

電磁非破壊評価法を用いた Ni 基合金の銳敏化評価

Evaluation of Sensitization of Ni Base Alloys using Electromagnetic Nondestructive Evaluation Method

東北大学大学院工学研究科 及川 諒太 Ryota OIKAWA Student Member
東北大学流体科学研究所 内一 哲哉 Tetsuya UCHIMOTO Member
東北大学流体科学研究所 高木 敏行 Toshiyuki TAKAGI Member

It is well known that alloy 600, one of Ni base alloys, is paramagnetic after solution heat treatment, but as sensitization increases, its magnetic properties change. In this study, feasibility of nondestructive evaluation of sensitization of alloy 600 is discussed focusing on its magnetic properties. To investigate the relationship between magnetic properties and sensitization, alloy 600 were heated in different temperatures and duration. Then, the relationship between magnetic properties and sensitization is discussed based on hysteresis curves and microstructure observed by TEM and numerical analysis. Finally, nonlinear eddy current method is applied and the feasibility of nondestructive evaluation of sensitization is discussed.

Keywords: Nondestructive evaluation, Sensitization, Alloy 600, Nonlinear eddy current method

1. 緒言

Ni 基合金は、機械的強度、耐腐食性に優れていることから、原子炉の蒸気発生器細管や蒸気発生器伝熱管、異材継手溶接材などに広く用いられる合金である。しかし溶接熱影響部等では、Cr 炭化物の粒界析出、それに伴う粒界近傍での Cr 欠乏により、銳敏化が進行する。銳敏化は粒界における耐腐食性を低下させるため、粒界型応力腐食割れ(IGSCC)の要因となることが知られている[1-4]。したがって銳敏化度を非破壊的に評価することは、IGSCC に至る前の材料劣化の傾向を監視するという観点から重要である。

一方、特殊熱処理を施された 600 合金では、銳敏化により析出した炭化物が隣接する母相と交互に整合することで、応力腐食割れによるき裂進展が緩和されることが知られており、600 合金焼き鉋し材(TT600 合金)として用いられている[5-7]。本研究が目指す銳敏化度非破壊評価技術は、TT600 合金の検査技術としての応用も考えられる。

600 合金は溶体化処理後には常磁性であるが、銳敏化の進行に従いその磁性が変化することが知られている[8, 9]。したがって銳敏化に起因する磁性の変化に着目し、電磁非破壊評価法を用いることで、銳敏化を非破壊評価することが可能であると考えられる。

本研究では、Ni 基合金の一種である 600 合金を対象とし、電磁非破壊評価法を用いた銳敏化度の非破壊評

価の可能性を検討することを目的とする。始めに銳敏化度と磁気特性との関係を明らかにするため、様々な条件で作製した銳敏化試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察および数値計算によって銳敏化度を定量的に評価し、磁化曲線と比較検討する。さらに銳敏化度と磁気特性との関係について、そのメカニズムを考察する。次に得られた知見を基に、電磁非破壊評価法の一種である非線形渦電流法を適用し、銳敏化度の非破壊評価の可能性を検討する。

2. 600 合金試料の銳敏化評価

2.1 銳敏化試料の作製

本研究で用いた600合金供試材の化学組成を表1に示す。供試材は表2に示すように1100°Cで1時間の溶体化処理を施した後、異なる条件の銳敏化試料を作製するための熱時効処理を施す。以下、試料名は例として処理温度650°C、保持時間100 時間の場合は、650°C-100h のように表記する。

Table 1 Chemical composition of alloy 600.

Ni	Cr	Fe	Mn	C	Cu	Si	S
bal.	15.7	9.1	0.2	0.03	0.1	0.2	0.01

Table 2 Conditions of heat treatments for sensitization.

Temp. [°C]	Duration [h]
650	1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 250
700	1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100
750	1, 2.5, 5, 10, 25, 50, 100

連絡先:内一哲哉、〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1、東北大学流体科学研究所、電話: 022-217-5262、e-mail:uchimoto@ifs.tohoku.ac.jp

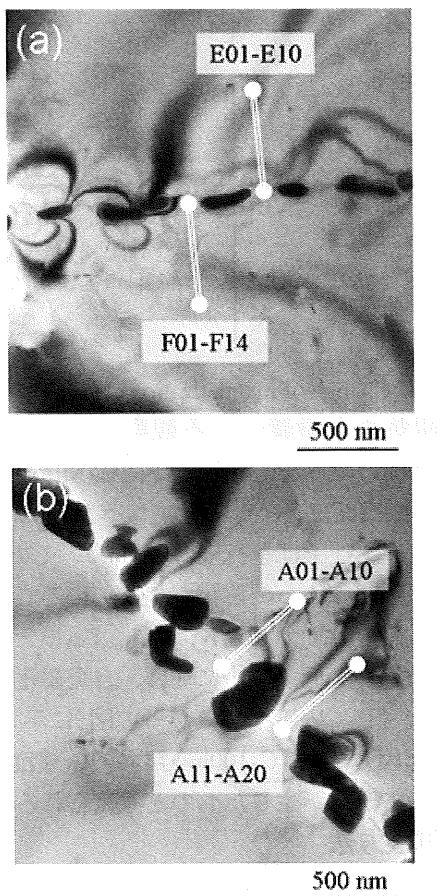


Fig.1 Observations by TEM (a)650°C-10h, (b)650°C-100h.

2.2 透過型電子顕微鏡による粒界観察

作製した鋭敏化試料を、TEMで観察した。図1は、それぞれ(a)650°C-10hと(b)650°C-100hの粒界を観察した結果である。図1(a)に示したE01-E10は、粒界を起点(E01)としてTEMを走査し、Cr濃度分布を測定した経路を表す。図1(a)に示したF01-F14、および図1(b)に示したA01-A10、A11-A20も同様である。この結果より、作製した試料の粒界において M_7C_3 型Cr炭化物が析出し、熱時効処理の進行に伴い炭化物が粗大化していることが確認された。また、図1(a)中のE01-E10、F01-F14でのCr濃度分布を図2に、図1(b)中のA01-A10、A11-A20でのCr濃度分布を図3にそれぞれ示す。試料の粒界近傍において、鋭敏化によるCr欠乏が生じ、熱時効処理の進行に伴いCr濃度分布が変化することを確認した。

2.3 Cr 濃度分布計算

鋭敏化度を推定するために、熱力学モデルおよび拡散モデル[10-13]に基づき、粒界におけるCr濃度分布の数値計算を行った。このモデルでは、初期値として母材での化学組成を用い、 M_7C_3 型Cr炭化物と母材との境

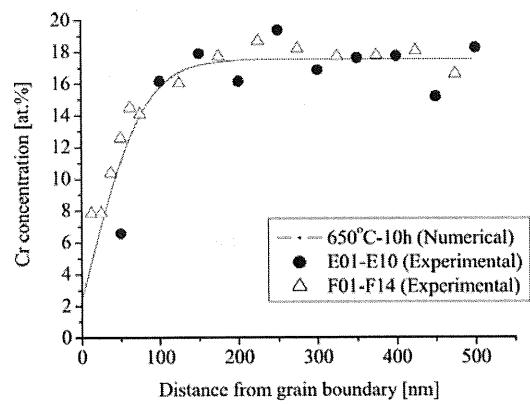


Fig.2 Distribution of Cr concentration (650°C-10h).

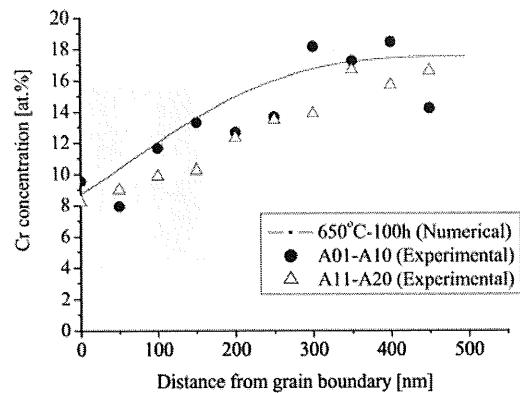


Fig.3 Distribution of Cr concentration (650°C-100h).

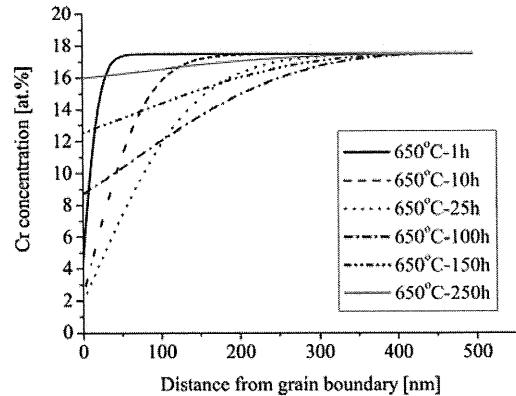


Fig.4 Results of Numerical analysis of distribution of Cr concentrations (650°C).

界での熱化学平衡を解く。そのため、600合金をNi、Fe、および M_7C_3 型Cr炭化物のCr、Cの四元系合金として扱う。次に、拡散方程式に基づいた一次元拡散モデルを解くことで、粒界近傍でのCr濃度分布を得る。炭化物と母材の境界条件を考慮しながら、拡散方程式の時間発展を求めてることで、任意の温度と試験時間における粒界近傍のCr濃度分布を求めることができる。

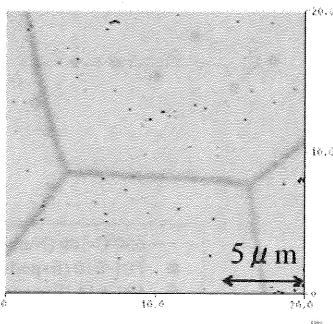


Fig.5 Observation of grain boundary by MFM (650°C -100h).

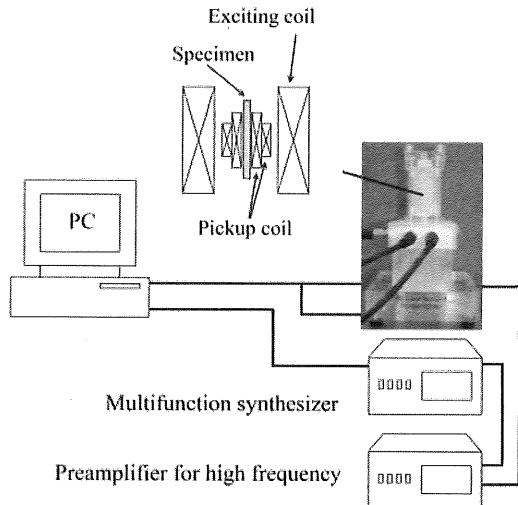


Fig.6 Experimental setup of B-H loop analyzer.

図2および図3は、それぞれ650°C-10hと650°C-100hの粒界近傍におけるCr濃度分布をTEMによって測定した結果と、熱力学モデルおよび拡散モデルによって計算されたCr濃度分布を示したものである。数値計算結果がTEMによる観察結果と概ね一致しており、今回用いた計算モデルの妥当性を確認した。

図4は熱時効処理温度650°Cで作製した鋭敏化試料について、Cr濃度分布を数値計算した結果である。ここで600合金が強磁性を示すCr濃度14wt.%以下の領域をCr欠乏領域と定義し[9]、Cr欠乏幅をCr欠乏領域の粒界からの距離と定義する。熱時効処理の初期にはCr欠乏幅が狭く、濃度勾配が急であるが、熱時効処理の進展に伴い粒内からのCr再拡散によってCr欠乏が回復する過程が得られた。処理温度700°C、750°Cの場合も同様の結果を得、TEM観察結果と数値解析との一致が確認されたため、今後鋭敏化に関するパラメータは数値解析に基づいた値を用いる。

3. 鋭敏化度と磁気特性の関係

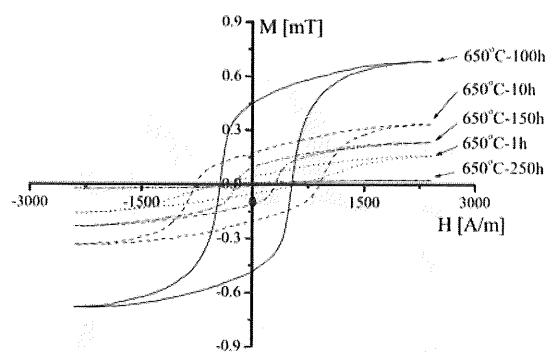


Fig.7 Change of magnetization curves (650°C).

3.1 磁気力顕微鏡による観察

650°C-100hの粒界を、磁気力顕微鏡(MFM)によって観察した。観察面はダイヤモンドスラリー $0.25\text{ }\mu\text{m}$ を用い、バフ研磨で仕上げを行った。図5は、その観察結果であるが、粒界に沿って磁化が生じていることが確認できる。文献[9]によれば、 $\text{Ni}_{76+x}\text{Cr}_{16-x}\text{Fe}_8$ モデル合金において、Cr濃度が低下するに従い、自発磁化が生じることが報告されている。したがって図5に示す結果は、鋭敏化に起因して650°C-100hの粒界のCr濃度が低下し、粒界に沿って磁化が生じたものと考えられる。

3.2 試験方法

鋭敏化試料の磁気特性評価を行うため、B-Hループアナライザを用いて磁化曲線の測定を行った。使用したB-Hループアナライザは、円柱状試験片と同軸の励磁コイルと検出コイルから構成される。励磁コイルにより試験片の外部磁場を変化させ、このときの試験片の磁化変化を検出コイル信号から解析し、試験片の磁化曲線を評価する。試験片は直径3mm、長さ30mmの円柱状に加工し、周波数1kHzにおいて、磁場2400A/mの範囲で磁化曲線を測定した。

3.3 鋭敏化度と磁化曲線との関係

熱時効処理温度650°Cで作製した鋭敏化試料の磁化曲線を、図7に示す。測定は1kHzで行った。熱時効処理の進展に伴い、残留磁化が増加するとともに保磁力は減少し、試験時間が100時間を経過すると、残留磁化はしだいに減少するという変化の過程が確認された。

図7に示した磁化曲線と、図4に示した数値計算によって得られた粒界近傍のCr濃度分布を対応させることにより、鋭敏化と磁気特性との関係を調べる。図8はCr欠乏量と残留磁化 M_r の関係を示しており、図9はCr欠乏幅と保磁力 H_c との関係を示す。ここでCr欠乏量とは、Cr濃度が母材濃度以下の領域を、Cr欠乏幅について積

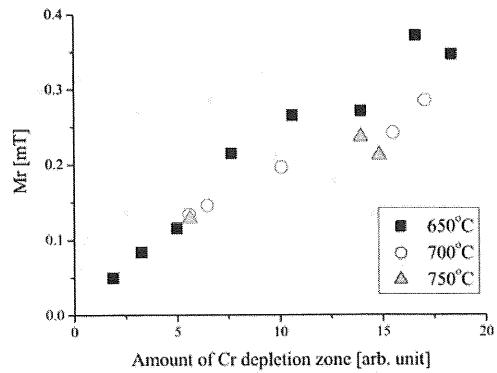


Fig.8 Correlation between the amount of Cr depletion and remanence M_r .

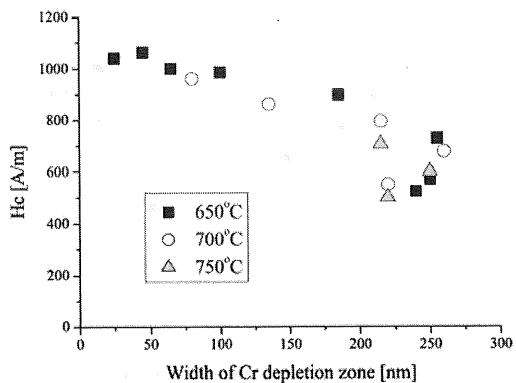


Fig.9 Correlation between the width of Cr depletion and coercivity H_c .

分したものである。図8より、Cr欠乏量が増加するに従い残留磁化が増加するという相関関係が得られ、また図9より、Cr欠乏幅が増加するに従い保磁力が減少するという相関関係が得られた。Cr欠乏幅が狭いほど外部磁場を加えた際の磁区の回転が妨げられるため保磁力は大きくなり、Cr欠乏量の増加に伴い残留磁化が増加する。また試験時間が100時間を経過すると、粒内からのCr再拡散によってCr欠乏が回復するため、残留磁化は減少すると考えられる。以上の結果より、Cr欠乏量が残留磁化に対応し、Cr欠乏幅が保磁力に対応することが確認された。

4. 鋭敏化非破壊評価の検討

4.1 非線形渦電流法の概要

非線形渦電流法は、電磁非破壊評価方法の一種であり、測定対象物の磁気特性を間接的に測定することができる。装置の概略を図10に示す。この手法では、試験体近傍に交流電流を流した励磁コイルを配置し、励磁コイルにより発生した磁場で試験体が磁化され、

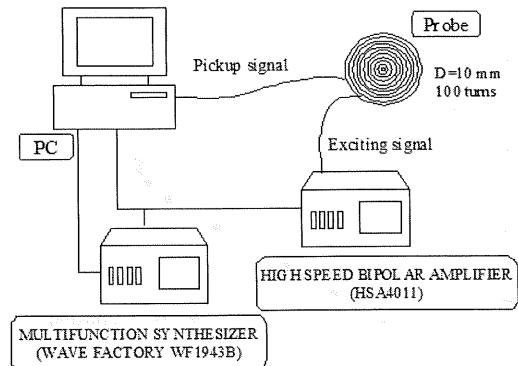


Fig.10 Setup of nonlinear eddy current method.

その磁化過程が相互誘導作用により検出コイルの電圧として検出される。信号発生器で作った正弦波をバイポーラ電源により增幅し、励磁コイルに交流電流を流す。検出コイルの電圧はADボードを介してPCに取り込む。プローブは、直径0.1mmの銅線を平面に100回巻いた直径30mmのコイルを、下側を励磁コイル、上側を検出コイルとして上下に重ねて作製した。本研究では周波数を1kHz、印加電圧を4Vとして測定を行った。

非線形渦電流法では、入力電圧波形と出力電圧波形を互いに直交させ、合成することで得られるリサージュ波形を測定することで、様々な磁気パラメータが測定可能である。リサージュ波形はB-Hループアナライザより得られる磁化曲線に対応し、磁化曲線の残留磁化、保磁力、ループ面積に対応して、リサージュ波形の残留磁化相当、保磁力相当、ループ面積等のパラメータが得られる。またリサージュ波形より基本波と第三高調波の比である第三高調波比、基本波と第五高調波の比である第五高調波比などの高調波成分が測定可能である。

4.2 磁気パラメータと非線形渦電流法の関係

残留磁化および保磁力と、非線形渦電流法の測定パラメータとの関係を考察するため、次式で表されるポッター・シミュリアンの式[14]を用いて、保磁力 H_c および残留磁化 M_r を変化させた任意の形状の磁化曲線を作成した。

$$M(H; \alpha) = Ms \left\{ \operatorname{sgn}(\alpha) - \alpha' \left[1 + \tanh \left(\frac{H_c - H \cdot \operatorname{sgn}(\alpha)}{H_c} \cdot \tanh^{-1}(S) \right) \right] \right\} \quad (1)$$

$$\alpha' =$$

$$-\frac{2 \operatorname{sgn}(\alpha) - \alpha \left\{ 1 + \tanh \left[(1 - H_m \cdot \operatorname{sgn}(\alpha) / H_c) \cdot \tanh^{-1}(S) \right] \right\}}{1 + \tanh \left[(1 + H_m \cdot \operatorname{sgn}(\alpha) / H_c) \cdot \tanh^{-1}(S) \right]} \quad (2)$$

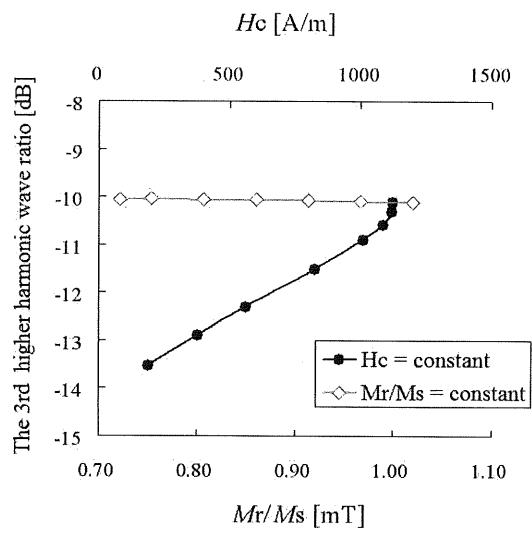


Fig.11 Correlation between the 3rd higher harmonic ratio and H_c , Mr/Ms .

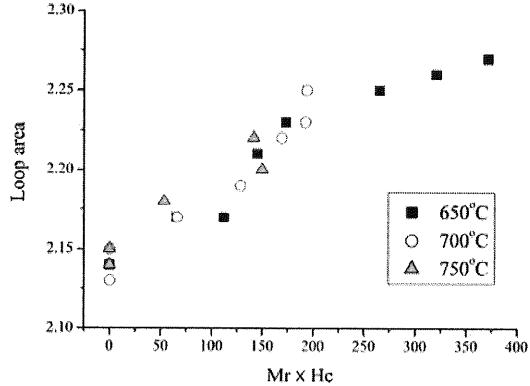


Fig.12 Correlation between $Mr \times H_c$ and loop area.

式 α' は式(2)によって表される。ここで、 α は磁場が増加する場合は1、磁場が減少する場合は-1である。また、 H_c は保磁力、 Mr は残留磁化、 Ms は飽和磁化、 H_m は最大磁場であり、 S は Mr と Ms の比 Mr/Ms である。

H_c を一定とし、 Mr/Ms を変化させたもの、および Mr/Ms を一定とし、 H_c を変化させて作成した磁化曲線から、第三高調波比を求めた結果を図11に示す。 H_c を一定とした場合は下側の軸を参照し、 Mr/Ms を一定とした場合は上側の軸を参照する。 H_c を一定とし、 Mr/Ms が変化する場合には、第三高調波比に変化がみられるのに対し、 Mr/Ms を一定とし、 H_c を変化させた場合には第三高調波比がほとんど変化しない。したがって、残留磁化は高調波成分に対応すると考えられる。

一方、図12に示すように、測定されたループ面積に對し残留磁化と保磁力の積 $Mr \times H_c$ が比例関係を持つことから、保磁力は残留磁化に對応する第三高調波比でループ面積を除したパラメータに相関性があると考え

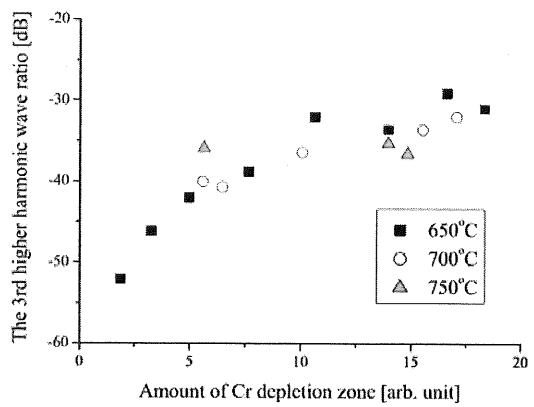


Fig.13 Correlation between amount of Cr depletion zone and the 3rd higher harmonic ratio.

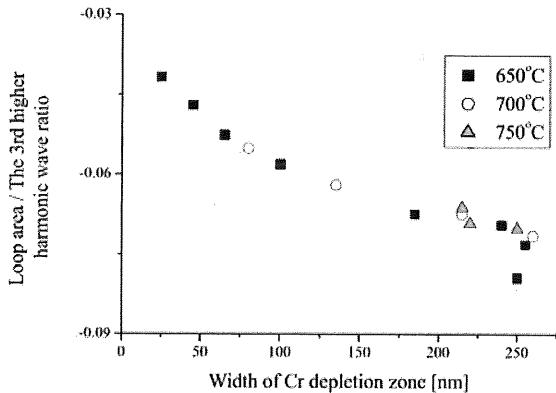


Fig.14 Correlation between the width of Cr depletion zone and loop area / the 3rd higher harmonic ratio.

られる。

4.3 非線形渦電流法による鋭敏化度の評価

図8より残留磁化とCr欠乏量には相関性があり、図11に示したように高調波成分が残留磁化に対応して変化することから、高調波成分によってCr欠乏量を推定することを検討する。図13は、数値計算により求めたCr欠乏量と測定された第三高調波比との関係を表すものであるが、Cr欠乏量の増加に伴い第三高調波比も増加することから、よい相関性を示していることがわかる。今回行った測定においては、第五高調波比以上の高位の高調波成分よりも、第三高調波比が良い相関性を示した。

同様に、図9より保磁力とCr欠乏幅には相関性があり、図12に示したようにループ面積に對し残留磁化と保磁力の積 $Mr \times H_c$ が比例関係を持つことから、ループ面積を残留磁化に對応する第三高調波比で除したループ面積/第三高調波比というパラメータによってCr欠乏幅を推定することを検討する。図14は、Cr欠乏幅とル

面積/第三高調波比との関係を表すものであるが、Cr欠乏幅の増加に伴いループ面積/第三高調波比が減少するという相関関係が示された。

以上のことから、非線形渦電流法を適用することにより、第三高調波比およびループ面積等のパラメータによって、鋭敏化による粒界のCr欠乏量およびCr欠乏幅を推定することが可能であると考えられる。

5. 結言

本研究では、透過型電子顕微鏡による粒界観察結果とCr欠乏に関する数値計算結果から、鋭敏化度の変化を明らかにし、磁化曲線と対応させることによって残留磁化と保磁力という二つの磁気パラメータが、鋭敏化度と密接に関わることを示した。すなわち、残留磁化はCr欠乏に伴い生じる磁化の総量に対応しており、Cr欠乏量に関係すること。また保磁力は、粒界における磁区の回転の容易さに関係するものであるため、Cr欠乏層の幅に対応すると考えられる。

以上の知見を踏まえ、非線形渦電流法を適用することによって、鋭敏化度非破壊評価の可能性を検討した。非線形渦電流法の測定パラメータである第三高調波比が、Cr欠乏量と相関関係を持つことが確認された。したがって、第三高調波比は鋭敏化度を反映するパラメータであるといえる。また新たに定義した磁気パラメータであるループ面積/第三高調波比が、Cr欠乏幅と相関関係をもつという結果が得られた。したがって、非線形渦電流法を適用し第三高調波比およびループ面積を測定することで、鋭敏化によるCr欠乏量およびCr欠乏幅を非破壊的に推定することが可能であると考えられる。

謝辞

本研究を進める上で、試験片作製、実験装置の操作についてご協力頂いた、東北大学流体科学研究所渡邊勉技術職員、佐藤武志技術室長、浦山良一産学官連携研究員に感謝の意を表します。

また、透過型電子顕微鏡観察にご協力頂きました、東北大学工学研究科技術部合同計測分析室の宮崎孝道様に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M.Kowaka, H.Nagano, T.Kubo, Y.Okada, M.Yagi, O.Takaba, T.Yonezawa, and K.Arioka, Effect of Heat Treatment on The Susceptibility to Stress Corrosion Cracking of Alloy 600, *Nuclear Technology*, Vol.55, Nov., (1981), pp.394-404
- [2] J.D.Wang, D.Gan, Effects of grain boundary Carbides on the Mechanical Properties of Inconel 600, *Materials Chemistry and Physics*, 70, (2001), pp.124-128
- [3] J.J.Kai, C.H.Tsai, T.A.Huang, and M.N.Liu, The Effects of Heat Treatment on the Sensitization and SCC Behavior of Inconel 600 Alloy, *Metallurgical Transactions A*, Vol.20A, June, (1989), pp.1077-1088
- [4] William E.Mayo, Predicting IGSCC/IGA susceptibility of Ni-Cr-Fe alloys by modeling of grain boundary chromium depletion, *Materials Science and Engineering*, A232, (1997), pp.129-139
- [5] G.P.Airey, Microstructural Aspects of the Thermal Treatment of Inconel Alloy 600, *Metallography*, 13, (1986), pp.21-41
- [6] Kim Hong Pyo, Park Jung Kyu, Lim Yun Soo, and Kim Joung Soo, Effect of Microstructure on Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 and Alloy 690 in Caustic Solution, *Transactions, SMiRT* 16, Aug., (2001), pp.1-8
- [7] 日下部隆也, 米澤利夫, 徳永節男, 蒸気発生器伝熱管耐食性に関する研究, 三菱重工技報, Vol.32, No.3, (1995), pp.161-164
- [8] R.G.Aspden, G.Economy, F.W.Pement, and I.L.Wilson, Relationship Between Magnetic Properties, Sensitization, and Corrosion of Incoloy Alooy 800 and Inconel Alloy 600, *Metallurgical Transactions*, Vol.3, Oct., (1972), pp.2691-2697
- [9] S.Takahashi, Y.Sato, Y.Kamada, T.Abe, Study of Chromium Depletion by Magnetic Method in Ni-based Alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 269, (2004), pp.139-149
- [10] G.S.Was, and R.M.Kruger, A Thermodynamic and Kinetic Basis for Understanding Chromium Depletion in Ni-Cr-Fe Alloys, *Acta metal.*, Vol.33, No.5, (1985), pp.841-854
- [11] M.Grujicic, and S.Tangrila, Thermodynamic and Kinetic Analysis of Time-Temperature-Sensitization diagrams in austenitic stainless steels, *Materials Science and Engineering*, A142, (1991), pp.255-259
- [12] J.J.Kai, C.H.Tsai, and G.P.Yu, The IGSCC, sensitization, and microstructure study of Alloys 600 and 690, *Nuclear Engineering and Design*, 144, (1993), pp.449-457
- [13] D.D.Pruthi, M.S.Anand, and R.P.Agarwala, Diffusion of Chromium in Inconel-600, *Journal of Nuclear Material*, 64, (1977), pp.206-210
- [14] Robert I.Potter, and Robert J.Schmulian, Self-Consistently Computed Magnetization Patterns in Thin Magnetic Recording Media, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. Mag-7, No.4, Dec., (1971), pp.873-879