

超高純度金属の実用化への道

安 彦 兼 次*

1. は じ め に

人類は、偶然発見した銅や鉄などの金属が生活道具に最適な素材であることに気付いた。智者達は快適な生活を求め、幾世紀に亘り鉱石から金属を抽出する製錬法や純度を高める精錬法を考案し、その量産化や特異な性質を付加した合金化などの技術開発へと進んだ。例えば、鉄は、我が国では横型炉の“たたら”で、ヨーロッパでは縦型炉の“木炭高炉”で作られたが、木炭を熱源として鉄を半溶融状態で精錬するため量産化は困難であった。

- 1709年、ダービーが「コークス高炉」を考案し近代製鉄の道を開いた。
- 1856年、ベッセマーは珪石系耐火物を使った「転炉」を考案し精錬速度を高めた。
- 1879年、トーマスは塩基性耐火材「ドロマイト」を開発し近代精錬の基礎を築いた。
- 1949年、オーストリーで「純酸素上吹き転炉(LD 転炉)」が考案され、迅速で高効率の製鋼技術の基礎が確立された。
- 20世紀後半、日本で鉄鋼製造過程に計算機を導入して制御する「均質高品位な鉄鋼を量産化する技術」が開発された。

このように金属材料の製造技術はさまざまな考案を重ね発展を遂げた。その発展と共に鉄鋼製品の性能や金属学は進歩した。しかし、それらは時代と共に十分成熟してしまった。現在、最先端産業はさらなる飛躍を求め、革新的金属の発掘を強く望む時代へ突入した。21世紀文明の発展を導く基盤として革新的金属の発掘が不可欠であり、その金属の実用化と金属学の進化を図る人材育成が望まれる。現在、その兆しを見出すのは容易でない。

筆者らは、鉄を中心にして以下のような研究を進めた。

- (1) 鉄などの金属(合金を含む)の超高純度化、
- (2) 超高純度金属に含まれる不純物元素の極微量定量、
- (3) 超高純度金属の性質及び不純物元素の効果の解明。

1986年に日本金属学会「高純度金属研究会」を立ち上げ、研究成果を「超高純度金属の研究」に関する論文集⁽¹⁾⁻⁽³⁾や「まてりあ」解説特集⁽⁴⁾⁽⁵⁾などで報告した。筆者らの研究は、3件の国家プロジェクトに採択されて一気に加速した。

- 1996-2000年度：JST CREST Program「高純度ベースメタルの科学」
- 2001-2006年度：NEDO NanoTech Program「ナノメタル技術」
- 2005-2010年度：NEDO「発電プラント用超高純度金属材料の開発」プロジェクト

その研究成果は、1994-2009年、日仏独米を中心に15回開催した「超高純度ベースメタル国際会議」を大いに活性化した。最終的に、研究会は「ナノメタル研究会」へと継がれ2007年終了した。

本稿では、筆者らの研究成果に触発され、一人でも多くの若者が「金属学の進化」に挑戦する意を抱かれるよう、汎用金属との違いなどを分かり易く解説することにした。

2. 超高純度金属の研究

(1) 鉄の研究

1960年頃、代表的な純鉄といえば米国のアームコ鉄であった。その純度と不純物元素量は、99.90%以上(C:0.013, N:0.02, S:0.025, O:0.05, P:0.015, Mn:0.017%)とある。当時、純鉄に含まれる不純物元素の定量限界は0.01~0.001%であり、不純物元素の分布状況を明らかにすることは困難であり、純鉄の性質に及ぼす不純物元素の影響は明確ではなかった。

筆者は、1960年代後半、当時明らかではなかった純鉄中

* Visiting Senior Fellow; University of Pennsylvania, 東北大学金属材料研究所元客員教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) The Final Stage of Ultrapure Metal Research to the Practical Application; Kenji Abiko(University of Pennsylvania, U.S.A. Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: *ultrahigh purity iron, Nano-Metallurgy, NanoMetal, ultra-high purification of metal, trace analysis of impurities, inherent properties of metal*
2013年2月28日受理[doi:10.2320/materia.52.259]

に200℃付近で析出する準安定相(Fe_{16}N_2 , $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$)や安定相(Fe_4N , Fe_3C)の速度論的挙動や不純物元素の効果について研究した。溶解素材にアームコ鉄より純度の高い電解鉄を用い、水素雰囲気溶解して高純度試験片を試作した。その研究成果は、自動車用深絞り用鋼板の製造過程に生かされた。

1975年、筆者はペンシルヴェニア大学を訪れ、圧力容器用2.25Cr-1Mo鋼の高温クリープ破断試験により不純物元素の効果の研究した。当時、特殊鋼中のPは、粒界脆化の室温実験から有害元素とされていた。550℃クリープ破断試験でPは粒界結合力を高めるため高温粒界破壊を阻止するという、常識とは逆に、Pは有用元素であるというPの粒界結合力に及ぼす温度依存性の興味ある発見であった。

1978年から、表面分析技術(AES, ESCA)による純鉄の粒界結合力に関する研究を行なった。純鉄にP, C, B, S, Cr, Ni, Mo, Si, Alなどを添加した合金を溶製し、粒界結合力に及ぼす不純物元素の粒界偏析挙動や異種不純物元素間の粒界偏析相関などを研究した。その結果、C, BはP, Sなどの粒界偏析を阻止する効果と粒界結合力を高める効果があるなど、それまで不明であった不純物元素の効果が明らかになった⁽¹⁾。

以上から学んだことは、汎用純度の鉄は含まれる不純物元素の影響を少なからず受けている。本来の性質をもつ鉄の発掘は、不純物元素の影響が無視できるまで高純度化する以外にはないということであった。そこで、鉄原子100万個に不純物原子が1個入ったときに鉄素地が受けるストレス領域の広がり、2個入ったときのストレス領域の広がりとその干渉などを考慮して、高純度化の純度目標を99.9999%(9-nine=6N)と仮説を立てた。

筆者らは、1979年から電解鉄の超高純度化に取り組み、1982年にその技術革新を進めた⁽⁵⁾。1984年に高純度電解鉄99.99%(4N)の量産化、1988年以降はその超高純度化へと進めた(表1)。同時に、含まれる不純物元素の極微量定量法の開発を進めた⁽⁴⁾。このように高純度化した電解鉄を用いて「鉄合金の粒界結合力の研究」を進めた。しかし、電解鉄の純度向上に伴い鉄の粒界結合力が向上したため粒界破断が容易に起こり難くなり、劈開破断が支配的となった。その結果、粒界脆化の研究は目的を達成することが不可能になり断念した。

本格的に、本来の性質を有する鉄の発掘法の開発に取り組んだ。1996年度、JST CRESTに「高純度ベースメタルの科学」が採択され、本来の性質を有する鉄の発掘に挑戦した。超高真空技術を駆使して到達圧力 5×10^{-8} Pa以下の溶

解装置を設計試作し、10 kgの超高純度電解鉄を水冷銅ルツボに装填し、超高真空中で熔融精錬して超高純度鉄の溶製に成功した。溶製した超高純度鉄(表2のUHP-Iron)は、34種の不純物元素について極微量定量し純度99.9989%以上であることが判明し、特異な性質を有することも分かった。

2001年、NEDO NanoTechプログラム「ナノメタル技術」プロジェクトに採択され、超高純度鉄の溶製、不純物元素の定量、鉄及び鉄合金本来の性質の解明などの研究を進めた。超高純度鉄(図1)を超高真空精錬して溶製し、含まれる64種の不純物元素について定量下限0.1 ppm(100 ng/g)以下という極微量定量によりその純度決定に挑戦した。その定量法は「超高純度ベースメタル国際会議」の場で、特別に微量定量用標準試料を試作して国際ラウンドロビン試験を進め検討した。その結果、溶製した超高純度鉄は純度99.9996%、不確かさ $\pm 0.0003\%$ の標準物質(Abiko NanoMetal)として、2011年に独国BAMのCOMAR⁽⁶⁾及び日本NITE⁽⁷⁾のRMinfoのデータベースに登録された。なお、超高純度鉄中に0.1 mass ppm以上含まれる不純物元素量は表2の如くであり、64種の不純物元素総量は3.822 mass ppm未満という世界最高純度の鉄であると決定された。また、Oの定量値は定量試料表面に形成した酸化被膜中のO量を含んだ値である。表面被膜をArスパッターするとO量1.0~1.5 mass ppmが減少した。このことから、実際の超高純度鉄中のO量は0.5 mass ppm以下であると推測された。

鉄本来の性質及び不純物元素の効果などについて探究した。一般に、溶製した純鉄及び鉄合金の凝固組織、塑性加工組織、熱処理組織などを観察することは常道であるが、例えば、純度99.999%(5N)級になると室温で塩酸と反応し難くなり凝固組織などを鮮明に観察できなくなる。この現象の機構や鉄のイオン化傾向などに関する詳細な検討が望まれる。鉄の再結晶挙動や機械的性質に及ぼす純度の効果を探究した。

表2 超高純度鉄の純度と不純物。

純度99.9996%, 不確かさ $\pm 0.0003\%$, 定量元素64種, 不純物元素総量 3.822 mass ppm					
0.1 mass ppm 以上含む不純 物元素量	O: 1.5 $\pm$ 0.5	H: 0.4 $\pm$ 0.3	N: 0.3 $\pm$ 0.1	S: 0.3 $\pm$ 0.1	
	C: 0.2 $\pm$ 0.1	Si: 0.21 $\pm$ 0.01	B: 0.2 $\pm$ 0.1	As: 0.2未満	

表1 電解鉄の超高純度化(単位はmass%, 純度3Nは99.9 mass%, 4.5Nは99.995 mass%)。

高純度電解鉄 [純度]	C%	N%	S%	O%	P%
1970年頃 [3N級]	0.003	0.003	0.003	0.030	0.002
1984年開発 [4N級]	0.002	0.0005	0.001	0.002	0.0001
1993年開発 [4.5N級]	≤ 0.0005	≤ 0.0005	≤ 0.0001	≤ 0.0005	≤ 0.0001



図1 超高純度鉄の10 kg インゴット。

4種の純鉄中の不純物元素34種の定量結果から、純度、冷間圧延後の再結晶温度、比較的多く含まれ15種の不純物元素量を表3に示した。Com-Ironは1990年頃の自動車用深絞り鉄、Lab-Ironは1970年頃の3N級電解鉄を溶解した純鉄、HP-Ironは1984年開発した4N級電解鉄を溶解した純鉄、UHP-Ironは1993年製の4.5N級電解鉄を1998年溶製した純鉄である。図2は4種の純鉄から平行部3mmの丸棒試験片を作り、高純度Ar中で973K×1.8ks熱処理を施し油中に落下冷却後、室温、 4.2×10^{-5} /sの歪速度で引張り試験をした結果である。Com-Ironの応力-歪曲線はTi, CrとC, N及びMnとSのような不純物元素同士が結合した影響を大きく受けたものである。Lab-Ironでは凍結されたC, Nによる約100MPaという大きな降伏応力低下が認められる。HP-Ironでは不純物元素が低減された効果及び比較的細かい結晶粒(平均180µm)の効果などによって降伏応力は32MPa、引張強度183MPa、伸び60%、絞り95%である。一方、UHP-Ironでは降伏応力22MPa、引張強度160MPaであり、伸びは結晶粒が大きい(平均1.5mm)のために約50%で破断した。UHP-Ironの引張り試験では極めて特異的な変形挙動を呈する。一般に、丸棒の純鉄を引張り試験する

表3 純鉄の純度、再結晶温度、不純物元素量(mass ppm)⁽⁸⁾。

	Com-Iron	Lab-Iron	HP-Iron	UHP-Iron
純度(%)	99.6	99.98	99.994	99.9989
再結晶温度(K)	673	773	873	973
Al	240	5.7	<0.4	<0.4
C	18.4	14.0	1.1	0.8
Co	24.5	25.4	<0.1	0.7
Cr	305	0.8	0.5	0.5
Cu	169	0.3	0.2	0.2
H	0.3	0.5	<0.1	<0.1
Mn	1577	9.59	<0.01	<0.01
Mo	14.6	0.2	<0.3	<0.3
N	21.8	3.3	1.6	0.9
Ni	200	38.7	<0.1	0.2
O	9.4	57.5	49.8	2.8
P	135	2	0.3	0.3
S	83.6	11.3	1.7	0.9
Si	106	10	1	1
Ti	781	7.2	<0.2	<0.2

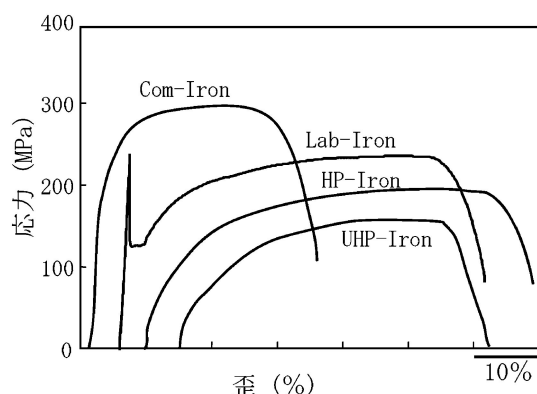


図2 室温における純鉄の応力-歪曲線(熱処理973K×1.8ks, 歪速度 4.2×10^{-5} /s)⁽⁸⁾。

と、図3(1)のLab-Ironのように丸棒のまま伸び、局部収縮を経て破断する。一方、UHP-Ironの引張り変形が進むにつれて、結晶は容易に方向に回転する。破断直前では図3(2)で見た方向は丸棒直径には何らの変化はないが、90度回転した方向から見ると、図3(3)のように丸棒が扁平になり、最後はナイフエッジ状となって破断する(絞り99%以上)。UHP-Ironの応力-歪曲線における加工硬化のステージは転位のタングリングやパイルアップに加えて、大きな結晶粒の回転に対する摩擦の因子も含まれている。なお、高純鉄の高温変形特性を調べた結果、興味ある鉄本来の塑性変形挙動と純度の効果が明らかになったが、詳細は次の機会にしたい。

純鉄の相変態に関するCの効果を研究した⁽¹⁾。筆者らは、1983年頃より特殊な微分干渉光学顕微鏡と加熱面積が約1mm²と太い焦点の電子銃を設計し、超高真空チャンバに装着した高温顕微鏡システムを開発し、純鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態挙動を観察することに成功した。図4は4.5N級純鉄にC量2~38mass ppm添加した合金の板状試験片(直径12mm, 厚さ0.2mm)を用い、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態界面の移動速度に及ぼす加熱速度の効果を測定した結果である。C量が少ないほど $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態界面の移動速度は大きな加熱速度依存性を呈する。ただ、C量が20mass ppm以上になると、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態界面の移動速度は加熱速度約50K/sを超えると一定になる。また、C量が50mass ppm以上になると、 α 相の結晶粒界などにC原子が偏析し集合している場所から γ 相の変態が始まり、C原子を取り込みながら γ 相への変態が進むことが観察された。このように、鉄に含まれる微量のCは $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態の界面移動速度に多大な効果を与える。また、Pなど他の不純物元素の効果も微量で複雑な効果があることが分かってきた。さらに多量のCを超高純度鉄に添加したFe-C合金のマartenサイト変態は興味深い現象が起こる。例えば、超高純度のFe-0.2%C合金を γ 相領域から水冷すると、高い強度と可塑性を合わせて有するマartenサイト組織となることが判明した。

高純度鉄を γ 相領域で熱間圧延した後、室温まで空冷した

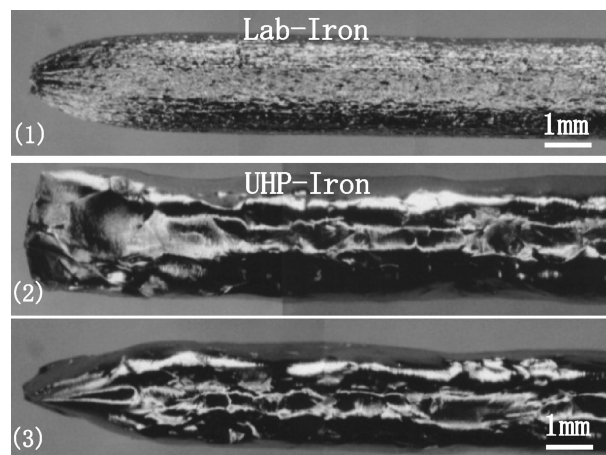


図3 室温において引張り試験で破断した丸棒純鉄Lab-Iron(1)およびUHP-Iron(2)と(3)⁽⁸⁾。

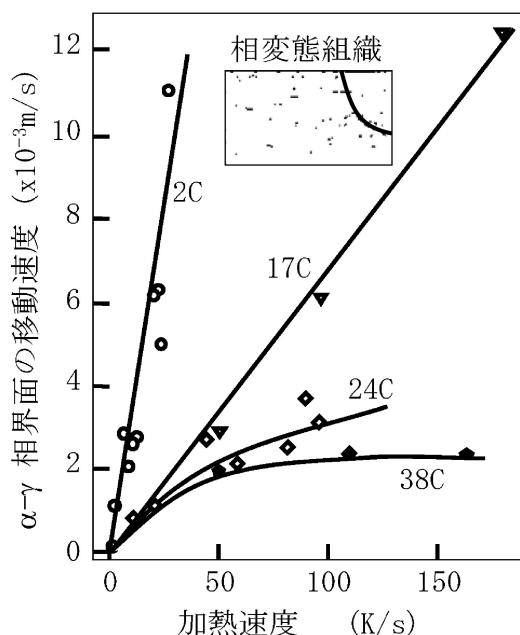


図4 α - γ 相界面の移動速度に及ぼす加熱速度と炭素濃度の影響⁽⁸⁾.

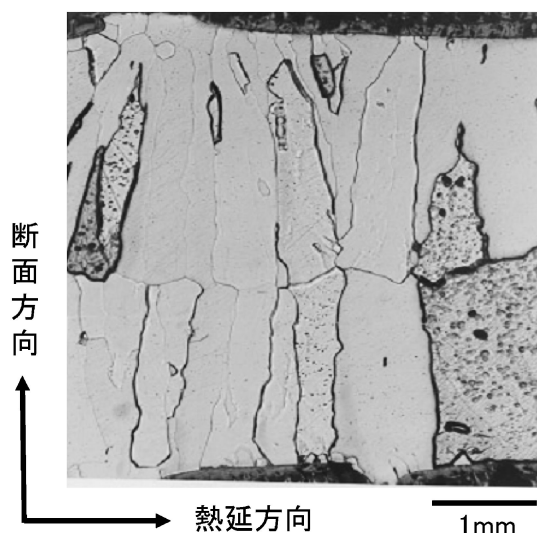


図5 γ -相領域で熱間圧延した高純度鉄の断面組織⁽⁸⁾.

組織は極めて興味深い。図5は、20 mm厚さの高純度鉄を1373 Kに加熱し、 γ 相領域で3パス(20→15→9→5 mm)熱間圧延後、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態を経て室温まで空冷した α 相の結晶成長をみた断面組織である。写真の横方向は圧延方向であり、上部面及び下部面は圧延機のロールに接した面である。高純度鉄の γ 相結晶は熱間圧延で断面方向に力を受け変形し、空冷され1183 Kで α 相へ変態する。変態時に α 相は膨張し、発生した変態歪エネルギーも加算されて α 相は断面方向に成長し、極めて興味ある方向性の強い組織を呈する。

(2) Fe-Cr 系合金の研究

19世紀後半フェライト組織をもつFe-Cr基ステンレス鋼が考案されたが、激しい脆化が起こる可塑性の低い鋼であった。その原因は、多量に含まれる不純物元素の影響によると

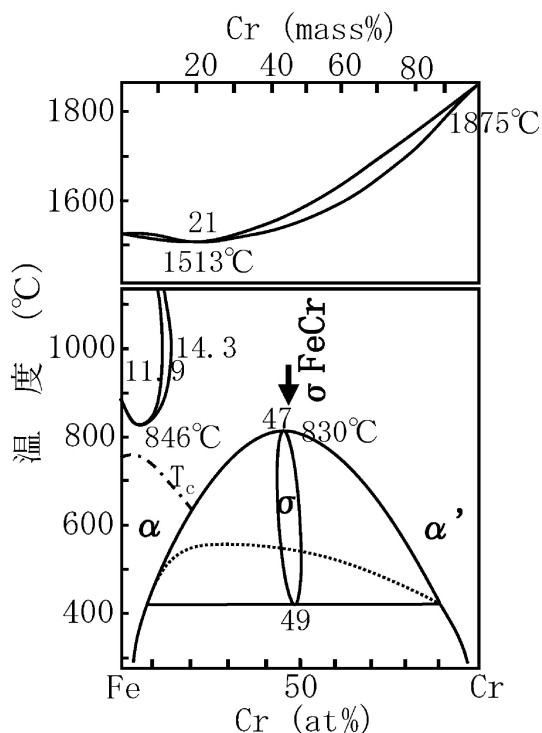


図6 Fe-Cr 系合金の平衡状態図。

されたが、容易に性質の改善には至らなかった。多くの研究の結果、1940年頃、Fe-Cr基ステンレス鋼は、図6で見られる σ 相析出やスピノーダル分解などに起因する著しい脆化が起こる鋼と刻印された。現在も、Fe-C鋼の厚板を実用化するには、特に、製造性などに多くの課題が山積している。例えば、実用化されたFe-Cr鋼のCr濃度は20%、特別な場合でも高々30%止まりである。一方、20世紀に入って、オーステナイト組織をもつFe-Cr-Ni基ステンレス鋼が開発され、製造性、成形性、耐食性に優れたステンレス鋼として実用化が進んだ。

一般に、汎用純度の高Cr濃度を含むFe-Cr鋼のインゴットは、冷却中に σ 相(図7)が析出して割れるほど脆い鋼として知られている。筆者らは、1980年代中頃からCr, Niの高純度化に取り組み、1990年からFe-Cr合金の超高純度化に挑戦し、弱点である激しい脆化の改善を図った。1992年には高純度化の技術開発が進み、冷間圧延が可能という高い可塑性を有するFe-50Cr合金の溶製に成功した⁽¹⁾⁽⁵⁾。その合金には、973 Kで5000 h以上時効しても σ 相析出は認められず α 相は安定であることが分かった。この結果、 σ 相の析出核は汎用純度合金に含まれている不純物元素が関与していることを意味するもので、Fe-Cr合金の実用化には極めて重要な結果である。図8は、Fe-50Cr合金を高純度化することで優れた製造性を有する革新的合金となる実例である。(1)は1573 K加熱し、マンネスマン型装置で加工した太さ約50 mmのシームレスパイプ、(2)は1573 Kで熱間鍛造し、機械加工によって試作したタービンブレードである。

高純度Fe-Cr合金の引張り特性は、Cr量の増加と共にどのように変化するか興味深い。筆者らはCr 10~70%と変化した高純度Fe-Cr合金を溶製し、機械的性質を明らかに

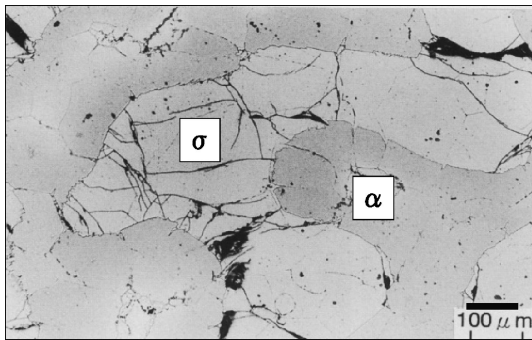


図7 低純度 Fe-50Cr 合金の α 相中に析出した σ 相.

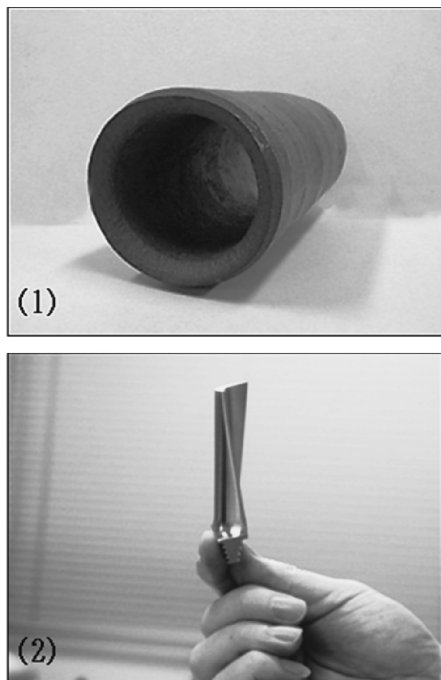


図8 高純度 Fe-50Cr 合金を用いて試作した(1)シームレスパイプと(2)タービンブレード.

した. 図9は, 溶体化した高純度 Fe-Cr 合金の降伏応力に及ぼす Cr 量の関係である. 例えば, Fe-70Cr 合金の降伏応力は, 室温で 950 MPa, 873 K で 750 MPa と高い. Fe-Cr 合金の引張り伸びは Cr 量に依存するが十分な可塑性を有することが分かった. 一方, 汎用純度 Fe-Cr 合金の衝撃特性は, Cr 量と共に脆化の一途を辿ることが知られている. 例えば, 汎用純度 Fe-20Cr 合金でも, 室温のシャルピー衝撃試験で容易に脆性破断する. しかし, 高純度化によって Fe-Cr 合金の衝撃特性は著しく向上する. 例えば, 図10は, 高純度 Fe-35Cr 合金を溶製し, 熱間鍛造, 冷間加工, 機械加工, 熱処理などを経て試作した試験片の室温シャルピー衝撃試験では, 試験片は“くの字”に曲げられただけで試験機ハンマーは止められた. 衝撃吸収エネルギー 400 J/cm² 以上と高く, 降伏応力 350 MPa, 引張り強度 450 MPa, 伸び 40%, 絞り 90%, という優れた機械的特性によって起こる興味深い現象である.

図11は, (1)試作した高純度 Fe-25Cr-3Al 合金及び(2)汎用 SUS430 の板を波板にプレス成形し, 海水に 1 年間侵食

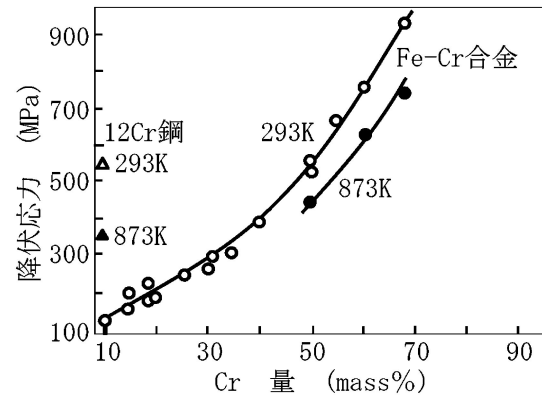


図9 高純度 Fe-Cr 合金の降伏応力に及ぼす Cr 量の効果.

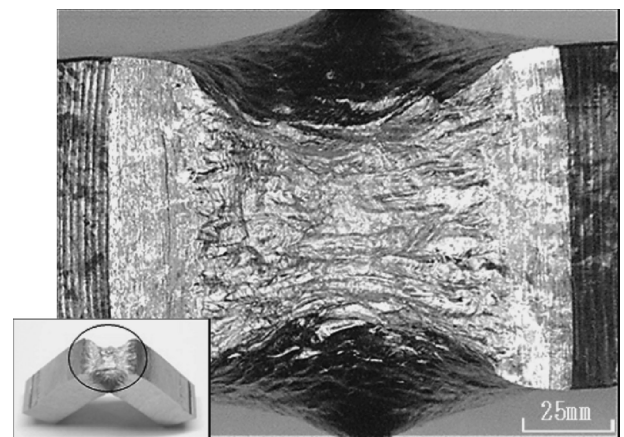


図10 室温でシャルピー衝撃試験した高純度 Fe-35Cr 合金の試験片.

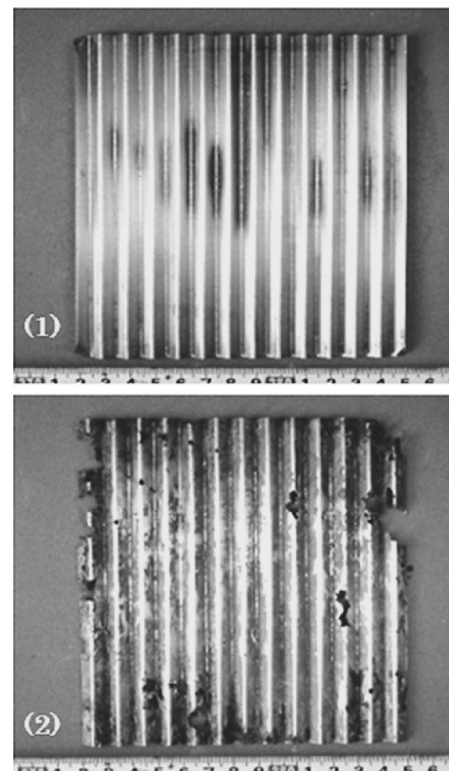
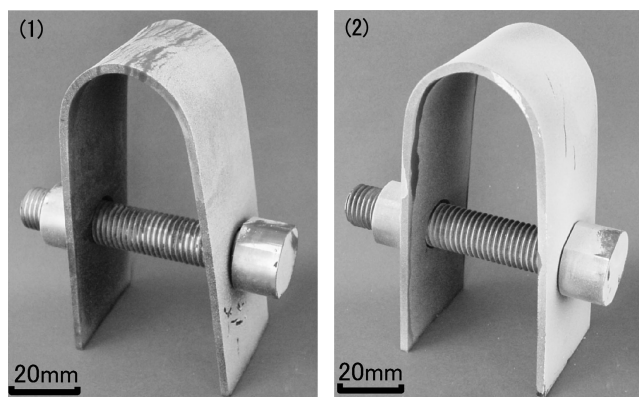


図11 耐海水腐食性(1)高純度 Fe-25Cr-3Al 合金と(2)SUS430.

して腐食性を調べた結果である。SUS430 の場合は局部酸化と孔食腐食が進み厚さ 0.5 mm の板を貫通した。しかし、試作合金は耐海水腐食性のみならず、鍛造性、圧延性、波型などの成形性にも優れていることが明らかになった。また、いずれの合金表面にも貝や海藻が付着していたが、ブラシで容易に取り除くことができた。

21世紀を迎え、我が国の発電プラントは応力腐食割れという大きな課題に直面した。一般に、耐応力腐食割れ特性に優れた金属材料は、特殊鋼や Ni を含まない Fe-Cr 基フェライト系ステンレス鋼が有望視されてきた。しかし、汎用純度の Fe-Cr 合金は激しい脆化が起ることから、過酷条件下での実用に耐えられない。筆者らは、高純度 Fe-Cr 系合金を溶製し、諸特性を大幅改善したうえで耐応力腐食割れ特性を調べた。図12は、その試験の一例で、汎用 SUS316L 及び高純度 Fe-30Cr 合金の板材を U 形に曲げ 573 K の 10% NaOH に 100 h 侵食した結果である。平板を U 形曲げた上部面は引張り応力が発生する。そのため、汎用 SUS316L の U 形曲げ上部面には応力腐食割れが生じ、インクの色付で多数の線として観察される。一方、同じ条件で試験した高純度 Fe-30%Cr 合金には全く応力腐食割れが発生していない。また、15~50%Cr を含む高純度 Fe-Cr 合金は、561 K における重水素付加の高温水素雰囲気における極低速引張り試験によって優れた耐応力腐食割れ特性が確かめられ、発電プラントに有望との道が開いた。図13は、厚さ 10 mm 板に X 開先を切り TIG 溶接性を調べた結果である。溶接母材は(1)高純度 Fe-18Cr 合金、(2)は汎用 SUS430 (Fe-18Cr)であり、TIG 溶接棒は高純度 Fe-18Cr 合金で試作して用いた。高純度合金の TIG 溶接部の断面組織(1)から分かるように熱影響部が明確でない。溶接部の硬度試験では母材硬度とほとんど差がない。一方、SUS430 の溶接部断面組織(2)では溶接部近傍の熱影響部に異常組織が観察される。その部の硬度は母材より高く、延性などの性質も母材とは異なる。また、溶接した高純度合金及び SUS430 を 10 mm 幅に切断し、各溶接部の健全性を調べる目的で、溶接前後に熱処理を施すことなく U 形曲げ試験を行った。高純度合金は割れることなく U 形に曲げることができたが SUS430 は破断した。この TIG 溶接の結果は、高い安全性が求められるプラント開発にとって極めて重要な朗報となった。

比較的 Cr 量の少ない汎用 SUS430 は主に薄板材として利用されてきた。その程度の Cr 量を含む Fe-Cr 合金は高純度化によって、厚板材として実用化が進むだろうか。筆者らは、トン級高純度 Fe-20Cr 系合金の大型インゴットを溶製し製造性などの研究に取り組んだ。その結果、熱間鍛造や機械加工の製造性をはじめさまざまな特性は極めて良好であることが判明し、この実験研究から構造用材料として実用化の道を開くことができた。すなわち、今日まで、製造性や脆化など多くの課題をもつ汎用純度の Fe-Cr 基フェライト系ステンレス鋼は、高純度化によって「割れない、朽ちない、接合自在」という飛躍的特性の革新的ステンレス合金となることが判明した。また、Fe-Cr 合金は、高価な Ni 添加がないためオーステナイト系ステンレス合金より安価であり、熱膨



(1) 汎用 SUS316L (2) 高純度 Fe-30Cr 合金

図12 汎用 SUS316L および高純度 Fe-30Cr 合金の応力腐食割れ特性 (573 K, 10%NaOH 中 100 h 浸食) に及ぼす Cr 量の効果。

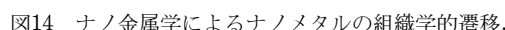


図13 TIG 溶接部の断面組織 (1) 高純度 Fe-18Cr 合金および (2) 汎用 SUS430。

張係数が小さく、熱伝導度が大きいことから温度差からストレスが生じる大型プラントの現場では、将来、大変有利な金属材料として実用されるであろう。

3. ナノ金属学の提唱から実用化研究へ

何故、金属の超高純度化で飛躍的特性が発現するのか。結論を言えば、人類は、今日まで含まれる不純物元素の真の効果を解明できないまま着実に性能を向上した金属を利用してきた。金属の精錬技術の発展に応じて金属学は進歩したが、それらの発展は飽和状態になった。



265