

高温環境下における疲労損傷の き裂発生前劣化診断手法の開発

2005年4月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

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)
2005

高温環境下における疲労損傷のき裂発生前劣化診断手法の開発

高屋 茂, 永江 勇二

要旨

長寿命高速増殖炉の実現のためには、き裂発生前に高温環境における劣化を非破壊で正確に把握できる手法の開発が重要である。

本研究では、代表的な高温構造材料である SUS304 鋼の高温環境下疲労損傷を取り扱う。大気中 650℃で歪み制御の疲労試験を実施し、定期的に漏洩磁束密度分布の測定を行った。その結果、加工誘起マルテンサイト変態による磁気特性変化が期待できない高温環境下であるにも関わらず、漏洩磁束密度の時間変化から、後にき裂が発生する箇所を特定可能なことが示された。

さらに、磁気力顕微鏡や磁気 Kerr 効果顕微鏡を用いた磁氣的顕微鏡観察と透過型電子顕微鏡による組織観察を行い、受入時から存在する δ フェライト相の近傍に多数の細長い磁化が生成されていること、それらの磁化が fcc 構造から bcc 構造への相変態によるものであることを明らかにした。この磁気特性変化の考えられる原因のひとつに、転位上におけるクロム炭化物の析出を挙げることが出来るが、透過型電子顕微鏡観察および化学組成分析の結果から、両者に相関が無いことが示された。

Development of a nondestructive evaluation method for fatigue damage
at elevated temperature before crack initiation

Shigeru TAKAYA, Yuji NAGAE

Abstract

In realizing long-life fast-breeder reactor plants, it is important that we develop methods to precisely and nondestructively estimate material degradation at elevated temperature before cracks actually occur.

In this study, we deal with high-temperature fatigue of SUS304 stainless steel which is a typical high-temperature structural material. A strain controlled fatigue test was performed at 650°C in air. The leakage magnetic flux density from the test piece was measured regularly by using a flux gate sensor. As result, it was shown that a degraded region can be estimated before cracks are initiated by visualizing the variation in magnetic flux density although deformation induced martensitic transformation would not occur in such a high-temperature environment.

Magnetic microscopy observation and transmission electron microscopy observation were also performed to determine microstructure of magnetization induced by fatigue damage in high-temperature environment and investigate the cause of magnetic property change. The obtained results showed that many small elongated magnetizations were induced near inclusions and those magnetizations were due to phase transformation from fcc phase to bcc phase. Although one presumable cause of this magnetic change is chromium carbide precipitated at dislocations, little relation was found by transmission electron microscopy or energy dispersive X-ray spectroscopy between magnetic change due to fatigue and carbide precipitation.

目次

1. はじめに	1
2. 実験方法	2
2.1 試験片素材	2
2.2 高温環境下疲労試験	2
2.3 漏洩磁束密度分布測定	2
2.4 磁性相観察	3
2.5 金属組織観察	4
3. 高温環境下における疲労の蓄積による漏洩磁束密度変化	5
3.1 高温環境下疲労試験結果	5
3.2 漏洩磁束密度分布測定による疲労損傷箇所の推定	5
4. 高温環境下疲労損傷により導入された微小磁化の観察	8
5. 高温環境下疲労損傷による強磁性化の原因	10
6. 高温環境下疲労損傷による相変態メカニズムの検討	11
6.1 予想される相変態メカニズム	11
6.2 透過型電子顕微鏡観察および化学組成分析による検証	11
7. おわりに	13
謝辞	14
参考文献	15

表リスト

表 2.1	本研究に供試した SUS304 鋼の化学組成 (mass%)	17
表 2.2	高温環境下疲労試験条件	17

図リスト

図 2.1	疲労試験形状および漏洩磁束密度測定領域	18
図 2.2	MFM の概念図	19
図 2.3	MFM 探針の SEM 像	19
図 3.1	S-N 曲線	20
図 3.2	疲労試験終了後の試験片外観写真	20
図 3.3	試験片内部の磁化と磁力線 (漏洩磁束密度) との関係	21
図 3.4	漏洩磁束密度分布測定結果	22
図 3.5	漏洩磁束密度差分分布とき裂発生位置との比較	23
図 3.6	漏洩磁束密度が負に変化し続けている領域のサイクル数変化	24
図 3.7	磁束密度差分分布のピークとき裂発生箇所のずれについて	25
図 4.1	高温環境下疲労損傷材の磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果	26
図 4.2	高温環境下疲労損傷により導入された磁性相の長さの分布	27
図 4.3	高温環境下疲労損傷試験片 (破損サイクル数: 約 6 万サイクル) の磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果	27
図 4.4	高温環境下疲労損傷試験片 (破損サイクル数: 約 6 万サイクル) 中の磁性相の長手方向と応力軸のなす角度の分布	28
図 5.1	TEM 観察結果	29
図 5.2	磁化と結晶構造の関係	30
図 6.1	高温環境下疲労損傷材の TEM 観察結果例	31
図 6.2	クロム濃度プロファイル測定結果	32

1. はじめに

高速増殖炉の経済性を向上させるために、運転期間が60年という長寿命プラントの検討が現在行われているが[1]、その実現のためには信頼性の高い損傷検出システムの構築が重要となる。現在、各種非破壊検査手法の開発が精力的に行われており、以前は検出困難であったような微小き裂の検出やサイジングも可能になってきた。しかしさらに進んで、き裂が発生する前に材料劣化を正確に把握することが出来るならば、保守・補修手法の選択肢が格段に広がることによって高速増殖炉の安全性、経済性が高まり、また資源の有効利用や環境負荷の低減にもつながると期待できる。

き裂発生前の劣化診断手法としては、超音波やX線を利用したものなどいくつか提案されているが[2]、中でも磁気的手法は、磁気特性が転位や化学組成変化などの材料劣化と密接に関係しており、また非破壊・非接触での測定に適していることから有望であると考えられ、広く研究・開発が行われている[3]-[8]。例えば、“もんじゅ”にも使用されている代表的な構造材料のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は通常、室温で常磁性体であるが、室温以下の環境において塑性変形を加えると加工誘起マルテンサイト変態により劣化領域に強磁性相が生成される[3][4]。したがって、各種磁気センサを用いて磁気特性の変化を測定すれば、き裂発生前に非破壊的に劣化領域を推定することが可能であろうと期待されている。しかし当然のことながら、高速増殖炉のような300-600°Cという高温環境下[9]では、このような加工誘起マルテンサイト変態による磁気特性変化を期待することは出来ない。そのため、SUS304 鋼の高温環境下における劣化損傷に関する磁気的手法による劣化診断はほとんど検討されていないのが現状である[10][11]。

そこで本研究では、高速増殖炉における典型的な劣化事象のひとつである高温環境下での疲労損傷に関して磁気的手法によるき裂発生前劣化診断の可能性を検討する。対象とする材料はSUS304 鋼である。まず、高温環境下疲労試験を途中中断しながら漏洩磁束密度分布を測定して得られた漏洩磁束密度分布の疲労サイクル数による変化から、磁束密度を定期的に測定することによってSUS304 鋼のき裂発生前劣化診断が可能であることを明らかにする。次に、高温環境下疲労試験片の各種顕微鏡観察を実施し、高温環境下での疲労損傷による磁気特性変化の原因が、微細なbcc相の生成、つまりfcc相からbcc相への相変態であることを示す。最後に、高温環境下での疲労損傷によりbcc相が生成されるメカニズムについて考察し、その妥当性を検討する。

2. 実験方法

2.1. 試験片素材

本研究に用いた素材は JIS SUS304 鋼である。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、 $1050^{\circ}\text{C} \times 12$ 分+水冷の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. 高温環境下疲労試験

試験片形状を図 2.1 に示す。試験片は応力軸が圧延方向と一致するように採取し、また漏洩磁束密度分布測定が容易なように平行部が平板形状となっている。

次に高温環境下疲労試験の試験条件を表 2.2 に示す。10 万サイクルまでは、1 万サイクル毎に漏洩磁束密度測定のために試験を中断したが、各回とも昇温後 16 時間以上経過し、伸び計の安定が確認された後に疲労試験を再開した。また 10 万サイクル以降は、引張側最大応力が定常値から 25%低下するまで中断無しで実施した。

2.3. 漏洩磁束密度分布測定

損傷進行に伴う磁気特性変化を明らかにするために、疲労試験を 10 万サイクルまでは 1 万サイクル毎に中断し、以下に示した手順で磁束密度分布の測定を行った。

- (1) 各 1 万サイクル経過。
- (2) 全歪み範囲を徐々に狭め、マクロな歪み量および応力量を零にする。
- (3) 室温まで冷却。
- (4) 試験片を疲労試験機から取り外す。
- (5) 試験片を交流磁場により消磁する。
- (6) ソレノイドコイルが作る磁場 ($\sim 0.1\text{T}$) 中に 5 分間保持することにより、軸方向に着磁する。
- (7) 漏洩磁束密度の軸方向成分を島津製作所製薄膜フラックスゲートセンサ (以下 FG センサ) [12]を用いて測定する。本 FG センサの磁束密度検出感度は 50nT である。磁束密度測定領域は、図 2.1 に書き入れてある。試験片表面 - FG センサ間距離は 0.5mm で、測定はパーマロイ製磁気シールド内で行う。
- (8) 試験片を交流磁場により消磁する。
- (9) 試験片を疲労試験機に取り付ける。
- (10) 650°C まで昇温。
- (11) 全歪み範囲を徐々に広げ、目標値 (0.4%) にした後、疲労試験を再開する。

2.4. 磁性相観察

磁性相の観察には、磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscopy, 以下 MFM)と磁気 Kerr 効果顕微鏡を用いた。MFM は走査型プローブ顕微鏡の一種で、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である(図 2.2 参照)。使用した MFM は磁気力を、先端に磁性探針が取り付けられたカンチレバー(図 2.3)とそのカンチレバーを強制振動させるピエゾ素子との位相差により検出するタイプのものである。この位相差は次のように表せられる：

$$\Delta\theta(\mathbf{r}) = \frac{Q}{k} \frac{\partial}{\partial z} F(\mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで、 Q は共振の鋭さを表す Q 値($\sim 275 \pm 35$)、 k はカンチレバーのばね定数($\sim 20\text{N/m}$)、また F は磁性探針に働く磁気力である。磁気力は、探針の磁化分布を $M^{tip}(\mathbf{r}')$ 、試験片内部の磁化が作る磁場を $H^{sample}(\mathbf{r}+\mathbf{r}')$ とすると、

$$F(\mathbf{r}) = \int_{tip} \frac{\partial}{\partial z} \{ \mathbf{M}^{tip}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{H}^{sample}(\mathbf{r}+\mathbf{r}') \} dV' \quad (2)$$

で求められる[13]。

MFM 観察用の試験片は $15\text{mm} \times 5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 程度の大きさに切り出した後、エメリー紙およびダイヤモンドペーストを用いて鏡面研磨を行った。また観察する直前に、観察面に垂直方向に永久磁石($\sim 0.4\text{T}$)で着磁した。MFM 観察は室温、大気中で行い、試料表面と探針間の距離は約 100nm とした。

MFM はその高い空間分解能が長所であるが、プローブを走査させる必要があるために、測定点数や走査速度にもよるが、測定に 1 視野 ($10\mu\text{m} \square \sim 50\mu\text{m} \square$) あたり数十分の時間を要する。そのため、サブミリオーダーの広範囲にわたる観察にはあまり適していない。一方、磁気 Kerr 効果顕微鏡は、直線偏光が磁性体表面で反射することにより主軸の向きが入射直線偏光の向きから傾いた楕円偏光になる現象(磁気 Kerr 効果)を利用した偏光顕微鏡の一種であり[14]、短時間で数百 $\mu\text{m} \square$ の観察が可能である。そこで、磁性相の生成場所等の分布を調べるためには、磁気 Kerr 効果顕微鏡を活用した。

磁気 Kerr 効果顕微鏡観察用の試験片は、MFM 観察用試験片と同様、適当な大きさに切り出した後、エメリー紙およびダイヤモンドペーストで研磨した後、研磨による加工層の影響を取り除くために、ライトエッチングを行った。

2.5 金属組織観察

結晶構造の同定等のさらに詳細な金属組織観察および化学組成分析を行うために、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: 以下 TEM)とそれに付随するエネルギー分散型 X 線分光装置(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: 以下 EDS)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、10℃で行った。

3. 高温環境下における疲労の蓄積による漏洩磁束密度変化

3.1 高温環境下疲労試験結果

疲労試験終了時のサイクル数 (N_f) は 140,132, $N_f/2$ における塑性歪み範囲は 0.172% であり, SUS304 鋼として平均的な疲労強度を示した。図 3.1 に S-N 曲線を, 図 3.2 に疲労試験終了時の試験片外観写真をそれぞれ示す。試験片には中心から約 8mm の所に平滑面と側面の境界 (図中×印) から発生し進展したき裂が 1 本あるのみで, その他にき裂の存在は確認できなかった。ただし, 本研究では長さが 0.1mm 以上ある欠陥をき裂と呼ぶこととする。

3.2 漏洩磁束密度分布測定による疲労損傷箇所の推定

漏洩磁束密度分布の測定結果を示す前に, 熱時効が SUS304 鋼の磁気特性に与える影響についてまず概説する。熱処理による SUS304 鋼の金属組織や化学組成の変化に関しては, 軽水炉環境において応力腐食割れの原因となる可能性があるためこれまでに多くの研究が行われている。それらの報告によると, SUS304 鋼は 400~800℃ で長時間保持すると, 結晶粒界に炭化物が析出し, その近傍でクロム濃度が変化する。熱処理開始後の数十から数百時間は, クロムの拡散速度が炭素と比較して極端に遅いため, 結晶粒界でのクロム濃度は下がり続け, ついには約 9% にまで低下する。その後, 母相中の炭素量の低下により炭化物の析出速度は遅くなり, その結果, 徐々に結晶粒界近傍におけるクロム濃度は回復していく。一般的に, 温度が高いほど, この結晶粒界におけるクロム濃度の低下とその後の回復は早い時間に始まる[15]。我々は, こういったクロム濃度が低下した領域で, 高温から室温への冷却過程中に常磁性であるオーステナイト相から強磁性のマルテンサイト相へ変態することを, 室温下での MFM 観察により最近明らかにした[8]。これは, 化学組成の局所的な変化によるマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) の上昇が原因であると考えられる。ここで, SUS304 鋼の M_s 点の推定には, 次の式が提案されている[16]:

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1048 - 810[\%C] - 1230[\%N] - 13[\%Mn] - 30[\%Ni] - 12[\%Cr] - 54[\%Cu] - 46[\%Mo]. \quad (3)$$

上の式を用いると, 我々が今回研究に用いた試験片の M_s 点は表 2.1 に示した化学組成から約 -40℃ と推定されるが, 炭化物近傍のようにクロム濃度が 13% 以下まで低下した領域においては M_s 点が室温を上回り, 高温から室温までの冷却中にマルテンサイト変態が起こり, 強磁性を示すようになることがわかる。このように, 今回疲労試験を実施した 650℃ という環境下では, 疲労損傷がなくとも熱時効により磁化が増加するということに注意する必要がある。ただし, 熱時効による磁化が, 一般的に広範囲にわたって生成されるのに対し, 疲労損傷による磁化, 特に後にき裂に成長するような疲労損傷集中部における磁化は局所的に生成されるであろうと考えられる。つまり, 局所的な磁束密度の変化に注目することで, 疲労損傷による磁気特性変化を検出できる可能性がある。

今回の漏洩磁束密度分布測定では、試験片の軸方向に着磁した後、漏洩磁束密度の軸方向成分の測定を行った。このような測定体系においては、試験片内部ではほぼ一様に磁化している場合、R部近傍で着磁方向と同じ向きの大きな漏洩磁束密度が測定される(図3.3(a))。一方、局所的に磁化が存在する場合には、局所磁化の直上で、着磁方向と逆向きの漏洩磁束密度が測定される(図3.3(b))。したがって、疲労損傷による局所的な磁気特性変化をとらえるためには、着磁方向と逆方向(負)へと変化する磁束密度に着目すれば良いことがわかる。

図3.4(a), (b)に、疲労試験実施前と10万サイクル経過時における磁束密度分布測定結果をそれぞれ示す。磁束密度分布の測定範囲は図2.1に示したとおりで、座標の原点は試験片平行部の中心である。本試験の供試材は受入時において、常磁性のオーステナイト相とともに、強磁性体である少量のデルタ相を含むため、疲労試験実施前においても試験片内部で磁束密度に分布が見受けられる。また試験実施前および10万サイクル経過時の測定結果がともに、 $x \sim \pm 15\text{mm}$ で磁束密度が大きくなっているのは、図3.3(a)で説明したように試験片内部の広い領域に磁化が存在していることによるものである。

10万サイクル経過時の磁束密度分布測定結果について、疲労損傷による局所的な磁化変化を検出するためには、上で述べたように磁束密度の負への変化に着目すればよいが、この図だけから疲労箇所を推定を行うことは困難である。そこで、磁束密度分布の1万サイクル間の差分を取った。9万サイクル経過時における磁束密度分布から10万サイクル経過時の磁束密度分布を引いたものを図3.5(a)に示す。ここで、我々が注目しているのは磁束密度の負への変化であることから、図の濃淡は差分した磁束密度の正の範囲のみで変化させている。磁束密度分布の差分結果を見ると、一箇所だけ局所的に磁束密度が変化している領域が存在する。この結果と図3.5(b)に示した疲労試験終了時の試験片外観写真を比較すると、磁束密度分布の差分が局所的に正の値を持つ領域と、後にき裂が発生した領域がほぼ一致していることが明らかになった。ここで、10万サイクル経過時点ではき裂が存在していないことを光学顕微鏡観察により確認している。つまり、このように定期的に磁束密度分布の測定を行い、その差分をとることで、き裂発生以前に疲労損傷集中領域の特定が可能であることを示すことが出来た。

先に述べたように、熱時効により生成される磁化は結晶粒界近傍におけるクロム濃度の低下が一定時間経過後に回復し始めると同時に減少し始める[8]。一方、疲労損傷による磁化は、疲労損傷による磁化と疲労の蓄積との間に単調な関係が成り立つと予想されるため、熱時効による磁化とは異なって時間(サイクル数)が経過しても減少することはない。したがって、磁化が増加し続ける領域に注目することによって、劣化領域を特定できる可能性がある。そこで局所的に磁化が増加し続けていると思われる領域、つまり磁束密度が負に変化し続けている領域を黒色で色分けした[14]。図3.6(a)-(d)にそれぞれ1万サイクルまで、4万サイクルまで、8万サイクルまで、そして10万サイクルまで磁束密度が負に変化し続けた領域を示す。座標軸は先に示した漏洩磁束密度分布測定と同じである。試験の初期においては広い領域で磁化の増加が見られるが(図3.6(a), (b))、5万サイクル以降、黒色で示された領域は徐々に減少しはじめる(図3.6(c))。磁束密度分布測定後、疲労試験を再開する前の昇温、均熱に要した

時間も含めると、5万サイクル時点では、試験片は高温環境下に約200時間さらされており、結晶粒界近傍におけるクロム濃度が回復し、熱時効による磁化が減少し始めるサイクル数としては妥当である。10万サイクル後の結果を見ると、一箇所のみが黒いままで残っていた(図3.6(d))。この場所を先ほど同様、図3.2に示した疲労試験終了後の試験片外観写真と比較すると、き裂の起点とほぼ一致していることがわかる。したがって、漏洩磁束密度が減少し続ける領域に注目することによっても、疲労損傷による劣化部分をき裂発生前に特定可能であることを示すことができた。

このように、磁束密度の局所的な変化に注目することによって、き裂発生前劣化診断を行える可能性を示したが、磁束密度が局所的に変化した箇所と実際に後にき裂が発生した箇所では数mmの違いがみられた。次にこれについて考察する。図3.7(a)に、図3.5(a)に示した漏洩磁束密度の9万サイクル-10万サイクル間の差分分布を値が負の範囲に關しても色分けした結果を示す。先ほど、き裂の起点と対応していると述べた $(x,y) = (-6,-9)$ 周辺の差分分布のピークの左隣に、広く負になっている領域があることがわかる。磁束密度の差分が大きく負になっている原因としては、試験片R部の近くであることから、結晶粒界近傍でのクロム濃度の回復により、熱時効により生成される磁化の量が減少したことが考えられる。また広い範囲で負になっていることから、これが疲労損傷の集中とは無関係であると推測される。次に、 $y = -8$ 上での磁束密度差分を図3.7(b)に示す。この図からも、正のピークの隣で大きく負になっていることがわかる。仮に疲労損傷集中領域とそれに起因する磁束密度差分のピークが一致していたとしても、測定される磁束密度差分は、図中に赤い点線で示した疲労損傷集中に關係する漏洩磁束密度差分と、青い点線で示した疲労損傷とは關係ない(おそらくは熱時効により生成される磁化量の変化に起因する)漏洩磁束密度差分の重ね合わせとなる。このとき、図に示したように、漏洩磁束密度差分の正のピークは右にずれる。このように、磁束密度が局所的に変化した箇所と後にき裂が発生した箇所とのずれの主な原因は、疲労損傷集中部近傍での大きな磁気特性変化であると考えられる。今後、小型ヨーク等を開発し、局所的な着磁が出来るようになれば、この問題は克服できると思われる。

4. 高温環境下疲労損傷により導入された微小磁化の観察

漏洩磁束密度を定期的に測定することにより、疲労損傷集中領域をき裂発生前に推定可能であることを示した。そこでさらに高温環境下での疲労損傷による磁気特性変化の原因を明らかにするために、磁気 Kerr 効果顕微鏡による微細磁性相の観察を行った[15]。

図 4.1(a), (b)にそれぞれ 3 章で漏洩磁束密度分布の測定を行った試験片の平行部 xy 面および xz 面での観察結果を示す。ここで、素材圧延面は xz 面に平行であり、そのため、xy 面と xz 面では、圧延時に押しつぶされた δ フェライト相の形状が異なる。参考のために図 4.1(a)の四角い枠の中に示したように、両図中で比較的暗くなっている部分が磁化領域である。これが確かに磁化領域であることは、磁気 Kerr 効果顕微鏡による観察結果と磁気力顕微鏡による観察結果を複数個所で比較することにより確認した。

図 4.1(a)に関して、枠で囲った領域で特に明確であるように、 δ フェライト相に沿って帯状に分布する応力軸から 40-60°傾いた方向に伸びる細長い磁化を多数見つけることが出来る。図右下の広く磁化しているように見える部分も、磁気 Kerr 効果顕微鏡のもつ空間分解能の限界によるもので、実際には他の領域で見られるものと同じ細長い磁化が集まったものである。受入材においては、 δ フェライト相以外の磁化は観察されなかったことから、この細長い磁化は高温環境下疲労損傷により導入されたものである。

図 4.1(b)に示した xz 面においても、 δ フェライト相の近傍に磁化が生成されていた。特に図下部で明確であるように、xz 面から見ても磁化は応力軸から傾いた細長い形状をしており、図 4.1(a)の xy 面からの観察結果と合わせて、高温環境下疲労損傷により導入された磁化の形状が板状であることがわかる。

図 4.2 に xy 面から見た高温環境下疲労損傷により導入された磁化の長さの分布を示す。大部分の磁性相の長さは 5~25 μm と微小で、最も長いものでも 50 μm 以下と結晶粒径よりも小さかった。

次に、ここまで示してきた疲労試験片と同条件で、但し途中中断すること無しに引張側最大応力が定常値から 25%低下するまで実施した試験片(試験終了時のサイクル数：59,864)の平行部 xy 面での磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果例を図 4.3 に示す。先に示した結果と同様に、 δ フェライト相に沿って、細長い磁化が多数導入されている。図中、結晶粒界を青い点線で示したが、結晶粒界を境に細長い磁化の帯が途切れている箇所が見受けられる。また結晶粒内で、磁化の伸びた方向がほぼ同一であることがわかる。さらに、双晶境界を白線で示したが、双晶境界に挟まれた領域では磁化が発生しておらず、その左右で磁化が発生している様子が観察できる。これらの結果はいずれも高温環境下での疲労損傷により導入された磁化とすべり面などの結晶学的なパラメータとの間に関係があることを示唆している。図 4.4 に疲労損傷により導入された磁化の長手方向と応力軸がなす角度の分布を本試験片に関して調べた結果を示すが、その角度は明らかにピークを持っており、このことから磁化と結晶学的

パラメータおよび応力負荷方向との間に相関があることがわかる。

以上のように、高温環境下疲労試験片中に、多数の微小磁化が δ フェライト相の近傍に結晶学的パラメータと何らかの関係を持って発生していることが明らかになった。 δ フェライト相は素材圧延時の影響で三次元的に複雑な形状をしているため、詳しくは有限要素法等による弾塑性解析を行う必要があるが、 δ フェライト相近傍で疲労試験中に歪み集中が起こり、そういった歪み集中領域において磁化が導入されたものと考えられる。また、S.W. Namのグループによって、高温環境下(300℃および600℃)での疲労損傷によるSUS304L鋼のき裂の発生、進展と δ フェライトの関係が調べられているが[16][17]、今回の我々の実験のように応力軸方向と δ フェライト相の伸びる方向が平行である場合には、すべり面上の転位が δ フェライト相と母相の境界に堆積し、堆積量がしきい値を超えたところでき裂が発生することが報告されている。このことから、観察された微小磁化が歪み集中領域やその後のき裂発生と深く関係していることが示唆される。これに関しては、今後、先に述べた弾塑性解析と伴に中断試験片の観察を行い検討を行う。

5. 高温環境下疲労損傷による磁性特性変化の原因

磁気 Kerr 効果顕微鏡観察の結果、高温環境下における疲労損傷により磁化が導入されることが明らかになった。そこで、磁気特性が変化した原因を明らかにするために、TEM および MFM 観察を実施した。

まず、図 5.1 に 3 章で漏洩磁束密度分布の測定を行った高温環境下疲労試験片についての xy 面における TEM 観察結果例を示す。図 5.1(a)が明視野像で、図 5.1(b)は、その上に回折像を解析することにより結晶構造を同定した結果を重ねたものである。明視野像から、 δ フェライト相の近傍に細長い組織が多数生成していることがわかる。このような組織は受入材や熱時効材では観察されないため、高温環境下における疲労損傷により生成されたものである。また、結晶構造の同定結果から、これらの細長い組織はいずれも母相(fcc 構造)と異なる bcc 構造であることが明らかになった。SUS304 鋼の化学組成で bcc 構造である場合、室温で強磁性を示すことが知られている。そこで、TEM 観察結果と磁化分布観察結果との比較を行った。

図 5.2(a)に同じ試験片の xy 面における MFM 観察結果、(b)に同観察領域での TEM 明視野像を MFM 観察結果の上に重ねたもの、(c)に MFM 観察結果と結晶構造同定結果を重ねたものをそれぞれ示す。まず、図 5.2(a)に示した MFM 観察結果に関して、図に書き入れてあるように比較的明るくなっている部分が磁化の存在する領域であるが、図の左側で縦方向に存在する δ フェライト相の脇から、4 本の細長い磁化が δ フェライトの伸びる方向から少し傾いた方向に伸びているのがわかる。その長さはおおよそ $10\mu\text{m}$ であり、これらの結果は磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果 (図 4.1~図 4.4) とよく対応している。次に、図 5.2(b), (c)に示した MFM 観察結果と TEM による結晶構造解析結果との比較を行うと、MFM で磁化が存在するとされた領域と、TEM で観察された細長い bcc 構造を持つ組織が存在する領域が非常によく一致していることが明らかになった。これらの結果から、高温環境下における疲労損傷による磁気特性変化は、fcc 構造から bcc 構造への相変態によるものであると結論できる。

6. 高温環境下疲労損傷による相変態メカニズムについての考察

6.1 予想される相変態メカニズム

SUS304 鋼の高温環境下における劣化損傷による磁気特性変化についての研究報告は、あまり見受けられないが、その中のひとつに Mumtaz らのグループによる論文がある[10]。彼らのグループは室温から 450℃までの温度領域で SUS304 鋼に 10 - 40%の圧縮塑性歪みを負荷した後、室温にて SQUID を用いて高感度の飽和磁化測定を行い、40%の圧縮塑性歪みを加えた場合に、加工誘起マルテンサイト変態がおこる上限温度は 400℃以下であると結論している。しかしこれは、われわれが疲労試験を行った温度よりも 250℃も低い。したがって、今回観察された磁化は、Mumtaz らが対象とした通常の加工誘起マルテンサイト変態とは異なるメカニズムにより生成されたものであると考えられる。

先に、SUS304 鋼を高温環境に長時間保持すると結晶粒界にクロム炭化物が析出し、その近傍でクロム濃度が低下することにより、高温から室温への冷却過程においてマルテンサイト相が生成されることを述べた。オーステナイト系ステンレス鋼に関しては、溶体化処理後に冷間加工を施すと、炭化物の析出核が増加し、さらに元素の拡散が促進されるために、熱時効中の炭化物の析出が促進されることが知られている[18]。また、これと似た現象は応力負荷状態で長時間加熱履歴を受ける場合にも認められている[18]。このことから、高温環境下における疲労損傷による相変態メカニズムとしては次のようなものが考えられる。つまり、

- (1) 高温環境下における疲労試験により、試験片内部に転位が導入される。
- (2) 結晶粒界と同様、クロム炭化物の析出サイトである転位上にクロム炭化物が析出。
- (3) クロム炭化物近傍においてクロム濃度が 13%以下に低下。
- (4) 室温への冷却過程において、クロム濃度減少領域で fcc 構造から bcc 構造への相変態。

この相変態メカニズムの妥当性を検討するために、TEM 観察および EDS を用いた化学組成分析を行った。

6.2 透過型電子顕微鏡観察および化学組成分析による検証

図 6.1 に 3 章で漏洩磁束密度の変化を測定した疲労試験片の xy 面に関する TEM 観察結果を示す。先ほどの磁気 Kerr 効果顕微鏡や TEM による観察結果と同様に、粒内に bcc 構造を持つ細長い組織が生成されている。磁性相の生成と炭化物の析出によるクロム濃度の低下の関係を調べるために、まず炭化物の析出状況に着目した。図 6.1 中矢印で示した黒い斑点が炭化物である。疲労損傷によって転位等の析出サイトが増加したことにより、粒内において多数の炭化物が析出していることが確認できるが、特に bcc 相内、fcc 相内および bcc/fcc 相境界で、炭化物の析出量等に明確な違いは見られなかった。また他の観察領域においても同様の傾向が得られた。次に図 6.2(a), (b) に図 6.1 中の Line A および B 上でクロム濃度分布

を測定した結果を示す。横軸は線上に等間隔に並んだ測定点番号を表す。グラフ中に fcc 相領域, bcc 相領域を書き入れてあるが, クロム濃度に関しても, bcc 相と fcc 相での有意な差は観測されなかった。以上の結果から, 高温疲労損傷による磁性相の生成には, 先に考察したようなクロム炭化物の析出やそれに伴うクロム濃度の低下は必要ないと結論できる。

転位上に析出したクロム炭化物の近傍で磁化が生成されていない原因としては, 図 6.1 を見てわかるように, 粒内における炭化物は, 結晶粒界における炭化物とは異なって互いに孤立して析出しており, このために炭化物近傍におけるクロム濃度の低下が結晶粒界ほどは進まなかったためだと考えられる。

7. おわりに

SUS304 鋼の高温環境下疲労損傷を対象として、磁気的手法を用いたき裂発生前非破壊劣化診断の可能性を検討した。

高温環境下疲労試験中における漏洩磁束密度分布のサイクル数変化を測定した結果、熱時効による磁化と疲労損傷による磁化の空間分布の違い（熱時効による磁化は広範囲に、き裂の発生と関係するような劣化損傷による磁化は局所的に発生）と時間依存性の違い（熱時効による磁化は初期に増加した後に減少、一方、疲労損傷による磁化は単調増加）から、①一定サイクル毎の漏洩磁束密度分布の差分を取るか、あるいは②漏洩磁束密度が負へと変化し続ける領域に注目することで、後にき裂が発生する場所を特定可能なことを明らかにした。

次に、磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果から、高温環境下疲労損傷による磁気特性変化は粒内に数十 μm の微細磁化が多数生成したことによるものであることが示された。この磁化の生成には、すべり面等の結晶学的パラメータが関連していると思われる。

さらに、TEM 観察および MFM 観察の結果から、磁気 Kerr 効果顕微鏡で観察された微細な磁化が fcc 構造から bcc 構造への相変態によることがわかった。

最後に、高温環境下疲労損傷による微細磁化の生成メカニズムに関して、転位上へのクロム炭化物の析出とその近傍でのクロム濃度の低下に注目し、それらと微細磁化生成の関係を TEM 観察および EDS による化学組成分析によって調べたが、両者に特記すべき相関は見られなかった。

今後、今回有効性が示された漏洩磁束密度分布測定による劣化箇所特定手法を全歪み範囲等の試験条件が異なる場合に適用し、手法の一般性を確認する。また微細磁化の生成メカニズムに関しては、有限要素法による弾塑性解析や中断試験片の微細磁化分布観察を行い、さらに検討を行う。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、疲労試験を実施して頂いた新技術開発グループの加藤章一副主任技術員、小高進氏、常陽産業（株）の高森裕二氏、磁気 Kerr 効果顕微鏡観察用試料作製および TEM 観察を実施して頂いた常陽産業（株）の富田正人氏に深く感謝致します。

産業技術総合研究所の鈴木隆之主任研究員のご協力により、磁気力顕微鏡観察を実施することが出来た。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] 野田宏, “高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究の取り組み状況”, *日本原子力学会誌*, **42** (2000) pp.589-603.
- [2] 例えば, 特集 材料劣化診断, *非破壊検査*, **46** (1997) pp.149-196.
- [3] 宮健三, 高木敏行, 中曾根祐司編著, 材料劣化の電磁解明と電磁非破壊検査, 日本 AEM 学会 / 普遍学国際研究所 (2001).
- [4] Z. Chen, K. Aoto, S. Kato, Y. Nagae and K. Miya, “An experimental study on the correlation of natural magnetization and mechanical damages in an austenitic stainless steel”, *Int. J. Appl. Electrom.*, **16** (2002) pp.197-206.
- [5] S. Takahashi and L. Zhang, “Minor Hysteresis Loop in Fe Metal and Alloys”, *J. Phys. Soc. Japan*, **73** (2004) pp.1567-1575.
- [6] 木下勝之, “電磁交流インピーダンス波法による非破壊検査システムの開発”, 第 14 回 MAGDA コンファレンス講演論文集, (2005) pp.182-185.
- [7] S. Takaya, T. Suzuki, T. Uchimoto and K. Miya, “Magnetic force microscopy observation of sensitized Inconel 600”, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) pp.7011-7013.
- [8] S. Takaya, T. Suzuki, Y. Matsumoto, K. Demachi and M. Uesaka, “Estimation of stress corrosion cracking sensitivity of type 304 stainless steel by magnetic force microscope”, *J. Nucl. Mater.*, **327** (2004) pp.19-26.
- [9] 堀雅夫編, 基礎高速炉工学, 動力炉・核燃料開発事業団 (1993) p.121.
- [10] K. Mumtaz, S. Takahashi, J. Echigoya, L. Zhang, Y. Kamada, M. Sato and T. Ueda, “The NDE of SUS304 Austenitic Stainless Steel after Compressive Deformation at High Temperature”, 第 11 回 MAGDA コンファレンス講演論文集 (2002) pp.193-196.
- [11] Y. Nagae and K. Aoto, “A Study on the detection of creep damage in type 304 stainless steel based on natural magnetization”, *Int. J. Appl. Electrom.*, **15** (2001/2002) pp.295-300.
- [12] 吉見健一, 藤山陽一, 務中達也, 山田康晴, 中西博昭, 吉田多見男, “小型薄膜フラックスゲート磁気センサとその応用”, *島津評論*, **56** (1999) pp.19-28.
- [13] D. Ruger, H.J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J.E. Stern, I. McFadyen, T. Yogi, “Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media”, *J. Appl. Phys.*, **68** (1990) pp.1169-1183.
- [14] 佐藤勝昭, 光と磁気, 朝倉書店 (2001) p.13.
- [12] S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, “Development of Grain Boundary Chromium Depletion in Type 304 and 316 Stainless Steels”, *Scr. Metall.*, **20** (1986) pp.1019-1024.
- [13] F.B. Pickering, “Physical metallurgy and the design of steels”, *Appl. Sci. Publ.* (1978) p229.
- [14] S. Takaya and Y. Nagae, “Nondestructive Estimation of High-Temperature Fatigue of Type 304 Stainless Steel by Visualizing Magnetic Flux Density”, submitted to the proceedings of 4th World Congress on Industrial Process Tomography (2005).
- [15] 高屋茂, 永江勇二, “高温環境下での疲労損傷による SUS304 鋼の微細磁性相の生成”, 第 14 回 MAGDA コンファレンス講演論文集, (2005) pp.233-236.

- [16] B.S. Rho, H.U. Hong and S.W. Nam, "The effect of δ -ferrite on fatigue cracks in 304L steels", *Int. J. Fat.* **22** (2000) pp.683-690.
- [17] H.U. Hong, B.S. Rho and S.W. Nam, "A study on the crack initiation and growth from δ -ferrite/ γ phase interface under continuous fatigue and creep-fatigue conditions in type 304L stainless steels", *Int. J. Fat.* **24** (2002) pp.1063-1070.
- [18] ステンレス協会編, ステンレス鋼便覧 第3版, 日刊工業新聞社 (1995) p233.

表 2.1 本研究に供試した SUS304 鋼の化学組成 (mass%)

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

表 2.2 高温環境下疲労試験条件

温度(°C)	650
環境	大気中
全歪み範囲(%)	0.4
歪み速度(%/s)	0.1
歪み波形	三角波

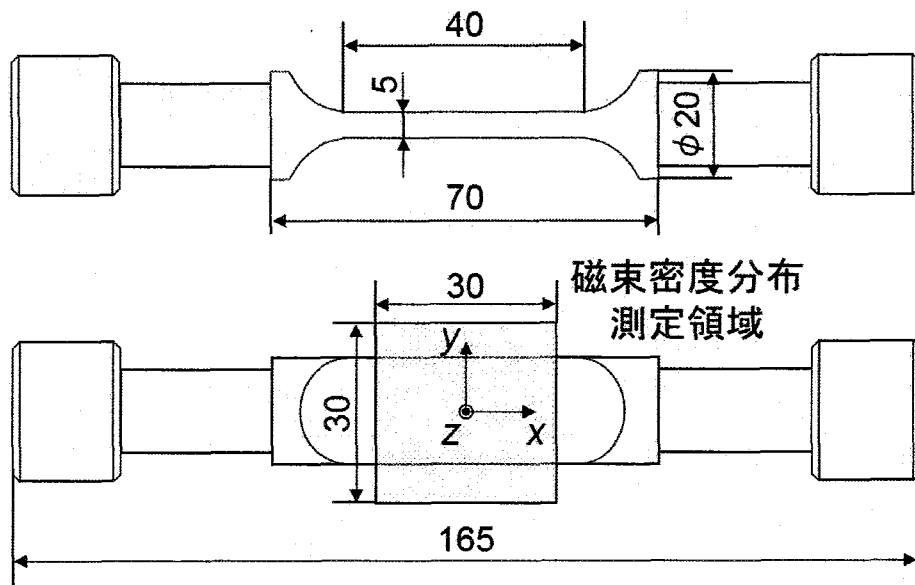


図 2.1 疲労試験形状および漏洩磁束密度測定領域

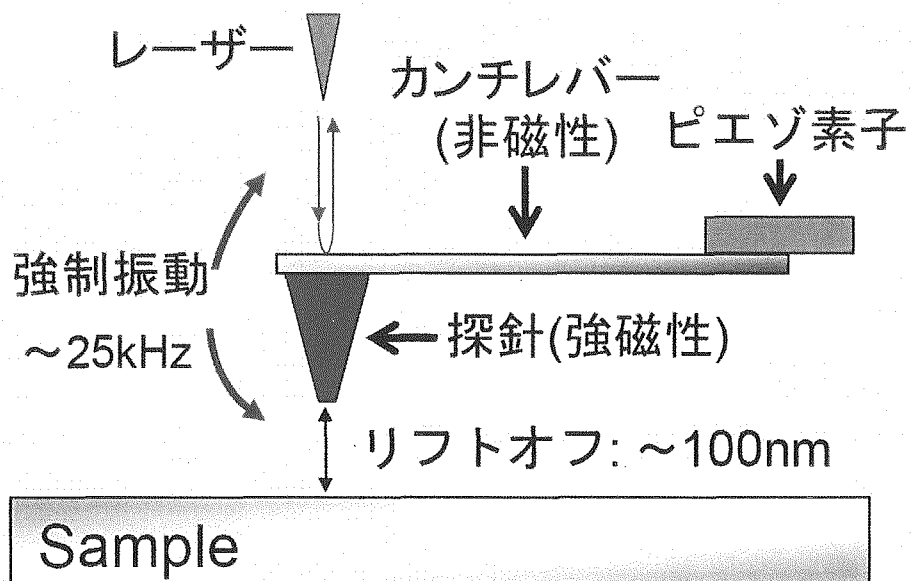


図 2.2 MFM の概念図

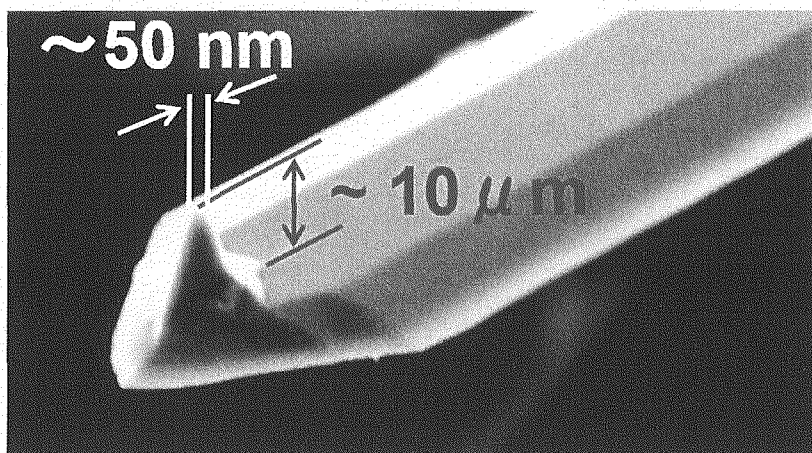


図 2.3 MFM 探針の SEM 像

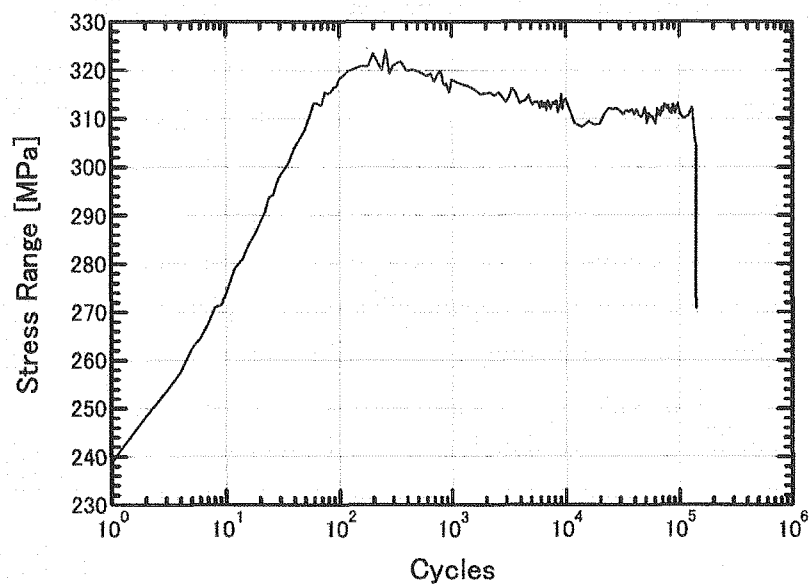


図 3.1 S-N 曲線

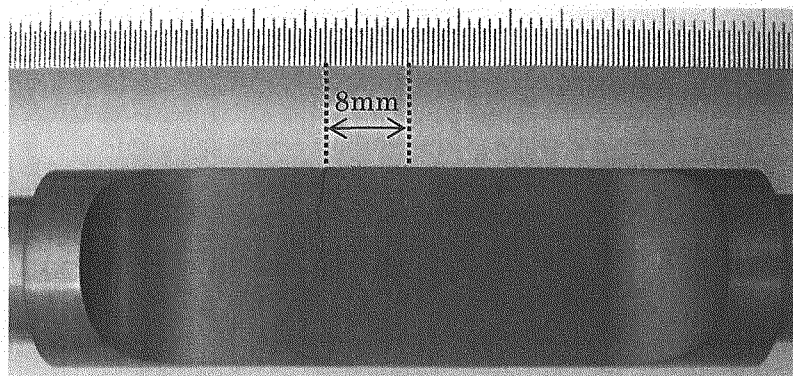


図 3.2 疲労試験終了後の試験片外観写真

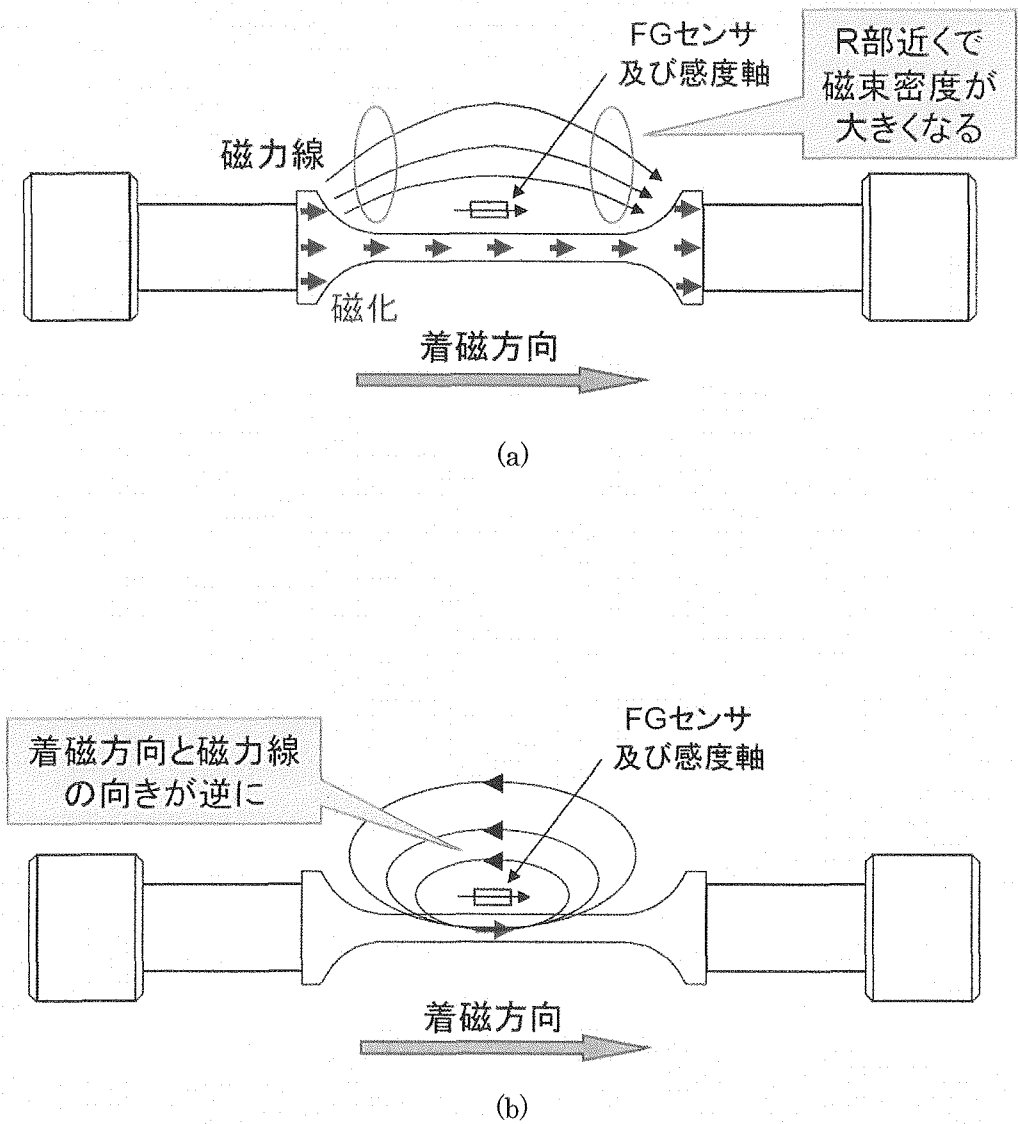
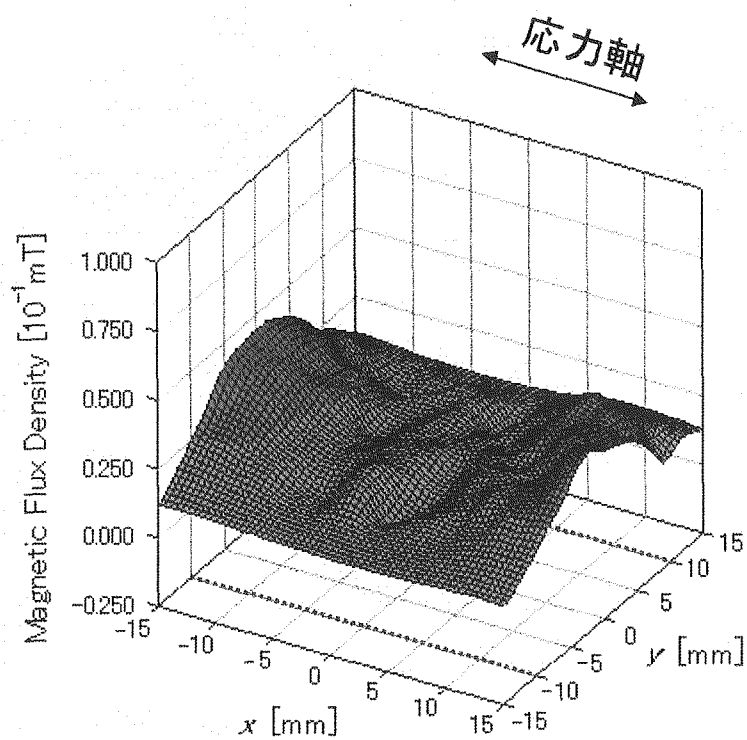
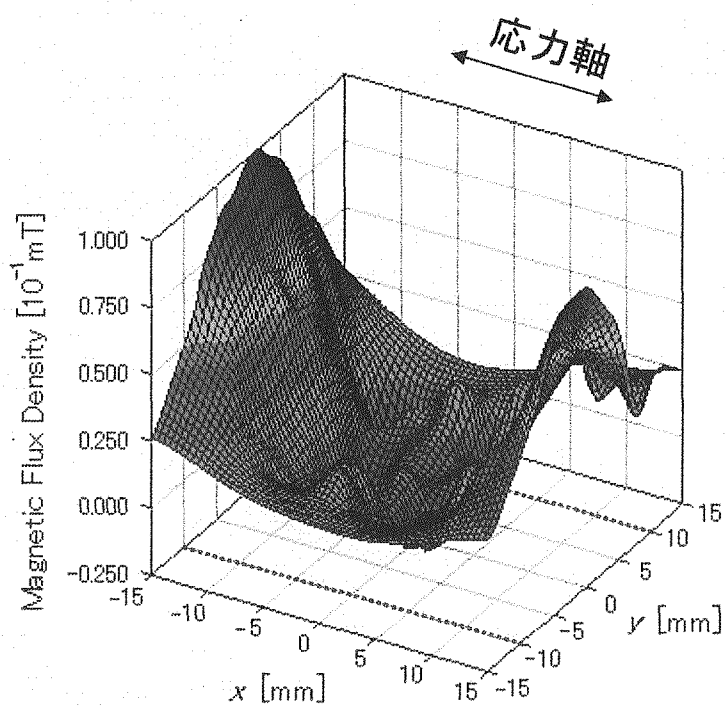


図 3.3 試験片内部の磁化と磁力線(漏洩磁束密度)との関係
(a) 試験片内部で一様に磁化している場合, (b) 局所的な磁化が存在する場合



(a)



(b)

図 3.4 漏洩磁束密度分布測定結果
(a) 疲労試験実施前, (b) 10 万サイクル後

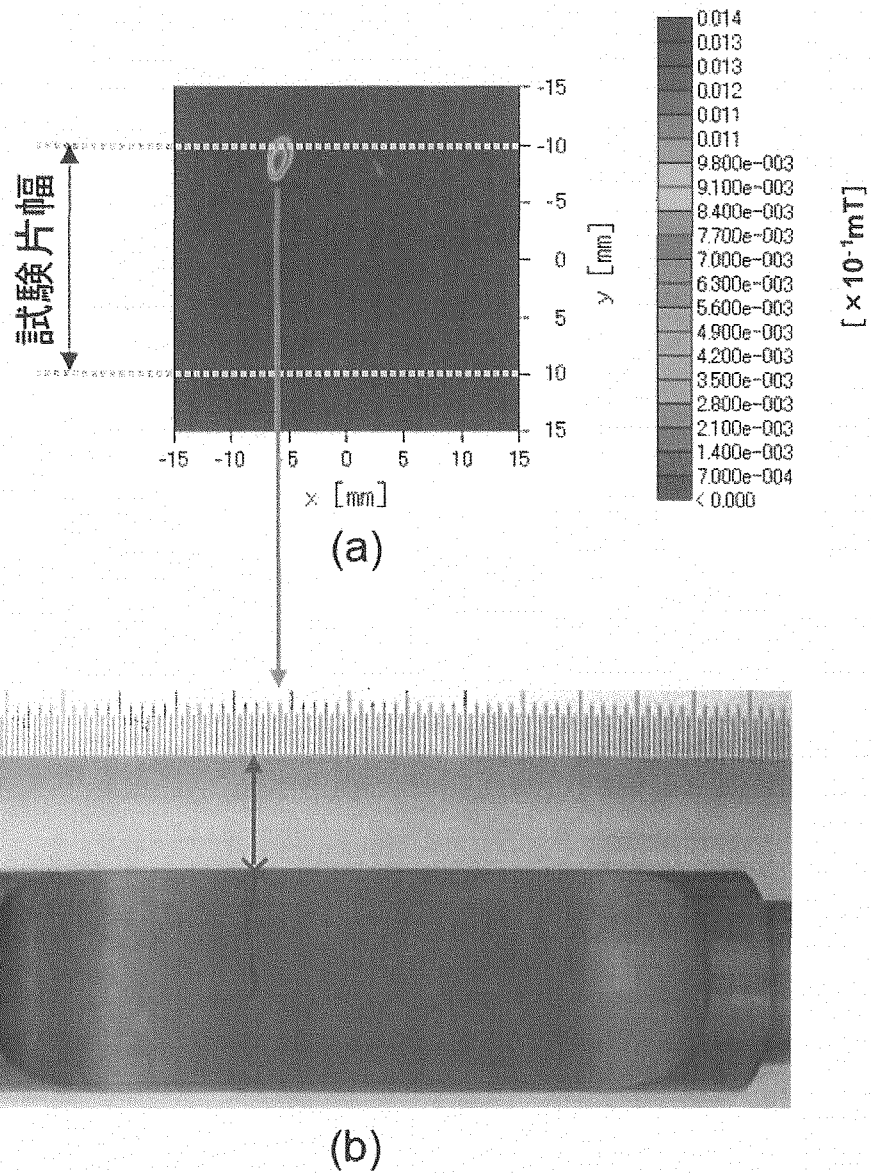


図 3.5 漏洩磁束密度差分分布とき裂発生位置との比較

(a) 9 万サイクル-10 万サイクル間の漏洩磁束密度差分分布, (b) 疲労試験終了後の外観写真

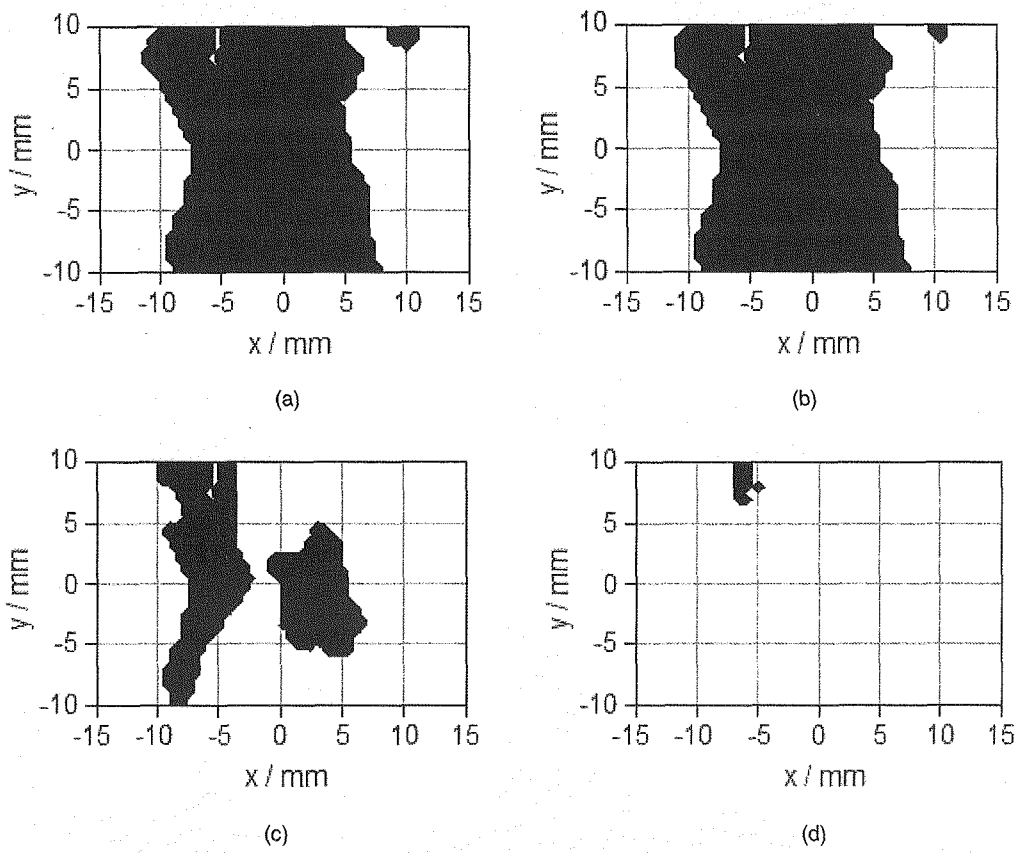
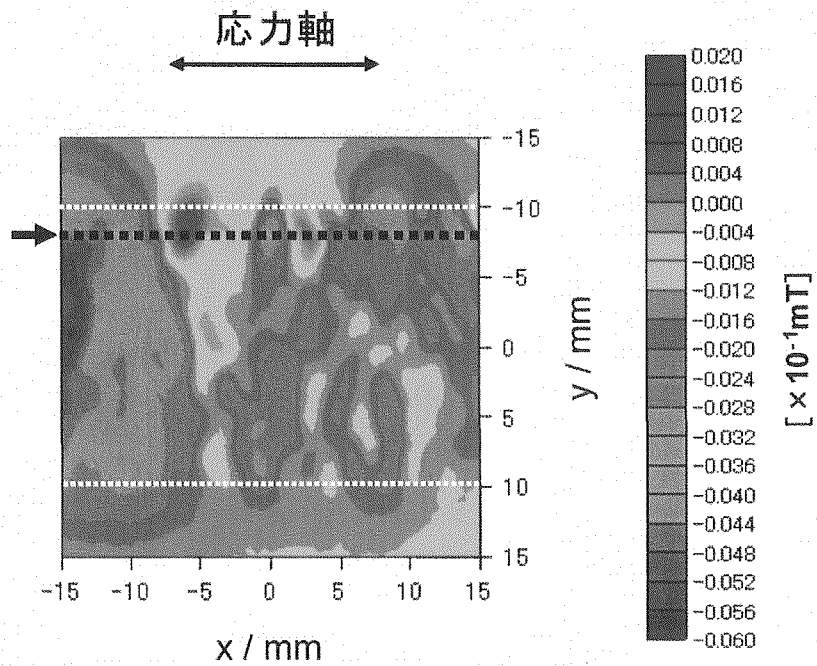
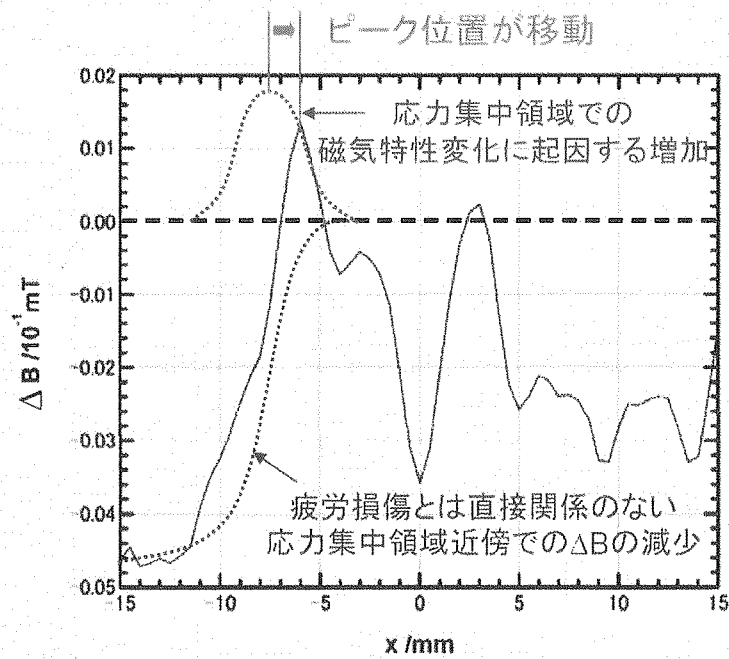


図 3.6 漏洩磁束密度が負に変化し続けている領域のサイクル数変化
 (a) 1万サイクルまで, (b) 4万サイクルまで, (c) 8万サイクルまで, (d) 10万サイクルまで

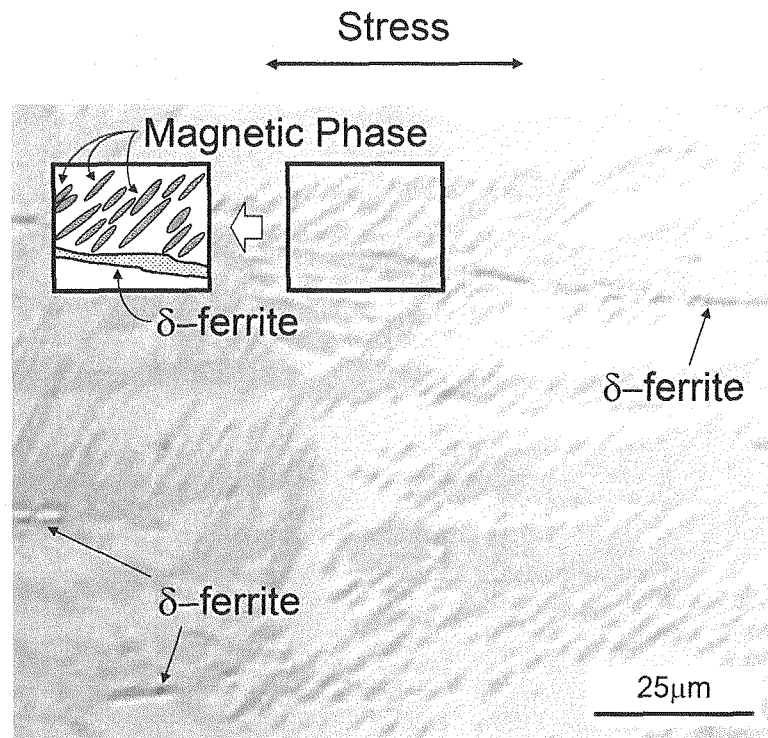


(a)

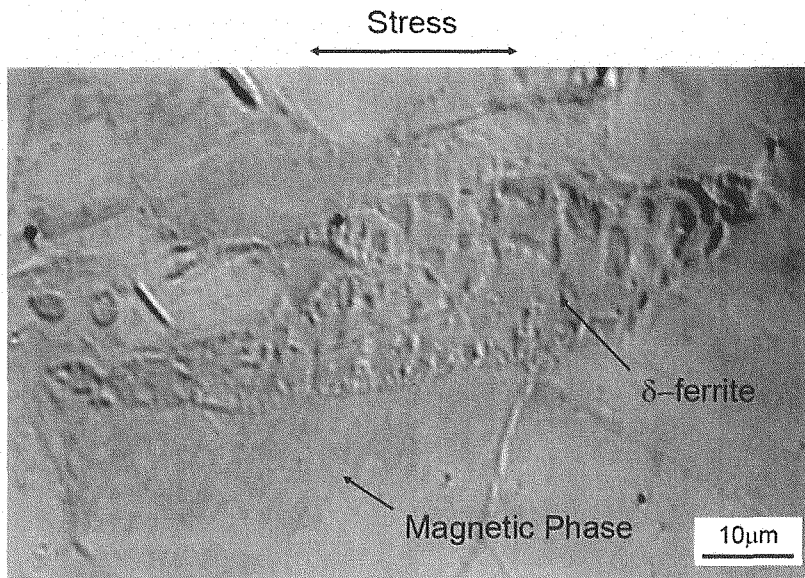


(b)

図 3.7 磁束密度差分分布のピークとき裂発生箇所のずれについて
 (a) 9 万サイクル-10 万サイクル間の磁束密度差分分布, (b) $y = -8\text{mm}$ での磁束密度差分



(a)



(b)

図 4.1 高温環境下疲労損傷材の磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果
(a) xy 面, (b) xz 面

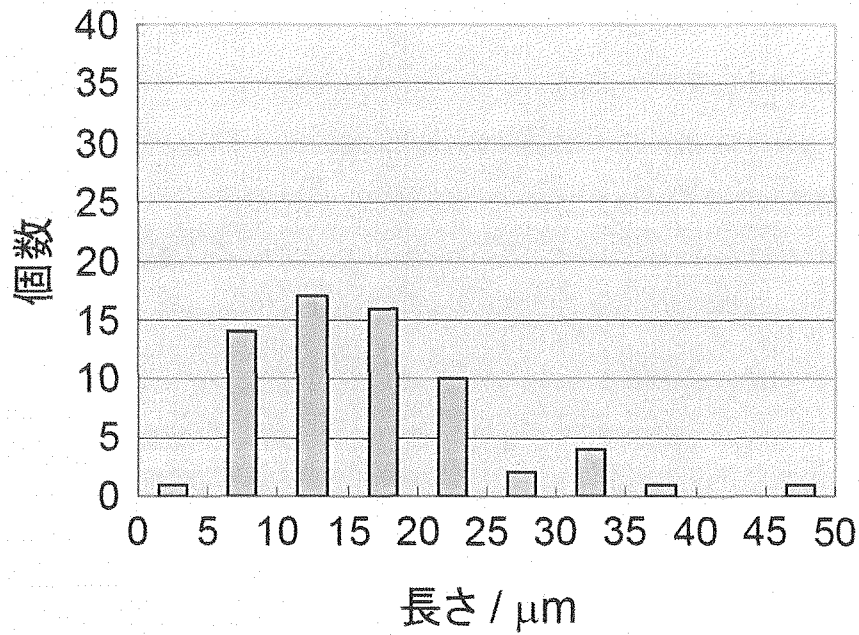


図 4.2 高温環境下疲労損傷により導入された磁性相の長さの分布

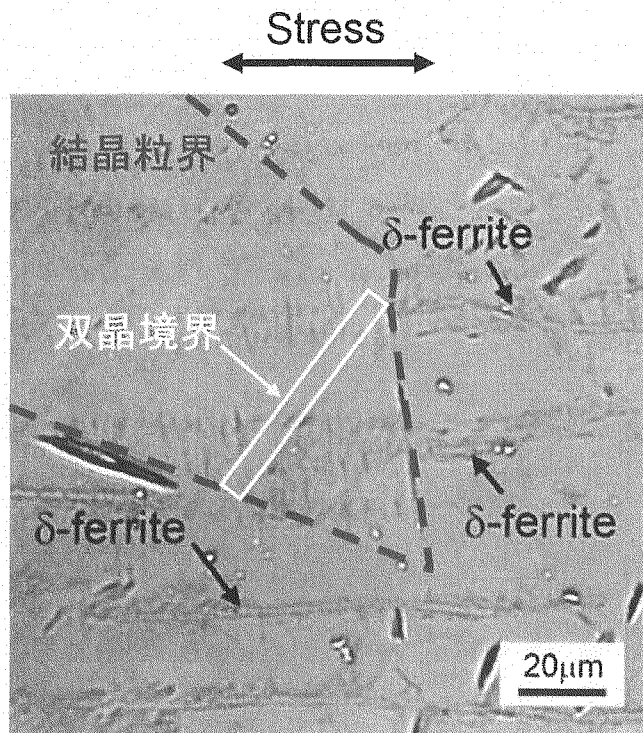


図 4.3 高温環境下疲労損傷試験片(破損サイクル数: 約 6 万サイクル)の磁気 Kerr 効果顕微鏡観察結果

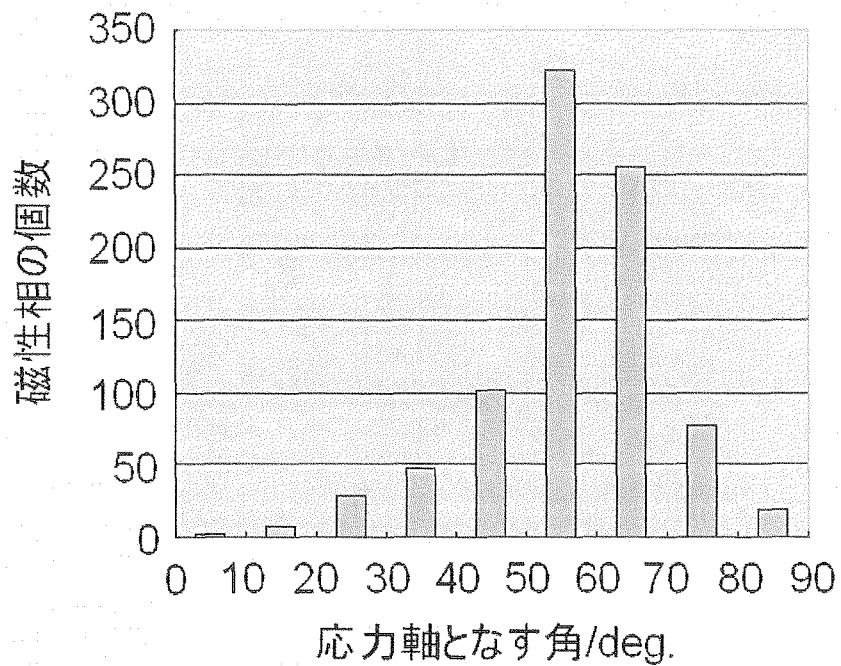
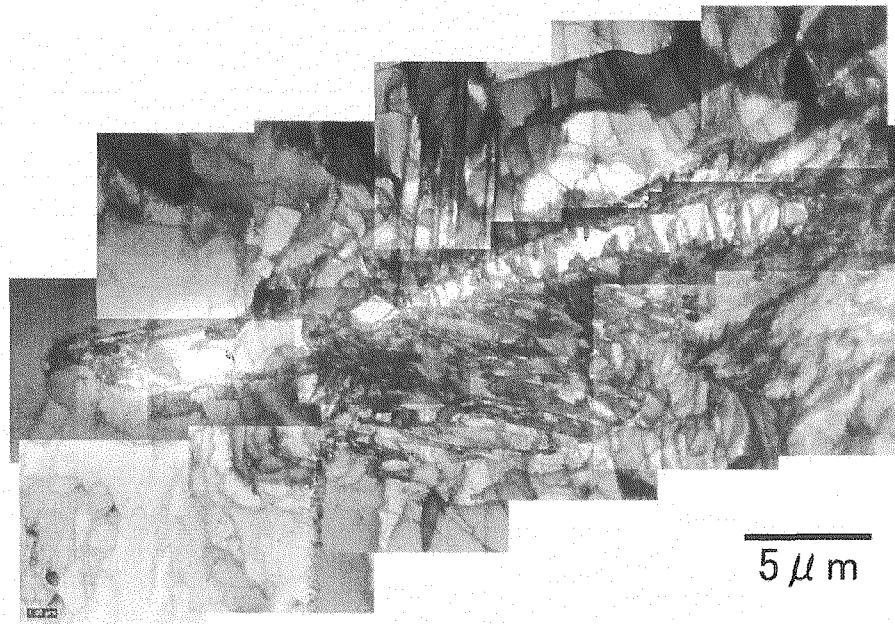
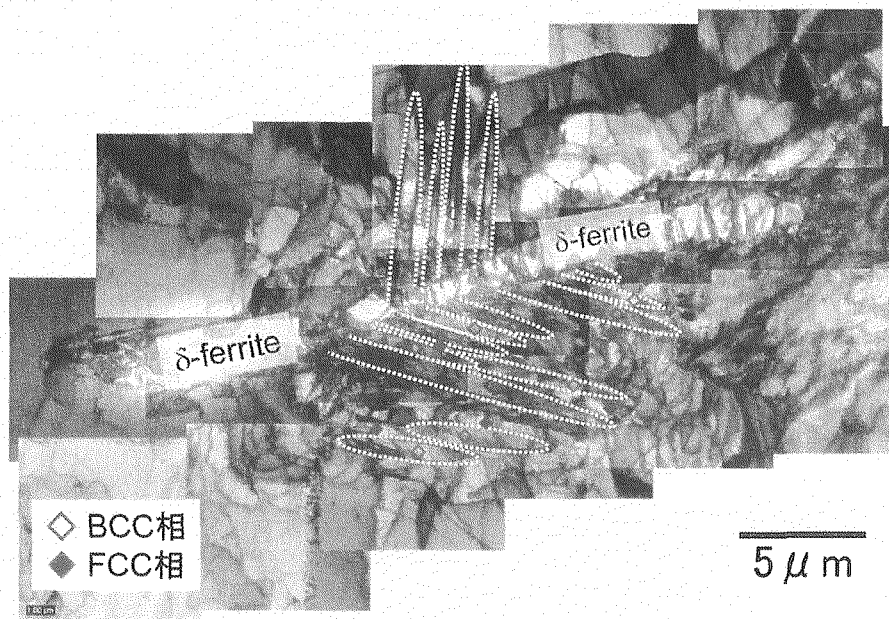


図 4.4 高温環境下疲労損傷試験片(破損サイクル数：約 6 万サイクル)中の磁性相の長手方向と応力軸のなす角度の分布

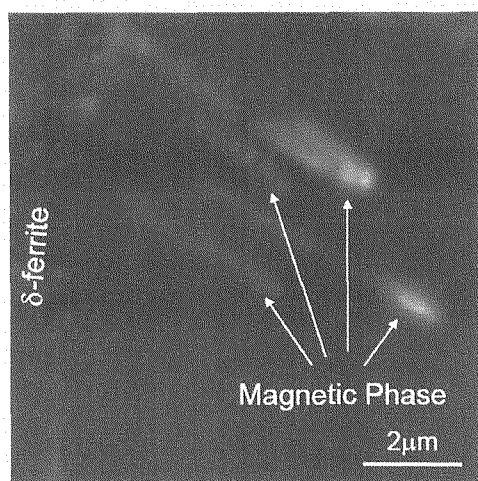


(a)

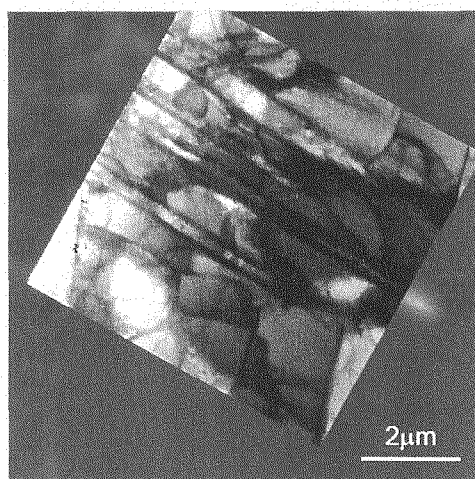


(b)

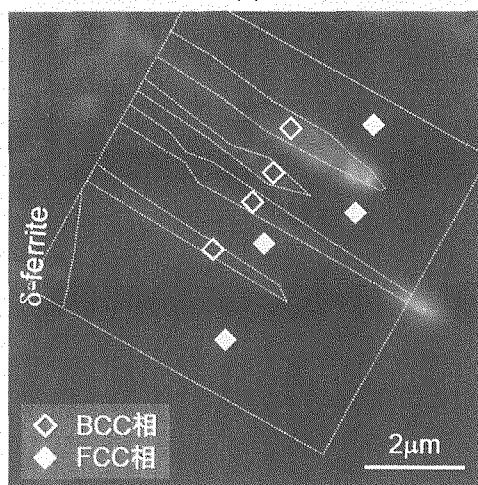
図 5.1 TEM 観察結果
(a)TEM 明視野像, (b) 結晶構造同定結果



(a)



(b)



(c)

図 5.2 磁化と結晶構造の関係

(a) MFM 観察結果, (b) MFM 観察結果と TEM 明視野像,
(c) MFM 観察結果と結晶構造同定結果の比較

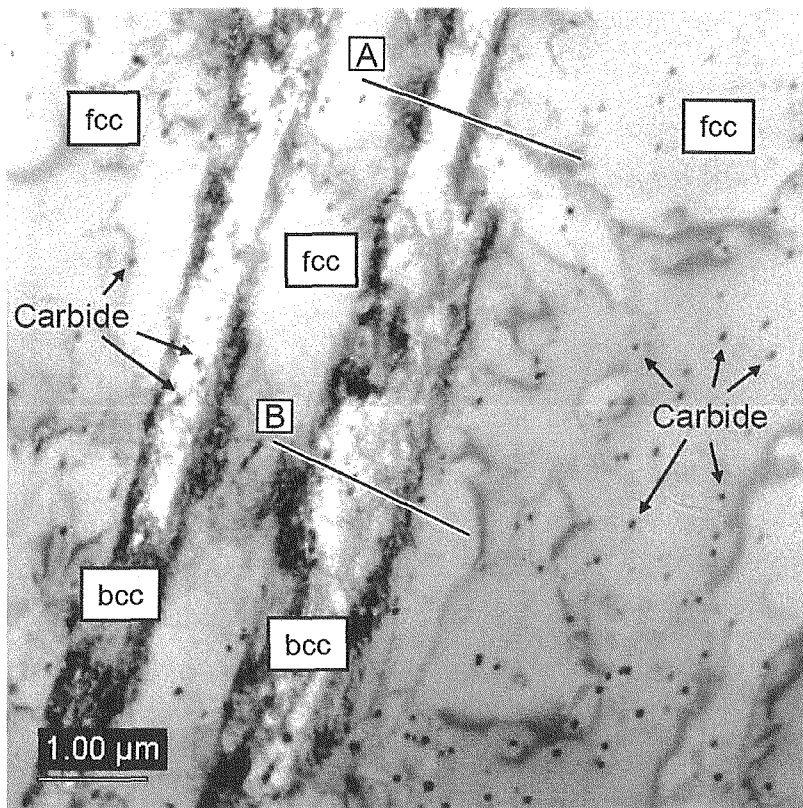


図 6.1 高温環境下疲労損傷材の TEM 観察結果例

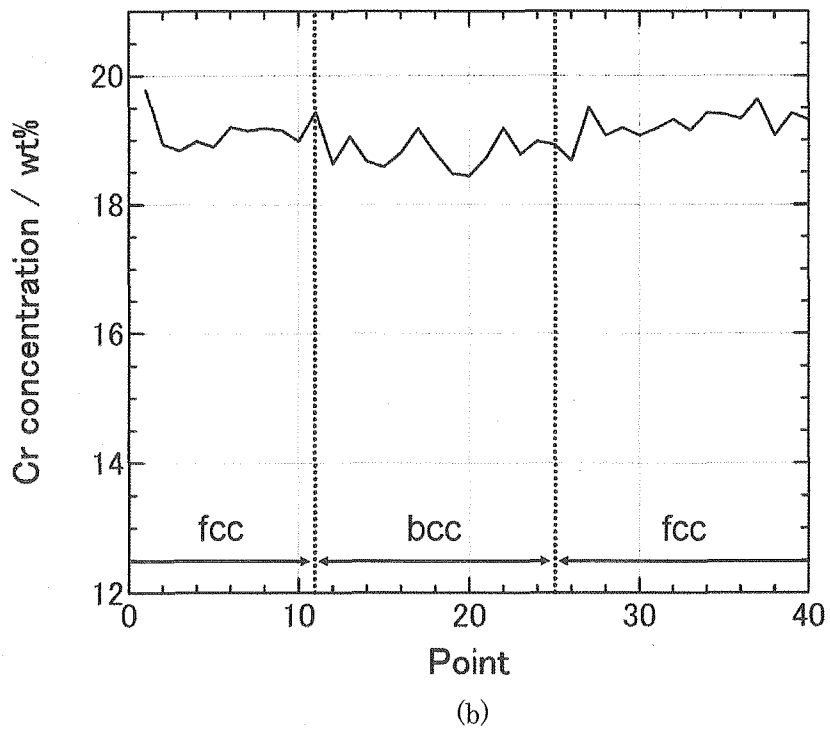
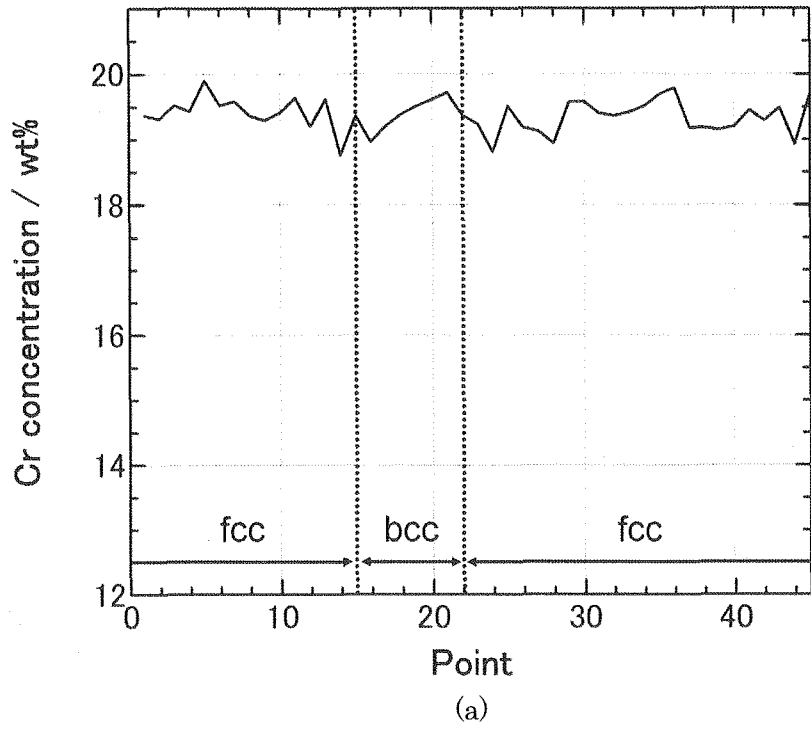


図 6.2 クロム濃度プロファイル測定結果
(a) 図 6.1 中の Line A 上, (b) Line B 上