Y₂O₃ と Pb 粒子分散金属材料の切欠き底 における高温疲労微小き裂抑止機能*

竹内悦男^{*1}, 松岡三郎^{*1}
宮原健介^{*1}, 蛭川 寿^{*1}

Arrest Function of Elevated-Temperature Fatigue Short Crack Growth from Notch Root for Metallic Materials Containing Dispersed Y₂O₃ or Pb Particles

Etsuo TAKEUCHI, Saburo MATSUOKA,
Kensuke MIYAHARA and Hisashi HIRUKAWA

An arrest function of fatigue short crack growth from notch root at 200 and 550°C in air was investigated for Fe 20Cr alloy containing 1.1 weight percent of dispersed Y₂O₃ particles and for SUS403 (Fe 12Cr) and SUS304 (Fe 18Cr 8Ni) stainless steels containing 0.2 weight percent of dispersed Pb particles. The main conclusions obtained are as follows. (1) The fatigue limits at the high temperatures were 40~60% higher for the alloy containing dispersed Y₂O₃ particles and the stainless steels containing dispersed Pb particles than for their base metals. (2) Above the fatigue limit, the fatigue life was longer for the materials containing dispersed Y₂O₃ or Pb particles than for their base metals, because the growth rate of a fatigue short crack, which was initiated from the notch root, was low. (3) Those improvements in high temperature fatigue properties were explained, considering that the presence of Y₂O₃ or Pb particles strengthened the oxide film at the notch root or at the crack tip of a short crack. Accordingly, we concluded that Y₂O₃ and Pb dispersed particles show an arrest function of fatigue short crack growth at elevated temperatures.

Key Words: Metallic Materials, Dispersed Y₂O₃ Particles, Dispersed Pb Particles, Intelligent Function, Elevated Temperature, Fatigue Limit, Fatigue Short Crack, 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、構造材料にセンサ、プロセッサ、アクチュエータ機能を付与し、構造物の位置、形状、振動、損傷などを制御する研究が開始されている^{1~5)}。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。加工温度が低い高分子系複合材料を対象にし、光ファイバ³⁾を初め、形状記憶合金⁴⁾や圧電セラミックス⁴⁾の細線や薄膜、化学物質を満ちた中空短繊維⁵⁾を材料内部に埋め込むことにより、損傷を制御する方法が提案されている。一方、加工温度が高い金属材料においては、光ファイバや形状記憶合金細線の特性が加工時に損なわれるので、同じ方法を用いることは困難を伴う。

前報^{6)~8)}では、金属材料を対象にし、強度特性を

低下させない微小粒子空洞内に酸化物粒子や金属粒子を配置することにより、損傷制御を行う一つの考え方を提案した。この提案を実証するために、粒径約30nmのAl₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃の酸化物粒子を分散させたFe 20Cr合金⁶⁾、並びに粒径約2μmのPbの金属粒子を分散させた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)⁷⁾における高温疲労き裂伝ば特性を調べた。図1には550°Cの大気中で得られた疲労き裂下限界値の有効成分 $\Delta K_{eff,th}$ をヤング率Eで基準化して示してある。酸化物粒子分散の場合には、母材の $\Delta K_{eff,th}/E$ に比べ、Y₂O₃粒子分散のみにおいて $\Delta K_{eff,th}/E$ の上昇が見られた。Pb粒子分散の場合には、両ステンレス鋼において $\Delta K_{eff,th}/E$ の上昇が見られた。

このような挙動は図2のモデルに従って説明した^{8)~10)}。550°Cのような高温大気中においては、疲労き裂先端には酸化膜が形成され、それが厚くなるほどき裂先端からの転位の射出ができ難くなるために、 $\Delta K_{eff,th}/E$ は

* 1993年10月2日 第71期全国大会において講演、原稿受付
1995年12月8日。

^{*1} 正員、金属材料技術研究所 (〒305 つくば市千現1-2-1)。

Fig.1 Summary of fatigue threshold values at 550°C in air for alloy dispersed Y₂O₃ particles and for steels dispersed Pb particles

Fig.2 Schematic illustration of arresting mechanisms of near threshold fatigue crack at elevated temperatures

高くなる^{9)~11)}。ところが、図2(a)の母材の場合には、硫黄Sのような有害元素が母地と酸化膜の界面に偏析するため、酸化膜は剥離を伴い破壊しやすい。一方、図(b)のように、Y₂O₃粒子が分散されると、粒子が酸化膜剥離によって有害な硫黄をトラップするために、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、ΔKeff,th/Eは上昇すると考えた⁶⁾。Y₂O₃粒子の硫黄トラップ能力については、コーティング皮膜の剥離実験などで実証されている^{12)~13)}。

Pb粒子が分散された場合には、硫黄のトラップ能力

がないので、疲労き裂先端の酸化膜は剥離などにより破壊される。しかし、試験温度がPbの融点327℃以上であると、図2(c)のように、融けた鉛が破壊した酸化膜を修復し、強化するため、ΔKeff,th/Eは上昇すると考えた⁷⁾。実際、Pb分散のSUS403鋼(Fe-12Cr-0.2Pb)においては、ΔKeff,th/Eの上昇は400と550℃で生じ、それ未満の試験温度では生じなかった。一方、Pb分散のSUS304鋼(Fe-18Cr-8Ni-0.2Pb)においては、200℃でもΔKeff,th/Eの上昇が見られた。これは熱伝導率が低いSUS304鋼においては、き裂先端の繰返し塑性変形が熱に変わり、温度上昇が起こるため、き裂先端では鉛の融点以上の温度になっていたと推定した。さらに、図2(c)のモデルについては、AFM/STM複合装置を用い、破面の地形像と電流像を高倍率で取得することにより、実証した⁸⁾。

従って、Y₂O₃とPb粒子を分散すると、高温における損傷制御のための重要な機能の一つ、即ちき裂の自己抑止が達成でき、図1の母材と分散材のΔKeff,th/Eの差がその能力となると結論した^{6)~7)}。すなわち、例えば切欠き底の母材部で高温疲労き裂が発生したとしても、Y₂O₃やPb粒子分散材ではΔKeff,th/Eが高いので、き裂は停止することになる。

本研究では、前報^{6)~8)}と同じY₂O₃とPb粒子分散材につき、高温大気中において切欠き試験片を用いた疲労寿命試験を行う。その結果から、図2の長いき裂に対する高温疲労き裂抑止機能の考えが、切欠き底から発生した短いき裂に適応できることを示す。

2. 試験方法

供試材は、Fe-20Cr合金を母地にし、その中にY₂O₃粒子を1.1 wt%の割合で分散させた材料並びに、2種類のステンレス鋼SUS403(Fe-12Cr)とSUS304(Fe-18Cr-8Ni)を母地にし、その中にPb粒子を0.2 wt%の割合で分散させた材料である。これら粒子の直径と分散距離はY₂O₃粒子分散材で30と200nm、Pb粒子分散材では3と30μmであった。表1に供試材の機械的性質を示す。また、化学成分は前報^{6)~7)}に示してある。

試験片は図3のCTタイプの切欠き試験片で、荷重荷方向が圧延方向と同一になるように採取した。板幅Wと板厚BはY₂O₃粒子分散材では35と6mm、Pb粒子分散材では50と10mmである。切欠きはa/W=0.3まで鋸歯を用いて導入し、その先端半径は約0.1mmである。ここで、aはき裂長さである。

試験環境は主に550℃大気中としたが、Pb粒子分散材では、緒言でも述べたようにPbの融点327℃以下の試験温度においても疲労き裂伝ば抑止効果が期待されるた

Table 1 Mechanical properties at 25°C in air

Material	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Tensile strength σ_b (MPa)
Fe 20Cr	345	469
Fe 20Cr 1.1Y ₂ O ₃	586	748
Fe 12Cr	614	760
Fe 12Cr 0.2Pb	627	770
Fe 18Cr 8Ni	238	633
Fe 18Cr 8Ni 0.2Pb	227	628

Fig. 3 Shape and dimensions of specimen

(a) ΔP constant test (b) P_{min} constant ΔK increasing test

Fig. 4 Load sequence for fatigue crack growth tests

め、200°C 大気中を追加した。試験片の加熱は、ニクロム線加熱が(500W)を用い、各試験温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内に制御して行った。繰返し速度は 50Hz である。

疲労寿命試験は図 4(a) に示す荷重幅一定試験 (ΔP 一定試験) を用いて行った。また、疲労限を決定する際には図 4(b) に示す最小荷重 P_{min} を一定にし、 ΔP を連続的に増加させる試験 (P_{min} 一定 ΔK 増加試験) を採用した。この場合、試験は図 1 に示した疲労き裂下限値 $\Delta K_{eff, th}$ の 90% の ΔK^* 値から開始し、 ΔK^* を 5×10^6 回の荷重繰返し毎に 10% ずつ増加させて行った。ここで、 ΔK^* は切欠きをき裂と見なして求めた応力拡大係数範囲である。また、両試験ともに荷重比 R は疲労特有のき裂閉口を避けるために $R = 0.6$ で行った。試験の制御とき裂長さの測定にはパーソナルコンピュータシステム¹⁴⁾を用いた。き裂長さは交流ポテンシャル法で測定した。

試験後、X線分析装置付き走査形電子顕微鏡 (分析 SEM) を用いて、切欠き近傍の破面の観察と分析を行った。

(a) Fe 20Cr alloy dispersed Y₂O₃ particles

(b) Fe 12Cr steel dispersed Pb particles

(c) Fe-18Cr 8Ni steel dispersed Pb particles

Fig. 5 S-N properties at 550°C in air

Fig. 6 S-N properties at 200°C in air for Fe 12Cr and Fe 18Cr-8Ni steels dispersed Pb particles

3. 試験結果

3.1. S-N特性 図5と6に、図3の鋭い切欠きを有するCT試験片を用い、550と200°C大気中で得られたS-N特性を示す。ここで、縦軸は切欠きをき裂と見なして求めた見かけの応力拡大係数範囲 ΔK^* をヤング率 E で基準化してある。横軸の破断繰返し数 N_f として、図4(a)に示す ΔP -一定試験法の場合(○と●)、切欠き底からき裂が1mm進展した時点の繰返し数を用いた。水平の太い一点鎖線は、図4(b)に示す P_{min} -一定 ΔK 増加試験法においてき裂が伝ばしだした時の $\Delta K^*/E$ で、疲労限に対応するものである。以下、図5と6のS-N特性を疲労限と有限寿命域に分けて述べる。

3.1.1. 疲労限 図5の550°Cの場合、Y₂O₃粒子を分散したFe 20Cr合金、Pb粒子を分散したFe 12CrとFe 18Cr-8Niのステンレス鋼の疲労限に関しては同じ傾向が得られた。即ち、 P_{min} -一定 ΔK 増加試験で求めた一点鎖線はY₂O₃またはPb粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。この P_{min} -一定 ΔK 増加試験結果を基に ΔP -一定試験結果(○と●)について述べると、母材(○)の結果は母材の疲労限に対応する一点鎖線以下では破断しなかったが、それ以上では破断した。一方、粒子分散材の結果(●)は母材の疲労限に対応する一点鎖線以上でも破断せず、粒子分散材のそれを越えてはじめて破断した。従って、鋭い切欠きを有する試験片の場合、 P_{min} -一定 ΔK 増加試験で求まる一点鎖線は通常の ΔP -一定試験で求まる疲労限とほぼ一致すると考えられる。また、その疲労限はY₂O₃またはPb粒子を分散することにより上昇することがわかる。

図6の200°Cの場合、Pb粒子を分散したFe 12CrとFe

Fig. 7 Fatigue limit, $\Delta K_w^*/E$, against fatigue threshold, $\Delta K_{eff,th}/E$

18Cr-8Niのステンレス鋼で実験が行われている。Fe 18Cr-8Ni鋼では、550°Cの場合と同様に一点鎖線の疲労限はPb粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。一方、Fe 12Cr鋼においては、Fe 18Cr-8Niほど多くの試験を行わず、 P_{min} -一定 ΔK 増加試験のみ行った。Fe 12Cr鋼の結果も、Fe 18Cr-8Ni鋼の結果と合わせて図6に示したが、矢印付きの一点鎖線で示すように、Pb粒子分散による疲労限の上昇は見られなかった。従って、Pbの融点327°C以下の200°Cにおけるステンレス鋼の疲労限 $\Delta K_w^*/E$ の挙動は前報⁷⁾の疲労き裂下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ の挙動と同じになり、熱伝導率が低いFe 18Cr-8Ni鋼のみにおいて、Pb粒子による疲労限の上昇が見られた。

図7には、200と550°Cで得られた疲労限 $\Delta K_w^*/E$ を疲労き裂下限界値 $\Delta K_{eff,th}/E$ に対して示す。Fe 12Cr-0.2Pbの200°Cの結果は、 $\Delta K_w^*/E$ と $\Delta K_{eff,th}/E$ の上昇が見られなかったため、省略してある。両者の間には、試験温度、材料、粒子分散の有無に関係なく、

$$\Delta K_w^*/E = 1.30 \Delta K_{eff,th}/E \quad (1)$$

関係が成立した。このように、 $\Delta K_w^*/E$ が $\Delta K_{eff,th}/E$ より30%高い原因はき裂と曲率半径0.1mmの切欠きの違いによる。また、式(1)の直線上で、白抜き印の母材の結果に比べ、黒抜き印のY₂O₃またはPb粒子分散材の結果が $\Delta K_w^*/E$ と $\Delta K_{eff,th}/E$ ともに高いのは、Y₂O₃またはPb粒子の高温疲労き裂抑止による。

3.1.2. 有限寿命特性 図5と6のS-N曲線傾斜部の有限寿命域においても、Y₂O₃粒子分散材やPb粒子分散材

(a) Fe-20Cr alloy dispersed Y₂O₃ particles

(b) Fe-12Cr steel dispersed Pb particles

(c) Fe-18Cr-8Ni steel dispersed Pb particles

Fig. 8 Fatigue crack length, a , against number of cycles, N , or crack growth rate, da/dN

Fig.9 Fractographic appearances near notch root at 550°C in air for Fe-12Cr steel dispersed Pb particles

のほうがそれぞれの母材に比べてわずかではあるが長寿命となった。これを明確にするために、有限寿命域における疲労き裂伝ば挙動を図8に示す。

図8には、550°C大気中における切欠き底からのき裂伝ば挙動を、縦軸にき裂長さ a を採り、横軸は右図に荷重繰返し数 N 、左図にき裂伝ば速度 da/dN を採って、 $\Delta K^*/E: 4 \times 10^{-6} \text{ m}^{1/2}$ 近傍の場合を代表して示す。 a と N の関係では、母材と粒子分散材ともに a は N の増加に伴って単調に増加した。しかし、同一の a では、 N は粒子分散材のほうが母材に比べて大きくなった。一方、 a と da/dN の関係では、 da/dN は a の増加とともに高くなり、 $a: 0.5 \text{ mm}$ 付近から点線に一致する傾向となった。この点線は前報^{6,7)}の長いき裂に対する da/dN で、 $\Delta K^*/E: 4 \times 10^{-6} \text{ m}^{1/2}$ 付近では母材と粒子分散材で差はなかった。しかし、 $a: 0.5 \text{ mm}$ 未満の短いき裂の領域においては、 da/dN は全ての材料で母材より粒子分散材で遅くなった。また、 0.5 mm 以上でも da/dN はY₂O₃分散Fe-20Cr材とPb分散Fe-18Cr-8Ni材で遅くなった。これらの点から、特に短いき裂の発生・伝ば挙動が重要となる切欠き底から 0.5 mm 程度までの領域では、Y₂O₃粒子あるいはPb粒子を分散することにより、 da/dN は遅くなり、その結果として図8の右図あるいは図5に示すように有限寿命域で粒子分散材のほうが長寿命になっていると考えられる。

3.2. 破面様相 高温疲労試験後に、Fe-20CrとFe-12Cr材は液体チツソ中でぜい性破壊し、Fe-18Cr-8Ni材では室温で疲労破壊し、切欠き底近傍の破面を分析SEMで観察した。図9は、図5(b)の*印を付けた結果に対応する破面、すなわちFe-12Cr-0.2Pbの粒子分散材の550°C試験において、その分散材の疲労限直下で 5×10^6 回の繰返し荷重に耐えた試験片の破面のSEM写真である。切欠き底に $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の半楕円状の停止き裂が複数観

察された。一方、Pb粒子分散のFe-18Cr-8Ni材ならびにY₂O₃粒子分散のFe-20Cr材においては、このような停止き裂は観察されなかった。

停止き裂が観察されたPb粒子分散のFe-12Cr材においては、図2(c)のような融けたPbによるき裂抑止が考えられるので、半楕円の停止き裂面上でPbのX線分析を行った。しかし、Pb含有量が0.2wt%と少なすぎるため、破面上でPbを検出することは不可能であった。

4. 検討

図1の前報^{6,7)}の結果が示すように、金属材料にY₂O₃あるいはPb粒子を分散させることにより、長いき裂の高温大気中における疲労き裂下限界 $\Delta K_{eff}/E$ は上昇した。同様に、図5～8に示したように、微小き裂の発生・伝ばが重要となる切欠き試験片の高温大気中におけるS-N特性もY₂O₃あるいはPb粒子分散により向上し、特に実用上重要な疲労限 $\Delta K^*/E$ において大きな上昇が見られた。以下では、このような微小き裂の発生・伝ばを抑止するメカニズムを、特に疲労限近傍に注目して検討する。

図9に示したように、Pb粒子分散のFe-12Cr材の550°C試験においては $100 \sim 200 \mu\text{m}$ の複数の停止き裂が切欠き底に形成されていた。この場合、図2(c)の長いき裂の停止モデルを拡張し、図10の短いき裂の停止モデルが考えられる。切欠き底の母材部に発生したき裂がPb粒子に出会うと、融けたPbが酸化膜を修復するため、き裂進展は止まり、その結果として図5～7で見られた疲労限の上昇が起こる。前報⁶⁾で図2(c)の長いき裂の抑止モデルに対して有効であったAFM/STM複合装置を用いると、図10の短いき裂の抑止モデルも、検証されるものと考えられる。

一方、Pb粒子分散のFe-18Cr-8Ni材とY₂O₃粒子分散のFe-20Cr材においては切欠き底に停止き裂を観察することができなかった。これに対しては二つの原因が考えられる。一つは、試験片をぜい性破壊または疲労破壊したとき、微小な停止き裂面とは異なる面で破壊が生じた場合である。この場合は、図10で説明したように長いき裂と同じく切欠き底から発生した微小き裂先端

Fig.10 Schematic illustration of arresting mechanisms of fatigue short crack growth from notch root at elevated temperatures

の酸化膜がPbあるいはY₂O₃粒子により強化され、疲労限が上昇したと考えられる。もう一つは、切欠き底に停止き裂が存在しなかった場合である。この場合は、切欠き底近傍の酸化膜がPbあるいはY₂O₃粒子で強化されたと考えられ、図2においてき裂を切欠き底に置き換えることにより、モデル図を作ることができる。以上の二つのモデルのどちらに従うとしても、切欠き底あるいは微小き裂先端の酸化膜の強化は疲労限の上昇に寄与するばかりでなく、図8に示したように切欠き底から約0.5mmまでの微小き裂の伝ばの減速をもたらす。

上述したように、金属材料にPbやY₂O₃粒子を分散させると、高温疲労微小き裂伝ば抑止機能が存在することがわかった。その結果として、鋭い切欠きを持つ試験片においてはS-N特性が改善され、特に疲労限が約50%も上昇した。実用的観点からは、鈍い切欠き試験片や平滑試験片による実験が重要となる。金沢ら^{15) 16)}は、ステンレス鋼SUS403とSUS304、低合金鋼SCM435とSCM435V2、炭素鋼S45Cの平滑試験片を用い、室温から600℃における疲労寿命試験を行っている。ステンレス鋼より低合金鋼や炭素鋼のS-N特性において顕著となるが、10⁵~10⁷回での疲労強度は引張り強さや繰返し降伏応力で基準化すると、300~400℃の試験温度で最大となり、この原因として、試験片表面におけるき裂発生と初期き裂伝ばを酸化膜が抑制することによると指摘している。このことは、平滑試験片においてもPbやY₂O₃粒子を分散させ、酸化膜を強化することにより、高温微小き裂の抑止機能が発揮でき、S-N特性をさらに改善できる可能性を示唆している。今後、PbやY₂O₃粒子が分散されている金属材料につき、平滑試験片や鈍い切欠き試験片を用いた検討を進めていく予定である。

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、Y₂O₃粒子分散のFe-20Cr合金とPb粒子分散のステンレス鋼SUS403(Fe-12Cr)とSUS304(Fe-18Cr-8Ni)を用い、高温大気中において切欠き試験片の疲労寿命試験を行った。得られた結果は次のようにまとめられる。

(1) 実用上重要な疲労限は、Y₂O₃粒子分散材やPb粒子分散材のほうが母材に比べて50~60%向上した。一方、S-N曲線傾斜部の有限寿命域においても、Pb粒子分散材やY₂O₃粒子分散材のほうがそれぞれの母材に比べて僅かではあるが長寿命となった。

(2) 破面観察の結果、Pb粒子分散のFe-12Cr材では疲労限直下で切欠き底に100~200μmの複数の停止き裂が形成されていることが明らかになった。一方、Pb粒

子分散のFe-18Cr-8Ni材とY₂O₃粒子分散のFe-20Cr材では停止き裂が観察されなかった。これらのことから、前者では微小き裂先端の酸化膜、後者では切欠き底の酸化膜がPbあるいはY₂O₃粒子で強化されることにより、高温疲労微小き裂伝ばの抑止機能が働く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。

7. 参考文献

- 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.Dry: J. Intell. Mater. Syst. and Struct., 4(1993)420.
- 4) 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.
- 5) R.M.Measures: Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation Vol.9(1990)1185 and Vol.10B(1991)1247.
- 6) 竹内, 松岡, 宮原, 蛭川, 池田: 機論, 60, 575(1994)1.
- 7) 竹内, 松岡, 宮原, 蛭川, 長島: 機論, 61, 581(1995)39.
- 8) 蛭川, 松岡, 宮原, 竹内: 機論, 61, 584(1995)7.
- 9) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 60, 570(1994)54.
- 10) S.Matsuoka, E.Takeuchi, S.Nishijima and A.J.McEvily: Metallur. Trans., 20A(1989)74.
- 11) S.Matsuoka, H.Masuda and M.Shimodaira: Metallur. Trans., 21A(1990)2189.
- 12) Y.Ikeda, M.Tosa, K.Yoshihara and K.Nii: ISIJ International, 29(1989)966.
- 13) Y.Ikeda and N.Washizu: Metals & Materials Society, processing and fabrication of advanced materials for high temperature applications II, (1993)435.
- 14) 竹内, 松岡, 西島: 機論, 52, 481(1986)2155.
- 15) 金沢, 山口, 佐藤: 金材技研材料強度データシート資料 6(1990)52.
- 16) 金沢, 山口, 佐藤: 金材技研材料強度データシート資料 13, 印刷中.