微小押込み試験技術を用いた MeV イオン照射材の硬度評価

加藤 雄大^{*†} 室賀 健夫^{*}
岩井 岳夫^{**} 本島 修^{*}

^{*}核融合科学研究所

^{**}東京大学原子力研究総合センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 3 (1997), pp. 191-198

Hardness Evaluation of MeV-Ion Irradiated Materials by means of Very Low-Load Indentation Technique

Yutai Katoh^{*†}, Takeo Muroga^{*},
Takeo Iwai^{**} and Osamu Motojima^{*}

^{*}National Institute for Fusion Science, Toki 509-52

^{**}Research Center of Nuclear Science and Technology, University of Tokyo, Tokyo 113

Characterization of the plastic deformation properties of thin damaged layers produced by heavy ion beam in an MeV energy range is being attempted by mean of a very low load indentation technique. This paper focuses on the development of experimental techniques and special considerations in analyzing the measured data from specimens which possess perpendicularly uneven hardness property. For this purpose, metals and alloys of different classes, namely a model austenitic alloy, pure iron and pure vanadium, were irradiated with metallic ions and subsequently subjected to instrumented indentation tests. The load-displacement property obtained from the experiment was analyzed in various schemes to extract the amount of the net hardening due to ion-irradiation.

(Received June 11, 1996)

Keywords: ion irradiation, irradiation induced hardening, micro-indentation, small specimen technique, nuclear materials, radiation damage

I. 緒 言

金属材料は一般に、材料に依存するある温度域で中性子照射を受けると著しい延性劣化を生じる。良く知られた例としては、軽水炉圧力容器鋼の中性子照射脆化が挙げられる。主として米国で用いられた微量の銅を含有するフェライト鋼がとりわけ著しい照射脆化を示したことから、添加元素と照射後強度特性やマイクロ組織との関係が重点的に研究されるようになり、機構的な解明も進みつつある。核融合炉においても、その工学的成立に向けて、構造材料の中性子照射損傷(強度特性劣化および形状不安定性)の克服が最大の研究課題のひとつとして数えられている。現在工学設計が進められている国際熱核融合実験炉(ITER)の第一壁・ブランケット構造材料にはオーステナイト系の 316IG(316 ITER Grade) ステンレス鋼が使用される見込みであるが、同材料は300°C前後における10 dpa(displacement per atom)程度の中性子照

射によって、マトリックスの硬化に伴い均一伸びをほぼ喪失することが明らかになっており、その機構には依然不明な点が多い。同様な現象は、次世代の核融合炉構造材料として検討・開発されている低放射化フェライト鋼やバナジウム合金においても懸念されるが、これら先進材料における照射誘起延性劣化に関しては十分には明らかにされておらず、そのキャラクター化と機構解明が急務である。

一方、材料照射研究においては、材料研究用中性子照射場の世界的な不足、中性子照射の手間、時間およびコスト、照射後の放射化した試料の取扱い等が、研究推進の大きな障害となっている。荷電粒子による模擬照射はこれらの困難を回避する実験手法として有効であるが、比較的手軽に利用できる MeV オーダーの金属イオンによって導入される損傷は試料の表面近傍に限られるため、一般に強度変化の評価には適さないと位置付けられている。その中で、押込み試験は試験荷重を小さくすることによってイオン照射による硬化の測定が可能と考えられ、より高いエネルギーのイオン照射については Zinkle と Oliver によって実証され⁽¹⁾、さらに MeV イオンの場合への適用の可能性が鈴木と大村によって示唆さ

† 現在：京都大学エネルギー理工学研究所(Present address: Institute of Advanced Energy, Kyoto University, Uji)

れ⁽²⁾、最近になって圧力容器鋼の照射脆化の評価への応用が Rice らによって試みられた⁽³⁾。重イオン照射には、手軽であることの他に、照射条件の精密な制御が可能なることから温度や粒子線フラックス、照射量、はじき出しエネルギースペクトルおよび核変換生成物等の効果を系統的に調べることができる利点があり、強度評価への応用は極めて利用価値が高い。本研究は、重イオン照射によって試料の表面近傍に導入された欠陥による正味の硬さの変化を、微小押込み試験によって精度良く且つ容易に評価する手法の確立を目指したものである。

なお、押込み深さ 100 nm 程度以上の微小押込み試験から得られる「硬さ」と工業的により一般的なビッカース硬さ等との相関則はほぼ確立されており⁽⁴⁾⁽⁵⁾、硬さと引張強度や引張試験における応力-歪み特性との相関に関する研究も進展している⁽⁶⁾ことから、微小硬さと引張強度を結び付けることは十分とは言えないまでも既に可能である。照射によるマイクロ組織変化に起因する引張強度の増加と伸びの低下との関係についても着実に知見が蓄積されており⁽⁷⁾、したがって微小押込み試験の結果から材料の照射脆化を推し知ることは可能になってきている。また、最近になってフェライト鋼の DBTT シフトやクリープ強度、疲労強度の評価が試みられるなど⁽⁸⁾、微小押込み試験の応用範囲は広がりを見せている。

II. 微小硬さの評価法

1. 非照射材の微小硬さ評価

微小押込み試験の定義は様々であるが、Samuels は「圧痕の幅が 100 μm 程度以下」としている⁽⁹⁾。被試験体積を小さくする要求が高いことから低荷重での評価法の開発研究は継続的に行われており、試験荷重 1 mN 程度以下(対応する押込み深さは一般に 100 nm 以下)での押込み試験によって均質な材料のバルクの硬さが妥当な信頼性で評価できることが示されている⁽¹⁰⁾。Rice らの報告によれば、機械的に鏡面研磨した後に表面加工層を電解研磨により除去した鉄において信頼できる結果が得られる押込み深さの下限は 50 nm であり⁽³⁾、このような基準は測定装置の性能に依存することは明らかではあるが、種々の金属材料に関する筆者らの経験とも概ね一致する。試料の組織が十分に均一である場合の低荷重時の測定結果のばらつきの原因は、試料表面状態の不均一性、機械的振動および測定系の誘導雑音等が考えられるが、本研究で使用したシステム(後述)において個々の要素の影響を解析した結果、試料の表面状態が押込み深さの下限を決定していることが判明した。したがって被測定試料表面の平滑さと均一さ次第ではより微小な体積での試験も実用化が可能と予想される。

微小硬さの定義は、荷重と圧子変位から換算される圧子と試料の接触部分の押込み方向へのみかけの投影面積をそれぞれ P , A^* として、一般に

$$H^* = \frac{P}{A^*} \quad (1)$$

とされる⁽⁸⁾。ここで上付きのアスタリスクはみかけの値であることを示している。圧子形状を理想的な三角錐や四角錐と仮定し、且つ押込み深さを非負荷時の試料表面から圧子先端までの距離(h)としたとき式(1)の H^* は h^2 に反比例し、これをみかけの硬さと呼ぶ。圧子の先端は現実には有限の曲率を持つため、みかけの硬さは h が微小な場合に著しく過大評価される。また、試料表面の圧子接触部近傍は弾性変形により押込み過程において降下するため、 h が微小な場合その相対的寄与が大きくなり硬さを過小に評価する。これらを補正するには、真の接触部に対応する押込み深さ(接触部深さ、 h_c)を推測し、圧子の形状で決まる接触部深さと接触部投影面積の関係を得ておく必要がある。このような補正は Oliver らによって手法が確立され有効性が実証された⁽¹¹⁾。この手法の欠点は、接触深さの決定に任意性があること、決定方法がやや煩雑であること、1 回の押込み試験で 1 つの押込み深さでの硬さが得られるのみであるためその深さ依存性を求めるには少なからぬ労力を要することである。

2. イオン照射材の微小硬さ評価

イオン照射によって欠陥が導入される層の厚さはイオン種とエネルギーにより様々であるが、ここで対象にするのは材料重照射研究において最もよく使われる数 MeV の金属イオンの照射により、表面から 1 μm 程度の領域で硬さが変化する場合である。より飛程の大きいイオンの利用は例えばサイクロトロンを用いて可能であるが、その場合は損傷形成様式の違いと重照射実験の困難さから対象とする現象が異なってくる。飛程が 10 μm 程度以上であれば硬さ評価上の工夫は特に必要無いと思われる。

イオン照射ではバルクの非照射領域の表面に照射によって硬さが変化した層が形成されるので、やや乱暴ではあるが、表面コーティング層の評価等に適用される押込み試験における二層問題に近似できる。表面コーティングと異なる点は、表面層内で正確には硬さが一様でないこと、層間の界面が存在しないこと、および多くの場合二層間で弾性率に大きな違いがないことである。二層問題の実験および解析によれば、表面層の硬さを正確に評価するには押込み深さが表面層の厚さのある割合以下であることが必要であり、その割合は硬さの比が大きいほど小さくなる⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。押込み深さがこれを越えると基盤の影響が顕れるが、硬化比が 2 倍の場合の具体的な例は約 1/5 であり⁽²⁾、イオンの飛程が 1 μm の場合、硬さ評価の手順がやや複雑になる領域で測定される硬さが変化するようになる。このような条件での解析方法を以下に提案を含め整理を行い、後の項でそれぞれの方法で得られた結果を評価する。

(a) Oliver らによる投影接触面積補正法

みかけの微小硬さの値は試験荷重に大きく依存するが、一様な材料においては、圧子と試料の真の接触部分の投影面積

で負荷荷重を割った値は、極めて低荷重(対応する押込み深さ 50 nm 以下)の領域に至るまで一定となることを Oliver と Pharr は見出した⁽¹¹⁾。押込み試験における最大荷重を $P_{\max}$ 、投影接触面積を A とすれば、真の硬さ H は

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

で表され、このとき A は接触部深さ h_c のみの関数となる。

$$A = F(h_c) \quad (3)$$

$F(h_c)$ は圧子の形状のみで決まるが、個々の圧子に固有な先端形状の影響を受けるため、 h_c に関する多項式として実験的に決めておく必要がある。Oliver らは $F(h_c)$ は以下の式により適切に近似されるとしており、その有効性は本研究においても確認された。

$$F(h_c) = C_1 h_c^2 + C_2 h_c + C_3 h_c^{1/2} + C_4 h_c^{1/4} + \dots + C_9 h_c^{1/128} \quad (4)$$

ここで C_n は定数であり、そのうち C_1 のみは理想的な圧子の場合の幾何係数であるため予め決めておくことができるとされる。なお、 h と h_c の関係、 A と A^* の関係等の模式図を Fig. 1 に示す。

この方法では、 h_c の決定方法が重要である。とりわけ荷重が微小な場合には圧子の変位に対する試料の弾性変形の寄与が相対的に大きくなるため、 h_c の見積もり値の誤差は H に顕著な影響を与える可能性がある。ここでは除荷時の荷重-変位曲線の初期の傾きから弾性係数

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{\text{unloading}} \quad (5)$$

を決定し、さらに

$$h_{\max} - h_c = \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S} \quad (6)$$

の関係より h_c を求める。 ε は圧子形状で決まる幾何学的係数である。 S の決定に際しては若干の任意性が避けられないが、十分な回数の予備試験の繰り返しによって $F(h_c)$ の係数を収束させることができるとされ、その場合 S の任意性は

Fig. 1 Schematic drawing of relationship between indenter displacement (h), contact depth (h_c), indent depth (h_f), apparent projected contact area (A^*) and true projected contact area (A).

個々の測定結果の誤差としてのみ現れる。

(b) みかけの硬さによる評価

みかけの微小押込み硬さは式(1)で定義されたとおりである。測定された硬さは相対的意味しか持たないため、イオン照射硬化の評価に用いる場合、非照射材との比較によって行う。このとき、硬化に起因する弾性変形の寄与の違いを無視することになるため、硬化量を過小に評価する傾向となる。みかけの硬さ値にはこのように、圧子の形状効果による過大評価と押込み深さの不適當な評価による過小評価とが重畳して含まれるため、照射による正味の硬さ変化を知るためには両者の正確な評価が必要となり、現実的には極めて困難である。但し1回の押込み試験により深さプロファイルを取得できることは利点である。

(c) イオン飛程を超えた押込み試験による評価

照射による正味の硬さの直接的な評価にはイオン飛程の数分の1以下の押込み深さでの試験が要求されることは前述のとおりであるが、イオン飛程を超えた押込み深さにおける硬さを測定した場合、その値には硬さ変化の深さ方向への積分値の情報が含まれると考えられる。このとき(b)で指摘した評価上の誤差の影響は小さくなることが予想され、イオンの飛程が既知であれば、みかけの硬さの比較によりイオン飛程までの平均硬さの変化を見積もることが可能であることが期待される。但し、イオンの飛程近傍には入射粒子が注入されているため、その影響に対する注意が必要である。

(d) 押込み時の荷重変化率による評価(1)

鈴木らは、一様な材料の微小押込み試験における押込み時の荷重と変位の関係が

$$P = Ah + Bh^2 \quad (7)$$

に従うものと仮定した(ここでの A は係数であり式(1)~(3)のものと異なる)⁽²⁾。これは、 h と h_c の違いを除けば、(a)の方法における式(4)右辺の第1項および第2項を抜粋したものと等価である。荷重がある程度大きい場合には式(7)中の B は明らかにみかけの硬さ H^* に比例する量となる。式(7)の両辺を h で割ると

$$\frac{P}{h} = A + Bh \quad (8)$$

が得られ、横軸に h 、縦軸に P/h をそれぞれプロットしたときの直線部分の傾きから硬さを評価できることになる。イオン照射材に対して同様な解析を施した場合、被照射層の硬さが現れる h の範囲と非照射部分の硬さが現れる h の範囲で異なった傾きを持つ直線が描かれ、その差から硬化量を評価できる。この方法の最大の利点は、表面層の硬化を直感的に理解できることであろう。

但し、 h が微小な範囲では式(7)において無視している項の影響が現れること、 h と h_c の差が比較的大きいこと、および h の被照射層相当範囲における B の決定には多分に任意性が含まれることなどにより、硬さの定量評価において有意な誤差を免れ難いことが指摘される。

(e) 押込み時の荷重変化率による評価(2)

式(7)における B は、同式の妥当性を仮定すれば $1/2 \cdot d^2P/dh^2$ である。イオン照射材において H^* は h に大きく依存する。 A の h 依存性を無視すると、 d^2P/dh^2 は k を定数として

$$B'(h) \equiv \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2P}{dh^2} \approx k \left(H^* + h \cdot \frac{dH^*}{dh} \right) \quad (9)$$

と近似される。(d)の方法における P/h - h 線図の直線部分において理想的には B' は一定となるはずであり、これによりみかけの硬さの評価が可能と考えられる。

また、照射により硬化が生じていれば、 h が被照射層相当範囲から非照射領域相当範囲に移行する途上において式(9)右辺中の dH^*/dh は負の極小値をとるはずであり、このとき $B'(h)$ も極小となるはずである。二層モデルによれば B' の極小値を与える h (以下 h_B) は表面層と基盤の硬度比によって決まる(弾性率は不変と仮定)ため、 h_B から硬化量を評価できる可能性がある。

(f) 塑性仕事と最大荷重による評価

押込み試験における負荷過程と除荷過程において荷重-変位線図が描く図形の面積を、ここでは塑性仕事 (W_p) と定義する (Fig. 2(a))。 W_p は押込み過程における圧子の全仕事 (W_t) から除荷時に試料から圧子になされる弾性仕事 (W_e) を差し引いたものである。 W_e は負荷過程で試料に蓄積された弾性エネルギーに等しいが、これは試料が押込み方向に圧縮変形することによる成分 (W_{e1}) と、圧子押込み軸を中心に放

射状に圧縮されることによる成分 (W_{e2}) の和として考えることができる。このとき、Fig. 2(b) のように横軸に接触部深さ、縦軸に荷重をとったときに押込み試験の全過程によって囲まれる面積 W_c は、 W_p に W_{e2} の一部が加わったものとなる。圧子の頂角がある程度大きい場合には W_c に対する W_{e2} の寄与は非常に小さくなると考えられ、このとき

$$W_c \approx W_p \quad (10)$$

である。したがって

$$W_c = \int_0^{h_c^{\max}} P dh_c = H \cdot \int_0^{h_c^{\max}} F(h_c) dh_c \quad (11)$$

が得られ、これと式(2)、(3)より

$$\frac{W_p}{\int_0^{h_c^{\max}} F(h_c) dh_c} = H = \frac{P_{\max}}{F(h_c^{\max})} \quad (12)$$

の関係が導かれる。 $F(h_c)$ は h_c に関する高次の多項式なので式(12)を解析的に解くことはできないが、1変数の最適化問題として直接探索法などにより $h_c^{\max}$ を導出することは容易である。

前述のように微小硬さ試験においては様々な理由により試験結果にばらつきを生じるが、塑性仕事の評価は押込み深さの測定値を必要としないため、また積分という手法の本質的な耐ノイズ性のため、本評価法では比較的高い測定精度が期待できる。

(g) クロスセクション法の利用

イオン照射による硬さ変化の試料の深さ方向依存性をより精密に評価するための方法として、クロスセクション試料の利用が挙げられる。クロスセクション試料は、照射後の試料に電解メッキを施し、イオンビーム光軸に平行な面を持つ新たな試料を切り出すことによって作成する。クロスセクション法は、一般に試料の作成に手間と時間を要するため本研究で目的とする「容易な評価手法」にはなり難いが、例えば高エネルギーのヘリウムイオンの照射によってヘリウム濃度と硬さの関係を連続的に測定する場合などに有効である。

Zinkle と Oliver⁽¹⁾、Plantz ら⁽¹⁵⁾ および Rice ら⁽³⁾ は重イオン照射材のクロスセクション試料に対する微小押込み試験を行っており、損傷領域においてイオンの入射表面からの距離に依存しない硬さが得られている。これは、MeV オーダーの重イオン照射によって導入される一次はじき出し原子 (PKA; primary knock-on atom) のエネルギースペクトルが入射表面からの距離にあまり依存しないことと、材料の強度特性は照射初期において照射量に対して急激に変化した後は緩やかに飽和特性に向かうため損傷領域内における損傷量の違いが顕れにくいことに起因すると考えられ、照射表面からの単純な押込み試験の有効性を支持するものである。また彼らの試験における押込み深さはイオン飛程の約 1/20、すなわち硬さ値に有意な寄与のある変形領域の直径は飛程の 1/2 程度であり、これをクロスセクション法における押込み試験条件のひとつの基準として捉えることができる。硬さ一定領域の幅が変形領域より十分大きくない場合に正味の硬化量の

Fig. 2 Schematic drawings of load (P)-displacement (h) curve (a) and load-contact depth (h_c) curve (b) during loading and unloading processes. Definition of energies for plastic deformation (W_p), elastic deformation (W_e) and contact area enlargement (W_c) is shown together.

評価が困難であることはすべての試験法において共通であるが、一般に押込み試験における変形領域の広がりや押込み方向と垂直な方向に大きいため、クロスセクション法では適正試験荷重の上限が厳しくなる。また、メッキ層およびメッキ界面の機械的性質の影響があり且つその評価が困難であることも、クロスセクション法の欠点として挙げられる。

III. 実験方法

供試材として、オーステナイト系 Fe-15%Cr-20%Ni 三元モデル合金 (Fe-15.01Cr-20.17Ni-0.061C-0.0009P-0.0090-0.002N, <0.005Si, <0.001Mn, 濃度は質量分率=以下同じ), 純鉄 (Fe-0.0018C-0.0007Cu-0.0024O, <0.0001S, P, Si, Mn) および純バナジウム (V-0.03Cr-0.04Fe-0.02Al-0.01Si-0.02Cu-0.014H-0.012O-0.0006N-0.0036C) を使用した。Fe-Cr-Ni 合金は最終的に 1323 K にて 1800 s の溶体化処理 (急冷), 純鉄は 1130 K にて 1800 s, 純バナジウムについては 1173 K にて 3600 s のともに焼鈍処理 (炉冷) を行った。熱処理後の平均結晶粒径はいずれも 10 μm 以上であり, 本研究の押込み試験における標準的な圧痕サイズと比較して一桁以上大きい。機械的鏡面研磨の後, 電解研磨により表面近傍の加工層を除去した。試料形状は直径 3 mm $\times$ 厚さ 0.2 mm の透過電子顕微鏡用ディスクとした。

まず最初に, これらの試料の非照射材と銅の標準硬さ試料を使用して $F(h_c)$ の較正を行った。続いて上記 3 種の材料に対して, 東京大学原子力研究総合センター重照射研究設備 (HIT 施設)⁽¹⁶⁾ においてイオン照射を実施した。照射条件は原則として, イオン種 4 MeV Ni^{3+} , 温度 573 K (± 5 K), 損傷量 1 dpa, 損傷速度 1×10^{-3} dpa/s とした。なお, TRIM コード⁽¹⁷⁾ を用いて計算した 4 MeV のニッケルイオン照射時の Fe-Cr-Ni 合金中の損傷と停止イオンの分布を Fig. 3 に掲げる。損傷領域の平均損傷量 1 dpa における停止イオン濃度の最大値は原子濃度で約 0.05% である。

押込み試験は, 核融合科学研究所においてデータ収集機能

Fig. 3 Depth-profiles of atomic displacement and stopped ion concentration in Fe-15%Cr-20%Ni alloy irradiated with 4 MeV nickel ions. Calculated by TRIM-code assuming 40 eV of displacement threshold energy.

を強化したアカン(株)製 MZT-3 型微小押込み試験装置を用いて行った。同装置の荷重および圧子変位の最小分解能はそれぞれ 0.02 mN および 1 nm であるが, 実際の試験における有効分解能は試験条件と試料の状態に依存する。使用した圧子は押込み方向に対する面角 68° のダイヤモンド三角錐圧子である。押込み試験で得られた荷重-変位データを, クロスセクション法を除く前述の各方法により解析した。

IV. 結果および解析法の評価

各材料における 4 MeV ニッケルイオン照射前後の押込み試験によって得られた荷重-変位曲線の例 (最大荷重 490 mN) を Fig. 4 に示す。すべての材料において照射の影響が明らかである。以下に前述の(a)~(f)の方法による解析結果を

Fig. 4 Examples of load-indentation displacement property of Fe-Cr-Ni alloy, iron and vanadium before and after irradiation.

Fig. 5 Indentation hardness of Fe-Cr-Ni alloy and iron before and after irradiation as determined using corrected contact area (A) as functions of maximum contact depth (h_c^{max}).

示す。

(a) Oliver らの方法により硬さを評価し押し込み深さの関数としてプロットしたものを Fig. 5 に示す。非照射材においてはほぼ押し込み深さに依存しない硬さ値が得られており、この方法の有効性を確認する結果となった。イオン照射材については、押し込み深さが約 100~200 nm の領域ではほぼ一定の硬さ値となっており、これを真の硬さとみなすことができる。このとき Fe-Cr-Ni 合金および純鉄における照射材と非照射材の硬度比はそれぞれ約 2.42 と 1.85 であり、これを他の評価法の評価に際しての基準とする。なお、各データ点につき 5 回の測定を行ったときの硬さ値のばらつきの標準偏差は、 $h_c > 100$ nm において 3.6~6.8% であった。

(b) Fig. 6 は、みかけの硬さ H^* の同じ押し込み深さにおける照射前後の比を求めた結果である。この方法では硬度比の大凡の値を知ることができることが期待されたが、押し込み深さが小さい領域で硬さ比が一定に近いとみられる部分から求めた硬さ比は、(a) で求めた真の硬さに比べ大幅に小さくなる結果となった。これは、照射の前後で同じ圧子変位に対する接触部深さ h_c が大きく異なることを示している。

(c) Fig. 6 において、押し込み深さが損傷層の厚さを大きく超えても硬さの比は十分には 1 に近付かない。このことは、イオンの飛程を超えた押し込み深さの試験によって、損傷層の正味の硬さ変化を推測できることを示唆している。押し込み深さの大きい試験は結果の信頼性および再現性が高く有利である。そこで、押し込み深さが 1, 2 または 3 μm の場合(対応する試験荷重は約 49, 147 または 294 mN)のみかけの硬さの相対的变化と、(a) で求めた損傷層の真の硬さの相対的变化と計算により求めた損傷層の厚さを乗じたものとの相関を、Fig. 7 にプロットした。結果は、真の硬さ変化がある程度以上大きい場合には両者は比例関係を有することを示唆している。押し込み深さ 1 μm のときの純鉄のデータ点の比例関係からのずれは、他の条件では押し込み深さが損傷ピークを超え

ているか同程度であるのに対してこの条件のみ損傷ピークの手前であることによって、他の条件とは変形領域の形状が顕著に異なる⁽¹³⁾ことを反映していると考えられる。

また、図から求まる比例係数と押し込み深さの関係は明確でなく、これも変形領域形状の相似関係からのずれに起因すると思われる。したがって、本方法の適用に際しては比例係数を予め決定しておく必要があり、また真の硬さ評価の精度は不十分である。

(d) 鈴木らの方法に従い、各材料の照射試料および非照射試料に対する押し込み試験の結果を P/h と h の関係として Fig. 8 に整理した。照射硬化の現れかたは明瞭であり、また押し込み深さ約 300 nm 以上では照射材における単位押し込み深さあたりの変形抵抗の増加率がほぼ一定且つ非照射材の場合とほぼ同じであり、硬化層の影響が殆ど見られないことが

Fig. 7 Relationship between (horizontal axis) the product of mean ion range (R_i) and relative net hardening ($\Delta H/H_{unirr}$) and (vertical axis) relative 'apparent' hardening ($\Delta H^*/H_{unirr}^*$) at 1, 2 or 3 μm of indenter displacement.

Fig. 6 Indentation hardness of irradiated specimens relative to that of unirradiated ones as determined by comparing 'apparent' indentation hardness at the same indenter displacements.

Fig. 8 A comparison of the relationship of P/h (load)/ h (indenter displacement) and h before and after irradiation. In this example, the slope change at around $h = 0.24 \mu\text{m}$ in the irradiated specimen is likely to correspond to the irradiated/unirradiated boundary.

わかる。このように、照射材の試験によって非照射材の硬さ値も同時に得られることも、この方法の利点に数えられる。しかしながら、硬化層の硬さをこの方法により決定することは前述の理由により適切でなく、Fig. 8 においても硬化層相当部分の傾きをただひとつ決定することは困難である。鈴木らの実験結果はデータの質の点で Fig. 8 よりも優れているが、同様な困難はなお認められ⁽²⁾、本方法による硬さ変化の定量的評価は容易でないと考えられる。

(e) Fig. 9 に示すのは、式(9)で定義される B' を、Fe-Cr-Ni 合金の非照射材と照射材について求めた結果である。導出に際しては、一旦 A-D 変換によって読み込んだ押込み時の荷重-変位特性を変位間隔一定で再サンプリングし、そこから 100 nm 幅の矩形ウィンドウを切り出し最小二乗法により h の二次多項式に近似し、得られた h^2 の項の係数を h

Fig. 9 Examples of indenter displacement-dependence of B' before and after irradiation. The irradiated specimen exhibits a peak corresponding to irradiation-induced hardening and a dip due to a steep hardness decrease at around the mean ion range.

Fig. 10 A comparison of contact depth-dependence of indentation hardness as determined through plastic work analysis and that as determined using corrected contact area.

の中心値の関数として B' とした。信頼できる B' を求めるには非常に高品質な荷重-変位曲線が必要であり、Fig. 9 に示したのは特に良好な例である。非照射材において B' はほぼ一定であるのに対し、照射材では予想通り深さ 200 nm 付近で極小値を示している。硬化量の評価は明らかに不可能である。また、深さ 300 nm 以上では照射材と非照射材で B' の値はほぼ等しいが、非照射材では h 依存性が平坦であるのに対して照射材では圧子変位に対して変動し、その原因は明らかでない。照射材において B' の極小値を与える圧子変位に対応する接触部深さを入射イオンの平均飛程 R_f で割った値と真の硬化比との関係の整理を試みたが、前者の後者に対する依存性は単調ではあるが小さく、硬さ変化の定量評価には不適であることがわかった。

(f) 式(11)により求めた照射試料の硬さ値を、押込み深さの関数として Fig. 10 に整理する。折れ線で示した(a)の方法で求めた真の硬さの相対値と比較すると、両者の整合性は良好である。(a)で行ったのと同様に繰り返し測定時の硬さ値のばらつきを調べた結果、 $h_c > 100$ nm において標準偏差は 1.2~2.8% となり、また h_c が 100 nm 以下 40 nm 程度までは 5% 以内であった。したがって、従来の方法と比較して、塑性仕事と最大荷重から導出した硬さ値は高い信頼性と再現性を有すると評価され、迅速に硬さ値を得られることと接触部深さ決定に際して任意性の完全な排除が可能であることから、本方法は特に有効と考えられる。

V. 結 論

4 MeV のニッケルイオン照射によって金属材料表面の厚さ 1 μm 程度の領域に形成される損傷層の硬さ変化を、微小押込み試験の手法によって定量的に評価できることが実証された。Oliver らによる圧子先端の丸みの効果と接触深さを考慮した評価法と、本研究で提案した塑性仕事による評価法とが、正味の硬さ変化の測定に適していることが明らかになった。これらの方法において、損傷層の厚さが約 1 μm の場合押込み深さは 150 nm 前後が推奨される。これ以外の方法は硬さ評価の精度上の欠点や条件上の制約が指摘されたが、より信頼性の高い方法で得られた結果の妥当性の評価や確認には耐えると考えられる。

本研究の推進にあたり、(財)電力中央研究所の太田丈児博士との議論は有益であった。微小押込み試験に際しては東京大学工学部の佐東信司博士と渡辺健一郎氏に御協力いただいた。イオン照射の実施に際しては、東京大学原子力研究総合センター重照射研究設備管理部の柴田裕実博士ならびに鳴井誠、尾亦孝男の両氏のお世話になった。各氏の御協力に感謝の意を表す。

文 献

- (1) S. J. Zinkle and W. C. Oliver: J. Nucl. Mater., **141-143**(1986), 548.
- (2) 鈴木敬愛, 大村孝仁: トライボロジスト, **40**(1995), 205.
- (3) P. M. Rice, R. E. Stoller, B. N. Lucas and W. C. Oliver: Proc. of Materials Research Society Symposium, **373**(1995), 149.
- (4) 稲村元則, 鈴木敬愛: 生産研究, **40**(1990), 257.
- (5) 日本原子力学会「微小試験片材料評価技術」研究専門委員会: 微小試験片材料評価技術の進歩, 日本原子力学会, (1992).
- (6) K. Yasuda, K. Shinohara, M. Yamada, M. Kutsuwada and C. Kinoshita: J. Nucl. Mater., **212-215**(1994), 1698.
- (7) A. Kohyama, M. L. Grossbeck and G. Piatti: J. Nucl. Mater., **191-194**(1992), 37.
- (8) P. Jung and J. Chen: *Minituarized Specimens for Testing of Irradiated Materials*, ed. by P. Jung and H.Ullmaier, Juelich, (1995), 85.
- (9) L. E. Samuels: *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, (1986), 5.
- (10) J. B. Pethica, R. Hutchings and W. C. Oliver: Phil. Mag., **A48**(1983), 593.
- (11) W. C. Oliver and G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7**(1992), 1564.
- (12) D. Lebouvier, P. Gilormini and E. Felder: J. Phys. D: Appl. Phys., **18**(1985), 199.
- (13) B. D. Fabes, W. C. Oliver, R. A. McKee and F. J. Walker: J. Mater. Res., **7**(1992), 3056.
- (14) P. J. Burnett and D. S. Rickerby: Thin Solid Films, **148**(1987), 51.
- (15) D. H. Plantz, L. M. Wang, R. A. Dodd and G. L. Kulcinski: Metall. Trans., **20A**(1989), 2681.
- (16) Y. Kohno, K. Asano, A. Kohyama, K. Hasegawa and N. Igata: J. Nucl. Mater., **141-143**(1986), 794.
- (17) J. P. Biersack and L. G. Haggmark: Nucl. Inst. Meth., **174**(1980), 257.