Pb 粒子分散ステンレス鋼における
高温疲労き裂進展抑止機能*竹内 悦男^{*1}, 松岡 三郎^{*1}, 宮原 健介^{*1}
蛭川 寿^{*1}, 長島 伸夫^{*1}Arrest Function in Elevated-Temperature Fatigue Crack Propagation
for Stainless Steels with Dispersed Lead ParticlesEtsuo TAKEUCHI, Saburo MATSUOKA, Kensuke MIYAHARA,
Hisashi HIRUKAWA and Nobuo NAGASHIMA

The arrest function in fatigue crack propagation at 25~550°C in air was investigated, using SUS 304 (18Cr-8Ni) and SUS 403 (12Cr) stainless steels containing 0.2 weight percent dispersed lead particles. 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. Fatigue threshold values at temperatures higher than the lead melting point of 327°C were about 40% higher for lead-particle-dispersed steels than for host steels. (2) The increase in threshold level at elevated temperatures was explained, considering that the oxide layer spalled at the fatigue crack tip was repaired by the molten lead. Accordingly, we concluded that dispersed lead particles could show the arrest function of the fatigue crack propagation at elevated temperatures.

Key Words: Metallic Materials, Dispersed Lead Particles, Intelligent Function, Elevated Temperature, Fatigue Crack Threshold, Oxide Layer

1. 緒言

最近、インテリジェント材料またはスマート材料の概念が提案され、材料自身にセンサー、プロセッサおよびアクチュエータ機能を付与する研究が開始されている^{1)~4)}。具体的には高分子系複合材料中に光ファイバー、形状記憶合金、圧電セラミックス薄膜などを埋め込み、位置、形状、振動、損傷などの制御が試みられている。構造物の信頼性あるいは安全性の観点からは、損傷制御、すなわちき裂などの損傷を自己検知し、かつ自己抑止・修復することが重要である。しかし、金属材料を対象としたインテリジェント材料の研究はほとんど行われていない。

そこで、前報⁵⁾では金属材料における損傷制御の一つの考え方として図1のような提案を行った。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)が許される⁶⁾。そこで、強度特性は母地に持たせ、微小空洞内には破壊時に音波を発生する物質を埋め込み、き裂などの損傷を自己検知できるようにする。また、相変態を起こす物質や、酸化膜などを制御する物質を埋

図1. 構造材料の損傷制御の概念の一例

* 平成5年4月1日 第70期通常総会において講演、原稿受付 平成6年5月6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)。

表1. 化学成分 (Wt%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Pb	N
Fe-12Cr	0.05	0.31	0.32	0.020	0.008	-	0.08	12.56	-	-	-	-
Fe-18Cr-8Ni	0.06	0.53	1.11	0.039	0.010	-	9.04	18.29	-	-	-	-
Fe-12Cr-0.2Pb	0.12	0.35	0.75	0.028	0.015	0.07	0.18	11.62	0.05	<.002	0.22	0.024
Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb	0.05	0.36	0.79	0.033	0.023	0.20	9.07	18.35	0.16	<.002	0.20	0.028

表2. 機械的性質

Material	Temperature T (°C)	0.2% proof stress σ_v (MPa)	Tensile strength σ_B (MPa)	Elongation δ (%)
Fe-12Cr	25	614	760	23
	550	374	419	19
Fe-18Cr-8Ni	25	238	633	73
	550	157	402	43
Fe-12Cr-0.2Pb	25	627	770	25
	550	376	428	25
Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb	25	227	628	78
	550	142	386	46

図2. 鉛粒子の分散状態

込み、き裂先端で応力を緩和したり、き裂先端を皮膜で覆うことにより、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。このような考え方の具体例として、Fe-20Cr合金を母地にし、その中に直径数十nmの Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の酸化物粒子を分散させた材料を作製し、室温と550℃大気中の疲労き裂進展挙動を調べた⁵⁾。その結果、550℃において、 Y_2O_3 粒子分散材ではき裂先端の酸化膜が強化されるため、疲労き裂進展は抑制されることがわかった。

本研究では、金属材料における高温疲労き裂進展の抑制機能をさらに調べる目的で、直径数 μm のPb粒子を分散させた2種類のステンレス鋼SUS403とSUS304を用い、室温から550℃の大気中において疲労き裂進展試験を行う。前報⁵⁾で酸化物粒子を分散させたFe-20Cr合金の結果を加えて検討することにより、 Y_2O_3 粒子は酸化膜の強化、Pb粒子は酸化膜の修復という異なるメカニズムで高温疲労き裂進展を抑制することを述べる。

2. 試験方法

供試材はマルテンサイト系ステンレス鋼SUS403(Fe-12Cr)とオーステナイト系ステンレス鋼SUS304(Fe-18Cr-8Ni)、並びにこれらを母地とし、その中に直径数 μm のPb粒子を0.2Wt%の割合で分散させたいわゆる鉛快削鋼(Fe-12Cr-0.2Pb、Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb)である。それらの化学成分を表1に示す。また、室温と550℃で得られた機械的性質を表2に示すが、両鋼ともにPb粒子分散材の結果は母材の結果とほぼ一致している。

試験片は板幅50mm、板厚10mmのコンパクトテンションタイプで、き裂進展方向が圧延方向と直角になるように採取した。疲労き裂進展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、200、300、400、550℃の大気中において、繰返し速度50Hzのもとで行った。 ΔK 減少法にはき裂閉口を避けた疲労き裂伝ば特性を求めるために、主として図3(a)中に示す P_{max} 一定 ΔK 減少試験法(P_{max} 一定試験)を採用し、通常の R 一定 ΔK 減少試験法(R 一定試験)も採用した。ここで、 ΔK は応力拡大係数範囲、 $R=P_{min}/P_{max}$ は荷重比または応力比、 P_{min} と P_{max} は最小と最大荷重である。

疲労き裂進展試験の他にPb粒子の分散状態を光学顕微鏡を用いて観察した。

3. 試験結果

3.1. Pb粒子の分散状態 図2に光学顕微鏡によるPb粒子の観察例を、Fe-12Cr-Pb材の場合について示す。図中の黒い点がPb粒子と考えられる。Pb粒子は時々介在物に付着して存在することが報告されている⁷⁾が、確かに図2にも示すように、そのようなPb粒子が観察されている。Fe-18Cr-8Ni-Pb材も含め、粒子直径は約3 μm 、分散距離は約30 μm になっていた。

3.2. 疲労き裂進展特性 図3に P_{max} 一定試験で得た疲労き裂進展速度 da/dN と有効応力拡大係数範囲 $\Delta K_{eff}/E$ の関係を室温大気中と550℃大気中の場合を代表して示す。これらの試験結果はき裂閉口を伴っていないので、 ΔK_{eff} として ΔK を採用し、また高温試験におけ

(a) 室温大気中

(b) 550°C大気中

図3. Pmax一定試験で得られた疲労き裂進展特性

(a) SUS403鋼

(b) SUS304鋼

図4. 疲労き裂下限界値の応力比依存性

るヤング率 E の低下を考慮して、横軸は最終的に $\Delta K_{eff}/E$ とした。母材の E はASME Code Case N-47-28⁸⁾より引用した。この場合、試験温度は華氏の100°間隔になっており、これらを摂氏に換算すると本研究の試験温度とは一致しなかった。そこで、 E は本研究のそれぞれの温度を挟む2点の温度間で温度に対して比例配分して求めた。オーステナイト系のFe-18Cr-8Ni材に対しては304ステンレス鋼を参照し室温、200、300、400、550°Cでそれぞれ195、183、176、168、152GPaとし、マルテンサイト系のFe-12Cr材に対してはこれと同じ組織を有

するFe-2.25Cr-1Mo鋼を参照し室温、200、300、400、550°Cでそれぞれ206、197、190、180、153GPaとした。Pb分散材の E については、次の理由から母材と同じ値を用いた。すなわち、繊維強化複合材料のヤング率 E_{II} は、 $E_{II}=E_m(1-V_f)+E_fV_f$ で見積られる⁹⁾。ここで、 E_m は母材のヤング率、 E_f は繊維のヤング率、 V_f は繊維含有率($V_{ol}\%$)である。本研究のPb分散材の場合には、この式でヤング率を見積ることができ、また表1の化学成分並びにPbの密度がFe、Cr、Niのそれより高いことを考慮すると、Pb粒子の含有率は0.22Vol%以下となるので、 E に

(a) SUS403鋼

(b) SUS304鋼

図5. 鉛粒子分散材の疲労き裂下限界特性

図6. 疲労き裂下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ と酸化膜厚さの関係

与えるPb粒子の影響は無視できる。

図3(a)の室温の場合、全 ΔK 領域において疲労き裂進展挙動は材種並びにPb分散の有無に関係なく一致した。図3(b)の550°Cの場合、 $5 \times 10^{-5} \text{ m}^{1/2}$ 以上の高 ΔK 領域では 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。しかし、実用上重要な下限界 $\Delta K_{eff,th}/E$ はPb分散の有無に依存し、母材(Δ , ∇)に比べて、Pb粒子を分散させた材料($\square$, $\circ$)において高くなった。

図4に P_{max} 一定試験と R 一定試験で得られた全ての温度における下限界特性の応力比依存性を、Pb分散材につき、 $\log(\Delta K_{th}/E)$ と $\log(1-R)$ の関係で示す。図3(a)中に示すように、 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4では下限界が得られた時の R を採用した。また、図4中の R 一定試験結果は $R=0.1$ 、 0.5 、 0.7 の結果である。

$\log(\Delta K_{th}/E)$ 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、それが生じなくなる高応力比側では水平となる¹⁰⁾。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。この考えに従うと、図4(a)のFe-12Cr-Pb材と図4(b)のFe-18Cr-8Ni-Pb材ともに、 $R>0.72$ 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が得られていることになる。また、 P_{max} 一定試験結果を比較すると、Fe-12Cr-Pb材では400°C以上、Fe-18Cr-8Ni-Pb材では200°C以上の温度で下限界は不連続的に高くなっているように見える。

上述の点を明確にするために、縦軸に P_{max} 一定試験で得たPb粒子分散材の下限界値($\Delta K_{eff,th}/E$)と母材の下限界値($\Delta K_{eff,th}/E$)_{Base}の比をとり、横軸に試験温度をとって図5に示す。ここで、2点以上得られた場合の下限界値にはそれらの平均値を採用した。

明らかに下限界の比は図(a)のFe-12Cr-Pb材では400°C未満ではほぼ1それ以上ではほぼ1.4と不連続に大きくなった。同様な傾向は図(b)に示すFe-18Cr-8Ni-Pb材の200°C以上で見られた。すなわち、Pb分散材の $\Delta K_{eff,th}/E$ は母材の値より約40%向上していることになる。

4. 検討

前報までに疲労き裂下限界はき裂先端に形成される水分子吸着膜、不動態膜、酸化膜と密接に関係することを示してきた。さらに、550°Cのような高温においては、 Y_2O_3 の氧化物粒子を分散させると、き裂先端の酸化膜が強化されるため、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は母材の値より約50%上昇した。この Y_2O_3 粒子分散の結果及び図5のPb粒

図7. 高温疲労き裂先端における酸化膜形成状態の模式図

子分散の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、 Y_2O_3 粒子やPb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、 P_{max} 一定試験で得られた $\Delta K_{eff,th}/E$ を用い、 Y_2O_3 粒子に加えてPb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。

図6は $\Delta K_{eff,th}/E$ と酸化膜厚さの関係を示したものである。母材の酸化膜厚さは $\Delta K_{eff,th}$ が得られた破面上においてAESやEPMAを用いて求めた¹¹⁾。Pb粒子分散材の場合には母地の酸化膜と同じ厚さを有すると仮定した。この図には前報の Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 粒子を分散させたFe-20Cr合金の結果も示す。

酸化膜は転位の動きに対して抑制効果を持つ¹²⁾¹³⁾ことが知られている。そこで、き裂先端で酸化膜が厚くなると、転位射出が困難となり、疲労下限界は上昇する¹⁴⁾。この点を反映して、図6に示すステンレス鋼や低合金鋼の母材(X、+)では、試験温度が高くなるほど酸化膜は厚くなるので $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇する。一方、Pb粒子分散材の結果(□、○)は低温側では母材と一致したが、高温側では酸化膜は母材と同じ厚さと考えられるが、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は母材より高くなった。また、酸化物粒子分散材の結果(△、▽)は、室温では Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 酸化物粒子の種類に関係なく、母地(*)あるいはPb粒子分散材の結果と一致した。しかし、550℃

では Y_2O_3 粒子分散材のみにおいて、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は母材より高くなり、Pb粒子分散材と一致した。従って、金属材料中に Y_2O_3 粒子とPb粒子が分散されていると、高温疲労き裂伝ばを抑止できることになる。このような挙動を前報の Y_2O_3 粒子の場合を含めて説明すると次のようになる。

図7は高温疲労き裂先端の酸化膜状態を模式的に示したものである。図7(a)に示すように、母材のき裂先端の酸化膜は硫黄が母地と酸化膜の界面に偏析するため、剥離を伴って破壊し易い⁵⁾¹⁵⁾。しかし、図7(b)に示すように、 Y_2O_3 粒子が分散されると、 Y_2O_3 粒子が酸化膜にとって有害な硫黄をトラップするため、剥離が抑えられ、酸化膜は強化される。この結果、き裂先端からの転位射出が抑えられ、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇すると考えられる。

Pb粒子分散材の場合には、図7(c)に示すようにき裂先端で酸化膜が剥離などで破壊しても、融けた鉛が破壊した部分を覆うため、き裂先端からの転位射出が抑えられ、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇すると考えられる。この考えについて、Pb粒子の平均粒径 $3\mu m$ と平均分散距離 $30\mu m$ の観点からまず検討を加える。酸化物が存在しないき裂面を融けた鉛により覆われるとき、粒径から求まる鉛粒子1個の体積の半分を、分散距離を2乗して求まる面積で割ると、鉛のみによる皮膜厚さが求まり、 $8 \times 10^{-9}m$ となる。図6において、この厚さは薄すぎるが、図7(c)に示したように、酸化膜が破壊した部分に融けた鉛が入り込むモデルにすると、さらに厚い膜を対象にすることが可能になる。Fujita¹²⁾の考えによると、酸化膜のみならず、水分子や酸素分子の吸着も転位運動を阻止するので、融けた鉛で修復された酸化膜はき裂先端からの転位射出を抑え、 $\Delta K_{eff,th}/E$ を高くすると考えられる。確かに、図3~5に示すようにFe-12Cr材では鉛の融点 $327^\circ C$ 以上の 400 と $550^\circ C$ において $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇している。一方、Fe-18Cr-8Ni材では $200^\circ C$ 以上で、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は上昇しているが、この材料はFe-12Cr材に比べて熱伝導率が低い¹⁶⁾ため、き裂先端では塑性変形による温度上昇が起こり、鉛の融点以上の温度になっていたと推定される。

事実、著者らがFe-18Cr-8Ni材を用い、室温大気中において繰返し速度 $30Hz$ のもとで回転曲げ疲労試験を行い、直径 $8mm$ の平滑試験片表面での温度 T を調べた結果、疲労限($280MPa$)以上の応力 σ において、温度 T は荷重繰返し数 N の増加とともに著しく上昇した¹⁷⁾。しかし、同様の試験条件において、Fe-12Cr材の場合には温度上昇はほとんど起こらなかった。例としては、Fe-18Cr-

8Ni材において $\sigma = 310\text{MPa}$ 、 $N = 2 \times 10^4$ 回での温度上昇は約 200°C であった。

以上の結果から、 Y_2O_3 粒子では有害な硫黄のトラップでき裂先端の酸化膜が強化され、Pb粒子では溶融している鉛で酸化膜が修復されることにより、高温疲労き裂進展を抑制する機能を発揮することがわかった。従って、切欠き部などで母地の疲労き裂下限界を越え、き裂が発生したとしても、 Y_2O_3 粒子やPb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5で母材と Y_2O_3 やPb粒子分散材の $\Delta K_{\text{eff, th}}/E$ の差が高温疲労き裂抑制能力になると考えられる。

5. 結論

金属材料のインテリジェント化、特に損傷制御を目的として、直径数 μm のPb粒子を分散させた2種類のステンレス鋼(Fe-12Cr-PbとFe-18Cr-8Ni-Pb)を用い、室温から 550°C 大気中において、疲労き裂進展試験を行った。得られた結果に前報で Y_2O_3 などの氧化物粒子を分散させたFe-20Cr合金で得た結果を加えて、疲労き裂進展抑制機能を検討した。その結果、次のような結論が得られた。

(1) P_{max} 一定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、室温では全 ΔK 領域において、材種並びにPb粒子分散の有無に関係なく互いによく一致した。一方、高温側では高 ΔK 領域の疲労き裂進展速度は母材とPb粒子分散材の間で差はなかったが、疲労き裂下限界は、母材に比べてPb粒子分散材において高くなった。

(2) 高温におけるPb粒子並びに Y_2O_3 粒子分散材の疲労き裂下限界の上昇は、 Y_2O_3 粒子分散材では Y_2O_3 が母材と酸化膜間への硫黄偏析をトラップし、剥離を防ぐことにより、き裂先端の酸化膜が強化されるためであり、Pb粒子分散材では酸化膜が剥離などで破壊しても、融けた鉛が破壊部分を修復するためであると考えることにより説明でき、その結果、 Y_2O_3 粒子とPb粒子は高温疲労き裂進展の抑制機能を発揮する可能性が明らかになった。

6. 謝辞

大同特殊鋼(株)研究開発本部特殊鋼研究所、中村貞行氏と羽生田智紀氏に深く感謝する。両氏からは材料を提供していただくとともに、有益な議論をしていたいただいた。

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/AHS/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) 竹内, 松岡, 宮原, 蛭川, 池田: 機論, 60-575(1994)1.
- 6) H.Kitagawa, S.Takahashi, C.M.Suh and S.Miyashita: ASTM STP 675(1979), 420.
- 7) 中村: 日本鉄鋼協会, 西山記念講座 (1984)189.
- 8) Cases of ASME Boiler and Pressure Vessel Code Case N-47-28(1988)23.
- 9) D.ハル: 複合材料入門、培風館 (1984)74.
- 10) S.Matsuoka, E.Takeuchi, S.Nishijima and A.J.McEvily: Metallur. Trans., 20A(1989)742.
- 11) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 53-496 A(1987)2223.
- 12) F.E.Fujita: Fracture of Solids, (1963)657, John Wiley and Sons.
- 13) R.Weeks, J.Dundurs and M.Stippes: Int. J. Engng Sci. 6(1968)365.
- 14) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 60-570 A(1994)344.
- 15) Y.Ikeda, M.Tosa, K.Yoshihara and K.Nii: ISIJ International, 29(1989)966.
- 16) 長谷川: ステンレス鋼便覧, 日刊工業(1973)106.
- 17) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 51-464 A(1985)967.