Y₂O₃ 分散合金の高温疲労き裂進展抑止機能*竹内悦男, 松岡三郎^{*1}, 宮原健介^{*1}
蛭川 寿^{*1}, 池田雄二^{*2}**Arrest Function in Elevated Temperature Fatigue Crack Propagation
for Y₂O₃-Dispersed Alloys**Etsuo TAKEUCHI, Saburo MATSUOKA, Kensuke MIYAHARA,
Hisashi HIRUKAWA and Yuji IKEDA

The arrest function in fatigue crack propagation at 25 and 550°C in air was investigated for Fe-20Cr alloys containing dispersed oxide particles of Al₂O₃, ZrO₂ and Y₂O₃ in weight percents from 0.3 to 1.2. The $P_{\max}$ -constant ΔK -decreasing test, where the minimum load, $P_{\min}$, increased with increasing crack length while the maximum load, $P_{\max}$, remained constant, was employed in order to avoid crack closure. The main conclusions obtained are as follows: (1) Fatigue crack propagation properties including the threshold were independent of the material at room temperature under the closure-free condition. The fatigue threshold values at 550°C were higher than those at room temperature for all materials. In addition, the threshold values at 500°C were about 50% higher for Y₂O₃-dispersed alloys than those for the base alloy and Al₂O₃-or ZrO₂-dispersed alloys. (2) The increase of threshold level at 550°C for Y₂O₃-dispersed alloys was explained in terms of suppression of the spalling of the oxide layer formed at the fatigue crack tip by dispersed Y₂O₃ particles. Accordingly, we concluded that Y₂O₃ dispersion could show the arrest function of the fatigue crack propagation at elevated temperatures.

Key Words: Metallic Materials, Y₂O₃ Particle Dispersion, Intelligent Function, Elevated Temperature Fatigue Crack Propagation, Threshold, Oxide Layer

1. 緒言

最近、我国で提案されたインテリジェント材料とは、生体が有するセンサ、プロセッサ、アクチュエータ機能を付与された材料であると定義されている¹⁾。半導体、バイオ、金属、セラミックスなどに関連する材料分野において、インテリジェント材料のあるべき姿が示され、その実現のためには原子・分子からメソスコピック領域における研究が重要であると指摘されている。構造材料の場合には、材料自身で損傷を自己検知し、かつ自己修復・抑止する、いわゆる損傷制御の姿が示されている。このような構造材料のインテリジェント化は航空、宇宙、原子力などの先端分野をはじめ、あらゆる分野における構造物の安全性や信頼性を格段に向上させる。

一方、欧米では航空・宇宙分野を対象にスマート構造/材料の概念が提案され、研究が開始されている^{2)~4)}。スマート材料もセンサ、プロセッサ、アクチュエータ機能を有する。具体的には、形状記憶合金や圧電セラミックスなどの機能材料の細線や薄膜を高分子複

合材料などの表面に貼り付けたり、内部に埋め込むことにより、損傷制御、形状制御、振動制御などに関する研究が行われている。しかし、これらの研究はまだマクロ的であり、また母地としても、埋め込まれる機能材料の特性を損なわないため、加工温度が低い高分子複合材料が主に用いられているにすぎない。

本研究は、加工温度が高い金属材料のインテリジェント化またはスマート化を目的とする。実際にはFe-20Cr合金を母地とし、その中に粒径約30nmのY₂O₃、Al₂O₃、ZrO₂の酸化物粒子が分散している材料を作製し、室温と550°C大気中において、疲労き裂進展試験を行う。その結果、Y₂O₃粒子はき裂先端の酸化膜を強化することにより、高温疲労き裂進展を抑止する機能を持つことを述べる。

2. 金属材料のインテリジェント化の基本的考え方

図1に金属材料をインテリジェント化するための一つの考え方を示す。北川ら⁵⁾の疲労微小き裂に対する研究成果に従うと、金属材料中には強度特性を低下させない微小空洞(または欠陥)の存在が許される。そこで、強度特性は母地に持たせ、微小欠陥あるいは微小空洞内には破壊時に音波を発生する物質などを埋め込み、き裂を検知できるようにする。また、相変態を起こす

* 平成4年10月1日 第70年全国大会講演会において講演、原稿受付 平成5年12月8日。

^{*1} 正員, 金属材料技術研究所(〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12)。

^{*2} 金属材料技術研究所(〒305 つくば市千現1-2-1)。

図1. インテリジェント構造材料の概念の一例。

物質を埋め込み、き裂先端で応力を緩和したり、酸化膜などを制御する物質を埋め込み、き裂先端を皮膜で覆うことなどにより、すべり変形の進行やき裂の進展を抑制したり、修復できるようにする。このようにすると、損傷の自己検知機能および自己修復・抑制機能を金属材料に付与でき、インテリジェント化の第一歩となる。

図1に示した皮膜制御によるき裂進展抑制機能の実現性については、疲労き裂進展の場合、図2のような結果がある^{6~8)}。これらの結果は、図3(a)に示すPmax一定ΔK減少試験法を採用し、き裂閉口を避けた条件下で求めた疲労下限値 $\Delta K_{eff, th}$ に対して皮膜厚さの関係を示したものである。皮膜厚さは $\Delta K_{eff, th}$ 近傍の破面上でAESやEPMAを用いて求めてある。一方、理論的な疲労き裂下限界は、き裂先端の新生面からの一つの転位の射出限界として $\Delta K_{eff, th}/E \approx 0.5 \times 10^{-5} (m^{1/2})$ で与えられる。ここで、Eはヤング率である。

図2において、3%NaCl水溶液中で得た炭素鋼S45Cや高張力鋼SM50BとHT80の実験値は理論値と一致している。この原因は、3%NaCl水溶液中では炭素鋼や高張力鋼のき裂先端には単原子層の水分子吸着膜が形成されると予測されているが、このような薄い皮膜は、き裂先端での転位の射出すなわち塑性変形に影響を与えず、実験値と理論値は一致したものと推定されている⁷⁾。しかし、同じ3%NaCl水溶液中においても、ステンレス鋼では不動態膜が形成される。さらに、大気中では酸化膜が形成され、この酸化膜は高温になるほど厚くなる。皮膜は転位の動きに対して抑制効果を持つ⁹⁾¹⁰⁾ことが知られているので、図2に示すように、皮膜が厚くなり、き裂先端からの転位射出が困難になるほど、 $\Delta K_{eff, th}$

図2. 疲労下限界 $\Delta K_{eff, th}/E$ と皮膜厚さの関係

h/E は上昇すると考えられる。

この結果は、図1において、微小空洞内に皮膜を制御できる物質を埋め込むことにより、疲労き裂進展の抑制が可能になることを示唆している。以下では、このような疲労き裂進展抑制機能がFe-20Cr合金中に分散したY₂O₃粒子によって実現できることを述べる。

3. 試験方法

供試材としては、Fe-20Cr合金並びに、これを母地にし、その中に直径数十nmのAl₂O₃、ZrO₂およびY₂O₃の酸化物粒子を0.3~1.2wt%の割合で単独または複合して分散させた5種類の合金を用いた。それらの化学成分を表1に示す。製造は米国インコ社に依頼し、微粉末を基にしたメカニカルアロイング法で行った。今後、各材料の名称は表1の左欄に示すような記号で分類するが、酸化物の前の数字は製造時における混合比(Wt%)である。そこで、酸化物の化学成分を、原子%と重量比の換算から調べると次のようである。酸化物におけるx成分(イットリウムY、アルミニウムAl、ジルコニウムZr)の重量比、Wxは次式¹¹⁾から得られる。

$$Wx = (Ax) / (Ax + \beta / \alpha (100 - Ax)) \quad (1)$$

ここで、Axはx成分の原子% (YとAlの場合: Ax=40、Zrの場合: Ax=33.3)、 α はx成分の原子量 (Yの場合: $\alpha=88.9$ 、Alの場合: $\alpha=27.0$ 、Zrの場合: $\alpha=91.2$)、 β は酸素Oの原子量($\beta=16$)である。各々の材料について、式(1)か

表 1. 化学成分 (wt%)

Fe-20Cr Base													
Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Co	Cr	Al	Zr	Y	O	N
Base metal	0.05	0.06	0.07	0.002	0.006	0.03	0.008	19.08	0.07	0.02	<0.01	0.34	0.15
0.5Al ₂ O ₃	0.04	0.08	0.08	0.003	0.006	0.03	0.006	18.95	0.28	<0.01	<0.01	0.36	0.31
1.2ZrO ₂	0.04	0.06	0.07	0.003	0.008	0.03	0.005	19.28	0.18	0.57	<0.01	0.51	0.08
0.5Y ₂ O ₃	0.03	0.06	0.06	0.003	0.006	0.03	0.006	19.31	0.10	<0.01	0.30	0.67	0.44
1.1Y ₂ O ₃	0.05	0.05	0.07	0.003	0.006	0.03	0.006	18.94	0.13	<0.01	0.77	0.74	0.30
0.5Y ₂ O ₃ +0.3Al ₂ O ₃	0.04	0.05	0.06	0.003	0.006	0.03	0.005	19.12	0.16	<0.01	0.55	0.78	0.35

表 2. 原子%から換算した化学成分 (wt%)

Fe-20Cr Base			
Material	Al	Zr	Y
0.5Al ₂ O ₃	0.27	-	-
1.2ZrO ₂	-	0.89	-
0.5Y ₂ O ₃	-	-	0.39
1.1Y ₂ O ₃	-	-	0.87
0.5Y ₂ O ₃ +0.3Al ₂ O ₃	0.16	-	0.39

(a) Pmax一定ΔK減少試験法

(b) R一定ΔK減少試験法

図3. 本研究に用いた試験法

図4. Y₂O₃分散材のTEM観察例

ら得られるWxに表1の左欄に示す酸化物の混合比(Wt%)を乗じた値、すなわち原子%から換算した化学成分(Wt%)を表2に示す。表2の値は、Zrの場合を除くと、表1の化学成分とほぼ一致しており、少なくともAl₂O₃とY₂O₃における化学成分は、表1の左欄に示す混合比と同程度であると考えられる。

試験片は板幅35mm、板厚6mmのコンパクトテンションタイプで、疲労き裂伝ば方向が圧延方向と直角になるように採取し、機械加工で作成した。機械加工後、1330℃のアルゴンガス雰囲気中で1時間保持した後、炉冷した。

疲労き裂伝ば試験はニクロム線加熱炉を設置した容量10kNの油圧サーボ疲労試験機を用い、室温と550℃大気中において、繰返し速度50Hzのもとで行った。ΔK減少は、き裂閉口を避けた疲労き裂伝ば特性を求めるため、図3(a)に示すように、Pmaxを一定に保持したもとの、Pminをき裂進展につれて上昇させる、Pmax一定ΔK減少法¹⁰⁾(Pmax一定試験)を主として用いた。また、図3(b)に示す通常のR一定ΔK減少法(R一定試験)も採用した。ここで、ΔKは応力拡大係数幅、 $R=P_{min}/P_{max}$ は荷重比または応力比、PminとPmaxは最小と最大荷重である。

これらの疲労き裂伝ば試験の他に、酸化物粒子分散状態を透過形電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

4. 試験結果

4.1. 酸化物粒子の分散状態 図4に0.5Y₂O₃分散材で得られたTEM観察例を示す。図中の黒い点がY₂O₃と考えられる。Y₂O₃はほぼ均一に分散されており、粒子直径は10~50nm、分散距離は100~300nmになっていた。また、他の酸化物粒子を分散させた場合の分散粒子直径および分散距離はほぼ同様の結果となった。

4.2. 疲労き裂進展特性 図5にPmax一定試験で得た、室温と550℃大気中における母材と5種類の酸化物粒子分散材の疲労き裂進展速度da/dNと応力拡大係数幅ΔKの関係を示す。ここで、高温試験におけるヤング率Eの低下を考慮し、横軸はΔK/Eを採用し、ヤング率は室温

図5. P_{max}一定試験で得られた母材と5種類の酸化粒子分散材の疲労き裂進展特性

図6. 疲労き裂下限界の応力比依存性

で $E=206\text{GPa}$ 、 550°C で $E=153\text{GPa}$ とした。また、P_{max}一定試験結果ではき裂閉口が生じていないので、 ΔK はその有効成分 ΔK_{eff} と等しくなり、最終的に横軸は $\Delta K_{\text{eff}}/E$ となる。

図5(a)の室温の場合、全 ΔK 領域において疲労き裂進展挙動は母材と酸化粒子分散材の間で差はなく、また酸化粒子分散材の間でもその種類と混合比に対する依存性は示さなかった。

一方、図5(b)の550℃大気中の場合には、高 ΔK 領域の da/dN は室温と同様に材料依存性がほとんど存在しなかったが、下限界値 $\Delta K_{\text{eff,th}}/E$ は明確に材料に依存し、

母材並びに Al_2O_3 と ZrO_2 粒子を単独で含む合金に比べ、 Y_2O_3 粒子を単独で含む合金並びに Y_2O_3 と Al_2O_3 を混合して含む合金において高くなった。

図6に実用上重要な下限界特性の応力比依存性を、 $\log(\Delta K_{\text{th}}/E)$ と $\log(1-R)$ の関係で示す。図3に示したように、P_{max}一定試験ではき裂の進展につれて応力比 R が上昇するので、図6では下限界が得られた時の R を採用した。また、図には R が0.1、0.5、0.7の R 一定試験結果も示した。白印が室温、黒印が550℃の結果である。

図6の $\log(\Delta K_{\text{th}}/E)$ と $\log(1-R)$ の関係では、き裂閉口の生じる低応力比側では右上がりの直線となり、き裂閉口が生じなくなる高応力比側では水平となる⁶⁾。このき裂閉口を伴わない場合に、材料自身の疲労き裂下限界値が得られたと考えることができる⁶⁾。この考えに従うと、 $R>0.75$ の領域にあるP_{max}一定試験結果は全て水平部に存在し、材料自身の疲労き裂下限界値が得られていることになる。そこで、P_{max}一定試験結果において比較を行うと、室温では全ての材料の $\Delta K_{\text{eff,th}}/E$ が一致した。550℃では、室温の値より大きくなるが、明確な材料依存性を示し、母材および Al_2O_3 、 ZrO_2 粒子分散材より Y_2O_3 粒子分散材のほうが $\Delta K_{\text{eff,th}}/E$ は大きくなった。

図7には母材の下限界値 $(\Delta K_{\text{eff,th}}/E)_{\text{base}}$ に対する各酸化粒子分散材の下限界値 $(\Delta K_{\text{eff,th}}/E)$ の比を室温大気中と550℃大気中に分けて示す。室温では、酸化粒子の影響は存在しないが、550℃では Y_2O_3 粒子を含む材料において疲労下限界は上昇しており、その上昇量は母材に比べて1.4～1.6倍となった。

図7. 疲労き裂下限界特性

5. 検討

図5～7に示すように、550℃大気中においては、き裂閉口を伴わない疲労き裂下限界 $\Delta K_{eff,th}/E$ は、Y₂O₃粒子分散材のほうが母材およびAl₂O₃、ZrO₂粒子分散材の結果より高くなることがわかった。このような結果をインテリジェント材料の観点から見ると、高温下で切欠きのような応力集中部に疲労き裂が発生したとしても、Y₂O₃粒子が分散されていると、その進展は抑止されることになる。以下では、Y₂O₃粒子が高温疲労き裂進展を抑止するメカニズムについて検討する。

高温疲労き裂伝ば挙動は主にヤング率の低下、クリープ損傷、酸化に影響されることが知られている^{12)～14)}。ここで、ヤング率の影響はすでに図5～7で $\Delta K_{eff}/E$ を用いることで考慮した。また、クリープ損傷は通常、高温ほど害になるが、図6に示すようにそれぞれの材料で比べると、室温より550℃のほうが $\Delta K_{eff,th}/E$ は高くなっているため、本研究においてはクリープ損傷の影響はほとんど存在しないと考えられる。従って、図6の $\Delta K_{eff,th}/E$ 挙動に対しては酸化の影響が大きいと考えられる。

図2の結果に関連して、き裂先端に形成される皮膜が厚くなるほど、き裂先端からの転位の射出ができにくくなるために、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は増加する。Fe-20Cr合金の母材と酸化物粒子分散材の室温と550℃大気中の $\Delta K_{eff,th}/E$ を図2中に示した。その際、それぞれのき裂先端の酸化膜厚さは組織が似ているSUS304(18Cr-8Ni)あるいはSUS403(12Cr)鋼の値とほぼ同じであると仮定し、室温では40nm、550℃では600nmを用いた。550℃大気中

のY₂O₃粒子分散材の場合を除くと、Fe-20Cr合金の結果は低合金鋼やステンレス鋼で得られた前報の結果と一致した。従って、図6で見られるような、550℃のFe-20Cr合金の母材およびAl₂O₃とZrO₂粒子分散材の $\Delta K_{eff,th}/E$ が室温の結果より高くなるのは、き裂先端に形成される酸化膜厚さが550℃で厚くなるためであると考えられる。しかし、この考えからは、図2、6と7においてY₂O₃粒子を含む材料の550℃大気中の $\Delta K_{eff,th}/E$ のみが高くなる現象は説明できない。そこで、き裂先端に形成される酸化膜の剝離現象を考慮する。

池田ら¹⁵⁾¹⁶⁾は、本研究の0.5Y₂O₃分散材とほぼ同組成のフェライト系酸化物粒子分散強化合金MA956、ニッケル系Y₂O₃粒子分散強化合金MA758、TM0-2、MA6000並びにSUS310S、SUS304鋼を用い、それらの表面にアルミナ・コーティングを施し、熱サイクルを加えることによってコーティング皮膜の剝離状態を調べた。その結果、Y₂O₃粒子が分散されていないSUS310SとSUS304鋼のコーティング皮膜は激しく剝離するが、Y₂O₃粒子が分散されている合金はいずれも剝離しないことを見いだした。さらに、オージェ電子分光分析により、SUS310SとSUS304鋼では母地とコーティング皮膜界面に硫黄が偏析していたが、Y₂O₃粒子分散材では硫黄の偏析は見られなかったことを明らかにし、Y₂O₃粒子分散材で剝離が起こらなかった理由として、Y₂O₃粒子が硫黄をトラップするためであるとした。

本研究において疲労き裂先端に形成された酸化膜を上記のアルミナ皮膜と見なすならば、図6と7のように550℃大気中でY₂O₃粒子分散材の $\Delta K_{eff,th}/E$ のみが上

図8. 高温疲労き裂先端における酸化膜状態の模式図

昇する原因は次のように考えられる。図8は550℃大気中でFe-20Cr合金の母材とY₂O₃粒子分散材の疲労き裂先端に形成される酸化膜の状態を模式的に示したものである。高温で厚くなった酸化膜は疲労き裂下限界以上になると破壊するが、上述の池田らの結果から推測すると、図8(a)に示すように、母材における酸化膜の破壊は剝離により起こっていると考えられる。一方、粒径30nm程度のY₂O₃粒子が分散されると、Y₂O₃粒子が硫黄をトラップして剝離を防止したり、Y₂O₃粒子で酸化膜の性質を向上させることが期待できるようになる。その結果、図8(b)に示すように、Y₂O₃粒子分散材では酸化膜が強化され、き裂先端からの転位射出が抑えられ、疲労き裂下限界は母材に比べて上昇したと推測される。

以上の結果から、Y₂O₃粒子はき裂先端の酸化膜を強化することにより、高温疲労き裂進展を抑制する機能を発揮すると結論づけられる。従って、切欠き部などで母材の疲労き裂下限界を越え、き裂が発生したとしても、Y₂O₃粒子が分散されていると、そのき裂は止まることが期待でき、図6で550℃における母材とY₂O₃粒子分散材のΔK_{eff,th}/Eの差が高温疲労き裂抑制能力になると考えられる。

6. 結論

金属材料のインテリジェント化を目的として、Fe-20Cr合金を母地とし、その中に直径数十nmオーダーのAl₂O₃、ZrO₂およびY₂O₃粒子を分散させた材料を用い、室温と550℃大気中において疲労き裂進展挙動を調べた。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) P_{max}一定ΔK減少試験で得られたき裂閉口を伴わない疲労き裂進展挙動を比較すると、室温では母材と酸化物粒子分散材の間で差はなく、また酸化物粒子分散材間でもその種類と混合比に対する依存性は示さなかった。一方、550℃では高ΔK領域の疲労き裂伝ば速

度は材料依存性がほとんど存在しなかったが、下限界値は明確に材料に依存し、母材並びにAl₂O₃とZrO₂粒子分散材に比べて、Y₂O₃粒子分散材において高くなった。

(2) P_{max}一定ΔK減少試験の550℃において、Y₂O₃粒子分散材のみの下限界値が上昇する原因は、Y₂O₃粒子が母材と酸化膜間へのイオン析出を抑制して疲労き裂先端の酸化膜の剝離を防止したり、Y₂O₃粒子で酸化膜の性質を向上させるためであると推定でき、Y₂O₃粒子分散は高温疲労き裂進展の抑制機能として利用できる可能性が明らかになった。

7. 文献

- 1) 科学技術庁航電審13号答申(1989年11月)。
- 2) B.K.Wada and J.L.Fanson: Adaptive Structure, B.K.Wada ed., ASME WAM89, AD Vol.10(1989)1.
- 3) C.A.Rogers, C.Liang, S.Li: AIAA/ASME/ASCE/AH S/ASC, 32nd Structure, Structural Dynamics and Materials Conference Part2, AIAA Washinton(1991)1190.
- 4) J.J.Dosch and D.J.Inman: J. of Intell. Mater. Syst. and Struct. Vol.3(1992)166.
- 5) H.Kitagawa, S.Takahashi, C.M.Suh and S.Miyashita: ASTM STP 675(1979), 420.
- 6) S.Matsuoka, E.Takeuchi, S.Nishijima and A.J.McEvily: Metallur. Trans., 20A(1989)742.
- 7) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 60-570, A(1994), 344.
- 8) S.Matsuoka, H.Masuda and M.Shimodaira: Metallur. Trans., 21A(1990)2189.
- 9) F.E.Fujita: Fracture of Solids, (1963)657, John Wiley and Sons.
- 10) R.Weeks, J.Dundurs and M.Stippes: Int. J. Engng Sci. 6(1968)365.
- 11) 金属学ハンドブック, 朝倉書店(1958)88.
- 12) 小林, 辻, 朴, 中沢: 機論, 50-453(1984)1003.
- 13) 大路, 久保, 山河, 久利: 機論, 50-454(1984)1218.
- 14) J.R.Haigh, R.P.Skelton and C.E.Richards: Mater. Sci. and Eng., 26(1976)167.
- 15) Y.Ikeda, M.Tosa, K.Yoshihara and K.Nii: ISIJ International, 29(1989)966.
- 16) Y.Ikeda and N.Washizu: Metals & Materials Society, processing and fabrication of advanced materials for high temperature applications-II, (1993)435.