

抄 録

—製 鉄—

石炭もしくはチャー微粒子で取り囲まれた酸化鉄微粒子の等温還元

(S. MOOKHERJEE et al.: Ironmaking Steelmaking, 13 (1986) 5, pp. 229~235)

この論文は微粒石炭またはチャーと微粒鉄鉱石とを混合せずに、円柱状内側の層に鉄鉱石、外側の層に石炭/チャーを配した非混合系での還元・ガス化同時反応を速度論的に取り扱ったものである。

実験はアルゴン雰囲気下、850~1050°C 範囲内の所定温度で所定時間保持後急冷し、重量減の測定と T.Fe の化学分析を行った。鉄鉱石の還元率は T.Fe の分析値をもとに CHERNYSHEV らの式を適用し、チャーの反応率は試料の全重量減と鉄鉱石の還元による重量減をもとに算出している。

速度論的解析を行った結果、鉄鉱石と石炭・チャーとに非混合系においては、石炭・チャーのガス化率ならびに鉄鉱石の総括還元率は Ginstling-Brounshtein 拡散方程式

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt$$

に従うことを明らかにした。ここで α は反応率である。

上式を用いて、石炭・チャーのガス化ならびに鉄鉱石の還元をおのおの解析し、活性化エネルギーを求めることにより総括還元反応の律速段階を考察している。

それによると、(1) 還元とガス化反応の見かけの活性化エネルギーが同程度の値であること、(2) これらの値が文献で与えられているチャーのガス化の真の活性化エネルギー (360 kJmol⁻¹) の約半分に相当すること、(3) ガス化反応の触媒として知られる 5% Na₂CO₃ を石炭層に添加し、ガス化を促進すると鉄鉱石の反応速度が増大したことなどから判断して、総括還元反応は、還元反応とカップリングされたガス化反応によって律速されていると結論づけている。(内藤誠章)

高炉内における円周バランスとガス流れに関する研究

(K. H. PETERS et al.: Stahl Eisen, 106 (1986) 22, pp. 1166~1175)

高炉解体調査により、さまざまな形状の融着帯が確認され、その生成原因と高炉操業への影響について研究されてきた。この論文では、これらの融着帯のうちに形状の非対称なものがあることに着目し、円周バランスが乱れたときの高炉内現象の解明と、その乱れの解消手段とについて、操業中の高炉の検出端情報とシミュレーションモデルとから考察している。

調査は、デュッセン社のシュヴェルゲルン高炉において行われた。検出端情報としては、羽口風量、炉壁圧力、熱負荷、炉頂ガス温度分布、装入面形状、上昇管内のガス組成などの測定値があり、出鉄滓情報とあわせ、円周

バランスの乱れを把握している。解析には、装入物分布モデル、ガス流分布モデル、および融着帯内形状モデルなども利用している。

高さ方向の炉壁圧力分布が、炉周方向で大きく異なっていることがある。これは、融着帯で滴下するスラグやメタルにより、コークススリット中の通気抵抗が部分的に高くなり、融着帯でのガス流れが阻害された結果、円周バランスが乱れたためと考えられる。この乱れは、送風量・温度・湿分などの送風条件の制御によつて、比較的速やかに回復できる。一方、炉壁圧力分布ではほとんど検知されないが、炉頂ガス温度分布や装入面形状とから、高炉の中心軸とガス流れや装入物の中心とがずれるといった円周バランスの乱れが観察される。このとき著しい出鉄口間差もともなっている。これは、バルレス装入装置では施回シュート内の装入物の蛇行が原因で、円周バランスが乱れることがあると考えられる。蛇行は、垂直シュート内の物流を一定量以上に保つことあるいは垂直シュートの径を狭めることで解消できるが、装入物分布に起因する円周バランスの乱れの回復には、やや長い時間を要する。

さらに、この論文では、休風中の羽口サンプリングによる高炉下部現象についても解析されている。

(高木 泰)

—製 鋼—

異なつた酸素圧下での FeO-Fe₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系の酸化鉄リッチ領域の液相温度の研究

(I. CHITA et al.: Can. Metall. Quarterly, 25 (1986) 1, pp. 45~49)

FeO-TiO₂-SiO₂ 系における液相の研究を以前に報告したが、本研究では酸素分圧の範囲を $P_{O_2} = 2 \times 10^{-2} \sim 10^{-6}$ と広い範囲に拡張した。実験は $P_{O_2} = 2 \times 10^{-2} \sim 10^{-6}$ の範囲の五つの異なつて酸素分圧下で行い、FeO-Fe₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系における液相温度を系の酸化鉄がリッチな領域について測定した。これらのデータは濃度を表現するために % SiO₂, % TiO₂, % (FeO, Fe₂O₃) を用いて状態図上に表した。

酸素圧および SiO₂ と TiO₂ が熔融金属中の Fe³⁺/Fe²⁺ 比へおよぼす影響を考察するために、Fe²⁺, Fe³⁺, SiO₂, TiO₂ について分析を行った。SiO₂ と TiO₂ は Perkin-Elmer phonometer No. 103 を用いた原子吸光分析により決められた。酸化第一鉄の含有量は HCl 中の溶解により決められた。その後この溶液を重クロム酸カリウムで滴定し、鉄の全量分析を行い、その差から酸化第2鉄の含有量を求めた。

熔融金属中の Fe₂O₃ の割合は、酸素分圧と TiO₂+SiO₂ 含有量の関数となつた。予想されたように、Fe³⁺/Fe²⁺ 比は、酸素圧を増加させると増加した。また、一定酸素圧下で Fe³⁺/Fe²⁺ 比は TiO₂ と SiO₂ の含有量を増加させると減少するが、Fe³⁺/Fe²⁺ 比に対する SiO₂ の影響は TiO₂ よりも大きかつた。これは TiO₂ が SiO₂ よりわずかに酸性度が低いためと思われる。鉄酸化物熔融金属中に TiO₂ を加えることは SiO₂ を加え

るよりも Fe^{3+} 酸化物の活量係数には影響が少なく、よって $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比にもより影響は少ない。

(高安 潤)

液体けい酸鉄、シリカ飽和のけい酸マンガ、けい酸カルシウム鉄と CO_2 の界面反応速度

(S. K. EL-RAHAIBY et al.: Metall. Trans., 17B (1986) 2, pp. 307~316)

液体鉄けい酸塩、カルシウム鉄けい酸塩、シリカ飽和のマンガんけい酸塩上の CO_2 の解離速度を CO_2/CO 平衡比と温度の関数として $^{14}\text{CO}_2\text{-CO}$ 同位体交換法により測定した。今回の研究の目的は、この測定法をさまざまな系の製錬スラグに拡張して用い、さらに速度定数の溶融物の酸化状態にたいする依存性と速度定数の値の相方に SiO_2 がどのような影響をおよぼすかを調べることであった。

実験装置は次のようになっている。Pt/Rh 合金でできた台に直径 13 mm の浅い井戸形の「くぼみ」をつくり、その中に少量 (≈ 0.5 g) のスラグ試料を入れる。その「くぼみ」には耐熱性の管 (アルミナ、またはライム) が挿入されている。この Pt/Rh の台と耐熱管がシリカチューブの中に入れられ誘導加熱されると、スラグ試料は溶解して膜状になり、Pt/Rh 合金は反応ガスと接しないようになる。反応ガスは約 3 mmID の耐熱管に同軸の管を通して送られ、試料表面上約 5 mm のところからふき出すようになっている。

CO-CO_2 雰囲気中では液体鉄けい酸塩と酸化鉄を多く含むスラグの還元速度は、同位体変換速度に一致し、共通の律速段階を示すことがわかった。またシリカ飽和の鉄けい酸塩と等モル比の “ FeO ”- CaO-SiO_2 溶融物上で、 CO_2 が解離するとき、その見かけの一次速度定数の酸素活量依存性は吸着している、あるいは解離している CO_2 に二つの電荷を移行させる能力と同じであることがわかった。このことは液体の酸化鉄や CaO 飽和のカルシウムフェライトではすでに知られている。一定の酸素活量のもとでの見かけの速度定数は一般に溶融物の塩基度とともに増加することがわかった。(霜田 徹)

多成分系の粘性

(M. KUCHARSKI: Z. Metallkd., 77 (1986) 6, pp. 393~396)

アイリングの絶対反応速度論を用いて多元系溶体の粘性係数を計算する方法を提案した。そして、いくつかの二元系合金に適用し理論の正当性を確かめた。

液体の 1 原子層が τ だけ離れた次の原子層に対して速度 U で移動しているとする。その層の原子が距離 λ_i ある一つの安定点から次の安定点にエネルギー障壁を越えて移動することを考える。絶対反応速度論より分配関数を計算し、活性化状態と非活性化状態が平衡していると仮定すると粘性係数に関する次の式が得られる。

$$\eta = \sum_i (V_i/V) X_i (\tau/\lambda_i)^2 (\gamma_i^*/\gamma_i') \eta_i \quad (1)$$

ここでは V はモル体積、 V_i , X_i , η_i はそれぞれ i 種成分の純物質におけるモル体積、モル分率、粘性係数である。 γ_i^* と γ_i' は活性化状態と非活性化状態における成分 i の活量係数である。計算を簡単にするため次の仮定

を置いた。

1) $\gamma_i^*/\gamma_i' = \gamma_i^a$: γ_i は測定可能な活量係数、 a は実験的に得られる定数である。

2) τ と λ_i を組成の関数で表す。

$$\tau = X_A (V_A/N)^{1/3} + X_B (V_B/N)^{1/3}$$

$$\lambda_i = X_i (V_i/N)^{1/3} + X_j (V_j/N)^{1/3} (V_j/V_i)$$

$$(i, j = A, B)$$

以上の式を (1) 式に代入すると二元系合金の粘性係数に関する表式を得る。この表式は各成分の純物質におけるモル体積、モル分率、粘性係数の他、一つの定数 a で決定される。

この式を 823 K における Sn-Cd 合金、905 K における Sn-Pb 合金、1250 K における Sn-Ag 合金、905 K における Pb-Sb 合金、973 K における Bi-Tl 合金および 773 K における Tl-Pb 合金の粘性係数の組成依存性、さらに Pb-0.2Sn 系合金および Pb-Sn 合金の粘性係数の温度依存性に対して吟味したところ実験値と非常に良い一致をみた。

(永田和宏)

ランダムに分配し置換した三元系溶融金属中の希薄溶質の熱力学的取扱

(V. N. S. MATHUR et al.: Z. Metallkd. 77 (1986) 8, pp. 536~544)

二元系溶融合金中に第 3 元素を微量溶解させた希薄な三元系の溶質の熱力学量を自由体積理論に基づき、かつ、置換型二元系溶融合金に対する kapoor のモデルを延長して計算した。

自由体積理論に基づき次の仮定を置いた。

1) 置換型のサイトを持つ擬結晶格子を考える。

2) 原子は“セル”と呼ばれる小さな空間でその平均位置の周りで振動している。空間の体積はその原子の最近接原子との相互作用で決まる。

3) 原子のエネルギーは最近接原子で決まる型と数の関数である。

集合の分配関数は各原子間の相互作用エネルギーと各原子の自由体積、および状態の数から計算され、融体の自由エネルギーは分配関数の対数とボルツマン定数、絶対温度の積で与えられる。

希薄な三元系融体中の溶質 C の混合の部分過剰自由エネルギー $\Delta \bar{G}_{C(A+B)}^{ex\infty}$ は A 中の希薄な C の混合の過剰自由エネルギー $\Delta G_{C(A)}^{ex\infty}$ 同様に $\Delta G_{C(B)}^{ex\infty}$ および二元系合金 AB の混合の過剰自由エネルギー $\Delta G_{A(A+B)}^{ex}$, $\Delta G_{B(A+B)}^{ex}$, 相互作用助係数 $\varepsilon_{C(A)}^A$ と $\varepsilon_{C(A)}^B$ さらに A と B のモル分率で計算される。

$$\Delta \bar{G}_{C(A+B)}^{ex\infty} = N_A [\Delta G_{C(A)}^{ex\infty} - \Delta G_{A(A+B)}^{ex\infty}]$$

$$+ N_B [\Delta G_{C(B)}^{ex\infty} - \Delta G_{B(A+B)}^{ex\infty}]$$

$$+ N_A N_B [RT \varepsilon_{C(B)}^A - \Delta \bar{G}_{C(A)}^{ex\infty} + \Delta \bar{G}_{C(B)}^{ex\infty} + \Delta \bar{G}_{A(B)}^{ex\infty}]$$

$$+ N_A N_B [RT \varepsilon_{C(A)}^B - \Delta \bar{G}_{C(B)}^{ex\infty} + \Delta \bar{G}_{C(A)}^{ex\infty} + \Delta \bar{G}_{B(A)}^{ex\infty}]$$

773 K における Bi-Cd, Cd-Sn, Bi-Sn 各融体中の希薄な濃度の Zn の混合の部分過剰自由エネルギーを計算したところ比較的良い一致を見た。

(永田和宏)

— 性 質 —

高温応力下における Nimonic 105 耐熱合金のボイド形成

(M. DUSIC et al.: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 6, pp. 559~563)

Ni 基超合金のクリープ特性に大きな影響を及ぼす因子として、 γ' 相や炭化物に加え、粒界ボイドの生成が重要である。本論文では、Nimonic 105 超合金を用い、粒界上に核生成するボイドを、最近その有効性が確認されている中性子小角散乱 (SANS) 法により定量的解析を行っている。

試験方法は、クリープ試験中の試料に中性子を照射して、その散乱スペクトルのその場計測を行い、得られた散乱断面積の回転半径と散乱ベクトルのプロットを解析し、析出物及びボイドの数密度と組成に関する情報を得ている。計測値はギニエ近似、プロド近似による補正、さらにクリープ前試料の測定値を考慮して補正している。

実験はまず供試材を $1150^{\circ}\text{C} \times 4\text{ h}$ で保持し γ' をすべて固溶化させ、その後 $850^{\circ}\text{C} \times 16\text{ h}$ の時効を行った。クリープの条件は初め 800°C , 500 MNm^{-2} で 13 h , 次に 810°C , 550 MNm^{-2} で 3 h , そして最終的には 850°C , 550 MNm^{-2} に温度及び応力を上げ、中性子実験が可能な 16 h で破断させた。得られたおもな知見は次のとおりである。

(1) γ' 相は中性子散乱にピーク値を生じさせるが、その解析により、 γ' 相が占める体積率は約 34% であり、またクリープ中の凝集粗大化はほとんど生じていないことが分かった。なお、炭化物の影響は炭素含有量が少ないため無視できる。

(2) γ' 相による散乱データを差し引くことにより、クリープ中に生じる試料内部のボイドを、その大きさ及び生成数密度別に定量化することが可能である。

(3) ボイドの生成数密度は 800°C , 500 MNm^{-2} 下で 5 h 後に約 $1.6 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$ まで急速に増加し、その後はほぼ一定となる。それに対し、ボイドの大きさはクリープひずみに対応して増大する。

(4) ボイドの粒界面積に占める割合は、ボイドの大きさの増大に対応するが、試験時間に伴い連続的に増加し、破壊前急速に増加し、破壊時には 45% に達する。

(貝瀬正次)

改良 2.25Cr-1Mo 鋼の微細組織と機械的性質

(R. L. KLUEH and R. W. SWINDEMAN: Metall. Trans., 17A (1986) 6, pp. 1027~1034)

石炭液化等の高温・高压容器用鋼として開発された V, Ti, 及び B 添加 2.25Cr-1Mo 鋼 (改良鋼) は市販の 2.25Cr-1Mo 鋼 (標準鋼) に比べ優れたクリープ破断性質を示す。この改良鋼の優れた高温の機械的性質を微細組織と関連づけて明らかにするとともに、標準鋼との差異を同一条件下、すなわち同一のベイナイト組織にして比較検討した。

改良鋼は日本製鋼所で作られたもので、 $950^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$,

A.C., $690^{\circ}\text{C} \times 20\text{ h}$, A.C. の焼ならし焼もどし処理を、また比較材とした標準鋼は $927^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$, A.C., $704^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$, A.C. の焼ならし焼もどしを行った。引張試験は室温から 600°C の温度範囲で、クリープ破断試験は 482, 510, および 538°C で実施した。電解抽出した析出物は X 線回折より、微細析出物は抽出レプリカの電子線回折及びエネルギー分散 X 線分析により同定した。

得られた結果を要約すると以下ようになる。

1) 改良鋼と標準鋼は B の焼入性向上等の影響を考慮した熱処理により同様のベイナイト組織を示し、また旧オーステナイト粒度も ASTM No. 5-7 でほぼ同様であった。しかし、微細組織はやや異なる。すなわち、改良鋼では比較的粗大な M_{23}C_6 及び M_7C_3 と微細な板状の MC 型炭化物が析出しているのに対して、標準鋼では粗大な炭化物は M_7C_3 だけであり、それに針状の Mo_2C の析出がみられた。

2) 高温引張強度は 500°C 以下では改良鋼よりも標準鋼の方が高いが、 500°C 以上では両者の差異がなくなる。クリープ破断強さは、低温高応力では両者とも同じ強度レベルにあるが、高温低応力側では改良鋼の方がはるかに高い強度を示す。

3) 改良鋼の高温低応力側での高い強度は、ベイナイトラス内の転位上に析出する VC 等の微細な MC 型炭化物が転位組織を安定化させることによると考えられる。

(京野純郎)

 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 複合材の微細組織および繊維と母相界面に及ぼす加熱の影響

(I. W. HALL and V. BARRAILLER: Metall. Trans., 17A (1986) 6, pp. 1075~1080)

繊維強化複合金属材料の特性に大きな影響を及ぼす繊維-母相間の加熱中に生じる界面反応に焦点を当て、反応過程、反応生成物、機械的性質への影響等について調べた。

供試材は直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 繊維を一方向に 35% 含み、Al 合金 (含 Li 2.5%) を母相とする $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al-Li}$ 複合材の板材である。引張用試験片に加工し、 500°C で 100 h まで加熱後、引張試験を行い、破面の SEM 観察、TEM 観察、さらに X 線回折による反応生成物の同定を行った。TEM 用試料はイオン研磨により作成した。X 線回折には、未使用 Al_2O_3 繊維、受け入れまま材および加熱材より採取した繊維を粉末化して供した。以上により次のような知見を得た。

1) 引張強さおよび弾性率とも 500°C , 20 h 加熱により約 3 割低下し、 100 h 加熱では、若干上昇した。

2) 繊維-母相界面に形成された反応層は受け入れまま材の時点ですでに存在し、その厚さは $20\sim 200\text{ nm}$ である。この反応層は $\alpha\text{-LiAl}_2$ と LiAl_5O_8 より成る。長時間加熱後も反応層に存在する物質はこの 2 種のみである。

3) $\alpha\text{-LiAlO}_2$ および LiAl_5O_8 の生成は Al_2O_3 繊維の粒界に沿って優先的にかなりの速さで進行する。

4) この反応による Al_2O_3 繊維の劣化は一様でない。例えば、隣り合う繊維でも 500°C , 100 h 加熱により完

全に劣化する繊維と、ほとんど反応層が見られない繊維とが存在する。

5) α -LiAlO₂ と LiAl₅O₈ は TEM の制限視野回折によつて同定されたが、X線回折では後者の同定は困難であつた。(岸本 哲)

高窒素ステンレス鋼の機械的特性

(S. DEGALLAIX et al.: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 9, pp. 946~950)

窒素を 0.39% 添加したオーステナイトステンレス鋼 Rex 734 について、引張試験及び低サイクル疲労試験を実施し、既に得られている窒素含有量の異なる数種の 316 ステンレス鋼の結果を加え、機械的性質に及ぼす窒素含有量の影響について調べた。供試鋼は 1200°C、2 h 固溶化処理後、直径 8 mm、標点距離 10 mm の円柱状試験片に加工し、ひずみ速度を $\dot{\epsilon}=4 \times 10^{-3}/s$ による引張試験及び $\dot{\epsilon}=4 \times 10^{-3}/s$ 、全ひずみ幅 $\Delta\epsilon_t=0.8$ 及び 2% の三角波による圧縮-引張疲労試験を行った。

得られた結果を以下に要約する。

1) 0.2% 耐力は窒素添加量の増加により向上する。これは窒素による固溶強化とともに結晶粒径効果に起因する。結晶粒径結果は、窒素の添加により積層欠陥エネルギーが低下し、双晶を生じやすくさせ、Hall-Petch の式 ($\sigma_{0.2}=\sigma_0+kd^{-1/2}$) における有効粒径を小さくすることにより生じる。すなわち窒素量が増加すると、同式の結晶粒径係数 k が大きくなり、0.2% 耐力が増加する。なお、Rex 734 には窒化物として Z 相と NbN が観察されたが、量的に少なく、強度に対する影響はほとんどないと考えられる。

2) 窒素含有量の多い鋼は低サイクル疲労により軟化し、疲労寿命が長くなる。また軟化は、くり返しひずみ振幅の小さいほうが著しい。この軟化現象は転位の下部組織と関連しており、軟化の大きな高窒素含有鋼では平面的な転位組織を、一方軟化の小さな低窒素含有鋼では規則的な転位のセル組織を呈していた。なお、窒素による疲労寿命の延長効果は含有量が 0.12% までであり、試験初期に一時的に疲労効果が生じる高窒素含有鋼では寿命延長はみられない。(田中秀雄)

チタン及びその合金の破壊機構領域図

(Y. KRISHNAMOHANRAO et al.: Acta. metall., 34 (1986) 9, pp. 1783~1806)

チタン及びその合金、すなわち純チタン、市販純度のチタン、 α 合金 (Ti-5Al-2.5Sn)、Near α 合金 (Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si)、 $\alpha+\beta$ 合金 (Ti-6Al-4V)、 β 合金 (Ti-15Mo) 及びアルミ化物 (TiAl 及び Ti₃Al) の計 8 鋼種について、広範な温度、応力条件下の破壊モードを明らかにし、破壊機構領域図を作成した。チタンの破壊挙動に及ぼす合金元素の影響を明らかにし、さらに他の hcp 及び bcc 金属の破壊機構領域図との比較を行った。破壊モードは、試料を固溶化等の所定の熱処理後、77~1100 K の温度範囲において、 $3.3 \times 10^{-4}/s$ のひずみ速度で引張り破断させ、破面の光顕及び走査電顕観察により調べ、その結果を基礎とし、さらに文献データを加味して領域図を作成した。得られた結果を以下に要約

する。

(1) 純チタンの破壊モードは、0.2 T_m 以下では主として低温延性破壊、0.2~0.4 T_m では粒内クリープ破壊、0.4 T_m 以上では動的再結晶ラプチャーであり、いずれの温度においても延性破壊となる。

(2) チタンへの合金元素の添加は、へき開及び粒界クリープ破壊の脆性破壊領域を生じさせる。ただし、細粒の α 合金にはへき開破壊領域が、また微細な二相組織を持つ $\alpha+\beta$ 合金には純チタンと同様、脆性破壊領域がない。

(3) α 、Near α 、 $\alpha+\beta$ 及び β の 4 種のチタン合金は組織的にはそれぞれ異なるが、いずれも 0.5 T_m でラプチャーによる破壊へ変移する。一方、アルミ化物の TiAl 及び Ti₃Al では 0.6 T_m までへき開破壊となり、ラプチャー領域は 0.9 T_m を超えて初めて生じる。

(4) チタン及びその合金の破壊モードと他の hcp 及び bcc 金属及びそれらの合金のそれとを比較すると、チタン及びその合金は他の金属及び合金に比べ、へき開破壊が生じにくく、また粒界クリープ破壊領域が狭い。これは、チタン及びその合金ではすべり及び双晶面が多いために變形が容易であること、さらにボイドの形成が少なく、また動的再結晶により 0.5 T_m でラプチャー領域に移行することが原因として挙げられる。

(田中秀雄)

—非鉄金属—

合金化された Ti-6Al-4V 粉末焼結体の疲労挙動に及ぼす異質粒子の影響

(S. W. SCHWENKER et al.: Metall. Trans., 17A (1986) 2, pp. 271~281)

プラズマ回転電極法 (PREP 法) によつて製造された Ti-6Al-4V の粉末に SiO₂、Al₂O₃、316 SS 粉末を添加し、HIP 法により圧縮成形し、これらが粉末焼結体の疲労寿命に与える影響を調査した。異質粒子は 50、150、及び 350 μm の大きさを選定した 9 種類のロットと比較材として未混入のロットを真空状態で 955°C/70 MPa で 3 h HIP し、100 mm ϕ ×300 mm のビレットから平滑疲労試験片を採取した。疲労試験は室温で行われ、破断面を SEM で観察した。実験結果は以下のごとく要約される。

1. 疲労寿命に及ぼす最も顕著な因子は異質粒子の大きさである。50 μm の異質粒子は実質的に疲労寿命の顕著な低下につながった。より大きな 150 μm と 350 μm ではさらに疲労寿命の低下を見せた。

2. 球状 316 SS は同サイズの角状 Al₂O₃、SiO₂ に比べて疲労寿命の低下は小さい。

3. 低荷重領域 (高サイクル) における疲労寿命低下は高荷重領域 (低サイクル) に比較して大きい。

4. 316 SS を含んだ試験片において、試験片表面から破断したものの疲労寿命低下は、表面下 (表面から 0.5 mm の部分)、あるいは内部で破断したものの低下より大きい。しかし、Al₂O₃、SiO₂ を含んだものについては、ほとんどの破断が表面から起こっているため、相

関関係は得られなかった。

5. 大部分のき裂の起点は異質粒子とマトリックスとの反応域に関係している。しかし、反応域の厚さと疲労寿命低下との相関関係は得られなかった。

6. 高荷重領域での疲労寿命低下は約 95% であり、それは疲労過程のき裂の開始段階の損失によるものと考えられる。混入された異質粒子はき裂の出現をもたらし、それゆえに疲労寿命は主としてき裂の伝播によつて制御されると推定される。(花村 暁)

—そ の 他—

SiO₂ 中の B の拡散への水素の影響

(Y. SHACHAM-PIAMAND et al.: J. Electronic Materials, 15 (1986) 4, pp. 229~233)

SiO₂ 中の B (ボロン) の拡散係数は、熱酸化膜、CVD による酸化膜および反応性スパッタによる酸化膜について測定されており、水素の存在はその拡散係数を増大させることが知られている。本研究は、その効果を定量的に評価することを目的としている。

出発材料には、P 形、(100) の Si 基板で、バックグラウンドの B 濃度は $4 \times 10^{14} \sim 4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。ウェハはまず 950°C のスチーム中で酸化され、厚さ 180~480 nm の酸化膜が形成された。次に、B を $10^{13} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ のドーズ量で酸化膜中に注入した。その後、ポリシリコンのゲートを形成することにより、MOS 構造を作製し、拡散のための熱処理を行った。熱処理温度は 950~1150°C、雰囲気は N₂ で、水素含有量は 0~20% とした。ドーパントの濃度分布は高周波容量法により測定し、それがプロセスシュミレーター・SUPREM3 から得られる濃度分布と実験誤差内で一致するまでパラメーターを変化させることにより、拡散係数を求めた。

その結果、(1) MOS キャパシタの C-V 特性は N₂ 中での熱処理では熱処理時間に依存しない、(2) H₂ の存在下での熱処理は、容量の最小値を増大させ、フラットバンド電圧を正方向にシフトさせることが分かった。これらの結果は H₂ の存在下で B が酸化膜から基板側へ拡散したことを示し、H₂ の存在が B の拡散係数を増大させたと考えられる。他の実験結果より、拡散係数の温度依存性は $D = D_{OX} \exp(-qE/kT)$ で表され、活性化エネルギーは H₂ が存在すると小さくなることが分かった。また、拡散係数は水素分圧の平方根に比例して増大し、経験的に、 $D_{OX} = D_{OX1} + D_{OX2} * [H_2]^{1/2}$ で表された。D_{OX1} は純粋な N₂ 中での拡散係数である。

水素による B の拡散係数の増大作用は、水素が結合している B の遷移確率あるいは欠陥平衡に影響することにより、インターステシシャルの B 濃度を増加させ、かつ B インターステシシャルを捕獲する酸素の未結合手を飽和させることによると考えられる。(須佐匡裕)

Si 上の SiO₂ 膜中に注入された Cl の再酸化による再分布

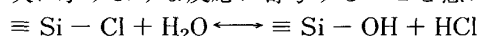
(Y-D SHEU et al.: J. Electronic Materials, 15 (1986) 5, pp. 263~266)

Si 基板上に成長させた熱酸化膜中にドーブされた Cl の高温熱処理による再分布について研究した。従来、この再分布は Cl の拡散律速として説明されていた。

用いた Si 基板は面方位 (100) のもので、SiO₂ 膜はドライおよびウェット O₂, 1100°C での熱酸化により、約 300 nm の厚さに形成された。Cl のイオン注入は加速電圧 115 kV、ドーズ量 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ で行い、飛程は酸化膜のほぼ中央にあつた。注入によるダメージ除去のために 600°C, N₂ 中で 30 min アニールし、その後 900°C で 20, 40 および 60 min 間再酸化した。雰囲気はドライ O₂, O₂+2% H₂O, ウェット O₂ とした。Cl の濃度分布は SIMS によつて分析した。

その結果、(1) ドライ O₂ で再酸化後の膜中の Cl の濃度分布は、酸化膜形成時の雰囲気には依存せず、ガウス分布を示すが、(2) Cl の濃度分布は再酸化時の雰囲気に大きく依存し、H₂O を含む場合はガウス分布が大きく崩れることが分かった。

もし従来どおりこの再分布を拡散律速として扱うならば、再酸化中に Cl の外方拡散が起こるか、あるいは Cl の濃度分布は平坦なものとなり、実験結果と矛盾する。一方、Cl の再分布が酸化膜中に含まれていた H₂O の量に依存せず、再酸化時の雰囲気中の H₂O 濃度に非常に敏感であつた。これは、再酸化時に導入された可動の H₂O 分子のみが膜中の $\equiv \text{Si}-\text{Cl}$ を可動 HCl 分子に変える次に示すような反応に寄与することを意味する。



以上のデータは酸化膜中に溶解した H₂O 分子と膜中に固定された Cl との交換反応が Cl の再分布に重要な役割を果たすことを示し、Cl の再分布はこの反応速度により律速されていると考えられる。

この結果はまた、塩酸酸化による酸化膜中の Cl 分布を決定するための重要な情報を与えている。

(須佐匡裕)

走査型超音波顕微鏡—材料科学者のための新しい装置

(G. C. SMITH: Mater. Sci. Technol., 2 (1986) 11, pp. 881~887)

走査型超音波顕微鏡 (SAM) は試料内部の微小欠陥等の微視的变化を非破壊的に検出する装置としてすぐれている。

SAM が従来の超音波機器あるいは光顕および電顕と異なる点は音響レンズにより絞った超音波ビームを 2 次元的に走査させ、試料からの反射波の強弱より試料中の各種の情報を画像として表す所にある。この SAM の特徴を生かした応用例を以下に示す。

1) 拡散溶接の接合部は溶接時の不備により、未接合部を生じたり、ボイドの発生を招いたりする。この接合部を SAM で観察すると、完全に密着している部分はやや暗く写るのに対し、ボイドや接合不全部分は明るく見え、両者を明確に区別することができる。

2) セラミックスはもろい材料であり、しばしば表面の欠陥よりき裂が内部へ進展する。そのため表面の欠陥等をいかに精度よく検出するかが重要な問題である。一般に光顕や電顕での観察は困難が伴う。SAM ではこの

ような表面の欠陥および欠陥より進展したき裂を分離して観察できる。さらには表面近傍の試料内部の欠陥等も検出できる。

3) 繊維強化複合材料において、強化繊維の方向、分布および母材との界面状態は複合材料の特性を支配する重要な要素である。SAM を用いると、表面近傍で母材中に存在する強化繊維を写し出し、繊維の配向や母材と

繊維との界面の健全性を明らかにできる。

4) 光顕および電顕を用いて試料を観察する場合、表面を研磨しエッチングしなければならない。しかし、SAM を用いる場合はエッチングをせずに粒界等の微視的な情報が得られる。また結晶粒の結晶方位が異なる場合はコントラストの差となつて SAM 画像に現れる。

(岸本 哲)

コ ラ ム

氷の形

今年の冬は一部の地域では暖冬との便りもあるが、筆者の住む横浜北部では大寒を過ぎて厳しい寒さが続いている。最近、朝の通勤時に気のついた現象がある。筆者は最寄りの駅まで川沿いの小路を徒歩で通っている。小川にもかかわらず厳寒の川面には冬の渡り鳥が忙しそうに餌を求めつつ泳いでおり気持ちの和む一時である。一方、路傍には水溜りに張った氷が多数みられる。一見何の変哲もない光景であるが、しかしこれらの氷をよく見るとその氷面は少しずつ異なっているのが観察される。すなわち氷面全体が滑らかな氷、水溜りの縁に沿って針状に大きく成長した氷、微針状に成長した氷、あるいはこれらの中間型の氷等種々の形態が認められる。なぜこのように氷結するのか不明であるが、どうも局所的な氷結温度、氷面と水溜り面との空間率、水溜りの水と泥との懸濁割合、氷の中の異物の量と分布状況などが微妙に影響し合っているのではなかろうか。これは歩きながらの瞬時の観察であり主観の域を出ないことは当然であるがなかなか興味のあ

る現象である。低温物理学の権威であられた故中谷宇吉郎博士の御意見をお聞きしたいところである。

ところで高炉原料の8割以上を占める焼結鉱を構成する主要鉱物がカルシウムフェライト (CF) であることはよく知られている。最近の研究結果によれば焼結鉱の品質はこの CF の形態に強く影響を受けることが明らかとなり、焼結鉱の製造時に CF を望ましい形態に制御することが重要な課題となつている。ところがこの CF の形態は前述の針状氷にたいへん良く似ていることに気がつく。もちろん前者が1300°C前後の温度域から晶出するのに対し後者のそれは0°C以下であること、結晶の大きさが一方は数十ミクロンに対し他方は数十センチなどと異なっているが、いずれも一部液相を介しての晶出現象である点は同じである。CF の形態制御法の定量化がもう一つ明確化されていない今、案外焼結鉱の品質向上は氷のでき方の観察から進むのではなかろうかなどと考えながら寒い中を通勤に励んでいる。

(日本鋼管(株)中央研究所 坂本 登)