ラウンドロビン試験によるクリープ損傷をうけた Cr-Mo-V 鋼の非破壊評価とマイクロ損傷解析[†]

大谷 俊博* 殷 福星** 小林 悟***
鎌田 康寛*** 黒崎 健**** 山中 伸介****

Microstructural and Round-Robin Non-Destructive Evaluations for Creep Damage in Cr-Mo-V Steel

by

Toshihiro OHTANI*, Fuxing Yin**, Satoru KOBAYASHI***, Yasuhiro KAMADA***,
Ken KUROSAKI**** and Shinsuke YAMANAKA****

We studied the evolution of microstructure in a Cr-Mo-V (JIS-SNB16) during creep by three kinds of nondestructive evaluations (NDEs). After a series of creep samples with various strains was obtained under a tensile stress of 25 and 35MPa at 923K, small samples were removed from the creep samples. Round-robin NDEs were carried out with the small samples. Internal friction with electromagnetic acoustic resonance (EMAR), parameters in magnetic minor hysteresis loops and thermoelectric power (TEP) were measured. Furthermore, the evolution of microstructure was observed with electron backscatter diffraction (EBSD) and transmission electron microscopy (TEM). The results by these NDE techniques have good correlations with microstructural observations. The combination of these techniques would utilize the advantages of the different methods and compensate for the weaknesses. This study suggests the importance of the combined usage in establishing reliable NDE procedures for the determination of creep damage.

Key words: Creep damage, Cr-Mo-V steel, Round robin test, Non-destructive evaluation

1 緒 言

高温高压下で使われる火力発電プラント機器において、クリープは機器の健全性を左右する最も重大な因子の一つである。¹⁾クリープとは、高温、一定荷重（応力）下において、熱活性の助けで材料がゆっくりと連続的に変形し、しまいには壊れるという挙動である。¹⁾この変形は材料微視組織の変化と歪みの累積の相互作用に関連付けられ、歪みの累積は転位運動や微視組織（Sub-structure）に支配される。^{1), 2)}近年の地球温暖化防止対策による二酸化炭素量排出規制のため、より高効率化が計られ、高温高压の過酷な運転が強えられる傾向にあり、これらの構成材料の損傷・劣化の懸念はますます増えてきている。

このような状況下において、火力発電プラント設備の安全性と信頼性を保つためには、構成材料の健全性・余寿命を評価する技術が必要不可欠である。材料内部の組織変化が検出可能で、非破壊的に現場で広範囲の計測が容易な検査手法が強く望まれている。本研究では、実機からの採取される微小な試料に対して、複数の研究機関において材料内部の組織変化を検出可能な3つの非破壊的評価法（超音波特性、磁気特性、熱起電力）を用いてクリープ損傷評価をし、微細組織との関係を明らかにする

ことを目的とした。供試材として高温ボルト材として使用されているCr-Mo-V鋼SNB16を用いた。超音波法では電磁超音波共鳴法（EMAR法）³⁾を用いた超音波減衰特性の変化を、磁気的特性では磁気ヒステリシスループ特性を、複数の測定標準温度において、5℃～20℃の温度差をつけて熱起電力を測定した。また後方散乱電子線解析（EBSD法）と透過電子顕微鏡（TEM）から微視組織を観察した。

2 実験方法

2・1 試験片と試験条件

本研究に用いたクリープ試験片はゲージ部幅18mm、長さ35mm、厚さ5mmで、圧延方向は、長手方向である。⁴⁾クリープ試験後、放電加工により微小試験片（2.1×2.1×14mm³）を切り出した。素材は市販のSNB16を用いて次のような熱処理をおこなった：1283Kで2時間保持後空冷、1223Kで2時間保持後油冷後、963Kで6時間保持後空冷。化学成分をTable 1に示す。室温における機械的性質は、0.2%耐力が778MPa、引張強さが834MPa、破断伸びが22.0%であった。⁵⁾

クリープ試験は、縦型単レバー式クリープ試験機と加熱電気炉を用い、大気中923Kで行なった。多数の試験

[†] 原稿受理 平成22年6月11日 Received June 11, 2010 ©2011 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 湘南工科大学工学部機械工学科 〒251-8511 藤沢市市辻堂西海岸, Dept. Mech. Eng., Shonan Inst. Tech., Tsujido-Nishikaigan, Fujisawa, 251-8511

** (御)物質材料研究機構 〒305-0047 つくば市千現, National Inst. for Materials Sci., Sengen, Tsukuba, 305-0047

*** 岩手大学金属材料保全工学研究センター 〒020-8551 盛岡市上田, Iwate Univ., Non-destructive Evaluation and Sci., Res. Center, Ueda, Morioka, 020-8551

**** 大阪大学大学院工学研究科 〒565-0879 吹田市山田丘, Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ., Yamadaoka, Suita, 565-0879

Table 1 Chemical composition of SNB16. [wt%]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
0.420	0.290	0.66	0.016	0.009	1.090	0.51	0.28	Bal

片を用意し、応力：25、35MPa に対してそれぞれ所定のクリープひずみに至るまでクリープ試験を行い、その後、室温にて種々の非破壊的特性を計測した。

非破壊的特性と微視組織の関係を明らかにするために、EBSD 法と TEM を用いて組織観察を行った。EBSD の測定には、Shottky 型 FE-SEM (電解放射型走査電子顕微鏡) と TexSEM Lab の OIM (Orientation Imaging Microscopy) システムを用いて、走査ステップ 50nm で計測した。

2・2 EMAR による超音波減衰の測定

EMAR 法を用いた計測システムと試料の座標系を Fig. 1 に示す。電磁超音波センサ (EMAT) は静磁場を与える 2 つの永久磁石と変動磁場を与えるソレノイドコイルから構成される。ソレノイドコイル内に試料を挿入し、2 つの永久磁石間 (Nd-Fe-B 系磁石) に設置する。ソレノイドコイルは $\phi 0.26\text{mm}$ のエナメル線を巻いてエポキシ樹脂により固められている。試料が強磁性体のため永久磁石に引きつけられてコイルの位置が変わらないようにするために、コイルは発泡スチロール性樹脂の箱に入れられている。コイルの長手方向と試料の長手方向は同じである。コイルにバースト波電流を流すことにより磁わい効果を利用して、試料を振動させ、特定の振動グループを選択して共振周波数を測定する。各共振周波数 f で EMAT を励起して共振状態をつくり、励起後の残響を測定することで、減衰曲線を得る。この曲線に指数関数を近似して減衰係数 α (単位時間あたりの減衰係数) を求め、内部摩擦 $Q^{-1} = \alpha/(\pi f)$ を決定する。共振周波数と減衰係数の測定方法の詳細は、平尾、荻らの文献³⁾に記述されている。

各面が弾性的性質の対称面と一致している斜方晶の対称性から試料の固有振動数は 8 つの振動グループに分類

Fig. 1 (a) Measurement setup for the EMAR method for measuring free-vibration resonance frequencies and attenuation coefficients of a solenoid coil, within which the specimen is located, and a pair of permanent magnets and (b) the specimen's orientation.

される。⁶⁾ 静磁場がソレノイドコイルの長手方向 (x_1 軸) と平行の時は、呼吸振動 (A_g 振動グループ) が起こる。また静磁場がソレノイドコイルの長手方向と直交する時は、せん断振動 (B_{1g} , B_{2g} や B_{3g} 振動グループ: 振動グループ表記法は Mochizuki による⁷⁾) が起こる。本研究では、静磁場、ソレノイドコイルと試料の座標系から B_{1g} 振動グループは計測できない。この 3 つグループの典型的な振動スペクトルと減衰曲線を Fig. 2 と Fig. 3 に示す。試料の幾何学的な対称性と材料の等方性から、 B_{2g} と B_{3g} は等価である。そこで A_g , B_{2g} の 2 つの振動グループを計測する。各共振周波数で A_g グループは、試験片の長手方向に伸縮し、直交する方向はポアソン効果により伸縮する。一方 B_{2g} グループは、静磁場と直交する 2 面間でせん断変形をする。いずれも高次の共振周波数ほど複雑な振動モードになる。

2・3 磁気特性測定

微小試験片の周りに検出コイルを 40 回巻き付け後、磁気ヨーク (純鉄製、励磁コイル 80 回) を用い磁気回路を形成した。励磁コイルに周波数 0.05Hz の三角波電流を通电し、試料の長軸方向を磁化した。磁気回路内を通る磁束密度は検出コイルに誘起された起電力を積分することで算出した。保磁力は磁場振幅 $H_a = 12\text{kA/m}$ で測定したメジャー・ヒステリシスループより決定した。尚、本研究では保磁力の他、磁場振幅 H_a が異なるマイ

Fig. 2 Typical spectra of a specimen measured by EMAR for three different configurations (A_g , B_{2g} and B_{3g} vibration groups).

Fig. 3 Ring-down curve of A_{g-11} in Fig. 2 measured by EMAR.

ナー・ヒステリシスループ群 (Fig. 4 (a) 参照) から決定したマイナーループ係数も測定した。ここで、マイナーループ係数は保磁力と比べ格子欠陥に敏感で且つ低磁場で測定可能な磁気物理量である。次に簡潔にマイナーループ解析法について述べる。

振幅が異なる個々のマイナーループについて Fig. 4 (b) の様に各変数を定義する：マイナーループ保磁力 H_c^* 、マイナーループ磁化 B_a^* 、マイナーループ残留磁化 B_R^* 、マイナーループヒステリシス損失 W_F^* 、マイナーループ残留仕事 W_R^* 。

ブロッホ磁壁移動が非可逆である磁場領域において、マイナーループ変数 W_F^* と B_a^* 、 W_R^* と B_R^* 、 H_c^* と B_R^* の間に以下の簡単なべき則の関係があることが実験的に分かっている^{8), 9)}

$$W_F^* = W_F^0 \left(B_a^* / B_S \right)^{n_F} \quad (1)$$

$$W_R^* = W_R^0 \left(B_R^* / B_R \right)^{n_R} \quad (2)$$

$$H_c^* = H_c^0 \cdot \left(B_R^* / B_R \right)^{n_C} \quad (3)$$

ここで、 B_S 、 B_R はそれぞれメジャーループの飽和磁化、残留磁化である。べき指数 n_F 、 n_R 、 n_C はそれぞれ約 1.5, 1.5, 0.45 であり、強磁性体の種類や格子欠陥に依存しない。 W_F^0 、 W_R^0 、 H_c^0 はマイナーループ係数であり格子欠陥に敏感な物理量である。本研究ではクリープひずみが異なる各クリープ材について、マイナーループ群を測定し、マイナーループ変数間の関係に式 (1)~(3) を適用する。

2・4 熱起電力測定

熱起電力の測定には、ULVAC 社製の ZEM-1 を用いた^{10), 11)}本装置は、試料の上下端を電極で挟んでブロックで支持し、試料側面に試料の温度勾配と起電圧を計測するプローブを接触させた構造を取る。ブロックには試料に対して温度勾配をつけるヒーターが内蔵されている。これらの試料系は試料系全体の温度を変化させる電気炉内部に構成されている。熱起電力は上下ブロック間にヒーターを用いて温度差をつけ、プローブ間に生じた起電圧をプローブ間の温度差で割ることで求まる。本研究においては、測定基準温度は、およそ 60, 70, 80℃ の 3 種類とし、各温度において、およそ 5℃ から 20℃ の間で 7 種類の温度差をつけて熱起電力を測定した。測定は、ヘリウム雰囲気下 (0.05MPa) で実施した。

Fig. 4 (a) Set of minor hysteresis loops, measured before creep tests and (b) parameters of a minor hysteresis loop. The dotted lines correspond to the major loop, taken with $H_a = 12$ kA/m.

3 実験結果

3・1 クリープ試験

クリープ試験片に 25, 35MPa の応力を負荷した。それぞれ 9 本試験片を用いて異なるクリープひずみをもつ試験片を作成した。クリープひずみとクリープ時間は良い相関関係を示していなかった。そこで改良 θ 法¹²⁾と破断パラメータ P_α ¹³⁾を用いてそれぞれの試験片のクリープ曲線から寿命消費率を推定し、推定寿命消費率 t/t_r を求めた。25, 35MPa の応力下で t/t_r とクリープひずみ変化が、1 本の曲線で整理され、 t/t_r とクリープひずみには良い相関関係があることがわかった¹⁴⁾

3・2 超音波特性

応力 25MPa における A_g-2 (550KHz 近傍) と $B_{2g}-4$ (760KHz 近傍) に対する内部摩擦 Q^{-1} 、クリープひずみ、ひずみ速度と推定寿命消費率 t/t_r の関係を Fig. 5 に示す。 Q^{-1} は初期から t/t_r が 0.20 付近まで急増した後、0.5 付近までに低下し破断まで急激に増加している。 Q^{-1} は寿命の 20% 前後でピークを、50% で最小値を示している。クリープひずみ速度は、クリープ開始から $t/t_r = 0.2$ まで減少した後 $t/t_r = 0.5$ まで一定になり、その後は破断まで増加している。この変化は遷移、定常と加速クリープに対応している。他のモードでも同じ変化を示した。モードに依存しない変化である。このような Q^{-1} の変化は体積型 EMAT で起こった減衰係数の結果と同じであった^{5), 14)} このことから、Fig. 5 (a) に示す Q^{-1} の変化は転位振動による吸収によると考えられる¹⁵⁾ また Q^{-1} を用いることにより周波数依存性が少なくなっている。クリープ損傷を受けた試験片から切出した微小な試料による全体共振型の EMAR 法を用いる評価は、体積型 EMAT を用いる板厚共振の評価^{5), 14)}と同様にクリープ損傷を評価できることがわかった。なお応力 35MPa でも同様な傾向であった。

3・3 磁気特性

Fig. 6 に $t/t_r = 0, 0.36, 0.83$ におけるメジャー・ヒステリシスループを示す。クリープ損傷に伴い保磁力および残留磁化が減少した。この様なループ形状変化は、磁場振幅が小さいマイナーループでも観測された。次に、

Fig. 5 Relationship between (a) Q^{-1} s of A_g-2 (around 550kHz) and $B_{2g}-4$ (around 760kHz) modes, (b) creep strain, and strain rate versus the estimated life fraction (25MPa, 923K).

マイナーループ係数を決定するため、マイナーループ変数間の関係を調べた。Fig. 7に W_F^* と B_a^* の関係の両対数プロットを示す。第2ステージ (Fig. 4 (a))でマイナーループ磁化 B_a^* が磁場振幅 H_a に対し急激に増加する磁場領域であり、非可逆的磁壁移動が磁化に寄与する領域)において、 W_F^* と B_a^* の関係は直線になり、その傾きは寿命消費率に依存せず $n_F = 1.50 \pm 0.02$ であった。この値は過去の実験結果^{8), 9)}と一致する。この直線部を式 (1)で最小二乗フィットしマイナーループ係数 W_F^0 を決定した。

Fig. 8にマイナーループ係数 W_F^0 および保磁力 H_c の寿命消費率依存性を示す。尚、他の係数 W_R^0 、 H_c^0 も W_F^0 と同様な寿命消費率依存性を示すのでここでは省略する。

W_F^0 および H_c の両者は、 $t/t_r < 0.2$ で急激に減少後、 $0.2 < t/t_r < 0.5$ でほぼ一定を示した後、 $t/t_r > 0.5$ で再び減少に転ずる。クリープ末期とクリープ前を比較するとマイナーループ係数と保磁力の減少率はそれぞれ38%、33%であった。この両磁気特性の振る舞いは、硬度の振る舞い¹⁴⁾と一致し、実際、Fig. 9に示すように W_F^0 および H_c は硬さと線形関係にある。なお応力35MPaでも同様な傾向であった。

3・4 熱起電力

熱起電力は、固体の電子状態（電子のエネルギーに対する密度）に敏感に反応する。またその状態は結晶構造や構成元素の影響を受ける。そこでクリープひずみと熱起電力との関係を考えFig. 10にその結果を示す。この図には、各試料におけるすべての測定結果の平均値と標準偏差をプロットしている。試料の熱起電力が、クリープひずみの増加とともに増加している。また、クリープ

Fig. 6 Major hysteresis loops at $t/t_r = 0$ (before creep), 0.36, and 0.83 (25MPa, 923K).

Fig. 7 Relationship between W_F^* and B_a^* at $t/t_r = 0$, 0.36, and 0.83 (25MPa, 923K).

Fig. 8 Changes of minor-loop coefficients W_F^0 , H_c and creep strain during creep (25MPa, 923K).

Fig. 9 Relationship between minor-loop coefficients W_F^0 , H_c and Vickers' hardness (25MPa, 923K).

Fig. 10 Change of thermoelectric power (TEP) as creep progressed (25MPa, 923K).

ひずみが12%付近 ($t/t_r = 0.54$)において、熱起電力がピークを示している。このことは、クリープ中の電子状態に影響及ぼす組織変化が起きていることを示している。

3・5 組織観察

クリープ損傷によるCr-Mo-V鋼の主たる組織劣化は、

- (1) 炭化物の析出および粗大化
- (2) 転位組織の回復（転位の再配列、転位の消滅）

が挙げられる。¹⁶⁾その観点から微細組織の変化をEBSD法とTEMにより調べた。Fig. 11に $t/t_r = 0.83$ のEBSD法による組織観察とKAM (Kernel Average Misorientation)^{17), 18)}マップの測定結果を示す。これまでの研究結果からFig. 11 (a)に示す析出物（図中の矢印）は、Cr-Mo系の炭化物 ($M_{23}C_6$ と推察)⁵⁾の析出物であることがわかった。Fig. 11 (b)において、黒線は隣接する測定点間で 5° 以上方位差があった場合の境界を示す。今回の測定には六角形のグリッドを用いていることから、隣接する6点との方位差の平均である。この値には転位の存在による方位の揺らぎに加え、EBSDの方位決定誤差も含まれる。また赤線はCSL (coincide site lattice: 対応格子)¹⁹⁾粒界

Fig. 11 (a) EBSD observation and (b) KAM map of specimen at $t/t_r = 0.83$ (creep sample, 923K, 25MPa). Black lines correspond to boundaries misorientation > 5 degree and red lines correspond to low S grain-boundary $< \Sigma 27b$.

を示す。CSLでは、粒界をはさむ両結晶の対応度を表す指標として結晶の単位胞に対応する対応格子の単位胞の体積の割合の逆数で定義される Σ 値を用いる。ここでは $\Sigma 27b$ を用いた。 Σ 値が大きくなるとランダム粒界との特性の差が小さくなり、物理的に意味のある値は $\Sigma 29$ 程度であるという報告もある。²⁰⁾以前の研究から、黒線で囲まれた領域はブロック粒界と等価である。^{21), 22)}

Fig. 12には $t/t_r = 0, 0.21, 0.54$ と 0.83 でのブロック境界の粒径の分布を示している。ブロック粒径は、個々のブロック粒の面積を計算し、粒形が球状であると仮定して求めた。分布の中心は、クリープ進行にともなう大きな値へ移っている。Fig. 11, 12の結果をもとに、クリープ進行にともなう (a) ブロック粒径、(b) 炭化物の寸法と炭化物間隔の変化をFig. 13示す。ブロック粒径と炭化物の寸法はクリープ開始から $t/t_r = 0.5$ まで徐々に増加し、その後急増した。一方炭化物の間隔は $t/t_r = 0.5$ まで減少し、その後増加していた。Fig. 13は、ブロック粒の粗大化と炭化物の凝集・粗大化が、加速クリープによって加速されていることを示している。

次に転位組織の変化をFig. 14に示す。Fig. 14 (a)は、クリープ前の状態を、Fig. 14 (b)~(d)は、それぞれ $t/t_r = 0.21, 0.54, 0.83$ 付近の組織を示す。図中の上下方向が荷重方向である。クリープ前の組織では、伸長的なセル構造が数多く見られた。一部分、等軸的なセル構造も見られた。いずれのセル境界も明瞭ではない。セル内の転位同士は絡み合い、転位密度は高い。Fig. 14 (b)は、 Q^{-1}

Fig. 12 Distribution of block-boundary at $t/t_r = 0$ (before creep), 0.21, 0.57 and 0.83 (creep samples, 923K, 25MPa).

Fig. 13 Microstructural evolution as creep progressed (923K, 25MPa): (a) change of the average block boundary size, and (b) change of the average size of carbides and distance between carbides.

がピークを (Fig. 5), W_F^0 および H_c が急激な減少が終わる (Fig. 7) 少し手前の組織である。等軸的なセル構造が多く見られる。一部伸長的なセル構造が見られた。セル内の転位密度は高い。Fig. 14 (c)は Q^{-1} が極小値を示し、 W_F^0 および H_c の再びの減少、TEPの再増加する (クリープひずみ: 15%) 組織である。Fig. 14 (b)と同様に、大部分が等軸的なセル構造で、一部伸長的なセル構造やサブグレインが見られる。サブグレインのサイズはFig. 14 (b)

Fig. 14 TEM images at (a) $t/t_r = 0$ (before creep), (b) 0.21, (c) 0.57, and (d) 0.83 (creep samples, 923K, 25MPa).

と同等程度であるが、セル構造のサイズは大きくなっている。セルおよびサブグレインの境界は、Fig. 14 (b)より明瞭になり、セルやサブグレイン内の転位密度は低くなっている。Fig. 14 (d)は Q^{-1} が急増している組織である。大部分がサブグレインで、一部等軸的なセル構造や伸長的なセル構造が見られる。セルおよびサブグレインの境界はより一層明瞭になっている。セルやサブグレイン内の転位密度はFig. 14 (c)よりかなり低くなっている。等軸的なセル構造の粗大化 ($t/t_r = 0.4 \sim 0.5$) は、回復の開始を示す。¹⁴⁾

4 考 察

クリープ損傷にともなう多様な組織変化の中から超音波特性に影響を及ぼす因子として、これまでの研究から転位による吸収が減衰係数変化に最も大きく貢献すると考えられる。^{23)~25)}EBSD 法によるクリープ進行にともなう組織観察は、粒界特性の変化と粒内のサブ組織の変化を別々に分けて行った。大きな試験片と同様に^{5), 14)}TEM 観察から、クリープ進行にともなう転位密度と転位長さを計測し Granato と、Lücke の弦モデル¹⁵⁾を用いて減衰係数の変化を実験値と計算値で比較をした。弦モデルでは、転位の振動を、粘弾性体中の弦の振動としてモデル化し、減衰係数 α と転位密度 Λ 、平均転位長さ L との関係を以下のように導いた。

$$\alpha = A_1 \Lambda L^4 f^2 \quad (4)$$

ここで、 A_1 は正の定数であり、剛性率、転位運動の粘性係数、転位の有効線張力、バーガースベクトルに依存する。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乗と振動数 f の2乗に比例する。転位を釘付けする因子として転位網、格子間不純物原子や点欠陥がある。ただし、注意すべきことは、式(4)がすべての転位を対象としているわけではなく、可動転位すなわち超音波のような低応力波に対しても振動できる転位だけを対象にしていることである。Fig. 15に A_g-2 (550 kHz 近傍)における内部摩擦 [$Q^{-1} = \alpha/(\pi f)$] の変化を実験値と計算値を示す。転位密度および転位長さは文献^{5), 14)}の結果を用いた。Fig. 15を見ると計算値 Q^{-1} の変化は実測値 Q^{-1} の変化と対応しており、これは、大きな試験片と同様に内部摩擦変化の主要因が転位振動によ

Fig. 15 Comparison between calculated and measured internal friction, Q^{-1} in Ag-2 (around 550kHz) (923K, 25MPa).

るエネルギー吸収であることを強く裏付けている。

材料中の格子欠陥は磁気弾性相互作用を介して磁壁移動を妨げるため、マイナーループ係数および保磁力は、格子欠陥の密度や種類に強く依存することが知られている。^{8), 9)}本研究のクリープ損傷課程において、磁壁移動に影響を及ぼす因子として、粒界、析出物、転位、ボイドや微小き裂（ごく末期に発生）であると考えられる。

ここで、クリープ進行にともなう組織と非破壊評価特性（内部摩擦、磁気特性、熱起電力）の変化を整理した結果をFig. 16に示す。その変化を4段階に分け説明すると以下ようになる。¹⁴⁾

(I) 遷移領域 ($0 < t/t_r < 0.1$)：析出と軟化がクリープ開始直後から起きる。クリープひずみ速度は減少する。転位の密度の急増は見られない。その結果、超音波特性に大きな変化はない。クリープ前は、転位密度が高いためブロッホ磁壁はセル境界、転位に強くピン止めされ、マイナーループ係数および保磁力は高い値を取るが、炭化物の凝集・析出粗大化によりピン止め箇所の減少により減少する。熱起電力は増加する。

(II) 定常領域 (a) ($0.1 \leq t/t_r < 0.25$)：転位の増殖が始まり、セル内、サブグレイン内の転位密度が増加する。伸長的なセル構造から等軸的なセル構造に変化する。セ

Fig. 16 Summary of the relationship between microstructure evolution and change of NDE parameters as creep progressed.

ルの粗大化, 析出物の凝集・粗大化が進み硬さの低下が起こる. 析出物の凝集・粗大化は, 固溶炭素や転位線上の固着点長さの増加を引き起こし, 転位が動きやすくなり,²³⁾ その結果 Λ と L の増大から内部摩擦も増加し, マイナーループ係数および保磁力は低下する.

(Ⅲ) 定常領域 (b) ($0.25 \leq t/t_r < 0.5$): この段階は, ひずみ速度がほぼ一定下でのクリープが進行し, セル境界の形成が活発になり, 等軸的セル構造が全体を占め, 一部サブグレインに移行する.²⁶⁾ 析出物の凝集・粗大化, セル形成が更に進む. セル壁を形成する転位密度は増加する一方, セルおよびサブグレイン内部の転位密度は低下する. セル内の可動転位密度 Λ は減少し内部摩擦は減少する. その結果, 内部摩擦の極大値が現れる. 析出物間隔の減少率の低下は, マイナーループ係数および保磁力の減少を抑制し, ほぼ一定になる. 析出物のサイズの増大は, 熱起電力の増加を引き起こす. 定常クリープ領域の内部摩擦の増減は, ひずみ硬化と転位の回復による組織変化を示している.

(Ⅳ) 加速領域 ($t/t_r \geq 0.5$): この段階は, ひずみ速度が急増し, 析出物の凝集・粗大化が加速される. クリープ進行にともなうさらなる全転位密度の増加は, 内部エネルギーを上昇させ, セル構造の転位網に回復を起し, サブグレインの形成を加速する. そのサブグレインの成長により内部転位密度の低いサブグレイン形成される. そのサブグレインを核として再結晶化が起こる.²⁷⁾ また粗大化した析出物は, サブグレインの形成や再結晶を引きやすくしている.²⁸⁾ その結果 Λ の急激な低下と L の増加により内部摩擦が増加する. 析出物凝集・粗大化の加速は析出物間隔を増加させ, とサブグレインの形成と再結晶による転位密度の減少によりマイナーループ係数および保磁力の減少をもたらす. 熱起電力は極大値を示した後, 増加する.

$t/t_r = 0.20$ 付近で現れた Q^{-1} の極大値, W_F^0 および H_c の一定と熱起電力の増加は定常クリープの開始であり, 回復の開始である. さらに, $t/t_r = 0.50$ 付近の Q^{-1} の最小値, W_F^0 と H_c の減少開始点と熱起電力のピークは加速クリープの開始に対応すると考えられる.

セル・サブグレインサイズの増加はマイナーループ係数および保磁力を減少させる一方, 転位密度および析出物サイズの増大は, 逆に増大させる効果を持つ.^{8), 9)} マイナーループ係数および保磁力がクリープ過程全般に亘って減少していることを考慮すると, 磁気特性は主としてセル・サブグレインサイズを反映していると推測される.

内部摩擦の計測と同様に, 熱起電力とクリープ条件との相関カーブにおいても同様のピークが確認されているが (Fig. 10 参照), ピーク位置やピークの鋭さは若干異なっている. 現段階では, 両ピーク間の理論的な相関は未だ解明されておらず, 今後さらに詳細な研究が必要であると考えている.

材料内部の組織変化を捕らえられる異なる非破壊評価法を用いることにより, それぞれの評価法の長所を利用することができ, 精度の高いクリープ損傷評価が可能な

ことがわかった. 例えば, クリープ初期の転位組織の変化では, 超音波法や磁気手法を, 後半の炭化物の凝集・粗大化が加速する領域では, 熱起電力法を用いるというような方法が考えられる. しかし, 様々な微細組織変化が複合して超音波特性, 磁気特性, 熱起電力に影響を与えている可能性もあるため, 今後更なる検討が必要である. また実機適用のために計測方法についても検討を行っている.

5 結 言

Cr-Mo-V 鋼のクリープ損傷を, 複数の研究機関において種々の非破壊的評価 (超音波特性, 磁気特性, 熱起電力) をした. 超音波法では電磁超音波共鳴法による内部摩擦を, 磁気特性では磁気ヒステリシスループ特性を, そして, 熱起電力で評価をした.

(1) 内部摩擦はクリープ寿命の約 20% で極大値を, 寿命の約 50% で極小値を示した. その変化は従来からの体積型 EMAT を用いた超音波減衰と対応していることが分かった. その転位による吸収減衰に支配される.

(2) マイナーループ係数および保磁力は, クリープ損傷にともなう微細組織変化に敏感であった. 飽和磁場を必要としないため, クリープ損傷評価に有効な手法の一つである.

(3) 熱起電力は, 寿命の 50% 程度でピークを示した. その点は析出物の凝集・粗大化の加速と一致していた.

(4) 超音波特性, 磁気特性, 熱起電力の変化は, クリープ損傷中の微細組織変化の変化に敏感であった. しかし, 理論的な相関は現段階では未だ解明されておらず, 今後より詳細な研究が必要である.

参 考 文 献

- 1) R. Viswanathan, "Damage mechanism and life assessment of high temperature components", pp.1-20 and pp.225-228 (1989) ASM International, Metals Park, Ohio.
- 2) B. Raj, V. Moorthy, T. Jayakumar and R. K. Bhanu Sankara, "Assessment of microstructures and mechanical behavior of metallic materials through non-destructive characterization" International Materials Review, Vol.48, pp.273-325 (2003).
- 3) M. Hirao and H. Ogi, "EMATs for science and industry : Nondestructive Ultrasonic Measurements", pp.1-92 and pp.135-196 (2003) Kluwer Academic Publishers, Boston.
- 4) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao, "Electromagnetic acoustic resonance to assess creep damage in Cr-Mo-V steel", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.45, No.5B, pp.4526-4533 (2006).
- 5) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao, "Acoustic damping and microstructure evolution during creep on a high temperature bolting steel", Journal of Society of Materials Science, Japan, Vol.54, pp.416-423 (2006).
- 6) I. Ohno, "Free vibration of a rectangular parallelepiped crystal and its application to determination of elastic constants of orthorhombic crystals" Journal of Physics of the Earth, No.24, pp.355-379 (1976).

- 7) M. Mochizuki, "Application of group theory to free oscillations of an anisotropic rectangular parallelepiped", *Journal of Physics of the Earth*, No.35, pp.159-170 (1987).
- 8) S. Takahashi and L. Zhang, "Minor hysteresis loop in Fe metal and alloys", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.73, pp.1567-1563 (2004).
- 9) S. Takahashi, S. Kobayashi, H. Kikuchi and Y. Kamada, "Relationship between mechanical and magnetic properties in cold rolled low carbon steel", *Journal of Applied Physics*, Vol.100, pp.113908 (2006).
- 10) Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, "Non-destructive evaluation of thermal aging of cast duplex stainless steel using thermoelectric power measurement", *Journal of Japan Institute of Metals*, Vol.66, No.4, pp.377-383 (2002).
- 11) Y. Kawaguchi and S. Yamanaka, "Relationship between thermoelectric power and electron density of states in valence band measured with XPS for Fe-Cr binary alloys and Fe-Cr-Ni ternary alloys", *Transactions of the Atomic Energy Society of Japan*, Vol.2, No.2, pp.81-87 (2003).
- 12) K. Maruyama, C. Harada and H. Oikawa, "A strain-time equation applicable up to tertiary creep stage", *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol.34, pp.1289-1295 (1985).
- 13) K. Maruyama and H. Oikawa, "An extrapolation procedure of creep data for stress determination: with special reference to Cr-Mo-V steel", *Transaction of American Society of Mechanical Engineers, Journal of Pressure and Vessel Technology*, Vol.109, pp.142-148 (1987).
- 14) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao, "Evolution of microstructure and acoustic damping during creep of a Cr-Mo-V ferritic steel", *Acta Materialia*, Vol.54, pp.2705-2713 (2003).
- 15) A. Granato and K. Lücke, "Theory of mechanical damping due to dislocation", *Journal of Applied Physics*, Vol.27, pp.583-593 (1956).
- 16) T. Matsuo, T. Kisanuki, R. Tanaka and S. Kobayashi, "Creep damage of 1Cr-1Mo-1/4 V steel" *Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan*, Vol.70, pp.565-561 (1984).
- 17) E. M. LeHockey, Y. P. Lin and O. E. Lepik, "Electron backscatter diffraction in materials science", eds. A. J. Schwartz, M. Kumer and B. L. Adams, pp.247-256 (2000) Kluwer Academic Publishers, New York.
- 18) H. Kimura, Y. Wang, Y. Akiniwa and K. Tanaka, "Misorientation analysis of plastic deformation of austenite stainless steel by EBSD and x-ray diffraction methods", *Transaction of Japanese Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.71, pp.118-124 (2005).
- 19) M. L. Kronberg and F. H. Wilson, "Secondary recrystallization in copper", *Metals Transactions*, 185, pp.501-514 (1949).
- 20) T. Watanabe, "An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals", *Research Mechanica*, No.11, pp.47-84 (1984).
- 21) T. Ohtani, F. Yin and Y. Kamada, "Creep-induced microstructural change and acoustic characterization in a Cr-Mo-V steel", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.47, pp.3916-3921 (2008).
- 22) T. Ohtani, F. Yin and Y. Kamada, "Microstructural and non-destructive evaluation of creep damage in martensitic stainless steel", *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol.58, pp.136-142 (2009).
- 23) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao, "Change of ultrasonic attenuation and microstructure evolution in crept stainless steel", *Transaction of Japanese Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.67, pp.454-461 (2000).
- 24) T. Ohtani, H. Ogi and M. Hirao, "Change of ultrasonic attenuation and microstructure evolution in crept 2.25%-1%Mo steels", *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol.51, pp.195-201 (2002).
- 25) M. Hirao, H. Ogi, N. Suzuki and T. Ohtani, "Ultrasonic attenuation peak during fatigue of polycrystalline copper", *Acta Materialia*, Vol.48, pp.517-524 (2000).
- 26) H. Kimura "Zairyo kyodo no kangaekata", pp.386-387 (2005) Agune technical center, Japan.
- 27) T. Goto, "Non-destructive detection of creep damage for Cr-Mo-V steel forgings", *Tetsu to Hagane*, Vol.32, No.32, pp.563-569 (1983).
- 28) H. Sudo, I. Tamura and Y. Nishizawa, "Kinzokushikigaku", pp.114-129 (1988) Maruzen, Tokyo, Japan.