

社内公募型研究  
高温環境複雑人工物の損傷検出技術の開発  
(平成13年度採択研究報告書)

2004年3月

核燃料サイクル開発機構  
社内公募型研究推進室

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課  
電話：029-282-1122 (代表)  
ファックス：029-282-7980  
電子メール：jserv@jnc.go.jp

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184,  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構  
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2004

社内公募型研究  
高温環境複雑人工物の損傷検出技術の開発  
(平成13年度採択研究報告書)

永江 勇二

## 概要

本研究では、高速炉構造材料である非磁性材である SUS304 鋼のクリープ損傷を対象とし、き裂発生以前の損傷と関連する金属組織因子の検討を行い、その金属組織変化と特性変化との相関を得ることを目的とした。さらに、特性変化を広範囲にわたって非破壊的に検出できる技術を調査した。なおここでは、き裂発生以前の損傷を把握できる可能性があると考えられる磁気特性に絞った研究について報告する。得られた結果をまとめると以下のようになる。

## (1) 検出原理の確立

クリープ変形により堆積した転位の回復過程と、それと共に生ずる Cr の局所的な減少により、積層欠陥の生成や格子定数の変調を生じ磁性を有するようになる。さらにこの領域を起点として冷却中に結晶粒内部にわたって結晶構造変化し磁性を有するようになる。また、高温環境中で析出する炭化物や  $\sigma$  相は室温では常磁性である。

## (2) 損傷関連金属組織の検討

クリープ損傷の進行により磁性を示す領域が増加し、応力集中部やき裂発生部に磁性を示す領域が観察されるようになる。クリープ損傷材では結晶粒内にも広く磁性領域が観察されるが、負荷を与えない熱時効においては結晶粒界極近傍に僅かな磁性領域が観察されるのみである。従って、磁性相の生成がクリープ損傷と関連していると考えられる。

## (3) 広範囲非破壊検出技術の調査

これまで開発されてきた超音波法や渦電流法はマクロき裂を検出するものであり、き裂発生以前の損傷を検出することは困難であった。しかし、今回提案する漏えい磁束密度法は、き裂発生以前からの高温損傷を検出することが可能となり、また効率的に広範囲の材料の状態を把握することできると思われる。

## Development of non-destructive technique in complex artificial structures

Yuji NAGAE

## Abstract

The aims in this study are the suggestion of microstructure responsible for damage and the relationship between the microstructure and the physical characteristics in an austenitic stainless steel. Moreover non-destructive techniques in wide range have been investigated. The magnetic property is considered as the characteristics, which is expected to relate to damage before the initiation of cavities and cracks. The results are as follows.

## (1) The principles of detection

At first, the magnetic property change is responsible for the initiation of stacking faults and the change of lattice constant. Those are due to the recovery of accumulated dislocations and the diffusion of chromium atoms. Moreover these areas are transformed into body-centered cubic with ferromagnetism and the transformation spread into grains during cooling. Carbides and sigma-phases have non-magnetism at room temperature.

## (2) The microstructure related to damage

The zone with magnetism increases as creep damage progresses. The magnetic phases are observed in the regions of stress concentration and the vicinity of cracks. In creep damage, the magnetic phases are formed in grains and grain boundaries. On the other hand, the magnetic phases are formed only in grain boundaries in aging. Based on these results, the formation of magnetic phases is probably related to creep damage.

## (3) The investigation of 'wide-range' non-destructive techniques

The ultrasonic technique and the eddy current technique developed until now are used for the detection of macro-cracks. It is difficult to detect the damage before the initiation of cracks. It is possible to detect it by the leakage magnetic flux density technique. Moreover this non-destructive detection covers a wide range.

## 目次

1. 緒言	1
2. 実験方法	2
2.1 試験片	2
2.2 損傷負荷試験	2
2.3 漏えい磁束密度測定	2
2.4 金属組織観察	3
2.5 振動試料型磁力計による磁気特性測定	4
3. 検出原理の確立	5
3.1 金属組織観察結果	5
3.1.1 クリープ損傷による漏えい磁束密度変化	5
3.1.2 磁性相の結晶構造と組成	5
3.1.3 長時間クリープおよび高温疲労試験の金属組織観察	6
3.1.4 析出物の磁性	8
3.1.5 透過型電子顕微鏡による磁性相の観察	8
3.1.6 高温引張試験片の金属組織観察	9
3.1.7 磁性の高温安定性	11
3.2 DV-X $\alpha$ 法による電子状態計算	12
3.2.1 計算に用いた手法	12
3.2.2 計算モデル	13
3.2.3 FCC構造モデルの計算結果	15
3.2.4 BCC構造モデルの計算結果	16
3.2.5 バンド計算との比較	17
3.2.6 オーステナイト系ステンレス鋼の磁性変化の要因	18
3.3 検出原理のまとめ	19
4. 損傷と関連する金属組織因子	20
4.1 磁性相生成に対する負荷の影響	20
4.2 クリープ損傷進行による磁性相の面積率変化	20
4.3 クリープ損傷材における磁性相生成場所	21
5. 広範囲非破壊検出技術	23
5.1 これまで開発された非破壊検出技術	23
5.2 広範囲非破壊検出のためのセンサー	24
6. 結言	26
謝辞	27
参考文献	28

## 表リスト

- 表 2.1 試験に用いた素材の化学組成
- 表 3.1 図 3.4 の測定点における Cr 濃度
- 表 3.2 図 3.7 の測定点における化学組成
- 表 3.3(a) TEM-EDX による組成分析 (その 1)
- 表 3.3(b) TEM-EDX による組成分析 (その 2)
- 表 3.3(c) TEM-EDX による組成分析 (その 3)
- 表 3.3(d) TEM-EDX による組成分析 (その 4)
- 表 3.3(e) TEM-EDX による組成分析 (その 5)
- 表 3.4(a) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 1)
- 表 3.4(b) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 2)
- 表 3.4(c) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 3)
- 表 3.4(d) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 4)
- 表 3.5(a)  $\alpha$ -Fe モデルの Up スピンと Down スピン電子数
- 表 3.5(b)  $\gamma$ -Fe-Cr モデルの Up スピンと Down スピン電子数
- 表 3.5(c)  $\gamma$ -Fe-Ni モデルの Up スピンと Down スピン電子数
- 表 3.6  $\gamma$ -Fe-空孔モデルの Up スピンと Down スピン電子数
- 表 3.7 BCC 構造モデルの Up スピンと Down スピン電子数
- 表 3.8  $\gamma$ -Fe モデルの Up スピンと Down スピン電子数 (追加)
- 表 5.1 NASA による非破壊検出の基本分類

## 図リスト

- 図 1.1 非破壊検出技術開発の概念図
- 図 1.2 広範囲非破壊検出のイメージ
- 図 2.1 試験片形状 (a) クリープ試験片および引張試験片、(b) 疲労試験片
- 図 2.2 クリープ曲線
- 図 2.3 FG センサーと測定領域
- 図 3.1 クリープ損傷進行による漏えい磁束密度変化
- 図 3.2 クリープ破断面近傍の MFM 観察結果
- 図 3.3 EBSP 解析結果
- 図 3.4 SEM-EDX による Cr 濃度測定点
- 図 3.5 Shaeffler の組織図
- 図 3.6 長時間クリープ破断材の MFM 観察結果

- 図 3.7 長時間クリープ材の EBSP 解析結果
- 図 3.8 長時間クリープ材の SEM-EDX による Cr 濃度測定点
- 図 3.9 高温疲労破損材の MFM 観察結果
- 図 3.10 高温疲労破損材の EBSP 解析結果
- 図 3.11 クリープ破断材の TEM 観察結果
- 図 3.12 電子線回折パターンによる結晶構造解析
- 図 3.13 TEM 観察における BCC 相領域
- 図 3.14(a) TEM-EDX による組成分析 (その 1)
- 図 3.14(b) TEM-EDX による組成分析 (その 2)
- 図 3.14(c) TEM-EDX による組成分析 (その 3)
- 図 3.14(d) TEM-EDX による組成分析 (その 4)
- 図 3.14(e) TEM-EDX による組成分析 (その 5)
- 図 3.15 Cr 減少域における積層欠陥の生成
- 図 3.16 TEM 観察結果のまとめ
- 図 3.17 高温引張試験材の MFM 観察 (a) 短時間引張試験、(b) 長時間引張試験
- 図 3.18 TEM 観察用薄膜試料のカー効果顕微鏡観察
- 図 3.19(a) 長時間引張試験材の領域 I の TEM 観察
- 図 3.19(b) 長時間引張試験材の領域 II の TEM 観察
- 図 3.20(a) 長時間引張試験材の領域 III (磁性相なし) の TEM 観察
- 図 3.20(b) 長時間引張試験材の領域 IV (磁性相なし) の TEM 観察
- 図 3.21 長時間引張試験材の TEM 観察 (積層欠陥)
- 図 3.22 長時間引張試験材の TEM 観察 (積層欠陥近傍の転位組織)
- 図 3.23(a) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 1)
- 図 3.23(b) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 2)
- 図 3.23(c) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 3)
- 図 3.23(d) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 4)
- 図 3.24(a) 短時間引張試験の TEM 観察 (その 1)
- 図 3.24(b) 短時間引張試験の TEM 観察 (その 2)
- 図 3.25 負荷および無負荷材の磁化特性変化の模式図
- 図 3.26 クリープ損傷材の磁気特性の温度依存性
- 図 3.27 熱時効材の磁気特性の温度依存性
- 図 3.28 クリープ損傷材と熱時効材の残留磁化および飽和磁化の温度依存性
- 図 3.29 DV-X $\alpha$ 法の計算に用いた FCC 構造モデル
- 図 3.30 DV-X $\alpha$ 法の計算に用いた BCC 構造モデル
- 図 3.31 検出原理まとめ
- 図 4.1 負荷および無負荷材の磁気力顕微鏡観察

- 図 4.2 負荷および無負荷材の Cr 濃度分布
- 図 4.3 3次クリープ域中断材の漏えい磁束密度分布
- 図 4.4 クリープ損傷進行による磁性相の面積率変化
- 図 4.5 クリープ損傷進行による履歴曲線の変化
- 図 4.6 クリープ損傷進行による残留磁化および飽和磁化の変化
- 図 4.7 短時間クリープ損傷材の磁性相生成場所
- 図 4.8 長時間クリープ損傷材の磁性相生成場所
- 図 5.1 マグネットビューアーによる永久磁石の観察
- 図 5.2 マグネットビューアーによる受入およびクリープ損傷材の観察



## 1. 緒言

経済性の向上に向け、60年を超える長寿命 FBR プラントが検討されている[1]。社会的に受容される長寿命 FBR プラントの成立には、設計評価の高度化とともに供用中において高信頼性を持ってできる損傷検出システム、およびそれを構成する各要素の技術基盤に対する整備が必要となる。そのためには、検出装置だけではなく、その原理に立ち戻った信頼性確保、評価が必要となる。

材料は損傷の進行により金属組織が変化する。非破壊検出技術は、金属組織変化に起因する磁気的特性や電気的特性などの変化を捉えようとするものである。従って、損傷を検出するには、金属組織変化とこれら特性変化との関連を把握（検出原理の解明）しておく必要がある。しかし、これまでは、検出素子製作が検出原理の解明よりも先行して行われている。つまり、これまでの非破壊検査技術の開発手順では、検出信号と金属組織との関連を、後で調査することになる。従って、検出したい金属組織が検出できないと判断された場合、また別の手法を考えなければならない。つまり、試行錯誤の繰返しにより、多くの時間と労力が必要となる。正確に金属組織情報を検出できる検出技術を開発するためには、第1に対象となる損傷進行による金属組織、基礎物理・化学特性変化を把握して、その知見に基づいた適切な検出手段を考案、その上で論理に基づいて検出素子や検出特性値による金属組織の画像化などトータルの非破壊検出システムを開発していくのが、非破壊検出技術開発の最善の手順であると考え。図1.1にこれらの概念図を示す。

また、これまでの非破壊検査技術は微細な部分の検出性能を向上させることに傾注されてきており、巨大プラントの不特定局部で進行する損傷の常時監視には不向きとなっている。従って、図1.2に示すような、巨大プラントの合理的な損傷監視には、金属組織を広範囲に非破壊的に検出する技術開発が必要となる。

そこで、ここでは、従来の非破壊検査技術が目指してきた微細な部分の検出性能を追求せず、比較的広範囲の監視が可能な高信頼性の非破壊検出原理開発を行う。

本研究での到達目標は、(1)非破壊検出技術の検出原理（検出信号と金属組織との関連）の確立、(2)検出信号と関連する金属組織変化と損傷との関連性、(3)金属組織を広範囲にわたって非破壊的に検出できる有望技術を提示することである。次章では実験方法について説明し、3章から上記に示した到達目標の順に従って研究成果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2. 1 試験片素材

本研究に用いた素材は JIS SUS304 である。電気炉製鋼後、真空脱ガス処理を行った鋼塊を熱間圧延し、溶体化処理を施した。素材の化学成分を表 2.1 に示す。

### 2. 2 損傷負荷試験

損傷負荷試験は、クリープ試験、高温引張試験および高温疲労試験の 3 種類を行った。いずれの試験片も、圧延方向が応力軸と同じになるように採取し、磁気特性変化測定が可能なように平板形状とした。図 2.1(a) にクリープ試験および高温引張試験の試験片形状を示す。また、図 2.1(b) に高温疲労試験の試験片形状を示す。

クリープ試験は、大気中、温度 923K、応力 118MPa で行った。本クリープ試験条件でのクリープ破断時間は、約 1500 時間である。クリープ損傷進行による磁化分布変化を調査するために、上記クリープ試験条件でクリープ中断試験を行った。クリープ試験の中断は、(1) 2 次クリープ開始時点 (100 時間)、(2) 定常クリープ域 (400 時間)、(4) 3 次クリープ域 (700 時間、3 次クリープ開始 : 500 時間) で行った。また、比較のため、923K、1591 時間の無負荷 (熱時効) の試験も行った。予定の時間まで試験を行い、除荷を行い室温まで炉冷した。クリープ曲線を図 2.2 に示す。

さらに長時間での磁気特性変化を調査するために、大気中、温度 923K、応力 88MPa でクリープ試験を行った。クリープ破断時間は約 9000 時間であった。長時間クリープ試験では、クリープ破断後のみの金属組織観察を行った。

これまで、SUS304 鋼の磁気特性変化については引張または圧縮試験によってのみ議論されてきた。それによると、923K もの高温では磁気変化しないと報告されている [2-7]。そこで、確認ために高温引張試験を行った。高温引張試験は、大気中、温度 923K で行った。ひずみ速度は 2%/s と 0.1%/s とし、ひずみ 40% まで試験を行った。ひずみ速度 2%/s はこれまで行われてきた試験と同程度のひずみ速度であり、磁気変化がないと予想される。一方、ひずみ速度 0.1%/s はこれまでの試験よりも遅く、時間の影響を含んだ試験となっている。試験終了後はすぐに除荷し、室温まで炉冷した。

また、磁気特性変化に及ぼす負荷形態の影響を調査するために高温疲労試験を行った。高温疲労試験は、大気中、温度 923K、全ひずみ範囲 0.4%、ひずみ速度 0.1%/s で行った。破損サイクル数は約 20000 サイクルであった。疲労破損後の金属組織観察を行った。

### 2. 3 漏えい磁束密度測定

クリープ損傷過程における磁気特性変化を調査するために、クリープ試験途中で中断し、

試験片の漏えい磁束密度を測定した。測定には、島津製作所製薄膜型フラックスゲートセンサー[8] (Flux-Gate Sensor、FG センサー) を用いた。センサーの検出感度は0.001G である。図2.3にはセンサーの写真を示す。本センサーを用いて図2.3に示す測定領域を1mm ピッチで走査させ、試験片の漏えい磁束密度分布を測定した。なお、各測定前には市販の消磁器を用いて消磁を施し、その後1000G で応力軸方向に着磁した。漏えい磁束密度測定時のセンサーと試験片との間隔 (リフトオフ距離) は全試料とも0.5mm とした。

#### 2. 4 金属組織観察

磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscope、MFM) を用いて磁性相の観察を行った。MFM は走査型プローブ顕微鏡の一種で、鋭い先端を持つ強磁性体のプローブを試料上で走査しながら、試料からの漏えい磁場によってプローブが受ける磁気力を測定する装置である。この装置により、極めて高い空間分解能 (~50nm) で磁性相を検出することが可能となる。使用した MFM は磁気力をピエゾ素子とカンチレバーの位相差により検出するタイプのものである。

さらに、磁性相の生成と損傷との関連性を検討するためには、磁性相の生成場所や量の変化を調査する必要がある。そのためには比較的広範囲の情報を得る必要がある。MFM の測定範囲は50~100  $\mu\text{m}$  角程度であり、また測定に数十分程度必要とするため、短時間に広範囲の情報を得ることが困難である。

そこで、磁性相の生成場所や量の変化を調査するための磁性相の観察には、カー効果顕微鏡[9]を用いることとした。基本的原理は一般的な偏光顕微鏡と同様であり、200~300  $\mu\text{m}$  角の領域の観察が可能となる。しかも、偏光顕微鏡と同様の原理であるので短時間での観察が可能となる。この方法は、強磁性体に直線偏光を入射した時に見られる反射光の旋光性を利用したものである。回転角は反射した部分の磁化の方向と大きさにより決まるため磁区ごとに回転角が異なり、反射光をもう1度偏光板を通してみれば光の明るさが磁区に対応して違って見えることになる。また、偏光板を回転させて観察すると、明暗が逆転して観察される。強磁性相は常磁性相と比較してはるかに大きな回転角を有するので、強磁性相と常磁性相との区別が可能となる。

さらに詳細な金属組織観察および組成分析には、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electro Microscope、SEM) および付随するエネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDX) を用いた。また、結晶構造の測定には、SEM に付属する後方電子散乱 (Electron Back-Scatter Pattern、EBSP) 検出装置を用い、得られる菊池線を解析し結晶構造の同定を行った。また、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electro Microscope、TEM) を用い、転位組織の観察、相の同定および Cr 濃度の測定も行った。TEM における Cr 濃度測定にも

TEM に付随する EDX を用いた。

TEM 観察用の薄膜試料は、まずエメリー紙による研磨を行い、次に超音波ディスクカッターにより3mmφに打ち抜き、最後に電解研磨を行った。電解研磨は、過塩素酸：酢酸=5：95（体積比）で混合した溶液を用い、温度283Kで行った。SUS304鋼の場合、氷点下以下に冷却して電解研磨を行うとマルテンサイト変態を起こす可能性があるため、この温度で電解研磨を行った。

## 2. 5 振動試料型磁力計による磁気特性測定

クリープ損傷の進行による巨視的な磁気特性変化を測定するため、振動試料型磁力計（Vibrating Sample Magnetometer、VSM）を用いた。VSMは磁化された試料を一定の振幅と周波数で正弦波的に振動させ、近接しておいた検出コイルが誘起する交流の誘導起電力を検出し、その大きさから磁化の強さを求める方法である。

クリープ中断後の試験片から5mm×5mm×3mmの大きさにワイヤーカットにて切断した。その後、全面をエメリー紙による研磨を行い、最終的に電解研磨を施し表面の加工層を取り除いた。測定に供した試料はすべてクリープ試験片のゲージ部中央から採取した。いずれの中断材においてもゲージ中央部では漏えい磁束密度の変化が見られていた。応力負荷方向の履歴曲線を得た。最大印加磁界は5kOeとし、最大印加磁界での磁化を飽和磁化とした。また、印加磁場が0の時の残留磁化も求めた。測定はすべて室温で行った。

また、室温でも強磁性を示しても、昇温により磁化の減少が見られるのが通常である。そこで、高温損傷を受けたSUS304鋼の磁気特性の温度依存性を調査するために、VSMを用いて、 $2 \times 10^{-5}$  torrの真空中で、室温、373K、523K、723Kおよび923Kで磁気特性の測定を行った。室温から昇温速度 $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ で373Kに到達後に交反磁界による消磁を行い、30分保持した。その後、最大印加磁界5kOeで履歴曲線を得た。同じ要領で923Kまで連続的に測定を行った。

### 3. 検出原理の確立

#### 3. 1 金属組織観察結果

##### 3. 1. 1 クリープ損傷による漏えい磁束密度変化

試験前、2次クリープ開始時および3次クリープ域における試験片の漏えい磁束密度測定結果の3次元分布図をそれぞれ図3.1(a)、(b)および(c)に示す。図から明らかなように、試験開始前の漏えい磁束密度は変動が小さいほぼ一様な分布を呈したが、2次クリープ開始時点では、試験片中央部に変化の激しい領域が生じている。なお、受入材のX軸方向端部に見られる漏えい磁束密度の変化は試験片の形状と関連していると考えられる。漏えい磁束密度の激しい変動部は、3次クリープ開始時点での漏えい磁束密度分布においても、2次クリープ開始時点と同様に認められた。こうした結果から、クリープ損傷進行に伴い、材料の磁気特性、漏えい磁束密度分布に局所的な変動が認められることが分かった。

##### 3. 1. 2 磁性相の結晶構造と組成

クリープ損傷を受ける SUS304鋼の磁気変化と金属組織変化との対応について、Cr 濃度変化および強磁性相であるマルテンサイト相あるいはフェライト相の生成に着目して金属組織観察を行った。まず、Cr 濃度に着目した理由を示す。

SUS304鋼は高温に晒されると炭化物や $\sigma$ 相が析出することはよく知られている[10]。SUS304で析出する炭化物や $\sigma$ 相の主要元素は Cr であり、Cr が炭化物や $\sigma$ 相などに供給され、母相中の Cr が減少することが考えられる。SUS304鋼で重要な相は、オーステナイト相（常磁性）とマルテンサイト相あるいはフェライト相（いずれも強磁性）である。A.L.Shaefflar[11]は、これらオーステナイト相、マルテンサイト相およびフェライト相の安定性は Cr 当量と Ni 当量に依存することを示している。これによると SUS304鋼の組成から Cr 当量が数%程度減少することによりマルテンサイト相やフェライト相が生成することが分かる。Cr 量の減少により強磁性相であるマルテンサイト相やフェライト相が生成する可能性があるため、磁気特性変化と関連する金属組織因子として Cr 濃度に着目した。

まず、磁性相が生成している状況を把握するために、MFM によりクリープ破断面近傍を観察した結果を図3.2に示す。黄色で観察されている領域が強磁性領域であり、それ以外は常磁性を示す領域である。このように強磁性を示す領域が観察されたので、MFM 観察場所と同じ場所の結晶構造を EBSP 解析により求めた。オーステナイト相は面心立方構造（Face-Centered Cubic、FCC）を有し、マルテンサイト相およびフェライト相は体心立方構造（Body-Centered Cubic、BCC）を有している。従って、結晶構造解析を行うことにより相の同定が可能となる。EBSP 解析結果を図3.3に示す。両図において丸印で示されている場所は同じ場所である。緑色で示されている領域が FCC 構造を持つオーステナイト相であり、

赤色で示されている領域が BCC 構造を持つマルテンサイト相あるいはフェライト相である。MFM による磁性相観察結果と比較してみると、磁性を帯びている場所は BCC 構造を有していることが分かる。

さらに同じ場所において SEM-EDX により Cr 濃度の測定を行った。測定した点とその点の Cr 濃度をそれぞれ図3.4と表3.1に示す。Cr 濃度が17mass%以下の点があることが分かる。JIS によると SUS304鋼の Cr 濃度は18~20mass%となっているので、明らかに Cr 濃度の減少が見られていることになる。MFM による磁性相観察結果と比較してみると、磁性を帯びている領域と Cr 濃度の減少域が対応していることが分かる。なお、各図の丸印は同じ場所を示している。

以上の結果より、磁性を示す領域では Cr 濃度が通常よりも数%程度減少しており BCC 構造を有していることが分かった。

これまで多くの研究者によって、SUS304鋼の加工に伴うマルテンサイト変態について研究がなされている[2-6]。例えば T. Angel は、18/8 Cr-Ni ステンレス鋼を用いて加工誘起マルテンサイト変態温度(Md 点)について検討している[2]。それによると Md 点は323K 以下であった。最近では、超電導量子干渉素子(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)を用いて高精度に飽和磁化を測定することが可能となり、SUS304鋼の673K での引張試験においてもマルテンサイト変態するという報告もある[7]。

しかし本研究のように、923K のような高温負荷試験においてマルテンサイト変態を生じるという研究はない。これまでの研究は拡散が顕著でなく、組成変動を伴わないような低温あるいは短時間の試験であった。拡散が顕著となる高温・長時間の試験では組成変動を伴い、BCC 相に変態すると考えられる。図3.5の Shaeffler の組織図[11]に本研究で得られた Cr 当量および Ni 当量を記載してみると、オーステナイト相とマルテンサイト相が安定となることが分かる。ただし、Shaeffler の組織図は高温から室温まで冷却した際の室温での金属組織の安定性を示しているだけであるので、高温での安定性を議論することはできない。

また、無負荷材においても炭化物などの析出により組成変動を生じ BCC 相が生成する可能性があるが、ここでは議論せず4章で議論することとする。

### 3. 1. 3 長時間クリープおよび高温疲労試験の金属組織観察

これまでではクリープ破断時間が約1000時間程度の比較的短時間の結果であった。実機プラントの損傷を評価するにあたっては、さらに長時間試験の金属組織観察が必要となる。そこで、923K、応力88MPa、クリープ破断時間が約9000時間の金属組織観察を行った。図3.6に長時間クリープ破断材の MFM による磁性相の観察結果を示す。黄色の領域は強磁性を示す領域であり、それ以外領域は非磁性である。こげ茶色で観察されている領域は析出

物 ( $\sigma$ 相) である。また、写真の上部に観察されている橙色の領域はオーステナイト相である。このように、長時間クリープ損傷材においても磁性相が観察される。

MFМによる磁性相の観察結果から、結晶粒界の析出物近傍に磁性相が生成していることが分かった。そこで、さらに磁性相の金属組織因子を検討するために、EBSPを用いて結晶構造解析を行った。EBSPの解析はMFМの観察を行った場所とは異なる場所で行った。図3.7にEBSPの解析結果を示す。黒く観察されている領域が $\sigma$ 相である。その $\sigma$ 相の周辺に緑色で示されているのがBCC構造であり、赤色で示されている領域がFCC構造である。このように、長時間クリープにおいてもFCC構造からBCC構造への変態が見られることが分かる。

次に、長時間クリープ損傷材において、SEM-EDXにより組成分析を行った。組成分析を行った点を図3.8に示す。なお、本組成分析も、MFМ観察やEBSP測定と同じ場所を特定することができなかつたので、異なる場所で行った。析出物近傍においてスポット分析を行い、定量分析を行った。各点での組成分析結果を表3.2に示す。組成分析の結果から、2番の位置ではCr濃度が高く、この場所は析出物であると考えられる。また、1番、3~7番および9番の位置ではCr量が16~17mass%程度となっている。前述のとおりJISにおけるSUS304鋼のCr濃度は18~20mass%の範囲であるので、18mass%よりも低くなると、Cr濃度が減少していることを示していると考えられる。SEM-EDXの測定誤差を考慮しても、受入時のSUS304鋼のCr濃度と比較して、17.5mass%以下になると、明らかにCr濃度が減少しているものと考えられる。従って、通常と比較して、 $\sigma$ 相などの析出物の近傍では、明らかにCr濃度が2~3mass%減少している。

これら長時間クリープ材のMFМ観察、SEM-EDXによる組成分析およびEBSP解析より、長時間クリープ損傷においても磁性相が観察され、観察される磁性相はCr濃度が2~3mass%低く、BCC構造を有していることが分かった。この結果は、短時間クリープ損傷材と同様である。

さらに、負荷形態の異なる高温疲労損傷を受けた場合に磁性相が生成するかどうかについて調査した。923K、約20000サイクルで破損した試験片のMFМによる観察結果を、図3.9に示す。黄色で示されている場所が磁性相である。直線的な形状の磁性相が観察されている。これは、疲労損傷によって生成したすべり帯に沿って磁性相が生成しているものと考えられる。また、MFМで観察した場所の磁性相の結晶構造についてEBSPを用いて解析した結果を、図3.10に示す。図3.9のMFМの観察結果と比較してみると、磁性相はBCC構造を有していることが分かる。これは、クリープ損傷材で観察された結果と同様である。

このように、高温で疲労損傷を受けた場合においても、すべり帯のような変形の集中する場所に磁性相が生成し、その磁性相はBCC構造を有することが分かった。つまり、負荷

形態が異なってもクリープ損傷材で見られたように、変形の集中する場所に FCC 構造から BCC 構造への変態が見られ、この磁性相の生成は損傷と関連している可能性があると考えられる。

### 3. 1. 4 析出物の磁性

ここでは、SUS304鋼のクリープ損傷に重要な役割をすると考えられる炭化物 ( $M_{23}C_6$ ) と  $\sigma$  相の磁性について示す。上述した図3.2および図3.4は、それぞれ MFM 観察結果と MFM の観察と同じ場所の SEM 観察結果である。MFM 観察結果において、黄色で観察されている領域が強磁性相であり、その他の橙色で示されている領域は非磁性相である。両図において、同じ場所を丸印で示している。この丸印で示した場所が炭化物であるが、MFM の観察では橙色で示されており非磁性であることが分かる。また、SEM 観察の結果で多数白く粒状に観察されている場所も炭化物であるが、これらも非磁性であることが分かる。

また、前項で示した長時間クリープ破断材の MFM による磁性相の観察結果 (図3.6) によると、こげ茶の領域は非磁性であり、これらは  $\sigma$  相であることが示されている。従って、長時間クリープ損傷評価において重要と考えられる  $\sigma$  相も非磁性相であることが分かった。 $\sigma$  相の磁性については、これまで低温での磁化率が測定されている[12]。それによると、常磁性から強磁性に変態する Curie 温度は、組成によって異なるがいずれの組成においても室温よりもかなり低い温度であることが示されている。今回の MFM による観察結果はそれを裏付ける結果となっている。

以上の結果から、クリープ損傷に重要な役割をすると考えられる炭化物 ( $M_{23}C_6$ ) も  $\sigma$  相も非磁性であることが分かった。

### 3. 1. 5 過型電子顕微鏡による磁性相の観察

BCC 相の生成機構について詳細に検討するために TEM により転位組織の観察および微小領域の Cr 濃度の測定を行った。SEM-EDX での組成分析領域は  $1\sim 2\mu\text{m}\phi$  の領域であるが、TEM-EDX により数十 nm  $\phi$  の領域の組成分析が可能となり、より詳細な検討ができる。TEM 観察はクリープ破断材に対して行った。

まず、観察を行った領域の TEM 像を図3.11に示す。TEM 像の左側に黒く観察されているのは析出物であるが、その他はどこが FCC 相なのか BCC 相なのか判断できない。そこで、電子線回折パターンにより結晶構造の同定を行った。電子線回折パターンを得た場所とその場所の電子線回折パターンと解析結果を図3.12に示す。この結果、図3.13に示す TEM 像に斜線を入れた領域が BCC 相でそれ以外は FCC 相であることが分かった。

次に、これらの BCC 相およびその近傍での Cr 濃度を TEM-EDX により測定した。図3.14



に示すように線状に点分析を行った。その結果を表3.3に示す。上述のように、JISによると SUS304鋼の Cr 濃度は18~20mass%である。従って、BCC 相内に Cr 濃度が通常と比較して 数%減少している場所があることが分かる。しかし、BCC 相すべての領域の Cr 量が減少しているわけではなく、BCC 相の1部分のみで Cr 量が減少している (表3.3(c)や(e))。Cr 濃度が減少している領域は析出物や結晶粒界の近傍であり、応力集中部であると考えられる。

また、Cr 量が減少している BCC 相の近傍において、BCC 相ではないが Cr 量が減少している領域があった。その領域の転位組織を詳細に観察してみた。図3.15に示すように、BCC 相ではない Cr 減少域では積層欠陥が観察された。積層欠陥は六方最密構造 (Hexagonal Closed-Pack、HCP) を有する。

これまでの TEM 観察の結果をまとめると図3.16のようになる。

これまで多くの研究者によって、室温以下での SUS304鋼の加工誘起マルテンサイト変態機構が議論されている。それによると、FCC 相から BCC 相への変態における中間相として、 $\epsilon$  マルテンサイト相 (HCP 構造) が存在するとされている[6,13-16]。 $\epsilon$  マルテンサイト相は複数の積層欠陥の重なりから生成すると考えられている[17]。つまり、積層欠陥は  $\epsilon$  マルテンサイト相、さらには BCC 相への変態の中間段階であると考えられる。クリープ損傷材においても Cr 減少領域に積層欠陥が見られることから、Cr が減少している領域で FCC 相から BCC 相への変態するものと考えられる。さらに、Cr 減少領域を起点として、ひずみを緩和するために Cr が減少していない領域にも BCC 相が成長すると考えられる。

### 3. 1. 6 高温引張試験片の金属組織観察

ひずみ速度の異なる高温引張試験片を用いて、まず MFM による磁性相の観察を行った。その結果を図3.17に示す。ひずみ速度が2%/s の試験を短時間引張試験、0.1%/s の試験を長時間引張試験と便宜上呼ぶこととする。短時間引張試験では結晶粒界に僅かに磁性相が観察されるのみである。一方、長時間引張試験では結晶粒界のみならず、結晶粒内にも磁性相が観察される。短時間引張試験において磁性相は観察されず、これまでの報告[2-7]と整合している。

さらに TEM を用いて転位組織の観察を行った。まず、長時間引張試験の観察結果を示す。TEM 観察に先立ち、転位組織観察を行う場所をカー効果顕微鏡で観察し、磁性相の有無を判断した。カー効果顕微鏡による観察結果を図3.18に示す。図には偏光板を回転させて観察したものを示してある。偏光板を回転させると結晶粒界に沿った領域 (I や II) で明暗が反転しているのが分かる。つまり、この領域が磁性を有していると判断できる。

次に、カー効果顕微鏡で磁性相と判断された場所 (I と II) の TEM 観察結果を、図3.19(a) および(b)に示す。磁性相と判断された領域には、多数の欠陥が堆積している様子が観察さ

れる（このような場所をAとする）。さらに、クリーブ損傷材で観察されたように、これら堆積している欠陥の周囲は転位が非常に少ないことが分かる（このような場所をBとする）。また、多数の欠陥は結晶粒界にほぼ垂直方向に縞状に伸びているが、結晶粒界3重点近傍では折れ曲がっている領域もある。

各領域での電子線回折パターンも図中に示してある。Aの領域では、多重回折や析出物の規則格子回折によるスポットの強度の強弱がみられる。結晶構造に関するスポットは強い強度のスポットであるので、強い強度のスポットを用いて結晶構造を解析した結果、FCC構造を有することが分かった。また、電子線回折パターンの解析よりBの領域はFCC構造を有していることが分かった。AとBの領域でEDXによりCr濃度分析を行った結果、Aの領域ではCr濃度が22mass%程度であり、Bの領域では17mass%程度であった。Aの領域ではCr濃度が通常の組成よりも若干高く、Bの領域では低いことが分かる。Aの領域でCr濃度が通常の組成よりも若干高くなっていることから、Aの領域の電子回折パターンに見られる弱い強度のスポットは微細な析出物による可能性が高い。

さらに、電子線回折パターンから格子定数(a)を求めた。その結果、Aの領域では3.56Åで、Bの領域では3.66Åであった。SUS304鋼の格子定数は3.59Åであるので、Aの領域では小さくなっており、Bの領域では大きくなっている。つまり、格子定数の変調が見られている。これまでに、SUS304鋼でこのような現象が観察された報告はない。

また、カー効果顕微鏡観察で明暗が反転していない場所（図3.18のIIIとIV）のTEM観察も行った。その結果の一例を図3.20(a)および(b)に示す。積層欠陥や多数の欠陥が堆積したような場所は観察されなかった。

さらに、別の結晶粒界3重点のTEM観察を行い、ここでは詳細なCr濃度の測定も行った。TEM観察の結果を図3.21に示す。結晶粒界の3重点近傍には積層欠陥が観察されている。積層欠陥が存在するサブグレイン内には、積層欠陥以外の転位は観察されていない。比較のために、積層欠陥が存在するサブグレインに隣接する領域の転位組織を観察した結果を、図3.22に示す。積層欠陥が存在するサブグレインと比較して、転位密度が高いことが分かる。これらの結果より、転位の回復により転位密度が減少していく過程で積層欠陥が生成されていくのではないかと考えられる。

図3.21に示した同じ場所において、積層欠陥が観察される領域のCr濃度を測定した。測定点とCr濃度を図3.23および表3.4に示す。積層欠陥が存在するサブグレイン内のCr濃度は低い、それ以外の領域では通常のSUS304鋼のCr濃度である。従って、積層欠陥の生成には転位の回復だけでなく、Cr元素の拡散も関与していると考えられる。

次に、短時間引張試験のTEM観察結果を図3.24に示す。結晶粒界3重点を中心に転位組織観察を行った。応力集中部である結晶粒界3重点においても、長時間引張試験で観察さ

れたような積層欠陥は見られなかった。これは、短時間であるため Cr の拡散が充分でなく、また転位の回復も拡散に依存するため、多数の欠陥の堆積や積層欠陥を生じなかったものと考えられる。

### 3. 1. 7 磁性の高温安定性

これまで示してきた原因により高温損傷を受けた SUS304 鋼では磁気特性が変化することが分かった。一般的に、磁化は温度の上昇により減少する。そこで、ここでは磁気特性の温度依存性を検討する目的で、VSM により磁化の温度変化を測定することとした。測定に供した試料は、(1) 250 時間クリープ中断材と (2) 700 時間熱時効材である。SUS304 鋼には受入時に強磁性体である  $\delta$  相が僅かに存在している。両者で飽和磁化あるいは残留磁化を比較し、明らかにクリープ損傷材の方が大きな値をとるような温度で損傷に起因する磁気特性変化を検知することができると考えられる。この概念図を図 3.25 に示す。各試料の室温、373K、523K、723K および 923K での履歴曲線を図 3.26(a)~(e)、図 3.27(a)~(e) に示す。また、飽和磁化および残留磁化の温度変化を図 3.28 に示す。

室温ではクリープ損傷材の方が飽和磁化および残留磁化とも大きくなっている。523K 付近までクリープ損傷材と熱時効材の磁化は共に単調に緩やかに減少しており、飽和磁化および残留磁化の両者の差はほぼ一定である。723K 以上になると、両試験片とも急激な磁化の減少が見られる。両者の磁化の差は 723K から小さくなる傾向にあり、923K ではほとんどなくなる。923K では両者とも、飽和磁化も残留磁化もほぼ零になる。従って、723K 付近からクリープ損傷に起因する磁化変化が大きく現れてくると考えられる。ただし、クリープ損傷材においても 723K 以下でも無負荷で長時間保持すれば、クリープ変形によって形成された転位組織の回復が起り、磁化の減少を生じることが考えられる。

この温度変化に伴う磁化変化にはもちろん BCC 相の生成も寄与していると考えられる。これまで、熱力学的にオーステナイト系ステンレス鋼の BCC 相の安定性を議論している研究がある[2,6,18,19]。S.D.Dahlgren は、蒸着試料であれば熱力学的平衡に達しやすいことに着目し、18.3%Cr-10.6%Ni-0.03%C 鋼を実際に 648K 以下で蒸着させたものはフェライト単相であり、723K まではフェライトとオーステナイトの 2 相組織となることを示している[20]。しかし、バルク材では熱力学的平衡に達するまでにかなりの時間を要すると考えられる。

さらに、室温で加工誘起マルテンサイト変態を受けた SUS304 鋼の高温での磁気特性変化から、マルテンサイト相の安定性を議論している研究もある[21,22]。S.Takahashi らによると 600K 以上でマルテンサイト相からオーステナイト相への変態が見られている[21]。I.Meszaros らによると、623~873K の間でマルテンサイト相からオーステナイト相への変態

が起きていると報告している[22]。

これらの研究報告を総合すると、本試験で得られた723K 近傍での磁化の大きな変化はBCC相の生成にも起因すると考えられる。

### 3. 2 DV-X $\alpha$ 法による電子状態計算

#### 3. 2. 1 計算に用いた手法

第一原理に基づく手法は、以下に示すシュレディンガー波動方程式を解き、原子構造に対する電子状態を求めることである。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = E \psi$$

しかし、このシュレディンガー波動方程式を全粒子にわたって正確に解くことは困難である。そこで、これまでの実験結果をふまえて、シュレディンガー波動方程式を近似して解くことになる。これまでに数多くの近似方法が提案されている[23,24]。

その中でも以下に示す二つの近似は、シュレディンガー波動方程式を解くための基盤となる近似方法であり、現在ではこの二つの近似から出発するのが標準的な方法となっている。

- ・断熱近似(ボルン-オッペンハイマー近似)

原子核の位置を固定し、電子の運動のみを扱う。

- ・ハートリー-フォック近似

多電子系において、ある1つの電子には原子核による静電引力と他の電子による斥力が作用するが、他の電子から作用する力は、それら電子の平均的な電荷密度による静電斥力で近似できると考える。そして、各電子は他の電子と原子核の作る平均電場の中を独立に運動すると考える。

しかし、金属の電子状態を求める場合、これらの近似だけで必要な結果を必ずしも得ることができない。例えば、金属の電気伝導などを正確に求めることができない。この問題は、ハートリー-フォックの近似において電子間の相関効果を上手に取り入れていないことに起因する。従って、電子間の相関効果を上手に取り入れて計算する必要がある。そこで、以下に示すようないくつかの近似方法が提案されている。

- ・ X $\alpha$ 法

スレーターによって提案された方法である。彼は、電子相関効果を、

$$V_{ex} = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho \right\}^{\frac{1}{3}}$$

のようにパラメータ $\alpha$ を導入して、多くの場合 $\alpha$ が0.7であることを指摘した。

- ・ Local Density Approximation (LDA)

電子の相関項を、一様な自由電子の効果に局所化したもので代替する。

- ・ Generalized Gradient Approximation (GGA)

上述した局所密度近似では、電子密度の効果すべてを一様なものとしている。当然、実際の電子密度は非一様である。そこで、一様な電子密度で記述される相関項に、密度勾配を考慮した補正を施している。

LDA や GGA は電子相関項の式が複雑であり、多大の計算時間が必要となる。一方、X $\alpha$ 法の相関項は簡単であるので、短時間で計算できる。実際にこの方法を用いて Fe や Ni などの3d 遷移金属の計算を行い、実験との比較において同等の結果を得ているものがある[25]。そこで、これらの近似方法の中から X $\alpha$ 法を選択して計算を行うこととした。

次に DV 法について示す。DV 法は、Discrete Variational Method (離散変分法) の略であり、波動方程式を解く際に必要となる多中心積分を高精度で効率良く解く方法である。この方法は、3次元空間積分を、原子核の付近、あるいは大きな電荷分布の領域に数多く分布した擬似乱数積分で求めるものである。DV 法と X $\alpha$ 法を合わせて、DV-X $\alpha$ 法と呼ばれている。この方法により、1電子エネルギーが0.1eVの精度で効率良く計算することができる。

磁性発生を計算により検討するためには、計算によりスピン配列を求める必要がある。上向きスピンの電子数と下向きスピンの電子数の差が磁化を与える[25]。つまり、計算により上向きスピンの電子数と下向きスピンの電子数を求めることにより、磁化を求めることができる。ただし、ここで得られる結果は、温度を考慮していない絶対零度の条件のものである。

### 3. 2. 2 計算モデル

材料が磁性を有するには、(1)磁気モーメントを有すること、(2)ある臨界原子間距離以上であることが必要となる。

本研究で対象としている SUS304鋼の主成分は、Fe、Cr および Ni である。この中で Cr

単体の磁気モーメントは非常に小さい。一方、Fe や Ni は大きな磁気モーメントを持つ (Slater-Pauling 曲線[26])。

また、ハイゼンベルクの強磁性理論では、隣り合う原子間に電子雲の重なりがあり、原子間で電子を交換し合うことによって交換相互作用というものが生ずることを示している [27]。スピン  $S_i$  と  $S_j$  を持つ  $i$  番目の原子と  $j$  番目の原子間には、

$$w_{ij} = -2JS_i \cdot S_j$$

のエネルギーをもつ交換相互作用が働く。ここで、 $J$  は交換積分と呼ばれるものである。 $J > 0$  の場合にはスピンが平行な場合のエネルギーが低く安定であり、 $J < 0$  だとスピンが反平行の場合が安定となる。 $J$  は原子核の間の距離に依存し、ある臨界距離以上で正になる [28]。つまり、磁気モーメントを有しても、原子間距離により自発磁化を示したり示さなかったりする。そこでまず、格子定数を変化させ、スピン配列がどのように変化するか検討することとした。

SUS304 鋼は FCC 構造を有しており、格子定数 ( $a$ ) は  $3.5911 \text{ \AA}$  である。そこで、 $3.59 \text{ \AA}$ 、 $3.65 \text{ \AA}$  および  $3.75 \text{ \AA}$  の格子定数を持つ以下の結晶構造モデルに対してスピン配列の変化を検討することとした。

計算を行った FCC 構造モデルを図 3.29 に示す。すべての原子を Fe とした場合 (以後、 $\gamma$ Fe モデル) と、原子番号 1 を Cr あるいは Ni に置換した (以後、 $\gamma$ Fe-Cr モデルおよび  $\gamma$ Fe-Ni モデル) 場合について計算を行った。この結晶構造モデルは、原子番号 1 を中心に、12 個の最近接原子 (原子番号: 2) と 6 個の第 2 近接原子 (原子番号: 3) を含んだモデルとなっている。原子番号 1 に対して、12 個の最近接原子の電子状態はすべて等価であり、さらに 6 個の第 2 近接原子の電子状態もすべて等価であるとして計算を行った。

また、原子番号 1 の格子位置の原子を取り除いた、つまり空孔を含んだ FCC 構造モデル (以後、 $\gamma$ Fe-空孔モデル) についても同様の計算を行った。この場合、原子番号 2 および 3 には Fe のみを配置した。さらに第 3 近接原子 (原子番号 4) も考慮し、Fe 原子を配置した。このモデルは、Cr や Ni の析出物へ供給や変形により  $\gamma$  相中に空孔が生成することを想定したものである。このモデルに対しては、格子定数が  $3.56 \text{ \AA}$ 、 $3.59 \text{ \AA}$  および  $3.65 \text{ \AA}$  の場合のみの計算とした。 $\gamma$ Fe-空孔モデルにおいても、原子番号 2 の 12 個の原子、原子番号 3 の 6 個の原子および原子番号 4 の 24 個の原子については、それぞれ等価な電子状態にあるとして計算を行った。

また、BCC 構造についても計算を行った。体心の位置を原子番号 1 とし、第 3 近接原子までのモデルを作成した。計算を行った BCC 構造モデルを図 3.30 に示す。原子番号 1 の位置を Fe、Cr、Ni とし、第 2 および第 3 近接原子はすべて Fe として計算を行った。それぞれ、 $\alpha$ Fe モデル、 $\alpha$ Fe-Cr モデル、 $\alpha$ Fe-Ni モデルとする。なお、BCC 構造の Fe の格子定数である、

$a=2.866\text{\AA}$ のみの計算を行った。

いずれのモデルにおいても、異種原子や空孔により格子の歪みがあると考えられるが、ここでは考慮しなかった。

このような結晶構造モデルを用いて、クラスター計算を行った。クラスター法と相補的な方法がバンド法で、周期対称性を有する結晶の計算に適用される。これら2つの方法は目的に応じて使い分けられている。例えば、完全結晶の電子状態計算にはバンド法が有利であり、同じ結晶でも周期性が破綻し波動関数が局在化するような欠陥状態になると、クラスター法が有利となる。本研究では、欠陥状態も計算を行うということでクラスター法を用いて計算することとした。

### 3. 2. 3 FCC 構造モデルの計算結果

$\gamma\text{Fe}$  モデル、 $\gamma\text{Fe-Cr}$  モデルおよび $\gamma\text{Fe-Ni}$  モデルの格子定数変化に伴うスピン配列変化の結果について、原子番号1から3の原子に対する Up スピンと Down スピンの電子数を表3.5(a)~(c)にそれぞれまとめた。

まず、 $\gamma\text{Fe}$  モデルの計算結果について検討する。 $a=3.59\text{\AA}$ では反強磁性的なスピン配列となっており、隣り合う原子間のスピンの逆方向となっている。 $a=3.65\text{\AA}$ では、強磁性的スピン配列と反強磁性的スピン配列が混合した複雑な電子状態となっている。さらに格子定数が増加し、 $a=3.75\text{\AA}$ となると、すべての原子のスピンの同じ方向に揃う、つまり強磁性的スピン配列が安定となる。

次に、強磁性的スピン配列における原子1個あたりの磁気モーメントを求める。本計算はクラスター計算を行っているため、クラスターモデルでの最外郭原子は周囲との結合を切っていることになる。従って、原子番号3での電子状態は、結晶のそれとは異なってくる可能性がある。ただし、クラスター計算においても、原子数が多くなってくると周期境界条件を用いたバンド計算結果と同等となることが示されている[23,24]。ここでは、原子1個あたりの磁気モーメントを、最も内側の原子である原子番号1のものとした。その結果、強磁性的スピン配列が安定となる  $a=3.75\text{\AA}$ における原子1個あたりの磁気モーメントは、 $3.04\mu_B$  ( $\mu_B$ : ボーア磁子)であった。

$\gamma\text{Fe-Cr}$  モデルにおいては、Fe-Cr 原子間のスピン配列は格子定数に依らず反強磁性的スピン配列が安定となる。格子定数が $3.59\text{\AA}$ の場合、Cr と Fe の磁気モーメントの絶対値はそれぞれ $2.90\mu_B$  と  $2.97\mu_B$  であり、ほぼ同じ値となっている。つまりこれは、Fe-Cr の結合による磁性の発生はなく、非磁性となることを示唆している。また、格子定数の増加により、Cr の磁気モーメントも Fe のそれも増加する傾向にある。

$\gamma\text{Fe-Ni}$  モデルにおいては、Fe-Ni 原子間のスピン配列は格子定数に依らず強磁性的スピ

ン配列が安定となる。格子定数が3.59 Åの場合には、Ni と Fe の磁気モーメントはそれぞれ  $0.94\mu_B$  と  $3.15\mu_B$  である。格子定数の増加により、Ni の磁気モーメントは減少するが、Fe のそれは増加する傾向にある。

次に、 $\gamma$ Fe-空孔モデルについての格子定数変化に伴う原子番号2、3および4の Up スピンと Down スピンの電子数を表3.6にまとめた。空孔を導入したモデルでは、 $a=3.56\text{Å}$ 、 $3.59\text{Å}$  および  $3.65\text{Å}$  でもスピン配列が強磁性的となることが分かる。つまり、通常の $\gamma$ Fe の格子定数においても強磁性をしめす。この場合の Fe の磁気モーメントは  $2.7\mu_B$  である。完全結晶の場合 ( $\gamma$ Fe モデル) と比較して磁気モーメントは減少している。実際の材料において空孔をなくすることは困難であり、熱平衡においても空孔が存在している。しかし、熱平衡における空孔濃度は少なく、巨視的に見れば磁性を有さないと考えられる。

### 3. 2. 4 BCC 構造モデルの計算結果

$\alpha$ Fe モデル、 $\alpha$ Fe-Cr モデルおよび $\alpha$ Fe-Ni モデルのスピン配列変化の結果について、原子番号1から3の原子に対する Up スピンと Down スピンの電子数を表3.7(a)~(c)にそれぞれまとめた。

まず、 $\alpha$ Fe モデルの計算結果を示す。 $\alpha$ Fe は常温でも強磁性的であることから、すべての原子のスピンが同じ方向に揃う、つまり強磁性的スピン配列が安定となっている。次に、強磁性的スピン配列における原子1個あたりの磁気モーメントを求めた。前項の FCC 構造モデルの際に示したように、ここでは、原子1個あたりの磁気モーメントを、最も内側の原子である原子番号1のものとして求めた。その結果、原子1個あたりの磁気モーメントは、 $2.9\mu_B$  であった。 $\alpha$ Fe の磁気モーメントの実験値は  $2.2\mu_B$ [29]であり、それに比べると大きな値となっている。

$\alpha$ Fe-Cr モデルにおいては、Fe-Cr 原子間のスピン配列は反強磁性的スピン配列が安定となる。Cr と Fe の磁気モーメントの絶対値はそれぞれ  $2.60\mu_B$  と  $3.00\mu_B$  であった。その差は  $\gamma$ Fe-Cr モデルよりも大きく、Fe-Cr の結合によっても多少の磁化を示すと考えられる。また、 $\alpha$ Fe-Ni モデルにおいては、Fe-Ni 原子間のスピン配列は強磁性的スピン配列が安定となる。Ni と Fe の磁気モーメントはそれぞれ  $0.92\mu_B$  と  $3.25\mu_B$  であった。

この計算結果を基に、SUS304鋼の BCC 構造の磁性について議論する。反強磁性的スピン配列となるのは Fe-Cr 間のみであり、Fe-Ni および Fe-Fe 間は強磁性的スピンとなる。SUS304鋼の場合、Cr 濃度は18~20mass% (クリープの場合は数%程度減少する) であり、Fe-Cr の原子結合は少ないと考えられる。 $\alpha$ Fe-Cr モデルにおける Fe と Cr に対する磁気モーメントの絶対値の差は $\gamma$ Fe-Cr モデルよりも大きく、Fe-Cr の結合によっても多少の磁化を示すと考えられる。これら理論的考察により SUS304鋼のマルテンサイト相は強磁性と



なることが推察される。実験的には、SUS304鋼のマルテンサイト相が強磁性体であることが示されており、理論的考察と整合する。

### 3. 2. 5 バンド計算との比較

これまで、多くの研究者によって $\gamma$ Feの磁気特性が議論されている。

Weiss は、 $\gamma$ Feには2種類のスピン状態が存在し、反強磁性状態となったり強磁性状態となったりすることを報告した[30]。また、強磁性状態での1原子あたりの磁気モーメントを $2.8\mu_B$ と求めている。

Perdew と Wang は GGA を用いてバンド計算を行っている[31]。この近似を用い、Asada らは Fe の構造安定性と磁気モーメントについて求めている[32]。その結果、BCC 構造を持つ Fe が安定構造となることを示している。また、FCC 構造は安定構造とならないが、Wigner-Seitz 半径( $R_{ws}$ )が $2.62\text{a.u.}$ では反強磁性状態が安定であり、 $2.72\text{a.u.}$ では強磁性状態が安定であることを示している。この結果は、Cu に析出した FCC 構造を有する Fe ( $R_{ws}=2.65\text{a.u.}$ )では反強磁性的となり[33,34]、Cu-Au 合金に析出した FCC 構造を有する Fe ( $R_{ws}=2.78\text{a.u.}$ )では強磁性的となる実験結果[35]と一致していることを示している。なお a.u.は atomic unit の略で $1\text{a.u.}=0.529177\text{\AA}$ である。また、Wigner-Seitz 半径とは、1個の伝導電子が占める体積と等しい体積球の半径であり、

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} R_{ws}^3$$

で表される。ここで  $V$  は単位胞の体積 ( $=a^3$ ,  $a$ : 格子定数)、 $N$  は単位胞中の原子数 (FCC: 4) である。従って、 $2.72\text{a.u.}$ は格子定数  $a=3.683\text{\AA}$ に相当する。Asada らは、 $\gamma$ Fe の反強磁性状態から強磁性状態への遷移を生じる  $R_{ws}$  の値を記載していないが、遷移する  $R_{ws}$  を文献[32]のグラフから読み取ると、約 $2.69\text{a.u.}$  ( $a=3.6425\text{\AA}$ ) となる。また、強磁性的なスピン配列となる  $R_{ws}$  が $2.72\text{a.u.}$ の場合での磁気モーメントを $2.56\mu_B$ と求めている。

さらに、Moruzzi らも FCC 構造を持つ Fe において LSDA を用いたバンド計算を行い、体積膨張をすることで反強磁性状態から強磁性状態へ遷移することを示している[36]。反強磁性状態から強磁性状態への遷移する  $R_{ws}$  は $2.71\text{a.u.}$  ( $a=3.667\text{\AA}$ ) であり、Asada らが求めた GGA による計算結果と大きな違いはない。さらに  $R_{ws}$  の変化による磁気モーメントの変化を求めており、 $R_{ws}=2.75\text{a.u.}$  ( $a=3.724\text{\AA}$ ) の場合には $2.65\mu_B$ 、 $R_{ws}=2.85\text{a.u.}$  ( $a=3.859\text{\AA}$ ) の場合には $2.80\mu_B$ であった。また、Elsasser らは、LSDA に基づき体積変化による FCC 構造の Fe の磁気モーメントを求めている[37]。その結果、磁気モーメントは、体積が増加するにつれ僅かに増加することが示されている。求められた磁気モーメントは $2.5\mu_B$  から $2.7\mu_B$ であった。

以上、これまで報告されているバンド計算によると、FCC 構造を持つ Fe においては、格子定数が 3.66 Å から 3.7 Å の間で、反強磁性から強磁性に安定電子構造が変化すること、磁気モーメントは格子定数の増加に伴って増加し、その値は  $2.5\mu_B$  から  $2.8\mu_B$  であることが示されている。

本計算の  $\gamma$ Fe モデルでは、 $a=3.75\text{Å}$  および  $a=3.85\text{Å}$  で強磁性的スピン配列をとることが示されている。また、 $a=3.65\text{Å}$  では、反強磁性的スピン配列と強磁性的スピン配列とが混合した複雑な電子構造であった。反強磁性的スピン配列から強磁性的スピン配列へ遷移する格子定数をさらに詳細に検討するために、 $\gamma$ Fe において  $a=3.67\text{Å}$  および  $a=3.725\text{Å}$  の時の計算を行った。その結果を表 3.8 に示す。計算の結果、 $a=3.725\text{Å}$  の時には強磁性的スピン配列となり、原子 1 個あたりの磁気モーメントは  $3.03\mu_B$  となった。一方、 $a=3.67\text{Å}$  では反強磁性的スピン配列と強磁性的スピン配列が混合した電子状態となっている。従って、本計算では、格子定数が  $3.67\text{Å}$  から  $3.725\text{Å}$  の間で強磁性的スピン配列となることが分かった。この結果は、これまでの計算結果と同等であると考えられる。

また、 $a=3.65\text{Å}$  および  $3.67\text{Å}$  では反強磁性的スピン配列と強磁性的スピン配列が混合した電子状態になっている。これまでの計算結果では格子定数が  $3.64\text{Å}$  から  $3.7\text{Å}$  の間で反強磁性的スピン配列から強磁性的スピン配列に遷移することが示されている。従って、 $a=3.65\text{Å}$  および  $3.67\text{Å}$  ではその遷移段階の中に含まれているために、複雑な電子状態になっているのではないかと考えられる。

このように、FCC 構造を有する Fe の本研究での計算結果はこれまでの計算結果と大きな違いはなく、本計算手法は GGA などの信頼性のある他の計算手法と同等に議論可能であると考えられる。

### 3. 2. 6 オーステナイト系ステンレス鋼の磁性変化の要因

計算の結果、磁性を生じる可能性がある、つまり強磁性的スピン配列となるのは、FCC 構造では  $\gamma$ Fe モデル、 $\gamma$ Fe-Ni モデルおよび  $\gamma$ Fe-空孔モデルであることが分かった。 $\gamma$ Fe-空孔においては、通常の  $\gamma$ Fe の格子定数においても磁性を生じる可能性があることが分かった。

これらの計算結果を基に、SUS304 鋼の磁性発生要因について検討した。まず、変形等を与えていない、例えば溶体化した状態を考える。この場合は、空孔量も少なく格子の伸縮もないと考えられる。従って、強磁性的スピン配列となるのは  $\gamma$ Fe-Ni のみとなり、巨視的に見れば強磁性を示さない非磁性となると考えられる。

次に、負荷を与えた場合を考える。例えば、疲労負荷のように局所的なすべり変形により転位の堆積を生じ、空孔の生成や格子の乱れを生じることが考えられる。また、クリー

ブ負荷においては、高転位密度のサブバウンダリーの形成も考えられる。これら、多量の空孔の生成や格子の伸長により強磁性的スピン配列となり、強磁性を示すことが考えられる。また、照射においても空孔の形成があり、磁気変化の可能性があると考えられる。

3章で示したように、長時間引張試験では多量の欠陥を含んだ領域が観察されている。この領域は強磁性相のBCC構造ではなく常磁性相のFCC構造であるのにも関わらず、磁性を有することが示されている。また、多量の欠陥を含んだ領域の周辺では転位の少ない領域が観察されており、この領域は格子定数が通常よりも大きく3.66Å程度であった。この領域も磁性を有することが示されている。しかし、FCC構造が磁性を持つということは、DV-X $\alpha$ 法を用いた理論計算結果から推測されることである。

このようにこれまで、SUS304鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼の磁気変化はBCC構造を有するマルテンサイト変態に起因する報告のみであったが、理論計算からも実験からも多量の空孔を含む領域や格子定数の増加でも磁気変化を生じる可能性があることが示された。

### 3.3 検出原理のまとめ

これら、検出原理をまとめると図3.31のようになる。

常磁性材料であるSUS304鋼においては、クリープ変形により堆積した転位の回復過程と、それと共に生ずるCrの局所的な減少により、積層欠陥の生成や格子定数の変調を生じ磁性を有するようになる。さらに冷却中にこれらの領域を起点に結晶粒内部にまでFCC構造からBCC構造へ結晶構造変化するため、結晶粒内に磁性を有する領域が広がる。このような、転位の堆積やCrの減少は結晶粒界3重点や粗大析出物などの応力集中部で観察される。また、高温環境中で析出する炭化物や $\sigma$ 相は室温では常磁性である。

#### 4. 損傷と関連する金属組織因子

##### 4. 1 磁性相生成に対する負荷の影響

クリープ損傷と磁性相生成との関連を検討するために、まず熱時効材の金属組織観察を行った。図4.1に、923K で1591時間の熱時効材とクリープ破断材の MFM 観察結果を示す。クリープ損傷材では結晶粒内に多量の磁性相が観察されているが、熱時効材では結晶粒界に僅かに磁性相が観察されているのみである。熱時効材で結晶粒界にのみ磁性相が観察されているのは、結晶粒界の極近傍でのみでの Cr の減少とそれに伴う FCC 相から BCC 相への変態、あるいは Cr の減少による欠陥の増加による磁性の変化が考えられる。

次に、クリープ損傷材と熱時効材において、結晶粒界から1 $\mu\text{m}$  程度離れた結晶粒内の Cr 濃度測定を行った。いずれの試験材においても結晶粒界に沿って約2 $\mu\text{m}$  間隔で500点測定した。その結果を図4.2に示す。クリープ損傷材では Cr 濃度が17.5mass%よりも少ない領域が広く観察され、Cr 濃度が17.5mass%以下の地点は全測定点の13%であった。一方、熱時効材において Cr 濃度測定を行った結果、Cr 欠乏領域はほとんど観察されず、Cr 濃度が17.5mass%以下の地点は全測定点の3%であった。

負荷を与えない熱時効による Cr の減少域は結晶粒界から0.3 $\mu\text{m}$  程度であると報告されている[38]。今回は結晶粒界から1 $\mu\text{m}$  程度離れた結晶粒内の Cr 濃度を測定している。つまり、結晶粒界から離れた領域で測定された Cr 濃度変化は、クリープ負荷によるものであると考えられる。

##### 4. 2 クリープ損傷進行による磁性相の面積率変化

クリープ損傷と磁性相生成との相関を得る目的で、クリープ損傷による磁性相の面積率の変化を調査した。試験片の漏えい磁束密度測定の結果から、磁性相量の多いと予想される領域と少ないと予想される領域を推測し、各領域での磁性相の面積率を求めた。まず、漏えい磁束密度の例を図4.3に示す。この結果から磁性相の多少を判断し面積率を求めてみた。その結果、磁性相量が少ないと予想された場所では7%、少ないと予想された場所では20%であった。従って、漏えい磁束密度から磁性相量の程度を予想することができる。そこで、次にクリープ損傷による磁性相の面積率を測定した。その結果を図4.4に示す。なお、各領域においてカー効果顕微鏡で200 $\times$ 200 $\mu\text{m}$  の領域を6視野観察し、6視野の平均値を面積率として求めた。

磁性相の面積率は、クリープ損傷の進行により増加することが分かる。しかし、3次クリープ以降は磁性相の増加はほとんどなくなる。クリープ損傷初期においては、磁性相が多い領域と少ない領域の面積率の差は小さいが、クリープ損傷の進行とともに面積率の差が大きくなる。クリープ損傷の進行により磁性相の量が場所によってかなり異なってくる

ことから、クリープ損傷の進行に伴って損傷が局在化していくものと考えられる。

次に、クリープ損傷の進行による磁気特性変化を巨視的に捉える目的で、VSMを用いて残留磁化および飽和磁化の変化を調査した。クリープ損傷による磁気特性変化を見るために、受入材と3次クリープ開始時点で中断した試験の履歴曲線をそれぞれ図4.5(a)および(b)に示す。これらはすべて応力軸方向の磁気特性を測定したものである。縦軸のスケールが図4.5の(a)と(b)で異なっていることに注意して両者を比較することとする。

受入材においても強磁性体である $\delta$ 相の影響で飽和磁化および残留磁化は0とならない。しかし、受入材と比較して、クリープ損傷により明らかに飽和磁化および残留磁化が増加していることが分かる。クリープ損傷の進行による飽和磁化および残留磁化の変化をグラフにすると図4.6のようになる。3次クリープ開始まで飽和磁化や残留磁化は増加するが、3次クリープ以降の飽和磁化および残留磁化の増加はほとんどない。磁性相の面積率と巨視的な磁気特性を比較すると、両者(図4.4と図4.6)は同様の変化を示しており、材料内部の金属組織変化を反映したのとなっていると考える。

#### 4. 3 クリープ損傷材における磁性相生成場所

磁性相の生成がクリープ損傷と関連しているかどうかさらに議論するために、磁性相がどのような場所に生成しているのか観察することとした。

図4.7に短時間クリープ試験材で見られる磁性相の分布をカー効果顕微鏡により観察した結果を示す。少し濃い灰色に観察されている領域が磁性相である。結晶粒界3重点など応力集中部に、多くの磁性相が観察されている。また、磁性相は応力軸方向に伸びて観察されている。

クリープ損傷進行を支配すると考えられるキャビティが、結晶粒界上の肥大した炭化物や $\sigma$ 相近傍、あるいは結晶粒界3重点のような応力集中部で観察されることを、多くの研究者が報告している[39-41]。つまり、クリープ損傷は、 $M_{23}C_6$ 型の炭化物あるいは $\sigma$ 相の成長による結晶粒界の結合力の弱化とその近傍でのキャビティ核生成・成長およびき裂の成長で進行すると考えられている。

そこでさらに、き裂やキャビティ発生が顕著となる長時間クリープ破断材を用いて、き裂近傍の磁性相の分布をカー効果顕微鏡により観察した。その結果を図4.8に示す。き裂近傍に、応力軸方向に伸びた磁性領域が観察されている。き裂が発生していない結晶粒界近傍には磁性相の生成が比較的少ないことが分かる。

以上の結果より、顕在化したクリープ損傷であるき裂の近傍で磁性相が観察されることから磁性相の生成はクリープ損傷と関連していると考えられる。また、磁性相はクリープ損傷の初期、つまりキャビティやき裂が発生する以前から観察されており、巨視的な磁気

特性もクリープ損傷の初期から明らかに変化している。従って、磁性相の生成はキャビティやき裂発生以前からのクリープ損傷と関連しており、クリープ損傷の初期から検出可能であると考えられる。

## 5. 広範囲非破壊検出技術

### 5. 1 これまで開発された非破壊検出技術[42,43]

非破壊検出試験は、対象物の物理的な性質を測定し評価する方法であり、通常は計測のためのエネルギーを与えて行う。この方法をアクティブ法と呼んでいる。計測のためのエネルギーを与えなくても、対象物から放出されている音波や熱などの情報を適切なセンサーを用意して検出、解析する方法（パッシブ法）もある。パッシブ法には、アコースティック・エミッション法やサーモグラフィ法などがある。

表5.1に米国 NASA による非破壊計測技術の基本分類を示す。各種の非破壊検出技術が開発されているが、その中から代表的な計測技術である、放射線を用いる方法、超音波を用いる方法、電磁気的方法について（これらはすべてアクティブ法である）、以下に示すこととする。

放射線を検査に用いる方法は、使用目的に応じ放射線を選択し、その透過力や挙動の特性を巧妙に利用すれば、有効な検出技術となる。しかし、放射線技法は、試料の厚さの変化や内部に存在するマクロ欠陥の検出に適用されており、今回目標としているマクロ欠陥発生以前の損傷検出には現在のところ有効ではないと考えられる、また、広範囲計測の体系的な計測装置を実施する上で取り扱いに関する各種資格が必要となる。従って、広範囲の状態監視的な利用には向いていないと考えられる。

音響技法は、可聴音域およびその近傍にある数キロヘルツから数十キロヘルツ程度の音波を材料内に入射し、その音波の伝搬状況から材料内の組織変化や材料特性を検出しようとするものである。音響-超音波技法には、低周波超音波法、超音波パルス反射法および透過法、超音波共振法、超音波表面波法、超音波臨界角法、電磁超音波法がある。現在、き裂検出の代表的な手法となっている。しかし、運転状況で不規則・不確定な振動等が発生する可能性のある設備に関しては、あらかじめ起こりうる振動源の特定、発生するノイズ等を把握してフィルタ処理をする必要がある。

電磁気的-電気的技法の代表的な手法として、渦電流法や電気抵抗法がある。渦電流法は超音波法と同様にき裂検出によく使用されている。渦電流法は金属などの導体に交流電流を流したコイルを近付けた時、欠陥が存在するとコイルのインピーダンスが変化することを利用して欠陥を検出する方法である。インピーダンスの変化は欠陥のみによって変化するのではなく、導体の導電率、透磁率などの材質変化、また形状の変化、導体とコイルとの距離、相互位置によって引き起こされることに留意する必要がある。

これまで述べてきた超音波特性や電磁気的特性とき裂や金属組織との対応性が一義的であれば、非破壊的に得られた信号をから材料内部の状態が直接的に理解することができる。しかし、その対応性は一義的でない場合が多い。

き裂やキャビティ発生以前の損傷検出に関しては超音波特性を利用した研究がある。大谷らは、SUS304鋼においてクリープ損傷過程において生成したサブグレイン（増殖した転位の絡み合いによって形成される）を超音波特性の変化により検出することが可能であると報告している[44]。また、オーステナイト系ステンレス鋼の疲労過程での転位の増殖を超音波特性の変化から検出する試みがなされている[45]。砂本らは、SUS304L 鋼を用いて長時間熱時効や室温引張試験を行い、超音波特性や渦電流特性を測定している[46]。それによると、各計測法は特徴ある結果を与えるが、それぞれに特有の制限や欠点があることを指摘している。

本研究の対象材料であるオーステナイト系ステンレス鋼においては、Cr の局所的な分布と多量の欠陥の生成およびそれに伴う格子定数の変化、さらには BCC 相の生成が損傷と関連すると考えられる。つまり、これらの金属組織を非破壊的に検出すれば、損傷の進行状況を監視することができると考える。このためには、幾つかの非破壊検出手法が考えられる。当然のことながら、これまで開発されてきた超音波法や電気抵抗法なども候補となる。しかし、これらの方法では、Cr の局所的な分布と多量の欠陥およびそれに伴う格子定数の変化、さらには BCC 相の生成を適確に捉えることが困難であると考えられる。それは、上述したように超音波特性や電気抵抗とこれらの金属組織との対応性が一義的でないと考えられるからである。しかし、これらの金属組織変化はすべて磁場の変化と対応している。つまり、その磁場の変化を捉えることのみで高温損傷を把握できると考える。

## 5. 2 広範囲非破壊検出のためのセンサー

次に、広範囲を短時間に非破壊的に磁場を検出できる技術を考える。ここでは、2つのセンサーについて検討を行った。

材料自ら発する磁場を捉えるのみであるので、小型の高性能センサーを走査するだけでも短時間に広範囲のセンシングが可能となる。最近では、地磁気以下の微弱な磁場変化を捉えることのできるフラックスゲートセンサーが開発され、市販されている。本センサーは本研究でも用いており、地磁気程度の微弱な磁場を捉えることができている。センサー自体の大きさは数 mm 角であるので、複数個のセンサーを組み合わせても、大掛かりな複雑な装置とはならないと考えられる。また、本センサーは安価であるので複数個のセンサーを組み合わせても低コストである。従って、効率良く広範囲の非破壊検出が可能であると考えられる。

また、簡易に磁場の分布を観察できる「マグネットビューアー」と呼ばれる製品も販売されている。これは、高性能の磁性流体をフィルム状のシートに封入させたものである。磁性相の生成による漏えい磁束密度の増加によりその場所に磁性流体が集まり、広範囲に



比較的短時間で磁気変化が分かる可能性があると考えられる。そこで、市販の「マグネットビューアー」を購入し、観察を行ってみた。

まず、Sm-Co 永久磁石の観察結果を図5.1に示す。図5.1において茶色に見えるのが磁性流体である。永久磁石では試験片端面に磁性流体が集まっている様子が観察される。次に、図5.2に受入材とクリープ損傷材の観察を行った結果を示す。受入時から強磁性相である $\delta$ 相が若干含まれているため、試験片端面に磁性流体が僅かに集まっている様子が見られる。一方、クリープ損傷材の場合は、受入材と比較して試験片端面の磁性流体の色が濃くなっており、試験片の輪郭もはっきりと分かる。従って、受入材と比較してクリープ損傷材は漏えい磁束密度が大きく、磁性流体が集まるものと考えられる。定性的ではあるが、クリープ損傷により磁気変化を生じていることが短時間で効率よく検出できている。

ここでは2つの例を示したが、あくまでも例であり、実際に適用するにあたってはさらに検討が必要となる。

## 6. 結言

従来の非破壊検査技術が目指してきた微細な部分の検出性能を追求せず、比較的広範囲の監視が可能な高信頼性の非破壊検出原理開発を行う目的で、常磁性材料であるオーステナイト系ステンレス鋼を対象に (1)非破壊検出技術の検出原理 (検出信号と金属組織との関連) の確立、(2)検出信号と関連する金属組織変化と損傷との関連性、(3)金属組織を広範囲にわたって非破壊的に検出できる有望技術の提案を行った。各成果をまとめると以下のようになる。

### (1) 検出原理の確立

クリープ変形により堆積した転位の回復過程と、それと共に生ずる Cr の局所的な減少により、積層欠陥の生成や格子定数の変調を生じ磁性を有するようになる。さらにこれらの領域を起点に冷却中に結晶粒内部にまで FCC 構造から BCC 構造へ結晶構造変化し、結晶内部にも磁性を有する領域が広がる。これら転位の堆積や Cr の減少は結晶粒界 3 重点や粗大析出物などの応力集中部で観察される。また、高温環境中で析出する炭化物や  $\sigma$  相は室温では常磁性である。

### (2) 損傷と関連する金属組織因子

クリープ損傷の進行により磁性を示す領域が増加し、応力集中部やき裂発生部に磁性を示す領域が観察されるようになる。クリープ損傷材では結晶粒内にも広く磁性領域が観察されるが、負荷を与えない熱時効においては結晶粒界極近傍に僅かな磁性領域が観察されるのみである。従って、磁性相の生成がクリープ損傷と関連していると考えられる。

### (3) 広範囲非破壊検出技術

これまで開発されてきた超音波法や渦電流法はマクロき裂を検出するものであり、き裂発生以前の損傷を検出することは困難であった。しかし、今回提案する漏えい磁束密度法は、き裂発生以前からの高温損傷を検出することができ、また効率的に広範囲の材料の状態を把握することできると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、要素技術開発部・新技術開発グループおよび新材料研究グループの協力を頂いた。特に、数々の機械損傷試験を行っていただいた、新技術開発グループの吉田英一サブグループリーダー、加藤章一副主任技術員、小高進氏に感謝いたします。また、常陽産業㈱の鈴木高一氏、川島成一氏、高森裕二氏に深く感謝いたします。

さらに、新材料研究グループの青砥紀身グループリーダー、星屋泰二技術主幹、社内公募型研究推進室の岩田耕司室長からは多大なる助言を頂き、効率的に研究を遂行することができた。ここに感謝の意を表します。

また、産業総合技術研究所の鈴木隆之主任研究員のご協力により、磁気力顕微鏡を使用させていただくことができた。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] 野田宏、日本原子力学会誌、42 (2000) 589-603.
- [2] T.Angel, J.Iron Steel Inst., 177 (1954) 165.
- [3] B.Cina, J.Iron Steel Inst., 177 (1954) 406.
- [4] H.Otte, Acta met., 5 (1957) 614.
- [5] J.A.Venables, Phil. Mag., 7 (1962) 35.
- [6] R.Lagneborg, Acta met., 12 (1964) 823.
- [7] K.Mumtaz, S.Takahashi, J.Echigoya, L.Zhang, Y.Kamada, M.Sato and T.Ueda, The 11<sup>th</sup> MAGDA Conference, (2002) 193.
- [8] 務中達也、吉見健一、中西博昭、山田康晴、飯島健二、加納郁夫、島津評論、53, (1996) 75-81.
- [9] 例えば、佐藤勝昭著、朝倉書店、「光と磁気(改訂版)」(2001).
- [10] 例えば、田中秀雄、村田正治、貝瀬正次、新谷紀雄、鉄と鋼、74, 2009, (1988).
- [11] A.L.Shaeffler, Metal Prog., 56, (1949), 680.
- [12] D.A.Read, E.H.Thomas and J.B.Forsythe, J.Phys.Chem. Solid., 29 (1968) 1569.
- [13] J.F.Breedis and W.D.Robertson, Acta Metall., 10, (1962), 1077.
- [14] G.B.Olson and M.Cohen, J.Less-Common Metals, 28, (1972), 107.
- [15] G.B.Olson and M.Cohen, Metall. Trans. A, 6A, (1975), 791.
- [16] J.W.Brooke, M.H.Loretto and R.E.Smallman, Acta Metall., 27, (1979), 1829.
- [17] H.Fujita and S.Ueda, Acta Metall., 20, (1972), 759.
- [18] J.C.Fisher, Trans.Amer.Inst.Min.(Metall.) Engrs., 185, (1949) 688.
- [19] F.W.Jones and W.J.Pumphrey, J.Iron.Inst., 163, (1963) 121.
- [20] S.D.Dahlgren, Metal Trans., 1, (1970) 3095.
- [21] S.Takahashi, J.Echigoya, T.Ueda, X.Li and H.Hatafuku, J.Mater.Process.Tech., 108, (2001) 213.
- [22] I.Meszáros, M.Kaldor, B.Hidasi, A.Vertes and I.Czako-Nagy, J.Mater.Eng.Performance, 5(4), (1996) 538.
- [23] 菅野晁監修、里子值允敏、大西樞平著、「密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態」, (1994).
- [24] 足立裕彦著、「量子材料化学入門—DV-X $\alpha$ 法からのアプローチ」, (1993).
- [25] 足立裕彦、森永正彦、那須三郎著、「金属材料の量子化学と量子合金設計」, (1997).
- [26] R.M.Bozorth, Ferromagnetism, D.Van Nostrand Co. Inc, N.Y., (1951) p.441.

- [27] W.Heisenberg, Z.Phys., 49, (1928), 619.
- [28] (社)日本金属学会編, 「材料の構造と物性」, (1994), p.185.
- [29] 近角聡信, 太田恵造, 安達健五編, 「磁性体ハンドブック」, 朝倉書店, (1975).
- [30] R.J.Weiss, Proc.Pys.Soc., 82 (1963) 281.
- [31] J.P.Perdew and C.S.Wang, Phys.Rev., B33 (1986) 8800.
- [32] T.Asada and K.Terakura, Phys.Rev., B46 (1992) 13599.
- [33] C.Abrahams, L.Guttman and J.S.Kasper, Phys.Rev., 127 (1962) 2052.
- [34] G.Johanson, M.B.McGirr and D.A.Wheeler, Phys.Rev., B1 (1970) 3208.
- [35] U.Gonser, K.Krishel, and S.Nasu, J.Magn.Magn.Mater., 15-18 (1980) 1145.
- [36] V.L.Moruzzi, P.M.Marcus and J.Kubler, Phys.Rev., B39 (1989) 6957.
- [37] C.Elsasser, J.Zhu, S.G.Louie, B.Meyer, M.Fahnle and C.T.Chan, J.Phys.:Condens.Mater., 10 (1998) 5113.
- [38] S.M.Bruegger and L.A.Charlot, Scripta Metall., 20, (1986), 1019.
- [39] I-W.Chen and A.S.Argon, Acta Metall., 29, (1981), 1321.
- [40] N.Shinya, H.Tanaka and S.Yokoi, Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 2, (1984), 739.
- [41] 新谷紀雄, 日本金属学会報, 26, (1987), 801.
- [42] 新 非破壊検査便覧, (社)日本非破壊検査協会編, (1992)
- [43] 新版 非破壊検査工学, 石井勇五郎編著, 産報出版, (1993)
- [44] 大谷俊博, 萩博次, 平尾雅彦, 日本機械学会論文集, A-67, (2000), 454.
- [45] 横野泰和, 火力原子力発電, 49, (1998), 18.
- [46] 砂本大造, 後藤徹, 山内崇賢, 小西隆, 三菱重工技報, 14, (1977), 19.

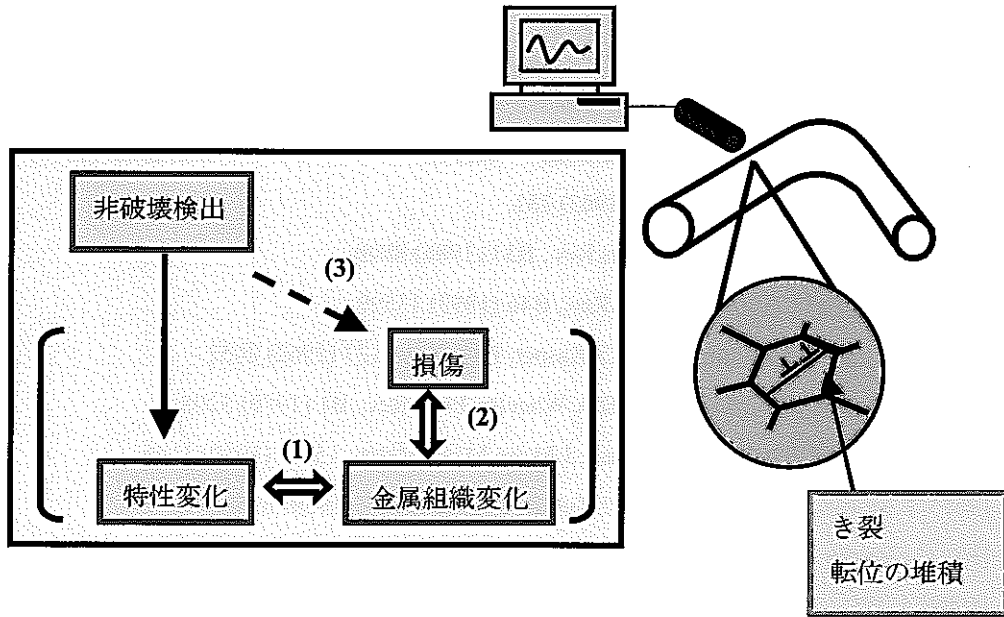


図 1.1 非破壊検出技術開発の概念図

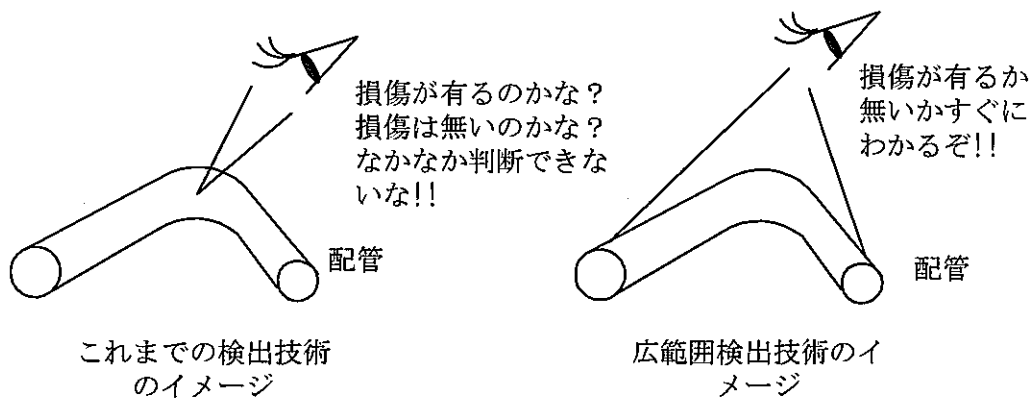
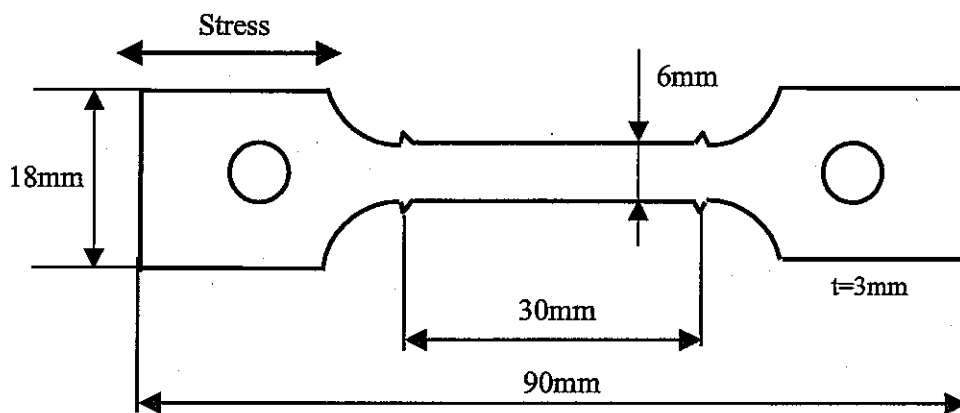
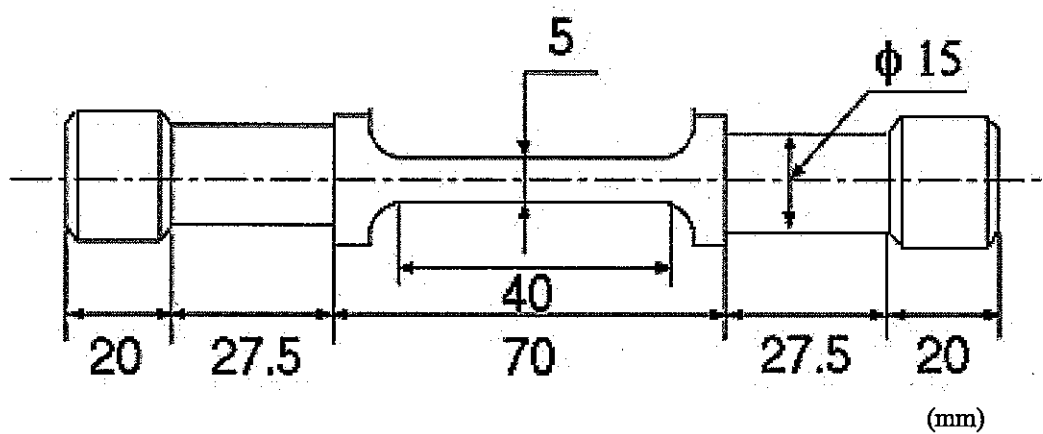


図 1.2 広範囲非破壊検出のイメージ



(a) クリープ試験片および引張試験片



(b) 疲労試験片

図 2.1 試験片形状

表 2.1 試験に用いた素材の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.57	0.86	0.027	0.002	8.92	18.43

(mass%)

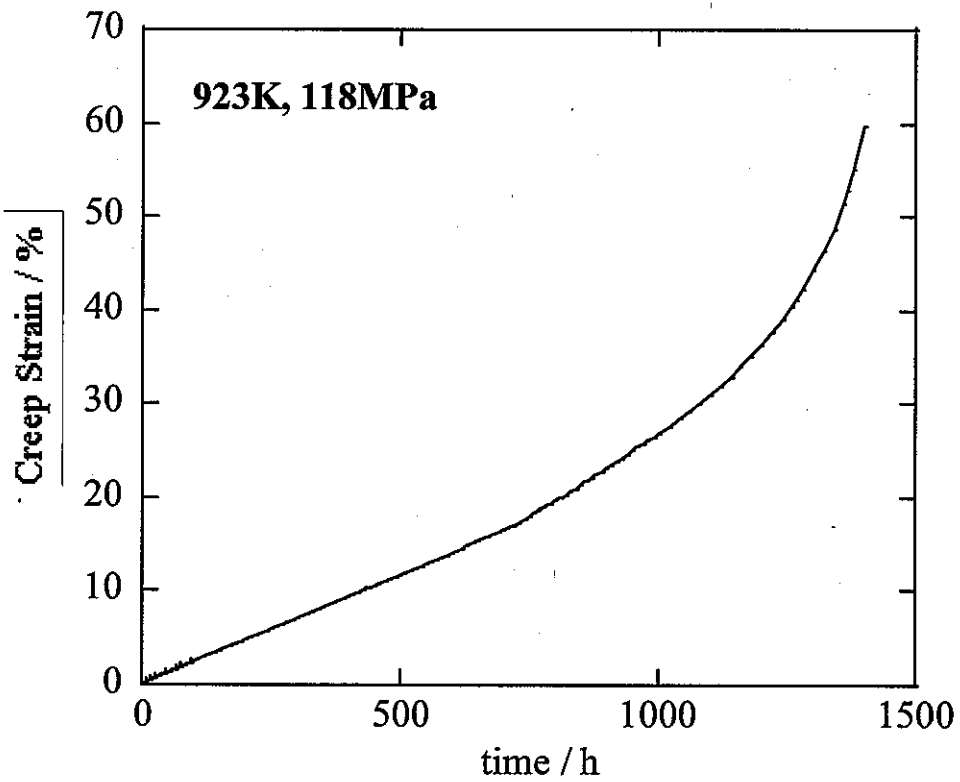
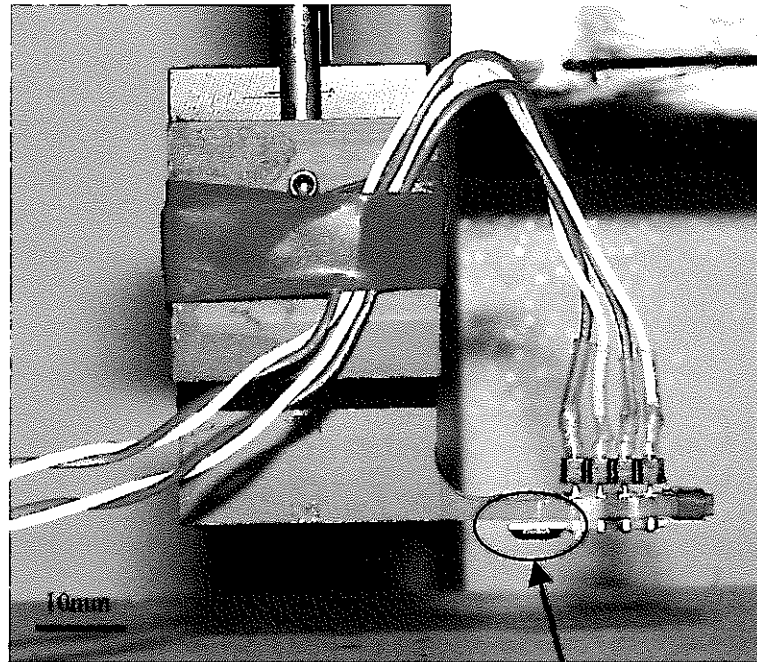


図 2.2 クリープ曲線





FG センサー

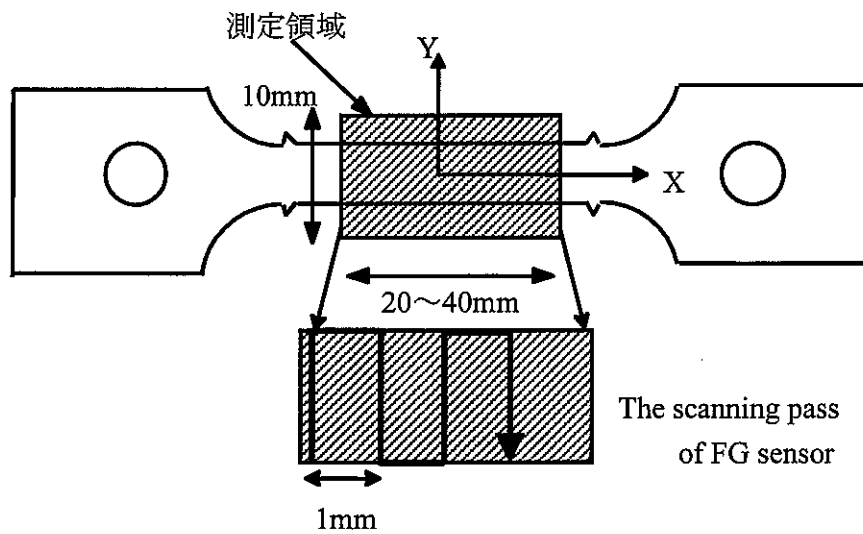


図 2.3 FG センサーと測定領域

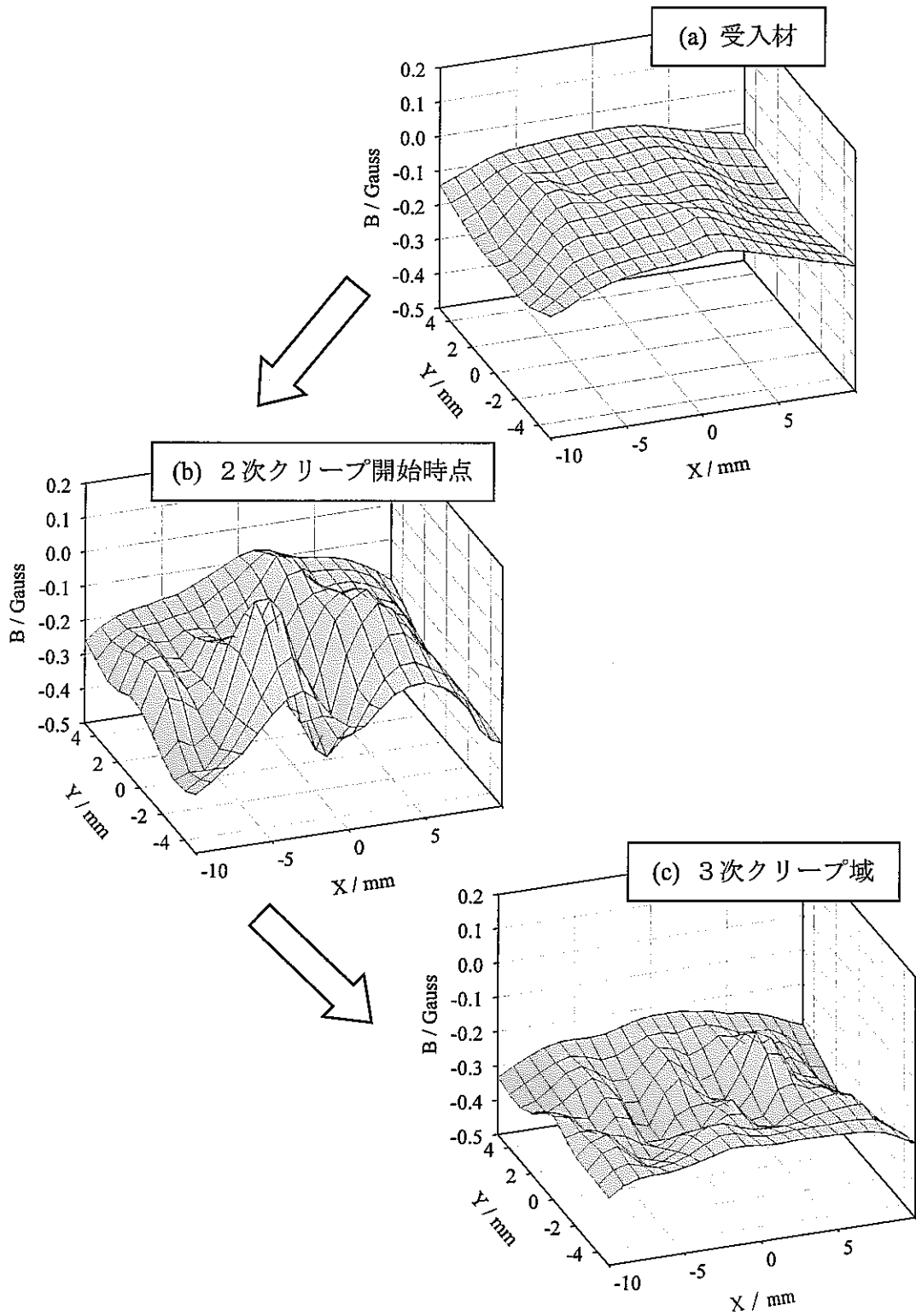


図 3.1 クリープ損傷進行による漏えい磁束密度変化

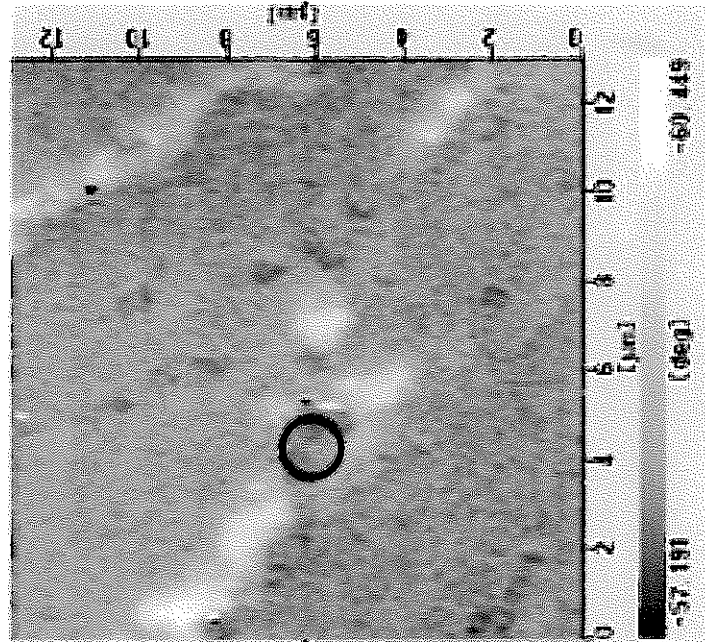


図 3.2 クリープ破断面近傍の MFM 観察結果

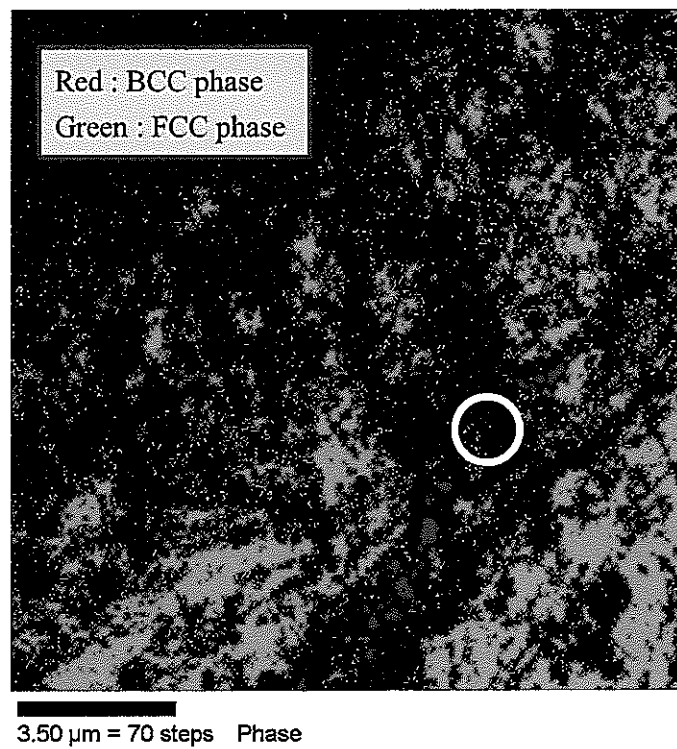


図 3.3 EBSP 解析結果 (図 3.2 と同じ領域、丸印は同じ場所)

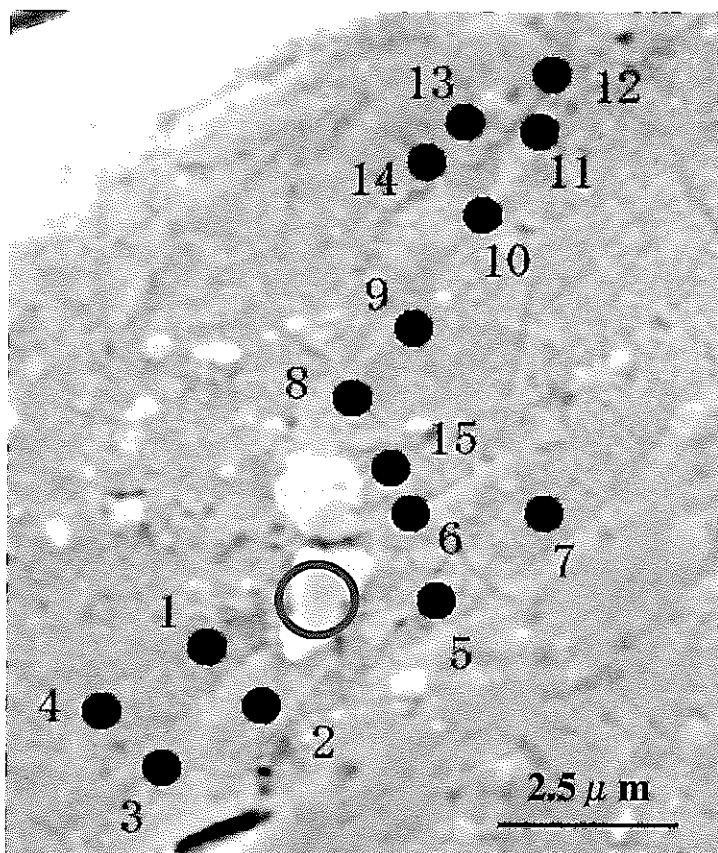


図 3.4 SEM-EDX による Cr 濃度測定点  
(丸印は図 3.2 および 3.3 と同じ場所)

表 3.1 図 3.4 の測定点における Cr 濃度

<b>Number</b>	1	2	3	4	5
<b>Cr</b>	19.7	16.6	16.3	19.2	18.1
<b>Number</b>	6	7	8	9	10
<b>Cr</b>	16.6	18.1	17.1	19.2	19.2
<b>Number</b>	11	12	13	14	15
<b>Cr</b>	18.0	18.0	17.1	18.6	16.8

(mass%)

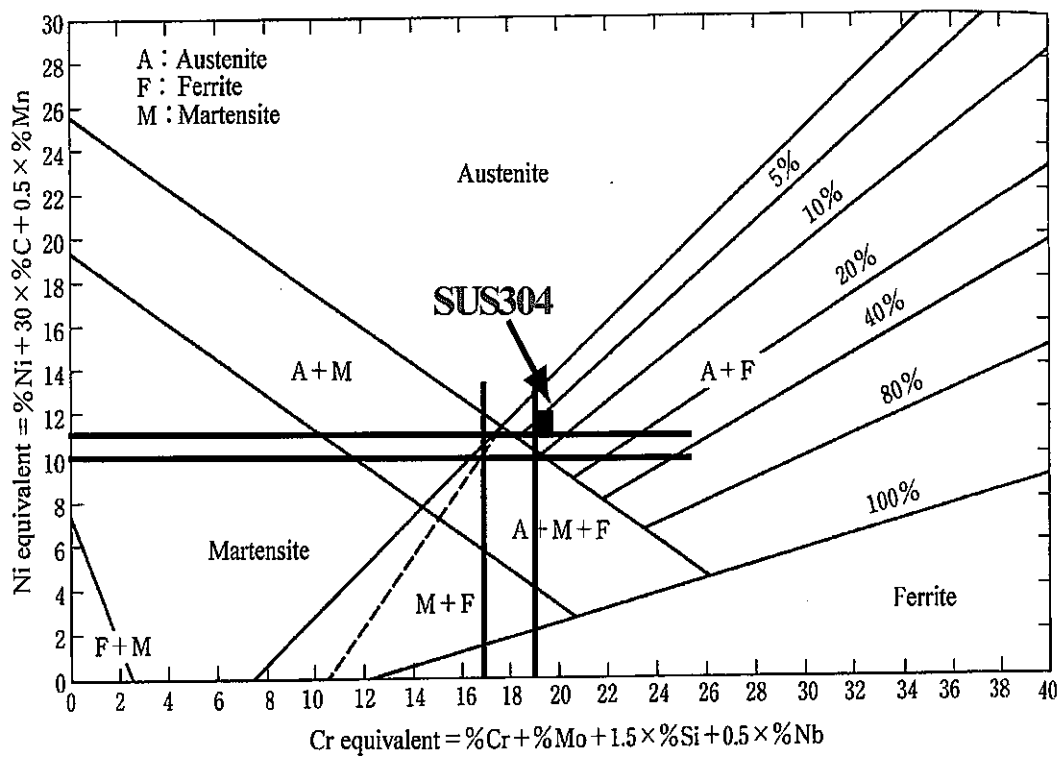


図 3.5 Shaeffler の組織図

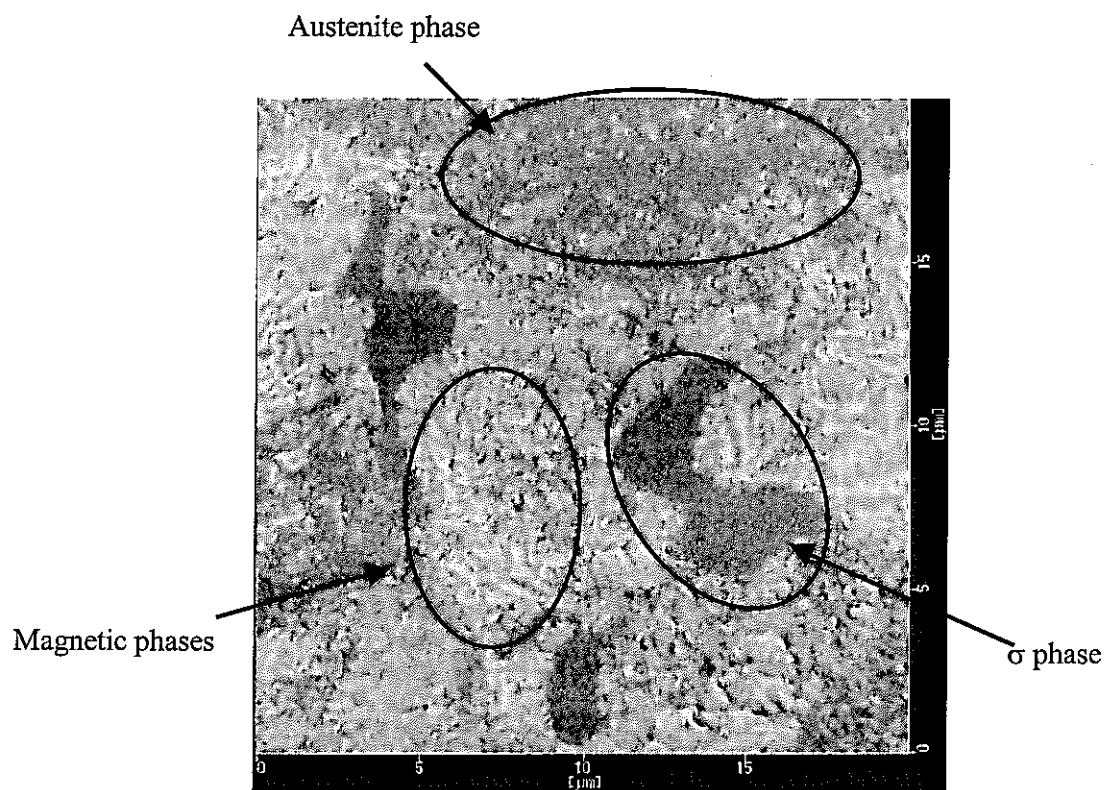


図 3.6 長時間クリープ破断材のMFM観察結果

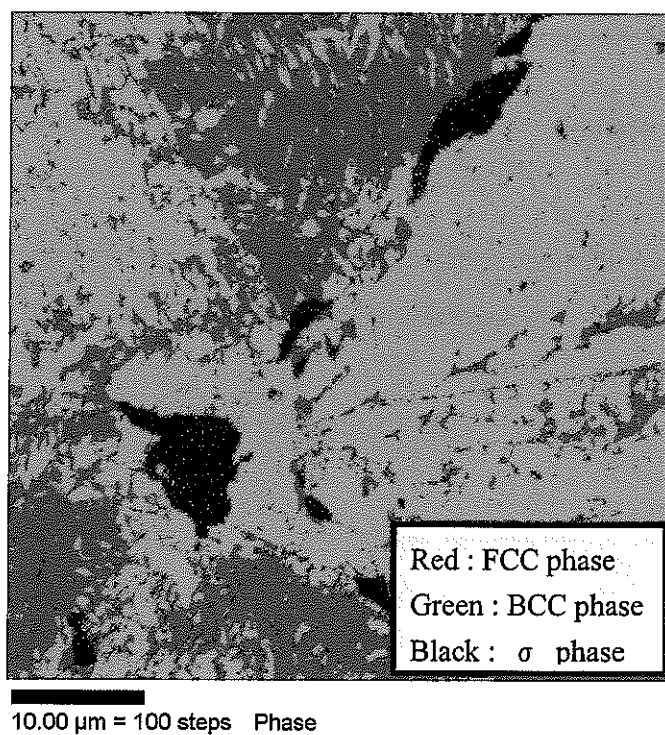


図 3.7 長時間クリープ材のEBSP解析結果

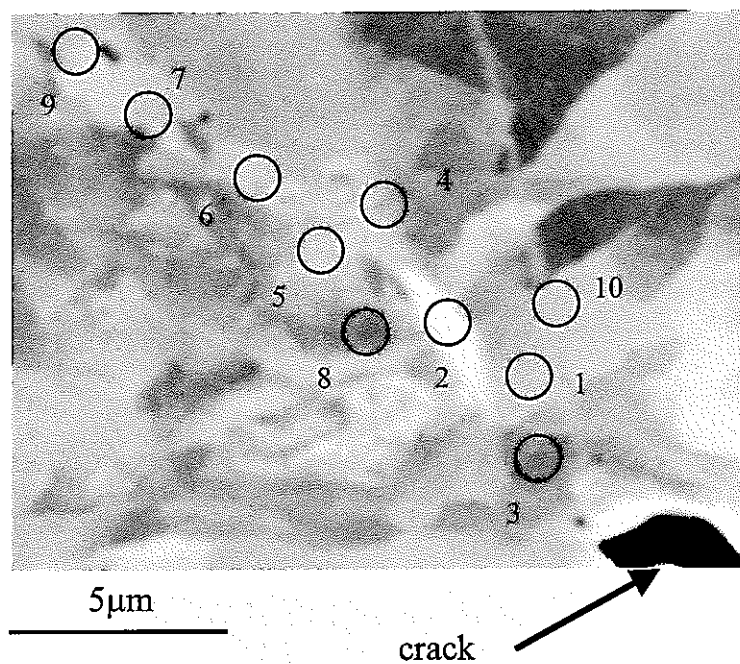


図 3.8 長時間クリープ材の SEM-EDX による Cr 濃度測定点

表 3.2 図 3.7 の測定点における化学組成

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.8	16.5	1.3	70.9	10.5
2	1.7	32.7	1.2	59.3	5.2
3	0.7	16.1	1.2	71.6	10.4
4	0.9	17.1	1.3	70.6	10.1
5	0.9	17.3	1.1	71.4	9.4
6	0.9	16.9	1.2	70.9	10.0
7	0.8	17.2	1.3	70.5	10.2
8	0.9	18.8	0.8	69.7	9.8
9	0.9	17.4	1.3	69.8	10.6
10	0.9	18.0	1.3	70.2	9.6

(mass%)

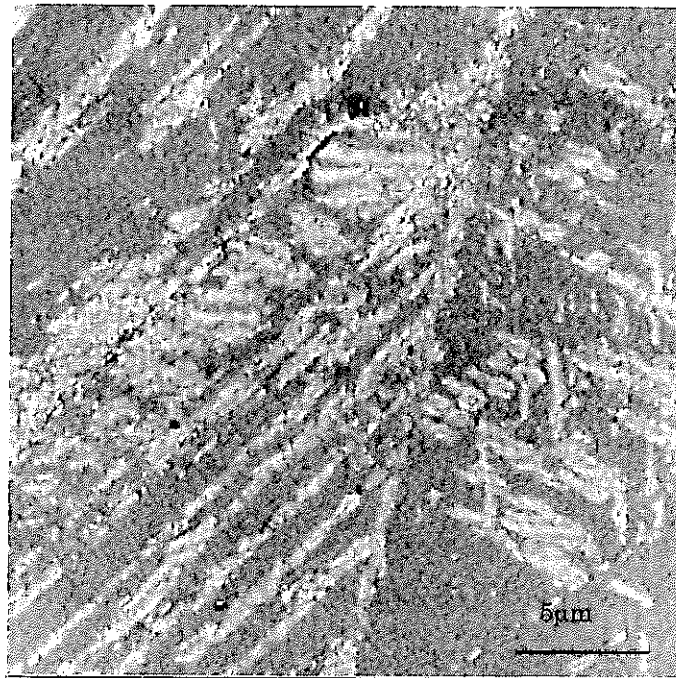
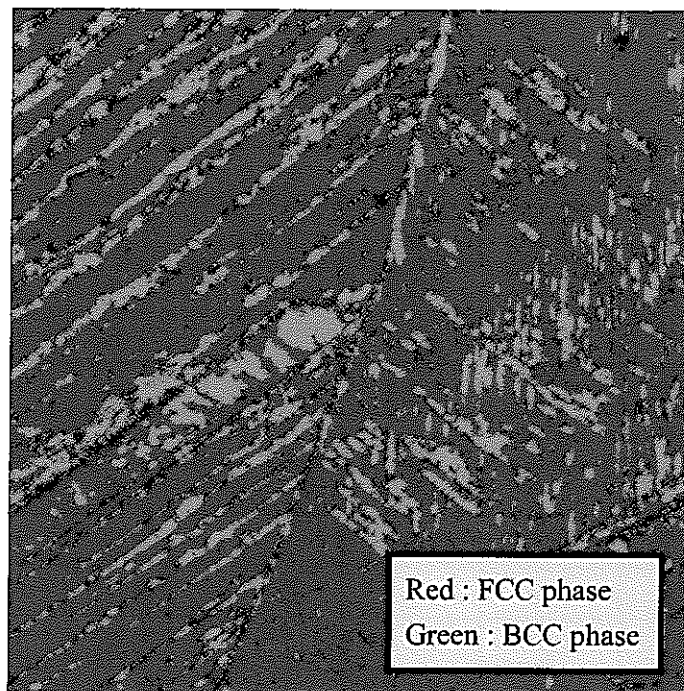


図 3.9 高温疲労破損材の MFM 観察結果



10.00  $\mu\text{m}$  = 100 steps Phase

図 3.10 高温疲労破損材の EBSP 解析結果



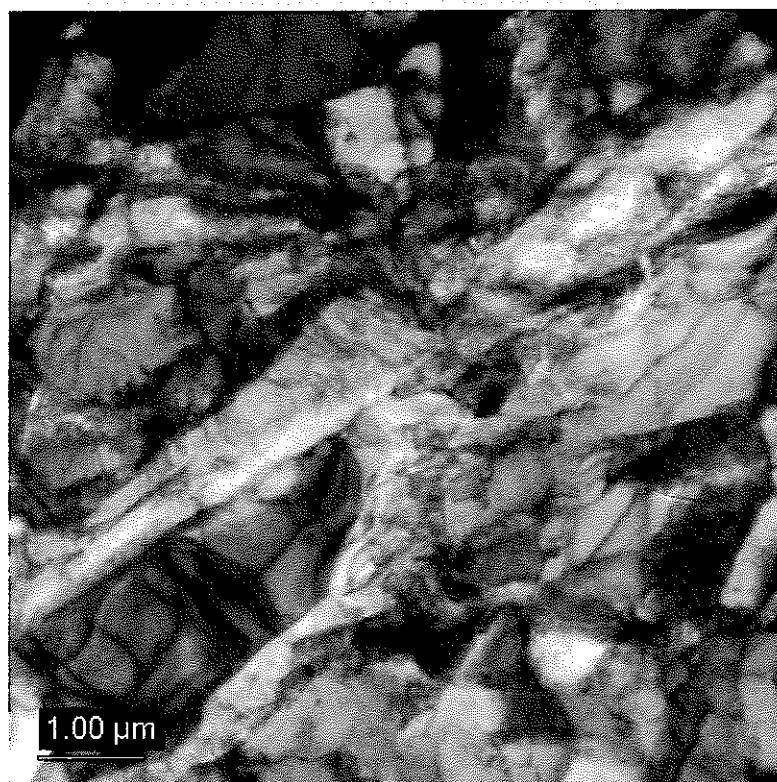


図 3.11 クリープ破断材の TEM 観察結果

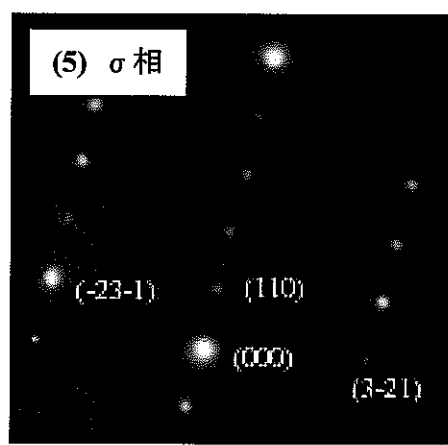
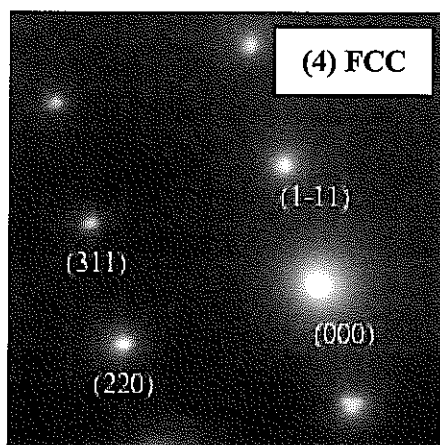
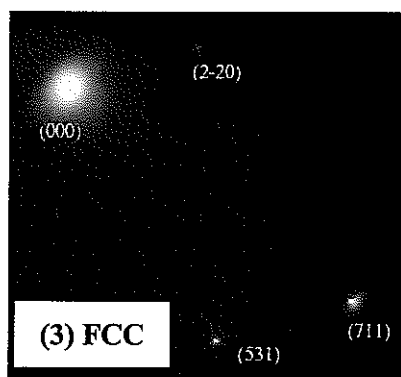
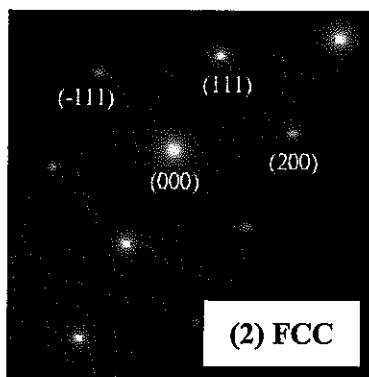
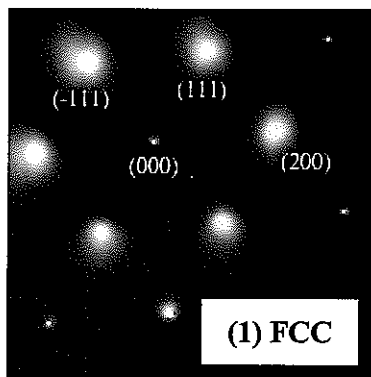
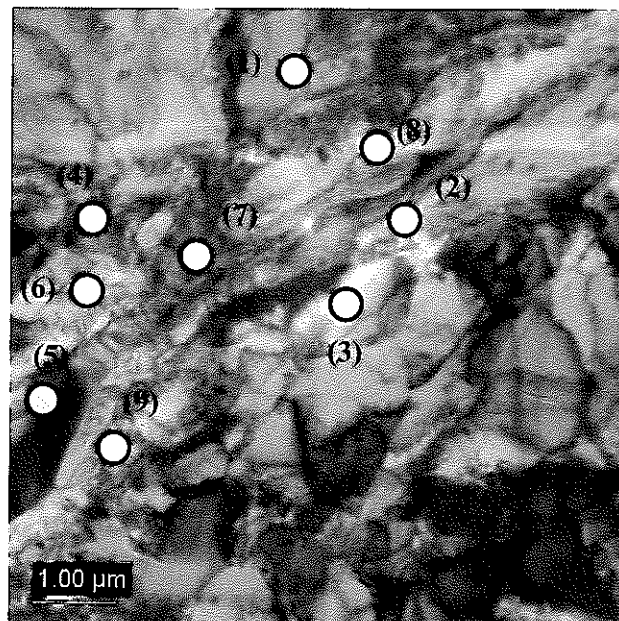


図3.12 電子線回折パターンによる結晶構造解析(その1)

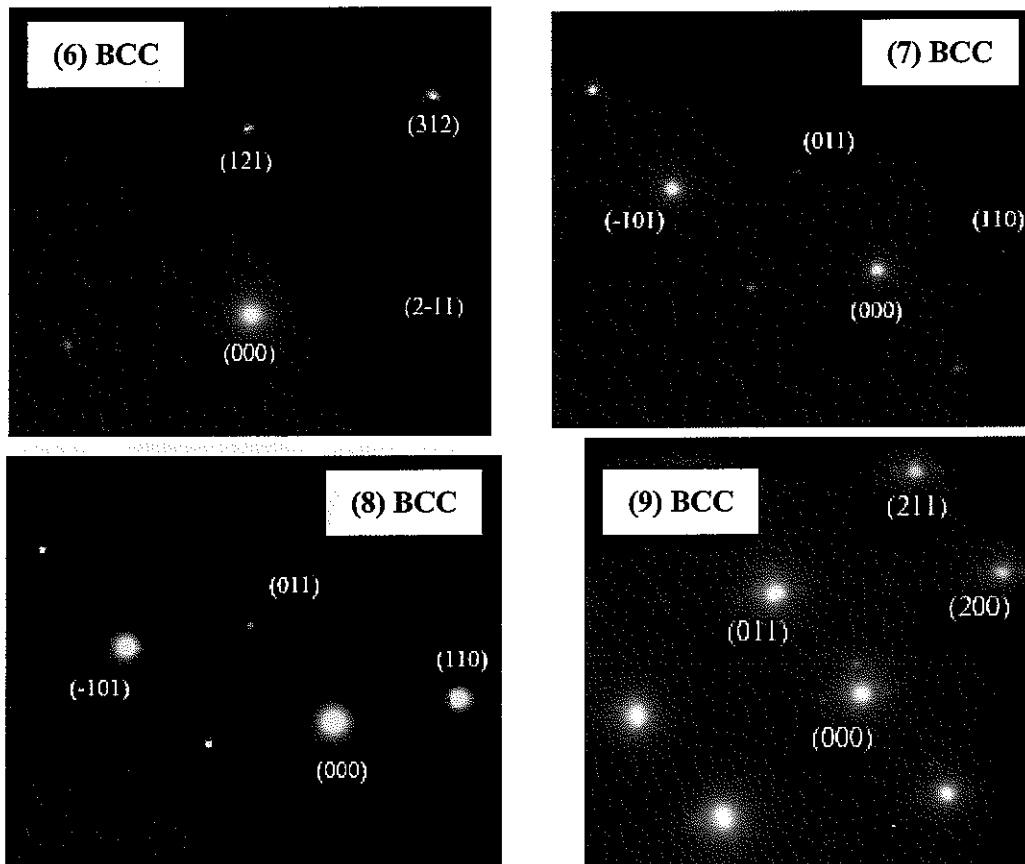


図 3.12 電子線回折パターンによる結晶構造解析(その2)

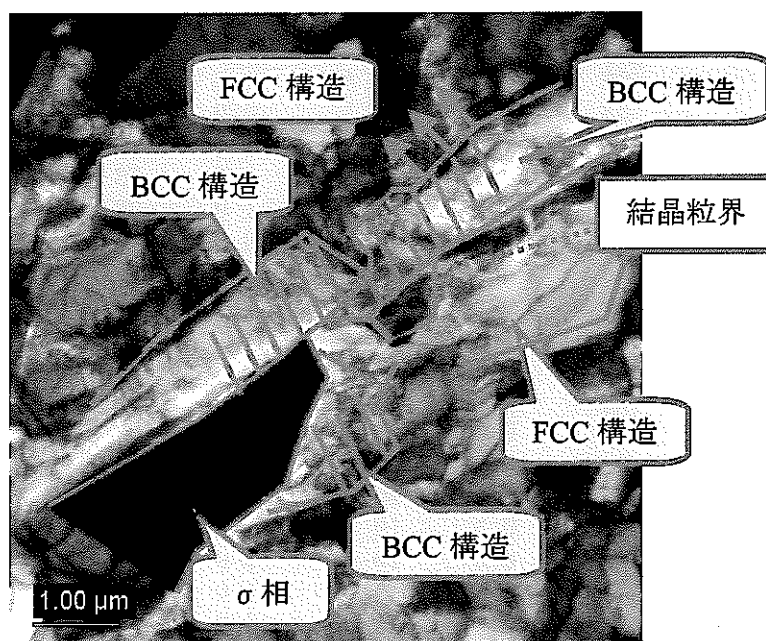


図 3.13 TEM 観察における BCC 相領域

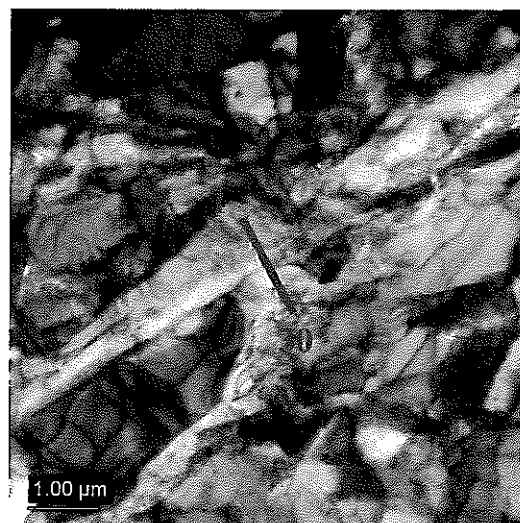
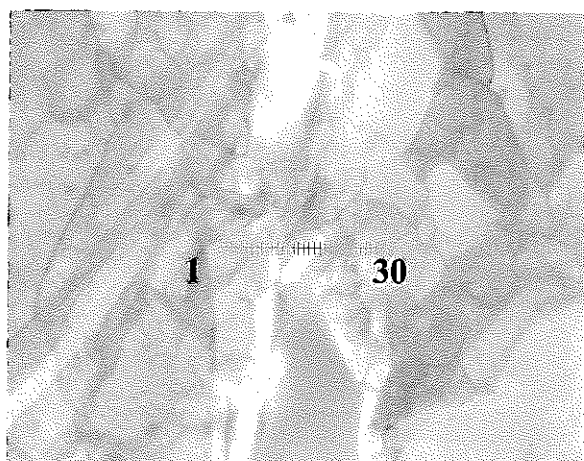


図 3.14(a) TEM-EDX による組成分析 (その 1)

表 3.3(a) TEM-EDX による組成分析 (その 1)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.6	20.5	1.0	70.8	7.1
2	0.6	20.3	0.9	71.2	7.1
3	0.6	19.8	0.9	71.6	7.2
4	0.6	18.9	1.0	72.1	7.5
5	0.6	18.2	0.9	72.8	7.5
6	0.5	17.8	1.0	73.4	7.4
7	0.5	17.5	1.0	73.9	7.1
8	0.6	17.3	1.1	74.1	7.0
9	0.5	17.1	0.9	74.8	6.7
10	0.5	17.0	1.0	75.0	6.6
11	0.3	41.7	1.0	52.2	4.8
12	0.5	18.8	1.1	72.7	7.0
13	0.5	17.1	0.9	74.4	7.1
14	0.5	17.9	1.1	73.5	7.1
15	0.5	17.8	1.0	73.8	7.0
16	0.6	17.4	1.0	74.0	7.1
17	0.5	18.1	0.9	73.8	6.8
18	0.5	18.4	0.9	73.4	6.8
19	0.5	17.7	1.1	73.8	6.9
20	0.4	17.2	1.1	74.5	6.8
21	0.5	18.5	1.0	73.2	6.9
22	0.5	18.4	1.0	73.1	7.0
23	0.5	18.9	0.8	72.8	6.9
24	0.6	20.2	0.9	71.3	7.0
25	0.5	19.3	1.0	72.4	6.8
26	0.3	19.7	1.0	71.8	7.2
27	0.5	19.5	1.0	71.8	7.2
28	0.5	20.0	1.0	71.7	6.8
29	0.4	20.5	0.9	71.4	6.8
30	0.3	20.9	1.0	70.7	7.1

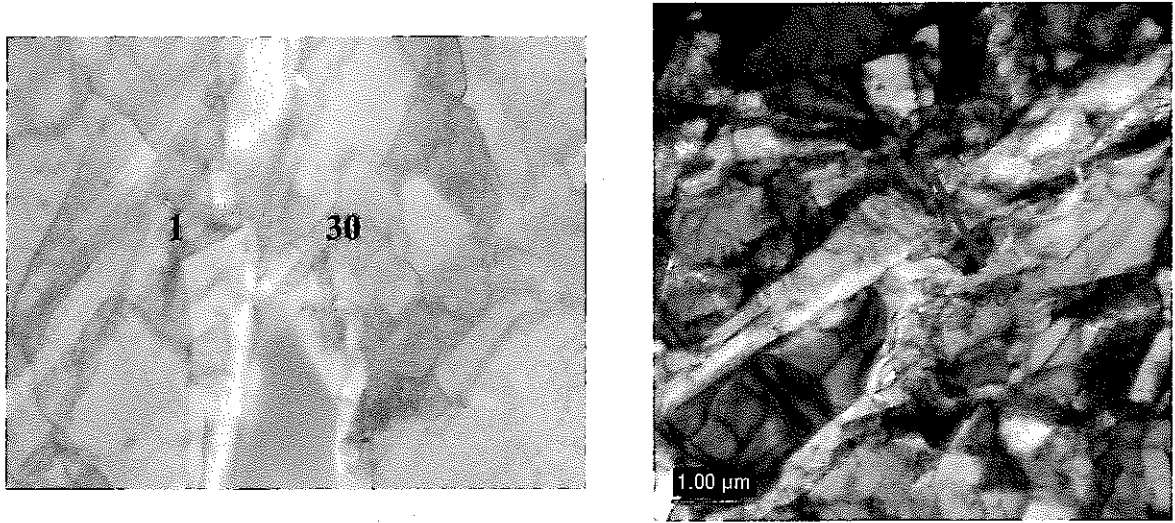


図 3.14(b) TEM-EDX による組成分析 (その 2)

表 3.3(b) TEM-EDX による組成分析 (その 2)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.5	19.0	1.0	72.5	7.1
2	0.5	18.3	1.2	72.7	7.3
3	0.4	18.4	1.2	72.9	7.1
4	0.5	17.5	1.2	73.9	7.0
5	0.5	18.3	1.3	73.3	6.6
6	0.3	34.9	0.9	58.1	5.8
7	0.2	41.7	0.9	52.1	5.1
8	0.3	17.2	1.1	75.0	6.4
9	0.5	16.6	1.5	74.8	6.6
10	0.3	17.4	1.3	74.0	7.0
11	0.4	18.8	1.2	72.7	7.0
12	0.4	17.7	1.4	73.4	7.1
13	0.3	17.5	1.2	74.0	7.0
14	0.5	17.3	1.3	74.2	6.8
15	0.4	17.4	1.1	74.2	6.9
16	0.3	17.5	1.2	74.4	6.6
17	0.4	17.2	1.2	74.5	6.8
18	0.4	17.4	1.1	74.7	6.5
19	0.3	23.6	1.2	68.6	6.2
20	0.0	27.1	1.2	65.8	6.0
21	0.4	21.1	1.1	70.8	6.6
22	0.4	17.9	1.0	73.5	7.2
23	0.4	18.3	1.1	72.9	7.3
24	0.4	18.0	1.3	73.2	7.1
25	0.5	18.6	1.1	73.0	6.9
26	0.5	18.4	1.3	72.7	7.0
27	0.5	18.7	1.2	72.8	6.7
28	0.4	34.1	1.0	58.4	6.1
29	0.6	29.5	0.8	63.1	5.9
30	0.6	19.6	1.3	71.6	6.9

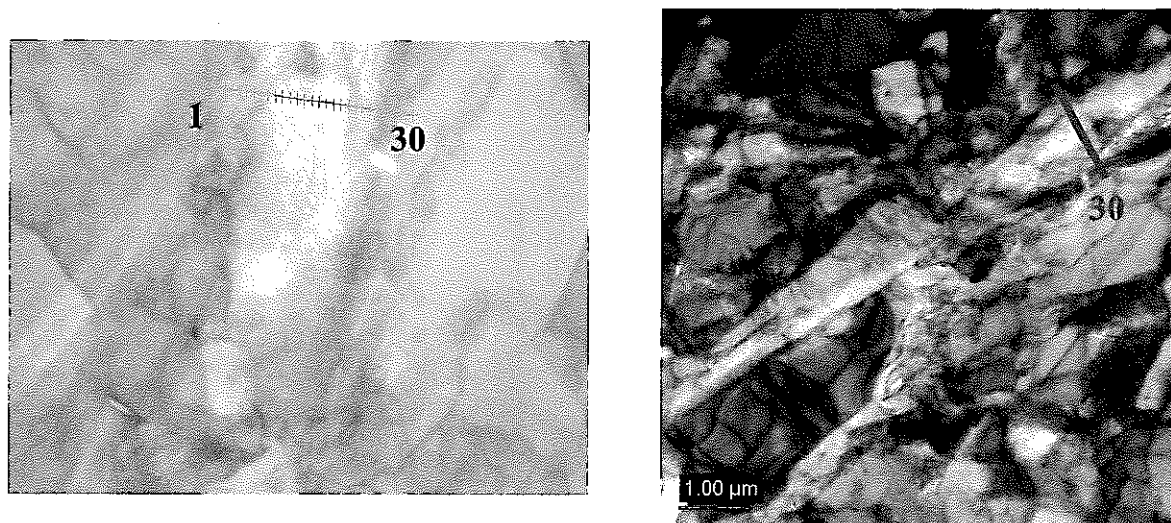


図 3.14(c) TEM-EDX による組成分析 (その 3)

表 3.3(c) TEM-EDX による組成分析 (その 3)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.4	18.4	1.0	72.9	7.3
2	0.5	18.5	1.0	73.0	7.0
3	0.4	18.5	1.0	73.5	6.6
4	0.4	18.4	1.1	72.9	7.2
5	0.4	18.9	1.1	72.7	6.9
6	0.4	18.9	1.1	72.6	7.0
7	0.5	19.4	1.1	72.0	7.0
8	0.5	19.3	0.9	72.8	6.6
9	0.5	19.3	1.1	72.4	6.8
10	0.4	20.4	0.9	71.5	6.8
11	0.4	20.6	1.1	71.2	6.8
12	0.4	20.6	1.2	71.2	6.7
13	0.5	20.8	1.0	70.6	7.1
14	0.4	20.4	0.9	71.4	6.9
15	0.5	20.8	1.2	70.7	6.9
16	0.4	20.6	0.8	71.2	7.0
17	0.5	20.7	1.1	71.1	6.7
18	0.4	20.8	1.0	71.1	6.8
19	0.4	20.9	1.1	70.9	6.7
20	0.5	20.6	1.0	71.1	6.8
21	0.4	20.8	1.0	71.0	6.9
22	0.3	20.9	1.0	70.9	6.9
23	0.4	20.2	1.0	71.4	7.0
24	0.4	20.1	0.9	71.8	6.8
25	0.5	20.5	1.0	71.5	6.7
26	0.4	20.0	1.0	71.6	7.1
27	0.5	19.4	1.1	72.0	7.0
28	0.3	19.5	1.2	72.2	6.8
29	0.5	19.5	0.8	72.2	7.0
30	0.5	18.6	1.2	72.7	7.1

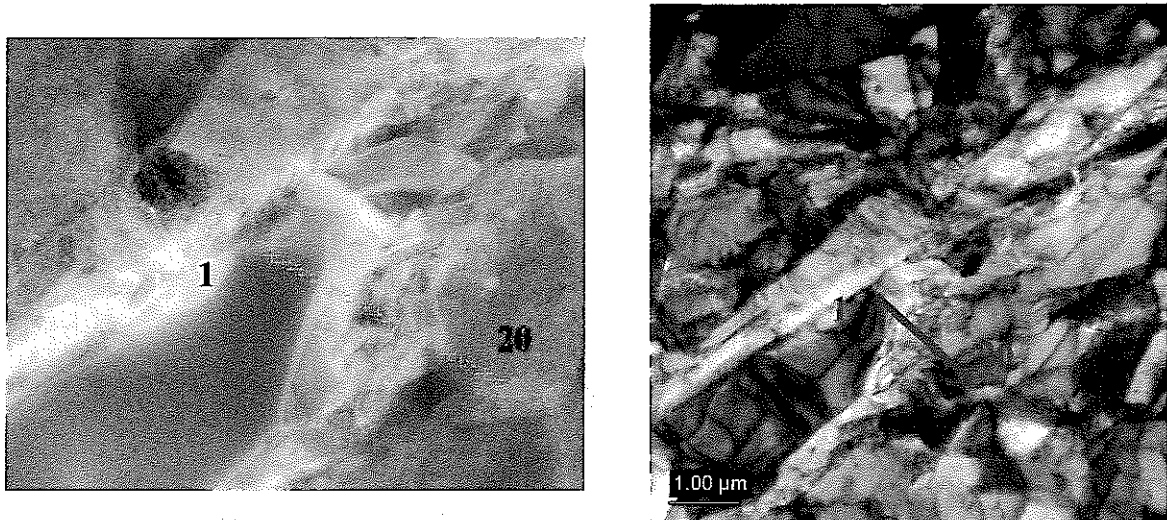


図 3.14(d) TEM-EDX による組成分析 (その 4)

表 3.3(d) TEM-EDX による組成分析 (その 4)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.7	39.5	0.9	56.8	2.0
2	0.7	39.3	0.7	57.4	1.9
3	0.7	39.3	0.8	57.2	2.0
4	0.7	39.5	1.1	56.8	2.0
5	0.8	37.5	1.0	58.6	2.0
6	0.3	17.3	0.6	78.3	3.4
7	0.4	16.8	0.9	77.5	4.5
8	0.3	16.4	1.1	76.6	5.6
9	0.4	16.4	1.2	76.2	6.0
10	0.4	16.9	1.0	74.9	6.7
11	0.4	16.6	1.3	73.8	7.9
12	0.4	17.2	1.3	73.0	8.2
13	0.5	17.9	1.1	73.1	7.4
14	0.5	18.3	1.1	73.3	6.7
15	0.5	18.5	1.2	73.4	6.5
16	0.4	19.4	1.2	71.9	7.0
17	0.4	20.6	1.2	70.6	7.2
18	0.4	20.5	1.3	70.8	6.9
19	0.5	21.1	1.2	70.2	7.0
20	0.4	21.1	1.1	70.2	7.1

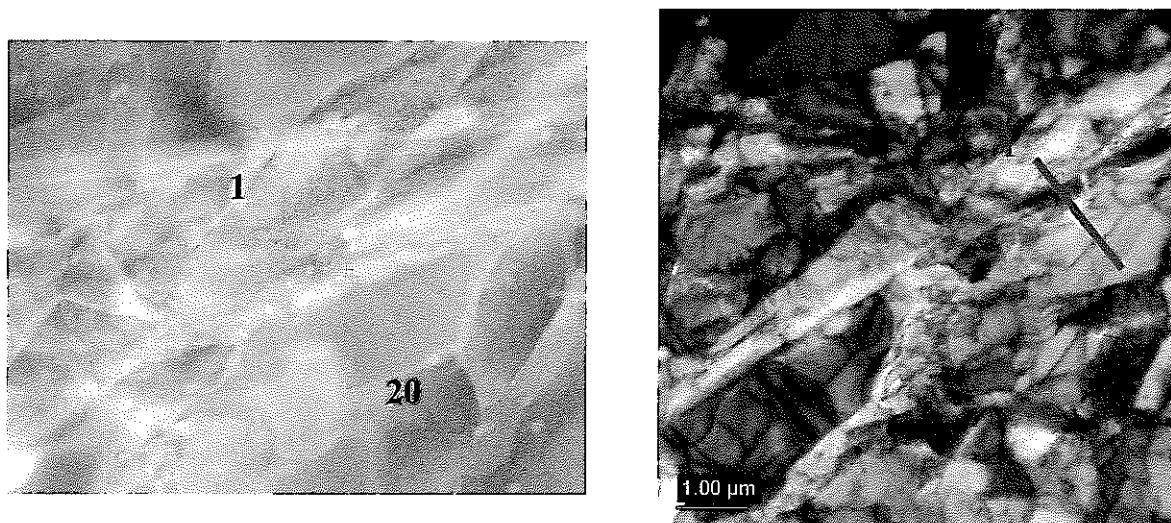


図 3.14(e) TEM-EDX による組成分析 (その 5)

表 3.3(e) TEM-EDX による組成分析 (その 5)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.4	20.7	1.2	71.1	6.5
2	0.4	20.7	1.0	71.2	6.7
3	0.4	20.9	1.1	71.1	6.6
4	0.4	20.7	0.9	71.3	6.6
5	0.4	20.1	0.9	71.6	6.9
6	0.3	19.2	0.9	72.4	7.2
7	0.5	18.6	1.2	72.9	6.9
8	0.5	18.0	1.2	73.0	7.3
9	0.4	17.7	1.1	73.8	7.0
10	0.0	30.1	0.9	63.1	6.0
11	0.4	30.1	1.0	62.5	6.0
12	0.1	21.2	1.1	70.8	6.9
13	0.4	18.2	1.0	73.3	7.1
14	0.5	18.6	1.2	72.5	7.2
15	0.4	19.9	1.0	71.6	7.1
16	0.4	20.1	1.0	71.7	6.9
17	0.5	20.6	1.0	71.1	6.8
18	0.4	20.6	1.0	71.3	6.8
19	0.4	20.9	1.0	70.8	6.9
20	0.4	20.6	1.1	70.8	7.1



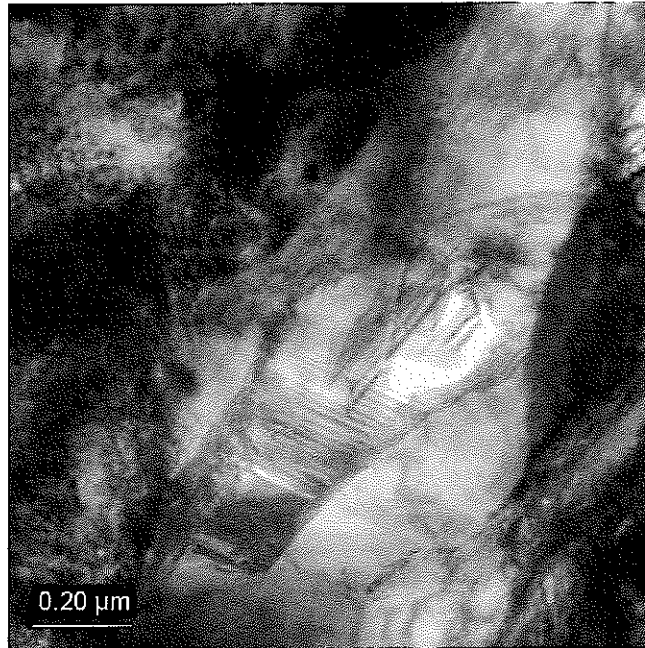


図 3.15 Cr 減少域における積層欠陥の生成

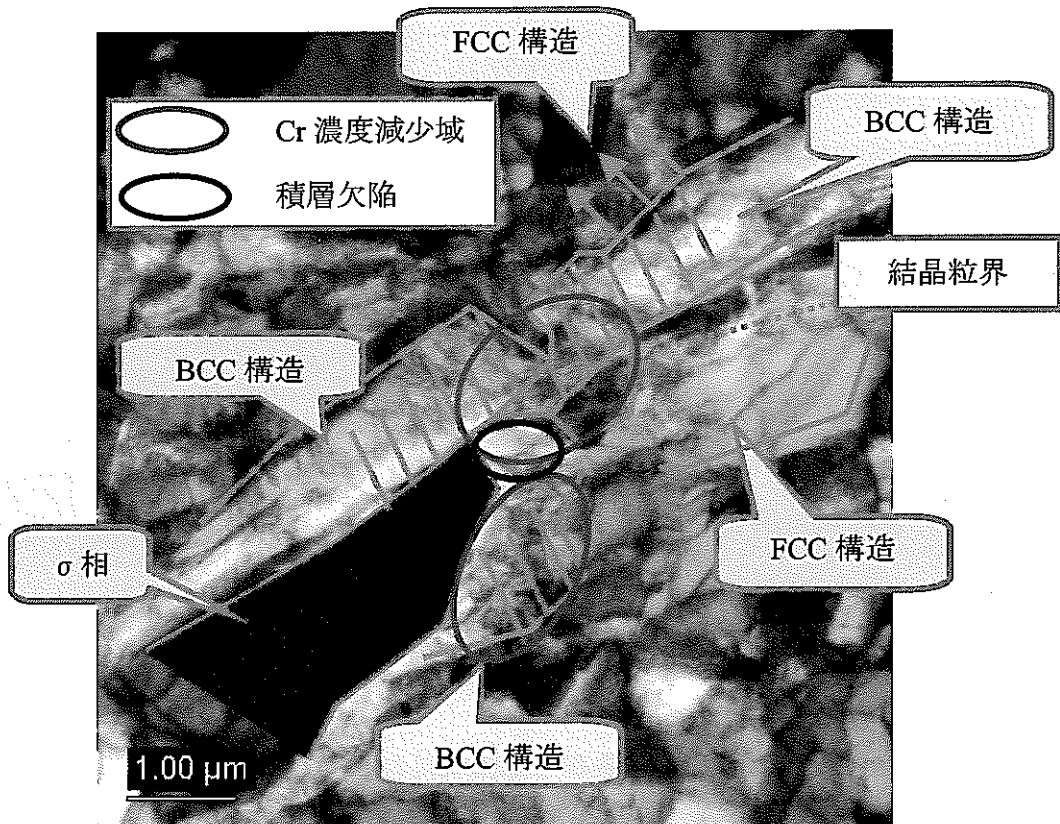
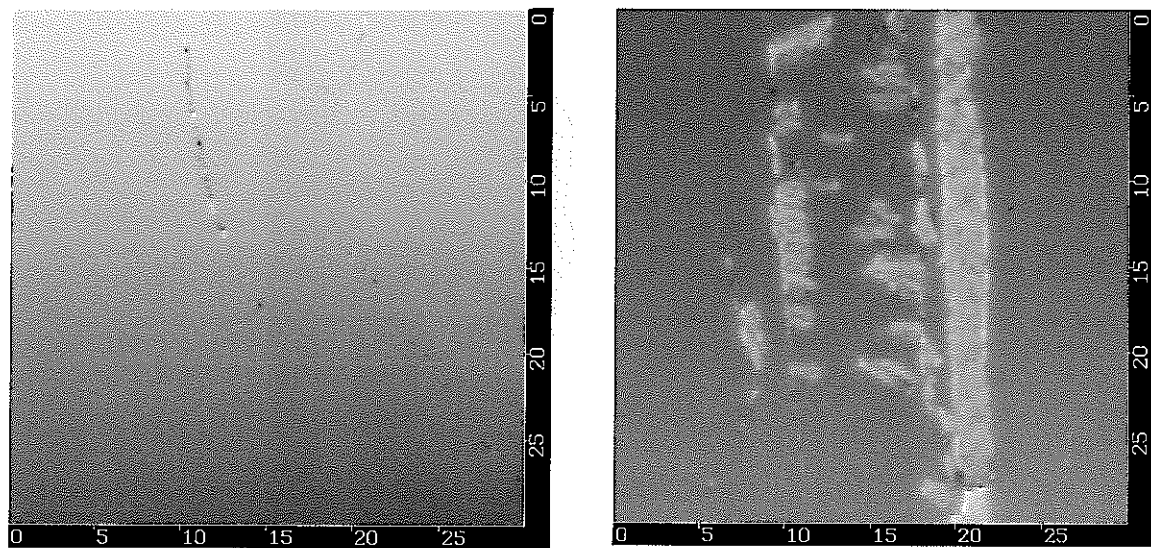


図 3.16 TEM 観察結果のまとめ



(a) 短時間引張試験

(b) 長時間引張試験

図 3.17 高温引張試験材の MFM 観察

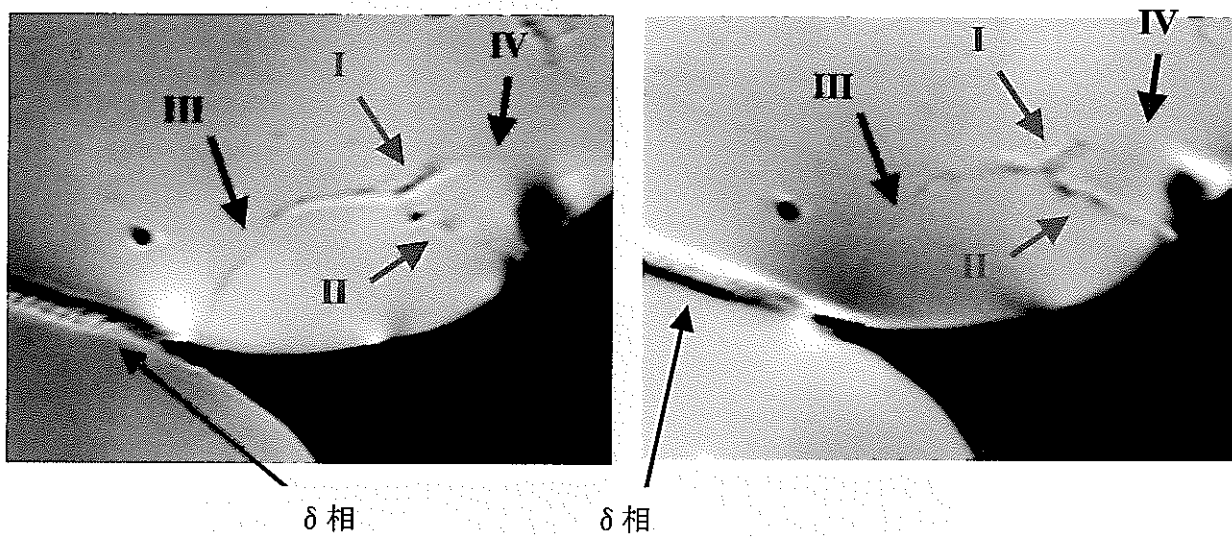


図 3.18 TEM 観察用薄膜試料のカー効果顕微鏡観察

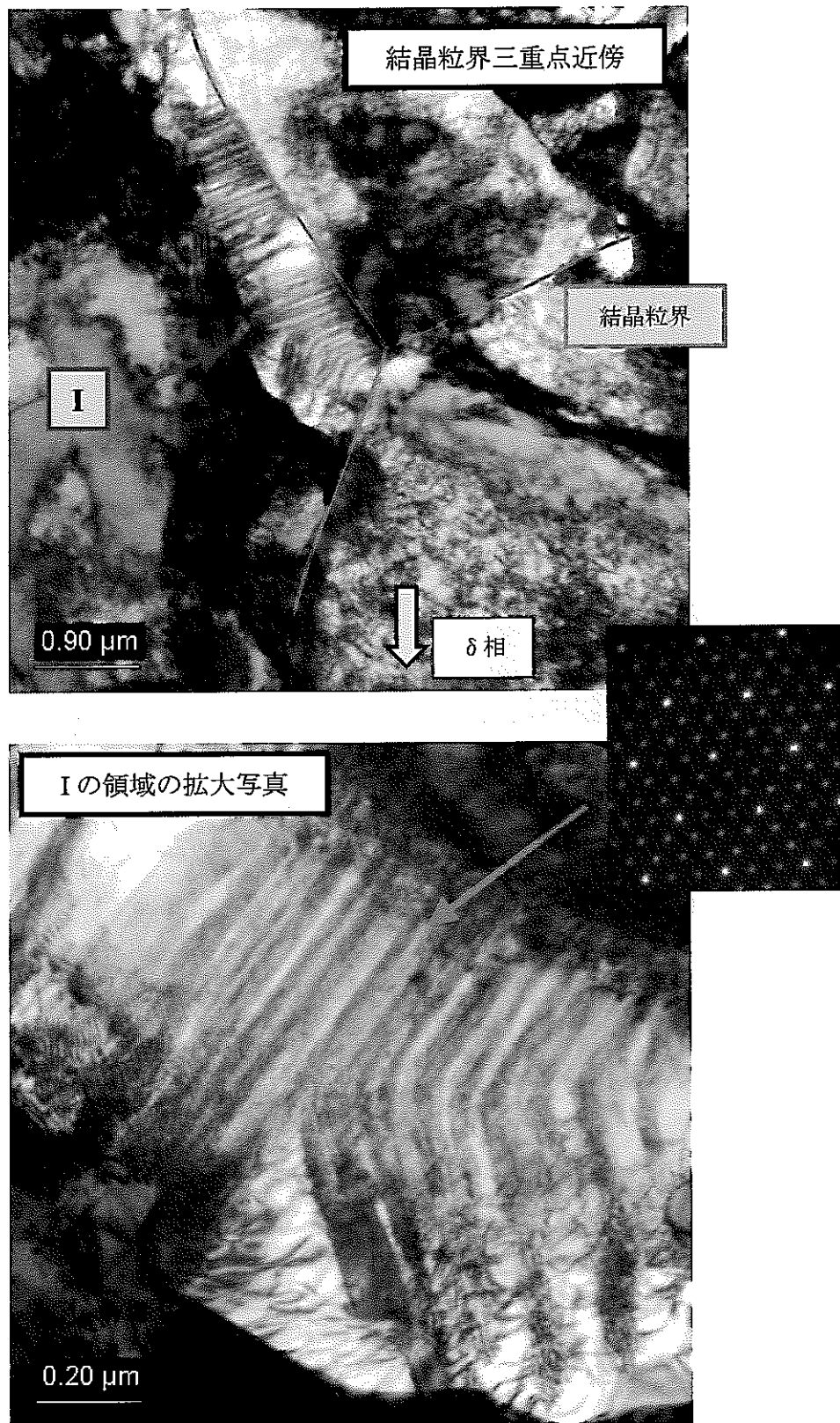


図 3.19(a) 長時間引張試験材の領域 I の TEM 観察

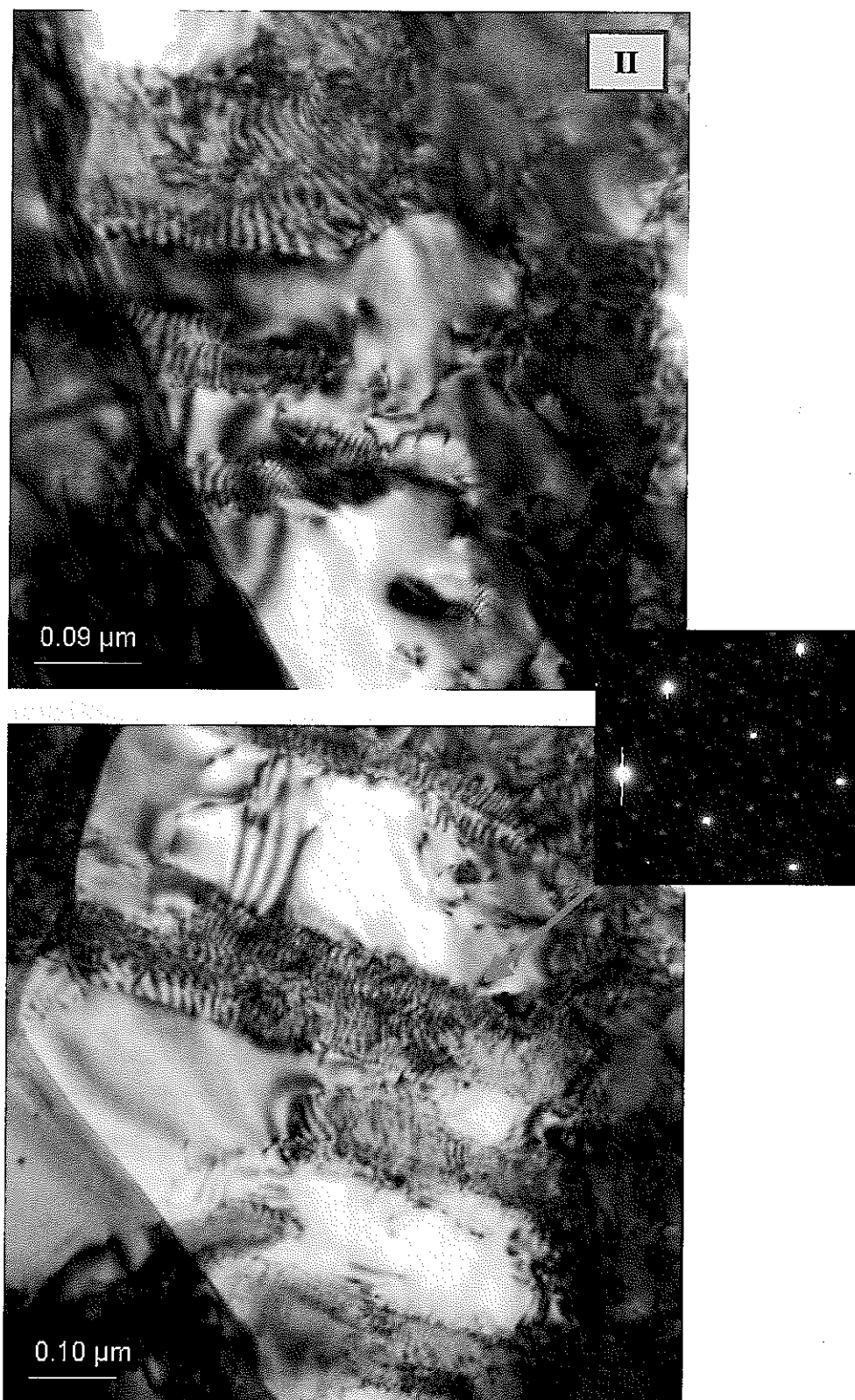


図 3.19(b) 長時間引張試験材の領域 II の TEM 観察

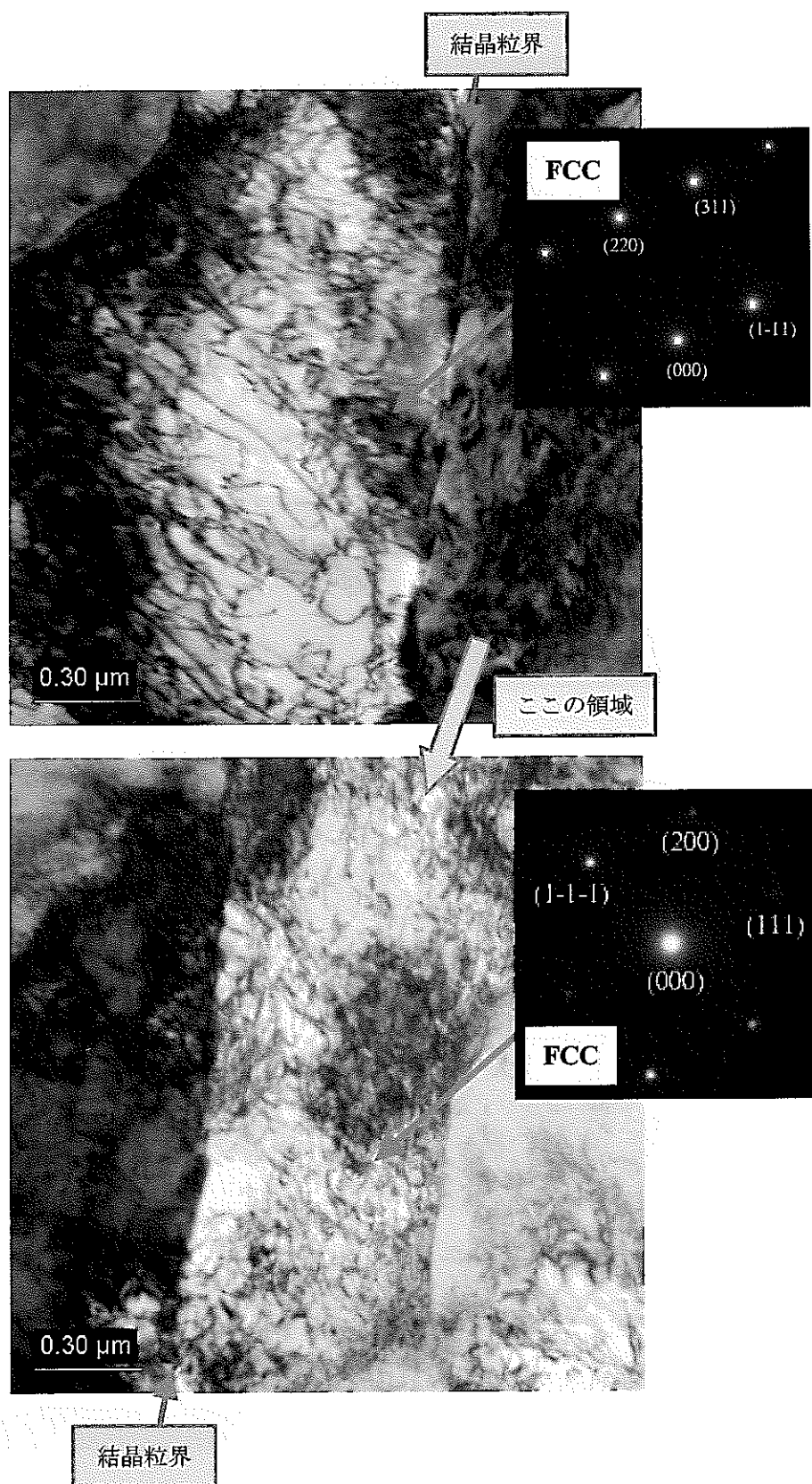


図 3.20(a) 長時間引張試験材の領域 III (磁性相なし) の TEM 観察

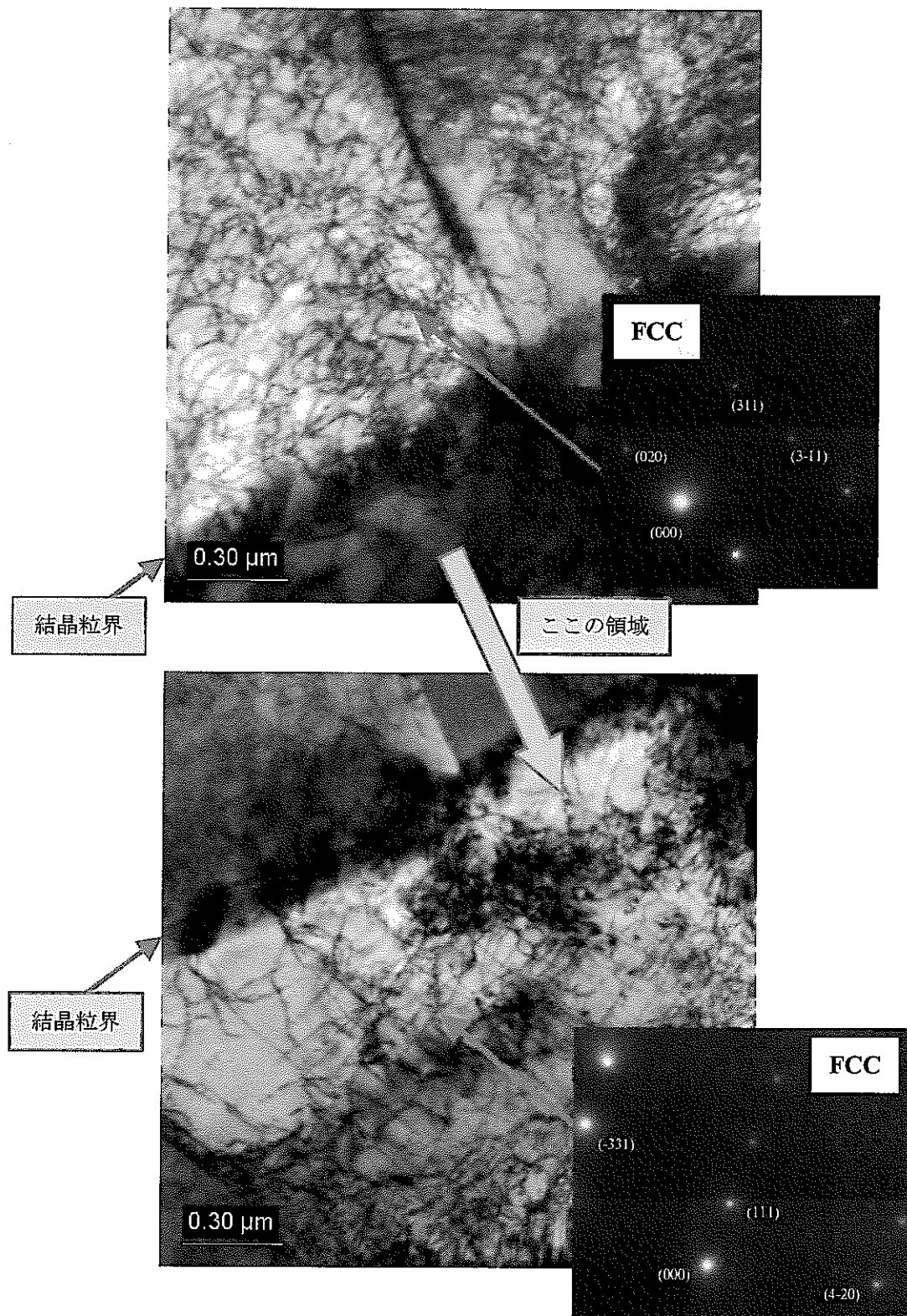


図 3.20(b) 長時間引張試験材の領域 IV (磁性相なし) の TEM 観察

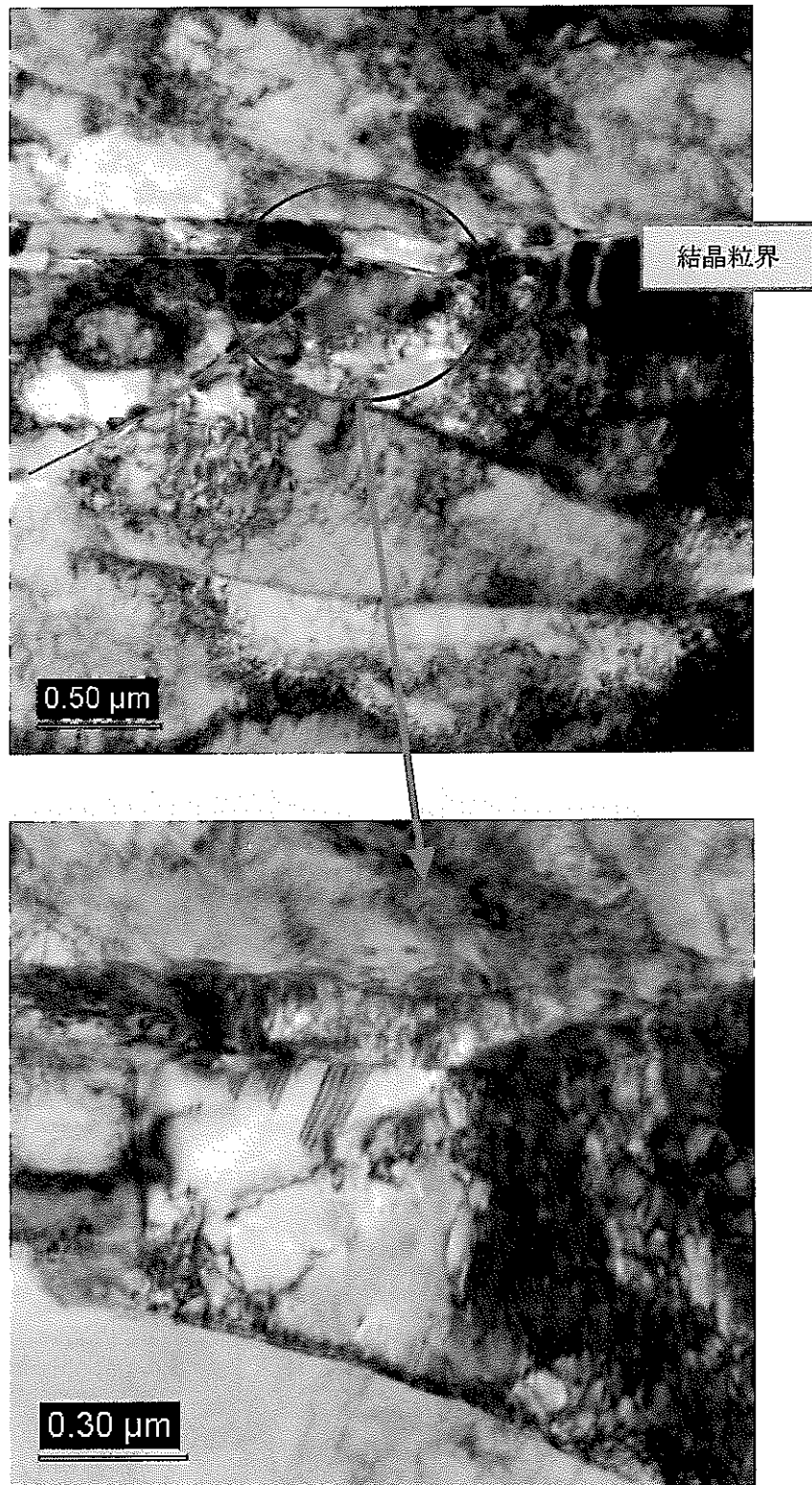


図 3.21 長時間引張試験材の TEM 観察 (積層欠陥)

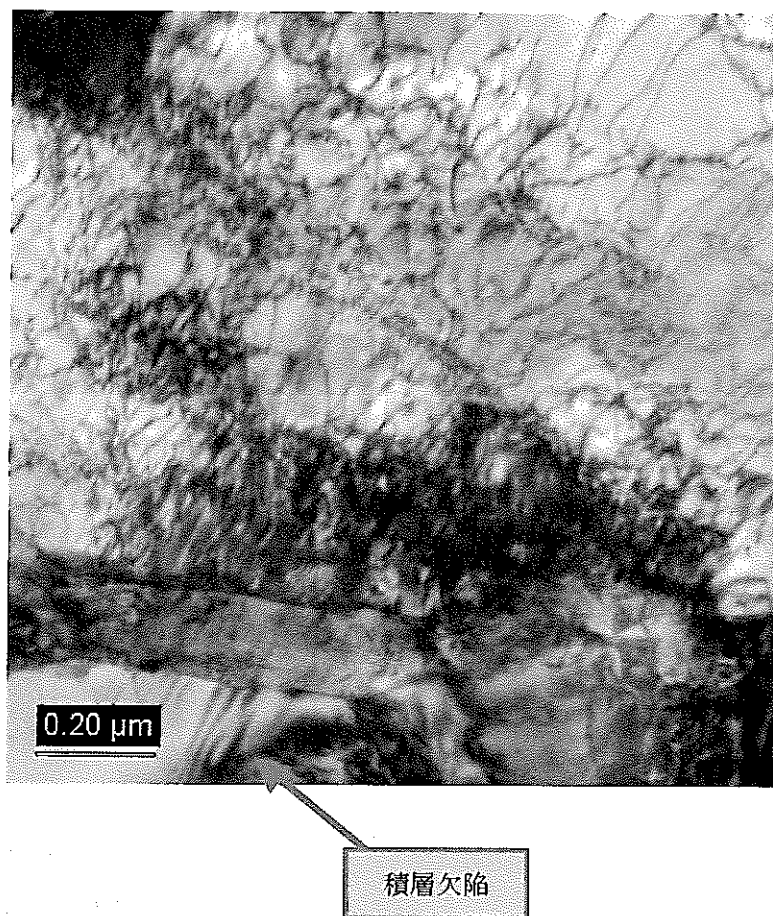


図 3.22 長時間引張試験材の TEM 観察  
(積層欠陥近傍の転位組織)



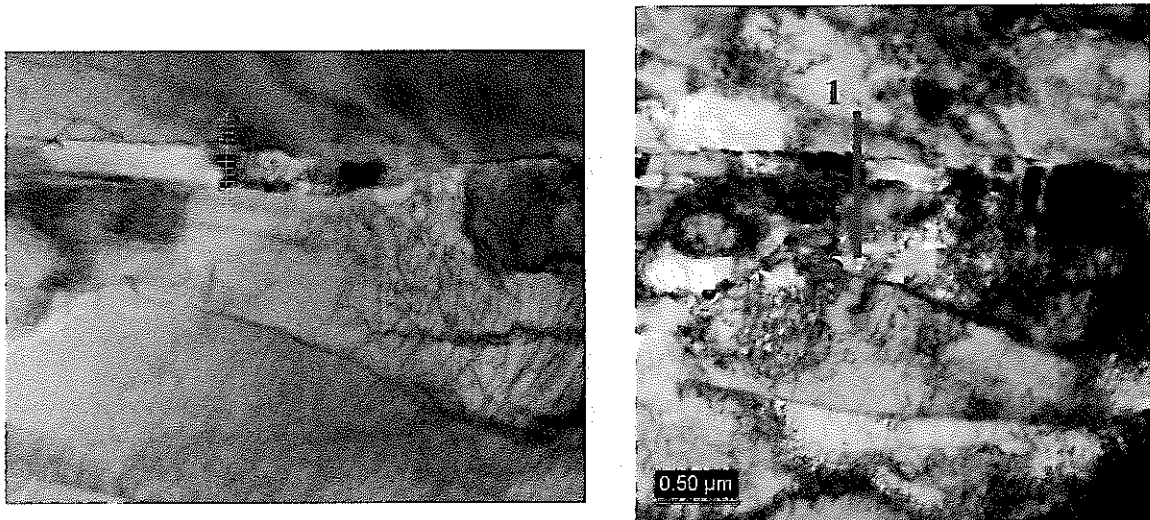


図 3.23(a) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 1)

表 3.4(a) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 1)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.7	20.3	1.3	70.2	7.4
2	0.6	20.6	1.5	70.0	7.3
3	0.5	20.1	1.2	70.7	7.6
4	0.7	18.5	1.3	72.0	7.5
5	0.6	31.9	1.0	60.2	6.4
6	0.7	31.0	1.6	60.2	6.6
7	0.5	17.5	1.1	73.0	7.9
8	0.6	19.4	1.3	71.1	7.6
9	0.7	18.2	1.1	72.9	7.2
10	0.7	21.3	1.1	69.2	7.7
11	0.4	15.3	1.2	75.4	7.8
12	0.8	12.5	0.8	77.7	8.2
13	0.6	11.9	0.3	79.0	8.2
14	0.8	12.0	0.4	78.7	8.1
15	0.7	12.2	1.6	77.2	8.3
16	0.8	12.1	0.0	79.1	8.0
17	0.9	12.3	0.5	78.2	8.2
18	0.8	12.2	1.4	77.3	8.3
19	0.8	11.4	0.8	78.7	8.3
20	0.8	12.1	1.5	77.6	8.1
21	0.7	15.3	1.1	75.0	7.9
22	0.8	19.4	1.5	71.1	7.2
23	0.7	19.9	1.3	70.5	7.7
24	0.8	20.8	1.1	69.9	7.4
25	0.7	20.6	1.3	70.3	7.2

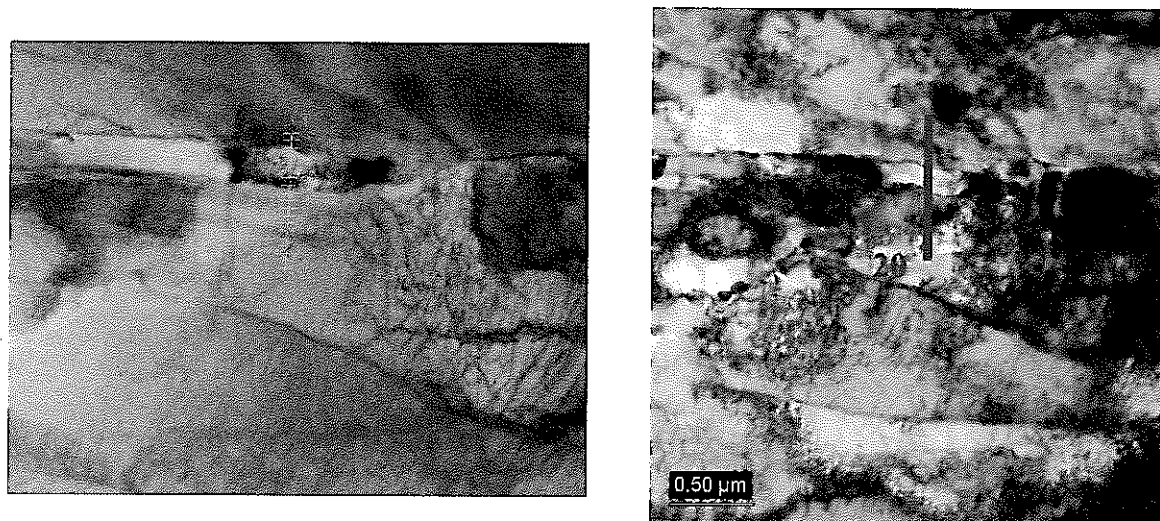


図 3.23(b) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 2)

表 3.4(b) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 2)

mass%	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	0.6	20.4	1.4	70.4	7.2
2	0.8	20.0	1.4	70.2	7.7
3	0.6	17.6	0.7	73.7	7.6
4	0.5	38.1	0.8	55.1	5.6
5	0.6	19.8	1.3	71.1	7.1
6	0.1	20.1	1.1	71.2	7.6
7	0.7	20.4	0.9	70.6	7.5
8	0.7	23.3	1.2	67.4	7.5
9	0.7	15.8	1.3	74.7	7.5
10	0.7	14.1	0.5	76.6	8.1
11	0.6	11.9	1.4	78.0	8.1
12	0.7	11.4	0.5	78.6	8.9
13	0.9	11.2	1.3	78.1	8.5
14	0.7	13.7	1.3	76.2	8.2
15	0.8	19.1	1.3	71.3	7.4
16	0.9	20.6	1.4	69.8	7.4
17	0.7	20.8	1.3	70.1	7.1
18	0.7	21.0	1.2	70.0	7.2
19	0.8	20.0	1.2	70.3	7.7
20	0.6	20.1	1.0	70.3	8.0

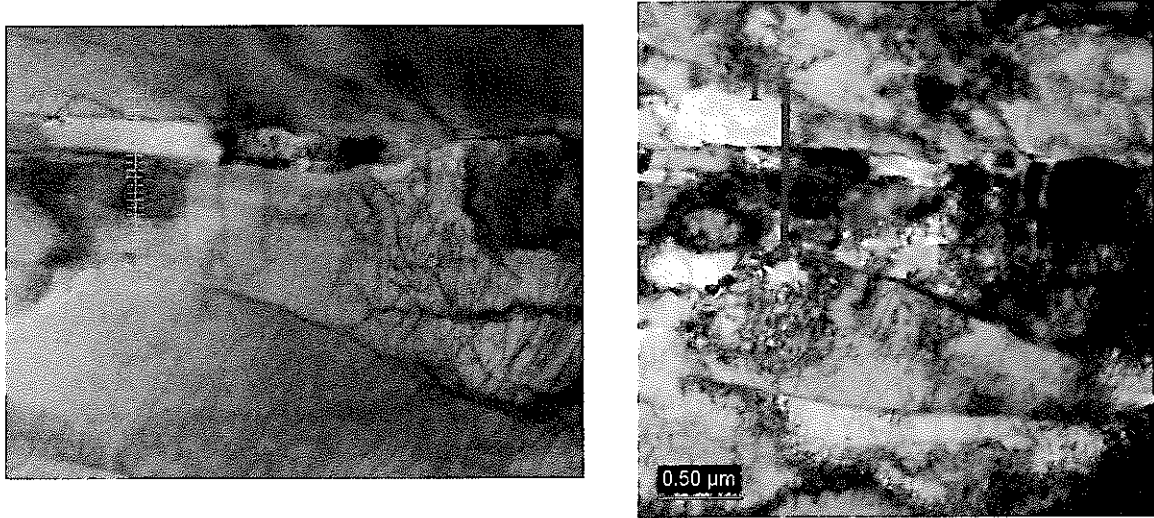


図 3.23(c) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 3)

表 3.4(c) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 3)

mass%	SiK	CrK	MnK	FeK	NiK
1	0.7	20.5	1.3	69.9	7.6
2	0.6	20.3	1.2	70.9	7.0
3	0.0	19.7	1.1	71.9	7.3
4	0.7	24.5	1.1	66.8	6.9
5	0.6	19.5	1.3	71.2	7.5
6	0.9	20.3	0.0	71.4	7.5
7	0.6	19.4	1.3	71.1	7.7
8	0.6	19.7	1.5	71.1	7.1
9	0.6	18.8	1.2	72.0	7.5
10	0.5	19.5	1.3	71.1	7.5
11	0.4	20.2	1.0	70.9	7.5
12	0.6	20.1	1.2	70.3	7.8
13	0.6	20.7	1.1	70.4	7.2
14	0.5	20.4	1.4	70.5	7.2
15	0.7	20.2	1.2	70.4	7.5
16	0.7	20.4	1.2	70.5	7.3
17	0.7	20.5	1.3	70.1	7.5
18	0.6	20.4	0.8	70.6	7.5
19	0.6	20.5	1.0	70.6	7.3
20	0.6	20.4	1.4	69.9	7.6
21	0.6	19.9	1.3	70.6	7.6
22	0.7	19.2	1.1	71.5	7.5
23	0.6	17.2	1.3	73.3	7.7
24	0.8	23.1	0.9	67.9	7.4
25	0.7	26.2	0.9	65.3	6.9

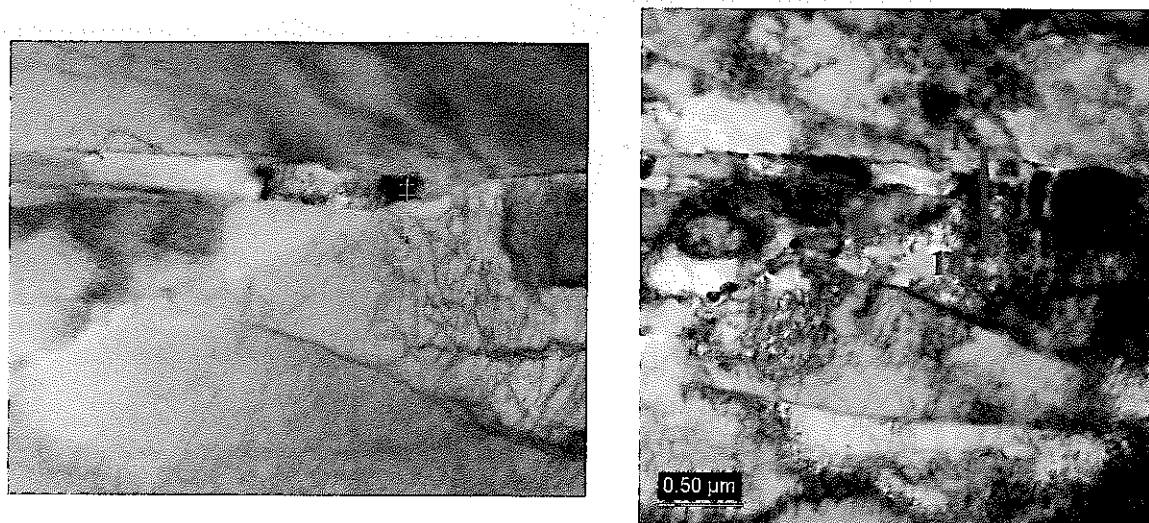


図 3.23(d) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析 (その 4)

表 3.4(d) 積層欠陥近傍の TEM-EDX による組成分析(その 4)

mass%	SiK	CrK	MnK	FeK	NiK
1	0.5	12.9	1.3	77.3	8.0
2	0.8	17.9	1.3	72.6	7.4
3	0.8	15.1	1.4	75.1	7.6
4	0.5	26.4	1.1	65.1	7.0
5	0.8	16.9	1.3	73.8	7.3
6	0.7	21.4	1.2	69.7	6.9
7	0.6	20.6	1.1	70.1	7.6
8	0.8	20.9	1.2	69.5	7.7
9	0.7	20.2	1.4	70.4	7.3
10	0.7	21.4	1.2	69.6	7.2

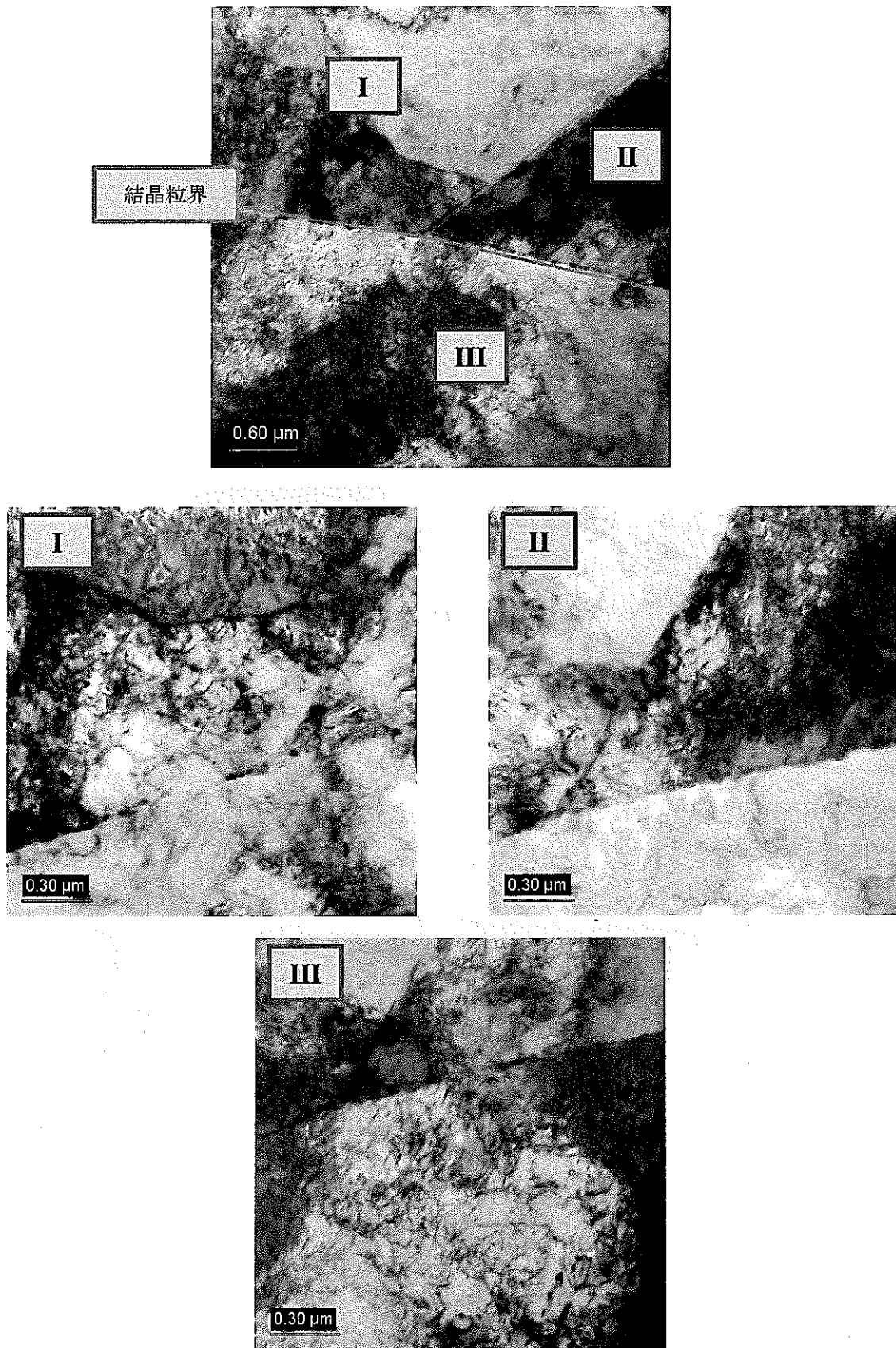


図 3.24(a) 短時間引張試験の TEM 観察 (その 1)

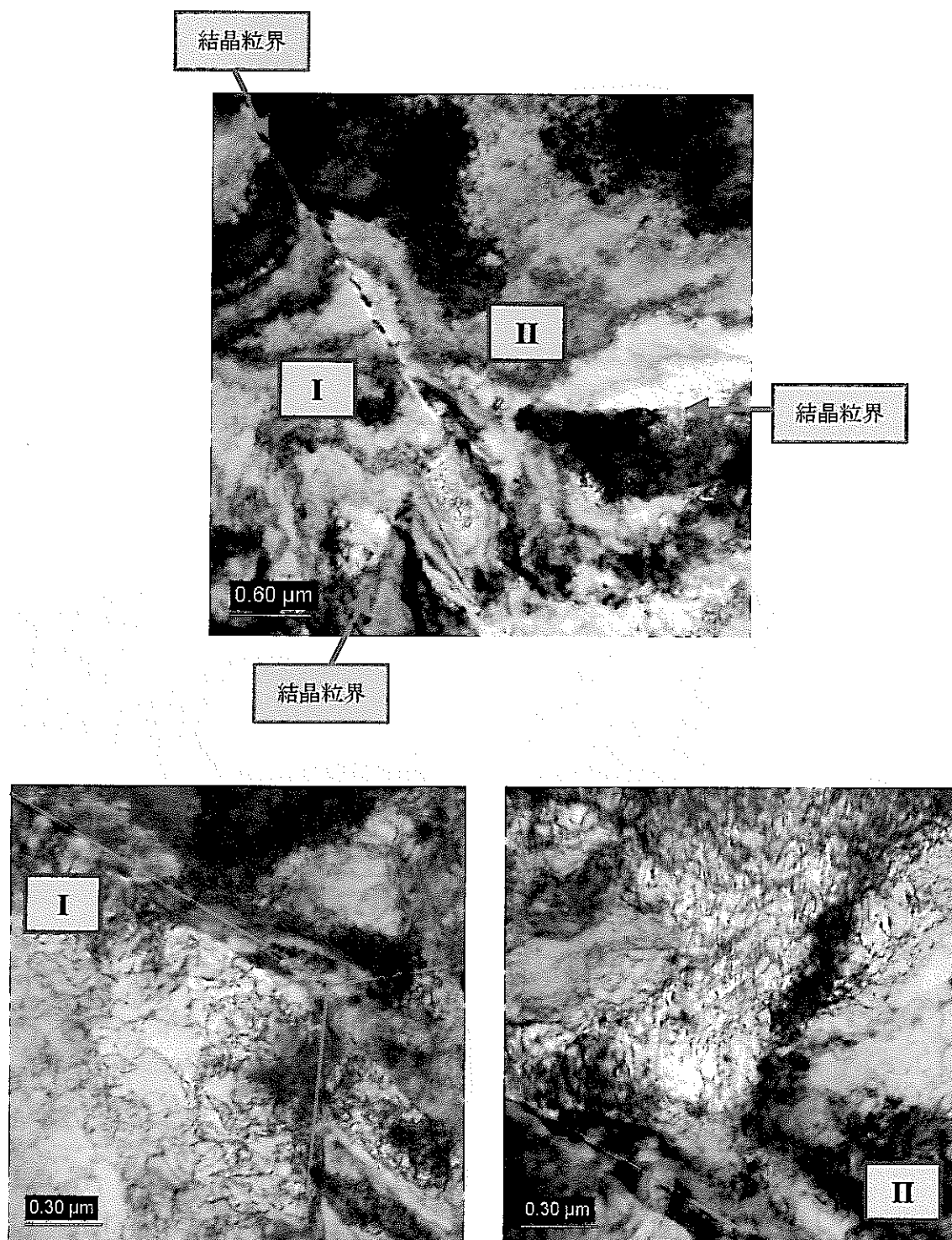


図 3.24(b) 短時間引張試験の TEM 観察 (その 2)

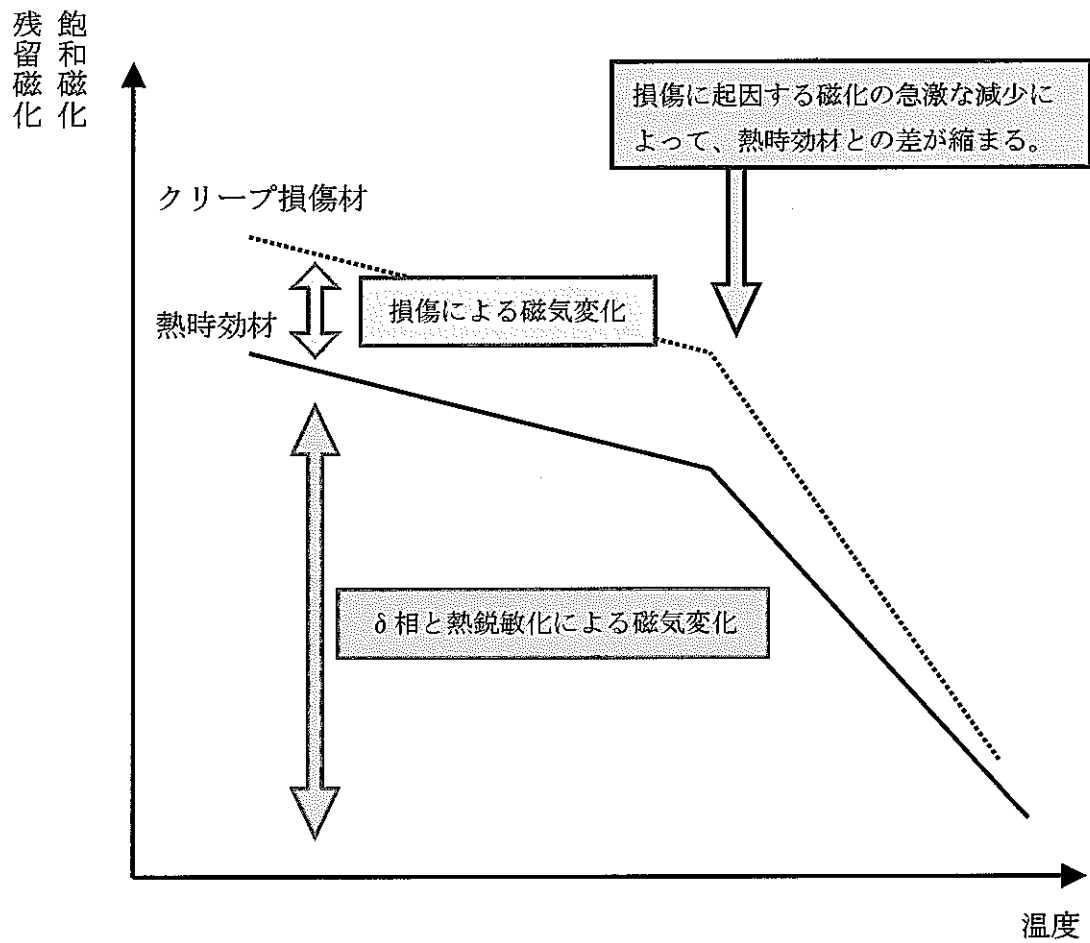
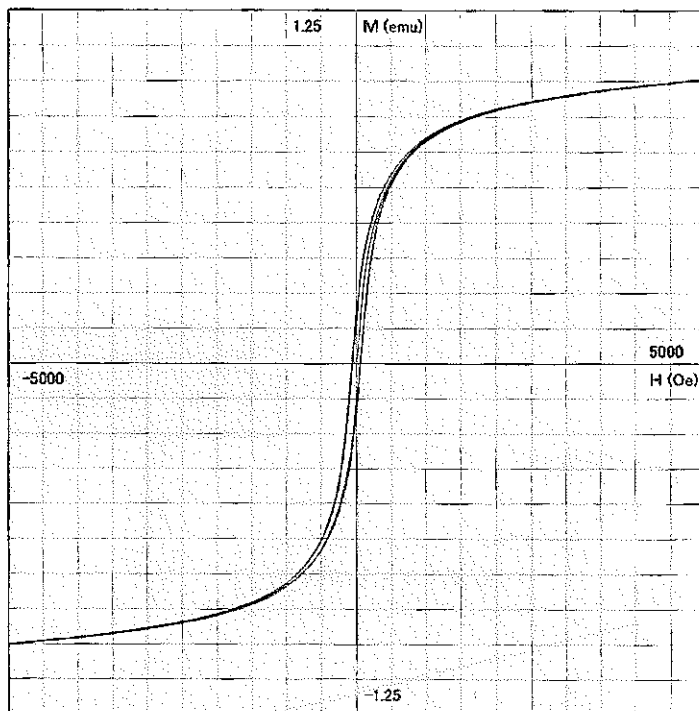
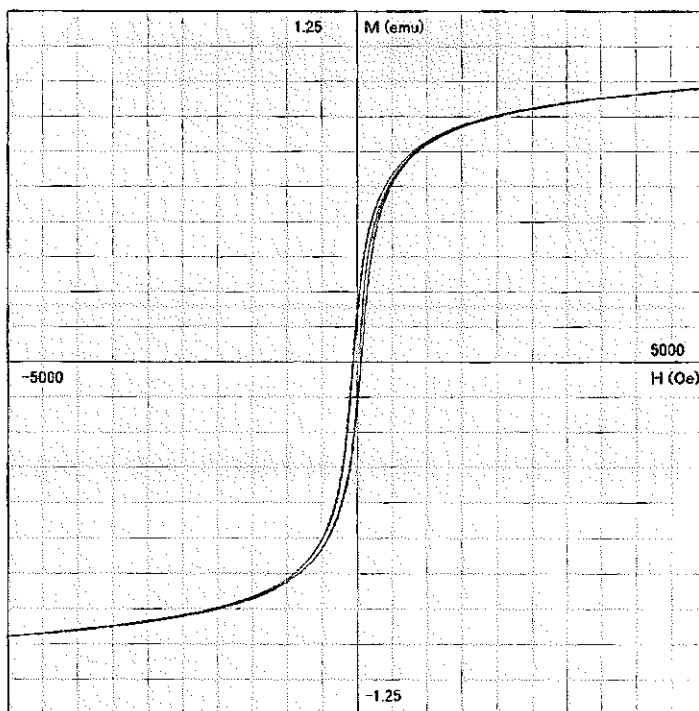


図 3.25 負荷および無負荷材の磁化特性変化の模式図



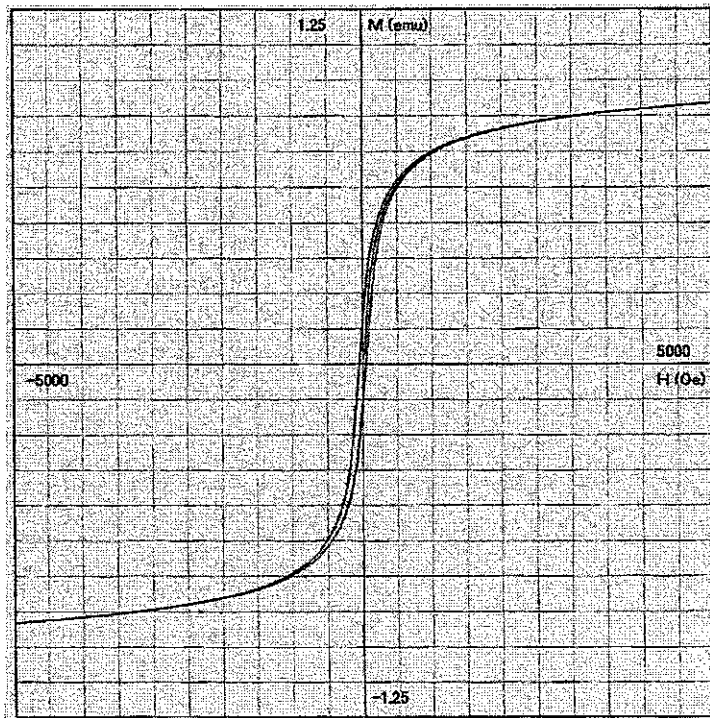
(a) 室温 (クリープ損傷材)



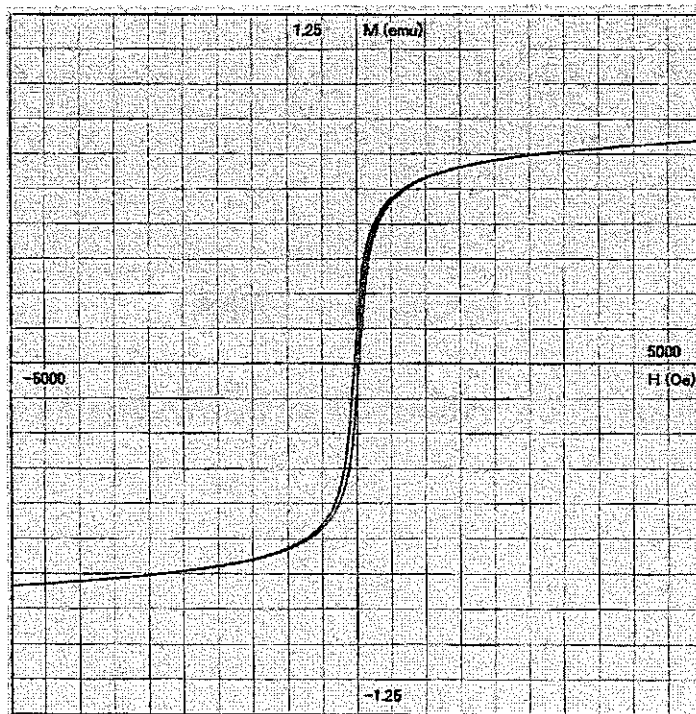
(b) 373K (クリープ損傷材)

図 3.26 クリープ損傷材の磁気特性の温度依存性 (その1)



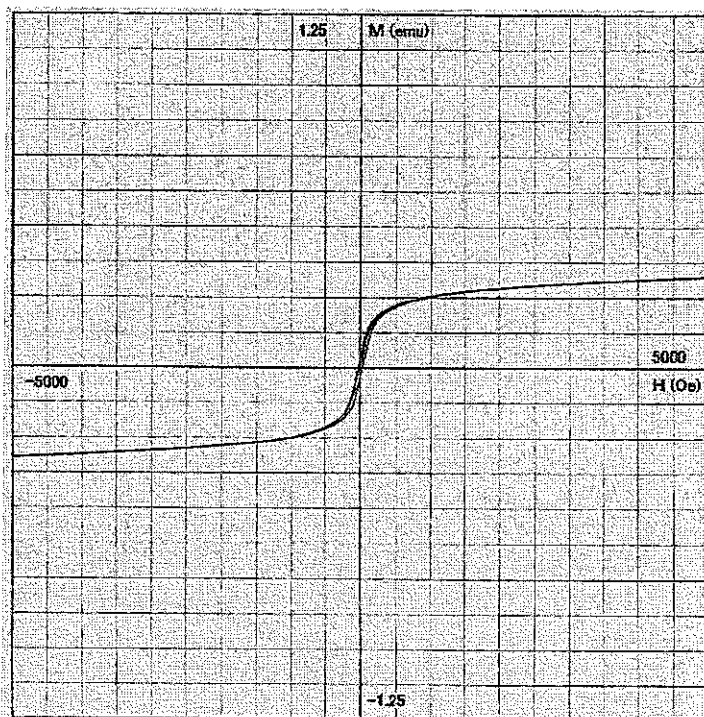


(c) 523K (クリープ損傷材)



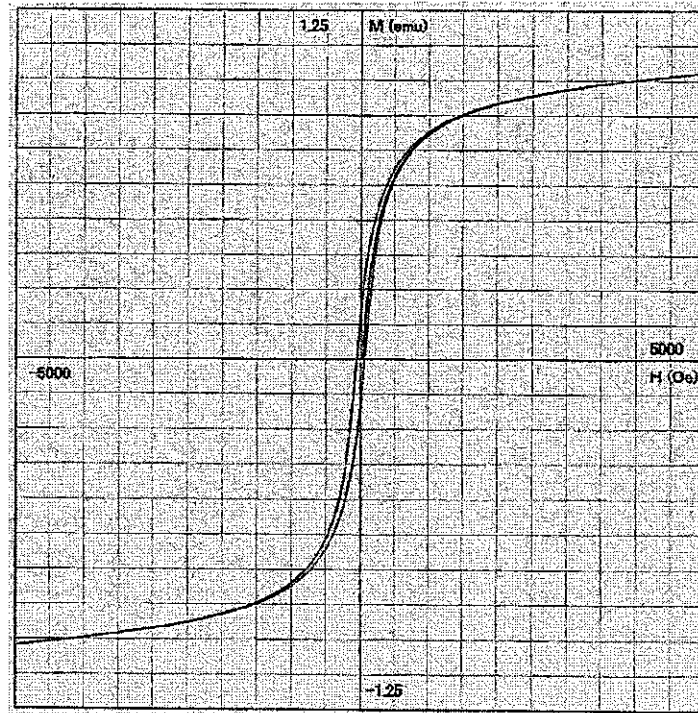
(d) 723K (クリープ損傷材)

図 3.26 クリープ損傷材の磁気特性の温度依存性 (その 2)

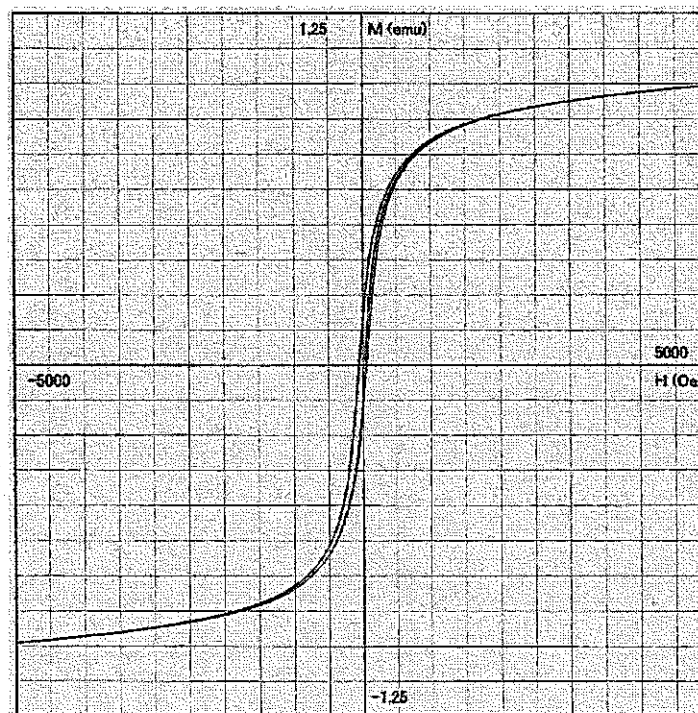


(e) 923K (クリープ損傷材)

図 3.26 クリープ損傷材の磁気特性の温度依存性 (その3)

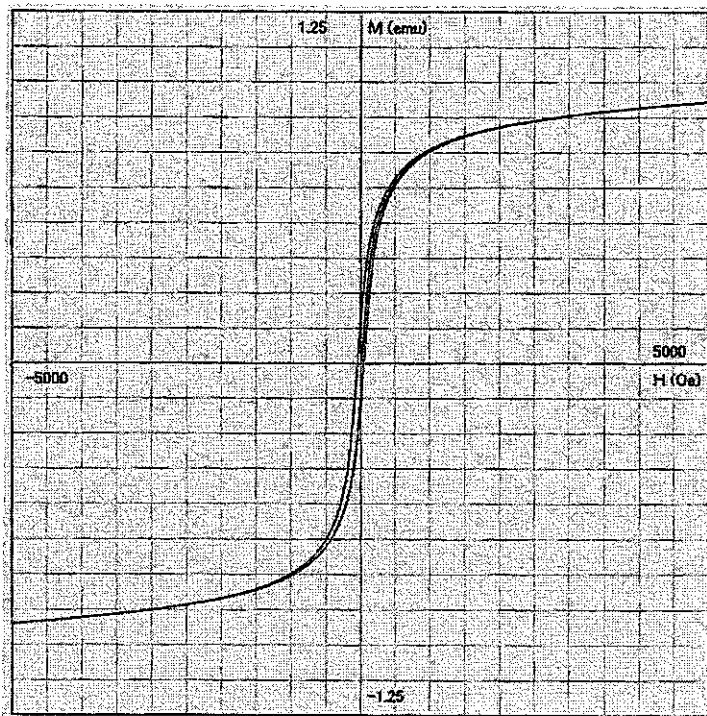


(a) 室温 (熱時効材)

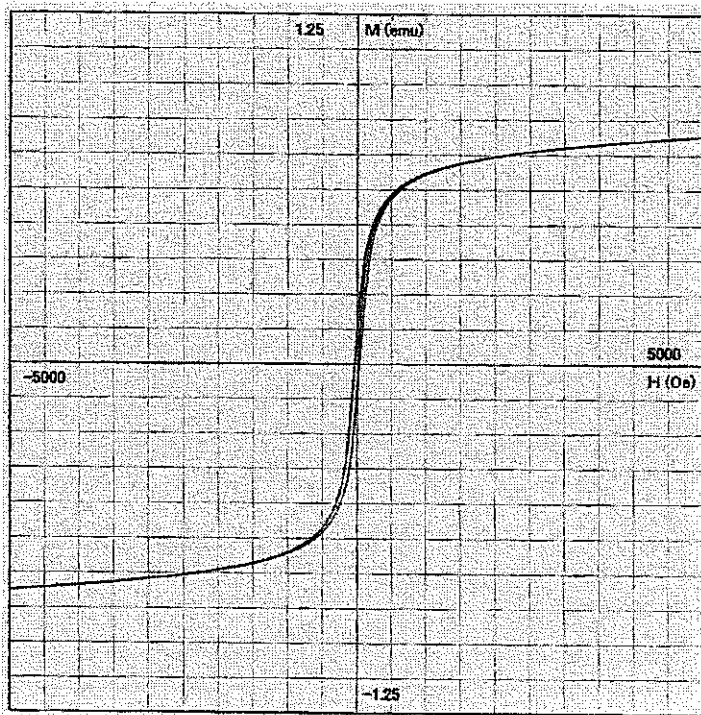


(b) 373K (熱時効材)

図 3.27 熱時効材の磁気特性の温度依存性 (その1)

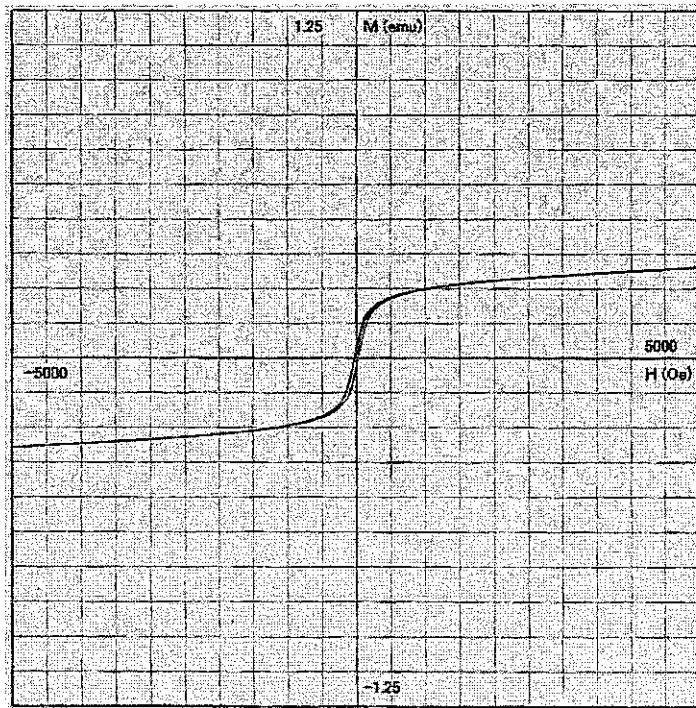


(c) 523K (熱時効材)



(d) 723K (熱時効材)

図 3.27 熱時効材の磁気特性の温度依存性 (その2)



(e) 923K (熱時効材)

図 3.27 熱時効材の磁気特性の温度依存性(その3)

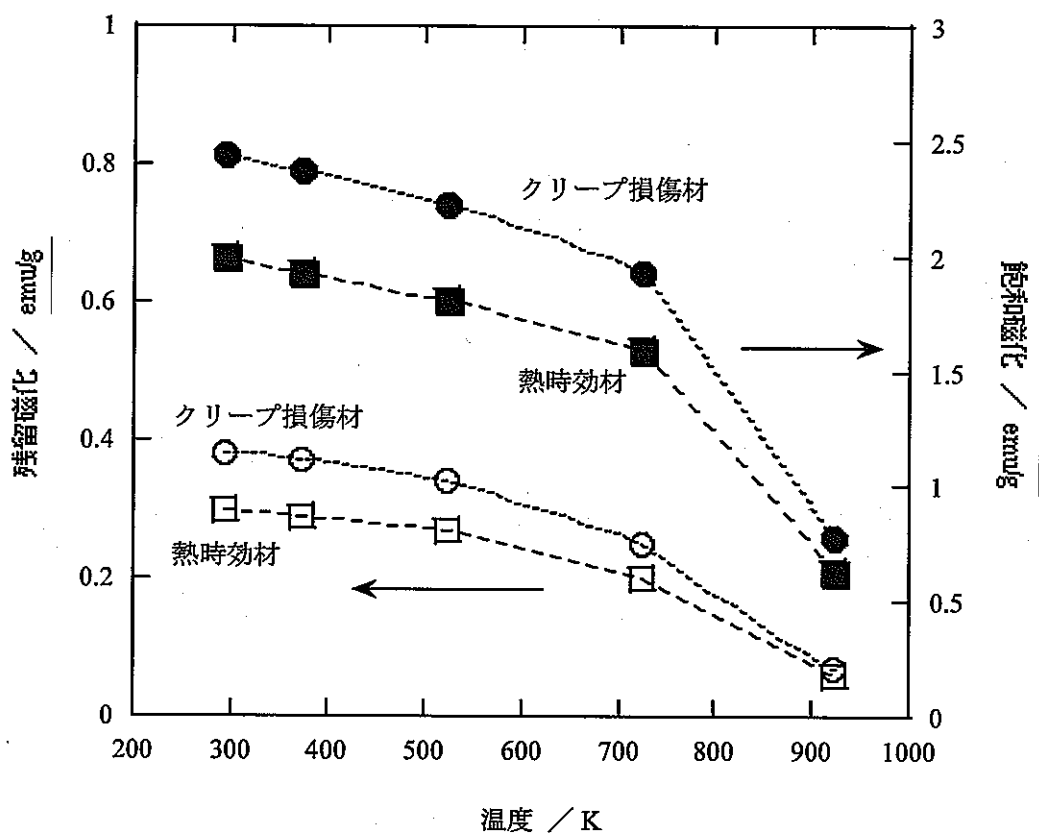


図 3.28 クリープ損傷材と熱時効材の残留磁化および飽和磁化の温度依存性

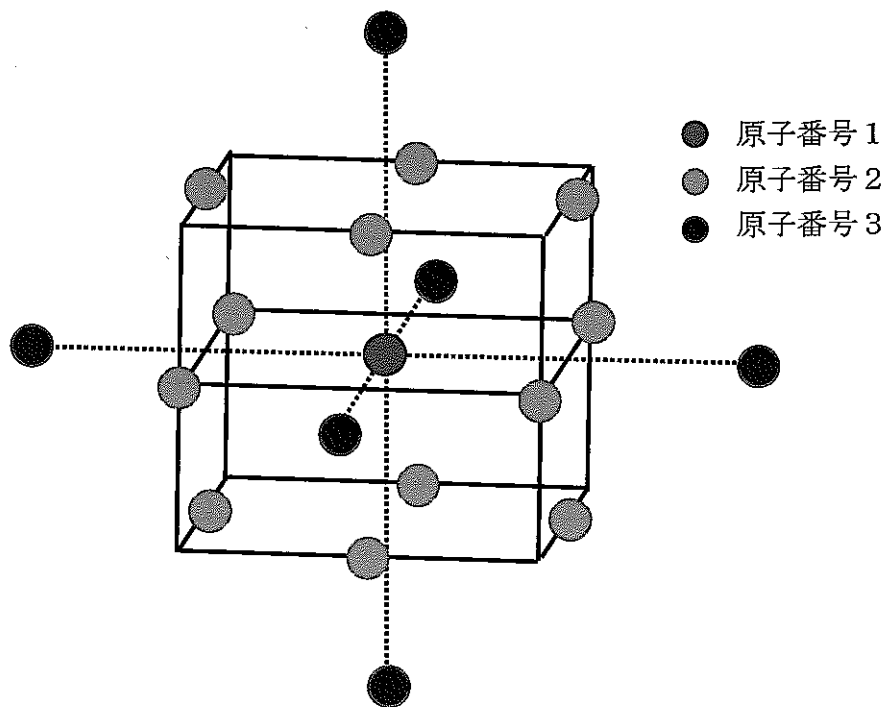


図 3.29 DV-X $\alpha$ 法の計算に用いた FCC 構造モデル

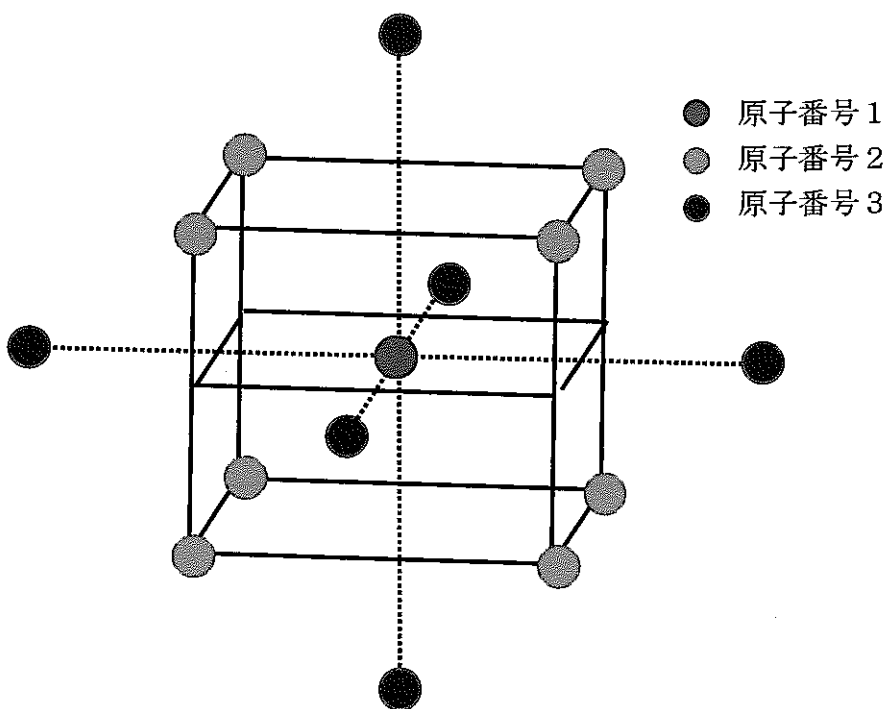


図 3.30 DV-X $\alpha$ 法の計算に用いた BCC 構造モデル

表 3.5(a)  $\gamma$ Fe モデルの Up スピンと Down スピン電子数

a=3.59 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Fe)	11.568	14.395	-2.827
2(Fe)	14.537	11.526	3.011
3(Fe)	11.332	14.549	-3.217

a=3.65 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Fe)	11.408	14.433	-3.025
2(Fe)	11.408	14.651	-3.243
3(Fe)	14.586	11.292	3.294

a=3.75 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Fe)	14.539	11.497	3.042
2(Fe)	14.652	11.385	3.267
3(Fe)	14.772	11.147	3.625

表 3.5(b)  $\gamma$ Fe-Cr モデルの Up スピンと Down スピン電子数

a=3.59 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Cr)	13.349	10.452	2.897
2(Fe)	11.557	14.525	-2.968
3(Fe)	14.495	11.375	3.120

a=3.65 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Cr)	13.473	10.345	3.128
2(Fe)	11.514	14.565	-3.051
3(Fe)	14.559	11.312	3.247

a=3.75 Å			
原子番号	Upスピン電子数	Downスピン電子数	差
1(Cr)	13.695	10.189	3.506
2(Fe)	11.446	14.605	-3.159
3(Fe)	11.158	14.758	-3.600



表 3.5(c)  $\gamma$ Fe-Ni モデルの Up スピンと Down スピン電子数

a=3.59 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Ni)	13.605	14.540	-0.935
2(Fe)	11.451	14.600	-3.149
3(Fe)	14.496	11.377	3.119

a=3.65 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Ni)	14.505	13.672	0.833
2(Fe)	14.646	11.393	3.253
3(Fe)	11.291	14.602	-3.311

a=3.75 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Ni)	14.488	13.694	0.794
2(Fe)	14.758	11.280	3.478
3(Fe)	11.236	14.658	-3.422

表 3.6  $\gamma$ Fe-空孔モデルの Up スピンと Down スピン電子数

(a) a=3.56 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(空孔)	—	—	—
2(Fe)	14.148	11.985	2.163
3(Fe)	14.504	11.528	2.976
4(Fe)	14.675	11.269	3.406

(b) a=3.59 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(空孔)	—	—	—
2(Fe)	14.359	11.697	2.662
3(Fe)	14.522	11.548	2.974
4(Fe)	14.690	11.265	3.425

(c) a=3.65 Å			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(空孔)	—	—	—
2(Fe)	14.372	11.687	2.685
3(Fe)	14.532	11.537	2.995
4(Fe)	14.681	11.272	3.409

表 3.7 BCC 構造モデルの Up スピンと Down スピン電子数

(a) $\alpha$ Fe、 $a=2.8664 \text{ \AA}$			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Fe)	14.523	11.608	2.915
2(Fe)	14.617	11.405	3.212
3(Fe)	14.590	11.359	3.231

(b) $\alpha$ Fe-Cr、 $a=2.8664 \text{ \AA}$			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Cr)	10.672	13.269	-2.597
2(Fe)	14.524	11.522	3.002
3(Fe)	14.523	11.426	3.097

(c) $\alpha$ Fe-Ni、 $a=2.8664 \text{ \AA}$			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Ni)	14.595	13.673	0.922
2(Fe)	14.625	11.373	3.252
3(Fe)	14.568	11.390	3.178

表 3.8  $\gamma$ Fe モデルの Up スピンと Down スピン電子数 (追加)

(a) $a=3.67 \text{ \AA}$			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Fe)	14.473	11.613	2.860
2(Fe)	11.522	14.528	-3.006
3(Fe)	11.377	14.509	-3.132

(b) $a=3.725 \text{ \AA}$			
原子番号	Up スピン電子数	Down スピン電子数	差
1(Fe)	14.530	11.503	3.027
2(Fe)	14.650	11.388	3.262
3(Fe)	14.778	11.141	3.637

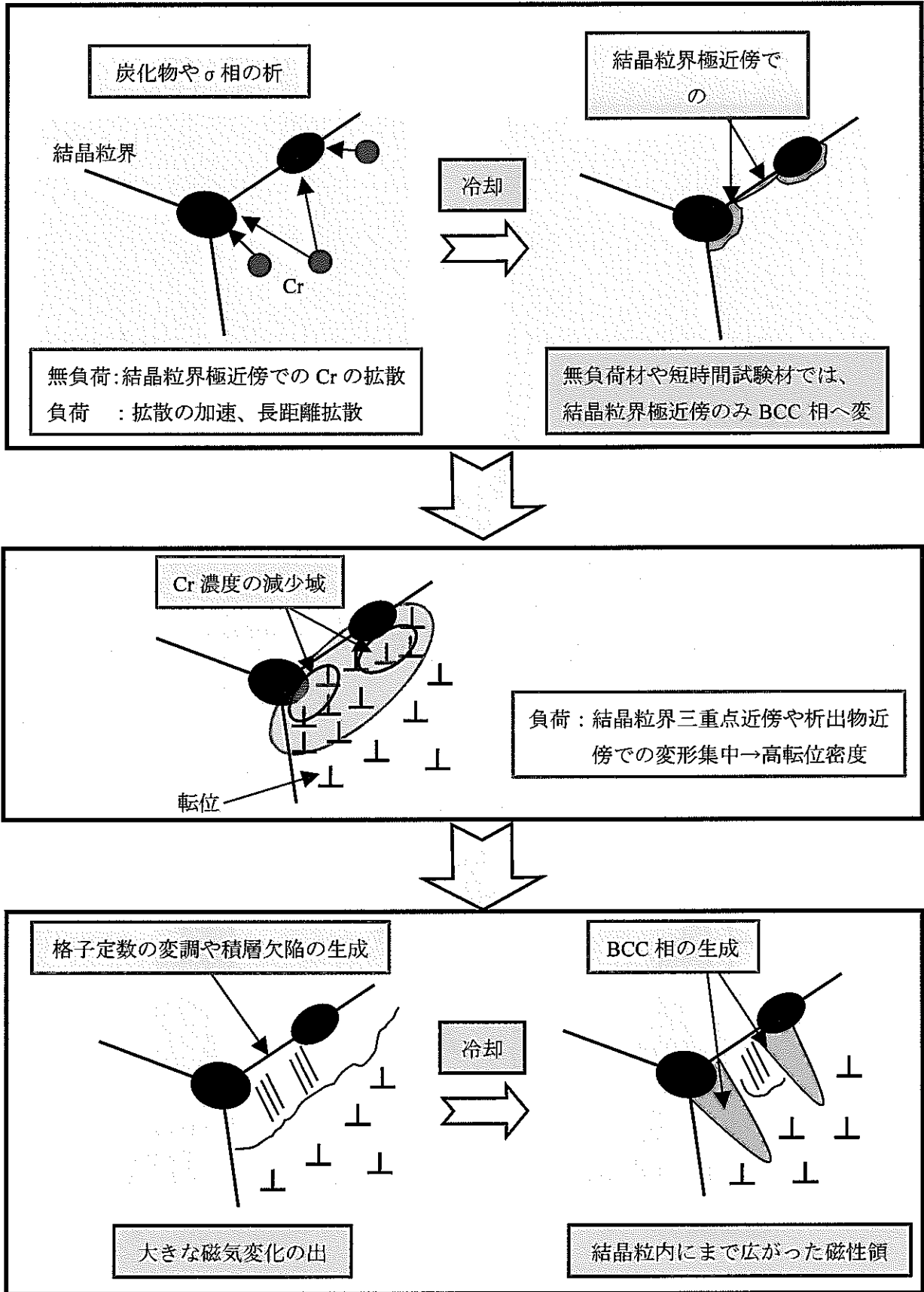


図 3.31 検出原理まとめ

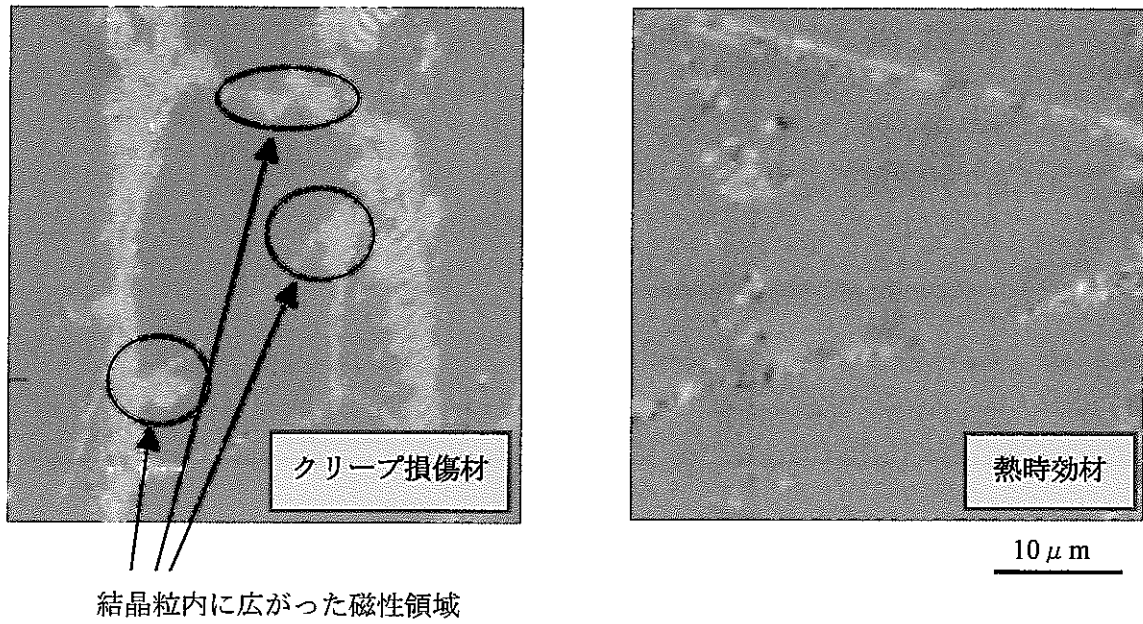


図 4.1 負荷および無負荷材の磁気力顕微鏡観察

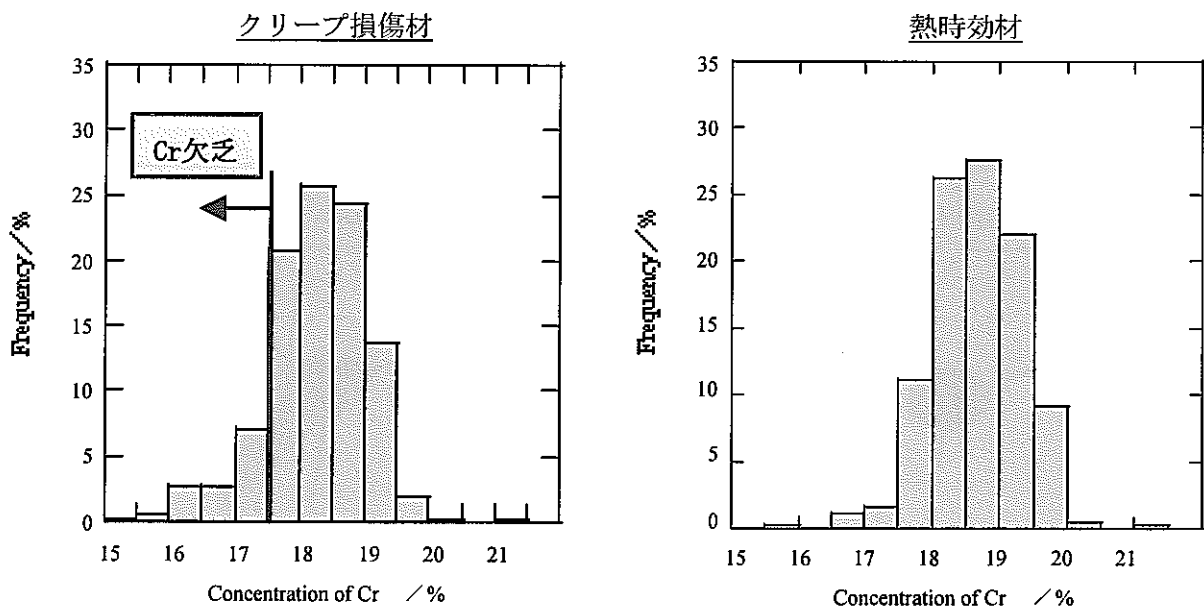


図 4.2 負荷および無負荷材の Cr 濃度分布

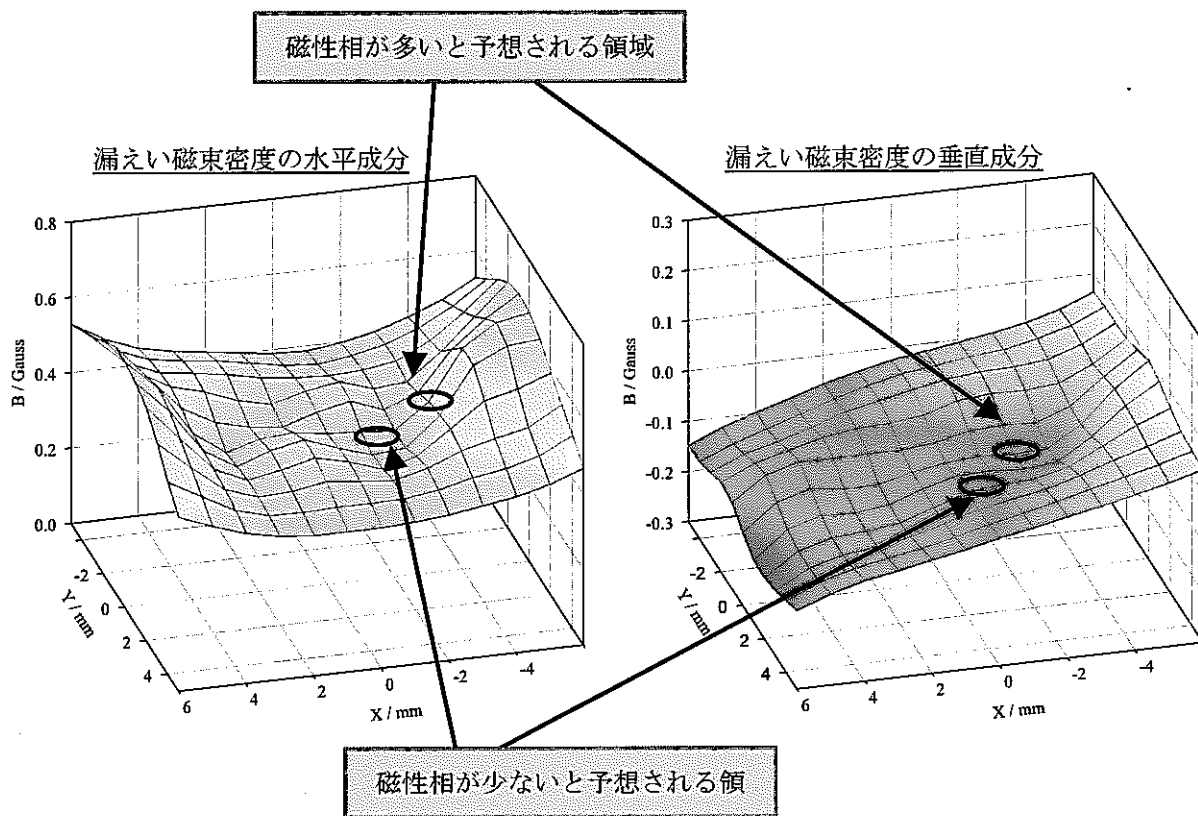


図 4.3 3次クリープ域中断材の漏えい磁束密度分布

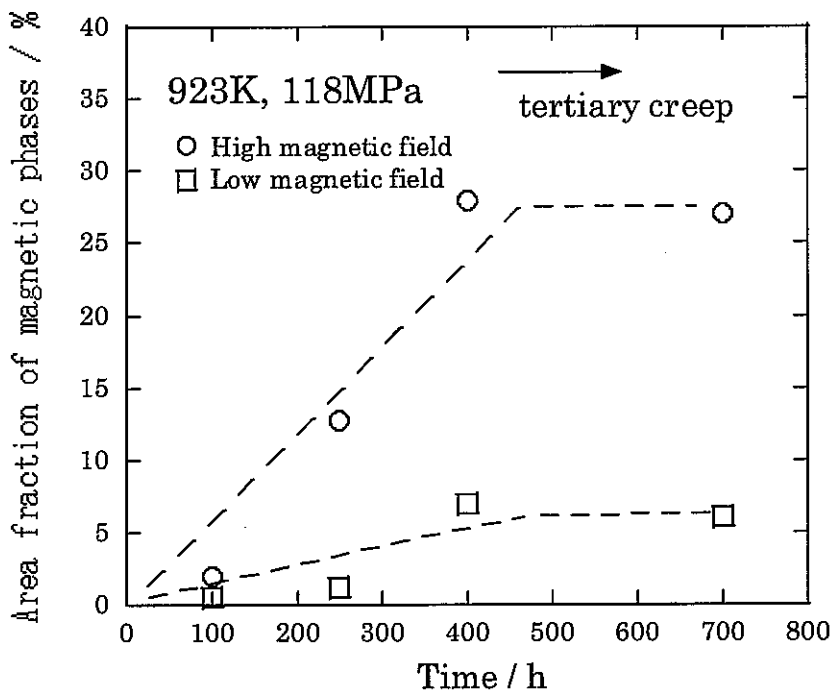


図 4.4 クリープ損傷進行による磁性相の面積率変化

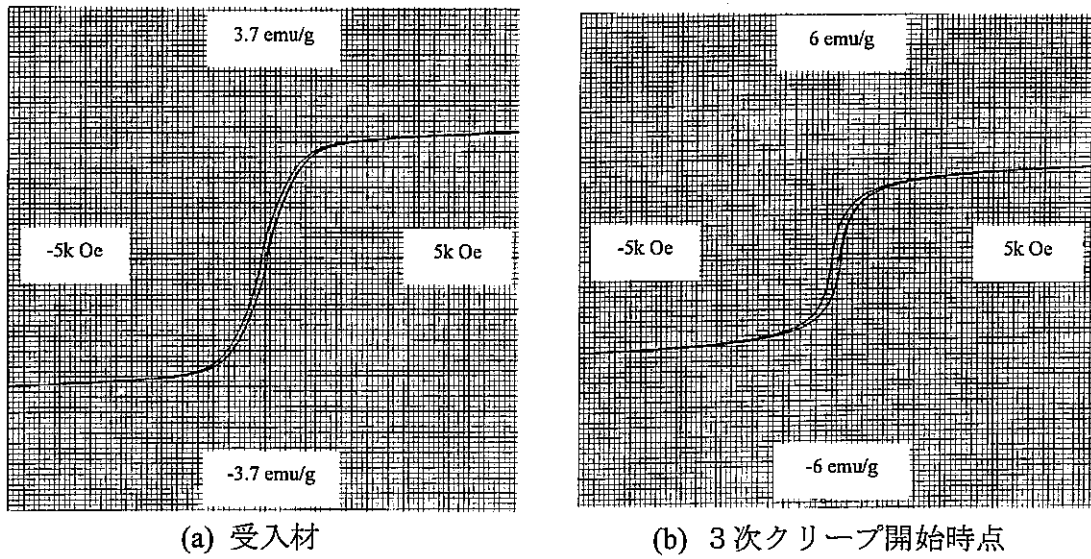


図 4.5 クリープ損傷進行による履歴曲線の変化  
(縦軸のスケールが異なっていることに注意)

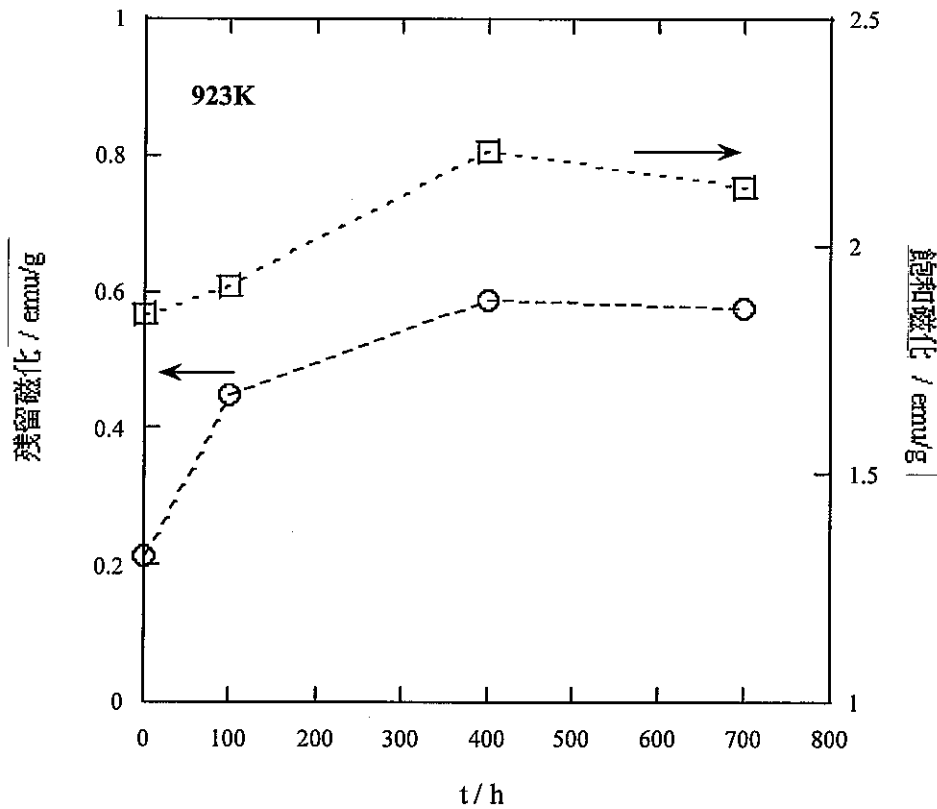


図 4.6 クリープ損傷進行による残留磁化および飽和磁化の変化

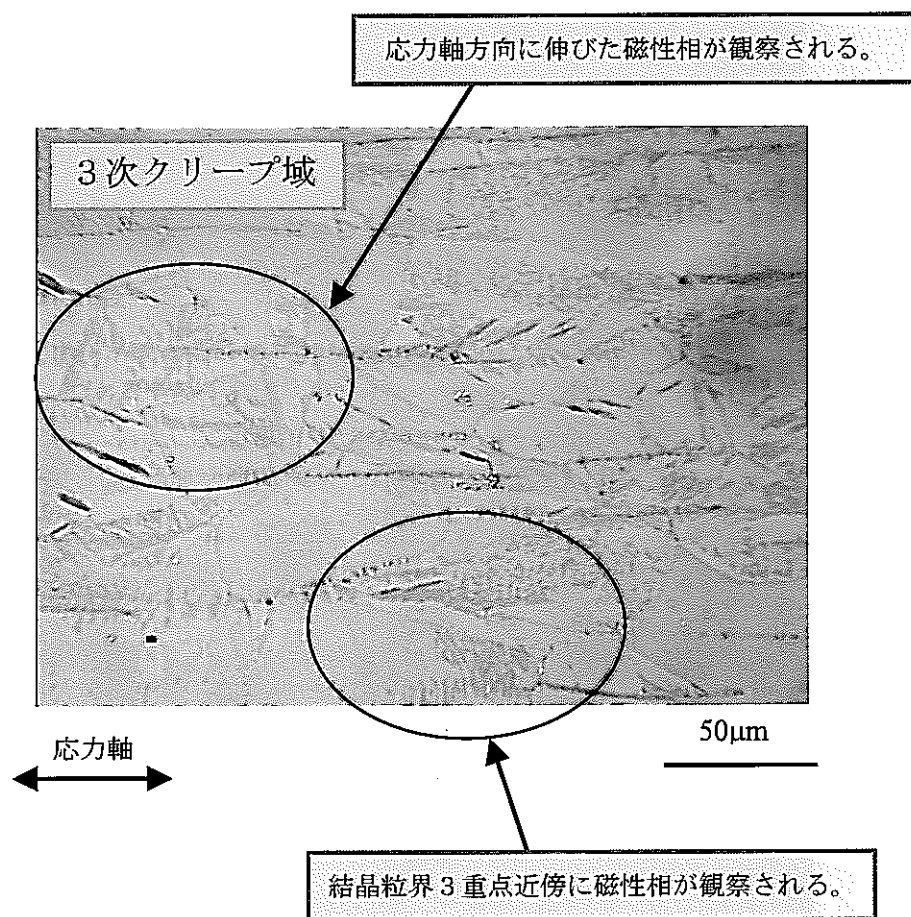


図 4.7 短時間クリープ損傷材の磁性相生成場所

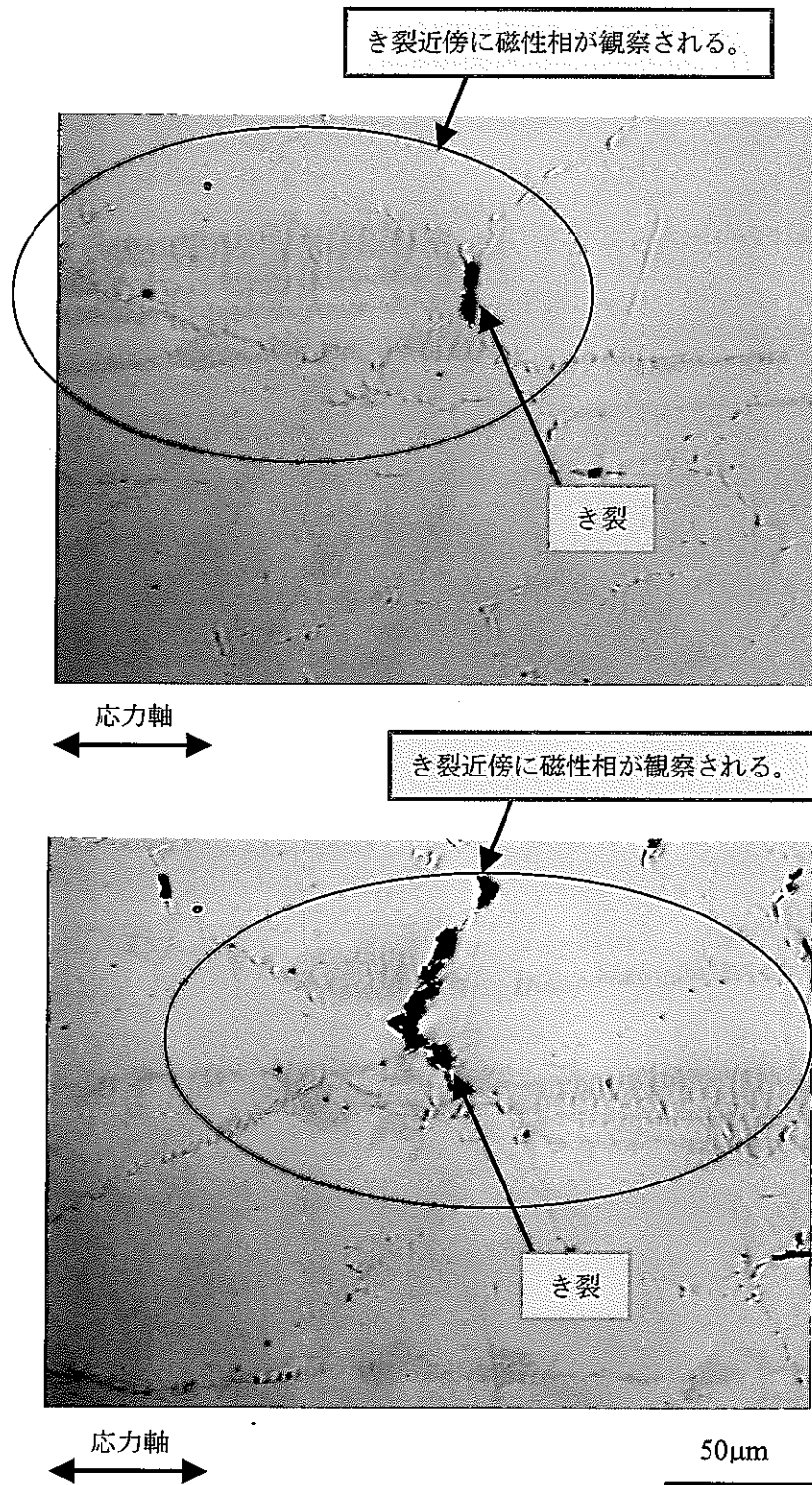


図 4.8 長時間クリープ損傷材の磁性相生成場所 (その 1)



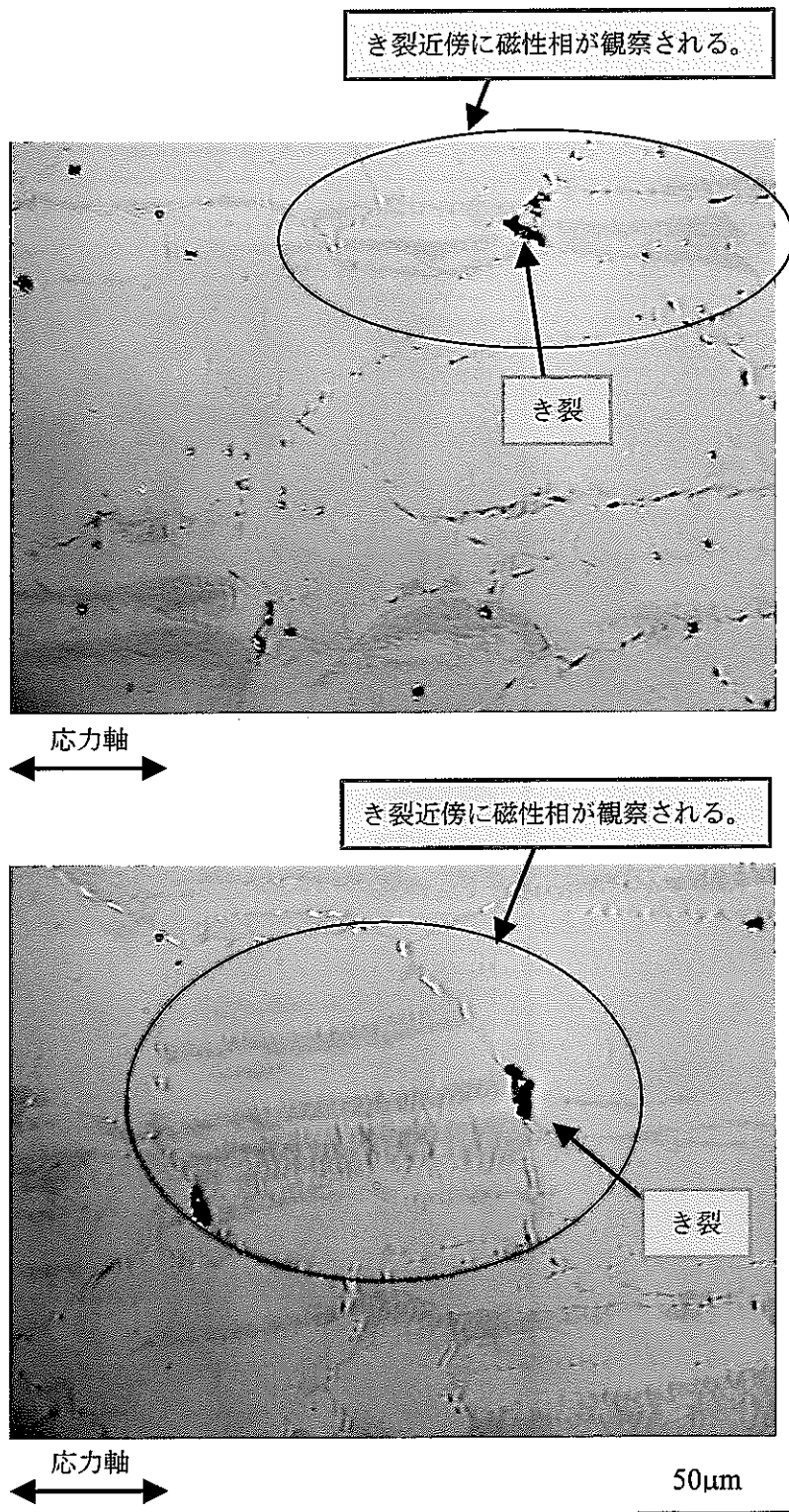


図 4.8 長時間クリープ損傷材の磁性相生成場所 (その 2)

表 5.1 NASA による非破壊検出の基本分類

分類	試験方法
機械的—光学的技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・目視—光学的的方法</li> <li>・ホログラフ式干渉法</li> <li>・光弾性皮膜法</li> <li>・応力塗料</li> <li>・ストレーンゲージ</li> <li>・微小硬度</li> <li>・液体浸透法</li> <li>・揮発液法</li> <li>・フィルター粒子法</li> <li>・漏洩検出</li> </ul>
透過放射線技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・X線透過試験法</li> <li>・γ線ラジオグラフィ</li> <li>・中性子ラジオグラフィ</li> <li>・透過放射線測定法</li> <li>・後方散乱放射線法</li> <li>・オートラジオグラフィ</li> <li>・放射化ガス浸透法</li> <li>・陽電子消滅法</li> </ul>
電磁氣的—電氣的技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・静磁場法</li> <li>・磁粉探傷法</li> <li>・核磁気共鳴法</li> <li>・バルクハウゼン効果</li> <li>・渦流法</li> <li>・電気抵抗法</li> <li>・帯電粉末法</li> <li>・コロナ放電法</li> <li>・誘電法</li> <li>・自然電子放射</li> <li>・マイクロウェーブ放射</li> </ul>
熱的技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・接触測温</li> <li>・熱起電力法</li> <li>・赤外線放射測定</li> <li>・液晶法</li> <li>・エレクトロサーマル法</li> </ul>
音響—超音波技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・音響衝撃法</li> <li>・音響振動法</li> <li>・渦流音響振動法</li> <li>・アコースティックエミッション法</li> <li>・超音波パルス反射法</li> <li>・超音波透過法</li> <li>・超音波共振法</li> <li>・超音波表面波法</li> <li>・超音波臨界角法</li> </ul>
化学—分析技法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・化学スポットテスト</li> <li>・電解プローブ法</li> <li>・レーザープローブ法</li> <li>・イオンスキャッター法</li> <li>・イオンプローブ法</li> <li>・オージェ分析法</li> <li>・蛍光X線法</li> <li>・中性子放射化法</li> <li>・荷電粒子放射化法</li> </ul>

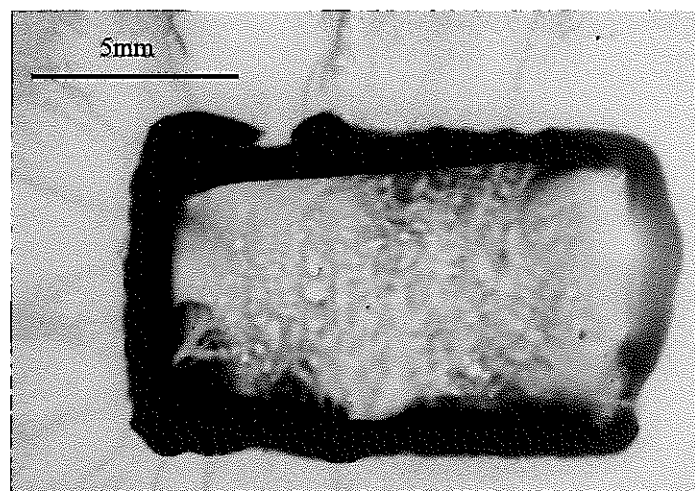


図 5.1 マグネットビューアーによる永久磁石の観察

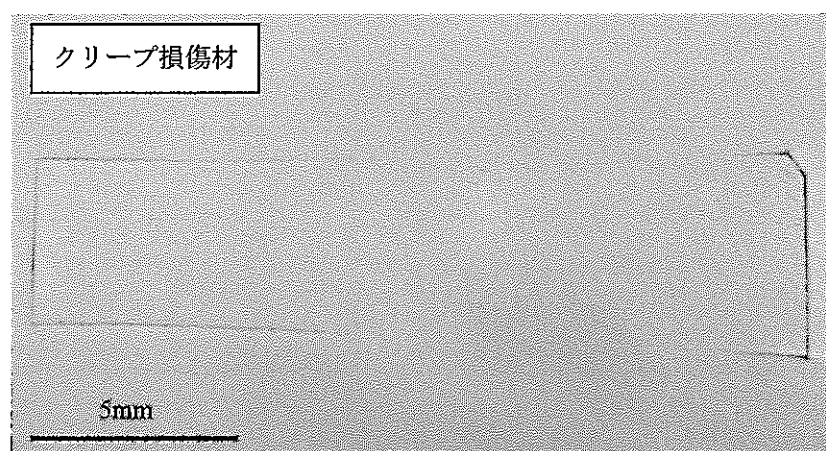
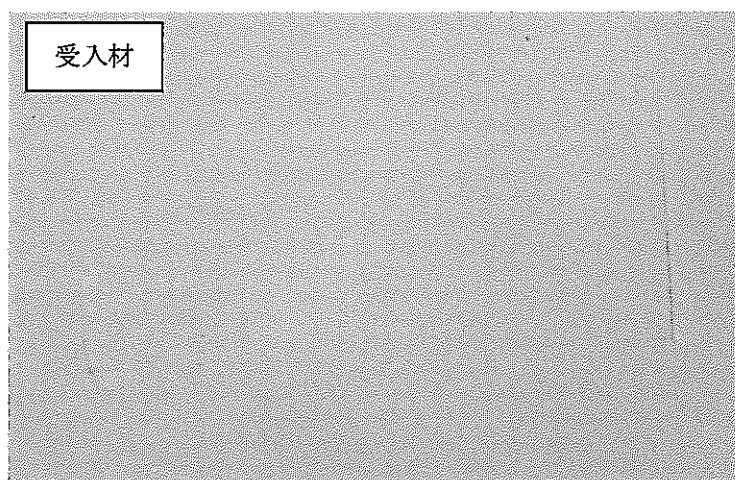


図 5.2 マグネットビューアーによる受入およびクリープ損傷材の観察