における信頼性保証に対する要求の高まりとを反映して、材料選択、許容応力決定、寿命予測等に利用可能な基礎的材料データの整備を希望する声も強くなってきた。

そこで本研究では現在国内各機関で行われている腐食疲れ試験の実情を調査し、対象分野、材料、実験手法等について分析し、それらの結果を充分認識して、各種現行試験法の特徴とそれらの限界を把握し、更に今後我々の進めるべき研究の方向決定に役立たせることを目的とした。

調査は日本科学技術情報センターの文献検索システム等を利用した抽出文献と、ちょうど本研究の実施時期に活動中であった日本機械学会の“環境強度と破壊の調査研究分科会”に提案・実施された腐食疲れ試験に関するアンケート調査結果⁷⁾を参照しながら行った。以下に本研究の報告書⁸⁾のおもな点を抜すいして示す。

3. 2 腐食疲れの研究対象分野

日本機械学会の上記分科会における腐食疲れ試験に関するアンケート調査は、57年1月現在で、国内にお

いて腐食疲れの研究を行っていると考えられる企業、大学、国公立研究機関に対し実施され、89件の回答を得た⁷⁾。この結果から対象分野等について分析してみると、当然のことながら文献調査の結果ともよく一致し、おおむね以下のようにまとめられた。

現在、国内で腐食疲れ試験を実施、又は近い将来実施予定の機関は相当数にのぼるが、その目的や動機は図1のようになる。全体として腐食疲れ現象そのものや、機構に関する研究が最も多く、材料特性の比較及び評価がこれに次いでいるが、前者では約 $\frac{1}{2}$ 、後者では $\frac{1}{3}$ が実環境の模擬を意図して試験環境の設定を行っている。また注目している現象としては試験片の破断

寿命、き裂伝ば速度が最も多いことは当然であるが、微小き裂の発生、合体や、ピットの発生状況も注目されており、またき裂伝ば速度に関連して、き裂の開閉口挙動が検討対象になっている。このほか電気化学的測定、フラクトグラフィの重視が指摘されよう。以上からわかるように、現段階では研究目的が設計データの取得というような実際のものであっても、試験実施過程ではできるだけ多くの情報を得ようとする探究的姿勢が目立っており、このことは腐食疲れについては未解決の問題が多いことを示唆している。

次に研究の対象機器、分野と、材料、環境の組合せについての分析結果を総合すると、図2のようになる。

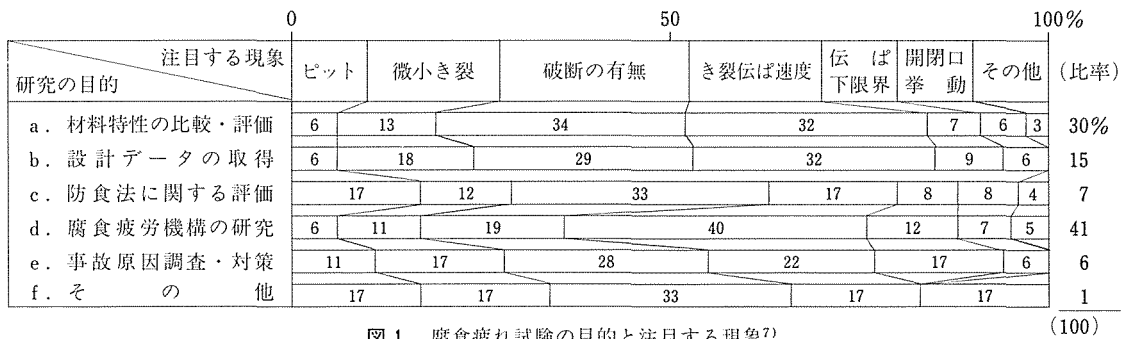


図1 腐食疲れ試験の目的と注目する現象⁷⁾。

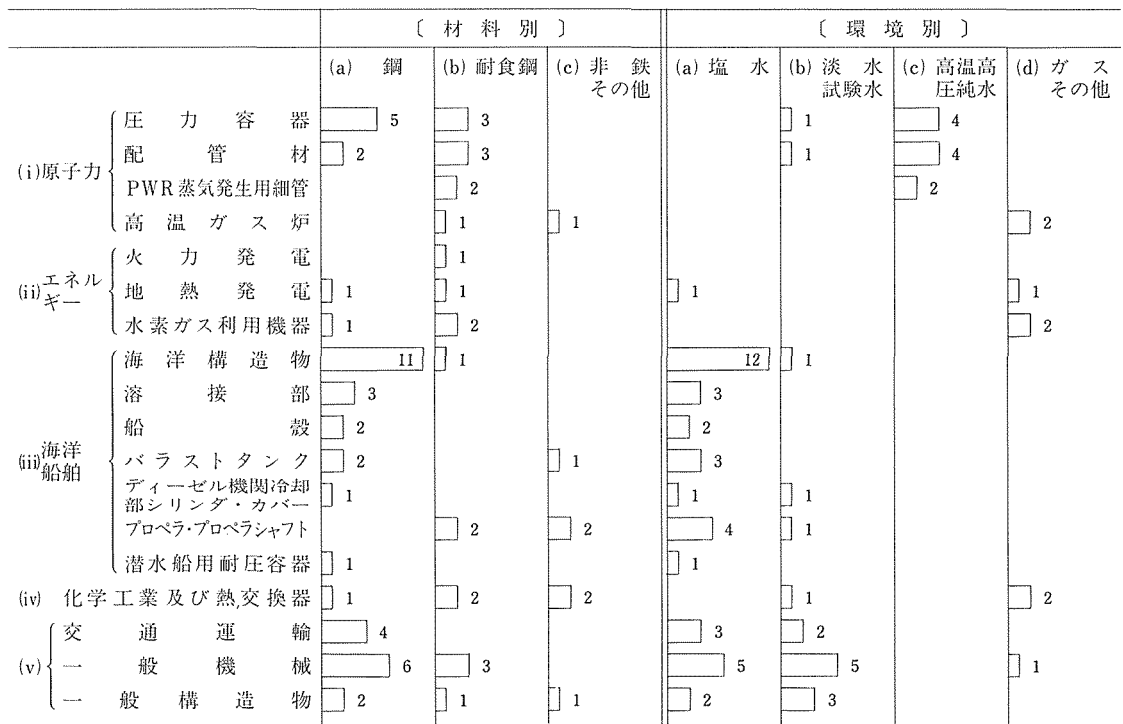


図2 腐食疲れ試験の対象分野と材料、環境⁷⁾。

図中の数字は件数分布を示しているが、一口に言って海洋、船舶関係が最も多く、交通運輸を含む一般機械、構造物、及び原子力関係がこれに次いでいる。化学工業関係は疲れが問題になる以前に交換、補修を迫られるほど環境がきびしいためか、実施例は少ない。

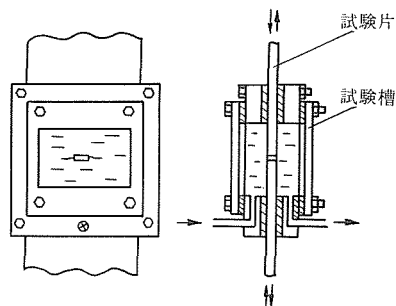
図中、左半分に材料別、右半分に環境別の分布を示した。材料としては原子力関係でSQV2AやSFVV3などの圧力容器鋼、エネルギー関係でCr-Mo 鋳鋼や耐食性鋼、海洋関係で低～高強度の各種構造用鋼が多く、その他全般にSUS304などのステンレス鋼、アルミ合金やチタン合金等の非鉄材料もみられる。また環境としては3～3.5%の食塩水や人工ないし自然海水が最も多く、塩素イオンや硫酸根の存在下でpH などを变化させた試験水、淡水がこれに次いでいる。全体を通覧すると3%食塩水や淡水環境は腐食疲労試験における参照環境として用いられているように思われる。

3. 3 腐食疲れ実験手法

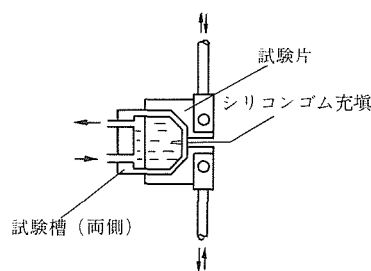
文献調査からみられた動向として、昭和50年代に線型破壊力学の概念に基づく空気中の疲れき裂伝ば試験法が確立して以来、腐食疲れの分野においてもき裂伝ば試験が多く行われるようになったといえる。実際、腐食疲れ現象は腐食という時間依存型損傷を伴うものであるから、当然疲れ損傷が作用するときの荷重繰返し速度の寿命への影響が大きい。したがって実使用条件・環境に近付けようとするほど、低繰返し速度・長時間の実験を必要とする傾向があるから、試験材料の最終破断までを見届ける必要がない、き裂伝ば速度の測定の実験は効率が良いとする考えが一般的である。

アンケート調査結果⁷⁾によれば、いわゆる寿命試験とき裂伝ば試験は、現在ほぼ半々の割合で実施されている。しかし内容を吟味すると、き裂伝ば試験は多くは軸荷重形式で0.1～1000回/分程度の繰返し速度で行われるのに対し、寿命試験は回転曲げや平面曲げが多く速度のばらつき範囲も広い。換言すれば寿命試験は繰返し数 10^8 回以上、時間にして 10^4 h以上といった長期の実験についても行われているが、それには試験コストや長時間安定性の点で勝る回転曲げや平面曲げ形式が多い。き裂伝ば速度については 10^{-11} m/cycle以下の領域まで試験している例もかなりみられる。

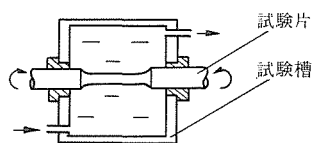
腐食疲れの実験手法についての代表例を図3に示した。これらはどれも腐食液面が大気開放となっていない例であり、かつ試験片以外の異種金属との接触がない点で、腐食液組成の維持、電気化学的実験精度の面から推奨される。なお酸素飽和の環境では、試験片表面に腐食液を直接滴下させる方式も簡便なため多く用



(a) C C T 試験片



(b) C T 試験片



(c) 回転曲げ試験片

図3 腐食疲れ実験形式の代表例。

いられている。

3. 4 小 括

以上のように、腐食疲れに関して現在、研究が推進されている分野は、1)原子力、2)海洋・船舶関係、3)交通運輸、一般機械・構造物、4)火力、地熱等のエネルギー関係、である。これらのうち、1)、4)の分野は、いずれも特定機器、特定環境・材料を前提とした実環境試験が中心であり、一部企業等で研究が行われているが、公表されにくい性質のことが多い。これに対して、2)、3)の分野は基本的に塩素イオンの存在下における水環境中の腐食疲れ問題ということができ、産

業分野の広がりからみても、極めて広範囲の技術分野に応用しうるものと考えられる。

一方、設計において問題になる材料の腐食疲れ特性は基本的に $10^4 \sim 10^5$ h オードの長時間特性と考えられるが、かかる長時間の試験によるデータの取得は現実的でないためこれを短時間試験結果から外挿推定するための方策が必要である。腐食疲れにおいても、き裂発生伝ばの観点から損傷過程を追求することは合理的と考えられるから、結局、問題は1)低応力・長時間域までを含む各速度条件下での両振り疲れき裂の発生特性、2)低 ΔK 域までを含む各速度・波形・応力比条件下での疲れき裂伝ば特性、の両面から捕える必要があろう。1)の目的のためには回転曲げや平面曲げは効率や経済性の点で好ましいものであり、2)については軸荷重の下でC T試験片を用いる形が一般性がある。

なお、従来の研究例においては腐食の電気化学的面からのアプローチは手薄であるが、これは今後の研究推進上、特に留意すべき点であろう。

4 環境疲れ試験法〔II〕(高温高压水中腐食疲れ)

4. 1 緒言及び調査目的

原子炉は高度の安全性と信頼性が要求され、設計基準にはASME Boiler and Pressure Vessel Code Sec. III⁹⁾が、また、供用中検査基準には同Code Sec. XI¹⁰⁾が制定されている。

しかしながら、Sec. IIIの疲れ設計基準のバックデータは大気中のデータに基づいており、また、Sec. XIの供用中検査基準の環境中疲れき裂伝ば速度曲線では基準曲線の信頼性に疑問が持たれている。

このような背景から、軽水炉環境を模擬した高温高压水中における腐食疲れ試験の必要性が高まり、そのための腐食疲れ試験法の確立が急務となっている。そこで本章においては、高温高压水中腐食疲れ試験法の現状と問題点を把握するとともに、標準試験法策定の可能性について検討した。

4. 2 調査方法

本調査では、下記のような国内委員会の資料及び報告書、並びにINIS文献検索及び学術論文を参考とした。

- 1) 日本原子力研究所構造安全研究委員会腐食疲労専門部会資料(1980・4～1982・7)
- 2) 日本溶接協会FRC委員会報告書「原子炉構造物の強度安全性評価法の合理化に関する研究」(昭和56年2月及び57年3月)
- 3) INIS文献検索“Mechanical Properties and

Fracture Toughness of Pressure Vessel Steels for Nuclear Reactors”

4. 3 高温高压水中腐食疲れ試験法の現状と問題点

4. 3. 1 腐食疲れ試験準拠基準

腐食疲れ試験のための基準はまだない。一般には、実施機関独自の試験方法がとられている。強いて挙げるとすれば、き裂伝ば試験仕様としてASTM E647¹¹⁾などが部分的に援用されているにすぎない。

4. 3. 2 試験片

き裂伝ば試験ではC T (Compact Tension)型試験片が圧倒的に多い。中でも板厚が1インチの1 T C T試験片は標準的ともいえるもので、広く採用されている。しかし、実機模擬の観点から試験片は大型化の傾向にあり、2 Tや4 TのC T試験片が採用され始めている。このほか、WOL (Wedge Opening Loading)試験片やC D C B (Contoured Double Cantilever Beam)試験片¹²⁾が使われている。後者は定荷重試験において、き裂長さにかかわらず応力拡大係数範囲 ΔK が一定の試験が可能である。

腐食疲れ寿命試験では、大気中試験と同様のASTM E 606の平滑丸棒試験片が用いられている。ひずみ制御試験の場合、つば付き、つば無しいずれの試験片も採用例がある¹³⁾。

試験材料としては、軽水炉一次冷却材圧力バウンダリを構成する压力容器用低合金鋼(ASTM A533B, 同A508)や配管用オーステナイト系ステンレス鋼(AISI Type 304, 316)が多い。

4. 3. 3 試験環境

軽水炉の運転時における一次冷却材の温度及び圧力はBWRではそれぞれ約559 K, 6.9 MPa, PWRでは約595 K, 15.4 MPaである¹⁴⁾。したがって、これらの模擬環境を再現するためにオートクレーブが必要となる。

オートクレーブでとくに問題となるのは荷重軸の圧力シールで、内圧を自動補償する圧力平衡型と1段シールの圧力非平衡型がある。前者は2段または3段の摺動シール部があり、それによる摩擦抵抗は30～150 kgもあって、低荷重、高応力比試験時には設定荷重への影響が無視し得ない。圧力非平衡型は圧力平衡部がないため安全面で問題がある。

実機の溶存酸素濃度(DO)はPWRで5 ppb以下、BWRでは200 ppb以下である。試験時の水質制御では一般にDOの調整は行われており、PWR環境では更に硼酸、水酸化リチウムの添加によるpHの調整がとられている。通常は市水をイオン交換樹脂に通したものを原水としているが、実機模擬の観点から蒸留水を

用いるところもある。PWR 模擬環境下での実験条件の例¹⁵⁾を表 4 に示す。

4. 3. 4 き裂長さの測定方法

高温高压水環境下の腐食疲れき裂伝ば試験におけるき裂長さの測定法についてはこれまでいくつかの方法が提案されている。それらの方法を比較検討した結果を表 5 に示す。このうち最も広く行われているのは、差動トランスの 1 種である L V D T (Linear Variable Differential Transformer) を用いて試験片の開口変位からき裂長さを求めるコンプライアンス法で、国内外で広く採用されている。しかしこの方法では、き裂長さの小さい領域でコンプライアンスの変化率が小さく、理論的には a/w (き裂長さ/試験片幅) = 0.2~0.4 の範囲で 18~9% 程度の誤差を生じるとみられている¹⁶⁾。ビーチマーク法は荷重変動、周波数変動などの方法で

表 4 PWR 模擬環境下でのき裂伝ば試験条件の例¹⁵⁾

材 料	SUS304, SUS316
試 験 片	2T-WOL, W/B=2.55
圧 力	14MPa
温 度	288℃
荷 重 波 形	荷重制御, Sine 波形
応 力 比	0.2, 0.7
き裂長さ測定法	コンプライアンス法(L V D T)
水 質 条 件	
O	< 0.1ppm
Cl ⁻	< 0.15ppm
F ⁻	< 0.15ppm
B	0~4000ppm
pH	4.2~10.5
液 電 導 度	1~40μS/cm
H	25~35cc(STP)kg
LiOH	$0.3 \times 10^{-4} \sim 3.2 \times 10^{-4}$ mol/l

表 5 高温高压水中腐食疲れき裂伝ば試験法

種 類		方 法	問 題 点
直接法	目 視 法	サファイアガラス又は石英ガラス等を光路媒体として試験片表面のき裂長さを直接測定する	○ オートクレープの改造(覗き窓)が必要 ○ サファイア, 石英の寿命が短かく, かつ高価である ○ 試験片表面の腐食のため測定精度が悪い ○ き裂のトンネリングに関する情報が不明
	ビーチマーク法	i) 荷重変動法 (Kmax 一定, Kmin を変化) ii) 周波数変動法 周波数を 1 桁程度変化させる iii) ヒートティント法 中断により環境中滞留時間を与える iv) i) ii) iii) の任意の組合せ	○ 材料及び荷重レベルにより影響をうける ○ き裂のトンネリングによりき裂長さ測定に誤差を生じる ○ 荷重変動, 周波数変動, 中断等の影響がある
間接法	コンプライアンス法	i) 差動トランス法(D T F) ii) クリップゲージ法 iii) レーザー法 レーザー光により開口変位を測定	i) き裂長さが小のとき測定精度が悪い ii) 寿命が短かい iii) 装置が高価
		耐高温水用ひずみゲージを試験片背面に溶接し, ひずみ測定を行う	○ 試験片ごとにひずみゲージが必要で高価 ○ 寿命が短かい ○ 測定精度は良い
	電気ポテンシャル法	〇 数十アンペアの D C を試験片両端に通す 〇 測定端子は試験片に溶接又はネジ止めする	○ 水質に及ぼす電極・電源の腐食の影響を考慮する必要がある ○ オートクレープ内での電気配線のフレキシビリティをよくする
		〇 A C を用いる 〇 低電圧で可能 〇 高周波のものがよい	○ 交流電流のため試験片表面の酸化膜の影響をうけやすい ○ 実験条件による再現性が悪い
	超音波法	試験片の一端をオートクレープのフタ板に直結し, 外から Probe を移動させ, き裂成長によるエコーの変化を測定する	○ 測定精度が悪い (Probe の大きさに依存) ○ Probe 移動用の特殊な装置が必要 ○ 高価である

き裂破面にコントラストを付け、試験後破面のピーチマークからき裂長さを求める方法である。しかし、高温高压水中のピーチマークは大気中試験ほど明瞭でなく、誤差を伴いやすい。大気中試験で信頼性のある背面ゲージ法や電気ポテンシャル法はひずみゲージの開発や電氣的絶縁の面でまだ今後の問題を残している。

4. 3. 5 ひずみの検出方法

高温高压水中の疲れ寿命試験、特にひずみ制御低サイクル疲れ試験で採用されているひずみ検出法とその問題点を表6に示す。ひずみ検出器はき裂伝ば試験の場合と同様のものが利用されている。

4. 3. 6 データ解析法

き裂伝ば速度 da/dN の求め方には a) Secant 法, b) Spline function 法, c) 統計的手法, d) Incremental 法などがある。腐食疲れ試験特有の方法や問題は特になので、ここでは触れない。

4. 3. 7 その他の問題点

腐食疲れ試験では、き裂先端の電気化学的な挙動と疲れ挙動の相関を把握する目的で腐食電位の測定が試みられている。その測定法には、a) クーボン試験法, b) 電気抵抗法, c) 分極抵抗法, d) クーロスタット法などがある¹⁷⁾¹⁸⁾。実際にはオートクレープ中の試験片の絶縁低電導度環境(BWR)、照合電極の寿命等の問題か

ら、高温高压水中で長時間安定に測定することはかなり困難が伴う。内部照合電極として銀/ハロゲン化銀電極が 300℃ までの高温高压水中の分極曲線の測定に使用できそうである¹⁹⁾。

4. 4 小 括

原子炉一次冷却系を模擬した高温高压水中の材料のき裂伝ば挙動に及ぼす主要な因子としては力学的因子と環境的因子があり、前者では応力比、繰返し速度、波形、初期 ΔK 、負荷・停止・再負荷効果、き裂閉口等が、また後者では温度、溶存酸素濃度、電導度、pH、腐食電位等が考えられる。同環境下のき裂伝ば挙動はこれらの因子がからみ合い、極めて複雑な現象で、き裂伝ば速度データは数倍から十数倍のばらつきを示すことがある。

このようなばらつきの原因として材料的因子、力学的因子、環境的因子及びデータ処理過程における誤差等が考えられ、特に環境的因子の影響は無視し難いと推察される。環境因子の中では溶存酸素濃度が最も有力であるが、き裂伝ば速度にあまり影響しないという報告もあり、同因子も含めき裂伝ば速度に及ぼす環境因子の影響については必ずしも明らかになっていない。

また、高温高压水中のき裂長さの測定は必然的にコンプライアンス法や電気ポテンシャル法のような間接測定に頼らざるを得ないが、これらの方法におけるき

表6 高温高压水中腐食疲れ試験におけるひずみ検出法

ひずみ検出法	検 出 器	方 法	問 題 点
ナイフエッジ方 式	差動トランス(DTF)クリップゲージ	試験片平行部にナイフエッジを有するサファイア、石英等の棒を押し当ててひずみを検出する	○ オートクレープの内容積を大きくする必要がある ○ ナイフエッジによるきずがき裂のスタートとなる ○ 流水等の振動の影響を受けやすい
ツバ間方式	ひずみゲージ(耐高温水用)	試験片平行部を挟む両端に環状のツバをつけ、これを標点とする	○ 試験片平行部の実際のひずみとツバ間のひずみとで誤差を生じるので予め両者の較正が必要 ○ 検出器を2台用いて平均ひずみの検出を行わなければ精度が悪い
ひずみ検出器取付方法		方 法	問 題 点
オートクレープ内部方式		検出器をオートクレープ内に設置し電気信号を取り出す	○ オートクレープの内容積を大きくする必要がある ○ 耐高温水用の検出器が高価である
オートクレープ外部方式		ひずみをロッドを介して外部にとり出し検出器と接続する	○ 測定精度が悪い ○ 摺動抵抗のため、測定値の補正が必要
		オートクレープのフタ板外部にとりつけられためくら細管内に、ロッドを介してひずみを高温水の状態のまま引き出し、細管の外側につけたDTFを用いてひずみを検出する	○ オートクレープの改造(細管)を要す ○ 測定精度が悪い ○ 流水等の振動の影響を受けやすい

裂長さの較正方法, 例えば, 試験片表面のき裂長さあるいはピーチマークから求めたき裂長さによる較正には, クラックトンネリング等の無視あるいはピーチマークコントラストの低さ等の問題があり, 較正式の設定の不統一とも相まって, ばらつきの大きな原因をなしているものと考えられる。

このように高温高压水中の材料のき裂伝ば挙動は多くの影響因子や試験法によってばらつきが避け難く, コンプライアンス法を主体とした間接的測長方法には越え難い限界がある。それゆえに, 大気中における標準的き裂伝ば試験法である ASTM E647 のような ASTM 規準とはなじみが悪く, オートクレープ内き裂伝ば試験に関する規準, コード類の制定が望まれている。現状は, しかし, 標準試験法として信頼性, 再現性, 普遍性を兼ね備えるものはなく, これを打破するためには何よりもまず精度の高い測長技術や試験法の確立が急務であると考えられる。現在, 国際的には, ICCGR 委員会 (International Cooperative Group on Cyclic Crack Growth Rate) が, また, 我が国においても日本原子力研究所構造安全研究委員会腐食疲労専門部会が国内十数機関の参加を得て, 試験法及び試験条件をできるだけ統一したラウンドロビンテストを推進中であり, それらの成果が期待される。

5 高温腐食試験法

5. 1 緒言及び調査目的

高温腐食はボイラ, ガスタービン, 石油精製など多くの機器, プロセスにおいて非常に大きな損傷原因であり, その各々に対して, 環境調節, 表面処理, 材料開発などの対策がとられている。これらの機器における材料選定, 寿命予測のためには高温腐食試験が必要であるが, 現在のところ実機との対応を保証し, 更に寿命予測にまで使えるような試験法は確立されていない。本調査研究の目的はこれまでの高温腐食試験法を概括し, 実機との対応のよい試験法を確立するための方法を模索することにある。

5. 2 高温腐食試験法

5. 2. 1 実機試験

- (a) 候補材料で実機を作り運転
- (b) 実機の一部を候補材料で作って運転
- (c) 実機内に候補材料の試験片を挿入して運転

以上の方法は最も直接的であるが, 時間的にも費用の点でも現実的でない。

5. 2. 2 実機に近い環境での試験

実機試験は理想ではあるが実際には実行が困難であ

る。しかし空気中で耐酸化性のよい材料が, S や溶融塩などを含む環境でも耐食性であるとは限らないので, 実験が容易でしかも実機に近い環境で試験することが望ましい。

(a) バーナリグ試験

目的とする燃料を燃した燃焼ガスを反応管の中に吹き込み, 管内の試験片の腐食試験を行うものである。試験条件はできるだけ実機環境に近づけるのが望ましいが, 特に温度と塩類の存在が重要である。まず温度については必ずしも高温ほど腐食が激しいとは限らない。Al₂O₃ スケール生成型合金では, 中間温度で腐食速度が最大になることがある。このような場合には温度を上げても加速試験にならない, 塩類の影響はさらに大きい。燃焼ガス中に NaCl, Na₂SO₄ などの塩類が存在する場合には, Al が多く, Cr 量の少ない合金の耐食性はよくない。したがってリグテストに際しては塩類の影響に注意する必要があるが, それは Cr 含量の少ない合金については特に重要である。

(b) 塩類塗布試験

あらかじめ試料表面へ Na₂SO₄, NaCl などを塗布してから加熱する方法である。雰囲気は空気や O₂ が用いられることが多く, リグテストよりは実環境から離れているが, 実験法としては, はるかに簡単なのでしばしば行われる。この方法による結果はリグテストの結果と多少の相違はあるが, 大体の傾向は把握できる。ただし塗布した塩が反応によって消費されたり, 揮発してしまう可能性があるので, 長時間テストを行う場合には, 時々塩を塗り直す必要がある。また Na₂SO₄ と NaCl を混合塗布した場合, NaCl が先に揮発して混合比が大きく変る可能性が大きい。

(c) 溶融塩浸漬試験

るつばに塩を入れて加熱, 溶融し, その中へ試片を浸漬する。塗布試験のように試験中に塩がなくなるといったことはない。しかし塩の組成, 雰囲気, 温度により腐食速度は著しく異なる。すなわち, Na₂SO₄ と NaCl が共存し, 雰囲気に SO₂ が含まれ, 温度が 650~850℃ という条件のとき, 非常に激しい腐食が起こる。したがって目的とする実機の環境を充分考えて試験しなければならない。

(d) ソルトシャワ試験

試片を縦型炉内でゆっくり回転しながら加熱し, 塩の粉末を連続あるいは間歇的に炉の上部より落下させる。したがって, 試片は常に所定の組成を有する塩と接触することになり, 塗布や浸漬試験より実環境に近い条件を作りやすいと思われる。

表 7 Ni 基, Co 基合金の酸化挙動

(900℃, Na₂SO₄ を塗布した場合としない場合の放物線速度定数 k_p の比較)

合 金 名	$K_p, g^2 m^{-4} s^{-1}$		塗布厚さ mg cm ⁻²	単位塗布厚さ当り $K_p^{(SO_4)}/K_p^{(oxid)}$
	塗布せず	塗 布		
B1900	3.3×10^{-3}	1.7	0.87	605
MAR-M 421	1.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	0.64	6.3
MAR-M 246	5.6×10^{-3}	6.2×10^{-1}	0.86	130
MAR-M 432	9.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}	0.51	2.8
IN 713LC	1.6×10^{-3}	3.5	1.48	151
IN 738	8.5×10^{-3}	8.3×10^{-3}	1.52	0.63
IN 939	2.4×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.63	0.9
Udimet 710	4.9×10^{-3}	1.1×10^{-2}	1.16	1.9
MAR-M 509	2.1×10^{-3}	5.8×10^{-3}	1.84	1.5
X-40	5.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	0.93	0.4

表 8 Ni 基合金の相対腐食度 (IN 738の腐食度を 1 とする)

合 金 名	腐 食 度 (IN 738 = 1)	含 有 量 (w/o)		
		Cr	Al	Ti
IN 713 LC	35.6	12	5.9	0.6
Nim 105	5.2	14.5	4.2	1.2
MAR-M 246	10.2	9	5.5	1.5
MAR-M 002	6.4	9	5.5	1.5
MAR-M 421	3.2	15.8	4.2	1.8
U-700	3.1	15	4.3	3.5
IN 738 LC	1	16	3.4	3.4
IN 738+1.5%Y ₂ O ₃ (微細結晶粒)	0.6	16	3.4	3.4
IN 738+1.5%Y ₂ O ₃ (中間結晶粒)	0.7	16	3.4	3.4
U-500	1.2	18	2.9	2.9
IN 792	1.9	12.5	3.2	4.2
MAR-M 432	1.8	15.5	2.8	4.1
IN 853	1.2	20	1.5	2.5
Nim 80 A	1.2	19.5	1.3	2.5
U-700	0.9	18	2.5	5.0
IN 939	0.8	23	1.9	3.7
IN 597	1.	24.5	1.5	3.0
Nim 90	1.5	19.5	1.4	2.4
IN 587	0.6	28.5	1.2	2.3
Nim 81	1.1	30	1	2

試験時間: 300 h

速 度: 100m/s

Na: 15ppm

圧 力: 約 1 気圧

S 含有量: 0.3~0.4%

V: 5 ppm

(e) 各試験法の比較

表 7²⁰⁾ は Na₂SO₄ だけを塗布した試料を O₂ 中で加熱した時の腐食速度を示す。この表と表 8²¹⁾ (バーナリグテスト) とから共通の合金を選んで腐食速度の順に整理すると、両者とも IN939<IN738<MAR-M432<MAR-M421<MAR-M246<IN713LC であって完全に一致する。一方、NaCl が共存すると結果に差が現れる。その一例を図 4²²⁾、図 5²²⁾ に示す。図 4 は

Na₂SO₄-NaCl 混合塩を塗布して空気中で加熱したときの腐食侵入速度を示す。また図 5 はやはり Na₂SO₄-NaCl を塗布し、リグテストを行った結果を示す。両者とも 713C の耐食性が最も悪い点を除いて、合金の順位は一致しない。試験結果の一致しないことが多いのは表 9²³⁾ からも読みとれる。結局、環境が複雑になると、試験法が異なる場合は勿論、同一試験法であっても一致した結果が得られなくなることがわかる。そして、環境

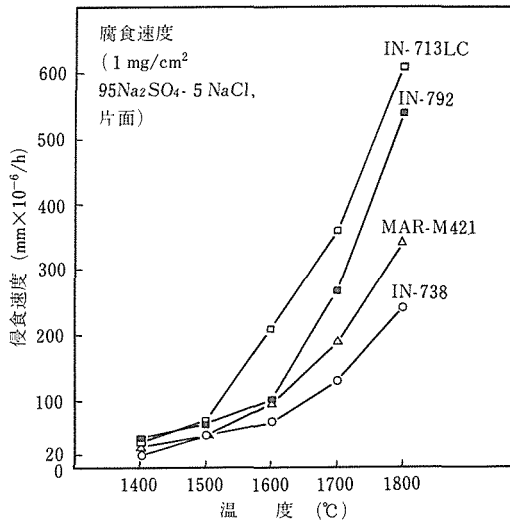


図4 Na_2SO_4 -5%NaCl を塗布して空气中で加熱した時の腐食速度(侵食深さで表示)。

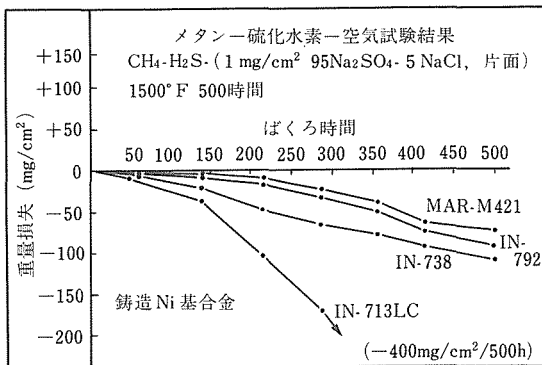


図5 リグテストの結果(燃料は $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{S}$ 、塩はあらかじめ試料に塗布しておく)。

として特に厳密に制御すべきものは NaCl 量, S 量, 温度であるように思われる。

5. 2. 3 評価法

どういう量により腐食速度を評価するかは重要な問題である。

(a) 重量変化

多くの場合, まず第1に測定される。測定も簡単で時間変化も追跡できるが, スケール成長による重量増加と, スケール剥落による減少との差しかわからないこと, 腐食物の侵入深さがわからないことなどの欠点がある。

(b) 金属損失量

実験終了後, スケールを完全に除いて重量減少を測る。粒界などの侵食深さがわからない。

(c) 金相学的な評価

試料断面について, 粒界などの侵食深さ, 内部酸化, 脱・浸炭, Cr 欠乏層などを測定する。最終的な評価としては是非必要である。しかし数値的に表すには精度が悪い。またある断面しか観察できないのも欠点である。

5. 2. 3 空气中断続酸化

実験としては空气中で行うのが最も容易である。したがって, 空气中での実験結果が実環境中での耐食性にどの程度対応するかということが大きな問題になる。サーマルリアクタ候補材料を大気中で10h づつ10回酸化したときの耐酸化性は, 排ガス中での耐食性と非常によく対応している²⁴⁾。空气中断続酸化とリグテストとの対応²⁵⁾²⁶⁾、空气中断続酸化と浸漬試験の結果²⁷⁾、シャワテストの結果と空气中の結果²⁷⁾などもよく対応している。

以上のように, 空气中断続酸化は耐食性を評価するための有力な手段であり, 今後さらに研究すべき試験法であると考ええる。

表9 各種の試験法による4種の合金の耐食性の比較

合金名	耐 食 性*					
	N P L 低速リグ 850°C 0.16% S + 500ppm 海水		SNECMA 低速リグ 850°C		SULZER 高速リグ 850°C 0.4% S + 5ppm Na + 5ppm V	COLE DES MINES NaCl スポット試験 0.5mg. cm ⁻² 900°C air
	200h データ	1400 h データ	0.25% S のみ	0.25% S + 5ppm NaCl	Na V	air + 200ppm SO ₂
IN 597	2	4	3	1	1	—
IN738LC	1	2	2	2	2	1
IN713LC	3	1	4	3	3	2
IN 100	4	3	1	4	—	3

* 1 は最良を示す。

5. 2. 4. 連続酸化

古くから行われており、腐食に関連する諸因子（材料組成や pO_2 など）の影響の研究手段として有用である。近年、酸化中でのスケールの割れと高温腐食速度の間に密接な関係のあることが認められ²⁸⁾²⁹⁾、スケールの割れの検出が材料の高温腐食性の推定に有用であることが示唆された。

5. 3 小 括

1) 自動車排ガスのように比較的精製された燃料を燃焼した廃ガス中では、材料の耐食性の順位、またある場合には材料の寿命を空気中断続酸化の結果からある程度予測できそうである。積極的にこの試験法の研究及び実機との対応を検討する必要があるであろう。

2) 溶融燃焼灰の付着した環境を模擬した条件でも、ややマイルドな条件（例えば NaCl が存在しない条件）では高温腐食試験法間の相互の対応はよい。しかし高温腐食を加速するため、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ 系溶融塩が存在し、しかもガス雰囲気中に S 化合物があるような激しい腐食環境中で試験すると、合金の耐食性に差がなくなったり、耐食性の順位が逆転する危険性がある。

3) 腐食試験に際しては目的とする実機の環境を十分に模擬する必要がある。特に塩類の組成、ガス雰囲気中の S 化合物、温度が重要である。

4) 酸化皮膜の割れ頻度と高温耐食性との間にはよい対応がある。したがって合金の耐食性の評価法の1つとして、高温酸化中の酸化皮膜の割れの測定が考えられる。高温酸化中の酸化皮膜の割れを検出する簡便な方法を開発する必要があるであろう。

6 エロージョン / コロージョン試験法

6. 1 緒言及び調査目的

「エロージョン」はASTM規格によれば「キャビテーション」又は液滴や固体粒子の衝突により局部的、衝撃的な機械的外力を受けて材料表面が徐々に脱離する現象を言い、化学的要因による脱離は含めない」と定義されている。一方、「コロージョン」はUhligによれば「環境と化学的又は電気化学的反応を起こすことによる金属の損傷」と定義されている。エロージョン / コロージョンはエロージョンとコロージョンが同時に進行している現象であり、一般にはこれらが同時に進行するときに受ける材料の侵食量は、独立に進行しているときに受ける損傷量の和より大きい。エロージョン / コロージョンをこのように定義すると、どのような現象がこの中に含まれているかが問題になる。前記のエロージョンの定義に従うと乱流腐食(turbulent

corrosion)や擦過腐食(fretting corrosion)はエロージョンの定義に含まれなくなる。しかしFontana & Greeneはエロージョン / コロージョンの分類の中に、乱流腐食、衝突浸食(impingement attack)、キャビテーション侵食(cavitation attack)、擦過腐食を入れている。このようにエロージョン / コロージョンにどのような現象までを含めるかは研究者により一定していない。しかし実際にはエロージョン / コロージョンを広く考え、任意の機械的外力の作用により腐食が加速される現象と解釈するのが便利である。

このようなエロージョン / コロージョンが問題になる部材としては次のようなものがある。

配管系のベンド部、T字型部、エルボ、バルブなど、ポンプ、ブローア、遠心分離機、攪拌機、プロペラ、インペラ、復水器及び加熱機の熱交換器、オリフィス、タービン翼、ノズル、ダクト、蒸気輸送系統、スクレイパ、カッター、粉碎機、製粉機、バッフル、ウェアプレート、スプレー装置など。

さて、このような機器に液滴や固体粒子が衝突してエロージョン / コロージョンを生ずる場合、その粒子のエネルギーや衝突角度によって起こる現象が異なる。例えば、固体粒子のエネルギー、硬さ、形状、衝突角によっては、表面の保護性皮膜を破壊し、腐食を加速するようなエロージョン / コロージョンを起こすし、またある場合には金属表面に延性破壊、疲労破壊、脆性破壊などを起こす。しかしこれらの損傷機構を充分説明するような理論はまだ提案されていない。またこれに対応して材料の耐エロージョン性を代表する物性値として、融点、引張り強さ、硬さ、降伏点、疲れ限界、加工硬化度などいろいろ検討されたが、現在のところ単一の材料物性値で耐エロージョン性を代表させることはできない。したがって明確なエロージョン / コロージョンの機構に基づいた試験法を求めることは現在のところ不可能である。

更に、固体粒子の衝突によるエロージョン / コロージョン損傷を試験する場合、固体粒子を含んだ流体を板状試験片にある角度で衝突させるが、試験片を置くことによって流れが乱れるため固体粒子は必ずしも試験片と所定の角度で衝突しない。例えば $5\mu\text{m}$ の粒子を 100m/s の空気流で運び、 45° で板に衝突させた場合、僅か44%の粒子しか 45° では衝突していないと計算されている。また $10\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を 52m/s の速度で運んだとき、僅か $\frac{1}{3}$ の粒子しか実際には板に衝突しないことが実験的に明らかにされている。

以上述べたようにエロージョン / コロージョンは研

究者によって定義も異なり、含める現象も異なる。またそこで起こっている現象は明確でなく、単一の材料特性と関連づけることはできない。更に試験の際、試験料を置くことによって流線が乱れるため実際条件を規定することがむづかしいなどの問題点がある。

本調査研究は石炭液化ガス化を念頭に置きながら、これまでのエロージョン/コロージョン試験法を分類し、問題点を抽出することを目的としている。

6. 2 エロージョン/コロージョン試験法

6. 2. 1 実機またはパイロットプラント試験

実機の一部またはパイロットプラントに候補材料の部材を組み込み試験する。また実機にサイドループをつけ試験ループとする。実機またはパイロットプラントの流れの中へ試験片を装着する。これらの方法は最も直接的で実用環境に近いので、得られたデータはそのまま材料選択や装置設計のための基礎データになりうる。しかし大型の装置、大量のスラリなどを必要とするので、時間的にも費用の点でも常用の試験法にはなり得ない。

6. 2. 2 テストループ又はバーナリブ試験

できるだけ実機に近い環境を作り、その中に試験片を置いて試験する。この場合には試験条件の設定が実機又はテストプラントより広くとることができ、ある程度の加速も可能である。しかし、例えば石炭液化用材料の試験において、装置設計に使えるデータをとるためには最底2"パイプでループを作る必要があるといわれており、しかもループの場合には循環使用により固体粒子が摩滅するために、スラリ特性が変わってしまう。したがってこの場合にもかなり大量のスラリや排ガスの処理を必要とする。この場合の試験条件は複雑なため、エロージョン/コロージョン機構解明のためのデータの基礎的解析は困難である。

6. 2. 3 ダクトの中に流体を流し、その中に試験片を置いて試験する方法(流動法)

この方法では、粒子速度、粒子濃度、試験片温度、衝突角などを容易に制御することができ、また流体の流線もある程度解析可能である。したがってエロージョン/コロージョン機構の解析、材料因子の解析などに必要なデータを採取し、材料評価をすることが可能である。しかしこのデータを直ちに装置設計の基礎データとすることはできない。またこの場合にも比較的大量のスラリや排ガス処理が必要になる。

6. 2. 4 ノズルより流体を噴射する方法(噴流法)

これには粒子を含む場合と含まない場合がある。固体粒子を含まない場合にはキャビテーション浸食が起

こる。固体粒子を含む場合には流体速度、粒子速度、粒子濃度、粒子温度、衝突角などを制御することはできるが、流動法ほど厳密でなく、流線の解析も困難になる。しかし、流動法に比較して使用する流体は少なく、簡便な方法であるので、材料の評価法としては有効な方法であろう。

6. 2. 5 ポット試験又は攪拌・回転試験

これはポットの中に流体(固体粒子を含む場合と含まない場合がある)を入れ、その中で試験片を回転し、流体を攪拌する方法である。固体粒子を含まない場合には流動腐食が起こる。流体つきまわりが大きいため、試験片上の流速がわからず、粒子濃度、衝突速度なども不明である。したがってエロージョン/コロージョン機構や材料因子の解析は困難であるが、手軽であるため材料評価の簡便法として使用される。

6. 2. 6 磁歪振動法

固体粒子を含まないときはキャビテーション侵食、固体粒子を含む場合は粒子衝突エロージョン/コロージョンが起こる。この場合にもポット試験法と同じように、流速や粒子速度、衝突数、角度などの条件がわからないため、機構や材料因子の解析が困難である。しかし非常に手軽に行えるので材料評価の簡便法として使用される。

6. 2. 7 その他

円板試験料を流体中で回転する方法、狭い間隙中に流体を高速で流す方法、円い孔に棒を通し、押しつけながら回転させるフレッティングコロージョン試験など、個々の目的に応じて多くの試験法が考案され使われている。

6. 3 小 括

1) 材料選択及び装置設計の基準となるデータをとるためには、実機試験又はある程度大型のパイロットプラント、テストループ又はバーナリブなどによる試験が必要である。このときの試験条件はなるべく実機の条件に近付けるため、複雑であり、エロージョン/コロージョン機構の基礎的解析は困難である。

2) エロージョン/コロージョン機構の解析及び材料因子の解析を行うためには、流動法が最も適しているように思われる。この方法は流線の解析もある程度可能であり、試験条件を最も厳密に規定できそうである。しかし比較的大きな装置と大量の流体を必要とする。

3) 噴流法は流動法に比較して簡便な方法であるが、材料の評価法として有効であろう。

4) ポット試験法、磁歪振動法などは手軽に行えるので、材料評価の簡便法として有効であろう。

7 おわりに

以上、各分野について調査を行ってきたが、たまたま時を同じくして同様の試みがいくつかの学会によっても行われていたり、又は行われようとしている。このことは、これまで比較的整理されていなかったこれらの環境強さ試験法について、その必要性から、今一度認識し直そうとの動きがでてきている証拠であり、本報告もそれらに伍して、将来の研究進展の助けとなれば幸である。

参 考 文 献

- 1) Parkins, R. N.: Br. Corros. J., 7 (1972), 15.
- 2) Green, J. A. S. et al.: "Hydrogen Effect on Behavior of Materials", (1976), 200, [AIME].
- 3) 岡田秀弥, 阿部征三郎, 村田朋美: 第24回腐食防食討論会予稿集, (1977), 21.
- 4) ASTM Standards C692-77.
- 5) 学振129委員会: "鋼の環境強度と破壊に関する共同研究 第2回 R. R. T. 報告書", (昭和58年6月).
- 6) Parkins, R. N. et al.: Br. Corros. J., 7 (1972), 154.
- 7) 環境強度と破壊の調査研究分科会報告(委員長北川英夫), 日本機械学会, (1983).
- 8) "環境強さ試験法に関する調査研究報告書", 金属材料技術研究所, (1982).
- 9) ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section III, "Nuclear Plant Components", ASME, (1980).
- 10) ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section XI, "Rules for In-Service Inspection of Nuclear Power Plant Components", ASME, (1980).
- 11) ASTM E647 "Tentative Test Method for Constant-Load-Amplitude Fatigue Crack Growth Rates above 10^{-8} m/c", Annual Book of ASTM Standards, Part 10, (1978), 703.
- 12) 辻 宏和, 中島 甫, 近藤達男: JAERI-M9969, 日本原子力研究所, (1982).
- 13) 日本溶接協会FRC委員会: "原子炉構造物の強度安全性評価法の合理化に関する研究", JWES-AE-8103, (1981).
- 14) 例えば, 通商産業省資源エネルギー庁編: "原子力発電便覧", 電力新報社, (1974).
- 15) Banford, W. H.: Trans. ASME, J. Presssre Vessel Technology, 101 (1979), 73.
- 16) Ballinger, R. G., et al.: IAEA Specialist Meeting on Subcritical Crack Growth, Freiburg. (1981). FRG.
- 17) 長谷部裕之, 鈴木雅行, 佐藤倫子, 菅野憲一, 佐藤祐一, 石倉 武, 宮崎松生: 防食技術, 30 (1981), 565.
- 18) 佐藤祐一: 日本金属学会会報, 21 (1982), 417.
- 19) 杉本克久: 防食技術, 29 (1980), 521.
- 20) Johnson, D. M., Whittle, D. P. and Stringer, J.: Corros. Sci., 15 (1975), 721.
- 21) Huber, H.: Conf. High Temp. Alloys Gas Turbines, (1978), 251.
- 22) Stetson, A. R. and Moore, V. S.: Pap. ASME No. 74-GT-146, (1974), 1.
- 23) Just, Ch.: Conf. High Temp. Alloys Gas Turbines, (1978), 147.
- 24) 岩田徳重, 川本 普, 北条信良, 辻 勝之, 浅野謙一, 伊藤和俊: 三菱重工技報, 14 (1977), 664.
- 25) Lowell, C. E. and Probst, H. B.: NASA TN D-7705.
- 26) Barrett, C. A., Johnston, J. R. and Sanders, W. A.: Oxid. Met., 12 (1978), 343.
- 27) Corti, C. W., Coupland, D. R. and Selman, G. L.: Plat. Met. Rev., 24, No. 1 (1980), 2.
- 28) Johnson, J. B., Nicholls, J. R., Hurst, R. C. and Hancock, P.: Corros. Sci., 18 (1978), 527.
- 29) Johnson, J. B., Nicholls, J. R., Hurst, R. C. and Hancock, P.: Corros. Sci., 18 (1978), 543.

研 究 発 表

(誌上)

- 1) 環境強さ試験法に関する調査研究報告書, 金属材料技術研究所, (1982).

連続底吹製錬炉の試作*

工業化研究部

渡辺敏昭，本多均一，三井達郎，古牧政雄，

福沢安光，松本文明，笠原 章，尾形 智

昭和56年度～昭和60年度

要 約

工業化研究部で開発研究が進められている連続製鉄プロセスにおいて、重要な役割りを担う連続底吹製錬炉を製作するため、各種の底吹炉及び底吹ノズルを試作し、基礎実験を重ねて設計、製作に必要な技術的ノウハウの蓄積を行った。

バッチ式底吹炉による基礎実験を行って、炉の構造、耐火物の材質の選定と築造、底吹ノズルの構成、ノズル冷却流体の選定と制御法、底吹炉の操業法等に関する知識を得た。これらに基づいて、溶湯滞留量 300 kg の連続底吹製錬炉を設計・製作し、3 t の溶鉄を 50 kg/min 流通させる実験プラントを構成した。本プラントでは溶鉄の連続選択酸化反応、すなわち、脱珪反応、脱ニオブ反応をそれぞれ分離して行わせる操業実験を実施して所期の目的をほぼ達成した。

1 緒 言

近年、転炉製鋼工程において酸素を炉底から吹込む底吹法、あるいは上から酸素、炉底から酸素・不活性ガス等を吹込む複合吹錬法といわれる技術の実用化が計られつつあるが、この方法の特徴は従来の LD 転炉法に比べ、鋼浴の攪拌が充分に行われ、製鋼反応を平衡に近づけることにある。

高張力鋼，ステンレス鋼，超合金等に添加され、石油・天然ガスのパイプライン材料，宇宙開発材料，海洋開発材料及び原子力材料等に使用されているニオブは、現在、全世界の94%がブラジル産で占められているが、このような有価希少元素の地域的偏在は、100%輸入に依存し、将来の需要の拡大が見込まれている我が国にとって、供給源の確保という観点から好ましくない。

中国にはニオブその他の特殊元素を含む鉄鉱石が10億 t 以上埋蔵されているといわれ、有用資源の回収を経済的に行う製錬技術の確立が望まれている。

工業化研究部では連続製鋼法，連続溶解還元法等の研究を通して製鉄体系の連続化に努めてきたが、現在、中国との共同研究として、溶鉄中のニオブ等有価元素

の回収を行う連続製錬法を開発中である。本研究においては少量(0.16%)の有価元素を効率よく回収するため、製錬炉には底吹法を採用することが最も適切であるとの判断から、1979年より実験用底吹製錬炉の試作を開始した。

これまでに 3 t の溶鉄を 50 kg/min で連続供給する規模の連続脱ニオブ実験を実施して、ほぼ所期の目的を達成し、更にプロセスの開発を進めている。本報告は実験用連続底吹製錬炉と底吹ノズルの試作と製作結果について述べる。

2 底吹製錬炉の設計方針

連続底吹製錬炉の試作の目的は、当研究部における連続プロセスのレイアウトに組入れて、操業実験に使用する規模の炉を開発し、製錬反応の効率向上と特定元素の選択的製錬反応の機能をもたせ、スケールアップ、実用化に必要な基礎知識を得ることにある。

本炉の容量は溶鉄の滞留量を 300 kg，流通量を 50 kg/min とし、炉底に 2 重管ノズルを設け、外管から冷却流体を送ってノズル及び周囲の耐火物の保護を行う。ノズル直上の温度は 2000℃ 以上に達するため、ノズル周囲の冷却技術の確立は連続操業を安全に行う上で重要な課題である。

本炉のような連続底吹炉に関する炉の構造，耐火物，ノズル，操業法等の詳細な公開情報は、現在非常に乏

* 特別研究，ニオブ等特殊元素を含む鉄の製錬技術に関する研究（昭和56年度～昭和60年度）に関連する技術報告。

しいため、各種のバッチ炉を試作して基礎実験を重ね、基本的な段階から設計に必要な技術的資料の蓄積を進めることにした。

3 バッチ式底吹製鉄炉による基礎実験

3.1 B-1型炉の試作と基礎実験

底吹精錬炉の炉内における製鉄反応、炉壁及び底吹ノズル周囲の耐火物の損耗、操業法等の概要を把握するため、図1に示すバッチ式底吹製鉄炉(B-1型炉)を試作し、4回の基礎実験を行った。

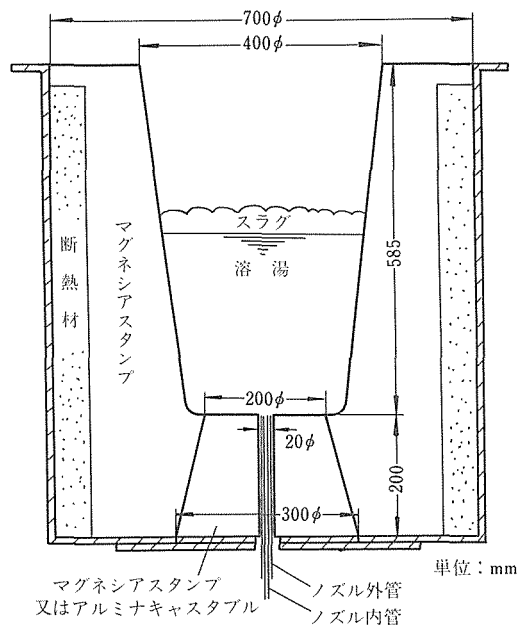


図1 B-1型底吹製鉄炉。

3.1.1 炉の構成

本炉の形状は円筒形とし、容量は溶銑量150kgである。この時点では、底吹法による脱磷の実験を意図したので、耐火物は塩基性操業を考慮してマグネシア・スタンプ材を使用し、断熱材で裏打ちした。底吹ノズルの周囲はマグネシア・スタンプ材(後にハイアルミナ・キャストブルも使用)を使用してノズルと一体構造とし、炉底から容易に交換できる構造にした。

3.1.2 底吹ノズルの構成

底吹ノズルは当初1本、後に2本設置し、前述のように2重管構造にして、内管から酸素とCaO粉を、外管からノズル冷却流体として窒素(後に灯油)を供給した。ノズルの先端から30mmの位置にCA熱電対(0.65mmφ)を取り付けて、温度上昇によるノズルと周囲の耐火物の溶損状況を監視した。ノズルの材質は、内管は銅、外管はステンレス鋼で、内管の径は4.8mm、

内管と外管との間のクリアランスを0.5mmに設定した。本炉に供給する酸素、造滓剤(CaO粉)、冷却流体(窒素又は灯油)等の供給系統を図2に示す。

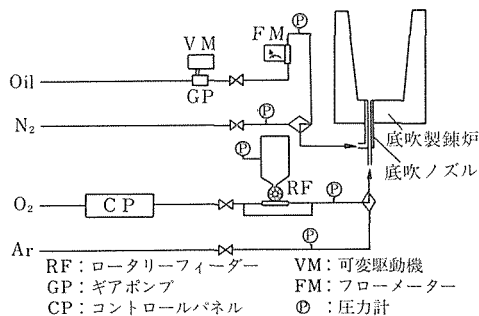


図2 B-1型炉の酸素・造滓剤・冷却流体の供給系。

3.1.3 実験方法

炉内はあらかじめガスバーナーで1000~1100℃に予熱しておき、ノズルを保護するために外管から窒素を0.01Nm³/min程度供給した。内管には取り口の都合からアルゴンを通して、注湯直前に酸素に切替えた。

取鍋中で約1500℃に調整した溶銑を約45°に傾動した炉内に注湯し、約30s後、酸素供給系統にCaO粉を0.3kg/min、酸素を0.35Nm³/minで同時吹精した。吹精中のスラグの性状を改善するため、螢石を1kgずつ適宜炉の上部から投入した。

実験中、一定時間ごとにメタル・スラグのサンプリング及び测温を行い、実験終了後直ちに酸素をアルゴンに切替えて、炉を傾動して出湯した。

3.1.4 実験結果と考察

B-1型炉による4回の実験のうち、前3回は装置の故障等のため実験途中で中止したが、4回目の実験は計画による吹精時間(27.5min)を越えて36min間の吹精が可能となった。

溶湯温度は1420℃から1670℃に上昇し、スラグの塩基度も時間の経過とともに1から4近くなり、脱磷反応は進んだ(0.180%→0.027%P)。しかし、全般的に炉内反応は不安定で、炉壁、ノズル及びノズル周囲の耐火物の損耗が激しく、ノズルの冷却流体として窒素を使用した実験(1, 2回目)では、流量を0.1~0.2Nm³/minに設定したが、ガス流体では気化潜熱が利用できないために流量を増しても冷却効果は充分でなく、やはり灯油が適当であると考えられた。この結果から、ノズルの開発を重点的に行う必要があり、この開発を集中的に行うにはB-1型炉では大きすぎるため、15~25kg程度の小型炉で実験を行うことにした。

3. 2 B-2型炉による底吹ノズルの基礎実験

3. 2. 1 炉の構成

前述の実験に引続いて、溶湯量が15~20kgの小型バッチ式底吹製錬炉(B-2型炉)を試作し、底吹ノズルの基礎実験を9回行った。炉の構成を図3に示す。

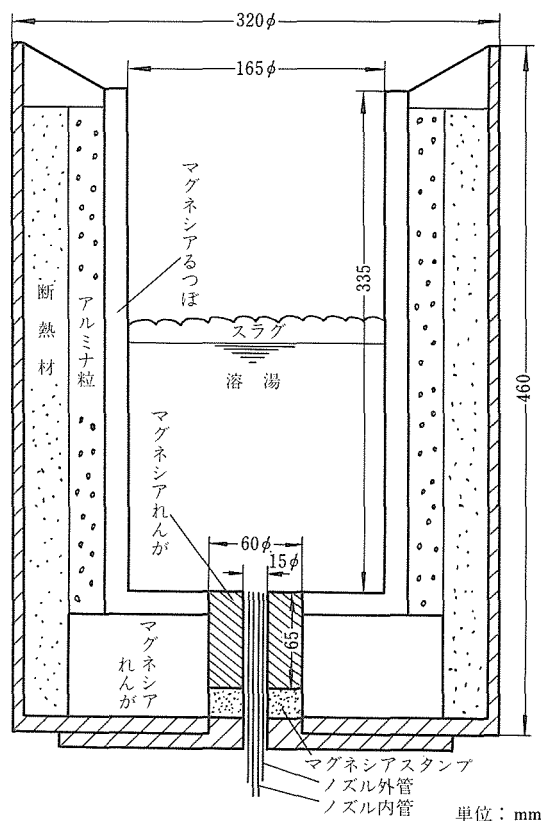


図3 B-2型底吹製錬炉。

炉の形状は前回と同様に同筒形とし、炉体が小型のため耐火物はノズルの実験に耐えることを考慮して、既製の溶解用マグネシア質のつばを使用した。

るつばの底にノズル用の孔をあけて炉に埋め込み、バック材にはアルミナ粒子をつめた。

ノズル周囲の耐火物にはマグネシアレンガを加工して使用した。ノズル及び耐火物の溶損を監視するため、ノズル先端から30mmの位置にCA熱電対(0.65mmφ)を取付けた。

3. 2. 2 底吹ノズルの設計

前回の実験結果により、クリアランスは内径が15~35mmに対し0.5~2.0mmであったが、内管の径が3~4mmである本炉の規模では大きすぎるため、CO₂を冷却流体として使用したIRSIDの報告¹⁾を参考に0.1~0.2mmとした。

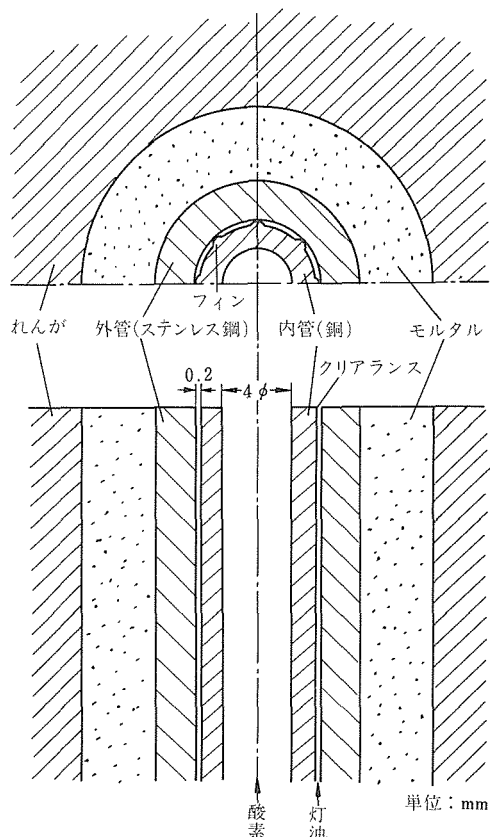


図4 底吹ノズルの先端部(B-2型炉)。

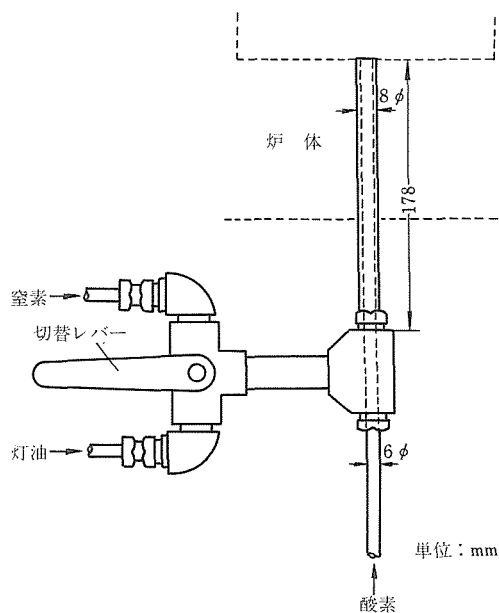


図5 底吹ノズルの構成(B-2型炉)。

0.1~0.2mmのクリアランスを均等に保つために、

図4のノズル先端部に示すような内管の外側に、クリアランスに応じたフィンを引抜き加工によって付けた。

これに用いる引抜きダイスは一般用のダイスに放電加工を施して切り込みを6～8ヵ所付けた。この構造を採用することによって、内管は外管の中心に固定され、内管の振動や偏心によるクリアランスの変動によりノズルの急激な溶損等を防止することが可能となった。ノズルの構成を図5に示す。

3. 2. 3 実験結果と考察

酸素吹精ノズルの内管の設定に関しては径を細くすると流速も上がり、先端の閉塞の可能性も減ると考えられるが、実際上閉塞に関して差は認められず、またバッチ式炉による実験では浴の深さが浅いこともあって吹き抜け状態となり、反応効率の低下をもたらす。

更に、送酸圧力が必然的に上昇するため供給元圧との差が少なくなり、ノズルの先端が閉塞した場合、増圧による酸素流量の補償が困難になる。これらの点を考慮して内管の径が設定された。

ノズル冷却用灯油の出口である内管と外管の間のクリアランスをいくらに設定すればよいかは底吹ノズル設計上の重要因子の一つである。クリアランスの部分を通る灯油が外管から加熱されて気化と分解を開始し、その位置が低すぎるとノズル先端の冷却効果がなくなり、また高すぎると灯油の流量が多くなり、過冷却となって、ノズルの閉塞、浴温の低下をもたらす。特に炉の規模が小さくなればなるほどこの傾向が強い。

クリアランスを大きくすると灯油の流量を増加しないと気化の開始する位置が下がり、ノズルの溶損を招き、また増加しすぎると過冷却となる。一方、クリアランスをせまくしすぎると灯油の量は減少するので溶損が進行する。

酸素吹精量は主として40Nl/minとした。また、溶銑中の炭素が酸化されるため、加炭剤を適宜投入し、また鉄の損失に対しては銑鉄の小片を追加して溶湯量を一定に保った。初めの3回の実験では満足な結果は得られなかったが、4回目以降では1時間以上の連続吹精が可能となり、最高2時間の吹精が可能で充分目的を達した。このときの灯油の供給量は約0.7 l/h、ノズルの温度は先端より30mmの位置で約600℃であった。

灯油の供給量は実験中期より減少して、圧力の上昇(12kgf/cm²)がみられ、流量の制御が困難になることもあった。実験後、ノズルの内管の外側に煤の付着が認められ、これによってクリアランスがせばめられたためと考えられたので、別にノズルをバーナーで加熱しながら灯油を流した結果、同様な煤の付着が認めら

表1 灯油の性質

品 種	灯油第1類(白灯油)
比 重	0.79
引 火 点	41.5℃
分 留 温 度	(245℃で 95%気化 196.5℃で50%気化)
硫 黄	0.005W%
蒸 発 潜 熱	約80cal/g
主 成 分	C ₁₃ ～C ₁₄ , 50%
分解熱(生成熱)	約80kcal/mol
臨 界 温 度	399～421℃ (C ₁₃ ～C ₁₄)

れた。この煤はクラッキングによる遊離炭素である。

使用した灯油の性質を表1に示す。灯油は分解して分子数の少ない炭化水素に変化し、沸騰点を低下するものと考えられる。そのため灯油の供給量を増加して温度勾配を急にするか、又は供給圧力を上げるかにより灯油の分解を抑えることが考えられる。両者のバランスがずれて、灯油の分解がノズル先端より離れた位置で起こっていることは、溶湯に接する位置での冷却効果は低下していることを示している。次に冷却流体として水を使用したか、灯油に比べて気化潜熱は高いものの熱分解を起こす温度が高い(3000K以上)ために安定したノズル温度の制御は困難であったので、実験を中断した。水の気化熱(33.4J/g)も分解熱(167.2 J/g at 1 atm)も灯油の値に比べて1桁大きいにもかかわらず、灯油が冷却流体として適しているのは分解が順次行われるためと考えられる。

ノズル周囲のれんがは7回目の2時間連続吹精実験の結果をみると浅いカップ状となり、損耗深さは35mmであった。また同じ材質のれんがでもノズルの溶損状況によっては短時間で損耗が深くなる場合もあった。これらの結果から、損耗の進行は耐火物の材質よりもノズルの冷却効果による影響が大きいと考えられる。

3. 3 B-3型炉による操業実験

小型のB-2型炉(15～25kg)炉による実験結果から、ノズルの内管と外管のクリアランスの設計基準が明らかになり、また灯油の供給系の制御法等が明らかになった。そこで、装置をスケールアップし、開発されたノズルを用いて長時間の連続吹精を行い、脱磷及び脱ニオブの実験を12回行った。

3. 3. 1 炉の構成

炉体は図1に示したB-1型炉を改造したB-3型炉で、容量は溶鉄200kgである。図6に概略を示す。

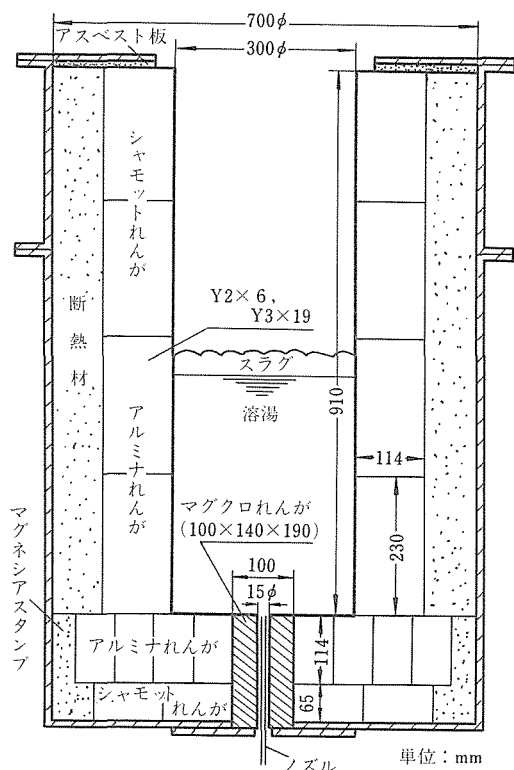


図6 B-3型底吹製錬炉。

炉体を構成する耐火物は実験ごとに繰返して使用することと脱珪反応によって生ずるスラグの基塩度等を考慮して、これまでのマグネシア質レンガから耐スラグ性、耐摩耗性、耐スポーリング性の優れたアルミナ質レンガを用いた。またノズル周囲には連続製鋼炉²⁾の内壁に使用して良い結果を得た高温焼成電融粒使用マグクロレンガ及び高温焼成タール浸漬マグネシアレンガを加工して使用した。これらの耐火物の物理的性質及び化学成分を表2に示す。

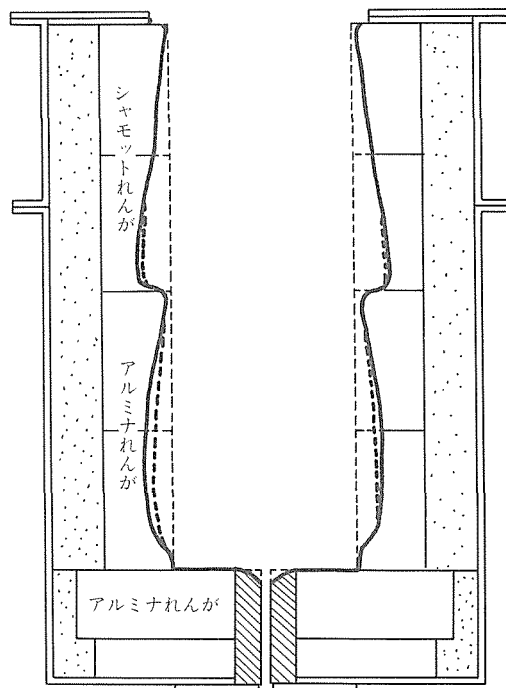
ノズルのトラブルを検出するには熱電対による測温法が有効であることが確かめられたので、ノズルの外管の先端から各々20, 60, 120mmの位置にCA熱電対(0.65mmφ)を取り付け、ノズルの温度上昇を監視しながら灯油の供給量を制御し、ノズルの溶損を防いだ。

3. 3. 2 耐火物の使用結果

本炉で使用した耐火物の損耗状況を図7に示す。点線で示す中間(4回目)の損耗パターンと比較すると8回目の損耗状況とはあまり変差がないことから、初期損耗が大きく、その後は操業を繰返してもあまり溶損は進まないことを示している。

表2 底吹製錬炉に使用したおもな耐火物の品質

	高アルミナ質レンガ	高温焼成電融粒使用マグクロレンガ	高温焼成タール浸漬マグネシアレンガ	ジルコニア質レンガ	セメントレスアルミナクロム質キャストابل
見掛気孔率(%)	22.5	13.0	1.5	19.5	—
かさ比重	2.75	3.30	3.10	3.70	—
圧縮強さ(kgf/cm ²)	900	900	155	900	—
曲げ強さ(kgf/cm ²)	—	150	64	—	—
荷重軟化点(2kgf/cm ²)	1510℃	>1650℃	>1650℃	1650℃	—
化学成分(%)					
MgO	—	60.8	93.2	—	—
Al ₂ O ₃	83.8	11.1	0.1	—	90.3
Fe ₂ O ₃	1.2	12.6	0.2	—	—
Cr ₂ O ₃	—	13.0	—	—	5.9
SiO ₂	—	—	—	34.0	0.2
ZrO ₂	—	—	—	65.0	—

図7 B-3型底吹製錬炉の耐火物損耗状況
(点線は4回後、実線は8回後)。

3. 3. 3 実験結果と考察

実験がバッチ式のため酸素吹精時間が最大で25minであるところから、ノズルの溶損による実験中止という事態は生じなかった。しかし、ノズルの閉塞は数回発生し、その都度冷却灯油の供給量を下げて閉塞部の

溶解を待って実験を続けた。

実験中の溶湯温度は小規模実験のためにノズルの閉塞、溶湯とスラグの流動性の低下等の問題から1400～1500℃の範囲に保たれた。

1回目から4回目の実験では石炭粉を酸素気流で搬送する同時供給方式を試みたが、ノズルの損耗状況は酸素のみの場合と比較して差は認められなかった。

脱磷と脱ニオブ反応を分離する目的で、9回目以降の実験では石炭粉の供給を停止した。その結果、ニオブの酸化は従来の結果と同様に減少したが、磷についてはほとんど変化はなく、後述の連続操業の指針を得ることができた。更に本炉を用いて、溶融還元の子備実験を行うため、3重管ノズルを試作し、中心から窒素により黒鉛粉を吹き込み、中間から酸素を、外側から冷却灯油を供給したが、ノズル先端部が過冷却され、中心部の閉塞が解除されるまでに45minを要した。このことからノズル先端部の熱バランスが重要であることが明らかになった。

これまでの実験で経験した底吹ノズルのトラブルには閉塞と溶損がある。閉塞は冷却過剰あるいはガス流速が遅いため溶湯による底たたき現象が発生し、ノズルに溶湯が固着することにより発生する。底たたき現象はノズル端のガス流速を音速以上にすれば、その頻度は減少するが³⁾、溶湯が300kg程度の実験ではこの条件を満足するのは難しい。すなわち、吹精酸素量も少ないため、音速を得るためにはノズルの径を2mm以下にしなければならないが、ノズルの強度を保つのが難しく、またノズル径に対する冷却灯油の供給量が多くなるため閉塞しやすくなることが考えられる。このため、ノズルの径は3～3.5mmの範囲が適切と考えられる。

ノズルの溶損はノズル直上での酸化反応熱の発生が灯油による冷却能力より大きいために生ずる。灯油の供給量が適切であれば、溶損は起こらないはずであるが、凝固層（マッシュルーム）の形状によっては酸素が上方に向かず、横あるいは斜め下に向くためノズル周囲の耐火物を侵食することが認められた。また、上述の底たたき現象によりノズル周囲の耐火物が同心円状に侵食され、外管が液中に露出することから溶損が進むことも考えられる。

過冷却による閉塞を除去するため、灯油の供給量を絞る手段をとるが、閉塞が除かれたとき、急激な酸素と灯油の流出が起こるため、銅・ステンレス鋼から成る内管・外管が融点まで加熱されて一度に運び去られ、急激な溶損がもたらされる。この場合には、乳針状の

深い侵食が観察された。

灯油の供給で問題となるのは管の内圧の上昇であるが、その原因の一つとして先述の遊離炭素(煤)の析出がある。

先端が閉塞した場合は先端を溶かすことによって元の状態になるが、炭素の析出が原因の場合は溶損が徐々に進行する。

以上のように、ノズルの冷却効果は微妙であり、細心の注意を払って灯油を供給しても小規模実験のためノズル先端での熱的安定を得ることは難しい。これまでの実験で得られたノズルの温度制御にかかわる要因とその傾向をまとめると次のようになる。

- (1)酸素吹精量を増すとガスによる冷却効果は大きくなるが、閉塞は起こりにくい。
- (2)灯油の供給量を増すと、冷却効果は大きくなり閉塞する。
- (3)外管の肉厚が厚く、クリアランスが一定であると灯油への伝熱が大きく灯油の沸騰位置は下る。
- (4)灯油の供給量が一定でクリアランスを大きくすると灯油の線速度は低下するので灯油の沸騰位置は下る。
- (5)灯油の沸騰位置が下るとノズルのクリアランス内部で煤が発生し、クリアランス内の抵抗が増すため灯油の供給力は高くなる。
- (6)ノズル周囲の耐火物の熱伝導度が小さければ、外管への熱の移動は少ないので灯油の沸騰位置が上り、低温の灯油が炉内に入るので冷却効果は大きくなり、マッシュルームが生じやすくなる。

4 連続底吹製錬炉の製作と操業実験

バッチ式底吹製錬炉による基礎実験で得られた知識に基づいて、2種の連続底吹製錬炉を設計・製作した。これらの炉をC-1a型炉、C-1b型炉、C-2型炉と呼び、それぞれ図8、9、10に示す。

4.1 連続底吹製錬炉の設計

本炉の設計においては入湯口、出湯口、排滓口、底吹ノズル等をいかに配置するかは内径350mm、浴深500mmの小さな空間で、いかに反応を効率的に行わせ、耐火物の損耗を抑え、操業中及びその前後の作業を安全に遂行させるかということに直接かかわる最も重要な課題である。

入湯口と出湯口はなるべく離し、炉内の溶湯の循環流により隔てられる位置に設けることによって流入した溶湯が短絡的に流出しないように配慮した。すなわち、入湯口は浴面より上部に設け、出湯口はサイフォン式としてC-1a、C-1b型炉では炉底部から、C-

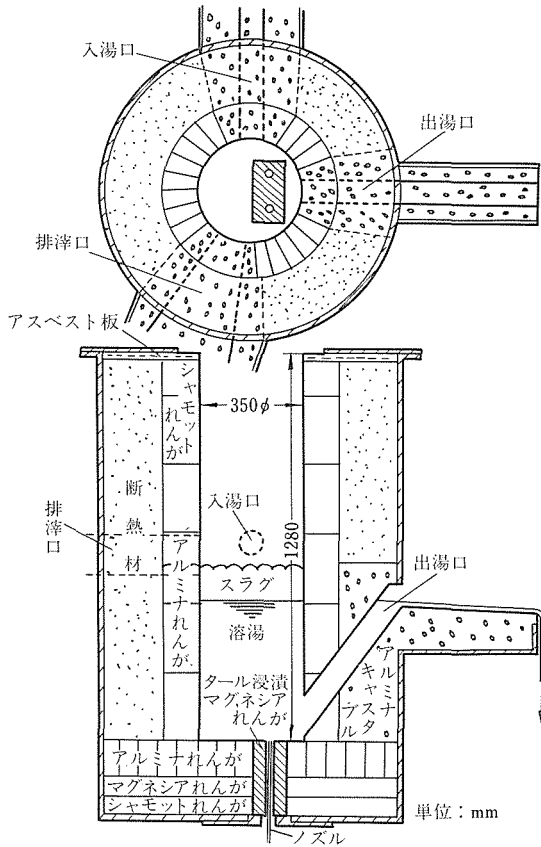


図8 C-1a型連続底吹製錬炉。

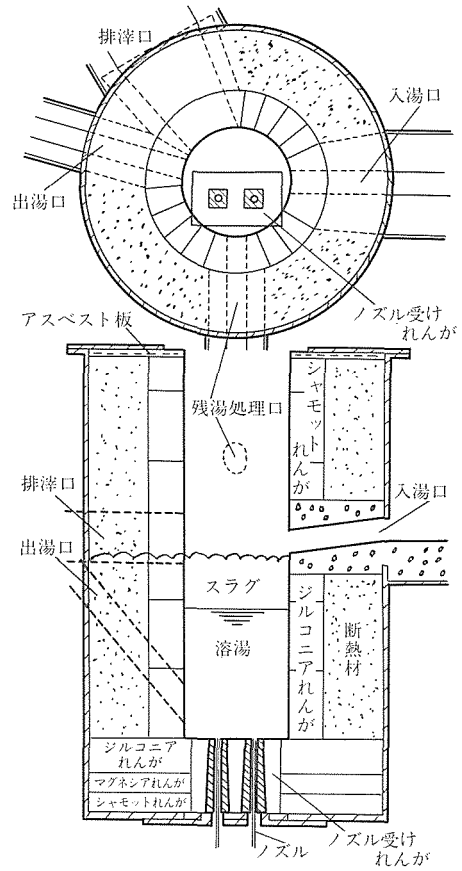


図9 C-1b型連続底吹製錬炉。

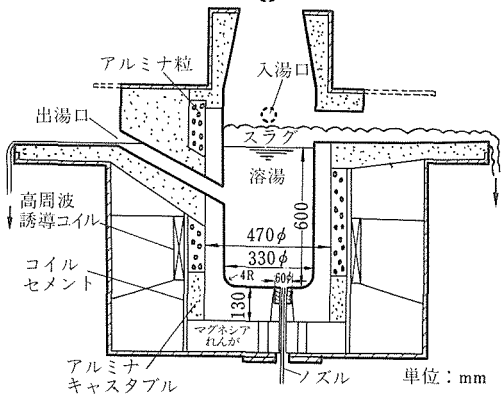
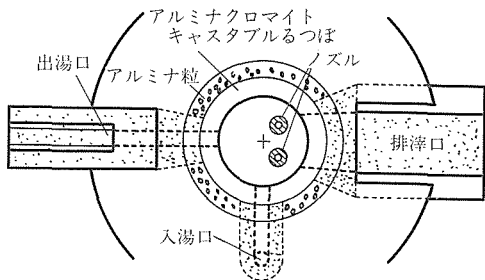
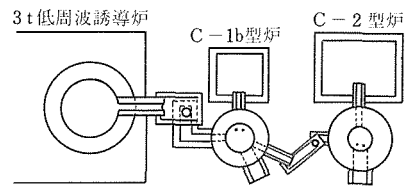
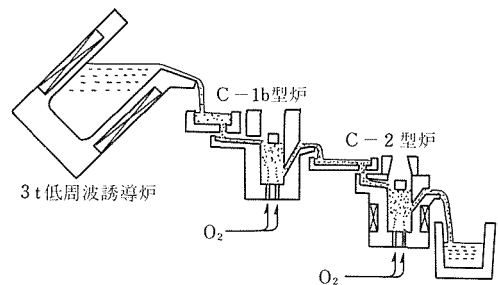


図10 C-2型連続底吹製錬炉。



a) 平面



b) 側面

図11 連続製錬法のレイアウト。

2型炉では炉壁の中間部から導いた。

底吹ノズルは入湯口と出湯口の間に位置づけるよう

にした。

排滓口は酸素ガスが溶湯内を上昇することにより作られる溶湯の循環流と直角方向に設けるのが望ましいが、現行のC-1b、C-2型炉では図11(a)に示すレイアウトの関係から、循環流の方向に設けざるを得なかった。しかし、スラグが十分な流動性を有するため、炉壁に寄せられて固まるという現象はなく、反応に支障はないものと考えられる。なお、C-2型炉の中間部から出湯口を設けた場合には、この部分の循環流は上から下に向っているため、前述のようにスラグの流出が押えられたものと考えられる。

4. 2 C-1a型炉の製作と操業実験

4. 2. 1 炉の構成

C-1a型炉は主として溶銑の脱ニオブ反応及び脱珪反応を行わせるために製作した。本炉の形状は円筒形とし、炉壁には入湯口、出湯口、排滓口を、上部に排煙口を、炉底にノズルを設けた。炉内の溶湯、スラグの接触部は脱珪反応によって生成するスラグを考慮して、前述のB-3型炉と同様にアルミナれんがを使用し、入湯口、出湯口、排滓口はハイアルミナ・キャスタブルで築造した。

ノズル周囲の耐火物は高温焼成タール浸漬マグネシアれんがを加工して使用した。このれんがの品質を表2に示す。

使用したノズルは1回目の実験では1本、2～8回目は2本とした。ノズルの位置は炉の中心より出湯口側へ60mmずらせ、ノズルの間隔を120mmとした。炉底に設置したノズルを写真1に示す。

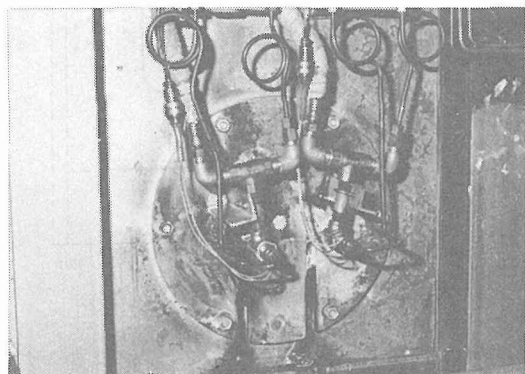


写真1 C-1a型炉の底吹ノズル（2本）。

4. 2. 2 実験方法

本炉による操業実験は8回行われた。低周波誘導溶解炉で3tの原料銑を溶製して所定の温度・成分に調整し、温度低下を防ぎながら50kg/minの流量で本炉に

注湯した。本炉はあらかじめ1000～1100℃に予熱しておき、ノズルを保護するため窒素を流しておくが、注湯開始と同時に酸素に切替えた。実験中、炉の上部から造滓剤を投入し、スラグ・メタルのサンプリング、測温等を行った。3tの溶銑の供給が終ると炉を傾動して残湯を処理し、吹精酸素を窒素に切替えた。

4. 2. 3 耐火物の使用結果

本炉の耐火物損耗状況を図12に示す。7回の操業実験を通して使用した結果は材質の選定が適切であったためかほぼ均一に損耗しており、溶湯の循環流による片減りは認められなかった。

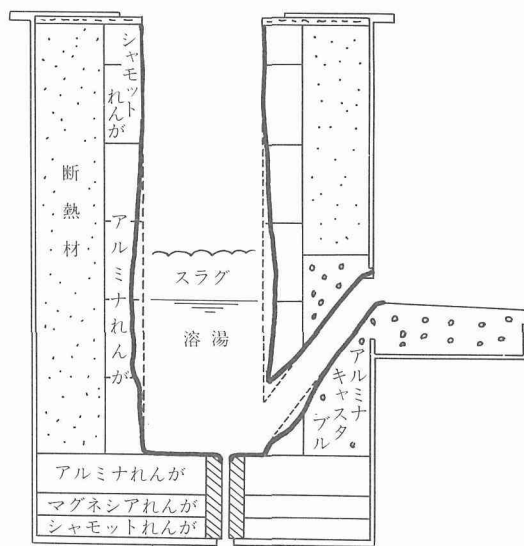


図12 C-1a型炉の耐火物損耗状況（7回の操業実験後）。

底吹ノズル周囲の耐火物は写真2に示すように3～4回程度の操業実験を通して使用できるようになり、損耗深さも広さ（径約80mm）に比べると浅いが、損耗の進行はやはりノズルの冷却効果に影響されるものと考えられる。



写真2 C-1a型のノズル周囲の耐火物（4回の操業実験後）。

4.2.4 考察

ノズルの位置は、Q-BOPの場合には浴の振動が問題となるが、本炉では炉内の径に比べて深さが大きいので、振動は消されていると考えられるものの浴内を上昇する気泡流のミソスリ運動は起こっているようである。

ノズルの位置を中心部に近付けると、浴の循環流が定常化せず、ある流れのパターンから他のパターンへ急変することがあり、これによって時にはCOボイルが急に起こり、反応が異常に進むことがある。これを避けるため、第5～8回の操業実験では、ノズルの位置を更に15mm寄せて炉の中心から75mmとした結果、定常的な浴の循環流が得られたので、上述のような急激な反応の急変は起こらなくなった。しかし、逆にノズルが炉壁に近付きすぎると、wall effectによってガスの反応率が低下するとともに、浴の流れによる耐火物の損耗が問題となってくるが、本実験では酸素利用効率はほぼ100%に達しており、吹き抜け現象もなく、規模の小さい底吹炉としては一応満足すべき機能を備えていると考えられる。ただし、出湯口のサイフォン入口とノズルの位置が接近しているため、第7、8回の実験になると出湯口からのスラグの流出が増加したが、C-1b型炉では出湯口を90°変更したのでこの問題は解消した。

4. 3 C-1b型炉の製作

C-1b型炉は図11のb)に示す連続プロセスのレイアウトに図10のC-2型炉と共に組入れ、脱珪反応のみを行わせる目的でC-1a型炉を改造したものである。炉の形状は同じであるが、後に続くC-2型炉(脱ニオブ炉)との関係から出湯口、排滓口を移設し、別に操業実験終了後の残湯処理孔を設けた。

炉の耐火物は塩基度が低いスラグが生成されるため、表2に示すようなタンディッシュ・ノズルに使用され、耐侵食性に強いジルコニア質れんがを採用し、底吹ノズル周囲にも同一の材質から成るれんがを使用した。C-1a型炉まではノズル周囲のれんがの形状が平行構造のため、れんがの交換が容易でなかったが、本炉ではノズル周囲のれんがを2本支えるための受けれんがを採用したため、テーパを付けた角形構造が可能となり、れんがの交換は容易になった。

4. 4 C—2 型炉の製作

4. 4. 1 炉の構成

脱珪反応を行わせるC-1b型炉の製作と同時に、その後接続される脱ニオブ反応を目的としたC-2型炉を製作した。本炉は珪素が除去された溶銑を受けて

ニオブのみを選択的に酸化し、ニオブ酸化物の含有されたスラグを回収するために用いるが、吹精酸素との酸化反応熱による浴温の上昇が望めないため、150kWの高周波誘導コイルを装着し、浴温の補償を行っている。

本炉の耐火物は苛酷な酸素吹精に耐えることと、高周波誘導による浴の加熱の効率向上という相反する条件を満たす必要があり、このため、図13に示するつば構造が採用されている。つばの材質は表2に示すように、高強度性、耐侵食性を特徴とするセメントレスのアルミナ・クロム質キャストابلで、これを金型に流し込み、自然乾燥、ヒーター乾燥を経て電気炉内で、800℃に約6h加熱後徐冷して炉体に組込んだ。

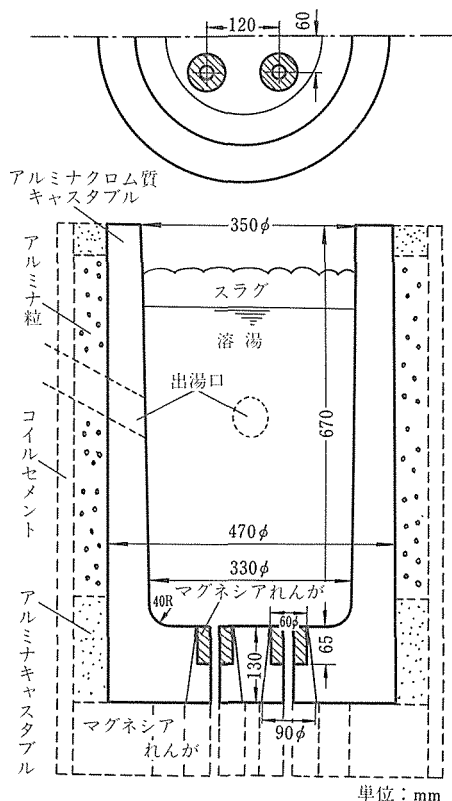


図13 C-2型連続底吹製錬炉のるつば。

るつぼの入湯口、出湯口、排滓口はハイアルミナ・キャストブルを使用して築造した。

底吹ノズル周囲の耐火物は厚さ 65 mm のマグネシアレンガを円柱形に切り出し、るつぼの材質と同じアルミナ・クロム質キャストابلで円錐形の金型に流し込んで図13に示すような形状の耐火物を製作した。その後、マグネシアレンガをマグクロレンガに替えてから、

2個とも5回（延約5h）の操業実験に耐えている。

4. 4. 2 実験結果と考察

これまで7回の操業実験を行ったが、C-1b型炉で溶湯中のニオブの減少を10%以内に押えながら、90%以上の脱珪率を得ることができ、C-2型炉ではニオブの80~90%を酸化・回収できたので、目的とする脱珪反応と脱ニオブ反応の分離は達成された。

酸素及び灯油の供給のコントロールは図14、15に示すラインで行われた。ときにはノズルの閉塞が生じたが、実験遂行上支障はなく、脱珪反応の場合、最大吹精時間は74minであるが、基礎実験に比べると安定した操業を行うことができるようになった。

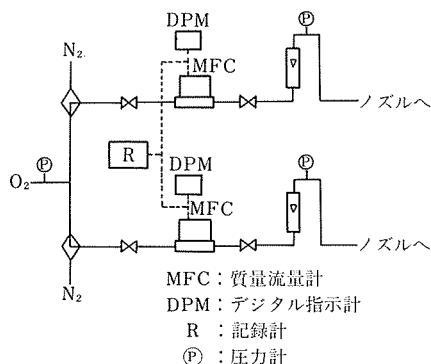


図14 吹精酸素供給系。

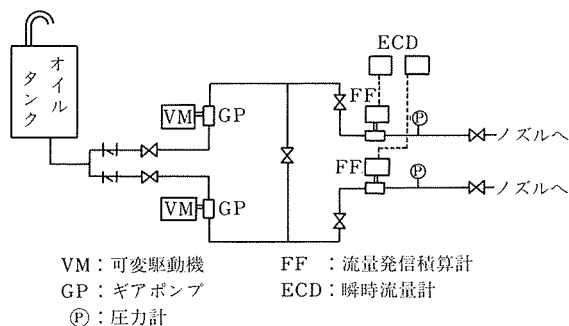


図15 ノズル冷却用灯油供給系。

底吹ノズルを各炉とも2本設置したことにより、溶湯の流動安定化が計られ、酸素利用効率の向上がもたらされるだけでなく、例え1本のノズルが閉塞しても他の1本で酸素の吹精量を補えるので、吹精を中断することなく操業できるという利点がある。

図11(b)のレイアウトに示した溶銑3tによる連続選択酸化反応の操業実験は現在継続中であり、将来、更に装置上の開発、操業上のノウハウが得られるものと思われる。

5 結 言

連続製鉄プロセスに使用する連続底吹製鉄炉を製作するため、各種の底吹製鉄炉及び底吹ノズルを試作して実験を重ね、設計・製作に必要な知識、技術及び操業法のノウハウを蓄積してきたが、これらのノウハウはスケールアップ、実用化に際しても有用であると考えられる。

連続脱ニオブ実験において連続底吹製鉄炉の延使用時間は22hを越えたが、現在まで炉本体、ノズル部共に操業実験を中止するようなトラブルの発生はない。今後とも、更に信頼性のある連続底吹製鉄炉の発展、改良に努める所存である。

参 考 文 献

- 1) Berthet, A., Denier, G., Grosjean, J. C. and Vayssiere, P.: Revue de Metallurgie, Jan., (1978), 13.
- 2) 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.
- 3) 小沢泰久, 佐野正道, 森一美: 鉄と鋼, 64 (1978), S 582, S 583.

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	横	井	信
研究報告集 小委員長	田	中	千 秋
委 員	伊	藤	喜 久 男
"	太	田	昭 彦
"	倉	部	兵 次 郎
"	坂	田	君 子
"	武	内	丈 児
"	林		武 次 郎
"	福	沢	章
"	安	中	嵩
事 務 局	管	理 部 企 画 課 普 及 係	

研 究 報 告 集 5

(昭和59年版)

昭和59年3月1日 印刷

昭和59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
T E L (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
T E L (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
T E L (03) 359-3841(代)
