

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



研究最先端

- 高エネルギー粒子照射下の金属疲労
- Spring-8 高輝度放射光を用いた超微量金属の検出
- 鉄—マンガン—シリコン系
形状記憶合金の記憶特性の飛躍的向上
—微細なニオブ炭化物の析出による効果—



12

2000 DECEMBER

第2研究グループ
永川 城正

高エネルギー粒子照射下の金属疲労

原子力エネルギーの開発において最も大切なことは安全性の確保と維持であり、その重要性は今後ますます高まっていくと考えられます。原子力用材料は他の材料と異なり、使用中に中性子などの高エネルギー粒子による照射にさらされ、結晶格子から次々と原子が弾き飛ばされるという極めて厳しい環境に耐える必要があります。このような照射の最中には、発生した点欠陥（格子点の外に弾き出された格子間原子とその後の原子空孔）が動き回り、照射を受けていない状況とは機構が大きく、あるいは全く異なる物性変化が誘発される可能性があります。安全性確保の観点から特に重要な材料の変形や破壊といった現象も大きく変わってしまう可能性があります。

当研究室では、将来の核融合炉実用化や現在の軽水炉をより長く使用するために、照射下で誘起される材料の変形や破壊挙動の研究を進めています。特に最近では、多くの事故の原因となる金属疲労の問題に取り組んでいます。照射後では点欠陥は消滅し、生き残ったものも安定な集合体を形成して、もはや動き回ることはありません。本研究では図1の金材技研小型サイクロトロンからの17MeV陽子をもちい、図2に示す新しく開発した装置を使用して照射下で調べています。

図3は、最も代表的な原子炉用構造材料であり、国際熱核融合実験炉ITERでも使用される予定の316ステンレス鋼の20%冷間加工材において、照射下疲労寿命が非照射時や照射後よりも長くなることを示しています。照射を受けると次第に点欠陥の集合体が蓄積していき、強度が上昇する照射硬化現象が生じます。図4はその様子を示したもので、図3の照射下での疲労寿命分の照射損傷量0.015 dpa（1 dpaは結晶の全原子が1回弾き出される量）

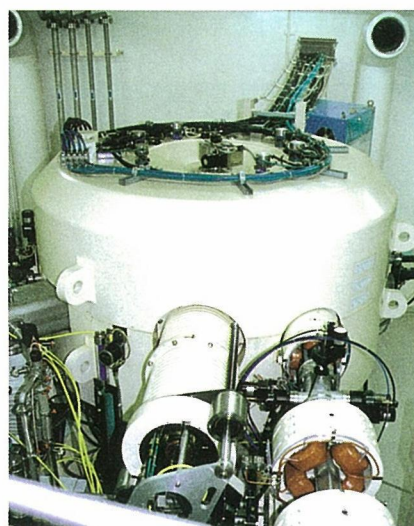


図1 金材技研小型サイクロトロン



図2 照射下クリープ疲労重畳試験装置

では降伏応力が約25%上昇しています。図3の照射後疲労では、大きな照射硬化が疲労寿命を長くしていると考えられます。破断面のストライエーション（サイクルごとのき裂進展に対応して形成される縞模様）間隔を調べ、き裂発生までに要したサイクル数とその後の伝播に要したサイクル数を評価してみると、

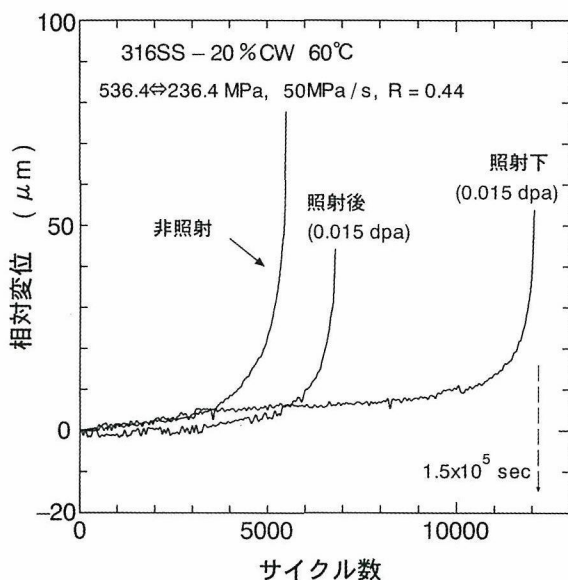


図3 316ステンレス鋼の60℃における疲労挙動

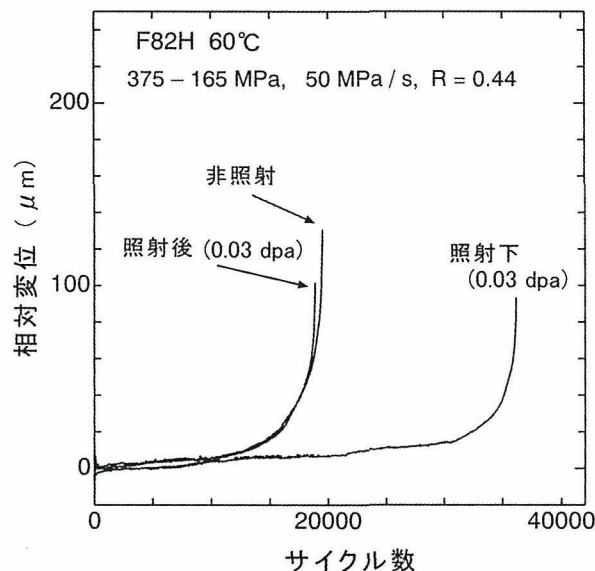


図5 F82H フェライト鋼の60℃における疲労挙動

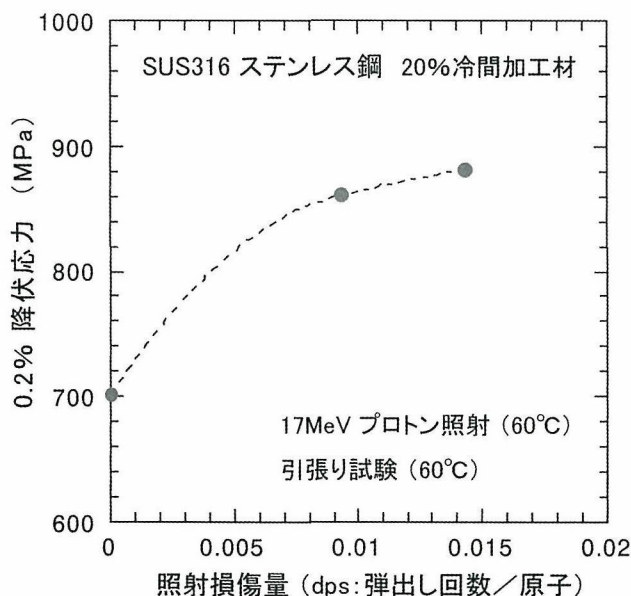


図4 316ステンレス鋼の照射硬化

照射下では伝播過程だけでなく照射硬化がまだ小さな発生過程においても抑制されていることが明らかになりました。これらの結果から、照射下での疲労寿命の伸長は、照射硬化ではなく照射の動的効果、すなわち次々と発生する点欠陥が外力の影響の下に動き回り、き裂の発生や伝播の原因となる転位の運動に

直接強い影響を与えるために生じていると考えられます。

核融合炉では材料自体の放射化を抑えて環境親和性を高めることも重要であり、低放射化フェライト鋼などの新しい材料の開発が進められています。フェライト鋼は316ステンレス鋼と異なる結晶構造を持つため、照射下での挙動が必ずしも同じではない可能性もあります。核融合原型炉での使用を目指す低放射化フェライト鋼F82Hの照射下疲労を調べた結果、図5に示すように316鋼と同じく照射下では寿命が延びることが分かりました。破断面の解析から、照射硬化のまだ小さなき裂発生段階においても同様に強い動的照射効果が働いていることを明らかにしました。

他にも、加わる変形の強さと原子弾き出し速度の大きさの比率で寿命伸長が変化すること、上荷重での保持が加わる（クリープ疲労）と寿命伸長が抑制されることなどを明らかにしています。今後は、応力下での点欠陥挙動の計算機シミュレーションを活用した機構解明や、より先進的な原子力材料についても研究を進めていきます。

精密励起場ステーション
桜井 健次

Spring-8 高輝度放射光を用いた超微量金属の検出

きわめて微量な物質であっても、環境や生態系に有害である場合や、反対にとっても重要な役割を果たしている場合があります。これは、工業材料に関してもあてはまることで、意図しなくても含まれてしまう微量の不純物、もしくは積極的に導入した微量の添加物、いずれも材料の性質や機能を大きく左右する例が多く知られています。

このような微量物質の濃度は、多くの場合、ppm (100万分の1) から ppb (10億分の1) といへん希薄なレベルで、更に、測定に用いることのできる試料の総量が少なく限られている場合は、その微量物質の絶対量はピコグラム (1兆分の1グラム)、更にはフェムトグラム (1000兆分の1グラム) と、非常に少なくなり、検出すること自体も技術的にたいへん困難になります。しかし、もし、これを可能とすることができれば、これまで謎につつまれていた微量物質の役割を解明する道が開ける可能性があります。当研究所では、わが国が世界に誇る放射光施設、Spring-8 を用い、小さな液滴 (0.1 μ リットル、直径約 0.5 ミリ) 中に超微量成分として含まれる金属の検出と化学種の識別を可能とする新技術の開発に取り組んでいます。

本研究で採用した技術は、放射光を試料に対し、表面すれすれの浅い角度で入射させて全反射を起こさせ、その際に放射される蛍光X線を利用する全反射蛍光X線法と呼ばれる方法です。その波長を分析することにより元素の種類を、強度からその量を非破壊的に知ることができます。通常のX線発生装置では、1~10 ピコグラムの検出限界が得られていますが、放射光を用いることにより、更に微量物質の検出能力を高めようという研究も、特に欧米諸国では熱心に行われてきました。高輝度な光源を利用すると、微弱な蛍光X線強度を観測可能なレベルにまで大きくできる利点がありますが、このとき、バックグラウンドも同じように強くなりますから、

単に良い光源を用いるだけでは、微量物質を検出することは必ずしも容易ではありません。これまでのところ、報告されている世界最良の検出限界は、放射光を用いた場合でも 13 フェムトグラム (ニッケル) にとどまり、これ以上の進歩がなかなか達成されない状況にありました。

本研究では、Spring-8 のきわめて高輝度の放射光を利用するとともに、上に述べた点を考慮し、信号対バックグラウンドの比そのものを変える新しい分光・検出の技術が必要であると考えました。通常、全反射条件下での蛍光X線の検出には、X線のエネルギーを電気的な信号処理で識別する Si(Li) 検出器が用いられてきています。この検出器のエネルギー分解能は 130~200eV 程度であり、測定対象が超微量物質になると、信号が散乱X線のバックグラウンドの裾に埋もれ、検出は容易ではありません。本研究では、この Si(Li) 検出器に代え、エネルギー分解能が高く信号対バックグラウンド比に優れた湾曲結晶分光器の技術を導入することに取り組みました。そして、これまで結晶分光器の問題とされていた強度の損失を小さくするために、ダウンサイジング (小型化)、すなわち湾曲結晶のローランド円半径を 100~120 ミリ程度まで小さくした、小

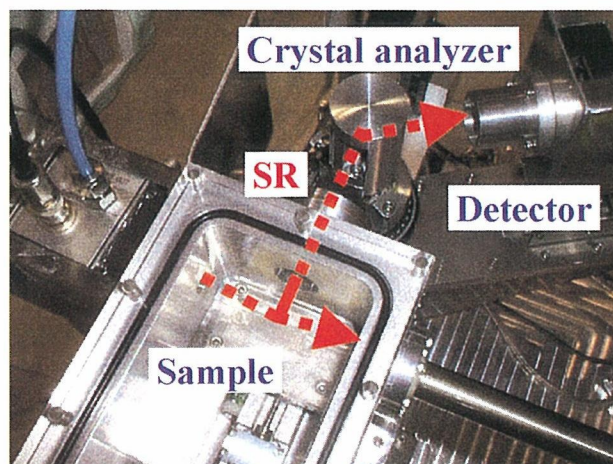


図1 当研究所で開発された小型湾曲結晶分光器

さな分光器を開発することにより、全反射蛍光X線分析法の検出能力を著しく高めることに成功しました。

図2に、蛍光X線スペクトルの例を示します。試料は、鉄、コバルト、ニッケルをそれぞれ20 ppb 含む水溶液1滴 (0.1 μ リットル) です。これをシリコンウエハ上に滴下・乾燥させた後、測定を行いました。横軸はX線のエネルギー(波長)、縦軸は強度を示しています。得られたスペクトルのエネルギー分解能は約6~7eVであり、Si(Li)検出器よりも約20倍以上優れており、散乱X線に起因するバックグラウンドや原子番号の隣接する元素の影響を著しく減少させることができました。例えば、コバルトの $K\alpha$ 線は隣接する元素である鉄の $K\beta$ 線と普通であれば重なり、鉄の含有量が多いときはコバルトの検出は困難になりますが、この測定では完全に分離して検出しています。さらに、単に微量元素を検出するだけでなく、 $K\beta$ 線の近傍に現れるスペクトル変化に注目すると、化学種の識別に有用な情報をも抽出することができます。

スペクトルを検討した結果、検出限界は、ニッケルについて、1.9フェムトグラム、コバルトについて2.8フェムトグラム、鉄では3.7フェムトグラムで、いずれも原子数では 10^7 個オーダー(表面)になります。更に、液適濃度ではppt(1000兆分の1)3レベルで、滴下量をふやすことができる場合はもっと希薄子濃度でも検出可能です。これらの数値は、これまでに報告されている世界最良の検出限界の記録よりも約1桁良く、この技術が実際に多用されている通常の実験室系の全反射蛍光X線法と比較すると、約3.5桁優れています。もうあと少しで1フェムトグラムを切るところまでに迫る高感度なスペクトル測度を従来よりもはるかに良いエネルギー

分解能で達成できたことは画期的です。

この新しい微量物質の検出技術を用いることにより、ナノテクノロジーやライフサイエンスなどの先端科学技術の進歩が期待されます。シリコンウエハ表面の超微量物質の汚染を分析・管理する技術が次期超高集積回路の開発に欠かせません。今回の技術開発により、1テラビットのDRAM開発に対応できる可能性もでてきました。シリコンだけでなく、もとより材料研究においてはどんな材料でも微量物質の役割評価は重要であります。また、大気・土壌・水の環境汚染レベルの評価や環境ホルモンの問題、宇宙塵等、地球外からの物質に含まれる超微量物質についての研究、生体の特定の部位に存在する超微量物質の濃度変化と代謝・疾病等の関連についての研究、宇宙・航空機事故等や犯罪現場の遺留品や芸術文化遺産の分析等、測定試料の量が限られる貴重試料の分析など様々な分野への応用も期待されています。

最新の研究成果は、インターネットのWWWページ (<http://inaba.nrim.go.jp/xray/>)でも公開していますので、参照して頂けると幸いです。

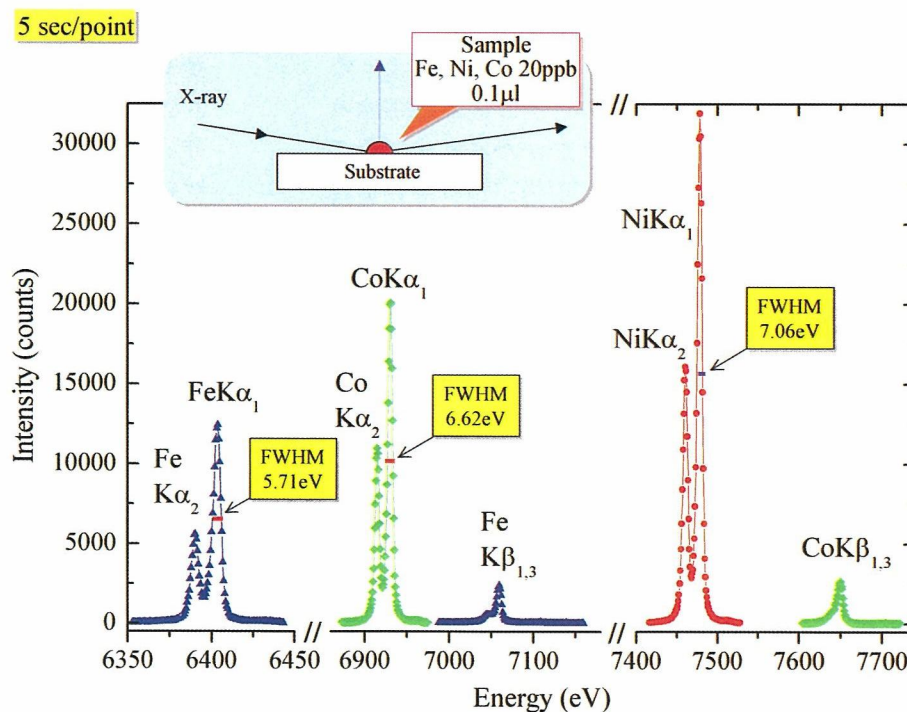


図2 全反射蛍光X線法によるスペクトル例

第5研究グループ
菊池 武 丕 児

鉄—マンガン—シリコン系 形状記憶合金の記憶特性の飛躍的向上 —微細なニオブ炭化物の析出による効果—

1960年代に米国でTi-Ni形状記憶合金が発明されて以来、世界各国で形状記憶合金について精力的な研究が行われてきましたが、最初に見いだされニチノールという商標名でよく知られているこのTi-Ni系合金に勝る形状記憶合金はいまだ発見されていません。この合金は残念ながら、大変高価なためその用途は著しく限定され、形状記憶合金の種々の工業分野への応用はあまり進展していません。これに替わる安価な形状記憶合金としてFe-Mn-Si系合金が1980年代に日本で発明されました。この合金は、加工性、切削性、溶接性などがTi-Ni系形状記憶合金より優れていますが、トレーニングという特殊な加工熱処理を施さないとTi-Ni系合金に匹敵する形状記憶特性を示しません。トレーニング処理とは、室温で応力誘起マルテンサイト変態による数パーセントの変形をしたのち高温に加熱してマルテンサイトをオーステナイトに逆変態させるという処理を数回繰り返すことです。このようなトレーニング処理は、この合金を実際使用する段階において余分なコストがかかり、またそのような加工熱処理が可能な形状記憶合金の形は著しく限られています。このような事情により、Fe-Mn-Si系合金は、その発明からすでに20年近くも過ぎているにもかかわらず本格的な実用化はなされていないのが現状です。

本研究所では、過去10年近くにわたり通常電子顕微鏡、高分解能電子顕微鏡、原子間力顕微鏡などをを用い上述のFe-Mn-Si系合金における形状記憶特性向上の主要因子について研究してきました。その結果を踏まえてインテリジェント材料研究グループ（第5研究グループ）では、東京理科

大学非常勤講師梶原節夫博士（本研究所客員研究官）の指導のもとトレーニング不要の合金開発に精力的に取り組んでましたが、ごく最近、既存のFe-Mn-Si系合金にニオブと炭素を微量添加するだけで形状記憶特性を飛躍的に向上させることが出来ることを見いだしました。この合金開発の成功のポイントは、きわめて微細なニオブ炭化物を時効によってオーステナイト相中につくることです。

表1に試作した合金の組成を示します。合金No. 1とNo. 5は既存のFe-Mn-Si系形状記憶合金の代表的合金であります。腐食防止のためにCrとかNiを加えてあります。この二つの合金にNbとCを添加した合金がNo. 2-4, No. 6-8の合金であります。これらの添加量は、十分時効した状態でニオブ炭化物（NbC）が丁度それぞれ0.5, 1.0, 1.5 %の体積率になるように調合してあります。これらの体積率は、またNbC炭化物の重量%にはほぼ等しくなっています。図1に合金No. 2-4の形状回復率の時効温度依存性を示します。（時効時間は2時間）図に示した形状回復率は曲げ試験によるもので、まず室温で4 %の曲げ変形を施し、これを870 Kに加熱したときの形状回復率です。図1にみられるように、いずれの合金も1070 Kで2時間時効した試料が最良の形状

合金 No.	Mn	Si	Cr	Ni	Nb	C	Fe	NbC(vol.)
1	28	6	5				bal.	
2	28	6	5		0.47	0.06	bal.	0.5
3	28	6	5		0.93	0.12	bal.	1.0
4	28	6	5		1.40	0.18	bal.	1.5
5	14	6	9	5			bal.	
6	14	6	9	5	0.47	0.06	bal.	0.5
7	14	6	9	5	0.93	0.12	bal.	1.0
8	14	6	9	5	1.40	0.18	bal.	1.5

表1 合金組成（重量%）

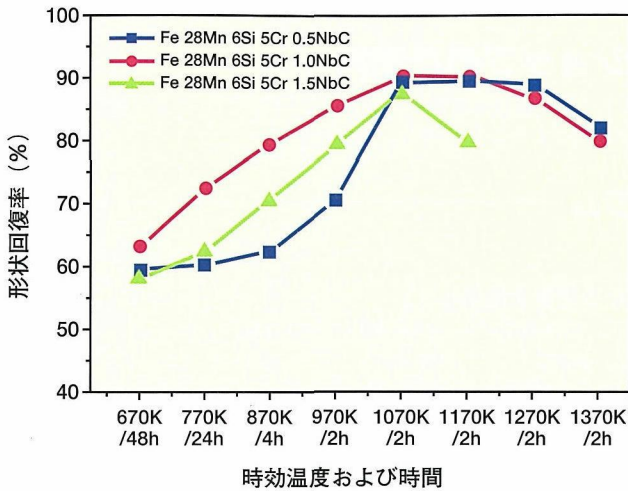


図1 形状回復率の時効温度依存性 (合金 No. 2-4)

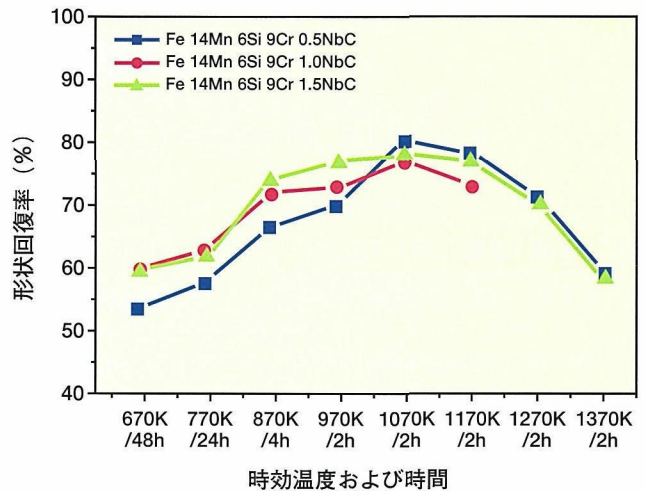


図2 形状回復率の時効温度依存性 (合金 No. 6-8)

回復率 (90 %) を示し、既存合金 No. 1 と比較すると 40 % もの回復率の増大がみられます。Nb と C の元素を添加した新合金でも時効処理をしなければ、既存合金と同じく 50 % 程度の形状回復率しか得られません。このことは、NbC の析出物が生じて始めてその効果があることを意味しています。図2は、既存合金 No. 5 にそれぞれ 0.5, 1.0, 1.5 % の NbC を添加した合金 No. 6-8 の場合について形状回復率の時効温度依存性を示したものです。合金 No. 2-4 とくらべて形状回復率が少し劣るものの時効温度依存性は、図1の場合と同じでやはり 1070 K で2時間時効した場合が最良の回復率をしめします。形状回復率をもっと正確に求めるために、引っ張り変形を加えた場合の回復率を測定しました。図3は、その結果で横軸に引っ張り変形量を取り縦軸に回復率を示してあります。既存合金 No. 1 と新合金 No. 2 と比較するとその著しい改良の度合いがよく分かります。この場合の熱処理は、1070 K で2時間時効したもので、引っ張り変形は室温で行い、形状回復率は、試料を 870 K まで加熱したときの値であります。

形状記憶特性のもう一つの重要な特性は、形状回復するときに発生す

る応力を意味する形状回復力ですが、新合金の場合最高 160 MPa の値が得られています。これは、トレーニングを施した既存合金の場合とほぼ同じ形状回復力です。

以上述べましたように、ニオブと炭素を微量添加した新合金はあらゆる点からして「トレーニング不要の Fe-Mn-Si 系形状記憶合金」ということができます。その用途は多岐にわたると思われませんが、最も簡単で需要の多い応用としてパイプの締結部材としての利用です。小は家庭用の水道管から大は石油輸送管の締結に利用可能でその需要数は天文学的な数にのぼると思われ、経済的波及効果は計りしれません。

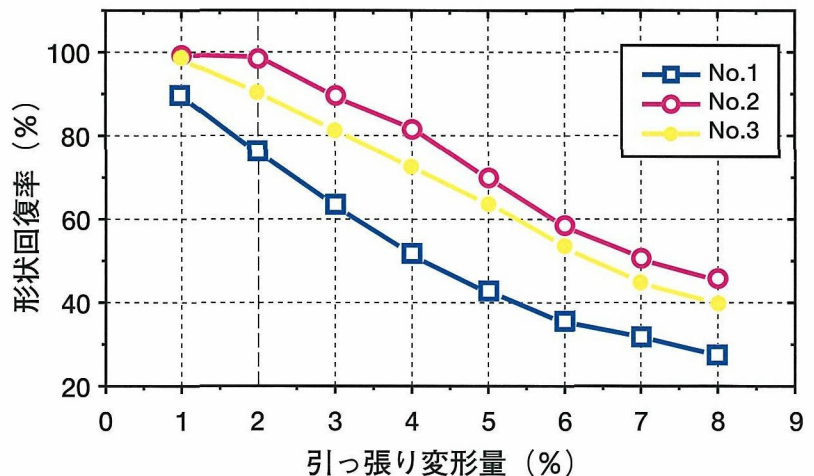


図3 形状回復率の引っ張り変形依存性 (1070 K、2 時間時効処理材)

お知らせ

第5回超鉄鋼ワークショップのご案内

平成13年1月17日(水)、18日(木)の両日にわたって開催いたします「第5回超鉄鋼ワークショップ」のプログラムが決定しましたのでご案内いたします。多くの方の参加を得て、活発な討論が展開されることを期待しております。

プログラム

平成13年1月17日(水)

9:30~12:15 ▶▶▶ 基調講演:「超鉄鋼材料研究のさらなる発展を目指して」

(奥村直樹/新日鐵、竹田頼正/三菱重工、高木節雄/九大、佐藤彰/金材技研)

12:45~14:45 ▶▶▶ ポスターセッション (全:114件、外部:52件)

14:45~17:45 ▶▶▶ 技術討論会1(日本語):「疲労と遅れ破壊に強い新マルテンサイト組織と創製技術」

(尾谷敬造/日産自、野村一衛/愛知製鋼、津崎兼彰/金材技研)

技術討論会2(日本語):「構造物の腐蝕寿命とライフサイクルコスト」

(園家啓嗣/IHI、山本勝美/日揮、樫野紀元/建築研、守屋進/土木研、山本正弘/新日鐵、柴田俊夫/阪大)

研究要素討論会I(英語):「溶接・接合技術の新展開」

(松縄朗/阪大、M. Kocak/独 GKSS Res. Center., Inst. Mater. Res., S. A. David/米 Oak Ridge Nat. Lab., 平岡和雄、塚本進/金材技研)

18:00~19:30 ▶▶▶ 懇親会

平成13年1月18日(木)

9:00~12:00 ▶▶▶ 技術討論会3(日本語):「80キロ超鉄鋼材料とその構造化」

(町田進/千葉大、川西直規/大阪ガス、鳥塚史郎/金材技研、川口喜昭/金材技研)

技術討論会4(日本語):「高温厚肉構造物の損傷と材料問題」

(寺前哲夫/東電、島川貴司/川重、緒方隆志/電中研、田淵正明/金材技研)

研究要素討論会II-1(英語):「ナノテクノロジーと鉄鋼材料」

(G. Olson/米 North Western Univ., 宝野和博/金材技研、山田克美/金材技研、辻伸泰/阪大)

12:45~15:45 ▶▶▶ 研究要素討論会II-2(英語):「ナノテクノロジーと鉄鋼材料」

(P. Unwin/英 Univ. Warwick、升田博之/金材技研、早川正夫、原徹/金材技研、宮原健介、大村孝仁/金材技研)

研究要素討論会III(英語):「長時間クリープ強度向上と組織安定化の新たな方向性」

(V. Foldyna & Z. Kubon/チェコ Vitkovice, H. Cerjak & E. Letofsky/オーストリア Technical Univ. Graz、村田純教/名大、五十嵐正晃/住金、木村一弘/金材技研、堀内寿晃/金材技研)

16:00~17:30 ▶▶▶ 総括討論会

参加費・概要集は無料(但し、パンケットは会費制 12月15日までに事前申込み)です。(当日受付も可ですが、12月15日までにファックスでの事前申し込みにご協力下さい。詳細は金材技研ホームページ :<http://www.nrim.go.jp/>をご覧ください。申し込み・問い合わせ先:金属材料技術研究所 フロンティア構造材料研究センター業務室 TEL:0298-59-2210 FAX:0298-59-2213)

表紙説明

平成12年11月13日~23日まで未来科学技術情報館で行われた金属材料技術研究所特別展の出展風景

■編集後記

20世紀最後の年も残り僅かになりました。早く過ぎ去って21世紀を向かえたいとか、このまま過ぎないで欲しいとか、皆様方の思いは様々であると思います。

今月号は、研究最先端として3テーマを紹介しています。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第505号 平成12年 12月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷 株式会社