分散強化形 Ni-NiO 共晶合金のクリープ破断特性*

高 木 均^{*1}, 加 藤 徹^{*2}
吉 田 憲 一^{*1}, 坂 巻 清 司^{*1}

Creep Rupture Behavior in Particle-Strengthened Ni-NiO Eutectic Alloys

Hitoshi TAKAGI, Tooru KATO,
Kenichi YOSHIDA, and Kiyoshi SAKAMAKI

The relationship between ductility at creep rupture and the change in the creep fracture mechanism has been discussed. The Ni-NiO eutectic alloys have considerably greater elongation at failure than pure Ni. A creep rupture strain has been divided into three groups of strains; i. e., strain for primary creep regions, for steady-state creep regions and for tertiary creep regions. Both stress and temperature dependence of the amount of these three strains have been investigated. The strain corresponding to the tertiary creep region increases with increasing stress. Consequently, the rupture strain for both materials increases. The rupture strain for both materials linearly increases with the strain for the steady-state creep region. It is suggested that greater elongation in Ni-NiO alloys may be attributed to the high ductility in the nickel matrix which is produced by the addition of nickel oxide. The change in the fracture mechanism from intergranular creep fracture to transgranular creep fracture results in the increase of strain corresponding to the tertiary creep regime.

Key Words: Creep, Ductile Fracture, Brittle Fracture, Particle Strengthening, Nickel, Nickel Oxide, Rupture Strain

1. 緒 言

近年ますます高温用構造材料に対する関心が高まってきた。そして、熱機関の効率改善、高温における耐久性・信頼性の向上および軽量化という工業界の永続的な要求に答えるために、これまでに数百種類にもおよぶ耐熱材料が開発されてきた。高温構造用材料に対して要求される特性は多様性に富み、ただ単に高強度ということだけでなく、延性が大きいことも材料を実際に使用する際には重要である⁽¹⁾。

著者たちは、耐熱合金の母材としてよく用いられるニッケル中に、その酸化物である酸化ニッケルを粒子状に分散させた Ni-NiO 共晶合金を製造し、その合金の高温における機械的性質について研究している。前報では⁽²⁾、Ni-NiO 材と比較のための純 Ni 材について大気中にて定荷重クリープ試験を行い、Ni-NiO 材が高い破断延性を有することを見出した。そして、この高い延性を説明するために、分散粒子の塑性変形を考慮したモデルを報告した。しかし、クリープ変形中における分散粒子および母相の応力状態は複雑であ

り、加えて、変形につれて応力状態が変化する可能性も考えられる。そこで今回は、Ni-NiO 材の高い延性の由来を探るために、破断ひずみを遷移・定常・加速クリープ領域に対応する 3 種類のひずみに分割し、それぞれのひずみ量の応力および温度依存性を検討した。本研究の目的は Ni-NiO 材における破壊機構の変化と破断延性との関連性を調査し、Ni-NiO 材の高い延性の原因を調査することである。

2. 実 験 方 法

本実験に用いた Ni-NiO 材と純 Ni 材の作製方法および試験片作製手順は前報⁽²⁾と同じである。分析の結果、NiO 粒子の体積率は 1.7 % であり、Ni-NiO 材と純 Ni 材の平均粒径はそれぞれ 30 μm 、60 μm であった。

クリープ試験は、定荷重形のレバー式クリープ試験機を用いて大気中において実施した。すべての試験片の標点部両端に熱電対を溶接し、試験片長軸方向の温度を $\pm 2 \text{ K}$ 以内に管理した。試験片の伸びは試験片のチャックに取付けた伸び検出棒の相対変位を差動トランス(精度 $= \pm 5 \mu\text{m}$)を用いて測定した。

* 平成 2 年 3 月 10 日 中国四国支部第 28 期総会講演会において講演、原稿受付 平成元年 3 月 17 日。

^{*1} 正員、徳島大学工学部 (〒770 徳島市南常三島町 2-1)。

^{*2} 学生員、徳島大学大学院。

3. 実験結果および考察

Ni-NiO 材の有する高いクリープ延性を調べるために、図 1 のように破断ひずみを ϵ_p, ϵ_s および ϵ_t の 3 種類のひずみに分類した。ここで、 $\epsilon_p, \epsilon_s, \epsilon_t$ はそれぞれ遷移・定常・加速クリープ領域に対応するひずみ量を表す。また、 ϵ_0 は負荷時における瞬間ひずみ、 ϵ_1 と ϵ_2 は定常クリープ領域の開始点(B点)と終了点(C点)に対応したひずみである。

図 2, 3 は、それぞれ Ni-NiO 材と純 Ni 材に対するクリープひずみの応力依存性を示したものである。両材の破断ひずみ ϵ_3 は応力の増加とともに増加する傾向が認められる。 ϵ_1 と ϵ_3 の応力依存性に注目すると、これらはほぼ同一であることがわかる。したがって、応力の増加に伴う破断ひずみの増加傾向は主に ϵ_1

の応力依存性に起因していることがわかる。加速クリープ領域に対応するひずみ ϵ_t に注目すると、Ni-NiO 材と純 Ni 材とでは、その大きさにかかなりの差があり、かつ、その応力依存性にも違いがあることがわかる。Ni-NiO 材では、56 MPa 以下の低応力域において、応力の増加とともに ϵ_t は減少し、56 MPa より大きな応力域では逆に増加する傾向を示す。それに対し、純 Ni 材では、応力の増加とともに ϵ_t はほぼ一様に減少し、Ni-NiO 材で見られた高応力域における ϵ_t の増加は見られない。この ϵ_t の増加と破壊機構との関連性については、内部組織の観察結果と関連させて後で考察する。

一定の応力(42 MPa)における Ni-NiO 材と純 Ni 材に対するクリープひずみの温度依存性を図 4 に示す。Ni-NiO 材では、 ϵ_p は温度の上昇とともにほぼ一様に増加するが、 ϵ_s は温度にあまり依存しないようである。 ϵ_t は 1023 K までは ϵ_p と同様に温度の上昇とともにゆるやかに増加するのに対し、1023 K より高温になると ϵ_t は急に大きくなり、それに対応して、破断ひずみも大きくなる傾向が認められる。一方、純 Ni 材の ϵ_p と ϵ_t は温度によってあまり変化しない。

図 5 は、Ni-NiO 材および純 Ni 材の両方に対する破断ひずみ ϵ_3 と定常クリープ領域に対応するひずみ量 ϵ_s との関係を示す。データに多少のばらつきがあるが、 ϵ_3 と ϵ_s との間には比例関係が成立していることがわかる。ここで注目すべきことは、Ni-NiO 材のデータが純 Ni 材のデータの延長上にあるということである。

図 2 ひずみ量の応力依存性(Ni-NiO 材)

図 3 ひずみ量の応力依存性(純 Ni 材)

ある。この結果より Ni-NiO 材における高いクリープ延性は、分散させた NiO 粒子に直接的に起因するものではなくて、NiO を添加することによって、間接的に Ni 母相自体の延性が改善されたためにもたらされたということを示唆する。

NiO の添加によって生じる間接的な影響について考察する。これまでに報告されている延性改善の主な要因は、(1)結晶粒の微細化、(2)結晶粒形の複雑化、(3)脆化元素の低減である。(1)については、Cocks

ら⁽³⁾が純銅の高温延性に及ぼす結晶粒径の影響について報告している。彼らによると、60 μm より小さい粒径では、変形中に粒成長が起こるために延性が低下するとしている。Ni-NiO 材では、NiO 粒子によって粒成長が抑えられるために粒成長に基づく延性低下が起こりにくくなり、延性が向上すると考えられる。(2)については、Wilcox ら⁽⁴⁾によって提案されているが、結晶粒形の複雑さを表す適当な変数がないために議論することはできない。(3)については、鈴木ら⁽⁵⁾が純銅中の硫黄量が低い試料ほど中間温度で延性が緩和され、そして Ni についても同様なことがいえるのではないかと報告している。したがって、NiO を添加する

図 4 ひずみ量の温度依存性

図 5 ϵ_3 と ϵ_s の関係

(a) 21 MPa, (b) 73 MPa

図 6 Ni-NiO 材の組織写真(1073 K)

(a) 28 MPa, (b) 73 MPa

図 7 純 Ni 材の組織写真(873 K)

ことによって延性を低下させるある特定の元素の濃度が低下している可能性がある。いずれにしても、Ni 母相の変形能が、NiO の添加によって高められた結果、Ni-NiO 材の高い延性がもたらされたと考えられる。

破面近傍における組織写真を図 6, 7 に示す。Ni-NiO 材 [図 6 (a)] では、引張軸にほぼ垂直な粒界に大きなきび形のき裂(A)が見られる。それに対して、図 6 (b)では、引張軸方向に引き延ばされ丸みを帯びた空洞(B)が破面近くに見られる。純 Ni 材では、応力によらず、引張軸にほぼ垂直な粒界にくさび形の空洞が見られ、脆性的な粒界破壊の様相を示している [図 7 (a), (b)]。

Ni のような面心立方構造を有する金属の高温における主要な破壊機構は、高延性を示す粒内クリープ破壊と低延性を示す粒界クリープ破壊である。破断ひずみの値、破断した試験片の外観および内部組織の特徴から判断して、高応力域と低応力域における Ni-NiO 材の破壊様式はそれぞれ粒内クリープ破壊と粒界クリープ破壊であり、純 Ni 材ではすべての応力域において粒界クリープ破壊が支配的であると考えられる。

Ni-NiO 材における ϵ_t の破壊機構との関連性について考察する。加速クリープ変形においてクリープ速度が増大するのは内部における空洞の形成あるいはくびれに基づく応力増加に関係があるとされている。Ni-NiO 材では、明確なくびれは見られず、破面近傍においてき裂および空洞が見られることから判断して、空洞の成長・合体が重要な役割を演じていると考えられる。粒界クリープ破壊した試料 [図 6 (a)] では、破面近傍に空洞の合体によって形成されたと考えられる大きなき裂が存在しているのに対して、粒内破壊した試料 [図 6 (b)] では、広範囲にわたって多数の比較的小さな丸みを帯びた空洞があり、大きなき裂は見られない。この結果より、粒内クリープ破壊の場合、破断直前に大きなき裂が存在しないために、大規模な塑性変形が可能になり、その結果大きな ϵ_t 値が得られたものと考えられる。なお、低応力域における応力の減少に伴う ϵ_t 値の増大については、明確なことはわからないが、負荷の様式に関係している可能性がある。定荷重試験においては、クリープひずみ量の増大につ

れてクリープ速度が増大し、加速クリープが必ずしも定常クリープと異なる変形挙動ではないという指摘⁽⁶⁾を考慮すると、加速クリープの開始点におけるひずみ ϵ_2 の応力依存性が過大に評価されたことが原因であるとも考えられる。いずれにしても、破壊機構が粒内クリープ破壊へと変化する際に加速クリープの領域が支配的になることには変わりない。

4. 結 論

Ni-NiO 材と純 Ni 材について、破断ひずみの応力および温度依存性について調査し、クリープ破壊における延性と破壊機構との関連性について検討した。得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) Ni-NiO 材と純 Ni 材の破断ひずみは応力の増加につれて大きくなる。この延性の増加は遷移クリープ域におけるひずみ量の増加とよく対応している。

(2) Ni-NiO 材と純 Ni 材の破断ひずみは、定常クリープ域におけるひずみ量に比例して大きくなる。このことは、Ni-NiO 材の示す大きな破断延性の原因が、NiO の添加によって間接的にもたらされた Ni 母相の変形能改善に関連していることを示唆する。

(3) Ni-NiO 材の場合、破壊の形態が粒界クリープ破壊から粒内クリープ破壊へと変化することに対応して破断ひずみは増大する。この増大は、加速クリープ域におけるひずみ量の増加に由来することがわかった。

本研究に協力された鈴木浩二郎氏と寺井昭人氏に心から感謝する。また、試料の分析に御配慮を願った日新製鋼(株)呉研究所の各位に感謝する。

文 献

- (1) 島村, 未来を拓く先端材料, (1982), 40, 工業調査会.
- (2) Takagi, H., Yoshida, K. and Sakamaki, K., *Proc. of 32nd Jap. Cong. on Mater. Res.*, (1989), 83.
- (3) Cocks, G. J. and Taplin, D. M. R., *Scripta Met.*, 3 (1969), 623.
- (4) Wilcox, B. A. and Clauer, A. H. *Acta Met.*, 20(1972), 743.
- (5) 鈴木・伊藤, 日本金属学会誌, 48(1984), 1016.
- (6) 平・大谷, 材料の高温強度論, (1980), 40, オーム社.