

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18817

研究課題名（和文）白色光源と高精度波長選択フィルターによる大気中構造材料劣化損傷評価への挑戦

研究課題名（英文）Degradation Analysis of Engineering Materials in Air Using White Light and Precise Optical Filter

研究代表者

三浦 英生（MIURA, HIDEO）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：90361112

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究においては、地球温暖化防止対策に資する次世代エネルギー機器の高効率化に不可欠な、機器動作環境の過酷化（高温高負荷化）に起因して生じる構造材料の強化微細組織のナノスケールでの崩壊過程の大気環境中における可視化技術の開発に挑戦した。高輝度白色光源を使用して構造材料表面を観察し、反射光を高精度フィルターを導入して波長選別し、各波長領域の画像を分離計測、比較することで代表元素の分布の変化を大気中で観察する技術の開発に成功した。本評価手法を適用することで、合金中の元素の偏析や局所酸化現象や塑性変形の進行に伴う表面粗さ変化など大気中で微細組織変化観察を実現できる見通しが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の構造材料の劣化損傷評価では電子顕微鏡の利用は不可欠であり、大気中で観察することは不可能である。本開発手法は、高輝度白色光を光源とし、構造材料表面に照射して特定の波長帯域の反射光の強度分布のみを選択的に分析することで材料表面の微細組織変化を非破壊評価するものである。したがって、大気中での観察を前提にしており、稼働中の機器に使用されている各種構造材料の組織変化に基づく劣化損傷状態を非破壊非接触で観察可能であることから、レーザー光で材料表面の元素分布の可視化という学術的な意義だけでなく、工学分野における各種構造材料の非破壊非接触での劣化損傷評価という極めて高い有用性があるものと期待している。

研究成果の概要（英文）：The strength of heat-resistant alloys at elevated temperatures was found to decrease drastically due to the disappearance of the initially formed strengthening texture, which was caused by the stress-induced acceleration of atomic diffusion of component elements of the alloys. It is very important, therefore, to clarify the degradation mechanism quantitatively and to develop the effective method for monitoring the micro texture change. Thus, a novel observation method of the micro texture change was developed by applying the wavelength dependence of the optical reflectance of each element. For example, the reflectance of nickel starts to decrease drastically when the wavelength of the irradiated laser is shorter than 450 nm. By scanning a laser beams with different wavelength on the surface of the alloys, it is possible to detect the change of the local composition of the alloys qualitatively.

研究分野：破壊予知と破壊制御

キーワード：機械材料・材料力学 解析・評価 構造・機能材料 非破壊検査

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策のため各種エネルギー機器の熱効率向上は必須課題であるが、動作温度の上昇が微細強化組織の崩壊を引き起す要因となり、従来想定されていない破壊現象が顕在化することを明らかになってきた。使用環境の過酷化に伴い、機器の動作環境において構造材料内部で原子拡散が活性化し、強化機構が崩壊するという現象の発生が研究レベルでは報告され始めている。最先端ガスタービンで使用されている Ni 基合金においては、タービンの遠心力による引張負荷と直交方向にナノメータオーダーの析出強化組織 (Ni_3Al) が連結粗大化し、Ni 基との境界近傍でき裂が発生し最終破断に到る。この組織変化は主として Al 原子のひずみ誘起拡散現象で生じることが明らかになっている。また、高速増殖炉用の配管、圧力容器材料として期待されている 9Cr-1Mo 鋼においても、従来の使用温度である 400 以下から、液体 Na の流動温度である約 550 で長期間繰返し振動負荷を受けると、製造時に創り込まれた微小強化組織であるマルテンサイト強化組織が原子拡散により消失し、使用環境において時々刻々材料強度が低下することで破壊が生じることが明らかになっている。この強化組織の崩壊は特定元素のひずみ誘起異方的拡散挙動を伴っており、材料の劣化損傷の評価にはこの特定元素の拡散挙動の可視化が不可欠であることを明らかにした。しかし、電子顕微鏡観察には微小試験片の作製が必要で、実機における損傷評価（非破壊検査）には大気中での観察技術の開発が不可欠である。従来の構造材料の劣化損傷評価では電子顕微鏡の利用は不可欠であり、主として走査型電子顕微鏡を応用した元素分布分析（エネルギー分散型 X 線分光法, EDX: Energy-Dispersive X-ray Spectrometry）や結晶方位分析（電子線後方散乱回折法, EBSD: Electron Back-Scatter Diffraction）などが行われてきた。しかし、これらの手法は電子顕微鏡内に微小試験片を導入する必要があり、実際に稼働している機器に使用されている材料の劣化損傷状態を、しかも大気中で観察することは不可能であった。

2. 研究の目的

本研究においては、地球温暖化防止対策に資する次世代エネルギー機器の高効率化に不可欠な、機器動作環境の過酷化（高温高負荷化）に起因して生じる構造材料の強化微細組織のナノスケールでの崩壊過程の大気環境中における可視化技術の開発に挑戦する。

今後のエネルギー機器用耐熱合金の使用環境は、高温高負荷環境にシフトしていくことは、熱効率を向上させ CO_2 排出削減を達成するためには必然であり、使用環境下における応力分布に依存した異方的な原子拡散の活性化による微細組織の変化が加速されることも本質的な課題であり、この組織変化（初期強化機構の消失）は材料強度を劣化させ、信頼性を低下させる本質的な問題である。したがって機器の安全安心な運転を保証するためには、使用環境における微細組織の変化の有無の確認（検査）、すなわち合金を構成する特定の元素の拡散挙動に基づく劣化損傷を非破壊非接触で観察する技術が不可欠であり、本研究において実際の構造機器で構造材料の劣化損傷を大気中で観察可能な技術の開発に挑戦する。

3. 研究の方法

構造材料を構成する代表元素の光学的反射率の波長依存性に着目し、元素ごとに反射率が急減するあるいは増加する波長が異なることを応用し、高輝度白色光源を材料表面に照射し、特定の波長領域の反射光強度分布を測定することで、着目した元素の濃度分布を可視化できるという着想に至った。例えば、ガスタービン用の代表的な耐熱合金構成元素である Ni の光学反射率は、近赤外領域から可視光の約 600 nm、の範囲ではほぼ一定であるが、600 nm から近紫外領域に向けて大きく減少する。一方上述した Al の反射率は近赤外から近紫外領域でほぼ不変である。したがって、波長 628 nm の Ar レーザ光で Ni 合金を観察した結果と波長 405 nm の GaN レーザで同一箇所を観察した画像を比較すると、電子顕微鏡画像と同質な情報を得ることができることを実証した。そこで本研究では高輝度白色光源を使用して構造材料表面を観察し、反射光を高精度フィルターを導入して波長選別し、各波長領域の画像を分離計測、比較することで代表元素の分布の変化を大気中で観察する技術の開発を目指す。初年度は既存の共焦点レーザ顕微鏡の光源を高輝度白色光源に変更し、紫外線対応の対物レンズ系と受光素子系を使用して図 2 のような画像が取得可能であることを検証する。これにより高輝度白色光源から波長選択することで特定波長のレーザ光源と同等の観察が可能であることを確認できると考えている。図 3 は劣化損傷の進行度合い (t/t_r) に伴い微細組織の変化を波長 405 nm のレーザ光で観察した例である。画像の濃淡と組織変化が観察されている状況を確認することができる。このような組織変化を高輝度白色光源でも観察できることを確認、実証する。

次に高輝度白色光源の出力光から高精度帯域選別光学フィルターを用いて半値幅 30 nm の準レーザ光を取り出し、構造材料面の反射率分布を測定（観察）する技術を開発する。

耐熱合金に使用される代表的な特性波長としては、例えば Al は約 850 nm (反射率極小)、Cr は約 450 nm (反射率極大)、Co は約 350 nm (反射率急減) などが有効であることは理論的に確認している。そこで高精度帯域選別光学フィルターと各波長領域に感度を有するセンサを高輝度白色光源とシステム化し、各種損傷を受ける耐熱合金の微細組織変化の大気中観察の実現を目指す。中心波長が異なる帯域選別光学フィルター(バンドパスフィルター)を複数準備し、フィルターを交換しながら構造材料表面から得られる反射光の強度分布を連続的に測定する。それぞれの観察画像間の輝度分布変化を画像処理により抽出することで、着目している元素分布の変化の検出可能性を検討する。赤外線加熱炉内で微小試験片にクリープ疲労負荷を与える既設実験システムを既に開発していることから、本研究で開発する光学系下で実負荷環境における耐熱合金組織の変化(劣化損傷)を観察する。微小試験片には今後産業界で活用が期待される複数の Ni 基と Cr-Mo 鋼を使用し、次世代機器の使用環境における寿命試験を実施し、高温におけるクリープ疲労環境下における材料強度信頼性データベースの構築も図る。

以上の研究により、機器動作環境の過酷化(高温高負荷化)に起因して生じる構造材料の強化微細組織のナノスケールでの崩壊過程の大気環境中における可視化技術の開発を実現する。

4. 研究成果

本研究では高輝度白色光源を使用して構造材料表面を観察し、反射光を高精度フィルターを導入して波長選別し、各波長領域の画像を分離計測、比較することで代表元素の分布の変化を大気中で観察する技術の開発に成功した。金属元素固有の反射率の波長依存性に着目し、Ni 基耐熱合金の非破壊組織観察、および Cr, Al の分光反射スペクトルを測定し、日本製のハイパースペクトルカメラ NH-8MS を用い、大気中で測定を行った。光源に、分光反射スペクトルの測定には、Nikon 製の光学顕微鏡 ECLIPSE LV-150 およびエバ・ジャパン製のハイパースペクトルカメラ NH-8MS を用い、大気中で測定を行った。光源には水銀灯(白色ランプ)を用い、反射スペクトルの測定波長域は約 400 nm~約 800 nm で、観察波長域選択幅は最小 5 nm である。測定結果を図 1 に示す。それぞれの元素で固有の反射スペクトルを有していることを確認できた。したがって、着目する元素の特徴的な波長帯域で試験片表面を観察することで濃度分布を観察可能である。まず波長 400~500 nm で Ni のスペクトル強度が他の元素と比較して低下していることに着目し、開発した観察系

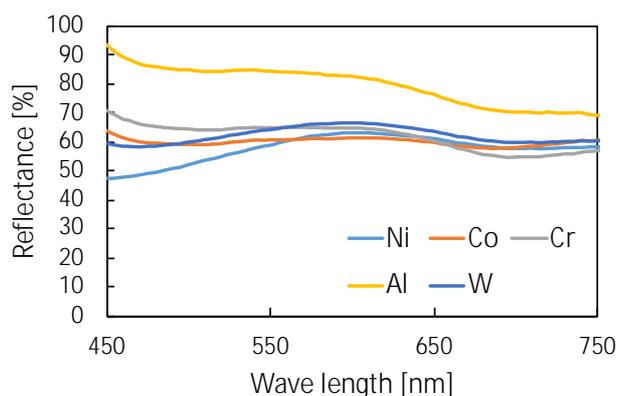


図 1 耐熱合金主要構成元素反射率の波長依存性

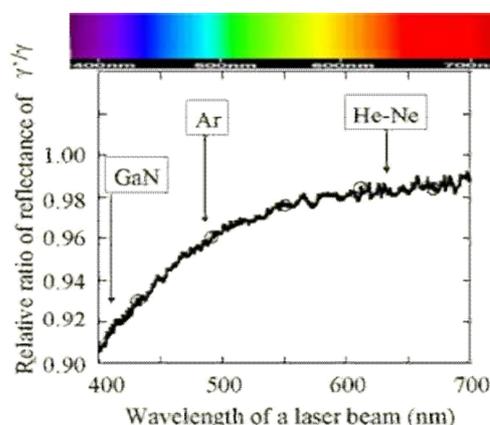
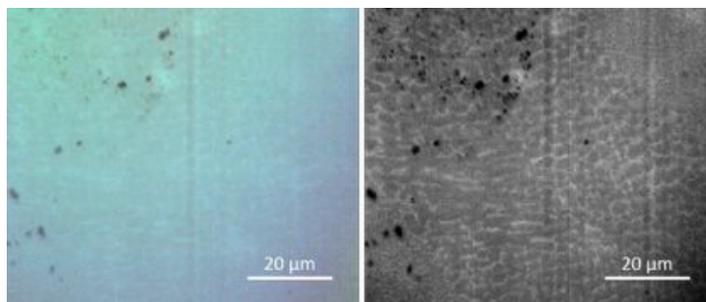


図 2 母相 (γ 相) と析出相 (γ' 相) の反射光強度比の波長依存性



(a) 白色光観察例 (b) 475 nm 帯域観察例

図3 Ni 基超合金分散強化組織観察例

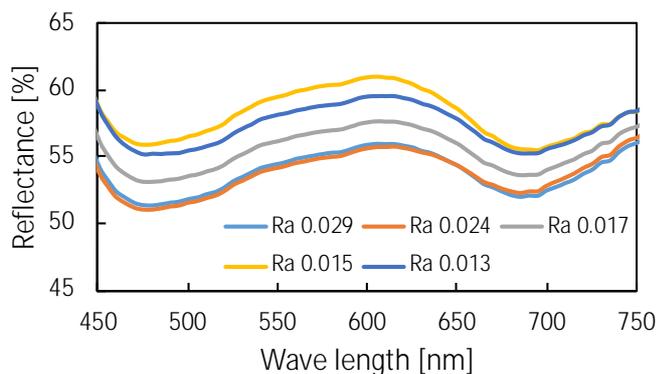


図4 Ni 基超合金反射光スペクトルの表面粗さ依存性

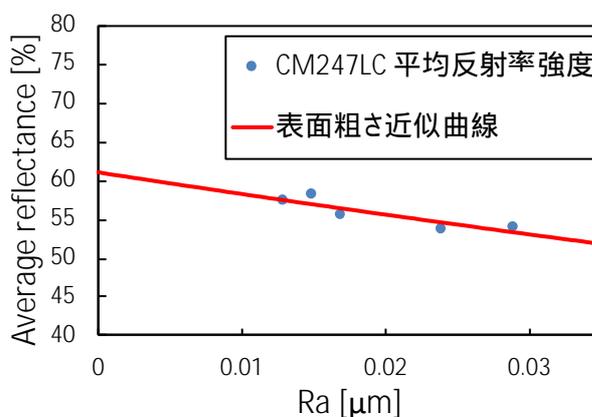


図5 表面粗さと反射光強度比の相関関係

で 475 nm 近傍の反射強度分布を測定することで大気中での微細組織変化観察が可能であることを実証した。一方向凝固型 Ni 基超合金 (CML247LC) では Ni 基の母相中に γ' 相 (Ni_3Al) を分散析出させ強化機構を構成している。母相と析出相間で Ni の組成比が異なるため、図 2 に示すように反射光強度比が短波長側で低下する。この原理を応用して本合金の微細組織を観察した結果を図 3 に示す。図中の濃灰色領域が本 Ni 基超合金の分散強化相 (γ' 相) ある。このように大気環境中でマイクロメータオーダーの微細組織 (構成元素の分布) を観察可能である。

次に試験片表面の表面粗さの反射スペクトルに及ぼす影響を検討した。Ni 基超合金試験片の表面粗さを化学機械研磨により変化させ、同一の位置で反射スペクトルの変化を測定した結果を図 4 に示す。表面粗さの増加に伴い、スペクトル強度は単調に減少するものの、スペクトル形態には著しい影響を及ぼさないことを確認した。このスペクトル強度変化と表面粗さの関係をまとめて図 5 に示す。本結果から、スペクトル強度変化を精密に測定することで、表面粗さの変化を定量的に評価で見通しが得られた。

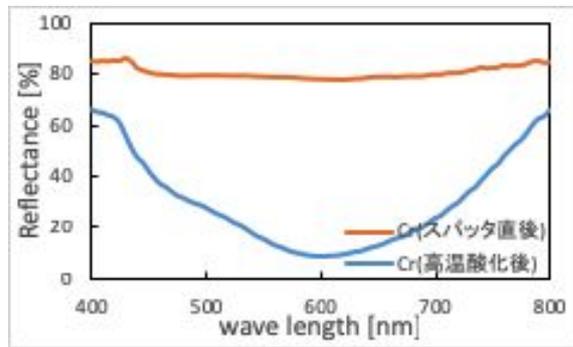


図6 Cr と Cr 酸化物の反射光スペクトル

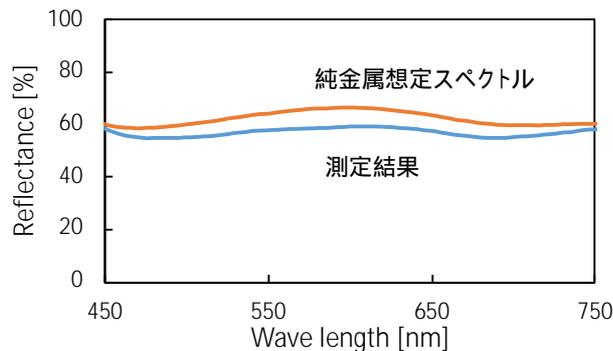


図7 Ni 超合金推定スペクトルと測定結果の比較

さらに耐熱合金系に添加されている代表元素として Cr, Al およびそれらの酸化物についてスペクトル分析を行い、金属とその酸化物でそれぞれ特徴的なスペクトル形態変化が生じることを確認した事例を図6に示す。本事例は Cr の酸化前後での反射光スペクトル変化を示したものであり、酸化物の形成により反射光スペクトルが明確に変化していることがわかる。したがって、酸化被膜の形成も大気中で分析評価できることを確認実証できた。

最後に、図1に示した各元素の反射スペクトルを用い、合金の組成を考慮した推定スペクトルと Ni 基超合金の実際の測定スペクトルの比較結果を図7に示す。両者にはわずかな相違が生じているが、この相違は図6に示した Cr 酸化物のスペクトルと対応することが確認できた。実際の合金表面には Cr の不動態皮膜が形成されていることは周知の事実であることから、本分析評価手法を用いることで試験片表面の微細組織を大気中で非破壊で測定できることを改めて確認実証することができた。

以上の結果から、1) Ni 基超合金において白色光源を用いた反射スペクトル分析により主要構成元素である Ni のクリープ損傷に伴う空間分布(微細組織)の変化を大気中で可視化を実証、2) 塑性変形に伴う表面粗さの変化が生じた場合特定元素のスペクトル形状は変化せず強度のみがシフトすることを確認し強度変化に基づく表面粗さ予測式を提案、3) 酸化により特定元素のスペクトル形状が大きく変化することを確認・実証した。したがって本評価手法を適用することで、耐熱合金の高温劣化損傷である、1) 微細組織(元素の空間分布)の変化、2) 塑性変形の進行に伴う表面粗さの変化、3) 高温環境における酸化の進行を白色光を用いた反射スペクトル分析で大気中で評価できる見通しが得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- 1) Taichi Shinozaki, Ken Suzuki, and Hideo Miura, "Disappearance of Martensitic Strengthened-Micro-Texture in Modified 9Cr-1Mo Steel Caused by Stress-Induced Acceleration of Atomic Diffusion at Elevated Temperatures", *Advances in Fracture and Damage Mechanics*, (査読有), vol. XVII, (2018), pp. 31-35. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.774.31)
- 2) Lei Cheng, Wei Yu, Qingwu Cai, Jinlong Lv, Hideo Miura, "Effects of prior microstructures and deformation parameters on the ultra-refining uniformity of Ti-Mo ferritic steel", *Materials Science and Engineering: A* (査読有), vol. 733, (2018), pp. 108-116. (DOI: 10.1016/j.mesa.2018.07.006)
- 3) Ken Suzuki, Takuya Murakoshi, Hiroki Sasaki, Hideo Miura, "Evaluation of Damage Evolution in Nickel-Base Heat-Resistant Alloy Under Creep-Fatigue Loading Conditions", *Proc. of ASME*

2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition (査読有), No. IMECE2017-72139, (2017), pp. 1-7. (DOI: 10.1115/IMECE2017-72139)

- 4) Takuya Murakoshi, Hayato Sakamoto, Taichi Shinozaki, Ken Suzuki and Hideo Miura, “Degradation of the Strength of Grains and Grain Boundaries of Ni-Base Superalloy under Creep and Creep-Fatigue Loadings”, Advances in Fracture and Damage Mechanics (査読有), vol. XVI, (2017), pp. 31-34. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.754.31)

〔学会発表〕(計8件)

- 1) Shin Kasama, Hideo Miura, “Non-destructive evaluation of degradation of materials using reflectance spectrum of metallic elements”, ZJU-TU Workshop on Advanced Materials and Manufacture, (March 18, 2019, Hangzhou, China).
- 2) 笠間 新, 鈴木 研・三浦 英生, “金属元素固有反射スペクトルを用いた構造材料劣化損傷非破壊検査技術”, 日本機械学会東北学生会第49回卒業研究発表講演会, (2019年3月5日, 秋田市)
- 3) Hideo Miura, “Observation of the Change of Micro Texture of Ni-base Alloy under Creep Loadings by Scanning a Laser Beam”, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength 2018, (招待講演), (Oct. 20, 2018, Xian, China).
- 4) 鈴木 亘, 鈴木 研・三浦 英生, “Ni基超合金 Alloy617 の高温クリープ疲労損傷過程における結晶粒界損傷機構の検討”, 日本機械学会東北学生会第48回学生員卒業研究発表講演会, (2018年3月7日, 郡山市)
- 5) Wataru Suzuki, Ken Suzuki, Hideo Miura, “Grain Boundary Damage of Ni-based Alloy617 Under Creep-Fatigue Loading at Elevated Temperatures”, 1st CityU-TU Joint Workshop on Advanced Materials and Manufacture, (March 20, 2018, Hong Kong, China).
- 6) Hayato Sakamoto, Ken Suzuki, Hideo Miura, “CREEP-DAMAGE-INDUCED DETERIORATION OF THE STRENGTH OF NI-BASE SUPERALLOY DUE TO THE CHANGE OF ITS MICROSTRUCTURE”, ASME2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, (Nov. 6, 2017, Tampa, FL, USA).
- 7) 澤瀬 燈, 鈴木 研・三浦 英生, “Ni基耐熱合金におけるクリープ初期損傷メカニズムの解明”, 日本機械学会東北支部第53期秋季講演会, (2017年9月30日, 八戸市)
- 8) Hideo Miura, “Degradation of the Strength of Grains and Grain Boundaries of Ni-Base Superalloy under Creep and Creep-Fatigue Loadings”, 16th International Conference on Fracture and Damage Mechanics (招待講演), (July 19, 2017, Firenze, Italy).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等：<http://www.miura.rift.mech.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：鈴木 研 (東北大学 准教授, 大学院工学研究科)

ローマ字氏名：Suzuki Ken

研究協力者氏名：村越 拓也 (東北大学大学院工学研究科 大学院学生)

ローマ字氏名：Murakoshi Takuya

研究協力者氏名：篠崎 太一 (東北大学大学院工学研究科 大学院学生)

ローマ字氏名：Shinozaki Taichi

研究協力者氏名：坂本 勇人 (東北大学大学院工学研究科 大学院学生)

ローマ字氏名：Sakamoto Hayato

研究協力者氏名：鈴木 亘 (東北大学大学院工学研究科 大学院学生)

ローマ字氏名：Suzuki Wataru

研究協力者氏名：澤瀬 燈 (東北大学 工学部 学生)

ローマ字氏名：Sawase Akari

研究協力者氏名：笠間 新 (東北大学 工学部 学生)

ローマ字氏名：Kasama Shin

研究協力者氏名：Lei Cheng (北京科学技術大学, 東北大学大学院工学研究科 大学院学生)

研究協力者氏名：Qingwu Cai (北京科学技術大学 教授)