物質・材料の極微小領域の素機能の計測・評価・制御に関する研究

基盤研究
計測解析研究部
古屋一夫，石川信博，福田芳雄，A. Kuprin*，
田中美代子，斎藤鉄哉
表面界面制御研究部
池田省三，小口信行
平成4年度～平成5年度

要　約

物質中における組成や構造のミクロで急峻な変化や不連続性を利用して機能の発現を行ったり，不均一系，多数系の中に局在する特定の微小部分の機能をマクロに引き出して利用しようとする材料開発が活発に行われている。このため材料の極微小領域の組成・構造の空間的な不連続性や特異性をそのままの形態で観察・分析し，かつその部分の基礎物性を直接計測・評価することが極めて重要な研究課題となっている。本研究では半導体微細構造の持つ特異な電気的性質とミクロ構造・組成を関連づける研究の一貫として，多孔質構造のSi膜を陽極化成で製作し，発光特性と原子レベルの微結晶構造の関連を調べた。また，半導体等の微細加工の過程とそれにともなうミクロ組織変化の観察を目的として前期において開発・製作した集束イオン注入・透過型電子顕微鏡を活用するために，SiのTEM薄膜上へのSiシリサイドのエピタキシャル成長を行い，平面TEM観察から膜質の評価を行った。

多孔質Siのミクロ組織に関する研究では，SEMとTEMの結果から深さ方向に極めて不均一な樹状構造とその周辺に生成した高密度の5～30nmのSi微結晶，さらにそれらを取り囲む非晶質層が観察された。ArイオンエッチングによるPL強度の深さ方向依存性では作成条件を変化させても表面層を削り落とすとPL強度は急激に減少した。水素イオン照射による多孔質SiのPLスペクトルの変化は，1dpaに対応する照射量でPL強度の飽和が起き，Si結晶原子のはじき出しによる移動と一致し，Si微結晶が重要な役割を果たしていることがわかった。

TEM内FIB照射実験を目的としたNi/Si二層膜の作製では，(100)方位の試料では不均一なシリサイド成長を起こし，エピタキシャル成長しなかった。またSi(111)薄膜では300°Cで蒸着し，その後400°Cで熱処理すると比較的良好なエピタキシャル膜が得られた。

1　緒　言

10^{-9}mから10^{-6}の微小領域は物質の機能の発現単位であり，これらが質・量的にマクロに現れることにより材料として利用されている。この様な極微小領域は孤立した物質として存在することは不可能であり，通常安定な母相物質中に埋め込まれたり，あるいは基板物質表面に吸着・蒸着されたりして使用されるため，不均一系固有の境界・界面に起因した多くの問題を発生させる。特に電子材料における界面は，電子の閉じ込め効果のような有用な現象を発生させる反面，電圧障壁を形成するなどデバイス製作上問題となり続けている。機能材料の創製や性能向上は，換言すれば局所的に分布する微小領域の素機能を直接制御する技術の開発を意味し，サブミクロンサイズでの物質・材料の操作と計測・評価が不可欠である。

半導体微細構造の作製は，現在物理蒸着法(MBE，CVD等）と光・ビーム微細加工技術を組み合わせて活発に行われている[1-4]。しかし微細加工された局所領域やその界面の構造・組成と物性の関係は，対象領域がサブミクロン以下であるため，必ずしも十分に研究されているとはいえない[5]。一方，近年多孔質構造を利用した微細粒子の作製がその手法の簡便さから注目を集め，Si等の陽極酸化によるナノ粒子の作製が試みられている[6-7]。しかしここでも電子状態の変化に起因した発光特性の変化をミクロ構造・組成の変化と関連づけることは成功していない。

以上の見地から本研究では，まず陽極酸化で作製した多孔質Siを取り上げ，間接遷移型の半導体でありながら，室温において可視光領域に強い発光を示す特異な性質と，ミクロ構造・組成，特に多孔質層内部に含まれるSi微結晶との関係を調べた。

*STAフェローシップ研究員

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

次に前年度までに開発・製作した集束イオン注入・透過型電子顕微鏡（FIB/TEM）を活用するために，Si の TEM 薄膜上への Ni シリサイドのエピタキシャル成長を行い，平面 TEM 観察から膜質の評価を行った。

2　陽極化成で作製した多孔質 Si からの発光とミクロ組織の観察

2．1　はじめに

多孔質 Si は，間接遷移半導体であるにもかかわらず室温可視発光するという性質のため，“光る Si”として近年大変な注目を集めている。多孔質 Si は一般にフッ酸水溶液中で陽極酸化して作製される。数 nm サイズの微粒子から構成され，その粒径及び表面の状態により発光特性が大きく変化する。作製条件や作製後の処理条件により，発光強度，安定性も変わる[7]。

発光のメカニズムについて，多孔質領域に生成した Si 微結晶内での電子の閉じ込め効果とそれによるバンド構造の変化や，陽極化成時に含有された水素，酸素との関係が論じられているが，完全には明らかにされていない。本研究では作製した多孔質層の深さ方向のミクロ組織分布，特に Si の結晶性と発光の関係について調べた。

2．2　実験方法

試料には低抵抗（5 Ω･m）のＰ型のウエハを用い，48% HF：エタノール＝１：１の水溶液中で最大3500A/m²で最大60秒間，室温において陽極化成し，最大15μ m の多孔質層を表面に形成した。PL 測定は457.8nm の Ar レーザを励起光として室温で行った。多孔質層内での深さ方向の発光特性変化は 3 keV の Ar イオンエッチングを行いながら，間欠的に PL 測定して調べた。エッチング速度は10^{18}～10^{20}ions/m²s である。また多孔質内の Si 微結晶の役割を明かにするため，5～20keV の水素イオンを2.5×10^{18}ions/m²s で照射し，はじき出し損傷による構造変化と PL 強度の関連を調べた。さらにこれらの結果を表面の高分解能 TEM と断面ＳＥＭで観察結果と比較し，構造・組成と発光機構の関係を検討した。

2．3　実験結果と考察

2．3．1　多孔質 Si のミクロ組織とフォトルミネッセンスの関係

図１には作製条件を変化させた場合の代表的な多孔質 Si の PL スペクトルを示した。3 つの作製条件に付いて示した

表　本研究における Si の陽極化成条件と多孔質層の厚さ

グループ	陽極化成電流密度 mA/cm²	温度 ℃	多孔質層の厚さ μm
1	200	25	7.1
2	350	25	12.3
3	200	15	6.3

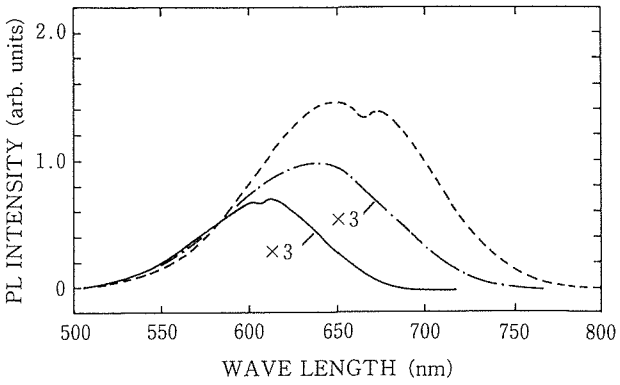


図１　作製条件を変化させた場合のＰ型の多孔質 Si のフォトルミネッセンス（PL）スペクトル
グループ１：……，グループ２：－－－－
グループ３：――――

が，どの場合もエッチング時間の増加に伴って PL 強度は増大した。グループ１は25℃，2000A/m²の電流密度で作製した場合である。電流密度を3500A/m²（グループ２）に増加したり，温度を15℃（グループ３）に低下したりすると PL 強度だけでなく，スペクトルの全体形状が変化することがわかる。ブロードな PL ピークの位置はクループ１では1.82～1.92eV にあり，グループ２では1.91～2.03eV，グループ３では2.00～2.07eV であった。図２と図３はグループ１～３のそれぞれの多孔質層表面と断面の SEM 観察結果である。作製条件の違いにより多孔質を形成する粒子の大きさ，その構造が著しく影響されている。粒子サイズの小さいグループ２が必ずしも PL 強度が大きくないことから，SEM で観察できるマクロなモルフォロジーを発光と直接関係づけることはできなかった。多孔質層内の組成分布を調べるため，断面を EDS 分析した例をグループ１の試料について図４に示した。陽極化成時にフッ酸溶液中から酸素や水素が進入することが知られているが，本実験でも多量の酸素の残留が検出された。作製条件に依存した酸素濃度分布の差が認められたが，半定量的な酸素濃度と PL 強度との対応はよくなかった。

さらに詳細な組織観察を行うため，グループ２の多孔質層の表面を保護したまま反対側の面から研磨する方法で TEM 試験片を作製し高分解能観察を行った。図５は多孔質層最表面の明視野像と SAD である。図５-ａでは左側エッジが最表面であり，右方向に次第に内部を観察することになる。最表面は非晶質層で覆われており，その直下に微細な粒子が高密度に分布していることがわかる。この部分の拡大写真（図５-ｂ）から，これらは結晶性の粒子であり，内部に双晶境界あるいは結晶粒界と思われる境界が多く存在することがわかった。また SAD（図５-ｃ）には中心部に非晶質層からのハローパターンと同時にランダムに配置した Si 微結晶からの反射と思われるリング状の回折が見られた。しかしこの反射から求められる面間隔は Si（200）より大きかった。

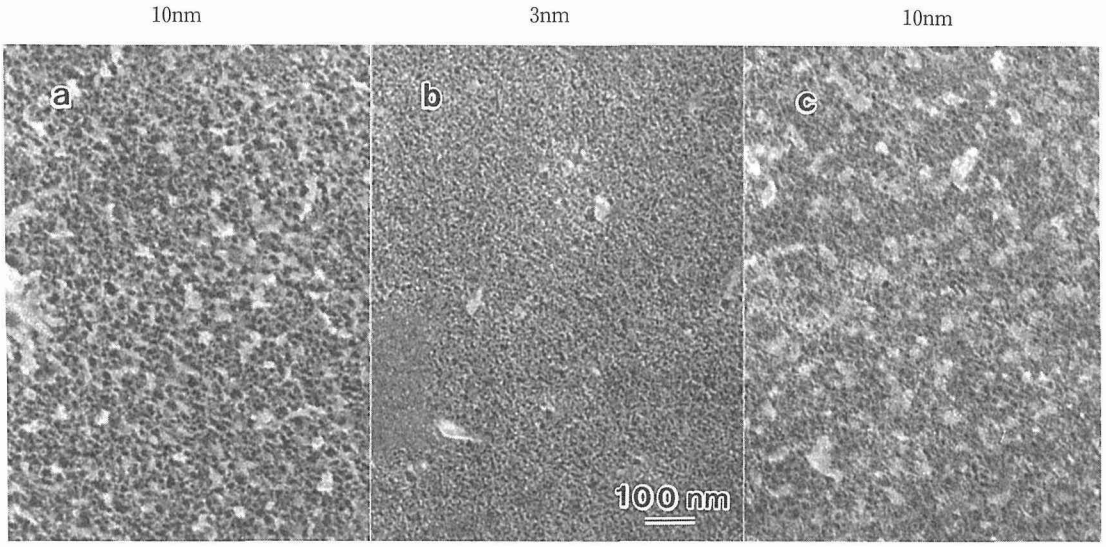


図2　電流密度と温度を制御して作製した多孔質 Si の表面の SEM 写真
a）グループ1，b）グループ2，c）グループ3

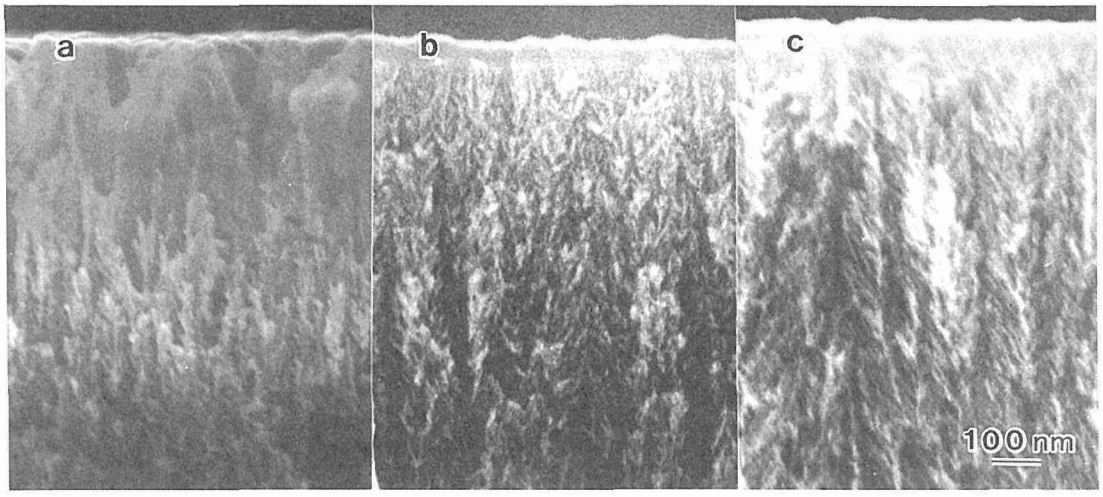


図3　電流密度と温度を制御して作製した多孔質 Si の断面の SEM 写真
a）グループ1，b）グループ2，c）グループ3

図5の微結晶集合体を400kV 透過型電子顕微鏡で高分解能観察した結果が図6である。Si 微結晶の大きさは5～30 nm 程度の様々な大きさで分布し，比較的大きな微結晶はさらに複雑な内部構造を持っていた。図6-bに示すように，1つの結晶の内部に数種類の方向の異なるフリンジが観察され，これらが単結晶ではなく，さらに小さな歪んだ微結晶からなっていることがわかった。これらの結果は Kanemitsu らの観察結果とよく一致し[8]，多孔質層からの発光がこれらの Si 微結晶に起因することを示唆していた。

2．3．2　多孔質 Si のフォトルミネッセンスの深さ方向依存性

多孔質 Si は厚さ方向に極めて不均一な構造を持つため発光する構造を同定することは難しい。そこでグループ2の多孔質 Si を Ar イオンスパッタし，表面を削り落としながら間欠的に PL スペクトル測定を行った。代表的なスペクトルの変化を図7に示した。Ar イオンの Si 中での飛程から，ほとんど全てがスパッタリングに寄与し注入を考慮する必要はないと思われる。PL のピーク強度は非照射時の強度との比で示してあるが，最初の短時間のエッチングで急激に減少し，その後回復した。エッチングの進行にともない多孔質層の厚さは減少するが，その間の PL スペクトルの形状に大きな変化はない。しかし多孔質層と Si 基板界面と思われる深さに達すると，低波長側に特徴的なピークを持つ形状に変化した。

図8はグループ2の多孔質 Si の PL ピーク強度とピーク波長をエッチング時間に対してプロットした図である。多

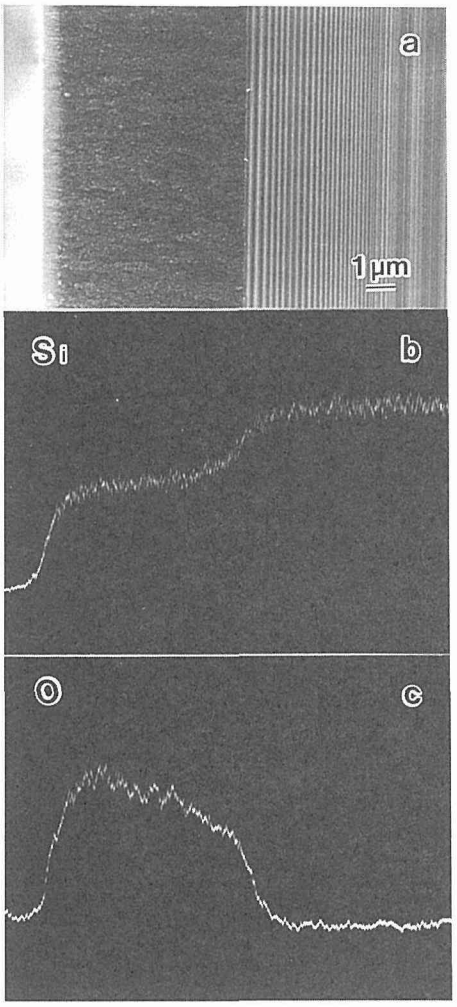


図4　グループ1の多孔質Siの断面のEDS分析結果

孔質層の最表面で急激にPL強度が低下し，その後回復している。Si基板界面での変化は図7における500nm付近での形状の異なったピークの出現に対応するものである。図9はSi基板界面までエッチングしたときのＳＥＭ像である。図9-aは完全に多孔質層を取り除いた状態であり，Si結晶上に陽極化成に起因すると思われる溝が観察される。図9-bとcはその直上の構造であり，非常に細かい気孔のネットワークが観察されている。これらはバルクの多孔質層の性質を反映するものではないが，陽極化成が多孔質層最先端部の電位の局在によるものであることを考えると興味深い。図10と図11にはグループ1と3の場合の結果を示したが，これらの場合エッチング初期のPL強度の急激な減少は観察されるものの，その後の回復は顕著ではなく，Si基板界面でも特徴的な変化は示さなかった。このことは多孔質層作製時に形成されるSi微結晶粒子のサイズ，密度分布が作製条件に強く依存することを示唆している。この様に多孔質Siからの発光は極めて構造敏感な現象であり，その構造が非晶質とSi微結晶から成っていることを考えるとSi微

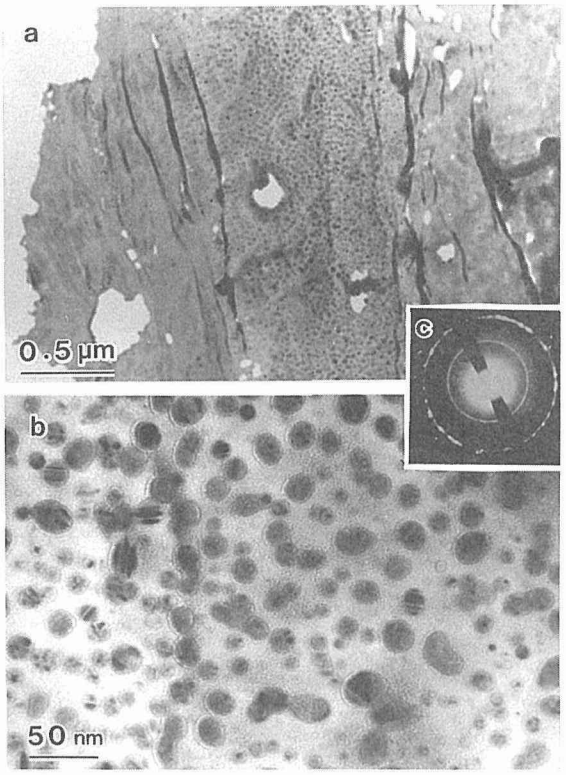


図5　多孔質Si表面近傍ミクロ組織のTEM観察結果
a）表面近傍，b）Si微結晶，c）SAD

結晶のサイズ，密度，内部構造，組成を制御することが極めて重要な課題であると考えられる。

2．3．3　多孔質Siのフォトルミネッセンスに及ぼす水素イオン照射の効果

多孔質Siの発光が内部のSi微結晶によるとすれば，その破壊によりPL強度は著しく減少するはずである。また，陽極化成時における水素，酸素の進入によるSi，H，Oの複合化合物によるとすれば，水素，酸素の添加によりPLスペクトルは大きく変化するはずである。一方イオン照射のはじき出し損傷により半導体結晶が非晶質化することは広く知られており，水素イオン照射によって微結晶破壊と水素添加の効果の両方が評価できる。

5～20keVのH^+を室温で多孔質層に照射すると光学的性質の指標となる色に変化が生じた。P型の多孔質層は照射前は光沢のある暗赤色であるのに対して，水素イオン照射後は光沢のない黒色に変化した。対応するPLスペクトルの変化を見ると，図12に示すように，ピーク強度のみが水素イオン照射量の増加に伴って単調に減少し，スペクトルの形状に大きな変化はなかった。このことは水素添加による効果より微結晶破壊の効果が大きいことを示唆している。図13は水素イオン照射後の断面SEM写真である。水素イオンのエネルギーを増大すると多孔質層内での飛程が増加するため，図中には照射深さに対応してはっきりとした変質

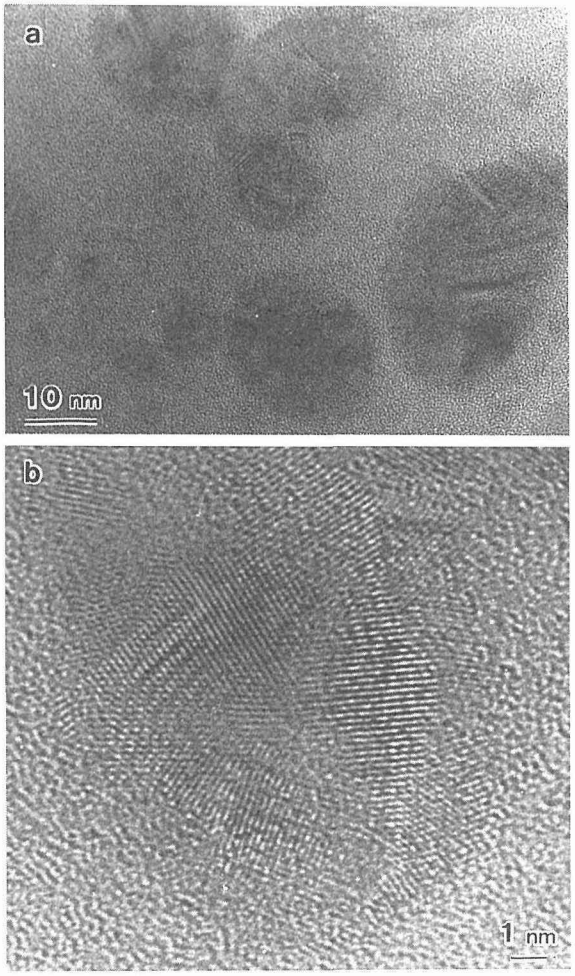


図6　多孔質 Si 中の微結晶の高分解能 TEM 観察結果

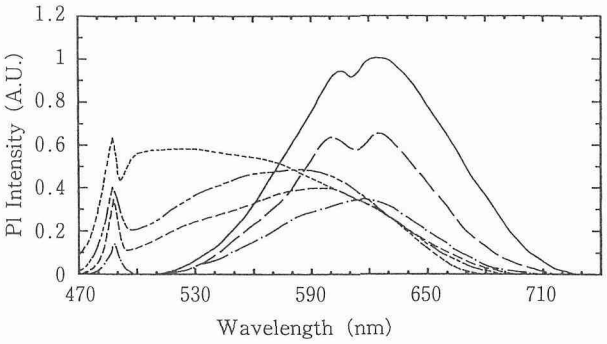


図7　Ar イオンエッチングによる多孔質 Si の PL スペクトルの変化　エッチング前：———，120秒：------，9時間：-----，9.5時間 --------，10時間：-------，10.5時間 ---------

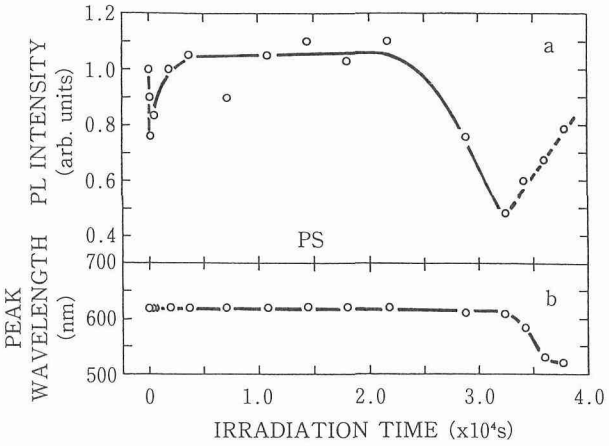


図8　グループ2の多孔質 Si の PL 最大強度(a)及びピーク波長(b)とエッチング時間の関係

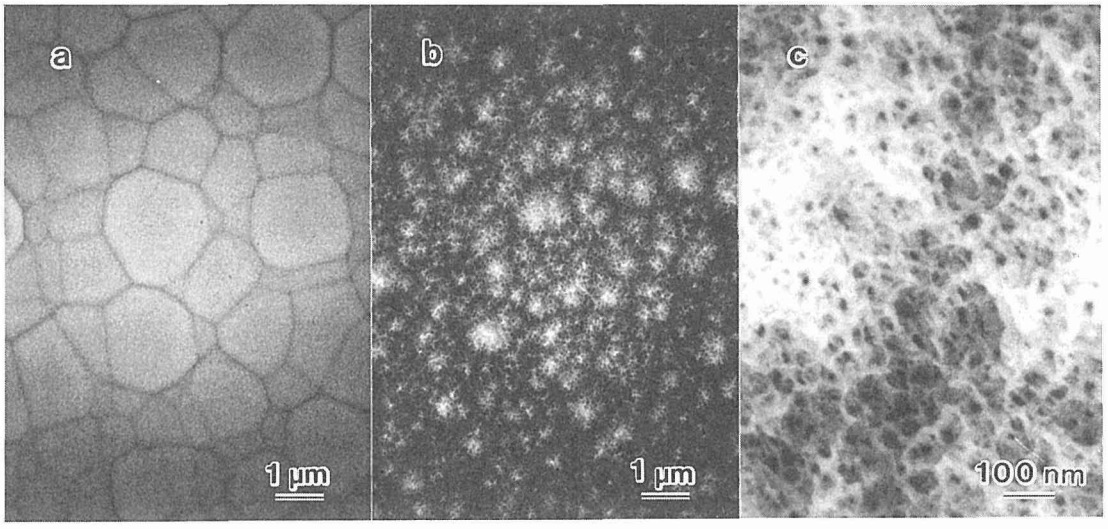


図9　基板界面までのエッチングしたときのグループ2の SEM 像

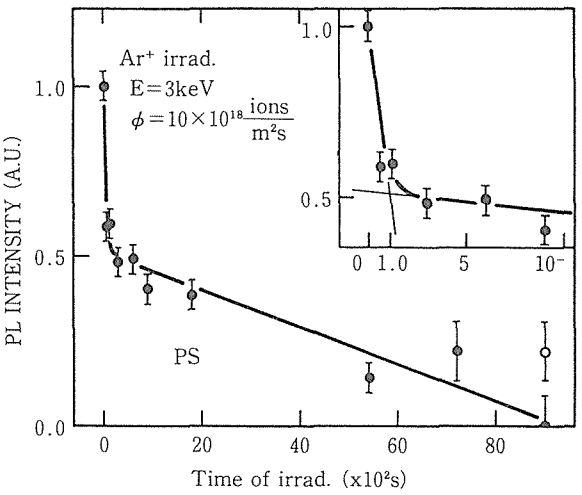


図10　グループ1の最大PL強度とエッチング時間の関係

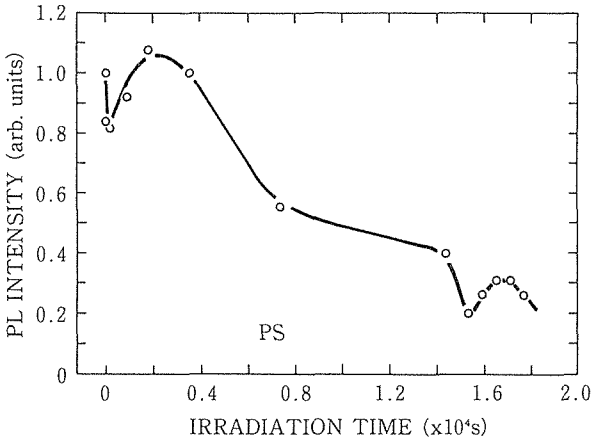


図11　グループ3の最大PL強度とエッチング時間の関係

領域が観察されている。図14は照射前のPL強度に対する相対変化を水素照射量の関数として示したものである。水素イオンのエネルギーに関係なく，照射量を増加するとPL強度は最初著しい減少を示す。その程度はエネルギーが大きいほど大きく，PL強度の減少が飽和する臨界線量は約1×10^{21}ions／m2であった。減少が飽和したPL強度に水素イオンエネルギーの依存性がある理由は，図13に示したように多孔質層内でのイオンの飛程の関係するものと考えられる。一方，TRIMコードを用いて計算した5～20keVのH^+のSi中での飛程とはじき出し損傷を深さの関数として図15に示した。単位面積にイオン1個当たりでのはじき出し損傷量は，計算した水素イオンエネルギーの範囲ではエネルギーに依らず約10^{-21}dpaである。従ってPL強度の飽和線量である1×10^{21}ions/m^2は約1dpaに対応し，全てのSi原子が照射によって平均的には1回格子位置からはじき出される線量であった。このことは多孔質層中，特に微結晶中でのSi原子の非熱的な移動とそれにともなう結晶構造の変化がPL強度の低下をもたらしていることを示している。

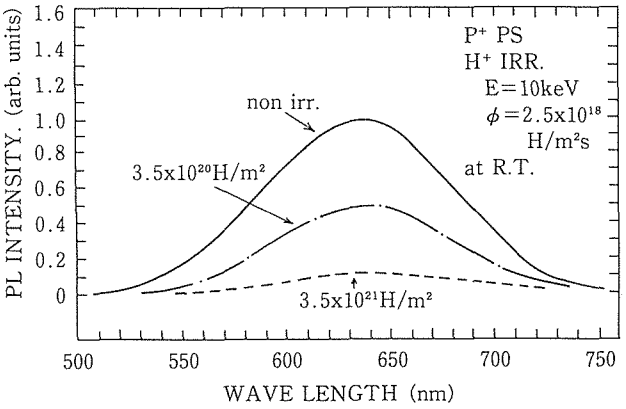


図12　多孔質SiのPLスペクトルと水素イオンの注入による影響

しかしながら，注入された水素の効果は以上の結果とは別に検討する必要がある。水素や酸素とSi原子の結合状態を評価する手法の1つであるFTIRの結果を図16に示した。多孔質層の厚さは約15μmであり，かつSi基板上に作製されているため反射モードで測定した。図中に大きく現れている振動は多孔質層の上下面による干渉である。この振幅に重畳してSi-O, O-Si-H, Si-H_2, Si-H_nの吸収ピークが観察されている。水素イオンを照射した場合の変化は，Si-OとO-Si-H吸収ピークの分離，Si-H_2吸収の減少，Si-H_n吸収の増大として現れ，注入された水素がSi, OとHの複合結合を分離する傾向にあることを示している。これらの効果はPLスペクトルに影響を与えると考えられるが，現時点では確認されていない。

3　Ni/Si-TEM二層薄膜の高精度蒸着装置による作製

3．1　はじめに

Si上にエピタキシャル成長した金属シリサイドはその界面構造と電気的な特性によって古くから研究されてきた。特にSi (111) 基板上に室温蒸着したNi薄膜は比較的低温の加熱でシリサイド膜を形成し，その作製方法に依存した電圧障壁となることが知られている[8-9]。この場合のエピタキシーの評価は一般には断面TEMにより行われているが，マクロな電気的性質を局所的な観察から評価することは必ずしも適切ではないと考えられる。

本研究ではFIB/TEMを使用する前段階として，Si-TEM薄膜上へのNiシリサイド形成と膜質の評価を行った。

3．2　実験方法

4式のKセル（最高1273K）とEBガン（容量：3 kW）を備え，到達真空度2×10^{-10}torr以下で1273Kまでの温度で真空蒸着できるMBE装置をTEM薄膜試料用に改造した。これを用いて，あらかじめTEM薄膜に研磨したSi(100)及び(111)を用いて，EBガンによるNiの蒸着を行った。試料上には約0.2mmのマスクを置き，薄膜のTEM可視領

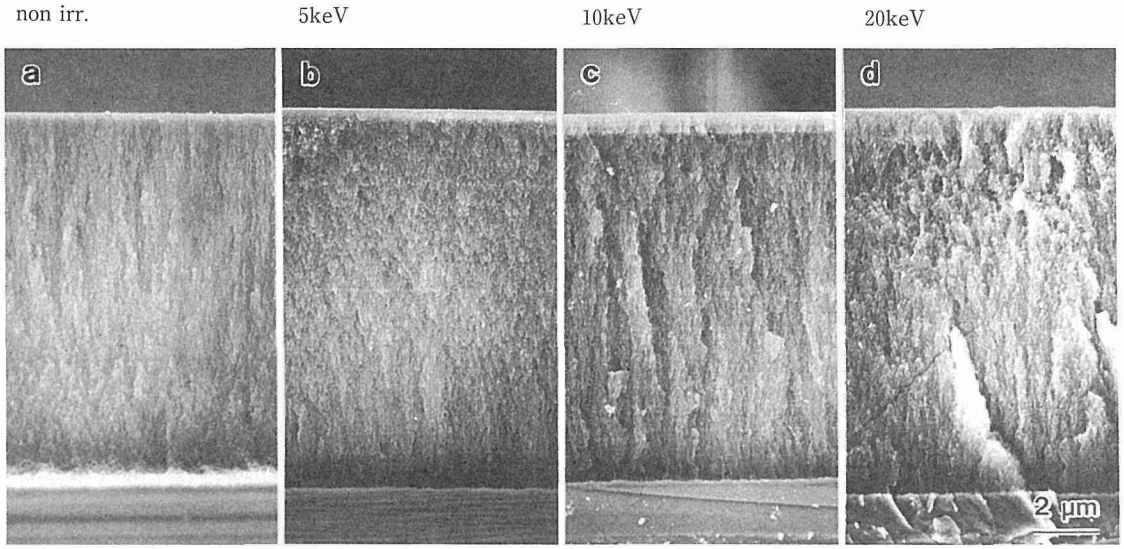


図13　水素イオン照射後の断面 SEM 写真

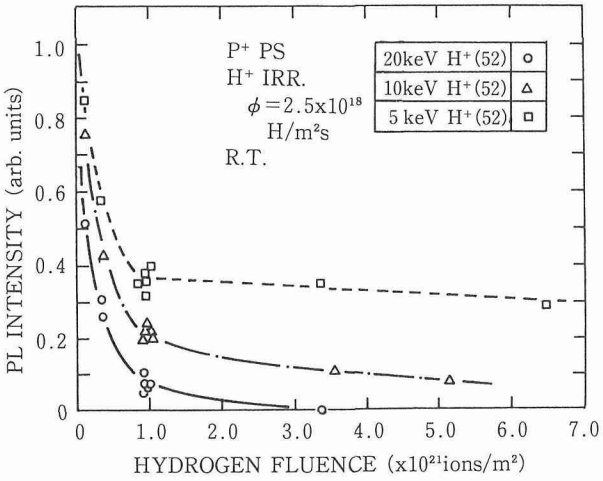


図14　PL 強度の水素照射量依存性

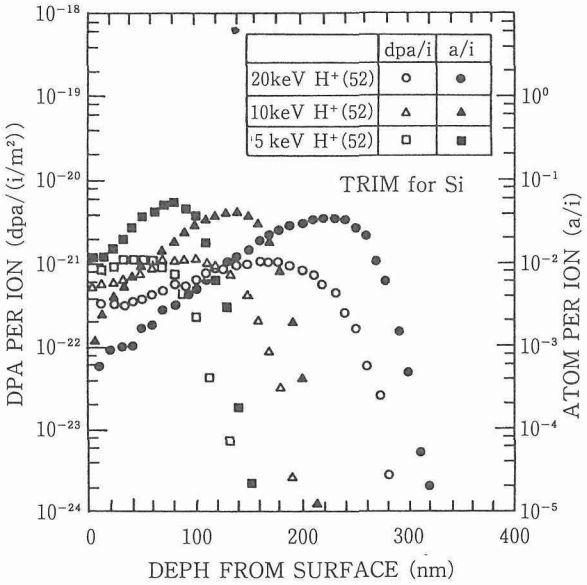


図15　水素イオンの Si イオン中での飛程及びはじき出し損傷と深さの関係

域に蒸着／未蒸着の境界が形成できるような配置とした。TEM 薄膜はイオンミリングで作製したため，1173K で一旦真空中加熱して表面の非晶質層を除去した後，室温～773/の温度で，0.01nm ／秒の速度で約3nm の厚みまで，蒸着を行った。またその後必要に応じて10^{-6}Pa の真空焼鈍炉で最高773K，最大 8 時間の熱処理を行った。作製した Ni/Si 二層膜は TEM 観察し，シリサイドの成長を観察した。

3．3　実験結果と考察

Si (100) の TEM 薄膜を真空中で1273K まで加熱し，表面の非晶質層を除去した状態でも TEM 観察に必要な薄膜領域は影響されないことがわかった。次に室温で Ni を約3 nm 蒸着すると，薄膜は非晶質状態で堆積していることが制限視野回折像から明かであった。この薄膜を573～873/の温度で30分加熱し，シリサイド形成を行った。673K 以上の温度では制限視野回折パターンに Si では禁制反射であるシリサイドの明確なスポットが現れ，エピタキシャル成長している可能性を示唆していた。しかし明視野観察すると，楔状のシリサイド結晶が膜厚の内部に局所成長し，表面には極薄いエピ膜が形成されているのが観察された。このような挙動は高温蒸着でも同様であった。

図17は，室温で Ni を3nm 蒸着後，加熱炉内で873K30分間熱処理を行った Si (100) の TEM 写真である。a）に Ni シリサイドと Si の界面の明視野像を示す。右側の領域の小さい四角形の一つ一つが Ni シリサイドであると思われる。b）はこのシリサイド部分の拡大像であるが，微小シリサイド間に隙間があり面内で完全に均一なエピタキシャル成長をしているのではないことがわかる。この部分の制限視

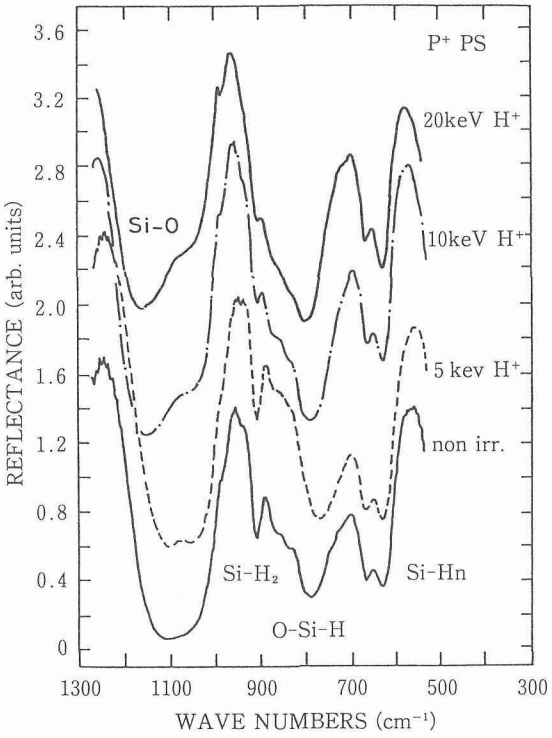


図16　水素イオン注入によるFTIRスペクトルの変化

野回折パターンには，四隅のSiの（022）反射の間にNiシリサイドの（020）反射が現れている[10]。

図18は，773KにおいてNiを3nm蒸着したSi（100）のTEM写真である。図17と同様に図18-aにシリサイド／Si界面，bにシリサイド部分の拡大写真を示した。この場合のシリサイドは楔型をしていて室温蒸着のものよりもさらに不均一で互いの楔型シリサイド間の距離は大きかった。またそれらの間には膜厚の薄いモザイク状の生成物が一面にみられたが，制限視野回折パターンは室温蒸着と同様であり，その構造や組成を同定することはできなかった。

Si（111）についても同様の実験を行ったところ，（100）の場合や薄膜でない通常の（111）バルク試料の場合[11-12]とは逆に，室温蒸着後加熱したものよりも高温蒸着したものの方が比較的均一なシリサイドを形成することがわかった。図19-a）に試料温度573KでNiを3nm蒸着したSi（111）のTEM写真を示す。多数のドメインがみられるもののシリサイドは試料全面に広がっており，SADパターンからこのときの組成はNi_2Siであると考えられた。この試料を673Kで8時間加熱したのが図19-c）である。面内にほぼ均一なシリサイドができている。d）のパターンよりこのときの組成は$NiSi_2$であると思われる[13]。

これらの結果は（100）方位の試料ではTEM薄膜の観察可能領域に真空蒸着で二層膜を作製することは装置技術上

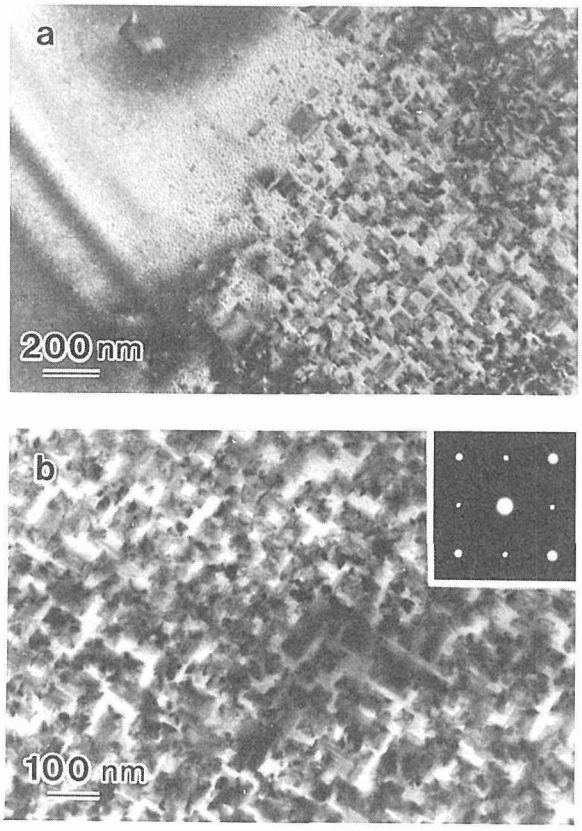


図17　室温蒸着後熱処理したシリサイドのTEM写真

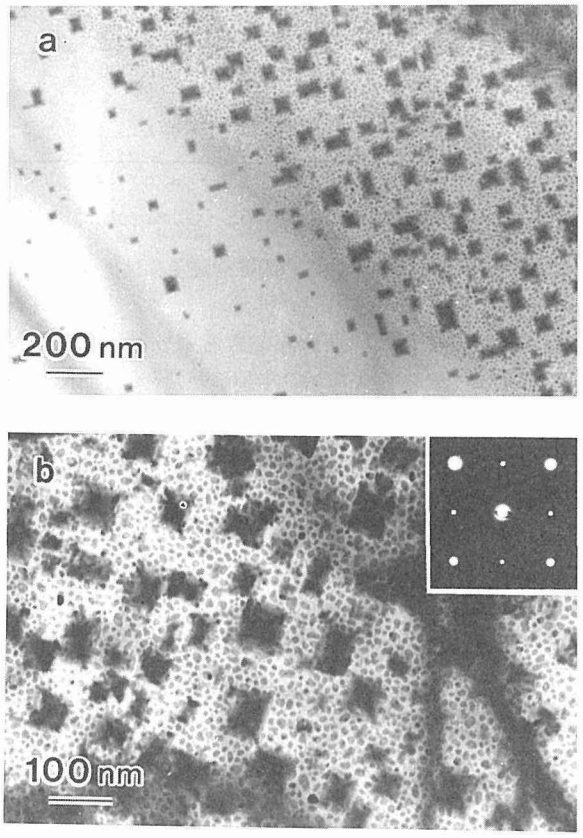


図18　高温蒸着したシリサイドのTEM写真

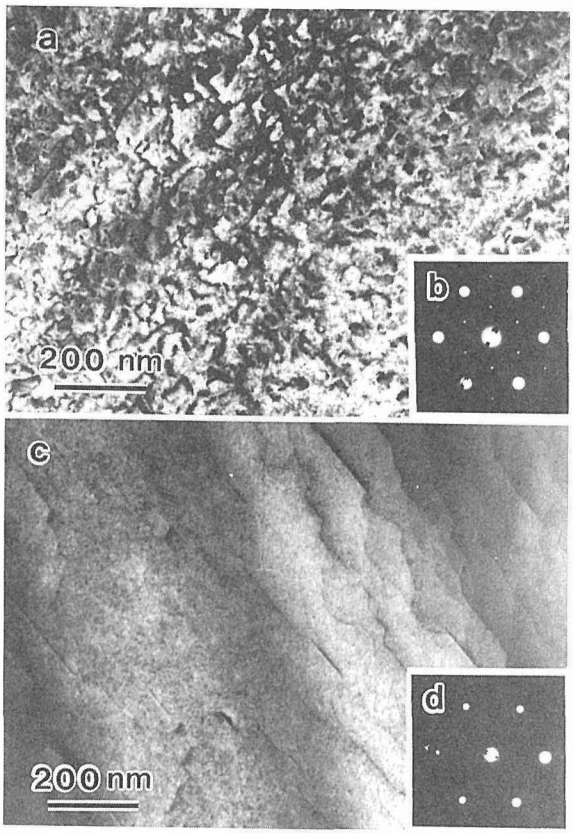


図19　Si（111）面上のシリサイドのTEM写真

可能であるが，エピタキシャル膜の作製には今後加熱時間，昇温速度などを最適化する必要があるということ，また(111)方位の試料ではTEM薄膜上へのエピタキシャル膜の作製は，通常の試料の場合と同様に可能であるということを示している。

4　結　　言

半導体微細構造の持つ特異な電気的性質とミクロ構造・組成を関連づける研究の一貫として，多孔質構造のSi膜を陽極化成で製作し，発光特性と原子レベルの微結晶構造の関連を調べた。また，これまでに開発・製作した集束イオン注入・透過型電子顕微鏡（FIB・TEM）を活用するために，SiのTEM薄膜上へのNiシリサイドのエピタキシャル成長を行い，平面TEM観察から膜質の評価を行った。得られた結果は次の通りである。

(1)　多孔質Siのミクロ組織に関する研究では，SEMとTEMの結果から深さ方向に極めて不均一な樹状構造とその周辺に生成した高密度のSi微結晶，さらにそれらを取り囲む非結晶質層が観察された。特に表面層は，非晶質と5～30 nmのSi微結晶で構成され，微結晶さらに小さな歪んだナノ結晶から成っていることがわかった。

(2)　多孔質Siの発光領域を決定するためArイオンエッチングによるPL強度の深さ方向依存性を調べると，作成条件を変化させても表面層を削り落とすとPL強度は急激に減少した。さらにエッチングを続けるとPL強度は作製条件に強く依存した変化を示したが，表面層を越えるPLシグナルは測定されなかった。

(3)　水素イオン照射による多孔質SiのPLスペクトルの変化では，1dpaに対応する照射量でPL強度の減少の飽和が起き，Si結晶原子のはじき出しによる移動と一致し，Si微結晶が重要な役割を果たしていることがわかった。

(4)　TEM内FIB照射実験を目的としたNi/Si二層膜の作製では，(100)方位の試料では蒸着後加熱でも高温蒸着でもバイモーダルな不均一にシリサイド成長を起こし，エピタキシャル成長していない。今後は加熱時間や昇温速度を最適化が必要である。Si(111)薄膜による実験では300°Cで蒸着し，その後400°Cで熱処理すると比較的良好なエピタキシャル膜が得られた。この方法は通常の場合とは異なっており，薄膜基板特有のものと考えられる。

参　考　文　献

1）J. Melngails, J. Vac. Sci. Technol., B5 (1987), 469.
2）S. Matsui, K. Mori, K. Saigo, T. Shiokawa, K. Toyoda and S. Namba, J. Vac. Sci. Technol., B4 (1986), 845.
3）J. Melngails, C. R. Musil, E. H. Stevens, M .Utlaut, E. M. Kellog, R. T. Post, M. W. Geis and R. W. Mountain, J. Vac. Sci. Technol., B4 (1986), 176.
4）L. Karapipers, I. Adesida, C. A. Lee and E. D. Wolf, J. Vac. Sci. Technol., 19 (1981), 1259.
5）H. Yamaguchi, A. Shimase, S. Haraichi and T. Miyauchi, J. Vac. Sci. Technol., B3 (1985), 71.
6）L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990), 1046.
7）越田信樹，固体物理，27 (1992), 152.
8）Y. Kanemitsu, H.Uto, Y. Masumoto, T. Matsumoto, T. Futagi and H.Miura, Phys. Rev., B48 (1993), 2827.
9）R. T. Tung, Phys. Rev. Lett., 52 (1984), 461.
10）J. P. Sullivan, R. T. Tung and F. Schrey, J. Appl. Phys., 72 (1992), 478.
11）R. T. Tung, J. M. Gibson and J. M. Poate, Appl. Phys. Lett., 42 (1983), 888.
12）R. T. Tung, J. M. Gibson and J. M. Poate, Phys. Rev. Lett., 50 (1983), 429.
13）J. M. Gibson and J. L. Batstone, Surf. Science, 208 (1989), 317.

研　究　発　表

（口　頭）

1）陽極化成したSiのフォトルミネッセンスに及ぼす水素イオン注入の効果，古屋一夫，アレキサンダー・クプリン，石川信博，斎藤鉄哉：日本金属学会，1992年秋期大会.
2）Influence of Surface Ion Etching on the Photo-luminescence from Porous Silicon, A. Kuprin, 古屋一夫，斎藤鉄哉：日本金属学会，1992年秋期大会.

3）硬さ圧子により表面加工したGaAsのカソードルミネッセンス分光，古屋一夫，石川信博，福田芳雄，斎藤鉄哉：第53回応用物理学会学術講演会，(1992).
4）Influence of Ion Implantation and Etching on the Photoluminescence from Porous Silicon, A. Kuprin, N. Ishikawa, K. Furuya and T. Saito ： 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., (1993).
5）Focused Ion Beam Interface with 200 keV TEM for the In-Situ Observation of the Lithography of Semiconductor, K. Furuya, T. Saito, T. Hata and I. Yamada：13th Intern. Congress on Electron Microscopy, (1994).

（誌　上）

1）A. Kuprin, N. Ishikawa, K. Furuya and T. Saito： Proc. 3rd Japan Intern. SAMPE Symp., (1993), 976.
2）K. Furuya, T. Saito, T. Hata and I. Yamada ： Proc. 13 th Intern. Congress on Electron Microscopy, (1994), in press.

CCDカメラを利用した電子線回折強度の迅速・精密計測に関する基礎的研究

基礎研究
計測解析研究部
木本高義*，斎藤鉄哉，山内　泰
平成4年度

要　約

写真フィルムやイメージングプレートを使用する従来の方法では，電子線回折強度の精密測定やオンライン測定は不可能であった。本研究では，CCD撮像デバイスを透過型電子顕微鏡の撮像に用いることにより，電子線回折強度をオンラインでかつ精密計測するシステムの開発に成功した。さらに，開発した電子線回折強度のオンライン精密計測システムを用いて，Fe-Ni-Cr-Ti-C合金中のγ' (Ni_3Ti) 析出物の照射前後の電子線回折強度の測定を行い，照射誘起不規則化の定量的評価を行った。

1　緒　言

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて得られる電子線回折強度を精密にかつ迅速に測定できれば，物質の結晶構造や物性に関する基礎研究が著しく進展することが予想される。また，電子線回折強度の精密測定は，電子顕微鏡像解釈上の理論の基礎を与える電子線回折理論の検証を可能にし，電子顕微鏡像に関する基礎理論の発展をも促すものと期待される。

従来，TEMによって得られる電子線回折強度の測定は，写真フィルムに記録した後，写真フィルムの黒化度を測定する装置（ミクロフォトメータ）を用いて行われてきた。しかし，この方法では，測定に多大の時間を要するのみならず，検出可能な最大の電子線量と最小の電子線量との比率（ダイナミックレンジ）が約10-100と低いことやフィルムの黒化度と電子線強度が必ずしも比例しないことのために，電子線回折強度の精密測定は多くの場合不可能であった。写真フィルムの替わりに，最近開発された約4桁のダイナミックレンジを有するイメージングプレートを電子線回折強度の記録に用いる場合には，測定精度は向上するが，カメラ室からこれを取り出してからレーザー照射による読み取り操作を行う必要があるため，測定にはやはり多くの時間を要する。

本研究では，機械の眼として最近著しい進歩を遂げつつあるCCD（Charge Coupled Device）撮像デバイス[1),2)]をTEMの撮像に用いることにより，電子線回折強度をオンラインで精密計測できるシステムを開発することを目的とした。また，開発したシステムを用いて，Fe-Ni-Cr-Ti-C合金中に形成されたγ' (Ni_3Ti) 析出物の電子線回折強度の精密測定を行い，照射誘起不規則化に関する定量的検討を試みた。

2　「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」の開発

2．1　システム開発上の留意点

システムの設計・開発に当たっては，特に以下の点に留意し，それぞれ工夫を行った。

1）電子の個数に比例した個数の光子をCCDカメラの受光面に，画像の歪みを極力少なくして導く。
2）測定精度を上げるため，検出可能な電子線量の範囲をできるだけ大きくし，バックグランドノイズをできるだけ小さくする。
3）電子線量をある時間にわたって測定し，その蓄積線量をコンピュータに入力できるようにする。
4）TEMから発生するX線によるランダムな画像ノイズをできるだけ小さくする。

2．2　システム開発上の創意工夫

図1に開発した電子線回折強度のオンライン精密計測システムの概略図を示す。TEM（JEM-2010）によって得られる電子線回折像を形成する電子は厚さ約50 μmのYAGシンチレータ（$Y_3Al_5O_{12}$：Ce^{3+}）により光子に変換される。この光子は直径約6 μmの光ファイバーを束ねた光ファイバープレートを通過して，512×512の画素数を有するCCDカメラ（米国Photometrics社製）の受光面に到達し，光の強度に比例した量の電気信号に変換される。この電気信号はA/D変換後，コンピュータに入力され，解析結果はCRTおよびプリンターに出力される。CCD素子の受光面は13.8×13.8mmの正方形であり，YAGシンチレータは直径20 m

*現在：第1研究グループ

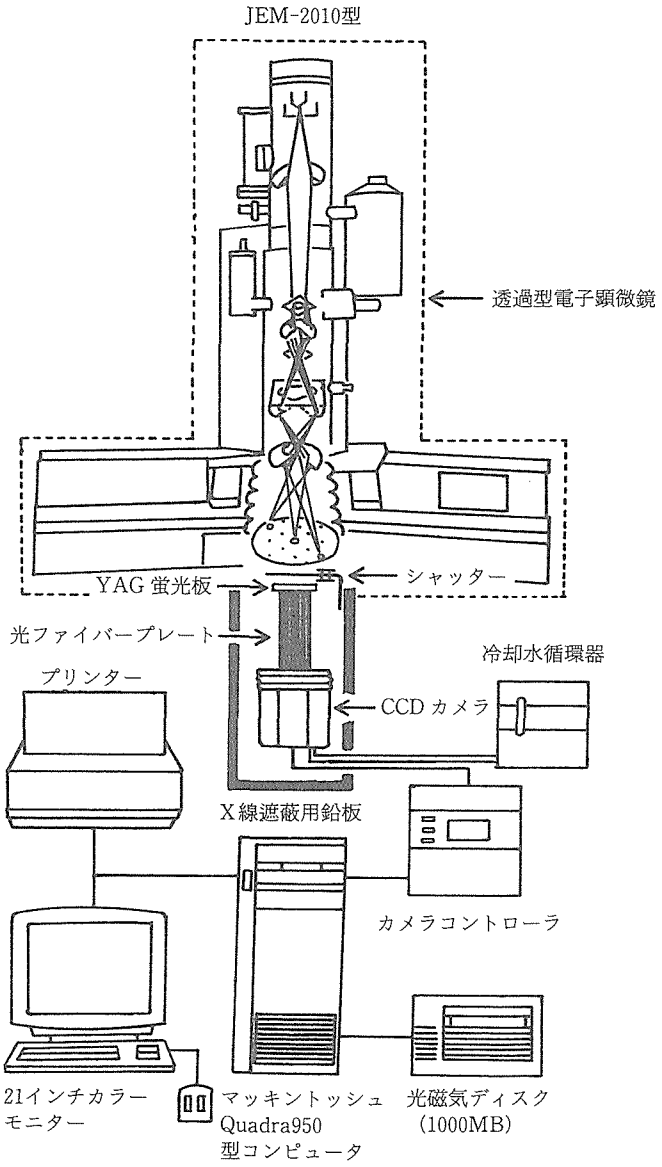


図1　「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」の概略図

mの円盤である。

装置開発に当たって上記の留意点に関連して，以下の工夫を行い，いずれも良好な結果を得た。

1）の点に関連して，電子線量に正比例した個数の光子を発生するYAGシンチレータを蛍光板として用いるとともに，蛍光板とCCDカメラとの間は画像の歪みの少ない光ファイバープレートを用いて結合することとした。(レンズカップリングでは，画像の歪みが大きくなる。)また，欠陥が最も少ないグレイド1のCCDカメラを用いることとした。

2）の点に関連して，CCDカメラとしては現在最も大きなダイナミックレンジを有するCCDカメラを用いるとともに，熱電子発生に起因する電気的ノイズを抑制するために，受光面を含めてカメラの電気的部位を電子冷却により，−42°Cにまで冷却した。また，電気的ノイズを低減するために最近開発されたMPP（Multi-pin Phase）モードと呼ばれる特殊なモードでの使用が可能なCCD素子を選んだ。電子冷却とMPPモードとによって，バックグランドノイズの原因となるCCDカメラの暗電流は0.8e^-/pixel/sec以下の非常に小さな値にすることができた。

3）の点に関連して，画像信号の時間的な蓄積が可能なスロースキャン型のCCDカメラを用いることとし，一定時間の画像信号を蓄積できる画像入力ソフトウェアーを選んだ。

4）の点に関連して，蛍光板とCCDカメラとを結ぶ光ファイバープレートの長さを10cmと長くし，TEMから発生するX線を光ファイバープレートにより吸収させることによって，CCDカメラに到達するX線量の低減を図った。

本研究において，世界で初めて開発に成功したこの「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」については，現在特許出願中である。

3　析出物の照射誘起不規則化の定量的評価への応用

3．1　研究目的

規則的な原子配列が中性子やイオンの照射によって乱される現象（照射誘起不規則化）については，いくつか報告されている[3)-6)]。合金中の析出物が規則相である場合にも同様な現象が生じ[7)]，耐照射材料開発上の重要課題のひとつとなっている。しかし，析出物の照射誘起不規則化に関する定量的評価はなされていない。これは，微小な析出物のみからの回折図形を得て，規則格子反射強度と基本格子反射強度の比を測定することによって達成できる。

電子線回折がX線回折や中性子回折に比べて特に優れている点は微小領域からの回折像が得られることにある。そこで，本研究で開発した「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」の特徴を活かして，Fe-Ni-Cr-Ti-C合金中に形成されたγ'(Ni_3Ti)析出物について照射誘起不規則化に関する定量的評価を試みた。

3．2　実験方法

Fe-25.18Ni-14.75Cr-0.95Ti-0.023C（wt,%）合金の溶体化処理材を600及び700°Cで8,000時間，650°Cで3,000及び8,000時間，真空封入した石英管中で熱処理を行った。その後150keVの水素イオンを650°Cで$7.5\times10^{22}H^+/m^2$照射し，5-7keVのAr^+イオンで表面層を500nm研磨し，30dpaの照射損傷領域をTEM観察した。

合金中に形成される照射前後の析出物からの電子線回折図形についての回折強度の測定は，比較的大きなγ'(Ni_3Ti)析出物が観察される650°Cで8,000時間の時効材と700°Cで8,000時間の時効材とについて行った。回折図形は直径80nmの収束電子ビームを用いた極微小領域電子線回折（Microdiffraction）で行い，γ'析出物の電子線回折強度の測定は「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」を用いて行った。電子線回折図形はすべて（001）方位に平行な

条件で，TEM のカメラ長を15-20cm と小さくして撮影した。

3．3　実験結果及び考察

写真に，水素イオン照射前後の結晶粒界近傍の TEM 組織写真を示す（写真ｄ）＆ｈ）のみスケールが異なる点に注意）。非照射試料では，結晶粒界近傍領域を除く粒内にγ'（Ni_3Ti）析出物が形成されている。この γ'析出物の大きさは600°Cで8000時間の時効材では5nm，650°Cで3000時間の時効材では12nm，650°Cで8000時間の時効材では19nm，700°Cで8000時間の時効材では約600nm であった。650°Cで時効後に水素イオン照射した試料では，結晶粒界近傍にボイドが選択的に形成されている（写真ｆ）＆ｇ））。また，700°Cで8,000時間の時効材を照射した試料では，結晶粒界近傍の広範な領域にボイドが形成されていた。（写真ｈ））

図２に700°Cで8,000時間の時効材中に形成された γ'析出物について，本研究で開発した「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」を用いて測定した例を示す。図２ａ）は，γ'析出物の暗視野像と微小領域電子線回折を行った領域（矢印で示す白いコントラスト）（両者を２重露出で撮影）を示す。図２ａ）から分かるように，粗大な γ'析出物はいくつかの小さなブロックが寄り集まって形成されている。図２ｂ）および３ｃ）は，「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」を用いてプリントした（001）電子回折図形および回折強度の２次元分布を示す。Ｌ１２型の結晶構造を有する γ'析出物では，（200），（220），……およびそれに等価な位置に基本格子反射を生じ，（100），（110），（120）……およびそれに等価な位置に規則格子反射を生ずる。

図３および**図４**はそれぞれ，700°Cで8,000時間時効した非照射材および照射材中の γ'析出物からの（001）電子回折図形の＜100＞及び＜110＞方向の強度プロファイルを示す。両図の比較から明かなように，非照射材に比べて照射材の方が，（100）および（110）の規則格子反射強度はいずれも著しく弱くなっている。これは，150keV の水素イオン照射による原子のはじき出しによって，γ'析出物を形成する Ni 原子と Ti 原子の規則的な原子配列が乱され，不規則化が生じたためと考えられる。**図５**は650°Cで8,000時間の時効を行った非照射材と照射材についての＜100＞方向の回折強度のプロファイルを比較して示す。非照射材で観測される（１００）の規則格子反射強度のピークは，700°Cで8,000時間の時効材から得られたピークに比べて著しく小さい（図５ａ））。これは，γ'析出物の直径19nm に比べて，極微小領域電子線回折に用いた収束電子ビームの直径80nm が大きく，γ'析出物以外の母相からの電子線回折の寄与が大きいためである。図５ｂ）に示されるように，照射材では（100）規則格子反射位置にピークは認められず，照射による不規則化

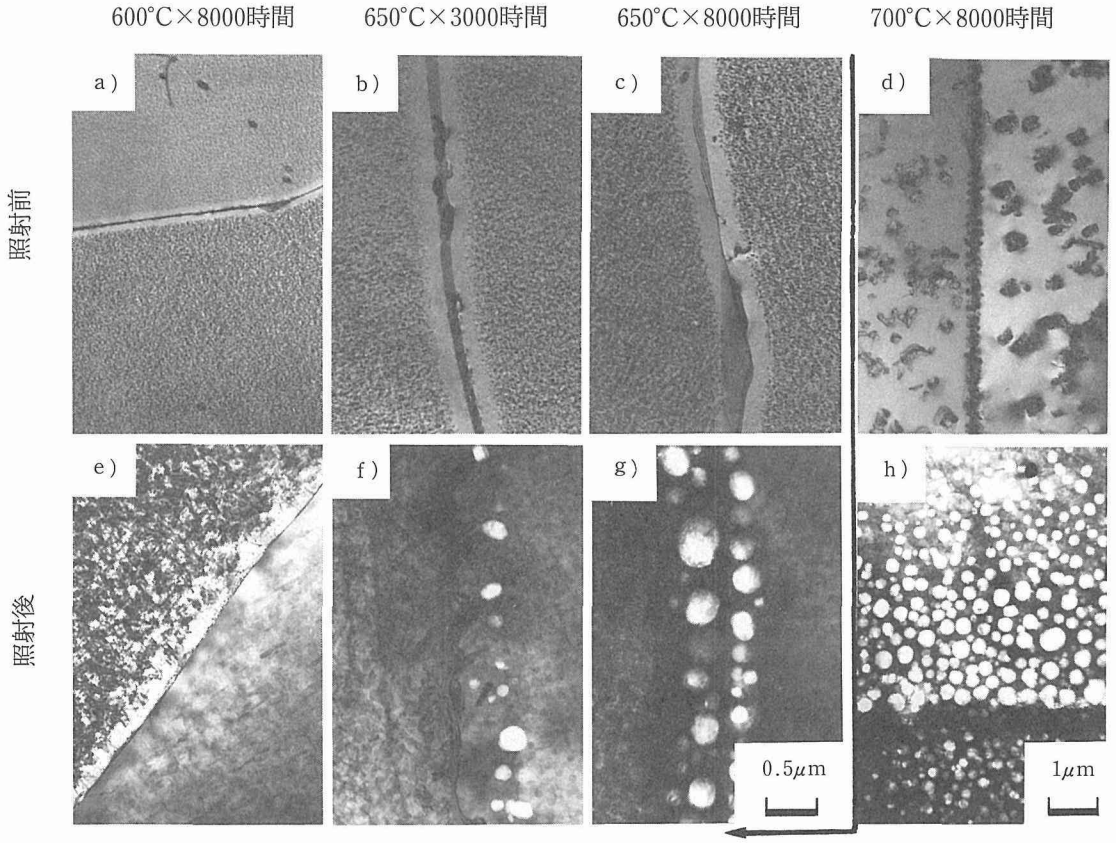


写真　Fe-25Ni-15Cr-0.95Ti-0.02C 合金の非照射(a)-ｄ)）及び照射試料(e)-h)）の粒界近傍の TEM 写真。
ａ）＆ｅ）600°C×8,000h，ｂ）＆ｆ）650°C×3,000h，ｃ）＆ｇ）650°C×8,000h，
ｄ）＆ｈ）700°C×8,000h

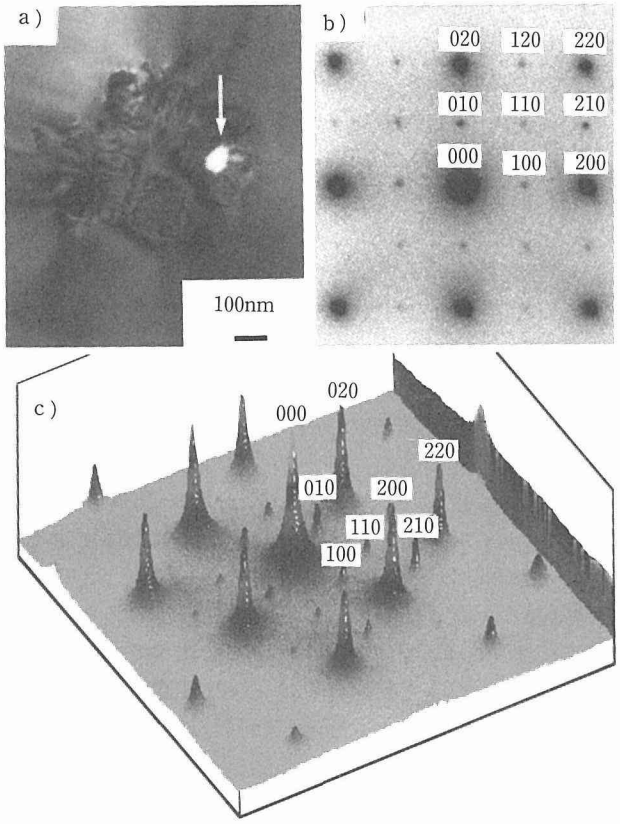


図２　a）γ'（Ni_3Ti）析出物の暗視野像と電子回折撮影領域（矢印），b）γ'析出物からの（001）電子回折図形のプリント，c）γ'析出物からの（001）電子回折図形における２次元強度分布

が生じたことは明かである。

γ'析出物はCu_3Auと同じ$L1_2$型の結晶構造を有する。仮に，電子線回折の多重散乱が無視できる（回折領域が非常に薄い（約10nm以下）場合にのみ成立）とすれば，長範囲規則度Sは次式から求められる[8]。

$$S^2 = (I_s/I_f)\ \frac{(3\ f_{Ni}+f_{Ti})^2}{(f_{Ni}-f_{Ti})^2} \qquad (1)$$

ここで，I_s，I_fはそれぞれ規則格子反射と基本格子反射の回折強度であり，f_{Ni}，f_{Ti}はそれぞれNiとTiの電子に対する原子散乱因子である。（1）式から，規則格子反射強度の基本格子反射強度に対する比から，規則度Sを導出することができる。実際には，試料の厚さは上記の運動学的取扱いが適用できるほどには薄くはなく，多重散乱の効果を取り入れた動力学的な回折理論[9),10)]に基づく回折強度計算を行うとともに，試料の膜厚を正確に測定して，I_sとI_fとの比から規則度の導出を行う必要がある。現段階では，動力学的理論に基づいた計算機プログラムの作成及び回折強度の計算を行うには至っていない。

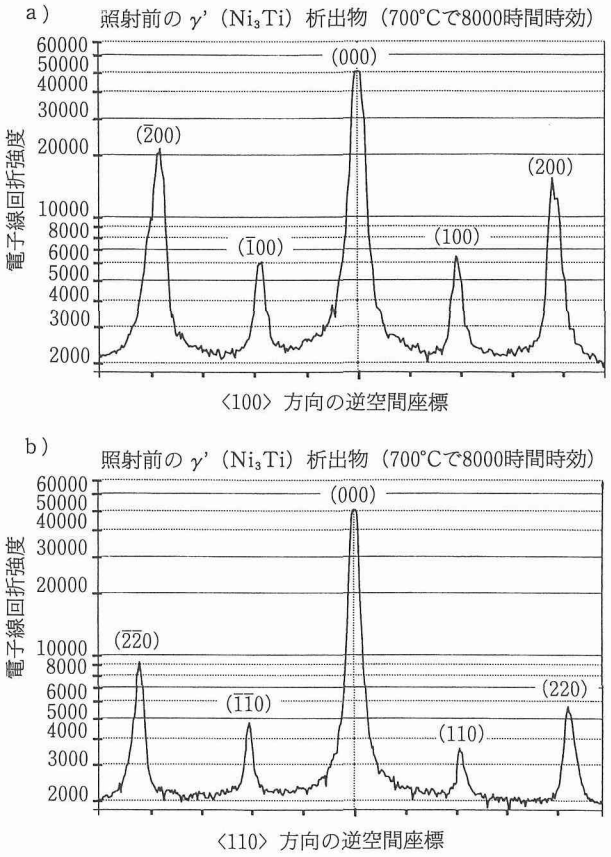


図３　700°Cで8,000時間時効した非照射材中のγ'析出物からの（001）電子回折図形の強度プロファイル。
a）〈100〉方向，b）〈110〉方向

4　結　　言

本研究において開発した「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」は，電子線回折強度を精密に測定できることが確認された（図２，４，５）。その最も大きな理由のひとつは，CCDカメラとしては最も大きなダイナミックレンジを有するCCDカメラを用いたことによる。また，熱電子に起因するノイズやTEMから発生するX線によるノイズを極力抑えるための特別な工夫を行ったことも測定精度を高める大きな要因となった。

開発したシステムの応用として，γ'析出物の照射誘起不規則化の定量的評価を試みたが，ほぼ予想通りの結果を得た。今後，X線や中性子回折ではなし得ない微小領域における規則的な原子配列の定量的評価に「電子線回折強度のオンライン精密計測システム」は威力を発揮し，諸物性と密接な関連を有する規則度のゆらぎや規則化の過程等に関する基礎的研究への応用が期待される。

これまで，原子レベルでの電子顕微鏡像を解釈するための理論の基礎を与える電子回折理論の実験的検証はなされていない。本研究で開発したシステムを用いるとこの電子

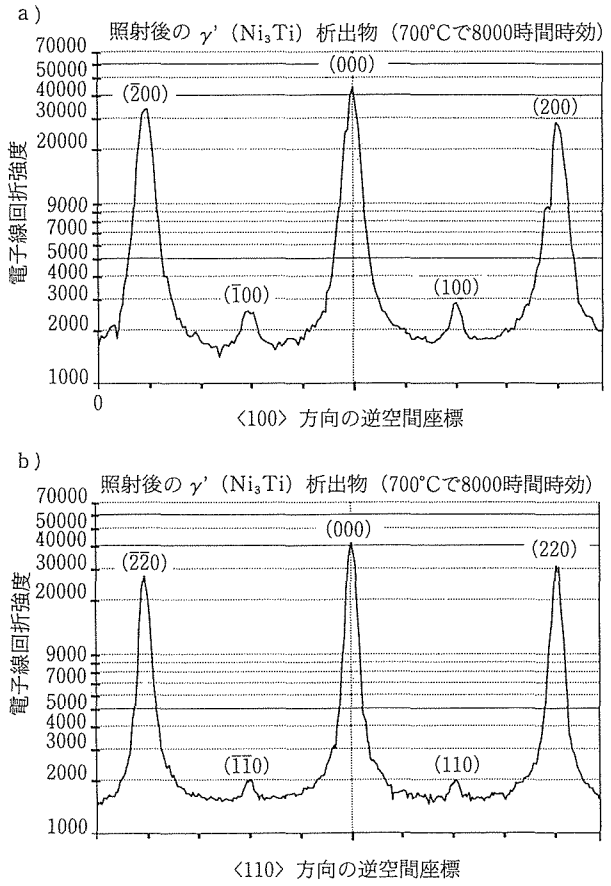


図4　700°Cで8,000時間時効した照射材中の γ'析出物からの (001) 電子回折図形の強度プロファイル
a) 〈100方向〉, b) 〈110〉方向

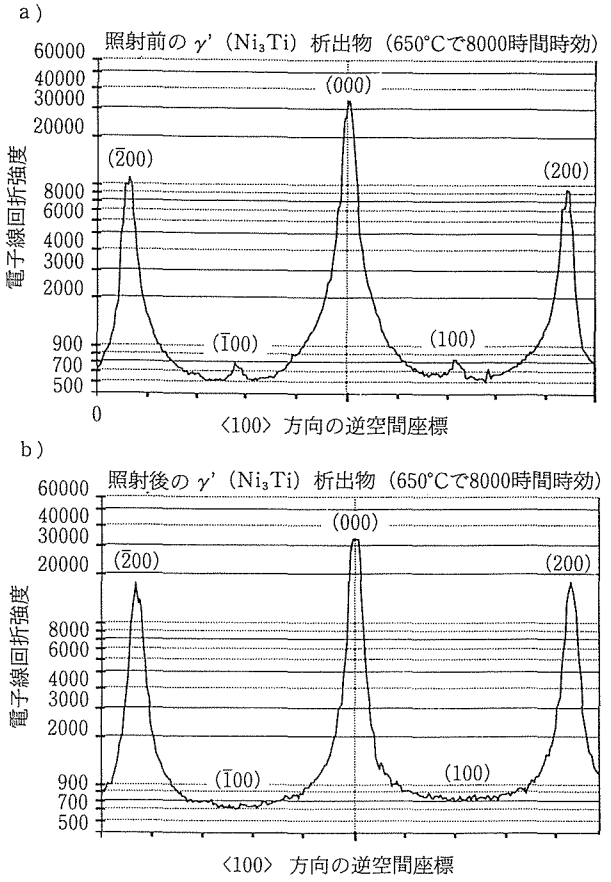


図5　650°Cで8,000時間の時効材中の γ'析出物からの (001) 電子回折図形の〈100〉方向の強度プロファイル
a) 非照射材, b) 照射材

顕微鏡学において重要な電子回折理論[11]の検証が初めて可能となる。規則度のゆらぎに関する研究や電子回折理論の検証への同システムの応用は今後の重要課題である。

参　考　文　献

1) 塚本：「CCD の基礎」(1980), エレクトロニクス文庫.
2) 塚本：「固体撮像デバイスの基礎」(1982).
3) Schulson, E. M. ： J.Nucl.Mater., 83 (1979) 239.
4) Howe, L. M. and Rainville, M. H., Radiat. Eff., 48 (1980), 151.
5) Zee, R. H. and Kulcinski, G. L., J.Nucl.Mater., 141-143 (1986), 878.
6) Huang, J. S., Guinan M. W. and Wiedersich, H., J. Nucl. Mater., 141-143 (1986), 888.
7) Muroga, T., Ishino, S., Okamoto, P. R. and Wiedersich, J., J. Nucl. Mater., 122&123 (1984), 634.
8) 平林, 岩崎：「規則格子と規則-不規則変態」(1967) 金属学新書.
9) Hirsh, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B., Pashley, D. W. and Whelan, M. J., Electron Microscopy of Thin Crystals (1965).
10) Cowley, J. M. and Moodie, A. F., Acta Cryst., 10 (1957), 609.
11) 石塚, 電子顕微鏡, 22 (1987), 86.

研　究　発　表

(口　頭)

1) Quantitative Examination of Radiation-induced Disordering in Precipitates with Cooled CCD Camera Attached to TEM, 木本高義, 斎藤鉄哉, 第6回核融合炉材料国際会議, 5.10.
2) 冷却型 CCD カメラによる電子線回折強度測定法の開発と γ' (Ni_3Ti) 析出物の規則度測定への応用, 木本高義, 斎藤鉄哉, 日本金属学会, 5.10.

(誌　上)

1) Quantitative Examination of Radiation-induced Disordering in Precipitates with A Cooled CCD Camera Attached to A TEM, Kimoto, T., Saito, T., J.Nucl. Mater., 212-215 (1994), 275.

特　　許

1）電子線回折強度迅速精密計測装置，木本高義，斎藤鉄哉，特願平5-59388, 5. 2. 25.

TiAl 金属間化合物の高温疲労破壊に関する研究

基盤研究
損傷機構研究部
山口弘二，下平益夫，小林一夫
平成３年度～平成５年度

要　約

TiAl 金属間化合物の疲労強度の組織依存性を検討した。その結果をまとめると以下のとおりである。

(1)　γ相とラメラー組織が混合した TiAl の疲労強度は，γ相の体積率に依存する範囲１と依存しない範囲２があると考えた。

(2)　範囲１はγ相の体積率が0%から50%で，この領域ではγ相は島状に単結晶で存在し，ラメラー相に囲まれている。疲労破壊は，γ相内のすべりによる粒内破壊が支配的となった。その際の疲労強度は，γ相とラメラー組織それぞれの強度の複合則が成り立つと考えた。

(3)　範囲２はγ相の体積率が50%から100%で，この領域ではγ相は多結晶で存在し，ラメラー相はγ多結晶で囲まれている。疲労破壊は，γ相の粒界破壊が支配的となった。粒界は最もぜい弱であるから，粒界がある程度以上になると，その際の疲労強度はγ相の体積率に依存しないと考えた。

1　緒　言

TiAl 金属間化合物は，軽量耐熱構造材料として，現在研究開発中の材料である[1]。引張試験など静的な材料強度特性の解明，金属組織の影響に関する研究なども同時に進められている[2]。

著者らは，TiAl 金属間化合物が実用新素材としての基盤を確立していくためには，静的な強度特性ばかりでなく，動的な疲労特性，破壊特性も把握しておく必要があるとの観点から，TiAl 金属間化合物の疲労特性に及ぼす金属組織の影響を解明するため，一連の研究を昭和63年から開始した。

前報[3),4)]では，バナジウムを添加した TiAl の焼鈍材について疲労特性，破壊機構を検討した。この焼鈍材の金属組織は，TiAl のγ相の多結晶粒が大部分を占め，残りがラメラー組織（γ相とα2相の板状交互組織）であった。引き続き，ラメラー組織が主体となる TiAl の疲労特性等を検討する目的で，上記材料の鋳造材，及び組成調整した２元系 TiAl の鋳造材について室温，800°Cの疲労特性，破壊機構等の検討を行った。

本研究は，TiAl の疲労特性に及ぼす組織の影響について，ラメラーの方位，γ相の体積率，破壊機構などの観点から検討したものである。

2　供試材，及び実験方法

供試材の化学成分を表１に示す。２元系の Ti-34Al（概略重量%を用いて材料記号とする。以下同じ），Ti-36Al 材は，両方とも Ar ガス雰囲気中でプラズマスカル溶解，鋳造され，インゴット重量は7kg である。３元系 Ti-35Al-1.7V 材は，前報に報告[3),4)]したように，消耗電極式真空アークで溶解，鋳造され，インゴット重量は30kg である。

Ti-34Al，Ti-36Al の鋳造材は，図１のように，２元系鋳造材のなかで引張強度，伸びが最大となる組成と，急激に低下する化学量論組成にそれぞれ対応するものである[5)]。図１の白ヌキ印は野田ら[5)]の引張試験データで，黒印は本実験供試材のデータである。データの詳細は後述（表２）する。

Ti-35Al-1.7V 材は，V添加によって引張伸びが向上するというアメリカのパテント[6)]に登録されている組成に対応するものである。

写真１は，各材料の鋳造のままの組織と Ti-35Al-1.7V 焼鈍材の組織写真である。各材料とも，γ相とラメラー組織の混合組織である。しかし，鋳造材のγ相は，焼鈍材のような多結晶粒の集合ではなく，ラメラー組織に囲まれた島状の単結晶であり，境界があっても双晶境界が主たるものであるにすぎない。

γ相の体積率は，各材料とも10枚以上の組織写真から点算法で測定した。その結果，Ti-34Al，Ti-36Al，Ti-35Al-1.7

表１　供試材の化学成分（重量%）

材　料	Al	V	C	O	N
Ti-34Al	33.9	—	0.011	0.072	0.0078
Ti-36Al	36.3	—	0.018	0.070	0.0034
Ti-35Al-1.7V	34.7	1.74	0.015	0.030	0.0040

V，及び焼鈍材それぞれの γ 相の体積率の平均は，10，16，35，89%であった。

ただし，Ti-35Al-1.7V の鋳造材は，溶解量が多かったためかインゴットの場所によって，ラメラー組織の方位むらが存在した。そのため，**図2**のような疲労試験片の長手方向の荷重軸に対して，ラメラー組織の方位が平行で角度が0度方向が多い試験片と45度方向が多い試験片の2種類を，疲労試験の供試材とした。**図3**は，この2種類の試験片におけるラメラー組織の方位の分布である。

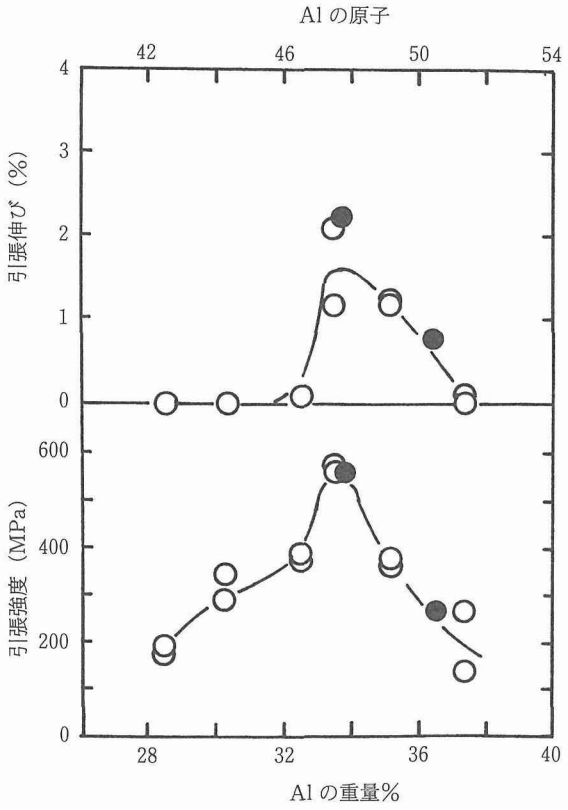
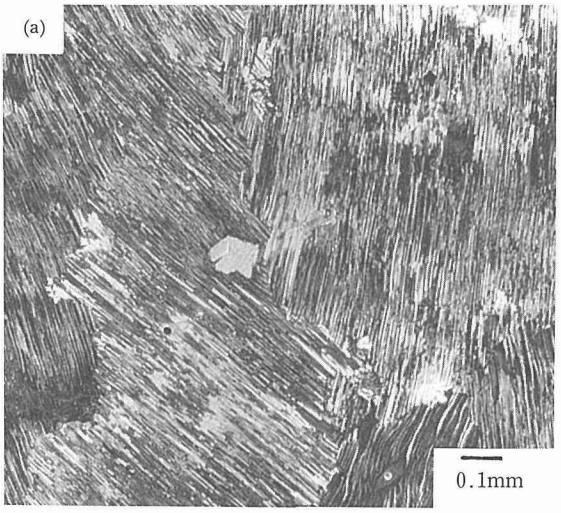
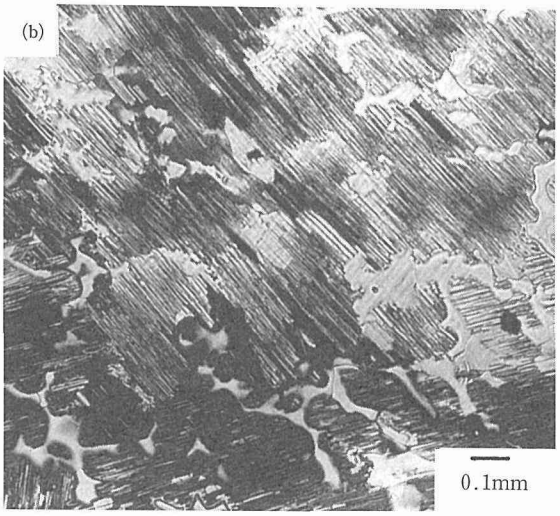
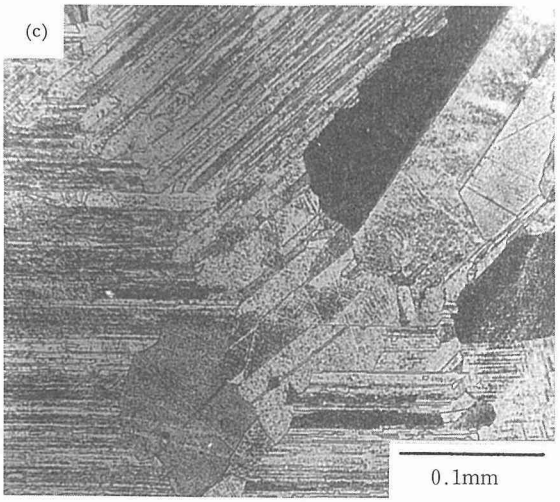


図1　2元系 TiAl 鋳造材の室温引張特性







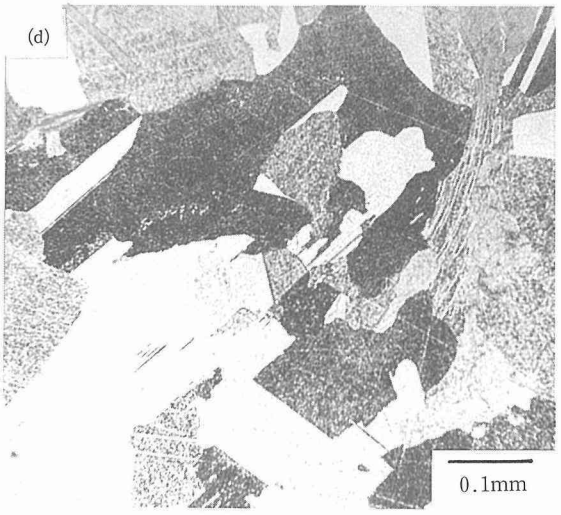


写真1　組織写真
(a) Ti-34Al　(b) Ti-36Al
(c) Ti-35Al-1.7V　(d) Ti-35Al-1.7V (Annaeal)

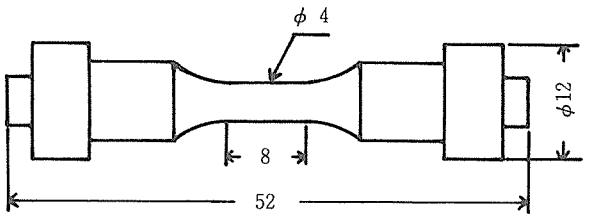


図2　疲労試験片の形状（mm）

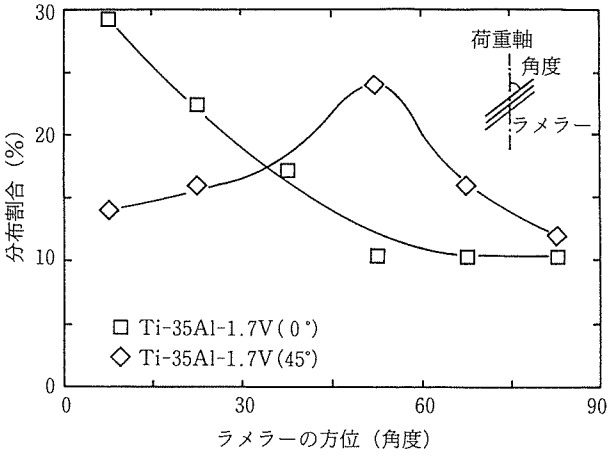


図3　Ti-35Al-1.7V 鋳造材のラメラー方位分布

疲労試験は，荷重容量1トンの油圧サーボ型試験機を用いて，軸ひずみ制御で行った。ひずみ波形は0.5Hz のサイン波，加熱は電気抵抗炉を用いた。

3　実験結果

図4は，全ひずみ振幅 ε_{ta} と疲労寿命（破断繰返し数）N_f の関係である。Ti-35Al-1.7V の鋳造材の結果は，ラメラー組織の方位が0度のものと45度のものに分けて示した。これは，両材で繰返し応力・ひずみ特性に著しい差が現れたためである。これらの材料では800°Cのデータは少ない。しかし，全材料で室温より800°Cのほうが疲労寿命は長くなるという逆温度依存性が認められた。

図5は，室温における繰返し応力ーひずみ曲線である。表2には，0.2%引張降伏応力と0.2%繰返し降伏応力を示す。各材料とも繰返し加工硬化を示すが，特に Ti-36Al 材が顕著であることがわかる。

図6は，定常応力と疲労寿命の関係である。この図は，図4の関係を図5の応力・ひずみ関係を用いて書き直したものである。材料間の疲労強度の違いが明確に現れてくる。以下，疲労強度の組織依存性を検討する際などには，疲労強度として10^3サイクルの応力を用いることとする。

4　考　　察

4．1　疲労強度の組織依存性

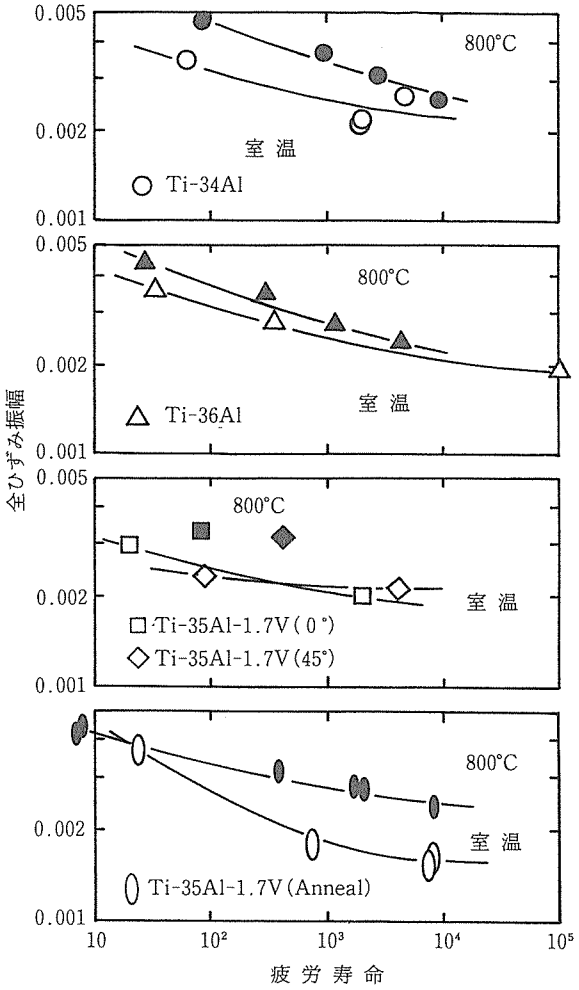


図4　全ひずみ振幅と疲労寿命の関係

室温の疲労強度と γ 相の体積率の関係を図7に示した。図中には未発表の Ti-37Al のデータ[7]も加えた。この材料は，100%γ 相で焼鈍温度によって γ 粒径を約0.1mm と0.24mmに調整してある。図7において，疲労強度は全体的に右下がりの傾向がある。ここでは疲労強度は，実線で示したように，γ 相の体積率が約50%までの範囲1では直線的に減少し，50%以上の範囲2では水平になると考えた。その根拠について，以下に述べる。

範囲1における材料では，γ 相は島状に単結晶で存在し，ラメラー相に囲まれている。繰返し変形は，写真2(a)のように島状の γ 単結晶のなかに生じ，2重すべりの交点などの応力集中部などから疲労き裂が発生した[3]。そのため，疲労破壊は写真2(b)のように粒内破壊となった。その際の疲労強度は，ラメラー相と γ 単結晶それぞれの強度と体積率の積の和で表される次式のような複合則

$$F = F_\gamma \cdot f_\gamma + F_L \cdot (1 - f_\gamma) \qquad (1)$$

が成り立つものと考えられる。ここで，F，F_γ，F_Lは，それぞれ複合材，100%γ 単結晶材，100%ラメラー組織材の疲

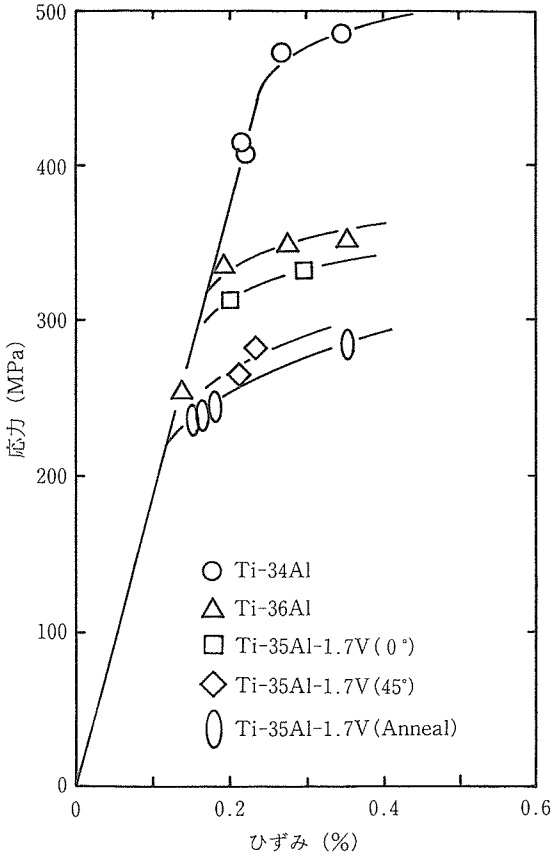


図5　繰返し応力―ひずみ曲線（室温）

表2　0.2%引張降伏力と0.2%繰返し降伏応力

	0.2%引張降伏応力	0.2%繰返し降伏応力
Ti-34Al	480MPa	500Mpa
Ti-36Al	221	365
Ti-35Al-1.7V（0°）	320	340
Ti-35Al-1.7V（45°）	260	300
Ti-35Al-1.7V (Anneal)	262	285

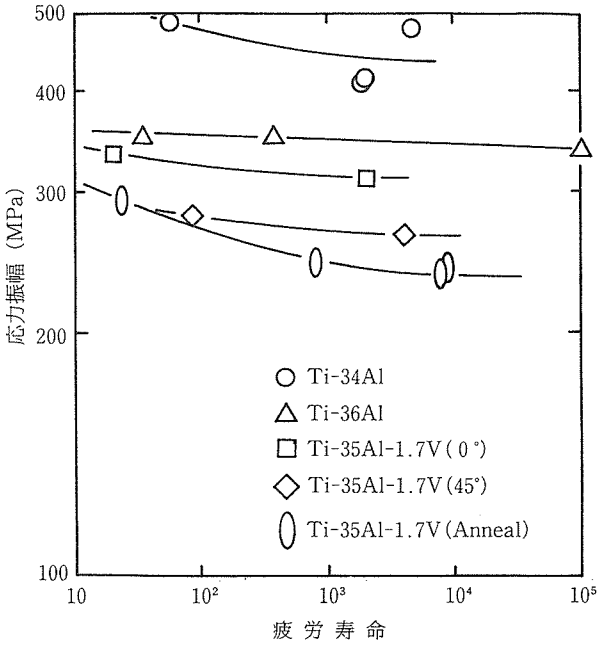


図6　応力振幅と疲労寿命の関係（室温）

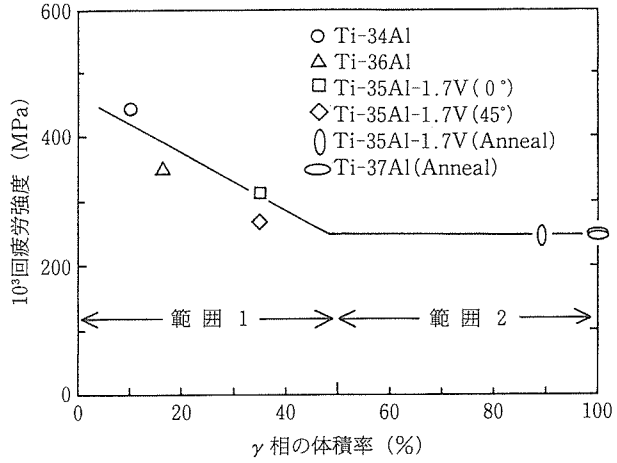


図7　疲労強度の組織依存性

労強度，f_γ は，複合材における γ 単結晶の体積率である。このような発現モデルを想定すれば，図7の範囲1で右下がりの依存性を理解することができる。

一方，範囲2の材料では，γ 相は多結晶で存在し，組織の大半を占める。繰返しによるすべり変形は，**写真3**(a)のように γ 粒内で生じ，粒内すべりは粒界に阻止され，粒界に応力集中を誘発する。そのため，疲労破壊は写真3(b)のような粒界破壊が圧倒的に多くなったと考えられた[3]。一般的に金属間化合物においては，粒界が最もぜい弱であから，γ 粒界がある程度以上になると，その際の疲労強度は γ 粒の体積率に依存せず，水平になると考えられる。

800°Cの場合，データ数もまだ少ない。また，すべり変形ばかりでなく，双晶変形[3),4)]も関与することが知られているが，高温疲労の特性発現モデルを構築するには，き裂発生箇所の確認など，さらに実験的考察が必要である。

なお，疲労強度と0.2%繰返し降伏応力との関係には，**図8**のように室温，800°Cの結果とも良い相関があった。実用金属材料では，この関係の傾きは，機械構造用鋼で約0.9，オーステナイトステンレス鋼で0.6であるといわれている[8]。今回の結果は機械構造用鋼と一致している。

4．2　疲労寿命と引張破断延性値の相関

疲労寿命 N_f と塑性ひずみ振幅 ε_{pa} の関係は，次式のManson-Coffin式

$$\varepsilon_{pa} N_f{}^{\alpha} = C \qquad (1)$$

で表される。ここで，指数 α は多くの金属で0.5となる[9]。

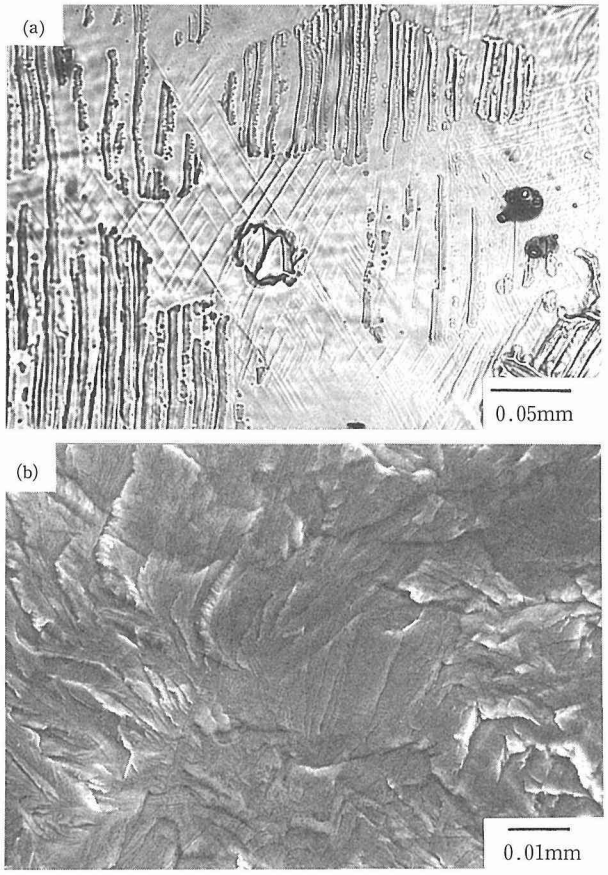


写真2　Ti-36Al 鋳造材のすべり線と破壊形態（範囲1）

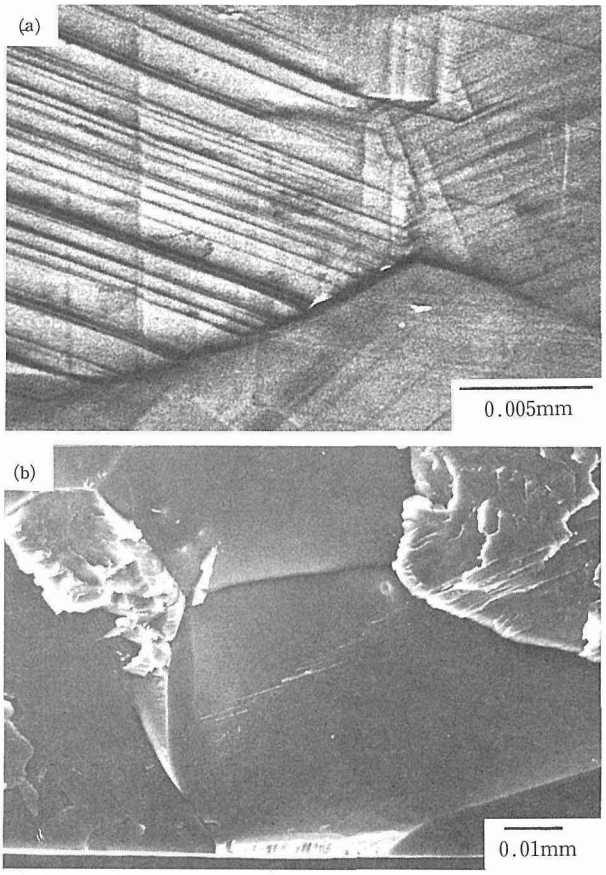


写真3　Ti-35Al-1.7V 焼鈍材すべり線と破壊形態（範囲2）

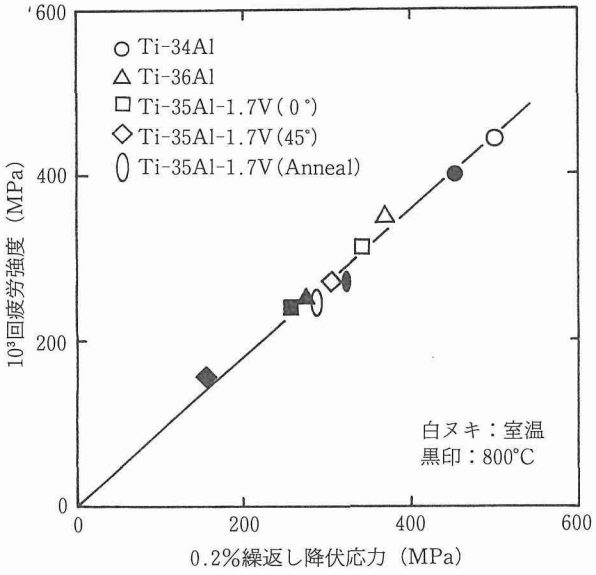


図8　10^3回疲労強度と0.2%繰返し降伏応力の関係

また，$N_f=1/4$とおくと引張試験と見なすことができる。そのとき，ε_{pa}は引張破断ひずみε_fに等しいと置くと，式(1)は

$$\varepsilon_{pa}N_f^{0.5}=\varepsilon_f/2 \qquad (2)$$

となる。

各材料の疲労データをε_{pa}とN_fの関係でプロットしたのが図9である。引張試験は，Ti-34Al 材と Ti-36Al 材について行った。表3はその結果である。**図9**の中の直線は，**表3**のε_fデータを用いて式（2）を図示したものである。その結果，試験データは概ねこれらの上下限の範囲に収まり，通常の金属材料の疲労寿命解析法が TiAl 金属間化合物にも適用できると考えてよいであろう。また，図9から，疲労寿命の逆温度依存性は引張破断ひずみに起因すると判断して良いであろう。

5　まとめ

軽量耐熱構造材料として最近注目されている TiAl 金属間化合物の疲労強度の組織依存性を検討した。その結果をまとめると以下のとおりである。

(1)　γ相とラメラー組織が混合した TiAl 疲労強度は，γ相の体積率に依存する範囲1と依存しない範囲2があると考えた。

(2)　範囲1はγ相の体積率が0%から50%で，この領域ではγ相はラメラー相に囲まれ，島状に単結晶で存在した。

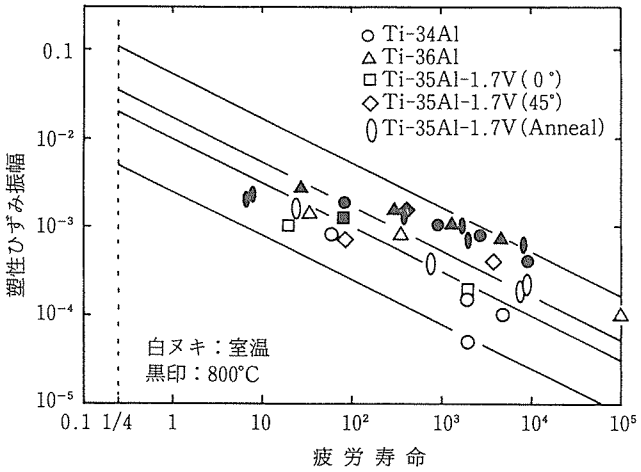


図9　塑性ひずみ振幅と疲労寿命の関係

表3　引張試験結果

材　料	温度	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_u (MPa)	δ (%)	ϕ (%)	$\varepsilon_f/2$
Ti-34Al	室温	480	550	2	4	0.02
	800°C	406	531	17	19	0.11
Ti-36Al	室温	221	264	1	1	0.005
	800°C	264	339	6	7	0.035

$\sigma_{0.2}$：0.2%降伏力，σ_u：引張強度，δ：伸び，ϕ：絞り，ε_f：ln（100/（100-ϕ））

疲労破壊は，γ相内のすべりによる粒内破壊が支配的となった。その際の疲労強度は，γ相とラメラー組織それぞれの強度の複合則が成り立つと考えた。

(3)　範囲2はγ相の体積率が50%から100%で，この領域ではγ相は多結晶で存在した。疲労破壊は，γ相の粒界破壊が支配的となった。粒界は最もぜい弱であるから，粒界がある程度以上になれば，その際の疲労強度はγ相の体積率に依存しないと考えた。

参　考　文　献

1）和泉　修：日本金属学会報，28（1989），371.
2）Kim Y.W. ： J. Metals, 41(1989), 24.
3）山口弘二，下平益夫，西島　敏：鉄と鋼，78（1992），135.
4）山口弘二，下平益夫，小林一夫，橋本健紀，信木　稔：金材技研研究報告集，14（1993），337.
5）野田俊治，飯久保知人，磯部　晋：日本金属学会講演概要，(1989), 335.
6）Blackburn M.J. and Smith M.P.：U.S.Patent, No. 4294615, (1981).
7）下平益夫，山口弘二：日本機械学会講演会材料力学部門，徳島，(1994)（予定）.
8）西島　敏：JIS機械構造用鋼の基準的疲労特性，金材技研疲労データシート資料5，(1989).
9）Coffin L.F.Jr.：Fatigue at High Temperatures, ASTM STP 520, ed. by Carden A.E., (1973), p. 5.

研　究　発　表

（口　頭）

1）TiAl金属間化合物の疲労破壊の特徴，山口弘二，下平益夫，日本金属学会第107回講演大会，2. 9.
2）Ti-34AlとTi-36Alの疲労特性とフラクトグラフィー，下平益夫，山口弘二，日本材料学会第40期学術講演会，3. 5.
3）TiAl金属間化合物の疲労特性に及ぼす微視組織の影響，下平益夫，山口弘二，日本材料学会第42期学術講演会，5. 5.
4）TiAl金属間化合物の疲労特性発現モデル，下平益夫，山口弘二，日本機械学会材料力学部門講演会，6. 10.

（誌　上）

1）TiAl金属間化合物の低サイクル疲労強度特性，山口弘二，下平益夫，鉄と鋼，78（1992），135.

高温損傷の抑制及び回復技術に関する研究

基盤研究
損傷機構研究部
新谷紀雄*，京野純郎*
環境性能研究部
田中秀雄，村田正治，九島秀昭，八木晃一
平成3年度～平成5年度

要　約

耐熱鋼の実用上特に問題になるクリープ損傷は，粒界クリープキャビティである。粒界クリープキャビティはクリープ破断寿命の比較的初期段階に生成し，クリープの進展とともに，次第に，その数，大きさとも増大し，粒界クリープキャビティが連結してクラックとなり，遂には破壊を招く。粒界クリープキャビティは微小であり，その成長はゆっくりとしたものであり，さらには，キャビティ表面のエネルギが大きく，微小な段階では不安定でもある。そこで，粒界クリープキャビティが微小な段階で，その成長を抑制させたり，さらには焼結させることを材料技術的観点から検討し，それによる耐熱鋼の性能改善や寿命延長効果を評価した。得られたおもな成果は次のとおりである。

(1)高温損傷の抑制に関する研究

粒界クリープキャビティの成長を抑制する手段として，キャビティ表面に安定な化合物であるBNを析出させ，キャビティ表面での拡散を抑制することによってキャビティの成長抑制を意図した。BN析出のため，成分調整した18Cr-8Ni系ステンレス鋼を溶製した。この鋼は，粒界クリープキャビティ表面にクリープ中にBNが析出することが確認され，このBNがキャビティの成長を抑制し，クリープ破断特性を著しく向上させていることが示唆された。

(2)高温損傷の回復による寿命延長

粒界クリープキャビティの焼結は，従来考えられていたような拡散律速過程によるものではなく，粒界からキャビティへ原子が流れ込むことにより生じる粒界部流出層の影響の緩和過程が律速していることが分かった。静水圧下および圧縮応力下加熱ではこの流出層によるひずみを除けるため，粒界クリープキャビティは速やかに焼結する。そこで，クリープ損傷試験後，静水圧下および圧縮応力下加熱により，粒界クリープキャビティを焼結して除き，破断寿命の延長化を試みた。その結果，キャビティは，ほぼ除けたが，寿命延長効果は大きくはなかった。この原因は，表面クラックの生成があり，表面クラックは内面が酸化しているため，焼結しないため，表面クラックの進展による破壊を生じたためと分かった。

1　研究の概要

耐熱鋼の実用上問題になる破壊は，クリープ条件下の長期間使用に伴う結晶粒界へのクリープキャビティの生成と，この粒界クリープキャビティの成長・合体による低延性の粒界破壊である[1)2)]。従って，耐熱鋼の性能改善や寿命延長化を図るには，粒界クリープキャビティ生成の抑制や焼結等の回復処理が重要となってくる。

本研究では，粒界クリープキャビティ生成の抑制方法として，粒界クリープキャビティ表面への安定な化合物析出現象と化合物被覆による成長抑制効果およびその性能改善効果を調べた。また，クリープ試験中に生成した粒界クリープキャビティを焼結処理により除去し，それによるクリープ破断寿命の延長効果を調べた。

2　高温損傷の抑制に関する研究

2．1　緒　言

真空中で金属を加熱すると，金属中の溶質元素が金属表面に偏析し，さらには表面で化合物を形成することが知られている[3)]。粒界クリープキャビティ内部は真空に近い状態にあるので，粒界クリープキャビティ表面においても同様な現象が期待でき，その安定な化合物被覆は粒界クリープキャビティ成長の抑制効果となると考えられる。そこで，このような効果を検証することとした。安定な化合物として，BNを選び，このBNが粒界クリープキャビティ表面に析出することを意図し，18Cr-8NiをベースにB，Nおよ

*現在：第5研究グループ

びTiを添加した数種の鋼を溶製した。この鋼のクリープ中の粒界クリープキャビティ表面への析出の有無，粒界クリープキャビティ成長の抑制効果，さらにはクリープ破断特性への影響を調べた。

2．2　実験方法

供試材は，SUS304H鋼を基本組成として，粒界クリープキャビティ表面へのBN析出が期待されるBとN，および妨害元素のSの固定が期待されるTi[3]を添加した3鋼種を用いた。表に，これらの3鋼種の化学成分を示す。いずれも，固溶化処理を施し，結晶粒度を5.0-5.5とほぼ同じ大きさに調整している。

クリープ破断試験は，750°Cで，98-31MPaで行い，さらに63MPaについては2－3段階のクリープ中断試験を実施した。クリープ試験材の金属組織観察は光顕および走査電顕を用いて行った。また，密度変化測定により粒界クリープキャビティの生成量を求めた。粒界クリープキャビティ表面への析出あるいは偏析調査はオージェ電子分光分析により行った。

2．3　実験結果

2．3．1　クリープ破断特性

図1および図2に供試材3鋼種のクリープ破断試験結果を示す。図1は750°Cにおける応力―破断時間曲線，図2は破断伸びおよび破断絞りと破断時間の関係である。3鋼種を比較すると，クリープ破断寿命は，SUS304H鋼が最も短く，304BN鋼はこれより1桁近く長く，そして304BNTi鋼はさらに304BN鋼より5倍程度寿命が長い。また破断延性は，破断伸び，絞りとも304BN鋼が最も低く，SUS304H鋼は平均に位置し，304BNTi鋼はクリープ破断強度とともに最も高い値を示している。

2．3．2　粒界クリープキャビティの生成挙動

図3は3鋼種の750°C，63MPaにおけるクリープ中断試験材および破断材の密度変化を測定した結果である。密度の減少分は粒界クリープキャビティの生成量に相当する[4]。キャビティの生成は破断寿命の長いものほど遅く，最も破断寿命の長い304BNTi鋼では破断材においてもキャビティ生成量は僅かである。通常は，破断時間が長くなるとキャビティ生成量が増加するが，これとは異なる特異な現象である。

写真1は，これらの試験材の典型的な走査電顕組織である。304BNTi鋼はSUS304H鋼や304BN鋼に比べて粒界クリープキャビティの発生が遅く，約8000hに至っても非常に小さいものがみられるだけであり，また，その後の成長速度も遅く，10000hを超えた破断材においても粗大なクラックはみられなかった。

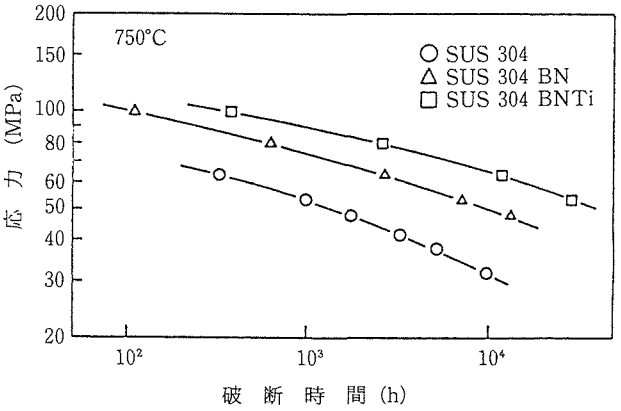


図1　供試材の応力―破断時間曲線

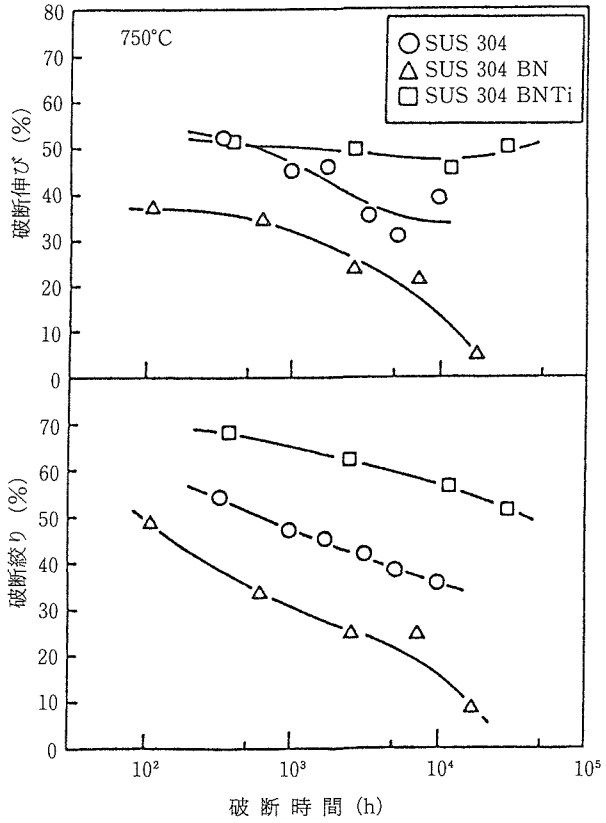
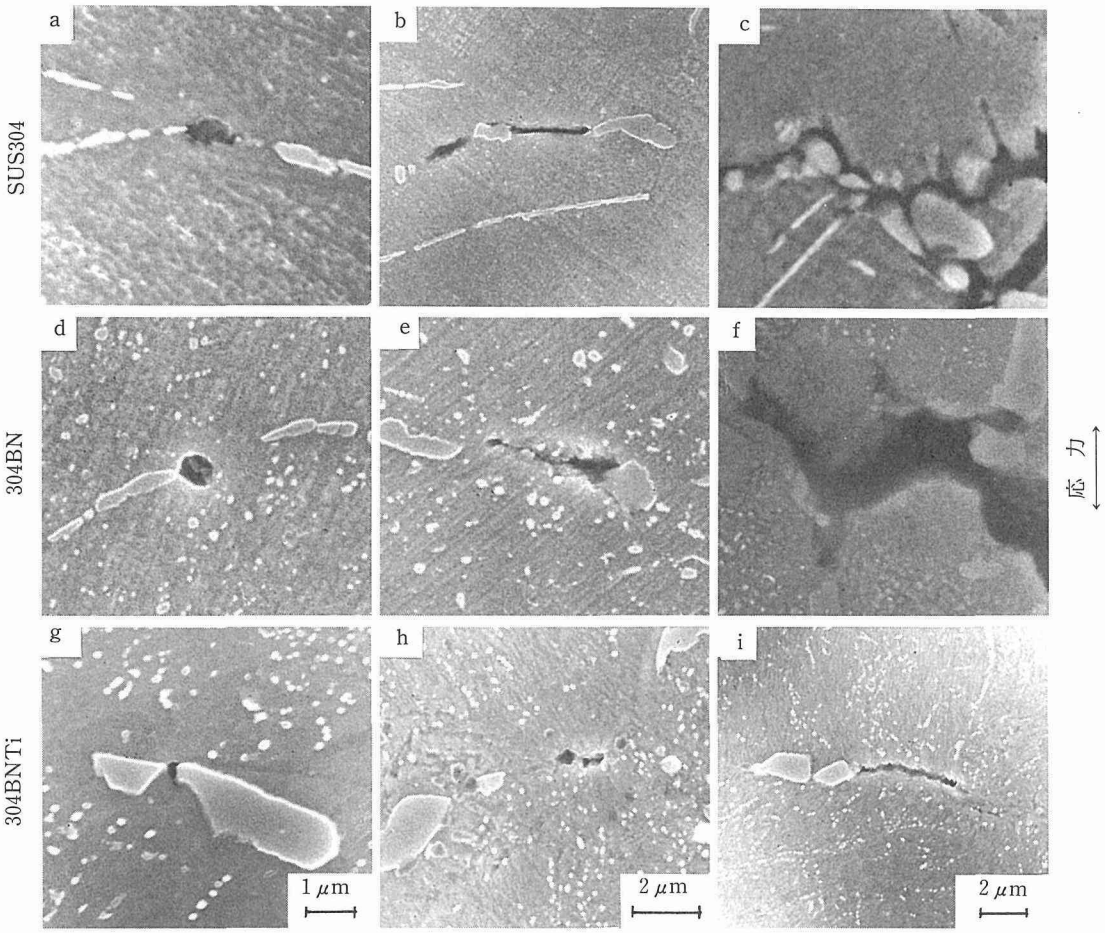


図2　供試材の破断伸び及び破断絞り

表　供試材の化学成分（mass%）

鋼　種	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	B	N
SUS304	0.082	0.49	1.62	0.021	0.009	10.05	19.07	—	0.006	0.0005	0.0072
304BN	0.092	0.53	1.50	0.020	0.002	10.06	19.13	0.03	0.043	0.0740	0.0732
304BNTi	0.096	0.50	1.52	0.020	0.002	10.07	19.16	0.33	0.049	0.0700	0.0635



a）t= 238h(t/tr=0.71)　b）t= 289h(t/tr=0.87)　c）tr= 233h
d）t=1790h(t/tr=0.67)　e）t= 2210h(t/tr=0.83)　f）tr= 2660h
g）t=8150h(t/tr=0.68)　h）t=10200h(t/tr=0.86)　i）tr=11900h
750°C，68MPa

写真1　粒界クリープキャビティの生成挙動

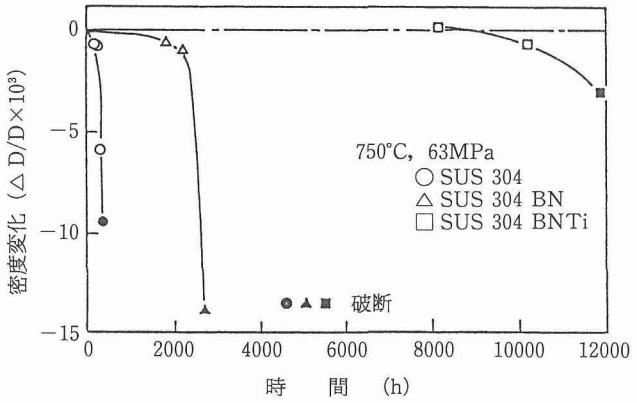


図3　クリープ中の密度変化

2．3．3　粒界クリープキャビティ表面の元素分析

クリープ中断試験片より，オージェ電子分光分析用の試料を切り出し，オージェ電子分光分析装置内で，液体窒素温度で衝撃破壊させると，SUS304H 鋼および304BN 鋼では，一部粒界破面が得られ，破面上に粒界クリープキャビティが観察された。**写真2**にその1例を示す。この粒界クリープキャビティ表面のオージェ分光分析の結果の一例を**図4**に示す。粒界クリープキャビティ表面には，S が偏析しているのが分かる。

304BNTi 鋼では，粒界破面が得られず，また粒界クリープキャビティの生成も少ないので，このような分析が困難であった。そこで，引っ張り試験により，試験片のネッキング部に生じるボイドを利用した。即ち，304BNTi 鋼の引っ張り試験片を破断直前で止め，ネッキング部より試料を採取した。同試料を750°C×120h の熱処理を行い，その後オージェ電子分光分析装置内で前記のように破壊させ，破面上に**写真3**に示すようなボイドが観察された。このボイド表面のオージェ分光分析結果を**図5**に示す。B および N が偏析しており，また両者のピーク比から BN を形成してい

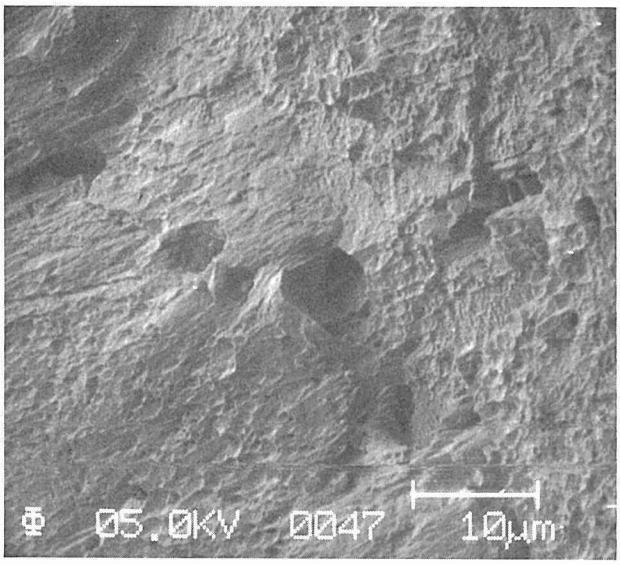


写真2　304BN鋼のクリープ中断試験片の粒界クリープキャビティ（750℃，63MPaのクリープ中断試験片より試料を採取，液体窒素温度で衝撃破壊）

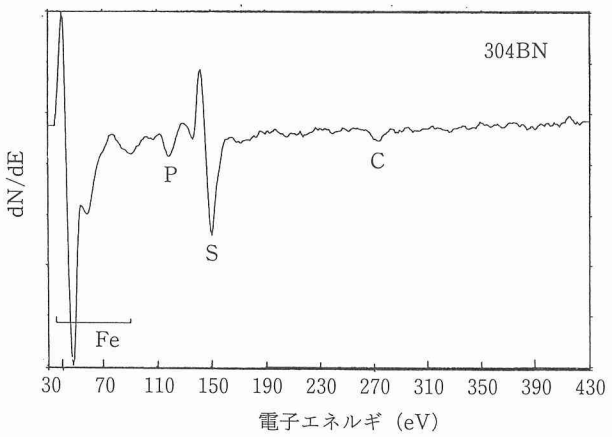


図4　304BN鋼の粒界クリープキャビティ表面のオージェスペクトル

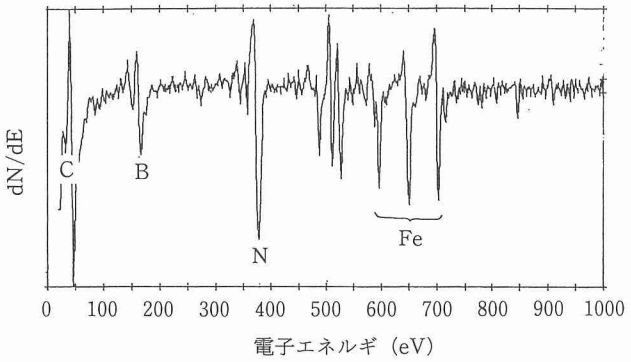


図5　304BNTi鋼の粒界クリープキャビティを模擬したボイト表面のオージェスペクトル

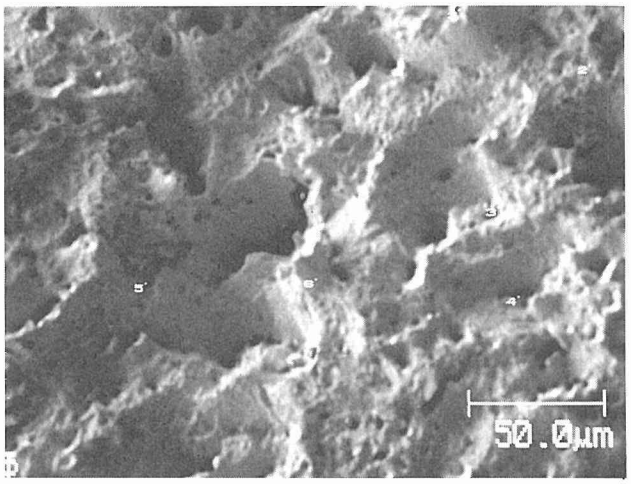


写真3　引張試験ネッキング部に生成したボイド（ネッキング部より試料を採取，750℃×120h加熱後液体窒素温度で衝撃破壊）

ることが分かる。このボイドは粒内に生成しているので，粒界クリープキャビティとはやや性格を異にするが，BやNの偏析挙動は同じと考えられるので，304BNTi鋼においても同様のBNが析出しているものと推定される。

2．4　考　　察

B，Nのみを添加した304BN鋼では，粒界クリープキャビティの表面にSが偏析していた。それに対し，BNにTiを加えた304BNTi鋼ではSの偏析はなく，BNの析出が示唆された。このことは，Sの偏析がBNの析出を妨げている[3]こと，またTiの添加はSを固定化してBNの析出を促進することによると考えられた。

BNが析出している304BNTi鋼は，粒界クリープキャビティの生成が著しく抑制されており，その結果として，破断寿命や破断延性が格段に向上している。この粒界クリープキャビティ生成の抑制は，主としてBN析出によると考えているが，Sの低減化も伴っており，Sの低減化による粒界クリープキャビティ抑制効果[4]もあるので，今後より定量的な検討が必要である。

2．5　小　　括

B，NおよびTiを複合添加すると，クリープ強度の上昇に加え，粒界のクリープ損傷を抑制する効果があり，クリープ破断強度，破断延性とも大きく向上した。粒界損傷の抑制は，SをTi添加によりトラップしてSの粒界偏析を阻止し，BNを粒界クリープキャビティ表面全面に析出させたことによると考えられた。

3　高温損傷の回復による寿命延長

3．1　緒　　言

クリープ破壊の直接的な原因となる粒界クリープキャビティは，使用温度領域の比較的低い温度での加熱によっても収縮し，さらには消滅することが予測される。このこと

を利用し，代表的なオーステナイトステンレス鋼であるSUS316H 鋼を行い，実際の使用温度領域といえる750°Cでクリープ試験を行い，クリープ試験中途に粒界クリープキャビティを焼結するための無応力下，静水圧下及び圧縮応力下の3種の加熱をクリープ試験と同じ750°Cで行った。このような粒界クリープキャビティ焼結処理が破断寿命の延伸や破断延性の増大にどの程度有効か，また寿命延伸等に対する阻害要因は何かを明らかにするための検討を行った。

3．2　実験方法

3．2．1　供試材

供試材はSUS316H の鋼管材であり，この鋼種については，多数ヒートの長時間クリープ破断試験を行っているが，実験に用いたのは，多数ヒートの中で，高温長時間側でのクリープ破断強度の低下が著しいヒートである。

3．2．2　クリープ試験と密度測定

クリープ試験中の粒界クリープキャビティ生成挙動の観察と生成量の測定，またクリープ中に焼結処理を行った試験との比較の目的で，クリープ中断試験を行った。

クリープ試験条件は，σ 相界面クラック破壊の領域となる750°C，37MPa とした。この破壊領域では，粒界クリープキャビティが粒界 σ 相と地との界面に生成し，粒界に沿って成長して破壊を生じる。クリープ試験の中断は寿命比，t/tr＝0.3，0.5，0.7，0.9及び0.95の各段階で行った。中断した試験片から約15mm 長さの試料を採取し，粒界クリープキャビティの生成量を把握する目的で密度の測定[4)5)]を行った。

3．2．3　周期的焼結処理を付加したクリープ試験

クリープ試験中途で試験を中断し，粒界クリープキャビティを焼結する処理を行い，またクリープ試験を続行する。このような焼結処理をクリープ試験中に繰り返し，周期的に行った。クリープ試験条件は750°C，37MPa とした。

(1)単純焼結処理

周期的な焼結処理による効果があるかどうかを調べる目的で，比較的単純で実機への応用の容易な短時間の無応力等温加熱による焼結処理を行った。750°C，37MPa で約1000 h クリープ試験を行った後，除荷して同じ750°Cで72h 保持した。この1000h クリープと72h 等温加熱とを繰り返し，破断まで行った。1000h クリープは，密度が減少し始め，粒界クリープキャビティ生成が始まる段階であり，また750°C，72h の等温加熱は，生成初期の微小な粒界キャビティなら収縮・消滅に効果があると考えられた焼結条件である。

(2)強化焼結処理

粒界クリープキャビティ焼結による効果を強調する目的で，より強力な焼結処理を行った。単純焼結処理よりも処理時間を長くした無応力等温加熱に加え，焼結効果がより大きい静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱を行った。等温加熱焼結は，最初の1000h クリープ後約400h の等温加熱と100 h クリープとを交互に繰り返し行った。静水圧下及び圧縮応力下加熱は，静水圧及び圧縮応力をクリープ試験と同じ37 MPa とし，600～1800h のクリープ後に140～1000h の焼結処理を繰り返し行った。実施したクリープ試験時間は，過度に粒界クリープキャビティが生成しない程度の時間あるいはひずみとし，焼結時間は既報[4)5)]のデータを参考にして，生成した粒界クリープキャビティを取り除けるに必要な時間とした。静水圧下加熱焼結処理の試験は継続中であり，破断後の組織観察が行えないため，応力を53MPa に高め，750°C，53MPa のクリープと静水圧下加熱を同様に破断まで繰り返し行う試験も追加した。静水圧下加熱は，クリープ試験中断後試験片を取り外し，内圧クリープ試験機を用い，また圧縮応力下加熱は，クリープ試験機に圧縮用治具を取り付けて行った。試験片は30mmGL，6 mmϕ をおもに用いた。圧縮応力下加熱を含む試験には，座屈を防ぐため，10mmGL，6 mmϕ の試験片を用いた。

3．2．4　組織観察

クリープ中断試験片，クリープ破断試験片及び周期的な焼結処理を付加したクリープ破断試験片について，その縦割り断面を観察した。粒界クリープキャビティは走査電顕により，また表面から粒界に沿って進展している表面クラックは光顕により観察した。

3．3　実験結果

3．3．1　クリープ中の粒界クリープキャビティ生成

図6 は750°C，37MPa でのクリープ曲線と，密度の減少曲線である。密度は t/tr＝0.3の付近から減少し始め，クリープ速度の加速に対応して減少が顕著となる。

写真4 にクリープ中に生成する粒界クリープキャビティの走査電顕観察例を示す。クリープ試験中断後密度測定を行った試料を用いて観察した。写真4（a）は粒界に析出した σ 相の界面に発生した粒界クリープキャビティを，(b)は粒界に沿って成長したキャビティを，そして（c）はさらに成長して，クラック状になったキャビティを示す。観

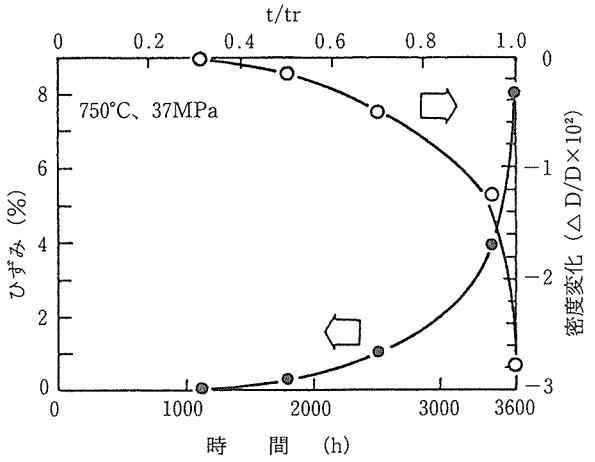
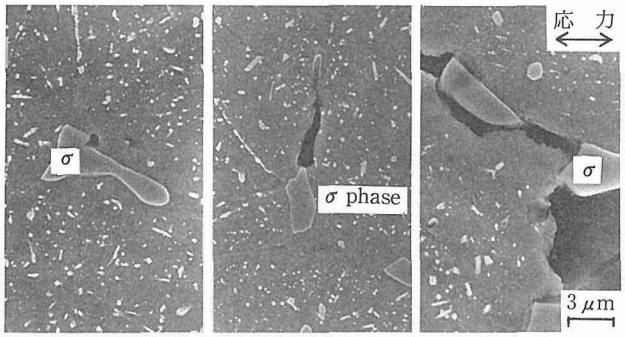


図6　SUS316H鋼の750°C，37MPaにおけるクリープ曲線と密度変化



a）t=1100h(t/tr=0.3)　b）t=1800(t/tr=0.5)　c）t=3400h(t/tr=0.95)
クリープ試験条件：750°C，37MPa

写真4　クリープ中断試験片に観察された粒界クリープキャビティ

察された粒界クリープキャビティの生成量は密度減少と対応していた。

3．3．2　周期的焼結処理のクリープ破断寿命及び破断延性への影響

(1)単純焼結処理の影響

図7に粒界クリープキャビティ焼結のため，クリープ中に周期的な無応力等温加熱を行ったクリープ試験のクリープ曲線を示す。クリープ試験条件は750°C，37MPaで，等温加熱は1000h間隔で72h行っている。このクリープ曲線は，通常のクリープ曲線と比べると，第3期クリープ領域のクリープ速度の加速がやや小さく，加速によるひずみの増大が若干緩やかであり，その分破断寿命が長くなっている。しかし，等温加熱時間を除くと，寿命増加分は18%であり，寿命延伸効果は認められるものの，余り効果的とはいえない。破断伸びは8%から5%へと，むしろ減少している。

(2)強化焼結処理の影響

粒界クリープキャビティ焼結を3．2．3項で述べたように，より強化させて行った。得られたクリープ曲線を図8及び図9に示す。

図8はクリープ試験中途の焼結時の時間及びひずみも含

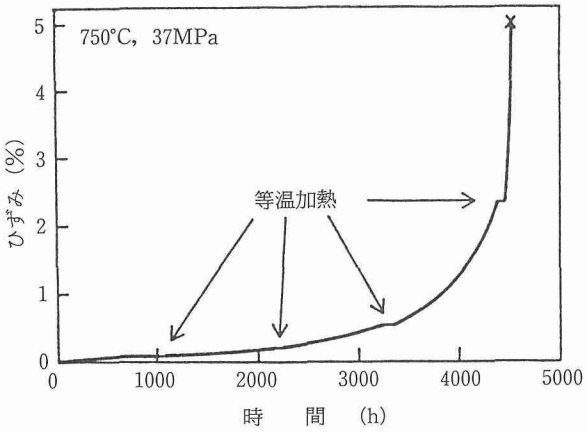


図7　クリープ中途に周期的な等温加熱処理を加えた試験の時間―ひずみ曲線

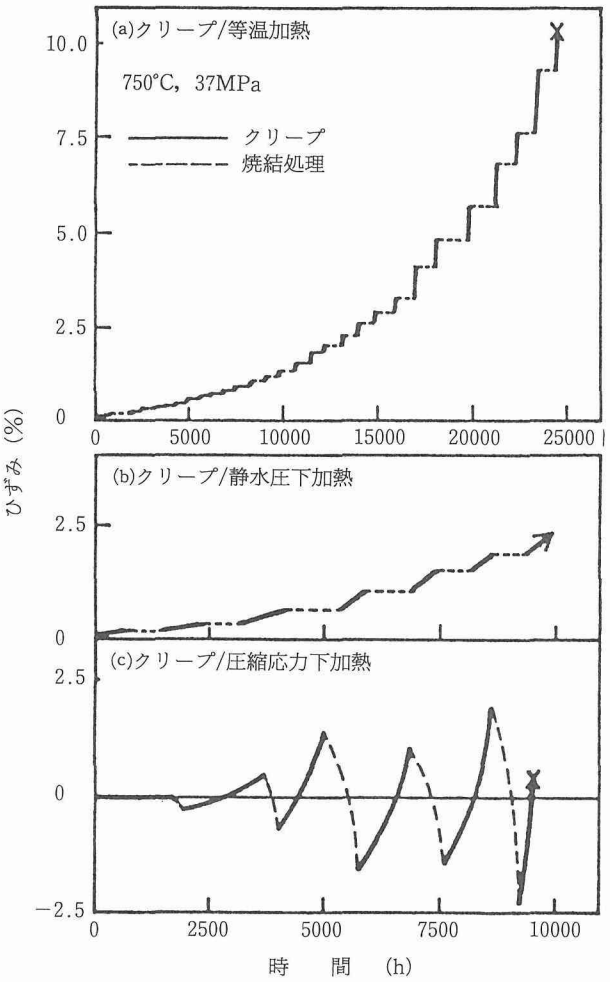


図8　クリープ中途に周期的な等温加熱，静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱処理を加えた試験の時間―ひずみ曲線

んでおり，図8（a）は長時間無応力等温加熱，（b）は静水圧下加熱，（c）は圧縮応力下加熱により焼結を行った結果である。

図9のクリープ曲線は，焼結処理時の時間を除き，また圧縮応力下加熱では焼結時の圧縮ひずみも除き，焼結処理前後のクリープ曲線を連結させている。比較のため，通常のクリープ曲線も併せて示した。周期的な焼結処理を付加したクリープ曲線は，通常のクリープ曲線に比べて，いずれも第3期クリープ領域でのクリープ速度の加速が小さく，加速カーブのひずみ上昇が緩やかである。そのため，第3期クリープ領域の時間が長くなり，破断寿命も長くなっている。破断寿命の延伸の程度は，等温加熱は17%増，圧縮応力下加熱は100%増，静水圧下加熱はクリープ試験中であるが，既に40%増である。また，破断伸びは焼結処理により増大する傾向にあるものの，通常クリープ破断の8%から，等温加熱では10%，圧縮応力下加熱では12%へと僅かな増加に留まっている。

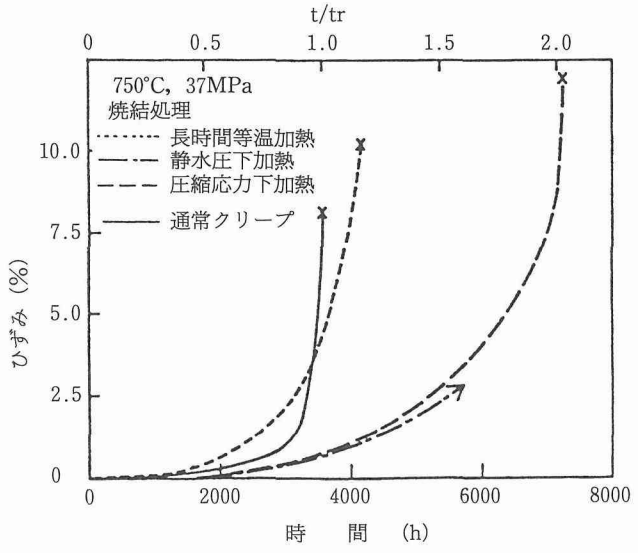


図9　3種の周期的な焼結処理を含むクリープ試験のクリープ曲線の比較

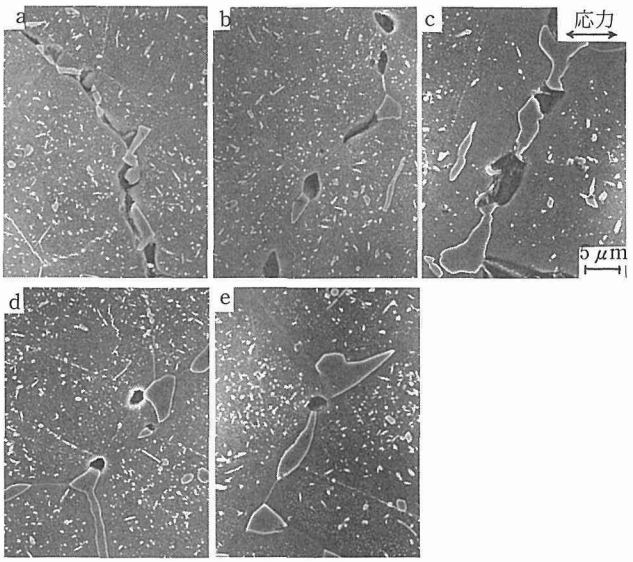


写真5　周期的焼結処理を付加したクリープ破断試験片に観察された粒界クリープキャビティ
(a)通常クリープ破断試験，(b)クリープ＋短時間等温加熱，(c)クリープ＋長時間等温加熱，(d)クリープ＋静水圧下加熱，(e)クリープ＋圧縮応力下加熱

3．3．3　クリープ損傷観察

(1)粒界クリープキャビティ

焼結処理を含まない通常のクリープ試験によって破断した試験片及び各種焼結処理を付加したクリープ試験により破断した試験片から採取した試料の走査電顕観察結果を**写真5**に示す。

通常のクリープ破断試験片（**写真5（a）**）には，粒界に沿って細長く成長した粒界クリープキャビティが観察され，また粒界クリープキャビティが連結して粒界クラックとなっているのが観察された。

等温加熱による焼結処理を付加した試験片(**写真5（b），（c）**)，にも同様の粒界クリープキャビティと粒界クラックが観察されている。しかし，等温加熱付加の試験片にみられた粒界クリープキャビティは，生成数が減少しており，形状は扁平であるものの，丸みを帯び，アスペクト比が小さくなっている。また粒界クラックも幅広くなる傾向にあった。

静水圧下加熱による焼結処理を付加した試験は継続中のため，**写真5（d）**には，クリープ試験応力及び静水圧とも37MPaから53MPaに高めて破断させた試験片の観察結果を示した。試験片には成長した粒界クラックはみられず，また粒界クリープキャビティも**写真5（a），（b），（c）**の通常クリープや等温加熱付加クリープに比べ，はるかに少なく，かつ小さい。粒界クリープキャビティは静水圧下加熱によりほとんど消滅し，観察される粒界クリープキャビティは最後のサイクルにおけるクリープ中に生成したものと考えられる。

圧縮応力下加熱を付加した試験片（**写真5（e）**）においても粒界クラックは全くみられず，粒界クリープキャビティも少なくかつ小さい。静水圧下加熱と同様に粒界クリープキャビティは焼結時にほとんど消滅したものと考えられる。

(2)表面クラック

通常のクリープ破断試験片及び焼結処理を付加したクリープ破断試験片とも，表面から粒界に沿って進展したクラックが観察された。**写真6**は破断試験片表面部の光顕による観察例である。通常のクリープ破断試験片(**写真6（a）**)及び等温加熱を付加したクリープ破断試験片(**写真6（b），（c）**)とも表面にクラックが観察されるが，試験片内部にも同様の形態で同様の大きさの粒界クラックが観察されている。破断に対する影響は，圧倒的に数が多い内部のクラックの方が大きいと考えてよいであろう。

静水圧下加熱を付加した試験片（**図6（d）**）は，クリープ試験条件の応力が他より53MPaと高いが，通常クリープ及び等温加熱付加の試験片と同様の表面クラックが観察されている。しかし，試験片内部には粒界クラックが全くみられない。圧縮応力下加熱付加試験片にも内部の粒界クラックが全くみられず，表面クラックのみが観察される。圧縮応力下加熱付加の場合は表面クラックの進展が著しく，他のケースより大きな表面クラックとなっている。

3．4　考　察

クリープ試験の中途に，粒界クリープキャビティを収縮，さらには消滅させるための焼結処理を行い，この焼結処理を適切な間隔で周期的に適切に行うことによりクリープ破断寿命を著しく延伸させ，さらには破断延性も増大させることが可能と考えた。このような効果を強調して実験結果に反映させるため，実用的な範囲を超えた，長時間の等温

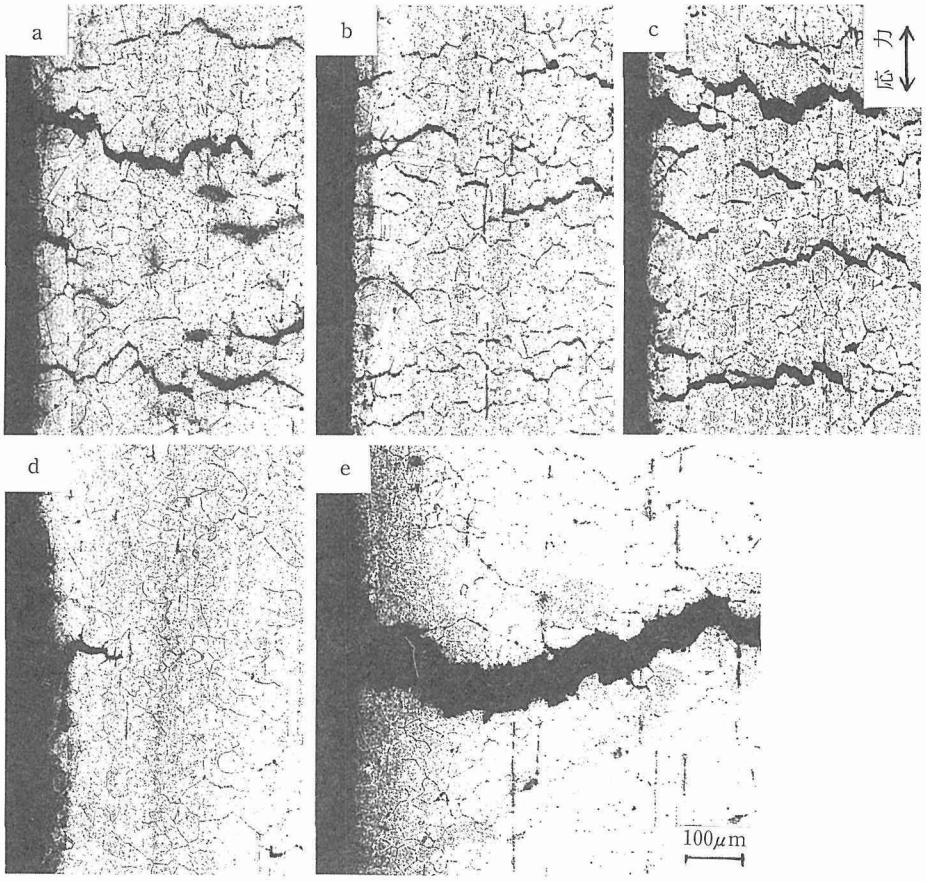


写真6　周期的焼結処理を付加したクリープ破断試験片に観察された表面クラック
(a)クリープ，750°C，37MPa　(b)クリープ＋短時間等温加熱
(c)クリープ＋長時間等温加熱　(d)クリープ＋静水圧下加熱
(e)クリープ＋圧縮応力下加熱

加熱や圧縮応力下加熱を含めた周期的な焼結処理を行った。**図9**に周期的な焼結処理を付加させたクリープ試験のクリープ曲線を，焼結処理を含まないクリープ曲線とを比較して示してあるが，焼結処理を行うことにより，第3期クリープ領域のクリープ速度の加速が小さくなり，第3期クリープ領域の時間も長くなり，破断寿命が延伸している。またクリープ破断伸びも増加する傾向を示している。しかし，この破断寿命の増加は，等温加熱では17～18%，圧縮応力下加熱では100%，静水圧下加熱の試験ではまだ試験中であるが，クリープ曲線の傾向から圧縮応力下加熱より若干破断寿命が長い程度と予測される。破断伸びの増加も，12%増未満である。焼結処理による破断寿命延伸や破断延性増大効果は大きなものとはいえまい。

期待した効果が得られなかった理由について次に考察する。

3．4．1　等温加熱焼結処理による効果

等温加熱による粒界クリープキャビティ焼結は，生成初期の微小かつ少量の粒界クリープキャビティについては有効であるが，成長した多量の粒界クリープキャビティを消滅させることは困難である[5]。そのため，強化焼結処理では，クリープ試験時間を短くし，また，キャビティ焼結のための等温加熱時間を長く取った。このようにしても，比較的大きなキャビティが残り，それが累積されていくのであろう。破断試験片（**写真5（c）**）には，粒界クリープキャビティとそれらが連結した粒界クラックが多数生成しているのが観察されている。

等温加熱処理の場合は，粒界クリープキャビティ焼結が十分行われていないことに加え，特に長時間等温加熱焼結を行ったものは，加熱中の組織変化，すなわち，σ相の析出，$M_{23}C_6$の粗大化[1]によるクリープ強度低下の影響がある。これらの組織変化はクリープ強度を低下させ，クリープ速度を加速する。本研究での無応力等温加熱は750°Cで行い，加熱時間の累計は310h（短時間等温加熱）及び20500h（長時間等温加熱）である。上記組織変化は著しくクリープ強度低下も著しいといえよう。この等温加熱によるクリープ強度低下を考慮に入れれば，破断寿命の増加は17～18%に留まったとしても，粒界クリープキャビティ焼結効果はあり，粒界クリープキャビティ連結による最終的な破断を遅らせ，

第3期クリープ領域を長くする効果があったといえよう。

3．4．2　静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱焼結処理による効果

静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱による粒界クリープキャビティ焼結は等温加熱より効果的であり，特に圧縮応力下加熱は粒界クリープキャビティをほぼ完全に焼結できていると考えられる。クリープ破断試験片には，粒界クラックは全く観察されず，粒界クリープキャビティも少なく，かつ微小で，これらのキャビティは焼結処理後の破断までのクリープの間に生成したものだけと考えられる。このように，粒界クリープキャビティ焼結は，効果的になされたにも拘らず，破断寿命の延伸は2倍程度と期待した程には大きくはなく，また破断伸びの増加も50％と少ない。

静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱により焼結したクリープ破断試験片には，粒界クラックや成長した粒界クリープキャビティは観察されないものの，表面にはクラックがみられた。特に圧縮応力下加熱では低サイクル疲労破断試験片にみられるものと同様な長く進展した表面クラックが観察されている。この表面クラックは粒界クリープキャビティを連結しながら進展すると考えられている[6]。しかしながら表面クラックはその内面が酸化されているため，焼結過程で除くことができない。そのため，静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱では，表面クラックのみが残存し，それがクリープ段階で成長していくのであろう。そしてこの表面クラックが破断の直接的な原因となっていると考えられる。

静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱でも，加熱による組織劣化の影響があるが，破断形態から表面クラックを除けないことが，破断寿命延伸や破断延性増大を限定的なものとしている主たる原因であろう。なお，圧縮応力下加熱では，表面クラック成長をむしろ促進している。

3．5　小　括

316H ステンレス鋼のクリープ中に等温加熱，静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱の3種の粒界クリープキャビティ焼結処理を周期的に付加し，そのクリープ破断寿命延伸や破断延性増大の効果を調べて以下のことが分かった。

(1)　等温加熱による破断寿命延伸は18％程度と少なく，破断延性増大も僅かである。これは焼結が不十分で，粒界クリープキャビティが累積されることに加え，等温加熱中の σ 相の析出，$M_{23}C_6$ の粗大化等の組織的な劣化が進行したことによると考えられた。

(2)　静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱を取り入れたものは，粒界クリープキャビティ焼結効果が大きく，破断試験片に，粒界クラックは全く観察されず，粒界クリープキャビティも少なく，かつ微小であった。しかしながら寿命延伸効果はそれほど大きくなく，2倍程度であり，破断伸び増加も50％程度と少なかった。

(3)　静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱焼結を付加したクリープ破断試験片には，長く伸びた表面クラックが観察された。表面クラックは内面が酸化しているため焼結過程で除くことができず，表面クラックが試験中に成長し，直接的な破壊原因となっている。この表面クラックの生成が破断寿命延伸や破断延性増大の阻害要因と考えられた。

4　結　言

本研究では，高温での材料損傷として，重要かつ致命的な損傷である粒界クリープキャビティを対象とし，その生成の抑制，生成した粒界クリープキャビティの焼結による損傷回復を試み，耐熱鋼の性能改善及び使用劣化の回復による寿命延長化の可能性を検討した。

粒界クリープキャビティの生成抑制法としては，粒界クリープキャビティ表面への安定な化合物の BN 析出を意図したオーステナイトステンレス鋼を溶製し，キャビティ成長阻止効果を調べた。その結果，BN が粒界クリープキャビティ表面に析出していることが示唆され，粒界クリープキャビティ生成の抑制とクリープ破断強度と破断延性の著しい向上がみられた。このような改善は，粒界クリープキャビティ表面への BN 析出によると考えられるが，他の要因もあるので引き続き検討が必要である。

粒界クリープキャビティ回復処理として，クリープ試験中途に焼結処理を行い，寿命延長効果を調べた。クリープ試験中途に行った焼結処理としての静水圧下加熱及び圧縮応力下加熱では，粒界クリープキャビティはほとんど焼結されて除去されていた。しかしながら寿命延長効果は大きくはなかった。その理由は，試験片表面に生成したクラックが焼結処理によっては除けず，この表面クラックの進展が破壊原因となっているためであった。寿命延長化には，粒界クリープキャビティ焼結に加え，表面クラック除去あるいは表面クラック生成防止等の対策を同時に講じる必要がある。

参　考　文　献

1）新谷紀雄：日本金属学会報，26 (1987)，801.
2）新谷紀雄，京野純郎，田中秀雄，村田正治，横井　信：鉄と鋼，69(1983)，1668.
3）吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，47(1983)，941.
4）京野純郎，新谷紀雄，九島秀昭：鉄と鋼，75(1989)，972.
5）村田正治，田中秀雄，新谷紀雄，堀内　良：材料，39(1990)，489.
6）岸本　哲，新谷紀雄，田中秀雄：材料，37(1988)，289.

研　究　発　表

（口　頭）

1）高温材料とその寿命予測，新谷紀雄，日本溶接協会，第181回化学機械溶接研究委員会，4.12.
2）キャビティ焼結処理とそのクリープ破断寿命への影響，村田正治，田中秀雄，新谷紀雄，日本材料学会，4.12.
3）オーステナイトステンレス鋼の余寿命予測のためのクリープ

損傷評価，田中秀雄，村田正治，新谷紀雄，日本機械学会，材料力学部門講演会，５.11.
4）レプリカ法によるクリープボイドの計測・評価のばらつき要因分析及びSUS321鋼のクリープ損傷量/余寿命評価，大南正瑛，新谷紀雄，田中秀雄，日本機械学会，材料力学部門講演会，５.11.
5）耐熱鋼のクリープ損傷抑制・修復効果によるクリープ破断特性の改善，田中秀雄，村田正治，京野純郎，新谷紀雄，第３回インテリジェント材料シンポジュウム，６.３.
6）クリープキャビティ焼結処理によるクリープ破断寿命の延伸化に及ぼす表面改質の影響，村田正治，田中秀雄，新谷紀雄，日本鉄鋼協会，６.10.
7）オーステナイトステンレス鋼の粒界クリープ損傷抑制によるクリープ破断特性の改善，京野純郎，田中秀雄，村田正治，新谷紀雄，日本鉄鋼協会，６.10.

（誌　上）

1）SUS321鋼のクリープ損傷の生成挙動と破壊様式，田中秀雄，村田正治，新谷紀雄，鉄と鋼，78(1992)，934.
2）内部窒化法を利用した熱処理による粒径傾斜組織と疲労特性への影響，京野純郎，新谷紀雄，鉄と鋼，78(1992)，1838.
3）耐熱鋼のクリープキャビティの焼結速度，京野純郎，新谷紀雄，九島秀昭，堀内　良，鉄と鋼，79(1993)，604.
4）粒界クリープキャビティ焼結処理による316ステンレス鋼のクリープ破断寿命の延伸効果，村田正治，田中秀雄，新谷紀雄，材料，43(1994)，652.

材料損傷とその素過程センシングに関する研究

基盤研究
損傷機構研究部
新谷紀雄*，岸本　哲*，江頭　満*
平成３年度～平成５年度

要　約

構造材料中に生成するマイクロクラックやクリープキャビティ等の材料損傷の生成過程を解明するために，損傷生成の要因である微小領域での損傷生成量を高精度で計測しうる２つの方法を開発した。ひとつは電子ビームによる電子線モアレ法の高度化技術と，他方は圧電高分子材料を用いた局所ひずみ測定法である。さらに，前者の技術を用いて金属材料の微小領域でのクリープ変形を二軸方向から観察・計測した。その結果を解析して，同一の結晶粒内においてもひずみは不均一に分布し，このひずみの不均一分布は粒界すべりや粒界き裂が関与していることを明らかにした。また，後者の方法を用いては切り欠き部周辺のひずみ集中を圧電高分子材料表面の電荷の分布で表すことに成功した。

１　緒　　言

材料破壊の初期過程は粒界三重点，介在物および切り欠き部周辺等の応力集中による局所的な不均一変形によって生ずる。材料損傷生成過程を明らかにし，また材料破壊を避けるためにもこのような局所ひずみを精度よく検知・計測する必要がある。

そこで本研究では電子ビーム等のビーム技術を利用した微小変形測定技術と材料表面の構造を制御することにより，この局所的な不均一変形量を非破壊的に検知・計測する技術を開発し，材料損傷生成のメカニズムを解明するための研究を行った。

２　ビーム利用技術による損傷過程の計測・解析に関する研究

２．１　序

高温における材料破壊の初期過程は，切り欠きや粗大な介在物周辺の応力集中部や粒界三重点等に生ずる局所的な不均一変形によって生じることが多い。このため，このような微小領域での局所不均一変形を精度よく計測する技術が求められている。

著者らは前研究[1]において電子線モアレ法を開発した。この方法は電子線リソグラフィーを利用して試料上に微細な格子を作成し，この格子に対して電子線を格子状に照射し，二次電子発生量の大小によりモアレ縞を発生させ，微小領域での変形を視覚的に観察する方法である。しかし，前研究では，応力軸方向のみの変形測定が可能であり，応力軸に垂直な方向の変形量測定はできなかった。

そこで本研究ではこの電子線モアレ法を二軸方向の変形量測定が可能な実用性の高い方法へと改良し，さらにこの方法を用いて純銅のクリープ中の微小変形挙動を二軸方向より観察・計測した。

２．２　電子線モアレ法の原理

モアレ法[2]は試料上に規則的な幾何学的模様（モデル格子）を描き，これに他の規則的な幾何学的模様（マスター格子）を重ね合わせ，重なり合った部分と重なり合わない部分とで形成される濃淡の縞（モアレ縞）により変形量を求める方法である。電子線モアレ法においては図１に示すように，モデル格子として試料表面に試料とは二次電子発生量の異なる物質を蒸着して作成して作製した格子を用い，マスター格子としては格子状に走査される電子線を用いる。電子線が試料表面に照射されたときに発生する二次電子発生量の違いが明暗の差を生じ，モアレ縞を形成する。

図１（ａ）において間隔ｄで発生している電子線モアレ縞は図１（ｂ）のように試料が引張荷重を受け，モデル格子の間隔が大きくなるとモアレ縞の間隔はｄからｄ'へと減少する。また，図１（ｃ）のように試料が圧縮荷重を受け，モデル格子の間隔が小さくなるとモアレ縞の間隔はｄからｄ"へと増加する。

２．３　供試材およびクリープ試験

供試材には純銅を用いた。試験片に加工後，結晶粒の均一化と加工ひずみ除去のため，Ar 雰囲気中で900°C30分の焼なましを行った。試験片表面の研磨後，電子線リソグラフィー技術[1)3)]を用いて格子間隔4.7μm の直交モデル格子（図

*現在：第５研究グループ

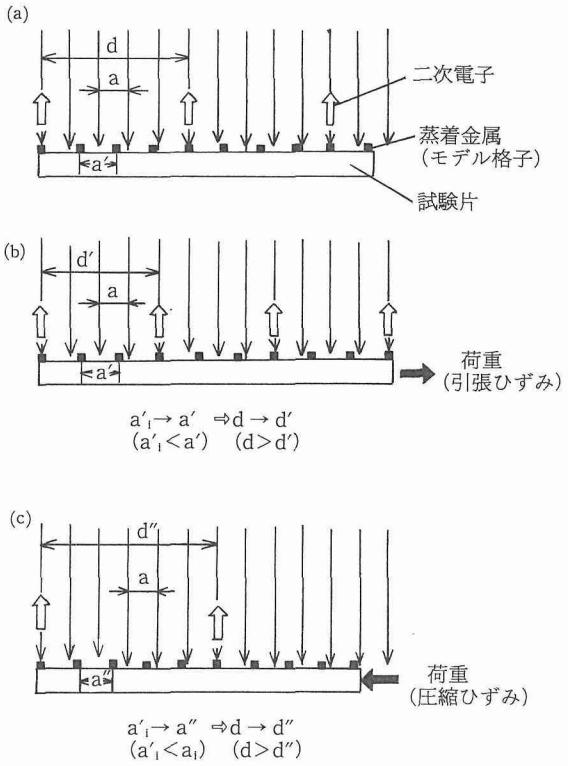


図1　電子線モアレ法の原理

2）を試験片表面に数個作製した。クリープ試験はAr雰囲気中で温度723K，応力20MPaで数回中断しながら行い，各中断毎に電子線モアレ縞観察および走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

2．4　クリープ変形挙動の観察・計測

2．4．1　電子線モアレ縞観察

クリープ試験中断毎に同一の領域を電子線モアレ縞観察した結果を図3に示す。図3（a），（c）および（e）は応力軸に垂直な方向に電子線を4.4μmの間隔で，また（b），（d）および（f）は応力軸に平行に電子線を4.2μm間隔で走査した電子線モアレ縞写真である。それぞれ応力軸方向および応力軸に垂直な方向のひずみを表している。中断時間は（a）と（b）が90h，（c）と（d）が140hで第2期クリープ領域にある。そして（e）と（f）が第3期クリープ領域に入る165hである。

クリープの初期にはほぼ等間隔の平行な直線群であったモアレ縞が，時間の経過とともに複雑な曲線群となり，（a），（c）および（e）ではモアレ縞の間隔が徐々にせまくなり，（b），（d）および（f）では逆に広くなってゆく。

前節において記述したように，これらのモアレ縞の変化は，クリープ時間の経過とともに応力軸方向のひずみは引張ひずみが次第に大きくなるのに対し，応力軸に垂直な方向のひずみは次第に圧縮ひずみが増加していくことを示している。

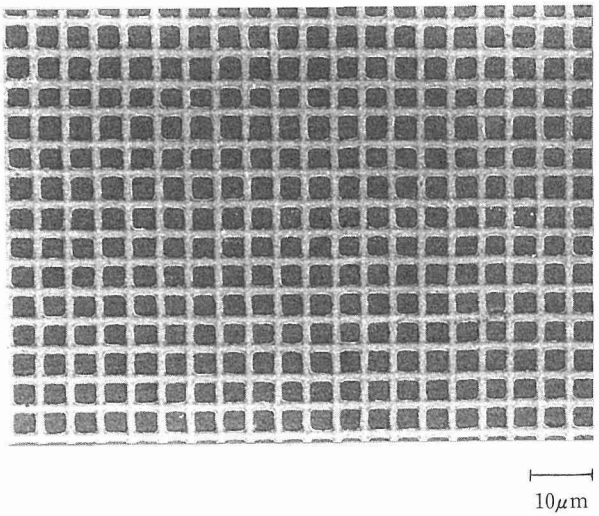


図2　モデル格子例（純銅試験片上に金を蒸着して作製した直交格子）

また，図3（a）および（b）では粒界で電子線モアレ縞にずれが生じ，電子線モアレ縞の幅がわずかに変化している。このことは第2期クリープ領域で粒界すべりが生じ，粒界近傍で既にひずみは均一でないことを示している。

2．4．2　電子線モアレ法によるひずみ計測

図3の（c），（d），（e）および（f）の電子線モアレ縞よりひずみを求めた結果を図4（a），（b），（c）および（d）に示す。また，粒界すべりの方向も併せて示す。粒界すべりは粒界におけるせん断応力の方向に生じている。

応力軸方向のひずみ ε_y および応力軸に垂直な方向のひずみ ε_x は次式[3]より求めた。

$$\varepsilon_x = a/(d_x - a) - (a' - a)/a \quad (a = 4.2\mu m) \qquad (1)$$

$$\varepsilon_y = a/(d_y - a) - (a' - a)/a \quad (a = 4.4\mu m) \qquad (2)$$

ここでaはマスター格子の間隔すなわち電子線走査幅，a'はモデル格子の初期間隔，d_x と d_y はそれぞれ応力軸に垂直な方向および応力軸方向のモアレ縞の間隔である。

ε_x の負の値は圧縮ひずみを表し，140hのクリープに比べ165hでは ε_y および ε_x の絶対値は大きくなり，また ε_y および ε_x のばらつきも大きくなっている。

また，図4（b）が示すように140hの時に ε_x の圧縮方向に大きかった中央結晶粒左側の部分は165hの時点で，逆に ε_x は小さくなっている。さらに応力軸方向の引張ひずみ ε_y は減少している。これは粒界すべりによりひずみが小さくなったものと考えられる。

2．5　考　　察

ε_y が正（引張り）の方に大きな部分では ε_x は負（圧縮）の方に大きくなり，これらの比 $-\varepsilon_x/\varepsilon_y$ は一部を除いてはお

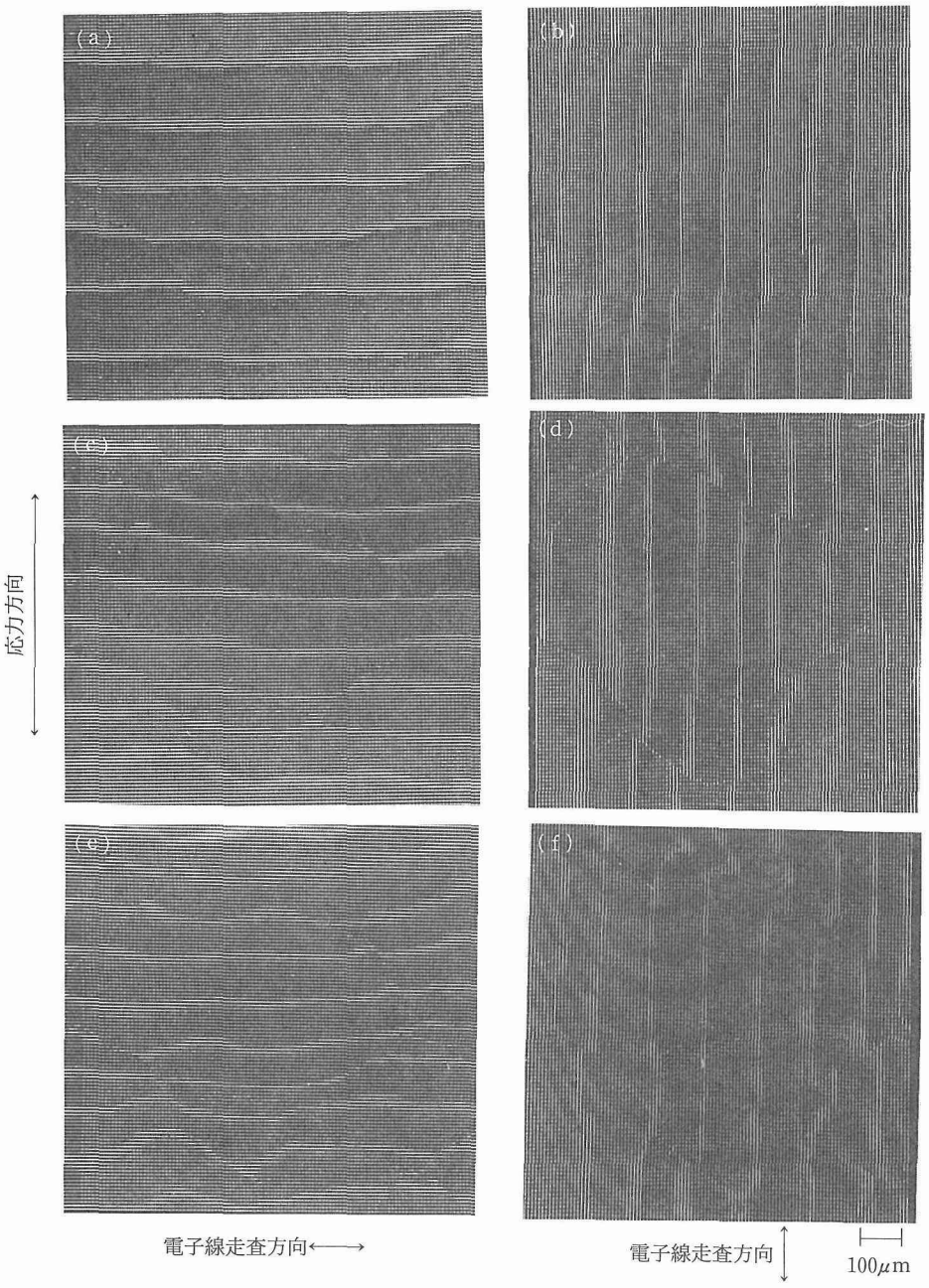


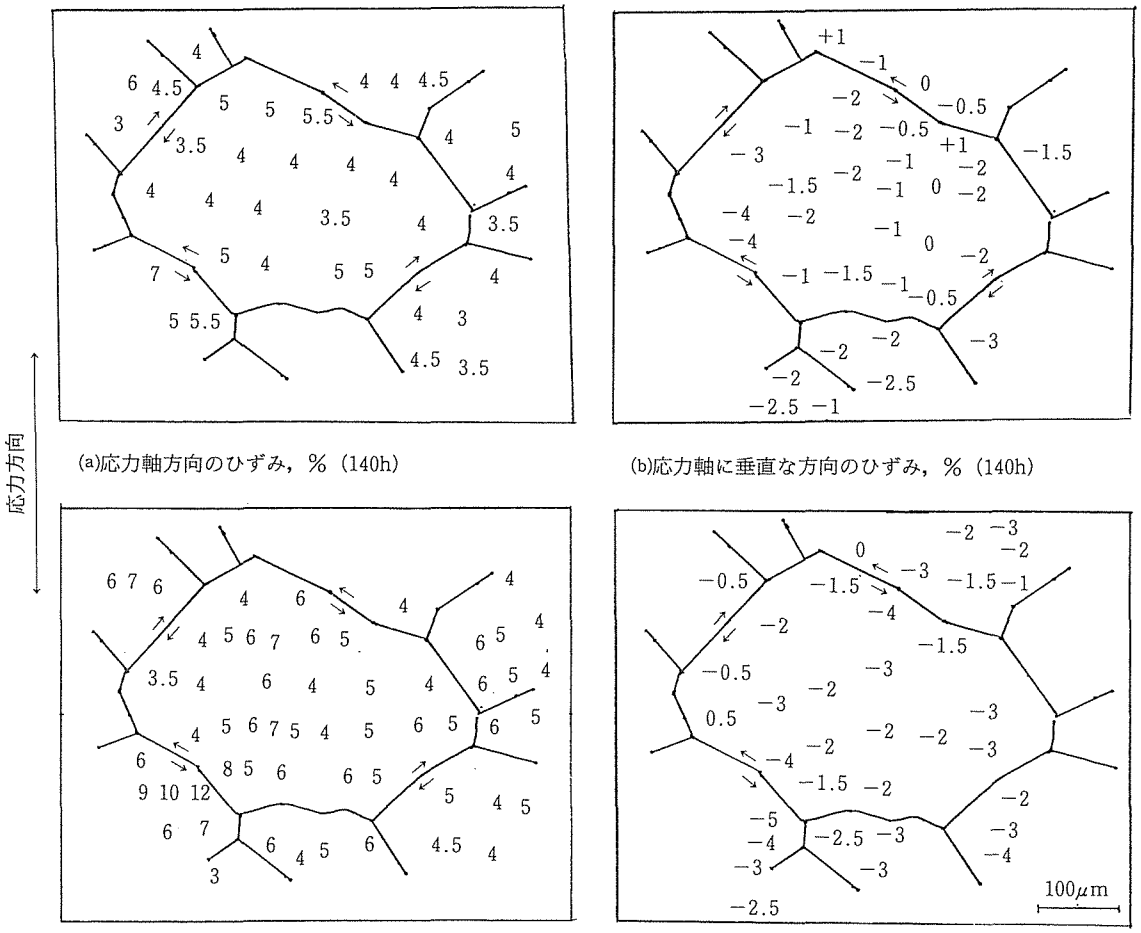
図3　クリープ試験（450°C，20MPa）中断時の電子線モアレ縞写真
((a)(b)：90h，(c)(d)：140h，(e)(f)：165h)

よそ0.5前後の範囲内にあるが，中にはその範囲を離れている部分もある。

弾性変形においては，「横ひずみ変化率/縦ひずみ変化率」をポアソン比と称し μ で表し，体積変化率は $\varepsilon_y(1-2\mu)$ で表される[4]。クリープ変形は塑性変形であるので体積の増加はほとんど無いものと考えると，この $-\varepsilon_x/\varepsilon_y$ の値はほぼ0.5になる。$-\varepsilon_x/\varepsilon_y$ がばらつく原因は局部的な応力の不均一や複雑な拘束が存在するためであろう。

クリープ変形は第二期クリープ初期までは一様に変形するが，第二期クリープ中期の粒界すべりの発生とともに不均一に分布し始める。特に粒界三重点でのひずみが大きい傾向にある。これらの結果はCrossmanら[5]の粒界すべりとクリープ不均一変形とのモデルと一致し，また粒界三重点におけるひずみの分布はCarolanら[6]の数値シュミレーションの結果とよく対応する。

しかし，第三期クリープ領域になるとこれらのモデルと一致しない部分が現れる。これらのモデルからの逸脱は粒界キャビティや粒界き裂が生成したことによるものと考え



(a)応力軸方向のひずみ，％（140h）

(b)応力軸に垂直な方向のひずみ，％（140h）

(c)応力軸方向のひずみ，％（165h）

(d)応力軸に垂直な方向のひずみ，％（165h）

図4　図3中央部結晶粒近傍のひずみ分布と粒界すべり

られる。

2．6　小　括

ビーム技術を利用して損傷素過程の計測・解明のための研究を行い，以下のような結論を得た。

①従来一軸方向のみのひずみ測定が可能であった電子線モアレ法を二軸方向のひずみ測定を可能なものにした。

②クリープ中のひずみは第2期クリープ領域までは比較的一様に変化するが，それ以降，第3期クリープ領域になるとひずみの不均一が顕著になる。この不均一ひずみは粒界すべりと粒界き裂の生成により生ずる。

③応力軸方向のひずみが引張ひずみなのに対して応力軸に垂直な方向のひずみは圧縮ひずみとなり，その比はほぼ0.5になっていることが分かった。

3　表面構造制御による損傷センシング技術に関する研究

3．1　序

構造材料の破壊の多くは局所的なひずみの発生から微視的き裂形成へと進む初期段階を経るが，材料の破壊を避けるためには，この段階でのこれらの損傷を検出することが重要である。しかし，このような局所的なひずみや微視的き裂を非破壊的に検出するのは非常に困難である。そこでこれらの損傷をセンシングする機能を構造材料の表面構造を制御することにより材料自身に付加することにした。先ず，圧電高分子[7]のひずみ感応性に着目し，同高分子を材料表面にコーティングする事によりひずみ検出機能を材料に持たせた。次にこの材料の引張試験を行い，ひずみに伴い材料表面に生成する電荷量をプローブで測定することにより，ひずみの検出・計測を行った。またこの電荷量を走査型電子顕微鏡（SEM）の2次電子像を用いて観察する，ひずみの可視化を試みた。

3．2　実験方法

3．2．1　圧電高分子材料

圧電高分子材料はひずみを受けると誘電分極により電圧を生じる[7]。本研究に用いた圧電高分子はポリフッ化ビニリデン（PVDF）とフッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体（VDF/TrFE）である。これらの圧電高分子材料のコーティングの手順を図5に示す。試験片にはアルミニウ

ム板を用い，図5に示すような形状に加工後，高分子材料のコーティングを行った。電荷によるひずみ測定に用いた高分子はPVDFで，これは分極処理のしてある9μmおよび100μm厚のものを用い，エポキシ系接着剤で試験片に接着した。

SEMの二次電子像によるひずみの可視化に用いた高分子はVDF/TrFEで有機溶媒のジオキサンで溶解し，スピンコーターにより，厚さ約10μmに一様にコーティング後，60MV/mの電場で分極処理を行った。

3．2．2　ひずみに伴う電荷の測定

試験片の変形に伴い，コーティングした圧電高分子も変形し，ひずみを生じる。このひずみにほぼ比例して圧電高分子表面に電荷を生じる。この電荷量は非常に小さいので計測時に消耗してしまう恐れがある。そこで計測時の電荷の消耗，すなわち，計測される電圧の低減を避けるために図6に示す方法を用いた。詳しくは，高インピーダンスのFET入力型オペレーションアンプを用い，圧電高分子材料表面に生じた電荷の計測系への流れを極力おさえ，また，プローブを用いた触針計測を用いた。また測定に際しては同一点での測定時間をできるだけ短くした。これらにより計測に伴う電荷の損失をほぼ避けることができた。また，高分子材料の焦電効果による影響をキャンセルするための回路も組み込んだ。

3．2．3　二次電子像によるひずみの観察

ひずみを視覚的にとらえるため，圧電高分子をコーティングした試験片にSEM中でひずみを与え，高分子表面に発生する電荷をSEMの二次電子像のボルテージコントラストとして観察した。加速電圧は一次電子の走査によるチャージアップを避けるため低加速電圧の1kVとした。

3．3　ひずみ測定結果

3．3．1　電荷計測による方法

まず圧電高分子のひずみと発生する電荷量との関係を調べた。電荷量は図6の方法により電圧として計測した。圧電高分子は延伸等により配向をそろえることにより，圧電性能を格段に向上させているが，反面，延伸は異方性を生じさせる。本研究に用いたPVDFは著しく延伸させているので異方性も大きい。そこでPVDFから引張試験用試料を延伸方向と平行および垂直方向から採取し，それぞれの試料の引張試験を行い，ひずみと計測される電圧との関係を調べた。

結果を図7に示す。PVDFの延伸方向と平行に引張ったときのひずみと電圧との関係を曲線Aで，垂直に引張った時を曲線Bで示す。ひずみが約1.0%までは，ひずみと電圧との関係は直線関係にあり，また曲線Aは上反りに，曲線Bは下反りとなり両者の差異はいっそう大きくなる。従ってPVDFで計測されるひずみは主に延伸方向と平行方向の

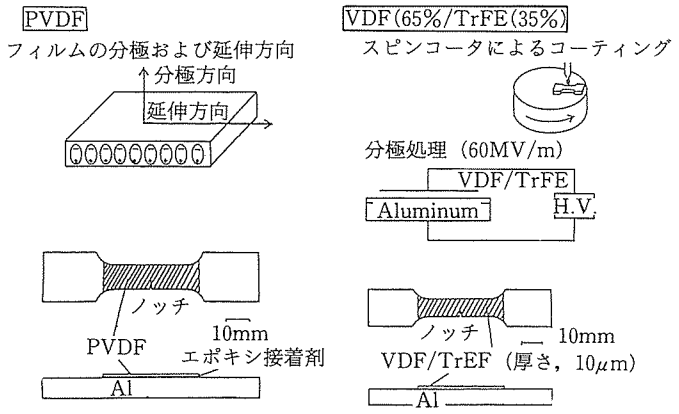


図5　圧電高分子のコーティング方法

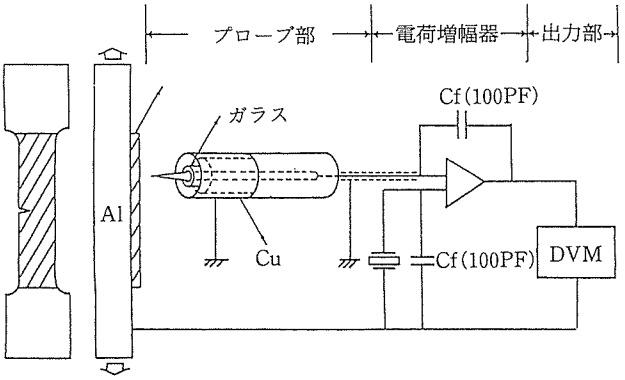


図6　圧電高分子コーティング材のひずみに伴なう電荷量の計測システム

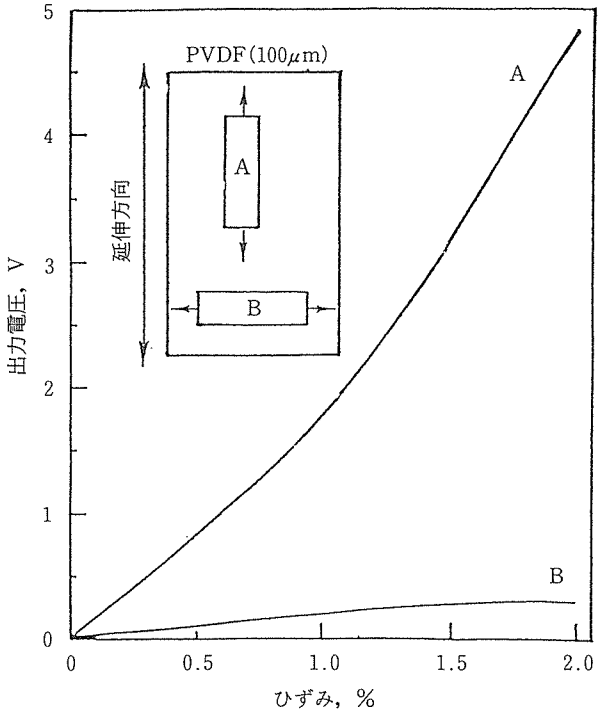


図7　PVDFのひずみと出力電圧との関係

成分のひずみとなる。この1.0%のひずみはPVDFの弾性ひずみ限界とほぼ対応しており，1.0%を超えると塑性域となる。延伸方向と平行に引張った曲線Aでは塑性変形により延伸効果が強まったが，垂直方向に引張った曲線Bは延伸効果が弱まったため，それぞれ上反りおよび下反りの曲線になったと考えられる。

本方法を用いて引張試験片の切欠部周辺のひずみ分布を計測した。その一例を図8に示す。用いたアルミニウム試験片には，100μm厚のPVDFフィルムを，その延伸方向と試験片の応力方向とが一致するようにエポキシ系接着剤で貼り付けてある。図8は40MPaの応力を負荷したままでの計測結果で，図8（a）は電圧の分布図，（b）は電圧から図7により求めた応力方向のひずみの分布図である。ひずみは切欠先端部で大きな値を示すが，切欠先端から離れると，ひずみは急激に低下して一様な値を示すようになる。

3．3．2　二次電子像によるひずみの観察

SEMの二次電子像によるひずみの観察結果を図9に示す。これはSEM中で切欠試験片に応力を負荷し，0.3%のひずみが生じた状態で観察した二次電子像，（a）図に示した位置の3直線A，BおよびCに沿った二次電子発生量を示すラインプロフィル，（b）である。これらの図は，切欠部近傍では二次電子発生量が多く明るくなり，切欠きより遠くなるほど発生する二次電子量は小さく暗くなる傾向にあることを示している。この二次電子の発生傾向は図8の切欠周辺のひずみ分布とよく対応している。

3．4　小　括

材料の表面構造を制御することにより材料損傷をセンシングする技術の開発を行い，次のような結果を得た。

①圧電高分子材料をひずみ検知膜とするために構造材料へのコーティング技術，帯電圧計測技術および帯電荷観察技術を確立した。

②切欠試験片表面にコーティングした圧電高分子の応力負荷時に発生する電圧を静的に測定することに成功した。この電圧より求めたひずみの分布は一般的な切欠部周辺のひずみ集中の様子とよく対応した。

③圧電高分子上に発生した電荷はSEMの二次電子像の明るさの変化として観察することができ，この観察結果と圧電高分子の電圧測定によるひずみの分布とはよく対応した。

4　結　言

電子ビームを利用して，二軸方向のひずみ計測が可能な微小変形測定法を開発し，クリープ中の微小領域での不均一変形は粒界すべりや粒界き裂の生成が関与していることを明らかにした。

また，材料損傷をセンシングするために材料表面に圧電高分子をコーティングし，発生する電圧を測定することによりひずみ分布を求める手法を開発し，切欠部周辺のひずみ分布を求めた。

参　考　文　献

1）新谷紀雄，岸本　哲，江頭　満，京野純郎，R. A. Carolan，金属材料技術研究所研究報告集，14(1993)，355.

2）Vinckier A. and Dechane R.: Trans. ASME Ser. D, 82(1960), 426.

3）岸本　哲，江頭　満，新谷紀雄，材料，40(1991)，637.

4）前澤成一郎訳，「材料力学要論」，コロナ社，(1979)，12.

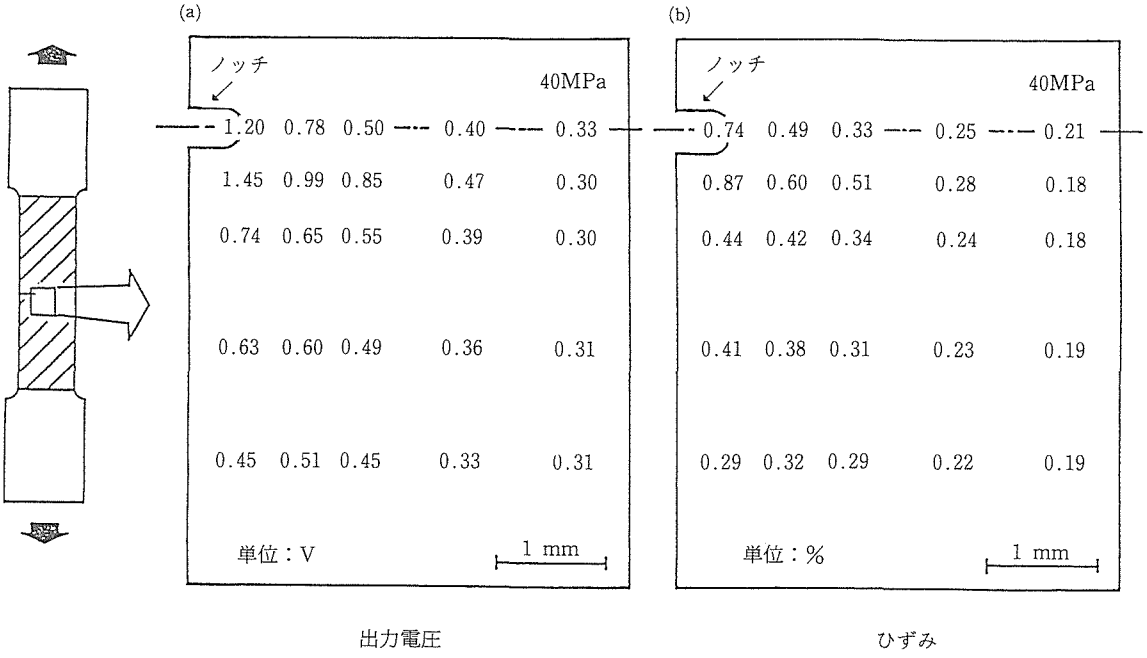


図8　引張試験片の切り欠き周辺の出力電圧およびひずみの分布

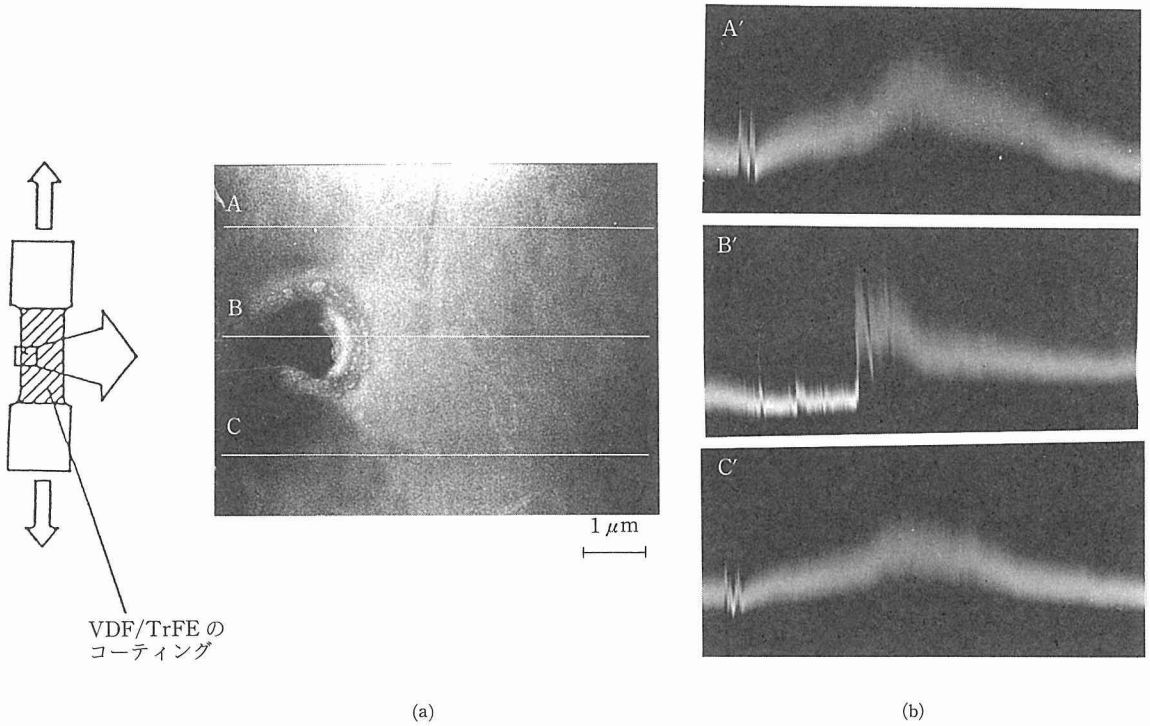


図9　ボルテージコントラストによる切欠部周辺のひずみ観察

5）Carolan R. A., Egashira M., Kishimoto S., Shinya N., Acta Metallurgica, 40(1992), 1629.
6）Crossman F. W. and Ashby M. F., Acta Metallugica, 23(1975), 425.
7）宮田清蔵，古川猛夫，「強電ポリマー」，共立出版，(1988)，14.

研　究　発　表

（口　頭）

1）Development of Electron Moire Method Using a Scanning Electron Microscope. Kishimoto S., Egashira M. and Shinya N., Second International Conference on Photomechanics and Speckle Metrology, 1991. 7, San Diego.
2）Local Micro-Deformation Analysis by Means of Microgrid and Electron Beam Moiré Fringe Method, Kishimoto S., Egashira M. and Shinya N., The Sixth International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, 1991.8, Kyoto.
3）クリープ中の不均一変形と破壊，新谷紀雄，岸本　哲，江頭　満，日本金属学会，３．１．
4）Local Strain Sensing Using Piezoelectric Polymer, Egashira M. and Shinya N., The First International Conference on Intelligent Materials, 1992. 3, Oiso.
5）インテリジェント材料とスマートストラクチャー，新谷紀雄，日本材料学会高温強度部門委員会，６．１．

（誌　上）

1）圧電高分子を用いたアルミニウム構造部材の損傷検出技術，江頭　満，アルトピア，22(1992), 57.
2）Microcreep deformation measurements by a moire method using electron beam lithography and electron beam scan, Kishimoto S., Egashira M. and Shinya N., Optical Engineering, 32(1993), 522.
3）Local Strain Sensing Using Piezoelectric Polymer, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 4(1993), 558.
4）スマートスキンと二，三の新しいセンサー，江頭　満，機械の研究，投稿中.

超伝導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究

基盤研究
損傷機構研究部
西島　敏
材料設計研究部
浅田雄司，星本健一，中田悦夫
強磁場ステーション
田中吉秋
平成4年度～平成5年度

要　約

新超伝導材料の研究開発に資する目的で，データの迅速且つ正確な収集と，有効且つ容易な利用を図るためのシステムについて検討し，プロトタイプの制作を行った。システムは実験細目入力，グラフデータの読み取り/数値化，曖昧条件によるデータ検索，容易なデータ参照及び特徴抽出等のサブシステム群からなる。本格システムはエンジニアリングワークステーション上で稼働するものであるが，データの容易な参照と普及を図るため，パーソナルコンピュータで稼働するデータ利用システムの開発も合わせ行った。

高Tc酸化物超伝導材料が発見されて以来，この分野における発表文献数及びデータ量は膨大な量になっている。これらのデータを今後の材料開発研究に役立てるためにファクトデータベースを構築した。酸化物超伝導体の超伝導発現機構に関する理論が確立していないために，多くの生データを格納できるようにメタデータを決めた。このデータベースから特性値間の関係式等の材料開発に有効な情報が簡単に引き出せるようにコンピュータのツール開発を行った。文献に現れるテキスト情報も材料開発に有用なデータである。これらの知識情報をデータベース化するために文献から知的情報を抽出するためのデータシートを開発した。

まえがき

本研究は平成1～3年度に実施した科学技術振興調整費による総合研究（第1期）を受け，その第2期研究として行ったものである。第1期研究では，構築すべきデータベースの構造や機能の検討結果をふまえ，そこに記録すべきデータの項目（メタデータ）を取りあえず選定して，基本的な設計を行った。同時に，共通試料を準備して多数の参加機関で分担測定を行い，試料作成や特性測定における問題点を検討吟味して，メタデータの改良を行い，プロトタイプのデータベースを構築した。これらの詳細については，前報[1]で報告した。以下に報告する本第2期研究では，引き続き共通試料の分担測定を行いデータの充実を図りつつ，実際に2種類のデータベースを完成させ，材料研究に利用できるようにするとともに，今後の継続的展開を狙ったものである。

ここで，2種類のデータベースとは，共通試料の分担測定から得られた実験の生データを格納したデータベースと，一般の公開文献等から抽出した特性データを集めたデータベースを指す。前者は，例えば温度と電流の関係線図のような実験の一次データで，それを一定の手続きに従って解析しないと臨界温度のような特性値を得ることができない。これに対し後者は，何らかの処理を経た特性値を集めたものであり，使いやすい反面，どのような定義によりいかなる処理を施されたのかは正確には分からないことが多い。

実際のところ，本研究の最大の特徴がこの点にあるのであって，酸化物超伝導体という発展途上の技術分野にあっては，定義や解析法の曖昧な特性値よりは，実験の一次データにこそ研究すべき最大限の情報がある，と考える立場をとっている。とはいえ，後者の処理された加工データも活用すべき重要な情報であるから，結局その両者をデータベースにまとめたわけである。この過程では，不定形的な構造を持つデータの取り扱い方法や，データの特徴抽出法など，データベース工学の分野としても斬新な手法の開発が行われ，新超伝導材料の研究に対して具体的に支援可能性を示すことができた。

二つのデータベースについての基本的に考え方は前報[1]で述べたので，本報告では一次データベースに関するその後の研究成果を「データ収集・利用共通パッケージの開発」として，また，文献から抽出したデータベースを材料研究に応用する努力については「知識ベース開発のための基盤構築」として，以下にそれぞれ報告する。

第1部　データ収集・利用共通パッケージの開発

1　はじめに

データベースシステムの構築と利用における問題点は，メタデータの整理，データベース構造の確定，データの収集，入力，編集，評価，利用システムの整備等，多岐にわたる。本研究におけるデータベースシステムは，研究開発途上における材料のデータベースの在り方をさぐるものと位置づけられる。始めに本研究における問題点を明らかにしておこう。

既存の確立された材料におけるデータベースは，対象となる材料の記述，問題となる特性等が明確に定義され，データを記述すべきモデルが確立していて，そこに実際のデータを当て嵌めて行くことにより成り立っている。しかし，新超伝導材料のように，物理的メカニズムも不明であり，製造方法も未確立な材料におけるデータベースは，その重要性は認識されながらも，未だ例をみない。それはデータベース構築に際して，データモデルの設計ができないからである。また，取りあえず現状の知識でデータモデルを作ったとしても，将来変更が必要となった場合に致命的であるかも知れないからである。

このような状況に対処するため，定型的でないデータも適宜取り込むことができる柔軟な構造を持ち，また将来必要なときにデータの来歴を容易に辿ることができるデータベースの開発が本研究の第1の目的である。また同時に，ユーザーの求める情報の容易な提供と，研究開発における効果的な発想支援のシステムの開発がより大きな目標である。ここでは，次のような特徴を持つデータベースシステムの構築を目指すこととした。

○できるだけ生に近いデータを集積し，ユーザの求めに応じて処理，提示できる

○グラフ，イメージ等のデータを容易に扱うことができる

○一般ユーザが容易にデータにアクセスできるようなインターフェースを備える

具体的な作業としては，次の5項目を考えた。

(1)　個々のデータに関して，それぞれを詳細に表現すると共に，将来の変更要求にも柔軟に対応できるようなデータフォーマットの策定

(2)　データ生産者のデータ記録及びデータ管理者のデータ入力作業を容易にする共通のデータパッケージの開発

(3)　グラフデータ等を数値化して取り込むためのソフトウエアツールの開発

(4)　データベース構造の詳細知識なしに，曖昧条件でも検索のできるユーザーインターフェースの開発

(5)　数値データを処理し，特徴抽出等の作業を容易に行えるグラフィックインターフェースの開発

2　研究方法

始めに，新超伝導材料特性に関する各種データ表現の分類整理を行い，現状では未成熟のため今後も変動が予想されるデータモデルの取扱方法について検討すると共に，データベースの全体システムの概念設計とデータ入力方法の検討を行った。

具体的には，データベースを利用しやすくするための方策について検討し，使いやすいユーザーインターフェースを開発する一方，従来の高機能ワークステーション上でのデータの取り扱いに加えて，パーソナルコンピュータの利用によるデータ収集及び利用についても検討し，いくつかのシステムのプロトタイプを開発した。

2．1　データ収集共通パッケージの開発

データ入力の迅速化及び省力化を図るため，パーソナルコンピュータを用いて，測定者が測定現場でデータ入力できるようにするためのソフトウエアの開発を行った。そのため，データ項目の検討・整理を行ってデータフォーマットを定める一方，コンピュータ上で対話的にデータ入力を行うプログラムの設計及び開発を行った。

2．2　データ利用共通パッケージの開発

パーソナルコンピュータ上でデータベースを利用できるよう，フロッピーディスクに蓄えたデータを利用し，メニュー形式による試料ならびに測定項目の検索が可能で，簡単なデータ処理機能を持つシステムを設計し，そのプロトタイプを開発した。

2．3　ワークステーション上でのデータ利用システムの改良

できるだけ自由度の大きいデータベースシステムの構築を目指して，基本的にはTag-Valueペアによりデータを記述する方式で，データベース構築を行った。このデータベースにおけるデータ検索の容易化を図るため，知的な検索辞書の設計を行う一方，この辞書を用いた検索システムを検討し，プロトタイプを開発した。

3　研究成果

データベースシステムは，データ入力部，データベース及びデータ利用部分からなっている。その全体像を図1に示す。開発したソフトウエアは以下のものから構成した。

(1) データ収集パッケージ
- 細目データの収集
- グラフデータの数値化

(2) データ利用パッケージ
- データ検索システム
- 特徴抽出システム
- PC用データ利用システム

以下に，各システムについて主な開発点について述べる。

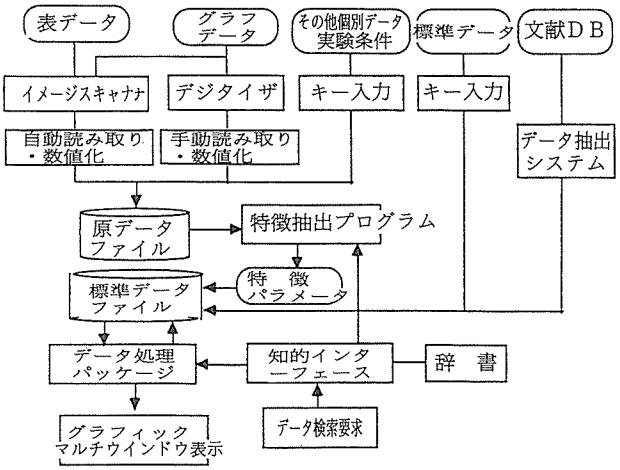


図１　データベースの全体構想

３．１　データ収集パッケージ

データ収集に関わるシステム構成を図２に示す。これは細目データ収集システム，グラフデータ数値化システム及びデータ編集システムからなっている。データ編集に関しては主として市販のエディター類を使用しているため，説明を省く。

３．１．１　細目データの収集

細目データは，実験者が実験の都度，何をどのように実験したかを記録したメモである。簡単な標準フォーマットを設けているが，実験の内容により記載内容が著しく異なるので，完全な定型化は不可能である。これはそのままテキストとしてデータベースに入力することにしたが，この作業を効率化するため，実験現場において容易に実験条件をパーソナルコンピュータに入力し，それをデータベースのデータとして取り込むためのプログラムを開発した。

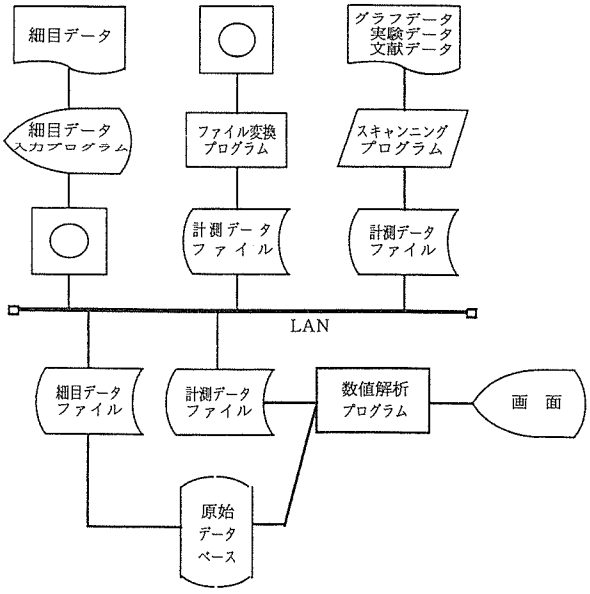


図２　データ収集システム

データは大きく，試料作成，データ取得，特性評価の３群に分けることができ，これらを図３のように入力することとした。入力データは，それぞれファイルとしてフロッピーディスクに格納するが，データベースに入力する際にデータ識別を確実にするために，データ取得機関，入力時間等による ID コードを付加している。

用意したデータ項目のリストを表１に示す。

３．１．２　グラフデータの数値化

グラフデータの入力には，データ自動読み取り／変換プログラムを作成した。このプログラムには，イメージスキャナーでグラフデータをビットイメージとして読み取り，数値データ列に変換してデータベースに格納する機能を持たせている。従って，画像処理のための付属機能として，次の機能を持たせることとした。

- ノイズ除去
- 細線化
- 一括消去
- 原画像復活
- 画像回転

３．２　データ利用パッケージ

３．２．１　データ検索システム

超伝導材料についての本来の情報は，各実験者が記入する細目票に記入されているが，測定内容によって様式が異なり，非常に多くのパターンが必要となった。更に，各データ項目についても，常に変更される可能性を含んでいて，データベースにとっては非常に取り扱いにくいデータである。

ここで開発した細目データベースは以下のような三つの特徴を持っている。

○データ項目が固定でないため，「データ項目」という項目名（フィールド）を作成し，データ項目自体をデータベースの内容として持つようにした。そのため，通常の固定項目のデータベースとはイメージが異なる。

○前項に述べたデータ構造を実現するため，理論的な１つの情報（１物件分のイメージ）が，データベース上では同一のデータシーケンス（物件管理番号）を持つ複数のレコードとして表される。これは通常の１レコード１物件のデータベースと比較した場合，特に検索する際に煩雑さを伴う。個々の検索条件はレコード単位に行われるが，最終的には理論的な１物件を構成する複数レコードがそれらの複合条件を満たすかどうか問われるからである。

○「データ項目」のみが存在し，「データ内容」を持たない項目が発生するが，それについてはデータベースは作成しない。

データ検索サブシステムは，新超伝導材料データベースの検索処理の中心として，重要なものである。ユーザーが

表1　準備した細目データの項目

試料作成：焼結体
　単結晶
　薄膜
　厚膜
　線材
　テープ
データ取得：電気抵抗率（四端子法）
　臨界電流測定（輸送法）
　磁化測定（SQUID）
　磁化曲線
　ホール係数
　比熱測定
　熱天秤測定
　密度測定
　硬度測定
　熱電導率測定
　音速測定
　弾性率測定
　表面抵抗測定
　透過電子顕微鏡観察
　中性子線回折（結晶配向性）
　中性子線回折（構造解析）
　オージェ電子分光
　赤外正反射
　X線回析
　SIMS組成分析
　ESR電子構造分析
　UPS電子構造分析
　レーザラマン分光組成分析
　EELS電子構造分析
　EPMA組式分析
特性評価：超電導臨界遷移温度
　臨界電流密度
　下部臨界磁場
　上部臨界磁場
　磁化率
　組成
　不純物
　酸素量

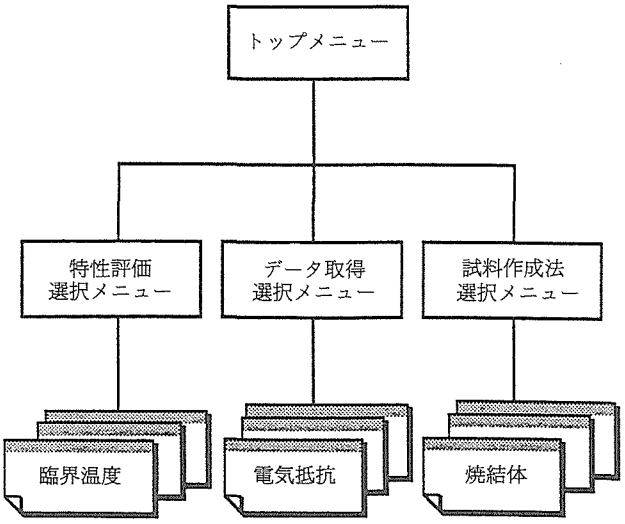
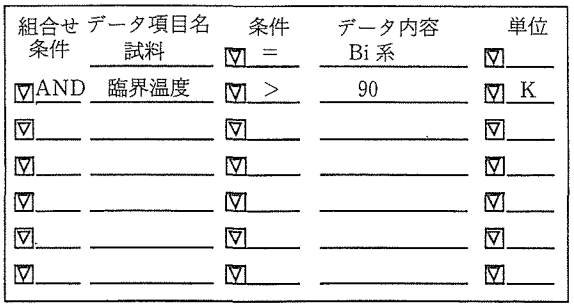


図3　細目データ収集システム



（▽は候補の一覧を表示するボタン）

図4　検索条件入力画面

普段使用する頻度が最も高いと考えられ，従って，使いやすさを最も優先すべきものである。

開発したサブシステムの機能概要を以下に説明する。

(1)　検索条件の入力

図4に検索条件入力画面を示す。検索全体の流れは図5に示すように行われる。

条件の入力は次のように行う。

（i）　一つの検索パターンは，「データ項目名」と「データ内容」に対する条件を組み合わせて入力する。さらにいくつかの検索パターンをAND, OR等でつなげて複合条件を記述する。

（ii）　ユーザーが入力する「データ項目名」と実際にデータベースに登録されている（検索に使用できる）データ項目名との対応を知識辞書に登録しておく。対応する項目名が存在する場合には，その項目名で検索する。これによりユーザーは実際のデータベースのデータ項目名を意識せずに検索できる。

（iii）　「データ項目名」に対する「データ内容」の指定条件は以下のとおりとした。なお，「ほぼ等しい」の場合，±10%の範囲で検索するようにした。

記号	内容	数値	文字
=	等しい	○	○
!	等しくない	○	○
<	小さい	○	
>	大きい	○	
<=	以下	○	
>=	以上	○	
/=	ほぼ等しい	○	

（iv）　「データ内容」が省略された場合，指定された「データ項目名」が存在するものを検索する。

（v）　複合検索で，第2条件以降の「データ項目名」が前のものと同じ場合は省略可能とする。

（vi）　「データ内容」に数値を入力した場合，データベースの数値データの検索を行う。

（vii）　「データ内容」の数値の検索には，指定された単位を検索条件に付加することで，数値が同じでも単位の異なるものは検索対象外とする。また，単位に関しての知識辞書を用意し，その中に単位系の換算式を登

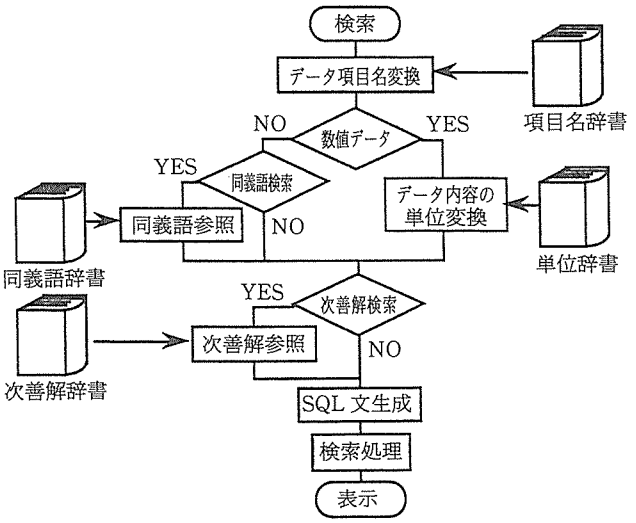


図5　検索システムのフロー

録しておくことにより，数値内容を自動的に単位変換して検索する。

(2)　入力された検索条件に対応する SQL 文の生成

上述のようにして入力された検索条件に対して，対応する SQL 文を作成し，データベースシステムで検索を行う。例えば図4に記入した条件の場合，次のような SQL 文が生成される。

SELECT DISTINCT “シーケンス”
FROM「DB 名」
WHERE “シーケンス”= (SELECT DISTINCT “シーケンス”FROM「DB 名」WHERE“データ項目名”LIKE “試料” AND “データ内容” LIKE “BHKBL”) AND “シーケンス”= (SELECT “シーケンス” FROM「DB 名」WHERE “データ項目名” LIKE “臨界温度” AND “数値”>90)
AND “シーケンス”= (SELECT DISTINCT “シーケンス” FROM「DB 名」
WHERE “データ項目名”LIKE “単位” AND “データ項目名” LIKE “K”)

(3)　検索及び結果の一覧表示

上記のように生成された SQL 文を DBMS に送り，検索を行わせ，検索条件に該当するデータの ID 及び項目名を一覧表示する。

(4)　同義語辞書による検索 SQL 文の再生成

ユーザーが同義語による検索を指定すると，検索指定語を同義語辞書により対応する同義語に置き換えた SQL 文を生成し，これによる検索を実行する。対応するで同義語が複数存在する場合には，これらを OR でつないで検索を行う。

(5)　次善解辞書による検索 SQL 文の再生成

ユーザーが次善解に関する情報を辞書に登録しておき，これによる検索を指定すると，検索指定条件の次善解を使って検索を行う。例えば次のような場合がある。

—同義語ではないが，指定語の代替語を次善解として検索する。

—X＝Y・Z といった内容を次善解として登録しておき，X の代替として Y と Z から X を求めて検索する。

(6)　データ ID による検索結果表示

一連の検索処理により検索したデータについて，そのデータ ID，タイトル項目を表示する。データの明細（内容）を表示する場合には，結果の一覧から表示したいデータを選択するか，またはデータ ID がわかっている場合は，その ID を直接入力することで行う。

(7)　データ ID による計測データファイルの検索

数値データファイルを指定し，データをテーブルの形で表示する。これを次のデータ処理サブシステムに送り，グラフとして表示することもできる。

(8)　データ処理サブシステムへの処理の移行

検索したデータ，或いはデータ ID を直接指定して，データ処理システムにより次項に示す処理を行う。

3．2．2　特徴抽出システム

このサブシステムは，図形データの参照や，実験の生データから特徴パラメータを算出するなどに使用する。例えば，電気抵抗と温度の実験データグラフから超伝導遷移の臨界温度を求めるといった手続きである。新超伝導材料のように物理的モデルが未確定な材料に関しては，将来的に特徴パラメータの再評価や解析のやり直し等が必要となる可能性があり，このような機能は特に重要である。

このためのツールとして，図6に示すデータ処理サブシステムを開発した。

本システムは，先の3．1節に記述したデータ検索システムで検索された数値データグラフ化したり，さらに各種の処理を施して特徴パラメータの抽出等を行うことができる。具体的には，グラフ化した画面上でキーボード入力あるいはマウスによる入力で処理を行う図形的方法と，コマンド画面にインタープリンター的に関数を呼び出して処理を行う解析的方法とを用意した。図形的方法では点の定義，直線回帰等の比較的簡単な処理を行い，解析的方法では主成分分析や多変量解析といった複雑な処理を行うことができる。処理システムの画面の例を図7に示す。

3．3　PC 用データ利用システム

以上に述べたシステムは，エンジニアリングワークステーションを利用した大規模なものであるが，もっと簡便にデータを参照・利用するためのツールとして，パーソナルコンピュータ（PC）を利用して，データの参照及び簡単な処理を行うことのできるシステムを試作した。

システム構成は図8の通りである。システムは前3．2節までに述べたものと同様に，データ検索部，グラフ表示部及び細目票表示部からなっているが，データ検索部は極めて簡素化されている。即ち，データの検索はメニュー形

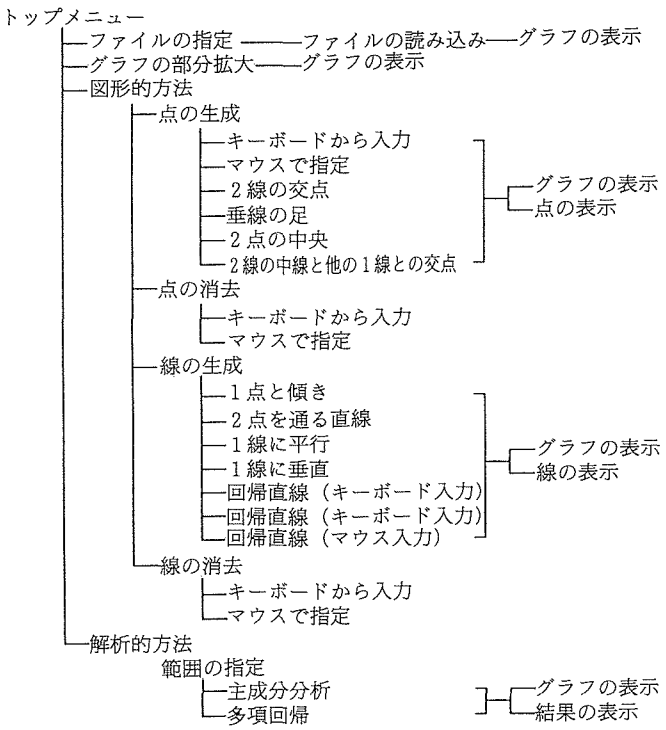


図6　データ処理サブシステムの機能

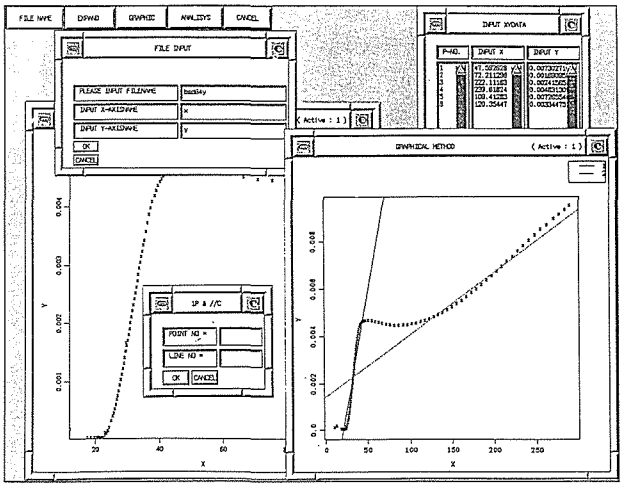


図7　データ処理サブシステムの画面

式による材料（材質及び形態）の選択と，実験項目の選択の組み合わせからなり，この組み合わせを指定すると，該当するデータ群が一覧表として表示されるようにした。ユーザーはこの中から，参照したいデータを選択し，表示する。細目票のデータは，ただ参照だけが可能である。グラフデータについては直線回帰，重ね合わせ等のいくつかの処理メニューがあり，データを自分で操作して研究に役立てることができるよう配慮している。

4　考　　察

材料特性データの重要性は早くから認識されており，様々な形で，材料に関するファクトデータの利用システムを作り上げようという努力がなされてきたが，なかなか実現には至っていない。例えばCASによる化学物質の構造及び特性に関するデータは，その膨大な数の物質の故に極めて有益なものとなっているが，他には赤外線スペクトルなど限られた基礎物性のデータがあるだけで[2]，膨大な量の科学論文中に含まれるファクトデータについては，データベース化は殆ど放置された状態である。また実用的材料特性についても，一部の例外を除きカタログデータのような単純なものが提供されているだけである。従って，個別データの充実は成り行きに委せ，むしろ各所に分散したデータベースを統合化して使い易くする試みが一方で行なわれている[3]。

ところで，データベースにはまず利用目的があり，それに対して必要充分なデータが提供されることが理想的である。その意味で材料データベースの利用目的は次の三つと考えられる[4]。

- 材料の選択
- 構造物，部品の設計
- 材料製造・処理の自動化

これらは主として既存の材料について，その利用の便ないしはコストダウンをはかるなどの明確な目的に基づいている。この目的に添う通常のデータベースは，その対象とする技術領域のデータ構造を完全にモデル化し，コンピュータに取り込むことによって，容易に有効なシステムを構築できると考えられる。従って，データベース構築はデータモデルに則ってメタデータを選定し，データを入力する，いわばトップダウン的な手法によって行われる。

一方，研究開発においては，情報の流れはそれ程明確ではない。人間の思考の流れは，思考→発想→関連情報の収集→モデルの明確化→情報整理→モデルの検証，と進む[5]。この流れの後半部分では，必要とする情報はかなり明確化しているが，特に前半部分，即ち思考→発想の過程においては，人は自分の持っている情報の海の中をさまよい，アイデアの凝縮を待つ。このレベルにおいては，どのような情報が実際に役立つかを判定することは不可能である。本研究におけるデータベースは，まさにこのような段階に利用されるものであり，従って基礎的な生情報を，ユーザーの思考の流れをできるだけ中断しないように，情報提供を図ることを目標としている。

また，理論モデルが確立していない世界では，パラメータ化は近似的表現の一つにしか過ぎない。むしろ最初のデータに含まれていた多くの情報は，パラメータ化によって捨てられてしまうことが多い。例えば，温度と電気抵抗の関係をプロットしたグラフから超伝導遷移温度Tcを読み取ってデータベースに格納することを考える。元の実験曲線

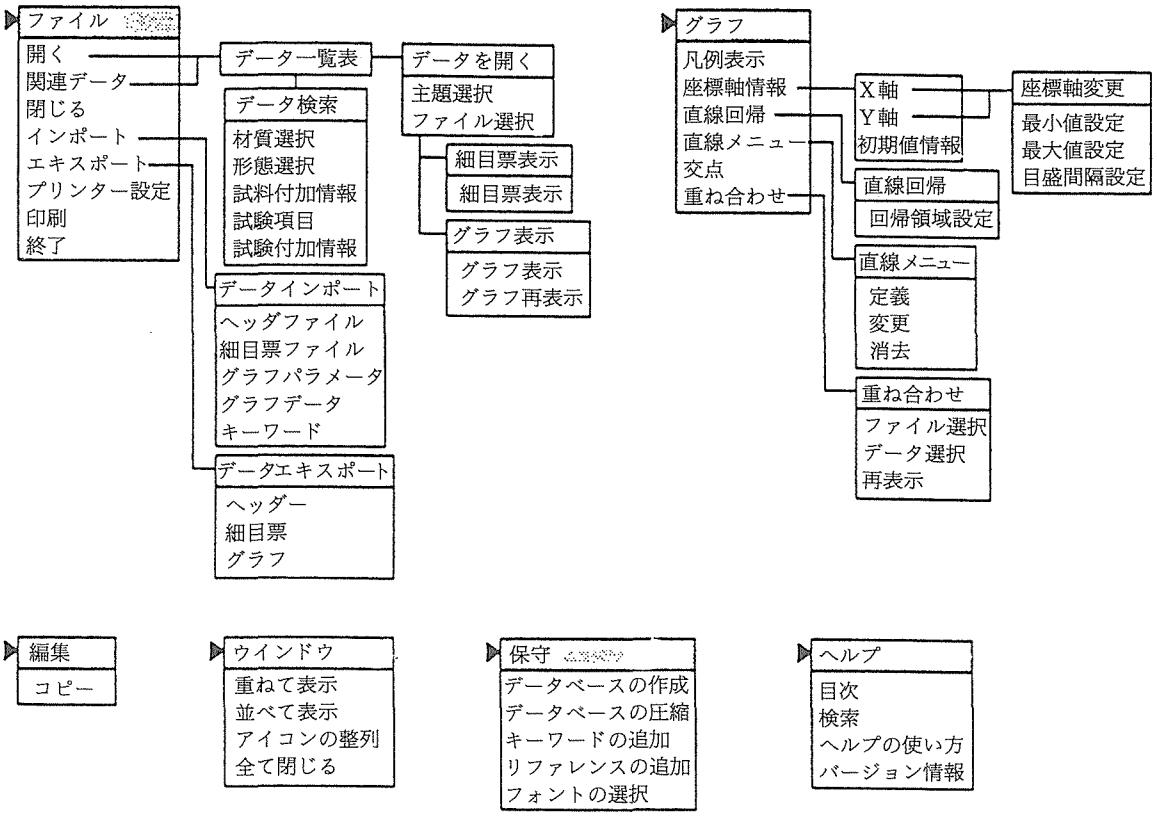


図8　パソコンによるデータ利用システムの構成

はいろいろな物理現象を反映して複雑な形であったにも拘らず，これを Tc という1つの数値に置き換え，元の曲線を棄ててしまうことは，同時に意味のあるかも知れない多くの情報を棄ててしまうことになる。そのため，本データベースでは元データの保存を原則としている。

以上の目的に添って構築した本データベースシステムは，数値データと細目票データの取り扱いに関しては，ほぼ所期の目的を達成した。今後はデータそのものの充実が最大の課題と考えている。

データベースとしての次の課題は

・ネットワークを利用したデータベース利用の促進

・顕微鏡観察などの画像データ等の取り込み

であろう。最近のハードウエア面での急速な発展から考えると，ネットワークも，画像映像，音声等のニューメディア関連のデータの取り扱いも極めて容易となってきている。そして，これらの総合した材料開発システムをいかにして構築するか，更に検討を加える必要がある。

5　小　　括

新超伝導材料の研究開発に資する目的で，データの迅速かつ正確な収集と，有効かつ容易な利用を図るためのシステムについて検討し，その構築を行った。システムは実験細目の入力，グラフデータの読み取り/数値化，曖昧条件によるデータ検索，容易なデータ参照及び特徴抽出等のサブシステム群からなる。本格システムはエンジニアリングワークステーション上で稼働するものであるが，データの容易な参照と普及を図るため，パーソナルコンピュータ上で稼働するデータ利用システムの開発も合わせ行った。

以上の目的に沿って構築したデータベースは数値データと細目データの有機的な取り扱いに関し，ほぼ所期の目的を達成したと考えられる。今後はデータの更なる充実が重要課題であり，またこの点が現状でのウイークポイントでもある。

データベース技術としての次の課題は，ネットワークを利用したデータベース利用の促進と，マルチメディア利用のデータベース構築であると考えられる。これらを実現することにより，研究情報の流通が促進され，より効果的な研究開発が可能となるものと信じられる。

第2部　知識ベース開発のための基盤構築

1　研究目的

材料開発研究におけるデータベースの占める割合は大きい。超伝導材料の分野では従来の金属系材料でデータブック[6]があるが，ファクトデータベースは存在しない。1986年

の高 Tc 酸化物超伝導体の発見は種々の超伝導材料データブックや BPBO 等それまでの酸化物超伝導材料に関するデータのレビューから生まれたものである。これまでの研究成果を，今後の新しい超伝導体の発見，合成やその特性を活かした応用材料の開発研究に活かすためには，これまでの研究成果を是非データベース化しておく必要がある。

特に，酸化物超伝導体では BCS 理論からは予測できない高い Tc が得られている。このように理論的にその発現機構がまだ解明されていない分野では，材料データベースに記録すべき項目，即ちメタデータとして，どのようなものが望ましいかを研究しつつ，最終的に利用価値の高いデータベースを構築することが本サブテーマの一貫した狙いである。

このために，一方では共通試料の作製と分担測定を行い，それを通じて基幹データを集積しつつ，影響因子を解析してメタデータを改良する。また一方では，このメタデータに基づき，文献から抽出したデータによりデータベースを構築し，超伝導特性と関連特性値に関する相互依存関係を解析できるシステムの開発を当面の目標とした。本第 2 期研究では，これを完成させる。共通試料の分担測定から得られた期間データのデータベースと，文献のデータによるデータベースとは，構造や内容に大きな差があるが，利用面ではこれらを同時並行的に使えるようにすることを考えている。

更に，文献には実験結果から導かれた結論としてのテキスト型知識情報や，理論や計算結果から得られる方程式型の知識情報など，材料開発に有用な種々の知識情報が含まれている。これらの情報をデータベース化して，単なる情報として研究者が知るだけでなく，上述のファクトデータベースと併せ用いて，材料特性の推論等ができるシステムに発展させていくことが望まれる。今期の研究では，そのために必要な知識ベースのデータ構造を研究し，知識ベース構築のための技術基盤を確立することも課題とした。

2　研究方法

本研究で構築するデータベースは

・データ間の比較が容易にできること

・種々の特性値間相関解析が容易であること

を目標としている。従って，特性値に影響を与える因子を探索し，データが直接比較できるようにデータ項目を定め，メタデータを確立する必要がある。研究の流れを図 9 に示す。

また，知識ベース構築の技術基盤を築くために，超伝導材料の研究開発に対しては，どのような構造を持った知識情報にしておけば処理しやすいのかを研究し，モデルデータを集める。この研究を通して文献から知識情報を獲得する情報シートのフォーマットを作成する。

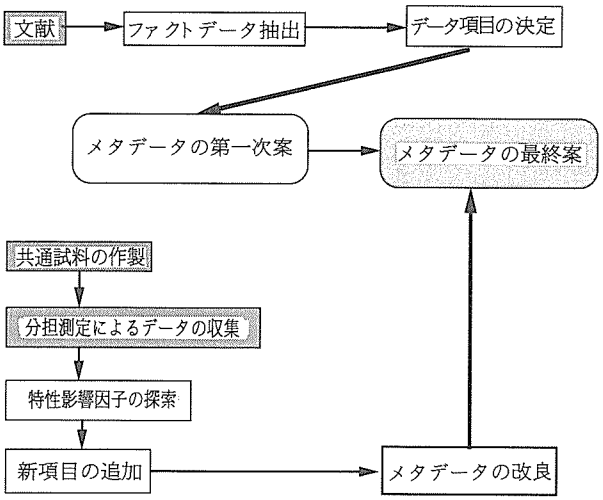


図 9　文献に基づくデータベースのためのメタデータ決定

3　研究成果

3．1　メタデータの決定

データベースを構築するためにはデータベースの利用目的，収録するデータの範囲，データ項目及びその属性などを決めなければならない。これを決めるに当たり以下の六つの要求を考慮した。

(1)　このデータベースは酸化物超伝導材料のデータベースとする。従って，ここでは従来の金属系超伝導体，有機物，非晶質超伝導体についてのデータは収録しない。それらは別テーブルとする。

(2)　超伝導特性の他に伝導特性，磁気的特性，熱的特性，機械的特性，分光学的特性，照射特性，耐性など応用も含めた幅広いデータに対応できるものとする。

(3)　各テーブルは試料番号で結ばれ，各々はレコード毎に独立して扱えるものとする。従って，試料作製条件等についての情報は各レコードごとに持っていなければならない。

(4)　酸化物超伝導体は 2 次元性が高い。これを表す項目を作ると同時に，単結晶のデータも収録できる構造をもつこと。

(5)　各特性値の単位は通常用いるものをデフォルト値として持ち，その他は単位の項目に記述する。ただし，出力時には通常単位で表すものとする。

(6) ホール係数，熱電能，熱伝導度，比熱は定点における値だけでなく，その温度依存性も収録する。

以上を考慮して次のようにデータベース上の対応を考えた。

まず要求(3)を満たすために，材料を記述するテーブルに試料作製 ID の項目を加えた。この ID が同じものは同じ条件で試料作製が行われたことを示し，その詳細は試料作製テーブルに記述されている。

また要求(4)は,多結晶についての値と単結晶についての値を別項目で表示するようにした。単結晶についてはc軸に平行と垂直の2方向についての値を入力できるように項目を決めた。

要求(6)については,主テーブル上にそれぞれ1項目設けてグラフ番号を入力することとし，その番号を検索することにより各々の温度依存性の数値データとx軸,y軸の単位等を検索，表示できるようにした。

以上のようにして決定したデータ項目は，すでに第1期報告書[1]に記載されているので，ここではその詳細を省く。

3．2　ファクトデータベースの構築

前節3．1における要求を考慮してシステムを設計した。研究の当初は手近で利用可能であった大型計算機上にシステムを構築した[7]が,その後エンジニアリングワークステーション（EWS）を使ったネットワーク利用による分散型データベースが主流に成りつつあることを考慮して,EWS上にも再構築した。後者の動作環境は以下のようである。

EWS	sun4/10
OS	sunOS　4.1.3　JLE　1.1.3
ウインドウ	Xウインドウ
DBMS	ingres
データ処理	bbnc/s
	Splus

3．2．1　データベースの概要

前節3．1で述べた要求項目(1)を満たすために,酸化物超伝導材料は超伝導材料データベースの中の一部として考え，データベースのアクセス時に材料が以下の4区分のどこに入るかを選択できるようにした。

酸化物超伝導材料	OXIDE
金属系超伝導材料	SUPALL
非晶質超伝導材料	AMORPHOUS
有機物超伝導材料	ORGANIC

図10は,酸化物超伝導材料データベースOXIDEへのアクセス画面である。図中のJOURNALはデータの出典を表すために作成した文献データベースである。各テーブル内の個々のデータとは，文献番号でリンクされている。

なおこの番号の付け方は，重複がおきないように独自の方法を考案した。すなわち，雑誌名を示す英文字3文字と巻号及び頁数から成る。また，JOURNALはそれ自身データベースであり，文献データベースとしても使える。現在登録されている文献は，約13,000件である。

3．2．2　データ検索

データベースは使われなければ意味がない。一般ユーザーが最も頻繁に使う検索項目は物質検索であると考えられる。このために，2つのコマンドを用意した。

MATER　ユーザーがインプットした構成元素のみから成る物質

SUBST　ユーザーがインプットした構成元素を含む物質。

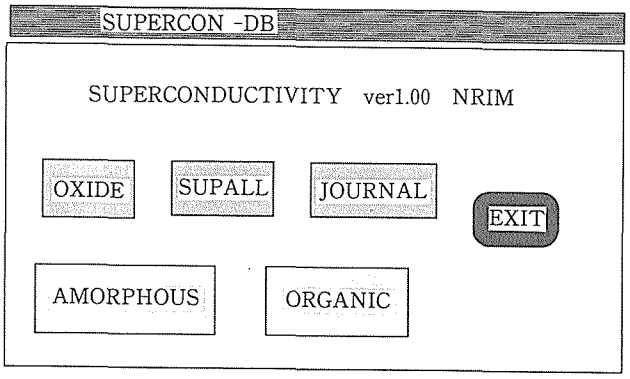


図10　超電導材料データベースの構成とその中の酸化物超電導材料データベース「OXIDE」へのアクセス

従って，MATERはSUBSTの集合に含まれる

次に多く使われるのは結晶構造であろう。例えば$YBa_2Cu_3O_7$と$YBa_2Cu_4O_8$を区別するには,結晶構造で区別する方がよい。このためには結晶構造をユーザーに便利な形で分類されていなければならない。

次に必要な検索対象は各種特性であろう。ここでは特性値として次の13特性を取り上げている。

1．Tc
2．Hc1(0)
3．Hc2(0)
4．dHc2/dT
5．Coherence Length $\xi(0)$
6．Penetration depth $\lambda(0)$
7．dTc/dp
8．Energy gap $2\triangle(0)/kTc$
9．Hall coefficient
10．Thermal conductivity
11．Specific heat
12．Thermoelectric power
13．Magnetic property

図11はこのようにして設計された一般ユーザー向けの検索画面である。STRUCTUREとPROPERTYはポップアップメニューで選択する。上記13特性はそれぞれ独自の表示画面を持っている。

3．2．3　検索結果の出力

出力には画面表示，印刷とファイルへの出力と3種類を可能にした。特に留意した点としては，一般ユーザー向けに各特性値毎に固定した表示と，材料開発研究者向けに柔軟な対応ができるようにした表示とを用意した点である。一般ユーザー向けには，検索表示画面をそのまま印刷するが，研究者向けには，全項目の中から必要項目を選択してファイルに出力できるようにした。これにはデータ処理用に導入したbbn-cornerstoneを立ち上げておけば，bbnからそのまま出力ファイルを呼び出して各種のデータ処理が

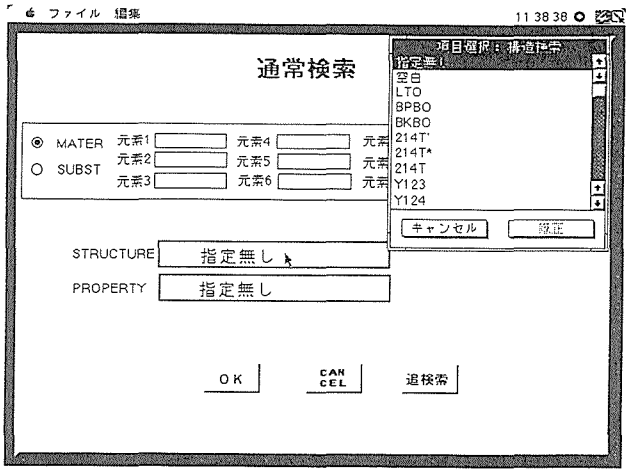


図11　一般ユーザー向け検索画面。結晶構造選択のためのポップアップメニューが出ている。

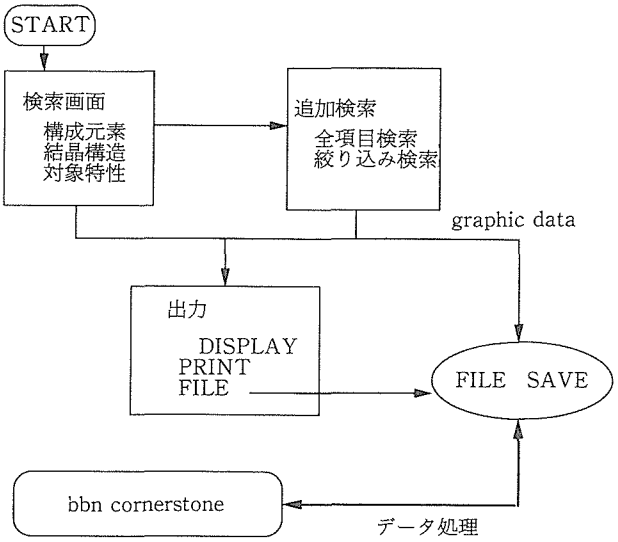


図12　検索結果とデータ処理ツール bbn-cornerstone の関係

できる。

このようにデータ処理ツール bbn を採用することにより，検索結果をその場でデータ処理を行い，データの評価，検索へのフィードバックが迅速に行えるシステムとした。

図12は検索結果とデータ処理ツール bbn cornerstone との関係を示す。

3．3　特性値間関係式導出システムの開発

一般に大きなデータベースをそのまま用いるより，そこから必要なデータを取り出して別途データ解析をする方が便利である。ここでは，大型計算機 FACOM-M770及び EWS（sun 4/10）を使って構築した超伝導材料データベースから，必要なデータを検索して APPLE－Macintosh に転送し，Mac 上でデータ処理を行っている。DBMS としては4th－D を使い，データ処理用には Kaleidagraph を使った。Mac 上では多くのアプリケーションが揃っているため，データ処理や出力などが便利である。このシステムの詳細は別途報告した[8]。システムの概要を図13に示す。

3．4　特性値相関の解析例

このシステムを使って得られた結果の一部を以下に例示する。他の例については別報[7,8]を参照されたい。

3．4．1　Tc と格子定数との関係

$YBa_2Cu_3O_7$の Tc と格子定数との関係を検討した例である。MATER で Y, Ba, Cu, O を，STRUCTURE＝Y123 を検索し，この中から格子定数が測定されているものを選ぶ。Tc を斜方度 p（＝b－a）に対しプロットすると，図14のように Tc が p の増加に対しリニアに増加する関係が得られる。

3．4．2　Tc の x 依存性

$Y_{1-x}P_{rx}Ba_2Cu_3O_7$について Tc の x 依存性を検討した。MATER で Y, Pr, Ba, Cu, O を，STRUCTURE＝Y123 を検索し，酸素の量としては充分に高いものを選ぶ。ここで Tc を x に対しプロットすると図15が得られる。最小自乗法を曲線を当てはめた結果が図の実線である。結果としてこの系の Tc は次式で表せることになる。

$$Tc=96.836-96.909x-86.27x^2$$

3．4．3　熱電能の温度依存性

$YBa_2aCu_3O_7$について熱電能の温度依存性を検討した。前述と同じ方法で，充分に酸化された試料の中から，熱電能の温度依存性のデータがあるものを選ぶ。図16（a）は，検索したデータのリストである。この中からグラフにしたいデータを選んで（図中の黒帯）処理すると，図16（b）が得られる。図 b のプロットにはかなりのばらつきがあるが，この場合，文献から得られる情報では各試料は同等と考えられる。即ち，明らかに文献には省かれている情報が熱電能の値に関与していることがわかる。

3．5　ネットワーク利用システムの構築

材料特性のような専門的ファクトデータベースの構築には，その分野の専門家が参画する必要がある。しかし，そのためにだけ専門家を集めるのは得策でないので，それぞれの場所でそれぞれ専門のデータベースを構築させ，ネットワークを利用してそれらを相互にアクセスする，いわゆる分散型データベースのスタイルが世界の流れとなってきている。本研究における超伝導材料データベースも，この流れに沿っていくことが妥当であると考え，ネットワーク利用ができるシステムに改造を試みた。現状では制度上の不備もあり，またセキュリティに関し多少の問題があるものの，ネットワーク環境下での本データベース公開については，ほぼ技術的見通しが得られている。

3．6　知識ベースの基盤構築

新超伝導材料の研究開発は，従来はそれまでのデータを眺めながら，経験則やある程度の理論に基づいた場合により，投機的な実験を行うことが多かった。こういったアプローチのためには，本研究で開発したファクトデータベー

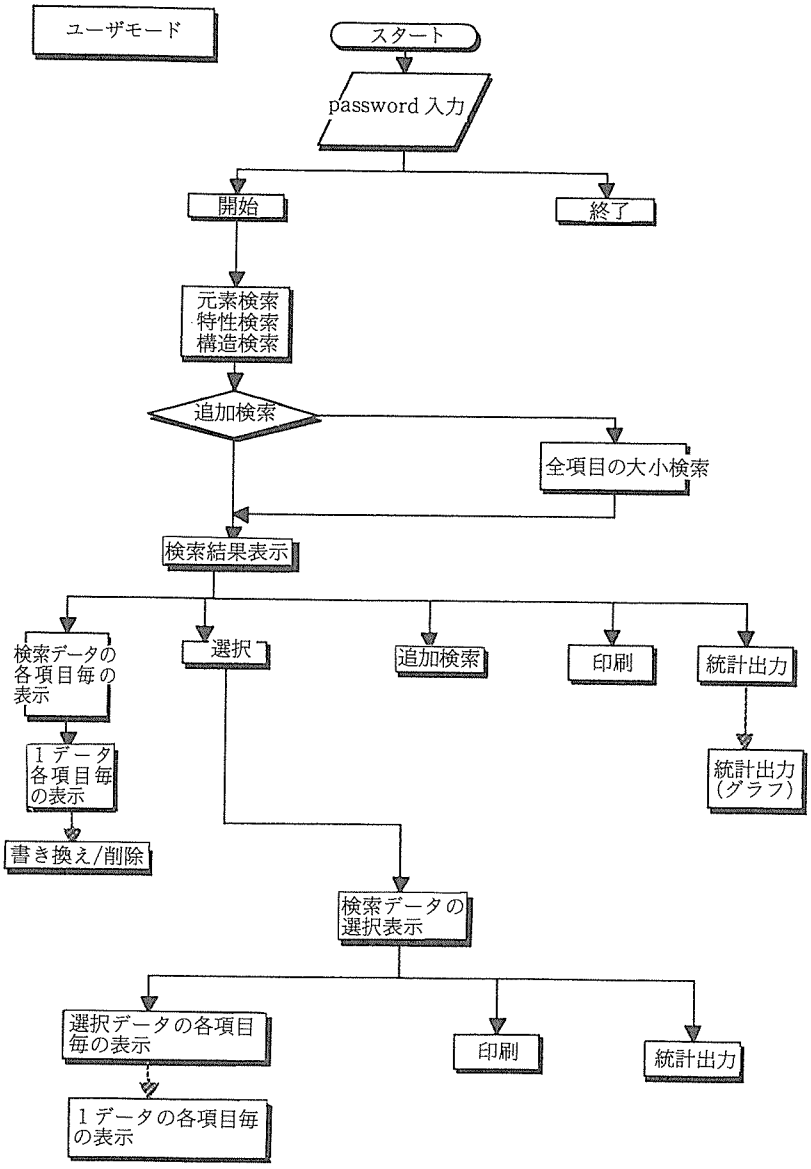


図13　Macコンピュータ上に4th-Dを用いて構築した特性値間関係式導出システム

スは，そのままでも十分有効な研究支援機能を持つといえる。

一方，どのようなメタデータを考えても，論文に含まれる全ての情報をファクトデータベースに収容することはできないが，その脱落情報が材料開発上重要なものである可能性がある。ファクトデータベースに脱落しやすい情報は，実験結果の解析や，理論と計算から得られた知識である。これらをコンピュータ処理可能な形でデータベース化することができれば，ファクトデータベースと組み合わせて，計算機による推論機能を利用した材料開発用エキスパートシステムを構築することができる。

本研究においては以上の立場から，知識ベースの構築へ向けた技術基盤を確立するため，知識抽出データシートの開発を行った。以下，これについて述べる。

必用な知識は複数の専門分野にまたがるため，知識抽出には必然的に複数の研究者が関与することになる。従って知識収録のための共通のフォーマットが必要と考えられる。そこで，超伝導材料研究から得られる情報を分析して，第一案として表2のデータシートを提案した。

この中でinf-1, inf-2が，文献から見いだされた知識情報である。これらの知識情報が有効であるためには種々の前提条件がある。その条件をコンピュータ処理可能とし，推論計算上で必要と思われる形にしたものがその他の項目である。inf-1，inf-2を導き出すために用いた試料(sample)，その形状 (form)，その他の条件 (condition)，及び，そのinf-1，2がどの特性に関するものであるか (property) など

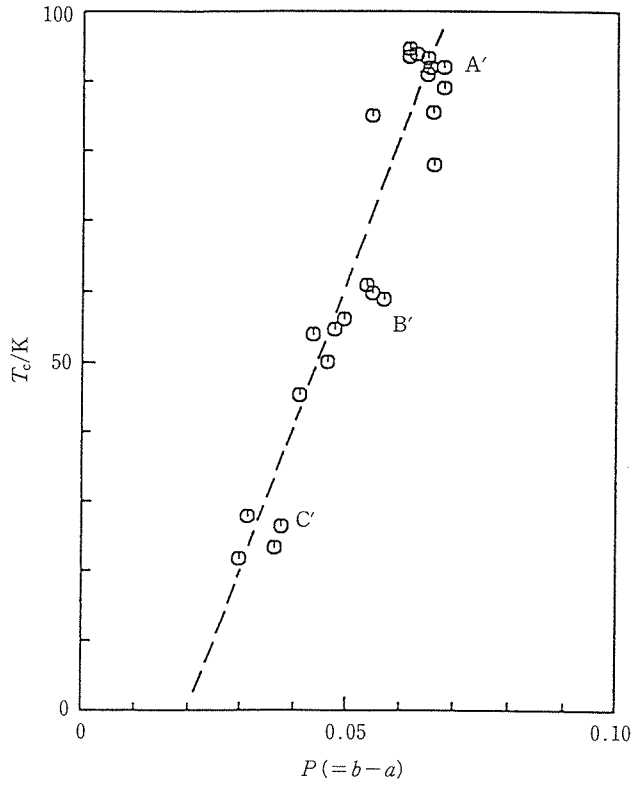


図14　応用例１：YBa2Cu307の Tc と格子の斜方度p（=b-a）との相関

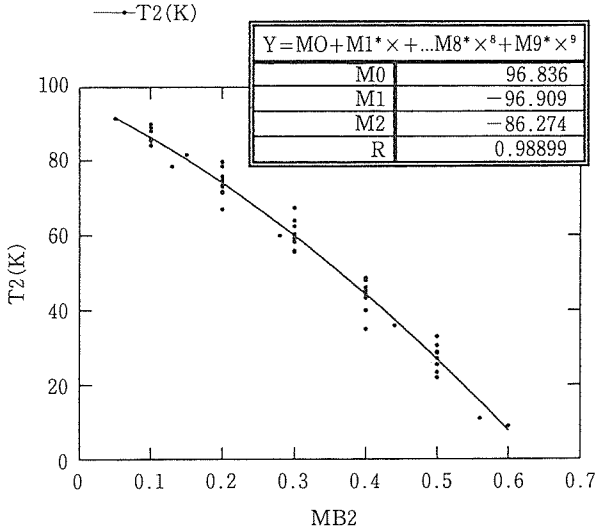


図15　応用例２：Y1-xPrxBa2Cu307 の Tc と Pr 組成 x との関係。
実線は最小自乗法でフィッティングさたもの。
Tc=96.836-96.909x-86.274x2

がそれである。これらの情報は通常，if・・・then 形式で用いられる。現在，このような情報データの集積を精力的に行っている。

なお，本研究ではもう一つの知識情報として，特性値間

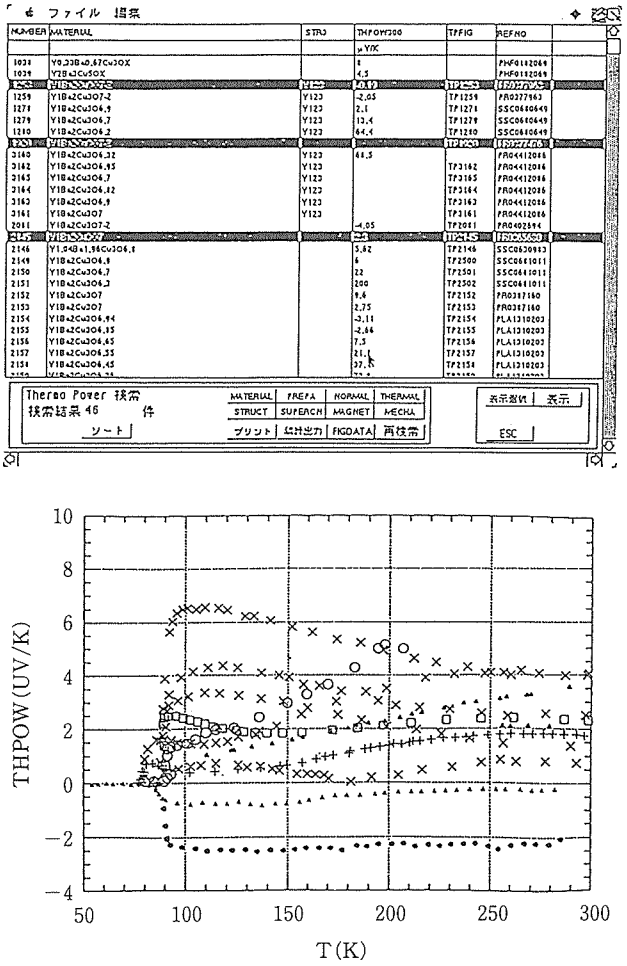


図16　応用例３：グラフデータの比較評価
(a)　YBa2Cu307 の熱電能の検索結果と対象データの選択（黒く反転している）
(b)　選択したグラフデータの表示

関係式導出システムを用いてファクトデータベースから得られた関係式などがある。これはそのまま式の形で格納しておき，ファクトデータベースの知的利用に用いると共に，現在研究中の推論機能システムに組み込む予定である。

4　考　察

データベースは多くのユーザーに使われてこそ意味がある。そのための三大要素は，収録データが種類と量において多いこと，どのような利用にも対応できるデータ構造を持っていること，利用者に分かりやすい使いやすいシステムであること，であろう。

中でもデータの量は，一番大切な要素である。データ量を増加するためには，データ集積のための人的組織が必要であり，1期2期を合わせた本研究の過程で種々試みたが，これはまだ進んでいない。材料分野のファクトデータベースは，一般に採算の取れる分野ではない。しかし，それがあれば膨大な先人の研究成果を最大限に利用しながら研究

表2　知識抽出データシート

DATA-NUM :	data-number
REF-NUM :	reference-number, PR04810537
JOURNAL :	reference-journal, Phys. Rev. B, 48 (1993) 10537
PROPERTY :	information for what properties (1.SAMPLE PREP. 2.Tc 3.Hc 4.Jc 5.Hall Effect 6.Thermopower 7.Thermal Cond. 8.)
SAMPLE :	sample system where the information is valuable
FORM :	shape of sample used
CONDITION :	under this condition the information is valuable
inf-1 :	information No.1
inf-2 :	information No.2

を進め得ることを考えれば，大局的には充分意義のある分野であると考える。データ集積のための人的組織作りには，引き続き努力する必要がある。

データの構造については，いろいろな利用を想定して各分野の専門家を依頼し，WG を組織して問題点の検討を行った。特に，共通試料の分担測定による多くのデータを集めたデータベース（星本，岩田）[8]を分析し，各特性値に影響を与える因子について研究した。そしてこの成果をフィードバックしてメタデータを改良し，幅広い種類の検索にも充分耐えるデータベースにすることができたと考えている。引き続き多くのユーザーに利用して貰い，その結果をデータベースの改良に反映させて行く予定である。

一方，データベースの使いやすさについては，EWS システム上にデータ処理ツール bbn－cornerstone を導入し，検索しながらデータ処理ができるシステムとした。また，どこからでもアクセスできるように，現在ネットワーク環境を整備しつつある。

5　小　括

以上のように超伝導材料開発を支援し得るデータベースを研究し，構築を進めてきた。より積極的に材料開発に寄与するためには，テキスト情報もデータベース化し，ファクトデータを解析して得られた知識も収録した知識ベースを構築し，材料開発に向けた推論機能を備えたシステムに発展させていくことが望まれる。今後，この方向の研究を進め，計算材料学との連携を深めていく必要がある。本研究の中でも知識ベース構築に着手し，知識獲得用データシートを作成し，モデルデータを集めた。そして使用する DBMS と知識ベースの設計思想を研究し，構築の技術的見通しを得た。

ファクトデータベース，知識ベース，いずれについてもそのデータ量，情報量の多さが重要である。そのため，データ及び情報獲得のための組織作りや活動基盤確保に引き続き努力する必要がある。

あとがき

冒頭にも述べたように，本研究は平成1～5年度にわたり，科学技術振興調整費による総合研究として行われた。総合研究全体には産学官の28機関が参加し，当研究所が幹事機関として全体の調整と取りまとめに当たった。同時に，本研究は科学技術庁が推進するマルチコアプロジェクトの一環として位置づけられ，当研究所が担当するデータベースコアの中で具体的に推進が図られた。

本報告の結びに当たり，委員長として総合研究の推進に当たっていただいた大阪大学青木亮三教授，同 WG 主査の秋田大学永田明彦教授ほか各位，並びに事務局（財）未踏科学技術協会にお礼を申し上げる。

なお筆者のうち，星本は主として一次データの収集及びデータベースの構築利用を，浅田は主として共通試料の分担測定の運営と文献に基づくデータベースの構築利用を，西島は主として全体の調整を担当した。本研究は，平成7年度からの第2期マルチコア研究の中で，引き続き展開を期している。

参　考　文　献

1）西島　敏，浅田雄司，星本健一，宮崎昭光，横川忠晴，中田悦夫，浅野稔久，田中吉秋，超伝導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究，金属材料技術研究所研究報告集，15(1994)，97.

2）J. H. Westbrook, Editor-in-chief, et. al., Materials Data Systems for Engineering, Proc. CODATA Works hop, Schluchsee, (1985), 145.

3）W. Grattidge et. al., Materials Information for Science & Technology (MIST), Project Overview, NBS Special Publication, 726(1986).

4）J. H. Westbrook and J. R. Rumble, Jr., Editors, Computerized Matyerials Data Systems, Proc. Workshop Fairfield Glade, Tennessee, (1982), 37.

5）川喜田二郎，発想法，中公新書，136(1967)，22，中央公論社.

6）超伝導材料データブック，(1983)，日本電子工業振興会.

7）浅田雄司，酸化物超伝導材料のデータベース，低温工学，28(1993)，298.
8）浅田雄司，酸化物超伝導材料のデータベース，NSMF News，38(1992)．未踏科学技術会.
9）超伝導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究，第1期成果報告書，(1993)，科学技術庁.

研　究　発　表

（口　頭）

1）浅田雄司，中田悦夫，宮崎昭光，YBa2Cu3-xMxOz の Tc，データベースから得られるもの，日本金属学会第103回大会，(1988．10).
2）中田悦夫，浅田雄司，データベース構築のための酸素濃度欠測定値の処理，日本金属学会第105回大会，(1989．10).
3）K. Hoshimoto, T. Yokokawa, E. Nakada and S. Iwata, Database System Used for Research and Development of New Superconductors, Euro - Japan Seminor on Databese, February '92, Paris, (1992).
4）K. Hoshimoto, T. Yokokawa, E. Nakaada and S. Iwata, Database System Used for Basic Studies of New Superconductors, CAMSE '92, September '92, Yokahama, (1992).
5）中田悦夫，浅田雄司，4th ディメンジョンを用いた超伝導材料データベースの構築，日本金属学会第112回大会，(1993．4).

（誌　上）

1）T. Hirata and Y. Asada, A Review of the Size of the Energy Gap in Superconducting Oxide, J. Superconductivity, 4(1991),171.
2）浅田雄司，中田悦夫，宮崎昭光，横川忠晴，酸化物超伝導体 YBa2Cu30z における格子定数，Tc と酸素濃度 z との関係，日本金属学会誌，55(1991)，105.
3）浅田雄司，新超伝導体材料のデータベース，金属学会会報，29(1990)，754.
4）浅田雄司，酸化物超伝導材料のデータ集，金属学会会報，30(1991)，832.
5）K. Hoshimoto, T. Yokokawa, E. Nakada and S. Iwata, Database System Used for Research and Development of New Superconductors, Materiaux & Techniques, No.11-12, (1992),27.
6）K. Hoshimoto, T. Yokokawa, E. Nakada and S. Iwata, Database System Used for Basic Studies of New Superconductors, Computer Aided Innovation of New Materials II, Proc. CAMSE '92, North-Holland, (1993),69.
7）浅田雄司，酸化物超伝導材料のデータベース，低温工学，28(1993)，298.

高度信頼性を要する材料・構造物の定量的・知能的非破壊評価法の基盤技術に関する研究（Ⅰ）

基盤研究
損傷機構研究部
増田千利，福原熙明，山脇　寿，田中義久，植竹一蔵，西島　敏
計測解析研究部
斎藤鉄哉
力学特性研究部
鰐川周治
平成３年度～平成５年度

要　約

複合材料等の先端材料や構造材料の，物理的・組織的な材質評価及び欠陥評価のための新しい非破壊評価技術の開発を目的として，各種超音波計測技術を基礎にした新しい定量的非破壊評価技術や，超音波の計算機シミュレーション技術の，基礎的研究・開発を行った。次の４つの研究項目について実施し，材質評価，欠陥検出，超音波特性解析等について，以下の成果を得た。

１）材料中を伝播した超音波波形の周波数分析で得た音速・減衰特性から，鋼の結晶粒径や鋳鉄の黒鉛形状などの材質計測が可能な，周波数応答解析技術を開発するとともに，より高精度の計測を可能にするため，超音波音場，試料表面粗さなどの周波数応答への影響を明らかにすることに成功し，複合材料などの超音波高減衰材料に適した材質評価法としての周波数応答解析の基礎技術を確立した。

２）従来に対し，測定位置精度向上や温度による音速補正を図った，位相検出型超音波顕微鏡を試作し，高精度な超音波反射関数測定による微小領域の弾性特性解析を可能にした。これを用いて，金属基複合材料，セラミックや金属のコーティング材料などの微小領域の超音波音速測定を行い，マトリックス材，強化繊維，皮膜材，さらに複合材料内部損傷の超音波特性への影響について，微小領域の材質や損傷の評価に有効な基礎データを得た。

３）レーザー超音波計測技術を基に，金属やセラミック等の材料中の欠陥等を，高温中でも画像として計測できる非接触超音波画像計測技術の開発を行い，試料表面での水平垂直の超音波振動を計測可能な光ヘテロダイン干渉計，レーザービームの平行走査が可能な２次元ビーム走査装置など，新しい要素技術を開発するとともに，試作システムにより，モデル試料の表層微小欠陥形状の，完全非接触での画像検出に成功した。

４）弾性的不均質・異方性を有する材料の超音波挙動の解明を目的として，複合材料等の超音波計測用モデル試料作成と超音波特性計測，さらに超音波伝播の計算機シミュレーション技術の開発を行い，その結果，弾性異方性に適用可能な新しい３次元弾性波シミュレーション法を開発するとともに，実験によって得られたCFRP等の弾性異方性データに基づいた計算を行い，複合材料の基本的超音波伝播特性の可視化，解析に成功した。

１　緒　　言

近年，航空機を始めとした先端技術分野において，種々の新材料が開発あるいは実用化されてきている。その代表例が複合材料である。複合材料は弾性的性質の異なる材料を複合して弾性的・強度的異方性をもたせることにより，高強度や計量性など多くの有用な特性を実現し，幅広い分野への応用が図られている。また，セラミックでは，その耐熱強度特性を利用して，高温機器の構造材料としての応用が図られている。このように，機器や構造物の高性能化・高機能化を目的として，多くの新材料が開発・実用化されているが，問題点も少なくない。その一つが信頼性の問題である。鋼等の従来材料はすでに長い期間をかけて，疲労やクリープ損傷など，信頼性に関する研究とデータが蓄積されており，また，その要となる材質や欠陥の評価・検査技術もほぼ確立している。一方，新材料については，開発されたばかりであり，また実用に至った材料についても，その材質や欠陥発生，破壊過程など信頼性に関する知識は研究中の段階である。セラミックについては，破壊の起点となる微小欠陥の検出・評価技術が，複合材料では，その

複合構造がもたらす，欠陥検査や材質評価の困難さをいかに克服するかが課題となっている。このように，新材料の信頼性確保の上でまず必要となるのが，材質や欠陥の評価・計測技術である。

本研究は上記の状況に基づき，科学技術振興調整費研究として産官学共同で実施されたものであり，当研究所では，サブテーマとして，1）高減衰材料の超音波計測技術（周波数応答解析による材質評価），2）超音波顕微鏡の高度化技術（微小領域での弾性特性評価），3）レーザー超音波計測技術（非接触超音波画像化技術の開発），4）不均質・異方性材料中の欠陥評価（弾性波解析技術の開発）の4つについて実施した。これらのサブテーマでは，超音波を使った，従来材や複合材料の材質や欠陥に対するより高度な非破壊評価技術の開発と材質等の評価とともに，複合材のような弾性異方性による複雑な超音波伝播挙動を示す材料の超音波特性解析技術の開発を目標とした。

2　高減衰材料の超音波計測技術

本サブテーマでは，超音波計測において，材料の結晶粒等の粗大化や異種材料の複合化に伴って生じる超音波散乱の増加によって，試料内での超音波パルスの多重反射波形が得られないような超音波高減衰材料の健全性及び内在欠陥の評価を，線形システム理論の適用により単一の超音波エコーの周波数応答特性の変化を用いて行う材料評価法の構築を目的とした。

研究内容として，超音波伝搬システムの概念を提案し，材料自身の形状と欠陥によるエコー波形の変化のみならず，超音波減衰および音速変化によるエコー波形の変化がそのシステムの周波数応答関数によって決定されるとの仮定から，結晶粒度変化，鋳鉄中の黒鉛の球状化率などミクロ組織変化を検出することを試みた。さらに，超音波計測精度への影響因子の1つである試料表面粗さと，パルス超音波が斜め入射する場合の超音波減衰，すなわち伝達損失について超音波伝搬システムの適用を検討した。また，高減衰材料中の超音波音場とパルス波形の関係についても検討し，材料評価法の理論付けを行った。

2．1　超音波伝搬システムの概念の提案

図1に示すような超音波伝搬システムを考える。今，一般に，関数F(ω)の波が入力し，関数G(ω)の出力が得られたとき，このシステムの周波数応答関数H(ω)は次式で表される[1]。

$$H(\omega)=G(\omega)/F(\omega) \tag{1}$$

ここで，$\omega=2\pi f$，fは周波数である。(1)式は振幅と位相で表すと次のようになる。

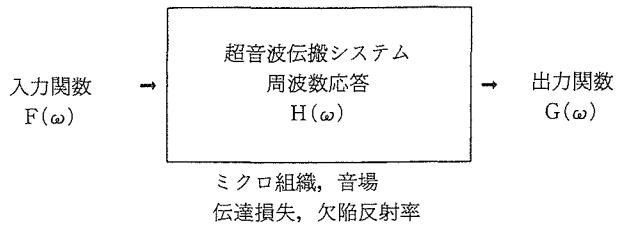


図1　超音波伝搬システムの概念の提案

$$Ho(\omega)\exp[iPh(\omega)]=Go(\omega)/Fo(\omega)\exp[iPg(\omega)-iPf(\omega)] \tag{2}$$

従って，振幅に関する周波数応答は次式となり，

$$Ho(\omega)=Go(\omega)/Fo(\omega) \tag{3}$$

位相に関する周波数応答は次式で与えられる。

$$Ph(\omega)=Pg(\omega)-Pf(\omega) \tag{4}$$

超音波伝搬システムには，本研究では結晶粒度などミクロ組織による超音波減衰，音速変化および内在する巨視的欠陥によるエコー波形変化，材料表面の状態による伝達損失，音場などを考える。また，これらの複合した場合も対象とする。

複合化した周波数応答関数は種々の場合があり，次式に示すように，和の型と積の型がある。

$$H(\omega)=H1(\omega)+H2(\omega)+\cdots\cdots \tag{5}$$

$$H'(\omega)=Ha(\omega)\cdot Hb(\omega)\cdot\cdots\cdots \tag{6}$$

これらは問題に適合した計算モデルによって求めることができる。

2．2　周波数応答による結晶粒度と減衰係数との関係の評価

実験は図2に示す広帯域超音波装置構成で，公称周波数10MHzの探触子を用いて超音波周波数応答解析実験を行った。実験試料は結晶粒度の異なる厚さ18mmのステンレス鋼板で，底面エコー波形をデジタイザーで計算機に取り込み，後の周波数応答解析に供した。試料の測定面は両面ともラップ仕上げを施した。また，接触媒質はスピンドル油を使用した。

Masonら[2]によれば結晶粒度と減衰係数との関係は概略次式の型で表すことができる。

$$\alpha D=H(\pi D/\lambda)^n \tag{7}$$

ここで，αは減衰係数，Dは結晶粒径，λは波長，Hとnは定数である。

この式は周波数領域に変換できるから，結晶粒径と減衰係数に関する周波数応答関数として検討する。

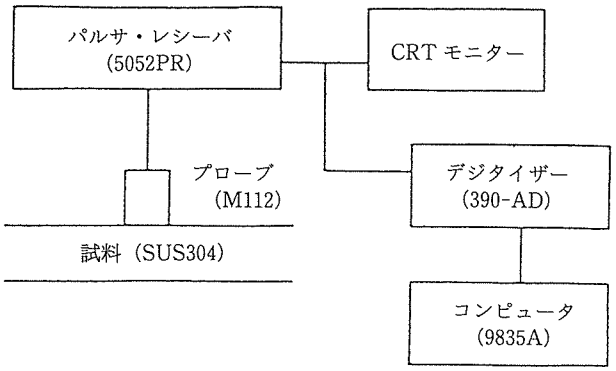


図2　実験の装置構成

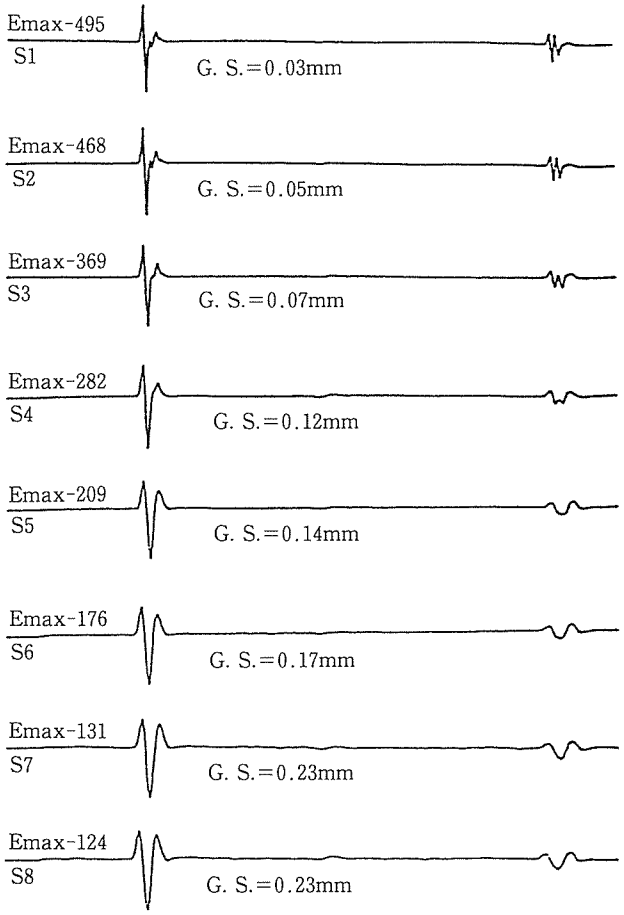


図3　結晶粒径とエコー波形の変化

図3は種々の結晶粒度を有するステンレス鋼板の底面エコー波形である。結晶粒径(G.S.)の増加とともに波長が長くなっており，大きな変化が認められる。図4はこれらの周波数スペクトルである。周波数領域においても大きな変化が認められる。図5は結晶粒の最小の場合の周波数スペクトルを基準にした各結晶粒の周波数応答パターンである。これは任意の周波数における相対的エコー高さを表しており，超音波減衰を表しているともいえる。

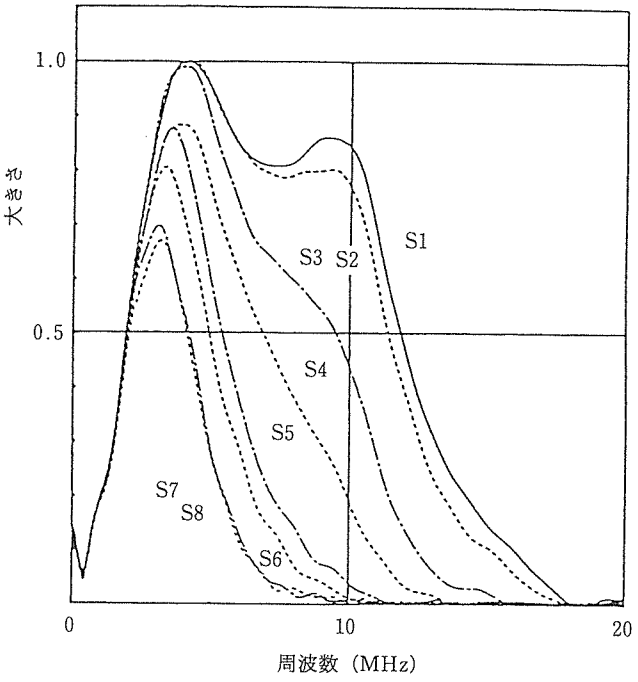


図4　周波数スペクトルに及ぼす結晶粒度の影響

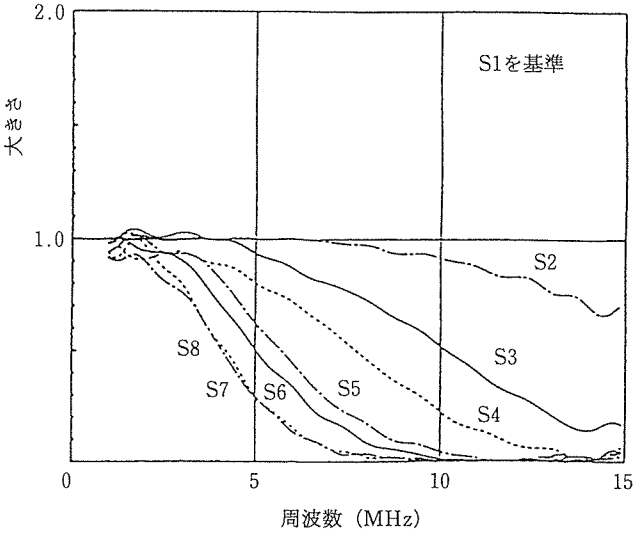


図5　最小の結晶粒度を基準とした周波数応答

従って，周波数応答関数 H(ω)が既知の場合，距離を L とすれば減衰係数 α(ω)は次式で与えられる。

$$\alpha(\omega)=20\log_{10}\left[1/H(\omega)\right]/L \tag{8}$$

図6は松本ら[3]の狭帯域の減衰係数に関する実験のプロット（英字記号とそれらの最小自乗法の直線近似の点線）に対して図5の曲線群を一点鎖線群で示す。点線と1点鎖線は良く一致しており，減衰係数測定法として本法は妥当性を有しているといえる。点線の近似式から n=3.12と H=0.269が得られ，Mason 型の周波数応答関数としては(7)式は次式のごとくなる。

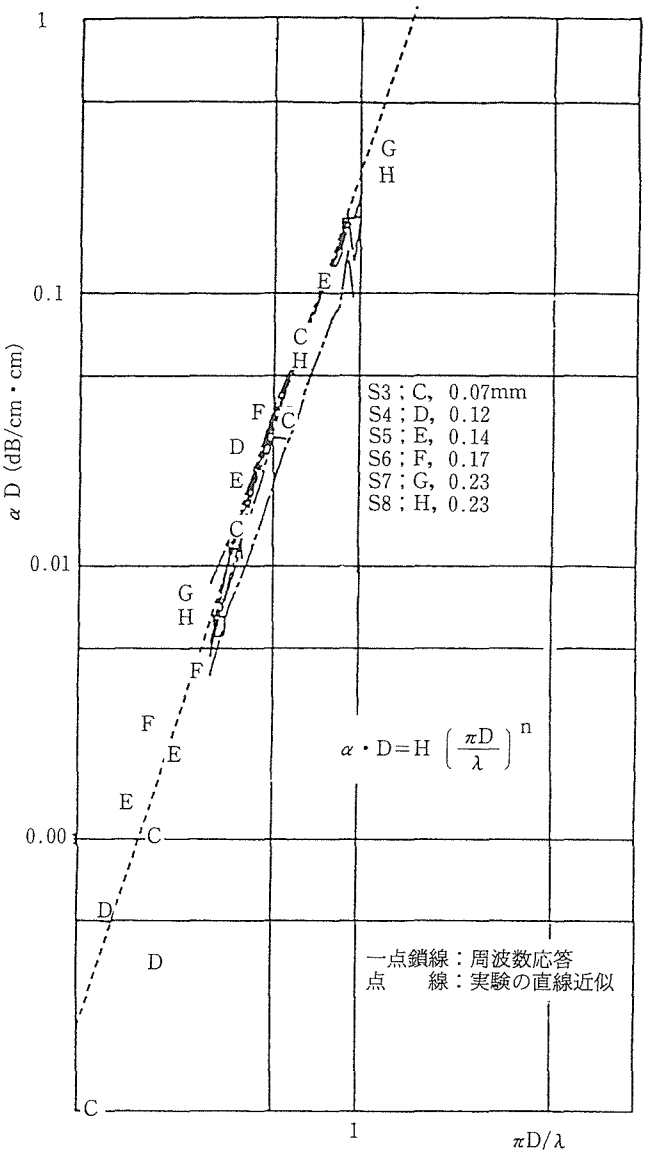


図6　結晶粒度と減衰係数の関係
（従来法と本法との比較）

$$\alpha D = 0.269(\pi D/\lambda)^{3.12} \tag{9}$$

図7は（9）式により描き直した結晶粒の大きさによる周波数応答で，図5に対応するものである。当初基準とした粒径の場合も補正され，広い範囲の粒径まで周波数応答パターンが描けるのが分かる。

一方，システムのエネルギー損失 Elos は周波数応答関数を $H(\omega)$ とすれば次式で表せる。

$$Elos = 1/\int H(\omega)^2 d\omega \tag{10}$$

図8は結晶粒径に対する相対的エネルギー損失を周波数範囲をパラメータに示す。周波数範囲は高感度計測条件によって選択すればよく，いずれも相対的エネルギー損失から結晶粒径が評価できる。

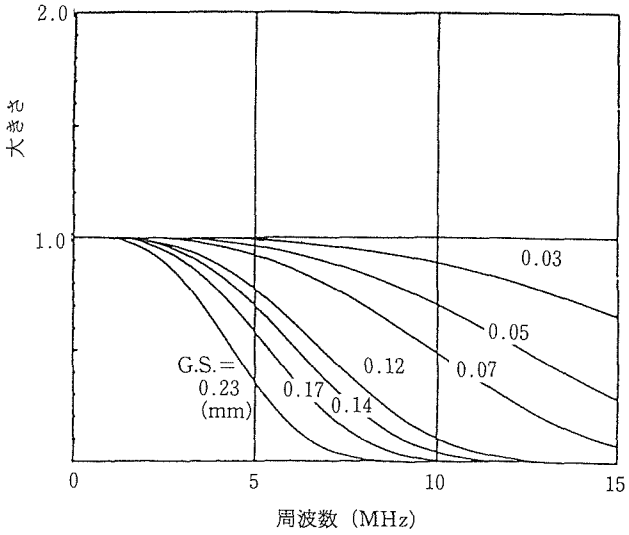


図7　結晶粒度による周波数応答

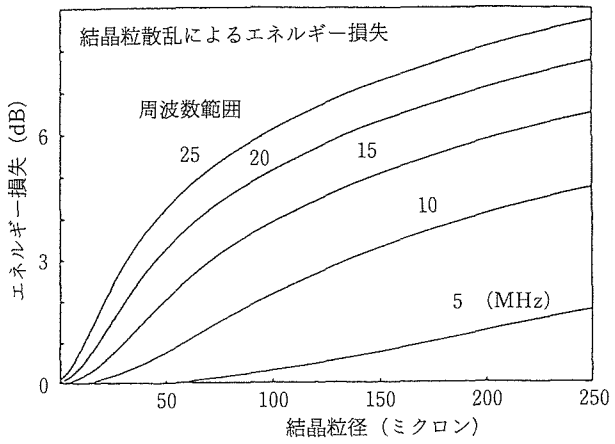


図8　結晶粒度によるエネルギー損失

2．3　周波数応答による音速測定

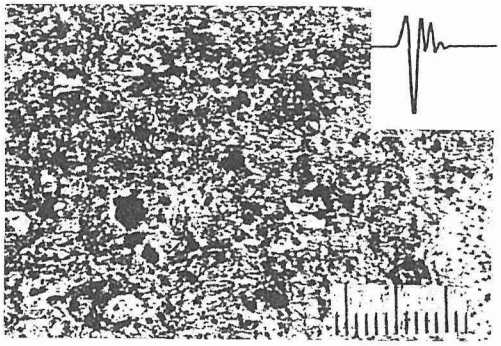
音速測定において波形の変化が大きい場合，波形の立ち上がり時間の測定が困難な場合が多い。時間測定に代えて位相勾配の測定の検討を位相スペクトルも含めて行い，1.5波（n=1.5）の最大ピークを測定点とすることの妥当性についてのシミュレーションを行った。計算には以下の式で表せるパルスを使用した。

$$f(t) = \sin(\omega t)\sin(\omega t/2n), \qquad 0 < t < nT \tag{11}$$

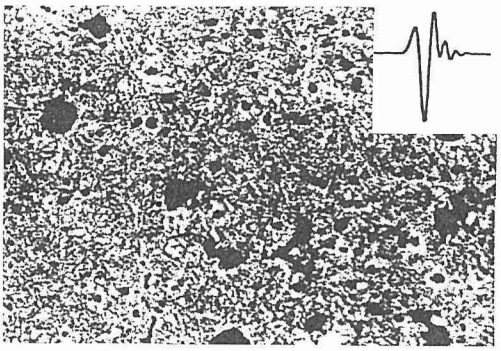
$$f(t) = 0, \qquad 0 > t, t > nT \tag{12}$$

ここで，t は時間，T は周期，n は波の数，$\omega = 2\pi f$ である。

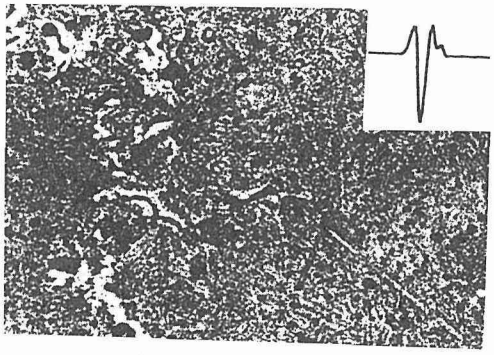
実験では，球状化率の異なる厚さ20mm の球状化黒鉛鋳鉄試料を用い，1つの底面エコーによる音速測定法を検討する。実験の装置構成は図2と同様である。図9に試料のミクロ組織とその時の底面エコー波形を示す。ここでは位相の周波数応答として（4）式を用いて検討するが，実用



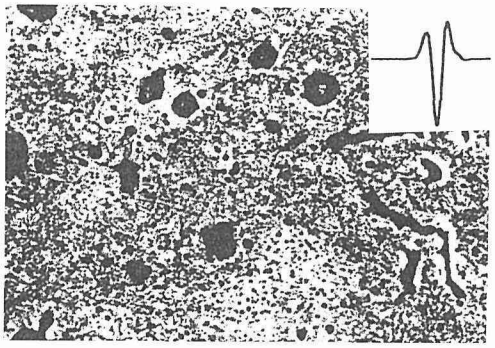
① V＝5453m/s
(5428)　D.S.＝89%



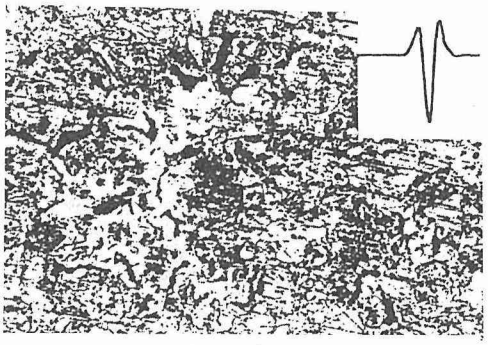
② V＝5386m/s
(5402)　D.S.＝78%



③ V＝5363m/s
(5334)　D.S.＝72%

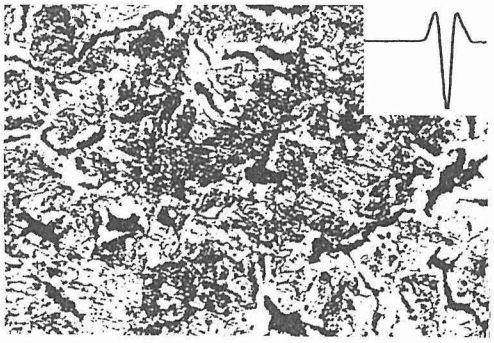


④ V＝5274m/s
(5279)　D.S.＝63%

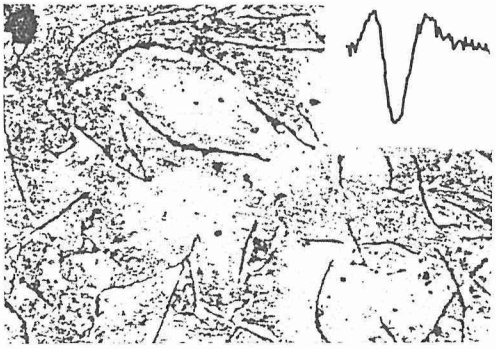


⑤ V＝5231m/s
(5241)　D.S.＝77%

⑥ V＝5188m/s
(5198)　D.S.＝65%



⑦ V＝5160m/s
(5160)　D.S.＝55%



⑧ V＝4393m/s
(4448)　D.S.＝8%

図9　球状黒鉛鋳鉄のミクロ組織と超音波波形（右上部）及び音速V
(D.S.は球状化率を，（　）内の数字は従来法による音速を示す)

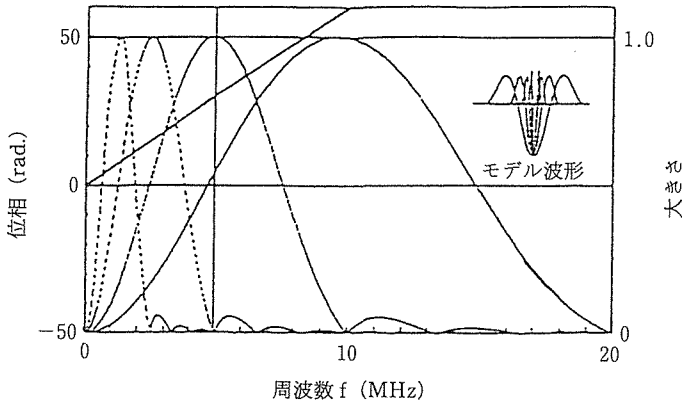


図10　モデル波形のピーク位置を一致させた場合の位相スペクトルの一致

的な面から位相スペクトルを用いる。

図10は(11)，(12)式からなるパルスに波数 n＝1.5とし，周波数 f を10MHz，5MHz，2.5MNz，1.25MHz とし，さらにそれらのパルスの絶対値のピークを一致させ，時間窓を一定という条件でフーリエ変換した周波数スペクトルと位相スペクトルのシミュレーションである。周波数 f の変化でスペクトルのピーク位置は動き，それぞれ与えた周波数に一致しているが，位相スペクトルは変化せず一本の直線で示される。

図11は図10のうちの周波数 f を5MHz とし，時間遅延を単位時間づつ行った場合の周波数スペクトルと位相スペクトルである。位相スペクトルの勾配のみが時間遅延分だけ変化している。このことは他の周波数の場合にも同様であった。

そこで基準となる音速既知材があれば１つのエコーでも，それぞれの位相スペクトルの勾配を知ることにより次式のように音速測定が可能となる。

今，既知材の音速，寸法を Vo，Lo とし，未知材料の寸法を L とすれば音速 V は次式で与えられる。

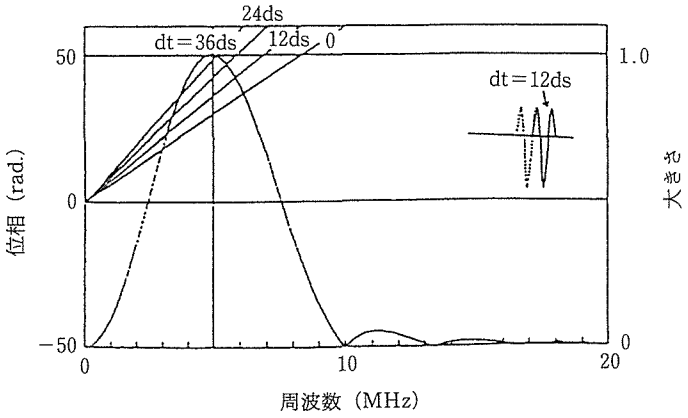


図11　モデル波形の遅延dtと位相スペクトルの勾配の変化

$$V = VoL(\phi o/f)/\ [Lo\phi/f]$$
$$= VoL(\phi o/f)/\ [Lo(\phi o/f + \Delta\phi)] \qquad (13)$$

ここで，$\phi o/f = 4\pi Lo/Vo$ で，位相勾配であり，$\Delta\phi$ は既知材と未知材との位相勾配差である。

図12は球状化率の異なる黒鉛鋳鉄の図９の波形の周波数スペクトルである。スペクトルに大きな変化が見られる。同時に，図13はこれらの位相スペクトルである。位相スペクトルの勾配にも大きな差が認められる。図14は（13）式により求めた音速と２回の底面エコーの時間差から求めた音速との比較である。両者はほぼ１：１の関係にあり，周波数応答による音速測定法の妥当性が示された。

２．４　周波数応答による表面粗さと伝達損失の関係の評価

超音波探傷では液体の接触媒質を用い探触子から材料に超音波を能率良く伝達させるのが一般的である。従って，固体―液体―固体の３つの媒質の間を弾性波が通過する能率に関する問題となる。ここでは，図15に示すように斜めに弾性波が入射する場合の往復通過率を考える。この問題は福原[4]によって解かれており，この周波数応答関数は容易に得られる。往復通過率 T は次式で与えられる。

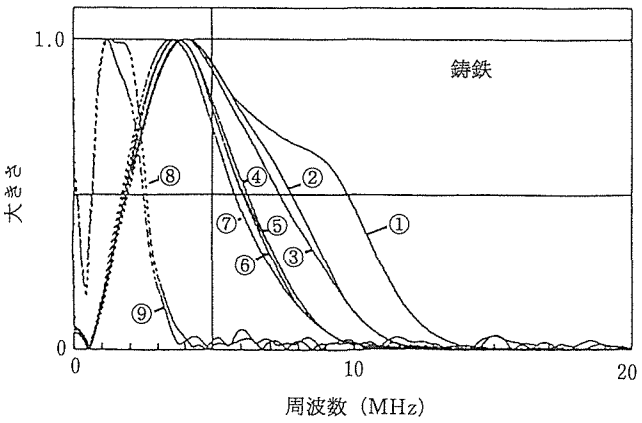


図12　黒鉛の球状化率と周波数スペクトル

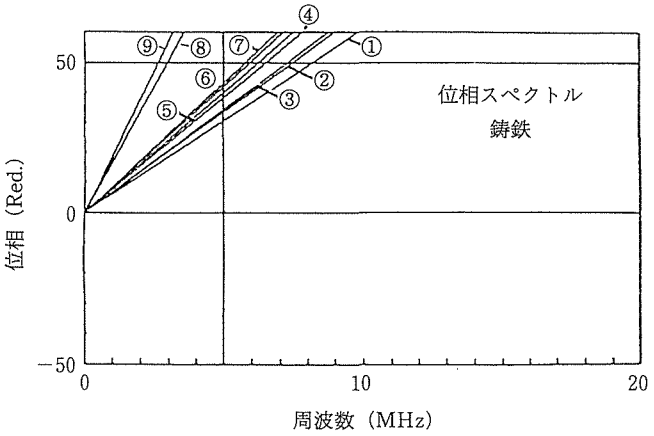


図13　黒鉛の球状化率と位相スペクトル

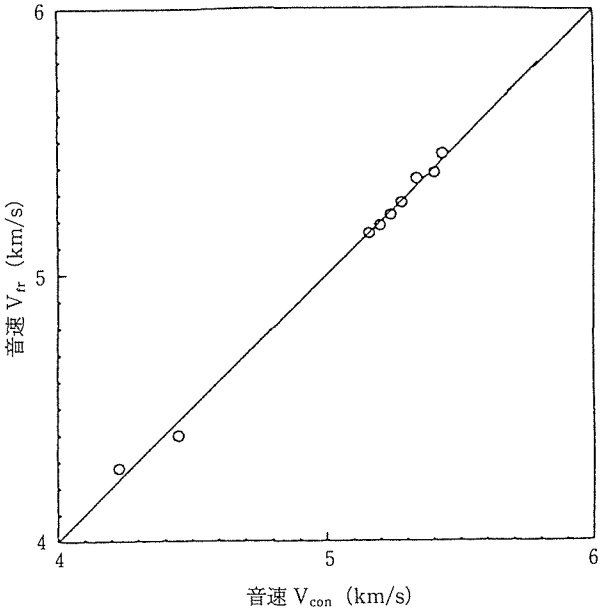


図14　音速測定に関する従来法(Vcon)と本法(Vfr)の比較

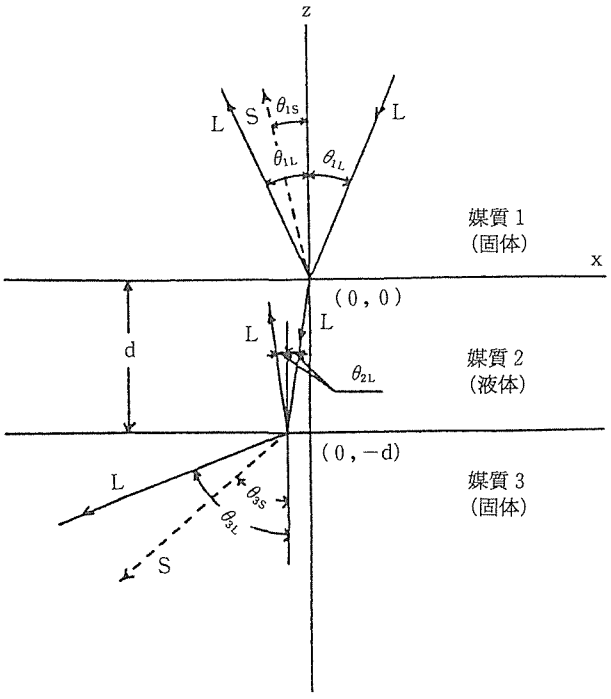


図15　三重媒質における往復通過率の計算モデル

$$T = C/\{[H\cos Q - I\sin Q]^2 + [J\cos Q + K\sin Q]^2\} \quad (14)$$

$$Q = (2\pi d/\lambda)\cos\theta \quad (15)$$

ここで，C，H，I，J，K はこの 3 つの媒質の往復通過の系における弾性係数，入射角度，密度によって決まる定数，λ，d，θ は第 2 媒質の波長，膜厚，入射角である。

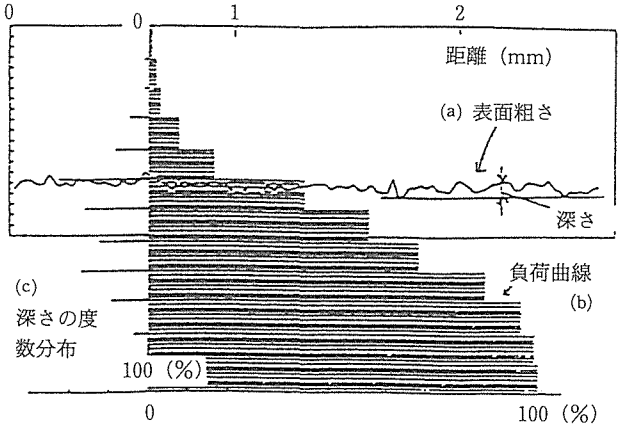


図16　表面粗さと計算モデル

表面粗さの問題では液体の接触媒質の膜厚が変化する。そこで，図16に示すように表面粗さの測定結果から負荷曲線を求め，接触媒質層の深さの度数だけ均一な接触媒質層が存在する計算モデルを考える。従って，この場合の周波数応答関数は深さの度数だけ均一の場合の周波数応答関数の重ね合せの問題として（5）式の場合となり，求めることができる。最大粗さ毎に同じ負荷曲線を仮定し，計算を繰り返し，表面粗さ（最大粗さ）による伝達損失が計算できる。入力パルスは (11) 式，(12) 式を用いてパルスを仮定し，フーリエ変換により入力関数を求める。出力関数は入力関数と周波数応答関数の積で求められるから，伝達損失の時間波形はこれを逆フーリエ交換して求めることができる。

図17はアクリル樹脂と一定の液体（オイル）接触媒質層（d＝0.2mm）と鋼における縦波ー縦波ー横波の往復通過率の周波数応答と位相応答を示す。周波数の増加とともに両者とも複雑な変化を示す。

図18は (11)，(12) 式のパルスのうち波数 n＝4とし，その入力関数と接触媒質層 d＝0.175mm の場合の周波数応答関数から得られた出力関数（実線）を (a) に示す。(b) に

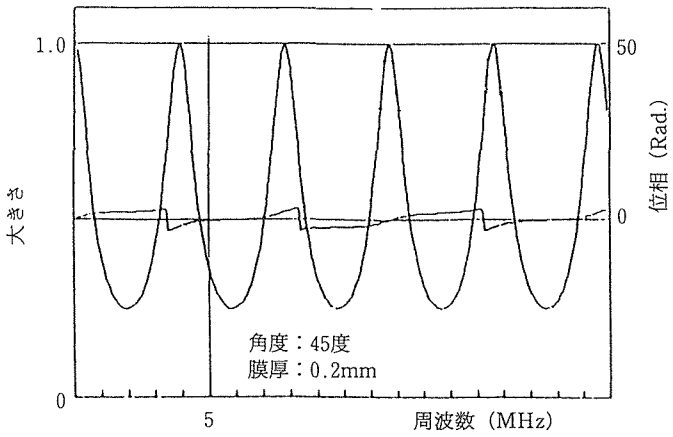


図17　三重媒質における周波数応答関数の例

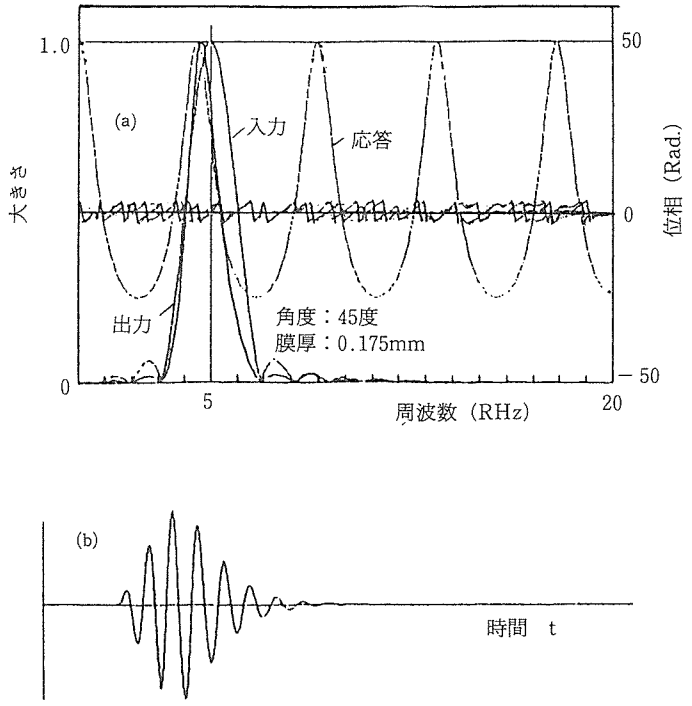


図18　膜厚0.175mmの応答関数と入力関数が作る出力関数(a)とその時間波形(b)

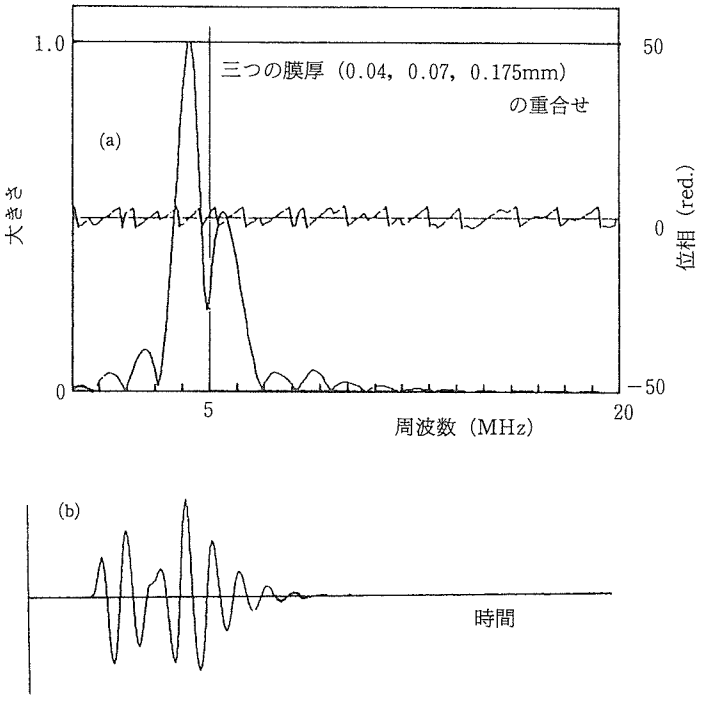


図19　関数の重ね合わせの結果とその波形

はその逆フーリエ変換による時間波形を示す。周波数応答に結果としてパルスの波の数が増加しているのが認められる。

図19は3段階の接触媒質層（d＝0.175,0.04,0.07mm）の周波数応答関数の重ね合わせの結果得られた最終の周波数応答関数（a）とその時間波形（b）である。初期入力波形からは相当変化が認められる。

図20は図16の計算モデルに基づいて重ね合わせを行った超音波パルスによる表面粗さの伝達損失の計算結果と実験結果[5]で，比較して示す。実験と計算はよく一致しており，本研究の概念の妥当性が示されたといえる。

2．5　周波数応答による音場とパルス波形のシミュレーション

円形振動子の音軸上の音圧Pは次式で表される[6]。

$$P=2Po\sin\{ka/2\,[\sqrt{1+(x/a)^2}-x/a]\} \qquad (16)$$

ここで，$k=\omega/C$，Cは音速，aは振動子の半径，xは距離，Poは振動子前面の音圧である。これを用いて円形振動子の音軸上の音圧の周波数応答関数を得ることができる。

ここでは減衰を伴う音場において，任意のパルスを入力した場合の出力パルスの変化についてシミュレーションする。

周波数応答関数の複合化した場合として円形振動子の音軸上の音圧について減衰が存在する場合を考えると，それは（6）式で示したように，それらの積として求められる。

図21は円形振動子の音軸上の音圧のうち遠距離音場と減衰係数としてステンレス鋼の結晶粒径が0.1mmの場合を仮定し，それらの周波数応答関数と初期パルスとしてn＝4の正弦パルスを仮定し，その入力関数を（a）図に，出力関数の結果として生じる時間波形を（b）図に示している。

図22は近距離音場の場合である。音場の周波数応答関数は大きく波打ち，図21の場合とは大きく異なる。減衰の周波数応答関数も距離が短いため図21の場合ほどは周波数の増加に対して変化しない。図22（b）は結果として生じる時間波形である。音場の周波数応答関数の波打ちを反映して，反転した2つのパルスが現れている。

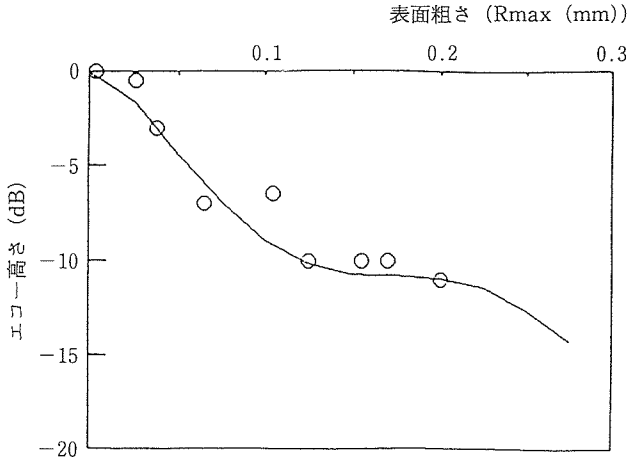


図20　表面粗さと伝達損失（エコー高さの低下）の計算と実験との比較

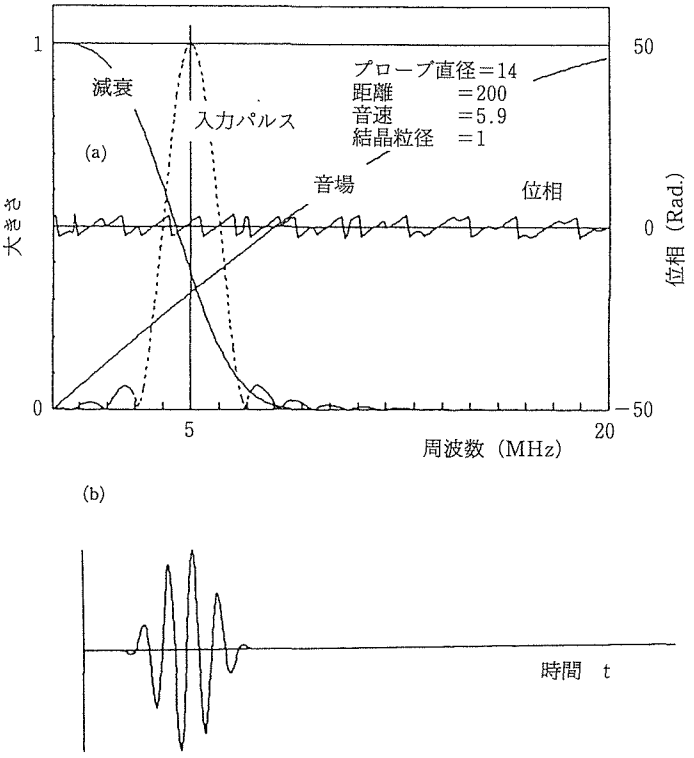


図21　減衰を伴う遠距離音場の各関数(a)と時間波形(b)

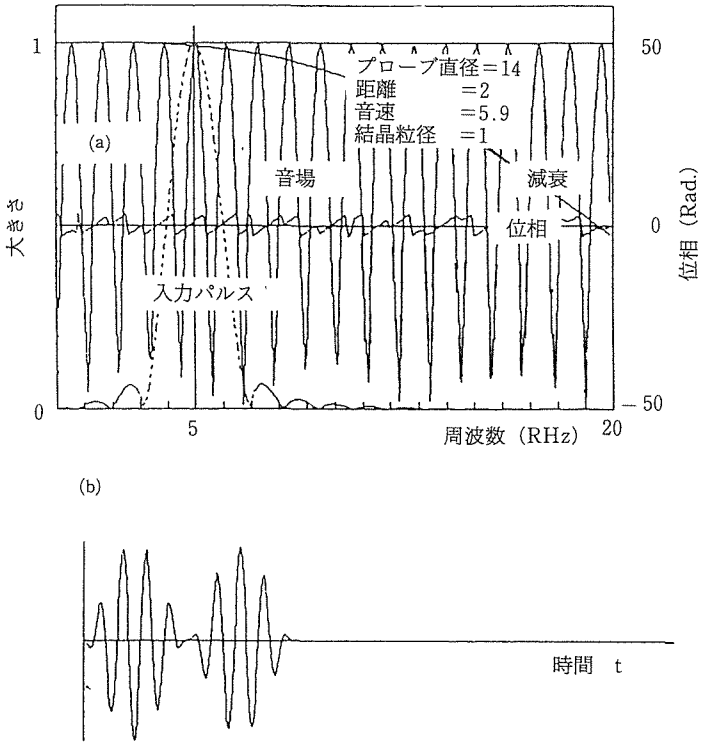


図22　減衰を伴う近距離音場の各関数(a)と時間波形(b)

2．6　考　　察

材料内部の散乱因子（結晶粒，鋳鉄の黒鉛形状，クリープ損傷，マクロ欠陥など）が超音波に対して如何なる応答を示すかで材料内部の状態を診断する手法の開発において，超音波伝搬システムの概念の提案を行い，周波数応答を考えれば１つのエコーのみでも減衰係数のみでなく音速も測定可能であることを明らかにした。さらに理論解から導かれる周波数応答関数を使用する事によって超音波の波形解析が可能となり，３つの媒質からなる超音波伝搬システムとしての表面粗さによる伝達損失の理論計算がパルスを用いて可能となった。さらに，音場と減衰の複合問題における波形のシミュレーションも可能となるなど，超音波伝搬システムの概念の妥当性を示す結果を得た。よって，ほぼ目標を達成できたといえる。

今後の展開としては複合問題の他の場合への適用，例えば，減衰を伴う音場に反射源としての欠陥がある場合の周波数応答関数の導出とそれによる入出力波形挙動の解析があろう。また，欠陥の反射指向性の結果として現れる端部エコーの上端部と下端部でのエコーの反転の条件の解明に本手法が適用できるかどうか。さらには複合材料の強化材が散乱因子として働き，減衰が起こる場合，超音波伝搬システムの概念が適用できるかどうか，そして，強化材の分布，均一性，健全性の評価が可能かどうかなど適用範囲の見極めが次の課題となる。

3　超音波顕微鏡の高度化技術

セラミック，複合材料，表面コート材料，金属/セラミック接合材料等の先端材料の信頼性を確保するために，内部の欠陥や剥離，異種物質により誘起される力学的及び物性的変化を超音波顕微鏡を用いて定量的に評価する技術を確立することを目的として，従来の超音波顕微鏡を高度化し，極微小な音速の変化量の計測を図った。超音波顕微鏡で微小な表面弾性波音速変化の計測を可能にするためには，高精度の音響レンズの位置決めや試料走査が必要となる。機械的走査法で，しかも音響レンズを使用した超音波顕微鏡の測定精度を向上させるために，音響レンズのデフォーカス量を高精度で制御可能とし，また計測中のカプラー温度の計測，V-Z 曲線のほか反射関数の取得を可能にする位相検出型の超音波顕微鏡の試作を行い，これを用いて金属基複合材料 MMC 及びその基地材料の弾性表面波速度を計測した。これにより，圧延異方性，強化繊維の種類や，方向依存性などの弾性表面波速度に及ぼす影響を検討した。また，応力下での音速測定を可能にするための応力負荷装置を試作した。

3．1　位相検出型超音波顕微鏡の試作

一般に弾性表面波計測は音響レンズをフォーカス方向に移動させると反射超音波の強度が試料の弾性表面波の音速を反映した周期で変化する特性（VZ 曲線）を利用して行わ

れている。このときVZ曲線を求め，FFT解析をし，パワースペクトルのピークから，その周期を求める方法がとられる。これに対してここで試作した装置は複素VZ曲線を求め，逆フーリエ交換することで，反射関数を求めるもので，この考えはすでにLiangにより提案されたものである。ここでは微小領域の弾性の測定のために，高周波化したものである。本装置のブロック図を図23に，またその装置の外観を図24に示す。Synthesized sweeperの発生する連続波を数十周期切りとり半導体スイッチをかいして，音響レンズに入力する。レンズから出た音波は試料で反射され，またレンズを通り，電気信号に交換され，再び半導体スイッチを通りアンプで増幅される。

反射信号は2つに分けられ，一つはsweeperの連続波と電気的に乗算される。残りは連続波の位相を90°遅れた信号と乗算され，LPFを通り矩形波になる。この矩形波の強化をデジタルオシロで測定してコンピュータに取り込む。前者の強度をx，後者の強度をyとすると $(x^2+y^2)^{1/2}$ でVZ曲線の強度を，$\tan^{-1}(y/x)$ で位相が得られる。

音響レンズのz方向はパルスモータで駆動し，zの相対的変化はレーザー計測器で測定する。実験装置の周波数は100～800MHzで，z方向の精度は100nm以下である。これを用いて溶融石英の表面弾性波を計測した結果を図25に示す。

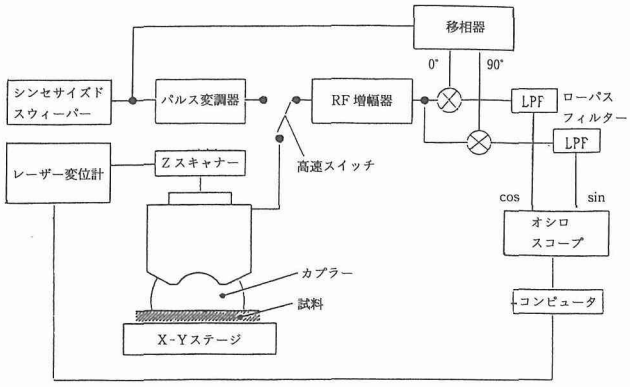


図23　位相検出型超音波顕微鏡のブロック図

3．2　アルミ合金の応力下における弾性表面波計測

応力を受けた状態で材料の弾性表面波速度の変化を調べるために，図24に示した試料ステージ上にセット可能な軸方向応力負荷装置を製作した。複合材料のマトリックス材料であるアルミ合金の引張り試験片を取付，応力を途中でとめて弾性表面波を200MHzの球面レンズを用いて計測した結果，塑性ひずみ約4.5%まではひずみにともなって，音速は減少する傾向が認められたが，その後破断直前のひずみ10%までは逆に音速が急激に増加した。この原因の一つとしてひずみが増すと，表面でのすべりにより表面の凹凸が著しくなったことが考えられた。そこでまずあらかじめ決めた塑性歪を与えて，試験を中断した後表面を研磨して弾性表面波を計測した。その結果を図26に示す。ここでは200MHzのシリンドリカルレンズを用いて圧延方向，これと直角方向に音速を調べた結果を示している。また従来の探傷法でバルクの縦波，横波の音速を計測し，ポアソン比からレイリー波速度を逆算した結果も示した。これから圧延方向と直角方向ではひずみとともに音速は減少している。一方圧延方向ではひずみの小さい領域では音速がわずかに減少している傾向も見られなくもないが，大きな変化は認められない。この傾向は縦波，横波のデータから推定した結果とあっているが，値そのものは一致していない。

そこで球面レンズを用いて表面と内部の組織を観察し，その例を図27に示す。これは破断した試験片で表面にき裂が観察されない部分での観察であるが，結晶粒ごとにコントラストが変化している。これから圧延材にもかかわらず，表面では等軸の結晶粒となっているのに対し，内部では圧延方向に少し長く，それに直角方向で幅の狭い結晶粒となっている。表面の結晶粒毎の音速を調べた結果では隣あう結晶粒であってもかなり異なっていた。しかし音速が圧延

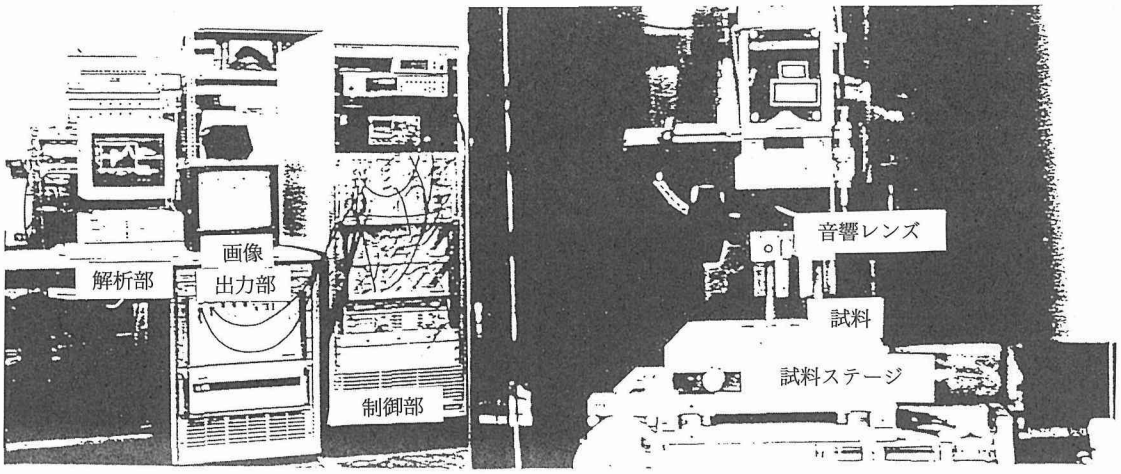


図24　試作した位相検出型超音波顕微鏡装置の概観

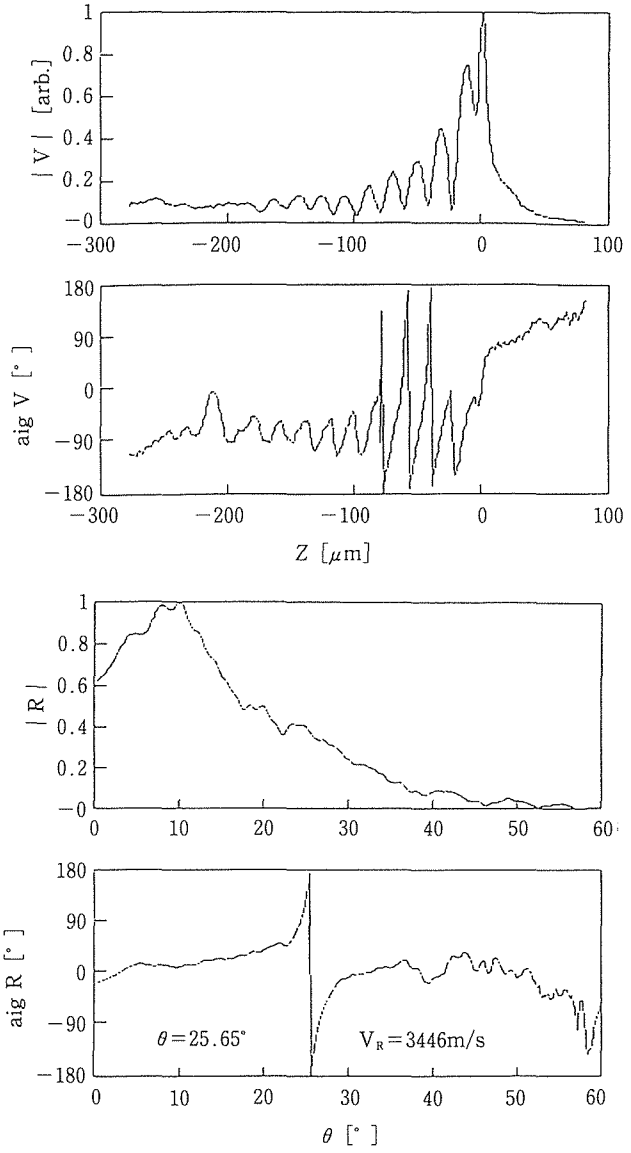


図25　溶融石英の位相検出型超音波顕微鏡により得られたV-Z曲線と反射関数の例

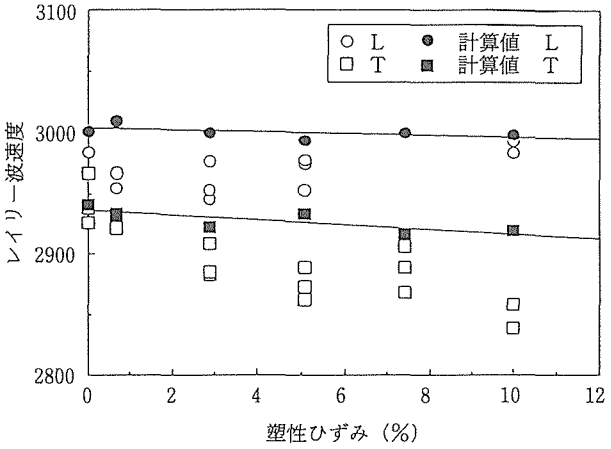


図26　アルミ合金圧延板の弾性表面波速度と塑性ひずみ量との関係

方向と直角方向だけひずみに対して減少する理由についてはまだこれからだけでは説明できないため，これからの検討課題である。

また応用としてアルミ合金試験片の疲労き裂近傍の音速変化を調べた結果，き裂近傍に形成された塑性変形領域とその外部における音速は大きく異なり，画像上ではコントラストが認められる。そこで音速をポイントで検討した結果塑性変形域内部では変形していない領域に比べて低下していた。超音波顕微鏡は変形域の解析に有効であることを確認した。

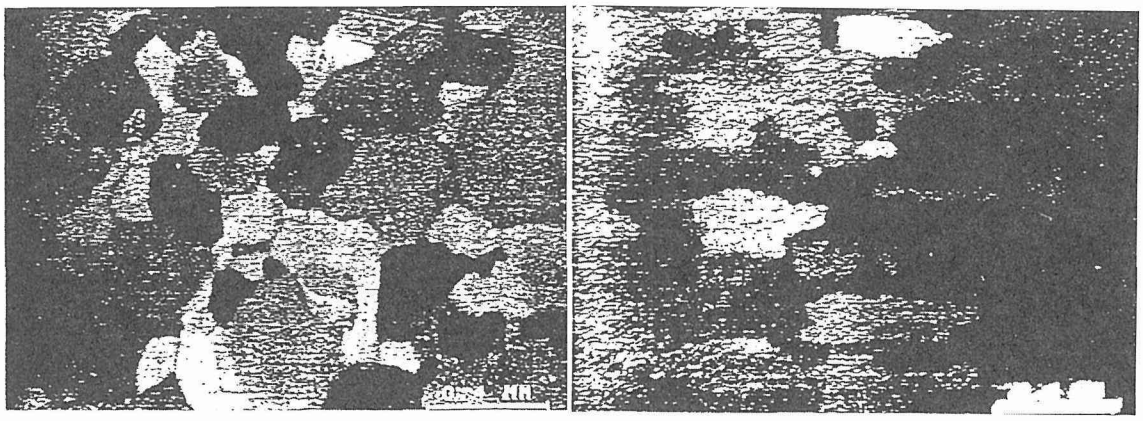
3．3　炭化珪素ウイスカ強化アルミ合金基複合材料の超音波速度，弾性表面波速度計測[7,8,9]

SiC ウイスカ強化複合材料（SiCw/A2024）を用いて音速を一部調べた。それに先だって探傷法で計測した結果を図28に示す。これはウイスカが揃っている押し出し方向に対する角度を変えて縦波，横波を調べ，音速の異方性を検討したものである。また図中の曲線は六方晶と仮定して音速を推定した結果を表す。これから縦波は曲線の傾向と実験データはあっているが，横波はウイスカの含有率によって，傾向が異なっている。これはウイスカの分布の不均一等に関連する可能性が高いと考えて，現在検討中である。

これと同じでウイスカの含有率が10％の複合材料中でウイスカが比較的凝集している領域について，200MHz の球面レンズを用いて表面弾性波速度を計測した結果3400m/s であった。一方アルミ合金材料の弾性表面波速度は約2900m/s であり，SiC の弾性表面波速度が分からないが，横波の0.9と仮定すると，約5000m/s となる。これから音速について複合則が成り立つとすると，この領域のウイスカの含有率は約18％と推定できる。またウイスカが比較的疎らな領域における音速は約3050m/s であった。同様に含有率を推定すると，約７％である。このように音速から組織の不均一性評価の可能性が考えられる。このためには SiC 材の音速が必要になる。

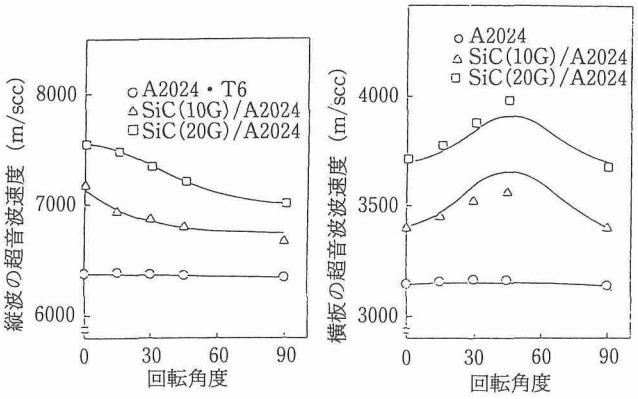
同様に鋭い切り欠きをもつ炭化珪素ウイスカ強化アルミ合金基複合材料（SiCw/A7075）に繰返し応力を与え，その切り欠き底を観察した結果応力集中し変形した領域の音速がその周囲と大きく異なっていた。これは３．２項で述べたアルミ合金の変形域の観察結果と同様である。

図29の観察例からマトリックスの塑性変形域から MMC における塑性域と強化繊維との関係が検討できる見通しが立ったので，MMC の超音波画像コントラストを音速の関係から検討を加えた。用いた MMC は炭化珪素粒子強化アルミ合金（SiCp/A356）である。まず光学顕微鏡で観察すると図30（a）に示すように SiC 粒子は黒くあるいは灰色に，マトリックスは白く見える。これに対して表面を超音波顕微鏡で観察すると図（b）に示すように（a）の場合とは逆に SiC は白く，マトリックスは黒く観察される。また（c）は表面から４μm 内部の観察例であるが，(b)の場合とは逆に



(a) 板表面観察　　(b) 板厚中央部観察

図27　アルミ合金圧延板の超音波顕微鏡による組織観察例



(a) 縦波速度　　(b) 横波速度

図28　SiCw/A2024複合材料の超音波速度の異方性[10]

なり，光学顕微鏡写真と同様のコントラストになる。この様なコントラストの逆転現象はSiC粒子とマトリックス材料の超音波の反射率の違いに起因して生じる。一方，内部に焦点を移動した場合には図31に示すSiCとアルミ材料についてのV-Z曲線からわかるように，ある深さにおけるSiC粒子とマトリックスにおけるV-Z曲線の強度と周期が異なるために，コントラストが逆転することがある。なお図中にはSiCとマトリックスのアルミについてそれぞれ太線と細線で示した。この他マトリックスと粒子は当然のことであるが，マトリックス中に含まれるSi，Mg(含有率1％以下）等の元素が結晶粒界に偏析に基づくと思われる音速の変化も認められた。同一場所の検討はできなかったが，EPMAで調べた結果偏析が認められた。このためにSi，Mgの偏析に基づくものと考えた。

3．4　SiC/Ti-15-3複合材料の超音波速度計測

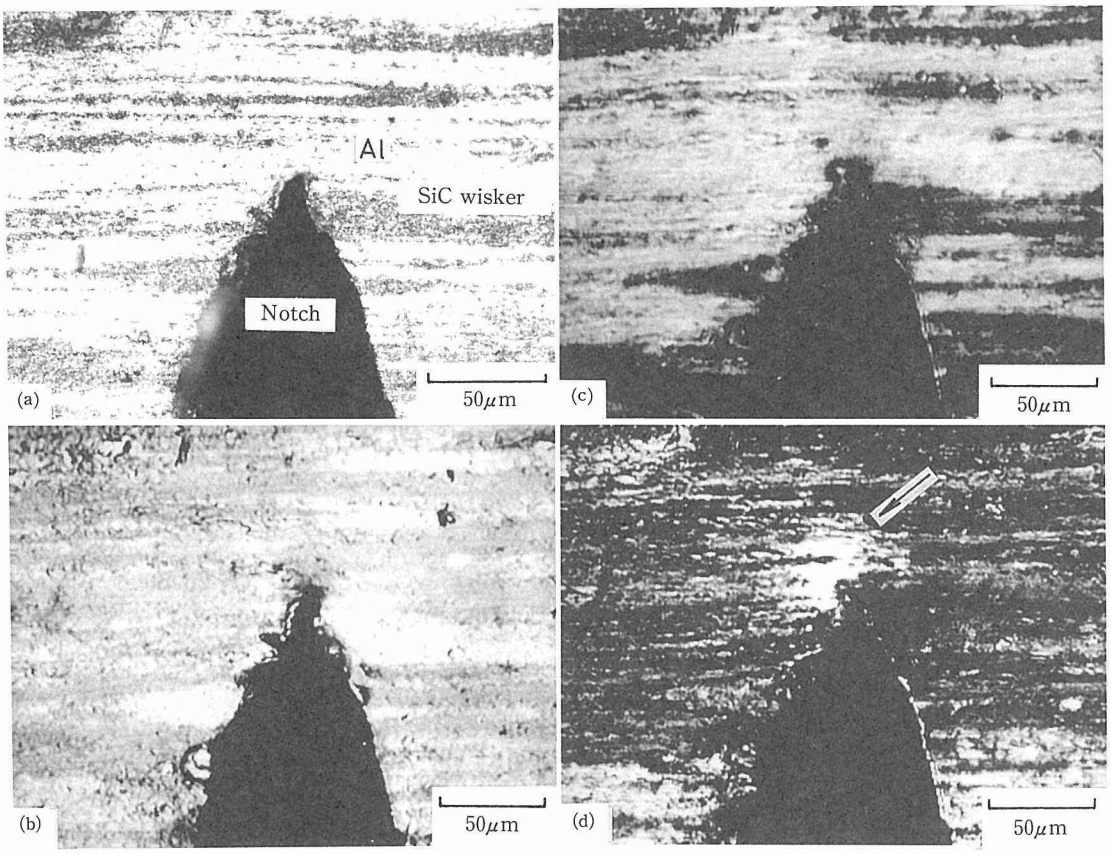
エンジンブレード等の用途用として考えられているSiC/Ti-15-3複合材料の表面弾性波速度の検討及びこの材料の各種損傷材の評価を検討するための基礎的データを得るために，まず超音波速度を従来法により計測した。素材の板厚7.6mm，板幅は12mmで，これに直径約140μmのSiCの連続繊維を体積含有率約38％が含まれている。これから繊維の長手方向に対して0°～90°の間を15°おきに合計7種類の方向に切り出して試料とした。音速は2，5，10MHzの縦波の探触子を，また横波では5MHzの探触子を用いた。得られた縦波及び横波の波形を図32に示す。この結果まず縦波は0°から90°まで単調に減少し，一方横波の音速は45°方向で最大となる傾向が得られた。これは4．3の結果とほぼ同様の傾向がでる。縦波の音速の探触子による影響は2 MHzが最も早いデータが得られたが，5，10MHzでは前者がわずかに大きい程度で，2 MHzの場合に比べ，差は小さかった。これからヤング率を求めた結果，引張り試験から得られた値とほぼ一致した。

3．5　アルミナ，チタンコートアルミナ材の計測

アルミナ繊維強化チタン合金基複合材料を模擬するために，サファイヤの表面に純チタンを100nm，1000nm厚さでコーティングした後，表面弾性波を計測している途中である。400MHzのシリンドリカルレンズを用いた結果では，100nm厚さのコーティング材では，もとのサファイヤの音速に比べ減少しているが，差は小さい。しかし1000nmの場合には300～400m/s減少している。これから非常に薄い表面コーティングがあっても表面弾性波速度が影響を受けていることが類推できる。今後さらに定量的な検討を進める予定である。また界面反応層厚さなどを変化させた場合，音速への影響などが明らかになると，複合材料における音速の解析にも役立つと考えられる。

3．6　考　　察

従来の超音波顕微鏡より位置検出精度を1桁向上し，温度計測し補正が可能で，しかも反射関数を計測可能などの特徴を持った位相検出型超音波顕微鏡を試作し，金属基複合材料，そのマトリックス材料，セラミック/金属コーティング材料などの超音波速度を調べた。また従来の超音波顕微鏡及び超音波探傷法等により音速を計測し，マトリックス材料，強化繊維，コーティング材料の影響に関して検討し，複合材料の超音波特性から内部損傷を計測するための



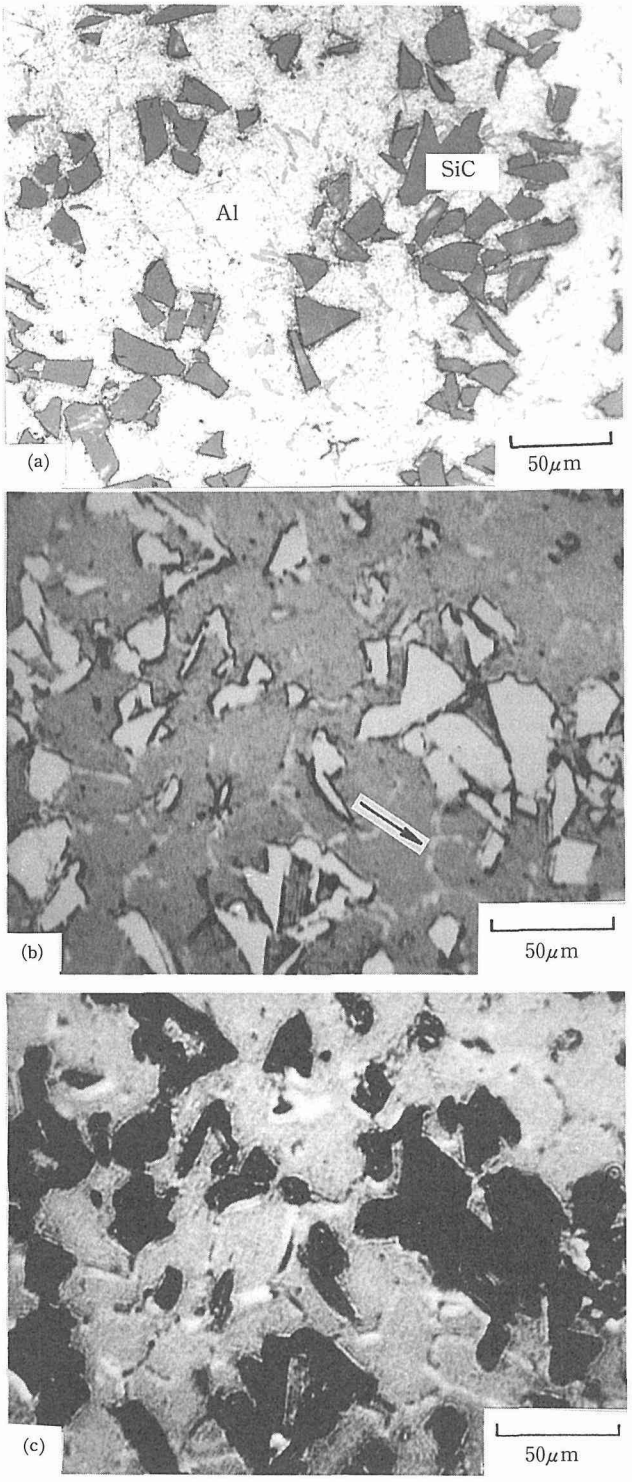
(a) 光学顕微鏡組織
(b) 試料表面の超音波顕微鏡観察
(c) 試料表面から4μm深さにおける超音波顕微鏡観察
(d) 試料表面から10μm深さにおける超音波顕微鏡観察

図29 SiCw/7075複合材料の疲労損傷部観察例

基礎的データを得た。まず位相検出型超音波顕微鏡では溶融石英について検討した結果，反射関数から得られる音速としては3446m/sec と±0.5%以下の誤差範囲にあることを確認した。複合材料のマトリックス材料を試作した引張りの応力負荷装置にセットして得られる変形量と音速との関係は，変形量が増すと音速が減少する傾向が得られたが，その場計測では，変形量が増すと試料表面の粗さも増加するためにデータのばらつきが大きくなり，定量的な値が得られにくいことが考えられた。このためにひずみを予め与えておき，研磨した表面で計測した結果圧延方向及び圧延と直角方向で音速は減少した。組織との関係では表面では等軸粒，内部では圧延方向に長く伸びた結晶粒をしていた。複合材料に関してはマクロな縦波の音速は繊維の長手方向には速く，それと直角方向では遅くなっていた。一方横波は繊維に対する角度が45°方向で最大となり，その前後で減少していた。超音波顕微鏡による弾性表面は速度は繊維が密集している領域ではマトリックス領域に比べて速くなっていた。また疲労試験片で繰り返し応力を受けた切り欠き底では変形して，変形をしていない領域と音速が異なり，コントラストが認められ，変形域の認識が可能と考えた。また寸法の大きなSiC粒子を含む複合材料ではデフォーカス量に従って，粒子とマトリックスのアルミ合金とでコントラストが変化することを，両材量のV-Z曲線の相違から説明できることを考察した。またマトリックスのアルミ合金中に含まれるSi，Mgなどの元素の偏析等がコントラストの差から検討できる可能性のあることを指摘した。この他繊維とマトリックスとの組み合わせをコーティングした板材を用いて検討している途中であるが，コーティング厚さによる音速の変化が得られている。今後これらに熱的あるいは力学的損傷を導入して，超音波特性から定量評価する方法を今後検討するための基礎的データが得られた。

4 レーザー超音波計測技術

先端材料においては，セラミックや一部の金属基複合材料のように，高温環境下での使用を目指して開発されているものもあり，高温環境下での欠陥発生やその進展をモニターしたり検査することは，材料の使用環境下での評価を行う点で材料学的にも重要な技術である。当所では，従来



(a)光学顕微鏡組織
(b)試料表面の超音波顕微鏡観察
(c)試料表面から4μm深さにおける超音波顕微鏡観察

図30　SiCp/A356複合材料の表面及び内部観察例

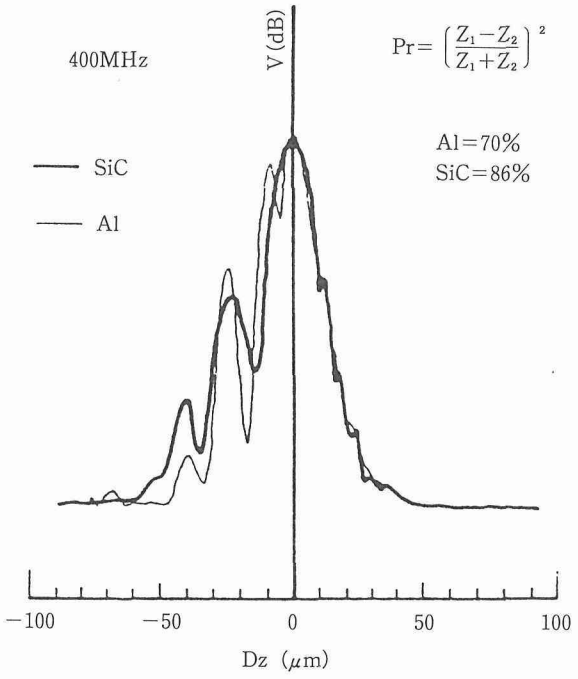


図31　Al，SiC材のV-Z曲線

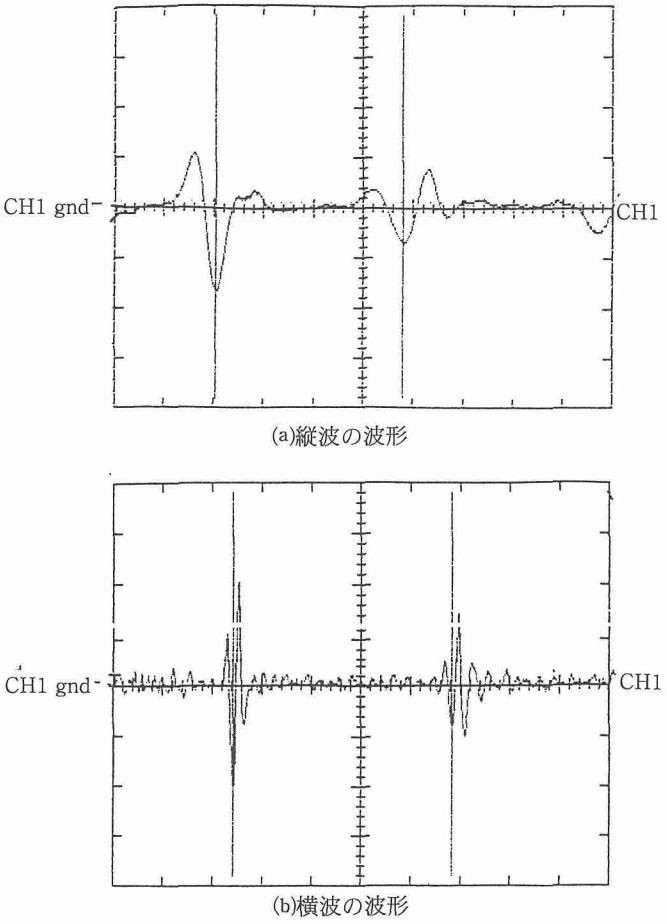


図32　SiC/Ti-15-3複合材料で得られた縦波及び横波波形例

より，高温中の材料に適用可能な非接触超音波計測技術としてのレーザー超音波技術について研究を進めてきたが，本サブテーマでは，このようなレーザー超音波送受信技術を基礎に，その周辺要素技術を含めた研究開発により，非接触で材料内部の微小領域の欠陥形状等を超音波画像として評価が可能な，非接触レーザー超音波画像化システムのプロトタイプ開発を目標とした。

研究方法としては，はじめに，レーザー光による非接触超音波検出技術，画像データのサンプリングに必要なレーザービーム走査装置などの要素技術について，技術的・実験的検討，設計・試作を行い，それらの技術や試作物を用いて非接触レーザー超音波システムのプロトタイプを完成させ，実験によって非接触超音波画像化技術を実証し，その結果をもとに，システムの将来の改良，性能向上に役立つ技術的知見を得た。

4．1　光ヘテロダイン干渉法による縦波と横波の同時検出技術の開発

レーザー超音波技術においては，超音波信号の検出は，超音波の試料表面への到達によって生じる振動を，レーザー光を用いた光学的振動測定法によって行う。光学的超音波検出法としては，各種あるが，本研究の開発目標の画像化システムでは，超音波信号の定量性が重要であり，その点で光ヘテロダイン干渉法が優れている。本研究では各種干渉法について検討を行ったが，特に光ヘテロダイン干渉法について，画像化システムへの取込みを目的として，技術的検討とともに改良・開発を行い，他の干渉法では困難な横波超音波の検出機能を付加した新しい光学系の開発を行った。

レーザー干渉を用いた超音波受信法では，一般に干渉光の強度変化で振動を検出するため，試料表面での反射光量の変化がそのまま感度変動につながる。一方，光ヘテロダイン法は，異なった光周波数を有する２つのレーザ光の重ね合わせで生じるうなり信号の周波数変化から超音波振動をとらえるため，原理的に光量の変化に依存せずに振動計測が可能である。

光ヘテロダイン干渉法で用いる二つのレーザ光の波動の振幅Ｅを次のように表す。

$$E_1 = a_1 e^{j2\pi f_1 (t - X_1/C)} \tag{17}$$

$$E_2 = a_2 e^{j2\pi f_2 (t - X_2/C)} \tag{18}$$

a_1，a_2は振幅係数，f_1，f_2は光周波数，t は時間，X_1，X_2は光路長，c は光の速度である。

この二つのレーザ光を重ね合わせて得られる干渉光の強度Ｉは次のようになる。

$$\begin{aligned} I &= |E_1 + E_2|^2 \\ &\approx a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos(2\pi f_s t - 2\pi (X_1 - X_2)/\lambda) \end{aligned} \tag{19}$$

但し，$f_s = f_1 - f_2$，λ は二つのレーザ光の平均波長である。

干渉光強度Ｉはレーザ光の差周波数f_sで正弦波状に変化し，うなりの現象が生じる。ここで，一方のレーザ光を試料表面で反射させたのち，もう一方のレーザ光と干渉させるとすると，光路差（X_1-X_2）は振動変位ｄによって2d の大きさだけ変化する。すなわち，振動変位に比例してうなりの信号の位相が変化するので，その変化から振動変位を検出できる。

図33に，開発した干渉計の構成を示す。この光学系は，図34に示す横波検出用と縦波検出用の２つの光ヘテロダイン干渉計の機能を一つに統合したものである。He-Ne レーザからのビームは音響光変調器に入射し光周波数の異なる２つのビームを得る。これらのビームは偏光ビームスプリッタとレンズを経て試料表面上で焦点が一致するように集光される。表面で反射や散乱されたビームは再びビームスプリッタに戻り，光偏波を利用して，縦波用と横波用の２

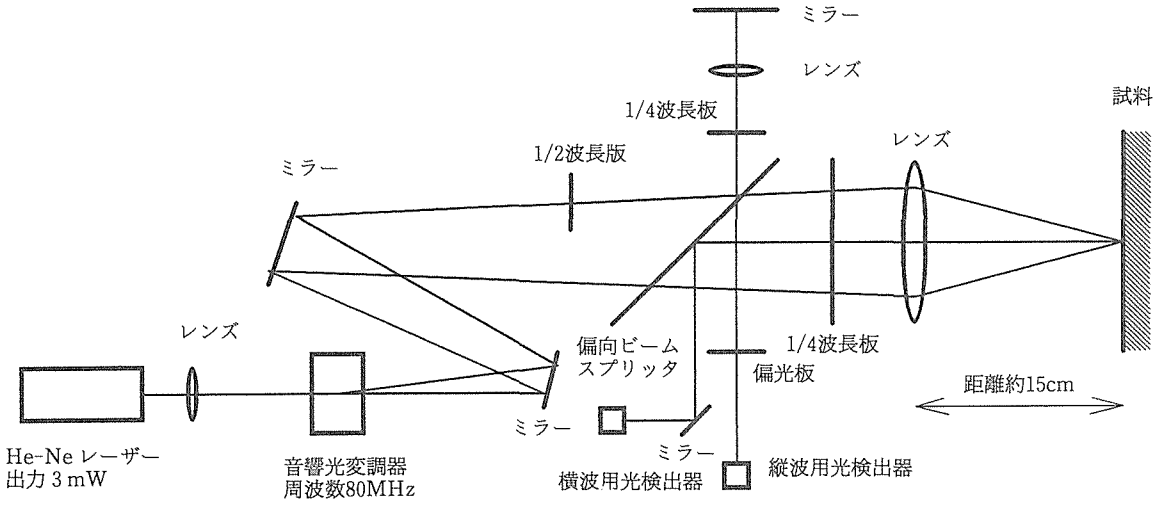


図33　縦波・横波同時検出用光ヘテロダイン干渉計の構成

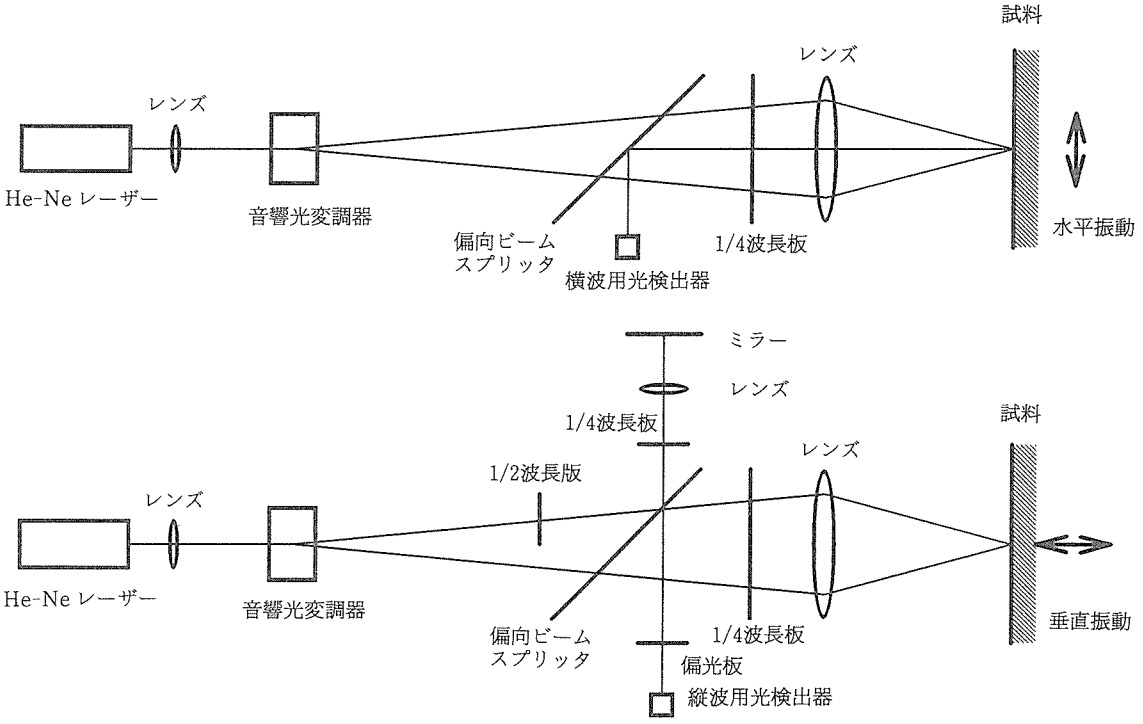


図34　横波検出と縦波検出の各機能別の光学系構成

つの干渉光を各々の光検出器で受信するようになっている。表面に垂直な超音波振動を検出するためには，表面に斜めに入射したビームの反射光を他方の周波数の参照光と偏光ビームスプリッタ上で重ね合わせ，光検出器でそのうなり信号を検出する。表面に平行な超音波振動の検出は，表面に斜めに入射し同一点に集光された２つのレーザビームの表面に垂直な方向の散乱光の干渉によるうなり信号を光検出器で検出することにより行う。本装置では２つのビームの試料表面での焦点の一致を容易に行えるように，光音響変調器内のビームの回折位置を焦点として，２つのビームの表面への集光を一つの対物レンズ系で行っている。これにより，計測時の調整は焦点位置を試料表面に合わせるだけとなっており，従来の光学系より大幅に簡便化されている。垂直振動変位を d_t，水平振動変位を d_p とすると，ビート信号の位相変化 δ は次のような比例関係になる。

縦波の場合：　$\delta=2d_t\cos\theta$　(20)

横波の場合：　$\delta=2d_p\sin\theta$　(21)

図35に縦波垂直探触子での試料表面の垂直振動と，横波垂直探触子での超音波偏波面に平行な方向の振動を検出した波形を示す。試料表面へのビームの入射角は $\theta\fallingdotseq 5°$で，試料には，表面粗さ7.2μmRz，厚さ10mm のステンレス板を用いている。横波検出では試料が粗面の必要があり，散乱光を干渉に用いている。その結果検出信号の S/N が極めて悪いため，波形観察のためにデジタルオシロにより1000回の加算平均処理を行う必要があったが，図より横波の検出が可能であることが判る。超音波の発生に垂直探触子を用い，また加算平均に時間を要するため，縦波と横波の同時検出の利点が明かでないが，双方の測定間で光学系の変更や再調整がほとんど必要ないことが利点と考えられる。ビームの入射角が小さいため横波に対する感度が縦波の10％程度しかなく，実際の横波の振幅も小さく，さらに，横波の検出には散乱光を使うため，縦波にくらべ横波の検出はかなりの困難を伴うが，それでも，焦点位置の調節や良好な散乱光の得られる測定点を選ぶだけで横波が検出でき，操作上大きな利便性が得られている。

横波検出では，検出可能な水平振動方向があるため，図35の上部３波形のように，装置の検出可能な振動方向と横波の偏波方向が一致すれば最大感度がえられ，角度とともに信号振幅が小さくなる。図では横波探触子の偏波方向に若干のずれがあったため角度 $\phi=90°$で横波振幅が０にならず，位相が逆転している。横波探触子の超音波の縦波成分の測定では，横波の前方に縦波が到達しているのが観察され，横波探触子でも縦波が発生しているのが確認できる。電圧での振幅は横波より大きいが，$\theta=5°$であるため，横波の検出感度が小さく，実際の振幅比は横波：縦波＝8.4：1である。

４．２　２次元レーザービーム走査装置の開発

レーザー超音波による画像化において重要な要素技術のひとつにレーザービームの走査がある。超音波による画像化技術では一般に，超音波センサーを走査するものや，試

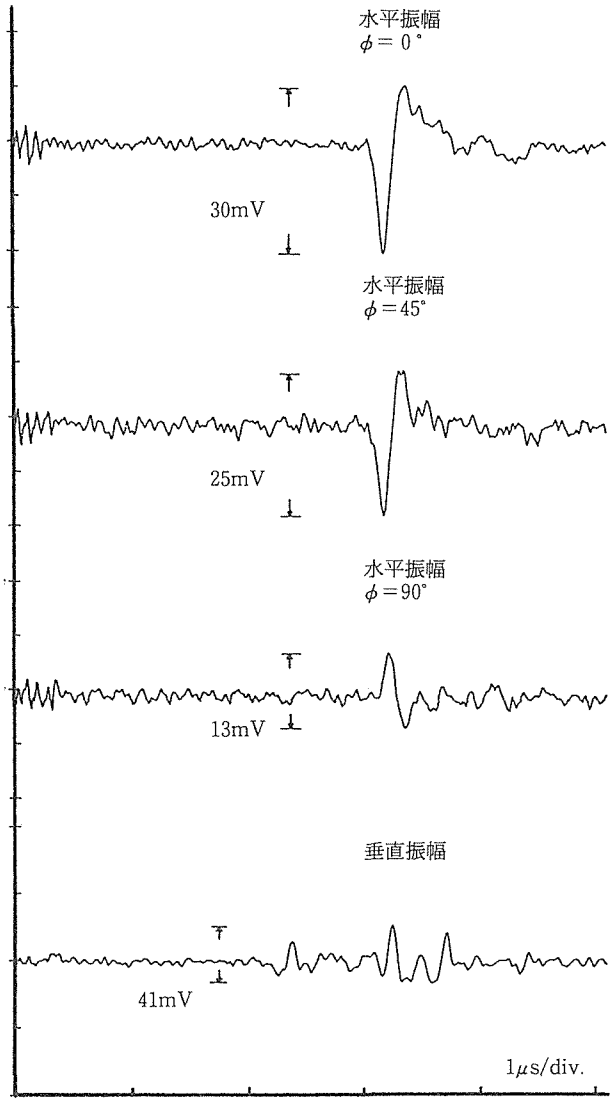


図35　光ヘテロダイン干渉計によって検出した横波探触子の超音波の水平振動波形（上３波形）と垂直振動波形（最下波形）。水平振動では、振動検出方向と横波の偏波面との角度ϕによって振幅が変化する。

料を走査するもの，さらに，超音波顕微鏡などに見られるような，両者を組み合わせたものなどがある。レーザー超音波では，センサー部はレーザー干渉計などの光学装置であり，また測定対象となる試料が高温中にある場合などは試料の走査は困難となり，必然的にレーザービームを走査することが要求される。そこで，レーザー干渉計にも使用可能なレーザービーム走査技術の考案・試作を行った。

レーザービーム走査技術としては，すでに，ガルバノミラーなど，高速にレーザービームを走査する方法があるが，レーザー干渉計に用いる場合は，これらの方法では，光路長や光周波数の変化，レーザー照射角度の変化などの理由により何れもそのまま用いることができない。一方，画像化システムでは，微小領域での欠陥の画像検出を目的とし

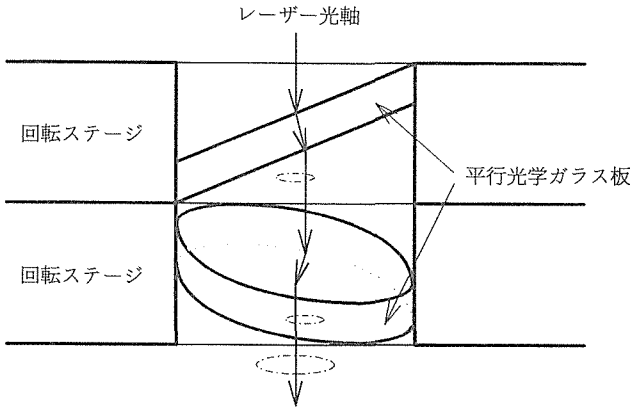


図36　２次元レーザービーム操作装置の機構

ており，走査範囲は小さくてよい。そこで，２枚の光学ガラス板と回転ステージを用いた，新しいレーザービーム走査装置を考案した。

図36に，そのレーザービーム走査装置の機構を示す。レーザービームの光軸に対し斜めになった平行光学ガラス板を回転ステージに組込み，それを２組，同軸上に組み合わせてある。斜めになった平行面のガラス板にレーザー光が入射するとガラス板の表面と裏面で屈折し，透過するレーザー光は板の厚さ，ガラスの屈折率，光軸との傾斜角で決まる距離だけ，光軸が平行移動して出射する。回転ステージを回転させれば，出射光の光軸は入射光の光軸の回りを平行回転移動することになる。この機構をふたつ組み合わせると，結局，光軸のずれ距離の２倍の長さを半径とする円内の任意の位置にレーザービームを平行移動することができる。構造は単純であるが，レーザービームの平行移動走査ができる，集光したレーザー光の焦点位置の距離が変化しない，超音波受信用レーザー光だけでなく送信用パルスレーザー光も同時に使用可能であるなどレーザー干渉計用として大きなメリットがある。問題点としては，回転走査が基本であるので，XY 走査には制御が複雑になること，大きな走査範囲を得にくいことがある。試作した装置は小型化を考慮して，光軸方向の厚さ50mm，窓直径50mm とし，ステッピングモータ駆動によりステップ角0.002°で回転し，走査半径約４ mm となっている。

４．４　非接触超音波画像化システムによるモデル試料の欠陥画像検出

試作・開発した各要素技術を組み合わせて，本研究の目的である，非接触超音波画像化システムのプロトタイプを構築し，モデル欠陥試料を用いて欠陥の超音波画像検出実験を行い，非接触画像化技術の実証実験とともに本システムの性能評価を行った。実験の結果，完全非接触の超音波画像検出に成功するとともに，画像化システムとしての技術的知見やシステムの高度化における課題などが明らかとなった。

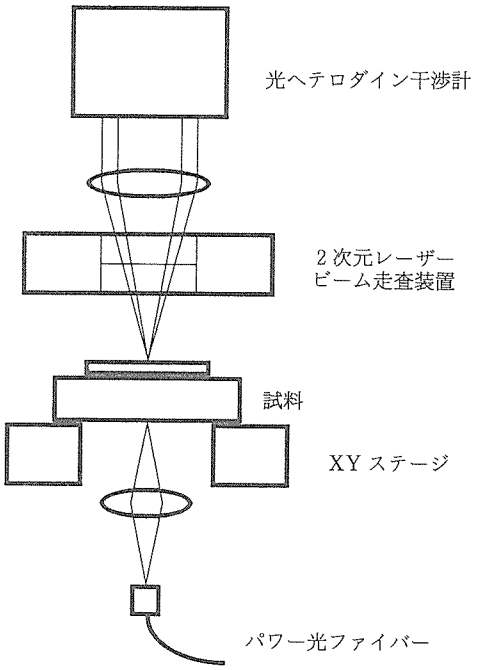


図37　非接触画像化システムの光学系の構成

図37に非接触画像化システムの実験における光学系の構成を示す。構築したプロトタイプシステムでは，超音波検出に光ヘテロダイン干渉計を，2次元走査にX-Yステージによる試料走査と2次元レーザービーム走査装置によるビーム走査を，超音波発生には，パルスレーザーによる方法とともに超音波探触子による方法を比較のため用いた。パルスレーザーによる超音波発生では，長さ5 m，コア径0.6 mmのパワー光用光ファイバを用いて，パルスレーザー装置本体よりレーザー光を導いた。また光ヘテロダイン干渉計においてもHe-Neレーザーから偏波面保存型シングルモード光ファイバを用いてレーザー光を干渉計本体に導いており，両者に光ファイバを用いることにより，光ヘテロダイン干渉計などの装置の小型化とともにシステムの操作性向上を図ることができた。光ファイバを用いた場合，レーザー光のファイバへの導入における結合損失などを覚悟しなければならないが，それにもまして，システムの操作性向上のメリットは大きい。

まず，図38～40に光ヘテロダイン干渉計によって検出した超音波受信波形の例を示す。超音波の検出はいずれも試料表面の垂直振動検出すなわち縦波の受信を行っている。試料には厚さ2 mmアルミ板の表面に高さ1.5mmの文字の刻印を打ち，その面に厚さ0.2mmのステンレス板を接着して，表層微小欠陥のモデル試料とした。ステンレス板の表面は，良好な状態で超音波検出を行えるように，ほぼ鏡面に研磨した。

図38は試料の裏面に周波数10MNzの比較的高分解能の縦波垂直探触子を貼り付け，超音波パルスを発生させてそ

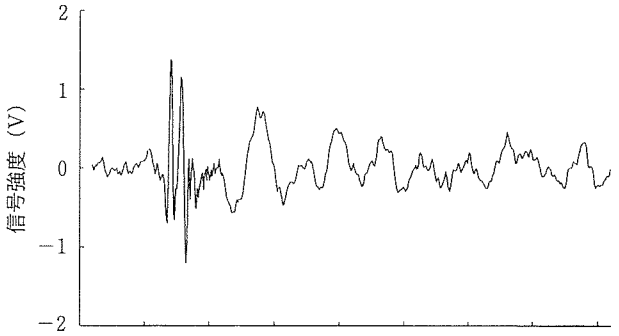


図38　縦波超音波探触子によって発生した超音波の受信波形（0.5 μs/div）

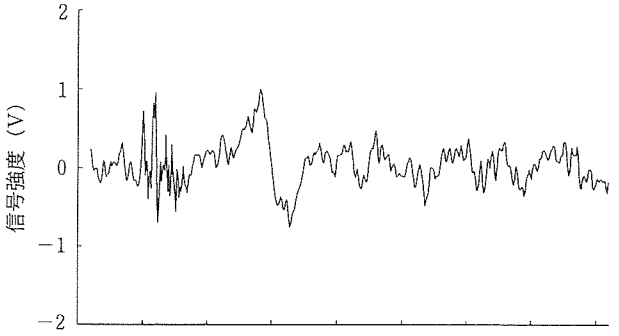


図39　集光パルスレーザー光によって発生した超音波の受信波形（0.5μs/div）

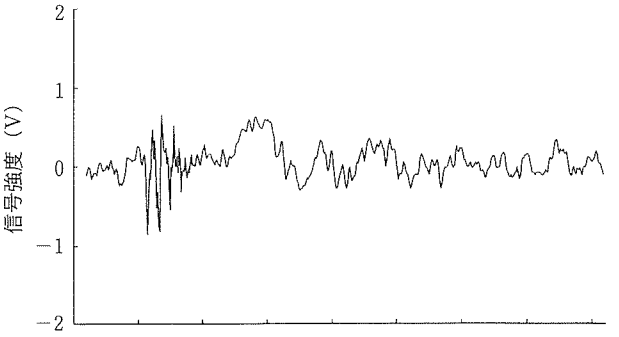


図40　非集光パルスレーザー光によって発生した超音波の受信波形（0.5μs/div）

の超音波振動を試料表面で検出した波形である。アルミ板の中での超音波パルスの多重反射波が重なって観察できる。波形より，超音波検出のS/Nは決して良くないことがノイズから見て取れる。また探触子駆動用のパルサーの動作によるパルスノイズが最初に生じている。レーザー超音波で検出しようとしている超音波振動の信号は，通常の機械的振動などに比較して極めて小さく，受信感度の向上が切望される。

図39はパルスレーザーを試料裏面に集光して照射し，発

生した超音波を検出した波形である。最初に，パルスレーザーの発振動作により生じたノイズがあり，続いて超音波パルスが観察できる。レーザー光は集光しているが，コア径の大きいパワー光用光ファイバから出射しているため焦点のスポットサイズは直径0.5mm程度と大きい。パルスレーザーにはYAGレーザーを用いており，パルス光の時間幅は半値幅で約10ns，パルスエネルギーは試料表面上で約3mJである。スポットサイズが大きくエネルギーも小さいため，アルミ表面が銀白色の場合は，ほとんど損傷は見られないが，研磨などで黒ずんでいる場合は，照射痕が観察できる。

図40は，試料をパルスレーザー光の焦点位置からずらし，照射のスポットサイズを直径約2 mmにした場合の受信波形である，図39に比べ超音波パルスの振幅が小さくなるとともにパルス幅（周期）が長くなっているのが観察できる。パルスレーザー光の照射面積が大きくなるとともに円形照射域の円周部から受信点までの距離が長くなり，円周部からの超音波パルスの到達が遅くなるため，パルス幅が大きくなるとともに，振幅も下がると考えられる。スポットサイズを大きくすれば，試料面の照射損傷は無くなる。

図41に，試料裏面に超音波探触子を貼り付け超音波パルスを発生させ，試料を透過してきた超音波を表面で非接触検出して，画像化実験を行って得た超音波画像を示す。探触子には図39で用いた周波数10MHzのものを用いている。またXYステージにより試料を2次元走査して画像を得ている。試料を透過してきた超音波の強度分布よりモデル欠陥の文字が確認できる。また，文字像の周囲に，超音波の干渉による縞が観察できる。干渉計のS/Nや受信信号の安定化，データ収集法の改善により従来に比べ大幅に画像化時間を短縮でき，10数分で画像化できることを確認した。

さらに，パルスレーザを超音波発生に用いて，送受とも非接触での画像化実験を行った結果を図42に示す。超音波発生には，パルスレーザ光を用い，マルチモード光ファイバによって試料裏面に導き，レンズにより集光して照射した。条件は図39の場合と同じである。アルミ板の厚さが薄いほど受信超音波強度は大きくなりS/Nは良くなる。ここでの実験条件では，探触子と比較して，パルスレーザーによる発生超音波の強度は数分の一程度である。画像は試料をXYステージによって2次元走査して得た。図41と比較すると，文字像のまわりに超音波の干渉縞がほとんど観察できない。図39の超音波波形では判らないが，厚いアルミ板を用いて得た超音波波形では，受信した超音波パルスは単極のパルス波形をしており，縦波と横波がそれぞれ観察でき，しかも双方で位相が反転している。図39の波形ではアルミ板の厚さが薄いため縦波と横波が接近し，あたかも一つの超音波パルスが受信できているかのように見えていると考えられる。すなわち，パルスレーザー光によって発生する超音波パルスは，探触子と異なり波形のリンギングが無いため，干渉縞が見られないと考えられる。超音波探触子の場合でも，高分解能の短パルス波形の探触子と，リンキングの大きい狭帯域探触子では，超音波の距離振幅特性の波打ちの大小に違いが見られるのと同様の理由である。

図43に，図37のように2次元レーザービーム走査装置を挿入し，受信用レーザービームを走査して得た超音波画像を示す。図36の2次元レーザービーム走査装置は，回転機

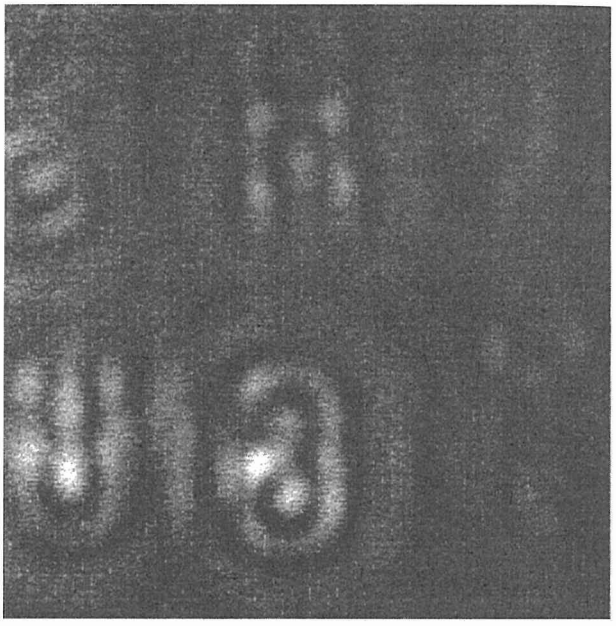


図41　超音波探触子で発生した超音波を，非接触受信して得られた，モデル欠陥（文字刻印）の超音波画像。SHAUGYの英文字が並んでいる。画像サイズは256×256点，約5×5 mm

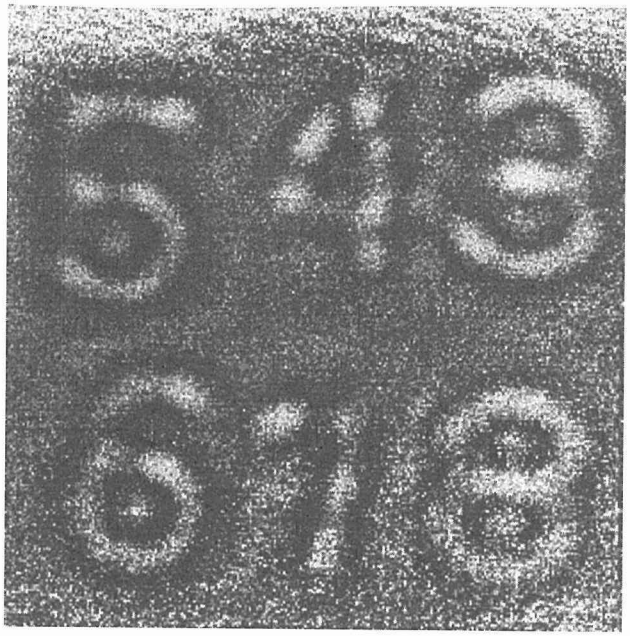


図42　パルスレーザー照射で発生した超音波パルスを，干渉計で受信して得たモデル欠陥（数字刻印）像

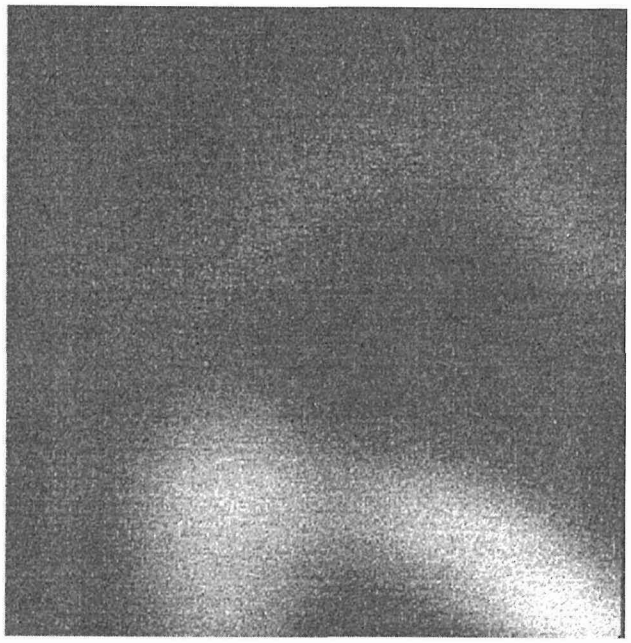


図43　2次元レーザービーム走査装置で受信用レーザーのみを走査して得た画像。図13の数字6の頭部が観察できる。データは256×256点

構を用いているため，XY走査を行うのは容易ではない。ここでは，XY走査用制御プログラムをそのまま用い，簡便に走査装置の走査可能範囲の一部を用いて，正方形に近い扇状領域を走査して得た画像を示す。このため走査領域も小さく約1.2×1.2mmの領域の画像を得た。図43に得られた画像は図42の「6」の文字の上部に相当する画像である。画像収集に要した時間は図42と同じである。試料の方を走査しなくても，図42の場合と同様に超音波画像を得ることができることが確認できた。2次元レーザービーム走査装置を導入することで，受信用レーザー光の光量が若干減少し，S/Nに影響を与えるが，試料を動かさずに画像化が可能であれば，光ファイバによる光学系の小型化・簡便化と組み合わせて，大きな試料や実際の構造物にこの画像化手法を適用することが可能になると，考えられる。

4．5　考　　察

レーザー超音波技術を用いて非接触超音波画像計測システムの研究開発を行い，試作した要素技術を組み合わせて構築したプロトタイプシステムを用いて，完全非接触の微小モデル欠陥の超音波画像計測を試み，欠陥像を非接触で捉えることに成功した。今回得られた成果は，基礎的段階であり，性能的により一層の技術的改良が必要である。

まず，超音波検出技術として，横波も同時検出可能な干渉計を考案試作したが，横波検出には，散乱光によるS/N劣化の問題が大きく，画像化に用いることができなかった。光学的な設計技術など，より一層の技術的検討・改良を加えることにより，ある程度の性能向上ができるものと期待している。また，2次元レーザービーム走査については，制御の簡便性などの点からステッピングモータによる駆動を用いたが，XY走査のための制御法や高速性を考慮するならば，サーボ機構によるフィードバック制御などの技術的検討をする必要があろう。

このように，要素技術の開発，非接触超音波画像計測システムの実証という点では成果をえたが，実際の材料評価のための実用化の点で，より一層の研究が必要と考える。材料評価への適用を含めたうえで，技術的基礎の改良・発展を図りたいと考える。

5　不均質・異方性材料中の欠陥評価

複合材料に代表される構造用先端材料は，異種材料を組み合わせて従来の材料では得られない高強度や弾性的方向性を実現しているが，それに伴い，通常の材料には見られない顕著な弾性異方性を示すとともに，異種材の混合による接合界面での超音波の散乱や屈折など，欠陥以外からの超音波散乱や超音波減衰を生じ，欠陥検出や欠陥位置測定などの評価を困難なものにしている。また傾斜機能材料など，材料自体に密度や材質変化を持たせ，その結果弾性特性が材料内で変化する材料も出現し，超音波による材料評価においてはこのような特性を考慮して材質や欠陥を評価する必要がある。本サブテーマでは，複雑な超音波特性を示し，従来の超音波計測における知見をそのまま適用することの難しい，上記のような弾性的不均質・異方性材料中の欠陥を計測するために必要な知見を得るため，弾性波動理論に基づいた計算機シミュレーション技術による弾性波解析手法を開発した。また，複合材料や欠陥材のモデル試料を作成し，それらを基に超音波計測実験と各材料の弾性体モデルのシミュレーション計算を行い，不均質・異方性材料の弾性波特性を解析することにより，実際の先端材料の超音波による欠陥の評価・解析へ役立てることを目標とした。

5．1　弾性波の計算機シミュレーション法の開発

従来，弾性波のシミュレーション法は，差分法や有限要素法を用いて，弾性波の波形解析や伝播の可視化，特に非破壊計測分野では，欠陥での超音波の反射・散乱の計算に用いられ，複雑な弾性波挙動の解析や理解に役立てられてきた[11,12]。しかしながら，これらの研究で対象とされた材料は等方性固体が主で，弾性異方性材料に関する研究は単純な系に限られてきた[13)14)]。本開発では，当所で開発された新しい節点方程式を用いた等方2次元固体のための弾性波シミュレーション法[15)]を基に，弾性異方性，複雑構造材料等を容易にシミュレーションできる新しい3次元弾性波シミュレーション法の開発を行い，任意形状欠陥，弾性異方性，組織異方性など広範な条件での超音波現象に適用可能なシミュレーション法の開発を行った。

本方法の基本となるxyz直交座標系での3次元弾性波動方程式を示す。

$$\rho\frac{\partial^2}{\partial t^2}\begin{pmatrix}U_x\\U_y\\U_z\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\frac{\partial}{\partial x}&0&0&0&\frac{\partial}{\partial z}&\frac{\partial}{\partial y}\\0&\frac{\partial}{\partial y}&0&\frac{\partial}{\partial z}&0&\frac{\partial}{\partial x}\\0&0&\frac{\partial}{\partial z}&\frac{\partial}{\partial y}&\frac{\partial}{\partial x}&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}T_{xx}\\T_{yy}\\T_{zz}\\T_{yz}\\T_{zx}\\T_{xy}\end{pmatrix}$$

$$=\rho\frac{\partial^2}{\partial t^2}[\mathbf{U}]=[\partial][\mathbf{T}] \tag{22}$$

ただし，[**U**]：粒子変位ベクトル(m)，[∂]，$[\partial]_t$：偏微分演算子マトリックスとその転置マトリックス，[S]：ひずみベクトル，[**T**]：応用ベクトル(N/m²)，[**C**]：6×6のスティフネス（弾性定数）マトリックス（N/m²）。波動方程式は，無限微小体積に働く力による運動を記述した運動方程式であり，これを計算に組み入れるため，図44に示す微小立方体の運動方程式として通用することを考える。まず，この立方体に働く力を考えると，立方体に面で接する他の6つの立方体より，それぞれ，面に垂直な1つの引っ張り応力と面に平行で互いに直交する2つの剪断応力が働く。式22より，例えば，x軸方向に立方体を動かそうとする力は，つぎのようになる。

$$\rho\frac{\partial^2 U_x}{\partial t}=\frac{\partial T_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial T_{zx}}{\partial z}+\frac{\partial T_{xy}}{\partial y}$$
$$\approx\frac{T_{xx+x}-T_{xx-x}+T_{zx+z}+T_{xy+y}-T_{xy-y}}{2L} \tag{23}$$

ただし，L：立方体の辺の長さ，T_{xx+x}，T_{xx-x}：x軸に垂直な2面に働く引っ張り応力，T_{zx+z}，T_{zx-z}：z軸に垂直な2面に働く剪断応力，T_{xy+y}，T_{xy-y}：y軸に垂直な2面に働く剪断応力，添え字の＋－は正面と裏面を表わす。

各立方体の応力は，ひずみと弾性定数より求められ，さらにひずみは，変位によって求められる。ひずみを求めるための変位は，立方体の8つの頂点の変位を使用する。例えば，ひずみS_{xx}は次のように求められる。

$$S_{xx}=\frac{U_{x111}-U_{x011}+U_{x110}-U_{x010}+U_{x101}-U_{x001}+U_{x100}-U_{x000}}{4L} \tag{24}$$

ただし，添え字の000,001,・・・は，L＝1としたときの立方体の頂点の座標を表わす。計算では頂点の変位から，ひずみを，次に応力を求め，式1の右辺から立方体に働く力を求め，式1の左辺の項の差分化した式より，時間ステップごとの新しい変位を計算する。ただし，式1で求めるのは立方体（の重心）の変位であるので，計算の進行には，さらに頂点の変位を求めなければならない。そこで，頂点を共有する立方体の変位の平均値を頂点の変位として用いる。

以上が本方法の基本原理であるが，問題点として，このままでは計算の進展とともに値の振動・発散現象が生じる。そこで，実際の計算では，立方体をそのまま計算の最小単位として用いずに，その立方体をさらに8分割した仮想立方体を計算単位として用いている。仮想立方体の頂点の変位は元の立方体の頂点の変位を一次補間して得る。こうすることにより，計算が安定に進展するとともに，従来の差分法と同様に固体内部の頂点の場合，27個の頂点を用いて新しい変位の計算ができる。

本方法の特長のひとつは自由表面や異種材の界面などの境界部を容易に扱うことが出来る点である。式24より明かなように，例えば，自由表面では材料の存在しない面の応力を0にすればよいだけである。すなわち，境界部の頂点の新しい変位は，その頂点に接する仮想立方体の変位の平均により求められる。

本法は3次元用であり，実際のプログラムも3次元の計算用に作られているが，任意の3次元固体の計算は，大量のメモリと計算時間が必要であり，現用の計算機では事実上不可能である。そこでここに示すのは2次元の計算例のみであるが，変位成分はxyzを含んでおり，本法の評価計算には十分と考える。計算には，等方性固体（鋼を想定）と六方晶(ステンレス柱状晶のマクロ特性を想定)，さらに立方晶（シリコン結晶）を用いた。計算条件は，等方性固体：ρ＝7.86e3,C_{11}＝2.74e11,C_{12}＝1.10e11,C_{44}＝8.20e10，六方晶：ρ＝7.94e3,C_{11}＝2.48e11,C_{12}＝1.13e11,C_{13}＝1.42e11,C_{33}＝2.14e11,C_{44}＝1.26e11,C_{66}＝6.75e10,時間ステップT＝2.5ns,空間ステップL＝0.04mm等である。

本方法では微小立方体を組み合わせ，任意形状の欠陥や材料を構成することが可能である。図45は，等方固体と，六方晶の固体中のスリットでの超音波の伝播，散乱を計算したものである。底面に垂直に正弦波パルス応力を負荷して縦波平面波パルスを発生・伝播させた。応力負荷域の両

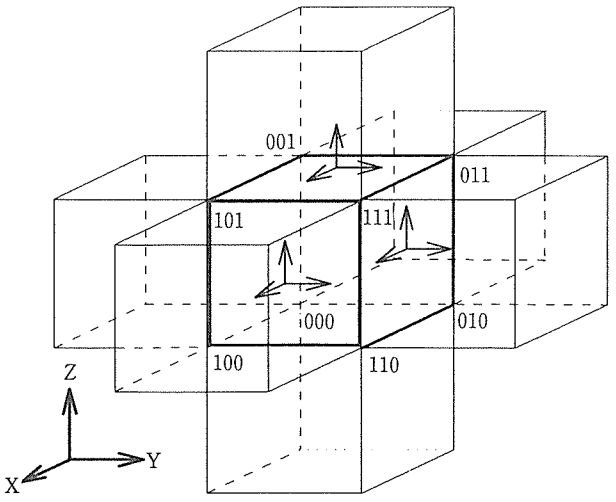


図44　計算の基本単位である微小立方体とそれに働く外部応力

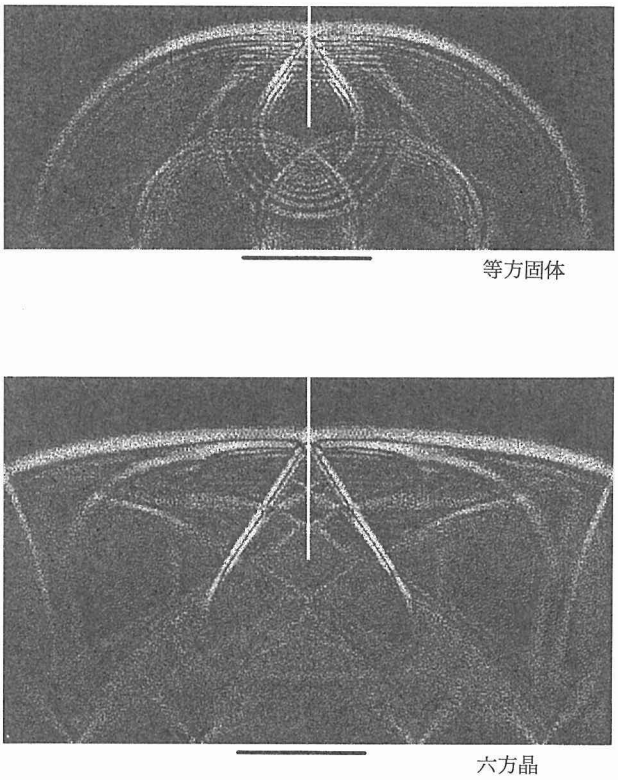


図45　固体中のスリットでの超音波の散乱の計算
計算点数は，横500，縦は200と300

端から横波円筒面波も発生している。スリット端部からのエコーを見易くするためスリットの幅を３Ｌと広くして端部エコー，強度を大きくしている。縦波と横波の端部エコー，さらにスリット表面での縦波のモード変換によるヘッドウェーブが観察できる。六方晶では波面が変形しているが，同様に端部エコーやヘッドウェーブが観察できる。なお，六方晶の回転対称軸は紙面上下方向である。

また，本方法では任意の異種材料の組み合わせが原理的に可能である。図46は等方固体と六方晶を接合した材料での超音波伝播の様子である。底面の１点に垂直に正弦波パルス応力を負荷し，縦波と横波の円筒面波を発生させた。下部の等方性固体から上部の六方晶に伝播した円筒面波が異方性と音速変化によって，屈折・変形しているのがわかる。

本シミュレーション法では，あらゆる種類のスティフネスマトリックスを用いることができることを目標として開発を行ったが，結果的に，適用可能な弾性異方性の制限が問題点として残った。本方法で各種の異方性結晶のスティフネスマトリックスについて計算を行った結果，せん断ひずみと垂直応力，および，伸びひずみとせん断応力を関係付けるマトリックス要素が非０の値をとる場合，計算結果が不正になることが明らかになった。すなわち計算可能なマトリックスは式25の場合であり，０の要素が非０となると，超音波伝播を正常にシミュレートできなくなる。

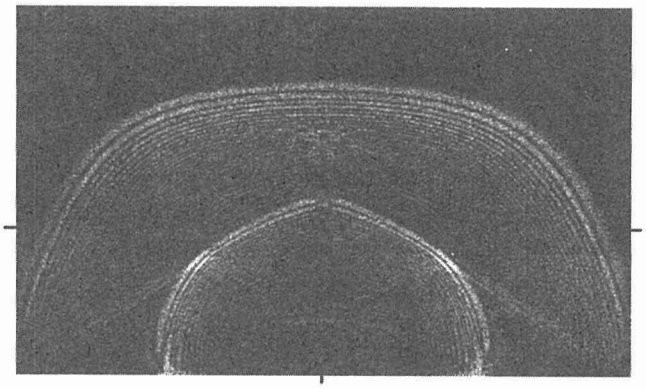


図46　等方性固体（下部）から六方晶（上部）への超音波伝播の計算。紙面上下方向が六方晶の回転対称軸

$$[\mathbf{C}]=\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ 0 & 0 & 0 & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \tag{25}$$

六方晶や立方晶は式25の条件にあてはまるが，計算の座標軸と結晶軸が傾いている場合，通常，座標変換したマトリックスでは非０の要素が生じるため，現状では計算することができない。図47の場合，立方晶の結晶軸を45度傾けて得られるスティフネスマトリックスは式25を満足するため，図47の下図のように計算可能である。

４．２　超音波計測用モデル試料の作成

先端材料の評価を行うためには，先端材料の基本的超音波特性を知る必要がある。また，計測技術の材料への適用性の技術的評価を行うためには，適切なモデル試料の作成が必要不可欠である。本研究では，近年注目されている先端材料の一つである金属基繊維複合材料を，計測・評価対象として，そのモデル試料の作成に取り組んだ。金属基複合材料は開発途上の材料であり，適切な試料が入手困難である。ここでは，高温での使用が期待され，欧米で製造法や機械的性質，損傷などについて研究されている材料のひとつであり，非破壊評価の重要性が指摘されている，SiC 繊維強化チタン合金基複合材料と SiC ウィスカー強化アルミ合金基複合材をモデル試料作成対象とした。

繊維強化材では，複合化による超音波特性の変化を調べるためのマトリックス材のみのものと，単純モデルの単層繊維のもの，より複雑なモデルとして４層の繊維積層材を作成することができた。また同様の構造で多層の繊維積層材を国外のメーカーより入手することができた。繊維の体積含有率は，４層材で33%，多層材で55%である。作成方法は，厚さ130μm の Ti 合金箔を重ね合わせてマトリックスとし，繊維は箔の間に挟み込み，880°Cの同一熱条件で HIP

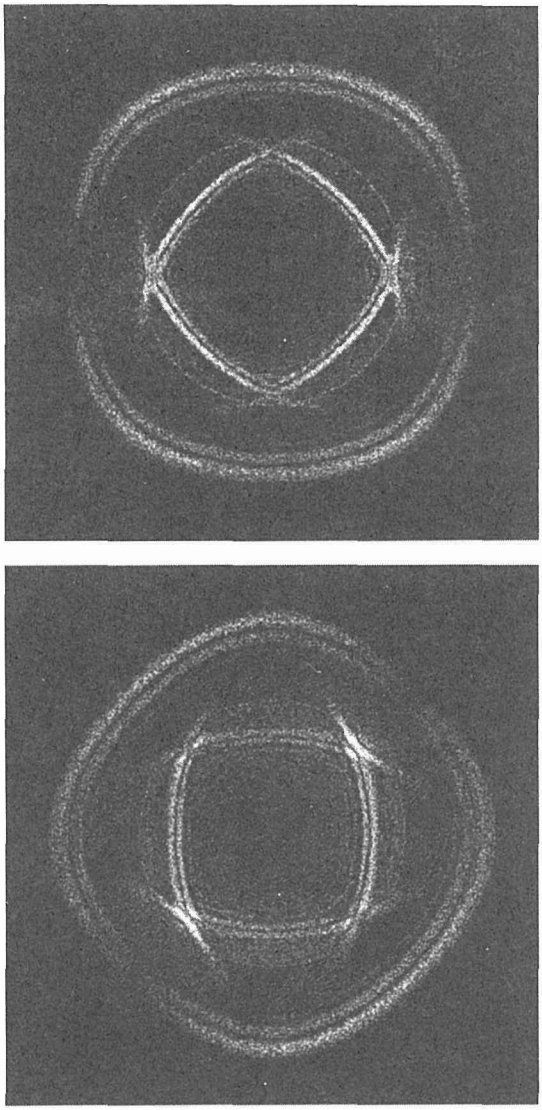


図47　立方晶固体中の超音波伝播の様子（群速度分布）

処理をし，拡散接合により複合化した。多層材については詳細は不明であるがホットプレスによって作成されたものである。図48に作成した試料の構造を示す。繊維の太さは140μmで，モデル試料の厚さはいずれも約2 mmである。

ウィスカー強化材では，直径約0.5μm，長さ約20μmのウィスカーを，A2024のアルミ合金のマトリックスに分散させ，それをさらに熱間圧延により面積比で約1/10に圧延することにより，ウィスカーを単一配向させた。アルミ合金のみの試料と，ウィスカーの体積含有率が10%と20%のものを作成した。

4．3　モデル試料を用いた超音波計測と弾性体モデルによるシミュレーション

繊維強化複合材料などの先端材料では，複雑構造や弾性異方性により，超音波による欠陥や材質評価などにおいて，計測結果が複雑になったり計測が困難になるなどの問題が生じることが予想される。特に，欠陥評価においては，欠陥位置の測定などが必要になるため，異方性による超音波の伝播特性を知ることは重要である。本項目ではモデル試料を用いて繊維強化複合材料などの音響特性を測定し，材料評価のための基礎データとすることを目的とした。

モデル試料については，金属基繊維強化複合材の試料作成を行ってきたが，製造方法の困難さなどから，比較的単純な試料しか作成できていないため，ここではカーボン繊維強化プラスチック試料（CFRP）を用いて超音波音速測定を行い，マクロ的な弾性モデルに基づいてスティフネスマトリックスを求め，理論的解析とシミュレーションを行い超音波データ取得の技術的検討を行った。

CFRP試料は，単一配向の長カーボン繊維を多層に同一方向に重ねて製作されており，構造的には繊維方向を軸としてほぼ回転対象となっている。この回転対象性よりマクロな弾性的結晶構造は六方晶と見なせるため，この予測に基づいて音速測定を行った。音速測定では繊維方向に対し0°，30°，60°，90°の方向について，縦波と横波の周波数10 MHzの探触子を用いて音速測定を行った。試料は角度ごとに平行面をもつ試料を作り，底面反射波の伝播時間と平行面の厚さより，位相速度を求めた。確認のため繊維に垂直な2方向についても音速を計った結果，横波については若干の差があったが繊維に垂直方向の音速はほぼ等方で，回転対称であると確認できた。

図49は，予測に基づいて求めたスティフネスを用いて，理論式により求めた位相速度と群速度の分布である。得られたスティフネスは，$C_{11}=1.39e10$，$C_{12}=7.62e9$，$C_{13}=7.53e9$，$C_{33}=1.20e11$，$C_{44}=6.44e9$（N/m²）であった。カーボン繊維とエポキシプラスティックの音響特性の違いによると考えられる極端な音速異方性がある。なおC_{13}は，僅かな音速値の変化で大きく変化し，また特性に大きな影響も無く，ほとんど参考にならない数値である。

図50は得られたスティフネスを用いて，弾性波シミュレーションを行った結果である。固体の中心に紙面上下45°方向と紙面垂直方向に正弦波パルス応力を負荷して得られた縦波と2つの横波の伝播波面である。紙面上下が繊維の配向方向に相当する。図49の，理論式による群速度の分布図と良く一致した結果が得られている。

このように繊維複合材料では，大きな異方性が観察され，超音波による計測においては，このような基礎特性データの積み重ねが重要であることが再確認できる。金属基複合材料や結晶性材料等でもこのような異方性が大きな問題となることが予想される。

以上のシミュレーションでは，CFRPを均一な六方晶とモデル化して計算を行ったが，本シミュレーション法は異種材料の組み合わせが可能なことを特徴としており，つぎに，エポキシ樹脂と炭素繊維を組み合わせたミクロ構造をもつCFRPをそのままミクロ弾性モデルとして，本シミュレーションで計算を試みた。

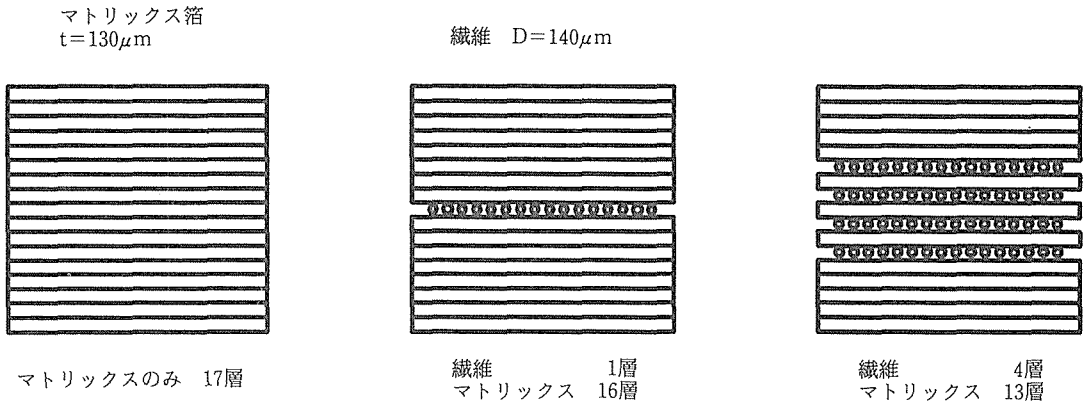


図48　モデル試料（SiC繊維強化チタン合金複合材，SiC/Ti-15-3）の構成図

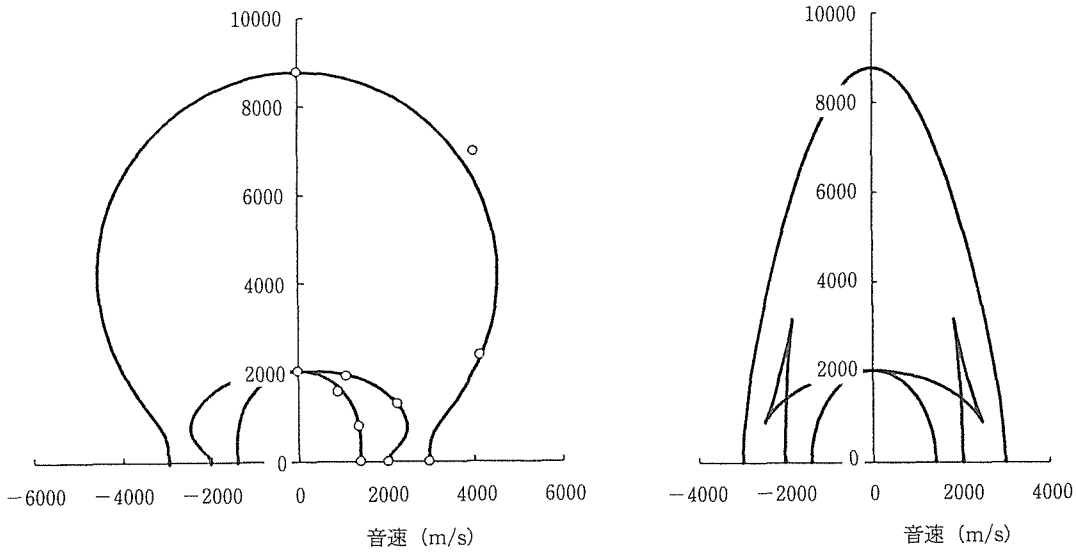


図49　実験で得た超音波位相速度の角度依存性より求めたスティフネスマトリックスを用いて理論式により計算した六方晶（CFRPのマクロ弾性特性）の位相速度（左）と群速度（右）の公布。白丸は実験で得た位相音速。2つの横波は偏波方向が直交している

図51と図52は，計算に用いたモデルである。本シミュレーション法では計算機メモリ中に積み木のように材料を構築して計算を行う。従ってCFRPをそのまま計算することは，多大のメモリと計算時間を必要とし，スーパーコンピュータでなければ計算が困難である。ここでは，安価なUNIXコンピュータで計算可能なように，CFRPの簡略化した弾性体モデルを用いる。図51はCFRPの2次元モデルである。紙面内では，繊維材とマトリックス材が交互に並んでいるが，奥行き方向は同一構造なため，計算は紙面に平行な1層だけについて計算をおこなえばよい。しかしながら，図より明らかなように3次元的には積層材としての構造になるため，厳密にはCFRPとは異なったモデルである。一方，図52はCFRPの擬3次元モデルである。奥行き方向にも交互に繊維とマトリックスを配置しているが，2層ごとの周期的配置となっているため，計算では連続した2層だけを計算すればよい。このモデルではより実際のCFRPの構造に近くなるが，データ量で2倍，計算量で4倍程度になり，実際の計算には6～8倍程度の時間を要するようになる。

また，図52のモデルは，繊維が座標軸に沿って規則正しく並んでおり，実際のCFRPにおける回転対称性が得られていないため，完全な六方晶のマクロ構造とはなっていないことを考慮しなければならない。

計算に必要な各材質の弾性マトリックスや密度は，エポキシと，グラファイトの弾性常数に近似させた等方弾性体のものを仮定して用いた。図53に，その計算結果を示す。上図に示した図51の積層モデルの計算では，図50と同様の，群速度分布に相当する伝播波面が得られているが，紙面垂直方向偏波面を持つ横波の形成する楕円状の波面に違いが

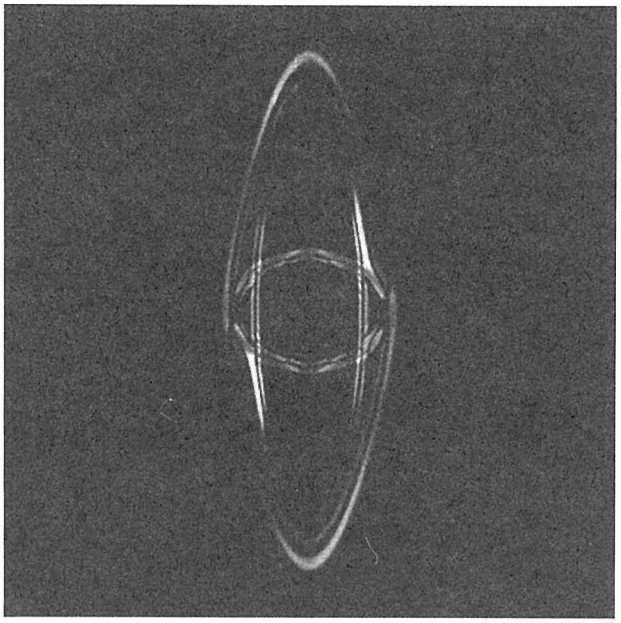


図50　CFRPの六方晶モデルによる超音波伝播の計算

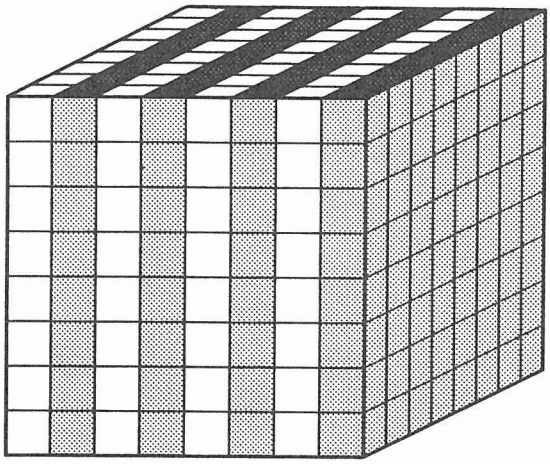


図51　積層材の計算モデル

ある。六方晶では，回転対称軸があるため，回転対称軸すなわち紙面上下方向には偏波方向による横波の音速の違いが生じないが，図51のモデルでは明らかに紙面垂直偏波の横波の方が紙面平行偏波の横波より音速が大きい。別の面から見ると積層材はこのような点で単一配向繊維複合材と異なった超音波伝播特性を示すことがわかる。

一方，図53の下図に示した繊維複合材のモデルでは，繊維方向の２つの横波の音速の一致が得られており，より正確なCFRPのシミュレートが実現されている。繊維の平行方向と垂直方向での音速差が小さくなっているのは積層材の炭素繊維含有率が50％であるのに対し，図52で明らかなように，25％に減少しており，異方性が小さくなっている

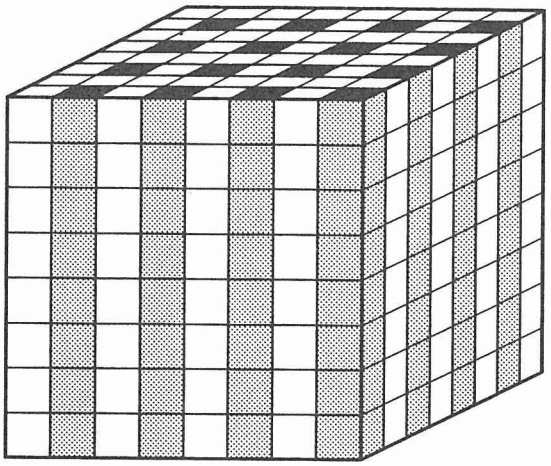


図52　単一配向繊維複合材の計算モデル

ためと考えられる。

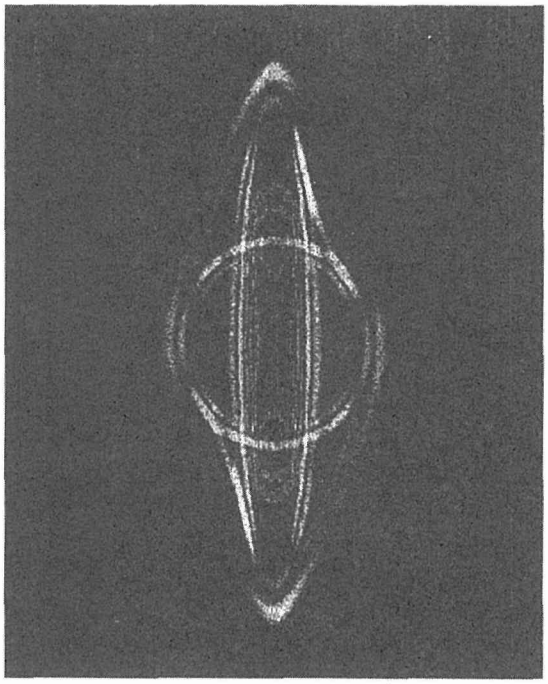
より正確なシミュレーションを行うためには，繊維の形状や配置などを考慮したモデル化が必要であるが，そのためには完全な３次元での計算を行う必要がある。ここに示した，極めて単純なモデルにおいても，図53に示すようにCFRPを始めとした，ミクロ構造に基づいた弾性異方性のシミュレートが可能であり，このようなモデル化とシミュレーションが弾性異方性を有する材料の超音波特性の解析に有効であることが明らかである。

４．５　考　　察

本研究では，複合材料に代表される不均質・弾性異方性材料中の複雑な超音波の現象を可視化し解析するための汎用的な弾性波シミュレーション技術の開発と，そのような材料の超音波の基本特性を知るための標準となる，超音波計測用モデル試料の作成，さらにそれらを用いて，複合材料の超音波特性解析を進めた。

超音波シミュレーションにおいては，適用可能なスティフネスマトリックスに制限はあるものの，異方性材料や複合材料中の超音波現象の可視化に用いることのできる計算手法の開発に成功した。本手法は２次元での表面波のシミュレーションにおいて，従来法に対し定量的な面でも優れた性能をもつことが明らかになっており，今後の定量的な解析への応用が期待できる。実際の材料への適用計算は，金属基複合材料の試料作成の困難さから，今回は単一配向CFRPのみにとどまったが，結果としては，実際の材料の超音波特性や欠陥材の解析への応用が期待されるものであった。本手法の原理的な問題点としては，適用可能なスティフネスマトリックスの制限もあるが，３次元への本格適用には，計算機の能力が必要とされることである。

モデル試料作成においては，困難が予想されたものの，金属基複合材料という最先端材料を目標としていただけに，製造技術や材料の入手などが難しく，今回は，単純なモデ



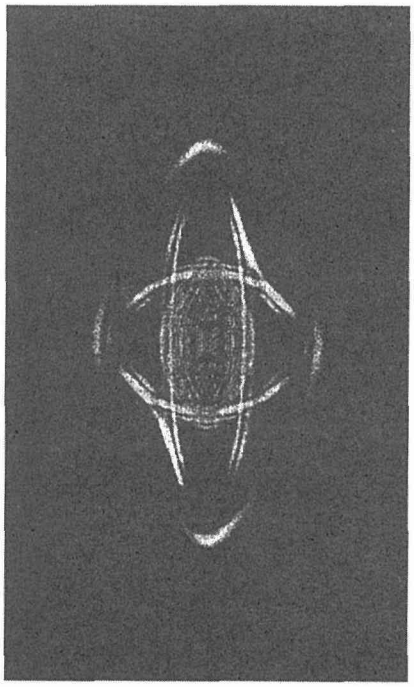


図53　積層材モデルと単一配向繊維材モデルによる超音波伝播の計算

ル試料の作成にとどまった。材料評価の点からはぜひモデル欠陥材の作成が必要とされるが，金属基複合材料の製造自体研究要素が大きく，一層の困難が予想される。材料評価技術の性能評価や実用化には不可欠であり，今後の重点的な検討が要望される。

5　結　　言

本研究は科学技術振興調整費研究の第Ⅰ期として行われたものであり，当所では，第Ⅰ期として，先端材料に適用可能，あるいは，従来法に対し新しい側面から材料評価が可能な計測技術の開発を目指した。その成果として，材質評価に有効な超音波周波数応答解析法，微小領域の弾性特性解析を可能にした高精度超音波顕微鏡，非接触での欠陥像検出が可能なレーザー超音波画像化装置，さらに，先端材料の弾性異方性や複合構造の超音波特性を解析，推定，可視化が可能な計算機シミュレーション法等を開発・考案した。これらの技術の材料評価への適用，あるいはその能力の検証については，技術開発を待ってはじめられたばかりであり，一部ではすでにその有用性が示されているものの，今後の課題である。

本振興調整費研究の第Ⅱ期においては，それらの技術的・学術的成果を実際の先端材料に適用し，これらの技術をもちいた材料評価システムとしての技術確立と実証を目標として，本格的な材料評価実験をすすめる予定である。材料としては，新しい構造材料として注目されている金属基複合材料を評価対象として，その，欠陥や材質の評価，さらにその破壊メカニズムの解明に資するデータを得ることを期待している。

参　考　文　献

1）日野幹雄：スペクトル解析，(1981),p.121,朝倉書店.
2）W.P.Mason and H.McSkimin: J.App. Phys.,**19**(1948),940.
3）松本圧次郎，木村勝美：非破壊検査，**20**(1971),283.
4）福原熙明，木村勝美：非破壊検査，**22**(1979),411.
5）日本非破壊検査協会214小委員会資料，214-34.
6）日本非破壊検査協会：超音波探傷試験III，(1989),10.
7）田中義久，増田千利他，材料，材料，**41**(1992),1061.
8）増田千利，田中義久，鉄と鋼，**75**(1989),1753.
9）増田千利，田中義久，日本複合材料学会誌，**17**(1991),66.
10）増田千利，田中義久，福原熙明，山脇　寿，NDI,(1993),57.
11）K.Harumi and M.Uchida: J.Nondestr. Eval.**9**(1990),81.
12）L.J.Bond: *Research Techniques in Nondestructive Testing,* ed. R.S.Sharpe (Academic Press, London, 1982) Vol.6, Chap. 3,p.107.
13）K.Harumi, T.Igarashi and T.Saito: J.Jpn. Soc. NDI, **27**(1978),807 [in Japanese] .
14）R.D.Kriz and J.M.Gary: *Review of Progress in Quantitative NDE,* ed. D.O. Thompson and D.E. Chimenti (Plenum Press, New York, 1990) Vol.9,p.125.
15）B.A.Auld: *Acoustic Fields and Waves in Solid* (Robert E. Krieger Publishing, Malabar, 1990) 2nd ed., Vol.1.

研　究　発　表

（口　頭）

1）Measurment of Ultrasonic Attenuation Coefficient by Frequency Response in Steels with Different Grain Sizes, H.Fukuhara, Proceedings of International Symposium on NDT & SSM, Oct (1992),p.291.
2）Measurment of Sound Velocity of High Sound Attenua-

tion Materials by Frequency Response, H.Fukuhara: Proceedings of 3rd Japan International SAMPE Symposium, Dec. 7-10,(1993),p.2207.

3）Numerical Simulation Study of Flaw Tip Echo H.Fukuhara: Seventh Asian-Pacific Conference on Nondestructive Testing, (1993), Shanghai,p.165.

4）Determination Condition of Probe Index and Beam Angle Using IIW Type Standard Test Block, H.Fukuhara: Proceedings of FENDT'91, (1991),p.9.

5）斜角探傷における表面粗さによる伝達損失の周波数応答解析，福原熙明：超音波による非破壊評価シンポジュウム，日本非破壊検査協会，第2分科会，1994.1.

6）超音波顕微鏡による複合材料の変形損傷評価，田中義久，増田千利：日本材料学会X線材料強度シンポジュウム，1991.7.

7）金属基複合材料の超音波伝播特性評価，増田千利，田中義久他：日本非破壊検査協会秋季講演大会，1993.11.

8）光ヘテロダイン干渉法による超音波の縦波と横波の検出，山脇　寿，斎藤鉄哉：日本非破壊検査協会平成4年度春季大会講演会，1992.3.

9）Microscopic Ultrasonic Imaging using Non-contact Ultrasonic Detection by Optical Heterdyne Interferometry, H.Yamawaki, T.Saito: Int. Symp. on Nondest. Characterization of Materials. June 7-11,1993 Hawaii.

10）3次元超音波シミュレーション法の開発と応用，山脇　寿，斎藤鉄哉，増田千利，福原熙明：第14回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム，1993.12.

11）3次元超音波シミュレーションの開発と弾性異方性への適用，山脇　寿：超音波による非破壊評価シンポジウム，非破壊検査協会，1994.1.

（誌　上）

1）クリープ損傷の超音波による検出，福原熙明ほか：非破壊検査，40-7(1991),450.

2）Numerical Simulation for the Effect of Sound Velocity Anisotropy on Shift of Probe Index and Beam Angle of Ultrasonic Angle Probes, H.Fukuhara: Nondestructive Testing Evaluation, 8-9(1992),417.

3）超音波顕微鏡による複合材料の損傷評価，田中義久，増田千利：材料，41(1992),1061.

4）X線CTによる複合材料の内部観察，田中義久，増田千利：鉄と鋼，7(1992),500.

5）Observation of fiber or defects in metal matrix composites by X-ray CT using synchrotron raddiation, C. Masuda, Y.Tanaka: Nondestr. Test Eval., 8-9(1992),779.

6）Stress concentration at the end of fiber fractured in composites, C.Masuda, Y.Tanaka: Z.Metallkd,84(1993), 63.

7）超音波顕微鏡の複合材料への応用，増田千利：金属臨時増刊号，(1991),28.

8）非破壊手法による複合材料の残留応力評価，，増田千利：塑性加工，33(1993),1132.

9）光ヘテロダイン干渉法による超音波受信法の顕微鏡的応用，山脇　寿，斎藤鉄哉：非破壊検査，40(1991),616.

10）Numerical calculation of Surface Waves Using New Nodal Equations, H.Yamawaki and T.Saito: NDT and Eval., 8-9(1992),379.

11）Computer Simulation of Laser-Generated Elastic Waves in Solid, H.Yamawaki and T.Saito: NDT and Eval., 7(1992),165.

12）Numerical simulation for the effect of sound velocity anisotropy on shift of probe index and beam angle of ultrasonic angle probe, H.Fukuhara: NDT and Eval., 8-9(1992),417.

13）Observation of fiber in MMC by X-ray CT, NDT and Eval., C.Masuda et al: 8-9(1992),779.

14）Numerical Calculation of Surface Waves Using New Nodal Equations, H.Yamawaki and T.Saito: NDT and Eval., 8-9(1992),379.

15）Computer Simulation of Laser-Generated Elastic Waves in Solid, H.Yamawaki and T.Saito: NDT and Eval., 7(1992),165.

16）Development of Three-Dimensional Ultrasonic Simulation and Its Application, H.Yamawaki, T.Saito, C. Masuda and H.Fukuhara: Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994), 3126.

バクテリア活性度のモニタリングに関する基礎的研究

基盤研究
損傷機構研究部
升田博之，鷲頭直樹，住吉英志
環境性能研究部
松岡三郎
平成5年度

要　約

バクテリアの活性度を評価することは，バクテリアが関与する反応速度を予測する上で必要不可欠である。*Thiobacillus ferrooxidans* は鉄酸化細菌の一種であり，酸性水溶液中で第一鉄イオンを第二鉄イオンに酸化する。*T.ferrooxidans* は微生物が関与する腐食において，重要な役割を演じている。この観点から *T.ferrooxidans* の活性度，すなわち第一鉄イオンの酸化速度を求めることを目的として実験を行った。第二鉄イオンは一種の酸化剤であり，固体の銅をイオン化することができる。したがって，固体の銅の質量減少を測定することによって，酸化速度を計算することができる。今回の実験では銅の質量減少の測定に，水晶マイクロバランス法（QCM）を用いた。その結果，回分式で培養している鉄酸化細菌について，培養液中に蓄積した鉄（III）イオンを，L-アスコルビン酸や純鉄などの還元剤を用いて十分減少させれば，QCM により菌の酸化能力のその場測定を精度よく行うことが可能であることが判明した。

1　緒　言

微生物が関与する反応は，地球環境に優しいことにより色々な材料創製プロセスに応用が期待されているが，反面，反応が遅いという欠点がある。この欠点を克服するためには，バクテリアの活性度をモニタリングして，バクテリアの反応速度が最大になる条件を見つけることにある。現在，バクテリアの活性度の評価は，主に反応による材料の形状変化を追うことにより行われている。そのため，バクテリアの活性化の最適環境などの探索が非常に時間を必要とする。従って，バクテリアの活性度をその場でモニタリングできる技術の開発が望まれている。本研究では，水晶マイクロバランス法（QCM）を用いたバクテリアの活性度のその場モニタリングの研究の第1歩として，鉄酸化細菌（*Thiobacillus ferrooxidans*）の酸化能力のその場測定について検討した。

2　原　理

2．1　鉄酸化細菌の特徴

Thiobacillus ferrooxidans は鉄酸化細菌の一種であり，水中，あるいは土中における金属材料の腐食に，大きく関与することが報告されている[1]。*T. ferrooxidans* の基本的な作用は，次式に示すように酸性水溶液中における鉄（II）イオンの酸化である[2]。

$$Fe^{2+} + 1/4\ O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O \qquad (1)$$

（1）式の反応は発熱反応[3]であるが，酸性領域では鉄（II）イオンの酸化速度はきわめて小さい。*T .ferrooxidans* はこの酸化速度を数十万倍にまで増大させ[4]，同時に鉄（II）イオンが酸化されるときに発生するエネルギーを生命活動の糧として取り組む。鉄（III）イオンは酸化剤として作用するため，鉄鋼材料などの腐食を助長する。

2．2　測定反応系の概念

pH 3以下の酸性領域では，鉄（II）イオンの自然酸化は *T. ferrooxidans* による酸化に比較して無視できるほど小さい。したがって，*T. ferrooxidans* の酸化能力を求めるには，酸化生成物である鉄（III）イオンの生成速度を求めればよい。

M/M^{n+}の酸化還元電位が，Fe/Fe^{2+}の酸化還元電位よりも高く，Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元電位よりも低い固体金属Mに対し，鉄（III）イオンは酸化作用があり，これを酸化すると，Mに対して酸化作用をもたない鉄（II）イオンに還元される。固体金属Mの表面積が大きいほど，また，鉄（III）イオンの濃度が高いほど鉄（III）イオンによる固体金属Mの酸化速度は大きくなると考えられる。したがって，細菌による鉄（II）イオンの酸化速度と，鉄（III）イオンによる固体金属Mの酸化速度が等しくなるような鉄（III）イオン濃度の値があるはずである。鉄（III）イオン濃度がこのような値である条件下において，固体金属Mの質量減少を

求めることによって *T. ferrooxidans* の酸化能力を求めることができる。固体金属としては，以下の理由により銅を用いた。

a）pH 2～3において鉄(III)イオンによって酸化されるが鉄（II）イオンによっては酸化されない。

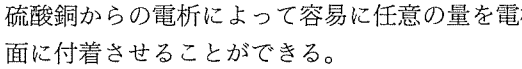
b）*T. ferrooxidans* 活性培養液中での溶出速度と無菌培養液中での溶出速度に大きな差がある。

c）溶出による質量減少速度が，QCM を用いて十分測定できる大きさであり，かつ測定中に全て溶出してしまうほど大きくはない。

d）菌に対する毒性が少ない[5]。

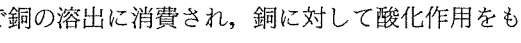
e）硫酸銅からの電析によって容易に任意の量を電極表面に付着させることができる。

固体金属として銅を用いた場合には，（1）式の反応で生成した鉄（III）イオンと等量の鉄（III）イオンが（2）式の反応で銅の溶出に消費され，銅に対して酸化作用をもたない鉄（II）イオンに戻る。



$$2Fe^{3+}+Cu \rightarrow 2\ Fe^{2+}+Cu^{2+} \quad (2)$$

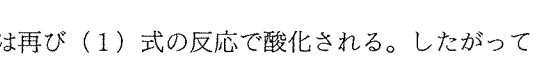
これは再び（1）式の反応で酸化される。したがって，定常状態における全体としての物質の変化は（3）式のようになる。



$$Cu+1/2O_2+2H^+ \rightarrow Cu^{2+}+H_2O \quad (3)$$

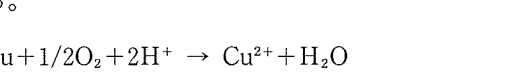
2．3　QCM の作動原理

結晶構造中に点対称中心をもたない水晶は，機械的な歪が加わると，電気的に陽性なケイ素原子と陰性な酸素原子の空間的な位置関係が変化するため，結晶内部に電場を生ずる。この性質を利用して，水晶板を2枚の電極ではさみ，その間に交流電場を発生させることによって，水晶板を共振させることができる[6]。この共振状態にあっては，水晶板の質量変化 ΔW と共振周波数の変化 Δf との関係は，次式で示される[7]。



$$\Delta f=-f_0^2(NA\rho)^{-1}\cdot\Delta W \quad (4)$$

ここで，f_0，N，A および ρ はそれぞれ基本周波数，周波数定数，電極の面積および水晶の比重である。これらのうち N，ρ は定数で，それぞれ $N=1.67\times10^6$Hz・mm，$\rho=2.648$g・cm^{-3}である。さらに，本実験では，$f_0=10$MHz，$A=0.2$cm^{2}の発振装置ならびに電極を用いたので，（4）式は式（5）のように表わせる[8]。



$$\Delta W=-8.85\times10^{-10}\times\Delta f \quad (5)$$

したがって，共振周波数1 Hz の増加は電極表面上の物質885pg の減少に相当する。

3　実験方法

3．1　細菌の培養

菌株は理化学研究所微生物系統保存施設より購入した *T. ferrooxidans*（JCMNo.3863）を用いた。培養は表1に組成を示した。Silverman の9 K 培地[9]を用いた回分式で行っている。168h ごとに0.5cm^{3}の培養液を新たな9 K 培地100cm^{3}に加え，90rpm でレシプロ振とうする操作を繰り返している。また，同種の実験に用いた細菌は同世代のものである。

3．2　鉄（III）イオンの還元

培養中に蓄積した鉄（III）イオンの除去は，還元によって行った。このとき使用する還元剤の条件は，鉄（III）イオンを定量的に還元できること，還元の前後において溶液の性質が大きく変化しないこと，細菌に対する影響が小さいことである。これらに適合するものとしては，純鉄があげられる。また，比較のために L-アスコルビン酸も採用した。L-アスコルビン酸は測定直前に，鉄（III）イオンの呈する褐色が，肉眼で見て完全に消える直前まで加えた。純鉄は還元剤としては強くないが，鉄（III）イオンと反応してともに鉄（II）イオンになる。この場合，溶液中に新種のイオンの生成はなく，すでに大過剰に存在している鉄(II)イオンが増加するのみなので，溶液の変性は最小限に抑えられる。また，未反応の純鉄の分離を容易にするため，20×20×1 mm^{3}の板状のものを使用した。板状の場合，粉末などに比較して表面積が小さく，平衡に達するまで時間がかかるため，投入時期は測定の20h 前とした。

3．3　測定装置

図1に示すように，容積1 cm^{3}のテフロン製の容器の底に取り付けた水晶振動子上の表面積20mm^{2}の電極部に，0.1 mol・dm^{-3}，pH1.5の硫酸銅水溶液から銅を電析させた。電析条件は3 mA で180s とした。この間に流れた電気量がすべて銅の析出に使われたとすれば，銅の析出量は178μg となる。これが電極上に均一に付着していると仮定すれば，銅の層の厚は1 μm となる。この容器に測定すべき溶液0.2 cm^{3}を取り，銅の質量減少速度を QCM の共振周波数の経時変化から求めた。測定は，先ず接種後150h について還元剤を加えずに，それぞれ活性状態と高温滅菌した状態で行っ

表1　9 K培地の化学成分

$(NH_4)_2SO_4$	3.0g・dm^{-3}
KCl	0.1g・dm^{-3}
K_2HPO_4	0.5g・dm^{-3}
$MgSO_4\cdot7H_2O$	0.5g・dm^{-3}
$Ca(NO_3)_2$	0.01g・dm^{-3}
$FeSO_4\cdot7H_2O$	45g・dm^{-3}
INH_2SO_4	10cm^3・dm^{-3}
	PH2.5

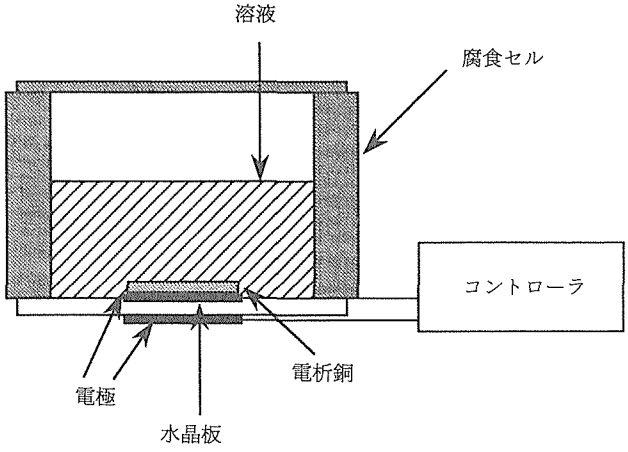


図1　QCMシステム

た。滅菌は活性状態の測定開始と同時に開始し，121°Cで600 s 行い，これを20°Cまで冷却して測定に供した。銅と溶液との接触直後は銅の溶出が急激であり，溶出速度は時間の経過とともに減少した。この現象は銅の表面が乾燥している状態で，酸性溶液を加えると常に起こった。しかしながら，約100s で安定化し，溶出速度は一定となった。次に，同じ培養液から同時に接種後90, 120, 150h の培養液について還元剤を加えて同様に測定した。還元剤に L-アスコルビン酸を使用した場合，加えた L-アスコルビン酸の量が還元すべき鉄（III）イオンに対する等価量からわずかにずれてしまう。L-アスコルビン酸が過剰なときは，*T. ferrooxidans* によって次々に生成する鉄（III）イオンとしだいに中和する。不足の場合は，既存の鉄（III）イオンが残留していることになるが，これは銅によって還元される。中和状態に達すると，定常状態となり，銅の溶出速度は一定になる。これに要する時間はおよそ500s 以内であった。このため，測定は培養液を注入後600s から開始し，2 s ごとに600s の間行った。また，培養あるいは滅菌操作によって溶液の pH が低下する傾向があるので，pH の調整を行う必要があった。本実験では，低下しても，pH 2以下になることはなかったので，測定直前に硫酸を加えて pH を一律に 2 まで下げることとした。

3．4　鉄（III）イオン溶液中での銅の溶出速度

9 K 培地から硫酸鉄（II）を除いたものを溶媒とし，濃度が 1×10^{-4}，5×10^{-5}，0 mol·dm^{-3}の硫酸鉄（III）溶液を調整した。これをビュレットを用いて3.3と同様の測定槽に毎分 3 cm^{3}の量を滴下した。ただし，測定槽には常に 2 cm^{3}だけ溶液が存在するように排出口を設けた。この状態で3.3と同様にして銅の質量減少を測定した。

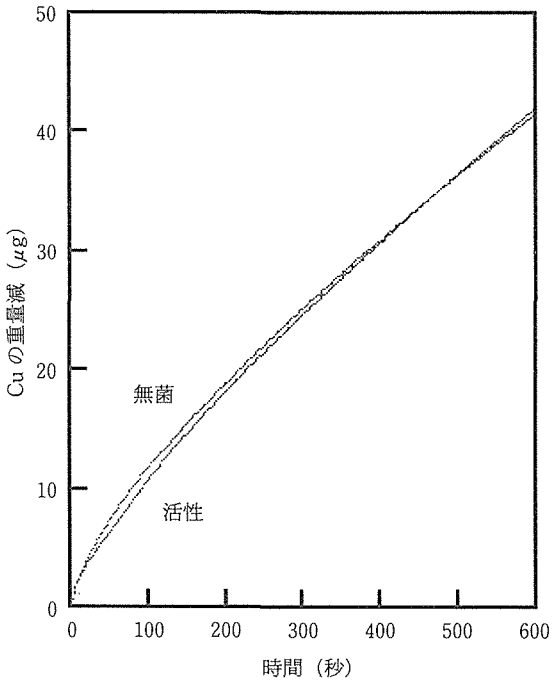


図2　還元剤を含まない培養液中での150h後のCuの溶解速度

4　結　　果

4．1　還元剤を加えない場合

接種後150h の培養液に還元剤を加えずに，銅の溶出量を QCM で測定した結果が図 2 である。ここで溶出量は水晶振動子の周波数変化を（5）式により換算して求めた。図 2 より，活性なものと滅菌したものとの銅の溶出量の差はほとんど見いだせないことがわかる。したがって，還元剤を用いない場合には培養中に蓄積された鉄（III）イオンの影響のみが大きく現われ，菌の酸化能力のその場測定が正確にできないことが判明した。

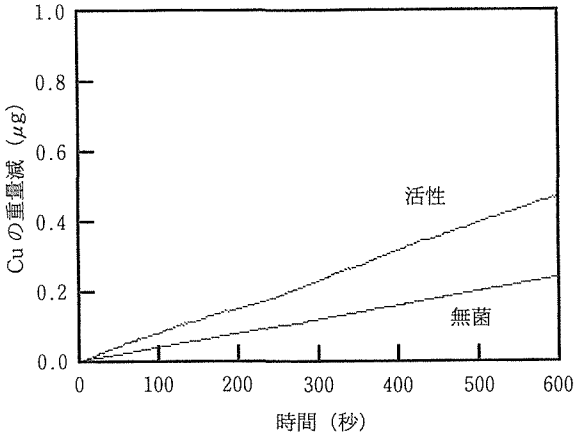


図3　90h培養後L-アスコルビン酸で還元した培養液中でのCuの溶解速度

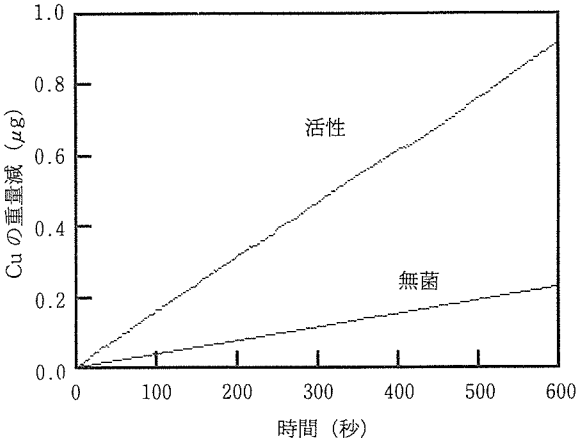


図4　120h培養後L-アスコルビン酸で還元した培養液中でのCuの溶解速度

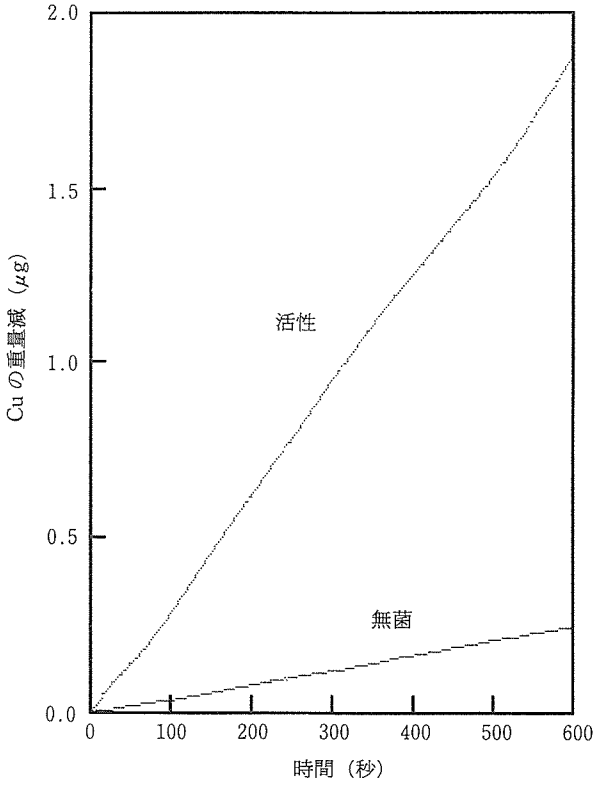


図5　150h培養後L-アスコルビン酸で還元した培養液中でのCuの溶解速度

4．2　L-アスコルビン酸を用いた場合

図3から5に接種後90,120および150hの培養液において，銅の溶出量を測定した結果を示す。いずれも活性なものと滅菌したものとで，銅の溶出速度に明確な差が現われている。また，測定値を示す点はほぼ一本の直線上に存在している。

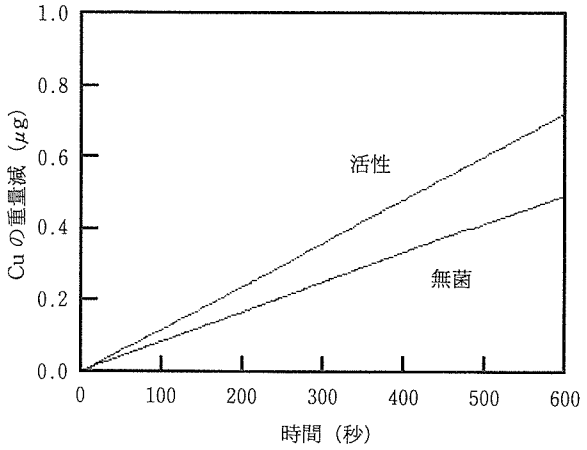


図6　90h培養後純鉄で還元した培養液中でのCuの溶解速度

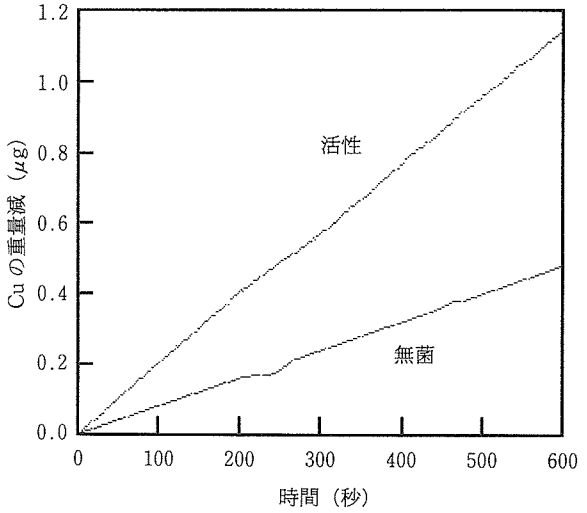


図7　120h培養後純鉄で還元した培養液中でのCuの溶解速度

4．3　純鉄を用いた場合

図6から8に接種後90,120および150hの培養液における，銅の溶出量の測定結果を示す。こちらも活性な場合と滅菌した場合との銅の溶出速度の差が明確に現われ，時間と溶出量との関係はほぼ直線的であった。

4．4　鉄（III）イオン濃度と銅の溶出速度

それぞれの鉄（III）イオン濃度における銅の溶出速度を図9に示す。鉄（III）イオン濃度が低くなると，銅の溶出速度も小さくなった。

5　考　　察

5．1　酸化能力の評価

図3から8において，時間と銅の溶出量はほぼ直線関係にあり，溶出速度はほぼ一定である。したがって，少なくとも測定中の600sの間においては，定常状態が成立していると考えられる。すなわち，銅の溶解速度を直接支配する

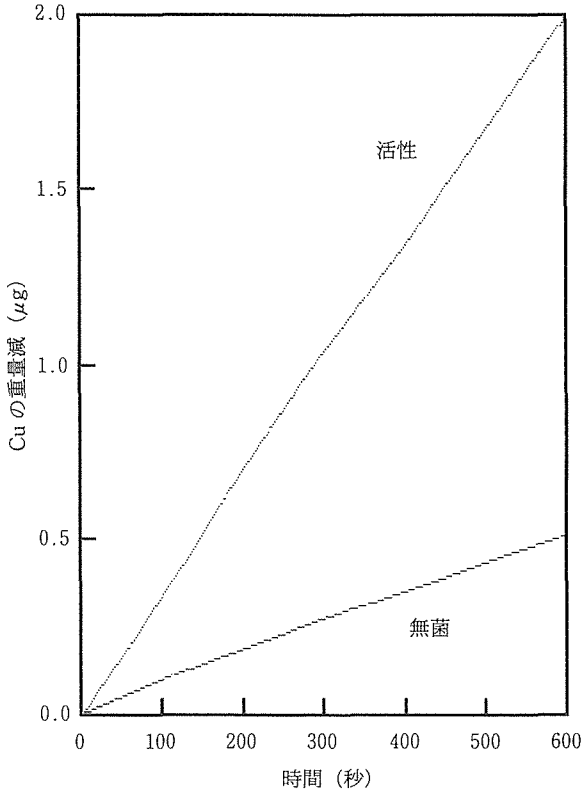


図8　150h培養後純鉄で還元した培養液中でのCuの溶解速度

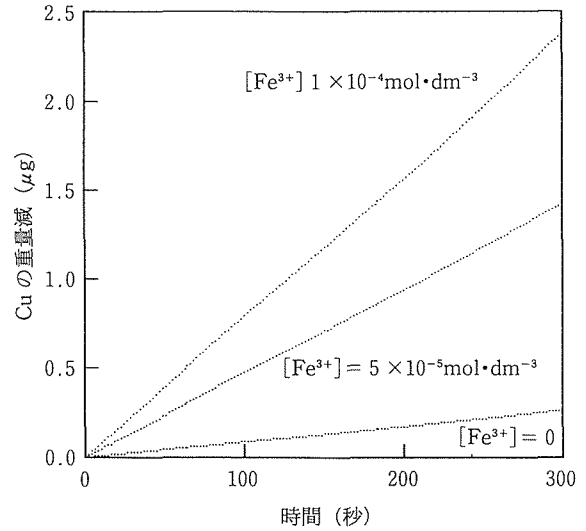


図9　Fe^{3+}を含む溶液中でのCuの溶解速度

鉄（III）イオンの濃度はその間一定であると考えられる。これは *T. ferrooxidans* が生成した鉄（III）イオンと等量の鉄（III）イオンが銅の酸化に使われたことに対応している。活性培養液での測定結果における点が示す直線の傾きと，滅菌培養液での測定結果における点が示す直線の傾きとの差が *T. ferrooxidans* の酸化能力を表わしていると考えられる。これらの値を表2にまとめて示す。ただし，単位は次式にしたがって *T. ferrooxidans* が生成した鉄（III）イオンのモル濃度に換算した。

表2　Fe^{2+}の酸化速度（$10^{-7}mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$）

	90h	120h	150h
アソコルビン酸	0.45	1.74	4.28
純鉄	0.53	1.67	3.86
平均	0.49	1.71	4.07

$$\Delta\ [Fe^{3+}] = -(1000/0.2) \times 2 \times \Delta W_{Cu}/63.5 \qquad (6)$$

表2より，培養時間が等しければ，還元剤にL-アスコルビン酸を用いても純鉄を用いても，菌の酸化能力はほぼ等しい値として得られることがわかる。

5．2　菌の増殖

一般に，回分系における菌の増殖パターンは，接種直後の誘導期，次いで対数増殖期，静止期，死滅期と続く[2]。誘導期においては菌数の増加はみられないが，対数増殖期においては一定時間ごとに菌数が倍加し，指数関数的に菌数が増加する。やがて栄養源である鉄（III）イオンが不足してくると，菌数の増加が停止する静止期，さらに死滅期と続く。

表2より，接種後90から120hまでの30hの間に *T. ferrooxidans* の酸化能力は約3.5倍に増大している。いっぽう，接種後120から150hまでの30hの間の酸化能力の増大は約2.4倍である。接種後90から150hまでの間が対数増殖期にあり，かつ単位量の菌体当りの酸化能力が一定であれば，この間のどの30hにおいても酸化能力の増大比は一定であるはずである。しかしながら，後半において増大比が低下している事実は，接種から少なくとも150h後には静止期に入り，菌の増殖あるいは個々の菌体の活性度が低下していることを示している。これについては，測定頻度を増やして酸化能力の経時変化を詳細に調べれば，各期に対応する時間をより明確に決定できる。さらに菌体量を定量し，これと対応づければ，増殖量と活性度を独立して評価できる。今後は，これらについて検討する予定である。

5．3　測定法に対する検証

図9より，溶液の鉄（III）イオン濃度が低いほど銅の溶出速度は小さいと考えられる。したがって，細菌による鉄（III）イオンの生成速度と，鉄（III）イオンによる銅の酸化速度が等しくなるような鉄（III）イオン濃度の値が存在するはずである。また，一旦，鉄（III）イオン濃度がこの値に達すれば，鉄（III）イオンの生成速度と消費速度が等しくなる。したがって，この後は細菌の増殖が無視できる程度の短時間においては，溶液中の鉄（III）イオン濃度は一定であり，銅の溶出速度も一定であると考えられる。

図9より，$5 \times 10^{-5} mol \cdot dm^{-3}$の，鉄（III）イオン溶液中

での銅の溶出速度と鉄（III）イオンを含まない溶液中での銅の溶出速度との差は，3.7ng・s^{-1}である。よって，鉄(III)イオンが存在するときの銅の溶出速度と鉄（III）イオンが存在しないときの銅の溶出速度との差が，鉄（III）イオン濃度に比例するとすれば，その比例定数は$(3.7\times10^{-9}g\cdot s^{-1})/(5\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3})=7.4\times10^{-5}g\cdot dm^{3}\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$となる。また，これを（7）式により，鉄（III）イオンの消費速度と鉄(III)イオン濃度との比例定数に換算すると$1.2\times10^{-2}s^{-1}$となる。よって，培養液を測定槽に移したときに鉄（III）イオンが全く存在しないと仮定し，このときの時刻をOとすれば，時刻 T における鉄(III)イオン濃度$[Fe^{3+}]_T$は次式のように表わすことができると考えられる。

$$[Fe^{3+}]_T=B\cdot T-1.2\times10^{-2}\cdot s^{-1}\times\int[Fe^{3+}]_t dt \qquad (7)$$

ただし，B は1 dm^3の培養液中の *T. ferrooxidans* が1 s間に生産する鉄（III）イオンのモル数である。表2より，接種後90, 120, 150hにおける B の値は，それぞれ0.49×10^{-7}, 1.71×10^{-7}, $4.07\times10^{-7}mol\cdot dm^{-3}\cdot s^{-1}$である。これをもとに，溶液を測定槽に移してからの鉄（III）イオン濃度の変化を，モデル的に表わしたものが図10である。いっぽう，図3から8より，接種後90, 120, 150hにおいて細菌活性な培養液中での銅の溶出速度と，滅菌した培養液中での銅の溶出速度との差は，それぞれ0.3, 1.1, 2.5ng・s^{-1}である。したがって，接種後90, 120, 150hの細菌活性な培養液の，QCM測定中での鉄(III)イオン濃度は，それぞれ0.4×10^{-5}, $1.5\times10^{-5}mol\cdot dm^{-3}$となる。図10において，溶液を測定槽に移してから500s後には，鉄（III）イオン濃度はすでにこれらの値とほとんど等しくなっている。したがって，溶液を測定槽に移してから500s後に測定を開始しても問題ないと考えられる。

6 結　論

回分式で培養している鉄酸化細菌について，培養液中に蓄積した鉄（III）イオンをL-アスコルビン酸や純鉄などの還元剤を用いて十分減少させれば，QCMにより菌の酸化能力のその場測定を精度よく行うことが可能であることが判明した。

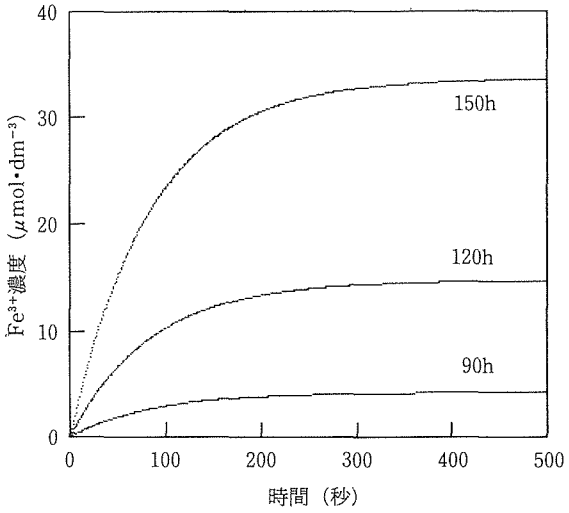


図10　測定槽に溶液を注いだ後のFe^{3+}の濃度変化

参 考 文 献

1）梶山文夫：材料と環境，40（1991），370.
2）高森隆勝：日本金属学会会報，24（1985），257.
3）高森隆勝：金属，61（1991），53.
4）箕浦　潤，孫田裕美，白鳥寿一：鉄と鋼，72(1986)，2010.
5）今井和民：独立栄養細菌，化学同人，(1984).
6）直井勝彦：化学と工業，45（1992），218.
7）G.Sauerbrey: Z. Phys., 155(1959), 206.
8）益田秀樹，馬場宣良：表面，28（1990）222.
9）M.P.Silverman and D.G.Lundgren: J.Bacteriol., 77(1959), 642.

研 究 発 表

（口　頭）

1）第40回腐食防食討論会，沖縄，(1993)，p667.
2）第41回腐食防食討論会，松山，(1994).

（誌　上）

1）鷲頭，升田，松岡；「QCMを利用したThibacillus ferrooxidansの酸化能力のその場測定」，材料と環境，43（1994），315.

表面皮膜による変形特性への影響評価に関する研究

基盤研究
環境性能研究部
金澤健二，佐藤守夫*
平成３年～平成５年

要　約

金属表面に存在する皮膜は，材料の機械的特性などに大きな影響を与える。例えば，高温疲労においては，疲労過程中に形成される表面酸化皮膜により，表面からの疲労き裂の発生が抑制されることがある。表面皮膜自体の機械的特性や皮膜による母材の変形特性への影響などの検討を，動的押込み硬さの測定により試みた。しかし，問題設定の詰めの不手際等から期待される成果は得られなかった。

1　緒　言

機械・構造用鋼の大気中での高温疲労における酸化効果としては，疲労強度や疲労寿命を減少させる効果や逆に増加させる効果がある。例えば，き裂面に形成される酸化皮膜はき裂の開口レベルを高めることにより，き裂伝ぱ速度を低下させたり，伝ぱを停止させたりする[1]。一方，き裂先端における新生面に形成される酸化皮膜は，逆すべりを阻止し，伝ぱ速度を速める効果がある[2]。また著者らは，高温高サイクル疲労過程中に表面に形成される酸化皮膜により，表面からの疲労き裂の発生が抑制され，疲労強度はマトリックスの強度から予想される強度より高くなることを指摘してきた[3]。

このように金属表面に存在する皮膜は，材料の機械的特性などに大きな影響を与えるので，表面皮膜自体の機械的特性や母材の変形特性への影響などを明らかにすることが，皮膜材の特性を理解する上で重要となる。

そこで本研究では，動的押込み硬さの測定により，高温酸化皮膜の特性と，皮膜によるマトリックスの変形特性への影響について検討を試みた。

2　背　景

はじめに，鋼の高温高サイクル疲労における酸化皮膜による疲労き裂発生の抑止効果に関する実験結果[4]について述べておく。

図１はクロム・モリブデン鋼の室温から400°Cにおける回転曲げ疲労のS-N曲線で，縦軸は応力振幅を各温度における引張強度で無次元化した引張強度比で示している。室温と200°Cの結果はほぼ同じで，10^6サイクル付近で屈折し，明瞭な疲労限が認められるS-N曲線である。疲労限の引張強度比は0.55と，機械・構造用鋼で広く認められている値[5]となっている。一方，300°C，400°Cになると，10^7サイクル以下の繰返し数では一見疲労限が存在しそうであるが，それ以下の応力でも10^7サイクル以上の繰返し数のもとで破壊が起こり，疲労強度は低下する。ここで，10^7サイクルまでのS－N曲線は傾斜部，水平部共に室温の結果より引張強度比は高くなっている。なお，10^9サイクルまでには疲労限は存在する傾向が認められ，その引張強度比は室温と同じ0.55近くになる。

疲労破壊の形態にも特徴的な相違が認められる。すなわち，各温度のS-N曲線の水平部より高応力，低寿命域での破壊は表面から生じているが，300°C，400°CにおけるS-N曲線の水平部より低応力，高寿命域では，図２に示すように，疲労破壊の起点は内部にあり，いわゆるフィシュ・アイ破壊の形態を示している。その起点部には，非金属介在物や粒界ファセットが観察されることがある。

疲労強度を問題とする鋼製の機械部品においては，表面に浸炭処理やショットピーニング処理を施すことがある。これらの処理により，表面の強度が高くなり，また表面近傍に発生する圧縮の残留応力により疲労強度の改善が図れるからである。しかし，10^6，10^7サイクルにおける疲労強度は高くなっても，10^7以上の高サイクル域において，フィシュ・アイ形態の疲労破壊を起こす場合のあることが知られている[6]。これは表面が強化されたことに対し，相対的に弱い内部において，非金属介在物などの欠陥を起点にき裂が発生することによるものである。

表面に何らの強化処理を施していない材料の高温疲労においても，強化処理を施した材料と同じ形態の疲労破壊が起こることは，疲労過程中に表面が強化されることを示している。図３に疲労試験後の試験片断面のSEM写真と，断

*現在：組織制御研究部

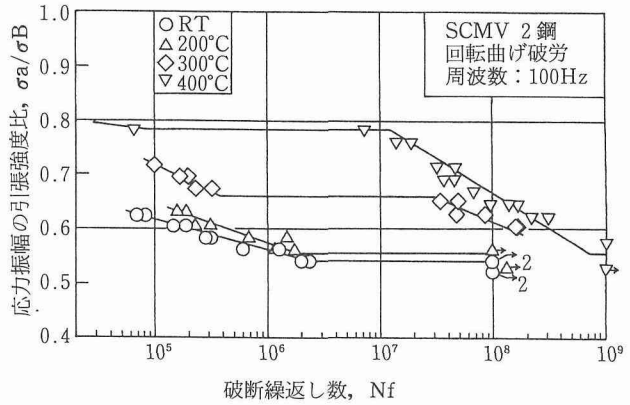
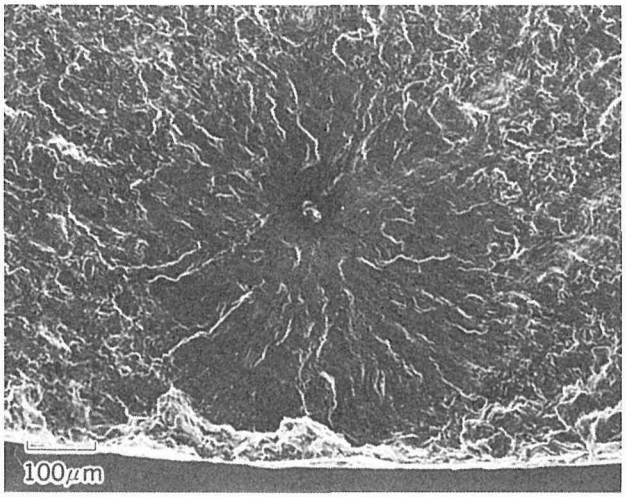


図1　クロム・モリブデン鋼の回転曲げ疲労のσa/σB-Nf曲線



SCMV2鋼，400°C，応力振幅：340N/mm²，破断繰返し数：7.25x10⁶
非金属介在物はアルミナおよびマグネシウム酸化物

図2　介在物を起点とした高温疲労におけるフィシュ・アイ破壊

面における硬さの測定結果を示す。表面には酸化皮膜が形成されている。マトリックスの表面近傍の硬さが中心部分より若干高い値を示すのは，繰返し曲げで応力が最も高くなる表面において，繰返し変形による硬化が生じるためであるが，表面に形成される酸化皮膜の硬さはそれよりもはるかに高い値になっている。すなわち，試験中に表面に形成される硬さの高い酸化皮膜により，表面からの疲労き裂の発生が抑えられたものと考えられる。酸化皮膜によるき裂発生抑制の機構としては，図4に示すように，表面に突き出るすべり変形の阻止にあるものと考えられている[3]。なお，表面処理材の場合，表面に生じる圧縮の残留応力の効果も重要である。

このような効果をもたらす酸化皮膜の厚さに関する情報として，図5に試験片断面で観察した酸化皮膜の厚さと破断までの試験時間との関係を示す。ほぼ放物線則にしたがって，時間の経過とともに，酸化皮膜が厚くなっていることがわかる。フィシュ・アイ破壊を起こした試料にはすべて1 μm以上の酸化皮膜が形成されている。なお，これは破断時の厚さであるので，表面き裂発生が問題となる時点での皮膜としては，1 μm以下の厚さでも疲労き裂発生の抑制に効果のあることがわかる。

酸化皮膜の厚さは疲労試験中に時々刻々変化するが，同じ厚さの皮膜であっても，表面に突き出るすべり変形を阻止するかしないかは，応力条件にも依存することになる。したがって，皮膜そのものの特性とともに，皮膜によるマトリックスの変形特性への影響についても合わせて考えることが，皮膜の効果を理解する上で重要なことと思われる。

3　酸化皮膜材の動的押込み硬さ測定の試み

3．1　動的押込み硬さ

金属材料の硬さ特性として広く用いられているビッカース硬さやヌープ硬さは，正四角錐や菱形の四角錐の圧子を用い，試験片表面にくぼみを付けたときの荷重を，くぼみの対角線長さから求める表面積で除した商として定義されている。動的押込み硬さは，くぼみの表面積を圧子の試料への侵入量，すなわち押込み深さで表現するもので，以下の式で定義される。

$$H = F/S = \alpha F/h^2 \qquad (1)$$

ここで，H：硬さ，F：荷重（kgf），S：くぼみの表面積（mm²），h：押込み深さ（mm），α：圧子の形状により決まる定数，である。

なお，ビッカース硬さなどは荷重を除いた後の塑性変形によるくぼみの寸法を測定しているが，この動的押込み硬さは，圧子を押込んでいく過程の荷重と押込み深さから得られる値なので，押込み量には試料の塑性変形だけでなく，弾性変形の成分も含むことになる。また，ビッカース硬さ試験方法によると，測定する試料は十分な厚さのものであって，原則としてくぼみ対角線長さの1.5倍以上必要であるとされている。これを動的押込み硬さ測定の場合に適用すると，試料の厚さは押込み深さの10倍以上必要となる。

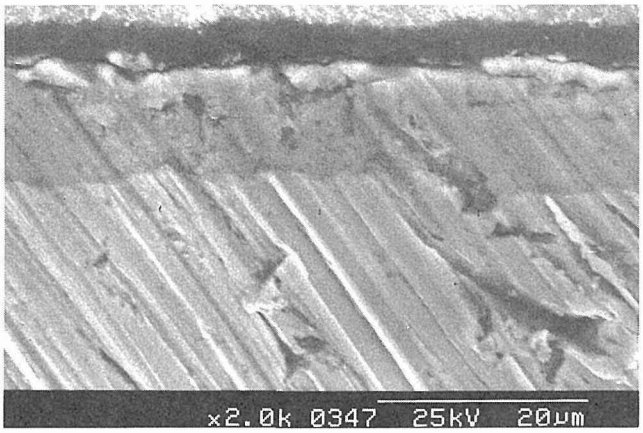
3．2　酸化皮膜材への適用

供試材はフェライト・パーライト組織の炭素鋼で，表面の最終仕上げはバフ研磨によった。酸化皮膜材としては，400°Cの大気中に700時間放置して，酸化させた。図5からすると，2～3 μmの厚さの酸化皮膜の形成が予想される。比較のため酸化させていない母材についても調べた。

硬さ測定には，荷重範囲0.01gf～200gf，圧子押込み深さ測定範囲1～10μm，測定最小単位0.01μmの動的超微小硬さ計を使用し，圧子には稜間角が115°の三角錐を使用した。この場合，式（1）における定数αの値は0.037838となる。

以下に，最大荷重を10gfとし，負荷荷重の増加にともなう押込み深さの変化を調べた結果について述べる。

母材及び酸化皮膜材とも，測定位置により結果に相違がみられ，2つのグループに別れた。母材については，測定



SCMV2鋼，400°C，周波数：100Hz，応力振幅：250N/mm²，
破断繰返し数：1.11×10⁹

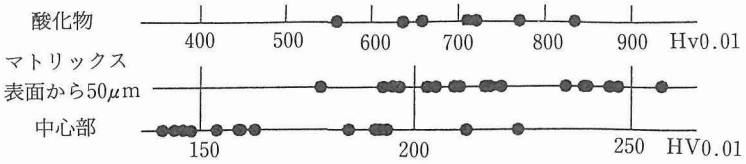


図3　酸化皮膜とマトリックスの硬さ

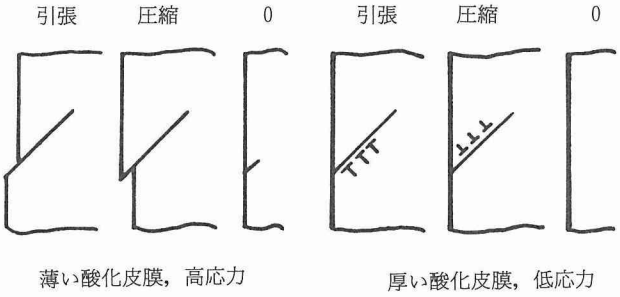


図4　酸化皮膜の疲労き裂発生抑制効果

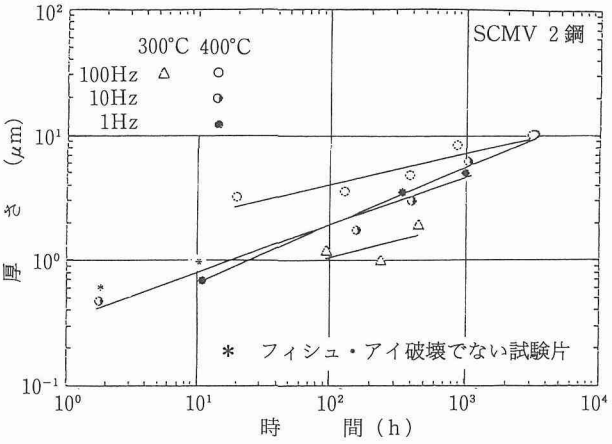


図5　試験時間と酸化皮膜厚さとの関係

位置がフェライト組織とパーライト組織の相違によるものであることが確認できた。それぞれの平均的な負荷荷重，押込み深さの関係を図6に示す。

両試料の結果の大きな相違点は，微小荷重領域で顕著に認められ，極わずかな荷重が負荷された段階での押込み深さが，酸化皮膜材で大きく検出されることである。これは，表面の位置が正確に捉えられていない症状である。

押込み深さを基にする硬さ測定では，試料表面が基準になることから，正確な表面位置の検出が重要となる[7]。使用した測定装置にもその点への工夫がなされている。母材については，わずかな量の押込み深さに対応して荷重は増加し，表面が正確に捉えられていることを示している。したがって，酸化皮膜材の結果はその表面状態によるものと考えられる。そこで，酸化皮膜材の表面をSEMで観察したところ，表面は針状の酸化物で覆われていることが認められた。すなわち，酸化皮膜材で，わずかな荷重が負荷された段階での押込み深さが大きくなる過程は，この針状の酸化物の間を圧子先端が進む過程と考えられる。

皮膜の極表面の硬さ測定には，微小荷重領域での正確な荷重と押込み深さとの関係が必要になることから，表面状態がミクロ的に平坦でない酸化皮膜材に動的押込み硬さを適用するのは，間違いであったのかもしれない。

しかしここでは，母材の微小荷重領域の荷重と押込み深さとの関係を参考に，酸化皮膜材の表面位置を推定し，表面近傍の硬さについて検討してみる。図6において，矢印の示す位置が推定した表面位置である。図7に表面からの深さに対する各深さにおける動的押込み硬さを示す。

母材においては，フェライト組織，パーライト組織ともに表面に近くなるほど硬くなっている。試料には焼鈍処理を施していないので，表面近傍で硬くなるのは，切断，研磨の過程で生じた加工ひずみによるものと考えられる。一方，酸化皮膜材では極表面で押込み硬さは高い値になっており，酸化皮膜の硬さを反映しているものと思われる。しかし，深さが0.3μm以上になると急激に硬さは低下する。酸化皮膜の厚さが2～3μmであることを考えると，これは

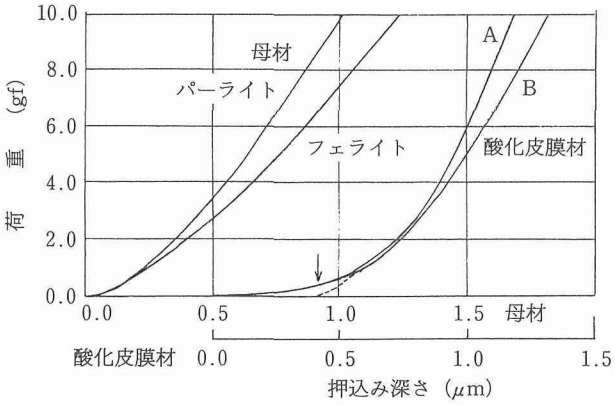


図6　負荷荷重と押込み深さの関係

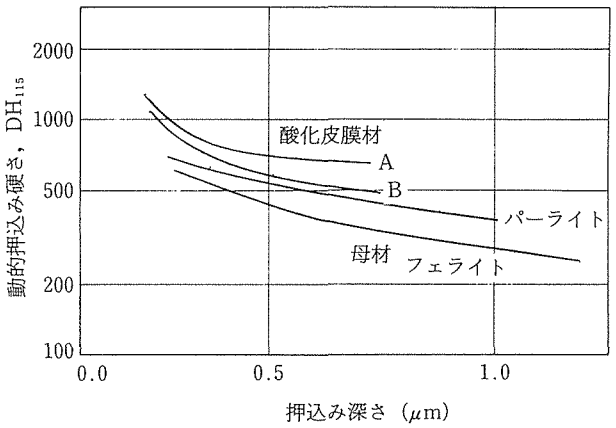


図7　表面からの深さに対する各深さにおける押込み硬さ

検出される深さの値に，図8に示すようなマトリックスの変形成分が加味されることによるものと考えられる。また，酸化皮膜材においても測定結果が2つのグループに分かれたのも，測定した部分のマトリックスの組織がフェライトとパーライトであったことによるものと考えられる。

先に述べたように，動的押込み硬さの基になる押込み量には試料の塑性変形だけでなく，弾性変形の成分も含まれるが，酸化皮膜材のように相対的に硬さの低いマトリックスの上に硬さの高い皮膜がある場合に，皮膜の深くまで硬さの情報を得るには，マトリックスの変形特性を含めた解析を行うことが必要となる。

酸化皮膜のあることがマトリックスの変形特性にどのような影響を与えるのか，この点に関する何等かの知見を得るために，動的押込み硬さの測定を試みた。しかし，表面皮膜の硬さの情報を得るためにマトリックスの変形特性を含めた解析が必要ということは，このような問題に対し，動的押込み硬さを適用しようとしたことに間違いがあったものと思われる。

4　結　　言

高温疲労過程に形成される酸化皮膜により疲労き裂の発生が抑圧されることに関連し，酸化皮膜の特性と，皮膜によるマトリックスの変形特性への影響について，動的押込み硬さの測定により検討を試みた。しかし，以下のような

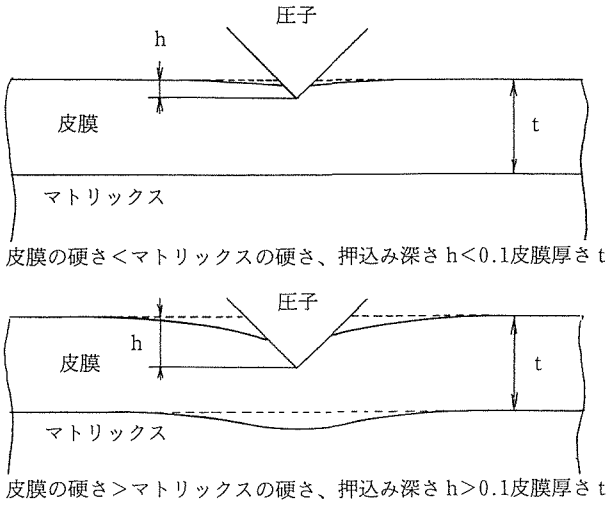


図8　押込み深さに及ぼすマトリクスの変形の影響

点から，本問題に対し動的押込み硬さの測定を適用するのは間違いであった。

(1)　酸化皮膜材の表面状態はミクロ的には平坦でないため，皮膜の極表面の硬さ測定に必要な，微小荷重領域での正確な荷重と押込み深さとの関係が得られなかった。

(2)　表面皮膜の深さ方向の硬さの情報を得るためにはマトリックスの変形特性を含めた解析が必要であるにもかかわらず，酸化皮膜がマトリックスの変形特性にどのような影響を与えるのかを調べようとした。

参　考　文　献

1）Haigh,J.R.：Eng. Fract. Mech., 7(1975), 271.
2）竹内悦男，松岡三郎，西島　敏：日本機械学会論文集，53(1987), 2223.
3）金澤健二，佐藤守夫，木村　恵：材料，39(1990), 175.
4）佐藤守夫，木村　恵，金澤健二：日本材料学会第21回疲労シンポジウム講演論文集，(1992), 179.
5）西島　敏，石井　明，金澤健二，松岡三郎，増田千利：金材技研疲労データシート試料5,(1989).
6）増田千利，田中義久，西島　敏：金材技研疲労データシート試料7,(1992).
7）金沢憲一：熱処理，29(1989), 167.

放射性物質輸送容器用材料の破壊の定量評価に関する研究

基盤研究
環境性能研究部
安中　嵩*1，中野恵司*2
平成4年度～平成5年度

要　約

炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄には低温脆性があり，高レベル放射性物質輸送容器用材料として使用するためにはこの評価が必要である。靱性の低い球状黒鉛鋳鉄には上部棚破壊靱性値が問題となるほか，両材料とも延性-脆性遷移温度の評価が重要である。しかし，このためには遷移領域における破壊靱性の大きなばらつきについて検討しておく必要がある。

厚肉容器用 ASME AS350 Gr.LF5炭素鋼及び JIS FCD300LT 球状黒鉛鋳鉄について遷移領域の破壊靱性を測定し，そのばらつきについて検討した。試験片には25mm 厚さのコンパクトテンション試験片を用いた。また引張試験を行い，温度及び歪み速度の関数として降伏強度の定式化を図った。

FCD300LT 鋳鉄の静的破壊靱性試験においては，しばしば低荷重でポップインき裂が発生したのち，より高い荷重で不安定脆性破壊する。したがって，この材料においては遷移領域の破壊靱性はき裂の発生と伝播の靱性に分けることができる。前者の靱性のばらつきは小さいが，後者の靱性のばらつきは大きい。遷移領域の破壊靱性のばらつきは主としてき裂伝播条件のばらつきに原因があると思われる。

遷移温度近くの不安定き裂伝播時の臨界き裂先端開口変位及び臨界 J 積分はワイブル分布によく適合する。この分布はき裂先端と不安定脆性破壊の引き金となるミクロ脆性き裂の発生点が予き裂先端に無作為に分布しているとするモデルによって説明することができる。遷移領域の下部棚破壊靱性と遷移温度は統計的処理によって推定すべきであると思われる。

降伏強度が転位の熱活性化過程にしたがうものとした計算値は降伏強度の測定値とよく一致し，温度及び歪み速度の関数としての降伏強度を定式化できた。しかし，この式を用いた脆性破壊応力一定説に基づく遷移温度の応力拡大係数増加速度依存性は説明できなかった。

1　緒　言

高レベル放射性物質の輸送容器用材料としてオーステナイトステンレス鋼の他に経済的な炭素鋼が考えられる。しかし後者のようなフェライト系の鋼には低温脆性があり，この脆性に対する評価が必要である。また近年，高レベル放射性物質の中間貯蔵兼用の輸送容器として球状黒鉛鋳鉄製輸送容器の開発が図られてきた。その結果，日本でも厚肉鋳造品用球状黒鉛鋳鉄として JIS FCD300LT が規格化された。この材料にも低温脆性が認められる。

著者らも主として厚肉球状黒鉛鋳鉄について，破壊靱性に及ぼす温度，負荷速度，黒鉛粒子分布の影響を明らかにし，小型試験片による推定法をも含めて，この材料の評価を行ってきた[1)~3)]。すなわち上部棚領域においては，静的弾塑性破壊靱性 J_{1c} は黒鉛粒子分布の影響を受け，黒鉛粒子間距離が長くなるに従って J_{1c} は増加する。しかし，動的弾塑性破壊靱性 J_{1d} に対する黒鉛粒子分布の影響は小さい。上部棚領域における J_{1d} は応力拡大係数増加速度 $\dot{K}$ とともに増加する。この増加は予き裂先端域の歪み速度の増加にもとづく強度増加に主として起因する。この領域における J_{1c} 又は J_{1d} からの平面歪破壊靱性の推定値 $K_{1c}(J)$ 又は $K_{1d}(J)$ を降伏強度で除した値は一定であり，材料定数として提案される。延性-脆性遷移温度は $\dot{K}$ の対数と直線関係にある。そして上部棚領域であれば最大許容表面欠陥深さは非破壊検査で検出可能な最小欠陥の大きさ以上になり，少なくとも輸送容器用材料として使用可能と思われる。

延性-脆性遷移温度領域においてはシャルピー衝撃値や破壊靱性[4)]もこの領域では大きなばらつきが認められる。この原因はこれまで主として材料内にある欠陥の存在によるものとされてきたが，結晶粒など材料を構成する組織のばらつきによるものとしても説明できるとする報告[5)]もある。これらの考え方に応じてデータの整理も平均値をとるか，統計処理をした値を用いるか，種々の方法が提案されてきた。遷移温度の測定にも関係して，遷移領域のばらつきの主原因を明らかにすることは重要であると思われる。

なお健全性を検討するための一つの方法として，輸送容

*1現在：退官，*2現在：力学特性研究部

器の落下衝撃時の変形状態を計算機によってシミュレーションする方法がある。これを行うためには温度及び歪み速度の関数としての強度データが必要である。

本研究は炭素鋼および球状黒鉛鋳鉄を用い遷移領域の破壊靱性を測定し，そのばらつきについて検討した。なお健全性のシミュレーションに用いる必要性もあり，歪み速度及び温度の関数としてこれらの材料の降伏強度の定式化を図るとともに，遷移温度の負荷速度依存性の検討に用いた。

2　実験方法

供試材として ASME AS350 Gr.LF5（以後単に SA350という）炭素鋼及び JIS FCD300LT 球状黒鉛鋳鉄を用いた。すなわち前者として1163K 11h，空冷，878K 11h，空冷の熱処理を行った外径1890mm，肉厚368mm の SA350鋼製円筒鍛造品の端部から採取した50mm×200mm×300mm の多くのブロックを用いた。後者として鋳放しの外径1350mm，肉厚500mm の FCD300LT 鋳鉄製円筒鋳造品の外表面から内表面方向に肉厚の15%位置から採取した150mm×125mm×60mm の多くのブロックを用いた。化学成分を表1に示す。FCD300LT 鋳鉄の平均黒鉛粒子径（3次元）は48μm，平均黒鉛粒子数は91/mm^{2}である。SA350鋼及び FCD300LT 鋳鉄の結晶粒度番号はそれぞれ7.5及び5.6であった。

引張試験は98kN インストロン引張試験機及び19.6kN-10 ms^{-1}油圧式高速引張試験機を用い，室温以下の温度で，引張速度を変化させて行った。試験片は直径 4 mm，平行部20 mm の試験片である。降伏強さは SA350鋼のときは下降伏点，FCD300LT 鋳鉄のときは0.2%耐力とした。歪みは試験片につけたマークの変位を非接触電子光学式変位計で測定して求めた。歪み速度は弾性領域と塑性領域では異なるので，定義される降伏強さに対応する負荷荷重時の歪速度を室温において測定して用いた。

破壊靱性として弾塑性破壊靱性を測定した。ただし弾塑性破壊靱性は脆性き裂伝播の場合については規定されていないが，脆性き裂伝播開始時の J 積分を日本機械学会の弾塑性破壊靱性試験方法に準拠して測定した。荷重線変位はクリップゲージまたは非接触電子光学式変位計で測定した。なお延性き裂発生領域においてはき裂の伝播開始を超音波によって検出する超音波単一試験法によって測定した[6]。試験片は疲労予き裂を導入した25mm 厚のコンパクトテンション（CT）試験片である。試験機は98kN インストロン引張試験機，490kN 電気油圧サーボ式試験機及び147kJ 落重式衝撃引張試験機[7]を用いた。

低温での試験は冷却槽中に霧状の液体窒素を噴射し，所定の温度に自動制御した。ただし試験片は遮蔽板によって直接には液体窒素と触れ合わないようにした。引張試験及び破壊靱性試験における各種出力はトランジェントコンバータ及び電子計算機により記録，解析した。

表1　試料の化学成分（重量%）

材　料	C	Si	Mn	P	S	Ni
SA350LF5	0.11	0.28	1.25	0.008	0.005	1.48
FCD300LT	3.56	2.04	0.15	0.03	0.001	—

3　実験結果及び考察

3．1　降伏強度

SA350鋼の降伏強度に及ぼす温度及び歪み速度の影響を図1，2に示す。また FCD300LT 鋳鉄の降伏強度についての同様の影響を図3，4に示す。図中の実線は後述の式によって計算されたものである。

一般に B. C. C. 金属の降伏強度 σ_y は次式で表されると考えることができる。

$$\sigma_y = \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}) + \sigma_0$$

ここに $\sigma^*(T, \dot{\varepsilon})$ は温度 T や歪み速度 $\dot{\varepsilon}$ の関数である熱的成分，σ_0 は T，ε の影響を殆ど受けない非熱的成分である。本研究では結晶粒度は一定であり，σ_0 に含まれている。鉄の

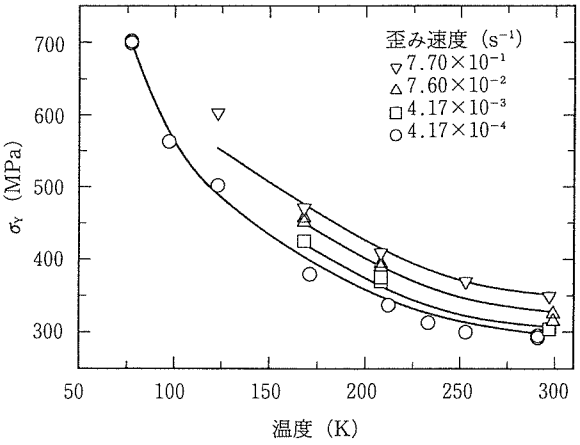


図1　SA350鋼の降伏強度の温度依存性

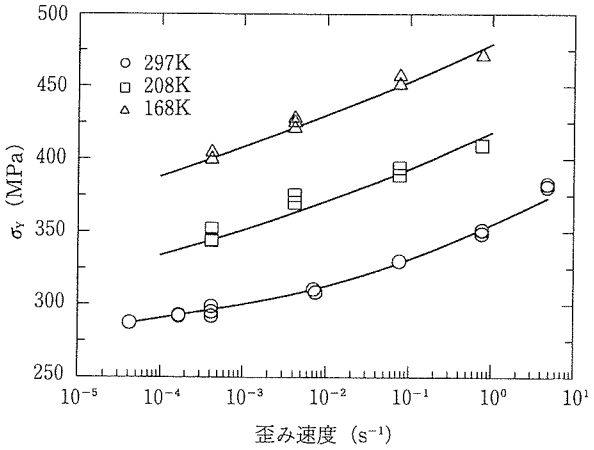


図2　SA350鋼の降伏強度の歪み速度依存性

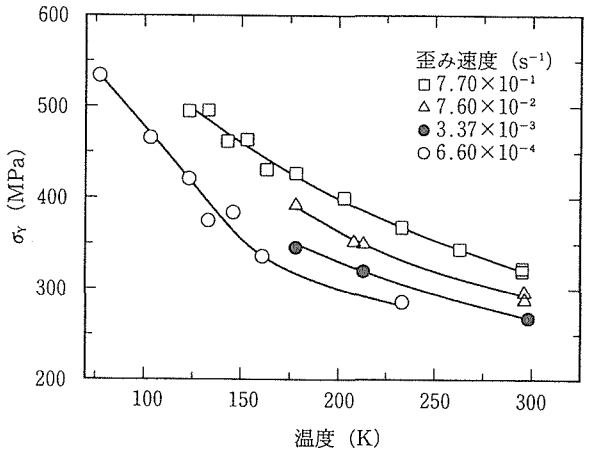


図3　FCD300LT鋳鉄の降伏強度の温度依存性

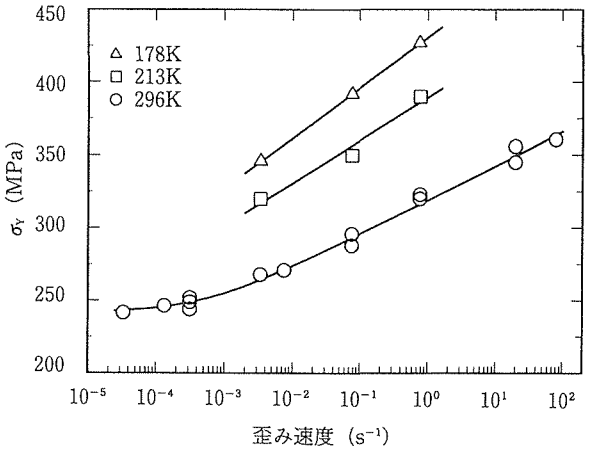


図4　FCD300LT鋳鉄の降伏強度の歪み速度依存性

低温での変形は転位の熱活性化過程が律速過程であると仮定すると，剪断歪み速度 $\dot{\gamma}$ は次式で表される[8]。

$$\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0 \exp\{-H(\tau^*)/kT\}$$

ここに H は活性化エネルギー，τ^*は有効剪断応力，k はボルツマン定数，T は絶対温度，$\dot{\gamma}_0$は定数である。そして活性化体積 V^*は

$$V^*=kT(\partial \ln\gamma/\partial\tau^*)_T \qquad (1)$$

で表される。

作井らは V^*と τ^*との間には簡単な関係がある。すなわち $\partial \ln V^*/\partial \ln\tau^*$ は純鉄の場合－1/2，Fe-Si 合金の場合－1 であることを報告している[9),10)]。本研究の場合の V^*と τ^*の関係を図5に示す。2材料ともに $\partial \ln V^*/\partial \ln\tau^*$は－0.55であった。

SA350鋼の場合，τ^*を Pa 単位とすると $V^*(m^3)$は

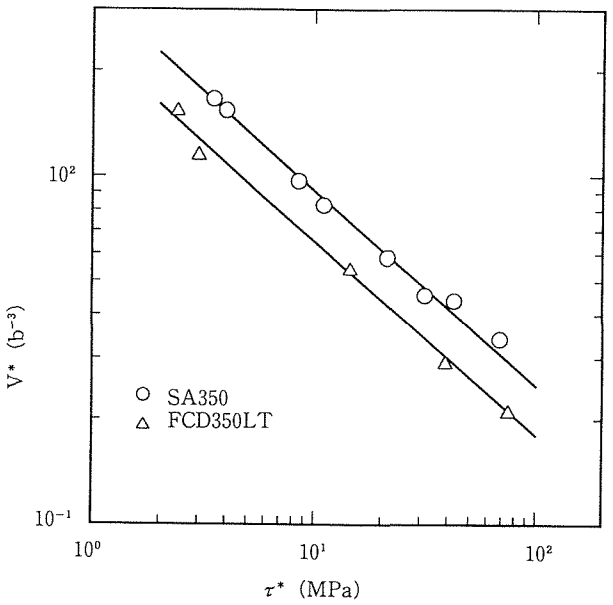


図5　活性化体積と有効剪断応力の関係

$$V^*=9.82\times10^{-24}\tau^{*-0.55}$$

これと式（1）より次式が得られる。

$$\sigma^{*0.45}=0.864T\ln\dot{\varepsilon}+C$$

表2に C の値を示す。

図1，2中の実線は計算値をプロットしたものである。

FCD300LT 鋳鉄の場合，V^*，σ^*は次式で表される。

$$V^*=6.94\times10^{-24}\tau^{*-0.55}$$
$$\sigma^{*0.45}=1.22T\ln\dot{\varepsilon}+C \qquad (2)$$

C は T の関数であり，これを図6に示す。すなわち

$$C=8020-14.9T \qquad (3)$$

である。図3，4の実線は式（2），（3）にしたがってプロットしたものである。実用材料である両材料とも低温における降伏強度の歪み速度依存性は主として転位の熱的活性化による過程に従うとしてよいと思われる。

3．2　遷移領域の破壊靱性

用いた2材料とも実験した遷移領域では予き裂先端に延性き裂の伝播は認められなかった。SA350鋼の遷移領域の破壊靱性を図7に示す。遷移領域の破壊靱性のばらつきは大きく，応力拡大係数増加速度 $\dot{K}$ の増加とともに遷移温度は高温側へ移行した。

表2　SA350鋼の定数Cと温度の関係

温度（K）	77	97	123	168	208	250	297
C ($Pa^{0.45}$)	8050	6870	6220	5340	4500	3740	3320

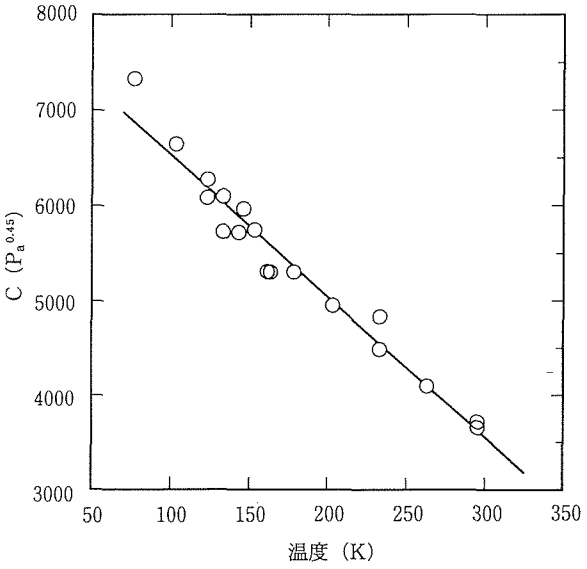


図6　FCD300LT鋳鉄のC値と温度の関係

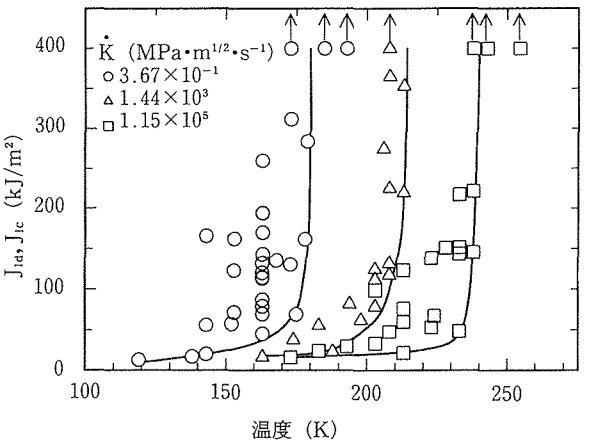


図7　SA350鋼の破壊靱性に及ぼす温度と負荷速度の影響

FCD300LT 鋳鉄の遷移領域における静的破壊靱性測定（$\dot{K}=0.42MPam^{1/2}s^{-1}$）のときは試験片にまずポップインき裂を生じ，その後不安定脆性破壊することが多い。この現象は他の試験機を用いたより大きな$\dot{K}$の破壊靱性測定の場合は認められなかった。なおポップインき裂とその後の不安定脆性き裂は破面上では差はなかった。図8にポップインき裂の発生した荷重-荷重線変位の例を示す。破壊靱性を予き裂先端から最初にき裂が伝播したときに対応する（ポップインき裂が発生した場合はこのときの）J積分値と定義するならば，遷移領域の破壊靱性のばらつきは小さくなる。これを図9に示す。これに対し，き裂伝播の種類別に分けた臨界J積分値を図10に示す。ポップインき裂発生後の不安定破壊時に対応するJ積分値のばらつきは大きい。なおポップインき裂が発生したものはコンプライアンスの計算式からこのき裂長さを推定して補正した。

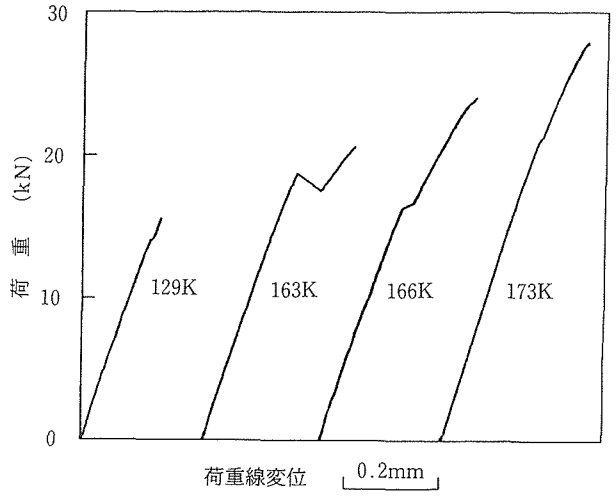


図8　FCD300LT鋳鉄の静的破壊靱性試験の荷重ー荷重線変位曲線にあらわれるポップインき裂

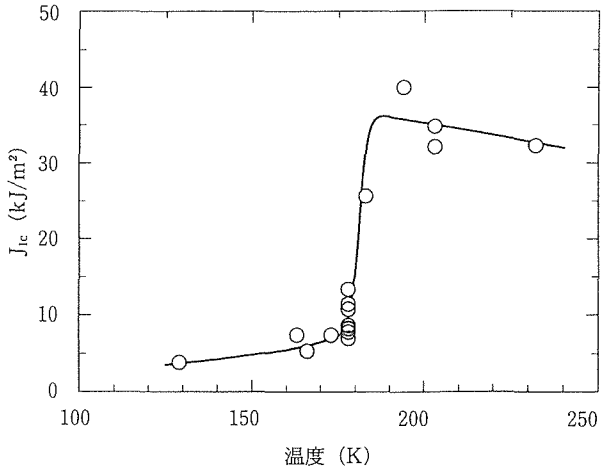


図9　FCD300LT鋳鉄の温度による破壊靱性J_{Ic}の変化

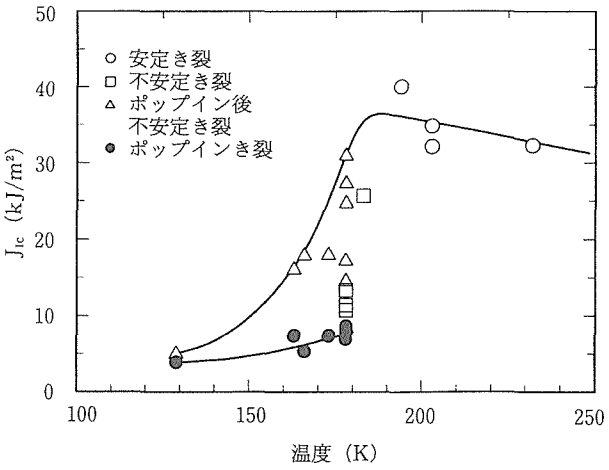


図10　FCD300LT鋳鉄のポップインき裂，不安定き裂，安定き裂発生時の臨界J積分値の温度による変化，静的破壊靱性試験

FCD300LT 鋳鉄は多数の黒鉛粒子を含み，き裂の発生は容易であり，ポップインき裂が発生したと思われる。しかし，この発生にともない荷重が低下し，ただちに不安定破壊には至らなかったものと考えられる。そして不安定破壊条件を満足させるためにはさらに高い荷重が必要であったことを示している。これらのことは遷移領域の破壊靱性のばらつきは試験機の剛性などを含めた試験システム中の不安定き裂伝播条件に大きく依存することを示唆している。

破壊靱性遷移温度 T_c と $\dot{K}$ との関係を図11に示す。FCD300LT 鋳鉄の上部棚破壊靱性は小さいが，本件研究で用いた材料では SA350鋼の遷移温度[11]と同等であった。

遷移領域の破壊靱性の分布はワイブル分布によって整理できるとする報告が多い[12)~15)]。遷移温度に近い温度における臨界き裂先端開口変位 $CTOD_c$，J_{IC} または脆性不安定き裂伝播開始時の臨界 J 積分値 J_C をワイブル確率紙にプロットした。CTOD は BS 規格に準拠し次式によって計算した。

$$CTOD = K^2(1-\nu^2)/2\sigma_y E + 0.46(W-a)V_P/(0.46W+0.54a)$$

ここに K は応力拡大係数，σ_y は降伏強度，ν はポアソン比，E はヤング率，W は CT 試験片幅，a は予き裂長さ，V_P は荷重線変位の塑性部分である。E は CT 試験片のコンプアイランス C を用い，ASTM 規格 E813-87による次式によって求めた。

$$E = (1/CB)\ \{(W+a)/(W-a)\}^2\{2.1630 + 12.219(a/W) - 20.065(a/W)^2 - 0.9925(a/W)^3 + 20.609(a/W)^4 - 9.9314(a/W)^5\}$$

ここに B は試験片厚さである。図12に測定結果を示す。

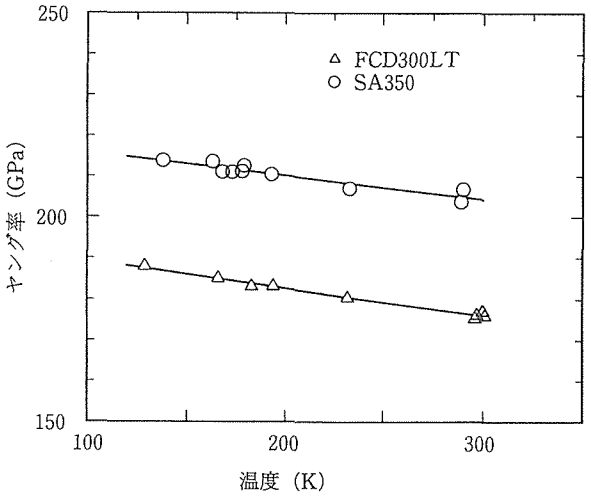


図12　ヤング率に及ぼす温度の影響

SA350鋼の場合　　$E = 221.8 - 0.058T$　(GPa)

FCD300LT 鋳鉄の場合　$E = 196.5 - 0.066T$　(GPa)

で表され，これを CTOD の計算に用いた。

SA350鋼の163K，$\dot{K} = 0.367 MPam^{1/2}s^{-1}$ の場合ワイブル確率紙プロットを図13に示す。$CTOD_c$ 及び J_{IC} ともワイブル分布で整理できると思われる。図中の数字は勾配の値すなわち形状母数で，$CTOD_c$ 及び J_{IC} の形状母数はそれぞれ2.3及び2.4であった。

FCD300LT 鋳鉄の178K，$\dot{K} = 0.42 MPam^{1/2}s^{-1}$ の場合の同様のワイブル確率紙プロットを図14，15に示す。ただし，これらはポップインき裂発生時とその後の不安定き裂伝播時の場合に分けて示してある。$CTOD_c$ の形状母数は前者の場合は4.7と大きいが，後者の場合は2.6であった。

遷移領域の破壊靱性のばらつきは前述のように不安定破

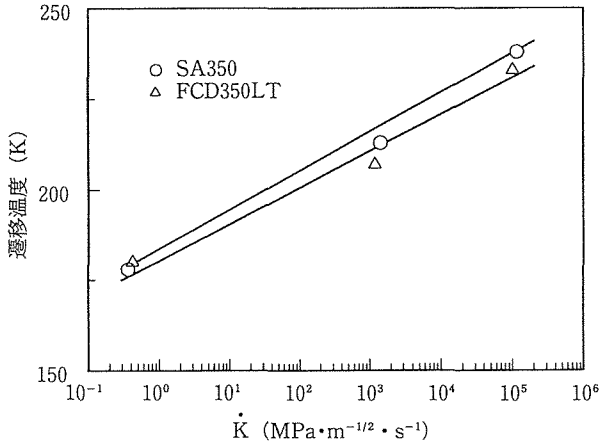


図11　J_{IC} の遷移温度に及ぼす応力拡大係数増加速度の影響

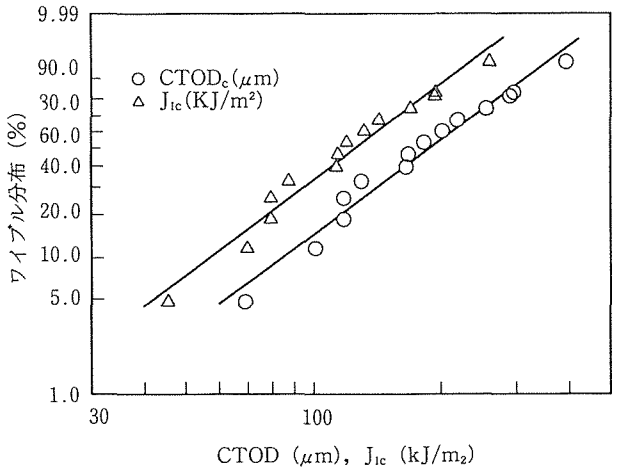


図13　SA350鋼の163Kにおける $CTOD_c$ 及び J_{IC} のワイブル確率紙プロット

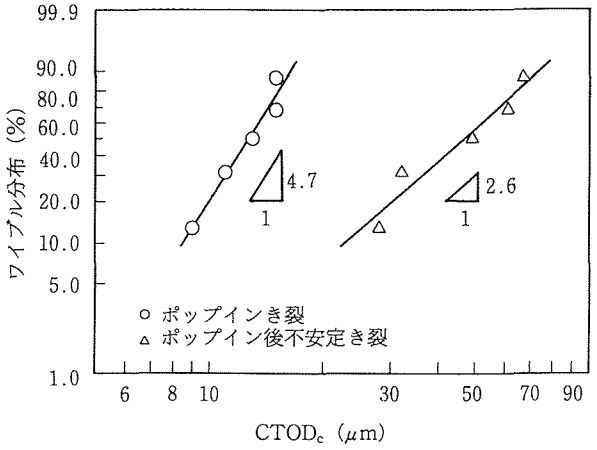


図14　FCD300LT鋳鉄の178Kにおける静的$CTOD_c$のワイブル確率紙プロット

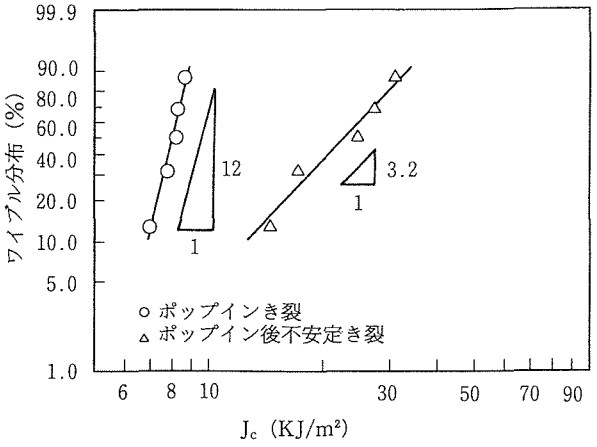


図15　FCD300LT鋳鉄の178Kにおける静的Jcのワイブル確率紙プロット

壊の伝播条件のばらつきに主原因があると思われる。試験片以外の条件は同じであるとすると，試験片の破壊時の有効表面のエネルギーのばらつきによることが考えられる。しかし，遷移温度付近では下部棚破壊靱性の数倍以上にわたる大きなばらつきが見られ，有効表面エネルギーのばらつきに主原因があるとは考えにくい。

不安定脆性破壊の場合，予き裂先端に破壊の起点が観察されている。ここでは予き裂先端と破壊の起点との距離に差があるとして検討する。予き裂先端にミクロき裂が発生する。このとき，き裂の伝播条件は満足されていて，ただちに不安定破壊が起こるとする。この起点になる箇所は材料中に無作為に分散していると仮定する。図16に示すように，試験片厚さをBとし，予き裂先端を原点とする極座標を考える。原点から予き裂前方に角度θ以内で，距離xとx＋dxの間で不安定破壊の起点が見いだされる確率は，確率密度関数をf(x)とすると次式で表される。

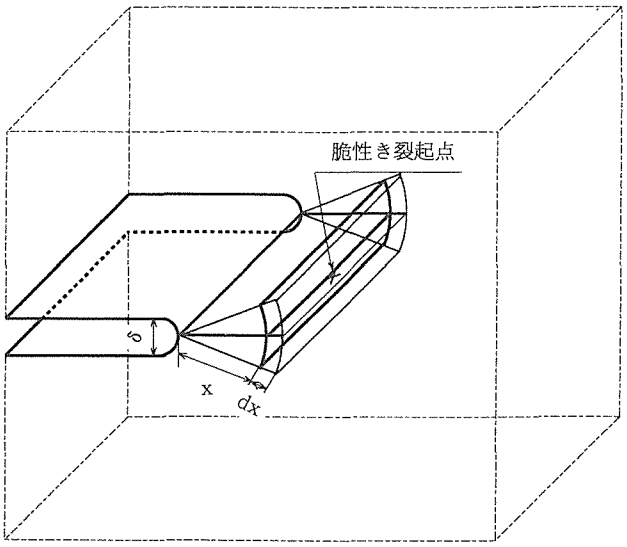


図16　予き裂先端の極座標と不安定脆性破壊の起点

$$f(x)dx = \{1-\int_0^x f(x)dx\}\ x\theta NBdx$$

ここにNは単位体積当たりの起点数である。これを解くと，

$$f(x) = x\theta NB\exp(-\theta NBx^2/2)$$

となる。これは形状母数の2のワイブル分布であることを示している。分布関数F(x)は

$$F(x) = \int_0^x f(x)dx = 1-\exp(-\theta NBx^2/2)$$

である。ワイブル確率紙へのプロットは

$$\ln\ln\{1/(1-F(x))\} = 2\ln x + \ln(\theta NB/2)$$

となる。

CTODをδとすると，Riceら[16]によれば予き裂先端の大きな歪み領域では歪みεはx/δの関数で，εが一定のとき

$$x = \alpha\delta \tag{4}$$

で表され，αは定数になるとした。不安定破壊の起点におけるミクロき裂はεがある臨界値に達したときに発生すると仮定するとxとδは比例関係にあり，CTODのワイブル分布の形状母数も2となる。さらにJ積分は次式によって表される。

$$J = \delta\sigma_y/\lambda \tag{5}$$

ここにλは定数である。式（4），（5）より

$$x = \alpha\lambda J/\sigma_y$$

したがって，J_cのワイブル分布の形状母数も2となるであろう。図13，14，15に示される遷移温度近くの実測値の場合約2に近い値が得られた。いくつかの報告[12),13)]も遷移温度近くのJ_{IC}の形状母数は2に近い値であると報告している。

一方，遷移温度より温度が低下するに従って形状母数は大きくなることが報告されている[12),13)]。また破壊靱性をワイブル分布に適用すると，F(x)が小さい場合と大きい場合では形状母数が異なり2つの分布に分けることができると見られることも多い[12),17)]。これらのことは遷移領域の破壊靱性の分布は2種類すなわち，き裂の発生と伝播に分けることが合理的であることを示唆しているように思われる。ポップインき裂発生のときの$CTOD_c$の形状母数は4.7で大きい（図14)。き裂の発生と伝播の2つの分布が混在しているために見かけ上の形状母数は変化すると考えて矛盾はなく，遷移領域における破壊靱性のばらつきがこのような機構によるとして解釈できると思われる。

へき開破壊は温度や歪み速度依存性の小さい一定応力で発生するという説がある[18)]。一方 Stroh によると遷移温度 T_c は次式によって表される[19)]。

$$1/T_c = -(k/H)\ln\dot{\varepsilon} + A$$

ここで A は T_c や $\dot{\varepsilon}$ に依存しない定数である。もし H が降状強度の活性化エネルギーと同じであると仮定すると，H は τ^* の関数であることから H 一定は τ^* 一定と等価であると思われる。

$\dot{\varepsilon}$ と $\dot{K}$ の関係から，前述の降伏強度の式を用いて延性-脆性遷移時の降伏応力は一定であると仮定して遷移温度の $\dot{K}$ 依存性を検討した。しかし，遷移温度の $\dot{K}$ 依存性の定量的な説明はできなかった。CT 試験片を用いた本実験の場合脆性破壊の伝播条件は単純ではなく，変形双晶などの因子を考慮すべきなのかもしれない。

4 結　言

高レベル放射性物質の輸送容器用材料としての SA350 Gr. LF5炭素鋼及び FCD 300LT 球状黒鉛鋳鉄には低温脆性がある。そして延性-脆性遷移領域においては靱性は大きくばらつく。低温脆性による延性-脆性遷移領域の破壊靱性評価に資するために，この領域の破壊靱性の温度及び負荷速度依存性を測定し破壊靱性のばらつきについて研究した。また降伏強度の温度及び歪み速度依存性を測定し，降伏強度の定式化を図った。

SA300LT 鋳鉄には静的破壊靱性試験においてポップインき裂発生とそれに続く不安定脆性き裂伝播の2段階の破壊過程が区別できる。このことから遷移領域における破壊靱性のばらつきは脆性破壊の伝播条件のばらつきに主原因があると結論される。

遷移温度付近の脆性き裂伝播時の臨界 CTOD 及び臨界 J 積分値の分布はワイブル分布に従う。これらのばらつきは主として，予き裂先端から脆性不安定破壊の起点までの距離のばらつきによるものとして解釈できる。遷移領域の破壊靱性は単なる平均値処理ではなく，統計的処理により評価する必要がある。

降伏強度の温度及び歪み速度依存性は主として転位の熱活性化過程にしたがうものとして推定することができた。しかし，これを用いた脆性破壊応力一定説による遷移温度の定量的な応力拡大係数増加速度依存性は説明できなかった。

参 考 文 献

1）中野恵司，安中　嵩：鉄と鋼，78 (1992)，926.
2）T.Yasunaka, and K.Nakano,: Proc. 10th Int. Sympo. on Packaging and Transportation of Radioactive Materials, (1992), 1304.
3）中野恵司，安中　嵩：鉄と鋼，80 (1994)，330.
4）J.D.Landes, and D.H.Shaffer, : Fracture Mechanics, 12th Conf., ASTM STP700, ASTM, (1980), 368.
5）松田昭一，関口昭一，影山英明：鉄と鋼，64 (1978), 1209.
6）安中　嵩，岩尾暢彦，古屋宣明，山脇　寿，松本庄次郎，木村勝美：鉄と鋼，71 (1985)，1398.
7）T.Yasunaka, K.Nakano and T.Saito: ISIJ International, 31 (1991), 298.
8）H.Conrad, L.Hays, G.Schoeck and H.Wiedersich: Acta Met., 9(1961), 367.
9）作井誠太，酒井　拓：鉄と鋼，58 (1972), 1438.
10）作井誠太，佐藤公子，酒井　拓：鉄と鋼，58 (1972), 842.
11）中野恵司，安中　嵩：鉄と鋼，80 (1994)，330.
12）J.D.Landes and D.H.Shaffer: Fracture Mechanics, 12th Conf., ASTM STP700, ASTM, (1980), 368.
13）T.Iwadate, Y.Tanaka, S.Ono and J.Watanabe: Elastic-Plastic Fracture, 2nd Sympo. vol.II, ASTM STP803, ASTM, (1983), II-531.
14）J.D.Landes and D.E.Mc Cabe: Fracture Mechanics, 15th Sympo., ASTM STP833, ASTM, (1984), 378.
15）M.T.Miglin, C.S.Wade, J.A.Joyce and W.A.Van Der Sluys: Elastic-Plastic Fract. Test Methods, ASTM STP1114, ASTM, (1991), 273.
16）J.R.Rice and M.A.Johnson: Inelastic Behavior of solids, ed. by M.F.Kanninen, W.F.Adler, A.R.Rosenfield and R. I.Jaffee, (1970),641, [Mc Graw-Hill Inc.].
17）材料強度の統計的性質，材料強度確率モデル研究会編，(1992)，22，[養賢堂].
18）J.F.Knott, Fundamentals of Fracture Mechanics, (1973), Chp.7, [J.Wiley & Sons].
19）A.N.Stroh: Advances in Phys., 6 (1957), 418.

研 究 発 表

（誌　上）

1）厚肉球状黒鉛鋳鉄の動的破壊靱性とその評価，中野恵司，安中　嵩，鉄と鋼，80 (1994)，330.
2）Dynamic fracture toughness and its evaluation in a heavy-sectioned ferritic nodular cast iron, T.Yasunaka, NRIM Special Report No. 94-02, (1994).
3）炭素鋼及び球状黒鉛鋳鉄の遷移領域の破壊靱性，中野恵司，安中嵩，鉄と鋼，81 (1995)，209.

耐熱超合金のクリープ及びクリープ疲労き裂の発生・成長挙動評価技術の開発に関する研究

基盤研究
環境性能研究部
八木晃一，田淵正明，大場敏夫，久保　清，
金丸　修，横川賢二
平成3年度～平成5年度

要　約

高温での材料の寿命評価の向上のためにはき裂の発生及び成長挙動を理解することが重要である。高温では，破壊の主因となる損傷様式が温度と応力とに依存している。このため，クリープき裂成長速度やクリープ疲労き裂発生寿命も温度や応力によって支配されるクリープ損傷様式に基づいて評価されるべきである。本研究では，クリープき裂成長に関して，SUS316鋼について長時間クリープき裂成長挙動を破壊メカニズムとの関連から検討するとともに，鉄基超合金のNCF800H合金のクリープき裂成長挙動をミクロな破壊様式との関連から検討した。また，クリープ疲労き裂発生・成長に関しては，鉄基超合金のNCF800H合金についてクリープ疲労荷重下の挙動を検討するとともに，クリープ疲労荷重下のクライテリオンにおけるクリープ損傷量の評価法についても検討した。この結果，クリープき裂成長挙動については，破壊様式に対応したクリープ破断延性値の違いからクリープき裂成長速度の違いを説明することができる場合と，新たに主き裂先端に広がる粒界損傷を考慮したき裂成長モデルを構築することが必要な場合のあることを明らかにした。クリープ疲労に関しては，等粒界損傷線図を作成し，余寿命予測の可能性を指摘した。また，クリープ疲労下の寿命のクライテリオンについてはクリープ損傷量を時間則で評価することで十分な寿命評価ができることを示した。

1　緒　言

高温機器の使用条件の過酷化に伴い，クリープ及びクリープ疲労条件での信頼性評価，寿命評価の向上が求められている。材料の寿命評価の向上のためにはき裂の発生及び成長挙動を理解することが重要である。高温では，破壊の主因となる損傷様式が温度と応力とに依存し，短時間の場合と長時間の場合とで破壊様式が異なることはよく知られている。このため，クリープき裂成長速度やクリープ疲労き裂発生寿命も温度や応力によって支配されるクリープ損傷様式に基づいて評価されるべきである。このような考え方に基づいて，著者らは，クリープき裂成長挙動についてはクリープき裂成長速度とき裂先端での破壊様式との関連から，またクリープ疲労寿命についてはクリープ疲労複合荷重試験方法を用いてクリープ疲労相互作用とクリープ損傷様式との関連を検討してきた[1]。

高温でのクリープ損傷様式はミクロ組織変化の影響を受ける。これまでに検討したフェライト系鋼及びオーステナイトステンレス鋼では，結晶粒内への炭化物の析出とそれの粗大化による変形抵抗の増減，そしてその結果としての粒内破壊や粒界すべりによるくさび型き裂の発生，また粒界への炭化物やシグマ相の析出が主要なミクロ組織変化である場合にそれによる粒界キャビティの発生・成長が検討対象であった。しかし，より高温で使用される耐熱金属材料の中には上記と異なる因子によって強度を発現している合金もある。耐熱超合金の多くはγ'相の析出によって強度を発現しているが，石油化学プラントなどで使用されているNCF800H合金では，γ'相の析出する温度域で粒界割れが問題になっており[2]，このような条件下でのき裂発生・成長挙動を把握することが必要となっている。

本研究では，クリープき裂成長に関して，これまでの研究の成果[1]を踏まえ，SUS316鋼についてさらに長時間クリープき裂成長挙動を破壊メカニズムとの関連から検討するとともに，鉄基超合金のNCF800H合金及びNi基超合金インコネル713C合金のクリープき裂成長挙動をミクロな破壊様式との関連から検討した。なお，インコネル713C合金に関しては予め計画したクリープき裂成長試験を終了したが，解析を現在進めている状況なので，本報告では割愛した。クリープ疲労き裂発生に関しては，鉄基超合金のNCF800H合金についてクリープ疲労荷重下のき裂発生寿命を検討

するとともに，クリープ疲労荷重下の寿命のクライテリオンに及ぼすクリープ損傷量の評価法の影響について検討した。

2　実験方法

2．1　供試材と試験片

クリープき裂成長に関しての供試材はSUS316鋼(板厚；24mm)とNCF800H合金(板厚；20mm)である。SUS316鋼は既に以前から研究対象としてきたものと同一材料である[3]。表1にNCF800H合金の化学成分及び熱処理条件を示す。クリープき裂成長試験に用いたCT試験片の形状及び寸法を図1に示す。CT試験片は各供試材の圧延方向に引張荷重がかけられるよう，すなわち圧延方向に直角にき裂が成長するような位置から採取した。機械加工切欠き長さは，図1に示すようにNCF800H合金の場合は22.9mmであるが，SUS316鋼では25.0mmである。クリープき裂成長試験に先立って，室温でCT試験片に疲労予き裂を導入した。導入した疲労予き裂長さはSUS316鋼の場合に2.5mm，NCF800H合金の場合に3 mmである。疲労き裂導入後，機械加工で図に示すようなサイドグルーブを入れた。

クリープ疲労に関しての主要な供試材であるNCF800H合金の化学成分及び熱処理条件を表1に示す。供試材は直径25mmの丸棒である。本供試材は，受入れ材時から介在物としてTi窒化物が析出しており，γ'相を析出するほどの(Al＋Ti)量[4]を固溶していない。このため，クリープき裂成長試験で使用した板材のような，γ'相が析出することによる時効硬化はみられなかった。クリープ疲労の試験片の形状及び寸法は以前に報告したものと同一で[5]，直径は6 mm，標点距離は13.2mmである。

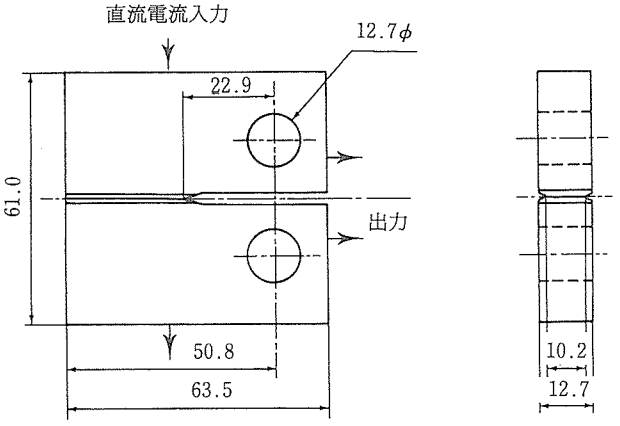


図1　クリープき裂成長試験用CT試験片の形状及び寸法

2．2　クリープき裂成長試験

クリープき裂成長試験は最大荷重容量30kNの単式クリープ試験機を用いて行った。クリープき裂成長試験装置は既報[1]のものと同じである。き裂長さは直流電気ポテンシャル法を用いて計測したが，直流電源から試験片に供給された電流はSUS316鋼の場合に5A，NCF800H合金の場合に10Aであった。計測された出力電位からき裂長さへの換算はJohnson式[6]を用いて行われた。

2．3　クリープ疲労複合荷重試験

クリープ疲労複合荷重試験では，荷重制御のクリープと変位制御の疲労とが交互に繰り返される[5]。この試験方法では，クリープ部分の応力と時間，疲労部分の全ひずみ幅と繰返し数の4つの試験因子を有する。本研究では，従来の研究で用いたとほぼ同じ値を使用した。すなわち，1サイクルのクリープ時間は10h，疲労の全ひずみ幅は1％であり，クリープの応力値は予想される試験時間と期待されるクリープ破壊様式とから決められた。

3　SUS316鋼の長時間クリープき裂成長挙動

3．1　目　的

クリープき裂成長速度はクリープ破断延性値と関連し，それはき裂先端で生じているミクロな破壊様式と関係していることを前報で報告した[1]。しかし，き裂先端でキャビティが形成される条件では必ずしもクリープ破断延性と関連するとは言えず，クリープ破断延性値から予測される値よりも速いクリープき裂成長速度を示した。クリープ破壊機構領域図をみると，高温ばかりでなく，中温度域でも長時間負荷されると，クリープキャビティが形成される。このため，長時間クリープき裂成長では粒界キャビティの影響が無視できないと考えられる。また，実用的な面からも長時間クリープき裂成長挙動を把握することは重要である。そこで，SUS316鋼について試験時間約10000hを目標とした長時間クリープき裂成長試験を実施し，クリープき裂成長挙動を破壊メカニズムとの関連から検討した。

3．2　SUS316鋼の長時間き裂成長試験結果

長時間クリープき裂成長試験結果の1つの例を図2に示す。これは，650°C，5.22kNで試験した場合のクリープき

表1　供試材NCF800H合金の化学成分(wt.%)及び熱処理条件

試験	形状	化学成分（wt.%）													熱処理条件
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Co	Ti	Al	N	
クリープき裂成長	板（板厚：20mm）	0.06	0.4	1.0		0.001	31.9	20.0		0.03		0.46	0.35		1170°C×24min→水冷
クリープ疲労	丸棒（直径：25mm）	0.08	0.23	0.92	0.009	0.001	31.46	20.31	0.031	0.06	0.072	0.35	0.34	0.018	1150°C×5h→水冷

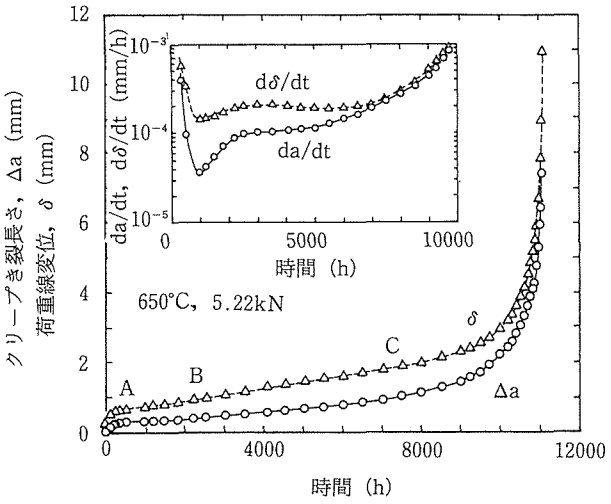


図2　SUS316鋼の長時間クリープき裂成長試験結果（650°C，5.22kN）

裂長さ Δa と荷重線変位 δ の時間変化を示す。図中 A-B，B-C の両領域でクリープき裂成長速度及び荷重線変位速度の極小値がみられ，B 点（約2000h）で両曲線が屈曲している。クリープ曲線でもこのような 2 段の定常域が観察されており，この屈曲は Laves 相の析出と関連がある[7]。すなわち，B 点付近での曲線の屈曲は Laves 相の析出によってクリープ変形抵抗が低下したためと考えられる。

図3はもう 1 つの長時間試験例（750°C，1.88kN，試験時間；約15000h）も加えて，クリープき裂成長速度 da/dt と C*パラメータとの関係を示したものである。なお，C*値は前報[1]に示した計算式を用いて算出した。図中には，本研究と同じ材料での短時間試験結果及び304鋼の文献データ[8]も示す。本研究から C*値が10^{-3}kJ/m²h オーダーのクリープき

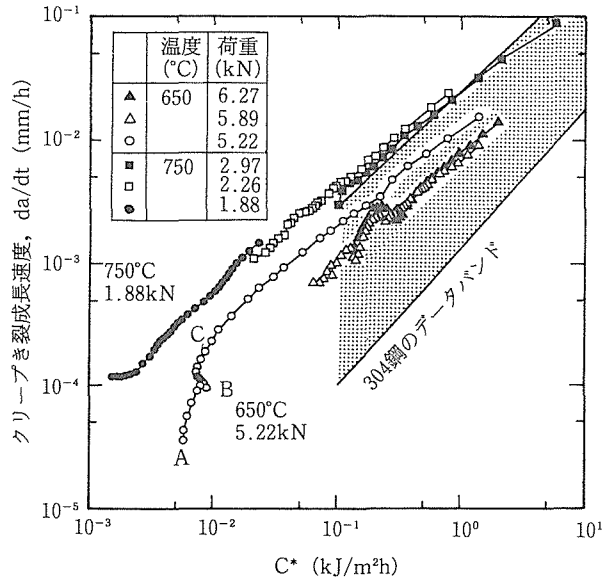


図3　SUS316鋼のクリープき裂成長速度da/dtとC*値との関係

裂成長データが得られたことは実験上から大きな成果である。

クリープき裂長さ及び荷重線変位曲線の定常から加速域に対応する部分でのクリープき裂成長速度を比較してみると，650°C，5.22kN の長時間試験の速度は同じ温度で高荷重試験の5.89kN 及び6.27kN に比較して 2 倍速く，750°C，1.88kN の場合は 5 倍速い。それぞれの CT 試験片についてき裂成長面近傍の破壊様式を観察した。この結果，650°C，5.59kN の短時間試験片には粒界クリープ損傷は認められず，粒内破壊であったが，5.22kN の長時間試験片には粒界析出物（炭化物とシグマ相）とマトリックスとの界面に形成されたキャビティが成長・合体した粒界クリープ損傷がみられ，粒界破壊であった。750°Cでは，さらに著しい粒界損傷がみられた。

3．3　SUS316鋼のクリープき裂成長速度とクリープ破壊様式との関連

図 3 の関係にさらに550°C及び800°Cの結果も加えて検討した。その結果，da/dt-C*関係は図 3 と同じ程度の約 5 倍のばらつきの幅で整理されたが，この関係には破壊様式の依存性がみられた。すなわち，550°Cや650°Cの高荷重条件でみられるくさび型き裂による粒界破壊の場合の da/dt はデータのばらつきの上限に，粒内破壊した場合の da/dt は下限に位置していた。そして，キャビティ型の粒界破壊をしている場合の da/dt は，粒内破壊の場合よりも速く，荷重条件によってはくさび型き裂による粒界破壊の場合と同程度の速さになっていた。

クリープき裂成長速度に差が現れる原因の一つとして破断延性の違いが考えられる。クリープ破断延性値はクリープ破壊様式の影響を受ける。本供試材の場合のクリープ破断絞り値は，くさび型き裂による粒界破壊で約20%，粒内破壊で70～80%，キャビティ型の粒界破壊で50～60%であった。図 4 は各 da/dt-C*関係から求められた C*＝1kJ/m² h に対応するクリープき裂成長速度 da/dt と，そのクリープき裂成長試験と同じ温度でクリープ破断試験をし，等しい時間で破断した丸棒試験片のクリープ破断絞りとの関係を示す。なお，図中には破壊様式を示し，W，T，C はそれぞれくさび型き裂による粒界破壊，粒内破壊，キャビティによる粒界破壊であったことを表す。

Nikbin らは，da/dt-C*関係が破断延性値に依存し，その関係は次式で表されると報告している[9]；

$$\frac{da}{dt} = \frac{8.45\times10^{-3}}{\varepsilon^{*}_{f}} C^{*0.85} \qquad (1)$$

ここで，da/dt は mm/h，C*は kJ/m²の単位を持ち，ε^{*}_{f}は クリープ破断延性である。式（1）で示される関係を図 4 に破線で示す。破線は W 及び T で示したデータ点の近くを通っているが，一部の C で示したデータ点は，破線からかなりはずれている。この結果から，くさび型き裂による粒

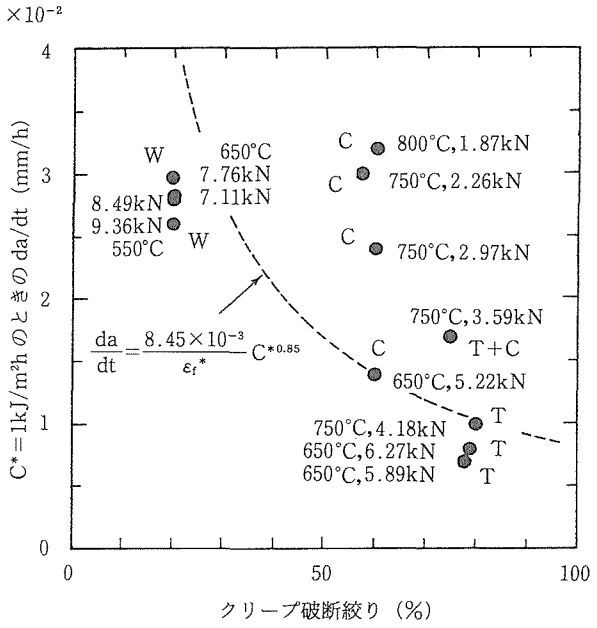


図4　C*＝1kJ/m²hでのクリープき裂成長速度da/dtとそのクリープき裂成長試験の破断時間と等しい破断時間でのクリープ破断絞りとの関係

界破壊の場合及び粒内破壊の場合のクリープき裂成長速度の相違は両破壊様式でのクリープ破断延性値の違いから説明できることがわかった。しかし，キャビティ型の粒界破壊の場合には高温・低荷重条件ほどき裂成長速度が速くなる傾向があり，この理由を破断延性値の低下からだけでは説明できない。

それぞれの破壊様式に対応する条件でクリープき裂成長試験を行い，その後試験を中断してCT試験片のき裂先端での破壊様式を観察した。その結果，くさび型き裂による粒界破壊及び粒内破壊に対する荷重条件の場合には，単一の主き裂のみが成長していたが，キャビティ型の粒界破壊の場合には主き裂先端で粒界損傷領域が観察された。このことから，主き裂先端に粒界損傷領域が形成される条件では，式（1）中のクリープ破断延性値による修正のみではクリープき裂成長速度の加速は説明できないことがわかった。このため，高温・長時間クリープき裂成長速度の評価に当たっては，き裂先端に形成されるキャビティの影響も考慮に入れた取り組みが必要であることが明らかとなった。

4　NCF800H合金のクリープ破壊機構に基づくクリープき裂成長挙動の評価

4．1　目　的

前項では，SUS316鋼のクリープき裂成長速度が，粒内破壊の場合に比べて，くさび型き裂による粒界破壊とキャビティ型の粒界破壊の場合に速くなることを明らかにした。そして，さらにき裂先端にキャビティが形成される場合については検討が必要であることを指摘した。そこで，本研究ではNCF800H合金を用いてさらにクリープき裂成長速度とクリープ破壊機構との関連性について検討した。

4．2　NCF800H合金のクリープ破壊機構

図5は，NCF800H合金の丸棒試験片によるクリープ試験から得られた応力と破断時間との関係を示す。また，図中のプロットの添え字はそれぞれの条件での破壊様式を示す。本供試材は873Kで硬化の速度が著しく，923K，973Kと温度が上昇するにつれて硬さの上昇する速度は遅くなっている。この硬さの上昇はγ'相の析出によるよるものと考えられる。873Kでのくさび型き裂による粒界破壊は，γ'相の析出によるマトリックスの著しい硬化に対し，粒界強度が相対的に低いために生じたと考えられる。これに対して，923K，973K，1023Kではγ'相の析出が遅く，短時間側では粒内強度が低いために粒内破壊したと考えられる。一方，高温長時間側では，粒界炭化物が粗大化し，その界面にキャビティが形成・成長して，キャビティ型の粒界破壊になったと考えられる。

4．3　NCF800H合金のクリープき裂成長挙動

図6は，それぞれクリープ破壊機構が異なる条件で得られたクリープき裂長さ及び荷重線変位の時間変化を示す。クリープき裂の成長挙動はクリープ破壊機構によって異なった特徴を示している。くさび型粒界破壊に対応する条件の場合（○，873K，11.47kN），定常域でのき裂成長量は少なく，加速域で急速に最終破壊に至る。粒内破壊に対応する条件（□，973K，4.36kN）では，寿命に占める定常域の割合は短く，加速域が寿命の大半を占めている。また，荷重線変位量がき裂成長量に比べて大きい。

図7は，クリープき裂成長速度da/dtをC*値で評価した結果を示す。図の上に示す表は，各プロットの試験条件，破断時間，破壊機構を示す。なお，本供試材のクリープき裂成長挙動でも，き裂成長の初期にTail部[10]が観察された

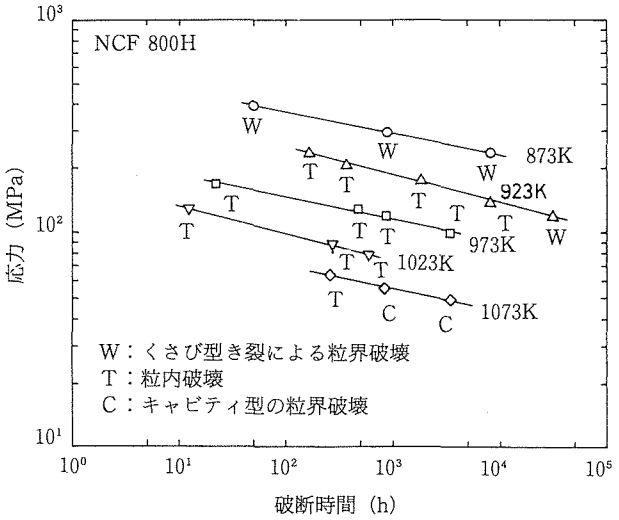


図5　NCF800H合金のクリープ破断曲線と破壊様式

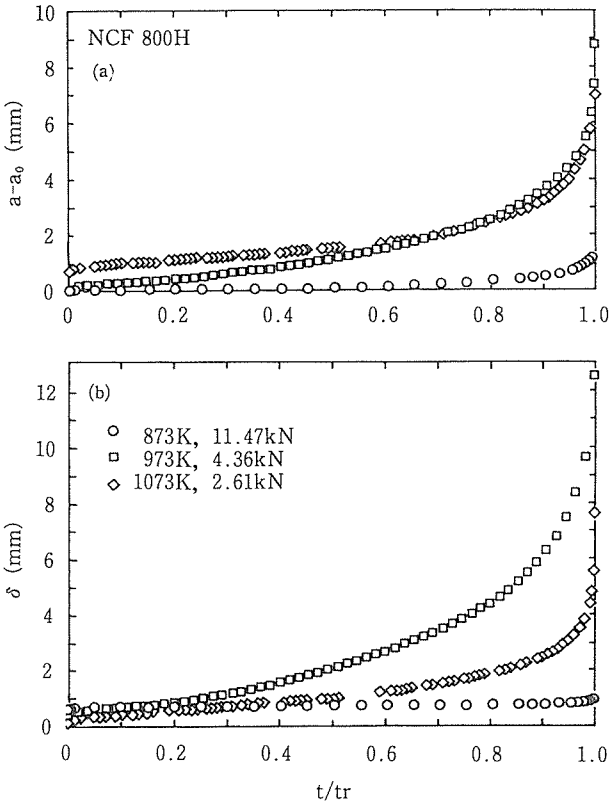


図6　NCF800H合金のクリープき裂成長試験結果，($a-a_0$)：クリープき裂長さ，δ：荷重線変位，tr：破断時間

が，図7では省略している。図7のda/dt-C*関係には約8倍の幅のばらつきがある。このクリープき裂成長速度の差はクリープ破壊様式の違いに起因しているようである。クリープ破壊様式の違いは破断延性の違いとなって現れる。このため，クリープき裂成長速度に及ぼすクリープ破壊メカニズムによる影響を破断延性から説明することが前節のSUS316鋼の場合に試みられた。そこで，本供試材についてもクリープき裂成長速度とクリープ破断延性との関連について検討した。図8は各da/dt-C*関係から求められたC*＝1kJ/m²hに対応するクリープき裂成長速度da/dtと，そのクリープき裂成長試験と等しい時間で破断した丸棒試験片のクリープ破断絞りとの関係を示す。図中の破線は式(1)から得られた。図から，NCF800H合金のクリープき裂成長速度がくさび型粒界破壊(W)＞キャビティ型粒界破壊(C)＞粒内破壊（T）の順になることは，da/dt-C*関係が式（1）のような形で破断延性に依存しているとすれば，おおよそ説明できることがわかった。しかし，キャビティ型粒界破壊の場合には，SUS316鋼の場合と同じように（図4），高温・低応力側（長時間側）でき裂成長速度が破線で示した予測値よりも速くなっている。主き裂先端を観察した結果，キャビティ型粒界破壊の場合にはSUS316鋼でみられたと同じようにき裂先端の広い領域で粒界クリープ損傷が認められた。

	温度（K）	荷重（kN）	破断時間（h）	破壊様式
●	873	13.69	172	くさび型き裂による粒界破壊
○		11.47	476	くさび型き裂による粒界破壊
▲	923	11.71	148	粒内破壊
△		8.98	858	粒内破壊
■	973	7.62	217	粒内破壊
□		4.36	1321	粒内破壊
◆	1073	3.11	1050	キャビティ型粒界破壊
◇		2.61	2404	キャビティ型粒界破壊

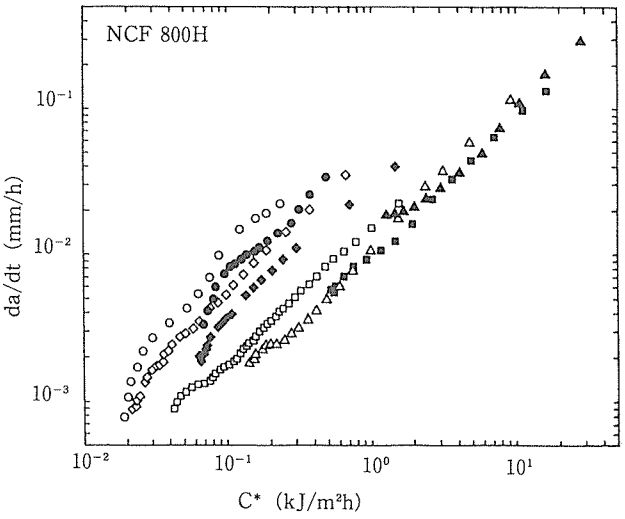


図7　NCF800H合金のクリープき裂成長速度da/dtとC*値との関係

4．4　き裂先端にクリープ損傷を伴う場合のクリープき裂成長挙動評価

き裂先端に存在する粒界キャビティの成長・合体によってき裂が成長するモデルをRiedelは提唱している[11]。その提案では，図9に示すようにき裂先端の粒界に一様な間隔λでキャビティが発生し，ひずみ支配の条件で成長する場合のクリープき裂成長速度が導出されている。

$$\frac{da}{dt}=\frac{\pi\tilde{\sigma}_e^{\,n}\,(A\lambda)^{\frac{1}{n+1}}}{0.4(Nd)(\tilde{\sigma}_e/\tilde{\sigma}_l)\sin(\pi d)}\left(\frac{C^*}{I_n}\right)^{\alpha}\left[\left(\frac{a-a_0}{\lambda}\right)^{\frac{1}{n+1}}-\frac{\Gamma(\alpha)}{\Gamma(2-\alpha)\Gamma(2\alpha-1)}\right]$$

$$\alpha=\frac{n}{n+1} \qquad (2)$$

ここで，dは粒界ファセット長さ，$\tilde{\sigma}_e$及び$\tilde{\sigma}_l$はそれぞれ規格

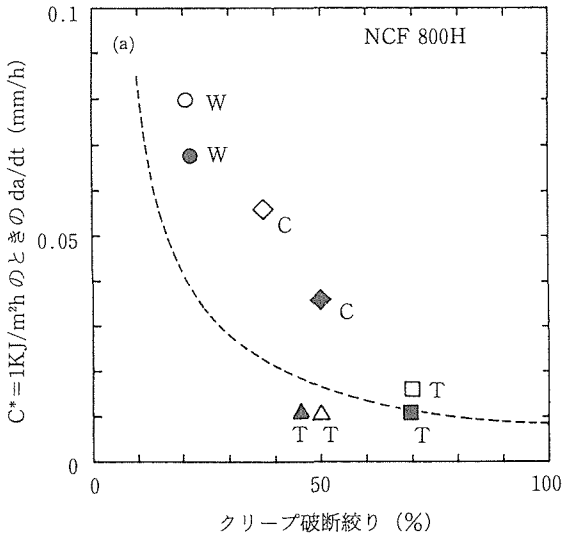


図8　C*＝1kJ/m²hでのクリープき裂成長速度da/dtとそのクリープき裂成長試験の破断時間と等しい破断時間でのクリープ破断絞りとの関係

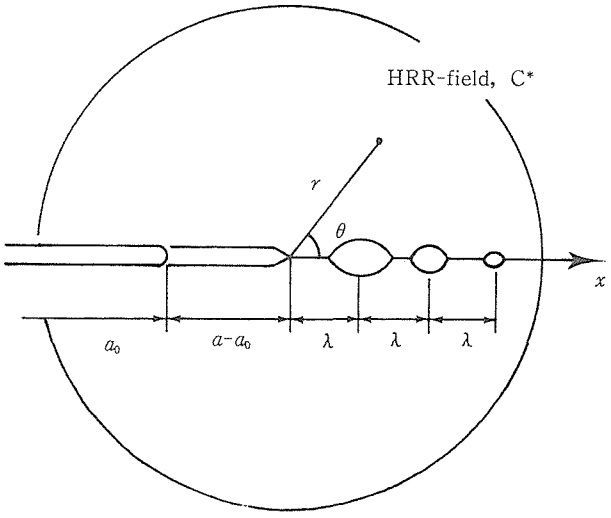


図9　粒界キャビティ形成によるクリープき裂成長のモデル

化された相当応力及び最大主応力，In はnの無次元関数である。

図10は，NCF800H 合金の1073K の場合と SUS316鋼の1023K の場合について，λ/d を変化させた時のクリープき裂成長速度 da/dt の計算結果を示す。両材料とも実測値と計算結果とは1ファセットにキャビティが10個から20個生成するとしたときに一致している。これは観察結果とおおよそ一致するが，実際には析出物の界面に多くのキャビティが形成されるため，キャビティの分布は一様ではない。また，長時間試験条件ほどき裂成長速度が速くなることは，キャビティ間隔 λ が長時間になるほど狭くなるとすれば，このモデルから説明できる。しかし，実際の観察結果では，

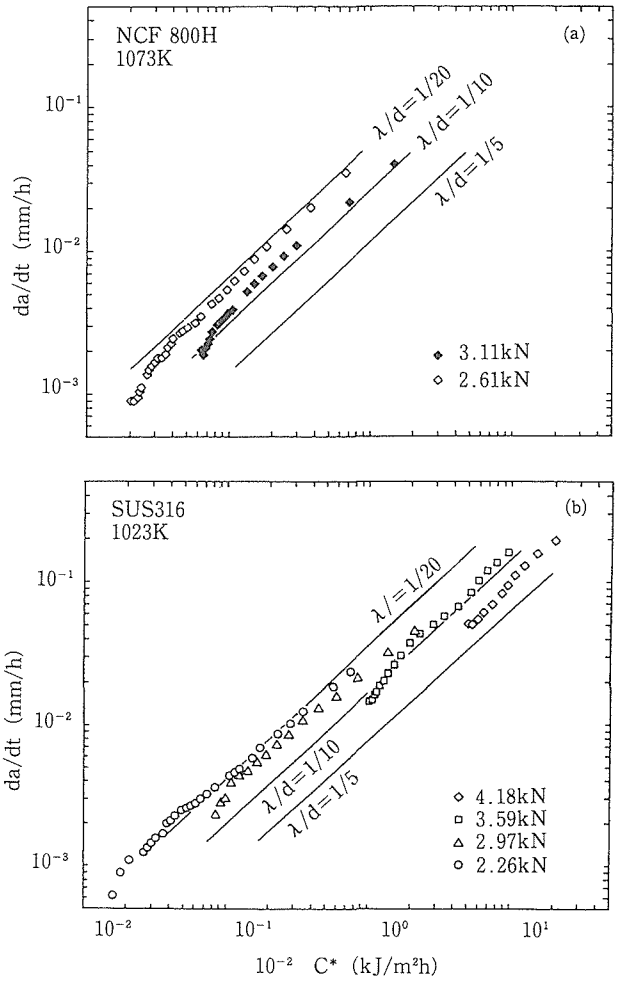


図10　粒界キャビティ形成モデルから予測されたクリープき裂成長速度da/dtと実測値との比較

長時間試験条件ほど λ が小さくなるだけでなく，損傷の分布範囲も広くなっており，実用上からも重要なキャビティ型粒界破壊条件でのき裂成長に関してはさらに検討が必要であると考えられる。

5　クリープ疲労下のき裂発生・成長の評価

5．1　目　的

多結晶金属材料についてクリープ疲労複合荷重試験を実施した場合に，破断までに蓄積されるクリープ損傷量と疲労損傷量との関係は粒界キャビティが形成される荷重条件で最も厳しくなることを指摘してきた[1]。破壊はき裂の発生，成長の過程を経て起こる。このため，粒界き裂生成の状況などを調べ，破壊寿命に対するクリープ及び疲労の係わりを調べることは，クリープ疲労下の損傷評価を高度化する上で重要である。そこで，本研究では疲労荷重が加わるとクリープ破断寿命が著しく低下し，厳しいクリープ疲労相互作用を示す NCF800H 合金[12]を使って検討した。さらに，クリープ疲労下の寿命のクライテリオンについて，クリー

プ損傷量を時間則で評価した場合と延性消耗で評価した場合について比較・検討した。

5．2　NCF800H 合金のクリープ疲労損傷評価

NCF800H 合金について750°Cでクリープ疲労複合荷重試験を実施した。破壊までに蓄積されたクリープ損傷量 ϕ_c 及び疲労損傷量 ϕ_f を評価した結果，両損傷量の関係は次式で表示された；

$$\phi_c+5.1(\phi_c\cdot\phi_f)^{0.5}+\phi_f=1 \qquad (3)$$

そこで，この結果を基に ϕ_c と ϕ_f との比が同じ割合で蓄積される条件でクリープ疲労複合荷重試験を行い，試験途中で中断して，金属組織及び粒界損傷の観察を行った。中断した試験片の組織を観察した結果，本供試材の組織変化は次のようであった。すなわち，試験開始直後は粒界に塊状の析出物，粒内に細かな析出物が認められたが，時間の経過に従って粒界近傍では細かな析出物が消失し，その後さらに粒界無析出帯の幅が広がっていった。粒界損傷は試験開始直後はみられないが，時間の経過に従って粒界析出物に沿って，また粒界無析出帯と細かな析出物がみられるマトリックスとの境界にき裂が形成され，それが成長・合体して割れになっていた。

本研究では粒界損傷の評価指標として A パラメーター[13]を使用した。図11はクリープ及びクリープ疲労複合荷重試験（疲労荷重繰返し数 N＝3 及び 8 の 2 条件）の中断試験片から得られた粒界損傷の程度を示す。横軸はクリープ試験の破断時間 t_R で基準化してある。A パラメーターの値は時間の経過に従って増加しているが，疲労荷重が加わるほど A 値の増加は加速してくる。破壊時の A 値はクリープの場合が最も大きく（A_C），疲労繰返し数 N が増えるほど小さくなっている（A_{CF}）。これは，N 値が大きくなるに従って疲労損傷の寄与が大きくなり，破壊への表面疲労き裂成長の関与が大きくなるためである。

この研究から得られた粒界損傷評価結果を使用して等損傷線図の作成を試みた(図12)。図中のプロットはクリープ疲労複合荷重試験の中断までに蓄積されたクリープ損傷量 ϕ_c と疲労損傷量 ϕ_f から求められたものである。プロットに添えた数字はそれぞれの A 値をクリープの A 値(Ac)で割った値である。図中の曲線は A/Ac の値が等しい ϕ_c-ϕ_f 関係を示している。この等 A パラメーター線図（等粒界損傷線図）を用いることにより，クリープ疲労損傷材から A 値が計測でき，クリープと疲労との負荷条件がわかれば，余寿命を評価することが可能になると考えられる。

5．3　クリープ疲労寿命のクライテリオン

クリープ疲労荷重下で破壊までに蓄積されるクリープ損傷量と疲労損傷量との関係はクリープ損傷様式に依存することを明らかにしてきた[1]。この場合，クリープ損傷量は一般に良く使用されている時間則で評価したが，最近延性消耗で評価すべきとの研究も多い[14]。そこで，両評価法を用いて得られるクリープ疲労寿命のクライテリオンについて比較・検討を行った。両評価法から得られるクリープ損傷量と疲労損傷量との関係は次式のように表示された。すなわち，クリープ損傷量を時間則で評価した場合には，

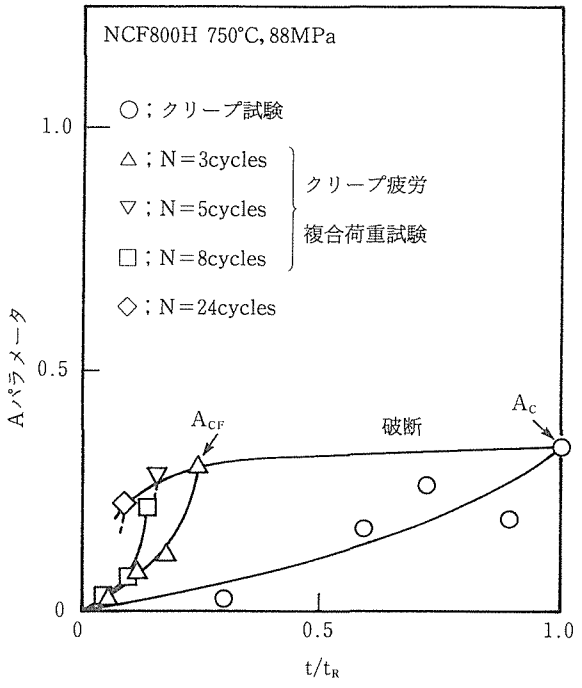


図11　A パラメータと t/t_R との関係
t；時間，t_R；クリープ試験の破断時間

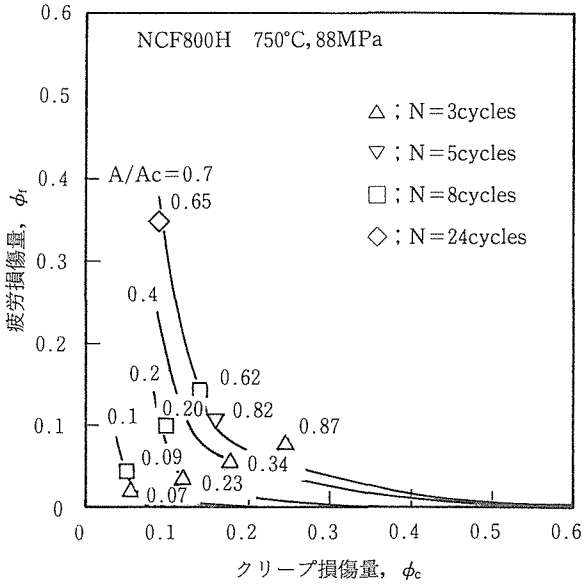


図12　クリープ疲労下の等粒界損傷線図

$$(\phi_{ct}-\phi_{cto})+\alpha\ \{(\phi_{ct}-\phi_{cto})(\phi_f-\phi_{fo})\}^{0.5}+(\phi_f-\phi_{fo})=1 \quad (4)$$

クリープ損傷量を延性消耗で評価した場合には，

$$k(\phi_{cs}-\phi_{cso})+\beta\ \{k(\phi_{cs}-\phi_{cso})(\phi_f-\phi_{fo})\}^{0.5}+(\phi_f-\phi_{fo})=1 \quad (5)$$

ここで，ϕ_{cto}，ϕ_{fo}，α，β，kはそれぞれの評価法から得られた関係を最適に表現するよう曲線を当てはめたときの係数である。各係数の値を表2及び表3に示す。クリープ損傷量をいずれの方法で評価しても寿命のクライテリオンはクリープ損傷様式に依存して違った関係を示すことがわかった。粒界キャビティやき裂が生じにくい条件での寿命のクライテリオンは，クリープ損傷量を時間則で評価した場合に疲労による繰返し硬化または軟化によって係数の材料依存性がみられたが，延性消耗で評価した場合にはそのような材料の疲労特性依存性はみられない。クリープ疲労寿命予測に関して両評価法の優位性を検討したが，延性消耗による方法に特に優位な点は認められず，むしろ破断延性データの入手困難性を考慮すれば，クリープ損傷量を時間則で評価し，クリープ損傷様式に依存した寿命のクライテリオンを使用した方が有効であると考えられる。

6 結　言

クリープき裂成長挙動及びクリープ疲労下の寿命評価の高度化のために，き裂の発生及び成長をミクロな視点から検討した。

(1) クリープき裂成長挙動については，クリープき裂が主き裂からのみの成長によって生ずるくさび型き裂による粒界破壊及び粒内破壊の場合には，それぞれの破壊様式に対応したクリープ破断延性値の違いからクリープき裂成長速度の違いを説明することができた。一方，キャビティ型粒界破壊する場合には，主き裂先端に広がる粒界損傷を考

表2　式(4)の係数 ϕ_{cto}，ϕ_{fo}，αの値

材　料	クリープ損傷様式								
	くさび型粒界き裂			粒界損傷が認められない			キャビティ形成		
	ϕ_{cto}	ϕ_{fo}	α	ϕ_{cto}	ϕ_{fo}	α	ϕ_{cto}	ϕ_{fo}	α
1Cr-Mo-V				−0.5	−0.2	−0.76			
2.25Cr-1Mo				0.3	−0.1	−0.76			
304SS				0.5～1	−0.2	−0.75	0	0	0
316SS	0	0	2.7	0.3～1	0～0.3	−0.82	0	0	0
321SS (細粒)				0.5	−0.1	−0.76	0	0	0
321SS (粗粒)	0	0	2.5	−0.5	−0.3	−0.75			
NCF800H	0	0	5.1	−0.3	0	−0.85			

表3　式(5)の係数 ϕ_{cso}，ϕ_{fo}，β，kの値

材　料	クリープ損傷様式											
	くさび型粒界き裂				粒界損傷が認められない				キャビティ形成			
	ϕ_{cso}	ϕ_{fo}	β	k	ϕ_{cso}	ϕ_{fo}	β	k	ϕ_{cso}	ϕ_{fo}	β	k
1Cr-Mo-V					−0.6	−0.2	−0.81	1				
2.25Cr-1Mo					−0.5	−0.1	−0.80	1				
304SS					−0.5	−0.2	−0.85	1	0	0	0	2
316SS	0	0	8	1	−0.7～−0.3	0～0.3	−0.89	1	0	−0.1	0	1.8
321SS (細粒)					−0.6	−0.1	−0.89	1	0	0	0	2.5
321SS (粗粒)	0	0	6.4	1	−0.7	−0.3	−0.81	1				
NCF800H	0	0	5.9	1	−0.7	0	−0.92	1				

慮することが必要で，き裂先端に形成されるキャビティの成長・合体によるき裂成長モデルを使ってクリープき裂成長速度を説明できることがわかった。今後はさらに，予測精度を向上させるよう，より実際のき裂先端での粒界損傷に近いモデルについて，実用上からも重要なキャビティ型粒界破壊条件でのき裂成長の検討を進めることが必要であると考えられる。

(2) クリープ疲労に関しては，粒界き裂の発生・成長をAパラメーター法を用いて計測・評価し，等粒界損傷線図を作成した。これを用いることにより，粒界損傷量を計測して，クリープ疲労下の余寿命を予測できることを指摘した。また，クリープ疲労下の寿命のクライテリオンについてクリープ損傷量を時間則で評価した場合と延性消耗で評価した場合と比較した結果，時間則で評価することで十分な寿命予測ができることを示した。

参 考 文 献

1) 八木晃一，田淵正明，横川賢二，金丸　修，久保　清，大場敏夫，鈴木房幸：金属材料技術研究所研究報告集14(1993)，369.
2) 園家啓嗣，富沢幸雄：鉄と鋼，77 (1991)，699.
3) 八木晃一，久保　清，金丸　修，大場敏夫，田淵正明，金子隆一，鈴木房幸，梅澤　修，田中千秋：金属材料技術研究所研究報告集11，(1990)，383.
4) Orr, J.：ALLOY 800, ed. by W.Betteridge et al., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, (1978), 25.
5) 八木晃一，田中千秋，久保　清：材料試験技術，30(1985)，53.
6) Johnson, H. H.: Materials Research and Standards, 5 (1965), 442.
7) 大場敏夫，八木晃一，田中千秋，久保　清：材料，36 (1987)，117.
8) Sadananda, K. and Shahinian, P.：Eng. Fract. Mech., 15 (1981), 327.
9) Nikbin, K. M., Smith, D. J. and Webster, G.A.: Trans. ASME, J. Eng. Mat. Tech., 110 (1979), 369.
10) Yokobori, A. T. and Yokobori, T.: Eng. Fract. Mech., 29 (1986), 186.
11) Riedel, H.: Fracture at high temperatures, Springer-Verlag, Berlin, (1987), 273.
12) Yagi, K., Kubo, K., Kanemaru, O., Tanaka, C. and Masuda, H.: Advanced in Fracture Research, ed. by K. Salama, et al., Pergamon Press, (1989), 1715.
13) 日本鉄鋼協会構造材料の信頼性評価技術部会：レプリカ法によるクリープ及びクリープ疲労損傷評価マニュアル，(1991).
14) Zamrik, S. Y.：Trans. ASME, J. Press. Vessel Tech., 112 (1990), 4.

研 究 発 表

(口　頭)

1) 316ステンレス鋼の長時間クリープき裂成長挙動，田淵正明，久保　清，八木晃一，日本材料学会・第6回破壊力学シンポジウム，3. 9.
2) 耐熱鋼のクリープ疲労相互作用のクリープ損傷に基づく評価，八木晃一，久保　清，金丸　修，日本鉄鋼協会，3. 10.
3) NCF800H のクリープ疲労損傷評価，久保　清，金丸　修，八木晃一，日本鉄鋼協会，4. 10.
4) 高温クリープき裂成長挙動評価の課題，八木晃一，田淵正明，第6回先端材料強度向上と評価シンポジウム(第39回材料強度と破壊国内総合シンポジウム)，6. 4.

(誌　上)

1) 316ステンレス鋼の長時間クリープき裂成長挙動，田淵正明，久保　清，八木晃一，材料，41(1992)，1255.
2) Evaluation of Creep-Fatigue Interaction Based on Creep Damage Mode, Yagi, K. and Kubo, K., "Low Cycle Fatigue and Elasto-Plastic Behaviour of Materials", ed. by K. -T. Rie, Elsevier Applied Science, (1992), p. 242-247.
3) SUS321鋼のクリープ損傷様式とクリープ疲労相互作用との関連，久保　清，金丸　修，八木晃一，材料，42 (1993), 1.
4) NCF800H 合金のクリープ破壊機構に基づくクリープき裂成長挙動の評価，田淵正明，久保 清，八木晃一，鉄と鋼，79(1993)，732.
5) Long-term Creep-fatigue Life Prediction, Yagi, K. and Kubo, K., "Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials", ed. by Hosoi, Y., et al., The Japan Institute of Metals, (1993), p. 489-496.

損傷量実時間測定による不規則荷重環境下における疲労き裂伝ぱ特性評価の研究

基盤研究
環境性能研究部
太田昭彦，鈴木直之，前田芳夫
平成３年度～平成５年度

要　約

構造物が実際に使用されている状態の荷重は，時間に伴って不規則に変動するランダム荷重である。しかし，疲労き裂伝ぱ特性を求めるために行う試験は多くの場合一定振幅の作用応力を加えて実施される。そのため，一定振幅試験で得られたき裂伝ぱ特性とランダム荷重を作用させて得られる特性の間の関連を明らかにする必要がある。

なお，構造物の多くは溶接によって作成されており，疲労破壊を生ずる場合は溶接部で生ずる。これは溶接部に高い引張の残留応力が存在しそれが平均応力として作用し，疲労き裂閉口が起こらないような条件を形成して，疲労き裂伝ぱ速度を速くするためである。

そこで，本研究では，溶接構造物と同様に疲労き裂閉口現象が起こらない条件で得られる不規則荷重下の疲労き裂伝ぱ特性を対象として調べる。

引張り残留応力が存在しない母材を用いる場合，一般には疲労き裂閉口現象が介在する。そこで，これを阻止するため，試験片に与える荷重繰返しの最大値を一定に保ち，疲労き裂の成長につれて最小荷重を変動させる最大荷重保持疲労き裂伝ぱ試験を行った。

そして，最大荷重を一定に保つ疲労き裂伝ぱ試験を行った場合，応力比の異なる条件の疲労き裂伝ぱ特性は一致すること，レーリー分布に従う頻度分布の荷重範囲をブロック状にして一定値に保たれる最大荷重からぶら下がるようにした不規則荷重を与えた疲労き裂伝ぱ試験を実施した場合も実時間で計測した各要素応力拡大係数範囲によって伝ぱするき裂増分は，定振幅試験時に測定される値と一致することを確認した。なお，不規則荷重を与えた場合も，疲労き裂が伝ぱする下限の応力拡大係数範囲が，一定振幅試験時に得られる値と一致することも確認した。

また，縦弾性係数が異なるアルミニュウム合金，チタン合金，オーステナイトステンレス鋼，フェライト鋼の最大荷重保持疲労き裂伝ぱ試験により疲労き裂閉口現象を阻止して得られた疲労き裂伝ぱ特性は，応力拡大係数範囲で整理した場合は３倍ほど異なったものの，応力拡大係範囲を縦弾性係数で除した値であるひずみ拡大係数範囲で整理すると，全ての疲労き裂伝ぱ速度が統合されることを明らかにした。これは，疲労き裂閉口が介在しない基本疲労き裂伝ぱ特性は，き裂先端近傍に形成される弾性ひずみ分布によって支配されていることを示すものである。

１　緒　　言

母材の疲労き裂伝ぱ特性は，一定振幅試験によって求めると，図１に示すように応力比（$R=\sigma_{min}/\sigma_{max}$）の増加につれて劣化する[1]。また，応力拡大係数の変動にともない，図２に示すように定常状態の疲労き裂伝ぱ速度より減速したり加速したりする[2]。これらは，疲労き裂先端近傍に生成する微小な塑性変形帯等が，正の荷重下であってもき裂が口を開かず，き裂先端に損傷が起こらない状況を形成する疲労き裂閉口と云う現象によって生ずることが示された[3]。しかし，荷重が不規則に変動する場合の疲労き裂閉口現象は複雑であって，疲労き裂伝ぱ速度を精度良く推測することは困難である。

一方，溶接継手の疲労き裂伝ぱ特性を定振幅試験によって調べると，図３に示すように試験部位（溶接金属，熱影響部），応力比等によらず同一となることが示された[4]。そして，この単一の疲労き裂伝ぱ特性が得られる原因は，溶接引張残留応力が疲労き裂閉口現象を生じ無くすることにあることも示された[5]。溶接継手の疲労き裂伝ぱ特性は，応力比が高い極限の条件である $R=1$ に対応するものであって，これ以上大きな伝ぱ速度は存在しない。このような条件の疲労き裂伝ぱ特性を，基本疲労き裂伝ぱ特性と称する。

そして，母材の場合でも，疲労き裂閉口現象を阻止するように最大荷重を一定に保ったまま最小荷重を漸増させる

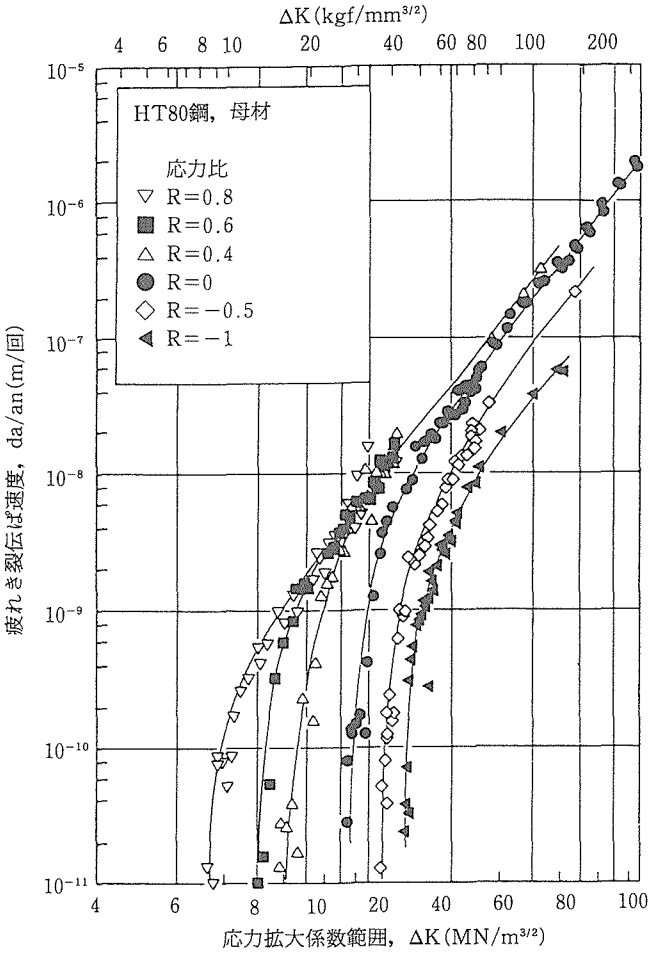


図1　母材の疲労き裂伝ぱ特性に及ぼす応力比の影響

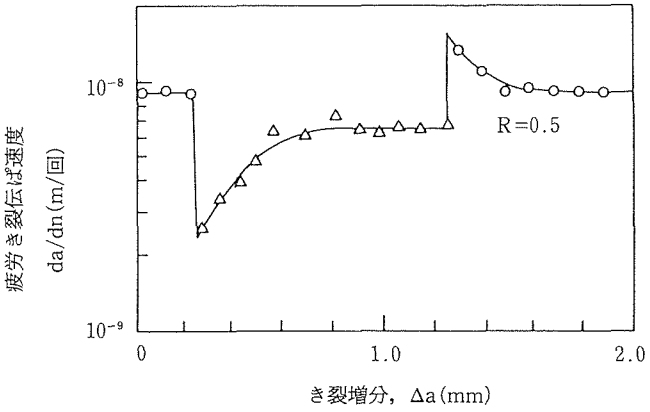


図2　振幅急変後の母材に現れる疲労き裂伝ぱ速度の変化

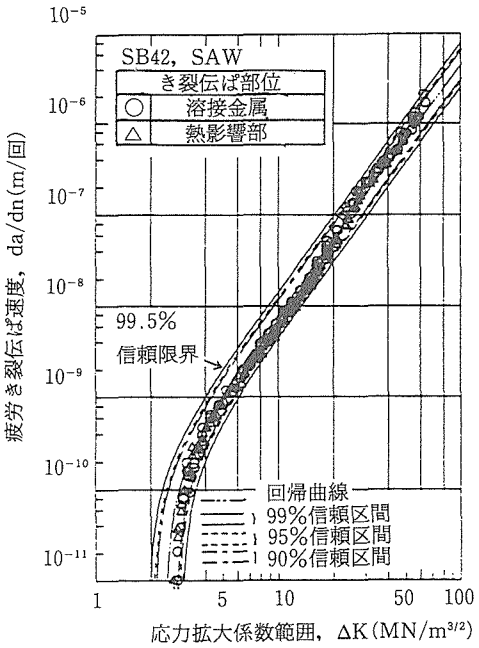
試験法を採用すれば，定常状態の疲労き裂伝ぱ特性は溶接継手と同一の，基本疲労き裂伝ぱ特性が得られることが示された[6]。

そこで，本報では疲労き裂閉口現象を阻止する条件で，荷重が変動する場合の疲労き裂伝ぱ特性を実時間で損傷量を測定することによって調べることとした。なお，鋼以外の材料であるアルミニュウム合金，チタン合金についても疲労き裂閉口現象を阻止して母材の疲労き裂伝ぱ特性を調べた。

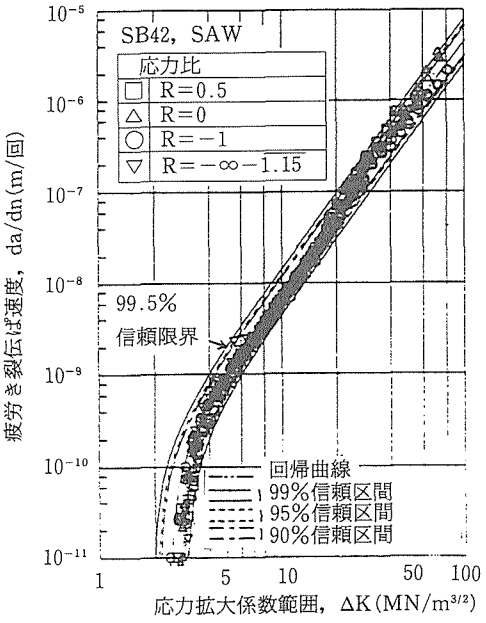
2　振幅急変後のき裂伝ぱ特性

2．1　はじめに

変動荷重の最も単純な例である二段ステップ応力下の疲労き裂伝ぱ速度を，引張残留応力場で疲労き裂閉口現象が生じないようにして調べた。引張残留応力の導入のために



(a)試験部位の影響



(b)応力比の影響

図3　溶接継手の疲労き裂伝ぱ特性　(a)試験部位の影響，(b)応力比の影響

は，平板の中央部のみを電気ヒーターで加熱し，他の部分を水冷することで生ずる熱応力による塑性変形を利用した。

2．2　実験方法

供試材料は9Cr-2Mo 鋼で，降伏強度は443MPa，引張強度は617MPa である。

疲労き裂が伝ぱする部位に引張残留応力を導入するため，図4に示すように試験片中央の60mm のみを780°Cに加熱することによって熱応力が降伏強度を超えるような熱処理を実施した。具体的には，図5に示すように試験片中央にカンタル線コイルを電気絶縁を目的とする板硝子を介して押し付けた。一方，コイルに接するような位置に水冷ジャケットを固定した。そして，水冷ジャケットに水を流して加熱部以外の温度が上昇することを防いだ。

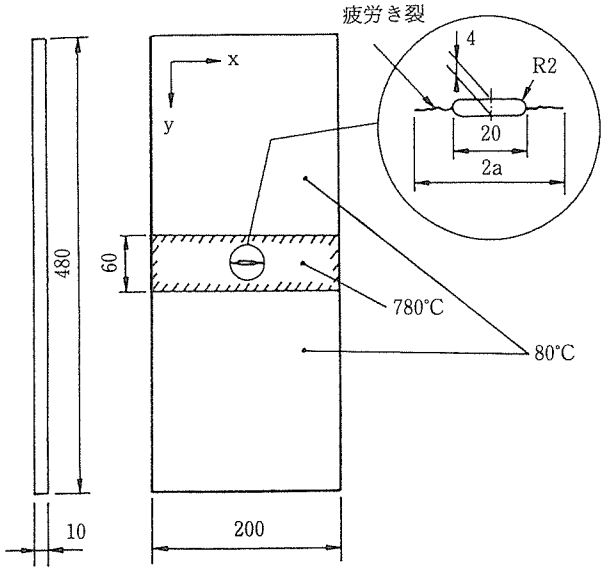


図4　残留応力を導入するための試験片温度分布

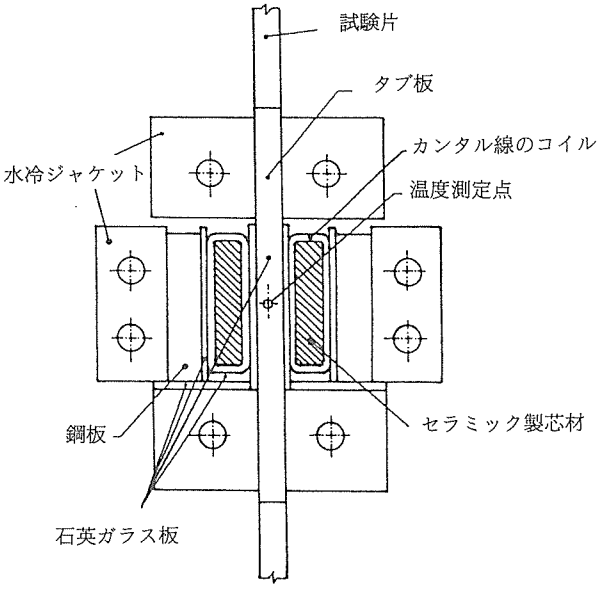


図5　温度分布を与えるための熱処理装置

上記の熱処理によって導入された残留応力の測定は，ひずみゲージを貼った試験片を，切断することによって解放されるひずみ値を読み取ることによって行った。

疲労き裂伝ぱ試験片は，板幅200mm，板厚10mm，長さ480mm の中央き裂形とした。そして，荷重容量400kN のサーボ油圧式の試験機で，適当な繰返し回数毎に応力振幅を0にし，き裂長さ a を0.01mm の精度で測定した。

試験速度は1－35Hz，応力比は一定振幅試験の場合0と0.5，二段ステップ試験の場合0.5とした。試験環境は，室温大気中とした。

応力拡大係数の算定は，次式を用いて行った。

$$K=P\sqrt{a}\,\{1.77+0.227(2a/W)-0.51(2a/W)^2+2.7(2a/W)^3\}/BW$$

ここで，P は荷重，W は板幅，B は板厚である。

二段ステップ試験は，大応力拡大係数 ΔK_Hを5.2MN/m$^{3/2}$，小応力拡大係数範囲 ΔK_Lを4.0MN/m$^{3/2}$とし，各々の繰返し回数は2.5x10^{5}回及び5x10^{5}回とした。

疲労き裂閉口現象の観察には，試験片中央の切欠孔をまたいで取り付けた伸び計と荷重の関係に，除荷弾性コンプライアンス法[7]を適用した。この方法では，両者の関係の垂線部分で疲労き裂が開口していることを示す。

2．3　実験結果と検討

実測された残留応力分布は，板幅中央付近で約100MPa，板幅で約－350MPa であった。

このような残留応力を有する試験片で得られる疲労き裂伝ぱ特性が，溶接継手のそれと一致し，疲労き裂閉口現象が介在していないことを確認したのが図6である。応力比が0と0.5の特性が一致し，曲線で示した溶接継手の特性と同一であることが分かる。

二段ステップ試験の結果を図7に示す。図2に示したように母材で現れる遷移現象は，引張残留応力の存在する本試験片では現れず，振幅急変直後であっても定振幅試験で得られる速度と一致することが分かる。なお，図中に示した番号は，疲労き裂閉口現象を観察した点を表している。

すなわち，図8の記録線の番号と対応している。これらの線は何れも垂線となっており，疲労き裂閉口が生じていないことを明らかにしている。

2．4　小　括

特殊な温度分布を与える熱処理によって，疲労き裂が伝ぱする領域に引張残留応力を導入した試験片を用い，二段ステップ試験を行った。そして，残留応力の存在しない母材試験片で現れる遷移現象が消失することを示した。従って，疲労き裂閉口現象が介在しない場合，疲労き裂伝ぱ速度は応力比，応力変動にかかわらず単一の特性を示すことを明らかにした。

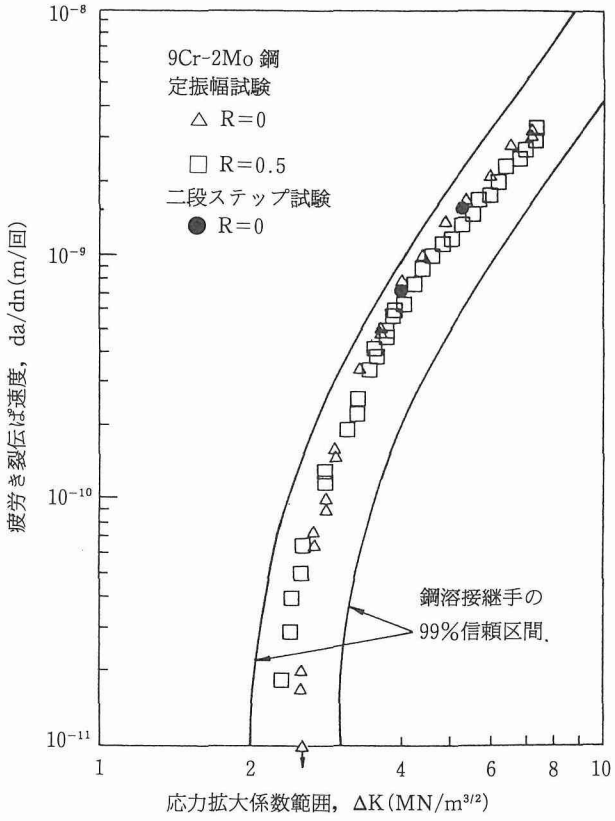


図6　引張残留応力を与えた母材試験片の疲労き裂伝ぱ特性

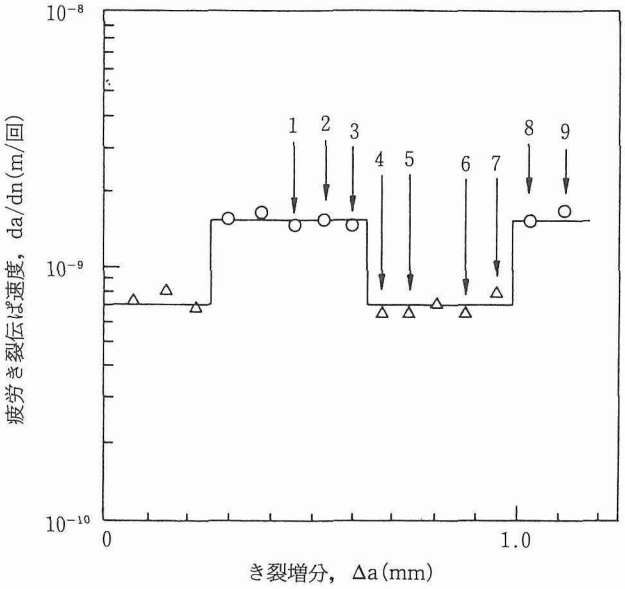


図7　引張残留応力を与えた母材試験片の二段ステップ試験時の疲労き裂伝ぱ速度の変化

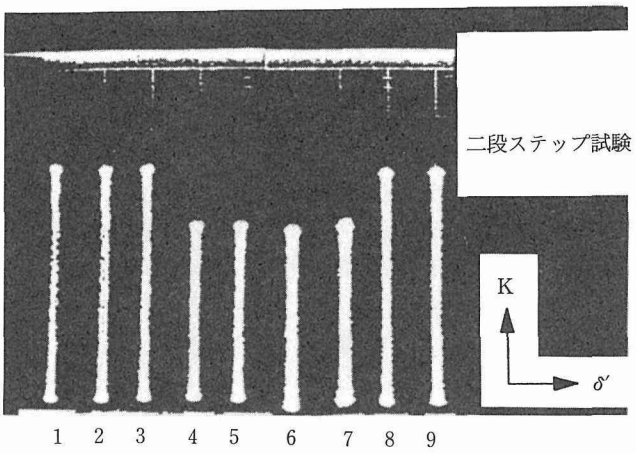


図8　引張残留応力を与えた母材試験片の疲労き裂開閉口挙動

3　不規則荷重下の溶接継手のき裂伝ぱ特性

3．1　はじめに

不規則荷重として最も頻繁に現れる頻度分布であるレーリー分布[8]を，疲労き裂閉口現象が介在しない溶接継手試験片に与え，定振幅試験によって得られる疲労き裂伝ぱ特性と比較し，2章で示したと同様に単一の伝ぱ特性を示すことを明らかにする。

3．2　実験方法

供試材は，溶接構造用鋼材であるHT80である。この材料の降伏強度は784MPa，引張強度は824MPaである。疲労試験片寸法は2章と同一であるが，疲労き裂が横突合せ継手の溶接金属中を伝ぱするようにした。溶接はサブマージ溶接法を用い，溶接入熱を2.1-4.5MJ/mとして施工した。

レーリー分布は，図9に示す様に記号を表すと，無次元化した確立密度分布p'が次式で表される。

$$p' = 1.011\ X\ \exp(-x^2/2).$$

ここで，$0 \leqq X \leqq 3X = (\Delta\sigma - \Delta\sigma_{min})/\Delta\sigma_d$である。また，散布度sによって，(b) の様に分布形態が変化する。

実際に試験片に与える応力のパターンは，横軸の応力範囲を62に等分割し，その高さに相当する繰返し数を与えるようなブロックランダム試験波形とした。なお，各要素の応力範囲の出現順序は，乱数表にしたがって無作為に並べた。また，1ブロックでの総繰返し数を10^4回とした。

き裂伝ぱ試験の実施法は，2章に示したものと同一である。但し，応力振幅が時々刻々と変化するため，パーソナルコンピュータで，刻々の振幅を計測し等価応力拡大係数ΔK_{eq}を次式にしたがって計算し，この値と平均疲労き裂伝ぱ速度da/dnの関係を検討した。なお，疲労下限界値ΔK_{th}の値は，一定振幅試験と同一値とし，それ以下の応力拡大係数の繰返しは0として扱った。

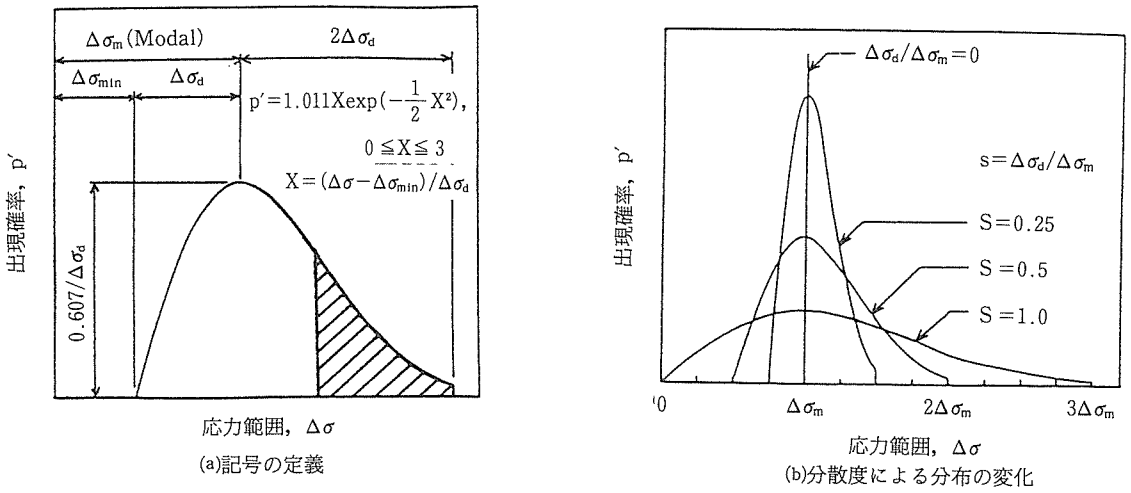


図9　レーリー分布　(a)記号の定義，(b)分散度による分布の変化

$$\Delta K_{eq} = \{\Sigma(\Delta K_i^{\,m} \cdot n_i)/\Sigma n_i\}^{1/m}.$$

ここで，$\Delta K_i \leqq \Delta K_{th}$ で $n_i = 0$ とした。

3．3　実験結果及び検討

不規則荷重波形を与えて求まった疲労き裂伝ぱ特性を図10に示す。何れの分散度の波形でも，同一特性が得られたことが分かる。また，曲線で示した定振幅試験結果の99%信頼区間に含まれることも明らかである。

疲労き裂閉口現象の観察では，図8と同様に全ての要素振幅で垂線の関係を示し，疲労き裂閉口現象が阻止されていることを示した。

従って，疲労き裂閉口が生じない溶接継手では，定振幅試験のデータから，容易に不規則荷重条件での平均疲労き裂伝ぱ速度を推測できることが分かる。

3．4　小　括

引張溶接残留応力場を不規則荷重条件下で疲労き裂が伝ぱする場合の特性を調べ，疲労き裂閉口現象が介在しない場合，不規則荷重の各要素振幅が一定振幅時と同一の作用をすることを明らかにした。

4　最大荷重一定不規則荷重下の母材のき裂伝ぱ特性

4．1　はじめに

本章では，母材を用いた場合に，疲労き裂閉口現象を阻止する方法として最大荷重を一定に保ち，最小応力を変動させる不規則荷重下の疲労き裂伝ぱ特性を検討する。

4．2　実験方法

供試材は，3章で用いたと同じHT80鋼である。但し，この章では残留引張応力のない母材を試験片とした。

試験片形状，き裂伝ぱ試験等もほぼ3章と同じである。

但し，作用荷重波形は図11に示すようなものを用いた。この場合，ΔP_{th} は疲労下限界値とき裂長さから求まる下限界荷重範囲である。

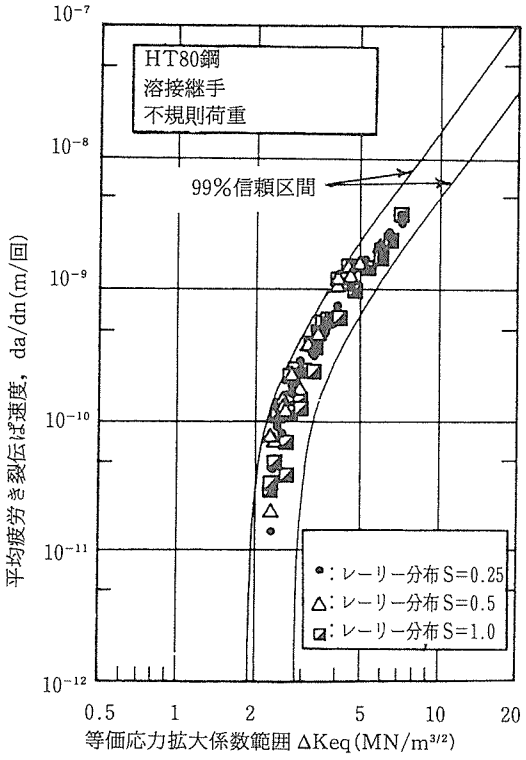


図10　溶接継手の不規則荷重下の疲労き裂伝ぱ特性

この章でも，不規則荷重波形としてレーリー分布を用い，ΔP を3章と同様に62に等分割した。そして，図12に示すようなブロックランダム荷重を試験片に与えた。この場合も，時々刻々変化する荷重範囲をパーソナルコンピュータで取り込み，ΔK_{eq} を算出した。また，疲労下限界値以下の繰返し作用波形を省略した図12(b)，(d)の様な加速試験も行った。

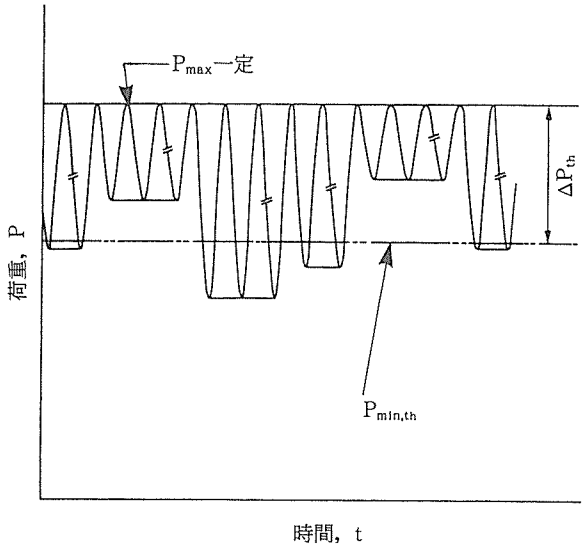


図11　最大荷重を一定に保つ不規則荷重試験の波形

4．3　実験結果及び検討

図13に結果を示す。最大荷重を保持することによって疲労き裂閉口を阻止した場合も，一定振幅試験の結果と一致することが確認された。

なお，図14の疲労き裂閉口現象の観察もき裂が常に開口していることを示している。

疲労下限界値以下を作用応力から省略した試験結果も省略しない結果と一致し，下限界以下の繰返しはやはりき裂伝ぱに何等寄与しないことも確認された。また，この結果は省略波形が，ΔK_{eq}がΔK_{th}に近いほど試験時間を短縮できることを示している。例えば，(b)と(d)の波形では，それぞれ(a)の27%と(c)の9.3%の試験時間で(a)と(c)と等しい結果が得られている。

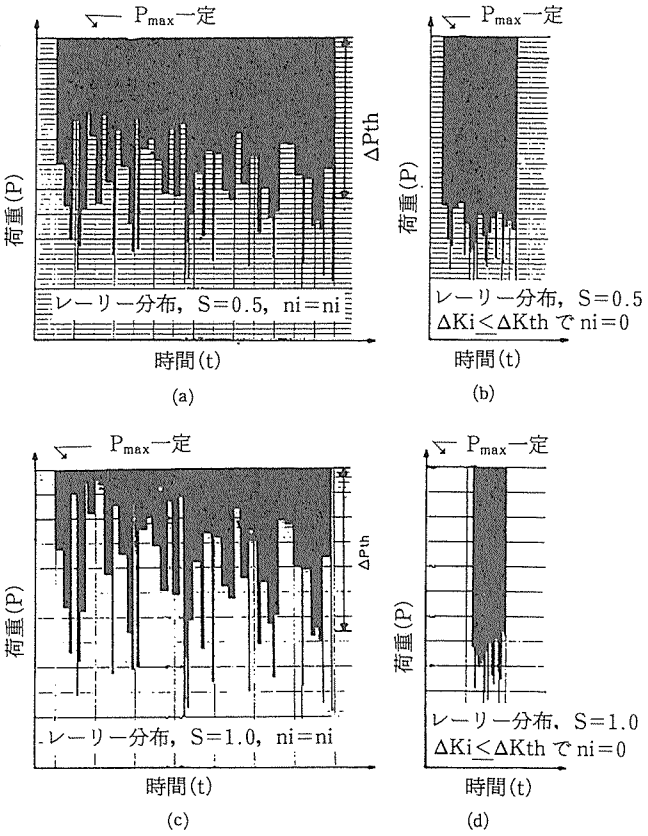
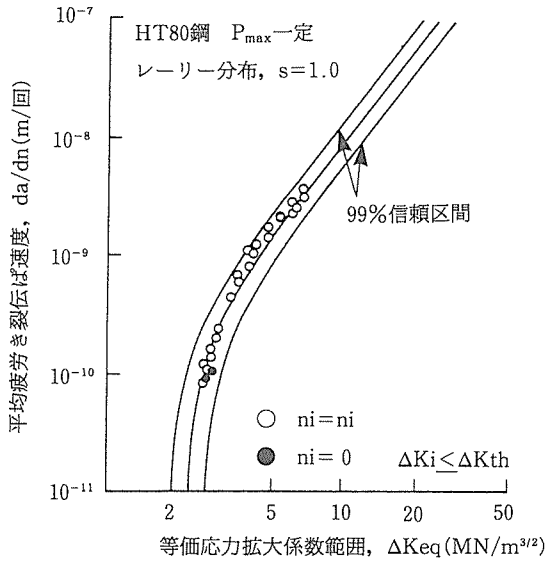


図12　試験片に実際に与えるブロック波形

4．4　小　括

最大荷重を一定に保つことによって，疲労き裂閉口現象を阻止したき裂伝ぱ試験を実施し，不規則荷重下の疲労き



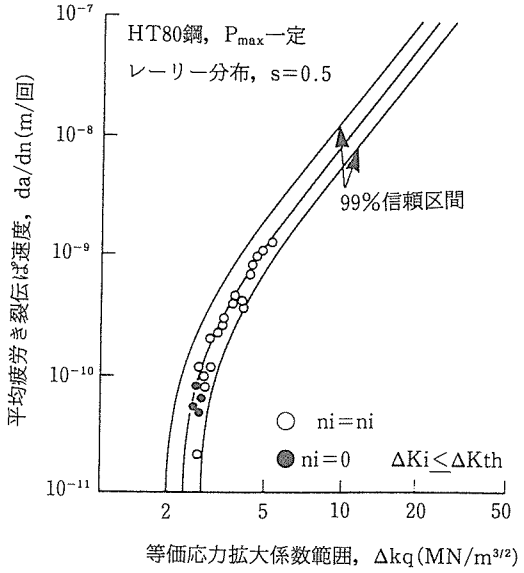


図13　最大荷重を一定に保った不規則荷重下の疲労き裂伝ぱ特性　(a)s＝1.0，(b)s＝0.5

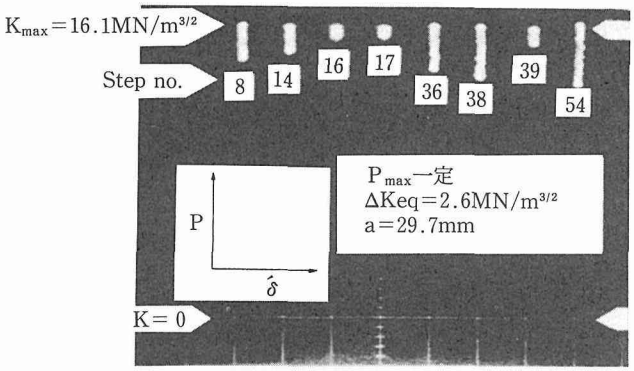


図14　最大荷重を一定に保った不規則荷重試験時のき裂開閉口挙動

裂伝ぱ速度が，一定振幅試験の各要素振幅と等価な働きをすることを明らかにした。また，最大荷重を一定に保つ試験では，疲労下限界値以下の繰返しを省略することによって加速試験も実地出来ることも示した。

5　各種材料母材の定振幅き裂伝ぱ特性

5．1　はじめに

これまで，疲労き裂閉口現象を阻止した不規則荷重下の鋼の疲労き裂伝ぱ特性について検討してきた。そこで，本章では，非鉄金属であるアルミニュウム合金，チタン合金の母材を用い，最大応力を一定に保つ定振幅試験を行い，材種の影響を検討する。

5．2　実験方法

供試材の機械的性質を**表**に示す。降伏強度は1,057-284 MPa，縦弾性係数は$7.33\times10^4-2.10\times10^5$と3倍ほど変化している。

試験片，試験法はこれまでと同一である。

5．3　実験結果及び検討

図15に応力拡大係数範囲と疲労き裂伝ぱ速度の関係を示す。図中黒印と白印は試験時の最大荷重を変化させた試験結果を示している。例えば，アルミニウム合金の三角印では最大荷重が100kN と50kN の2種の試験結果を示している。従って，白印と黒印は応力拡大係数範囲が同一でも応力比は異なっている。しかし，図から分かるように，両者はほぼ同一特性を示している。このことは，何れの試験結果も疲労き裂閉口現象が阻止され，有効応力拡大係数と作用応力拡大係数が一致していること，基本疲労き裂伝ぱ特性が得られたことを意味している。鋼については，引張残留応力の作用で応力比効果が消失し，疲労き裂閉口現象が消失したことが明らかとなった溶接継手の結果と一致したことで，図に示した特性は有効応力拡大係数範囲と作用応力拡大係数が一致していると見なし，単一の最大応力の試験結果のみを示した。

表　試験材の機械的性質

材　種	引張特性			縦弾性係数 (MPa)
	降伏強度 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸　び (%)	
A5083-0	167	314	36	7.33×10^4
Ti-6Al-4V	1057	1164		1.13×10^5
SUS304-HP	275	618	68	1.89×10^5
SB410	284	441	35	2.10×10^5

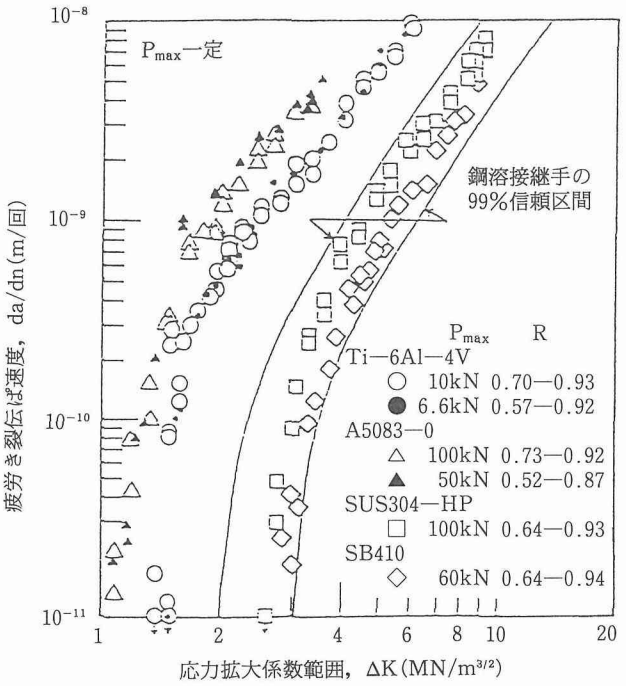


図15　縦弾性係数の異なる材料の疲労き裂伝ぱ速度と応力拡大係数範囲の関係

これらの特性は，左からアルミニュウム合金，チタン合金，オーステナイトステンレス鋼，フェライト鋼の順に列んでおり，表に示した縦弾性係数の順番と同一であって，その水平距離は縦弾性係数の比とほぼ等しい。

そこで，横軸を縦弾性係数で除したひずみ拡大係数範囲で整理しなおしてみた。**図16**がその結果である。全ての材料の基本疲労き裂伝ぱ特性が，ひずみ拡大係数範囲によって統一できることを示している。

これは，基本疲労伝ぱ特性がき裂先端のひずみ拡大係数範囲によって支配されていることを示している。

5．4　小　括

最大応力を一定に保ち，疲労き裂閉口現象を阻止して得た基本疲労き裂伝ぱ特性は，結晶構造，降伏強度等に拘らずひずみ拡大係数範囲によって支配されていることを明らかにした。

6　結　言

疲労き裂閉口現象を阻止するため，き裂伝ぱ部位に引張残留応力を導入した試験片を用いたり，最大応力を一定に

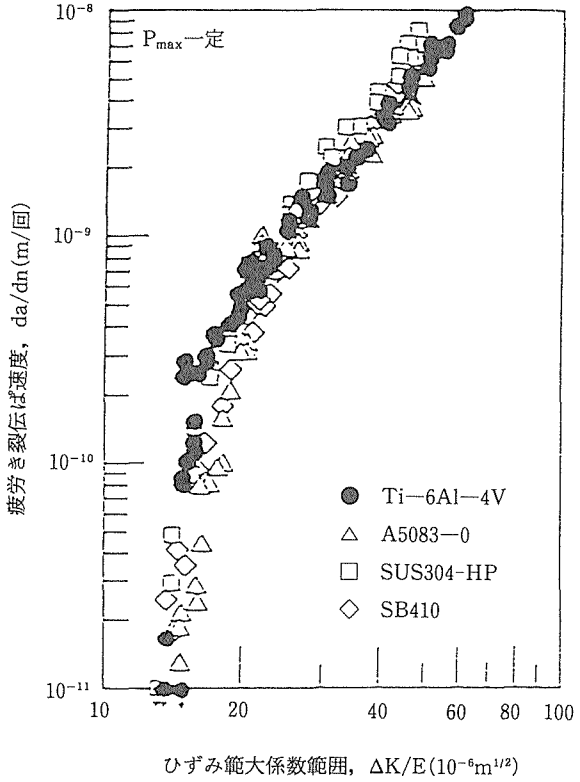


図16　縦弾性係数の異なる材料の疲労き裂伝ぱ速度とひずみ拡大係数範囲の関係

保って最小応力を変化させる試験法を用いた研究を行った。そして，有効応力拡大係数範囲と作用応力拡大係数が一致する基本疲労き裂拡大係数を求めると，一定振幅試験と不規則荷重試験の結果が一致し，疲労き裂閉口が介在すると複雑であった特性が，非常に単純に整理できることを示した。また，結晶構造，降伏強度などが異なる材料についても，基本疲労き裂伝ぱ特性をひずみ拡大係数範囲で整理すれば材料に拘らず単一の特性として整理できることを示した。

参　考　文　献

1）Ohta, A. and Sasaki, E., Engng. Fract. Mech. 9 (1977), 307.
2）McEvily, A. J. and Yang, Z., Scr. Metall. 20 (1986), 1787.
3）Elber, W., ASTM STP, 486 (1972), 230.
4）太田，佐々木，鎌倉，二瓶，小菅，金尾，稲垣，溶接学会誌，50 (1978)，161.
5）Ohta, A., Sasaki, E., Nihei, M., Kosuge, M., Kanao, M. and Inagaki, M., Int. J. Fatigue, 4 (1982), 233.
6）Matsuoka, S., Takeuchi, E., Kosuge, M., Simodaira, M., Ohta, A. and Nishijima, S., J. Test. Evaluation, 14 (1986), 312.
7）菊川，城野，田中，高谷，材料，25 (1976)，899.
8）Klippstein, K. H. and Schilling, C. C. ASTM STP, 595 (1986), 203.

研　究　発　表

（誌　上）

1）ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ぱ，太田，前田，町田，吉成，材料，40 (1991)，1442.
2）Evaluation of Fatigue Crack Propagation under Random Loading Avoiding Crack Closure, N. Suzuki, H. Takeda, A. Ohta and H. Ohuchida, Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct. 14 (1991), 815.
3）Effect of Young's Modulus on Basic Crack Propagation Properties near Fatigue Threshold, A. Ohta, N. Suzuki and T. Mawari, Int. J. Fatigue, 14 (1992), 224.
4）Fatigue Crack Propagation in Tensile Stress Field under Two-Step Programmed Test, A. Ohta, A. J. McEvily and N. Suzuki, Int. J. Fatigue, 15 (1993), 9.

原子力極限環境における材料化学に関する研究

総合研究
第2研究グループ
北島正弘，中村一隆，白石春樹，藤田充苗，河辺隆也*
基礎物性研究部
平田俊也
表面界面制御研究部
新野　仁
第3研究グループ
藤塚正和
第4研究グループ
土佐正弘
反応制御研究部
古林英一
平成元年度～平成5年度

要　約

イオンビームや電子線等の照射下で変化する原子配列，電子構造，および化学結合性の変化の動的過程の解明とそのための測定の技術基盤を得ることを目的として，原子・分子レベルでの照射励起反応の素過程の解明，表面物理化学特性の測定を行うとともに，原子力環境を想定した化学活性雰囲気を作り材料表面での化学反応の測定を行った。

イオン照射下での実時間ラマン測定装置を開発し，グラファイト表面等のフォノン空間相関距離の時間変化および速度論的モデルについての研究を行った。実時間測定を行うことにより構造乱れの生成や緩和の速度をはじめて測定した。照射の初期段階では結晶の乱れは格子欠陥に起因することが明らかになった。照射後の測定では捕らえることのできない過渡的な構造乱れの存在を明らかにした。アルゴンイオン照射中のMo単結晶のUPS測定を放射光を用い，イオン照射中と照射後で電子状態の微細構造に差異があることを見いだした。この変化はMo原子が空孔子に置換されることによるものとして説明できることが解った。固体表面とプラズマとの反応解析のための実時間偏光解析装置により，シリコンのプラズマ酸化の速度論的研究を行った。酸化速度は膜厚によってメカニズムが違い，放電開始直後のプラズマ酸化速度は正イオンや酸素原子の密度と強い相関を持つことを見いだした。

1　緒　言

原子力用材料の使用環境の厳しさは，照射条件に加えて同時に高温・化学活性環境で使用されるため，材質の劣化をもたらす点にある。これは，粒子衝撃のような物理的攻撃に併せて化学反応に起因して材料が複合的に表面から侵されることによる。しかし，これまでの照射下での材料研究は物理の立場からの研究が主体であり，化学的観点から行われた研究はきわめて少ない。本研究では照射下における材料化学的現象に注目し，イオンビームや電子線等の照射下での原子配列，電子構造，および化学結合性の変化の動的過程の解明とそのための測定の技術基盤を得ることを目的として，原子・分子レベルでの照射励起反応の素過程の解明，表面物理化学特性の測定を行うとともに，原子力環境を想定した化学活性雰囲気を作り材料表面での化学反応の測定等を行った。特に，照射下における材料表面物性の時間変化挙動に着目し研究を行った。

以下のような構成で，本研究において得られた研究成果について報告する。

1　緒言
2　ラマン分光測定によるイオン照射中の表面構造の変化の研究
3　光電子分光測定によるイオン照射中の表面電子状態の研究

*客員研究官（筑波大学）

4　偏光解析測定によるプラズマ表面酸化反応の研究
5　金属表面での水素の吸収脱離反応
6　レーザー多光子イオン化法による表面反応の研究
7　結言

2・3章では，イオンビーム等，照射に励起される反応過程に関する振動スペクトルや光電子スペクトル等の分光手法による測定・解析，4～6章では化学的活性雰囲気における材料表面での酸化膜等反応膜の成長速度および吸着脱離等の反応・物理化学特性に関する動的測定による研究について述べた。また，全体にわたって，照射中での表面損傷や反応現象の速度論的モデリングおよび現象論的解析の結果について述べる。

2　ラマン分光測定によるイオン照射中の表面構造変化の研究

2．1　グラファイトのラマン散乱

グラファイトのラマン散乱はそのスペクトル形状が結晶の状態に敏感に変化するため，イオン注入による層間化合物の状態やイオン・中性子照射による損傷の評価，解析に用いられている[1-4]。フォノンの状態密度に対応して，天然グラファイトのような大きな結晶の1次ラマンスペクトルでは1580cm^{-1}付近に鋭いピーク（Gピーク）が観測されるのに対し，微結晶や損傷を受けたグラファイトではGピーク以外に1360cm^{-1}付近にやや広がったピーク（Dピーク）が生じ，スペクトルは主としてこれら2つのピークで構成される。Gピークはグラファイト構造に由来するピークで，ラマン活性なc-平面内の振動（E_{2g2}モード）に帰属されるピークである。一方，Dピークは典型的なDIRS(Disorder Induced Raman Scattering) ピークであり，格子振動の状態密度のピーク位置に対応する。これは結晶中の乱れにより波数ベクトル保存則が緩和され，k-空間の全領域にわたってラマン活性になるために生じるピークである。簡単に言うと，Gピークは結晶構造によるピークであり，Dピークは結晶の乱れによるピークである。そのため，DピークとGピークの強度比はグラファイト結晶の乱れを表すパラメータとして，損傷の評価に用いることができる。すなわち，強度比から結晶サイズまたはグラファイト平面内のフォノン空間相関距離（La）の変動を見積ることができる。また，高エネルギーで10^{16}inos/cm^{2}以上の高線量のイオンを照射したグラファイトのラマンスペクトルには1525cm^{-1}に線幅の広い非対称のピークが現われる。これはアモルファスピークであり，sp^{2}とsp^{3}構造の複合した構造に対応すると考えられている。本研究では照射線量が10^{14}ions/cm^{2}以下と低く，アモルファス化が進行する以前の照射初期段階を対象としている。この領域では，欠陥の発生が局部的でありグラファイト構造が基本的に保持されている。

2．2　電子線照射したグラファイトの顕微ラマン測定

2．2．1　はじめに

本節では，顕微ラマンを用い，電子ビーム照射した多結晶性グラファイトのラマンスペクトルの位置依存性を測定し，結晶サイズの空間分布を求めた結果について述べる。異種原子の注入なしに結晶に損傷をあたえるという観点から，グラファイトに電子線照射を行い顕微ラマン研究をおこなった。

損傷を受けたグラファイトでの結晶サイズの物理的な意味づけ，その変化に伴う結晶性ピークの位置や幅線の変化，結晶サイズの大きさと波数ベクトルの保存則の緩和との関係の解析，および局所応力の評価法についても報告する。

2．2．2　実　験

サンプルには20mm×20mm×5mmの等方性多結晶グラファイトを用いた。電子ビームはタンタル製中空陰極を用いた電子銃およびビーム集束用ソレノイドコイルを用いて生成した。照射した電子線の加速エネルギーは40eV，照射ビームの径は13mm，パワーは2～4 kW/cm^{2}であった。電子線の照射は約5秒行った。照射電子量は，照射ビームの内側で約10^{21}(electrons/cm^2)，外側でその1/100程度である。電子線照射は10^{-3}Torrの真空チャンバー内で行った。励起レーザー光にはアルゴンイオンレーザ488nmの光を用い，パワー400mWであった。顕微ラマン測定は照射径2μmのレーザー光を用いて行った。スペクトルのピーク位置，線幅，積分強度はローレンツ線形の重ね合わせで解析した。図1に照射前のグラファイト多結晶サンプルの典型的なラマンスペクトルを示す。1576cm^{-1}(G)，1358cm^{-1}(D)，1615cm^{-1}(D′)の3本のピークで構成されている。1615cm^{-1}(D′)もDピークと同じく結晶の乱れに起因するピークと考えられているが，その詳しい生成原因は解っていない。DとGピークの強度比から見積ったLaは約80Åである。

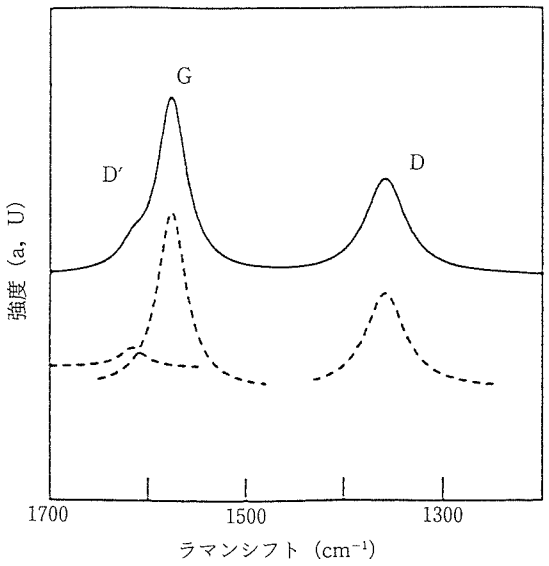


図1　未照射多結晶グラファイトのラマンスペクトル。点線はデコンボリューションの結果

2．2．3　結晶サイズの分布とラマンスペクトル

電子線ビーム照射のためグラファイトの表面は，ビームの中心部において3000度以上まで昇温され，蒸発がおこる。本実験条件では，蒸発によるグラファイト表面のくぼみの深さは約65μm，その広がりの直径は約6mmであった。図2に電子線照射中心から外側へ向かって測定した，顕微ラマンスペシャルを示した。照射中心からの距離に依存してスペクトルの形状が変化しているが，どのスペクトルもG，DとD′の3本のピークから構成されており，高エネルギー高線量のイオン照射で観測されるアモルファス性のピーク（～1525cm^{-1}）は観測されなかった。中心部の蒸発の起こっている部分ではDピークの強度が小さいのにたいして，外側ではDピークの強度が大きくなっているのがみられる。また，蒸発部の外側ではGピーク，Dピークの線幅が増大していることがわかる。DとGのピークの相対強度から見積ったLaを図3に示した。照射前のLaは約80Åであるから，Laは蒸発部では大きく，外側では小さくなっていることがわかる。蒸発部の外側でLaが小さくなっているのは，磁場による絞り込みからもれた低密度の電子線の衝撃により結晶が損傷を受け微細化しているものと考えられる。実際，4×10^{19}（electrons/cm^2）程度の電子線を照射した場合には結晶子サイズの減少だけが観測されている。それに対して，蒸発部でLaが大きくなっているのは，電子線照射による昇温のための結晶成長反応が電子線衝撃による微細化反応に打ち勝っていることを表わすと推察される。

電子線照射を行ったグラファイト表面には250～30Åの範囲でいろいろなサイズLaの結晶が存在する。電子線照射の場合，炭素原子以外の原子の打ち込みが存在しないため，直接的にサイズ効果の影響が反映されていると考えられる。これらのスペクトルから，グラファイトのラマン散乱ピークに対するサイズ効果について次に考察した。図4と図5は線幅とサイズとの関係である。GとDとはともに，線幅

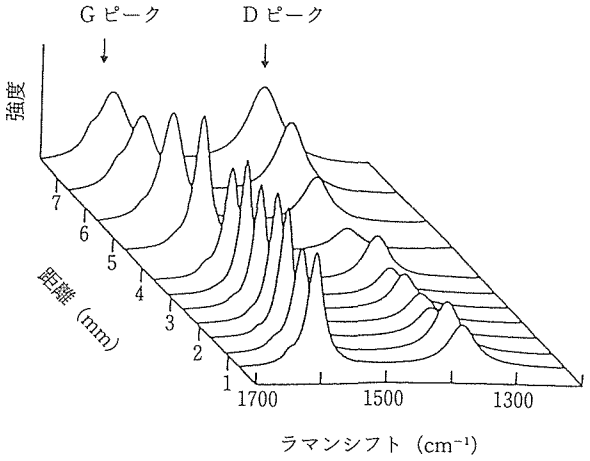


図2　電子線照射後のグラファイトのラマンスペクトルの空間分布，照射中心からの距離依存を示す

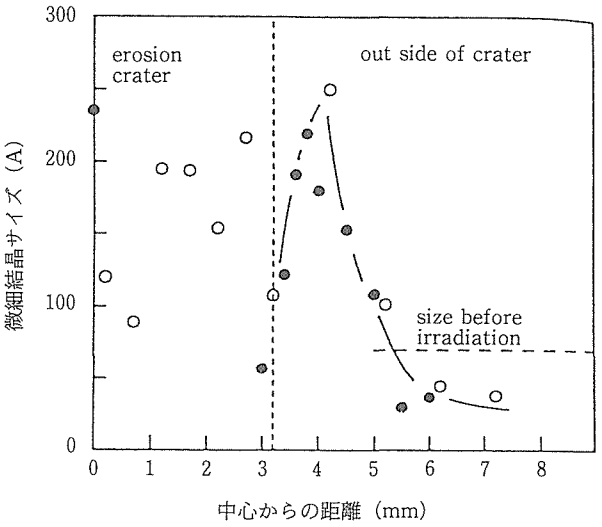


図3　ピーク強度比から見積もった結晶サイズLaの空間分布

はLaに逆比例して増加する事が分かる。この線幅の増加は格子が損傷を受けて結晶径が小さくなると，非調和性の相互作用が強くなり，フォノンの寿命の減少するためと考えられる[5]。D′ピークの線幅についてはLaとの明瞭な相関は認められない。一方，D′の強度はDの強度と比例関係にあることが確認された。（図6）。このことはD′ピークは微結晶子界面の面積に比例するが内部の格子振動には関係しないもの，例えばCOの様な分子の界面への吸着がD′モードに関係していることを示唆している。

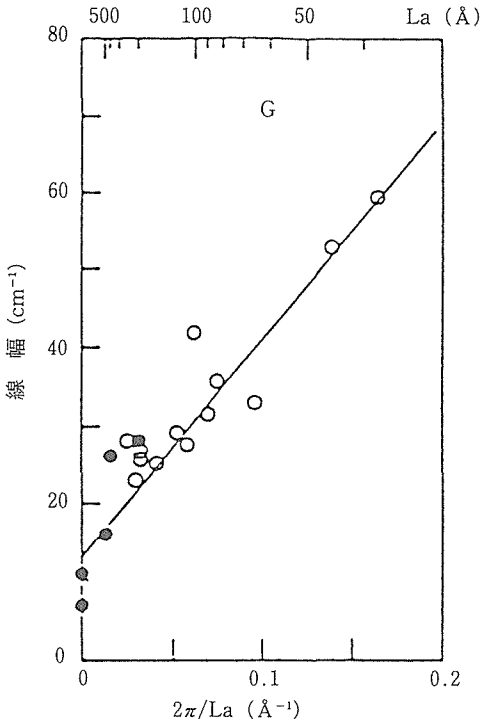


図4　Gピークの線幅とLaとの関係。○は電子線照射実験より見積った値，●は文献値[1]

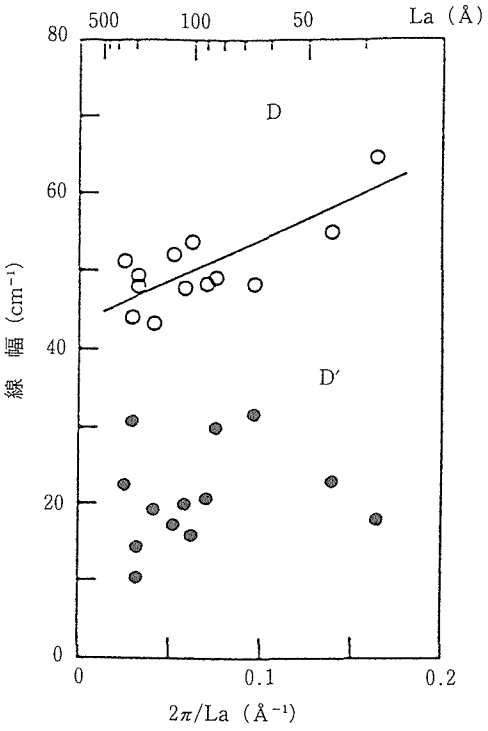


図5　DピークおよびD'ピークの線幅とLaとの関係

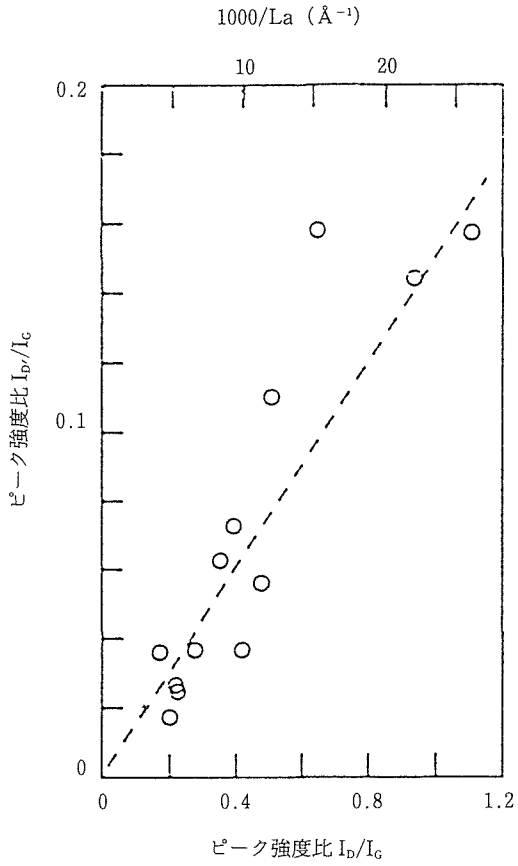


図6　ピーク強度比 $I_{D'}/I_G$ と I_D/I_G の関係

2．2．4　フォノン分散関係と局所応力分布の評価

図7にGピークのラマンシフトとサイズの関係を示した。ここで2 π/Laは波数ベクトルの不確定性に対応する。サンプル上の測定点の違いによって，高波数側・低波数側へのシフトと違いはあるが，シフトの大きさがLaに反比例していることがわかる。同様の E_{2g2} モードピークのシフトがLaに反比例することは，グラファイトと同じく D_{6h}^4 結晶対称性を持つ，窒化ほう素（BN）微結晶においても観測されている。しかしBNの場合は高波数側へのシフトだけである。このシフトは，ラマン散乱における運動量保存則の緩和を考慮し，フォノンの分散曲線を用いることによって計算することができる。通常フォノン分散は中性子散乱により決定されるが，グラファイト E_{2g2} モードの様な光学ブランチは高い振動数にあるため中性子散乱では測定することができない。最近，高分解能電子エネルギー損失分光法により全ブランチにわたる測定が行われるようになった。Γ点で1580 cm^{-1} の振動を持つブランチはフォノンの波数の増加に伴い，上下2つに分裂することがしめされるが，Γ点近傍での振動数は決定されていない。しかし，フォノン分散の理論計算を用いると，実験で得られた低振動数のブランチやフォノンの波数の大きいところでの振舞いをうまく再現するように決定された力の定数を使って，Γ点付近での E_{2g2} モードの分散曲線を計算することができる。

すなわち，限定された空間における相関関数とフォノン分散関係を用いると，ストークス散乱の動的構造因子 S(k, ω) は

$$S(k,\omega)=\frac{N(n(\omega)+1)}{V^2\ \omega}V^{-1}\times\sum_q C_0(q,\omega_0(q))\times|F(q-k)|^2\frac{(\Gamma_{1/2}/4\pi)}{[\omega-\omega_0(q)]^2+(\Gamma_{1/2}/4)} \quad (1)$$

で与えられる。ここで，Nは体積Vの結晶の数，n(ω)はボーズ統計による占有数，Cは結合定数，$\omega_0(q)$ はフォノン分散曲線，$\Gamma_{1/2}$ はフォノンの寿命を表すローレンツ曲線の幅である。関数Fは2 π/Laを半値幅としq=Oを中心とするガウス関数で近似できる。フォノンの波数に周期的境界条件（q=2πn/La，n=1,2,...）を考えるとピーク位置（ω_p）はフォノン分散関係を用いて近似的に

$$\omega_p=\omega_0(2\ \pi/La) \quad (2)$$

で与えられる。フォノン分散関係の理論計算によれば，E_{2g2} モードはΓ点から平面内の波数ベクトルの増加にともない，高波数側と低波数側の2本に分裂する。フォノン分散曲線にたいして1次近似を行うと，

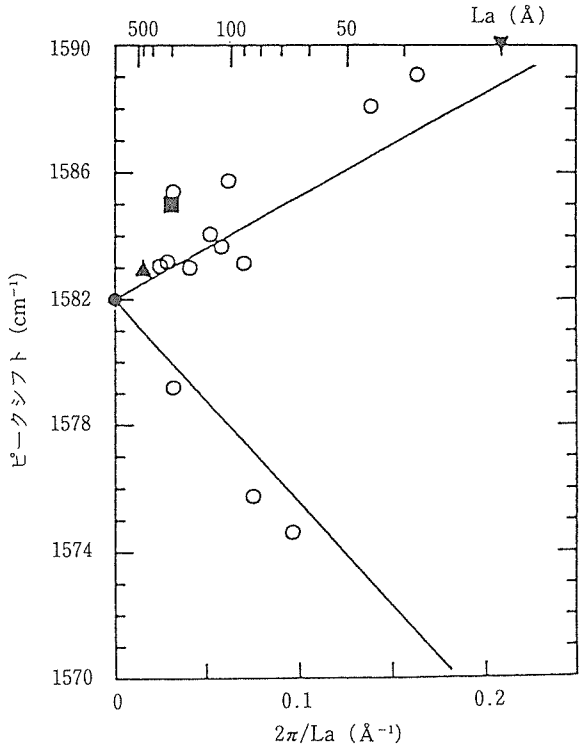


図7　Gピークシフトと La との関係。○は電子線照射実験より見積った値，●は文献値[1)]

$$\omega_0(q)=1582+C\times q \qquad (3)$$

で表される。ここで，係数 C は高波数分枝・低波数分枝に対してそれぞれ34.4cm^{-1}および−64.8cm^{-1}であり，1582cm^{-1}は天然結晶で得られるラマンスペクトルのピーク位置である。結晶サイズから見積もられるフォノンの波数は約2.0×10^{7}cm^{-1}〜2.5×10^{6}cm^{-1}である。計算から求められたピークシフトは図7の実線で示したように高波数側，低波数側とも実験で観測されたシフトとよく一致する。G ピークの線幅は図4に示したように結晶サイズ（La）が小さくなるに従い大きくなる。これは振動の励起寿命が表面および境界での散乱の影響を受けているものとして理解できる。ここで，準調和振動子近似を用いるとフォノンダンピングによるシフトは $\omega_0(\sqrt{1-\Gamma^2}-1)$ で表される。ダンピング因子 Γ はスペクトルの半値幅（HW）を用いて HW〜2 $\omega_0\Gamma$ で表される。実験値から見積もられるダンピング因子の最大値は−0.28cm^{-1}となり，フォノン分散関係によるシフトに比べて無視できるほど小さいことが分かる。

分散関係におけるラマンピークのシフトの計算値と実験値との差は，電子線照射の場合異種原子と炭素原子との相互作用は無視でき，また上記の議論よりダンピングによるシフトは小さいので，電子線照射による温度上昇でグラファイトに生じた C-C 結合の歪みと理解できる。このひずみをグラファイト表面の局所応力に換算する式を得た。すなわち，ピークシフトの測定値 Δω およびピーク強度 I_D，I_G から局所応力 σ は次式で与えられる：

$$\sigma=0.2\Delta\omega-0.93(I_D/I_G)\ [\mathrm{GPa}]\ (\text{高波数側シフトの場合}),$$
$$\sigma=0.2\Delta\omega-1.85(I_D/I_G)\ [\mathrm{GPa}]\ (\text{低波数側シフトの場合}) \qquad (4)$$

図8は電子線照射黒鉛についてピークシフト量よりダイレクトに求めた局所応力分布（○）および（4）式より求めた局所応力分布である（●）。黒鉛の場合照射中心の外側に圧縮応力が生じていることが分かる。圧縮応力の最大値は〜3kbar であり，熱応力計算の値に良く対応している。一方，C/C 複合材では，応力の位置依存性は小さく，照射部の外側での圧縮性の応力は認められない。

2．2．5　小　括

本研究では，電子ビーム照射を行なった多結晶グラファ

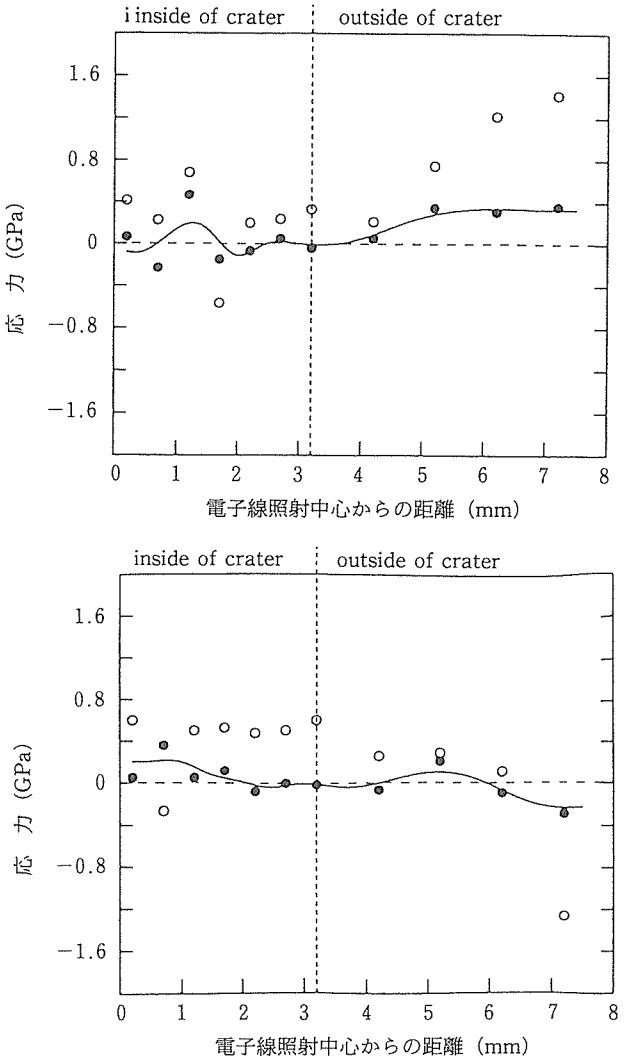


図8　電子線照射グラファイト（上）および c/c 複合材（下）の局所応力分布

イトの顕微ラマン測定を行ない，得られた局所スペクトルの解析を行なった。その結果，電子ビーム照射中心部では，照射による温度上昇のため結晶サイズLaが大きくなり，外部ではビームよりもれた電子の衝撃に起因してLaが小さくなることが分かった。2 π/Laを波数ベクトルの広がり大きさとして整理することで，結晶性のGピークのシフトがフォノンの分散曲線と対応づけることができた。照射による損傷の場合，実際の結晶子サイズが変化するとは考えづらく，照射による打ち込みイオンによる歪みや，イオンとの衝突によって受け取った運動エネルギーによるボンドの切断や空孔の生成により，結晶の並進対称の広がりが変化すると考えられ，Laはc平面内でのフォノンの広がりをあらわすものと考えられる。ラマンピークのピークシフトの測定値およびピーク強度比から局所応力を算出する式を提案し，ラマンでは応力評価の困難であった多結晶材の局所応力分布を評価することが出来た。

2．3　実時間ラマン測定によるイオン照射表面の結晶格子乱れとその緩和過程

2．3．1　はじめに

イオン照射を受けることにより材料表面の物理化学的性質は変化する。これはイオンの衝突による原子散乱や表面への電子移行現象およびそれに伴う異原子の注入や材料構成原子の再配列が起き，材料表面の電子状態や結晶構造が変化するためである。イオン照射後の材料の物性は色々の分析方法を用いて広く調べられているが，照射過程中の物性変化を直接調べる研究はこれまでほとんど行なわれていない。我々はレーザーラマン分光法を用いることによりイオン照射下での材料のフォノン特性の変化を実時間で測定する装置を開発し，イオン照射による結晶構造変化の速度論およびそれにともなう光物性の変化についての研究を行った。この研究により，照射後には短時間で失われてしまうような過渡的な現象を捕らえることができた。本節では，主としてグラファイトの照射中の格子乱れおよびその熱緩和現象の速度論的研究に関する結果について述べる。グラファイトは平面構造を有し，さらに，ラマン感度が比較的高くそのスペクトルは結晶構造の変化に鋭敏に反応するため，学問的に興味深い対象である。また，シリコンの実時間ラマン測定の結果についても報告する。

フォノンは量子化された格子振動であり，フォノン特性の変化は結晶構造の変化に強く関係する。格子が乱れるとフォノンは欠陥で散乱されるため，フォノンのカップリングにより寿命が減少したりラマン散乱の選択則が崩れる結果，スペクトルが変化する。この現象を利用して，イオン照射下での格子乱れ速度をフォノン相関距離（結晶中でのフォノンの伝幡距離に対応するパラメータ）の時間変化と関係づけ解析した。熱緩和速度はフォノン相関距離の回復速度から評価した。イオン照射による欠陥生成および欠陥間の反応と関連づけ，緩和過程の解析を行った。

2．3．2　実　　験

超高真空（UHV：Ultra-High Vacuum）チャンバー内でイオン照射を行いながら，照射表面を“その場実時間”で測定できる装置を開発し実験を行った。実験装置はイオン照射を行うUHVチャンバーと分光器からなり，その間はレーザー光導入集光のための光学系で結ばれている（図9）。イオン照射は超高真空チャンバー（到達真空度$<10^{-8}$ Pa）内でおこない，照射中の真空度は10^{-8}Pa台であった。照射は主として希ガスイオンを用いて行ない，加速エネルギーは0.5keVから5 keVの範囲で制御した。イオン流束は3×10^{10}～1.7×10^{11}inos/cm^{2}であった。ラマン散乱励起光は，連続発振のアルゴンイオンレーザーの514.5nmの光を100mWから500mWの出力で用いた。ラマン散乱光はチャンバーのサファイヤ窓を通して後方散乱配置で集光し，ダブルモノクロメーターで分光し，マルチチャンネル検出器（SMA）で検出した。ラマン散乱光の集光レンズのf値は3.7である。測定装置の最小時間分解能は33msであり，実際の測定時には反応条件に応じて露光時間を調節した（6-12s）。スペクトルはそれぞれのピークに対してローレンツ型線形を用いて解析した[2]。

熱緩和実験では，試料加熱はNiプレートヒーターにより行った。測定温度範囲は室温～573Kであった。この場合，イオン照射の時間は300sであり，ラマンスペクトルの測定は試料の昇温後一定温度になってから開始し，イオン照射中及び照射後も引き続き行った。

試料は結晶性の高い高配向熱分解黒鉛（Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG）を用いた。グラファイトの表面は各測定ごとに粘着テープで剝し，損傷を受けていない新しい結晶面を出して使用した。シリコン表面へのイオン照射の実験では，Si(111)単結晶を試料として用いた。

2．3．3　イオン照射グラファイト表面

2．3．3．1　イオン照射グラファイト表面の実時間ラマン測定

図10は上記装置を用いておこなった実時間ラマン測定例である。グラファイトc-面の3 keVアルゴンイオンの室温照射中のラマンスペクトル変化を示す。照射前のラマンス

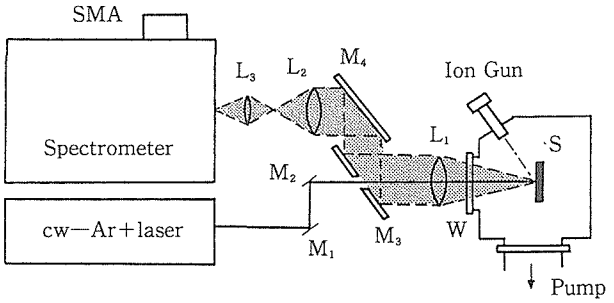


図9　実時間ラマン測定装置概念図。M_{1-4}：ミラー，L_{1-3}：レンズ，W：サファイアウィンドウ，S：試料，SMA：マルチチャンネルアナライザー

ペクトル（図10(a)）には，～1578cm^{-1}にラマン活性なc-平面内のE_{2g2}振動モードのピーク（G）のみが観測される。図10(b-e)はアルゴンイオン照射中のラマンスペクトルの変化であり，イオン照射に誘起されて～1360cm^{-1}にDIRSピーク(D)が生じている。図11はピーク高さと照射時間との関係である。Dピークのピーク高さは照射時間とともに増加し，Gピークのピーク高さは逆に減少する。図12にGピークに対するDピークの相対強度Rの照射時間依存性を示す。アルゴンイオンおよびヘリウムイオン照射中のRをプロットしたものである。Rは照射時間(t)の1/2乗に対し

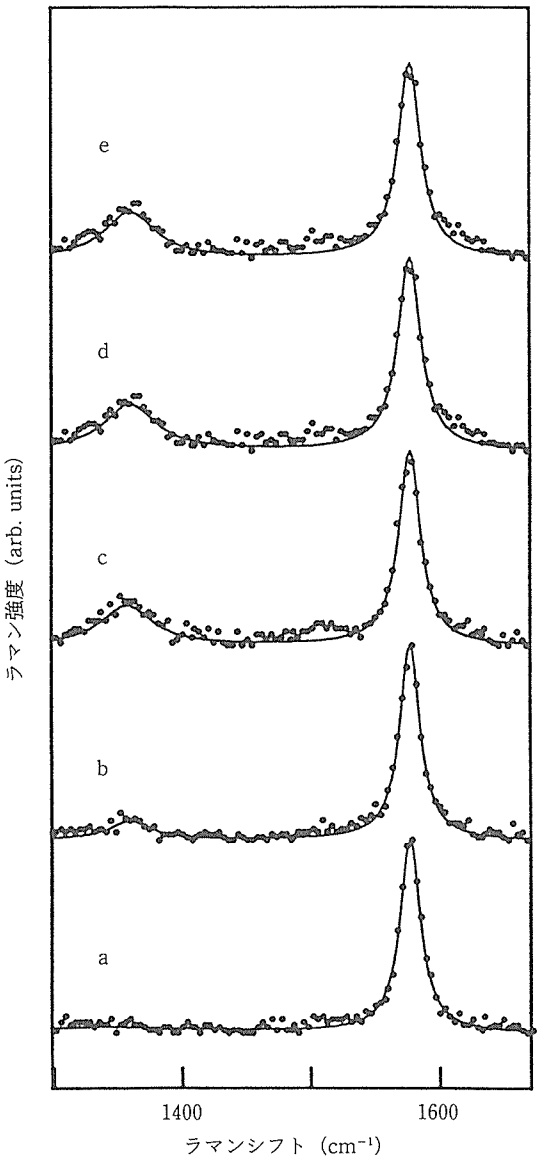


図10　グラファイト(HOPG)のイオン照射中のラマンスペクトルの変化。a)照射前，b−e）は3 kev Ar$^+$（イオン流束は2.5×10^{11}ions/cm^{2}s)照射によるもので照射時間はそれぞれ18s，48s，78s，および108sである

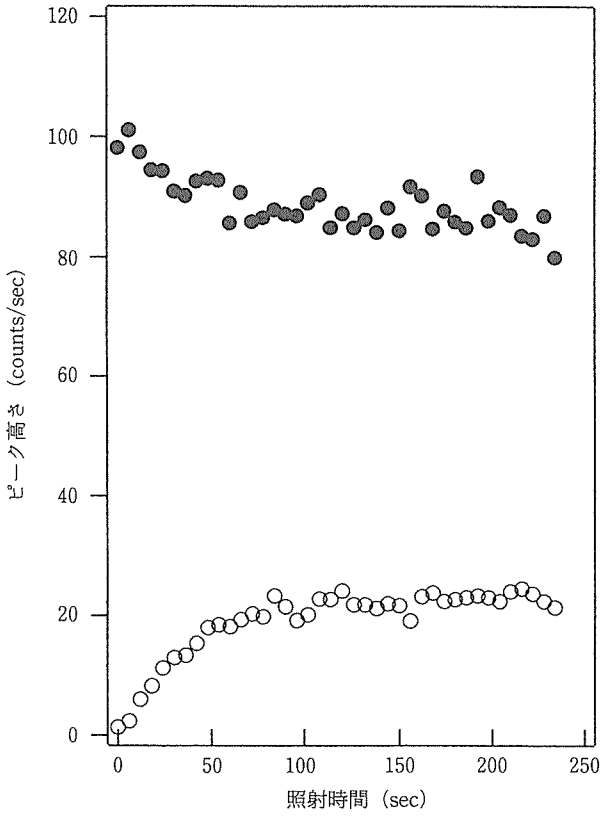


図11　グラファイトのラマンスペクトルのピーク高さと照射時間との関係。○：Dピーク，●Gピーク
照射は3 keV Ar$^+$により行った。

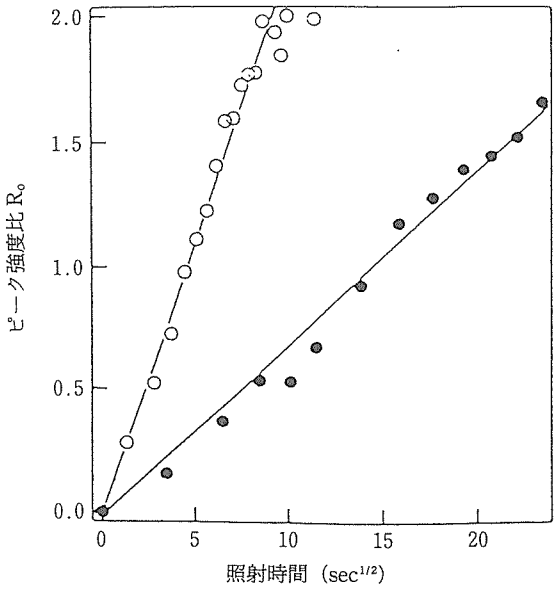


図12　グラファイトのラマンスペクトルのDピークの相対強度比Rの照射時間依存性。○：3 keV Ar$^+$，●：3 keV He$^+$

直線的に増加していることが分かる。Ne^+, Kr^+等より重いイオン照射の場合にも同様の結果が得られている（図13）。Rの照射時間依存性の物理的意味については次節で議論を行う。

図14はGピークとDピークの線幅と照射時間との関係を示す。アルゴンイオン照射の場合とヘリウムイオン照射の場合との比較を行っている。イオン照射は線幅の広がりを誘起する。これは格子の乱れに起因する非調和相互作用の寄与の増大によるフォノンダンピングの効果と波数ベクトル保存則の緩和に関連した空間相関関数の変化によるものである（§2．1）。Dピークの線幅の変化量はGピークに比べて大きい。観測された線幅の広がりはアルゴンイオン照射の方がヘリウムイオンに比べて著しい。

2．3．3．2　イオン深さ分布の補正

本節では，イオンの打ち込み深さと光の情報深さとの差に起因するピーク強度の補正法について述べる。グラファイトでは，例えば3 keVアルゴンイオンの場合イオン飛程は3 nmである。波長514.5nmの光の平均自由行程は約40 nmであるので，実際に観察されるラマンスペクトルはイオン照射によって損傷を受けた層とより深い部分での損傷を受けない層からのラマン散乱をたしあわせたものとなる。3 keVヘリウムイオンの場合では飛程は42nmであり，損傷を受ける層の厚さはアルゴンイオン照射の場合と比べてはるかに大きい。それ故，ラマンスペクトルにおけるDピークの強度はヘリウムイオンの方がアルゴンイオンの場合より見かけ上大きく表れる。これはヘリウムイオン照射グラファイトの非損傷部からのラマン散乱の寄与がアルゴン照射による場合より小さいためである。損傷領域におけるDピークの実際の相対強度R_0は核的エネルギー損失の深さ分布から見積ることが出来る。R_0と見かけ相対強度R_{ob}（測定値）との関係は次式で与えられる。

$$R_{ob}=\frac{R_0 P\lambda}{8\pi m}\int_0^\infty dxF(x)\exp(-8\pi mx/\lambda) \qquad (5)$$

ここで，Pは核的エネルギー損失の全飛程，mは光学定数，λは励起光の波長，xは深さ，そしてF(x)は核的損出の深さ分布である。式（5）よりR_0の値は3 keVアルゴンイオン照射の場合は$R_0=5\times R_{ob}$であった。また，3 keV He^+イオン照射の場合は以下では$R_0=R_{ob}$と計算された。損傷領域での実際の相対強度R_0を式（5）を用いて実験値から見積り，照射による構造乱れについて速度論的な解析を行った。

2．3．3．3　格子乱れ速度

本節では，室温における照射中のグラファイトのラマンスペクトルにおけるピーク強度の変化をイオン照射による欠陥生成と関係づけ，スペクトルの時間変化の意味についての考察を行う。

DピークのGピークに対する相対強度Rはc—面内のフォノン相関距離（La，nm）とLa＝4.4/Rの関係を持つ。Rは結晶の乱れの度合を表すパラメーターとして用いられる。多結晶グラファイトにおいてLaは微結晶子サイズに対応するものである。Rの増加はLaの減少すなわち結晶の並進対称性の乱れを表す。ここでは，比較的大きな結晶を持つグラファイトHOPGがイオン照射による損傷にともない，Rが時間変化する現象について説明する。

本研究ではイオンエネルギーはkeVオーダーであり，格子欠陥の生成に十分なエネルギーである（グラファイトのはじき出しのしきい値は30eV）。グラファイト微結晶の成長は1300°C以上で起こると言われているが，後述のように，イオン照射したものではこれよりかなり低い温度でも（＞100°C）でRが小さくなる（すなわち，結晶性が回復する）。このことはイオン照射下，特に照射初期においては，表面構造の乱れの要因となっているのは結晶の微細化ではなく欠陥の生成であることを示唆している。打ち込みイオンの数は3 keVアルゴンイオンの場合空格子数の～1/35と少ない（TRIMコードによる）。また，格子間原子は空格子より動き易く（活性化エネルギーが小さい），c—面層間や結晶粒界（あるいは表面）へ出て行くと予想される。

そこで，c—面内のフォノンの運動に最も強く影響するの

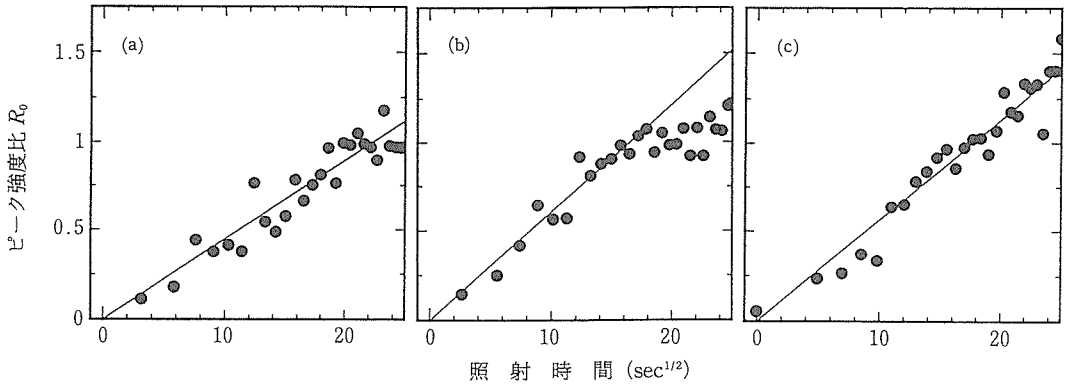


図13　グラファイトのラマンスペクトルのDピークの相対強度比Rの照射時間依存性。a）Ne^+, b）Kr^+, c）Xe^+。イオンエネルギーは3 keV，イオン流速は2.7×10^{10}ions/cm^{2}sである

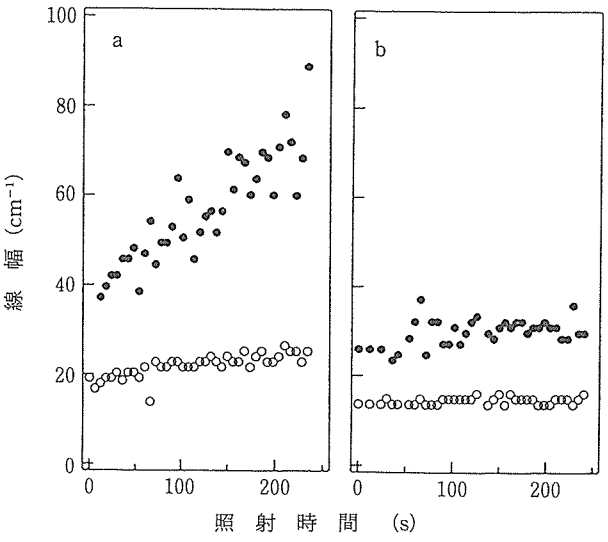


図14 グラファイトのラマンスペクトルの線幅と照射時間との関係。a) 3 keV Ar^+, b)3keV He^+。●：Dピーク，○：Gピーク

は空格子であると考え，以下のような考察をした。イオン照射によりグラファイト一層当りに生じる点欠陥の数 Nd は一般に次式で与えられる[6]。

$$Nd = N\sigma\phi\nu t \tag{6}$$

ここで，N (atoms/cm²) はグラファイト平面での単位面積当りのC原子の数，σ(cm²)ははじき出し断面積，ϕ(inos/cm²s)は入射イオン流束，ν は1次はじき出し原子(PKA)当りのはじき出し原子数（はじき出し損傷関数），t (s) は照射時間である。グラファイトが層状構造(擬2次元結晶)を有すること及びここでの議論の対象のフォノンモードが面内振動であることを考慮すると，欠陥間の平均距離は Nd の平方根の逆数と考えることが出来る。グラファイト層における欠陥間の平均距離Lがフォノン相関距離Laに対応すると仮定すると(図15)，損傷領域内での実際のDピークの相対強度Rは

$$R = 4.4\sqrt{N\sigma\phi\nu t} \equiv \alpha\sqrt{\phi t} \tag{7}$$

で与えられる。σ および ν は既存の理論に基づき計算できる。α は格子乱れ速度係数を意味しており，σ と ν を介して，入射イオンの質量やエネルギーに依存する量である。

3 keV He^+と Ar^+イオン照射の実験結果と計算結果の比較例を図16に示す。式（7）から計算されたRの理論曲線は実線である。ヘリウムイオン及びアルゴンイオン照射実験とも理論計算と実験結果は良く一致する。イオン流束を変えた場合にもよい再現性を示している。Rは同エネルギー，同流束ではアルゴンイオンの方がより軽いヘリウムイオンより大きい。他の希ガスイオン照射についても実験を

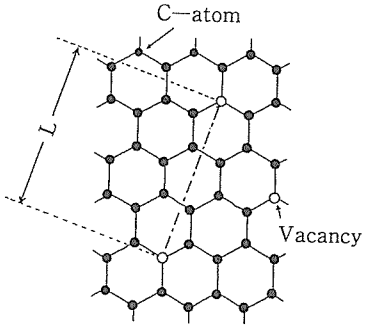


図15 グラファイト面における欠陥間の平均距離(L)。本モデル(IDD)では平均距離Lがフォノン相関距離Laに等しいとしている

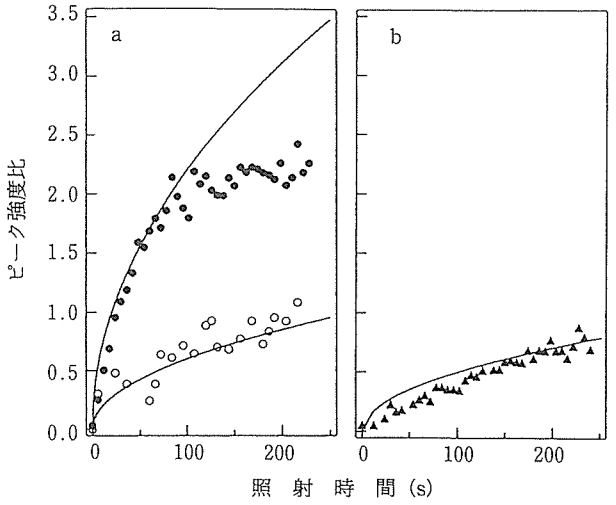


図16 HOPGのDピークの相対強度Rの照射時間依存性
a) 3 keV Ar^+, 流束は2.5×10^{11}ions/cm²s(●)及び3.3×10^{10}ions/cm²s(○), b) 3 keV He^+, 流束は2.0×10^{11}ions/cm²s。実線IDDモデルによる理論曲線を示す

行いイオン質量の影響を系統的に調べた結果を表1および図17にまとめた。図17は照射初期の格子乱れ係数 α の実験値と計算値を希ガスイオンの He^+から Xe^+までプロットしたものである。実験と計算の一致はかなり良く，希ガスイオン照射における α のイオン質量依存性を本モデルは良く説明していることが分かる。

ここで述べた計算モデルは，ラマン相対強度の時間変化を空格子生成と関係づけた簡単な概念に基づくモデルであるが，実験結果をよく再現している。面内のフォノン相関距離Laはグラファイト層内での点欠陥(空格子)間の平均距離によく近似出来ることが分かる。これがイオン照射の場合のフォノン相関距離の物理的意味をあたえる。我々はこのような意味で，このモデルを欠陥間距離（Interdefect Distance model : IDD）モデルと呼んでいる[17]。IDDモデルがフォノン相関距離の変化を良く説明することはイオン照射により生成した点欠陥の影響でフォノンの長距離相関

表1　損傷関数ν，はじき出し断面積σ，および格子乱れ速度係数α。α_{calc}はIDD((7)式)により計算した

ion	ν	$\sigma(10^{-11}m^2)$	$\alpha_{obs}(10^{-9}m/ions^{1/2})$	$\alpha_{calc}(10^{-9}m/ions^{1/2})$
He^+	2.32	1.25	1.34±0.1	1.53
Ne^+	2.43	4.59	2.6±0.3	3.01
Ar^+	2.29	7.12	2.9±0.8	3.64
Kr^+	2.05	11.1	3.8±0.5	4.30
Xe^+	1.87	14.1	4.1±0.6	4.62

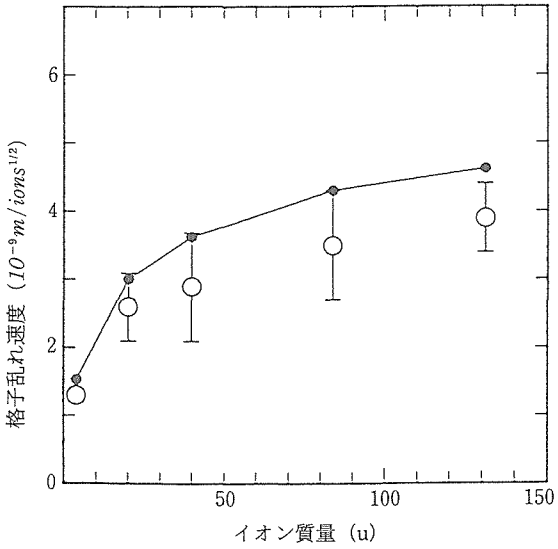


図17　格子乱れ速度のイオン質量依存性。実線はIDDモデル(式(7))による計算結果を表す

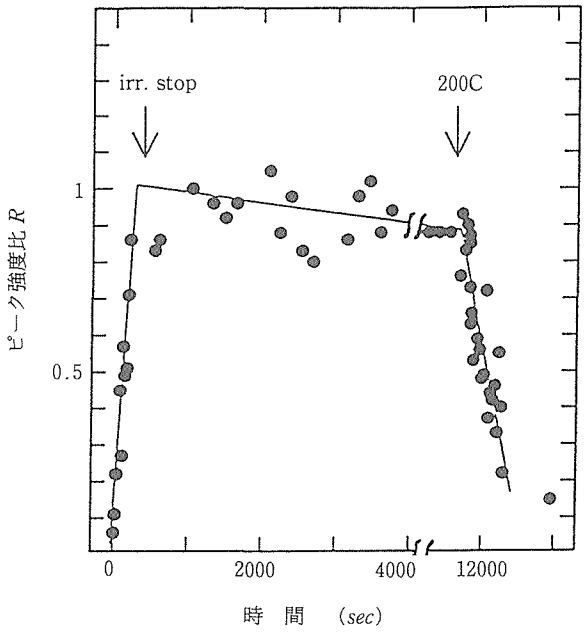


図18　イオン照射後のアニール効果。実時間ラマンにより、イオン照射によるグラファイトの結晶乱れがアニーリングによって緩和する現象が観測された

が切断されることを表している。

高線量では計算と実験とにずれが見いだされる(図16a))。これは点欠陥の会合によりクラスターが出来，欠陥間の実効的距離が長くなるためであろうと推論している。理論とのずれについてはより詳細な検討が必要と考えている。

2．3．3．4　熱緩和過程

ここでは，照射温度を上げた時の，照射中および照射停止後のグラファイトのラマンスペクトルの変化について述べる。図18は，ラマン活性な1576cm^{-1}のピーク(G)に対する，結晶の乱れに起因して生成する1358cm^{-1}ピーク(D)の相対強度Rの時間変化である。照射温度100°Cでのデータを表している。強度比Rは照射開始直後より急速に増加し，1程度にまで達する。照射を止めるとRはゆっくりと減少し，その時定数は30,000秒以上になった。200°Cまで昇温することにより急激なRの減少が確認された。その時定数は約450秒であった。この結果はイオン照射に起因する黒鉛構造の乱れの熱的な緩和に対応すると考えられる。より詳細な熱緩和の結果について報告する。

図19は試料温度180°Cでのグラファイトの一次ラマンスペクトルの時間変化の例である。図19a)はHeイオン照射前のスペクトルであり，1580cm^{-1}(G)近傍にラマン活性なE_{2g2}モードのピークが観測される。図19b）及び19c）はともに照射中のスペクトルであり，照射開始より150秒後及び照射停止直前（照射時間300秒）のものである。Heイオン照射を始めると（G）ピークに加えて1360cm^{-1}（D）近傍にピークが現れる。Dピークは照射時間が経つにつれて増大する。図19d）はイオン照射を停止した後700秒でのスペクトルを示す。照射停止直前（図19C)）と比べるとDピークが減少している。図19e)はイオン照射停止後3000秒のスペクトルである。Dピークの強度はさらに減少している。

図20に各温度でのDピークの相対強度Rのイオン照射中および停止後の時間変化をまとめたものである。図20a)は室温での時間変化である。Rは照射開始直後からは時間の平方根に比例して増加し，照射開始300秒で約0.8まで達している。照射停止後，Rはほぼ一定である。図20b）は393

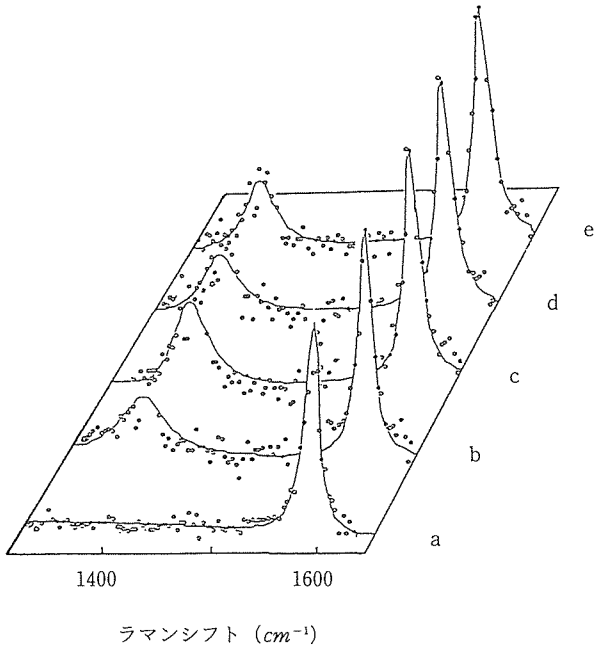


図19　453K での HOPG のラマンスペクトル。a)照射前，b)，c)照射中；照射時間はそれぞれ150s および300s，d)，e)照射停止後；停止後それぞれ700s および3000s のものを表す

K での R の時間変化である。照射中の R は時間の平方根に比例して増加し，その立ち上がりの傾きは室温の場合とほぼ同じである。照射を停止すると R はゆるやかに減少する。図20c）は453K での結果である。R は照射中に増加し最大0.7まで達する。イオン照射停止後，R は～0.37まで急速に減少し，引続き照射停止後約700秒から穏やかに減少する。試料温度473K では，照射中の R の立ち上がりは緩慢であるが，453K の場合と同様に 2 段階の減少が観察される。照射による R の最大値は0.48で停止後急激に0.37まで減少し，すぐに穏やかな緩和過程に入って行く。これらのデータはイオン照射停止後の緩和過程に速い過程（I）と遅い過程（II）の 2 つの過程が存在することを表している。

図21は照射と照射停止を 2 回繰り返し行った時の R の時間変化である。照射を始めると R は390秒で0.7に達する。照射停止後 R は急激に減少し，約0.4で緩やかな緩和過程にはいる。照射停止から約3,000秒後に420秒間再照射を行った。R は第二過程の途中から増加し約0.8まで達し，照射停止後にすぐに約0.6まで減少する。

2．3．3．5　熱緩和速度定数

照射後，あるいはアニール後の試料についてはこれまで多く研究報告があるが，照射による過渡的な構造変化の過程や格子の乱れの熱緩和過程については，研究例が極めて少なく，十分な理解がなされていない。本節では IDD モデルを欠陥の緩和項を導入することにより修正し，格子乱れの緩和現象の解析を行った結果を述べる。結晶格子の乱れの緩和過程には速い過程と遅い過程の二種類が存在し（図20c)，および20d)）二つの過程が独立に進行すると考え，それぞれの緩和過程に対応する空格子の存在を仮定すると，R の時間変化は次の式で表される。照射中では，

$$R=B\ [\{A(1-\exp(-t/\tau_1))\ \tau_1 + (1-A)(1-\exp(-t/\tau_2)\tau_2\}]^{1/2} \quad (8)$$

となり，照射停止後では

$$R=B\ [\{A(1-\exp(-t_0/\tau_1))\exp(-(t-t_0)/\tau_1)\tau_1 + (1-A)(1-\exp(-t_0/\tau_2))\exp(-(t-t_0)/\tau_2)\tau_2]^{1/2} \quad (9)$$

となる。ここで，$B=\alpha\phi^{1/2}$，A は照射によって生成する速い緩和に対応する欠陥の数の全欠陥数に対する割合で，τ_1，τ_2は 2 つの過程に対応する熱的緩和の時定数，また，t_0は照射停止時間である。緩和速度$1/\tau_1$，$1/\tau_2$が小さいと，R は式（7）の形になり照射時間の1/2乗に比例する。

図20において，実線は（8），（9）式による結果を表す。計算は照射後の 2 つの緩和挙動を含め R の時間変化曲線をよく再現できる。

図22は室温，473K および573K でのイオン照射中の R を$t^{1/2}$でプロットしたものである。室温の R は照射時間の平方根に比例して増加する。これは室温においては緩和速度が小さく，R は（7）式に従って変化するためである。試料温度が473K では R の増加は，$t^{1/2}$直線と比べて小さい。これは照射中において既に熱緩和が起きていることを示している。また，573K の照射では R は殆ど増加しない。これは，573K においては欠陥の生成速度よりも緩和による欠陥消滅速度が上回っていることを示している。

図23は373K～518K での R の変化曲線により求めた時間定数の逆数の Arrhenius プロットである。過程（I），（II）に対応する活性化エネルギーはそれぞれ$E_1=0.89\pm0.10$eV，$E_2=1.8\pm0.3$eV であった。グラファイト中の欠陥の拡散や欠陥間相互作用に関する実験および理論的研究に基づくと[8~10]，グラファイト面間を長距離移動してくる面間原子と空格子との再結合反応の活性化エネルギーは～0.65eV である。これは，ラマンスペクトルの時間変化から求めた活性化エネルギーのうち過程（I）の値E_1に近い。即ち，速い緩和過程（I）は面間原子と空格子との再結合による空格子の消滅に起因したフォノンの相関距離の増加に対応すると考えている。

空格子の拡散の活性化エネルギーは3.1eV 程度であるといわれている。この値は（II）の過程の活性化エネルギーに比較的近いので，空格子の拡散に起因する空格子クラスタリングがヘリウムイオン照射の場合の緩和過程（II）に対応する可能性がある。しかしながら，最近我々がおこなった重水素イオン照射の結果はこの遅い緩和過程（II）はより複雑な過程であることを示した。重水素イオンの場合

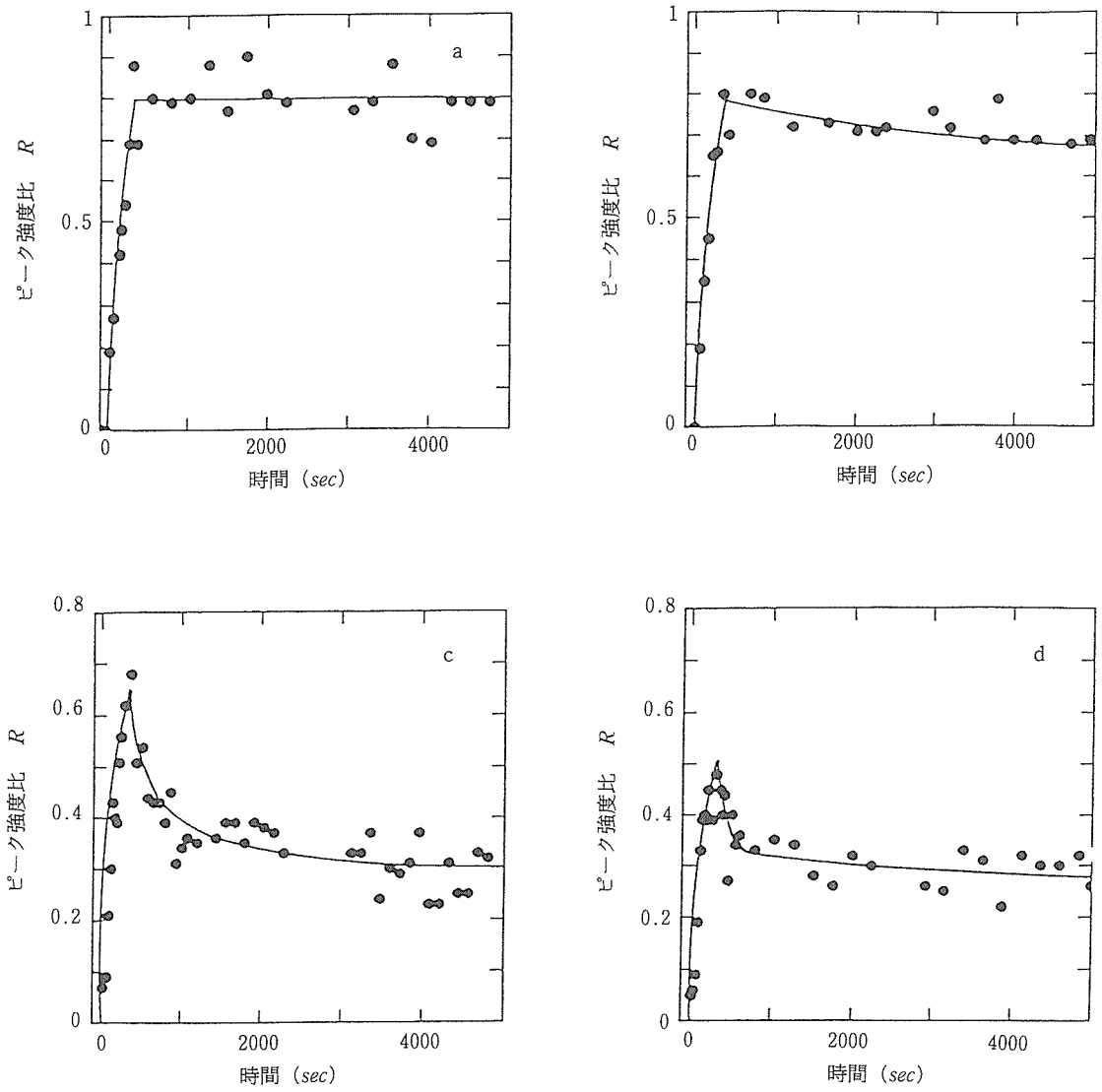


図20　各温度でのヘリウムイオン照射下での HOPG のDピークの相対強度Rの時間変化。a）室温，b）393K，c）453K，d）473K。照射時間は300s である。実線は式(8)および(9)による計算結果を表す

にも2段階の緩和過程が観測され，その時，過程（I）の活性化エネルギーはヘリウムイオン照射の場合と同程度の値を示した。一方，過程（II）の活性化エネルギーはヘリウムイオンの場合の1/5と，大きな違いを示した。このことは過程（II）が打ち込みイオンの種類に敏感に反応することを示唆している。イオン照射により生成する欠陥およびその周りの局所的構造や結合状態の違いがこの緩和過程に影響するのではないかと考えている。例えば，sp^3配位からsp^2配位への変化のような結合核の歪みの緩和等も過程（II）の可能性の1つであろう[11]。緩和のメカニズムをより明瞭にするために，照射イオンの質量，イオンエネルギーおよび打ち込み原子の化学的性質の違い等に関して，さらに系統的研究を行う必要がある。

2．3．3．6　イオン照射シリコン表面

本研究で開発した実時間ラマン分光測定の研究手法はグラファイト以外の材料の研究に関しても有効な手法である。本節ではイオン照射シリコン表面の研究結果について述べる。図24は3 keV Ar^+イオン照射中のシリコン表面のラマンスペクトルの時間変化の例を示す。a）は照射前のスペクトルで，522cm^{-1}に結晶性の TO ピークを持つ。b-d）には，イオン照射後120s，240s，600s でのスペクトルを示した。イオン照射600s においても，線幅の広がり及びアモルファスバンド（480cm^{-1}）は観測されなかった。また，シリコンの場合には照射によって格子が乱れても，グラファイトで観測されたDピークのような新しいDIRSピークは現れない。これはTOモードの分散曲線に分岐がないためである。そのため格子乱れによる波数ベクトル保存則の緩和はTOラ

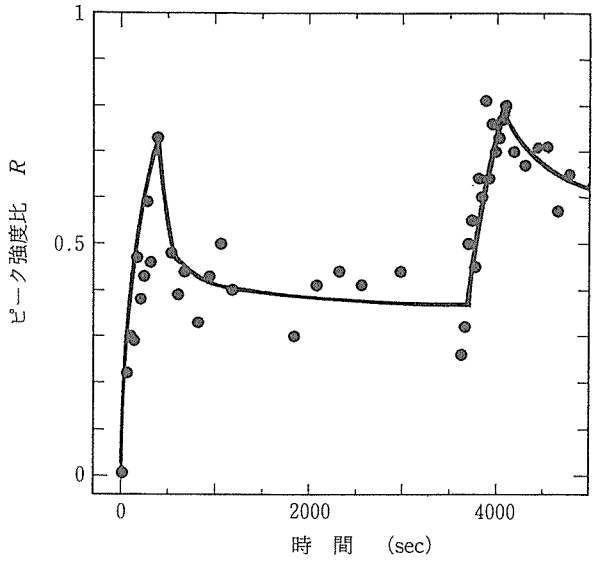


図21 照射と照射停止を2回繰り返し行った時のRの時間変化。照射停止から約3000秒後に420秒間再照射を行った

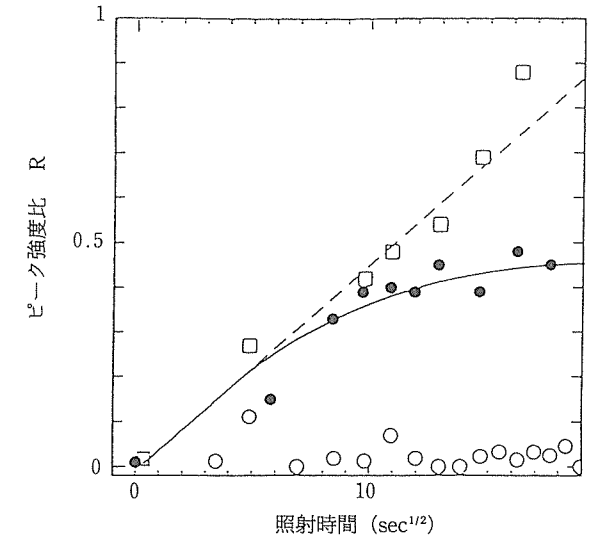


図22 ヘリウムイオン照射中Dピークの相対強度Rの時間依存性。(□) 室温, (●) 473K, (○) 573K。473K と573K で照射した時には照射中にすでに緩和が起きていることがわかる

インのシフトおよび線幅のブロードニングにしか現われない。図25はTOピーク強度の時間変化である。イオン照射を開始するとピーク高さは減少する。これは，イオン照射により表面近傍が損傷を受け，光の吸収係数が増加するため，結晶性のピーク (522cm^{-1}) の強度が減少するためである。本実験ではイオン照射によるTOライン位置および線幅には顕著な変化は観測されなかった。これはシリコンの場合，レーザー光の光侵入深さがイオン打込み深さより深

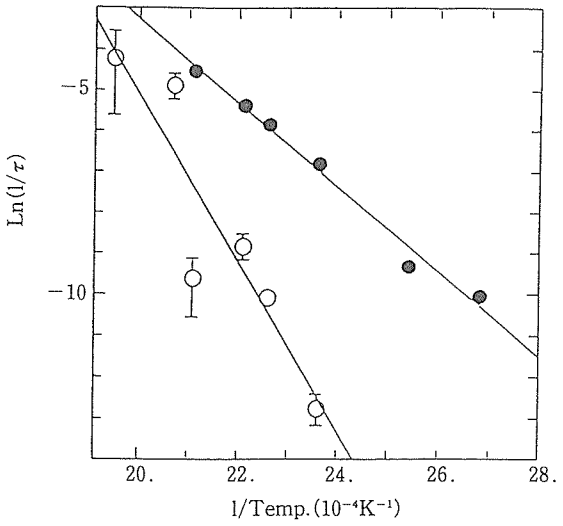


図23 緩和時間の逆数 $1/\tau_1$ (●) および $1/\tau_2$ (○) のアレニウスプロット

いため，観測されたスペクトルはイオン照射を受けていない結晶層からのラマン散乱光の寄与が大きいためと考えられる。しかし，イオン打込み層の構造の時間変化はラマン散乱強度の変化として観測することができた。

2．3．3．7 小　括

イオン照射下での実時間ラマン測定装置を開発し，グラファイト表面等のフォノン空間相関距離の時間変化および速度論的モデルについての研究を行なった。グラファイト等の格子乱れの生成過程や熱緩和過程につい新しい知見を得ている。実時間測定を行うことにより，1）構造乱れの生成や緩和の速度をはじめて測定した。2）照射の初期段階では結晶の乱れは格子欠陥に起因することが明らかになった。3）照射後の測定では捕らえることのできない過渡的な構造乱れの存在を明らかにした。このような結晶構造の乱れや結合性の変化に関する動的研究が材料プロセス研究の新たな展開へつながると期待できる。

3　光電子分光測定によるイオン照射中の表面電子状態の研究

3．1　はじめに

イオン照射にさらされると，イオン打ち込みや格子原子のはじき出しによる構造欠陥の生成に起因して，結晶の周期性が乱れ，表面の電子構造が変化する。イオン照射による価電子帯の電子構造の変動については，これまで種々の光電子分光の結果が報告されている。イオン衝撃Cu(111)単結晶ではピークの広幅化，逆にアルゴンイオン衝撃中に蒸着したPd及びCuの薄膜では価電子帯バンド幅の減少，およびイオンスパッタリング表面では微細構造の消失が報告されている。

モリブデンの場合，Mo原子をアルゴン原子あるいは空格

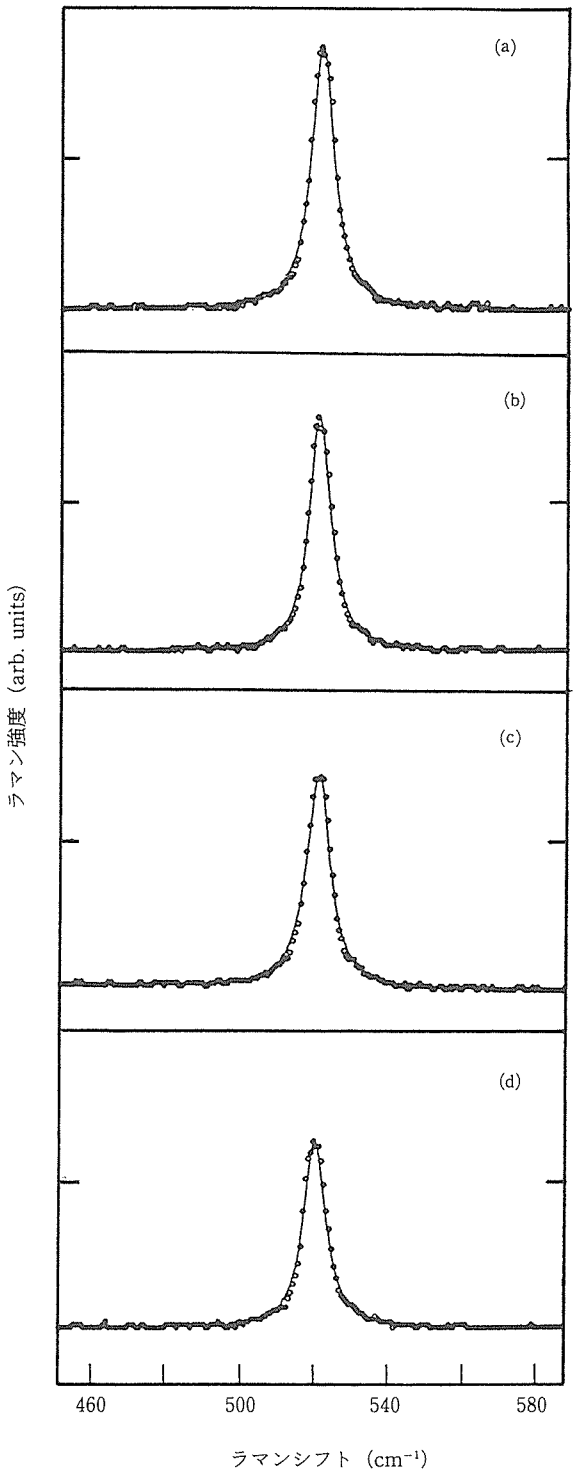


図24　シリコンの3 keV Ar^+照射中のラマンスペクトルの時間変化。(a)照射前，(b－d)照射開始後120，240，および600秒のスペクトル

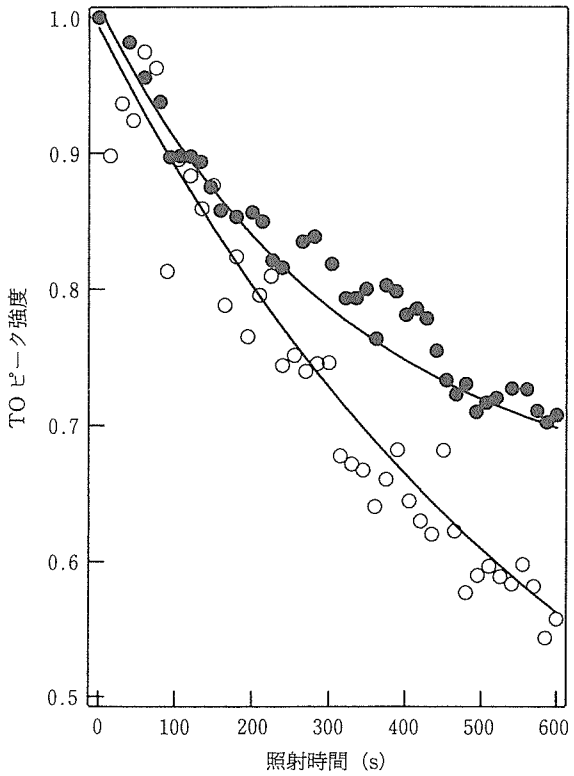


図25　シリコン TO ピーク強度の照射時間変化。○：5 keV，●：3 keV

子へ置換すると価電子帯のエネルギー底部付近での構造が失われることがクラスター計算によって見出されている[12]。ところが最近，Lawniczak-Jablonska と Heinonen は1 keV アルゴンイオンで2時間スパッタした Mo の価電子帯の電子構造の線量依存性を Al Kα 線による X 線光電子分光（XPS）を用いて調べたが，高温で焼鈍した Mo との間に顕著な差異は観察していない[13]。

イオン照射を行うと，物質中では結晶格子の原子のはじき出しや注入原子との置換等が出来する。これらの照射による動的因子の電子構造への影響は照射中の方が照射後よりも顕著であろうと予想される。ところが，モリブデンの価電子帯に関する光電子分光については実験と理論の両面から多くの研究があるが，照射中における価電子帯の光電子分光に関する研究報告は少ない。そこで，本研究では結晶構造の乱れが電子状態へ及ぼす影響を明らかにするために，3 keV アルゴンイオン照射中のモリブデンにおける価電子帯の紫外光電子分光（UPS）スペクトルの測定を放射光を用いて行った。

3．2　実　　験

光電子測光実験は高エネルギー物理学研究所フォトンファクトリー施設（ビームライン BL-11D）で行った。UPS スペクトル（角度積分型）は，CMA 型分析器により測定した。光エネルギー領域は84eV から120eV であり，分解能は

光エネルギーの0.06%であった。真空排気は400 l /s ターボポンプ2台により行い，到達真空度は～1×10^{-8}Pa であった。照射中の作動ガス圧は(1-2)×10^{-5}Pa であった。照射は試料温度約1100K において3 KeV アルゴンイオンにより行った。UPS 測定はこの温度で照射中と照射後に測定した。イオンビームは試料面に45度で入射し，電流密度は～2 μA/cm² (流束～1×10^{13}ions/cm²s) であった。

試料は方位 (110) の単結晶 Mo であり，電子ビームによるゾーンメルト法で丸棒を作製した後切り出して実験に用いた。試料の清浄表面は～1100K においてアルゴンイオンによるスパッタアニーリングを，オージェ電子スペクトルにおいて酸素や炭素等の不純物ピークが全くなくなるまで，繰り返すことにより得た。

ピーク位置の決定については，スペクトル分解能を上げるため FIRO (Finite Impulse Response Operater) -デコンボルーション法を使用した。ピーク位置の決定後，ローレンツ型関数を用いデコンポジッションを行い，各ピークの積分強度を決めた。

3．3 結　果

図26は約1100K における Mo 清浄表面の価電子帯での光電子スペクトルである。本図には FIRO 法によりデコンボルーションしたスペクトル，及び APW (Augmented-plane-wave) 法によって計算された理論的状態密度も併せ示されている。UPS スペクトルにはフェルミ準位 (E_F) 以下のエネルギーが0.24eV (A)，1.32eV (B)，2.65eV (C) 及び4.10eV (D) にそれぞれ4つのピークが観察される。ピーク D は他のピークと比べて幅が広く，入射光エネルギーが84eV の場合，デコンボルーションカーブから分かるように3.75eV と4.50eV の二つの微細なピークに分かれていることが分かる。このように，FIRO 法で得られたデコンボルーションスペクトルは理論的な状態密度 (DOS) とよく一致している。

図27は試料温度約1100K で測定した。光エネルギー84eV から120eV における照射中及び照射後の UPS スペクトルを表す。また，図28にはデコンポジション後のスペクトル(光エネルギー100eV)を示す。測定中の線量は10^{16}ions/cm²以上であり，この領域ではスペクトルの顕著な線量依存は見出せなかった。ここで，B，C，D は DOS の各ピークに，A は DOS のフェルミエッジにそれぞれ帰属されているピークである。価電子帯底部に存在するピーク D は s-d 混成軌道のエネルギーギャップに位置する表面準位に起因すると言われ，強度は光エネルギーが高くなると増大している。この傾向は10.2eV～21.2eV の光エネルギーにおける角度分解型光電子分光の結果に対応している。照射中にはスペクトルの広幅化は認められないが，ピーク D の強度が照射後と比べて小さく，そしてバンド幅が全体に狭くなっている (照射中4.6eV，照射後5.3eV) ことが分かる。ピーク A，B，C については顕著な変化は観測されていない。また，イ

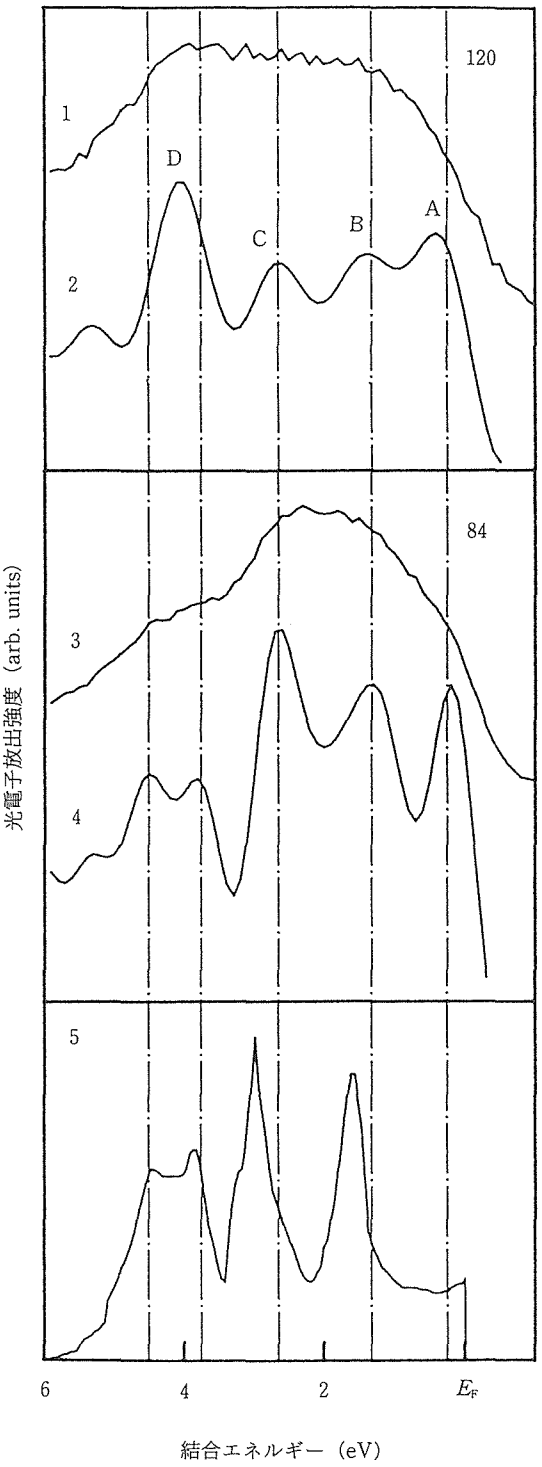


図26　Mo(110)清浄表面の光電子スペクトル。1)と3)は120eV，84eV の入射光エネルギーでの実測のスペクトル，2)と4)は1)と3)に対する FIRO 法によるデコンボリューションスペクトル，5)は計算で求められる状態密度である。ピークA，B，C，D はそれぞれフェルミレベル以下0.24eV，1.32eV，2.64eV，4.10eVのピークである

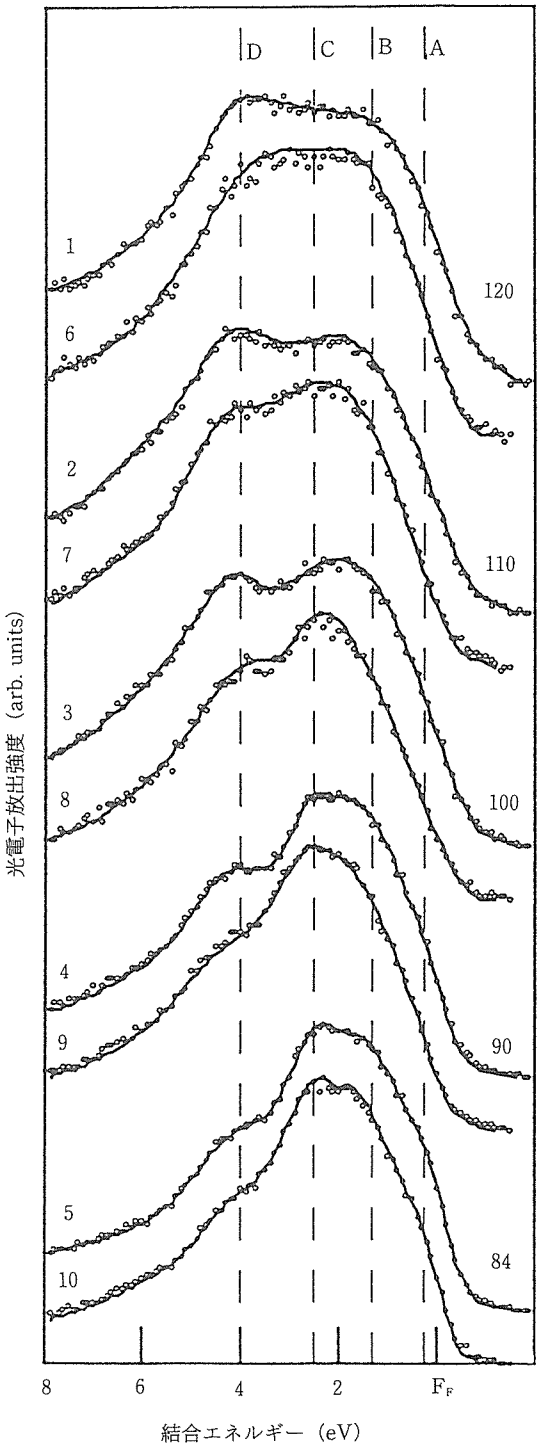


図27　イオン照射中のMo(110)の光電子スペクトル。1)—5)は照射後のスペクトル，6)—10)は照射中のスペクトル。入射光エネルギーは84—120eVまで変化させた。実線はスプライン関数によるスムージングの結果である

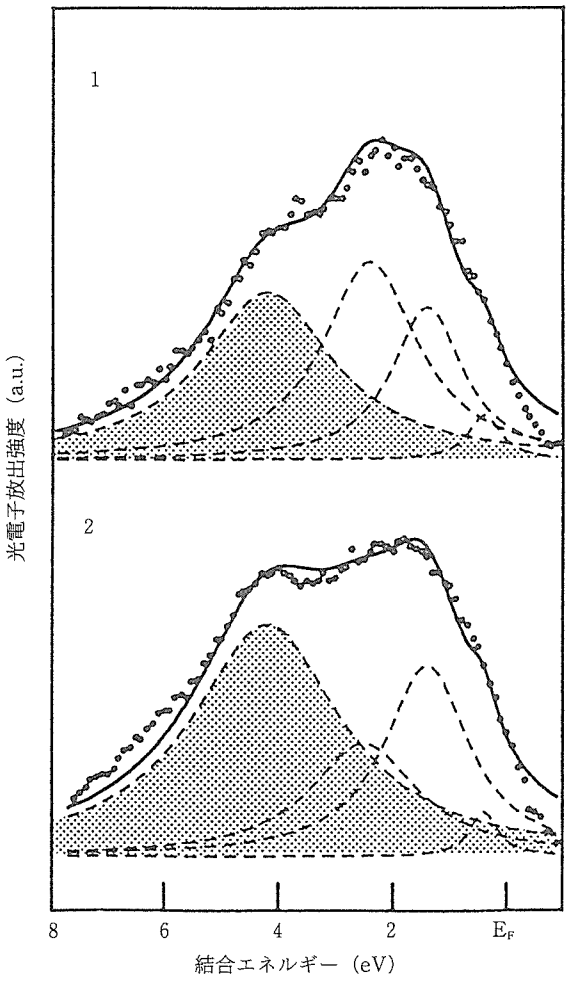


図28　100eVでのスペクトルの成分分解(decomposition)。1)は照射中，2)は照射後のスペクトル。斜線部はDピークの成分をあらわす

オン照射中の仕事関数の値（フェルミ準位から放出される光電子の運動エネルギーから求められる）は照射後の場合と比べて0.3eV小さかった。図29はピークDの全強度に対する割合を各光エネルギーで取ったものである。いずれの光エネルギーにおいてもピークDの相対強度は照射後に比べて照射中は小さいことが分かる。

3．4　考　察

UPS測定から，アルゴンイオン照射中にMo(110)の価電子帯底部におけるピークDの強度が減少すること及びバンド幅が狭くなることが分かった。図30はモリブデン表面近傍に打ち込まれたアルゴンイオン及び原子核に付与されたエネルギー（核的エネルギー損失）の表面深さ分布である。イオンと原子が衝突するとき，核的エネルギー損失がはじき出しのしきい値（～25eV/atom程度）を越えると，原子のはじき出しが起き格子位置に空格子が生成される。本図

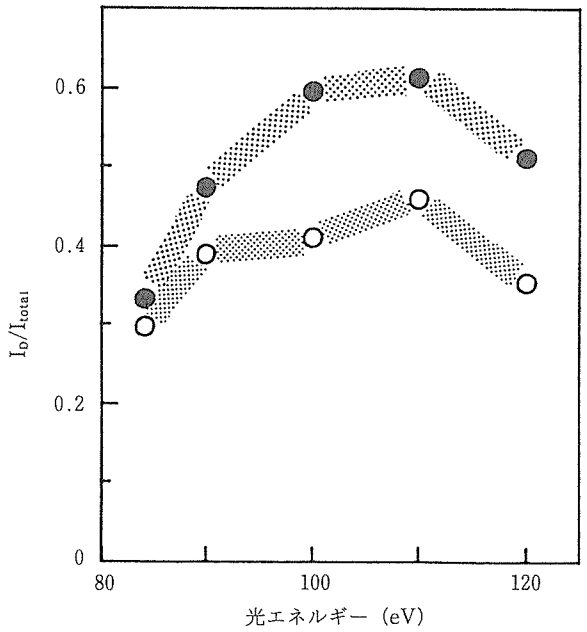


図29　ピークDの強度の価電子帯全体に対する割合。○は照射後，●は照射中をあらわす

はTRIM (Transport of Ion in Matter) コードにより本実験の条件で計算したものである。アルゴンイオンの飛程は2.0nmであり，エネルギー損失は表面から深くなるにつれてほぼ単調に減少する。ピークDの強度の減少はイオン照射による構造の乱れ，すなわち，1）格子欠陥の生成，あるいは2）空格子点集合体の成長によるクレータ生成に起因するのではないかと考えられる。2）のトポグラフィカルな効果については，クレータが生じ表面が粗くなると選択則が崩れるため，スペクトルの形状変化を誘起する新しい遷移が生じる可能性がある。イオン衝撃により発生する微小クレータはSiO_2/Si, PbS, 及び黒鉛等においてトンネル顕微鏡(STM)により観察されている。Wilsonらはイオン照射によって発生するクレータの平均径が入射イオンエネルギーによって変化し，そのエネルギー依存性は核的エネルギー損失の臨界値を900eV/nmと設定することによりうまく説明できると報告している[14]。臨界核的エネルギー損失量はイオン衝撃クレータを生成するために必要な核的エネルギー損失量のしきい値を意味している。図31はMoについて臨界値を900eV/nmとして，TRIMに基づき計算したクレータ径と入射イオンエネルギーとの関係を表している。クレータ径はイオンエネルギーが増すと大きくなり100 keV付近で極大を持つが，5 keV以下ではほとんど無視できるほど小さい。このことはUPSスペクトルに対するトポロジカル効果は極めて小さいということを意味する。

Schludchenkoらは$X\alpha$分子軌道法に基づきbcc Mo_9—クラスターの電子状態について計算した結果を報告している[12]。彼らの計算によると，中心部のMo原子を空孔子あるいはアルゴン原子で置換した場合，中心部のd電子の密度が減るとともに価電子帯底部の構造が消失し，その結果バンド幅が減少することが示されている。このことは本研究において観察されたピークDの強度の減少がアルゴン打ち込みや空孔子の様な点欠陥の生成に関係していることを示唆している。モリブデンにおける光電子の平均自由行程は本研究での場合 (0.4-0.6) nmである。そこで，TRIMコ

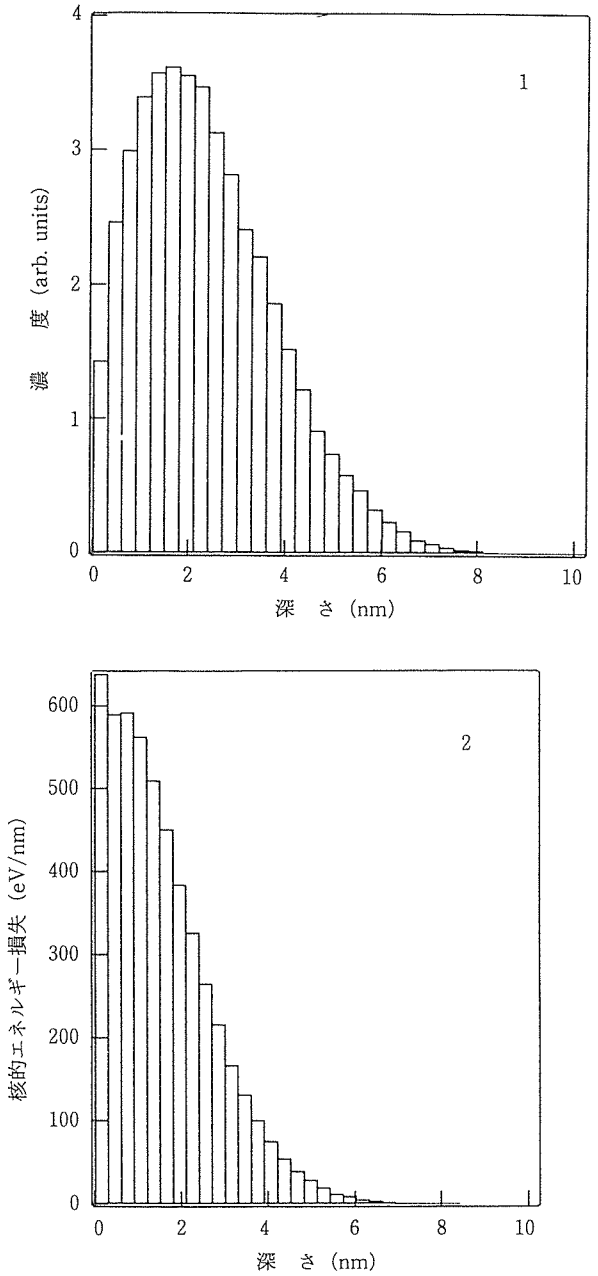


図30　イオン打ち込みの深さ分布。1）モリブデンに打ち込まれたArイオンの分布，2）核的エネルギー損失の分布

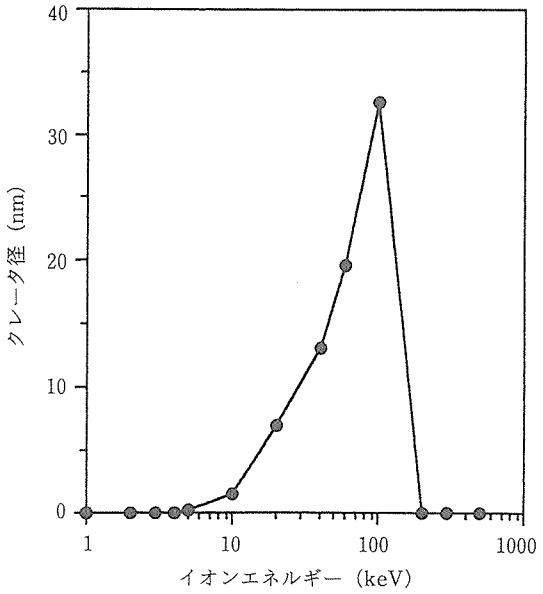


図31　アルゴン照射によって生成されるクレーターの直径

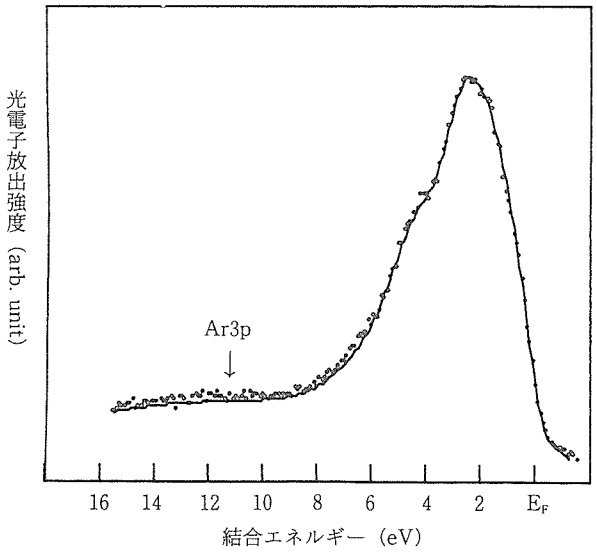


図32　結合エネルギー（0－16eV）でのイオン照射中のMo(110)の光電子スペクトル

ードによる計算結果に基づき光電子の脱出深さ内での打ち込みアルゴンの数と空孔子点の数を見積ると，それらの比は1：74であった。総数をとっても，それらの比は1：24と空孔子点の方が計算上かなり多い。実際，照射中のUPSスペクトルにおいても，クラスター計算で予想される11.3 eV付近にはAr 3 pのピークの存在は観察されなかった(図32)。これらのことは注入アルゴンがピークDの強度減少の主因とはなっていないことを示している。また，空孔子を有するクラスターの仕事関数は減少すると予測されているが[12]，これは本研究における照射中の測定結果と定性的に一致している。

3．5　小　括

アルゴンイオン照射中のMo(110)単結晶のUPS測定を放射光を用いて行った。その結果，イオン照射中と照射後で電子状態の微細構造に差異があることを見いだした。すなわち，フェルミ準位以下のエネルギーが4.10eVのピーク強度がアルゴンイオン照射により減少することが分かった。これは，Xα一分子軌道法及びTRIMコードによる計算結果から，Mo原子が空孔子に置換されることによるものと考えられる。アルゴン照射中の仕事関数の減少もまた空孔子の生成で説明できた。

4　実時間偏光解析によるプラズマ表面酸化反応の研究

4．1　はじめに

固体とプラズマとの反応は，プラズマ中に電子，イオン，および化学的に活性な中性粒子が存在するため，通常の熱酸化とは異なったメカニズムをもつと考えられる。本研究では薄膜領域（<10nm）でのプラズマ反応膜成長過程を調べるために，高周波放電中での固体表面における膜成長過程について偏光解析を実時間で行う装置を開発した。ここでは，同装置を用いて光学物性の基礎的データに豊富なシリコンを選び，そのプラズマ酸化過程の研究結果について報告する。

プラズマ酸化は，酸素プラズマを利用することで熱酸化では不可能な低い温度でもシリコン表面に酸化膜を成長させることが出来るという点で有利な手法である。ところで，酸素プラズマ中には中性の酸素分子の他に，イオン，単原子，および電子が存在するため，酸素ガス中の熱酸化と比べてシリコンの酸化はより複雑であり，酸化膜の成長の過程についてはまだ十分よく理解されてはいない。シリコンの酸化はMOS（Metal Oxide Semiconductor）型半導体素子の製造において鍵となる重要なプロセスであり，素子の高集積化にともない，絶縁性の優れた極薄酸化膜（<5 nm）の生成が要求されるようになってきている。また，核融合炉第一壁の研究において，最近シリコン系膜は核融合炉第一壁材の新たな候補材の一つにあげられており，そのプラズマとの相互作用の研究が必要となっている。さらに，実時間偏光解析は半導体プロセス及び核融合第一壁研究における表面反応のモニタリング技術として，注目されはじめている。

偏光解析法は物質を透過した光あるいは表面で反射された光の偏光状態の変化から物質の光学的性質を測定する方法で，半導体等の表面処理や薄膜製造プロセスのモニターとして有用である。物質表面のプラズマ反応の観点から考えると，偏光解析は1）非接触，非破壊であること，2）試料温度を選ばないこと，3）プラズマ雰囲気のような「過

激な」試験雰囲気中でも測定出来ること，4）その場測定や実時間測定が可能なこと，5）プラズマ酸化開始直後からの変化を検出できること，6）他の測定あるいは表面処理と併用できること等の長所を有している。このような観点から，種々の表面分析手法がある中で，偏光解析はプラズマ利用による膜成長過程，蒸着過程，表面侵食過程等の実時間測定に有効な研究手法である。

4．2 実　験

図33に装置模式図を示す。偏光解析によるプラズマ酸化の研究装置は真空排気系，プラズマ生成系，偏光解析の光学系，およびプラズマ特性の解析系から構成される。実験は到達真空度 5×10^{-8}Pa の超高真空（UHV）チャンバー内で行った。酸素プラズマは周波数13.56MHz の RF 放電によって生成した。放電入力は（100W～600W）である。本装置では，RF コイルと試料の距離はおよそ 1 m と離してあるので，プラズマ密度は低く設定できる。

光を物質に入射したとき，入射光と反射光の偏光状態は一般に異なり，偏光状態の変化を 2 つの互いに直交する偏光成分の相対的位相差 Δ および比振幅比 $\tan\phi$ を用いて表す。この時，試料表面の複素振幅反射率比 ρ は

$$\rho=\tan\psi\ \exp(i\Delta) \tag{10}$$

で表される。偏光解析パラメータ Δ と Ψ は光の波長，入射角，物質の複素屈折率によって決まる。このうち，位相差 Δ は基板表面の異分子の存在に敏感であるので，超薄膜の成長を Δ の変化としてとらえることができる。表面に比較的厚い薄膜が存在する場合には，膜全体を平均膜厚，平均屈折率の平行膜と仮定して，膜厚や屈折率を計算する。本研究では，この Δ（あるいは膜厚）の放電開始直後からの時間変化を測定した。

本装置では高速サンプリングを狙い，機械的回転機構の代わりに光弾性変調子（Photo Elastic Modulator: REM）を用いる偏光変調法による偏光解析装置を使用した。PEM による変調は50kHz であるが，実際の測定では SN 比を上げ信号の積算を行うため，最小 8 ms のサンプリング時間で Δ と ϕ の測定を行うことができる。偏光解析の光源には，高速サンプリングが目的なので単一波長の入射光源（He-Ne レーザー：波長632.8nm）を用いた。

プラズマパラメータ（電子温度，プラズマ密度，プラズマ電位および試料電位）は，試料から約20mm の距離のプラズマ中に挿入したラングミュアー探針（LP）により，測定できる。また，プラズマの中の化学種を調べるため発光分光システムがついている（ES）。また，試料の前処理としては，シリコンをフッ化水素水溶液に浸漬，水洗したものを装置中で600°Cに真空焼鈍後，そのまま試験に用いた。

4．3 結果と考察

4．3．1 プラズマ密度と酸化膜の成長

図34に高周波（RF）酸素プラズマの発光スペクトルを示す。酸素イオン（O_2^+）および原子状酸素（O）を表すピークが観察される。質量分析により O^+の存在も検出された。プラズマ密度やプラズマ中の化学種の存在状態はプラズマ発生条件によって変わる。図35は O_2^+（525.1nm）ピークおよび O（436.8nm）ピークの強度の，酸素ガス圧2.0Pa および2.7 Pa での，放電入力依存性を示す。活性化学種の密度入力電力が高くなれば，増加する。また，酸素ガス圧によっても変わることがわかる。

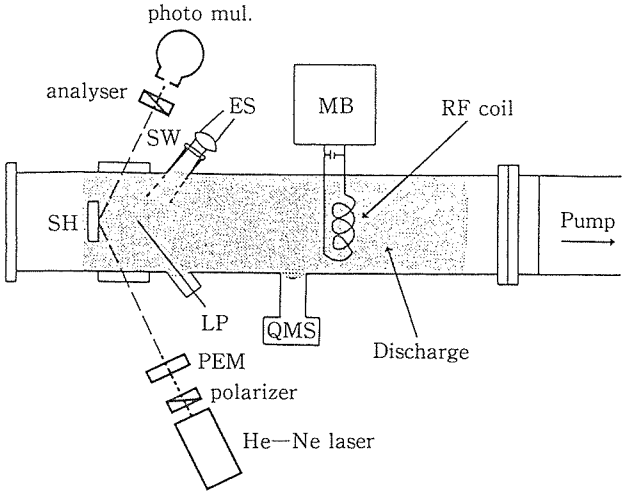


図33　実時間偏光解析装置概念図。SH：試料ホルダー，SW：サファイアウインドウ，ES：発光分光，LP：ラングミュアプローブ，MB：マッチングボックス，QMS：四重極型質量分析器

図36はプラズマ酸化中に RF 放電条件を変えたときの Δ の時間変化をとったものである。Δ の変化は開始直後からの相対変化 $\delta\Delta$（$\delta\Delta(t)=\Delta(O)-\Delta(t)$）で表している。放電開始直後（時間 A）では，酸素プラズマの発生に伴い，$\delta\Delta$（あるいは膜厚）は急激に増加する。酸素ガス圧を2.0Pa から 2.7Pa に増加すると，プラズマ密度は下がるので酸化速度は落ちる（時間 B）。放電を止めると，$\delta\Delta$（あるいは膜厚）は一定となる（時間 C および D の間）。放電を再開すると再び増加するが（時間 D），このとき酸化膜の成長速度ははじめの放電直後（時間 A）と比べると，ずっと低い。これは，一旦生成した酸化膜がそれ以上のプラズマ酸化の進行を抑制することを，意味している。このように，放電条件を変えて，酸化速度が変わる様子が実時間偏光解析で観察できることがわかる。

膜厚が（2－3）nm 以上の比較的厚い膜では，プラズマ酸化速度は膜中の酸素種の輸送過程で決まる。この時，酸化膜はプラズマに対してはバリアとして働くので，酸化速度へのプラズマによる影響は抑圧される。ところが，酸化の初期においては，基板表面が直接プラズマに露出しているかあるいは膜がきわめて薄いので，プラズマ側からの影響をより受けやすいと推測できるが，薄い膜の領域でのプラズマ酸化の速度論的研究は少ない。本節では，薄い酸化膜

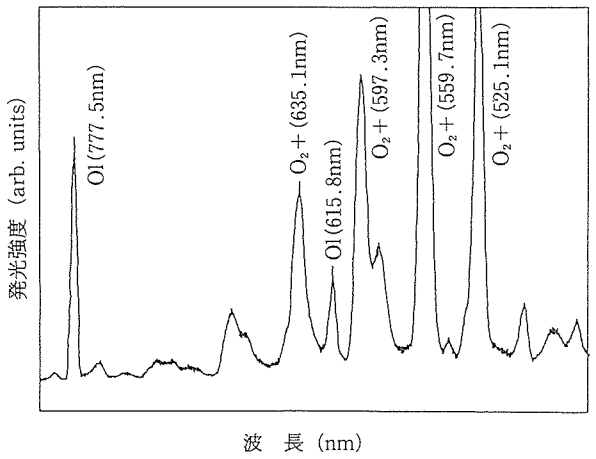


図34　酸素プラズマからの発光スペクトルの観測例

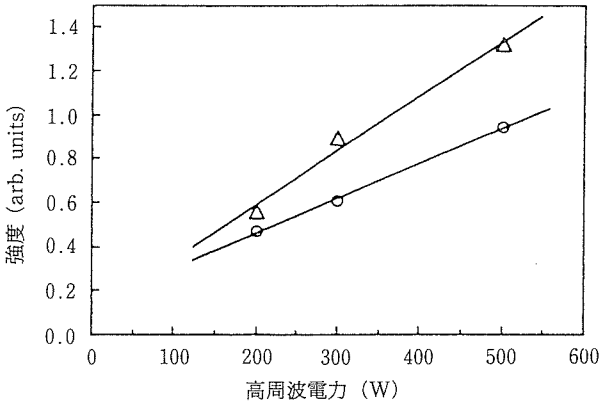


図35　酸素プラズマにおけるO_2^+(525.1nm)の発光強度の高周波(RF)入力依存性。酸素ガス圧は2.0Pa(△)および2.7Pa(○)である

領域での酸化速度へのプラズマ密度の効果に関する研究結果について報告する。

図37は，放電入力を変えてプラズマ密度を変化させたときの，開始直後からの $\delta\Delta$ の変化である。図のように Δ は放電開始前後で大きく変わる。一方，Ψ の絶対値の変化は Δ の変化の1/100以下と小さいので（図38），Δ の変化を基に議論を行った。本図での結果に対応する密度はLPで測定した結果10^7cm^{-3}～10^8cm^{-3}と低く，したがって，酸化速度は非常に低い。このため，酸化膜の膜厚は実験終了時でも＜1.5nmと極めて薄いので，酸化挙動はプラズマ特性の影響を敏感に受けることになり，厚い膜の成長とは様相が変わる。

$\delta\Delta$ の時間曲線は，おおよそ2つの領域に分けられる。1つは（放電開始直後の）短時間側での急激に増加する領域であり，もう一方は長時間側での比較的ゆっくり増加する領域である。放電開始直後の $\delta\Delta$ の変化率 S ($\equiv \partial(\delta\Delta)/\partial t$) は放電入力が大きくなると増加する傾向が認められる。

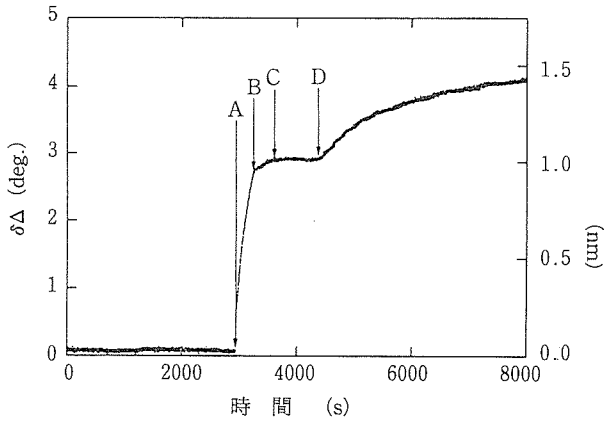


図36　プラズマ酸化中に RF 放電条件を変えた時のΔの時間変化。Δの変化は開始直後からの相対変化$\delta\Delta$ ($\delta\Delta(t)=\Delta(0)-\Delta(t)$) で表している

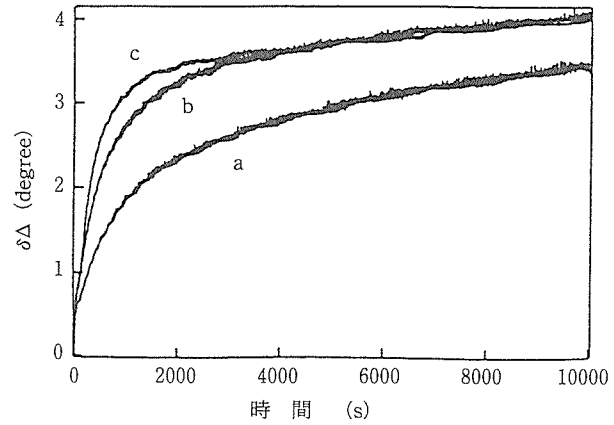


図37　実時間偏光解析で測定したΔの相対的変化（$\delta\Delta(t)=\Delta(0)-\Delta(t)$）と酸化時間との関係。酸素ガス圧は2.0Paである。放電入力およびプラズマ密度は(a)200w, $6.4\times10^7/cm^3$, (b)300W, $1.5\times10^8/cm^3$, および(c)500W, $2.2\times10^8/cm^3$である

図39は S とプラズマ密度との関係である。S の値はプラズマ密度が高くなるにつれて大きくなっており，このことはプラズマ酸化の初期速度がプラズマ密度に依存することを表している。酸素プラズマ中には酸素イオンや原子状酸素Oが存在する。それらの密度は放電電力が増すと高くなる。また，この実験では試料は電気的に浮いた状態に設定してあるが，LP測定によるとプラズマ電位Vpは試料の浮遊電位Vfより大きく（Vp-Vf～15V），そのため，放電開始直後に観察される初期酸化速度（S）とプラズマ密度との相関は，正イオンやO原子とシリコン表面との直接的反応が酸化を支配することを表している。一方，長時間側での $\delta\Delta$ の変化率のプラズマ密度依存性は短時間側と比べて小さく，また，放電入力による依存性も小さい。長期間側では，酸化膜が厚くなるので，その分これらの化学種との直接的反

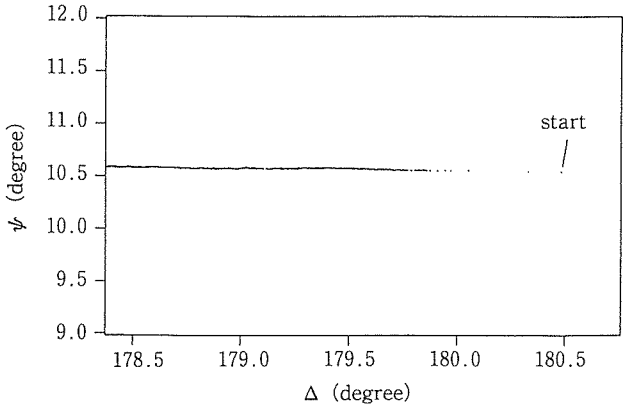


図38　プラズマ酸化開始後からのΔとψの変化曲線

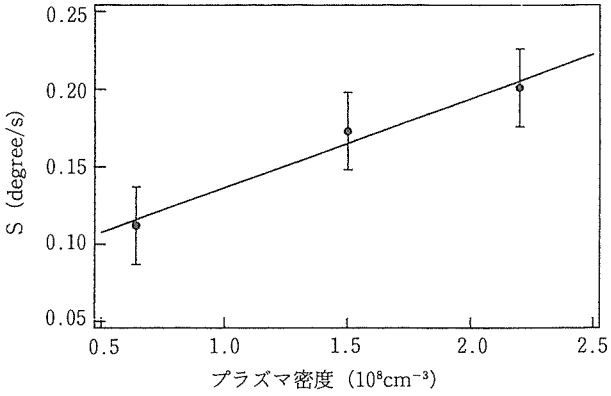


図39　放電開始直後のδΔの変化率S (≡∂δΔ/∂t) のプラズマ密度依存性

応が抑制される。

図40は2.0Pa と2.7Pa での δΔ の時間変化曲線を比較したものである。すでに述べたように，プラズマ密度は酸素ガス圧によって変わる。発光分光の測定から酸素ガス圧2.0 Pa (a) でのプラズマ密度は2.7Pa のプラズマ密度の値より高いので，δΔ は2.7Pa での場合 (b) より大きい（すなわち，酸化速度は高い）。プラズマ密度が低いとき(b)，約100 s で δΔ(t) にピークが存在する。図41の白丸はプラズマ酸化開始直後の酸化膜厚の急激な増加にともなう屈折率の変動を考慮して δΔ を計算した結果である。計算は δΔ のピーク挙動をよく再現しており，δΔ のピークの存在は極薄膜領域における膜成長にともなう膜の物性の変動に起因することを表す。

4．3．2　面方位の影響

シリコン表面の面方位の違いは極薄酸化膜特性に影響することが知られている。熱酸化の面方位依存性についてはいくつかの報告があるが，プラズマ酸化については定量的な研究データは少ない。Ray らは RF プラズマでの酸化速度の測定を行ったが，Si(111) と Si(100) に有為な差異は見いだしていない[15]。そこで，本研究では，実時間偏光解析の

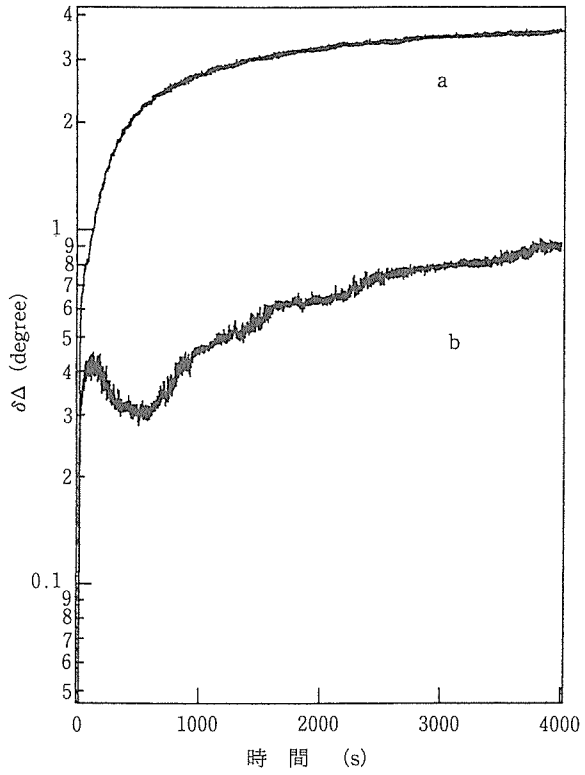


図40　酸素ガス圧を変えた時のδΔと酸化時間との関係。酸素ガス圧はa）2.0Pa，およびb)2.7Paである

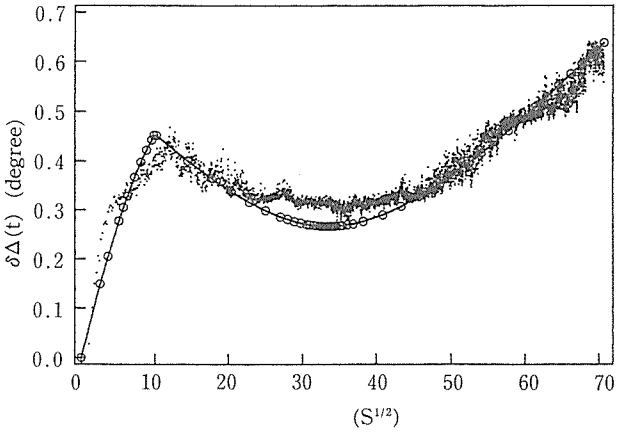


図41　プラズマ密度が低いときの(酸素ガス圧2.7Pa) δΔの測定値と計算値との比較。計算(○) は均質な膜質を仮定し屈折率が酸化開始後 Si から SiO_2へと急速に変化すると考え計算した結果を示す

測定によりプラズマ酸化の面方位依存性の研究を行った。図42は Si(111) と δΔ と酸化時間との関係であり，プラズマ酸化開始後1000s までの変化を表す。プラズマ酸化は，試料温度は室温，酸素ガス圧は 2 Pa，RF 電力は200W，300W，および500W で，行ったものである。いずれの電力においても，δΔ は全測定時間範囲において Si(111) が Si(100) より

大きい（すなわち，酸化速度は（111）の方が大きい）。これは酸化試験後のXPS測定の結果とも対応する（図43）。XPSスペクトルから膜厚を求めると，Si(111)では1.7nmであり，Si(100)では1.3nmであった。また，同酸素ガス圧での熱酸化の実時間測定の結果を図44に示す。$\delta\Delta$はプラズマ酸化と同様にSi(111)がSi(100)より大きいことがわかる。

Siの清浄表面は，表面に局在化されたダングリングボンドにより，化学的活性が高いと言われている。Si(111)表面のダングリングボンドの数がSi(100)より多く[16]，酸化の方位依存性（プラズマ酸化でも熱酸化でもSi(111)の酸化速度がSi(100)より大きい）はO，O^-あるいはO_2等の酸化種の選択的な表面ダングリングボンドとの反応によると考えられる。

4．4　小　括

固体表面とプラズマとの反応解析のための実時間偏光解析装置により，シリコンのプラズマ酸化の速度論的研究を行った。

本装置の開発により，特に酸化膜厚（2－3）nm以下の薄い膜領域プラズマ酸化速度について新たな情報が得られた。すなわち，酸素プラズマのプラズマパラメータ，発光スペクトルおよび酸化後表面のXPSの測定と併せて，以下のような結果が得られた。1）酸化速度は膜厚に依ってメカニズムが違い，放電開始直後のプラズマ酸化速度は正イオンや酸素原子の密度と強い相関を見いだした。シリコン表面のプラズマ酸化過程の初期段階においてはこれらの酸化種が直接反応に寄与する。2）プラズマ密度が低いとき（～10^7/cm^3），酸化開始後約100s付近でプラズマパラメータの相対変化$\delta\Delta$のピークの存在を検出した。これは極薄領域における膜成長にともなう膜の物性の変動に起因する。3）プラズマ酸化速度の面方位による違いを明らかにした。すなわち，（s～1000s）の酸化過程のいずれの時間でも，Si(111)の酸化速度はSi(100)より大きいことが分かった。これはダングリングボンドの表面密度の差異が面方位依存性に関係することを表わしている。

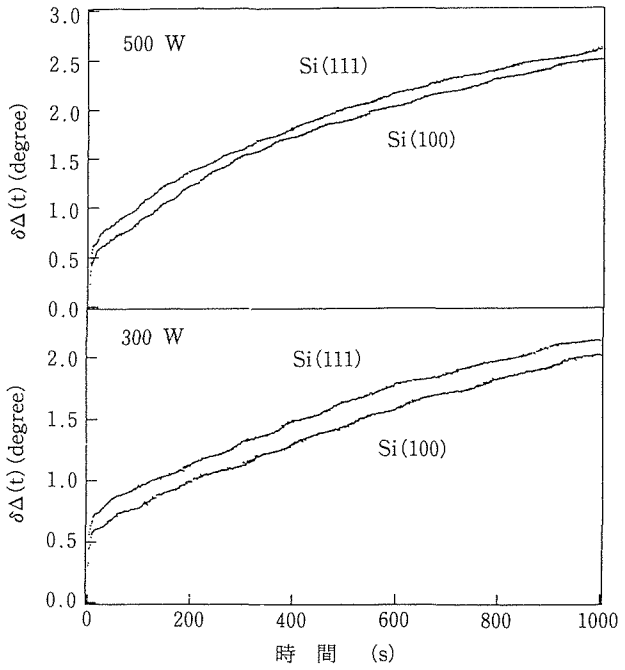


図42　実時間偏光解析で測定したSi(111)およびSi(100)のプラズマ酸化開始直後からのΔの相対変化$\delta\Delta$（$\delta\Delta(t)=\Delta(0)-\Delta(t)$）と酸化時間との関係

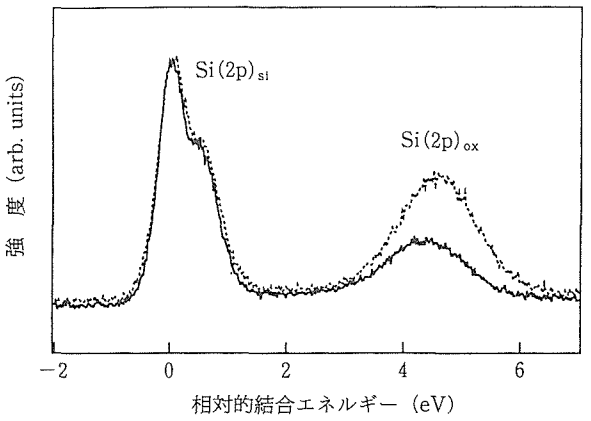


図43　プラズマ酸化後のSi(111)およびSi(100)のXPSスペクトル。実線：Si(100)，破線：Si(111)。RF電力は200W，ガス圧は2.0Pa，および酸化時間は1.4×10^4sである

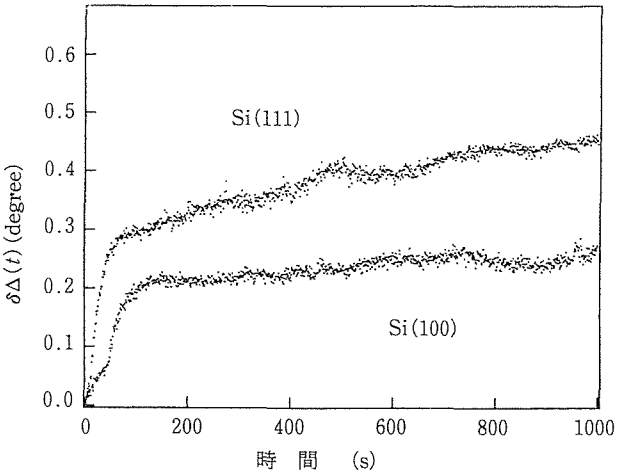


図44　熱酸化によるSi(111)およびSi(100)のΔの相対変化（$\delta\Delta$）と酸化時間との関係。酸化温度は400°Cである

5　金属表面での水素吸収脱離反応

5．1　はじめに

動的反応の現象論的解析の一環として，金属表面（PdおよびTi）と重水素との吸収脱離反応過程についての現象論的研究を行った。重水素の吸収脱離挙動を拡散方程式に基づき数値計算し，計算結果を電気抵抗測定による実験結果と比較することにより，吸収挙動の律速過程について解析

した。

5．2　方　　法

5．2．1　実　　験

電気抵抗の測定は直流4端子法により行った。試料には径がそれぞれ0.05mm，および0.1mmのPdとTiのワイアーを用いた。試料の初期温度を77Kとし，圧(6-90)atmの重水素ガスを抵抗測定用セルに導入し，温度を室温まで上げながら抵抗測定を行った。

5．2．2　計算モデル

金属中で重水素が拡散方程式に従うとすると，

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t}=\frac{D(t)}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial c(r,t)}{\partial r}\right),\quad 0<r<R \qquad (11)$$

ここで，Dは拡散係数（cm^2/s），cは重水素濃度（$atoms/cm^3$），rは円筒状試料線中心からの距離，tは時間を表す。初期条件および境界条件は

$$c(r,t=0)=0$$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r=0}=0,$$

$$-D(t)\left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r=R}=J(t)$$

$$or$$

$$c(r=R)=c_{\lim} \qquad (12)$$

である。ここで，Rは金属線の直径であり，$c_{\lim}$は重水素の最大濃度である。式（12）の第3式は重水素の入射流束と拡散流束とが表面で釣り合うとして境界条件である。J（$atoms/cm^2s$）は重水素原子の表面への入射流束であり，次式で与えられる。

$$J(t)=2\frac{P(T_p(t))}{\sqrt{2mkT_p(t)}}\exp\left(-\frac{E_i}{kT_p(t)}\right)\eta(t) \qquad (13)$$

ここで，Pは重水素ガスの圧力，mは重水素分子の質量，Eiは表面侵入過程の活性化エネルギーである。$1-\eta(t)$は表面の重水素の格子が占める割合である。D，J，及びPは温度Tを通して時間t依存する。

5．3　結　　果

Pdの重水素濃度プロファイルの計算によると，反応開始後1000秒以上で重水素の吸収は十分であり，重水素濃度はrによらず一定となる傾向があることが分かった。図45の点は重水素の初期圧力6 atm，16atmおよび25atmで，温度を77Kから室温近辺まで変えながら，電気抵抗の変化より求められた重水素濃度変化曲線である。重水素濃度は温度250Kから300Kで急激に増加する。この立ち上がり温度はガスの初期圧力が大きくなるほど低くなっている。実線は計算曲線である。重水素濃度の時間変化曲線と実験曲線との一致はいずれの圧力においても良好である。得られた表面過程の活性化エネルギーは(11-13)kcal/molであり，拡散の活性化エネルギー5 kcal/molと比べてかなり大きい。また，この値はPdnクラスターの水素吸着に対する分子軌道計算により得られた，水素の通過過程の活性化エネルギー10.6 kcal/molに近い。したがって，これらの結果は表面過程が重水素吸収を支配していることを示す。

Ti-D_2系についても，Pd-D_2と同様の実験・計算を行った。Tiの場合，重水素ガス中での電気抵抗の値はTiそのものとの差異は認められなかった。一方，計算によると，高圧条件（(30-90)atm）で表面反応の活性化エネルギーを小さくしても(E_i=O)重水素の内部への侵入は認められなかった。これは電気抵抗による実験結果と対応している。この結果はTi-D_2においては拡散の活性化エネルギーが大きく（～kcal/mol），拡散過程が優先していることがわかった。

6　レーザー多光子イオン化法による表面反応の研究

6．1　はじめに

表面での化学反応の詳細な理解のためには原子分子レベルでの動力学的な（ダイナミクス）研究が必要である。本研究では表面での分子の反応性散乱によって生成する気相分子をレーザー多光子イオン化法を用いて検出する装置を制作し，シリコンの表面酸化の研究を行った。その結果，表面酸化反応で生成するSiO分子の多光子イオン化検出に成功した。

6．2　実　　験

超高真空チャンバー内で約1100Kに加熱したシリコン基板にO_2分子線を照射し，生成する気相分子を多光子イオン化飛行時間型質量分析器を用いて測定した。多光子イオン化はNd：YAGレーザーの4倍波（波長266nm）の光を用いて行った。YAGレーザーの出力は1パルスあたり7 mJ，パルス幅は約8 ns，パルス間隔は10Hzであり，測定では500ショットの積算を行った。分子線照射中の酸素リーク圧力は10^{-6}-10^{-4}Paで変化させて実験を行った。飛行時間型質量分析器はリフレクトロン型で，飛行管の距離は120cmであ

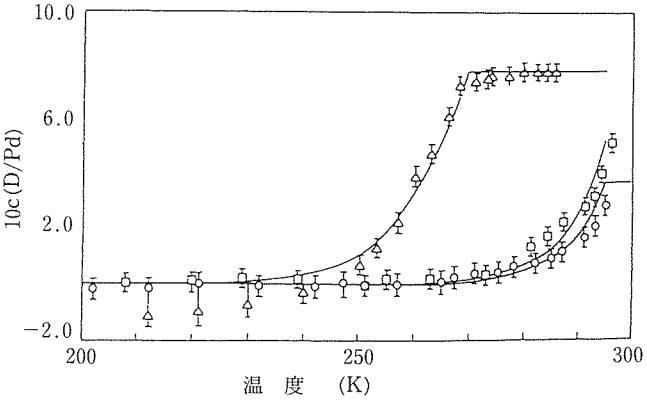


図45　パラジウムの重水素濃度の温度変化曲線。重水素ガスの初期圧）○：6 atm，□：16atm，△：25atm。実線は計算結果を示す

る。シリコン表面からイオン化位置までの距離は約5cmで，飛行時間型質量分析器は表面に垂直に配置した。

6．3　結　　果

超高真空中でシリコンを約1100Kに加熱すると質量数28，29，30のイオンシグナルが観測された（図46a）。これは基板から蒸発したシリコン原子の同位体（$^{28}Si^+$，$^{29}Si^+$，$^{28}Si^+$）によるものである。シグナル強度は$^{28}Si^+$，$^{29}Si^+$，$^{28}Si^+$＝100：5：3で天然存在比に対応する。室温の基板ではこれらのシグナルは観測されない。シリコン原子のイオン化ポテンシャルは8.15eVである。レーザー光のエネルギーは4.66eVであるから，イオン化は2光子過程でおこっている。

室温の基板に酸素分子線を照射すると基板で散乱した酸素のイオンシグナル（$^{32}O_2^+$）が観測される（図46b）。酸素分子線を照射しながらシリコン基板の温度を約1100に加熱するとすぐO_2^+のシグナルは消失し，Si^+のシグナルが現われる。これは照射された酸素分子がシリコン表面で酸化反応を起こし，ほとんど散乱されないためである。昇温した後数十秒たつとO_2^+のシグナルが再度あらわれ，時間とともにシグナル強度が増加する。またSi^+のシグナルも時間とともに増加した。さらに質量数44，45，46のSiO^+のシグナルが観測された（図46c）。SiO分子はシリコン表面での酸化反応（$O_2+2Si \rightarrow 2SiO$）で生成したものである。生成したSiO分子が基底状態（X_1S^+）にあるとすると，イオン化ポテンシャルは11.4eVであり3光子過程と考えられる。昇温後30分でイオンシグナル強度は一定になることがわかった。酸素分子線の流量を変化させて実験を行うと，SiO^+のシグナル強度は流量の増加にともなって増大するが，その関係は非線形であることがわかった。これは酸化反応が酸素の吸着過程に関連してシリコン表面の被服率に依存するためと考えられる。またSiO分子生成にともなうSi^+シグナルの増加は，SiO分子の光分解により生成したSi原子のイオン化によるものと解釈できることがわかった。

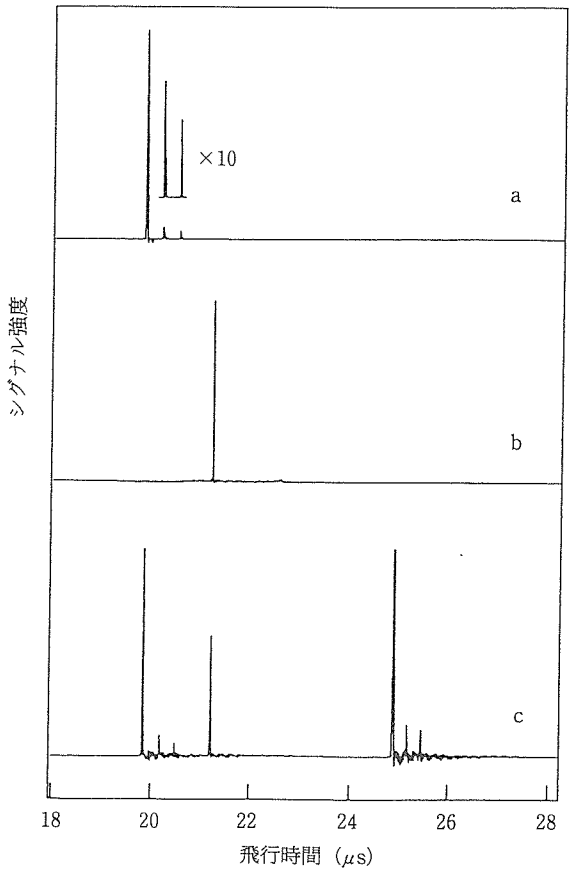


図46　シリコン表面と酸素分子との反応生成物の飛行時間型質量スペクトル例

7　結　　言

本研究は「原子力基盤技術総合的研究（クロスオーバー研究）」の4分野の1つである。「原子力極限環境材料の開発に関する研究」の一環として行われた研究である。原子力基盤技術総合的研究への参加機関は金属材料技術研究所，無機材質研究所，化学技術研究所（現：物質工学工業技術研究所），日本原子力研究所，動力炉核燃料開発事業団であり，各研究機関は上記課題に共通する問題について，それぞれのポテンシャルを生かして研究を行った。本研究所は原子力材料化学現象の把握・機構解明という基礎的研究の役割を分担した。特にイオンビームや電子線等の照射下で変化する原子配列，電子構造，および化学結合性の変化の動的過程の解明とそのための測定の技術基盤を得ることを目的として，原子・分子レベルでの照射励起反応の素過程の解明，表面物理化学特性の測定を行うとともに，原子力環境を想定した化学活性雰囲気を作り材料表面での化学反応の測定等を行った。その結果，イオン照射中の表面のその場実時間測定に成功し，これまで解らなかったイオン照射表面の過渡的現象の観測ができた。得られた主要な結果を要約すると以下のようになる。

1)　イオン照射下での実時間ラマン測定装置を開発し，グラファイト表面等のフォノン空間相関距離の時間変化および速度論的モデルについての研究を行なった。実時間測定を行うことにより構造乱れの生成や緩和の速度をはじめて測定した。照射の初期段階では結晶の乱れは格子欠陥に起因することが明らかになった。照射後の測定では捕えることのできない過渡的な構造乱れの存在を明らかにした。

2)　アルゴンイオン照射中のMo(110)単結晶のUPS測定を放射光を用い，イオン照射中と照射後で電子状態の微細構造に差異があることをはじめて見いだした。この変化はMo原子が空孔子に置換されることによるものとして説明できた。

3)　固体表面とプラズマとの反応解析のための実時間偏光解析装置により，シリコンのプラズマ酸化の速度論的研究に新しい知見を得た。酸素プラズマのプラズマパラメーター，発光スペクトルおよび酸化後表面のXPSの複合測定の

結果から，酸化速度は膜厚に依ってメカニズムが違い，放電開始直後のプラズマ酸化速度は正イオンや酸素原子の密度と強い相関を見いだした。シリコン表面のプラズマ酸化過程の初期段階においてはこれらの酸化種が直接反応に寄与することを見い出した。また，プラズマ酸化速度の面方位による違いを明らかにした。

このような結晶構造の乱れや結合性の変化に関する動的研究が材料プロセス研究の新たな展開へつながると期待される。

謝　辞

外来研究員として共同研究を行った筑波大学大学院生の浅利栄治君，黒木　博君，上岡　功君に感謝します。

参 考 文 献

1）M.S.Dresselhaus and G.Dresselhaus, in: Light Scattering in solid, Vol.3, eds. M.Cardona and G.Guntherodt, Springer, Berlin, (1982), 3.
2）M.Kitajima, K.Aoki, and M.Okada, J.Nucl. Mater. 149(1987), 269.
3）(a) P.Lespade, P.Al-Jishi, and M.S.Dresselhaus, Carbon 20(1982), 4278; (b) R.J. Nemanich S.A.Solin, Phys. Rev. B20(1979), 392.
4）B.S.Elman, M.Shayegan, M.S.Dresselhaus, H.Mazurek, and G.Dresselhaus, Phys. Rev. B25(1982), 4142.
5）中村一隆，北島正弘， Jasco Report 33 (1991)， 40.
6）F.Seitz, and J.S.Koeller, Solid State Phys. 2, 305(1956).
7）北島正弘，中村一隆，Jasco Report 34(1992)，43.
8）P.A.Thrower and R.M.Mayer, Phys. Status, Solidi 47(1978), 11.
9）B.Soeder, J.Roth, and W.Moller, Phys. Rev. B37(1988), 815.
10) T.Vankatesan, B.S.Elman, G.Braustein, M.S.Dresselhaus, and G.Dresselhjaus, J. Appl. Phys. 56(1984), 3232.
11) R.O.Dillon, J.A.Woollam, and V.Katkanant, Phys. Rev. B29(1984), 3482.
12) L.H.Sheludchenko, L.M.Kurcherenko, N. Yu, V.G.Aleshin, and V.V.Nemoshkalenko, Methody ReshetaEnerg. Strukt. Fiz. Sovietv Krist. Mater. Vses. Konf. 2nd., (1982),117.
13) K.Lawniczak-Japlonskal and M.Heinonen. J.Phys., F18 (1988), 2451.
14) I.H.Wilson, N.J.Zheng, U.Knipping and I.S.T. Tsong Phys. Rev., B38(1988), 8444.
15) A.K.Ray, J.Electrochem. Soc., 128(1981), 2461.
16) 吉信　淳，田中慎一郎，西島光昭，応用物理，60(1991)，1196.

研 究 発 表

（口　頭）

1）大電流密度ビーム照射グラファイトのラマンスペクトルについて，北島正弘，藤塚正和，新野　仁，原子力学会，1989年春の年会.
2）電子ビームによるグラファイトと C/C 複合材の熱衝撃実験，藤塚正和，新野　仁，北島正弘，田辺龍彦，原子力学会，1989年春の年会.
3）P/M Al-Li-Si 合金の組織，荒木　弘，阿部富士雄，野田哲二，北島正弘，鎌田耕治，日本金属学会，1989年春期大会.
4）高電流密度重水電解並びに低温加圧重水素ガス下における Pd 中重水素挙動，野田哲二，藤塚正和，北島正弘，中村一隆，阿部冨士雄，平岡　裕，山内　泰，白石春樹，日本原子力学会，1989年秋の分科会.
5）Study of Raman Spectroscopy on Carbon Materilials with High Current Density Electron Beam, M.Kitajima, K.Nakamura, M.Fujitsuka, H.Shinno, and T.Tanabe, 4th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Dec. 1989, Kyoto.
6）2-Dimensional Finite Element Model on Pregressive Induction Hardening Process by Moving Mesh Technique, G.Maizza, B. De Benedetti, and M. Kitajima, 日本熱処理技術協会講演大会，1989年12月.
7）微結晶グラファイトのラマン散乱，中村一隆，藤塚正和，北島正弘，応用物理学会関係連合講演会，1990年春期定大会.
8）炭素材料の表面損傷，北島正弘，第 4 回原子力用材料に関する調査研究会，1990年 4 月.
9）表面反応に関連した化学反応の動力学計算，中村一隆，第 4 回原子力用材料に関する調査研究会，1990年 4 月.
10）紫外レーザー CVD による SiC 膜の合成，野田哲二，荒木弘，阿部冨士雄，北島正弘，岡田雅年，日本金属学会，1990年秋季大会.
11）ラマン分光法による微結晶グラファイトのストレスの評価，中村一隆，北島正弘，応用物理学会学術講演会，1990年秋季.
12）Disoder-induced Raman Scattering of graphite irradiated with an electron beam, K.Nakamura, M.Fujitsuka, and M.Kitajima, Int.Symposium Carbon, Tsukuba, Nov. 1990, Tsukuba.
13）アルゴンイオン照射下でのモリブデンの紫外光電子分光，北島正弘，中村一隆，藤塚正和，新野　仁，加藤博雄，宮原恒昱，第10回表面科学会講演大会，1990年12月.
14）イオン照射による黒鉛のラマンスペクトルの変化，北島正弘，中村一隆，原子力学会，1991年春の分科会.
15）イオン照射下でのグラファイトのラマン測，中村一隆，北島正弘，応用物理学会関係連合講演会，1991年春期.
16）アルゴンイオン照射中のグラファイト 1 次ラマンスペクトルの時間分割測定，中村一隆，北島正弘，日本化学会，1991年 4 月.
17）放電洗浄におけるガストラッピング，福永隆志，林　剛，深沢元晴，神長美代志，加賀爪明子，北島正弘，河辺隆也，プラズマ核融合学会，1991年 3 月.
18）照射グラファイト表面のラマン散乱，中村一隆，原子力材料に関する調査勉強会，1991年 1 月.
19）Time-Resolved Raman Study on Graphite under Ion Irradiation, M.Kitajima and K.Nakamura, 9th Int. Cong. Radiation Research, July 1991, Toronto.
20）UPS Study of Mo(110) under Ar+ Irradiation, K.Nakamura and M. Kitajima, 9th Int. Cong. Radiation

Research, July 1991, Toronto.
21) Si の高周波プラズマ酸化表面のエリプソメータ測定，新野仁，北島正弘，黒木　博，河辺隆也，応用物理学会学術講演会，1991年秋季大会.
22) He イオン照射下でのグラファイトのラマン測定，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，応用物理学会学術講演会，1991年秋季大会.
23) 高周波プラズマによる Si 酸化の偏光解析，黒木　博，新野仁，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，第11回表面科学会講演大会，1991年12月.
24) イオン照射表面の実時間ラマン測定，中村一隆，北島正弘，第11回表面科学会講演大会，1991年12月.
25) Initial Damage in Graphite under Ion Irradiation Studies by Real-Time Raman Measurements, M.Kitajima and K.Nakamura, 5th Int. Conf. Fusion Reactor Materials, Dec. 1991, Clearwater.
26) Real-Time Raman Measurements on Irradiation, M. Kitajima, Int. Workshop Ceramics Breeder Blanket Int., Dec. 1991, Clearwater.
27) Study of Surface under Ion Irradiation by real-Time in situ Measurements, M.Kitajima, Material Chemistry '92, March 1992, Tsukuba.
28) Low Energy He+ Irradiation Effect on Graphite Surface, E.Asari, K.G.Nakamura, M.Kitajima, and T. Kawabe, Material Chemistry '92, March 1992, Tsukuba.
29) Plasma Oxidation Process of Silicon and Plasma Characterization, H.Kuroki, H.Shinno, K.G.Nakamura, M. Kitajima, and T.Kawabe, Material Chemistry '92, March 1992, Tsukuba.
30) イオン照射中のグラファイトのラマンスペクトルの時間変化，北島正弘，中村一隆，日本原子力学会，1992年３月.
31) 高周波プラズマによる Si 酸化の偏光解析とプラズマ特性，黒木　博，新野　仁，北島正弘，河辺隆也，応用物理学会関係連合講演会，1992年春季.
32) Time-Resolved Raman Measurements of Graphite Surface under Ion Irradiation, K.Nakamura, and M.Kitajima, Int. Symp. Surface Dynamics process, Apr. 1992, Tokyo.
33) Experimental Study of Plasma Effect on Oxidation of Solid Surface, M.Kitajima, H. Kuroki, H.Shinno, and T. Kawabe, Int. Conf. Plasma Physics 1992, June 1992, Innsbruck.
34) Raman study on defect annihilation kinetics of graphite under ion irradiation, M.Kitajima, JAPAN-CIS Workshop on IFPFM, Dec. 1-4, 1992.
35) Real-Time observation of ultra thin silicon film oxide growth by rapid ellipsometry, M.Kitajima, K.G.Nakanura, H.Kuroki, and T. Kawabe, 40 th AVS meeting, Nov. 1993, Orlando.
36) He イオン照射下でのグラファイトのラマン測定（II）昇温効果，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，応用物理学会学術講演会，1992年９月.
37) イオン照射によるグラファイトの格子乱れの熱緩和，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，第12回表面科学会講演大会，1992年12月.
38) イオン照射下での黒鉛の時間変化ラマンスペクトルの温度効果，北島正弘，浅利栄治，中村一隆，河辺達也，日本原子力学会，1992年10月.
39) 高時間分解偏光解析による Si 表面酸化超薄膜成長の実時間観察，黒木　博，北島正弘，河辺隆也，物理学会，1993.３月.
40) イオン照射グラファイトの熱緩和過程，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，物理学会，1993年３月.
41) 原子力極限環境における材料化学，北島正弘，中村一隆，新野　仁，藤塚正和，原子力学会，1993年３月.
42) Real-time observation of thermal relaxation damage in graphite under ion irradiation, M.Kitajima, E.Asari, and K.Nakamura, ICFRM6, Sep. 1993, Italy.
43) Ion-mass effect on lattice disordering rate of graphite under low energy ion irradiation, E.Asari, M.Kitajima, K.G.Nakamura, and T.Kawabe, Radiation effects in insulators 7, Sep. 1993, Nagoya.
44) 希ガスイオン照射によるグラファイト結晶乱れ速度の質量依存性，上岡　功，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，物理学会，1993年10月.
45) 高速偏光解析による Si 表面酸化超薄膜成長速度の基板結晶方向依存，黒木　博，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，物理学会，1993年10月.
46) 重水素イオン照射グラファイトの熱緩和過程，浅利栄治，中村一隆，北島正弘，河辺隆也，第13回表面科学会講演大会，1993年12月.
47) Si 表面酸化で生成した Sio 分子の多光子イオン化検出，中村一隆，黒木　博，北島正弘，第13回表面科学会講演大会，1993年12月.
48) イオン照射表面の実時間ラマン測定，中村一隆，第13回表面科学会講演大会，1993年12月.
49) ラマン分光法による黒鉛の欠陥の生成消滅過程の観察，北島正弘，核融合科学研究所共同研究・研究会/照射材料評価研究会共同研究会，1994年３月.

（誌　上）

1) Observation of Shape Change in the Raman Spectrum of Graphite Irradiated by Electron Beam, M.Kitajima, M. Fujitsuka, H.Shinno, and S.Okamoto, J.Mater. Sci. Lett., 9(1990), 19.
2) Hydrogen Trapping Behavior of Graphite Exposed to Glow Discharge, M.Kitajima, and K.Aoki, Fusion Technology 1988, ed. A.M.Van Ingenand A.Nijsen-Vis and H. T.Klippel, Elsevier Sei. Pub., (1989) 1093.
3) Kinetic and Structural Aspects of Trapping and Recycling of Hydrogen on Metallic Surfaces Exposed to Low-Pressure Hydrogen Plasma, S.Veprek, F.Mattenberger M. Heintze, M.Wiggins, M.Kitajima, and K.Yamashita, J.Vac. Sci. Tech., A7(1989), 69.
4) Electrical Resistivity of High Pressure D_2-Loaded Pd and Ti at Low Temperatures, M.Kitajima, K.Nakamura and M.Fujitsuka, Solid State Commun., 75(1990), 159.

5) Numaerical Calculation on Deu-terium Absorption in Palladium under High Pressure D_2 Gas at Low Temperatures, K.Nakamura, G.Maizza, and M.Kitajima, Solid State Commun., 75(1990), 1019.
6) Disorder-Induced Line Broadening in First-Order Raman Scattering from Graphite, K.Nakamura, M.Fujitsuka, and M.Kitajima, Phys. Rev., B41(1990), 12260.
7) Disorder-Induced Raman Scattering of Graphite Irradiated with an Electron Beam, K.Nakamura, M. Fujitsuka, and M.Kitajima, Proc. Int. Symp. Carbon, 1(1990), 526.
8) Finite size Effect on Raman Scattering of Graphite Microcrystals, K.Nakamura, M.Fujitsuka, and M.Kitajima, Chem. Phys. Lett., 172(1990), 205.
9) Evaluation of Local Stress of Carbon Materials by Raman Spectroscopy, M.Kitajima, and K.Nakamura, J. Nucl. Mater., 175(1990), 251.
10) Study of Raman Spectroscopy on Carbon Materials Irradiated with a High Current Density Electron Beam, M.Kitajima, K.Nakamura, M.Fujitsuka, H.Shinno, T. Tanabe, and M. Yumoto, J.Nucl. Mater., 176-181(1991), 180.
11) Time-Resolved Raman Study of Graphite under Ion Irradiation, M.Kitajima, and K.Nakamura, in Radiation Research, Academic Press, Toronto, 1(1991), 299.
12) UPS Study of Mo(110) under Ar^+ irradiation, K.Nakamura and M.Kitajima, in Radiation Research Academic Press, Toronto, 1(1991), 299.
13) Electronic Structure in the Valence Band of Molybdenum Being Bombarded with Argon Ions, M.Kitajima, K. Nakamura, M.Fujitsuka, H. Shinno, H.Katoh, and T. Miyahara, Phys. Rev., B44(1991), 8338.
14) Real-Time Raman Measurements of Graphite under Ar^+ irradiation, K.Nakamura, and M.Kitajima, Appl. Phys. Lett., 59(1991), 1550.
15) アルゴンイオン照射下でのモリブデンの紫外光電子分光，北島正弘，中村一隆，藤塚正和，新野　仁，加藤博雄，宮原恒昱，表面科学，12 (1991)，36.
16) Raman Study of ZrO_2-12% CeO_2 Ceramics Heat-Treated in H_2+Ar, T.Hirata, H.Zhu, K.Nakamura, and M. Kitajima, Solid State Commun., 80(1991), 991.
17) Ion-Irradiation Effects on Phonon Correlation Length of Graphite Studied Raman Spectroscopy, K.Nakamura, and M.Kitajima, Phys. Rev., B45(1992) 78.
18) Real-Time Raman Measurements on Irradiation Effect, M.Kitajima, Proc. Int. Workshop on Ceramic Breeder Blanket Interactions, ed. C.E.Jhonson, Argonne Nat'l Lab., (1992), 38.
19) Raman Studies of Graphite Lattice-Disordering Kinetics under Low-Energy He Ion Irradiation, K.Nakamura, and M.Kitajima, Phys. Rev., B45(1992), 5672.
20) Raman Spectra of $KxMoO_3$ ($x<0.33$) and Its Laser Annealing, K.Nakamura, M.Kitajima, and T.Hirata, J. Mater. Sci. Lett., 11(1992), 805.
21) Study of Surface under Ion Irradiation by Real-Time in situ Measurements, M.Kitajima, Proc. Material Chemistry 92, Mitsubishi Research Institute, (1992), 157.
22) Low Energy He+ Irradiation Effect on Graphite Surface, E.Asari, K.G.Nakamura, M.Kitajima, and T. Kawabe, Proc. Material Chemistry '92, Mitsubishi Research Institute, (1992), 581.
23) Plasma Oxidation Process of Silicon and Plasma Characterization, H.Kuroki, H.Shinno, K.G.Nakamura, M. Kitajima, and T.Kawabe, Proc. Material Chemistry '92, Mitsubishi Research Institute, (1992), 407.
24) Real-Time Raman Measurements of Si (111) under Low Energy Ar^+ Irradiation, K.Nakamura, and M.Kitajima, J. Appl. Phys., 71(1992), 3645.
25) Study on Deuterium Absorption of Pd at High-Pressure D2 Gas and Low Temperatures, G.Maizza, K.Nakamura, M.Fujitsuka, and M.Kitajima, Il Nuovo Cimento, 14(1992), 27.
26) The Energy Dependence of Lattice Damage in Graphit Induced by Low Energy He-Ion Irradiation, K.G.Nakamura, E.Asari, M.Kitajima, and T.Kawabe, J.Nucl. Mater., 187(1992), 294.
27) Raman Scattering from Graphite Surface Irradiated by Deuterium Ions, K.G.Nakamura, M.Kitajima, Solid State Commun.,82 (1992), 475.
28) Thermal Relaxation of Lattice Disorder in graphite Induced by He^+ Irradiation, K.G.Nakanura, E.Asari, and M.Kitajima, Solid State Commun., 82(1992), 569.
29) イオン照射表面の実時間ラマン測定，中村一隆，浅利栄治，北島正弘，表面科学，13(1992)，261.
30) Initial Damage in Graphite Ion Irradiation Studied by Real-Time Raman Measurements, M.Kitajima and K. Nakamura, J.Nucl. Mater., 191-194(1992), in Press.
31) Plasma Density Dependence of the Oxidation Rate of Si by in situ During Process Rapid Ellipsometer, H.Kuroki, H.Shinno, K.G.Nakamura, M.Kitajima, and T.Kawabe, J.Appl. Phys., 71(1992), 5278.
32) Experimental Study of Plasma Effect on Oxidation of Solid Surface, M.Kitajima, H.Kuroki, H.Shinno, and T. Kawabe, Proc. 1992 Int. Conf. Plasma Physics, (1992), III -2155.
33) Growth of Silicon Oxide on Silicon in the Thin Film Region in an Oxygen Plasma, M.Kitajima, H.Kuroki, H. Shinno, and K.G.Nakamura, Solid State Commun., 88(1992), 475.
34) Time resolved Raman measuremenmt of graphite surface under ion irradiation, K.G.Nakamura and M.Kitajima, Surf. Sci., 283(1993), 255.
35) Thermal relaxation of ion-irradiated damage in graphite, E.Asari, M.Kitajima, K.G.Nakamura, and T. Kawabe, Phys, Rev., B47(1993), 11143.
36) 照射によるグラファイト格子乱れの熱緩和，浅利栄治，北島

正弘，中村一隆，河辺隆也，表面科学，14（1993），301.
37) Oxidation of silicon in r.f. plasma measured by rapid in situ during process ellipsometry, H.Shinno and M.Kitajima, Thin Solid Films, 228(1993), 129.
38) Real-time ellipsometric observation of refractive index change in ultra thin silicon oxide film growth H.Kuroki, M.Kitajima, and T.Kawabe, Solid State Commun., (in press).
39) Silicon wafer orientation dependence in the initial plasma oxidation processes, H.Kuroki, K.G.Nakamura, T.Kawabe, and M.Kitajima, Solid State Commun. Solid State Common., 88(1993), 487.
40) Real-time observation of thermal relaxation of initial damage in graphite under ion irradiation, M.Kitajima, E. Asari, and K.G.Nakamura, J.Nucl. Mater., (in press).
41) Ion mass effect in lattice disordering rate of graphite under low energy ion irradiation, E.Asari, I.Kamioka, W. A.Lewis, T.Kawabe, K.G.Nakamura, and M.Kitajima, Nuclear Instru. Metods B, (in press).
42) Lattice disordering in graphite under rare gas ion irradiation studied by Raman spectroscopy, E.Asari, I.Kamioka, K.G.Nakamura, W.A.Lewis, T.Kawabe, and M.Kitajima, Phys. Rev., B (in press).
43) Real-time observation of ultra thin silicon oxide film growth using rapid ellipsometry, H.Kuroki, K.G.Nakamura, T.Kawabe, and M.Kitajima, J.Vac. Sci. Tech., (in press).
44) Multiphoton ionization detection of SiO molecule formed by O_2 oxidation of silicon surface, K.G.Nakamura, H.Kuroki, and M.Kitajima, J. Appl. Phys., (in press).
45) 炭素材料の表面損傷について，北島正弘，原子力材料に関する調査，平成元年度，資料集，(1990)，248.
46) 表面反応に関連した化学反応の動力学計算，中村一隆，原子力材料に関する調査，平成元年度，資料集，(1990)，260.
47) 照射グラファイト表面のラマン散乱，中村一隆，原子力材料に関する調査，平成2年度，資料集，(1990)，631.
48) Photoemossion Spectra of Molybdenum During Argon Ion Bombardment, M.Kitajima, K.Nakamura, M.Fujitsuka, H.Shinno, H.Katoh, and T.Miyahara, '89 Photon Factory Activity Reports, (1990), 275.
49) イオン照射によるグラファイトの格子乱れ，中村一隆，放射線化学，56（1993），58.
50) 原子力極限環境における材料化学，北島正弘，原子力極限環境材料シンポジウム報告書，(1990)，3.
51) Raman Study on Defect Annihilation Kinetics of Graphite under Ion Irradiation, M. Kitajima, Proc. JAPAN-CIS workshop on IFPFM, (1992) 151.
52) APC-Based Package for Solving Coupled Problems on Induction Heat Treatments, G.Maizza, M.Kitajima and B.DeBenedetti, Proc. Heat & Surface '92, 8th Int. Cong. Heat Treatment of Matter, (1992), 589.

材料寿命予測のためのデータベースの高度化とその応用に関する研究

総合研究
第5研究グループ
武内朋之*1，永田徳雄*2，門馬義雄*3，衣川純一*4，
山崎政義*3，坂本正雄*5，芳須　弘*3，本郷宏通*3，
渡部　隆*3，石原只雄*3，松島志延*3，佐藤俊司*3，
大橋重雄*3，片田康行*3，二瓶正俊*5，住吉英志*3，
今野武志
環境性能研究部
田中千秋*6，八木晃一，金沢健二，松岡三郎
損傷機構研究部
西島　敏
組織制御研究部
中村治方*7，村松由樹

要　約

材料に関するファクトデータ及び経験的，科学的知識を総合的に体系化し，材料寿命をシミュレートするモデル化技術を開発することを目的として，疲労，クリープ，腐食環境の材料強度に関するデータベースを構築し，影響因子等のメタデータの抽出と知識の集積を行った。

まずUNIX環境のもとでEWSをネットワークで結ぶ研究環境を構築し，その上で作動する材料強度評価用研究支援システム，DIMSを独自に開発した。金材技研疲労データシートを中核に，各種疲労特性に関するデータベースを構築し，DIMSを用いた影響評価により，化学組成と熱処理温度の組合せから材料強度を予測する手法を開発した。S-N曲線の予測を試み，それが十分な予測精度を有することを明らかにした。クリープについては破断強度データベースのMS-DOSシステムからUNIXシステムへの転換を図った。また，クリープ破断強度と高温引張強度の高い相関性を見いだし，強度比曲線から安定な長時間強度の予測が可能であることを明らかにした。腐食環境強度については高水温腐食環境に限定し，応力腐食割れ，腐食疲労強度のデータベース化を行った。また，応力腐食割れのような定量的評価が困難な腐食損傷について，各種試験法の共通評価を可能にする規準化に関する検討を行った。疲労，クリープ，腐食環境に関する強度データベースのDIMS上への統合化を図り，複数の損傷過程を含む材料強度寿命予測のための統合的データベースを構築した。

以上の他，関連研究として，軽水炉，高速炉用材料の安全性研究，VAMAS国際共同研究プロジェクトにおけるクリープ，疲労データ評価法のラウンドロビン比較等を実施し，環境加速き裂の構造の解明，ステンレス鋼厚板溶接継手部のクリープひずみ予測手法の開発，長時間クリープ破断強度あてはめ法の提言等を行った。

1　緒　言

プラントや構造物の大型化・高性能化が進むとともに構造材料に求められる使用条件は厳しくなり，構造要素の信頼性を確保するための評価技術の開発が重要な課題となっている。これら構造要素に共通した疲労，クリープ，腐食などの損傷過程の定量的評価は，材料の寿命，余寿命の評価に資するとともに，材料寿命を考慮した材料設計手法を切り開くものと期待されており，最近のコンピューターサイエンスの発達と相まって材料の寿命予測及び余寿命予測の技術の確立が強く要望されている。

そこで，昭和63年度より発足した第3次長期計画において，総合研究課題「材料寿命予測の知識化に関する研究」が設定され，第5研究グループにおいて5年間にわたって総合研究を推進した。さらに，平成5年度同グループにおいて，総合研究「材料寿命予測のためのデータベースの高

*1退官，*2現在：原子力安全技術センター，*3現在：損傷機構研究部，
*4現在：組織制御研究部，*5現在：第4研究チーム，
*6現在：材料設計研究部，*7現在：(財)発電設備技術検査協会

度化とその応用に関する研究」を1年間推進した。この間，材料に関するファクトデータ及び経験的，科学的知識を総合的に体系化し，材料寿命をシミュレートするモデル化技術を開発することを目的として，疲労，クリープ，腐食環境の材料強度に関するデータベースを構築し，影響因子等のメタデータの抽出と知識の集積を行ってきた。また一方では，グループを構成するサブグループにおいて疲労，クリープ，環境強度に関する知識と経験を生かした原子力研究等のプロジェクト研究を推進した。すなわち，「軽水炉用金属材料の腐食疲労-応力腐食割れ相互作用に関する研究」（原子力　昭和62～平成2年度），「軽水炉材料の環境劣化に関する研究」（原子力　平成3～7年度），「構造材料強度データベースに関する研究」（原子力　平成3～7年度），「新材料の試験評価技術に関する国際共同研究」（振興調整費　平成元～3年度），「国際的にオープンな材料特性評価システムの開発」（振興調整費　平成4～8年度），「新型機能材料による受動的機器の要素技術に関する評価」（電源多様化技術開発評価　平成2～6年度）等の研究が同グループにおいて主体的に推進された。これらの成果の一部は総合研究のなかに取り込まれ，データベースや知識ベースの構築に寄与した。

本報告書は，材料寿命予測に関する総合研究の終了にあたり，その成果を中心に，関連研究の成果も含めて第5研究グループとしての活動の成果を報告するものである。

2　疲労寿命予測

2．1　はじめに

疲労特性を含め，材料強度特性は広義の環境の影響を強く受け，非線形性が強い特性の一つと考えられる。これまでの材料強度評価に係わる多くの研究は，この非線形性をいかに近似的に線形に置き換え，モデリングし，解析可能にするかにその主力を注いできたと考えられる。本研究もその延長上にあるが，材料強度データベースを有効に利用し，そこから得られる新しい知識とこれまでに得られている多くの疲労挙動に関する知見とを組合わせ，体系化することにより材料製造時段階の情報である材料の化学組成や熱処理温度などの基本情報から，各種疲労強度特性を予測する手法について検討したものである。これにより，本研究では従来の材料試験に代わり，これまでに蓄積された材料情報を基に，材料強度データベースを利用した解析と予測に基づく新しい強度特性予測技術開発を目指した。

2．2　開発したDIMSの概要

2．2．1　仕　　様

本研究においては，統合的な材料強度をデータベース利用環境を整備するため，研究支援材料強度評価システム，DIMS（Dialogical Integrated system for Material Strength database）を独自に開発した。DIMSはUNIXネットワーク環境下での利用を前提に，X-Windowシステムを利用して材料強度データベースの検索，結果の解析，評価さらにそれらを表示する統合化システムとして作成した。システムのプログラムはすべてC言語で記述し，全体で約3万行を超える大規模なシステムになった。システムに含まれるデータは金材技研疲労データシートとクリープデータシートを中心に127材種，749ヒートの材料について，材料，機械的性質，高サイクル疲労，低サイクル疲労，疲労き裂伝播，クリープ破断などの各種材料強度特性値を検索・解析・評価可能になっている。図1に開発したDIMSの構成を示す。データ検索用のDBMSツール，統計解析・評価ツール，図形作成表示ツール，入出力インターフェースツールなど各種ツール群をGUI（Graphical User Interface）としてX-Windowシステムを用いたポップアップメニュー形式の管理ルーチンがDIMS全体の実行，入出力の管理を行っている。従って，このシステムのユーザからはこの管理ルーチンしか見えないことになる。当システムの実行にはUNIX環境でX-WindowシステムX11R.3以上，主メモリとして16Mバイト以上が動作環境として必要である。

2．2．2　DBMSツール

DBMSツールとしては，完全にリレーショナルとなるシステムを独自に開発した。データ検索の速度を上げるため，データをいくつかのファイルに分割し，必要に応じてファイル中のデータをいっぺんにメモリに読み込み，メモリ内で検索するようにした。これにより，データ検索の際生じるオーバーヘッドを少なくし，現状のシステムではすべて1～2秒で検索が可能になった。

2．2．3　統計解析・評価ツール

各種疲労特性，クリープ特性データは以下のような標準的と考えられる方法[1]でそれぞれDIMSの中で統計的に解析評価することが可能である。

（1）高サイクル疲労特性

高サイクル疲労データ（回転曲げ，軸力，ねじり）を傾斜部は主成分法により，水平部はプロビット法により二直線近似して得られた折れ線の勾配，折れ曲り点，10^7疲労強度などの回帰情報からS-N曲線をあてはめる。この際，分布の対称性，等分散性を仮定している[2]。また，高サイクル疲労特性については検索した全データを対象としたプロビット解析によるあてはめも可能である。

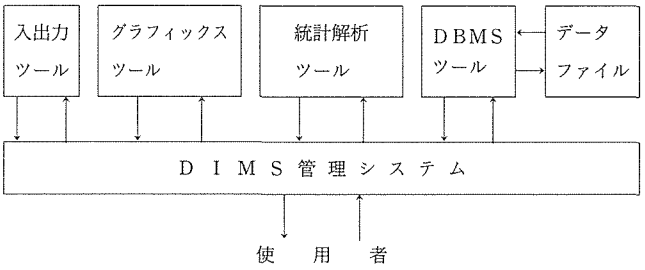


図1　DIMSの構成

（2）低サイクル疲労特性

ひずみの弾性及び塑性成分と破断寿命との関係をそれぞれ線形回帰により別個に求め，それらを合成したCoffin-Manson関係へのあてはめを行える。

$$\varepsilon_{ta} = \frac{\sigma_f'}{E}(2N)^{-b} + \varepsilon_f'(2N)^{-c} \quad (1)$$

ただし，ε_{ta}：全ひずみ振幅，N：疲労寿命，E：縦弾性係数，σ_f'，ε_f'，b，c：材料定数。

（3）繰返し応力-ひずみ関数

塑性ひずみと応力の関係を線形回帰により求めるほか，次式の指数硬化則による非線形回帰によるあてはめも行える。

$$\varepsilon_{ta} = \frac{\sigma_a}{E} + \left(\frac{\sigma_a}{K'}\right)^{1/n'} \quad (2)$$

ただし，ε_{ta}：全ひずみ振幅，σ_a：応力振幅，E：縦弾性係数，K'，n'：材料定数。

（4）疲労き裂伝ぱ特性

き裂伝ぱの下限界を考慮した代表的な次式[3]についてシンプレックス法による非線形回帰[4]によるあてはめを行う。

$$\frac{da}{dn} = C\,(\Delta K^m - \Delta K_{th}{}^m) \quad (3)$$

ただし，da/dn：き裂伝ぱ速度，ΔK：応力拡大係数範囲 ΔK_{th}：同下限界値，C，m：材料定数。

（5）クリープ破断特性

Larson-Miller[4]あるいはManson-Haferd[5]の直交多項式回帰によるあてはめを行う。

（6）この他，統計解析ルーチンとして通常の線形回帰，多変量回帰[7]などの汎用統計解析ツールも解析評価に使用できる。

2．2．4　インターフェース

DIMSではX-Windowシステムのマルチウインドウを用いて，システムの操作の大部分がマウスにより可能とした。これにより，EWSの知識が無い初心者でも使用が可能となり，操作性を大幅に向上させることができた。

図2にDIMSの操作イメージを示した。これは，適当な検索条件により検索したS-Nデータを表示し，それに前述の二直線近似回帰を行ったところで，このあとさらにその解析結果を用いた各種の評価も可能である。

2．3　各種疲労強度特性の予測

2．3．1　高サイクル疲労強度の予測

前節で述べたDIMSを解析評価用ツールとして用いて鉄鋼材料の高サイクル疲労強度特性値を各種材料特性値の相関関係から予測する手法の検討を行った。この際，対象とする疲労強度特性値としては前節の評価法で述べたような二直線近似回帰により求めた平滑材の10^7疲労強度とした。

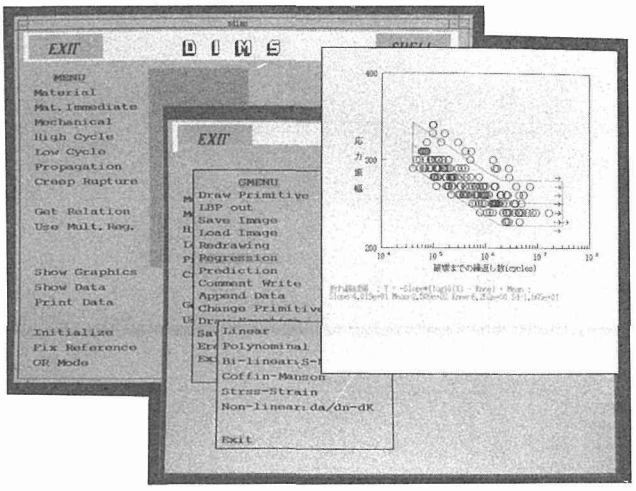


図2　DIMSの操作イメージ

2．3．1．1　単相関を用いた10^7疲労強度の予測

材料の機械的性質と10^7疲労強度の間に高い相関があることは良く知られている[8]。図3に，例として，炭素鋼についてのビッカース硬度と10^7回転曲げ疲労強度の相関を示した。この相関を利用することによりビッカース硬度から10^7回転曲げ疲労強度を容易に推定することができ，材料の受入れ検査等に有効であることがわかる。次に，材料製造時段階での情報である化学組成や製造履歴に注目して疲労強度特性値を推定する可能性について検討した。図4には炭素鋼について材料の化学組成及び熱処理温度と10^7回転曲げ疲労強度との関係を示した。図中には，それらの関係を線形回帰して得られた回帰の寄与率も一緒に示してある。全体として，炭素量以外は前述のビッカース硬度と10^7回転曲げ疲労強度との間にみられた強い相関は得られず，これらの単相関関係を利用した疲労強度特性値の推定は難しいと考えられる。

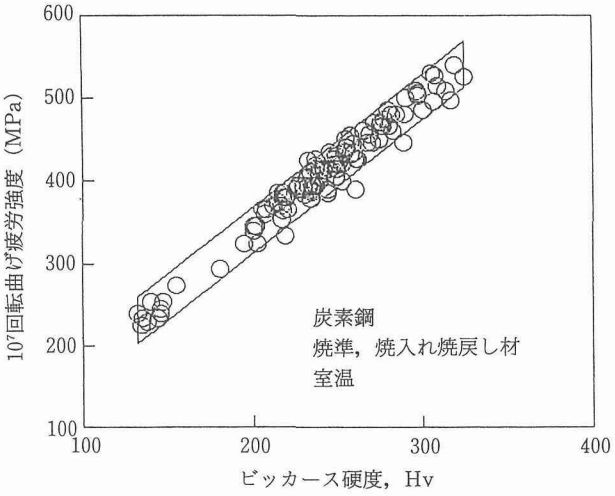


図3　ビッカース硬度と10^7回転曲げ疲労強度の相関

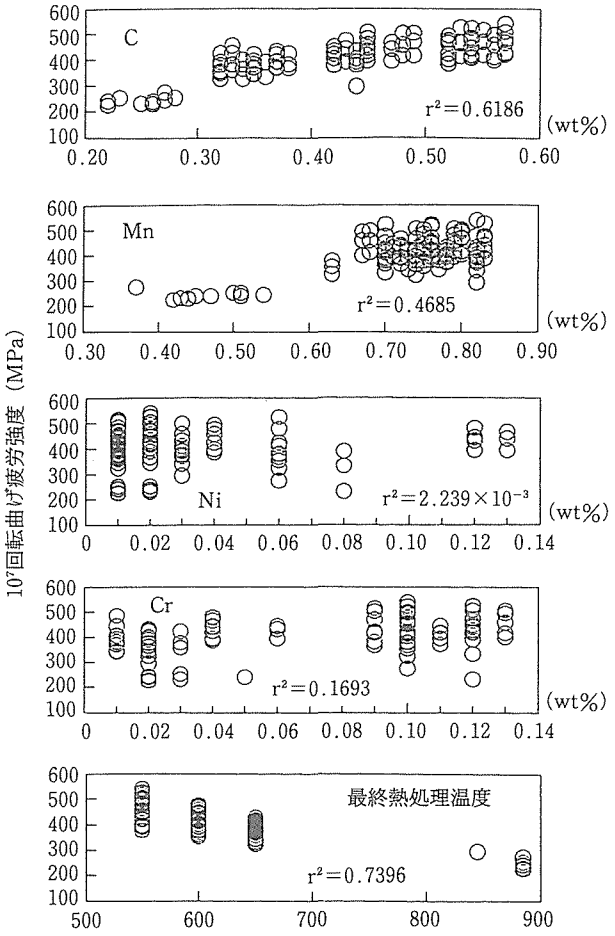


図4　10^7回転曲げ疲労強度と材料パラメータの相関

2．3．1．2　多変量モデルを利用した10^7疲労強度の予測

単相関の利用が困難な化学組成や熱処理温度など材料製造時段階で得られる基本情報を利用するため次式に示す予測モデルを仮定した。

$$P_0=f([C],[Si],[Mn],[Ni],[Cr],[Mo],Tp) \tag{4}$$

これを，線形モデルとして次式のようにした。

$$P_0=A_0+A_1[C]+A_2[Si]+\cdots+A_7[1/Tp] \tag{4'}$$

ただし，Tp は材料製造プロセスを代表する温度（K），C, Si,・・・・は材料の化学組織である。（4'）式の線形多項式の係数は，DIMS を用いた多変量解析による最適化の結果得られる。しかし，(19')式中には，このような線形近似の結果，推定誤差を含むことになる。そこで，本研究では(19')式に対して誤差モデルを考慮し，(5)式のようにし，これを本研究では材料強度特性予測モデルとして以下の解析に用いた。

$$P=\beta P_0^{\gamma} \tag{5}$$

実際に，肌焼き鋼を除く炭素鋼・低合金鋼調質材（焼入れ焼戻し材），(20) 式を用いると次のようになった。

$$\begin{aligned}\sigma_{wb0}=&-443.1+208.2[C]+195.9[Si]\\&-8.286[Mn]+25.12[Ni]+5.750[Cr]\\&+362.0[Mo]+662600/Tp\end{aligned} \tag{6}$$

ただし，Tp としては，最終熱処理温度として焼戻し温度(K)を用いた。

$$\sigma_{wb}=0.073\times\sigma_{wb0}^{1.424} \tag{7}$$

また，ここで焼戻し温度に代えて，硬度と相関があることが知られている焼戻しパラメータ[$M=(T_t+273.15)\times(C+\log_{10}t)$，$T_t$：焼き戻し温度(°C)，t：処理時間(h)，C：定数（=20)] を用いても同様な予測式を得ることができる。現在公表されているデータ集[9),10),11)]に記載されている DIMS 中に含まれていない外部データを対象に（6），（7）式の適合性について検討を行った。

図5に実測値を横軸に，10^7回転曲げ疲労強度の予測値を縦軸に示した。図中，○印は炭素鋼，△印はステンレス鋼，□印はそれ以外の低合金鋼の予測結果である。予測値のばらつきは，図中に示すように実測値の±15%の範囲に大半のデータが入っているのがわかる。なお，これらのデータには焼戻し温度として JIS 規格外のデータも含まれるが，それらに対しても十分な精度の予測が可能であった。

2．3．1．3　小　括

ビッカース硬度や引張強度などの材料の機械的性質からの単相関を利用した高サイクル疲労強度の推定は，その適用範囲内であれば十分な精度で行うことができた。また，線形多項式モデルを用いることにより，高サイクル疲労強度は，材料の化学組成と最終熱処理温度などの材料製造時段階の情報から十分に予測できた。

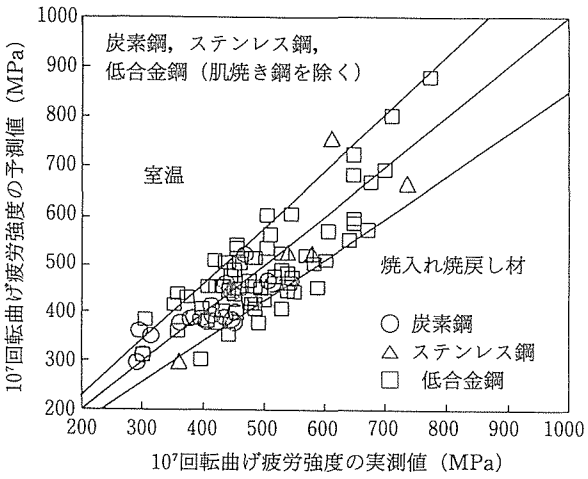


図5　10^7回転曲げ疲労強度の予測結果

2．3．2　低サイクル疲労特性の予測

2．3．2．1　低サイクル疲労特性予測手法

前節と同様に，ターゲットとする低サイクル疲労強度特性値 P_0'が（4"）式のように材料の製造時段階の情報の線形多項式モデルとして表されるとしたが，ここでは試験温度 t も説明変数として加えている。

$$P_0' = f([C],[Si],[Mn],[Ni],[Cr],[Mo],Tp,t) \quad (4'')$$

ある基準とする試験温度（本研究では室温）での強度特性値 Po が（4'）式のように単純な線形の多項式モデルで表されると仮定した。さらに，試験温度の影響については次式のような指数関係を本研究では仮定した。

$$P_{0t} = P_0 \times \left(\frac{t_0}{t}\right)^B \quad (8)$$

これは低サイクル疲労特性値が試験温度の上昇に伴い単調に変化することを仮定したものである。ここで，t_0は基準試験温度(K)，P_0t は試験温度が t(K)の時の低サイクル特性推定値とする。従って，試験温度も説明変数とした低サイクル疲労特性予測モデル式は次式のようになる。

$$P = \beta P_{0t}^{\gamma} \quad (5')$$

本研究では，代表的な低サイクル特性である繰返し応力-ひずみ関係と繰返しひずみ—寿命関係[12]を予測対象とした。このうち後者については，Manson[13]，飯田ら14)が材料の引張強度と静破断延性の関数として繰返しひずみ-疲労寿命関係を提案しているが，本研究では広く用いられている Coffin-Manson 関係を予測対象とした。

2．3．2．2　繰返し応力-ひずみ関係の予測結果

繰返し応力-ひずみ関係として（2）式の指数硬化則を用いた。多数試験法の場合の（2）式の係数 K'，指数 n'について（4'）式で示した室温におけるモデル式の最適化を DIMS により行い，それぞれの未知数を求めた。オーステナイト系ステンレス鋼を除いたフェライト系の調質鋼10鋼種，41ヒートについての解析結果を図6に示した。ただし，これらは軸ひずみ制御，ひずみ速度0.1～0.5%/sec，試験温度が室温から823K の範囲のデータである。この図は，(4")式，（8）式及び（5'）式を用いた室温から823K までの試験温度範囲での予測式の精度を，（2）式の繰返し応力-ひずみ関係について応力振幅の予測値を縦軸に実測値を横軸にとり示したものである。鋼種や熱処理条件さらには試験温度範囲が多岐にわたる割には前節で行ったようなそれらによるグルーピングの必要がなく，全体がほぼ実測値の±20%の範囲に入っているのがわかる。これは塑性ひずみ振幅が支配的な低サイクル寿命領域での材料不敏感性の現れがその一因と考えられる。

2．3．2．3　繰返しひずみ-疲労寿命関係の予測結果

繰返しひずみ—疲労寿命関係として（1）式で示した Coffin-Manson 関係を用いた。（1）式中の係数 σ_f'，ε_f'の予測式は前節で示したのと全く同じ手順で得られる。また，（1）式中の指数 b，c については，両対数関係としてそれぞれ係数 σ_f'，ε_f'との間に直接関係が得られたので，それらを（9），（10）式として示した。

$$b = 2.0324 \times 10^{-3} \times \sigma_f'^{0.533} \quad (9)$$

$$c = 0.6887 \times \varepsilon_f'^{0.236} \quad (10)$$

図7に低サイクル疲労寿命予測結果として縦軸に予測寿命を，横軸に実測寿命をとって示した。この場合，公表されている低サイクル疲労データ集[15]にあるデータ群を予測対象にした。長寿命側で危険側にずれる傾向にあるが，繰返し数が10^5以下の低サイクル疲労寿命領域では実測寿命のファクターの範囲にあり，実用上十分な精度で低サイクル疲労

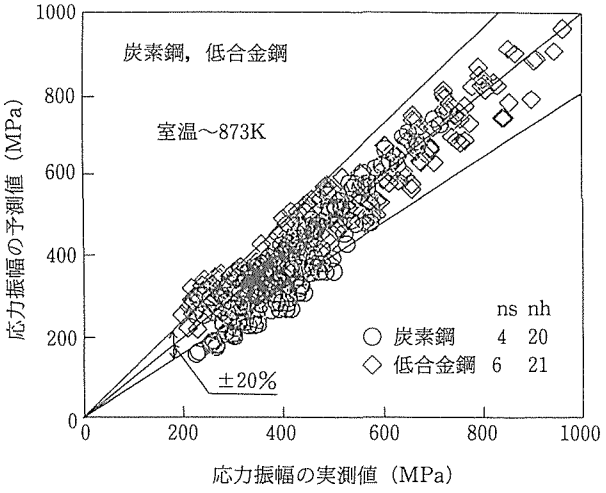


図6　繰返し応力—ひずみ関係の予測結果

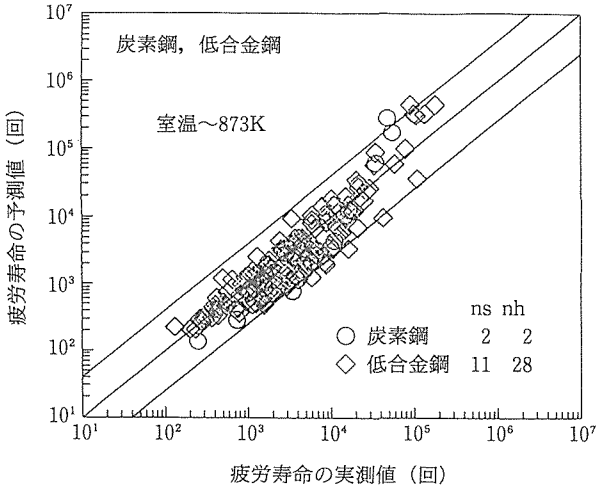


図7　低リサイクル疲労寿命の予測結果

寿命が予測できたと考えられる。この値は一つの目安として両振り軸力，平滑材高サイクル疲労疲労強度の変動係数がほぼ4～6％のばらつきに相当している[16]。

2．3．2．4　小　　括

本節においてはフェライト系の炭素鋼・低合金鋼調質材を対象として室温から823K までの試験温度範囲の軸ひずみ制御両振り低サイクル疲労特性について解析し，繰返し応力-ひずみ関係と Coffin-Manson 関係で代表させた寿命特性について前報と同様な検討を行い，材種や試験条件などの適切なグルーピングとモデル式の構築により，広い試験温度範囲で実用上十分な精度で低サイクル疲労性予測が行えることを示した。

2．3．3　疲労き裂伝ぱ特性の予測

き裂伝ぱ特性については（3）式に示すき裂伝ぱの下限界を考慮した非線形モデルを用いた。

式中の係数 C，指数 m，応力拡大係数の下限界値 ΔK_{th} について，前節までと同様に材料の化学組成と最終熱処理温度からの予測を試みた。

2．3．3．1　き裂伝ぱ曲線の予測手法

公開されているき裂伝ぱ特性データ[17),18),19)]を用い，DIMS により各種の解析整理を行ったが，鉄鋼材料に関する限り，疲労き裂伝ぱ特性に材料依存性は特に認められず，き列伝ぱ特性に最も大きな影響を与えるのは応力比効果であることはこれまでの知見[20)]と同様であった。そこで，式（3）中の指数 m については応力比に依存することなく m＝3.0と仮定し，応力拡大係数の下限界値 ΔK_{th} と係数 C が応力比に依存するとして応力比効果を考慮した。ΔK_{th} の応力比効果についてはこれまで多くの研究報告がある。21)。本研究ではそのうち代表的な解析手法と考えられる等価応力拡大係数範囲22）を用い，それを変形して式（11）のように応力比 R の関数として求めた。

$$\Delta K_{th},R=\Delta K_{th,0}(1-R)^{0.59} \qquad (11)$$

ただし，$\Delta K_{th,0}$ は応力比が R＝0 の時の応力拡大係数の下限界値であり，本研究ではそれを材料に依存することなく $\Delta K_{th,0}=6.68\,\mathrm{MPa}\sqrt{\mathrm{m}}$ と仮定した。

また，式（3）の係数 C は応力比との間に片対数紙上で得られた直線関係を利用して，式（12）のように求めた。

$$\log_{10}\left(\frac{C}{2}\right)=-11.0-0.66\cdot(1-R) \qquad (12)$$

2．3．3．2　き裂伝ぱ特性の予測結果

図8に圧力容器用炭素鋼板 SPV490の場合[17)]について，応力比 R＝－1，0，0.5の3条件について疲労き裂伝ぱ特性の実測値と式（3），（11）及び式（12）から求めた実線で示した予測結果とを一緒に示した。実測値と予測結果との間に大きな差はないものと思われ，本節で使用した予測アルゴリズムが十分実用的なことを示している。

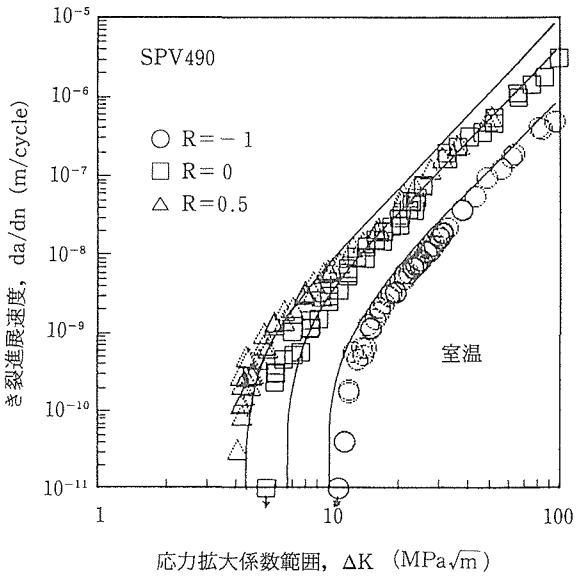


図8　疲労き裂伝播特性の予測結果

2．3．3．3　小　　括

疲労き裂伝ぱ特性については，他の疲労特性と異なり，材料依存性は明確ではなかった。これは，従来の知見と一致し，き裂伝ぱ特性が広義の環境に依存していることがわかった。そのため，き裂伝ぱ特性が外部負荷条件である応力比のみに依存するとして予測したところ，十分な精度でき裂伝ぱ特性を予測できた。

2．3．4　S-N 曲線の予測

S-N 曲線の予測にあたっては，次のような仮定を設けた。①S-N 曲線の傾斜部と疲労眼をそれぞれ別個に求める。②傾斜部は疲労き裂発生寿命と疲労き裂伝ぱ寿命の和として求める。③疲労限は疲労き裂伝ぱの下限界に対応するものとして求める。これらの仮定は現時点ではそれぞれ妥当な仮定と考えられる。

2．3．4．1　S-N 曲線の傾斜部の予測手法

S-N 曲線の傾斜部の予測に必要なき裂発生寿命については，切欠材の疲労寿命予測をも対象とすることから，局所応力概念23）に基づいた予測手法を用いた。そのため，平滑材のき裂発生寿命は式（1）の Coffin-Manson 関係と式（2）の繰返し応力-ひずみ関係から得られ，切欠材のき裂発生寿命は（13）式で示す。Neuber の関係式[24)]と式（1），（2）を組合わせて求めることができるとした。従って本研究では，き裂発生寿命に材料特性は考慮されているが，応力比効果は考慮されていないことになる。

$$\sigma_a\cdot\varepsilon_{ta}=\frac{K_t^2\cdot S_a^2}{E} \qquad (13)$$

ただし，ε_{ta}，σ_a はそれぞれ局所ひずみ振幅と局所応力振幅，S_a は公称応力振幅，K_t は形状係数であり，その他の式（1），（2）中の指数，係数については3.2節で示したように，材料の化学組成と熱処理温度から式（4'），（5）の他項目モ

デルを用いた最適式として決定した。

一方，き裂伝ぱ寿命は式（3）をき裂長さについて数値積分することで求めることができる。本研究では切欠材の疲労寿命予測も対象としているため，切欠底からのき裂伝ぱも考慮する必要がある。この場合のき裂伝ぱ挙動は，いわゆる“Short Crack”問題として多くの研究がなされている[25]。本研究でもこれを定性的にき裂伝ぱ寿命予測の中で評価した。西谷ら[26]による解析結果を参考に，き裂長さが切欠底から一定の距離の間は切欠きによる応力勾配の影響を受けるとしたもので，溶接継手の形状の影響評価に使われている解析手法[27]を予測計算に用いた。ただし，この場合の初期き裂長さは，後述する疲労限の予測で用いた仮想欠陥寸法と同じ値を用いた。

2．3．4．2　疲労眼の予測手法

疲労限の振幅 σ_{wa} は疲労き裂伝ぱの下限界に対応するものとしたが，その時の仮想の欠陥寸法として材料の平均結晶粒径 d とオーダー的に同じ寸法を想定し，d に補正係数 α を乗じた αd を用い，(14)式のように疲労限を求めた。また，切欠材の疲労限は平滑材の疲労限から疲労強度減少係数 K_f だけ低下するとした。

$$\sigma_{wa}=\frac{\Delta K_{th,R}}{2\times\sqrt{(\pi\alpha d)}}\cdot\frac{1}{K_f} \tag{14}$$

式中の $\Delta K_{th,R}$ は応力比 R の時の応力拡大係数の下限界値であり，前述の式（11）から求めることができる。α の値は実測結果とおおむね一致するように定めたが，その値は調質鋼を対象にした本研究の場合は2.0になった。したがって，本研究では仮想初期欠陥寸法として結晶粒が約 2 個分の寸法を仮定したことになる。K_f の値としては式（15）に示す Peterson の簡便式[28]を用いた。ここで，定数 a'は材料組織や切欠きによる塑性拘束の程度により変化するとされるが，式（16）のように材料の引張り強さ σ_B の関数として与えられている[29]。本研究の場合，それを材料の化学組成と最終熱処理温度の関数として求めている。また，ここで K_t は形状係数，ρ は切欠先端半径である。

$$K_f=1+\frac{K_t-1}{1+a'/\rho} \tag{15}$$

$$a'=0.025\times(2068.0/\sigma_B)^{1.8} \tag{16}$$

式（14）中の平均結晶粒径 d についても，同様に材料の化学組成と熱処理温度の関数として（4'），（5）式を用いて求めた。

2．3．4．3　S-N 曲線の予測結果

図 9 に，両振りの場合の S-N 曲線の予測例として，機械構造用合金鋼 SCM440の場合を示した。図中の○印は平滑材，□印は $K_t=3.5$ の切欠材の実測値であり，それぞれ文献（30），（31）のデータを用いた。図中の実線はこの場合の予測線を示した。なお，各種の予測に必要なパラメータの推定値はすべて式（4），（4'）及び式（5）により材料ごとの化学組成と熱処理温度の関数として求めた。この図から，平滑材と切欠材の両者について，予測した S-N 曲線の実測値と良い一致を示しているのがわかる。図10には，片振りの場合の例を溶接構造用圧延鋼板 SM570Q について示した。図中，○印は平滑材，□印は $K_t=4.0$ の切欠材の実測値で，それぞれ文献（32），（33）のデータを用いた。また，図中の実線は予測線である。両振りの場合と同様に，予測した S-N 曲線は実測値と良い一致をしているのがわかる。

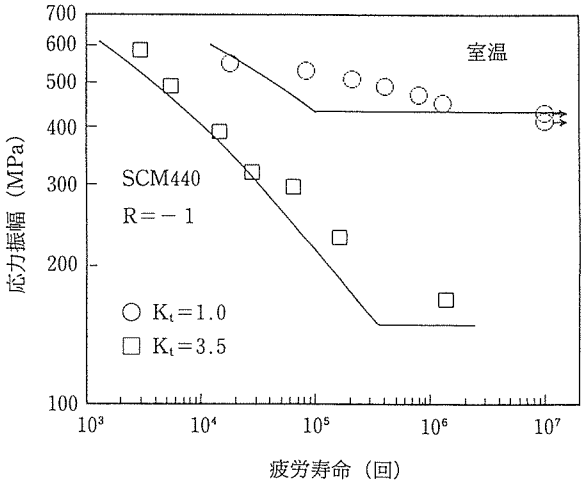


図 9　S-N 曲線の予測例（低合金鋼，両振り）

2．3．4．4　小　括

本節では，調質鋼を対象とし，S-N 曲線をターゲットとした予測アルゴリズムの検討を行った。この際，これまでに得られている多くの知見，材料強度データベースから得られる知識・データを組合わせ，体系化にすることにより S-N 曲線の予測を行い，実測値と良く一致する結果を得た。

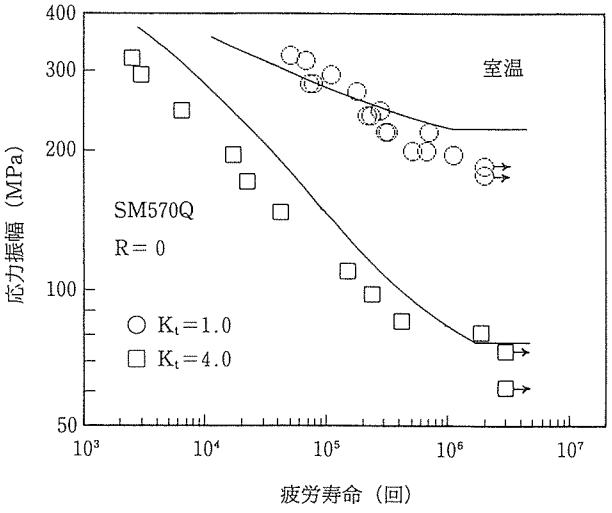


図10　S-N 曲線の予測例（溶接構造用鋼，片振り）

2．4　小総括

本研究では，材料強度データベースを利用して，材料の化学組成と熱処理温度などの材料製造時段階の情報から高サイクル疲労特性，低サイクル疲労特性，き裂伝ぱ特性が十分な精度で予測できることを示してきた。また，それらの特性予測手法と，疲労挙動に関するこれまでに得られている多くの知見を組合わせ，体系化することによりS-N曲線の予測を試み，十分な精度でそれが予測できることも示した。

これにより，少なくとも材料強度データベースに含まれる材料あるいは試験条件の範ちゅうであれば，S-N曲線の予測を含む広い範囲で各種疲労特性の予測が可能であることが明らかになり，従来の材料試験に依存した材料強度評価に加わり，材料強度データベースを介した解析と予測に基づく新しい強度特性予測が可能であり，これは欠測特性の予測や既存の材料の範ちゅうでの材料開発などで有効な手法と考えられる。また，本研究の結果から，これまで得られた多くの疲労挙動に関する知見と各種の材料強度データをデータベースとして構築し，それらを組合わせて体系化することにより新しい情報に交換できることも示した。

3　クリープ寿命予測

高温における材料の変形・破壊の基本的な特性は時間依存性のクリープ現象に大きく依存することが知られている。高温で使用される材料の寿命予測ではヒート間のばらつきを含めて，クリープ変形及び破壊に関する数値データを解析的に取扱う技法が必要である。本研究はクリープ破断データの統計的取扱いから出発して，データベースを使って高温引張や化学成分などとの相関を調べ，時間依存性のクリープ特性を時間に依存しない別の特性値から予測することを試みる

3．1　クリープ破断特性予測

3．1．1　TTP法の外挿性検討

金材技研クリープデータシート（NRIM/CDS）計画[34)~36)]による長時間データの蓄積を背景として，経験的な時間・温度パラメータ（TTP）で対数クリープ破断の残差平方和を最小にするように材料（パラメータ）定数によるあてはめと外挿の精度を系統的に検討するためのソフトウェアを開発した。このソフトウェアを用いて，表1に示す典型的な炭素鋼，低合金Cr-Mo鋼，鋼Cr耐熱鋼，オーステナイト・ステンレス鋼，及びγ'強化Ni基耐熱合金の長時間クリープ破断データを検討した。評価に用いたTTPは従来のLarson-Miller（LMP）[5)]，Orr-Sherby-Dorn（OSDP）[37)]，及びManson-Haferd（MHP）[6)]に加えて，マルチヒートデータを対象とするMCM-HC（Minimum Commitment Method-Double Heat Term Centering Technique）[38)]である。

ここで検討したTTPは次のように定義される。

$$\mathrm{LMP}: P_{\mathrm{LM}} = T(\mathrm{C}+Y) \tag{17}$$

$$\mathrm{OSDP}: P_{\mathrm{OSD}} = Y - \mathrm{Q}/(19.1425T) \tag{18}$$

$$\mathrm{MHP}: P_{\mathrm{MH}} = (Y - \mathrm{Y_a})/(T - \mathrm{T_a}) \tag{19}$$

ここで，$Y=\log(t\mathrm{R})$，$t\mathrm{R}$＝破断時間（h），T＝温度（K）で，C，Q，$\mathrm{Y_a}$及び$\mathrm{T_a}$はパラメータ定数である。

TTPの応力依存性は次の対数応力の直交多項目で近似する。

$$P = \mathrm{b_0} + \mathrm{b_1}X + \mathrm{b_2}X^2 + \ldots + \mathrm{b_k}X^{\mathrm{k}} \tag{20}$$

ここで，$X=\log(S)$，S＝応力（MPa），$(\mathrm{b_0},\ \mathrm{b_1},\ \mathrm{b_2},\ldots,\mathrm{b_k})$は回帰係数である。

一方，MCM-HCの基本式は以下のとおりである。

$$Y * (1 + A * P(T)) + P(T) = G(S) \tag{21}$$

この式中の材料定数Aは次のような温度依存性を仮定する。

$$A = \mathrm{A_0} * (1 - \mathrm{A_k} * ((T - \mathrm{T_{mid}})/\mathrm{T_{mid}})^2)) \tag{22}$$

ここで$\mathrm{A_0}$と$\mathrm{A_k}$はクリープ強度の温度依存性の傾向を表す材料定数である。$\mathrm{T_{mid}}$）は対象とするクリープ破断データの温度の「中央値」である。通常，まず$\mathrm{A_k}=0.0$と仮定して解析が行われる。本研究では$\mathrm{A_0}=-0.05$または-0.10，$\mathrm{A_k}=0.0$として計算した。$\mathrm{A_0}$はクリープ破断曲線（両対数）が直線からはずれる程度を表す指標で，長時間強度の劣化傾向が著しいヒートには$\mathrm{A_0}=-0.10$を用いた。

MCM-HCにおける温度関数Pは二つの定数$\mathrm{R_1}$，$\mathrm{R_2}$で記述される。

表1　解析に使用したクリープ破断データの概要

NRIM/CDS	材料（公称成分）	規格名	ヒート数	温度範囲(°C)	データ点数	延べ試験時間(h)
7A	0.2C−0.5Mn	STB42	9	400−500	202	5,257,851
3B	2.25Cr−1Mo	STBA24	12	500−650	408	6,463,518
10A	12Cr−Mo−W−V	SUH616	9	500−650	254	3,962,201
4B	18Cr−10Ni	SUS304HTB	9	600−750	308	5,330,677
29B	Ni基13Cr−Mo−Al	713C	8	850−1000	192	1,676,247

$$P(T)=R_1*(T-T_{mid})+R_2*(1/T-1/T_{mid}) \quad (23)$$

応力関数 G については，二つのタイプが提案されているが，ここでは簡単な方を用いることにする。

$$G(S)=c_0(i)+c_1(i)*X+c_2*S+c_3*S^2 \quad (24)$$

ここで $c_0(i)$ 及び $c_1(i)$ は，i 番目のヒートに依存する定数，c_2 と c_3 は全部のヒートに共通の定数である。このように MCM-HC では個別のヒートの特徴を c_0 と c_1 で，鋼種全体の傾向を c_2 及び c_3 で表している。

表 2 はシングルヒートに対するあてはめと外挿の精度を比較したものである。SEE はあてはめによる対数クリープ破断時間の標準誤差であり，RMS は外挿による平均自乗誤差である。一般に SEE は小さいほど良いあてはめであり，RMS は SEE と同じ程度であれば良い外挿といえる。ここで「あてはめ」とは10万時間付近までのすべてのクリープ破断データに対して TTP 式を適用したものである。また，「外挿」とは破断時間が3000h 未満のデータのみを用いて，TTP を適用し，算出した主クリープ破断式を使って，3000 h 以上の長時間へ外挿し，実測データとの比較から RMS を求めた。すなわち，時間について約30倍までの外挿による精度を検証した。なお，MCM-HC では式のパラメータを，他の TTP 計算では使われていないマルチヒートデータから決めている。図11および12は高 Cr 耐熱鋼及び304H ステンレス鋼のあてはめと外挿による等温クリープ破断曲線の例である。

あてはめについては，一般に，TTP 法による違いは小さいが一部の材種あるいはヒートでは TTP 法の適用性が不十分なものが認められる。すなわち，図11と12の例ではあてはめの精度が，特に一部の温度で悪い。あてはめの精度を SEE 値からみると，シングルヒートからのクリープ破断データに対するあてはめ性は次のように分類できる。

表 2　TTPによるあてはめと外挿の精度比較
「あてはめ」は全部のデータを用い，「外挿」はt_R＜3000h のみを用いてあてはめた後に3000h 以上の長時間実測データについてRMSを計算した

データセット	TTP	あてはめ			外挿			
		k	SEE	R^2	k	SEE	R^2	RMS
0.2%C鋼 ヒート CAJ	LMP	4	0.075	0.995	2	0.161	0.945	0.421
	OSDP	4	0.066	0.996	3	0.090	0.986	0.237
	MHP	4	0.082	0.995	4	0.206	0.999	0.324
	MCP	—	0.187	0.963	—	0.226	0.855	0.272
2.25 Cr−1Mo鋼 ヒート MAF	LMP	5	0.156	0.974	4	0.086	0.986	0.201
	OSDP	5	0.128	0.982	3	0.098	0.979	0.130
	MHP	4	0.125	0.984	4	0.098	0.986	0.213
	MCM	—	0.155	0.971	—	0.120	0.961	0.190
12Cr−Mo−W−V鋼 ヒート RAF	LMP	3	0.206	0.950	4	0.080	0.984	0.738
	OSDP	3	0.212	0.947	4	0.081	0.984	0.717
	MHP	5	0.180	0.966	4	0.088	0.998	0.467
	MCM	—	0.147	0.972	—	0.112	0.954	0.203
18Cr−10Ni鋼 ヒート ABA	LMP	3	0.218	0.922	2	0.096	0.955	0.768
	OSDP	3	0.185	0.944	2	0.088	0.962	0.614
	MHP	5	0.097	0.994	3	0.089	0.996	0.324
	MCM	—	0.183	0.942	—	0.179	0.826	0.300
18Cr−10Ni鋼 ヒート ABE	LMP	1	0.151	0.973	5	0.062	0.989	0.521
	OSDP	2	0.120	0.983	5	0.050	0.993	0.355
	MHP	5	0.097	0.994	3	0.089	0.996	0.335
	MCM	—	0.087	0.991	—	0.081	0.976	0.102
713C 合金 ヒート iAB	LMP	2	0.161	0.974	1	0.082	0.987	0.330
	OSDP	2	0.154	0.976	1	0.104	0.979	0.259
	MHP	2	0.142	0.997	2	0.078	0.998	0.268
	MCM	—	0.127	0.997	—	0.076	0.988	0.166

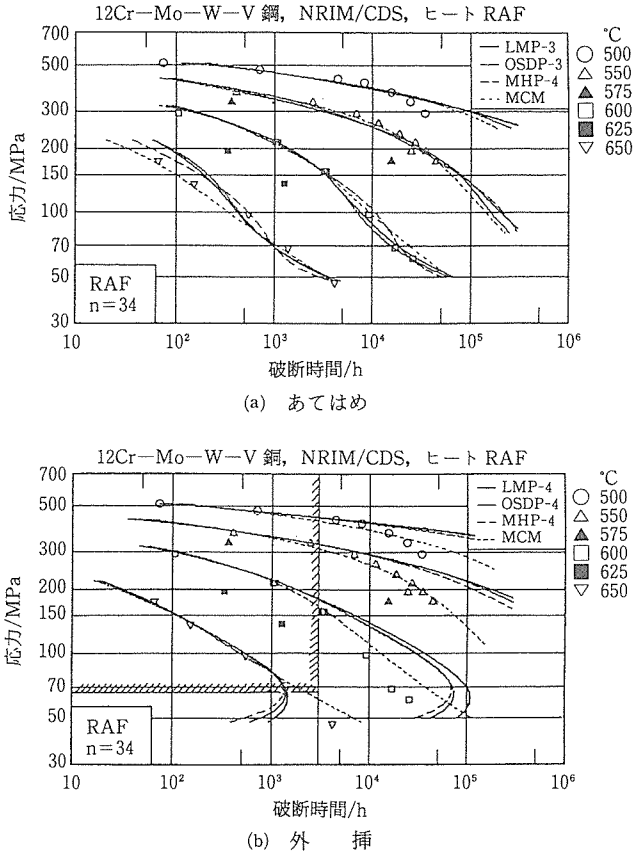


図11　12Cr-Mo-W-V 鋼ヒート RAFに対するあてはめと外挿の比較

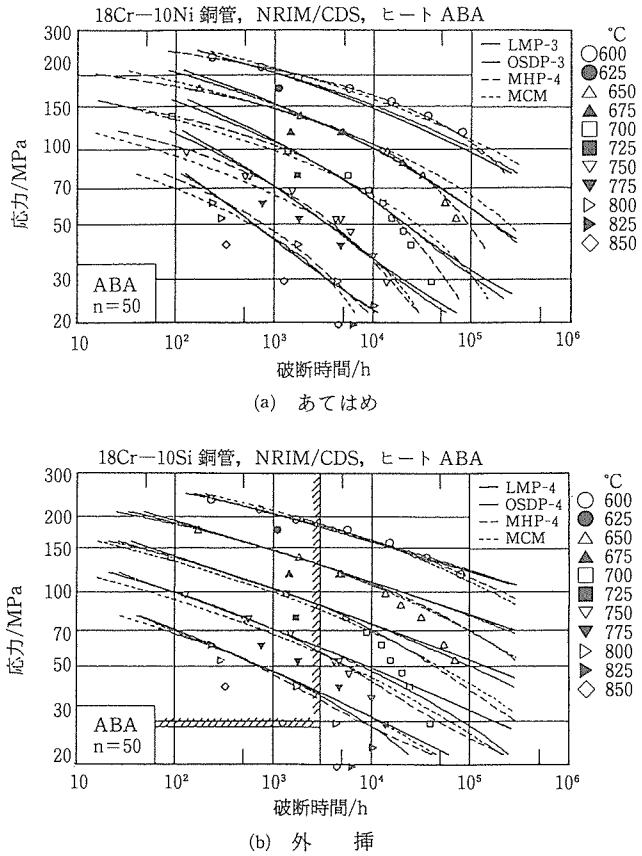


図12　18Cr-10Ni 鋼ヒート ABA に対するあてはめと外挿の比較

SEE<0.10：　good
0.10<=SEE<0.15：　fair
SEE>0.15：　poor

全体的にみて，最適化 TTP 法の中では，Manson-Haferd によるものがクリープ破断曲線に屈曲が現れる場合を含めて，柔軟性がある。しかし，表２．２で SEE と RMS の比較から最適化 TTP 法の外挿精度には問題があるばかりでなく，実測より長時間の予測値を与える傾向が認められる。他方，MCM-HC は本質的にマルチヒートデータの存在を前提としているので類似鋼種に関する品質の良い（少なくとも一部のヒートについては長時間データを含んでいる）データベースと共に適用すれば，現実的に直面する断片的で不完全なデータからでも正当な外挿が期待できる。これは MCM ではあてはめと外挿が混然一体となっているからである。

本研究で開発したソフトウェアの一部は金材技研（NRIM）と日本科学技術情報センター（JICST）が共同開発し，平成３年４月から JOIS-F の一環として一般向けにオンラインサービスされている[39]。また，日本鉄鋼協会の基礎研究会・ＶＡＭＡＳ材料評価研究部会からリリースされているクリープ破断データ評価ソフトウェア[40]にも採用されている。

３．１．２　クリープ破断データのばらつき TTP 法による長時間予測精度

NRIM/CDS 計画では40種類以上の実用耐熱鋼・耐熱合金について，10万時間を超えるクリープ破断データが系統的に蓄積されている。しかし同一鋼種内におけるマルチヒートのクリープ破断データは破断時間に大きなばらつきが認められ，そのばらつきが一桁を超える場合も珍しくない。一方，長時間試験後の微細組織の検討から，実機に相当する10万時間のオーダの使用条件では短時間データのみからは予測が困難と思われるような組織変化や破断機構の遷移が認められることが明らかにされている。このような組織変化は長時間クリープ破断データのばらつきの要因とされているが，通常のクリープ破断データの統計的な取扱いでは特に考慮されていない。そこで，マルチヒートからのクリープ破断データのばらつきの統計的性状を調べ，信頼性工学的な立場から長時間クリープ破断強度の推定を行うための手法を検討した。

NRIM/CDS からフェライト系耐熱鋼16鋼種，154ヒート，試験片総数4095本のクリープ破断データを検討の対象とした。これらのデータは全体としてみると450～700℃の温度範囲で，529～17.7MPa の応力範囲の試験条件によるものである。このデータの中には10万時間を超える試験片が119

本も含まれているが，同一ヒートで同一の試験条件(温度・応力)によるペアあるいはトリプレットのデータが304点であった。

クリープ破断データのヒート（ロット）内ばらつきを反映するものとして，上記の同一値ヒート，同一試験条件による破断時間の差

$$\Delta Y = \log(t_{R1}) - log(t_{R2}) \tag{25}$$

を求め，ΔY の分布の性状を検討した。ヒート間のばらつきについては，ヒートごとのデータを Larson-Miller と Manson-Haferd の最適化 TTP 法であてはめることとする。

図13は ΔY の累積確率プロットの例で，クリープ破断時間が1万時間未満のデータとそれ以上のデータとに分けている。このプロットの直線性からクリープ破断時間は対数正規分布に従うことが確かめられる。なお，この図で長時間データの平均，分散は短時間のそれよりも小さいということは，長時間データの方が再現性がよいことを意味している。全部のデータを通してみると，フェライト系耐熱鋼の対数クリープ破断時間のヒート内のばらつきは平均で0.045であり，これは寿命比でいうと約11%ということになる。前節で検討した TTP 法によるあてはめの精度(SEE)は最良の場合でもこれを下回ることはありえない（図14)。

Larson-Miller パラメータ法については，その提唱以来 C=20.0を universal な値として使うことが推奨されてきた[5]が，パラメータ定数が対数クリープ破断時間の残差平方和が最小になるように最適化された TTP との違いについては，一部の高 Cr 合金を除いては，フェライト系耐熱鋼では C=20.0を最適値の代わりに用いることは極めて妥当である。ただし，オーステナイト系鋼のクリープ破断データに対する最適な C は，20.0よりかなり小さく，筆者らの検討では12.0～15.0程度である。

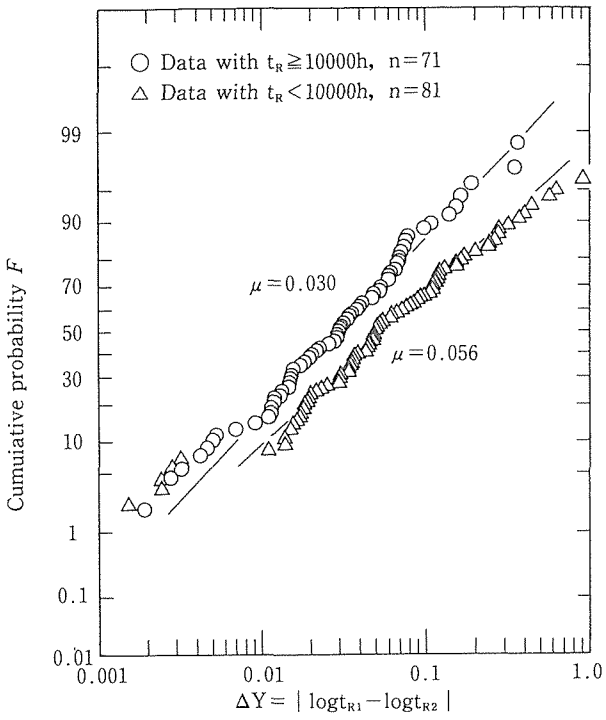


図13　短時間データと長時間データに対するΔYの累積確率プロット

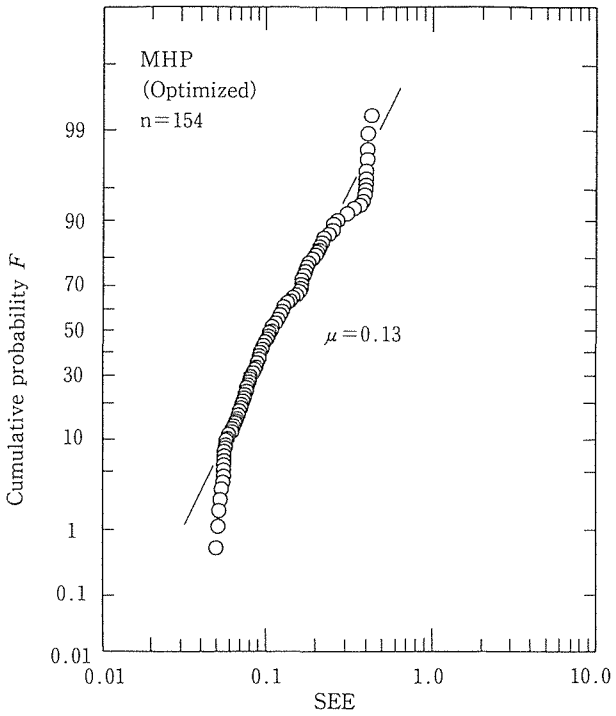


図14　フェライト系耐熱鋼16鋼種154ヒートのクリープ破断データに対する Manson-Haferd パラメータ法のあてはめ性の累積確率プロット

図13に示したように，長時間クリープによる材質劣化が現れる場合はクリープ破断曲線も折れ曲がり，単純な Larson-Miller パラメータ法では対処できない。そのようなばあいにも有力な TTP 法として，二つの材料定数を持つ Manson-Haferd 法，式(19)，がある。MHP 法でのあてはめ精度（SEE）は大多数（累積確率80%）のヒートに対して，0.2以下となった。このことから，0.5Mo 鋼から 5 Cr-0.5Mo 鋼までの低合金フェライト系耐熱鋼のクリープ破断データは，MHP でパラメータ定数を固定しても，一つの母集団からのサンプルとして取扱える見通しが得られる。図15は Larson-Miller における C=20.0に相当する，最適な Manson-Haferd パラメータ定数の平均値として

$$T_a = 450.0,\ Y_a = 14.55,\ k = 4$$

を用いて，3000h 未満の短時間データにあてはめ，実測の長時間データとの比較から外挿精度（RMS）を算出した場合の相関図である。約95%のヒートについて RMS 値が0.3未満で外挿できることがわかる。この図からは，また SEE と RMS の間には強い正の相関があり，あてはめが良好なヒー

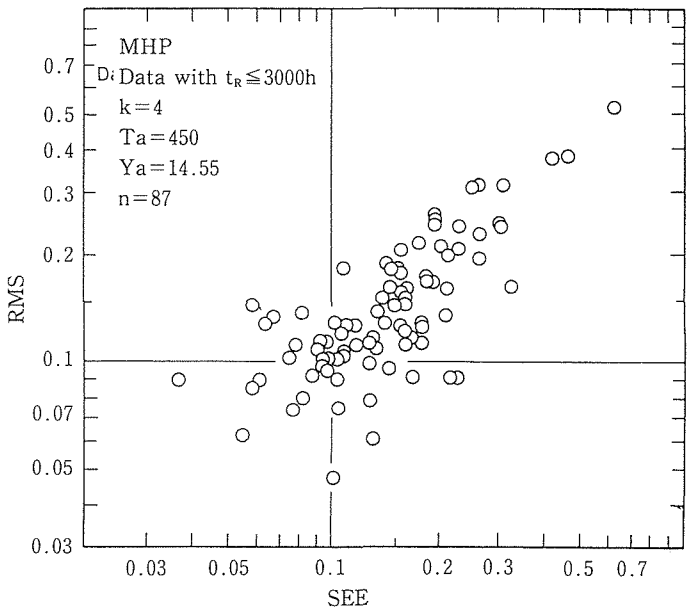


図15　パラメータ定数を固定したManson-Haferdパラメータによるあてはめと外挿精度の相関

トは外挿性も比較的よいことが理解できる。

3．2　クリープ変形特性予測

3．2．1　高温変形のコンピュータ・シミュレーション

一般に高温における材料の変形抵抗はひずみ速度と共に上昇する。一定のひずみ速度では低温度側の加工硬化と高温側での粘性（クリープ）効果の重畳により応力-ひずみ特性が支配される。高温における材料の変形をミクロ的な観点から検討するために，理想化された単純な状況の下での結晶の塑性変形のコンピュータ・シミュレーションを試みた。高温引張による塑性変形，すなわち応力-ひずみ応答は，力学的な拘束（試験機）が材料（試験片）に加えられて転位による塑性流動を引き起こすと仮定する。このときのひずみ速度は運動転位密度との平均速度の積である。変形応力は転位を動かすのに必要な有効応力と転位配列によって作り出される内部応力との和であると仮定する。一般に，高温クリープ変形域においては有効応力は加工硬化による内部応力に比較して十分に小さく，ゼロとみなすことができる。高温変形での内部応力は加工硬化と回復速度に対応する転位配列に基づくものとに分解でき，前者に対しては刃状転位列から成るセル壁モデル[41]を仮定し，内部応力が平均の転位密度と比例するものとする。この比例定数がミクロ的な観点からの加工硬化係数 h であり，図16に示すように温度によって異なる3種類の転位運動モード（free，pinning，dragging）に対応する。これはオーステナイト・ステンレス鋼の引張強度の温度依存性（図17）の低い温度，中温度及び高温の3領域にほぼ対応する。更に，延性材料では変形の後期に真ひずみに比例する直線的な加工硬化が

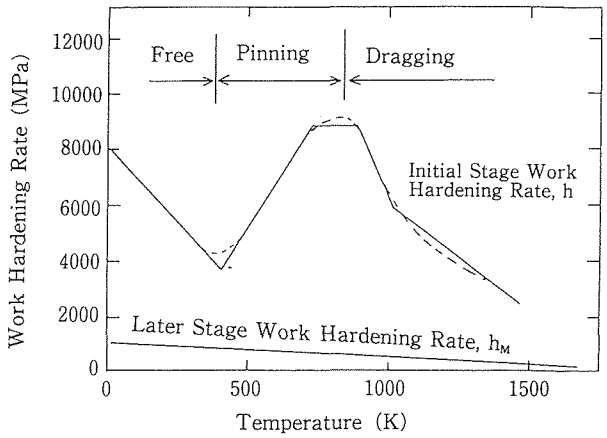


図16　定クロスヘット速度試験による加工硬化係数の温度依存性，実線は本モデルによる近似，破線は図7の実測値に対応

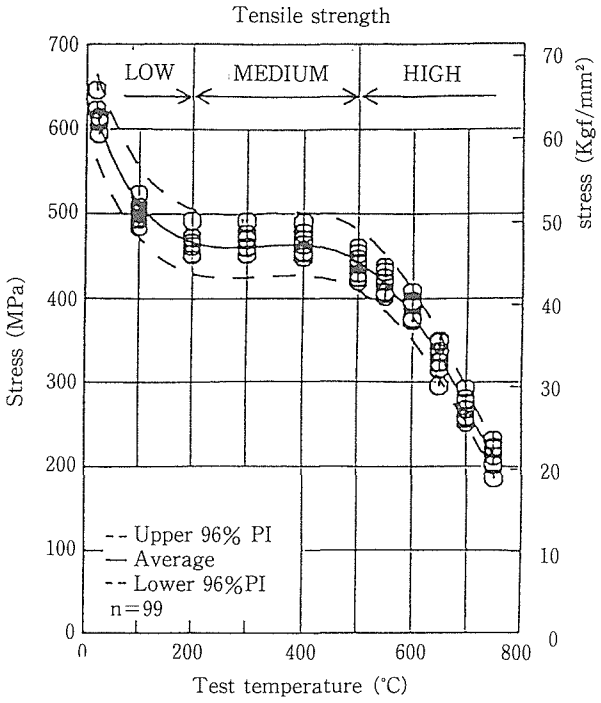


図17　ひずみ速度 6×10^{-5}m/sによる引張強度の温度依存性（SUS304HTB，ヒートABE）

現れるが，これは荷重-変位曲線の一様伸びを決める要素である。この加工硬化係数 h_M による寄与は図16に示すように一般に小さく，試験温度の上昇，あるいはひずみ速度の低下により単調に減少する。

以上の考察から，加工硬化と回復速度に対応する転位配列に基づく内部応力を次式で見積もることができる。

$$\sigma_i = hz + h_M \varepsilon \tag{26}$$

ここで，z はセル壁中の転位密度の平均値である。

以上の転位運動モデルと組合せる試験条件は，試験機の剛性としての力 F と変位 x の関係を

$$F=K_1x+K_2x^2 \tag{27}$$

として2個の弾性定数を用いる。更に，変形の後期における試験片のくびれによる3軸効果のBridgeman補正[42]を加える。

実際の計算は試験片に一定の有限の変位を繰り返し与えて，対応する転位運動（有効応力）と転位配列による加工硬化/回復（内部応力）とを求め，これらの和（変形応力）が破断応力に一致するまで反復する。この計算では変位の替わりに荷重をコントロールするモードで行うとクリープひずみ曲線も得られるようになっている。この計算では約30個もの材料定数，転位微細組織及び材料試験パラメータを必要とするが，計算された荷重—変位曲線の一例を図18に示す。図中の点線は実測データの例である。強度の温度依存性について全体として定性的な傾向がよく現れているばかりでなく，この材料の実用温度域（500～650°C）での強度特性が定量的にもよく近似されている。

3．2．2　クリープ構成方程式の検討例

Hastelloy-XR-IIはNi基の耐熱合金で高温クリープ強度を高めるために約0.005mass％のホウ素材を含み，日本原子力研究所が建設中の高温ガス試験研究炉（HTTR）の中間熱交換器などに使用が予定されている材料である。HTTRの高温構造設計では，さまざまの温度・荷重条件に対するひずみ応答の評価を必要とする。そこで当研究所では本研究と並行して，この材料のクリープひずみ表示式（構成方程式）を求めるための共同研究を実施した。この材料について700～1000°Cで延べ試験時間約20万hに及ぶクリープひずみデータを取得した。この材料のクリープ破断寿命と最小クリープ速度の両対数直線関係（Monkman-Grant）は図19に示すように，温度域によって少し勾配が異なっている。その原因は図20のようなクリープ曲線形状の違いに起因することがわかる。約900°Cを境に，従来型のクリープ曲線から逆S状のクリープ曲線に遷移する。これは高温長時間の低応力クリープでは粒界に沿って酸化物や窒化物が形成されクリープ変形抵抗を担うためと考えられる。

次に，この材料の等時応力ひずみ曲線を算出するために，まず個別のクリープひずみデータに対して，以下のGarofaloの式をあてはめた（図21）。

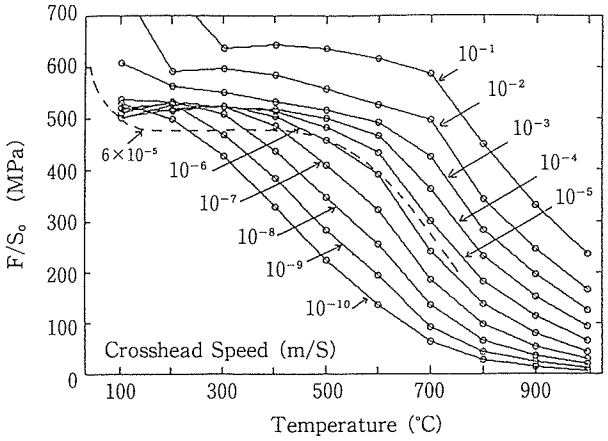


図18　セル壁構造モデルによる転位配列に基づいて計算されたSUS304Hの荷重-変位曲線の例。点線は実測値

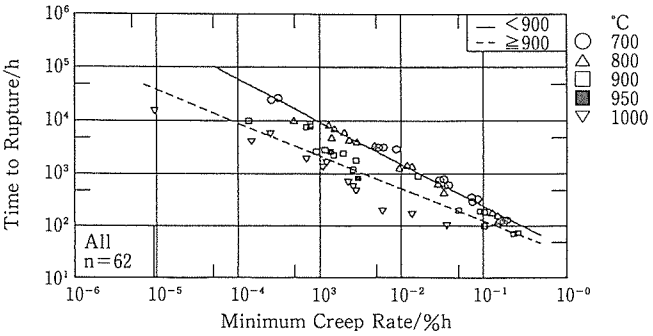


図19　Hastelloy-XR-IIのクリープ破断データに対するMonkman-Grantの関係

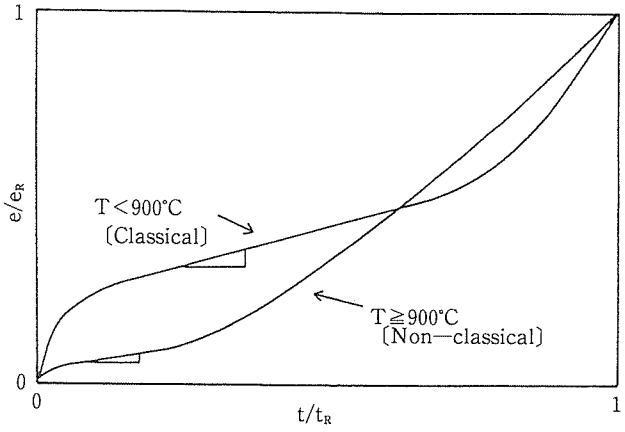


図20　高温クリープ曲線の代表的な2形態

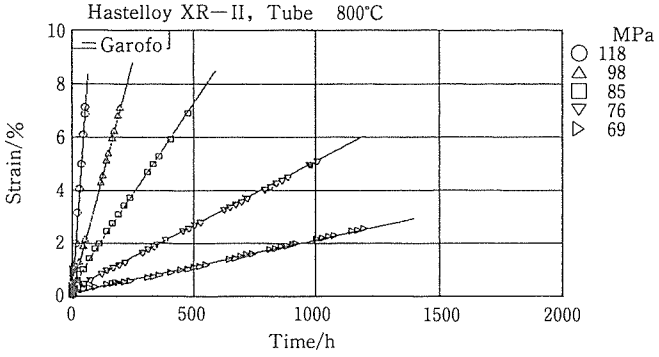


図21　個別のクリープひずみデータに対するGarofaloの式によるあてはめ

$$e_T = e_0 + e_t\ \{1-\exp(-rt)\} + \dot{e}_m t \qquad (28)$$

ここで，e_Tは全ひずみ，e_0は瞬間ひずみ，tは時間，$\dot{e}_m$は最小クリープ速度で，e_tとrがクリープ曲線パラメータである。さらに，それぞれのクリープひずみデータについて最小自乗法で決められたe_tとrの温度・応力依存性は，それぞれ次のようなモデル式を適用できることがわかった。

$$e_0 = a_0 + a_1 S \qquad (29)$$

$$e_t = b_0 + b_1 X + b_2 X^2 \qquad (30)$$

$$\log r = c_0 + c_1 T + c_2 X + c_3 XT \qquad (31)$$

$$\log(\dot{e}_m) = (T - T_a)(d_0 + d_1 X + d_2 X^2) + Y_a \qquad (32)$$

図22は最終的に得られたクリープ構成方程式と実測データとの比較の一例である。当然のことながら，個別のデータに対するもの（図21）より，あてはめの精度は下がっているが，実用に耐える程度である。

3．3　小　括

本研究では最適化TTP法によるクリープ破断データのあてはめと外挿の精度を測る統計的指標（SEEとRMS）を提案し，長時間予測の精度を確かめた。Manson-Haferdパラメータを使って大多数のフェライト系耐熱鋼の長時間寿命を簡便に予測できる材料定数を見出した。さらに従来のTTPの拡張としてMCM-HCを検討し，その適用上の問題点を明らかにした。クリープひずみデータについては，ミクロ的な転位のセル壁構造モデルから出発してオーステナイトステンレス鋼の高温変形挙動をコンピュータシミュレーションにより記述することができた。また高温ガス炉用Hastelloy-XR-IIについて，Garofaloの式によるクリープ曲線パラメータの温度・応力依存性を検討し，高温構造設計データとして必要な等時応力ひずみ曲線を算出した。

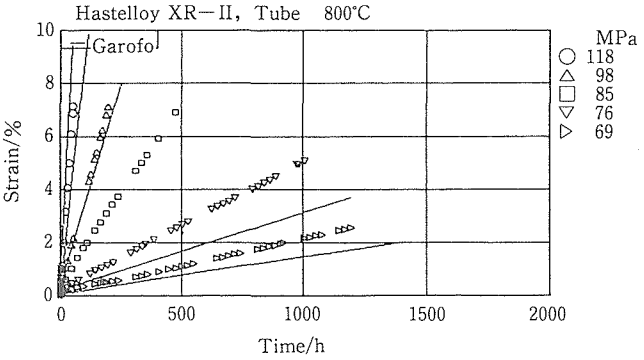


図22　Garofaloの式によるクリープ構成方程式とクリープひずみデータの比較

4　環境強度寿命予測

4．1　環　境

環境強度データの知識ベース化並びに寿命予測については，SCC（応力腐食割れ）関連分野及び腐食疲労関連分野の2分野を対象に進めてきた。

環境強度分野における関連領域は極めて多岐にわたり，またクリープデータシートや疲労データシートのような系統的なデータの資産もないことから，対象環境をこれまでの研究実績を活かして高温高圧水環境に絞りデータファイルの作成を行ってきた。データベースの構築に当っては，米国の高温水関係のデータベース（EDEAC）をも取り込んでいる日本原子力研究所の原子力関連材料データベース（JMPD）等を活用し，検索項目の設定や検索条件の細分化等に関する検討を進めてきた。

4．2　応力腐食割れ（SCC）関連データ

応力腐食割れ（SCC）関連のデータについては，ステンレス鋼を中心に，既存のデータを用いてひずみ速度，温度，溶存酸素濃度，破面率等のパラメータ間の相関を検討するとともに，応力腐食割れ発生の限界線図作成のための基礎的検討を行った。SCC関連のデータについては，Uベンド試験や低ひずみ速度試験（SSRT）などのように試験法が異なったり，また実験データの整理法についても最大き裂深さや割れ発生率で示したりあるいはSCC破面率で示したりする場合が多い。従って，腐食疲労試験データのような系統的な数値データと異なり，一般的な解析処理が極めて困難な分野である。そこで，既存のSCC関連の資料集をもとに，各種のSCCデータの統一的評価法並びに知識ベース化の方法論等について検討してきた。本検討に用いたSCC関連データの出典は腐食防食協会編集の参考資料，共同実験結果報告書（SCC環境因子評価に関する研究，昭和54～56年）で，これらのデータを市販のデータベースに入力・整備し，上記のSCC関連データの評価に供した。データベース内に収められたSCC関連データは，総数約350件，供試材はオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304，SUS316，SUS316L），試験法法としては，シングルUベンド法，ダブルUベンド法及び低ひずみ速度（SSRT）法である。

環境強度の分野，とくにSCC関連データに対する定量的評価はこれまで必ずしも系統的に行われてきた訳ではない。その主たる理由は，SCC評価のための試験法についても上記のようにシングルUベンド法，ダブルUベンド法及びSSRT法等の種々の方法があり，またそれらの評価方法についても，Uベンド法の割れ発生率や，SSRT法のSCC破面率など，その評価法が統一的でないことが考えられる。このような理由から，SCC関連分野において機械可読のデータベースの整備が遅れていたものと思われる。

本研究では，整備したSCC関連のデータベースを用いて，まず評価法の異なるSCCデータを統一的に評価するための

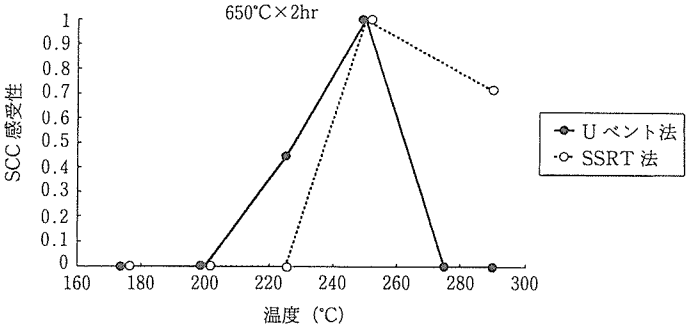


図23　異なる試験法による SUS304 鋼の SCC 感受性の温度依存性

いくつかの試みを行った。図23はその一例で，異なる試験法による SUS304鋼鋭敏化処理を施したステンレス鋼について，SSRT 法と U ベント法の SCC 感受性を温度依存性の観点から一つのグラフにまとめたものである。ここで縦軸の SCC 感受性については，U ベンドの場合は割れ発生率を，SSRT の場合は破面率のそれぞれに対して，C＝(測定値－最低値)/（最大値－最低値）の式を用いて無次元化したものである。図にみるように，いずれの方法でも SCC 感受性は250℃付近で最大になっており，このような方法によって異なる試験法間のデータの比較が可能であることを示している。

本データベースにおいては，SCC の損傷評価パラメータとして，SCC き裂深さ，粒界破面率及び粒内破面率を用い，さらに，これらの損傷値に対する影響因子としては，温度，溶存酸素濃度(DO)，pH，最大応力，液電導度，塩素イオン濃度等を対象とした。本研究では，データベースの作図機能を用いて，各 SCC 損傷値と個々の影響因子との相関性を調べた。以下に得られた主な結果を示す。

図24は，本データベースにおける DO 濃度と pH の実験範囲を示したものである。図に見るように，DO 濃度については脱酸素条件から10ppm までの飽和酸素条件まで広い範囲に分布しているのがわかる。また pH については，基本的に沸騰水型炉(BWR)及び加圧水型炉(PWR)の冷却水環境を模擬したもので，pH が 5～10の範囲の高温水環境である。

図25は，SCC き裂深さと DO 濃度の関係を示したものである。き裂深さは DO 濃度の増加とともに大きくなる傾向にあり，図中の斜線部が DO 濃度に対する破壊領域線図を示していることがわかる。図26は，粒界破面率と DO 濃度の関係を示したものである。粒界破面率は DO 濃度の増加とともに高くなる傾向にあり，この傾向は，図25のそれと定性的によく一致している。

図27は，粒内破面率と DO 濃度の関係を示したものであ

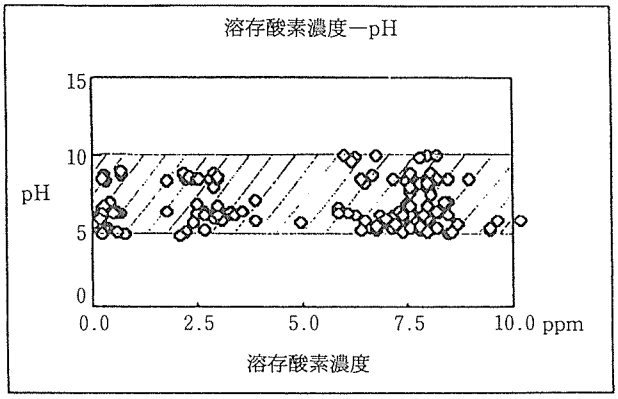


図24　データベースにおける溶存酸素濃度とpHの分布

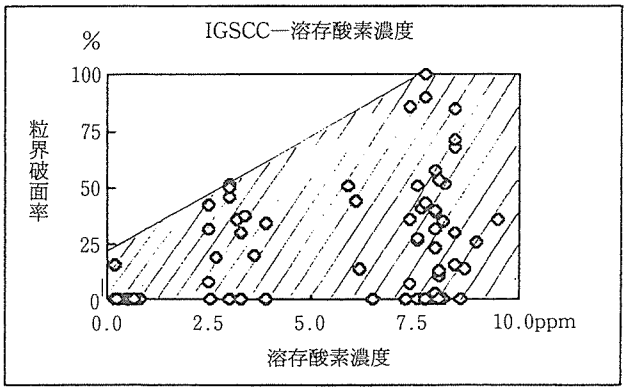


図26　粒界破面率と溶存酸素濃度の関係

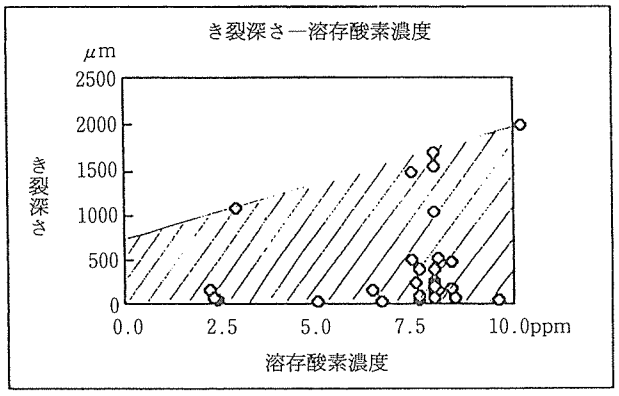


図25　SCCき裂深さと溶存酸素濃度の関係

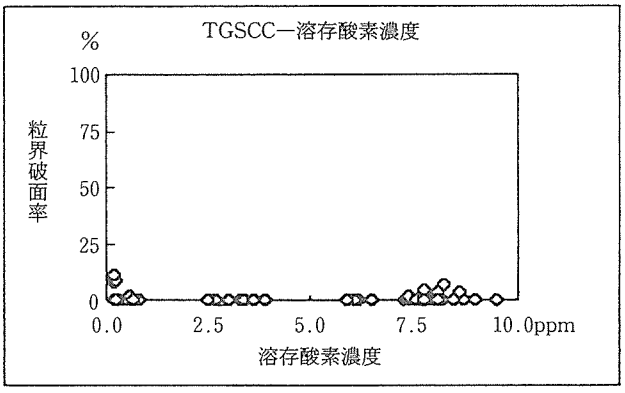


図27　粒内破面率と溶存酸素濃度の関係

る。粒内SCCは，図26と比較すると，粒界SCCに比べてその発生頻度はかなり低く，また粒内破面率はDO濃度の高低によらずほぼ一様になっているのがわかる。図26及び図27から，粒界破面率はその試験環境に強く依存したパラメータであるのに対し，粒内破面率は基本的に試験環境に依存していない量であることがわかる。図28は，粒界破面率とpHの関係を示したものである。本実験範囲であるpHが5～10の範囲で粒界破面率は右下がりの傾向を示しており，低下するほど粒界破面率が高くなる傾向がみられる。図29は，粒内破面率とpHの関係を示したものである。図より，粒内破面率は粒界破面率に比べてかなり小さくなっており，この傾向は，図26，27のそれと定性的に一致しているのがわかる。図30は，SCCき裂深さとpHの関係を示したものである。本データベースでのpHの実験範囲で，SCCき裂深さはpHが小さくなるほど深くなることがわかった。

図31は，SCCき裂深さと液電導度の関係を示したものである。SCCき裂深さは，液電導度が小さくなるほど深くなっている。図32は，粒界破面率と最大応力の関係を示したものである。図より，粒界破面率は最大応力の減少とともに増加しているのがわかる。この図32の結果については，SCC試験法やき裂の発生箇所に関する特定はせず該当するデータすべてについて表示したものである。従って，個々のき裂の発生箇所とその時の応力値との関係やき裂の進展に伴う応力値の再配分等をさらに明らかにする必要がある。図33は，粒界破面率と液電導度の関係を示したものである。図31のSCCき裂深さと液電導度の関係と同様に粒界破面率についても液電導度の減少とともに増加する傾向がみられた。図34及び図35は，それぞれSCCき裂深さ及び粒界破面率に及ぼす塩素イオン濃度の影響をみたものである。これらの結果をみる限り両図とも塩素イオン濃度に対する有意な依存性は認められないようである。

データベースに基づく以上の検索結果から，個々のSCC評価試験からだけでは捉えられないいくつかの興味ある知見が得られた。すなわち，図25や図26のように，DO濃度をパラメータにしたSCCの破壊領域線図の上限値の予測が可能となったこと。同様に，図28～30に示したように，限定された範囲ではあるが，pH値をパラメータとして，SCCの破壊領域線図の上限値の予測が可能となったこと。図32のUベンド試験によって得られた粒界破面率は必ずしも最大応力と比例関係にはないこと等である。本検討結果を通していくつかの問題点も明らかになった。本データベースの検討には主として，任意の因子間の単相関についてのみ検討したが，今後は単相関のみならず複数の因子による重相関等の解析により各影響因子間相互の定量的評価が課題で

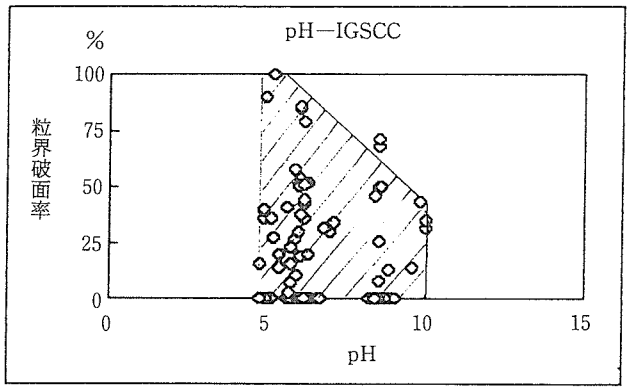


図28　粒界破面率とpHの関係

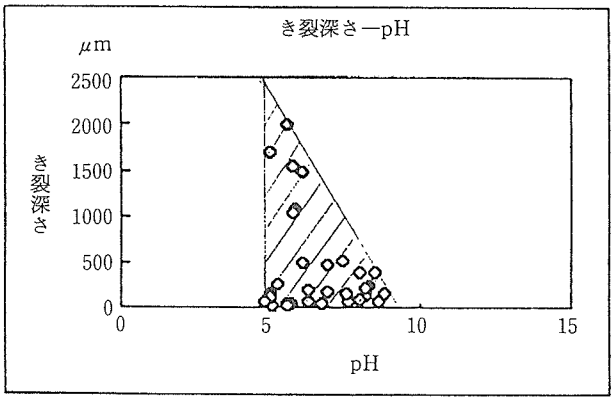


図30　SCCき裂深さとpHの関係

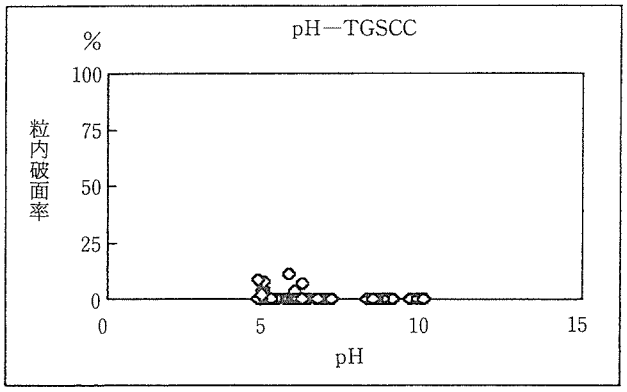


図29　粒内破面率とpHの関係

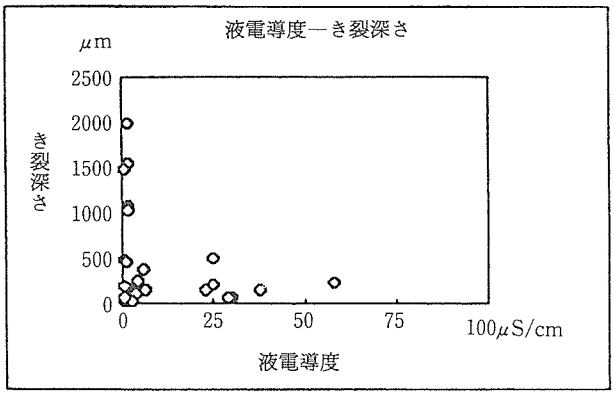


図31　SCCき裂深さと液電導度の関係

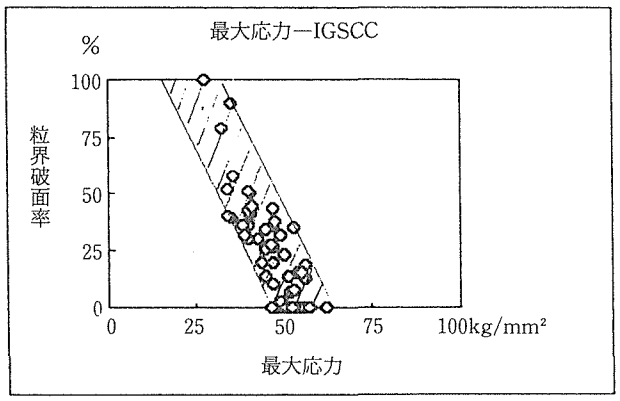


図32　粒界破面率と最大応力の関係

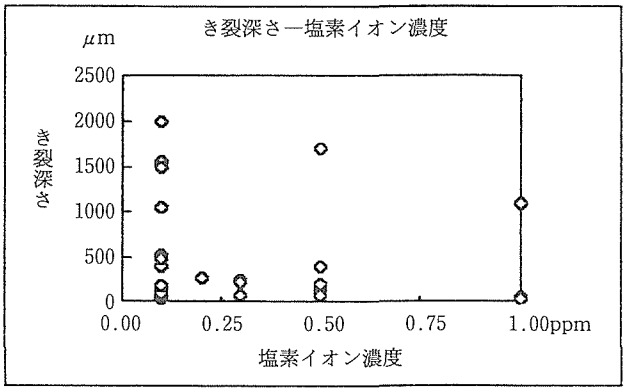


図34　SCC き裂深さと塩素イオン濃度の関係

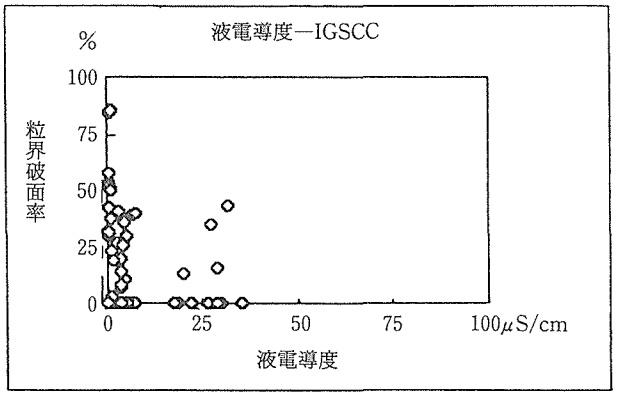


図33　粒界破面率と液電導度の関係

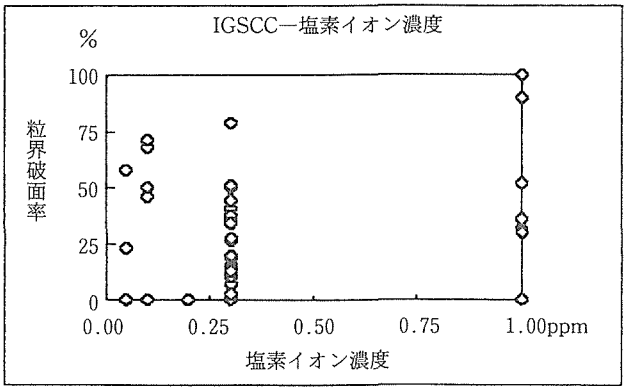


図35　粒界破面率と塩素イオン濃度の関係

ある。

本データベースに入力されているデータについては，SCC試験法の規格化並びに各研究機関のデータのばらつき等を明らかにするため試験条件をある程度限定して実施されたものであり，SCC損傷値に対する各影響因子を広範囲に変化させて得られたものではない。従って，本研究の主目的である，材料強度の損傷予測を行うための知識ベースの構築を図るような場合に，本データベースは必ずしも必要かつ十分な情報を持っているという訳ではない。このようなデータベースを構築する場合には，得られたデータをただ収集すれば良いわけではなく，そのデータベースがどのような目的に使用されるかを見極めるとともに，そのためどのような実験データを獲得する必要があるかを十分に考慮する必要がある。

4．3　腐食疲労データ

腐食疲労関連データについては，国内外の材料強度関連のデータベースを参考にファクトデータ（環境因子等）の選択を行うとともに，知識ベース化に関するソフトウェアの検討・開発を行った。

疲労き裂伝ぱ挙動に関連した主なファクトデータとしては，疲労き裂伝ぱ速度，応力拡大係数範囲，温度，DO濃度，pH，応力比，繰返し速度，流速，液電導度，腐食電位，硫黄（S）含有量等であり，また低サイクル疲労強度に関連したファクトデータとしては，疲労寿命，ひずみ範囲，ひずみ速度等である。

寿命予測のための知識化の例として，疲労損傷に及ぼす各影響因子による環境加速（EAC）の定量評価について検討している。図36は環境加速（EAC）効果の流速依存性を調べたもので，縦軸のEAC係数は大気中のき裂伝ぱ速度に対する高温水中でのき裂伝ぱ速度の比を示したものである。

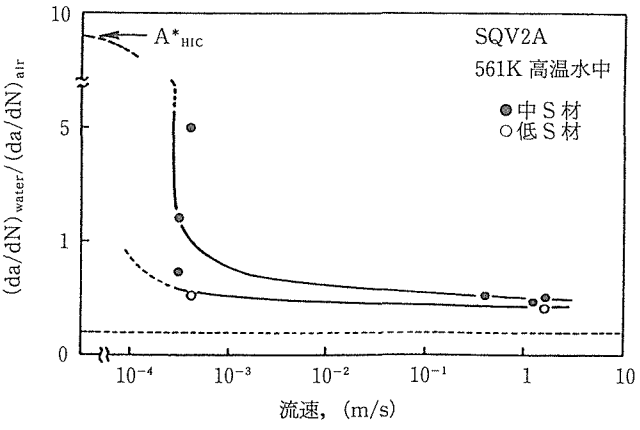


図36　疲労き裂伝ぱ速度の流速依存性

現在その他の影響因子についてもEAC係数を用いたこのようなデータをもとに知識ベース化を進めている。

環境強度の寿命予測を行うためには，環境加速機構のモデル化が必要であり，そのためにはEAC機構の解明が不可欠である。高温水中疲労き裂伝ぱ挙動の環境加速機構としては，従来よりアノード溶解機構と水素脆化割れ機構の2つの機構が提案されており，実際の挙動に両者がどの程度関与しているかについて長く論争されてきたところである。とくに水素脆化割れの定量的評価については学問的にも困難な状況下にあった。図37は，高温水中疲労き裂伝ぱ試験における流速の変化とその時の腐食電位の変化を調べたものである。図にみるように，流速が高流速から低流速に移った時の腐食電位の低下の傾向に注目すると，中S材の方が低S材に比べてより急峻な低下傾向を示している。これは材料中のMnS介在物の溶解に伴い水素を生成するカソード反応が促進され，このため電位が卑の方へ引っ張られたものと推察される。本実験結果は，電気化学的手法が機構解明のための有効な手段として利用できる可能性を示唆するものとして興味深い。

5　関連研究

5．1　材料データベースの相互利用促進に関する研究（科学技術振調費研究―新材料の試験評価技術に関する国際共同研究（II）―）

5．1．1　研究目的

材料特性データのコンピュータ化の進展に伴い，各国で

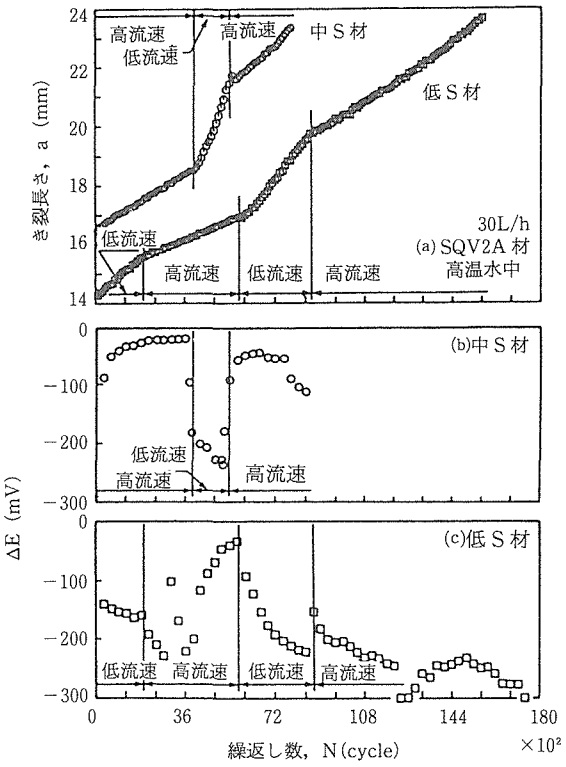


図37　疲労き裂進展と腐食電位に及ぼす流速の影響

多数の材料データシステムが研究開発されているが，ほとんどの場合，その相互利用は極めて困難な状況にある。その主な理由はコンピュータ環境及び言語の違いばかりでなく，メタデータと呼ばれる内部レコードの意味や表現に違いがあるためである。本研究では材料の特性データを国境を超えて共有あるいは相互利用するのに必要な技術基板について，将来の標準化へ向けた検討を行った。

5．1．2　研究内容及び研究成果

上記の目的のため，本研究では材料データ交換フォーマットと材料特性データ評価のモデルの目録作成を行った。

（1）材料データ交換フォーマット

各国で，これまでに構築されている材料に関するファクトデータベースはそれぞれが独自のコンピュータ及びソフトウェア環境に依存しているため，たとえネットワーク対応であっても，国際間で直接的な相互利用は極めて困難な状況にある。このため，コンピュータのハードウェアやソフトウェアに依存しない，中立的なフォーマットにより，材料特性データを記述が可能な「材料データ交換フォーマット（MDIF: Materials Data Interchange Format）」を国際協力により開発すべきであるという合意が1980年代末に関係者間で合意された。その後，英国の研究者から提案されたCTDIF（Cambridge Tabular Data Interchange Format）を用い材料データ交換実験がVAMAS TWA 10（材料データベース）とASTM E-49（化学及び材料特性データのコンピュータ化）委員会の共同研究として試みられたが，異なる材料システム間での論理的なメタデータ解釈などの困難性などから，このMDIFは不調に終わった。しかし，現在は，より大局的な立場からCAD/CAMにおける数値データをも包含する。ISOのSTEP/Express標準へ向けた研究へ引き継がれている。

（2）材料特性データ評価モデルの目録作成

材料データベースにおける特性評価は通常，数値データに経験的な特性モデル式をあてはめることで実現される。本研究では各国の材料データシステムで実際に使われている評価法・モデル式の目録（inventory）を国際協力により作成することとした。このため当研究所は大阪のニュマテリアルセンター（NMC）と協力して材料特性評価モデルをアンケート調査により収集している。この目録には以下の項目が含まれる。

1）対象材料・特性分野
2）モデル名・モデル式，提唱者
3）必要とする材料データ項目
4）モデル式の材料パラメータと最適化アルゴリズム
5）適用システム例
6）コンピュータ資源・環境
7）入手可能性，コンタクト

これまでに，12ヶ国24名の専門家から，金属，セラミックス，高分子材料の3分野について，延べ約100種類の評価

式が集まっている。これらの目録は1995年前半にVAMAS報告書として，公表する予定である。更に，本研究と並行して金属材料のクリープ及び疲労寿命データを標準的な評価モデルにより解析するソフトウェア（パソコン用）を開発し，日本鉄鋼協会を通じて公表している。

5．2　軽水炉材料の環境劣化に関する研究(原子力研究)

5．2．1　研究目的

原子炉機器を構成する材料の損傷はプラントの信頼性を著しく損ない，経済的損失もきわめて大きい。プラントの安全性，信頼性を高めるためにはその基盤を構成する構造材料，とくに放射性物質の閉じ込めを担う圧力バウンダリの材料の環境中の挙動を十分に把握し，設計や安全運転に反映させる必要がある。このような観点から，当研究所においては，わが国の軽水炉安全性研究年次計画に沿って昭和55年度より平成2年度まで，圧力バウンダリを構成する圧力容器，一次系冷却系配管，蒸気発生器伝熱細管等の材料である炭素鋼，低合金鋼，オーステナイトステンレス鋼，ニッケル基合金について軽水炉冷却材環境下の腐食疲労，応力腐食割れに関する研究を推進し，国産材料の健全性に及ぼす冷却材環境の影響を究明してきた。これらの研究成果の一部は昭和63年度研究報告集9「軽水炉用金属材料の腐食疲労及び応力腐食割れに関する研究（中間報告）」[43]及び平成5年度研究報告集14「軽水炉用金属材料の腐食疲労—応力腐食割れ相互作用に関する研究」[44]として取りまとめられている。

これまでの一連の研究成果が設計や検査への反映を指向して材料の環境中力学特性の検討を行ったのに対して，平成3年度を初年度とする本研究においては，軽水炉材料について冷却材模擬環境中のき裂損傷の発生及び伝ぱの機構をミクロに解明するための評価手法を開発し，材料のき裂損傷素過程の解明を行うとともに，得られた律速過程の体系化・知識ベース化を図ることによって，環境劣化寿命予測手法の確立に資することを目的としている。

5．2．2　研究内容及び研究成果

主な研究項目としては，評価手法の検討，損傷素過程の解明及び情報の体系化の三つである。それらの具体的研究内容としては，まず評価手法の検討では（1）交流インピーダンス法を用いて高圧水用局所電位計測技術の確立を図る。(2)高温水中き裂AE解析装置によりイベントデータ等をリアルタイムで計測・解析することにより，き裂発生・進展における損傷モードの特性について検討を行う。(3)高温高圧水中電位計測技術の確立を図るため，長時間安定な水素電極の開発を行う。また損傷素過程の解明では，ステンレス鋼等についてひずみ電極法による金属新生面の腐食速度等の測定を行い，き裂発生・進展過程に関する機構解明を図る。さらに，上記により得られた結果を解析し，き裂損傷の律速過程に関する情報の体系化を行う。

（1）評価手法の検討

圧力容器用低合金鋼（JIS SQV2A）の腐食試験片を用いて，交流インピーダンス法による高温水中電気化学計測技術の確立を図るとともに，同材料のWOL型試験片を用いて，同評価手法のき裂損傷評価への適用の可能性を検討した。き裂内面での液性情報をより的確にとらえるため切欠き底より板厚中央部に貫通孔を設け，その先端に外部照合電極のルギン管が装着できるようにして測定を行った。き裂の有無によりインピーダンス特性の違いが明瞭に現れたことから交流インピーダンス法が局部損傷評価へ適用できる可能性があることがわかった。

腐食疲労や応力腐食割れのようなき裂損傷過程において生じるAE信号の計測・解析を行うことによって，き裂損傷特性の評価も可能であると考えられる。本評価では，新しく開発した高温高圧水用AEセンサーを用いて，圧力容器用低合金鋼のコンパクトテンション型（CT）試験片の高温高圧水中における変動荷重下での繰返し負荷試験を行った時のき裂進展に伴う累積AEイベント数の計測・解析を行った。また荷重位相とAEイベントとの関係や繰返し負荷時の各荷重におけるAEイベント合計数との関係などを明らかにした。

一方，高温高圧水中における材料の電気化学的挙動を解明するための高温高圧水用水素電極の開発を行った。新しく開発したPd-Ag水素電極を用いて，304ステンレス鋼の腐食電位等を測定し，市販の基準電極による電位との比較を行った。本電極は長時間使用した場合でも電極の劣化が少なく再現性が良好な極めて安定した測定が可能であることが分かった。

（2）損傷素過程の解明

304ステンレス鋼の丸棒引張り型試験片について，ひずみ電極法により高温高圧水中における新生面の溶解速度及び酸化速度等を求め，損傷素過程の定量化に必要な基礎データを求めた。き裂先端部の表面状態を模擬していると考えられる新生面での金属の溶出挙動について検討を行った。473～573Kの高温水溶液中での304ステンレス鋼のアノード分極曲線を求め，不働態電位領域でひずみ電極試験を行った。試験片を種々の電位に保持した条件下で弾性限界内の急速変形を与えて電流の時間変化を計測した。そして，1回のひずみの付与によって溶出する金属量から溶出深さを求めた。このような知見を基に，新生面が出現してから再不働態化するまでの間に進展するき裂深さの推定が可能となった。そこで溶解電流，不働態化時間などと，応力腐食割れ感受性との定量的な関係を求めるための関係式について検討した。

（3）情報の体系化

高温水中腐食疲労データについては，パソコン上にデータベースを構築し，データの検索・解析等が行えるように整備してきたが，さらにデータの知識化を効率的に促進するため，腐食疲労データのリレーショナルデータベースへ

の移行を行った。疲労データはき裂伝ぱ速度データを中心に，炭素鋼/低合金鋼については高温水/室温合わせて320件，ステンレス鋼については，同じく157件のデータを整備した。応力腐食割れ関連データ（ステンレス鋼を中心）については異なる試験方法により得られたデータ相互の評価，影響因子間の相関性等の検討を行った。これらのデータベースを探索・解析することにより，高温高圧水中におけるき裂損傷律速過程に関する情報の体系化を行える見通しが得られた。

5．2．3　まとめ及び今後の展開

評価手法の検討では，AE法により高温水中き裂進度過程におけるイベントカウント，振幅，位相等のパラメータをリアルタイムで計測・解析することにより，き裂進展挙動の定量的評価法がほぼ確立された。また高温水中における長期間安定な測定が可能な水素電極を設計・開発し，室温においてはほぼ満足できる性能を有することが確認できた。

損傷素過程の解明については，ひずみ電極法等を用いてき裂先端での金属の局部溶出挙動を計測・解析することにより，き裂深さの推定が可能となり，損傷素過程の定量的解明に向けての手がかりが得られた。

き裂損傷速度の推定に必要な評価法もほぼ確立されたので，今後はき裂損傷素過程の解明に必要な損傷モードの特定に関する検討を進める予定である。

また，環境データの中でも腐食疲労データに比べて，応力腐食割れ関連データについては試験方法の多様性，定量的評価の困難さ等のため，データベース化並びに知識化が困難であった。今後は，系統的なデータ採取を含むデータの見直しを進める。以上の損傷素過程に関するデータベース及び知識ベースをもとに，環境中における材料の損傷予測手法を開発する予定である。

5．3　新型機能材料による受動的機器の要素技術に関する評価（電源特会研究）

5．3．1　研究の背景及び研究目的

本研究においては，原子力プラントの緊急用軸シール，空気冷却器ダンパーバネ，換気空調設備用ファンブレード等のような受動的・静的機器等への適用可能性のある材料として選定された鉄基及びTi-Ni系形状記憶合金について，これらの新型機能材料を研究開発段階炉に適用することにより安全性向上に寄与するとの観点から，環境中材料特性試験及びその評価を実施した。そこで，これら形状記憶合金の環境中材料特性に関連し，熱サイクル特性，疲労特性，及びこれまでほとんど明らかにされていなかった高温水環境下における応力腐食割れ特性等についての基礎的データの蓄積と機能劣化特性の機構解明を図るものである。

5．3．2　研究内容及び成果

平成5年度までの研究においては，鉄基及びTi-Ni系形状記憶合金の実機模擬環境下における熱サイクル特性，疲労特性，応力腐食割れ特性及び機能劣化特性試験等を実施し環境中材料特性の評価を行い，以下のような成果が得られた。

（1）熱サイクル特性に関する研究

鉄基形状記憶合金（Fe-13.3Mn-5.68Si-5.18Ni-9.15Cr (wt %)）試片を用いて，315MPaの一定負荷条件下で室温から473Kの間で加熱・冷却の熱サイクル試験を行って本合金の熱サイクル特性を調べた。1回目のサイクルにおいては，加熱とともに塑性変形により試片の伸びは増大し，その後も冷却によって変態が進行し，伸びはさらに増大することがわかった。しかし3回目以降のサイクルでは伸びの変化はなく，トレーニング効果により良好な形状記憶効果を示すことが分かった。

一方，Ti-50.5at % Ni合金を1273Kで1時間溶体化処理を施した後，100から400Kの温度範囲で加熱・冷却の熱サイクルを与えることにより，マルテンサイト変態のピーク温度 M^* は熱サイクルと共に低下する傾向を示した。これは多数の転位の導入によって生じた応力場によるものであることが判明した。また同合金試片を30%の冷間加工後，673Kで1時間焼鈍のトレーニング処理を行って，応力-ひずみ曲線に及ぼす応力サイクルの影響について調べた。試験温度298，335，371Kにおいて，超弾性変形を繰返した時に，繰返し数の増加によりマルテンサイト変態を誘起するための応力（σ_M）が低下することがわかった。いずれの場合にも共通することとして，σ_M は応力サイクル数が数十回以上では，ほとんど一定値を示すようになる。このことは上記のようなトレーニング処理を施せば極めて安定な変態特性が得られることがわかった。

（2）疲労特性に関する研究

3種類の組成のTi-Ni合金を冷間加工後，673Kで1時間焼鈍した場合の疲労寿命（Nf）は，弾性範囲内の変形に対しては極めて長いが，変態，逆変態が繰返されると，寿命は10^4回以内になることがわかった。

また超弾性変形を繰返したときの寿命は，高Ni濃度の2種類の資料がTi-50.0at % Ni合金の結果よりも長い。両者の違いは，内部組織にある。つまり，高Ni濃度試料では，転位の他に微細な Ti_2Ni_4 析出物が高濃度に共存しているが，低Ni濃度のTi-50.0at % Ni合金には，転位のみが内部組織を形成している。このため，高Ni濃度試料においては，転位がより動きにくい状況にある。

以上のことから，内部組織を強固にすれば，疲労寿命を長くするのに有効であることがわかった。

（3）応力腐食割れ特性に関する研究

熱サイクル試験に用いたと同じ鉄基合金について，383K～563Kの高温水環境下での応力腐食割れ特性を低ひずみ速度引張試験による加速試験により調べた。その結果，溶存酸素濃度0.2ppm以上では，試験温度473K～563Kの範囲で高温になるほど応力腐食割れを起こしやすくすることが分かった。また，試験温度423K以下では低温低酸素濃度のほ

うが割れやすく，その原因としては水素脆性によるものと推定された。

一方，Ni 量50.5～51.2at％の範囲の Ti-Ni 系合金について，563K，溶存酸素濃度8ppm の高温水中における応力腐食割れ特性に及ぼす組成と熱処理の関係について検討した。その結果，上記合金はいずれも破面上では応力腐食割れと見られる割れが認められたが，試験片の研磨キズから発生していた。応力腐食割れ破面率を比較すると，割れ感受性に及ぼす組成の影響は顕著ではなかった。

（4）鉄基形状記憶合金の機能特性の劣化と相変態挙動に関する研究

室温で10％圧延の後，973K，10分加熱という加工熱処理した Fe-14Mn-6Si-5Ni-9Cr 合金の M_s点は室温以下（268 K）であり，しかも室温引張によって ε マルテンサイトが形成されるので，これを利用して γ/ε 相境界の易動度を調べた。引張装置付き高温顕微鏡を用いて易動度を調べたが，応力によって $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態時の易動度は，加熱時の $\varepsilon \rightarrow \gamma$ 変態時の易動度よりも小さかった。形状記憶合金の熱疲労特性はこのような相境界の易動度に大きく左右されることが明らかとなった。

5．3．3　まとめ及び今後の展開

鉄基及び Ti-Ni 系形状記憶合金の熱サイクル特性及び形状記憶特性は，合金のトレーニング処理により著しく改善されることが明らかとなり，鉄基合金の熱疲労特性は γ/ε 相境界の易動度に大きく依存することが分かった。また両合金とも高温水環境中で応力腐食割れを起こすことが分かった。

今後は，材料特性データ及び機能劣化特性データを蓄積・統合化し，環境中材料特性に関する総合評価を実施する予定である。

6　今後の展開

［疲労寿命予測］

本研究では，材料強度データベースの有用性を，疲労強度特性の予測技術開発をとおして示してきた。これにより，疲労特性に関するこれまでに得られている多くの知見と，材料強度データベースから得られる新しい知識とを組合わせ，体系化することにより新しい情報に変換することができた。これにより，従来の材料試験に基づく材料強度評価に代わり，解析と予測による新しい材料強度評価技術開発に道を拓くことができたと考えられる。しかし，本研究においては材料強度特性をすべて数学的モデルに置き換え解析・予測を行い，その際，それらの物理的意味付けは避けてきた。しかし，本研究で用いたような比較的単純な線形多項式モデルでも材料の強度特性を十分な精度でシミュレートできることは，材料の強度特性が本来材料の熱力学的平衡により決定される状態図あるいは，そこからの冷却過程により定まるであろう物理的構造に強く依存していることをうかがわせる。今後は，本研究で得られた結果について，その物理的意味づけに重点を置いた研究を進めるため，よりミクロな視点に立った解析，評価が必要と考えられ，より科学的，合理的な仮説の構築とそのシミュレーション予測技術開発に研究をシフトさせてゆく必要がある。

［クリープ寿命予測］

耐熱金属材料の高温クリープによる寿命予測について，当研究所は本研究ばかりでなくクリープデータシート作成の関連研究でも精力的な検討を続けている。本研究では主として経験則によるモデル式の統計的なあてはめという観点から取り組んだが，微細組織変化やキャビティなどのクリープ損傷などに関するイメージ情報のデータベース化などをも含めた統合的な評価システムへ向けて，努力が必要である。例えば変形機構領域図や破壊機構領域図などのマップは将来の寿命予測の有力な手がかりとなる。この場合，上記の疲労寿命予測と同様にミクロ的な機構解明による成果を活用することが重要となる。また従来のモデル式の適用限界に関する知見を知識ベースとして蓄積することも将来の糧として重要と思われる。

［腐食疲労］

本研究においては，材料の寿命予測技術を確立する目的で，EWS 上で作動する DIMS システムを製作し，クリープ，疲労，環境強度のデータベースの構築及び知識化を試みた。このような汎用システムの構築は，各種因子の相互作用の検討と強度寿命予測に対して，複雑な試験を必要としない材料強度・評価法への道を拓くものと期待される。そのためには，環境強度データベースと知識の統合並びにシステムのいっそうの高度化が望まれる。

本研究で開発・整備されたファクトデータベース並びに知識データベースは，本総合研究のみに留まらず，原子力安全研究「軽水炉材料の環境劣化に関する研究」（平成３年度～７年度）のサブテーマである情報の体系化並びに材料損傷の予測技術確立のための基幹的なデータベース群となっている。

7　結　　言

本研究は，総合研究「材料寿命予測の知識化に関する研究」（昭和63年度～平成４年度）及び「材料寿命予測のためのデータベースの高度化とその応用に関する研究」（平成５年度）の成果を中心に取りまとめたものである。既に見てきたように，本研究においては，疲労，クリープ，腐食環境強度といった従来では相互に独立の分野と考えられてきた材料強度評価をコンピューターを仲立ちにして結合させ，分野を越える環境条件下の材料寿命予測のための材料強度データベースの構築と予測手法の開発を目的とした。このため，共通のコンピューター作業環境として UNIX を採用し，EWS 上に材料強度データベースを構築して各分野間の融合を図った。データベースを構築するソースに，疲労や

クリープでは金材技研データシートという強大な資産の活用が可能であったが，環境強度においてはそのような資産に乏しく，また，多様な腐食環境の平準化が困難な現状では，金材技研において経験と蓄積の豊富な高温水環境に限定せざるを得なかった。

本研究においては各分野のデータベースを用いて解析し，材料強度特性を予測するための推定手段の開発とその知識ベース化に挑戦した。前述のような理由もあって分野間の差異は大きかったが，疲労寿命予測に見たように，手法開発の先端では，コンピュータ支援の材料強度研究の一つの可能性を具体化することができたと言えよう。構造材料は実用環境下にあっては複雑な条件下にあり，複合環境下の強度評価が必要となるにつれて，そのような複合環境を再現し，強度評価を行うことは実験技術的にも経済的にも難しくなってきている。この壁を突き破るブレークスルーとして，本研究が指向した汎用システムの構築があり，それを踏まえることにより，各種因子の相互作用の検討や強度寿命予測が可能な，複雑な試験を必要としないテストレスエヴァリュエーションへの道が拓かれるものと期待される。ただ，その活用は今後に待つものであり，少なくともその素地し提供できたと考えられる。コンピューターの持つ記憶能力と処理速度の特徴を活かして，ソフト面から材料研究を推進しようという計算機材料科学が活発化しつつある（航空・電子等技術審議会諮問21号：計算科学の総合的な推進方策）。本研究の展開の一つの方向として既にその取り組みが行われており，今後の発展が期待される。本研究はその礎になったと確信する。

参 考 文 献

1）VAMAS Technical Report 6 & 7(1990).
2）西島・石井：材料，34(1985)，340.
3）Klesnil,M. 他1名：Eng. Fract. Mech., 1(1972), 77.
4）芳賀：回帰分析と主成分分析，日科技連，1984.
5）Larson, F.R. and Miller, J.: Trans. ASME, 74(1952), 765.
6）Manson, S.S. and Haferd, A.M.: NACA TN 2890(1953).
7）奥野他3名：多変量解析法，日科技連，1973.
8）金材技研疲れデータシート資料1（1981）.
9）金属材料疲労強度の設計資料（I）改訂第2版，日本機械学会，1982.
10）金属材料疲労強度データ集，日本材料学会，1982.
11）金属の疲れ，R.CAZAUD 他3名，船久保・西島訳，丸善，1973.
12）二瓶正俊・今野武志：日本機械学会論文集，A，58(1992)，160.
13）Manson, S.S.: Exp. Mech., 5(1965)，193.
14）Iida,K. and Fujii,E.: II W Doc. XIII-816-77(1977).
15）金材技研疲労データシート資料5，(1989)，89.
16）Boller,C. and Seeger,T.: MATERIALS DATA FOR CYCLIC LOADING, Part A, B, 1987, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V.
17）金材技研疲労データシート No.31(1982)，46(1985).
18）金属材料疲労き裂進展抵抗データ集，Vol. 1, 2, 日本材料学会（1983）.
19）Sasaki,E. 他2名：Trans. NRIM, 19-4(1977), 183.
20）例えば，疲労強度学，西谷，オーム社（1985)，179.
21）例えば，小林：日本金属学会会報，21-5(1982)，329.
22）Walker,K.: ASTM STP 462(1970), 1.
23）Topper,T.H. 他2名：T.Mater, 4-1(1977), 200.
24）Neuber,H.: Trans. ASME,J. Appl. Mech, 28(1961), 544.
25）例えば，城野：第217回疲労部門委員会研究討論会資料，日本材料学会（1993).
26）西谷・石田：機論，39-317(1973), 7.
27）Hobbacher,A., Eng. Fract. Mech., 4-6(1992), 897.
28）Peterson,R.E.: Metal Fatigue, MacGrow-Hill, NY, Chap. 13(1959), 293.
29）Peterson,R.E.: WADS Symposium, Wright Air Development Center Aug. (1959).
30）金属材料疲労強度データ集，Vol.1, 日本材料学会（1982)，616.
31）同上，Vol.2, 1016.
32）同上，Vol.2, 664.
33）同上，Vol.2, 644.
34）横井　信，ほか64名：クリープデータシートの作成（I），金属材料技術研究所研究報告集，4（1983）50.
35）田中千秋，ほか30名：クリープデータシートの作成（II），金属材料技術研究所研究報告集，9（1988）39.
36）田中千秋，ほか34名：クリープデータシートの作成（III），金属材料技術研究所研究報告集，11（1990）43.
37）Orr,R.L., Sherby,O.D. and Dorn,J.E.: Trans. ASM, 46(1954), 113.
38）Manson, S.S. and Muralidharan: Conf. on Progress in Analysis of Fatigue and Stress Rupture, June 1984.
39）鈴木一明，志村和樹，門馬義雄，坂本正雄，森下　弘，金澤健二：情報管理，33（1990)，332.
40）VAMAS 材料評価研究部会編：金属材料のクリープ破断データ評価の標準化，日本鉄鋼協会（1994）.
41）Takeuchi,T.: Phys. Soc. Jpn., 35(1973), 1149.
42）Bridgeman,P.W.: Rev. Mod. Phys., 17(1945), 3.
43）永田徳雄他：金属材料技術研究所研究報告集，9（昭和63年度)，21.
44）永田徳雄他：金属材料技術研究所研究報告集，14（平成5年度版)，29.

研 究 発 表

（口　頭）

1）12Cr 系鋼の高温クリープによる材質劣化機構，渡部　隆，門馬義雄，松尾　孝，菊池　実，日本鉄鋼協会第117講演大会，元．3．
2）SM50B 鋼切欠材の疲労寿命予測，今野武志，二瓶正俊，日本機械学会67回全国大会，元.10.
3）SEM と STM への画像技術の応用，住吉英志，松岡三郎，二瓶正俊，日本機械学会67回全国大会，元.10.
4）クリープ特性の異なる2種類の308電極ワイヤを用いて積層

した突合せ溶接継手における溶接金属部のクリープ破断挙動，日本溶接学会，２．４．
5）クリープ強度外挿の新しい展開，日本鉄鋼協会高温強度研究委員会第２回シンポジウム，２．６．
6）改良 Ni 基本耐熱合金（ハステロイ XR-II）の高温強度と変形挙動，森下　弘，門馬義雄，倉田有司，中島　甫，日本鉄鋼協会第120回講演大会，２.10.
7）A05082アルミ合金切欠材の疲労寿命予測，今野武志，二瓶正俊，日本機械学会67期通常総会，２．４．
8）STM と SEM によるモリブデン脆性破面の観察とフラクタル特性，日本機械学会67期通常総会，２．４．
9）クリープ強度外挿法の新しい展開，門馬義雄，日本鉄鋼協会，高温強度研究委員会第２回シンポジウム，２．６．
10）12Cr 鋼の高温クリープ変形に伴う材質劣化，渡部　隆，門馬義雄，松尾　孝，菊池　実，日本鉄鋼協会第121回講演大会，３．４．
11）12Cr-1Mo-1W-0.3V 鋼の高温クリープ変形に伴う材質劣化，渡部　隆，門馬義雄，松尾　孝，菊池　実，日本鉄鋼協会第121回講演大会，３．４．
12）CCD モアレ法によるひずみ分布のその場測定システムの開発，本郷宏通，升田博之，住友英志，門馬義雄，日本鉄鋼協会第121回講演大会，３.４．
13）データベースを用いた疲労強度特性の予測（第１報），今野武志，二瓶正俊，日本機械学会68期通常総会，３.４．
14）STM による二相ステンレス鋼 SUS329J のシャルピー衝撃破面の観察とフラクタル特性，日本機械学会68期通常総会，３.４．
15）Dissolusion Behavior of MuS Inclusions in Low Alloy Ateels in High Temperature Water,Matsushima,S., Katada,Y., Sato,S. And Nagata,N., The 7th APCCC, 1991. 8.
16）データベースを用いた疲労強度特性の予測（第２報），今野武志，二瓶正俊，日本機械学会69回全国大会，３.10.
17）オブジェクト指向のアプローチによる材料強度データシステム，門馬義雄，東北大学金研ワークショップ「材料科学とデータベース」，３.10.
18）The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristics in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, Ohtsuka,H., Kajiwara,S. and Ishihara,T. Proc. of 1991 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A.
19）Cyclic $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, Ohtsuka,H., Kajiwara,S. and Ishihara,T., Proc. of 1991 ICOMAT, Monterey, U.S.A.
20）圧力容器用鋼の高温水中疲労き裂伝ぱ速度に及ぼす応力比の影響，片田康行，佐藤俊司，永田徳雄，日本鉄鋼協会第122回講演大会，３.10.
21）データベースを用いた疲労強度特性の予測（第３報），今野武志，二瓶正俊，日本機械学会69期通常総会，４．４．
22）DIMS を用いた疲労強度特性の予測，今野武志，二瓶正俊，213回疲労部門委員会，日本材料学会，４.12.
23）圧力容器用低合金鋼の高温水中低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間効果，佐藤俊司，片田康行，永田徳雄，日本鉄鋼協会第125回講演大会，５．３．
24）データベースを用いた疲労強度特性の予測（第４報），今野武志，二瓶正俊，日本機械学会70期通常総会，５．４．
25）データベースを用いた疲労強度特性の予測（第５報），今野武志，二瓶正俊，日本機械学会材料力学部門講演会，５.11.
26）Effect of Cyclic Transformation on Superelas Tisity and Shape Memory Characteristics in Ti-Ni Alloy,B. Strnadel,H. Ohtsuka,S. Ohashi,S. Miyazaki,T. Ishihara abd Kajiwara, 日本金属学会，1993年秋期（第113回）大会，名古屋.
27）ステンレス系形状記憶合金の高温水中応用腐食割れ特性，松島志延，大橋重雄，石原只雄，第40回腐食防食討論会，1993.11.
28）非時間依存性因子によるクリープ破断強度特性評価，坂本正雄，門馬義雄，二瓶正俊，永田徳雄.

（誌　上）

1）2.25Cr-1Mo 鋼，304および316ステンレス鋼のクリープ変形挙動の分類，坂本正雄，八木晃一，森下　弘，久保　清，門馬義雄，田中千秋：材料，39（1990），674.
2）疲労強度データベースにおける欠測特性の予測，石井，二瓶正俊，金澤健二，西島　敏，材料，39（1990），1285.
3）12Cr 鋼の高温クリープ変形に伴う材質劣化，渡部　隆，門馬義雄，松尾　孝，菊池　實：耐熱材料第123委員会研究報告，32（1991）123.
4）12Cr-1Mo-1W-V 鋼の高温クリープによる材質劣化，渡部隆，門馬義雄，松尾　孝，菊池　實：耐熱材料第123委員会研究報告，32（1991）137.
5）クリープ破断データに対する TTP 法の適用性，門馬義雄，芳須　弘，坂本正雄：耐熱材料第123委員会研究報告，32（1991）177.
6）オーステナイトステンレス鋼の高温変形挙動のコンピュータシミュレーション，武内朋之，門馬義雄，坂本正雄：鉄と鋼，77（1991），454.
7）Correlation Between Short-Time Tensile Strength and Long-Time Creep-Rupture Strength of Commercial Superalloys, Monma,Y., Sakamoto,M. and Yoshizu,H.: Heat-Resistant Materials, ASM(1991), 349.
8）材料信頼性評価とデータベース，二瓶正俊，設計・製図，26（1991），53.
9）STM によるモリブデン脆性破面の観察とフラクタル特性，住吉英志，松岡三郎，石川啓介，二瓶正俊，日本機械学会論文集，A, 57-541(1991), 2237.
10）Low Cycle Fatigue Behavior of Pressure Vessel Steels in High Temperature Pressurized Water, Nagata,N., Sato,S. and Katada,K., ISIJ International, 31(1991), 106.
11）Dissolusion Behavior of MnS Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water, Matsushima,S., Katada,Y., Sato,S and Nagata,W., Corrosion Control-7 th APCCC, 1(1991), 112.
12）低合金鋼溶接剤の高温水中疲労き裂伝ぱ挙動，佐藤俊司，永田徳雄，片田康行，材料と環境，40（1991），323.
13）Fatigue Crack Growth Behavior in Low Alloy Steel Welses Joints in High Temperature Pressurized Water,

S.Sato, N.Nagata and Y.Katada, Corrosion Engineering 40(1991), 391.

14) Optical Observations of Fatigue Crack Growth Behaviour of a Low-Alloy Pressure Vessel Steel in High-Temperature Pressurized Water, Katada,Y., Nagata,N. and Sato,S., International J. of Pressure Vessel and Piping, 48(1991), 37.

15) クリープ破断強度を短時間引張強度から予測する試み，芳須弘，坂本正雄，門馬義雄：耐熱鋼・耐熱合金の，耐熱材料第123委員会研究報告，33(1992)，169.

16) フェライト系列耐熱鋼におけるクリープ破断データのばらつきと長時間強度の推定，坂本正雄，芳須　弘，門馬義雄：材料，41(1992) 9）切欠きの変形拘束を考慮した疲労寿命予測，二瓶正俊，今野武志，日本機械学会論文集，A58-546(1992), 160.

17) データベースを用いた疲労強度特性の予測（第1報）二瓶正俊，今野武志，日本機械学会論文集，A58-552(1992)，1287.

18) Fractal Characteristics of Scanning Tunneling Microscopic Images of Brittle Fracture Surfaces on Molybdenum, Sumiyoshi,H., Matsuoka,S., Ishikawa,K. and Nihei, M., JSME Int. J., Series I, 35-4(1992), 449.

19) STPT42炭素鋼の高温水中における応力腐食割れの及ぼす温度および応力の変動の影響，大橋重雄，石原只雄，材料と環境，41(1992)，224.

20) 原子炉構造材料の低サイクル疲労データ集，飯田國廣，片田康行他，JAERI-M，91-224(1992).

21) 圧力容器用低合金鋼の高温高圧水中疲労き裂伝ぱ挙動に及ぼす流速の影響，片田康行，永田徳雄，佐藤俊司，材料，41（1992），1648.

22) 二瓶正俊，今野武志，データベースを用いた疲労強度特性の予測（第2報），日本機械学会論文集，A59-561(1993)，1390.

23) 二瓶正俊，今野武志，データベースを用いた疲労強度特性の予測（第3報），日本機械学会論文集，投稿中.

24) Problems in Statistical Treatment of Materials Life Data, Nishijima,S. and Monma,Y., Computer Aided Innovation of New Materials II, Elsevier (1993), 93.

25) Evaluation of Materials Strength and Materials Life Prediction, Monma,Y., COMMP'93, International Conference on Computer-Materials Design and Process Simulation, ISIJ, (1993) 428.

26) 高温ガス炉用耐熱合金のクリープ破断挙動の研究—ハステロイ XR-IIの高温強度データ評価—，芳須　弘，門馬義雄，馬場栄次，倉田有司，中島　甫，鈴木富男，JAERI-M 93-231，日本原子力研究所，(1993).

27) Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Fatigue Crack Growth Behavior of A533B Steel in High Temperature Water, Katada,Y., Nagata,N. and Sato,S., ISIJ International, 33(1993), 877.

28) 高温水中における低合金鋼 MnS の腐食挙動，松島志延，片田康行，佐藤俊司，永田徳雄，材料と環境，42(1993)，636.

29) Effect of $\gamma \rightarrow \varepsilon$ Cyclic Transformations on the Shape Memory Characteristics of an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, Ohtsuka,H., Kajiwara,S. and Ishihara,T., Materials Characterization, 1(1994).

構造用耐食合金の高温水中局部損傷機構に関する研究

総合研究
第5研究グループ
永田徳雄[*1]，石原只雄[*2]，松島志延[*2]，片田康行[*2]，
佐藤俊司[*2]，大橋重雄[*2]
平成5年度

要　約

軽水炉の構造用耐食合金の高温水中局部損傷に関して，中国上海核工程研究設計院と共同研究を実施した。中国の現用材である含 Ti316ステンレス鋼の疲労寿命試験を行ない，日本等で使用されている316鋼と比較し，同等の疲労寿命を有することを確認した。また，蒸気発生器電熱管用の Ni 基合金の耐応力腐食割れ性を試験し，中国現用材の Alloy800，日本現用材の Alloy600および対策材の Alloy690はいずれも割れ発生には高付加応力が必要であることが判明した。

1　緒　言

本研究は日中科学技術協力協定に基づく金属材料技術研究所と中国側の上海核工程研究設計院，上海交通大学，上海材料研究所，中国科学院金属研究所との間で，合意に達したテーマ「構造用耐食合金の高温水中局部損傷機構に関する研究」の一部をなすもので，上海核工程研究設計院との共同研究として行なわれた。

中国における発電用軽水炉の第1号機は，中国独自の設計による加圧水型で，1990年に運転を開始した。ここに用いられている材料は，我が国で用いられているものと異なるものがある。本研究では，両国のそれぞれ異なる現用材料の局部損傷について試験し，これらを比較し安全性を確認するとともに，その結果を統合することにより，損傷機構の解明することを目的としている。

2　試験方法

表に用いた材料の化学組成と熱処理を示す。含 Ti316鋼は炉内構造材料であり，Alloy690および Alloy600は蒸気発生器伝熱管材料である。

316鋼については，高温水中で低サイクル腐食疲労試験を行った。試験には図1に示したような伸び測定のためのつば付き丸棒試験片を用いた。試験環境は，573K，溶存酸素濃度100ppb の高温純水とした。試験中の水質は，pH は6.5±0.2，電気伝導度は<0.1μS/cm であった。低サイクル疲労試験は，三角波を用いた軸ひずみ制御完全両振り試験とし，ひずみ速度0.1% S^{-1}，全ひずみ範囲0.5～1.5%で行った。得られたヒステリシスループから図2のように全ひずみ量，塑性ひずみ成分を測定し，弾性ひずみ成分は $\Delta\varepsilon_e=\Delta\varepsilon_t-\Delta\varepsilon_p$ として求めた。

伝熱管用 Ni 基合金については，熱処理済みの管外径19.4 mm，肉厚1.35mm の管材より C リング試験片を切出して用

表　供試材の化学組成と熱処理

合金	化学成分 (wt.%)											熱処理
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Co	Ti	その他	
含 Ti 316	0.044	0.71	1.45	0.022	0.014	12.10	17.16	Bal.	0.04	0.49	Mo 2.14	1323K×0.5h WQ
Alloy690 MA	0.020	0.23	0.34	0.007	0.001	59.86	30.10	8.94	0.009	—	—	1348K MA
Alloy690 TT												1348K MA+973K×15h
Alloy600 MA	0.027	0.35	0.30	0.008	0.001	74.50	15.90	8.51	—	—	Cu 0.027	1248K MA
Alloy600 TT												1193K MA+973K×15h

＊：973K×15h

[*1]現在：原子力安全技術センター，[*2]現在：損傷機構研究部

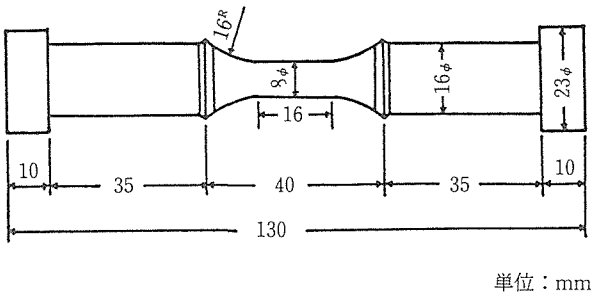
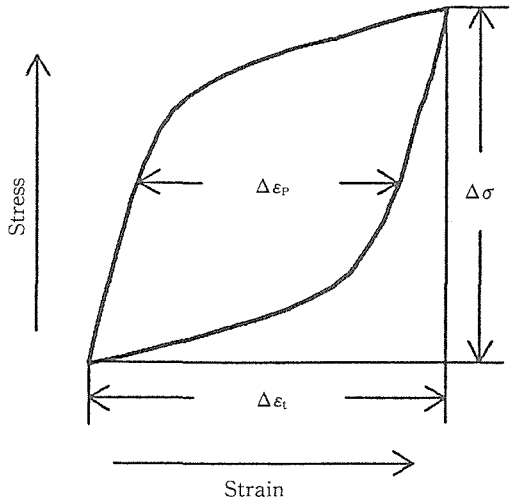


図１　疲労寿命試験片



Δσ　：応力範囲

Δεt　：全ひずみ範囲

Δεp　：塑性ひずみ範囲

図２　応力―ひずみ履歴曲線の模式図

いた。付加応力レベルは1.7σ_yとした。試験にはAlloy690内張りのオートクレーブを用いた。試験は定電位分極法により，573Kの10% NaOH溶液中で自然電位より約100mV貴に分極して行なった。試験片は100時間毎に取り出し割れの有無を調べ，割れが認められない場合には500時間まで試験を続行した。電気化学試験には，高温高圧用Ag/AgCl外部照合電極を用いた。

3　試験結果

3．1　炉内構造材料用316合金の腐食疲労

引張り側の最大応力が疲労寿命の1/2の繰り返し数における応力から25%低下した時の繰り返し数N_{25}を疲労寿命と定義して，log−logスケールのS−N曲線を求めると，図3が得られた。図から明らかなように，塑性ひずみ成分$\Delta\varepsilon_p$および弾性ひずみ成分$\Delta\varepsilon_e$の対数と疲労寿命N_{25}の対数との間にはほぼ直線関係が成立した。従って，全ひずみ量$\Delta\varepsilon_t$は

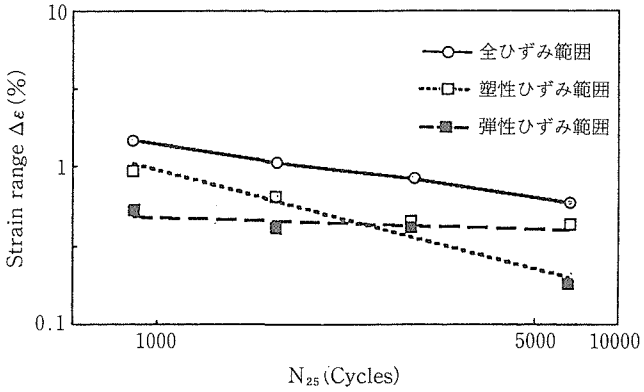


図３　573K純水中におけるS-N曲線

次式によって与えられる。

$$\Delta\varepsilon_t = \Delta\varepsilon_e + \Delta\varepsilon_p$$
$$= AN_{25}^{-\alpha} + BN_{25}^{-\beta}$$

ここにおいて，A，B，αおよびβは定数である。

この関係はManson-Coffinの式とよばれるものである。図から係数βを求めると0.69となり，これまでに低合金鋼SFVQ1Aに対して得られた0.68[1]とほぼ同じであった。

試験終了後の試験片を機械的に破断し，その破面を走査型電顕で観察した結果を，図4に示した。破面には数箇所の独立した割れの起点があり，それらが合体したものと推定される。割れの起点は図4（a）のように孔食を起点とするものと図4（b）のように孔食をともなわないものの両方があった。破面上には割れが枝別れしていることを示すサブクラックが認められた。割れは粒内割れで，割れ発生および進展初期にはリバーパターンが認められるが，約400μm程度進展したところから図4（c）のようなストライエーションが認められた。破面の凹凸はやや大きかった。破面の形状は標準的なもので，問題となるような特徴は認められなかった。

3．2　Ni基合金の応力腐食割れ

著者らはこれまでにAlloy600のMA材は，573Kの10% NaOH溶液中では，Active−Passiveの遷移電位領域でU字曲げ試験片に100〜200時間で応力腐食割れが発生することを確認している[2]。Alloy600の場合は，浸漬電位は−890〜−870mV (vs Ag/AgCl)で，割れが発生する電位範囲は浸漬電位より70〜150mV貴な電位であった。これらの結果に基づき，Alloy600と690のmill−aneal(MA)材およびこれらに応力腐食割れ対策のために973K，15hの熱処理を施したTT材に付いて，浸漬電位より100mV貴に分極して試験を行なった。

試験の結果，いずれの試験片にも500時間まで40倍の拡大鏡では割れの発生を確認できなかった。しかし，500時間の試験終了後の試験片の表面を走査型電顕で観察すると，Alloy600のMA材には図5（a）に示したような孔食とそれ

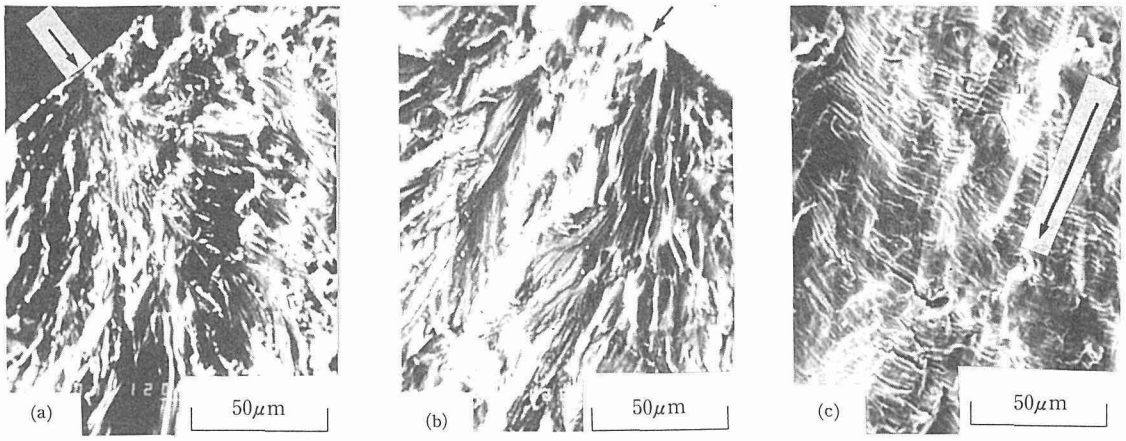


図4　含 Ti316鋼の腐食疲労破面
(a), (b)：起点　(c)：ストライエーション

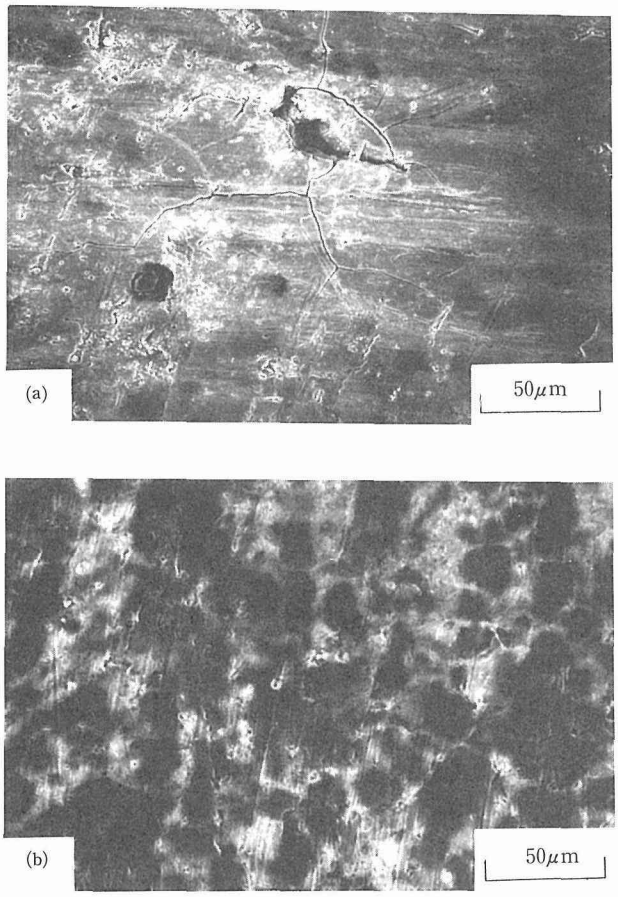


図5　500時間試験後の試験片表面
(a)：Alloy600 MA材　(b)：Alloy600 TT材

に対随する割れが認められた。これに対し，その他の試料では，図5(b)に例を示したように孔食も割れも認められなかった。

この結果より，Alloy600MA 材は TT 材および Alloy690 よりも割れ感受性が高いことが明らかとなった。Alloy600 の割れがどの時点で発生したかは不明であるが，微細な割れが進展していないことから，発生後長時間を経ていないと推定される。

4　考　察

4．1　炉内構造材料用316合金の腐食疲労

中国においては，1970年代から Ti を含む316ステンレス鋼が多く使われ，中国最初の発電用原子炉にもこれが用いられている。中国国内ではこれまでこの含 Ti316鋼の高温水中の腐食疲労に関するデータがなく，その安全性の確認がなされていなかった。

今回得られた含 Ti316鋼の疲労寿命特性をこれまでに得られている AISI または SUS 規格の316鋼および304鋼のデータ[3]と比較しその安全性を検討した。図6は563～573K の高温水中における標準材腐食疲労寿命のデータに本試験の結果を重ねてプロットしたものである。標準材のデータは疲

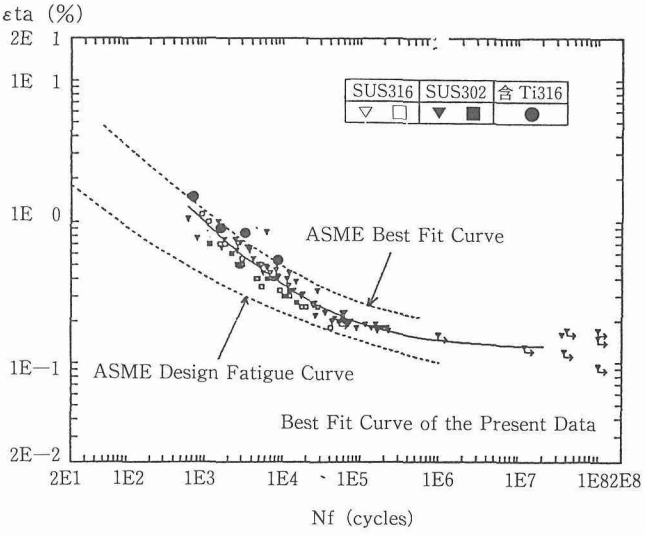


図6　国産オーステナイトステンレス鋼の高温水中における疲労データ

労寿命としてN_fが取られているが，本試験ではN_{25}を用いた。しかし，N_fとN_{25}の差はわずかであるのでlogスケールではほぼ同じと考えてよい。また本試験のひずみ速度は0.1% S^{-1}であったので，標準材のデータのひずみ速度0.4～0.004% S^{-1}の中間となり，比較が可能であると考えられる。環境条件に関しては溶存酸素濃度が本試験では0.1 ppmであったのに対し，標準材のデータには0.2ppmおよび8ppmのデータも含まれている。

図から明らかなように含Ti316鋼のデータは，標準材よりやや長寿命側にあり，ASME Code, Sec. IIIのBest fit curveとほぼ重なっていた。これは標準材の室温大気中の疲労寿命と同程度の寿命であった。標準材のデータには溶存酸素濃度の高い条件の結果も含まれているので単純には比較できないが，含Ti316鋼はSUS316鋼などと同等またはややすぐれた疲労寿命を持つと考えられる。従って，ASMEの設計疲労曲線に対して十分な安全裕度をもつことが確認できた。

4．2　Ni基合金の応力腐食割れ

加圧水型軽水炉（PWR）の蒸気発生器伝熱管材料として，中国ではAlloy800が採用されており，日本ではAlloy600が主として用いられている。Alloy800は西独で用いられて優秀な使用実績を持つが，Alloy600の伝熱管にはアルカリの濃縮による応力腐食割れが発生しており，我が国では対策材のAlloy690および改良熱処理材であるTT材が採用されつつある。中国においても建設中のPWRにはAlloy690が採用されている。本試験においては，定量的な結果は得られなかったが，Alloy600のMA材にのみ孔食とそれに伴う微細割れが認められたことから，改良熱処理およびAlloy690は応力腐食割れの防止に有効であることが確認できた。

本試験では，Alloy600はU字曲げ試験片で100～200時間で応力腐食割れを生じた条件，すなわち，573Kの5～10% NaOH溶液中で自然電位より約100mV貴に分極して試験した。この電位領域は，Theusらによる割れが起こる電位領域と一致しており，試験条件としては問題無い。それにもかかわらずCリング試験片には割れが生じなかったのは，応力レベルが低かったためと考えられる。

著者らは，Alloy800の高温アルカリ溶液中の応力腐食割れ挙動に関してはすでに検討している[4]。その結果，573K，10% NaOH溶液中で，付加応力の高いU字曲げ試験片では応力腐食割れを生じるが，C-リング試験片を用いて1.4σ_y程度の低い応力で試験すると割れが起こらず，応力の影響が大きいことを報告した。

Aireyら[5]は，Alloy690のCリング試験片に1.5σ_yの応力を付加した場合には1000時間の試験では割れが起こらないが，Cリング試験片の両端が付くまで締め付けて試験すると250～300μmの割れが起こることを報告している。この場合，塑性変形量は前者では0.3%程度であるのに対し，後者では14%程度で差が大きい。このことから，割れの発生には大きな塑性変形が必要であると考えられる。

これらのことから，Ni基合金では付加応力の影響が大きいと考えられる。割れ発生に必要な応力を確認するために，本試験において孔食と微細な割れを起こしたAlloy600のMA材について付加応力を2σ_yとして試験した。その結果，500時間で深さ約200μmの割れが発生した。このことから，2σ_y以上の応力で試験することが必要と考えられる。

5　結　論

日中両国で用いられている構造用耐食合金の高温水中局部損傷について以下の結論を得た。

1．中国で，炉内構造物に用いられている含Ti316鋼はSUS316鋼と比較して，同等の腐食疲労寿命があり，ASMEの設計疲労曲線に対して十分な安全裕度をもつ。

2．Alloy600のMA材はAlloy600の改良熱処理材およびAlloy690に比べて割れ感受性が高い。

3．Alloy800，Alloy600およびAlloy690の応力腐食割れ感受性は，応力の影響が大きい。

参　考　文　献

1）永田，佐藤，片田：鉄と鋼，75（1989），1928.
2）金属材料技術研究所年報，昭和63年度，p61.
3）日本高圧技術協会：原子力研究所委託研究「原子力機器の疲労データベース・疲労解析手法に関する調査（III）」p221，1988.
4）丁，松島，佐藤，永田：防食技術，39（1990），125.

材料複合化によるフレッティング疲労破壊機構に関する研究

総合研究
第2研究チーム
角田方衛，中沢興三，丸山典夫
第3研究チーム
武井　厚，石田　章
平成3年度～平成5年度

要　約

(1)　相対すべり振幅と接触面圧を2変数とするフレッティング疲労寿命マップを作製した。このマップから，相対すべり依存性および接触面圧依存性における寿命の極小は同一の現象であり，その発現機構も同一であることがわかった。
(2)　複合化による疲労およびフレッティング疲労強度向上について，(a)複合化に伴うヤング率の変化を考慮した引張強さの増加あるいは減少の寄与分と(b)強化相による強化機構発現による寄与分に分けて評価する方法を提起した。
(3)　(2)に基づいて複合化の効果を評価した結果，SiC粒子は疲労強度向上にはほとんど寄与しないが，フレッティング疲労強度向上に有効であること，そしてSiCウイスカは両強度向上により有効であり，特に後者に対する効果が顕著であることが判明した。

1　緒　言

金属基複合材料は，金属材料の特徴である高靱性，高延性を犠牲にして，ウイスカや粒子などの第2相を添加することにより，強度とヤング率を高くした，軽くて・強い材料である。金属基複合材料は，この特性を生かして航空機，自動車など輸送関連構造物用材料として期待されている。

輸送関連構造物には常時動的荷重が加わる。またフレッティングが生じるコンポウネントが多数存在する。したがって，輸送関連構造物用材料にとってフレッティング疲労強度が高いことは重要である。

金属材料の高サイクルのフレッティング疲労強度は通常疲労強度の1/2-1/3である。しかし金属材料のフレッティング疲労破壊機構に関しては十分に解明されていない。そして金属基複合材料に関しては，研究データ自体がほとんど存在していない。

本研究は，上記のことを考慮して，金属材料を用いてフレッティング疲労寿命に及ぼす接触面圧と相対すべり振幅の影響を明らかにし，そしてSiCウイスカおよびSiC粒子をそれぞれ第2相とするAl合金基複合材料を用いてフレッティング疲労強度における第2相の役割について解析した。

2　フレッティング疲労寿命に及ぼす接触面圧と相対すべり振幅の影響

2．1　はじめに

フレッティング損傷は相対する二つの表面が微小な相対変位を生じる部分で起こり，疲労特性に大きな影響を与えることが知られている。接触面圧と相対すべり振幅はこのフレッティング損傷に影響を及ぼす重要な因子である。接触面圧の影響について，フレッティング疲労寿命は面圧の増加とともに減少すると一般に報告されている。我々はフレッティング疲労の特異な面圧依存性を見いだした[1]。応力振幅が高く相対すべり振幅が大きいとき，フレッティング疲労寿命は面圧の増加とともに単調に減少した。しかし，応力振幅が低く相対すべりの振幅が小さいときは，フレッティング疲労寿命は低い面圧で極小，中位の面圧で極大を示した。さらに高い面圧で寿命は再び減少し，一定になった。一方，フレッティング疲労強度または寿命は相対すべり振幅の増加とともに減少する。あるいはある相対すべり振幅で極小を示すとの報告がある。このようにフレッティング疲労に及ぼす接触面圧と相対すべり振幅の影響は十分理解されているとは言えない。

通常使われているフレッティング疲労試験方法では接触面圧が変化すると，相対すべり振幅も変化する。これは面圧変化に伴う摩擦力の変化によってフレッティング用パッドが弾性変形するために起こる。したがって，接触面圧の

影響はふつう相対すべり振幅の影響も含んでいる。二つの影響因子を二変数として損傷様式を示すフレッティングマップの概念はVingsboとSorderberg[2)]によって提案された。本研究はこの概念を発展させて接触面圧と相対すべり振幅を二変数とするフレッティング疲労寿命マップを作成することにより，寿命に及ぼす両因子の影響を明らかにするために行った。

2．2　実験方法

0.2%耐力920MPa，引張り強さ1,010MPaの焼入れ焼戻し高張力鋼を使用した。フレッティング疲労試験片およびフレッティング用パッドの寸法形状を図1に示す。疲労試験片と同じ材料から切出した種々の大きさのパッド（スパン長さ10，15，20，25，30，40及び50mm）を用いた。40mmの平行部をもつ疲労試験片は30mm以下のスパン長さのパッド用に，80mmの平行部をもつ試験片は40mm以上のスパン長さのパッド用に用いた。

フレッティング疲労試験は容量100kNの電気油圧サーボ式疲労試験機を用いた。繰返し応力振幅は本研究を通じて200MPaとした。試験はサイン波形を用い，繰返し速度20Hz，軸荷重下応力比0.1で相対湿度40-70%の室温大気中で行った。パッドの足の外端部と疲労試験片との相対すべり振幅は特殊な伸び計を用いて測定した。パッドの両足の相対すべり振幅をそれぞれ求め，それらの平均値をその試験時の相対すべり振幅とした。疲労試験片とパッド間に働く摩擦力は，パッドの中央側面に貼付したひずみゲージを用いて測定した。試験中の相対すべり振幅および摩擦力データはパソコンシステム取込み，試験後，呼出して解析した。

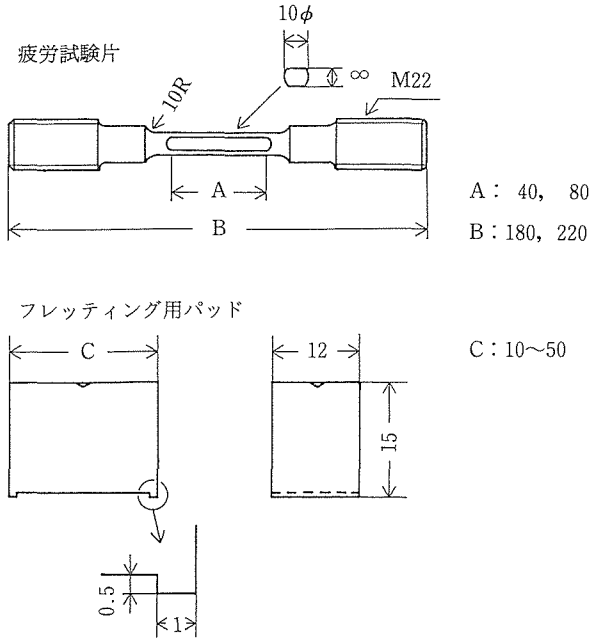


図1　フレッティング疲労試験片およびパッドの寸法形状（単位mm）

2．3　実験結果

1）　相対すべり振幅の影響

接触面圧40，80，120および160MPaにおける相対すべり振幅とフレッティング疲労寿命の関係を図2に示す。相対すべり振幅ゼロにおける破断寿命はフレッティングなしの通常の疲労寿命を示しており，10^7回を越えても破断しない。すべての面圧において，相対すべり振幅の増加とともに寿命は急激に減少し，3－8 μmで極小を示す。面圧が40MPaのときは，相対すべり振幅が大きくなると寿命は増加して10^7回でも破断しなくなる。面圧80MPa以上では，相対すべり振幅の増加とともに寿命は徐々に増加する。また，面圧の増加とともに，寿命の極小値は低下し，極小を生ずる相対すべり振幅も増加するのが認められる。

摩擦応力振幅と摩擦係数に及ぼす相対すべり振幅の影響を図3に示す。摩擦応力振幅は接触面に働く摩擦力を見掛けの接触面積（ここでは1 x 6 mm²）で除した値で，接触面に作動するせん断応力振幅を表している。摩擦応力振幅は約10^4回の繰返し数で測定した値である。摩擦係数μはf/pで定義される。ここでfおよびpはそれぞれ摩擦応力振幅および接触面圧である。摩擦応力振幅は相対すべり振幅の増加とともにほぼ直線的に増加し，3－5 μm以上では飽和する。しかし，面圧が120及び160MPaのときは，相対すべり振幅の増加とともに多少減少する傾向がある。接触面圧が大きいほど，摩擦応力振幅は大きい。しかし，摩擦係数は相対すべり振幅が小さいときを除き面圧に関係なく約0.8である。

2）　接触面圧の影響

長さ10，20および30mmのパッドについて，接触面圧と

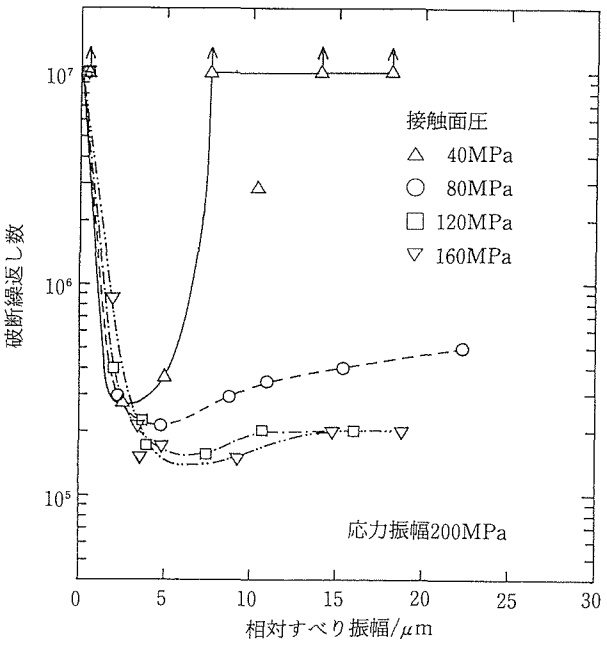


図2　フレッティング疲労寿命に及ぼす相対すべり振幅の影響

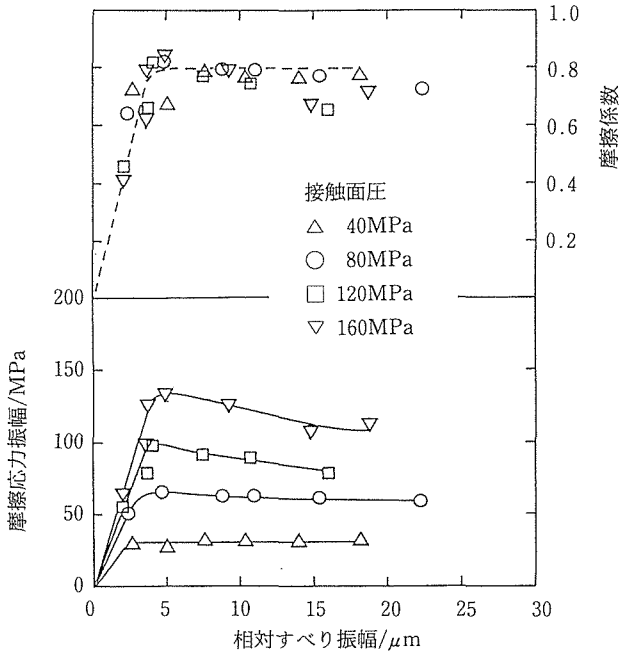


図3　摩擦応力振幅および摩擦係数と相対すべり振幅との関係

フレッティング疲労寿命の関係を図4に示す。長さ10mmのとき，フレッティング疲労寿命は面圧40-80MPaで極小を示し，160MPaで極大を示す。長さ20mmのときは，極小極大はより大きな面圧で起こるが，長さ10mmのときほど顕著ではない。長さ30mmのときは，疲労寿命は160-200MPaであまり変化しないが，面圧の増加とともに単調に減少する。長さ40mm以上のときは，面圧160MPa以下で面圧の増加とともに寿命は単調に減少した。

図4の結果を得たときの接触面圧と繰返し数10^4回の相対すべり振幅の関係を図5に示す。一定面圧のもとで，繰返し数とともに摩擦応力振幅は変化し，それに伴って相対すべり振幅も多少変化した。面圧ゼロにおける相対すべり振幅はパッドを剛体と仮定して計算した値を表す。すべての長さのパッドについて，面圧の増加とともに相対すべり振幅は減少し，高い面圧になるとほぼ一定となる。本研究で用いたようなフレッティング疲労試験方法では，高い摩擦応力振幅によるパッドの変形は避け難く，実測相対すべり振幅は計算値よりかなり小さい。

3)　フレッティング疲労寿命マップ

図5に示したように相対すべり振幅は接触面圧によって変化するので，図4に示したフレッティング疲労寿命の接触面圧依存性には相対すべり振幅の影響も含まれている。図2に示したフレッティング疲労寿命に及ぼす相対すべり振幅の影響は接触面圧一定のもとでの結果である。両因子の寿命への影響を明確に理解するために，本研究で得たデータを基にして両因子を変数とするフレッティング疲労寿命マップを作成した。

接触面圧と相対すべり振幅を二変数として求めたフレッティング疲労の等寿命線を図6に示す。以後，この図をフレッティング疲労寿命マップと呼ぶ。図の左側にMNで示される凹部（谷）とSTで示される凸部（山）が認められ，それぞれ寿命の極小と極大に対応する。寿命の谷は相対すべり振幅の増加とともに高い面圧へと展開している。破線は図4の結果に含まれた接触面圧と相対すべり振幅の関係を表わし，一点鎖線は図2に示された関係を表わしている。破線と一点鎖線はともに寿命の谷を横切っている。したがって，図2と図4における寿命の極小は同じ現象によるものである。

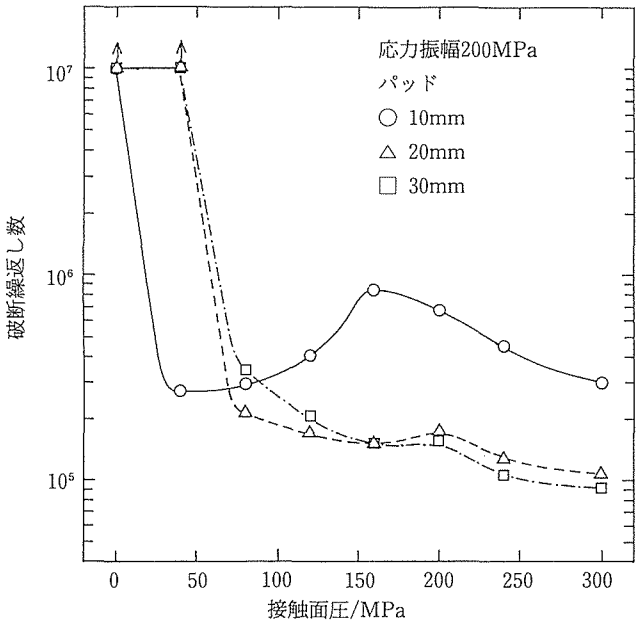


図4　フレッティング疲労寿命に及ぼす接触面圧の影響

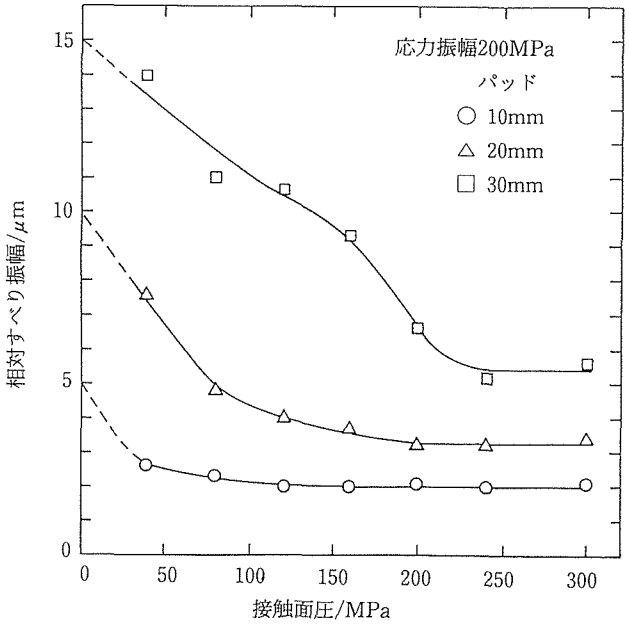


図5　接触面圧と相対すべり振幅の関係

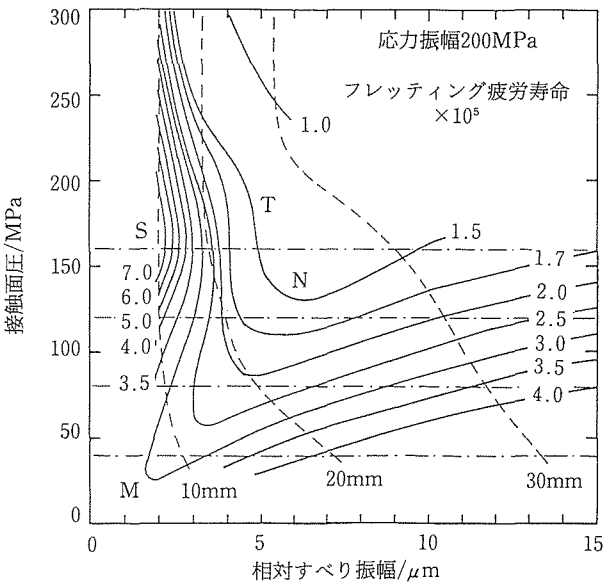


図6　フレッティング疲労寿命マップ

このマップは応力振幅200MPa で得られた。フレッティング損傷はパッドと疲労試験片との接触面圧と相対すべり振幅に依存し，試験片の応力振幅によって直接影響を受けない。したがって200MPa 以外の応力振幅におけるマップは，破断寿命の絶対値は異なるが，図6と同様の等寿命線を持つであろう。

2．4　考　　察

1)　接触面圧の影響

西岡と平川によれば，フレッティング面における最大応力集中係数 K_t は次式で表される[3]。

$$K_t = 1 + 2\mu p/\sigma_a \qquad (1)$$

ここで σ_a は繰返し応力振幅である。摩擦応力振幅 μ p が大きいと応力集中係数が大きく，フレッティング疲労寿命が減少する。接触面圧の増加とともに μ は減少するが摩擦応力振幅は単調に増加する。フレッティング疲労寿命が接触面圧の増加とともに極小極大を示す特異な現象は，摩擦応力振幅の変化から直接説明することはできない。

著者らは，フレッティング損傷面および主き裂発生点についての実験観察に基づいて，特異な面圧依存性を説明できる機構を提案した[2]。それによればある試験条件下では，フレッティング損傷面中央には固着域，その両側にすべり域が存在する。この損傷様式は接触面圧，相対すべり振幅に依存する。接触面圧が低いほど固着域の幅は広くなる。本研究で用いた接触面圧および摩擦応力振幅の値はいわゆる公称値で見掛けのものである。実際には摩耗粉の存在や損傷面からの摩耗粉の排出のために，固着域に作用しているそれらの実際の値は公称値より高く，すべり域での値は公称値より低いであろう。寿命が極小を示した面圧では，摩耗粉の排出量も多く，固着域も非常に狭くなっていた。そのため，たとえ低い面圧で公称値が小さくても，その狭い固着域に作用した実際の面圧と摩擦応力振幅は，高い面圧と同じかそれ以上であったと考えられる。(1)式中の実際の μp 値は見掛けよりかなり大きかったと考えられる。寿命の極小はこの高い摩擦応力振幅が狭い固着域に集中することによって生じた。接触面圧が非常に低いときは，損傷面はすべり域のみで占められ，いわゆる巨視的なすべりが生じ，応力集中は小さい。このような巨視的なすべりが生じる場合，いったん発生しき裂が摩耗によって摩滅することがある。この機構は寿命の増加に寄与するが，寿命の極小を生じさせることはない。

応力集中は固着域とすべり域の境界付近で起こった。したがって，面圧が高いときの主き裂発生点は大部分がフレッティング面の外端部近傍であった。一方，低い面圧における主き裂発生点はフレッティング面の中央部であった。本研究でも上述と同じ結果が認められた。図4中に示したデータのうち，面圧240-300MPa では主き裂は損傷面外端部，寿命が極小を示した低い面圧では損傷面中央部であった。

2)　相対すべり振幅の影響

図2に示したように一定の接触面圧のもとで相対すべり振幅を変化させるとフレッティング疲労寿命は3-8 μm の相対すべり振幅で極小を示す。接触面圧が120，および160 MPa の場合は，その相対すべり振幅付近で摩擦応力振幅がわずかな極大を示したので，寿命と摩擦応力振幅の変化は少し対応している。しかし，面圧40と80MPa の場合は摩擦応力振幅に極大はなく寿命極小と摩擦応力振幅の対応がない。したがって，寿命が極小を示す現象は，摩擦応力振幅の見掛けの変化によって説明できない。

相対すべり振幅が大きくなると巨視的なすべりを生じ，寿命は増加し始める。この現象は，いったん発生したき裂が摩耗によって摩滅するためと考えられてきた。相対すべり振幅が大きいほど摩耗率は高くなり，寿命は長くなる。後述するように，相対すべり振幅の変化に伴う寿命の極小は一部分この機構に起因すると考えられる。本研究では，図6に示したように，寿命の相対すべり依存性における極小は，面圧依存性における極小と同じ現象であることが判明したので，極小を生じる機構も同一と考えられる。

フレッティング疲労寿命に及ぼす相対すべり振幅の影響を模式的に図7に示す。ある接触面圧の条件下では，相対すべり振幅の増加に伴うフレッティング面の損傷様式は，次のように変化する：広い固着域と狭いすべり域→狭い固着域と広いすべり域全面すべり域(巨視的すべり)。曲線 GQI は公称値より高い接触面圧と摩擦応力振幅が狭い固着域に集中し，寿命が著しく減少することを表している。曲線 FGHI はフレッティング面にそのような面圧と摩擦応力振幅の集中がなく，寿命は相対すべり振幅の増加とともに単調に減少することを表している。曲線 IJ はいったん発生したき裂

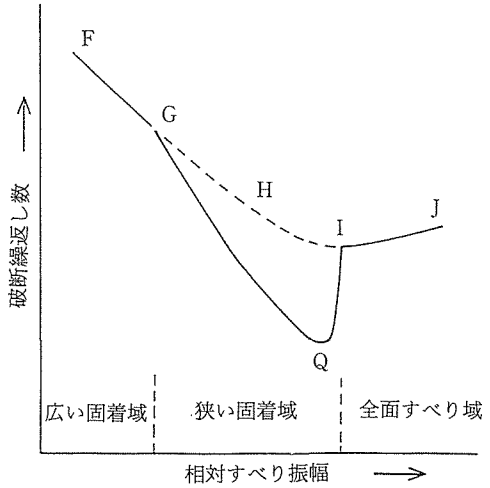


図7　フレッティング疲労寿命の相対すべり振幅依存性を示す模式図

が摩耗によって摩滅するので，相対すべり振幅の増加とともに寿命が増加し始めることを表している。寿命の極小は点Qに対応し，点Iではない。点I近傍では二つの機構が重複する。点Iの左側では，狭い固着域への接触面圧と摩擦応力振幅の集中が起こり，点Iの右側では摩耗によるき裂の摩滅が起こる。前者の機構が接触面圧依存性における寿命の極小をよく説明できることから，相対すべり振幅依存性における寿命の極小にも前者の機構が主役を演じ，後者の寄与は小さかったと考えられる。

寿命が極小を示した試験片の破断では，大部分の主き裂発生点はフレッティング面の中央部であった。この結果も前者の機構によることを裏付けている。このように，寿命の極小はフレッティング面の狭い固着域に接触面圧と摩擦応力振幅が集中したことが主因と考えられる。

2．5　小　括

(1)　接触面圧一定のもとで相対すべり振幅を変化させると，フレッティング疲労寿命はある相対すべり振幅で極小を示した。

(2)　一定長さのパッドを用いて接触面圧を変化させると，フレッティング疲労寿命はある接触面圧で極小を示した。

(3)　本研究で得られたデータを基にして相対すべり振幅と接触面圧を二変数とするフレッティング疲労寿命マップを作成した。このマップから，相対すべり振幅依存性および接触面圧依存性における寿命の極小は同一の現象であり，その発現機構も同一であることを明らかにした。

(4)　寿命の極小はフレッティング損傷面中央部への応力集中の機構によってよく説明できた。

3　Al合金基複合材料のフレッティング疲労強度における第2相の役割

3．1　はじめに

金属基複合材料が使用される構造物には疲労荷重やフレッティング疲労荷重が加わる可能性が高い。複合材料は，金属材料に比べて優れた摩耗特性を有するので，特にフレッティング疲労が問題になるような構造物用材料として有望と考えられる。したがって，複合材料の疲労特性およびフレッティング疲労特性を解析して十分に理解し，それらの強度向上の可能性について考えることは重要である。

これまでに複合材料の疲労強度特性に関する研究は多数行われている。複合化によりヤング率(E)や引張強度(σ_B)が増加すれば，その分疲労強度も増加するが，これらの問題を論じた報告はほとんど見られない[4]。一方，複合材料のフレッティング疲労に関する研究はほとんどない。

本報告は上記のことを考慮して，SiCウィスカー(SiC_w)で強化した7075-T6 Al合金を用いて，複合化によるフレッティング疲労強度向上について，Eの寄与分，σ_Bの寄与分，それに強化相による強化機構発現による寄与分を分けて考察した。

3．2　実験方法

1)　対象材料

高温高圧下で固化成形し，押出し加工したSiC_w/7075-T6複合材料およびコントロール材料7075-T6合金を使用した。力学的性質を表1に示す。ウィスカーは押出し方向に優先的に配向し，それらの長さは1-5 μmのものが多い。パッドと試験片は同一材料で作製されている。

2)　試験方法

図1と同じタイプの試験片を用いた。フレッティング疲労試験模式図を図8に示す。試験は応力比0.1の軸荷重下で，繰返し速度20Hzで，応力波形はサイン波で，そしてパッド接触面圧は50MPaで行った。試験環境は相対湿度0.5%以下の室温大気中で行った。

3．3　結　果

1)　疲労強度およびフレッティング疲労強度

SiC_w/7075-T6複合材料と7075-T6合金の通常疲労のS-N曲線およびフレッティング疲労のS-N曲線を図9に示す。同図から次のことがわかる。

(a)　複合材料の通常疲労寿命は非強化材料の寿命に比べて

表1　SiC_w/7075-T6複合材料の機械的性質

	SiC_w 体積率 (%)	耐　力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸　び (%)	ビッカース硬さ	ヤング率 (MPa)
7075-T6 (コントロール)	—	689	702	6.7	200	70600
SiC_w/7075-T6	20	660	758	1.3	230	120000

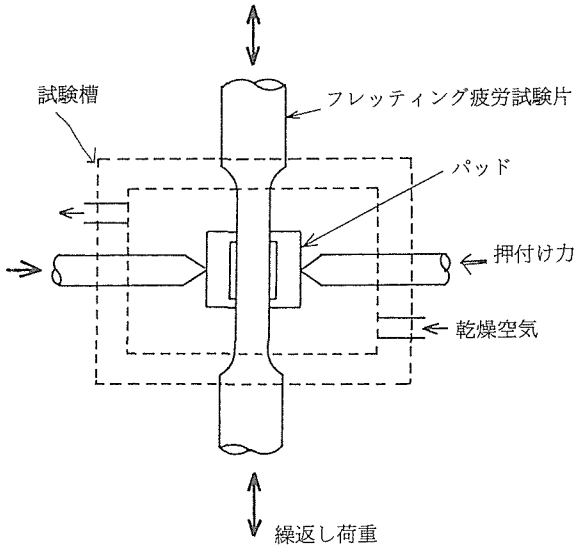


図8　フレッティング疲労試験模式図

約1桁長い。しかし10^7回通常疲労強度は複合材料および非強化材料ともに約155MPaであり，両者間で差はほとんどみられていない。

(b)　複合材料の10^7回フレッティング疲労強度は106MPaそして非強化材料のそれは62MPaであり，前者は後者に比べて約70%高い。S-N曲線の傾斜部において複合材料の寿命は非強化材料の寿命より長いが，それは高サイクル側ほど顕著である。

2)　パッド接触部の主き裂発生位置

図9において非強化材料のフレッティング疲労で破断した7本の試験片のうち，σ_aが60-130MPaの6本のき裂はパッド接触部中央で発生している。一方，複合材料の場合，

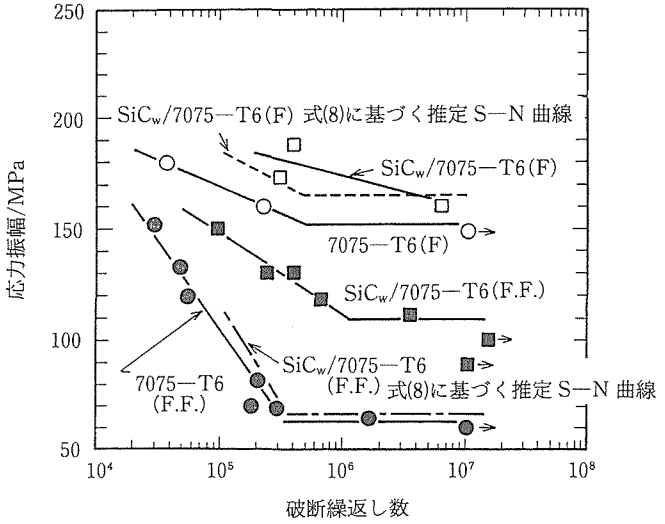


図9　SiC_w/lole-T6複合材料と7075-T6合金の疲労およびフレッティング疲労のS-N曲線（F：疲労，F.F：フレッティング疲労）

σ_a＝150MPaではき裂はパッド接触部中央で発生しているが，他はすべて接触部端部から発生している。

3．4　考　　察

1)　疲労強度およびフレッティング疲労強度に対する複合化効果評価方法の提起

応力σ_c下にある複合材料に生じるひずみをε_cとすると，マトリックス部分にはε_cに対応する応力σ_Mが加わる。

σ_cとσ_Mの間には次の関係が存在する。

$$\sigma_c = \sigma_M \cdot E_c/E_M \tag{2}$$

ここでE_cとE_Mはそれぞれ複合材料と非強化材料のEである。したがって図10に示すように疲労強度$\sigma_{w,M}$を有する非強化材料を複合化することにより，(3)式で求まる疲労強度$\sigma_{w,c}{}^*$を有する複合材料が得られたならば，それは複合化によりEが増加したためであり，複合化によりマトリックス自体の疲労強度が増加したためではない。

$$\sigma_{w,c}{}^* = \sigma_{w,M} \cdot E_c/E_M \tag{3}$$

材料の種類が同じ場合，金属材料において高サイクル側のσ_w，Mは引張り強さσ_Bに比例する。

$$\sigma_{w,M} = K \cdot \sigma_{B,M} \tag{4}$$

ここでKは定数そして$\sigma_{B,M}$は非強化材料のσ_Bである。Kは金属材料においては1/2-1/3である[5]。

金属材料の耐久限度がσ_Bに比べて著しく低いのは，疲労

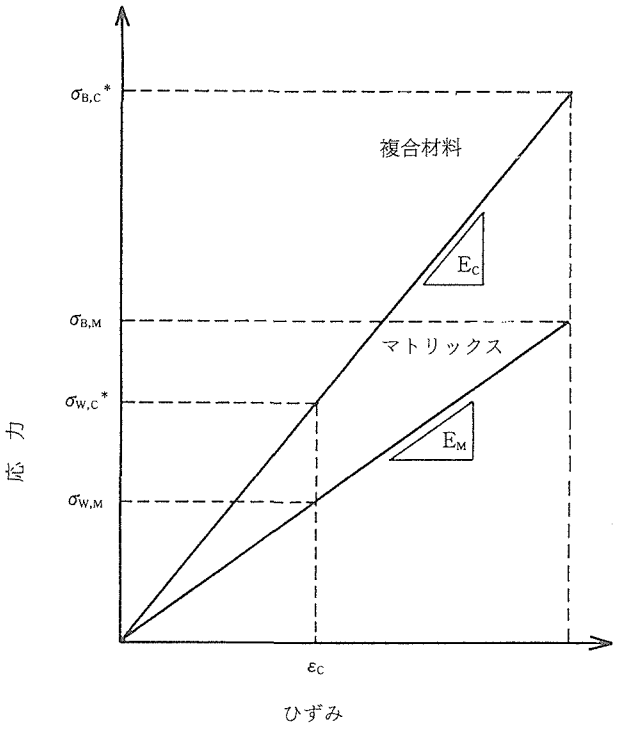


図10　式(3),(4)および(6)を説明するためのマトリックスと複合材料における応力とひずみの関係の概念図

においては微視組織学的に一番弱い個所に損傷が繰返し集中してき裂が発生し，それが伝播して破壊に至るからである。金属基複合材料においては金属の特性を生かして，複合化により力学特性の強化を図る。したがって複合材料の疲労は金属材料と同様に繰返し数依存型の破壊である。そこで複合材料においても金属材料における（4）式と同じ関係が存在すると仮定する。

$$\sigma_{w,c}{}^{*}=K\cdot\sigma_{B,c}{}^{*} \tag{5}$$

ここで $\sigma_{B,c}{}^{*}$は複合材料の図10で定義される σ_Bである。(3)および（5）式より

$$\sigma_{w,c}{}^{*}=\sigma_{w,M}\cdot\sigma_{B,c}{}^{*}/\sigma_{B,M} \tag{6}$$

複合材料の実際の引張強さ $\sigma_{B,c}$が $\sigma_{B,c}{}^{*}$より小さくなれば，複合材料の実際の疲労強度 $\sigma_{w,c}$は $\sigma_{w,c}{}^{*}$より小さくなる。したがってその効果を取り入れた $\sigma_{w,c}$は $\sigma_{w,c}{}^{*}$に $\sigma_{B,c}/\sigma_{B,c}{}^{*}$を乗じたものになり，（6）式は次のようになる。

$$\begin{aligned}\sigma_{w,c}&=\sigma_{w,c}{}^{*}\cdot\sigma_{B,c}/\sigma_{B,c}{}^{*}\\&=\sigma_{w},\ M\cdot\sigma_{B,c}{}^{*}/\sigma_{B,M}\cdot\sigma_{B,c}/\sigma_{B,c}{}^{*}\\&=\sigma_{w,M}\cdot\sigma_{B,c}/\sigma_{B,M}\end{aligned} \tag{7}$$

(7)式は複合化することによるEと σ_Bの変化を考慮した式である。(5)式を仮定した結果，σ_wはEに独立した値となっている。もし，複合材料の疲労強度が（7）式から求まる推定値より高いならば，複合化はマトリックス材料の疲労強度向上に作用したことを意味し，一方実測値が(7)式の値より低いならば，複合化は疲労強度に対してマイナスに作用したことを意味する。

以上の考え方はフレッティング疲労強度に対しても適用できる。フレッティング疲労においてはき裂発生挙動と初期き裂伝播挙動がパッドと試験片間の摩擦係数，パッド接触部の応力集中，そしてパッド接触面の摩耗の影響を受ける。これらが通常の疲労と異なる点であるが，本質的には繰返し応力下で生じる疲労破壊である。

表1に示したように複合材料の σ_Bは758MPa 非強化材料の σ_Bは702MPa であるので，(7)式は次式のようになる。

$$\sigma_{w,c}=\sigma_{w,M}\cdot 758/702=1.08\sigma_{w,M} \tag{8}$$

（8）式を用いた，通常疲労およびフレッティング疲労の $\sigma_{w,c}$の推定値を図9中に点線および一点鎖線で示す。

2) SiC_w/7075-T6合金の通常疲労強度実測値と（7）式に基づくその推定値との比較

図9に示したように10^7回通常疲労強度の（8）式による複合材料の推定値は約169MPa，実測値は約160MPa，そして非強化材料の実測値は155MPa である。複合材料の10^7回疲労強度の実測値と推定値の間にほとんど差がない。

複合材料の疲労き裂発生個所を調べた結果，き裂はすべて大きさ150-200μm の内部欠陥から発生していた。したがって複合材料の疲労強度は，この欠陥による応力集中が原因して低下していると考えられる。

3) SiC_w/7075-T6合金のフレッティング疲労強度実測値と（7）式に基づく推定値との比較

図9に示したように，(8)式による複合材料の10^7回フレッティング疲労強度の推定値は67MPa であるのに対して，実測値は106MPa であり，38MPa (57%) 高くなっている。このことはSiC_wによる強化は高サイクル側のフレッティング疲労強度向上に有効であり，何らかの強化機構が発現していると考えられる。しかし低サイクル側では複合化による効果はほとんど見られない。

4) SiC_w相のフレッティング疲労強度への影響

第2相としてSiC_wを添加することによりフレッティング疲労強度がどのような影響を受けるかは，SiC_w添加により（1）摩擦係数（図11を参照），（2）パッド接触部の主き裂発生位置（図12を参照），（3）摩耗による初期微小き裂の研削，（4）き裂発生，（5）き裂伝播の各因子がどのような影響を受けるかによる，詳細に検討した結果，SiC_w/7075-T6合金の高サイクル側のフレッティング疲労強度がSiC_w複合化によるEと σ_Bの増加分を考慮したフレッティング疲労強度推定値より高いのは，複合化によりパッド接触面における損傷形態が変化をうけ，応力集中が分散されるため，およびき裂発生が抑制されるためであると結論できる。

3．5 小　括

(1) 10^7回フレッティング疲労強度はSiC_w/7075-T6合金では106MPa，そして非強化材料では62MPa である。

(2) 10^7回通常疲労強度は複合材料，非強化材料ともに約155MPa である。

(3) 摩擦係数は複合材料と非強化材料でほぼ同じである。

(4) 主き裂発生個所は複合材料ではパッド接触部端部，そして非強化材料ではパッド接触部中央部である。

(5) 複合化による疲労およびフレッティング疲労強度向上について，(a)複合化に伴うヤング率の変化を考慮した引張強さの増加あるいは減少の寄与分と(b)強化相による強化機

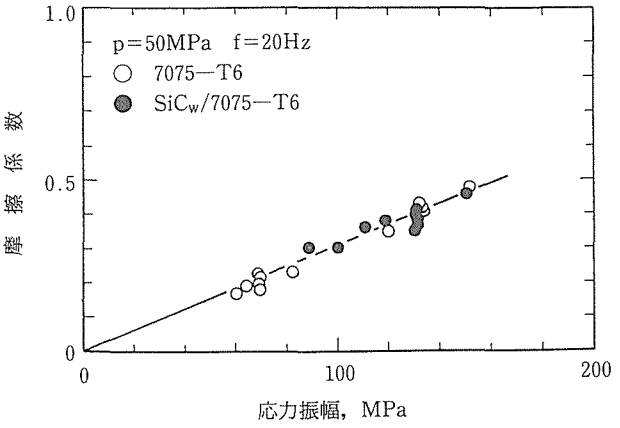


図11　摩擦係数と応力振幅との関係

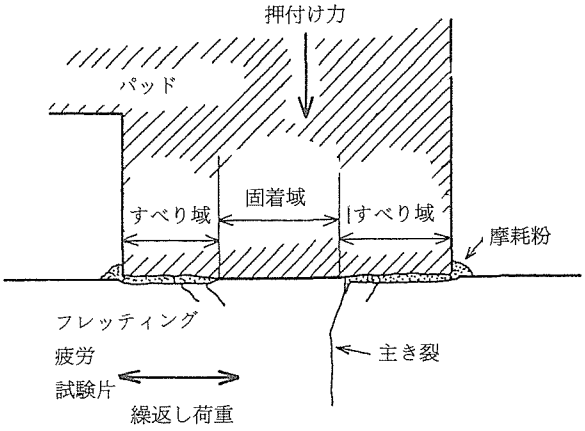


図12　パッド接触域上のフレッティング損傷の概念図

構発現による寄与分に分けて評価する方法を提起した。(b)の寄与分が正の場合，金属マトリックス自体の疲労およびフレッティング疲労強度を高める機構が複合化により発現している。

(6)　(5)に基づいて，SiC_W/7075-T6合金の10^7回フレッティング疲労強度を評価した結果，複合化により約44MPa(70%)増加するが，そのうち(b)による実質的増加は38MPa(57%)である。

4　SiC 粒子強化 Al 合金の疲労およびフレッティング疲労特性解析

4．1　はじめに

金属基複合材料の力学特性に関する研究においては，材料学的因子であるマトリックスの問題，界面の問題，強化相の問題を分けて考えることが重要である。さらに強化相に関しては量，形状，大きさなどに十分な注意が払われるべきである。

粒子強化 Al 合金複合材料の疲労強度に関しては，比較的多くの研究が行われているが，大部分は強化粒子とき裂伝播速度との関係に関するものである。また上記の材料学的因子に着目した研究は多いとはいえない。その中で強化粒子に関する系統的な研究はさらに少なくなる[6),7)]。一方，金属基複合材料のフレッティング疲労に関する研究はこれまでにほとんど行われていない。

上記のことを考慮して，粒径の異なる2種類の SiC 粒子(SiC_p)をそれぞれ含有する2024-T6 Al 合金について疲労およびフレッティング疲労試験を行い，それらの強度向上への効用について解析を行った。

4．2　実験方法

1)　対象材料

高温高圧下で固化成形し，押出し加工したSiC_p/2024-T6複合材料およびコントロール材料2024-T6合金を用いた。複合材料は平均粒径2 μm（B 複合材料）および16μm（D 複合材料）の2種類を使用した。力学的性質を表2に示す。

2)　試験方法

3．2の2)と同じ方法で実験した。

4．3　結　　果

1)　疲労強度およびフレッティング疲労強度

S-N 曲線を図13(a)および(b)に示す。10^7回疲労強度は非強化材料では135MPa，B 複合材料では145MPa そして D 複合材料では140MPa である。S-N 曲線の傾斜部では B 複合材料の寿命は，他の材料の寿命に比べて多少長い。

非強化材料，B 複合材料および D 複合材料の10^7回フレッティング疲労強度はぞれぞれ60MPa，90MPa そして75MPa である。複合材料の S-N 曲線の傾斜部の寿命は非強化材料の寿命に比べて長く，D と B ではほぼ同じである。

2)　破面観察

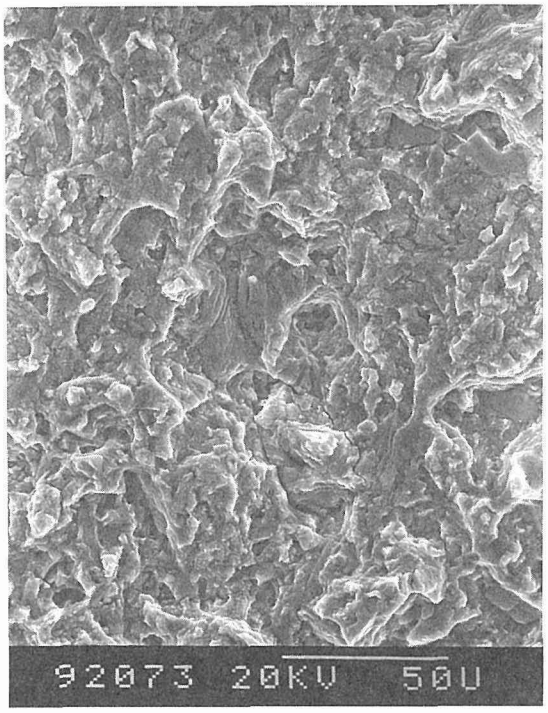
通常疲労においてき裂発生個所は非強化材料，複合材料ともに試験片表面からであった。き裂発生個所に欠陥や粒子は特に観察されなかった。フレッティング疲労においてもき裂発生個所は通常疲労の場合と同様であった。D 複合材料は平均16μm の SiC_pが20%入っている。写真(a)はき裂発生個所から1 mm 内側に入った個所である。破面上にはSiC_pはほとんど存在しない。写真(b)はき裂発生個所から4 mm 内側に入った個所である。破面上には多数の SiC_pが観察される。D 複合材料について，疲労およびフレッティング疲労破面上の SiC_p破面率とき裂発生個所からの距離との関係を求めそれを図14に示す。同図中の記号□と■は同一試験片の二つの破面のそれぞれの測定結果である。記号○と●についても同様である。き裂発生個所近くでは SiC_p破面率はゼロに近いが，き裂発生個所からの距離が長くなるとともに破面率は大きくなる。その傾向は応力振幅に依存し，疲労によるき裂進展領域が広いほど，SiC_p破面率が低い領域は広い。き裂発生個所から3－4 mm より遠くなると SiC_p破面率は SiC_p体積率より大きくなる。

4．4　考　　察

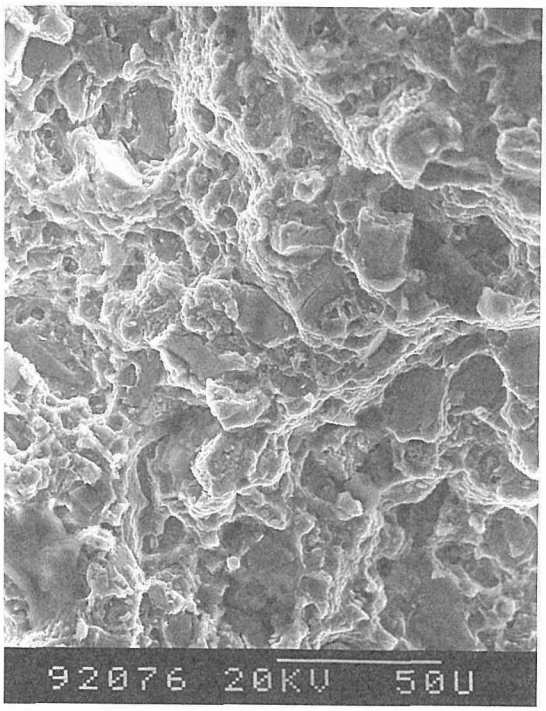
1)　SiC_p/2024-T6 Al 複合材料の疲労およびフレッティング疲労強度の推定

表2　SiC_p/bobd-T6 複合材料の機械的性質

	SiC_p体積率	耐　力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸　び (%)	ビッカース硬さ	ヤング率 (MPa)
2024-T6（コントロール）	—	403	496	8.5	151	70600
2μmSiC_p/2024-T6 (B)	20	437	586	4.7	177	113000
16μmSiC_p/2024-T6 (D)	20	370	458	2.8	161	108000



(a)き裂発生個所から1mm内側



(b)き裂発生個所から4mm内側

写真　D複合材料のフレッティング疲労破面写真，応力振幅：80.1MPa，寿命：1.76×10^6

3．4の1)の式(7)はB複合材料の場合は，

$$\sigma_{w,c}=1.18\cdot\sigma_{w,M} \tag{9}$$

そしてD複合材料の場合は，

$$\sigma_{W,c}=0.92\cdot\sigma_{w,M} \tag{10}$$

となる。通常疲労およびフレッティング疲労強度の(9)式および(10)式による推定値を，図13(a)および(b)中に，B複合材料については破線で，そしてD複合材料については一点鎖線で示す。

B複合材料の10^7回疲労強度の(9)式による推定値は155MPaであり，測定値は推定値より約10MPa(－6％)低く，そしてD複合材料の10^7回疲労強度の(10)式による推定値は130MPaであり，測定値は推定値より約10MPa(8％)高い。一方，B複合材料の10^7回フレッティング疲労強度の(9)式による推定値は70MPaであり，測定値は推定値より約20MPa(28％)高く，そしてD複合材料の10^7フレッティング疲労強度の(10)式による推定値は55MPaであり，測定値は推定値より約20MPa(35％)高い。全般に通常疲労強度は測定値と推定値はほぼ同じ水準にあるが，フレッティング疲労強度の測定値は推測値より約30％高い。またD複合材料はB複合材料に比べて測定値と推測値の差が大きい。その差は通常疲労では14％，フレッティング疲労では7％である。すなわち，2024-T6合金のSiC_pによる強化は通常疲労強度に対してよりもフレッティング疲労強度に対して有効である。さらに両強度の値自体はB複合材料がD複合材料より高いが，複合化によるEとσ_Bの変化の両強度への寄与分を除くと粒径16μmのSiCの方が粒径2μmのSiCより強度を高めるのに有効であると言える。

2)　SiC_pの疲労強度への影響

SiC_p複合化による10^7回疲労強度の変化量はSiC_p複合化によるEおよびσ_Bの変化から予想される範囲内であった。

平滑試験片の高サイクル側の寿命の大部分はき裂発生寿命によって支配される。したがってSiC_pの疲労強度への影響は主として疲労き裂発生寿命への影響として現れる。仮定した式(3)の比例定数Kに著しい影響を及ぼす材料因子は結晶粒径，繰返し硬化・軟化挙動，応力集中源の存在などである。さらに後述するSiC_p周辺に存在する圧縮残留応力も式（3）に影響を及ぼす。これらの因子のうち，複合化が原因で疲労強度を低下させる働きをするのは応力集中源が導入される場合である。これ以外の因子は複合化によりき裂発生寿命を遅延させ，疲労強度を高くする。すなわち，複合化により結晶粒径は減少し，繰返し軟化は抑制されると考えられる。しかしながら，SiC_p複合化の場合，測定値と式（7）による推定値にほとんど差がないと言うことは，これらの因子が相殺されているか，あるいはそれぞれの因子の影響がそれほど大きくないことを意味している。

3)　SiC_pのフレッティング疲労強度への影響

前述したように10^7回フレッティング疲労強度の測定値は式（7）による推定値に比べて約30％高い。

中断フレッティング疲労試験において，フレッティング損傷が飽和する繰返し数の全寿命に対する割合は非強化材

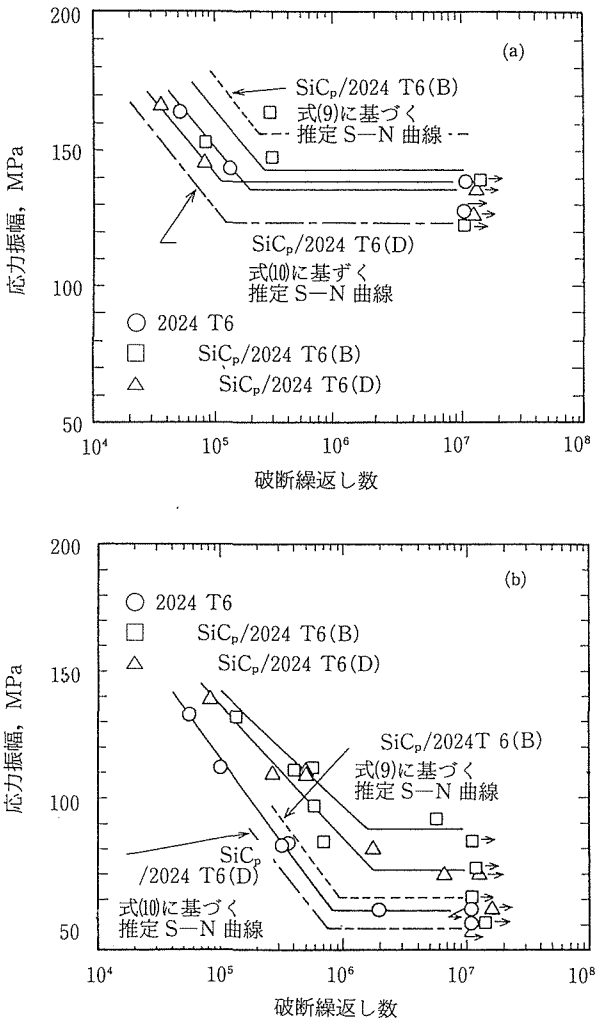


図13　SiC_p/2024-T6複合材料および2024-T6合金の(a)疲労および，(b)フレッティング疲労の S-N 曲線

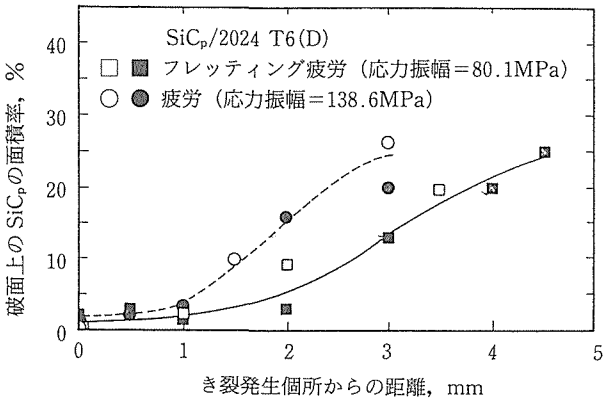


図14　D複合材料の SiC_p 破面率とき裂発生個所からの距離

料では30%，B 複合材料では50%，そして D 複合材料では70%である。き裂伝播寿命はこれらの残りの寿命の約 2 倍になるので[8]，非強化材料と B 複合材料のフレッティング疲労寿命はほぼき裂伝播寿命である。これに対して D 複合材料の寿命はき裂発生と伝播の両寿命が関係する。したがって，本材料のフレッティング疲労においては SiC_pがき裂伝播過程にどのように影響するかがより重要になる。

(1)　SiC_pの摩擦係数への影響

μ は非強化材料と B 複合材料でほぼ同じ水準である。それに対して D 複合材料の μ は約30%高い。したがって，D 複合材料における SiC_pは μ を通してフレッティング疲労強度を低下させるように作用する。

(2)　SiC_pのパッド接触部における主き裂発生位置への影響

複合材料においては B，D ともにき裂はすべて接触部端部から発生していた。それに対して非強化材料では，高応力振幅下の一本の試験片以外はき裂は接触部中央から発生していた。したがって本実験条件下では，SiC_pによる複合化はパッド接触部の応力集中を分散させることにより，フレッティング疲労強度を高くする効果を有する。この傾向は 3 .の SiC_w強化7075-T6合金の場合と同じである。

(3)　SiC_pの疲労き裂伝播への影響

図14で示したように，疲労およびフレッティング疲労のき裂伝播速度(da/dn)が比較的遅い領域では，破面上に SiC_p はほとんど観察されない。一方，da/dn が速い領域では SiC_p の破面率は25%を超える。一本の試験片から得られる 2 個の破面で SiC_pの破面率に差は見られない。このことは，き裂は最初 SiC_pを避けながら進展するが，やがてき裂は SiC_p のマトリックスの界面ではなく，SiC_pを貫通して進展するようになることを意味する。

疲労破面上に SiC_pがほとんど存在しない理由は次のように考えられる。T6処理においては冷間加工を施さないので，SiC_pとマトリックス界面の接着力は大きい。SiC_pとマトリックスの熱膨張係数の差は 6 - 7 倍ある。溶体化処理後冷却する過程で圧縮が生じるが，SiC_pの熱膨張係数は小さいので，マトリックスの収縮は SiC_pにより阻止される。その結果両者の界面近くに圧縮残留応力が，そして SiC_pと SiC_pの中間では引張残留応力が発生する。その後の時効処理は150°C前後で行われるので残留応力は除去されるに至らない。疲労き裂は，da/dn が遅く応力拡大係数が低いときは，SiC_p を避けて引張残留応力の高い粒間を伝播していく。しかし，応力拡大係数が高くなり da/dn が速くなると，き裂先端の塑性変形域の中に SiC_p周辺のミクロ的残留応力の不均一部は吸収されて，SiC_pによる応力集中の影響が顕在化する。その結果き裂は SiC_pを伝って進展するようになる。一方，プロセッシングで冷間加工が施されると，SiC_pとマトリックスの変形能の差のために両者間の接着力は低下し，SiC_p 周辺では圧縮残留応力は発生しにくくなる。たとえ発生しても，SiC_pの存在は空洞と同じなので，応力集中が高くなり，き裂は SiC_pとマトリックスの界面を伝播するようになる。

疲労き裂が SiC_pを避けて進展する場合，SiC_p周辺の圧縮残留応力による da/dn の遅延とデフレクションによる応力

拡大係数低下に基づく da/dn の遅延の相乗効果が生じる。このような破面を示す試料の da/dn は非強化材料の da/dn に比べて著しく遅くなることが期待できる。10^7回フレッティング疲労強度の測定値が式（7）による推定値により約30％高い原因の一つはこのき裂の SiC_p迂回にある。

3．の SiC_w/7075-T6複合材料の場合10^7回フレッティング疲労強度の測定値は（7）式による推定値に比べて約60％高く，これは本報の B，D 複合材料の場合の約2倍に達する。SiC_w/7075-T6複合材料および7075-T6合金のフレッティング損傷が飽和する時期は遅く，全寿命の大部分はき裂発生寿命である。また SiC_w/7075-T6複合材料の da/dn は低応力拡大係数領域で7075-T6合金の da/dn よりやや速く，SiC_w複合化によるき裂伝播抑制の効果は現れていない[9]。

以上のことから，SiC_pは疲労き裂発生抑制効果は小さいが，疲労き裂伝播抑制には有効である。一方 SiC_wはき裂発生抑制には有効であるが，き裂伝播抑制効果は小さいと言える。

4．5 小　括

(1)　10^7回疲労強度は，非強化材料では135MPa，B 複合材料では145MPa，そして D 複合材料では140MPa である。

(2)　10^7フレッティング疲労強度は，非強化材料では60MPa，B 複合材料では90MPa，そして D 複合材料では75MPa である。

(3)　非強化材料および B 複合材料のフレッティング疲労寿命の大部分はき裂伝播寿命により支配される。D 複合材料ではき裂発生寿命と伝播寿命はほぼ同じである。

(4)　フレッティング疲労において，主き裂発生個所は，非強化材料ではパッド接触部中央，そして複合材料ではパッド接触部端部である。

(5)　摩擦係数は非強化材料と B 複合材料はほぼ同じである。しかし，D 複合材料は約30％高い。

(6)　複合材料の10^7回疲労強度は複合化による E および σ_B の変化を考慮して推定した強度の範囲内であり，疲労強度に対する複合化の効果は特に見られない。

(7)　複合材料の10^7回フレッティング疲労強度は複合化による E および σ_Bの変化を考慮して推定した値より約30％高い。これは，パッド接触部の応力集中の複合化による分散，および SiC_p周辺に存在する圧縮残留応力による低応力拡大係数域でのき裂進展経路の SiC_p迂回に伴う進展速度の遅延が生じるからである。

5　結　言

高サイクル疲労およびフレッティング疲労強度を向上させるためには第2相として粒子よりウイスカのほうが有効であることが判明した。しかし本研究遂行中，ウイスカに発ガン性の疑いがあるということで，ドイツやアメリカで金属基複合材料の第2相へのウイスカの使用が禁止されたというニュースが聞こえてきた。そこで，使用する第2相を粒子に限定した。

金属基複合材料の疲労及びフレッティング疲労強度における第2相の役割の理解をさらに深めるために，第2相として平均粒径2 μm の SiC_pをそれぞれ10，20，25％含有する2024-T6合金（第2相0％の場合の引張強さ496MPa）および SiC_pをそれぞれ同様に含有する2024-0合金（第2相0％の場合の引張強さ234MPa）を製作し，疲労及びフレッティング疲労試験を行った。現在結果を解析中である。

参　考　文　献

1）Nakazawa K., Sumita M., and Maruyama N.: ASTM STP 1159 (1992), 115.
2）Vingsbo O. and Sorderberg S.: Wear, 126 (1988), 131.
3）西岡邦夫，平川賢爾：日本機械学会論文集（第1部），34 (1968)，1183.
4）Bonnen J. J., Allison J. E., and Jones J. W., Met. Trans. A, 22A (1991), 1007.
5）金属材料疲労設計便覧，日本材料学会編(養賢堂)，(1978)，4.
6）JIAN KU SHANG, WEIKANG YU, and Ritchie, R. O., Mater Sci Eng, A102 (1988), 181.
7）Kumai S., Yoshida K., Higo Y. and Nunomura S., Int J Fatigue, 14 (1992), 105.
8）角田方衛，中沢興三，「腐食損傷を受ける鉄鋼の寿命・余寿命マニュアル」日本鉄鋼協会，特定基礎研究会，構造材料の信頼性評価技術部会，(1991)，243.
9）Hirano N., Fatigue 90, Proceedings of the 4th Inter Confer on Fatigue and Fatigue Thresholds, (1990), 863.

研　究　発　表

（口　頭）

1）Al 金属 SiC_w強化複合材料のフレッティング疲労破壊機構，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，日本金属学会，1991．10.
2）材料複合化による摩擦係数の制御，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，日本金属学会，1991．10.
3）高張力鋼のフレッティング疲労に及ぼす接触面圧の影響，中沢興三，角田方衛，丸山典夫，日本金属学会，1991．10.
4）Ti-6Al-4V 合金の疲労特性への環境の影響，日本溶接学会，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，1991．10.
5）フレッティング疲労に及ぼす接触面圧と相対すべり振幅の影響，中沢興三，角田方衛，丸山典夫，日本金属学会，1992．10.
6）SiC 粒子強化 Al 合金の疲労およびフレッティング疲労特性，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，日本金属学会，1992．10.
7）Effects of Contact Pressure and Relative Slip Amplitude on Fretting Fatigue, Nakazawa K., Sumita M., and Maruyama N., International Con ference on Fretting Fatigue, England, 1993．3.
8）Fretting Fatigue Behavior of SiC-Reinforced 7075 Aluminum Metal Matrix Composite, Sumita M., Maruyama N., and Nakazawa K., International Conference on

Fretting Fatigue, England, 1993. 3.
9）Al 合金基複合材料の疲労強度およびフレッティング疲労強度解析，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，日本金属学会，1993．10.
10）高張力鋼のフレッティング疲労に及ぼす Ni-NiC 複合被覆の影響，中沢興三，武井　厚，笠原和男，角田方衛，丸山典夫，日本金属学会，1993．10.
11）Ti-6Al-4V 合金の疑似体液中における疲労およびフレッティング疲労特性，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，日本金属学会，1993．10.
12）Role of Second Phase SiC-Particle-Reinforced Aluminum Alloy, Sumita M., Maruyama N., and Nakazawa K., Second International Conference on Advanced Materials (SAMPE) 1993. 12. Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, 2 (1993), 1993.
13）高張力鋼のフレッティング疲労におけるき裂発生と伝播に及ぼす接触面圧の影響，中沢興三，角田方衛，丸山典夫，日本金属学会，1994．3．
14）SiC 粒子強化 A2024-0複合材料の疲労及びフレッティング疲労特性解析，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，日本金属学会秋期大会，1994．10.
15）高張力鋼のフレッティング疲労に及ぼす接触面曲率の影響，李聖根，中沢興三，角田方衛，丸山典夫，日本金属学会，1994．10.

（誌　上）
1）高張力鋼の大気中および海水中陰極防食下における応力振幅急変下の疲労き裂発生と伝播，丸山典夫，角田方衛，鉄と鋼，78 (1992)，640.
2）Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労強度に及ぼす試験環境の影響，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，鉄と鋼，77 (1991)，290.
3）Effect of Contact Pressure on Fretting Fatigue of High Strength Steel and Titanium Alloy, Nakazawa K., Sumita M. and Maruyama N., ASTM STP 1159, (1992), 115.
4）フレッティング疲労応力下における海洋構造物用材料の寿命評価：腐食損傷を受けた鉄鋼材料の寿命・余寿命評価マニュアル，角田方衛，中沢興三，日本鉄鋼協会・特別基礎共同研究会・終了報告書，(1991)，235.
5）各種環境下における Ti-6Al-4V 合金の疲労強度へのフレッティングの影響，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，鉄と鋼，79 (1993)，1374.
6）Al 合金基複合材料のフレッティング疲労強度における第2相の役割，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，日本金属学会誌，59 (1993)，1441.
7）SiC 粒子強化2024-T6 Al 合金の疲労及びフレッティング疲労特性解析，丸山典夫，角田方衛，中沢興三，日本金属学会誌，57 (1993)，1268.
8）Effect of Relative Slip Amplitude on Fretting Fatigue of High Strength Steel, Nakazawa K., Sumita M., and Maruyama N., Fatigue Fract Engng. Mater. Struct., 17 (1994) 7, 751.

細胞培養法によるフレッティング疲労下生体材料の生体適合性評価に関する基礎的研究

総合研究
第2研究チーム
角田方衛，中沢興三，丸山典夫，山本玲子
平成4年度

要　約

代表的チタン合金であり，現在生体材料として使用されているTi-6Al-4V合金について，生体内をシミュレートした環境下で，フレッティング疲労試験を行った。フレッティング疲労は，生体内に埋込まれた人工臓器が生体内で破損する際の主原因である。試験終了後，疑似体液として用いたPBS(－)を回収し，溶液中に含まれる微量金属元素を黒鉛炉原子吸光法により定量分析した。その試験溶液の細胞毒性を培養細胞を用いて評価した。その結果は以下の通りである。

1)　疑似体液中高サイクル・フレッティング疲労強度は，大気中における強度に比べて約25％低下する。
2)　フレッティング疲労寿命24d間の試験溶液150cc中には，数ppb～数＋ppb(ppb＝10億分の1)の濃度で少ない順にMn，Al，V，Fe，Ti，Niが検出される。メンブレインフィルタろ過液中には数ppbのMn，Al，Fe，Niが検出される。
3)　2)のフレッティング疲労試験原液及びろ過液は細胞の増殖を阻害する。

1　緒　言

生体用金属材料としてこれまで用いられてきたステンレス鋼やコバルト・クロム合金（バイタリウム）に代わり，最近チタン合金の使用量が増加する傾向にある[1]。その理由として，安定な不動態被膜を形成するチタン合金は耐食性に優れているので生体内でほとんど溶出しないと考えられること，生体に対する毒性が相対的に低いこと，さらに生体との接着性が優れていることがあげられる[2]。しかしながら，チタン合金は他の金属材料に比べてトライボロジー特性が劣るといわれている。

生体内に埋め込まれた材料が生体内で破損する原因の一つに，フレッティング疲労がある。フレッティング疲労とは，繰返し荷重が加わっている部材にボルト結合部のような接触箇所があると，微小振幅の摩耗，すなわちフレッティングを生じ，それに起因する損傷部からき裂が発生し，伝播して破壊にいたる現象である。フレッティング疲労破壊はボーンプレート，人工股関節，ワイアなどで生じる[3]。

体液は塩化物イオンなどを含む電解質溶液であり，また体細胞間の酸素分圧は大気中のおよそ4分の1以下であるため[4]，生体内は金属にとって腐食を生じやすく，破壊された不動態被膜が修復されにくい環境であるといえる。したがって，チタン合金のように耐食性に優れた材料においても，生体内でフレッティング疲労が生じる箇所では腐食を生じることが予想される。なぜならば，生体内ではフレッティング部の新生面（不動態被膜がフレッティングにより除去された箇所）が常に体液に晒され，またき裂発生後は進展するき裂先端で生ずる新生面も体液に晒されるので，それらの新生面をアノードとした電池の形成が考えられるからである。もし生体内で腐食が生じるならば，生体内に埋め込まれた材料のフレッティング疲労強度は，大気中よりも低下することが予想される。同時に生体内で材料から生じる腐食溶出物（金属イオン，錯体，水酸化物など）および摩耗粉は生体に対して毒性を示すことが考えられる。

金属の毒性は，元素の種類や状態によって異なることが，臨床例や動物を用いた発癌性，催腫瘍性等についての毒性試験により明らかにされている[5),6)]。しかし，試験結果の再現性や信頼性，毒性試験に必要な費用・労力の軽減および試験期間の短縮という観点から，最近培養細胞を用いた毒性試験も多く行われるようになっている。現在までに純金属や合金の板状試験片[2),7)~13)]，金属塩[14),15)]，金属微粒子[16),17)]等について細胞毒性が調べられ，報告されている。しかしながら，金属元素の状態あるいは量と毒性の関係及び毒性発現の機構はほとんどわかっていない。

本報告は以上のことを考慮して，代表的チタン合金であるTi-6Al-4V合金について疑似体液中でフレッティング疲労試験を行い，回収した試験溶液中の微量金属元素を定量分析し，そしてその試験溶液の細胞毒性を培養細胞を用いた方法により評価した。

2　実験方法

2．1　対象材料

使用した焼きなまし Ti-6Al-4V 合金(ASTM B348相当)の化学組成および機械的性質を表1および2に示す。組織は初析 α と α 界面のフィルム状 β から成る。

2．2　フレッティング疲労試験

フレッティング疲労試験片およびパッドの形状を図1(a)および(b)に示す。また，フレッティング疲労試験の模式図を図2に示す。試験には±10t 電気油圧型疲労試験機を用いた。フレッティング疲労試験は，試験片の平行部の両側面にブリッジ型のパッドを一定の力で押付けた状態で，試験片に繰返し荷重を加える方法を用いた。パッド押付け力は試験機本体油圧源から分岐した油圧を利用して，小型アクチュエーターにより付与した。試験片とパッドは同一材とした。試験片表面およびパッド接触面は0番エメリー紙で研磨した後アセトンで脱脂し，さらに70%エタノール溶液で滅菌した。

フレッティング疲労試験は応力比0.1の軸荷重下，応力波形はサイン波，そしてパッド接触面圧は50MPa で行った。繰返し速度は大気中では20Hz，疑似体液中では歩行速度を考慮して2 Hz とした。試験温度は大気中では室温，疑似体液中では310±1 K とした。

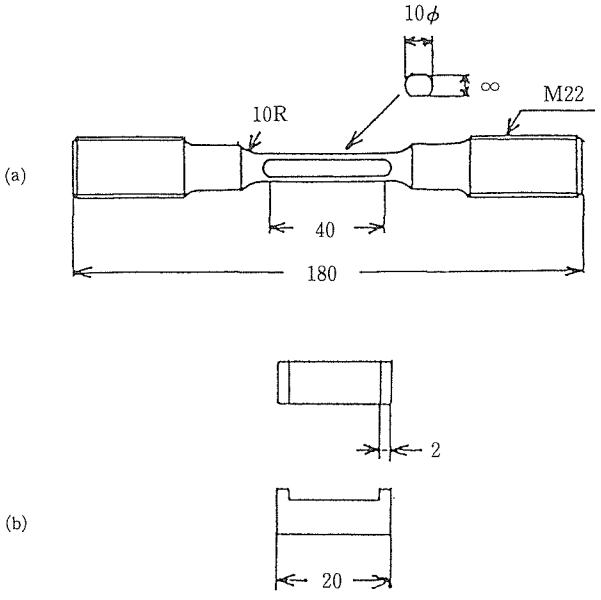
通常の疲労試験片は図1(a)の形状を用いた。疲労試験条件はフレッティング疲労試験条件に準じた。

生体内環境に近づけるために，約150cm³の塩化ビニール製試験槽に疑似体液としてマグネシウムおよびカルシウム不含リン酸緩衝液（以下 PBS(−)と記す）を満たして試験した。PBS(−)1L 中に NaCl：8 g，KCl：0.2g，Na_2HPO_4：1.15g，KH_2PO_4：0.2g を含み，pH は7.5である。試験に先立って PBS(−)は0.22μm メンブレンフィルターでろ過滅菌し，さらに PBS(−)1L に対してペニシリンを50 kIU，ストレプトマイシンを50mg の割合で添加した。また PBS(−)中の酸素分圧を低くするために，上記フィルターでろ過滅菌した窒素ガスで試験槽中の PBS(−)を常時バブリングした。

2．3　微量金属元素の分析

フレッティング疲労試験終了後，試験槽中の PBS(−)に含まれる腐食溶出物や摩耗粉等の微量元素の定量を行った。試験槽から PBS(−)を回収し，紫外線照射により滅菌処理を行った後，試験原液（未ろ過）およびろ過液（0.22μm メンブレンフィルター）について，黒鉛炉原子吸光法により溶液中に含まれる微量金属元素を定量分析した。黒鉛炉原子吸光分析装置は Perkin-Elmer 社製 Z5100型を使用し，黒鉛炉には黒鉛管に L' vov プラットフォームを取り付けて用いた。試験原液については，摩耗粉等を均一に分布させるため超音波攪拌器を利用したスラリー法によりサンプリングし，各々の元素の最適測定条件で分析した。また，試験原液に多量の摩耗粉が含まれていることが観察される場合には，フッ化水素酸と硝酸の混酸を加え加熱分解処理した後，適正濃度に希釈して分析した。さらに，試験原液の一部をフィルター付遠心管を用いてろ過後，ろ液を分析した。同様にして，未使用 PBS(−)について，および試験槽内で試験片とともに繰返し荷重をかけずに約30d 間放置後回収した PBS(−)（以下，回収 PBS(−)と記す）についても分析した。分析は Ti，Al，V，Fe，Cr，Ni，Mn の7元素について定量した。

また，試験原液については電気抵抗法により溶液中の粒



(a)フレッティング疲労試験片
(b)パッド
図1　試験片寸法（mm）

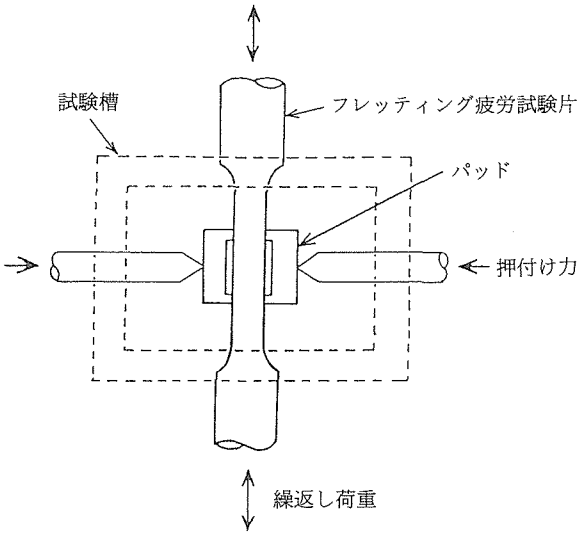


図2　疑似体液中フレッティング疲労試験概念図

表1　Ti-6Al-4V 合金の化学組成（mass%）

Ti	Al	V	Fe	O	N	C	H	Y
Bal.	6.15	4.19	0.200	0.143	0.006	0.005	0.001	<0.001

表2　Ti-6Al-4V 合金の機械的性質

0.2%P.S.	T.S.	El.	R.A.
861MPa	930MPa	10.0%	25.0%

度分布を調べた。試料を超音波攪拌器により均一に分散させた後，Coulter 社製コールターマルチサイザーII型により溶液500μL 中に含まれる粒子数およびその粒径を測定した。

2．4　細胞毒性試験

培養細胞を用いた細胞毒性評価実験の原理は下記の通りである。一定条件下(310K，5％CO_2)で，図3(a)のように培地で満たしたシャーレ中で培養される細胞の数は，時間に対して指数関数的に増加する。したがって，培養時間を横軸に，細胞数を対数で縦軸にとると，図4(a)のような直線関係が得られる。培地の中に異物（たとえば毒性を調べたい金属片等）を加えた状態で細胞培養を行うと（図3(b)～(d)），その異物が細胞に対して何らかの毒性を有するならば細胞の増殖は押さえられ，細胞数と培養時間の関係は図4(b)のようになる。したがって，培地に毒性を調べたい物質を加えた状態で細胞の培養を開始し，ある一定時間経過後の細胞数を測定し，培地のみで培養した場合（コントロール）と比較することによって，その物質の毒性を評価することができる。

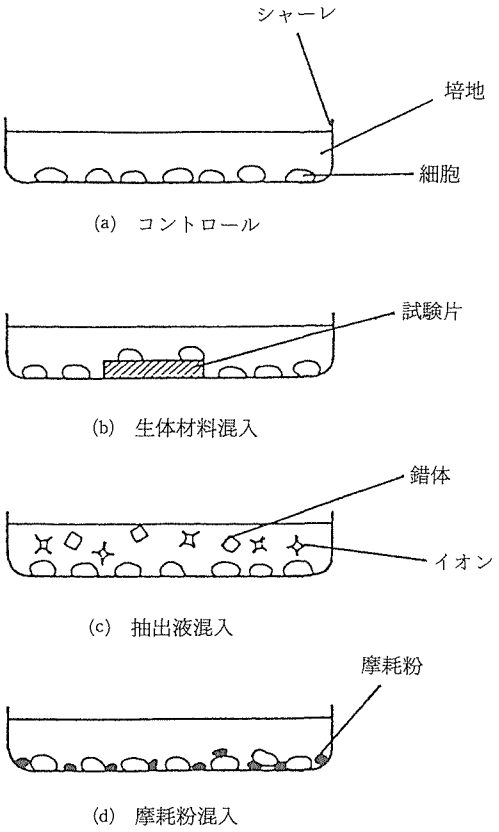


図3　培養細胞を用いた細胞毒性試験法模式図

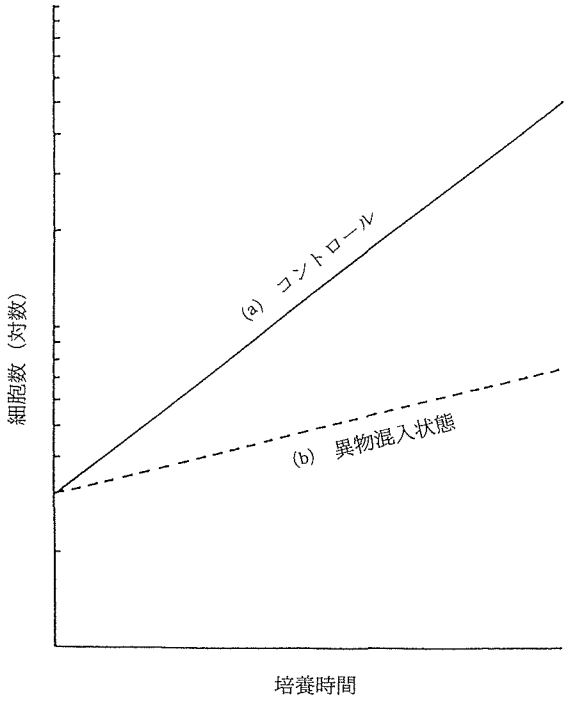


図4　培養細胞を用いた毒性評価法概念図

毒性を調べたい物質を培地に加える方法としては，試験片を直接培地に加える方法（図3(b)），抽出実験により材料から抽出したイオン等を含む溶液を培地に加える方法(図3(c))，摩耗粉あるいは酸化物微粒子を培地に加える方法（図3(d))等がある。本研究で用いた試験溶液には，フレッティング疲労試験中に生じたイオン・錯体，摩耗粉等が混在するので，本試験溶液の細胞毒性試験は図3(c)と(d)を一緒にした場合に相当する。

そこで，試験原液およびろ過液の細胞毒性を上記の原理に基づき，マウス由来の骨原生細胞である NC3T3-E1を用いて調べた。10％牛胎児血清を含む α-MEM 培地2 mL に対し，試験溶液1 mL を添加して試験培地を調製した。コントロール培地は試験溶液の代わりに未使用 PBS(-)を添加して調製した。35mm シャーレを用いて試験培地またはコントロール培地3 mL 中に約7.5×104個の細胞を播種し，

310K，5％CO_2雰囲気下で培養した。4 d後に細胞数を測定し，相対増殖率(試験培地中の細胞数/コントロール培地中の細胞数）を求めた。実験は12回行い，相対増殖率の値について内部平均値および標準偏差を求め，t-testにより検定を行った。

3　結果と考察

3．1　フレッティング疲労強度

焼きなましTi-6Al-4V合金の大気中およびPBS(－)中の通常疲労とフレッティング疲労に関するS-N曲線を図5に示す。通常疲労寿命は大気中およびPBS(－)中でほぼ同じである。一方，フレッティング疲労寿命は中応力振幅域ではPBS(－)中の方が大気中よりも長いが，高および低応力振幅域ではPBS(－)中の方が大気中よりも低下する傾向がみられる。

STA処理Ti-6Al-4V合金の大気中およびPBS(－)中の通常疲労とフレッティング疲労に関するS-N曲線[20]を図6に示す。焼きなまし材の場合と同様に，PBS(－)は通常疲労寿命にはほとんど影響しないが，フレッティング疲労寿命には影響する。高および低応力振幅域において，PBS(－)中のフレッティング疲労寿命は大気中のフレッティング疲労寿命に比べて短くなる。類似した傾向はSTA処理Ti-6Al-4V合金の人工海水中フレッティング疲労試験結果においても得られている[21]。

PBS(－)がフレッティング疲労寿命に影響を及ぼすのは，次の各因子を通してである[20]。

(a)　パッドと試験片間の摩擦係数（摩擦力）
(b)　パッド接触部における固着域・すべり域境界の挙動
(c)　パッド接触部新生面におけるピット形成と，摩耗によるピット研削
(d)　停留き裂の再伝播
(e)　き裂伝播速度

これらの因子のうち，(a)および(c)はPBS(－)中のフレッティング疲労寿命を大気中の寿命より長くする因子である。そして，(b)，(d)および(e)はPBS(－)中のフレッティング疲労寿命を大気中の寿命より短くする因子である[21]。これらの因子の相殺あるいは重畳現象が応力振幅に依存し，それが，図6に示したように，フレッティング疲労寿命の大気中とPBS(－)中の相違が応力振幅に依存する形となって現れたと考えられる。

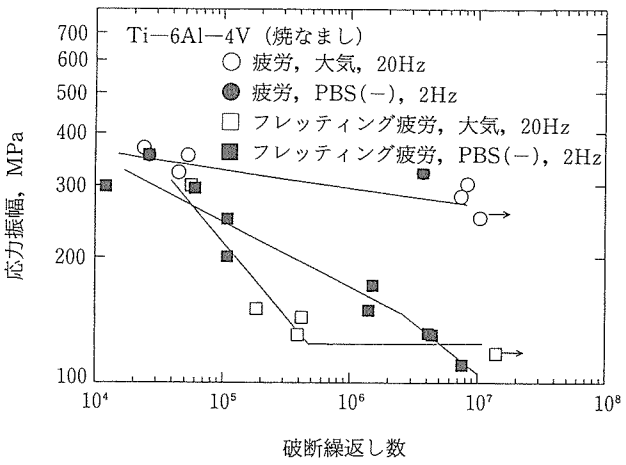


図5　焼きなましTi-6Al-4V合金のS-N曲線

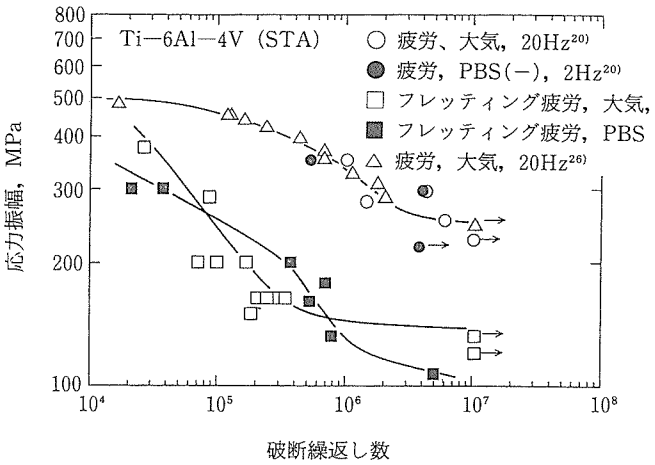


図6　STA処理Ti-6Al-4V合金のS-N曲線

3．2　フレッティング疲労試験溶液中の微量金属元素の分析

応力振幅σ_a＝250MPa（以後条件Aと呼ぶ）およびσ_a＝131MPa（以後条件Bと呼ぶ）におけるPBS(－)中フレッティング疲労試験溶液について，試験原液およびそのろ過試験溶液中の微量金属元素の量，および試験原液中の粒度分布を測定した。それらの結果を表3および図7に示す。

未使用PBS(－)中には，1 ppb(μg/L)のMnが検出されたが，それ以外の元素は検出限界以下の濃度であった。回収PBS(－)中には6 ppbのTi，3 ppbのAl，Fe，Niが検出されたが，メンブレンフィルターろ過後にはTiは検出限界（5 ppb）以下に，Al，Feは2 ppbに減少した。これらの元素は試験片および試験槽を設置する際に混入したか，または試験槽中に放置している間に試験片表面から溶出したと思われる。

条件Aの試験原液（未ろ過）中には，数十ppbから多い元素については1 ppm(mg/L)を越える濃度で，少ない順にFe，Mn，Ni，V，Cr，Al，Tiの各元素が検出された。条件Aのろ過試験溶液中には，3 ppbのAl，Mn，7 ppbのFe，Niおよび11ppbのVが検出された。条件Bの試験原液においても，数ppbから数十ppb程度のCr，Mn，Al，V，Fe，Ti，Niが検出された。条件Bのろ過試験溶液中には2－4 ppbのMn，Al，Feおよび25ppbのNiが検出された。

フレッティング箇所や疲労き裂先端では，荷重が繰返される度に新生面が形成される。PBS(-)中ではこの新生面が

表3　フレッティング疲労試験後回収した PBS(−)中の金属物質の濃度（μg/L）

		Ti	Al	V	Fe	Cr	Ni	Mn
コントロール(未使用 PBS(−))		<5	<2	<5	<2	<2	<1	1
コントロール	ろ過	<5	2	<5	2	<2	3	<1
(回収 PBS(−))	未ろ過	6	3	<5	3	<2	3	<1
0.6d σ_a=250MPa	ろ過	<5	3	11	7	<2	7	3
$N_f=108\times10^5$	未ろ過	2420	1150	130	42	970	130	110
24d σ_a=131MPa	ろ過	<5	3	<5	4	<2	25	2
$N_f=4.10\times10^6$	未ろ過	23	6	8	18	<2	26	4

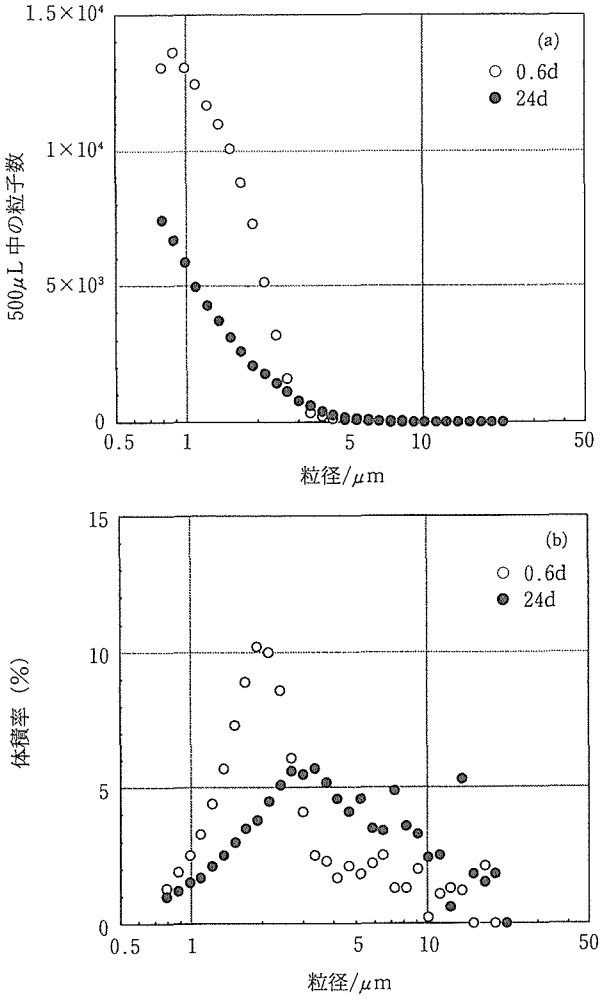


図7　0.6d および24d 間フレッティング疲労試験原液中の粒子数および粒度分布測定結果。(a)粒子数　(b)体積率。溶液500μl中の粒子数：0.6d 338,262個，24d 47,659個

活性化したアノードとなり，その他の不動態被膜に覆われた部分がカソードとなり passive-active cell を形成し，その結果としてチタン合金が溶解すると考えられる[21]。生体内疑似環境下（PBS(−)中）では酸素分圧が大気中よりも低いこと，および一度新生面が生じると不動態被膜を修復するのに数分を要すること[22]は，チタン合金の溶出を促進させる要素である。

条件 A および B いずれの試験原液中にも，ミル・シートには記載されていない Cr, Ni, Mn といった微量の不純物元素が検出されている。これらの元素について，試験片から採取した切粉を酸で処理した後に，黒鉛炉原子吸光法により分析した結果を表4に示す。Cr, Ni, Mn いずれの元素も合金中に10ppm 程度含まれており，フレッティング疲労試験中に生じた新生面から PBS(−)中に溶出したと推測される。したがって，生体内に埋め込まれた材料からの成分元素の溶出について考える際には，主要な構成元素についてのみ検討するのではなく，材料に極微量に含まれている不純物元素についても考慮する必要がある。

条件 A および B の試験原液中の溶出および摩耗粉として混入した金属元素量を比較すると，前者中の溶出および混入元素量は後者中の溶出および混入元素量に比べて数倍から数十倍高い値を示す。

フレッティング疲労試験条件は，両者間での σ_a以外は全て同じである。金属元素の溶出量はフレッティング部の新生面の大きさに比例する。相対すべり振幅は σ_aに比例するので，この新生面の大きさは σ_aに比例する。同時に溶出量は破断繰返し数 N_fにも比例する。条件 A における N_fは 1.08×10^5であり，条件 B における N_fは4.10×10^6である。したがって，溶出量は条件 B の方が条件 A よりも多い。

一方，相対すべり振幅が大きいとマクロスリップを生じやすくなり，その結果，摩耗粉が生じやすくなる[23]。条件 A の場合，主き裂はパッド接触部中央で発生しており，マクロスリップを生じていたと推測される。その結果，条件 A の試験原液中に肉眼で観察できるほど多量の摩耗粉を生じたと考えられる。条件 A の試験原液中に検出された高濃度の金属元素はこの摩耗粉が原因であると考えられる。

図7に示した試験原液中の粒子数の測定結果によれば，

表4　Ti-6Al-4V 合金中不純物金属元素の切粉分析結果（mass%）

Ni	Cr	Mn	Mg
0.013	0.014	0.003	≒0

条件Aの試験原液500μL中の粒子数は338,262,そして条件Bの試験原液500μL中の粒子数は47,659であり，前者は後者の約7倍である。これは前述の考察を支持している。

3．3　フレッティング疲労試験溶液の細胞毒評価

条件AおよびB試験溶液の細胞毒性試験の結果を図8に示す。細胞毒性は4d目の相対増殖率で示されている。条件Aについては，試験原液は細胞毒性を示したが，ろ過試験溶液は細胞毒性を示さなかった。一方，条件Bについては試験原液およびろ過試験溶液ともに細胞毒性を示した。以上の実験結果および表3の黒鉛炉原子吸光法による試験溶液の分析結果より，数ppbから数十ppbのMn, Al, Fe, Ni等の金属元素（を含む物質）がMC3T3-E1細胞に対して細胞増殖阻害を示すことがわかった。

川原らは純金属の板をシャーレ底面に静置し，その上でL株細胞を培養する方法により26種類の純金属の細胞毒性を調べ，Ti, Al, Crは毒性がなく，V, Fe, Mnに強い毒性が認められたと報告している[2]。また，瀬山は純Ti，純Niを含む16種の生体材料について，同様にして2種類のヒト由来株化細胞および初代培養したマウス骨組織由来の細胞に対する毒性を調べている。その結果，Tiは毒性がなく，Niは16種類の生体材料中最も毒性が強いということを報告している[8]。これら両者の方法は2．4で述べた細胞毒性試験方法図3(b)に該当する。この場合，試験片の細胞に与える影響は試験片からの溶出物によるだけではなく，同時に試験片表面の性質が関与する細胞の接着性，親和性も含まれている。また，得られた結果は金属元素の毒性を直接反映させたものではなく，純金属板の耐食性の影響が大きい。

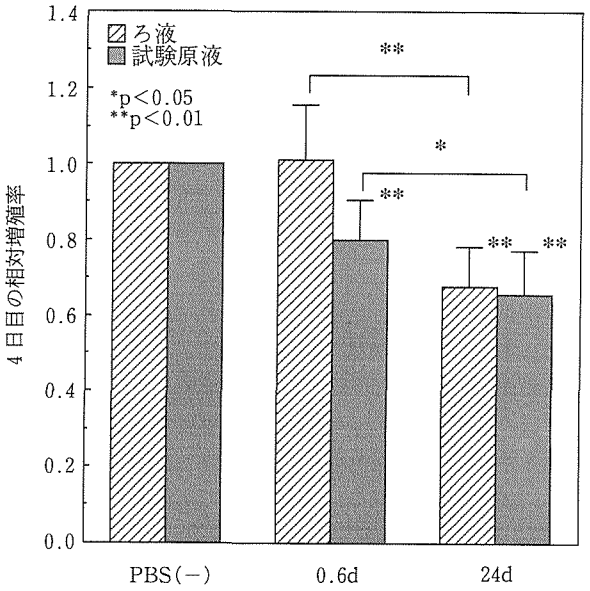


図8　Ti-6Al-4V　合金のフレッティング疲労試験後回収したPBS(−)の細胞毒性。＊，＊＊はt検定により95%および99%以上の確率でPBS(−)と各試験溶液間の相対増殖率の値に有意差があることを示す

藤本は原子吸光分析用金属標準液を培地に添加し，L株細胞のコロニー形成率によりTi, Ni, Co, Crの4種類の金属イオンの細胞毒性を調べている[24]。その結果，細胞毒性はCr>Co>Ni>Tiの順に強くなること，またTiであっても培地中の濃度が15ppmに達するとコロニーは全く形成されないことを報告している。生体内に埋込まれた金属材料からの溶出物はすべて金属イオン状態であるとは考えられないが，この方法は，溶出物の細胞毒性を検討しているという点で，細胞毒性試験方法図3の(c)にあたるとみなされる。しかしながら，金属材料の毒性を検討するには，実際に生体内で溶出した物質がどのような状態にあるかが重要であり，その意味では出来るだけ生体内に近い条件での抽出実験が重要な意味を持つ。

T. RaeはTi, Ni, Co, Cr, Moの5種類の純金属粉末およびCo-Cr合金の粉末を培地に添加し，マウス腹腔マクロファージに対する細胞毒性をグルコース—6—リン酸脱水素酵素および培地上清中のラクトース脱水素酵素の活性を指標として調べている[16]。その結果，Ni, CoおよびCo-Cr合金粉末は細胞毒性を示したが，Ti, Cr, Mo粉末はコントロール（金属粉末添加群）と比較して酵素活性に変化はなく，細胞毒性は示さなかったと報告している。また，笹田らはSUS316LおよびTi-6AL-4V合金について，大気中および培地中で摩擦摩耗試験を行ない，生じた摩耗粉の細胞毒性をL929細胞を用いて評価している[18]。その結果，Ti-6Al-4V合金よりもSUS316Lの方が細胞毒性は大きいことを報告している。またSUS316Lについては，大気中で摩擦摩耗試験した摩耗粉を培地に加えて細胞を培養した場合よりも，培地中で摩擦摩耗試験を行い，その培地中で細胞を培養した場合の方が，倍地中の摩耗粉量は少ないが，細胞毒性は強いことを報告している。これら両者の方法は，細胞毒性試験方法図3の(d)に該当する。T. Raeの実験において現われる細胞毒性は用いた純金属の耐食性以外に，粒子径の影響が関係している。また，培養細胞としてマクロファージを用いていることから，貪食した後の細胞の代謝に与える影響を見ていると考えられる。しかしながら，純金属粉末を用いているため，生体内で材料が摩耗して生じる摩耗粉の毒性とは異なる結果を生む可能性がある。なぜならば，純金属粉末を使用した場合新生面が体液に接する可能性は小さく，したがって体内に溶出する金属の量は相対的に少ないからである。このことは笹田らのSUS316Lの大気中および培地中で摩耗させた摩耗粉の細胞毒性の比較の結果からも裏付けられる。

本研究では，Ti-6Al-4V合金のフレッティング疲労試験溶液の細胞毒性を評価している。この試験溶液中には，実際に生体材料が体内でフレッティング疲労によって破損する過程で生じる摩耗粉およびアノード溶解物が含まれていると推測され，したがってより生体内に近い環境で抽出実験を行なった試験溶液である。これらの試験溶液の細胞毒

性の程度は，必ずしも溶液中に含まれている金属物質の量に比例してはいなかった。本研究で使用している分析方法では，PBS(−)中に混入した微量金属元素がイオンであるのか，錯体を形成しているのか，酸化物なのかなど，その状態までは知ることができない。しかし，生体に対する金属元素の毒性を考える際には，元素の状態が重要な意味をもつことが予想される。今後，試験溶液中の微量金属元素の状態分析を進めるとともに，生体に対して毒性を示す物質を特定することが課題である。また，金属元素の毒性とその量の関係を明らかにすることも，毒性発現の機構に迫るためには必要であると思われる。

4 結　言

(1) 焼きなまし Ti-6Al-4V 合金の PBS(−)中のフレッティング疲労寿命は，高および低応力振幅域で大気中のフレッティング疲労寿命よりも短い。この傾向はSTA 処理 Ti-6Al-4V 合金と一致する。一方，通常疲労寿命は大気中でも生体内疑似環境下でもほぼ等しい。

(2) 応力振幅 $\sigma_a=250$MPa（条件 A）および $\sigma_a=131$ MPa（条件 B）下のフレッティング疲労試験終了後に回収した PBS(−)中には，数 ppb(μg/L)から多いものでは 1 ppm(mg/L)を越える Fe, Mn, Ni, V, Cr, Al, Ti の各元素が検出される。これらの試験原液を0.22μm のメンブレンフィルターでろ過すると，溶液中に含まれる微量金属元素の量は数 ppb から多くても25ppb 以下に減少する。

(3) 条件 A の試験原液(未ろ過)，条件 B の試験原液およびメンブレンフィルターろ過液は MC3T3-E1細胞に対して細胞増殖阻害を示す。

(4) (1)，(2)および(3)の結果は，生体内に埋め込まれた Ti-6Al-4V 合金がフレッティング疲労荷重をうける場合，フレッティング疲労強度が予想外に低下し，溶出した極微量の金属元素あるいは生じた摩耗粉が生体に対して毒性を示す可能性があることを示唆している。

参 考 文 献

1) 角田方衛，チタニウム・ジルコニウム，37 (1989)，221.
2) Kawahara H., Yamagami A., and Nakamura M., Int. Dent. J, 18 (1968), 443.
3) Waterhouse R. B., Int. Mater. Rev., 37 (1992), 77.
4) 日本機械学会編：生体材料学，オーム社，(1993)，3.
5) 佐藤温重：材料科学，19 (1982)，193.
6) Sunderman F. W., Jr, Food Cosmet. Toxicol., 9 (1971), 105.
7) 川原春幸：日本金属学会会報，31 (1992)，1033.
8) 瀬山雅博：生体材料，8 (1990)，73.
9) 加我正行，小野木正章，太田　守：生体材料，2(1984)，117.
10) 小林秀行：生体材料，2 (1984)，31.
11) 中村正明，川田義典，栄　弘毅，佐伯重和，今井弘一，川原春幸：歯界展望，64 (1984)，451.
12) 吉岡宣史朗：歯科材料・器械，8 (1989) 324.
13) 武田昭二，小杉博基，滝本和彦，堤　信之，中村正明：歯科材料・器械，9 (1990)，825.
14) 橋本典也，武田昭二，加山勝敏，中村正明：日本バイオマテリアル学会シンポジウム'92講演抄録集，(1992)，79.
15) Wataha J., C., Hjanks C. T., and Craig R. G., J. Biomed. Mater. Res., 28 (1994), 427.
16) Rae T., J. Bone and Joint Surg., 57B (1975), 444.
17) 武田昭二，垣内英也，土井英暉，中村正明：歯科材料・器械，8 (1988)，648.
18) 笹田　直，今泉豊明，森田真史，馬渕清資：潤滑，33(1988)，288.
19) Pappas A. M., and Cohen J., J. Bone and Joint Surg., 50 A (1968), 535.
20) 丸山典夫，小林　剛，角田方衛：生体材料，13 (1995)，14.
21) 丸山典夫，角田方衛，中沢興三：鉄と鋼，97 (1993)，1374.
22) 森田真史，中村伸之，塚本行雄，笹田　直：生体材料，10 (1992)，209.
23) Vingsbo O. and Sorderberg S., Wear, 126 (1988)，131.
24) 藤本和久：日本歯科インプラント誌，7 (1986)，22.
25) 工藤貴也：歯科材料・器械，7 (1988)，525.
26) 丸山典夫，角田方衛，中沢興三：鉄と鋼，76 (1990)，262.

研 究 発 表

(口　頭)

1) 疑似体液中の Ti-6Al-4V 合金のフレッティング疲労強度，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，日本金属学会，1992.10.
2) チタン合金の疑似体液中のフレッティング疲労強度，角田方衛，丸山典夫，中沢興三，日本バイオマテリアル学会，1992.11.
3) Ti-6Al-4V 合金の生体内シミュレーション環境下におけるフレッティング疲労特性及びその試験溶液の細胞培養法による細胞毒性評価，山本玲子，角田方衛，小林　剛，丸山典夫，中沢興三，日本バイオマテリアル学会，1993.10.
4) Ti-6Al-4V 合金の疑似体液中フレッティング疲労試験溶液の細胞毒性評価，山本玲子，角田方衛，小林　剛，丸山典夫，日本金属学会，1993.10.

(誌　上)

1) Ti-6Al-4V 合金の疑似体液中フレッティング疲労強度とその試験溶液の定量分析，丸山典夫，小林　剛，角田方衛，生体材料，13 (1995)，14.
2) Ti-6Al-4V 合金の疑似体液中フレッティング疲労特性およびその試験溶液の細胞毒性評価，山本玲子，小林　剛，丸山典夫，中沢興三，角田方衛，日本金属学会誌，59 (1995)，105.

核融合炉用新超伝導材料の高性能化に関する研究

ステーション研究
第1研究グループ
和田　仁*，黒田恒生*，伊藤喜久男*，湯山道也*，井上　廉*
平成元年度～平成5年度

要　約

本研究では，Nbチューブ法Nb_3Al線材を中心に，核融合炉で超伝導線材が経験する環境をシミュレートした条件（応力，変動磁界，中性子照射）下において超伝導線材の特性を評価することにより，核融合炉用線材としての実用性を検討した。

応力下特性評価試験に関しては，まず，線材軸方向応力下で臨界電流の特性評価を行い，Nbチューブ法Nb_3Al線材が実用Nb_3Sn線材よりも特性の劣化が小さいことを明らかにした。さらに，横方向圧縮応力下で臨界温度及び臨界電流を測定できる装置を開発して，ブロンズ法Nb_3Sn線材及びNbチューブ法Nb_3Al線材について特性評価試験を行い，臨界電流―応力特性が横方向圧縮応力下においても軸方向の場合と同様に，可逆領域と非可逆領域に分けられることを見い出すとともに，臨界電流の劣化機構を明らかにした。

変動磁界中特性評価試験では，Nbチューブ法Nb_3Al極細多芯線について交流帯磁率及び磁化測定により交流損失を評価した。その結果，Nb_3Al線材は6T以上の高磁界における交流損失が小さいが，低磁界ではNbチューブの存在により交流損失が増大することを見い出した。

中性子照射下特性評価試験に関しては，室温で中性子照射したNbチューブ法Nb_3Al線材の臨界温度呼び臨界電流を測定し，超伝導マグネット中の線材が寿命期間中に受けるとされる照射量の範囲では，この線材は臨界電流の劣化が小さいことを明らかにした。

以上Nbチューブ法Nb_3Al線材は，応力効果，交流損失，中性子照射効果いずれにおいても従来のNb_3Sn線材より優れており，核融合炉用線材としてきわめて有望であることを明らかにした。

酸化物系超伝導材料に関しては，Bi系酸化物テープについて軸方向応力下での臨界電流特性を検討し，歪依存性が極めて小さいことを明らかにした。

1　緒　言

磁気閉じ込め型の核融合炉では，炉のエネルギー収支を経済的に成立させるために超伝導マグネットの使用が不可欠である。核融合炉用超伝導マグネットは核融合炉という極めて特殊な環境下におかれるため，それに使用される超伝導線材には特に，

(1) プラズマを閉じ込めるために要求される12～16Tの高磁界を発生するのに必要な臨界電流密度を有すること，
(2) コイル径が数m規模の大型マグネットであることから生じる大きな電磁力の負荷下においても，超伝導特性の劣化が小さいこと，
(3) トカマク型炉のポロイダルマグネットにおける運転動作であるような変動磁界のもとで超伝導線材のエネルギー損失が小さいこと，及び，
(4) 核融合反応により発生する中性子の照射に対して超伝導特性の劣化が小さいこと

が要求される。

当研究所では核融合炉環境（超伝導ヘリウム冷却，応力・歪，変動磁界）下における超伝導線材の特性評価試験技術を開発し，その試験技術によりNb_3SnやV_2(Hf, Zr)化合物超伝導線材等の特性評価を行い，これらの超伝導線材の核融合炉用としての実用性を検討してきた。

本研究では，NbTiやNb_3Sn等現在実用されている超伝導線材よりも高性能な新超伝導線材，特にNbチューブ法Nb_3Al線材を中心に，応力や中性子照射等の環境下での特性評価試験を行い，核融合炉用超伝導線材としての実用性を検討することを目的とした。

2　応力・歪下における特性評価試験

超伝導線材をマグネットに使用する場合，超伝導線材には種々の応力が生じ，超伝導特性が劣化する問題が起こる。この応力による超伝導特性の劣化の問題は，核融合炉用のような大型マグネットにおいては特に厳しくなる。本研究では軸方向応力下特性評価に加え，最近問題になっている線材の軸方向に垂直な横方向圧縮応力による特性の劣化に

*現在：強磁場ステーション

関して，試験評価技術を開発し，各種超伝導線材の特性評価を行った。

2．1　軸（縦）方向応力下での特性評価試験

従来，超伝導線材の特性に及ぼす応力/歪効果の研究においてよく調べられている線材の軸方向応力下での特性評価試験では，Nb チューブ法 Nb_3Al 超伝導線材と銀シース BiSrCaCuO テープ材について評価を行なった。

2．1．1　Nb チューブ法 Nb_3Al 線材

本研究では Nb_3Sn を凌ぐ40T 以上の上部臨界磁界（B_{c2}）をもち，Nb_3Sn 線材に代わり得る超伝導線材として期待されている Nb_3Al 極細多芯線について，軸方向応力下における臨界電流を評価した。Nb_3Al の実用線材化技術としては，Nb 及び Al の混合粉体をチューブにつめて加工する粉末冶金法[1]や，Nb と Al の箔を交互に積み重ね，ロールケーキのように巻いて加工するジェリーロール法[2]等があるが，十分な超伝導特性が得られていない他，安定性や機械的性質に問題があった。当研究所では，Nb チューブと Al 合金棒との複合体を多数本束ねて冷間加工するという手法により，10T での臨界電流密度（J_c）が10^5A/cm^{2}を超える超伝導線材の開発に成功した[3)-5)]。これまで超伝導線材の応力・歪効果に関しては，NbTi や Nb_3Sn について数多く研究されているが，Nb_3Al については粉末法により作製された線材に関する報告の他にはほとんど見あたらない。

本研究において使用した4種類の Nb_3Al 極細多芯線の仕様を表1に示す。軸方向応力下での臨界電流の評価は，原子力研究テーマ「核融合炉用新超伝導線材の特性に関する研究（昭和59～昭和63年）」において開発した試験評価法により行なった（試験方法の詳細は文献6を参照）。

試料1と2の臨界電流（I_C）（6T，4.2K）の歪依存性を図1に示す。I_Cは歪とともに単調に減少した。また両試料とも，破断に至るまでI_Cは可逆的な挙動を示した。すなわち図で荷重を負荷したときのそれぞれ1，2で示されたI_C値は荷重を除去すると元の$I_C-\varepsilon$ 曲線上のI_C値（1'，2'）に回復した。このように1％を越える大きな可逆歪領域を持つ（非可逆歪値，ε_{irr}が大きい）ことが本線材の1つの特徴である。これはマグネットの設計において線材の許容歪を大きくとれることを意味し，本線材が実用線材として好適な特性を有することを示している。

図2に本線材及び Nb_3Sn 線材についてI_Cの非可逆歪値（ε_{irr}）及び固有非可逆歪値（$\varepsilon_{o,irr}$）と超伝導フィラメント径との関係を示す（図3に示される試料3，4の結果も含む）。ただし，本線材については計算により求めたAl合金芯径を超伝導フィラメント径とした。また，固有非可逆歪値は，

$$\varepsilon_{o,irr}=\varepsilon_{irr}-\varepsilon_m, \tag{1}$$

表1　Nb_3Al線材の仕様

No.	シース	マトリックス	芯 組成	芯 数	芯 サイズ	体積比	熱処理条件
1		Nb	Al-10at%Mg	1331000	～90nm	31/1	1073K×10.8ks
2		Nb	Al-1at%Cu-1at%Ge	1728000	～80nm	31/1	1073K×10.8ks
3	Cu-30at%Ni	Nb	Al-7at%Mg	1331000	～50nm	96/31/1	1073K×3.6ks
4	Cu-30at%Ni	Nb	Al-7at%Mg	1331000	～35nm	256/31/1	1073K×1.8ks

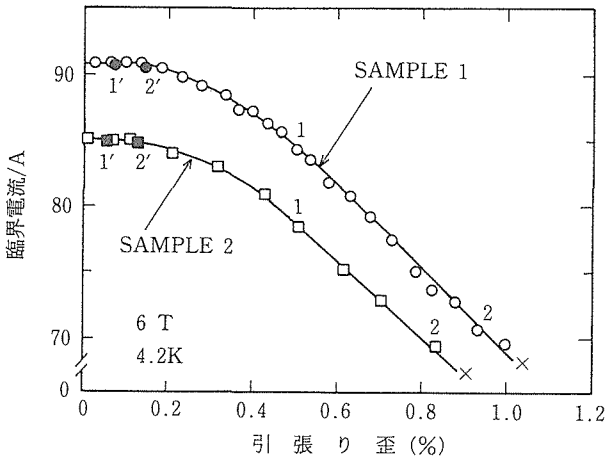


図1　芯組成の異なる Nb_3Al 線材の臨界電流の引張り歪依存性

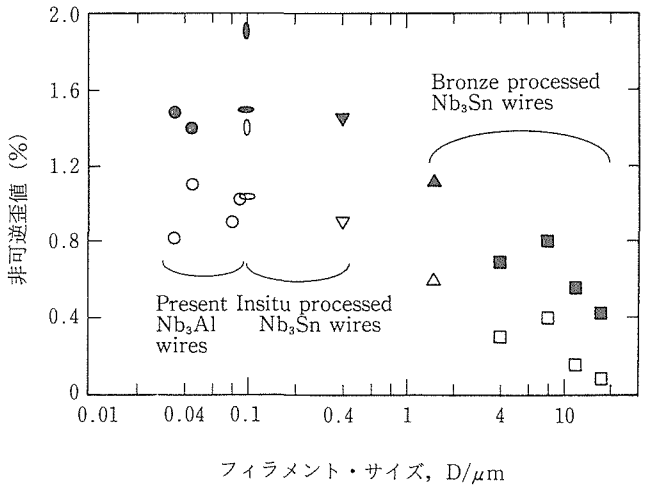


図2　Nb_3Al 及び種々の Nb_3Sn 線材の非可逆歪値のフィラメント・サイズ依存性

（ε_m；I_cが最大を示す歪値）で定義した。Nb_3Sn 線材についてのデータでは ε_{irr}は明らかに超伝導フィラメント径に強く依存し，フィラメント径が小さい程 ε_{irr}は大きくなっている。本線材では，熱処理前の Al 合金芯の計算値は試料 1，2 について90nm 及び80nm であり，Al 合金芯がすべて Nb_3Al に変わったとしてもフィラメント径は200nm を越えない。したがって，本線材が大きな ε_{irr}を示す第一の理由は本線材が極めて細い超伝導フィラメント径を持つ超極細多芯線であるためと考えられる。ε_{irr}が大きいことの第二の理由としてマトリクスの機械的性質が考えられる。ブロンズ法 Nb_3Sn 線材では，ブロンズマトリクスの降伏応力が小さいため塑性変形が生じて変形が不均一になることにより，あるいは超伝導フィラメントとの界面に堆積した転位による応力集中のため，超伝導フィラメントに割れが発生し易いと考えられる。一方，本線材の場合，マトリクスは弾性変形範囲の広い Nb であり，大きな歪値まで変形が比較的均一であるため超伝導フィラメントに割れが発生しにくいと考えられる。

本線材の $\varepsilon_{0,irr}$，すなわち，割れが生じるまでに Nb_3Al 化合物層が変形する歪値は 1 %に近い。A15型金属間化合物である Nb_3Al が液体ヘリウム温度という極低温で塑性変形能を有しているとは考え難いので，本線材の場合 Nb_3Al 化合物層は弾性変形により 1 %近く変形していることになる。一般に，A15型のような金属間化合物は0.2～0.3%あるいはこれより小さい歪で破断する。しかし，金属あるいはセラミックスの細い繊維状の結晶あるいはウィスカーでは降伏するまでに 2 %近く歪むことが報告されている。このこと及びフィラメントが0.1μm 程度の超極細であること及びマトリクス中に埋め込まれているという好条件下であることを考慮すると，本線材において Nb_3Al 化合物層が 1 %程度弾性変形することは可能と考えられる。

図 3 は試料 1 ～ 4 の I_c (6T，4.2K) の歪依存性を歪下での最大の臨界電流 (I_{cm}) で規格化したものである。試料 1 と 2 の I_cは歪とともに単調に減少し，両者の $I_c/I_{cm}-\varepsilon$ 曲線はほぼ一致した。試料 3，4 の I_cも T_cの場合と同様に，歪とともに最初増加し，ピークを示したのち減少した。このときの I_cの増加の割合 $((I_{cm}-I_c)/I_{cm})$，I_cが最大を示すときの歪値 (ε_m) は，被覆した Cu－30at % Ni 合金シースの体積分率が大きい程大きくなっている。このような挙動は，Nb_3Sn 線材の $I_c-\varepsilon$ 特性がブロンズ/Nb の体積比によって変化する挙動に極めてよく似ている。したがって，本研究の Nb_3Al 線材においても，熱処理温度から液体ヘリウム温度への冷却の過程で熱膨張率の差による歪が超伝導化合物層に生じていると考えられる。Nb_3Sn 線材の場合，Nb_3Sn の熱膨張率は Nb より若干大きく，ブロンズの半分以下である。本線材の場合，Nb_3Al の熱膨張率は明らかではないが，同じ A15型の結晶構造を持つ Nb_3Sn と同程度と仮定してみよう。Nb を被覆した試料 1 と 2 で I_cが歪とともに単調に減少している，すなわち，Nb_3Al フィラメントは少なくとも熱収縮差による圧縮的な歪は受けていないことから，この仮定は概ね妥当と思われる。すると，ブロンズと同程度の熱膨張率を持ち，機械的強度も高い Cu－30at % Ni 合金に被覆された試料 3 と 4 において Nb_3Al フィラメントは 4.2K で圧縮歪を受けていると考えられる。この圧縮歪が外部からの引張歪により打ち消され，$I_c-\varepsilon$ 特性にピークが生じたのであろう。

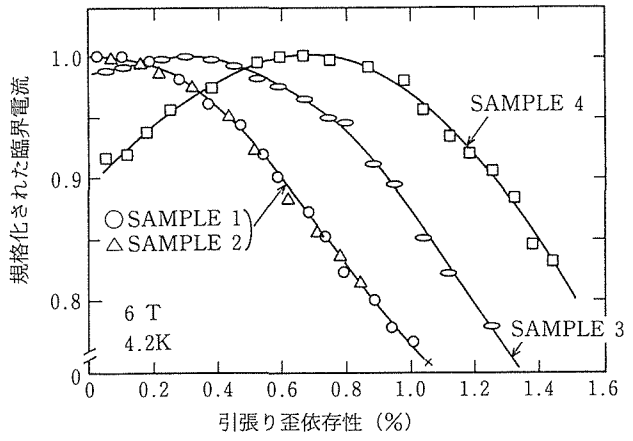


図 3　線材構成の異なる Nb_3Al線材の規格化された臨界電流の引張り歪依存性

Ekin により提唱されている歪スケーリング則によると，応力・歪下の I_cは，

$$I_c(\varepsilon)/I_{cm}=(B_{c2}(\varepsilon)/B_{c2m})^n \times (b/bm)^p \times ((1-b)/(1-b_m))^q \qquad (2)$$

で与えられる。ここで B_{c2} (ε) は応力・歪下での上部臨界磁界，b は規格化された磁界 ($=B/B_{c2}(\varepsilon)$)，B_{c2m}，b_mは応力・歪下で I_cが最大を示すときのそれぞれの値である。また，n，p，q は材料や製法により異なる値である。高磁界における I_cの Kramer プロットにより得られる B_{c2}はほぼ同じ21T であることから，本研究の測定磁界6T は 2 つの試料に対して同じ規格化磁界 b＝0.29 (無歪状態) となっている。また，B_{c2}の歪依存性も同じであるとすると，図 3 に示したように試料 1，2 の6T における歪による I_cの減少の割合が等しいという本研究の結果は，本線材の I_cの応力・歪下の挙動が歪スケーリング則によって記述できることを示唆するものである。

本 Nb_3Al 線材とブロンズ法 Nb_3Sn 線材の I_c (6T，4.2K) の歪依存性を図 4 に比較した (I_c最大のとき超伝導体中の歪はゼロであるとする)。引張歪側において I_cが10%減少する歪値を比べると，Nb_3Al では0.6%であるのに対して Nb_3Sn では0.35%である。すなわち，歪による Nb_3Al の I_cの減少の割合は Nb_3Sn のそれと比べ著しく小さい。上に述べたように，本線材においても歪スケーリング則が成り立つとすると，歪による両線材の I_cの減少率の差の原因は主に B_{c2}の

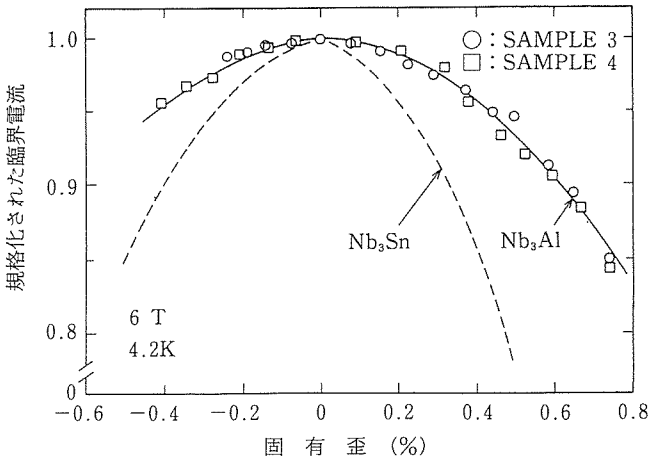


図4　Nb_3Al 及び Nb_3Sn線材の規格化された臨界電流の固有歪依存性

減少率の差に帰せられる。

超伝導線材の応力・歪効果において実用的な観点から重要な特性は，I_cの永久的な劣化が生じる歪（ε_{irr}）の大きさ及び歪によるI_cの減少率である。本 Nb_3Al 極細多芯線の ε_{irr} の大きさはこれまで最も大きい ε_{irr}が報告されている in−situ 法の Nb_3Sn 線材に匹敵し，実用ブロンズ法 Nb_3Sn 線材よりもはるかに大きい。また，ε_mを越えた歪によるI_cの減少率は，Nb_3Sn 線材における減少率よりも小さい。一方，粉末法による Nb_3Al 線材について，本研究におけるような大きな ε_{irr}と小さなI_cの歪依存性が報告されている。しかし，粉末法 Nb_3Al 線材の場合，超伝導フィラメントが不連続であるところから変動磁界中での使用に問題が残るとみられる。この点，本 Nb_3Al 線材は超極細多芯形式であり，変動磁界中で安定な特性を発揮することが可能で，実用的に極めて有利である。このように本 Nb_3Al 極細多芯線は実用線材として多くの長所を有するが，今後マグネットへの応用のためには安定化銅を被覆した長尺の線材作製法を確立することが問題になると考えられる。

2．1．2　銀シース Bi 系酸化物テープ材

液体窒素温度（77K）以上の高い T_cを示す酸化物超伝導体は，超伝導の発現機構等の基礎物性論的研究から液体ヘリウムを使用せずに運転できる超伝導マグネット材料等の応用研究まで，現在活発に研究が進められている。線材化の研究が行われている Y 系，Bi 系及び Tl 系の 3 種の酸化物超伝導体の中で，Bi 系超伝導体は，20K 以下の低温においてではあるが最初に実用レベルの J_cを持つ線材が開発され，また，原料資源，毒性等に関する問題について他より優れているため実用線材として最も注目されている。本研究では，Bi 系酸化物超伝導材料について応力下における超伝導特性の挙動を調べ，マグネットや電流リード用としての実用性を検討することを目的とした。

図 5 に銀シース BiSrCaCuO テープ材について外部から引張荷重を負荷したときのテープ材のI_cの引張応力（歪）依存性及び応力−歪特性を示す。Bi 系酸化物超伝導体には BiSrCaCu の組成比が 2：2：1：2 の低温相（T_cが約80 K）と 2：2：2：3（T_cが約110K）の高温相が存在するが，本研究では両相がほとんど単独で存在するテープを作製し，特性を測定した。両テープ材とも $I_c-\varepsilon$ 特性は，従来の Nb_3Sn のような金属間化合物超伝導線材の場合と同様に，荷重を負荷した後荷重を除去するとI_c値が元の値に回復する可逆歪領域と荷重を除去してもI_cが元の値に回復しない非可逆歪領域に分けられることがわかる。可逆歪領域においてはI_cは荷重を負荷する前の値と変わらず，Bi 系超伝導体においては磁束ピンニング力は歪により変化せず，ひいては T_cや B_{c2}は歪により変化しないと示唆される。

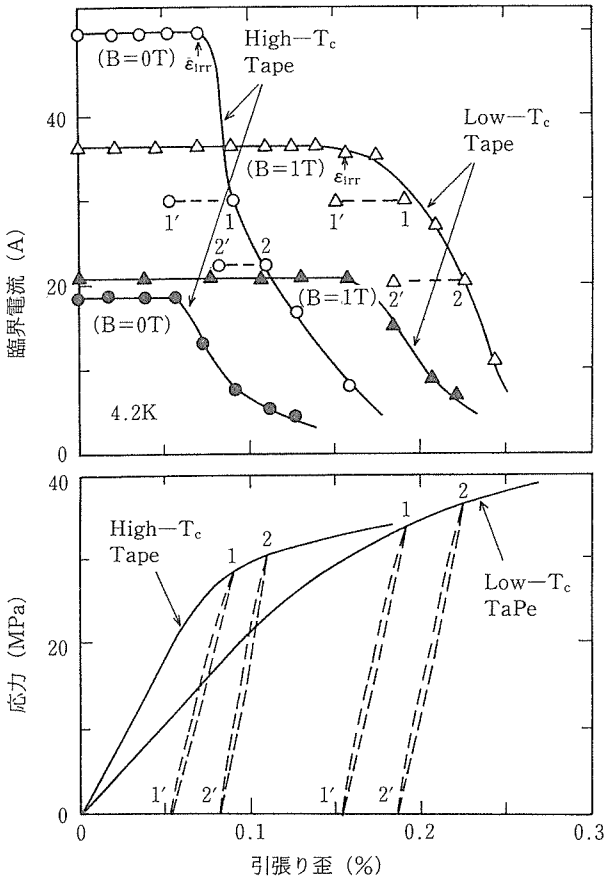


図5　BiSrCaCuOテープ材の臨界電流の引張り歪依存性及び応力−歪特性

次に，I_cの非可逆歪値とテープ材の製造条件（複合テープ材構成，酸化物芯組織，芯組成）との関連を研究し，非可逆歪値は，テープ材の製造条件に大きく影響されることを見出した。まず複合テープ材構成に関して単芯よりも多芯材において，また多芯材においては酸化物の芯径が小さい程非可逆歪値は大きくなるとの知見が得られた。酸化物の微細組織と非可逆歪値との関連では，酸化物超伝導体において特有な結晶粒間の弱結合による輸送電流の低下を防止

するために行われる結晶の配向処理が適切に施されている試料程，非可逆歪値は大きくなる傾向が見出された。相の組成と非可逆歪値との間には明確な相関は見出されなかった。また，複合テープ材構成，芯組織や芯組成に拘らず，酸化物芯の密度の大きい試料程，非可逆値は大きくなる傾向が明らかにされた。

本研究で得られた結果は，Bi 系超伝導体を超伝導マグネットや電流リードに応用する際の有用な資料を与えるだけではなく，酸化物超伝導体の応力/歪効果研究において Bi 系以外の他の酸化物超伝導体にも適用することができる。

2．2　横方向圧縮応力下における特性評価試験

最近，Nb_3Sn 線材の軸（縦）方向に垂直（横方向）に圧縮応力を負荷した場合，軸方向引張り応力に比べ，線材の I_cの劣化が著しく大きいことが報告され注目されている。この横方向圧縮応力下における I_cの劣化機構については，超伝導層の結晶粒の形態の異方性等からの説明の試みが為されてはいるが，劣化機構の解明には至っていない。そこで本研究では，種々の超伝導線材の横方向圧縮応力下での超伝導特性を調べ，併せてその劣化機構を検討することを目的とした。

2．2．1　T_cの横方向圧縮応力依存性

超伝導フィラメントが割れ等の永久的な機械的損傷を受けない歪範囲(可逆歪範囲)では，J_cの歪による劣化は，主に，歪により劣化する超伝導体の B_{c2}の関数として記述できることが知られている。GLAG 理論によればこの B_{c2}は T_c 等の関数とて与えられる。したがって，T_cの歪依存性を調べることにより B_{c2}の歪依存性をある程度推定することが可能と思われる。そこで，T_cの横方向圧縮応力依存性を調べることは，J_cの劣化機構を解明する一助になると考えられる。

本研究では，ブロンズ法 Nb_3Sn 超伝導線材について横方向圧縮応力下での T_cの挙動を調べ，超伝導線材の横方向圧縮応力下での J_c特性劣化についての基礎的な知見を得ることを目的とした。

線材の軸に垂直（横）方向に圧縮荷重を負荷したときの超伝導線材の T_cを測定するための試料ホルダーの試料取り付け部の模式図を図 6 に示す。T_cは 4 端子抵抗法により測定した。電圧リードは約5mm の間隔を置いて試料にハンダ付けした。横方向圧縮応力下試験の場合，電圧リードは，断面が円形の試料については試料がアンビルにより押しつけられる領域即ち圧縮荷重が作用する試料部分のアンビルとの接触面ではなく側面に，また断面が長方形の試料については圧縮荷重が作用する領域のすぐ外側にハンダ付けした。試料温度は，クライオスタット内の液体ヘリウムの液面からの距離と試料取り付け部を囲む銅ケースに巻いたマンガニン線ヒーターの出力を変化させることにより調節し，試料の近傍に置いたゲルマニウム抵抗温度計で測定した。電圧リード間における温度差は0.1K 以内であった。試料への荷重の負荷は，試料ホルダーの底部に固定したステンレス製のアンビルに試料を置き，荷重伝達棒の下部に取り付けたもう一方のステンレス製のアンビルを試料の上から押しつけることにより行なった。

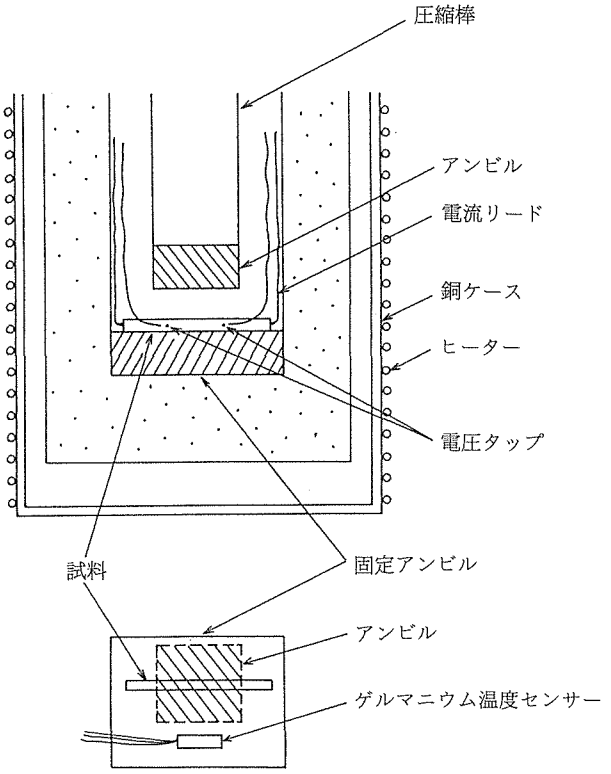


図 6　横方向圧縮応力下臨界温度測定用試料ホルダーの試料取り付け部の模式図

断面が円形及び長方形試料について荷重を負荷する前の状態の値で規格化した T_cの圧縮応力依存性を図 7 に示す。ここで，円形断面の試料に生じる圧縮応力は，厳密には断面の位置により変化すると考えられるが，ここでは試料の全断面積当りに生じる平均応力として，円と同じ高さ，同じ断面積を持つ直方体の断面に生じる応力と等価と仮定し

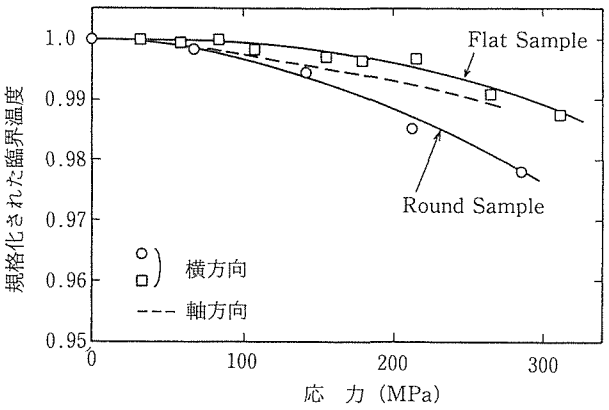


図 7　Nb_3Sn 線材の規格化された臨界温度の横方向及び軸方向応力依存性

た。即ち，圧縮荷重をF，試料の直径をd，軸方向の長さをlとして圧縮応力σを，

$$\sigma = 4F/\pi dl \qquad (3)$$

と評価し，荷重の増加による試料の変形の影響は無視した。比較のために軸方向引張り応力の場合のT_cの応力依存性を破線で記入した。図から明らかなように，T_cの応力による減少率には，断面の形状の相違による著しい差は認められなかった。また，横方向圧縮応力と軸方向引張り応力の場合におけるT_cの応力による減少率を比較すると，J_cにおいて報告されているような著しい差は認められなかった。

軸方向歪下における上部臨界磁界，B^*_{c2}，とT_cの関係は近似的に，

$$[B^*_{c2}(\varepsilon)/B^*_{c2m}]_{4.2K} = [T_c(\varepsilon)/T_{cm}]^w \quad (w=3) \qquad (4)$$

と記述できる。但し，ここでB^*_{c2}はピンニング力の磁界依存性から評価した上部臨界磁界であり，B^*_{c2m}，T_{cm}は歪下でのそれぞれの極大値である。いまこの関係が横方向応力におけるB^*_{c2}とT_cの間にも成り立つと仮定して，T_cの横方向応力依存性から見積ったB^*_{c2}の横方向応力依存性を図8に示す。比較のために応力スケーリング則を仮定してピンニング力の磁界依存性から求められたB^*_{c2}の横方向応力依存性を示す。この図から，横方向圧縮応力下ではT_cから評価したB^*_{c2}の応力依存性とピンニング力から評価したそれは一致せず，前者がかなり小さいことがわかる。この理由として以下の2点が考えられる。

①横方向応力下では式(4)中のwがなんらかの理由により軸方向の場合の3よりも大きくなる。

②wの値は横方向においても軸方向と変わらず，むしろピンニング力即ちJ_cの解釈に問題がある。つまり，測定されたJ_cの劣化には，B^*_{c2}の劣化による寄与に加えて超伝導フィラメントの局所的な不均一変形や割れによる劣化が含まれているのをすべてB^*_{c2}の劣化として計算したため，ピンニング力（J_c）から求めたB^*_{c2}が見かけ上大きく劣化した。

今後，横方向圧縮応力下におけるJ_cの劣化機構を明らかにするためには，B_{c2}の横方向応力依存性を直接測定することが望ましいが，J_cの劣化にフィラメントの損傷等の要因が関与していないかどうか微細構造との関連を明らかにすることが必要と考えられる。

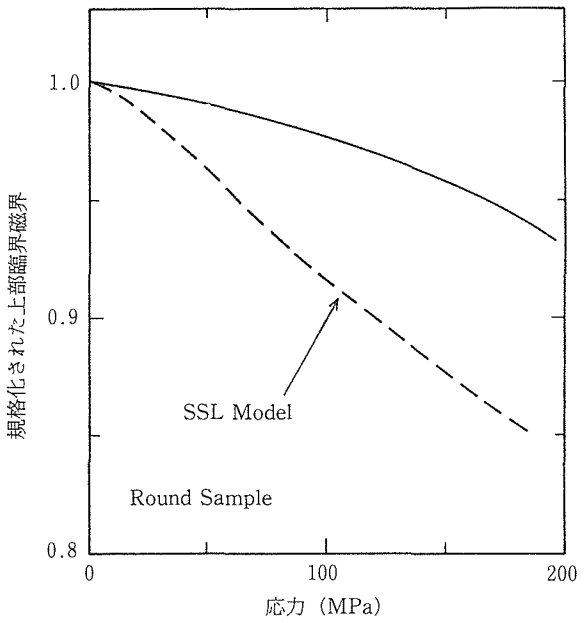


図8　臨界温度（実線）及び臨界電流（破線）から評価した規格化された上部臨界磁界の横方向圧縮応力依存性

2．2．2　横方向圧縮応力下臨界電流評価試験

本研究では，2種の異なる超伝導線材，ブロンズ法Nb_3Sn線材及びNbチューブ法Nb_3Al線材について，横方向圧縮応力下におけるI_cを測定し，横方向圧縮応力下における種々の線材のI_c特性に関するデータを蓄積するとともに，横方向と軸方向応力下のI_c特性の相互の関係を調べ，その劣化機構を検討した。

測定した線材の仕様を表2に示す。図9にNb_3Sn線材の測定に使用した横方向圧縮応力下臨界電流測定用試料ホルダーの試料取り付け部の模式図を示す。横方向圧縮荷重の負荷方法は次のとおりである。図のようにスリットの入った円錐状のプレッシャーブロックのスリットに試料を挿入して挟み込む。プレッシャーブロックに連結されている引張り棒に引張荷重を負荷してプレッシャーブロックを上方に引き上げると，カウンターブロックの作用によりプレッシャーブロックのスリットは閉じる方向に作動し，スリットに挟まれた試料には圧縮荷重が負荷される。電圧リードは荷重が負荷される領域のすぐ外側にハンダ付けした。電圧リード間隔は約13mmである。一方，この方法は試料への荷重伝達方法が複雑で，大きな荷重を負荷する方式としては適当ではない。そこで，機械的強度が大きく大容量の荷重負荷を必要とするNb_3Al線材については，固定したステンレス製のアンビル上に試料を置き，荷重伝達棒の底部に取り付けたもう一方のステンレス製のアンビルを試料の上から押しつけることにより荷重を負荷した。試料の上から押しつけるアンビルは，試料に一様に荷重が負荷されるように旋回軸の機能を持つ。電圧リードは荷重が負荷される試料領域内にハンダ付けした。電圧リード間隔は約5mmである。以下の図で示す横方向圧縮応力は，圧縮荷重を荷重方向に投影した試料面積で除して求めた。

図10に3Tの磁界中におけるNb_3Sn線材についての測定結果を示す。I_cは最初から圧縮荷重応力とともに徐々に減少し，応力が157Mpa（点1）で荷重を除去すると，I_cは荷重を負荷する前の値に完全に回復した（点1′）。2度目に荷重を負荷した場合，I_cは最初のI_c—応力曲線（○印）に沿って

表2　Nb_3Al線材の仕様

試料	線径	フィラメント数	フィラメントサイズ	マトリックス/芯比	熱処理条件
Nb_3Sn	0.5mm	1	3～6 μm (層厚)	3/1	15～48hr at 750°C
Nb_3Al	0.4x0.6mm²	1728000	～80nm (未反応芯)	31/1	1 hr at 850°C

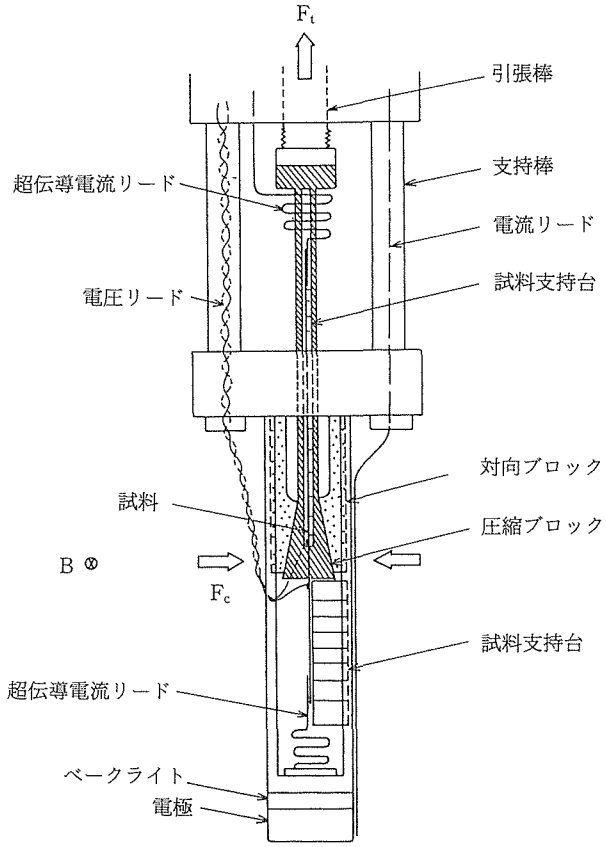


図9　横方向圧縮応力下臨界電流測定用試料ホルダーの試料取り付け部の模式図

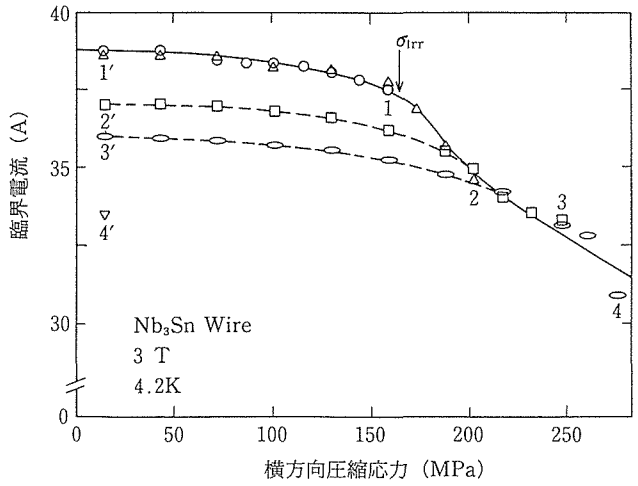


図10　3T の磁界中における Nb_3Sn 総材の臨界電流の横方向圧縮応力依存性

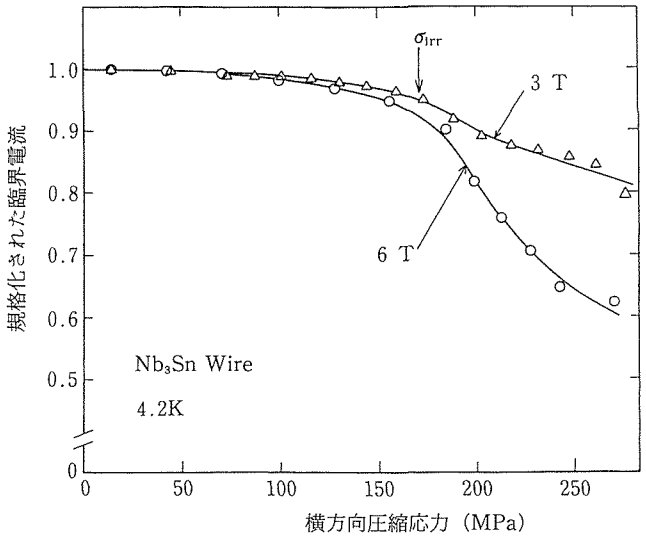


図11　3T 及び 6T の磁界中における Nb_3Sn 線材の規格化された臨界電流の横方向圧縮応力依存性

減少した(△印)。負荷応力が約160Mpa を越えると I_c は急に減少が大きくなり，また，188Mpa の応力を負荷した所(点2)で荷重を除去しても，I_c は元の値に完全には回復せず(点2′)，永久的な劣化が生じた。再び荷重を負荷した場合，I_c ―応力曲線（□印）は2点まで，最初の I_c ―応力曲線（○印）を下に平行移動したものとほぼ重なる形状を示した。点2を越えると I_c の減少は再び大きくなり，点3の所で荷重を除去すると，前よりも大きな永久的な I_c の劣化が残った。以後，I_c は荷重に対し上記と同様の挙動を繰り返しながら劣化した。

図11に3T 及び6T の磁界中における I_c の応力依存性を示す。I_c は荷重を負荷する前の値で規格化した値を示す。全測定応力域において3T よりも6T の磁界において，I_c の劣化はより大きくなった。また，3T 及び6T 共に160Mpa 近傍まで I_c は徐々に劣化し，この応力を越えると急に劣化が大きくなった。

図10及び図11の結果から Nb_3Sn 線材の I_c の横方向応力による劣化は，軸方向応力の場合と同様に2段階に進行すると考えられる。すなわち第1段階では I_c は応力に対し可逆的に劣化し，第2段階では非可逆的に劣化する。そして軸方向応力/歪の場合に非可逆応力/歪が存在したように，横方向応力の場合にも可逆領域と非可逆領域とを分ける非可逆応力（σ_{irr}）が存在する。

図12に Nb_3Al 線材について3T, 6T 及び9T の磁界中における I_c の横方向圧縮応力依存性を示す。本図では異なる磁界中での劣化率を比較するため, I_c は荷重を負荷する前の状態の値で規格化した値を示す。また，(Unloaded) と指示された■印の実験値は，それぞれの応力値まで荷重を負荷した後荷重を除去したときの9T の磁界中における規格化された I_c 値である。I_c は圧縮荷重により単調に減少した。また，700MPa の応力まで，荷重を除去すると I_c は荷重を負荷する前の状態の値に完全に回復し，700MPa を越えると I_c に永久的な劣化が生じた。このように Nb_3Al 線材においても Nb_3Sn 線材同様, 応力による I_c の劣化は2段階に分けられる。I_c が可逆的に劣化する範囲における劣化率は, 磁界が増加する程大きく, 例えば500MPa の応力では3T, 6T, 9T の磁界中での I_c は荷重を負荷する前の値のそれぞれ95%，93%，91%であった。

Nb_3Sn 及び Nb_3Al 線材ともに I_c は横方向圧縮負荷応力により最初から減少し，横方向引張り応力の場合とは異なる挙動を示す。これは，超伝導層あるいはフィラメントの径（横）方向には，マトリクス材との熱収縮係数の相違のため，4.2K，荷重を負荷する前の状態において既に圧縮歪が生じているため，あるいは少なくとも引張り歪は生じていないためと考えられる。

図13にブロンズ法 Nb_3Sn 単芯線材及び Nb チューブ法 Nb_3Al 極細多芯線材の規格化された I_c の横方向圧縮応力依存性を示す。図には比較のために，ブロンズ法 Nb_3Sn 極細多芯線材及びジェリーロール法 Nb_3Al 極細多芯線材についての文献値をプロットした[7)8)]。ブロンズ法 Nb_3Sn 線材では，非可逆応力値（σ_{irr}）は極細多芯線材，単芯線材でおおよそそれぞれ50MPa，150MPa であり，極細多芯線材の可逆領域は単芯線材に比べ小さくなっている。また I_c の応力による劣化率は，測定磁界の影響を考慮してもなお極細多芯線材の方が単芯線材よりも大きくなっている。一方 Nb_3Al 線材では, σ_{irr} はジェリーロール法線材については明らかではないが, Nb チューブ法線材では約700MPa とブロンズ法 Nb_3Sn 線材よりも著しく大きくなっている。また I_c の応力による劣化率では，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材とジェリーロール法 Nb_3Al 線材の間では大きな相違が見られる。異なる線材間の I_c の応力による劣化率を比較する場合，測定磁界よりも上部臨界磁界で規格化した磁界で比較すべきであるが，この場合 Nb チューブ法及びジェリーロール法線材の上部臨界磁界はともに約20T であるため，測定磁界を規格化された磁界と同一視することができる。12T の測定磁界中での Nb チューブ法線材の I_c の劣化率は，例えば500MPa では，図12で示した I_c の磁界依存性を12T まで外挿すると，15%程度と推定できる。一方, ジェリーロール法線材では12T の

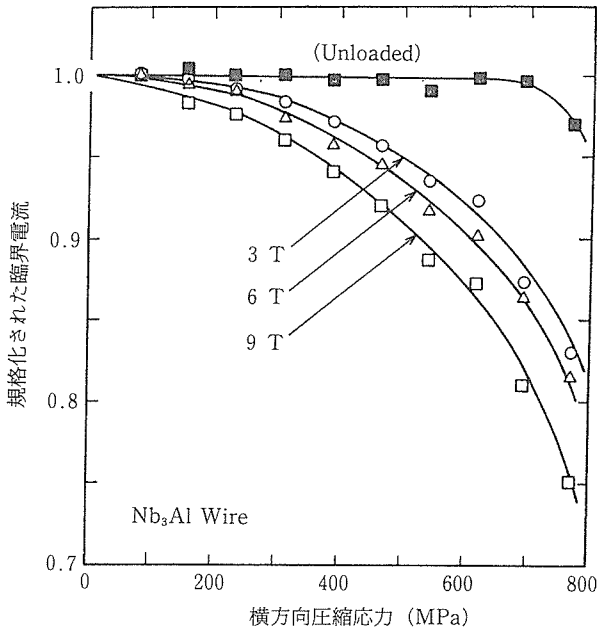


図12　3，6及び9T の磁界中における Nb_3Al 線材の規格化された臨界電流の横方向圧縮応力依存性

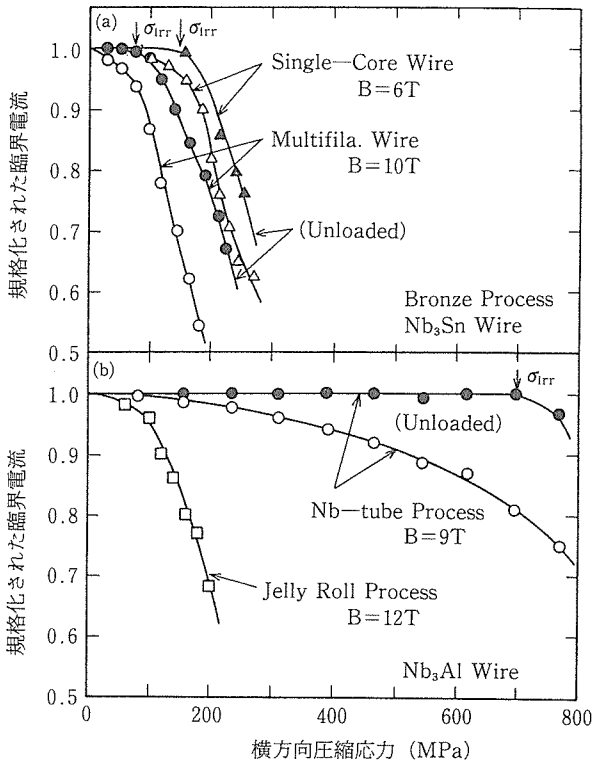


図13　種々の Nb_3Al 線材の規格化された臨界電流の横方向圧縮応力依存性

測定磁界中で15%程度の I_c の劣化を引き起こすのに要する応力は高々150MPa に過ぎない。さらに，比較した4種類の線材の中でも Nb チューブ法 Nb_3Al 線材のみが I_c の応力による劣化率が著しく小さい。以上の実験データから，I_c の横方向圧縮応力による劣化率を決定する第一の要因は，線材の σ_{irr} であると結論できる。すなわち，Nb_3Sn 線材やジェリーロール法 Nb_3Al 線材では，比較的小さな横方向圧縮応力値から I_c の劣化率の大きな非可逆領域が始まるため，可逆領域の大きな Nb チューブ法 Nb_3Al 線材に比べ，I_c の劣化率が著しく大きくなると考えられる。さらに σ_{irr} は，線材のマトリクス材が Nb チューブ法 Nb_3Al 線材，ジェリーロール法 Nb_3Al 線材，ブロンズ法 Nb_3Sn 線材でそれぞれ Nb，銅，ブロンズであり，これらの4.2K における降伏応力がそれぞれ約1000MPa，100MPa，200MPa であることを考慮すると，後で議論するようにマトリクスの中の応力の大きな領域において降伏が始まる応力にはほぼ対応していると推定できる。ブロンズ法 Nb_3Sn 線材で単芯材と極細多芯材で σ_{irr} が異なる点については，単芯材では線材の中央に大きな体積を占める硬い Nb 芯が存在することにより，Nb_3Sn 層が非可逆的な I_c の劣化を引き起こすような大きな変形を受けにくいためと考えられる。

次に非可逆応力領域における I_c の劣化は以下のように生じると考えられる。マトリクスが降伏するとその塑性変形のためのマトリクス中に埋め込まれた超伝導フィラメントは，局所的に不均一な変形を受け，局所的にフィラメントの軸方向の直線性が大きく阻害された箇所が生じる。この箇所ではフィラメントには大きな曲げ歪あるいは微小な割れが生じ，フィラメントの I_c は大きく劣化するであろう。したがって，非可逆応力領域における I_c は，フィラメントの不均一変形部分で大きく劣化した I_c により決定されると考えられる。

次に I_c の応力依存性が可逆な領域における I_c の横方向圧縮応力依存性を軸方向引張り応力依存性と比較し，横方向応力に固有の効果があるか否かを検討してみよう。そのためには横方向圧縮荷重が負荷されたときの線材内部の応力/歪状態を調べる必要がある。いま簡単にするために極細多芯線材の代わりに単体の円盤の応力状態を考える。図14に示したように半径 R の円盤に y 軸方向に両側から点荷重 P が負荷されたときの点 Q（x，y）における垂直応力 σ_x，σ_y 及びせん断応力 τ_{xy} は，弾性論によれば円盤が平面応力状態にあると仮定すると，

$$\sigma_x = -2P\sin^2\theta\cos^3\theta/\pi(R-y) - 2P\sin^2\theta_1 \cos^3\theta_1/\pi(R+y) + /\pi R \quad (5)$$

$$\sigma_y = -2P\cos^4\theta/\pi(R-y) - 2P\cos^4\theta_1/\pi(R+y) + P/\pi R \quad (6)$$

$$\tau_{xy} = -2P\sin\theta\cos^4\theta/\pi(R-y) - 2P\sin\theta_1 \cos^4\theta_1/\pi(R+y) \quad (7)$$

である。ここで θ および θ_1 は y 軸と荷重の作用点と点 Q を結ぶ線分間の角度である。点 Q における主応力 σ_1，σ_2（$|\sigma_1|>|\sigma_2|$）を

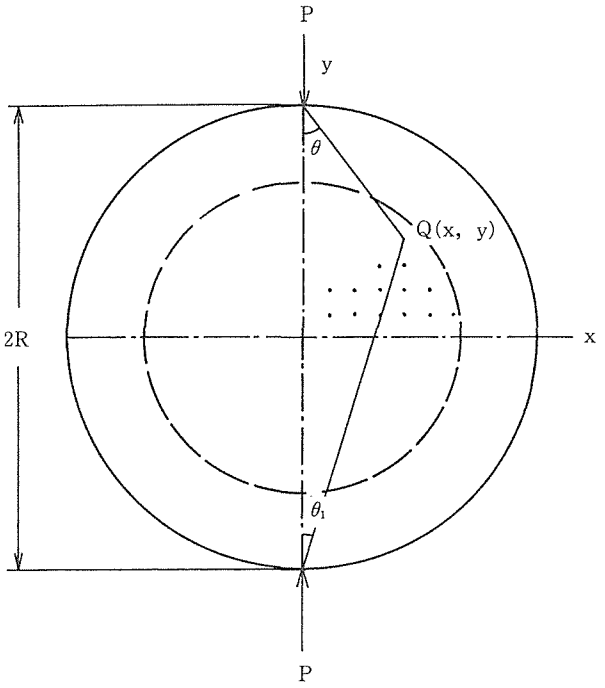


図14　点荷重 P の作用下における円板内の点 Q（x，y）と角度 θ，θ_1 との関係

$$\sigma_1 = (\sigma_x+\sigma_y)/2 - ((\sigma_x-\sigma_y)^2+4\tau_{xy}^2)^{1/2}/2 \quad (8)$$

$$\sigma_2 = (\sigma_x+\sigma_y)/2 + ((\sigma_x-\sigma_y)^2+4\tau_{xy}^2)^{1/2}/2 \quad (9)$$

により求めると，σ_1 は殆ど y 軸に平行な圧縮応力であり，一方 σ_2 は殆ど x 軸に平行な引張り応力でその大きさは小さい。そこで以後 σ_2 を無視し，σ_1 のみを考慮する。いま極細多芯線材内部においてフィラメントが存在すると仮想される円盤内の破線で囲まれた領域での応力分布状態を調べる。そのためにここでは破線で囲まれた領域を格子状に分割し，分割された格子状小領域の中心の位置（格子点）における応力で小領域に生じる応力を表わすことにする。図15は図14の円盤の破線内の領域における主応力 σ_1 の分布状態を示す。縦軸は横軸の応力レベルに相当する応力が生じている格子点の数の比を表わし，横軸の応力レベルは主応力 σ_1 の最大値と最小値の間の応力範囲を8等分してある。ここでは σ_1 の平均値を応力レベル1とした。また σ_1 の平均値及び最大値は，圧縮荷重を線材の荷重負荷方向への投影面積で除して求めた場合の応力値のそれぞれ約1.8倍，5倍になる。図15は円盤内部で応力状態が位置により大きく変化することを示している。したがって，実際の極細多芯線材においてもフィラメントに生じる応力は線材全体にわたって同じではなく，場所によって大きく変化していると考えられる。したがって，各フィラメントの I_c も位置に依存し，フィラ

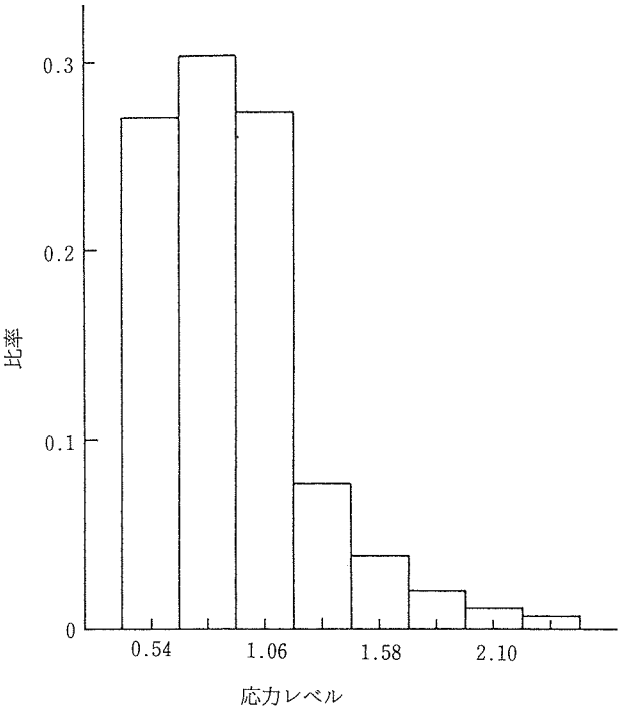


図15　点荷重Pの作用下における円板内の応力分布

メントに生じている応力の大きさによって大きく変化すると考えられる。

図17はI_cが可逆的な応力依存性を示す領域が大きいNb_3Al線材についてのI_cの圧縮応力依存性の実験値と計算値の比較を示す。計算値は図16に示したNb_3Al線材のI_cの軸方向応力依存性と図15の応力分布を基にして評価した。図16のI_cの軸方向応力依存性は，Nb_3Al線材のI_cの引張り歪依存性とNb_3Alのヤング率の値から評価した。この場合I_cの軸方向応力依存性は，引張り応力側のデータのみであるので，引張り応力側と圧縮応力側でI_cの依存性は同じであると仮定した。図17の結果は，Nb_3Alフィラメントに生じている応力の評価が粗いものであることを考慮すると，計算値と実験値はぼよい一致を示している。この結果は，Nb_3Al超伝導フィラメントのI_cの応力依存性には軸方向と横方向とで本質的な差はないことを示唆している。

以上の結果は，Nb_3Sn線材等の他のA15型超伝導線材においても基本的に成立すると考えられる。

3　変動磁界中における特性評価試験

パルス磁界あるいは交流磁界のように変動する磁界中で超伝導材料に発生するエネルギー損失を交流損失という。

交流損失は，その原因によって履歴損失と結合損失に分けられる。

履歴損失は超伝導体内部での磁束線運動の履歴により生じるもので，超伝導線の径に比例して増大する。履歴損失を減らすために，通常の超伝導線材は，数～数10μm径の細

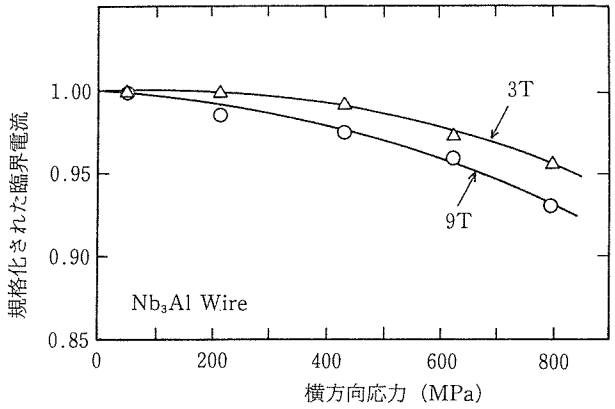


図16　Nb_3Al線材の規格化された臨界電流の軸方向応力依存性

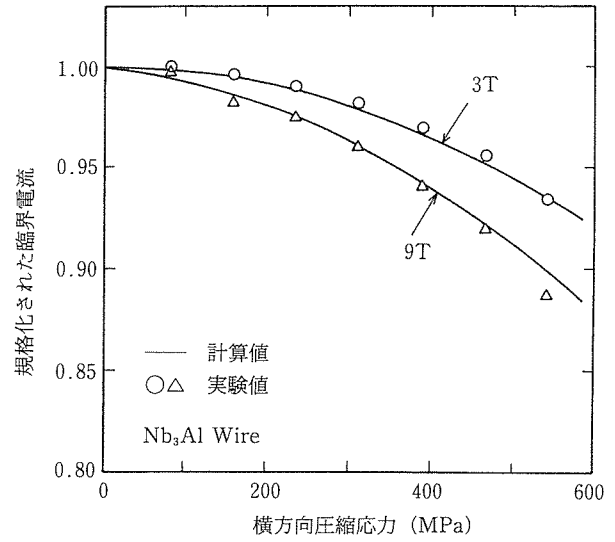


図17　Nb_3Al線材の規格化された臨界電流の横方向圧縮応力依存性の実験値と計算値の比較

い超伝導線を数多く束ね，常伝導マトリクス中に埋め込んだいわゆる極細多芯構造をとる。結合損失は常伝導マトリクスを介して超伝導芯間に流れる結合電流によるもので，極細多芯線に特有の損失である。超伝導芯間が狭く，また，マトリクスの導電率が大きい程顕著となる。

磁界の変動速度が大きいとこれらの損失は無視できない程大きくなり，液体ヘリウムの大量蒸発や超伝導マグネットの不安定性を引き起こす。トカマク型核融合炉のポロイダルマグネットでは磁界の変動幅や変動率が大きいため，これらの損失をいかに小さく抑えるかが開発上の問題となっている。

本研究ではNbチューブ法Nb_3Al線材について変動磁界下における交流損失を評価した。この線材は，0.1μm程度の極めて細いNb_3Al芯で構成されており，磁化履歴による交流損失の極めて小さい線材であることが予想される。そこで，我々はこの製法により作られたNb_3Al線材の交流帯磁率及び磁化を測定することにより，交流損失を評価し，

核融合炉用線材としての可能性を検討した。

測定に用いた線材は，Nb マトリクス中におよそ180万本の Nb_3Al 芯を含む多芯線材であり，Nb/Al−lat %，Cu−lat % Ge 複合単芯線約120本を Nb チューブに挿入し，伸線加工する工程を 3 回繰り返すことにより作製した。最終線径は0.5mm，また，Nb_3Al を生成させる熱処理は850°Cで20時間であった。測定試料として約5.5mm 長の線 5 ～20本を束ねたものを用い，磁化は試料振動型磁力計により，交流帯磁率は Hartshorn 型ブリッジにより測定した。

測定試料の 2 ($\Delta\mu_0 M$) の磁界及び温度依存性を図18に示す。2 ($\Delta\mu_0 M$) は磁界とともに減少するが，図18に矢印で示したように，例えば4.2K では，0.4，1.5，6T 付近で大きな落差がみられる。これらの磁界の特異点は，温度の上昇とともに低磁界側にシフトし，10K 以上でほぼ消失する。

臨界状態モデルによれば，磁界上昇，下降時の磁化の差 $2(\Delta\mu_0 M)$ は，線材全断面積当りの臨界電流密度 J_{co} と

$$2(\Delta\mu_0 M) = (4/3\pi)\mu_0 J_{co} d_{eff} \qquad (10)$$

の関係にある[9]。d_{eff} は等価超伝導芯径であり，本線材のように芯径が極めて小さく，芯間に物理的な接触や電磁気的結合が予想される場合は実際の芯径より大きくなる。また，d_{eff} は履歴損失と比例関係にあることから，履歴損失を代表する重要なパラメータである。

温度4.2K，磁界6T 以上において，$2(\Delta\mu_0 M)$ と J_{co} の実測値を上式に代入して求めた d_{eff} は，2 ～ 4 μm であった。この値は，Nb_3Al 芯の予想芯径（約0.1μm）に比べるとかなり大きく，Nb_3Al 芯を120本束ねた 1 次バンドルの寸法に相当する大きさである。すなわち，電磁気的に見る限り，1 本 1 本の Nb_3Al 芯は互いに分離しておらず，120本の芯束が 1 体となって振舞うことがわかる。それにしても得られた d_{eff} 値は粉末冶金法 Nb_3Al 線材（d_{eff} = 4 ～ 6 μm）[10]やジェリーロール法 Nb_3Al 線材（d_{eff} = 20μm）[32]あるいはブロンズ法 Nb_3Sn 線材等従来の化合物系超伝導線材のなかで最も小さい値であり，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材は，低交流損失線材として，ポロイダルマグネットのみならず交流用途にも使える可能性を示唆している。しかしながら，温度4.2K で磁界が6T 以下になると，d_{eff} は 5 ～20μm に増大する。これは 1 次バンドルどうしが低磁界においてさらに電磁気的に結合したことを意味し，その結果履歴損失が増大するので，実用上望ましくない。我々は低磁界における電磁気的結合の性質を明らかにするために交流帯磁率の測定を行なった。その代表的な測定結果を図19に示す。交流帯磁率は χ' 及び χ'' 成分に分けられるが，χ' 成分は超伝導相の体積と，また，χ'' 成分は交流損失と比例関係にある。図から明らかなようにこの試料は温度 T_{CA}，T_{CB}，T_{CC} 及び T_{CD} の 4 点で段階的に超伝導遷移する（図中矢印）。磁界が加わると各遷移点は，低温側にシフトするが，その傾向は T_{CA} と T_{CB} の遷移で著しい。4.2K における帯磁率の磁界依存性をみると，T_{CA}，T_{CB} 及び T_{CC} に対応する磁界（臨界磁界）は，それぞれ約0.4，1.5及び6T となり，図18における $2(\Delta\mu_0 M)$ の急変点に一致する。すなわち，4.2K における $2(\Delta\mu_0 M)$ は，磁界が0.4T 以下，0.4T～1.5T，1.5T～6T 及び6T 以上の範囲において，それぞれ遷移温度が T_{CA}，T_{CB}，T_{CC} 及び T_{CD} である超伝導相によって生じることがわかる。交流帯磁率における遷移幅，遷移高さ，さらに交流磁界の振幅，周波数依存性から，各超伝導相の同定及び超電導性の評価を行なった。その結果は以下の通りである。

(1) 鋭い遷移 T_{CA} は，線材外被の Nb チューブの超伝導遷移である。この部分は Al 汚染はなく，通常のバルク Nb の

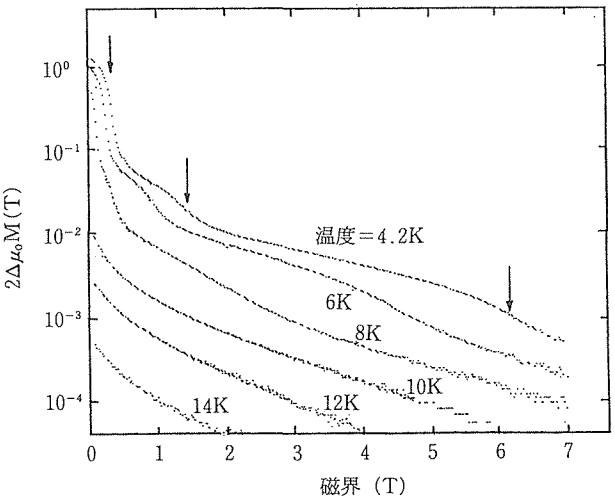


図18　Nb_3Al 線材の $2(\Delta\mu_0 M)$ の磁界及び温度依存性

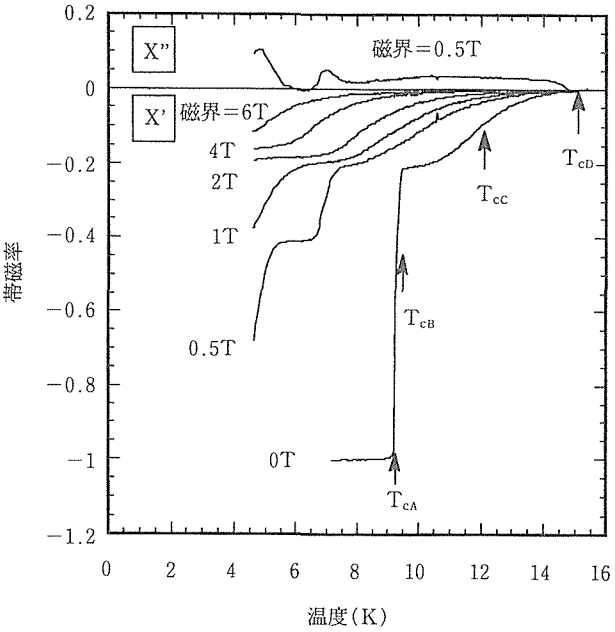


図19　Nb_3Al 線材の交流帯磁率の温度及び磁界依存性

超伝導性を示す。

(2)鋭い遷移 T_{CB}は，1次バンドルの120本束（2次バンドル）を囲むNbチューブの超伝導遷移である。この部分は熱処理時に弱いAl汚染を受けたことにより超伝導性が若干高められたと考えられる。

(3)ブロードな遷移 T_{CC}は1次バンドルを囲むNbチューブの超伝導遷移である。この部分は熱処理時に強いAl汚染を受けたこととNb_3Al相からの超伝導電子の浸出効果（近接効果）により超伝導性が高められたと考えられる。

(4)遷移のオンセット T_{CD}は，抵抗法で測定したT_cと一致し，Nb_3Al相の超伝導遷移である。

(5)結合損失の大きさの指標となる結合時定数τは約0.4 msecであり，結合損失の大きい銅マトリクスの約10msecに比べると1桁以上小さい。

以上，Nbチューブ法Nb_3Al線材の交流特性を評価した。その主な結論及び実用化のために克服すべき課題は以下の通りである。

(1)Nbチューブ法Nb_3Al線材のd_{eff}は磁界6T以上において2～4μmであった。この値は，Nb_3Snを含む化合物系超伝導線材のなかで最も小さく，低交流損失線材として，ポロイダルマグネットのみならず交流用途にも有望である。

(2)d_{eff}をさらに減らすには，複合単芯線の段階でのNb/Al構成比を変えたり，束ねる本数を減らす等の工夫が必要である。

(3)磁界が6T以下になると，d_{eff}は5～20μmに増大し，履歴損失も増える。その原因は1次バンドルや2次バンドルを囲むNbチューブの存在にある。低磁界での履歴損失を減らすには，線材の伸線加工性を損なわない範囲でNbチューブを他の金属に置き換える等，Nbの使用量を極力減らす必要がある。

(4)Cuとの複合を図り，安定性を高める必要がある。

4　中性子照射下特性評価試験

現在，核融合炉用超伝導マグネット線材としてはNbTi及びNb_3Sn線材が検討されており，中性子照射，応力，変動磁界等が重畳する核融合炉環境におけるこれらの線材の超伝導特性に関して，多くの研究が報告されている。本研究では，Nbチューブ法Nb_3Al線材について中性子照射がそのT_c及びI_cに及ぼす影響を調べ，本線材の核融合炉用超伝導マグネット線材としての実用性及びこれらの臨界特性の中性子照射による劣化機構を検討した。

測定の試料としたNbチューブ法Nb_3Al線材の仕様はTable1に示したものと同様である。中性子照射は，京都大学原子炉実験所の炉心内長期照射設備において行なった。線材試料は長さ20cmとし，これを石英管に真空封入し，更に照射用アルミニウム製キャプセル内に封入した。キャプセル内の空気は，照射中の試料温度の上昇を抑えるためヘリウムガスで置換した。照射中の試料温度は約90°Cと推定された。照射は，中性子束0.9～2.0×10^{13}n/cm^2・sec（中性子エネルギー；E>0.1MeV）で照射量1.2×10^{19}n/cm^{2}まで行なった。照射量は，以下のようにして評価した。照射用キャプセル内に中性子束モニターとして鉄線を試料とともに封入し，照射後^{54}Mnの放射能強度をGe波高分析器で測定する（しきい反応として^{54}Fe (n, p) ^{54}Mn核反応を使用した）。誘導放射能計算式において，測定した誘導放射能強度から高速中性子束を逆算した。この場合，炉心内長期照射設備における^{54}Fe(n, p)^{54}Mn核反応に対する，0.1MeV以上のエネルギーを持つ中性子のスペクトル平均断面積は，燃料側で69.5mb，黒鉛側で59.4mbであるので，計算においては照射の際の照射位置がより近い側の平均断面積の値を使用した。照射量は，（中性子束）×（照射時間）により求めた。照射した試料は誘導放射能の冷却のため約1年間室温で保管した後，T_c及びI_c特性の測定を行なった。

図20にNb_3Al線材及び比較のために同じアルミキャプセル中に封入したNb_3Sn線材のT_cの照射量依存性を示す。両線材ともT_cは照射により単調に減少し，3.9×10^{18}n/cm^{2}の照射量でNb_3Al, Nb_3Sn線材でそれぞれ照射前の値の91%，93%に劣化した。一般に，超伝導体のT_cの照射による低下率は，超伝導体の結晶構造に強く依存することが報告されている。Nb_3AlやNb_3SnのA15型化合物超伝導体では，NbTi等の合金系超伝導体に比べ，T_cは照射により大きく劣化する。A15型化合物（A_3B）超伝導体では，{100}面のA原子が3つの［100］方向に互いに直交する鎖を形成し，この鎖によって高いT_cの原因となると考えられている特異な電子構造が形作られる。したがって，A15型化合物超伝導体のT_cの照射による劣化は，主に，A原子とB原子の置換衝突や格子点からの原子のはじき出しによってA原子の鎖

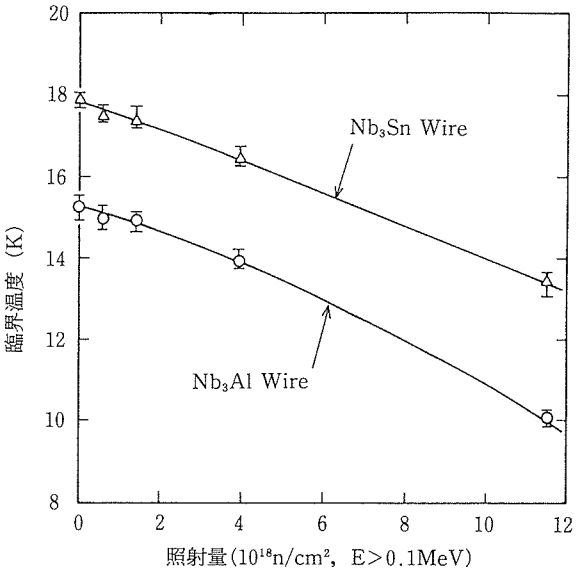


図20　Nb_3Al及びNb_3Sn線材の臨界温度の中性子照射量依存性

の原子配列が乱されるためと考えられ，照射された超伝導体の T_c と結晶の規則度との間に強い相関があることが報告されている。一方，本 Nb_3Al 線材の照射前の T_c は15.3K であり，化学量論組成の Nb_3Al 試料の T_c に比べかなり低い。文献11の結果を参照すると本線材中に生成している Nb_3Al 化合物の Al 濃度は約21at %と推定できる。Sweedler らは，このような非化学量論組成の化合物超伝導体の T_c の中性子照射依存性は，化学量論組成を持つ超伝導体試料を照射により非化学量論組成の試料の T_c の値にまで劣化させたのちの T_c の照射量依存性と同等と見なせることを報告している[11]。この考え方によると，本 Nb_3Al 線材の場合照射前の試料は，18.6K(T_{co})を示す化学量論組成の試料が既に0.33 x10^{19}n/cm^2(E>1MeV)の照射を受けたものと同等である。そこで図21では，Sweedler 等による実験結果と本実験結果を比較するために，図20に示した実験結果について，縦軸は18.6K の値から高照射量域で漸近する T_c(T^*_c)の値(Nb_3Al の場合 T^*_c=3.5K)を減じて規格化した値で，また横軸は本実験での照射量に0.33x10^{19}x4.1(E>0.1MeV)の照射量を加えた値で再プロットした。図中，黒丸は図20における非照射試料に相当する。実線は Sweedler 等により報告されている化学量論組成の Nb_3Al バルク試料についての T_c の照射量依存性である。ここで本線材のように超伝導体が他の構成材と複合されている線材の T_c の照射量依存性をバルク試料のそれと比較する妥当性について議論したい。Snead 等は，ブロンズ法 Nb_3Sn 線材についてブロンズマトリックスを除去した試料とそうでない試料の T_c の中性子照射依存性を調べ，ブロンズマトリックスを除去した試料は，除去しなかった試料に比べ，T_c の照射による劣化が小さいことを報告している。これは，Nb_3Sn とブロンズの熱収縮率の相違により Nb_3Sn 超伝導体に生じる歪が照射による効果と重畳した場合，照射単独の場合に比べて T_c の照射依存性が異なることを示している。本 Nb_3Al 線材の場合，ブロンズ法 Nb_3Sn 線材と異なり，マトリックスは純 Nb であり，T_c あるいは I_c ―歪曲線が歪の初期には水平でその後低下し，ピークを持たないことから熱収縮率の相違により Nb_3Al 超伝導体に生じている歪はかなり小さいと推定できる。したがって，本 Nb_3Al 線材の T_c の照射量依存性は，バルク試料の結果と直接比較できると考えられる。図22のように実験データを整理すると，狭い照射範囲の中に実験値が重なってしまい，Sweedler 等の結果と比較するにはもう少しデータの蓄積が必要である。また，本実験結果では Sweedler 等の結果に比べ T_c の劣化が幾分大きい傾向が見られる。本 Nb_3Al 線材の T_c の劣化挙動は，なお検討すべき点はあるものの，上記の T_c の劣化機構を考慮すれば，バルク試料とほぼ同様であるといえる。

図22に Nb_3Al 線材の6T 及び8T の磁界中における I_c の照射量依存性を示す。6T，8T の磁界中共に I_c は10^{18}n/cm^{2}の照射量を越えるまで殆ど変化せず，3.9x10^{18}n/cm^{2}の照射量で照射前の約85%に，また，1.2x10^{19}n/cm^{2}では約10%にまで減少した。核融合炉の寿命中に超伝導マグネットのコイルが受けるとされる約4x10^{18}n/cm^{2}の中性子照射量での本 Nb_3Al 線材の I_c 減少量は約15%と小さい。ただ本実験では室温照射であり，実際のマグネットの運転温度における本線材の I_c の照射による劣化挙動や室温まで温度を上昇させたときの I_c の変化については更に検討する必要があると思われる。

本 Nb_3Al 線材の I_c の照射に対する挙動を検討するために図23に本 Nb_3Al 線材，ブロンズ法[12]並びに insitu 法 Nb_3Sn 線材[13]，及び高温での拡散熱処理により作製された Nb_3Al 線材[14]について6T の磁界中における照射前の値で規格化した I_c の照射量依存性を示す。ブロンズ法 Nb_3Sn 線材あるいは高温拡散法 Nb_3Al 線材では I_c は照射により一旦増加し，

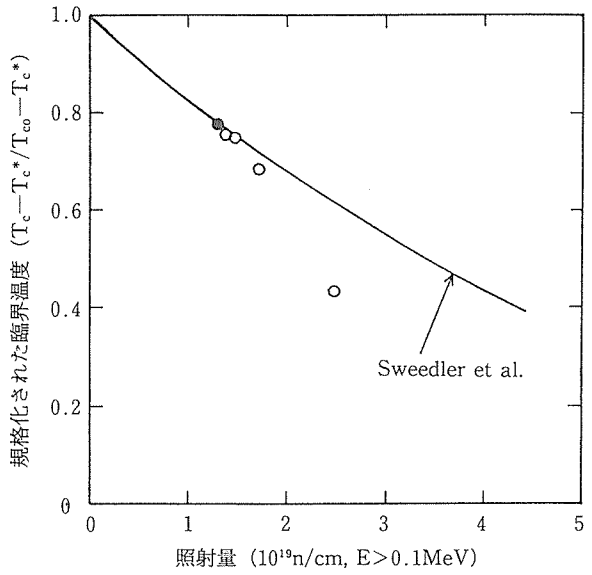


図21　Nb_3Al 線材の規格化された臨界温度の中性子照射量依存性の実験値と文献値の比較

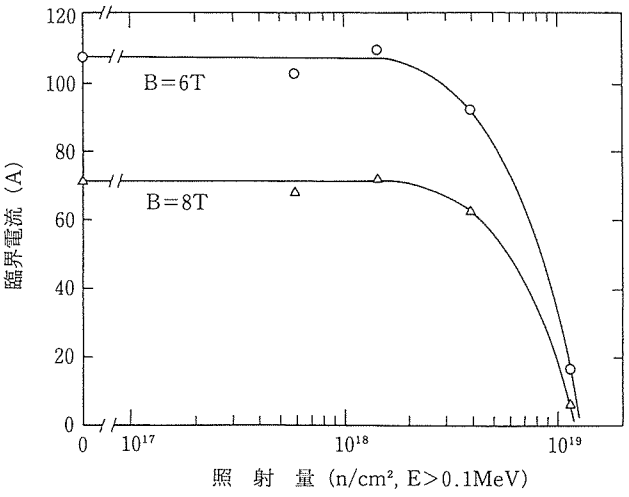


図22　Nb_3Al 線材の臨界電流の中性子照射量依存性

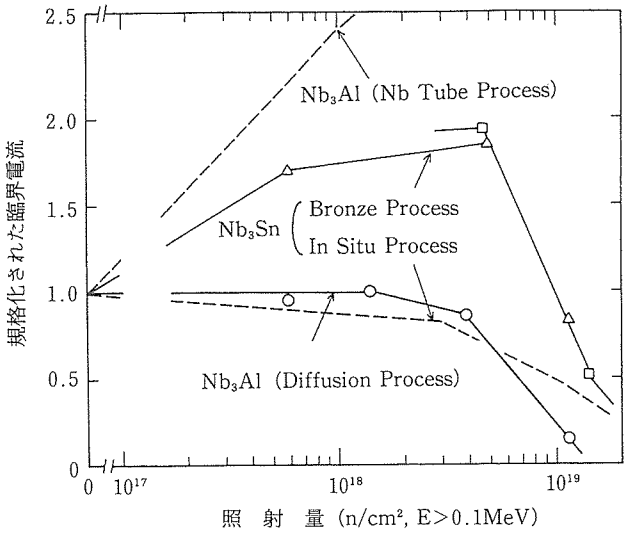


図23 種々の Nb_3Al 及び Nb_3Sn 線材の規格化された臨界電流の中性子照射量依存性

飽和を示した後減少している。I_Cが一旦増加するのは，磁束線のピン止め力が一旦増加するわけであるが，その原因はこれらの線材の場合，照射により B_{C2}が一旦増加すること及び格子欠陥の生成による磁束ピン止め中心が増加するためである。また，飽和を示した後減少するのは，T_Cの大きな低下により，B_{C2}が大きく低下するため及び増加し過ぎたピン止め中心のピン止めに対する有効性の低下のためと考えられている。一方，本 Nb_3Al 線材あるいは in situ 法 Nb_3Sn 線材では I_Cの照射による増加はみられない。この理由として，まず B_{C2}に関しては，これらの線材中の超伝導体の組成が化学量論組成からずれているため，その常電導抵抗が照射前において十分に高く，照射による T_Cの低下を補う程増加せず，その結果 B_{C2}が照射により上昇しないことが考えられる。次にピン止め中心に関しては，次のように推測できる。本 Nb_3Al 線材（及び in situ 法 Nb_3Sn 線材）の場合，おもなピン止め中心は，ブロンズ法 Nb_3Sn 線材や高温拡散法 Nb_3Al 線材の場合の結晶粒界ではなく，超伝導フィラメントとマトリックスとの境界であると考えられている。Nb_3Al 超伝導フィラメントの径は，熱処理前の Al 合金芯の大きさが約80nm と見積られるので，Al 合金芯が拡散反応によりすべて Nb_3Al に変わったとすると，約160nm と概算できる。実際には A15化合物相以外の相が生成していないことが否定できないため，この値は Nb_3Al 層の厚さの上限と考えられる。他方，図24に示したブロンズ法 Nb_3Sn 線材の結晶粒径は熱処理条件により100～150nm と推測できる[15]。したがって，照射前におけるこれらの両線材のピン止め中心密度は同程度であると見なすことができる。次に，照射により超伝導体中には種々の欠陥が生成するが，この中でピン止め中心として特に有効なのは，コヒーレンスの長さ程度（本 Nb_3Al 超伝導体では約 4 nm）の大きさを持つ欠陥であると考えられている。そこで表 3 に各照射量に対し，5keV

表 3 各中性子照射量におけるカスケード・ゾーンの濃度と平均距離

中性子照射量 (n/cm²)	5.9×10^{17}	1.4×10^{18}	3.9×10^{18}	1.2×10^{19}
濃　度	2.9×10^{-6}	7.0×10^{-6}	2.0×10^{-5}	5.8×10^{-4}
平均距離 (nm)	20	15	11	7

以上の一次ノックオン原子によって生成された cascade zone の濃度及び平均距離の計算値を示す。ここでは一次ノックオン原子のエネルギーが5keV 以上のはじき出し断面積として Nb における核分裂スペクトルの中性子線に対する文献値である5barn を使用した。表に示すように5.9×10^{17}n/cm²の照射量で生成した cascade zone の平均距離で既に6T における磁束線の格子間隔 $a_f=19.8$nm 程度であり，cascade zone は超伝導―常電導界面よりも高密度に存在する。ブロンズ法 Nb_3Sn や高温拡散法 Nb_3Al 線材ではピン止め力の増大に有効である cascade zone 等の照射により導入された欠陥が，本 Nb_3Al 線材（及び in situ 法 Nb_3Sn 線材）ではなぜピン止め力に寄与しないかは明らかではないが，一つの可能な説明として次のように考えられる。一般に，試料の臨界電流を決定するピン止め力は，試料に存在する一個一個の欠陥のピン止め力の総和ではなく，実際に得られる値はこれよりも小さい。これは磁束線が固さを持ち，そのために磁束線が同時にすべてのピン止め中心に関してピン止めに有利な位置を取ることができないためである。本線材ではこの効果が顕著に生じている可能性がある。すなわち，欠陥一個当りのピン止め力を Nb の場合で比較すると，超伝導―常伝導界面，結晶粒界，cascade zone でそれぞれ3000 N/m²（この場合は表面），100N/m²，3×10^{-16}N である。このように超伝導―常電導界面のピン止め力は他の欠陥よりも桁外れに大きい。そのため，磁束線間の弾性的相互作用により界面近傍にある磁束線では cascade zone の弱いピン止め力に対し，ピン止めに有効な磁束線配置を取ることが妨げられ，ピン止め力が上昇しないと考えられる。

以上の結果から，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材は，核融合炉用超伝導マグネット線材として優れた特性を有すると認められる。

5 結　言

本研究では，核融合炉で超伝導線材が曝される環境（応力，変動磁界，中性子照射）において，主に，Nb チューブ法により作製された Nb_3Al 線材の特性評価を行なった。その結果，

(1) 軸方向応力下での特性評価に関して，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材について臨界電流特性を調べ，臨界電流の歪依存性は，Al 合金芯材の組成にはあまり依存しないが，線材の微細組織や線材構成とは密接に関連している。すなわ

ち，線材の構成によっては本 Nb_3Al 線材も $I_c-\varepsilon$ 曲線にピークを持つ。また，臨界電流は1％を越える大きな可逆歪範囲を示し，歪による臨界電流の減少率は Nb_3Sn 線材より小さい。

(2) 横方向圧縮応力下における特性評価に関して，臨界温度の劣化率は，軸方向応力下での劣化率とほぼ等しい。臨界電流は横方向圧縮応力により単調に劣化し，劣化率は磁界が大きくなる程大きくなる。臨界電流の横方向圧縮応力による劣化は，最初可逆的であるが，ある応力値を越えると劣化は非可逆的になる。可逆領域における臨界電流の劣化率は比較的小さく，非可逆領域における臨界電流の劣化率は大きい。したがって，可逆領域の大小が，線材の臨界電流の劣化率の大小を決定する。可逆領域における臨界電流の横方向応力と軸方向応力感受性には本質的な相違はなく，線材の臨界電流の劣化率の見かけ上の差は，フィラメントに生じる応力の大きさに分布があることを考慮することにより説明できる。非可逆領域が始まる応力の値は超伝導フィラメントが埋め込まれている線材のマトリクス材の降伏強度に大きく依存する。

(3) 変動磁界下での交流損失特性評価に関して，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材の磁化及び交流帯磁率の測定を行った。履歴損失の指標である等価超伝導芯径 d_{eff} は磁界 6 T 以上の高磁界において 2 ～ 4 μm であり，Nb_3Sn を含む化合物系超伝導線材のなかで最も小さく，低交流損失線材として有望であること，d_{eff} は6T 以下の低磁界で増大するがその原因は 1 次バンドルや 2 次バンドルを囲む Nb チューブの存在にあることを明らかにした。また，実用化への課題として Nb の使用量を極力減らすことによる低磁界での履歴損失の低減，Nb/Al 構成比や 1 次バンドル径の改善による高磁界での履歴損失の低減，Cu との複合を図り，安定性を高める必要性などを指摘した。

(4) 中性子照射下における特性評価に関して，Nb チューブ法 Nb_3Al 線材について臨界温度及び臨界電流の照射量依存性を調べた。臨界温度は，照射により単調に減少し，その照射量依存性は，Nb_3Al バルク試料について報告されている結果とほぼ同様である。臨界電流は 1.4×10^{18} n/cm^2 の照射量までほとんど変化せず，これ以上の照射量で急速に劣化する。この臨界電流の照射量依存性は，ブロンズ法 Nb_3Sn 線材とは異なり，in situ 法 Nb_3Sn 線材と同様であり，超伝導フィラメント径が極めて小さいことに起因する。

(5) この他，新超伝導材料として実用化が期待されている，銀シース法による BiSrCaCuO テープ材について $I_c-\varepsilon$ 特性を測定した。$I_c-\varepsilon$ 特性は可逆歪領域と非可逆歪領域に分けることができ，可逆歪領域においては臨界電流は歪により変化しない。非可逆歪値は線材の構成や微細組織に大きく依存する。

参 考 文 献

1) Thieme, C., Pourrahimi, S., Schwartz, B. and Foner, S.: IEEE Trans. Mag., 21(1985), 756.
2) Bruzzese, R., Sacchetti, N., Spadoni, M., Barani, G., Donati, G. and Ceresara, C.: IEEE Trans. Mag., 23(1987), 653.
3) Inoue, K., Iijima, Y. and Takeuchi, T.: Appl. Phys. Letters, 52(1988), 1724.
4) Takeuchi, T., Iijima, Y., Kosuge, M., Kuroda, T., Yuyama, M. and Inoue, K.: IEEE Trans. Mag., 25(1989), 2068.
5) Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y., Hasegawa, A Kiyoshi, T. and Inoue, K.: IEEE Trans. Mag., 27(1991), 2045.
6) 黒田恒生，和田　仁：日本金属学会誌，55 (1991)，344.
7) Ekin, J., Bray, S., Danielson, P., Smathers, D., Sabatini, R. and Suenaga, M.: Proc. 6th Japan-US Workshop on High-Field Superconducting Mater., eds. Tachikawa, K., et al., (1989), 50.
8) Zeritis, D., Iwasa, Y., Ando, T., Takahashi, Y., Nishi, M., Nakajima, H. and Shimamoto, S.: IEEE Trans. Mag., 27(1991), 1829.
9) Shen, S.: Filamentary A 15 Superconductors, Plenum Press, New York, (1980), 309.
10) Zaleski, A., Orlando, T., Zieba, A., Schwartz, B and Foner, S., J. Appl. Phys.: 56(1984), 3278.
11) Sweedler, A. and Cox, D.: Phys. Rev., 12B(1975) 147.
12) Katagiri, K., Saito, K., Okada, T., Kodaka, H. and Yoshida, H.: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl., 26(1987), 1521.
13) Okada, T., Fukumoto, M., Katagiri, K., Saito, K. Kodaka, H. and Yoshida, H.: J. Appl. phys., 63(1988), 4580.
14) Bauer, H, Sauer, E. J. and Schweitzer, D. G.: J. Low. Temp. Phys., 19(1975), 189.
15) Schauer, W., Schelb, W.: IEEE Trans. Mag., 17(1981), 374.

研 究 発 表

（口　頭）

1) Nb_3Sn 線材の臨界電流特性に及ぼす横方向圧縮応力効果，黒田恒生，和田仁，湯山道也，伊藤喜久男，第41回低温工学・超電導学会，1989．5．
2) Nb_3Al 超極細多芯線の磁化特性，伊藤喜久男，小菅通雄，湯山道也，竹山孝夫，黒田恒生，和田　仁，第41回低温工学・超電導学会，1989．5．
3) Strain Effects and Pinning Mechanism in Nb_3Al Multifilamentary Superconductors, Kuroda, T., Yuyama, M., Itoh, K. and Wada, H., 11th Int. Conf. Magnet Technol., Tsukuba, 1989.8.
4) Magnetization of Composite-Diffusion Processed Nb_3Al Superconductors Containing Ultra-Fine Filaments, Itoh. K., Yuyama, M., Kuroda, T., Takeuchi, T., Kosuge, M.

and Wada, H., 11th Int. Conf. Magnet Technol., Tsukuba, 1989. 8.

5）Ag シース Bi 系酸化物超電導線材の応力・歪効果，黒田恒生，湯山道也，和田仁，関根久，前田弘，第42回低温工学・超電導学会，1989.12.

6）Ag シース Bi 系酸化物超電導テープ材の臨界電流の歪特性，黒田恒生，関根久，和田仁，湯山道也，伊藤喜久男，前田弘，日本金属学会，1990. 4 .

7）Strain Effects in Oxide Superconductors, Wada, H Kuroda, T., Sekine, H., Yuyama, M. and Itoh, K., Int. Cryog. Mater. Conf. Topical Meeting, FRG, 1990. 5.

8）Nb_3Al 超極細多芯線の磁界中 T_c 測定，伊藤喜久男，湯山道也，黒田恒生，和田仁，第43回低温工学・超電導学会，1990. 5 .

9）Ag シース Bi 系酸化物超電導線材の応力・歪効果（第 2 報）黒田恒生，関根久，和田仁，湯山道也，伊藤喜久男，前田弘，第43回低温工学・超電導学会，1990. 5 .

10）Nb_3Al 超極細多芯線の磁化特性(II)，伊藤喜久男，湯山道也，黒田恒生，和田仁，第44回低温工学・超電導学会，1990. 11.

11）Nb_3Sn 線材の臨界温度及び上部臨界磁界の歪依存性，黒田恒生，伊藤喜久男，湯山道也，和田仁，日本金属学会，1991. 4 .

12）Nb_3Sn 線材の臨界温度および上部臨界磁界の歪依存性，黒田恒生，伊藤喜久男，湯山道也，和田仁，第45回低温工学・超電導学会，1991. 5 .

13）AC Susceptivility and Magnetization of Nb-Tube Processed Nb_3Al Composite Wires, Itoh, K., Tuyama, M., Kuroda, T. and Wada, H., Int. Cryog. Mater. Conf., Huntsville, USA, 1991.6.

14）Effects of Strain on Critical Currents in Ag-Sheathed BiSrCaCuO Tapes, Kuroda, T., Yuyama, M., Itoh, K. and Wada, H., Int. Cryog. Mater. Conf., Huntsville, USA, 1991.6.

15）Nb_3Al 線材の横方向圧縮応力効果，黒田恒生，伊藤喜久男，湯山道也，和田仁，S. Bray, J. Ekin,第46回低温工学・超電導学会，1991.11.

16）Nb_3Al 極細多芯線の照射/歪効果，片桐一宗，妹尾和威，西浦徹也，岡田東一，黒田恒生，湯山道也，和田仁，井上廉，小高久男，宮田清美，第46回低温工学・超電導学会，1991. 11.

17）Critical-Current Degradation in Nb_3Al Wires Dueto Axial and Tranverse Stresses, Kuroda, T., Wada, H., Bray, S. and Ekin, J.,第 3 回国際土岐会議，土岐，1991.12.

（誌　上）

1）Strain Effect on Superconducting Properties in Nb_3Al Multifilamentary Wires, Kuroda, T., Wada, H., Yuyama, M. and Inoue, K., J. Appl. Phys., 65(1989),4445.

2）Effects of Transverse Compressive Stress of the Critical Temperature on Nb_3Sn Wires, Kuroda, T., Yuyama, M. and Wada, H., J. Mater. Sci. Letters, 8(1989), 1378.

3）Strain Effects in Nb_3Al Multifilamentary Super-conductors, Wada, H., Kuroda, T., Yuyama, M. and Itoh, K., Proc. 6th US-Japan Workshop on High-Field Superconducting Mater., (1989), 53.

4）Effects of Additive Elements on Continuous Ultra-Fine Nb_3Al MF Superconductor, Takeuchi, T., Iijima, Y., Kosuge, M., Kuroda, T., Yuyama, M. and Inoue, K., IEEE Trans. Mag., 25(1989), 2068.

5）Strain Effects and Pinning Mechanism in Nb_3Al Multifilamentary Superconductors, Kuroda, T., Yuyama, M., Itoh, K. and Wada, H., Proc. 11th Int. Conf. Magnet Technol., Tsukuba, Ed. Sekiguchi, T. and Shimamoto, S., Elsevier Sci. Publishers LTD, (1990), 956.

6）Magnetization of Composite-Diffusion Processed Nb_3Al Superconductors Contatining Ultra-Fine Filaments, Itoh, K., Yuyama, M., Kuroda, T., Takeuchi, T., Kosuge, M. and Wada, H., Proc. 11th Int. Conf. Magnet Technol., Tsukuba, Ed. Sekiguchi, T. and Shimamoto, S., Elsevier Sci. Publishers LTD, (1990), 962.

7）Strain Effects in Oxide Superconductors, Wada, H Kuroda, T., Sekine, H., Yuyama, M. and Itoh, K., Proc. ICMC Topical Meeting, (1990), 1011.

8）Nb_3Al 極細多芯線の超伝導特性に及ぼす応力歪効果，黒田恒生，和田仁，日本金属学会誌，55 (1991)，344.

9）Fabrication, Current Density and Strain Dependence of Sintered, Ag-Sheathed Bi-Ca-Cu-O(2212) Single Filament and Multifilamentary Tape Superconductors, Schwartz, J., Sekine, H., Asano, T., Kuroda, T., Inoue, K. and Maeda, H., IEEE Trans. Mag., 27(1991), 1247.

10）Comparison of Bi-System 2223 and 2212 Thick Superconducting Tape, Sekine, H., Schwartz, J., Kuroda, T., Inoue, K., Maeda, H., Numata, K. and Yamamoto, H., J. Appl, Phys., 70(1991), 1596.

11）Development of Nb Tube Processed Nb_3Al Multifilamentary Superconductor, Takeuchi, T., Kuroda T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Matsumoto, H. and Inoue, K., J. Fusion Energy, 11(1992), 7.

12）AC Susceptivility and Magnetization of Nb-Tube Processed Nb_3Al Composite Wires, Itoh, K., Yuyama, M., Kuroda, T. and Wada, H., Advan. Cryog. Eng. (Mater.), 38(1992), 805.

13）Effects of Strain on Critical Currents in Ag-Sheathed BiSrCaCuO Tapes, Kuroda, T., Yuyama, M. Itoh, K. and Wada, H., Advan. Cryog. Eng. (Mater), 38(1992), 1045.

14）Development of Nb Tube Processed Nb_3Al Multifilamentary Superconductors, Takeuchi, T., Kuroda, T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Matsumoto, F. and Inoue, K., J. Fusion Energy, 11(1992), 7.

15）Critical-Current Degradation in Nb_3Al Wires Due to Axial and Tranverse Stress, Kuroda, T., Wada, H., Bray, S. and Ekin, J., Fusion Eng. & Design, 20(1993), 271.

16）ブロンズ法 Nb_3Sn 線材の臨界温度の軸方向及び横方向応力/歪依存性，黒田恒生，和田仁，低温工学，28(1993)，274.

17) Nb_3Sn および Nb_3Al 線材の臨界電流特性に及ぼす横方向圧縮応力効果，黒田恒生，和田仁，低温工学，28(1993)，439.

強い電子相関を持つ低次元導体の極低温強磁場下での磁気特性に関する研究

ステーション研究
強磁場ステーション
宇治進也，清水　禎，青木晴善
平成５年度

要　約

強い電子相関を持つ低次元導体の基底状態をしらべるための方法の１つとして，高感度の磁気測定法を改良，発展させた。これにより，従来のピックアップコイル法と比較して，より簡便に高感度で磁化の量子振動を観測することが可能となった。また，有機伝導体$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$に注目し，この系の磁化の量子振動を初めて観測することに成功した。量子振動の磁場方位依存性の精密測定より，１次元フェルミ面と３次元のフェルミ面が存在することを明らかにした。また，伝導電子が自由電子より３倍以上重い有効質量を持つことを見い出し，これがDMe-DCNQI分子の$p\pi$軌道とCu原子の3d軌道の混成の効果であることをつきとめた。

１　緒　言

現在注目されている高温超伝導酸化物，有機伝導体などは，強い伝導電子間相互作用と電子状態の低次元性がその大きな特徴となっており，このような系での基底状態の解明は個体物理の主要なテーマの１つとなっている。

1970年代に，通常の金属並みの高い電気伝導度をもつ有機物がはじめて合成されて以来，実に多くの種類の有機導体が合成されてきた。有機導体の最も大きな特徴は，その電子状態の低次元性と良質の試料の合成が可能であることと言える。高い伝導の担い手である有機分子が１次元的，または２次元的に配列しているために，その電子状態も１次元的，または２次元的な特徴をもっている。これは，電気伝導がある方向に対して，またはある面内で非常に高くなっているということである。結晶中の不純物や格子欠陥が少ないので(残留抵抗比が1000を超える)，物質本来の性質が顕著にでやすい。そのため，低次元電子状態に起因する，低次元系特有の興味深い性質がいろいろと発見されてきている[1]。

本研究では特異な金属―絶縁体―金属転移をしめす有機導体$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$に注目し，極低温強磁場下での磁化測定を通してその電子状態をさぐり，フェルミ面を決定することを目的とする。

２　$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$の特徴

２．１　結晶構造

この物質は正方晶でDMe-DCNQI分子が結晶のｃ軸方向に１次元的に積み重なった構造をもっている(図１)。このDMe-DCNQI分子の末端のＮ原子に，Cuイオンが配位しており，DMe-DCNQI分子どうしを繋ぎとめている。Cuイオンのみをみると，ダイアモンド構造に近い構造をなしている。ｃ軸方向の高い電気伝導度は，このDMe-DCNQI分子の$p\pi$軌道がｃ軸方向につながっているためであり，この$p\pi$軌道によってつくられる１次元的なフェルミ面が存在すると考えられている。またCuイオンに目を向けてみると，その平均価数が$+1.3$ $(Cu+1.3)$と中途半端な値になっていることがわかっている。これは，DMe-DCNQI分子の$p\pi$

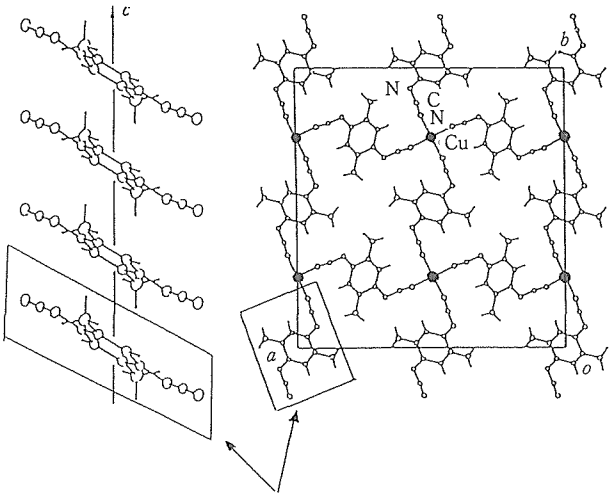


図１　$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$の結晶構造（正方晶）
(a)　DMe-DCNQI分子がｃ軸方向に配列している様子
(b)　結晶のab面への投影図

軌道とCuイオンの3d軌道が混成しているために，Cu上の3d電子が自由にこの物質中で動き回っていることを意味している。Cuイオンは3次元的な配置をしているため，この3d軌道に基づく3資源的なフェルミ面も存在している可能性が指摘されてきた。

2．2　相　　図

この物質の最大の特徴は，DMe-DCNQI分子の水素原子を重水素に置換すると，劇的な“金属―絶縁体―金属”転移を起こすということであろう[2,3]。この重水素化の効果は，水素と重水素のイオン半径のわずかな違いによる化学的圧力の効果として説明されており，図2に示すような相図が与えられている[4]。

この時の金属―絶縁体―金属転移は非常に劇的なもので，抵抗が7桁以上も変化する。絶縁体領域ではフェルミ面が完全に消失していると考えてよい。また絶縁体領域ではCuイオンは2価と1価が1：2の存在比で静的な秩序をなしている。8K以下の低温高圧領域ではCuスピンは反強磁性状態になる。

金属状態から絶縁状態への転移は，DMe-DCNQI分子の$p\pi$軌道で形成されている1次元的フェルミ面が，ネストしてしまうことで説明がつきそうである。しかし，転移にともなうCu価数状態の変化や，引き続いて起こる絶縁体―金属転移はどのようなメカニズムによるものなのか，重水素化はこの物質の電子状態のどんなパラメーターを変えているか，よくわかっていない。

この系の特徴的な振る舞いや相図を理解するためには，まずこの物質がどんなフェルミ面をもっているかを知ることが重要となってくる。金属を特徴づけているさまざまな物性は，フェルミ面近傍のごく一部の電子の性質で決まっているため，フェルミ面の大きさや形状を決めることが，その物性の本質を解明する重要な手がかりとなるからである。

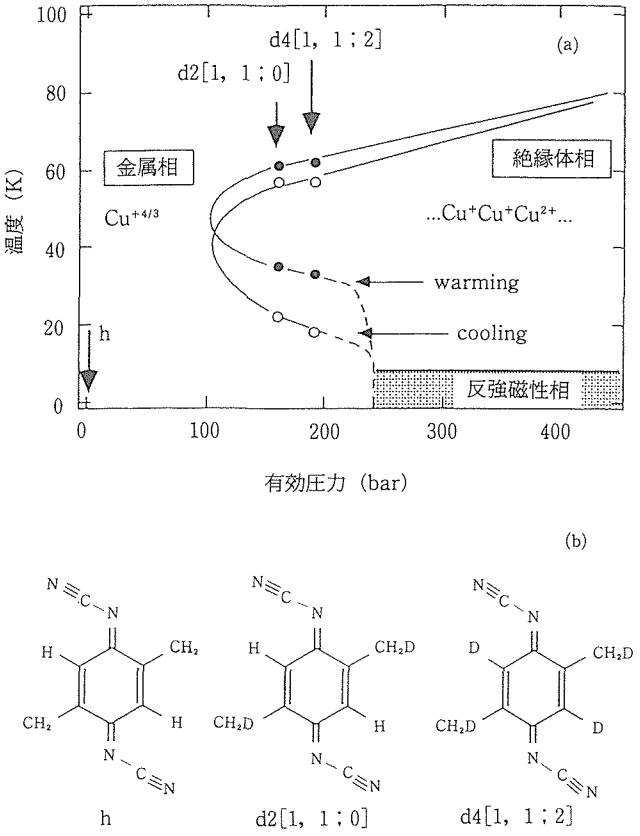


図2　(a)　$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$の温度―圧力相図。圧力の上昇とともに，金属―絶縁体転移を示すようになる。重水素化の効果は化学的圧力として説明される。
(b)　非重水素化DMe-DCNQI分子（h）および重水素化DMe-DCNQI分子（d2，d4）の化学構造式。

3　実験方法

フェルミ面を調べるもっとも良い方法の1つは，ド・ハースーファン・アルフェン（dHvA）効果を測定することである。一般にdHvA効果を検出するためには，ピックアップコイルを用いて，試料の交流磁化を測定する方法（ピックアップコイル法）と，磁場中での試料に働くトルクを測定する方法とに大別できる。とくにトルクを測定する方法としては，Brooksにより考察された方法（Brooks法）があり，この方法は簡便でしかも高感度で測定できるという点ですぐれている。本研究ではピックアップコイル法と改良されたBrooks法を併用し，$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$のdHvA効果を測定した。

測定に用いたBrooks法の測定装置の概略を図3に示す。試料は銅箔の上にグリースで固定してあり，金線で試料台の上に吊されている。磁場中で，試料にトルクが働くと，試料は傾き，その傾きに応じて試料台に張り付けられているもう一枚の銅箔との位置関係が変化する。この変化は2枚の銅箔の間のキャパシタンスCに変化をもたらす。このCの変化を高感度のキャパシタンスブリッジで測定する。試料は磁場中で回転できるようになっている。また，磁場の方位を変化させて測定が行われるように，試料台は回転できるようになっている。

従来は，試料を直接金線で試料台の上に吊るす方法がとられていたが，この方法では試料の断面の大きさで感度が左右されてしまうこと，さらに試料との電気的接触が必要とされることなどの制約があった。しかし，試料を銅箔の上にのせることで，この制約を受けずに測定できることになる。また試料を吊す金線の太さや長さを変えることで，測定感度を調整できる。磁化の量子振動を反映して，Cが磁場の関数として振動するときの銅箔間の位置の変化はせいぜい1％程度のものであり，Cの変化量と実際のトルクの大きさとの間には線形性が保たれると考えてよい。

3．2　測定試料

測定に用いた試料は非重水素化$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$単結晶（h体）と，2つの重水素化試料である。重水素化試料は

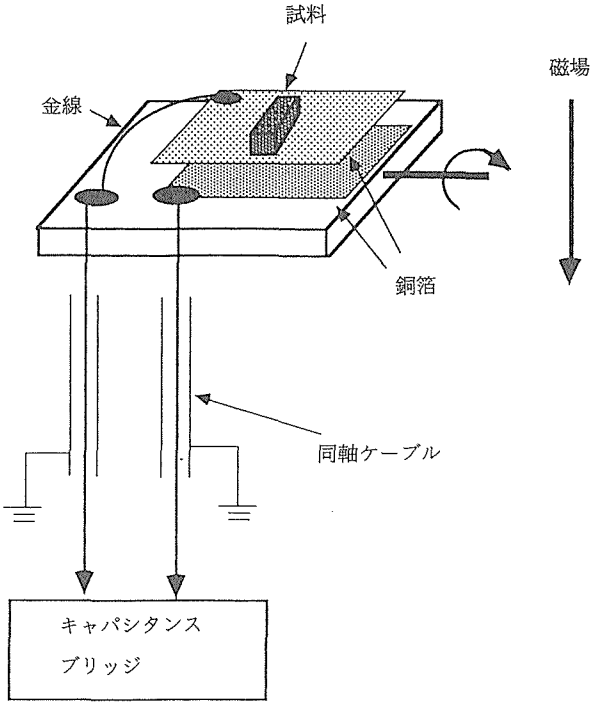


図3　改良されたBrooks法の概略図

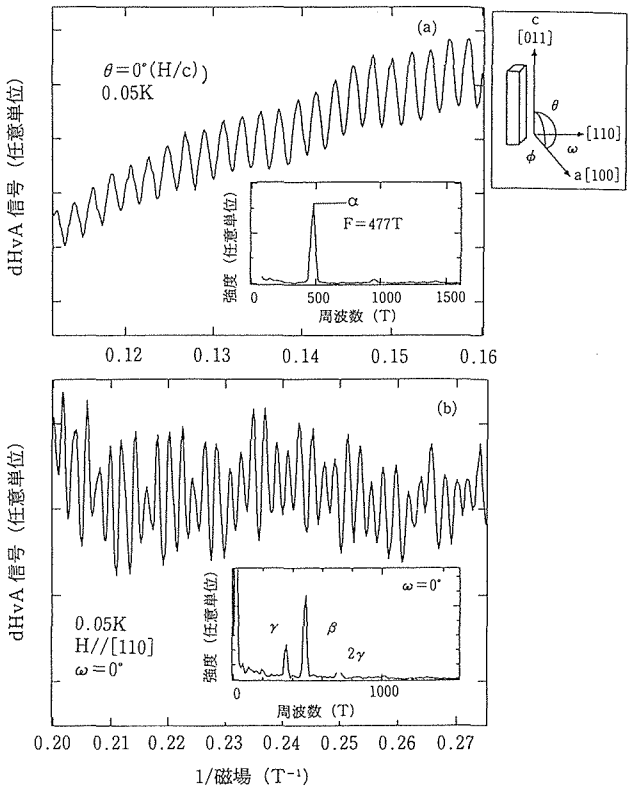


図4　0.05Kで磁場をかけたときのh体のdHvA振動。この振動はピックアップコイルコイル法で測定されている。挿入図にはそのフーリエスペクトルを示した。

DMe-DCNQI分子の2つのまたは4つの水素原子が重水素に置換されている(それぞれをd2体，d4体と示す)。化学構造式は図2(d)に示した。h体は室温から極低温領域まで金属状態のままで，電気抵抗は室温から単調に減少する。それに対して，d2，d4体は温度を下げるに従い55K付近で，金属状態から絶縁体状態に転移し，20K付近でまた金属状態にもどる。dHvA測定はそれぞれの試料の1K以下の極低温領域（金属領域）で行われた。測定に用いた単結晶は針状で，針の方向がc軸，その垂直方向がa軸である。

4　実験および考察

4．1　dHvA振動

4．1．1　ピックアップコイル法による測定

図4には，非重水素化$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$単結晶(h体)に磁場をかけたときの，0.05KでのdH_vA振動を磁場の逆数に対してプロットした。測定はピックアップコイル法で行われた。図4を見ると，磁化が明瞭に振動している様子がわかる。この振動のフーリエスペクトルは挿入図に示してある。磁場の方位がc軸のとき観測される振動を，α振動とよぶことにする。フーリエスペクトルから，dHvA振動が477Tの振動数をもつことがわかる。この振動数はブリルアンゾーンの27%に対応しており，フェルミ面が，磁場と垂直な面（ab面）でこの大きさに相当する極値断面をもつことを示している。c軸はDMe-DCNQI分子が積み重なっている方向で(図1)，この方向がもっとも伝導度が高い。磁場をc軸方向にかけたとき，dHvA振動が観測できるという事実は，c軸に垂直な面で伝導電子が自由に動き回れる（サイクロトロン運動をしている）ことを示しているので，この系が3次元的フェルミ面を持つことが十分予想できる。磁場が［110］方向にあるときには，2つの振動成分β，γが観測できる。

これに対して，磁場がab面内にあるときには多くの振動成分が観測できる。この時に観測できるdHvA振動の例を図5に示す。磁化が非常に短い周期で振動している様子がわかる。観測される振動成分εシリーズは4000T以上の非常に高周波数をもつ。

4．1．2　Brooks法による測定

図6には改良されたBrooks法で観測されたdHvA振動とそのフーリエスペクトルを示す。磁場は［110］方向である。図4(b)と比較して，磁化の振動のS/Nは同程度で振動が観測されていることがわかる。図6の結果で，高調波成分がより明瞭に見られるのは，測定磁場が高いためと思われる。さらに高振動成分εシリーズでは，Brooks法で観測されたdHvA振動の方がより高いS/Nをもつことがわかった。この事実から，改良されたBrooks法により，針状の単結晶でも感度良く磁化の量子振動を観測できることが明らかとなった。重水素化試料の測定はすべてをBrooks法を用いて行われた。

4．2　dHvA振動数の磁場方位依存性

dHvA振動数のなかで，低い振動成分であるα，β，γ，

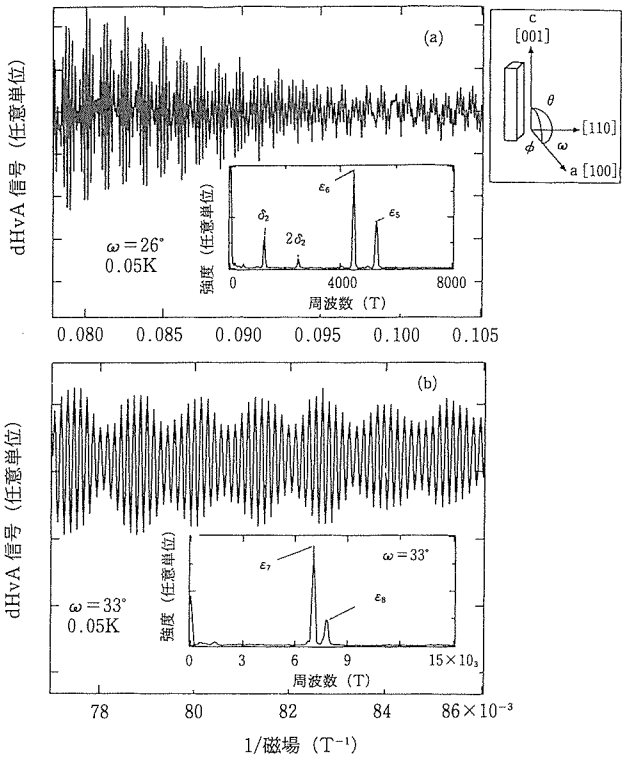


図5　0.05K で磁場をかけたときのｈ体の dHvA 振動。この振動はピックアップコイルコイル法で測定されている。挿入図にはそのフーリエスペクトルを示した。

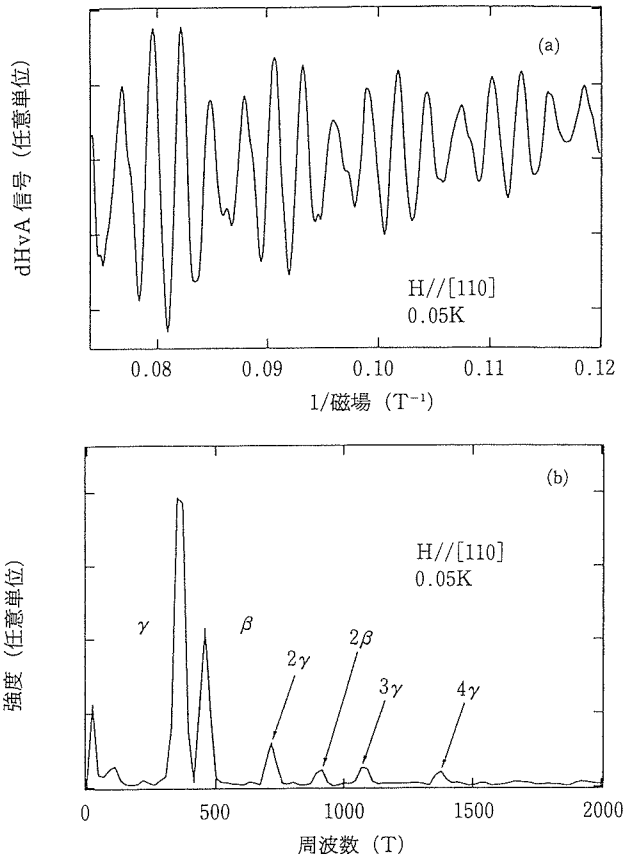


図6　0.05K で磁場をかけたときのｈ体の dHvA 振動。この振動は Brooks 法で測定されている。挿入図にはそのフーリエスペクトルを示した。

$\delta_1-\delta_4$を，磁場の方位にたいしてプロットした結果が図7である。[001] 方向から [100] 方向または [110] 方向に磁場を傾けていくと，α の振動数は大きくなっていくが，30度付近で振動は見えなくなってしまう。この事実は，磁場を傾けていくと，極値断面積は大きくなるが，30度付近で α 振動に対応するフェルミ面の断面が，ついに極値を持たなくなってしまうことを意味している。さらに磁場を[110]方向に傾けていくと，新しい振動 β が観測されるようになり（フェルミ面の異なる部分で極値断面が現われることに対応する），つぎに γ が見えはじめる。[110]方向から[100]方向では，さらに複雑な振動が観測される。ｈ体，d2体，d4体で，観測される振動数はほとんど一致していることがわかる。

高い振動成分の磁場方位依存性は図8に示した。ε シリーズは α，β，γ，$\delta_1-\delta_4$ と比較して，相対的に限られた角度範囲でしか観測されないことがわかる。また ε シリーズについてもｈ体，d2体，d4体で，観測される振動数はほとんど一致していることがわかる。以上のことはｈ体，d2体，d4体でフェルミ面はまったく同じ形，同じ大きさであることを示している。d2体，d4体はｈ体と異なり，金属―絶縁体―金属転移を示すにもかかわらず，同じフェルミ面を持っているということは驚くべきことである。

４．３　バンド計算との比較

フェルミ面の構造の情報を得るために，強結合近似を用いてこの系のバンド計算がおこなわれた。それによると，この系は大きく分けて，１次元的フェルミ面と３次元的フェルミ面の２種類のフェルミ面を持つことが予測されている。そのうちの３次元的フェルミ面は，図９に示したような形になっている。

図９は，１つのブリルアンゾーンを次々に並べて，その３次元的フェルミ面を描いたものになっている。図中で，いくつも見られる穴の周囲の状態が，電子で占められている。１次元的フェルミ面（平面状）はこの３次元的フェルミ面の上下に２枚ずつ位置しており，そのうちの１枚は点Ｐでこの３次元的フェルミ面と接している。したがって，磁場が ab 面内にあるときには，このＰを通って，１次元的フェルミ面と３次元的フェルミ面にまたがる様なサイクロトロン運動が可能となる。

磁場が [001] 方向にある場合には，α の振動数はブリルアンゾーン中のフェルミ面に囲まれている穴の面積に相当している。この穴の周囲をサイクロトロン運動している電子が，α 振動を引き起こしているのである。この場合には，

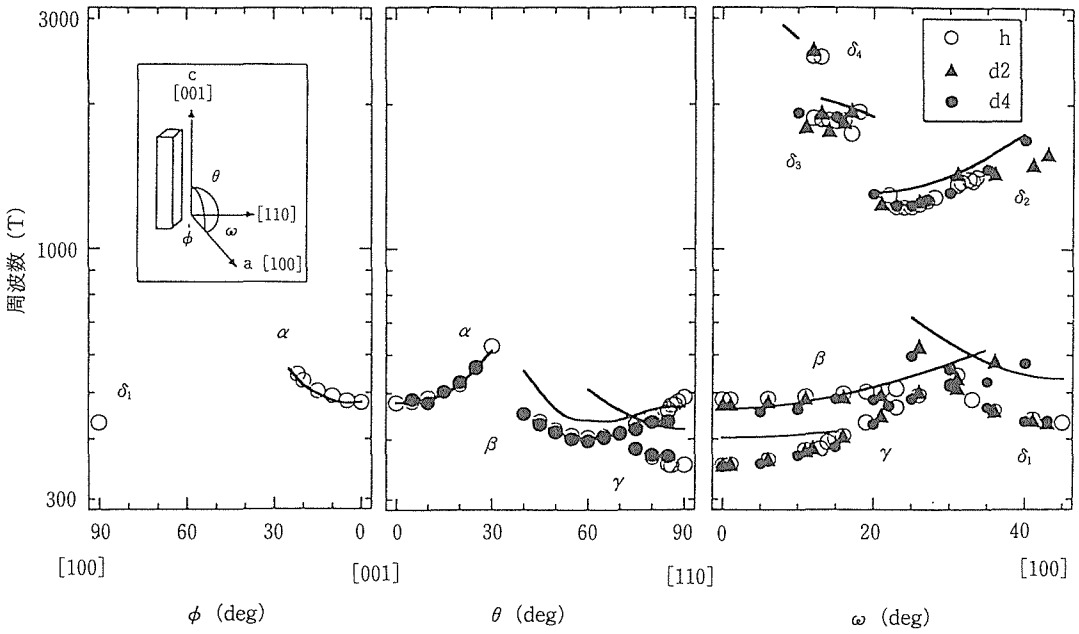


図7　dHvA 振動の低振動数の角度変化。実線はバンド計算結果を示す。

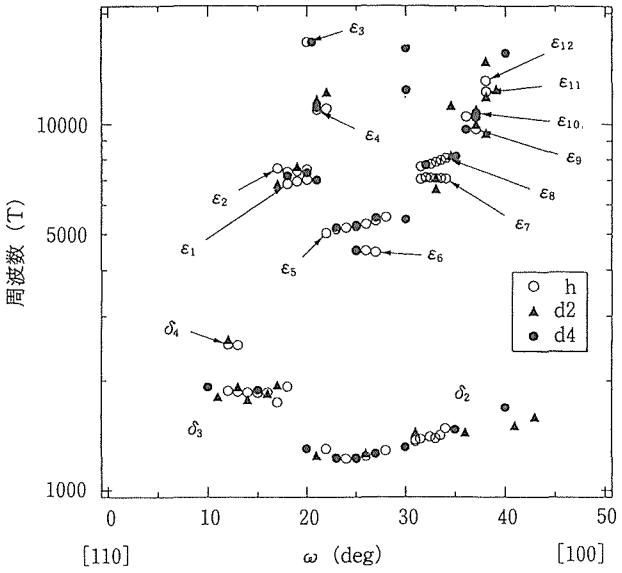


図8　dHvA 振動の高振動数の角度変化

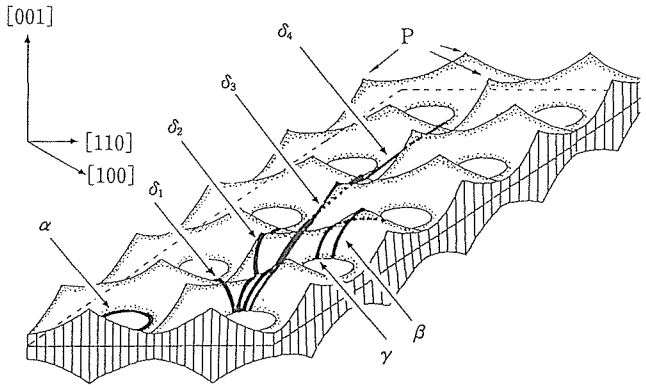


図9　フェルミ面の模式図。3次元的フェルミ面のみを示した。太い線は観測されている dHvA 振動に対応するサイクロトロン軌道を示している。低振動数成分はすべてこの3次元的フェルミ面上のサイクロトロン軌道として説明できる。

ホール面になっているため(電子面ではなく)，電子のつまっていない部分が極値断面を持っていると考えればよい。

磁場か ab 面内にあるときには，フェルミ面の極値断面に相当する実に多くのサイクロトロン軌道が存在することがわかる。1つの穴から別の穴を通って戻ってくる軌道がいくつも存在するのである(β，γ，δ_1〜δ_4)。実際に，これらの軌道に対応する振動数を計算すると，図4の実線のように得られる。振動数の絶対値や，角度依存性について，計算結果は実験値をたいへん良く再現していることがわかる。このことから，低い振動成分をもつ dHvA 振動はこの3次元フェルミ面上のサイクロトロン軌道からのものであると

表　$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$ におけるバンド計算から導きだされたバンド質量 m_b と dHvA 振動の有効質量 m_c

振動	方位	m_b/m_o	m_c/m_o h 体	d2体	d4体
α	$\theta=0°$	4.0	3.5	—*	3.3
β	$\omega=0°$	3.6	3.9	3.4	3.4
γ	$\omega=0°$	3.9	3.4	3.4	3.5
δ_1	$\omega=45°$	4.3	3.9	3.9	3.9
δ_2	$\omega=25°$	6.2	6.5	—*	6.5
ε_5	$\omega=25°$	—	9.5	—*	9.6
ε_6	$\omega=25°$	—	8.0	—*	7.8

m_o：自由電子質量，　＊測定されていない

結論してよい。

低い振動成分をもつdHvA振動に対して，磁場がab面内にあるときにのみ観測される高い振動数成分のεシリーズは，この3次元フェルミ面上だけのサイクロトロン軌道では説明できない。バンド計算は，1次元的フェルミ面は点Pで3次元的フェルミ面と接しているため，1次元的フェルミ面と3次元的フェルミ面にまたがる様な大きなサイクロトロン運動が可能であることを示している。したがって，εシリーズはこのような大きなサイクロトロン軌道によるものと予想できる。実際に計算される振動数は実験値と定量的に一致している。つまり，実験的に1次元的フェルミ面もその存在が確認されたといってよい。

εシリーズほかの振動成分と比較して，非常に狭い角度範囲でしか観測されない理由は，1次元的フェルミ面と3次元的フェルミ面は点で接触しているという事実によるものと判断できる。ただし，実際には対応するサイクロトロン軌道がPから少しはずれたとしても，マグネティックブレークダウンがおこり，1次元的フェルミ面から3次元的フェルミ面へ（またはその逆）電子は乗り移ってしまうと考えられる。

バンド計算によれば，この3次元的フェルミ面は，確かに主にCuイオンの3d軌道（DMe-DCNQI分子のpπ軌道と混成しているが）でつくられており，1次元的フェルミ面はほとんど純粋にpπ軌道によるものであることがわかっている。

4．4　有効質量

サイクロトロン有効質量はdHvA振動の温度依存性を測定して決定できる。h体における，各振動成分の強度を温度で割ったものを，温度の関数として図10に示した。

dHvA振動の強度Aは

$$A=\frac{K\mu T/H}{sinh(-K\mu T/H)},$$

$$\mu=m_cKm_o.$$

で与えられる。T，Hはそれぞれ温度，磁場で，Kは定数で14.7T/Kという値をもつ。μはm_c（有効質量）とm_o（自由電子質量）との比である。実験値をこの式であわせてm_cをh体，d2体，d4体の各振動成分で決定した。結果は表にまとめた。

それぞれの軌道の有効質量は自由電子質量の3倍以上となっており，なんらかのメカニズムで重くなっていることがわかる。バンド計算から導きだされたバンド質量もあわせて表に示した。実験値と計算値との一致は良い。バンド質量が重いということは，Cuイオンの3d軌道と（DMe-DCNQI分子のpπ軌道が混成しているため，その分，フェルミ準位の状態密度が増大しているということに対応している。

強い電子格子相互作用や強い電子相関が働いていると，

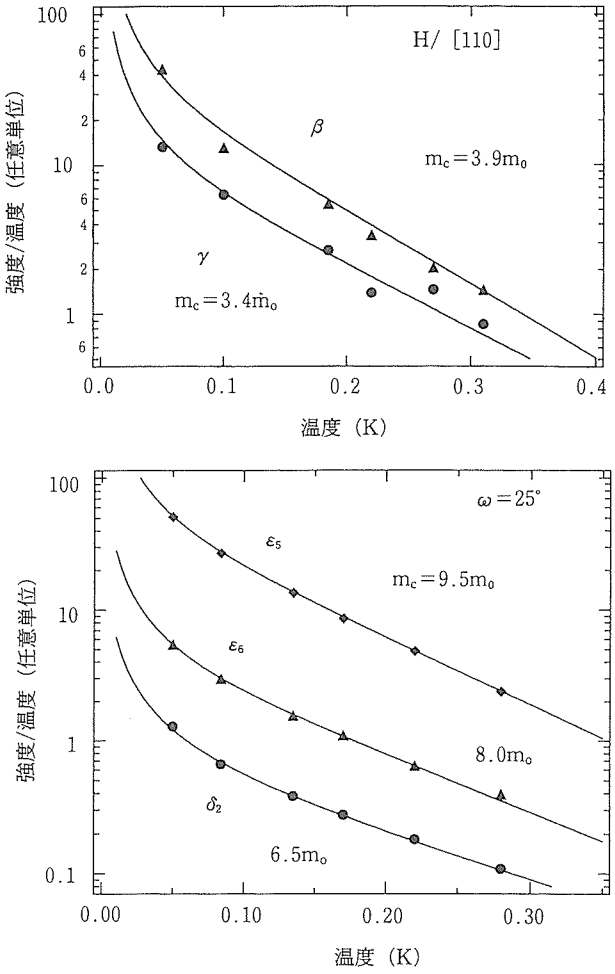


図10　質量プロット。振動強度を温度で割ったものを温度の関数としてプロットした。実線は計算値。

一般に電子は質量が増大することがわかっている。しかし観測された有効質量がバンド質量でほぼ説明できるという事実は，多体効果による質量増大があまり顕著でないことを示唆しているようにみえる。ただしバンド計算でもとめられるバンド質量には，多くの誤差を含んでいるので，ほかの測定結果との比較を通して慎重な議論が必要である。

5　結　言

$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$単結晶のh体，d2体，d4体のdHvA測定を行って，この系のフェルミ面の構造および，有効質量を決定した。d2体，d4体はh体と異なり，金属―絶縁体―金属転移を示すにもかかわらず，h体と同じフェルミ面を持っていること，さらに同じ有効質量を持っているということが明らかとなった。このことは，金属―絶縁体―金属転移を支配しているなんらかの電子状態の違いが，観測にかからないほど非常に微妙なものであることを意味している。

dHvA振動のそれぞれの振動成分の有効質量は自由電子の3倍以上と，重くなっていることが明らかとなった。そ

の1つの原因は,Cuイオンの3d軌道とDMe-DCNQI分子のpπ軌道と混成の効果で,フェルミ準位の状態密度が増大しているためであると考えられる。

フェルミ面の決定は，この物質の特徴的な物性の理解のための重要な出発点であり，このフェルミ面の構造をもとに，今後の理解が進むと考えられる。

参 考 文 献

1）たとえば，中筋一弘：日本物理学会誌，45 (1990)，390.

2）A. Aumuller, P. Erk, G. Klebe, S. Hunig, J. U. von Schulz, and H. P. Werner：Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986), 740.

3）この系の最近の結果は，加藤礼三：固体物理，28 (1993)，141，および，この参考文献にある。

4）S.Aonuma, H.Sawa, R.Kato, and H.Kobayashi：Chem. Lett., (1993), 513.

研 究 発 表

（口 頭）

1）$(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$のフェルミ面，宇治進也，寺嶋太一，青木晴善，J. S. Brooks，加藤礼三，澤博，青沼秀児，田村雅史，木下實，日本物理学会（1994年3月28日）.

2）Fermi Surface and Cyclotron Mass in $(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$ System, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, and M. Kinoshita, ICSM (Seoul, 1994, July 25−29).

（誌 上）

1）ついに見つけたフェルミ面，宇治進也，パリティ，19(1993)，40.

2）Coexistence of One-and Three Dimensional Fermi Surface and Heavy Cyclotron Mass in the Molecular Conductor $(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, and M. Kinoshita, Phys. Rev. B, to be published.

3）Fermi Surface and Cyclotron Mass in $(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$ System, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, J. S. Brooks, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, and M. Kinoshita, Synthetic Metals, to be published.

4）Fermi Surface and Absence of Additional Mass Enhancement near the Insulating Phase in $(DMe\text{-}DCNQI)_2Cu$, S. Uji, T. Terashima, H. Aoki, R. Kato, H. Sawa, S. Aonuma, M. Tamura, and M. Kinoshita, Solid State Commun. to be published.

科学技術庁金属材料技術研究所
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	吉原一紘
小委員長	門脇和男
委員	大塚秀幸
〃	目義雄
〃	新野仁
〃	鈴木宏二
事務局	企画室普及係

研究報告集 17

平成7年3月20日　印刷
平成7年3月27日　発行

発行所　科学技術庁金属材料技術研究所
〒305　茨城県つくば市千現1丁目2番1号
TEL　(0298) 53-1000 (ダイヤルイン)

印刷所　東日本印刷株式会社
〒305　茨城県つくば市上ノ室283－1
TEL　(0298) 57-4141

NRIM 1995©