861. 焼結モリブデンの低サイクル疲労強度に及ぼす 炭化チタン被覆の影響

西 宏*, 奥 達雄*, 古平恒夫*

(1986年 10月31日 受理)

Effect of TiC Coating on Low Cycle Fatigue Strength of Sintered Molybdenum

By Hiroshi NISHI,
Tatsuo OKU and Tsuneo KODAIRA

Low cycle fatigue tests of TiC coated and uncoated molybdenum materials were performed in a vacuum at room temperature 773 and 1,073 K in order to examine the effect of TiC coating on the fatigue strength. Moreover the low cycle fatigue behavior was investigated by fractography and crack observations. The relation between the fatigue life N_f and the plastic strain range $\Delta\epsilon_a^p$ was expressed by the equation $\Delta\epsilon_a^p N_f^\beta = C$, where β and C are constants. At 773 and 1,073 K uncoated molybdenum fractured with ductile appearance on the plane of maximum shear stress, but it fractured in a brittle manner on the plane of maximum tensile stress at room temperature. The low cycle fatigue strength of TiC coated molybdenum decreased compared with that of uncoated one at 773 K, where cracks were observed to be initiated at TiC coating layer and to extend into the molybdenum matrix by a notch effect. At 1,073 K, however, TiC coated molybdenum exhibited higher fatigue strength than the uncoated one since the TiC coating layer restricted a slip deformation of molybdenum matrix.

KEYWORDS: cyclic plastic strain, deformation, fatigue life, low cycle fatigue test, Manson-Coffin's relation, material testing, sintered molybdenum, strains, stresses, tensile properties, titanium carbide coating

1. 緒 言

トカマク型核融合炉や臨界プラズマ実験装置はパルス運転されるため、第1壁やブランケット構造材は熱負荷や電磁力により激しい繰返し応力を受ける。現在、日本原子力研究所で実験が行われているJT-60の第1壁部にはプラズマから約20 MWの熱負荷を受け、最高温度は磁気リミタ部で823 K、固定リミタ部で1,073 Kと予想されている⁽¹⁾⁽²⁾。JT-60ではこのような熱負荷での材料の健全性を考えて、第1壁に粉末冶金Moを使用している。高融点金属であるMoは核融合炉の構造材料として注目されているにもかかわらず、機械的性質に関する研究は少なく熱疲労⁽³⁾⁽⁴⁾、疲労強度⁽⁵⁾⁽⁶⁾に関する報告が見られる程度である。

さらに、核融合炉ではプラズマへの不純物混入を防ぐため第1壁は低Z材料であることが望まれる。JT-60では第1壁の不純物対策として炭化チタン(TiC)の被覆が行われている。TiC被覆Mo材の研究については、引張り強度⁽⁷⁾およびTiC被覆⁽⁸⁾の密着力に関する報告が見られる。しかし、その疲労強度に関する研究はなく、TiC被覆Moの低サイクル疲労寿命のデータが望まれている。そこで本研究は粉末冶金Moの低サイクル疲労寿命とそれに及ぼすTiC被覆の影響を調べることを目的とし、TiC被覆材と無被覆材の低サイクル疲労試験を室温、773、1,073 Kで実施し、破面および亀裂の観察、元素分析等から低サイクル疲労挙動の差異を考察した。

* 日本原子力研究所 (Japan At. Energy Res. Inst.)

II. 供試材料と実験方法

1. 供試材料

使用した Mo は、JT-60 で使用されているプランゼ社製の粉末冶金法による純 Mo 圧延材である。その化学成分を Table 1 に、疲労試験に用いた試験片の形状を Fig. 1 に示す。試験片は厚さ 20 mm の圧延板から圧延方向に平行に採取し、試験部直径 8 mm 平行部長さ 5 mm の砂時計型試験片で、機械加工後エメリー湿式研磨し、さらに 3 μ m のダイヤモンドペーストで研磨している。

Table 1 Chemical compositions of Mo

Composition	Mo (%)	C	O ₂	N ₂	Fe	Ni	Si
					(μ g/g)		
Volume	99.96	29	19	10	16	5	22

Fig. 1 Configuration of low cycle fatigue specimen (mm)

供試材料は次の 4 種類である。

- (1) 上記熱間圧延材受入れのまま (受入れ材)
- (2) 受入れ材を水素雰囲気中で 1,173 K, 8 h 熱処理 (熱処理材)
- (3) 化学蒸着法 (蒸着温度 1,173 K, 蒸着時間 8 h) で厚さ 20 μ m 目標の TiC を試験片に被覆 (CVD 材)
- (4) 物理蒸着法 (蒸着温度 923 K, 蒸着時間 70 min) で厚さ 20 μ m 目標の TiC を試験片に被覆 (PVD 材)

熱処理材は化学蒸着時の温度処理の影響を見るためのもので、CVD 材と同じ温度履歴を与えている。なお熱処理、TiC 蒸着は試験片研磨後に行なっている。

化学蒸着法はプラズマ CVD 法⁽¹⁾(TP-CVD)を用い、物理蒸着法はホーカソード放電法による活性化反応性蒸着法⁽¹¹⁾(HCD-ARE)である。

2. 実験方法

低サイクル疲労試験は容量 10 t の油圧サーボ式疲労試験機を用い、径ひずみ制御で行なった。ひずみ波形は完全両振り三角波で、軸ひずみ速度 5×10^{-4} /s、

試験雰囲気は 5×10^{-5} Pa 以下の高真空中である。実験温度は室温、773 および 1,073 K で、昇温は高周波加熱を用いた。試験片の均熱は試験片平行部 5 mm 間で ± 5 K である。

径ひずみ制御は直径変位計により径方向の変位を測定して行なった。実験結果は塑性変形前後の体積を不変として次式より軸ひずみに換算した。

$$\Delta \epsilon_a^p = 2 \Delta \epsilon_d^p \quad (1)$$

ここで、 $\Delta \epsilon_a^p$: 軸方向塑性ひずみ範囲
 $\Delta \epsilon_d^p$: 径方向塑性ひずみ範囲

疲労破面および亀裂の観察は走査型電子顕微鏡 (JSM-35C) を用いた。

III. 実験結果および考察

1. TiC 蒸着後の試験片の組織と TiC 被覆層

4 種類の供試材の Mo の金属組織を Photo. 1 に示す。熱処理および TiC 蒸着による組織の差は明瞭には認められない。これは熱処理および TiC 蒸着温度が再結晶温度 (約 1,220 K) 以下のためである。また各組織とも圧延加工のため結晶粒の伸びた組織となっている。

TiC 蒸着後の TiC 表面と断面の SEM 写真を Photo. 2 に示す。CVD 材では試験片周方向に Mo 母材にまで達するヘアクラックが発生しているが、PVD 材にはクラックは見られない。CVD 材のクラックは後述するように蒸着後の熱応力により発生したものと考えられる。

TiC 被覆層と Mo 界面の状態を調べるため X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用い、Ti と C の元素分析を行なった。その結果を Photo. 3 に示す。分析は蒸着後の試料で行なった。CVD, PVD 材ともに Mo 母材への Ti および C の拡散層は観察されない。

2. 低サイクル疲労強度

Fig. 2 に、4 種類の供試材について各温度での低サイクル疲労強度を示す。ここで、破断繰返し数 N_f は応力範囲が急減する繰返し数とし、塑性ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_a^p$ は $N = \frac{1}{2} N_f$ の値を用いている。いずれも Manson-Coffin 則⁽¹²⁾

$$\Delta \epsilon_a^p \cdot N_f^\beta = C \quad (2)$$

でよく表わされ、Table 2 は β と C の値をまとめたものである。室温では受入れ材の寿命が短く、熱処理および TiC 被覆により高温にさらされた材料の寿命が長くなっている。773 K での TiC 被覆材と無被覆材の寿命を比べると、高ひずみ側 ($\Delta \epsilon_a^p \approx 1.0\%$) ではほぼ等しく、低ひずみになるほど TiC 被覆材の寿命が短く、

(a) As-received, (b) Heat treated, (c) CVD, (d) PVD

Photo. 1 Microstructure of Mo after TiC coating and heat treatment

Photo. 2 Surface and cross section of TiC after coating

$\Delta\epsilon_a^p=0.5\%$ で無被覆材の約 $\frac{1}{2}$ になっている。また CVD 材と PVD 材を比較すると、CVD 材の寿命が約 30%短くなっている。1,073 K では逆に TiC 被覆材の寿命が長く、CVD 材、PVD 材ともほぼ等しく、無被覆材に比べて約 2 倍になっている。

Mo の低サイクル疲労寿命に及ぼす温度の影響を見るため、この結果を受入れ材、熱処理材についてまと

Photo. 3 Element analysis of Ti, C and Mo near interface between TiC and Mo using EPMA

めると Fig. 3 のようになる。773, 1,073 K での低サイクル疲労寿命はほぼ等しく、室温ではこれより短くなっている。

Fig. 2 Low cycle fatigue lives of all specimens

Table 2 Values of β and C for Manson-Coffin's relation

Temperature (K)	Materials	β	C
300	As received	0.392	0.0492
	Heat treated	0.579	0.363
	CVD	0.545	0.279
	PVD	0.639	0.771
773	As received	0.293	0.0583
	Heat treated	0.341	0.105
	CVD	0.441	0.137
	PVD	0.479	0.211
1,073	As received	0.279	0.0534
	Heat treated	0.324	0.0820
	CVD	0.306	0.101
	PVD	0.401	0.211

Fig. 3 Low cycle fatigue lives of as-received and heat treated Mo at room temperature 773 and 1,073 K

3. 繰返し軟化と動的再結晶

Fig. 4 に、繰返し数 N と応力範囲 $\Delta\sigma$ との関係を 1 例として CVD 材について示す。いずれの温度においても繰返し軟化が見られ、温度が高いほど顕著である。なお、この繰返し軟化現象は CVD 材のみならず他の材料でも同様に起きている。

Photo. 4 は、再結晶組織と低サイクル疲労試験により破断した試料の金属組織を比べたものである。この Mo の再結晶温度は約 1,220 K であるが、1,073 K での低サイクル疲労試験で動的再結晶を起こしている。773 K では再結晶核が生成し 1 次再結晶過程であり、室温では疲労試験前と比べ明瞭な変化はない。この組織の変化は TiC 被覆材でも同様に起きている。室温での繰返し軟化の原因について考察するため、受入れ材を 1,373 K で 1 h 加熱して再結晶させ、同様の低サイクル疲労試験を室温で行なった。その結果を Fig. 5 に

Fig. 4 Cyclic softening curves at room temperature, 773 and 1,073 K of CVD material

(a) As-received, (b) Heat treated at 1,073 K, 1 h, (c) Heat treated at 1,373 K, 1 h, (d) Fatigue tested at 1,073 K, (e) Fatigue tested at 773 K

Photo. 4 Microstructure of heat treated and fatigue tested Mo

示す。破断繰返し数は受入れ材の $1/6$ 程度になっているが、繰返し硬化を起こしている。したがって、繰返し軟化の原因は圧延により強加工された転位密度の高い状態が、繰返し変形により動的再結晶、回復等を起こし微視的組織を変えているためと考えられる。

Fig. 5 Cyclic hardening curve of recrystallized Mo tested at room temperature

4. 疲労破面と亀裂の観察による破壊機構の考察

Photo. 5 は、4 種類の供試材料について各温度での低サイクル疲労試験により破断した試験片の写真である。室温ではいずれも荷重方向とほぼ垂直に破断している。破面はへき開破面を呈し、供試材、ひずみ範囲によらず同様な破面である。その 1 例として CVD 材について Photo. 6 に示す。右端が亀裂発生部であるが明瞭なストライエーションは見られない。亀裂発生部以外ではほぼ全面にわたってリバーパターンになっており、へき開破壊している。したがって、室温では表面あるいは内部の欠陥から発生、成長した亀裂がある限界値に達したとき急速に脆性的に破壊すると考えられる。室温での低サイクル疲労寿命が短いのはこの脆性破壊によるもので、高温では次に述べるように疲労亀裂伝播による延性破壊を起こしている。

(A) Part of crack nucleation
(B) Observed river pattern

Photo. 6 SEM micrographs of CVD material fatigued at room temperature

(a) As-received material tested at room temperature
(b) Heat treated material tested at room temperature
(c) CVD material tested at room temperature
(d) PVD material tested at room temperature
(e) As-received material tested at 773K
(f) Heat treated material tested at 773K
(g) CVD material tested at 773K
(h) PVD material tested at 773K
(i) As-received material tested at 1,073K
(j) Heat treated material tested at 1,073K
(k) CVD material tested at 1,073K
(l) PVD material tested at 1,073K

Photo. 5 Specimens after fatigue tests

773 Kでの巨視的破断方向は負荷荷重とほぼ45°方向で最大剪断応力方向に破断している。破面をPhoto. 7に示す。どの試料でも広範囲にストライエーション状の模様が見られ、亀裂伝播により破壊していることがわかる。TiC被覆の影響をみるため低サイクル疲労試験を途中で中止し、試験片を軸方向に切断しTiC層とMoの界面をSEMで観察した。その結果をPhoto. 8に示す。CVD材ではTiC層のクラックがMo母材へ伝播している。TiC被覆材の低サイクル疲労寿命が773 Kで短いのは、TiC層の亀裂が切欠き効果によりMoに伝播しMoの亀裂発生を早めているためと考えられる。PVD材ではTiC被覆とMoの密着が悪く若干剝離しており、TiC層に亀裂は存在するがCVD材ほど明瞭に伝播していない。これはCVD材に比べPVD材のTiC被覆とMoの密着力が小さいためと考えられる。このためPVD材の低サイクル疲労寿命がCVD材より長いものと思われる。

1,073 Kでの巨視的破断方向は、無被覆材では773 Kと同様に最大剪断応力方向に滑りにより破断している。しかしTiC被覆材では滑り変形は観察されるが、TiC被覆層によって滑り変形が拘束され荷重とほぼ垂直に破断している。試験片内部の亀裂を観察するため、773 Kと同様に低サイクル疲労試験を途中で中止

(A) Observed a pattern like striation
Photo. 7 SEM micrographs of CVD material fatigued at 773K

Photo. 8 SEM micrographs of cracks at interface between TiC and Mo fatigued at 773 K

し軸方向に試験片を切断してSEMで観察した。その結果をPhoto. 9に示す。試験片中央部にクラックがあり、TiC層のクラックは773 Kに比べ少なくMoへ伝播していない。Photo. 10は1,073 KでのCVD材の疲労破面である。中央部にストライエーション状の模様が見られ、外周部ではディンプルが多い。したがって、TiC被覆材では試験片中央部から亀裂が発生、伝播し外周部が最終破断部になっていると考えられる。このように1,073 KではTiC被覆材と無被覆材では破壊機構が異なっており、TiC被覆層の補強効果によりTiC被覆材の寿命が長くなっている。なお、1,073 KでTiC層の亀裂がMoに伝播しないのは、Moの軟化が大きく切欠き感受性が773 Kに比べて小さいためと思われる。

5. TiC被覆後のTiC層の熱応力の検討

TiC被覆後のTiC層の熱応力を計算するため、境界面が滑ることなく固定されかつ蒸着時の応力をゼロとし、径方向に応力の変化がなく一定と仮定すると、TiC層の軸方向の熱応力は次式となる。

$$\sigma_{TiC} = \frac{(\alpha_{TiC} - \alpha_{Mo})(T_{cont} - T)}{\frac{1}{E_{TiC}} + \frac{A_{TiC}}{A_{Mo}} \frac{1}{E_{Mo}}} \quad (3)$$

ここで、

T : 試験片温度, T_{cont} : 蒸着温度
 α_{TiC} : TiCの線膨脹係数, α_{Mo} : Moの線膨脹係数
 A_{TiC} : TiC層の断面積, A_{Mo} : Moの断面積
 E_{TiC} : TiCのヤング率, E_{Mo} : Moのヤング率

(A) Cracks in middle of Mo

(B) Interface between TiC and Mo

Photo. 9 Cross-sectional view by SEM

Table 3 に示す物性値^{(13)~(15)}, 断面積で熱応力を計算すると Fig. 6 のようになる。CVD 材室温での TiC 層の熱応力は 760 MPa で, 引張り強度約 560 MPa⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ より大きい。これは 蒸着後の CVD 材にヘアクラックが発生している事実と一致する。PVD 材は CVD 材に比べ蒸着温度が低いので, 熱応力が小さく TiC 層にク

Table 3 Coefficients of expansion, Young's modulus and areas for TiC and Mo at room temperature

	α	E (MPa)	A (mm ²)
Mo	6.7×10^{-6}	3.24×10^5	50.2
TiC	8.6×10^{-6}	4.70×10^5	0.502

(A) Dimple, (B) Pattern like striation

Photo. 10 SEM micrographs of CVD material fatigued at 1,073 K

ラックが発生しにくい。773 K で PVD 材の寿命が長いのはこのためと思われる。1,073 K では熱応力は非

Fig. 6 Temperature dependence of thermal stress in TiC coating layer of CVD and PVD materials

常に小さく、PVD 材では圧縮応力になる。この温度では、CVD 材で TiC 層に入った亀裂も閉口し Mo 母材へ伝播しにくいと考えられる。

6. TiC 被覆により変形拘束を受ける

Mo 中の応力の検討

Fig. 7 のような無限円柱の表面に TiC 被覆があり、軸荷重 P が負荷されるとき Mo の弾性応力を計算する。

Model for stress analysis

Fig. 7 Stress analysis in Mo restrained by TiC
基礎式は次式のようになる。

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\partial^2 u_z}{\partial r \partial z} = 0 \quad (4)$$

ここで、 u_r : r 方向の変位、 u_z : z 方向の変位
 ν : ポアソン比

TiC のヤング率は Mo より大きく、TiC 近傍の Mo は TiC によりひずみが拘束される。そこで Mo の軸ひずみを次のように仮定する。

$$\epsilon_z = \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{P}{\pi a^2 E_{Mo}} \left\{ 1 - \beta \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \right\} \quad (5)$$

これより(4)式を解いて応力を求めると次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\nu}{1+\nu} \cdot \frac{P}{\pi a^2} \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \cdot \frac{\beta}{1-\nu} \\ &\quad \cdot \left(-\frac{1}{\alpha+2} \right) \\ \sigma_\theta &= \frac{\nu}{1+\nu} \cdot \frac{P}{\pi a^2} \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \cdot \frac{\beta}{1-\nu} \\ &\quad \cdot \left(-\frac{\alpha+1}{\alpha+2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (85)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_z &= \frac{P}{\pi a^2} \left\{ 1 - \frac{\beta}{1-\nu^2} \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \right\} \\ \tau_{\max} &= \frac{\sigma_z - \sigma_\theta}{2} \\ &= \frac{P}{2\pi a^2} \left\{ 1 - \frac{\beta}{1-\nu^2} \left(\frac{r}{a} \right)^\alpha \right. \\ &\quad \left. \cdot \left(1 - \nu \frac{\alpha+1}{\alpha+2} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで、 $\alpha=4$ 、 $\beta=0.05^*$ 、 $\nu=0.31$ とし、軸方向応力 σ_z と最大剪断応力 $\tau_{\max}$ を TiC 被覆がない場合の応力で除し、無次元化した値 $\bar{\sigma}_z$ 、 $\bar{\tau}_{\max}$ を Fig. 8 に示す。 $\bar{\sigma}_z$ 、 $\bar{\tau}_{\max}$ とともに TiC 被覆により TiC 近傍で約 5% 低下している。1,073 K で試験片中央部で亀裂が発生するのはこのためと考えられる。

Fig. 8 Stress distribution in Mo

IV. 結 論

TiC 被覆を施した粉末冶金 Mo の低サイクル疲労試験を室温、773、1,073 K で行い、SEM による破面および亀裂の観察等から次の結論を得た。

- (1) 室温での破断は荷重方向と垂直で脆性的に急速に破断する。高温では亀裂伝播により最大剪断応力方向に破断する。
- (2) 低サイクル疲労寿命はいずれも Manson-Coffin 則でよく整理でき、無被覆材では室温より 773、1,073 K の寿命が長く、773、1,073 K の寿命はほぼ等しい。
- (3) 773 K の低サイクル疲労寿命は TiC 被覆により減少する。これは TiC 層の亀裂が Mo 母材へ伝播するためである。1,073 K では逆に TiC 被覆により寿命が増大する。TiC 層から Mo への亀裂伝播はなく、試験片内部から亀裂が発生している。これは TiC 被覆により Mo 外周部が強化されるためと考えられる。
- (4) TiC 被覆法の違い(CVD, PVD 法)による低

* $\epsilon_{TiC} = \epsilon_{Mo}$ とすれば、1,073 K で Mo に全荷重の約 98% が負荷される。そのように α, β を近似的に決定した。

サイクル疲労強度の差は773 Kで見られ、CVD材の寿命がPVD材より若干短くなる。これはPVD材のTiC被覆の密着力および熱応力が小さいため、TiC層の亀裂がMoに伝播しにくいと思われる。

- (5) 供試材料が圧延材のためいずれの温度においても繰返し軟化を呈する。これは低サイクル疲労中に材料に動的再結晶、回復等が起きたためである。

本研究はJT-60第1壁に関する研究開発の一環として実施したものであり、TiC被覆に際しては日本原子力研究所炉心工学研究室村上義夫室長、阿部哲也副主任研究員にご協力頂いた。またSEMによる破面、亀裂の観察、EPMAによる元素分析等には同研究所高温試験技術室深谷 清主査にご協力頂き深甚なる感謝の意を表する。

—参考文献—

- (1) NAKAMURA, H., et al.: *Proc. 10th Symp. on Fusion Engineering, Philadelphia*, p.1026 (1983).
- (2) 中村博雄, 他: *JAERI-M* 84-062, (1984).
- (3) 菊山紀彦, 他: *材料*, **29**, 340 (1980).
- (4) 菊山紀彦, 他: *原子力誌*, **24**[12], 980 (1982).
- (5) NAGATA, N., et al.: *J. Nucl. Mat.*, **85 & 86**, 839 (1979).
- (6) FURUYA, K., et al.: *ibid.*, **103 & 104**, 937 (1981).
- (7) KIMISHIMA, T., et al.: *Proc. 9th Symp. on Fusion Engineering Problem, Chicago*, 1981.
- (8) SHIKAMA, T., et al.: *J. Mat. Sci.*, **18**, 3092 (1983).
- (9) SHIKAMA, T., et al.: *ibid.*, **18**, 3099 (1983).
- (10) 阿部哲也, 他: *真空*, **27**, 398 (1984).
- (11) 阿部哲也, 他: *同上*, **27**, 402 (1984).
- (12) COFFIN, L.F.: *Metal. Trans.*, **3**, 1777 (1972).
- (13) WESTBROOK, J.H., STOVER, E.R.: *"High Temperature Materials and Technology"*, (ed. by CAMPBELL, I.E., SHERWOOD, E.M.), 1967 p.312 (1967), Wiley, New York.
- (14) ゲ・ヴェ・サムソノフ, 他: *"高融点化合物便覧"*, (1977), 日・ソ通信社.
- (15) 五明由夫, 他: *JAERI-M* 6432, (1976).

日本原子力研究所

第15回「原子力安全性」研究成果報告会

日 時 昭和62年10月28日(水) (13:30~17:00)

場 所 経団連ホール (経団連会館14階)

○プログラム○

1. 挨拶 副理事長 森 茂
 2. 原研における安全性研究の概要
東海研副所長兼安全性試験研究センター長 朝岡卓見
 3. 大型再冠水効果実証試験
安全工学第2研究室長 村尾良夫
 4. 軽水臨界実験装置(TCA)における
臨界安全性実験
臨界安全研究室長 小林岩夫
 5. 公衆の被曝線量評価システムの開発
環境調査解析研究室長 飯島敏哲
 6. 最近の実用燃料の照射後試験
実用燃料試験室次長 八巻治恵
 7. (特別講演)原子力安全研究の動向と
今後に期待するもの
原子力安全委員会 委員 内田秀雄
- 問合せ先 日本原子力研究所
動力炉開発・安全性研究管理部 (0292-82-5042)

本会マーク入りタイピン・カフスセット
(ロジウム・七宝製・エポキシ樹脂加工)

本会創立25周年記念に製作しました。
特に海外へのプレゼント用に好評です。

頒価 3点セット 3,000円(千240円)
タイピンのみ 1,500円(//)

○ご希望の方は学会事務局へ。○