耐熱鋳鋼のクリープ・疲労特性におよぼす 組織と力学因子について†

横 幕 俊 典* 小 織 満**

Microstructural and Mechanical Factors Affecting Creep-Fatigue Properties of Heat Resisting Cast Steels

by

Toshinori YOKOMAKU* and Mitsuru SAORI**

Low cycle fatigue(LCF) and fatigue crack propagation(FCP) tests under creep conditions were carried out on HK40, HP, and their modified alloys containing a small amount of Zr, Nb, and/or Ti. The failure mechanism was established based on the microscopic observations by the scanning and transmission electron microscopies. Also, the mechanical factors affecting the LCF life were discussed, considering the crack propagation law. The main results obtained are as follows;

(1) The addition of Nb, Ti and/or Zr improves the LCF life and the FCP resistance under creep conditions. In particular, the effect of Zr is marked.

(2) Cracks propagate along the intensive sub-boundaries, on which coarse $M_{23}C_6$ carbides precipitate during the LCF test.

(3) Zirconium, Nb and Ti form fine and dispersed secondary carbides (MC) in the matrix of material. These fine carbides lead to a uniform dislocation structure without intensive sub-boundaries and then result in the dispersed precipitation of coarse $M_{23}C_6$ carbides. Accordingly, the addition of these elements improves LCF and FCP properties.

(4) From a mechanical viewpoint, the LCF life can be determined by the fatigue and creep crack propagation laws and the strain energy densities which are obtainable based on J -integral analysis on a cracked body.

Key words : Creep-fatigue, Crack propagation, Carbide, Dislocation, Sub-boundary, J -integral, Strain energy density, Centrifugal cast alloy, Fuel cell reformer

1 緒 言

燃料電池用リフォーマ・チューブは運転中の最高温度が約 1000°C にも達し、しかも頻繁な温度変動を受けるため、使用されるチューブ材料には優れたクリープ・疲労特性が要求される。

筆者らは、前報において化学工業用リフォーマ・チューブとして多用されている耐熱遠心鋳造管 HK40 および HP に対して、少量の Nb, Ti または特に Zr を添加することにより、クリープ条件下での低サイクル疲労特性を著しく向上でき、燃料電池用リフォーマ・チューブとして適用できることを明らかにした^{1),2)}。通常の HK40 や HP では、疲労過程において粗大な $M_{23}C_6$ 型炭化物が列状に析出し、この列状炭化物がき裂の優先伝ば経路になるが、Zr や Nb, Ti の添加は加熱中に微細な MC 型炭化物を析出させる

ことによって、逆に列状の粗大炭化物の析出を抑制し、低サイクル疲労におけるき裂伝ば寿命の向上に寄与していることを推論した²⁾。

本報では、前報に引続き平滑材の低サイクル疲労試験片について、前記粗大炭化物の析出挙動を左右する転位組織と微細炭化物の析出状態をさらに詳細に観察し、低サイクル疲労破壊の微視的機構について検討した。一方、予き裂材についてクリープ・疲労き裂伝ば試験を実施し、Zr および Nb, Ti 添加によりき裂伝ば抵抗が向上することを検証した。さらに平滑材の低サイクル疲労寿命が、予き裂材の J 積分に基づくき裂伝ば則から導かれ、疲労およびクリープ J 積分を与えるひずみエネルギー密度関数によって支配されていることを明らかにした。

2 実 験

† 本報を「燃料電池用リフォーマ・チューブ (第 4 報)」(Reformer-Tubes for Fuel-Cell Application, IV) とする。

原稿受理 平成元年 2 月 1 日 Received Feb. 1, 1989

* 正 会 員 (株)神戸製鋼所機械研究所 神戸市西区高塚台, Mechanical Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., Takatsukadai, Nishi-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, Chuo-ku, Kobe

2・1 供試材

HK40, HP およびこれらに微量の Nb, Ti または Zr を添加した計 6 種類の耐熱遠心鑄造管 (肉厚 18 mm×外径 150 mm) を試験した。それぞれの化学成分を Table I に示す。

Table I. Chemical compositions of materials.

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

2・2 低サイクル疲労試験および微視組織観察

Fig. 1 (a) の平滑丸棒試験片を用い, 800°C でひずみ制御三角波および台形波 (15 分引張保持) の試験を行った。両波形ともランプ速度はクリープの影響のない 1~2 %/sec とした。なお, 1000°C での低サイクル疲労試験結果については前報²⁾にて既に報告済みである。

微視組織観察用の試料としては上記の破断試験片の他, 同一繰返し数 (HK40 の破損繰返し数の約 1/2) にて中断した試験片を用いた。更に前回試験した 1000°C の試験片についても今回の観察に供した。

2・3 疲労き裂伝ば試験

Fig. 1 (b) に示す中央切欠き試験片を用い, 800°C で荷重制御三角波 (1 Hz) およびこれと同じランプ速度を有する台形波 (5 分引張保持) の試験を行った。所定サイクルごとに荷重と, き裂をはさむ標点距離 2.5 mm の荷重線変位を自動計測し, この荷重-変位曲線から次式により疲労 J 積分範囲 (ΔJ_f) およびクリープ J 積分範囲 (ΔJ_c) を求めた。^{3), 4)}

Fig. 1. Specimen configurations.

$$\Delta J_f = \frac{\Delta K^2}{E} + \frac{S_p}{B(W-2a)} \quad (1)$$

$$\Delta J_c = \frac{n_c - 1}{n_c + 1} \cdot \frac{S_c}{2B(W-2a)} \quad (2)$$

ただし,

ΔK : 応力拡大係数範囲, E : ヤング率

B : 試験片板厚,

W : 試験片板幅,

a : き裂半長

S_p, S_c : 荷重-変位曲線の弾塑性部およびひずみ保持部より定まる面積⁴⁾

n_c : クリープ則 $\dot{\epsilon}_c = k\sigma^{n_c}$ における応力指数

(HK40, HK-Zr では 7.1, その他の材料では 11.1)

3 実験結果

3・1 低サイクル疲労特性

Fig. 2 および 3 に, それぞれ三角波および台形波における低サイクル疲労寿命線図を示す。三角波の場合には Zr 添加材の寿命が長い, それ以外の材料にはあまり大きな差が認められない。一方, 台形波の場合には材料によって寿命差が大き, HK40 や HP に比べて Zr および Nb, Ti 添加材の寿命が著しく長い。実用上重要な 0.5% 以下のひずみ範囲で比較すると, Zr 添加材の寿命が最も長く, ついで Nb, Ti

Fig. 2. Total strain range vs. cycles to failure under triangular waveform at 800°C.

Fig. 3. Total strain range vs. cycles to failure under trapezoidal waveform at 800°C.

Fig. 4. Crack propagation rate under triangular and trapezoidal waveform at 800°C.

複合添加材, 更に Nb 単独添加材の順になっている。

本結果は前報の 1000°C と全く同様の傾向であった。

3・2 疲労き裂伝ば特性

Fig. 4 にき裂伝ば速度 da/dN と ΔJ_f および ΔJ_c の関係を示す。三角波の da/dN - ΔJ_f 関係には材料による差がほとんど認められないが、台形波の da/dN - ΔJ_c 関係には明らかに成分の影響があり、Zr および Nb, Ti 添加材, 特に Zr 添加材のき裂伝ば抵抗が高い。また台形波の伝ば速度は三角波のそれに比べて 10 倍以上速い。いずれの材料についても次式によりき裂伝ば則を表現することができる。

$$da/dN = C_f \cdot \Delta J_f^{m_f} \quad (m_f = 1.5) \quad (3)$$

$$da/dN = C_c \cdot \Delta J_c^{m_c} \quad (m_c = 1.1) \quad (4)$$

4 考 察

4・1 クリープ・疲労破壊の微視機構

台形波での低サイクル疲労試験の後、光学顕微鏡および走査電顕にて観察した断面組織を Fig. 5 に示す。ポイドやき裂は主に鑄造ままの状態からあった共晶炭化物とマトリックスとの界面に多数発生し、これらが合体しながら伝ばしている。共晶炭化物間では粗大な二次炭化物 ($M_{23}C_6$) の析出した亜粒界 (または粒界) に沿ってき裂が伝ばしている。

Fig. 6 は同一サイクルで中断した試験片の $M_{23}C_6$ の析出状態を比較したものである。Zr および Nb, Ti 添加材においてはこの炭化物が、一般の HK40 や HP に比べてマトリックス中に一様に析出しており、亜粒界上への析出が減少している。特に Zr 添加材においてこの傾向が顕著であり、クリープ条件下の疲労き裂伝ば抵抗を向上する組織的要因になっていると考えられる。

(a) Void initiation on eutectic carbides.
(b) Crack propagation along sub-boundary.
(c) Coalescence of cracks.

Fig. 5. Void and crack initiation/propagation sites in HK40 during low-cycle-fatigue under trapezoidal waveform at 800°C.

このような $M_{23}C_6$ の析出挙動の差異は、Fig. 7 の薄膜透過電顕写真に示すように、析出の核となる転位組織の差に起因していると考えられる。すなわち HK40 や HP においては亜粒界の発達が進むため、この上に $M_{23}C_6$ が多数析出すると考えられる。一方、Zr や Nb, Ti 添加材では均一で高い転位密度が寿命の末期に至るまで維持され、したがって $M_{23}C_6$ の析出もマトリックス中に分散して起きると考えられる。

さらにこのような Zr や Nb, Ti 添加による一様な転位構造は、Fig. 8 の抽出レプリカ写真に示すような微細で長時間安定な ZrC や NbC などの MC 型炭化物の分散析出によってもたらされるものと考えられる。特に、ZrC は NbC や (Nb, Ti)C より微細である²⁾ため、その効果がより大きかったと考えられる。

以上の観察結果に基づいて、Zr, Nb, Ti 添加に

Fig. 6. Coarse $M_{23}C_6$ carbides precipitated during low-cycle-fatigue under trapezoidal waveform at 800°C.

よる低サイクル疲労寿命向上の機構を, Fig. 9 のようにまとめられる. すなわち, マトリックス中に固溶した Zr や Nb は加熱によって微細な MC 型炭化物となって分散析出し, その結果一様で密度の高い転位組織が長時間維持され, 亜粒界の形成が遅らされる. このような組織は高いクリープ強度と破断延性をもたらすと考えられる. さらに一様な転位組織によって粗

大な $M_{23}C_6$ の析出核が分散され, 亜粒界上への列状析出も抑制されることから, 微視組織的に応力集中が軽減され, き裂伝ば抵抗の増大につながると考えられる.

4・2 低サイクル疲労とき裂伝ば則の関係

上記のとおり微視組織的な観点から, 材料のき裂伝ば抵抗が低サイクル疲労寿命を左右する主因子である

Fig. 7. Dislocation structure during low-cycle-fatigue under trapezoidal waveform at 1000°C.

Fig. 8. Fine MC carbides in HK-Zr precipitated during low-cycle-fatigue under trapezoidal waveform at 800°C.

Fig. 9. Mechanism of creep-fatigue life improvement by Zr, Nb, and/or Ti addition to HK40 and HP.

ことが明らかになった。そこで、式(3)および(4)の疲労およびクリープき裂伝ば則と、大谷らの提案した J 積分解析に基づくひずみエネルギー密度関数を用いて低サイクル疲労寿命の推定を試みた。

(1) 疲労ひずみエネルギー密度関数 ($\Delta \bar{W}_f$) と寿命の関係 Fig. 10 に低サイクル疲労における1サイクル中の応力-ひずみヒステリシス・ループを模式的に示す。1サイクル中の損傷過程を弾塑性過程(台形波ではランプ波過程)とクリープ過程(ひずみ保持過程)に分割すると、弾塑性過程における J 積分範囲 (ΔJ_e) は次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta J_f &= \Delta J_e + \Delta J_p \\ &= 2\pi M_J \left[\Delta W_e + \frac{n_f + 1}{2\pi} f(n_f) \Delta W_p \right] a \\ &= 2\pi M_J \Delta \bar{W}_f a \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $\Delta \bar{W}_f$ を疲労ひずみエネルギー密度関数と定義する。また M_J は試験片形状とき裂タイプに依存する形状パラメータで中央き裂平板では0.51である。 n_f は繰返し加工硬化応力指数 ($\Delta \varepsilon_p = A \Delta \sigma^{n_f}$) であり、いずれの材料も5.0である。関数 $f(n_f)$ と、弾性および塑性ひずみエネルギー密度 (ΔW_e および ΔW_p) は、次

Fig. 10. Stress-strain hysteresis loops in low-cycle-fatigue.

式で与えられる。

$$f(n_f) = 3.85 \sqrt{n_f} (1 - 1/n_f) + \pi/n_f \quad (6)$$

$$\Delta W_e = \Delta \sigma \Delta \varepsilon_e / 2$$

$$\Delta W_p = \Delta \sigma \Delta \varepsilon_p / (n_f + 1) \quad (7)$$

これらを式(3)の疲労に関するき裂伝ば則に代入して、初期き裂寸法から最終き裂寸法まで積分すると、疲労ひずみエネルギー密度関数 ($\Delta \bar{W}_f$) を用いて寿命 N_f は次式で表されることになる。

$$(\Delta \bar{W}_f)^{m_f} N_f = D_f \quad (8)$$

$$D_f = \frac{a_0^{1-m_f} - a_f^{1-m_f}}{C_f (m_f - 1) (2\pi M_J)^{m_f}} \quad (9)$$

ここで、 a_0 : 初期き裂長さ、 a_f : 最終き裂長さ、である。

(2) クリープひずみエネルギー密度関数 ($\Delta \bar{W}_c$) と寿命の関係 クリープ過程(ひずみ保持過程)における平滑材の J 積分範囲 (ΔJ_c) は Fig. 10 のヒステリシス・ループを参照して、上記の弾塑性解のアナロジーから以下のように求められる。

ひずみ保持中に応力は σ_1 から σ_2 に変化するから、この間の弾性 J 積分範囲 ($\Delta J_e'$) は次式で与えられる。

$$\Delta J_e' = 2\pi M_J \Delta W_e' \quad (10)$$

ここで $\Delta W_e'$ は弾性ひずみエネルギー密度の変化量を示し、次式で表される。

$$\Delta W_e' = (\sigma_1^2 - \sigma_2^2) / 2E \quad (11)$$

一方、定常クリープ状態での時間 t におけるクリープ J 積分 (J_c') は次式で与えられる。

$$J_c' = M_J f(n_c) \sigma(t) \varepsilon_c(t) a \quad (12)$$

応力保持 ($\sigma = \bar{\sigma} = \text{一定}$) の場合には、応力一定のもとで式(12)を積分することによってクリープ J 積分範囲 ($\Delta J_c'$) は簡単に積分でき、次式となる。

$$\Delta J_c' = 2\pi M_J \left[\frac{n_c + 1}{2\pi} f(n_c) \Delta W_c' \right] a \quad (13)$$

$$\Delta W_c' = \bar{\sigma} \Delta \varepsilon_c / (n_c + 1) \quad (14)$$

今回の試験のようにひずみ保持の場合には、保持中に応力は $\sigma_1 \rightarrow \sigma_2$ と時間的に変化する、また全ひずみは一定でもクリープひずみが増加するため式(12)の積分は容易には求められない。しかし保持中の平均応力

$$\bar{\sigma} = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2 \quad (15)$$

を式(13), (14)に用いることにより近似的に $\Delta J_e'$ を求めることができる. すなわち, ひずみ保持過程における全 J 積分範囲 (ΔJ_c) は式(10), (11), (13), (14) および (15) より次式で与えられることになる.

$$\begin{aligned}\Delta J_c &= \Delta J_e' + \Delta J_c' \\ &= 2\pi M_f \left\{ \Delta W_e' + \frac{n_c + 1}{2\pi} f(n_c) \Delta W_c' \right\} a \\ &= 2\pi M_f \Delta \bar{W}_c a\end{aligned}\quad (16)$$

ここで, $\Delta \bar{W}_c$ をクリープひずみエネルギー密度関数と定義する. 式(16)をクリープき裂の伝ば則である式(4)に代入し初期き裂から最終き裂まで積分すると, クリープひずみエネルギー密度関数 ($\Delta \bar{W}_c$) を用いて, ひずみ保持過程の繰返しによる寿命 N_c が次のように求められる.

$$(\Delta \bar{W}_c)^{m_c} N_c = D_c \quad (17)$$

$$D_c = \frac{a_0^{1-m_c} - a_f^{1-m_c}}{C_c(m_c - 1)(2\pi M_f)^{m_c}} \quad (18)$$

(3) ひずみエネルギー分割法によるクリープ・疲労寿命の推定 各材料のき裂伝ば則を与える定数 C_f , C_c , m_f , m_c を用いて式(8)および(17)より計算される $\Delta \bar{W}_f \cdot N_f$ および $\Delta \bar{W}_c \cdot N_c$ 関係を Fig. 11 に示す. ここで $a_0 = 0.2 \text{ mm}$, $a_f = 2 \text{ mm}$ とした. 本材料において低サイクル疲労試験片のき裂の起点はほとんどの場合粒界上の共晶炭化物であり, また前報で示したように酸化の相互作用も手伝って繰返しのかなり早期にこの部分に相当深いき裂が発生する²⁾. したがって初期き裂長さとしては, 少なくとも共晶炭化物オーダの寸法をとる必要があり, 50 から数 100 μm であると考えられる. ここでは一例としてどの材料についてもすべて 0.2 mm とした. また最終き裂長さとしては形式的に試験片直径の 25% である 2 mm をとった.

さて低サイクル疲労寿命の 1/2 の繰返し数における応力-ひずみヒステリシス・ループと, Fig. 11 の $\Delta \bar{W}_f \cdot N_f$ および $\Delta \bar{W}_c \cdot N_c$ 関係を用いて寿命推定を

Fig. 11. Estimated life vs. strain energy density curves derived from fatigue and creep crack propagation laws.

Fig. 12. Comparison between measured and estimated low-cycle-fatigue life.

行った. ひずみ保持波形の場合には, 前項で述べたとおり弾塑性および保持の過程に対する $\Delta \bar{W}_f$ および $\Delta \bar{W}_c$ を求め, それぞれに対する分割寿命 N_f および N_c を算出し, これに次式の線形損傷則を適用して寿命を推定した.

$$1/N = 1/N_f + 1/N_c \quad (19)$$

式(19)による推定寿命と実際の低サイクル疲労寿命を Fig. 12 に示す. 三角波, 台形波のいずれの場合にも factors of 2 の範囲で両者は一致している. 以上の結果から, 低サイクル疲労寿命はほぼき裂伝ば寿命で占められており, また寿命を支配している力学因子としては, 疲労およびクリープ J 積分を与える $\Delta \bar{W}_f$ および $\Delta \bar{W}_c$ であると結論される.

Fig. 11 に示したとおり $\Delta \bar{W}_c \cdot N_c$ 線図は $\Delta \bar{W}_f \cdot N_f$ 線図に比べて著しく短寿命側に位置しており, 寿命に及ぼす $\Delta \bar{W}_c$ の影響は極めて大きい. したがってクリープ条件下での疲労寿命の改善には, クリープき裂伝ば抵抗の改善が特に重要であることがわかる.

本報において, 初期き裂長さとしては共晶炭化物オーダと考え, また材料によらず一定 (0.2 mm) としたが, この物理的根拠は必ずしも明確ではない. また低サイクル疲労においては複数のき裂が発生し, き裂どうしの相互作用や合体があるため, 単一き裂材の特性をそのまま適用するのは問題があるかもしれない. これらの点については検討の余地が残されている. また, $\Delta \bar{W}_c$ についても今回はひずみ保持中の平均応力を用いて計算しているため, 応力の変化を考慮してさらに正確な評価方法を確立する必要がある.

5 結 論

HK40, HP およびこれらに微量の Zr, Nb および / または Ti を添加した遠心 casting 耐熱鋼管について, 800°C で三角波および引張保持台形波の低サイクル疲

労およびき裂伝ば試験を実施し、試験後の走査電顕および透過電顕による組織観察に基づいて破壊の微視機構について検討した。また低サイクル疲労寿命を支配している力学因子を、き裂伝ば則との関連において明らかにした。主な結果は、以下のとおりである。

(1) Zr または Nb, Ti 添加により、HK40 および HP のクリープ条件下の低サイクル疲労寿命および疲労き裂伝ば特性が著しく向上する。特に Zr 添加の効果が大きい。

(2) これらの元素は、加熱中に MC 型の微細炭化物となって粒内に分散析出するため、均一で密度の高い転位組織を形成し、亜粒界の発達を抑制する。その結果、粗大 $M_{23}C_6$ の析出が分散し、き裂伝ば経路となる亜粒界上への析出も低減するため、低サイクル疲労寿命が向上する。特に ZrC は微細であり、大きな寿命向上効果がある。

(3) 低サイクル疲労において 1 サイクルを疲労とク

リーブの損傷過程に分割し、それぞれの過程におけるひずみエネルギー密度 ($\Delta \bar{W}_f$ と $\Delta \bar{W}_c$) を評価し、これとき裂伝ば則から得られる分割寿命 N_f および N_c に線形損傷則を適用することにより寿命を精度よく推定できる。

(昭和63年 5 月27日 日本材料学会第37期学術講演会にて講演)

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, 奥田隆成, 材料, **38**, 161 (1989).
- 3) N. E. Dowling, ASTM STP 601, 19 (1976).
- 4) 平 修二, 大谷隆一, 北村隆行, 山田勝彦, 材料, **28**, 414 (1979).
- 5) 横幕俊典, 小織 満, 野原 章, 材料, **38**, 154 (1989).
- 6) R. Ohtani and T. Kitamura, ASTM STP 942, 1163 (1988).

書 評

“ディスプレイデバイス”

伊吹順章 (著)

(1989年, 産業図書(株)発行, B 6 判, 192ページ, 定価1545円)

近年の大規模集積回路 (LSI) の飛躍的な発展に伴い、人類がこれまでにかつて経験しなかった高度情報化社会が目前に出現しつつある。

このような状況にあって、主体である人間と情報処理装置としての LSI とを結ぶ重要なインターフェイスとして、ディスプレイデバイスが最近注目を浴びてきている。

それは、情報の大量かつ正確な伝送という目的に対して、人間 (マン) と機械 (マシーン) とのコミュニケーションは、機械間のそれと比較して人間の生理学的並びに心理学的要素が加わるだけに本質的に一層複雑となり、それらの課題解決が各方面から望まれているからである。

本書は、この複雑多岐と言われるディスプレイデバイスの開発目的、原理、応用の各要点を非常に分かりやすく説明している。

具体的には、第 1 章では、「ディスプレイに望まれるもの」と題し、必要とされる機能並びに各種方法論の分類が述べられている。第 2 章では、CRT を始めとして、平面ディスプレイとしての蛍光表示管、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンス、発光ダイオード、液晶ディスプレイ並びにエレクトロクロミックディスプレイ等の各種ディスプレイに関する発明・発見のいきさつから、それらの動作原理、加えて最近の成果までが簡潔明瞭に書かれており、著者のこの分野における豊富な学識と経験が伺える。第 3 章は、応用分野に関し、HA・OA・FA・公衆公共ディスプレイへの応用とその課題がまとめられている。また終章の第 4 章までは各種ディスプレイの特性相互比較と将来の動向が論じられている。

本書は、200ページ弱のソフトカバーの本ながら、ディスプレイの概論書として、基礎から最近の成果までを網羅し充実した内容となっており、この分野に関連した材料、デバイス、およびシステムに係る学生、技術者、研究者の諸氏にぜひ本書の一読をお薦めする。

(シャープ(株) 船田 文明)