

オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ損傷中の非線形音響特性と微細組織の変化

大谷 俊博*

Creep-induced Nonlinear Acoustic Characterizations and Microstructural Change in an Austenitic Stainless Steel

Toshihiro OHTANI

Abstract:

We investigated the evolutions of two nonlinear acoustic characterizations; the resonant frequency shift and the mixed frequency response, with electromagnetic acoustic resonance (EMAR) throughout the creep life in an austenitic stainless steel, JIS-SUS 304, and clarified the relationship between their evolutions and the microstructural changes. EMAR was a combination of the resonant acoustic technique with a non-contact electromagnetic acoustic transducer (EMAT). We used bulk-shear-wave EMAT, which transmits and receives shear-wave propagating in the thickness direction of a plate specimen. Two measured nonlinear acoustic characterizations showed the peaks at 40 % and the minimum at 60 % of the creep life, respectively. We interpreted these phenomena in terms of dislocation recovery, recrystallization, restructuring, and the initiation and growth of creep void, with support from the SEM and TEM observations. This noncontact resonance-EMAT measurement can monitor the evolution of the bulk-shear-wave nonlinearity throughout the creep life and has the potential to assess the damage evolution and predict the creep life of metals.

Keywords : Austenitic stainless steel, Nonlinear acoustics, Electromagnetic acoustic resonance, Non-destructive evaluation

要旨:

本研究では、電磁超音波共鳴法(Electromagnetic Acoustic Resonance EMAR)を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼(JIS-SUS304)のクリープ損傷中の2つの非線形音響特性：共鳴周波数の振幅依存性と混合周波数応答の変化を調べ、それらの変化と組織変化の関係を明らかにした。EMARは共鳴法と非接触電磁超音波探触子(Electromagnetic Acoustic Transducer EMAT)を組み合わせたものである。板状試料の厚さ方向に伝搬する横波を送受信する体積波型横波EMATを用いた。測定された2つの非線形音響特性は、それぞれクリープ寿命の40%で最大値と60%で最小値を示した。これらの現象を、転位の回復、再結晶、再構築、クリープポイドの発生と成長という観点から解釈した。それらは、SEMとTEM観察から裏付けた。この非接触共鳴によるEMAT測定は、クリープ寿命を通して体積波横波の非線形性の進化をモニターすることができ、金属の損傷進化を評価し、クリープ寿命を予測する可能性がある。

キーワード : オーステナイト系ステンレス鋼、非線形音響、電磁超音波共鳴法、非破壊評価

1. はじめに

クリープ損傷は、火力発電所で使用される材料の経年劣化における重要な問題の1つである^{(1),(7)}。クリープとは、熱活性によって材料が高温で一定の力(応力)を受けて徐々に連続的に変形し、最終的に破断する現象である^{(1),(2)}。この変形は、転位運動と微細構造(下部組織)によって支配される微細構造の変化

とひずみ蓄積の相互作用に関係している^{(8),(9)}。近年、地球温暖化防止のためのCO₂排出規制により、火力発電所の高効率化や高温高圧での過酷な運転が行われる傾向にあり、これらの構成材料の損傷や劣化に対する懸念が高まっている^{(1),(7)}。このような状況下、火力発電設備の安全性・信頼性を維持するためには、構成材料の健全性や余寿命を評価する技術が不可欠である。材料内部の微視的な組織変化を検出し、広い範囲にわたって非破壊で現場測定が可能な検査方

*湘南工科大学 工学部 機械工学科 教授

法が強く望まれている^{(2),(4)}。

我々は、電磁超音波共鳴法 (Electromagnetic Acoustic Resonance: EMAR 法)⁽¹⁰⁾を用いて、線形音響特性 (音速や超音波減衰量など) の変化から、高温用機器の各種金属 (低合金鋼, マルテンサイト系ステンレス鋼, オーステナイト系ステンレス鋼, ニッケル基超合金など) のクリープ損傷を評価してきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。EMAR 法は、非接触で超音波を送受信できる電磁超音波トランスデューサ (Electromagnetic Acoustic Transducer: EMAT)⁽¹⁰⁾を超音波共鳴測定に応用した測定法である。EMAR 法による超音波減衰測定は、接触によるエネルギー損失がなく、材料中の超音波減衰を高精度に測定することができる。超音波減衰はクリープ寿命の特定の時期にピークを示すことが示されており、これは転位の移動と再配列に起因していることを示した⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。

本研究では、線形超音波特性 (音速や減衰量など)⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾よりも材料の微細構造の変化に敏感な非線形超音波法と EMAR 法を組み合わせた評価法を金属材料のクリープ損傷に適用することを試みた。EMAR 法は、前述の高精度な超音波減衰測定だけでなく、超音波センサと被測定物間の接触に伴う非線形性がないという特徴がある。非線形音響法では、一般に次のような音響特性の観察に基づいて評価が行われている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾: ①高次高調波の発生, ②分調波の発生, ③共鳴周波数の振幅依存性による共振周波数のシフト, ④ 混合周波数応答。非線形超音波法を用いた疲労およびクリープ損傷の評価に関するこれまでの研究では、①高次高調波成分 (主に第 2 高調波) の振幅測定は、接触型の圧電超音波センサを用いて行われることが多かった⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁶⁾。このセンサでは、損傷に伴う非線形性と接触による非線形性と測定システムによる非線形性とを区別することが困難であった。また、非線形音響特性による損傷評価に関する研究では、個々の非線形音響特性①~④の変化については検討されているが、それらの相関については検討されていなかった。また、EMAR 法を用いてクリープ損傷時の非線形音響特性を調べた研究はほとんどない^{(27),(28)}。

そこで本研究では、EMAR 法を用いて④ 混合周波数応答と② 共鳴周波数の振幅依存性による共振周波数のシフトの 2 種類の音響非線形性⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾を評価し、高温強度と耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 のクリープ損傷中の組織変化と音響非線形性応答の関係を調べることを目的とした。混合周波数応答の測定には非線形 3 波相互作用法を用いた。この手法は、材料の非線形性が交差する 2 つの超音波の相互作用が引き起こすという事

実に基づいている⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。特定の条件下では、入射波の周波数と波数ベクトルの和または差に等しい周波数と波数ベクトルを持つ第 3 の波が発生する。発生した波は共鳴散乱波と呼ばれる。1953 年に Landau-Lifshitz が、その存在を指摘し⁽²⁹⁾、その後理論的に研究され、実験により確認された⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾。共鳴散乱波の振幅は、入射波の振幅の積に比例する。これは、空間選択性、モード選択性、周波数選択性によるシステム非線形性の影響をはるかに受けにくい。共鳴周波数のシフトの変化では、NRUS 法

(Nonlinear Resonant Ultrasound Spectroscopy)⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾を用いて、比較的低い振幅で試料を振動させながら、ひずみ振幅による周波数依存性を測定する。NRUS 法は、加振力の変化に伴う試料の共鳴周波数のシフトを測定するもので、加振力が増加すると、共振周波数のシフトという形で弾性非線形性が現れる。

本研究では、体積波型横波 EMAT⁽¹⁰⁾を用いて、クリープの進行に伴う試料の厚み方向の非線形音響特性を測定した。JIS-SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼のクリープによる組織変化と超音波特性の関係を、EMAR を用いて評価した。クリープに伴う組織変化を調べるために、光学顕微鏡(OM),走査型電子顕微鏡(SEM),透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察, X 線回折による転位密度測定, ビッカース硬さ測定を行った。^{(37),(38)}

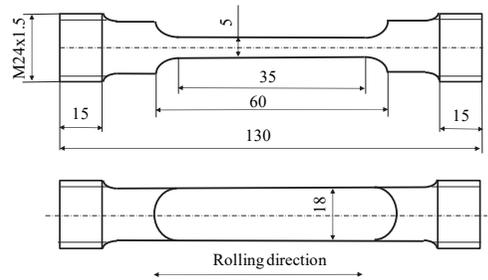


Fig. 1 Shape of the creep test specimen of SUS304 (Unit :mm)

2. 実験方法

2.1 供試材

クリープ試験片は、Cr 18 wt%, Ni 8 wt% を含有し、耐食性、加工性、溶接性など多くの優れた特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼 JIS-SUS304 の市販の熱間圧延材から切り出した。また、高温酸化に強く、高温環境下 (約 973K まで) での耐熱性が高いため、耐熱鋼としても使用されて

いる. 図1に SUS304 のクリーブ試験片の形状を示す^{(11),(13),(14),(16)}. クリーブ試験片のゲージ部寸法は, 厚さ 5 mm, 幅 18 mm, 長さ 35 mm である. 圧延方向は試験片の長手方向と平行とした. 表1に化学成分を示す. 熱処理方法は, 1,423 K で 2 h 保持した後, 炉冷した. 室温での機械的性質は以下の通りである: 0.2%耐力は 301 MPa, 引張強さは 668 MPa, 伸びは 61 %であった.

クリーブ試験は, 空气中 973 K で 100 MPa の応力下, レバー式クリーブ試験装置を用いた. まず, 1 本試験片を用いて, クリーブ破断時間 t_r を求めた. 次に, 所定の時間, クリーブ試験を行い, 5 個の中断試験片を作成した. 中断は破断時間 t_r の約 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9 である. クリーブ試験後, 室温でゲージ部の超音波特性を測定した. 異なるひずみを持つ一連の中断クリーブ試料が得られた. 音響特性の測定後, 組織観察を行った.

Table 1 Chemical composition of as-received SUS304 (wt%)

| Element | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Fe |
|---------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| wt(%) | 0.07 | 0.49 | 0.107 | 0.023 | 0.023 | 8.02 | 18.05 | Bal. |

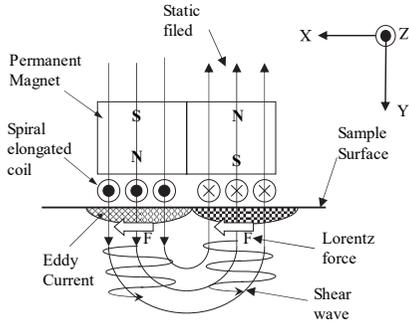


Fig. 2 Operation of the shear-wave EMAT. Lorentz force, F , excites the shear wave propagation in the Y direction

2.2 非線形音響特性の計測方法

EMAR 法を用いて, 2 つの非線形超音波特性: 共鳴周波数のシフトと混合周波数応答を測定した. EMAR 法は, 共鳴法と非接触で超音波を送受信する EMAT⁽¹⁰⁾を組み合わせた方法である. 本研究で用いた EMAT は, 試験片の厚さ方向に横波を送受信する体積波型横波 EMAT⁽¹⁰⁾である(図2参照). EMAT は,

図2に示すように, 細長いトラック状コイルと, 試験片表面の法線方向に対向する一対の永久磁石から構成されている⁽¹⁰⁾. EMAT の送受信原理は文献⁽¹⁰⁾に示されている. EMAT における送受信の有効面積は $10 \times 10 \text{ mm}^2$ である.

本研究では, EMAR 法を NRUS 法に適用し, 駆動電圧を 10 %~100 % (160 Vp-p~1600 Vp-p) の間で測定し, 共鳴周波数のシフト量 Δf を振幅に依存しない共鳴周波数 f_0 で割り, $\Delta f/f_0$ を求め, NRUS 法における非線形性と定義する⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾. 未損傷の試料は少量のピークシフトを示し, これは未損傷の状態で弾的に僅かに非線形であることを意味する. 損傷した試料は, ピークシフト (Δf) が顕著であり, 著しく非線形性が高い. ヒステリシクな非線形パラメータ C_1 は, ひずみ振幅に伴う共鳴周波数の変化から抽出することができる⁽³⁹⁾.

$$(f - f_0)/f_0 = \Delta f/f_0 = C_1 \Delta \epsilon / 2 \quad (1)$$

ここで, f はひずみレベルが増加したときの共鳴周波数, f_0 は駆動振幅が最も小さいときの共鳴周波数 (初期駆動振幅が十分に小さい場合, 弾的に線形であると推定されることが多い).

図3に, 非線形3波相互作用法の基本的な実験配置を示す. 2 つの EMAT を試料の厚み方向に対向させて設置する. 2 つの EMAT によって, それぞれ異なる共鳴周波数 f_n, f_m (n, m : 共振モード, $m > n$) を発生する⁽²⁸⁾. 共鳴周波数は, 次の式で表される.

$$f_n = nV/2d \quad (2)$$

ここで, n は共鳴モード次数, V は横波の音速, d は試料の厚さ, f_n は n 番目の共鳴周波数である. 差または和の周波数は, 1 つの EMAT によって測定された. 材料の非線形量, χ は励起レベルの依存性をなくすために, 相互作用による共鳴周波数の振幅 A_3 (和または差の共鳴周波数: $f_n \pm f_m$) を, それぞれ f_n, f_m における共鳴周波数の 2 つの振幅 A_1, A_2 の積で正規化した⁽³³⁾.

$$\chi = A_3 / (A_1 A_2) \quad (3)$$

本研究では, 共鳴周波数 f_{m-n} における振幅 A_3 を測定した. 共鳴モードの選択において, n, m は素数か, 公倍数や公約数とならないような値を選択した. 測定にはスーパーヘテロダイン位相検出器を搭載した RITEC RAM5000-SNAP を使用した. また,

共鳴周波数における減衰係数（単位時間当たりの減衰）と音速を測定した。

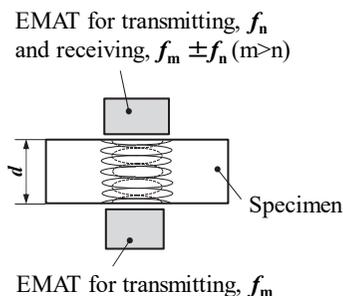


Fig.3 Experimental arrangements of EMATs for three-wave interaction method in this study.

2.3 組織観察

クリープ中断試験片のゲージ部の厚さ方向の中央部から組織観察用の試料を切り出した後、光学顕微鏡（レーザー顕微鏡）、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）による組織観察を行った。これらの顕微鏡写真はスキャナでコンピュータに取り込み、さらなる解析を行った。光学顕微鏡による観察では、腐食溶液として弱い王水（ $H_2O:HNO_3:HCl = 1:1:0.4$ ）を使用した。次に、TEM 用試料は、ワイヤーカットを用いて、試料中心部の応力方向と平行な面から厚さ 0.3 mm をスライスし、SiC 研磨紙で厚さ 0.2 mm に研磨した。その後 10%リン酸-エタノール溶液で電解研磨し、中心部に小さな穴をあけた。穴周辺の最も薄い部分の組織観察をおこなった。観察には、日立製作所製 H-800 透過型電子顕微鏡（加速電圧 200kV）を用いた。

硬さは、マイクロビッカース硬度計を用いて、試料のゲージ部とねじ部の厚み方向中央部で測定した。荷重は 4.903 N、保持時間は 15 s であった。

クリープ中の転位密度の変化を調べるため、ゲージ部の厚み方向中央部から X 線回折により半値幅（幅の半分の値）を測定した。半値幅は、バックグラウンドと $K\alpha_2$ 線を除去した後の $K\alpha_1$ 線の半値幅を Voigt 関数でフィッティングして求めた。転位密度は、半値幅から修正 Warren-Averbach X 線プロファイル法⁽⁴⁰⁾によって計算した。試験条件は以下の通り

である：ターゲット：Co-K α ，電圧：40 kV，電流：135 mA，測定回折面：[111]，[200]，[220]，[311]，コリメータ径：1 mm，照射時間：30 s

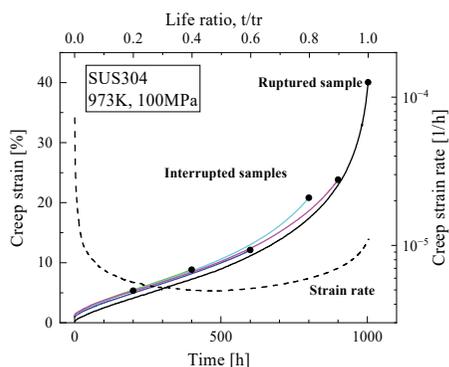


Fig.4 The creep curves in ruptured and interrupted specimens and the creep strain rate curve in ruptured one (100MPa, 973K).

3. 実験結果

3.1 クリープ試験

973 K, 100 MPa の条件下でのクリープ破断時間 t_r は 1,002.5 h であり、その時間から破断時間の約 0.2 ($t=200$ h), 0.4 ($t=400$ h), 0.6 ($t=600$ h), 0.8 ($t=800$ h), 0.9 ($t=900$ h) でクリープ試験を中断した。図 4 は、時間（またはクリープ寿命比, t/t_r ）とクリープひずみ（中断材：色線、破断試料：実線）、およびクリープひずみ速度（破断試料：点線）の関係を示している。中断クリープ試料（色線）と破断試料（実線）のクリープ曲線は、ほぼ一致していた。図 4 のクリープひずみ速度の変化から、200 h ($t/t_r=0.2$) は遷移クリープから定常クリープへの遷移、400 h ($t/t_r=0.4$) は定常クリープ状態、600 h ($t/t_r=0.6$) は 3 次クリープ開始直後の状態、800 h ($t/t_r=0.8$) と 900 h ($t/t_r=0.9$) はクリープがかなり加速した状態に相当することがわかる。中断試験で得られた試験片の組織を観察することにより、クリープ進行による非線形超音波特性的変化の要因を明らかにすることができる。

3.2 非線形音響特性

図5にクリープ前の SUS304 の共鳴周波数の振幅スペクトルの測定結果を示す. 本研究では, EMAR 法を用いた SUS304 のクリープ進行に伴う NRUS 法による $\Delta f/f_0$, 非線形 3 波相互作用法, 超音波特性 (減衰係数 α , 音速 V) の測定には, 第 7 次の共鳴周波数 f_7 , 第 10 次の共鳴周波数 f_{10} を用いて, 板厚方向の超音波特性を測定した. 共鳴モードの選択にあたっては, 前述したように, それらが素数であるか, 公倍数または公約数でないという条件を満たす必要がある. これらの条件を満たす組み合わせであればどのようなものでもよい. 今回は, 図 5 の 1~5 MHz の範囲で比較的振幅の大きなモードを選んだ.

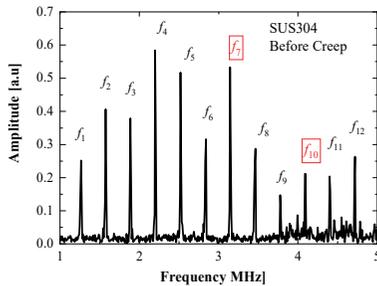


Fig. 5 Measured resonant spectrum for SUS304(before creep) by EMAR.

非線形 3 波相互作用法では, f_7 と f_{10} の共鳴周波数を入力共振周波数とし, 差分モード ($f_{10}-f_7=f_3$) を測定し, これらの振幅を非線形性として $A_3/(A_1A_2)$ を定義した (A_1, A_2 : 共鳴周波数 f_7, f_{10} での振幅, A_3 : $f_{10}-f_7$ での振幅). 図 6 に, (a) クリープ時の振幅 A_1, A_2, A_3 の変化, (b) $A_3/(A_1A_2)$ を示す. A_3 は A_1, A_2 に比べて 10 分の 1 以下と小さく, 各振幅は初期から $t/tr=0.4$ まで急激に減少し, 破断までは一定かわずかに減少している(図 6(a)). 非線形性 $A_3/(A_1A_2)$ は初期から $t/tr=0.4$ まで急激に増加し, その後 $t/tr=0.6$ まで減少し, 破断まで急激に増加する(図 6(b)). A_1, A_2, A_3 の個々の変化だけではクリープ損傷による非線形性の変化はわからないが, $A_3/(A_1A_2)$ の比をとることにより, クリープ損傷による非線形性の変化を知ることができる.

図 7 に, クリープ中の SUS304 鋼の(a)3 波相互作用による非線形性 $A_3/(A_1A_2)$, (b) f_7, f_{10} における NRUS による非線形性 $\Delta f/f_0$, (c) f_7, f_{10} における減衰係数 α , (d) f_7, f_{10} における相対速度 $\Delta V/V_0$ ($\Delta V=V-V_0, V$: 音速, V_0 : クリープ前の音速) の変化である. $A_3/(A_1A_2)$ と同様に, 非線形性 $\Delta f/f_0$ と減衰係数 α はクリープ開始時から増

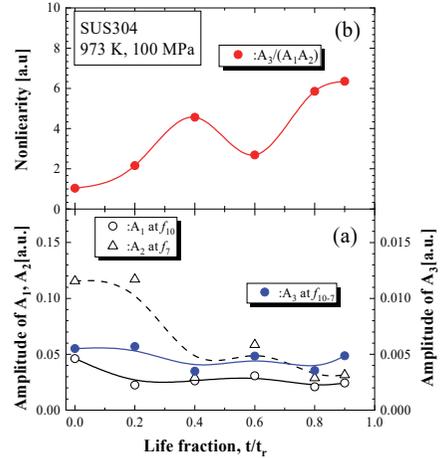


Fig. 6 Evolutions of (a) the amplitudes of the fundamentals and interaction waves and (b) the nonlinearity with three-wave interaction in SUS304 during creep (973K, 100MPa)

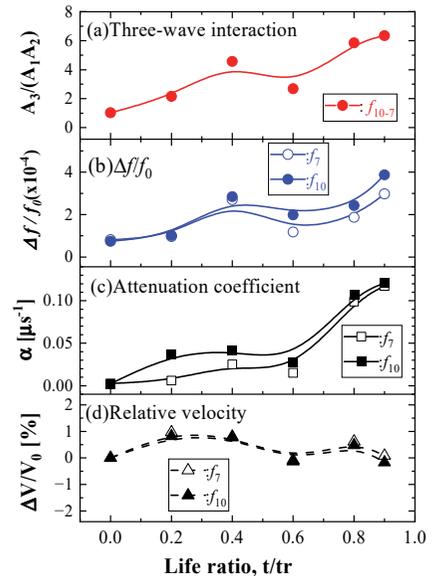


Fig.7 Evolutions of (a) the nonlinearity with three-wave interaction, (b) the nonlinearity with NRUS, (c) attenuation coefficient and (d) relative velocity in SUS304 steel during creep(973K,100MPa).

加し, $t/tr=0.4$ で最大値となり, $t/tr=0.6$ から破断まで増加した. $\Delta V/V_0$ はクリープ開始から $t/tr=0.4$ まで増加し, その後減少傾向を示した. 変化量の最大値は約 1% であった. 図 7 から, 3 波相互作用による非線形性, NRUS による非線形性, 減衰係数のクリープ時の変化は同じ傾向を示していることがわかる. これらの変化は, 先行研究[11-16]におけるクリープ時の減衰係数の変化と類似している. NRUS 法による非線形性の変化は非常に小さく, 10^{-4} のオーダーであり, EMAR 法を用いることによってのみ捉えることができる. 次に, 3 波相互作用による非線形性の変化は, クリープ進行に関連するこれら 3 つ超音波特性のなかで最も大きい.

3.3 組織観察

初期材 (クリープ前), クリープ破断材, 中断材の組織観察は, 光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いた. マイクロピッカーズ硬度は, ゲージ部とねじ部 (低応力時) で測定した. また, X 線回折法を用いてクリープ損傷に伴う転位密度の変化も計測した.

図 8 は, 光学顕微鏡によるクリープ進行の組織観察結果である. クリープ前の組織では, 結晶粒が不均一に分布しており, δ フェライト相が含まれていた (図 8(a)), クリープ初期である図 8(b) の $t/tr=0.2$ の組織では, 結晶粒界周辺に微細な析出物が観察され, クリープ寿命中期の $t/tr=0.6$ では, 結晶粒界に微細なボイドが観察された (図 8(c)). さらに, 寿命末期である $t/tr=0.8$ では, ボイドの発生・成長が見

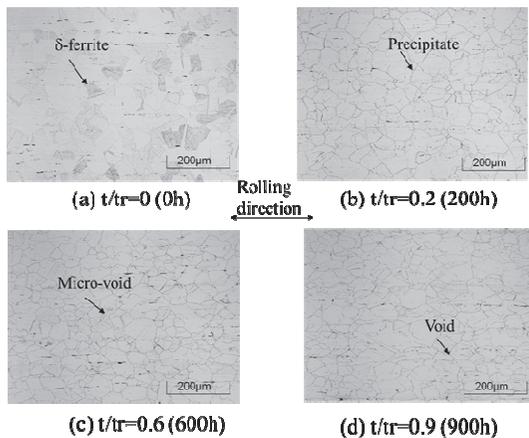


Fig. 8 Optical micrographs of the specimen before creep ($t/tr=0$) and crept specimens at $t/tr=0.2, 0.6$ and 0.9 (100MPa, 973 K).

られ, 結晶粒が荷重方向に伸びている (図 8(d)). 破断材では, ボイドの数が急増し, サイズも大きくなっていった.

SEM による組織観察の結果を図 9 に示す. クリープ前には析出物は観察されなかった (図 9(a)). 図 9(b) の $t/tr=0.2$ では, 粒界に沿って析出物が観察された. この析出物をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDX) で分析したところ, Cr-Mo 炭化物 (金属間化合物, $M_{23}C_6$) であることがわかった. 図 9(c) の $t/tr=0.6$ では, 粒界三重点にクリープボイドが発生し, 析出物の数, 大きさともに増加している. 図 9(d) の $t/tr=0.8$ では, 析出物のサイズは大きく, 数は少なかった. また, 破断直前の $t/tr=0.9$ ではボイドが $5 \mu m$ 程度に成長し, 破断したものではボイドがつながって $10 \mu m$ 程度のクラックが形成されていることが観察された. 画像処理ソフト Image Factory を用いて, SEM によるミクロ組織観察結果から, 析出物, クリープボイドの個数密度, 平均相当径を求めた. 平均等価直径は, 析出物の面積を求め, 析出物の面積と等しい面積の円の直径を求めた.

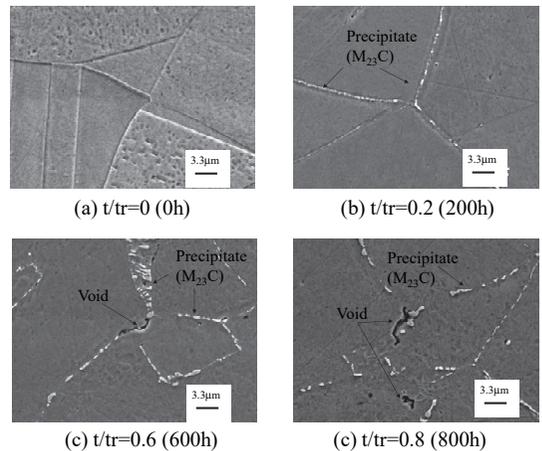


Fig. 9 SEM micrographs of the specimen before creep ($t/tr=0$) and crept specimens at $t/tr=0.2, 0.6$ and 0.8 (100MPa, 973 K).

析出物の個数密度と平均相当径, クリープボイドの個数密度を図 10(a),(b) に示す. また, 硬さ及び X 線回折による転位密度の変化を図 10(c) 及び (d) に示す. 図 10(a) に示すように, $t/tr=0.2$ から析出物が観察され, その平均等価直径は $t/tr=0.6$ まで急激に増加し, その後はほぼ飽和した. これは $t/tr=0.6$ から析出物が凝集し粗大化したためである. 図 10(b) では, $t/tr=0.6$ でクリープボイドが発生し, 損傷の進行とと

もに個数密度が増加し、破断直前に急激に増加した。図 10(c)に硬さの変化を示す。1つの試験片につき5点測定し、最高硬さと最低硬さを除いた3点の平均値である。ゲージ部の硬さは $t/tr=0.2$ でクリープに伴い急激に増加し、クリープの進行に伴い直線的に増加した。ねじ部の硬さは、 $t/tr=0.2$ で時効によりわずかに増加した。その後はほとんど変化しない。図 10(d)は転位密度が $t/tr=0.4$ 付近でピークを示した。その後、クリープの進行に伴い転位密度は減少した。転位密度のピークのクリープ寿命比は、2つの非線形性と減衰係数の最大値のクリープ寿命比と一致し (図 7 参照)、クリープボイドが発生・進展するクリープ寿命比は、2つの非線形性と減衰係数が再び増加

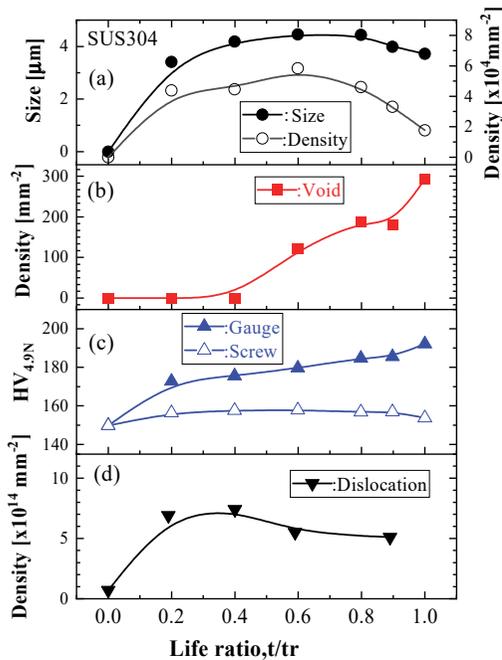


Fig. 10 Changes of (a) the average equivalent diameter and number density of precipitates, (b) the number density of creep voids, (c) Vickers hardness at gauge and screw parts and (d) dislocation density by X-ray diffraction as creep progress (973K, 100MPa).

し始めるクリープ寿命比と一致することがわかる (図 7 参照)。

図 11 に、 $t/tr=0$ (クリープ前), 0.2, 0.6, 0.9 における TEM 観察の結果を示す。クリープ前の転位密度は低い (図 11(a)). 図 11(b)の $t/tr=0.2$ では、塑性変形とクリープ変形によって転位密度が増加し、亜結晶粒 (転位の再配列によって形成される安定な転位網が亜結晶粒界であり、転位網に囲まれた領域が亜結晶粒であり、元の結晶粒に対していくつかの角度で方位が異なる) が形成されていないことがわかる。 $t/tr=0.6$ では、セル構造とサブグレインが観察される (図 11(c)). $t/tr=0.9$ の図 11(d)でも $t/tr=0.6$ と

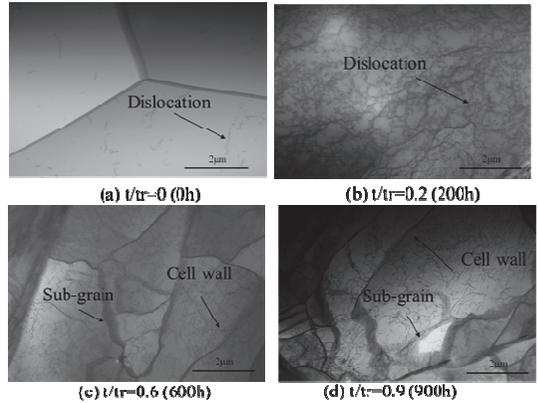


Fig. 11 TEM micrographs of the specimen before creep ($t/tr=0$) and crept specimens at $t/tr=0.2, 0.6$ and 0.9 (100MPa, 973 K)

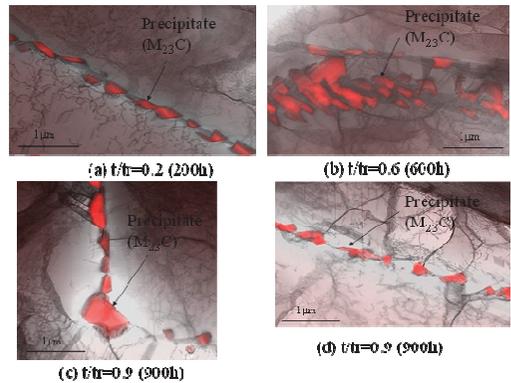


Fig. 12 TEM micrographs of precipitates in the specimen before creep ($t/tr=0$) and crept specimens at $t/tr=0.6, 0.9$ (100MPa, 973 K).

同様にセル構造とサブグレインが観察される。

図 12 に TEM による析出物の観察を示す。クリープ前には析出物は観察されなかったが、 $t/tr = 0.2$ (図 12(a)) では粒界に $M_{23}C_6$ が観察され、 $t/tr = 0.6$ と 0.9 (図 12(b) と (c)) では粒界の $M_{23}C_6$ が成長した。 $t/tr=0.9$ では結晶粒内にも析出物が観察された(図 12(d))。析出物の変化は SEM で観察されたものと同様であった (図 9(a)参照)。

4. 考察

4.1 非線形音響量と微細組織の関係

金属中では、クリープ損傷に伴う非線形音響特性に寄与する可能性のある要因は以下の通りである⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁷⁾

(i) 格子の非調和性に起因する非線形弾性⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾、比熱、弾性定数の温度および応力依存性、熱伝導、熱膨張などの熱力学量と密接な関係がある。

(ii) 転位運動による非弾性^{(39),(42),(45)}。固体中の微小欠陥 (転位のようなもの) が示す不可逆的な力学的過程のため、応力-ひずみ関係は、負荷時と除荷時で異なる経路をたどる。このヒステリシスループの面積は、超音波減衰 (内部摩擦) として観測され、1 サイクル中に散逸する音響エネルギーの割合に対応する。言い換えれば、超音波減衰はヒステリシス、さらには非線形性を示す。逆に、非線形現象は必ずしも超音波減衰を伴わない。

(iii) 弾性波がき裂面に衝突したときのき裂の開閉口現象⁽⁴²⁾。疲労の第一段階で発生するすべり領域や、微小な疲労き裂の先端の一部は、塑性変形に伴う圧縮応力によって閉じている。このような領域は超音波に対して開閉し、波形を歪ませる非線形効果を引き起こす。同様の閉口現象は、結合が弱い異種材料界面や粒界でも発生する可能性がある^{(46),(47)}。

これら 3 つの原因は、順に、原子から結晶粒に至る、より大きな領域になる。一般に、(i) から (iii) の順序で、より大きく強い非線形効果が生じる。本研究では、クリープポイドとクラックが観察されているので、(i) と (ii)、および (iii) による非線形性が組織変化に関連する要因である。実際の非線形測定では、これら最初の 2 つの要因を区別することは難しい。

2 つの非線形性は減衰係数の変化と同じ傾向を示す (図 7 参照)。我々のこれまでの研究で、クリープ損傷時の減衰係数の変化は、転位組織の変化と関連していることを示している⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁶⁾。この関係は、Granato と Lücke の弦モデル⁽⁴⁸⁾を用いて説明された。弦モデルでは、転位は超音波応力に反応して粘性のため、位相遅れで振動し、超音波のエネルギーを散逸する。この非弾性的なメカニズムで超音波速

度を低下させる。転位線は、点欠陥、析出物、粒界、その他の転位によってピン止めされる。これらのピン止め点は、弾性的な弦の振動の節として機能する。転位減衰の弦モデルは、転位セグメントの共鳴周波数に比べ、低い周波数で減衰する。

$$\alpha = C_2 \Lambda L^4 f^2 \quad (4)$$

$$\Delta V/V_0 = -C_3 \Lambda L \quad (5)$$

ここで、 C_2, C_3 はせん断弾性率、ポアソン比、比減衰定数、バーガーベクトルに依存する正の定数である。 f は横波の周波数を示す。このモデルによると、減衰係数は転位密度 Λ 、転位の平均長さ L の 4 乗、周波数 f の 2 乗に比例する。音速は Λ 、 L に比例して減少する。すべての転位が超音波と相互作用するわけではない。このような相互作用する転位を可動転位と定義し、転位の減衰を引き起こす。Pahutova と Cadek⁽⁴⁹⁾ も、これらの転位を自由転位 (転位が合結晶粒界に束縛されず、3 次元転位ネットワークに配列している) と定義している。結晶粒界や亜結晶粒界に積み重なっている転位は、 α に寄与しない。

減衰係数は超音波によって誘起される応力とひずみの間のヒステリシスによって生じ、不可逆的な動的過程は転位の運動によって生じる。ヒステリシスループの面積は、超音波の 1 サイクルの間に吸収されるエネルギーであり、これは減衰係数として観測される。この非線形ヒステリシスは、超音波によって誘発されるひずみ振幅に比例する (ただし、ひずみ振幅が大きい場合)。そして、式 (1) に示すように、共振周波数のシフト Δf は $\Delta \epsilon$ に比例する。クリープ進行中の NRUS の非線形性の変化は、転位の運動が支配的である。

図 10 のクリープ中の転位密度は $t/tr=0.4$ まで増加し、その後大きな変化なく減少している。このことから、 $t/tr=0.4$ までの超音波の非線形量の変化は、転位の微細構造の変化によるものと考えられる。転位組織と音響非線形性の関係について考える。式(4)より、転位密度が増加すると α が増加する。この α の増加は、超音波によって誘起される応力とひずみの間のヒステリシスの増加につながり、ひいては ii) 転位運動の非線形性の増加につながる。

また、 $t/tr=0.60$ 付近からの非線形超音波量の増加も考える。増山ら⁽⁵⁰⁾と手塚ら⁽⁵¹⁾は、ASME Gr.91 鋼と Cr-Mo 鋼のポイド成長過程を示している。これらの研究によると、ポイド発生の初期段階では、亜粒界で分離が起こり、分離は亜結晶を取り囲むように

進行し、最終的には粒が脱落して大きなボイドが発生する。亜結粒境界の分離は、音響インピーダンスの差がないゼロギャップの同一媒質の界面と等価であると考えられる。その界面に作用する圧縮応力は、超音波によって励起される変動応力を増加させ、波形の歪みをもたらす、音響非線形性を発生させる。音響非直線性は、その分離点の増加（ボイド数密度の増加）により増加する。さらに、クリープボイドの発生に伴い、ボイド周辺の転位構造の変化や、サ亜結晶粒界近傍の剥離やマイクロクラックの発生による非線形性の増大により、音響非線形性が増大する。3波相互作用法による音響非直線性がNRUS法よりも組織変化に敏感であった理由は、EMAR法では十分なひずみ振幅が得られず、減衰係数の増加により同じ音響エネルギーを印加しても共鳴周波数の振幅依存性が現れにくかったのに対し、3波相互作用法では振幅比の関係から減衰係数の変化の影響を受けにくく、組織変化に敏感であったためと考えられる。

本測定法を発電プラントの実機に適用するために、1台のEMATで3波相互作用法を利用できる測定法の開発を実施中である。また、転位の組織変化やボイドの発生・発達に起因する非線形音響量の定量的な解析も必要である。EMAR法を用いた非線形音響法は、耐熱鋼のクリープ損傷を早期に検出し、クリープボイドの発生・進展過程を評価し、鋼の余寿命を予測できる可能性を示している。

5. まとめ

高感度で非接触性なEMARにより、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304のクリープ中の、2つの非線形音響特性；共振周波数シフトと3波相互作用を精密に測定することができた。

(1) 2つの非線形音響パラメータと超音波減衰量はクリープ寿命40%まで減少し、その後わずかに増加した後、クリープ寿命60%から破断まで急激に増加した。

(2) SEM, TEM, X線観察により、これらの現象を転位の運動と再構築、クリープボイドとマイクロクラックの形成の観点から解釈した。

(3) EMARを用いた非線形音響評価により、耐熱鋼の損傷進展の評価やクリープ寿命の予測が容易になる可能性がある。

参考文献

(1) R. Viswanathan, Damage mechanism and

life assessment of high temperature components, (1989), 1, ASM International, Metals Park, Ohio.

(2) B. Raj, V. Moorthy, T. Jayakumar, and R. K. Bhanu Sankara, Inter. Mater. Rev., 48, (2003), 273

(3) R. B. Dooley, and R. Viswanathan, editors, Proceedings of conference in Washington, ERPICS5208, (1987), 1, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.

(4) G. Sposito, C. Ward, P. Cawley, P.B. Nagy, and C. Scruby, NDT & E Inter., 43, (2010), 555.

(5) L. Mazeika, R. Raisutis and M. Budimir, Inter. J. Pressure Vessels & Piping, 196 (2022) 104613.

(6) W.H. Yeo, A. T. Fry, and J. Purbolaksono, Eng. Failure Analysis, 130 (2021) 105746.

(7) F. Abe, Creep of Power Plant Steels, Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys, 1 (2022), 485.

(8) J. Cadek, Creep in Metallic Materials, (1988), 1, Elsevier, Amsterdam.

(9) F. R. N. Nabarro, and H. L. de Villier, The Physics of Creep: Creep and Creep-resistant Alloys, (1995), 1, Taylor & Francis Publisher, London.

(10) M. Hirao, and H. Ogi, EMATs for Science and Industry: Nondestructive Ultrasonic Measurements, (2003), 1, Kluwar Academic Publishers, Boston.

(11) 大谷俊博, 荻博次, 平尾雅彦, 機論 A, 67 (2000), 454.

(12) T. Ohtani, H. Ogi, and M. Hirao, Metal. & Metal Trans. A, 36A (2005) 411.

(13) T. Ohtani, H. Ogi, and M. Hirao, Inter. J. Solids & Structures, 42, (2005) 2911.

(14) 大谷俊博, 武井和生, 材料, 54, (2005) 607.

(15) T. Ohtani, H. Ogi, and M. Hirao, Acta Materialia, 54, (2006) 2705.

(16) T. Ohtani, Metal. & Metal Trans. A, 38A, (2007) 1587.

(17) K. Y. Jhang, IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 47, (2000) 540.

(18) K. Y. Jhang, Inter. J. Precision Eng. & Manufacturing, 11, (2009) 123.

(19) H. Yun, R. Rayhana, S. Pant, M. Genest, and Z. Liu, Measurement, 180, (2021), 110155.

(20) J. H. Cantrell, and W. T. Yost, Philo. Mag. A, 69, (1994) 315.

- (21) J. H. Cantrell, and W. T. Yost, *Inter. J. Fatigue*, 23, (2001) 487.
- (22) S. Baby, B. Nagaraja Kowmudi, C.M. Omprakash, D. V. V. Satyanarayana, K. Balasubramaniam, and V. Kumar, *Scripta Materialia*, 59, (2008) 818.
- (23) J. S. Valluri, K. Balasubramaniam, and R.V. Prakash, *Acta Materialia*, 58, (2010), 2079.
- (24) K. Balasubramaniam, J. S. Valluri, and R. V. Prakash, *Materi. Characterization*, 62, (2011) 275.
- (25) A.K.Metya, A.Das, S.Tarafder, and K. K. Balasubramaniam, *NDT & E. Inter*, 107,(2019) 102130.
- (26) J. J. Wang, Z.X. Wen, H.Q.Peu, C. J. Zhang Y.M. Zhang, and Z. F. Yue, *NDT & E. Inter*, 129, (2022) 102648.
- (27) T. Ohtani, H. Ogi, and M. Hirao, *J. J. Appl. Phys.*, 48, (2009) 07GD02-1-6.
- (28) 大谷俊博, 本間 匠, 石井優, 田淵正明, 本郷宏通,平尾雅彦,*材料*, 64, (2015) 80.
- (29) L. D. Landau, and D. M. Lifshitz, *Theory of elasticity*,(1963), Pergamon press, Oxford.
- (30) G. L. Jones, and D.R. Kobett, *J. Acous. Soc. America*, 35, (1963), 5.
- (31) F. R. Rollins, Jr., L. H. Taylor, and P. H. Todd, Jr., *Phys. Rev.* ,136, (1964), A597.
- (32) M. Hirao, A. Tomizawa, and H. Fukuoka, *J. Appl. Phys.*, 56, (1984) 235.
- (33) A.J. Croxford, P.D. Wilcox, B.W. Drinkwater, and P.B. Nagy, *J. Acous. Soc. America*, 126, (2009) EL117-122.
- (34) K. E-A. Van Den Abeele, P.A. Johnson, and A. Sutin, *Research Nondestructive Evaluation*, 12, (2000) 17.
- (35) K. E-A. Van Den Abeele, and J. Carmeliet, *Research Nondestructive Evaluation*,12, (2000) 31.
- (36) P. A. Johnson, and A. Sutin, *J. Acoustical Soc. America*, 17, (2005), 124.
- (37) 大谷俊博,田淵正明, 澤田浩太, 本郷宏通,ボイラ研究, 388, (2014), 25.
- (38) T. Ohtani, Y. Ishi, M. Tabuchi, H. Hongo, and K. Sawada, *Materials Characterization*, 197, (2022) 112657
- (39) R.A. Guyer, K.R. McCalland and G.N. Boitnott, *Phys. Rev. Letter*, 74, (1995) 3491.
- (40) T. Ungar, and A. Borbely, *Appl. Phys. Letter*, 69, (1996) 3173.
- (41) D.C. Wallace, *Thermodynamics of crystals*, (1972), 1, John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
- (42) 平尾正彦, 非破壊検査, 56, (2007) 292.
- (43) O. L. Anderson, in *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases*, Vol. 3, (1991), Academic Press.
- (44) K. Y. Kim, *Phys. Rev. B*, 54, (1996) 6245.
- (45) A. Hikata, F.A. Sewell Jr., and C. Elbaum, *Phys. Rev.*, 151, (1966) 442.
- (46) J. M. Richardson, *Int. J.Eng.Sci*, 17, (1979) 73.
- (47) O. Buck, W. L. Morris, and J. M. Richardson, *Appl. Phys. Letter*, 33, (1978) 371.
- (48) A. Granato, and K. Lücker, *J. Appl. Phys.* , 27, (1956) 583.
- (49) M. Pahutova, J. Cadek, and V. Cerny, *Mater. Sci. & Eng.* , 62, (1984) 33.
- (50) 増山不二光, 山口富子, 第 51 回高温強度シンポジウム講演論文集, 日本材料学会, (2013) 110.
- (51) H. Tezuka, and T. Sakurai, *Inter. J. Pressure Vessel & Pipping*, 82, (2005) 165.