

学術論文

照射脆化を模擬した Fe-Cu モデル合金の動的磁気ヒステリシス特性 —ヒステリシス損失の周波数依存性の解析による影響因子の分離—

Dynamic magnetic hysteresis properties of Fe-Cu model alloys simulating irradiation embrittlement

鎌田康寛(正員), 登澤雄介, 菊池弘昭(正員), 小林悟(正員), 荒克之(正員), 越後谷淳一

Yasuhiro KAMADA (Mem.), Yusuke TOZAWA, Hiroaki KIKUCHI (Mem.),
Satoru KOBAYASHI (Mem.), Katsuyuki ARA (Mem.), Junichi ECHIGOYA

Dynamic magnetic hysteresis properties of thermally aged Fe-Cu model alloys simulating irradiation embrittlement were investigated. Based on the analysis of frequency dependence of hysteresis loss, we separated the effects of structural changes during thermal aging; reduction of Cu solute atoms and Cu precipitation. These results indicate both phenomena influence to the magnetic properties. This study demonstrates a feasibility of the dynamic magnetic hysteresis measurement for non-destructive evaluation of structural changes during material degradation.

Keywords: precipitation, solid-solution, hysteresis loss, electrical conductivity, hardening, irradiation embrittlement

1 緒言

原発プラントの長期利用に伴い、高経年化機器構造物の維持管理や健全性評価に関する技術開発が求められている。原子炉圧力容器の照射脆化は重大な経年劣化問題の一つで、その評価法として格子欠陥の形成に敏感な磁気特性に着目した非破壊評価が注目されている。照射脆化の原因として、中性子照射による Cu リッチ析出物の形成があげられることから[1, 2], Cu 析出物と磁気特性の関係に興味をもたれる。中性子照射材は放射化するため取扱いが難しく、その模擬材を用いて実験をすることが多い。熱時効により Cu を析出させた Fe-Cu モデル合金も有力な模擬材の一つで、複数のグループがそれらの磁気特性の報告を行っている[3-6]。しかし、従来の研究では Cu 析出物形成に伴う磁壁移動の変化に議論が限られ、同時に起こるマトリックスの組織変化(固溶 Cu 原子の濃度減少)の役割に注意が払われてこなかった。析出物形成に加え、固溶状態の変化も磁気特性に影響を与える可能性があることから、照射脆化の非破壊評価法として応用を目指す上で、マトリックスの組織変化も考慮する必要がある。本研究では、模擬材の動的磁気ヒステリシス特性(磁化曲線の励磁周波数依存性)を調べ、簡単な解析モデルに基づき固溶原子と析出物の効果を分離し、模擬材の磁気特性に与えるそれらの影響について調べた。

2 実験方法

2.1 試料作製

Table 1 に本研究で用いた Fe-Cu モデル合金の化学組成を示す。Cu 濃度の異なる 5 種類の試料を準備した。FC03,06,09,12 は同一素材を用いて分鑄し作製したのに対し、FC10 はそれらとは別に作製しており、試料は 2 つのグループに分類できる。真空溶解後、熱間圧延し、その後 850℃で 5 時間溶体化処理を行い、Cu 原子が分散した過飽和固溶体を作製した。FC03,06,09,12 はモデル合金の諸特性の Cu 濃度依存性を、FC10 は熱時効による特性変化を調べるために使用した。Fe-Cu 2 元合金は非固溶系であるため、過飽和固溶体を熱処理することにより Cu の析出が起こる。FC10 は 500℃で 3min から 10kmin まで所定の時間等温時効し水急冷した。実際の実験では、各試験片(導電率、磁気、硬度測定用)についてそれぞれの特性を調べ、熱時効処理を行い、その手順を繰り返した。即ち、本実験では試験片間の特性のばらつきによる影響を抑えるため、同一試験片を繰り返し熱時効している。従って、ここで示す時効時間は積算時効時間を表わす。

Table 1 Chemical composition of Fe-Cu alloys (wt.%).

	C	Si	Mn	P	S	Cu
FC03	0.0007	<0.01	<0.01	<0.002	0.0009	0.30
FC06	0.0006	<0.01	<0.01	<0.002	0.0009	0.63
FC09	0.0006	<0.01	<0.01	<0.002	0.0009	0.94
FC12	0.0007	<0.01	<0.01	<0.002	0.0009	1.23
FC10	0.0010	<0.01	<0.01	0.001	0.0004	1.03

連絡先: 鎌田 康寛, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5, 岩手大学工学部附属金属材料保全工学研究センター,
e-mail: kamada@iwate-u.ac.jp

2.2 導電率測定

ワイヤー放電加工機を用いて細棒試料 (25mm×0.5mm×0.5mm) を切り出し、端子をスポット溶接して4端子法により電気抵抗測定を行った。熱起電力を取り除くため、電流を反転させ5回測定し平均化して測定データとした。測定温度は室温である。

2.3 磁気ヒステリシス測定

リング状試料 (外径 18mm 内径 12mm 厚さ 2mm) に励磁コイル、検出コイルをそれぞれ 62 巻きしたものをを用いた。励磁コイルにバイポーラ電源から三角波の定電流を流し、磁界 H を発生させた。励磁周波数は 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1Hz の 5 条件とし、最大磁界は 2.8kA/m とした。検出信号を増幅し、40Hz のローパスフィルターを通した後、AD 変換ボードに取り込んだ。PC 上で積分することで磁束密度 B を求め、磁気ヒステリシス曲線 (B - H 曲線) を得た。以上の測定は LabVIEW により作成した制御・解析プログラムを用いて行った。

2.4 硬度測定

マイクロビッカース硬度測定を行い、析出硬化の様子を調べた。荷重 300g で 5 点測定し平均値を求めた。

3 解析モデル

本研究では以下の簡単なモデルに基づき、ヒステリシス損失の周波数依存性の解析を行った。ヒステリシス損失 W (J/m³) を、時効時間 t (min)、励磁周波数を f (Hz) の関数とし、周波数に依存しない項と依存項の 2 つに分ける。前者を静的損失項 W_{Static} とし、後者の動的損失項は係数 $W_{Dynamic}$ と周波数の n 乗との積で表現できるとする [7]。

$$W(t, f) = W_{Static}(t) + W_{Dynamic}(t) \cdot f^n \quad (1)$$

右辺第 2 項は渦電流損失により生じる。古典的取り扱いでは周波数の次数 n は 1 となるが、磁壁の存在による異常損失効果を含めると 0.6 程度になると言われている [7]。本研究では $W_{Dynamic}$ について以下のように考えた。ある瞬間の渦電流損失は、誘導起電力の 2 乗と導電率の積に比例する。前者はファラデーの法則より磁束の時間変化率に比例する。一定速度で磁場を変化させた場合、ある瞬間の磁束変化はそのときの透磁率に比例すると考えられる。本モデルでは仮想的な透磁率 μ (各磁場での透磁率を平均

化したもの) を導入する。導電率を σ とし、 μ と共に時効により変化する場合、 $W_{Dynamic}$ は次式で表せる。

$$W_{Dynamic}(t) = C_1 \sigma(t) \mu(t)^2 \quad (2)$$

固溶 Cu 原子の濃度を x (wt.%) とすると、本研究の試料のような固溶原子の少ない合金では、その導電率は固溶原子濃度で線形近似できる。さらに熱時効材では、固溶 Cu 濃度 x は時効時間 t の関数となる。

$$\sigma(t) = C_2 + C_3 x(t) \quad (3)$$

熱時効による変化挙動の要因を明確にするため、式(2)の透磁率 μ を次式のように表す。

$$\mu(t) = \mu_0 + \Delta\mu_{solute}(x(t)) + \Delta\mu_{prec.}(t) \quad (4)$$

ここで μ_0 は固溶原子及び析出物が存在しないときのマトリックスの透磁率と考える。 $\Delta\mu_{solute}$ 及び $\Delta\mu_{prec.}$ は、それぞれ固溶原子 (solute atoms) 及び析出物 (precipitates) が存在した場合に生じる、 μ_0 からの変化量を表わしている。さらに、固溶 Cu 濃度が低いことから、右辺第 1 項と 2 項の和について線形近似が適用できるとする。

$$\mu_0 + \Delta\mu_{solute}(x(t)) = C_4 + C_5 x(t) \quad (5)$$

一方、式(1)の静的損失項 W_{Static} についても、式(4)(5)と同様に考えて次式のように扱う。

$$W_{Static}(t) = w_0 + \Delta w_{solute}(x(t)) + \Delta w_{prec.}(t) \quad (6)$$

$$w_0 + \Delta w_{solute}(x(t)) = C_6 + C_7 x(t) \quad (7)$$

ここで、熱時効前 ($t=0$) に析出物は存在しないので、式(4)(6)の析出物に起因する項は零となる。

$$\Delta\mu_{prec.}(0) = 0, \quad \Delta w_{prec.}(0) = 0 \quad (8)$$

以上の式に現れる n 及び C_1 から C_7 を $t=0$ における解析時のフィッティング係数とし、固溶 Cu 濃度 x の異なる 4 種類の試料 (FC03-12) のヒステリシス損失の周波数依存性を非線形フィットした。求めた係数をもとに、熱時効材 ($t \neq 0$) について式(1)を用いて各時効時間での実験値 $W(t, f)$ を非線形フィットして、各時効時間での W_{Static} , $W_{Dynamic}$ を決定した。さらに熱時効材の導電率の実験値と式(3)-(7)を用いて、 $\Delta\mu_{solute}$, Δw_{solute} 及び $\Delta\mu_{prec.}$, $\Delta w_{prec.}$ を求めた。このようにして固溶・析出状態の組織変化の影響を分離し、それらの時効時間依存性と影響度について検討した。

4 結果および考察

4.1 Fe-Cu 合金の諸特性の Cu 濃度依存性

4.1.1 導電率

ここでは試料として Cu 原子が過飽和固溶し、析出物の無い状態の Fe-Cu 合金を用いた。Fig. 1 に室温で測定した導電率の Cu 濃度依存性を示す。導電率は Cu 濃度の増加とともに線形的に減少しており、固溶 Cu 原子が伝導電子の散乱に寄与することを示している。FC03-12 について、式(3)による線形フィットにより求めた2つの係数を Table 2 にまとめた。FC10 の導電率についても誤差範囲で同じ関係式が適用可能と考えた。

4.1.2 磁気ヒステリシス損失

Fig. 2 に代表的な磁気ヒステリシス曲線を示す。同一試料 (FC03) で比較した場合、励磁周波数が増加するとヒステリシスの面積、即ちヒステリシス損失が増加した (Fig. 2 (1)と(2))。一方、同一周波数 (1Hz) で比較した場合、固溶 Cu 濃度が増加するとヒステリシス損失は減少した (Fig. 2 (2)と(3))。前者は渦電流損失が増加したこと、後者は固溶 Cu 原子濃度の増加により透磁率・導電率が減少したことにより説明できる。Fig. 3 に5種類の Fe-Cu モデル合金のヒステリシス損失の周波数依存性を示す。FC03-12 グループと FC10 で傾向が若干異なる。最初に FC03-12 グループについて解析を行った。式(3)の C_2 , C_3 を Table 2 の値に固定し、

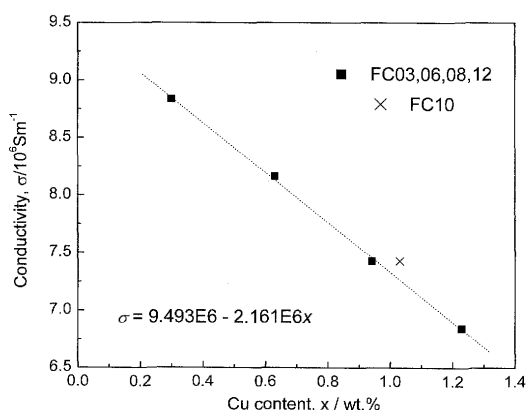


Fig. 1 Conductivity vs Cu content for Fe-Cu alloys. The dotted line is a linear fit to the data.

Table 2 Fitting parameters for the data shown in Fig.1.

C_2	C_3
9.493	-2.161

式(1)を用いて非線形曲線フィットし、 C_2 , C_3 以外の6つの係数を決定した (Fig. 3 の実線および Table 3)。次に熱時効用試料 FC10 の係数について考える。本来なら FC03-12 グループと同じ係数になるはずだが、FC10 のヒステリシス損失は他より明らかに大きく (Fig. 3), 係数が異なると考えられる。これは作製ロットが異なることによる結晶粒径の違いに起因すると考えられる。実際 FC10 の結晶粒径は FC03-12 に比べて小さいことが確認されており、粒界での磁壁のピン止めが効果的に生じ損失が増加した可能性が考えられる。この効果は時効時間に依存しないので、式(5),(7)中の定数項 C_4 , C_6 に取り込める。以上の考察から FC10 については、 C_2 , C_3 を Table 2 の値に、 n , C_1 , C_5 , C_7 を Table 3 の値に固定した上で非線形フィットを行い、新たに C_4 , C_6 を求めた (Table 4)。

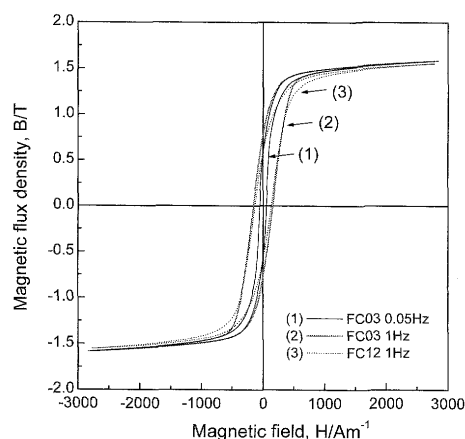


Fig. 2 B - H curves of specimen FC03 and FC12.

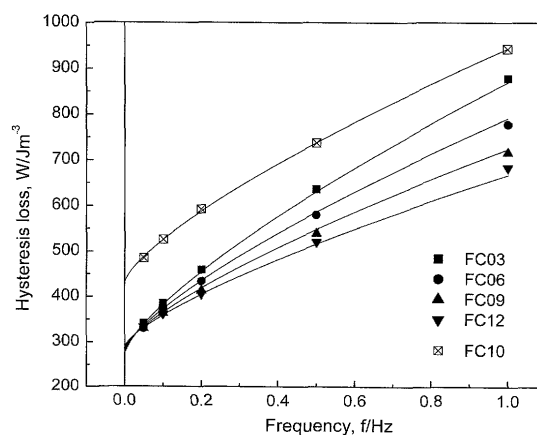


Fig. 3 Hysteresis loss vs frequency for Fe-Cu alloys. The solid lines are model fits to the data.

Table 3 Fitting parameters for specimen FC03-12.

n	C_1	C_4	C_5	C_6	C_7
0.741	2.520	5.329	-0.525	268.6	17.29

Table 4 Fitting parameters for specimen FC10.

C_4	C_6
5.825	414.2

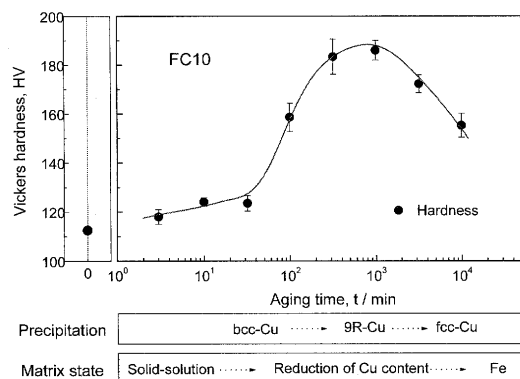


Fig. 4 Aging time dependence of hardness and the process of structural changes during aging.

4.2 熱時効実験

4.2.1 熱時効による硬度と組織の変化

Fig. 4にFC10のビッカース硬度の熱時効時間依存性と組織変化プロセスの模式図を示す。硬度は時効30min付近から急増し、約1kminで最大値をとった後減少した。この挙動はCuの析出に起因しており、微細なbcc-Cuの析出、9R構造、fcc構造への構造変態と、粗大化（析出物数密度の低下とサイズの増加）と関係する[8-10]。析出物形成および成長と同時に、マトリックスでは固溶Cu原子濃度の低下が進み、長時間の時効後には、マトリックス組織は純鉄に近い状態になると考えられる。純鉄に対してFe-Cu合金固溶体の硬度は大きいことから、固溶Cu原子は硬化に寄与すると言える。従って時効過程で固溶原子濃度が低下すると、Fe-Cu合金の軟化を引き起こす。しかし、実際にはその寄与は小さく、熱時効材に見られる硬度変化のピーク挙動は析出組織の変化に律速されている。

4.2.2 導電率の時効時間依存性

Fig. 5に室温で測定したFC10の導電率の時効時間依存性を示す。あわせて純鉄の導電率レベルを示した。導電率は、硬度と同様に時効30min付近から急増し

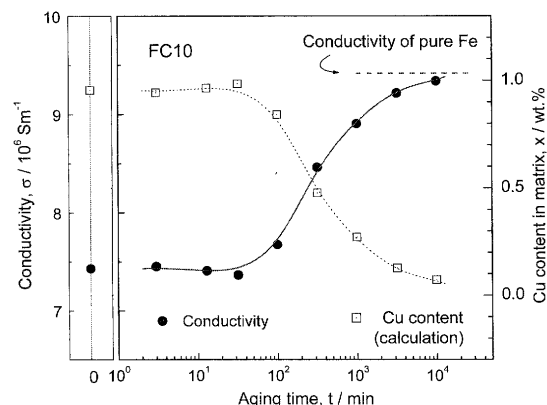


Fig. 5 Aging time dependence of conductivity and calculated content of Cu solute atoms in matrix.

たが、ピーク挙動をとらず純鉄の導電率に漸近した。これは時効析出時の固溶Cu原子濃度の減少を反映している。厳密には析出物の形成が導電率に与える影響も考える必要があるが[11]、ここではその効果は小さいとして、各時効時間での固溶Cu原子濃度 $x(t)$ を式(3)およびTable 2の係数を用いて算出した(Fig. 5 □印)。

4.2.3 磁気ヒステリシス損失の時効時間依存性

Fig. 6にFC10の各周波数の磁気ヒステリシス損失の時効時間依存性を示す。周波数1Hzで損失は単調に増加したが、低周波数では複雑な挙動を示した。Fig. 7に各時効時間での損失の周波数依存性を整理した。これらの測定値に対し、式(1)、Table 2-4の係数、Fig. 5で求めた固溶Cu原子濃度を用いて非線形フィットを行い、 W_{Static} 、 $W_{Dynamic}$ を求めた(Fig. 7実線)。

Fig. 8に解析により求めた静的損失項 W_{Static} および動的損失項 $W_{Dynamic}$ の時効時間依存性をまとめた。

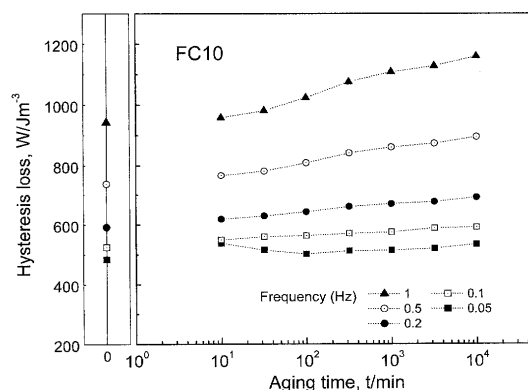


Fig. 6 Aging time dependence of hysteresis loss.

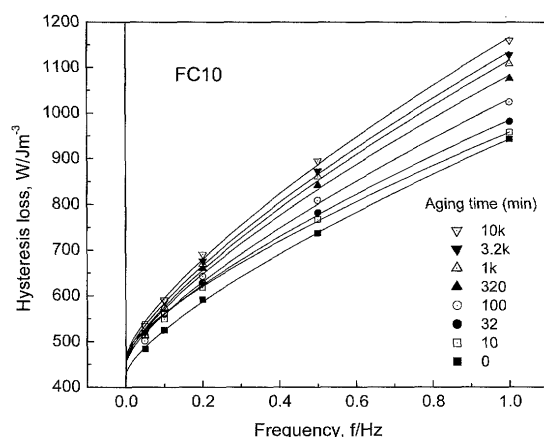


Fig. 7 Hysteresis loss vs frequency for specimen FC10.
The solid lines are model fits to the data.

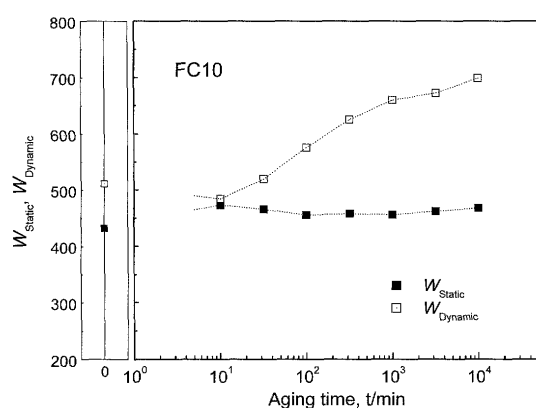


Fig. 8 Aging time dependence of W_{Static} and $W_{Dynamic}$.

W_{Static} の変化量は小さいものの、時効初期と後期で増加する傾向が見られた。一方、 $W_{Dynamic}$ の変化量は大きく、初期に減少後、後期で大きく増加した。

4.2.4 固溶状態・析出物の組織変化が磁性に与える影響

熱時効過程で生じる2つの組織変化が磁気特性に与える効果について考える。固溶 Cu 原子濃度の減少と析出物形成のそれぞれの効果を分離するため、Fig. 8 の W_{Static} , $W_{Dynamic}$ から、式(4)-(7)に従い各時効時間での $\Delta\mu_{solute}$, $\Delta\mu_{prec.}$, Δw_{solute} , $\Delta w_{prec.}$ を求めた。さらに固溶原子濃度変化の効果については、時効による変化量を明確にするため、次式の $\Delta\mu'_{solute}$, $\Delta w'_{solute}$ を算出した。

$$\Delta\mu'_{solute}(x(t)) = \Delta\mu_{solute}(x(t)) - \Delta\mu_{solute}(x(0)) \quad (9)$$

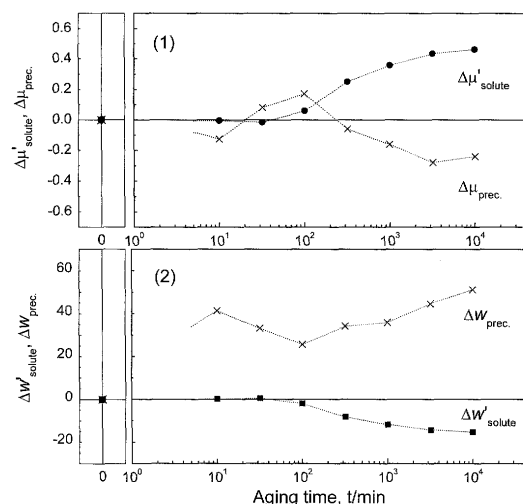


Fig. 9 Aging time dependence of $\Delta\mu$ and Δw .

(1) $\Delta\mu'_{solute}$, $\Delta\mu_{prec.}$, and (2) $\Delta w'_{solute}$, $\Delta w_{prec.}$.

$$\Delta w'_{solute}(x(t)) = \Delta w_{solute}(x(t)) - \Delta w_{solute}(x(0)) \quad (10)$$

Fig. 9 に $\Delta\mu'_{solute}$, $\Delta\mu_{prec.}$, $\Delta w'_{solute}$, $\Delta w_{prec.}$ の時効時間依存性をまとめた。 $\Delta\mu$ と Δw は、それぞれ磁化容易さと困難さに関係することから、時効時間依存性には逆の変化傾向が見られる。即ち、 $\Delta\mu'_{solute} \cdot \Delta w'_{solute}$ は時効30min 付近からそれぞれ増加・減少し、 $\Delta\mu_{prec.} \cdot \Delta w_{prec.}$ は時効初期にそれぞれ減少・増加を、その後一旦回復し、時効後期にまた減少・増加した。 $\Delta\mu'_{solute}$ と $\Delta w'_{solute}$ の変化の原因は時効に伴い固溶 Cu 原子濃度が減少して、マトリックス状態が純鉄に近づき磁化しやすくなったことによるが、 $\Delta\mu_{prec.}$ と $\Delta w_{prec.}$ の原因については明確で無い。時効初期の変化は、初期に生ずる内部応力と関係し[6]、後期の変化は例えば析出物サイズの増加と関係する可能性がある。これらのメカニズムの解明と硬度変化との対応については、今後さらに検討が必要である。

最後に、固溶状態と析出状態それぞれの組織変化が磁気特性に与える影響の大きさについて考える。Fig. 9 において、 $\Delta\mu'_{solute}$ と $\Delta\mu_{prec.}$, $\Delta w'_{solute}$ と $\Delta w_{prec.}$ のそれぞれを比較すると、時効前に対する時効後期の変化量は同程度である。即ち、固溶状態と析出状態の変化は、磁気特性に同程度の影響を及ぼしている。4.2.1 で述べたが、硬化の支配因子は析出物組織の変化であるので、磁気特性と機械特性の律速機構が少し異なることを示唆する。材料の劣化過程で複数の組織変化が生じ、さらに磁気・機械特性に及ぼす影響度が異なる場合、磁

気・機械特性量の間に直接的な相関がなくなることがあるので注意が必要である。中性子照射脆化では、照射促進効果による析出物の形成と同時に、マトリックス組織が変化する。熱疲労やクリープなどの高温環境下の劣化材でも同様である。格子欠陥密度が単に増加する材料劣化（例えば室温での塑性変形が支配的な劣化）と異なり、複数の組織変化を伴う劣化を対象とする場合、それら各々が磁気・機械特性に与える影響を把握する必要がある。本研究ではその一つの方法を提示することができた。材料劣化の非破壊評価法としての磁気応用を目指す上で、このように影響因子の分離を行い、磁気・機械特性量の相関機構を理解して適切な特性量を見出すことが重要になるとと思われる。

4 結言

照射脆化模擬材である Fe-Cu モデル合金熱時効材の動的磁気ヒステリシス特性を測定し、時効過程で生じる固溶 Cu 原子濃度の減少と析出物形成が磁気特性に及ぼす影響について調べた。ヒステリシス損失の周波数依存性の解析モデルを提案し、2つの組織変化が磁気特性に与える影響を分離した結果、両者の効果を考慮する必要があることがわかった。本研究で用いた手法は、マトリックスの組織変化を伴う他の材料劣化材の磁気特性の解析にも適用できると期待される。

謝辞

本研究の一部は文部科学省・科学研究費・基盤 B [No. 20360416]により行われている。

(2008 年 10 月 23 日受付, 2008 年 12 月 12 日再受付,
2009 年 1 月 30 日再々受付)

参考文献

- [1] G. R. Odette and G. E. Lucas, *Radiat. Eff. Defects Solids*, Vol.144, pp.189-231, 1998.
- [2] 福谷, 大野, 中田, 原子炉容器鋼の照射組織変化, 原子力安全システム研究所, 2001.
- [3] M. Pirlog, I. Altpeter, G. Dobmann, G. Hübshen, M. Kopp, and K. Szielasko, *Electromagnetic Nondestructive Evaluation (X)*, edited by S. Takahashi and H. Kikuchi, IOS Press, pp.170-177, 2007.
- [4] S. Takahashi, A. Kubota, S. Kobayashi, Y. Kamada, H. Kikuchi and K. Ara, *J. Mater. Processing Technology*, Vol.181, pp.199-202, 2007.
- [5] L. Vandenbossche, M. J. Konstantinovic, A. Almazouzi and L. Dupre, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol.40, pp.4114-4119, 2007.
- [6] Y. Kamada, D. G. Park, S. Takahashi, H. Kikuchi, S. Kobayashi, K. Ara, J. H. Hong, and I. G. Park, *IEEE Trans. Magn.* 43, pp.2701-2703, 2007.
- [7] R. C. O' Handley, *Modern Magnetic Materials*, A Wiley-Interscience Publication, New York, p.346, 2000.
- [8] A. Deschamps, M. Militzer, and W. J. Poole, *ISIJ International*, Vol. 41, pp.196-205, 2001.
- [9] M. E. Fine and D. Isheim, *Scripta Mater.*, Vol. 53, pp.113-118, 2005.
- [10] 加藤, 入門 転位論, 裳華房, p.143, 1999.
- [11] M. H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, and C. H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* Vol. 245, pp.224-237, 1997.