Zr を添加した HK40 および HP 耐熱遠心鑄造管の クリープ・疲労特性[†]

横 幕 俊 典* 小 織 満** 奥 田 隆 成**

Creep-Fatigue Properties of Zr-added HK40 and HP Heat-Resisting Centrifugal Cast Alloys

by

Toshinori YOKOMAKU*, Mitsuru SAORI** and Takanari OKUDA**

Creep-fatigue and oxidation properties of Zr-free and Zr-containing HK40 and HP centrifugal heat-resisting alloys were studied. The mechanism of improving these properties by Zr addition was discussed through microstructural examination of materials. The following results were obtained;

(1) A small amount of Zr addition markedly improves the low-cycle-fatigue life under creep conditions, creep rupture strength and ductility, and oxidation resistance of HK40 and HP.

(2) The improvement of creep-fatigue properties is thought to be brought about by the following two effects;

(i) Zirconium gives an excellent resistance to the localized oxidation of eutectic carbides and/or grain-boundaries, which can be fatigue crack initiation sites.

(ii) A number of small Zr-carbides (ZrC) are precipitated homogeneously in grains at elevated temperatures. These carbides suppress the formation of sub-boundaries and the precipitation of coarse carbides ($M_{23}C_6$) on sub-boundaries, which can be fatigue crack propagation paths.

Key words: Fuel cell reformer tube, Creep-fatigue, Crack-propagation, Oxidation resistance, Zirconium carbide

1 緒 言

燃料電池用リフォーマ・チューブは、最高 1000°C 付近で使用され、しかも頻繁な起動・停止による温度変動を伴うため、チューブ材料には優れた耐クリープ・疲労性や耐酸化性が要求される。筆者らは既に、HK40 (25Cr-20Ni 鋼) や HP (25Cr-35Ni 鋼) への Nb, Ti 添加は、微細な MC 系二次炭化物の析出によりクリープ強度と延性の向上をもたらすためクリープ・疲労寿命の改善に有効であることを明らかにした^{1),2)}。

一方、これとは別に 29Cr-34Ni 系のクラッキング・チューブ材において耐酸化性の改善には Zr, Ce の添加が有効であることを報告した³⁾。このうち Zr は、Nb, Ti と同様に MC 系の微細炭化物形成元素であることから、クリープ・疲労特性の向上も期待できる。

そこで今回は Zr を添加した HK40 および HP のクリープ・疲労特性を評価したところ、従来最も長寿命を示した HP に Nb, Ti を複合添加した HP-BST-M をのぐ特性が得られたのでその結果について報告すると共に、Zr 添加によるクリープ・疲労特性向上の

メカニズムについて考察した。

2 実 験

2・1 供試材

基本材料である HK40 および HP と、これらに Zr を添加した HK-Zr および HP-Zr の他、比較材料として HP に Nb を添加した HP-Nb、Nb, Ti を複合添加した HP-BST-M の、計 6 種類の遠心鑄造管 (肉厚 18 mm×外径 150 mm) を供試材とした。これらの化学成分を Table I に示す。

2・2 低サイクル疲労およびクリープ破断試験

前記の遠心鑄造管の長手方向に、Fig. 1(a)および(b)の試験片を切り出し、800 および 1000°C で低サイクル疲労試験およびクリープ破断試験を行った。

低サイクル疲労試験は高周波誘導加熱式の電気油圧サーボ疲労試験機を用い、ひずみ制御の fast-fast (pp 型)、slow-fast (cp 型) 鋸歯状波形および引張側に 15 分の保持を持つ台形波で行った。なお、fast および slow 波のひずみ速度は前報と同じくそれぞれ 2 および 0.02 %/sec とした¹⁾。

† 本報を「燃料電池用リフォーマ・チューブ (第 3 報)」(Reformer-Tubes for Fuel-Cell Application, III) とする。
原稿受理 昭和 63 年 4 月 15 日 Received Apr. 15, 1988

* 正 会 員 (株)神戸製鋼所材料研究所 神戸市中央区脇浜町, Materials Research Laboratories, Kobe Steel Ltd., Wakihamacho, Tyuoh-ku, Kobe

** (株)神戸製鋼所材料研究所 神戸市中央区脇浜町, Materials Research Laboratories, Kobe Steel Ltd., Wakihamacho, Tyuoh-ku, Kobe

Table I. Chemical compositions of materials used in the present study.

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	Ti	Zr
HK40	0.43	0.88	0.52	24.4	21.3	—	—	—
HK-Zr	0.41	0.86	0.61	24.0	23.1	—	—	0.24
HP	0.48	1.19	0.78	25.5	34.3	—	—	—
HP-Nb	0.45	0.99	1.33	24.8	35.1	1.38	—	—
HP-BST-M	0.49	0.90	0.81	24.9	35.0	0.72	0.10	—
HP-Zr	0.48	1.18	0.54	25.7	34.8	—	—	0.35

Fig. 1. Specimen configurations.

2・3 疲労き裂伝ば試験

管長手方向に採取した Fig. 1 (c) の中央切欠き試験片を用いて, 800°C で荷重制御 fast-fast 波 (周波数 1 Hz) および台形波 (引張保持 2 分) により, 疲労き裂伝ば試験を実施した. 用いた試験機は低サイクル疲労試験機と同一である. 所定サイクルごとにき裂を

Fig. 2. Total strain range vs. cycles to failure under pp-strain waveform at 1000°C.

Fig. 3. Total strain range vs. cycles to failure under cp-strain waveform at 1000°C.

はさむ標点距離 2.5 mm の開口変位と荷重をコンピュータにより自動計測し, 除荷弾性部のコンプライアンスからき裂長さを算出した. また, 破壊力学パラメータとして荷重-開口変位ループから繰返し J 積分範囲 ΔJ_f およびクリープ J 積分範囲 ΔJ_c を算出した.⁴⁾

2・4 酸化試験

7.5^W×20^L×3.5^T の板状試験片に大気中で 1200°C × 1 時間加熱→空冷を 30 回繰り返し, 試験前後の重量変化により耐酸化性を評価した. また表面近傍の酸化状況を光学顕微鏡により観察した.

3 実験結果

3・1 低サイクル疲労試験

(1) pp 特性 (fast-fast 波における疲労特性)

Fig. 2 に 1000°C における pp 波形条件下の疲労寿命線図を示す. Zr を添加しない材料のデータは薄ズミで示したバンド内にあるが, Nb および Nb+Ti 添加材はこの中でもやや長寿命であった. Zr 添加材はこのバンドより更に長寿命側に位置しているが, 後述の cp 波および引張保持台形波における疲労寿命に比べると, 材料間の差は小さかった.

(2) cp 特性 (slow-fast 波における疲労特性)

Fig. 3 に 1000°C における cp 波形条件下の疲労寿命線図を示す. HK40 は最も短寿命であるが, これに

Fig. 4. Total strain range vs. cycles to failure under tensile-hold strain waveform at 1000°C.

Fig. 5. Creep rupture strength and reduction of area at 1000°C.

Zr を添加することにより 1.5～2 倍の寿命が得られ、HP に匹敵する程となった。HP についても Zr 添加の効果は大きく、Nb や Nb+Ti 添加よりもはるかに寿命改善効果が大きかった。

(3) ひずみ保持疲労特性

Fig. 4 に 1000°C における台形波の疲労寿命線図を示す。台形波でも cp 波形の場合と同じく Zr の添加により HK40 および HP の寿命が著しく増加した。

以上、いずれも 1000°C の結果のみ示したが、800°C でも同様に Zr による cp および引張保持特性の改善効果が認められた。

3・2 クリープ破断特性

Fig. 6. Crack propagation rate under pp- and tensile-hold strain waveforms at 800°C.

Fig. 7. Weight change after cyclic oxidation test at 1200°C.

Fig. 5 に 1000°C におけるクリープ破断強度と同破断絞りを示す。10～100 時間以内の短時間側を除いて HK-Zr、HP-Zr とベース鋼の HK40、HP より破断強度、破断絞りとともに高かった。特に、HK-Zr は Ni 量の高い HP や HP-Nb よりも更に高いクリープ強度を有していること、一方 HP-Zr はクリープ破断延性が高いのが特徴である。800°C においては、これらの特徴が更に顕著であった。

3・3 疲労き裂伝ば特性

Fig. 6 に 800°C における HK40、HP、HK-Zr および HP-Zr の疲労き裂伝ば特性を示す。pp 波形条件下では 4 材料の差はほとんど認められないが、台形波においては Zr 無添加材に比べて添加材のき裂伝ば速度が明らかに遅くなっており、クリープ・疲労条件下のき裂伝ば特性の改善に Zr 添加が有効であることがわかった。また、本図には示さなかったが Nb、Ti を添加した HP のき裂伝ば特性は、HK40 とほとんど大差なかったことより、Zr 添加の効果はき裂伝ばに対して特に大きいと言える。

3・4 耐酸性

加熱・冷却の繰り返しにより、試料表面の酸化スケールのはく離が進行し、30 サイクル経過後には Fig. 7 に示すような酸化減量となった。Zr の添加により酸

Fig. 8. Crack propagation path of HP alloy in tensile-hold low cycle fatigue test at 800°C.

化減量はそれぞれベース銅である HK40 や HP の 1/3 以下に減少し、逆に Nb, Nb+Ti 添加は酸化減量が大きくなることがわかった。

4 考 察

4・1 クリープ・疲労試験後のミクロ組織

前章で述べたとおり HK40, HP いずれの場合にも Zr の添加により、クリープ・疲労相互作用条件下の寿命が著しく改善されることが明らかになった。このメカニズムを検討するために cp または台形波の低サイクル疲労試験後の平滑材について、破断後のミクロ組織を詳細に観察した。

Fig. 8 に 800°C における台形波試験での二次き裂先端付近の光学顕微鏡写真を示す。き裂は、鋳造のままの状態から存在していた共晶炭化物とマトリックスとの界面やデンドライト粒界を伝はする他、後述するように試験中に生じた亜粒界に沿っても伝はしている様子がわかる。したがって、共晶炭化物や粒界、亜粒界の性状に対する Zr の影響について着目する必要があると考えられる。

耐熱遠心鋳造管において、微量の合金元素の添加が共晶炭化物の形態を変化させ、これがクリープ破断特性等に影響を及ぼすという報告がある⁵⁾。しかし、本供試材においては Zr 添加の有無によって共晶炭化物の面積分率や形態に有意な差は認められず、Zr の共晶炭化物への寄与は小さいと思われる。

800°C 台形波試験での各材料の破面近傍のミクロ組織を Fig. 9 に比較した。最も寿命の短かった HK40 では、粒内に明瞭な亜粒界が多数認められるのに対し、HK-Zr ではこれが極めて少ない。亜粒界がき裂進展経路になるという上記の事実から、亜粒界の少ない HK-Zr の寿命が長いことは十分理解できる。更に HP 系の材料について比較すると、HP, HP-Nb, HP-BST-M, HP-Zr の順に次第に亜粒界が不明瞭になっており、この順位はクリープ・疲労寿命の長さに対応している。このことから、試験中の亜粒界の形成がクリープ・疲労特性と密接に関係していると考えられる。

そこでこの亜粒界に注目して、更に詳細な組織観察

Fig. 9. Microstructures of materials after tensile-hold low cycle fatigue test at 800°C (The arrows in photographs show sub-boundaries.)

Fig. 10. Distribution of precipitated carbides ($M_{23}C_6$) after tensile-hold low cycle fatigue test at 800°C .

を行った。Fig. 10 は走査電顕による観察例である。HK40 では亜粒界が明瞭に観察され、しかもこの亜粒界上に炭化物 ($M_{23}C_6$) が連なって析出していることがわかる。一方 HK-Zr では、亜粒界の形成が不明瞭で、また $M_{23}C_6$ は粒内に比較的均一に分散して析出している。

Fig. 11 に薄膜透過電顕写真を示す。走査電顕写真でも観察されたように、HK40 では粗大な炭化物 ($M_{23}C_6$) が列状に並んでいるが、Zr 添加材では $M_{23}C_6$ は粒内にアトランダムに析出しており、また非常に細かい析出物が多数観察される。粒内の微細析出物は電子線回折の結果、ZrC であることが判明した。

このような MC 系の微細炭化物は Nb や Ti 添加の場合にも観察される⁶⁾が、Fig. 12 に示すようにその寸法は ZrC の場合の方がかなり小さい。Zr 添加材は

このように微細炭化物の粒内均一分散により、亜粒界の形成や $M_{23}C_6$ の析出に対する抑制効果が大きく、これによってクリープ・疲労条件下の低サイクル疲労およびき裂伝ば特性が改善されるものと考えられる。

また、従来から Zr は Ni 基超合金等で B と同様粒界強化元素としてよく知られており、また脱酸、脱窒効果も期待できるため、今後これらの点についても明らかにする必要がある。

4・2 クリープ・疲労特性に及ぼす延性の影響

前報で、cp 条件下の疲労寿命を支配する材料因子としてクリープ破断特性が重要であることを指摘した¹⁾⁷⁾。すなわち 25Cr-20 Ni から 35Ni への高 Ni 化、Nb や Ti の添加、低炭素化、加熱時効などによる cp 疲労寿命の増加は、いずれも主としてクリープ破断延性の向上によるものであることを明らかにした。

Fig. 11. Transmission electron micrographs of specimens tested under cp-strain waveform at 1000°C .

Fig. 12. MC-type carbide size of Zr- and Nb, Ti-containing materials.

そこで、今回の Zr 添加材についても同様の検討を行った。Fig. 13 (a)および(b)はそれぞれ非弾性ひずみ範囲 0.5 % における cp 波および台形波の疲労寿命と、対応する破断時間における各材料のクリープ破断延性との関係をプロットしたものである。いずれの場合でもクリープ破断延性の増大とともに疲労寿命が増加するが、Zr 添加材は、他の材料に比べて同じ破断延性でも疲労寿命が長いことが分かる。これは寿命を支配している材料因子として、クリープ破断延性以外の因子を考えなければならないことを示唆しているものと思われる。

Zr は前章で述べたように耐酸化性を著しく改善する点を考慮すると、環境との相互作用も寿命を左右する重要な因子であると考えられ、次項では環境の影響について考察した。

4.3 クリープ・疲労特性に及ぼす酸化の影響

加熱・冷却が繰り返されると、酸化膜の成長とスケーリングが繰り返され、全面酸化が進行していく。Zr がこのような全面酸化を抑制することは既に述べ

Creep ductility, $D_c = -\ln(1-RA)$

(a) cp-strain waveform.

Creep ductility, $D_c = -\ln(1-RA)$

(b) Tensile-hold strain waveform.

Fig. 13. Relationship between fatigue life under cp and tensile-hold strain waveforms and creep ductility.

Fig. 14. Microstructure of materials after cyclic oxidation test at 1200°C.

たが、この機構として、種々提唱されている。^{8),9)}

- (i) ZrO_2 による皮膜の熱応力低減説,
 - (ii) ZrO_2 棒状酸化物による酸化皮膜とマトリックスの機械的固着説
 - (iii) Zr の混入による皮膜の塑性変形能の向上説,
 - (iv) 高温まで安定な ZrC の粒成長抑制効果による皮膜破壊防止説,
- がその主なものである。

本材料においても、EPMA による分析の結果、皮膜とマトリックス間に Zr の酸化物が存在することが明らかになった。これは上記の(i)(ii)の機構を支持している。また既に述べたとおりマトリックス中に ZrC が存在したことから、(iv)の機構も考えられよう。

しかしながら、本材料で特徴的なことは Fig. 14 に示すように、Zr を添加したものは $Cr_{23}C_6$ を主とする共晶炭化物や粒界の局部酸化や内部酸化が少ないことである。このことからマトリックス中の Zr は共晶炭化物や粒界への酸素の拡散を抑制しているものと考えられる。あるいはまた表面に形成された強固な皮膜が外部からの酸素の侵入を抑えていることも考えられる。

いずれにしてもこのような局部酸化は、応力が作用すると容易にき裂となり得るため、全面酸化以上に疲労寿命に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。事実、疲労試験片に無負荷で長時間加熱を行った後、低サイクル疲労試験を行ったところ、疲労き裂はこのような局部酸化を受けた部分より発生し、その寿命も長時間加熱を行わなかったものに比べて短いことを確認した。この事実は加熱中の局部酸化が、疲労寿命にも影響を及ぼすことを示唆している。

以上のように Zr 添加は全面酸化を抑制すると同時に、共晶炭化物や粒界の局部酸化を抑制する。したがって、長時間高温に加熱されるクリープ・疲労条件下においても Zr がき裂発生寿命を向上しているものと考えられる。

今後真空中の疲労試験等を行って、この点をより明らかにしていきたい。

5 結 論

HK40 および HP をベースに少量の Zr を添加した耐熱遠心鑄造管を中心に、クリープ・疲労特性を評価し、以下の結果が得られた。

(1) HK40 および HP に少量の Zr を添加することにより、クリープ・疲労条件下の低サイクル疲労寿命をはじめ、クリープ強度、クリープ破断延性、耐酸化性のいずれをも向上した。

(2) Zr 添加による低サイクル疲労寿命の向上は、つぎの2つの相乗効果によるものと推定された。

(i) Zr はき裂の起点となる共晶炭化物や粒界の局部酸化を抑制するため、き裂発生寿命を向上する。

(ii) Zr は加熱中に、Nb や Ti などよりも更に細かい二次炭化物 ZrC となって粒内に均一に析出し、き裂の伝ば経路となる亜粒界上への転位の集積や粗大な $M_{23}C_6$ の析出を抑制するため、き裂伝ば寿命が向上する。

(昭和62年12月17日 第25回高温強度シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) 横幕俊典, 小織 満, 奥田隆成, 野原 章, 材料, **37**, 308 (1988).
- 2) 横幕俊典, 小織 満, 野原 章, 材料, **38**, 154 (1989).
- 3) 奥田隆成, 横幕俊典, 小織 満, 鉄と鋼, **73**, S 495 (1987).
- 4) 平 修二, 大谷隆一, 北村隆行, 山田勝彦, 材料, **28**, 414 (1979).
- 5) B. Zaghoul, T. Shinoda, R. Tanaka, Superalloys, Proc. 3rd Int. Symp. p. 265 (1976).
- 6) 太田定雄, 小織 満, 吉田 勉, 山本浩太郎, 学振123 委研究報告, **22-3**, 367 (1981).
- 7) 横幕俊典, 奥田隆成, 小織 満, 鉄と鋼, **73**, S 494 (1987).
- 8) 岡部廣文, 日本金属学会誌, **49**, 891 (1985).
- 9) 諸石大司, 富士川尚男, 牧浦宏文, 鉄と鋼, **63**, 674 (1977).