

超音波による二相ステンレス鋼の熱時効の評価

Non-Destructive Evaluation of Thermal Aging of Duplex Stainless Steel Using Ultrasonic Waves

河口 恭寛 (Yasuhiro Kawaguchi)*

松原 重行 (Sigeyuki Matsubara)† 今中 拓一 (Takuichi Imanaka)†

要約 二相ステンレス鋼は優れた材料強度および靱性を持ち耐腐食性にも優れているため、厳しい環境下で使用されることが多い。しかしながら、高温で長時間にわたって供用された場合、熱時効と呼ばれる材料劣化が進行し、靱性が低下することが知られている。

本研究では、二相ステンレス鋼の熱時効に伴う靱性の低下を非破壊的に評価することを目的として、熱時効に係る材料組織、力学的特性および超音波音速の変化を検討し、その結果に基づいて超音波の音速測定による熱時効の非破壊検査法が実用に耐えることを示した。

キーワード 二相ステンレス鋼, 熱時効, 超音波, 音速測定

Abstract Duplex stainless steel is frequently used under severe environment due to its excellent material strength, toughness and superior corrosion resistance. However, it is known that material deterioration referred to as thermal aging occurs when this material is exposed to high temperatures for a long time. As a result, the material toughness is deteriorated and its mechanical properties are degraded. In this study, to evaluate the degrees of the deteriorated toughness of duplex stainless steel non-destructively, we investigated relation between material structure, mechanical properties and velocity of ultrasonic wave in the material. Based on the result, we have verified the practical applicability of the non-destructive evaluation of thermal aging of duplex stainless steel by ultrasonic velocity measurement.

Keywords duplex stainless steel, thermal aging, ultrasonic wave, ultrasonic velocity measurement

1. はじめに

プラント設備の高経年化に対しては、個々の機器について健全性を評価し、また寿命を予測することが必要である。従って、プラントの運転に伴う構造物の各部位および機器材料の経年的な変化を明確にすることによって、それらの健全性を判定し、かつ残存する寿命を予測する方法を確立しなければならない。

本研究の目的は、二相ステンレス鋼の主要な材料劣化モードである熱時効に伴う靱性の低下を超音波を用いて非破壊的に検査する方法の開発である。

二相ステンレス鋼は、オーステナイト相およびフェライト相の2つの相から構成されており、耐食性に優れ、高い強度と靱性を持ち、溶接性にも優れている。そのため厳しい環境下で使用されている。しかしながら二相ステンレス鋼は、長時間高温にさらされると靱性が低下する。従って、この材料で構成されている設備の維持管理においては、熱時効による力学的特性の変化を非破壊的に検査することが欠かせない。そこで、本研究においては、二相ステンレス鋼の熱時効に伴う靱性の低下を非破壊的に評価することを目的として、先ず超音波の音速に及ぼす熱時効の影響を検討することとした⁽¹⁾。

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

† 非破壊検査(株)安全工学研究所

2. 研究の構成

本研究においては、二相ステンレス鋼の熱時効による力学的特性の変化と非破壊評価パラメータである超音波の音速の変化の関係を明らかにすることにより、熱時効に伴う靱性の低下の非破壊的診断の根拠を確立することを試みる。

図1は二相ステンレス鋼熱時効の非破壊評価技術確立に関する研究の概念図を示したものである。すなわち、熱時効に伴いスピノーダル分解によってフェライト相内に鉄原子とクロム原子の濃度の揺らぎが生じ、変調構造が形成されることが知られている⁽²⁾。そこで、この熱時効に伴うマイクロ組織の変化を電界放射型透過電子顕微鏡(FEG-TEM)により観察した。更に、メスbauer分光法によって内部磁場を測定しスピノーダル分解の定量的評価を行った。これらのマイクロ組織の観察を第1頂点「マイクロ組織」とする。

次に、熱時効による力学的特性の変化を定量的に評価するため、硬さ試験およびシャルピー衝撃試験を行い、硬さ、上部棚吸収エネルギー¹⁾および延性-脆性遷移温度(DBTT)の変化を調べた。これらの観察を第2の頂点「力学的特性」とする。

最後に、熱時効による非破壊評価パラメータすなわち超音波の伝播速度の変化を求めため、水浸法を用いて縦波垂直超音波の位相速度の測定を行った。これを第3の頂点「非破壊評価パラメータ」とする。

この3つの頂点にあたるデータを相互に結びつ

け、それらの相互関係の理論的解釈に基づいて、力学的特性の経年変化を非破壊的に評価する技術を確立することが、この研究の最終目的である。

3. 供試体

本研究では、二相ステンレス鋼の2種類の供試体(供試体A, Bとする)およびフェライト系ステンレス鋼の1種類の供試体(供試体Cとする)を用いた。これらの供試体の化学成分およびフェライト量を表1に示す。

供試体A, BはSCS14Aと同等の成分を有している。また二相ステンレス鋼の熱時効は、そのフェライト相内でスピノーダル分解に起因すると考えられているため、その変化をより明確につかむため100%フェライト相のフェライト系ステンレス鋼(供試体C)を用いた。

表1 供試体の化学成分とフェライト量

	(wt.%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
供試体A	0.059	0.98	0.72	0.029	0.007	9.83	20.61	2.70	0.026	bal.
供試体B	0.044	0.79	0.81	0.027	0.006	10.21	19.06	1.85	0.037	bal.
供試体C	0.023	0.30	0.15	0.009	0.009	4.97	28.39	<0.01	0.002	bal.

	(vol.%)
	フェライト量(%)
供試体A	14.8
供試体B	6.3
供試体C	100

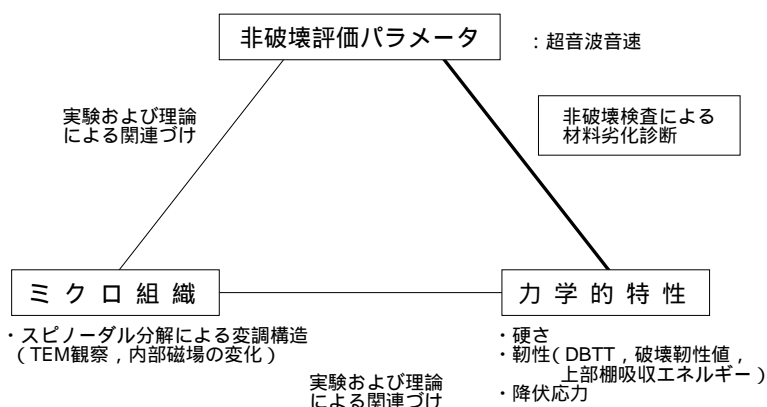


図1 二相ステンレス鋼の熱時効の非破壊評価技術に関する研究概念

これらの供試体は材料組織を均一化し、また結晶粒の影響を少なくするため真空溶解したインゴットを1050 以上で熱間鍛造および熱間圧延し、30分間同温度で焼鈍し水冷した後、冷間圧延し、1050 にて30分間の溶体化熱処理を行ったものである。

各供試体は加速的に熱時効を進行させるため、450 の大気中で0～300時間熱時効処理を行った。

4. 実験の方法

4.1 熱時効による材料組織の変化の確認

熱時効に伴って二相ステンレス鋼のフェライト相内ではスピノーダル分解が起こり、鉄原子の濃度が高い鉄リッチ相とクロム原子の濃度が高いクロムリッチ相が形成される。そこで、材料組織を確認するためFEG-TEMにて熱時効により生じる変調構造を観察し、変調構造内の対照的であると考えられる箇所（一方が鉄の多い相で他がクロムの多い相）の微小領域成分分析をEDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）を用いて行った。この鉄リッチ相の生成による鉄原子-鉄原子結合の割合が高くなれば鉄原子の内部磁場が上昇することが知られており、内部磁場の強さの測定によりスピノーダル分解の程度を定量化することが可能となる。

ここでは原子レベルでの構造変化の調査に用いられるメスbauer分光法により、その内部磁場測定を行った。試料は供試体を薄膜にし、透過法により測定を行った。

4.2 熱時効による力学的特性の変化の確認

4.2.1 硬さ試験

二相ステンレス鋼の熱時効に伴う硬さの変化を調べるため、マイクロビッカース硬度計により硬さ測定を行った。計測においては、供試体表面をエメリ紙およびバフで研磨し、エッチング処理を施しフェライト相とオーステナイト相が識別できるようにしたうえで300gの荷重を用いて材料の平均硬さを計

測し、また5gの荷重を用いてフェライト相およびオーステナイト相の各々の硬さを計測した。

4.2.2 シャルピー衝撃試験

熱時効に伴う靱性の低下の程度を評価するためにシャルピー衝撃試験を行った。試験片の大きさは $5 \times 10 \times 50$ mm（4号試験片、幅5mm）で、上部棚吸収エネルギーとDBTTを求めた。

4.3 熱時効による非破壊評価パラメータの変化の確認

4.3.1 超音波音速測定

超音波の音速は縦波垂直超音波を材料中に伝播させ、その経路と伝播時間から求められる。この伝播時間の計測にはデジタル信号処理を行い、特定の周波数成分に注目した計測によって位相速度を算出した。

超音波音速測定システムを図2に示す。本研究においては、中心周波数が10MHzの広帯域の縦波探触子を用いた。測定は探触子と供試体との接触による影響を避けるため水浸法にて行った。このシステムはパルス発信器、ゲートアンプ、広帯域レシーバー、データ処理用コンピュータで構成され、供試体に向けて発信されたバースト波の第一底面反射波と第2底面反射波の時間差から供試体中での伝播時間を計算し、音速を得ることができる。

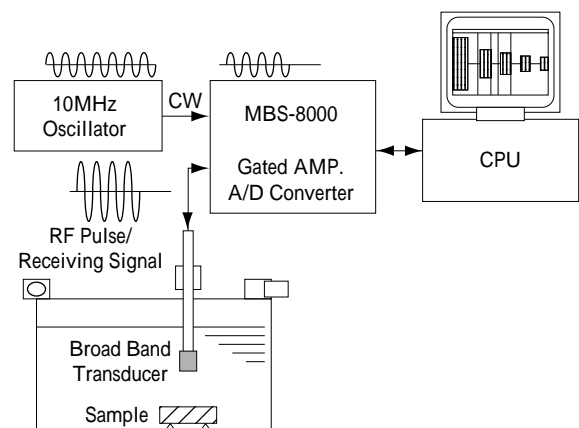


図2 超音波音速測定システム

5. 実験結果

5.1 熱時効による材料組織の変化

図3に450℃で300時間の熱時効を経た供試体AをFEG-TEMにて観察した写真を示す。フェライト相内に約10nm周期のまだらになった変調構造が確認される。表2に変調構造の白い部分と黒い部分のEDSによる微小領域成分分析結果を示す。黒い部分はクロム原子の濃度が高く、白い部分は鉄原子の濃度が高くなっている。フェライト相内にあるこの変調構造はスピノーダル分解によって生じた鉄リッチ相とクロムリッチ相である。

二相ステンレス鋼のメスバウアースペクトルはオーステナイト相による強いピークとフェライト相による磁氣的に6つの山に分かれた弱いピークの集まりで構成される。6つのピークの広がりや鉄原子の内部磁場の強さに比例することから、純鉄のメスバウアースペクトルのピーク幅（内部磁場は33.3T）と比較することにより供試体の内部磁場が計算される。

メスバウアー法で求めた供試体Aの時効時間に対

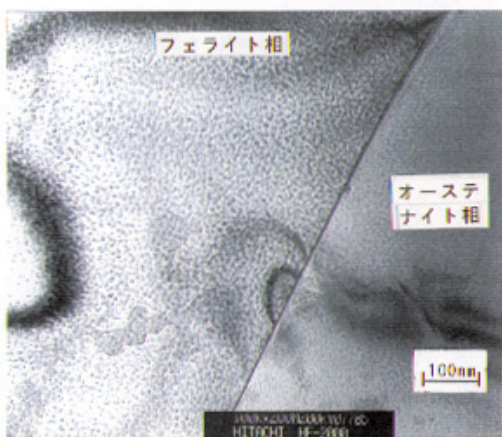


図3 熱時効材の透過型電子顕微鏡写真
(供試体A：450℃ × 300h熱時効)

表2 フェライト相内の微小領域成分分析

	測定箇所	元素名								
		Cr	Fe	Mo	Mn	Si	P	S	Cu	Ni
供試体A	黒い部分	29.2	57.1	5.3	0.6	2.1	-	-	-	5.7
	白い部分	26.1	58.4	-	2.4	5.4	0.03	1.9	0.5	5.3

(wt.%)

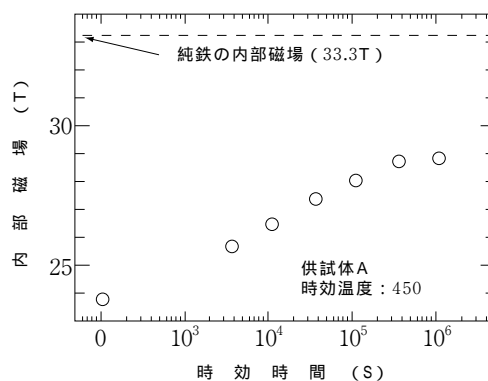


図4 供試体Aの450℃熱時効における時効時間に伴う内部磁場の変化

する内部磁場の変化を図4に示す。時効時間の増加に伴い内部磁場が上昇しており、純鉄の内部磁場に近づいているのがわかる。

内部磁場の上昇はスピノーダル分解による鉄リッチ相の生成によるものであり、図4から熱時効による供試体中でのスピノーダル分解は時効時間と共に進行していることがわかる。

5.2 熱時効による力学的特性の変化

5.2.1 硬さ試験

供試体A, B, Cの450℃での時効時間に伴う材料全体の硬さの変化を図5に示す。各供試体の硬さは時効時間と共に上昇している。また硬さの上昇傾向はフェライト量が多い供試体ほど顕著である。供試体A, B, Cの450℃での時効時間に伴うフェライト相の硬さの変化を図6に示す。フェライト相の硬さは供試体に共通にほぼ同じ値であり、時効時間とともに同様に上昇する。供試体Aの450℃での時効時間に伴うフェライト相とオーステナイト相の硬さの変化を図7に示す。フェライト相の硬さは時効時間に伴い上昇するが、オーステナイト相の硬さは熱時効によって変化しない。これらのことから、熱時効に伴う二相ステンレス鋼の材料全体の硬さの変化はその中のフェライト相の硬さの変化に支配されていると言える。

5.2.2 シャルピー衝撃試験

各供試体の時効時間に伴う上部棚吸収エネルギーの変化を図8に示す．供試体AおよびCの上部棚吸収

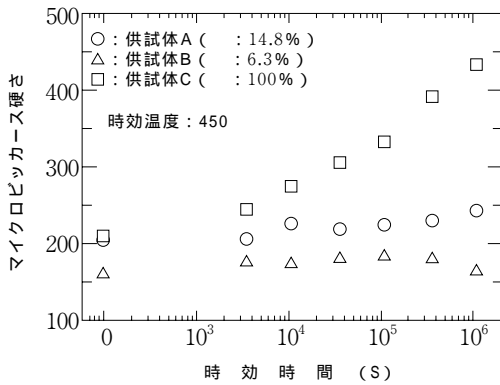


図5 供試体A,B,Cの450 熱時効における時効時間に伴う全体硬さの変化

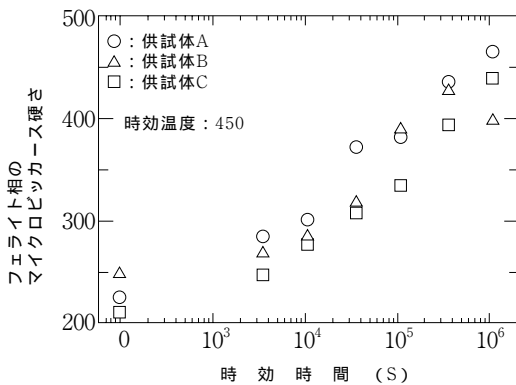


図6 供試体A,B,Cの450 熱時効における時効時間に伴うフェライト相硬さの変化

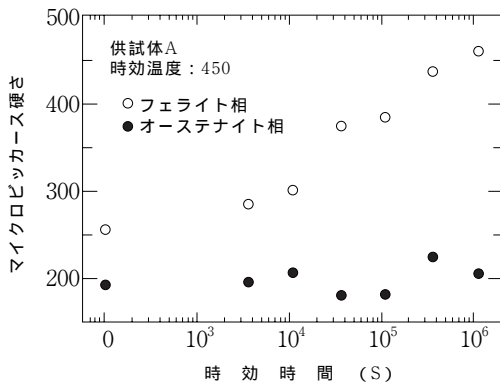


図7 供試体Aの450 熱時効における時効時間に伴うフェライト相とオーステナイト相の硬さの変化

エネルギーは時効時間に伴い減少していくが、供試体Bについては時効時間に伴う上部棚吸収エネルギーの変化は見られない．また時効時間に伴う上部棚吸収エネルギーの減少は供試体のフェライト量が多いほど顕著である．

各供試体の時効時間に伴うDBTTの変化を図9に示す．供試体AおよびCのDBTTは時効時間に伴い増加するが、供試体Bについては時効時間に伴うDBTTの変化は見られない．また時効時間に伴う

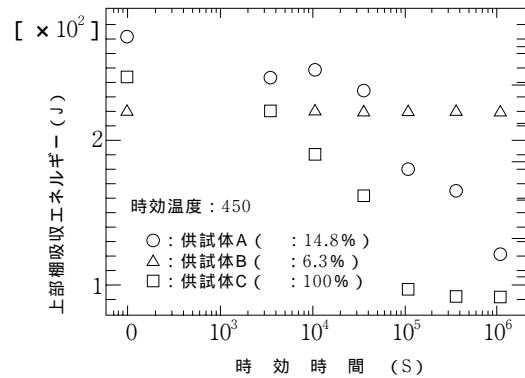


図8 供試体A,B,Cの450 熱時効における時効時間に伴う上部棚吸収エネルギーの変化

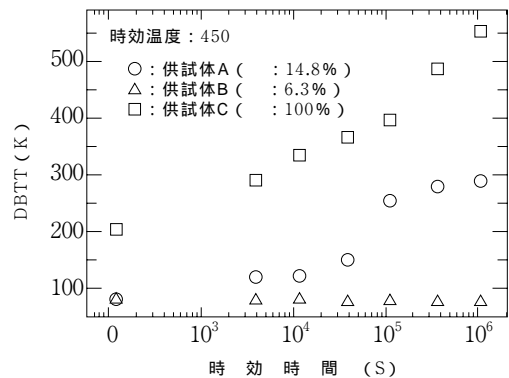


図9 供試体A,B,Cの450 熱時効における時効時間に伴うDBTTの変化

DBTTの増加は供試体のフェライト量が多いほど顕著である．

このように、二相ステンレス鋼の熱時効による上部棚吸収エネルギーとDBTT変化の程度は供試体のフェライト量に依存する．

5.2.3 熱時効による非破壊評価パラメータ（超音波音速）の変化

450 熱時効における供試体AおよびBの熱時効時間に伴う音速の変化を図10に、供試体Cのそれを図11に示す。各供試体の音速は時効時間と共に

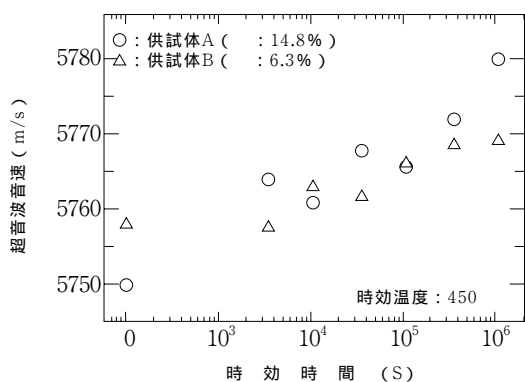


図10 供試体A,Bの450 熱時効における時効時間に伴う音速の変化

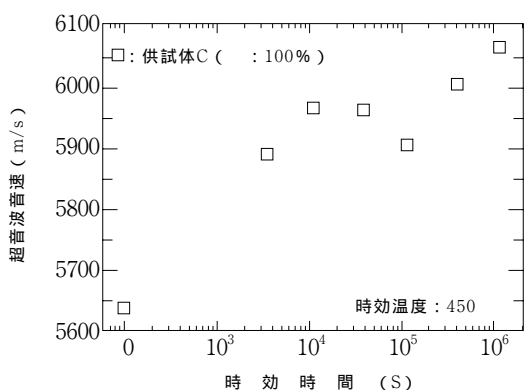


図11 供試体Cの450 熱時効における時効時間に伴う音速の変化

上昇しており、時効時間に伴う音速の上昇は供試体のフェライト量が多いほど顕著である。熱時効に伴う上部棚吸収エネルギーおよびDBTTの変化が見られなかった供試体B（フェライト量 6.3%）においても音速は上昇している。これらのことから二相ステンレス鋼の熱時効に伴う音速の上昇の程度もフェライト量に依存し、また低フェライト量の二相ステンレス鋼でも熱時効の進行を音速の変化として検出することができる。

6. 考察

図12に供試体Aのフェライト相のマイクロピッカース硬さと内部磁場の関係を示す。両者の間には明確な相関関係が見られる。内部磁場が高くなればフェライト相の硬度も上昇している。このことはスピノーダル分解の進行とフェライト相の硬度の間には強い相関があり、スピノーダル分解が進むにつれてフェライト相が硬くなるものと考えられる。

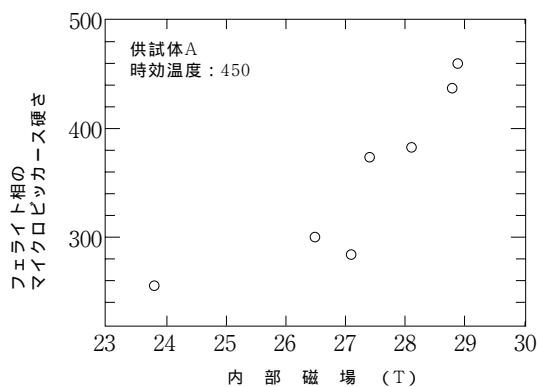


図12 供試体Aのフェライト相の硬さと内部磁場の関係

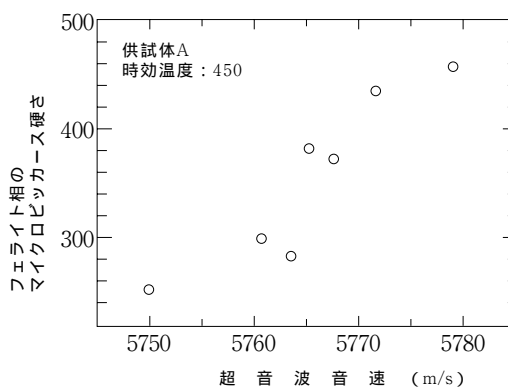


図13 供試体Aのフェライト相の硬さと音速の関係

図13に供試体Aのマイクロピッカース硬さと音速の関係を示す。両者の間には線形の相関関係が見られ、音速が高くなればフェライト相の硬度も高くなっている。図12、図13の比較から内部磁場の上昇に伴い音速も上昇することがわかる。このことは、スピノーダル分解が進むにつれて音速が上昇することを意味している。

図14に音速に対するDBTTの変化を示す。音速とDBTTの間には相関関係が認められる。音速の上昇に伴いDBTTは増加している。

以上のことから二相ステンレス鋼の熱時効については音速を測定することによりスピノーダル分解の程度および靱性の低下の程度を推定することが可能である。

図15に上部棚吸収エネルギーとフェライト相のマクロビッカース硬さの関係を示す。供試体C(フェライト量100%)においては、上部棚吸収エネルギーはフェライト相の硬さの上昇と同時に低下し始める。供試体B(フェライト量6.3%)においては、フェライト相の硬さが上昇しても上部棚エネルギーは変化しないが、供試体A(フェライト量14.8%)においては、フェライト相の硬さがある値

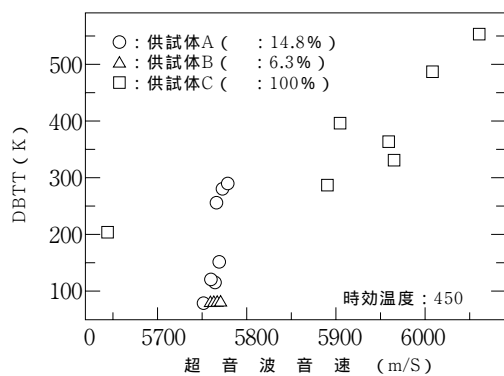


図14 DBTTと音速の関係

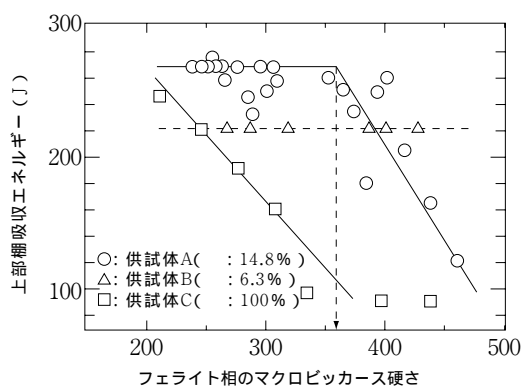


図15 上部棚吸収エネルギーと硬さの関係

(Hv: 約360)を越えたところから上部棚吸収エネルギーが低下している。このことは、二相ステンレス鋼の熱時効による破壊靱性の低下は、フェライト相の硬さの変化だけに関係するのではなく、フェライト量にも依存することを意味している。

7. 結論

二相ステンレス鋼の熱時効に伴う靱性の低下を超音波の位相速度の測定によって非破壊的に評価する方法について検討した結果、それが実用可能であることが立証された。

熱時効に伴う靱性の低下と音速との関連を調べるに当たり、フェライト量の異なる供試体について熱時効による音速の変化、熱時効による力学的特性の変化、熱時効による材料組織の変化をそれぞれ調べ相互の関係を求めた。以下に主な結果を列挙する。

- (1) 熱時効に伴う力学的特性(硬さ、上部棚吸収エネルギーおよびDBTT)の変化はフェライト量が多いほど顕著である。
- (2) 熱時効が進むにつれて、二相ステンレス鋼を伝播する超音波音速は上昇する。
- (3) 熱時効に伴う音速の上昇は、フェライト量が多いほど大きい。
- (4) 熱時効に伴う内部磁場の変化から、二相ステンレス鋼はスピノーダル分解により力学的特性が変化すると考えられる。
- (5) 熱時効による音速の変化は力学的特性の変化と強い相関があることから、超音波の音速を測定することにより熱時効に伴う靱性の低下を推定することが可能である。

参考文献

- (1) Y.Kawaguchi et al., 14th International Conference on NDE in the Nuclear and Pressure Vessel Industries, 1996
- (2) 桑野寿, までりあ 第35巻 第7号, 1996