

高密度エネルギー熱源による材料蒸発現象に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

入江宏定*, 塚本 進, 浅井義一

平成4年度～平成7年度

要 約

種々のレーザ利用プロセスでは、レーザビームと蒸発粒子及び雰囲気ガスとの相互作用により、レーザ誘起プラズマが発生し、これがレーザエネルギーを吸収することにより、加工品質に重大な影響を及ぼす。このため、プラズマ中でのレーザの吸収過程を明らかにすることは、レーザ加工現象を理解する上で重要な課題である。加工時に形成されるレーザプラズマは、時間的な変動が非常に激しく解析が困難なため、本研究では、大きなサイズで安定したプラズマを作製する手法を開発し、これを用いてレーザの吸収特性とプラズマの構造解析を試みた。その結果 Ar プラズマ中の電子密度及び電子温度の最大値は、広範囲のレーザ出力において、それぞれ $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 、17000～19000K とほぼ一定な値を示し、プラズマの状態が出力に依存しないことが判明した。これに伴って、レーザの吸収係数も、約 0.6cm^{-1} と出力に依存せずほぼ一定な値を示した。この原因を明らかにするため、レーザの吸収が逆制動輻射であると仮定して各温度における Ar プラズマの吸収係数を計算した結果、吸収係数が16000K 付近で最大値を持つことがわかった。したがって、これ以上の温度領域ではプラズマ中でのレーザ吸収が急激に低下し、プラズマ温度がある一定値で飽和する。レーザ出力が増加した場合、出力の増加分はプラズマサイズの拡大に費やされる。一方、プラズマ構成ガスの組成は吸収係数に大きな影響を及ぼす。電離電圧の高い He の添加は、大幅に吸収係数を低下させた。また、加工時を想定してプラズマ中に金属元素が混入した場合の吸収過程を解析した結果、プラズマによるエネルギー吸収がほぼ気体の電離状態によって支配されることが明らかとなった。

1 緒 言

本研究は、当初 CO_2 レーザ等の高エネルギー熱源による材料蒸発現象の基礎的な解析を目的として開始した。しかし、研究の進行過程で、レーザ誘起プラズマの発生が、蒸発現象に大きな影響を及ぼすことが判明した。図1は、純鉄に CO_2 レーザを照射したときの材料の蒸発速度を示すが、雰囲気ガスの種類に依存して蒸発速度が大きく異なることがわかる。これは、ガスの組成によりプラズマの形状並びに状態が変化し、プラズマ中で吸収されるレーザエネルギーの損失量が異なるためと予想されるが、これを明らかにするには、プラズマの構造を詳細に解析する必要がある。一方、レーザ溶接をはじめとした他の多くのレーザ利用プロセスにおいても、プラズマによるレーザの吸収が熱効率を下げ、加工品質に重大な影響を及ぼすことが知られている。例えば、レーザ溶接時に発生したプラズマは、溶込み深さを極端に減少させる^{1),2)}。以上の観点から、本研究ではプラズマ中におけるレーザ光の吸収特性を明らかにすることを、研究の主目的とした。

レーザ光の吸収は、主にプラズマ中の電子密度と電子温

に依存すると言われている。これに関して、種々の分光計測法を用いたプラズマの解析が試みられてきている³⁾⁻⁷⁾。しかし、プラズマの状態並びに形状は時間的な変動が非常に激しく、これらの計測が極めて困難である。このため、多くの場合、時間的空間的な平均値が計測されており、レーザ光の吸収特性を知る上で重要な局所的な計測が行われていないのが現状である。

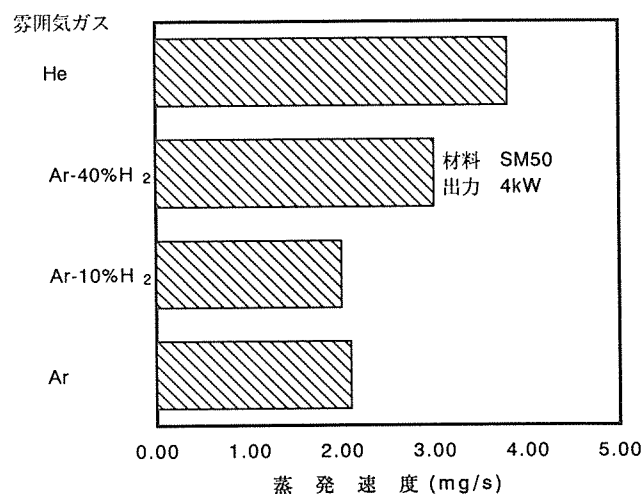


図1 各種ガス雰囲気下での材料の蒸発速度

*現在：環境性能研究部

本研究では、アークとレーザの複合化により、大きく安定したレーザ誘起プラズマを形成する手法を開発し⁸⁾、これを用いて、レーザ光の吸収特性並びにプラズマの構造解析を行い、レーザ加工に及ぼすプラズマの役割について検討を行った⁹⁾。

2 実験方法

レーザ誘起プラズマ中での電子密度及び温度分布を計測するには、時間的に安定したプラズマを形成する必要がある。本研究では、アークとの複合化により安定したプラズマが形成できることを見いだした。図3に示すように、水平方向に点弧したアークの中心に、焦点距離508mmのZnSeレンズで集光したCO₂レーザを照射する。これと同時に、直径10mmのノズルから同軸方向に種々のアシストガスを流す。レーザ出力並びにアシストガス流量を適切な値に設定すると、レーザ照射により加熱されたアークプラズマの局部が浮力によりアークから上方へと離脱し、下方へ向かうアシストガスの流れとバランスした位置で安定に静止する。このようにして形成したプラズマは、アークを停止しても、レーザを照射する限り安定に維持する事ができる。

上記手法により形成したレーザ誘起プラズマは、大きなサイズで時間的に十分安定しているため、レーザ光の吸収特性やプラズマの構造解析が容易に行える。

プラズマによるレーザの吸収損失は、入射ビームの出力 I_0 とプラズマ透過後の出力 I_1 を、絶対値精度5%のパワープローブで計測することにより求めた。また得られた結果から、次式で示される吸収係数 α を求めた。

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1)$$

ここで、 x はプラズマ長さである。

電子密度の計測は、黄地らにより提案されている赤外域の連続放射計測から求める方法を用いた^{10),11)}。すなわち、波

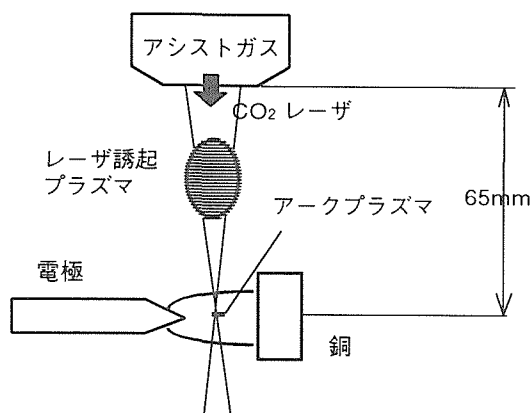


図2 安定したレーザ誘起プラズマの発生法

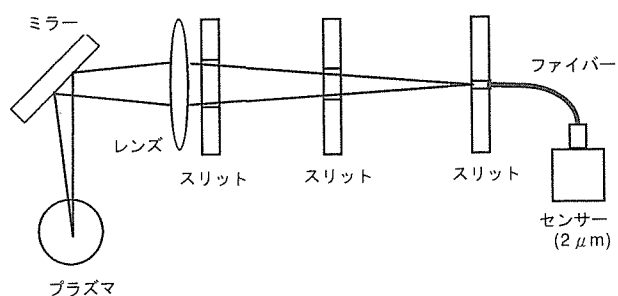


図3 電子密度分布計測法

長が $2\mu\text{m}$ を越える赤外域における連続放射は制動輻射が支配的となり、連続放射エネルギー L_λ は次式で示される。

$$L_\lambda = A(\lambda) \int N_e^2 dx \quad (2)$$

ここで、 N_e ：電子密度、 $A(\lambda)$ ：波長に依存する定数(波長 $2\mu\text{m}$ では、 $A(\lambda) = 3.52 \times 10^{-34}$)である。(2)式より、赤外域での放射エネルギーを計測することにより、電子密度が求められる。図3に計測装置の構成を示す。BK7レンズにより3倍に拡大されたプラズマ像は、直径0.5mmのスリット上で結像され、 $2\mu\text{m}$ の波長に感度を持ったセンサーによりこの領域の放射エネルギーが計測される。計測は、ミラーの高速回転により、水平方向に60点行い、これをアーベル変換すると共に、(2)式から電子密度に換算し、水平方向の電子密度分布を求めた。また、このような計測を高さ方向に十数ライン行い、等電子密度図を求めた。電子温度は、プラズマが局所熱平衡(LTE)にあると仮定し、電子密度の計測結果からSahaの方程式を解くことにより求めた。

3 結果及び考察

3.1 安定したレーザ誘起プラズマの形成

アークシールドガス及びアシストガス(流量：15L/min)にArを用い、図2に示した方法で、収束したレーザビームをアークプラズマに照射すると、出力の増加と共に照射部が白く発光し、アークが局所的に加熱される様子が観察された。レーザ出力が1.2 kW以上になると、図4(a)に示すように、局所的に加熱された部分が浮力によりアークから分離し、上方へと浮上した。浮上したプラズマは、アシストガス流とバランスした位置で一旦静止するが(図4(b))、この位置ではレーザのビーム径が大きく、プラズマを維持するのに十分なパワー密度が得られないため、すぐに消滅する(図4(c))。プラズマが消滅すると、レーザビームが再びアークに照射され(図4(a))、同様な現象(図4(a)～(c))が周期的に繰り返される。

一方出力が2.8 kW以上になると、パワー密度の増加によりプラズマを持続的に維持することが可能となり、図5

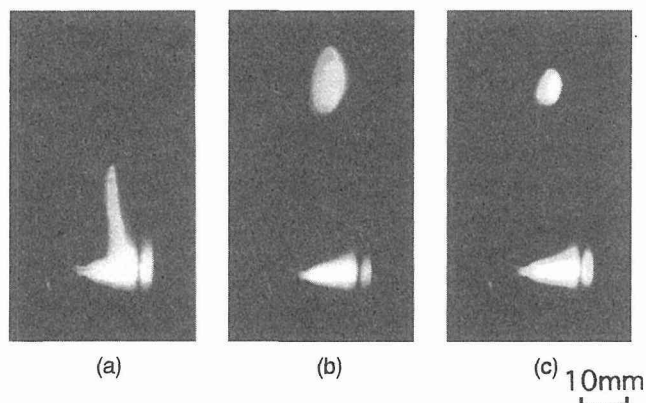


図4 不安定レーザー誘起プラズマの形成 (出力: 1.2 kW, アシストガス: Ar, 15 L/min)

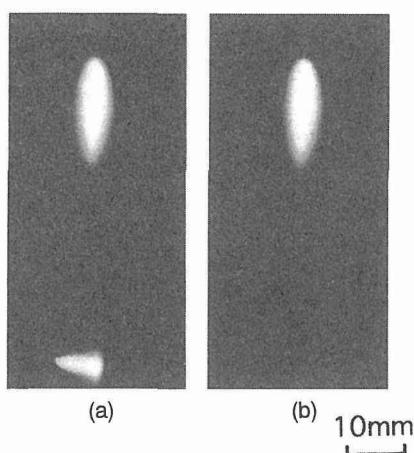


図5 安定したレーザー誘起プラズマの形成 (出力: 3.8 kW, アシストガス: Ar, 20 L/min)

(a)に示すように、安定に静止したプラズマが形成された。一旦このようなプラズマが形成されると、レーザーを照射する限り、アークを遮断してもプラズマを維持することができる (図5 (b))。

レーザー出力を増加すると、図6に示すように、プラズマサイズは次第に増加し、かつその形成位置が上方へと移動した。出力一定でアシストガス流量を増加した場合もプラズマサイズが増加する傾向を示したが、その形成位置は下方へと移動した。

一方、アシストガス組成もプラズマの形成に対して大きな影響を及ぼす。出力及び総ガス流量一定のもと (4 kW, 20L/min) で Ar に He を混合すると、少量の添加によりプラズマが不安定となり、He 量が30%以上になると、プラズマは消滅した。N₂ガスを混合した場合、大量の添加によりプラズマが不安定となったが、100% N₂ガスのもとでもプラズマを維持することができた。

3. 2 レーザ誘起プラズマの吸収特性

3. 1 で述べたプラズマは、十分に大きなサイズで時間的な安定性にも優れているため、吸収特性やプラズマの構造解析等種々の計測が可能である。そこでまず、パワープロープを用いてレーザー光の吸収特性を評価した。

アシストガスに Ar を用い、種々のレーザー出力 I_0 のもとでプラズマ透過後のレーザーエネルギー I_1 を計測し、プラズマ中での吸収エネルギー ($I_0 - I_1$) 並びに吸収率 $(I_0 - I_1) / I_0$ を求めた。その結果、図7に示すように、透過エネルギー I_1 が出力に依存せずほぼ一定な値となることがわかった。したがって、出力の増加分はそのほとんどがプラズマ中で吸収されており、吸収率は出力の増加と共に大きくなる。一方(1)式から求めた吸収係数 α は、出力の増加によりプラズマサイズも増加するため、図8に示すように、約 0.6cm^{-1} とほぼ一定な値を示した。出力一定のもとでガス流量を変

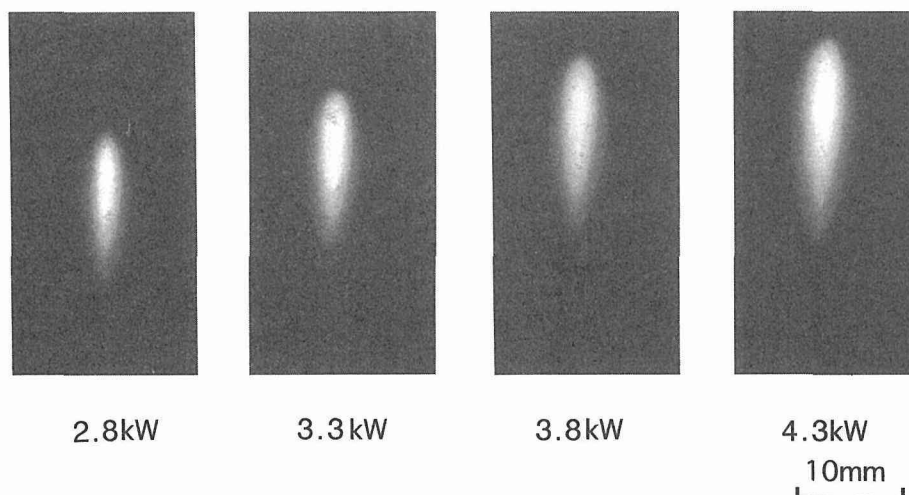


図6 各種レーザー出力下でのプラズマの形態 (アシストガス: Ar, 15 L/min)

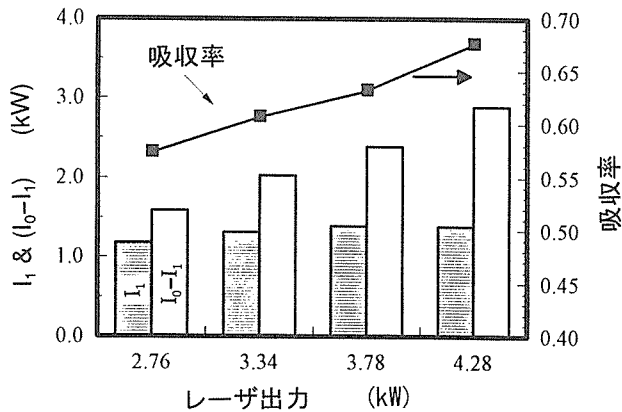


図7 各種レーザー出力下でのプラズマ透過エネルギー，吸収エネルギー並びに吸収率（アシストガス：Ar，15 L/min）

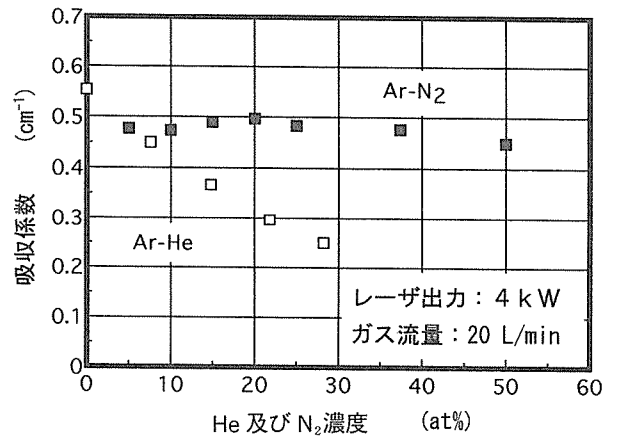


図10 吸収係数に及ぼすガス組成の影響

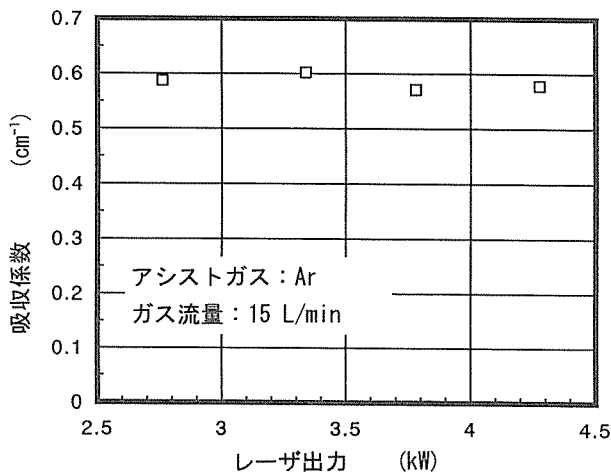


図8 吸収係数に及ぼすレーザー出力の影響

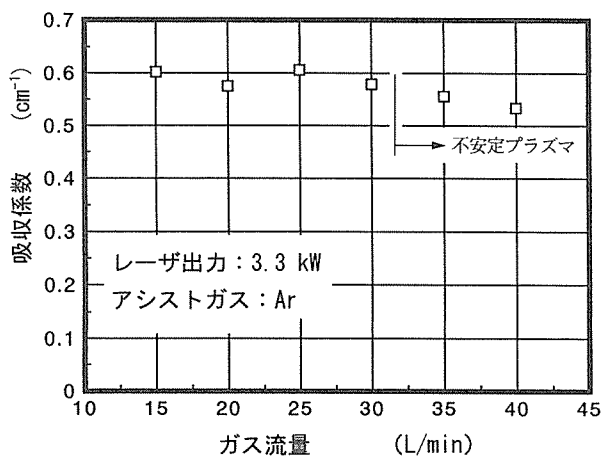


図9 吸収係数に及ぼすアシストガス流量の影響

化させた場合も，図9に示すように，プラズマが安定に形成される領域ではほぼ一定な吸収係数が得られた。すなわち，プラズマ中でのレーザーの吸収係数は出力及びガス流量にほとんど依存しない。

一方，プラズマの組成は吸収係数に大きな影響を及ぼす。図10は，総ガス流量及びレーザー出力一定のもとで，Ar中にN₂及びHeを混入した場合の吸収係数の変化を示す。N₂ガスは，少量の添加により吸収係数を若干低下させる。これは，N₂がプラズマの熱伝導率を上昇させるためと推察される。一方，Heの添加は大幅に吸収係数を減少させる。これは，Heの電離電圧がArと比べて大きく，その結果電離度が低下するためである。

3. 3 プラズマの電子密度及び電子温度分布

3. 2で述べたように，レーザーの吸収係数は，レーザー出力及びガス流量に依存しない。これは，プラズマ状態が両パラメータにより変化しないことを示唆している。そこで，これを明らかにするため，図3に示した方法でプラズマ中の電子密度及び電子温度分布を実測した。

プラズマ中の電子密度分布を水平方向に計測すると，図11に示すように，プラズマの中心軸からわずかに離れた領域でピークが観察された。また，このようなピークは他の多くの計測位置及び条件のもとでも観察され，いずれの場合もほぼ同等なピーク値を示した。図12はArプラズマの平衡組成図を示す¹²⁾が，電子密度は16800Kで $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の最大値を持つ。したがって，本プラズマが局所熱平衡状態にあると仮定すると，図11で見られたピーク位置での電子温度は16800Kであり，これより内側のプラズマ中心部ではさらに高温状態にあると予想される。また，ピークの絶対値が条件・測定位置に関わらずほぼ一定な値を示したことから，本実験では，ピーク値が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であるとしてすべてのデータをこの値で再度校正した。

以上の計測を，各種レーザー出力のもとでビーム軸方向に十数ライン行い，得られたデータから等電子密度分布を求

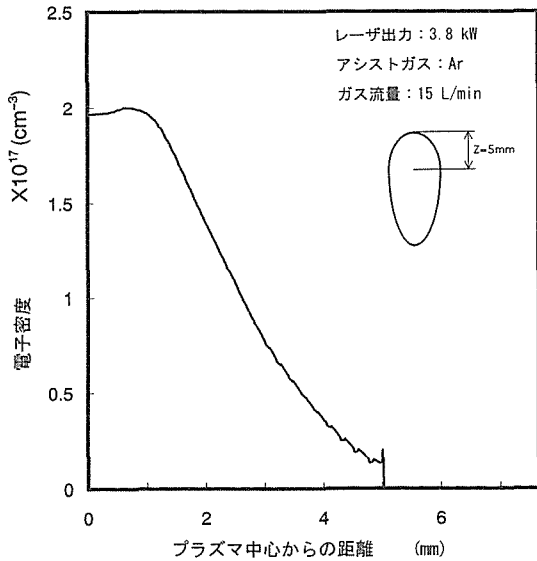


図11 プラズマ中での電子密度分布の一例

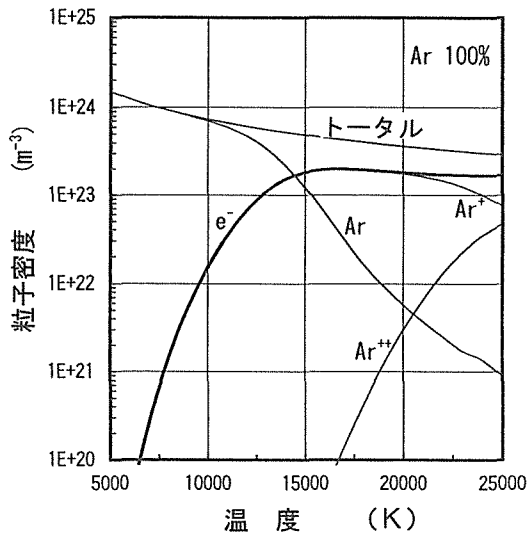


図12 Ar プラズマの平衡組成図

めた結果を図13に示す。電子密度分布は、出力の増加に伴い相似的に拡大されるが、いずれの出力においても、プラズマの中心から少し離れた周辺で $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の最大値を持つ領域が認められた。図14は、図13の結果から局所熱平衡を仮定して等電子温度分布を求めた結果を示す。プラズマの中心やや上方で電子温度が最大となる領域が観察されるが、これらはいずれの出力においても17000～19000 Kの範囲にあり、温度の最大値もレーザ出力にほとんど依存しない。一方、出力一定のもとでガス流量を変化させた場合もほぼ同様な傾向が認められ、電子密度及び電子温度の最大値はほとんど変化しなかった。

以上の結果より、レーザ出力及びガス流量が異なっても、最大電子密度及び最大温度がほとんど変化せず、プラズマの状態が両パラメータに依存しないことが実験的に確かめられた。

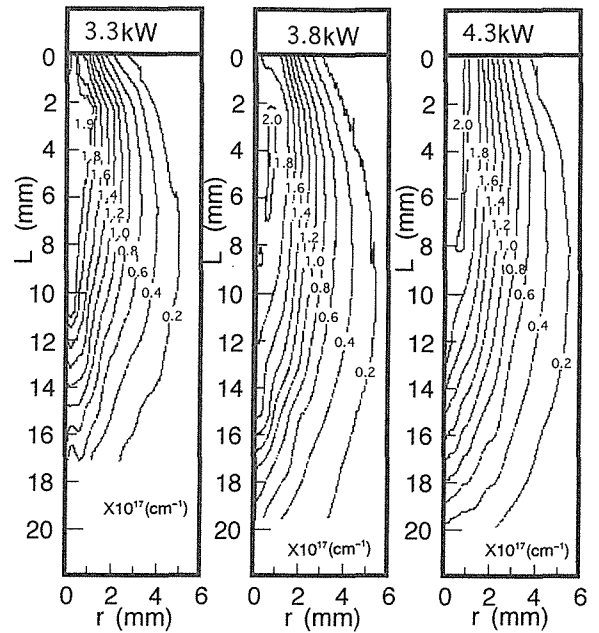


図13 各種レーザ出力下で形成されたプラズマの等電子密度分布

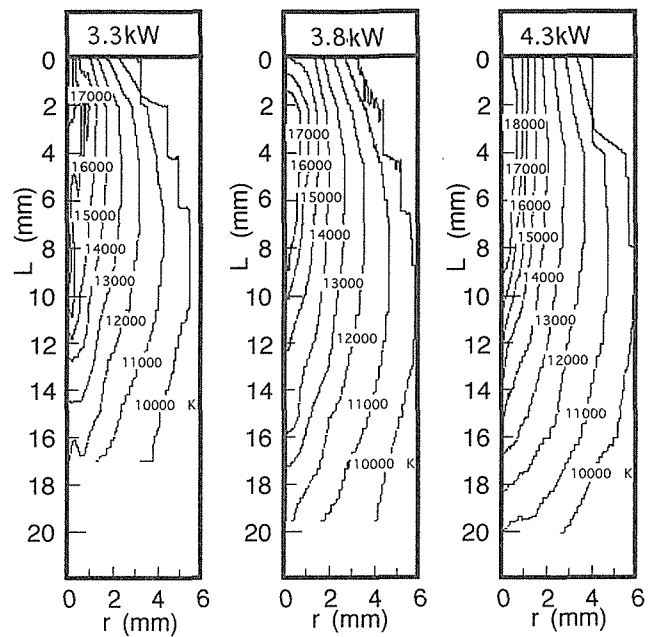


図14 各種レーザ出力下で形成されたプラズマの等電子温度分布

3. 4 プラズマによるレーザの吸収機構とレーザ加工現象への影響

プラズマによるレーザ光の吸収が逆制動輻射であり、プラズマが $h \omega / 2\pi \ll k_B T_e$ の高温弱電離プラズマでかつ電荷が1であると仮定すると、吸収係数 α は以下の式で与えられる¹³⁾。

$$\alpha = 1.22 \times 10^{-39} \frac{N_e^2}{T_e^{3/2}} \ln(1.655 \times 10^{-3} T_e) \quad (3)$$

ここで、 h ：プランクの定数、 (\cdot) ：角周波数、 k_B ：ボルツマン定数、 T_e ：電子温度である。また、(1)式より

$$-\ln(I_1/I_0) = \int \alpha dx \quad (4)$$

が得られる。ここで、 I_0 及び I_1 の実測値から求めた左辺と、電子密度及び温度の実測値から(3)式を用いて求めた α の積分値(右辺)が一致すれば、レーザの吸収過程が逆制動輻射であるといえる。本来プラズマの局所におけるレーザパワーと吸収係数 α からこれらを考察すべきであるが、本実験で用いたレーザは非常に複雑なパワー密度分布を持っているため、簡易的に中心軸における α の分布から右辺を求め、両辺を比較した。図15(a)、(b)には、レーザ出力3.8 kW、アシストガス(Ar)流量15L/minで形成したプラズマの、中心における軸方向の電子密度及び温度分布を示す。また図15(c)には、これらの結果から、(3)式を用いて軸方向の局所における吸収係数 α を計算した結果を示す。図15(c)から求めた右辺と同条件における I_0, I_1 の実測値から求めた左辺は、約10%の精度で一致した。このため、レーザ光の吸収が逆制動輻射であるとして、考察を進める。

図16には、図12で示したArプラズマの平衡組成図から、(3)式を用いて各温度における吸収係数を求めた結果を示す。吸収係数は、16200Kで最大値を持ち、これ以上の温度で急激に低下する。このため、16200K以上の温度ではレーザ光の吸収が小さくなり、プラズマの最高温度はある一定値で飽和する。プラズマの状態がレーザ出力及びガス流量に依存しなかったのはこのためである。また、プラズマ中心の温度が飽和値に達すると、余分なエネルギーはプラズマの拡大に消費され、その結果出力の増加と共にプラズマサイズが大きくなる。

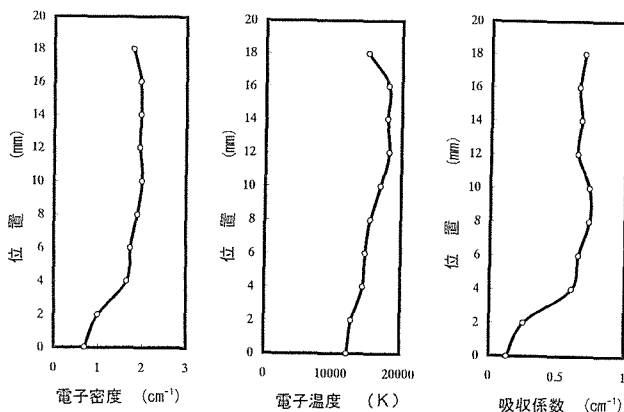


図15 プラズマ中心部での電子密度、電子温度及び吸収係数分布 (出力：3.8 kW, アシストガス：Ar, 15 L/min)

一方、レーザ加工時に形成されるプラズマ中では、電離電圧の低い金属蒸気が含有されているため、これが吸収過程に影響を及ぼすことが予想される。そこで、プラズマ中に金属粒子が混入した場合の吸収過程について考察を行う。図17には、レーザ溶接時のプラズマの挙動を模式的に示す。よく知られているように、レーザ照射位置では蒸発に伴う反跳力により細長いビーム孔が形成され、この内部では金属元素濃度の高いプラズマが形成されていると予想される。当然のことながら、この位置でレーザはプラズマに吸収され材料に到達するエネルギーを低下させるが、同時に高温状態にあるプラズマがビーム孔側壁を加熱する。したがって、この位置で形成されたプラズマによるエネルギー損失は比較的小さいと推定できる。一方素材表面より上部で形成されたプラズマは、レーザ光の吸収により熱効率を大幅

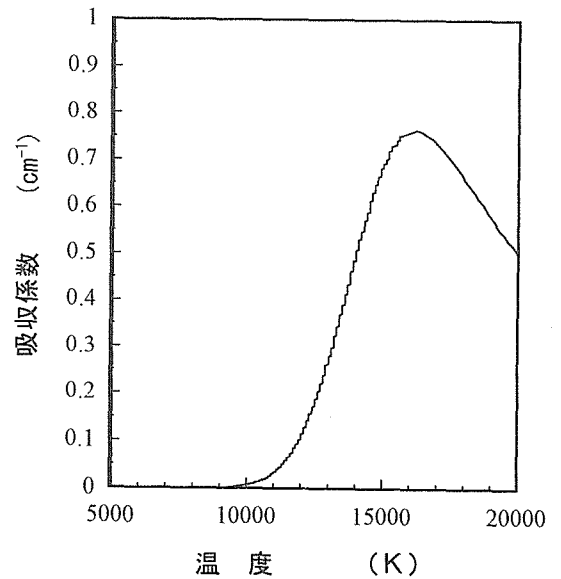


図16 Arプラズマの吸収係数 (計算値)

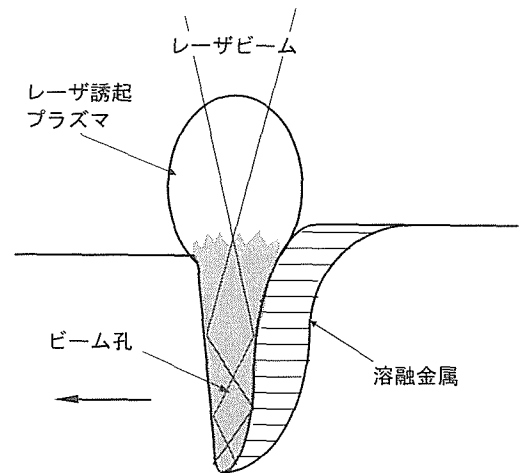


図17 レーザ溶接時のプラズマの形態

に低下させる。そこで、この位置で形成されたプラズマを対象として考察を進める。

Ar 雰囲気下で純鉄にレーザービームを照射し、このときに形成したプラズマ中の Fe 及び Ar の励起原子並びにイオンスペクトルを解析した結果、表面から離れるにしたがい、Fe イオンに比べ、Ar イオンが大量に検出される傾向が認められた。したがって、この位置では多くの気体が電離した状態にある。また、表面から上部で形成されたプラズマ内では、蒸発粒子と比べ気体粒子の数が圧倒的に多いと予想される。そこで、Ar 中に Fe が 10at% 含有したとして、数値解析プログラム ADEP を用いて¹⁴⁾組成図を計算した。その結果を図18に示す。また図18のデータを用いて、(3)式より吸収係数を求めた結果を図19に示す。電離電圧の低い Fe は比較的低温で電離を始めるため、これに伴って 9000 K 付近で吸収係数のなだらかなピークが認められる。さらに高温領域になると、Ar の電離が始まり、図16と同様に 16000K 付近でこれに伴う吸収係数の大きなピークが存在する。両者を比較すると、Ar 電離による吸収係数のピークが圧倒的に大きく、したがってレーザー加工時におけるレーザー吸収、及びこれに伴って生じる加工品質の変化は、主に気体の電離状態によって支配されるといえる。また、材料表面上で長さ 5mm の Ar プラズマが形成されたとして、本研究で実測した吸収係数の値からレーザーエネルギーの吸収損失を求めると、約 26% となった。

以上、本研究ではレーザー加工現象を対象として、レーザー誘起プラズマの構造解析とこれによるレーザー吸収特性を明らかにした。また本研究の過程で見いだされた高温で安定なレーザー誘起熱プラズマは、無電極で自由空間に形成する

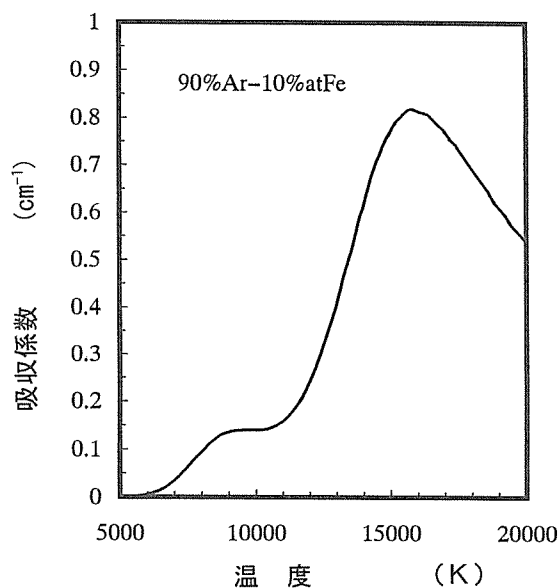


図19 Ar-10at% Fe プラズマの吸収係数 (計算値)

ことができ、今後これを利用した非平衡材料合成プロセスを開発する予定である。

4 結 論

本研究では、大きく安定したレーザー誘起プラズマを作製し、これを用いてプラズマの構造解析と、レーザーの吸収特性を調べた。得られた結果を要約すると、以下の通りである。

- (1) アークプラズマの中心に収束したレーザービームを照射し、同軸方向に適切な流量のアシストガスを流すことにより、大きなサイズで安定したレーザー誘起プラズマを形成することができた。
- (2) Ar ガス雰囲気中で形成したレーザー誘起プラズマの吸収係数は、レーザー出力及びアシストガス流量に依存せずほぼ一定な値 ($\alpha \approx 0.6 \text{ cm}^{-1}$) となった。
- (3) Ar プラズマの吸収係数は、電子密度が増大する 16000K 付近で極大値を持つ。このため、これ以上の温度ではレーザー光の吸収が低下し、プラズマの温度が飽和する。したがって、レーザーパワー及びアシストガス流量の増加はプラズマの状態に大きな変化を与えず、プラズマのサイズを拡大するのみである。
- (4) Ar プラズマに N_2 を混合した場合、吸収係数が若干低下した。これは N_2 の添加によりプラズマの熱伝導度が増加したためと考えられる。
- (5) Ar プラズマに He を混合した場合、He 量の増加に伴って吸収係数が大幅に減少した。これは He の電離電圧が大きいためである。
- (6) レーザー誘起プラズマの吸収係数は、素材によらず、雰囲気ガスの組成でほぼ決定されると推察できる。

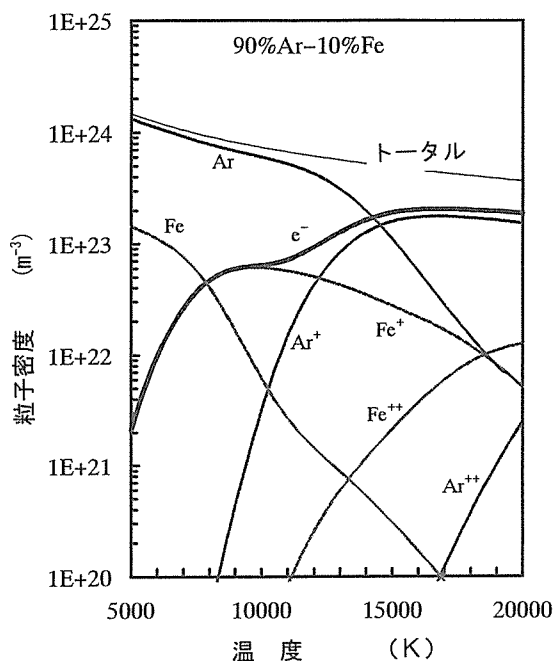


図18 Ar-10at% Fe の平衡組成図

参 考 文 献

- 1) Locke E., Hoag E. & Hella R. : Welding J. 51 (19 72), 245s.
- 2) 小野守章, 仲田清和, 小菅茂義: 溶接学会論文集 10 (1992), 217.
- 3) Sokolowski W., Herzinger G. & Beyer E. :Proc. S PIE' 88 1020 (1988), 96.
- 4) Sokolowski W., Herzinger G. & Beyer E. :Proc. S PIE' 89 1132 (1989), 288.
- 5) Bermezo D., Fabbro R., Sabatier L., Leprince L. & Orza J. M. :Proc. SPIE'89 1279 (1990), 118.
- 6) 小野守章, 仲田清和, 小菅茂義: 溶接学会論文集 10 (1992), 239.
- 7) Miyamoto I. & Maruo H. :Proc. LAMP'92 (1992), 3 11.
- 8) Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T. :Proc. 6th Int. Symp. JWS (1996).
- 9) Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T. :Proc. ICALEO'96 (1996).
- 10) Ohji T. & Eager T. :Plasma Chem. & Plasma Processing 12 (1992), 403.
- 11) Ohji T., Shiwaku T., Hirata Y. & Hiraoka K. : I IW Document (1995), Doc. 212-881-95.
- 12) Boulos M. I., Fauchais P. & Pfender E. : Thermal plasmas 1 (1994), 235.
- 13) Hughes T. P. : Plasmas and Laser Light (1975), 39.
- 14) ADEP. Data & calculations base of thermodynamic & transport properties. Equipe plasmas, Laser materiaux.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Apparatus and Application of Electron Beam Welding in Japan, Irie H., IIW annual assembly, Sep 1992.
- 2) Standards of Electron Beam Welding in Japan, Irie H., IIW annual assembly, Sep 1992.
- 3) 高エネルギービームを利用した材料プロセス, 塚本進, 平成5年度金属材料技術研究所研究発表会, (平5.1 1)
- 4) TIG アークを利用したレーザ誘起プラズマの形成と吸収特性, 塚本進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗, 志田朝彦, 溶接学会, (平7.10).
- 5) レーザ誘起プラズマの発生, 塚本進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗, 志田朝彦, 溶射協会, (平7, 11).
- 6) レーザ誘起プラズマの吸収特性, 塚本進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗, 志田朝彦, 溶接学会高エネルギービーム研究委員会, (平8.5).
- 7) 安定したレーザ誘起プラズマの発生とその吸収特性, 塚本進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗, 志田朝

彦, 鉄鋼協会プラズマ研究グループ研究会, (平8.8).

- 8) レーザ誘起プラズマの電子密度及び温度分布, 塚本進, 平岡和雄, 浅井義一, 入江宏定, 芳野正朗, 志田朝彦, 溶接学会, (平8.10).
 - 9) Influence of S Content on Molten Metal Flow in High Energy Density Beam Melted Cast Iron and Steel, Irie H., Asai Y., Sare I.R. (CSIRO, Australia), IIW annual assembly, Sep 1996.
 - 10) Characteristics of Stably Induced Laser Plasma, Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T., International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics'96, Oct 14 -17, 1996, Detroit.
 - 11) Formation of Stably Induced Laser Plasma and Its Characteristics, Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T., The 6th International Symposium on The Role of Welding Science & Technology in The 21st Century, Nov 19-21, 1996, Nagoya. (誌上)
 - 1) レーザ法による機能性材料, 入江宏定, 溶接学会誌, 61, (1992), 168.
 - 2) 電子・レーザビーム加工, 入江宏定, 溶接学会誌, 61, (1992), 507.61巻6号(1992)
 - 3) Melting Process and Spiking Phenomenon in Electron Beam Welding, Tsukamoto S., Irie H., Trans. JWS 24 (1993), 18
 - 4) 高エネルギービームを利用した材料プロセス, 塚本進, 平成5年度金属材料技術研究所研究発表会概要集(1993), 16
 - 5) 電子ビーム溶接, 入江宏定, 溶接学会誌, 64, (1994), 582.
 - 6) Characteristics of Stably Induced Laser Plasma, Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T., Proc. ICALEO'96 (1996).
 - 7) Formation of Stably Induced Laser Plasma and Its Characteristics, Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., Yoshino M. & Shida T., Proc. 6th Int. Cong. JWS (1996).
 - 8) Plasma Diagnostics of Laser Induced Plasma, Tsukamoto S., Hiraoka K., Asai Y., Irie H., NRIM Research Activities, to be published.
 - 9) Influence of S Content on Molten Metal Flow in High Energy Density Beam Melted Cast Iron and Steel, Irie H., Asai Y. & Sare I.R. (CSIRO, Australia), Welding in the World, to be published.
- (特 許)
- 1) 塚本進, 浅井義一, 平岡和雄, 入江宏定, レーザ熱プラズマ方法, 出願番号: 特許願226804
 - 2) S. Tsukamoto, Y. Asai, K. Hiraoka & H. Irie, Laser thermal plasma method, USA patent

レーザースペックル法による材料高温部の局部ひずみのその場計測と欠陥検出に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

村松由樹，黒田聖治

平成5年度～平成7年度

要 約

非接触かつ高い応答性でひずみを測定することのできるレーザースペックル法を局部加熱を施した材料の高温部の動的ひずみのその場測定に適用した。そして、1000℃以上の高温を含む加熱・冷却の広い範囲に渡ってひずみを測定することが可能となった。その際、測定精度に影響をおよぼす諸因子について検討した。続いて、その応用として冷却途上の材料の相変態による膨張の検出を試み、本方法を用いることにより、相変態の検出も十分可能であることを確認した。また、その際の試験片自身の拘束によるひずみの異方性や変態途上の膨張量に関して無応力下の実験との相違など興味ある結果が得られた。これらの結果は材料の高温から室温にいたる広範囲で発生する欠陥に関する有益な情報をもたらすものと期待される。

1 緒 言

溶接部のような急熱・急冷を受ける個所の動的ひずみを正確に測定することは欠陥防止など構造物の信頼性向上の点で極めて重要である。これまでの研究でレーザースペックル法を溶接部の動的ひずみのその場測定に適用するための検討を行い、本方法は基本的に溶接部のひずみのその場測定に適用可能であることを確かめた。

しかし熱源がひずみ測定個所からある距離以内にあるときに測定が不可能になる範囲が存在したこと¹⁾など問題点も残されていた。これは基本的には物体の変形前後にサンプリングした二つのスペックル・パターンの相関が低下することによる。この付近での相関低下の原因は種々考えられるものの、本研究前は熱源近傍での速いひずみ速度にサンプリングが追従できないことが最も可能性が高いと見なし、サンプリング速度を速くできればこのひずみ測定不可能範囲は縮小あるいは消滅するであろうと考えた。そこで本報告では測定装置の改善によって上記のひずみ測定不可能範囲を解消することにまず主眼を置き、さらに得られたひずみの挙動の妥当性について考察を加えた。

続いて本研究ではレーザースペックル法によるひずみ測定の応用の一環として局部加熱部の相変態の検出を取り上げた。溶接のような局部加熱の際に生じる相変態の時期や変態途上の膨張量を知ることが、残留応力やそれにとまなう欠陥発生に関与する情報を得ることでもある。相変態を考慮した数値計算はこれまでも例²⁾が見られるが、これら計算結果の確認や、逆に数値計算のための基礎データを得るためにも実施における相変態に関する情報の検出が望

まれる。

そこで本研究ではまず SUS304鋼の薄板を主体にティグによる線状加熱を行い、それによるひずみ挙動の検出を試み、次に9% Ni鋼と軟鋼の薄板を用い、冷却途上における相変態検出の可能性を検討した。

その結果、加熱・冷却の広い範囲に渡って高い相関で連続的なひずみ曲線が得られた。さらに連続写真との併用により定性的かつ定量的な検証も行って本方法の有用性を確認した。さらに、レーザースペックル法は冷却途上の相変態時のひずみ検出の問題にも有用であることを確かめた。

2 レーザースペックル法の基本原理

レーザースペックルを用いたひずみ測定法（スペックル相関法）は山口によって開発された方法で、物体の表面ひずみを非接触で高精度に測定することができる³⁾。本方法は物体表面の測定点に照射されたレーザービームの乱反射による相互干渉によって観察面上に生じるスペックル（斑紋）のパターンが物体の変形に伴って変化することを利用するものである。ひずみはスペックル・パターンのずれと測定機器の光学的な配置から算出することができる。ひずみの算出式等に関しては参考文献を参照されたい。

パターンのずれは物体の変形前後に測定されたパターンの二つの光の強度分布の相互相関関数を計算し、その相関関数のピーク値の位置より求めることができる。その際、ピーク値がある程度以上の値（両者が同一であれば値は1.0となる）であることが精度よく測定するために必要である。著者等がこれまでに行った実験条件ではこの値は約0.6であった。

図1にスペックル・パターンの例を示す。例えば図で細長い矩形を描いた位置にリニア・イメージセンサーを置けば、その線に沿った光の強度分布が得られる。また図2に測定原理ならびに実験の概略を示す。イメージ・センサーを左右二個用いているのは被測定物の剛体変位を打ち消すためである³⁾。図の右上の波形が物体の変形前後に得られた光の強度分布の波形であり、右下が相互相関関数のグラフである。二つのセンサーによる波形から得られた二つのピークそれぞれの位置すなわち“ずれ” $A_x(\theta_0)$ と $A_x(-\theta_0)$ からひずみを算出することができる。

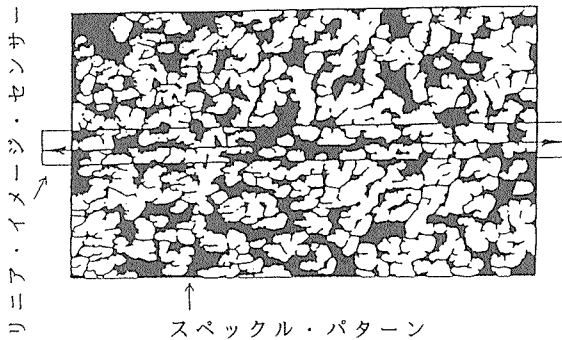


図1 スペックル・パターン

3 実験方法

3. 1 スペックル・パターンの測定とひずみの算出

試験片の局部加熱には図2のように表面にティグアークを移動させて線状熱源を置いた。そして裏面の所定の位置にレーザービームを板面に垂直に照射しこの点に対して対称に設置したイメージ・センサー上でのスペックル・パターンの変化を連続的に検出することによりひずみ測定を行った。また、被測定面上のレーザーのスポット径は2.5mmである。裏面にレーザーを照射したのは、アーク光、シールドガスや対流による雰囲気擾乱を避けるためである。また、レーザーには Ar イオンレーザーを用いた。

測定には左右のセンサー(2048素子)それぞれの中央1000素子を使用した。一回の実験の取込み画面数は256画面である。なお、リニア・イメージセンサーの素子の並びの方向がひずみの測定方向に相当する。

相互相関関数の計算に当たっては、まず基準画面を最初の画面に固定して順次それ以降の画面との間の相関関数を計算する。そして左右いずれかの波形の相関ピーク値がある値(本研究では先にのべた0.6を採用した)以下になると基準画面を直前の画面に切り替えて、以後同様の計算を続行するという方法をとった。

レーザースペックル法の適用性の研究では一部を除いて

ひずみの算出

$$\Delta A_x = A_x(\theta_0) - A_x(-\theta_0) = -2L \tan \theta_0 - 2a_z \sin \theta_0 \quad \dots \dots (1)$$

$$\epsilon_x = -\Delta A_x / 2L \tan \theta_0 - (\cos \theta_0 / L_0) \cdot a_z \quad \dots \dots (2)$$

ひずみの解像度

$$\Delta \epsilon = p / 2L \tan \theta_0$$

p: センサの素子の間隔

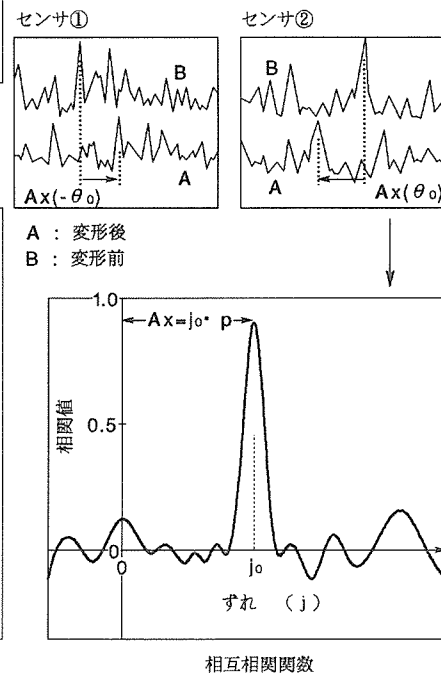
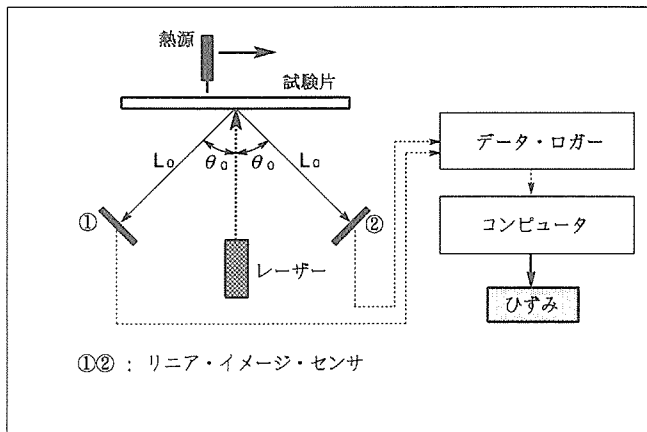


図2 測定原理および実験概要

加熱は大気中で行ったが、相変態の検出実験では加熱はすべて真空チャンバー内でいったん真空中に排気してから1気圧にArガスを充填して実施した。これは大気中で加熱をすると裏面でミルスケールの生成・剥落などの不都合が生じる場合があったためである。レーザーの照射および測定はチャンバー下部に設置した窓を通して行った。その際、熱源移動速度と電流値を数段階変化させて熱量を変え、単位cm当たりの発熱量(熱効率=1.0とし、この熱量を入熱量とした)で結果を整理した。

サンプリング間隔は熱源と測定点の位置関係によって変化させる必要があり、8ミリ秒~2.1秒とした。

3. 2 供試材および試験片寸法・形状

供試材としてはレーザー-speckle法の適用性の研究についてはSUS304鋼のみ、相変態検出の研究については、それに加えて9%Ni鋼および軟鋼(SM50鋼)を用いた。それらの化学成分を表1に示す。

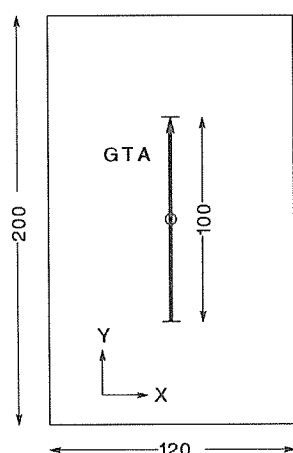
図3に試験片形状・寸法を示す。いずれも板厚は4mmである。実験に際しては試験片の四隅をクランプで軽く止め、試験片の振動を防止した。図中の太矢印は加熱方向と長さを示している。図の○印が裏面でレーザーを照射した位置である。なお、本研究ではX、Y方向はそれぞれ図中に示すように加熱線と直角方向および加熱線方向とした。

表1 供試材料の化学成分

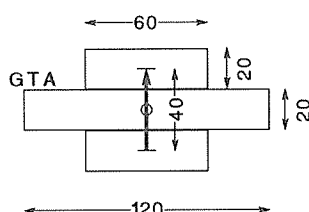
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	V
9ZNi	0.05	0.24	0.56	<0.005	0.0003	0.021	0.004	9.58	—	0.014	—	—
SM50	0.14	0.32	1.32	0.018	0.007	—	—	—	—	—	—	0.003
SUS304	0.06	0.48	1.51	0.027	0.006	18.16	—	8.48	—	—	—	—

(基本測定用試験片)

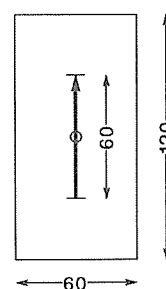
スリット形試験片1



短冊形試験片

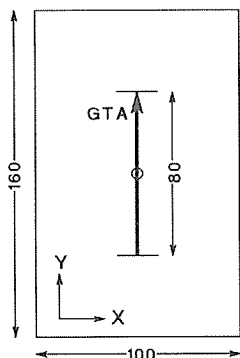


スリット形試験片2

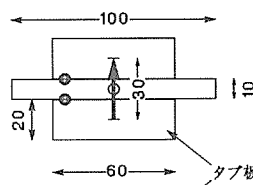


(相変態検出用試験片)

スリット形試験片



短冊形試験片



入熱量

3.13~8.28 kJ/cm (熱効率=1.0)
電流 : 68~120 Amp
速度 : 80~120mm/min

供試材 (板厚4mm)

SUS304
9%Ni鋼
軟鋼(SM50鋼)

レーザー

アルゴン・イオン レーザー
○ : レーザー照射位置
(2.5mmφ,裏面)

板付溶接

突合わせ形試験片

(mm)

図3 試験片形状、寸法

研究を通じて主として用いたのはスリット形と称される試験片である。このタイプの試験片では溶接部に対する加熱線方向およびそれと直角方向の拘束がはっきりと異なる。次に短冊形の試験片は拘束が緩く測定方向による差が少ないと見られる。突合わせ形の試験片は両者の中間的な拘束状態のもので、変態検出の実験にのみ(9% Ni 鋼)用いた。

また、これらとは別に9% Ni 鋼および軟鋼については小型丸棒試験片(3.6mm ϕ , 13.2mm 長)を用いてフォーマスターで変態途上の温度-熱膨張曲線を測定し、線状加熱の場合と比較した。なお、本研究では便宜的に図4に示すようにひずみ曲線における極小と極大の間のひずみ量の変化を変態途上の膨張量とした。

温度の測定はCA 熱電対により行ったが、ひずみ測定とは別途実施した場合とひずみ測定位置をはさんで両側に熱電対をとりつけ二つの熱サイクルの平均をとった場合とがある。

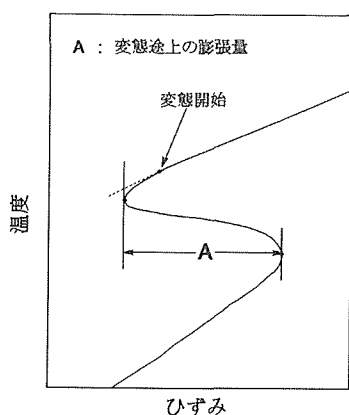


図4 変態途上の膨張量の定義

3.3 連続写真撮影

レーザースペックル法による測定結果を定量的に検証するため同一条件での加熱時に試験片裏面から連続写真撮影を行った。試験片にはあらかじめ、X・Y両方向に1 mm 毎に等間隔にケガキ線を入れておき、撮影されたフィルムをスライドプロジェクターで拡大投影してケガキ線の間隔変化を測定してひずみに換算した。その他、検証には有限要素法(FEM)による数値計算も行った。

4 レーザースペックル法の局部加熱部のひずみ測定への適用の結果

4.1 レーザースペックル法による測定結果

図5にレーザースペックル法によるスリット形試験片のX, Y方向の実測結果と熱サイクルを示す。横軸は加熱開始(熱源移動開始)からの時間であり、25秒が熱源が測定

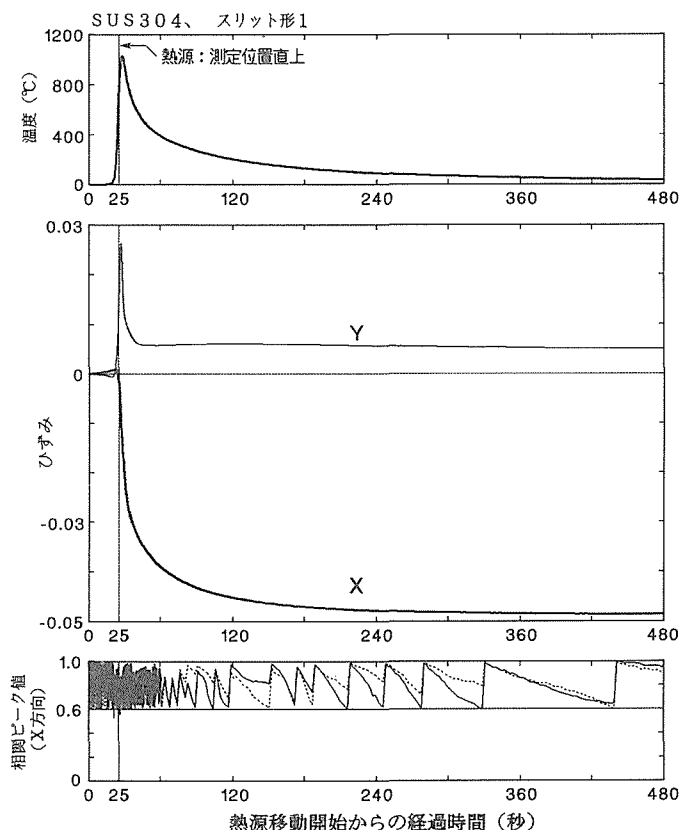


図5 ひずみ測定結果および熱サイクル

点直上に達した時点である。熱源が測定点近傍にあるときはサンプリング間隔は8ミリ秒、そして通過してしばらく時間が経過して後は2.1秒とし、この範囲で間隔を順次変化させた。また図5下部は相関ピーク値の変化を示している。図より、レーザースペックル法により1000℃以上の高温でもひずみを検出できていることがわかる。

XおよびY方向のひずみ挙動は試験片の拘束と測定位置周辺の温度による変形のし易さに依存している。スリット形(または突合わせ形)の場合、拘束はY方向の方が厳しく、冷却が少し進行すると力学的には両端固定棒の様相を呈し、早い時期に見かけ上その方向へのひずみ変化は停滞する。X方向についてはY方向より拘束は緩く収縮ひずみはかなり後まで徐々に増大する。しかし、熱源通過直後には急激な圧縮ひずみの増大が見られる。この原因については後述する。

4.2 適正なサンプリング速度とひずみ測定不可能範囲の解消

サンプリング間隔を長くすると、熱源が測定点を通過する前後に相互相関関数のピーク値の落ち込みが生じ、得られたひずみの信頼性がなくなる。そのときの限界の相関ピーク値はおおむね0.6であった。

本研究の加熱条件では種々の長さのサンプリング間隔によって測定した結果、間隔が8ミリ秒であれば熱源が測定点上を通過する時点でもスペックル・パターンの変化に完全に追従できることがわかった。すなわち、すべての範囲で相関ピーク値が0.6以上となる（図5参照）。

4. 3 連続写真との比較

次にレーザースペックル法による実測で得られたX、Y方向のひずみ曲線を連続写真による結果と比較して図6および図7に示す。図は加熱開始（熱源の移動開始と同時に）から480秒経過するまでのひずみ曲線である。また図中の○印は連続写真の結果から得たひずみである。写真から得られた結果はバラつきはあるもののレーザースペックル法で得られたひずみ曲線と比較するとX、Y両方向とも全体としてほぼ合っていると見なしてよい。ただX方向で熱源が測定点直上付近にあるときに写真ではやや+側にひずみが生じている。

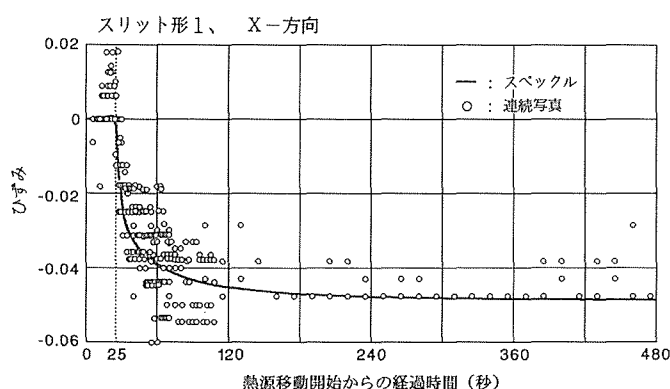


図6 測定結果の検証（X方向）

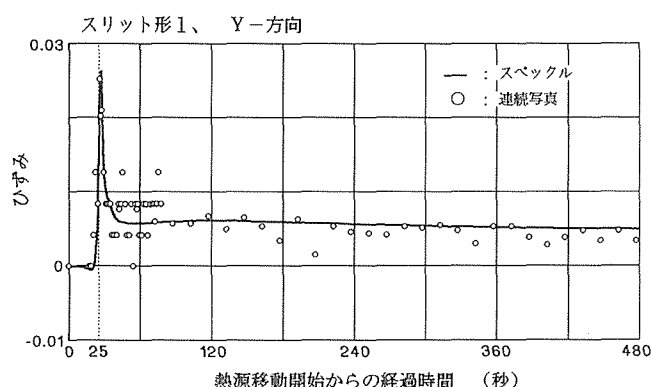


図7 測定結果の検証（Y方向）

4. 4 熱源が測定点に接近したときの現象

4. 4. 1 基準画面の更新

すでに述べたようにレーザースペックル法では基準画面に対するスペックル・パターンのずれからひずみを算出するのであるが、相関ピーク値があらかじめ設定した値を下回った時点で直前の画面を改めて基準画面とする。また、イメージ・センサーの素子の間隔や試験片とセンサーの距離など光学的な配置によって決まるひずみの解像度 $\Delta \varepsilon$ が存在する³⁾。したがって、ひずみがこの解像度に達しない内に基準画面が更新され、しかもこれが頻繁に生じると実際より小さいひずみしか検出されない可能性がある。具体的には基準画面更新間隔を t_r とすれば検出可能な最低ひずみ速度は $\varepsilon_{\min} = \Delta \varepsilon / t_r$ となる。本実験の条件下ではひずみの解像度は 12.5×10^{-6} であり、サンプリング間隔は熱源が測定点近傍にあるときは $t_r =$ サンプリング間隔 (t_s , 8ミリ秒) となるので $\varepsilon_{\min} = 1.56 \times 10^{-3}$ /秒となる。これは熱源が測定点直上を通過する時点の連続写真によるデータの平均的なひずみ速度よりも大きくなっており、現実のひずみのかなりの部分が測定されなかった可能性もある。

熱源が測定点直上にさしかかったときは、ひずみ以外にも板厚方向の面外膨張や酸化皮膜の形成などがスペックル・パターンを変化させ、その結果基準画面の更新が高い頻度で必要になることが可能性として考えられる。もちろんサンプリング間隔が長いと大きなひずみ増分も基準画面更新の主要原因となる。

したがって特にX方向の場合、スペックル法による結果だけでは熱源が測定点付近にあるときのひずみ増分が小さいのは、

- ①実際にわずかなひずみしか生じないのか
- ②上に述べた理由で見かけ上わずかなひずみにとどまっているのか

現時点では未解決である。酸化皮膜による着色の影響に関しては後述する。

4. 4. 2 冷却時の収縮ひずみについて

図6に見られるようにX方向では熱源が測定点を通過してすぐに関り大きな収縮ひずみが生じている。図中に示した連続写真による測定でも定量的にほぼ同じ結果が得られておりレーザースペックル法による測定は正しいと考えられる。また、後に述べる計算でも同じ時期に大きな収縮ひずみを生じている。通過直後から約15秒間に温度変化は600℃あり、そのあいた測定個所が自由収縮するとすればひずみ量は約0.01となるが、実際は0.04近くの収縮ひずみを生じている。

なぜこのように大きな収縮ひずみが生じるかを考えると、本実験では試験片の中央に熱源を置いているので、まず加熱部周辺の温度上昇による膨張が周囲の拘束により抑えられ、高温により変形抵抗の低下した加熱部に向かい、この加熱部を中心線に向かって押すためと考えられる。実際、

収縮の大きな部分は早い時期に生じており熱が広い範囲に拡散した後ではひずみはゆるやかな増加に転じている。熱源通過時の裏面の板厚方向の面外膨張の原因もこのことによると思われる。

図8はここまで述べたスリット形試験片におけるひずみ曲線(X方向)と短冊形試験片のひずみ曲線を比較(X, Y方向)したもので、熱源が測定点直上を通過した以降を示した。短冊形試験片では両側面にタブ板をつけて板幅(20 mm)全長に渡って加熱を行っている。図に明らかなように短冊形試験片の方がかなり収縮ひずみは小さく、またX, Y方向による定性的および定量的な差もほとんどない。これは短冊形の場合は周囲の拘束が小さく、温度上昇による膨張が板を自由膨張・収縮をさせる方向に働いたためである。

4. 4. 3 酸化皮膜による影響

次に高温による酸化皮膜の形成が測定に与える影響を調べるために、大気中および真空チャンバー内でAr雰囲気中で行ったスリット形試験片の実験結果を比較した。これにより同一加熱条件で酸化皮膜の形成の有無による影響を調べることができる。図9はX方向の結果である。最終的

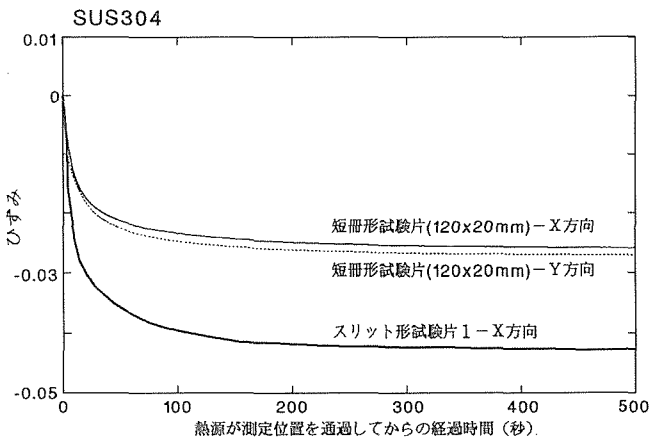


図8 スリット形および短冊試験片の比較

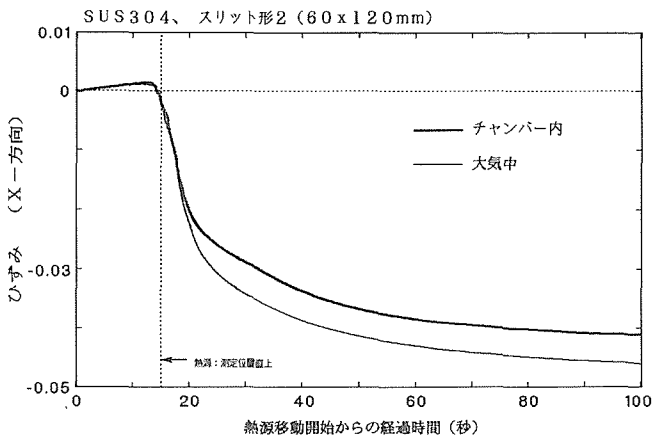


図9 酸化皮膜の有無とひずみ曲線

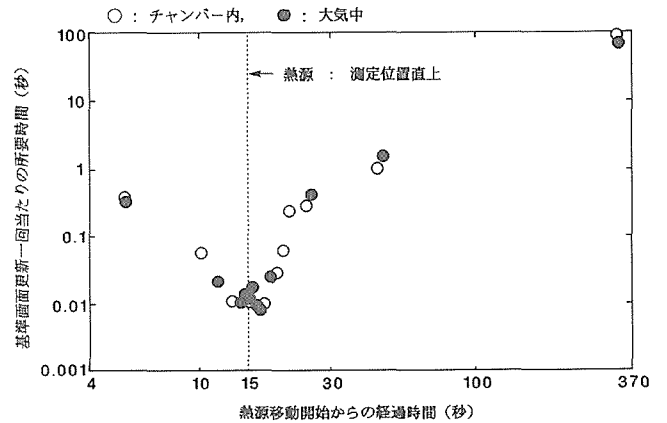


図10 基準画面の更新に要する時間

な収縮ひずみ量にやや差があるが本質的にひずみ挙動の差異は見られない。図10は熱源移動開始からの経過時間と一回の基準画面の更新に要する時間の関係を両対数グラフで示したものである。熱源が測定点に接近すると極めて短時間で画面が更新されていることがわかるが、その状態はチャンバー内外の実験で同一とみなすことができる。すなわち、酸化皮膜の形成によってはまったく影響されていない。したがって、酸化皮膜は測定に対してレーザー光の反射能を低下させる以外の影響はおよぼさないと結論される。

5 相変態途上のひずみ検出に関する結果

5. 1 9% Ni 鋼における相変態の検出

図11に9% Ni 鋼の各試験片でのひずみ曲線と熱サイクルの例を示す。熱サイクルには上図(スリット形の場合)の矢印で示したように変態時の潜熱の放出による冷却曲線の膨らみが見られる。そしてそれと時期を同じくしてX方向のひずみ曲線にも収縮→膨張の反転が見られる。変態の無いSUS304のX方向のひずみ曲線にはこのような反転は見られない。これらのことよりレーザースペックル法によって相変態途上の膨張を検出できたと判断される。中、下図は短冊形および突合わせ形試験片の場合である。

X方向のひずみに関してはどのタイプの試験片においても収縮→膨張の傾向は比較的是っきりとしている。しかし、Y方向については試験片のタイプによって傾向が異なっている。すなわち、スリット形および突合わせ形試験片ではY方向では曲線の様子から変態の影響を受けていることは判別できるが、はっきりとした収縮→膨張の傾向は見られない。これに対して短冊形試験片においてはY方向もX方向とまったく傾向が変わらない。短冊形では拘束が小さいため両方向ともいわばフリーに近い変形が可能であるためこのような傾向が得られたものである。スリット形および突合わせ形試験片ではX方向では比較的自由に膨張・収縮ができるがY方向に関してはある程度温度が低下すると両端固定棒に近い拘束状態となり、9%Ni鋼の変

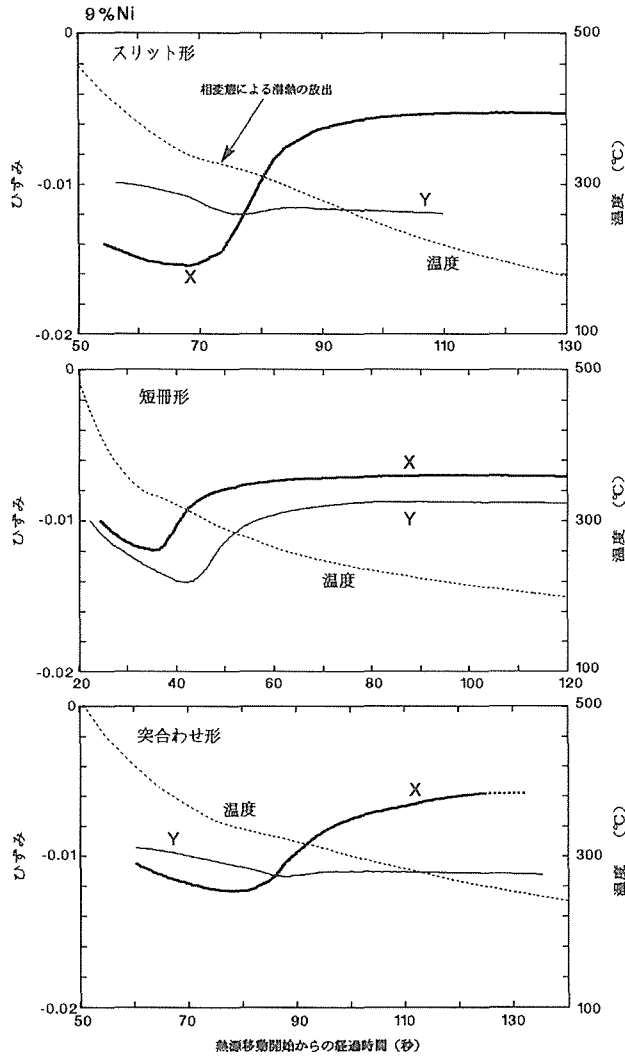


図11 9 % Ni 鋼の相変態途上のひずみ曲線

態温度が低いことと併せて典型的な相変態のひずみ曲線の形態を示し難くなるものと考えられる。

図12に図11と同サイズの試験片で行った SUS304 鋼のひずみ曲線を示す。これと 9 % Ni 鋼のひずみ挙動を併せて考えると、9 % Ni 鋼のスリット形試験片では Y 方向の変態時のひずみがこのような傾向を示すのは、変態発生の時期に関係していることが確かめられる。図12中に区間 1 および 2 と記したのは、それぞれひずみ測定位置が Y 方向でも高温のため比較的自由に変形できる範囲と、冷却が進み Y 方向には変形し難くなった以降を示している。9 % Ni 鋼の場合、拘束のため Y 方向に変形し難くなって以後すなわちこの区間 2 に相当する範囲で変態を生じているようである。

5. 2 軟鋼における変態途上のひずみ曲線

同様に軟鋼のスリット形および短冊形試験片の同じ加熱条件におけるひずみ曲線および熱サイクルを図13に示す。スリット形試験片では 9 % Ni 鋼と異なり X, Y いずれ

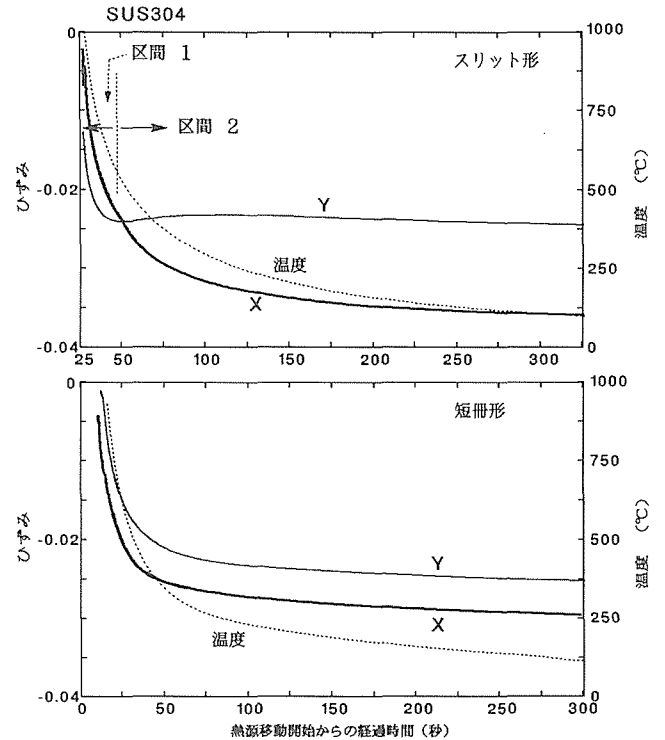


図12 SUS304 鋼のひずみ曲線

の方向に関しても 収縮→膨張 の傾向が比較的是っきりとしている。軟鋼では変態温度が高いため先に述べた区間 1 で変態が生じ、Y 方向の拘束がまだ小さいためと考えられる。

短冊形試験片では拘束が極めて小さいために得られたひずみ曲線の傾向は基本的に 9 % Ni 鋼の場合と同じであり、X 方向と Y 方向とでまったく傾向が変わらない。

5. 3 入熱量と変態途上のひずみの関係

図11で各試験片の X 方向のひずみ曲線を比較すると、曲線の傾向は同じであるものの変態時の膨張ひずみ量にかなり差が見られ、スリット形試験片の場合が大きい。

図14に 9 % Ni 鋼のスリット形試験片について温度と変態途上のひずみの関係を各入熱毎に示す。図を見てわかるように入熱の増加とともに変態時の膨張量も増加していくことである。しかし春日井等の CCT 図に関する研究によれば、無応力下の小型試験片ではマルテンサイト変態による変態膨張量は冷却時間によらずほぼ一定となっている。この違いの原因は、変態膨張による変形抵抗の低下と、スリット形試験片において試験片の拘束により測定位置で X 方向にすでに発生していた過渡的引張り応力による異常延性によるものである。入熱量とともに膨張ひずみも増加しているのは本実験の範囲内では入熱量が増加すると過渡的な応力も大きくなっているためと思われる。

次に図15に軟鋼のスリット形試験片について同様の図を示す。入熱の増加と変態時の膨張量のあいだには特に目立った傾向は見られない。この場合、変態温度が高く、変態

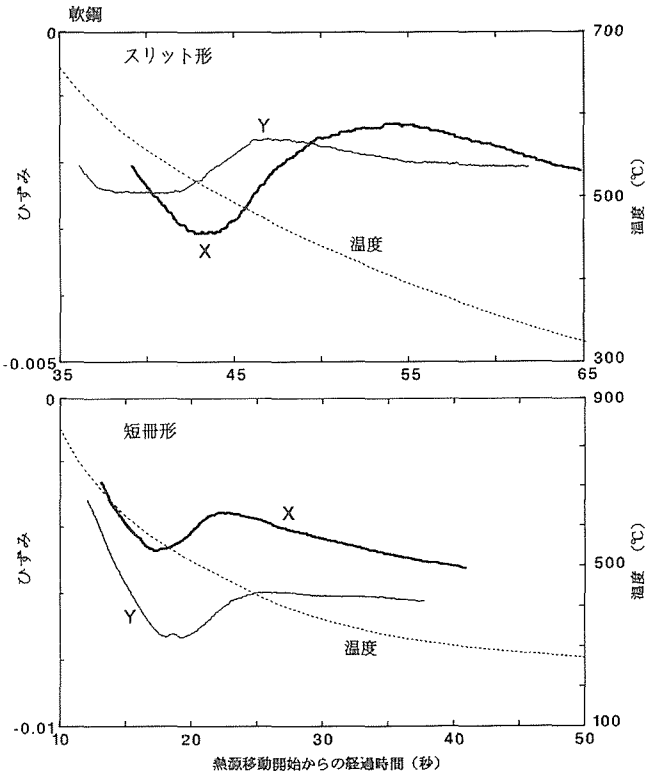


図13 軟鋼の相変態途上のひずみ曲線

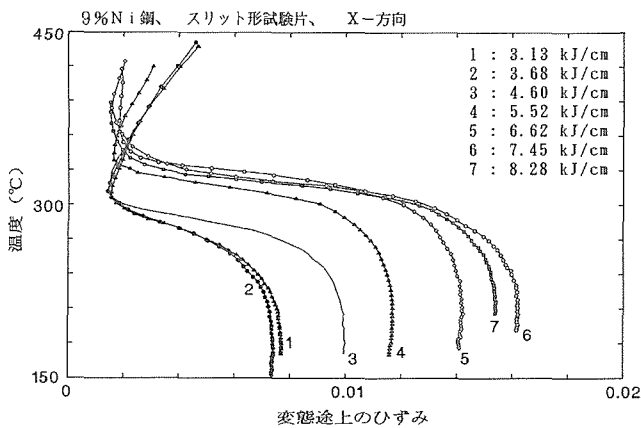


図14 温度と変態途上のひずみの関係 (9% Ni 鋼)

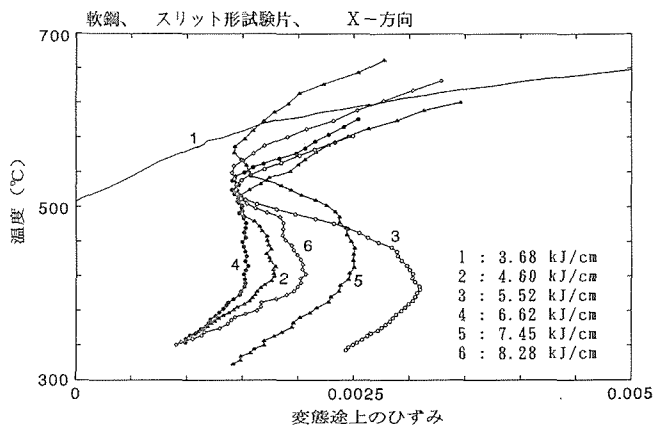


図15 温度と変態途上のひずみの関係 (軟鋼)

時には過渡的引張り応力の発生はまだ殆どないことによるものと考えられる。

これを裏付けるために、フォーマスターにより変態時の膨張の測定を行った。用いた熱サイクルはそれぞれ入熱量の内で最大、最小およびその中間に相当する温度曲線である。これにより完全に無応力下で同じ熱サイクルを与えられた場合、材料がどのような変態途上の膨張量を示すかを知ることができる。

その結果、9% Ni 鋼の場合、短冊形試験片とフォーマスターによる変態途上の膨張量はいずれも入熱量によってあまり変化していないが、スリット形試験片では入熱量が増加するとフォーマスターによる結果よりもはるかに膨張量は大きくなっていることがわかった。軟鋼の場合はいずれの試験片、入熱でもフォーマスターの結果とあまり変わらなかった。

図16は9% Ni 鋼についてこれまでの結果をまとめて入熱量と変態途上の膨張量の関係を示したものである。図には短冊形試験片のY方向の場合もプロットしてある。スリット形・X方向の場合のみ入熱量の増加とともに変態途上の膨張量が約0.6%→1.4%と大きく増加している。突合わせ形試験片の場合は短冊形やフォーマスターの結果よりやや大きい。しかし、スリット形と比較すると他はすべて入熱量によらず一定のレベルの膨張量と見なすことができる。なお、図には軟鋼 (SM50鋼) のスリット形・X方向の場合も併記した (■印)。この場合はマイクロ組織も9% Ni 鋼とは異なり、変態膨張量そのものが小さく、しかも入熱量とのあいだに特に関係は見られない。

なお、9% Ni 鋼ではマイクロ組織はいずれの入熱量でもほぼ100%近くマルテンサイトであった。軟鋼ではひずみ測定位置でのマイクロ組織は主としてフェライトとパーライトの混合組織であるが、割合は入熱量によって異なる。

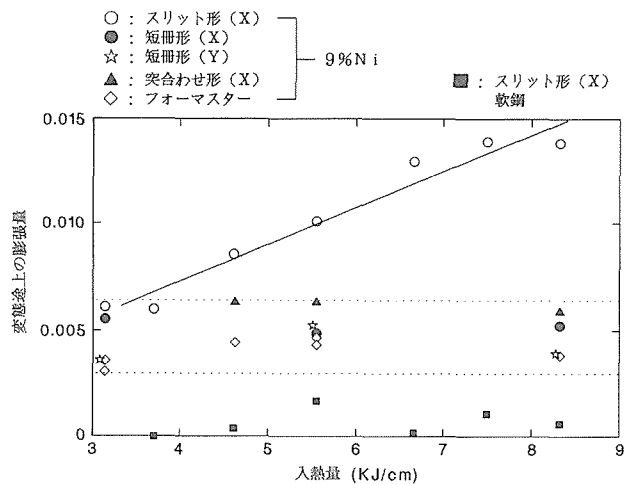


図16 入熱量と変態途上の膨張量の関係

6 有限要素法による解析

6.1 レーザースペックル法の適用性に関連した数値計算
有限要素法 (FEM) による熱弾塑性解析は主として定性的な傾向を確認するために行った。

温度分布はあらかじめ実験と同じ加熱条件のもとで差分法で計算し、FEM は平面応力状態を仮定して行った。計算に用いた力学的溶融温度は850℃、熱効率は0.6である。その他の物理定数やその温度依存性は一般的な値を用い、特にこの計算のために測定は行っていない。測定が見かけのひずみを検出していることに合わせて計算におけるひずみも特定の二節点間の距離の変化より求めたが、その距離はX方向では2.5mm、Y方向では4 mmである。

図17は図5に対応した熱サイクルとひずみ曲線の計算結果である。両方向ともかなり良く実測と定性的に合っている。また、定量的にも比較の実測に近い。計算は2次元解析であり、裏面の板厚方向の膨張など測定に影響をおよぼしそうな因子が入っていないこと、ならびに適当な材料定数や熱効率などを用いているので完全には定量的な一致に至らなかったものと考えられる。

6.2 相変態を考慮した数値計算

相変態を含むひずみの計算を行う場合には、SUS304鋼のように変態のない材料のスリット形について得られたひずみ曲線をひとつの比較対象として、それに相変態がしかるべき時点で生じた場合を想定した。したがって物理定数およびその温度依存性はすべて SUS304のものを用いた。変態を生じるのは加熱時に750℃を越えた要素とした。また変態ひずみ量は9%Ni鋼の場合は0.75%とし、これらの要素が冷却時に350～300℃の範囲にある間に線形に与えた。軟鋼の場合は9%Ni鋼と同様に相変態ひずみ量は0.5%、変態温度範囲は600～500℃とした。また変態膨張は等方的なものとし、変態超塑性に対応した取り扱いはしていない。

熱量は実験の100A,100mm/minに相当する値(熱効率 $\eta=0.6$)を基準(1.0)とし、それに対して0.65～1.5倍の値を用い、熱源移動速度は一定とした。その他、FEMに関する処理は前項と同様である。

図18は9%Ni鋼に相当する相変態が生じた場合の各試験片の計算結果である。実測結果と試験片の種類、ひずみの方向などによってはっきりとした変態時の膨張を示すか否かの点で傾向は良く一致している。

図19は軟鋼に相当する相変態が生じた場合のスリット形および短冊形試験片の計算結果である。この場合も9%Ni鋼と同様に実測と傾向は合っている。

9%Ni鋼に相当する相変態を入れた計算でもスリット形試験片においては実測ほど顕著ではないものの入熱量が増加すると変態途上のX方向の膨張量も増加する結果が得られた。

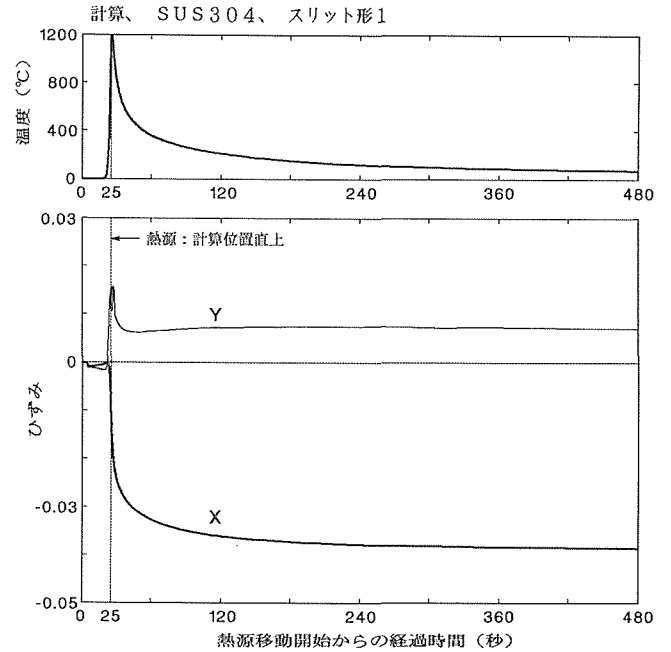


図17 SUS304鋼の熱サイクルとひずみ曲線 (計算)

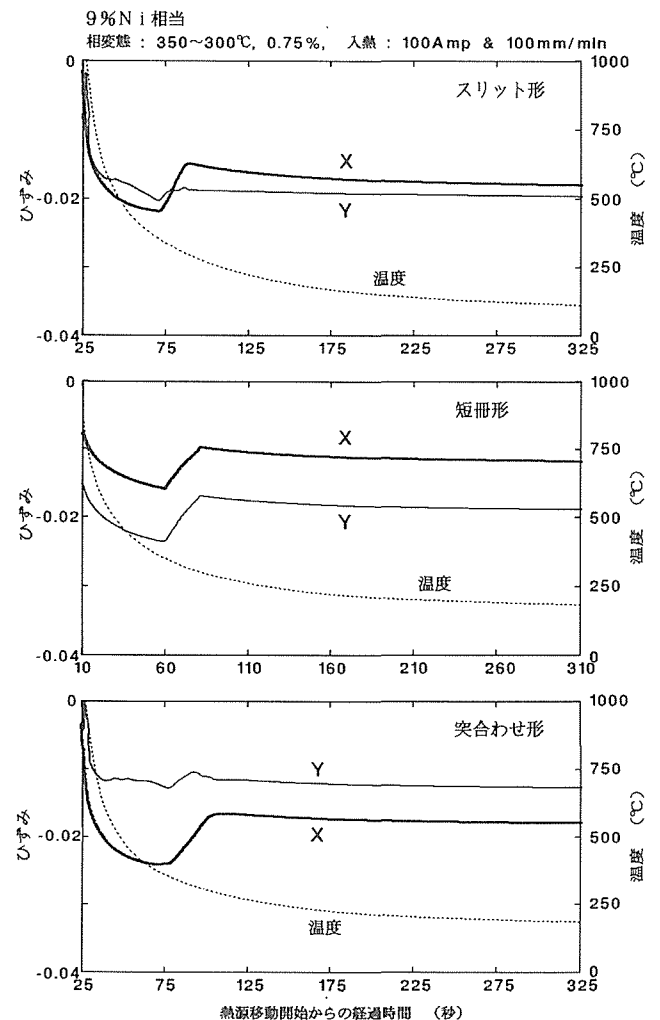


図18 変態温度が低い場合のひずみ曲線 (計算)

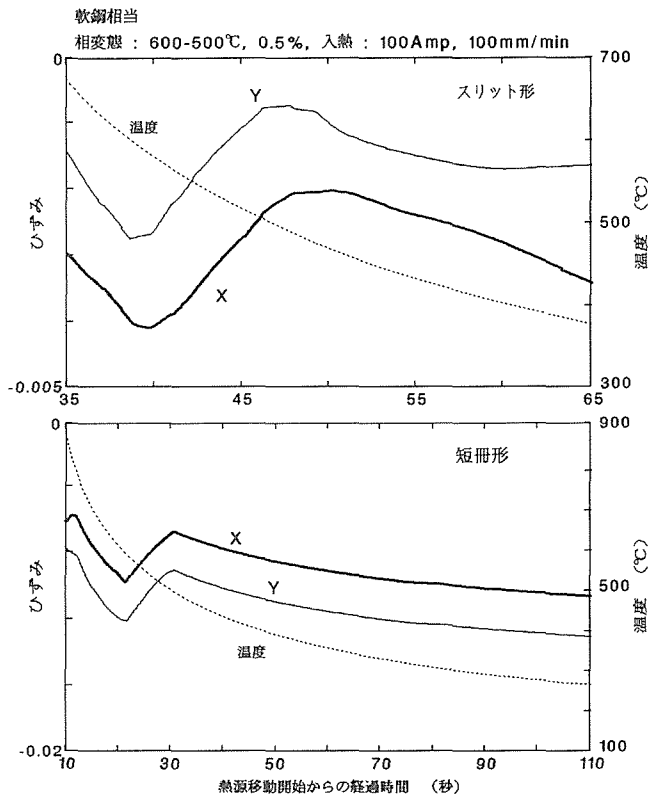


図19 変態温度が高い場合のひずみ曲線 (計算)

6 結 論

本研究で得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) レーザースペックル法により、熱源移動開始時より試験片の冷却後まで広範囲に渡って1000°C以上の高温域を含む溶接部のひずみを測定することができた。
- (2) 本研究の実験条件ではサンプリング間隔は最小8ミリ秒ですべての範囲のスペックルパターンの変化に追従できることがわかった。
- (3) 得られたひずみ曲線は熱源移動方向(Y方向)およびそれに直角方向(X方向)ともに全体として定性的に妥当な結果が得られた。
- (4) レーザースペックル法を用いて局部加熱時の相変態途上のひずみを検出することも十分に可能である。
- (5) 酸化皮膜の形成は測定精度にあまり影響を与えない。
- (6) スリット形試験片の場合、相変態による影響も含めてひずみ曲線は測定方向により異方性を示す。これは試験片の拘束と測定位置の温度による変形能に依

存している。

- (7) 相変態の場合も含めてスリット形試験片の加熱線と直角方向には、無拘束・無応力の試験片におけるより過大なひずみを生じることがある。これも、試験片の拘束と測定位置の変形能および試験片の材質に依存している。
- (8) レーザースペックル法では、これらのひずみ挙動を明確に区別して検出することができた。
- (9) 同じ入熱条件で撮影した連続写真と比較することによりレーザースペックル法で得られたひずみ曲線は全体として定量的にも正しい結果が得られることがわかった。
- (10) 有限要素法による数値計算でもレーザースペックル法による結果が定性的にはほぼ妥当であることが確認された。また、SUS304鋼の場合は定量的にも比較的近い値が得られた。

参 考 文 献

- 1) 村松由樹, 黒田聖治: 溶接学会論文集, 10 (1992) 125.
- 2) 例えば, 上田幸雄, 金 裕哲他: 溶接学会論文集, 2 (1984) 89.
- 3) 山口一郎, 町田孝久: 非破壊検査, 30 (1981) 564.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) レーザースペックル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定, 村松由樹, 黒田聖治, 溶接学会, 6.4
- 2) レーザースペックル法による局部加熱近傍の相変態の検出について, 村松由樹, 黒田聖治, グロス, 溶接学会, 6.4
- 3) レーザースペックル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定 (第2報), 村松由樹, 黒田聖治, 溶接学会, 7.4
- 4) レーザースペックル法による溶接部の相変態ひずみの検出, 村松由樹, 黒田聖治, グロス, 溶接学会・溶接構造研究委員会, 7.8

(誌 上)

- 1) Application of Laser Speckle Strain measurement to Weld Monitoring, Y. Muramatsu and S. Kuroda, Welding Journal, 73(1994), 101s
- 2) レーザースペックル法による溶接部のひずみのその場測定, 村松由樹, 黒田聖治, 溶接学会論文集, 14, (1996), 155
- 3) レーザースペックル法による溶接部の相変態途上のひずみ検出, 村松由樹, 黒田聖治, H-G. グロス, 溶接学会論文集, 14, (1996), 741

アーク放電におけるプラズマ構造と蒸発形態の相互関連に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

平岡和雄, 岡田明, 佐久間信夫

平成5年度～平成7年度

要 約

アーク放電プラズマは、溶接加工熱源のみならず蒸発源や反応場として他分野のプラズマプロセッシングに利用されている。しかし、アーク放電プラズマにおける蒸発現象やプラズマ熱源特性等については問題が山積しており、定量的な現象評価や特性解明が期待されている。本研究は、種々の計測技術の高度化を図りながら、プラズマ状態特性、陽極溶融特性、蒸発特性を定量的かつ系統的に明らかにすることを目的としている。

プラズマ状態特性に関する研究においては、従来から問題視されている発光分光分析法によるプラズマの温度評価技術を見直し、問題点を明確にするとともにその問題解決を図った。次いで、陽極金属蒸発をともなう場合のプラズマ状態を評価することにより蒸発金属粒子の挙動を明らかにし(本報告では記述割愛)、陽極近傍領域での電離状態がアークの電気特性に強く影響する可能性を示した。これらの結果を踏まえながら、陽極形態、蒸発挙動に及ぼす陽極材料の成分元素の影響をアーク電圧特性において系統的に整理できることを明らかにした。

本研究における主要な成果は以下の通りである。

- (1)アルゴンアークでは、局所熱平衡を近似的に仮定しても全ての評価温度分布結果に対して大きな矛盾は生じない。また、定量的なプラズマの状態評価には、現状において相対強度比法よりはFowler-Milne法およびArII/ArI二線強度比法の方が有効である。また、90%Ar-10%H₂混合アークにおいては、評価温度が発光分析方法によって大きく異なり、多くの問題点が存在することを明らかにした。水素混合アークにおける温度評価の問題点は、新たに提案したArI-H α 二線強度相関法によって解決でき、各種の計測スペクトル強度に対して矛盾を生じない温度分布が得られた。
- (2)陽極材の各合金元素には、蒸発や電離の観点から陽極特性に著しく影響を及ぼす支配的元素とそうでない元素が存在する。これらの元素の相対的な関係を蒸気圧-電離電圧座標で示すとき、主要な二つの金属蒸気元素の間の方位により、陽極領域の大きさや陽極降下電圧の大小を相対的に把握できることを明らかにした。

1 緒 言

アーク放電は、近年溶接技術以外の材料創製プロセスにも適用されており、例えば、アルゴン-水素雰囲気での金属超微粒子生成の蒸発源として利用されたり、また、アルゴン-窒素、アルゴン-水素-メタン等の種々の混合ガス雰囲気下での窒化物やDLC(diamond like carbon)合成等へも利用されている。

アーク放電プラズマは、蒸発源や反応場としても脚光を浴びつつあるが、蒸発形態およびプラズマ状態特性を明確化するためには、系統的かつ定量的な計測、評価技術の確立が不可欠である。また、本来アーク放電においては陰、陽両極現象とプラズマ現象を切り離して議論することはできず、特にアークプラズマと陽極材料の蒸発挙動および陽極形態との相互関連性が重要となる。

そこで、本研究では、計測技術の高精度化を図りながら

GTA(gas tungsten arc)プラズマ特性が陽極形態に及ぼす影響ならびに陽極形態や蒸発挙動がアーク特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

本報告では、第2章において、前報告¹⁾で提案した発光分光分析によるプラズマの状態解析法の適用範囲の拡充ならびにその精度の向上を図るため、残された種々の問題点を解決し、発光分光分析法を系統的に検証して集約した。

第3章では、蒸発形態によってアーク放電形態がどのように変化するかをアーク電圧から評価し、種々の成分元素を含む陽極材料における選択的蒸発特性を明らかにするとともに、アーク電圧特性ならびに陽極溶融特性との相互関連を明らかにした。

2 種々の発光分光分析によるプラズマ状態評価

プラズマ状態の診断においては、プラズマに擾乱を与えない非接触な分光分析法が極めて有用である。しかしなが

ら, Lancaster²⁾が指摘しているように, 種々発光分光分析法によるアークプラズマの温度分布の評価結果は相互に矛盾している。これらの結果は, 発光分光分析法における「アークプラズマが局所熱平衡状態にある」という仮定に関係する本質的な問題か, あるいはそれぞれの研究者の分光計測技術に依存する問題なのかが, 十分にはわかっておらず, 国際溶接学会 (I I W, SG212委員会) でも現在重要課題として議論されている。

この問題は, 前報告までに提案してきた新分光分析法の精度のみならず信頼性にも強く関連する。そこで, 本章では, まず, 種々の発光分光分析法によって決定されるアークプラズマの温度分布の特徴を明らかにすることを目的とする。

2. 1 実験方法

アークの発生には, 陰極にはトリア入りタングステン (3.2mm 径, 先端角度45°), 陽極には水冷銅板を用いた。

分光計測の集光系は, 図1に示すように, 焦点距離200mmの凸レンズ, 絞りと0.6mm径の採光孔を持つ結像 (3倍拡大像) スクリーンで構成される。これらを一体化してX-Z軸可動パルスステージ上に設置し, 採取光は, 光ファイバーで分光器に導かれる。

アークプラズマからの放射光量は, プラズマの側方から

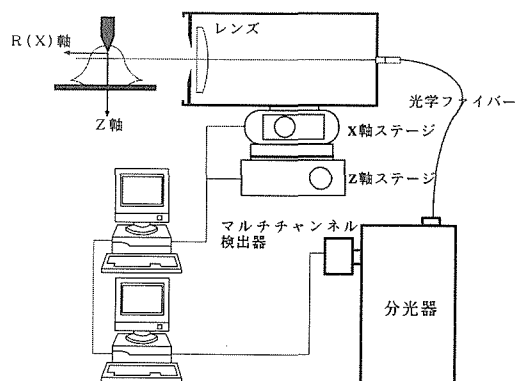


図1 分光実験装置

計測するため, プラズマの厚み部分からの積分光量を計測することになる。そこで, アーベル変換³⁾を行って空間分解する。

分光器は焦点距離1mのモノクロメータを使用した。また, 回折格子には, 330nm ブレーズ波長の1200本/mm グレーティングを用いた。出射スリットには, 素子数1024のダイオードアレイヘッドにより16nmの波長範囲間を同時計測した。このとき計測系での波長による感度補正を標準ハロゲンランプによって行った。

なお, 各スペクトルの分光データ (遷移確率データ等) は, ArI, H α に関しては NBS のデータ⁴⁾⁵⁾を, ArII については, Olsen⁶⁾のデータを使用した。

2. 2 アルゴンアークにおける温度分布評価

アーベル変換後のスペクトル放射強度から温度を同定するが, 発光分光分析法には, 基本的には, (1)Fowler-Milne法⁷⁾, (2)ArII/ArI 二線相対強度比法⁸⁾, および(3)相対強度比法 (Boltzmann Plot 法)⁹⁾の3つの手法がある。それら各手法の適用仮定ならびに特徴を表1にまとめて示した。

以下, 各手法での温度評価結果について述べる。

(1) Fowler-Milne 法による温度分布

Off-axis 最大放射係数法とも呼ばれる手法である。対象スペクトル強度と温度の関係を輝線スペクトル強度式と Saha の熱電離平衡式¹⁰⁾を解いて求めると, ある特定温度で最大放射強度が算出される。この強度で正規化することによって, 最大強度に対する相対強度比と温度との関係が得られる。そこで, 計測された強度分布にアーク中心軸から離れた位置で最大放射強度が見い出せれば, その最大放射強度に対するスペクトル強度比と上述した計算結果と照合して温度を求めることができる。

図2は, 2種類の ArI スペクトル強度分布から求めた評価温度分布の結果を示した。2種類のスペクトル強度で評価したそれぞれの温度に大きな差異は無く, 安定した結果が得られている。

(2) ArII/ArI 二線相対強度比法による温度分布

アルゴン原子 (ArI: 696.5nm) のスペクトル強度に対するアルゴンイオン (ArII: 480.7nm) のスペクトル強度の比は, 輝線スペクトル強度式と Saha の熱電離平衡式を解く

表1 アルゴンアークを例とした場合の発光分光分析法の特徴

発光分光分析法の種類	Fowler-Milne 法	二線相対強度比法	Boltzmann Plot 法
分析の仮定	局所熱平衡	局所熱平衡	部分熱平衡
計測スペクトルの種類	Ar I	Ar II と Ar I	Ar II または Ar I
波長間の強度補正	不要	必要	必要
遷移確率の値	不要	必要	必要
その他の条件	最大放射強度値が必要	なし	なし
評価された温度の種類	イオン化温度	イオン化温度	励起温度

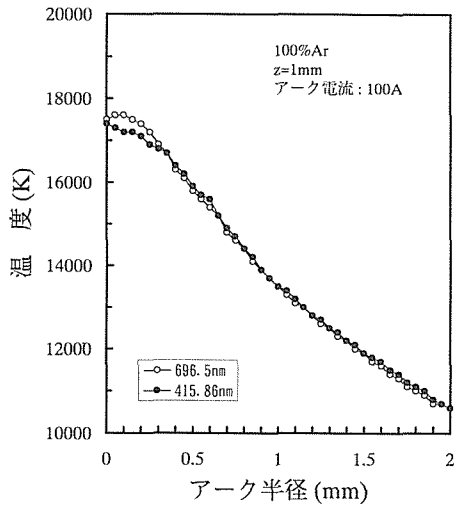


図2 Fowler-Milne 法によるプラズマ温度分布

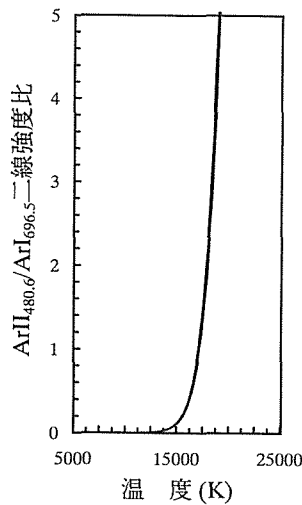


図3 ArII/ArI 二線強度比と温度の理論的關係

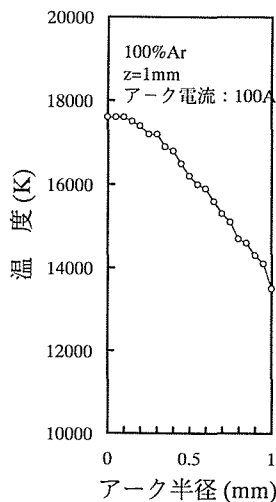


図4 ArII/ArI 二線強度比法におけるプラズマ温度分布

ことによって図3のように温度と関係付けられる。またこの方法では、計測後に ArI と ArII スペクトル強度間の波長-強度補正を行った。図4は、アルゴンアークの温度分布結果である。図2の結果とよく一致していることがわかる。なお、図3の曲線の特長（温度変化に対して計測強度比変化が極めて大きい）から、遷移確率あるいは強度比が変動しても、温度同定に大きく影響せず、安定した温度評価が可能である。

(3) 相対強度比法 (Boltzmann plot 法) による温度分布

(2)の方法では原子-イオンの強度比から温度を算出したのに対し、本法では同状態にある粒子のスペクトル強度比から温度を算出するものである。この方法による温度は一般に低く評価されることが多い²⁾¹¹⁾。

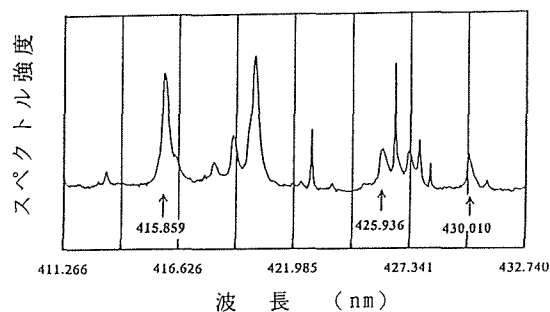
今、波長 λ_1 , λ_2 の2 スペクトル強度 I_1 , I_2 を計測したとすれば、温度 T は次式となる。記号は前報¹²⁾に準ずる。

$$T = -\{(\epsilon_1 - \epsilon_2)/k\} \times \{1/\ln(I_1 \lambda_1 A_2 g_2 / A_1 g_1 I_2 \lambda_2)\} \dots\dots (2)$$

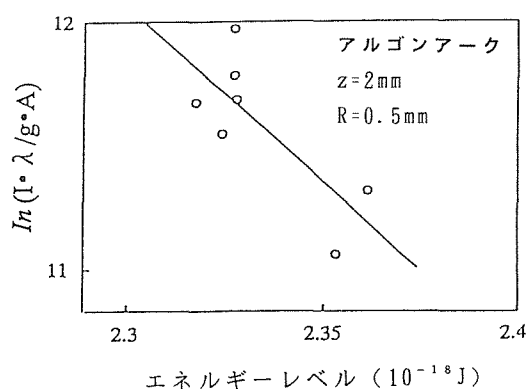
この式は対象とする粒子組成とは無関係であることから、Saha の熱電離平衡式を使用しない。したがって、局所熱平衡の仮定を設ける必要は無い。ただし、同種、同状態の粒子間でボルツマン分布則が成り立つ局所部分熱平衡を仮定する。一般にボルツマンプロット法と呼ばれる解析方法の基本型である。ここで評価される温度は、励起温度と呼ばれるもので、上述2法で評価されるイオン化温度と定義が異なる。

図5(a)は、ボルツマンプロット法で多く使用されている ArI スペクトル群である。これらのスペクトルを使用すると、図5(b)のようにプロットされる。バラツキが大きい、図の勾配から約7,000 K と評価される。この温度は同位置における Fowler-Milne 法での評価温度に比べて著しく低い温度である。図5(a)に示した対象とするスペクトルには、他のスペクトルが重畳しており、波形分離が必要となる。このようなスペクトル強度の評価においては誤差が入り易い。また、図6は、図5(a)のスペクトル群の中から最も高い励起エネルギーレベルにある425.936nm と最も低いエネルギーレベルに近い430.010nm を対象とし、 I_1/I_2 比と温度の関係を上式から算出したものである。なお図中の細線は遷移確率比 A_2/A_1 あるいは強度比が $\pm 10\%$ 変化したときの強度と温度の関係を示している。この曲線の特長から、上述の図3に比べて遷移確率や強度比の誤差は温度変化に極めて大きく影響することがわかる。これは、基本的に対象とした2線の励起エネルギーレベルの差が少ないためである。そこで、次にエネルギーレベルの差が十分大きくとり得るスペクトルを用いて検討し直した。

図7(a)は、図5の微弱スペクトルの中では強度が強い励起スペクトル415.86nm と696.5nm との相対強度比と温度の関係を示している。(b)図は、波形分離処理を必要とせず、かつ比較的強度の強い電離スペクトル460.86nm と



(a) 各ArIスペクトルの波形



(b) ボルツマンプロットの一例

図5 ArI スペクトル群の波形とそのボルツマンプロットの一例

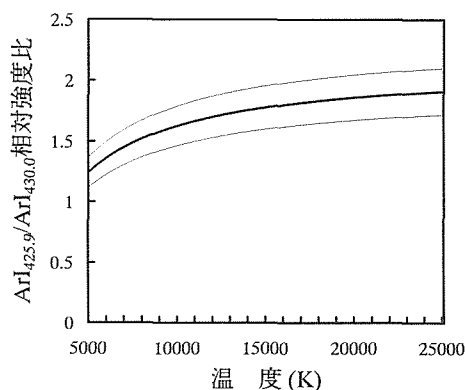
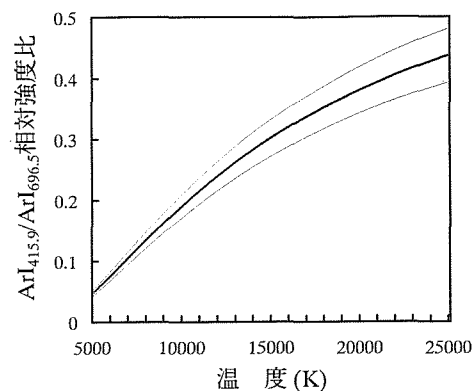


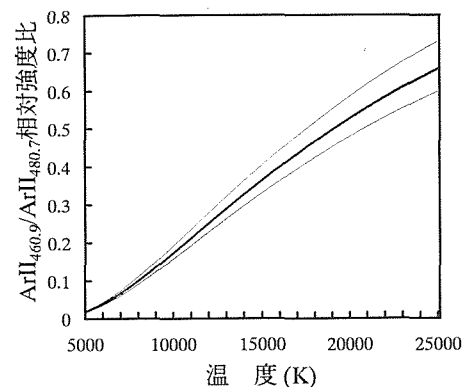
図6 相対強度比と温度の関係

480.7nm を用いる場合で、それらの相対強度比と温度の関係を出したものである。図中の細線は図6のそれと同意であり、温度評価に対して図6の場合より遷移確率値や計測強度比誤差の影響がかなり抑えられることがわかる。

図8は温度の評価結果である。(a)図では、前節までの結果より若干高温側に評価されている。なお、図中の○印と●印は微弱スペクトル線415.86nmのノイズ処理(スムージング処理)の差異によるもので、僅かの処理の差異が結



(a) 相対強度比と温度の関係



(b) ArII/ArII 相対強度と温度の関係

図7 相対強度比と温度の理論的關係

果に大きく影響することがわかる。

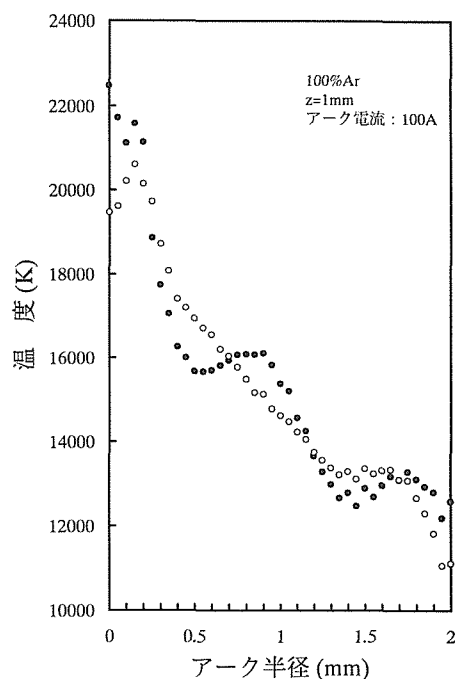
(b)図の電離スペクトルでの温度分布は、図7(b)からも予測されるように比較的安定に評価でき、前述のArII/ArI二線強度比法の結果とはほぼ同等の値であることがわかる。

以上の結果を総合的に判断するとき、アルゴンアークでは、本実験においてはイオン化温度と励起温度に著しい差異は無く、局所熱平衡近似を仮定しても大きな矛盾がないことが明らかになった。

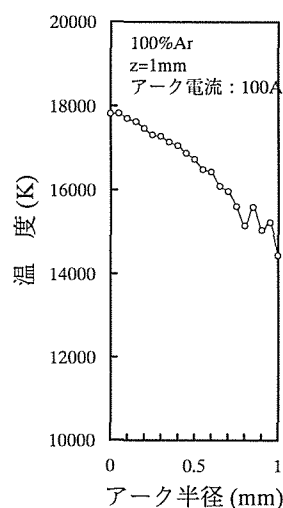
また、(3)の相対強度比法では、上述(1)および(2)の方法より、計測強度比の誤差が温度評価において強く現れる可能性があること、また同様に遷移確率の相対比の誤差が温度評価に強く現れることから、評価温度には大きなバラツキを生じ易いことを示した。すなわち、GTAプラズマの状態評価において、ボルツマンプロット法が必ずしも精度の高い温度評価結果を示すとは限らない。また定量的な状態評価のためには、本法の適用は現状では不適であり、Fowler-Milne法およびArII/ArI二線相対強度比法の方が、有効である。

2. 3 アルゴン-水素混合ガスアークにおける温度評価

90%Ar-10%H₂混合ガスアークプラズマにおける温度分布をFowler-Milne法およびArII/ArI二線相対強度比法から検討した。



(a) ArI/ArI 相対強度比法におけるプラズマ温度分布



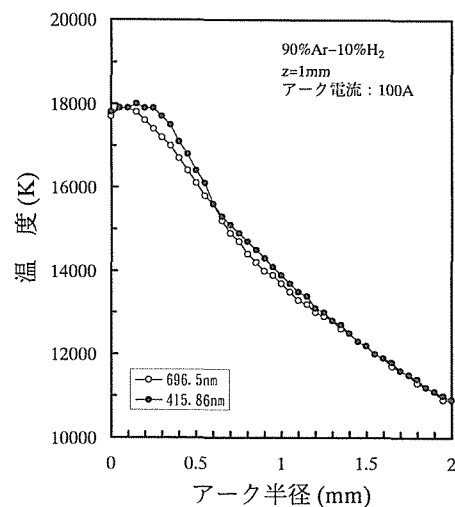
(b) ArII/ArII 相対強度比法によるプラズマ温度分布

図8 相対強度比法によるアルゴンプラズマ温度

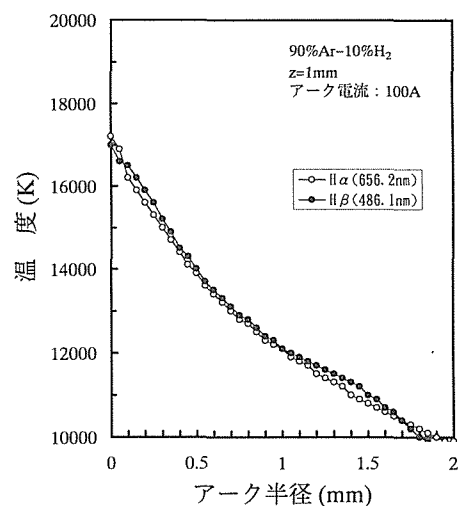
図9(a)は、ArI スペクトル強度分布から Fowler-Milne 法によって求めた温度分布結果である。図2の100%Ar アークとほとんど差異のない結果を示している。

(b)は、90%Ar-10%H₂アークで水素励起スペクトル強度から評価した温度分布である。周辺部の温度分布は、(a)図に比較して低く評価されている。すなわち、水素混合ガスアークにおいては、ArI のスペクトル分布から求めた温度分布と水素のスペクトル分布から求めた温度分布は一致していない。

図10は、アルゴン原子 (ArI: 696.5nm) のスペクトル強



(a) アルゴンスペクトルからの温度分布評価



(b) 水素スペクトルからの温度分布評価

図9 Fowler-Milne 法による水素混合プラズマの温度

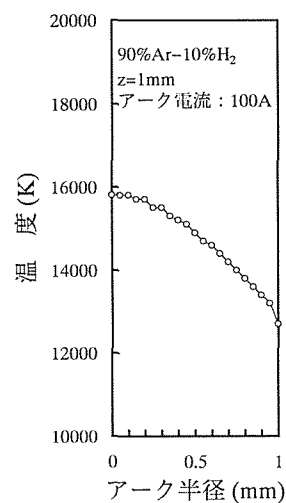


図10 水素混合アークプラズマの ArII/ArI 二線強度比法による温度分布評価

度とアルゴンイオン (ArII: 480.7nm) のスペクトル強度を用いた ArII/ArI 二線相対強度比法による 90%Ar-10%H₂ アークにおける温度分布結果である。水素混合アークの温度分布は、アルゴンアークのそれより低く評価され、とくにアーク中心部での温度低下が大きく、図 9 (a), (b) いずれの結果とも異なることがわかる。

以上までの結果は、水素混合アークでは、各法における評価温度分布は、3 様の異なる結果となることを示した。なお、アルゴン-ヘリウム混合ガスアークにおいても、同様なことが生じる。

このような結果から、水素やヘリウムの混合によって、分光分析時に仮定するアークプラズマの局所熱平衡近似が成立しなくなると単純には考察される。

しかし、微量の水素混合によって、局所熱平衡近似仮定から大きく逸脱するとは考えがたい。そこで以下において、前報告で提案したプラズマ局所でのガス組成が変化することを考慮した ArI-H α 二線強度相関分光分析法を開発し、その精度を検証してアルゴン-水素混合ガスアークプラズマの状態を明らかにする (ただし、この開発手法は本研究の一環として行われた平成 5 年度の科学技術振興調整費重点基礎研究の成果としてすでに報告してある¹²⁾ので結果のみを示す)。

図 11 は、ArI と H α のスペクトル強度関係から解析する二線強度相関分光分析法により評価した温度分布とガス組成分布である。ここでの ArI と H α スペクトルの計測データは図 9 で使用したものである。温度の評価結果において、陰極電極下 1mm で、最高温度約 16,000K であり、図 10 の結果に近いことがわかる。

この結果を検証するために、局所熱平衡近似を仮定しない電子密度計測を行った。図 12 は水素スペクトル H β の

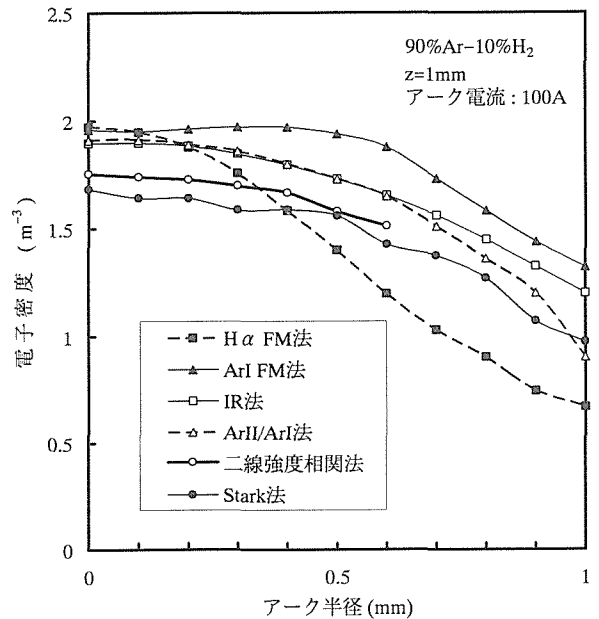


図12 水素混合ガスアークプラズマにおける各種分析法での電子密度分布の照合

Stark 拡がり¹³⁾と赤外線放射プラズマ診断法¹⁴⁾から電子密度を計測した結果と図 9 (a), (b) と図 10 および図 11 の評価温度をもとに Saha の熱電離平衡式から局所熱平衡を仮定して算出した電子密度を併せて示したものである。この評価結果から、二線強度相関法による電子密度分布が絶対値および分布傾向とも極めてよい一致を示すことがわかる。

したがって、プラズマガス組成が均一では無いと考えることによって、局所熱平衡を仮定しても、全ての分光データに矛盾を生じない温度分布結果が得られることを系統的検討によって明らかにした。

3 陽極挙動および蒸発現象に及ぼす陽極材料成分元素の影響⁵⁾

本章においては、陽極金属の蒸発が陽極近傍領域のプラズマに及ぼす影響について検討する。GTAにおいて、陽極となる母材の成分元素の溶融池面からの蒸発現象に注目しながら、陽極挙動に及ぼす成分元素の影響を明らかにする。

3.1 陽極面に塗布した物質とその溶融特性

母材中に含まれている微量元素の影響を検討するため、微量元素を母材表面に塗布することを考える。移動アークの場合には、溶接の進行に伴って母材の表面及び内部を瞬時に溶融していくので、陽極挙動に影響を与えるような元素が母材中に含有されていなくても、母材の表面に存在していれば差し支えないと考える。

この場合母材を同一材料で固定すれば、その溶融池面の温度や形状的变化はおおよそ一定であり、塗布した物質のアークへの影響は、アーク電圧変化として直接評価できる。

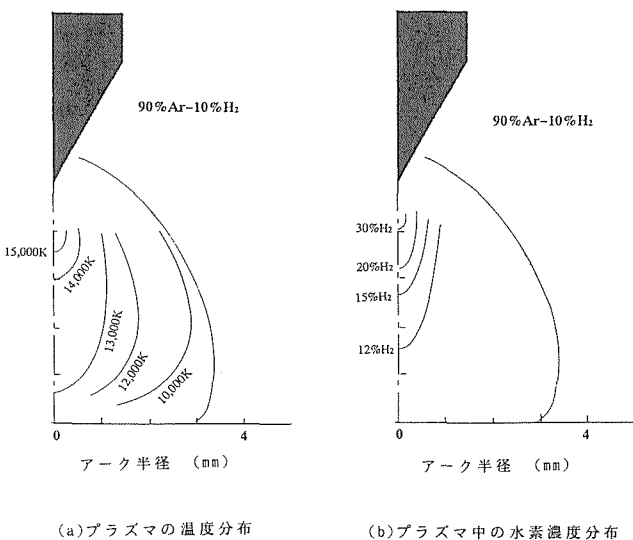


図11 ArI-H α 二線強度相関法による水素混合プラズマの温度分布とガス組成分布評価 (アーク電流100A 時)

陽極特性を変えるための微量元素として、どのような物質がよいかは、今までの研究¹⁵⁾¹⁶⁾からだいたい予想できる。即ち母材の主要元素に比較して、蒸気圧が高くかつ電離電圧が大きく異なる元素であろう。この場合金属元素に限る必要はなく非金属元素でも問題はない。また母材表面にできるだけ均一に付着させる必要があるので、液体にして塗布できるような物質が望ましい。

3. 1. 1 溶融特性に大きく影響を及ぼす二、三の物質

母材として、ステンレス鋼 (316) の薄板 (150x30x1mm) を使用し、実験は図13のように試片表面の長手方向の中央から左側に特定の物質を塗布し、右側はそのまま、右端から左端まで同一条件でGTA溶接を行い、いわゆる薬品の使用前、使用後を調べることにする。実験条件は溶接速度20~40cm/min, 溶接電流30~60A, アーク長3mmとする。

図14と図15は使用前、使用後が大きく異なる例を示す。

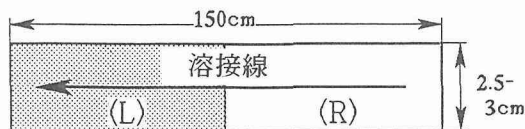
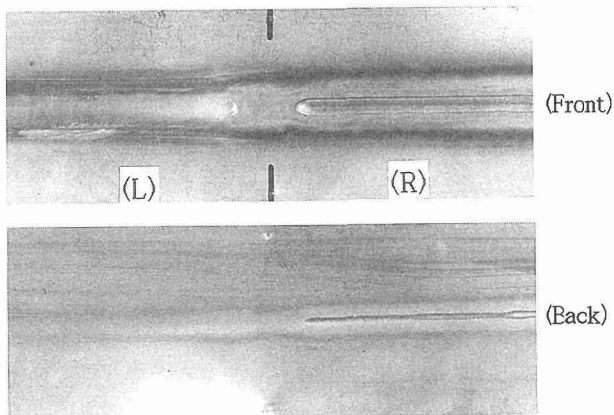
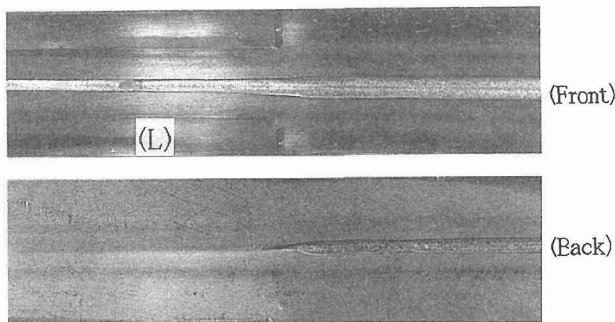


図13 左側(L)の領域に種々の物質を塗布した試験片



34A, 22cm/min



60A, 38cm/min

図14 試片の左側(L)領域にヨードチンキを塗布したときの溶融の変化

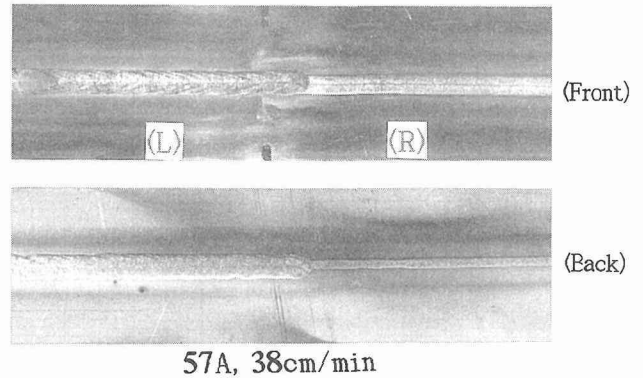


図15 試片の左側(L)領域に塩化亜鉛を塗布したときの溶融の変化

図14は使用前より使用後のほうが母材の溶融が減少する例で、上段は使用前において母材が溶融していたのに使用後では全く溶融しなくなった例であり、下段は上段での溶接条件を変え電流、速度とも倍程度にしたときのものであるが、使用後において表面はやや溶融するが、裏面は全く溶融していない。これら試験片の左側(L)に塗布した物質は家庭用薬品のヨードチンキである。

ここで注目すべきはヨードチンキのような家庭薬品は万一子供が飲んでも大事に至らないようにその主成分はきわめて微量であり、これが母材の溶融に大きく影響を与えることである。

一方図15の例では、使用前より使用後の方が溶融が増大するもので、特に裏波ビードが使用前に比較して大きく形成される。このときの試験片左側に塗布した物質はろう接のときに用いられるフラックスの一つである塩化亜鉛の溶液である。このフラックスはろう接のみならずGTA溶接にも有効であるように思われる。

以上の溶融特性を極端に変える物質の正体はハロゲン化物である。

3. 1. 2 陽極面に塗布した物質によるアーク電圧の変化

図16, 図17は試片の左側(L)領域にそれぞれヨードチンキ及び塩化亜鉛を塗布し、右端からGTA溶接したときのアーク電圧の変化の状態を示す。これらの図からわかるように溶融を減少させる物質を塗布した場合はアーク電圧は減少し、逆に溶融を増加させる物質を塗布した場合は増加する。

このような手法で、さらに数種の物質を塗布した結果を表2に示す。ここに示されているアーク電圧の変化量は、塗布した物質の量や溶接条件によって影響され、各物質に対しての絶対的な値ではないと思われるが、本実験条件ではこのような傾向になる。

ここで注目し値するのは、溶融を減少させる物質は周期表の右端に最も近いハロゲン族と左端のアルカリ金属との

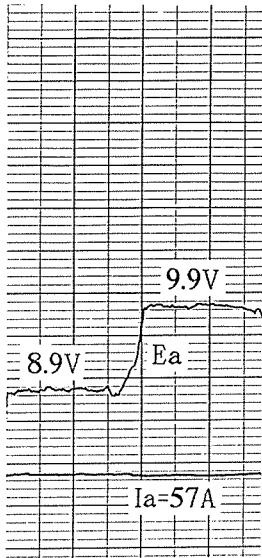


図16 ヨードチンキを塗布したときのアーク電圧の変化

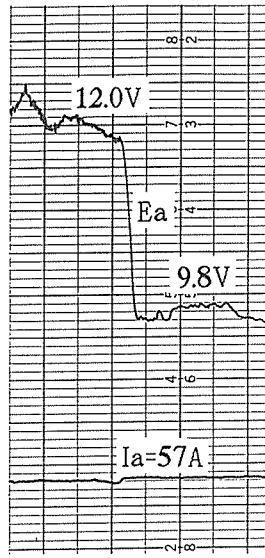


図17 塩化亜鉛を塗布したときのアーク電圧の変化

表2 陽極面に塗布した物質とアーク電圧の変化

物質	沸点 (K)	溶媒	アーク電圧の変化量 (V)
☆溶融を減少させる物質			
ヨウ化カリウム KI 1603 (ヨードチンキ: 100ml 中ヨウ素3g, ヨウ化カリウム2g, 残りエタノール)		水, エタノール	-1.0~-1.6
塩化カリウム KCl 1783		水	-0.7~-1.0
塩化ナトリウム NaCl 1686		水	-0.5
☆溶融を増加させる物質			
塩化亜鉛 ZnCl ₂ 1005		水, エタノール	+2.4~+3.7
塩化鉄 (III) FeCl ₃ 573 (昇華)		同上	+1.3~+1.6
臭化鉄 (II) FeBr ₂ 1241		同上	+1.1~+1.6
硫酸ニッケル NiSO ₄ 1121		水	+1.8~+3.0

陽極材: ステンレス鋼板316, Innt (S:10ppm)

溶接条件: アーク長3mm, 50A~60A, 35cm/min

化合物である。一方溶融を増加させる物質は、周期表の右端に近いハロゲン族や酸素族と周期表の中央付近から右寄りの元素との化合物であることである。

これら塗布した物質の蒸発蒸気が陽極での電離領域や陽極に近いプラズマ柱領域に作用して、陽極降下電圧とプラズマ柱電圧が変化したと期待できる。

以上, Ludwig¹⁷⁾の示唆から考えられるように、電離しやすいアルカリ金属やアルカリ土族などは陽極降下電圧や陽極近くのプラズマ柱電圧を低下させ、一方ハロゲン族や酸素族などは電離電圧が高いのでこれらの電圧を増加させ、この結果入熱量が単に変化したただけと簡単に結論を出せるのだろうか。

表2の実験結果でアルカリ金属とハロゲン族との化合物の場合、通常高温では分解してそれぞれの蒸気となるが、アーク放電では電離電圧の低いアルカリ金属の元素が優先されると考えるとアーク電圧が低下することはわかる。一方、周期表の中央付近から右寄りの元素の蒸気の場合にはアーク電圧が上昇するが、溶融池面からは母材のCr, Mn, Feなどの蒸気も存在しているはずで、これらの蒸気が優先されるなら、アーク電圧はあまり上昇する必要はなく、母材の溶融も物質を表面に塗布しない場合とあまり変わらないはずである。ところが、実際はアーク電圧及び溶融は増加し、特に表ビードの変化より裏波ビードの形成が顕著であり、これは単に入熱量がやや増加しただけのためではなく、入熱の集中を意味するものと考えられる。

黄地らの研究¹⁸⁾によると、ステンレス鋼 (304) の母材に粉末状のFe₂O₃, FeCl₂, FeSをそれぞれ添加して、HeシールドガスによるGTA溶接を行ったとき、溶融池から発生する金属蒸気が抑制され、アノード輝部は緊縮し、溶込みが深くなることを計測している。

これらのことから、母材成分元素の溶融池面での蒸発現象と入熱分布の関連をさらに検討する必要がある。

3. 2 陽極挙動に及ぼす母材成分元素の影響

3. 2. 1 溶融池面からの蒸発とその面の温度

高電流領域では溶融池面の温度は高温に上昇し、陽極材の沸点に近づく、溶融池面からの蒸発量が増大し、この蒸発によって溶融池面から蒸発熱が吸収され、これによって溶融池面の温度上昇は抑制される。

さらに溶融池面の温度が高温になり広い範囲から金属蒸気が蒸発すると、陽極領域は拡大し、このため溶融池面への入熱は分散しその温度上昇は抑制される。

以上のような作用から、高電流領域では溶融池面の温度とその面からの蒸発量との関係は、平衡状態が保たれていると考えられる。すなわち面の温度が何らかの原因で上昇するとそれに応じて蒸発量も多くなり、この増加分の蒸発熱を必要とするのと陽極領域が増加するのでその面の温度は低下してある一定値に保たれる。陽極材が低温でも蒸発しやすい蒸気圧の高い金属であれば溶融池面の温度はあまり上昇せず、逆に蒸気圧の低い金属であればより高温に保持されることが考えられる。

以上は陽極材が単一金属の場合であるが、合金の場合は、合金成分元素のうち最も蒸気圧の高い元素によって、溶融池面の温度は制約を受けるであろう。すなわち合金成分中に蒸気圧の高い元素が含まれていると、溶融池面からこの元素の蒸発が盛んに起こり、これによって溶融池面の温度は抑制され、この結果他の蒸気圧の低い元素の蒸発も抑制されることになる。

合金成分元素の中で、蒸気圧の最も高い元素がアークや溶融現象に影響を与える支配的要素の一つになり得るのはこのためである。

3. 2. 2 アークに影響を及ぼす各蒸発元素の位置づけ —VP—IP座標—

溶融池面からの金属蒸気が陽極での陽イオンの生成に寄与するものであれば、その金属蒸気の電離電圧によって陽極降下電圧は影響され、その結果としてアーク電圧に変化が表れるはずである。

溶融池面からの各元素の蒸発において、陽極降下電圧に最も影響を与える元素は、その蒸発速度が相対的に大きく、かつ電離電圧の最も低い元素であろうと考えられる。

相対蒸発速度はその元素の含有量と蒸気圧によって概略定まり、特に移動アークにおいては、含有量が微量であってもその蒸気圧が高ければ陽イオンの供給に十分対応できると考えられる。すなわち、蒸発元素のアークへの影響を考えるとときには、蒸気圧の値は電離電圧の値と同様重要な因子である。

図18は、縦軸に蒸気圧の関数としての温度 (133Pa(1 Torr)の蒸気圧を得るための温度 T_{VP}) を取り、横軸を電離電圧 V_{IP} に取った座標に主な元素をプロットした図である。この図の各元素の位置関係からアークへの影響の度合を相対的に知ることができる。

ここでこの座標と周期表との関連について簡単に述べる。原子から電子を一つ引き離すエネルギーを表す電離電圧については、おおまかな傾向として周期表の左端に近いほど低く、右端に近づくほど高くなる。

一方蒸気圧については、これに関連すると考えてもよい融点や沸点などは、W, Mo など周期表のやや中央に位置する金属元素周辺が最も高く、左端及び右端近傍は低くなる傾向にある。

以上の事から、蒸気圧—電離電圧 (VP-IP) 座標における各元素のおおまかな位置づけは、周期表の中央近辺に存在する元素は座標の中央やや上方に、周期表の左辺近辺の元素は座標の左側やや下方に、同様周期表の右辺寄りの元素は座標の右側やや下方に配置される傾向となる。

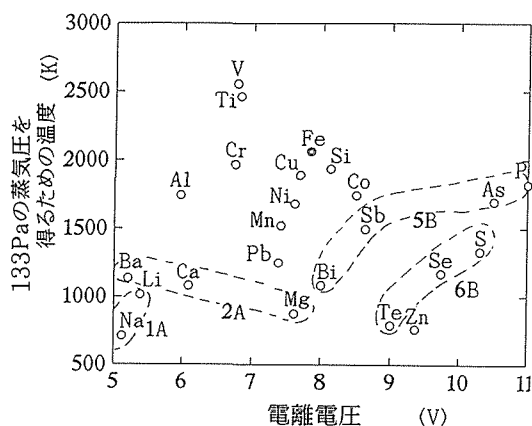


図18 蒸気圧—電離電圧座標と周期表との関連

溶接対象の母材として、鉄鋼材料や非鉄金属 Cu, Al, Ti などの材料を考える場合、これらの主要元素は VP-IP 座標ではほぼ中央上方に位置し、これらの母材の不純物元素や微量元素は概略座標の左下及び右下に位置する配置となる。すなわち左側下方にはアルカリ金属 1 A やアルカリ土族 2 A などが存在し、右側下方には酸素族 6 B や窒素族 5 B などが存在する。これら左側及び右側下方の元素は、微量元素といえども移動アークの溶融池面からの蒸発現象として捉える場合には、その影響力は大きい。

そして VP-IP 座標における各合金元素の相対的な位置関係が、溶融池面での蒸発挙動や陽極挙動を左右すると考えられる。

3. 2. 3 VP-IP 座標における合金元素間の方位と陽極特性

いま簡単のために A, B の二種類の元素から成る合金成分の蒸発を考える。

各元素の相対蒸発速度の概略値は、溶融池面での各成分の組成とそれぞれの蒸気圧におおまかな比例する。

VP-IP 座標において、A, B の二つの元素の主な位置関係を図19に示す。この座標において各元素の純粋状態における蒸気圧は、縦軸の一定蒸気圧を得るための温度 T_{VP} として示され、この温度が低いほどその蒸気圧は高いことを表す。

図19の (1), (2) 及び (4) の場合は、A 元素より B 元素の方が蒸気圧が高いので、溶融池面で温度が比較的低い周辺からも蒸発が可能である。これに対して A 元素の蒸発領域は相対的に温度の最も高い中央近傍のみに限定される。この状態を示すと図20のようになる。

ここで、もし B 元素の含有量がきわめて少ない場合あるいは存在しない場合は、B 元素の溶融池面からの蒸発量がきわめて少ないから、溶融池面の温度は A 元素の蒸気が溶融池面の比較的広範囲から蒸発するまで上昇すると推測できる。

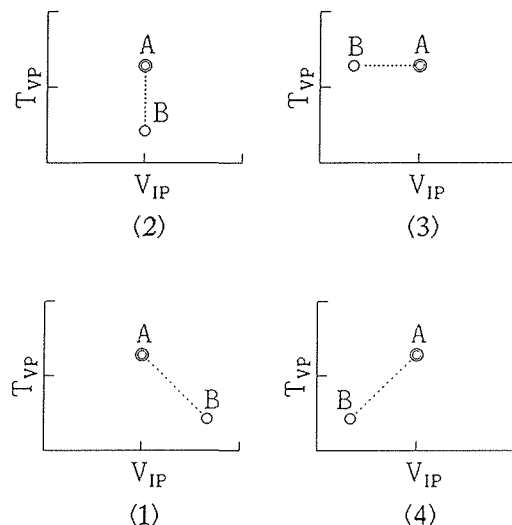


図19 蒸気圧—電離電圧座標における合金元素間の方位

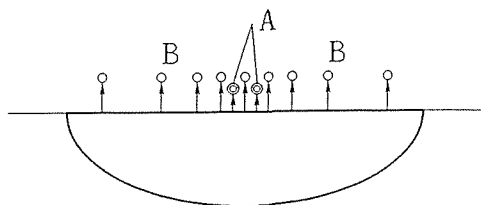


図20 溶融池面での蒸気圧の異なる A, B 元素 ($A < B$) の蒸発の相対分布

さて、図19の(1)の場合は、蒸発元素の電離電圧は、Aの方が低いので元素Aの蒸発経路に、より多くの電流が流れる。すなわち陽極領域は中央に集中する。この集中はB元素の多量の蒸発により溶融池面の温度は下げられているのでより効果的に行われる。このとき陽極降下電圧に影響を及ぼすのは主にA元素の電離電圧であるが、B元素の蒸気は多量に存在するので、この影響も十分に加味されるであろう。すなわちB元素の多量の蒸発により溶融池面温度は下げられかつB元素の蒸気も中央近傍で電離する確率は大きいので、陽極降下電圧はA元素のみの場合よりやや大きくなるはずである。

一方(4)の場合は、蒸発元素の電離電圧は蒸発量の多いBの方が低いので、陽極形成はB元素の蒸気によって完全に支配され、すなわち陽極領域は(1)に比較してより分散し、かつ陽極降下電圧はB元素の電離電圧によって影響され、(1)に比較して低くなると考えられる。

(2)の場合は、A, Bとも電離電圧は同じであるが、B元素の蒸発蒸気によって陽極領域はやや分散する。(3)の場合は、A, Bとも蒸気圧は同じで低い状態にあるからこれらの元素が蒸発するまで溶融池面の温度は上昇し、陽極領域はやや分散する傾向となり、陽極降下電圧は主に電離電圧の低いB元素によって影響を受け低くなると考えられる。

以上 VP-IP 座標における合金元素間の方角(図面座標における位置的な方向)と陽極特性との相対的關係を説明したが、この総括を表3に示す。すなわちB元素が右下がり存在する(1)の場合が、左下がりに存在する(4)あるいは右横に存在する(3)の場合より、陽極領域は集中し、かつ入熱量は増加すると考えられる。

表3 VP-IP 座標での元素間方角による陽極特性の相対比較

方 位	(1)	(2)	(3)	(4)
陽極領域の集中度	集中	やや分散	やや分散	分散
陽極降下電圧	高い	やや高い	低い	低い

4 結 言

本研究においては、まず第2章において、各種分光的プラズマ診断法によるアークプラズマの評価温度が、必ずしも一致しないことが指摘されていることから、同一条件下のアークプラズマを対象に、種々の発光分光分析法を適用して、アークプラズマの温度分布を比較検討した。これらを系統的に検討を加えることにより、多くの問題点を解決した。第2章の結論は以下の通りである。

- (1) ArII/ArII, ArI/ArI 相対強度比法では、計測誤差や遷移確率値の誤差に評価温度は強く支配され、評価温度はバラツキが大きい。一方、Fowler-Milne 法、ArII/ArI 二線強度比法では、変動の少ない再現性のある温度分布が得られる。
 - (2) アルゴンアークの温度分布は、Fowler-Milne 法、ArII/ArI 二線強度比法、ArII/ArII 及び ArI/ArI 相対強度比法でのいずれの結果とも、ほぼ同等となり、プラズマの局所熱平衡を近似的に仮定しても全ての評価温度分布結果に対して大きな矛盾は生じない。すなわち相対強度比法(Boltzmann plot)での評価温度が低い温度を与えるとする従来からの指摘は、正しくない。
 - (3) 90%Ar-10%H₂混合アークにおいては、評価温度が分析方法によって大きく異なる。たとえば、ArII/ArI 二線相対強度比法での評価温度分布はアーク中心部で約16,000 K となるが、ArI スペクトルによる Fowler-Milne 法ではより高く、水素スペクトルによる Fowler-Milne 法では、より低く評価される。
- 以上のように、90%Ar-10%H₂混合アークの状態解析に従来どおりの各発光分光分析手法を適用して評価した温度分布結果には、多くの矛盾点が存在することを明らかにした。

- (4) アルゴン-10%水素混合アークにおける温度評価の問題点を、解決するための ArI-H α 二線強度相関法を提案し、各種の計測スペクトル強度に対して矛盾を生じない温度分布を決定した。この結果、微量混合した水素は、アーク中心軸近傍で濃縮し、温度は、アルゴンアークに比較してアーク全体に低下し、陽極に近づくほど著しく低下することを明らかにした。

- (5) 局所熱平衡を仮定しない赤外線放射プラズマ診断法および Stark 拡がり法により評価した電子密度分布は、二線強度相関法で解析したプラズマのガス組成分布と温度分布から Saha の式から算出した電子密度分布と良く一致した。これによって、二線強度相関法の有効性を示した。
- 次に、第3章では、アーク放電による溶融池面での蒸発現象と陽極挙動との関連を検討し、特に陽極領域や陽極降下電圧に影響を及ぼすと考えられる母材の成分元素の影響を明らかにした。第3章の結論は下記の通りである。

(1) ステンレス鋼の薄板の表面に種々の物質を塗布し、GTA溶接を行ったときのアーク電圧や溶込みの変化を調べた。この結果アーク電圧や溶込みを減少させる物質の例としては周期表の右端に最も近いハロゲン族と左端のアルカリ金属との化合物である。一方アーク電圧や溶込みを増加させる物質の例として、周期表の右端に近いハロゲン族や酸素族と周期表の中央付近から右寄りの元素との化合物である。

これらの結果は、単に電離しやすい物質の蒸発によるアーク電圧の変化に起因する入熱変化からでは説明が付きにくい。なお、タングステン電極が拘束ノズル及び動作ガスで完全に覆われるプラズマアークトーチを用いても同様な結果が得られた。

(2) 高電流領域では溶融池面からの蒸発は盛んになり、この蒸発熱や陽極領域の広がりによる入熱分散で溶融池面の温度上昇は影響を受け、陽極材が単一金属の場合は、蒸気圧の高い金属ほど溶融池面の温度上昇は抑制されると推定される。陽極が合金の場合には、合金成分のうち最も蒸気圧の高い元素によって溶融池面の温度上昇は抑制を受けると推定される。

(3) 陽極領域の寸法や陽極降下電圧は、溶融池面での電離電圧の異なった金属蒸気の分布状態により定まり、この分布は溶融池面の温度分布により支配される。そしてこの温度は金属蒸気の蒸発熱や陽極領域の寸法によって支配され则认为る。

陽極材の各合金元素において、これら蒸発や電離の観点から陽極特性に著しく影響を及ぼす支配的要素とそうでない元素が存在する。これらの関係における各元素の相対的な位置づけを蒸気圧－電離電圧座標で概略把握するとともに、主要な二つの金属蒸気元素の間の方位により、陽極領域の大きさや陽極降下電圧の大小を相対的に概略把握する方法を提案した。

(4) 蒸気圧－電離電圧座標において、母材(陽極材)の主要な二つの合金元素間の方位が右下がり(図19(1))の場合は陽極領域は集中しかつ陽極降下電圧は高くなるが、左下がり(同図(4))の場合は陽極領域は分散し陽極降下電圧は低くなる。

参 考 文 献

- 岡田, 平岡: 金属材料技術研究所研究報告集, Vol.16 (1995), 249
- Lancaster: 溶接アークの物理, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会(1990), 200
- 例えば, Nestor, .H. et al: SIAM Review, Vol.2 (1960) 3,200
- Wiese, W.L., Smith, .W. and Miles, .M.: Atomic Transition Probabilities, Vol.II, Sodium through Calcium, NSRDS-NBS 22, U.S.Govt. Printing Office, Washington, .C., 1969
- Wiese, W.L., Smith, .W. and Glennon, .M.: Atomic Transition Probabilities, Vol.I, Hydrogen through Neon, NSRDS-NBS 4, U.S.Govt. Printing Office, Washington, D.C., 1966
- Olsen, H.N.: J.Quant.Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol.3(1963), 305
- Fowler, R.H. and Milne, .A.: Monthly Notices Roy. Astron.Soc. 83(1923), 403; 84(1924), 499
- 例えば, Lochte-Holtgreven, W.: Plasma Diagnostics, North-Holland Publishing Company(1968), 181
- 原口: ICP発光分析の基礎と応用, 講談社サイエンティフィク(1986), 19
- 例えば, 中野: プラズマ工学例題演習, コロナ社(1975), 127
- Key, J.F., Chan, J.W. and Mcilwan, M.E.: Welding J., July(1983), 179s
- 平岡ら: 金属材料技術研究所研究報告集 Vol.17 (1995)213
- Griem, H.R.: Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill (1964), 267
- Ohji T. and Eagar T.W.: Plasma Chem. Plasma Process., 12 (1992) 4
- 岡田, 平岡: 溶接学会第114回溶接アーク物理研究委員会資料, ア物-94-872
- 岡田, 平岡: 溶接学会第116回溶接アーク物理研究委員会資料, ア物-94-894
- Ludwig, H.C.: Weld. J., 47 (1968), 234s.
- 黄地, 田村, 井上, 西口: 溶接学会論文集, 8 (1990), 54

研 究 発 表

(口頭)

- アルゴン-水素混合雰囲気におけるGTAプラズマ特性, 平岡, 溶接学会, 1993,9
- 混合ガス雰囲気下のアーク放電プラズマの構造解析, 平岡, 高温学会, 1994,3
- アーク放電による金属の蒸発現象と陽極挙動, 岡田, 平岡, 溶接学会, 1994,5
- アーク放電による金属の蒸発現象と陽極挙動(その1), 岡田, 平岡, 溶接学会, 1994, 5
- アーク放電による金属の蒸発現象と陽極挙動(その2), 岡田, 平岡, 溶接学会, 1994, 11
- アルゴン-ヘリウムとアルゴン-水素混合ガス雰囲気TIGアークにおける熱輸送特性, 平岡, 佐久間, ザイブ, 溶接学会, 1995,2
- 混合ガス雰囲気におけるGTAの熱効率と蒸発速度, 佐久間, 平岡, 溶接学会, 1995,4
- GTAにおける陽極蒸発現象とプラズマ構造について, 平岡, 岡田, 日本溶接協会, 1995,7
- プラズマの計測と溶接アークプラズマの状態解析, 平岡, 溶接学会, 1995, 1010) 各種分光法によるアークプラズマの温度評価, 平岡, 鉄鋼協会, 1996,1

(誌上)

- Demixing in Argon-Helium Mixed Gas Tungsten Weld-

- ing Arcs, Hiraoka K., 11th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC -11 Proceedings, Vol.1(1993), 440
- 2) Study on Anode Fall Voltage and Radiation in Argon-Helium Mixed Gas Arcs, Zijp J. and Hiraoka K., IIW (SG212), Doc.212-836-93(1993)
- 3) Basic Parameters in Heat Transport in Argon-Helium Mixed Arcs, Zijp J. and Hiraoka K., 溶接学会論文集, 12(1994), 21
- 4) 溶融金属挙動モニタリングのための振動現象の解析, 岡田, 平岡, 中村, 山本, 溶接学会論文集, 14(1996)
- 5) 各種分光法によるアークプラズマの温度評価, 平岡, 塩飽, 黄地, 溶接学会論文集, 14(1996)
- 6) 混合ガスアークにおける熱輸送特性に関する実験的検討ー混合ガス雰囲気下におけるTIGアーク特性に関する研究(第3報)ー, 平岡, 佐久間, Zijp, 溶接学会論文集(掲載予定)
- 7) アルゴン-水素混合ガスアークにおける種々の分光スペクトルからのプラズマ状態評価, 平岡, 溶接学会論文集, 15 (1997)

微小重力環境における接合技術確立のための基礎研究

基盤研究

組織制御研究部

雀部 謙, 入江宏定*, 平岡和雄, 塚本進, 高橋順次

平成5年度～平成7年度

要 約

本研究は、スペースステーション等の宇宙環境における接合技術確立のために必要な基礎データを得ることを目的とするもので、ブレージングおよび電子ビーム溶接を対象とした。

ブレージングに関しては、薄肉円管のスリーブ継手を代表例として検討した。継手外周を均熱したときの温度分布の経時変化を数値解析により予測し、その結果を基にしてフィラーの接合間隔への浸透挙動を推定した。その結果、微小重力下でのブレージングは従来考えていたほど容易ではなく、フィラーが溶融してメニスカスを形成する過程を厳密に制御することがきわめて重要であることが明らかになった。さらに、メニスカス形成過程の解析結果を基にして、小型ロケットを用いた微小重力実験を行なうための試験方法を検討し、7種類の試験片形状を提案した。

一方、電子ビーム溶接は真空中で施工する小入熱溶接のため、宇宙空間での組立てには適している。しかし高電圧を使用すること、溶融金属量が少なく精密な位置合わせが要求されるなどの作業上の短所を有する。このため低電圧型の溶接機で溶接が可能か、溶融金属流動の制御により施工条件の緩和が可能かを検討した。

その結果、加速電圧20kVの溶接機を使用すれば、鋼1mm厚あたり10mA程度の小入熱で溶接が可能であることが判明した。合金成分添加による溶融金属流動の制御では、溶込み深さの浅い溶接を実施する場合はS含有量が50ppm以下にすれば、幅の広い溶接が実現できる。しかし2, 3mm厚以上で深溶込み溶接(穿孔型溶接)を実施するためには、S含有量を50ppm以上にすると内部まで溶融幅が増大し施工上の許容範囲は増大する。これらの相違を溶融金属の流動状態を観察して明らかにした。

1 研究の背景

2000年代初頭からの運用を目指して、日本、米国、EU、カナダ、ロシアが参加する国際共同プロジェクトとして、現在、宇宙ステーション建設の準備が進められている。

宇宙ステーションは高度約400kmの地球周回軌道に構築される多目的有人施設で、実験、観測、居住、補給、電力供給などの機能を持つ恒久的なものである¹⁾。運用期間は十数年以上とされ、その期間、宇宙ステーションにおいては継続的に人間が居住し、多くの実験が実施されることになっており、各種設備や装置などが支障なく機能することが求められる。

宇宙ステーションにおいては長期にわたる運用期間中に機器・装置などの修理・補修・組み立てなどが必要となる可能性が考えられ、その際、接合技術として溶接が必要になることが予想される。したがって、将来必要となる可能性に備えて、宇宙環境における溶接技術を確立しておかなければならない。

宇宙環境では無限の真空空間を容易に得られ、重力加速度がきわめて微小である。この条件を積極的に利用できる接合技術として、ブレージングと電子ビーム溶接をあげる

ことができ、それらは宇宙環境における溶接技術として最も有望視されている。しかし、これまで宇宙環境における溶接技術に関しては数少ない断片的な実験が行われてはいないが、技術確立を目的とした系統的な研究は行われていない。

一方、地上でブレージングならびに電子ビーム溶接を行う際には、通常、無意識のうちに重力を利用して融液の流動促進や安定化をはかっている。しかし、微小重力環境下では重力を利用することができず、融液の流動はほとんど表面張力のみ依存するため、表面張力を厳密にコントロールすることにより融液の流動挙動を制御しなければならない。そのため、微小重力環境下における溶接技術を確立するためには、表面張力と融液の流動挙動の関係を十分に理解しておくことがきわめて重要である。

このようなことから、微小重力環境下におけるブレージングおよび電子ビーム溶接における融液の挙動に対する支配的因子である温度分布あるいは融液の組成と流動挙動の関係を調べ、プロセスパラメーター設定基準の作成に必要な指針を得ることを試みた。

2 ブレージングに関する研究

2.1 緒 言

ブレージングは宇宙環境特有の自然的条件である真空と

*現在：環境性能研究部

微小重力を積極的に利用でき、かつ他の溶接技術にはない優れた特徴を持つため、宇宙環境における接合技術として最も適したものであると考えられている。

すなわち、ブレージングは加熱温度が比較的低温で必要熱量が少ないこと、ほとんどすべての種類の金属およびセラミックスの接合ができること、薄肉材や複雑形状のものなど、部材の大きさおよび形状に制限が少ないこと、気密性の高い継手を作りやすいこと、真空は施工条件として最も適していること、微小重力環境はブレージングの基本現象である毛管浸透に対して基本的にきわめて有利な条件であることなどから、宇宙環境で予想される条件や制約に良く適合した接合技術であるといえる。

ブレージングにおいては溶融状態の合金（フィラー）を接合部の狭い間隙（0.01～0.2mm 程度）に毛管浸透を利用して流入させ、冷却凝固させて継手を形成する。したがって、溶融合金が狭間隙に流入することが必須の条件である。しかし、微小重力環境下での毛管浸透の駆動力は融液のぬれによって生じる毛管圧力のみであり、地上で一般的に行われているように重力を利用して融液の流動を促進したり安定化をはかることは不可能である。このため、いかにしてフィラーを確実に間隙に浸透させるかが接合のポイントとなり、そのために毛管浸透現象を厳密に制御することが必要となる。

宇宙環境におけるブレージングでは、フィラーは固体状態で接合部に設置し、加熱炉などにより外部からエネルギーを供給して接合部付近を加熱・昇温させ、フィラーを溶融させる施工方法が最も実地的なものと考えられる。融液となったフィラーは毛管現象により接合間隙に浸透するが、フィラーが接合間隙に浸透するためには、毛管浸透の条件を満足するメニスカスが所定の場所に確実に形成されることが第一義的に必要である。したがって、メニスカスの形成過程、形状、および狭間隙との位置関係が融液の毛管浸透挙動に対する決定的な支配因子となる。

接合部を外部から加熱する場合、全体を均一に昇温させることは原理的に不可能であり、接合部の部材の形状、物性値、加熱方法などによって決まる温度分布を持ちながら昇温する。接合部に設置されたフィラーはこの温度分布に依存した特定の溶融形態をとり、それによってメニスカスの形成過程および形状が決まる。すなわち、毛管浸透を厳密に制御することは、継手を構成する部材の物性値と形状および加熱方法に依存する温度分布を厳密に制御することにほかならない。

一方、微小重力環境下では液体の流動に対して重力の影響が無視し得る大きさになるため表面張力の影響が顕著になり、ある特定の条件下ではマランゴニ流が発生する。マランゴニ流は表面張力の小さい方から大きい方へ液体自由表面が移動する現象であり、これによって液体の移動が継続的に起きると通常は環流が発生してマランゴニ対流が生

じる。しかし、液体の移動が継続的に発生していてもある特定の条件下では液体が環流しない場合があり、このときはバルクとして液体が移動したり液体自由表面の形状が巨視的に変化したりする。これはマランゴニ流により液体が一方に運ばれるポンプ作用によるものである²⁾。

狭間隙に浸透した融液の自由表面がマランゴニ流発生条件を満たす距離と温度勾配を持つときは、マランゴニ流によるポンプ作用が発生する可能性がある。この作用が顕著なときは毛管浸透による流入前縁の自由表面が均一に進行せず、局部的な突出やくびれなどが発生し、間隙浸透に乱れが発生することが考えられる。

2. 2 プロセスパラメーターに対する影響因子

上述のように、宇宙環境におけるブレージングにおいては地上における場合とまったく異なる観点からの考察が必要となる。それらを設計・施工におけるプロセスパラメーターに対する影響因子として整理すると、(a)加工および組立の際の形状と寸法精度に起因するもの、および(b)施工時の加熱条件に起因するものに別けることができ、それぞれ下記のような意味をもつ。

(a) 寸法精度に起因する因子

宇宙環境でのブレージング継手作成においては、あらかじめ地上で作成した部品を宇宙環境で組み立てて接合する場合と、宇宙環境で何らかの加工をして組み立てる場合があると考えられる。いずれの場合も宇宙環境での作業には様々な制約があるため、十分な精度の確保が困難である場合が予想されること、作業の容易さと確実性を保証する必要があること、また、宇宙空間に暴露された場所では日照部分と非日照部分との温度差による寸法変化が著しいことなどから、寸法精度の許容差をできる限り大きくできることが望ましい。このため、施工に際して予想される間隙の形態とメニスカスの形成過程との関係を十分に把握しておく必要がある。

(b) 加熱条件に起因する因子

宇宙環境においては可能な限りエネルギー消費量を少なくすることが望ましいことから、ブレージング施工に当たっては加熱温度をできる限り低くし、加熱時間をできる限り短くすることが望ましい。そのため、急峻な温度勾配を持つ温度分布となりやすい。また、継手の形状や加熱方式などにも多くの制約が生じることが予想されることから、接合部に理想的温度分布を与えることは困難である場合が多いと考えられる。このため、施工時の温度分布と融液の間隙浸透挙動の関連を十分に把握しておく必要がある。

2. 3 微小重力環境下での実験

上記のようなことから、宇宙環境におけるブレージングパラメーター検討の際に必要な指導原理を確立するための基礎資料を得ることを目的として、微小重力実験を行なうための実験条件ならびに試験片形状の検討を行なった。微小重力実験は宇宙開発事業団の小型ロケット TR-1A #5

号機を用いて、1996年9月に実施された。小型ロケット TR-1A #5号機は全長13.47メートル（内ペイロード部5.94メートル）、外径約1メートルの固体燃料ロケットであり、到達高度約264キロメートル、重力加速度 $10^{-4}g$ 以下の実験時間6分以上を得ることができる。

本実験ではブレイジング継手の最も代表的なものとして、図1に示すようなスリーブ継手を想定した。内筒Aと内筒Bを突き合わせた部分に外筒をかぶせ、突き合わせ部および内筒・外筒間をブレイジングにより接合して一体化させる。

接合部の長手方向の断面の模式図を図2に示す。フィラー設置溝にあらかじめリング状の固体フィラーを設置しておき、継手外周部を均一に加熱することにより継手全体を昇温させ、フィラーが溶融して内筒・外筒間および内筒Aと内筒Bの突き合わせ部に毛管浸透により流入して継手が形成されるようにする。

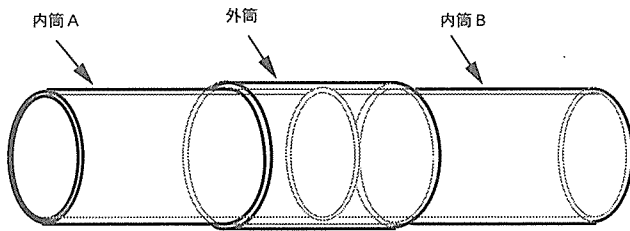


図1 スリーブ継手の概念図

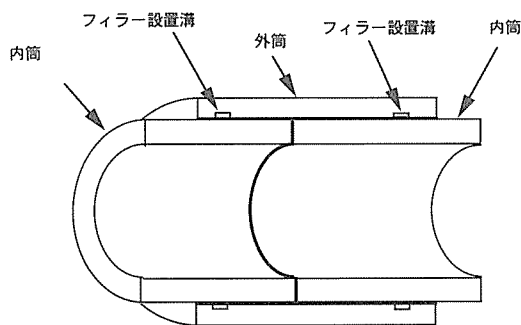


図2 スリーブ継手の断面形状模式図

本実験においては対象とする現象の支配因子が表面張力のみで、重力の影響が無視し得るものでなければならない。もし、本実験を1G下で行って微小重力環境下での実験の代替実験をしようとする場合、重力に対して表面張力が支配的になる条件を次のように考えることができる。

図3に示すように、間隙中央の直径が d 、間隙が a である二重円筒を水平に置いたとき、間隙浸透に関して重力による静水圧 ρgh よりも毛管圧 ΔP_c が支配的になるための目安として両者の比を考え、それをボンド数 Bo と定義すると、

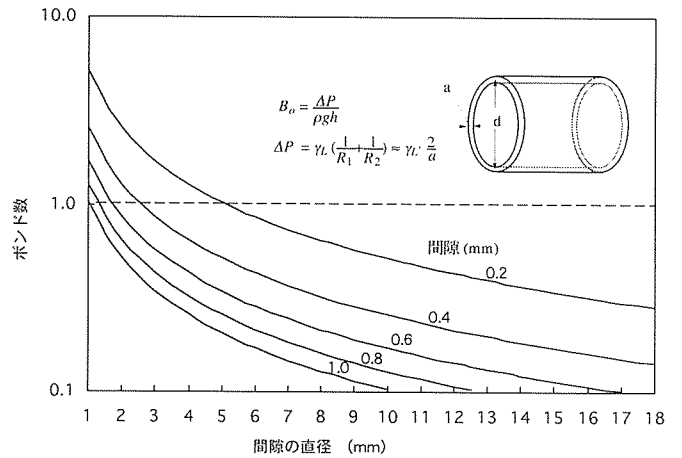


図3 ボンド数

$$Bo = \Delta P_c / \rho g d \quad \dots \dots \dots (1)$$

この関係から、表面張力が支配的であるためには少なくとも $Bo > 1$ でなければならない。実際の物性値を用いて試験片直径と Bo の関係を求めると、図3のような関係が求められる。すなわち、1G下で表面張力が支配的であるようにするためには、試験片の間隙が0.2mmの場合は直径を少なくとも5mm程度以下にする必要があることになる。そのような試験片を用いた実験は実験技術上不可能であり、試験片直径は少なくとも10mm程度以上必要である。試験片直径を10mm以上すると間隙を極端に小さくしなければならず、実験および結果の解析評価が困難である。したがって、1G下での実験は事実上不可能であるといえる。

2. 4 融液の狭間隙への浸透

2. 4. 1 融液の浸透機構

毛管浸透が発生するためには、次の条件が満たされなければならない。

- (i) 液体に複数箇所の自由表面があること
- (ii) 自由表面の一つ以上でメニスカスが形成されること
- (iii) 各自由表面の圧力が釣り合わないこと。

融液の間隙浸透の駆動力となる毛管圧力 ΔP_c は、融液の表面張力 γ_L 、液面の直交する2方向の主曲率半径 R_1 および R_2 の関係として(2)式のラプラスの式で表される。

$$\Delta P_c = \gamma_L (1/R_1 + 1/R_2) \quad \dots \dots \dots (2)$$

また、メニスカス形成部では表面張力および界面張力の釣り合いから

$$\gamma_s = \gamma_{sL} + \gamma_L \cos \theta \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 γ_s は固体の表面張力、 γ_{sL} は固体/液体間の界面張力、 γ_L は液体の表面張力、 θ は固体に対する液体の接触角である。

(2)式の曲率半径は(3)式に示すヤング・デュプレの関係で示される接触角 θ と間隙の大きさ d で決まる。また、平

行 2 板間の液面に対しては $R_2 = \infty$ として、(2) 式の毛管圧力は (4) 式ようになる。

$$\Delta P = 2\gamma_L \cos\theta / d \quad \dots \dots \dots (4)$$

ぬれが良好で接触角が小さいときは $\cos\theta \approx 1$ として、毛管圧力は (5) 式で示される。

$$\Delta P = 2\gamma_L / d \quad \dots \dots \dots (5)$$

一方、二重円筒間の毛管浸透においてはメニスカスを形成する液体の自由表面はリング状になるため、メニスカスの内筒側と外筒側で R_2 の正負が逆になる。このため、メニスカスの内筒側には円筒の中心方向へ広がろうとする力が働く。したがって、二重円筒の間隙に対しては (5) 式は適用できず、さらに複雑な関係になるが、近似的には (5) 式で示される毛管圧力によって毛管浸透が発生することになる。しかし、毛管圧力の存在だけでは毛管浸透が発生するとは限らない。融液は非圧縮性流体であるので、自由表面が 2 カ所以上存在し、それぞれの自由表面での (5) 式で決まる圧力に差が生じたときに ΔP が大きい方に液体が移動して毛管浸透が発生する。したがって、浸透挙動は自由表面の圧力の釣り合いで決まり、それはメニスカスの形状および形態、ならびに表面張力の大きさに依存する。

2. 5 供試材の選定

宇宙環境でのブレイジングの可能性が高く、かつ汎用的で基礎データを得るのに適切な母材として、ステンレス鋼 SUS316 を選定した。ステンレス鋼に対する適正フィラーを選定するために、カップアンドディッシュ試験によりぬれ性を調べた。

ステンレス鋼の雰囲気ブレイジングに適すると思われるフィラーを銀ろう系を中心に 11 種類選択し、アルゴンガス中で所定温度に加熱してフィラーの広がり度を調べた結果を表 1 に示す。この結果から、融点、ぬれ性、フィレット形成状況などを考慮して、もっとも適当なフィラーと

表 1 各種フィラーのぬれ試験結果

種類(JIS 等)	組 成	温度(K)	ぬれ性
BAG-8	72Ag-28Cu	1145	D
BAG-8A	71.8Ag-28Cu-0.2Li	1090	A
BVAg-8B	71.5Ag-28Cu-0.5Ni	1145	C
BAGT	70Ag-28Cu-2Ti	1145	C
BAG-18	60Ag-30Cu-10Sn	1095	D
BAG-19	92.5Ag-7.3Cu-0.2Li	1240	A
BAG-21	63Ag-28.5Cu-6Sn-2.5Ni	1190	B
BVAg-29T	60Ag-24Cu-14In-2Ti	1095	C
BNi-2	Ni-7.0Cr-3.0B-4.5Si-3.0Fe-0.05C	1315	B
BNi-5T	69.0Ni-19.0Cr-10.0Si-2.0Ti	1395	D
BVAg-8NL	(72Ag-28Cu)-0.5Ni-0.3Li	1145	A

ぬれ性 A：非常に良い B：良い C：余りよくない D：悪い

して、71.8%Ag-28%Cu-0.2%Li 合金(質量%) (JIS BAg-8A) を選定した。この合金は溶融温度範囲 1043K-1048K であり、少量添加されたりチウムがぬれを促進するために、不活性ガス雰囲気および真空中でステンレス鋼に対して極めて良好なぬれ性を示す。

2. 6 メニスカス形成過程と浸透挙動の予測

微小重力環境下では重力の作用をまったく期待できない。したがって、固体フィラーが溶融して間隙に浸透を開始するときの挙動、すなわちメニスカス形成過程が以後の間隙浸透に対して決定的な意味を持つ。このため、種々の継手形態に対して、フィラーが溶融してメニスカスが形成され間隙浸透が開始するときの温度分布を数値計算により予測して、フィラーの形成過程を調べた。その結果、フィラーの形状、場所などの設置方法の相違により間隙浸透挙動が著しく異なることが明らかになり、それらは以下の 7 種類に代表されることが分かった。

図 4～図 6 および図 8 に示した温度分布は、肉厚 3 mm、外筒の外径 17 mm のステンレス鋼スリーブ継手に対して、継手外周部を均一に加熱したときの温度分布を数値計算により予測したものである。数値計算には、本研究のために開発した継手断面の二次元モデルに対する熱伝導論による温度分布の経時変化シミュレーション手法を用いた。

2. 6. 1 等間隙浸透挙動

(1) 図 4 は、間隙の中央にフィラーを設置した場合で、AB 間に温度勾配がない。溶融フィラーのメニスカスの毛管圧力は A 側と B 側が等しいため、釣り合った状態にあって間隙浸透は発生しない。フィラーを内筒側に設置した場合も同様である。

(2) 図 5 は、間隙端から 1/4 の位置の外筒側にフィラーを設置した場合で、AB 間では B 側の温度が高いが CD 間では C 側の温度が高くなり温度勾配が逆になる。メニスカスは始め AC 側で形成され、フィラーの全量が溶融して BD 側にも間隙全幅に達するメニスカスが形成されると、 ΔP が大きい方のメニスカス側の間隙に浸透が発生する。反対側には浸透しない。メニスカスの形状は両側で同じであると考えられるので、表面張力が大きくなる低温側で浸透が発生するものと推定される。

(3) 図 6 は、間隙端から 1/4 の位置の内筒側にフィラーを設置した場合で、温度勾配は図 5 の場合と同様である。AC 側で先にメニスカスが形成され、続いて BD 側が溶融して間隙全幅にわたるメニスカスが形成されると、間隙浸透には二つのケースが考えられる。一つは、図 5 の場合と同様に低温側へ浸透するケースである。他のケースは、BD 側のメニスカスがフィラー設置溝内へ拡張して曲率半径が拡大することにより、AC 側で間隙浸透が発生するケースである。この現象は、BD 側のメニスカスの 2 つの曲率半径の一方がメニスカスの B 側と D 側とで正負が逆になるため D 側の試験片円周方向の曲率半径を小さくする(絶対値で)

作用が働くことによる。どちらになるかは、フィラーの溶融部と未溶融部の境界部の形状に依存する。

等間隙に対するメニスカスの形成過程を上記の4種類に類型化し、微小重力実験用試験片として図7に示す4種類の試験片形状を提案した。

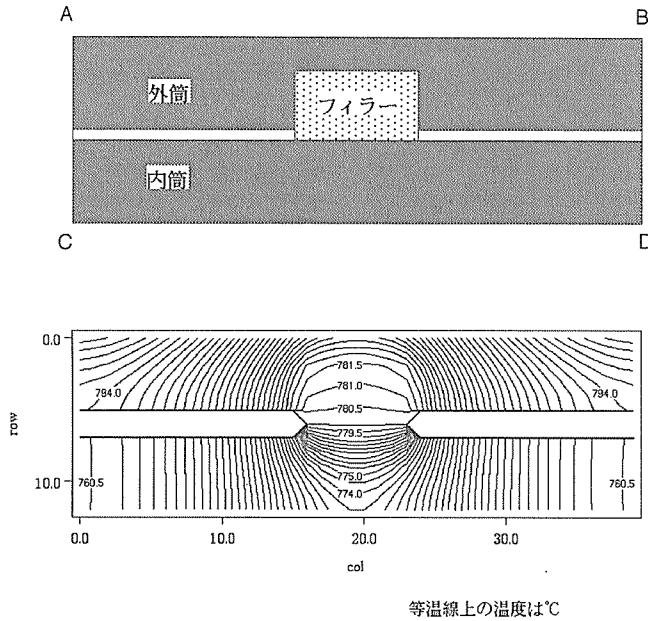


図4 等間隙継手の温度分布－1

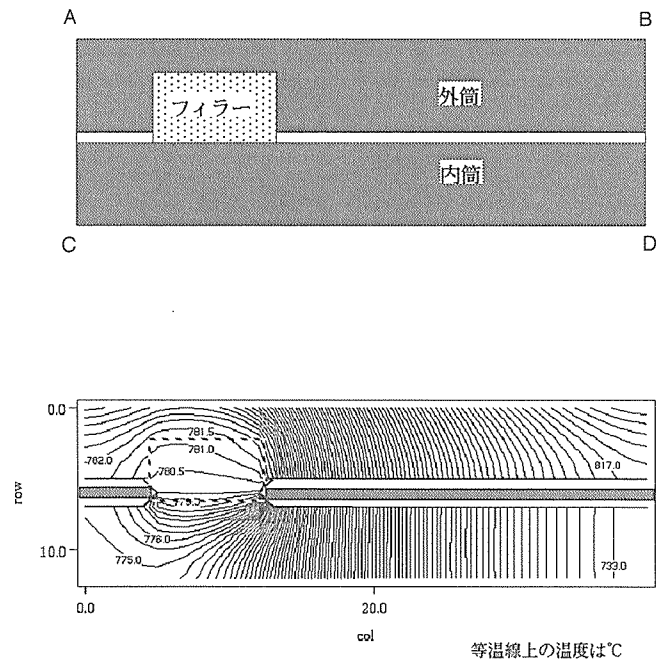


図5 等間隙継手の温度分布－2

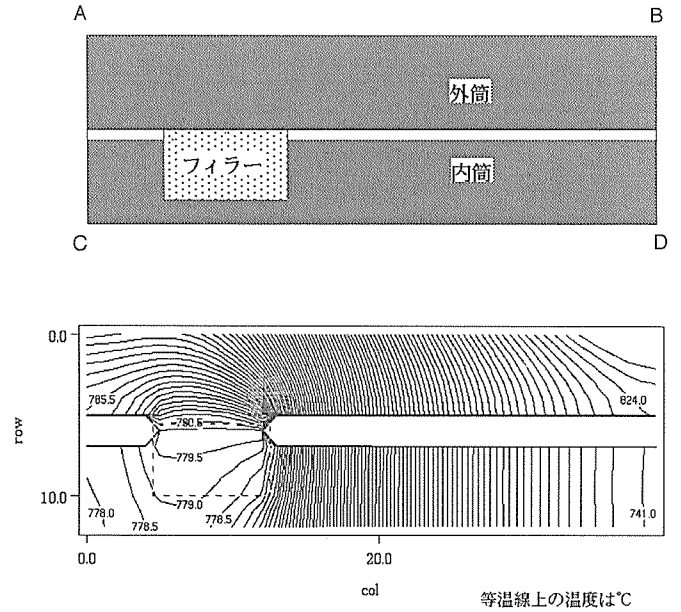


図6 等間隙継手の温度分布－3

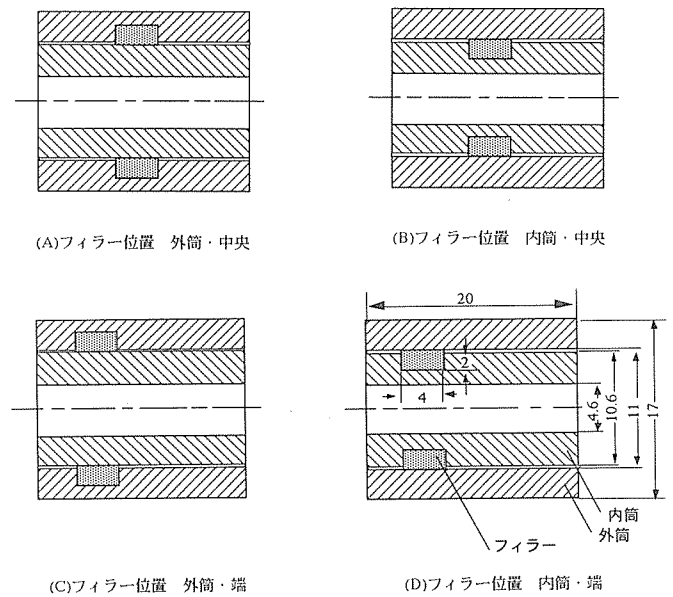


図7 微小重力実験用等間隙試験片の形状寸法

2. 6. 2 不等間隙浸透挙動

接合部の間隙が均一でない場合、地上では、通常、間隙の狭い方に優先的にフィラーが浸透するが、微小重力環境では不等間隙とフィラーの位置関係および温度分布との関係により、特異な挙動をするものと予想される。これらの関係の代表的な例として図8～10のような試験片を想定する。

(1) 図8は、フィラー設置位置が間隙端から1/4の位置の内筒側にある。フィラーに対してAC側の間隙 d_{AC} とBD

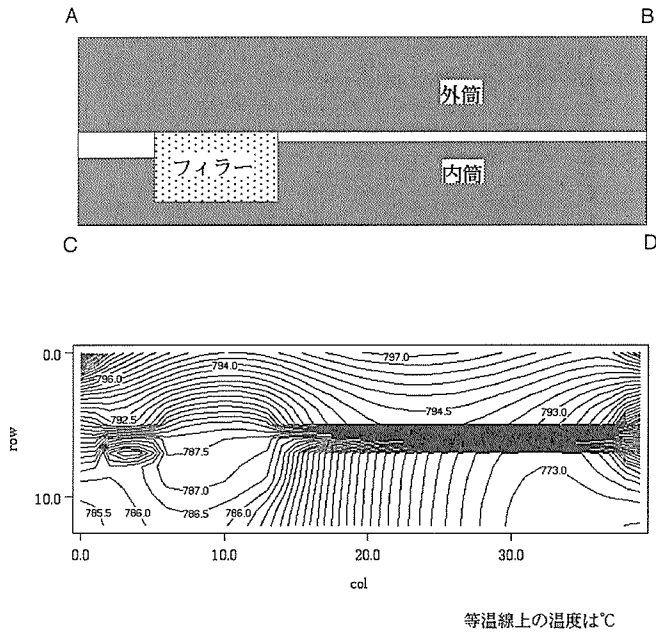


図8 不等間隙浸透挙動-1) $d_{AC} > 2d_{BD}$

側の間隙 d_{BD} との大小関係は、 $d_{AC} > 2 \cdot d_{BD}$ である。このとき試験片外周を均一に加熱すると、AB 側の温度勾配は $A < B$ となり、CD 側は $C > D$ となる。フィラーの全量が溶融して BD 側にも間隙全幅にわたるメニスカスが形成されると、メニスカスの曲率半径が小さい BD 側に流入する。

(2) 図9は、フィラーおよび間隙の位置関係は図8と同様であるが、AC 側の間隙 d_{AC} と BD 側の間隙 d_{BD} の大小関係が $d_{BD} < d_{AC} < 2d_{BD}$ である点異なる。試験片外周を均一に加熱すると、まず AC 側にメニスカスが形成され、次に BD 側にも間隙全幅にわたるメニスカスが形成されるが、BD 側のメニスカスは内筒の中心方向へ拡張するため BD 側では間隙浸透が生じず、AC 側へ浸透する。

(3) 図10はフィラーの位置が間隙端から1/4のところであり、AC 側の間隙 d_{AC} と BD 側の間隙 d_{BD} との大小関係が $d_{AC} < d_{BD}$ である。外周の均熱により、まず AC 側にメニスカスが形成され、次に BD 側に液面が形成されてメニスカスが AC 側より大きくなると、AC 側で間隙浸透が発生する。

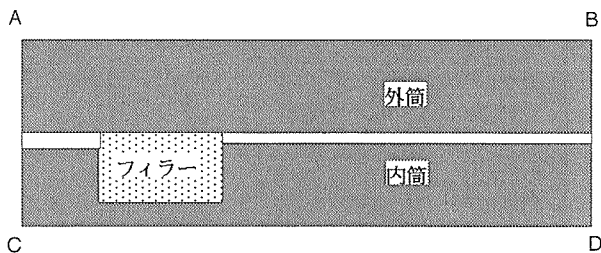


図9 不等間隙浸透挙動-2) $d_{BD} < d_{AC} < 2 \cdot d_{AC}$

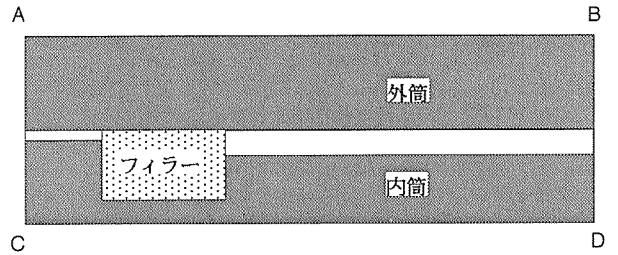


図10 不等間隙浸透挙動-3) $d_{AC} < d_{BD}$

BD 側のメニスカスはフィラー内部へ拡張し、BD 側では間隙浸透は発生しない。

類型化されたこれらを整理して、図11に示す2種類の試験片形状を提案した。

2. 7 マランゴニ効果による融液前縁の乱れ

液体の自由表面にマランゴニ流が発生するとき、一般にマランゴニ対流として知られている対流が発生する。しかし、ある一定の条件下では対流にならずにバルクの液体としてマクロ的な移動をしたり形状変化を生じることがある。図12のaは水平平板上にある液滴の自由表面に温度勾配があってマランゴニ流が発生したときの二つの形態を示す。これは液滴によるぬれが悪い場合で、液滴自由表面の高温側から低温側へ移動する液体は低温側で反転して逆方向の流れをつくり、全体が還流となって液滴中对流が発生させる。液滴は巨視的には平板上で静止している。

一方、図12のbは液滴によるぬれが良好で接触角が小さい場合である。液滴の自由表面では高温側から低温側へマランゴニ流が発生すると、低温側では接触角が小さいために流れが反転するのに先だって液滴端で拡張ぬれが発生する。このため、液体中には対流が発生せず、高温側から低温側へ運ばれた液体はそのまま低温側で拡張し、巨視的にはあたかも液滴が全体として低温側へ水平移動したような挙動を示す。

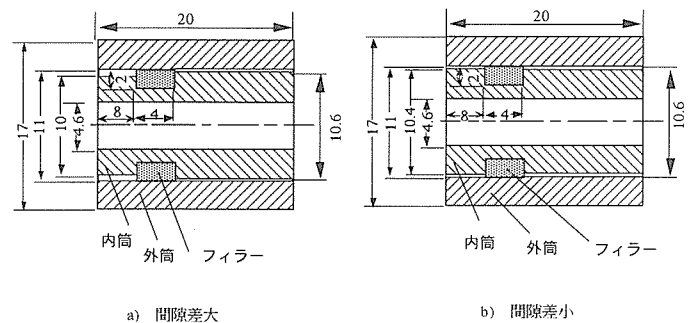
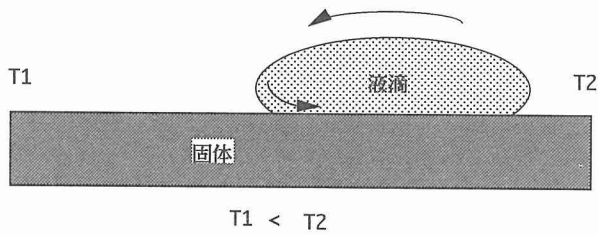
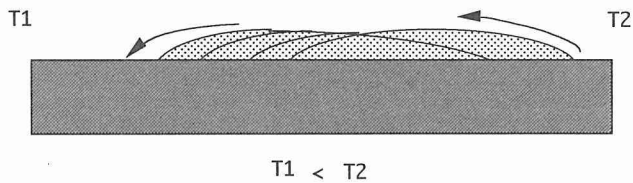


図11 微小重力実験用不等間隙浸透試験片の形状寸法

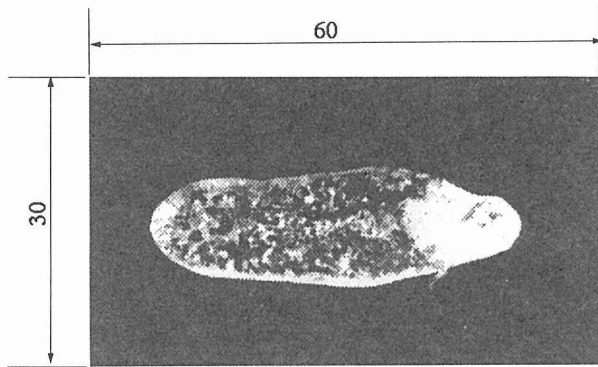


ぬれが悪いとき——マランゴニ対流の発生

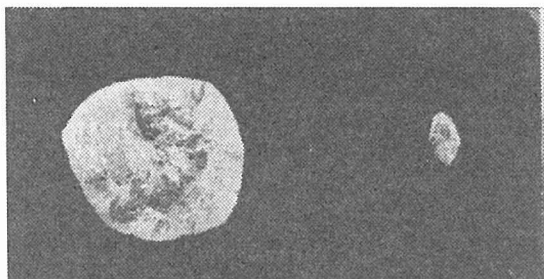


ぬれが良いとき——マランゴニポンプの発生

図12 マランゴニポンプの原理



(a) 純ニッケル板上の純銀を約1275 Kで均一加熱後、放冷凝固



(b) ニッケル板の左端を1255K、右端を1310Kの一定温度勾配で6.5分間加熱後、放冷凝固

図13 マランゴニ流で移動したニッケル板上の銀

図13は純ニッケル板上で純銀を溶融し、マランゴニ流によるポンプ作用を確認したものである。

平行2板間に液体が存在し、 $T_1 < T_2$ の温度勾配があるとき、マランゴニ数がある一定値以上になる条件を満たせば液体の自由表面では高温側から低温側へマランゴニ効果による液体の流動が発生する。その結果、液体は高温側から低温側へ運ばれるが、それによって対流が発生しないときはバルクの液体に形状の変化が生じる。図14はその様子を示し、高温部は凹に低温部は凸になる。時間の経過とともに凹凸は顕著になり、それにともなってマランゴニ数が大きくなるため、凹凸の変化は次第に加速される。

二重円筒間の液体に対しても同様に考えることができ、図14は、円筒の円周方向に温度勾配があるときの展開図と見なすことができる。

2. 8 マランゴニ効果による不均一浸透挙動

二重円筒の間隙の一部に長手方向に沿う高温部または低温部をつくり、毛管浸透に対するマランゴニ効果によるポンプ作用の影響を調べるための微小重力実験用試験片として、図15に示す形状寸法の試験片を提案した。試験片の内筒にフィラーの融点に近い融点を持つ金属を封じ込んだ円管を設置することにより、その融解熱を利用したヒートシンクとして、温度勾配を与える。

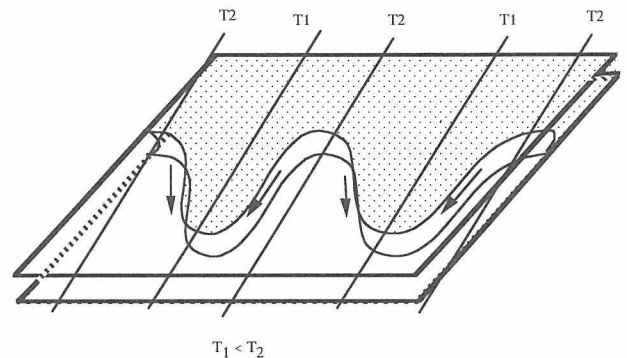


図14 マランゴニ流により形成される間隙中の液体自由表面の凹凸

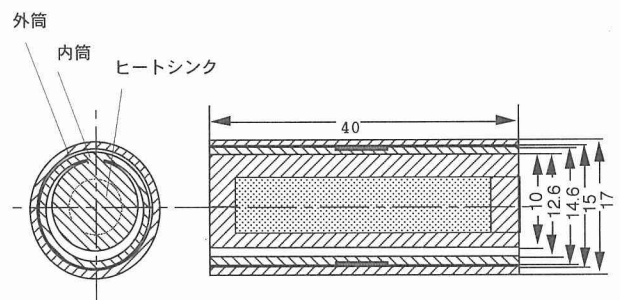


図15 マランゴニ流による不均一浸透試験片の形状寸法

図16は設定された試験条件でのヒートシンク付き内筒の温度分布を数値計算により調べた結果である。内筒の最も低温度の部分がフィラーの融点である1043K以上に達したとき、最も温度が高い部分との温度差は約160Kであり、マランゴニ流が発生する条件を十分に満たしている。

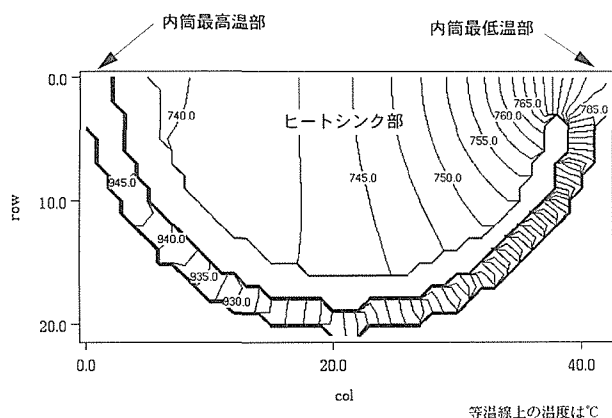


図16 不均一浸透試験片の温度分布

2.9 小 插

地上での毛管浸透現象を考察するとき、液体が毛細間隙に接触してメニスカスを形成する過程に対してはぬれのみが考慮され、メニスカス形成過程そのものが問題にされることはない。そのため、液体は重力の作用により自動的にメニスカスを形成し、特に意識的に操作することなく毛管浸透が発生するものと考えるのが普通である。また、一つの液体バルクから複数箇所でも毛管浸透が発生する場合、同じ理由により、浸透距離や速度などについては材料の物性値と間隙の大小のみで議論される。

本研究においては、微小重力環境下での毛管浸透現象に
関しては地上における場合とまったく異なる観点から考察
する必要があることを明らかにした。すなわち、メニ
スカスの形成過程に特に注目する必要があることを示し、加
熱時の温度分布との関係からメニスカス形成過程を数種類
の典型的形態に類型化し、間隙浸透挙動を予測した。この
結果を基にして、小型ロケットを用いた微小重力実験の試
験方法並びに試験片形状を提案した。

3 電子ビーム溶接に関する研究

3. 1 緒 言

電子ビーム溶接は真空中で溶接されるため、宇宙空間での組立あるいは補修溶接には適しており、米国、旧ソヴィエト連邦、旧東独においても宇宙空間での溶接実験が行われている。

さらにいわゆる深溶込み溶接であるため、少ないパワーで厚板を溶接することが可能となり、有利である。しかし反

面電子ビーム溶接は高電圧を利用するため、電源設計上に課題がある。一般に電子ビームの径は電子ビームの加速電圧が高いほど小さくなり、同一パワーによる溶込み深さ（溶接可能厚さ）は大きくなり、有利となるが、装置設計及び運転上不利となる。そこで可能な限り電圧を下げかつ電子ビーム溶接の利点を活用するため、市販の可動式電子銃（加速電圧60kV）を改良して20kVにし、溶込み形状を調べた。パワーは2kW（電子ビーム電流100mA）に設定した。

図17は電子ビーム溶接速度と溶込み形状の関係を示す。なお本装置での電子ビーム径は約1.2mmである。なお使用した鋼板の組成は後述する高速度ビデオ撮影での材料ST3と同一である。宇宙における微小重力条件下で同一の溶込み形状を呈するかどうかは問題があるが、本結果からは低速 (20cm/min) において、溶接厚さは10mm 程度となる。すなわち1mm/10mAが目安となる。しかし厳密には、本結果は図のように電子ビーム溶接が穿孔型の深溶込み形状を示す範囲に限られる。通常本実験でのビーム径では2, 3 mm 厚さ以下の鋼の溶接を行う場合、深溶込み形状を得ることは困難で、アーク溶接と同等の表面熱伝導型のお椀型の溶込み (図のネック部= d_{B2} で示される部分よりも表面側の溶融) 溶接となる。

電子ビーム溶接を利用する場合、以上のように深溶込み型と熱伝導型のどちらかの溶接モードを利用することになるが、宇宙での溶接を行う場合、溶接部の開先形状を高精度に設定することが困難なことが予想されるため、できるだけ溶融幅を広く設定し、かつ深く溶接できることが望ましい。地上での溶接では溶融幅を広く設定すると重力による溶融金属の垂れ下がり（溶落ち）が発生し、溶接が困難になるが、微小重力下では本現象は考慮しなくて良いため、

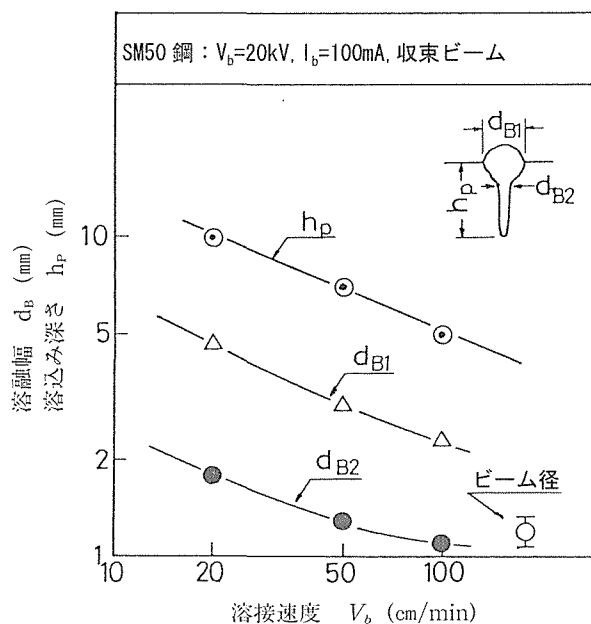


図17 電子ビーム溶接による溶込み形状

できるだけ溶融幅を設定することが可能となると思われる。

そこで溶融幅を広くかつ溶込み深さを確保することを前提として考えると、電子ビーム径を広く設定することは好ましくなく、材料の選定により実現可能かどうかについて検討した。

3. 2 電子ビーム溶接材料の選定

溶融幅と鉄鋼材料の組成成分の関係にはさまざまな因子が存在するが、表面活性成分（S，Oなど）と溶融形態の関係が良く知られている。特にS含有量はTIG溶接を中心とするアーク溶接で研究されている³⁻⁹⁾。すなわち鋼中のS含有量が50ppm（研究によっては10ppm）を境界として、溶融金属の流動が全く異なることが指摘されている。高Sにおいては、溶融金属の表面張力の温度依存性は通常の傾向と全く異なり、正の温度依存性を示し、溶融金属の温度が高いほど表面張力が大きくなる。溶接において溶融金属の温度分布は中心部が周辺部より高くなるため、表面張力差による駆動力により溶融金属は周辺部から中央方向へ流動する。そして中央部で内部へと向かい、その結果として溶込み深さは増加する。一方低Sにおいては周辺部の表面張力が大きく、高温の溶融金属が周辺方向に流動し、溶融幅は増大する。この表面張力流（マランゴニ対流）の方向が異なる結果、高Sでは溶融幅が狭く深い溶込みが、逆に低Sでは溶融幅が広く浅い溶込みが実現する。

電子ビーム溶接においてもこのような現象が利用できるかどうかを試みた。しかしS含有量を系統的に変化させて

銅板を作成するのは非常に困難であるため、鋳鉄によりS含有量を変化させた。表2にその7種類の試験材の化学組成を示す。表のようにS含有量は10ppm以下～約1000ppmまで変化させた。しかしこのような鋳鉄は含有C及びOの量が多く、電子ビーム溶接のような真空中では溶融金属が生成したCOガスにより非常に荒れるため、S含有量の金属流動への影響を調べるのが困難であった。そこで同一の深溶込み溶接を示すレーザ溶接を利用した。本実験ではマルチモードの5kWCO₂レーザを使用した。本レーザ溶融では図18のような溶込み形状が観察された。すなわち(a)ワインカップ型＝表面での溶融幅が広く、溶融幅は深さ方向に急速に減少する、(b)くさび型＝溶融幅が若干狭くなるが、深さ方向にはほぼ直線的に減少する、(c)井戸型＝溶融幅はかなりの深さまであまり減少しない、及び(d)ボウル型＝溶込みが浅く、ボウルのような形状の4種類である。

写真1は溶接速度16.7mm/sec(100cm/min)での代表的な溶融部の形状を示す。

写真から明らかなようにS含有量が20ppm以下ではワインカップ型、70～290ppmではくさび型、540ppm以上では井戸型を示す。さらに広範囲に溶接速度を変化させたときの結果を図19及び図20に示す。図19は表面での溶融幅を示したものであるが、溶接速度66.6mm/sec以下では顕著なS含有量依存性を示す。すなわち溶融幅はワインカップ型、くさび型、井戸型の順序で減少する。83.3mm/sec以上の溶

表2 試作したS含有量の異なる鋳鉄の化学組成

Specimen	(質量%)									
	C	S i	M n	S	P	C r	N i	A i	C u	T i
A	3.46	1.45	0.49	<0.001	0.012	0.028	0.010	0.036	0.017	0.012
B	3.42	1.24	0.50	0.002	0.014	0.026	0.014	0.014	0.020	0.013
C	3.47	1.26	0.47	0.007	0.013	0.031	0.014	0.053	0.020	0.022
D	3.44	1.21	0.55	0.009	0.019	0.030	0.020	0.012	0.010	0.010
E	3.39	1.24	0.47	0.029	0.014	0.069	0.019	0.070	0.018	0.018
F	3.38	1.29	0.49	0.054	0.012	0.047	0.015	0.007	0.019	0.021
G	3.39	1.28	0.55	0.096	0.012	0.055	0.017	0.006	0.018	0.017

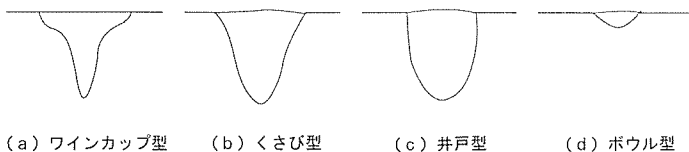


図18 観察された溶込み形状の分類

接速度では深溶込み溶接型の溶融は発生せず、すべてボウル型となり、溶融幅のS含有量依存性は現れない。一方図21の溶込み深さでは若干のS含有量依存性は存在するが、一般にほとんど一定と見なすことができる。

以上のように溶融形態とくに溶融幅はS含有量への依存性が高い。とくに注目される点は、写真1に示される溶込み形状のネック部の位置である。すなわち溶融幅がS含有量とともに著しく変化したと考えるよりも、ネック部の位

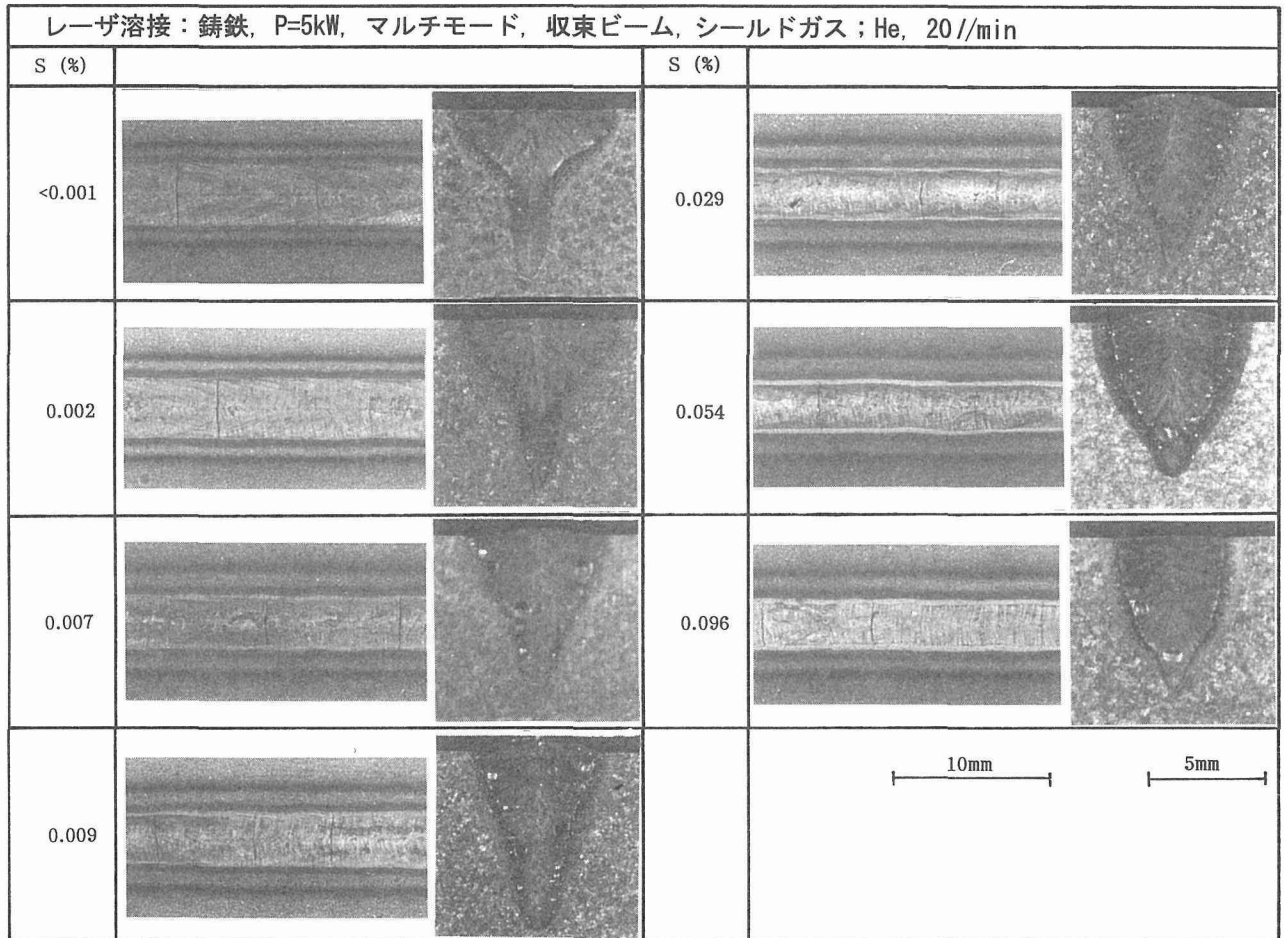


写真1 鋳鉄におけるS含有量と溶込み形状

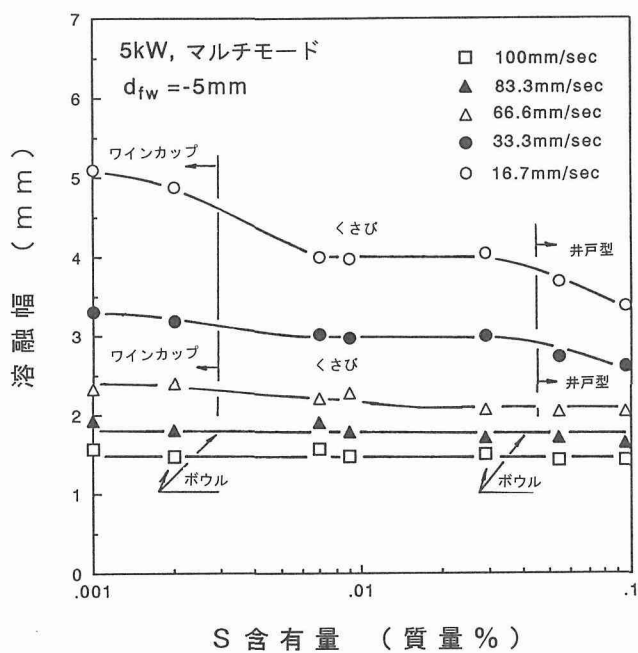


図19 溶融幅と溶込み形状に及ぼすS含有量の影響

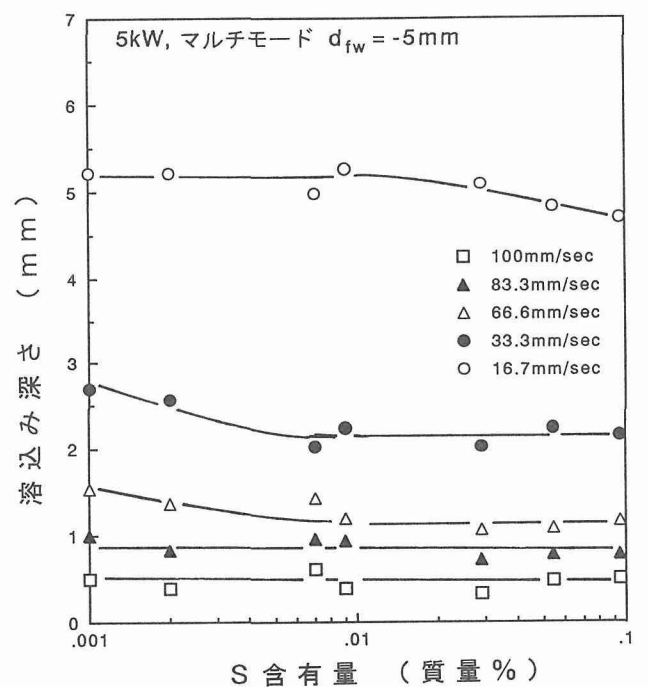


図20 溶込み深さに及ぼすS含有量の影響

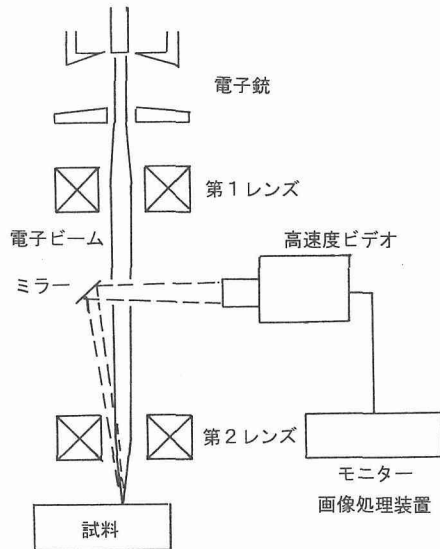


図21 溶融金属流動観察系の模式図

置がS含有量の増加とともに、溶込み内部へ移動したと考えるのが妥当と思われる。

以上の鉄鋼ほど系統的に調査することは困難であったが、SUS304及びSUS316ステンレス鋼においても、S含有量の依存性は確認できた。その化学組成を表3に、また比較的ビーム径を拡大した非収束ビームによる溶融形態のS含有

表3 電子ビーム溶接に使用したステンレス鋼の化学組成

試料 Material	(質量%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SUS316(1)	0.05	0.47	0.83	0.025	0.005	17.71	11.75	2.11
SUS316LS(2)	0.05	0.54	0.84	0.024	<0.001	17.58	11.74	2.07
SUS316HS(2)	0.06	0.47	0.82	0.028	0.006	17.55	11.83	2.25
SUS304LS(3)	0.06	0.57	1.06	0.032	0.003	18.09	8.45	—
SUS304HS(3)	0.06	0.41	0.86	0.024	0.008	18.29	8.40	—

(1) 6 mm 厚 (2) 2 mm 厚 (3) 3 mm 厚

量依存性を写真2及び3に示す。

写真2はSUS304鋼の結果であるが、電流量約70mA以上の所で、明らかに高いS含有量の材料はネック部と思われる箇所が底部に近くなる。また写真3のSUS316鋼においても、電流量35mAでネック部の位置が著しく異なっている。

そこで溶融金属の流動状態を高速ビデオ装置により観察した。3.1節で述べた電子ビーム溶接機では電子銃と試料の距離が短く、ミラーを配置して溶融金属の状態を撮影すると、金属蒸気やスパッターにより瞬時にミラーが汚染され観察が困難となる。そこで図21に示すように、2つの収束レンズ系を有する電子ビーム溶接機を使用し、レンズの

電子ビーム溶接： $V_b=70\text{kV}$, $V_b=16.7\text{mm/sec}$, 非収束ビーム				
I_b (mA)	SUS304HS		SUS304LS	
39.6				
69.6				
79.6				

10 mm

2 mm

写真2 ステンレス鋼における溶込み形状に及ぼすS含有量の影響

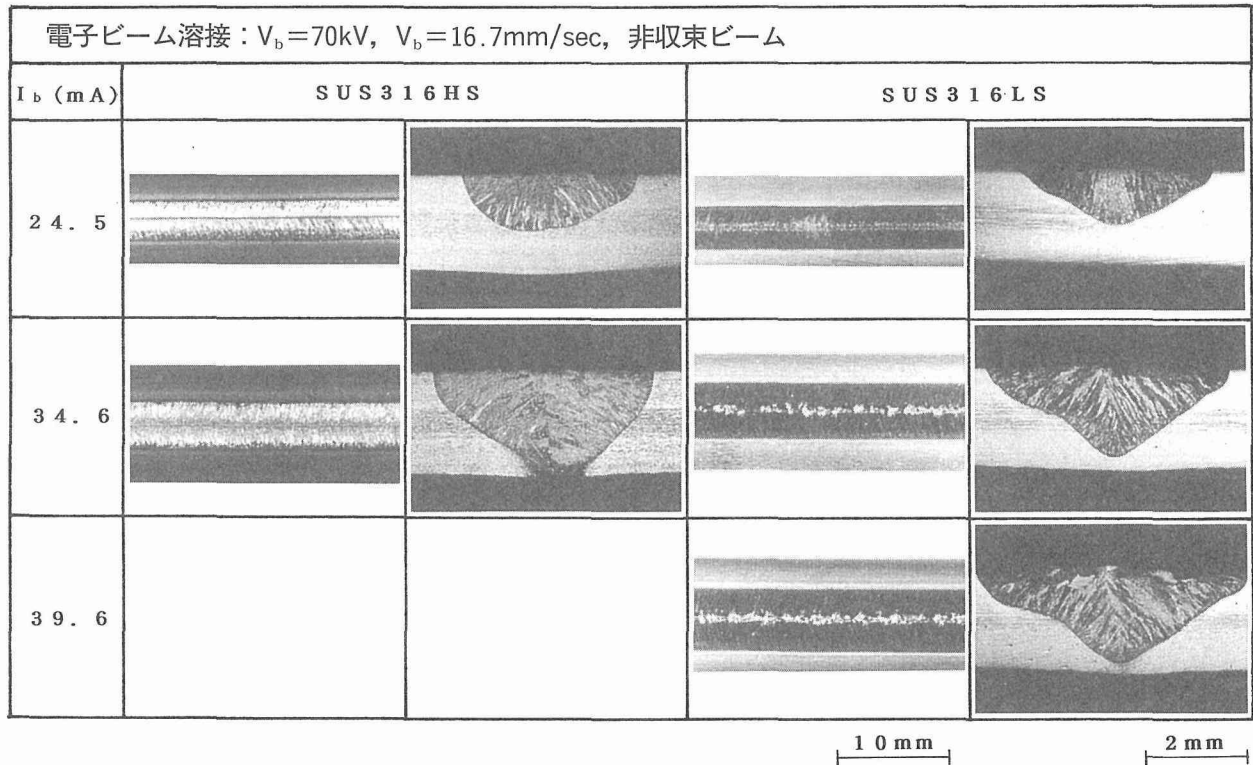


写真3 ステンレス鋼における溶込み形状に及ぼすS含有量の影響

中間に配置したミラーにより溶融金属の流動を観察した。

本実験で使用したS含有量の異なる銅板の化学組成を表4に示す。これらは市販の銅板であり，S含有量は大幅に変化はできないが，上記の現象が変化する境界S含有量である50ppmを基準とするとST1及びSTが低S，STが高Sとなる。しかし同時にST3はSi含有量も増大するため若干溶融金属の粘性も大きくなると思われる。

本撮影で使用した加速電圧は50kVである。最初に溶融金属の流動と密接な関係のある表面のビードリップルの模様を写真4（電子ビーム収束時）及び5（電子ビーム非収束時）である。なお溶込み深さを調整するため電子ビーム溶接速度を変化させたとき，電子ビーム電流も変化させてある。電子ビームを収束させパワー密度を増加すると当然溶融金属の流動は激しくなる。しかし両条件ともほぼ同じ傾向が得られている。すなわちST1では，ビードは非常に

表4 溶融金属流動の観察に使用した銅板の化学組成

資料番号	(質量%)							
	C	Si	Mn	P	S	Ai	Cu	Ni
ST1	0.048	0.31	1.17	0.006	0.0005	0.036	0.30	0.24
ST2	0.097	0.24	1.52	0.009	0.0027	0.031	0.02	0.02
ST3	0.18	0.46	1.34	0.024	0.007	0.031	—	—

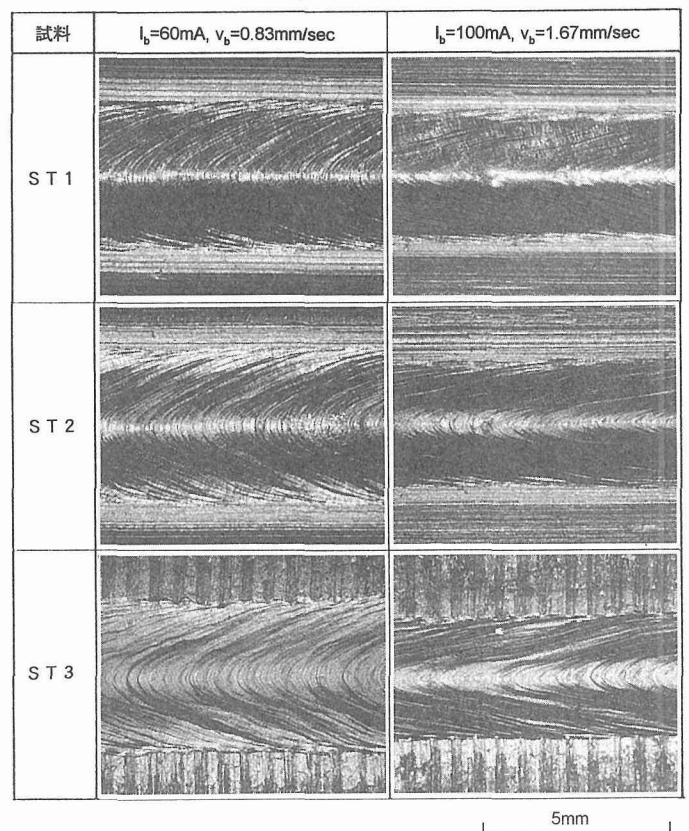


写真4 S含有量と溶接表面ビードリップル

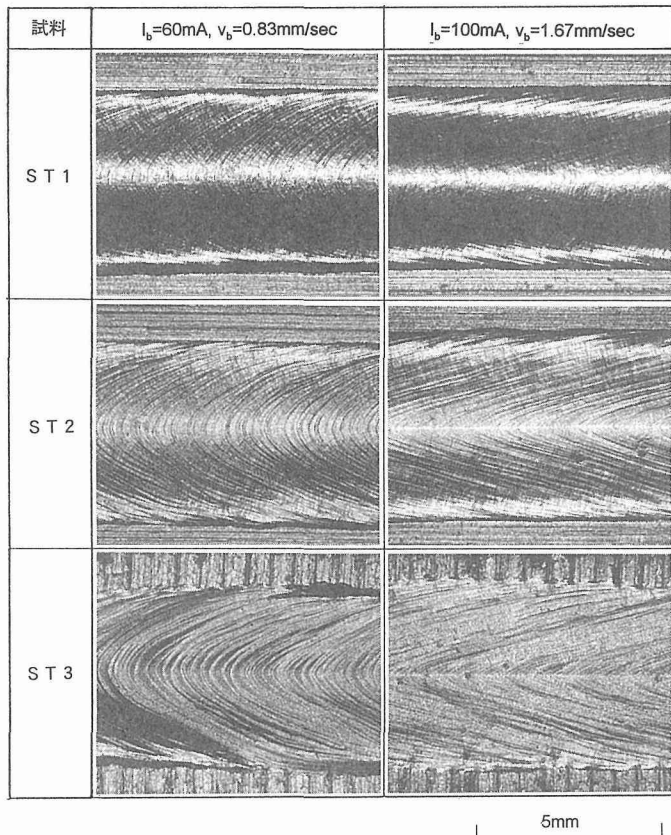


写真5 S含有量と溶接表面ビードリップル

滑らかで、ビードリップルもきめの細かい凹凸の少ないものである。ST2では若干ビードリップルが荒れてくるが、ST3では非常に粗いビードとなり、粗いビードリップルの中に細かいリップルが含まれる。

これらの条件での溶融金属の流動状態を観察した結果が写真6及び7である。両条件とも電子ビームは非収束状態のものを使用し、溶融金属量を増加させ溶融金属の流動の特徴を把握しやすい条件を選定している。写真は500frs/secの条件で撮影し、30msだけサンプリングしたものである。非常に流動は判り難いため、最下図に流動の特徴的なものを強調したスケッチ図を示した。結果は溶接速度にあまり影響されていないが、写真6で見ると、電子ビーム照射箇所は非常に輝度の高い白熱部分Aが存在し、そこから後方に溶融金属が吹き出して高温部Cを形成している。その高温部の後方には相対的に低温の暗い部分Bが形成されている。低S鋼と高S鋼での相違を見ると以下になる。低S鋼ではAが高温流が中心で吹き出し、それが時間とともに左右に分散する。同時に周辺では強い高温気流が後方へと伸びる。そして後方の固体壁に近くなると旋回して内部へと流れる。高輝度部Aと高温部Cは比較的安定しており、この結果低温部に存在するスラグは周辺での溶融金属の流動にしたがってゆっくりと低温部の中で旋回する。

一方高S鋼中では、高輝度部Aと高温部Cは連動して大きさを変化させており、これが写真4、5でのビードの荒の原因となっているものと思われる。高輝度部Aから高温流が吹き出しているが、低S鋼のときほど顕著ではない。最も強い高温流は側壁近傍に存在するが、低S鋼よりやや内部で発生している。高温流は側壁に沿って流動しているが、後方の低温部では明確な旋回は観察されなかった。これと同時に低S鋼では旋回したスラグはほとんどBとCの境界部付近に停留しており、左右へのゆっくりした運動が確認された。なお溶融池全体の長さは高S鋼でのものがかなり大きい。

低速での溶融金属の流動も写真7に示されるようにほぼ同じである。ただし低S鋼で観察される旋回流は両側での強さが異なり、写真での上部の流れが強く後方から反対側まで回り込んでいる。この流れの強弱がスラグの旋回方向を決定しているものと思われる。なおこの両側での高温流の強弱は、電子ビームのパワー密度分布が完全な軸対象になっていないためと思われる。

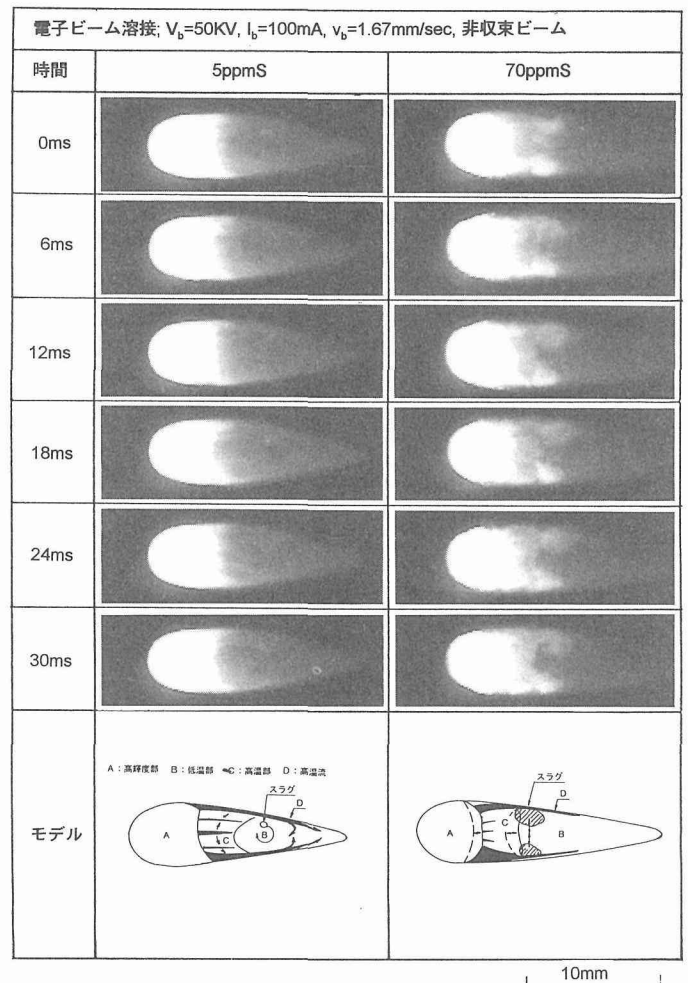


写真6 溶融金属流動状態の高速ビデオ観察結果

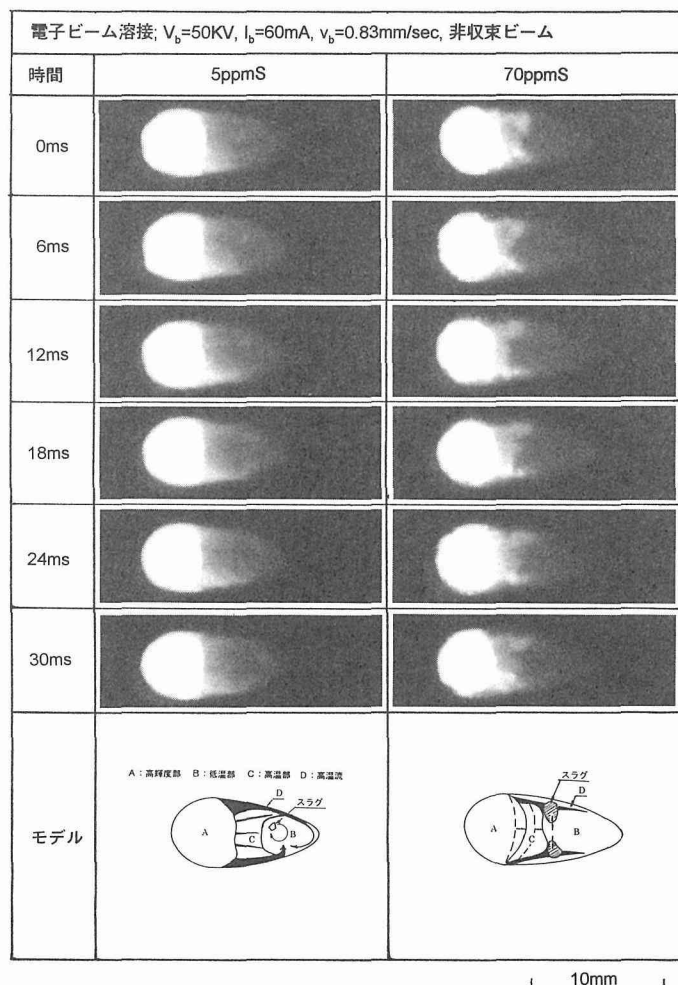


写真7 溶融金属流動状態の高速ビデオ観察結果

以上の観察結果から、図22のような溶融金属の流れを形成し、溶込み形状が変化するものと推定される。すなわち低S鋼では高温流動は、表面を流れ、側面に沿って後方に移動し、後方の壁に沿って内部へと旋回し、両者がぶつかったところに低温部が形成される。一方高S鋼では高温流はビーム孔近傍では表面と内部で流動し、後方へは内部の流れが支配し、これが後方の壁にぶつかって前方へと環流し、そのため流動の少ない低温部が長く形成されたものと思われる。

以上のようにS含有量は鋼の電子ビーム溶接において、溶融金属流動に影響を与えるが、アーク溶接で提唱されているような表面張力流による影響かどうかは明確ではない。しかし明らかに50ppm以上のS含有量の鋼では、ネック部は内部へと移動し、全体として溶融幅を増加させる傾向にあり、電子ビーム溶接の開先精度やビームの位置ずれに対する許容量を増加させる傾向にある。したがって電子ビーム溶接の深溶込み特性を利用する場合、50ppm以上のS含有が望ましい。一方非常に浅い表面溶融を利用する

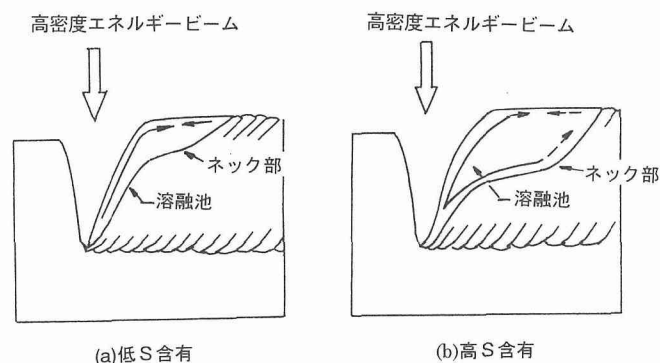


図22 溶融金属に及ぼすS含有量の影響の推定

場合は、表面溶融幅が広いほど望ましく、この場合はS含有量をできるだけ低下させることが好ましい。

3. 3 小 括

電子ビーム溶接機を低電圧に調整し、溶込み深さについて調べるとともに、宇宙空間での作業環境を考慮して、溶接施工上の開先精度などの許容範囲を広くできる鋼板の化学組成について検討した。主な結果は以下の通りである。

(1) 20kV-100mAでの溶込み深さは低速(20cm/min)において10mm程度であり、1mm/10mAが確保できる。

(2) 溶融幅を増大し、施工上の許容範囲を広げる場合、S含有量の調整が好ましい。

(3) 深溶込み溶接を行う場合は、50ppm以上のS含有量に設定すると、内部まで溶融幅が増大し、許容範囲は拡大する。

(4) 浅い溶融での溶接を行う場合、50ppm以下にS含有量を低減すると、溶融幅が増大する。

(5) これらの溶融形状のS含有量依存性は、溶融金属流動が変化することに起因するものと思われる。

4 結 言

本研究は、スペースステーション等の宇宙環境における接合技術確立のために必要な基礎データを得ることを目的とするもので、ブレイジングおよび電子ビーム溶接を対象とした。

ブレイジングおよび電子ビーム溶接の両技術とも、微小重力環境下では重力によって融液の流動促進や安定化を計ることはできず、表面張力の制御が必須であることが明らかになった。

ブレイジングにおいては加熱時の温度分布と溶融フィラーの間隙浸透挙動の関係を十分に理解することが極めて重要であり、電子ビーム溶接においては表面張力に影響を及ぼす微量成分の影響を十分に理解しておくことが重要であることが明らかにされた。

さらに、ブレージングに関してはメニスカス形成過程の解析結果を基にして小型ロケットを用いた微小重力実験を行なうための試験方法を検討し、7種類の試験片形状を提案した。

参 考 文 献

- 1) 宇宙開発事業団パンフレット, 「宇宙ステーション」
- 2) Sasabe K., Siegfried E.: Schweissen und Schneiden 37(1985), H.11, 585
- 3) Heiple C. R., Roper J. R.: Weld. J., 61(1982) 97s
- 4) Mills K. C., Keene B. J.: Int. Materials Review, 35(1990) 185
- 5) Sahoo P., Debroy T., McNallan M. J.: Metal Trans., 198(1988) 483
- 6) Sare I. R.: Cast Met., 1(1989) 182

- 7) Mazumder J.: Proc. LAMP'87(1987) Additional Paper 1
- 8) Quested P. N., Hayes D. M., Mills K. C., Ellis J. D.: private communication
- 9) Inoue H., Ohji T., Nishiguchi K.: IIW Doc. 212-787-91(1991)

口 頭 発 表

- 1) 雀部 謙, 平岡和雄, 日本溶接協会先端材料研究委員会, BI-159-95(1995)
- 2) 雀部 謙, 平岡和雄, 高橋順次, 溶接学会界面接合研究委員会, 「微小重力環境におけるろう付」, 1996年9月
- 3) Irie H., Asai Y., Sare I. R.: Proc. the Pre-Assembly Symp. of 47th Annual Assembly of IIW, 2(1994) 480
- 4) Irie H., Asai Y., Sare I. R.: IIW Doc. IV-655-96(1996)

構造・材料強度データベースに関する研究

基盤研究

損傷機構研究部

門馬義雄, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 西島 敏^{*1}

組織制御研究部

衣川純一, 中村治方^{*2}

計算材料研究部

田中千秋^{*3}

第5研究グループ

永田徳雄^{*4}

平成3年度～平成7年度

要 約

高速増殖炉の接合部材の長期間に渡る構造健全性を保証するためのデータベースを拡充するために, 550℃におけるクリープ変形および破断挙動を検討した。50mm以上の板厚を持つ従来材の304鋼と2.25Cr-1Mo鋼を中心に, より高温強度の高い改良材316FR鋼についても溶接継手を製作し, 直径10mmの小形丸棒試験片と溶接金属の全積層を含む大形板状試験片とを用いて長時間のクリープ試験を行った。また母材と溶接金属から切り出した小形試験片によるクリープひずみデータを取得し, そのクリープひずみ式を用いて, 大形溶接継手のクリープ変形過程を有限要素法でコンピュータシミュレーションを行ってクリープひずみ分布を計算し, 実際の大形溶接継手試験片のそれと比較した。本研究により, 延べ試験時間で100万時間を超えるクリープデータが取得されている。予め試験片表面に1インチあたり50本の直線格子を写真食刻し, クリープ試験を中断した大形溶接継手のクリープひずみ分布をCCDカメラによるモアレ干渉縞を画像処理することにより, 簡便にクリープひずみ分布を求める技法を開発した。ステンレス鋼の大形溶接継手の溶接金属では板厚方向でクリープ強度が大きく異なり, 溶接熱サイクルを繰り返し受けた板厚中心部は表面部よりも非常に高いクリープ変形抵抗を持っていることがわかった。また大形溶接継手では, たとえ溶接金属の強度が母材のそれよりも低くとも熱影響部の変形拘束の効果のために溶接継手の破断位置は母材部となることが多い。一方, CrMo鋼の大形溶接継手では溶接熱影響部に含まれる細粒の領域のクリープ変形抵抗が特に小さく, そこからクリープき裂が発生することがわかった。母材と溶接金属のクリープ構成方程式を用いて, 304鋼の大形溶接継手のクリープひずみ分布を有限要素法により予測するソフトウェアを開発し, Factor of 2の精度で推定が可能であることを実証した。

1 緒 言

高速増殖炉の一次冷却系の炉容器・配管などに使用される構造材料として, 実験炉「常陽」および原型炉「もんじゅ」では, 従来の発電用火力設備(ボイラ・タービン)用に広く使われている304ステンレス鋼と2.25Cr-1Mo鋼を採用している^{1,2)}。しかし, 将来の大型実証炉以降では高温強度特性のより優れた316FRステンレス鋼³⁾と改良高Cr耐熱鋼⁴⁾が採用される見通しである。本研究は高速増殖炉の実用化のために大型炉の高温構造設計基準を策定する上で, その判断根拠を示すデータの拡充を図るために, 従来材料の304鋼と2.25Cr-1Mo鋼に加えて, 将来の原子炉炉容器候補材料としての316FR鋼と蒸気発生器用候補材料の改良9Cr-1Mo鋼の溶接継手とを対象として, 高温クリープ

特性データの取得と評価を行ったものである。

一般に, 溶接継手は母材, 溶接金属および溶接熱影響部からなる不均質な「複合材料」で冶金的な切欠きを持つ⁵⁾ともいわれているが, 高温で静的な荷重すなわちクリープ負荷が長時間加わると微細組織変化および母材による溶接金属の変形拘束とのために, 溶接継手のクリープひずみ分布の再配分が起こる。このような溶接継手のクリープ変形・破壊過程については従来, 溶接継手の一部分を切り出した小形試験片を用いて研究されてきたが, 溶接残留応力や変形拘束の効果を無視することになり, 実際の炉容器のような大形溶接継手のクリープ変形・破壊挙動の実態を必ずしも反映していないと考えられる。そこで本研究では母材と溶接金属の小形丸棒試験片ばかりでなく, 板厚50mmの全厚(full-thickness)溶接継手試験片をも用いて, クリープ試験を行い, 溶接継手のクリープ変形データの蓄積と拡充をはかることとした。更に, 得られたクリープのひずみ時間関係を母材と溶接金属の小形単体試験片特性データから有

^{*1}極限場研究センター長, ^{*2}(財)発電設備技術検査協会,

^{*3}宇宙開発事業団, ^{*4}(財)原子力安全技術センター

限要素法 (FEM) シミュレーションにより予測することを目標とした。なお、本研究は原子力施設等安全研究年次計画 (平成3～7年度) で当研究所が研究実施機関とされていた研究課題である。

2 供試溶接継手と試験片

クリープ試験に用いた溶接継手の母材は、高速増殖炉の主要構成材料である304, 316FR 熱間圧延ステンレス鋼板 (板厚50mm) および2.25Cr-1Mo 鋼板で、前者は固溶化熱処理 (ST)、後者は焼ならし・焼戻し (NT) を施したものである。なお、当初、予定した改良9Cr-1Mo 鋼については、本研究の期間中、溶接継手を入手できず、検討しなかったが、次期研究で取り上げることになっている。

304ステンレス鋼については 308系ワイヤを用いて、狭開先のサブマージアーク溶接 (NG-SAW) 法およびガスタングステンアーク溶接 (NG-GTAW) 法で作製した2種類の突合せ溶接継手を準備した。316FR 鋼については16-8-2系のワイヤを用いた NG-GTAW を、2.25Cr-1Mo 鋼については母材とほぼ同等の化学成分を持つ共金系の溶接金属を

使った NG-SAW 溶接継手を準備した。これらの5種類の溶接継手の断面マクロ組織を図1に示す。表1に母材と溶接ワイヤの化学成分を示す。供試継手から溶接金属部が試験片平行部の中央となるような位置から余盛を削除した大形平板溶接継手試験片 (WJL)、小形丸棒溶接継手試験片 (WJS) を採取した。また、溶接金属部から溶接線方向に直径6mm 標点距離 30mm の丸棒溶接金属試験片 (WM) を切り出した。後述するように、ステンレス鋼の溶接金属のクリープ特性は板厚方向で大きく異なるので、採取位置を WM1 (表面), WM2 (中央), WM3 (裏面) などとして区別した。母材試験片 (BM) は母材原質部から直径10mm 標点距離50mm の標準試験片を切り出した。溶接継手および溶接金属の各試験片の採取要領を図2に示す。なお、平板溶接継手試験片の全積層が観察できる断面に1インチ250本の格子を食刻し、クリープ試験を中断・除荷し、本研究の一環として開発した CCD 撮像素子によるモアレ干渉縞を利用した簡易ひずみ分布測定システムを用いて、荷重軸方向のひずみ分布を測定した。

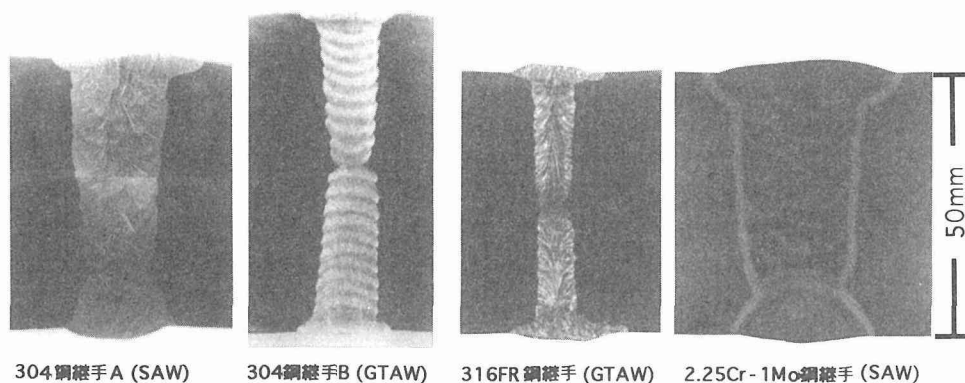


図1 供試溶接継手のマクロ断面

表1 供試材と溶接金属 (ワイヤ) の化学組成 (mass%)

材料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	V	N	溶接法
304鋼母材 A	0.05	0.50	0.95	0.027	0.006	8.93	18.4	0.14	0.03	0.060	0.049	SAW
溶接金属 A	0.05	0.32	1.53	0.026	0.004	9.44	18.94	0.04	0.01	0.082	0.041	
304鋼母材 B	0.05	0.56	0.85	0.026	0.002	8.86	18.47	0.046	0.037	GTAW
溶接金属 B	0.02	0.28	1.53	0.028	0.002	10.39	19.25	0.007	0.008	
316FR 鋼	0.008	0.58	0.84	0.026	0.002	11.1	16.9	2.21	0.001	0.006	0.007	GTAW
溶接ワイヤ	0.012	0.56	1.31	0.022	0.001	8.08	16.22	1.81	0.003	0.007	0.117	
2.25Cr-1Mo 鋼	0.12	0.21	0.51	0.004	0.002	0.19	2.26	0.98	SAW
溶接金属	0.11	0.19	0.75	0.005	0.005	0.17	2.22	1.02	

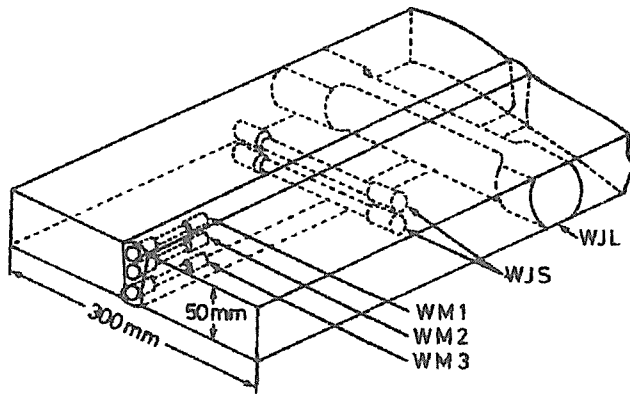


図2 溶接継手からの試験片採取要領

3 CCDカメラを利用したモアレ干渉縞法によるひずみ分布測定システム

溶接継手は母材、熱影響部および溶接金属部からなる複合的な不均質部材であり、各構成要素が相互に干渉し合いながらクリープ変形する。従って、溶接継手のクリープ変形を正しく理解するためには、溶接継手試験片における各要素の変形挙動を把握する必要がある。そこで、本研究では溶接継手のクリープによるひずみ分布を簡便に測定する手法の開発を試みた。

平面のひずみ分布を測定する方法としては、格子（グリッド）法やモアレ干渉縞による解析⁶⁾がよく用いられている。しかし、従来のモアレ法では、試料表面に作った格子と基準格子とを重ね合わせて干渉縞を発生させるので、変形量が一定の範囲を越えると干渉縞が発生しなくなる。一般に、任意のひずみに対して干渉縞を発生させるにはひずみレベルごとに基準格子を置き換える必要がある。また、ひずみ分布図の作成までには多くの労力と時間を必要とした。しかし最近では、処理能力の向上したパーソナルコンピュータ（PC）と安価な画像メモリの出現により、格子イメージをデジタルデータとして取り込んで特殊な画像処理により干渉縞を発生させ、ひずみ分布を算出する方法⁷⁾などが開発されている。ところが、これらの手法では干渉縞を発生させる過程で2次元FFT（高速フーリエ変換）などの数値計算を必要とする。そこで、本研究では簡便にひずみ分布データを取得し、その画像データをデジタルデータとして保存することを目的として、CCDカメラの特性を活用し、試料表面に作った格子を撮影することにより干渉縞を発生させ、ひずみ分布図を簡易にデジタルデータとして保存できるひずみ測定システムの開発を試みた。

3.1 測定システム

本システムは、予め試験片表面に食刻したグリッドとズームレンズ付きのCCDカメラの組合せによりモアレ干渉縞を発生させ、その画像データをデジタル化して画像メモ

リボードに取り込み、PCで画像データを解析して結果をビデオプリンタに出力するというものである。画像入力したCCDカメラの出力を512×512画素、色調が256階調の画像メモリーボードに取り込んだ。ズームレンズを使用することにより、1つのCCD素子ユニットが感知する画像情報範囲を可変できる。なお、ズームレンズはCCDカメラ用のレンズではなく、より収差の少ない光学カメラ用のレンズを用い、それにペローズアタッチメントを取り付けたCCDカメラと接続し、倍率を自由に設定できるようにした。計算プログラムには、画像データの取り込みからひずみ分布の算出までの時間をなるべく高速で行うため、低レベル言語のアセンブラを用いた。その結果、データ取り込みからひずみ分布表示までの所要時間は数秒であった。

3.2 計測方法

ここでは、CCD撮像素子によるひずみ分布測定原理、ひずみ量の算出、有効走査線本数の決定及び画像の平均化処理について述べる。

3.2.1 測定原理

CCDカメラの受光センサーは、CCD（charge coupled device）と呼ばれる電荷移送素子を画素間隔約20～30 μ mで縦横に規則正しく配列したものである。また、得られた電気信号を画像入力データとして取り扱える機能やCCD素子自身による標本化などの機能を持っており、画像処理の入力用として広く用いられている。しかし、格子画像に対しては、CCDカメラの取り込み段階において、標本化機能により不必要な干渉縞がしばしば発生することが知られている。本方法では、この歓迎されない干渉を積極的に活用し、走査線のピッチと格子のピッチとが近い場合に発生するモアレ干渉縞を用いて、ひずみ解析を行うものである。モアレ干渉縞は試験片上の格子のピッチとCCD素子の情報範囲が近い場合に水平方向に発生する。そしてCCD素子自身の標本化機能により、発生した干渉縞のアナログデータをデジタル信号として画像メモリーボードに取り込み、以下のような解析を行うことにより、ひずみ分布図を作成できる。

3.2.2 ひずみ量の算出

上記のようにしてCCDカメラにより発生するモアレ干渉縞には、1つのCCD素子が感知する画像情報範囲が格子のピッチより大きい場合と小さい場合が考えられる。前者の条件で発生するモアレ干渉縞を負モアレ縞、後者の条件で発生するモアレ干渉縞を正モアレ縞と呼ぶこととする。干渉縞の間隔は従来のモアレ干渉縞と同様に、正モアレはひずみが大きいほどモアレ縞間隔が小さくなる。また、負モアレはひずみが大きいほどモアレ縞間隔が大きくなる性質を有している。

モアレ干渉縞の間隔とひずみ量の関係は次のように関係づけられる。画像メモリーボード512画素に対応する無変形時の格子の本数を P_f 、ひずみ量 ε の時の格子本数 P_s とする

と試料表面の格子と垂直方向の CCD カメラの走査線が平行な場合、 P_s は次式 (1) で表わせる。

$$P_s = \frac{P_f}{1 + \varepsilon} \quad (1)$$

また、CCD カメラの垂直方向の走査線本数を P_c 、無変形時のモアレ干渉縞の間隔 δ_0 、ひずみ量 ε の時のモアレ干渉縞の間隔を δ_1 とすると、正のモアレ干渉縞の現れる範囲 $P_c > P_s$ のとき δ_0 、 δ_1 はそれぞれ式 (2)、(3) のようになる。

$$\delta_0 = \frac{512}{(P_c - P_f)} \quad (2)$$

$$\delta_1 = \frac{512}{(P_c - P_s)} \quad (3)$$

従って、ひずみ量 ε は式 (1) に式 (2)、(3) を代入して得られる式 (4) で求めることができる。

$$\frac{\varepsilon}{(1 + \varepsilon)} = \frac{512 (1/\delta_1 - 1/\delta_0)}{P_f} \quad (4)$$

同様に、負のモアレ干渉縞に対しても類似の関係式を導くことができる。

本方法では、式 (4) でわかるように、無変形時のモアレ縞間隔の設定により、測定者のニーズに合わせて精度良くひずみ分布を計測することが可能である。

3. 2. 3 有効走査線本数の決定

式 (4) を使ってひずみ分布を求める場合、CCD カメラの垂直方向走査線本数 P_f をまず求める必要がある。そこで、1 インチあたり 50 本のモデルグリッドについて、CCD カメラの倍率を変え、画像ボード 512 画素に対応するモデルグリッドの本数を変化させたときに、CCD カメラの走査線との干渉によりモアレ縞を発生させることができる。画像ボード 512 画素に対応するモデルグリッドの本数 P_f が、CCD カメラの垂直方向の走査線本数 P_c に等しいときには、干渉縞は発生しない。本システムでは、干渉縞が発生しなくなったときの格子の本数 P_f は 398 本であった。なお、干渉縞の間隔は P_f と P_c の差が大きいほど小さくなっている。

また、ズームレンズの倍率を変化させ 512 画素に対応する各格子の本数と実測のモアレ干渉縞の間隔 δ_0 の関係を図 3 に示す。本システムでは画像取込み時に発生した干渉縞を用いるため、画像処理により干渉縞を発生させる過程を省略できる特徴がある。また、広いひずみ範囲を倍率を変化させるだけで簡単に測定できる。

3. 2. 4 画像の平均化処理

CCD カメラの走査線と試料表面の格子との干渉により発生した縞を取込んだ画像データは、しばしば照明むらや試料表面の汚れなどのため、濃淡が一樣ではない。このようなモアレ干渉縞の単純な 2 値化処理や通常行われているノイズ除去処理⁹⁾などを行うと情報の欠落が著しい。そこで、今回は、X 軸 (モアレ縞間隔) 方向の平均的モアレ干渉縞間隔に対応する画素数 n (n は奇数) で順次平均化し

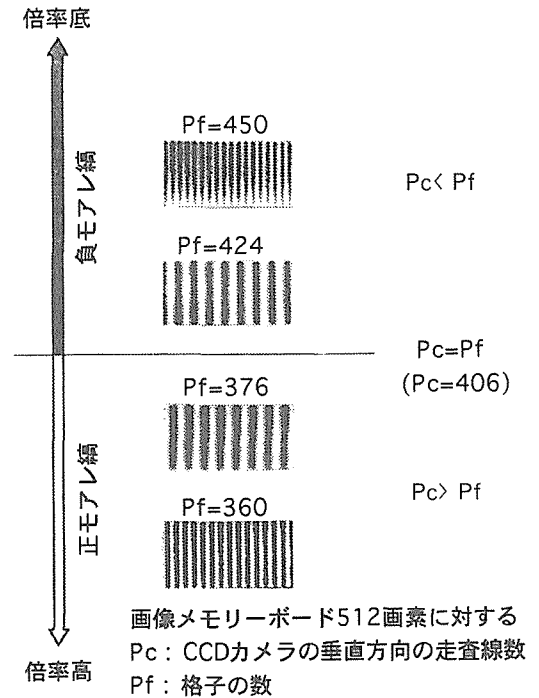


図 3 倍率の変化に伴うモアレ縞の変化

たものを、約 $n/3$ 点平均したデータから差し引くというノイズ除去処理法を用いた。またモアレ干渉縞の線が色むらなどのために連続していない場合は、連続させることを目的とし、予め Y 軸方向にできるだけ少ない点数 m で平均化処理した後に、X 軸方向の平均化処理を行った。

実際の試験片への適応例として、SUS304 鋼板の中央に穴をあけ、表面に 1 インチ 50 本の格子を食刻した試験片を全ひずみで 2% 変形させ、そのひずみ分布を求めてみた。この試験片を CCD カメラで撮影するとモアレ干渉縞が発生した。しかし、このようにして発生させたモアレ画像には多くの場合、微少なノイズばかりでなく振幅の大きなノイズも重なっている。これらのノイズを除去するため、前述の平均化処理を行った。なお、干渉縞のピッチがほぼ 12 画素であったため、3 点平均から 13 点平均を引く平均化処理を用いた。このような濃度分布の例を図 4 (a) に示す。小さな周波数成分が除去されていることがわかる。3 点平均から 13 点平均を引き、ゼロ点を境に 2 値化した画像を図 4 (b) に示す。このデータの 1 サイクルを干渉縞の間隔とし、ゼロ点に接する 1 周期分のメモリーボードの画素数を求め、前に示した計算式に代入して得られたひずみデータを、8 色カラーグラフィックス機能により可視化したひずみ分布図の例を図 4 (c) に示す。ひずみの少ない端部ではノイズのためやや不正確であるが、円穴の周辺では、3~4.4% の大きなひずみが集中していることがわかる。このように、発生した干渉縞に対して簡易的な平均化処理を用いることによりノイズが除去され、精度の良いひずみ分布図が得られる。

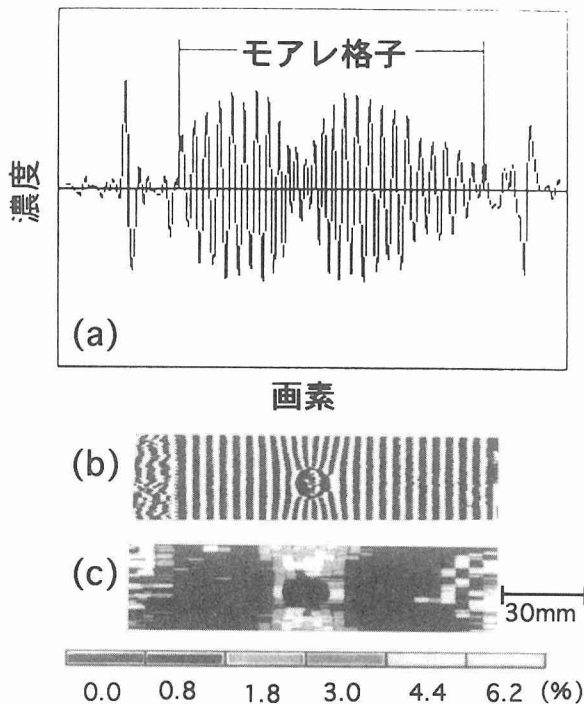


図4 モアレ画像データ処理の一例
(a) 平均化処理後の濃度分布
(b) モアレ画像データの2値化
(c) ひずみ分布図

3.3 分解能

本システムによるひずみ測定の分解能と精度はノイズ、レンズのひずみ等に依存する。そこで無変形の試験片を用いて干渉縞の間隔 δ_0 (画素数) とひずみ測定の分解能の関係について求めると、ひずみの精度は干渉縞の間隔、すなわち画素数が多くなるほど良くなり、干渉縞の間隔が30画素以上になるように倍率を設定すれば、分解能は $\pm 0.1\%$ 以内であることがわかった。

3.4 今後の課題

本システムは、基本的にリアルタイムなひずみ分布測定を簡便におこなうことを目的として開発したものであるが、以下のような問題点がある。

- 1) 測定範囲のひずみ分布が非常に大きいとき、高ひずみ側の精度が確保できない。
- 2) 表示方法を固定しているため、2次元的なひずみ分布図しか得られない。

このような難点を改良するために、モアレ画像処理を二段に分けて行うこととした。具体的には、PCで取り込んだ画像データをMacintosh上のソフトウェアWinzで解析し直して表示するという方法を試みた。この方法によれば、ひずみ分布範囲が大きいときは倍率を変えてモアレデータを取り、画像データを切り貼りすることにより、低ひずみ領域から高ひずみ領域まで精度良く表示することが可能で

ある。現在のシステムでは、これらの操作を手動で行っているが、将来は全自動化が可能である。また、画像の取り込み段階で明るさのレベルをソフト的に変え、干渉縞濃淡を取り込み段階で強調することにより、高い精度の解析を行うことができると考えられる。ハードウェアの問題点としては基準格子のエッチング技術の向上、画素数の多い画像ボード、更にひずみの少ないレンズの導入などが精度を上げるための条件であるが、これらについては今後の検討課題である。

4 304鋼溶接継手のクリープひずみ分布と破断挙動

本研究ではクリープ特性の異なる2種類の鋼厚板の溶接継手についてクリープひずみ分布データを取得し、別途、小形丸棒試験片により得られている母材および溶接金属単体のクリープひずみデータとの対比により、溶接金属のクリープ特性の違いが溶接継手のクリープ変形挙動に及ぼす影響について検討した。

4.1 供試材および実験方法

表1に示した308系溶接ワイヤを用いたSAWとGTAW継手から大形溶接継手と小形溶接金属試験片を切り出し、550℃で応力196~294MPaの範囲でクリープ試験を行った。なお、大形溶接継手の試験には最大荷重容量50tのクリープ試験機を使った。前章で述べたCCDカメラによるモアレ干渉縞法により、荷重軸方向のひずみ分布を測定した。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 溶接継手の硬さ分布

供試継手WJBの板厚中央部および表面近傍の硬さ分布を図5に示す。硬さは溶接金属部に隣接した熱影響部で約HV210と最も大きく、溶接金属部を離れるにつれて徐々に減少し、母材原質部では約HV170になっている。熱影響部の硬さは板厚方向で差はなく、板厚中央と表面近傍ではほぼ同じHV210であった。一方、溶接金属部の硬さは、表面近傍では母材原質部と同程度であるが、板厚中央部では約HV210まで硬化している。なお、溶接継手WJAにおいて

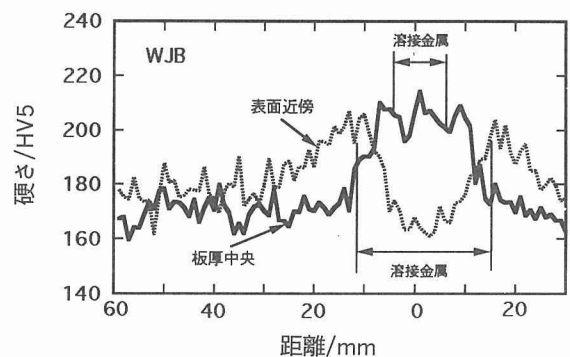


図5 304鋼溶接継手 (WJB) の硬さ分布

も同じ傾向であった。そこで、表面近傍と板厚中央部で硬さが異なった溶接金属部の板厚方向の硬さ分布を調べた(図6)。WMAの硬さは、溶接施工の初期に積層し溶接熱サイクルの影響を最も多く受けている表面から約30mm(5,6パス)付近で最も大きく、溶接熱サイクルの影響の少ない表裏面では小さい。溶接継手 WJBにおいても溶接金属部の硬さはWJAの結果と同様に溶接熱サイクルの影響を多く受けた付近で大きく影響の少ない表裏面で小さくなっている。

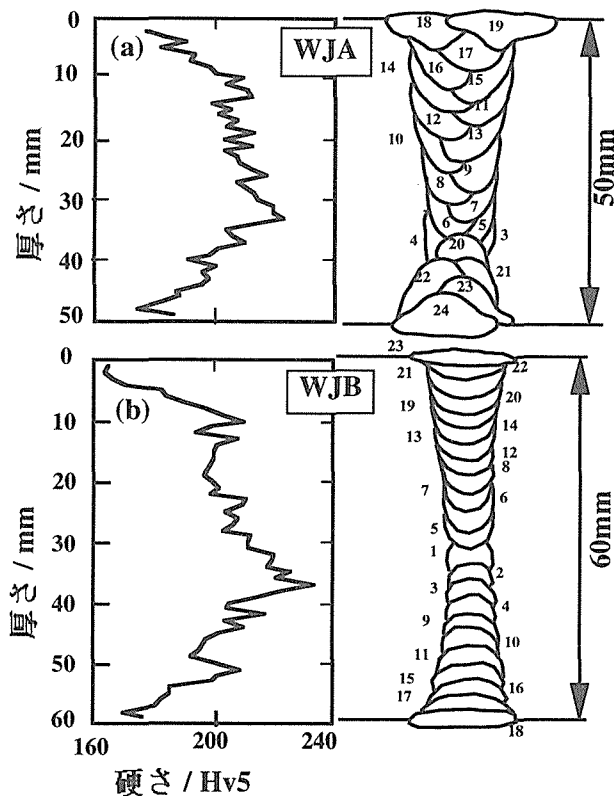


図6 304鋼溶接金属の積層と硬さ分布

4. 2. 2 溶接金属および溶接継手のクリープ変形挙動

平板継手試験片(WJA, WJB)および溶接金属試験片(WMA, WMB)の550℃, 235MPaにおけるクリープ曲線を母材試験片(BMA, BMB)の結果と併せて図7に示す。WMAのクリープ破断寿命はBMAの約1/2であり、BMAよりもWMAのクリープ強度が小さいアンダーマッチングな溶接金属である。しかし、WJAのクリープ破断寿命はWMAよりも長く、破断位置は溶接金属部であった。一方、WMBのクリープ破断寿命はBMTの約4倍であり、BMBよりもWMBクリープ強度が大きいオーバーマッチングな溶接金属となっている。しかし、WJBは溶接金属部で破断し、そのクリープ破断寿命はWMBよりも短い。

WMAおよびWMBのクリープ破断伸びと破断時間の関係を図8に示す。WMAの破断伸びは1000hで約

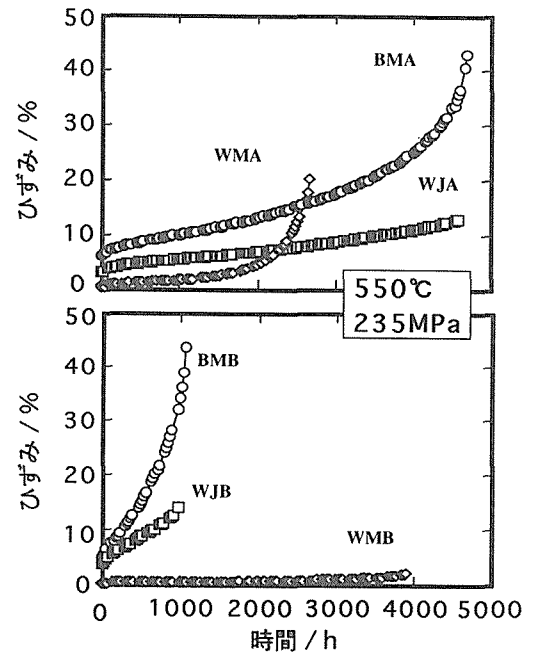


図7 304鋼母材、溶接金属および溶接継手のクリープ曲線

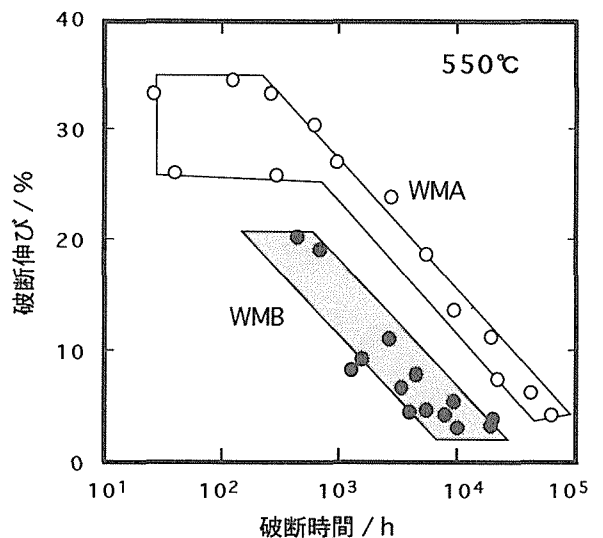


図8 304鋼溶接金属のクリープ破断伸び

25~30%であるが、破断時間の増加にともない減少し10000hでは約15~17%になる。一方、WMBの破断伸びは1000hで約13~17%でありWMAのそれより小さく、10000hでは約3~5%まで低下している。このように、いずれの時間においても、WMBの破断延性はWMAより10%程度小さい。

4. 2. 3 溶接継手試験片のひずみ分布

WJBを900hクリープ試験を行った後、中断・除荷した試料についてCCD撮像素子により発生させたモアレ干渉縞画像データの一例を図9に示す。この干渉縞をひずみ解析した結果を3次元表示で図10に示す。溶接金属部から離

WJB, 550°C, 235MPa, t=900h

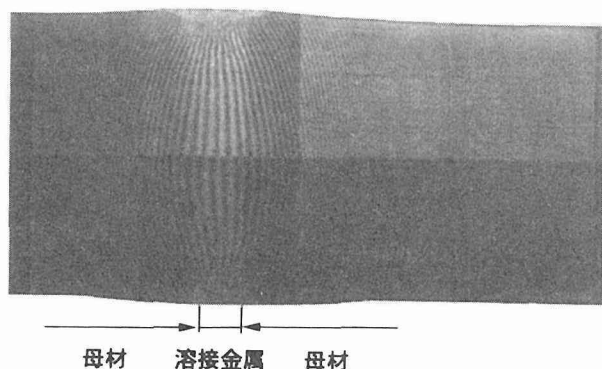


図9 溶接継手のクリープ変形によるモアレ干渉縞

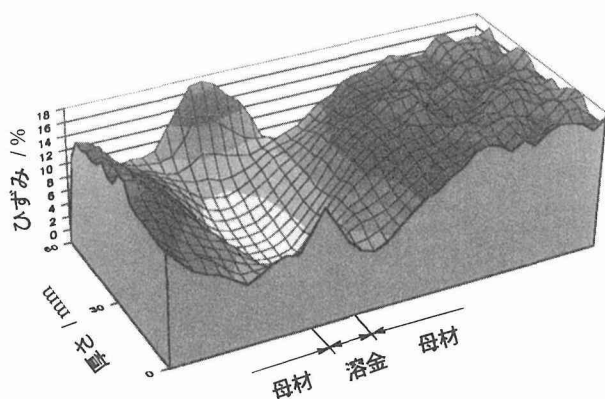


図10 304鋼溶接継手のクリープひずみ分布の3次元表示

れた母材原質部では均一な変形をしているが、溶接金属部のひずみ分布は、溶接金属中央を中心にすり鉢状になっており、溶接金属部中央で最も小さく、母材側に近づくにつれ徐々に増加している。次に、板厚中央部におけるひずみは母材部では約17%であるが溶接金属部に近づくにつれて低下し、溶接金属部では約1%程度であった。なお、WJAにおいても同様な傾向が見られた。

アンダーマッチングな溶接継手 WJA およびオーバーマッチングな溶接継手 WJB の各中断時間における溶接金属中央の板厚方向のひずみ分布を検討すると、WJA のひずみ分布はいずれの中断時間においても表面より約30mm (5～8パス)を底に湾曲しており、この傾向は硬さ分布の測定結果と良く対応している。一方、WJB ($t_R=900h$)ではいずれの中断時間においても、変形は表面より約20～40mmの間では少ない。しかし、表裏面近傍の変形は板厚中心部により大きくなっており、ひずみ分布は台形状を呈していた。溶接金属試験片の溶接金属部中央の各位置における時間の増加に伴うひずみの変化を、溶接金属試験片の結果と併せて図11に示す。WJA の溶接金属部のクリープ変

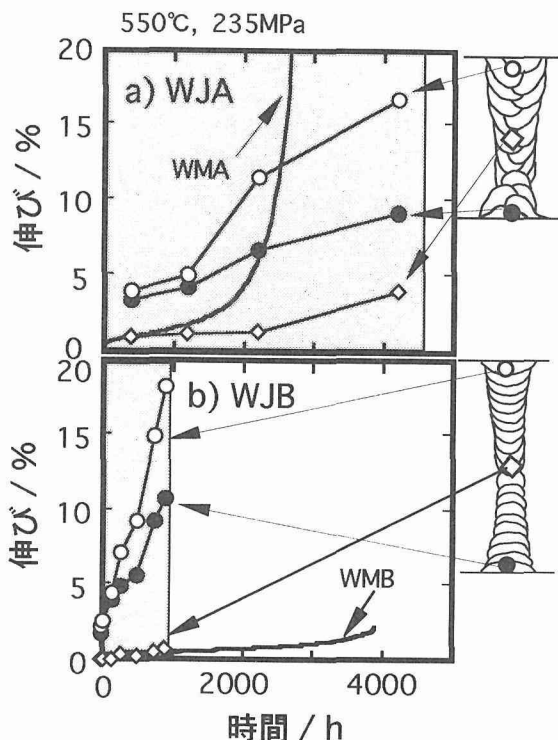


図11 304鋼溶接継手における溶接金属部のクリープ変形

形速度は WMA よりも遅い。また、溶接金属部内のクリープ変形および変形速度は表裏面近傍より小さい。これは、溶接施工時の溶接熱サイクルにより溶接金属部に導入されるひずみが、溶接熱サイクルを繰り返す内部で多いためである。また、クリープ破断寿命が WMA よりも WJA で長くなった原因は、WJA では変形しにくい熱影響部に溶接金属部の変形が拘束されるが、溶接金属部より切り出した WMA では熱影響部による変形の拘束を受けないため、WJA の溶接金属部よりクリープ変形が速く進み短時間で破断したものと考えられる。一方、WJB では表裏面近傍の溶接金属部のひずみ速度およびひずみ量は WMB と比較し大きくなっている。しかし、板厚中央部のひずみ速度およびひずみ量は WMB とほぼ同等である。このようにオーバーマッチングな溶接継手 WJB においても内部のクリープ強度が表裏面近傍より大きい原因は、アンダーマッチングな溶接継手 WJA と同様に、溶接施工時の溶接熱サイクルによるひずみの導入によるものと考えられる。WJB のクリープ破断寿命が WMB よりも短くなった原因は、表裏面近傍のクリープ強度が WMB よりも極端に小さくなっていることおよび WMB のクリープ破断延性が WMA よりも小さいため、熱影響部の拘束による効果が有効に生かせなかったためだと考えられる。

4. 3 小 括

クリープ強度についてオーバーマッチングとアンダーマッチングな溶接金属を持つ304鋼大形溶接継手のクリープ変形・破断挙動を検討し、以下の点を明らかにした。

- 1) いずれの場合でも溶接継手のクリープ曲線は母材と溶接金属の中間の位置となり、クリープ破断時間はほぼ母材に等しい。
- 2) 大形溶接継手に含まれる溶接金属のクリープ強度は板厚方向で大きく異なり、溶接熱サイクルによる繰り返し加熱を受ける中心部のクリープ変形抵抗は表裏面近傍のそれよりもずっと高い。
- 3) 大形溶接継手のクリープ破断特性を支配する要因は溶接金属のクリープ強度特性ばかりでなく、クリープ破断延性が低いと熱影響部による変形拘束の効果が小さくなり溶接継手のクリープ破断時間は短くなる。

5 316FR 鋼溶接継手のクリープ破断特性

5.1 緒 言

316FR ステンレス鋼は高温構造材料として広い実績のある316ステンレス鋼をベースにC含有量を下げてNを添加することにより高温クリープ強度を大幅に改良した材料³⁾で、溶接金属のクリープ特性についても検討が行われている⁹⁾。本研究では表1に示した母材(板厚50mm)と16-8-2系ワイヤを用いたGTAW 継手のクリープ破断挙動について、550℃でのクリープ変形および破断挙動を検討している。本溶接継手については、未だ十分なクリープ破断データが取得されていないので、中間的な結果の概略のみを報告する。

5.2 クリープ破断特性

本研究で使用した溶接金属は母材と比べて同一応力でのクリープ破断寿命が約1桁も下回り、かなりアンダーマッチングな溶接継手であった。304鋼の場合同様に、板厚方向で明確なクリープ強度分布が認められ、板厚中心は母材と比べて変形抵抗が高く、特に「硬い」ことがわかった。これは溶接熱サイクルの繰り返し加熱の効果によるものである。また、溶接金属のクリープ破断延性が母材を大きく下回っていたが、この溶接金属に隣接する母材熱影響部にも変形拘束のため大きな硬化が認められた。このようなアンダーマッチングな溶接継手でも全積分層を含む大形溶接継手試験片のクリープ破断寿命は溶接金属単体の試験片よりも長くなり、母材とほとんど同じクリープ破断時間を示した。

6 2.25Cr-1Mo 鋼溶接継手のクリープ破断特性

フェライト系耐熱鋼の溶接継手のクリープ破断特性は溶接熱影響部組織の効果が大きいことがよく知られており、再現 HAZ 試験片を用いた検討が必要とされている¹⁰⁾。また、フェライト系耐熱鋼の溶接継手では、長時間側になるにつれてクリープ破断試験による破断位置が母材部から溶接熱影響部に移行することが報告されている¹¹⁾。しかし、小形および大形継手試験片を対比させたときの、両者の破断位置および破壊様式の詳細については必ずしも十分に解明

されていない。

そこで本研究では、典型的なフェライト系耐熱鋼の溶接継手として、多層盛溶接を施した2.25Cr-1Mo 鋼厚板溶接継手を取りあげ、そのクリープ破断特性に及ぼす HAZ 組織の影響を明らかにするため、溶接部から切り出した小形丸棒および全厚を含む大形平板の溶接継手試験片を作製してクリープ破断試験を行い、寸法・形状の異なる試験片における破断位置および破壊様式を検討した。

6.1 供試材および実験方法

表1に示した板厚50mmの2.25Cr-1Mo 鋼(SCMV 4 NT)をJIS Z3351 YS-2CM1ワイヤを用いて狭間先サブマージアーク溶接法(NG-SAW)による溶接継手を製作した(図1)。この溶接継手から1/4 t および 3/4 t (t は板厚)での小形継手および大形継手試験片を採取した。

小形継手は丸棒試験片($\phi 10\text{mm}$, 100mm GL)で、従来の研究で用いられている継手試験片に相当する。一方、大形継手は10mm×50mm(全厚)の断面で、平行部長さ180mmの全厚溶接継手試験片である。いずれの試験片も溶接金属部が試験片平行部の中央となるように採取した。

小形継手および大形継手を用いて550℃, 78~159MPaの応力範囲でのクリープ試験を行った。溶接後、応力除去焼鈍(SR)を行った未使用材およびクリープ破断試験材の組織観察には光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。また、溶接SR後の未使用材および破断試験片についてマイクロビッカース(荷重:2.9N)による硬さ測定も行った。

6.2 実験結果および考察

6.2.1 継手試験片の硬さ分布

表面における母材部の硬さは、HV190前後であったが、これに対し1/4 t および3/4 t では、HV180前後と表面に比べ10前後小さい値を示している。この傾向は溶接の熱影響を受けない十分離れたところの母材硬さにおいても同様であった。すなわち、板厚の内部に比べ表面では、熱間圧延およびその冷却速度(表面では内部より急冷)効果のため、硬化しているものと考えられる。この傾向は前述のステンレス鋼の場合と逆である。

また、溶接金属部内では厚さ方向で若干の差はあるものの、HV190~200の値を示している。なお、HAZ部の粗粒域では表面の硬さ分布において左右に鋭い凸型のピークが認められた。さらに、2/4 tにおける硬さ分布を調べた結果でも、1/4 t および3/4 t と同様の傾向を示していた。

6.3.2 継手試験片のクリープ破断特性

各継手試験片の応力-破断時間曲線を母材試験片の結果と併せて図12に示す。高応力短時間側では、各継手試験片の破断時間は母材試験片に比べて短い、低応力長時間側では、その差は小さくなっている。短時間側での強度が母材試験片に比べて各継手試験片が弱いことは、溶接施工後、690℃×28hのSR処理により、かなり焼戻された状態でク

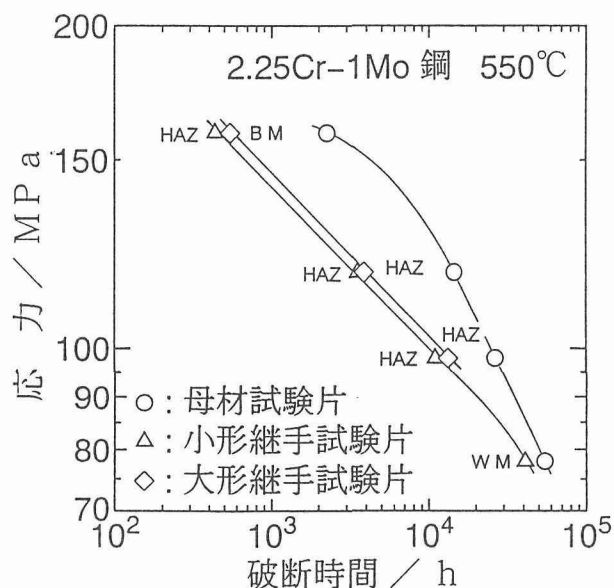


図12 CrMo 鋼母材および溶接継手のクリープ破断曲線

リープ試験に供されたためと思われる。

小形継手および大形継手のクリープ破断時間はほぼ同等であるが、どの条件においても大形継手の方が小形継手よりやや長い。この原因としては、クリープ試験中の両試験片の形状効果による応力状態の相異が考えられる。すなわち、小形継手は中実丸棒試験片による単軸応力下であり、一方、大形継手の平板試験片では両端を母材および溶接金属により拘束されるため、多軸応力状態にある。この場合、前者は応力軸方向に変形し易いが、後者は前者に比べ比較の変形し難い。

なお、図中に各継手の破断位置(BM, HAZ, または WM)を示しているが、小形継手においては応力98MPa 以上で HAZ で破断し、最も低い応力78MPa では溶接金属部で破断している。

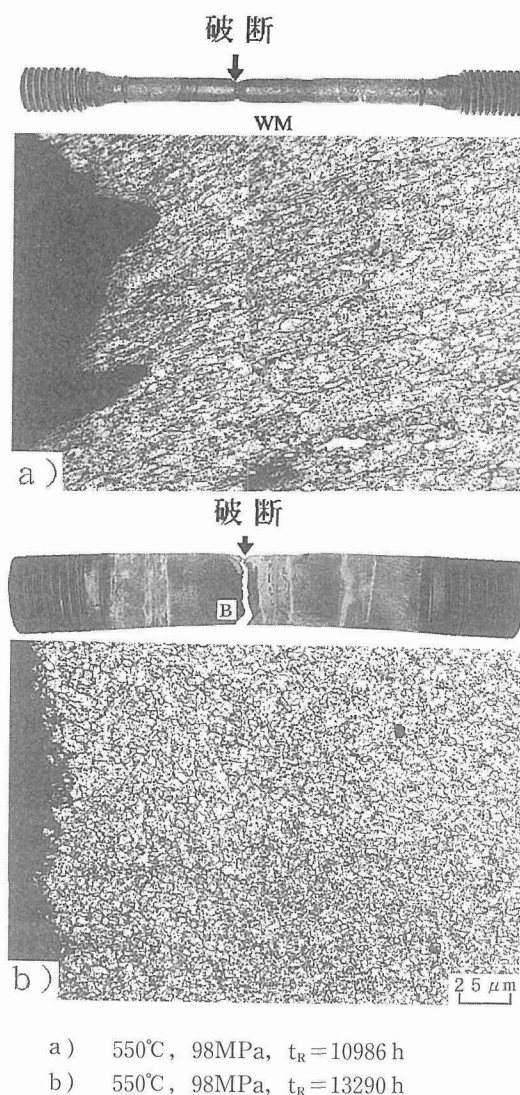
一方、大形継手では最高応力159MPa で母材で破断しており、それ以下の応力では HAZ で破断している。このように溶接継手のクリープ破断試験を行うと高応力短時間側から低応力長時間側になるにつれ、寸法・形状の相違に拘わらずその破断位置は順次母材、HAZ、溶接金属部へと移行する傾向が認められる。なお、HAZ 破断した両継手の破断伸びは破断時間の長短に拘わらず、10~20%であった。

6. 2・3 継手試験片の破断位置と HAZ 組織との関係

一般に、フェライト系耐熱鋼の HAZ の組織は粗粒域、混粒域および細粒域から成っていることがよく知られている¹⁰⁾。本研究で用いた溶接継手の HAZ においても同様の組織が観察された。そこで本節では HAZ 破断した小形継手および大形継手について HAZ 部のどの領域で破断したのか詳細に検討する。また、小形継手において応力78MPa での破断が溶接金属部となった原因についても併せて考察する。

図13は応力98 MPa, $t_R=10986h$ (a) および $t_R=13\ 290h$ (b)で破断した小形継手、大形継手の光学顕微鏡による破面近傍組織と破断試験片の外観写真を示す。HAZ で破断した小形継手では HAZ の細粒域で破断していることがわかる。一方、大形継手においても小形継手と同様に、HAZ 細粒域で破断し、き裂の発起点は破断試験片の外観写真上の B の位置と思われる。また、高応力側で HAZ で破断した継手試験片についても同様の組織観察を行った結果、やはり細粒域で破断していることがわかった。このように HAZ 部で破断した 小形継手および大形継手では、いずれも母材よりの細粒域で破断している。

この原因としては、母材と隣接した HAZ の細粒域では結晶粒が母材に比べ小さい(約6 μm)ために高温での変形抵抗が小さく、ほとんどすべての変形が局所的な HAZ 細粒域に集中したためと考えられる。



a) 550°C, 98MPa, $t_R=10986h$
b) 550°C, 98MPa, $t_R=13290h$

図13 CrMo 鋼溶接継手の小形丸棒および大形平板試験片のクリープ破断試験後の外観とミクロ組織

つぎに 小形継手において、最長時間で溶接金属部で破断した原因について検討する。各破断材の母材、HAZ 細粒域および溶接金属部のマイクロビッカース硬さの変化を溶接 SR 後の未使用材の結果と併せて図14に示す。各破断材の溶接金属部の硬さは、約 1 万時間までは HAZ 細粒域に比べ、HV170前後と大きな値を示すが、溶接金属部で破断した継手試験片の溶接金属の硬さは、約 4 万時間では急激に低下し、HAZ の細粒域より小さな値を示している。

そこで、溶接金属部において急激な硬さの低下が生じた破断材について SEM による組織観察を行った結果、溶接 SR 後の未使用材に比べ、溶接金属部破断材では粒内・粒界炭化物の凝集粗大化が著しいことがわかった。また、溶接金属部破断材では溶接 SR 後の未使用材で観察されるフェライトの急冷凝固組織が粒状に変っていた。さらに、同一試料の HAZ 細粒域についても同様の観察を行ったが、溶接金属部に比べ粒内・粒界炭化物の凝集粗大化がそれほど顕著でないことも確認できた。従って、小形継手において、最長時間で溶接金属部破断した原因はこのような溶接金属組織の材質劣化によるものと考えられる。

以上のように、小形継手または大形継手に拘わらず HAZ 破断した継手試験片の破断位置は、いずれも母材部よりの HAZ 細粒域であることが明らかとなった。そこで次に、HAZ 細粒域破断した各継手試験片の破壊様式を調べた。

6. 2・4 継手試験片の破壊様式

2.25Cr-1Mo 鋼の母材試験片単体による破壊様式は、すでに報告されているが、その破壊様式は低温高応力側の粒内破壊および高温低応力側の破面近傍に生じた動的再結晶による破壊の 2 つに大別されている。しかし、溶接金属、

HAZ および母材と不均質な組織で構成された溶接継手における破壊様式については、いまだ明らかではない。

小形継手における破壊様式は 図13(a)から粒内で破壊していることがわかる。また、高応力側で HAZ 破断した継手試験片についても同様に粒内破壊していることが観察された。しかし、大形継手における破壊様式は小形継手とは異なり、図13(b)に示すような粒界における破壊である。また、応力118MPaにおいても同様の破壊様式であった。このように、同一応力下においても小形継手と大形継手では破壊様式が異なっていた。この原因として小形継手では破断部の局部収縮が考えられる。すなわち、HAZ 細粒域では粗粒域、混粒域および母材よりも粒径が小さいためクリープ変形抵抗も小さい。このことによりクリープ試験中に HAZ 細粒域において局部収縮が生じ、実質的な断面積の減少による応力増加を招き、粒内破壊を起こしたものと考えられる。一方、大形継手では 破断部の局部収縮は 小形継手ほど顕著ではなく、HAZ 細粒域において粒界にボイドが生じていた。

6. 2・5 大形継手のき裂の発生起点

現用の高温構造物の要素と考えられる全厚の大形継手試験片におけるクリープ破壊のき裂がどの部位から発生するかを明らかにすることは、長時間運転により材質劣化が蓄積していると思われる高温構造物の余寿命予測技術における非破壊的損傷検出法（レプリカ法、物理特性測定法：例えば超音波特性、電気特性、磁気特性、放射線特性など）の適用性に大きな意義を持っている。すなわち、き裂の発生が表裏面近くであるか、板厚内部であるかによって適用できる検出法が左右される。

大形継手におけるき裂の発生起点は破面形態および酸化色の度合いから図13(b)に示した破断試験片の外観写真上の B の位置からき裂が生じ、表面および裏面部へとき裂が進展したと思われる。すなわち表裏部ビード会合面の HAZ 細粒域と推定される。そこで、表裏部ビード会合面における HAZ 組織観察を光学顕微鏡により行った。この領域での組織は粗粒域および混粒域は観察されず、細粒域のみの HAZ 組織が観察された。このように、同一の供試継手の HAZ であっても板厚方向の位置により組織が異なることが明らかになった。

そこで、粗粒域、混粒域および細粒域が観察された HAZ 組織と細粒域のみが観察された HAZ 組織を模式図として図15に示す。本供試継手の場合、A の部分での組織は溶接金属、粗粒域、混粒域、細粒域および母材で構成されており、その粒径は粗粒域で40 μ m、細粒域で6 μ m および母材で33 μ m である。また各領域の幅は、粗粒域および混粒域で約700 μ m、細粒域で約1300 μ m である。しかし、B のような表裏部ビード会合面での組織は、溶接金属、細粒域および母材で構成されており、細粒域の幅は約2700 μ m である。

通常、材料試験における厚板の強度評価では板厚の 1/

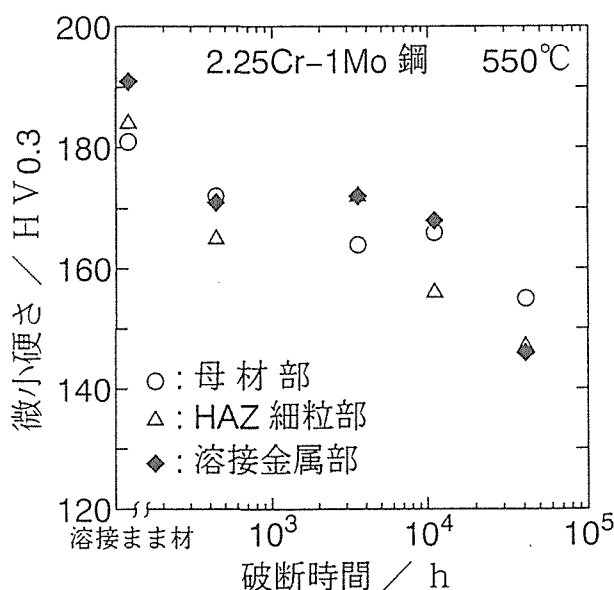


図14 CrMo 鋼溶接継手のクリープ破断による硬さの変化

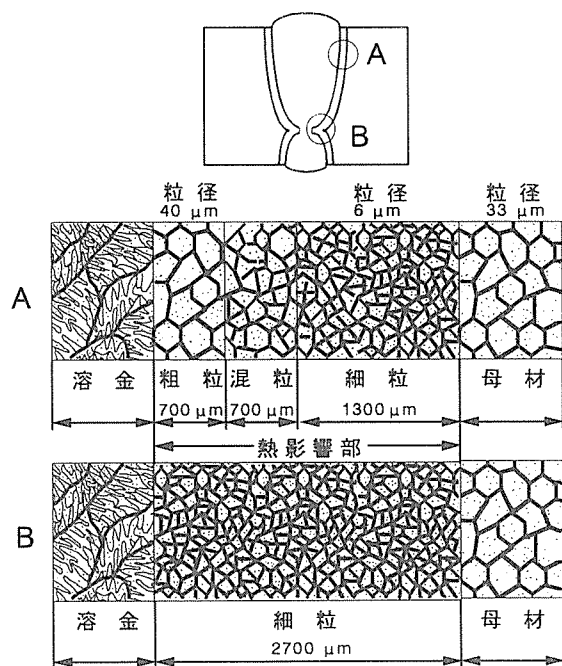


図15 CrMo 鋼溶接継手の熱影響部のマイクロ組織（模式図）

4 t, 2/4 t および 3/4 t いずれかの位置から小形継手試験片が採取されている。しかし、溶接開先形状によりその位置に表裏部ビード会合面（細粒域）が形成されているとは限らない。一方、実溶接構造部には必ず表裏部ビード会合面が存在する。したがって、溶接継手のクリープ損傷機構を明らかにしクリープ破断寿命・余寿命を予測するには、表裏部ビード会合面をも含んだ大形平板継手試験片で評価する必要がある。全厚の積層を含む大形溶接継手では表裏部ビード会合面の HAZ における細粒域が、他の場所の HAZ 細粒域よりも粒界面積が大きく、変形がより大きいためにき裂が早く発生したものと考えられる。

6. 3 小 括

多層盛溶接を施した 2.25Cr-1Mo 鋼厚板溶接継手のクリープ破断特性を明らかにするため、溶接部から切り出した小形丸棒および全厚を含む大形平板の溶接継手試験片を作製して 550℃ でクリープ破断試験を行い、寸法・形状の異なる試験片における破断位置および破壊様式を調べるとともに HAZ 組織と関連づけて検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) HAZ 破断した小形および大形継手試験片は、いずれも溶接熱影響部の母材よりの細粒域で破断しており、小形継手試験片は HAZ 細粒域の局部収縮における粒内破壊であるのに対し、大形継手試験片では HAZ 細粒域の局部収縮が顕著でない粒界破壊であることがわかった。
- 2) 約 4 万時間で破断した小形継手試験片の破断位置は溶接金属部であったが、それは溶接金属組織が急冷凝固

組織からしだいに粒状化することによるフェライト粒の軟化が HAZ 細粒域より顕著であるためと考えられる。

- 3) 多層盛溶接継手における表裏部ビード会合面の HAZ 組織では粗粒域 (40 μm) および混粒域は観察されず、細粒域 (6 μm) のみであることがわかった。また、この領域が大形継手試験片においてき裂の発生の起点になっているものと推察した。

7 FEM による溶接継手のクリープ解析

7. 1 本研究で開発した FEM の特徴

実際の FBR 炉容器のような大形の溶接構造物のクリープひずみ特性を予測するには、クリープ変形の時間を増分的に進め、その間に生ずるクリープひずみを一種の初期ひずみと見なして応力解析を行う有限要素法 (FEM) の適用¹²⁾が必要である。通常、FEM による構造計算結果を実験データで実証することは困難であるが、本研究では、前述のように大形溶接継手試験片により取得したクリープひずみデータを活用できたので、モデルによる計算結果の妥当性を検証できる。当初、平面応力を仮定した 2 次元モデルから出発したが、板厚効果などを取り入れるため、最終的には 3 次元のモデルへと拡張した。なお、溶接金属のクリープ特性については板厚方向の分布を考慮して 2 種類の異なるクリープひずみ式を用いた。

本研究で基本とした FEM のモデル式はクリープ損傷を考慮したクリープ構成方程式 (McVetty-Garofalo¹³⁾) を用いるもので、弾塑性変形式およびクリープ構成式に含まれる材料定数は全部で 12 個必要であったが、母材、溶接金属および HAZ のそれぞれについて、小形丸棒試験片の単軸高温引張およびクリープ試験データ (延べ試験時間は約 90 万 h) から導いた。また、今回、検討した 304 鋼の 550℃ でのクリープ変形は、特に母材に対して公称ひずみが過大なので定荷重クリープ試験における真応力増加の効果を時間平均することが必要であった。

7. 2 FEM 計算結果とその検討

まず、母材と溶接金属のクリープひずみデータと使用したクリープ構成式の比較を図 16 に示す。図 17 は大形溶接継手のクリープひずみ測定結果と 3 次元のモデル FEM によるクリープひずみ計算結果との比較の例である。高い応力のクリープひずみ近似はうまくいっているが、低応力・長時間のひずみの予測の精度は未だ不十分である。しかし全体としては、推定したクリープ寿命と実際の測定データとの間にはファクター 2 (1/2 ないし 2 倍) の相関があり、当初の目標精度に到達している。ここで検討したアンダーマッチングな 304 鋼溶接継手では、変形拘束のために生ずる多軸応力の効果が Mises の相当応力を低くする方向に作用する。従って、溶接金属部のクリープ強度は単軸応力のもとでの溶接金属単体のそれよりも高くなり、我々の以前の

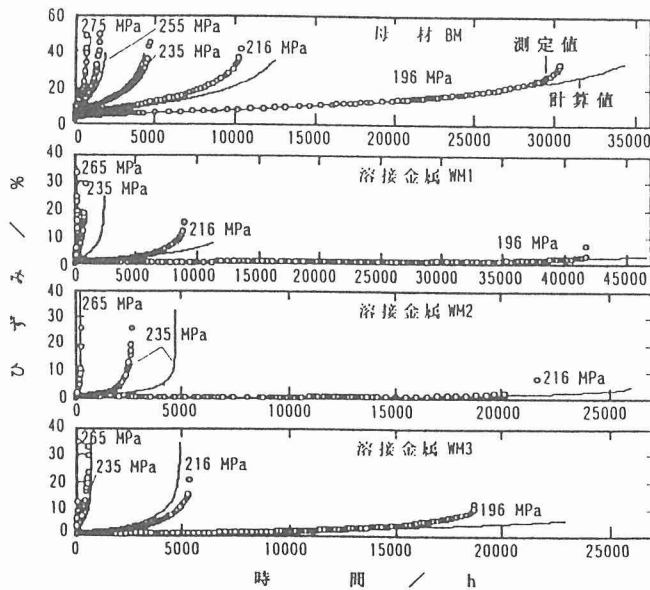


図16 304鋼母材および溶接金属のクリープひずみデータとその構成方程式

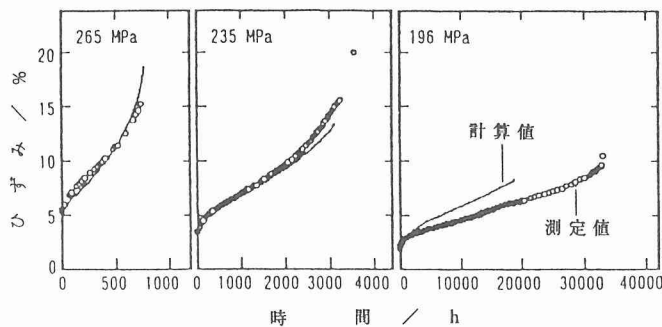


図17 304鋼大形溶接継手試験片のクリープひずみデータとFEM シミュレーションによる計算結果の比較

研究では軽度のアンダーマッチングな溶接継手では母材で破断することを確認している。しかし、本研究で検討した応力範囲では継手試験片はいずれも溶接金属部で破断した(図18)。これは溶接金属のクリープ強度が十分でなかったことを意味するが、溶接継手のクリープ破断寿命は溶接金属単体のそれよりもかなり大きく母材のそれに極めて近い。

7. 3 今後の課題

- 1) 長時間・低応力のクリープひずみ予測の精度を上げることが必要であるが、そのためには外挿法の適用と構成方程式の材料定数をいっそう長時間のクリープ試験により決定することが必要である。
- 2) 溶接金属のクリープ特性の局部変動性をより忠実に反映するクリープ構成式を求めることと狭小な HAZ のクリープ特性を反映させることが必要である。このた

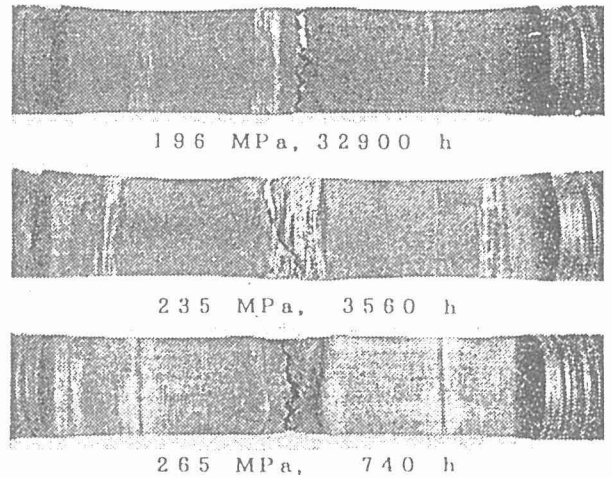


図18 304鋼大形溶接継手試験片のクリープ破断試験後の外観

めには溶接金属から直径 2 mm 程度のサブサイズ試験片を切り出してクリープひずみデータを取得中である。

- 3) HAZ 部の変形拘束の効果などを正しく勘案するには多軸応力の状態を考慮する必要がある。
- 4) 連続体力学のみならず、き裂の存在を前提とする破壊力学の概念を含む FEM の高度化が必要である。

8 結 言

本研究で対象とした、いずれの材料についても、溶接継手のクリープ損傷機構を明らかにし、クリープ破断寿命・余寿命の予測をするには、き裂が表面および内部のどこから生じるのかを把握できる全厚を含んだ大形継手試験片で評価する必要があることが明らかとなった。将来材料である 316FR 鋼および改良 9Cr-1Mo 鋼の溶接継手については、クリープデータの蓄積が少なく、本研究の期間内で十分な検討を加えるまでに至っていない。また、本研究では溶接継手のクリープ損傷のミクロ的な挙動と定量化については不十分であったので、次期の研究で取り組みたい。

参 考 文 献

- 1) 岡林邦夫, 森下正樹: 原子力工業, 31-5(1985), 64.
- 2) 加納茂樹, 和田雄作, 二瓶 勲: 特殊鋼, 35-1(1986)
- 3) 中澤崇徳ほか: 鉄と鋼, 75(1989), 1346.
- 4) Roberts, B. W. and Canonico, D. A.: Proc. First Int. Conf. On Improved Coal-Fired Power Plants, EPRI (1986), 5.
- 5) 岡根 功, 大寿美幸司: 溶接学会誌, 41(1972), 587.
- 6) 猪狩敏秀ほか: 非破壊検査, 35(1986), 333.
- 7) 森本吉春, 瀬口靖幸, 東 利彦: 日本機械学会論文集, 54(1988), 504.
- 8) 瀬口靖幸: 材料, 35(1986), 389.
- 9) 中澤崇徳ほか: 鉄と鋼, 80(1994), 783.
- 10) 石黒 徹, 村上賀国, 附田之欣, 大西敬三, 鉄と鋼, 70

- (1984), 1422.
 11) Lister, E.: Iron and Steel, 34(1961), 666.
 12) Hull, F. R. and Hayhurst, D. R.: Proc. Royal Soc., London, A, 433(1991), 383.
 13) Garofalo, F.: Fundamentals of Creep and Creep Rupture in Metals, McMillan (1965), 12.

研究発表

(口頭)

- 1) 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, 住吉英志, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会, H3.4.
- 2) 304ステンレス鋼突合せ溶接継手のクリープ破断強度の継手効率, 山崎政義, 渡部 隆, 本郷宏通, 門馬義雄, 田中千秋, 日本材料学会・第29回高温強度シンポジウム, H3.11.
- 3) CCD モアレ法によるひずみ分布のその場測定システム, 本郷宏通, 升田博之, 門馬義雄, 日本試験技術協会「画像情報援用最新技術シンポジウム」, H3.11.
- 4) 304ステンレス鋼溶接継手のクリープ寿命予測, 衣川純一, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 門馬義雄, 日本溶接学会, H4.10.
- 5) 304ステンレス鋼厚板突合せ溶接継手における母材硬化部のクリープ変形挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会, H4.10.
- 6) オーステナイトステンレス鋼溶接部のクリープ破断性質とクリープひずみ分布, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会, H5.10.
- 7) 溶接部のクリープ損傷の評価と寿命推定の動向, 衣川純一, 溶接学会, Interface and Innovative Integration シンポジウム, H5.11.
- 8) 2.25Cr-1Mo 鋼溶接継手のクリープ破断特性と HAZ 組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 日本鉄鋼協会, H6.4.
- 9) 多層盛溶接した2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ破断特性と

HAZ 組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 日本材料学会, 第32回高温強度シンポジウム, H6.12.

- 10) 304ステンレス鋼厚板溶接継手のクリープひずみ分布と破断挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 日本材料学会, 第32回高温強度シンポジウム, H6.12.
- 11) 304ステンレス鋼板の溶接部の長時間クリープ破断特性, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 門馬義雄, 伊藤 弘, 金丸修, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, H7.11.

(誌上)

- 1) CCD カメラを利用したひずみ分布測定装置, 升田博之, 本郷宏通, 画像ラボ, 3(1992), 49.
- 2) 304ステンレス鋼突合せ溶接継手のクリープ破断強さの継手効率, 山崎政義, 渡部 隆, 本郷宏通, 門馬義雄, 田中千秋, 材料, 41(1992), 1779.
- 3) CCD モアレ法によるひずみ分布のその場測定システム, 本郷宏通, 升田博之, 門馬義雄, 材料試験技術, 38(1993), 13.
- 4) CCD 撮像素子による干渉縞を利用した簡易ひずみ分布測定システムの開発, 本郷宏通, 升田博之, 門馬義雄, 鉄と鋼, 79(1993), 504.
- 5) CCD カメラを利用したひずみ分布測定システム, 本郷宏通, 升田博之, センサ技術, 13(1993), 28.
- 6) Prediction of Creep Lifetime for Butt-Welded Joint of Type 304 Stainless Steel by Finite Element Method Incorporating Damage Variable, Kinugawa, J., Yamazaki, Y., Hongo, H., Watanabe, T., and Monma, Y, Quarterly Journal of Japan Welding Soc., 13(1995), 19.
- 7) 厚板溶接継手の簡易クリープ解析モデルの開発, 中長啓治, 上田幸雄, 衣川純一, 山崎政義, 溶接学会論文集, 12(1994), 294.

微生物と材料の反応に関する基礎研究

基盤研究

損傷機構研究部

升田博之, 青木愛子, 住吉英志, 驚頭直樹

平成5年度～平成7年度

要 旨

従来実際に問題となる腐食の多くが酸素濃淡電池などで起こると考えられていたが, 腐食ピット内に多くのバクテリアが検出され, バクテリアの腐食への寄与が徐々に問題視され始めた。特に鉄酸化細菌は金属材料の腐食を助長することが知られている。腐食が関係する材料の損傷には2つある。ひとつは腐食による減肉がもたらす破壊, もうひとつはき裂の発生点であるピットの形成である。本研究は特にバクテリアが引き起こす局部腐食に注目して, バクテリアによるピット発生の機構の解明を試みた。その結果バクテリアが金属表面に付着してすきま腐食を引き起こし, バクテリアサイズのピットを発生させる可能性が強いことが判明した。

1 緒 言

本研究においては我々はまずバクテリアの活性度のモニタリング技術の開発を行い, 水晶マイクロバランス法を用いてバクテリアの活性度のその場測定が可能であることを実証した。この研究は本研究の初年度から2年度にあたるもので, これについては同時に行った重点基礎研究「バクテリア活性度のモニタリングに関する基礎的研究」において詳しく報告したので¹⁾省略する。ここでは2年度から3年度について行った研究について述べる。

従来実際に問題となる腐食の多くが酸素濃淡電池などで起こると考えられていたが, 腐食ピット内に多くのバクテリアが検出され, バクテリアの腐食への寄与が徐々に問題視され始めた。特に鉄酸化細菌は金属材料の腐食を助長することが知られている。またこの細菌は Fe^{2+} を栄養源として生息するので, Fe^{2+} の濃度が変化すれば細菌の活性度が変化し, その結果腐食速度も変化することが予想される。そこで, Fe^{2+} を含まない鉄酸化細菌の培養液と Fe^{2+} を加えた培養液にCu, NiおよびSUS304鋼を浸漬したときの, 浸漬後の金属表面の形状を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。また初期段階の腐食状況と表面に付着した細菌の活性度の関係も調べた。菌の活性度については, 活性なほど細胞分裂が頻繁に起こると考えられるので, 分裂の形跡の有無を活性か否かの基準とした。

2 実験方法

9 K 培地で回分培養した鉄酸化細菌を遠心分離し, その湿重量10mg を FeSO_4 を含まない9 K 培地 1dm^{-3} に懸濁させた。これを二分し, 一方は何も加えず, 他方には FeSO_4

を加えて Fe^{2+} 濃度を 0.02mol dm^{-3} にした。pH はいずれも3.0とした。

Cu および Ni については, 表面を#600のエメリー紙で研磨した, 大きさ $15\times 10\times 1\text{mm}^3$ の試料をそれぞれにつき2枚準備した。SUS304鋼は大きさ $15\times 10\times 3\text{mm}^3$ で#600のエメリー紙で研磨したもの2枚, #600のエメリー紙で研磨した後電解研磨したもの2枚を準備した。各試料は浸漬前に室温大気中に120h 放置した。

調製した腐食液を直径90mm 深さ20mm のシャーレに 100cm^3 とった。これに2枚ずつ作成した各試料のうち各1枚を FeSO_4 を加えていない液に, 他の1枚を FeSO_4 を加えた液に浸漬した。このとき, 各シャーレに1枚の試料とし, 観察すべき面 (最も広い面) を垂直にした。そして浸漬後の試料を水洗いし, 室温大気中で48h 乾燥させた。これらの表面をAFMで観察した。

3 実験結果ならびに考察

FeSO_4 を加えていない培養液に浸漬したCu表面のAFM像を図1に, FeSO_4 を加えた培養液に浸漬したCu表面のAFM像を図2にそれぞれ示す。また, FeSO_4 を加えていない培養液に浸漬したNi表面のAFM像を図3に, FeSO_4 を加えた培養液に浸漬したNi表面のAFM像を図4にそれぞれ示す。これらを比較すると, Cu, Ni いずれも培養液に FeSO_4 を加えた場合に表面の荒れが激しかった。よって, Fe^{+} の添加によって鉄酸化細菌が活発化し, 腐食速度を増大させたと考えられる。すなわち鉄酸化細菌によるCuならびにNiの腐食では, 水中の Fe^{2+} 濃度がその速度に影響をおよぼすと考えられる。 FeSO_4 を加えていない培養液にSUS304鋼を浸漬したとき, 表面のAFM観察より, #

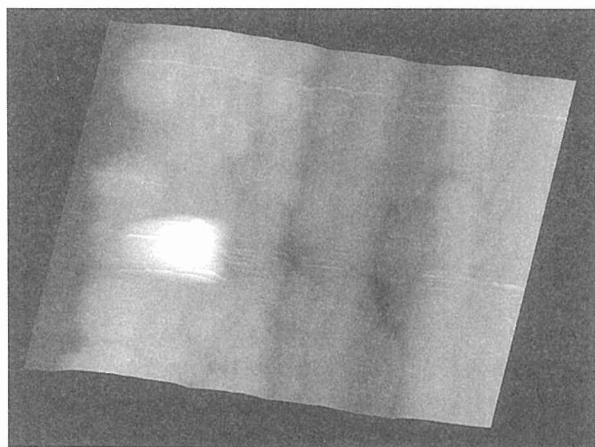


図1 Cu表面のAFM像 (FeSO₄無添加、10×8 μm 高さ等倍)

600のエメリー紙で研磨したもの、電解研磨したものいずれも表面の荒れなどは認められず、細菌も付着していなかった。

#600のエメリー紙で研磨したSUS304鋼をFeSO₄を加えた培養液に24 h浸漬したときの表面のAFM像を図5に示す。表面は全体的に多少荒れており、細菌の付着が認められた。図5における左側手前の細菌とその近傍部分を拡大観察した像を図6に示す。細菌の周囲に深さ約30nmの溝が形成されているのが認められる。これは細菌の付着部分が他の部分より大きな速度で腐食し、その結果付着部分が窪んだためであると考えられる。

電解研磨したSUS304鋼をFeSO₄を加えた培養液に浸漬したときの表面のAFM像を図7に示す。表面の荒れは少ないが、細菌の付着は認められた。図7の観察領域において、細菌の付着部分を拡大して再度観察したものが図8から10である。これらに共通して認められた特徴は、細菌が付着していない部分はほとんど荒れておらず、細菌の付着部分のみが80nm程度窪んでいたことである。これは図5に示した#600のエメリー紙で研磨したSUS304鋼での、細菌付着部分の窪みよりも深い。

図11および12に48 h浸漬後の電解研磨したSUS304鋼の粒界腐食が認められた部分のAFM観察像の一例を示す。図11に見られた細菌は中央にくびれがあり、これを中心にして対称形をなしていた。これは細胞分裂中あるいは分裂後であったことを示していると考えられる。図12に見られた4体の細菌のうち、2体は図11に見られた細菌と同様にくびれを中心にした対称形であり、細胞分裂があったと考えられる。残り2体のうち1体は左右に細長い形状をしていたので細胞分裂が近かったものと思われる。したがって、細胞分裂の兆候が見られなかったのは1体だけであった。また、図に示した以外にも、粒界腐食が認められた部分で

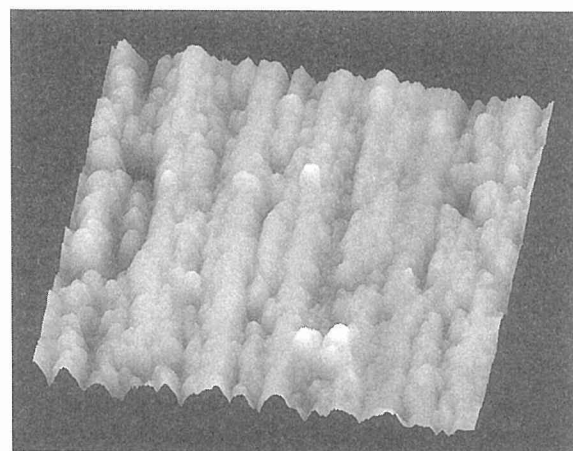


図2 Cu表面のAFM像 (FeSO₄添加、10×8 μm 高さ等倍)

は、細菌に細胞分裂の形跡が多く認められた。よって、粒界腐食が発生すると、その近傍に付着した細菌の活性は比較的高くなると考えられる。これは、粒界が腐食することによって、細菌の栄養源であるFe²⁺が供給されたためであると思われる。

図13および14に試料表面上の初期段階のピットと思われる細孔と、その近傍に付着した細菌の観察像を示す。図13には細菌が2体見られたが、このうちの細孔に近い細菌には明確に細胞分裂の形跡が認められた。これは、細孔部分が溶出してFe²⁺が放出され、細孔近傍におけるFe²⁺濃度が上昇したために、細菌が活性化したためではないかと思われる。図14においても、細胞分裂の形跡がある細菌が細孔部分に存在していた。また、図14に見られた細菌は、その一部分が細孔内に落ち込んでいた。これは、溶出によって細菌の栄養源であるFe²⁺濃度が高くなった細孔内に、細菌が潜り込んで生息していることを示している。これらのピットの特徴としてほぼ大きさが細菌の大きさに等しいことが挙げられる。このことは図7に見られるような細菌の付着によって発生した隙間腐食が発達してピットになった可能性が大きいことを示している。

粒界腐食や細孔が見られない部分にも、細菌の付着が認められたが、細胞分裂の形跡は比較的少なかった。したがって、腐食によるFe²⁺の発生が少ない部分では、細菌の活性度は比較的低いと考えられる。

これらのことから、水中にある程度Fe²⁺が存在するとき、鉄酸化細菌はSUS304鋼を腐食させる働きがあり、その影響は細菌の付着部分により大きく現われると考えられる。また、この傾向は表面が平滑なときにより顕著であったので、表面が平滑な場合には細菌による影響が細菌のごく近傍に集中するものと考えられる。ステンレス鋼が細菌によって腐食する場合、ピットが形成されることが多く、ピット

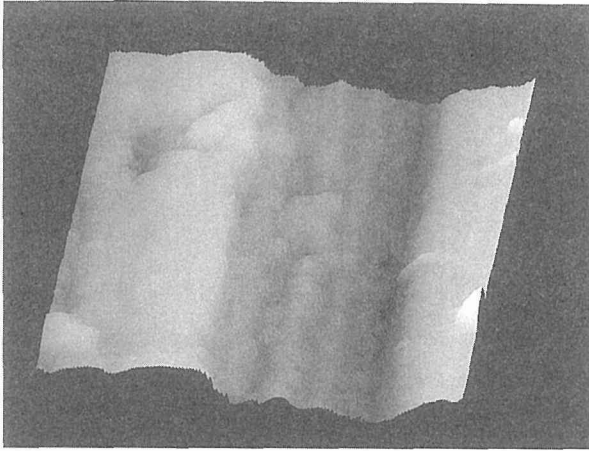


図3 Ni表面のAFM像 (FeSO₄無添加、10×8 μm 高さ等倍)

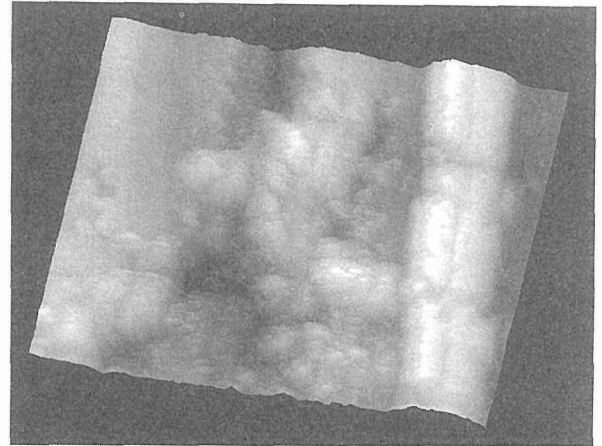


図4 Ni表面のAFM像(FeSO₄添加、10×8 μm 高さ等倍)

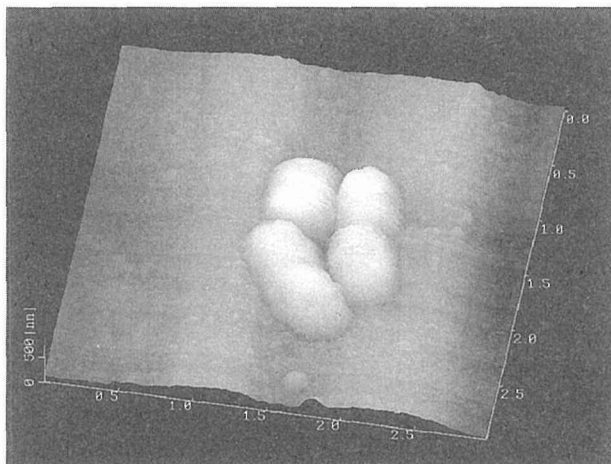


図5 #600で研磨したSUS304鋼のAFM像 (FeSO₄添加)

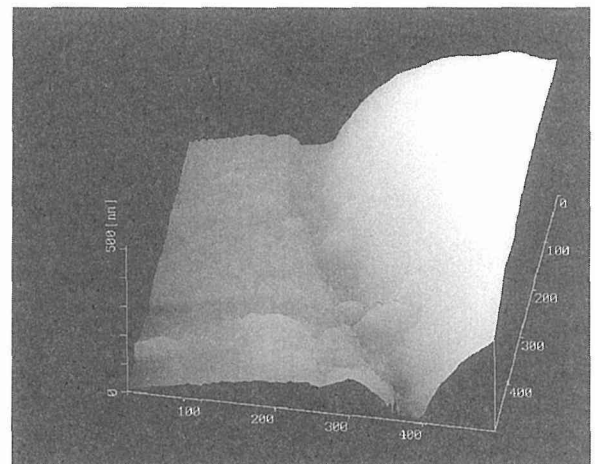


図6 図5の拡大像

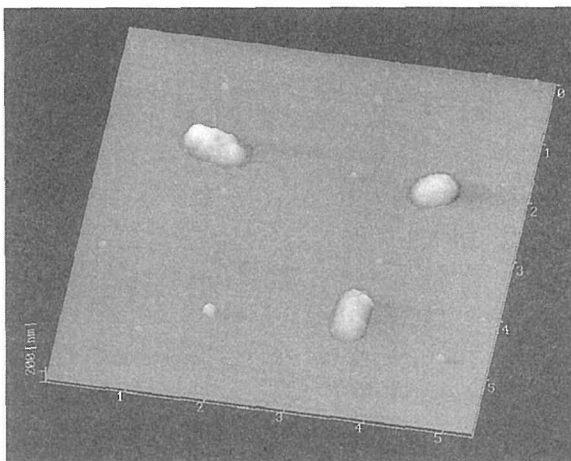


図7 電解研磨したSUS304鋼のAFM像(FeSO₄添加)

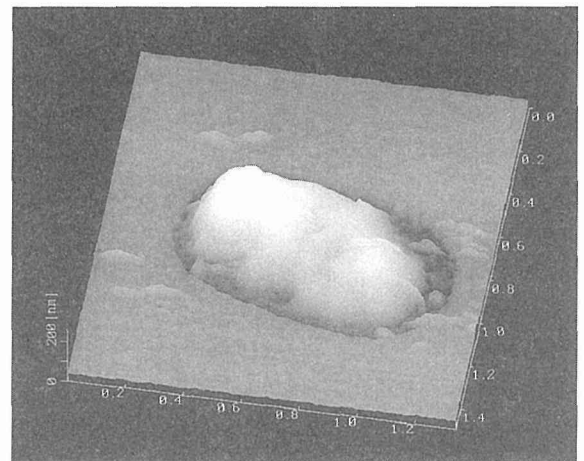


図8 図7の左の細菌の5倍拡大像

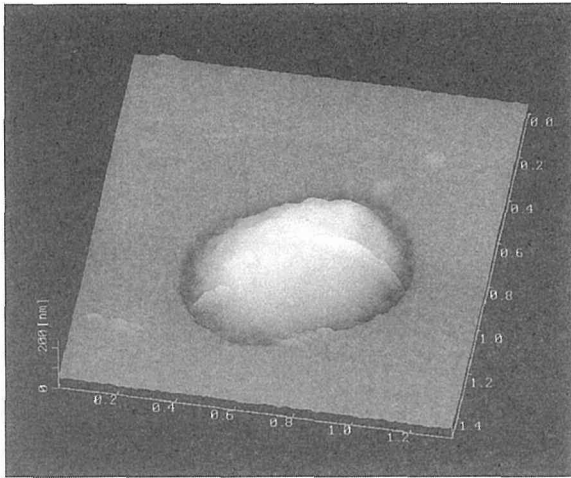


図9 図7の右の細菌の5倍拡大像

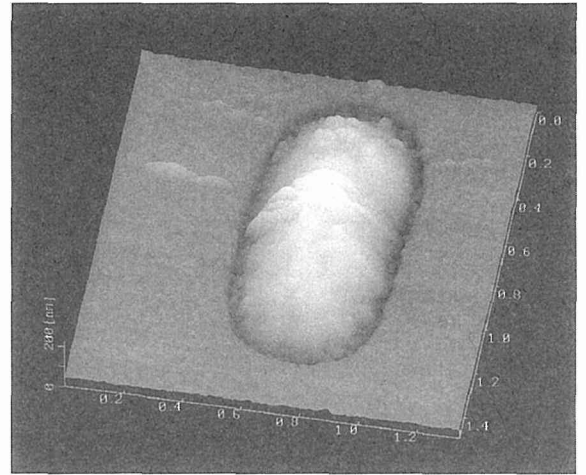


図10 図7の手前の細菌の5倍拡大像

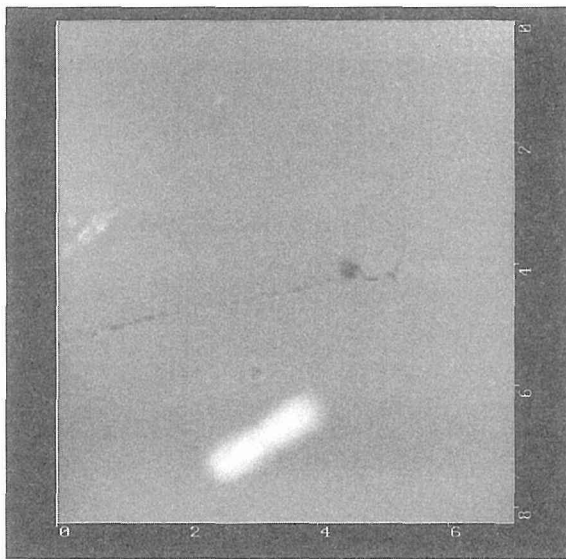


図11 粒界腐食近傍の鉄酸化細菌

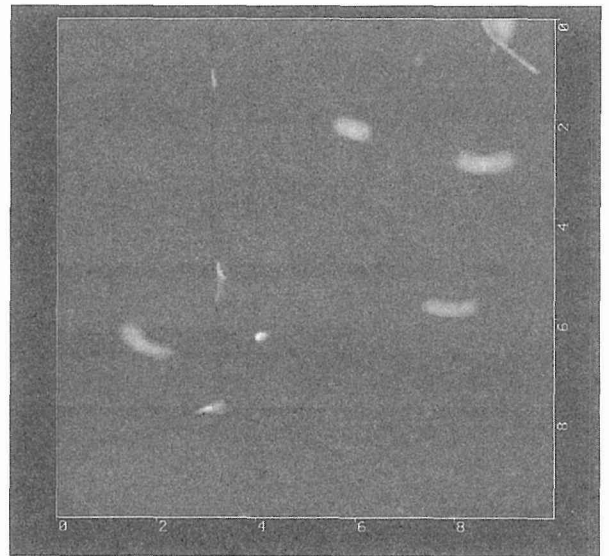


図12 粒界腐食近傍の細菌 (広範囲)

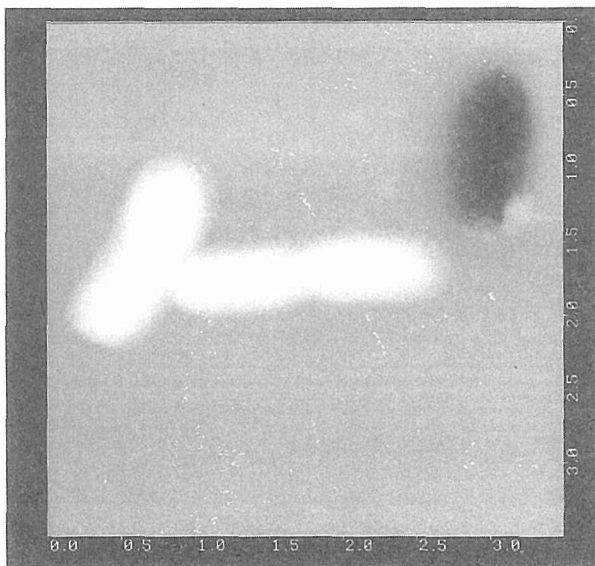


図13 ピット近傍の鉄酸化細菌

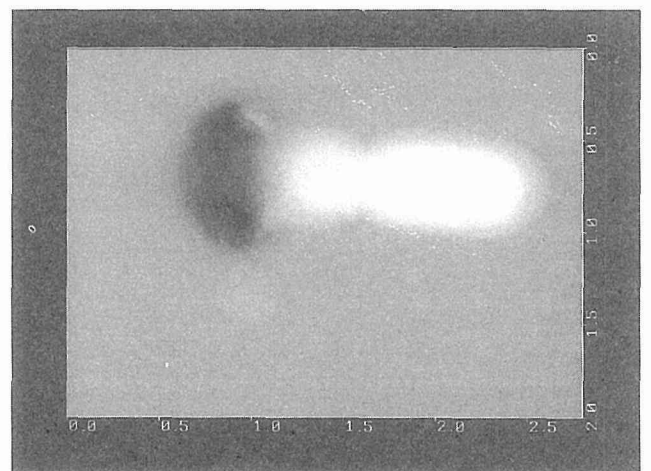


図14 ピット内に住み着く鉄酸化細菌

ト内部には細菌が棲息しているといわれている²⁾。鉄酸化細菌の付着部分が窪んでいたことは、細菌による SUS304 鋼表面のピットの形成の第一段階であると考えられる。すなわち、先ず細菌が SUS304 鋼表面に付着し、次いで細菌の付着や活動によって付着部分が選択的に腐食し、その結果細菌がしだいに浸食して行き、最終的にピットを形成することが本観察結果から一つのメカニズムとして考えられる。応力腐食割れや、腐食疲労では初期き裂長さが寿命予測の最重要要因となる。鉄酸化細菌が関与する腐食環境では鉄酸化細菌の大きさ、すなわち $1.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ 程度が初期き裂として寿命初期に発生することになり、このような環境では、鉄酸化細菌によって形成される初期欠陥を考慮に入れた設計が必要となる。

4 結 論

- (1) 鉄酸化細菌による Cu, Ni および SUS304 鋼の腐食速度は培養液中の Fe^{2+} の濃度によって変化する。
- (2) 鉄酸化細菌が SUS304 鋼を腐食させる場合、細菌が付着した部分が選択的に腐食し孔食を発生させる機構

が AFM 観察から推定される。

参 考 文 献

- 1) 升田博之, 鷺頭直樹, 住吉英志, 松岡三郎: 平成 5 年度金属材料技術研究所年報, 339 (1995)
- 2) 菊地靖志, 松田福久: 高温学会誌, 19, 49 (1993)

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 第40回腐食防食討論会, p667 (1993)
 - 2) 第41回腐食防食討論会, (1994)
 - 3) 腐食防食'95, p161 (1995)
 - 4) 第42回腐食防食討論会, p305 (1995)
 - 5) 第42回腐食防食討論会, p171 (1995)
 - 6) 第42回腐食防食討論会, p235 (1995)
- (誌上)
- 1) 鷺頭, 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
 - 2) 升田: 「原子レベルでの形状測定の高精度化」機能材料, 15 (1995) 33

軽水炉材料の環境劣化に関する研究

基盤研究

第5研究グループ^{*1}

永田徳雄^{*2}，石原只雄^{*3}，松島志延^{*4}，片田康行^{*4}，

佐藤俊司^{*4}，大橋重雄^{*4}

平成3年度～平成7年度

要 約

本研究は、軽水炉用構造材料を対象に、冷却材環境を模擬した高温高压水中におけるき裂損傷の発生及び伝ば機構をミクロに解明するための評価手法を検討するとともに、種々の手法を用いて損傷素過程の解明を目指す。さらに得られた損傷過程や影響因子等に関する知見の体系化・知識ベース化を図るとともに、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。供試材は原子炉圧力容器用低合金鋼、ステンレス鋼およびニッケル基合金である。得られた成果のうち主要なものは以下の通りである。

(1) 高温水条件下における局部損傷評価の電気化学的手法の一環として、外部照合電極を用いた交流インピーダンス法による計測システムを構築するとともに、圧力容器用低合金鋼の関連の電気化学的基礎データを得ることができた。さらに、WOL型試験片を用いてインピーダンス特性を調べた結果、き裂の有無による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明らかになった。

(2) 高温高压水環境下で、環境助長割れ感受性に対する重要な影響因子である鋼中の硫黄(S)に注目し、MnS介在物の溶解挙動を調べるとともに、原子間力顕微鏡(AFM)によるMnSの溶解速度の予測を行った。その結果、MnS介在物溶出は温度の上昇とともに増加するが、423K以下では溶出が抑制されることが確かめられた。

AFMによるMnS介在物近傍の縦断面形状の測定結果より、高温度域における溶解速度を予測できることがわかった。

(3) Alloy600の10% NaOH溶液中におけるひずみ電極挙動は、温度により著しく異なることが明らかとなった。また、Alloy600のSCC感受性とひずみ電極挙動の関係は、ステンレス鋼の場合と著しく異なった。これは、Alloy600のSCC発生の電位領域は、活性態から不動態への遷移領域にあり、ステンレス鋼は不動態領域にあるため、両者の割れ機構に違いがあると考えられる。

(4) 高温水中において腐食疲労(CF)に応力腐食割れ(SCC)が重畳した場合の相互作用の効果を明らかにするため、SCC感受性の高い鋭敏化304ステンレス鋼を用いてCF/SCCの相互作用の効果について、応力比(R)一定の疲労試験(モード1)、定荷重速度試験(モード2)および両者を組み合わせた複合負荷試験(モード3)の3つの試験モードで検討した。その結果、モード1のき裂伝ば速度は、モード2と比べて約10倍ほど速く、またモード3のき裂伝ば速度はモード1とモード2を線形加算したものよりさらに約3倍ほど加速しており、CF/SCCの重畳作用による加速効果が顕著に現れることがわかった。また、モード3ではCFによる破面のほかに粒界SCC破面が混在していることが確認された。(5) 高温水中応力腐食割れ(SCC)関連のデータについては、ステンレス鋼を中心に、既存の文献データも含めてひずみ速度、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、データベースに基づいたSCC発生による破壊領域線図作成のための基礎的検討を行った。その結果、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、負荷モードの異なるSCC試験結果が適当な無次元化処理を行うことにより統一的に評価できること。溶存酸素(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。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。Uバ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。

(6) 当研究所では長年に亘り軽水炉冷却材環境を模擬した高温高压水中において、原子炉用構造材料の局部腐食に関する研究を行ってきた。これらの研究において蓄積された研究成果を、今後の研究の展開に有効に活用するため、これまでの実験や解析から得られた一連の図表を中心に研究成果情報データベースを構築した。このデータベースを利用して、従来損傷形態、材料等個々に得られていたデータを統合化することにより新たな知見が得られることがわかった。

^{*1}研究開始時の組織

^{*2}現在：(財)原子力安全技術センター

^{*3}現在：横浜国立大学協同研究推進センター客員教授

^{*4}現在：損傷機構研究部

1 緒 言

原子力発電プラントの安全性、信頼性を高めるためには、その基盤となる構造材料、とくに、放射性物質の閉じこめを担う圧力バウンダリー用の材料の健全性を長期間にわたり確保するため、冷却材環境下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、わが国の原子力施設等安全研究年次計画に基づいて、昭和55年度から現在まで安全研究を継続している。対象材料としては、圧力バウンダリーを構成する圧力容器用低合金鋼、一次系配管用炭素鋼、ステンレス鋼および蒸気発生器伝熱管用ニッケル基合金等で、軽水炉冷却材を模擬した高温高压水環境下で、主として腐食疲労、応力腐食割れ並びに関連の局部損傷機構の解明等に関する研究を行ってきた^{1)~7)}。これらの研究成果は、昭和63年度金属材料技術研究所研究報告集9「軽水炉用金属材料の腐食疲労と応力腐食に関する研究(中間報告)」および同じく研究報告集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」として取りまとめられている。

本研究では、軽水炉用構造材料について、冷却材模擬環境中の局部損傷の発生および伝ばの機構をミクロに解明するための評価手法を開発するとともに、損傷素過程の定量化を目指す。得られた結果を解析し、局部損傷の律速過程に関するデータの知識化を図り、環境劣化寿命予測手法に資することを目的に、1. 損傷評価手法の検討、2. 損傷素過程の検討および3. 情報の体系化・知識化について実施した。

2 損傷評価手法の検討

2.1 交流インピーダンス法

金属材料の腐食現象は、金属と溶液の界面での電荷移動を伴う電極反応に帰着することができる。従って、腐食系の反応を電気化学的手法により捉えようとする研究は従来よりなされてきており、交流インピーダンス法もその一つである。界面の挙動を特徴づけるものにインピーダンスがあり腐食系のインピーダンス測定を行うことにより、系の物性や電極反応機構を特徴づけることができる。

交流インピーダンス法は非定常法の代表的な一つであり、金属の腐食をはじめ電析・溶解、不動態、不動態皮膜上での酸化・還元反応の研究に適用されている⁸⁾。また、最近では計測技術の向上にともなって腐食反応機構の研究・腐食速度の測定などに適用されつつある⁹⁾。交流インピーダンス法は、これまで主に室温近傍の全面腐食現象を対象に用いられてきており、局部損傷評価への適用例はほとんどない。また軽水炉環境を模擬した高温高压水中で交流インピーダンス法を適用した例としては、杉本ら¹⁰⁾の研究を除いてほとんど報告されていないのが現状である。

そこで本研究では、まず交流インピーダンス法による高温高压水中電気化学計測技術の確立を図ると共に、同環境下において同手法の局部損傷評価への適用の可能性を探ることを目的とし、そのための関連基礎研究を行った。また本研究の特徴である交流インピーダンス法の局部損傷評価への適用のため、切欠き材としてWOL(Wedge Opening Loading)型試験片を用いた。同試験片には、き裂面内部の液性の情報を捉えるため、試験片板厚中央部にき裂伝ば方向に平行な貫通孔を設けてあり、これに外部照合電極のルギン管が装着できるようにして、できるだけき裂面内の電気化学情報が得られるようにした。

2.1.2 実験方法

供試材は、圧力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル鋼 JIS G3120 SQV2A (ASTM A533B cl.1相当)の中硫黄材(M材)である。素材は板厚38mmの圧延材で、熱処理として1173K水焼入れ、933K×5hrの空冷及び873K×25hr(冷却速度323K/hr)の応力除去焼純(SR)処理を行ったものである。本供試材の化学成分及び機械的性質をそれぞれ表1及び表2に示す。本研究で用いた試験片は平板試験片及びWOL(Wedge Opening Loading)型試験片の2種類で、それらの形状・寸法をそれぞれ図1および図2に示す。平板試験片は供試材の分極曲線を求めるためのもので、

表1 供試材の化学成分 (mass %)

材料	C	Si	Mn	P	S
SQV2A	0.21	0.29	1.45	0.007	0.014

材料	Ni	Cr	Mo	Cu
SQV2A	0.65	0.03	0.51	0.03

表2 供試材の機械的性質 (室温)

材料	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)
SQV2A	454	601	29	68

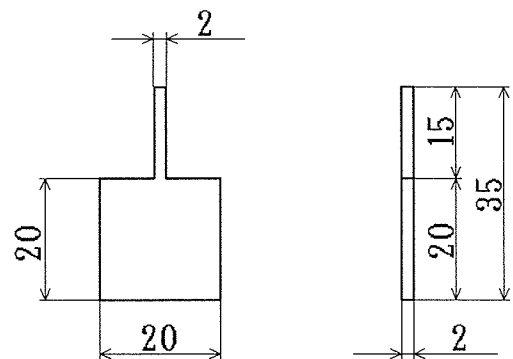


図1 平板試験片の形状および寸法(mm)

図に示すようにリード線取付用の柄が設けてある。平板試験片の前処理として、全面をエメリー紙150～800番まで研磨した後アセトンを用いて洗浄を行い、試験に供した。WOL型試験片には、図に示すように、き裂内面での液性情報をよりの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た。WOL型試験片は、交流インピーダンス測定試験を行う前に大気中で予き裂を導入した。き裂長さを測定するため、試験片の切欠き部周辺を両面にわたりエメリー紙150～600番まで研磨し最終的に、予き裂方向に対して研磨方向が直角になるようにした。その後アセトンで洗浄した後予き裂導入を行った。

予き裂の導入には、予き裂導入試験機を用いて ASTM E647¹⁾に準拠して行い、最終予き裂長さは約2 mmとした。また試験中にき裂を伝ばさせるため、あらかじめき裂部を29.4MPaの荷重で開口し、図2に示したくさびを用いて定変位負荷を与えた後オートクレーブに装着した。

本研究で用いた表面局部損傷評価装置は、軽水炉冷却材模擬環境下で原子炉構造物等の腐食モニタリングのための交流インピーダンス測定が行えるように作製されたもので、内容積2 Lの小型オートクレーブ、高温高压水用外部照合電極、交流インピーダンス測定装置及びポテンシオスタット等の電気化学測定機器並びにデータ解析装置からなる。本実験装置の概略図を図3に示す。使用した電気化学測定装置は、周波数応答解析装置、GP-IB 付きポテンシオスタ

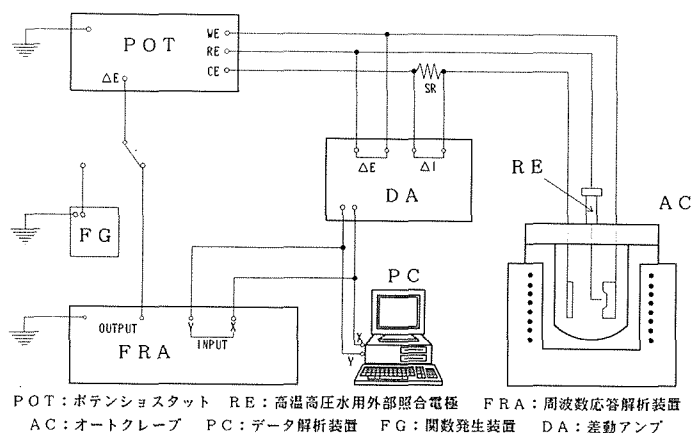


図3 実験装置の概略図

ット／ガルバノスタット、差動アンプ及び任意関数発生装置にパーソナルコンピュータを接続したシステムで、連続自動測定が可能である。電極系は、照合電極、試料極(平板試験片、WOL型試験片)及び対極(白金)からなる3電極方式を用いた。

用いた照合電極は圧力平衡型外部照合電極(Ag/AgCl)である。電極容器にはジルカロイとジルコニウムを使用し、内外全表面にわたって酸化皮膜で覆い電極容器と電極液、試験液との電気的絶縁をとるようにした。Ag/AgCl電極棒については先端以外は熱収縮テフロンチューブで被覆して用いた。液絡管として酸化ジルコニウムのチューブを用いて液絡を行った。電極ホルダーは水冷されているためAg/AgCl電極部が常温に近く、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った。室温での基礎データ取得には、照合電極としてカロメル電極を採用した。

オートクレーブを使用し高温で測定を行う場合の試料極(A:平板試験片、B:WOL型試験片)、対極(白金)及び照合電極の液絡管の先端との位置関係を図4A及びBに示した。平板試験片と導線(ステンレス線)及び対極(白金)と導線(白金線)との接続はスポット溶接により行い、WOL型試験片と導線(ステンレス線)の接続は試験片後端部でネジ止めした。それぞれの導線は、オートクレーブと接触しないように熱収縮型テフロンチューブで被覆した。また対極の下にはテフロン製の板を置きステージと電気的絶縁をとるようにした。

試験液は、0.1mol/Lの Na_2MoO_4 溶液とし、脱気のため測定前に窒素ガスにより1hr程度のバブリングを行った。交流インピーダンス測定における測定条件を表3に示す。

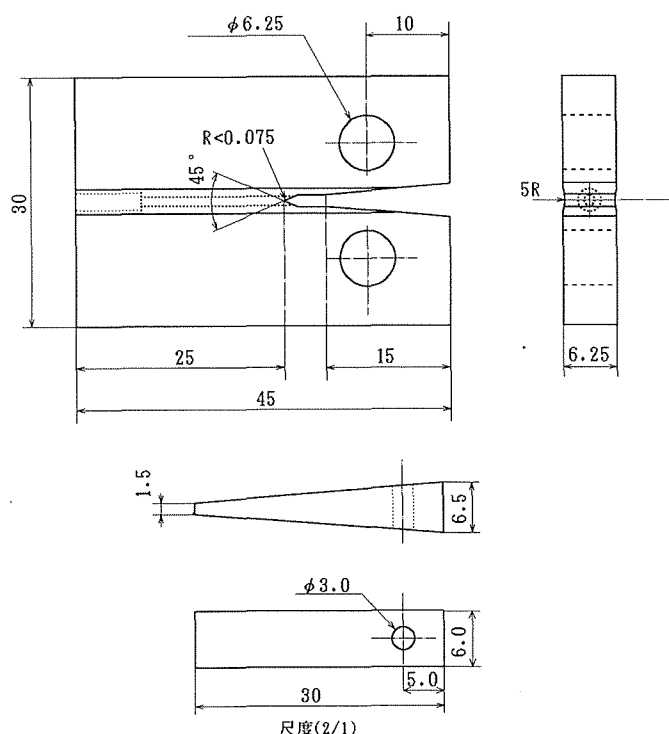


図2 WOL型試験片の形状および寸法(mm)

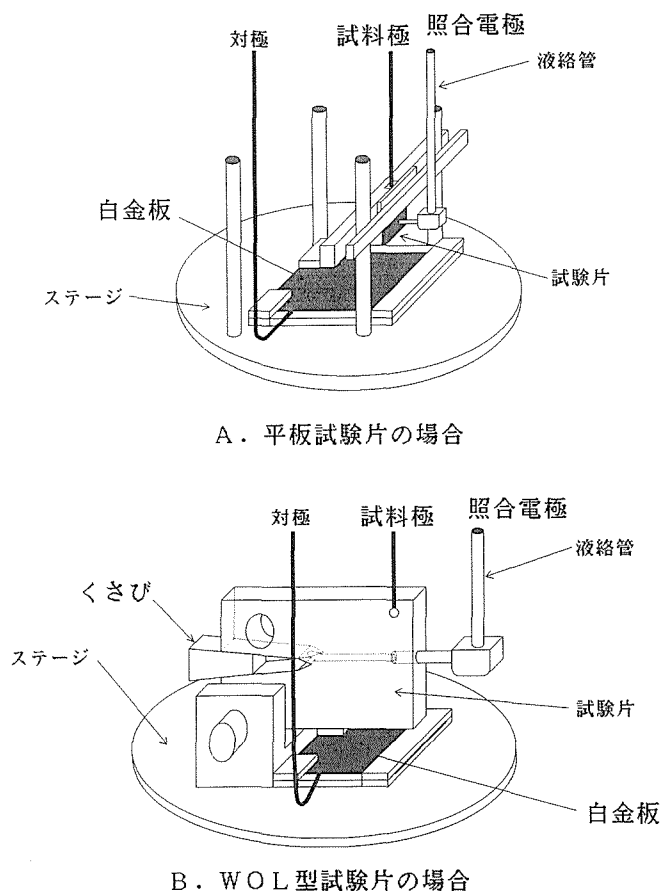


図4 オートクレープ内での電極系の位置関係

表3 測定条件 (交流インピーダンス測定)

1. 分極モード相対	平衡電位基準
2. 分極電位	0.0V
3. 分極待ち時間	10sec
4. 印加電圧	9.900mVrms
5. 電流レンジ	1.0×10^{-2} A/V
6. 開始周波数	100kHz
7. 終了周波数	100mHz
8. 掃引密度	240step/sweep
9. 掃引遅延時間	0.1sec
10. 積分条件	固定積分
11. 積分回数	10回

2. 1. 3 実験結果及び考察

2. 1. 3. 1 分極特性試験

(1) 脱気の影響

図5に、室温の0.1mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で、自然電位から1.0V (vs SCE 以下同じ) までの電位範囲で電位掃引速度を1mV/secとして求めたアノード・カソード分極曲線に及ぼす脱気の有無の影響を示す。図において、曲線1は脱

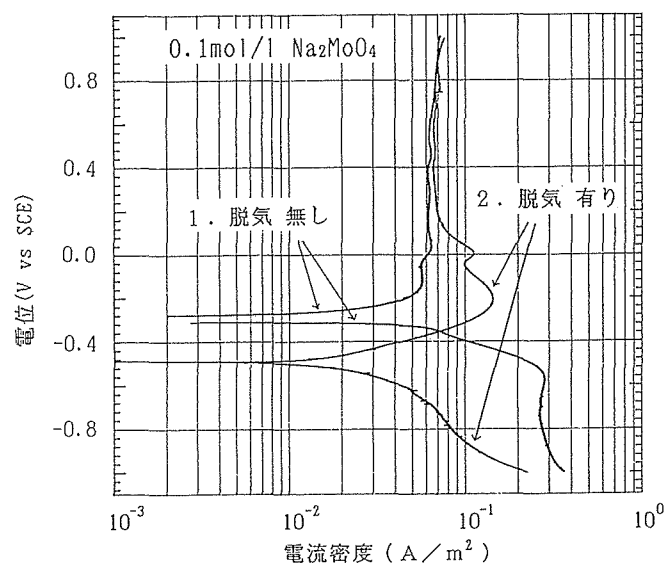


図5 アノード・カソード分極曲線における脱気の影響 (室温)

気を行わなかったもので、自然電位-0.26Vから電位の上昇に伴い活性態域を示さずに-0.1V付近以上の電位において不動態域が認められた。曲線2は窒素ガスで1hrのバブリングによる脱気を行ったものである。自然電位-0.5Vから活性態域を示し、+0.2V付近以上の電位において安定した不動態域が認められた。また不動態保持電流は両曲線ともほぼ等しいこと、脱気を行った方が自然電位が卑の方へ低下することが分かった。

中性溶液中の腐食系に及ぼす溶存酸素の影響としては次の2つが考えられる。1つには酸素還元反応によりカソード反応速度を促進させる作用であり、他の1つは金属表面の酸化膜を安定にし金属の溶解速度を減少させる作用である¹²⁾。図5の曲線1に注目すると、電流密度が低いことや活性態域を示さずに不動態域が認められることには前述したように酸素の影響が大きく作用していると思われる。また自然電位についてはアノード反応とカソード反応のバランスによって決定されるため、脱気を行った方が自然電位が低下していると思われる。このことは低合金鋼の腐食電位と溶存酸素との関係を調べた文献¹³⁾の結果とも一致することがわかった。

(2) 温度の影響

図6は、供試材の室温から561Kまでの0.1mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で、自然電位から+1.0V (vs Ag/AgCl 0.1M-KCl 以下同じ) までの電位範囲で、電位掃引速度を1mV/secとしてアノード分極曲線に及ぼす温度の影響を示したものである。図6の曲線1は室温のもので曲線2,3,4はそれぞれ温度を373, 473, 561Kとして得られたものである。室温及び373Kにおいては自然電位から活性態域を示さないまま不動態域を示しており、373Kにおいては過不動態域も示している。また473K及び561Kにおいては活性態

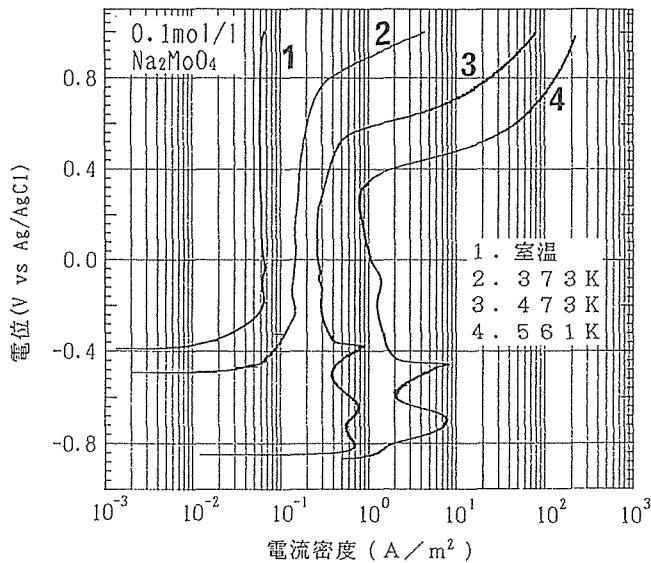


図6 アノード分極曲線における温度依存性

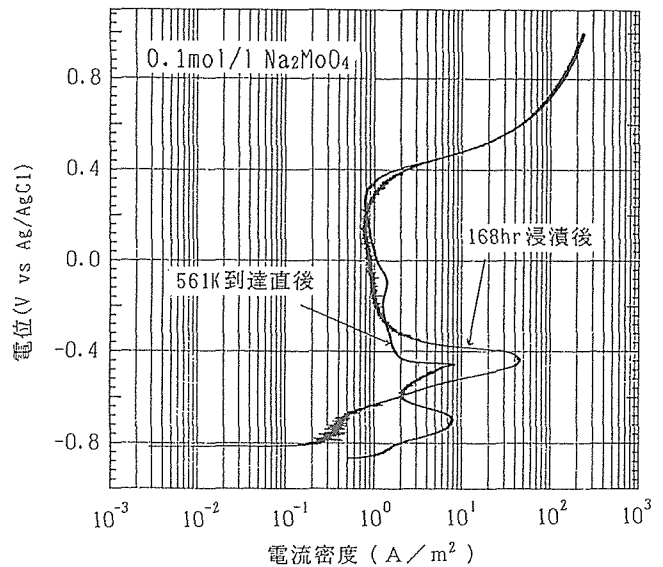


図7 アノード分極曲線における浸漬時間の影響(561K)

域—不動態域—過不動態域を示している。また自然電位は温度上昇に伴い低下し、不動態保持電流は増加していることが認められた。自然電位は、前節でも述べたように、溶存酸素濃度や温度の影響を大きく受け、溶存酸素濃度の低下や温度の上昇は自然電位を低下させる方向に作用する。また図6において、473K及び561Kにおいて活性態域を示しているのは温度上昇に伴い金属の溶解が活発になり不動態皮膜が壊れたためだと考えられる。

また561Kにおいてアノード分極曲線に及ぼす試験片の浸漬時間の影響を捉えるため、561K到達直後の測定と168hr保持した後の測定結果を図7に示す。2つの曲線は活性態域での形状は異なるが不動態域及び過不動態域ではほぼ同じ傾向を示した。両曲線の差は時間の経過に伴い金属の溶解が進んだためと思われる。

2. 1. 3. 2 局部損傷と交流インピーダンス特性

図8は、室温の0.1 mol/L Na_2MoO_4 水溶液中で、WOL型試験片を用い、切欠きの場合と予き裂を導入した場合のそれぞれについて得られたインピーダンス応答をCole-Coleプロット表示したものである。図中の2つの曲線を比較すると、き裂が導入されている方が直線部分の傾き($\tan\theta$)が大きいことが認められた。これはき裂の存在により腐食面積が増加したため金属の溶け出しが促進され、さらに拡散が進行した結果だと考えられるがさらに検討が必要である。

図8よりき裂の有無によりインピーダンス応答に顕著な変化が現われたことは、同手法が局部損傷評価へ適用できる可能性を示す第一歩であるといえる。

2. 1. 4 小 括

圧力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル鋼 JIS G3120 SQV2A (ASTM A533B cl.1相当)の平板試験片及びWOL型試験片を用いて、軽水炉冷却材模擬環境下での

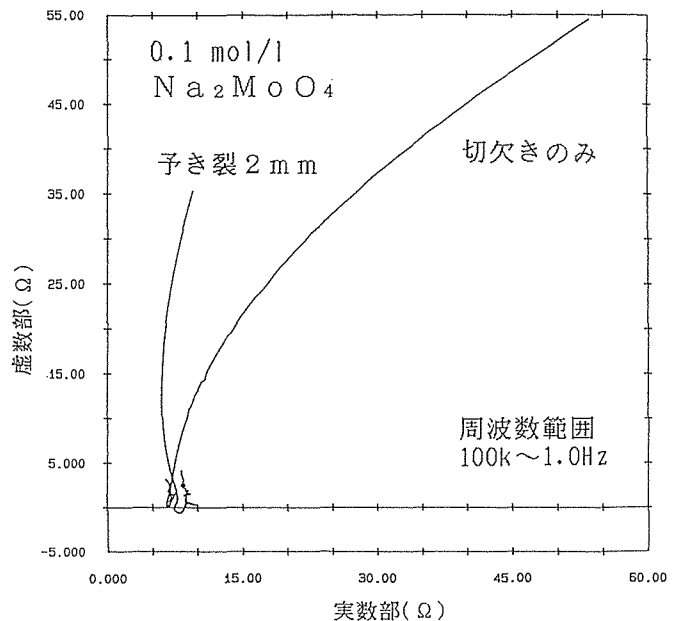


図8 き裂の有無によるインピーダンス応答のCole-Coleプロット表示(室温)

電気化学計測技術の確立を図り、さらに交流インピーダンス法の局部損傷評価への適用の可能性を検討するため分極測定ならびに交流インピーダンス測定を行い、以下のような結論を得た。

- 1) 軽水炉冷却材環境を模擬した高温高压水中において、交流インピーダンス測定を含む電気化学計測が可能なシステムを確立した。
- 2) 高温水環境下で平板試験片の分極曲線に及ぼす脱気の影響を調べた結果、脱気した方が自然電位が低くなることが分かった。

- 3) 平板試験片の分極曲線に及ぼす温度の影響を室温から561Kまでの範囲で調べた結果、温度の上昇と共に分極曲線の電流密度が増加し、自然電位は卑の方へ低下することが分かった。
- 4) 平板試験片を用いて室温から561Kまでの温度範囲で、交流インピーダンス特性に及ぼす温度の影響を調べた結果、Cole-Coleプロット表示においていずれの温度においても右上がりの直線を示し、この環境における溶解が拡散律速型の腐食であることが分かった。またこれらの直線の傾きは温度の上昇とともに減少することが分かった。
- 5) WOL型試験片の予き裂材及び切欠き材を用いて高温水中におけるインピーダンス特性を比較した結果、Cole-Coleプロット表示においていずれも拡散律速型の右上がりの直線を示した。またこれらの直線の傾きは、切欠き材より予き裂材の方が大きいことがわかった。
- 6) WOL型試験片を用いてインピーダンス特性を調べた結果、き裂の有無による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。

2. 2 アコースティックエミッション法

2. 2. 1 はじめに

評価手法の検討の一環として、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・解析するための計測技術の確立を図り、高温水中き裂損傷過程と AE 特性の関係に関する検討を行った。このため、压力容器用低合金鋼の CT 型試験片を用いて大気中での繰返し荷重による疲労試験を行い、AE 計測上の技術的問題点について検討しそれらの解決を図った。さらに高温高压水中での AE 計測技術の確立をめざして、軽水炉冷却水環境を模擬した条件下で AE 計測を行い、き裂進展過程における AE 特性の検討を行った。

2. 2. 2 実験方法

供試材は压力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル鋼 JIS G3120 SQV2A (ASTM A533B cl.1相当)である。繰返し荷重による疲労き裂損傷試験にはコンパクトテンション型試験片(板幅:50mm, 板厚:25mm)を用いた。試験片は、試験前に大気中で予き裂を導入し、試験に供した。

本研究に用いた AE 解析装置のブロックダイアグラムを図9に示す。高温高压水用 AE センサー、プリアンプ、A/D 変換器、AE 解析装置等から構成されている。AE センサーは、センサー本体がインコネル製耐圧密封容器でリード線もインコネル製のケーブルに封入されており、試験片に直接取り付け高温高压水環境下でのき裂発生及び進展のモニタリングが行える構造となっている。き裂進展に伴い材料内に発生する AE 信号は AE センサーで検出して、そ

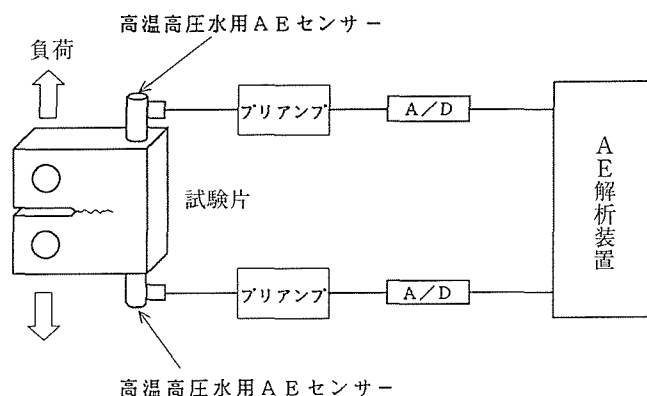


図9 AE解析装置のブロックダイアグラム

の波形信号は A/D 変換器でデジタルデータに変換後、AE 解析装置により各種パラメータデータを抽出して解析することにより測定結果がリアルタイムで表示・記録される。

図10に示すような高温高压水腐食疲労試験機を用い、内容積15Lのオートクレープ内に1TCT試験片を取り付け、AE センサー2個を試験片の上下面に設置して、まず室温大気中で繰返し荷重による疲労き裂進展に伴って発生する AE 信号を計測・解析し、高温水中における AE 法を適用するための技術的な検討を行い、ノイズレベルの軽減等を図った。

2. 2. 3 実験結果および考察

図11には、最小荷重 10kN, 最大荷重 50kN, 応力比 0.2, 繰返し速度 10 cpm の負荷条件により、溶存酸素濃度 10ppb以下, 温度463K, 圧力7.8MPaの高温高压水中にお

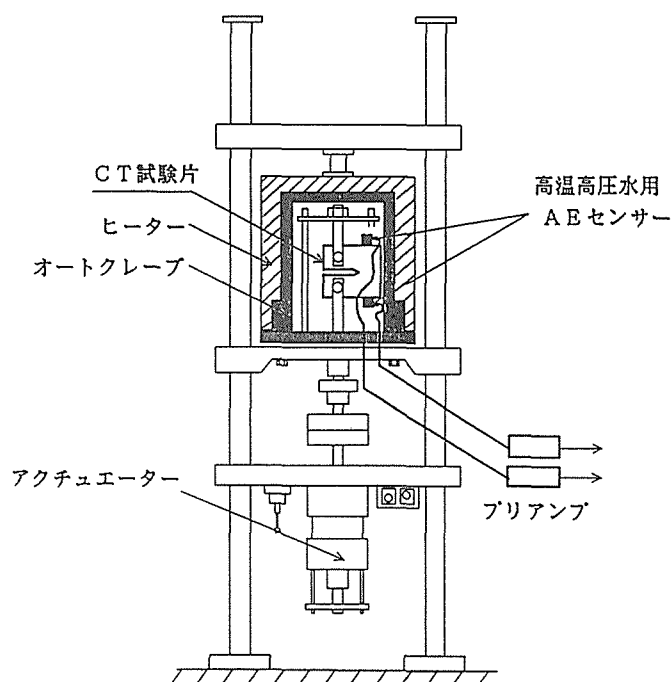


図10 高温水中腐食疲労試験における AE センサー取付け状況

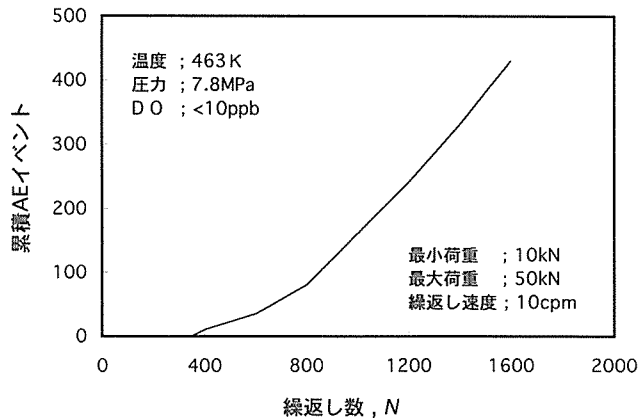


図11 CT 高温水中腐食疲労試験における繰返し数と累積 AE イベントとの関係

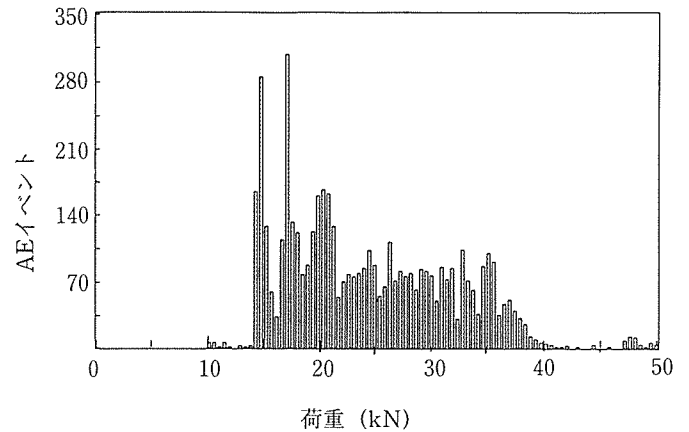


図13 繰返し負荷時の荷重レベルごとの AE イベント合計数

いて変動荷重下で約1600サイクルま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 イベントの計測結果を示す。繰返し数約300サイクルまでは、AE 発生もほとんどみられないが、350サイクル付近から繰返し数とともに AE イベント数は微増し、600サイクル付近から急増する傾向を示した。また図12に示した荷重位相と AE イベントとの関係や図13の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からも明らかなように、荷重上昇時の15kN 付近において AE イベント数が最も多く、それ以降は荷重上昇とともにイベント合計数は徐々に減少の傾向を示し、最大荷重50kN 付近では AE イベント数が激減していることが分かった。

今後、き裂進展速度のモニタリングを併用して、き裂伝ば挙動と AE 信号の発生との関連を明らかにするとともに、さらに AE 特性の原波形解析を行うことにより、局部損傷の発現機構については検討する必要がある。

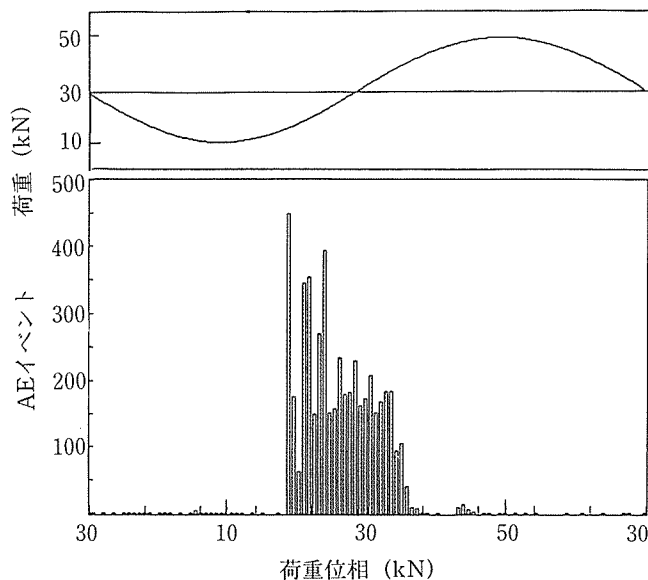


図12 荷重位相に対するイベント合計数

2. 2. 4 小 括

軽水炉冷却材模擬環境において AE 解析法のき裂損傷評価への適用の可能性の検討及び電気化学計測技術の確立を図るための検討を行った結果、軽水炉冷却材環境を模擬した高温高压水中において、CT 試験片を用いて繰返し荷重によるき裂進展過程の AE 計測を行い、AE イベント、波形解析等の基本性能について確認することができた。今後の課題としては、加熱炉のヒーター制御回路から発生していると考えられるパルス性ノイズの除去など技術的問題の解決、及び原波形解析によるき裂損傷モードの解明等がある。

3 損傷素過程の解明

3. 1 ニッケル基合金の高温水中 SCC

3. 1. 1 はじめに

蒸気発生器伝熱管に用いられているニッケル基600合金は、1次側からも、2次側からも SCC が起こる。このうち、2次側からの SCC は、管板あるいは支持板とのすき間部に濃縮したアルカリに依るものと考えられている。そのため、2次側からの割れ感受性を評価する試験環境としては、高温の10% NaOH 溶液が多く用いられている。

これまでに、高温(> 423K)のアルカリ溶液中での SCC は、自然電位から、70~150mV アノード側の電位範囲で起こることが明らかとなっており¹⁴⁾、これは、活性態のピークから、不動態への遷移領域に相当する^{15),16)}。このような領域における SCC の機構を、一般に不動態領域で起こると考えられているステンレス鋼などの高温純水中の応力腐食割れ機構と比較するために、ひずみ電極法を用いて、新生面の溶解挙動について検討を行った。

3. 1. 2 実験方法

供試材として、表 4 に示す組成の Alloy600合金を用いた。試験片は、平行部が3Φ×20mm の丸棒引張り型とし、1327K で1.8ks で溶体化して用いた。試験は、室温および523K の脱気10% NaOH 溶液で行った。オートクレープ中の試験片を、ポテンシostatにより所定の電位に保

表4 供試材の化学成分 (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Cu
0,027	0,35	0,30	0,008	0,001	74,50	15,90	8,51	0,027

持しながら、130MPaの応力を油圧により急速に加えた。この時の電流値の変化をウェーブメモリを通して、コンピュータで記録した。なお、照合電極としては、高温高圧用Ag/AgCl外部照合電極を用いた。以下の本項の電位は、Ag/AgCl基準で示す。

3. 1. 3 実験結果および考察

Alloy600は、急速変形を加えたとき、図14に1例を示したような電流の時間変化が観測された。室温、473Kのいずれも不動態領域に相当する電位の結果であるが、ひずみ電極挙動に対する温度の影響は大きく、室温においては、負荷直後に電流が一旦減少してから、増大し約650msでピークとなるが、473Kにおいては、負荷直後の電流の減少は認められなかった。また、室温に於いてはピークに達した後減少、増加の波が見られ、この波は減衰しながら6000msくらいではほぼ負荷前の値に戻っている。これに対し、473Kに於いては約200msでピークに達した後約600msでほぼ負荷前の電流値となった。図14のような傾向は室温では自然電位から過不動態領域までほぼ共通に見られたが、473Kでは、-840~-550mVの範囲で見られたのみで、活性態領域及び-500mV以上では認められなかった。ただし、室温では分極曲線の形状から、自然浸漬状態で不動態化していると思われるので、活性態におけるひずみ電極挙動は不明である。

130MPaの負荷による伸びは、室温では0.17mm、473Kでは0.15mmであった。負荷前後の試験片の体積を一定とすると、変形による試験片表面積の増加 ΔS は、

$$\Delta S = (S_0/2) (\Delta l/l_0)$$

で与えられる。ここで、 S_0 は負荷前の試験片表面積、 Δl は

伸び、 l_0 は負荷前の平行部長さである。従って ΔS は室温では約0.04mm²、473Kでは約0.035mm²に相当する。図14において変形開始前の電流とピークにおける電流の差は、変形による新生面からの電流と考えて良いので¹⁷⁾、室温および473Kにおける新生面の電流密度はそれぞれ約0.5mA/mm²および1.7mA/mm²となる。473K、-650mVでの定常電流値は室温200mVより、約1桁高いが新生面からの電流密度にはそれほど差がなかった。

ステンレス鋼等について、変形に依って生じた新生面からの溶解電流密度が高く、かつ、その再不動態化が速い方がSCC感受性が高いと考えられている¹⁸⁾。しかし、473Kの10% NaOH溶液中でSCCが起こる電位領域と起こらない電位領域とのひずみ電極挙動を比較すると、図15に示したようにステンレス鋼について認められる様な関係は認められなかった。

すなわち、Alloy600は、分極曲線に示したように、活性態のピーク電位から、不動態までの遷移領域でSCCが発生する。しかし、この領域では、Aに-880mVでの例を示したように、電流のピークは認められなかった。これに対し、Bに示したように-840mVでは、ピークが認められた。ピークは-840mVから-550mVの間で認められ、ピークにおける電流の増加量、定常電流に戻るまでの時間は、ほとんど電位に依存しなかった。-500mV以上ではCに-400mVでの例を示したようにピークが認められなかった。-500mV以上や活性態のピーク付近の電位では、定常電流が大きいので新生面からの電流が誤差となり、検出出来なかった可能性もあると考えられる。しかし、自然電位付近や-880~-860mVでの定常電流は、-840~-550mVとほぼ同程度であるので、少なくとも、SCCの起こる電位領域である-880mV付近では、変形による新生面の露呈にともなう電流の増加はないといえる。

ステンレス鋼のSCCの機構は、試料表面が不動態化しており、不動態被膜が変形により破壊され生じた新生面からの金属の溶出とすべり面の側壁の再不動態化との繰り返しであると考えられている。従って、新生面からの溶解電流密度が高く、かつ、再不動態化速度が速い場合に、SCC感受性の高いということがいえる。しかし、Alloy600のSCCは、先述したように、不動態領域では起こらないので、ステンレス鋼の様な機構ではなく、ひずみ電極挙動と割れ感受性の関係もステンレス鋼とは異なると考えられる。

3. 2. 4 小 括

(1) Alloy600の10% NaOH溶液中におけるひずみ電極挙動は、温度により著しく異なることが明らかとなった。

(2) Alloy600のSCC感受性とひずみ電極挙動の関係は、ステンレス鋼の場合と著しく異なった。これは、Alloy600のSCC発生の電位領域は、活性態から不動態への遷移領域にあり、ステンレス鋼は不動態領域にあるため、両者の割れ機構に違いがあると考えられる。

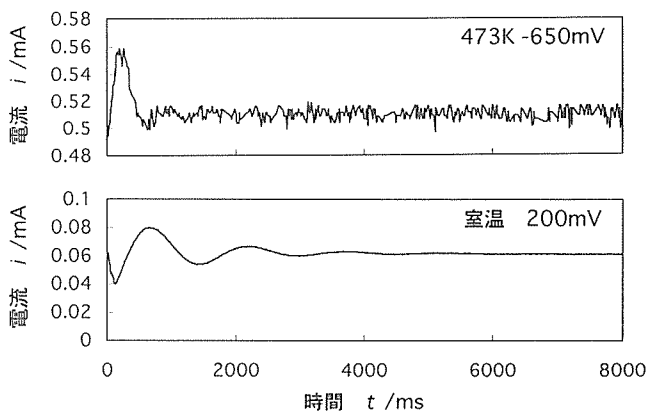


図14 急速変形による電流の時間変化

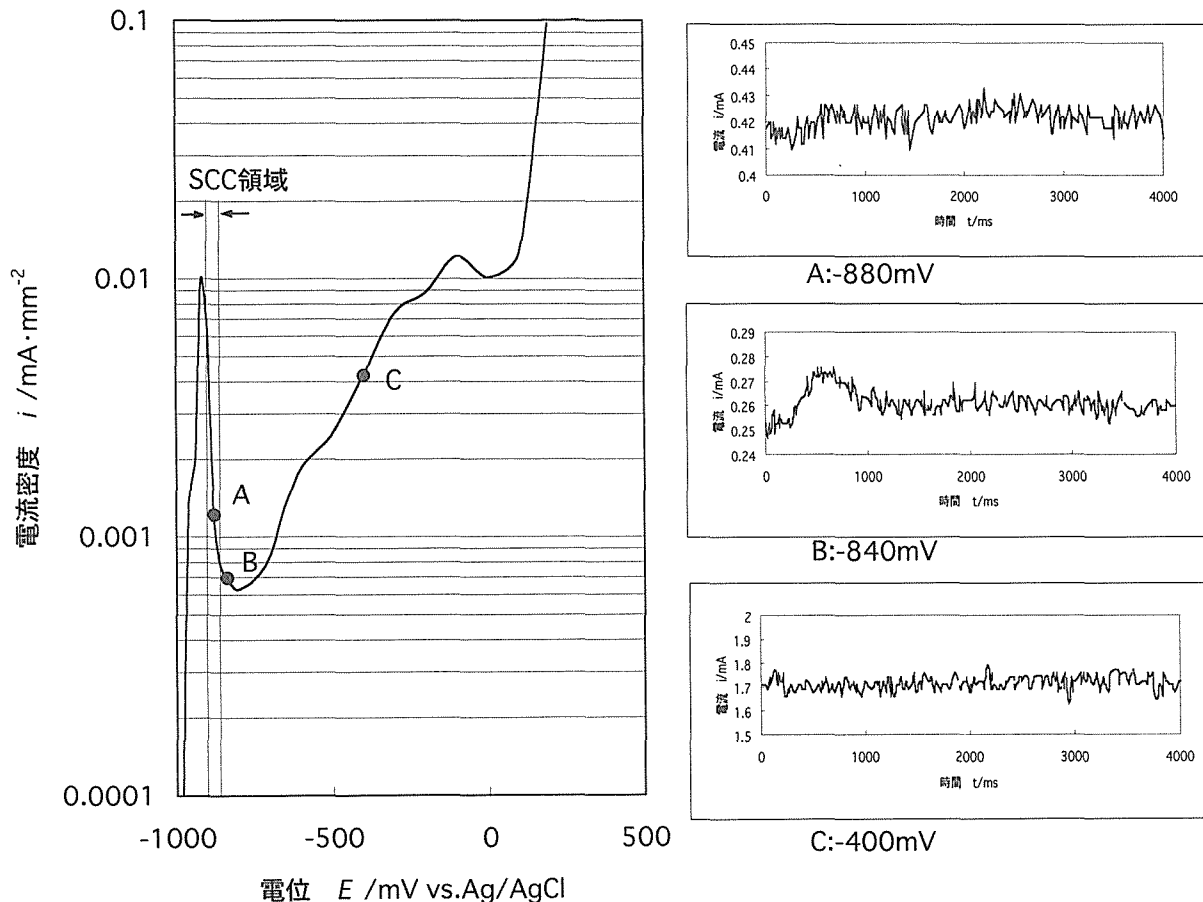


図15 Alloy600の473Kにおけるひずみ電極挙動に及ぼす電位の影響

3. 2 MnS 介在物の溶解挙動

3. 2. 1 はじめに

高温高圧水環境下の压力容器用低合金鋼の腐食疲労や応力腐食割れに代表される環境助長割れ (EAC) 挙動に及ぼす影響因子には、環境因子、力学的因子及び材料因子のそれぞれに多くの因子があることが明らかにされてきた^{1)~7)}。これらの中でもとりわけ環境因子としての温度や材料因子としての鋼中の硫黄 (S) 含有量等は重要な因子である。そこで、高温水中のき裂内部を模擬したすき間内の MnS 介在物の溶解挙動に及ぼす温度の影響を調べた。この実験結果についてはすでに報告しており⁷⁾、すき間条件下において、S の溶解は473K 以上において顕著となること等を明らかにした。本研究では、上記の実験で用いた試験片を対象として、MnS 介在物まわりの溶解挙動を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察するとともに、介在物痕の縦断面から測定した溶解深さをもとに MnS の溶解速度を求め、その温度依存性を検討した。

3. 2. 2 実験方法

供試材としては、压力容器用低合金鋼 SQV2A の中 S 材 (S:0.014wt%) を用いた。試験片は、10mm×10mm×1mm

の平板試験片で、鏡面研磨後試験片に同一材料を密着させてすき間を作り腐食試験を行った。腐食試験における試験片装着用治具を図16に示す。比較のためすき間なしの自由表面についても腐食試験を行った。試験環境は純水で、溶存酸素 (DO) 濃度は200ppb、試験温度は室温から561K までとした。373K 以上の温度については30L/h の循環型オートクレーブを、それ以下の温度については恒温槽を用い、所定の温度でいずれも72時間浸漬した。

腐食試験後の試験片表面の元素分析にはエネルギー分散型 X線分析装置 (HORIBA, EMAX-5770) を用いた。AFM の観察はコンタクト型の顕微鏡 (セイコー電子工業, SPA-300/SPI-3700) を用いて行った。用いたカンチレバーは、窒化シリコンの標準探針である。

3. 2. 3 実験結果及び考察

(1) MnS の溶解挙動

MnS の溶解挙動についてはすでに報告済み⁷⁾であるが本研究結果と比較検討するためにその結果を図17に再掲する。MnS の溶解はすき間内では473K、自由表面では523K 以上で起こり、高温ほど溶解が速く、またすき間条件下の方が溶解が加速している。

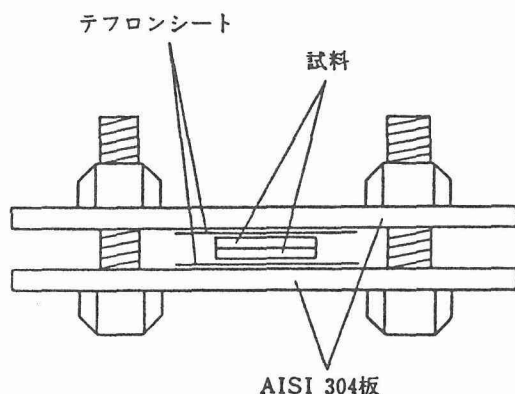


図16 試験片装着の模式図

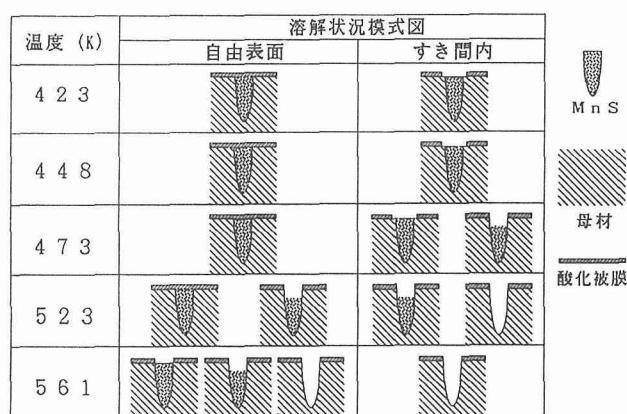


図17 MnS 溶解形態の温度依存性

(2) 元素分析

図18(a)～(c)にすき間条件下の561K、473K及び423Kでそれぞれ得られた腐食試験後のSEM写真及び介在物近傍の硫黄(S)に対する面分析の例を示す。図19(a)及び(b)より、561K以上の温度ではMnS介在物がほとんど溶解し、空洞になっているのに対し、473Kでは一部が溶解し、423Kではあまり溶解せず残留しているのが分かった。この傾向は、図17の結果のそれと定性的に一致した。

(3) AFM観察

図20(a)～(c)はそれぞれ、図18のSEM写真に対応した箇所のAFM観察結果である。またこれらの図の右側は、それぞれの観察位置の縦断面を示したものである。試料表面は酸化皮膜で覆われている様子が分かる。これらの縦断面におけるカーソルを移動させることにより見かけ上の介在物部の平面形状が変化するが、このカーソル位置については、SEMによる観察例に介在物の平面形状が一致するようにして決定した。図19(a)及び(b)よりMnS介在物はほとんど溶出して残留していないのに対して、図19(c)の423Kでは、ピット底中央に残留し、その両側は細いすき間状になっているのが認められた。

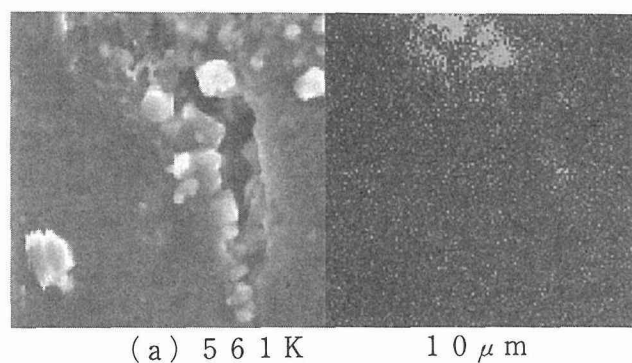
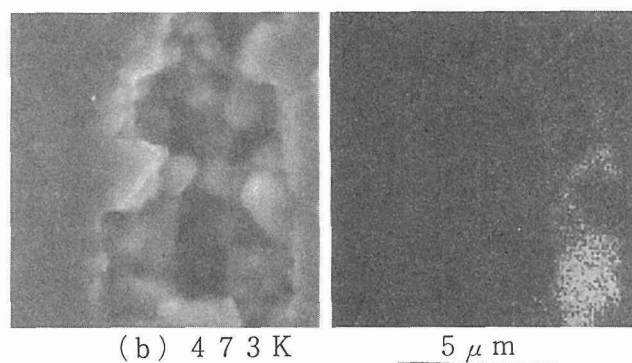
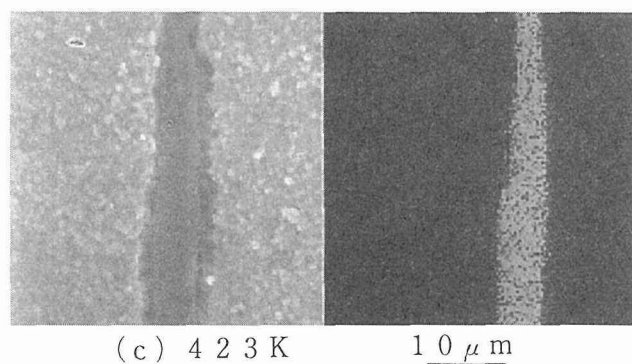
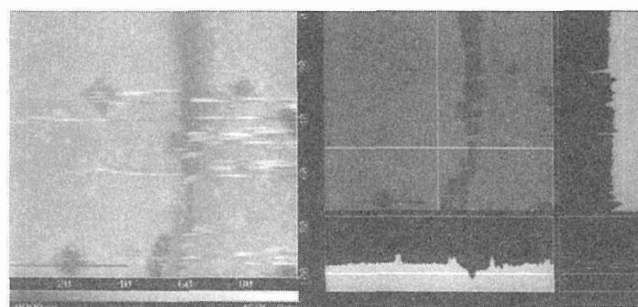
(a) 561 K 10 μ m(b) 473 K 5 μ m(c) 423 K 10 μ m

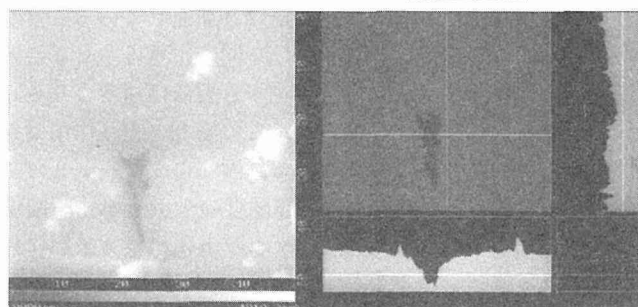
図18 MnS 介在物のSEM写真とS元素分析例

(4) MnS 溶解速度の温度依存性

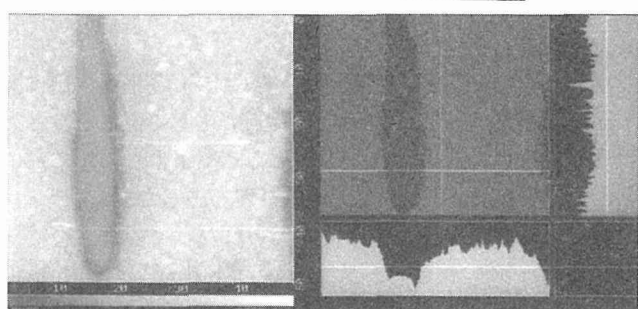
図20は、AFM観察の縦断面計測より得られた最大溶解深さを浸漬時間で除して求めた最大溶解速度を各温度の逆数に対してプロットしたものである。図より、溶解速度は温度の上昇とともに増加する傾向を示している。561Kでは、若干速度の伸びが低下しているようであるが、これは、この温度ではMnS介在物が完全に溶解しているため見かけ上速度が低くなっているためである。MnS介在物の残留が確認された比較的低温度域の曲線の傾きを用いて561KでのMnSの溶解速度を予測した結果、約12.9nm/hであると推定された。このようなAFMを用いた溶解速度の予測は比較的時間のデータを用いてできる可能性があるが、今後、カンチレバーのアスペクト比を大きくしたり、観察データの蓄積を図るなどしてさらに予測精度の向上を図る必要がある。



(a) 561 K 40 μm



(b) 473 K 20 μm



(c) 423 K 20 μm

図19 すき間内腐食試験後の AFM 観察と縦断面状態

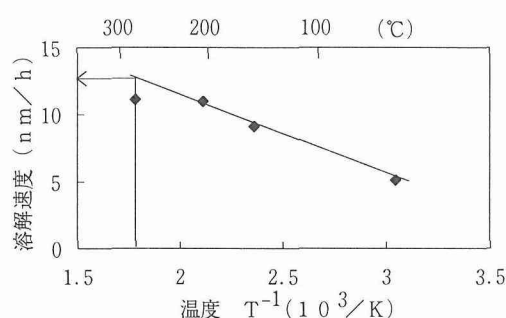


図20 MnS 溶解速度の温度依存性

3. 2. 4 小 括

(1) 介在物周辺における元素分析の結果, MnS 介在物溶出は温度とともに増加するが, 423K 以下では溶出が抑制されることが確かめられた。

(2) AFM による MnS 介在物近傍の縦断面形状の測定結果より, 高温領域における溶解速度を予測できることがわかった。

3. 3 304ステンレス鋼鋭敏化材の腐食疲労-応力腐食割れ相互作用

3. 3. 1 はじめに

腐食疲労(CF)と応力腐食割れ(SCC)の両モードが同時に作用することによって相互作用を引き起こし, 腐食環境下の材料のき裂損傷速度が加速することが考えられる。そこで, 前報において, 実炉環境下における腐食疲労と応力腐食割れの重畳によるき裂損傷の加速効果を調べるため, 図21に示すような, 繰返し荷重と低ひずみ速度引っ張り荷重の重畳が可能な複合負荷試験装置を試作し, 压力容器用低合金鋼を用いて高温水中き裂損傷挙動を検討した結果, 同材料については, き裂伝ば速度の現れるほど顕著な相互作用は認められないことがわかった。この結果は前報ですでに報告しているが, 本節では, 応力腐食割れ感受性の高い鋭敏化処理を施した304ステンレス鋼を対象として CF/SCC 相互作用の検討を行った。

3. 3. 2 実験方法

試験は, SUS304ステンレス鋼の小型 CT 試験片(板幅25 mm, 板厚12.5mm)の鋭敏化処理材(1023K×86.4ks)を用い, 試験温度563K, 溶存酸素濃度8ppm の条件下で実施した。負荷モードとしては, 図22に示すような3つの負荷モードで試験を行った。モード1は応力比(R)一定の疲労試験, モード2は定荷重速度試験, モード3は両者を組み合わせた複合負荷試験である。実験条件としてモード1では, 繰返し速度0.167Hz, 荷重振幅1.96kN, 応力比0.4および0.66の正弦波, モード2の低ひずみ速度負荷では, SCC を加速するために, Gabetta らの式からき裂先端におけるひずみ速度を $4.0 \times 10^{-7}/s$ と評価して試験を実施した。モー

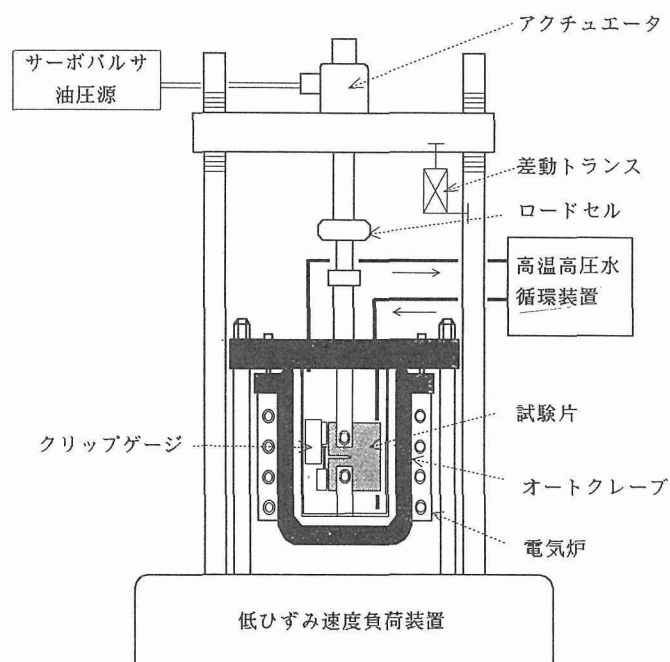


図21 複合負荷試験装置概略図

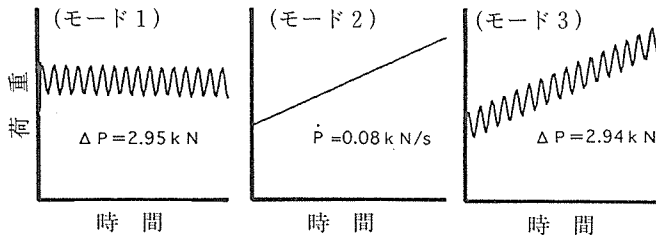


図22 負荷モードの模式図

ド3では、モード1および2の波形の線形加算条件で試験を行った。また、試験後の破面形態のSEMによる観察結果ともあわせてCF/SCC相互作用に関する検討を行った。

3. 3. 3 実験結果および考察

図23は、各負荷モード条件下で得られたき裂長さ a と時間 t の関係を示したものである。特にモード1のデータについてはばらつきが大きい、いずれの曲線もややS字形の伝ば曲線を示している。これらのデータのうち、モード1および3のき裂伝ば曲線から求めた疲労き裂伝ば速度と応力拡大係数範囲(ΔK)の関係を示したものが図24である。図中の曲線は、ASME Boiler and Pressure Vessel Code Sec. XIに記載されているオーステナイト系ステンレス鋼に対する参照曲線である。図に見るように、いずれのデータも高温大気中の参照曲線より大きく加速しており、高温水環境による伝ば速度の加速効果を明瞭に示しているのがわかる。

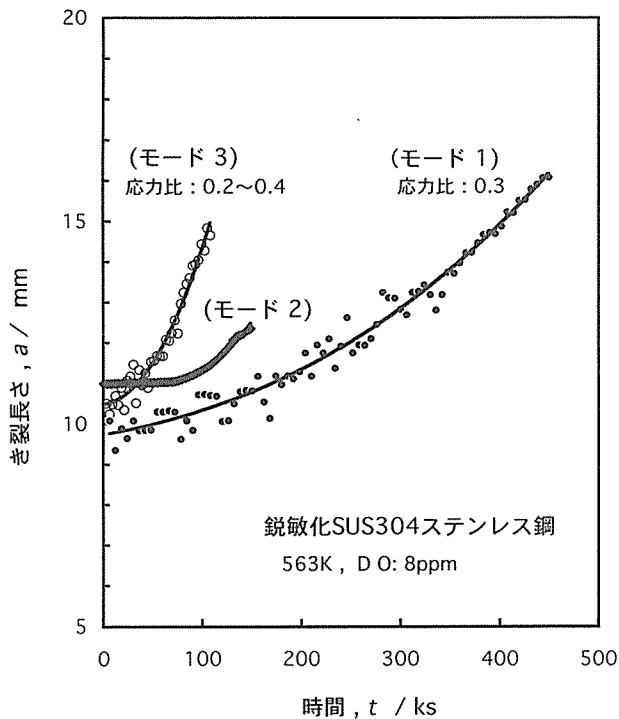


図23 各負荷モードにおける a - t 曲線

図23および24は、モード1やモード3の波形に対しては有効な表示法であるが、モード2のような単調な引張波形に対しては必ずしも適切な表示法ではない。そこで、モード1~3の結果を同時に表示して比較するため、繰返し基準のき裂伝ば速度(da/dN)を時間基準のき裂伝ば速度(da/dt)に変換し、最大応力拡大係数 K_{max} との関係を示したものが図25である。本試験条件下からモード1のき裂伝ば速度は、モード2と比べて約10倍ほど速いことを示しており、またモード3のき裂伝ば速度はモード1とモード2を線形加算したものより約3倍ほど加速していることがわかった。このことは、CF/SCCを同時に重畳させることにより、それぞれ単独の場合に示すき裂伝ば速度よりさらに加速することを意味しており、この場合、相互作用効果が明瞭に現れたものと考えられる。図26に、モード3の試験を行った後のSEMによる破面写真の一例を示す。図中の破面を見ると、粒内割れのファセットには疲労破壊に伴うストライエーション状模様と、そのまわりにはSCC破壊を示す粒界割れが同時に観察され、破面観察からもCF/SCCの相互作用を示していることがわかった。

3. 3. 4 小 括

前報において、低合金鋼を用いてCF/SCC相互作用に関する試験を行い、その結果、き裂伝ば速度に現れるほど顕著な相互作用は認められなかったことを報告した。これに対して、本実験結果から、鋭敏化処理を施した304ステンレス鋼では、明瞭な相互作用が認められた。このような材料によるデータの相違は、低合金鋼は本来SCCを起こしに

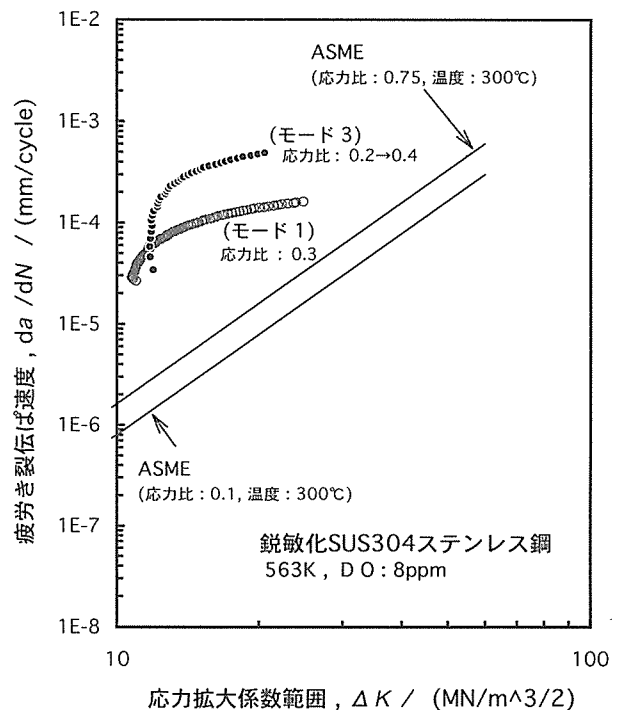


図24 各負荷モードにおける da/dN - ΔK 曲線

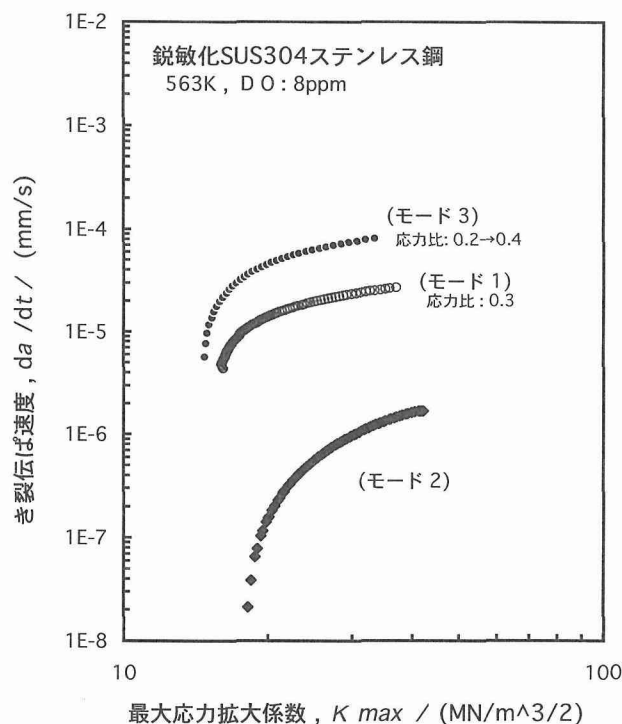


図25 各負荷モードにおける da-dt-Kmax 曲線

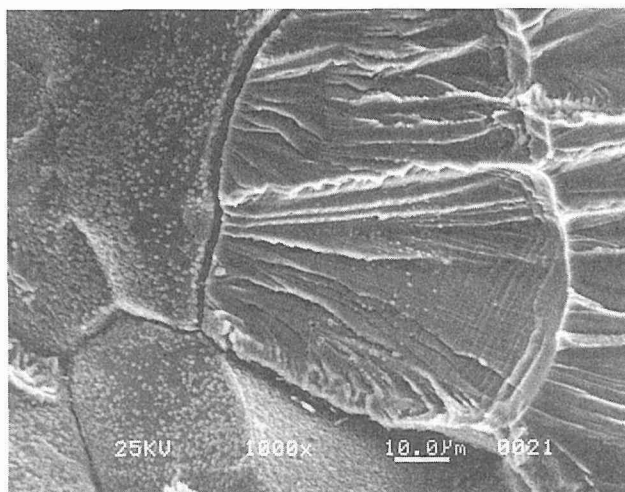


図26 負荷モード3により生じた破面観察の例

くい材料であるのに対し、ステンレス鋼鋭敏化材はそれ自身が耐 SCC 感受性に乏しい材料であることに起因していると考えられる。今後、鋭敏化処理の程度と相互作用による最大加速量の関係並びにその定量的把握が重要であると考えられる。

4 情報の体系化・知識化

4. 1 はじめに

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 関連分野及び腐食疲労関連分野の2分野を対象に

進めてきたが、腐食疲労データについては、これまでの研究実績を活かして高温高压水関連の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たっては、米国的高温水関係のデータベース (E D E A C) 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 (J M P D) 等を活用するなど、国内外の関連研究と連携を保ちつつデータベースの検討を進めており、それらの活動状況についてはすでに報告されている^{19),20)}。以下では、その後、データベース化を進めてきたステンレス鋼の SCC データおよび研究成果情報データベースの開発に関して述べる。

4. 2 応力腐食割れ (SCC) 関連データ

4. 2. 1 はじめに

高温水環境下の応力腐食割れ (SCC) に対する環境助長割れ線図の作成や SCC 損傷機構解明には多くの関連データの系統的な検討が必要である。同分野の SCC 関連データについてはこれまで多くの蓄積があるが、これらのデータの系統的な相互利用については必ずしも十分に行われて来なかったようである。この理由として、まず試験方法として、U 曲げ試験、定荷重試験、SSRT 法等のいくつかの方法があり、また SCC 損傷の評価法として、伸び、き裂深さ、割れ発生率、粒界 (粒内) 破面率、電気化学的方法等がある。さらにこれらの SCC データには材料因子、力学的因子、環境因子等多くの影響因子があり、特に、高温水環境下では、データ取得の困難さもあり、データ相互的的確な解析・評価を困難なものにしている。このような場合にはリレーショナルデータベースを用いたデータの利用、解析が有効であるが、この分野でこのようなデータベースを用いた研究は極めて少ないのが現状である。本研究では、既存の文献データを用いてプロトタイプのリレーショナルデータベースを構築し、これを用いて高温水環境下の SCC 損傷に関する破壊領域線図の作成並びに損傷値予測のための基礎的検討を行った。

4. 2. 2 データベースの構築

本データベースの基になった SCC 関連の文献データとしては、「SCC 環境因子評価に関する研究」²¹⁾ (共同研究報告書、腐食防食協会、昭和54～56年) である。データベース作成に用いたソフトは EXCEL4.0 である。本データベースには、304 ステンレス鋼を中心に、高温水環境下の SCC 試験結果が収録されており、その件数は約200件である。SCC 試験方法としてはシングル U 曲げ試験、ダブル U 曲げ試験、SSRT 法で得られたものであり、SCC 損傷評価因子としては、伸び、き裂深さ、割れ発生率、粒界 (粒内) 破面率の各因子を収録した。本データベースの総データ量は約280kB である。

4. 2. 3 解析結果

本研究ではまず整備されたデータベースを用いて、評価法の異なる SCC データを統一的に評価するための試みを行った。図27はその一例で、鋭敏化処理を施したステンレ

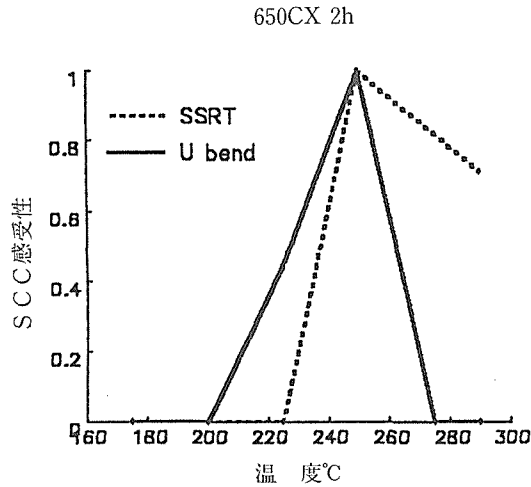


図27 SCC感受性の温度依存性におけるSSRT法と曲げ試験法との比較

ス鋼について、温度依存性の観点から一つの図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ベンドの場合には割れ発生率を、SSRTの場合には粒界破面率のそれぞれに対して、 $C = (\text{測定値} - \text{最低値}) / (\text{最大値} - \text{最低値})$ 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°C付近で最大になっており、このような評価法により異なる試験法間の比較が定性的には可能であることを示している。

図28は、粒界破面率とDO濃度の関係を示したものである。図より、粒界破面率はDO濃度の上昇とともに増加することが分かった。また図中に示すように、データ点の上限値を結ぶ線が粒界SCCのDO濃度に対する発生限界線を示していることがわかる。図29は、ダブルUベンド試験結果において、SCCき裂の発生がより顕著であった内側試験片について、その最大き裂深さとDO濃度の関係を示したものである。図より、き裂深さはDO濃度が7ppm近傍を境にして急激に増加することがわかった。

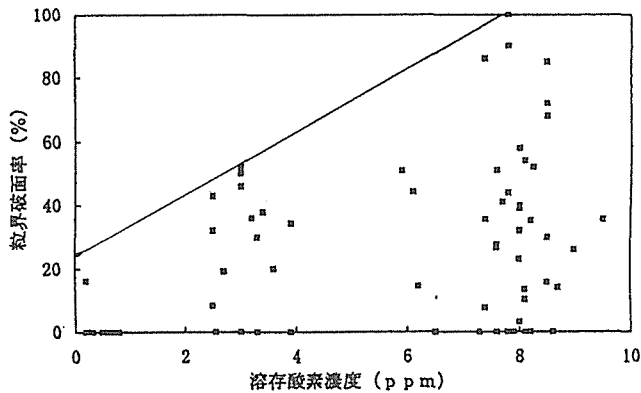


図28 粒界破面率と溶存酸素濃度の関係

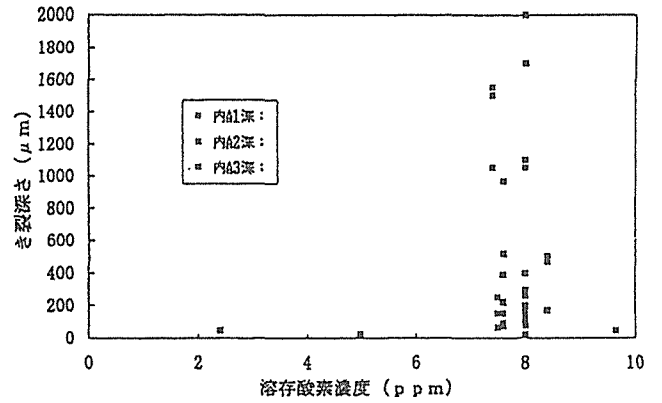


図29 SCCき裂深さと溶存酸素濃度の関係

図30は粒界破面率とpHの関係を示したものである。図より、その上限値をみると、pHが5～10の変化に対して粒界破面率が100%～60%に対応して変化していることがわかる。SCCき裂深さとpHの関係を示した図31の結果をみると、同じくpHの変化に対してき裂深さは2mm～1mmまで変化しているのがわかった。図32は、粒界破面率と試験片の伸びの関係を示したものである。図にみるように、データのばらつきはかなり大きい粒界破面率の0～100%の変化に対して試験片の伸びは70～20%と負の相関を示す結果となっている。

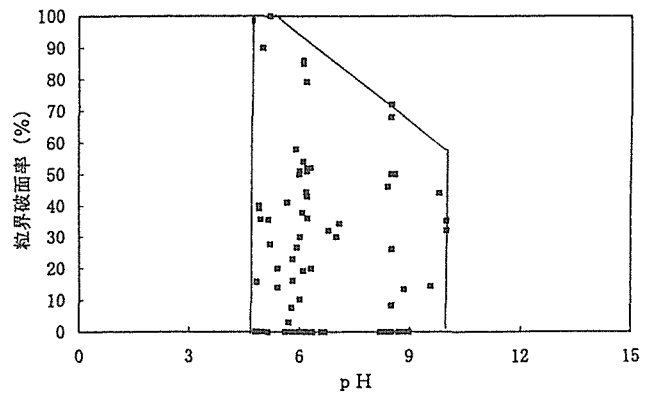


図30 粒界破面率とpHの関係

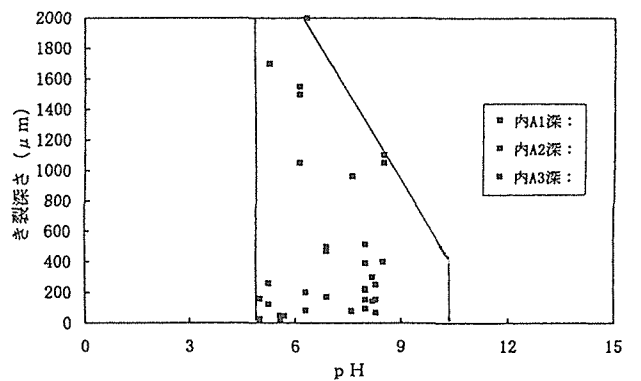


図31 SCC最大き裂深さとpHの関係

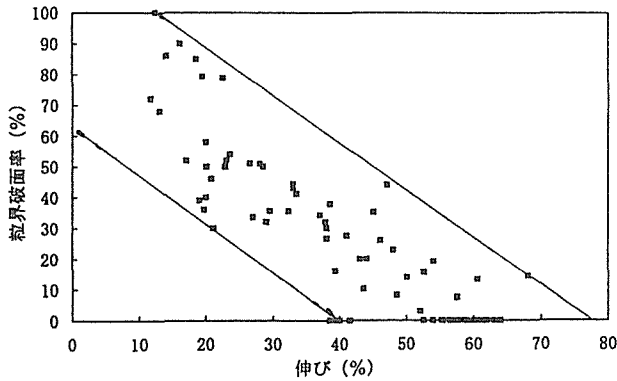


図32 粒界破面率と伸びの関係

図33および34はそれぞれUベンド試験およびSSRT試験結果に及ぼす温度と溶存酸素濃度の相互作用を示したものである。これらの結果を比較すると、溶存酸素は、いずれの試験法においても割れ感受性を高めているが、試験温度の影響は、U字曲げ試験とSSRTでは大きく異なっているのがわかる。SSRTにおいては試験温度が高い方が割れ感受性が高くなっているのに対し、U字曲げ試験では523Kでもっとも割れ感受性が高く、423Kでは溶存酸素濃度が低い範囲でも割れが発生している。

4. 2. 4 考 察

SCC関連データを用いて局部損傷の機構解明や損傷値の予測等を行う場合、情報のデータベース化や知識ベース化は多くの情報を有機的に活用するために重要な手法である。緒言でも述べたが、特にSCC関連分野だけに限ってみても、試験法や損傷値の評価法について多くの方法があり、さらにこれらの損傷値に及ぼす影響因子の数も非常に多く、

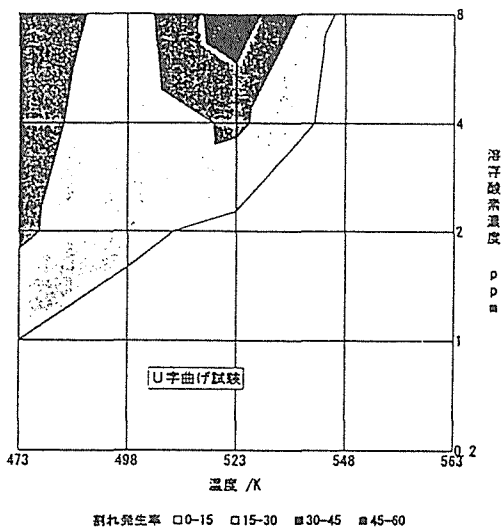


図33 U字曲げ試験による割れ発生率に及ぼす溶存酸素濃度と温度の影響

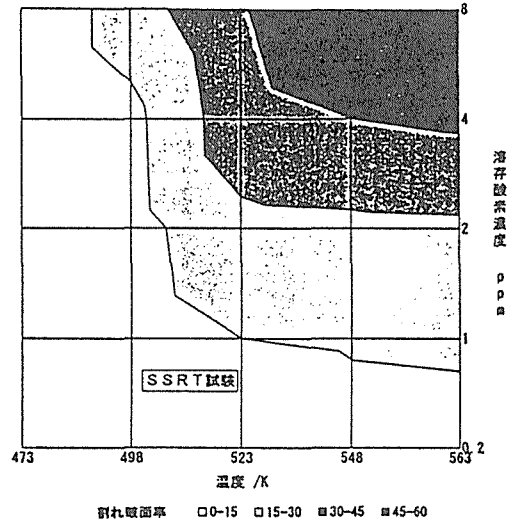


図34 SSRT試験によるSCC破面率に及ぼす溶存酸素濃度と温度の影響

これらのデータを効率よく相互に利用することはデータ獲得の時間的・経済的観点からみても極めて重要である。図27に、異なる試験法によって得られたデータの比較の例を示したが、このような方法による定量的な両データの比較についてはさらに検討を要するが、対象となる影響因子の定性的な依存性を相補的に比較検討するという点では有用な方法であろう。

データベース利用のもう一つの重要な利点としては、任意の因子間の相関性を対象にした手法であり、実験室レベルでは實際上データの取得が困難である影響因子間の任意の組み合わせによる相関性の比較・検討が可能となる点である。例えば、図28、図30、図32等のデータは、限られた仕様の限られた台数の試験機を用いた特定の実験室だけでは到底全てのデータを採取することは極めて困難であるが、このような場合でもデータベースを駆使することにより、任意の因子の組み合わせによる評価、いわゆるテストレスエバリュエーションが可能となる。このようなデータが得られてはじめて損傷値の発生限界線図の検討が可能となる。図28、図30および図31の図中に示された曲線は本データベース範囲内で、これら各曲線の上部側ではSCC損傷の発生がある確率の範囲内で発生しない限界曲線を与えるものであると考えられる。

ある環境下で部材の損傷の程度を予測する場合もデータベースを用いて行うことができる。図32は、ばらつき幅は大きいものの、粒界破面率と試験片の伸びが比較的良好な相関を有していることから、伸びを測定することによりある確率の範囲内で粒界破面率を予測することが可能である。

SUS304鋼のような活性溶解型の応力腐食割れでは、酸化皮膜が破壊されて、活性な金属面が溶解することによって進展するものと考えられる。SSRTにおいては皮膜の破

壊は機械的に加えられる動的なひずみによって行われるので、皮膜の破壊に対する温度の影響は少ないものと考えられる。これに対してU字曲げ試験では、応力腐食割れのきっかけとなる皮膜の破壊は、孔食等を起点として起こると考えられる。従ってU字曲げ試験においては皮膜の性状が割れ感受性に影響していると考えられる。

Asakura ら²²⁾は、304鋼の皮膜の性状の温度依存性について検討し、260℃以上でCr-richな内層皮膜の成長が著しくなり、耐食性が増加するとしている。またYang ら²³⁾は塩化物イオン100ppmを含む溶液中でU字曲げ試験においては、皮膜が厚い方が割れ抵抗性が増し、200～300℃では低温ほど割れ感受性が高いのに対し、SSRTにおいては皮膜厚さが200nm以上では割れ抵抗性に影響が少ないことを報告している。これらの結果は、今回の整理によって明らかとなった知見と一致するもので、U字曲げ試験において250℃以上で割れ感受性が低下するのは厚い割れ抵抗性の高い皮膜が生成するためと考えられる。

4. 2. 5 小 括

本研究で用いたようなデータベースを構築し、それを用いて種々の解析等を行う場合に注意しておかなければならない点がいくつかある。第一に、データベースの基になったデータの採取方法や経緯を十分に把握しておくことである。特に、ある特定の試験条件下で得られた共通試験結果のような場合には情報の内容がかなり離散的であり、必ずしも現象を網羅的に捉えている訳ではないからである。このためこれらのデータを評価する場合、現象の有無とデータの有無を混同しないように留意しなければならない。もう一つの重要な1点はデータのばらつきについてである。データベースには元来種々の履歴を持つデータ集まりであるため、検索されたからといって無条件に採用してはその後の解析精度を向上させることはできない。質の良いデータと多元系因子による感度解析等を行うことによりできる限りばらつき幅の低減化を行う必要がある。本データベースについても以上のような観点からまだ不十分で、本研究だけで損傷領域線図の作成や損傷値の予測等が完全に行えるわけではなく、さらにデータの蓄積や検討が必要である。

4. 3 研究成果情報データベースの構築

4. 3. 1 はじめに

当研究室では長年にわたり軽水炉環境での構造材料の環境劣化に関する研究を行ってきた。これらの研究において蓄積されたきたデータについては数値データのみならず、論文や各種報告書の形でまとめられている図表等の成果情報を効率的に相互利用する目的で研究成果情報データベースを構築した。

4. 3. 2 方 法

データベースは報告等の本文と図表に分けて作成した。図35にその概略を示した。本文に相当する部分については、任意の単語で検索可能な文字型データベースとした。基本

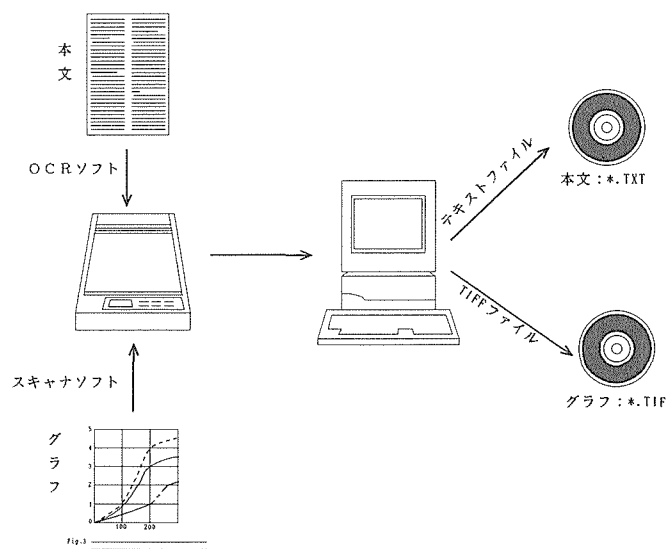


図35 研究成果情報データベース作成手順

となるデータは、昭和55年度より平成7年度までの、原子力成果報告書の本文を用いた。これを、OCRソフトウェア、Mac Reader Pro.で読みとり、テキストファイルとして保存した。一方、図についてはイメージスキャナで読みとり、TIFFタイプのイメージデータとして集積した。対象としたデータは、軽水炉用構造材料局部腐食に関する論文及び前述の原子力成果報告集に掲載されているものとした。ただし、用いた装置や合金組成等、試験方法に関するものは省いた。また、写真については、今後未発表の写真も含めて別のデータベースを構築したいと考えて対象としなかった。

データはMachintosh, DOS/Vのいずれの機種でも使用できるように、ISO9660フォーマットのCD-ROMに記録した。テキストファイルは、エディター又はワードプロセッサにより任意の語句で検索できるので、キーワード等は設定しなかった。図形データはデータ管理ソフトウェアを用いて、キーワード検索が出来るようにした。イメージ管理ソフトウェアとしては市販のVisual Shotを用い、キーワードは損傷形態、グラフの横軸、縦軸、パラメータ等とした。

4. 3. 3 結果および考察

このデータベースを利用すると、従来、損傷形態、材料等個々に得られていたデータを統合して新たな知見を得ることができる。例えば、図形データについて、溶存酸素濃度の関係のあるものを検索すると、関連のあるグラフが図36のような形で得られる。これらの図のうち損傷の感受性に関するものを集めると、図37に示したように低合金鋼の腐食疲労き裂伝ば速度及び腐食疲労寿命、低ひずみ速度試験に依る炭素鋼のSCC感受性が、いずれもDO濃度約0.2ppm以上で著しく増大することがわかる。また、本文か

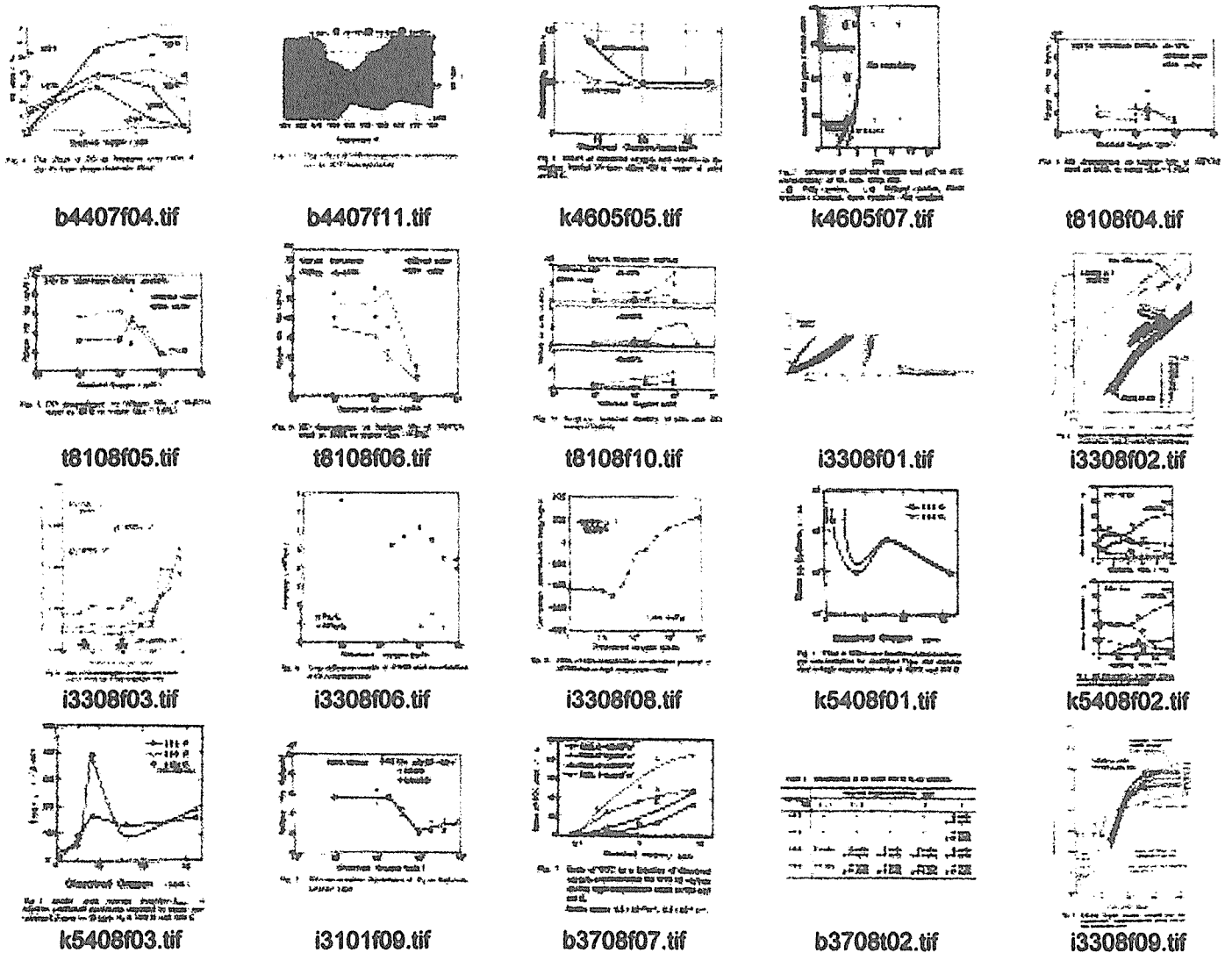


図36 溶存酸素濃度関連図表のサムネイル表示の例

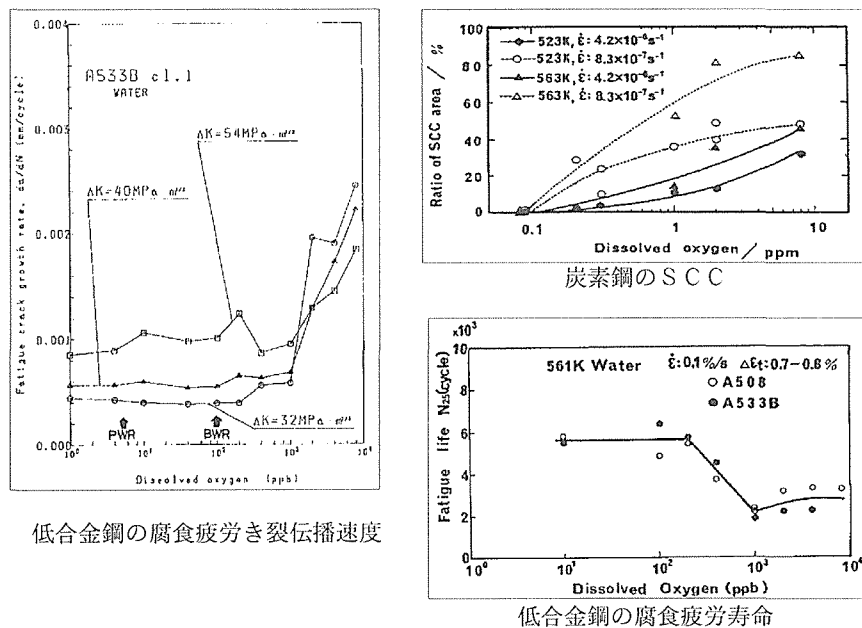


図37 局部損傷感受性に及ぼす溶存酸素濃度の影響

ら、切欠きのない試験片を用いている低合金鋼の腐食疲労も、炭素鋼の SCC 試験も、いずれも孔食を起点として割れが発生していることが示された。一方、低合金鋼の腐食電位は図38のように DO 濃度0.2ppm 以上で急激に貴になっている。炭素鋼に関する腐食電位のデータはないが、両者の組成や分極曲線の形状から、あまり違いはないと推定される。従って、いずれの合金も孔食発生時の臨界電位が-400 mV(vs. Ag/AgCl) より少し高い電位にあると考えると、腐食電位がこれより低い DO 濃度0.2ppm 以下は孔食が発生しないと推定される。図36には低合金鋼の腐食疲労試験において、孔食発生数は DO 濃度0.2ppm 以上で増加することを示すデータもあり、0.2ppm 以下で孔食が起こりにくいことが、孔食を起点とする疲労き裂や SCC が発生を抑制していると考えられる。

一方、図37は低合金鋼の疲労き裂伝播速度も、DO 濃度0.2ppm 以上で加速されていて、溶存酸素はき裂の発生だけでなく、伝播に対しても同様の影響を持つことを示している。き裂の伝播は、酸化被膜の破壊と下地金属の溶解に依存すると考えられる。酸化被膜の組成は図39のように低合金鋼も、炭素鋼も DO 約0.2ppm を境界に Fe_3O_4 単層から、 Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の2層構造となることが示された。下地金属の溶解に関係する分極曲線の形状も両合金ではほぼ一致していた。従って、炭素鋼の SCC の伝播速度もまた、溶存酸素の影響を受け、疲労き裂伝播速度と同様に0.2ppm 以上で加速されていると推定される。

4. 4 小 括

軽水炉用構造材料の環境劣化に関して、劣化機構の解明、モデル化並びに損傷挙動の予測等の一連の流れの中で、冷却材環境を模擬した高温高压水中で広範囲な条件下での実験を、単一の研究機関で行うことは、限られた実験設備・人員・予算の中では極めて困難である。このような

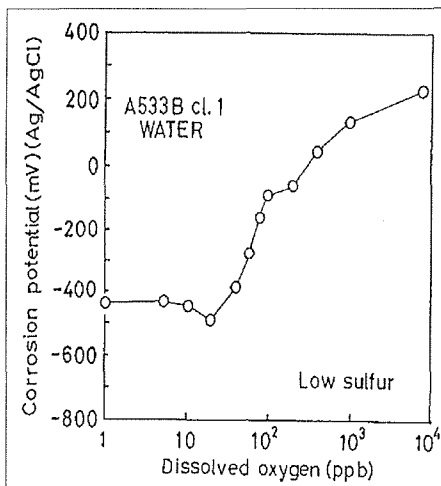
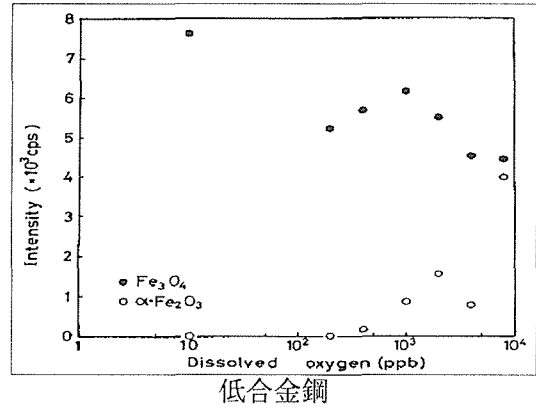


図38 腐食電位に及ぼす溶存酸素濃度の影響



Temperature (K)	Dissolved Oxygen Concentration (ppm)				
	0.1	0.2	1	2	8
423	-	-	-	-	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
473	-	-	-	-	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
523	Fe_3O_4	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
563	Fe_3O_4	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

炭素鋼

図39 皮膜組成に及ぼす溶存酸素濃度の影響

観点から、類似の試験研究を行っている他の多くの研究機関からのデータも含めて、データの収集とデータベース化を図るとともに、それらのデータの組合わせや解析等から得られる知識化されたデータの集まりである知識ベースの構築が極めて重要となってくる。このようなデータベースは構造物の設計や材料選択に有効であるばかりでなく、構造部材の損傷劣化の予測、ひいては構造物の余寿命予測を行う上で不可欠なものである。このため今後とも、長期間に亘るデータベースの継続的な蓄積と知識化への積み重ねが必要である。

参 考 文 献

- 1) 庄子哲雄, 日本機械学会誌, 89(1986), 165
- 2) Y.KATADA and N.NAGATA, Corrosion Science, 25(1985), 693.
- 3) W.A. Van Der Sluys and R.H. Emanuelson, Proc. of the 2nd IAEA Specialists' Meeting on Sub-critical Crack Growth, 1(1985), 199.
- 4) W.H. Bamford: ASME Trans, Journal of Pressure Vessel Technology, 102(1980), 433.
- 5) 片田康行, 永田徳雄, 佐藤俊司, 材料, 41(1992), 1648.
- 6) Y.Katada, N.Nagata and S.Sato, ISIJ International, 33(1993), 877.
- 7) 松島志延, 片田康行, 佐藤俊司, 永田徳雄, 材料と環境, 42, (1993), 636.

- 8) 水流徹, 春山志郎, 阿南正治, 防食技術, 27, (1978), 449.
- 9) 水流徹, 腐食防食協会第71回シンポジウム報告会, 交流インピーダンス測定の実用, (1987), 1.
- 10) 杉本克久, 細谷敬三, 防食技術, 34(1985), 63.
- 11) ASTM Standard E647-78T(1978)
- 12) 伊藤伍郎, 改訂腐食科学と防食技術, コロナ社, (1979), 96.
- 13) J.D. Atkinson and J.E. Forrest, Corrosion Science, 2(1985), 153.
- 14) 金属材料技術研究所年報, 昭和61年度, p61
- 15) Theus, Nuclear Technology, 28(1976), 388.
- 16) N. Passall, G.P. Airey, and B.P. Lingelfelter, Corrosion, 35(1979), 100.
- 17) 柴田俊夫, 竹山太郎, 日本金属学会誌, 38(1974), 124.
- 18) R.M. Latanision and R.W. Staehle, "Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking", NACE, 1969, 214.
- 19) H. Tsuji et al., Development of Comprehensive Material Performance Database for Nuclear Applications, J. of Nuclear Science and Technology, Vol. 30, No. 12 (1993), pp. 1234-1242.
- 20) 例えば, 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) 成果報告書, 日本法圧力技術協会 DBA-86臨時専門研究委員会編, (1988).
- 21) 「ステンレス鋼の高温水中応力腐食割れの試験法に関する研究共同研究報告書」, 腐食防食協会第1 専門委員会ステンレス鋼の高温水中の応力腐食割れ分科会, 防食技術, 27, (1978) pp. 671-681.
- 22) Y. Asakura, H. Karasawa, M. Sakagami, and S. Uchida: Corrosion, 45(1989), 119.
- 23) W. Yang, M. Zhang, G. Zhao, and J. Congleton: Corrosion, 47(1991), 226.
- 7) 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温度依存性, 片田康行, 佐藤俊司, 日本鉄鋼協会第132回講演大会, 1996年10月.

(誌 上)

研究発表

(口 頭)

- 1) Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water, S. Matsushima, Y. Katada, S. Sato and N. Nagata, The 7th APCCC, 1991. 8.
- 2) 圧力容器用鋼の高温水中疲労き裂伝ば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.
- 3) 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.
- 4) ステンレス系形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性, 松島志延, 石原只雄, 大橋重雄, 第40回腐食防食討論会, 1993. 11.
- 5) データベースによる SCC 損傷領域線図の検討, 片田康行, 石原只雄, 松島志延, 腐食防食協会第41回腐食防食討論会, 1994年10月
- 6) 高温水中すき間腐食形態の原子間力顕微鏡による観察, 片田康行, 松島志延, 日本材料学会第45期通常総会・学術講演会, 1996年5月.
- 7) 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温度依存性, 片田康行, 佐藤俊司, 日本鉄鋼協会第132回講演大会, 1996年10月.
- 1) Low Cycle Fatigue Behavior of Pressure Vessel Steels in High Temperature Pressurized Water, N. Nagata, S. Sato and Y. Katada, ISIJ International, 31(1991), 106.
- 2) Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water, S. Matsushima, Y. Katada, S. Sato and N. Nagata, Corrosion Control-7th APCCC, 1(1991), 112.
- 3) 低合金鋼溶接材の高温水中疲労き裂伝ば挙動, 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行, 材料と環境, 40 (1991), 323.
- 4) Fatigue Crack Growth Behavior in Low Alloy Steel Welded Joints in High Temperature Pressurized Water, S. Sato, N. Nagata and Y. Katada, Corrosion Engineering, 40(1991), 391.
- 5) Optical Observations of Fatigue Crack Growth Behaviour of a Low Alloy Pressure Vessel Steel in High-Temperature Pressurized Water, Y. Katada, N. Nagata and S. Sato, International Journal of Pressure Vessel and Piping, 48(1991), 37.
- 6) 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.
- 7) 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).
- 8) 圧力容器用低合金鋼の高温高圧水中疲労き裂伝ば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), pp. 1648-1654.
- 9) Effect of Dissolved Oxygen Concentration on Fatigue Crack Growth Behavior of A533B Steel in High Temperature Water, Y. Katada, N. Nagata and S. Sato, ISIJ International, 33(1993), pp. 877-883.
- 10) 高温水中における低合金鋼の 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), pp. 636-640.
- 11) 鉄基形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性, 松島志延, 大橋重雄, 石原只雄, 材料と環境, 44 (1995), pp. 386-390.
- 12) 圧力容器用低合金鋼 SQV2A の高温高圧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, 鉄と鋼, 81 (1995), pp. 827-832.
- 13) 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, 竹内朋之, 他23名, 金属材料技術研究所研究報告集17 (1995), pp. 403-426.
- 14) 圧力容器用低合金鋼の高温水中すき間腐食に関する研究, 石原只雄, 他7名, 金属材料技術研究所研究報告集18 (1997).
- 15) データベースによる SCC 損傷領域線図の検討, 片田康行, 石原只雄, 松島志延, 材料と環境(投稿準備中).

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

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

平成 6 年度～平成 7 年度

概 要

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・開発を行ってきた。以下の 3 項目について実施し、材質評価、欠陥検出、超音波特性感知などについて、以下の成果を得た。

1) 線形システム理論の適用から超音波探傷法を「超音波伝搬システム」と考え、その周波数応答による材料・欠陥評価を開発・発展させ、超音波探傷における超音波波形形成プロセスを解析し、意味付けを行った。さらに、材料組織評価として金属基複合材料の評価に適用し、その有用性を示した。

2) 超音波伝播特性を炭化珪素ウイスカ強化アルミ合金基複合材料および炭化珪素連続繊維強化チタン合金基複合材料について、詳細に調べた結果、縦波の場合両材料とも繊維長手方向と平行に超音波が伝播する場合、速度はもっとも速く、逆に直角方向ではもっとも遅かった。しかし強化繊維とマトリックスにより速度は異なっていた。横波の場合は繊維の長手方向となす角度が45度の場合速度は最も早かった。これらの結果を基に、複合材料を六方晶と仮定して、材料常数を求め、それから材料の剛性率を求めたところ、機械的試験から求まる値と非常に近いことがわかった。またボアソン比などについても求めたところ、繊維の長手方向と平行な方向とそれに直角な方向では大きな差があることが明らかとなった。これらの結果から、機械的試験では用意に求められない、複合材料の特性の異方性が定量的に求まることがわかった。

3) 弾性異方性を有する材料や、異なる材質の材料の組み合わせよりなる複合材料などでの超音波伝播の再現や可視化が可能な弾性波伝播の計算機シミュレーション法を開発した。そのシミュレーション法の実際の超音波伝播現象解析への応用として、(1)ボイド等の微小欠陥を有する材料中での超音波音速の変化、(2)レーザ超音波における、パルスレーザ走査による指向性超音波の発生、(3)レーザ超音波による非接触超音波画像化技術における表層欠陥画像化の、3つの場合について、計算機シミュレーションによる計算を行ない、通常の実験や理論解析では容易ではない各超音波現象の再現や解析を行ない、本シミュレーション法の有効性を明らかにするとともに、各超音波の現象や実験における重要な知見を得ることができた。

以上の結果から金属基複合材料やプラスチック基複合材料に関しては、本研究において開発された超音波計測・解析技術により定量的な評価が可能になったと考えられる。

1 超音波周波数応答解析による材料・欠陥の非破壊評価

1. 1 緒言

波形変化情報を積極的に取り入れた広帯域超音波探傷試験法を確立するため、新たな概念として超音波探傷試験の音響部分そのものに線形システム理論を適用して「超音波伝搬システム」と考え、そのシステムの周波数応答を求めたり、利用したりする周波数応答解析法を提案し、今までに、結晶粒の大きさによる超音波減衰の周波数応答、表面粗さによる超音波の伝達損失の周波数応答をを求める問題、位相スペクトルによる音速測定法の提案などを検討し、その妥当性・有効性を示してきた^{1),2),3)}。

ここでは、さらに超音波振動子の前方の任意の位置の音場の周波数応答解析および傾斜した円形平面欠陥からのエ

コーの周波数応答解析を行い、超音波探傷のプロセスの理論的意味付けを行うとともに、複合材料の評価に周波数応答解析法が可能かどうかを検討する。

1. 2 周波数応答解析

周波数応答解析とは、ある線形システムにおいてその周波数応答を求めるか、あるいはそれを用いて入出力関数を評価する解析法と、ここでは定義する。

図 1 には周波数応答解析の超音波探傷への適用のための 1 つのシステムの提案として「超音波伝搬システム」を示す。このシステムの特性を表す周波数応答を $H(\omega)$ とし、入力関数を $F(\omega)$ とすれば出力関数 $G(\omega)$ は次式で与えられる⁴⁾。

$$G(\omega) = H(\omega) F(\omega) \quad (1)$$

すなわち、ある超音波信号が材料に入力したときエコーと

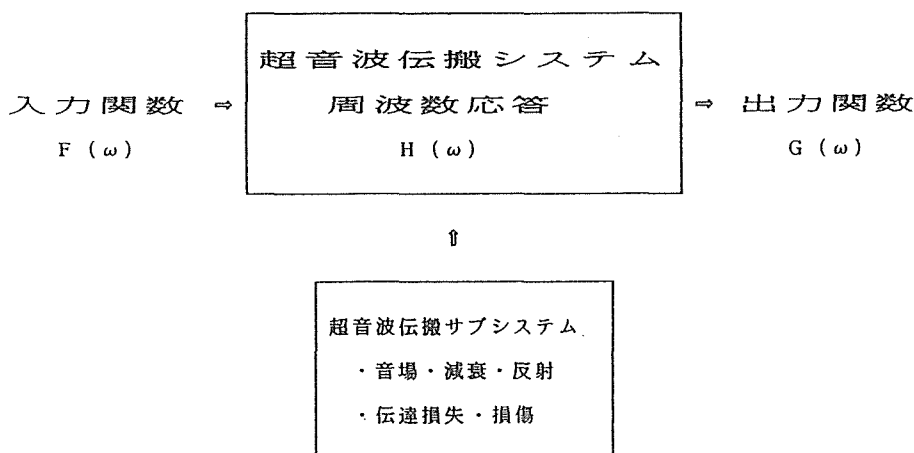


図1 超音波伝搬システムの提案

して観察される出力は超音波伝搬特性としての周波数応答によって決定されることを意味する。周波数応答は通常1つではない。サブシステムとして図中に示すように超音波の伝搬に影響を及ぼす因子としての多くのサブシステムが複合化して関わりをもっている。これらは式では次のように表現できる。

$$H(\omega) = H_1(\omega) H_2(\omega) \cdots H_n(\omega) \quad (2)$$

ここでは個々のサブシステムの周波数応答を如何に求めるか、既知の各周波数応答の複合化で出力関数はどう変わるか、を入力波形を仮定しつつ、周波数応答解析による波形解析シミュレーションを行って超音波探傷のプロセスの意味付けを行う。

1. 2. 1 理論解の適用

周波数応答が既知で、入力関数を仮定して出力関数を求め、最後にフーリエ逆変換により時間波形を求める場合をまず考えよう。

円形平面振動子の音軸上の音圧は理論解⁵⁾があり、その周波数応答は次式で与えられる。

$$H_{01}(\omega, a, z) = 2P_0 \sin \left[\frac{\omega a}{2C} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{z}{a} \right)^2} - \frac{z}{a} \right) \right] \quad (3)$$

ここで、 C は音速、 a は振動子の半径、 z は距離、 P_0 は振動子全面の音圧である。

ここでは減衰を伴う音場において、音場の周波数応答と後で述べる結晶粒による減衰の周波数応答との積、すなわち複合化された周波数応答に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計算してみよう。

計算には以下の式で表せるパルスの時間波形を使用した。

$$f(t) = \sin(\omega(t-\tau)) \sin\left(\frac{\omega(t-\tau)}{2n}\right), \tau < t < \tau + nT \quad (4)$$

$$f(t) = 0, \tau > t, t > \tau + nT \quad (5)$$

ここで、 t は時間、 τ は立上り時間、 T は周期、 n は波数、 $\omega = 2\pi f$ で、 f は周波数である。

図2は(4),(5)式から周波数 $f=5\text{MHz}$ とし、波数の n を変化させた場合のパルス波形の数例を示す。

図3は円形平面振動子の鋼中縦波の音軸上の距離100mmにおける音圧の理論解をそのまま使用した(3)式の周波数応答と結晶粒(直径0.01mmを仮定)による減衰の周波数応答と初期パルスとして(4),(5)式における $n=1.5$ の正弦パルスを仮定し、そのフーリエ変換した入力関数とその位相($-\pi$ から π までをノコギリ歯状に表示)、これらを図(a)にまとめて示す。横軸に周波数を、縦軸は関数の大きさをいずれも基準化して表示し、各関数が周波数に対して如何なる変化を示すかが分かるように表現している。図(b)には、これらの周波数応答の積と入力関数の積で表される出力関数と位相を、図(c)には出力関数をフーリエ逆変換した時間波形を示している。

これらを見ると、入力波形の周波数スペクトルである入力関数に対して音場の周波数応答は右上がりのフィルターとして振る舞うのに対し、減衰の周波数応答はロウパスフィルターとして振る舞っている。結果として図(b)に示すように出力関数の周波数スペクトルは高い側にずれ、フーリ

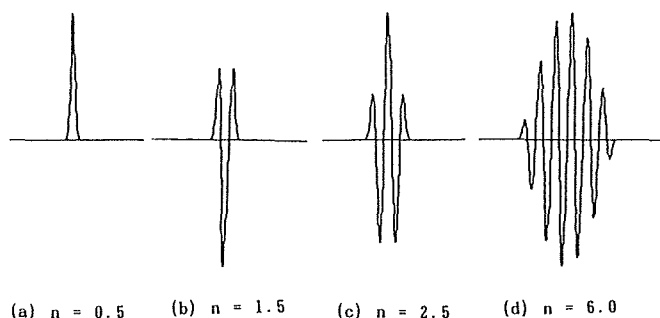
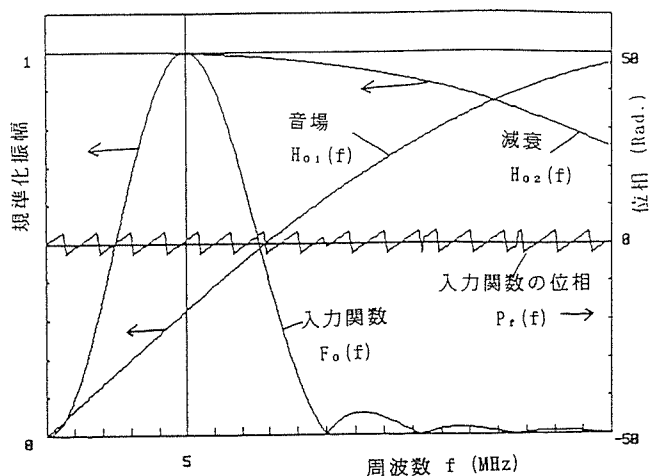
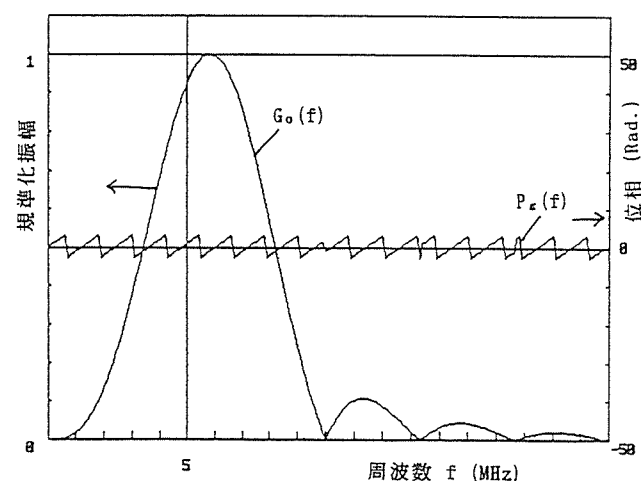


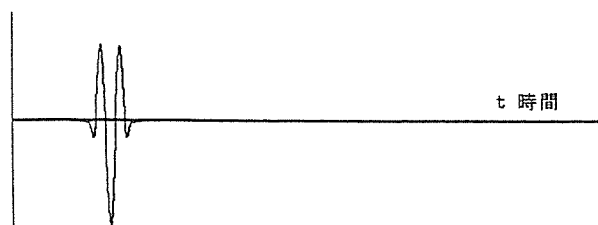
図2 入力パルス時間波形



(a)音場と減衰の各周波数応答のパターンと入力関数のパターン



(b)出力関数とその位相



(c)出力波形 (g(t))

図3 円形平面振動子の鋼中縦波の音軸上の音圧の理論解による周波数応答解析(入力パルス波形: $n=1.5$, 距離: 100 mm, 減衰: 結晶粒径: 0.01mm, 振動子径: 10mm)

エ逆変換した出力時間波形は図(c)に示すように入力波形に対して異なってくる。これはこのシステムの応答の結果である。

周波数応答解析法はこのような解析プロセスによって超音波波形が形成されることをシミュレーションでき、超音波探傷波形の理解の手助けとなる。

1. 2. 2 数値計算による音場の周波数応答の導出

音軸のみでなく音軸以外の音場計算の周波数応答は数値計算によって求めることができる。

今, 図4に示すように $x-y-z$ 座標の原点に円形振動子を置き, 円形振動子面を半径方向に n_d 分割, 円周方向に n_a 分割し, 得られた個々の微小振動子と任意の位置 $Q(x, y, z)$ の音圧の周波数応答から微小振動子群全体の周波数応答を重ね合わせ法により(6)式のように得る。

$$H_{01,Q}(\omega) = K \sum_{m=1}^{n_d} \sum_{n=1}^{n_a} H_{m,n}(\omega) \quad (6)$$

ここで, $H_{m,n}(\omega)$ は振動子面上の点 (m, n) と前方の任意の位置 $Q(x, y, z)$ との間の微小振動子の音場に関する周波数応答で, 次式で与えられる。

$$H_{m,n}(\omega) = \frac{\omega a(m, n)}{CR_Q(m, n)} e^{j\omega R_Q(m, n)/C} \quad (7)$$

また, j は虚数単位, $a(m, n)$ は振動子面上の微小振動子の面積, $R_Q(m, n)$ は微小振動子と Q 点までの距離, C は音速, K は定数である。

ここでは円形平面振動子の減衰を伴う銅の音場において, 音軸以外の点についても任意のパルスを入力した場合の出力パルスの大きさと変化についてシミュレーションする。なお, 計算方法の妥当性については図3の条件で全く同じ結果を得ており確認されている。

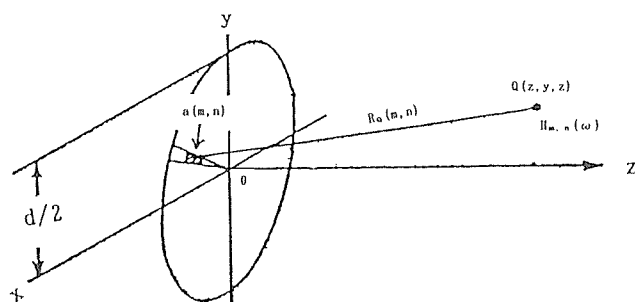
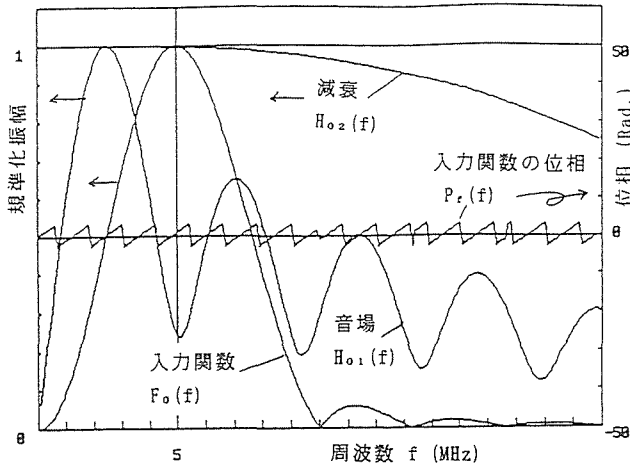


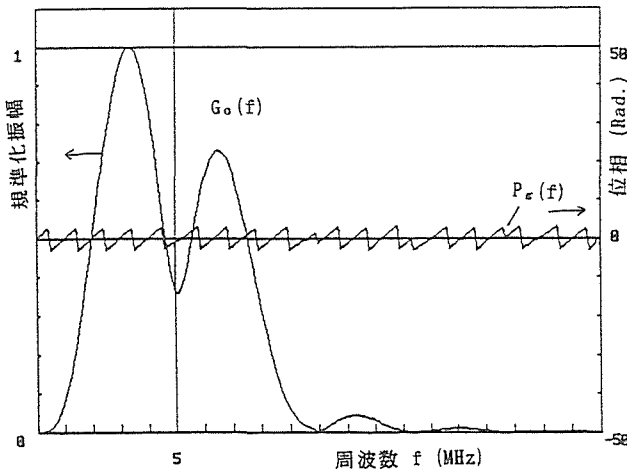
図4 数値計算による任意の点の音場の周波数応答の導出

図5は遠距離音場(100mm)における音軸から少し離れた位置における音場の周波数応答の計算結果である。音軸上の音場の周波数応答(図3)と違い, この場合の周波数応答には波打ちが現れ, 結果として出力関数にも波打ちが見られ, フーリエ逆変換した時間波形にも2つのパルス波形が現れている。

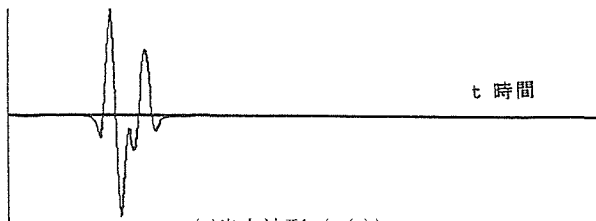
図6は音軸上の音圧の距離特性に及ぼす入力パルス波形の波の数の影響を計算した結果で, 図中(a)は連続波, (b)は $n=6$ のパルス, (c)は $n=2.5$ のパルス, (d)は $n=1.5$ のパルスを入力波形とした場合である。これらのパルス時間波形をフーリエ変換して周波数に関する入力関数を求めて各点における周波数応答解析を行い, 最終的にフーリエ逆変換で時間波形にした波形のピーク値を求めた。個々の音軸上



(a) 音場と減衰の各周波数応答のパターンと入力関数のパターン



(b) 出力関数とその位相



(c) 出力波形 (g(t))

図5 円形平面振動子の鋼中縦波の音軸外の音圧の数値解による周波数応答解析 (入力パルス波形: $n=1.5$, 位置: X, Y, Z=10, 10, 100mm, 減衰: 結晶粒径; 0.01mm, 振動子径: 10mm)

の周波数応答は同じであっても入力関数が異なれば影響し合う周波数範囲が異なり, 結果として出力関数が異なり, 異なった距離特性を示す結果となることが分かる。

1. 2. 3 周波数応答解析による欠陥評価

図7に示すような円板状欠陥に超音波が斜め入射するときの反射指向性および送受信によるエコー高さの問題を考える。この場合の理論式は報告されており⁹⁾, 周波数応答と

しては次式で表現できる。

$$H_0(\omega, \alpha, R, a_1, a_2) = \left(\frac{\omega, a_1, a_2 \pi}{CR} \right)^2 K \cos \alpha D_R(\omega, \alpha, a_2) \quad (8)$$

ここで,

$$D_R(\omega, \alpha, a_2) = \frac{2J_1[2\omega a_2 \sin \alpha / C]}{2\omega a_2 \sin \alpha / C}$$

であり, R, a_1, a_2 はそれぞれ距離, 探触子の振動子の半径, 反射源の半径である。また, α は円形平面反射源の傾き角度であり, J_1 は第1種1次のベッセル関数である。

図8は周波数5MHz, 波数 $n=0.5$ のパルス(図2参照)が図7に示す円板状欠陥に0度と45度で入射した場合のエコー波形についての周波数応答解析によるエコー波形である。ここでも減衰の周波数応答は結晶粒径0.01mmのステンレス鋼を仮定している。入射波形に対してエコー波形はいずれも異なっていることと, 入射角0度に対して45度では送受信探触子に近い端(B点)と遠い端(A点)からの超音波散乱による2つの端部エコーが現れて, それらは2つに割れて左右に広がるような挙動を示す。

従来から反射源の両端から発生する端部エコーは互いに反転することがスリット状欠陥では認められていた。円板状欠陥では周波数応答解析結果からそれが否定されたことになる。なお, このことは実験的にも立証されている。

1. 2. 4 周波数応答解析による複合材料の評価

提案の周波数応答解析を金属基複合材料(A1基SiCウイスキー材)の非破壊評価に適用してみよう。

1. 2. 4. 1 実験による複合材の周波数応答の決定法

図1の“超音波伝搬システム”において, その中に多くあるサブシステムの1つ, 組織変化に限定して考える。システムの関数関係は既に述べたが再度示すと一般に次式で表すことができる。

$$G(\omega) = H(\omega) F(\omega) \quad (1)$$

ここで, $G(\omega)$ は出力関数, $F(\omega)$ は入力関数, $H(\omega)$ は周波数応答であり, ω は角周波数である。

もしこのシステムにおいて入力波形がそのまま出力波形となる場合, すなわち, 何ら組織変化が無かった場合を基準とすると次式が成立し,

$$G(\omega) = F(\omega) \quad (9)$$

であるから, この場合の周波数応答は次式となる。

$$H(\omega) = 1 \quad (10)$$

組織変化があった場合, このシステムの出力は, 同じ入力に対しては

$$G_1(\omega) = H_1(\omega) F(\omega) = H_1(\omega) G(\omega) \quad (11)$$

であるから, 結局, 未知のシステムの周波数応答は未知のシステムの出力関数と基準のシステムの出力関数から次式のように得ることができる。

$$H_1(\omega) = G_1(\omega) / G(\omega) \quad (12)$$

このようにして変化が起こる前のシステムを基準にして変

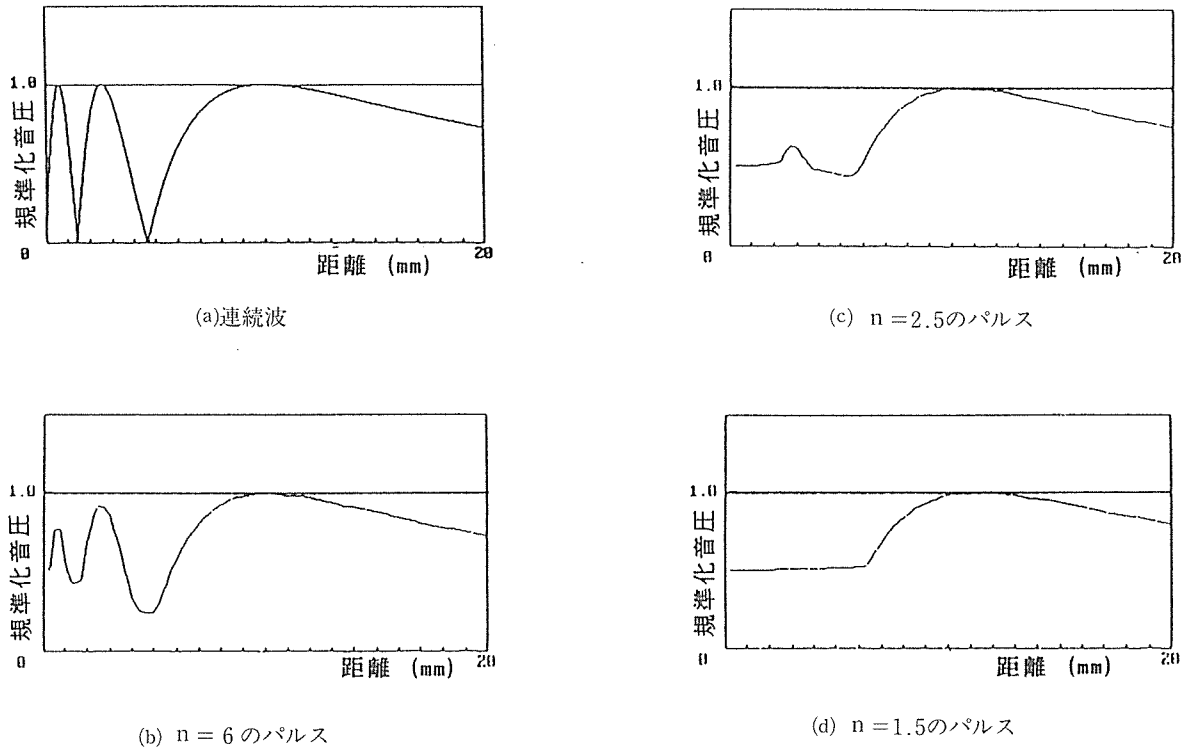


図6 円形振動子(直径7mm)の鋼中縦波の音軸上の音圧の距離特性に及ぼすパルスの波数の影響

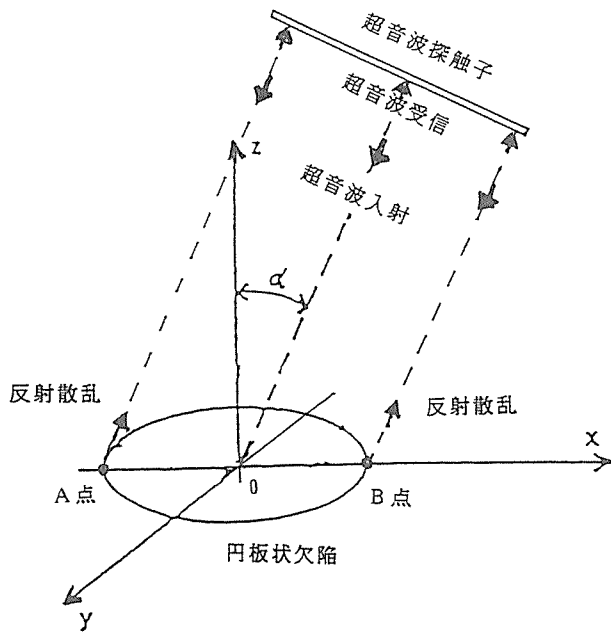
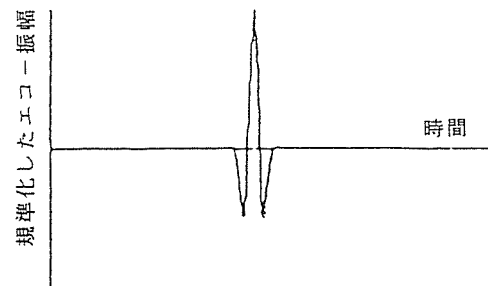
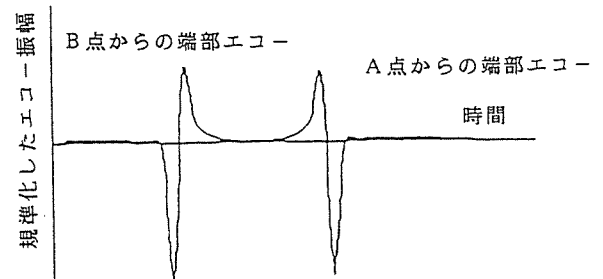


図7 円板状欠陥に超音波が斜めに入射する場合のエコーの計算モデル



(a)円板状欠陥に垂直に超音波が入射した場合のエコー波形



(b)円板状欠陥に入射角45度で超音波が入射した場合のエコー波形

図8 円板状欠陥に $n=0.5$ パルスが入射した場合の受信エコー波形

化が起こった後のシステムの周波数応答を実験によって求めることができる。

またシステムのエネルギー損失 E_l は次式で与えられるから、

$$E_l = \frac{E_f}{E_g} \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} (H_{01}(\omega))^2 d\omega} \quad (13)$$

ここで $H_{01}(\omega)$ は未知のシステムの周波数応答の大きさである。

従って基準のシステムに対する未知のシステムの相対的エネルギー損失 E_{Loss} は L を伝ば距離とすれば次式で与えられる。

$$E_{Loss} = \frac{10}{L} \log_{10} \left(\frac{E}{E_l} \right) \quad (14)$$

1. 2. 4. 2 実験方法

使用した試料はアルミ基 SiC ウィスカ複合材料で、直径1ミクロンのウィスカのアルミニウム (A2024) に対する体積率10%と20%の2種類および直径0.5ミクロンのウィスカの体積率10%と20%の2種類とアルミニウム材 (体積率0%), 全部で5種類である。これらの試料は加工比10の押出しで造った直径15mmの丸棒からA, B, 二種類の形状の試料を制作した。A試料は丸棒の中心部から押出し方向を縦方向に15mm, 直径方向に横10mm, 厚さ3mmの板状試料とした。B試料は直径10mmの丸棒の軸に直角に厚み3mmの円盤状試料を切り出した。厚み3mmを挟む両面は鏡面仕上げした。試料は総計10種類である。

図9は試料の表面の金属組織写真のI例を示す。押出し方向ではウィスカが流れた組織となっており、また直角方向の切断面ではウィスカが切断されているが、いずれも不均一な分布となっているのが認められる。

使用した超音波実験装置はパルサー (Ritec SP-801), レシーバー (Ritec BR-640), 水槽を用いたX-Y-Z走査装置 (Sonix MSIS-003) と、これを制御し、超音波信号を処理するコンピューターから構成され、これを図10に示

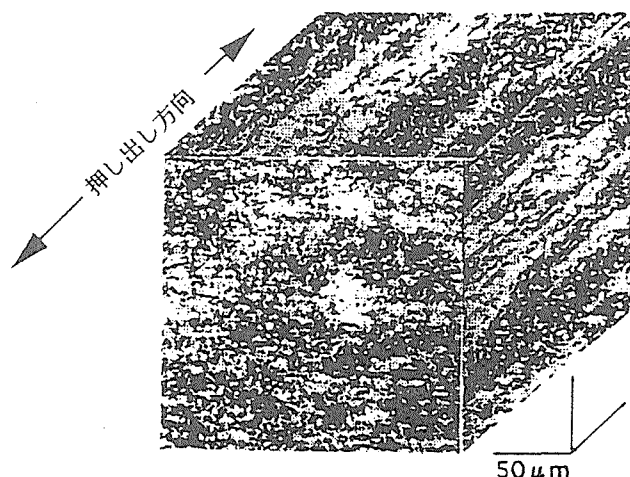


図9 複合材の金属組織

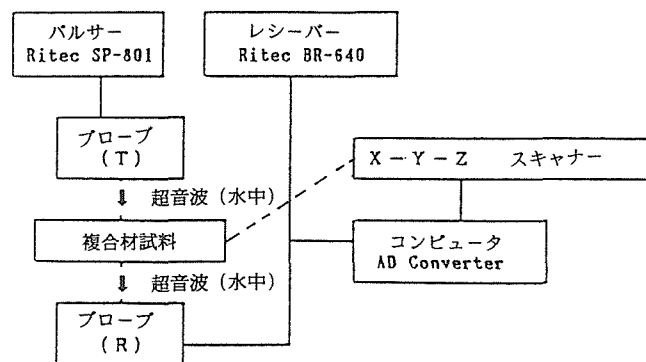


図10 実験装置構成

す。探触子は2個の公称周波数25メガヘルツの水浸用点集束探触子 (Sonix 製) を使用した。

いずれの試料についても厚さ3mmの断面方向に超音波を透過法でZ方向に透過させ、X-Y走査しながら超音波透過信号をAD変換してコンピューターに記録し、後に信号・解析処理して画像表示した。

1. 2. 4. 3 実験結果と考察

図11はA試料の相対的エネルギー損失のX-Y走査画像である。試料の2.5mm×2.5mmの範囲で0.05mmのピッチで超音波透過信号を取り込み、後に、相対的エネルギー損失の平面的変化を画像化した。図11(a)はアルミ材、(b)は直径1ミクロンのウィスカの体積率10%の場合であり、(c)はウィスカの体積率が20%の場合である。いずれもアルミ材の100×100ポイントの平均波形を基準値とし、他のポイントの波形についての相対的信号処理を行っている。

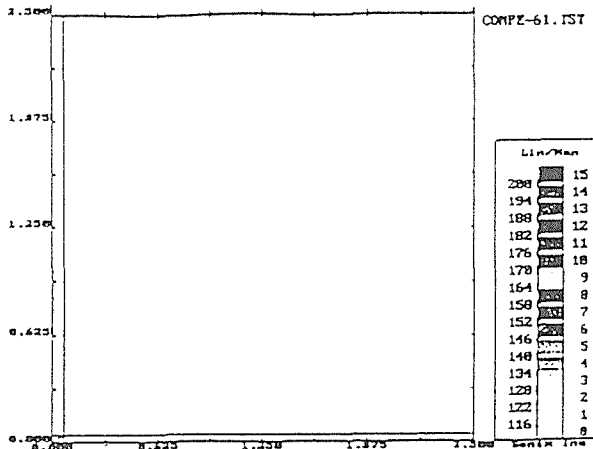
これらの画像から複合化が進むと画像にむらが多くなり相対的エネルギー損失も増大していくのが認められた。

これらの画像を構成している原波形をある範囲にわたって平均し、平均波形を代表波形としてその周波数応答解析を行ったのが図12, 図13, 図14である。

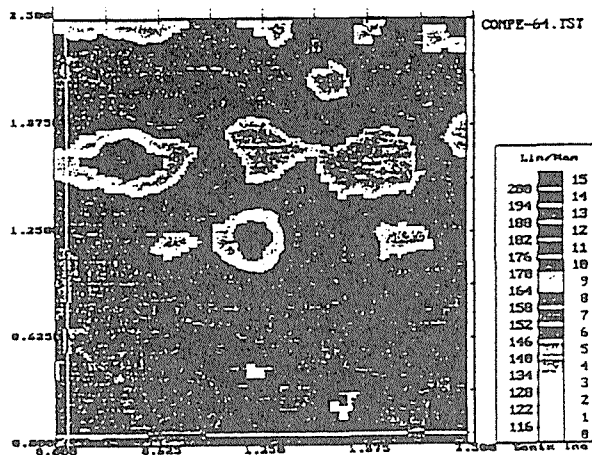
図12は図11の(a), (b), (c)に対応する100×100ポイントの平均波形である。なお図中の縦線は波形位置の変化のための参照線である。

図13はこれら波形の周波数スペクトルを示す。複合化が進むにしたがって周波数スペクトルは周波数の低い側にずれる傾向が認められる。また、直線は最小自乗法で近似した位相スペクトルである。その勾配が低くなっていくが、これは音速の増加を意味し、図11の時間波形が前方にずれることとも対応している。

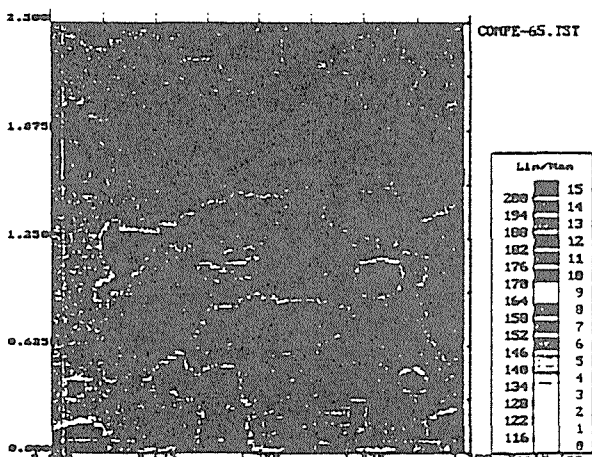
図14は図13の周波数スペクトルを用いた周波数応答解析結果を示す。(a)はアルミニウムの場合であり基準であるから周波数に対して周波数応答は1となる。(b), (c)のように複合化が進むと周波数に対して周波数応答は右下がりの応答を示す。なお図中の直線は最小自乗法による直線近似である。



(a) A 1 材



(b) 体積率10%



(c) 体積率20%

図11 複合材の周波数応答エネルギー損失 2 次元画像

図15はこれらの周波数応答から相対的エネルギー損失を求め、体積率に対してプロットしたもので、殆ど直線関係にあることが認められた。

図16は直径0.5mmのウイスカの同様の過程を踏んで得た周波数応答から相対的エネルギー損失を求め、体積率に対してプロットしたもので、ここでも殆ど直線関係にあることが認められた。

これらを見ると、直線の勾配はウイスカの径によって異なり、直径1ミクロンのウイスカの場合の方が直径0.5ミクロンのウイスカの場合より勾配が高いという結果を得た。

図17はB試料の場合である。A試料の場合より勾配は全体的に低く、ウイスカの場合と同じ超音波の伝搬の方向はエネルギー損失が少ないことが分かるが、ウイスカの直径が大きい方が勾配が大きいということ、体積率に対する相対的エネルギー損失との関係はいずれも殆ど直線関係で示される同様の結果となった。

これらから超音波周波数応答解析法によって複合材料の内部組織の評価およびその不均一状態の評価が可能であることが明らかとなった。

1. 3 小括

超音波探傷試験を周波数領域で考えると、音響部分を「超音波伝搬システム」の周波数応答で表現でき、それと入力関数の型で出力関数も種々変わり、結果として時間波形も種々変化することを周波数応答が既知の場合として超音波振動子の音場と欠陥エコーについて示した。周波数応答が未知の場合として、実験によってシステムの周波数応答を求める周波数応答解析を A 1 基 SiC ウィスカー複合材料の非破壊評価の可能性について検討した結果、提案している周波数応答解析法の複合材料の評価への適用の可能性が示され、相対的エネルギー損失の 2 次元画像では複合化が進むと相対的エネルギー損失の変化が増し、濃淡が増すことが認められ、複合状態によって異なった画像を示すことが認められ、走査領域における平均波形の超音波周波数応答のパターンは複合材料の内部組織によって異なった傾向を示すことが明らかとなった。また、体積率に対する相対的エネルギー損失の関係は殆ど直線関係で示され、その関係はウイスカの直径が大きい方が勾配が大きいという結果が得られた。この傾向は超音波の伝播方向がウイスカの流に平行および垂直いずれの場合にもいえるが、後者の方が勾配は大きくなる傾向を示した。

2 金属基複合材料の超音波伝播特性

2. 1 緒言

複合材料は繊維により強化され、マトリックスのみでは得られない強度特性あるいは電気的特性を発現する材料で、これまではその製造方法、力学的特性や応用等に関する研究が行われてきた。その中でも金属基複合材料の場合には、これまで主に機械的性質を改善するための製造方法、繊維

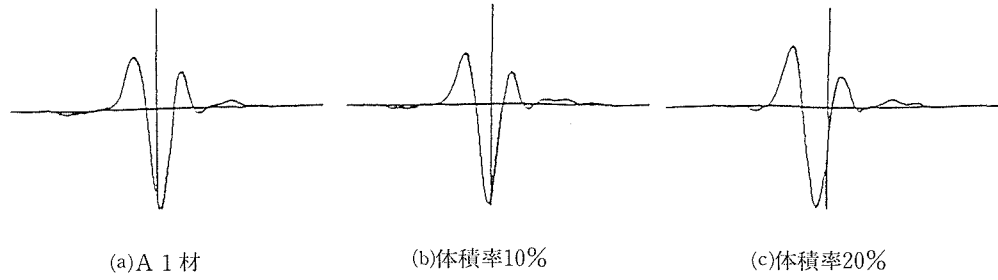
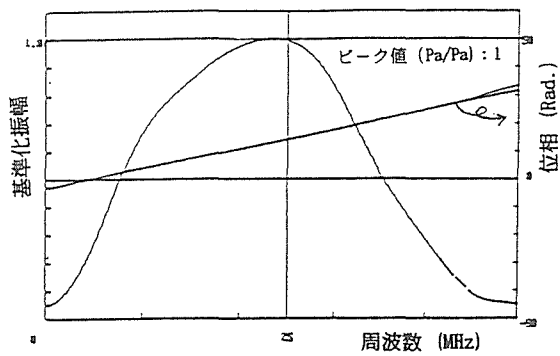
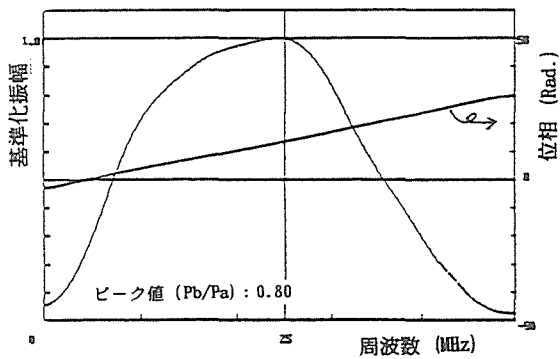


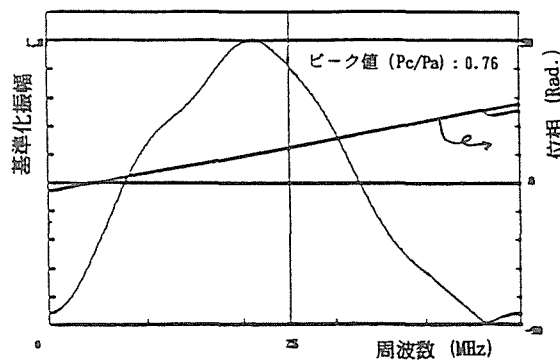
図12 走査領域における平均波形 (縦線は参照線)



(a) A1 材

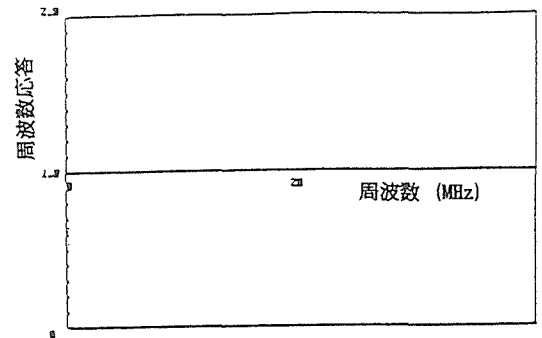


(b) 体積率10%

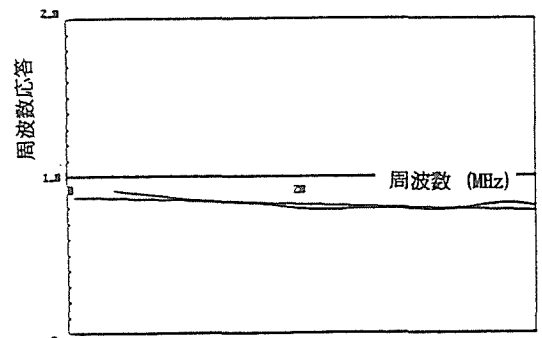


(c) 体積率20%

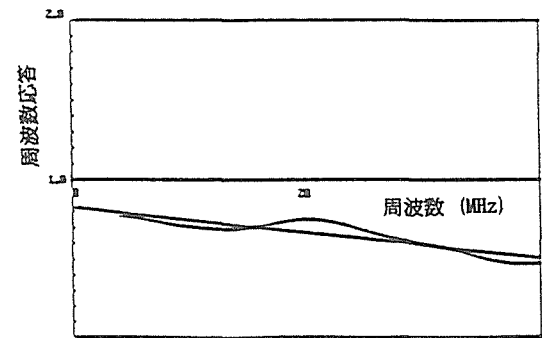
図13 走査領域における平均波形の周波数スペクトル



(a) A1 材



(b) 体積率10%



(c) 体積率20%

図14 走査領域における平均波形の周波数応答

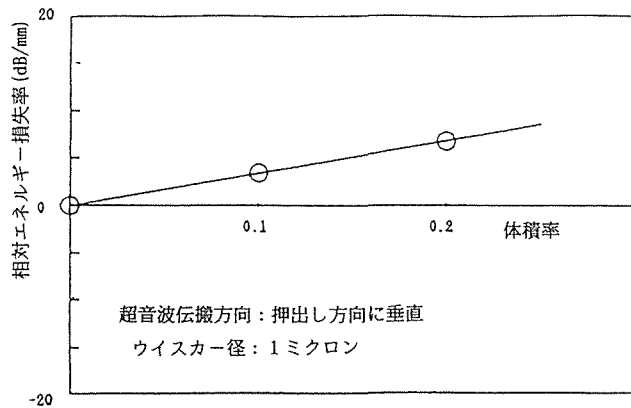


図15 超音波ビームがウイスキー繊維に直角に入射するときの体積率に対するエネルギー損失の関係（ウイスキー直径1ミクロンの場合）

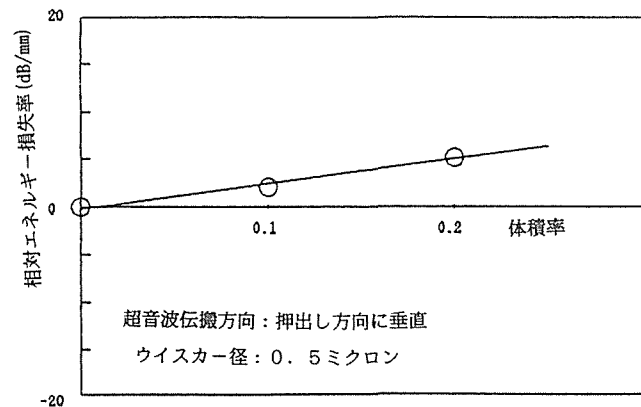


図16 超音波ビームがウイスキー繊維に直角に入射するときの体積率に対するエネルギー損失の関係（ウイスキー直径0.5ミクロンの場合）

とマトリックスとの界面の反応防止のため、繊維のコーティング方法に関する研究が多かった。現在特性としては実用に耐える材料が開発されているが、実用化に向けては、材料の信頼性向上が必要である。このためには材料製造方法の確立と、試験方法の標準化及びそれに基づく強度特性データの蓄積等の他、使用中の材質の劣化、欠陥の検出など非破壊検査方法の確立が重要と考えられる。

金属基複合材料の欠陥や特性を超音波技術により評価した例としては、SiC粒子強化アルミ合金複合材料の超音波速度を調べ、剛性率を求め、機械的に求めた値と比較検討した結果の報告⁷⁾、短冊型に切り出したSiC粒子強化複合材料について水浸法で、試料への入射角度を変化させながら透過超音波の強度を順次受信し、超音波速度を求めた結果の報告⁸⁾が行われている。しかし水浸法では実際に超音波の入射角や伝播した距離が正確でない点が欠点である。

本研究では繊維の形状や寸法及びマトリックスが異なる金属基複合材料について、上で述べた問題点を除くために

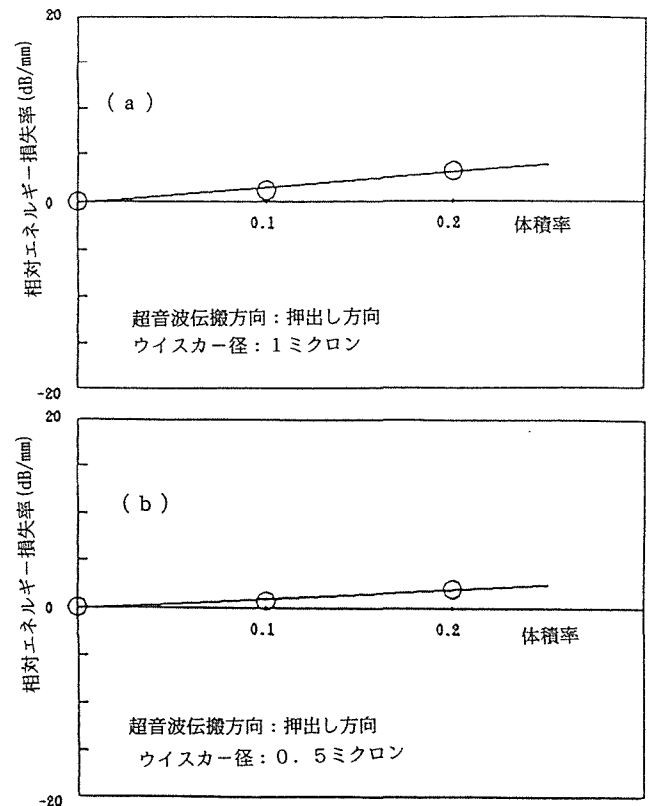


図17 B試料の体積率に対するエネルギー損失の関係
(a)ウイスキー直径1ミクロンの場合
(b)ウイスキー直径0.5ミクロンの場合

試料を正確に切り出した後、超音波の波形から底面エコーの間隔と試料厚さから音速を求め、金属基複合材料の音速の異方性を調べた。特にここでは強化材の形状に注目して検討を行った。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 供試材

供試材は2種類で、いずれも炭化珪素 (SiC) を強化材としているが、その形状や、マトリックスが異なる。第1は直径が約0.5 μm、長さ約15 μmのSiCウイスキー (SiCw) をアルミ合金中に分散させたSiCw/A2024複合材料 (MMC)、第2は直径が約140 μm SiCの連続繊維を強化材として準安定β相のTi-15V-3Cr-3Al-3Snチタン合金 (Ti-15-3と以下では略する) をマトリックスとしたSiC/Ti-15-3 MMCである。SiCw/A2024 MMCは粉末冶金法で製造されたもので、SiCwの体積含有率は0、10、20%で、最終的に丸棒に押し出し加工後T6の時効処理が施されている。これから約7 mm角の角材を機械加工により削り

だし素材とした。一方 SiC/Ti-15-3 MMC は厚さ約100 μ m の Ti-15-3合金箔の間に直径約140 μ m の SiC 繊維を 1 列に並べたグリーンテープを挿入して積層した後、高温真空中で応力下において加圧反応成形して MMC を製造したもので、マトリックスの安定化処理が施されている。なお複合材料は米国 Textron 社製のものである。素材の形状は厚さ7.8mm, 幅12mmで、SiC 繊維の体積含有率は約38 \pm 2% (報告値) である。素材から繊維の長手方向あるいは押し出し方向に対して 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°に角度をつけて切りだし、切断後表面を最終的にラッピング研磨して仕上げた。なお 0°方向の試料については、繊維に対して90°方向の面についても研磨した。

図18に代表して SiC/Ti-15-3 MMC の試験片の断面組織写真を示す。まず図18(a)の 0°方向の写真で横方向に並んだ灰色の円状の特徴が SiC 繊維である。その中心にさらに黒みを帯びた円状の特徴が見えるが、直径約30 μ m のカーボン芯線である。なお SiC 繊維の外周部には約 3 μ m 厚の

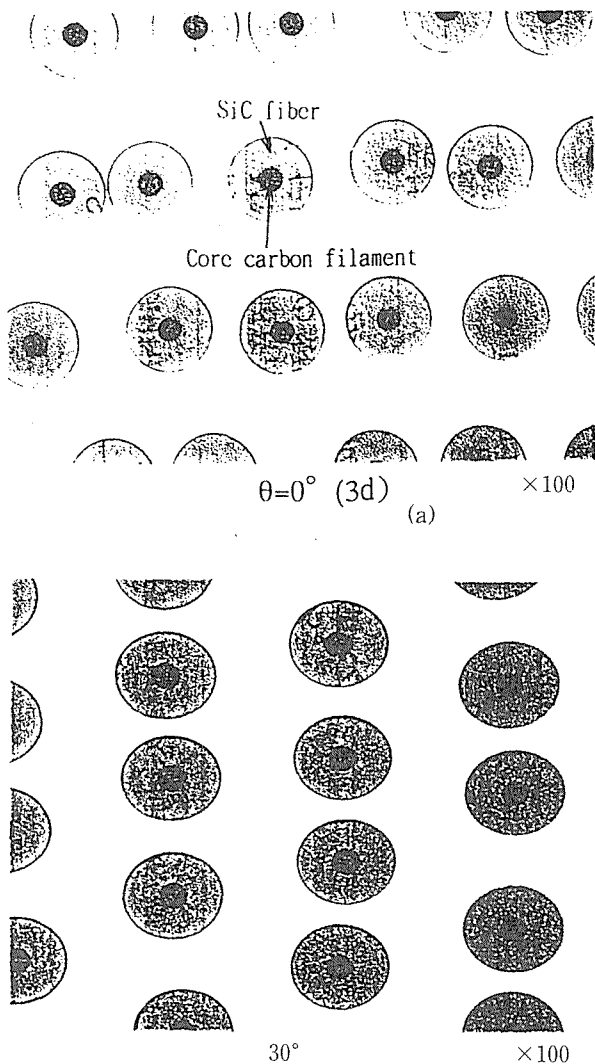


図18 SiC/Ti-15-3 MMC の断面組織

カーボンがコーティングされている。写真から明らかなように SiC 繊維は比較的等間隔に並んでいる。また繊維となす角度、 $\theta=45^\circ$ では SiC 繊維の断面で楕円の軸比が小さくなっていくことが分かる。以下で述べるようにこの面に探触子をのせ、超音波を入射させ、底面からの反射エコーを受信する。

なお SiCw/A2024 MMC の場合には SiC/Ti-15-3 MMC の場合と異なり、光学顕微鏡では SiC ウィスカは 1 本 1 本を識別できず、それらが凝集している部分が黒く観察された⁹⁾。

2. 2. 2 密度測定

超音波の伝播特性を定量的に検討する場合に、材料の密度が重要な役割を果たすことが知られている。このために MMC の密度を測定した。その原理は良く知られているアルキメデス法で、上記の SiCw/A2024 MMC 及び SiC/Ti-15-3 MMC の試験片で、それぞれ 20.0°C 及び 22.8°C のフロリナート溶液中で密度 (ρ_F) を測定¹⁰⁾した。測定方法は大気中で試験片の重量 (w_{Ac}) を測定した後、さらに溶液中でも重量 (w_{Sc}) を測定した。重量差 (Δw) とフロリナートの密度 $\rho_F=1860$ (20.0°C) 及び 1854 (22.8°C) kg/m³を用いて式(1)から複合材料の体積 (V_c) を計算により求めた。

$$\begin{aligned}\Delta w &= \rho_F V_c \\ \rho_c &= w_{Ac}/V_c\end{aligned}\quad (1)$$

ここで用いた装置はクリープ試験中に試験片内部に生じるクリープポイドによる密度変化を 10^{-5} のオーダーで計測可能な精度を有している。しかしここでは有効数字 5 桁を目標に測定を試みた。それぞれの試験片について 5 回測定して平均を用いた。

2. 2. 3 超音波波形の計測

超音波波形計測システムの概略を図19に示す。超音波探触子からパルスを試料表面から垂直に入射し、反対面からの第一、第二の底面エコーをサンプリング間隔100nsのデジタルメモリに取り込み、記録紙にプリントアウトした後、底面エコーの対応するピーク間の時間差 (Δt) と、試験片板厚 (T) から式(2)を用いて超音波の伝播速度 (v) を計算により求めた。なお SiCw/A2024 MMC の場合探触子は縦波、横波とも直径 2 mm の中心周波数10MHz, SiC/Ti-15-3 MMC の場合直径12.7mm, 中心周波数5MHz (縦波、横波) 及び2MHz, 10MHz (縦波) のものを用いた。

$$v = 2T/\Delta t \quad (2)$$

なお v は10回の平均値を用いて以下の計算に利用した。これを強化繊維となす角度 $\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$ について計測した。

2. 2. 4 ステフネスマトリックスの決定

図20に図18で示した複合材料の強化繊維の方位系を示した。繊維の長手方向を 3 軸方向とし、それに直角な面を 1, 2 軸とした。これから超音波速度の計測面は 3 面で、繊維に対する角度 θ は図中に示すように 3-2 面となる。

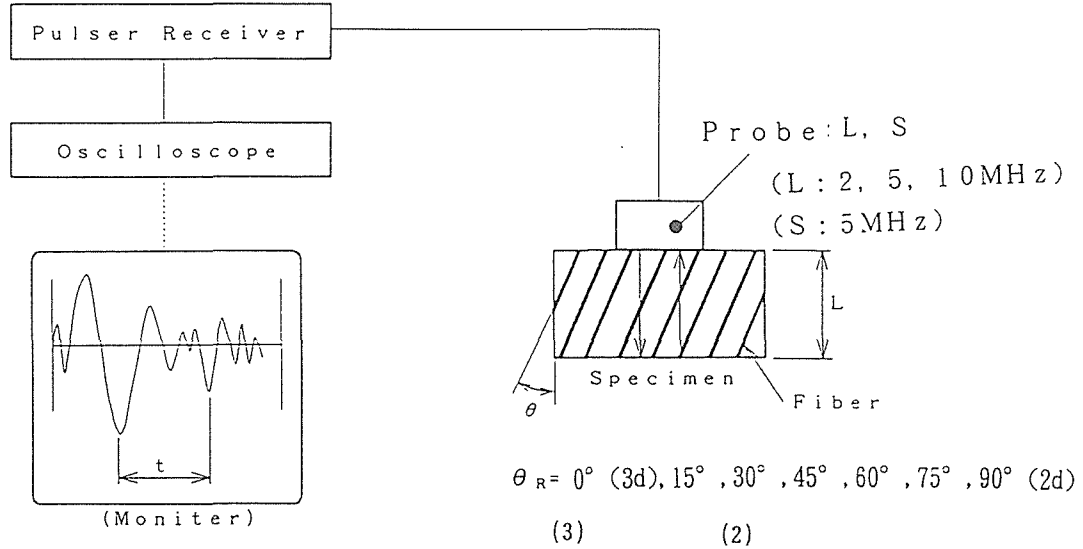


図19 超音波速度測定装置

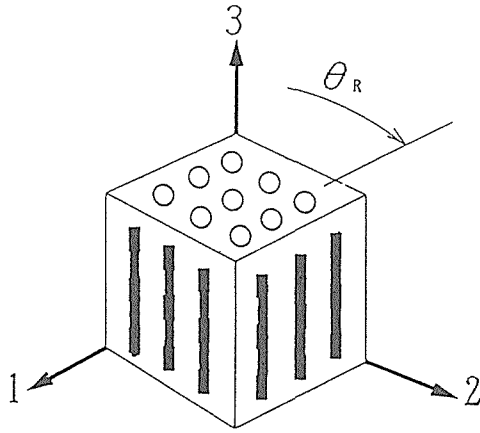


図20 試験片の方位関係

これらの試験片に対するステフネスマトリックスは6×6の36個となるが、図20に示す複合材料の場合には六方品と仮定すると、対称性を考慮すると式(3)のように簡単になる。独立変数は5個となる¹¹⁾。

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3)$$

ここで C_{ij} は以下の式(4)から求められる。

$$\begin{aligned} v_{11L} &= \sqrt{C_{11}/\rho_c} \\ v_{22L} &= \sqrt{C_{22}/\rho_c} \\ v_{33L} &= \sqrt{C_{33}/\rho_c} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_{12T} &= v_{21T} = \sqrt{C_{66}/\rho_c} \\ v_{31T} &= v_{32T} = \sqrt{C_{44}/\rho_c} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho_c v_2 &= C_{11} l_1 + C_{44} \\ &\{2C_{44}/(C_{11}-C_{12})-1\}/\{2C_{44}/(C_{11}-C_{12})\} \end{aligned}$$

ここで v_{11L} , v_{22L} , v_{33L} は図20におけるそれぞれの方位における縦波の超音波速度を、また v_{12T} , v_{31T} , v_{32T} はそれぞれ横波の速度を表す。なお工学的な材料の剛性率は式(3)の逆行列から求めることができる。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 密度測定結果

SiCw/A2024 MMC 及び SiC/Ti-15-3 MMC の密度測定結果を表1に示す。SiCw/A2024 MMC の密度は SiC ウィスカの V_f が増すに従って増加している。ここで SiC の密度を 3200, 3190, 3180 kg/m³ に変え、A2024マトリックス材料の密度を 2747.1 kg/m³ として、密度が式(5)の複合則に従うとして MMC の密度を計算すると表1に示すように、SiC ウィスカの密度を 3180 kg/m³ とした場合が実験値と予測値とが良く一致することが分かる。

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m (1 - V_f) \quad (5)$$

ここで ρ_f, ρ_m はそれぞれ SiC 繊維及びマトリックスの A2024アルミ合金及び Ti-15-3チタン合金の密度である。また V_f は SiC 繊維の体積含有率である。

一方 SiC/Ti-15-3 MMC の密度測定結果から、各角度に対する密度値の平均値は 4091.6 kg/m³ であった。密度の最大値と最小値の差は 2.0 kg/m³ で平均値で除した値は約 0.05% となり、ばらつきは非常に小さい。すなわち 7 個の試験片で SiC 繊維の体積含有率のばらつきが非常に小さいことを表している。

ここで SiC 及び Ti-15-3マトリックス材料の密度はそれぞ

表1 密度測定結果 (SiCw/A2024 MMC)

Material	Experimental value (kg/m ³)	Estimated value (law of mixture)		
		$\rho_f = 3200$ (kg/m ³)	$\rho_f = 3190$ (kg/m ³)	$\rho_f = 3180$ (kg/m ³)
A2024	2747.1	—	—	—
10%SiCw/A2024	2789.1	2792.3	2791.3	2790.3
20%SiCw/A2024	2834.7	2837.6	2835.6	2833.6

れ3045kg/m³, 4754.7kg/m³¹²⁾である。そこで密度が式(5)の複合則に従うとして SiC 繊維の体積含有率を計算すると約 38.8% となり、報告 3) の含有率 $38 \pm 2\%$ とかなり良く一致した。

以上のように金属基複合材料の密度計測結果は複合則に従うとして、予測可能であることが分かった。

2. 3. 2 超音波伝播速度計測結果

図21に SiCw/A2024 MMC の縦波及び横波の超音波波形の例を示す。図中の中央部に波打った形状の特徴が超音波の波形であり、ピークが繰返し観察される。これは(a), (b)の縦波、横波の場合とも同様である。最初のピークが第一底面エコーで、2 番目のピークが第二底面エコーである。この両者のピーク間の時間差が Δt である。この傾向は SiC/Ti-15-3 MMC の場合にも同様であった。

式(2)から音速を計算して求めた結果を図22, 23に示す。

SiC/A2024 MMC 縦波の速度は繊維に対する角度の増加にともなって減少しているが、横波の場合には約45°方向で音速が最大となる傾向が認められる。この他に横波の (3-1) 方向への伝播の場合には音速の変化は非常に小さいことが分かる。なお図中の曲線は以下の検討において求めたステフネスマトリックスを用いて、描いた理論曲線である。

一方 SiC/Ti-15-3 MMC の場合には縦波の速度は探触子の周波数が増加するにともなって減少しているが、2 MHz と5MHz の場合より、5MHz と10MHz の場合の方がその差は小さくなっている。また横波では5MHz のみのデータしか求めていないが、横波の伝播方向により速度に差が認められる。

ここで縦波及び横波とも5MHz のデータをもとに図示したのが図23である。これから図22の SiCw/A2024 MMC の場合と同様に縦波の場合には、繊維方向に対する角度が増加するに従って、音速が単調に減速していることが、また横波の場合には (3-1) 方向への伝播の場合には音速の変化は非常に小さいが、(3-2) 方向への伝播の場合には繊維方向となす角度が45° 方向で最大となる傾向が認められる。

2. 4. 考察

2. 4. 1 ステフネスマトリックス, C_{ij}

式(3)を用いて式(2)に示したステフネスマトリックスを求

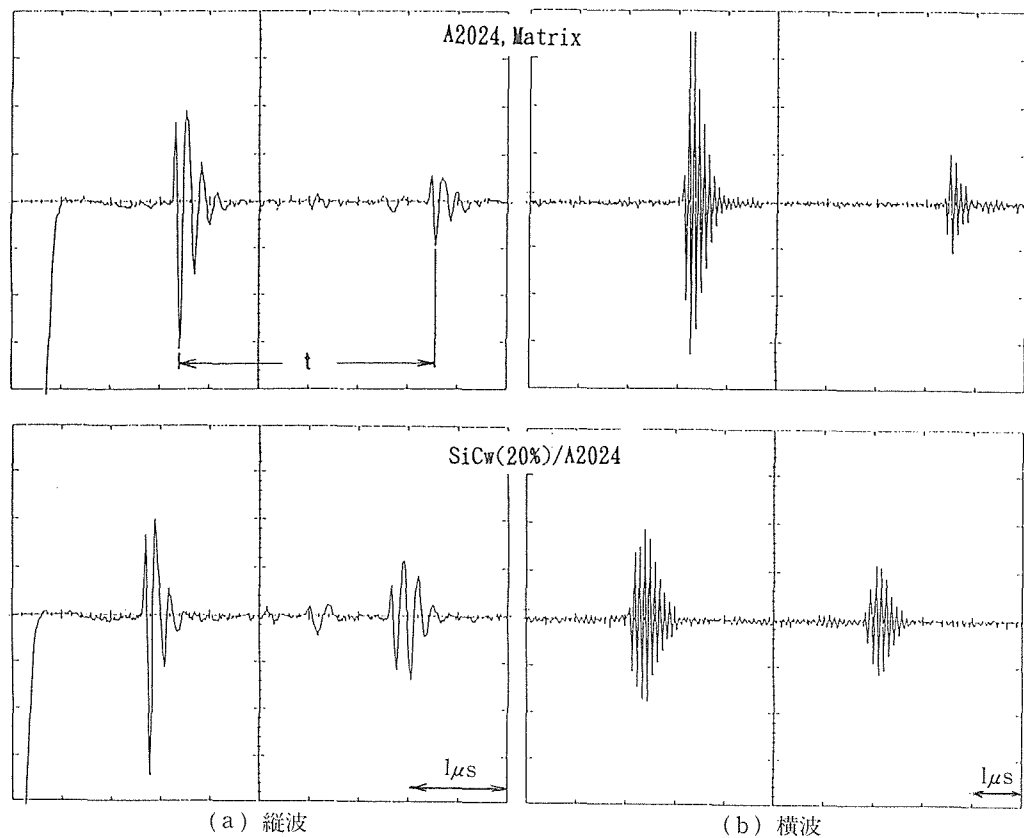


図21 金属基複合材料中伝播した超音波受信波形 (SiCw/A2024 MMC の例)

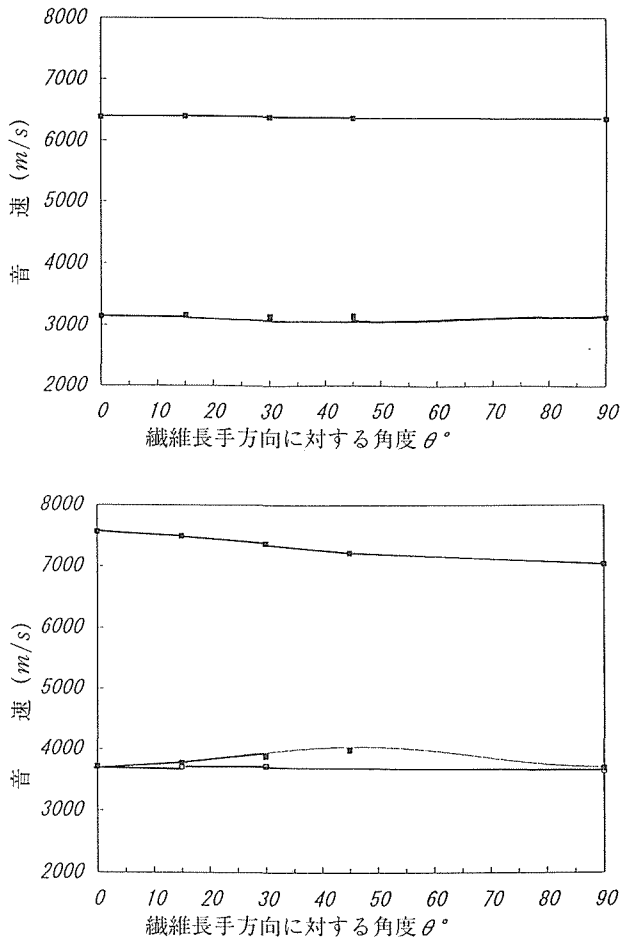


図22 超音波伝播速度の方位依存性
(SiCw/A2024 MMC)

めた結果を表2, 3にまとめて示す。 C_{11} , C_{22} は繊維と直角方向のマトリックスであり, あまり組織的な差はないと考えられたが, 超音波的には約2%程度の相違が認められることを示している。また C_{33} は繊維方向の値であるが, 直角方向の C_{11} の値に比べて約35%大きい。これは音速の値に比べて大きくなっている。なお C_{13} は音速のデータを最小自乗法であてはめて, 誤差が最小となるように決めた。

式(3)の逆行列を求めた結果から, 工学的なヤング率 E_{11} , E_{33} を求め, 表3, 4に示す。また機械試験により求めた値も一部示してある。なおこの場合には製造ままの場合と, マトリックス組織の安定化熱処理後の値を区別して示した。両者の値が異なるのは安定化熱処理によりマトリックスの機械的性質が変化するためである。これから繊維方向のヤング率 E_{33} は超音波法で求めた値は機械試験で求めた値と比べて, 約4%程度の違いしか認められないことが分かる。これは非常に良く一致していると言える。また E_{11} は繊維方向に対して平行な面のヤング率であるが, ほぼマトリックスのみで支配されるといえるが, マトリックスのヤング

率約110GPaに比べて約14%高くなっていることから, 繊維の寄与があることが分かる。

2. 4. 2 理論曲線との比較

ここで用いた複合材料を六方晶と仮定して式(3)を用いて式(2)に示したステフネスマトリックスを求めた結果を表2, 3に示す。なお C_{13} は音速のデータを最小自乗法であてはめて, 誤差が最小となるように決めた。マトリックス材の場合には押し出し方向に直角な C_{11} と押し出し方向に平行な C_{33} とはほとんど差はないことがわかる。しかし複合材料の場合には両者の間に15~20%程度の差が認められる。 C_{11} , C_{33} とも SiC ウィスカの V_f が増すに従って, 増加する傾向が認められる。

得られたステフネスマトリックスを用いて理論曲線を描いたのが図22, 23中に示した。なお理論曲線は以下の式(6, 7, 8)による。

(Case 1) Quasilongitudinal wave mode

$$V = (2\rho)^{-1/2} \{ C_{11}\sin^2\theta + C_{33}\cos^2\theta + C_{44} + \sqrt{\{(C_{11} - C_{44})\sin^2\theta + (C_{44} - C_{33})\cos^2\theta\}^2 + (C_{13} + C_{11})^2\sin^2 2\theta} \}^{1/2} \quad (6)$$

(Case 2) Quasishear wave mode

$$V = (2\rho)^{-1/2} \{ C_{11}\sin^2\theta + C_{33}\cos^2\theta + C_{44} - \sqrt{\{(C_{11} - C_{44})\sin^2\theta + (C_{44} - C_{33})\cos^2\theta\}^2 + (C_{13} + C_{44})^2\sin^2 2\theta} \}^{1/2} \quad (7)$$

(Case 3) Pure shear wave mode

$$V = (2\rho)^{-1/2} (C_{66}\sin^2\theta + C_{44}\cos^2\theta)^{1/2} \quad (8)$$

図中のプロットは実験データで, 理論曲線はデータの傾向を良く表しているといえる。これからここで用いた SiCw/A2024及び SiC/Ti-15-3 MMC の場合には, 六方晶と仮定して解析を進めても問題はないと考えられる。

2. 4. 3 ヤング率の評価

式(3)の逆行列を求めた結果から, 工学的なヤング率 E_{11} , E_{33} 及びポアソン比を求め表3, 4に示す。また引張り試験により求めたヤング率も示してある。

押し出し方向に直角なヤング率 E_{11} 及び押し出し方向に平行な E_{33} はいずれも SiC ウィスカの V_f が増すに従って増加している。しかし複合材料では E_{11} は E_{33} よりいずれの場合にも小さい。なお母材の場合には少し差はあるが, 平均70GPaである。引張り試験から求めた E_{33} は超音波法で求めた値に比べて低くなっている。

図24には強化繊維の体積含有率に対するヤング率の依存性を示した。本研究で得られたデータ以外に炭化珪素粒子強化複合材料の文献データ⁷⁾をプロットしてある。これから複合材料のヤング率に及ぼすウィスカと粒子との強化繊維の形状による効果の相違があることがわかる。すなわち繊維の長さとの比であるアスペクト比が大きい方が, ヤング率の上昇が大きく, しかも E_{11} , E_{33} の差が大きいことがわかる。なお本研究で得られた結果はアスペクト比が約10程度と仮定すれば, 計算結果と実験データとがほぼ一

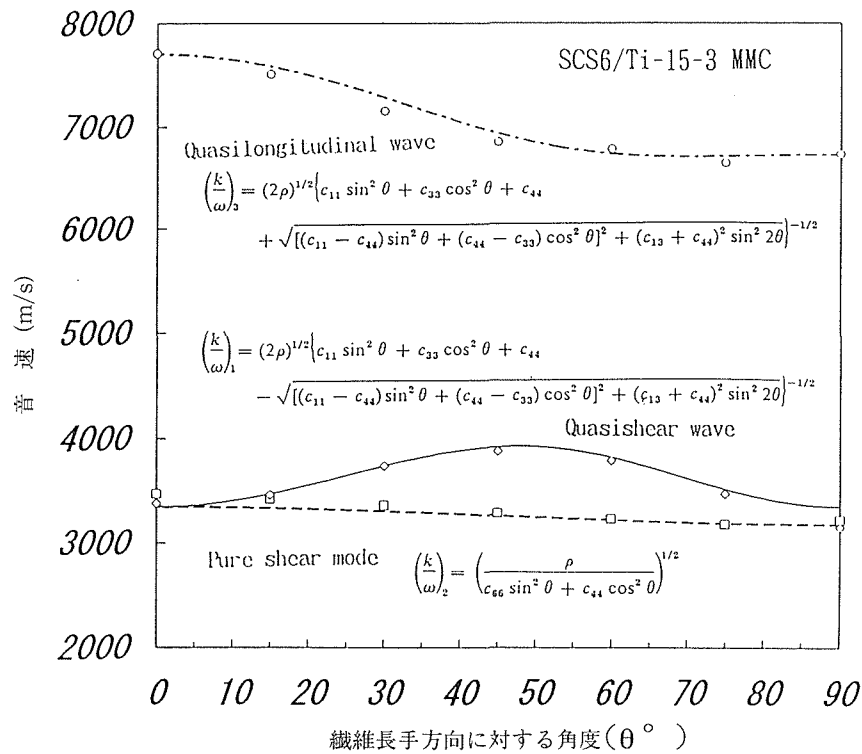


図23 超音波伝播速度の方位依存性
(SiC/Ti-15-3 MMC)

表2 ステフネスマトリックスのまとめ (SiCw/A2024 MMC)

C	A2024	10% SiCw/A2024	20% SiCw/A2024
C ₁₁	11.0874 × 10 ¹⁰	12.8930 × 10 ¹⁰	14.0492 × 10 ¹⁰ (dyn/cm ²)
C ₃₃	11.1924 × 10 ¹⁰	14.3985 × 10 ¹⁰	16.1756 × 10 ¹⁰ (dyn/cm ²)
C ₄₄	2.7068 × 10 ¹⁰	3.2280 × 10 ¹⁰	3.8996 × 10 ¹⁰ (dyn/cm ²)
C ₅₅	2.6921 × 10 ¹⁰	3.1984 × 10 ¹⁰	3.7744 × 10 ¹⁰ (dyn/cm ²)
C ₂₃	6.00 × 10 ¹⁰	6.300 × 10 ¹⁰	5.80 × 10 ¹⁰ (dyn/cm ²)
(ρ)	(2.747)	(2.789)	(2.834) (kg/m ³)

表3 ステフネスマトリックスとヤング率のまとめ (SiC/Ti-15-3 MMC)

C ₁₁	181.4
C ₂₂	185.2
C ₃₃	243.1
C ₄₄	40.9
C ₆₆	40.4
C ₁₂	70.5
C ₁₃	85.0
E ₁₁	125.8
E ₃₃	206.4
	*197 ± 6 (as Fab.)
	*213 ± 5 (Heated)

* mechanical test results

表4 ヤング率, ポアソン比のまとめ

	A2024	10% SiCw/A2024	20% SiCw/A2024
E ₁₁	71.1	84.8	103
E ₃₃	69.1	103	129
E ₃₃ *	75	92	121
ν ₁₂	0.312	0.378	0.371
ν ₃₁	0.357	0.329	0.283

E₁₁, E₃₃, E₃₃*はいずれも単位はGPaである。

E₁₁, E₃₃は超音波法により求めた値である。E₃₃*は機械的試験から求めた値である。

ν₁₂, ν₃₁は超音波法により求めた値である。

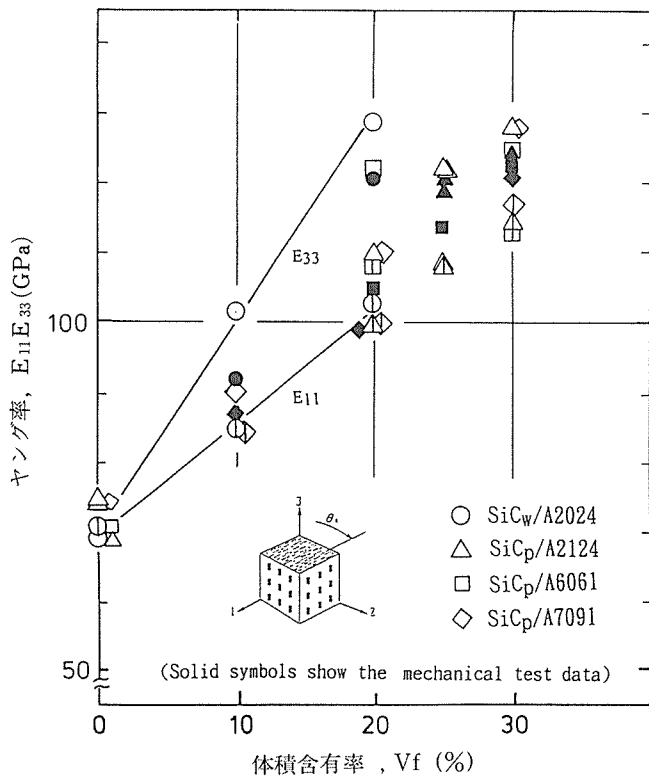


図24 ヤング率の強化繊維含有率依存性 (SiCw/A2024 MMC)

致することがわかった。

一方 V_f が約38%の SiC の連続繊維で強化したチタン合金 MMC では超音波法で求めた値と引張り試験でもとめた値とで、 E_{33} はほぼ一致していた。また E_{11} の値はマトリックスの E_{33} と比較して約10%高かった。これを今回の結果と比較してみると、 V_f が小さいにもかかわらず、 E_{11} の上昇率が今回の方が非常に大きいことが分かる。これから強化繊維の形状によるヤング率に及ぼす影響が大きいことが考えられる。今回超音波法で得られた E_{11} 、 E_{33} を平均すれば、引張り試験により得られた E_{33} の値に近くなることが分かる。引張り試験では幅の広く、長いひずみゲージを使用しているために、応力軸方向だけでなくそれに直角な横方向のひずみもとらえている可能性がある。このために両者の平均的な値しか得られなかった可能性が考えられる。このためにひずみゲージを用いる場合には、注意を要すると考えられる。

2. 4. 4 ポアソン比の評価

前項において本研究で用いた MMC のポアソン比について強化材の体積含有率の影響に関しての検討を行った。ここではそれらに及ぼす強化材の種類及び形状について、報告されたデータを含めて検討を試みる。報告されたデータに関して式(4)の逆行列からポアソン比を求め、表4に示した。 ν_{12} は0.480 また ν_{31} は0.253 と方向により約2倍の差

が認められる。このことは繊維方向に平行に引張ったときの直角方向の材料のひずみは非常に大きい、逆に繊維に直角な方向に引張ったときの繊維方向のひずみは小さいことを意味している。すなわちポアソン比にも繊維強化による異方性が認められた。

図25にポアソン比の強化繊維の体積含有率依存性を示した。図24の場合と同様に文献データ⁸⁾もプロットしてある。ウイスカやアルミナ繊維強化複合材料ではポアソン比が方向によって異なっているが、粒子強化複合材料ではほとんど方向による差はない。これからアスペクト比が大きい方がポアソン比の異方性が大きいと考えられる。

一方文献データ⁷⁾によると繊維及び Ti-15-3 の ν は、それぞれ約0.25及び0.35とされている。ここでも複合則が成り立つと仮定すると繊維の体積含有率が38%の場合の ν を推定すると、約0.312となる。これは ν_{12} の値を推定していると考えられ、今回実験で得られた値の約65%と小さいことになる。また今回得られた ν_{12} 及び ν_{31} の値の平均値0.366とも異なる。推定値と実験値とをベースに構造物を設計すると変形量が大きく異なることが予想される。

2. 5 小括

体積含有率が0、10、20%の SiC ウイスカで強化された A2024合金基複合材料の縦波及び横波の超音波速度を繊維に対する角度を変えて調べ、精密に計測した密度を用いて、ステフネスマトリックスを求めるとともに、理論曲線との

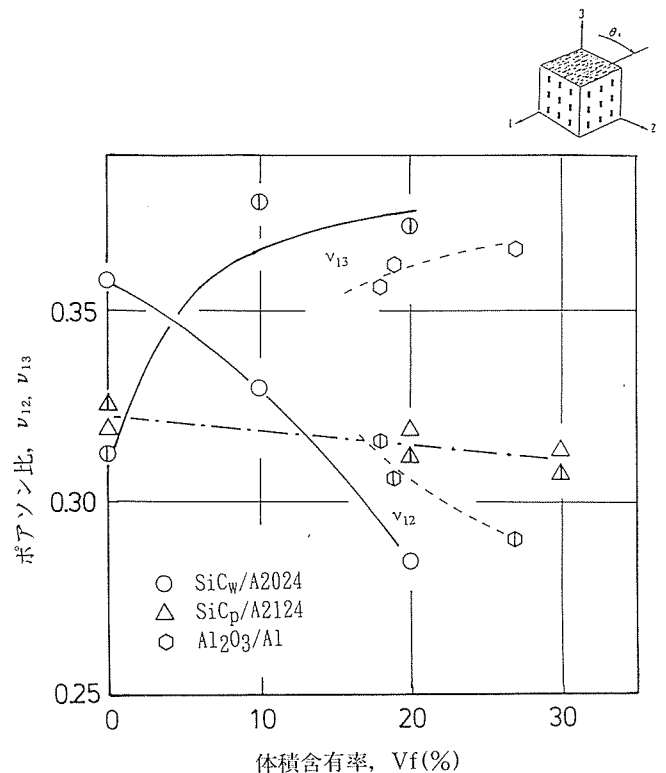


図25 ポアソン比の強化繊維含有率依存性 (SiCw/A2024 MMC)

対応を検討した。それらを基に工学的な機械的性質を求めた。得られた結果をまとめると以下の通りである。

1) 密度の精密測定の結果、SiC ウィスカの体積含有率が増すに従って複合材料の密度は増加し、SiC ウィスカの密度を 3180kg/m^3 と仮定して、複合則で MMC の密度を予測した結果、実験値とほぼ一致した。一方 SiC/Ti-15-3 MMC の場合、繊維方向によらず約 4091.6kg/m^3 とほぼ一定であった。繊維とマトリックスの密度を基に複合則に従うと仮定して、強化繊維の体積含有率を推定した結果、 38.8% となり、報告値 $38\pm 2\%$ と良く一致した。これから繊維の分布の不均一性は非常に小さいことが考えられた。

2) SiC ウィスカの体積含有率によらず複合材料の場合には、縦波の場合には押し出し方向に平行な方向で音速は最大で、押し出し方向と 90° 方向で最小に、また横波の場合には、押し出し方向と 45° 方向で最大になる場合と、角度にほとんどよらずほぼ一定になる傾向が認められた。このことから縦波及び横波とも材料の異方性を示すことが分かった。しかし母材の場合には縦波及び横波とも角度依存性はほとんど認められなかった。また SiC/Ti-15-3 MMC の縦波の場合には SiCw/A2024 MMC の場合と同様であった。

3) 複合材料を六方晶と仮定し5個の独立したステフネスマトリックスを各 SiC ウィスカの体積含有率の場合について求め、理論解析した結果、理論曲線は、いずれの場合とも実験データの傾向を良く表すことが分かった。また SiC/Ti-15-3 MMC でも同様であった。

4) 3) で求めたステフネスマトリックスの逆行列からヤング率を求めた結果、ヤング率は繊維方向に平行な方向及びそれと直角方向とも、SiC ウィスカの体積含有率が増すに従って増加すること、しかし引張り試験から求めた値とは差が認められた。

超音波法で求めた E_{11} と E_{33} の値の平均値は引張り試験で求めた値とほぼ一致した。一方 SiC/Ti-15-3 MMC ではヤング率は繊維方向に平行な方向では 206.4GPa で、機械試験から求めた値との相違は約 4% で、両者は非常に良く一致した。また平行方向では約 126GPa と直角方向の値に比べて大きく異なっていた。マトリックスのみの値 109GPa より大きく、繊維の寄与があることが分かった。

5) 4) と同様にして求めたポアソン比は押し出し方向に平行な面内では母材に比べ複合材料の方が高いが、逆にそれに直角方向な面内では母材に比べ複合材料の方が低かった。これから変形方向により得られるひずみ量が異なること、すなわち大きな異方性が認められた。一方 SiC/Ti-15-3 MMC の場合、繊維方向に平行と、それに直角方向に引張った場合とで、約2倍異なることから変形挙動に大きな差が認められる事が分かった。

3 レーザ超音波伝播特性解析

3.1 緒言

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。第I期では、差分法による従来法を改良し、結晶異方性や異種材料の組み合わせで計算可能な、弾性波伝播の新しい計算機シミュレーション法を開発し、複雑な超音波伝播特性を示す複合材料の解析を可能にしたが、この手法を用いて、このような複雑な超音波特性の解析をはじめ、各種の超音波計測における超音波伝播現象を解析し、金属基複合材料をはじめとした材料への超音波計測を適用するのに役立つ知見を得ることを目標とした。

3.2 研究方法

第I期で開発した弾性波伝播シミュレーション法の適用対象として、クリープボイドや繊維強化複合材料の繊維剥離等に代表される、方向性を有する微小欠陥の分布による超音波伝播異方性の発現、新しい非接触超音波受信法であるレーザー超音波技術において、レーザービーム走査による、縦波、横波、さらに表面波の選択的発生、さらにレーザー超音波による繊維強化複合材料の非接触超音波画像化における表層欠陥での超音波挙動の解析への適用を図り、各超音波伝播現象の解明と知見を得る。

3.3 研究成果

3.3.1 超音波伝播特性シミュレーション法

まず、第I期で開発した超音波伝播の計算機シミュレーション法について、簡単に解説する。開発したシミュレーション法は、従来より弾性波伝播のシミュレーションに良く用いられている差分法とほぼ同様の手法である。しかしながら、通常の差分法では、単純に、式1で示される弾性波動方程式を差分式に当てはめるだけであるのに対し、新しく開発した本手法は、図26に示すような微小立方体モデルを用いて、その微小立方体に働く応力とひずみより、式1の弾性波動方程式をできるだけ忠実に計算機中に再現することを試みた。その結果、本シミュレーション法では、従来の差分法に対し、以下のような、長所を有している。

- 1) 式2に示す形のステフネスマトリックスに合致する、六方晶や立方晶などの弾性異方性を示す材料ならば、弾性異方性を含めた計算が可能である。
- 2) 通常の差分法において、表面などの境界部の計算に必要とされる材料外部の仮想計算点を必要としない。
- 3) 異種材料を組み合わせた材料について、計算可能である。

これらの特徴により、従来、計算の難しかった異方性材料や複合材料中の弾性波伝播の可視化が可能となっている。実際の計算では、計算の簡便性と計算の安定性を図ること

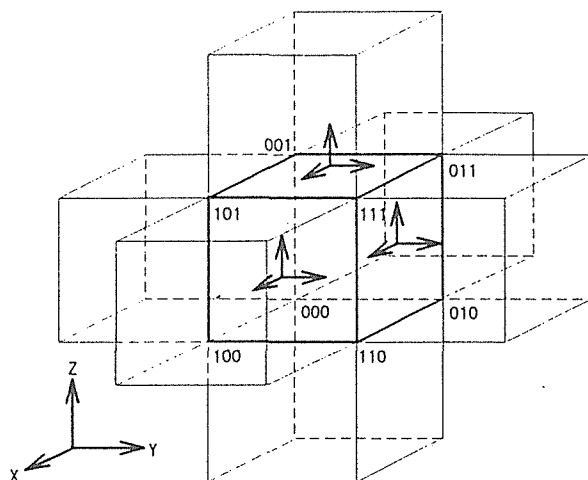


図26 弾性波シミュレーションのための弾性体の微小立方体モデル

を目的として、図27に示すような、計算点の周りに位置する仮想微小立方体に対し、図26のモデルを適用し、立方体の運動変位より計算点の超音波変位を求めている。

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\mathbf{U}] = [\partial][\mathbf{T}] = [\partial][\mathbf{C}][\mathbf{S}] = [\partial][\mathbf{C}][\partial][\mathbf{U}] \quad (1)$$

$$[\mathbf{C}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ 0 & 0 & 0 & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ 0 & 0 & 0 & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2)$$

3. 3. 2 ボイド等の微小欠陥を有する材料中での超音波音速変化の計算

金属材料の供用期間中の材質劣化を超音波の音速や減衰等の変化から非破壊的に検出、計測しようとする試みが従来より行われている。そのひとつに、クリープ損傷の超音波音速測定による非破壊評価がある。発電機等の高温の応力負荷環境中で使用される金属材料には長時間の使用によりクリープボイドが発生し、そのボイドの成長・合体により最終的には破断にいたる。このクリープボイドの検出を非破壊的な超音波の音速測定により検出する方法が研究され、ボイド量と音速変化に相関があり、ボイドの定量化が可能であることが示されている。しかしながら、そのメカニズムは必ずしも明確ではなく、材質自体の弾性率の低下や、ボイドによる散乱あるいは、密度の変化などが原因と推測されている。

このような、ボイドの発生と超音波音速の変化を、計算機シミュレーションを用いて再現することを目的として、図28に示すような計算モデルを用いた。図に示す計算モデル

は、鋼の材料内部に等間隔に単一微小立方体の空孔を設けた2次元ボイドの計算モデルである。図にはボイドの体積含有率が4%と25%のものを例示してあるが、この他に6%と11%について計算した。実際の材料ではボイドは3次元空孔であり、またランダムに分布していると考えられるが、計算では、計算機容量などの制限により、2次元としている。この計算モデルは、図に示すように繊維のような直線状の空孔が分布した3次元モデルと等価であり、従って、実際のクリープボイドにおいて、引っ張り応力によりボイド形状が極端に伸びた状態や、繊維複合材料において繊維の引き抜けや界面剥離が生じた状態に相当すると考えられる。

図29に、計算によって得られた材料内部を伝播する超音波波面の様子を示す。2つの画像は図28の2つの計算モデルに相当しており、材料中心に矢印で示すようなパルス応力を負荷し、一定時間後の超音波伝播を可視化したものである。容易に分かるのは、右のボイド含有率25%の方が縦波、横波のいずれも超音波伝播が遅くなっていることである。また詳細な観察によれば、紙面に平行な偏波面を持つ横波の方が、紙面に垂直な偏波面を持つ横波より音速が遅くなっているのがわかる。図30に、各超音波の音速とボイ

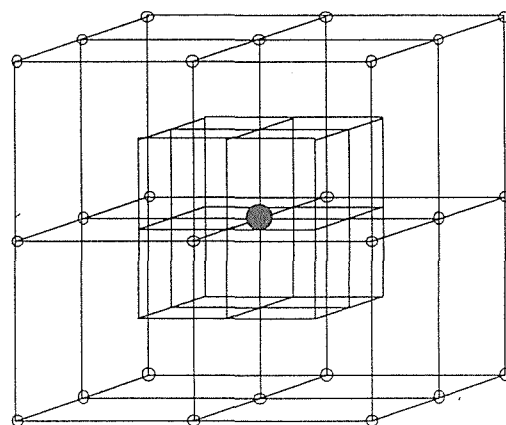


図27 計算に用いる仮想微小立方体と計算点

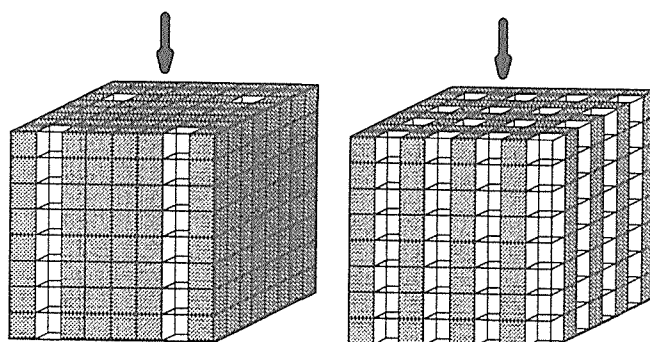


図28 ボイドを有する材料の2次元計算モデル。ボイドの体積含有率は4% (左) と25% (右) である。

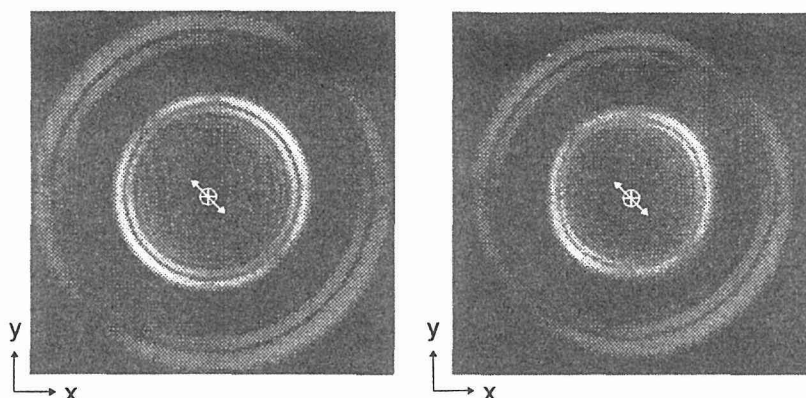


図29 ボイドを持つ2次元弾性体モデルでの超音波パルス伝播の計算結果。外側は縦波、内側は横波の波面を示す。4% (左) と25% (右) のボイドの体積含有率の鋼の同一伝播時間における超音波のスナップ画像である。

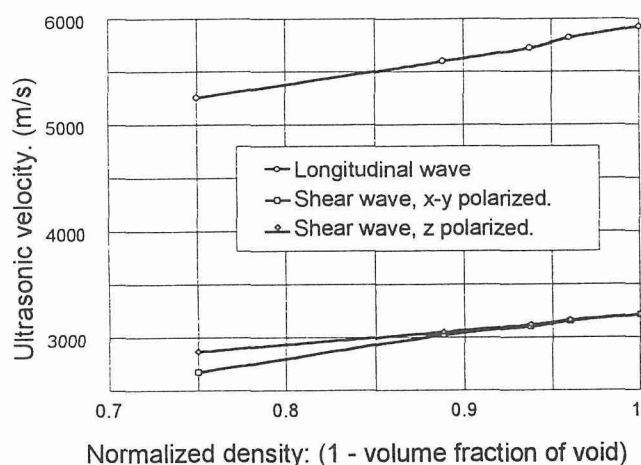


図30 シミュレーション計算により得た、見かけの密度と音速との関係

ド含有率との関係を示す。縦波、横波のいずれもボイド含有率の増加とともに音速が低下し、偏波面の直交する2つの横波の音速の差も大きくなっている。

一般に、超音波の音速 V は弾性率 (スティフネス) C 、密度 ρ により決まり、 $V = \sqrt{C/\rho}$ の関係がある。ボイド含有率の増加は、マクロな密度の減少であるので、音速の増加に寄与すると考えられるが、シミュレーションで明らかのように逆に減少している。また、横波においては、振動方向により音速に差が生じており、密度の影響ではなく、ボイドの存在によるマクロな弾性率の変化が音速変化に影響していることが結論づけられる。

クリープ損傷の非破壊評価では、引っ張り方向に対し垂直方向に横波を伝播させ、引っ張り方向に対し平行方向と直交方向の偏波面を持つ2つの横波の音速差よりボイド損傷を評価することが試みられている。これには、残留応力

による音弾性効果も考えられるが、シミュレーションの結果から、ボイドの形状が単純な球形ではなく、応力方向にのびた形状をしており、それにより、偏波面の方角による音速差が生じている可能性がある。シミュレーションでは、アスペクト比が無限大のボイドについての計算と等価であり、ボイドの形状がせん断弾性率の偏波方向による差を引き起こしていると考えられる。

3. 3. 3 レーザー超音波における、パルスレーザー走査による指向性超音波の発生

第I期では、機械技術研究所により、レーザー走査による非接触超音波の発生が研究され、非接触で、表面波や縦波、横波の効率的な発生が可能になった¹³⁾。このような技術の応用にあたっては、発生する超音波の様子を知ることが有効である。そこで、超音波伝播シミュレーションに、レーザー照射によって発生する熱応力を表面に働く外力として導入することにより、レーザー走査による超音波発生の可視化を行った。

図31にレーザー照射による熱応力を組み込んだ弾性体の計算モデルを示す。レーザーの吸収は材料の表面に限られるため、熱応力は表面に対し平行方向の成分のみを考慮し、その熱応力が、計算点 (節点) に働くものとした。熱応力は温度に比例するものとし、その表面の温度はレーザー照

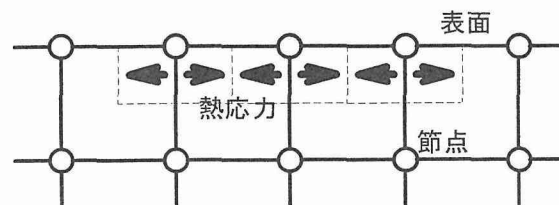


図31 レーザー照射による熱応力を組み込んだ超音波伝播の計算モデル

射により表面に吸収されるレーザー強度の積分値に比例するものとした。なお、以下の計算において、超音波伝播媒体は鋼を想定している。

図32に、レーザービームを試料表面で、表面弾性波の音速2990m/sで走査しながら照射した場合の超音波の発生の計算結果を示す。上段は照射開始後1 μ s後の状態で、ビームはまだ照射域の半分程度までしか走査されていないが、レーザービームの照射域の前端で表面波が強く誘起されているのがわかる。下段は照射開始後4 μ s後であり、照射域を離れて表面波が伝播してゆくのがわかる。図には、左側より超音波の変位分布、体積ひずみ分布、せん断ひずみ分布を示しており。一般に、体積ひずみでは縦波が、せん断ひ

ずみでは横波が明瞭に表示される。表面波は体積ひずみとせん断ひずみが交互に誘起される状態で表面を伝播し、体積ひずみとせん断ひずみの双方でひずみ分布が観察される。

図33は、レーザー走査速度を3730m/sにした場合であり、この走査速度は、表面に対し約30度の角度で伝播する横波の表面での位相速度に相当する。上段は照射開始後2 μ s後の変位、体積ひずみ、せん断ひずみの分布を表示したものであり、表面波との区別がつきにくい、下段の、照射開始後2.5 μ s、3 μ s、3.5 μ sのせん断ひずみ分布の表示より、表面波の他に、材料中へ向かって表面に対し約30度の角度で斜めに進む、横波のようすが時間を追って、明瞭に観察できる。

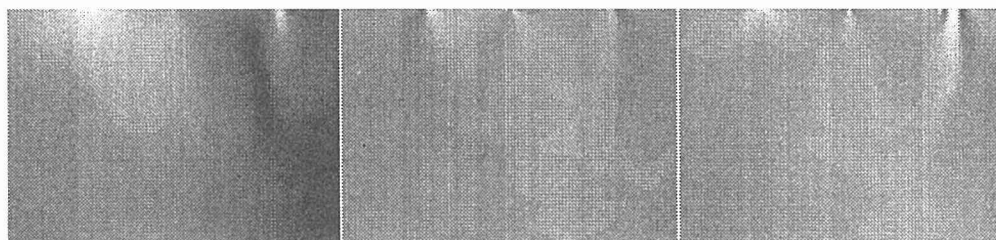
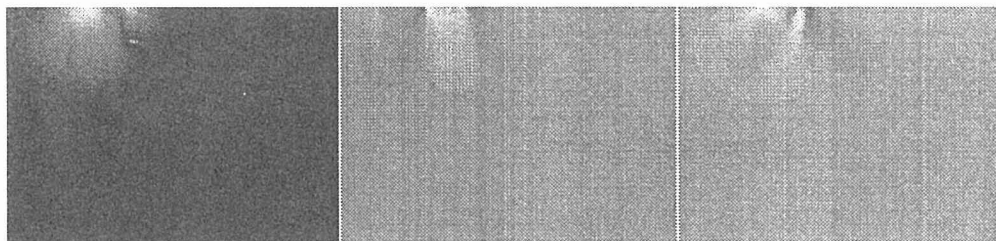


図32 レーザーを2990m/sで走査して発生した超音波の材料内部での様子を示す計算結果。左より、変位分布、体積ひずみ分布、せん断ひずみ分布を示す。表示領域のサイズは横20mm×縦12.5mm、レーザー照射域は表面中央より左側5mmの領域で、左から右へ走査している。上段は照射（加熱）開始から1 μ s、下段は4 μ s経過した場合である。

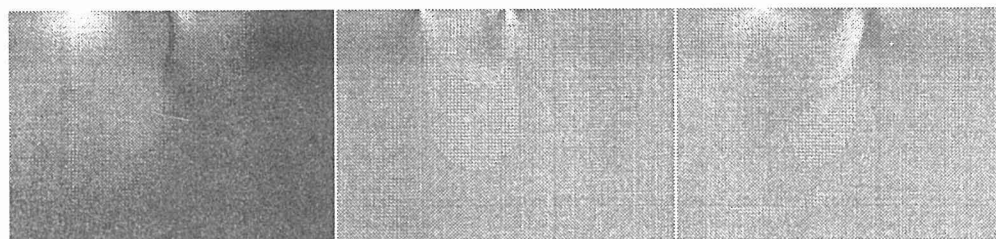


図33 レーザーを3730m/sで走査して発生した超音波の材料内部での様子を示す計算結果。上段は、レーザー照射開始後2 μ sの材料内部の様子を示し、左より、変位分布、体積ひずみ分布、せん断ひずみ分布を示す。下段はせん断ひずみ分布について、左より、2.5 μ s後、3 μ s後、3.5 μ s後の様子を示す。

図34はレーザー走査速度4570m/sの計算例である。この場合は45度の角度で斜めに伝播する横波が観察され、レーザー走査速度を変えることにより、横波の入射角をコントロールすることができることが確認できる。しかしながら、45度の場合、図33の横波や、同時に発生する表面波に比較し強度が弱くなっているのも観察できる。レーザー超音波の熱応力モードによって誘起される超音波は指向性を有し、横波では約45度の方向に超音波強度の弱くなる領域があることが、実験や連続波による解析で明らかにされており、この影響が現れていることが考えられる。

図35は、レーザー走査速度を8500m/sにした場合の計算結果を示している。この走査速度は鋼の縦波の45度方向の位相速度に相当し、45度の角度で材料中を伝播する縦波が、中央の体積ひずみ分布の図より観察できるが、右のせん断ひずみ分布より、表面に対し約70度の角度で伝播する強い横波も同時に発生しているのが観察できる。レーザー走査による方法では、位相速度によって超音波の伝播方向を制御しているため、図にみられるように、同じ位相速度を有し伝播角度の異なる横波と縦波が同時に発生する場合がある。また、詳細な観察によれば、縦波や横波だけでなく、強度は弱い表面波や、表面での縦波のモード変換によるヘッドウェーブなど、いろいろな波が発生しているのがわかる。

以上のように、レーザー超音波におけるレーザー走査により発生する超音波について計算を行ったが、熱応力の組み込みモデルさえ適切であれば、実験では得ることが容易ではない超音波の音場分布や二次的に発生する各種超音波などを直感的にすることができ、レーザー走査超音波の実際の応用において有益な情報が得られることが期待できる。

3. 3. 4 レーザー超音波による非接触超音波画像化技術における表層欠陥画像化

第I期においては、レーザー超音波による非接触での表層微小欠陥の超音波画像検出システムの開発を行ない、主に表層に空隙をなす微小モデル欠陥の非接触画像化に成功した。実験では、高さ約1.5mmの文字刻印を内包した接着金属板試料を用い、その試料にレーザー超音波を透過あるいは反射させ、受信した透過超音波あるいは反射超音波のバース強度の2次元分布より欠陥像を構成した。第II期において、さらに直径約100 μ mのSiC繊維をアルミに約50 μ mの深さに埋め込んだ金属基複合材料のモデル試料について、同様に繊維の非接触画像化を試みた。しかしながら、実験の結果、レーザー超音波受信のS/Nも問題ながら、空隙を有する欠陥と異なり、超音波バース強度の2次元分布からは繊維の像を得ることができなかった。そこで、モデル試料中での超音波の伝播の様子を可視化し、表層欠陥や繊維の画像検出に役立てることを目的として、計算を行なった。

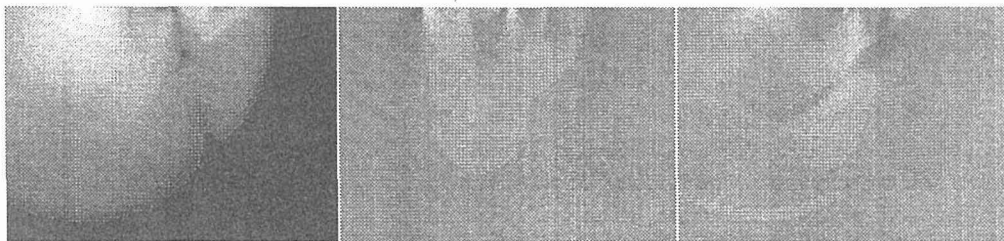


図34 レーザーを4570m/sで走査して発生した超音波の材料内部での様子を示す計算結果。上段は、レーザー照射開始後2 μ sの材料内部の様子を示し、左より、変位分布、体積ひずみ分布、せん断ひずみ分布を示す。

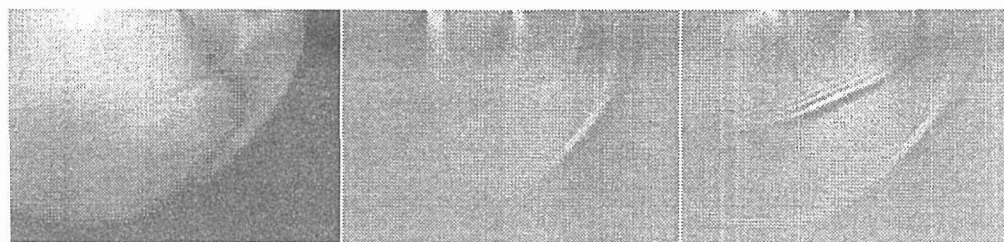


図35 レーザーを8500m/sで走査して発生した超音波の材料内部での様子を示す計算結果。レーザー照射開始後2 μ sの材料内部の様子を示し、左より、変位分布、体積ひずみ分布、せん断ひずみ分布を示す。下段はせん断ひずみ分布について、左より、2.5 μ s後、3 μ s後、3.5 μ s後の様子を示す。

計算条件としては、マトリックスにはアルミを用い、欠陥として直径 $100\mu\text{m}$ の円柱形の空隙と、繊維としてバルクのSiCの弾性率と密度を有する直径 $10\mu\text{m}$ の円柱形繊維を用い欠陥あるいは繊維を $200\mu\text{m}$ 間隔で1層に並べた計算モデルを用いた。時間ステップは 0.2ns 、空間ステップは $5\mu\text{m}$ 、超音波パルスは時間幅 10ns の正弦波の半波を用いた。図36にその計算結果を示す。画像は横 1.5mm ×縦 0.75mm の大きさに相当する。右半分は、円柱形のボイドが並び、左半分は円柱形のSiCが並んでおり、超音波パルスが上部より平面波として伝播してきて、ボイドあるいはSiC繊維を通過する様子を可視化している。

ボイドの場合、当然のことながら、ボイドに当たった超音波パルスは、ボイドで反射散乱され、その結果、超音波の通過直後には、ボイドの下部に超音波パルスの存在しない影の部分が生じる。超音波パルスの通過後は超音波の回折等によるボイドの背後への回り込みがある。この計算結果より、実験でも確認されているように、表層のボイドなどの空隙を有する欠陥では、表層に近いほどコントラストの明瞭な超音波強度分布を有する欠陥像が得られ、深さが深くなるほど超音波の回り込み等による像のぼけが生じることになる。

一方SiC繊維の場合は、ボイドと異なり、図に示すように、繊維中を透過する超音波が存在し、繊維の下部には明

瞭な影が存在しなくなる。特に、SiCはアルミに比べほぼ2倍の縦波の超音波音速を有するためSiCを透過する超音波のほうが先行して伝播することになる。SiCに入射する超音波は音響インピーダンスの差により、一部反射されているのも観察でき、SiCを透過する超音波の強度は入射超音波より減少しているが、ボイドの下部に生じる影に比べ、コントラストが弱く、この結果、実際の超音波画像検出実験においてSiCの繊維像が得られなかったものと考えられる。レーザー超音波の非接触超音波画像検出システムのS/N等の性能向上により画像検出が可能になることも期待できるが、計算結果より、SiC中を伝播する超音波のほうが早く伝播することが可視化されており、検出する超音波パルスの伝播時間を画像として用いることによる欠陥画像検出が期待できる。とくに、ボイドとSiC繊維では、伝播時間は、ボイドでは回折により遅くなるのに対し、SiC繊維では早くなるため、伝播時間の画像化により、画像検出された対象の種類の判別なども可能になると期待できる。

3. 4 小括

超音波を用いた非破壊計測において、定量的な材料や欠陥の評価を行うためには、計測対象である材料や欠陥と超音波の関係を知ることが重要である。このような目的で、従来より、材料中での超音波伝播や欠陥での超音波の反射散乱などの諸問題について、理論的あるいは計算機シミュレーションを用いた研究が行われてきた。しかしながら、最近の先端材料では弾性異方性の問題があり、また材質評価のような高度な超音波計測や解析技術を要求される分野も増えている。第I期で開発された計算機シミュレーション法は、弾性異方性への適用が可能であり、また、複合材料のような異種材料の組み合わせにも対応可能であるなど、従来の計算機シミュレーションや解析法では困難あるいは容易ではない解析条件にも摘要可能な優れた能力を有している。

ここでは、この新しい超音波伝播の計算機シミュレーション法を用いることにより、理論的解析のほとんどなされていなかった、材料中のボイドによる超音波音速の低下について可視化による解析を行ない、ボイドの存在と音速変化の関係について明確な指針を示した。また、第I期で機械技術研究所で開発されたレーザー走査による超音波発生技術の応用に役立つ、シミュレーション法による解析技術を提案した。またレーザー超音波による非接触超音波画像検出法について、欠陥の画像化の様子と技術的指針を明らかにするなど、本シミュレーション法の有効性が示されるとともに、超音波による材料の非破壊評価に役立つ重要な知見を得ることができた。

ここでは、わずかな応用にとどまったが、本シミュレーション法の新しい能力により、役立てる応用分野は極めて広いことが予想される。超音波の可視化は直感的な知見を与えることのできる重要な解析技術であり、定量化のための

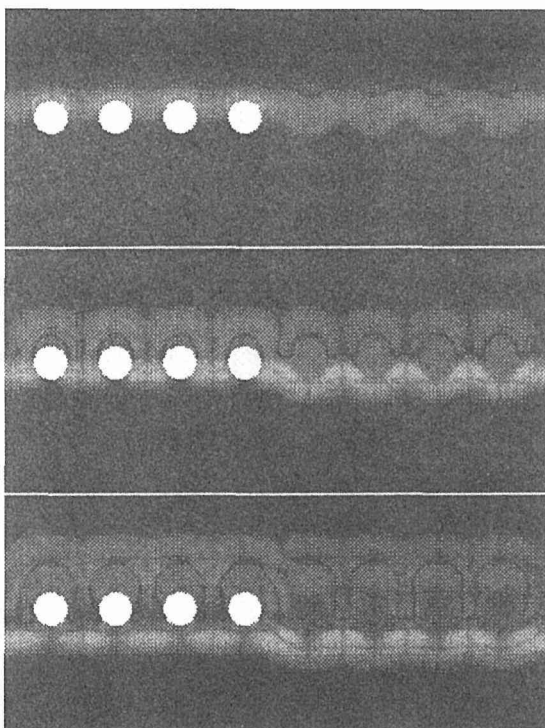


図36 等間隔に並んだ直径各 $100\mu\text{m}$ の円柱ボイド(左側)とSiC繊維(右側)を超音波パルスが透過する様子を示す超音波変位分布の画像、上図より 10ns の時間間隔で表示している。

新しい超音波計測技術の解析への今後の応用と発展が期待できる。

4 結 論

本研究は科学技術振興調整費研究の第Ⅱ期として行われたものであり、第Ⅰ期では、超音波計測技術の開発を目的として、超音波探傷技術、顕微技術、レーザ超音波技術、シミュレーション技術に関して研究を実施した。第Ⅱ期では第Ⅰ期において開発された技術を総合して、主として複合材料の材質・欠陥評価技術の開発を目的とした。

以上の結果、複合材料の特性である組織の異方性を超音波技術により、定量的評価するための基礎的検討を行い、その可能性を明らかにした。今後データの蓄積を行い、使用中の材料の健全性評価を可能にするシステム化が重要と考えられる。

5 参 考 文 献

- 1) H. Fukuhara, et al; A Measurement of Ultrasonic Attenuation Coefficient by Frequency Response in Steels with Different Grain Sizes, Proceedings of Inter. Symp. NDT & SSM, FENDT 92, (1992), p. 291
- 2) 福原熙明; 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, 超音波による非破壊評価シンポジウム, (1994), p.136
- 3) H. Fukuhara; Measurement of sound velocity of high sound attenuation materials by frequency response, proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, (1993), p. 2207
- 4) Papoulis, A.: The Fourier Integral and its Applications, McGRAW-Hill, (1987), p. 81
- 5) 日本非破壊検査協会編: 新非破壊検査便覧, 工業新聞社, (1992), p.243
- 6) 福原熙明: 傾斜した円形平面反射源の反射指向性, 非破壊検査, 36-7, (1987) p.468 (1993) p.57.
- 7) G. Mott and P. K. Liaw, Met. Trans., 19A(1988) p2233-2246.
- 8) H. Jeong, D. K. Hsu, R. E. Shannon and P. K. Liaw, ibid, 25A(1994) p799-809.
- 9) C. Masuda and Y. Tanaka, J. Mat. Sci., 27(1992)413-422.
- 10) 貝瀬, 江頭, 岸本, 新谷, 学振耐熱金属材料第123委員会資料, Vol.26, No.1, p1111) B. A. Auld, "Acoustic Fields and Waves in Solids", (1973)p390 (John & Sons).
- 12) Textron 社からの報告
- 13) 山中一司, 永田可彦, 甲田寿男, 日本音響学会誌, Vol.48, p564, 1992年

(口頭発表)

- 1) 福原熙明, 増田千利, 山脇寿: 円形振動子の音場とパルス波形の周波数応答解析, 日本非破壊検査協会秋季大会, (1996), p.29
- 2) 福原熙明: 円形平面反射源の端部エコーの周波数応答解析,

超音波による非破壊評価シンポジウム, (1997), p.71

- 3) 福原熙明, 増田千利, 山脇寿: 広帯域探触子の指向性とピーク周波数のずれの周波数応答解析, 日本非破壊検査協会春季大会, (1997), p.25
- 4) 福原熙明: 横波の全反射におけるパルス波形変化の数値実験, 超音波による非破壊評価シンポジウム, (1998), p.93
- 5) 福原熙明, 田中義久, 増田千利, 山脇寿: 超音波周波数応答解析による Al 基 SiC ウィスカー複合材料の非破壊評価, 日本非破壊検査協会秋季大会, (1998), 発表予定
- 6) 増田, 田中, 山脇, 福原, SCS6/Ti-15-3 MMC の超音波伝播特性日本機械学会, 材料力学部門講演会, 平成 6 年10月.
- 7) 増田, 田中, 山脇, 福原, SiC/Ti 複合材料の超音波速度計測, 日本非破壊検査協会平成 7 年度春期講演大会, 平成 7 年 3 月.
- 8) 増田, 田中, 山脇, 田中, SiCw/A2024 MMC の超音波特性, 同上, 平成 7 年 3 月.
- 9) 増田, 田中, SiC/Ti MMC の熱サイクル損傷評価, 日本金属学会第116回講演大会, 平成 7 年 4 月.
- 10) 増田, 斎藤, 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, 第 7 回先端材料強度向上と評価シンポジウム, 平成 7 年 4 月.
- 11) J. L. Bobet, 増田, SiC/Ti MMC の残留応力の非破壊評価, 日本機械学会材料力学部門講演大会, 平成 6 年 8 月.
- 12) 山脇寿; パルスレーザー照射による超音波発生の計算機シミュレーション, 電子情報通信学会ソサエティ大会, 平成 7 年 9 月
- 13) 山脇寿, 斎藤鉄哉; 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超音波エレクトロニクスシンポジウム, 平成 7 年11月
- 14) 山脇寿, 斎藤鉄哉, 福原熙明, 増田千利, 田中義久; レーザ超音波による表層欠陥の非接触画像化, 超音波エレクトロニクスシンポジウム, 平成 7 年11月
- 15) 山脇寿ほか; Computer Simulation of Acoustic Waves Propagation in Elastically Anisotropic Materials, International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, 平成 6 年10月
- 16) 山脇寿, 斎藤鉄哉, 福原熙明, 増田千利; 複合材料中の超音波伝播の計算機シミュレーション, 日本非破壊検査協会平成 6 年度秋季大会, 平成 6 年10月

誌 上 発 表

- 1) 福原熙明, 周波数応答解析による材質及び欠陥の評価, 超音波テクノ, 8-1, p.58, (1996)
- 2) 福原, 線形理論の基礎と非破壊評価への応用, 非破壊検査, 45-12 (1996) 掲載予定。
- 3) 増田, 田中, 山脇, 福原, SCS6/Ti-15-3 MMC の超音波伝播特性日本機械学会投稿中。
- 4) 増田, 田中, 山脇, 田中, SiCw/A2024 MMC の超音波特性, 同上投稿中。
- 5) J. L. Bobet and C. Masuda, Measurement of residual stress for SiC/Ti-15-3 MMC, The Thermal Stresses, published.
- 6) J. L. Bobet and C. Masuda, Measurement of residual

stresses and it's relaxation during the fatigue loading,
Acta Met., to be published

- 7) Y. Kagawa and C. Masuda, Evaluation of interfacial damage for SiC/Ti MMC, ASTM STP 1253(1996)26-42.
- 8) 山脇寿, 斎藤鉄哉; 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, 非破壊検査, 40巻, 616頁, 1991年
- 9) H. Yamawaki, T. Saito, H. Fukuhara, C. Masuda and Y. Tanaka; Noncontact Ultrasonic Imaging of Subsurface Defects using a Laser-Ultrasonic technique, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35(5B), p3075-3079(1996)
- 10) H. Yamawaki and T. Saito; Detection of Ultrasonic Longitudinal and Shear Waves Using Optical Heterodyne Interferometer, Jpn., J. Appl. Phys., Vol. 35(5B), p3222-3225(1996)

圧力容器用低合金鋼の高温水中すき間腐食に関する研究

基盤研究

損傷機構研究部

石原只雄*, 松島志延, 片田康行,

佐藤俊司, 大橋重雄

中国科学院金属腐食防護研究所

韓玉梅, 韓恩厚, 柯偉

平成 7 年度

要 約

軽水炉冷却材環境を模擬した高温高压水環境下における圧力容器用低合金鋼の低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響については、構造部材の使用実環境を考慮すると工学的にも重要であるが、すき間内の水化学や電気化学的知見の実験的な獲得については、高温高压水という過酷な環境のための技術的困難もあり、必ずしも十分でないのが現状である。本研究は、高温高压水中低サイクル疲労寿命に及ぼすすき間の影響を実験的に明らかにするとともに、すき間内の溶存酸素濃度や pH 等の水化学状態についてコンピュータ解析手法を開発するとともに、同手法によりいくつかのすき間内水化学挙動の予測を試みたものである。本研究は、中国科学院金属腐食防護研究所と共同研究として実施したものである。

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、中国科学院金属腐食防護研究所との間で合意に達した課題「構造用耐食合金の高温水中局部損傷機構に関する研究」の一環として行われたもので、中国科学院金属腐食防護研究所との共同研究として行われたものである。

軽水炉冷却材環境を模擬した高温高压水環境下における圧力容器用低合金鋼の低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響については、構造部材の使用実環境を考慮すると工学的にも重要であるが、すき間内の水化学や電気化学的知見の実験的な獲得については、高温高压水という過酷な環境のための技術的困難もあり、必ずしも十分でないのが現状である。本研究は、高温高压水中低サイクル疲労寿命に及ぼすすき間の影響を実験的に明らかにするとともに、すき間内の溶存酸素濃度や pH 等の水化学状態についてコンピュータ解析手法を開発するとともに、同手法によりいくつかのすき間内水化学挙動の予測を試みたものである。

1. 高温水中すき間腐食疲労挙動に関する実験方法

本研究項目については、主として金属材料技術研究所側が担当し、実験の一部は先行的に行われた。

当研究所において、これまで561K、7.8MPaの高温高压水中における低合金鋼の低サイクル疲労特性について検討

し、鋼中の MnS 介在物の溶解等により生じた腐食ピットがき裂の発生に関与していること、その腐食ピットの発生は環境中浸漬時間に比例すること、き裂の発生は伝ば過程と比べて鋼中の S 含有量に敏感であること等を報告¹⁾した。また松島²⁾らは、高温高压水中においてすき間をつけない自由表面とすき間内の MnS の腐食挙動を比較検討した結果、硫黄(S)の溶解挙動はすき間の影響を受けやすく、温度及び溶存酸素濃度にも影響されること等を報告している。水中における構造物においても、溶接継手や腐食生成物の剝離などで起こるすき間は、すき間腐食の原因とされている。その酸化剤として溶存酸素(DO)がその働きをすることが最も多い。DO濃度の差により、すき間内外において酸素濃淡電池を形成し、すき間腐食を生じる。さらにすき間内の pH を低下させることによりすき間腐食を進行させるため、いろいろな防止対策が提案されている^{3,4)}。これまで、松島²⁾らの高温高压水中での低合金鋼のすき間腐食や低サイクル疲労特性についての報告¹⁾⁵⁾⁻⁷⁾、低合金鋼の S 量と応力腐食割れの関係、き裂伝ばの報告⁸⁾⁻¹⁰⁾などはあるが、高温高压水中での低サイクル疲労特性に及ぼすすき間の影響についての報告はまだなされていない。

本研究では、圧力容器用低合金鋼圧延材について、高温高压水中低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響を調べるとともに、すき間と溶存酸素濃度との関係についても検討した。

1. 1 供試材

供試材は圧力容器用調質型マンガン・モリブデン・ニッケル低合金鋼圧延材 JIS SQV2A (ASTM A533B cl.1相

*現在：横浜国立大学共同研究推進センター客員教授

当)である。表1に供試材の化学組成、熱処理条件および室温における機械的性質を示す。

本実験で用いた試験片は、図1(a)に示すような平行部直径8mm、平行部長さ16mmのつば付中実丸棒試験片である。低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響を調べるため、図1(b)に示すように、試験片平行部に試験片と同一材料でかつ同一曲率半径を有する二つ割りのカラー(長さ:15mm)をステンレス鋼の針金を用いて取り付け試験に供した。以下、カラーをつけた場合をカラー付き、つけない場合をカラーなしと呼ぶこととする。

試験片の採取方向は、圧延方向に平行な場合と直角な場合の2種類とした。試験に先立ち、試験片平行部を最終的に1000番のエメリー紙で荷重軸に平行に研磨し、その後アセトン中で超音波洗浄した後、試験に供した。

1. 2 実験装置

本研究で用いた高温高圧水中腐食疲労試験装置は、容量6LのSUS316L製倒立型オートクレブ及び循環流量30L/hの水循環装置からなる。循環水の水質監視のため給水側で溶存酸素(DO)濃度、pH、液電導度を連続的に測定し、戻り水側ではDO濃度を連続的に測定した。DO濃度については貯水槽内にN₂およびO₂/Ar混合ガスを吹き込むこ

表1 供試材の化学成分、熱処理条件および機械的性質

化学成分 chemical-composition (mass %)

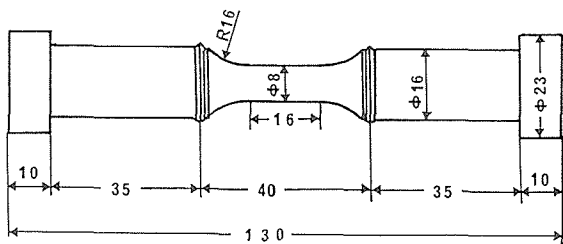
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Cu
0.19	0.24	1.28	0.008	0.007	0.64	0.19	0.45	tr	0.04

熱処理条件

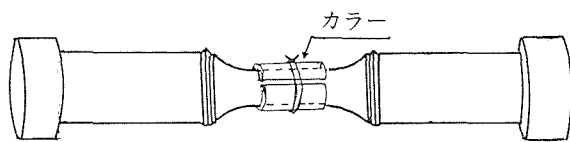
955K×5h FC
897K×45h FC

機械的性質

YS (MPa)	UTS (MPa)	EI (%)	RA (%)
454	601	29	68



(a)



(b)

図1(a) 試験片形状・寸法

(b) カラー付き試験片

とによって制御し、この制御値を試験時のDO濃度とした。試験片のひずみ測定は、試験片平行部上下のつばに連動するマグネットコアの動きを、ステンレスの細管を介して大気中におかれた2個の差動トランス(DTF)を用いて電氣的に検出する方法により行った。軸ひずみ制御に先立ち、あらかじめ室温大気中でクリップゲージを用いて平行部ひずみとつば間ひずみの関係を求め、これにより得られた較正曲線を用いてひずみの補正を行った。

1. 3 実験条件

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、全ひずみ範囲($\Delta \epsilon_t$)が0.6%~1.5%、ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)は0.1%/sおよび一部0.01%/sの条件下で行った。試験環境は、沸騰水型原子炉(BWR)の冷却材を模擬した561K、7.8MPa、DO濃度が200ppbの高温高圧水を基本環境とし、DO濃度の依存性をみるため、DO濃度を10~4000ppbまで変化させて実験を行った。実験条件を表2に示す。

表2 実験条件

供試材	JIS SQV2A(ASTM A533B C1.1)
制御モード	ひずみ制御
ひずみ波形	三角波
応用比	-1
ひずみ速度	0.1%/s, 0.01%/s
温度	561K
圧力	7.8MPa
溶存酸素濃度	10~4000ppb
pH	6.2~6.5
液電導度	<0.1 μ S/cm>

2 実験結果

2. 1 低サイクル疲労特性

2. 1. 1 すき間効果

図2は、压力容器用低合金鋼SQV2Aの低サイクル疲労曲線に及ぼすすき間の影響を調べたもので、試験温度561K、全ひずみ範囲 $\Delta \epsilon_t=0.6\% \sim 1.5\%$ 、ひずみ速度=0.1%/sの各条件下で得られたものである。ここで横軸の疲労寿命 N_{25} については、前報¹⁾と同様に、応力-繰返し数曲線上での最大応力が疲労寿命の1/2の繰返し数における応力から25%低下したときの繰返し数 N_{25} を疲労寿命と定義して以下の整理を行った。図より、まずすき間の影響についてみると、カラー付きの場合(●)とカラーなしの場合(○)とを比較すると、 $\Delta \epsilon_t$ が比較的大きい場合は、両者に明瞭な差は認められないが、 $\Delta \epsilon_t$ が小さくなるにつれてカラー付きの方が僅かではあるが長寿命側となっているのがわかる。次に、試験片の採取方向に注目してすき間効果をみると、圧延方向に平行な場合(●)と直角な場合(▲)を比較すると、いずれの $\Delta \epsilon_t$ レベルにおいても圧延方向に直角な場合の方が疲労寿命が低下することがわかった。

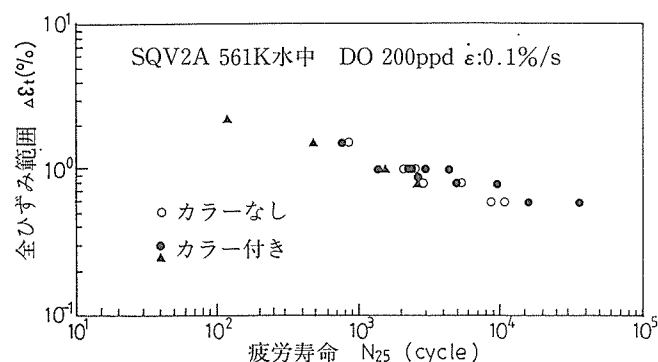


図2 高温水中低サイクル疲労寿命試験結果
(●, ○: 圧延方向に平行に採取, ▲: 直角に採取)

2. 1. 2 DO 濃度とすき間効果

図2における低サイクル疲労挙動のすき間効果を実験環境のDO濃度と関連づけてさらに詳細に検討するため、 $\dot{\epsilon}=0.1\%/s$, $\Delta\epsilon_t=1.0$, 0.8 および 0.6% の各条件下で、DO濃度を10~4000ppbの範囲で変化させてカラー付き、カラーなしの場合の疲労寿命をそれぞれ比較した。その結果を図3~5に示す。 $\Delta\epsilon_t=0.6\%$ および 1.0% ではどのDO濃度においてもカラー付きの方がカラーなしに比べて長寿命側になっているのに対して、 $\Delta\epsilon_t=0.8\%$ の場合には、カラー付きの方が逆に短寿命側になっている。しかしながらいずれの $\Delta\epsilon_t$ においても、DO濃度200ppbを境にしてDO濃度の増加が寿命の低下につながっており、本供試材の低サイクル疲労挙動には、前報¹⁾と同様にカラー付きの場合でもDO濃度=100~1000ppbの範囲に遷移領域を有するDO濃度依存性が存在することがわかった。

2. 2 腐食ピットとDO濃度の関係

すき間条件下での腐食ピットの発生状況とDO濃度の関係を調べるため、光学顕微鏡を用いて試験片表面を観察し比較検討した。その結果、 $\Delta\epsilon_t=1.0\%$ 、DO濃度10ppbおよび100ppbまではカラー付き、カラーなしにかかわらず腐食ピットの発生はあるものの成長はあまり認められなかった。しかし1000ppbになるとカラーなしでは腐食ピットが一つ二つと連なり、一つの大きな腐食ピットに合体しているが、カラー付きでは腐食ピットの発生後の成長は認められなかった。一方、 $\Delta\epsilon_t=0.6\%$ では、DO濃度が1000ppbになってもカラー付き、カラーなしにかかわらず腐食ピットの成長は認められなかった。

3 考 察

3. 1 低サイクル疲労挙動におけるすき間効果

図2の結果より、供試材の圧力容器用鋼SQV2A材の高温高圧水中低サイクル疲労寿命は、 $\Delta\epsilon_t$ が小さくなると僅かではあるがカラー付きの方が長寿命側になる傾向を示すことがわかった。このようなすき間効果を、試験片の採取方向に注目して以下に考察する。

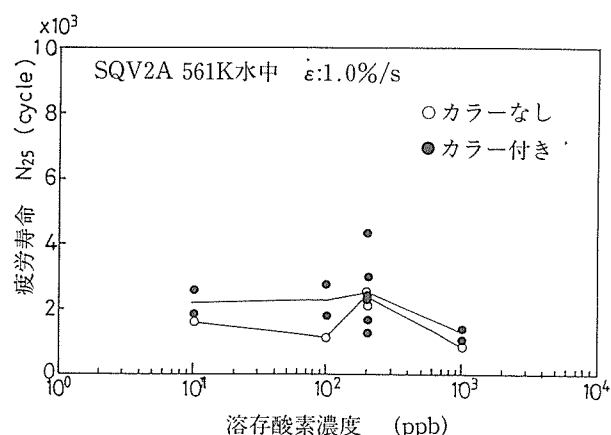


図3 疲労寿命と溶存酸素濃度の関係 ($\Delta\epsilon_t=1.0\%$)

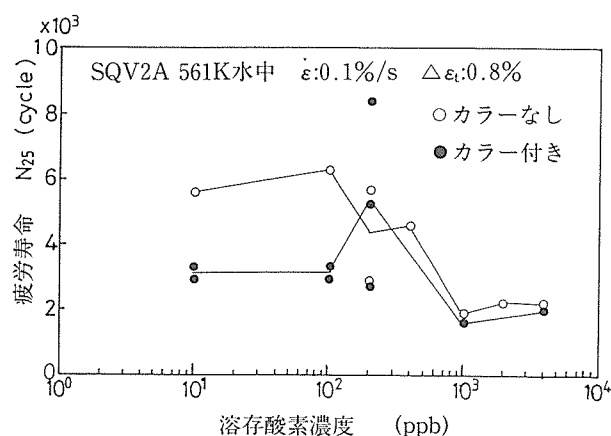


図4 疲労寿命と溶存酸素濃度の関係 ($\Delta\epsilon_t=0.8\%$)

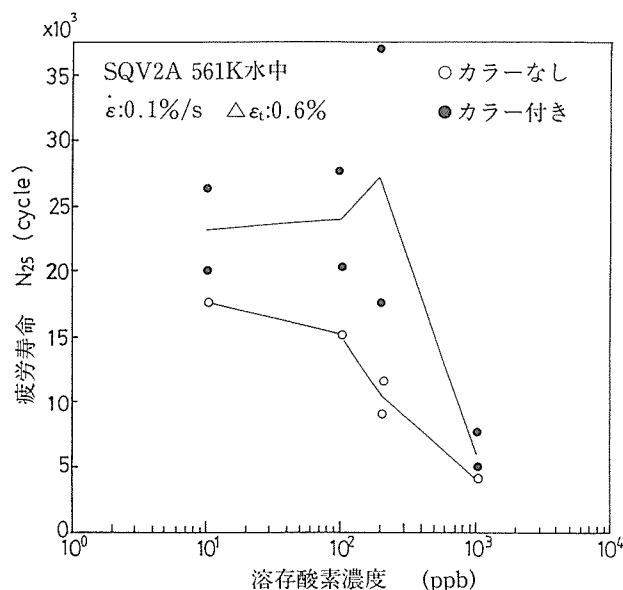


図5 疲労寿命と溶存酸素濃度の関係 ($\Delta\epsilon_t=0.6\%$)

図6は、低サイクル疲労寿命に及ぼす試験片採取方向とすき間の影響を調べたものである。本素材は、異方性を押さえるためクロス圧延が施されているので基本的には試験片の採取方向の差はないと考えられる。図6(a)はカラーなし、(b)はカラー付きの場合で、それぞれ荷重軸方向が圧延方向に平行な場合(●,○)と同じく直角な場合(▲,△)を比較した結果である。ここで(a)は $\dot{\epsilon}=0.01\%/s$ で、(b)は $\dot{\epsilon}=0.1\%/s$ の結果である。ひずみ速度の異なるこれらの結果を比較するため以下のようなひずみ速度補正を行った。すなわち、前報¹⁾において、本供試材と同一材料を用いて得られた低サイクル疲労寿命のひずみ速度依存性の結果より、 $\dot{\epsilon}=0.01\%/s$ の疲労寿命は、 $\dot{\epsilon}=0.1\%/s$ のその約60%に低下することから、この係数を用いて(b)のそれぞれのデータを補正したのが点線(▲)及び鎖線(●)である。これらの補正結果と(a)の結果とを比較すると、まず試験片採取方向の影響については、同方向同志の採取での比較では、カラー付きのほうが約1.5倍カラーなしより寿命が長く、圧延方向に平行と直角のカラー付きでは平行な方が約3倍疲労寿命が長いことがわかった。

3. 2 腐食ピットの発生と DO 濃度

圧力容器用低合金鋼の高温高压水中疲労挙動における影響因子のうち特に環境因子として重要なものは、材料中のS含有量、水中のpHおよびDO濃度等がある。特にS含有

量が高い場合には、すき間内部やき裂内部において、不純物としてのMnSの溶解によるpHの低下のため溶液中への金属の溶解が促進され、腐食を加速する原因となる^{8)~10)}。本供試材のように低S材の場合には、むしろすき間内のDO濃度が重要となる。前報¹⁾において、腐食疲労寿命は、腐食ピット密度と密接な関係があること、腐食ピットは、MnSの非金属介在物が高温水中において溶解、脱落等により生成すること、また腐食ピットの発生頻度はその低下とともに増大し、環境中の浸漬時間に比例していることなどを報告した。

図7は、実験後の試験片表面平行部を観測倍率15倍の実体顕微鏡を用いて測定した腐食ピット密度をDO濃度に対して整理したものである。図にみるように、いずれの $\Delta \epsilon_t$ においてもDO濃度200ppb以下ではカラー付き、カラーなしにかかわらず腐食ピット密度は一定であるが、それ以上のDO濃度になるとカラーなしの場合には急激な密度の増加が認められた。一方カラー付きはカラーなしに比べて密度の増加はそれほど顕著ではなく、常にカラーなしより低い値を示した。

試験片平行部に生成した腐食ピットの直径は約 $10\mu m$ 程度の大きさであった。カラー付きとカラーなしでき裂成長および疲労寿命(N_{25})について比較した場合、 $\Delta \epsilon_t=0.6\%$ および $\Delta \epsilon_t=1.0\%$ ともに疲労寿命が同等かあるいは長いにもかかわらずき裂長さは短く、カラー付きの方が腐食疲労寿命が長いことがわかった。またカラーなしの場合は腐食ピットの先端からき裂がより深くは入っている様子も認められた。カラーなしのDO濃度1000ppb、 $\Delta \epsilon_t=1.0\%$ について詳細に観察した結果、小さな腐食ピットが一つ二つと連なって直径 $50\mu m$ 程度の大きな腐食ピットになっていた。また、その一つ一つの腐食ピットの先端から試験片の中心部に向かってき裂が入っていた。

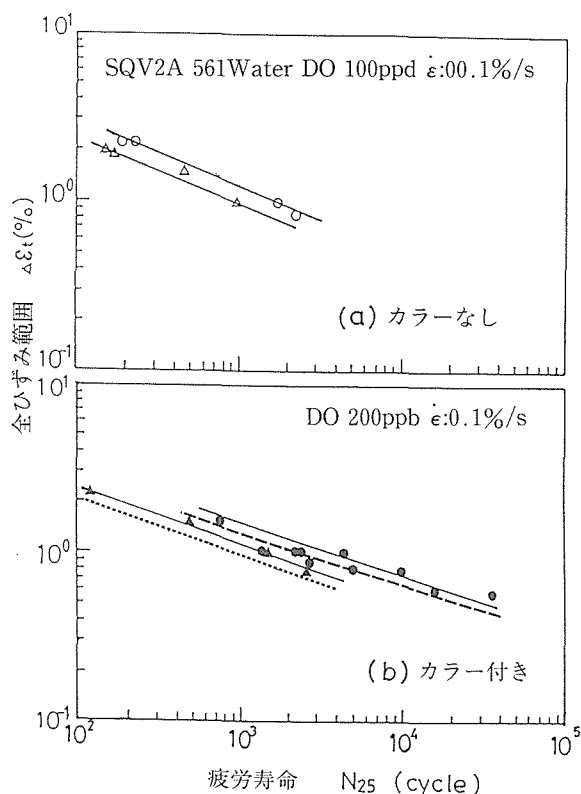


図6 高温水中低サイクル疲労寿命に及ぼすすき間の影響
(●, ○: 圧延方向に平行に採取、▲: 直角に採取)

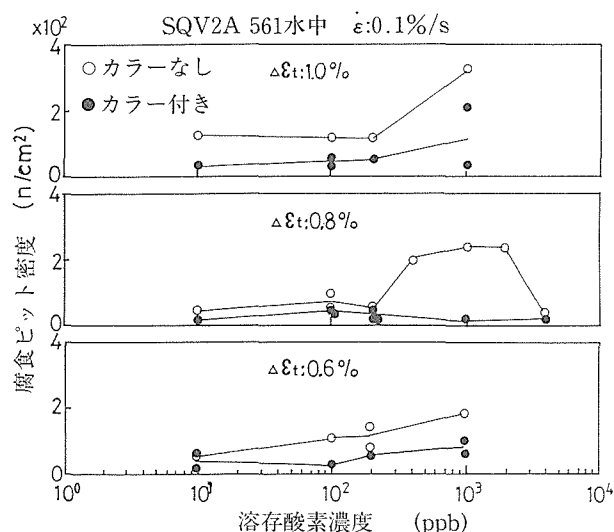


図7 腐食ピット密度と溶存酸素濃度の関係

以上のことから疲労寿命に及ぼす DO 濃度の影響並びに腐食ピットの発生状況を考察すると、カラー付きの場合に疲労寿命が長寿命側に移行した一つの理由として、すき間内部の DO 濃度が減少し、腐食ピットの生成が抑制されるためであることが推察される。

4 すき間内水化学の解析的検討

本研究項目については、主として中国科学院金属腐食防護研究所側が担当した。

高温水環境下において、すき間内の水化学挙動を実験的に明らかにすることは現時点では技術的制限から困難である。そこでコンピュータシミュレーション解析により腐食疲労試験中のすき間内の各種水化学挙動を予測し、1. の実験結果と比較検討することにより、低サイクル疲労寿命に及ぼすすき間の影響を総合的に検討する。そのため、疲労き裂内の電気化学的挙動を 2 次元数学モデルを用いて予測する解析手法を確立した。同手法は、すき間内の電気化学反応式の選定、拡散によるイオンの移動と質量保存則、並びに繰返し負荷に基づくポンピング効果とすき間内の流体速度等を考慮して開発された。解析結果は、CT 試験片を用いた室温塩水中の疲労き裂伝ば試験とすき間の電位・pH 計測結果との比較検討によりその妥当性を確認した。き裂を模擬したすき間の中では、バルクからすき間の中心部に移動するにつれて、腐食電位や pH が低下することがわかった。本解析手法を高温水環境へ適用するため、鋼中の MnS 介在物の溶解挙動や溶液中の溶存酸素濃度の変化等を考慮した解析を進めている。

(解析に用いた記号)

$\Delta \varepsilon_t$	全ひずみ範囲
$\dot{\varepsilon}$	ひずみ速度
R	応力比
f	繰返し速度
h_0	試験片とすき間の初期高さ
h	試験片とすき間の高さ
$C_1 \cdots C_6$	それぞれ、 H^+ , OH^- , Fe^{++} , $FeOH^+$, H_2 , O_2 の濃度
k	反応速度
x	カラー中央部からの距離
v	すき間内の流体速度
$D_1 \cdots D_6$	それぞれ、 H^+ , OH^- , Fe^{++} , $FeOH^+$, H_2 , O_2 の拡散係数
Φ	電極電位
G	反応論に基づくイオンの流体速度
F	ファラデー定数
I	電流密度
J	イオン種の流量
K_1	加水分解における Fe^{++} の平衡定数
R'	ガス定数

T	温度
t	時間
Z	イオンの価数
α	移動係数
下付符号	
0	t=0 における値
x, t	X 軸, 時間軸における任意の位置, 時刻

4. 1 各種パラメーターの定義

4. 1. 1 負荷条件

荷重波形を三角波とした場合、任意の時刻 t におけるひずみ $\varepsilon(t)$ は、以下のようになる。

$$\varepsilon(t) = 4\Delta \varepsilon_t (ft - n) / (1 - R)$$

ここで、 $(n-1/4)/f < t < (n+1/4)/f$ (引張負荷)

$$\varepsilon(t) = 4\Delta \varepsilon_t (n+1/2 - ft) / (1 - R)$$

ここで、 $(n-1/4)/f < t < (n+1/4)/f$ (圧縮負荷)
 $n=0, 1, 2, 3$ (1)

4. 1. 2 すき間の形状

繰返し負荷時の塑性変形時における体積変化はないので、 $1/\pi r_0^2 = 1/(t) \pi r^2(t)$

また、ひずみの定義より

$$\varepsilon(t) = (l(t) - l) / l$$

従って、時間 t における半径 r(t) は、

$$r(t) = r_0 / (\varepsilon(t) + 1)^{1/2} \quad (2)$$

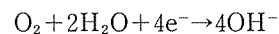
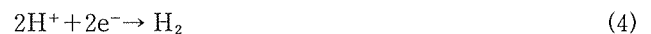
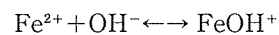
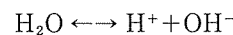
となる。カラーと試験片表面の間のすき間を長方形と仮定すると、繰返し疲労変形に伴うすき間の高さ h(t) は時間 t の関数となる。

$$h(t) = r_0 (1 - (\varepsilon(t) + 1)^{-1/2}) + h_0 \quad (3)$$

ここで r_0 は試験片平行部における試験片半径。

4. 1. 3 化学反応式

すき間内での電気化学的反応：水の解離、金属の溶解、加水分解、アノード酸化、カソード還元等
 SQV2A 鋼の簡略化した反応式：



4. 1. 4 すき間内の流体速度

繰返し負荷によりすき間上下端においてすき間内とバルクの水の強制的な移流が生じる。水は非圧縮性で、半径方向の水の流れが無視できるとすれば、任意の点 x における流出量は次式のようなになる。

$$Q = xCV_r(t) \quad (5)$$

ここで、C は試験部周長、 $v_r(t)$ は試験片軸方向に沿った表面速度である。

(2) 式を微分し、(1) 式の $\varepsilon(t)$ を置き換えると、

$$V_r(t) = 2f \Delta \varepsilon_t r_0 / (1 - R) \times [\varepsilon(t) + 1]^{-3/2} \quad (6)$$

一方、

$$Q = C [h(t) - h_0] v(x, t) \quad (7)$$

ここで、 $v(x, t)$ はすき間内の溶液の平均速度である。式(5)および(7)から

$$v(x, t) = \frac{2f\Delta\epsilon_x / (1-R) \times [\epsilon(t) + 1]^{-3/2}}{1 - [\epsilon(t) + 1]^{-1/2}} \quad (8)$$

4. 1. 5 数学モデル

すき間内の流体は、イオン種のもつ電界電位差による移動、イオン種の濃度差による移動および繰り返し疲労負荷による流体の移動の3つの要因により移動現象が生じる。また、イオン濃度はイオンの泳動、拡散、移流および化学反応過程により変化する。以上をまとめると、任意の系について物質輸送に関する次式が成立する¹¹⁾。

$$J_j = -D_j \cdot \nabla C_j - (z_j F / RT) D_j \cdot C_j \nabla \Phi + C_j \cdot v \quad (9)$$

また、質量保存則より、

$$dC_j/dt = -\text{div} J_j + G_j \quad (10)$$

イオン濃度および電極電位の周方向および半径方向の分布が一樣で、軸方向のみ変化するものと仮定すると、式(10)および(11)において x と t の項のみを変数として簡略化できる。つぎに、 Fe^{2+} の加水分解による釣り合い式として、

$$K_1 = C_4(x, t) / C_2(x, t) C_3(x, t) \quad (11)$$

すき間内の溶液中では電気的に中立であるので、

$$C_1(x, t) + 2 C_3(x, t) + C_4(x, t) = C_2(x, t) \quad (12)$$

初期の境界条件として、

$$t=0 \quad C_j = C_j(x, 0) \quad \Phi = \Phi(x, 0)$$

$$t > 0 \quad x=0 \quad dC_j(x, t)/dx = 0 \quad d\Phi(x, t)/dx = 0$$

$$x \geq l/2 \quad C_1 = 3.16 \times 10^{-7} \text{M} \quad (\text{pH}=6.5)$$

$$C_2 = 3.16 \times 10^{-8} \text{M} \quad C_3 = C_4 = C_5 = 0 \text{M}$$

$$C_6 = 3.12 \times 10^{-7} \sim 1.25 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$(\text{DO}=10 \sim 4000 \text{ppb})$$

4. 2 解析結果および考察

本解析手法を用いて行った解析マトリックスを表3に示す。試験片のすき間部の軸方向長さは15mm一定であるが、実際の解析は対称性を考慮して7.5mmとした。試験片表面とカラーの間隔は、0.01mm, 0.1mm および0.5mmの3条件、ひずみ範囲は0.6%および1%の2条件、温度は室温、ひずみ速度は0.001%/sとした。また、溶液中の溶存酸素濃度は、10, 100, 1000ppbの3条件とした。

解析結果の一例として、図8にすき間内の溶存酸素(DO)濃度の変化の様子を示す。縦軸はDO濃度(モル濃度)、横軸はすき間中心部からの距離を示す。図中の3つの曲線はそれぞれバルクの溶液中のDO濃度を示す。図より、DO=

10および100ppbの場合、すき間の端面から中心部に向かうにつれてそれぞれ極小値が見られるが、全体としてすき間内のDO濃度はバルクの濃度より低くなる傾向があり、その低下の傾向はほぼバルクのDO濃度に依存しているようである。

図9はすき間内DO濃度に及ぼすすき間の間隔の影響を調べたものである。図より、すき間間隔によって各曲線の傾向はやや異なるが、すき間間隔が0.5と0.1mmではその傾向はほぼ同じで、0.01mmになるとすき間内のDO濃度はやや低下する傾向であることがわかる。

図10にすき間内腐食電位のすき間間隔依存性を調べた結

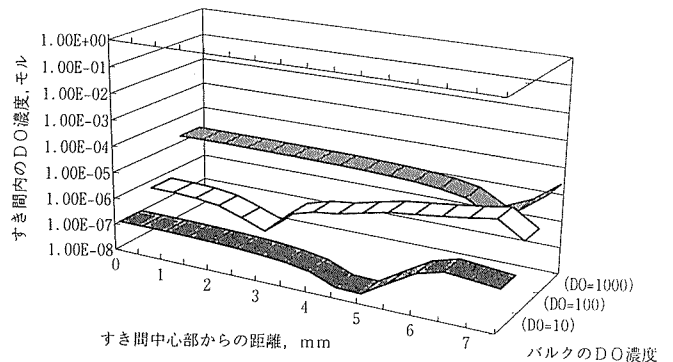


図8 すき間内の溶存酸素濃度変化

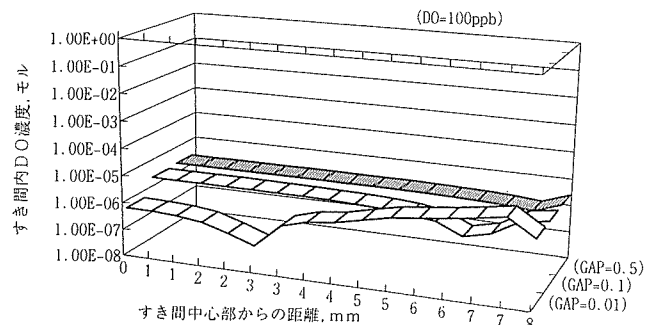


図9 すき間内の溶存酸素濃度のすき間間隔依存性

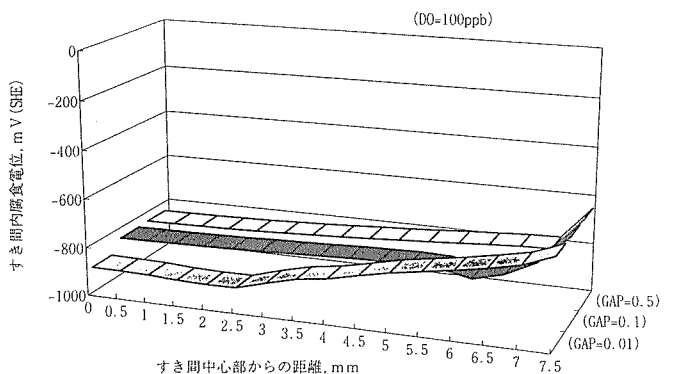


図10 すき間内腐食電位のすき間間隔依存性

表3 解析マトリックス

応用比	ひずみ範囲 %	ひずみ速度 %/s	カラー長 mm	すき間間隔 mm	温度 ℃	pH	溶存酸素濃度 ppb
	0.6			0.01			10
-1	1.0	0.001	15	0.1	19	6.5	100
				0.5			1000

果を示す。この場合もバルクの電位に比べてすき間の中心部に向かうにつれて低下する傾向が見られる。また、すき間間隔の影響については、間隔が0.5および0.1mmの場合に比べて0.01mmの場合の方が変化も大きく中心部の電位も最も小さくなっているようである。

以上の図中のいくつかの曲線に見られる極小値がどのような理由で現れ、いかなる物理的意味を持つのかについては、DO濃度やすき間間隔等を系統的に変化させるなどの検討が必要であり、またすき間部とバルクとの境界が不連続になっているなど本解析ソフトの信頼性についても今後さらに検討すべきである。

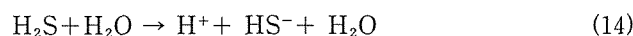
高温水中の環境助長割れ挙動において、鋼中のSが重要な影響因子となることはすでに多くの実験的検討から明らかにされており⁹⁾、本研究の対象としている低合金鋼の低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響を調べる場合にもSの影響を考慮する必要がある。

一般にSは鋼の中では低い溶解度を示すため、FeSやMnS等の硫化物として存在するが、実際にX線分析装置を用いてSの分析を行うとMnSの形態で存在することがわかっている。MnSの溶解は次式のようにH₂Sを発生させる。



H₂Sの発生は腐食を加速的に促進させる。

溶液中でのH₂Sの溶解は次式のようになると考えられる。



この溶解式を仮定し、すき間内の電気的中立性を考慮すると次式のようになる。



これよりすき間内のH₂Sの濃度を推定することができる。

図11は、ひずみ範囲1.0%、DO=100ppbの時のすき間内における各種イオン濃度の変化の様子を調べたものである。

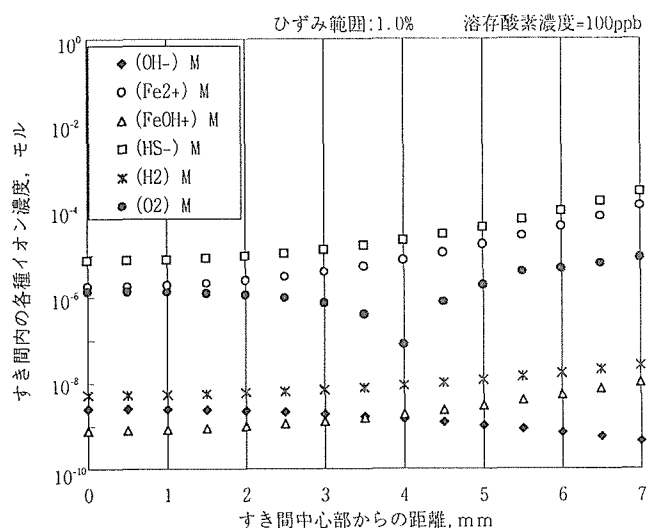


図11 すき間内の各種イオン濃度変化

図より、DO濃度についてはx=40mmのところで極小値を示しているがその他のイオン種についてはそれぞれ一様な変化を示しているのがわかる。上記のような解析手法を用いて各種イオン濃度の変化を予測する場合の問題点として、(4)式全体の反応式の中にある各種イオンはいずれも溶液中では飽和状態で十分なイオンが供給されるものと考えられるが、すき間部において鋼中のMnSがどの程度存在し、どのくらい溶解し、その電極反応はどのようなものであるかについては現時点では必ずしも明らかではなく、このような情報の未確定さが解析結果にも影響を及ぼしているものと考えられる。今回の解析的予測は、室温環境下でのみ行われたが、今後は解析手法の信頼性を高め、実際の溶解挙動の実験結果をも取り入れ、高温環境下への適用を目指して検討を進めていく必要がある。

5 結 論

压力容器用低合金鋼 JIS SQV2A の低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響、試験片採取方向の影響並びに溶存酸素(DO)濃度の影響を561K、7.8MPaの高温高圧水環境下で調べた。また、コンピュータシミュレーション解析により腐食疲労試験中のすき間内の各種水化学挙動を予測し、実験結果と比較検討するため、疲労き裂内の電気化学的挙動を2次元数学モデルを用いて予測する解析手法を開発した。

得られた結果は以下の通りである。

- 1) カラー付きの場合、疲労寿命は、カラーなしの場合に比べて長寿命側になる傾向が見られ、その傾向は全ひずみ範囲が低下するほど顕著になることがわかった。
- 2) 試験片採取方向が圧延方向に平行な場合と同じく直角な場合とを比較すると、カラーの有無によらず、後者の方が疲労寿命が短くなることがわかった。
- 3) 低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響をDO濃度の観点から調べた結果、カラーなしの場合には、DO濃度が1000ppb以上の高濃度では疲労寿命の低下が顕著となり、また100ppb以下では疲労寿命の顕著な低下は認められなかったのに対し、カラー付きの場合にも、高DO濃度域においては疲労寿命の低下が認められた。
- 4) 光学顕微鏡による試験後の試験片の表面観察結果より、カラー付きの場合には、いずれのDO濃度域においても腐食ピットの発生はわずかであるのに対し、カラーなしの場合、高DO濃度域では50μm程度の腐食ピットが多く認められ、それらのピット底から微小な割れが発生しているのが観察された。
- 5) 3) 及び 4) の結果より、カラー付きの場合に疲労寿命が長寿命側に移行する理由として、すき間内部のDO濃度が減少し、腐食ピットの生成が抑制されるためであることがわかった。
- 6) き裂すき間内の溶存酸素濃度、pH および各種イオン

濃度を計算するためのソフトウェアを開発した。

- 7) 解析結果を用いて、圧力容器用低合金鋼の低サイクル疲労挙動に及ぼすすき間の影響を定性的に説明することができた。

参 考 文 献

- 1) 佐藤俊司, 永田徳雄, 片田康行:鉄と鋼,75(1989), p.1928
- 2) 松島志延, 片田康行, 佐藤俊司, 永田徳雄:材料と環境,42(1993),P.636
- 3) 伊藤伍郎:腐食科学と防食技術(改訂版), (1983), p.180[コロナ社]
- 4) 材料の腐食と防食の工学, (1975), p.336.394[日本材料学会編]
- 5) W.A.VAN DER SLUYS and R.H.EMANUE LSON
Proc.2nd IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth, NUREG/CP-0067,1(1986),p.199

- 6) J.D.ATKINSON and J.E.FORREST.Proc 2nd IAEA Specialists' Meeting on Subcritical Crack Growth, NUREG/CP-0067,2(1986),p.153
- 7) 樋口 洵, 坂本 博:鉄と鋼, 71(1985).p1025
- 8) 国谷次郎, 菅野正義, 正岡功, 佐々木良一:防食技術, 32(1983),p.649
- 9) 片田康行, 永田徳雄, 佐藤俊司:材料,41(1992), p.1648
- 10) 石原只雄, 大橋重雄:防食技術,37(1988),p.479
- 11) HAN En-Hou and KE Wei, Corrosion Science,35,599 (1993).

研 究 発 表

(誌上)

- 1) Y.Katada and S.Sato, Proc. Symp. on Localised Corrosion and Environmental Cracking, Kalpakkam, India (1997),C-18.

クリープデータシートの作成 (IV)

環境性能研究部

田中千秋*¹, 八木晃一, 阿部富士雄, 池田定雄*²,
伊藤 弘*², 馬場栄次, 田中秀雄, 宗本政一, 金丸 修,
久保 清, 村田正治, 木村一弘, 田淵正明, 清水 勝,
横川賢二, 大場敏夫, 九島秀昭, 宮崎秀子, 丸山公一*³

損傷機構研究部

門馬義雄, 山口弘二, 山崎政義, 渡部 隆

強磁場ステーション

永井秀雄

平成3年度～平成7年度

要 約

本研究は昭和41年度に開始された金属材料技術研究所クリープデータシート作成計画の第IV期として行ったもので、国産耐熱金属材料について10万時間を目標とするクリープ破断及びクリープ変形試験を継続実施し、高温機器の安全性や信頼性確保の基盤となる基準的なクリープ特性データシートを作成して公表するとともに、長時間クリープ変形挙動や破断寿命特性を微細組織変化に注目して評価解析した。

クリープデータシート作成関係では、15材種についてデータシートを出版したが、この中には初めて出版したリラクセーションのクリープデータシートや、溶接継手材のクリープデータシートも含まれている。また、データシートに記述しきれなかったクリープ試験技術等に関する情報を資料集として刊行した。さらに、クリープ変形中の微細組織変化を金属組織写真集として刊行する計画を作成するとともに、21世紀を見越した耐熱鋼及び耐熱合金の動向調査を行い、必要性かつ緊急度の高い超々臨界圧火力発電プラント用及び高速増殖炉用耐熱鋼のサンプリングを行った。

研究面では、フェライト鋼の長時間クリープ強度特性を基底クリープ強度の観点、修正 θ 法に基づく変形挙動解析、微細組織安定性の観点から検討した。300番台ステンレス鋼の長時間クリープ破断特性や応力リラクセーション挙動を炭化物等の安定性に注目して、Ni基超耐熱合金のクリープ強度特性を γ' 析出物の形態に注目して検討した。その結果、微細組織変化に十分留意して長時間クリープ特性を評価する必要があること等を明らかにした。

1 緒 言

金属材料技術研究所クリープデータシート作成は、昭和30年代に我が国の火力発電や石油化学プラントの高温高压化や大型化が進められるに伴い、これらの設計、製造の際の安全性確保のため、高温構造用材料の長時間クリープデータの整備と材料特性解明を必要としていた時代背景のもとに産学官の協力を得て、昭和41年度から開始された。当初の目的は、国産高温用金属材料について10万時間データを含む長時間クリープデータを取得し、結果を金属材料技術研究所クリープデータシートとして公表するとともに、長時間クリープ強度特性を解明して高温構造物の安全性や信頼性を確保することであった。この目的のために、鉄鋼協会、産業界、学協会の要望に基づいて将来のエネルギープラントで使用されると目される炭素鋼、低合金鋼、高合

金鋼、超耐熱合金合わせて41材種約360ヒートを選定し、1000台を超えるクリープ試験機を設置して試験を開始した。その後、試験材料や試験項目を増やすなどの変更はあったが、概ね当初の計画に基づいて今日まで長時間試験を系統的に継続実施してきた。このように計画的かつ系統的に長時間クリープ試験を実施している機関は、現在では世界的に見て当研究所のみとなり、基準的な長時間クリープデータとして国内外で注目されている。

本報告は、平成3年度から7年度までの5年間に実施されたクリープデータシート作成第IV期における計画の進捗状況、試験データの出版状況、並びに、長時間クリープ特性解明を目的とした各種研究成果をとりまとめたものである。特に、近年の高温機器の長寿命化に対応するためには、変形、損傷、破壊についての現象論的、材料物性的、金属学的な総合的視点から長時間クリープ特性を解明することが必要となっている。平成2年度までに実施した第I～III期の成果は、既報¹⁻³⁾を参照されたし。

*¹ 現在；宇宙開発事業団 *² 退官

*³ 客員研究官（東北大学）

2 クリープデータシートの作成

2. 1 計画の進捗状況

クリープデータシート作成プロジェクトは、昭和41年度に開始され、昭和41～55年度までの15年間の第Ⅰ期とし、その後5年間ごとに第Ⅱ期(昭和56～60年度)、第Ⅲ期(昭和61～平成2年度)と進められ、平成3年度から7年度までを第Ⅳ期として継続された。各時期の特徴を要約すると、第Ⅰ期では、試験材料として選定された41材種について数万時間までのクリープ破断試験を実施しクリープデータシートの初版を刊行した。第Ⅱ期では、第Ⅰ期からの試験の継続と非弾性解析用クリープ変形データシートのための計画を作成した。第Ⅲ期では、本プロジェクトの目標である10万時間クリープ破断データを含むクリープデータシートB版を初めて刊行するとともに、第Ⅱ期で計画した非弾性解析用クリープ変形データシート作成のための試験を開始した。また、高温機器用構造材料として重要性が高まっていた9 Cr系鋼2材種及びSUS316FRの計3材種を新たにサンプリングして試験を開始した。これで、試験材料は当初選定分と合わせて総数44材種となった。

第Ⅳ期では、(1)当初の計画に従い、従来からのクリープ破断、クリープ変形、リラクセーションデータ試験を継続実施した。(2)初めてリラクセーションのクリープデータシートを刊行した。(3)データシートに記述しきれなかった、クリープデータシート計画、試験材料、クリープ試験技術、解析方法等に関する情報を資料集として刊行した。(4)クリープ変形中の微細組織変化を金属組織写真集として刊行する計画を作成した。(5)21世紀を見越した耐熱鋼及び耐熱合金の動向調査を行い、必要性かつ緊急度の高い超々臨界圧火力発電プラント用及び高速増殖炉用耐熱鋼のサンプリングを行った。

2. 2 長時間クリープ変形・破断データの取得状況

長時間クリープデータシート作成のために第Ⅳ期までに

サンプリングした試験材料は、44材種・367ヒートである。これまで、10万時間を超えるクリープ変形・破断データを取得した試験片数は、試験中のものも含めて500本以上に達した。

第Ⅲ期にサンプリングした9 Cr系鋼2鋼種及びSUS316FR鋼板については、約2万時間程度までのクリープ変形及び破断データを取得した。

クリープ変形データシート発刊のために、代表的な5材種(JIS SCMV 4NT/STBA 24, JIS SUS304, JIS SUS316, JIS SUS321, JIS NCF800H)についてクリープ変形試験を実施しているが、現在のところ試験時間は数万時間に達しているが、今後も試験を継続する。なお、当初の目的は等時応力-ひずみ線図を作成することであったが、低応力・長時間になると、組織変化の影響を大きく受け挙動が複雑になるので、データの表現が難しく、クリープ曲線の表現方法等を現在検討中である。

第Ⅳ期中に当研究所の筑波移転が行われたが、平成7年7月に筑波地区の材料強度棟へ、目黒地区(50号庁舎)から約100台のクリープ試験機を移設し、自動伸び測定や温度測定を行うための試験監視装置を整備した。50号庁舎は材料試験事務所と名称を変更し、約900台のクリープ試験機を残し、引き続きクリープデータシート作成業務が行える体制を確保した。

2. 3 クリープデータシートの刊行

金属材料技術研究所クリープデータシートは原則として各材種ごとに1分冊にまとめ、発行順に通し番号(NRIM/CDS/No.)を付けて刊行している。各材種のデータシートはおおよそ1～2万時間、3～5万時間、そして10万時間のデータが得られた時点でそれぞれ初版、A版、そしてB版として発表している。

表1に第Ⅳ期に発刊されたクリープデータシートの一覧を、表2にこれまで出版状況を示す。10万時間を超えるクリープ破断データを掲載したB版の出版は、第Ⅳ期に

表1 第Ⅳ期(平成3年度～平成7年度)に出版したクリープデータシート

年度	CDSNo.	規 格	主要化学成分	用 途
3	8B 38A 7B 12B	STBA12 SCH24 STB410 STBA25	0.5Mo 25Cr-35Ni-0.4C 0.2C 5Cr-0.5Mo	ボイラ・熱交換器 化学工業用鑄鋼管 ボイラ・熱鋼管器 ボイラ・熱鋼管器
4	37A 39A 22B 34B	SCH13 NCF750-B SUH660 U500	25Cr-12Ni-0.4C Ni基15.5Cr-2.5Ti-0.7Al-1Nb-7Fe Fe基15Cr-26Ni-Mo-Ti-V Ni基19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B	高温用鑄鋼品 ガスタービンプレート ガスタービンディスク ガスタービンブレード
5	17B 20B 13B 31B	SB480 STBA20 SUS403-B ASTMA356/A356M-9	0.3C 0.5Cr-0.5Mo 12Cr 1Cr-1Mo-0.25V	ボイラ・圧力容器 ボイラ・熱交換器 タービンブレード タービンケーシング
6	21B 25B 32A	SCMV3NT 590MPA級高張力鋼 SUS304-HP	1.25Cr-0.5Mo-Si <0.18C 18Cr-8Ni	ボイラ・圧力容器 圧力容器 原子炉構造物材
7	1B 42	STBA22 SUS316-HP (relaxation)	1Cr-0.5Mo 18Cr-12Ni-MO	ボイラ・熱交換器 反応容器

表2 クリープデータシートの出版状況 (平成8年3月現在)

材 種	材料数	ヒート数	初 版	A 版	B 版	延べ冊数
炭素鋼	3	19	3	2	2	7
低合金鋼	14	141	14	14	10	38
高合金鋼	18	160	16	15	6	37
超合金	9	47	9	7	6	22
計	44	367	42	38	24	104

12材種について行い、従来分と合わせて総数24材種に達した。NRIM/CDS/No.32Aは、SUS 304-HPの母材、溶接金属及び溶接継手のクリープデータシートA版であるが、様々な溶接条件における継手材の膨大なデータが掲載され、143頁に及ぶ大冊になっている。NRIM/CDS/No.42は、リラクセーションデータを掲載した最初のデータシートである。リラクセーション試験は高度な試験技術と長期の安定した電力の供給がなければ成り立たない試験であり、1万時間を超えるリラクセーションデータが掲載されたデータシートは世界的に見ても例のない、大変貴重なデータシートである。

2. 4 資料集の刊行

クリープデータシート作成計画当初の目的や試験方法、試験材種などは、クリープデータシート No.0として昭和46年度に発刊されたが、社会情勢の変化や金属材料の多様化により、変更が必要とされた部分も生じた。また、長時間クリープ及びクリープ破断試験技術、高温引張試験技術、リラクセーション試験技術、試験・温度管理技術、データ解析評価法、金属組織観察法など、この30年の間にクリープ試験における有益な知識が数多く蓄積されてきた。

そこで、クリープデータシート作成計画の経緯、クリープ試験施設とクリープ試験の運用管理、さらには今後のクリープデータシートの目指す目標を述べるとともに、これまでに蓄積されたクリープ試験における膨大で有用な知識を広く一般に公表することを目的として、金属材料技術研究所材料強度データシート資料 No.10『金属材料技術研究所クリープデータシート作成の試験計画と試験技術』を発刊した。この資料集にはクリープ試験機の機構や試験片への伸び計や熱電対の取付け方法、試験機への試験片の取付け方法など、実際にクリープ試験を行う場合に非常に役立つ情報が豊富な写真や図表を用いて説明されている。また、クリープ試験ばかりではなく高温引張試験とリラクセーション試験とに対しても詳細な解説が行われている。

本資料集はクリープデータシート作成プロジェクトの全体を概観する資料としてばかりではなく、クリープデータシートをより有効に利用する際のガイドラインとしても、また高精度のクリープ試験を実施する場合のマニュアルとしても十分に活用できる内容となっている。クリープ試験

技術のデータベース化は国外のみならず国外においてもニーズが大きいのので、今後早急に取り組み、ネットワーク等を介した成果の普及に心がけたい。

2. 5 耐熱鋼、耐熱合金の動向調査

これまでの実績を基にすると、10万時間データを掲載したクリープデータシートB版を出版するには、計画立案から約20年を要する。そこで、21世紀初頭、2020年頃までの長期的視野に立って、高温構造材料のニーズを調査し、今後サンプリングすべき試験材を検討した。現在クリープデータシート試験材は、ほとんどが1960年代以前に開発されたものであるが、その後省資源、地球環境問題等の観点からプラント温度の高温化が強く望まれ、それに対応すべく高強度材料が多数開発されてきた。このため、今後プラント温度の高温化にとってキーとなる材料をサンプリングして、長時間クリープデータシートを取得していく必要がある。このような観点から利用分野ごとの材料を必要性和緊急性に応じて、表3のように分類した。このうち、フェライト鋼(9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb鋼, 11Cr-0.4Mo-2W-Cu鋼)2材種とオーステナイト系ステンレス鋼の低炭素・中窒素316鋼は、平成7年度にサンプリングし、第V期の平成8年度から試験を開始する予定である。また、Ni基超耐熱合金のIN-738LCについても、早急にサンプリングする予定である。IN-738LCは、現在大型ガスタービンの動翼に使用されつつあり、長時間クリープデータの整備が強く望まれている。本合金は、IN-713Cに匹敵する高温強度を有し、しかもガスタービンの高温腐食環境下で優れた耐食性を有している。

3 クリープデータシートに関連した研究成果

3. 1 フェライト系耐熱鋼のクリープ曲線解析及び長時間クリープ変形特性

(1) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ変形挙動及び破断寿命の修正 θ 法による評価

耐熱金属材料のクリープ曲線は応力や温度の試験条件によって様々な振る舞いを示すが、その挙動は材種の違いのみならず、同一材種でもヒートによって異なる。このような、種々の因子が複雑に影響しあうクリープ変形特性を的確に把握するためには、クリープ曲線を数式的に表示し、定量的に評価することが重要である。クリープ曲線を数式表示する方法の一つとして修正 θ 法がある⁹⁾。修正 θ 法においてクリープ曲線は次式で表示される、

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + A \{1 - \exp(-\alpha t)\} + B \{\exp(\alpha t) - 1\} \quad (1)$$

ここで ε は真ひずみ、 t は時間(h)、そして ε_0 、 A 、 B 及び α (時間の逆数、 h^{-1})は実測したクリープ曲線を最もよく表示するように最小自乗法により決定されるパラメータである。本研究は1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni鋼(SBV2)のクリープ曲線及び破断寿命のヒート間差を修正 θ 法により解析・評価し、ヒート間差の要因について検討した⁵⁾⁶⁾。

表3 データシート対象の新サンプリング材料一覧

	必要性／緊急性の高い材料	次期検討材料	将来材料	備 考
超々臨界圧発電用 フェライト鋼	○ NF616 (9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb 鋼) ○ HCM12A (11Cr-0.4Mo-2W-Cu 鋼)	・ Co 添加高 Cr フェライト鋼 ・ HCM2S (2.25Cr-1.6W-VNb 鋼)		
ボイラ・熱交換器用 ステンレス鋼 (ボイ ラ過熱器等)	(1)538～556℃ 用 ・ Super304H (18Cr-8NiCuNbN 鋼) ・ Tempaloy A-1 (18Cr-8NiNbTi 鋼) ・ TP347HFG (細粒化処理材) (2)566℃ より高温用 ・ NF709 (20Cr-25NiMoNbTi 鋼) ・ Tempaloy A-3 (22Cr-15NiNbN 鋼) ・ HR3C (25Cr-20NiNbN 鋼)			
蒸気タービン用 ロータ材		・ 12Cr-Mo-V-Ta-N 鋼 ・ 12Cr-Mo-V-Nb-N 鋼 ・ 12Cr-Mo-V-W-Nb-N 鋼		規格化されていない。
石油化学 高温圧力容器用		・ SFVCM F22V (2.25Cr-1Mo-0.25V 鋼) ・ SFVCM F3V (3Cr-1Mo-0.25V 鋼)		
原子力用 (高速増殖炉)	○低炭素・中窒素316鋼均質化材 (316-MDR)			
超高温ガスタービ ン用	△ IN-738LC (Ni 基超耐熱合金) ・ Hastelloy X ・ Inconel 718	・ Inconel 617 ・ CMSX-2 (Ni 基超耐熱合金) ・ GTD-111 (Ni 基超耐熱合金) ・ Haynes 230 (Ni-Cr-W 系) ・ Nimonic 80A ・ Rene 80 ・ IN-792	・ Ni 基単結晶超耐熱合金 ・ Ti-Al 金属間化合物	
その他		・ Inconel 625	・ HP 改良鋳鋼 HP-Nb, Hp-Nb-Ti (0.5C-25Cr-35Ni-Nb-Ti) ・ MO-RE2耐熱鋳鋼 (30Cr-15W-Ni) ・ 耐熱 Ti 合金 AMS 4928 (Ti-6Al-4V) 等 ・ アルミナ分散強化耐熱鋼合金	化学工業, こみ発電

○：サンプリング済み (平成7年度)

△：平成8年度サンプリング予定

図1に、1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼の5ヒートについて修正 θ 法による解析を行い、得られたパラメータ B の温度及び応力依存性を示す。本鋼種の場合、 ϵ_0 、 A 及び α の温度及び応力依存性にはヒートによる違いは認められなかったが、軟化に係わる B 値のみにヒート間差が認められた。すなわち、ヒート La を除く他のヒートの B 値は応力の低下に伴って急減している。パラメータ B 値とクリープ変形挙動及び微細金属組織との関連を検討した結果、低応力条件で B 値が大きいヒートは加速クリープが早期に生じており、析出物の凝集粗大化が激しく、サブグレイン化も顕著であった。一方、低応力条件で B 値の減少が著しいヒートは加速クリープの開始が遅く、微細な析出物が多数観察された。以上の結果から、本鋼のクリープ曲線及び破断寿命は、微細金属組織変化に関連した軟化に係わるパラメータ B のヒート間差を考慮することによって高精度に予測できることが明らかになった。

(2) クリープ変形挙動に基づく Cr-Mo 系低合金鋼のクリープ強度特性評価

Cr-Mo 系低合金鋼では両対数で表示した応力とクリープ破断時間との関係が逆 S 字型の屈曲を示すという複雑なクリープ強度特性が認められる。これらの現象は短時間データからの外挿による長時間クリープ強度特性の評価・推

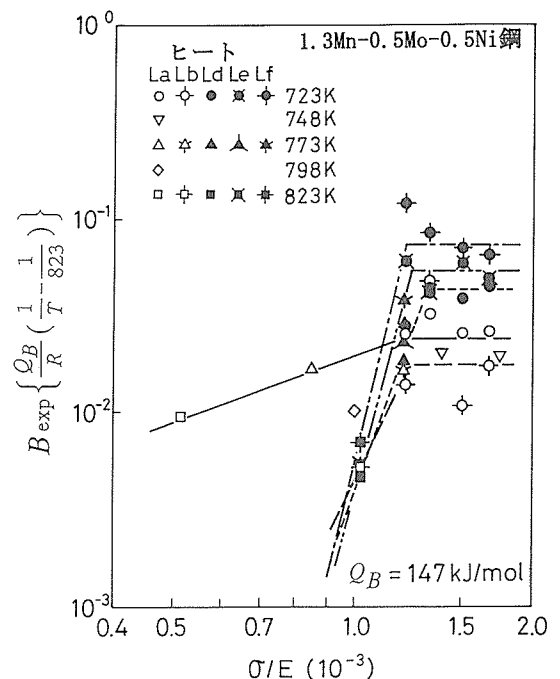


図1 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼の修正 θ 法によるパラメータ B の応力 (σ/E , σ : 応力, E : ヤング率) 及び温度依存性

定を困難にする要因となっている。したがって、複雑なクリープ強度特性を微細金属組織形態の時々刻々の変化を反映したクリープ変形挙動の観点から検討することは重要である。本研究はCr-Mo系低合金鋼について逆S字型の屈曲を示す応力域を含む高応力から低応力に至るまでのクリープ曲線を前述の修正 θ 法で解析し、クリープ変形と破断寿命との関連を調べたものである⁷⁾⁸⁾。

図2は1Cr-0.5Mo鋼(STBA22)についてクリープ曲線解析により得た計算値を実測値データと併せて示したものである。クリープ速度と時間との関係を見ると、2つの極小値が認められる。本研究では、短時間側(低温・高応力側, Type I と呼ぶ)と長時間側(高温・低応力側, Type II と呼ぶ)にクリープ曲線を分類し、修正 θ 法を使って両領域のクリープ曲線を解析した。曲線で示した計算結果はType I 及びIIそれぞれの領域の実測データをよく表示しており、両者の合成により2つの極小領域を示すクリープ変形挙動を表現できた。Type I 及びIIについて高応力域から低応力域に至るまでのクリープ速度-時間曲線の予測を行った結果を図3に示す。この場合、クリープ速度の低い方が実際のクリープ変形を律速しており、高応力側ではType I で表現されるメカニズムによって変形や寿命が支配され、低応力側ではType II で支配されていた。中間の応力条件ではType I 支配からType II 支配への遷移が認められ、その過程で2つのクリープ速度の極小値が出現する

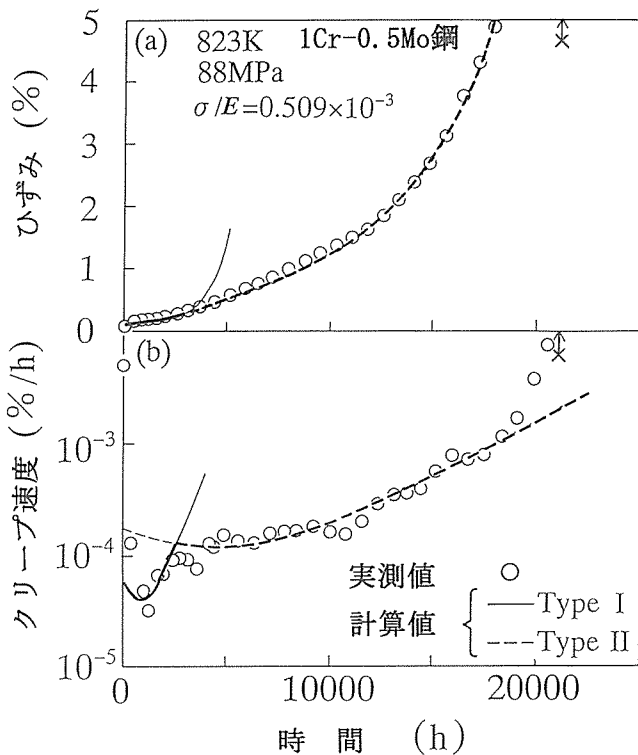


図2 1Cr-0.5Mo鋼の修正 θ 法で予測したクリープ曲線と実測値との比較

ことが明らかとなった。この結果に基づき、逆S字型の応力-破断時間関係の出現は応力の低下に伴うType I からType IIへのクリープ変形挙動の遷移現象に起因することを明らかにした。本鋼種の最小クリープ速度と寿命に関してそれぞれ律速しているTypeが異なる場合があった(図3)。図4は最小クリープ速度と破断寿命との関係に、Type I 及びIIの変形機構に基づいた予測結果を併せて示したものである。一般には、両者は直線関係を示す⁹⁾とされているが、本鋼種の場合、かなりのばらつきが見られる。しかし、予測した関係と実測値とはよく一致し、これは単なるばらつきではなく、最小クリープ速度と破断寿命とを律速する2つのTypeの組み合わせから合理的に説明できる挙動であることを指摘できた。

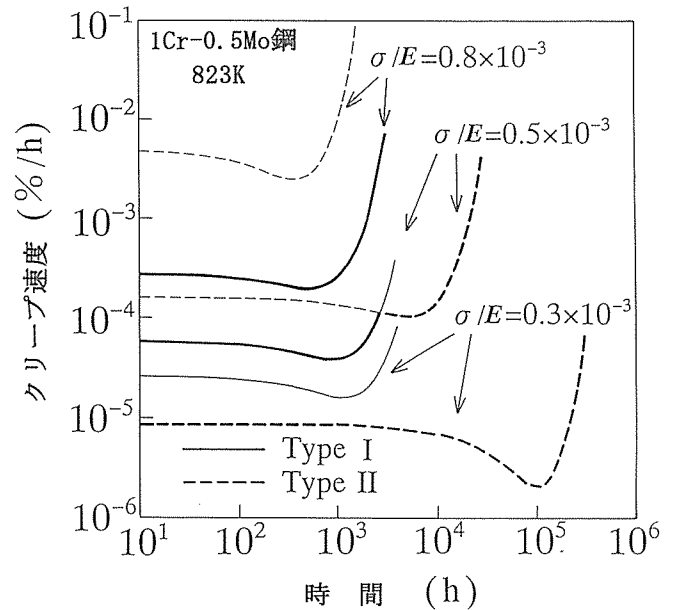


図3 823Kでの1Cr-0.5Mo鋼のクリープ変形挙動の応力依存性

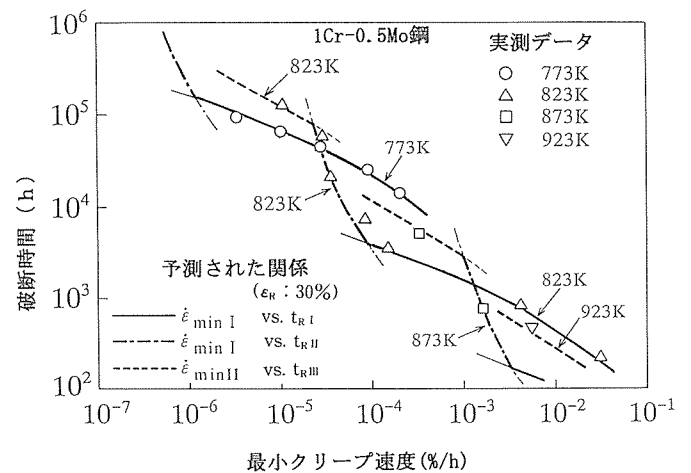


図4 1Cr-0.5Mo鋼の最小クリープ速度と破断時間との関係

上述した1Cr-0.5Mo 鋼と同様の挙動が2.25Cr-1Mo 鋼 (STBA24) の場合にも確認できた。

(3) 12Cr 鋼のクリープ変形挙動と組織安定性

12Cr 鋼は熱処理として焼入れ・焼戻しが施されており、微細な金属組織形態を有する状態で使用に供される。そのため、クリープ強度特性に及ぼす初期組織や高温長時間使用に伴う微細金属組織変化の影響を理解することが重要である。本研究はクリープ破断強度に大きなヒート間差が認められる12Cr 鋼(SUS403-B)について修正 θ 法を用いたクリープ曲線解析を行い、クリープ強度特性の違いをクリープ変形挙動と組織安定性の観点から検討したものである¹⁰⁾¹¹⁾。

図5は速度定数 α と応力との関係を示す。本鋼種のパラメータ ϵ_0 , A 及び B には破断強度のヒート間差と関連したヒート依存性は認められなかったが、 α の応力依存性にはヒートによる差が明確に認められ、その様相はクリープ破断強度特性を Larson-Miller パラメータで整理した結果と定性的によく一致していた。速度定数 α は加速クリープ域での変形挙動と密接に関連しており、その大きさ及び変化は初期組織及びクリープ中の組織安定性に依存することを明らかにした。特に、長時間にわたって微細組織が安定で大きなクリープ強度を示した材料は、 α の値は全応力範囲で小さかった。図6はクリープ破断時間と速度定数 α との関係を示す。ヒートの違いや試験温度の高低を問わず、

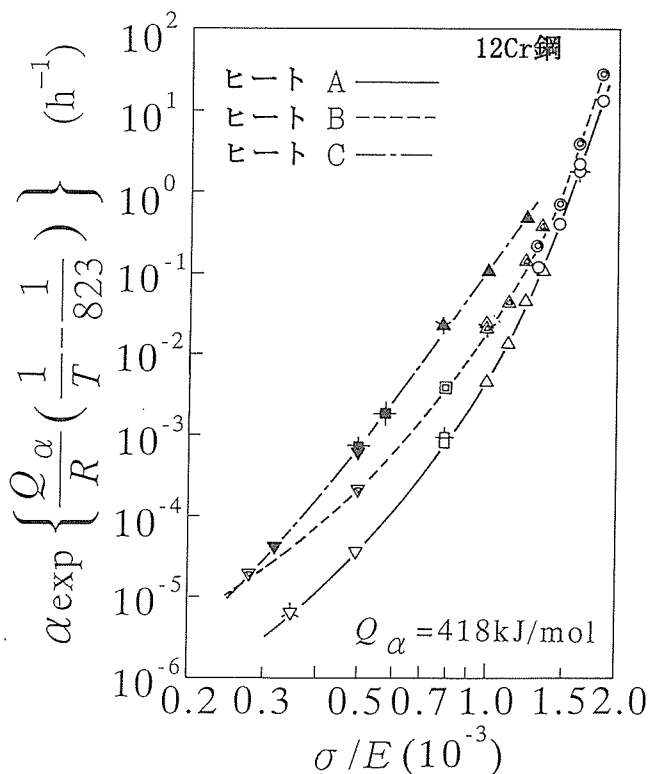


図5 12Cr 鋼の修正 θ 法による速度定数 α の応力及び温度依存性

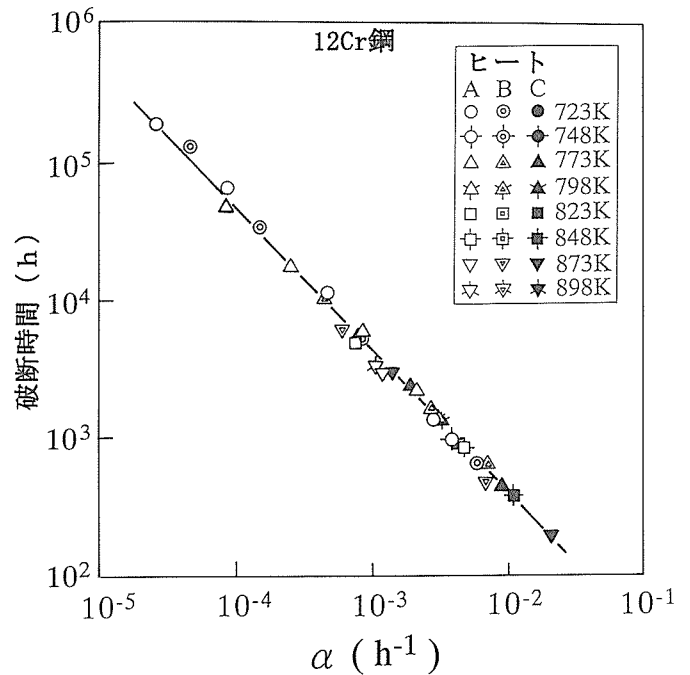


図6 12Cr 鋼の速度定数 α と破断時間との関係

広い寿命範囲にわたって、両者の関係は一本の直線で整理できる。以上の結果から12Cr 鋼のクリープ破断強度は組織安定性に支配されており、クリープ強度特性を評価するには最小クリープ速度だけでなく、加速クリープ現象、すなわち組織安定性を評価する必要があることを指摘できた。

3. 2 フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度評価

クリープデータシートの作成(III)では、金材技研クリープデータシートの膨大な量の長時間クリープ破断データを用いて、応力-破断時間曲線が逆S字型の形状になる機構を検討した結果、高温・長時間側での安定な組織に対応したクリープ強度は鋼種によらずフェライト系耐熱鋼に共通の基本的なクリープ強度であることを見だし、この基本的なクリープ強度を基底強度と名付けた。本研究では、フェライト鋼の基底クリープ強度の支配因子の解明を目的としてさらに検討を進めた。

基底クリープ強度は本質的に時間の経過やマイクロ組織に依存しない一定のクリープ強度であり、マトリックスの強度特性に相当するものと考えられる。そこで、マトリックスの強度に影響を及ぼすことが予想される固溶強化の効果に着目して、以下の検討を行った。

炭素鋼の応力-破断時間曲線の一例を図7に示す。723Kでの曲線は明確な逆S字型の形態を示している。この逆S字型の形態から、曲線の勾配が低下する約150MPa以下の低応力域でのクリープ破断データは本供試鋼の基底クリープ強度特性を反映したものであると考えられる。

複数ヒートの炭素鋼について応力-破断時間曲線の形態に基づいて基底クリープ強度特性を評価した結果を図8に

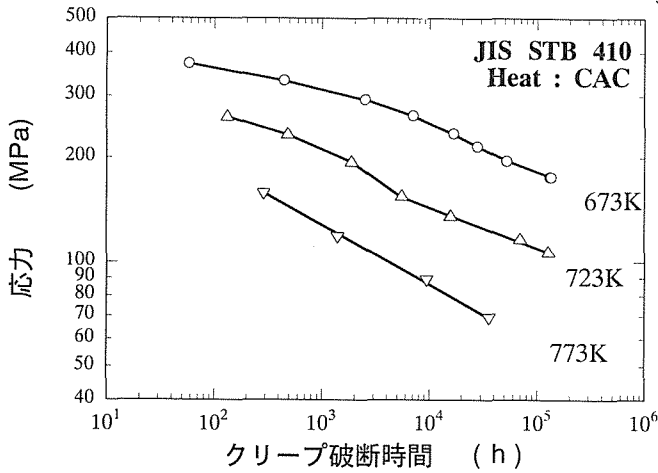


図7 炭素鋼の673, 723及び773Kでの応力-クリープ破断時間曲線

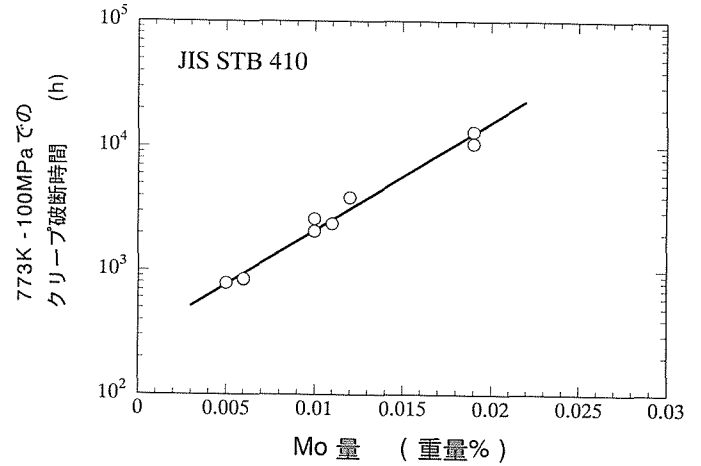


図9 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす微量 Mo 量の影響

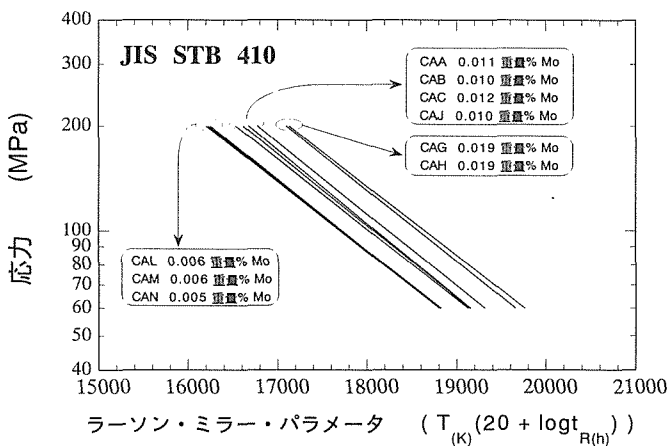


図8 炭素鋼の各ヒートの基底クリープ強度特性

示す。基底クリープ強度を表す直線はいずれも同程度の勾配を有しており、ほぼ平行である。しかし、基底クリープ強度の大きさはヒートにより大きく異なり、破断寿命に換算して1桁以上の大きな違いが認められる。したがって、鋼種の違いを問わずいずれの鋼種も同程度の基底クリープ強度を有するフェライト系耐熱鋼の場合とは異なり、炭素鋼の基底クリープ強度はヒートにより大きく異なることが明らかである。

ところで、図8に示した基底クリープ強度特性は、強度が異なる3つのグループに分類できる。これらのグループは微量のMo量と良く対応しており、Mo量の高いヒートほど高い基底クリープ強度を有していることがわかる。そこで、図8の結果から773-100MPaでのクリープ破断寿命を計算により求め、Mo量に対して整理して図9に示す。図9の縦軸のクリープ破断寿命は基底クリープ強度を表す指標であるが、基底クリープ強度の大きさは微量のMo量と良く対応しており、クリープ破断時間の対数とMo量との

間には非常に良い直線関係が認められる。Mo以外の合金元素成分についても添加量と基底クリープ強度との相関を調べた結果、Cr及びMnにもMoと同様、基底クリープ強度との間に正の相関が認められたが、両元素とも相関の程度はMoの場合ほど強くはなかった。したがって、鋼種により化学組成や短時間クリープ強度が大きく異なるにもかかわらず、基底クリープ強度が同程度である耐熱鋼とは異なり、炭素鋼の基底クリープ強度はヒートにより大きく異なり、それが微量Mo量の違いによる固溶強化量の大小に依存するものと推察される。

なお、本解析では、0.01mass %程度の微量Moの添加により、クリープ破断寿命が10倍程度も増大するという固溶強化の効果が認められたが、これは、従来一般的に考えられている固溶強化の效果に比べて著しく大きいものである。その原因としてはMo原子単独による効果ではなく、Moと炭素との原子対によるものと考えられるが、その詳細については今後の検討課題である。

図9の結果から炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼすMo量の効果を評価して、0.012C鋼、0.02~0.36mass %のMoを含む炭素鋼及び10鋼種のフェライト系耐熱鋼のクリープ破断データと併せて図10に示す。Mo無添加の0.2C鋼の基底クリープ強度は0.012C鋼のクリープ破断強度より高いことから、炭素単独添加でも基底クリープ強度は向上することがわかる。一方、Moを0.02から最高で0.36mass %含む炭素鋼のクリープ破断データは高応力側では広い範囲でばらついているが、低応力側では0.02から0.03mass %のMoを含む炭素鋼の基底クリープ強度の範囲に収斂している。また、10鋼種の耐熱鋼のクリープ破断強度が高温・長時間側で収斂する強度レベルは、0.03mass %のMoを含む炭素鋼の基底クリープ強度と同程度であり、低炭素の0.012C鋼のクリープ破断強度に比べて破断寿命に換算して4桁程度大きい。

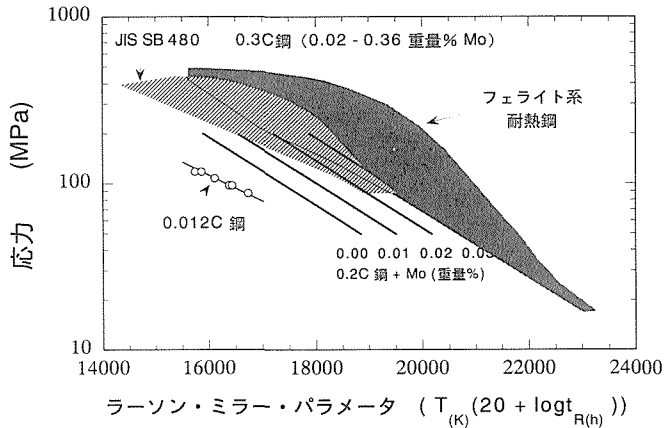


図10 0, 0.01, 0.02及び0.03重量%の Mo を含む炭素鋼の基底クリープ強度特性と0.012C 鋼, 0.02-0.36重量%の Mo を含む炭素鋼及び10鋼種のフェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度特性

以上の結果から、炭素の単独添加あるいは Mo に加え Cr や Mn 等の金属元素と炭素との複合添加により基底クリープ強度は向上するが、基底クリープ強度を高める Mo 添加の効果は約0.03mass %程度の極微量で飽和し、フェライト鋼の最大の基底クリープ強度が得られるものと推察される。したがって、フェライト系耐熱鋼のクリープ破断強度が高温・長時間側で同程度のレベルに収斂するのは、いずれの鋼種も最大限に高められた基底クリープ強度を有するためであると推論した。

3. 3 長時間応力リラクセーション特性

(1) SUS304鋼の応力リラクセーション特性

これまで、オーステナイト鋼である SUS316鋼や NCF800H 鋼の応力リラクセーション挙動は、微細組織変化と密接に関連して複雑に変化することを報告してきた。¹²⁾¹³⁾本研究では、オーステナイト鋼の SUS304鋼について、長時間応力リラクセーション試験を行い、温度、全ひずみ、ヒート間差の影響を微細組織変化に留意しつつ検討した。

図11にヒート A 及びヒート B について温度500～700℃全ひずみ0.20%で試験して得られた応力リラクセーション曲線を示す。両ヒートともにリラクセーション曲線は温度によって複雑な振る舞いをしている。すなわち、500℃ではヒート A は7h、ヒート B は10h で、550℃では、ヒート B は0.5 h で残留応力が上昇している (図中にそれぞれ t_{R1} と示す)。また、500℃ではヒート A の約600h で、550℃では、ヒート A は30h、ヒート B は60h で残留応力値が急激に減少している (図中にそれぞれ t_{Rd1} と示す)。700℃長時間側ではヒート A は約5000h、ヒート B は約7000h で残留応力が急減している (図中にそれぞれ t_{Rd2} と示す)。2 ヒートとも同様の傾向を示しているが、各温度での残留応力の上昇や急減し

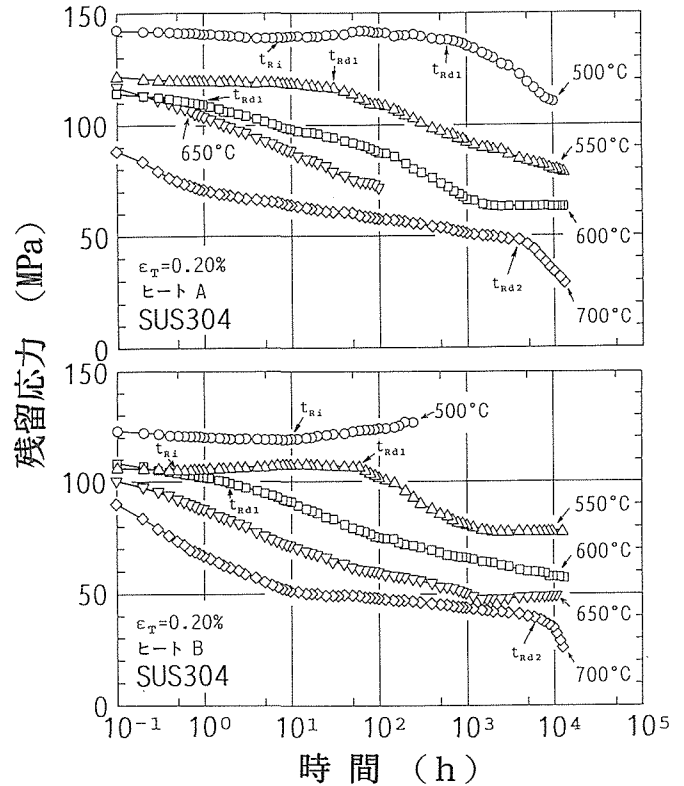


図11 SUS304鋼2 ヒートのリラクセーション曲線

始める時間は、ヒート A に比べて少し遅くなっている。図12は、500℃のクリープ曲線を示す。SUS304は2 段の定常域を示すことがわかる。図中で第一段の定常クリープが終わり、加速に移る時間を t_{C11} とする。図13は、700℃でのクリープ速度-時間曲線を示す。低応力・長時間側で応力に依存せずクリープ速度が加速し始める時間を t_{C12} とする。図14は、SUS304で得られている時間-温度-析出物線図に、図11～図13で示したリラクセーション曲線の t_{R1} , t_{Rd1} , 及び t_{Rd2} とクリープ曲線の t_{C11} 及び t_{C12} との温度と時間関係を併せて示したものである。クリープ曲線で第1 段から第2 段の定常域へ加速し始める時間とリラクセーション曲線で残留応力が急減し始める時間とはよく一致している。一方、クリープ曲線において、長時間側で加速し始める時間とリラクセーション曲線の長時間側で残留応力が急減し始める時間もよく一致しています。リラクセーション曲線の t_{R1} や t_{Rd1} 及び t_{C11} は $M_{23}C_6$ の析出挙動とよく対応している。一方、700℃のリラクセーション曲線の t_{Rd2} 及び t_{C12} クリープ曲線の長時間側でクリープ速度が加速し始める時間は σ 相の析出挙動とよく対応している。このことから、500～550℃でみられた残留応力の上昇は、 $M_{23}C_6$ の析出に伴う格子常数の低下によってマイナスリラクセーションが生じたものと考えられる。この残留応力の上昇量は、SUS316や NCF800H の上昇量に比べて小さかった。500～600℃での残留応力の急激な低下は $M_{23}C_6$ の粗大化

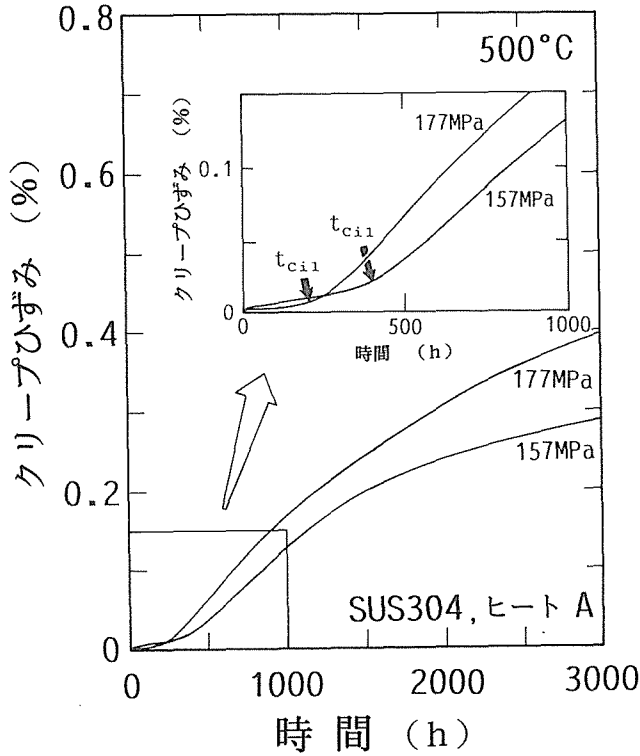


図12 SUS304鋼 (ヒート A) の500°Cでのクリープ曲線

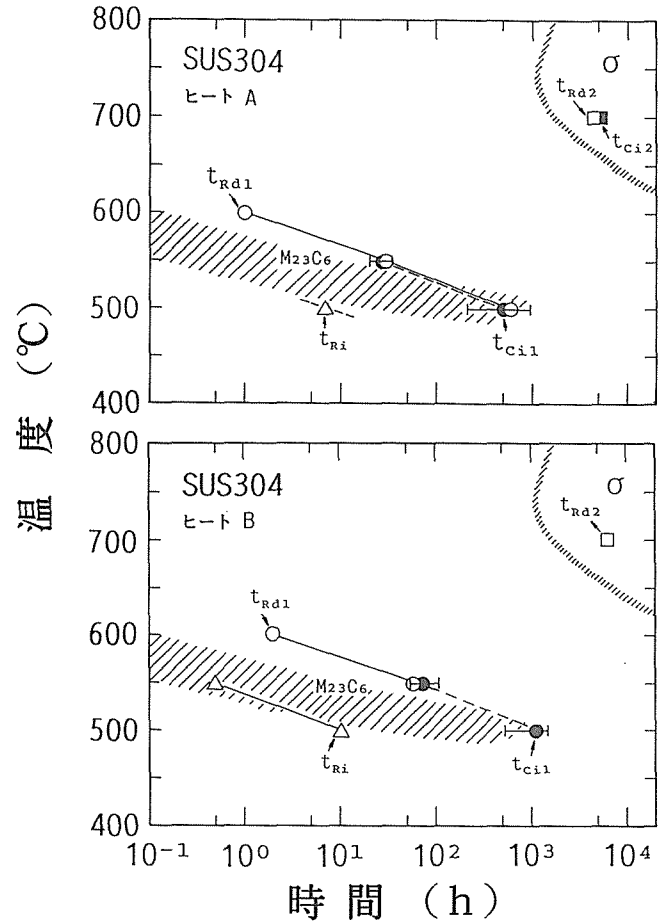


図14 SUS304鋼の時間-温度析出物線図とリラクセーション曲線における t_{Ri} , t_{Rd1} 及び t_{Rd2} とクリープ曲線における t_{ci1} 及び t_{ci2} との比較

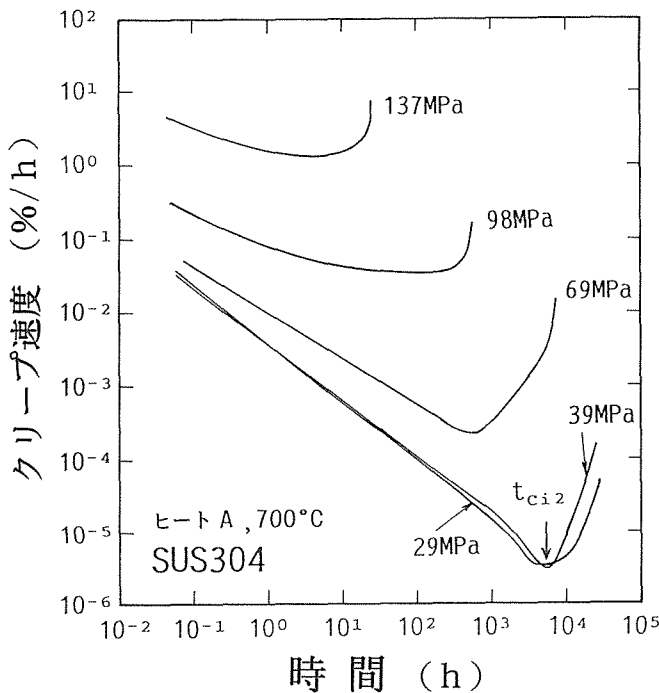


図13 SUS304鋼 (ヒート A) の700°Cでのクリープ速度-時間曲線

によるクリープ変形抵抗が低下したためと考えられる。700°Cの長時間側での残留応力の急減は σ 相の析出によりクリープ変形抵抗が低下したためと考えられる。

残留応力に及ぼす全ひずみの影響は、長時間側でほとんどみられなかった。残留応力に及ぼすヒート間差は短時間側でみられたが、長時間側ではほとんどなかった。しかし、さらに長時間側ではヒート間差が現れる可能性が示唆された。

(2) SUS316FRの長時間応力リラクセーション挙動

SUS316鋼について長時間応力リラクセーション特性は $M_{23}C_6$ やLaves相の析出挙動と密接に関連することを明らかにしてきた。最近、炭素濃度を低下させ窒素を積極的に添加した低炭素中窒素 SUS316FR 鋼が開発され注目されている。この材料は、炭化物の析出が起こりにくいため、応力リラクセーション挙動は従来の SUS316 とは異なると予想される。そこで、本研究では、SUS316FR の応力リラクセーション挙動を従来の SUS316 と比較し、その違いをクリープ変形特性や金属組織変化の観点から検討した。図15は従来の SUS316 (以下、従来材と記述) 及び SUS316FR (以下、FR と記述) について500~750°C、全ひずみ0.20%

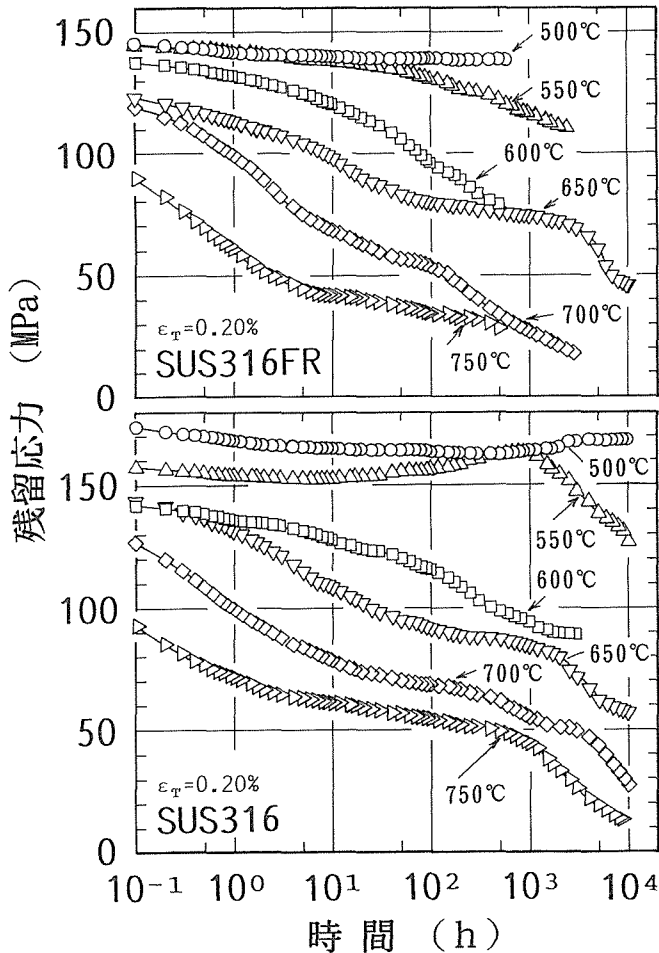


図15 SUS316及びSUS316FRのリラクセーション曲線

で試験して得られたリラクセーション曲線を示す。両鋼のリラクセーション曲線を比較すると、従来材よりFRの方が応力緩和が大きい。更に、従来材では、550℃以下の温度で残留応力が上昇するマイナスリラクセーションがみられるが、FRでは、残留応力は時間の経過とともに減少するのみであり、残留応力の上昇が認められない。また、従来材とFRの応力低下率を比較した結果、FRは従来材に比べてやや応力低下率が大きく、応力緩和しやすいことがわかった。図16は両鋼について、550℃、294MPaの条件でクリープ試験して得られたクリープ速度－時間曲線を示す。残留応力が上昇した従来材では、クリープひずみ速度に2つの極小値がみられ、ひずみ速度－時間曲線が大きくうねっており、リラクセーション挙動と対応している。これに対してFRは、従来材に比べて、クリープ変形抵抗は小さいものの、ひずみ速度－時間曲線は単純に変化していて、リラクセーション挙動とよく対応している。この様な、リラクセーション挙動やクリープ変形挙動は材料の組織変化に関連がある。両鋼の組織変化を調べた結果、複雑な挙動を示す従来材は炭化物の析出が数多く観察された。一方、FRは、1万時間でも光顕レベルでは析出物はみられず、顕著な組

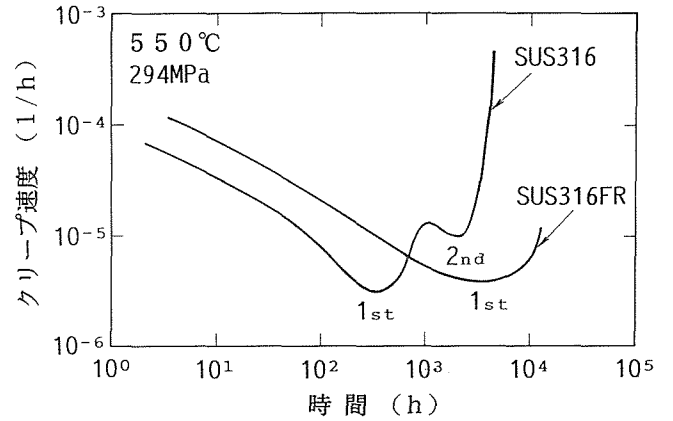


図16 SUS316及びSUS316FRの550℃でのクリープ速度－時間曲線の比較

織変化は認められなかった。図17は、550℃で種々の時間時効を行い、その試料について電解抽出残さを行って、両鋼の残さ量を比較したものである。従来材ではX線回折の結果、短時間側から Cr_{23}C_6 が同定され、残渣量もリラクセーション挙動に対応して増加している。これに対して、FRは長時間側で Cr_{23}C_6 と Fe_2Mo が同定されたが、析出量が従来材に比べて極めて少なく、長時間組織安定であると考えられる。このため、従来材では、炭化物の析出に伴う固溶炭素量の減少による材料の縮みが原因で残留応力が上昇すると考えられる。一方、FRでは550℃において、従来材のような顕著な組織変化がなく、長時間まで組織安定な材料であると考えられる。このことから、550℃におけるSUS316FRのリラクセーション曲線は残留応力の上昇がなくスムーズな挙動を示していると考えられる。

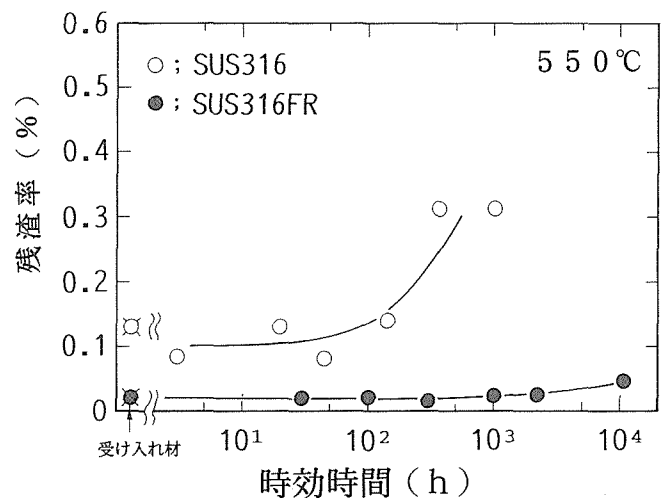


図17 SUS316及びSUS316FRの550℃における時効時間に伴う残渣率の比較

図18は本供試材のリラクセーション挙動をクリープ構成方程式から予測することが試みたものである。遷移クリープ域を使って予測したリラクセーション挙動は、実測されたような残留応力が上昇する挙動をうまく表現できない。これに対して、同様に遷移クリープ域を使って予測したFRの結果は、従来材の場合よりもリラクセーション挙動をよく表現できる。SUS316FRでは従来のSUS316に比べて組織変化が小さく長時間組織安定なために、クリープ変形挙動やリラクセーション挙動が複雑にならず、従来のSUS316に比較してリラクセーション挙動を予測し易いと考えられる。

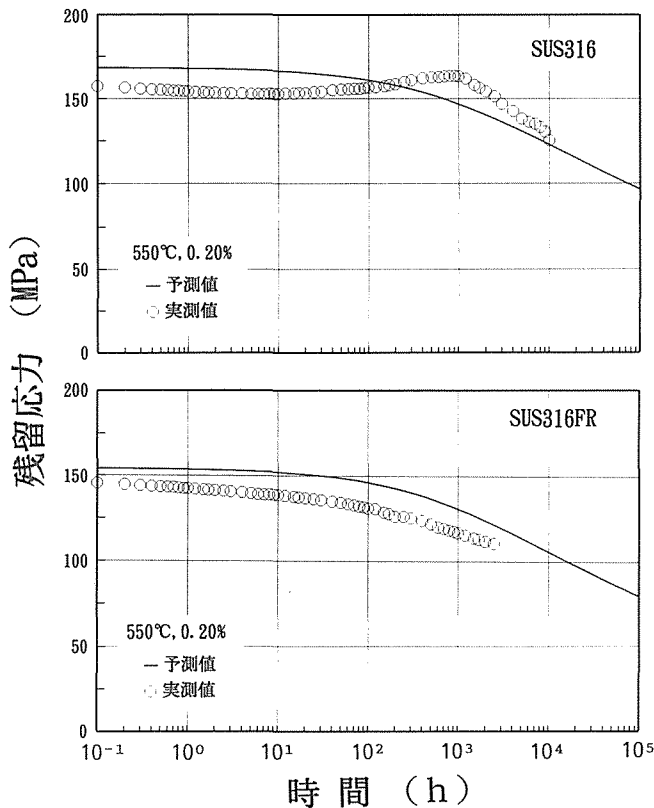


図18 SUS316及び SUS316FR の550°C・ $\epsilon T=0.20\%$ におけるリラクセーション曲線の予測

3. 4 オーステナイト系耐熱鋼の低応力・長時間クリープ破断特性

SUS316H 鋼の長時間クリープ破壊は、結晶粒界に析出した粗大な金属間化合物 σ 相と母地との界面に発生したクリープポイドが成長して生じる粒界破壊となことをこれまで明らかにしてきた。粒界破壊を示す場合は、クリープ破断強度が低下する結果、応力-破断時間曲線の勾配が大きくなる。しかし、さらに低応力条件で長時間クリープ破断試験を行った結果、図19に示すように応力-破断時間曲線の勾配は再び緩やかになり、曲線が逆S字状を呈するという複雑な挙動を示した。応力-破断時間曲線の勾配が再

び緩やかになる長時間領域のクリープ曲線(図20)をみると、いずれも第3次域でクリープ速度が加速した後、一旦減速し、再び加速して破断に至るといふ、いわゆる異常クリープ現象を示した。このような異常クリープ現象による破断寿命の延長が、応力-破断時間曲線の勾配を再度緩やかにした原因と考えられる。

本研究では、異常クリープ現象を示した低応力・長時間クリープ破断条件(750°C, 25, 20及び18MPa)でクリープ中断試験を実施し、異常クリープ現象を示す原因、さらには長時間クリープ試験により生じる複雑な金属組織変化の原因を検討した。その結果、破断試験材にはいずれも粗大なクラックが多数生成していた。さらに走査電顕によりクラック内部を詳細に観察したところ、ほとんどのクラックの内部に酸化物が形成していた。このような酸化物の形成が、クラックの進展を阻止し、一時的にクリープ速度を減

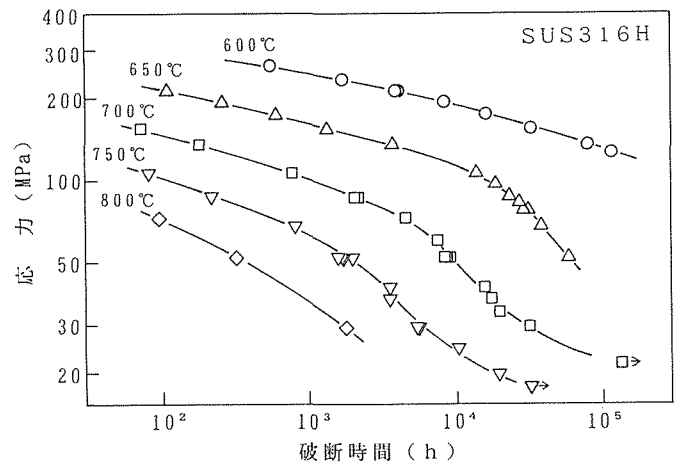


図19 SUS316H 鋼の応力-破断時間曲線

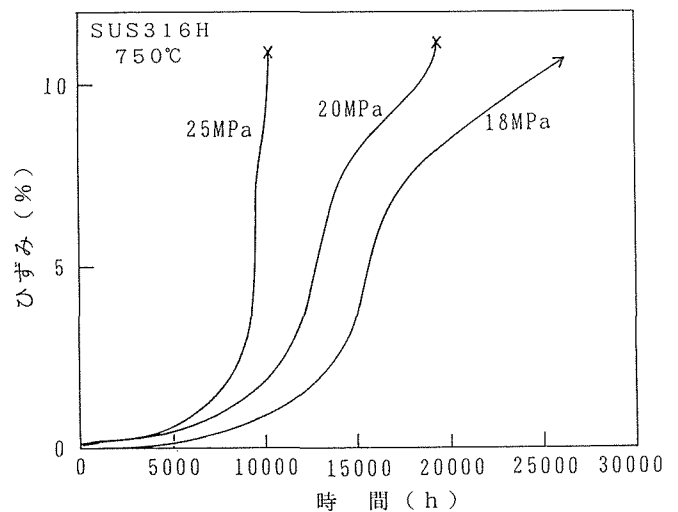


図20 SUS316H 鋼の750°C, 25, 20及び18MPa 試験材のクリープ曲線

小さくさせる一因と考えられた。しかし、破断試験材にはクラックの形成とともに、析出物の複雑な形態変化が生じていたため、さらにこれらと異常クリープ現象との関連性について検討を加えた。

写真1及び写真2に750℃の低応力クリープ破断試験材の光顕及び走査電顕組織を示す。異常クリープ現象を示さない37MPa ($t_R=3580h$) 破断材では粒界に析出した塊状の σ 相が多数みられるが、異常クリープ現象を示し始める29MPa ($t_R=5400h$) では σ 相と思われる析出物の一部が分断

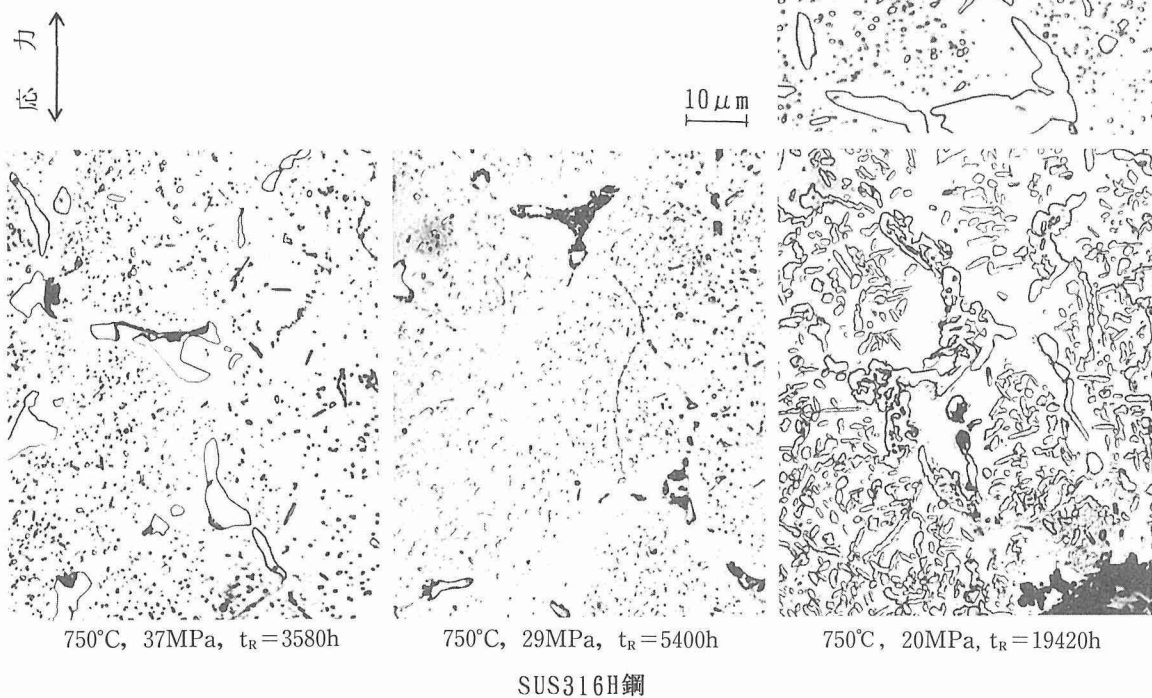


写真1 SUS316H 鋼の750℃、低応力クリープ破断材の光顕組織

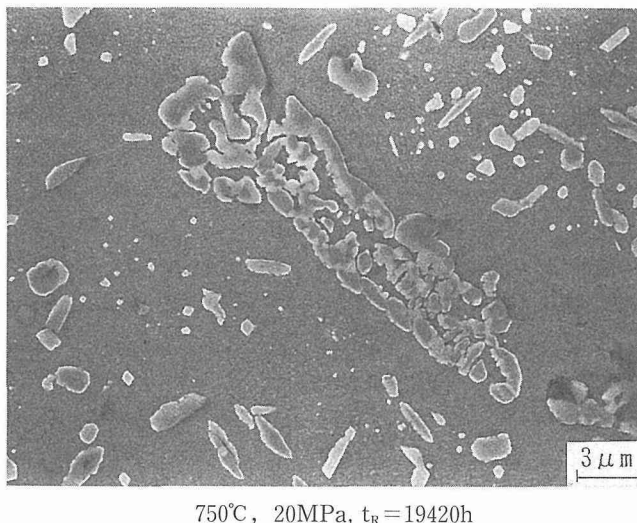


写真2 SUS316H 鋼の750℃、20MPa クリープ破断材のSEM組織

しており、20MPa ($t_R=19420h$) になると写真2に示すように、 σ 相が分断したと思われる小さな析出物の集合体が見られた。このような変化は試験片ねじ部には生じておらず、19420h 試験材においても塊状の粗大な σ 相がみられるのみであった。また異常クリープ現象を示した破断試験材では粒内にも比較的大きな析出物が多数析出しており、小さな炭化物はほとんどみられなかった。

これらの試験材について抽出残渣のX線回折を行った結果(図21)、試験片平行部では試験時間が長くなるにしたがって σ 相が減少し、代わって別の析出物が現れることがわかった。EDX分析の結果、 σ 相が分断したと思われる析出物の集合体はほとんどがCrリッチな析出相であり、破断時間が長くなるにしたがってCr量が増加し、Feが減少していき、最長の4万時間破断材ではほとんど純Crに近い値となっていた。この原因として、クラック内のFe系酸化物形成に伴い、 σ 相の主要な元素であるFeがクラック内

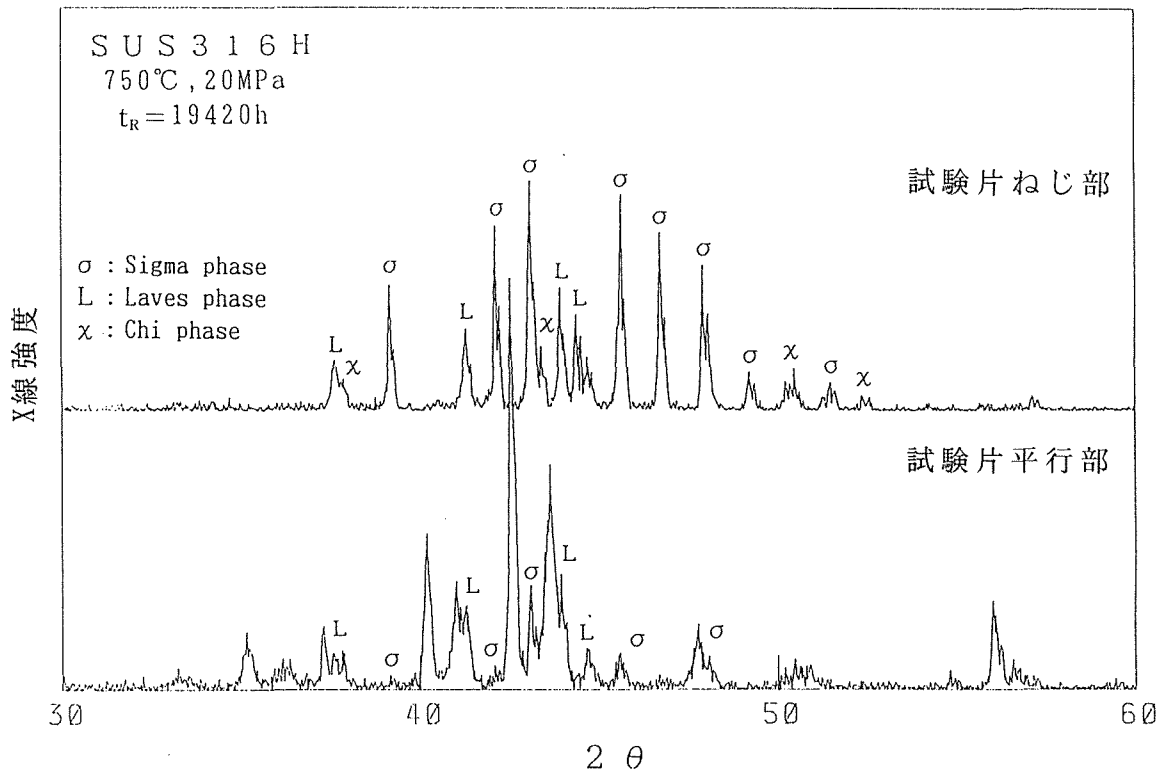


図21 SUS316H 鋼の750°C, 20MPa クリープ破断材のX線回析結果

の酸化物に供給されたため、Crが残存し、Crの化合物を形成したと推論された。また、粒内にみられた大きな析出物もCrリッチなものが多く、粒界と同様の化合物であると考えられた。これらのCrリッチな化合物がどのような析出物であるかは現在までの調査では同定できていない。

以上より、多数のCrリッチ相の析出に伴い微細に分散していた炭化物が減少したため、粒内のクリープ強度が低下し、その結果、粒界への応力集中が緩和され粒界クラックの進展を抑制し、異常クリープ現象を引き起こしたものと結論した。

3. 5 Ni基超耐熱合金の γ' 形態変化及び長時間クリープ破断特性

(1) Inconel 713Cの γ' 相の形態変化及び長時間クリープ強度特性への影響

γ' 相析出強化型Ni基耐熱合金のクリープ強度は γ' 相の体積率や析出形態等のマイクロ組織と密接に関連しており、高いクリープ強度を得るためには γ' 相の体積率を65%程度にまで高め、 γ' 相が応力軸と垂直方向に連結・成長したラフト構造と呼ばれるマイクロ組織形態を形成することが重要であると言われている。Ni基超耐熱合金の場合、1万時間を超える長時間のクリープ強度特性やマイクロ組織の安定性に関して検討した報告はほとんどない。そこで本研究では、クリープデータシートの長時間データを用いて γ' 相析出強化型Ni基耐熱合金であるInconel 713Cの長時間クリ

ープ強度特性と γ' 相の形態変化を調べ、 γ' 相の形態に及ぼすクリープ変形及び応力の影響について検討した。

3合金のInconel 713Cのクリープ破断データを図22に示す。いずれの試験温度においてもクリープ破断強度には若干のばらつきが認められるが、1000°Cではクリープ破断強度のばらつきに明確な応力あるいは時間依存性が認められる。すなわち、高応力・短時間側ではいずれの合金も同程度のクリープ破断強度を示すが、低応力・長時間側ではクリープ破断強度のばらつきの程度が増大している。

850, 950及び1000°Cでの合金Bの高応力・短時間破断材

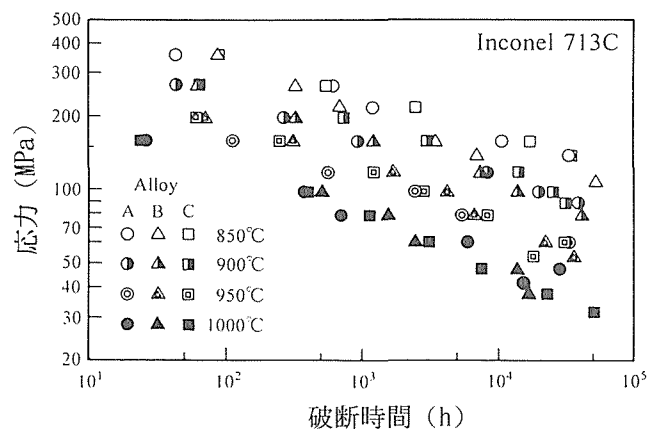


図22 850~1000°Cでの3合金のクリープ破断データ

と低応力・長時間破断材の SEM 組織を写真 3 に示す。850 及び 950°C でのクリープ破断材と 1000°C の高応力・短時間破断材では、 γ' 相が応力軸と垂直に近い単一方向に連結・成長した明確なラフト構造が認められる。しかし、1000°C の低応力・長時間破断材では、マイクロ組織形態が大きく異なり、ラフト構造は全く認められない。この結果は合金 A 及び C についても同様であった。

1000°C でクリープ破断した合金 B について、 γ' 相の連結・成長方向と応力軸とのなす見かけの角度、 θ を断面組織から測定し、その相対頻度を図 23 に示す。最も高応力の短時間破断材では、ほとんど全ての θ が 90 ± 30 度の範囲内にあり、90 度を中心とした正規分布を示す。しかし、低応力の長時間破断材では θ は広い範囲で分布しており、両者の間に相関は認められなくなる。

1000°C でのクリープ破断材について、 γ' 相の見かけのアスペクト比を測定し、クリープ破断時間に対して整理して図 24 に示す。高応力・短時間破断材ではいずれの合金も 10 以上の大きな値を示すが、クリープ破断時間が長くなるとアスペクト比は徐々に減少して、1 万時間程度では 5 以下の小さな値を示す。このように、マイクロ組織の形態の違いは、 γ' 相の連結・成長方向と応力軸との間のなす角度の分布や γ' 相のアスペクト比で定量的に評価することができ、ラフト構造の形成の有無を判定できることがわかった。

ラフト構造が観察されない最も低応力条件の 47MPa でのクリープ試験を 24h 及び 1100h で中断し、 γ' 相のアスペクト比(\blacktriangle)を測定して、クリープ破断材の結果(\triangle)と併せて図 25 に示す。クリープ破断材は短時間側では 10 以上の大きなアスペクト比を示し、試験時間の増加に伴い減少する。

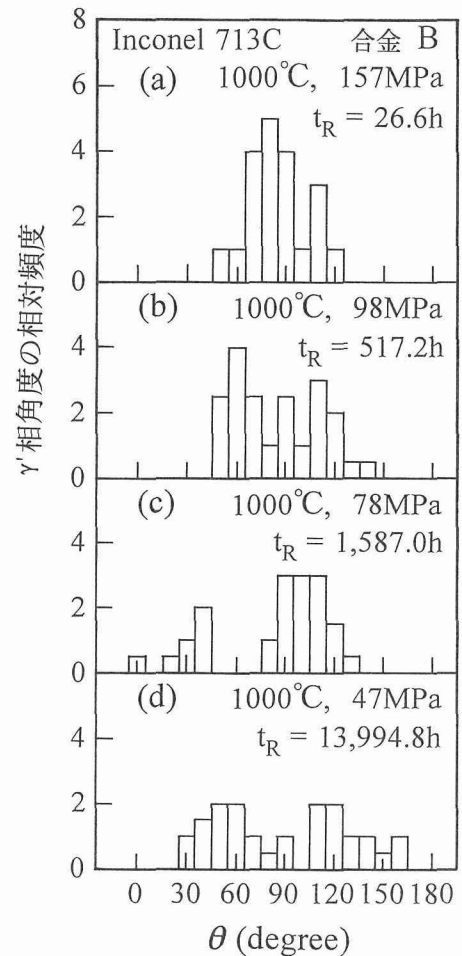
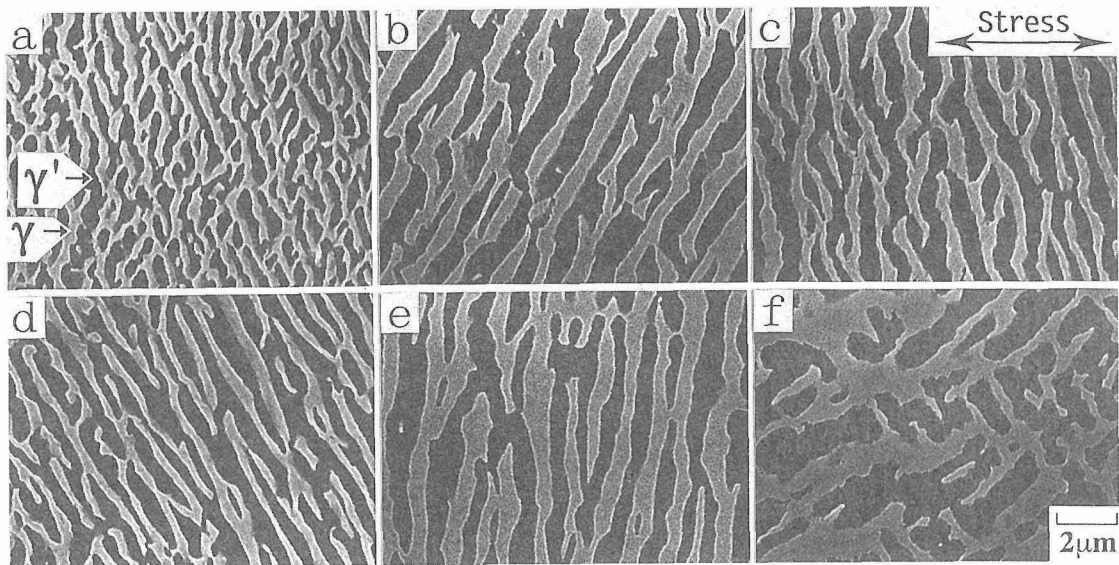


図 23 1000°C、応力 157, 98, 78 及び 47MPa で破断した合金 B について、 γ' 相の連結・成長方向が応力軸となすみかけの角度、 θ の分布 (各試験片について異なる 20 の視野を測定した)



a) 850°C-265MPa, $t_R = 326.9$ h

b) 950°C-157MPa, $t_R = 317.9$ h

c) 1000°C-157MPa, $t_R = 26.6$ h

d) 850°C-157MPa, $t_R = 3,514.7$ h

e) 950°C-61MPa, $t_R = 36,305.0$ h

f) 1000°C-47MPa, $t_R = 13,994.8$ h

写真 3 850, 950 及び 1000°C で破断した合金 B の走査電顕組織

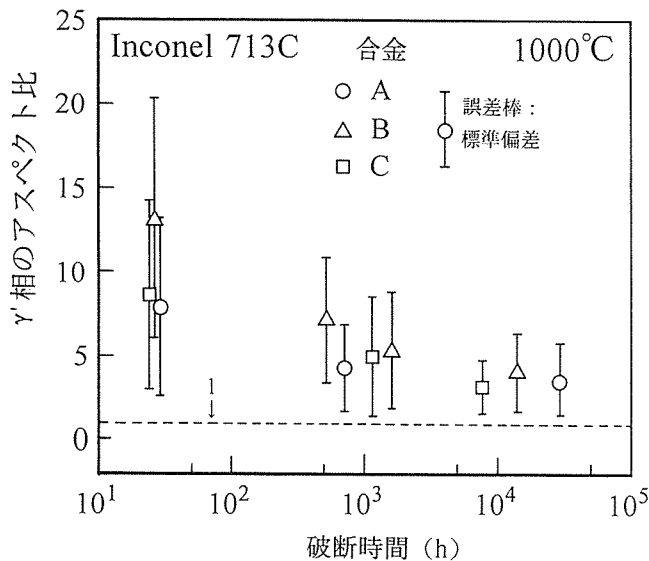


図24 1000°Cで破断した3合金について、破断時間の増加による γ' 相のみかけのアスペクト比の変化

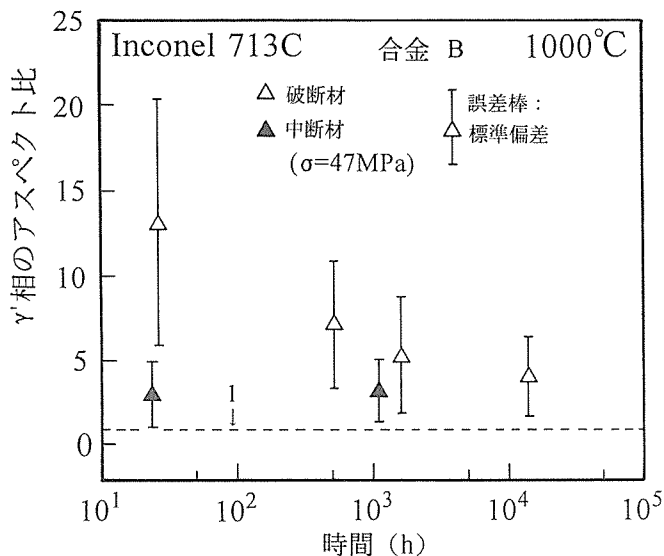


図25 1000°C-47MPaの試験条件で、24h及び1100hで中断した合金Bの、時間の増加による γ' 相のみかけのアスペクト比の変化。1000°C、応力157, 98, 78及び47MPaで破断したデータも比較のために示す(△印)

しかし、低応力のクリープ試験を中断した試料はいずれも小さな値を示しており、試験時間の長短を問わずアスペクト比は3～4のほぼ一定値である。したがって、1000°Cの低応力・長時間破断材でラフト構造が観察されないのは、短時間側で形成されたラフト構造が長時間のクリープ変形中に壊れたのではなく、低応力下ではラフト構造が形成されないためであることが明らかとなった。

1000°Cの各応力でのクリープ試験を24hで中断して測定した θ の相対頻度を図26に示す。118MPaでのクリープ試

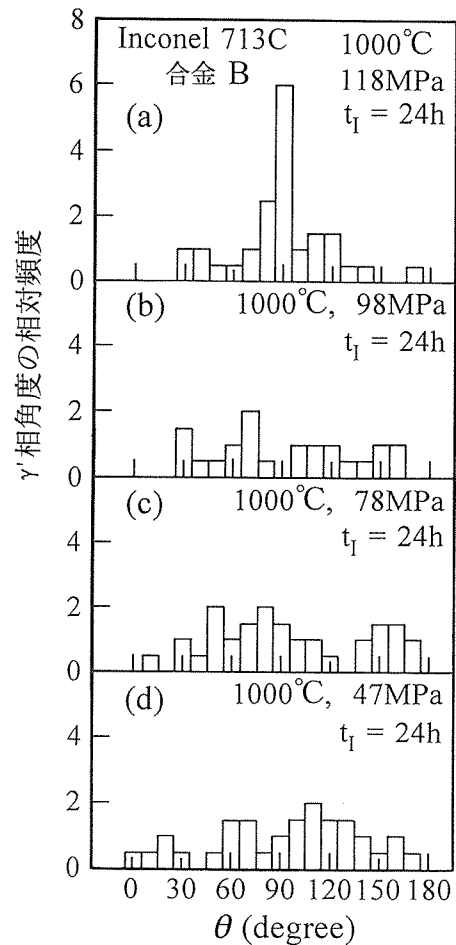


図26 1000°C、応力118, 98, 78及び47MPaの試験条件で、24hで中断した合金Bについて、 γ' 相の連結・成長方向が応力軸となすみかけの角度、 θ の分布(各試験片について異なる20の視野を測定した)

験を中断した試料では応力軸に対して90度の方に γ' 相が優先的に連結・成長しているが、98MPa以下の低応力でのクリープ破断材では、 γ' 相の連結・成長方向と応力軸となす角度は広範囲に平均的に分布しており、両者の間に相関は認められない。

同一試料について γ' 相のアスペクト比を測定し、ほぼ同じ時間でクリープ破断した試料の結果と併せて図27に示す。最も高応力の157MPaでのクリープ破断材は10以上の大きなアスペクト比を示すが、応力の低下に伴いアスペクト比は減少し、100MPa以下のクリープ中断材はいずれも5以下の小さな値を示す。以上の結果から、1000°Cにおいてラフト構造を形成するためには、約100MPa以上の高応力を負荷する必要があるものと結論した。

低応力下でラフト構造を形成しないのは、 γ' 相は母相 γ 相の{100}を成長するが、供試合金は多結晶体であり、低応力下では3つの異なる{100}面の中から γ' 相が優先的に成長する単一の{100}面が決定されないためであると推察した。また、多結晶体の γ' 相析出強化型Ni基耐熱合金を

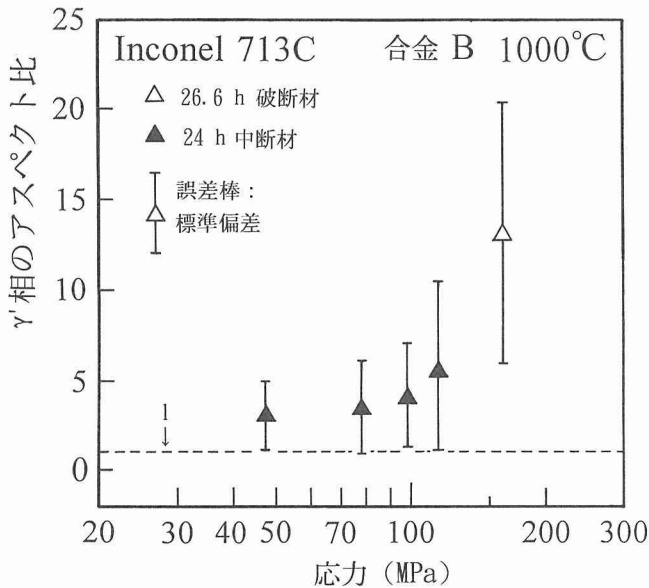


図27 1000℃、応力118, 98, 78及び47MPaの試験条件で24 h中断材と、1000℃-157MPaでの破断材の、応力と γ' 相のみかけのアスペクト比との関係

1000℃の高温で長時間使用する場合、高応力短時間側と低応力・長時間側では γ' 相の析出形態が大きく異なることを十分に考慮して長時間のクリープ強度特性を的確に評価することが重要であると結論した。

(2) Udimet500合金の微細組織変化と長時間クリープ破断特性

本研究では、Udimet500合金について、微細組織変化と長

時間クリープ破断特性を、鍛造材及び鋳造材について比較検討するとともに、ヒート間差についても検討した。その結果、鍛造材では800℃以上でクリープ破断強度にヒート間差がみられた(図28)。これは、主としてCr及びMo濃度の違いによって γ 相/ γ' 相のミスマッチのヒート間差が生じ、 γ' 相の形状が異なり(写真4)、これがクリープ強度に影響したためと考えられた。また、同一のヒート内でも試験片間で合金成分がわずかに異なると、高温・低応力側でクリープ破断強度のばらつきがみられた。これも、 γ' 相の形状が異なるためと推察される(写真5)。鋳造材の場合も、高温・低応力側でクリープ破断強度のキャスト間差がみられたが(図29)、 γ' 相の球状化が進行すると強度低下をもたらした。

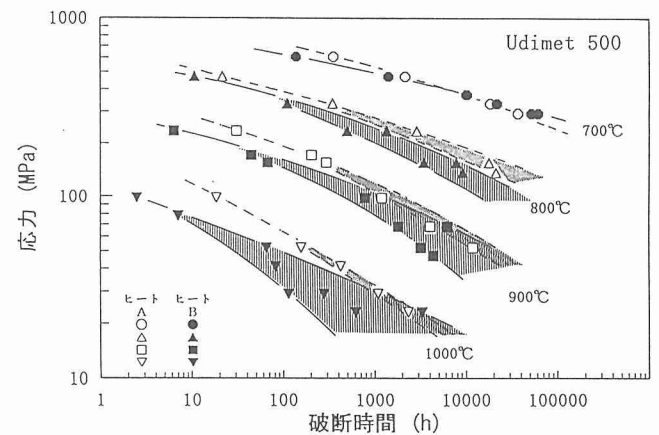


図28 鍛造材のクリープ破断強度

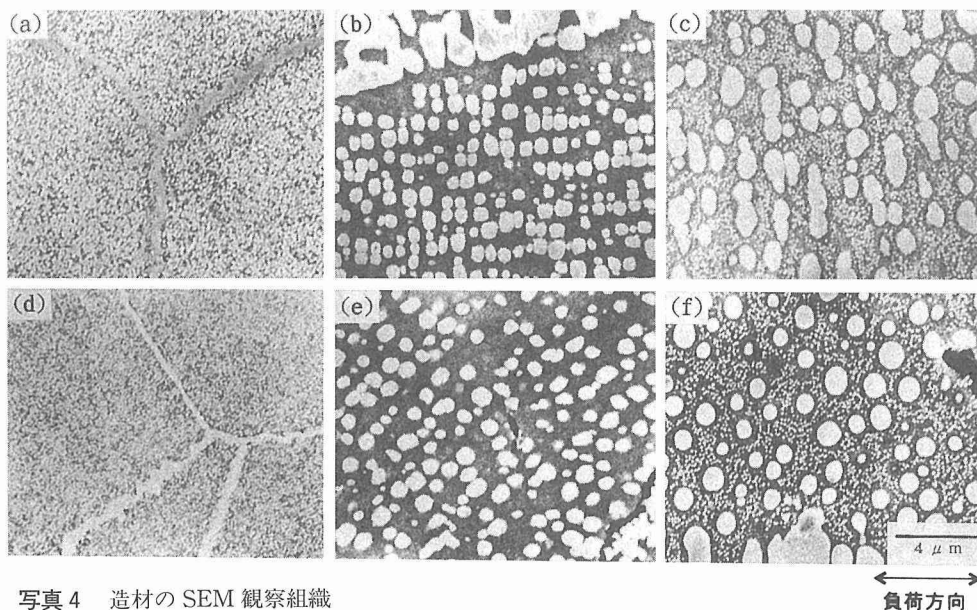


写真4 造材のSEM観察組織

a: ヒートAの受け入れ材	b: ヒートAの破断材	c: ヒートAの破断材
	900℃ 69MPa 4050.7 h	1000℃ 29MPa 1097.1 h
d: ヒートBの受け入れ材	e: ヒートBの破断材	f: ヒートBの破断材
	900℃ 47MPa 4414.0 h	1000℃ 24MPa 622.7 h

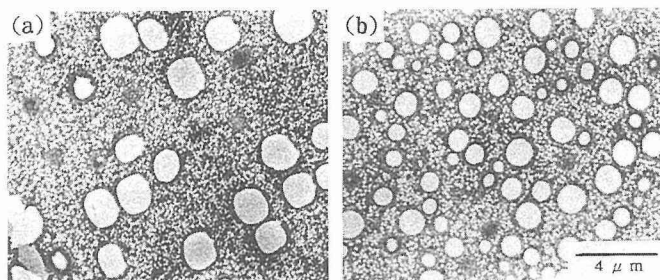


写真5 ヒートBで長時間側破断材と短時間側破断材の微細組織
a : 1000°C 24MPa 3301.5 h b : 1000°C 24MPa 622.7 h

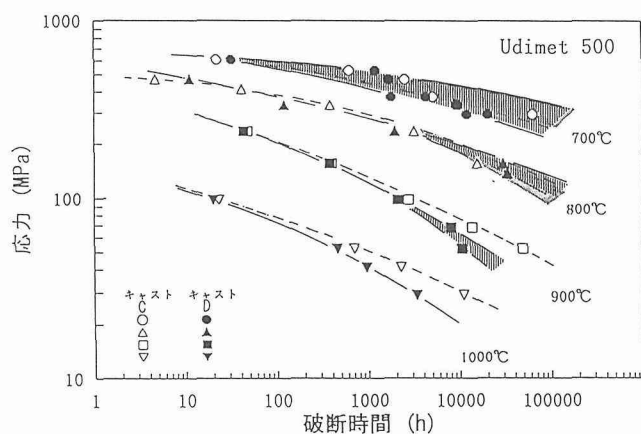


図29 鋳造材のクリープ破断強度

3. 6 イオンスパッタリング法による新しい金属組織エッチング手法

一般に金属組織を現すには、薬品を用いて化学的（浸漬法）あるいは電気化学的（電解法）にエッチングを施す。しかし化学エッチングは、材料の違いや使用履歴等の違いによりエッチング感受性が異なり、適切な金属組織を得るには熟練を必要とする。コーティング膜の作成をはじめ、試料の研磨や表面洗浄等に広く用いられているイオンスパッタリングは、材料の結晶構造や構成元素等の違いによりスパッタリング率が異なるとされているため、この現象をうまく利用すればエッチング効果が得られることが期待される。

本研究では、化学エッチングに代わるエッチング法として、イオンスパッタリング法を用い、複雑な金属組織を呈する種々の金属材料についてエッチングを試み、化学エッチング組織と比較、検討した。

イオンスパッタリングによるエッチングは、共同研究者の東京理科大学で開発したペニング放電マイクロスパッタリング装置¹⁴⁾を用いて行った。図30に装置の基本電極構成を示す。2枚の平板陰極(C1, C2)間に円筒状陽極(A)を置き、その軸方向に磁場(B)を付加する。陰極の一方に小孔

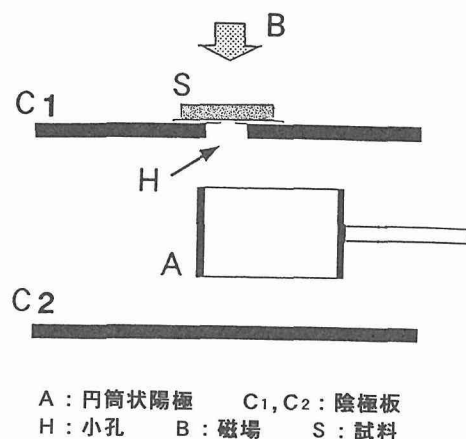


図30 スパッタリング装置の基本電極構成

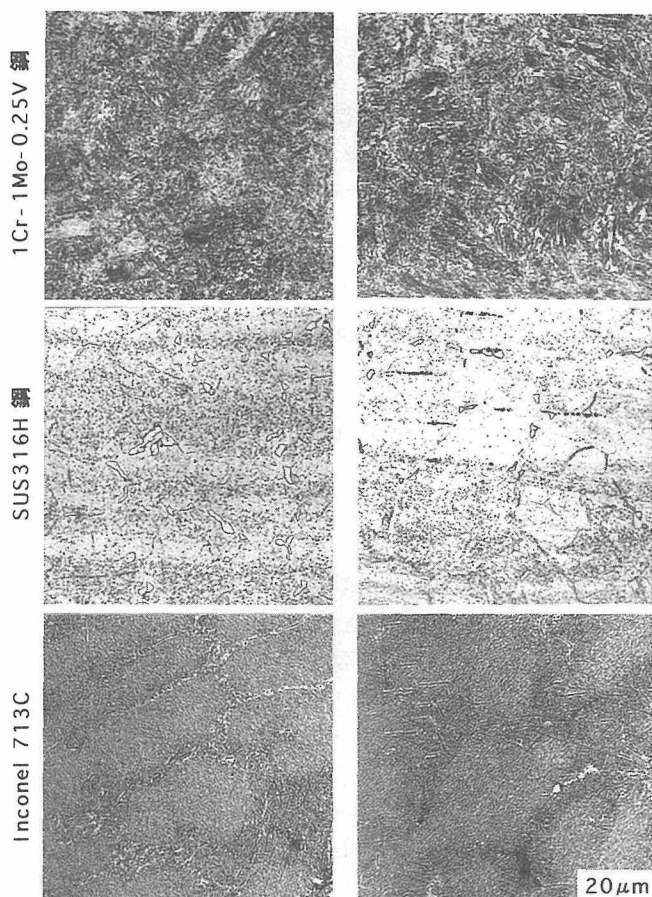
を設け、その背後に基板（試料S）を配置する。装置内を排気した後、Ar ガスを導入し、陽極に正電位、陰極にアース電位を与えると電極間に放電が生じ、生成されたAr 正イオンが陰極面を衝撃してスパッタリングする。その過程で小孔を通して試料がスパッタリングされることによりエッチングされる。

供試材には、クリープデータシートとしてクリープ破断試験を実施している多数の材料の中から、金属組織が異なり、化学エッチングの条件が大きく異なるフェライト鋼の1Cr-1Mo-0.25V 鋼、オーステナイトステンレス鋼のSUS316H 鋼及びNi 基超耐熱合金のInconel 713C の3 材種のクリープ試験材を用いた。表4にこれらのクリープ試験材のクリープ試験条件を示す。金属組織観察は光顕(OM)及び走査電顕(SEM)を用いて行った。

写真6及び写真7に3種類のクリープ試験材のスパッタリング法により得られた金属組織を化学エッチング組織とともに示す。スパッタリングはターゲット（陰極）にAuを用い、陽極電圧1 kV、放電電流10mA、時間5分の同一条件で行った。また化学エッチングはそれぞれその材料について最適と思われる方法及び条件で行った。イオンスパッタリング法により、いずれの材料も析出物やクリープボイドが明瞭に現れており、化学エッチングとそれほど遜色のない金属組織が得られた。1Cr-1Mo-0.25V 鋼はベイナイト組織で、析出物（炭化物）及び旧オーステナイト粒界に生じたクリープボイドが、SUS316H鋼はオーステナイト

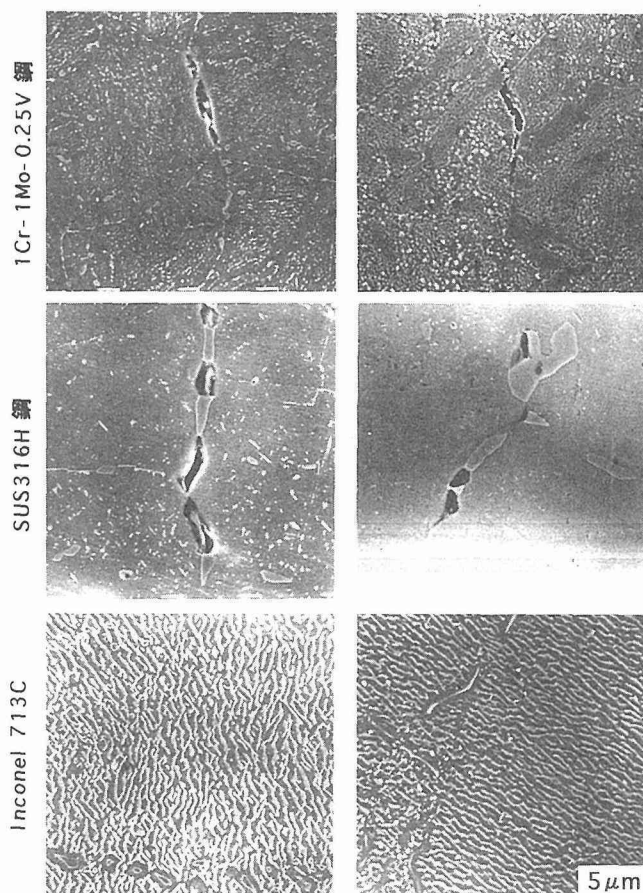
表4 供試材のクリープ試験条件

試料	クリープ試験条件
1Cr-1Mo-0.25V 鋼	550°C, 157MPa, t=48000h (t/tr=0.9)
SUS316H-鋼	750°C, 37MPa, t=32000h (t/tr=0.9)
Inconel 713C	850°C, 22MPa, t=25000h (ruptured)



化学エッチング イオンスパッタリング

写真6 イオンスパッタリング及び化学エッチングにより得られた金属組織の光顕写真



化学エッチング イオンスパッタリング

写真7 イオンスパッタリング及び化学エッチングにより得られた金属組織の走査電顕写真

組織で、粒内の析出物、粒界の σ 相及びその界面のクリープボイドが、そして Inconel 713C は γ (白いコントラスト)と γ' (黒)の2相組織がよく現れている。

イオンスパッタリングによりエッチング効果を得られるのは、炭化物や σ 相などの析出物の結晶構造や構成元素が素地のそれと異なることにより、スパッタリング率が異なるためと考えられる。写真4及び写真5の組織では、析出物よりも母相のスパッタリング率が高いため、化学エッチングの場合と同様、析出物が凸面を呈している。化学エッチング法では、材料の違いはもとより、同一材料であっても使用履歴の違いによってエッチング感受性が異なり、最適なエッチング方法や条件を選択する必要があるが、イオンスパッタリング法では、金属組織の大きく異なる材料のエッチングが同一のスパッタリング条件で可能であった。

高温・長時間クリープによる主要な損傷であるクリープボイドは、化学エッチングでは現出がむずかしく、エッチングの濃淡によって現れ方が大きく異なってしまう場合がある。写真8は1Cr-1Mo-0.25V 鋼及び SUS316H 鋼のクリープ試験材について、複数の実験者がクリープボイドの定量的観察を目的に化学エッチングを行ったもののの中から、

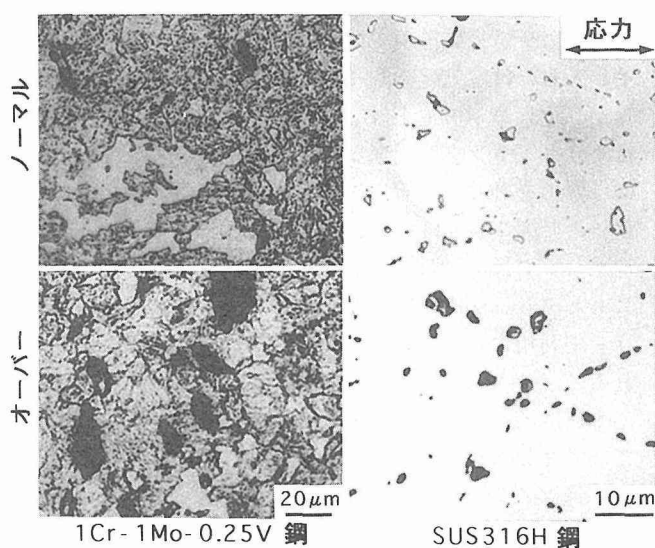


写真8 化学エッチングの濃淡による金属組織への影響

標準的なエッチング組織と思われるものと、エッチングがかなり濃いと思われるものを選んで示したものである。1Cr-1Mo-0.25V 鋼ではエッチングの程度の違いによりクリープポイドの大きさや生成数が大きく違って見え、また SUS316H 鋼ではエッチングを濃くしたものでは析出物(σ 相)が脱落してしまい、クリープポイドとの区別がつかなくなっている。それに対し、写真9は SUS316H 鋼クリープ試験材についてエッチング組織に及ぼすスパッタリング時間の影響をみた結果であるが、スパッタリング時間を1分から5分に変えても、クリープポイドの形状は変化せず、スパッタリングの時間が短くエッチングが淡い段階から明瞭に現れている。

以上より、クリープポイドの現出には、エッチング条件等の違いによる影響の小さい本スパッタリング法が特に適しているといえよう。今後、本手法の応用性拡大を目指して、各種材料への適用を積極的に試みていく。

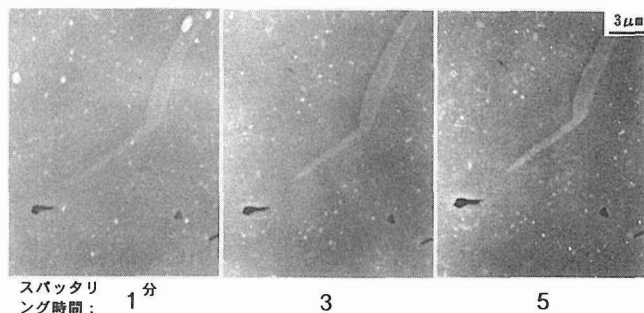


写真9 スパッタリング時間の違いによる金属組織への影響

3. 7 Iso-stress 法に基づく長時間クリープ寿命予測

Iso-stress 法は、運転中のプラントから試験片をサンプリングして、クリープ破断試験を運転応力と同一の応力条件で運転温度よりも高温で加速試験し、破断時間を運転温度に外挿してプラントの余寿命を予測する手法で、試験が簡便なためよく用いられている。

本研究では、Iso-stress 法に基づいて約千時間以内の短時間破断試験を行い、推定した寿命をクリープデータシートの長時間データと比較し、この手法の有効性、限界、問題点などを微細組織変化に留意しつつ検討した。

フェライト系耐熱鋼では、図31に示すように応力・破断時間曲線に逆S字型の折れ曲がりが見られることがある。そこで、Iso-stress 試験の応力条件が、逆S字型応力・破断時間曲線のどの部分に対応するかについても注目した。ここでは、折れ曲がり前の高応力条件を σ_H 、折れ曲がり途中の中間の応力条件を σ_M 、折れ曲がり後の低応力条件を σ_L とした。折れ曲がり前の高応力条件 σ_H では、Larson-Miller パラメータ法(LMP 法)に基づく $1/T_k - \log t_R$ 関係で外挿し

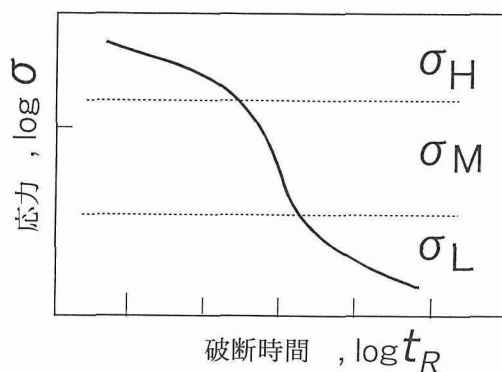


図31 応力・破断時間曲線の模式図

た推定値は、実測とほぼ一致した。ここで、 $T_k = T + 273.15$ 、 T は温度 (°C)、 t_R は破断時間(h)である。

折れ曲がり途中の中間の応力条件 σ_M に対応する、0.5Cr-0.5Mo 鋼の場合の結果を図32に示す。両応力条件とも、温度と破断時間の間に直線関係が見られず、直線で外挿した推定値は、実測値に比べ大きく長時間側に位置している。

折れ曲がり後の低応力条件 σ_L に対応する1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼の場合の結果を図33に示す。 $T - \log t_R$ 関係において直線により外挿した推定値は実測値とほぼ一致している。

中間の応力条件 σ_M の場合、過大または過小な推定値を示した。これは、クリープ変形及び破壊のメカニズムが温度によって変わるためと考えられる。特に、フェライト系耐熱鋼の場合、金属組織変化に伴ってクリープ強度は低下し、

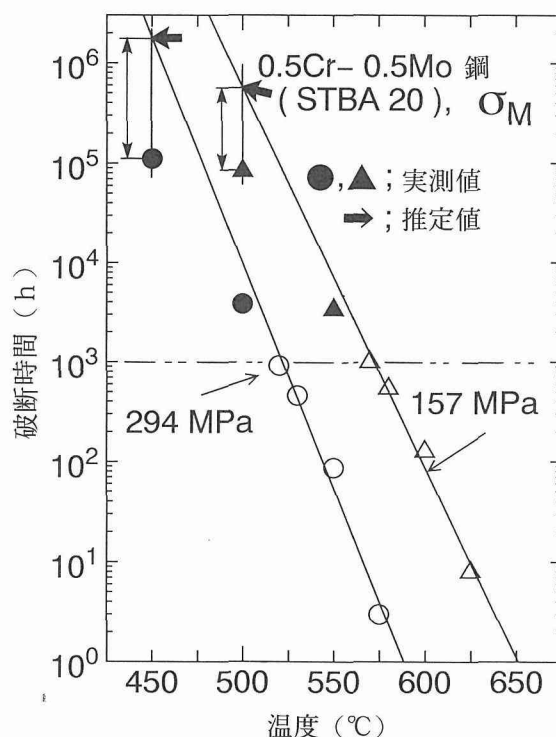


図32 σ_M 応力条件における0.5Cr-0.5Mo 鋼の、短時間データ (○, △) からの長時間寿命推定

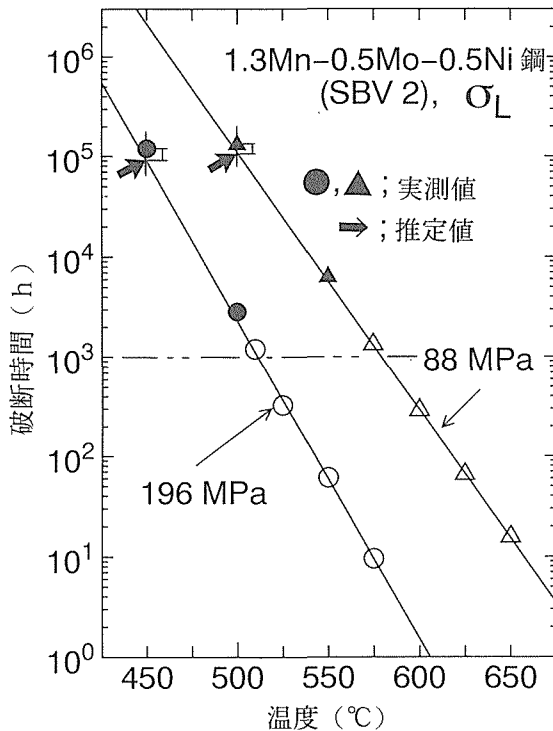


図33 σ_L 応力条件における1.3Mn-0.5Ni鋼の、短時間データ (○, △) からの長時間寿命推定

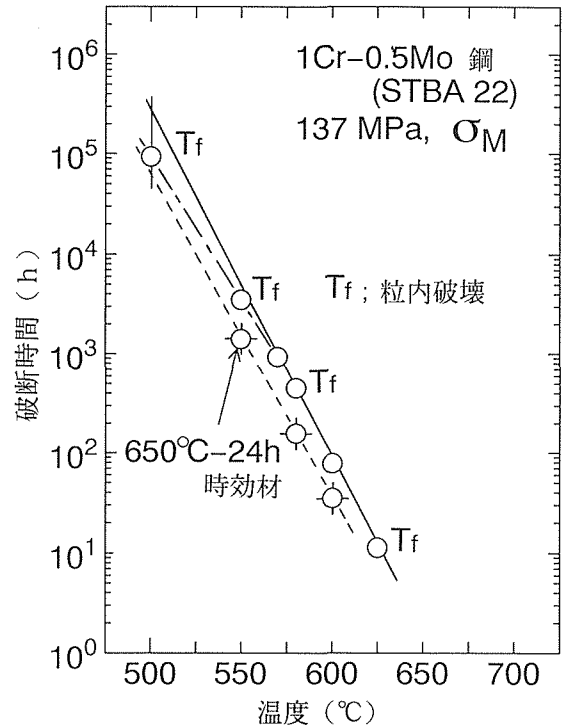


図34 1Cr-0.5Mo鋼の時効材の Iso-stress 法による寿命推定

基底クリープ強度に収斂するように変化していくことが報告されている¹⁵⁾。そこで、破断時間の温度依存性の変化を破壊様式及び金属組織の観点から検討してみた。

まず、折れ曲がり途中の中間の応力条件 σ_M に対応する、1Cr-0.5Mo 鋼について、各クリープ破断試験片の破壊様式を調べた。いずれの温度条件でも結晶粒は大きく変形しており、低温・長時間でやや粒界破壊が混合しているものの、全て粒内破壊であった。次に、予め時効により、金属組織を変化させた試験片についてクリープ試験を行って、破断寿命に及ぼす時効の影響を検討した。時効条件は650°Cで24時間である。その結果を図34に示す(○印)。時効材について3温度条件下で行った Iso-stress 試験結果を直線で外挿すると、ほぼ実測値と一致する。このことから、本鋼種の T - $\log t_R$ 関係における折れ曲がり金属組織変化と関連しており、予め時効によって組織を安定化した材料を用いて Iso-stress 試験を行えば、かなりの精度で σ_M の応力条件における寿命が推定できることがわかった。

次に、0.5Cr-0.5Mo 鋼の Iso-stress 試験結果に破壊様式を調べた結果を添えて図35に示す。高温・短時間の加速試験では粒内破壊を呈し、低温・長時間では粒界破壊である。高温・短時間から低温・長時間への、 T - $\log t_R$ 関係の折れ曲がりに対応して粒内破壊から粒界破壊へ変化している。図33には、065°Cにおいて24時間時効を施し、その後所定の試験温度に下げて応力157MPaで試験を行った結果(△印)を同時に示した。時効材の T - $\log t_R$ 関係も、受入れ材と同様

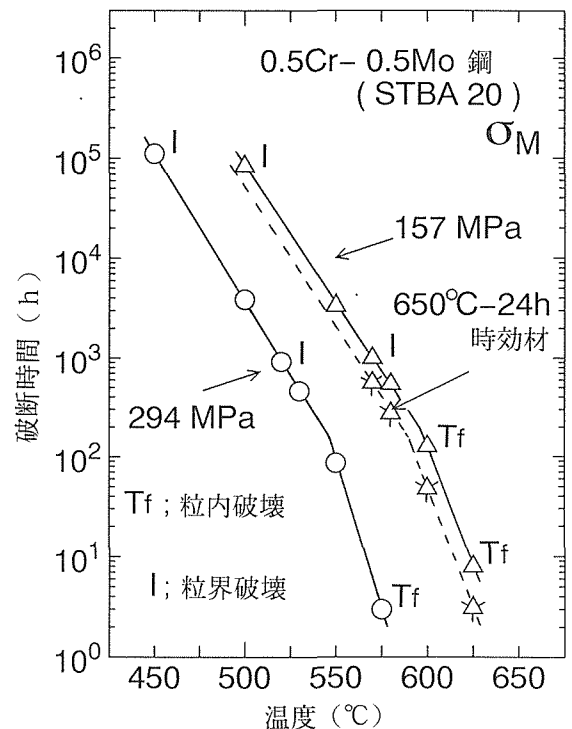


図35 0.5Cr-0.5Mo鋼の温度-破断時間関係における破壊様式の影響

に折れ曲がり、両関係はほぼ平行になる。このことから、0.5Cr-0.5Mo 鋼の場合、破断時間の温度依存性の変化に対して破壊様式の変化が影響することが考えられる。さらに、時効による金属組織の安定化を行っても σ_M の応力条件での寿命予測が難しい場合があることがわかった。

逆S字の折れ曲がり後の低応力条件、すなわち金属組織が安定化した状態であると考えられる条件では、Manson-Haferd パラメータ法 (MHP 法) に基づく $T\text{-log}t_R$ 関係から外挿された推定値が実測値とよく一致した。折れ曲がり途中の応力条件は、金属組織変化や破壊様式の変化する領域に対応しており、これらの影響を受けて破断寿命の温度依存性が大きく変化したためと考えられる。

本研究で用いた実機長時間使用材の場合、使用中に過剰転位の回復や微細析出物の粗大化が十分進行し、組織が熱安定状態に近く、これ以上組織変化が進行しないと考えられるため、MHP 法に基づく $T\text{-log}t_R$ 関係の外挿から良好な推定値が得られたと考えられる。

ただし、組織変化の点で問題ない場合でも、Iso-stress 法に温度の上限があること¹⁰⁾、そして破断時間の温度依存性の変化に破壊様式の変化も関連することから、本方法を用いる場合には注意が必要である。今後は、高温加速試験をどの程度短時間まで短縮可能か等も含めて、Iso-stress 法の妥当性を検討していく。

4 今後の計画

これまで細述したように、長時間クリープ強度特性の本質を解明するには、微細組織変化に留意した変形破壊挙動の解析を進めることが必要不可欠になっている。このため、今後は、図36に示すように、従来からのクリープデータシート出版に加えて、長時間試験した試験片を用いて微細組織変化を系統的にまとめた金属組織写真集（仮称）の出版や、試験データと微細組織データを基にクリープ変形破壊挙動をどのように解析するか、また、寿命予測や損傷評価

とどのように結びつけるかなどの解析評価手法のガイドラインを NRIM ガイド（仮称）として出版する方向でクリープデータシート作成研究を進展させていく予定である。クリープデータシート出版に関しても、従来は破断データが主体であったが、今後は、クリープ変形データを寿命予測や劣化診断等に活用できる形式で公表することを考えたい。これまで蓄積してきたクリープ変形（ひずみ）データは膨大な量なので、記録紙の形で保存してきたデータの電子化や、データ管理システムの構築も平行して進めていく必要がある。金属組織写真集では、組織が時間、温度、応力によってどのように変化するのか、材料の損傷や劣化がどのように進行するのかを示すとともに、実機で長時間使用された材料の組織を観察してこの写真集と比較すれば劣化の程度や余寿命を予測できる内容にしたいと思っている。現在、304、316鋼等の300番台ステンレス鋼について、数年後の出版を目標に準備を進めている。以上を総合することによって、高精度な寿命予測が可能となり、耐熱材料の信頼性評価のための基盤が確立するものと思われる。

また、今後プラント温度の高温化にとってキーとなる材料を取り上げ、長時間クリープデータの取得ならびに長時間強度評価を積極的に進め、社会的ニーズに応えていきたい。

5 結 言

平成3年度から7年度までの5年間に実施したクリープデータシート作成 (IV) の研究成果について述べた。2.3節で述べたように、本研究の目標である10万時間データを掲載したB版の出版は総数24材種に達し、当初の計画を半分以上を遂行したことになる。クリープデータシート作成は、昭和41年に開始され30年以上継続されているが、計画に基づき着実に試験を実施してきた。本研究は平成8年度より第V期としてさらに継続されるが、第V期では従来のクリープデータシート出版に加えて、金属組織写真集やクリープデータの解析評価法や寿命予測法のガイドラインを掲載する NRIM ガイドの出版に向けてさらに幅広い活動が展開されるものと期待できる。また、今後のプラント温度の高温化にとってキーとなり、しかも、社会的ニーズの大きい新材料をサンプリングして、長時間クリープデータを取得する計画も進められることになっており、クリープデータシート作成プロジェクトは耐熱材料の信頼性確立のための基盤としてますます重要な社会的責務を担っていくことになる。

長時間クリープ挙動に関する研究面では、微細組織変化の解析を踏まえた変形破壊挙動の評価がこの5年間で一層進んだ。特に、当研究所は長時間クリープ変形データ及び長時間試験済み試験片の両方とも有するので、この分野では研究をリードしてきた。民間企業では、長時間クリープ強度特性のメカニズムが解明されれば次の高強度材料開発

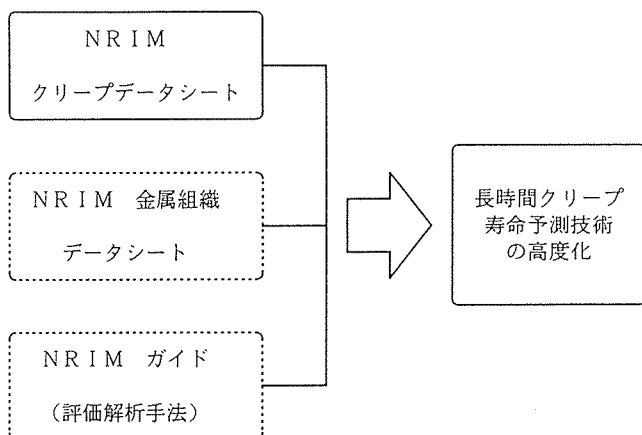


図36 クリープデータシート活動の将来像

につながるので、当研究所の研究の進展に大きな期待をよせている。今後も、これまで蓄積してきた膨大な量のデータの解析をさらに進め、指導的立場に立って長時間クリープ研究をリードし、信頼性確立に向けて社会に寄与していくことが強く望まれる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、金属材料技術研究所材料強度データシート懇談会、ならびにクリープ検討会において、産学各界から有益なご意見と暖かいご支持を頂いた。ここに、深甚なる謝意を表す。また、長時間クリープ試験を連続して実施する上で、管理部材料試験業務課から電気・空調設備の維持管理業務の支持を頂くとともに、データシート出版・普及、情報交換関係で多大のご援助を頂いた。関係各位に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 横井信, ほか64名: 金属材料技術研究所研究報告集, 4 (1983) 50-70.
- 2) 田中千秋, ほか30名: 金属材料技術研究所研究報告集, 9 (1988) 39-52.
- 3) 田中千秋, ほか35名: 金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993) 43-63.
- 4) 丸山公一, 原田千里, 及川 洪: 材料, 34(1985), 1289-1295.
- 5) 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一: 学振123委員会研究報告, 32(1991), 189-200.
- 6) 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一: 鉄と鋼, 78(1992), 918-925.
- 7) Kushima, H., Kimura, K., Yagi, K., Tanaka, C. and Maruyama, K., Proc. on 7th Intern. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, (1993), 609-616.
- 8) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 丸山公一: 学振123委員会研究報告, 35(1994), 261-274.
- 9) Monkuman, F.C. and Grant, N.J., Proc. ASTM, 56(1956), 593.
- 10) Kushima, H., Kimura, K., Yagi, K. and Maruyama, K., Proc. of 10th Intern. Conf. on the Strength of Materials, (1994), 653-656.
- 11) 九島秀昭, 木村一弘, 八木晃一, 丸山公一: 鉄と鋼, 81(1995), 214-219.
- 12) 大場敏夫, 八木晃一, 田中千秋, 久保 清: 材料, 36(1987), 117-122.
- 13) 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋: 日本材料学会第27回高温強度シンポジウム前刷集, (1988), 36-40.
- 14) 杉田利男, 森主宣延, 花島重春, 海老沢重雄: 表面化学, 5 (1984), p.64
- 15) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 77(1991) 667-674.
- 16) Kanemaru, O., Shimizu, M., Ohba, T., Yagi, K., Kato, Y.,

and Hattori, K.: Int.J.Pres.Ves.&Piping, 48(1991), 167-182.

研 究 成 果

(口 頭)

- 1) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ変形及び破断寿命の修正 θ 法による評価, 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平3.7.
- 2) 接触改質装置のクリープ脆化とその防止, 野村, 田中秀雄, 九島秀昭, 田淵正明, 八木晃一, 3rd NACE International Relations Committee Symposium, 平3.9.
- 3) Udimet 500超合金鋳造材のクリープ破断強度と金属組織, 横川賢二, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会第122回講演大会, 平3.10.
- 4) 1.25Cr-0.5Mo-Si 鋼のクリープ変形挙動の修正 θ 法による評価, 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一, 日本鉄鋼協会第122回講演大会, 平3.10.
- 5) フェライト鋼の基底クリープ強度の支配因子, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平4.7.
- 6) Cr-Mo 系耐熱鋼のクリープ変形挙動と破断寿命の修正 θ 法による評価, 九島秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平4.7.
- 7) SUS347H 鋼のクリープ破断特性に及ぼす粒界析出物の影響, 田中秀雄, 村田正治, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会第124回講演大会, 平4.10.
- 8) 12Cr 鋼の修正 θ 法に基づくクリープ特性評価, 九島秀昭, 渡部 隆, 木村一弘, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一, 日本鉄鋼協会第124回講演大会, 平4.10.
- 9) SUS304の長時間応力リラクセーション特性, 大場敏夫, 山崎政義, 八木晃一, 田中千秋, 日本鉄鋼協会第124回講演大会, 平4.10.
- 10) 基底クリープ強度概念によるフェライト鋼の長時間クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 日本金属学会, 平4.10.
- 11) SUS347H 鋼のクリープ破断特性に及ぼす微細組織の影響, 田中秀雄, 村田正治, 八木晃一, 田中千秋, 日本学術振興会第123委員会, 平4.11.
- 12) 基底クリープ強度概念によるクリープ強度特性評価, 木村一弘, 動燃事業団高温強度評価ワーキンググループ, 平4.11.
- 13) 構造材料の寿命・余寿命評価, 八木晃一, 日本材料学会関東支部第107回イブニングセミナー, 平4.11.
- 14) フェライト鋼の基底クリープ強度特性, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 日本材料学会第30回高温強度記念シンポジウム, 平4.12.
- 15) フェライト系耐熱鋼の基底クリープ強度, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 5th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 平5.3.
- 16) 1Cr-0.5Mo 鋼の修正 θ 法に基づくクリープ変形特性の評価, 九島秀昭, 木村一弘, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一,

- 日本鉄鋼協会第125回講演大会, 平5.3.
- 17) フェライト鋼の基底クリープ強度の基礎的様相, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 7th JIM International Symposium on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, 平5.7.
 - 18) Cr-Mo 鋼のクリープ変形挙動の評価, 九島秀昭, 木村一弘, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一, 7th JIM International Symposium, 平5.7.
 - 19) 省合金材料 耐熱鋼のエコマテリアル化に関する提案, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, 平5.8.
 - 20) 12Cr 鋼の組織安定性と長時間クリープ強度特性, 九島秀昭, 木村一弘, 八木晃一, 丸山公一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 21) TTP 法でのクリープ破断寿命の外挿信頼性, 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九島秀昭, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 22) Iso-stress 法による長時間クリープ破断寿命の推定, 金丸修, 清水 勝, 宮崎秀子, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 23) SUS316H 鋼の低応力域におけるクリープ破断特性, 村田正治, 田中秀雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 24) 炭素鋼のクリープ変形挙動と基底クリープ強度特性, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 25) SUS316FR の長時間応力ラクセーション挙動, 大場敏夫, 木村一弘, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第126回講演大会, 平5.10.
 - 26) 時間-温度パラメータ法によるクリープ破断寿命の外挿精度向上, 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平5.11.
 - 27) 時間-温度パラメータ法で外挿したクリープ破断寿命の信頼性, 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九島秀昭, 八木晃一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平5.11.
 - 28) 温度加速試験によるミニチュアクリープ試験手法のボイラ寿命評価への適用, 園家啓嗣, 北川正樹, 村田正治, 田中秀雄, 八木晃一, 日本材料学会第31回高温強度シンポジウム, 平5.12.
 - 29) オーステナイトステンレス鋼のクリープ破断時間の温度依存性, 中久喜, 丸山公一, 及川, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第127回講演大会, 平6.3.
 - 30) ペニング放電マイクロスパッタリングによるクリープ試験材の金属組織観察用試料の作成, 川合, 杉田, 西川, 田中秀雄, 八木晃一, 第41回応用物理学関係連合講演会, 平6.3.
 - 31) もうこれ以上は低くないという高温強度がある, 木村一弘, 金属材料技術研究所研究交流会, 平6.4.
 - 32) 長時間クリープ強度に対するミクロ組織変化の重要性 (基底クリープ強度を踏まえた考察), 木村一弘, 八木晃一, 日本材料学会第43回高温強度部門委員会, 平6.6.
 - 33) Ni 基耐熱合金 Inconel 713C の長時間クリープ破断特性に及ぼす γ' 相の影響, 永井秀雄, 横川賢二, 芳須, 木村一弘, 八木晃一, 田中千秋, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平6.7.
 - 34) Inconel 713C の γ' 相析出形態とクリープ強度特性に及ぼす応力の影響, 永井秀雄, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第128回講演大会, 平6.10.
 - 35) これ以上低くないという基底クリープ強度がある, 木村一弘, 金属材料技術研究所研究発表会, 平6.11.
 - 36) 10Cr-30Mn オーステナイト鋼のクリープ挙動および組織変化に及ぼす冷間圧延の効果, 馬場栄次, 金丸 修, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平6.11.
 - 37) クリープ変形挙動に基づく 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ強度特性評価, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 丸山公一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平6.11.
 - 38) ペニング放電マイクロ・スパッタリングによるクリープ試験材の顕微鏡観察用試料面の作成, 西川, 杉田, 川合, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 第14回表面科学講演大会, 平6.11.
 - 39) 高 Mn オーステナイト鋼のクリープ変形速度及び破断寿命の支配因子, 金丸 修, 馬場栄次, 清水 勝, 宮崎秀子, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本材料学会第32回高温強度シンポジウム, 平6.12.
 - 40) 10Cr-30Mn オーステナイト鋼のクリープ破断時間の支配因子, 金丸 修, 馬場栄次, 清水 勝, 宮崎秀子, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第129回講演大会, 平7.4.
 - 41) Iso-stress 法による 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ破断寿命の推定, 清水 勝, 金丸 修, 馬場栄次, 宮崎秀子, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第129回講演大会, 平7.4.
 - 42) Mod.9Cr-1Mo 鋼の高温弾性率に及ぼす熱処理の影響及びクリープデータ解析への応用, 大場敏夫, 宗木政一, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第129回講演大会, 平7.4.
 - 43) CREEP DEFORMATION ASSESSMENT OF AGED STEEL BASED ON INHERENT CREEP STRENGTH CONCEPT, Kimura,K., Kushima,H., Abe,F., and Yagi, k., Materials Ageing and Component Life Extention, 1995.10.
 - 44) SUS316H 鋼の長時間クリープ破断特性と析出物の形態変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 45) 炭化物析出に伴う 10Cr-30Mn オーステナイト鋼のクリープ速度変化, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 46) イオンスパッタリング法による金属組織のエッチング, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 西川英一, 杉田利男, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 47) 超耐熱合金 Inconel 713C のクリープき裂成長速度評価, 久保清, 田淵正明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 48) クリープき裂成長速度評価方法の大型 CT 試験片を用いた検討, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.

- 49) 9Cr-1Mo 鋼のクリープ変形に基づく長時間クリープ強度評価, 九嶋秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 50) フェライト鋼の基底クリープ強度特性, 木村一弘, 九嶋秀昭, 阿部富士雄, 小野寺秀博, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第130回講演大会, 平成7.11.
 - 51) クリープ変形挙動に基づく圧力容器用2.25Cr-1Mo 鋼の V-Nb 添加効果の評価, 九嶋秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 藤綱宣之, 内田博幸, 丸山公一, 日本鉄鋼協会第131回講演大会, 平成8.3.
 - 52) 高 Mn オーステナイト鋼の3次域におけるクリープ速度加速に及ぼす炭化物の効果, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第131回講演大会, 平成8.3.
- (誌 上)
- 1) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ変形及び破断寿命の修正 θ 法による評価, 九嶋秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一, 学振123委研究報告, 32(1991), 189.
 - 2) フェライト鋼の基底クリープ強度の支配因子, 木村一弘, 九嶋秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 学振123委研究報告, 33(1992), 131.
 - 3) Cr-Mo 系耐熱鋼のクリープ変形挙動と破断寿命の修正 θ 法による評価, 九嶋秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 田中千秋, 丸山公一, 学振123委研究報告, 33(1992), 143.
 - 4) 1.3Mn-0.5Mo-0.5Ni 鋼のクリープ変形及び破断寿命の修正 θ 法による評価, 九嶋秀昭, 渡部 隆, 八木晃一, 丸山公一, 鉄と鋼, 78(1992), 918.
 - 5) SUS347H 鋼のクリープ破断特性に及ぼす微細組織の影響, 田中秀雄, 村田正治, 八木晃一, 田中千秋, 学振123委研究報告, 33(1992), 313.
 - 6) Inherent Creep Strength for Ferritic Heat Resistant Steels, Kimura,K., Kushima,H., Yagi,K., and Tanaka, C., Proc. of 5th Intern. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, (1993), 555.
 - 7) Fundamental Aspects of Inherent Creep Strength for Ferritic Steels, Kimura,K., Kushima,H., Yagi, K., and Tanaka,C., Proc. on 7th Intern. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, (1993), 309.
 - 8) 接触改質装置部材のクリープ脆化, 野村 徹, 田中秀雄, 九嶋秀昭, 田淵正明, 八木晃一, 日本機械学会論文集, 59(1993), 2066.
 - 9) Characterization of Creep Deformation Behaviour for Cr-Mo Steel, Kushima,H., Kimura,K., Yagi,K., Tanaka,C., and Maruyama,K., Proc. on 7th JIM Intern. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, (1993), 609.
 - 10) 地球環境を考えた材料開発(金属材料のエコマテリアル化), 木村一弘, 八木晃一, 日本船用機関学会誌, 28(1993), 540.
 - 11) 時間-温度パラメータ法で外挿したクリープ破断寿命の信頼性, 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九嶋秀昭, 八木晃一, 学振123委研究報告, 34(1993), 257.
 - 12) Shaped up materials-A new design concept of environmental conscious heat resistant steels-, Kimura,K., Kushima,H., Yagi,K., and Tanaka,C., Trans. Mater. Res. Soc. of Japan, 18A(1994), 147.
 - 13) ミニチュア試験片の温度加速試験手法による余寿命評価法, 園家啓嗣, 北川正樹, 村田正治, 田中秀雄, 八木晃一, 材料, 43(1994), 348.
 - 14) 炭素鋼及び低合金鋼の長時間クリープ破断寿命の Iso-stress 法による推定, 金丸 修, 清水 勝, 宮崎秀子, 八木晃一, 圧力技術, 32(1994), 130.
 - 15) Abnormal Creep Deformation Behaviour and Inherent Creep Strength of Carbon Steel, Kimura, K., Kushima, H., and Yagi,K., Proc. of 10th Intern. Conf. on the Strength of Materials, (1994), 645.
 - 16) Long-Term Stress Relaxation Behaviour of NCF 800H Alloy, Ohba,T., Kanemaru,O., Yagi,K., and Tanaka, C., Proc. of 10th Intern. Conf. on the Strength of Materials, (1994), 649.
 - 17) Characterization of Long-Term Creep Strength for 12Cr Steels, Kushima,H., Kimura, K., Yagi,K., and Maruyama,K., Proc. of 10th Intern. Conf. on the Strength of Materials, (1994), 653.
 - 18) クリープ変形挙動に基づく2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ強度特性評価, 九嶋秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 丸山公一, 学振123委研究報告, 35(1994), 261.
 - 19) 10Cr-30Mn オーステナイト鋼のクリープ挙動および組織変化に及ぼす冷間圧延の効果, 馬場栄次, 金丸 修, 阿部富士雄, 八木晃一, 学振123委員会報告, 35(1994), 299.
 - 20) 時間-温度パラメータ法におけるクリープ破断寿命の外挿誤差, 丸山公一, 馬場栄次, 横川賢二, 九嶋秀昭, 八木晃一, 鉄と鋼, 80(1994), 336.
 - 21) 10Cr-30Mn オーステナイト鋼のクリープ変形挙動に及ぼす冷間圧延の効果, 馬場栄次, 金丸 修, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 81(1995), 845.
 - 22) 耐熱金属材料の10万時間クリープ特性の評価と高温クリープ研究の新たな展開, 田中千秋, 八木晃一, 鉄と鋼, 80(1994), 255.
 - 23) Ni 基耐熱合金 Inconel 713C の長時間クリープ破断強度特性に及ぼす γ' 相の影響, 永井秀雄, 横川賢二, 芳須 弘, 木村一弘, 八木晃一, 田中千秋, 学振123委研究報告, 35(1994) 137.
 - 24) Udimet 500合金の長時間クリープ破断特性と微視組織, 横川賢二, 八木晃一, 田中千秋, 学振123委研究報告, 35(1994), 153.
 - 25) 12Cr 鋼の長時間クリープ強度特性と組織安定性, 九嶋秀昭, 木村一弘, 八木晃一, 丸山公一, 鉄と鋼, 81(1995), 214.
 - 26) Inconel 713C の γ' 相の形態とクリープ強度特性に及ぼす応力の影響, 永井秀雄, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 81(1995), 667.
 - 27) フェライト鋼の基底クリープ強度特性に及ぼす微量合金元素の影響, 木村一弘, 九嶋秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 81(1995), 757.
 - 28) Life prediction of boiler tubes after prolonged service by

the Iso-stress method, Kanemaru, O., Shimizu, M., Ohba, T., Miyazaki, H., Abe, F., and Yagi, K., Proc. 2nd Japan-China Symposium on High-Temperature Strength, (1995), 33.

- 29) CREEP DEFORMATION ASSESSMENT OF AGED STEEL BASED ON INHERENT CREEP STRENGTH CONCEPT, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F., and Yagi, K., Materials Ageing and Component Life Extension, (1995), 1.
- 30) イオンスパッタリング法による金属組織観察のための富エッチング技術, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 西川英一, 杉田利男, 学振123委研究報告, 37(1996), 23.

(クリープデータシート出版)

- 1) No.8B (STBA 12) 0.5Mo (tube), 平3.9.
- 2) No.38A (SCH 24) 25Cr-35Ni-0.4C (cast tube and cast block), 平3.9.
- 3) No.12B (STBA 25) 5Cr-0.5Mo (tube), 平4.3.
- 4) No.7B (STB 410) 0.2C (tube), 平4.3.
- 5) No.37A (SCH 13) 25Cr-12Ni-0.4 (casting), 平4.9.
- 6) No.39A (NCF 750-B) Ni base 15.5Cr-2.5Ti-0.7Al-1Nb-7Fe (bar), 平4.9.
- 7) No.22B Fe base 15Cr-26Ni-1.3Mo-2.1Ti-0.3V (disc), 平5.3.
- 8) No.34B Ni base 19Cr-18Co-4Mo-3Ti-3Al-B (casting and forgings), 平5.3.
- 9) No.17B (SB 480) 0.3C (plate), 平6.1.
- 10) No.20B (STBA 20) 0.5Cr-0.5Mo (tube), 平6.1.
- 11) No.13B (SUS 403-B) 12Cr (bar), 平6.3.
- 12) No.31B (ASTM A356/A356M-9) 1Cr-1Mo-0.25V (casting), 平6.3.
- 13) No.21B (SCMV 3 NT) 1.25Cr-0.5Mo-Si (plate), 平6.9.
- 14) No.25B (Class 590 MPa) (plate), 平6.9.
- 15) No.32A (SUS 304-HP) 18Cr-8Ni (plate) base metals, weld metals and welded joints, 平7.3.
- 16) No.1B (STBA22) 1Cr-0.5Mo (tube), 平成8.3.
- 17) No.42 リラクセーションデータシート (SIS 316-HP) 18Cr-12Ni-Mo (plate), 平成8.3.

(資料集)

- 1) 材料強度データシート資料 (NRIM Material Strength Data Sheet Technical Document, No.10) 『金属材料技術研究所クリープデータシート作成の試験計画と試験技術』, 平8.3.

インテリジェント構造材料に関する研究

基盤研究

環境性能研究部

松岡三郎，竹内悦男，宮原健介，蛭川寿，長島伸夫

損傷機構研究部

池田雄二^{*1}，升田博之

表面界面制御研究部

知京豊裕

反応制御研究部

村松祐治

第2研究グループ

中曽根祐司^{*2}

第5研究グループ

新谷紀雄

平成3年度～平成7年度

1 緒 言

インテリジェント材料あるいはスマート材料とは、生体が有する3つの基本機能、すなわち自ら感じるセンサー機能、自ら考えるプロセッサ機能、自ら行動するアクチュエータ機能を付与された材料と定義されている。最近、この材料あるいは構造に関する研究が活発化している。例えば、2つの雑誌“Journal of Intelligent Material Systems and Structures”（1990年創刊）と“Smart Materials and Structures”（1992年創刊）が刊行されている。また、春秋の日本機械学会講演会ではインテリジェント（知的）材料のオーガナイズドセッションがほぼ毎回組まれている。

我国におけるインテリジェント材料の研究は、科技庁航電審第13号答申¹⁾（1989年11月25日）を契機に、本格的に開始された。この答申の中でインテリジェント材料と云う言葉が初めて使われた。半導体、バイオ、金属、セラミックスなどに関連する多くの材料技術分野において、インテリジェント材料のあるべき姿が示されている。金属やセラミックスに関係する構造材料の場合には、材料自身で損傷を自己検知し、かつ自己修復・抑止する損傷制御の姿が示され、特に航空、宇宙、原子力などの先端分野における構造物の信頼性確保にとって、不可欠な技術であると述べられている。さらに、この答申では、インテリジェント材料の実現のためには、原子・分子からメゾスコピック領域における研究が重要であると強調されている。

一方、欧米においても航空・宇宙分野を対象にスマート構造/材料の概念が提案され、研究が行われている²⁾³⁾⁴⁾。スマート材料もセンサ、プロセッサ、アクチュエータ機能を

有する。具体的には、形状記憶合金や圧電セラミックスなどの機能材料の細線や薄膜を高分子複合材料などの表面に貼り付けたり、内部に埋め込むことにより、損傷制御、形状制御、振動制御などに関する研究が行われている。母地として加工温度が低い高分子複合材料が多く使用されているが、この理由は埋め込まれる機能材料の特性が損なわれないことによる。

本研究報告は、平成3年度より7年度までの5年間に渡って実施したインテリジェント材料研究「インテリジェント構造材料に関する研究」をまとめたものである。その内容は2つに大別できる。一つ目としては、構造材料のインテリジェント化の可能性の第一歩として、金属材料の疲労損傷制御を調べた。2つ目としては、走査型トンネル顕微鏡STMと原子間力顕微鏡AFMを導入し、ナノスコピック領域における計測技術を開発し、疲労損傷制御のような複雑なメカニズムの解明に適用することを試みた。

2 金属材料の疲労損傷制御

構造材料として多量に使用されている金属材料をインテリジェント化できると、航空・宇宙、原子力等の先端分野を始め、あらゆる分野において、機械や構造物の信頼性を飛躍的に向上させることができる。ここでは、その第一歩として、疲労損傷制御の可能性を、まず疲労き裂進展について述べ、次に疲労寿命に拡張した結果を述べる。

1 疲労き裂伝ば制御

1. 1 基本的考え方

図1に金属材料をインテリジェント化するための一つの考え方を示す。北川ら⁵⁾の疲労微小き裂に対する研究成果に従うと、金属材料中には強度特性を低下させない微小空洞(または欠陥)の存在が許される。そこで、強度特性は母

^{*1} 現在：退官、^{*2} 現在：東京理科大

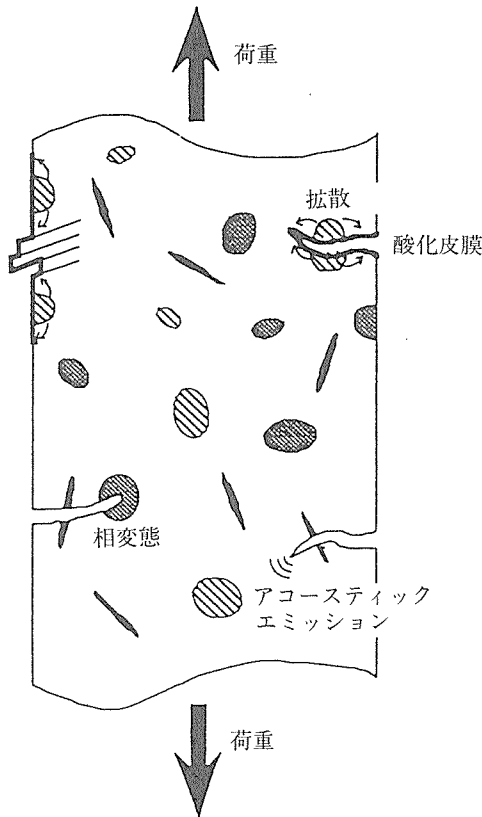


図1 インテリジェント構造材料の損傷制御の概念の一例

地に持たせ、微小空洞内には破壊時に音波を発生する物質などを埋め込み、き裂を検知できるようにする。また、相変態を起こす物質を埋め込み、き裂先端で応力を緩和したり、あるいは酸化膜などを制御する物質を埋め込み、き裂先端を皮膜で覆うことなどにより、き裂進展を抑止したり、修復できるようにする。このようにすると、損傷の自己検知機能および自己修復・抑止機能を金属材料に付与でき、インテリジェント化の第一歩となる。

図1に示した皮膜制御によるき裂進展抑止機能の実現性については、疲労き裂進展の場合、図2のような結果がある^{6~8)}。これらの結果は、図5(a)に示すPmax一定ΔK減少試験法を採用し、き裂開口を避けた条件下で求めた疲労下限界値 $\Delta K_{eff,th}$ に対して皮膜厚さの関係を示したものである。皮膜厚さは $\Delta K_{eff,th}$ 近傍の破面上でAESやEPMAを用いて求めてある。一方、理論的な疲労き裂下限界は、き裂先端の新生面からの一つの転位の射出限界として

$$\Delta K_{eff,th}/E = (0.38 \sim 0.59) \times 10^{-5} \text{ (m}^{1/2}) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、Eはヤング率である。

図2において、3%NaCl水溶液中で得た炭素鋼S45Cや高張力鋼SM50BとHT80の実験値は理論値と一致して

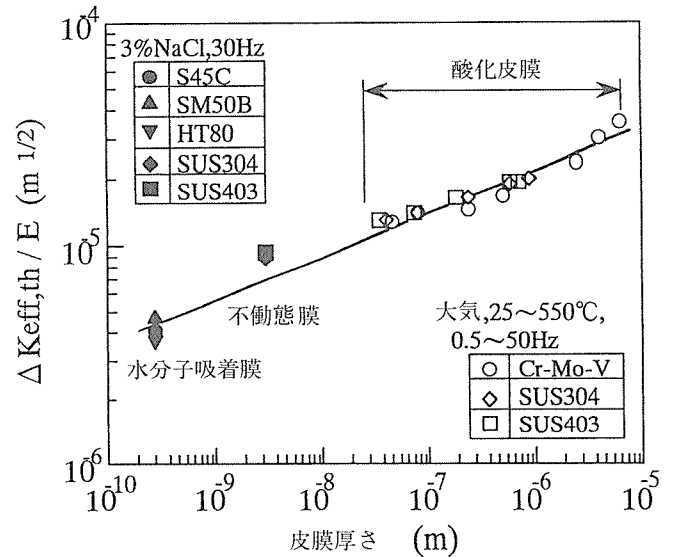


図2 疲労下限界 $\Delta K_{eff,th}/E$ と皮膜厚さの関係

いる。この原因は、3%NaCl水溶液中では炭素鋼や高張力鋼のき裂先端には単原子層の水分子吸着膜が形成されると予測されているが、このような薄い皮膜はき裂先端での転位射出に影響を与えず、実験値と理論値は一致したものと推定されている⁶⁾⁷⁾。しかし、同じ3%NaCl水溶液中においても、ステンレス鋼では不働態膜が形成される。さらに、大気中では酸化膜が形成され、この酸化膜は高温になるほど厚くなる。皮膜は転位の動きに対して抑制効果を持つ⁹⁾¹⁰⁾ことが知られているので、図2に示すように、皮膜が厚くなり、き裂先端からの転位射出が困難になるほど、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇する。したがって、図1において、微小空洞内に皮膜を制御できる物質を埋め込むことにより、疲労き裂進展の抑止が可能になることがわかる。

以下では、このような皮膜制御による高温疲労き裂進展抑止機能に加え、相変態物質の応力緩和による常温疲労き裂進展抑止について述べる。

1. 2 試験方法

1. 2. 1 供試材

表1と2に供試材の化学成分と熱処理条件を示す。表1が示すように、高温疲労き裂進展を調べた供試材は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 の酸化物粒子を分散させたFe-20Cr合金、Pbの金属粒子を分散させたステンレス鋼、低合金鋼、炭素鋼に加え、Zrの微量元素を添加したFe-27Cr-35Ni合金である。これらの材料のうち、Fe-20Cr合金系は米国インコ社に依頼し、微粉末を基にしたメカニカルアロイングで製造した。表1に示していないが、常温疲労き裂進展を調べた供試材は、Moを母材として、 ZrO_2 を1, 3, 10vol%の割合で分散させたMo-Zr O_2 材料、 Y_2O_3 を3vol%の割合で分散させたMo-Y $_2O_3$ 材料である。これらは粉末冶金法で作成し、最終的にAr中において1500℃、100MPa、1時間のHIP処理を施した。

表1 高温疲労進展特性を調べた金属材料の科学成分 (wt %)

(a) Fe-20Cr 合金

材 料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Co	Cr	Al	Zr	Y	O	N
Fe-20Cr-0.5Al ₂ O ₃	0.04	0.08	0.08	0.003	0.006	0.003	0.006	18.95	0.28	<0.01	<0.01	0.36	0.31
Fe-20Cr-1.2ZrO ₂	0.04	0.06	0.07	0.003	0.008	0.003	0.005	19.28	0.18	0.57	<0.01	0.51	0.08
Fe-20Cr-0.5Y ₂ O ₃	0.03	0.06	0.06	0.003	0.006	0.003	0.006	19.31	0.10	<0.01	0.30	0.67	0.44
Fe-20Cr-1.1Y ₂ O ₃	0.05	0.05	0.07	0.003	0.006	0.003	0.006	18.94	0.13	<0.01	0.77	0.74	0.30
Fe-20Cr-0.5Y ₂ O ₃ +0.3Al ₂ O ₃	0.04	0.05	0.06	0.003	0.006	0.003	0.005	19.12	0.16	<0.01	0.55	0.78	0.35

(b) ステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼

材 料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Pb
Fe-12Cr-0.2Pb	0.12	0.35	0.75	0.028	0.015	0.07	0.18	1.162	0.05	<.002	0.22
Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb	0.05	0.36	0.79	0.033	0.023	0.20	9.07	18.35	0.16	<.002	0.20
Fe-0.35C-1Cr-0.2Mo-0.2Pb	0.38	0.19	0.79	0.019	0.019	0.12	0.06	1.07	0.150	0.012	0.17
Fe-0.45C-0.2Pb	0.43	0.18	0.69	0.025	0.028	0.13	0.06	0.12	<.010	0.013	0.17

(c) Fe-27Cr-35Ni-0.17Zr 合金

材 料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Al	Zr
Fe-27Cr-35Ni-Zr	0.10	1.60	0.91	<0.005	0.002	35.91	27.61	-	-	0.17
Fe-21Cr-32Ni	0.08	0.09	0.85	-	<0.001	31.29	20.49	0.37	0.45	-

表2 常温と高温疲労き裂進展を調べた金属材料の熱処理条件

(a) Fe-20Cr

材 料	熱処理条件	粒子分散状態	
		粒子直径	分散距離
Fe-20Cr-0.5Al ₂ O ₃ Fe-20Cr-1.2Zr ₂ Fe-20Cr-0.5Y ₂ O ₃ Fe-20Cr-1.1Y ₂ O ₃ Fe-20Cr-0.5Y ₂ O ₃ +0.3Al ₂ O ₃	Ar 中, 1330°C x1hr, 炉冷	10~50nm	100~300nm

(b) ステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼

材料	熱処理条件	粒子分散状態	
		粒子直径	分散距離
Fe-12Cr-0.2Pb Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb Fe-0.35C-1Cr-0.2Mo-0.2Pb Fe-0.45C-0.2Pb	975°C x0.5hr, 油冷 700°C x1hr, 水冷 1050°C x0.5hr, 水冷 855°C x0.5hr, 油冷 600°C x1hr, 水冷 845°C x0.5hr, 水冷 600°C x1hr, 水冷	1~5μm	10~50μm

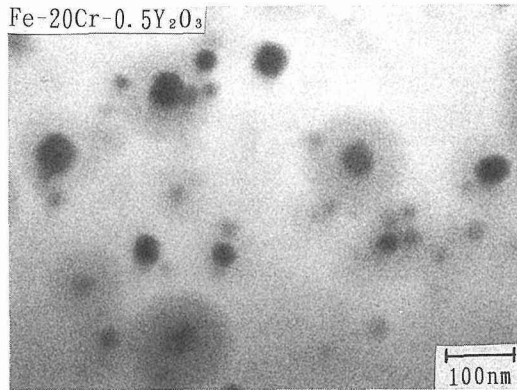
(c) Fe-27Cr-35Ni-0.17Zr 合金と Fe-21Cr-32

材料	熱処理条件
Fe-27Cr-35Ni-Zr Fe-21Cr-32Ni	1250°C x24hr, 水冷 1150°C x1hr, 水冷

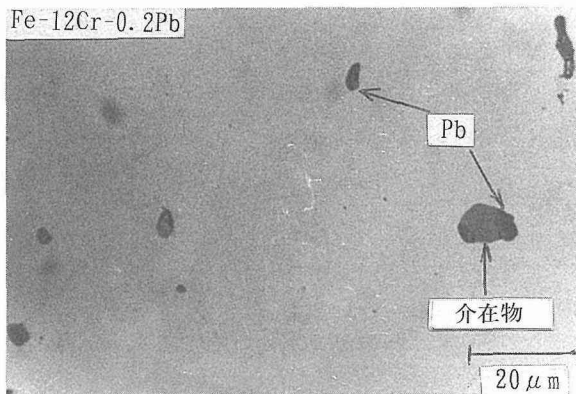
(d) Mo-ZrO₂と Mo-Y₂O₃材

材料	熱処理条件	密度 (g/cm ³)	粒子直径 (μm)	分散距離 (μm)	ピッカース硬さ (HV20)
Mo	焼結	10.22	—	—	171
Mo-1ZrO ₂	H ₂ 中, 1000°C x2hr, 炉冷	9.91	0.19	0.95	185
Mo-3ZrO ₂	Ar 中, 1600°C x1hr, 炉冷	9.84	0.24	0.79	226
Mo-10ZrO ₂	HIP	9.61	0.38	1.23	306
Mo-3Y ₂ O ₃	Ar 中, 1500°C x1hr, 100MPa	—	0.51	1.45	244

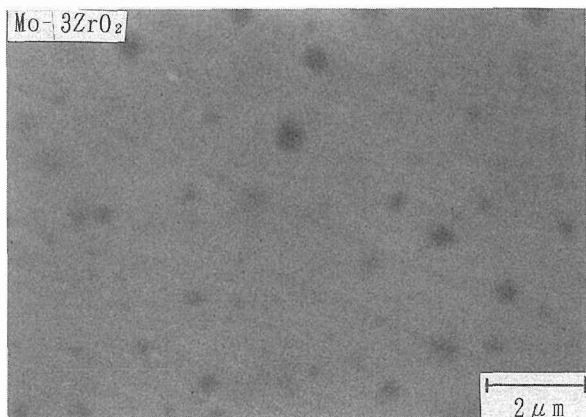
図3には、粒子分散材料の場合に、粒子の分散状態を透過型電子顕微鏡 TEM, 走査型電子顕微鏡 SEM, 光学顕微鏡で観察した結果の例を示す。表2中に、これらの観察結果から得られる粒子直径と分散距離をまとめて示した。参考のため、表2(d)の Mo 系については密度、結晶粒径、ビッカース硬さも示した。



(a) Fe-20Cr-0.5Y₂O₃合金の TEM 写真



(b) Fe-12Cr-0.2Pb ステンレス鋼の光学顕微鏡写真



(c) Mo-3ZrO₂材料の SEM 写真

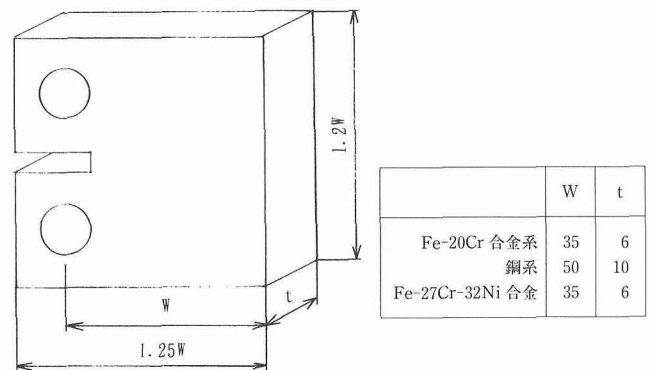
図3 粒子分散材料の粒子分布状態

1. 2. 2 疲労き裂進展試験

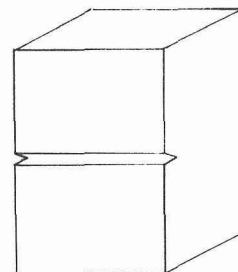
高温疲労き裂進展試験に使用した試験片は、図4(a)に示すコンパクトテンションタイプで、疲労き裂伝ば方向が圧延方向と直角になるように採取し、機械加工で作成した。Fe-Cr 合金系と Fe-27Cr-32Ni 合金系では、板幅35mm, 板厚6mmである。ステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼の鋼系では、板幅50mm, 板厚10mmである。

高温疲労き裂進展試験は、ニクロム線加熱炉を設置した容量10kNの油圧サーボ疲労試験機を用い、室温から550℃の大気中において、繰返し速度50Hzのもとで行った。 ΔK 減少試験は、き裂閉口を避けた疲労き裂伝ば特性を求めるため、図5(a)に示すように、 P_{max} を一定に保持したもとの、 P_{min} をき裂進展につれて上昇させる、 P_{max} 一定 ΔK 減少法¹¹⁾(P_{max} 一定試験)を主として用いた。また、図5(b)に示す通常の R 一定 ΔK 減少法(R一定試験)も採用した。ここで、 ΔK は応力拡大係数幅、 $R = P_{min}/P_{max}$ は荷重比または応力比、 P_{min} と P_{max} は最小と最大荷重である。 P_{max} 一定試験では、 $R=0.5$ から試験を開始し、最終的に疲労き裂下限限界値 ΔK_{th} が求まるところでは $R=0.9$ 以上となった。R一定試験では、 $R=0.1, 0.5, 0.7$ を基本とした。

常温疲労き裂伝ば試験に用いた試験片は、図4(b)に示す角柱型で、長手方向中央部に深さ1.5mm, 先端半径0.15mmのスリットを入れてある。



(a) CT 試験片 (高温疲労き裂伝ば試験用)



(b) 角柱型試験片 (常温き裂伝ば試験用)

図4 試験片形状

常温疲労き裂進展試験には容量50kNの油圧サーボ試験機を用いたが、容量は試験に必要な荷重に比べて大きすぎるので、特殊な治具¹²⁾を用いて最適荷重が得られるようにした。負荷形式は城野¹³⁾と同じ両端固定曲げ方式を採用した。試験は室温大気中で $R=0$ のもとで図5(c)と(d)の2種類の波形のもとで行った。0.5mm~1mmの疲労予き裂を導入後、周波数 $f=20\text{Hz}$ において ΔK を減少させ、 ΔK_{th} を求めた。その後、 $f=2\text{Hz}$ において ΔK を増加させ、破壊に至るまで試験を行った。また、疲労とは別に静的荷重による破壊靱性値 K_{Ic} も求めた。

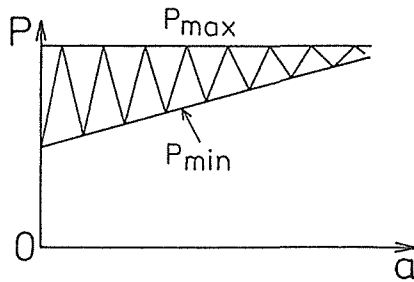
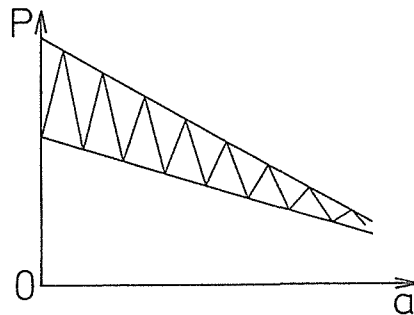
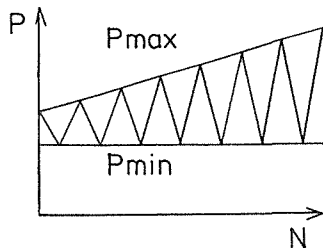
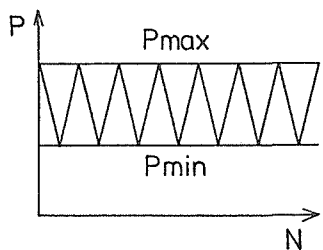
(a) Pmax一定 ΔK 減少試験法(b) R一定 ΔK 減少試験法(c) Pmin一定 ΔK 増加試験法(d) ΔP 一定試験法

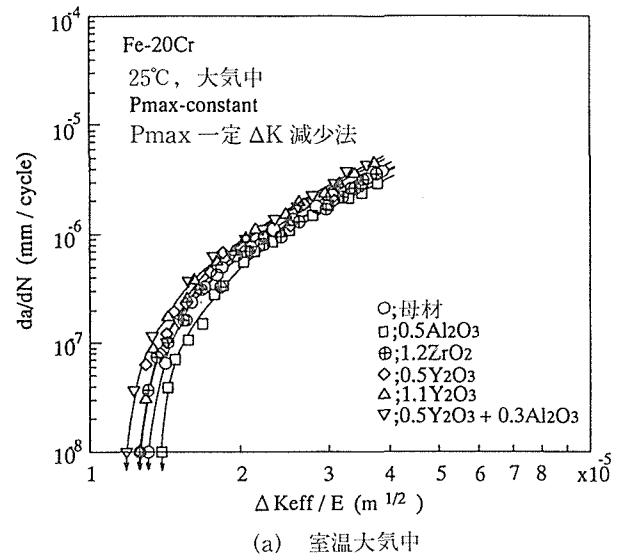
図5 試験波形

1. 3 実験結果

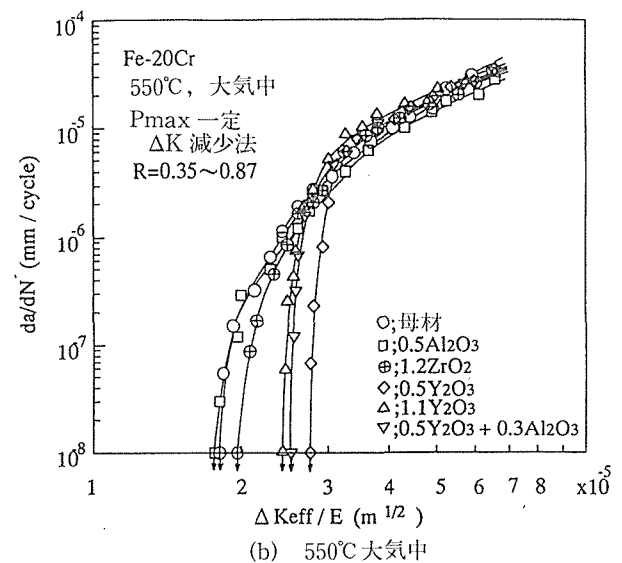
1. 3. 1 高温疲労き裂進展特性

図6から8に、 P_{max} 一定試験で得た、室温と550℃の大気における da/dN と応力拡大係数幅 ΔK の関係の代表例を示す。ここで、高温試験におけるヤング率 E の低下を考慮し、横軸は $\Delta K/E$ を採用し、ヤング率は室温で $E=206\text{GPa}$ 、550℃で $E=153\text{GPa}$ とした。また、 P_{max} 一定試験結果ではき裂開口が生じていないので、 ΔK はその有効成分 ΔK_{eff} と等しくなり、最終的に横軸は $\Delta K_{eff}/E$ となる。

図6は、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 酸化物を分散させたFe-Cr合金の結果である。図(a)の室温の場合、全 ΔK 領域において疲労き裂進展挙動は母材と酸化物粒子分散合金の間で差はなく、また酸化物粒子分散合金の間でもその種類と混合比に対する依存性は示さなかった。一方、図(b)の550℃の



(a) 室温大気中



(b) 550℃大気中

図6 P_{max} 一定 ΔK 減少試験で得られたFe-20Cr合金の疲労き裂進展曲線

場合には、高 ΔK 領域の疲労き裂進展特性は室温と同様に材料依存性がほとんど存在しなかったが、下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ は明確に材料に依存し、母材並びに Al_2O_3 と ZrO_2 粒子を単独で含む合金に比べ、 Y_2O_3 粒子を単独で含む合金並びに Y_2O_3 と Al_2O_3 を混合して含む合金において高くなった。

図7は、Pb 粒子を分散させたステンレス鋼 SUS403 (Fe-12Cr) と SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) の結果である。図(a)の室温の場合、全 ΔK 領域において疲労き裂進展挙動は材種並びに Pb 分散の有無に関係なく一致した。図(b)の550°Cの場合、高 ΔK 領域では da/dN は室温と同様に材料依存性がほとんど存在しなかった。 $\Delta K_{eff,th}/E$ は Pb 分散の有無に依存し、母材に比べて、Pb 粒子を分散させた材料において高くなった。

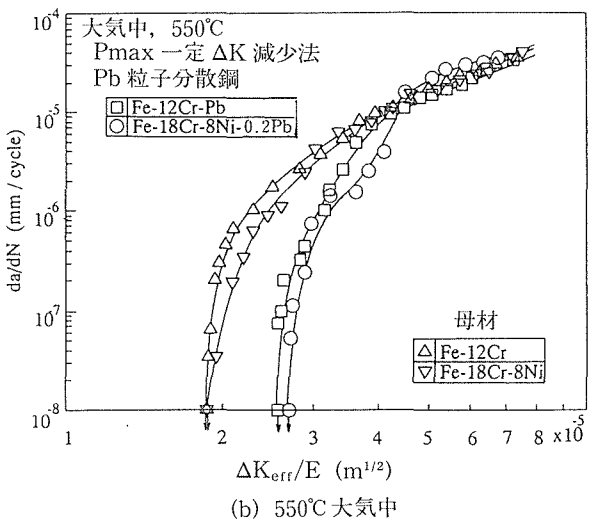
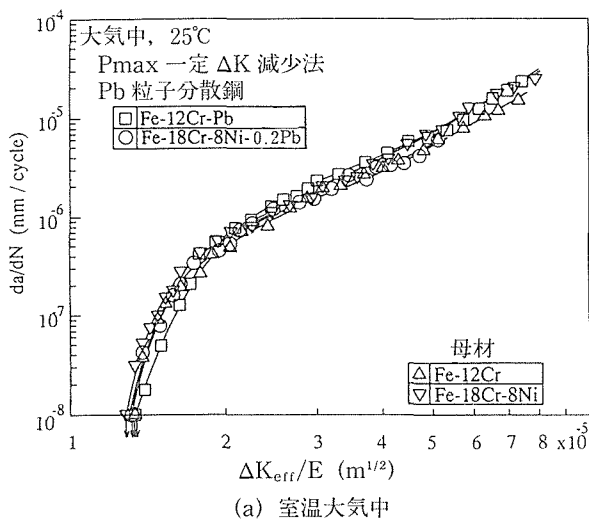


図7 Pmax 一定試験で得られたステンレス鋼の疲労進展曲線。0.2Pb の場合。

図8は、Zr 添加の Fe-27Cr-32Ni-0.17Zr 合金の結果である。この場合、母材として NCF800H 合金 (Fe-21Cr-32Ni) を採用した。図7のステンレス鋼と同じ結果が得られ、室温では疲労き裂進展特性は材料に依存しなかったが、550°C では下限界は Zr 添加により上昇した。

図9から11に、それぞれの材料の疲労き裂下限界値の応力比依存性を、 $\log(\Delta K_{th}/E)$ と $\log(1-R)$ の関係で示す。図6から8に示したような Pmax 一定試験においては、き裂の進展につれて応力比 R が上昇するので、図9から11では下限界値が得られた時の R を採用した。また、これらの図には R が0.1, 0.5, 0.7の R 一定試験結果も示した。

$\log(\Delta K_{th}/E)$ と $\log(1-R)$ の関係では、き裂閉口の生じる低応力比側では右上がりの直線となり、き裂閉口が生じなくなる高応力比側では水平となる⁶⁾¹¹⁾。このき裂閉口を伴わ

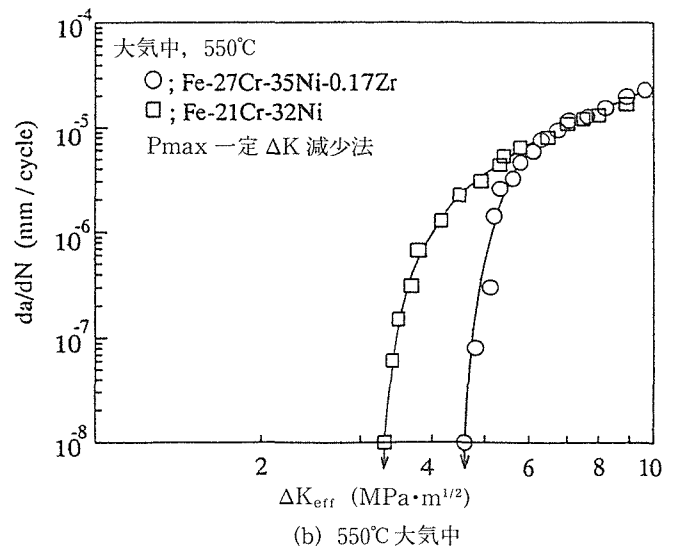
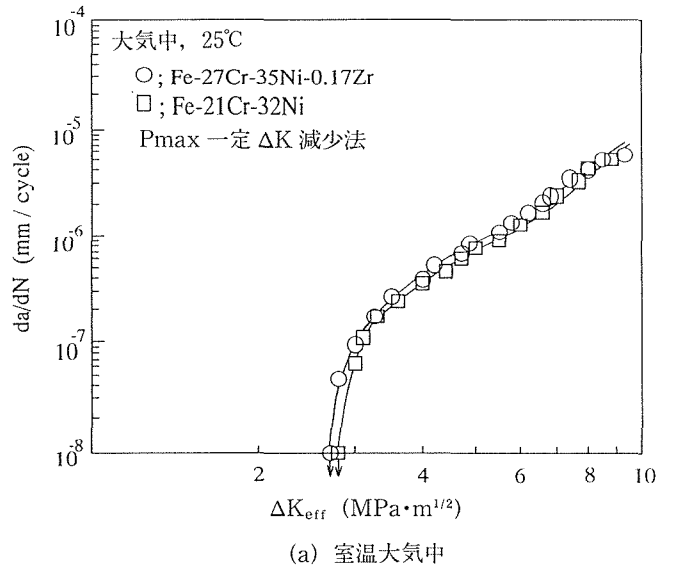


図8 Pmax 一定試験で得られた Fe-27Cr-35Ni の-0.17Zr 合金と Fe-21Cr-32Ni 合金の疲労き裂進展曲線

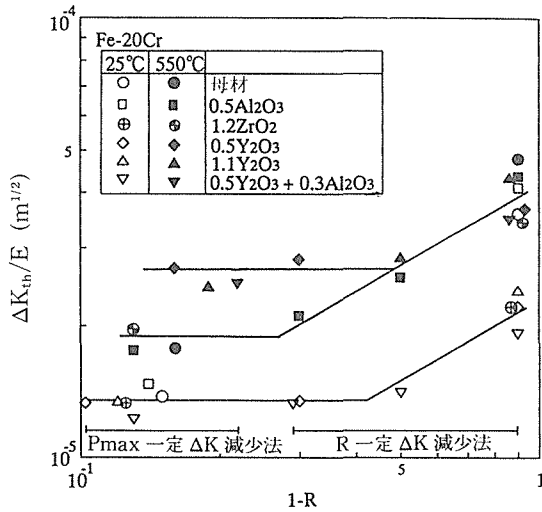


図9 Fe-20Cr 合金における $\log (\Delta k_{th}/E) - \log (1-R)$ 関係

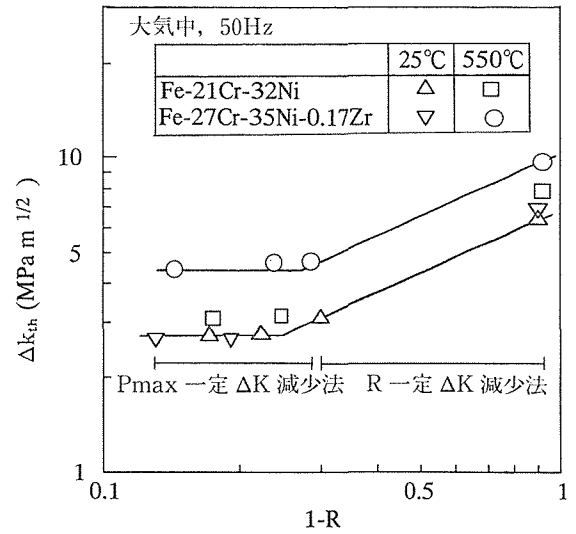
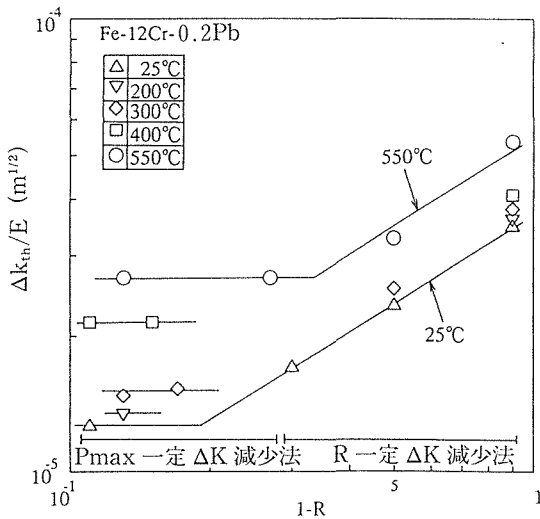
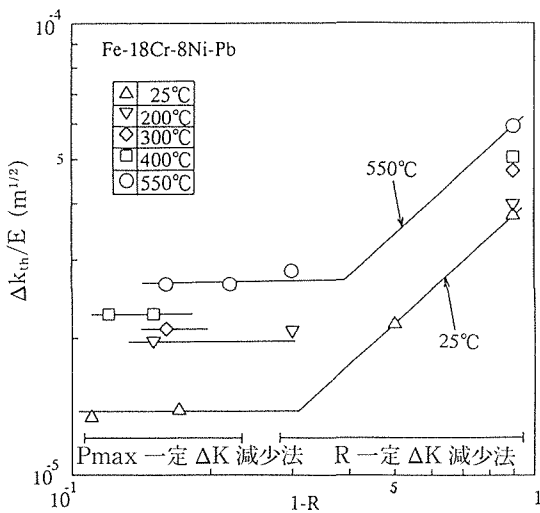


図11 Fe-27Cr-35Ni-0.17Zr 合金と Fe-21Cr-32Ni 合金における $\log (\Delta k_{th}/E) - \log (1-R)$ 関係



(a) Pb 分散 (Fe-12Cr-0.2Pb) 鋼



(b) Pb 分散 (Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb) 鋼

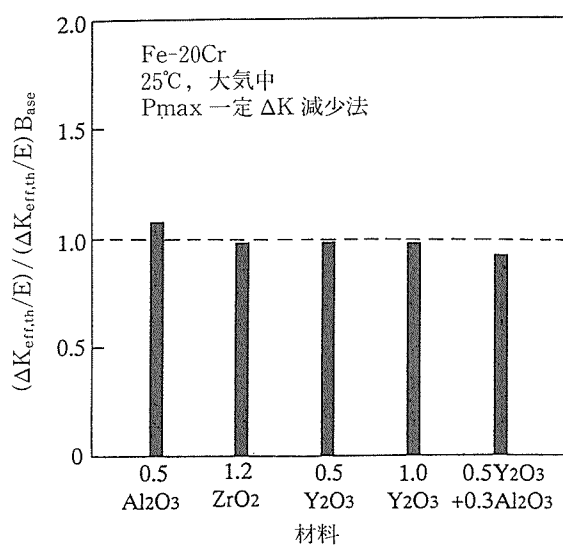
図10 Pb 分散ステンレス鋼における $\log (\Delta k_{th}/E) - \log (1-R)$ 関係

ない場合に、材料自身の疲労き裂下限界値が得られたと考えることができる。この考えに従うと、図9から11において、Pmax一定試験結果は全て水平部に存在し、材料自身の疲労き裂下限界値が得られていることになる。この下限界値には、 Y_2O_3 等の酸化物粒子、Pb金属粒子、Zr添加元素の影響が明確に現れる。

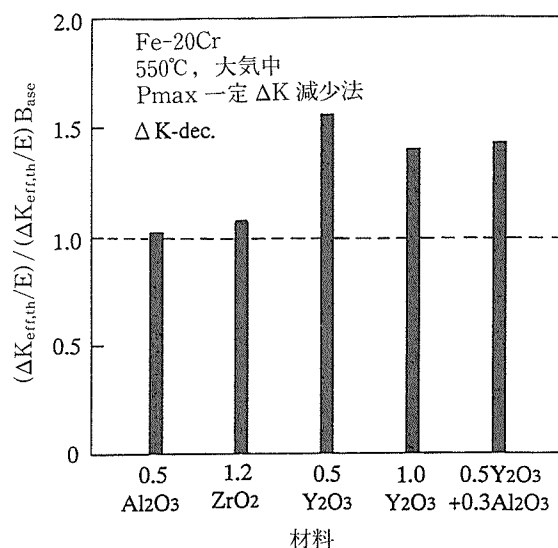
図12には、Fe-20Cr合金のPmax一定試験につき、母材の下限界値($\Delta K_{eff,th}/E$)_{Base}に対する各酸化物粒子分散材の下限界値($\Delta K_{eff,th}/E$)の比を室温大気中と550°C大気中に分けて示す。室温では、酸化物粒子の影響は存在しないが、550°Cでは Y_2O_3 粒子を含む合金において、疲労下限界は上昇しており、その上昇量は母材に比べて1.4~1.6倍となった。

図13には、Pmax一定試験で得たステンレス鋼、低合金鋼、炭素鋼の母材とPb粒子分散材の下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ と試験温度の関係を示す。白枠は母材、縦線入りは0.2%Pb粒子分散鋼の結果を示している。焼き戻しマルテンサイト組織を有するステンレス鋼SUS403、低合金鋼SCM435、炭素鋼S45Cでは400°C以上、オーステナイト組織を有するステンレス鋼SUS304では200°C以上の試験温度において、 $\Delta K_{eff,th}/E$ はPb粒子分散材のほうが母材より大きくなった。その増大量は鋼種に依存せず約1.4倍となった。

図14には、Fe-27Cr-32Ni-0.17Zr合金の疲労下限界値を、母材として採用したFe-21Cr-32Ni合金の結果と比較して示す。この組み合わせにおいても、550°C大気中の下限界値はZr添加によって約1.4倍大きくなった。

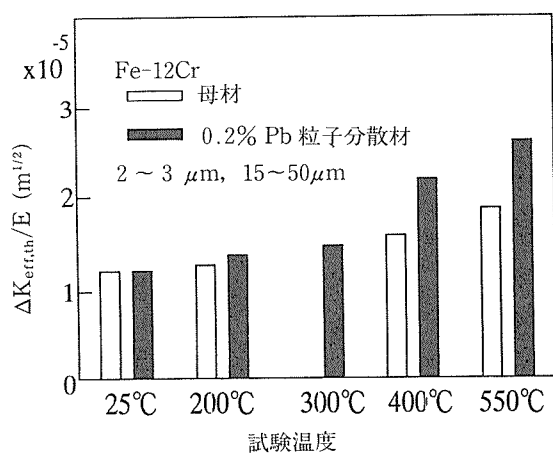


(a) 室温大気中

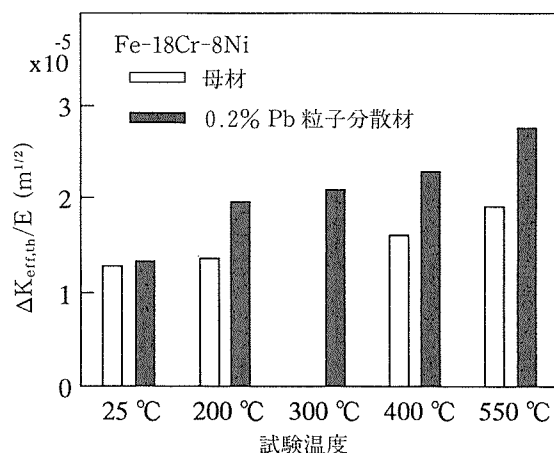


(b) 550°C 大気中

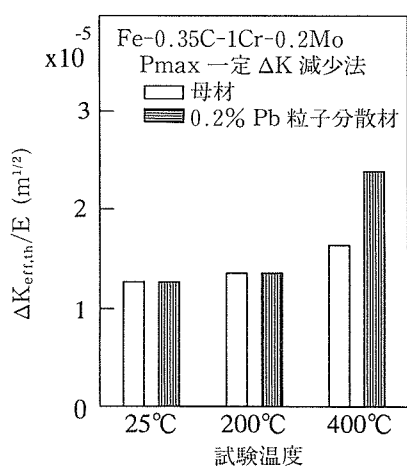
図12 Pmax 一定試験で得た Fe-20Cr 合金の疲労下限界特性



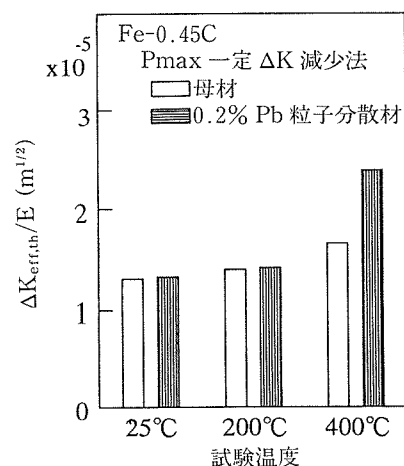
(a) マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS403 (Fe-12Cr)



(b) オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 (Fe-18Cr-8Ni)



(c) 低合金鋼 SCM435 (Fe-0.35C-1Cr-0.2Mo)



(d) 炭素鋼 S45C (Fe-0.45C)

図13 Pmax 一定試験で得られたステンレス鋼, 低合金鋼, 炭素鋼の疲労下限界特性

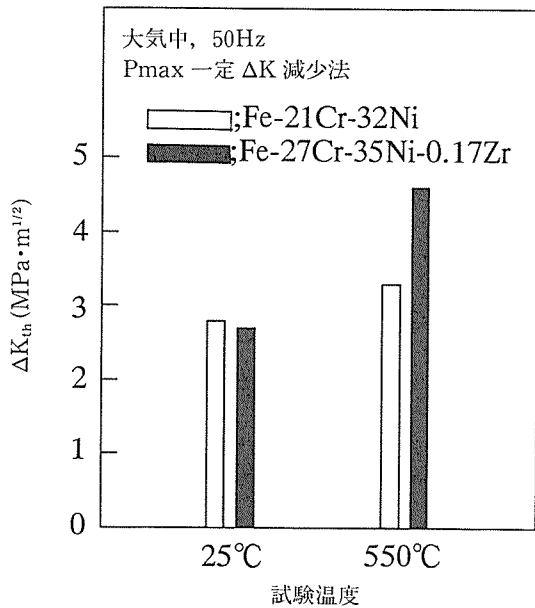


図14 Pmax 一定試験で得た Fe-27Cr-35Ni の-0.17Zr 合金と Fe-21Cr-32Ni 合金の疲労下限界特性

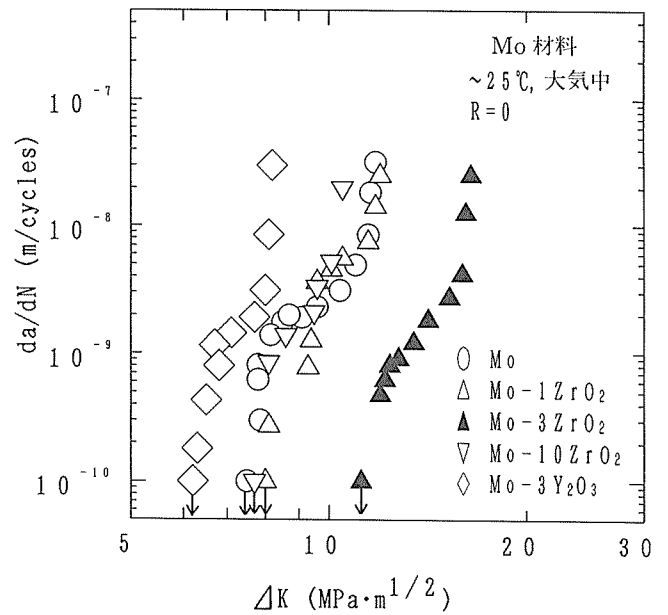


図15 Mo-ZrO₂と Mo-Y₂O₃の疲労き裂伝ば特性

1. 3. 2 常温疲労き裂進展特性

図15に、R=0のR一定 ΔK 減少法で得たMo, Mo-ZrO₂, Mo-Y₂O₃材の疲労き裂進展速度 da/dN と応力拡大係数範囲 ΔK の関係を示す。図16には、図15から疲労下限界値 ΔK_{th} と疲労破壊靱性値 K_{Ic} を求め、ZrO₂ または Y₂O₃ の含有量に対して示す。また、図2には ΔK_{th} に達した後に静的に荷重を増加させて求めた破壊靱性値 K_{Ic} も示す。

表2に示したように、母材とZrO₂またはY₂O₃酸化物が分散されている材料を比較すると、酸化物の含有量が多くなるほど、結晶粒径は小さく、これに対応して硬さは大きくなった。一方、 ΔK_{th} はMo, Mo-1%ZrO₂, Mo-3%ZrO₂

材の順序で高くなったが、Mo-10%ZrO₂材では逆に低下した。Mo-3ZrO₂とMo-3Y₂O₃材の比較では、後者が著しく小さくかつ母材よりも小さくなった。同様な傾向は K_{Ic} に対しても得られた。また、 K_{Ic} はMoとMo-Y₂O₃材で求めたが、 K_{Ic} に一致した。結果として、Mo-3%ZrO₂材において疲労下限界値と疲労破壊靱性値は母材よりも約1.5倍大きくなった。

1. 4 検討

材料中に酸化物粒子、金属粒子を分散させたり、微量元素を添加することにより、疲労き裂下限界値が増加する場合があることが判った。インテリジェント材料の観点から

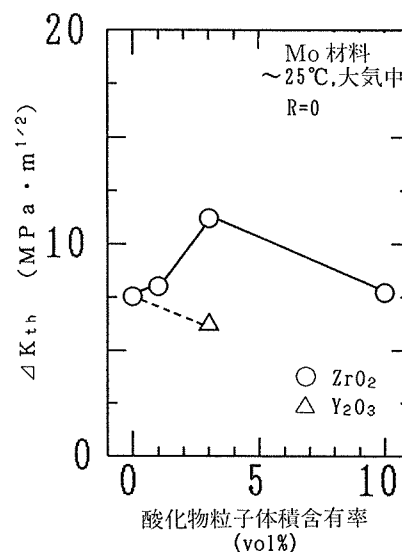
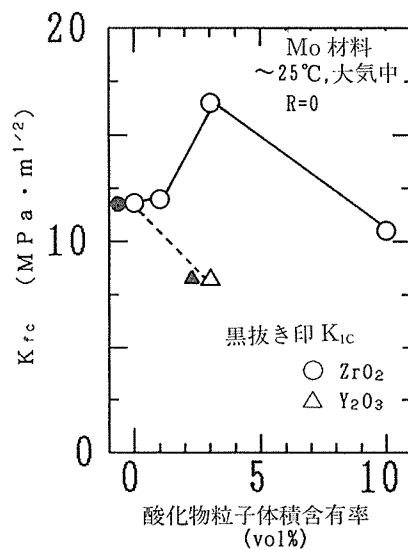


図16 Mo-ZrO₂と Mo-Y₂O₃材料の破壊じん性値と疲労下限界値の体積含有率に対する依存性

見ると、この下限界値の増加が疲労き裂進展を抑止する能力となり、切欠きのような応力集中部に疲労き裂が発生したとしても、その進展は抑止されることになる。以下では、高温と常温における疲労き裂進展抑止メカニズムを別々に検討する。

1. 4. 1 高温疲労き裂進展抑止メカニズム

高温疲労き裂進展挙動はヤング率の低下、クリープ損傷、酸化に強く影響されることが知られている^{14)~16)}。図6から14に示したように、ヤング率の影響は $\Delta K_{eff,th}/E$ を用いることですでに考慮してある。クリープ損傷は通常害になるが、 Y_2O_3 やPb粒子分散あるいはZr添加により、 $\Delta K_{eff,th}/E$ はむしろ高くなっている。従って、 $\Delta K_{eff,th}/E$ の増大は酸化の影響を反映して生じていると考えられる。

図2ですでに述べたように、き裂先端に形成される皮膜が厚くなるほど、き裂先端からの転位の射出ができにくくなるために、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は増加する。図17には、図2の室温から550°Cまでの通常の低合金鋼やステンレス鋼の結果に加え、粒子分散材やZr添加材の疲労き裂下限界値と酸化膜厚さの関係を拡大して示す。 Y_2O_3 粒子が分散されたFe-20Cr合金、Pb粒子が分散されたステンレス鋼、Zrが微量添加されたFe-27Cr-32Ni合金において、高温疲労下限界値は大きくなっている。このような挙動は疲労き裂先端の酸化膜の状態と関係する。

池田ら¹⁷⁾¹⁸⁾は、本研究の Y_2O_3 分散合金と同様に、0.5 wt%の Y_2O_3 粒子が分散されたフェライト系酸化物粒子分散強化合金MA956、ニッケル系酸化物粒子分散強化合金MA758、TMO-2、MA6000、並びに Y_2O_3 粒子が分散され

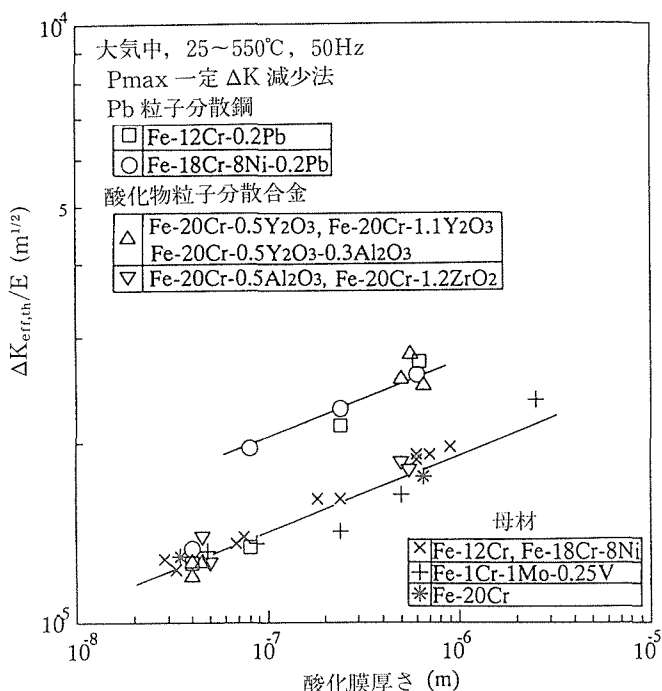


図17 疲労き裂下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ と酸化膜厚さの関係

ていないステンレス鋼 SUS310S, SUS304を用い、それらの表面にアルミナコーティングを施し、熱サイクルを加えることによってコーティング皮膜の剥離状態を調べた。その結果、 Y_2O_3 粒子が分散されていないSUS310SとSUS304鋼のコーティング皮膜は激しく剥離するが、 Y_2O_3 粒子が分散されている合金はいずれも剥離しないことを見出した。さらに、オージェ電子分光分析により、SUS310SとSUS304鋼では母地とコーティング皮膜界面に硫黄が偏析していたが、 Y_2O_3 粒子分散合金では硫黄の偏析は見られなかったことを明らかにし、 Y_2O_3 粒子分散合金で剥離が起こらなかった理由として、 Y_2O_3 粒子が硫黄をトラップするためであるとした。

本研究において、疲労き裂先端に形成された酸化膜を上述のアルミナ皮膜と見なすならば、図17において、 Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 の酸化物粒子が分散されたFe-20Cr合金の550°C大気中の結果のうち、 Y_2O_3 粒子分散合金の $\Delta K_{eff,th}/E$ のみが上昇する原因は次のように考えられる。図18(a)には、550°Cのような高温大気中において、Fe-20Cr合金の母材あるいは他の一般的な耐熱材料の疲労き裂先端に形成される酸化膜の状態を模式的に示す。高温で厚くなった酸化膜は疲労き裂下限界以上になると破壊するが、上述の池田らの結果から推測すると、その酸化膜の破壊は剥離により起こっていると考えられる。一方、粒径30nm程度の Y_2O_3 粒子が分散されると、 Y_2O_3 粒子が硫黄をトラップして剥離を防止したり、 Y_2O_3 粒子で酸化膜の性質を向上させることが期待できるようになる。その結果、図8(b)に示すように、 Y_2O_3 粒子分散合金では酸化膜が強化され、き裂先端からの転位射出が抑えられ、疲労き裂下限界値は母材あるいは一般的な耐熱材料に比べて上昇したと推測される。最近、池田らは Al_2O_3 や ZrO_2 粒子には硫黄をトラップする能力がないことを報告している¹⁹⁾。これに対応し、図17の Al_2O_3 と ZrO_2 粒子分散合金の疲労き裂下限界値は上昇していない。

Pb粒子分散鋼の場合には、Pb粒子に Y_2O_3 粒子のような硫黄をトラップする能力はない。しかし、図18(c)に示すように、き裂先端で酸化膜が剥離などで破壊しても、高温で融けた鉛が破壊した部分を覆い、き裂先端からの転位射出が抑えられることにより、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇すると考えられる。確かに、図13に示すように、SUS403ステンレス鋼、SCM435低合金鋼、S45C炭素鋼では、鉛の融点327°C以上の400と550°Cの試験温度において、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇している。一方、SUS304ステンレス鋼では、200°C以上で、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇している。SUS403, SCM435, S45C鋼に比べ、SUS304鋼は低い熱伝導率を持つ²⁰⁾ため、試験温度が200°Cであるにも拘わらず、き裂先端では塑性変形による温度上昇が起こり、鉛の融点以上の温度になっていたと推定される。著者らが、SUS304鋼を用い、室温大気中において繰返し速度30Hzのもとで回転曲げ疲労試験を行い、直径

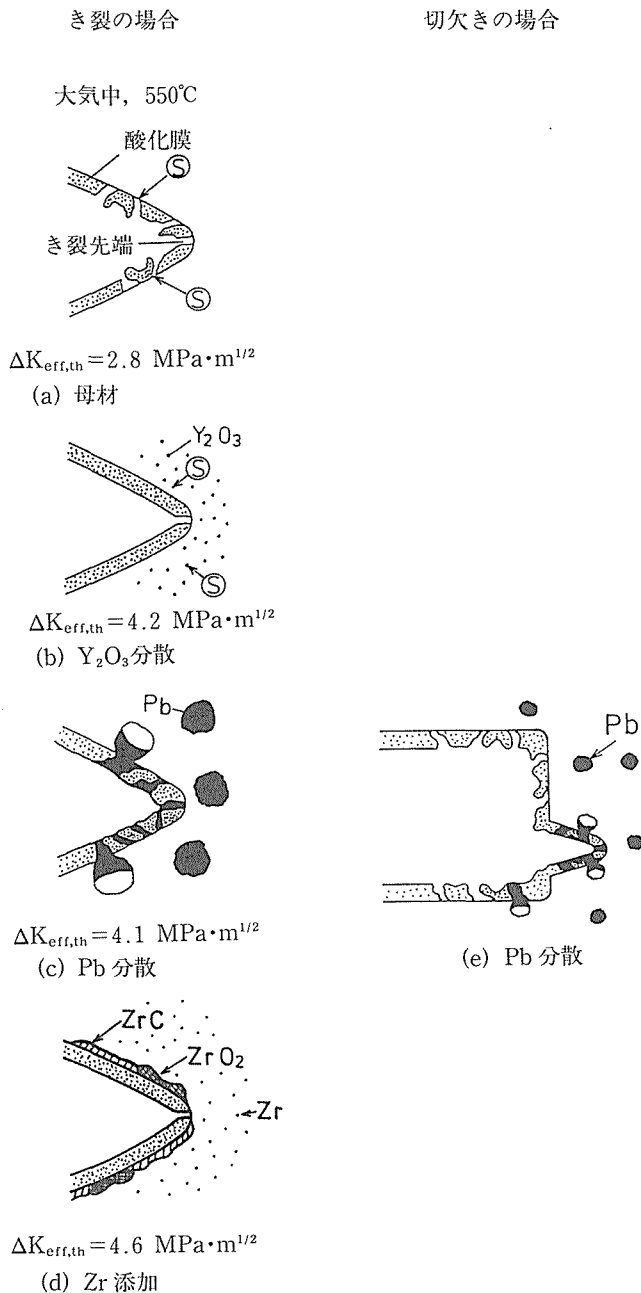


図18 高温疲労き裂伝ばの抑止メカニズムの模式図。左欄はき裂の場合、右欄は切欠きの場合

8 mm の平滑試験片表面での温度 T を調べた結果、疲労限 (280MPa) 以上の応力 σ において、温度 T は荷重繰返し数 N の増加とともに著しく上昇した²¹⁾。しかし、同様の試験条件において、SUS403鋼の場合には温度上昇はほとんど起こらなかった。例としては、SUS304鋼において $\sigma = 310 \text{ MPa}$, $N = 2 \times 10^4$ 回での温度上昇は約 200°C であった。

Zr 添加の Fe-27Cr-35Ni 合金の場合、Zr は粒子でなく、固溶体として材料中に存在する。Zr 添加はクリープや高温疲労特性の向上に有効であり、その機構として次の点が挙げられている^{22)~25)}。(1)ZrC の粒成長抑制効果による皮膜

破壊防止説。(2)ZrO₂による皮膜の熱応力低減説。(3)ZrO₂棒状酸化物による酸化皮膜と母材の機械的固着説。(4)Zrの混入による皮膜の塑性変形能の向上説。(5)ZrCの粒内均一分散による亜粒界の形成やM₂₃C₆の析出の抑制効果説。これらの5つの機構はすべて酸化膜の強化に関係していることから、Zr添加による $\Delta K_{\text{eff,th}}$ 上昇モデルは図18(d)のようなものが考えられる。

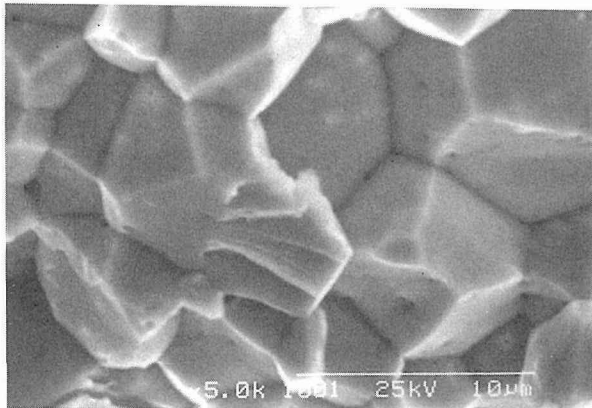
以上の結果から、Y₂O₃粒子の場合には有害な硫黄のトラップでき裂先端の酸化膜が強化され、Pb粒子の場合には溶解している鉛で酸化膜が修復され、Zr添加の場合にはZr酸化物あるいはZr炭化物で酸化膜が強化されることにより、高温疲労き裂進展を抑止する機能を発揮することがわかった。従って、切欠き部などで母地の疲労き裂下限限界値を越え、き裂が発生したとしても、Y₂O₃粒子やPb粒子が分散されたり、Zrが添加されていると、その後のき裂進展は止まることが期待できる。すなわち、図12-14において母材とY₂O₃やPb粒子分散材あるいはZr添加材の $\Delta K_{\text{eff,th}}/E$ の差が高温疲労き裂抑止能力になると考えられる。

1. 4. 2 常温疲労き裂進展抑止メカニズム

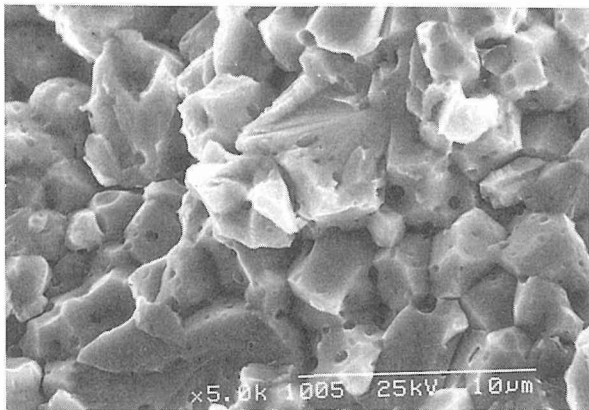
上述の高温の場合のみならず、常温においてもMo中にZrO₂粒子を分散させることにより、図15と16に示したように疲労き裂進展特性は向上した。

図19に、Mo、Mo-3ZrO₂とMo-3Y₂O₃の最終破断部近傍の破面をSEMで観察した結果を示す。MoとMo-3Y₂O₃では粒界割れが主流となっているが、Mo-3ZrO₂では粒内割れが相当量存在している。破面上の丸い部分はZrO₂粒子であると考えられる。ここでは省略したが、Mo-1ZrO₂の破面はMoとMo-3ZrO₂の結果の中間的様相となり、Mo-10ZrO₂はMo-3Y₂O₃と同様に粒界割れ破面となっていた。

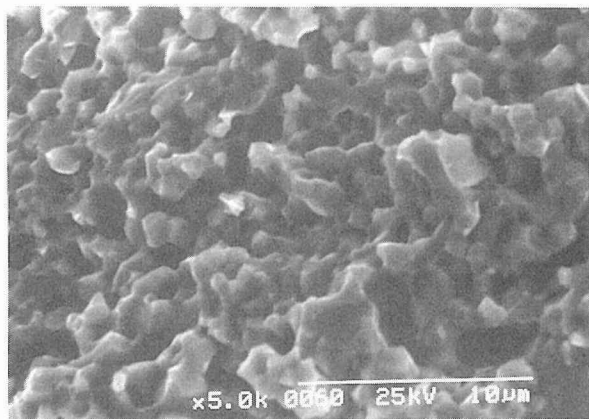
図20には、図19の破面様相から推測した疲労き裂の進展経路のモデルを示す。粉体から作成した材料では粒界の清浄度が悪いので、図20(a)に示す通り、疲労き裂は粒界に沿って伝ばし、粒界割れが支配的となる。しかし、ZrO₂粒子を分散させると、Mo中で高温相が保持されているZrO₂粒子は変形により相変態を起こし、体積膨張する²⁶⁾。これにより、き裂先端で応力緩和が起こり、き裂進展は抑制される。その結果、図20(b)のモデル図に示すように、粒界に沿って伝ばしていたき裂の経路は粒内に変わる。このように、ZrO₂粒子の相変態による応力緩和とき裂伝ば経路の変更が相まって、図15と16に示すように、疲労き裂下限限界値 ΔK_{th} と疲労破壊靱性値 K_{IC} はZrO₂量の増加につれて大きくなると考えられる。しかし、ZrO₂粒子が多くなりすぎると、粒界の強度が低下し、Mo-10ZrO₂のように ΔK_{th} と K_{IC} は低下する。したがって、本実験の範囲内ではMo-3ZrO₂において ΔK_{th} と K_{IC} は最も高くなったと考えられる。また、Mo-3Y₂O₃においては、Y₂O₃粒子が相変態せず、粒界の強度低下のみに関与するため、Mo母材よりも ΔK_{th} と K_{IC} は低下している。



(a) Mo



(b) Mo-3% ZrO₂



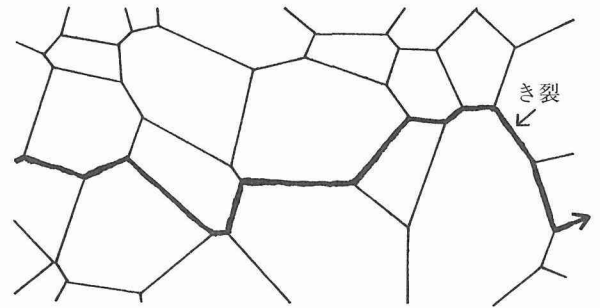
(c) Mo-3% Y₂O₃

図19 Mo, Mo-3% ZrO₂, Mo-3% Y₂O₃材における最終疲労破面付近のSEM像

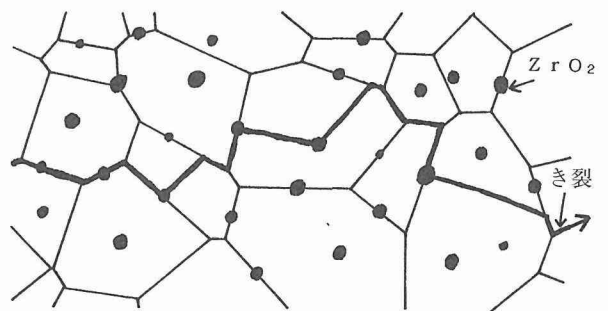
以上の検討より、ZrO₂粒子のような相変態する物質を分散させると、常温疲労き裂伝ぱを抑止する機能を材料に付与できる道があると考えられ、今後はZrO₂の最適分布の検討や他の相変態物質による研究を行うことが重要であると考えられる。

1. 5 まとめ

金属材料のインテリジェント化の第一歩として、疲労損傷制御を調べた。その結果、Y₂O₃粒子やPb粒子を分散さ



(a) Mo



(b) Mo-3% ZrO₂

図20 Mo と Mo-3ZrO₂材における試験片縦断面における疲労き裂伝ぱ経路

せたり、Zrを微量添加させることにより、疲労き裂先端の酸化膜を強化したり、修復することにより、高温疲労き裂進展抑止機能を実現できることが明らかになった。さらに、ZrO₂粒子の相変態を利用し、疲労き裂先端で応力緩和を起こすことにより、常温疲労き裂進展抑止能力の存在することがわかった。

2 疲労寿命

2. 1 はじめに

前節で、Y₂O₃やPbを分散させたり、Zrを添加すると、高温大気中において疲労下限値が上昇することから、高温疲労き裂進展を抑止できることが明らかになった。このことは、例えば切欠き底の母材部で高温疲労き裂が発生したとしても、Y₂O₃やPb粒子分散材あるいはZr添加材では、その後のき裂進展は停止することになる。ここでは、Y₂O₃とPb粒子分散材につき、高温大気中において切欠き試験片を用いた疲労寿命試験を行う。その結果から、前節で取り扱った長いき裂に対する高温疲労き裂抑止機能の考えが、切欠き底から発生した短いき裂に適用できることを示す。

2. 2 試験方法

供試材は、表1のY₂O₃粒子分散のFe-20Cr合金並びにPb粒子分散の2種類のステンレス鋼SUS403(Fe-12Cr)とSUS304(Fe-18Cr-8Ni)である。

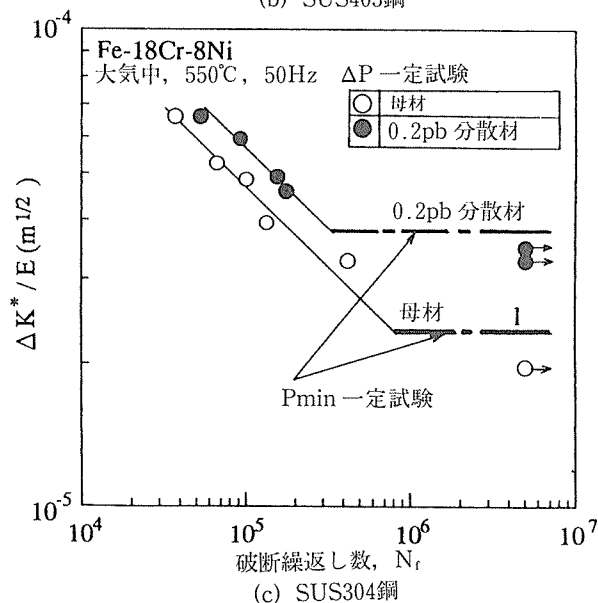
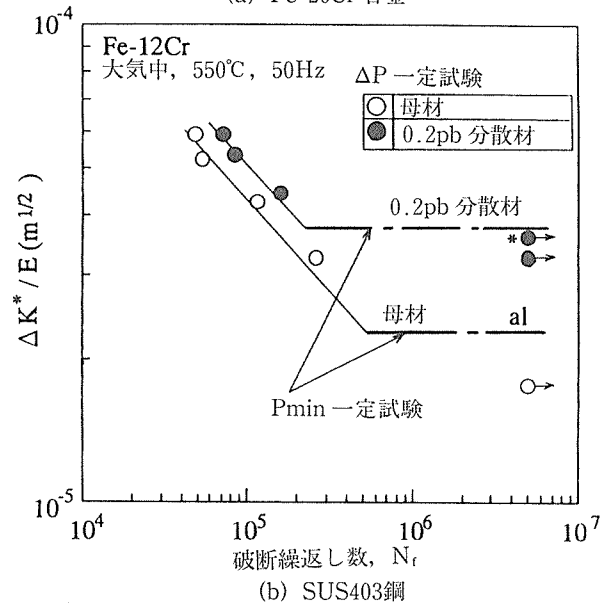
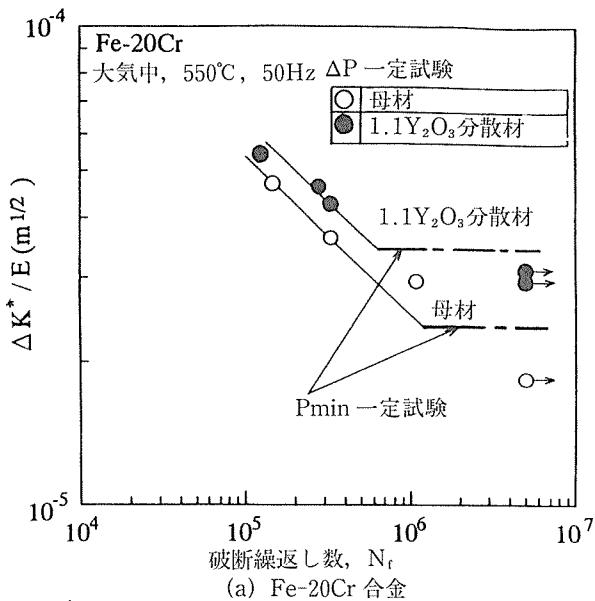


図21 550°C大気中の Pb 粒子分散材で得られたS-N 特性

試験片は図4(a)のCTタイプの切欠き試験片である。板幅 W と板厚 B は Y_2O_3 粒子分散材では35と6 mm, Pb 粒子分散材では50と10mm である。切欠きは $a/W=0.3$ まで鋸歯を用いて導入し、その先端半径は約0.1mm である。ここで、 a はき裂長さである。

試験環境は主に550°C大気中としたが、Pb 粒子分散材では、前節でも述べたようにPbの融点327°C以下の試験温度においても疲労き裂伝ば抑止効果が期待されるため、200°C大気中を追加した。繰返し速度は50Hz である。

疲労寿命試験は図5(e)に示す荷重幅一定試験(ΔP 一定試験)を用いて行った。応力比 R は疲労特有のき裂閉口を避けるために $R>0.6$ で行った。また、疲労限を決定する際には、 $R>0.6$ のもとで、最小荷重 P_{min} を一定にし、 ΔP を連続的に増加させる、図5(c)の P_{min} 一定 ΔK 増加試験を採用した。この場合、試験は前節の図12から14に示した疲労下限限界値 $\Delta K_{eff,th}$ の90%の ΔK^* 値から開始し、 ΔK^* を 5×10^6 回の荷重繰返し毎に10%ずつ増加させて行った。ここで、 ΔK^* は切欠きをき裂と見なして求めた応力拡大係数範囲である。

試験後、X線分析装置付き走査形電子顕微鏡(分析SEM)を用いて、切欠き近傍の破面の観察と分析を行った。

2. 3 試験結果

2. 3. 1 S-N 特性

図21と22に、図4(a)の鋭い切欠きを有するCT試験片を用い、550と200°C大気中で得られたS-N 特性を示す。ここで、縦軸は切欠きをき裂と見なして求めた見かけの応力拡大係数範囲 ΔK^* をヤング率 E で基準化してある。横軸の破断繰返し数 N_f として、図5(d)に示す ΔP 一定試験法の場合(○と●)、切欠き底からき裂が1 mm進展した時点の繰

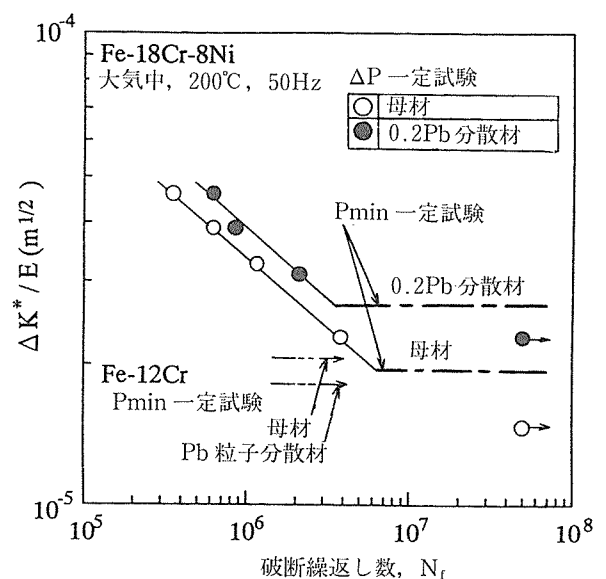


図22 200°C大気中の Pb 粒子分散材で得られたS-N 特性

返し数を用い、微小き裂の進展過程が多く含まれるようにした。水平の太い一点鎖線は、図5(d)に示す P_{min} 一定 ΔK 増加試験法においてき裂が伝ばしだした時の $\Delta K^*/E$ で、疲労限に対応するものである。以下、図21と22のS-N特性を疲労限と有限寿命域に分けて述べる。

2. 3. 1. 1 疲労限

図21の550℃の場合、 Y_2O_3 粒子を分散したFe-20Cr合金、Pb粒子を分散したSUS403(Fe-12Cr)とSUS304(Fe-18Cr-8Ni)のステンレス鋼の疲労限に関しては同じ傾向が得られた。即ち、 P_{min} 一定 ΔK 増加試験で求めた一点鎖線は Y_2O_3 またはPb粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。この P_{min} 一定 ΔK 増加試験結果を基に ΔP 一定試験結果(○と●)について述べると、母材(○)の結果は母材の疲労限に対応する一点鎖線以下では破断しなかったが、それ以上では破断した。一方、粒子分散材の結果(●)は母材の疲労限に対応する一点鎖線以上でも破断せず、粒子分散材のそれを越えてはじめて破断した。従って、鋭い切欠きを有する試験片の場合、 P_{min} 一定 ΔK 増加試験で求まる一点鎖線は通常の ΔP 一定試験で求まる疲労限とほぼ一致すると考えられる。また、その疲労限は Y_2O_3 またはPb粒子を分散することにより上昇することがわかる。

図22の200℃の場合、Pb粒子を分散したSUS403とSUS304のステンレス鋼で実験が行われている。SUS304鋼では、550℃の場合と同様に一点鎖線の疲労限はPb粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。一方、SUS403鋼においては、Fe-18Cr-8Niほど多くの試験を行わず、 P_{min} 一定 ΔK 増加試験のみ行った。SUS403鋼の結果も、SUS304鋼の結果と合わせて図22に示したが、矢印付きの二点鎖線で示すように、Pb粒子分散による疲労限の上昇は見られなかった。従って、Pbの融点327℃以下の200℃におけるステンレス鋼の疲労限 $\Delta K_w^*/E$ の挙動は前節の疲労下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ の挙動と同じになり、熱伝導率が低いSUS304鋼のみにおいて、Pb粒子による疲労限の上昇が見られた。

図23には、200と550℃で得られた疲労限 $\Delta K_w^*/E$ を疲労下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ に対して示す。両者の間には、試験温度、材料、粒子分散の有無に関係なく、

$$\Delta K_w^*/E = 1.30 \Delta K_{eff,th}/E \quad (2)$$

なる関係が成立した。このように、 $\Delta K_w^*/E$ が $\Delta K_{eff,th}/E$ より30%高い原因はき裂と曲率半径0.1mmの切欠きの違いによる。また、式(1)の直線上で、白抜き印の母材の結果に比べ、黒抜き印の Y_2O_3 またはPb粒子分散材の結果が $\Delta K_w^*/E$ と $\Delta K_{eff,th}/E$ ともに高いのは、 Y_2O_3 またはPb粒子の高温疲労き裂抑制による。

2. 3. 1. 2 有限寿命特性

図21と22のS-N曲線傾斜部の有限寿命域においても、

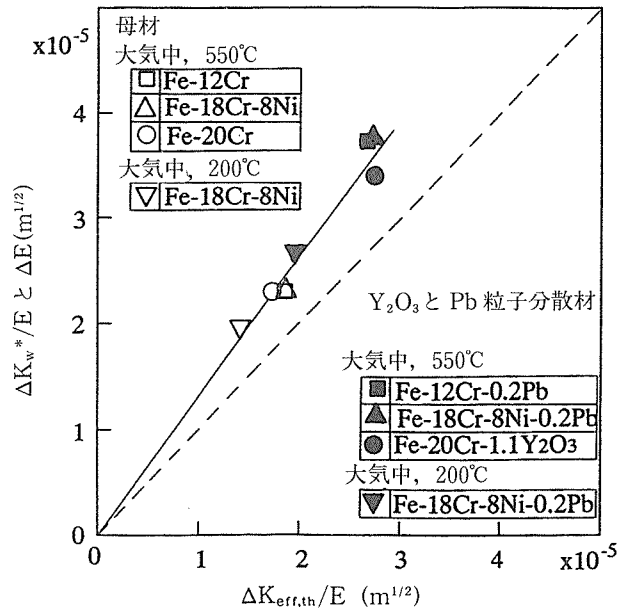


図23 $\Delta K_w^*/E$ と $\Delta K_{eff,th}/E$ の関係

Y_2O_3 粒子分散材やPb粒子分散材のほうがそれぞれの母材に比べてわずかではあるが長寿命となった。これを明確にするために、有限寿命域における疲労き裂伝ば挙動の例を図24に示す。

図24には、Fe-20Cr合金の場合につき、550℃大気中における切欠き底からのき裂伝ば挙動を、縦軸にき裂長さ a を取り、横軸の右側に荷重繰返し数 N 、左側にき裂伝ば速度 da/dN を取って、 $\Delta K^*/E = 4 \times 10^{-5} m^{1/2}$ 近傍の場合を代表して示す。 a と N の関係では、母材と Y_2O_3 粒子分散材ともに a は N の増加に伴って単調に増加した。しかし、同一の a では、 N は鉛粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。一方、 a と da/dN の関係では、 da/dN は a の増加とともに高くなり、 $a = 0.5mm$ 付近から点線に一致する傾向となった。この点線は前節の図6の長いき裂に対する da/dN で、 $\Delta K^*/E = 4 \times 10^{-5} m^{1/2}$ 付近では母材と粒子分散材で差はなかった。しかし、 $a = 0.5mm$ 未満の短いき裂の領域においては、 da/dN は全ての材料で母材より粒子分散材で遅くなった。従って、短いき裂の発生・伝ば挙動が重要となる切欠き底から0.5mm程度までの領域では、 Y_2O_3 粒子を分散することにより、 da/dN は遅くなり、その結果として図24の右側あるいは図21(a)に示すように有限寿命域で Y_2O_3 粒子分散材のほうが長寿命になっていると考えられる。同様な結果はPb粒子分散のSUS403とSUS304鋼においても得られた。

2. 3. 2 破面様相

高温疲労試験後に、Fe-20Cr合金とSUS403鋼は液体窒素中でぜい性破壊し、SUS304鋼では室温で疲労破壊し、切欠き底近傍の破面を分析SEMで観察した。図25は、図

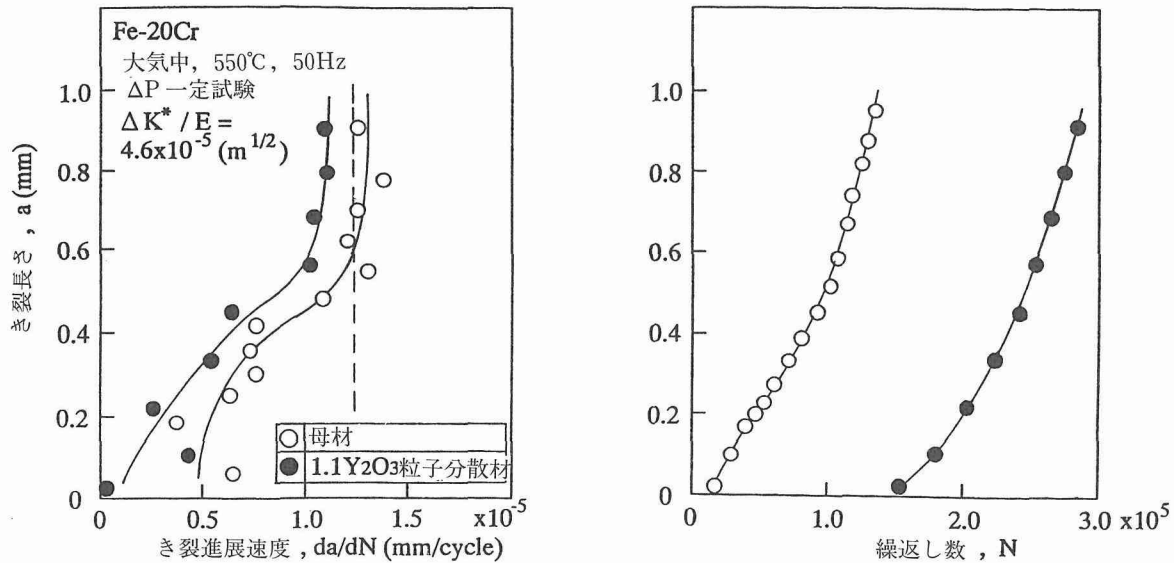


図24 Fe-20Cr 合金における切欠き底近傍の高温疲労微小き裂進展挙動

21(b)の*印を付けた結果に対応する破面, すなわち SUS403鋼の Pb 粒子分散材の550°C 試験において, その分散材の疲労限直下で 5×10^6 回の繰返し荷重に耐えた試験片の破面の SEM 写真である。切欠き底に100~200 μ mの半楕円状の停止き裂が複数観察された。一方, Pb 粒子分散の SUS304鋼ならびに Y₂O₃粒子分散の Fe-20Cr 合金においては, このような停止き裂は観察されなかった。

停止き裂が観察された Pb 粒子分散の SUS403鋼においては, 前節の図18(c)のような融けた Pb によるき裂抑止が考えられるので, 半楕円の停止き裂面上で Pb の X 線分析を行った。しかし, Pb 含有量が0.2wt%と少なすぎるため, 破面上で Pb を検出することは不可能であった。

2. 4 検討

金属材料に Y₂O₃あるいは Pb 粒子を分散させることにより, 前節の長いき裂に対する高温疲労下限値が上昇したと同様に, 微小き裂の発生・伝ばが重要となる切欠き試験片の高温大気中における S-N 特性も Y₂O₃あるいは Pb 粒子分散により向上した。以下では, このような微小き裂の発生・伝ばを抑止するメカニズムを, 特に疲労限近傍に注目して検討する。

図25に示したように, Pb 粒子分散の SUS403鋼の550°C 試験においては100~200 μ mの複数の停止き裂が切欠き底に形成されていた。この場合, 前節の図18(c)の長いき裂の停止モデルを拡張し, 図18(e)の短いき裂の停止モデルが考えられる。切欠き底の母材部に発生したき裂が Pb 粒子に出会うと, 融けた Pb が酸化膜を修復するため, き裂進展は止まり, その結果として図21から23で見られた疲労限の上昇が起こる。

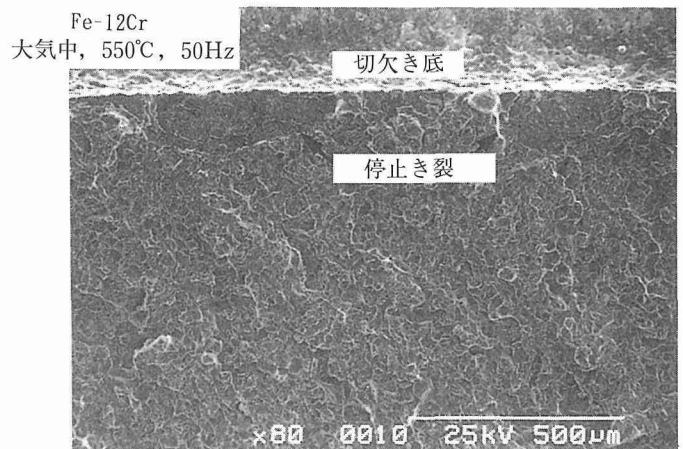


図25 550°C大気中の Fe-12Cr-0.2Pb 材における切欠き底近傍の SEM 写真

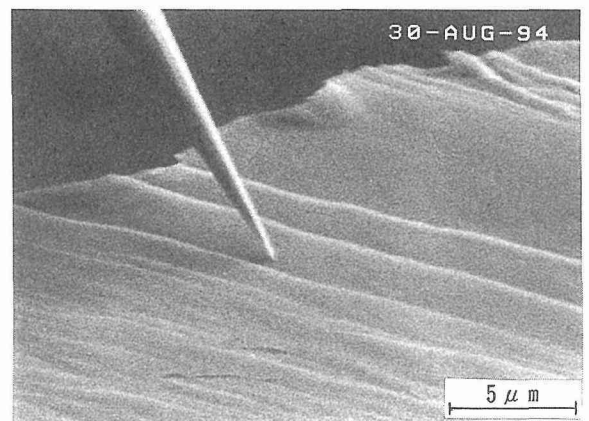


図26 超高真空 STM/SEM 複合装置による Mo 単結晶ぜい性破面と STM 深針の SEM 像

一方、Pb 粒子分散の SUS304 鋼と Y_2O_3 粒子分散の Fe-20Cr 合金においては切欠き底に停止き裂を観察することができなかった。これに対しては二つの原因が考えられる。一つは、試験片をぜい性破壊または疲労破壊したとき、微小な停止き裂面とは異なる面で破壊が生じた場合である。この場合は、図26で説明したように長いき裂と同じく切欠き底から発生した微小き裂先端の酸化膜が Pb あるいは Y_2O_3 粒子により強化され、疲労限が上昇したと考えられる。もう一つは、切欠き底に停止き裂が存在しなかった場合である。この場合は、切欠き底近傍の酸化膜が Pb あるいは Y_2O_3 粒子で強化されたと考えられ、図18においてき裂を切欠き底に置き換えることにより、モデル図を作ることができる。以上の二つのモデルのどちらに從うとしても、切欠き底あるいは微小き裂先端の酸化膜の強化は疲労限の上昇に寄与するばかりでなく、図24に示したように切欠き底から約0.5mm までの微小き裂の伝ばの減速をもたらす。

上述の検討は鋭い切欠きを持つ試験片の場合であるが、実用的観点からは、鈍い切欠き試験片や平滑試験片による実験が重要となる。金沢ら²⁷⁾²⁸⁾は、ステンレス鋼 SUS403 と SUS304、低合金鋼 SCM435 と SCM432、炭素鋼 S45C の平滑試験片を用い、室温から600℃における疲労寿命試験を行っている。ステンレス鋼より低合金鋼や炭素鋼の S-N 特性において顕著となるが、 $10^5 \sim 10^7$ 回での疲労強度は引張り強さや繰返し降伏応力で基準化すると、300～400℃の試験温度で最大となり、この原因として、試験片表面におけるき裂発生と初期き裂伝ばを酸化膜が抑制することによると指摘している。このことは、平滑試験片においても Pb や Y_2O_3 粒子を分散させ、酸化膜を強化することにより、高温微小き裂の抑止機能が発揮でき、S-N 特性をさらに改善できる可能性を示唆している。今後、Pb や Y_2O_3 粒子が分散されている金属材料につき、平滑試験片や鈍い切欠き試験片を用いた検討を進めていくことが重要である。

2. 5 まとめ

Y_2O_3 粒子分散の Fe-20Cr 合金と Pb 粒子分散のステンレス鋼 SUS403 (Fe-12Cr) と SUS304 (Fe-18Cr-8Ni) を用い、高温大気中において切欠き試験片の疲労寿命試験を行った。その結果、高温疲労き裂進展特性に加え、高温 S-N 特性も向上し、高温疲労損傷制御の可能性が大きくなった。また、破面観察の結果、Pb 粒子分散の SUS403 鋼では疲労限直下で切欠き底に100～200 μ m の複数の停止き裂が形成されていることから、酸化膜が Pb あるいは Y_2O_3 粒子で強化されることにより、高温における疲労微小き裂進展に対しても抑止機能が存在することが明らかになった。

3 ナノ計測技術の開発

疲労を始めとする材料損傷を解明し、かつ制御するためには、既存の計測技術を駆使することに加え、新しい計測技術を開発する必要がある。前章の疲労損傷制御において

は、硫黄をトラップし、酸化膜を強化する Y_2O_3 粒子の直径は約30nm であり、また強化された酸化膜の厚さは1 μ m 以下であった。したがって、 Y_2O_3 粒子の硫黄トラップ状態を明らかにするためには、原子レベルの分解能を有する観察技術、厚さ1 μ m 以下の酸化膜が転位射出に与える影響を調べるためには、nm と nN レベルで酸化膜の弾性常数や降伏応力の力学特性あるいは酸化膜厚さを測定できる試験技術が必要となる。この章では、これらの目的を達成するため、STM と AFM を基に開発したナノフラクトグラフィ、ナノインデンテーション並びに皮膜厚さ測定について述べる。

1 ナノフラクトグラフィ

1. 1 はじめに

SEM を用い、材料表面や破面を観察し、損傷・破壊の種類や過程を推定することをフラクトグラフィ (破壊解析) と云う。最近では、STM や AFM を用い、原子レベルを含めた nm レベルでフラクトグラフィが展開されている。^{29)~37)}ここでは、室温と液体窒素温度のシャルピー試験で得た Mo 単結晶のぜい性破面を STM と AFM で観察した結果を示す。また、STM と AFM 像をフラクタル幾何学と結びつけて解析し、破面情報とシャルピー衝撃値の関係について検討する。STM と AFM により、Cr 多結晶、SS41 鋼、SNCM439 鋼のシャルピー破面の観察^{30)~34)}、さらには1%NaCl 水溶液中における SNCN439 鋼等の腐食過程のその場観察³⁵⁾も実施されているが、ここでは割愛する。

1. 2 実験方法

供試材は Mo 単結晶である。シャルピー試験片は長さ55mm、幅7.5mm、厚さ10mm、U ノッチ深さ2mm のものを用いた。試験片の長手方向が Mo 単結晶の <001> 方向と一致している。シャルピー試験については、20℃の水と-196℃の液体窒素中に試験片を約20分浸した後、速やかに試験片を取り出し、試験機に取り付け、試験した。

破面観察は約 10^{-10} Torr の超高真空中で STM と SEM を複合化した装置を用いて行った。図26に示すように、この装置では試料と探針の間にトンネル電流が流れている状態で SEM 観察できる。そこで、SEM は STM で観察したい位置を決め、STM は SEM では不可能であった高倍率での観察を行う。STM より低倍率の観察は光学顕微鏡 (1000倍) 付きの AFM、さらに低倍率の観察は STM と組み合わせたものとは別の SEM を用いて行った。STM と組み合わせた SEM では、STM 探針のため、電子線が試料表面に対して30°傾いており、形状観察には適さない。

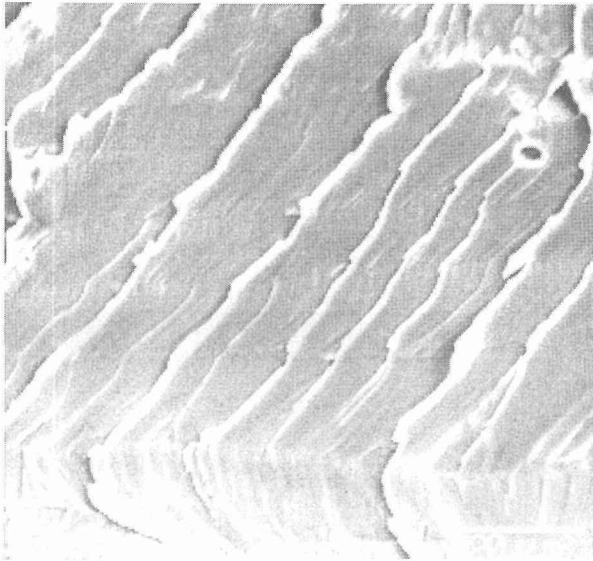
1. 3 破面様相とフラクタル特性

表3に Mo 単結晶のシャルピー衝撃値を示す。20と-196℃でシャルピー衝撃値は、20℃の方が多少大きかったが、大差なかった。これは、破面観察でわかるように、Mo 単結晶が両温度でへき開破壊したことによる。

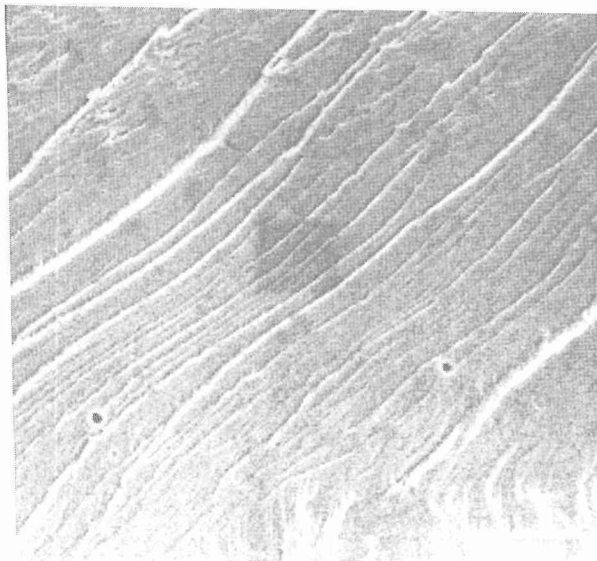
図27から30に破面観察結果の一例を示す。SEMでは倍

表3 Mo 単結晶のシャルピー衝撃値

試験温度 (°C)	シャルピー衝撃値 (J/cm ²)
20	8.54 8.12
-196	8.07 7.01



(a)

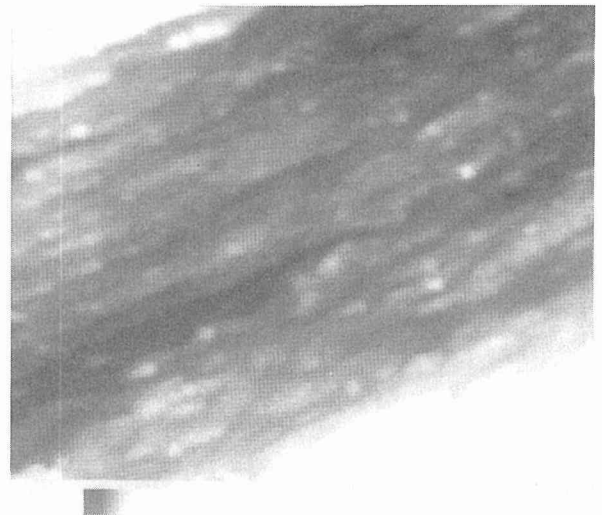


(b)

図27 Mo 単結晶シャルピー衝撃破面の SEM 像。衝撃値は 20°C で8.3-196°C で7.5J/cm²である。(a) 20°C (b) -196°C。



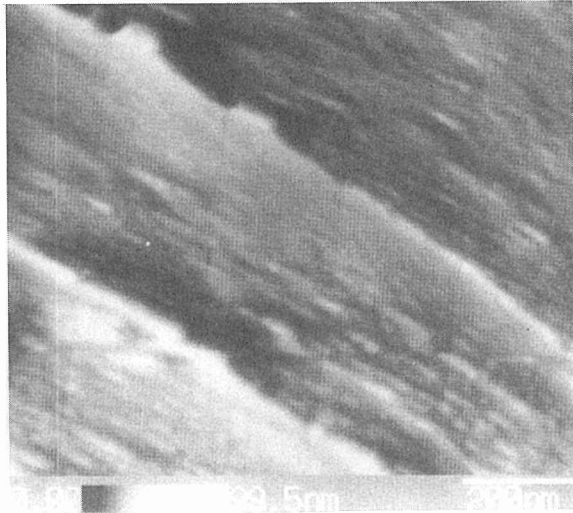
(a)



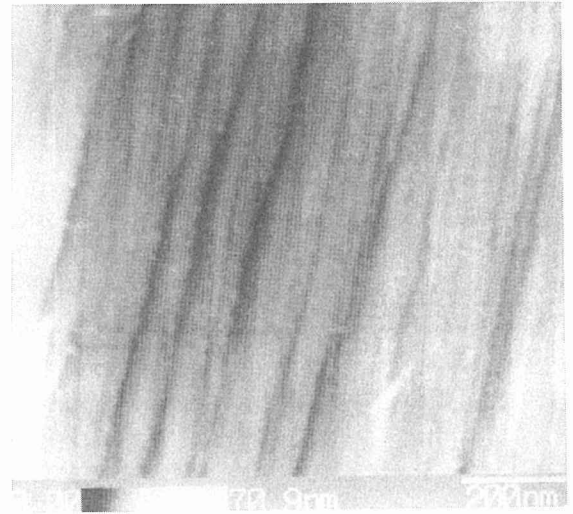
(b)

図28 Mo 単結晶シャルピー衝撃破面の走査範囲1000nm の AFM 像。(a) 20°C (b) -196°C。

率で100から1万倍, AFM では走査範囲で500から20000 nm, STM では50から1000nm に渡って観察している。20と-196°Cの一連の破面様相を見ると, それぞれの図の間で倍率は10倍ずつ小さくなっているが, すべての図にき裂先端からのらせん転位射出により形成されるクリベジスステップが存在し, 互いに良く似ている。このことは, Mo 単結晶のぜい性破面はフラクタル特性すなわち自己相似性を有していることを意味する。しかし, 図30より一桁小さい倍率では, 走査範囲が10nm となり, Mo 原子が観察できるようになる。しかし, 金属では電子雲が局在化していない等の理由で原子像は得られなかったが, 当然この走査範囲では

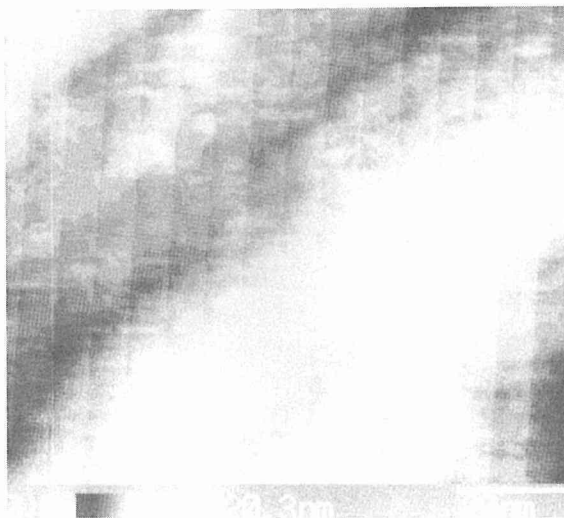


(a)

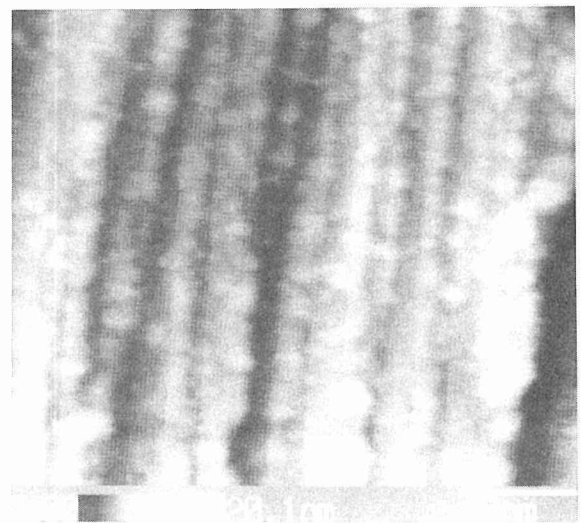


(b)

図29 Mo 単結晶シャルピー衝撃破面の走査範囲1000nm の STM 像。
(a) 20°C (b) -196°C。



(a)



(b)

図30 Mo 単結晶シャルピー衝撃破面の走査範囲1000nm の STM 像。
(a) 20°C (b) -196°C。

新たなステップは観察されなかった。したがって、図30で形成されているステップ間隔がへき開破壊の最小寸法となり、20°Cでは約50nm、-196°Cでは約10nmとなった。このような最小寸法の差は、両温度におけるへき開き裂先端からのらせん転位の射出条件の差が反映したと考えられる。また、フラクタル幾何学に従うと、図30より低倍率の図28や29のへき開破面様相は、最小寸法の組み合わせにより構成されていることになり、かつ一部の破面様相が全体破面の代表になることを数学的に保証している³⁰⁾³¹⁾。

図31は STM と AFM で得られたぜい性破面の表面粗さ

と走査範囲の関係である。粗さは20°Cの方が-196°Cよりも大きくなった。シャルピー衝撃値が表面エネルギーと破面表面積の積に比例すると考えると、表3の衝撃値と図31の粗さの試験温度依存性の傾向は一致している。

破面粗さと走査範囲の関係が両対数グラフ上で直線になると、フラクタル特性が成立することを定量的に保証し、その次元 D は次式で与えられる。

$$D = 2 - B \quad (3)$$

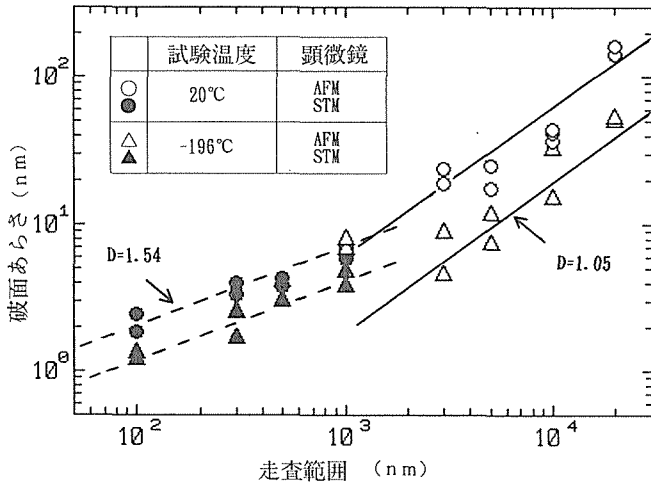


図31 Mo 単結晶シャルピー衝撃破面の STM と AFM 像から求めた破面あらさと走査範囲の関係。

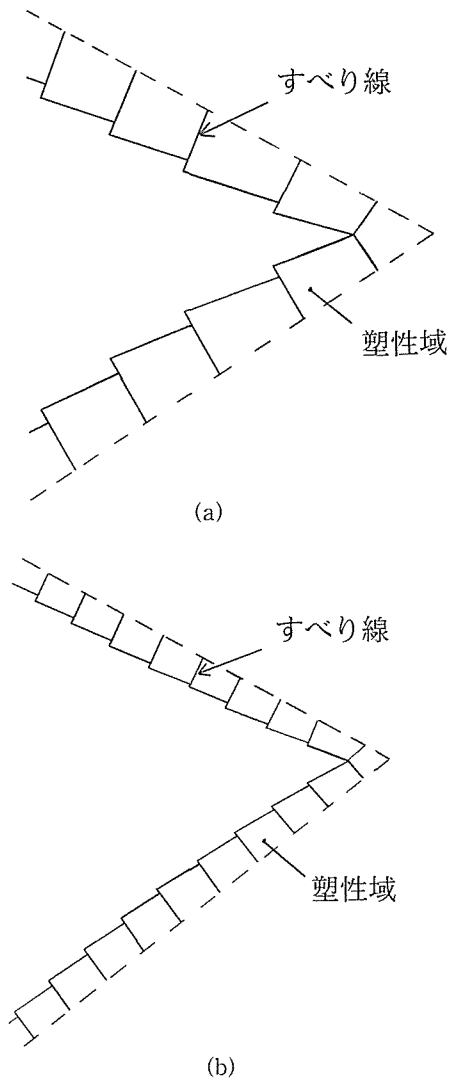


図32 Mo 単結晶ぜい性き裂先端の変形様相。
(a) 20°C (b) -196°C。

ここで、 B は破面粗さと走査範囲の関係の傾きである。図31の結果では、1000nm を境として2つの直線関係があり、別々のフラクタル特性が成立していた。

図32に、図30から得られる最小寸法と図31から得られる破面粗さを基に推定したへき開き裂先端の塑性変形状態を示す。クリベジステップはき裂先端からのらせん転位射出と関連するので、最小寸法に対応するすべり間隔と破面粗さに対応するすべりステップはともに-196°Cのほうが小さくなる。一般的には、低温ほど降伏応力が高くなるので、き裂先端の塑性域は-196°Cで小さくなり、その中でのすべり密度は濃くなると考えられる。この一般的傾向と図32は一致している。

1. 3 まとめ

STM や AFM を用いると、原子レベルを含めた nm 領域でフラクトグラフィが展開でき、へき開破壊の最小寸法のような新しい知見が得られる可能性がある。さらに、走査トンネル分光 STS あるいは後述の AFM 制御下でのトンネル電流や接触電流の測定を考えると、材料表面や破面の観察のみならず、分析も行える可能性がある。このような技術を応用し、前章の疲労き裂進展抑止機能を解明した例を次章で述べる。

2 ナノインデンテーション

2. 1 はじめに

材料特性評価において、硬さは測定すべき基本特性の一つである。JIS 規格によると、試料表面に所定の力で圧子を押し込み、除荷後に圧痕形状を光学顕微鏡で測定し、力を圧痕表面積で割った値を硬さとする。押し込み力が低くなり、圧痕が小さくなると、SEM でも圧痕を観察できなくなる。そこで、最近では超微小硬さ試験機が開発され、nN と nm レベルにおいて押し込み力-深さ曲線を測定し、完全除荷時の残留深さから硬さを求めるとともに、さらに弾性常数や降伏応力も評価できるナノインデンテーションが確立されつつある³⁸⁾⁻⁴⁶⁾。ここでは、AFM を基に開発した超微小硬さ試験機について述べ、この試験機による弾性常数や降伏応力測定の可能性を検証する。

2. 2 AFM 超微小硬さ試験機

超微小硬さ試験機は通常既存の硬さ試験機を高度化して開発されている³⁸⁾³⁹⁾。一方、我々は AFM の高倍率観察能力と微細加工能力の両方を生かして超微小硬さ試験機を開発した⁴⁵⁾⁴⁶⁾。従って、AFM 超微小硬さ試験機は圧痕等を観察する能力を有しているが、この能力は通常の超微小硬さ試験機には無い。また、AFM は原子間力を測定できるが、AFM 超微小硬さ試験機が使用される力範囲は nN あるいは μ N オーダであり、原子間力に比べるとはるかに大きい。この結果、AFM 超微小硬さ試験機は安定性や精度等の点で優れたものとなった。

図33に AFM 超微小硬さ試験機の概略図を示す⁴⁵⁾⁴⁶⁾。通常の AFM においても、力を大きく設定すると、微細加工

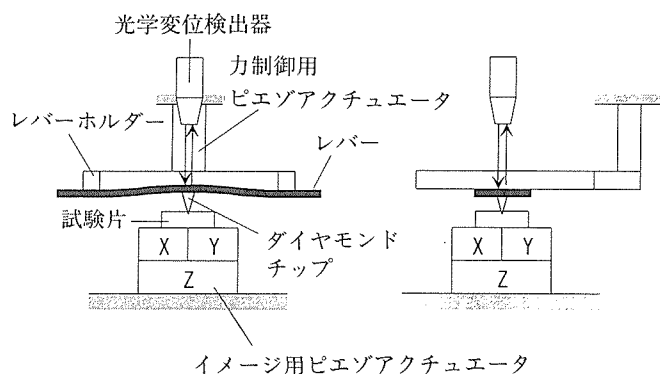
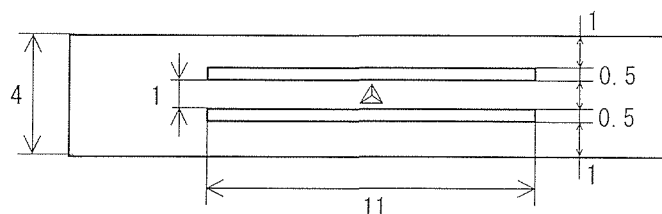


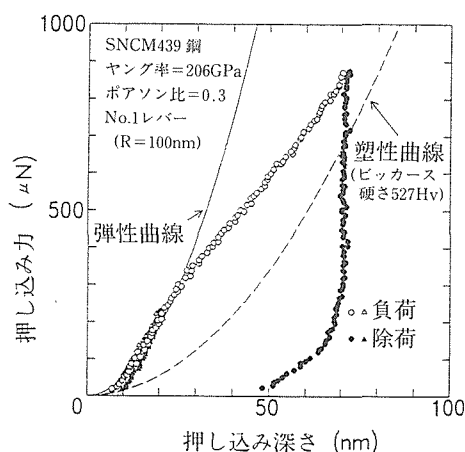
図33 AFM 超微小硬さ試験機の模式図

能力により原理的に硬さ試験ができる。しかし、片持ち梁を使用しているため、圧子を試料表面に垂直に押し込めず、またアクチュエータのZ方向の変位が押し込み深さより著しく大きくなるので、押し込み力-深さ曲線が正確に測定できない欠点がある⁴⁵⁾。これらの欠点を防ぐために、図33のAFM 超微小硬さ試験機では、次の3点の工夫がなされている⁴⁵⁾⁴⁶⁾。(1) 片持ちレバーの代わりに、図34のくり抜き両持ちレバーを使用し、レバー台に張り付けるときの初期

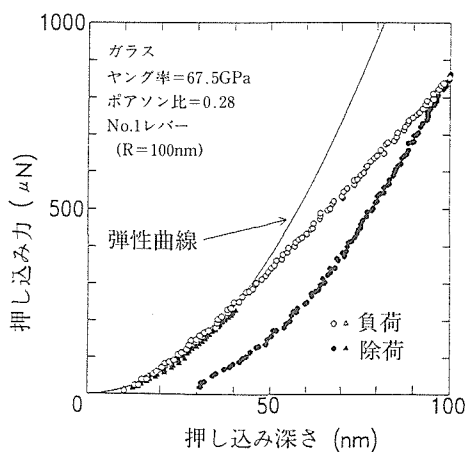


寸法：mm
厚さ：50μm

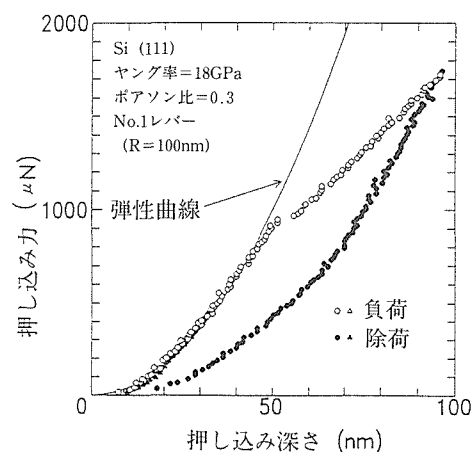
図34 くり抜き両持ちレバーの模式図



(a) SNCM439 鋼



(b) ガラス Corning #7059



(c) シリコンウエハー Si (111)

図35 No.1レバーで得た押し込み力-深さ曲線

応力発生を防ぐとともに、レバー中央に付いている圧子を試料表面に垂直に押し込めるようにした。(2) 両持ちレバーを使用するため、レバー変位を光でこ方式でなく、光学変位計により圧子直上で垂直方向に測定できるようにした。

(3) 力制御用の1軸アクチュエータを追加した。圧子直上の両持ちレバーの位置が一定に制御されているので、1軸アクチュエータの押し下げにより圧子が材料表面に押し込まれた深さだけ、イメージ用の3軸アクチュエータのZ方向が伸びる。その結果、両持ちレバーのバネ定数と1軸アクチュエータの変位から押し込み力、3軸アクチュエータのZ方向変位から押し込み深さが求まる。また、前に述べたように、この試験機はAFM機能も有しているので、硬さ試験後に圧痕像を観察することができる。

2. 3 実験方法

供試材はSNCM439鋼(引張強さ：1526MPa)、ガラス(Corning #7059)、シリコンウエハーSi(111)である。SNCM439鋼の表面は最終的に粒径1.5μmのアルミナでバフ研磨したのち、アセトンで洗浄し、測定に供した。シリコンとガラスは納入のままで使用した。

硬さ試験は、図33のAFM 超微小硬さ試験機を用い、初期力9μNから力速度10μN/sで負荷し、最大力で10秒保持し、その後同速度で除荷した。その間の押し込み力-深さ曲線はコンピュータに集録した。硬さ試験後、9μNのもとで圧痕のAFM像を取得した。図34のくり抜き両持ちレバーは、測定部の長さ11mm、幅1mm、厚さ50μmで、中央に対稜角115°のダイヤモンド三角錐圧子が付いているものを2本使用した。それぞれNo.1とNo.2レバーとする。

2. 4 押し込み力-深さ曲線と圧痕像

図35に、AFM 超微小硬さ試験機で求めたSNCM439鋼、ガラス、シリコンウエハーの押し込み力Fと深さhの曲線を示す。使用したレバーはNo.2である。小さい力の範囲で

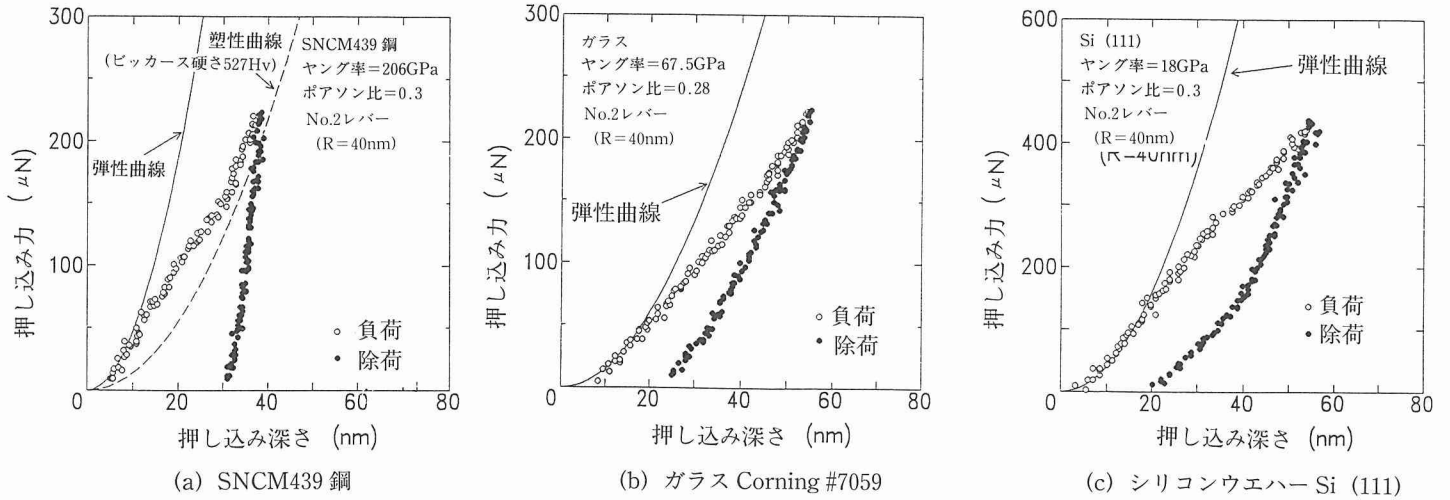


図36 No.2レバーで得た押し込み力-深さ曲線

は、負荷と除荷の曲線は一致し、弾性挙動を示した。大きい力では、負荷時に折れ曲がりを示し、完全除荷時に残留深さを生じた。これに対応し、圧痕が形成された。従って、折れ曲がり点は降伏点と考えられる。

図36に、No.2レバーを用いて得た F-h 曲線を示す。曲線の形状は No.1レバーの結果と同様になったが、降伏力は No.2レバーで約1/6と小さくなった。

図37に、No.1レバーを用い、ガラスで得られた圧痕の AFM 像の一例を示す。形状は圧子と同じ三角錐となった。

図38は、図37のような圧痕の最深部における縦断面プロフィールである。圧痕先端は No.1 より No.2レバーのほうが鋭いことがわかる。曲率半径 R を求めると、No.1レバーで約100nm、No.2レバーで約40nm であり、これらは圧子先

端の曲率半径にほぼ等しいと考えられる。したがって、圧子先端形状は図35と36の F-h 曲線、特に降伏点あるいは圧痕深さに大きな影響を及ぼすことになる。

2. 5 検討

FEM 解析によると、弾性 F-h 曲線は次式で与えられる⁴⁰⁾⁻⁴²⁾。

$$F = C \tan \alpha E^* h e^2 \quad (4)$$

ここで、 $C = 0.95$ 、 $E^* = E / (1 - \nu^2)$ であり、また E はヤング率、 ν はポアソン比、 α は三角錐の中心軸と側面の成す角度である。図35と36中の実線は式 (4) から求めた計算値であり、降伏点以下で実験結果と一致した。従って、AFM 超

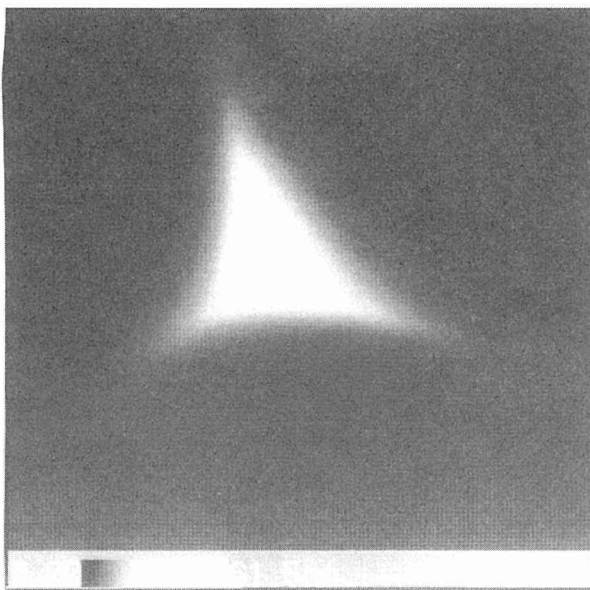


図37 ガラス Corning #7059の圧痕の AFM 像

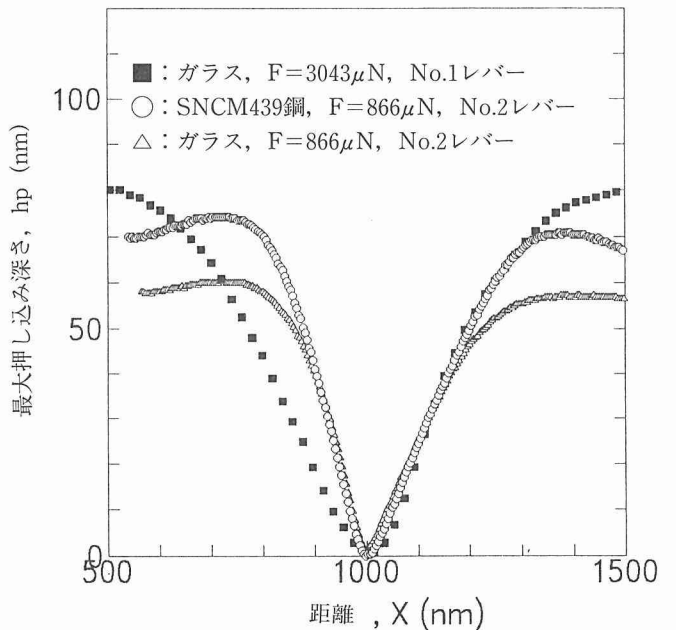


図38 圧痕の最深部における縦断面プロフィールの例

微小硬さ試験機を用い、nm レベルで弾性定数の測定が可能であることがわかる。

また、本研究で用いた三角錘圧子は機械加工で作成したが、図37に示したように、その先端は丸まっている。このような丸まった圧子先端の応力解析は圧子曲率半径と同じ半径を持つ球の解析である程度代用できる。球の場合、最大せん断応力 τ_{\max} は先端から少し離れた位置で生じ、次式で与えられる³⁾。

$$\tau_{\max} = 0.18 (F_y / R^2)^{1/3} \quad (5)$$

この式に、図35と36の降伏点の力 F_y を代入し、降伏せん断応力 τ_y/G を求め、図39に示す。 τ_y/G は曲率半径 R に依存せず、ガラスとシリコンで0.4、SNCM439鋼で0.27となった。この結果は、AFM 超微小硬さ試験機で nm レベルの微小領域において降伏応力が測定でき、かつ圧子先端での降伏がほぼ理想強度に近い状態で起こっていることを示している。

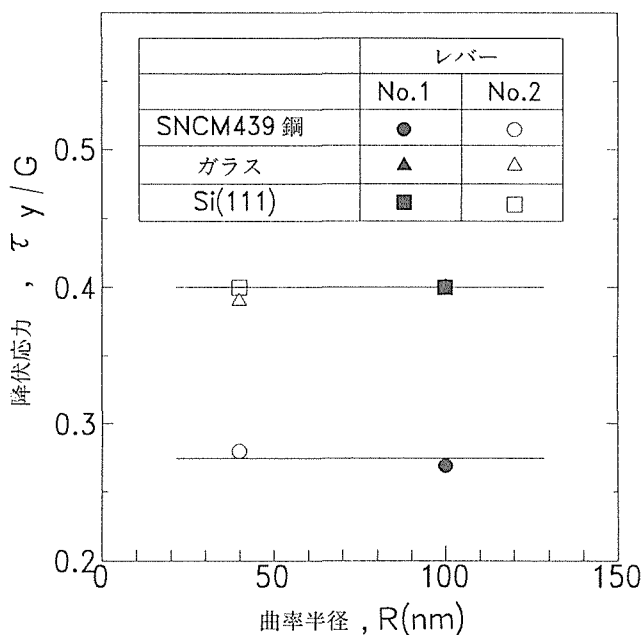


図39 圧子先端での降伏応力と圧子先端曲率半径の関係

2. 6 まとめ

AFM 超微小硬さ試験機はナノスコピック領域における弾性定数や降伏応力の測定を可能にする。当然、図35と36の残留深さから硬さを求めることができる。したがって、AFM 超微小硬さ試験機により、前節で疲労損傷制御で重要な役割を果たした酸化膜の機械的性質を測定できることになる。また、最近問題になってきている半導体薄膜構造の力学的評価にも十分適用できると考えられる。さらに、図40に示すような特異な F-h 曲線が測定されている。測定表面は水素中で焼鈍されたタングステンの (001) 面である

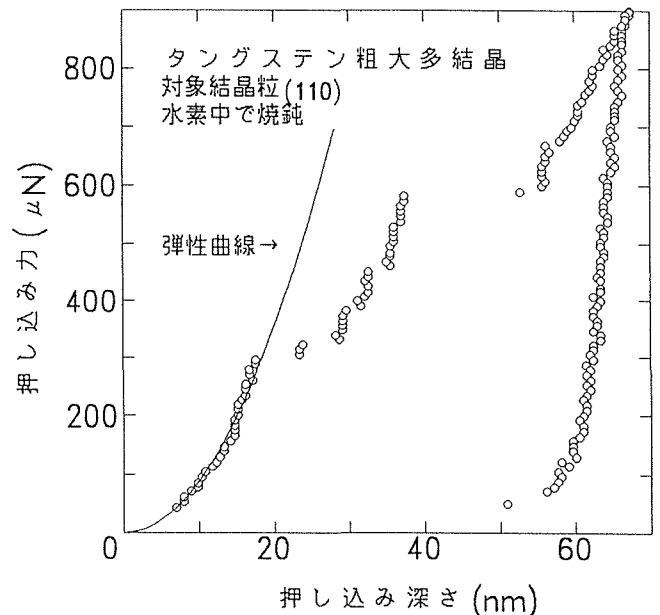


図40 水素中焼鈍されたタングステンの押し込み試験結果

ので、加工硬化層や酸化層はほとんど存在しないと考えられる。そこで、BCC 金属に見られる上/下降伏現象と対応し、ポップインが生じることは理解できるが、それが複数起こることは現時点では説明できていない。

3 AFM/STM 複合装置による皮膜厚さ測定

3. 1 始めに

第2章の図17に示したように、高温疲労下限界値は酸化膜厚さと良い相関があり、さらにその酸化膜を強化すると、高温疲労損傷制御が可能になる。図17においては、酸化膜の厚さ測定はアルゴンスパッタリングとオージェ分光を併用して行った。一方、本章の第2節ではSTMとAFMの高倍率観察能力を生かしたナノフラクトグラフィ、第3節ではAFMの高倍率観察能力と微細加工能力の両方を生かしたナノインデンテーションについて述べた。ここでは、さらにSTMとAFMを複合化することによる新しい測定技術、特に高感度な皮膜厚さ測定が可能であることを示す。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材

供試材は、第2章で用いた MO-3%ZrO₂ 材 (表3参照) と本章第2節で用いた Mo 単結晶 (純度99.98%) を用いた。すべての試料表面はエメリー紙で研磨した後に、平均粒径が1.5, 0.3, 0.04 μm のアルミナ粉末を用いて、順にバフ研磨を行った。Mo-3%ZrO₂ 材では、最終バフ研磨面を測定対象とした。単結晶モリブデンの場合には試料表面を酸化させるため、大気中でニクロム線加熱炉を300℃または400℃に昇温し、均一温度が得られた後に、バフ研磨した試料を炉に入れ、24時間または72時間経過後に炉から取り出した。それぞれの試料は、表4に示すようにA, B, Cと名付けた。

表4 モリブデン試料の酸化条件と酸化膜の厚さ

試料	酸化条件	酸化膜厚さ (nm)		
		AFM/STM	EPMA	EDX
A	300℃, 72時間	16~24	0 ~ 8	0 ~ 8
B	400℃, 24時間	170~350	—	—
C	400℃, 72時間	370~490	180~(530)	180~530

表6 AFM/STM における測定モードと得られる像

モード	フィードバック信号	得られる像
AFM	引力	AFM 地形像
		トンネル電流像
	斥力	AFM 地形像
		接触電流像
STM	トンネル電流	STM 地形像
		力像

3. 2. 2 AFM/STM 複合装置

図41に、今回開発した超高真空 AFM/STM 複合装置のブロック図を示す。本装置は、アクチュエータやカンチレバーなどを含む本体部、力を測定する AFM 部、電流を測定する STM 部、制御部、コンピュータ部から構成されている。

アクチュエータや試料などを含む本体部は超高真空チャンバーに格納されており、大気中だけでなく 10^{-10} Torr 台の超高真空中での測定が可能である。AFM 部では、カンチレバーのたわみ量を光てこ方式により測定し、カンチレバーに働く力を求める。STM 部では、レバーと試料間にバイアス電圧を加え、電流を測定する。STM 測定のためには、カンチレバーは導電性を持つ必要がある。本研究では、ボロン注入により導電性を持たせた対稜角 60° のダイヤモンド探針を SUS304 の薄板に取り付けたものを使用した。カンチレバーのパラメータは表5に示す通りである。

表5 使用したカンチレバー

カンチレバー	厚さ (μm)	幅 (mm)	長さ (mm)	ばね定数 (N/m)	力の範囲 (μN)
No. 1	20	1.0	1.4	1.5×10^2	0.56~50
No. 2	20	1.0	1.6	9.8×10^1	0.44~40
No. 3	20	1.0	3.0	2.3×10^2	1.9~167

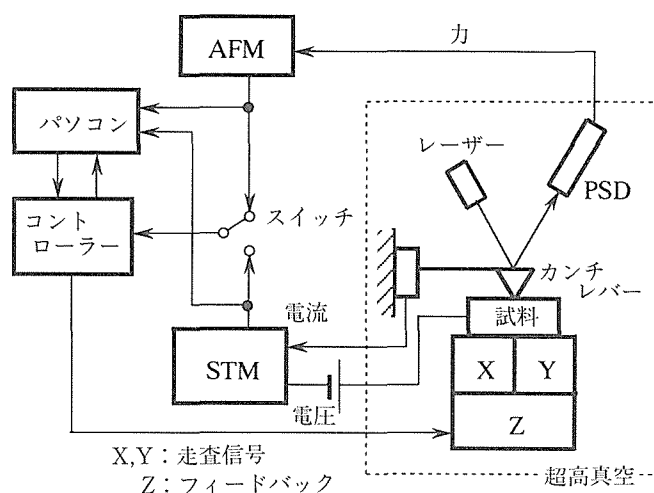


図41 AFM/STM システムのブロック図

表6にAFM/STMにおける各種の測定モードと得られる像を示す。AFMモード下では、通常得られる地形像に加え、カンチレバーと試料間に流れる電流から電流像が得られる⁴⁷⁾。この場合、AFMで一定に保つ測定力を引力範囲にし、探針先端と試料が非接触状態で測定を行うと、2次元トンネル電流像、AFMの測定力を斥力範囲にし、接触状態で測定を行うと、2次元接触電流像が得られる。トンネル分光との類推から、このような電流像からは試料表面の分析的情報が得られ、少なくとも電気的特性の相違や分布がわかる。一方、表1のSTMモード下では、トンネル電流一定のもとでの地形像に加えて、力像を同時に測定できる⁴⁸⁾。

3. 2. 3 AFMモードでの地形像と電流像の同時測定

試料表面での電気的特性が均一でない場合には、表1に示した測定モードのうち、斥力下のAFMモードで地形を観察し、同時に接触電流像を取得する方法が有効である。この点を明確にするため、Mo-3%ZrO₂材のバフ研磨面を対象に、AFMモードで測定を行った。No.1レバーを使用し、測定力は $0.66\mu\text{N}$ 、バイアス電圧は1.0Vとした。

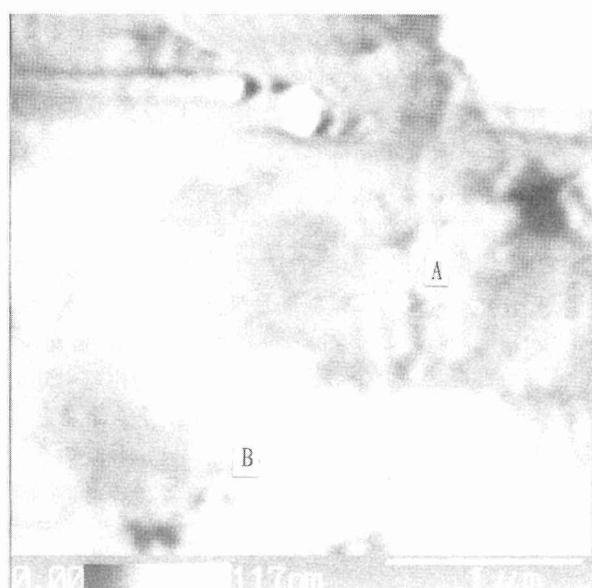
3. 2. 3 AFMモードにおける酸化膜の厚さ測定

上述のように、斥力下のAFMモードでは地形像と接触電流像が同時に得られる。この測定能力に加え、AFMが有する微細加工能力を利用すると、酸化膜のような表面薄膜の厚さ測定が可能となる。ここでは、モリブデンの高温酸化膜を対象に、No.3レバーを用いて厚さ測定を行った。

図42にその手順を示す。最初に、AFMモードで表面の地形像を観察する(ステップA)。次に、走査範囲を小さく、力を大きくして表面の一部を削り取る、いわゆる平面研削を行う(ステップB)。このとき、同時に電流像も測定しておく。研削が終了した後、走査範囲と力を元に戻し、研削状態を観察する(ステップC)。ステップBで得た接触電流像から研削面で流れた平均の電流を計算し、それをバイアス電圧で割ることによってコンダクタンスを求める。ステップCで得た地形像からは研削深さを求める。そこで、ステップBとステップCを繰り返すと、図中に示すような研削深さとコンダクタンスの関係が求まる。金属面上の酸化



図42 AFM/STM による酸化膜の膜厚測定手順



(a) 地形像



(b) 接触電流

図43 Mo-3% ZrO₂材のパフ研磨面の AFM 像
測定力0.66μN, バイアス電圧1.0V

膜の場合、酸化膜の電気抵抗は金属に比べて高いので、酸化膜が研削されて母地が露出した時点でコンダクタンスの急激な増加が起こる。実験的には、コンダクタンスが上昇を始めた点と、ほぼ飽和した点を、それぞれ母地が一部露出した状態と完全に露出した状態と考え、図中で矢印で示したように酸化膜の厚さの下限と上限とした。

3. 3 MO-3%ZrO₂材パフ研磨面の AFM 地形像と接触電流像

図43は、大気中で得た Mo-3%ZrO₂材のパフ研磨面の AFM 地形像と同時測定した接触電流像である。図中にグレースケールで示すように、電流像では黒くなるほど電流が流れにくい、絶縁体であるジルコニア粒子部分では当然電流は流れず、平均6.5nA 程度の電流が流れている母地とは明瞭に区別されている。特に、地形像で凸部として判別できる A や B の粒子の他に、地形像からは判別できない C や D 粒子も電流像では判別可能であった。このように、地形像と接触電流像を取得することにより、地形と電気的特性という2つの相補的な評価が可能となる。また、電流像測定は次節で述べる酸化膜の厚さ測定などにも応用できる。

3. 4 Mo 酸化膜の厚さ測定結果

図42に示した手順により酸化膜の厚さ測定を行った場合に得られる研削面の AFM 地形像を図44, SEM 像を図45に示す。

このような研削面の地形像から研削深さを求め、また研削中に同時測定した接触電流像からコンダクタンスを計算し、その結果得られた研削深さとコンダクタンスの関係を図46に示す。図(a)は300℃, 72時間酸化させた試料 A の大気中での測定結果である。研削量が16nm 以下ではコンダクタンスは20nS 以下であったが、研削量が24nm を越えると70 nS 程度に変化した。したがって、図中に矢印で示した下限

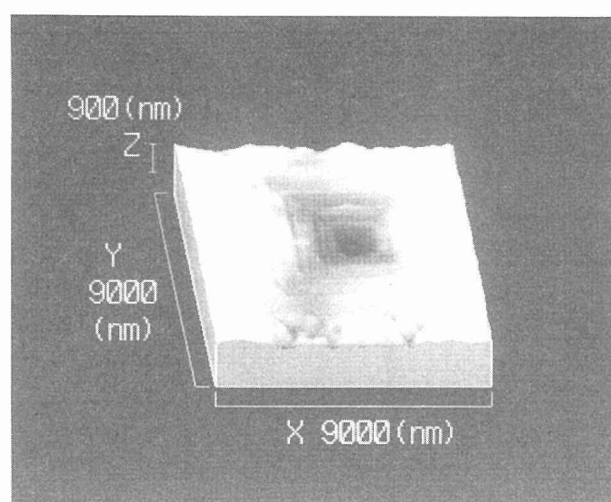


図44 モリブデン試料 B の研削面の AFM 地形像
測定力3.7μN, 研削力167μN

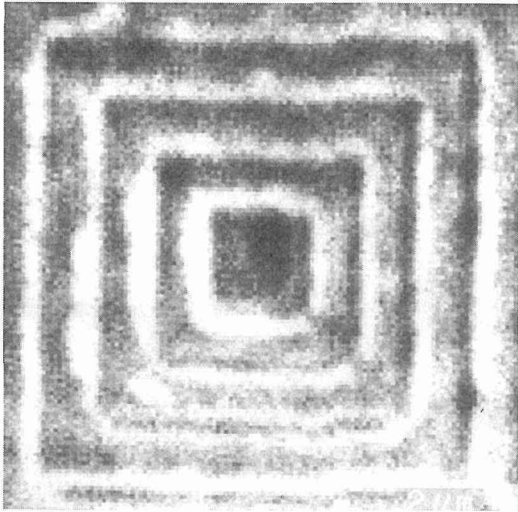


図45 モリブデン試料 B の研削面の SEM 写真の例
加速電圧25kV

値と上限値を採用して、試料 A の酸化膜厚さは16から24 nm とした。図(b)は400℃、24時間酸化させた試料 B の測定結果である。上・下限値を170と350nm とした。図(c)は400℃、72時間酸化させた試料 C の測定結果であり、酸化膜厚さは370から490nm の範囲であるとした。これらの測定結果を表4にまとめた。この表には、異なる研削深さを有する $7.5 \times 7.5 \mu\text{m}$ の正方形の研削面の酸素をEPMAとEDAXで分析して求めた酸化膜の厚さも示すが、AFM/STMで得た結果とほぼ一致した⁴⁹⁾。

このように、AFM/STM 複合装置による酸化膜厚さの測定は十分可能である。特に、ナノメートルオーダーの酸化膜の厚さを測定する手段の一つとして、AFM/STM による方法は試料表面の形状も測定できるという他の方法にない利点を持つことから、今後の応用が期待できる。

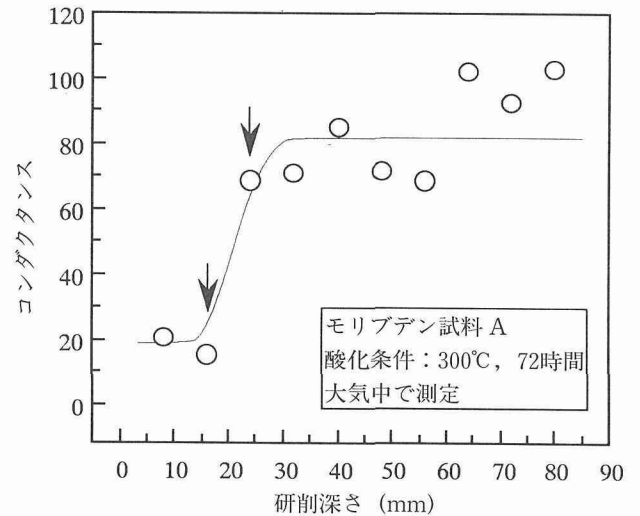
3. 5 まとめ

STM と AFM を組み合わせると、複数の測定モードが可能になり、例えば AFM モードのもとでは、地形像と同時に接触電流像が得られることが実証できた。さらに、このような新しい測定モードに AFM の微細加工能力を加えると、nm オーダで酸化膜等の皮膜厚さを測定できる道が開けた。

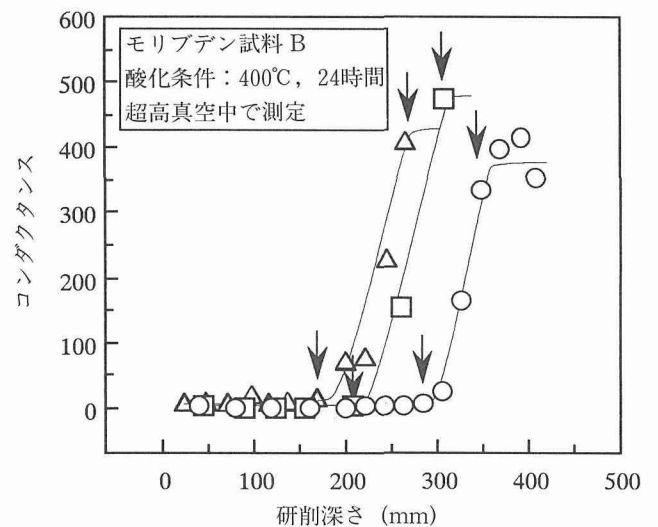
4 高温疲労き裂抑止機能とナノ計測技術

1 はじめに

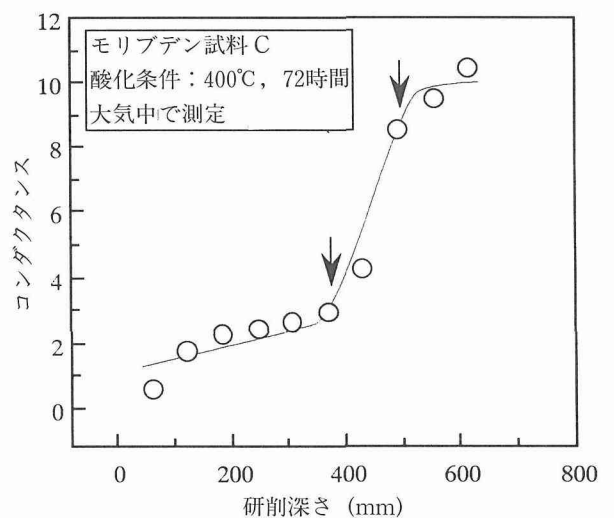
第2章では、金属材料のインテリジェント化の第一歩として、疲労損傷制御について述べた。第3章では、STM と AFM を基にしたナノ計測技術について述べた。ナノ計測技術は、疲労等の材料損傷をナノスコピック領域で解明し、材料損傷制御を実現するために、開発した。本章では、Pb 粒子による疲労き裂進展抑止機能の解明、具体的には図



(a) 試料 A



(b) 試料 B



(c) 試料 C

図46 モリブデン試料 A, B, C の研削深さとコンダクタンスの関係

18(c)のようなPb粒子による酸化膜の修復状態モデルの証明にナノ計測技術を適用した例について述べる。

2 実験方法

供試材は、表1に示したオーステナイト系ステンレス鋼SUS304のPb分散材と母材である。これらの鋼の室温から550℃大気中の疲労破面を図41のAFM/STM複合装置で解析した。制御モードはAFMの斥力を一定にし、地形像と接触電流像を測定した。カンチレバーは厚さ20 μm 、幅1mm、長さ1.4mmのSUS304鋼薄膜の先端にボロン注入で導電性を持たせた三角錐ダイヤモンドチップを取り付けたものであり、斥力は3.8~75 μN の範囲を設定できる。地形像と接触電流像の測定時の力は最小の3.8 μN を用いた。また、破面上の酸化膜の厚さを求めるため、42 μN の大きな力でダイヤモンドチップを破面に押し込んだり、四角形領域を研削したりした。

AFM/STM解析と平行し、SEMを用い、20KVの加速電圧で破面の地形観察とX線分析を行った。

3 実験結果

3.1 SEM像

200, 300, 400℃の高温大気中で得た、疲労下限界近傍の破面のSEM像を図47に母材、図48にPb粒子分散材について示す。き裂は下から上に伝ばし、矢印で示す段差が疲労下限界の位置に対応している。

図47の母材の場合、200℃ではき裂伝ば方向に平行な縞模様が存在し、結晶学的特徴を示した(図(a))。同様な特徴は室温でも見られたが、200℃ほど結晶学的特徴は示さなかった。一方、300, 400℃と試験温度が高くなるにつれて、粒状の酸化物が観察されるようになり、これとは逆に結晶学的特徴は目立たなくなった(図(b)と(c))。図48のPb粒子分散材の破面上も同様な様相を示した。しかし、300℃の破面上には酸化物と考えられる大きな粒子が存在していた(図(b))。また、400℃の破面上の酸化物は、母材に比べ、緻密のように見える(図(c))。

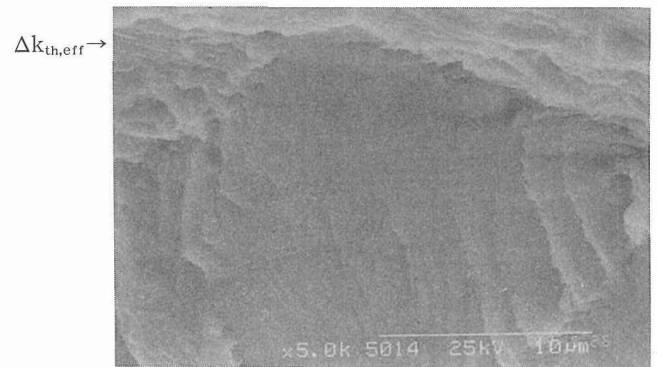
図49に、Pb粒子分散材の400℃での破面上で酸素をX線分析した結果を示す。分析位置は図48(b)とほぼ同じで、 ΔK_{th} 時の矢印より上側は室温での疲労破面、下側は400℃での破面である。400℃側の破面は酸化膜で覆われていることがわかる。しかし、酸素の分析結果は必ずしも室温から400℃における酸化膜厚さの差を反映していなかった。本研究では、高温疲労き裂抑止機能を調べるため、酸素の分析に加え、Pbの分析が重要となる(図18(c)参照)。しかし、SUS304鋼中にPbは約0.2wt%しか含まれていないので、明確なPb分析像は得られなかった。

3.2 AFM/STM測定結果

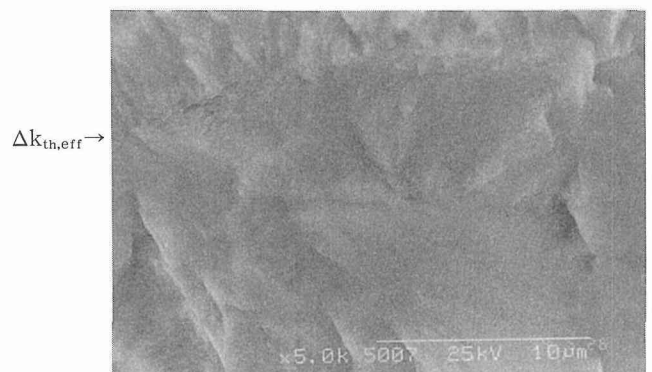
3.2.1 接触電流-電圧特性

図50には、斥力25 μN のAFMモードのもとで、Pb粒子分散材の破面上で得た接触電流-電圧特性を試験温度をパラメータとして示す。この場合、X, Y方向の走査は行って

いない。試験温度が上がるにつれて接触電流は小さくなり、550℃では殆ど流れなかった。これは、試験温度上昇につれて破面上の酸化膜が厚くなり、電気抵抗が上昇したことが原因と考えられる。また、接触電流-電圧特性は直線関係にならなかった。これは、酸化膜は半導体であることから、



(a) 200℃



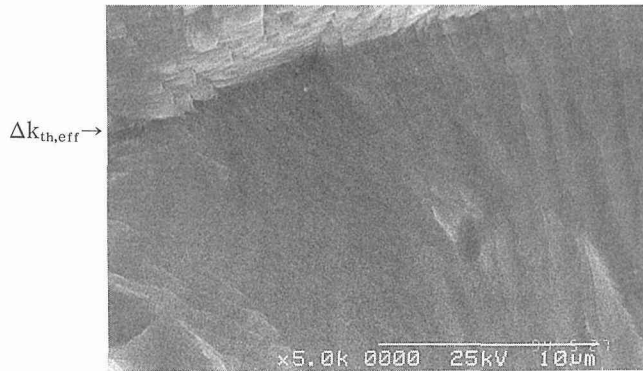
(b) 300℃



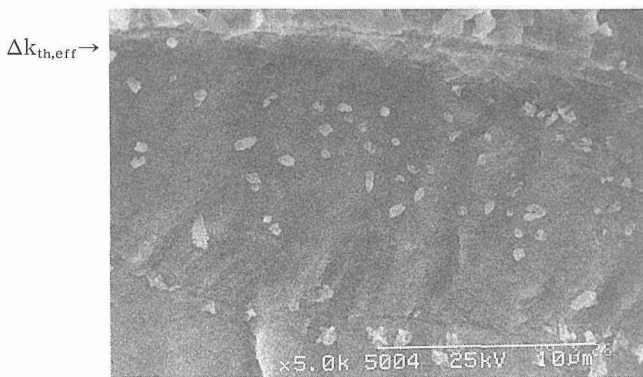
(c) 400℃

図47 母材の破面のSEM像、き裂は下から上に伝ば

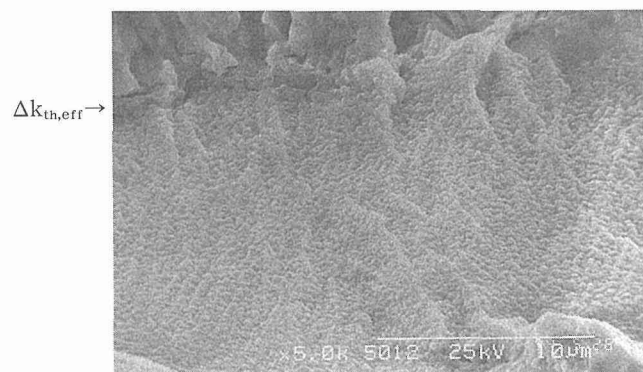
酸化膜／金属界面でダイオードが形成されるためと考えられる⁵⁰⁾。これらの結果は、試料表面や破面上に形成されている酸化膜の電気的特性を調べることを可能にし、また X, Y 方向にカンチレバーを走査すると、その分布図が得られることを示している。後者については次に示す。



(a) 200°C



(b) 300°C



(c) 400°C

図48 Pb 粒子分散材の破面の SEM 像、き裂は下から上に伝ば

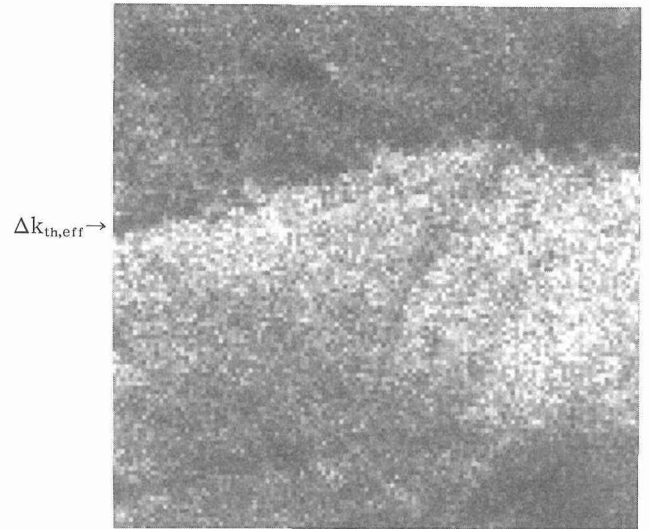


図49 X 線分析による Pb 粒子分散材の400°Cの破面の酸素分析結果、き裂は下から上に伝ば

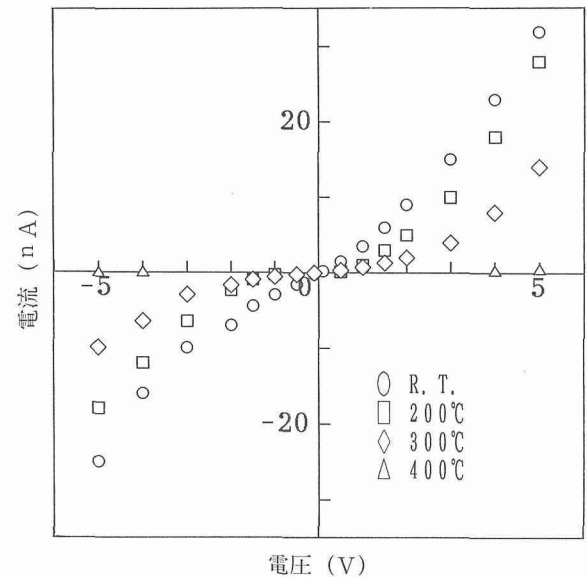


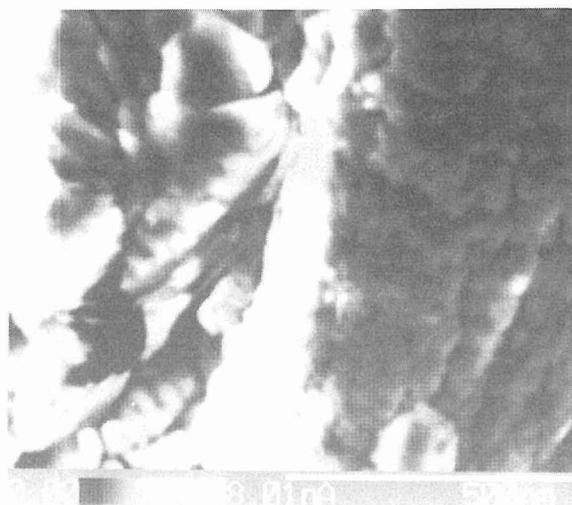
図50 AFM/STM 装置による斥力25μN における鉛粒子分散材の破面上の電圧－電流特性

3. 2. 2 AFM 地形像と接触電流像

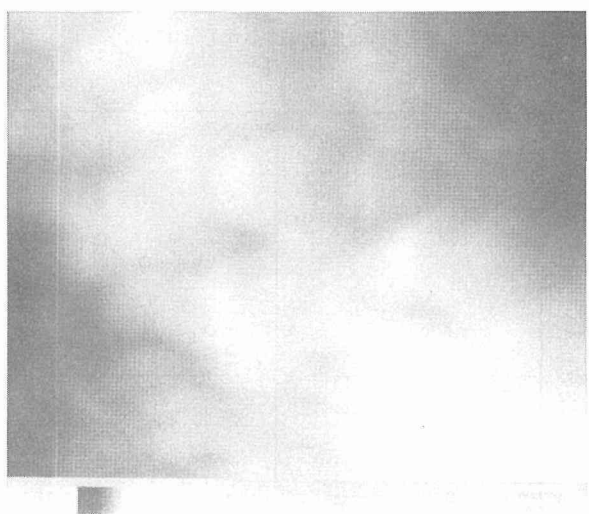
200, 300, 400°Cのもとで得られた疲労下限界近傍の破面の AFM 地形像と同時測定した接触電流像を図51と52に母材、図53と54に Pb 粒子分散材について示す。これらの像はカンチレバーを X, Y 面内で走査して得ており、そのときの測定力は3.8μN とした。図50の接触電流－電圧特性からわかるように高温破面ほど電流が流れないので、試料とカンチレバー間の電圧は試験温度が高いほど高くなった。それぞれの図中のグレースケールで示しているように、地形像では明るいほど高い位置、電流像では明るいほど電流が多く



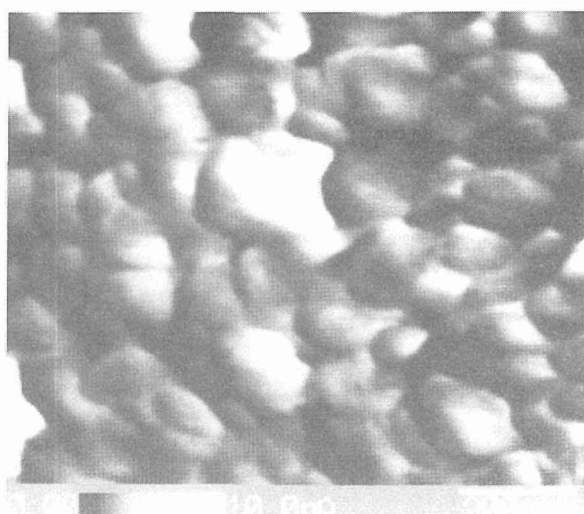
(a) 200°C



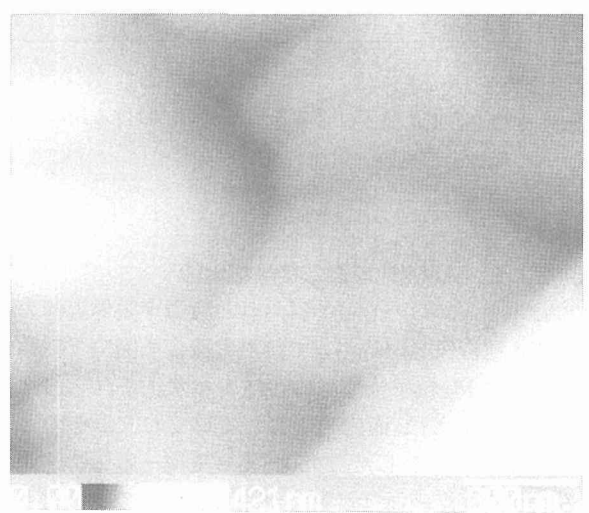
(a) 200°C



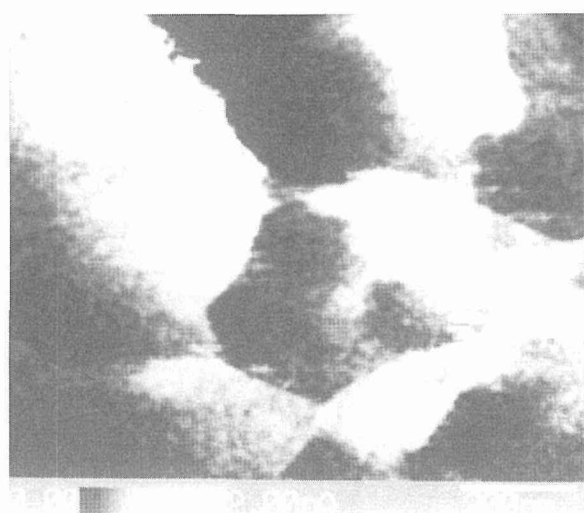
(b) 300°C



(b) 300°C



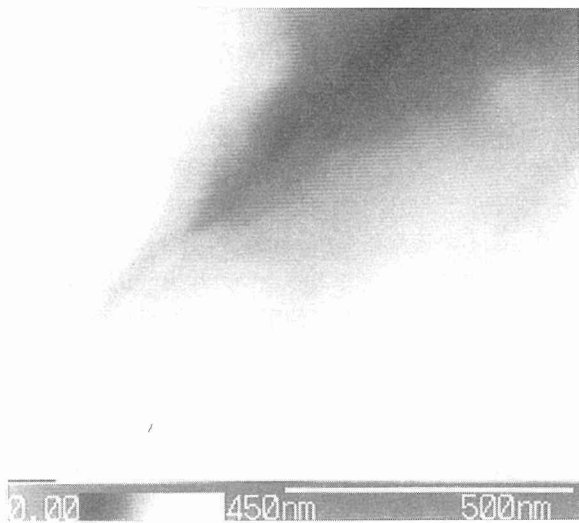
(c) 400°C



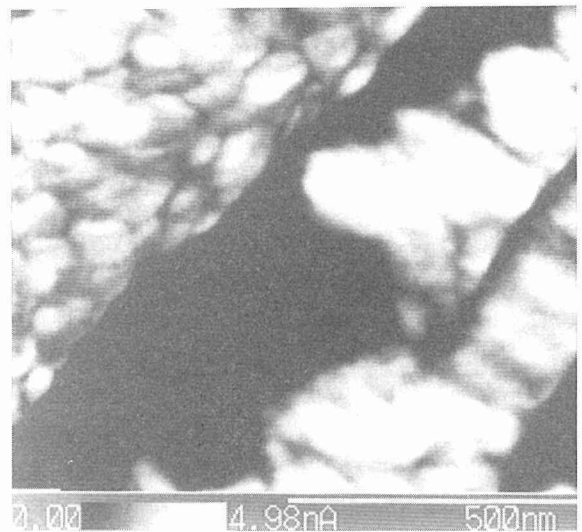
(c) 400°C

図51 母材の破面の AFM 地形像，き裂は下から上に伝ば

図52 母材の破面の接触電流像，き裂は下から上に伝ば



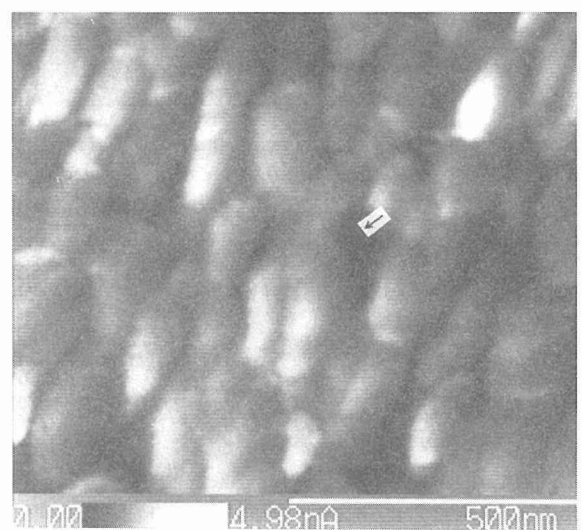
(a) 200°C



(a) 200°C



(b) 300°C



(b) 300°C



(c) 400°C



(c) 400°C

図53 Pb粒子分散材のAFM地形像，き裂は下から上に伝ば

図54 Pb粒子分散材の破面の接触電流像，き裂は下から上に伝ば

流れる状態を表している。

図47と48のSEM像に比べ、図51と53の走査範囲 $1 \times 1 \mu\text{m}$ のAFM地形像は約一桁高倍率である。このような倍率においては、母材とPb粒子分散材に関係なく、AFM地形像はきわだった特徴を示さなかった。しかし、図51(a)と53(a)の 200°C での母材とPb粒子分散材のAFM像においてほぼ中央にある谷は、図48(a)と49(a)の同温度でのSEM像で得られる縦縞模様と対応していると考えられる。また、図51(b)と(c)並びに図53(b)と(c)のAFM像に見られるように、高温ほど粒状の酸化物は成長し、 400°C では粒径はPb粒子分散材より母材の方が大きいことがわかる。

一方、図52と54の接触電流像は特徴的様相を示した。図52(a)の 200°C での母材の接触電流像においては、左側と中央部に電流が多く流れる領域がある。斥力下のAFMモードでは、表面の凹凸に対応してダイヤモンド先端は必ずしも一定の力で表面に接していないので、接触電流の測定に影響を及ぼす。特に、急な立ち上がり部分ではダイヤモンド先端は強く表面に接し、電流は多く流れ、逆に急な落ち込み部分では表面から離れる場合もあり、電流は少ししか流れないと推定できる。カンチレバーに取り付けたダイヤモンド先端が左から右に移動するとき、AFM測定を行っていることを考慮に入れ、図51(a)と図52(a)の 200°C での母材の地形像と接触電流像を比較すると、地形像で見られる谷の右側で多くの電流が流れることが理解できる。これに対し、同じ 200°C でのPb粒子分散材の場合には、図53(a)の地形像では谷が存在したが、図54(a)の接触電流像では電流が多く流れる部分がなく、むしろ電流が流れない黒い部分と流れる白い部分に分割されていた。図52(b)と(c)及び図54(b)と(c)の 300 と 400°C の接触電流像では、母材とPb粒子分散材の区別なく、地形像で認められる粒状酸化物に対応した電気特性が得られた。この点からすると、図54(a)の 200°C での接触電流像でも左上側に電流が粒状に変化している領域が存在するのに対し、図53(a)の地形像では粒状酸化物が判別できないことから、接触電流像は酸化の極初期過程を調べる場合にも有効であることがわかる。

以上のように、AFM/STM装置を用いると、高倍率側の有用な破面情報が得られる。この点については、例えば図52と54の電流像では酸化物粒子ごとに電気的特性変化が得られており、図49のX線分析像と比べると、その有用性は明らかである。したがって、第3章でも述べたが、今までSEMを用いて行われてきたフラクログラフィ分野が、AFMとSTMを導入することにより、新たな展開が切り開かれる可能性があると考えられる。

3. 3 酸化膜厚さ測定

第3章で述べたように、斥力下のAFMモードでは、斥力を大きくすると、ダイヤモンド先端を試料表面に押し込むことができる。また、押し込み状態でX,Y方向に走査すると、四角形に研削することができ。このような微細加

工能力と上述の接触電流測定能力を組み合わせると、酸化膜のような母地と電気的特性が異なる表面皮膜の厚さ測定が可能となる。

図55は、電圧 2V のもとでX,Y方向の走査を行わず、斥力を増大させて得た、Pb粒子分散材の接触電流-斥力特性である。室温と 200°C では、斥力の増加につれて電流は急激に上昇し、その後飽和した。 300°C の場合には、しばらくの間電流は小さく、一定であったが、斥力 $50 \mu\text{N}$ を超えると、急激に増加した。しかし、使用したカンチレバーで得られる最大斥力の $75 \mu\text{N}$ でも飽和する傾向はみられなかった。

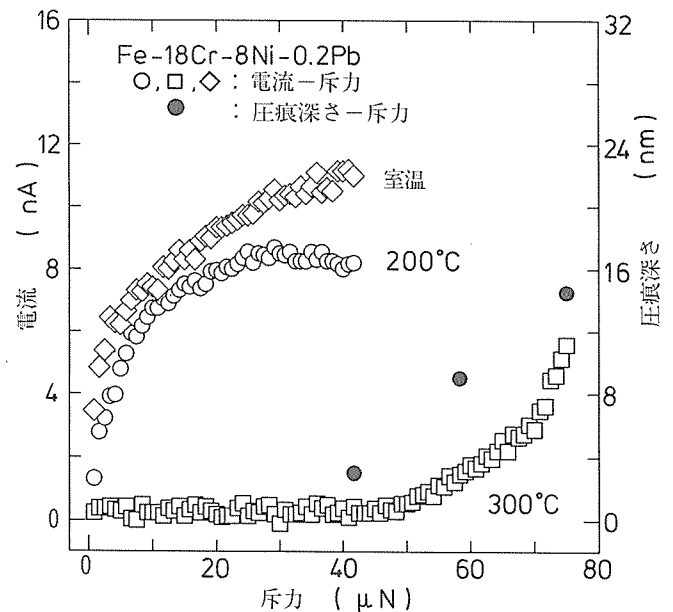


図55 電圧 2V における鉛粒子分散材の破面上の電流-斥力特性

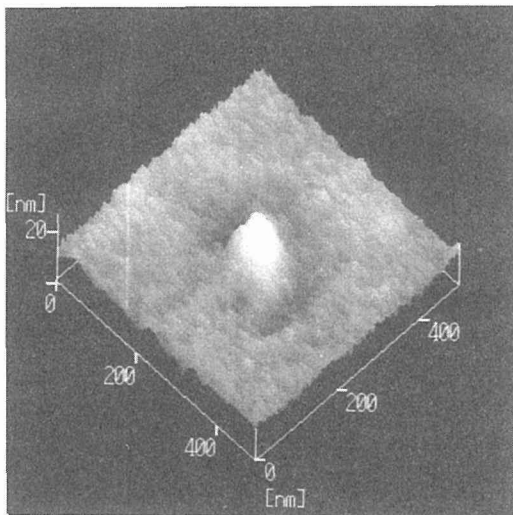
また、 400 と 550°C の場合にはすべての斥力の範囲内で急激な電流の増加は見られなかった。急激な電流の増加は、斥力の増大により、ダイヤモンド先端が破面に押し込まれ、酸化膜を突き抜けて母地に達した状態と対応すると考えられる。この考えに従うと、ダイヤモンド先端が押し込まれた後に形成されている圧痕の深さを測定することにより、酸化膜厚さが近似的に求まる。しかし、破面は凹凸が激しいため、圧痕の確認が困難であった。そこで、次善の方法として、平らなバフ研磨面上に圧痕を形成し、深さを測定した。図56には、最大斥力 $75 \mu\text{N}$ のもとで母材のバフ研磨面に形成されていた圧痕のAFM像を逆転して示す。図(b)の断面プロファイルから圧痕の深さは 14.5nm であることがわかる。このようにして圧痕深さを求めると、 $58 \mu\text{N}$ で 9nm 、 $42 \mu\text{N}$ で 3nm となった。両者の関係を図55に追加して示す。

図55において、接触電流像が飽和した時点でダイヤモンド先端が母材に達したと仮定すると、Pb粒子分散のSUS304鋼の疲労下限界近傍の破面上の酸化膜厚さは室温

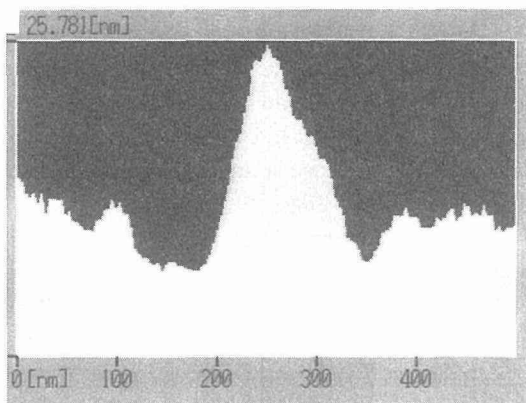
と200℃の試験温度では3nm以下、300℃では14.5nm以上となる。前報⁵¹⁾において、疲労下限界近傍の高温破面上の酸化膜厚さをAr⁺スパッタリングとオージェ電子分光AESを組み合わせで求めたが、SUS304とSUS403鋼では、室温で約40nm、200℃で約80nm、400℃で約200nmであった(図17も参照)。これらのAESによる結果と比べると、AFMによる酸化膜厚さは小さい。この原因としては次のことが考えられる。一つはAES測定時の問題である。高温での厚い酸化膜をスパッタリングし、単位時間当たり酸化膜が除去される率を求め、それを薄い酸化膜にも適用したので、室温や200℃での酸化膜厚さは必ずしも正確ではない。もう一つはAFM測定時の問題である。正確には、斥力を負荷したもとのダイヤモンド先端の押し込み深さを酸化膜厚さとするべきである(図35と36参照)。斥力を除荷すると、押し込み深さは弾性成分が戻り、塑性成分が圧痕深さとなる。

村上らが有限要素法で求めた弾性押し込み解析結果の式(4)を用いて、ヤング率208GPa、ポアソン比0.3として、押し込み深さの弾性成分を求めると、42 μ Nの時23nm、75 μ Nの時30nmとなる。これらを図55の圧痕深さに加えると、室温から300℃までの酸化膜厚さは数十nmとなり、AESの結果とあまり矛盾しなくなる。

図57には、図53(a)と54(a)に示した200℃でのPb粒子分散材の破面の一部を、圧痕深さ3nmが得られた斥力42 μ Nのもとで2回の平面研削を行った後に、斥力を3.8 μ Nに戻して得た地形像と接触電流像である。図(a)からは矢印で示す四角形部分が削られ、その部分では電流が削る前より多く流れたことがわかる。すなわち、Pb粒子分散材の200℃での破面は薄い酸化膜で覆われていたことになる。

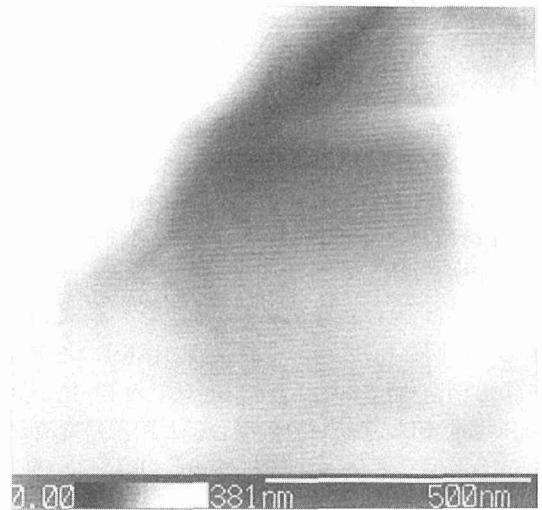


(a) 鳥瞰図



(b) 断面プロフィール

図56 斥力75 μ Nで母材のバフ研磨面上に形成された圧痕像



(a) AFM 地形像



(b) 接触電流像

図57 鉛粒子分散材の200℃の破面上を斥力42 μ Nで平面研削後のAFM地形像と接触電流像

以上述べたように、AFM/STM 装置を用い、接触電流像と微細加工を組み合わせ、酸化膜のような表面皮膜の厚さ測定は有望である。さらに、第3章に示した図33の AFM 超微小硬さ試験機に STM 回路を追加し、ここで述べたと同様な測定を行うと、より正確な酸化膜厚さが求まると考えられる。

4 考 察

AFM/STM 装置で得た疲労下限界近傍の破面の地形像と接触電流像並びに酸化膜厚さを用い、図18(c)に示した Pb 粒子による高温疲労き裂伝ば抑止機能モデルについて考察する。

SUS304鋼の高温酸化物の種類は FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 と Cr_2O_3 が考えられ、表面には Cr_2O_3 または Fe_3O_4 が存在する可能性が大きい⁵²⁾。これらに加え、Pb が添加されていると、 PbO と PbO_2 を考える必要がある。文献(53)によると、酸化物の抵抗率は、 PbO で最も大きく、温度657Kにおいて $2.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$ であり、 PbO 以外の酸化物では少なくとも4桁以上小さい値しか載っていない。

上述の抵抗率の差を考慮にいれ、図54(a)の200°Cでの Pb 粒子分散材の接触電流像を見ると、電流が多く流れている白い領域には Cr_2O_3 または Fe_3O_4 、電流が流れていない黒い領域には PbO が存在すると推定できる。このように推測すると、図54(a)の接触電流像は図18(c)のモデル図と一致する。図54(b)と(c)の300と400°Cでの Pb 粒子分散材の接触電流像では、図54(a)の場合ほど明確に電流が流れない領域を区別できない。これは300と400°Cでは破面形成後に Cr_2O_3 または Fe_3O_4 が成長したことが原因と考えられるが、図54(b)と(c)を詳細にみると、矢印で示す電流が多く流れていない部分が存在し、Pb 粒子による酸化膜修復の痕跡が残っているように見える。

本章の3.3節で述べたように、室温から300°Cでの破面上の酸化膜厚さは数十 nm であると見積られた。したがって、このような薄い酸化膜の破壊を Pb 粒子で修復することにより、疲労下限界は母材に比べて約50%高くなることになる(図13(b)または17参照)。この結果は、疲労き裂伝ば抑止能力あるいはインテリジェント機能の観点からのみならず、疲労メカニズムの解明においても、薄い酸化膜あるいは表面皮膜に注目することは重要であることを示唆している。

5 まとめ

第2章で述べた Pb 粒子による高温疲労き裂進展抑止機能を、第3章で述べたナノ計測技術、特に図41の AFM/STM 複合装置を用いて解析し、ある程度成功したと考える。しかし、疲労損傷とナノ計測技術に関する全体の研究が進んでいることから、本章で述べた以上の解析が可能と思うが、それは今後の研究課題として取り組む予定である。

5 結 論

本研究はインテリジェント材料研究「インテリジェント構造材料に関する研究」(平成3～7年度)として行ってきたものである。その内容をまとめると、次のようになる。

(1) 金属材料のインテリジェント化の第一歩として、疲労損傷制御を調べた。高温大気中においては、金属材料中に Y_2O_3 や Pb 粒子を分散させたり、あるいは Zr を添加すると、き裂先端の酸化膜が強化または修復され、疲労き裂進展を抑止することができた。同じように、室温大気中においても、相変態を起こす ZrO_2 粒子を分散させると、き裂先端の応力緩和が起こり、疲労き裂進展抑止機能が存在したことがわかった。

(2) STM と AFM を導入することにより、nm レベルの破壊解析すなわちナノフラクトグラフィ、nm と nN レベルの超微小硬さ測定すなわちナノインデンテーション並びに nm レベルの膜厚測定に関するナノ計測技術を開発することができた。

(3) 疲労き裂進展抑止機能の解明にナノ計測技術を適用し、疲労き裂進展抑止モデルの検証とナノ計測技術の有効性を明らかにすることができた。

参 考 文 献

- 1) 科学技術庁航空・電子等技術審査会審13号答申「環境条件に知的に応答し、機能を発現する能力を有する新物質・材料の創製に関する総合的な研究開発の推進について」、1989年11月25日
- 2) B.K.Wada and J.L.Fanson: Adaptive Structure, B.K.Wada ed., ASME WAM89, AD Vol.10(1989)1.
- 3) C.A.Rogers, C.Liang, S.Li: AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC, 32nd Structure, Structural Dynamics and Materials Conference Part2, AIAA Washinton(1991) 1190.
- 4) J.J.Dosch and D.J.Inman: J. of Intell. Mater. Syst. and Struct. Vol.3(1992)166.
- 5) H.Kitagawa, S.Takahashi, C.M.Suh and S.Miyashita: ASTM STP 675(1979)420.
- 6) S.Matsuoka, E.Takeuchi, S.Nishijima and A.J.McEvily: Metallur. Trans., 20A(1989)742.
- 7) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 60A(1994)344.
- 8) S.Matsuoka, H.Masuda and M.Shimodaira: Metallur. Trans., 21A(1990)2189.
- 9) F.E.Fujita: Fracture of Solids, (1963)657, John Wiley and Sons.
- 10) R.Weeks, J.Dundurs and M.Stippes: Int. J. Engng Sci. 6(1968)365.
- 11) S. Matsuoka, E. Takeuchi, M. Kosuge, M. Shimodaira, A. Ohta and S. Nishijima, J. Test. Eval., 14 (1986)312.
- 12) 松岡, 西島, 大坪, 機論, 48A(昭57)1505

- 13) 菊川, 城野, 機論, 47-417A(昭56) 468
- 14) 小林, 辻, 朴, 中沢: 機論, 50-453(1984)1003.
- 15) 大路, 久保, 山河, 久利: 機論, 50-454(1984)1218.
- 16) J.R.Haigh, R.P.Skelton and C.E.Richards: Mater. Sci. and Eng., 26(1976)167.
- 17) Y.Ikeda, M.Tosa, K.Yoshihara and K.Nii: ISIJ International, 29(1989)966.
- 18) Y.Ikeda and N.Washizu: Metals & Materials Society, processing and fabrication of advanced materials for high temperature applications- II, (1993)435.
- 19) Y. Ikeda, NRIM Special Report No. 95-02
- 20) 長谷川: ステンレス鋼便覧, 日刊工業(1973)106.
- 21) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 51-464A(1985)967.
- 22) 諸石, 富士川, 牧浦: 鉄と鋼, 63-5(1977)114.
- 23) J.H.SCHNEIBEL, C.L.WHITE and M.H.YOO: Metallur. Trans. 16A(1985)651.
- 24) 岡部: 金属学会誌, 49-10(1985)891.
- 25) 横幕, 小織, 奥田: 材料, 38-425(1989)73.
- 26) 村松, 舟見, 原田, 日本金属学会誌, 50(1986)828.
- 27) 金沢, 山口, 佐藤: 金材技研材料強度データシート資料 6(1990)52.
- 28) 金沢, 山口, 佐藤: 金材技研材料強度データシート資料 13, 印刷中.
- 29) 松岡, 鉄と鋼, 75-10(1989)1973.
- 30) 松岡, 住吉, 石川, 機論, 56-530A(1990)2091.
- 31) 住吉, 松岡, 石川, 二瓶, 機論, 57A(1991)2237.
- 32) 蛭川, 松岡, 宮原, 竹内, 機論, 61-584A(1995)697.
- 33) 蛭川, 宮原, 松岡, 機講論, No.95-10(1995)370.
- 34) 蛭川, 宮原, 松岡, 機講論, No.96-1(1996)27.
- 35) 升田, 松岡, 長島, 材料と環境, 40(1991)754.
- 36) 駒井, 箕島, 伊藤, 材料, 43(1994)329.
- 37) 駒井, 箕島, 伊藤, 材料, 43(1994)336.
- 38) J. B. Pethica, R. Huchings and W. C. Oliver: Phil. Mag. 48(1983)593
- 39) 稲村, 鈴木: 生産研究, 42(1990)257.
- 40) Y.Murakami, K.Tanaka, M.Itokazu and A. Shimamoto: Phil. Mag. A69(1994)1131.
- 41) 秋山, 田中: 機講論A No.940-37(1994)230.
- 42) 宮奥, 鳴本, 田中: 機講論A, No.940-37(1994)232.
- 43) 長島, 松岡, 宮原: 機論A, 59(1993)211.
- 44) 長島, 松岡, 宮原: 機論A, 61(1995)416.
- 45) 宮原, 松岡, 長島, 三島: 機論A, 61(1995)2321.
- 46) 松岡, 宮原, 長島, 田中, 機論A, 62(1996)1432.
- 47) Sugawara, Y., Fukano, Y., Kamihara, Y., Morita, S., Nakano, S., Ida, T., and Kaneko R., Ultramicroscopy, 42-44 (1992)1372.
- 48) Sugawara, Y., Ishizaka, T., and Morita, S., Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990)1539.
- 49) 宮原, 松岡, 蛭川, 長島, 機論A, 61(1995)581
- 50) 松岡, 升田, 池田, 赤池, 越智, 機論A, 57A-542(1991)2602.
- 51) 竹内, 松岡, 西島, 機論, 60A-570(1994)344.
- 52) 腐食防食協会編, 金属材料の高温酸化と高温腐食(1982)27.

丸善

- 53) ゲ・ヴェ・サムソフ監修, 日・ソ通信社訳, 酸化物便覧, (1970)266., 日・ソ通信社

研究発表

(口頭)

- 1) 電気化学STMによる水溶液中の金属表面のその場観察, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 日本機械学会第76期通常総会講演会, 平3.4.
- 2) 走査型トンネル顕微鏡による高温皮膜の観察, 松岡三郎, 升田博之, 池田雄二, 赤池和洋, 越智保雄, 日本機械学会第76期通常総会講演会, 平3.4.
- 3) GFRTPの破壊特性とメカニズム, 蛭川 寿, 轟 章, 小林英男, 中村春夫, 日本機械学会第76期通常総会講演会, 平3.4.
- 4) 5083-O アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 5) 酸化物分散強化型合金の走査型トンネル顕微鏡観察, 宮原健介, 松岡三郎, 升田博之, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 6) 環境強度と走査型トンネル顕微鏡, 松岡三郎, 升田博之, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 7) 高温大気中と3% NaCl水溶液中における疲労き裂伝ばの予測式, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 8) 1% NaCl水溶液中におけるステンレス鋼のその場STM観察, 長島伸夫, 升田博之, 松岡三郎, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 9) 走査型トンネル顕微鏡とフラクタル幾何学の材料損傷研究への応用, 松岡三郎, 第4回原子力先端研究国際シンポジウム, 平4.2.
- 10) 微小圧痕の経時変化, 長島伸夫, 升田博之, 松岡三郎, 日本機械学会第69期通常総会講演会, 平4.4.
- 11) 7N01-T5アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 蛭川寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会第69期通常総会講演会, 平4.4.
- 12) Computerized STM and Nanofabrication, 宮原健介, 蛭川 寿, 長島伸夫, 松岡三郎, 升田博之, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平4.9.
- 13) STM技術による微小硬さ測定, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 升田博之, 日本機械学会第70期全国大会, 平4.10.
- 14) 溶接構造用アルミニウム合金7N01-T5の疲労特性, 蛭川寿, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会第70期全国大会, 平4.10.
- 15) 高温疲労き裂伝ばにおける酸化物粒子の影響, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 池田雄二, 日本機械学会第70期全国大会, 平4.10.
- 16) ぜい性破面のSTM観察とフラクタル特性, 松岡三郎, 住吉英志, 石川圭介, 日本機械学会関西支部第68期定時総会, 平5.3.
- 17) STM加工技術による硬さ測定とひずみ測定, 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 升田博之, 日本機械学会関西支部第68期

- 定時総会, 平5.3.
- 18) 金属粒子による高温疲労き裂伝ば抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川 寿, 日本機械学会第70期通常総会講演会, 平5.4.
 - 19) STM による表面加工と材料損傷, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 升田博之, 日本金属学会第112回大会, 平5.4.
 - 20) 構造材料のインテリジェント化と STM 技術, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 升田博之, 第2回インテリジェント材料シンポジウム, 平5.3.
 - 21) 表面皮膜による疲労損傷抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 蛭川 寿, 宮原健介, 第2回インテリジェント材料シンポジウム, 平5.3.
 - 22) Strain Measurement Nanometer Scale a Computer-Aided Scanning Tunneling Microscope, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 升田博之, The Joint JSME/KSME Conference on Recent Progress in Fracture Mechanics, 平5.7.
 - 23) 切り欠き底から発生した高温疲労微小き裂の抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川 寿, 池田雄二, 日本機械学会第71期全国大会, 平5.10.
 - 24) AFM/STM による高温疲労破面観察, 蛭川 寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, 日本機械学会第71期全国大会, 平5.10.
 - 25) UHV STM/AFM 装置の開発とインテリジェント構造材料評価の一例, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平5.11.
 - 26) AFM/STM による材料評価, 宮原健介, 蛭川 寿, 松岡三郎, 日本機械学会第71期通常総会講演会, 平6.4.
 - 27) インテリジェント材料のナノインデンテーション評価法, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会第71期通常総会講演会, 平6.4.
 - 28) 高温疲労き裂伝ば抑止機能に及ぼす鉛含有量の影響, 竹内悦男, 宮原健介, 蛭川 寿, 松岡三郎, 日本機械学会第71期通常総会講演会, 平6.4.
 - 29) Mo-ZrO₂材料のき裂伝ば抑止機能, 竹内悦男, 蛭川 寿, 松岡三郎, 宮原健介, 村松祐治, 日本機械学会第71期通常総会講演会, 平6.4.
 - 30) AFM/STM による疲労き裂伝播抑止機能の解析, 宮原健介, 松岡三郎, 蛭川寿, 長島伸夫, 竹内悦男, 第3回インテリジェント材料シンポジウム, 平6.3.
 - 31) 低融点金属粒子による疲労き裂伝播抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 池田雄二, 第3回インテリジェント材料シンポジウム, 平6.3.
 - 32) 相変態酸化物粒子による常温疲労き裂伝ば抑止機能, 蛭川寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 宮原健介, 村松祐治, 第3回インテリジェント材料シンポジウム, 平6.3.
 - 33) AFM/STM による地形像と電流像, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 長島伸夫, 日本機械学会関西支部第69期定期総会, 平6.3.
 - 34) AFM/STM を用いた平面加工による硬さ特性変化の映像化, 長島伸夫, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平6.10.
 - 35) 溶接構造用アルミニウム合金の疲労特性, 蛭川寿, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島敏, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平6.10.
 - 36) 高温疲労き裂伝ば抑止機能における微量添加 Zr の役割, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平6.10.
 - 37) Zr 微量添加による高温疲労き裂伝ば抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 第4回インテリジェント材料シンポジウム, 平7.3.
 - 38) 金属材料における疲労き裂伝ば抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 長島伸夫, 日本機械学会第72期通常総会講演会, 平7.4.
 - 39) 超高真空 STM/AFM によるモリブデン単結晶のぜい性破面観察, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会第72期通常総会講演会, 平7.4.
 - 40) 原子間力顕微鏡を基にした超微小硬さ試験機の開発, 宮原健介, 松岡三郎, 長島伸夫, 三島周三, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平7.8.
 - 41) AFM 超微小硬さ試験機による弾塑性特性の測定, 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 日本機械学会第73期全国大会, 平7.9.
 - 42) 微量添加 Zr による切り欠き底の高温疲労微小き裂抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 日本機械学会第73期全国大会, 平7.9.
 - 43) 超高真空 STM/AFM によるぜい性破面観察とフラクタル特性, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会第73期全国大会, 平7.9.
 - 44) 金属材料における疲労損傷制御, 竹内悦男, 松岡三郎, 日本 MRS 第7回年次総会学術シンポジウム, 平7.12.
 - 45) AFM/STM 複合装置による Pb 粒子分散ステンレス鋼の高温疲労破面の観察, 蛭川寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, 日本材料試験技術協会第186回材料試験技術シンポジウム, 平8.1.
 - 46) AFM 超微小硬さ試験機による析出物の弾塑性測定, 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介, 日本機械学会第73期通常総会講演会, 平8.4.
 - 47) 長時間疲労き裂伝ばの解明と防止, 竹内悦男, 松岡三郎, 日本機械学会第73期通常総会講演会, 平8.4.
 - 48) 構造用鋼のぜい性破面のナノフラクトグラフィ, 蛭川寿, 宮原健介, 松岡三郎, 日本機械学会第73期通常総会講演会, 平8.4.
- (誌上)
- 1) 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 長島信夫, Pb 粒子分散ステンレス鋼における高温疲労き裂進展抑止機能, 日本機械学会論文集, 61-581A (1995) 39.
 - 2) 竹内悦男, 松岡三郎, 酸化膜制御による高温疲労き裂伝ば抑止機能 (インテリジェント構造材料の第一歩), 表面, 33-1 (1995) 42.
 - 3) 長島信夫, 松岡三郎, 宮原健介, AFM 技術による微小硬さ測定, 日本機械学会論文集, 61-582A (1995) 416.
 - 4) 宮原健介, 松岡三郎, 蛭川寿, 長島信夫, AFM/STM 複合装置による酸化物粒子の観察と酸化膜の膜厚測定, 日本機械学会論文集, 61-583A (1995) 581.
 - 5) 蛭川寿, 松岡三郎, 宮原健介, 竹内悦男, AFM/STM 複合装置による Pb 粒子分散ステンレス鋼の高温疲労破面の

- 観察, 日本機械学会論文集, 61-584A (1995) 697.
- 6) 宮原健介, 松岡三郎, 長島信夫, 三島周三, 原子間力顕微鏡を基にした超微小硬さ試験機の開発, 日本機械学会論文集, 61-590A (1995) 2321.
- 7) 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川寿, 池田雄二, Y_2O_3 分散合金の高温疲労き裂進展抑制機能, 日本機械学会論文集, 60-575A (1994) 1487.
- 8) Kensuke Miyahara, Saburo Matsuoka, Nobuo Nagashima and Hiroyuki Masuda, Application of Surface Fabrication to Strain Measurement in nanometer Scale with the Scanning Tunneling Microscope, Journal of Testing and Evaluation, 22-2(1994)121.
- 9) 竹内悦男, 松岡三郎, 西島敏, 疲労き裂伝ば特性と皮膜厚さの関係, 日本機械学会論文集, 60-570A (1994) 344.
- 10) 鷺頭直樹, 升田博之, 松岡三郎, QCMを適用した *Thiobacillus ferrooxidans* の酸化能力その場測定, 材料と環境, 43-6 (1994) 316.
- 11) 松岡三郎, 超先進構造・材料としての知的材料, 機械の研究, 45-4 (1993) 79.
- 12) 松岡三郎, 金属材料のインテリジェント化, セラミックス, 28-6 (1993) 581.
- 13) 松岡三郎, 3. 材料科学への応用 3.3. 金属材料の損傷評価, 日本結晶学会誌, 35-97 (1993)
- 14) Saburo matsuoka, STM Used for Measuring Microhardness, MRS Bulletin, 153-7(1993)13.
- 15) 宮原健介, 長島信夫, 升田博之, 松岡三郎, STM 技術を応用した材料損傷評価, 金属, 9 (1993) 52.
- 16) 松岡三郎, フラクタルとフラクトグラフィ, 材料, 42-481 (1993) 1245.
- 17) 長島信夫, 松岡三郎, 宮原健介, 升田博之, STM 技術による微小硬さ測定, 日本機械学会論文集, 59-564A (1993) 2005.
- 18) 升田博之, 長島信夫, 松岡三郎, トンネル電流が関与する銅の電析現象, 材料と環境, 42-10 (1993) 648.
- 19) 松岡三郎, 金属系インテリジェント構造材料の研究動向, 金属, 4 (1992) 56.
- 20) Hideshi Sumiyoshi, Saburo Matsuoka, Keisuke Ishikawa and Masatoshi Nihei, Fractal Characteristics of Scanning Tunneling Microscopic Image of Brittle Fracture Surfaces on Molybdenum, JSME International Journal, 35-4(1992)449.
- 21) Saburo Matsuoka, Hiroyuki Masuda, Yuji Ikeda, Kazuhiro Akaike and Yasuo Ochi, JSME International journal, 35-4(1992)456.
- 22) Nobuo Nagashima, Hiroyuki Masuda and Saburo Matsuoka, In-Situ Observation of Metal Surfaces in Aqueous Solutions with an Electrochemical STM, JSME International Journal, 35-4(1992)442.
- 23) 蛭川寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島敏, 5083-O アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 日本機械学会論文集, 58-549A (1992) 676.
- 24) 松岡三郎, 金属系インテリジェント構造材料の創製例, 工業材料, 39-6 (1991) 115.
- 25) 松岡三郎, 升田博之, 池田雄二, 赤池和洋, 越智保雄, 走査型トンネル顕微鏡による高温皮膜の観察, 日本機械学会論文集, 57-542A (1991) 2602.
- 26) 升田博之, 長島信夫, 松岡三郎, 電気化学 STM による水溶液中の金属表面のその場観察, 日本機械学会論文集, 57-541A (1991) 2270.
- 27) 住吉英志, 松岡三郎, 石川圭介, 二瓶正俊, STM によるモリブデンゼー性破面の観察とフラクタル特性, 日本機械学会論文集, 57-541A (1991) 2237.
- 28) 升田博之, 松岡三郎, 長島信夫, 走査型トンネル顕微鏡による低合金鋼の微小腐食機構の解明, 材料と環境, 40-11 (1991) 754.
- 29) 松岡三郎, 金属破面のフラクタル, 材料と環境, 40-7(1991) 498.
- 30) Saburo Matsuoka, Fractal character of Metal Fracture Surfaces, Corrosion Engineering, 40-7(1991)599.
- 31) 津田雅明, 広瀬幸雄, 黒瀬雅詩, 松岡三郎, 黒部利次, 田中啓介, S N C M439鋼の応力腐食割れき裂成長に及ぼす結晶粒径の影響とフラクタル特性, 材料, 40-455 (1991) 1006.
- 32) 長島信夫, 升田博之, 松岡三郎, 金属新生面からの光電子放射, 材料, 40-455 (1991) 1100.
- 33) 広瀬幸雄, 黒瀬雅詞, 東 喜義, 松岡三郎, 保持時間を有する引張変形下における純銅の応力腐食割れ, 日本機械学会論文集, 61-590A (1995) 2190.
- 34) Nobuo Nagashima, Saburo Matsuoka and Kensuke Miyahara, Nanoscopic Hardness Measurement by Force Microscope, JSME International Journal, 39A (1996)456
- 35) 松岡三郎, STM/AFM を用いた金属/セラミックス材料の観察・評価・加工の現状—ナノインデンテーションとナノフラクトグラフィ—, 光技術コンタクト, 35-5 (1996) 227
- 36) 松岡三郎, 宮原健介, 長島伸夫, 田中紘一, AFM 超微小硬さ試験機による弾性常数と降伏応力の測定, 日本機械学会論文集, 62A-598 (1996)
- 37) 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川 寿, Y_2O_3 と Pb 粒子分散金属材料の切欠き底における高温疲労微小き裂抑制能力, 日本機械学会論文集, 62A-600 (1996) 1787.
- 38) 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 溶接構造用 JIS アルミニウム合金の疲労特性, 日本機械学会論文集, 62A-601 (1996) 1966.
- 39) 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, JIS アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 日本機械学会論文集, 62A-601 (1996) 1972.
- 40) 日経産業新聞 平8.1.25「AFM 超微小硬さ試験」
- 41) 日刊工業新聞 平5.9.27「インテリジェント材料 (Pb 粒子による高温疲労制御)」
- 42) 日本工業新聞 平5.8.19「インテリジェント材料 (Y_2O_3 粒子による高温疲労制御)」
- 43) 日本工業新聞 平5.9.14「インテリジェント材料 (Pb 粒子による疲労制御)」
- 44) 日刊工業新聞 平4.9.30「STM 超微小硬さ測定」
- 45) 日本経済新聞 平4.3.23「STM によるひずみ測定」
- 46) 日経産業新聞 平4.2.24「モリブデンゼー性破面のフラク

タル」
(特許)

1. 表面微小硬度測定装置を出願中。島津製作所において実用化中。