平成8年5月10日第三種郵便物認可　平成10年8月1日発行（毎月1回1日発行）

ISSN 1341-688X

ふぇらむ

Vol.3 No.8 1998

（社）日本鉄鋼協会会報

Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan

社団法人 日本鉄鋼協会
The Iron and Steel Institute of Japan

ホームページ http://www.isij.or.jp

本誌広告取扱 ㈱協会通信社 TEL.03-3571-8291 FAX.03-3571-8293／㈱共栄通信社 TEL.03-3572-3381 FAX.03-3572-3590／㈱スノウ TEL.03-3257-9565 FAX.03-3257-9568

あなたの欲求とも、きっとどこかでカンケイしてる。

本社 03-3242-4111
八幡製鉄所 093-872-6111
室蘭製鉄所 0143-47-2111
釜石製鉄所 0193-24-2231
広畑製鉄所 0792-36-1001
光製鉄所 0833-71-5004
名古屋製鉄所 052-603-7028
堺製鉄所 0722-33-1131
君津製鉄所 0439-52-4111
大分製鉄所 0975-53-2305
東京製造所 03-3968-6801
エンジニアリング事業本部 03-3275-6002
プラント事業部 03-3275-6038
環境・水道事業部 03-3275-6213
エネルギーエンジニアリング事業部 03-3275-6224
鉄構海洋事業部 03-3275-6222
建築事業部 03-3275-6722
技術協力事業部 03-3275-6031
都市開発事業部 03-3275-7876
新素材事業部 03-3275-6154
シリコンウェハー事業部 03-3552-3281
エレクトロニクス・情報通信事業部(相模原センター) 0427-68-5111
エレクトロニクス・情報通信事業部(新宿センター) 03-5352-2101
LSI事業部 03-3275-7845
技術開発本部 0439-80-2111
鉄鋼研究所 0439-80-2111
プロセス技術研究所 0439-80-2111
先端技術研究所 044-777-4111
設備技術センター 0439-80-2111
千葉営業所 043-227-2281
横浜営業所 045-212-4069
長野営業所 0262-28-2190
大阪支店 06-202-2201
神戸営業所 078-392-2570
四国営業所 087-862-2201
名古屋支店 052-581-2111
静岡営業所 054-255-2511
九州支店 092-471-2111
長崎営業所 0958-22-2281
大分営業所 0975-58-4110
南九州営業所 0922-23-3011
沖縄営業所 098-867-4145
中国支店 082-225-5212
岡山営業所 086-231-3171
北海道支店 011-222-8260
室蘭営業所 0143-47-2670
東北支店 022-227-2661
盛岡営業所 0196-23-6341
秋田営業所 0188-33-2456
新潟支店 0245-246-3111
北陸営業所 0764-31-8347
Nippon Steel U.S.A社 ニューヨーク事務所 1-212-486-7150
Nippon Steel U.S.A社 シカゴ事務所 1-312-751-0800
Nippon Steel U.S.A社 ヒューストン駐在 1-713-652-0922
欧州事務所(デュッセルドルフ) 49-211-5306680
ロンドン事務所 44-171-248-8646
シドニー事務所 61-2-9252-2077
Nippon Steel Southeast Asia社 65-223-6777
バンコク事務所 66-2-651-5664
ジャカルタ事務所 62-21-3148414
南米事務所(リオデジャネイロ) 55-21-553-2488
サンパウロ駐在 55-11-251-4533
北京事務所 86-10-6513-8593
上海事務所 86-21-64723122
廣州駐在 86-20-86527355
関西ビレットセンター 0722-33-2193
大同鋼板 06-487-1717
北海製鉄 0143-47-2371
日亜鋼業 06-416-1021

大阪製鐵 06-552-1441
日本ヌチール 0724-23-5151
日本鋳鋼鋼 03-3237-3041
日鐵建材工業 03-3630-3200
日建フェンス工業 03-5828-3451
ニッケンビルコン 03-5620-1011
ニッケンメタル 03-3862-6981
ニッケンプラント 03-3662-8488
東海鋼業 03-3561-0191
日鉄鋼管 044-222-5391
サステック 06-444-1711
大和製罐 03-3272-0561
日鐵溶接工業 03-3542-8611
三晃金属工業 03-3567-3551
大洋製鋼 03-5641-4131
日鐵ドラム 03-5627-2311
山陽ドラム缶工業 0864-65-3680
高砂鐵工 03-5399-8111
鈴木金属工業 0474-76-3111
エヌエス オカムラ 0193-22-6551
ニッテツコラム 045-621-3731
津田鋼材 06-281-8011
富士鉄鋼センター 043-242-1318
松菱金属工業 042-554-4811
日鉄防蝕 03-5820-8651
スチールセンター 03-3295-6471
サカコー 0877-46-0731
北海鋼機 011-382-3361
大日本エリオ 0462-85-1311
日本鐵板 03-3272-5111
日鐵ポルテン 0930-23-2571
中京製線 0568-21-2211
関西鐵鋼センター 06-462-1461
広畑電磁鋼センター 0792-35-7101
東京エコン建鉄 043-259-1211
ニッタイ 0471-24-6143
日本チューブラープロダクツ 0979-22-1010
太陽シャーリング 082-293-5611
東海鋼材工業 0567-55-1481
電機資材 03-3212-3381
小松シヤリング 0761-44-1100
関東鉄鐵 03-5281-1851
鶴見鋼管 0246-62-0550
日本林業土木 03-3592-1211
九州電磁鋼センター 093-672-3210
関東電磁鋼センター 0473-52-3499
日本特殊形鋼 06-441-5021
(NS USA)
NS TEK 1-219-654-1111
NS KOTE 1-219-654-1520
NSPT 1-213-624-4101
NS SALES 1-312-751-0800
The Siam United Steel Co.Ltd. 66-38-685-152
Siam Nippon Steel Pipe Co.Ltd. 66-38-636-738
広州太平洋馬口鐵有限公司 86-20-8221-3620
太平工業 03-5543-6001
テトラ 03-3342-0151
日鉄エレックス 03-3246-0051
新日本工機 06-261-3131
日鉄化工機 03-5399-3511
環境エンジニアリング 03-3862-1611
ニッテツ大阪エンジニアリング 0722-33-5561
日鉄シビルコンストラクション 03-3663-5836
ニッテツ室蘭エンジニアリング 0143-47-2525
華新金属結構有限公司 86-10-6771-3311
日鐵プラント設計 093-872-5440
ニッテツ北海道制御システム 0143-47-2793
ニッテツ八幡エンジニアリング 093-872-2030
日鉄環境プラントサービス 093-872-5277
日鐵プラント建設 093-872-5438

(NS USA)
NSPM 1-212-486-7150
NISCONI 62-21-7207564
NS BATAM 62-778-391509
NIMISA 03-3275-6222
TNS 66-2-387-2342
NISCOMA 60-3-4060519
PNS 632-845-0749
新日鐵化学 03-5541-3555
新日化興産 03-5541-5141
新日化ポリマー 0474-59-3511
新日化環境エンジニアリング 093-884-1781
日本エレクトロニクス 03-3714-3514
東都化成 03-3686-6611
新日化カーボン 03-3667-9601
新日化ロックウール 0722-38-5168
スラッグウール工業所 093-631-7741
スカイアルミニウム 03-5611-2300
ニッテツ電子 03-3552-3281
NSCE 604-403-2800
黒崎窯業 093-622-7224
ジオスター 03-5232-1401
ハリマセラミック 0794-43-1401
日鐵セメント 0143-44-1693
鐵原 03-3262-4152
ユタカ電機製作所 044-435-4543
ユタカ電子工業 0256-98-2181
Yutaka Electric Mfg.(Malaysia) 60-66-774190
マイクロン 0792-36-9501
日本グラファイトファイバー 03-3345-3361
日鉄マイクロメタル 0429-34-6101
ケミライト工業 03-3546-8210
日本インターコネクションシステムズ 0439-52-7100
NS SOFTEC 60-3-511-1541
UTSC 1-212-878-4000
日鉄セミコンダクター 0470-23-3121
NIPPON STEEL SEMICONDUCTOR U.S.A. CORP. 408-542-8000
NPNX HONGKONG 852-2-839-4200
UNITED MEMORIES 719-594-4238
NIPPON STEEL SEMICONDUCTOR SINGAPORE LTD. 65-225-5088
新日鉄情報通信システム 03-5566-4111
北海道エニコム 0143-45-3220
東北エニコム 022-224-3325
エニコムシステム東京 03-5566-4200
エニコムシステム関西 0792-36-9671
エニコムシステム大阪 0722-33-2330
エニコムシステム中部 052-603-7667
エニコムシステム西日本 092-471-2022
エニコムシステム君津 0439-50-2584
エニコムシステム大分 0975-53-2499
ENICOM Inc. 1-408-743-5990
エニコムシステム開発 0439-55-3290
エヌエスアンドアイ・システムサービス 03-5245-1211
タウ技研 03-5229-4511
エヌエス・カルコンプ 03-5402-6112
エヌシーアイ総合システム 03-5352-7630
NCI HONGKONG 852-2956-2180
日鉄日立システムエンジニアリング 03-3259-7600
ニッポンスチール・エルエスアイ・ホールディング 03-3275-7949
幕張テクノガーデン 043-296-8111
日鉄ライフ 03-3276-8800
サンヴィラ 093-661-3665
サンビナス 03-3274-5448
ホテルニュー神田 03-3258-3911
ライフビルサービス 03-5627-2450
ニッテツクレジット 03-3292-4901
テェイスト・ライフ 03-3288-3531
ジャパンデベロプメント 03-3553-2131
北九州東田開発 093-672-2023

アステム 06-344-5707
上総新都市開発 0438-52-2290
アーバンセキュリティ 03-3639-4641
エリアサービス 093-672-6123
日鉄海運 03-5296-3111
日鐵物流 03-3553-1331
広畑鋼板工業 0792-36-5021
豊橋港運 0532-32-1800
東日本物流 0193-24-3741
製鐵運輸 0439-52-2311
日鐵運輸 093-872-2345
日鐵流通センター 03-3528-1151
八幡船舶 093-661-3536
日鐵商事 03-5627-2905
日鐵リース 03-5627-2202
戸畑共同火力 093-871-6931
君津共同火力 0439-52-1361
九州石油 03-3502-3651
日鉄鉱業 03-3284-0516
北九州エル・エヌ・ジー 093-882-8900
大分共同火力 092-781-7065
丸宏大華証券 03-3666-2431
スペースワールド 093-672-3410
堺共同火力 0722-29-7361
光和精鉱 093-872-5155
日鉄鹿児島地熱 03-5695-4401
スピナ 093-671-0344
室蘭共同発電 0143-47-2134
広畑共同発電 0792-36-4747
東海共同発電 052-604-8144
日鉄ハード 03-3274-0511
釜石グレーンセンター 0193-22-5611
大分スチール 0975-58-8813
友和産業 03-3808-0281
ニラックス 0422-34-5114
日鐵テクノリサーチ 044-751-1400
伊豆大仁開発 0558-79-0221
東南貿易 03-5540-8622
大分サンソセンター 0975-58-4174
ニッテツトラベル 03-5541-3101
西日本ペットボトルリサイクル 093-761-7733
名古屋サンソセンター 052-601-6111
日鉄ヒューマンデベロプメント 03-3261-4416
東海テクノリサーチ 052-603-7267
ニッテツ・ファイン・プロダクツ 0193-23-1515
ニッテクリサーチ 0792-36-6665
エスピーシーテクノ九州 0975-52-4125
シーサイドスパ 093-662-4348
ノーステクノリサーチ 0143-47-2351
日鉄技術情報センター 03-3239-4711
広鉱技建 0792-36-8888
NBP北海道 0143-47-2206
NBP関東 0439-54-7201
NBP東京 03-3242-3911
NBP東海 052-603-5911
NBP大阪 0722-33-2431
NBP関西 0792-39-9788
NBP中国 0833-72-0559
NBP北九州 093-672-6644
NBP大分 0975-53-2463
九州テクノリサーチ 093-872-5366
大平起業 03-3567-1661
鐵ビル 0722-33-5561
九州ガスセンター 093-872-5651
(NS ASIA)
FUMIRA 62-21-252-0908
NS EUROPE 31-20-629-8033
NIBRASCO 55-27-335-5179
NSA 61-2-9252-2077

あなたともどこかでお会いしているのですが、新日鉄の姿は、あまりよく知られていない。
製鉄はもちろん、エンジニアリング、都市開発、エレクトロニクス・情報通信、新素材、LSI、化学、電力など。
さまざまな事業が独自で技術を磨き、からみあい、新日鉄は、今も変化をつづけています。
けれど、社員一人ひとりの情熱はひとつ。それは、つくるべきものを、しっかりつくり、世の中にうずまく大きな欲求に、
真正面からこたえていくこと。私たち新日鉄の製品には、そんな気持ちが込められています。
「新日鉄made」。今、本当に必要なものを。人間にはつくるべきものが、まだあると、私たちは思います。

新日本製鐵株式會社
秘書部広報センター

新日鉄made。03-3275-5015

お客さまの課題解決に、もっと的確かつスピーディに
お応えできるように、
山武グループは、その体制を再構築します。

最上級の技術と、
真心いっぱいのサービスを、
今、山武グループから。

7月1日より山武グループの3社は、
「株式会社 山 武」(旧社名 山武ハネウエル株式会社)
「山武ビルシステム株式会社」(旧社名 山武計装株式会社)
「山武産業システム株式会社」(旧社名 山武エンジニアリング株式会社)
に生まれ変わりました。

YAMATAKE

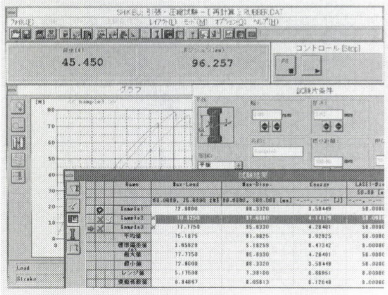
株式会社 山 武　本社:〒150-8316 東京都渋谷区渋谷2-12-19　●この広告に関するご意見、ご感想、お問い合わせは… TEL(03)3486-2451(広報室)へどうぞ。 ●http://www.yamatake.co.jp/

SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875

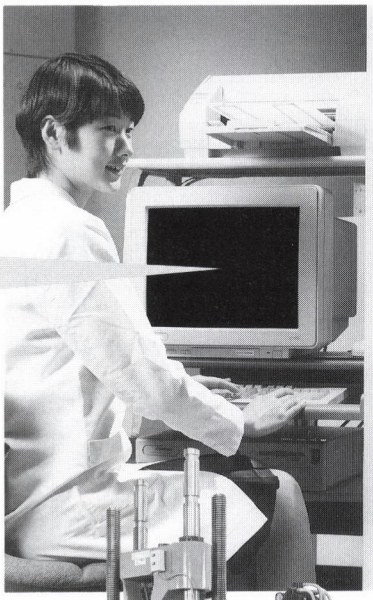
Windows®対応
材料試験システム

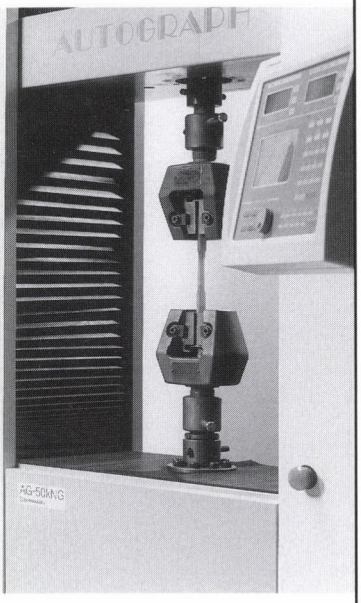
AG-GシリーズやUH-A, UH-Cシリーズと制御・データ処理ソフトウェアSHiKiBuとの融合により, さらに使い易い材料試験システムを実現しています。

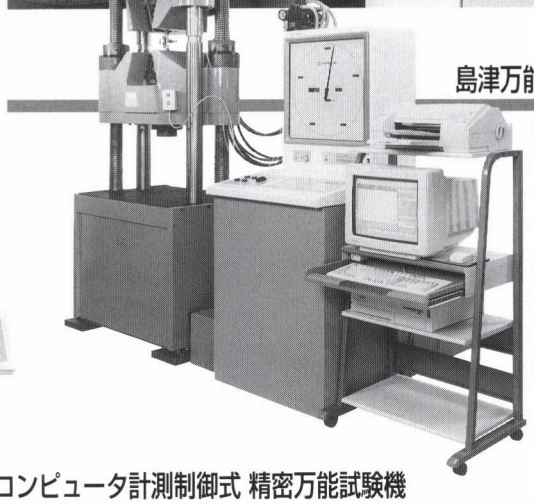
SHiKiBu



- Windowsベースにより, 楽しく容易に操作できます。
- 自由にレイアウトできるレポート機能を備えています。
- 再解析が簡単に行えるグラフ機能をもっています。
- アスキー形式保存による, 各種アプリケーションへの展開が可能です。

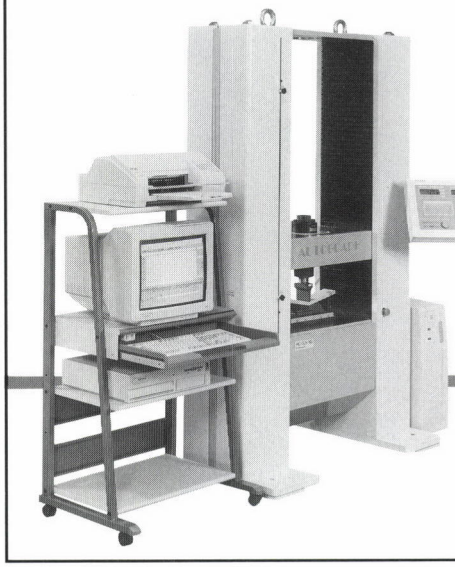






島津万能試験機UH-A,UH-C形

- コンピュータ制御・油圧サーボ式による高精度な試験ができます。
- 荷重ひょう量自動切換機能を備えています。
- 回転しないねじ支柱で, 安全性を向上しています。



コンピュータ計測制御式 精密万能試験機

島津オートグラフAG-G形シリーズ

- 荷重のオートキャリブレーション機能/オートゼロ機能付属
- フルオート荷重レンジ切換え機能付属
- 信頼の高剛性フレーム

※Windowsは米国マイクロソフト社の登録商標です。

島津製作所
本社　京都市中京区西ノ京桑原町1

試験計測事業部　(075) 823-1986
お問合せはもよりの営業所へ

●東　京 3219-5735　●大　阪 373-6562　●札　幌 205-5500
●仙　台 221-6231　●郡　山 39-3790　●つくば 51-8516
●大　宮 646-0082　●横　浜 311-4106　●静　岡 272-5600
●名古屋 565-7551　●京　都 811-8198　●神　戸 331-9765
●岡　山 221-2511　●高　松 834-3031　●広　島 248-4316
●福　岡 413-0322

ふぇらむ
Vol.3 (1998) No.8

CONTENTS

目 次

ホームページ　http://www.isij.or.jp

Techno Scope

レーザー加工技術

―新たな局面を迎えるフォトン応用技術―

かつてSFの世界にはレーザーを用いた
光線兵器というものがしばしば登場した。
今、レーザー技術開発の先端では、人が両手で持てるほどの
小型・大出力レーザーの実現が目指されている。
むろん、日本では工業利用を目的とした
平和的な使用が前提ではあるが、
ここでも現実の技術がSFに追いつこうとしていることに
多くの人々は驚きを禁じえないだろう。
今回は加工・計測に革命をもたらすかもしれないという
そうしたレーザー技術の最前線をのぞいてみよう。

写真：CCコンポジットを母材とするタングステンとニッケルの傾斜組成被膜の作成実験。プラズマ溶射にレーザーを援用している。左からのびる光の筋がレーザー、右の棒状の先端にある円盤形状のものが母材。光を発する2本の筒からはプラズマが出ている。

レーザー技術の最前線フォトン応用技術が生産・計測技術に革命をもたらす

レーザーを応用した加工や計測の技術がさまざまな形で実用化されてきているが、出力と機動性の両立が難しく、今のところなかなかレーザー・マシンを工場の外へ持ち出すことができない。この巨大なレーザー加工機を技術革新によって小型・大出力化するとともにフレキシビリティをあたえロボット・ハンドの先に取り付けて使えるようにするための先端的研究が国のプロジェクトとしてスタートした。これによってレーザー加工システムの用途が大きく広がる可能性が出てきた。同時にレーザーを応用することで可能になる高機能材料創製技術や計測技術にも大きな期待がかけられており、レーザー応用技術の新たな潮流として、新たなジャンルが生まれようとしている。光の技術から生まれる先端での成果と取組に注目してみよう。

あらゆる加工分野に浸透するレーザー応用技術

レーザーを使った加工・計測技術は、この10年ほどでかなり一般化してきた感がある。その背景にはやはり国の主導で行われた開発プロジェクトがあったことを見落とせないだろう。レーザー加工に関する過去のプロジェクトとしてめざましい成果のあったのは、1977年から85年までの8年間で行われた「超高性能レーザー応用複合生産システム」があげられる。ここでは26.5kWと商用としては世界最大規模の大出力CO_2レーザーが実現し、厚板の切断や接合加工に道を開いた。また光ファイバーを通すことができるYAGレーザー（イットリウム・アルミニウム・ガーネットの固体結晶レーザー）では、300Wまでのものが実現している。プロジェクトでは自動組み立て技術や設計・管理など周辺の技術も同時に開発され、その後のレーザー加工機市場が形成してゆくきっかけとなった。

CO_2レーザーでは発振出力500W～2kWを中心に自動車、電気、機械工業分野での金属薄板の切断、穴あけ用として急速に出荷台数を伸ばし、従来の2次元加工のみならず立体加工が可能な3次元加工機やパンチプレスなどと組み合わせた複合機などもその後、市場を通じて登場してきている。さらには厚板切断、溶接、表面熱処理加工を目的とした大出力機（2kW以上）の開発も活発化してきた。

また光ファイバーとの相性がよくハンドリング面でのフレキシビリティに優れるYAGレーザーは、電子部品、半導体などのマーキングやハンダづけ用を中心に需要が伸び、ICメモリーやフォトマスクのリペア、セラミック基盤の穴あけなど、いわゆる高精度微細加工の分野で注目されてきた。その一方でマイクロスポット溶接やシーム溶接などの溶接分野でも実用化が進み、大出力機（4～5kW）なども開発されるようになってきている。

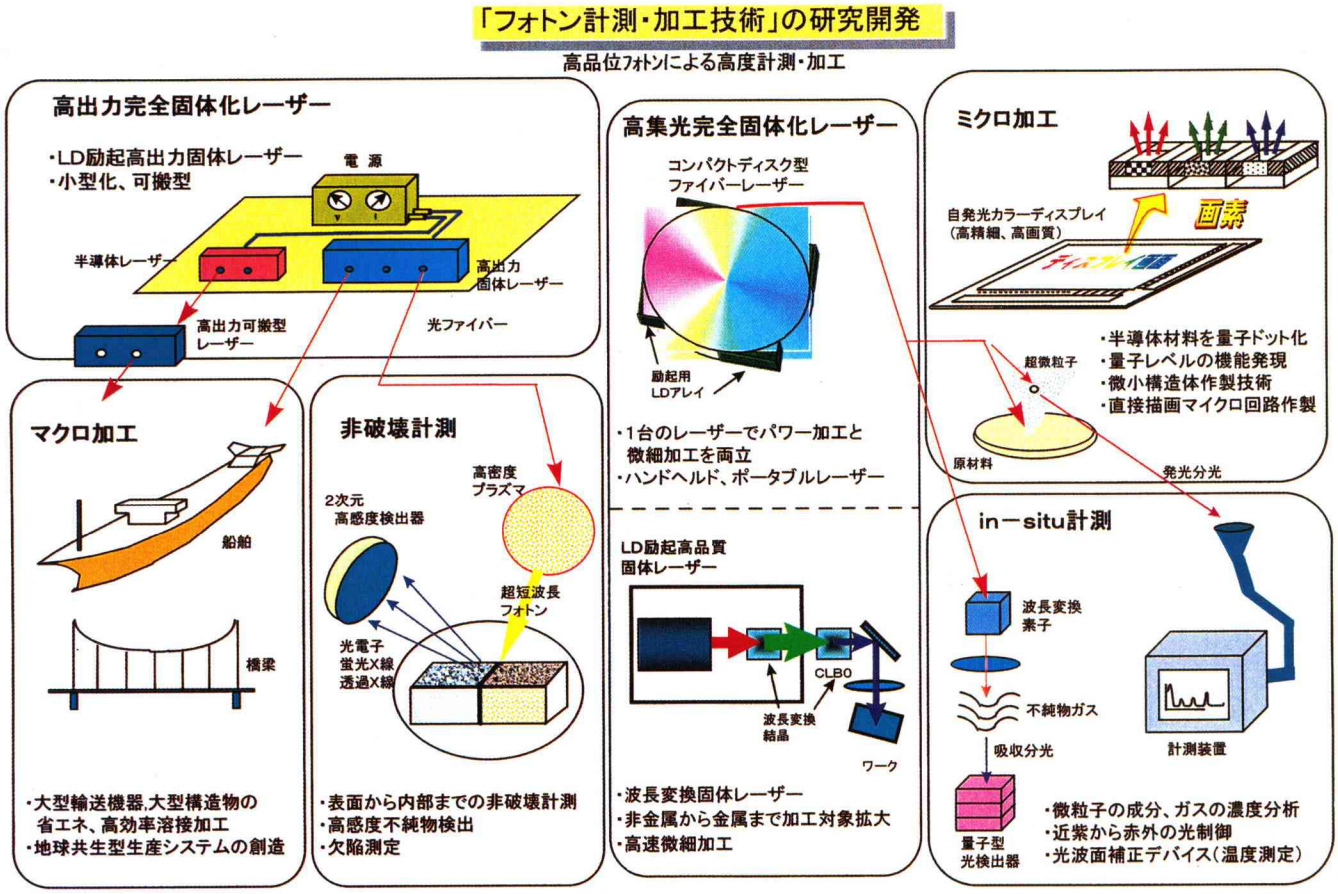
「複合生産システム」に次いで国のプロジェクトとなったレーザー関連技術としてはエキシマーレーザーを対象にした「超先端加工システム」がある。エキシマーとは、励起状態と基底状態の原子・分子が結合したもので、レーザーの媒体としてはKrF（クリプトンフッ素）XeCl（キセノン塩素）ArF（アルゴンフッ素）などがあるが、切断加工などの際の加工面がきわめてなめらかなため、高品位な微細加工に適する。プロジェクト後の具体的な適用例としては、インクジェット式プリンターのノズルの穴あけ、ポリイミド薄膜層の配線切断、コンタクトレンズへのマーキングなど、きわめて「細かい」加工作業が対象となっている。少々粗っぽい比喩ではあるが、CO_2やYAGがオノやナタだとすると、エキシマーは彫刻刀や針のような繊細な加工道具だと考えればいいだろうか。先端技術向けの超微細加工には有効な加工システムだが、市場規模としては現状、比較的小規模にとどまっているようである。

MEMO　レーザーとは？

光の色や性質は、その波長で決まるが、波長が同じ光（同色光）でも自然の状態の光は、レーザーにはならない。それは光の波の山と谷がまちまちのまま入り交じり、交錯しあっているからだ。たとえるなら自由きままな群衆のようなもので、足並みも動きもバラバラで存在している。

レーザーとは「位相がそろった」光であると説明される。これはたとえるなら衛兵の行進のようなものといっていいだろう。左右の足の運びまでピタリと一致してきわめて力強くひとつの方向に向かっていく。つまり光の波の山と谷がほぼピタリと一致して、1点に効率よく集光することができる。そのため切断や焼き入れなどの強力なエネルギーを供給することができるのである。

レーザーは物質の誘導放出という現象を利用してつくり出され、増幅される。高いエネルギーをもった（励起された）物質は、そのエネルギーを光として放出することがあるが、この光が同じように励起された物質に当たると、その物質からもまったく同じ性質の光が放出される。この現象を誘導放出という。媒体となる物質を励起した状態で何度も光を反射させながら誘導放出をくりかえしていくと、位相のそろった強力な光に増幅されることになる。これがレーザー（Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation）となるわけだ。気体を媒体とするガスレーザーと固体結晶を媒体とする固体レーザーとがあり、媒体とする物質によって、CO_2レーザーとか、ルビーレーザーといった呼び方をされている。

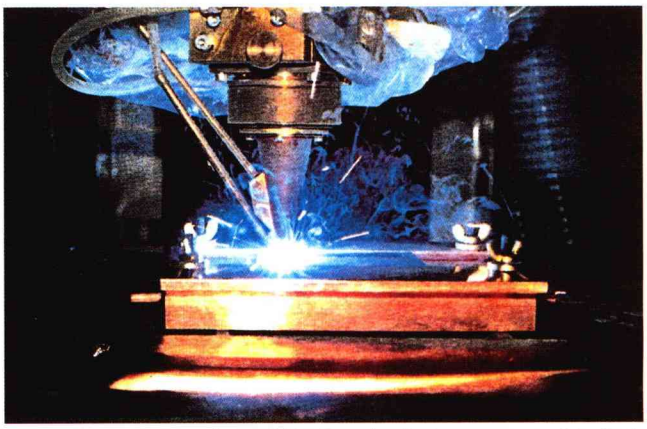


光ファイバーを通せる小型レーザー・マシンを

こうしたレーザー加工システム市場を俯瞰しつつ、今新たなレーザー技術開発のプロジェクトが進行している。「フォトン計測・加工技術」と銘打たれたこのプロジェクトは3年間の先導研究期間を経て昨年1997年度から5年計画・総予算70億円でスタートしている。フォトンとは、光量子を意味する言葉で、現状ごく一般にはこの言葉からすぐにレーザー加工技術を思い浮かべるのはなかなか難しいかもしれないが、光の発生から利用に至る、光に関する技術全般を表す新たなキーワードとして注目されつつあり、今後レーザー技術を中心とする光応用技術を総称する新たな言葉となっていくという。

同プロジェクトはNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）を通じて、（財）製造科学技術センター内に設置されたフォトンセンターに委託する形で研究が進められており、13の企業と1大学が参画、ここに4国立研究所が関わっている。

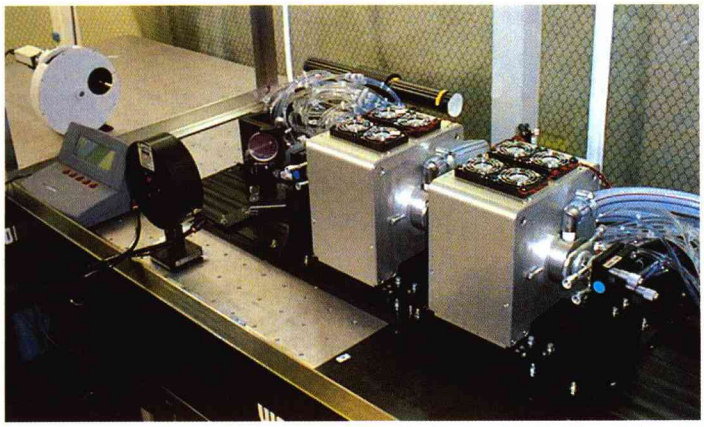
「フォトン計測・加工技術」が目指している技術開発のポイントは、およそ6つの柱に集約されるが、理解するうえでの糸口として、まず第1にLD（レーザー・ダイオード）励起による高出力完全固体化レーザーの開発というテーマに目を向けてみると分かりやすいだろう。固体レーザーとは前述のYAGレーザーを指すが、その特徴は光ファイバーを用いて自由に誘導できる点にある。そしてLDによる励起は、レーザー発振器を大幅に小形化し、高出力・高効率化するために必要な技術である。

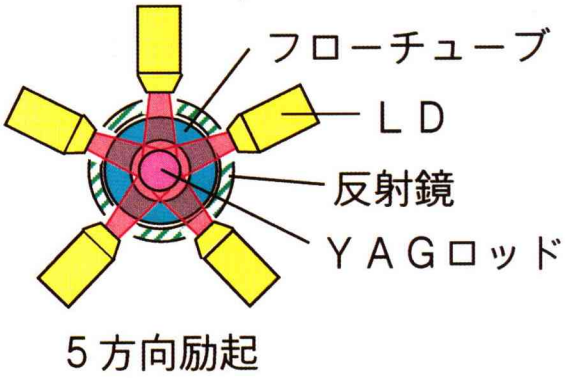


CO_2レーザーによるアルミ合金の溶接風景。プロジェクトではよりフレキシブルなLD励起固体レーザーによる溶接技術が目標とされている。

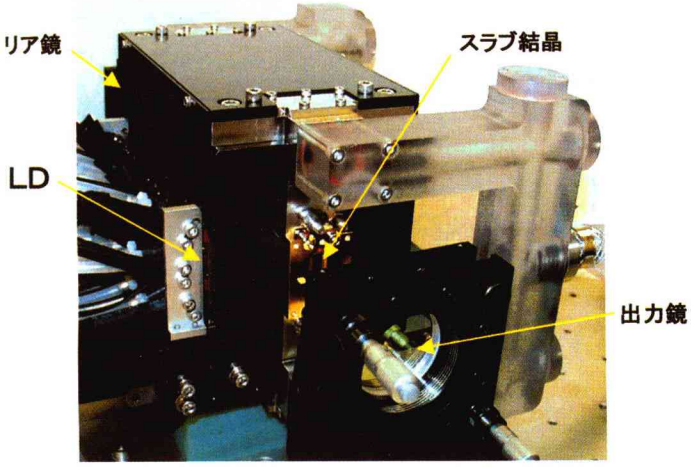
現状、レーザー加工の主流となっているCO_2レーザー発振器は、小さな部屋をまるまる占領してしまうほどの大きさがある。特定の工場内に設置する場合には問題がないが、移動作業、現場作業などでは、きわめて不利といえる。

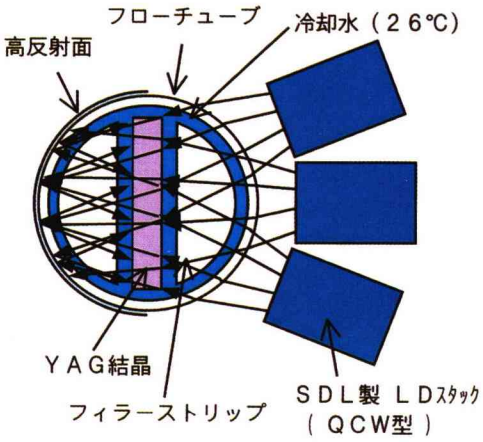
光ファイバーで伝送することができないCO_2レーザーは、フ





プロジェクトで開発されたLD励起によるロッド型YAGレーザー（東芝）。





プロジェクトで開発されたLD励起によるスラブ型YAGレーザー（ファナック）。

レキシビリティの点でも不便な部分が残されている。ロボット・ハンドの先に取り付けて自由自在にハンドリングするのが難しいのである。

またこれまでの固体レーザーでは励起の光源にランプが使われていたが、集光効率や熱の問題を考えると、小型で大出力のものをつくるには、LDを集積した新たな励起用の光源が不可欠になってくる。

こうしたところから、YAG、LD励起、大出力、という新たなレーザー発振器の開発目標が明らかになってくる。具体的な方法論としては、レーザー媒体（YAG）の周辺に何重にも光源としてのLDを重ねたモジュールを設けコンパクトな装置で強い励起用の光を与えられる装置が考案されている。、現在までに丸棒状のYAGロッドの周辺にLD光源を集約したロッド型と、断面が長方形のYAGの周辺にLD光源を集めたスラブ型の2種の実験機が試作され、それぞれに1.2kW、1.4kWという出力を実現している。

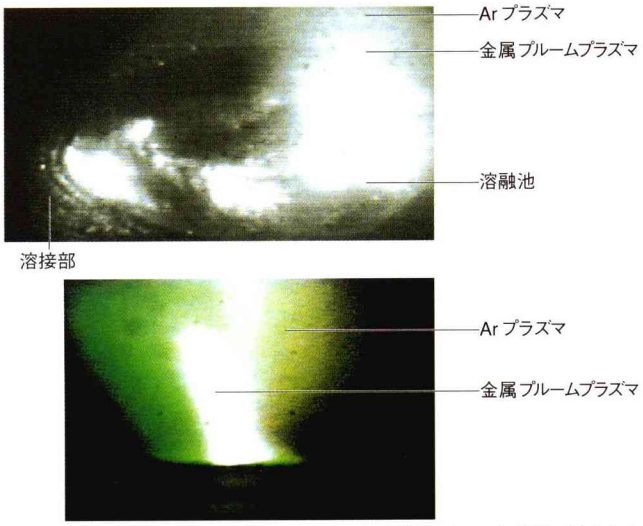
「開発担当者は、レーザー発振器開発は冷却技術との戦いだといっています。電気から光を得る際にいかに効率よく光に変換するかが重要で、LDを使うのもそのためですが、どんなに効率を上げても熱が発生します。熱は歪みを生みますから、光の技術には大敵です。水を流して冷却するわけですが、それを機械的にどう組み込んでいくかが技術者の腕の見せ所というわけです」（フォトンセンター所長・松野建一氏）。

次の段階としては3kW級のものを、また最終年度までには10kWの大出力、高効率、小型固体レーザーを実現することが目標とされているという。

「プロジェクト終了の頃までには、YAGレーザーのヘッドを電源は別にして人が両手で持てるくらいの大きさにできるでしょう」（前出・松野氏）

10kWの固体レーザーといえば、かなりの出力だが、プロジェクトが目標とする「30mmの鋼板を毎分1mという速度でレーザー溶接する」には、このYAGレーザーを2～3台組み合わせることが必要だという。高アスペクト比、すなわち細い幅で厚板を溶接でき、溶接部の強度も従来の溶接技術と同様に母材と同等以上に仕上げることを目指すという。同様にアルミでは板厚20mmが達成目標となっている。

「レーザー加工では切断・穴あけなどの「除去加工技術」については、開発すべき要素は、すでに終わっていると考えてい



レーザー溶接中のキーホール映像。キーホール制御技術がレーザー溶接の鍵となる。

ます。これからの技術としてはやはり溶接ということになるでしょう」(フォトンセンター首席研究員・吉田悦明氏)

レーザー溶接の場合、難しいのはキーホールと呼ばれる溶融部分の制御だという。レーザー溶接ではレーザーが当たった場所が溶融し、表面部分は蒸発するが、その反力によって溶けた部分(溶融池)の一部に穴が生ずる、この「溶融した穴」をキーホールと呼ぶ。溶接の進行とともに穴は移動していくわけだが、溶接欠陥がないスムーズなレーザー溶接を行うためにはキーホールをいかに巧みに制御するかが重要になってくる。そのためCCDカメラを使った画像処理やセンサーなど、監視・制御のための周辺システムとそのノウハウ開発が課題となっているようだ。

レーザー溶接では、熱による溶接部材の歪みの問題もある。たとえば2枚の鋼板を単純に片側からレーザー溶接でつないだ場合、大きな歪みが出るために板が反ってしまい、きれいに合わせることができなくなる。どこからどういう手順で溶接していけばよいのか、歪みをどのように相殺していけばよいかなどが研究課題の一部となってくる。

工場の外へ出てゆくレーザー加工機

プロジェクトの目標どおりの技術が実現した場合どんな加工システムが可能になるだろうか。鉄鋼材料で考えてみると、まずひとつには建築分野への適用がありえるという。大出力のレーザー溶接システムが小型化できた場合、高層ビルの建設現場などに持ち込むことが可能になる。光ファイバーを使ってフレキシブルにハンドリングできることから現場用ロボットと組み合わせての利用が考えられる。ビル建設技術の高度化・自動化を可能にするキーテクノロジーになりうる技術だというわけだ。同様に橋梁や造船といった分野でもこの新型レーザー溶接システムは有効だと考えられる。

光ファイバーでポイントまで引っ張れることから水中溶接もできるという。現状のアーク溶接では水中溶接は難しく「水抜き」をしてから溶接が行われている。たとえば本誌でも幾度か取り上げているメガフロート計画では100×20mの鋼板の箱を海上で溶接接合して鋼製の浮き島をつくろうとしているが、その溶接作業は2×1m程度の作業空間を海中に設け、水抜きをした状態で作業員がそこへ入って行っている。

もしメガフロートで5×1kmの海上空港を建設することを想定したとすると、2500もの鋼製ユニットを接合してゆかねばならないことになる。現状の技術で水抜きしながら人力でアーク溶接していくことを考えると大変な作業量である。だがもしここにYAGレーザー溶接ロボットによる水中溶接が適用できたとすれば作業の大幅な合理化が図れ、安全面からもきわめて有効であると、プロジェクトの市場動向調査報告書は指摘している。

小型化すれば作業船にも搭載しやすくなるところから、海底パイプラインを船上で自動溶接で継ぎ足しながら敷設していくシステムなども考えられているようだ。

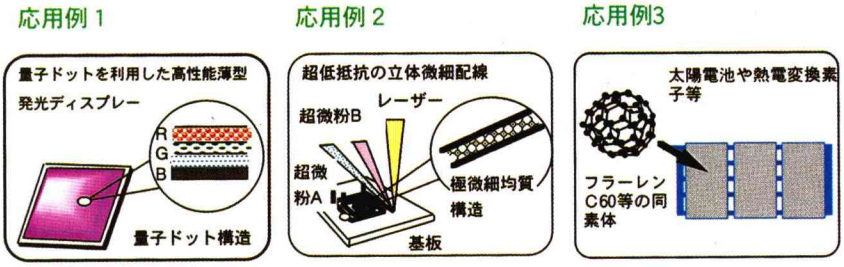
超微粒子によるミクロ加工技術の驚異

こうした小型・大出力のレーザー加工システムは、プロジェクトの6つの柱のうち「マクロ加工技術」に相当する。

同様にプロジェクトの大きな柱のひとつとして「ミクロ加工技術」という分野がある。「マクロ」が厚板溶接を対象としていたのに対し、「ミクロ」では、産官の集中研究として機械技術研究所において(1)超微粒子作製技術(2)超微粒子の集積・堆積による微小構造体作製技術(3)量子ドットディスプレイ(4)新たな同素体応用——といったジャンルでのレーザーの利用ノウハウが研究されている。

ここでいう超微粒子とは粒径が1～50nm(1nmは10億分の1m)という極度に微細でしかも純度の高い粉末であり、不活性ガス中または真空でターゲット母材にレーザービームを照射した時の高温・高圧環境を利用して得られる。この微粒子を分級装置で同じ大きさにそろえ(半数以上の粒子が平均粒径の±約12%範囲内が目標値)、量子レベルでの機能を得ようというのがこの分野での大きなテーマである。るつぼを使って溶解する従来の方法では純度や組成の点で問題があり高融点材料には適用できないなどの欠点があり、また化学反応を利用するCVD法では粒子径がそろいにくいなどの難点があった。その点レーザー法は、純度、材料選択性の点でも、また十分な高温高圧が得られるという点でも理想的な超微粒子作成法といえる。

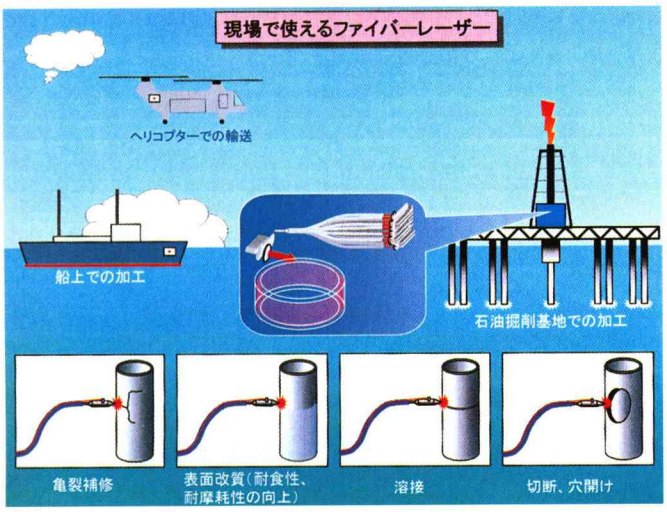
(2)の量子レベル機能を発現する微小構造体の作製にレーザーを使用しようという技術も、この超微粒子作製技術を前提としている。すなわち超微粒子を極度にしぼったレーザーを

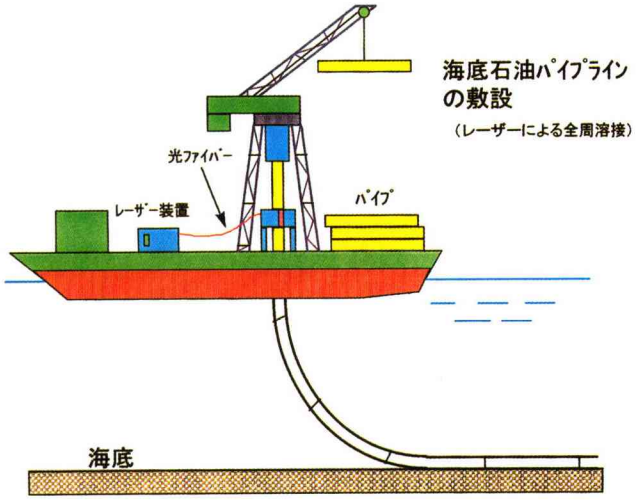


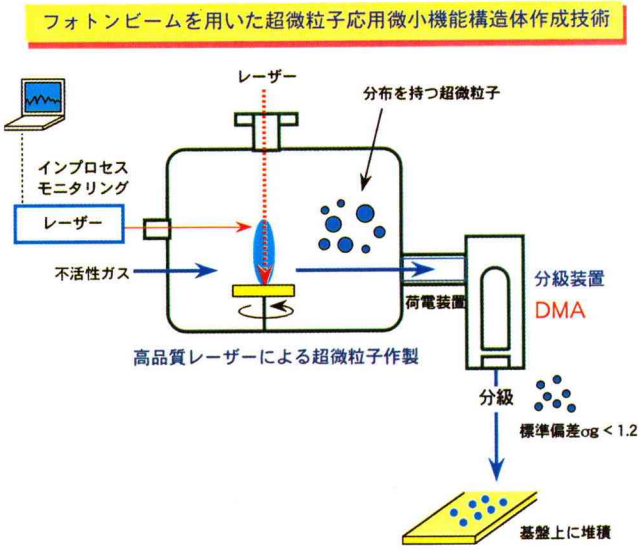
量子箱効果の発現技術
超微粒子の分散・整列技術

3次元構造体作製技術
超低抵抗構造体加工技術

同素体等の作製と機能発現技術
機能構造加工技術



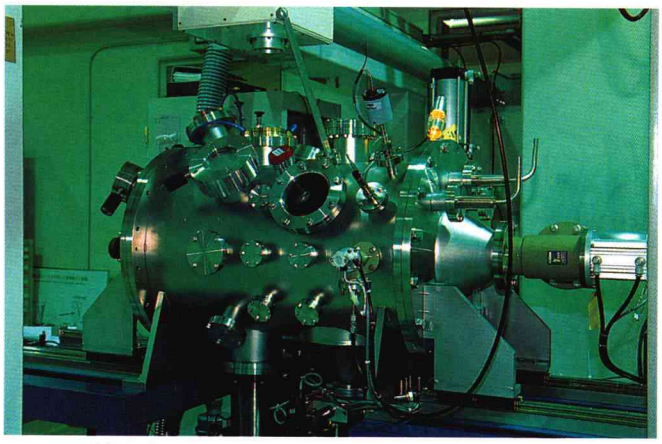


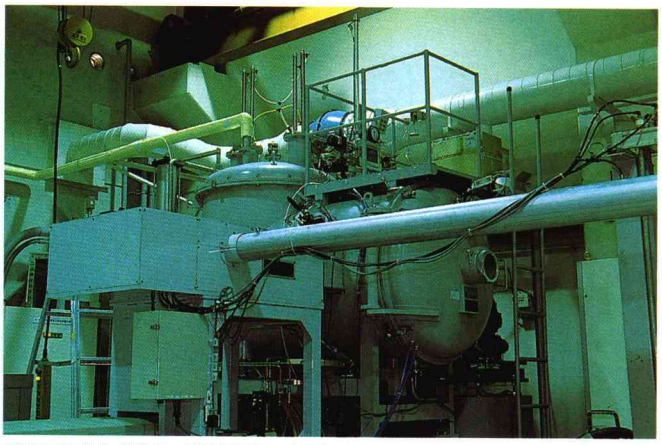


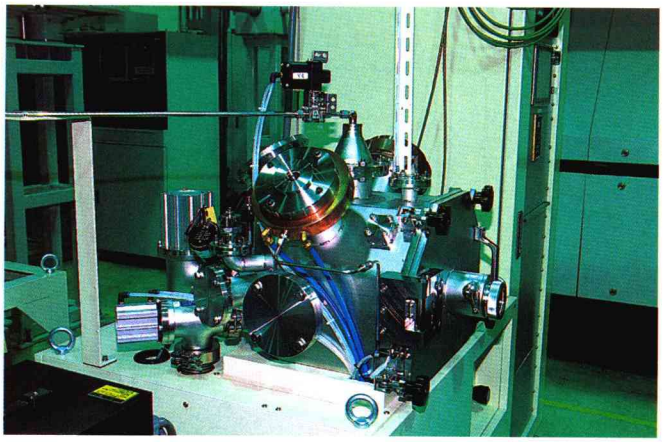
使って電子回路の微細配線を直接描画していこうという技術である。超低抵抗の配線を立体的に組み立てることが可能になるという。集積回路につながる配線部分をコンパクトにし、付加的な機能をもたせることができる技術である。

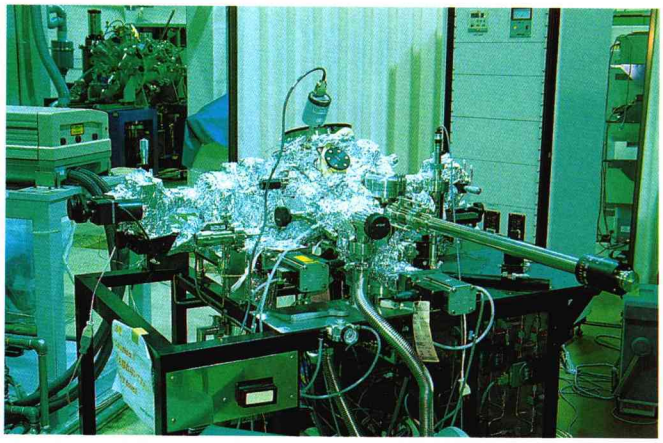
回路描画や表面改質とは別の超微粒子を用いた技術として、(3) の量子ドットディスプレイというまったく新しい小・薄型ディスプレイの可能性も提案されており、その開発もプロジェクトの守備範囲に入っている。これは結晶性シリコン超微粒子の発光現象を利用するもので、微粒子が粒径によって異なる発光色を示すところから、これをRGBの3色に相当する画素として3層に組み合わせ、カラーディスプレイにしようというものだ。この方式で作られるディスプレイはきわめて小型軽量でハイビジョンに対応しうる超高精細な画像が期待される。消費電力も小さく、CRT式（ブラウン管）に比べれば約50分の1、ヘッドマウント型液晶式と比べても約4分の1の消費電力で利用できる。工業用微細加工モニターや航空機などの計器表示板などに用いれば、大幅な省電力化が可能になると予想され、いわゆるマルチメディアへの適用にも期待がもてる。

(4) の同素体に関しては新たな機能材料そのものの探求を目的とする研究である。たとえばレーザーの高温高圧環境からはさまざまな同素体を作り出すことが可能となる。黒鉛とダイヤモンドは炭素の同素体であるが、結晶構造の違いによってまるで異なる物理的性質を発現する。炭素の同素体としては六角形結晶が球状に組み合わさったフラーレンといわれるものが太陽電池や熱電変換素子の新たな素材になりうるとして注目されているが、こうした同素体の超微粒子を作り出すうえでレーザーは、きわめて有効な手段となっている。同素体を作り出す作業は、新たな表面改質技術のフロンティアを拓くうえで必要な基礎研究になるという。「たとえば熱や磨耗に強く、潤滑


シリコン同素体探索用装置（機械技術研究所）。


炭素同素体作製装置（機械技術研究所）。


高融点金属超微粒子作製装置（真空冶金）。


量子ドット用超微粒子作製装置（松下技研）。

油との化学的な相性のよい同素体を見つけることができれば、機械的な稼動部分の耐久性を飛躍的に高めることが可能になるわけです」（機械技術研究所トライボロジー研究室・志村洋文氏）。

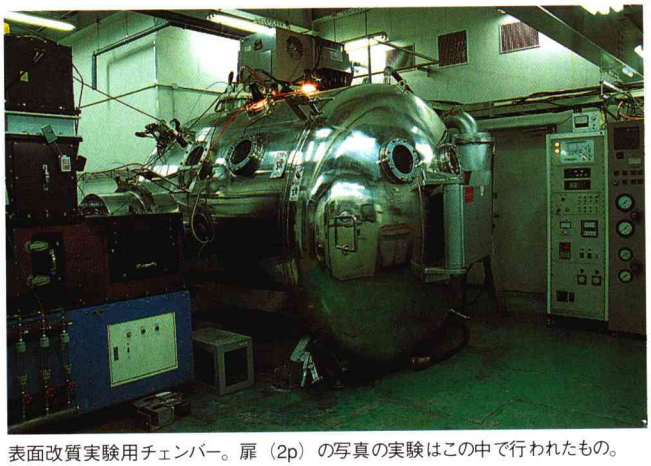
高度な機能性素材を可能にする技術

超微粒子は表面改質の分野でも、大きな可能性が期待されている。つくば市にある工業技術院・機械技術研究所では「フォトン計測・加工技術」プロジェクトとは別のプロジェクトだが、レーザー応用表面改質の技術開発研究にも着手している。

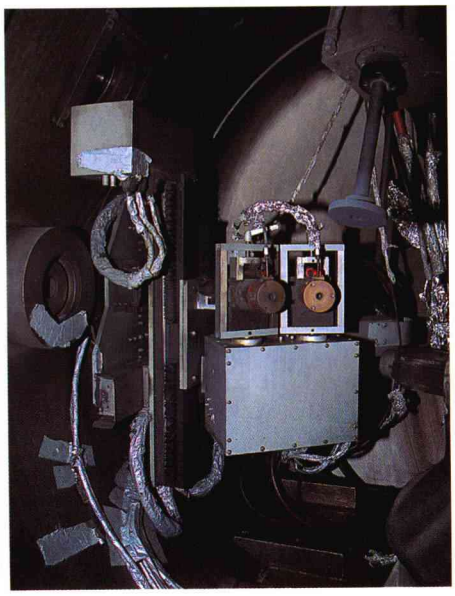
本記事の扉写真（2ページ）は、CCコンポジットの母材表面にタングステンとニッケルの超微粒子をプラズマ溶射して傾斜組成で付着させたうえに、レーザービームをあてて定着している工程を撮影したものである。写真の実験ではCCコンポジット表面にタングステンからニッケルへという傾斜組成で超微粒子金属材料を定着している。ごく薄い被膜ながら、いわゆる傾斜機能材料である。CCコンポジットは、熱膨張係数がゼロに近く、高効率ガスタービンなどの素材としても有望視されているが、繊維状の構造をもっており表面が粗い。金属系の材料で表面処理をしてやればいいが、熱膨張係数が比較的大きいニッケルを直接付着させた場合、剥離する確立がきわめて高くなる。熱膨張係数がより小さいタングステンなら剥離は起こりにくいが、タングステンでは硬すぎて加工性が悪い。そこでタングステン100％からニッケルの比率を増やしてゆき表面がニッケル100％になるような傾斜組成とするような表面処理が有効になってくるというわけだ。高効率のガスタービンやセラミックエンジンなどを可能にする技術が、実はこうしたレーザー応用技術とその地平に広がる表面改質技術にあるという。

「結晶構造によっては、同一元素組成で耐摩耗性を100倍にするということも可能なんです」（前出・志村氏）。たとえば通常の材料では摩擦などの応力がかかると破壊の方向へ向かうのが常識だが、レーザー焼き入れ技術によってえられる準結晶（準安定状態の結晶）では残留応力がたまっていくほど結晶が安定化していく現象が見られるという。理想的なイメージとしては、こすられると本来減っていくはずの接触面が、摩擦の応力を吸収して減った分ずつ膨張していくととらえればよいだろうか。減っても補充されるのだから摩耗には強いというわけだ。金属のもつきわめて高度な機能性を引き出す技術といえるだろう。こうした表面改質技術を可能にする手段としてレ

機械技術研究所の実験用CO_2レーザー。



表面改質実験用チェンバー。扉（2p）の写真の実験はこの中で行われたもの。



チェンバーを開けたところ。奥に2つ並んでいるのが超微粒子プラズマの噴出口、左手がレーザーの発射口。

ーザーが不可欠のものとなっている。

その他にも超微粒子とレーザーを応用した表面改質技術としては、たがいに固溶しにくい2種の金属（難固溶性材料）を共存させたり、摩擦を逆に利用して電導性や潤滑油との親和性を引き出すという技術も、さまざまな角度から模索されており、金属の新たな機能性を開発していくうえで興味深いものといえる。

フォトン技術が加工・計測を変える？

「マクロ加工技術」が小型で高出力の固体レーザーを必要としているように、「ミクロ加工」分野では、レーザーをいかに微細なレベルまで絞り込むかが重要な課題になってくる。6つの柱のひとつである「高集光完全固体化レーザー技術」は、この「絞り込む」技術を受け持つパートである。この分野では日本で生まれたディスク型ファイバーレーザーの技術や波長変換結晶を用いた微細加工用のシステムなどの研究が進行している。

その他にもプロジェクトでは、レーザーを応用した新たな計測技術の確立も研究開発目標の主眼に置かれており、「In-Situ状態計測技術」と「非破壊組成計測技術」が大きな柱のうちの2つとしてあげられている。

前者はレーザーを用いて気体や微粒子の成分をその場で高感度計測しようというもので、感度1ppb以上、粒径30nm以下で成分含有率の精度10％以上、温度では常温から1000℃までで感度1℃で計測する技術が達成目標として掲げられている。半導体の高度な製造プロセスなどでの活躍が期待できるという。

また後者は、レーザーX線を用いて不純物や内部欠陥などを検出する非破壊検査技術で、30nm以上の不純物を検出できる空間分解能、μmレベルの微小領域で検出感度1ppb以上、内部欠陥計測では空間分解能1μm以上という性能達成を目標としている。実現すれば鉄鋼分野でも、たとえば連続鋳造時の内部欠陥計測などに適用の可能性がある技術である。

こうした技術の数々はいずれも現在進行形で開発が進められているものだが、実例を外観してみると、フォトン技術という新しい言葉で代表されるレーザー加工ならびに計測技術がいかに未来の製造技術を大きく変革する潜在的な可能性を秘めているかが分かるだろう。「成功すれば従来の生産・計測技術が画期的に変わる」（前出・松野氏）という言葉にも確かに説得力がある。いつの時でも最新技術の導入で問題になるのはコスト面だが、LD励起式固体レーザーなどは、LDがより大量に普及し、量産されるようになることで将来の大幅なコストダウンも期待されるという。

海外で現在進行中のレーザー関連プロジェクトとしては米国の「PLMプレシジョン・レーザー・マシニング」やドイツの「レーザー2000」などがあるが、世界の趨勢としてもレーザーによる新たな加工・計測技術の模索という方向性は明かなようだ。21世紀は刃物や火のかわりにレーザーを多用するフォトン技術の時代になるのだろうか。

［取材・写真協力：(財)製造科学技術センター・フォトンセンター、機械技術研究所トライボロジー研究室］

話題の
PROJECT
プロジェクト

多自然型川づくり

多摩川水系の野川（野川公園内）

治水・利水中心から環境重視へと脱皮した日本の河川行政

さらなる学際的な研究、技術・工法開発が望まれる

1982年当時、ドイツから招かれたビオトープ保護の研究者に対して、
「ドイツ流のやり方は日本では適用できない」と断言した専門家がいたという。
それから約10年後、日本の河川行政は効率・経済性重視から、
多自然型川づくりへと大きく方向転換を遂げた。
どのような背景・社会的要請から、こうした政策転換が行われたのか。
またその現状はどうなっているのかなどをレポートする。

自然環境の維持・保全への社会的関心の高まり

1992年ブラジル・リオデジャネイロで国際環境開発会議（地球サミット）が開催されアジェンダ21[*1]が採択されて以降、日本国内でも環境問題への関心が高まっている。たとえば近年、地域行政や学校教育においてビオトープ（biotope）[*2]が一種のブームになっている。

もともとドイツで圃場整備などによって生物生息空間が減少することを食い止めるため、ビオトープ地図を作成することに端を発したとされている[*3]。わが国でも環境への関心の高まりとともに、市民運動だけでなく行政、企業などが広く関心を持つに至っている。特に建設省河川局では、「多自然型川づくり」を河川整備の基本的な考え方と位置づけ、改正河川法の条文に環境への配慮を盛り込んだ[*4]。

河川が持つ機能として、従来から①治水、②水資源の利用、③環境の維持・保全などが指摘されていたが、どちらかといえば治水や利水に施策の重点が置かれ、自然環境の維持・保全は後回しにされがちだった。また、都市部では地価の高騰や利用可能な土地面積の限界などにより、環境維持に利用できる空間が物理的に確保できないといった問題も大きい。しかし、豊かさの質が求められる現在、環境問題は大きなテーマとなってきた。

建設省が本格的に多自然型川づくりに取り組みはじめたのは1990年ごろからだ。当初はモデル事業としてスタートした。国内に事例がなく、河川工学と生物学・生態学にかかわる学際的な知識が乏しかったこともあり、開始当初は造園的なアプローチや従来の河川整備の考え方から抜け出せないケースも見られたという。

多自然型川づくりの理念

現在、多自然型川づくりは、①川の原風景の保全・復元、②多様なhabitatの保全、③連続性の確保、④川本来のダイナミズムの確保という4つの考え方で進められている。

河川改修に当たっては、その川がかつてどのような姿をしていたのか、どのような動植物が生息していたのかを把握しなければならない。

川岸を垂直に掘り下げコンクリートブロックで固めれば、効率よく水流を流すことができる。流れがぶつかる湾曲部には強い力がかかるため、できるだけ直線的に水を流すようにすれば、維持管理が容易になる。しかし、それでは瀬やワンド[*5]といった変化がなくなり、多様な生物が生息できる場所にはならない。

同時に、河川全体を見た場合、上流・中流・下流・河口域、流れの上層・中層・下層・底部といった特性上の違いがある。生物はその特性に応じて棲み分けると同時に、移動もしている。鮭などは、その最たる例だろう。そうした生物の移動を極力妨げないようにする必要がある。

また、川は常に変化している。出水などによって水辺がたびたび冠水すると、冠水に強い植物が生育する。土砂の堆積によって水流が変化し、中州や瀬の位置が変わる。従来の河川環境を固定的にとらえる考え方からすると、こうした河川の特性は好ましくないものと考えられてきた。しかし、多自然型川づくりにおいては、こうしたダイナミズムも視野に入れる必要がある。

もちろん、こうした整備手法がすべての河川改修において適用されているわけではない。いまだに従来と同じ河川断面を最大にするような護岸工事が行われている河川も存在する。また都市河川のように物理的に不可能な場合もある。さらに同じ河川・水系でも、場所によって取り組みの進んでいる場所と、従来と変わらない状態の場所もある。

急がれる学際的研究の推進

多自然型川づくりを進めるためには、その河川の物理的環境のほか、どのような生物が生息しているのかなどといった情

たとえ豊かな緑が存在したとしても、本来その場所に自生していなかった植生を作り出したとすれば、それは生態系の再生ではなく緑化事業となってしまう。ビオトープの先進地、ドイツ・デュッセルドルフ市郊外を流れるデュッセル川の生態系再生事業は、空港整備の一環として実施された。事業実施前も実施後も緑豊かなことには変わりはないが、直線的だった河道を自然な湾曲をもつ河道に変更することで、人工的に管理されたイメージが払拭されている。

施工前（写真提供：建設省河川環境課）

施工後（同）

北海道札幌市の市街地を流れる精進川では、1992年から「精進川ふるさとの川づくり事業」を実施している。工事前は護岸がコンクリートで固められフェンスが設置されていたため、周囲の植生と分断されたイメージが強かった。一見なんの工事もせずに放置したように見えるが、取り壊したコンクリートを樹木保護のため隠し護岸としたり、玉石を打ち込んで人工的に瀬や淵を作るなどの工夫が加えられている。

施工前(出典:財・リバーフロント整備センター編著『まちと水辺に豊かな自然をIII　多自然型川づくりの取組みとポイント』山海堂)

施工後(出典:同)

同じ都市河川でも、神奈川県横浜市を流れる二級河川・境川水系の二次支川・独(いたち)川では、沿川に十分な空間を確保することが難しく、コンクリート護岸を残さざるをえなかった。このため工事に際しては、平瀬化していた河床を掘削し水深を下げ、水辺に盛り土をして植生を回復させている。事業は1982年度から数回実施されているが、1983年度の事業では、前年度に真っ直ぐに設けられた低水路を蛇行させている。しかし蛇行が極端だったこと、使用した土の違いや施工の違いなどによって、低水路が期待どおり安定しなかった。また1988年には水際に巨石を配置し、河岸の洗掘防止などが試みられた。しかし本来なかった巨石を配したことで逆に違和感が生じてしまっている。1992年に再整備が実施されている。

施工前(出典:財・リバーフロント整備センター編著『まちと水辺に豊かな自然をIII　多自然型川づくりの取組みとポイント』山海堂)

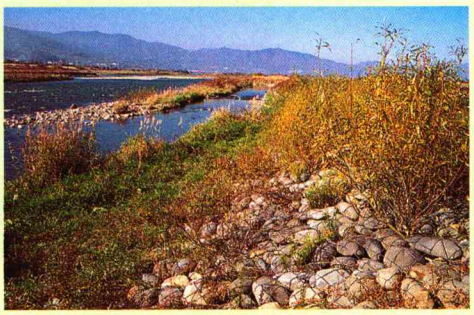
再整備後(出典:同)

報が必要になる。しかも河川は常に変化しているため、継続して情報を収集しなければならない。このため建設省では1990年度から「河川水辺の国勢調査」を5年を1サイクルとして実施している。この調査は、河川やダム湖に生息する生物の生息状況、市民の河川・ダム湖の利用状況などの情報を収集するものだ。1997年4月現在、全国109の一級水系、85の二級水系で実施され、河川では魚介類、底生動物、植物、鳥類、両生類、爬虫類、哺乳類、陸上昆虫類のデータを収集している。

河川水辺の国勢調査では、個々の生物の生息状況を把握することは可能だが、生態系全体を評価したり河川環境の変化が生態系に与える影響といった問題を解明するには不十分だ。そのため1995年度から「河川生態学術研究会」を組織し、河川環境に関する学際的研究に取り組んでいる。研究目的は、①河川流域・河川構造の変貌に対する河川の応答の理解、②habitatの類型化と変動あるいは適正な分布を明らかにし、河道*6管理と流量管理の基礎資料を作成する、③特定区間における生物現存量、生物種数、種の多様性、物質循環、エネルギーの流れを明らかにし、河川生態系モデルを構築する。またそれを用いて環境容量*7を推定する、④河川に再自然化工法などによる環境インパクトを与え、その効果・影響を測定し評価の手法を確立し自然復元の手法を探るの4つが挙げられている。具体的には、水利用の関係から年間を通じて水量の安定している多摩川(流域:山梨県、東京都、神奈川県)と、雪解け水の流入などで変動の大きい千曲川(流域:長野県、新潟県)について実態調査を行っている。

自然環境は影響因子が多く、どの要因によって変化がもたらされたのか、何が主たる要因なのかを特定することが難しい。このため、岐阜県の各務原市、川島町、笠松町にまたがる木曽川三派川地区に「自然共生研究センター」の設立を予定している。同センターには、世界最長800mの実験水路3本と実験池が設置され、屋外でありながら河川環境を人工的にコントロールしながら調査研究が行える設備を備えている。このような研究施設は世界的にも例がない。現在、実験水路や実験池、研究棟の造成が終わっており、今年8月には水の引き込

多自然型川づくりのための工法の多くは、石や木材などを利用した伝統工法が主流となっている。たとえば護岸工事に用いられる籠マット工法では、金網に玉石を詰めた蛇籠、ふとん籠といった在来工法がよく使われる。蛇籠、ふとん籠は割栗石の隙間に土砂が詰まり、また適度に空隙が開いているため植生の土台や小動物・昆虫類の棲み家に利用される。さらに流水によって底部の土砂が流失しても、徐々に変形して空隙を埋めるため急速に崩壊するといったことが起こりにくいという特性を持っている。

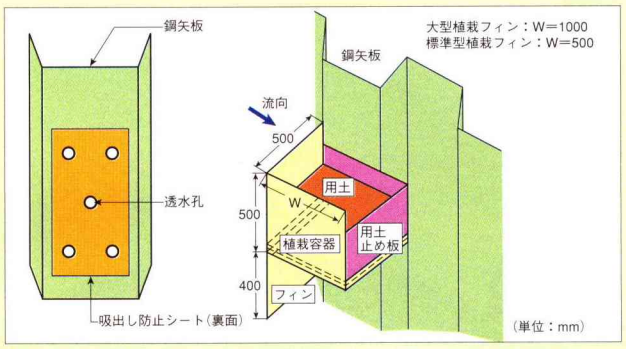


長野県・千曲川のふとん籠工（写真：河川環境管理財団）

軟弱地盤の流域や洗掘のおそれがある場所、河積の確保が必要な場合には、耐久性に優れ強靭な鋼矢板工が用いられている。しかし鋼矢板は河岸を直立させてしまい、錆色が自然になじまない、地下水を遮断するといった欠点も持っている。このため多自然型川づくりに使用するには、なんらかの工夫が必要になる。

最近では、鋼矢板頭部を水面下にして法面と水面との連続性を確保した植生鋼矢板護岸工法や、鋼矢板にはじめから小さな穴を多数あけて、河床より上部には吸出し防止シートを貼りつけることが可能な透水性鋼矢板の開発、鋼矢板の水際部に植栽容器（植栽フィン）を取り付け植物を繁茂させるように工夫した植栽フィン工法などの研究も進んでいる。

植生鋼矢板護岸工法（出典：鋼管杭協会鋼矢板技術委員会『生態系に配慮した鋼矢板河川改修工法（エコロジカルシートパイル工法）技術資料』）



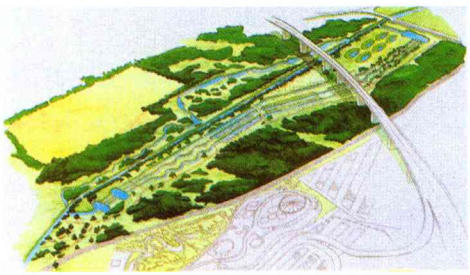
透水性鋼矢板と植栽フィン工法の概念図

水流の強い場所などでは、河岸の洗掘を防止したり土砂の堆積を誘導するために水制と呼ばれる施設を設けることがある。在来工法では河床に杭を打ったり、蛇籠を積むなどさまざまな工夫が行われている。一級河川などではコンクリート打設による水制によって、大きなワンドが形成されている例もある。

京都府・大阪府を流れる淀川のコンクリート水制とワンド（写真：河川環境管理財団）

みを実施し秋には開所の予定だ。

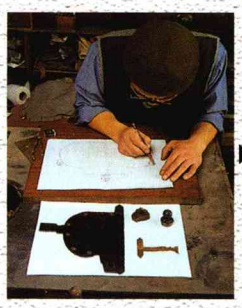
こうした学術的な研究と同時に、伝統工法の見直しや新しい素材・工法の研究、現場技術者の養成といった実務的な取り組みも着々と進んでいるという。21世紀の子供たちに、豊かで多様な河川環境、自然環境を残すための努力が続けられることを願いたい。

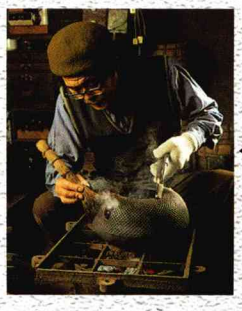


＊1　Agenda21　環境と開発についての21世紀に向けての行動計画。
＊2　biotope　生態学で生息場所（habitat）と同義に扱われるドイツ語の合成語。
＊3　武内和彦「ビオトープ概念の成立と展開」（自然環境復元研究会編『ビオトープ～復元と創造』信山社サイテック）
＊4　改正河川法　1997年6月の国会で治水・利水に加えて「河川環境の整備と保全」を法の目的に加え、河川の整備計画策定に当たり住民の意見を反映する手続きを導入した法改正が実施され、同年12月に施行された。
＊5　ワンド　河川の岸辺に形成された入り江のような溜水池。
＊6　河道　河川のうち実際に水が流れる部分。
＊7　環境容量　自然浄化能力などといった環境因子の程度を表す言葉。habitat内における物質・エネルギー循環の程度により推定する。

取材協力・写真提供：建設省河川局河川環境課、
（財）河川環境管理財団、
（財）リバーフロント整備センター、
鋼管杭協会鋼矢板技術委員会

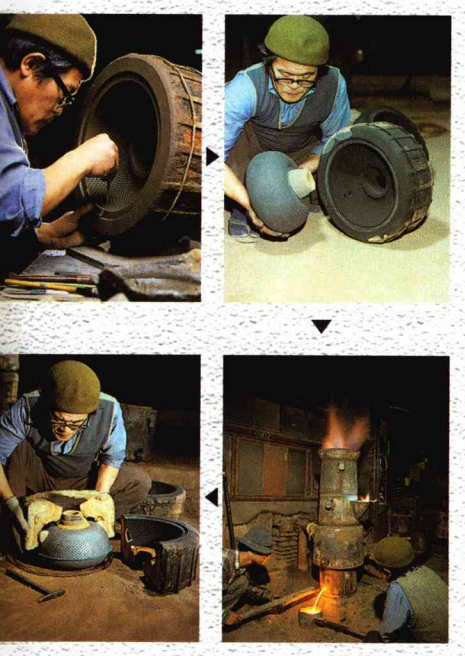
鉄瓶　南部形馬紋

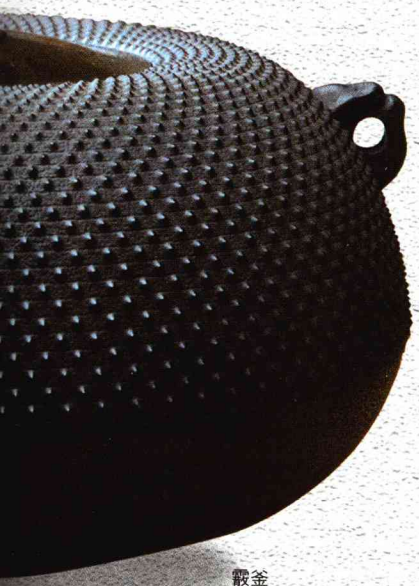




Steel 鉄の点景 Landscape

侘(わ)びを感じさせる鋳肌の味わいに、漆とおはぐろで独特の艶を与えた南部の鉄器は、伝統工芸品として、また日用の道具としても、いまや世界的に流通するようになった。盛岡には大小約20ほどの鉄器工場があり、年間出荷額は30億円をこえるという。そしてもうひとつ、鋳物のふるさと南部は、近代鉄鋼業発祥の地でもある。南部鉄器の伝統の技に注目しつつ、南部に培われてきた鉄の歴史と風土とに思いを馳せてみたい。





霰釜

近代への礎となった鉄——

南部鉄器（なんぶてっき）

手づくりの鋳型から生まれる工芸品

「こしき」に火が入って3時間。炉内の温度は1300～1400℃に上昇している。炉の中には、コークス、銑鉄、石灰石の層が幾層かにわたって、積み上げられている。下から吹き上げるコークスの炎と石灰石の天井に挟まれた銑鉄が、温度の上昇とともに滴下して「こしき」の底の部分に溜まっていく。やがて「湯出し口」が開かれると、溶鉄は黄橙色の輝きを発する灼熱の流れとなって迸（ほとばし）る。

この1400℃の「湯」を、職人は「とりべ」とよばれる柄杓（ひしゃく）で受け、次々と鋳型に流し込んでいく。南部鉄器づくりの作業の中でも、もっともドラマティックといわれるのが、この鋳込みの瞬間である。手づくりの型の中に溶鉄がゆきわたり、固まる——熱く光を放つ流動物が、ふいの間に「形」となり、強烈な存在を主張する何者かとして現前してくる瞬間である。

南部鉄瓶の型は「実型（さねがた）」と呼ばれる素焼きの器の内側に、川砂、粘土、埴汁（はじる）を塗り固めてつくられる。実型の外見はちょうど七輪を輪切りにしたような偏平な円筒で、上・下で組み合わされるようになっている。鋳型全体としては素焼きの実型の中に砂型が入れ込まれているといったイメージだろうか。砂型の部分は鉄瓶の断面を写した「木型」を回転させながらつくる。数学で出てくる回転体の要領である。

荒挽き・中挽き・真土（まね）挽きと3段階をへて塗り込められた胴型には次いで「紋様押し」が行われる。絵柄の場合は下絵を水で張りつけヘラで押しながら絵を描いていく。「あられ」とよばれる細かなつぶ模様は「あられ棒」で手押ししていく。型の仕上げには肌に味わいを与えるための「肌打ち」が加えられる。砂を埴汁で団子にしたものを型に押しあてたり、布タンポや筆などで「寂び」のある落ちついた肌を整えるのである。

上下の型が出来上がったら、中子を合わせる。釜や鉄瓶の内側の空洞になる部分である。中子は焼砂と埴汁を混ぜたものを鋳型の中でつき固めて成形し、離型のために炭を埴汁でといた「黒味」を塗り、さらに炭火で炙って「脱気（だっき）取り（水分を除く作業）」をする。こうしてできた中子と、胴型・尻型を、ちょうど器を逆さに置いた状態で「型合わせ」し、中子が浮

き上がらないように「型持ち」と呼ばれる鉄の小片を尻の部分に挟む。これで鋳型の完成である。出来上がった型は、尻の部分がぽっかりと開いており、ここから「湯」が流し込まれる。固まってから型をこわすと、見覚えのあるあの南部鉄瓶が姿を現すというわけだ。

「型出し」された鉄瓶は「鋳バリ」を落として磨きをかけられ、さらに900℃前後の炭火の中で30分ほど焼かれ酸化被膜がつくられる。――「南部鉄瓶金気なし」と歌われたように湯を沸かしても金気がでず、錆も出にくい鉄瓶が「金気止め」とよばれるこの工程によって生まれる。最後の仕上げは、200～300℃に熱した器に生漆を塗り、さらににおはぐろ（鉄錆を酢酸または茶汁でといたもの）でツヤを抑える。鉄瓶のつるは、専門のつる師によって鍛造され、とりつけられる。まさに手工芸の「結晶」である。

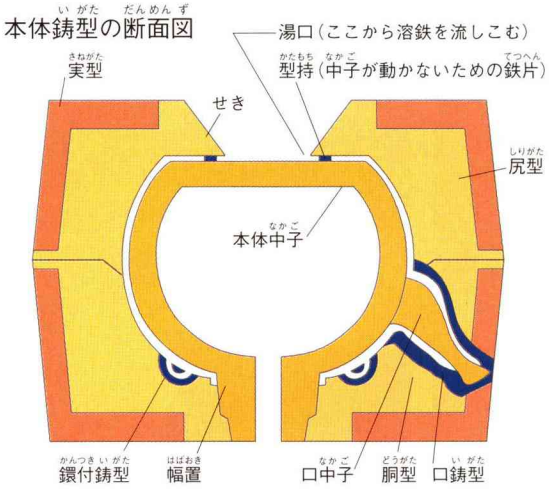
近代製鉄の基礎になった鉄の伝統

南部鉄器は、万治2年（1659年）に南部藩主・重直が京都から招いた「御釜師」小泉五郎七清行から始まるといわれる。もともとこの地には平安時代末期から鉄器づくりの歴史があったが、重直の頃から藩の茶道奨励と御釜師の招聘をきっかけとして鋳物による茶釜づくりが盛んになっていったという。

そそぎ口とつる（取っ手）を備えた、今日にいうような南部鉄瓶を最初につくったのは3代目「御釜師」小泉仁左衛門（1700年代後半）である。仁左衛門は当時流行していた煎茶法の土瓶をヒントに同じものを鋳物でできないかと考え、今にいう南部鉄瓶の原形を創作したようである。呼称も最初は鉄薬罐だった。時代が下るにつれ、呼び名は薬罐釜、手取釜と変わり1845年の文書に初めて鉄瓶という文字が登場してくる。

鉄瓶は藩主の自慢の品となり、各地大名などへの贈答品とされたことで、全国に知られていったようだ。だが庶民の間にまで広く浸透していったのは、明治41年に皇太子（後の大正天皇）が南部鉄器づくりの実演会の場を訪問したことが、きっかけだったといわれる。

戦中は鉄瓶・茶釜などの製造が禁止となり、鉄器工場も転業を迫られたが、一部の職人たちによって、伝統工芸の技術保存という名目で製造方法や匠の技が受け継がれた。



話は変わるが、南部と鉄という2つのキーワードからは鉄に関わる者として忘れられないひとつのストーリーが思い浮かぶ。すなわち釜石鉄山を拠点とする洋式高炉の工業化に国内で初めて成功した南部藩の蘭学者・大島高任に始まる日本近代製鉄技術確立の物語である。高炉そのものの建造では薩摩や北海道が先行していたものの、薩摩は原料供給や需要の問題で工業生産の持続ができず、北海道では高炉そのものが失敗していた。

おなじオランダ語の技術書に学びながら南部の大島高任が成功できたのはなぜだったのだろうか。この点について飯田賢一氏は『鉄の語る日本の歴史』（そしえて刊）の中で、「釜石を含む東北地方の各地が、すでに古代から鉄や金や銅などの鉱産物と、その加工とにおいて、むしろ先進地域であったこと」を指摘している。大島高任にもこうした東北の風土・精神が受け継がれていたことが大きかったということだろうか。近代技術といいつつも、その足元には古くから育まれてきた日本の風土と歴史が土台として存在していたということのようである。

安政元年（1854年）大島高任らが釜石鉄山大橋高炉に火入れをした12月1日という日は、今日「鉄の記念日」として記憶されている。

［取材協力・写真提供：南部鉄器協同組合、盛岡市役所企画部広聴広報課］

盛岡手づくり村

盛岡の手作り工芸品の展示や職人の「芸と技」を見ることのできる地場産業振興のための公開施設。展示資料室や工房などがあり、南部鉄器をはじめ、南部煎餅、家具、陶器、竹細工、わら細工、染め物、木工玩具、菓子など、この地の伝統工芸についてのさまざまな資料や実演を見ることができる。
休村は12月29日～1月3日。

問合せ先：（財）盛岡地域地場産業振興センター　TEL 019-689-2201
盛岡駅から岩手県交通バス利用、繋温泉行または繋経由鶯宿温泉行で盛岡手作り村前下車。車の場合は盛岡インターから約5km、国道46号線沿い。

特別講演
❑西山賞受賞記念

溶鉄の脱りんの熱力学

佐野信雄　新日本製鐵(株)　顧問
東京大学　名誉教授
Nobuo Sano

Thermodynamics of Dephosphorization of Molten Iron

1 脱りんの原理

図1はカルシウムとバリウムのりん化合物の温度、酸素分圧に関する熱力学的安定領域を示したもので、製銑、製鋼条件では$Ca_3(PO_4)_2$のようなりん酸塩が安定であることがわかる[1-3]。りんよりも酸化しやすいクロム、マンガン等を含む合金鋼を脱りんするためには、Ca_3P_2のようなりん化物の生成条件を選べばよい。図2は$Pp_2=2.46\times10^{-3}$atm、1823Kに置いた41mass%CaO−59mass%Al_2O_3中のりん濃度と酸素分圧の関係を示したもので[4]、$Po_2=10^{-17.6}$atmを境にして、酸素分圧を上げればPO_4^{3-}として、下げればP^{3-}の形でりん濃度が増加している。これをまとめればりんは酸化脱りん［(1)式］と還元脱りん［(2)式］の2つの原理に従い除去できることがわかる。

$$\underline{P}+\frac{5}{4}O_2+\frac{3}{2}O^{2-}=(PO_4^{3-}) \quad \cdots\cdots(1)$$

$$\underline{P}+\frac{3}{2}O^{2-}=(P^{3-})+\frac{3}{4}O_2 \quad \cdots\cdots(2)$$

(1)式に基づきりん酸塩キャパシティーCpo_4^{3-}が(3)式で定義されている。

$$Cpo_4^{3-}=\frac{(wt\%PO_4^{3-})}{Pp_2^{\frac{1}{2}}\cdot Po_2^{\frac{5}{2}}}=\frac{a_{O^{2-}}^{\frac{3}{2}}}{f_{PO_4^{3-}}}\cdot K_1 \quad \cdots\cdots(3)$$

これは雰囲気からスラグが吸収できるりん酸塩の量を示すもので、第2項から明らかなように、酸化物イオンの活量、a_o^{2-}が大、すなわちスラグが塩基性であるほど、またK_1が大、すなわち(1)式が酸化反応であるために、低温ほど大きな値となる。図3に代表的なスラグのCpo_4^{3-}を示した。

2 溶銑脱りんの熱力学

酸化鉄を含むスラグと炭素飽和溶鉄を実験室で直接接触させることは、COが激しく発生するために難しい。このため溶銑温度では固体であるγ鉄とスラグ間のりんの分配平衡を測定し、炭素飽和溶鉄を対象とした値に換算する方法を採用した[5]。図4の上2本の直線は2つのスラグを対象とした測定値、下の2本は換算値を示す。図5はこの方法で測定した1573KにおけるCaO−SiO_2−Fe_tO系スラグと炭素飽和溶鉄のりんの分配平衡値を示す[6]。2CaO・SiO_2飽和組成を用いれば、このような単純なスラグで十分脱りん

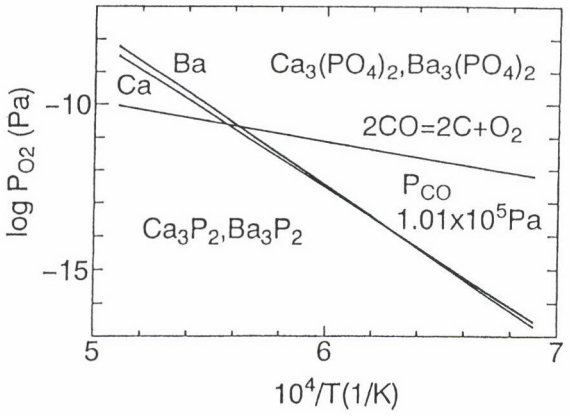


図1　りん酸塩とりん化物の安定領域

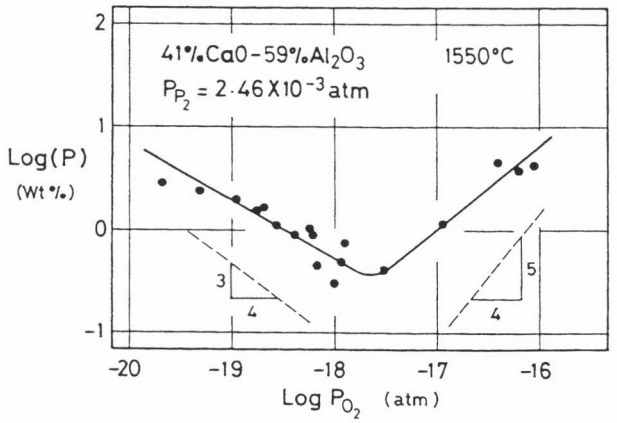


図2　CaO−Al_2O_3融体のりん含有量と酸素分圧の関係

表1　現場溶銑処理スラグの平衡実験の結果

Slag	Temp. (K)	log P_{O_2} (atm.)	FeO	Fe_2O_3	CaO	CaF_2	$CaCl_2$	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	MgO	MnO	Lp	log Cpo_4^{3-}	γ_{FeO}	γ_{MnO}
			(mass %)													
I	1479	(−14.6)	1.10	−	42.4	17.3	−	12.5	8.21	1.84	0.89	2.75	326	−	−	−
after equilibration	1473	−14.1	1.10	0.01	48.2	16.6	−	13.5	10.4	2.28	2.07	2.24	1400	25.2	8.34	14.7
II	1529	(−14.9)	2.37	2.76	65.6	5.1	5.9	8.0	7.84	0.4	0.5	1.23	156	−	−	−
after equilibration	1573	−16.6	0.13	−	68.0	7.0	5.0	9.2	3.60	0.7	0.5	1.11	1.24	25.6	0.68	1.0

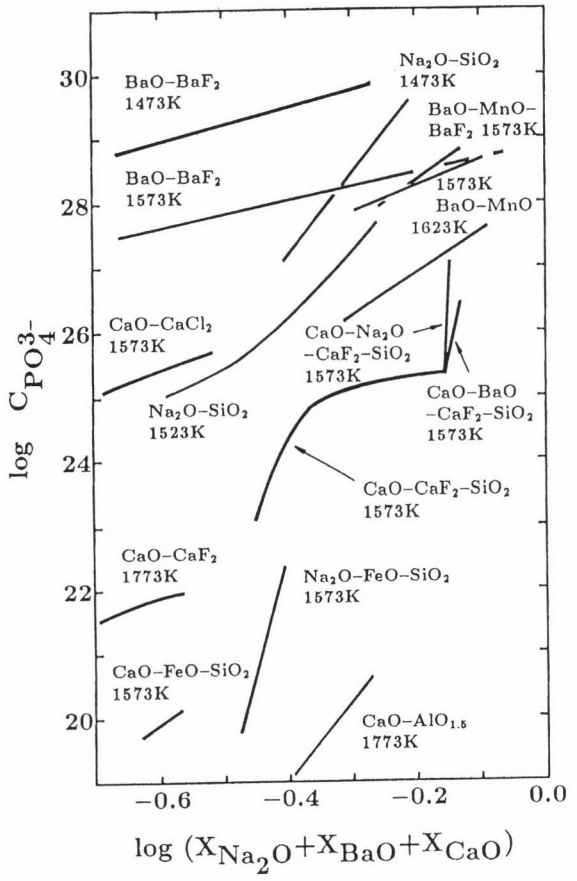


図3　各種塩基性スラグのCpo_4^{3-}

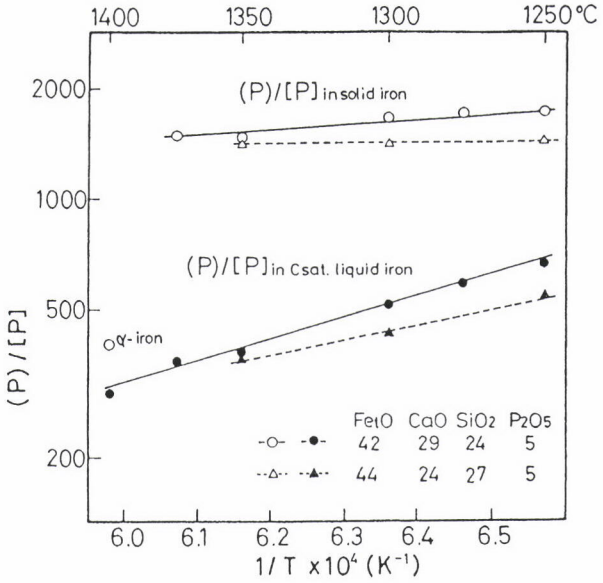


図4　$CaO-SiO_2-Fe_tO$系スラグと固体および炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値と温度の関係

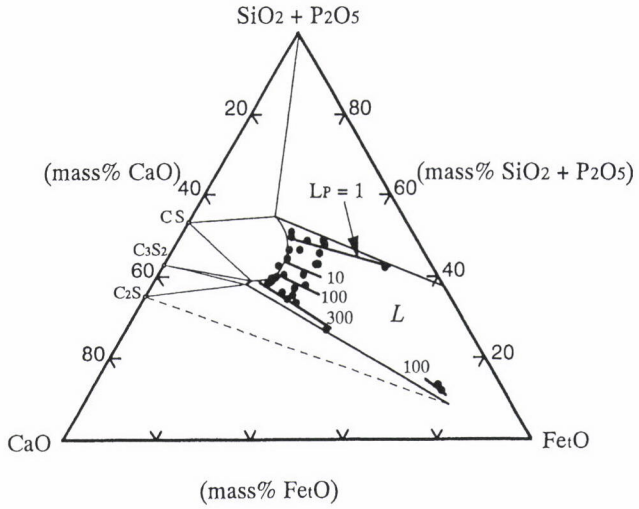


図5　1573Kにおける$CaO-SiO_2-Fe_tO$系スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値

が可能であることを示す。現実に多く使われている$CaO-SiO_2-CaF_2$系のスラグの場合はスラグ組成が固液共存域にあるので、CaO，$3CaO\cdot SiO_2$，$2CaO\cdot SiO_2$のそれぞれと共存する液体スラグと炭素飽和溶鉄とのりんの分配平衡値をCO雰囲気中で測定し、Cpo_4^{3-}を算出した。図6に示すように実際のスラグ組成に対応するCaOと$3CaO\cdot SiO_2$の両固相と共存する本系スラグのCpo_4^{3-}の値は1573Kで$10^{25.3}$である[7]。

次に2箇所の製鉄所で使われているスラグの平衡値を測定した[5](表1)。Iの場合は1479K，Lp=326という現場データのスラグで、これを1473K，$Po_2=10^{-14.1}$atmの雰囲気で平衡させたところ、Lp=1400，$Cpo_4^{3-}=10^{25.2}$を得た。現場でりんの分配平衡が成立していると仮定してスラグとメタル界面の酸素分圧を逆算すると$10^{-14.6}$atmとなった。IIの場合は$10^{-16.6}$atm(C−CO平衡)で平衡実験し、Lp=1.24，$Cpo_4^{3-}=10^{25.6}$，$Po_2=10^{-14.9}$atmを得た。これらの事実は両製

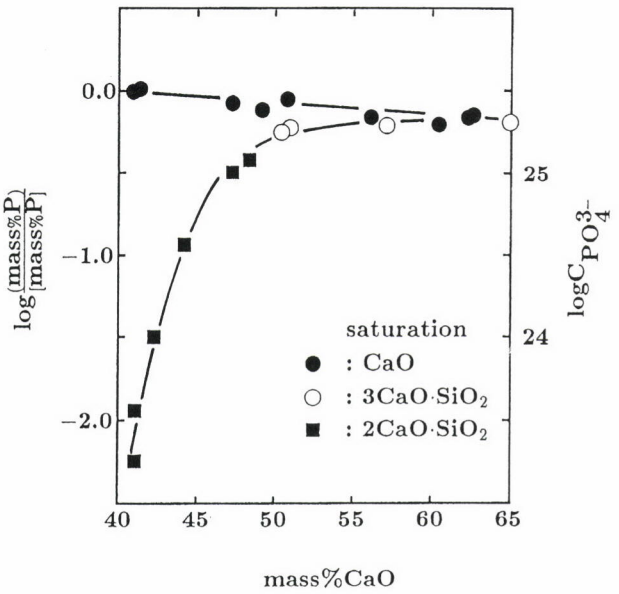


図6　1573K, $Po_2=10^{-16.6}$atmにおける各化合物と共存するCaO－SiO_2－CaF_2系スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡値とCpo_4^{3-}

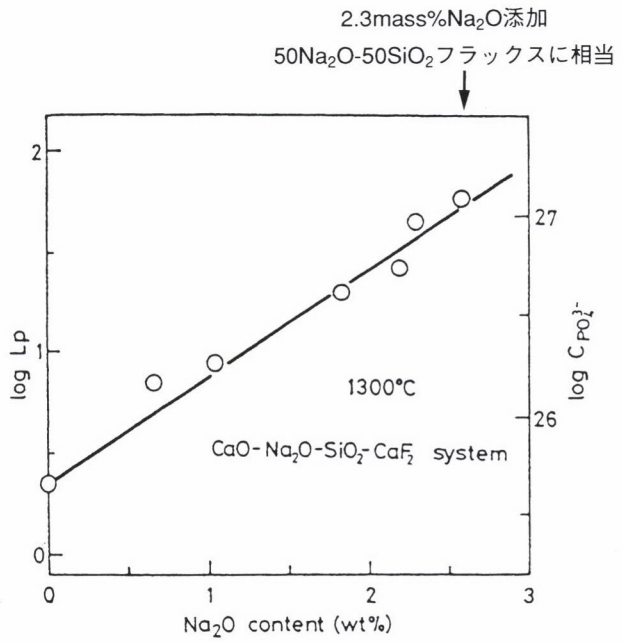


図7　1573KにおけるCaO, 3CaO・SiO_2両相飽和CaO－SiO_2－CaF_2系スラグへのNa_2O添加量とCpo_4^{3-}の関係

鉄所の溶銑処理法が多少異なるにしても、ほとんど脱りん能が同じスラグを使い、同じような条件で処理していることを示唆している。またCpo_4^{3-}の値も前述の平衡値に極めて近いことから、スラグ・メタル間ではりん分配は平衡値にほぼ達していると考えられる。界面の酸素分圧はFe－FeOおよびC－CO平衡で決まる値の中間にあり、溶銑脱りんが安定な平衡条件下で進んでいるものではないことがわかる。この酸素分圧を任意に制御できるような技術開発が望まれるところである。

上記スラグの脱りん能改善を目的に、強塩基性酸化物であるNa_2O添加の影響を調べた[7]。実験としてはCaO, 3CaO・SiO_2飽和スラグにNa_2Oを添加して炭素飽和溶鉄を接触させるとNa_2Oの還元反応のため、Naの著しい揮発損失が観察されたので、Pb－Na浴を共存させNaの損失と供給が絶えず進むような動的平衡条件下でりんの分配を測定した。結果は図7に示す通り2.3mass% Na_2O添加でLpは1桁上昇し、別の測定からCaO飽和条件では、この濃度のNa_2Oでも50mass% Na_2O－SiO_2スラグと同じ活量を持つことが判明した。このNa_2O添加の著しい精錬効果はS, Ti, V, Nbの除去とMnの歩留まりの向上にも観察された。

表1に見られるように溶銑処理にはCaF_2を併用することが多いので、これが単に媒溶剤なのか熱力学的にも脱りんに寄与するのかを知るために、フルオロアパタイト3(3CaO・P_2O_5)・CaF_2の生成エネルギーを測定し(4)式を得た。

$$3(3CaO\cdot P_2O_5)(s) + CaF_2(s) = 3(3CaO\cdot P_2O_5)\cdot CaF_2(s)$$

$$\Delta G^0 = -693{,}000 + 338T\,J/mol \quad \cdots\cdots(4)$$

これから1573Kにおけるフルオロアパタイト中の$Ca_3(PO_4)_2$の活量として0.016と1よりかなり低い値が得られた。これは$Ca_3(PO_4)_2$がCaF_2と結合することにより安定化することを意味するので、CaF_2は熱力学的にも脱りんに寄与すると言えよう。

表1に示すように一部の製鉄所では$CaCl_2$が併用されていたので、前記スラグ組成のCaF_2を$CaCl_2$に置換した際の影響を調べた[8]。図8のように、$CaCl_2$はCaF_2に比べ熱力学的脱りん効果は劣るが、融点がはるかに低いために、溶媒としての効果は見過ごせないだろう。しかしこのようなハロゲン化物を使用し続けることは将来の環境規制を考えた時に問題なしとは言えないので、何らかの代替技術の開発が急務と考える。

3 スラグの中のりんの形態

スラグとメタルのりんの分配に関する現場データについて $\frac{(P)}{\underline{P}}$ と $\frac{(P)}{\underline{P}^2}$ の2通りの表示法が散見される。これはスラグがイオン融体であると考えた時、前者は(1)式、後者は(5)式に対応する。

$$2\underline{P} + \frac{5}{2}O_2 + 2O^{2-} = (P_2O_7^{4-}) \quad \cdots\cdots(5)$$

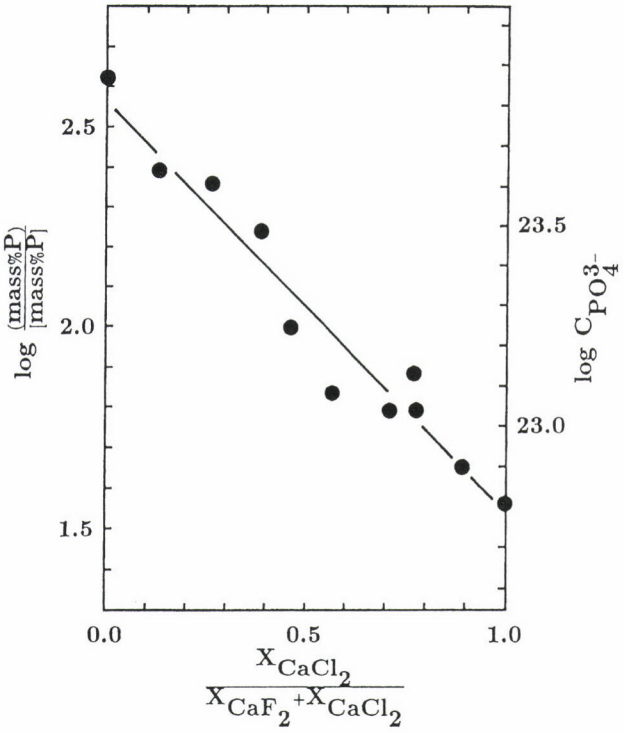


図8　1673KにおけるCaO，3CaO・SiO_2両相飽和CaO－SiO_2－CaF_2系スラグ中CaF_2を$CaCl_2$に置換した際のCpo_4^{3-}の変化

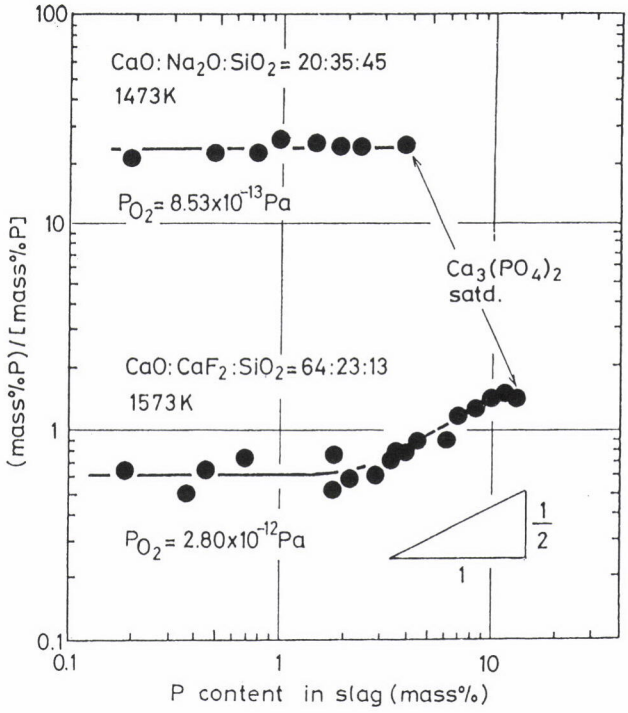


図9　りんの分配平衡値に及ぼすスラグ中りん濃度の影響

すなわち、りん酸のスラグ中における重合の程度によって記述法が異なることを意味する。りん分配比をスラグ中のりん濃度の関数とした時、

(1)式の場合は　$\log\dfrac{(P)}{\underline{P}} = \text{constant}$ ……(6)

(5)式の場合は　$\log\dfrac{(P)}{\underline{P}} = \dfrac{1}{2}\log(P)+\text{constant}$ ……(7)

と表されるので $\dfrac{(P)}{\underline{P}}$ と (P) の対数関係を調べれば、両式のいずれが妥当であるかが判明する[9]。図9は前述のCaO，3CaO・SiO_2飽和のCaO－SiO_2－CaF_2(1573K)，20mass%CaO－35mass%Na_2O－45mass%SiO_2(1473K)の場合についての結果を示した。前者の場合、(P)が約2%までの低濃度では(PO_4^{3-})が、それ以上$Ca_3(PO_4)_2$飽和までは$(P_2O_7^{2-})$が最も安定なイオン種であることが推定される。この臨界濃度は当然スラグの成分や温度に依存し、後者のスラグの場合は、$Ca_3(PO_4)_2$飽和までのかなりの広い濃度範囲に亘ってPO_4^{3-}が安定種であることがわかる。図10は前者のスラグの場合、低・高濃度のりんレベルにおいて、りん分配の酸素分圧依存性が(1)、(5)式に矛盾しないことを確認したものである。

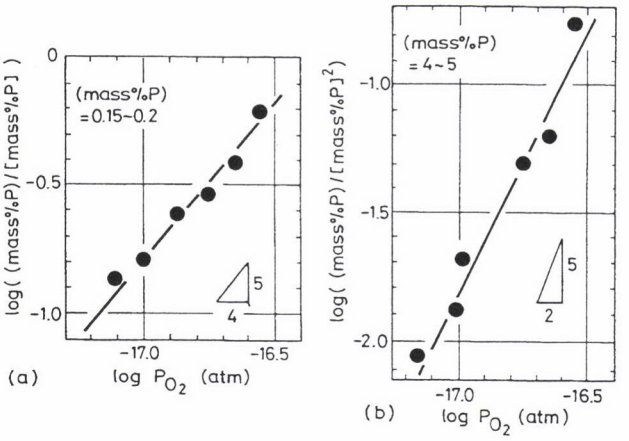


図10　2つのりん濃度レベルでのりん分配平衡値と酸素分圧の関係(CaO，3CaO・SiO_2両相飽和CaO－SiO_2－CaF_2系スラグ，1573K)

4 溶鋼の脱りん

製鋼スラグの典型的スラグ系であるCaO－SiO_2－Fe_tO系において、CaO飽和組成のスラグと溶鉄の1873Kにおけるりん分配平均値およびCpo_4^{3-}の値を図11[10]に示す。CaO飽和のSiO_2含有量を増加すると(Fe_tOが低下する)Lpの値はかなり大きくなり、最大1250に達する。この値がなかなか実現されていないのは、実際のスラグがMgO飽和であるのと、撹拌が十分でないことに起因するのであろう。

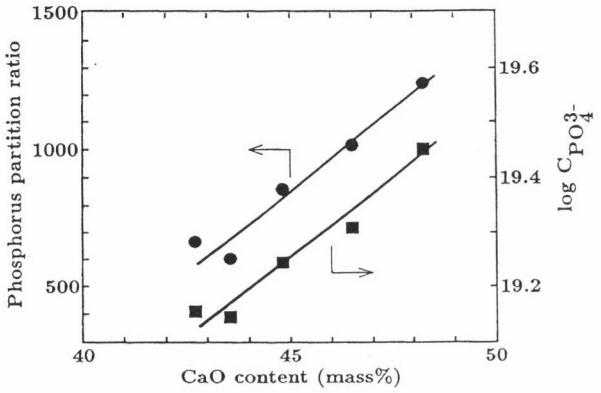


図11　1873KにおけるCaO飽和－SiO_2－Fe_tO系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値

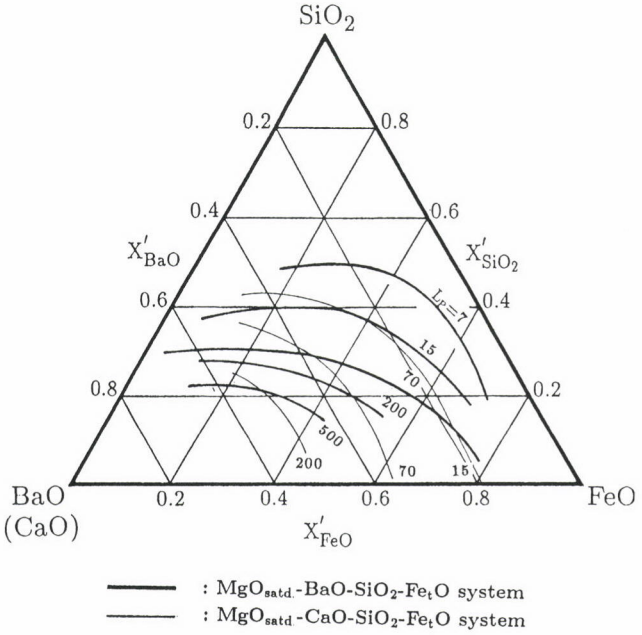


図12　MgO飽和－BaO－SiO_2－Fe_tO系及びMgO飽和－CaO－SiO_2－Fe_tO系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値の比較(1873K)

MgO飽和スラグの脱りん能を向上させるためMgO－CaO－SiO_2－Fe_tO系のCaOをBaOで置換した結果を図12[11]に、MgO飽和をCaO飽和に変えた場合のBaOの添加効果を図13[10]に示す。いずれもBaOの著しい効果が確かめられたが、残念ながらBaOのコスト高および毒性の理由で実用化は難しい。また、BaOの有無に関わらずCaO飽和条件の方がMgO飽和に比べて脱りん効果がはるかに大きいことがわかる。

図14には、各種のCaO飽和スラグの1873KにおけるCpo_4^{3-}の値を示した[10]。CaO－CaF_2－Fe_tO系は、理論的にも最高の脱りんスラグであるが、CaF_2をBaOで置換しても同様の効果を持つことがわかる。

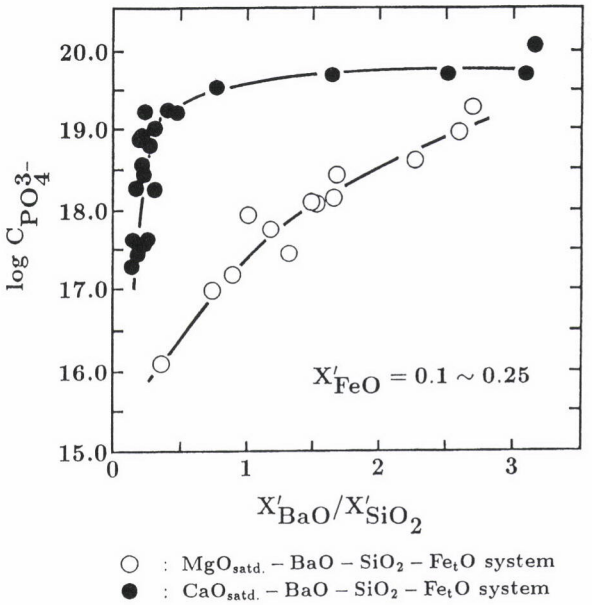


図13　MgO飽和－BaO－SiO_2－Fe_tO系スラグ及びCaO飽和－BaO－SiO_2－Fe_tO系スラグと溶鉄間のりんの分配平衡値の比較(1873K)

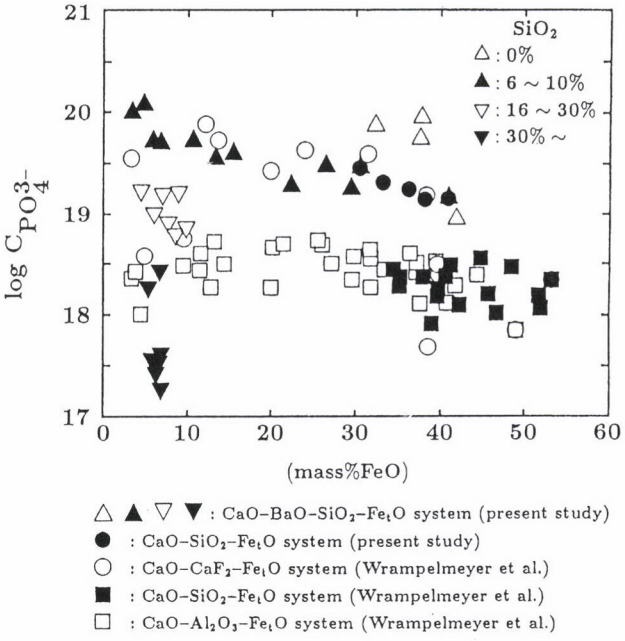


図14　各種CaO飽和スラグの1873KにおけるCpo_4^{3-}

以上、普通鋼のかかわる脱りんに限って述べてきたが、クロム、マンガンのような酸化しやすい合金元素を含む場合は、更に高塩基性スラグを用いて酸化脱りんするか、冒頭に述べた還元脱りんが考えられる。ただし後者の場合は、りん化物が有毒でありコスト高のため実用化はかなり難しい。

5 おわりに

本文は西山賞受賞講演会での講演内容をまとめたものである。著者が研究室で10数年にわたって取り上げてきた本テーマに関する研究内容の一部を紹介したものなので、従事された卒業生、職員の皆さんにこの場をかりて感謝したい。

参考文献

1) D. J. Min and N. Sano：Metall. Trans. B., 19B (1988), 433.
2) T. Wakasugi and N. Sano：ibid., 20B(1989), 431.
3) A. Tagaya, Y. Nabika, T. Hashimoto, F. Tsukihashi and N. Sano：I&SM., 63(1991), 69.
4) H. Momokawa and N. Sano：Metall. Trans. B., 13 B(1982), 643.
5) 伊藤公久，佐野信雄：鉄と鋼，67(1981)，2131.
6) J. Im, K. Morita and N. Sano：ISIJ Int., 36(1996), 517.
7) 村木峰男，福島裕法，佐野信雄：鉄と鋼，71(1985)，693.
8) N. Sano, F. Tsukihashi and A. Tagaya：ISIJ Int., 31(1991), 1345.
9) A. Tagaya, H. Chiba, F. Tsukihashi and N. Sano：Metall. Trans. B., 22B(1991), 499.
10) S. Nakamura, F. Tsukihashi and N. Sano：ISIJ Int., 33(1993), 53.
11) 折本　隆，月橋文孝，佐野信雄：鉄と鋼，78(1992)，239.

(1998年4月22日受付)

展望

金属材料における同位体コントロール

金属材料技術研究所 企画室長 野田哲二 Tetsuji Noda
同 上 第2研究グループ研究員 鈴木 裕 Hiroshi Suzuki
東大システム量子工学科 院生 野木直行 Naoyuki Nogi

Prospect of Isotope Controlled Materials

1 はじめに

材料は元素の組み合わせによって構成されているが、周期表に見られるように元素の数は百数個と限られており、これまで見いだされた材料以外の未知の物質を探すのは容易ではない。しかし、Be、Al、P、Mn、Co、As、Y、Nb、Cs、Au等を除いて多くの元素は単一の基本元素から成るのではなく、多種類の質量の異なった元素いわゆる同位体で構成されている。自然界にある元素を同位体レベルでみると、Uまで286個あり、さらに放射性の同位体を加えると、その数は約2千個にもなる。

これまで同位体といえば、トレーサーとしての利用が主で、材料として用いるのはウランのような特殊な例しかなかった。これは、特定の同位体だけを大量に取り出すことが、極めて困難であることと、同位体が化学的に性質が変わらないと説明されてきたことにある。

しかし、最近、特定の同位体で構成された材料が実現すると、核的な特性はもちろんのこと、同位体をそろえることによって材料の物性面でもこれまでにない特性が見出されている[1)]。

本稿では金属材料の同位体を調整することによって得られる、あるいは期待される特性について述べるとともに、同位体材料の将来像について言及する。

2 同位体材料の特性

2.1 核的性質

同位体による質量の違いは、基本的には原子核を構成している中性子の数が異なっていることであり、この差が最も顕著に現れるのは、核的な性質である。

核的な性質を最もよく利用しているのはエネルギー源となる^{235}U、^{239}Puなどの放射性の同位体である。一方安定同位体に関しては、核反応の反応度制御用の中性子吸収材、減速材のほか、高速炉、核融合炉などの環境で核変換によって生じるHe生成の抑制、T生産それに低放射化材料への利用が考えられている。

表1に各種元素の中性子との反応断面積を示した。自然界に約20%存在する^{10}Bは(n、α)反応の断面積が^{11}Bに比べて数桁大きいため、中性子の制御に利用できる。高速炉や核融合炉では核変換によって生じるHeガスが材料を脆くさせることが危惧されており、ステンレス鋼中に^{10}Bを添加したり、Niの一部をHe生成断面積の大きい^{59}Niに置き換えて、中性子照射実験が行われている。軽水炉の燃料被覆

表1 各種同位体の熱中性子との反応断面積

1) B及びNiの(n, α)反応

同位体	同位体組成(%)	反応断面積(barn)
B-10	19.8	3374
B-11	80.2	0
Ni-58	67.6	0
Ni-59	—	10

2) Zrの(n, γ)反応

同位体	同位体組成(%)	反応断面積(barn)
Zr-90	51.46	0.50
Zr-91	11.23	15.60
Zr-92	17.11	3.14
Zr-94	17.40	0.81
Zr-96	2.80	0.55

3) LiのT生成反応

同位体	同位体組成(%)	反応断面積(barn)
Li-6	7.42	827 (n, He)T 0.3 (n, T)
Li-7	92.58	0 (n, nHe)T 0 (n, n'T) 0.4(10MeV中性子)

管としてジルカロイが使用されている。その理由の一つに、ステンレス鋼に比べて熱中性子吸収断面が一桁以上も低いことがあげられる。Zrは約51.5%が^{90}Zrからなるが、これを100%近くまで濃縮すれば、中性子吸収断面積が約1/10になり、さらに中性子経済の改善を図ることができる。その場合、Uの消費を40%以上も節約できる[2)]。なお、吸収断面積の大きい^{91}Zr、^{92}Zrを除いてもUの反応効率を上げることができる。

将来の究極のエネルギー源と考えられている核融合炉の開発においては、

$$D + T \rightarrow He(3.52MeV) + n(14.06MeV) \quad \cdots\cdots(2)$$

の反応を利用することが考えられている。ここで燃料として使用されるTは自然界では存在しないため、プラズマを閉じこめている第1壁の外側にTを生産するためのブランケットを設け、そこでLiから中性子の反応でTを生産する。表1のように、^{6}Liの反応断面積は^{7}Liに比べて格段に大きいため、^{6}Liを濃縮することが必要となってくる。一方、核融合炉の熱源となる中性子は14MeVと高エネルギーであるため、構造材料と様々な反応により材料の誘導放射化を引き起こし、放射性物質が大量に生成することが危惧されている。核融合炉における放射性物質は核分裂炉とは異なり、本来的なものでなく、材料を選べば低減することができる。現在、核融合炉の構造材料においては、低放射化材料開発が必須と考えられている。

表2には主な候補低放射化材料を示した。一般に軽い元素ほど低放射化特性に優れており、重金属類は好ましくない傾向にある。V、SiCはこの点で非常に有利であるが、構造材料として使用するには脆化等克服しなければならない課題が多い。SUS316などのステンレス鋼は^{60}Co、^{94}Nb、^{99}Tcなどの長半減期核種を生じるNi、Moを含むため、これらの元素をMn、Wに置き換えた高Mn鋼が提案されたが、照射下での相不安定性、スウェリングが大きいなどの理由により、オーステナイト鋼よりは、Cr-Wマルテンサイト鋼が低放射化鋼として有力視され、開発が進められている。Cr-W鋼が従来鋼に比べて有利な点は、廃棄及び再利用のしやすさにある。しかし、もし、ステンレンス鋼が放射化の点でもフェライト鋼に遜色なければ、このような安全性上の問題も克服される。ステンレス鋼の主成分のFe、Cr、Niはそれぞれいくつかの同位体から構成されている。Connら[3)]は同位体濃度を調整すれば、ステンレス鋼でも誘導放射能を極めて低減できることを示唆した。図1には同位体調整したステンレス鋼と従来材料との誘導放射能減衰の違いを示す。Fe、Ni、Cr、Moを^{53}Cr、^{57}Fe、^{61}Niおよび^{97}Moのみにすると、図に示されているように、炉停止後100年近くで放射能が安全レベルまで減衰する。さらに、低放射化鋼の

表2　主な核融合炉用候補低放射化材料

材料	特徴	課題
フェライト鋼 (Cr-W-V鋼)	・Cr-Mo鋼では工業用材料としての経験 ・ステンレス鋼より高熱伝導性 ・低寸法変化	・照射脆化 ・磁性 ・組成の最適化
バナジウム合金	・高温強度(～800℃) ・高熱伝導性、低熱膨張 ・低寸法変化	・工業規模での経験がない ・耐食性
SiC複合材	・高温強度(～1000℃) ・優れた低放射化性	・製造性 ・脆性 ・構造材料としての信頼性
同位体調整合金	・優れた低放射化性 ・元素選択の自由度	・大量の同位体分離

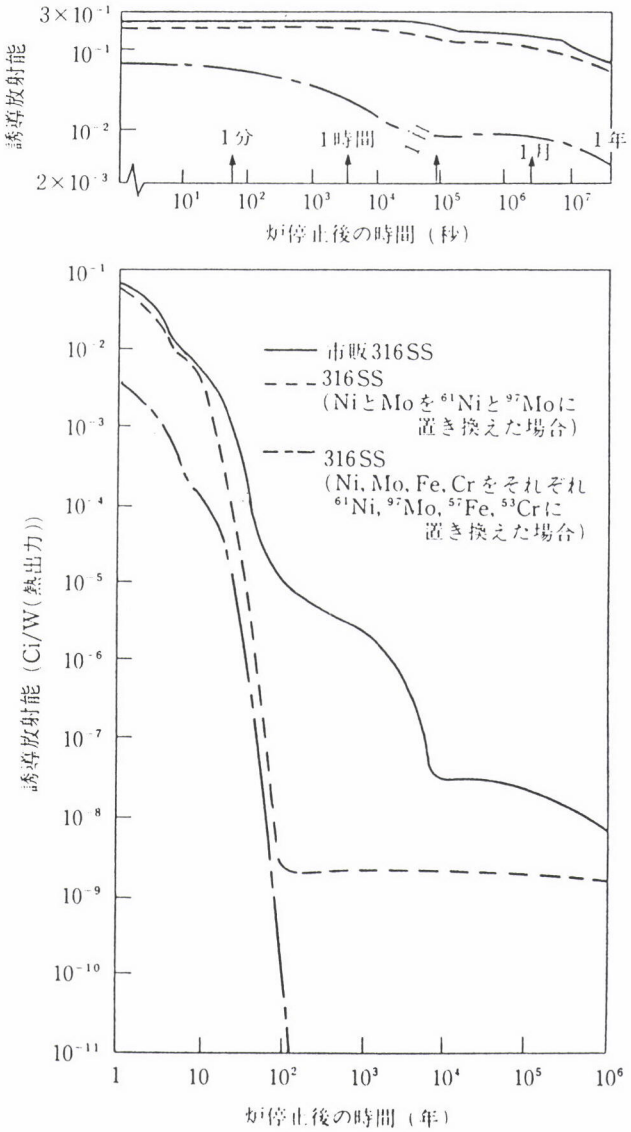


図1　100%同位体濃度調整を行った316ステンレス鋼の誘導放射能の減衰[3)]

Cr-W鋼で、同位体調整した^{57}Fe-9^{52}Cr-1^{183}Wは、セラミックスなみの低放射化が達成される[4]。しかし、このためには数千～数万tの同位体が必要となる。

3 材料物性

物性面で同位体効果が最も顕著に現れるのは原子核構造に起因するものである。核子である陽子、中性子はスピン運動量をもっているため、同位体は磁気モーメント、核四極子モーメントなどに差が生じる。これらを利用して、核磁気共鳴(NMR)、核四極共鳴など物質の構造解析が行われている。近年特に医学利用への応用が盛んに行われるようになり、^{31}P、^{1}H、^{13}Cなどは代謝解析、脳診断に利用されている[5]。

同位体の質量の違いは、また、原子、分子間の振動量子、慣性モーメントに影響を与える。材料物性に関しては、格子定数、熱伝導に同位体効果が現れる。

3.1 格子定数に及ぼす同位体効果

固体中の原子の振動は同位体によって異なり、その結果、格子定数に影響を与える。最近、格子定数の精密な測定が行われるようになり、いくつかの金属で格子定数aへの同位体効果が見いだされている。

同位体質量差ΔM、平均質量Mの結晶の体積同位体効果は

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{2V}\kappa\left(\frac{\Delta M}{M}\right)\sum_i \gamma_i (E_i - C_i T) \cdots\cdots (3)$$

で与えられる。ここでΔVは同位体容積差、Vは平均原子容、κは固体の圧縮率、E_i、C_iはそれぞれ内部エネルギー及び比熱である。(3)式は、Debye温度が高い場合、

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{2}{3}\frac{\Delta M}{3M}\frac{1}{Ba^3}\sum_i \gamma_i E_i \cdots\cdots (4)$$

となる。ここでΔaは格子定数の同位体効果による差、Bは剛性率、γ_iはGruneisen定数である。表3にはいくつかの物質について格子定数への同位体効果の測定例および(3)または(4)式に基づく計算結果を示す。軽いB、及びダイヤモンドでは約3桁から4桁目で差が現れている。この格子定数への影響は重たい金属元素ではわずかであるが、精密な測定を必要とする材料では重要な意味を持ってくる。

表3　格子定数への同位体効果

	測定値(Δa/a)	式(2)からの値	温度	Ref
^{13}Cダイヤモンド	-4.9×10^{-4}	-1.5×10^{-4}	RT	6)
^{10}BP	-1.2×10^{-4}			7)
^{74}Ge	-12×10^{-6} -6×10^{-6}	-14.9×10^{-6} -6.3×10^{-6}	78K 300K	8) 8)

度量衡のなかで、時間、長さについてはほぼ絶対基準が与えられているが、重さについては、Ir-Pt合金のkg原器が基となっており、絶対的な基準はない。シリコンについては金属の中でも高純度、低欠陥濃度の高品質で大きな単結晶のものが得られ、また、化学的にも安定であることから、格子定数、密度、寸法について10^{-7}レベルでの精密測定が行われている。低欠陥濃度のSiは将来的にはkg原器となることが期待されている[9]。しかし、自然界のSiは^{28}Si、^{29}Si、^{30}Siの同位体から成っており、上述の格子定数への同位体効果があることから、高純度の同位体シリコン単結晶が必要となる[10]。

3.2 熱伝導における同位体効果

半導体、セラミックスなどの熱伝導にはフォノンが関与する。その場合の熱伝導度Kは次式で与えられる。

$$K = \frac{1}{3}Cv\ell = \frac{1}{3}Cv^2\tau \cdots\cdots (5)$$

ここでCは比熱、vはフォノンの速度、ℓはフォノンの平均自由行程、τは緩和時間である。さらに、

$$\tau^{-1} = \tau_g^{-1} + \tau_p^{-1} + \tau_u^{-1} \cdots\cdots (6)$$

τ_gは粒界の散乱、τ_pは不純物、欠陥、同位体による散乱効果、τ_uはUmklapp散乱効果である。同位体による寄与は

$$\tau_{isotope}^{-1} = C_0\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 \cdots\cdots (7)$$

ここでC_0は定数である。

これまで熱伝導に及ぼす同位体効果については^{74}Geを95.8%まで濃縮したGeでは最大熱伝導度が通常の同位体組成のGeに比べて約3倍の値が得られている[11]。^{7}LiF[12]でも同様な効果が観察されている。これらの測定結果は、式(5)から予測される値となっている。

一方、最近、同位体を調整したダイヤモンドで異常に高い熱伝導度が報告され[1]、その後いくつか追試が行われた[13,14]。

表4は同位体調整ダイヤモンドの室温における熱伝導度を示している。天然の炭素は99%の^{12}Cと1%の^{13}Cからなる。^{12}Cを99.9%まで濃縮していくと、約1.5倍以上の熱伝導度が得られた。現時点では室温で最大の熱伝導率を示す材料である。図2には^{12}Cを濃縮したダイヤモンドの熱伝導度と温度との関係を示した[14]。低温になるほど同位体効果が顕著になり、約100Kでは^{13}C濃度を0.001%以下にした材料は、自然ダイヤモンドに比べて60倍近く熱伝導度が向上している。この高熱伝導性ダイヤモンドは半導体デバイスの放熱板[15]のほか、強力X線源のモノクロメータへ[16]の利用も考えられている。半導体基板用には銅の2-3倍程度の8～12W/cm.Kで厚さが300～500μm、将来のスーパーコンピュータ用には15W/cm.Kで100x100x1mmの大きさのダ

表4　室温における各種材料の熱伝導率[1)]

材　料	熱拡散率 (cm^2/s)	熱伝導率 (W/cm/K)
0.07% ^{13}C ダイヤモンド	18.5	33.2
0.5% ^{13}C ダイヤモンド	14.5	26.0
1.0% ^{13}C ダイヤモンド	12.4	22.3
自然ダイヤモンド	12.2	21.9
CVD ダイヤモンド		12.0
C-BN		7.6
SiC		4.9
Cu	1.25	4.0
BeO		3.7
BP		3.6
AlN		3.2
Si	0.86	1.6
Al_2O_3		0.2

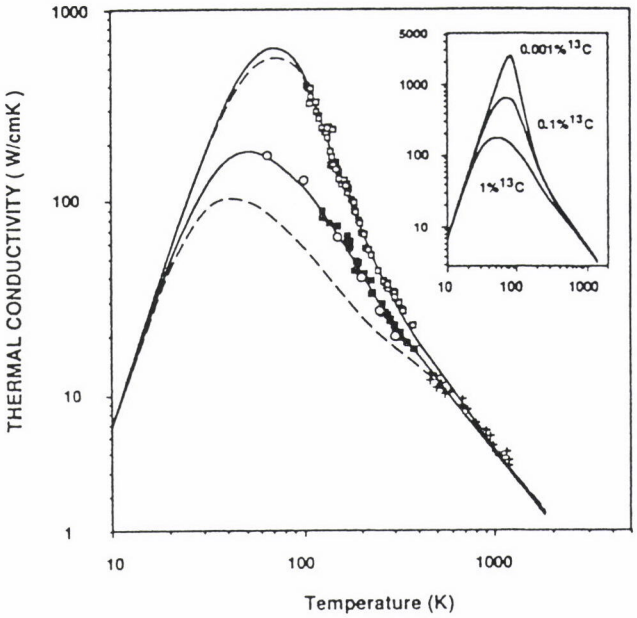


図2　^{12}C濃縮ダイヤモンドの熱伝導率の温度依存性[14)]

イヤモンド基板が必要と考えられている[15)]。同位体濃縮^{12}Cダイヤモンドは、コスト低減を図ることができれば、十分過ぎる熱伝導度を与える。ダイヤモンドほど顕著ではないが99.7%まで^{28}Siを濃縮することによってシリコンの熱伝導度が上昇することが報告されている[17,18)]。また、^{10}B濃縮ボロン結晶でも熱拡散率が増加する傾向にある[19)]。^{28}Si濃縮シリコンの用途としてレーザミラーなどが考えられている[17)]。

3.3　他の物性に及ぼす同位体効果

フォノンに関する同位体効果は、この他、剛性率にも現れる。^{13}Cを99%まで濃縮したダイヤモンドでは、天然のものに比べて増加する[20)]。超伝導のBCS理論では遷移温度と質量の間に$T_c \propto M^{-1/2}$なる関係が成立する。酸化物超伝導体で^{16}Oを^{18}Oに置換して遷移温度がシフトすることが報告されている[21)]が、顕著な同位体効果は見いだされていない。また、電子－フォノン相互作用がある半導体では、低温で電子のエネルギーバンドギャップが同位体組成に依存することが知られている[22)]。

4　核変換利用

第2節では原子力における核的性質の利用について述べたが、ここでは一般の材料としての同位体の核特性利用について述べる。核変換が最も使われているのはシリコンへのリンのドープである。半導体シリコン単結晶はFZ、CZ及び気相成長法により、10インチ程度の大きさまで製造されている。n及びp型用のドーパントとしてP、As、Sb、Bが用いられ、ガスあるいは溶液で添加される。しかし、これらの元素は偏析しやすい問題点がある。一方、リンの均一ドープ法として中性子核変換ドーピング(Neutron Transmutation Doping、NTD)が広く利用されている。FZで作製した高純度のSi単結晶を原子炉中で中性子照射すると、

$$^{30}Si(n,\gamma)^{31}Si \xrightarrow[\beta]{2.5min} {}^{31}P \quad \cdots\cdots (8)$$

の反応によりシリコン中に約3.1%含まれている^{30}Siが安定なリンに変わる。照射後、欠陥を回復させる処理を施すと、均一なリンをドープしたn型の半導体が得られる。必要なリン濃度Nは

$$N = N_0 \cdot \sigma \cdot \phi \cdot t \quad \cdots\cdots (9)$$

で与えられる。ここでN_0は^{30}Siの個数、σは中性子の反応断面積、ϕは熱中性子束、tは照射時間である。生成P量は中性子の照射量に比例するため、その制御は容易である。図3には通常のFZ法でPをドープした場合とNDT法によるインゴット断面の抵抗率分布の比較を示した[23)]。通常法ではPの偏析による抵抗率の不均一が見られるのに対して、NTD法では広い面積で均一な抵抗の半導体が得られる。この方法で生産されるシリコン半導体は、高耐電圧大電流のサイリスタ、大型CCDセンサーの他、多くの半導体製品として用いられており、全シリコン生産量の約5%を占めている[23)]。(9)式からわかるように、Pの生成量は^{30}Si濃度に比例する。自然界のシリコンでは^{30}Siは3.1%であるが、その濃度を10倍にできれば、照射量は1/10で済み、さらに照射による欠陥導入もわずかに押さえられ、生産向上を図ることができる。半導体へのNTDはn型GaAs作製にも使われている[24)]。^{69}Ga、^{71}Ga、及び^{75}Asから核変換により

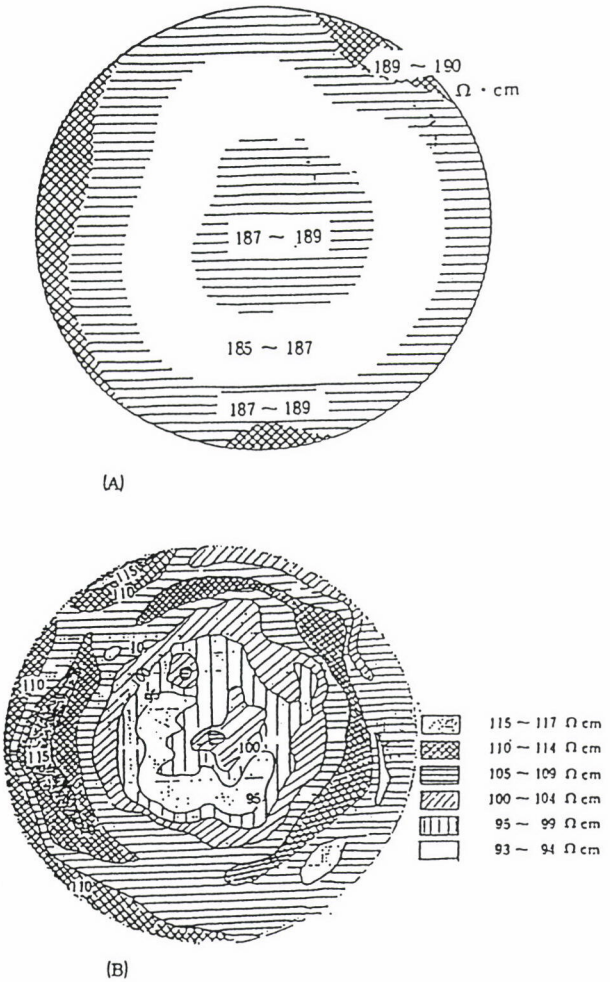


図3　Pを添加したシリコン半導体の抵抗率分布[23]
A)NTD法、B)通常の方法

それぞれ^{70}Ge、^{72}Ge、及び^{76}Seなどのドナーを添加することができる。

核変換の半導体への応用を主に述べたが、貴金属製造利用への可能性も考えられる。重たい金属は一般に(n、γ)のような中性子吸収反応の断面積が大きい。米国の高中性子束炉(HFIR)で長時間照射したWから30%以上も希少金属であるOsができる[25]。同位体の核反応特性を把握し、かつ中性子等粒子線のエネルギーを制御できれば、核変換による錬金術も可能である。自然界のHgは^{196}Hg(0.146%)、^{198}Hg(10.02%)、^{199}Hg(16.84%)、^{200}Hg(23.13%)、^{201}Hg(13.22%)、^{202}Hg(29.8%)及び^{204}Hg(6.85%)の同位体からなる。熱中性子照射条件では上述したように中性子との反応は、ほぼ(n、γ)だけとなる。図5にHgの中性子吸収反応を示す。Hgは安定同位体を多く有しており、核変換で生じるのは^{197}Hg、^{203}Hg、^{205}Hgなどの不安定核種である。^{203}Hgと^{205}Hgはそれぞれ安定な^{203}Tlと^{205}Tlに、^{197}Hgは安定な^{197}Auに変わる。^{196}Hgの中性子吸収断面積は極めて大きいため、もし^{196}Hgの濃縮したHgが得られれば、Auが多く生成することが考えられる。図6に、現在設計が進められている核融合実験炉ITERの第1壁の中性子照射条件に^{196}Hgをさらした時の組成変化と照射量の関係を示す。約1年ほどでHgはほとんどAuになることが推測される。

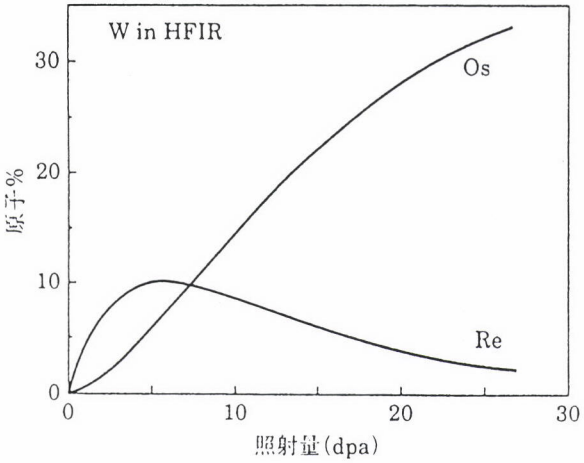


図4　HFIR炉におけるタングステンの核変換[25]

核変換の金属合金製造への応用も検討されている。前述したように、中性子吸収断面積が大きい元素の核変換を利用すれば、照射量の制御によって精密な合金化が可能である[26]。これまで可能性がある合金として、Al-Si-Mg、V-Cr、Cu-Ni-Znなどがあげられる[26]。

5 同位体制御技術

これまで述べてきた同位体の産業分野における使用量は必ずしも多くはない。材料化するためには大量の同位体が必要である。H、C、O、Nなどの軽い元素の同位体は、一般に深冷蒸留法によって大量に分離されているため、比較的安価で手に入れられるが、金属元素については、ほとんどが電磁分離法で行われており、数mgで数万円と非常に高価である。したがって同位体を制御した材料の実現のためには、手軽でかつ大量の同位体分離が可能となる技術が開発されなければならない。いくつかの同位体濃縮法の中で金属元素に対して将来、大量の同位体が得られる可能性を有しているのはレーザ分離法、ガス遠心分離法、イオン交換法などであろう[27]。小規模の装置で分離効率が極めて高いのはレーザ法である。レーザ法には原子スペクトルと分子スペクトルを利用する方法がある。原子スペクトルにおける同位体効果は核の質量差、電荷の分布の違いから来る体積効果、核スピンの差による効果などである。分子スペクトルでは、質量差による分子の振動、回転スペクトルに

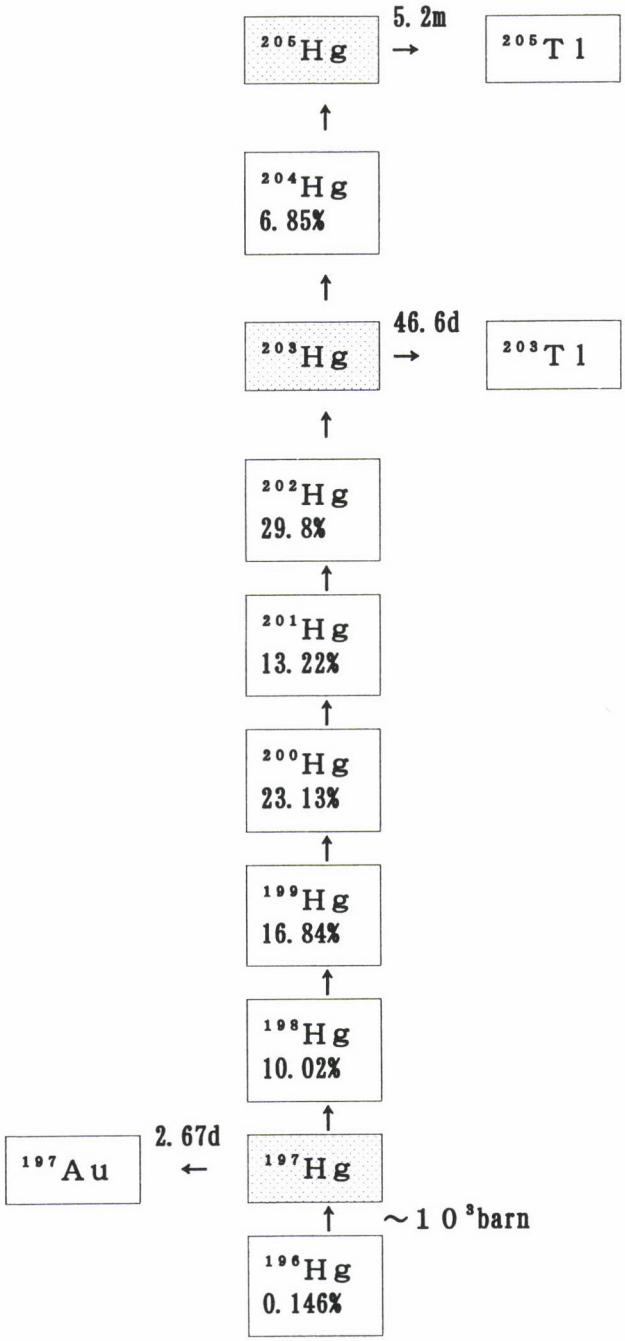


図5　Hgの中性子吸収反応

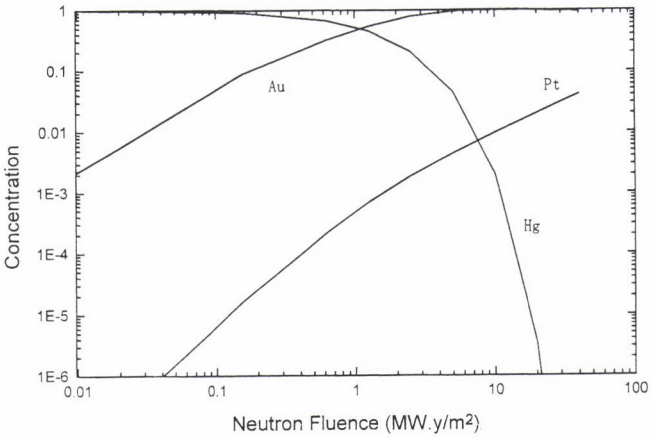


図6　^{196}HgからのAuの生成

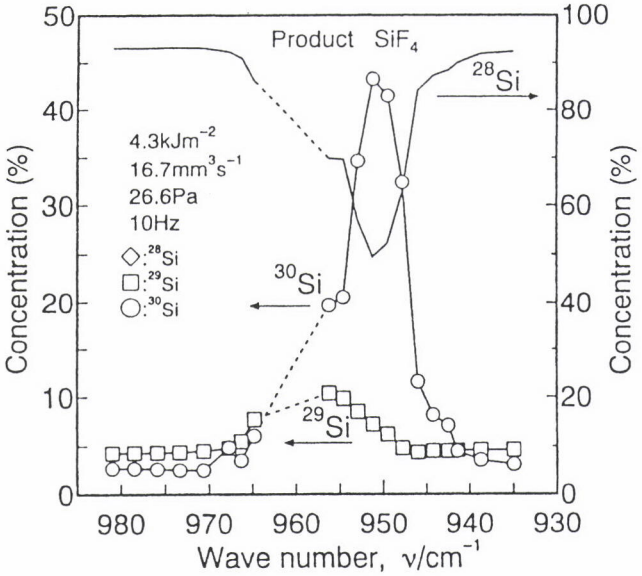


図7　分解生成物、SiF_4中のシリコン同位体の組成比とレーザ波数との関係

同位体効果が現れる。これらの特徴を利用して、いわゆる原子法および分子法と呼ばれるレーザ分離が行われている。原子法では、電子ビームなどにより金属を蒸発させ、その蒸気に可視波長域の色素レーザを照射して特定の同位体をイオン化させ、パルス電磁場で捕集する。一方、分子法では同位体分子の選択分解あるいは反応を利用する。分子スペクトルの同位体シフトは原子スペクトルに比べて数桁大きく、より分離が容易となる利点があるが、分離に適した作業物質を探索しなければならない難しさがある。近年、Si_2F_6を作業ガスとして用いることにより容易にシリコン同位体を濃縮できることが見いだされている[28]。著者らもこの方法とCVD法を組み合わせて、直接同位体シリコンを得る試みを行っている[29]。

図7に赤外レーザをSi_2F_6に照射して、分解生成したSiF_4中のシリコン同位体組成とレーザ波数との関係を示した[30]。自然界のシリコンは^{28}Si(92.23%)、^{29}Si(4.67%)及び^{30}Si(3.10%)から成る。約950cm^{-1}の波数において^{30}Siの濃度は40%以上まで上昇している。また^{29}Siも955cm^{-1}付近で10%まで濃縮された。一方、^{29}Si、^{30}Siを含むガスが選択的に分解されることにより、逆に未反応のSi_2F_6中には^{28}Siが濃縮される。

この同位体選択分解反応は、

$$Si_2F_6 + nh\nu \rightarrow SiF_4 + SiF_2 \quad \cdots\cdots (10)$$

に従って起こる[30]。

表5　シリコン同位体の濃縮結果

	28Si	29Si	30Si
自然同位体比(%)	92.23	4.67	3.19
照射後濃度(%)	99.7	12.3	43.3
レーザ波数(cm^{-1})	952.9	956.2	951.2
原料ガスに対する生成割合(%)	5	10	5

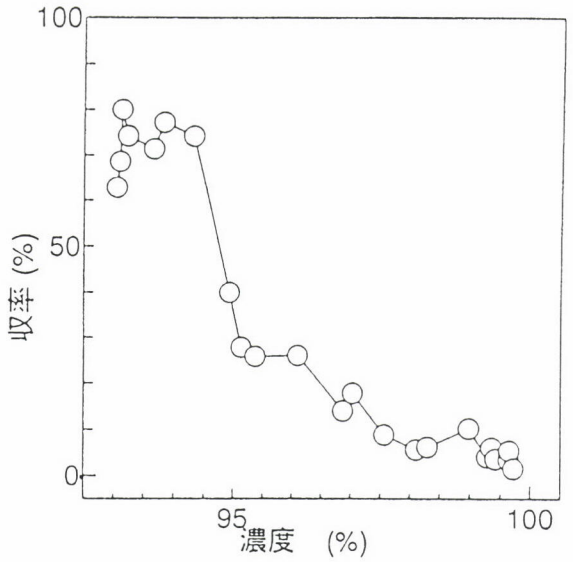


図8　^{28}Si濃縮と収率との関係

表5にはそれぞれの同位体が濃縮された結果が示されている。なお、この表は一回の流通系での結果であり、レーザ照射を何回か繰り返せば、より高濃縮化が望める[31]。

図8は^{28}Siを濃縮した時のガスの収率と濃縮度との関係を示す。レーザのエネルギーを上げ、高濃縮化を一気に行うとすると、図のように収量はきわめて低下するが、数回の段数に分けて少しづつ濃縮を行えば、一段が約70%の高収率で^{28}Siを得ることができる。

以上の結果はシリコンで比較的容易に同位体濃縮ができることを示した例であるが、すべての金属についてこのような作業物質を見つけるのは困難であろう。原理的にはすべての金属に適用できる原子法の方が元素に対する選択の幅は広い。

レーザ法を含めた各種方法による同位体濃縮のコスト見積もりがなされている[32,33]。

先に述べたように、核融合炉の低放射化のためには大規模の同位体制御が必要となる。Li_2ZrO_3は核融合炉のブランケットのトリチウム増殖用に使われることが検討されている。Li_2ZrO_3中のZr同位体のレーザ原子法による濃縮コストが計算されている(表6)。^{92}Zrの濃度が増加するにつれて

表6　レーザ法による^{92}Zrの濃縮コスト[32]

同位体組成(%)	自然状態	同位体制御					
^{90}Zr	51.45	25.73	10.29	5.15	2.57	1.03	0.057
^{91}Zr	11.27	25.45	33.96	36.79	38.21	39.06	0.013
^{92}Zr	17.17	38.77	51.73	56.05	58.21	59.51	99.91
^{94}Zr	17.33	8.67	3.47	1.73	0.87	0.30	0.019
^{96}Zr	2.78	1.39	0.56	0.28	0.14	0.06	0.003
同位体制御コスト $/kg	0	$66	$198	$296	$391	$511	$2097

コストは上昇する。99.9%濃縮^{92}Zrを1kg得るのには約20万円と見積もられている[32]。

軽水発電炉では約3%の低濃縮ウランが使われており、濃縮コストは数千円/gである。核融合炉構造材料の主成分のFeの同位体濃縮についても検討されている[33]。以下にその概要を紹介する。Feは^{54}Fe(5.84%)、^{56}Fe(91.68%)、^{57}Fe(2.17%)及び^{58}Fe(0.31%)から成っている。先に述べた低放射化のための同位体制御ステンレス鋼あるいはフェライト鋼を得るためには、Feは^{57}Feのみで構成されるのが最も望ましい。しかし、Feは同位体シフトが小さいため、原子法で^{57}Feのみを取り出すには25kW以上の強力なレーザが必要となる。また、^{57}Feは中間の同位体であるため化学交換法で濃縮するのは困難と考えられている。一方、低放射化の観点からFeの同位体で最も問題となるのは^{54}Mnの生成源の^{54}Feである。^{54}FeはFeの同位体のなかでは端に位置するため、^{57}Feに比べると比較的容易に分離可能である。原子法で試算された^{54}Feを含まないFeを得るコストは、約5千万円/tである。通常の鉄鋼に比較すると桁違いに高価であるが、核融合炉全コストの数%程度に収まるとみなされている[33]。

6 まとめ

同位体を制御することによって現れる、あるいは期待される材料の物性、核的特性及びその利用について述べた。特に核的性質に関しては、同位体は低放射化など唯一の核特性の制御法と考えられ、原子力利用分野においてはますます重要になると思われる。

一方、金属同位体は微量にしか手に入らず、また、非常に高価であるため、それらの物性が明らかになりつつある材料はC、B、Geなど数種の元素に限られているのが現状である。

さらに、重量標準物質として期待されている高純度の

^{28}Siについても最低1kgは必要であり、それを供給できるところを見つけるのはなかなか難しい。数百tの規模で必要となる構造材料の同位体制御にいたっては、さらに遠い話である。

まずは、少量材料で物性測定を行い、その性質を明らかにして行く研究と同時に、効率的で大量の同位体分離を行う技術の確立が必要であろう。

引用文献

1) T. R. Anthony et al.：Phys. Rev., B42(1990), 1104/1111.
2) 中根, 大山, 竹内：日本原子力学会誌, 25(1983), 16.
3) R. W. Conn and K. Okula：Nucl. Technol., 41(1978), 389.
4) 野田：J. Plasma and Fusion Res. 70(1994), 628/633.
5) 館野他：Isotope News 10(1991), 2/7.
6) H. Holloway, K. C. Hass and M. A. Tamor：Phys. Rev. B., 44(1991), 7123/7126.
7) K. Kumashiro, Y. Okada, H. Okumura：J. Crystal Growth., 132(1993), 611/613.
8) R. C. Buschert, A. E. Merlini, S. Pace, S. Rodriguez, M. H. Grimsditch：Phys. Rev. B., 38(1988), 5219/5221.
9) M. Tanaka, A. Peuto：Metrologia., 31(1994), 219/230.
10) P. Becker et al.：IEE Trans. Instrum. Meas., 44(1995), 522/525.
11) T. H. Geballe and G. W. Hull：Phys. Rev., 110(1958), 733/776.
12) P. D. Thacher：Phys. Rev., 156(1967), 975/988.
13) D. G. Onn et al.：Phys. Rev. Letters., 68(1992), 2806/2809.
14) L. Wei et al.：Phys. Rev. Letters., 70(1993), 3764/3767.
15) 佐久間菊雄：New Diamond 11., No. 2(1996), 3/6.
16) L. E. Berman et al.：Nucl. Instr. and Meth., A329(1993), 555/563.
17) P. G. Klements：Int. J. Themophys., 2(1981), 323/330.
18) W. S. Capinski et al.：Appl. Phys. Lett., 71(1997), 2109/2111.
19) 野木他：日本金属学会1997年秋期大会予稿集, (1997), 193.
20) A. K. Ramdas et al.：Phys. Rev. Letters., 71(1993), 189/192.
21) T. A. Faltens et al.：Phys. Rev. Lett., 59(1987), 915/918.
22) C. Parks et al.：Phys. Rev., B49(1994), 14244/14250.
23) 滝口蓮一：半導体結晶材料総合ハンドブック, フジテクノシステム, (1986), 71/94.
24) J. E. Mueller et al.：J. Appl. Phys., 51(1980), 3178/3180.
25) L. R. Greenwood and F. A. Garner：J. Nucl. Mat., 212-215(1994), 635/639.
26) 高橋, 野田：Materia Japan, 34(1995), 966/968.
27) 山本：日本原子力学会誌, 35(1993), 975/977.
28) M. Kamioka et al.：J. Phys. Chem., 90(1986), 5727/5730.
29) H. Suzuki et al.：J. Surface Analysis., 3(1998), 372/376.
30) 鈴木, 荒木, 野田：日本金属学会誌, 61(1997), 145/152.
31) T. Noda et al.：J. Nucl. Mat., 233-237(1996), 1496/1499.
32) J. S. Herring et al.：Fusion Technol., 19(1991), 1386/1391.
33) 柴田：核融合実証炉のための炉工学技術の高度化(II), 日本原子力学会偏, (1995).

(1998年2月27日受付)

入門講座
分析試験法編-4

ガス形成元素分析

古谷圭一　東京理科大学　理学部応用化学科　教授
Keiichi Furuya

Analysis of Gas Forming Elements

1 ガス形成元素とは

ガス形成元素と呼ばれる元素は、水素(H)、窒素(N)、酸素(O)、炭素(C)、硫黄(S)の5元素を挙げるのが普通である。多くの元素分析法では金属元素を中心とした元素が定量されるが、ここに挙げた種類の元素は直接の対象になりにくい。これは、これらの元素がいずれも電気陰性度の大きな軽元素で比較的容易に単体、もしくは化合物としての気体として分離抽出されやすい性質を持つために独立した分析法として取り扱われる。

2 ガス形成元素と鉄鋼材料[1)]

製鋼工程においてはこれらの元素はいずれもその物性に大きな影響を与える元素でその管理がきわめて重要である。これらの元素は、鉄鋼材料中では固溶体、化合物および単体となって存在する。いずれの元素でも低濃度領域では金属中に固溶しているが、濃度が上昇するにつれ金属元素と結合し、化合物となって異相を形成し、さらに高濃度では気泡や単体の析出物となる。その濃度範囲はそれぞれのガス形成元素の種類や鉄鋼材料中に添加されている元素の種類と濃度によって大きく異なる。軽元素であるH、C、N、Oは侵入型固溶体となって鋼中にとけ込み、動的なひずみや熱によって固相内を移動し、水素脆性、ひずみ時効硬化や青熱脆性などの脆化作用の原因となる。固溶状態の元素はその表面における平衡ガス圧の1/2乗に比例した溶解度をもつ。これをSievert則という。従って、平衡気相中のガス分圧を低下させれば固相中の固溶量は減少することとなる。これを利用した分析法は直接溶解水素分析法がある。

また、N、O、Sは特定の元素と結合して介在物となって鋼中に分散し、機械的変形時にボイドを形成したり、割れの起点となって延性を低下させたり、疲労強度の低下、高温割れなどの欠陥をもたらす。さらに、Sは粒界に偏析して粒界破断の原因となり、高温割れや焼き戻し脆性などの欠陥をもたらす。

水素の鋼中における溶解度はきわめて大きく、窒素の固溶限界は比較的大きく、α鉄よりもγ鉄において大きい。このため、昇温抽出をする場合には抽出パターンに注意をする必要がある。

窒素と結合しやすい元素を添加して積極的に均一なサイズの窒化物を形成させて材料強度を向上させる技術も用いられている。この場合には、その窒化物の平衡濃度に固溶窒素濃度は保たれる。

酸素は鉄中の溶解度が1600°Cで2300(ppm＝mg/kg)と比較的大きいが、これは系内の酸化鉄との平衡濃度で、通常は酸素との結合が強い脱酸剤としてアルミニウム、チタン、ホウ素、炭素、クロム、ケイ素、バナジウム、希土類元素などを溶鉄に投入し固溶酸素濃度を低下させる。製鋼過程においてはこの他に炉材からのけい酸塩が混入して介在物となる場合があるが、この場合には応力割れの原因となる。

炭素は固溶体として鋼の硬度を増大させ、また、炭化物の析出形態を積極的に制御してその特性を発揮させる重要な合金元素のひとつである。それとともに、加工用鋼板の深絞り性、ステンレス鋼の耐食性などに悪影響を及ぼす。

硫黄は通常、鋼中に存在する場合には劣化の原因となる。このため、マンガンを添加し、圧延の際に変形しやすい硫化マンガンを形成させているが、ボイドの発生起点となるので延性や靭性の低下を引き起こすとともに圧延による材質の異方性をもたらす。

3 分析法の原理

2において述べたように、ガス形成元素は鉄鋼材料の性

質、ことにその強度や欠陥に敏感に影響するので、工程管理上信頼性のある分析が必要となる。さらに、これらの元素の低濃度の管理が必要である自動車用鋼板、軸受鋼などではすでにppm(mg/kg)オーダーの管理が行われている。これに用いられている分析法には、もっとも一般的な加熱融解抽出法のほか放射化分析法、発光分光分析法、化学分析法などがある。

3.1 加熱融解抽出法

加熱融解抽出法は高温で鋼中のガス形成元素を化学反応によって気体とし、これを抽出分離して定量するもっとも日常的に行われている分析法である。鉄鉱石を還元し、鉄鋼を製造する工程は、実は結合しているガス形成元素を分離することである。その意味ではこれよりさらに高度の脱ガス形成元素操作を行い、分離したガス形成元素量を測定することが分析法の基本と言えよう。ただ、その際の生成物は必ずしも金属としての鉄である必要はない。Oを例に取れば(1)式の反応が十分に右に移行すればよい。

$$\mathrm{O(in\ steel)+X \rightarrow O(Product\ gas)+Y} \quad \cdots\cdots(1)$$

この反応が進行するためには、平衡定数が十分大きく、かつ、生成物ガスが系外に運び去られることが必要である。このため真空ポンプやキャリヤーガスが用いられる。

通常、もっとも普通に用いられる方法は高温におけるCによる還元、または、Oによる酸化である。これにより鉄鋼中のHはH_2ガスに、NはN_2ガスに、OはCOに、CはCOに、SはSO_2またはSO_3となる。

さらに、これらの反応は、酸素を例に取ると、

$$\mathrm{M+1/2O_2 = MO} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\mathrm{2C+O_2 = 2CO} \quad \cdots\cdots(3)$$

の2つの反応の熱平衡の問題と考えられ、これにはEllinghamの図と知られる図1を見ると両者の平衡線が交わるところより高温ならば金属酸化物を炭素で還元でき、その理論的温度と圧力を知ることが出来る。

また、窒化物に関しても、

$$\mathrm{M+1/2N_2 = MN} \quad \cdots\cdots(4)$$

$$\mathrm{M+C = MC} \quad \cdots\cdots(5)$$

について同様に求めればよい。

実際の分析においては、限られた分析時間内に反応を定量的に行わせる必要があるため、これ以外の要因にも注意を払う必要がある。つまり、上記の反応が試料のすべての部分において進行すると同時に、生じたガス種の固相、液相内の濃度拡散が十分に大きくなければならない。ところが、加熱によって生じる試料の物性が変化する。具体的には、H、N、O分析においては主成分のFe中に多量のCが溶解し、るつぼ温度の不均一さにより、炭化物や再析出炭素

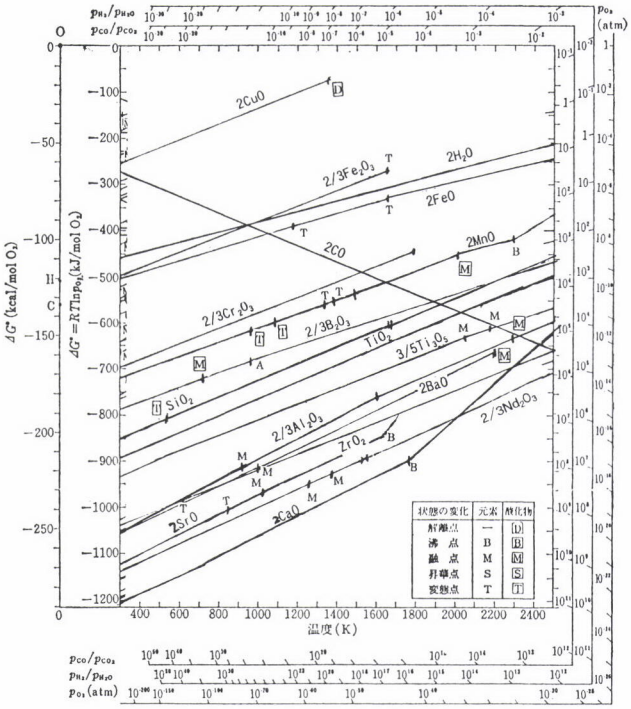


図1 Ellinghamの図

の存在により粘稠になり、ガス抽出が不完全となる。同様に、C、S分析においては燃焼時に試料の一部が飛散したり、生成酸化物中にガスが未反応または封じ込められて分解抽出が不完全となることがある。

また、生成したガス種が系内から抽出され分析系に移動するまでに逆反応や副反応が生じることがある。試料中に存在する揮発性の元素(ことに酸素に対するマンガン)は温度上昇により先に揮発し、低温部に蒸着して発生してくるガス成分を吸着し回収率を低下させることとなる。これらの回収率を向上するためには、ニッケルや白金を試料とともに融解し、炭素の過剰な溶解を抑制して粘性を緩和させ回収率を向上させることがある。

3.2 放射化分析法[2)]

高エネルギーの荷電粒子を試料に照射すると試料中の原子核と衝突して核反応が起こり、特有のエネルギーと半減期をもつ放射性核種ができる。これが放射化の基本原理であり、したがって、感度が高く、他の放射能と区別しやすい利点があるが、他の元素からできる同一の核種からの放射能があるときには区別できず妨害を受ける。その放射線強度は試料に存在する核種の濃度に比例することを利用して定量分析を行う。

固体に入射した荷電粒子の飛程Rよりも厚い物質の場合、照射によって得られる生成核の放射能Aは標的核の原子数n、粒子束I、核反応断面積σとすると、

$$A = nI\int_0^R \sigma(x)dx \quad \cdots\cdots (6)$$

$$= nIS\int_{E_0}^0 \sigma(E)\frac{dx}{dE}dE \quad \cdots\cdots (7)$$

ここで、Sは飽和係数で$1-\exp(-\lambda t)$であり、λは壊変定数、tは照射時間、xは表面からの深さ、E_0は照射エネルギー、Eは深さxにおける粒子のエネルギー、dx/dEは阻止能である。ここで、反応確率をPとし、次式を代入すると

$$P = \int_{E_0}^0 (\sigma(E)/S(E))dE \quad \cdots\cdots (8)$$

$$A = nISP \quad \cdots\cdots (9)$$

となり、生成放射能Aはnに比例することがわかる。また、σとSはエネルギーの関数であるが、反応確率Pは励起関数と阻止能から数値積分で求めておく。

定量は比較法で行い、目的核種の濃度が既知である参照試料中の標的核sの原子数をn_Sとすれば、分析試料中の標的核xの原子数n_xは、

$$n_x = \frac{A_x I_S S_S P_S}{A_S I_x S_x P_x} n_S \quad \cdots\cdots (10)$$

照射条件と比較参照試料がきまれば、S、P、Iは一定であるので生成放射能の比にこれらの一定値を掛け合わせた値がn_xとして求められる。

表1に実際に求められる各種の照射核種と核反応についてとりまとめた。核反応とは照射粒子、発生放射線粒子を示している。これらの方式の選択は試料中に共存する妨害核種の有無によって行われる。

荷電粒子照射はサイクロトロンなどの加速器によりそれぞれのイオンを直接照射する。高価な加速器を利用するため汎用性には乏しいが、抽出法とは異なる原理を用い、高濃度の標準試料を用いた分析値を外挿して低濃度の定量が可能であり、また、計数直前に表面の汚染を除去することにより表面汚染の影響を除去できるなどの利点があるため、比較のための分析法として重要な方法である。

表1　ガス形成元素の放射化反応

標的核	核反応	生成核	半減期
^{12}C	^{3}He, α	^{11}C	20.4m
^{12}C	^{3}He, pn	^{13}N	10.1m
^{12}C	p, γ	^{13}N	10.1m
^{12}C	d, n	^{13}N	10.1m
^{14}N	^{3}He, α	^{13}N	10.1m
^{14}N	^{3}He, αpn	^{11}C	20.4m
^{14}N	p, α	^{11}C	20.4m
^{15}N	α, n	^{18}F	109.8m
^{16}O	^{3}He, p	^{18}F	109.8m
^{18}O	p, n	^{18}F	109.8m
^{32}S	^{3}He, p	^{34m}Cl	32.4m

3.3　化学分析法

化学分析法は特殊な機器を用いず、時間はかかっても信頼性ある結果を得たり、その他の方法と比較する分析法としていまだに利用されている。ただ対象となる元素は窒素と硫黄のみである。

窒化けい素以外の形態で存在する鉄鋼中の窒素は、酸処理によりアンモニウムイオンとなる。これを水酸化ナトリウム溶液中で水蒸気蒸留によって分離し、アンモニウムイオンの定量をすることにより鉄鋼中の窒素量を求めることが出来る。アンモニウムイオン量は中和滴定法または吸光光度法を用いる。また、硫黄は臭素を共存させた希硝酸または希硝酸＋濃塩酸で分解して硫酸イオンとし、これをイオン交換分離後沈殿法で定量する。

3.4　発光分光分析法

原子やイオンはプラズマ状態におかれると外殻電子がエネルギーを得て励起され、より外殻の不安定な電子軌道に遷移する。この状態の電子が元の安定な基底軌道に戻るとき、そのエネルギー差に相当する波長の光を放出する。この波長の光がその原子またはイオンの発光スペクトル線で元素特有である。このスペクトル線強度Iは次の式で求められる。

$$I = AN\frac{g^*}{g_0}\exp(-E/kT)hvsl \quad \cdots\cdots (11)$$

ここで、Aは遷移確率、Nは分光器が見ているプラズマ中の全原子数、g_0、g^*はそれぞれ基底状態、励起状態の統計力学的重率、Eはスペクトル線の励起エネルギー、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、hはプランク定数、vはスペクトル線の振動数、lはプラズマの長さ、sはプラズマの断面積である。

同一条件で既知濃度の物質中の目的スペクトル線強度とこの強度を比較すればたがいの強度は比例することとなり、検量線法で濃度を知ることが出来る。

軽元素の発光スペクトルはこれまであまり利用されてこなかったが、その最大の原因はこれら軽元素の電子の励起エネルギーが大きいためスペクトル線が極紫外領域にあることであった。最近では極紫外領域での測定を行うことにより、スパーク放電時間分解測光法によってC(I)165.8nm、S(I)180.7nmのスペクトル線によりステンレス鋼および鋳鉄についての実用化がなされている。また、H(121.5nm)、O(130.2nm)、N(149.2nm)などのスペクトル線についての検討も始められている。

4 分析装置および設備

4.1 加熱融解法

現在もっとも日常的に利用されている分析法は加熱融解法である。そのうち、不活性ガス融解法はHとN、Oの分析に利用されているが、検出方式が異なるため水素専用機と窒素酸素専用機の2種がある。市販の装置は、水素専用機としてLeco-RHシリーズとHoriba-EMGA水素専用シリーズが、窒素酸素専用機はLeco-TCシリーズとHoriba-EMGAシリーズがある。また、C、Sは酸素ガスをキャリヤーとして用いる酸素燃焼分析法として同時分析が可能である。これにはLeco-CSシリーズとHoriba-EMIAシリーズが市販されている。

4.1.1 水素分析装置

図2に水素分析装置の構成の例を示す。

キャリヤーガスとしては高純度Arを用い、融解炉中のあらかじめ脱ガスしてある黒鉛るつぼに試料投入器によりすでに秤量してあるピン状試料を投入しるつぼに電流を直接印可加熱して試料を融解しガスを発生させる。

発生ガス中のCOは酸化部で酸化されてCO_2となり吸収剤により除去される。また、キャリヤーガス中に存在していたH_2Oも吸収剤によって除去され、N_2とH_2はクロマトグラフ分離管によって時間的に分離されて熱伝導度検出器によってH_2のみが検出される。

検量線は一定量のH_2を装置に導入したり、既知H量の参照試料を用いて同一操作条件で分析して作成する。

4.1.2 窒素酸素分析装置

図3に装置の構成の一例を示す。

本装置では感度向上のためキャリヤーガスとしてHeを用いる。抽出炉の構造は水素の場合とほぼ同様で、電極で黒鉛るつぼを固定し、上部からすでに秤量してあるピン状試料をるつぼ中に投入できるようになっている。あらかじめ脱ガス操作を行ってから試料をるつぼ中に投入し、直接通電加熱融解する。発生したガスはキャリヤーガスにより分析部に運ばれ、COまたは、酸化部を通過したCO_2として赤外線吸収検出器に入り、酸素量が記録される。一方、酸化されたCO_2とH_2Oは吸収剤により除去され、N_2のみが熱伝導度検出器で検出される。回収率を向上するためにはNiカプセルに試料を封入したり、二重るつぼを用いる場合がある。最近では昇温条件を制御して酸化物、窒化物の状態別抽出を行うことが出来るようになっている。

これの基本的な操作はJIS G 1228[3]に記載されおり、鋼種や含有量により融解条件は変化するのでそれぞれの検討が必要である。

4.1.3 炭素硫黄分析装置

鉄鋼中の炭素および硫黄の分析には、850μm以上の粒状または、ドリル切削試料を用い、あらかじめ磁性るつぼの脱ガスを行い、また、ブランクの測定をした後、試料をるつぼとともに秤量し、酸素気流中で融剤や助燃剤とともにるつぼ中で高周波加熱により燃焼させる。ダストフィルターを通過した発生ガスはキャリヤー酸素によって脱水管を通過し、赤外線吸収検出器でそれぞれCOまたはCO_2とSO_2として検出定量される。図4に装置構成の一例を示す。

この方法の場合、生成するSO_3のすべてが検出器には到達せず途中でトラップされてしまうので、一定の回収率を前提としている。このため、定量はあくまで同一条件で既知濃度の参照試料と同時に分析を行ってその値を比較して試料中の濃度を求めなければならない。これの基本的な操作はJIS G 1211[4]および1215[5]に記載されている。

4.2 荷電粒子放射化分析法

荷電放射化分析に利用される装置設備には、高エネルギーの照射が可能な加速器の設備と迅速な化学処理と計数

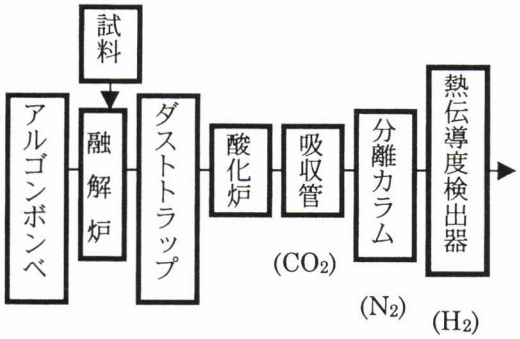


図2　水素分析装置の一例

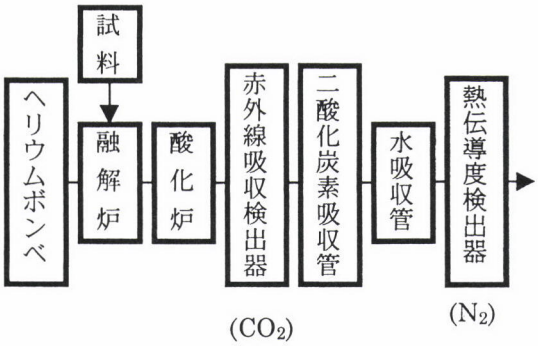


図3　窒素酸素分析装置の一例

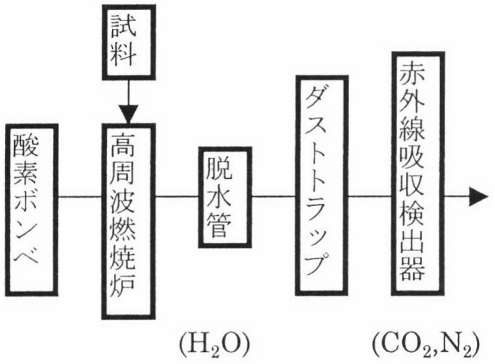


図4　炭素硫黄分析装置の一例

が可能な放射化学実験室と放射能計測室が必要である。加速器は通常小型サイクロトロンが用いられ、加速イオンを供給できるガス容器、これと接続した加速器本体と分析用加速ラインおよび試料を簡単に設置照射できるターゲット部、および照射後ただちに分析室に試料を移送できる搬送用ロボット、照射室から独立しかつ照射後ただちに表面汚染の除去や目的核種の単離を行う放射化学実験室と単離核種の放射能を測定できる測定室を互いに隣接して設置する。放射能の測定には通常の井戸型のNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いて波高分析する。

4.3　化学分析法

鉄鋼中の窒素分析法では水蒸気蒸留を行ってあらかじめ酸分解した試料中のNをアンモニアとして分離捕集する。切削片状試料を秤量後、三角フラスコ中で塩酸を用いて加熱分解し、反応終了後過酸化水素水を加えて再び加熱、冷却後、ろ紙を用いてろ過する。ろ紙中の残さは、もとの三角フラスコ中で硫酸カリウム、硫酸銅と濃硫酸を用いて加熱分解し、もとの洗液と合わせて水蒸気蒸留をする。このための蒸留装置の例を図5に示す。まず左端の水蒸気発生フラスコに水を入れ、電熱線に通電して水蒸気を発生させる。この蒸気はトラップに入り、水滴をトラップする。さらに蒸気は蒸留フラスコの試料溶液中をバブルして右端のコンデンサに入る。f部から水酸化ナトリウム溶液を入れると強塩基性状態でアンモニアが水蒸気で運ばれコンデンサーの下部からしたたり落ちるのでここに受け器を入れて蒸留液を捕集する。この溶液は標準液により滴定したり、発色させて吸光度を測定する。

新しい蒸留装置を使用する場合やしばらく使用しなかった場合にはあらかじめ蛇管冷却器に水を通さずに2-3時間水蒸気を通して洗浄することが必要である。

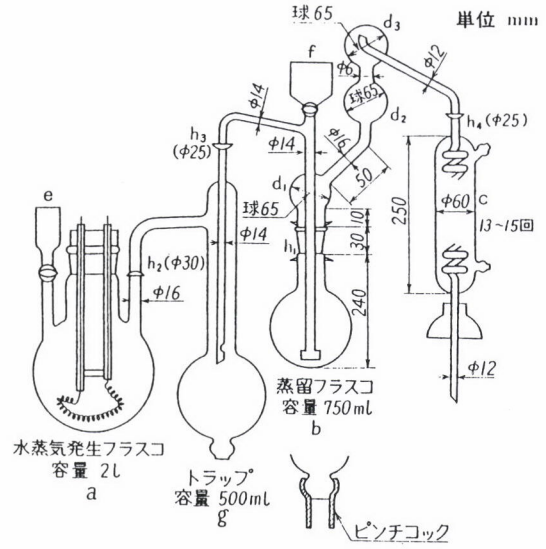


図5　水蒸気蒸留装置の例[6)]

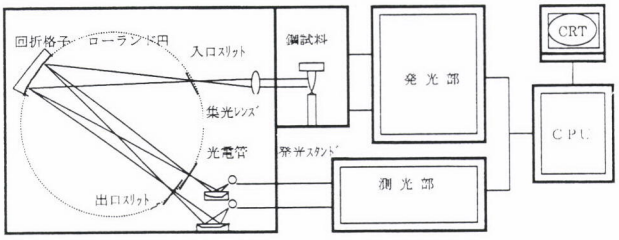


図6　スパーク発光分析装置

4.4　発光分光分析装置

図6にスパーク発光分析装置の構成を示す。

固体鋼試料にスパーク放電を起こさせると局部的に高密度の電子により電極表面はスパッターされて電極原子が気化し、衝突によって発光する。この発光スペクトル線を分光器により分光し特定波長の光強度をスパークのパルスごとに記憶させ、その強度とパルス数を測定する。1回のスパーク放電は約150μ秒の間に3段階の放電が起こるが、元素によって放電発光のタイミングが違うのでその時間差に相当するスペクトル発光のみを測定することによって妨害の少ないスペクトル強度を得る。これが放電時間分解測定法である。また、鋼表面のAl_2O_3粒子にスパークスポットがあたった場合にはAlスペクトル強度は大きく、固溶部分にあたった場合にはスペクトル強度は小さい。多数回のスパークパルス照射を行ったときの大きなパルスの数と小さなパルスの数がそれぞれ酸不溶性アルミニウムと酸可溶性アルミニウムの量を表すことになる。この原理を使った方法がパルス分布測定法(PDA法)である。

最近では、アルゴン低圧下のグロー放電により試料を発光させ定量を行うグロー放電発光分析法(GD-ES)が開発され、その応用が期待されている。

5 操　作

5.1 試料採取

溶鋼からの試料採取は、Hについては石英管吸い上げ法や真空石英管採取法が用いられる。Hは採取後しばらくの間は移動性のHが冷却による溶解度の減少に伴って遊離する。このため、採取後ただちに水冷する。その他のガス形成元素についてはこのような性質はないので石英管吸い上げ法や金型ボンブくみ取り法が用いられるが、冷却に伴う偏析を防ぐためには金型のデザインが大切である。

固体試料はベルトカッターを用いて切断するが、水素分析には熱の影響を避けるためにドライアイスや液体窒素で冷却して切断する。

5.2 試料調製

試料調製にあたっては対象とする元素は大気中にも存在しO_2や水分、有機物、酸蒸気、アンモニアなどの吸着により表面が汚染されやすい。表面の研磨は研磨剤の粒子が食い込むし、電解研磨では水素の侵入や表面の活性化による汚染も生じる。これらを使い分けて目的元素の汚染を排除する。

不活性融解法の場合には、通常は、試料をベルトカッターで切断し、所定の大きさにしてから表面を金やすりや窒化けい素研磨紙で研磨(酸素分析の場合)後、表面の油脂や油を清浄な石油ベンジン、アセトンまたはエタノールで超音波洗浄して分析する。微量酸素試料の場合には過塩素酸＋酢酸溶液中で電解研磨し、中和後水洗熱風乾燥して分析するが、1g程度のピン状試料で表面には数μgの酸素がついている。

N(化学分析法)とC、Sの分析では、試料をバイト切削、またはドリル穿孔して得られる切削片を用いる。同じく切削後に清浄なアセトンやエタノールで洗浄後、乾燥して用いる。最近必要となっている低炭素試料の分析においては試料表面に大気中に存在している有機炭素成分が付着し、分析の際の妨害となるので400°Cであらかじめ燃焼除去し、ついで高温で加熱し試料を燃焼する。この際、予備加熱の温度が高すぎると脱炭が起って定量値が低めになる危険性がある。るつぼ、助燃剤、キャリヤーガス中の残存成分の脱ガスも十分に行う必要がある。

5.3 参照試料

化学分析法を除く多くの分析法は、装置における測定値の最終出力は電気信号であり、その大きさがただちに目的成分の濃度を示すものではない。このため、あらかじめその成分量が既知である同種の試料を同一の条件で測定してその濃度に対する出力信号の大きさの目盛づけをする。これを比較法という。また、数点の濃度既知の試料を用いて検量線を書き精度を高める。このために用いる濃度既知の試料を参照試料(Reference sample)という。このための基本となる物質として、権威ある機関が特に製造頒布している認証標準物質(Standard material または Certified reference material)がある。これはその機関が製造を委託し、偏析および存在状態の十分なチェックを行った試料を複数の分析法および複数の分析所において分析し、その値が妥当であると認証したもので、ガス形状元素分析用の試料としてNIST(米国)、JSS(日本鉄鋼連盟)、BAM(ドイツ)、BAS(イギリス)などが入手できる。N、C及びSに関しては、各種の鋼種について豊富な試料があるが、HについてはNISTにはなく、JSSには1種(1.6mg/kg)、Oについては、NISTでは10種(491-4.5mg/kg)、JSSでは推奨値をもつ管理試料として5種(125-3.4mg/kg)である。なお、これらの値は酸素、炭素に関しては表面付着分を含んだ値である。この値が正式に認証されていない値を持つものは管理試料と呼ばれており、別に市販もされている。

5.4 操　作

測定操作は、それぞれの方法のマニュアルに従って行うが、いずれの場合にも、汚染を可能な限り防ぎ、バックグラウンドを十分に低下させてから実験にとりかかるべきである。操作の間にその値が変化する場合もあるので定期的に測定し直すことも大切である。加熱燃焼法の場合には、このバックグラウンド値によって装置のゼロ点をきめる操作を行う。それがずれてしまっては結果にカタヨリをもたらすことになる。次に、参照試料を用いて分析を行い、そのときの出力値を参照試料の表示濃度に設定する。プリントアウトされてくる数値はそれ以降この2点間の直線性を前提として濃度が直接示されるので、この操作がいい加減であると得られるすべてのデータがカタヨリを持つことは初心者として十分に気を付けるべきことである。

(次回「グロー放電発光分光分析」)

参考文献

1) 牧　正志：鋼の不純物元素低減に伴う諸特性の変化，大量生産規模における不純物元素の精錬限界シンポジウムテキスト，日本鉄鋼協会，(1996)，19-25.
2) 重松俊男：荷電粒子放射化分析法，「分析技術」，保母敏行編，高純度化技術大系，第1巻，フジテクノシステム，(1996)，620.
3) JIS G 1228-1997 鉄及び鋼－窒素定量方法
4) JIS G 1211-1995 鉄及び鋼－炭素定量方法
5) JIS G 1215-1995 鉄及び鋼－硫黄定量方法
6) 日本鉄鋼認証標準物質一覧，日本鉄鋼連盟，No.113，(1996)
7) NIST Standard Reference Materials Catalog, 1998-1999, NIST Special Pub. 260, US Dept. Commerce.

(1998年4月13日受付)

入門講座
専門用語ー鉄鋼プロセス編-2

スラグの塩基度
ー酸・塩基の考え方ー

須佐匡裕　東京工業大学　工学部金属工学科　助教授
Masahiro Susa

Basicity of Slags
ーAcid-Base Concepts—

1 はじめに

塩酸(HCl)は代表的な酸性物質である。塩酸に塩基性物質である水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を加えるとつぎのような反応が起こり、酸の性質と塩基の性質が互いに打ち消される。これを中和反応という。

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(liq) \cdots (1)$$

ここで、(aq)は水に溶解している状態にあることを、また、(liq)は液体の状態にあることを示す。NaOH(aq)をさらに加えていくと、ある時点でHCl(aq)がすべて消費され、式(1)の中和反応が完結する。この点を中和点という。中和点を理論的に予測するためには、あらかじめHCl(aq)の酸としての強さ(酸性度)およびNaOH(aq)の塩基としての強さ(塩基度)を定量的に知っておく必要がある。このために、「酸・塩基とは何か」、「酸・塩基の強さをどのように表すか」ということが、化学研究の重要なテーマであった[1-4]。

鉄鋼精錬の分野においても、酸・塩基の考え方がいろいろな局面で役立っている。たとえば、溶鉄中に溶けている酸性物質であるイオウ(S)は、つぎの式のように、スラグに含まれる塩基性の成分である酸化カルシウム(CaO)と反応し、溶鉄中から取り除かれる。

$$\underline{S} + (CaO) \rightarrow (CaS) + \underline{O} \cdots\cdots (2)$$

ここで、$\underline{S}$および$\underline{O}$は、それぞれ溶鉄中に溶けているイオウと酸素を、また、(CaO)および(CaS)は、それぞれスラグ中に溶けている酸化カルシウムと硫化カルシウムを示す。式(2)より、溶鉄からイオウを除去する能力(脱硫能)は、CaO濃度の高いスラグ、すなわち塩基度の高いスラグのほうが大きいことが予測できる。このように、酸・塩基の考え方はスラグの組成を設計するときの指針となる。また、塩基と酸が反応することから、塩基度の高いスラグは酸性酸化物からなる耐火物と反応し、耐火物を浸食することが予想できる。すなわち、耐火物を選定する場合にもスラグの酸・塩基の考え方は役に立つ。

以上のように、スラグにおいても酸・塩基の考え方は重要であるために、従来から「スラグにおいて酸・塩基とは何か」、「スラグの塩基度をどのように表すか」について多くの研究がなされてきた。本稿においては、それらの研究を紹介しながら、「酸・塩基の概念はどのようにして構築されてきたか」、「スラグにおいて酸・塩基をどのように考えればよいのか」、「スラグの塩基度はどのように定義されているのか」について解説する。

2 酸・塩基の考え方の変遷

2.1 アレニウス以前

酸・塩基の概念が構築されるはるか以前から、酸性および塩基性の物質を人類は使っていた。すなわち、現在では酸として分類されている「酢」や「果汁」などは食材として用いられていたし、錬金術師は「王水」を秘薬として使っていた。また、塩基として分類されているソーダ(炭酸ナトリウム)や石灰(CaO)などはガラスの製造に用いられていた。このような時代においては、「すっぱい味がし、金属と反応する」物質と「刺激的な苦い味がし、ぬるぬるした感じがする」物質があり、これらの物質は互いにその性質を打ち消し合うという程度に、酸・塩基を経験的に認識していたであろう。

酸・塩基の分類を初めて化学的に行ったのは、ボイルの法則で知られているボイル(R. Boyle)であるといわれている。17世紀のことである。彼は、地中海産のリトマス苔の色素を赤色に変える物質を酸、また酸の性質を打ち消す物質をアルカリと分類した。なお、「アルカリ」という言葉は18世紀に「塩基」という言葉で置き換えられ、この言葉にはアルカリ類(ナトリウムとカリウムの水酸化物・炭酸塩)以外の物質も含められた。その後、「酸素が酸の必須成分で

ある」とするラボアジェ(A. L. Lavoisier)の説、ついで、「水素が酸の必須成分である」とするデイヴィー(H. Davy)の説などが唱えられたが、近代的な酸・塩基の考え方に至るには、アレニウス(S. A. Arrhenius)の電離説を待たねばならなかった。

2.2 アレニウスの酸・塩基説

1884年、アレニウスは「物質は水溶液中ではイオンに解離している」という電離説を発表した。たとえば、HClやNaOHは水溶液中ではつぎのように解離する。

$$HCl(aq) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq) \quad \cdots\cdots(4)$$

$$NaOH(aq) \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq) \quad \cdots\cdots(5)$$

この考えに基づいて、1887年にアレニウスは、水に溶けて水素イオン(H^+)と陰イオンに解離するような物質を酸、水酸化物イオン(OH^-)と陽イオンに解離する物質を塩基と定義した。この定義によると、酸と塩基の中和反応は、式(6)に示すように、H^+とOH^-が結合して水を生成する反応ということになる。

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(liq) \cdots\cdots(6)$$

また、H^+濃度がOH^-濃度より高い水溶液は酸性であり、逆の場合は塩基性であり、両イオン濃度が等しい水溶液は中性となる。

アレニウスの考え方は、後に述べる水溶液の酸性度を表すpHの概念の基礎となるものであり、酸・塩基の概念を飛躍的に前進させた。その一方で、この考えは、適用範囲が物質の水溶液に限られており、物質そのものや物質の水以外の溶媒中における性質を議論する場合には利用できないという問題点を含んでいた。

2.3 ブレンステッド－ローリーの酸・塩基説

1923年に、ブレンステッド(J. N. Brønsted)[5]とローリー(T. M. Lowry)[6]は独立に、酸とはH^+を放出しうる物質であると定義した。また、OH^-を放出できる物質のみを塩基と定義するのは一般性に欠けるとし、H^+を受け取る物質を塩基と定義した。たとえば、HClを水に溶解すると式(7)のような平衡が成立する。

$$\underset{酸}{HCl(aq)} + \underset{塩基}{H_2O(liq)} = \underset{酸}{H_3O^+(aq)} + \underset{塩基}{Cl^-(aq)} \quad \cdots(7)$$

HClはH^+を与えるので酸であり、H_2OはH^+を受け取るので塩基である。また、式(7)を逆に考えた場合、H_3O^+(オキソニウムイオン)はH^+を与えるので酸であり、Cl^-はH^+を受け取るので塩基となる。

ブレンステッド－ローリーの考え方は、水溶液だけに限らず、アルコールなどの非水溶液系溶媒中の物質に関しても適用でき、酸・塩基の概念はさらに拡張されたといえる。しかし、この考え方では、H^+を含まないCO_2、SO_3やシリカ(SiO_2)は酸とはみなされないし、H^+を含まない溶液中における物質の酸・塩基についても論じることはできなかった。

2.4 溶融塩中の酸・塩基

1939年、ルックス(H. Lux)は、溶融塩が溶媒としてはたらくことに注目して、酸化物の溶融塩に関してブレンステッド－ローリーの説によく似た酸・塩基説を提唱した[7]。すなわち、溶融塩中では酸素イオン(O^{2-})が水溶液中での水素イオンと似た振る舞いをすると考え、式(8)に示すように、O^{2-}を放出する物質を塩基、O^{2-}を受け取る物質を酸と定義した。

$$塩基 = 酸 + O^{2-} \quad \cdots\cdots(8)$$

この定義においてはO^{2-}の存在が必須条件であり、その意味においては一般化された酸・塩基の概念ではないが、溶融スラグには適用できる概念である。

例として、溶融SiO_2とCaOの反応を考える。CaOはSiO_2中においては、Ca^{2+}とO^{2-}に解離する。

$$CaO \rightarrow Ca^{2+} + O^{2-} \quad \cdots\cdots(9)$$

式(8)にならうと、CaOが塩基でCa^{2+}が酸となる。一方、溶融SiO_2はもともと図1(a)に示すような3次元的な網目構造をとっているが、CaOが加えられると、CaOが放出したO^{2-}をその構造の中に取り込む(図1(b))。

$$\equiv Si-O-Si\equiv + O^{2-} \rightarrow \equiv Si-O^-O^- -Si\equiv \quad \cdots(10)$$

したがって、SiO_2は酸と考えることができる。このように考えると、溶融スラグ中において、どの成分が塩基としてはたらき、どの成分が酸としてはたらくかがわかる。たとえば、CaO以外に、MgO、FeO、MnOなどは塩基であり、SiO_2、Al_2O_3、P_2O_5などは酸であると考えることができる。

2.5 ルイスの酸・塩基説

ルイス(G. N. Lewis)は、外殻電子の配置に基づいた電子

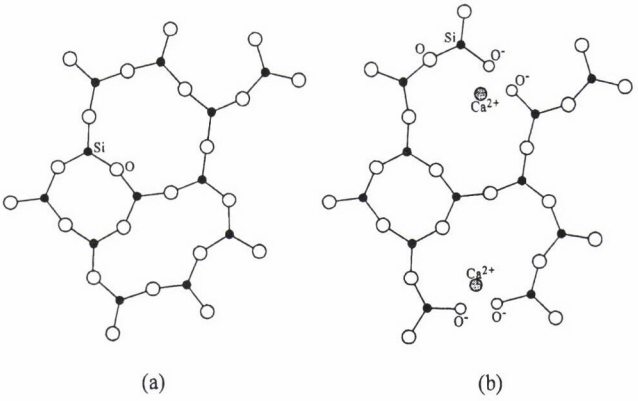


図1 SiO_2(a)とCaO－SiO_2(b)の構造モデル

対結合論で有名である。彼は1916年に「原子は互いに外殻電子の対を共有し、そのまわりに最大8個の電子をもつ安定な希ガスの電子構造を完成し、共有結合の分子を形成する」という八隅説を発表した。この説により、たとえば7個の外殻電子をもつCl原子がCl_2分子を形成することが、つぎの式のように理解できる。

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + .\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \quad \cdots\cdots(11)$$

式(6)を式(11)と同じ形式で書いてみると式(12)のようになる。

$$H^+ + [:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H]^- = H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H \quad \cdots\cdots(12)$$

式(12)から、塩基であるOH^-はまだ結合に使われていない電子(孤立電子対)を放出して、また酸であるH^+はその電子を受け取って、安定なH_2O分子を形成することがわかる。この八隅説に基づいて、1923年にルイスはつぎのように酸・塩基を定義した[8)]。

塩基は孤立電子対をもち、その電子対が他の原子の安定な電子配置を完成させる。また、酸は他の分子から孤立電子対を受け取り、自身の原子の安定な電子配置を完成させる。

すなわち、塩基は電子対供与体であり、酸は電子対受容体である。また、酸・塩基反応とは、塩基がその電子対を酸と共有することである。この定義を式で表すとつぎのようになる。

$$A + :B = A:B \quad \cdots\cdots(13)$$

酸　塩基

ルイスの酸・塩基説では、アレニウス説やブレンステッド－ローリー説において酸がもつべきであったH^+が、必須条件とはなっていない。電子対結合の形成に着目しているために、イオン性結合の物質のみならず、共有結合性の物質や有機化合物の反応にも適用可能であり、酸・塩基の概念は飛躍的に一般化されたといえる。

ルイスの考え方で、溶融スラグ中において塩基としてはたらくものは何であるか？　すなわち、溶融スラグ中において電子対を供与できるものは何か？　溶融スラグが酸化物のみからなる場合には、それはO^{2-}に他ならない。すなわち、O^{2-}は4つの孤立電子対をもち、それをCO_2やSiO_2に供与して結合を作る。

$$O^{2-} + CO_2 = CO_3^{2-} \quad \cdots\cdots(14)$$

$$2O^{2-} + SiO_2 = SiO_4^{4-} \quad \cdots\cdots(15)$$

したがって、スラグの塩基度を考える場合には、O^{2-}に着目すればよいことになる。ところで、式(9)をルイスの考え方で見直してみると、塩基はO^{2-}であって、CaOではない。しかし、CaOがスラグ中においてO^{2-}の供給源になっていると考えれば、ルイスとルックスの考え方は表面的には矛盾しなくなる。

3 酸・塩基の強さ

3.1 水溶液における酸・塩基の強さ

アレニウスの酸・塩基説は、水溶液中において酸の本質をなすものはH^+であり、塩基のそれはOH^-であることを意味する。また、H^+濃度がOH^-濃度より高い場合には溶液全体として酸性を示し、逆の場合には塩基性を示すとされていた。水溶液の酸性度および塩基度は、厳密にはそれぞれH^+の活量($a(H^+)$)、OH^-の活量($a(OH^-)$)で定義される。

式(6)に示した中和反応は水溶液の酸性、塩基性を問わず平衡する。

$$H_2O(liq) = H^+(aq) + OH^-(aq) \quad \cdots\cdots(16)$$

この反応の平衡定数(K)は式(17)のように書ける。

$$K = a(H^+)a(OH^-)/a(H_2O) \quad \cdots\cdots(17)$$

ここで、$a(H_2O)$は水の活量である。水は溶媒であるので、その活量を1とおくことができるが、イオンの活量は測定できないという問題に直面する。

しかしながら、H^+やOH^-の濃度は溶媒である水と比較して低く、水溶液は希薄溶液であると仮定することができる。この溶液において、ヘンリーの法則が成り立つ場合には、イオンの活量をイオンの濃度に書きなおすことができるので、水溶液の酸性度はH^+のモル濃度$[H^+]$ (mol/l)を用いて表すことができる。通常、酸性度の指標は式(18)のように$[H^+]$の逆数の常用対数として定義され、これを水素イオン指数(pH)とよんでいる。

$$pH = \log(1/[H^+]) = -\log[H^+] \quad \cdots\cdots(18)$$

したがって、水溶液中のH^+濃度を測定することにより、その水溶液の酸としての強さを定量化することができる。

ところで、式(17)をイオンのモル濃度を用いて書き直した場合、平衡定数は式(19)のようになる。

$$K_w = [H^+]\cdot[OH^-] \quad \cdots\cdots(19)$$

ここで、K_wは水のイオン積とよばれ、25°CにおけるK_wの値は1.0×10^{-14}(mol/l)^{2}である。また、$[OH^-]$はOH^-のモル濃度(mol/l)を示す。式(19)は水溶液の酸性、塩基性にかかわらず成立するので、$[H^+]$がわかれば$[OH^-]$が求められる。したがって、塩基度の指標としてpOHという値を式(20)のように定義することもできる。

$$pOH = \log(1/[OH^-]) = -\log[OH^-] \quad \cdots\cdots(20)$$

しかし、OH^-濃度の低い領域においては、その濃度を正確に測定することが困難であるので、一般にはpHの値が使われている。なお、式(19)の関係から、pH＋pOH＝14という関係があり、水溶液はpH＜7で酸性、pH＝7で中性、pH＞7で塩基性となる。

3.2 スラグの塩基度

ルイスの酸・塩基説によれば、塩基とは電子対供与体と定義されていた。酸化物のみからなるスラグにおいて、電子対供与体としてはたらくものはO^{2-}であり、O^{2-}がスラグの塩基の本質であり、スラグ全体の酸・塩基の性質を支配する。水溶液の酸性度・塩基度の考え方にならえば、スラグの塩基度は、厳密にはO^{2-}の活量($a(O^{2-})$)として定義されなければならない。しかし、ここでもイオンの活量が測定できないという問題に直面する。しかも、スラグの場合はO^{2-}の濃度が高く、希薄溶液と考えることはできない。このような理由により、現在提案されているスラグの塩基度はすべて、$a(O^{2-})$あるいはO^{2-}の電子供与能力に関係する量を指標として定義されている。以下の3.2.1～3.2.3においては、計算によって決定される塩基度の指標を、3.2.4～3.2.6においては実験に基づいて決定される塩基度の指標を紹介する。

3.2.1 V ratio

ルックスの「O^{2-}を放出する物質を塩基、O^{2-}を受け取る物質を酸」とする定義によれば、CaOを塩基、SiO_2を酸と考えることができた。V ratioとは、これらの質量パーセント濃度の比をスラグの塩基度の指標としたものである。

$$V\ ratio = (\%CaO) / (\%SiO_2) \quad \cdots\cdots(21)$$

この指標は、多くの場合スラグの化学的性質や物理的性質とよく対応し、実用的には有効である。しかし、スラグにしばしば含まれているMgO、Al_2O_3などの成分の寄与を無視しているという問題点がある。これらを考慮して、つぎのような表し方も提案されている[9]。

$$V\ ratio = \{(\%CaO)+(\%MgO)\}/\{(\%SiO_2)+(\%Al_2O_3)\} \quad \cdots\cdots(22)$$

この指標においても、式(22)に現れていない成分が含まれているスラグについては、式(21)と同様の問題がある。また、CaOとMgOの塩基としての強さ、SiO_2とAl_2O_3の酸としての強さを同等に評価しているという点においても問題が残る。

これら以外にも、数多くのV ratioが提案されている[10]。質量パーセント濃度のかわりにモル分率が用いられる場合もあるし、また、各酸化物の塩基および酸としての強さの違いを考慮して各濃度に適当な係数をかけることもある。しかし、いずれにしても理論的な根拠に欠け、実用的パラメータの域を出ない。

3.2.2 過剰塩基[11]

スラグの塩基度をスラグの構造に基づいて表示しようとする提案がある。図1(b)に示したように、塩基であるCaOがSiO_2と反応し、SiO_4^{4-}をつくる過程を考えると、$SiO_2$1molに対してCaO2molが消費されることがわかる。同様のことをAl_2O_3、P_2O_5についても考えると、それぞれ5mol、3molのCaOが必要となる。

以上のことに基づいて、過剰塩基($n(O^{2-})$)という塩基度の指標がつぎのように定義されている。

$$n(O^{2-})=n(CaO)+n(MgO)+n(FeO)+n(MnO)+\cdots-\{2n(SiO_2)+5n(Al_2O_3)+3n(P_2O_5)+\cdots\} \quad \cdots(23)$$

ここで、n( )はスラグ100g当たりの各成分酸化物のモル数である。未反応の塩基成分が過剰塩基として計算される。この指標は、スラグ中に含まれるすべての成分を考慮することができ、硫化物やフッ化物などにも拡張できるが、各成分の酸あるいは塩基としての相対的な強さの違いを評価しきれないという問題がある。

3.2.3 Bパラメータ[12]

ルックス説では、式(8)のように、O^{2-}を放出する物質を塩基、O^{2-}を受け取る物質を酸と定義した。ここで、金属(M)と酸素(O)からなる金属酸化物(MO)を考える。MOの塩基としての強さは、どれほどO^{2-}を放出しやすいかに依存する。さらに、その放出のしやすさ(塩基度)は、MイオンとO^{2-}の間にはたらくクーロン力に逆比例すると考える。このような考えに基づいて定義された塩基度をBパラメータという。

クーロン力によるM-O間の結合の強さ(A)はつぎのように表せる。

$$A = Z(M)\times 2 / (r(M)+1.40)^2 \quad \cdots\cdots(24)$$

ここで、Z(M)とr(M)は、それぞれMイオンの価数および半径(Å)、2と1.40はO^{2-}の価数および半径(Å)である。したがって、酸化物MOの塩基度(B')は式(25)のようになる。

$$B' = 1 / A \quad \cdots\cdots(25)$$

ここで、酸化物(i)に関する値B'(i)を次式により規格化しB_iとおく。

$$B_i = \{(B'(i)-B'(SiO_2)\}/\{(B'(CaO)-B'(SiO_2)\} \quad \cdots\cdots(26)$$

この規格化により、SiO_2とCaOのB_iの値は、それぞれ0と1になる。また、いろいろな酸化物のB_iの値を用いると、スラグのような多成分系の酸化物の塩基度(B)は式(27)のように表せる。

$$B = \Sigma n_i B_i \quad \cdots\cdots(27)$$

ここで、n_iはスラグに含まれる全陽イオンに対する成分酸化物iの陽イオンの割合である。

3.2.4 キャパシティー[13,14]

スラグのキャパシティーは、ガスースラグ間反応におけ

るガスの溶解平衡に基づいた概念であり、その値が$a(O^{2-})$に依存することからスラグの塩基度の指標になると考えられる。この考え方はワグナー(C. Wagner)によって提案された[13]。

一定温度において、スラグ中に気体のリン(P_2)が溶解する反応を考える。リンの溶解度は、リン分圧以外に、酸素分圧やスラグの組成にも依存し、その溶解反応はつぎの式で表せることがわかっているとする。

$$1/2P_2(g)+5/4O_2(g)+3/2O^{2-}=PO_4^{3-} \quad \cdots\cdots\cdots(28)$$

この反応の平衡定数は、各成分の分圧と活量を用いてつぎのように書ける。

$$K=h(PO_4^{3-})/P(P_2)^{1/2}P(O_2)^{5/4}a(O^{2-})^{3/2} \quad \cdots\cdots(29)$$

ここで、$h(PO_4^{3-})$はPO_4^{3-}の質量%単位のヘンリー基準の活量、$a(O^{2-})$はO^{2-}のラウール基準の活量、P( )はそれぞれの気体の分圧を示す。また、$h(PO_4^{3-})$はPO_4^{3-}の活量係数$f(PO_4^{3-})$と質量パーセント濃度($\%PO_4^{3-}$)の積で与えられる。

式(29)はイオンの活量や活量係数という実測不可能な量と実測可能な量を含んでいるので、それらを分離して、式(30)に示すようにフォスフェイト・キャパシティーC(PO_4^{3-})を定義する。

$$C(PO_4^{3-})=(\%PO_4^{3-})/P(P_2)^{1/2}P(O_2)^{5/4}$$
$$=Ka(O^{2-})^{3/2}/f(PO_4^{3-}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(30)$$

第2項の量はすべて実測可能であり、したがって、C(PO_4^{3-})の値を実験的に決定することができる。また、ヘンリーの法則が成り立ち、$f(PO_4^{3-})$がPO_4^{3-}濃度に依存しない場合、C(PO_4^{3-})は$a(O^{2-})$のみに依存することがわかる。この場合にはC(PO_4^{3-})は塩基度の指標になる。

キャパシティーには、C(PO_4^{3-})以外にも、サルファイド・キャパシティーC(S^{2-})、カーボネイト・キャパシティーC(CO_3^{2-})、ナイトライド・キャパシティーC(N^{3-})などがある。いずれも$a(O^{2-})$に依存する量であり、塩基度の指標になりうる。

3.2.5 光学的塩基度[15,16]

ルイスの酸・塩基説によると、スラグ中では電子対供与体であるO^{2-}が塩基としてはたらき、スラグの塩基度を支配する。したがって、O^{2-}が陽イオンに電子を供与する能力(電子供与能)が塩基度の指標となる。スラグ中のO^{2-}の電子供与能を定量化するために、ドフィーとイングラム(J. A. Duffy, M. D. Ingram)は、スラグ中にプローブ・イオンとしてドープ(添加)した鉛イオン(Pb^{2+})の紫外吸収スペクトルの変化を利用した[15]。

スラグ中に弱い酸であるPb^{2+}をドープすると、図2に示すように、Pb^{2+}の5d軌道にO^{2-}から電子が流れ込み、イオン間に新しい結合を形成する。この電子の流れ込みによって

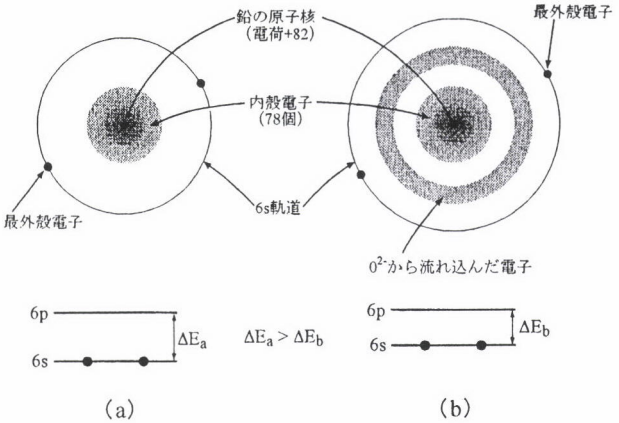


図2 真空中のPb^{2+}(a)とスラグ中においてO^{2-}からの電子が流れ込んだPb^{2+}(b)の電子軌道の概念図(文献15より)

Pb^{2+}の電子雲は拡大し(電子雲拡大効果)、結果として、Pb^{2+}の6sおよび6p軌道のエネルギー差が小さくなる。このエネルギー差がスラグ中のO^{2-}の電子供与能の尺度となる。エネルギー差が小さいほど、O^{2-}の電子供与能は大きく、スラグの塩基度は高い。なお、6sと6p軌道間のエネルギー差は紫外吸収スペクトルから測定することができる。

光学的塩基度(Λ)はつぎの式で定義されている。

$$\Lambda=(\nu_f-\nu_s)/(\nu_f-\nu_c) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(31)$$

ここで、ν_fは真空中のPb^{2+}の6s→6p遷移の振動数、ν_sはスラグ中のPb^{2+}の6s→6p遷移の振動数、ν_cはCaO中のPb^{2+}の6s→6p遷移の振動数である。ν_fおよびν_cの値は、それぞれ60700cm^{-1}、29700cm^{-1}であり、スラグについてのみ紫外吸収スペクトルの測定を行えば、Λの値を決定することができる。ΛはCaO中のO^{2-}の電子供与能を基準にして定義されているので、CaOのΛの値は1である。また、いろいろな酸化物のΛの値は文献10)に収録されている。

光学的塩基度はルイスの酸・塩基の概念を具現化した考え方であり、Pb^{2+}の6s→6p遷移のスペクトル測定を妨害する元素を含まないスラグについては、O^{2-}の電子供与能を実験的に決定することができる。しかしながら、現実のスラグにはFe、Mnなどの遷移金属が含まれており、これらが吸収スペクトル測定の妨害元素となる。また、Pb^{2+}はスラグ中において自由O^{2-}イオンのみに選択的に配位する傾向があるとの指摘もあり、この場合にはΛは必ずしもスラグ全体の塩基度を表さなくなる。

ドフィーらは、さらに、電気陰性度からいろいろな陽イオンの酸性度を見積もり、その値とスラグの組成などから塩基度を計算する方法も提案している。これを理論光学的塩基度という[17]。また、FeOとFe_2O_3のように酸化数の異なる遷移金属酸化物やハロゲン化合物を含むスラグについても、陽イオンと陰イオン間の平均電子密度に基づいて理論光学的塩基度を計算する方法も提案されている[18]。

3.2.6 屈折塩基度[15,19,20]

屈折塩基度もルイスの酸・塩基説に基づいており、光学的塩基度と同様、塩基度の指標としてO^{2-}の電子供与能を用いる。ここでは、それを定量化するために、スラグ中のO^{2-}のイオン屈折(O^{2-}1molあたりの電子分極率に対応する値)を利用する[15,19]。

O^{2-}の近傍に陽イオンが存在する状況を考える。その陽イオンが、Si^{4+}のように、価数が高くイオン半径の小さいイオンである場合、O^{2-}とSi^{4+}の間にできる電場は大きく、Si^{4+}はO^{2-}から電子を強く引きつけ、共有結合性の高い結合を作る。すなわち、O^{2-}はSi^{4+}に強く分極されており、この状態において他の陽イオンが近くに置かれたとしても、O^{2-}にはもはやその陽イオンに対して分極する能力はない(O^{2-}の電子分極率は小さい)。注意すべきことは、電子分極率とはいま置かれている状態からさらに分極できる能力を示すものであり、すでに分極されたイオンの電子分極率は小さいということである。したがって、Si^{4+}と結合したO^{2-}の電子供与能は小さく、塩基度としては低くなる。このことは、一般にSiO_2が酸性酸化物であるといわれていることに対応する。

一方、O^{2-}の近傍に存在する陽イオンが、Ca^{2+}のような、比較的価数が低くイオン半径の大きいイオンである場合、O^{2-}とCa^{2+}の間にできる電場は小さい。したがって、Ca^{2+}はO^{2-}の電子をあまり強く引きつけず、イオン結合性の高い結合を作る。すなわち、O^{2-}はCa^{2+}によってあまり強く分極されていないので、他の陽イオンが近くに置かれた場合、O^{2-}はその陽イオンに対しても分極する能力をもつ(O^{2-}の電子分極率は大きい)。したがって、Ca^{2+}と結合したO^{2-}の電子供与能は大きく、塩基度は高いといえる。このことは、一般にCaOが塩基性酸化物であるといわれていることに対応する。

以上のように、スラグ中のO^{2-}の電子分極率が電子供与能の尺度として利用できるので、それが実験的に決定できればスラグの塩基度の指標となる。実際は、O^{2-}1molあたりの電子分極率に対応するイオン屈折を用いることが多い。スラグ中のO^{2-}のイオン屈折($R(O^{2-})$)は、スラグの屈折率(n)、密度(ρ)、平均モル質量(M)から以下の手順で求められる。

まず、ローレンツ・ローレンツ(Lorentz-Lorenz)の式からスラグのモル屈折(R)を計算する。

$$R = \{(n^2-1)/(n^2+2)\}M/\rho \quad \cdots\cdots (32)$$

Rはまた、スラグ中のO^{2-}および陽イオンのイオン屈折の和としてつぎのようにかける。

$$R = N(O^{2-})R(O^{2-}) + \Sigma N(i)R(i) \quad \cdots\cdots (33)$$

ここで、$N(O^{2-})$と$N(i)$は、それぞれスラグ1mol中に含まれるO^{2-}および陽イオン(i)のモル数であり、これらはスラグの組成より求められる。また、R(i)は陽イオン(i)のイオン屈折であり、その値はいろいろな陽イオンについて報告されている。したがって、R(i)の値がスラグの組成によらず一定であり、$R(O^{2-})$のみが組成によって変化すると仮定すると、式(33)より$R(O^{2-})$を求めることができる。ところで、スラグ中には、自由O^{2-}イオン以外に、1個のSiと結合したO^{2-}イオン(≡Si−O^-)および2個のSiと結合したO^{2-}イオン(≡Si−O−Si≡)が存在するが、ここで求めた$R(O^{2-})$の値は全O^{2-}イオンのイオン屈折の平均値であり、スラグ全体の塩基度を代表しているといえる。

O^{2-}のイオン屈折を求めるためには、スラグの屈折率、密度および平均モル質量が必要であるが、これらの測定は室温においては困難ではなく、屈折率および密度に関しては測定精度も高い。さらに、紫外吸収スペクトルとは異なり、屈折率の測定は遷移金属を含む不透明なスラグについても可能であるので、現実のスラグ中のO^{2-}のイオン屈折も実験に基づいて決定することが可能である。ただし、スラグ中に電子分極率の大きい陽イオン(やわらかい酸[1,2]とよばれる、イオン半径が大きく価数の低いイオン)が含まれる場合には、その陽イオンのイオン屈折の値もスラグの組成により変化するために、式(33)からの$R(O^{2-})$の決定が困難となる。

4 おわりに

スラグの塩基度に関しては、上に述べたように、いろいろな指標が提案されている。本稿で紹介した指標以外にも提案されているものがあると思う。しかしながら、真の意味での理論的塩基度である酸素イオンの活量が測定できないために、提案されている指標はすべて、酸素イオンの活量あるいは電子供与能に関係する量を用いて定義されている。このような理由により、現在のところ、スラグの塩基度には水溶液におけるpHのような一般的に受け入れられた表示法はなく、今後の研究に期すところが大きい。なお、スラグの塩基度についての進んだ解説は文献21,22)に報告されていることを付記する。

参考文献

1) 吉野諭吉：酸・塩基とは何か，共立出版，(1989)
2) 田中元治：酸と塩基(改訂版)，裳華房，(1987)
3) H. L. Fiston, A. C. Rychtman (橋谷　博，藤永　薫訳)：酸−塩基の理論，化学同人，(1985)
4) C. A. Vanderwarf(桐栄恭二，山本勇麓訳)：酸と塩基，共立出版，(1964)

5) J. N. Brϕnsted：Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., 42(1923), 718.
6) T. M. Lowry：Chem. Ind. (London)., 42(1923), 43, 1048.
7) H. Lux：Z. Electrochem., 45(1939), 303.
8) G. N. Lewis：Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog Co., (1923)
9) V. Giedroyc, A. N. MacPhail, I. H. Mitchell：J. Iron Steel Inst., 202(1964), 11.
10) Verein Deutscher Eisenhüttenleute：SLAG ATLAS 2nd edn., Verlag Stahleisen GmbH, (1995)
11) J. D. Gilchrist：Extraction Metallurgy 3rd edn, Pergamon Press, (1989)
12) K. Morinaga, H. Yoshida, H. Takeba：J. Am. Ceram. Soc., 77(1994), 3118.
13) C. Wagner：Metall. Trans., 6B(1975), 405.
14) 伊藤公久：鉄と鋼, 81(1995), N95.
15) J. A. Duffy, M. D. Ingram：J. Non-Crystall. Solids., 21(1976), 373.
16) 横川敏雄, 前川　尚, 内田　希：日本金属学会報, 25(1986), 3.
17) J. A. Duffy, M. D. Ingram：J. Inorg. Nucl. Chem., 37(1975), 1203.
18) 中村　崇, 植田安昭, J. M. Toguri：日本金属学会誌, 50(1986), 456.
19) N. Iwamoto, Y. Makino, S. Kasahara：J. Non-Crystall. Solids, 68(1984), 379, 389.
20) M. Susa, K. Nagata：Ironmaking & Steelmaking., 24(1997), 239.
21) 横川敏雄：鉄と鋼, 68(1985), 26.
22) 横川敏雄：高温融体の化学－溶融酸化物の酸・塩基と化学構造, アグネ技術センター, (1998)

(1998年3月3日受付)

鉄の歴史

戦後復興・発展期における我が国鉄鋼製造技術史—学術編

深絞り用冷延鋼板の研究と開発

長嶋晋一
Shin-ichi Nagashima

Research and Development of Deep Drawing Steel Sheets

1 まえがき

我が国の自動車産業は1955年以降大きく発展して、その生産台数も飛躍的に増加したが、それに伴い自動車用冷延薄鋼板の生産量も増加の一途をたどってきた。

自動車の大量生産方式と大型プレス機による大型成形化がはじまり、自動車用薄鋼板の成形性に対する要望が次第に強まった。

この頃、製鉄業の内部においても技術革新が進み、新しい製鉄技術の導入、研究、開発も活発に行われ、材料特性向上に対する自動車産業の要望にこたえてきた[1-10]。

2 冷延薄鋼板の成形性[11-17]

冷延薄鋼板は自動車の内外板の他、保管庫や事務机等の事務器具類、冷蔵庫や洗濯機等の家庭電気器具、厨房器具等に広く用いられている。そのため表面が美しく、加工、成形性に富み、加工後の寸法精度や平坦度が良いこと等成形性全般に対する要求が厳しい。したがって、薄鋼板の材料特性あるいは成形性判定のための試験が広く行われている。引張試験と成形性試験法について簡単に述べる。

2.1 薄鋼板の機械的性質と成形性[13-15]

2.1.1 引張試験

冷延鋼板の特性を評価する基礎的な機械的性質としては、引張試験で求められる各種の特性値、すなわち降伏点、引張強さ、降伏比、均一伸び、全伸びなどが測定され、薄鋼板製造時の管理特性値、あるいは薄板加工時の成形性判定の目安として利用され、特に降伏点、全伸びが重視されることがある。この他幅絞り値、あるいは局部伸び、すなわち最高荷重点から破断点までの伸び値も成形性の判定に利用されている。

さらに、引張試験によって得られる重要な特性値としては、引張変形時の加工硬化指数n値と、塑性ひずみ比r値がある。

2.1.2 成形性試験

薄鋼板の成形性を判定する試験法としては多数の方法が試みられてきたが、主なものを列挙すると下記のようなものがある。

(1)絞り性を判定する試験法としては円筒深絞り試験であるスウィフト・カップ試験、
(2)張り出し性を判定する試験法にはエリクセン試験、剛体ポンチを使わない液圧バルジ試験等、
(3)絞り張り出し複合成形にはコニカルカップ試験、
(4)伸びフランジ成形には孔広げ試験などがある。

これらのうち、スウィフト・カップ試験で、ブランク(試験片)の直径を変えて円筒絞りを行い、破断なしに絞れる最大のブランク径をポンチの径で割った限界絞り比(LDR)と、コニカルカップ試験で円板を円錐形に絞り込んで先端が破断したときの円錐底部の最大直径(CCV)は、r値と同様深絞り性と良い相関がある。

2.2 薄鋼板のプレス成形性[13-15]

薄板の成形性は変形の様式からは深絞り性、張り出し性、曲げ性などに分類されている、鋼材を使用する面では特に厳しい変形を受ける深絞り性と張り出し性が注目されてきた。上述のように、これらと相関のある機械的性質として、r値とn値も注目されている。

2.2.1 r値(ランクフォード値)

深絞り性と良い相関のある特性値として、塑性ひずみ比(plastic strain ratio) r値がLankfordらによって導入された[22]。ここでr値は、引張試験片の変形前の幅をw_o、変

形後のそれをwとし、また同様に変形前後の板厚をt_0、tとして次式で定義され、r値は原理的には0と∞の間の値をとる。

$$r = \ell n(w/w_0)/\ell n(t/t_0) \quad \cdots\cdots (1)$$

一方、それまで深絞り性と関連があると考えられていたn値は、真応力と真ひずみをσ、εとし、kを定数として次式で表記される。

$$\sigma = k\varepsilon^n \quad \cdots\cdots (2)$$

縦軸にr値、横軸にn値をとり、両者の組み合わせと加工性の良否との関係を見ると、加工性の良いものは$r > 1.50$、$n > 0.240$の領域にあり[24-25]、r値が大きいほど深絞り性が向上することが実験的に検証された[18-21]。

なお、r値は方位によっては面内異方性が大きいので、材料の圧延方向、90°、45°方向のr値(r_0, r_{90}, r_{45})の平均値$\bar{r}$を深絞り性の目安とし、Δrを面内異方性の目安とする。

$$\bar{r} = (r_0 + r_{90} + 2r_{45})/4 \quad \cdots\cdots (3)$$

$$\Delta r = (r_0 + r_{90} - 2r_{45})/2 \quad \cdots\cdots (4)$$

2.2.2 n値及びその他の材料特性[13-15]

r値以外の材料特性値と集合組織との関連を明らかにするための研究も報告されている。各種試験材の機械試験による特性値とプレス成形性との関連をみても、引張強さ・降伏点・n値等との間には明確な相関が認められない。r値は限界絞り値LDRと良い対応があり、伸び値の中では局部伸びが最も良い対応を示している程度のことしかいえない。

2.2.3 張出し性と材料特性[13-15]

液圧バルジ試験によって2軸張出し条件下での変形特性を調べると、張出し成形高さは破断時の平均板厚ひずみと良い相関がある。一方、平均板厚ひずみとn値および全伸びとの関係をみると、n値および全伸びの大きな材料は張出し性が優れている。このほか結晶粒度、メカニカルファイバー、集合組織なども張出し性に影響を与えると報告されている。

2.3 薄鋼板のプレス形状性[13-15]

プレス成形性と並んでプレス形状性も重視されている。薄鋼板を用いた自動車車体のプレス成形における形状不良について分類すると次のように大別され、材料特性との関連も明らかにされている。

(1)変形の不均一(降伏点伸び特性、ストレッチャー・ストレイン)
(2)型なじみ性(弾性回復、スプリングバック)
(3)成形性(成形中の破断)
(4)薄板の剛性(曲げ剛性、板の座屈)

3 深絞り性と集合組織[18-21]

上述のように、成形加工用材料を均質等方材と見なす機械力学的な研究と並んで、プレス成形用鋼板の特性改善研究に、結晶学的観点から材料を見直す試みが行われた。その口火を切ったのが、米国のArmco Steel Co.の研究者Burns-Heyerらであった[23]。

それまで、深絞り用金属薄板は絞り成形後の耳の発生の少ない等方性のものが良いと考えられていた。等方性であればr値は1となる。ところがBurns-Heyerらによれば、特定な結晶面が材料の圧延面に平行になる場合にはr値は1より大になることを確認した。これを契機として、結晶の方位とr値との関係の解明、製造工程を利用して薄鋼板を構成する微細結晶の方位を制御する可能性の検討に関する研究が活発になった。

以下に結晶方位とr値の関係について述べる。

3.1 深絞り性とr値[24,25]

深絞り成形の限界を規制するものは、円筒成形の場合のようにカップ底辺周囲の破断である。これはフランジ部から円筒の壁部に流れ込む抵抗と、底部の耐力との平衡によって決まる。フランジ部の流入抵抗を支配する材料特性がr値であるが、Whiteleyによると、r値と限界絞り比LDRとの間には良い相関がある。

3.2 単結晶薄板の塑性異方性

Burnsらに続き、Viethらは体心立方の純鉄薄板の各方位のr値を下記のような仮定を設けて計算した[26]。

①試験片は1軸引張応力をうける。
②ひずみは附加応力の方向に対して好ましい方向の一つまたは複数の活動辷り系での辷りによって生じる。
③活動辷り系は最大分解剪断応力の条件によって決定される。

さらに、試験片が変形する際の辷りの様式として、下記の4通りのモデルを考え、それぞれにつき計算を行った。

(1)辷り方向〈111〉、辷り面{110}、{112}、{123}を組み合わせた48通りの辷り系の上で辷りが生じるが、変形に伴う結晶の回転は無視する(モデル 48 SS、NR)。
(2)上記48通りの辷り系による変形の際の結晶回転を考慮に入れる。その結果辷り方向および辷り面の最終方位は応力に平行になると仮定する(モデル 48 SS、LR)。
(3)辷り方向〈111〉のペンシル辷りを考え、変形の際の結晶回転は無視する。この場合の辷り面は辷り方向を含み分解剪断応力が最大の面である(モデル P. G. NR)。
(4)辷り方向〈111〉のペンシル辷りを考え、変形の際の結晶回転を考慮する(モデル P. G. LR)。

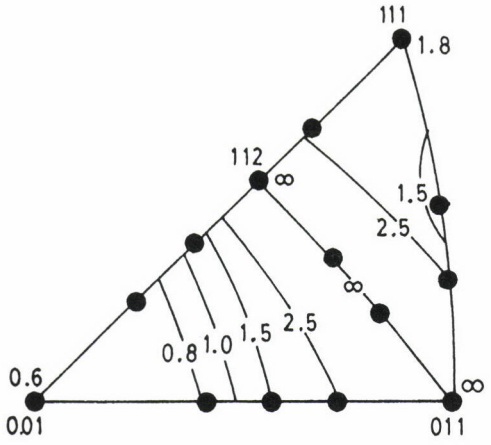


図1　逆極点図に示したｒ値の分布（Vieth & Whiteley[26]）

モデル(4)によって、主要面のｒ値の面内の平均値、$\bar{r}$値を求め、ND逆極点図に示すと図１のようになる。この図によると、{111}面が板面に平行な方位は$\bar{r}$＝1.8、方位が左下方に移動すると$\bar{r}$値は次第に大きくなり、011･123･112を結ぶ線上で$\bar{r}$値が∞になる。さらに左下方の方位では$\bar{r}$値が極大値を越えて次第に小さくなり、やがて１以下となり、{001}面が板面に平行な方位は$\bar{r}$＝0.6と低値を示す。つまり深絞り性が最も良いのは{011}、{123}、{112}面およびこれらに近い面が材料面に平行な方位で、{111}方位がこれに次ぐ。{001}方位は深絞り成形には好ましくないという結論が導かれる。次の項で述べるように、この結果は筆者らの研究結果と異なっている。その原因はｒ値の平均の求め方に問題があると思われる。Viethら[20]の報告には、ｒ値が∞になる方向を含む方位のｒ値の平均値をどのようにして求めたかの説明がないので、この図の真偽は評価しがたい。

著者らは上記のPG-NRモデルに相当する近い考えで、ステレオ投影図上で図式的にｒ値を求め、実験値とよく合うことを確かめた[27]。また、後述するように$\bar{r}$値の計算には別な異方性パラメータを導入した[31,32]。

3.3　多結晶体薄板の塑性異方性

多結晶体が塑性変形するときは、各微細結晶の変形は隣接する結晶粒や粒界の拘束を受けるので、さらに複雑になる。しかし、上述のようにプレス成形性を支配する重要な要因の一つであるので、多数の研究が行われてきた。以下に主要なｒ値を推定法を述べる[18,19]。

3.3.1　正極点図からｒ値を推定する方法

Eliasらは薄鋼板の(111)極点図を測定し、これを利用して図上でｒ値を推定しようと試みた。なお、上述のようにｒ値は０～∞の値を持つので平均を求めるために異方性パラメータD値を導入している[28]。

また岡本らはパラメータΓを導入して集合組織をもつ材料の$\bar{r}$値を計算した[29,30]。Γ値は、ε_ℓを試験片の伸びひずみ、ε_tを板厚の圧縮ひずみとして次式で与えられる。

$$\Gamma = r/(r+1) = -\varepsilon_t/\varepsilon_\ell \quad \cdots\cdots (5)$$

3.3.2　逆極点図からｒ値を推定する方法[31,32]

著者らは、異方性パラメーターD値を導入して、逆極点図から得られる極密度分布を使って圧延材の$\bar{r}$値を推定しようと試みた。今思うと、この計算に用いる「極密度分布」とは、集合組織の３次元解析における「ベクトル法」によって求められる「集合組織ベクトル」そのものである。また級数展開法による３次元解析結果からも、この「極密度分布」は容易に求めることができる。

(1)　単結晶薄板のｒ値[31,32]

試験片の外形の変化と、試験片を構成する個々の結晶粒の形状変化との関係を下記のように仮定した。

①各結晶粒の引張り方向の伸びひずみε_ℓは、それらの平均の伸びひずみ$\bar{\varepsilon}_\ell$に等しく、したがって全て試験片の巨視的ひずみE_ℓに等しい。また各結晶粒の幅、厚さ方向のひずみの平均値$\bar{\varepsilon}_w, \bar{\varepsilon}_t$は試験片の巨視的ひずみ$E_w, E_t$に等しい。

すなわち

$$\bar{\varepsilon}_\ell = \varepsilon_\ell = E_\ell, \quad \bar{\varepsilon}_w = E_w, \quad \bar{\varepsilon}_t = E_t \quad \cdots\cdots (6)$$

②引張りによる集合組織の変化は無視する。すなわち個々の結晶の回転は考慮しない。

③隣接する結晶粒の拘束は次のモデルに従うと仮定する。

１個の結晶粒に外力が加わったとき、実際のすべりが生じるのは、その辷り系でのシュミット因子、M_xが0.25以上のものに限り、かつその辷り量はM_xに比例すると考える。ある方位の結晶粒において、その辷り系の番号を添え字ｎで表わし、その系での辷り量を$d\gamma$、その系のシュミット因子をM_{xn}とすると、この項の仮定は次式で表わされる。

$$d\gamma = K(M_{xn} - 0.25) \cdots\cdots M_{xn} > 0.25$$
$$d\gamma = 0 \cdots\cdots M_{xn} \leqq 0.25 \quad \cdots\cdots (7)$$

④剪断ひずみは単一の方位ではゼロにならないが、多結晶材料で各方位についての総和をとれば、試験片の対称性からゼロになるので、ここでは考慮しない。

これらの仮定に基づき、異方性パラメータＤを次のように定義する。

$$E_t = -E_\ell(1-D)/2$$
$$E_w = -E_\ell(1+D)/2 \quad \cdots\cdots (8)$$

これよりr値とD値の間には次の関係が導かれる。

$$r = E_w/E_t = (1+D)/(1-D) \quad \cdots\cdots(9)$$

$$D = (E_t - E_w)/E_\ell = (r-1)/(r+1) \quad \cdots\cdots(10)$$

したがってDは1と−1との間の値をとり、

$D = 0$ のとき $r = 1$

$D > 0$ のとき $r > 1$

$D < 0$ のとき $r < 1$ ……(11)

またr値は∞と0の間で変化して、

$r = \infty$ のとき $D = 1$

$r = 1$ のとき $D = 0$

$r = 0$ のとき $D = -1$ となる。……(12)

図2に示すように、試験片内の任意の結晶粒の(hkl)面が試料面に平行であるとする。この面の法線の位置は、[001]軸に平行な方向から[100]軸の周りに[011]軸に向かって回転した角αと、次に子午線に沿って[001]軸周りに反時計回りに回転した角βによって定められる。図3のように、引張り試験片を材料の基準方向OS(例えば圧延方向)から角θの方向に切り出して、結晶内の座標を、長さ・厚さ・幅方向にそれぞれOX、OY、OZとする。このときのパラメータは次式で与えられる。

$$D(\alpha, \beta : \theta) = (\varepsilon_t - \varepsilon_w)/\varepsilon_\ell \quad \cdots\cdots(13)$$

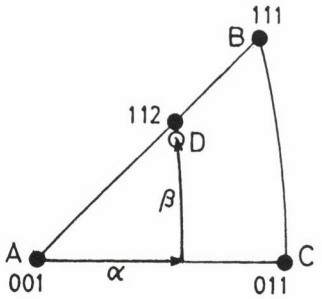


図2　圧延面に平行な(hkl)面と角α, β
A：α= 0°, β=0°；B：α=45°, β=45°
C：α=45°, β=0°；D：α=27°, β=27°

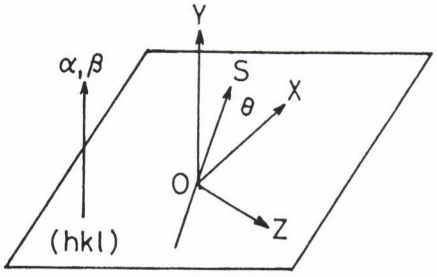


図3　圧延面に平行な(hkl)面を定める角α, βと、(hkl)面内の基準方向OSからの角度θ

計算で求めた主要方位(A＝(001)；B＝(111)；C＝(001)；D≅(112)：それぞれ図2のAからDの方位に対応)のD($\alpha, \beta : \theta$)値および(9)式から換算されるr($\alpha, \beta : \theta$)値の面内異方性を図4に示した。B方位はD値が比較的大きい数値を持つ上に、面内異方性も少なく、深絞り成形に好ましい方位であることが分かる。これと比べると、A方位はどの方向もD＜0である上、面内の方向によるばらつきが大きい。C、Dの方位もまた深絞り成形に好ましい方位でないことが明らかである。

また、D($\alpha, \beta : \theta$)値をθ=0〜180°の方向に変えて求めたD($\alpha, \beta : \theta$)値の平均の$\overline{D}$(α, β)値のステレオ三角形内の分布は、図5の通りで、B方位で最大値+0.41を示し、C、D方位を結ぶ線よりやや下側で0となり、それより左側では負の値をとり、A方位で最低値−0.50となっている。

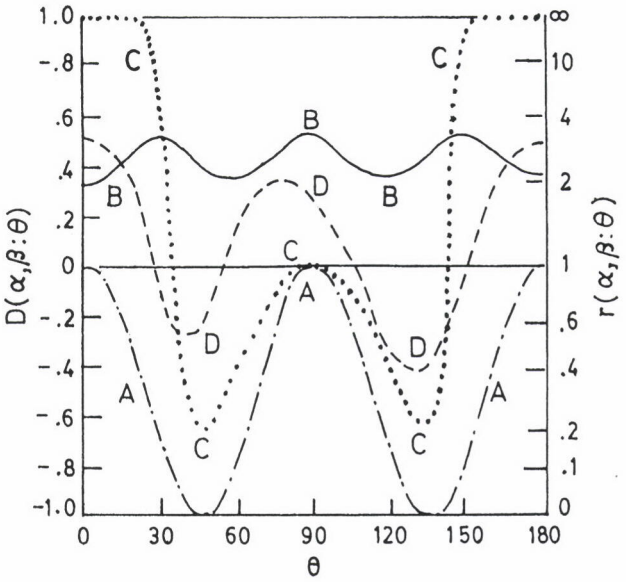


図4　図2に示すA〜D方位の結晶面内のθ=0〜180°の方向のD値およびr値の変化

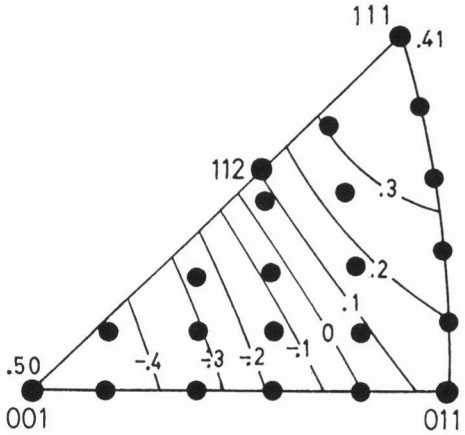


図5　逆極点図に示したr値の分布（長嶋，武智，加藤[31]）

(2) 多結晶体薄板のr値[16,17]

集合組織をもつ多結晶体薄鋼板の$\overline{D}$値は次のようにして求める。試験材を圧延方向から角度ρの方向に引張試験を行ったときのD(ρ)値は、上述の仮定①から図2と同様の座標系を設定して

$$\overline{D}(\rho) = (E_Y - E_Z)/E_X = (\overline{\varepsilon}_Y - \overline{\varepsilon}_Z)/\overline{\varepsilon}_X = (\overline{\varepsilon_Y - \varepsilon_Z})/\overline{\varepsilon}_X \quad \cdots\cdots (14)$$

一方集合組織を持つ材料のD値は下記のようにして求めることができる。多結晶材料の板面に平行な(hkl)面の極密度分布を$\overline{P}$(hkl)とし、各(hkl)面のD(ρ)値のρ=0～180°についての平均値を$\overline{D}$(hkl)とすると、材料全体のD値は次式で与えられる。

$$\overline{D} = \sum \overline{D}(hkl) \cdot \overline{P}(hkl) \quad \cdots\cdots (15)$$

4 薄鋼板製造条件と成形性

第1章にも述べたように、深絞り用(自動車用)冷延鋼板の成形性は鉄鋼材料製造技術の発展と共に向上してきた。その経緯を工程順に追ってみよう。

4.1 製鋼・製錬工程

4.1.1 転炉製鋼法

転炉製鋼法は1955年に我が国に導入されてから急速に普及した。転炉法によると、高炉で造られた銑鉄に含まれる炭素を燃料とし酸素を吹き込むだけで、高純度極低炭素鋼が短時間にできる。平炉法に比べて、残存酸素量が安定し、固溶炭素、固溶窒素量の制御も容易になった。

また、短時間製錬が可能になったので、連続鋳造やストリップの連続圧延、連続焼鈍等製造工程の連続化を促す誘因となった。

4.1.2 炉外製錬

溶鋼の脱炭、酸化物系介在物の減少、成分元素の調整等のためには真空脱ガス法が導入された。これによって固溶炭素は0.003mass%以下に制御することが可能になり、オープン・コイル焼鈍法と相まって、別項で述べるTi添加鋼またはTi・Nb添加鋼の開発を助けた。

4.2 造塊・鋳造工程

4.2.1 リムド鋼

リムド鋼は溶鋼の凝固過程で鋼塊の表層に介在物の少ないリム層が形成されるので、表面が美麗な薄鋼板ができる。ストリップ圧延によって造られるコイルの全ての部位において、平均して表面性状が良いので、一般加工鋼板(CQ, Commercial Quality)として、広く使われてきた。

しかしリムド鋼には、プレス成形時にストレッチャー・ストレインと呼ぶ欠陥が生じるという問題がある。これは焼鈍後のスキンパス圧延によって消失するが、室温に放置すると再び発生する。ひずみ時効である。この原因は固溶窒素と転位との相互作用によるものなので、窒素を固定するか、含有量を無害になるまで減少させて非時効もしくは遅時効性にするという対策が取られてきた。

4.2.2 キルド鋼

キルド鋼は冷間圧延後タイトコイルに巻き取り、次の項で述べる箱焼鈍の工程で再結晶を行わせて、優れた成形性を持つ絞り加工用鋼板(DQ, Drawing Quality)、深絞り加工用鋼板(DDQ, Deep Drawing Quality)が造られた。

4.2.3 連続鋳造

転炉で造られた溶鋼を、造塊工程を通さず、連続鋳造により一気にスラブとする方式は、省エネルギー、製品の均一性保持、生産性向上、労働力節減など、全ての面から好ましいことなので、技術的困難を克服しながらも普及してきた。

特に、薄鋼板では凝固時に溶鋼の対流を生じるリムド鋼に近い成分の連続鋳造は不可能とされていたが、Si脱酸系のリバンド鋼はリムド鋼なみ、Al脱酸系も従来の造塊法によるAlキルド鋼なみの品質をもち長さ方向に均質な製品が造られるようになった。

4.3 圧延・焼鈍工程

4.3.1 熱延条件と成形性

熱延鋼板の成形性は材料を構成する微結晶の集合組織・結晶粒度・析出物のサイズと分布・介在物の性状、サイズと分布等によって決まる。これらに影響を及ぼす製造条件としては熱延仕上温度、巻取り温度がある。

(1) 熱延仕上温度がA_{r3}変態点以下になると$\overline{r}$値が低下し、Δrが大きくなって好ましくない。熱延板厚さが薄くなると、熱延仕上温度を高く保持するのが困難になるので注意が必要である。

(2) 巻取り温度が高くなると、析出するセメンタイトが粗大化し、材料の延性を低下させる。

熱延鋼板の伸びフランジ成形は、成形物の底に孔をあけ、それが拡がるような2軸引張応力をうける成形加工であるが、均一伸び、全伸びと良い相関があり、鋼板の集合組織、非金属介在物、析出炭化物等の影響をうける。

また熱延鋼板の厚手材では曲げ成形性も重要であるが、これはr値の大きいほど良いことが知られている。

4.3.2 冷延条件と成形性

既に述べたように、冷延・焼鈍材の成形性に影響を及ぼす最も大きな要因は集合組織で、圧延面に平行な(111)面を持つ結晶粒が多い程、(100)面を持つ結晶粒が少ない程良いことが明らかにされている。

そのためには、熱延条件まで遡って圧延条件を制御することが望ましい。

(1) 熱延条件

熱延仕上温度は、成品の集合組織制御の面からもAr_3変態点以上であることが必要であった。

また、箱焼鈍では巻取り温度は低い程よく、実験からは600°C以下が良いとされている。

(2) 冷延条件

リムド鋼およびキルド鋼において、$\bar{r}$値に及ぼす冷間圧延率の影響を調べると、$\bar{r}$値を最大にする冷延率があって、キルド鋼では約70%、リムド鋼では約60%である。炭素含有量をC≦0.01とすると最適冷延率は約85%と高冷延率側に移る。

4.3.3 箱焼鈍の焼鈍条件と成形性

冷延後のタイト・コイルの箱焼鈍は、コイルの中心部と周辺部との温度差を少なくする目的で徐熱徐冷を行うため、1工程に数日を要する。この徐熱工程と焼鈍保持温度が再結晶過程を制御する要因である。

(1) 加熱速度

冷延板を焼鈍すると、回復・再結晶が起こって再結晶集合組織が形成される。再結晶の初期に微小析出物が形成されると、再結晶集合組織が劇的に変化する。この析出物を制御する作業条件として焼鈍の加熱速度がある。

リムド鋼、キルド鋼のいずれも加熱速度の小さい程$\bar{r}$値({111} 極密度)は大きい。また、Alキルド鋼の場合にはAlN系析出物の出現と再結晶が同期する加熱速度で極大値を示す。

(2) 焼鈍温度

$\bar{r}$値の焼鈍温度依存性はさほど顕著ではないが、焼鈍温度を上げると再結晶粒は粗大化しその分$\bar{r}$値は向上する。

(3) オープン・コイル焼鈍法

この焼鈍法では、スペーサーとよぶワイヤーを巻き込んでルーズ・コイルを造り、鋼板の間を雰囲気が自由に通り抜けるようにしてある。雰囲気に湿HN_X、アンモニア分解ガス等を使い分けて焼鈍工程で脱炭、脱窒を行うことができる。しかし、この技術は次に述べる真空脱ガス+連続焼鈍の開発によって置き換えられ、現在では深絞り用鋼板の製造にはほとんど使用されない。

4.3.4 連続焼鈍

上述の箱焼鈍法では、コイル焼鈍の1サイクルに数日を要するが、それはコイルの焼鈍に丸1日以上かかるうえに、コイル内外の温度差を最小にして材質の均一化を計るため、焼鈍の前後に徐加熱と徐冷を必要とするからである。時間こそかかるが、このプロセスによって

(1) この徐加熱鋼中の窒化物(AlN)の析出挙動を加減し、再結晶集合組織を制御し、優れた成形性を得る、

(2) 保持温度、保持時間を加減して十分高い延性を得る、

(3) 保持温度からの徐冷によって、固溶炭素を十分析出させて、非時効性とする等の特性を付与することができた。

しかし、焼鈍時間短縮の要請に加えて、コイル内の材質の均一化、長時間加熱による表面不良防止、形状不良防止等の要望に応えるために、コイルの連続焼鈍が開発された。

この方法では、コイルが巻き戻されて薄板の状態で炉内を通過しながら焼鈍処理を受けるため、下記のような対策をとり、コイル焼鈍の連続化に成功した。

(1) 昇温速度は箱焼鈍に比べて桁違いに大きい。

(2) AlNの析出を利用して再結晶集合組織を制御する時間はない。

(3) そのため、固溶炭素量を0.02mass%まで下げて再結晶粒の粒成長を促進させる。

(4) 地鉄中の窒素をAlNとして固定し、また微細炭化物と固溶炭素量を減少させるために、熱延工程の巻取り温度は高めにする。

(5) 焼鈍終了後も徐冷できないので、非時効化するために過時効処理を行う。これは冷却途中に400°C近傍に短時間保持するという処理である。

5 新しい深絞り用鋼板の開発

5.1 軟質薄鋼板[8,10)]

上述のように、プレス成形用鋼板が造塊法で造られた頃はリムド鋼によるCQ(一般加工用)、キルド鋼によるDQ(絞り加工用)およびDDQ(深絞り加工用)鋼板が主に使われていた。自動車業界からの成形性向上の要望と、真空脱ガス技術の向上および連続焼鈍装置の導入から、高深絞り用(EDDQ, Extra Deep Drawing Quality)、超深絞り用(Super EDDQ, Super Extra Deep Drawing Quality)と呼ばれる超成形性薄鋼板が生産ラインで製造されるようになった。この鋼板は現在はIF鋼とも呼ばれ、たとえば炭素含有量を0.002mass%程度以下に低減した場合には、Tiの単独添加あるいはTiとNbの複合添加により、$\bar{r}$≧2.5、全伸び≧52%という優れた加工性を示している。

5.2 高強度薄鋼板[9,10]

自動車用鋼材の特性に対する要望は、単に製造上の問題に止まらず、省エネルギーの観点からの燃費改善、排ガス中のCO_2ガス低減のような環境問題、融雪剤に対する耐食性、自動車事故に対する安全性確保等を目標とした特性向上と多様化してきた。

ここでは、燃費節減に対応する軽量化と安全性確保に対応する高強度化のために開発された高強度薄鋼、引張り強さ340MPa以上の鋼、のいくつかを紹介する。詳細は原文を参照されたい。

(1)燐添加鋼板：IF鋼に燐を添加したもので、優れた深絞り加工性を持ち、非時効性でかつ340MPaの引張強さを持つ。

(2)熱処理強化型鋼板：プレス成形時は軟質で、成形後の塗装焼き付けの工程で硬化するものである。固溶炭素のひずみ時効を利用して硬化を計っている。

また、IF鋼に銅を微量添加して、成形加工後に数分間加熱し、固溶した銅の析出硬化を利用した鋼種もつくられている。

(3)複合組織鋼板：軟質なフェライト地に硬いマルテンサイト相が分散した複合組織を持つ鋼板で、降伏比が低く、高強度の割には伸びが大きいのが特徴である。

(4)高残留オーステナイト鋼板：この鋼はTRIP効果(変態誘起超塑性、transformation induced plasticity)を利用した超塑性鋼板で、ベイナイトまたはベイナイト＋フェライトの基地中に準安定なオーステナイト相が数%～30%残留している。この鋼板はn値が高く張り出し性に優れている。

6 むすび

深絞り用鋼板開発の歴史を振り返ってみると、自動車産業の発展に伴い、自動車製造技術の連続化・プレス技術の大型化と、製鉄技術の大型化・連続化の流れがうまくかみ合って影響し合い、相互の協調のもとに自動車用鋼板の新機能付与、新製品の開発が続けられてきた。鉄鋼業の内部でも真空脱ガス、連続鋳造、連続焼鈍という製造プロセスの根幹を揺るがす大きな技術革新を経て、従来の蓄積の及ばない分野を模索しながら、従来材を越える特性を持つ新製品開発と新技術を育成する努力を重ねてきた。

一方基礎研究の立場からみると、プレス成形というマクロでダイナミックな技術分野と並んで、結晶方位と成形性との関連を見出し、深絞り用鋼板開発の一つの指針を得たことも、まことに幸運であった。

参考文献

1）武智　弘：塑性と加工，29(1971-2)，85.
2）武智　弘：鉄と鋼，68(1982)，1244.
3）武智　弘，加藤　弘，小山一夫，川崎　宏，豊田洋民：鉄と鋼，68(1982)，1355.
4）高橋政司：鉄と鋼，68(1982)，1348.
5）武智　弘：第88回西山記念講座，日本鉄鋼協会，(1983)
6）中里嘉夫：塑性と加工，32(1991)，1206.
7）武智　弘：日本金属学会会報，30(1991)，677.
8）秋末　治：まてりあ，33(1994)，24.
9）徳永良邦，山崎一正：まてりあ，34(1995)，699.
10) 岸田宏司：ふぇらむ，2(1997)，679.
11) 吉田清太：理研報告，35(1959)，199.
12) 福井伸二，吉田清太：日本金属学会会報，1(1962)，359.
13) 中島浩衛，菊間敏夫，長嶋晋一：塑性と加工，7(1966)，207.
14) 中島浩衛，菊間敏夫，長嶋晋一：日本金属学会会報，6(1967)，699.
15) 長嶋晋一，中島浩衛：機械の研究，21(1969)，1499：21(1969)，1637.
16) 阿部英夫：鉄と鋼，68(1982)，1203.
17) 松居井正夫：ふぇらむ，1(1996)，784.
18) 長嶋晋一，武智　弘：鉄と鋼，54(1968)，1152.
19) 長嶋晋一：材料，32，No.358，(1983)，705.
20) 橋本　修：塑性と加工，29(1988-5)，434.
21) 稲垣裕輔：鉄と鋼，78(1992)，1635.
22) W. T. Lankford, S. C. Cnyder and T. A. Bausher : Trans. AIME., 42(1950), 1197.
23) R. S. Burns and R. H. Heyer : Sheet Metal Ind., 35(1958), 261.
24) R. L. Whitekey, D. E. Weise and D. J. Blickwede : Sheet Metal Ind., 38(1961), 349.
25) R. L. Whiteley, D. E. Weise : Flat Rolled Products III., 16(1962), 47.
26) R. W. Vieth and R. L. Whiteley : Colloquium of IDDRG, Inst. of Sheet Metal Eng., London, (1964)
27) 長嶋晋一，関野昌蔵，加藤　弘：日本金属学会誌，27(1963)，481.
28) J. A. Elias, R. H. Heyer and J. H. Smith : Trans. AIME., 224(1962), 679.
29) 岡本豊彦，白岩俊夫，福田　実：住友金属，14(1962)，211.
30) T. Okamoto, T. Shiraiwa and M. Fukuda : Collpquium of IDDRG, Inst. of Sheet Metal Eng., London, (1964)
31) 長嶋晋一，武智　弘，加藤　弘：日本金属学会誌，29(1965)，393.
32) 加藤　弘，武智　弘，長嶋晋一：塑性と加工，7(1966)，13.
33) H. Takechi, H. kato and S. Nagashima : Trans. AIME., 242(1968), 56.

(1998年3月26日受付)

解説

γ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化

梅本　実　豊橋技術科学大学 生産システム工学系　教授
Minoru Umemoto

Volume Change Associated with γ to α Transformation

1 はじめに

純鉄は液体状態から冷却すると1536°Cで体心立方構造(bcc)のδ鉄となり、1392°Cで面心立方構造(fcc)のγ鉄に、そして911°Cで再び体心立方構造のα鉄になる。

純鉄のγ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化はいったいどの位の大きさなのだろうか。本誌「ふぇらむ」ではこの問題について直接または間接的に何度か取り上げた。まず本誌1巻1号で谷野先生[1]が鉄の結晶構造として図1に示す面心立方構造(fcc)と体心立方構造(bcc)があることを説明し、それぞれの結晶構造の図に格子定数の値を示した。これらの値を使うと、fccからbccへ変態する時の体積変化は3.0%の膨張となる。続いて本誌1巻2号で西澤先生[2]は変態膨張はおよそ1%であると記述し、1巻5号で藤田先生[3]が変態膨張は2.9%であると記述している。このように変態に伴う体積変化の大きさが著者によって異なっている。そのため、この件に関して何人かの読者の方から、どれが正しいのかという質問をいただいた。そこで質問にお答えすることを目的に鉄のα-γ変態における体積変化の問題についてまとめてみた。

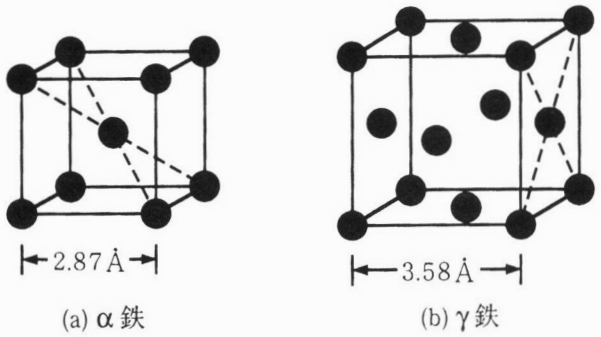


図1　鉄が持つ2つの結晶構造における原子の並び方[1]
(a)体心立方構造（フェライト；低温安定型）
(b)面心立方構造（オーステナイト；高温安定型）

結論をまとめると、冷却中のγ鉄からα鉄への変態に伴う体積膨張は変態する温度によって1から3%の値を取り、高温での変態では1%、室温付近で変態する場合は3%ということである。以下にその詳しい説明を行う。

2 純鉄のγ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化

変態に伴う体積変化は格子定数の測定によりに求められる。図2[4]は純鉄の格子定数の温度変化の測定例である。左側の縦軸にはbccの格子定数が、右側の縦軸にはfccの格子定数が示してある。bccの単位胞には2ヶの原子が、fccには4ヶの原子が含まれているので、左右の縦軸は原子1ケ当たりの体積が等しくなるように、つまり$a(\alpha)=a(\gamma)/\sqrt[3]{2}$の関係で値が決められている。純鉄は冷却に伴って911°Cでγ鉄からα鉄へ変態する。その時の体積変化は図2のグラフからαとγの格子定数の値を読み取り、(著者の読み取

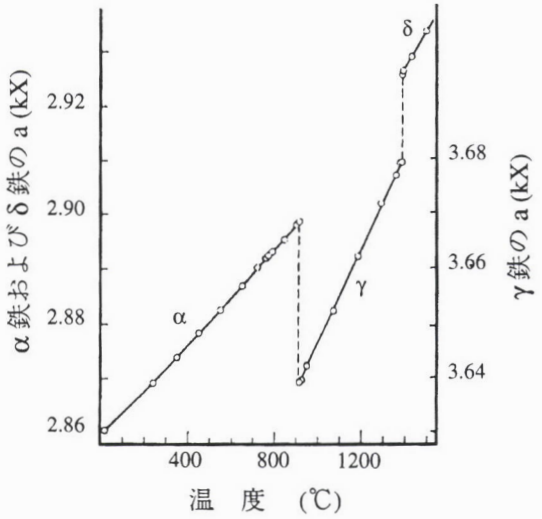


図2　鉄の格子定数の温度変化[4]

りではa(α)=2.899kx, a(γ)=3.639kx。ただし1kx=1.002Å)それらの値を使ってγ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化は1.0%の膨張と計算できる。

図2で注目されるのはα鉄とγ鉄の熱膨張係数が大きく異なることである。図から読み取った熱膨張係数はα鉄で14.9×10^{-6}/K(20～911°Cの平均)、γ鉄で23.1×10^{-6}/K(911～1389°Cの平均)である。一般に金属の熱膨張係数とその材料の融点の積は材料によらず0.02とほぼ一定の値になる[5]。つまり多くの金属は絶対零度での原子間距離(または試料の長さ)が加熱により2%伸びたところで溶解する。鉄の融点は1809Kであるので、このルールで求められる熱膨張係数は11.1×10^{-6}となり、α鉄の熱膨張係数はこの値に近い。従ってγ鉄の熱膨張係数が異常に大きいということになる。γ鉄の熱膨張係数が異常に大きい理由については今のところよく分かっていない。γ鉄には熱膨張係数以外にも電気抵抗と磁気モーメントの関係にも異常が認められており、これらを説明するためにWeissとTauer[6]は"二つのγ状態"という考え方を提案した。この説によると低温では原子直径の小さな(2.52Å)γ_1状態にあるが、温度上昇とともに原子直径の大きな(2.57Å)γ_2状態をとる原子が増加するので、異常に大きな熱膨張をもたらすというものである(この点については文献5を参照されたい)。ともかくこのγ鉄の異常に大きな熱膨張係数の結果、純鉄のγとαの体積の差は低温程大きくなる。このことは、炭素や合金元素を添加して、マルテンサイト変態温度を下げた材料では、焼入れ時の体積変化が大きいことにつながる。γ鉄の熱膨張係数が温度によらず一定であると仮定すると、γ鉄の室温での格子定数はおよそ図1に示す3.58Åとなる。つまり、図1のα鉄とγ鉄の格子定数は共に室温での値であり(純鉄においてγ鉄が室温まで過冷されることはない)、これらを使って計算される体積変化は、純鉄が室温でγ鉄からα鉄に変態したらという架空の場合に相当する。

図3は図2から読みとった格子定数の値をもとにγ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化量の変態温度による変化を示したものである。純鉄のγからαへの変態における体積変化量は911°Cで1.0%の膨張であるが、α鉄とγ鉄の熱膨張係数が異なるので、変態温度が低くなると、変態に伴う体積変化はほぼ直線的に大きくなる。

鉄以外の純元素でもfccからbccへ同素変態するものがある。表1[7]は各種純元素のfccからbccへの変態に伴う変態温度での体積変化を示している。注目すべきことは表に示す9つの元素の体積変化には正のものも負のものもあり、平均値はゼロに近いことである。さらにLiなどの純元素での稠密六方構造(hcp)からbccへの変態も含めると体積変化量の平均値(符号を無視)は0.79%[8]である。原子を球形と

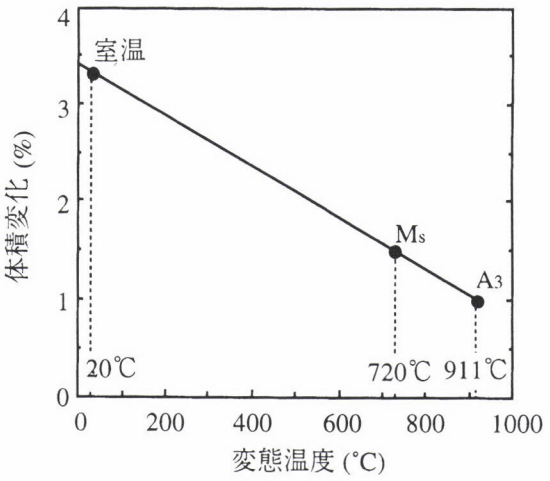


図3　純Feのγ→α変態に伴う体積膨張の変態温度による変化

表1　各種純元素のfccからbccへの同素変態に伴う変態温度での体積変化[7]

元素	体積変化 (fcc→bcc) (%)
Ca	0.20
Mn	0.8
Fe	1.06　γ→α 0.48　γ→δ
Ce	0.1　(γ→δ)
Sr	−0.30
La	1.3
Yb	−1.25
Th	−0.1
Pu	−2

仮定した場合fcc構造では原子充塡率は74%でbcc構造では68%である。もし原子を剛体球で、その半径がγからαへの変態に伴って変化しないと仮定すると、γ鉄からα鉄への体積変化は8.9%と非常に大きな値となる。従って現実に測定されている体積変化の平均値は剛体球モデルから計算される量の1/10以下である。このことはfccやhcpの最密充塡構造からbcc構造への変化にあたっては、モル体積をできるだけ一定に保って起こっていると考えられる。モル体積が変化しないためには原子間距離が短くならなければいけないが、原子間距離が短くなる原因は概略次のように説明される。bcc構造における最近接原子数は8ヶであり、fccのそれは12ヶである。原子1ヶあたり結合にあずかる電子

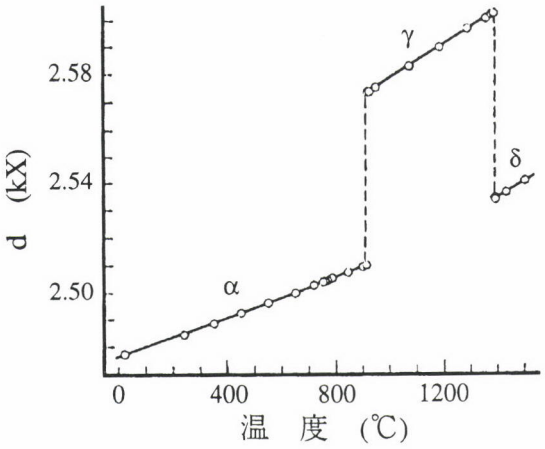


図4　鉄の結晶中の最短原子間距離の温度による変化[4)]

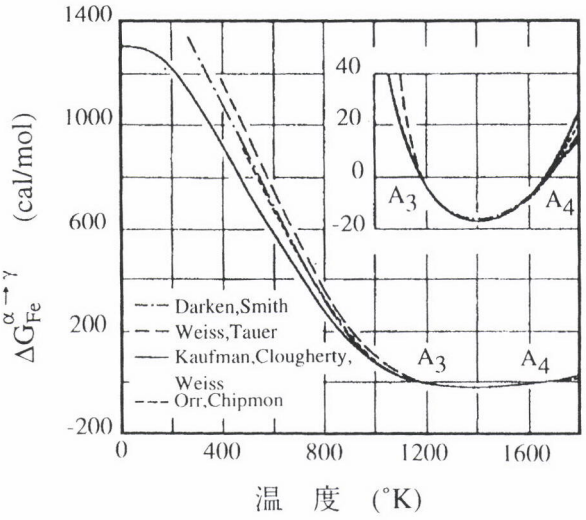


図5　α鉄とγ鉄の自由エネルギー差[5)]

の数は結晶構造には依存しないので、bcc構造における1個の結合対あたり結合にあずかる電子の数はbccの方がfccより1.5倍多い。そのため、1個の結合対の結合の強さはbccの場合の方がfccより強く、その結果原子間距離はbccの方が短くなるのである。図4[4)]は図2から求めた最近接原子間距離の温度変化である。911℃でγ鉄からα鉄へ変態する際には最も近い鉄原子同士の距離は2.4%短くなっている。

3 純鉄のマルテンサイト変態

純鉄でマルテンサイト変態が起こる温度は何度か。この問題は拡散変態があまりにも速く起こるため実はそう簡単ではない。純鉄で完全に無拡散だけの変態は起こるかどうかについても未だ結論は得られていない。

拡散変態では変態は平衡温度から僅かに過冷されただけで起こり得る。しかしマルテンサイト変態はマクロな剪断変形を伴うので変態にあたってはそれに打ち勝つだけの大きな化学的駆動力が必要である。Fe-C系ではこの駆動力は炭素量によらずおよそ1.26KJ/mol(=300cal/mol)程度であると計算されている[9)]。つまりγとαが平衡する911℃からγを急冷し、1.26KJ/molの駆動力が得られる温度まで過冷して初めてマルテンサイト変態が起こり得る。図5に熱力学的に計算されているγとα鉄の自由エネルギー差を示す[5)]。研究者によって計算結果が多少異なるが、1.26KJ/molの駆動力を得るには560～510℃までγ鉄を冷却する必要がある。鉄の純度を上げると変態点近くで弾性限が著しく低下するから純度が良くなると非化学的駆動力は小さくてすむといわれている。この結果Ms点はこれより高い温度となることが想定されている。

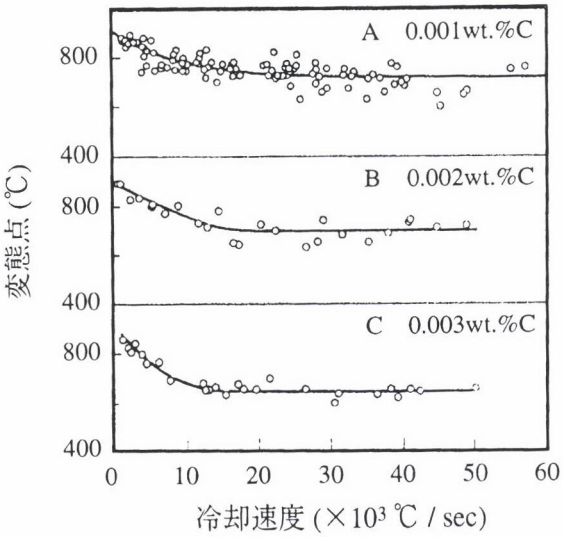


図6　鉄の変態点と冷却速度の関係[10)]

拡散変態においては核生成も成長も原子の拡散を伴うので、変態の進行には拡散のための時間を必要とする。そのため変態開始温度は冷却速度が速くなる程低下する。一方、マルテンサイト変態の伝播速度は温度によらず音速(約5km/s)に近いのでマルテンサイト変態は試料がある温度に達すると急速におこる。つまりマルテンサイト変態のおこる温度は冷却速度に依存しない。泉山ら[10)]は炭素濃度の異なる高純度の鉄を用いて冷却速度による変態点の変化を測定した(図6)。変態点は冷却速度の増加とともに低下して行くが、ある冷却速度以上になると一定になる。この一定になった温度がMs点である。一定の変態点が得られ始める臨界冷却速度は炭素量が少なくなるほど速くなり測定が困難になる。そこで純鉄のMs点は図7[10)]に示すように変態

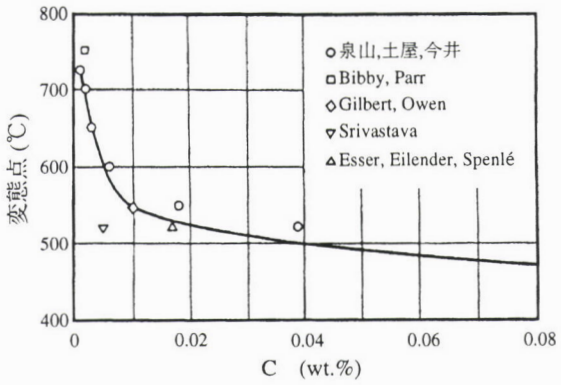


図7 Fe-Cの変態点[10)]

点を炭素濃度に対してプロットし、純鉄に外挿して求められる。図7からは純鉄のMs点として720℃が得られるが、純度の高い2元鉄合金のMs点を純鉄に外挿した時の値もこれに一致する。そこで純鉄のMs点が720℃であるとし、γ鉄の熱膨張係数が温度に依らず一定と仮定すると、純鉄のマルテンサイト変態に伴う体積変化は1.5%の膨張と計算される。

4 Fe-C合金のマルテンサイト変態に伴う体積変化

鉄鋼材料を扱う場合、純鉄のマルテンサイトよりも炭素を含んだ鋼のマルテンサイトがより重要である。鉄鋼材料のマルテンサイトに関しては多くの研究がなされている。図8[11)]は多くの教科書で見かける図でγとα鉄の格子定数の炭素濃度による変化を示している。α鉄では炭素原子は特定の八面体位置に入るので、一方の軸が押し広げられ(c軸)、他方の二つの軸(a軸)は少し短くなって体心正方晶となる。Roberts[12)]は本多・西山[11)]を初め多くの研究者によってX線により測定されたFe-C合金のオーステナイトとマルテンサイトの室温での格子定数のデータを集め整理した。その結果、オーステナイトとマルテンサイトの格子定数のC量依存性について次式を得た。

$$a(\gamma) = 3.548 + 0.044C\% \ (kX) \cdots\cdots (1)$$

$$a(\alpha) = 2.861 - 0.013C\% \ (kX) \cdots\cdots (2)$$

$$c = 2.861 + 0.116C\% \ (kX) \cdots\cdots (3)$$

これらの式を使ってマルテンサイト変態に伴う体積変化が計算できる。ここで注意すべき点はこれらの格子定数が全て室温で測定されているということである。従って炭素濃度の低い試料では残留オーステナイトの量が少ないのでオーステナイトの格子定数の測定値の信頼性が低い。また同じく炭素濃度の低い試料ではマルテンサイトの生成温度

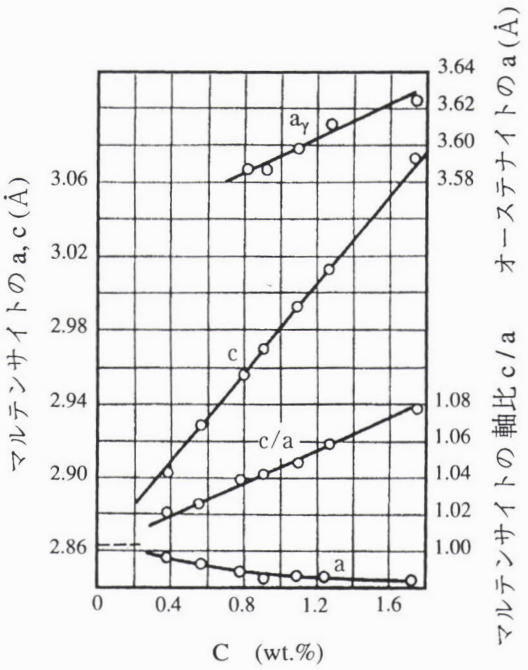


図8 炭素鋼の正方晶マルテンサイトおよびオーステナイトの格子定数[11)]

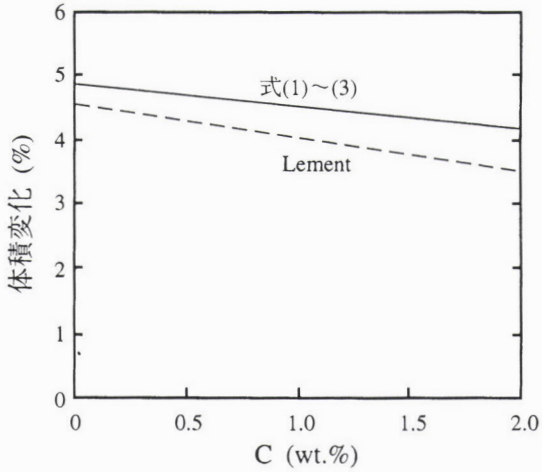


図9 Fe-C合金のマルテンサイト変態に伴う室温での体積変化の炭素量変化
破線はLement[13)]による

が高いので、変態後の冷却中に焼戻しが起こり(オートテンパー)、室温で測定されるマルテンサイトの格子定数は変態時から変化している可能性がある。従って炭素濃度の低いところでの格子定数の精度は高くないと考えられる。

図9の実線は(1)-(3)式を使って計算したFe-C合金のマルテンサイト変態に伴う体積変化の炭素濃度依存性を示している。マルテンサイト変態に伴う体積膨張は炭素濃度が2%の鋼で4.2%であり、炭素濃度の減少に伴ってわずかに増加する。この式からは純鉄での体積変化は4.8%の膨

張となり、上で述べた3％より大きな値となる。これは図8において低炭素側の測定値に問題がるためと考えられる。以上のことから室温でのマルテンサイト変態に伴う体積変化は炭素濃度によってあまり大きくは変化しないと考えられる。

5 熱処理による体積変化

鋼をオーステナイト化したり、焼入れ、焼戻しなどの熱処理を施す場合、一般に体積や長さの変化を生じる。精密さが要求される工具鋼などでは熱処理に伴う長さの変化の大きさは非常に重要な問題であり、古くからまとまった研究がある。

Lement[13]はX線による室温での格子定数の測定データを使って、フェライト、セメンタイト、ε―炭化物、マルテンサイト、オーステナイトの比容積を計算した(表2[14])。そしてこの比容積の値を使って、種々の熱処理により組織変化が起こった場合の体積と長さ(体積変化の1/3)の変化を計算した(表3[14])。これらの表はMetals Handbook[15]や「鋼の熱処理技術」[14]「鋼の熱処理」[16]などにも紹介され、広く使われているようである。

表2　炭素鋼各相の比容積[14]

組　織	比容積 (cm³/g) (20℃)
フェライト	0.1271
セメンタイト	0.130±0.001
ε-炭化物	0.140±0.002
マルテンサイト	0.1271±0.00265 (%C)
オーステナイト	0.1212±0.0033 (%C)

オーステナイト、フェライト、マルテンサイトに関してはLementはRoberts[12]の求めた式(本文の(1)-(3)式)を使っている。従って、マルテンサイト変態に伴う体積変化のC量の影響は図9に示すのと同じ結果になるはずであるが、比容積の計算を通して体積変化を計算している過程で数字の丸め方により多少の差を生じている。図9には表3に示すLementの式による体積変化の結果も示してあるが、(1)～(3)式から直接計算されるものよりわずかに小さくなっている。

6 おわりに

γ鉄からα鉄への変態に伴う体積変化の大きさについて、読者からのご質問に対して検討した。911℃のA3点でγ鉄からα鉄に変態する場合にはおよそ1％の膨張であるが、γ鉄の熱膨張係数がα鉄のそれより大きいため低温で変態が起こると膨張量は大きくなる。もし室温でγ鉄がα鉄に変態するとすればその膨張量はおよそ3％になる。ただし純鉄ではγ鉄は室温まで過冷できないので、実際にはこの大きな膨張量は高炭素鋼などのマルテンサイト変態において観察される。

今回鉄の変態に伴う体積変化を調べてみて、γ鉄の熱膨張係数が異常に大きいこと、fccからbccへの変態で観察される体積変化は剛体球モデルよりずっと小さく、むしろ体積変化がゼロになるように原子半径が変化していることなどがわかった。読者の参考になれば幸いである。

最後に、本稿を書くにあたり有益な助言をいただいた京都大学牧正志教授および名古屋大学森永正彦教授に感謝いたします。

表3　炭素鋼の組織変化による体積変化と長さの変化[14]

組　織　の　変　化	体積変化 (%)	長さの変化
焼なまし (球状化) → オーステナイト	−4.64＋2.21 (%C)	-0.0155＋0.0074 (%C)
オーステナイト → マルテンサイト	4.64−0.53 (%C)	0.0155−0.0018 (%C)
焼なまし (球状化) → マルテンサイト	1.68 (%C)	0.0056 (%C)
オーステナイト → 下部ベイナイト	4.64−1.43 (%C)	0.0155−0.0048 (%C)
焼なまし (球状化) → 下部ベイナイト	0.78 (%C)	0.0026 (%C)
オーステナイト → フェライト+セメンタイト	4.64−2.21 (%C)	0.0155−0.0074 (%C)
焼なまし (球状化) → フェライト+セメンタイト	0	0

参考文献

1）谷野　満：ふぇらむ，1(1996)，41.

2）西澤泰二：ふぇらむ，1(1996)，108.

3）藤田英一：ふぇらむ，1(1996)，337.

4）W. ヒュームロザリー著，平野賢一訳：鉄鋼物性工学入門，共立出版(株)，(1966)

5）西澤泰二：日本金属学会会報，12(1973)，35.

6）R. J. Weiss and K. J. Tauer：Bull. Amer. Phys. Soc.，6(1961)，125.

7）W. B. Pearson：The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley-International.，(1972)

8）P. S. Rudman：Trans. Met. Soc. AIME.，233(1965)，864.

9）M. Cohen, E. S. Machlin and V. G. Paranjpe：Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM.，(1950)，242.

10）泉山昌夫，土屋正行，今井勇之進：日本金属学会誌，34(1970)，286.

11）本多光太郎，西山善次：Sci. Rep. Tohoku Univ, 21(1932)，299.

12）C. S. Roberts：J. Metals.，5(1953)，203.

13）B. S. Lement：Distortion in Tool Steels, ASM.，(1956).

14）荒木他：鉄鋼工学講座 8，鋼の熱処理技術，朝倉書店，(1969)，183.

15）Metals Handbook 8th Edition.，1(1961)，655-659.

16）日本鉄鋼協会編：鋼の熱処理，丸善(株)，(1969)，62.

(1998年 4 月24日受付)

本会情報一覧

学会部門

高温プロセス部会

「製鉄プロセスフォーラム」及び「資源・エネルギーフォーラム」ホームページ開設のご案内

両フォーラムのホームページが開設の運びとなりました。

http://www2.justnet.ne.jp/~ironmaking（製鉄プロセスフォーラム）

http://www.iron.hokudai.ac.jp/forum/（資源・エネルギーフォーラム、暫定）

このホームページには、案内、組織、過去3年間の活動実績、今後の進め方等が掲載されております。これまで、座長、幹事を中心に運営して参りましたが、会員の皆様に広く内容を知って頂き、よりよい運営を心掛けたいと思います。ホームページ中の「フォーラムへのご意見」の欄に記入して頂き送信すれば、情報が幹事に届きます。質問へのお答え、ご意見の反映等に生かしたいと思いますので、積極的にホームページをご活用下さい。このホームページは、鉄鋼協会のホームページからもアクセスできます。なお、「資源・エネルギーフォーラム」のホームページも暫定的に運用を開始します。これからも両フォーラムへのご参加、ご支援をよろしくお願い致します。　（製鉄プロセスフォーラム　座長　長谷川　博）（資源・エネルギーフォーラム　座長　石井　邦宜）

行事等予定

太字は本会主催の行事

開催期日		行事（開催地）	掲載号及び頁
1998年 8月	6，7日	中国四国支部　合同講演大会（島根）	6号450頁
	6～8日	第9回電顕サマースクール1998「極微構造解明の新展開」（福岡）	5号384頁
	17～20日	Dynamics and Design Conference '98（札幌）	5号384頁
	24～26日	第38回熱測定講習会（大阪）	本号627頁
	26～28日	第73回塑性加工学講座「有限要素法入門セミナー」（東京）	5号384頁
9月	3，4日	第6回機械材料・材料加工技術講演会　M&P'98（富山）	7号550頁
	3，4日	第42回日本学術会議材料研究連合講演会（東京）	5号384頁
	4日	第12回セラミック・サマースクール（東京）	本号627頁
	8日	**第3回フォーラム「鉄鋼業における物流・流通の課題」**	本号619頁
	9～11日	VACUUM1998-真空展（旧国際真空産業展）（東京）	7号550頁
	11日	第79回塑性加工講習会「チューブフォーミングの基礎と実際」（東京）	7号550頁
	18日	第181回塑性加工シンポジウム「極細伸線の先端加工技術」（大阪）	本号627頁
	21～23日	**GALVATECH'98国際会議（千葉）**	本号622頁
	28日	**第136回秋季講演大会シンポジウム「薄板成形の現状と変形数理モデル最前線」（愛媛）**	本号620頁
	28日	**第136回秋季講演大会シンポジウム「マイクロストラクチャーと諸現象」（愛媛）**	本号621頁
	28～30日	**第136回秋季講演大会（愛媛）**	5号369頁
	29日	**第136回秋季講演大会シンポジウム「油井、ラインパイプ用高耐食性鋼管の開発と製造上の課題」（愛媛）**	本号619頁
	29日	**第136回秋季講演大会シンポジウム「計算機支援による組織制御の最前線」（愛媛）**	本号620頁
	29日	**第136回秋季講演大会シンポジウム「ステンレス鋼の高強度化と利用技術」（愛媛）**	本号621頁
10月	1日	第136回秋季講演大会　工場見学会（愛媛）	7号540頁
	13～15日	ASM'S Materials Solutions Conference/Exposition（USA）	5号384頁
	21,22日	Sensing Forum　－センシング技術の新たな展開と融合－（東京）	7号550頁
	21～23日	第19回日本熱物性シンポジウム（福岡）	5号384頁
	26,27日	The Internationl Symposium on New Frontier of Thermal Studies of Materials（東京）	本号627頁
	28～30日	第24回疲労シンポジウム（福岡）	5号384頁
	28～30日	第34回熱測定討論会（横浜）	6号451頁
11月	8～12日	国際炭素会議1998（東京）"ニューカーボンのための科学と技術"	1号58頁
	9～11日	**第7回鉄鋼圧延国際会議（千葉）**	4号299頁
	10～12日	画像化システムと画像通信システムの雑音低減に関する国際シンポジウム（ISNIC-98）（東京）	1号58頁
	11～13日	第39回真空に関する連合講演会（大阪）	7号550頁
	11～13日	第39回高圧討論会（岐阜）	6号451頁
	12,13日	**第8回日本・中国鉄鋼学術会議（千葉）**	本号623頁
	16～19日	第11回国際超電導シンポジウム（ISS'98）（福岡）	7号550頁
	17～19日	第24回固体イオニクス学会討論会（仙台）	6号451頁
	18～20日	**第6回鉄鋼工学アドバンストセミナー（千葉）**	7号541頁
	19～21日	第41回自動制御連合講演会（大分）	7号550頁
	21～23日	第49回塑性加工連合講演会（東京）	7号550頁
	25～27日	テクノ・オーシャン'98（神戸）	5号384頁
	26,27日	凝固理論と応用III（東京）	本号627頁
12月	1～3日	第2回高温エネルギー変換システムおよび関連技術に関する国際シンポジウム（名古屋）	1号58頁
	2，3日	第4回流動層シンポジウム（札幌）	本号627頁
1999年 2月	1～3日	EcoDesign'99　第1回エコデザイン及びインバース・マニュファクチャリングに関する国際シンポジウム（東京）	7号550頁
11月	14～18日	Second International Conference on Processing Materials for Properties（PMP'99）（USA）	5号384頁

編集後記

私は関西に居住していまして、東京へは仕事などで月に2、3度出かけます。この状態は過去30年間変わりませんが、最近は東京の方とのコミュニケーションの密度は何倍にも増えたと思います。ここ数年の間に、仕事でも私生活でもインターネットや電子メールが盛んに利用されるようになり、端末機を使えばいつでもどこでも相手との連絡ができるようになりました。読者各位も、仕事場やご自宅で電子メールを大いに活用されているのではないでしょうか。阪神淡路大震災後に、震災地からインターネットを経由した震災地情報が海外にもいち早く発信され、各国の反響が日本政府やマスコミを驚かせ、インターネットが極めて有効な情報メディアと認知され始めたようです。その利用についても手探りから開始し、いまでは多様な利用が行われています。海外の出版社からもインターネット利用の情報が得られるようになってきましたし、論文投稿もインターネットでといった具合です。しかし、ゆっくりと読み返したい記事はプリントして取っておきますし、雑誌の有効性が無くなった訳ではありません。ただし、極めて多様化してきた情報メディアの中で、出版物のあるべき姿も問われるようになっています。私は今年度から本誌も編集に参画し始めました。微力ではありますが、本誌内容が鉄鋼協会会員の共感を得るものであるか一会員の立場で考え、多数の読者にとって魅力的なものとなる活動に参加して行きたいと思います。 (M.K.)

ふぇらむ（日本鉄鋼協会会報）　定価　2,000円（消費税等込・送料本会負担）
Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan　Price：¥2,000 (Free of seamail charge)
1996年5月10日第三種郵便物認可　1998年8月1日印刷納本・発行（毎月1回1日発行）
編集兼発行人　東京都千代田区大手町1-9-4　経団連会館内　内仲康夫
印刷人/印刷所　東京都文京区白山1-33-15　㈱トライ
発行所　社団法人日本鉄鋼協会　〒100-0004 東京都千代田区大手町1-9-4 経団連会館3階
TEL：総合企画事務局：03-3279-6021(代)
学会部門事務局：03-3279-6022(代)
生産技術部門事務局：03-3279-6023(代)
FAX：03-3245-1355(共通)
郵便振替　口座東京00170-4-193番　（会員の購読料は会費に含む）

表紙デザイン　出澤　由野

ふぇらむ Vol.3 No.8 広告目次

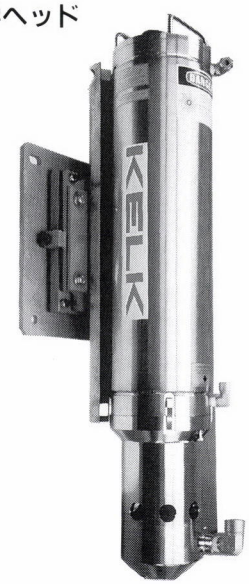
本誌広告取扱 ㈱協会通信社 TEL.03-3571-8291 FAX.03-3571-8293／㈱共栄通信社 TEL.03-3572-3381 FAX.03-3572-3590／㈱スノウ TEL.03-3257-9565 FAX.03-3257-9568

ケルク社(カナダ)

KELK
Sensors for Rolling Mills

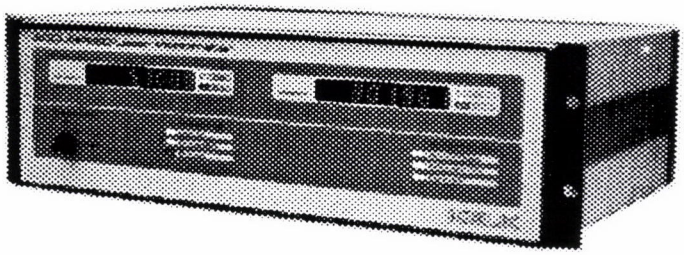
ACCUSPEED レーザー速度計

光学ヘッド

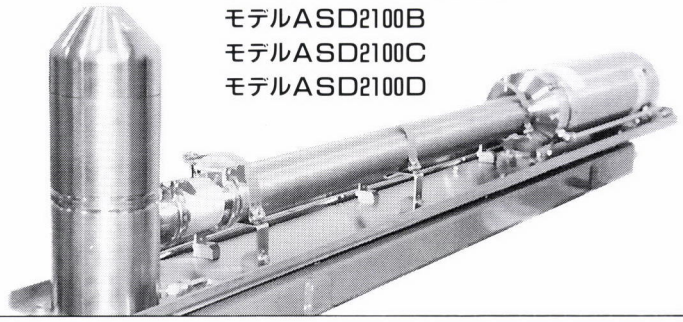


コンパクトな一体型の
エアーパージと水冷ジャケット
モデルASD2100A

エレクトロニクスユニット



防水、防塵、冷却用
エアーパージと水冷ジャケット
モデルASD2100B
モデルASD2100C
モデルASD2100D



アキュスピードレーザー速度計は、ケルク社(カナダ)の鉄鋼用測定機の長年の経験と実績を生かして、今回新開発した非ドプラーレーザー速度計です。

■仕　様

- ○半導体可視レーザー(30mW)
- ○精度±0.02%
- ○測定距離(2100mm)
- ○ユーザーアクセスプログラムの完備
- ○取り付け位置により4タイプ用意

■応用例

- ○長さ測定
- ○マスフローコントロール
- ○先進率計測
- ○クロップシャートラッキング
- ○表面検査トラッキング
- ○連鋳コントロール
- ○ストリップ形状(幅計と組み合せ)
- ○板幅コントロール

★御問合せは下記までお願いします。

ケルク社(カナダ)
日本総代理店

ジャパン マシナリー 株式会社
JAPAN MACHINERY COMPANY

JMCハイテックセンター

システム営業二部	〒144-0046	東京都大田区東六郷2-4-12	TEL03-3730-6061(代表) FAX03-3730-3737
広島支店	〒730-0017	広島市中区鉄砲町8-18	TEL082-221-8871(代表) FAX082-228-8660
神戸営業所	〒650-0032	神戸市中央区伊藤町119	TEL078-332-6391(代表) FAX078-332-6393
本社	〒104-0061	東京都中央区銀座8-5-6	TEL03-3573-5261(代表) FAX03-3571-7865