

高調波法による A6061 アルミニウム合金中の微細粒子形成の評価

Evaluation of the formation of fine particles in the 6061-aluminum alloy by the second harmonic measuring method.

前田 悠希 (Yuuki Maeda) *1 松田 直樹 (Naoki Matsuda) *2

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *1 平方 寛之 (Hiroyuki Hirakata) *3

要約 照射脆化要因である溶質原子クラスタの形成に対する非破壊評価の適用を目的に、微細粒子の形成と非線形超音波伝搬特性の相関を調べた。熱時効を実施することで溶質原子クラスタが形成された状態を模擬した A6061 アルミニウム合金試験片の非線形パラメータを測定した。非線形パラメータの熱時効時間による変化は 1%程度であり、比較的小さいものであった。非線形パラメータと硬さには一定の相関が認められ、今回の測定体系では、非線形パラメータが微細粒子の形成に鈍感であるものの材料の非線形超音波伝搬特性が微細粒子の形成に依存する可能性が示唆された。

キーワード 非破壊評価, 照射脆化, 非線形超音波, 非線形パラメータ

Abstract The relationship between the formation of fine particles in the material and the characteristic of nonlinear ultrasonic propagation was investigated to apply the second harmonic wave measurement method to the detection of the formation of solute atom clusters, which is one of the causes of irradiation embrittlement. 6061 aluminum alloy specimens were aged to simulate the formation of solute atom clusters and nonlinear parameters of specimens were measured. The change of the nonlinear parameter by the length of aging time was as small as about 1%. There was a constant relationship between hardness and nonlinear parameter. It's suggested that the nonlinear parameter measured by the method described in this paper is insensitive to the formation of fine particles, but the characteristic of nonlinear ultrasonic propagation is dependent on the formation of fine particles.

Keywords Nondestructive evaluation, Irradiation embrittlement, Nonlinear ultrasonic, Nonlinear parameter

1. はじめに

原子炉容器の照射脆化の進展量の評価は、発電所の安全運転に不可欠である。現在、照射脆化は、原子炉内に装荷された監視試験片を定期的に取り出し、シャルピー衝撃試験や破壊じん性試験などの破壊試

験を実施することで評価されている⁽¹⁾。破壊試験による評価は、実施回数が制限され、連続的に照射脆化の進展量の評価することは不可能である。そのため、破壊試験に加えて実施回数が制限されない非破壊評価法を実施することによって連続的な照射脆化のモニタリングの実現が期待されている。

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 福井大学 工学系部門

*3 京都大学 工学研究科

照射脆化の原因は中性子照射によるマイクロ組織変化である。照射による代表的なマイクロ組織変化としては、溶質原子クラスタ、欠陥クラスタの形成、粒界偏析の発生などが挙げられる。既往の検討から、溶質原子クラスタの組成が材料の組成に依存すること、溶質原子クラスタの体積率と硬化量に相関がみられることが報告されており⁽²⁾、溶質原子クラスタの形成による硬化が照射脆化の主要因と考えられる。

マイクロ組織変化に対する非破壊評価として、転位密度や転位の平均ループ長などに敏感である⁽³⁾非線形超音波伝搬特性を用いた手法が注目されている。非線形超音波伝搬特性を利用した方法の一つに高調波法が挙げられる。高調波法は、材料内部で発生する2次高調波振幅から非線形パラメータを評価する手法であり、測定が比較的容易であることから広く用いられている。既往の検討では、疲労損傷やクリープ損傷などといったマイクロ組織変化と非線形パラメータの関係が検討されている^{(4)~(6)}。また、熱時効による非線形パラメータの変化を測定することで、析出物などの微細粒子と非線形パラメータの相関が調べられた。アルミニウム合金⁽⁷⁾や鉄鋼材料⁽⁸⁾、析出硬化型ステンレス鋼⁽⁹⁾などの熱時効による非線形パラメータの関係が検討され、熱時効時間によって非線形パラメータが変化することが報告されている。これらの検討の一部は、照射脆化の主要因である溶質原子クラスタの形成を評価することを目的に実施された^{(8)~(9)}。しかし、微細粒子の形成量と非線形パラメータの変化量の相関は必ずしも解明されていない。

本研究では、原子炉容器の照射脆化への非破壊評価法の適用を目的に、析出硬化型のアルミニウム合金中の微細粒子の形成と非線形パラメータの相関を調べた。なお、試験片に十分な量の転位を導入するために、熱時効の前に塑性ひずみを与えた。

2. 測定の原理

一般に、線形弾性体とみなされる金属材料の微小変形においてもわずかな応力-ひずみ関係の非線形性が認められる。応力-ひずみ関係の弱い非線形性によって、材料中で入射波の周波数の整数倍の周波数をもつ超音波（高次高調波）が発生する⁽¹⁰⁾。ここで、弾性体に周波数 f の超音波を入射したときを考える。摂動解析によると、周波数 $2f$ の超音波（2次高調波）の振幅 A_2 と周波数 f の超音波（基本波）の振幅 A_1 の関係は、

$$A_2 = \frac{\beta k^2 x}{8} A_1^2 \quad (1)$$

と与えられる⁽¹⁰⁾。式(1)において、 k は基本波の波数、 x は超音波の伝搬距離である。比例定数 β は、非線形パラメータと呼ばれる無次元量である。高調波法は、測定した非線形パラメータ β により材料の特性を評価する。

本検討では、接触探触子が検出した波形の基本波成分 A_1 、2次高調波成分 A_2 を用いて相対的な非線形パラメータを評価した。相対的な非線形パラメータは以下の式で定義される。

$$\beta' = \frac{A_2}{A_1^2} \quad (2)$$

相対的な非線形パラメータは、式(1)で定義した非線形パラメータと比例関係にある。その比例定数は実験系に依存するため、同一の実験系で求められた相対的な非線形パラメータを比較し、相対的な非線形パラメータの変化量で議論する必要がある。

3. 実験方法

3.1 試験片

供試材には、市販のA6061アルミニウム合金を用いた。JIS H4100によって規定されるA6061アルミニウム合金の組成を表1に示す⁽¹¹⁾。A6061アルミニウム合金から板状試験片を6体用意した。板状試験片の寸法は、 $30 \times 180 \times 7$ mmである。試験片の外観を図1に示す。

表1 A6061アルミニウム合金の組成⁽¹¹⁾

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.4~ 0.8	≤0.7	0.15~ 0.40	≤0.15	0.8~1.2	0.04~ 0.35	≤0.25	≤0.15	bal.

6体の試験片すべてに対して540°Cで4時間の溶体化処理 (solution annealing, SA) を実施したのちに水冷した。6体のうち1体は室温で保持した。この試験片をSA材と呼ぶ。残りの5体は万能試験機 (AG50kN-I, SHIMADZU) で試験片の長手方向におおよそ2%の塑性ひずみを与えるように引張った。試験片の塑性ひずみと0.2%耐力を表2に示した。塑性ひずみを与えた5体の試験片のうち、1体は室温で保持した。残りの4体には、220°Cでそれぞれ20分、40分、60分、900分の熱時効を行った。



図1 試験片の外観

表2 試験片の塑性ひずみ

番号	塑性ひずみ	0.2%耐力	熱時効の時間
SA	—	—	—
1	2.02%	94 MPa	—
2	2.29%	88 MPa	20 min
3	2.00%	97 MPa	40 min
4	2.10%	85 MPa	60 min
5	2.10%	95 MPa	900 min

3.2 超音波測定

3.2.1 実験装置

試験片の板厚方向に大振幅の超音波を伝搬させ、材料内部で発生する2次高調波の振幅を測定した。接続図を図2に示す。増幅器 (RPR-4000, RITEC) からバースト波を発生させ、減衰器 (RA-30, RITEC) を介して公称中心周波数5 MHz (V109, OLYMPUS) の探触子に印加した。なお、探触子に印加したバースト波は、周波数5 MHz、サイクル数10とし、振幅を320 V_{pp}までの範囲で段階的に変化させた。材料内部を伝搬した超音波は公称中心周波数10 MHz (V111, OLYMPUS) の探触子で検出した。探触子で検出した電気信号の波形は、オシロスコープ (DSOS054A, Keysight) で記録した。オシロスコープのサンプリングレートは1 GSa/sと設定し、S/N比の向上を目的に256回の加算平均を行った。

3.2.2 波形処理

記録した波形のうち試験片を1回透過した波を長さ1.9 μsのHanning窓をかけて切り出した。この波形に離散フーリエ変換を行い、周波数スペクトルを評価した。離散フーリエ変換は、データの末尾に0を加え、100,000点のデータとして行った。評価した周波数スペクトルから5 MHz成分と10 MHz成分を抽出し、それぞれ基本波振幅 A_1 、2次高調波振幅 A_2 とした。波形とスペクトル線図の一例をそれぞれ図3、図4に示す。

波形処理から得られた A_1 と A_2 の関係を図5に示

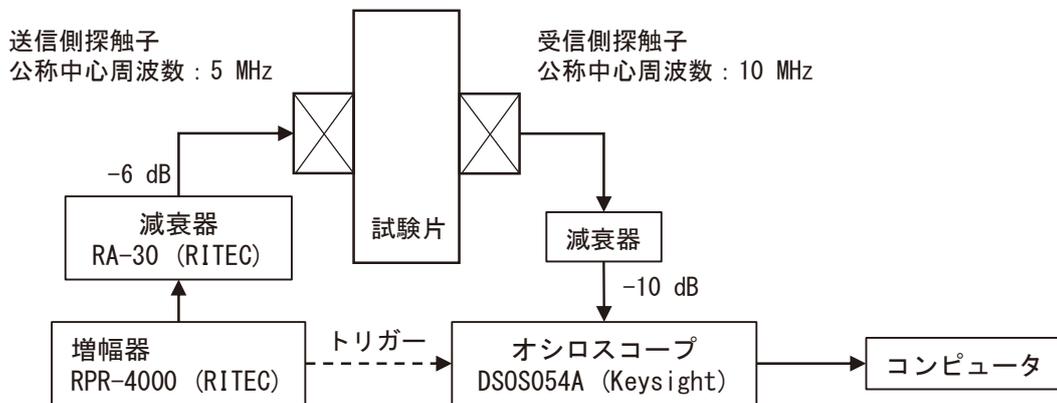


図2 実験系の接続図

す. 各々の実験で得られた A_1^2 と A_2 の決定係数 R^2 は, $R^2 \approx 0.999$ と極めて 1 に近いため, 2 節で述べたような非線形現象に由来した 2 次高調波が検出されていることが確認された. 式(2)で定義された相対的な非線形パラメータは, A_1^2 と A_2 の最小二乗法から得られた近似直線の傾きとした. 近似直線の例を図 5 の破線で示す. 求めた相対的な非線形パラメータは, SA 材の評価値の平均値で規格化し, 相対的な非線形パラメータの変化量を調べた.

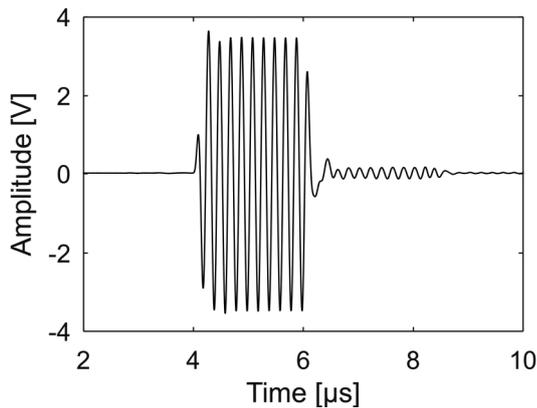


図 3 取得した電気信号の波形

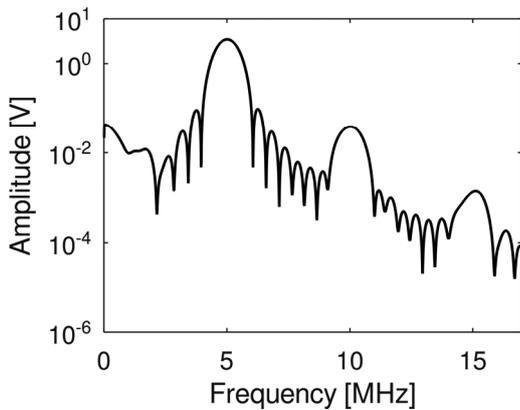


図 4 周波数スペクトル

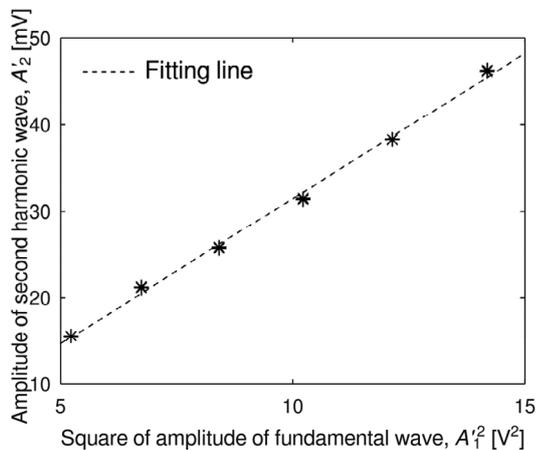


図 5 基本波振幅と 2 次高調波振幅の関係

3.3 硬さ測定

マイクロビッカース硬度計 (HVM-G31, SHIMADZU) を用いてビッカース硬さを測定した. 硬さ測定での荷重は 1.0 kgf と設定した. 硬さは各試験片について 5 回測定した.

4. 結果

4.1 超音波測定

相対的な非線形パラメータの変化量と熱時効時間の関係を SA 材の結果とともに図 6 に示す. エラーバーは, 測定値の 95%信頼区間である. 図 6 において白抜き点で示した SA 材と塑性ひずみを与えた後に追加の熱時効を行わなかった試験片の相対的な非線形パラメータを比較すると有意水準を 5%としたとき有意な差がみられた. その一方で, 塑性ひずみを与えた試験片の間での相対的な非線形パラメータの変化量は 1%以下であり, 塑性ひずみを与えた試験片の間で有意な変化は認められなかった.

4.2 硬さ測定

試験片のビッカース硬さを図 7 に示す. 測定値の標準偏差は, 図 7 のマーカーのサイズ以下であった. 試験片の硬さは, 熱時効時間に応じて変化した. 熱時効時間が 0 ~60 分では硬さがおおよそ 120%増大し, 900 分ではピーク硬さから 18%減少した. 表 2 から, 試験片に与えた塑性ひずみはほぼ一定であり, 塑性ひずみの差異が硬さに与えた影響は小さいと考えられる. そのため, 熱時効による硬さの変化は微細粒子の数密度や体積率の変化が原因であると判断した. 既往の検討によると, 熱時効によって析出する β'' 相析出物は, A6061 アルミニウム合金の硬化に最も大きく寄与する⁽¹²⁾. したがって, 時効時間が 0 ~60 分での硬化は, β'' 相析出物が増加した結果であると考えられる. また, 時効時間が長くなると準安定相の β' 相から安定相の B' 相に遷移し, 硬さが減少することが報告されている⁽¹²⁾. これは, 本実験で 900 分の熱時効によって硬さが減少したと整合する. 以上より, 熱時効時間に依存して微細粒子の数密度が変化した試験片であることがわかる.

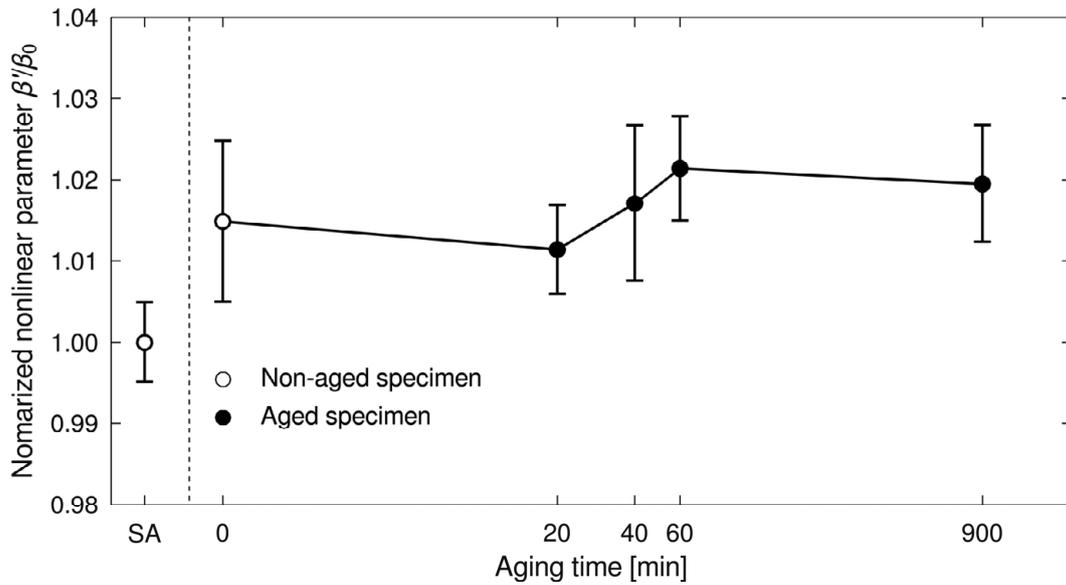


図6 熱時効時間と非線形パラメータの変化量

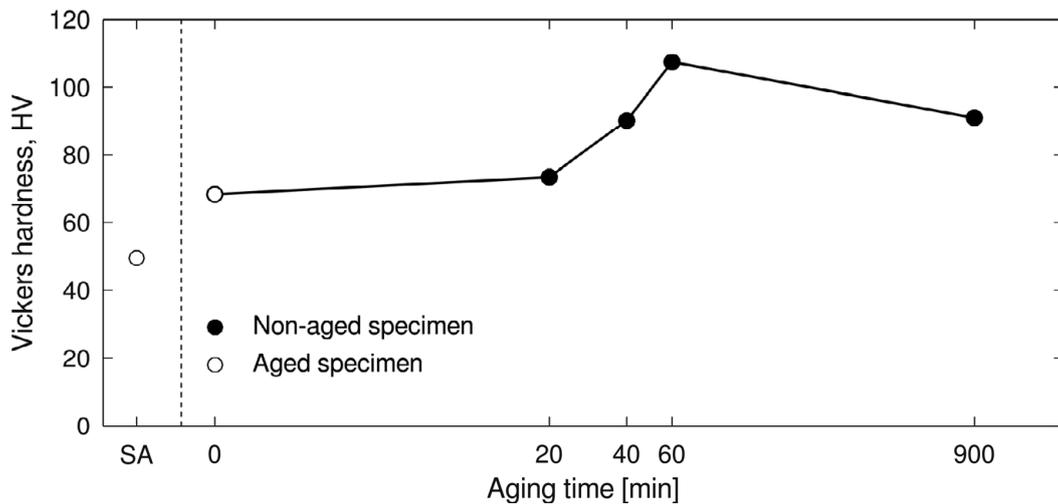


図7 熱時効時間とビッカース硬さの関係

5. 考察

5.1 塑性ひずみによる非線形パラメータの変化

塑性ひずみによって材料の相対的な非線形パラメータは有意に増大した。材料内部で発生する2次高調波の振幅は、式(1)で示すように超音波の伝搬距離に比例する。板厚方向に超音波を伝搬させたことを考慮すると、塑性ひずみを与えた試験片の相対的な非線形パラメータは減少することが想定される。しかし、相対的な非線形パラメータは、塑性ひずみによ

って増大した。これは、板厚の減少に伴う非線形パラメータの減少の影響が他の要因よりも小さく、塑性ひずみによる非線形パラメータの変化は、塑性変形による材料のマイクロ組織変化によるものと考えられる。

Hikataらは、図8のように張り出した転位近傍局所の応力ひずみ関係の非線形性を考察し、非線形パラメータが転位密度や転位の平均ループ長に依存するモデルを提案した⁽³⁾。このモデルでは、転位による非線形パラメータの変化 $\Delta\beta^{\text{dislocation}}$ は、転位密度 λ と転位の平均ループ長 L を用いて以下の式であらわされる。

$$\Delta\beta^{\text{dislocation}} \propto \lambda L^4 \quad (3)$$

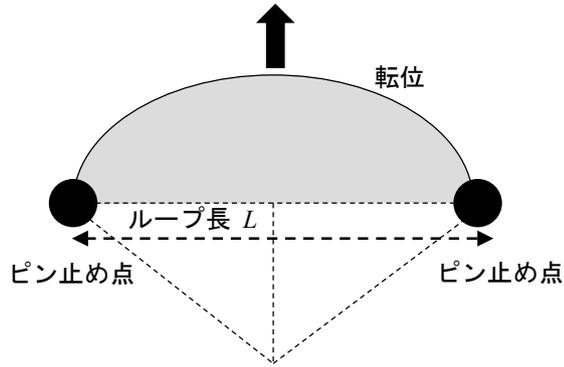


図8 Hikata らによる張り出した転位のモデル⁽³⁾

一般に、塑性変形は転位の増殖を伴う。したがって、塑性ひずみによって転位密度の値は大きく増大したと考えられる。その一方で、増殖した転位が他の転位の障害物として作用することから、転位の平均ループ長 L は減少したと考えられる。Zhu らによると、塑性変形による転位のループ長 L の減少量は転位密度の増大量と比較すると小さい⁽¹³⁾。そのため、平均ループ長の減少が非線形パラメータの変化に与える影響は限定的であると考えられる。

以上より、塑性ひずみによる相対的な非線形パラメータの変化は、塑性変形に伴う転位密度の増加が支配要因であると判断された。また、塑性ひずみによる相対的な非線形パラメータの増大は、既往の実験的検討^{(13), (14)}や数値解析⁽¹³⁾で得られている結果と整合し、測定した相対的な非線形パラメータは材料の非線形超音波伝搬特性を反映していることが確認された。

5.2 微細粒子の形成と非線形パラメータ

硬さ測定から、熱時効時間によって材料中の微細粒子の数密度や体積率が変化していることが確認された。その一方で、熱時効時間による相対的な非線形パラメータの変化量は1%程度と小さく、有意な差は認められなかった。図9に硬さと相対的な非線形パラメータの関係を示した。図9のエラーバーは測定値の標準誤差である。相対的な非線形パラメータと硬さには正の相関関係が認められた。このことから、本実験の測定系では相対的な非線形パラメータは微細粒子の形成に鈍感であるものの、材料の非線形超音波伝搬特性が微細粒子の形成に依存する可能性が示唆された。

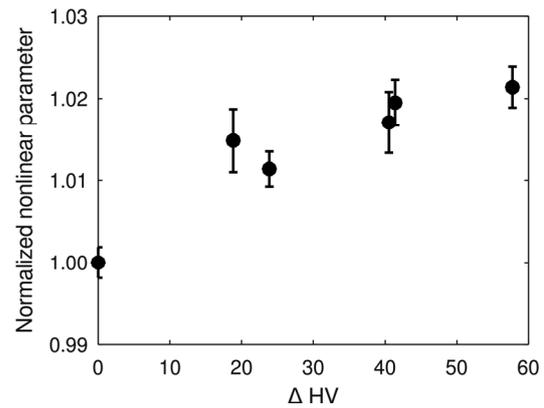


図9 ビッカース硬さと非線形パラメータの変化量

材料中の微細粒子による応力場は、転位の平均ループ長を減少させる。Cantrell らによると、体積率 f 、平均半径 r の母相に整合した微細粒子による非線形パラメータの変化 $\Delta\beta$ の関係は、

$$\Delta\beta \propto \frac{r^4}{f^{1/3}}, \quad (4)$$

とあらわされる⁽¹⁵⁾。また、硬さは \sqrt{fr} に比例して増大する⁽¹⁶⁾。したがって、相対的な非線形パラメータと硬さに正の相関関係がみられたのは、熱時効による微細粒子の平均半径の増大を反映したものと考えられる。非線形パラメータの変化量を定量的に議論するために、走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) を用いて微細粒子の分布を調べることが重要である。

5.3 実験機器で発生する2次高調波の影響

非線形パラメータの測定において、増幅器や探触子によって発生する2次高調波の振幅を考慮することは重要である⁽¹⁷⁾。本研究で用いた実験装置で発生する2次高調波の影響を単結晶ゲルマニウムで検討した例を図10に示す。図10は、3節と同一の実験系で測定された相対的な非線形パラメータと試験片の長さの関係である。単結晶ゲルマニウムは、参照材としてしばしば用いられ⁽¹⁸⁾、結晶方位の差異による非線形パラメータの変化を考慮する必要がないため測定対象として妥当である。試験片の長さは18 mm, 21 mm, 25 mm, 30 mmであり、超音波の伝搬方向は[001]方向である。図10から、測定された相対的な非線形

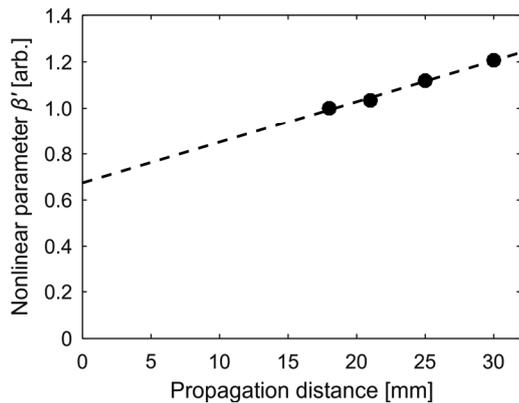


図10 非線形パラメータの伝搬距離依存性の一例

パラメータが伝搬距離に対して1次関数的に変化し、伝搬距離に依存する項と依存しない項をもつことがわかる。式(1)から、材料内部で発生する2次高調波は、伝搬距離に依存する項のみをもつ。したがって、伝搬距離に依存しない項は、増幅器や探触子などの実験機器で発生し、入射波に含まれる2次高調波に起因すると考えられる。3節で測定した相対的な非線形パラメータも同様に実験機器で発生した2次高調波を含んでおり、実験機器で発生する2次高調波と材料内部で発生する2次高調波を十分に分離して測定できていない。今後は、測定系の改良を通じて実験機器で発生する2次高調波の影響を小さくすることが必要である。

6. まとめ

照射脆化の主要因である溶質原子クラスターへの非破壊評価の適用を目的に、熱時効時間を変化させたA6061アルミニウム合金の非線形パラメータを求め、熱時効時間との相関を調べた。また、ビッカース硬さを測定することでマイクロ組織変化に関するデータを得た。

熱時効時間による相対的な非線形パラメータの変化量は1%程度であり、比較的小さかった。相対的な非線形パラメータと硬さには一定の相関が認められた。本実験の測定系では、非線形パラメータが微細粒子の形成に鈍感であるものの材料の非線形超音波伝搬特性が微細粒子の形成に依存する可能性が示唆された。

謝辞

本検討における熱処理の実施には京都大学工学研究科機械理工学専攻岸本将史准教授にご協力いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

文献

- (1) (社)日本電気協会, 原子炉構造材の監視試験方法の概要, JEAC4201-2007 (2007) .
- (2) 曾根田直樹, 土肥謙次, 野本明義, 他, “軽水炉圧力容器鋼材の照射脆化予測法の式化に関する研究 –照射脆化予測法の開発–,” 電力中央研究所報告 Q06019 (2007)..
- (3) A. Hikata, B.B. Chick, C. Elbaum “Dislocation Contribution to the Second Harmonic Generation of Ultrasonic Waves.”, *Journal of Applied Physics* Vol.36 (1), pp. 229–236 (1965).
- (4) J.Y. Kim, L.J. Jacobs, J. Qu, et al., “Experimental characterization of fatigue damage in a nickel-base superalloy using nonlinear ultrasonic waves.” *Journal of Acoustical Society of America*, Vol.120 (3), pp.1266–1273 (2006).
- (5) K. Balasubramaniam, J. S. Valluri, R. V. Prakash, “Creep damage characterization using a low amplitude nonlinear ultrasonic technique”, *Materials Characterization*, Vol. 62 (3), pp.275-286 (2011).
- (6) K.H. Matlack, J.Y. Kim, L.J. Jacobs, et al. “Review of Second Harmonic Generation Measurement Techniques for Material State Determination in Metals.”, *Journal of Nondestructive Evaluation*, Vol 34, 273 (2015).
- (7) 例えば, J.H. Cantrell, W.T. Yost, “Determination of precipitate nucleation and growth rates from ultrasonic harmonic generation. “, *Applied Physics Letter*, Vol. 77 (13), pp.1952–1954 (2000). など
- (8) D.C. Hurley, D. Balzar, P.T. Purtscher, K.W. Hollman, “Nonlinear ultrasonic parameter in quenched martensitic steels.” *Journal of Applied Physics*, Vol. 83 (9), pp. 4584–4588 (1998).
- (9) K.H. Matlack, H.A. Bradley, S. Thiele, et al., “Nonlinear ultrasonic characterization of precipitation in 17-4PH stainless steel”, *NDT & E International*, Vol. 71, pp.8-15 (2015).

- (10) T. Kundo, J. N. Eiras, W. Li, et.al., “Fundamentals of Nonlinear Acoustical Techniques and Sideband Peak Count”, in T. Kundo (ed.), “Nonlinear Ultrasonic and Vibro-Acoustical Techniques for Nondestructive Evaluation”, Springer, pp.1-88, (2019).
- (11) JIS H 4000 : 2014, アルミニウム及びアルミニウム合金の板及び条
- (12) G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys, *Acta Materialia*, Vol. 46 (11), pp.3893-3904 (1998).
- (13) W. Zhu, M. Deng, Y. Xiang, et.al., “Modeling of ultrasonic nonlinearities for dislocation evolution in plastically deformed materials: Simulation and experimental validation,” *Ultrasonics*, Vol. 68, pp. 134–141 (2016).
- (14) V. V. S. J, Rao, E. Kannan, R. V. Prakash, K. Balasubramaniam, “Observation of two stage dislocation dynamics from nonlinear ultrasonic response during the plastic deformation of AA7175-T7351 aluminum alloy,” *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 512(1-2), pp. 92–99 (2009).
- (15) J.H. Cantrell, X.G. Zhang, “Nonlinear acoustic response from precipitate-matrix misfit in a dislocation network.” *Journal of Applied Physics*, Vol.84 (10), pp.5469–5472 (1998).
- (16) 加藤雅治, 入門 転位論, 裳華房, p.147, (1999).
- (17) 平尾雅彦, “弾性波の非線形相互作用と応力の効果,” *非破壊検査*, Vol. 56 (6), pp. 292-296, (2007).
- (18) 例えば, Y. Abe, K. Imai, “Interferometric Measurement of the Third-Order Elastic Constants in Germanium and Gallium Arsenide”, *IEEE 1985 Ultrasonics Symposium*, San Francisco, CA, USA, 16-18 October 1985, pp.1109-1112, (1985). など