

## 磁気的手法による応力腐食割れの初期劣化評価

— Evaluation of Initial Degradation in Stress Corrosion Cracking by Magnetic Methods —

東京大学 高屋 茂 Shigeru TAKAYA Student Member 産業技術総合研究所 鈴木 隆之 Takayuki SUZUKI Member  
原子燃料工業株式会社 松本 善博 Yoshihiro MATSUMOTO Member 東京大学 出町 和之 Kazuyuki DEMACHI Member  
東京大学 上坂 充 Mitsuru UESAKA Member

Two magnetic methods are proposed for the evaluation of initial degradations of type 304 stainless steel in stress corrosion cracking (SCC). The first one is the measurement of the distribution of chromium depletion by means of a magnetic force microscope (MFM). MFM observations are performed for some samples sensitized in various conditions, and the obtained results coincide with the expected ones from the chromium behavior. Moreover, the phase distributions in the solution-annealed and sensitized states are observed by electron backscatter pattern technique. The observation results show that the phase transformation from the austenite phase to the martensite phase occurred along grain boundaries where the chromium was depleted. The second one is the detection of initial SCC cracks by measurement of magnetic flux densities. *In-situ* measurement of magnetic flux density during the SCC test and MFM observation reveal the relation of initial SCC cracks and magnetic properties.

**KeyWords :** Stress Corrosion Cracking, Sensitization, Magnetic Force Microscope, Flux Gate Sensor, Electron Backscatter Pattern Technique, Martensitic Transformation, Evaluation of Degradation, Magnetic Method.

### 1. 緒言

本格的な商用原子力発電が開始されてから30年を経た現在、高経年化対策が重要な課題となっている。炉内構造物に関しては、近年、多くの炉心シユラウドや再循環系配管において発生が報告されているように高ニッケル基合金やオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking: 以下 SCC) が考慮すべき高経年劣化事象として挙げられる。

SCCは材料、応力、環境の三つの因子に影響を受け

◆連絡先：高屋 茂

〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002  
核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター  
新材料研究Gr  
e-mail : takaya.shigeru@jnc.go.jp

ることが知られているが、このうち材料については、溶接中の熱影響による結晶粒界近傍でのクロム欠乏 (鋭敏化)、具体的には各粒界における最低クロム濃度と、クロム濃度がしきい値を下回っている粒界の分布、に最も注意する必要がある<sup>(1)~(3)</sup>。しかしながら現在、これらを同時に精度良く、かつ簡便に測定できる手法は存在せず、新しい手法の開発が重要である。

また、機器の安全性を一層高め、合理的な寿命予測を行うためには、SCCき裂を発生前あるいは発生後ごく初期の段階で簡便に検出できるようになることが望ましい。初期SCCき裂検出に関する研究としては、き裂が発生・進展するときに観測される電気化学的ノイズや<sup>(4)</sup>、<sup>(5)</sup>、アコースティック・エミッションを利用したもの<sup>(6)</sup>が挙げられる。しかしこれらの手法は、パルス的に発生する信号を利用するという原理上、常時モニタリングが必要であり、また発生位置の特定のためには、同時に複数箇所での測定が必要であるため、実機の全表面を対象とするのは現実的に極めて困難である。

そこで本研究では、これら鋭敏化や初期SCCき裂など応力腐食割れの初期劣化に関して、新しく二つの磁気的評価手法を提案する。対象は、代表的な炉内構造材料であるSUS304鋼である。ここで磁気的手法に着目したのは、磁気特性が転位や塑性変形など劣化に敏感な物理量のひとつであり、さらに非破壊評価手法に適しているからである<sup>(7)</sup>。鋭敏化についても、インコネル600合金に関して磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscope: 以下 MFM) を用いて評価可能であることが示されている<sup>(8)</sup>。

まずSUS304鋼に関しても、MFMを用いて鋭敏化度評価が可能であることを示す。また鋭敏化による磁気特性変化の原因を明らかにするため、EBSP (Electron Back-Scatter Pattern) 法による相分布観察を行う。

次に初期SCCき裂検出に関して、SCCき裂導入加速試験中、磁束密度その場測定が可能な試験機を試作し、SCCき裂発生・進展により磁気特性が変化することを示す。

## 2. 実験方法

### 2-1) 試験片

SUS304鋼の平板 (厚さ:1.27mm) 各5枚を用いた。化学組成は、Ni=8.65、Cr=18.12、C=0.05、Si=0.43、Mn=0.83、P=0.027、S=0.002(Wt%) である。全ての試験片は溶体化処理 (1120°C、30分間) 後、620°Cでそれぞれ異なる時間、熱処理が行われた。各試験片の熱処理時間を表-1に示す。

表-1 Conditions of heat treatments

| Sample number | Heat treatment         |
|---------------|------------------------|
| SS-1          | Solution-annealed (SA) |
| SS-2          | SA + 620°C/6h          |
| SS-3          | SA + 620°C/9h          |
| SS-4          | SA + 620°C/18h         |
| SS-5          | SA + 620°C/43h         |

### 2-2) 磁気的手法による鋭敏化評価

#### 2.2.1 エッチ試験

10%シュウ酸エッチ試験<sup>(9)</sup>により、試験片の鋭敏化度を評価した。試験片を鏡面研磨後、電流密度1A/cm<sup>2</sup>で90秒間エッチングした。エッチ試験後、走査型電子

顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: 以下 SEM) でエッチ面の組織を観察した。

#### 2.2.2 MFM観察

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。現在、結晶粒界近傍でのクロム濃度を測定するのに広く用いられている透過型電子顕微鏡に比べて、試料準備および操作が簡単であること、一度に広範囲 (~250μm<sup>2</sup>) の観察が可能であること、また試料をほとんど傷めないことなどの利点を有する。

熱処理後、MFM観察用に試験片を20mm×5mmの大きさに切り出し、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 (~0.4T) 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100 nmとした。

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。この位相差は次のように表せる:

$$\Delta \theta = \frac{Q}{k} F', \quad (1)$$

ここで、Qは共振の鋭さを表すQ値 (~165±10)、kはカンチレバーのばね定数 (~3N/m)、またF'は磁性探針に働く磁気力の垂直方向微分である。

#### 2.2.3 EBSP法による相分布観察

鋭敏化による結晶粒界近傍での磁化の原因を明らかにするため、EBSP法による相分布観察を行った。EBSP法とは、SEMにEBSP検出器を接続し、収束電子ビームを試料表面に照射したときに発生する個々の結晶の回折像 (EBSP像) の方位を方位データと測定点の位置情報を用いて解析することにより材料の相の特定および結晶方位を測定する方法である<sup>(10)</sup>。

測定はSS-1 (溶体化材) およびSS-5 (熱処理時間が最長の鋭敏化材) について行った。測定間隔は0.25μmである。試験片は機械研磨により鏡面に仕上げられた後、研磨による歪み層を取り除くため電解研磨が行われた。

### 2-3) 磁気的手法による応力腐食割れ初期き裂検出

#### 2.3.1 ポリチオン酸SCC試験

三点曲げにより試験片表面に引張応力を負荷した状

態で、試験液（0.5%ポリチオン酸溶液）に浸漬し、SCCき裂を導入した。本研究で用いた三点曲げ試験ジグ（SUS316鋼製）を図-1に示す。負荷の大きさは、ジグ下部のねじの上下により調整する。

試験片は、鋭敏化材SS-4を20mm×5mm×1.27mmの大きさに切断後、表面を鏡面研磨したものを用いた。

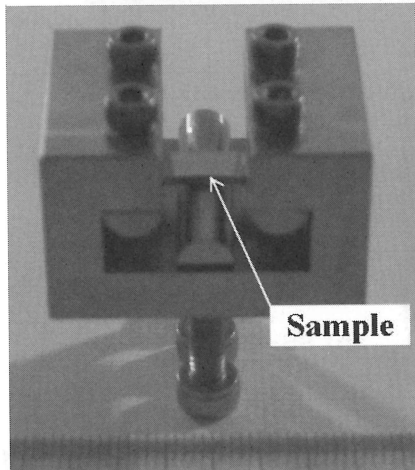


図-1 Jig for the SCC test

### 2.3.2 漏洩磁束密度測定

実験体系を図-2に示す。漏洩磁束密度の測定には、島津製作所製の薄膜フラックスゲートセンサ（FGセンサ）を用いた。FGセンサは、磁束密度分解能が約 $5 \times 10^{-4}$  Gaussと、ホールセンサやGMセンサに比べて高く、またSQUIDのように冷却する必要がないために、試料-センサ間の距離を小さくすることが可能である<sup>(1)</sup>。試験片直上と、そこから30cm程度離れた場所にセンサを配置し、SCCき裂導入による磁束密度変化と環境の変化を同時に測定する。

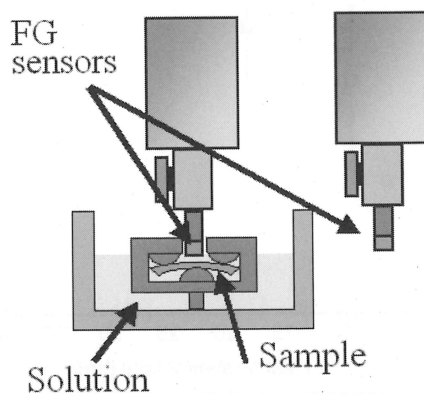


図-2 Experimental setup

まず、SCC試験中漏洩磁束密度変化のその場測定を行った。下部ねじの移動距離は0.2mmである。試験開始前に消磁し、その後、永久磁石（～0.4T）による着磁を行った。試験片-センサ間距離は5mmである。

次に、3点曲げ試験による漏洩磁束密度変化を求めするため、試験液なしでの測定を行った。その他の条件は試験液ありの場合と同様である。

測定は、それぞれ3片の試験片について行った。

### 2.3.3 MFM観察

SCC試験片に関しても、SCCき裂導入によるミクロな磁気特性の変化を見るためMFM観察を行った。試験片は、SCCき裂導入後、鏡面研磨された。また観察する直前に観察面に垂直方向に永久磁石（～0.4T）で着磁された。MFM観察条件は鋭敏化材観察の場合と同様である。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1) 磁気的手法による鋭敏化評価

#### 3.1.1 エッチ試験

図-3にエッチ面組織観察結果を示す。(a)に示す溶体化材（SS-1）に関しては、粒内で一様に腐食されており段上組織である。このことから溶体化処理が期待通りに行われていることがわかる。次に鋭敏化材SS-2、3の場合、粒界の一部が選択的に腐食されており混合組織となっている。さらに鋭敏化が進んだSS-4、5の場合、多くの結晶粒界が腐食されみぞ状組織を示している。このように、熱処理時間とともに鋭敏化領域が連続的に分布するようになることが確認できる。

#### 3.1.2 MFM観察

試験片番号SS-2からSS-5のMFM観察結果を図-4に示す。観察領域は $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ である。これら全ての像で、結晶粒界近傍の磁化を確認できる。一方、溶体化材（SS-1）については磁化を確認できなかった。熱処理により結晶粒界にクロム炭化物が析出し、その近傍でクロムが欠乏するが、クロム炭化物はその組成から非磁性体であると考えられるため、MFMで確認された磁化はクロム欠乏領域に対応していると考えられる。熱処理時間が長くなるにしたがってMFM像がより明瞭に、かつ磁化が連続的になっており、エッチ試験で確認された鋭敏化領域と同じ傾向を示してい

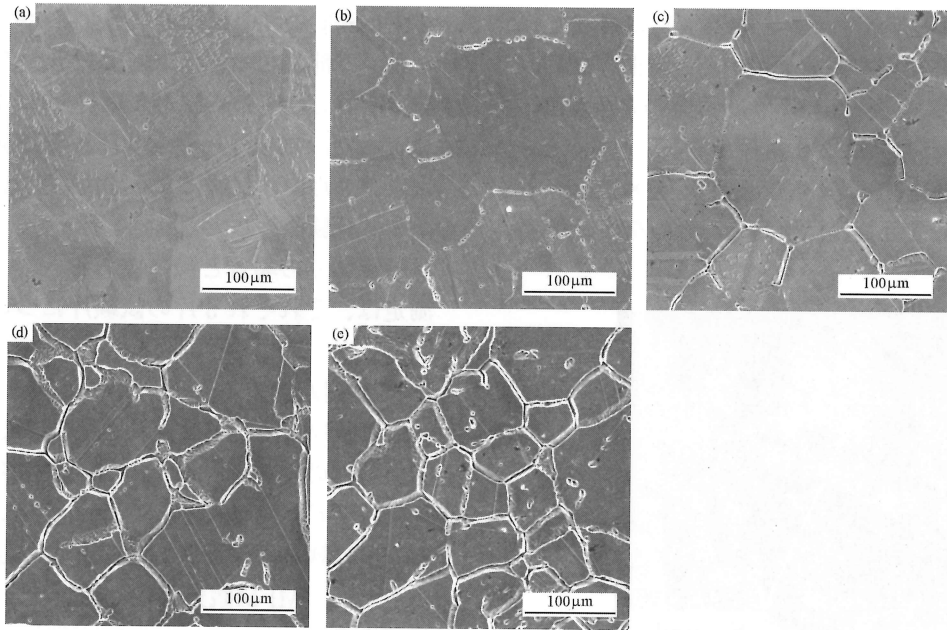


図-3 SEM images after the etching test. (a) SS-1、(b) SS-2、(c) SS-3 (d) SS-4 and (e) SS-5.

る。このことから、MFMを用いて鋭敏化した粒界の分布を観察可能であることがわかる。

次に、磁化の大きさに対応する位相差の平均変化量を図-5に示す。ここで位相差の変化量は、粒界近傍における位相差の最大値と最小値の差として定義して

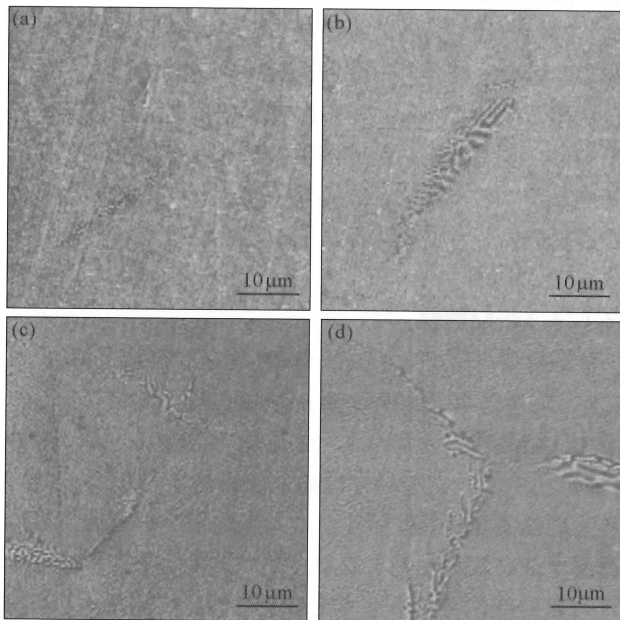


図-4 MFM images of sensitized SUS304 steels. The tip-sample distance is 100nm and the scanning area is  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . About SS-1, the especial magnetization distribution couldn't be observed. (a) SS-2, (b) SS-3, (c) SS-4, and (d) SS-5. The phase shift ranges are about 3.9, 4.6, 7.9 and 8.7 degrees, respectively.

いる。ただし、試験片SS-1に関しては、磁化が観察されなかったため零とした。また図中の誤差範囲は標準偏差を表すが、SS-2に関しては現時点で磁化が観察されたのが一箇所のみであるため、誤差範囲を書き入れていない。

図-5に示すように、位相差の変化量は約25時間あたりまで増加した後、飽和あるいはわずかに減少している。熱処理温度が600℃程度の場合、結晶粒界近傍においてクロム欠乏量が約30時間まで増加し、その後クロムの再拡散により徐々に減少することが報告されており<sup>(12), (13)</sup>、位相差の変化量の時間変化はこのクロム欠乏量の時間変化と定性的に一致している。このこ

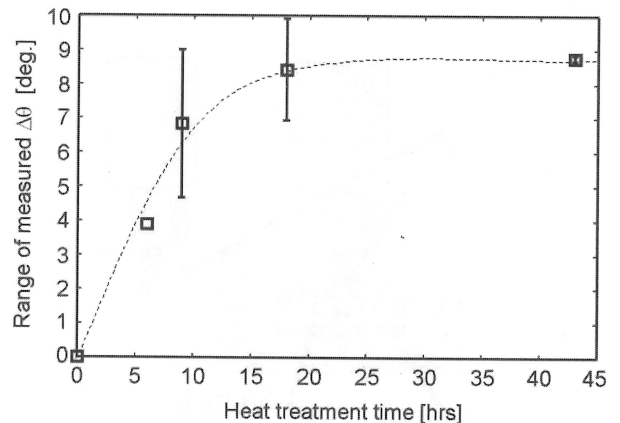


図-5 Time dependence of the average amplitude of MFM signals per one scan area.

とから、位相差の変化量とクロム欠乏量に相関関係が存在すると考えられる。

先に述べたように、SCCの発生に関して粒界における最低クロム濃度とクロム濃度がしきい値を下回っている粒界の分布に最も注目する必要があるが<sup>(1)~(3)</sup>、以上の結果から、これらの量をMFMを用いて同時に測定可能であることが示された。

### 3.1.3 EBSP法による相分布観察

まず溶体化材のオーステナイト相分布観察結果例を図-6に示す。図中の色は、各測定点における結晶方位を表す。但し黒くなっている箇所は、相の境界であるなどの理由で相の判定が不可能であった領域である。この図から、溶体化材の場合、ほぼ全領域でオーステナイト相であることがわかる。

次に、鋭敏化材 (SS-5) の相分布観察結果例を図-7に示す。(a)、(b)はそれぞれ同観察領域内においてオーステナイト相、マルテンサイト相が存在している領域である。ただし各相が存在しない領域は、黒く示される。図から、粒内はほぼ全てオーステナイト相であるが、結晶粒界近傍において溶体化材では確認されなかったマルテンサイト相が存在していることがわかる。ここで、オーステナイト相は常磁性体であるが、マルテンサイト相は強磁性体であることに注意する必要がある。そこで観察されたマルテンサイト相の形態と図-4(d)に示された磁化分布のそれを比較してみると、互いに傾向が一致していることが確認でき

る。次にマルテンサイト相と磁化分布の各粒界における平均最大幅の比較を行うと、マルテンサイト相が $228 \pm 137 \mu\text{m}$ であるのに対し、磁化分布は $3.94 \pm 1.88 \mu\text{m}$ とほぼ等しいことが示された。

SUS304鋼の場合、マルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ 点) は、次式から求められる<sup>(14)</sup>；

$$M_s(^\circ\text{C}) = 502 - 810[\%C] - 1230[\%N] - 13[\%Mn] - 30[\%Ni] - 12[\%Cr] - 54[\%Cu] - 46[\%Mo]. \quad (2)$$

本研究で用いたSUS304鋼の $M_s$ 点は約 $-26.2^\circ\text{C}$ と見積もられ、溶体化状態ではオーステナイト相であることが示される。これは、溶体化材の相分布観察結果と一致している。しかしながら、鋭敏化処理により粒界近傍で約4%以上クロム濃度が減少した場合、 $M_s$ 点は室温を上回り、マルテンサイト相が現れることがわかる。このことから、MFMを用いてクロム濃度が約14%以下の領域を検出可能であると考えられる。SUS304鋼に関しては、クロム濃度が約13%を下回るとSCC感受性が急激に高まることが知られている<sup>(1)</sup>。したがって、MFMを用いてSCC感受性が上昇する以前から鋭敏化を評価可能であることがわかる。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の中で比較的高い $M_s$ 点を有するSUS304鋼を対象としており、他鋼種への本手法の適用に関しては、今後検討が必要である。ただし、SUS304L鋼等のSUS304系ステンレス鋼については、先と同様の考察から本手法の直接的な適用が可能であると考えられる。

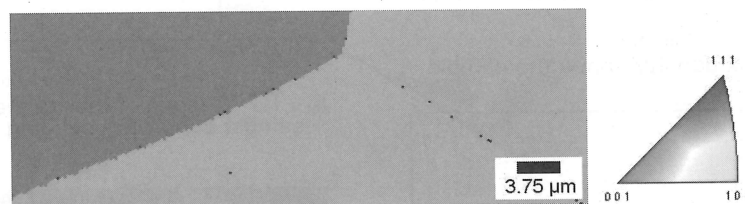


図-6 Distribution of austenite phase (SS-1).

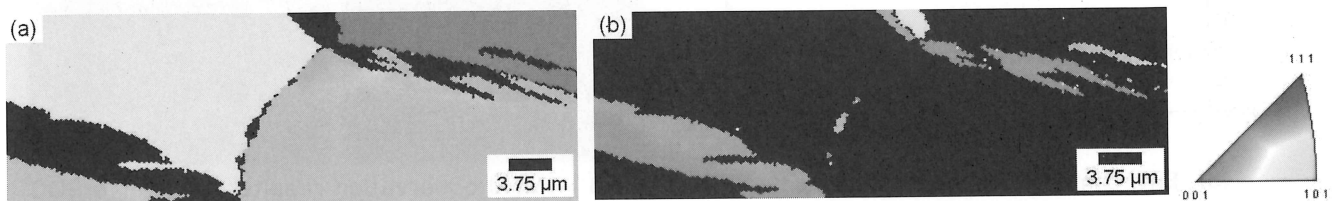


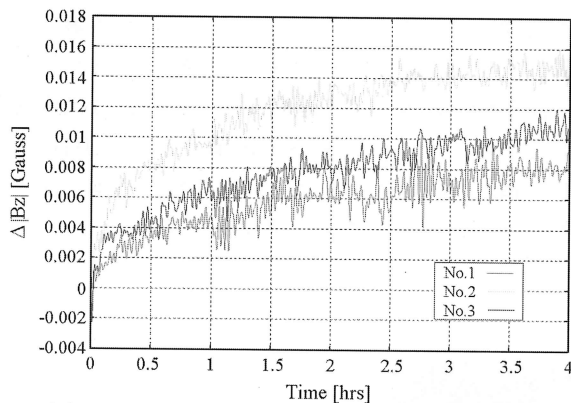
図-7 Phase distributions of SS-5. (a) distribution of austenite phase. (b) distribution of martensite phase

### 3-2) 磁気的手法による応力腐食割れ初期き裂の検出

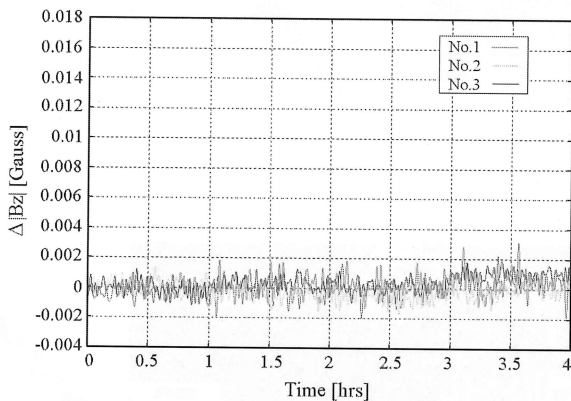
#### 3.2.1 漏洩磁束密度測定

SCC試験中における試験片直上および環境の磁束密度変化のその場測定結果を図-8(a)、(b)にそれぞれ示す。図中、No.1~3は試験番号を示す。試験片直上の磁束密度変化は、試験開始直後から始まり、時間とともに単調に増加している。試験開始4時間後の試験終了時点では、平均0.011Gaussの変化が確認できた。一方、環境磁束密度は、試験中ほとんど変化しておらず、試験片直上における磁束密度変化が環境磁場の変化によるものでないことがわかる。なおSCC試験終了時には、全ての試験片について表面の端部から端部に渡るき裂を観察することができた。さらに破面のSEM観察を行ったところ、粒界割れを示しており、き裂がSCCによるものであることが確認できた (図-9)。

次に、大気中における3点曲げ試験中磁束密度変化その場測定結果を図-10に示す。この試験片に関しては、試験終了後にき裂は確認されなかった。磁束密度変化量は、図-8(b)に示した環境磁束密度の変化量



(a) Magnetic flux density above the sample



(b) Environmental magnetic flux density

図-8 In-situ measurement of magnetic flux density during SCC tests.

と、ほぼ同等である。したがって、SCC試験中の磁束密度変化が、応力のみ影響によるものでないことがわかる。

#### 3.2.3 MFM観察

SCCき裂縁およびき裂から5mm程度離れた箇所におけるMFM観察結果をそれぞれ図-11(a)、(b)に示す。観察領域は $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ である。まず、(a)に示

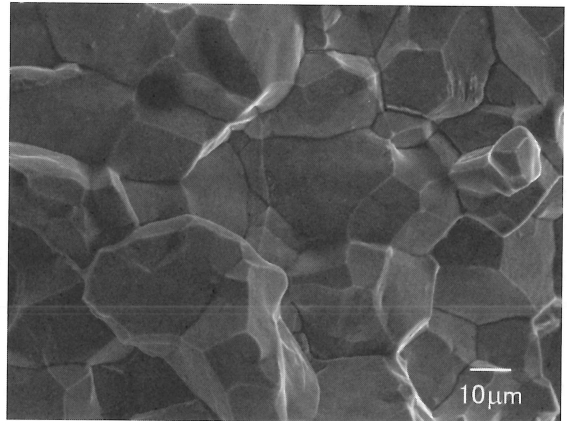


図-9 SEM image of fracture surface.

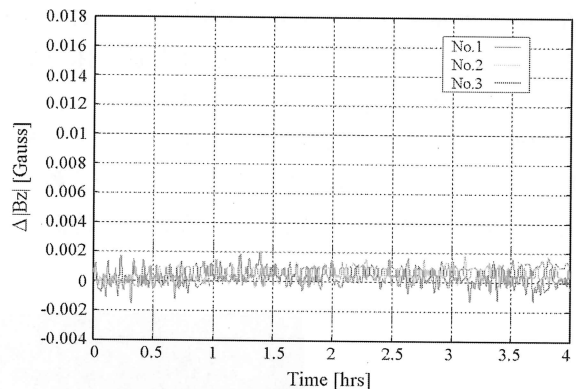


図-10 Change of the magnetic flux density above the sample during the bending test.

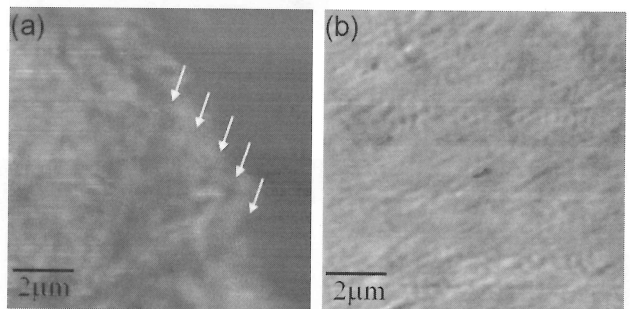


図-11 MFM observation results. (a) near a SCC crack, and (b) about 5mm apart from a SCC crack. The phase shift ranges are about 7.2 and 4.2 degrees, respectively.

したき裂縁における観察結果であるが、像左側の明るい部分が試験片部分である。図中、矢印で示したように、き裂近傍でき裂方向に対して最大応力方向に、細長くレンズ状に磁化している領域をいくつか確認することができる。疲労き裂縁において、レンズ状マルテンサイト相が誘起されることが報告されており<sup>(15)</sup>、ここで観察された磁化分布もSCCき裂の発生に伴う応力誘起マルテンサイト変態によるものであると考えられる。一方、(b)に示したき裂から5mm程度離れた領域では意味のある磁化分布は見られなかった。

このように、SCC試験中のその場測定で見られた漏洩磁束密度の変化は、SCCき裂近傍に発生した応力誘起マルテンサイト変態によるものであることが明らかになった。

以上の結果から、漏洩磁束密度を測定することによって、SCCき裂の発生を検出できる可能性が示された。漏洩磁束密度から内部磁化分布の逆推定に関しては、これまでにいくつかの研究がなされており<sup>(16)</sup>、SCCき裂に関しても、漏洩磁束密度測定結果からき裂箇所を推定可能であると思われる。

#### 4. 結言

鋭敏化や初期SCCき裂など応力腐食割れの初期劣化に関して、新しく磁気的な評価・検出手法を提案した。

まず、SCCの主な原因のひとつである結晶粒界近傍における局所的なクロム欠乏を、MFMを用いて簡便に高精度で評価可能であることを明らかにした。さらにEBSP法による相分布観察により、磁化の原因が相変態であることを明らかにした。

またSCCき裂導入加速試験中磁束密度その場測定を行い、SCCき裂の発生・進展に伴い磁束密度が変化することを示した。このことから、磁束密度測定により初期SCCき裂を検出することが可能であると思われる。SCCき裂縁をMFM観察した結果、この磁束密度変化が応力誘起マルテンサイト変態によることが明らかになった。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、普遍学国際研究所の宮健三所長には、有益な助言を頂き感謝致します。また東京大学工学系研究科の関村直人教授にはSEM/EBSP

測定に関し、核燃料サイクル開発機構の青砥紀身氏には磁束密度測定に関して御協力を頂き感謝致します。

#### 参考文献

1. S.M. Bruemmer, B.W. Arey, and L.A. Charlot, Corrosion Vol. 48 (1992) pp. 42-49.
2. D.B. Wells, J. Stewart, A.W. Herbert, P.M. Scott, and D.E. Williams, Corrosion, Vol.5 (1989) pp.649-660.
3. M.A. Gaudett and J.R. Scully, J. Electrochem. Soc., Vol.140 (1993) pp.3425-3435.
4. 渡辺豊、木村史貴、庄子哲雄、材料と環境、Vol.45 (1996) pp.667-673.
5. 井上博之、山川宏二、菊池輝親、米田裕、材料と環境、Vol.45 (1996) pp.717-724.
6. 竹本幹男、田村宙治、材料と環境、Vol.46 (1997) pp.662-668.
7. 例えば、宮健三、高木敏行、中曽根祐司編著、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 (2002)。
8. S. Takaya, T. Suzuki, T. Uchimoto, and K. Miya, J. Appl. Phys., Vol.91 (2002) pp.7011-7013.
9. 日本工業標準調査会、JIS G 0571 (1980)。
10. N. Cheneau-Spath, R.Y. Fillit, and J.H. Driver, J. Appl. Crystallogr. Vol.27 (1994) pp.980-987.
11. 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、島津評論、Vol.56 (1999) pp.19-28.
12. S.M. Bruemmer and L.A. Charlot, Scripta Metall., Vol.20 (1986) pp.1019-1024.
13. 大沢基明、池津福治郎、防食技術、Vol.34 (1985) pp.331-338.
14. F.B.Pickering, 'Physical Metallurgy and the Design of Steels', Appl. Science Publ. (1976) p.229.
15. 日本AEM学会、電磁破壊力学を応用した劣化・損傷の非破壊評価技術に関する調査研究報告書、JSAEM-R-9903、(2000) pp.146-150.
16. 例えば、S. Takaya, G. Preda, K. Demachi, T. Uchimoto, and K. Miya, Electromagnetic Nondestructive Evaluation (V), IOS press, (2001) pp.29-36.

(平成15年 1月17日)