

Ni 基 ODS 合金の高温高サイクル疲労強度に及ぼす 微視組織の影響

山崎 泰広* 岡崎 正和**

(平成 10 年 10 月 30 日受理)

Effect of Microstructure on High-Cycle Fatigue Strength of An Oxide Dispersion Strengthened Ni-Base Superalloy at High Temperature.

Yasuhiro YAMAZAKI* and Masakazu OKAZAKI**

Effect of microstructure on high-cycle fatigue strength of an oxide dispersion strengthened Ni-base superalloy, MA758, was studied at temperatures ranging from room temperature to 950 °C. Three kinds of materials with different microstructures were produced by different thermo-mechanical treatments: with a fine and equiaxed grain structure, with a coarse and highly elongated one, and with an intermediate and elongated one. The microstructure was found to have a pronounced effect on the fatigue strength in this alloy, which did not obey a simple correlation with the tensile strength, as can be seen in usual metallic materials. The optimum microstructure also behaved in a complicated manner depending on test temperature. These features were studied on the basis of the resistance to the fatigue crack initiation, as well as that to the crack propagation. The positive role of oxidation film in the fatigue crack initiation, to which it was worthy to pay special attention, was also identified and discussed. Key words: ODS alloy, Microstructure, Thermo-mechanical treatments, High temperature fatigue, Crack initiation, Oxidation film.

1. 緒言

酸化物粒子分散強化 (ODS) Ni 基超合金は、優れたクリープ強度特性を有することから、従来の析出強化型の Ni 基超合金の適用が困難な温度域まで適用可能とされ、超高温材料として様々な方面から注目されている^{1)~6)}。また、一般にこの種の材料は耐高温腐食、耐酸化性に優れていることから、破損トラブルの原因となる遮熱あるいは耐食コーティング処理が不要、あるいは軽減化の可能性を有している観点からも興味ある材料であろう。通常、これら ODS 合金はメカニカルアロイング (mechanical alloying) の後、成形加工と熱処理を兼ねた処理—いわゆるサーモメカニカル処理 (thermo-mechanical treatment)—を組合わせて製造されるが、この処理条件に依存して微視組織が大きく変化し、それにとも

*機械制御システム工学科 助手

**長岡技術科学大学機械系

ない強度特性も大きく変化することが指摘されている^{1),2),6)}。しかし、情報それ自体が不足していることに加え、種々の因子が複雑に影響し合っているようであり、最適組織制御に関連した未解明な点が多々ある。

そこで、本研究では、最適組織制御に関連した種々の因子のうち、メカニカルアロイング後の熱間加工比、および、その後の二次再結晶処理の有無を変数として準備した微視組織の異なる3種類の酸化物粒子分散強化 Ni 基超合金 MA758 を対象として、それらの高温疲労強度特性、ならびに疲労き裂の発生および伝ば特性を系統的に調べ、微視組織との関連性について調査した。また、これらの知見をもとに、最適組織制御の方向についても検討を加えた。

2. 実験方法

供試材は Y_2O_3 粒子により分散強化した Ni 基超合金 (ODS 合金) の一つである MA758 である。その化学組成を Table I に示す。この合金は、Cr を 30wt.% 含有した Ni-Cr 合金中に、直径約 30nm の Y_2O_3 粒子を重量比 0.6.% の割合で微細かつ均一に分散させている。この合金の疲労強度特性に及ぼすサーモメカニカル処理の影響を調査するため、以下に概説する製造方法により3種類の異なる微視組織を有する材料(以下、それぞれ、A材、C材、D材と記述する)を用意し実験に供した。すなわち、C材:メカニカルアロイング処理の後、1100°CでのHIP処理を経て、1100°Cにおいて熱間圧延を加えて断面がほぼ70mm×120mmである板状ブロックを製造し、それより採取した材料。D材:C材に1316°C×1hrの二次再結晶処理を施した材料。A材:D材とHIP処理温度、熱間圧延温度、およびその後の二次再結晶処理温度は同一であるが、熱間圧延率が異なり、最終的にほぼ40mm×130mmの断面形状を有する板状ブロックから採取した材料。各供試材の圧延方向と平行な面における金

Table I Chemical composition of the material tested (in wt. %).

Cr	C	Al	Ti	Fe	Y_2O_3	Ni
30	0.05	0.3	0.5	1.0	0.6	Bal.

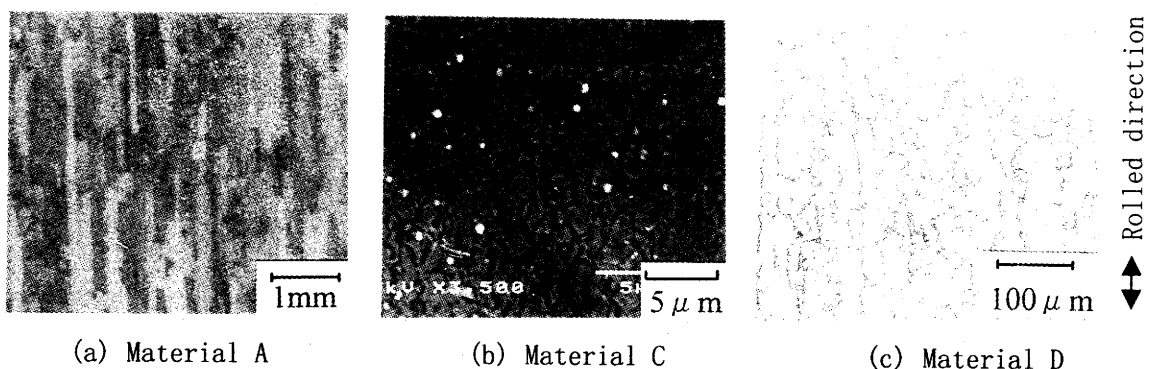


Fig. 1 Micrograph of MA758.

Table II Mechanical properties of the materials.

Materials	Temperature T (°C)	Tensile strength σ_B (MPa)	Elongation δ (%)	Reduction of area ϕ (%)	Vickers hardness (HV)
A	R. T.	886	38.8	41	280
	600	700	24.2	11	—
	950	200	15.8	13	—
C	R. T.	1100	23.7	38	350
	600	732	32.0	29	—
	950	105	72.7	67	—
D	R. T.	930	—	—	300
	600	694	20.0	19	—
	950	178	14.2	21	—

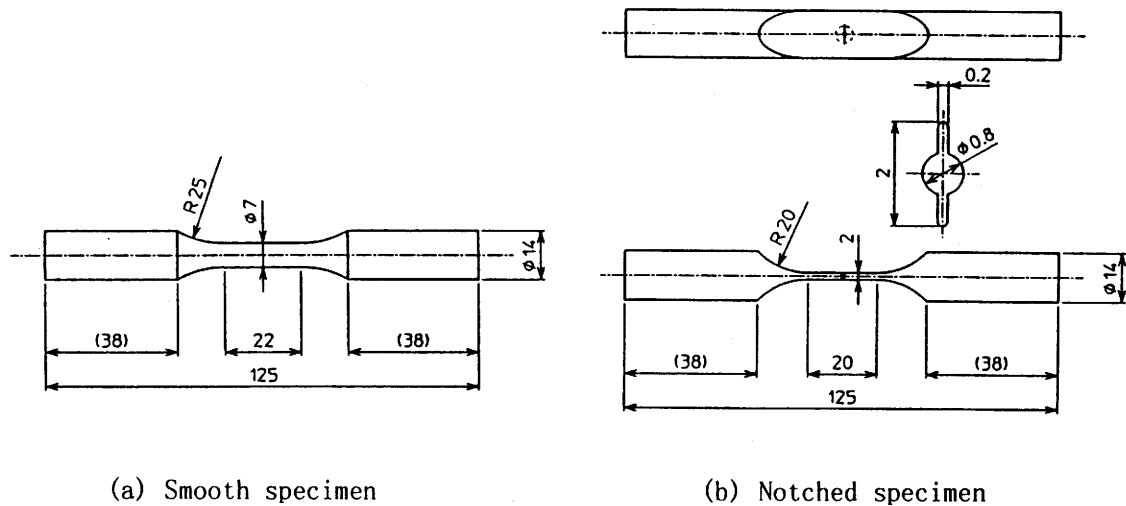


Fig. 2 Geometry of specimens used. (dimensions in mm)

属組織を Fig. 1 に示すが、サーモメカニカル処理により金属組織は大きく異なる。すなわち、A 材の結晶粒 (Fig. 1(a)) は圧延方向に伸長した柱状の形状を有しており、その平均結晶粒径は圧延方向で約 2mm、その垂直方向で約 100 μ m で、アスペクト比は 10 以上である。一方、C 材は、粒径 2~3 μ m のほぼ等軸形状を有する極微細結晶組織を呈している (Fig. 1(b))。D 材は A 材と C 材の中間の粒径を持ち、その大きさは圧延方向で約 100 μ m、その垂直方向で約 50 μ m であり、アスペクト比は約 2~3 である (Fig. 1(c))。ひずみ速度 10⁻³/sec の条件下の引張試験により得られた各供試材の機械的性質を Table II に示す。

これらの供試材から、疲労強度特性の調査に対しては Fig. 2(a) に示すような平滑丸棒

試験片を、き裂伝ば挙動の調査には Fig. 2(b)に示すような中央切り欠き試験片を切出し、試験片表面を軸方向に鏡面に研磨したのち実験に供した。なお、全ての試験片は軸方向が圧延方向と一致するように採取した。実験は電気油圧サーボ弁式疲労試験機を用いて、軸荷重制御下、大気中、応力比-1、周波数 10Hz、正弦波状応力波形の下で行った。試験温度は、疲労強度特性の調査に対しては 950°C、600°Cおよび室温とし、き裂伝ば特性の調査に対しては 950°Cとした。なお、き裂進展試験に際しては、切欠きから約 2mmの疲労予き裂を導入したのち、ASTM, E647-88 に準じて ΔK 漸減法にて下限界値を調査し、その後、 ΔK 漸増法によりき裂伝ば特性を調査した。その際、以前試作改良した非接触型き裂開閉測定装置を用いて⁹⁾、間隔約 0.2mm の切欠き肩部 (Fig. 2(b)参照) の変位によりき裂開口変位 δ を測定し、 $P-\delta$ 曲線 (P : 負荷荷重) に除荷コンプライアンス法を適用してき裂の開閉挙動も測定した。

3. 実験結果

3. 1. 疲労強度特性に及ぼす微視組織の影響

各試験温度において得られた S-N 曲線を Fig. 3 から Fig. 5 に示す。これら図中の open シンボル、solid シンボルについては後述する。Fig. 3 より、室温においては、極微細結晶粒を有する C 材が優れた疲労強度を有している。また、600°C においては、Fig. 4 に示すように、中間の結晶粒径を有する D 材の疲労強度が最も優れている。一方、950°C においては結晶粒の大きい A 材の疲労強度が優れている (Fig. 5)。これらの結果から、疲労強度は微視組織に依存して変化し、その依存性も温度によって異なることがわかる。

ところで、Table II に示したように、各供試材の引張強度は異なる。経験的によく知られているように、一般の金属材料の疲労限度は引張強度に比例して増加し、その相対比率はほぼ 0.4~0.5 の値をとる¹⁵⁾。本供試材における疲労強度と引張強度との関連性を調査

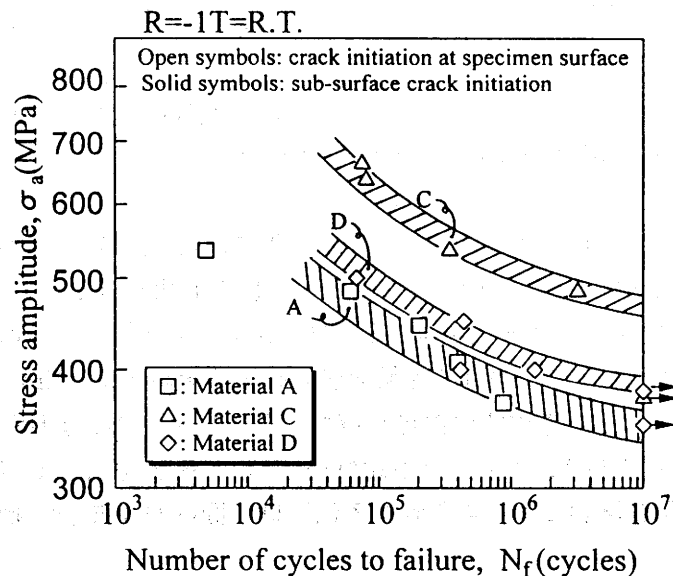


Fig. 3 S-N curves at room temperatures.

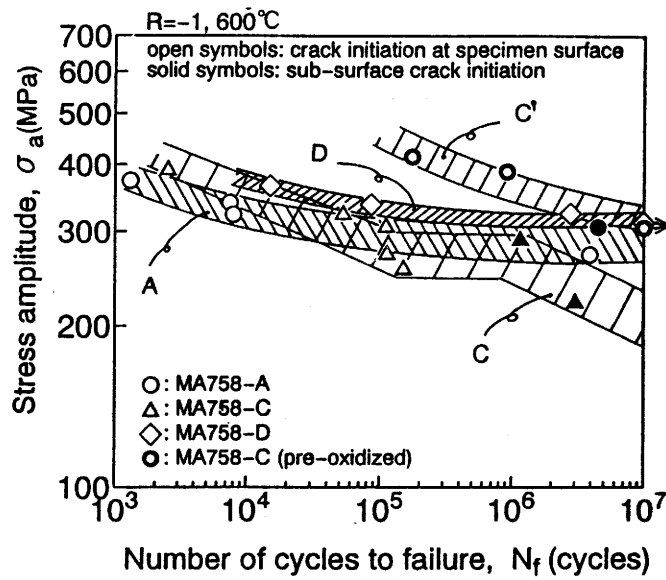


Fig. 4 S-N curves at 600°C.

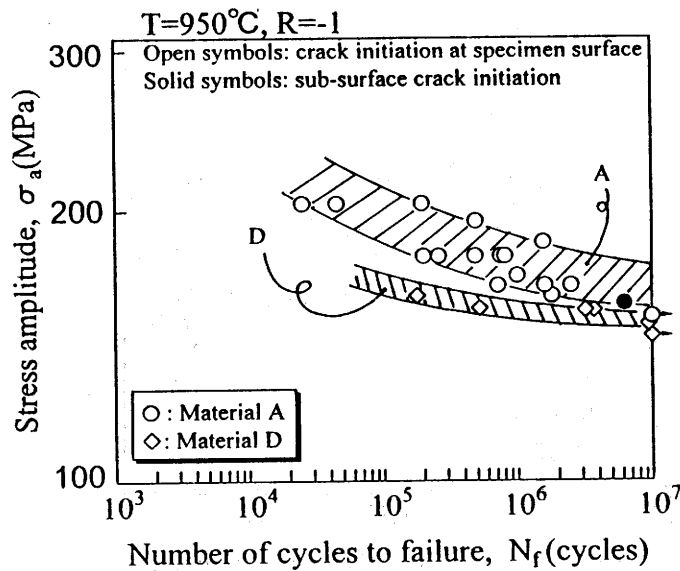
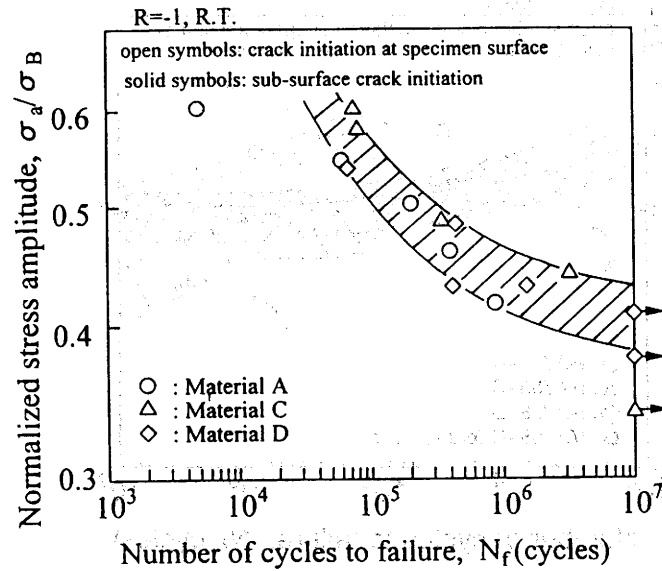
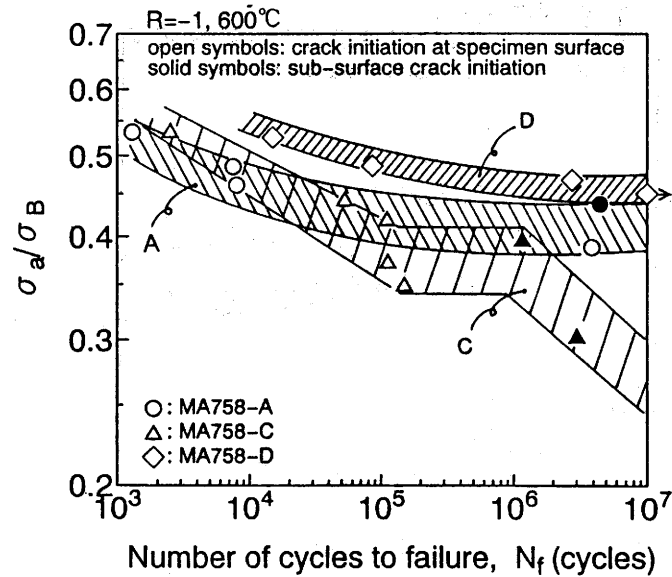


Fig. 5 S-N curves at 950°C.

するため、Fig. 3 から Fig. 5 の応力振幅を各試験温度における引張強度で正規化し、それらをベースに本供試材の疲労強度における微視組織依存性について検討した。得られた結果のうち、室温と 600°C における結果を Fig. 6 に示す。これより、600°C においては、 10^7 サイクルの繰返しに耐えた各供試材の疲労限度と引張強度との比率は、D 材において約 0.45 と最も大きく、一方、C 材においては 0.25 程度とかなり小さな値を示し、微視組織によりこれら比率は大きく異なっている (Fig. 6(b))。すなわち、本供試材の疲労強度に及ぼすサーモメカニカル処理の影響は、マクロ的な強度特性である引張強度の相違のみでは補償できず、微視組織により大きく影響されているようである。ここでは省略したが、



(a) at room temperature.



(b) at 600°C.

Fig. 6 Normalized S-N curves.

950°Cにおいても同様な特徴が見られた。一方、室温においては、いずれの材料においても上記の相対比率は概ね0.4の値をとり、疲労強度における組織依存性は特別顕著なものではなかった (Fig. 6(a))。

このような微視組織と疲労強度の関連性における温度依存性については、4章で検討する。

3. 2. 高温における疲労き裂進展挙動と微視組織

A材とD材の温度950°Cにおける巨視疲労き裂の進展速度 da/dN を応力拡大係数範囲 ΔK

に対して相関づけた結果を Fig. 7 に示す。図より、両材の巨視き裂の伝ば速度はほぼ同等であり、また、下限応力拡大係数範囲 ΔK_{th} も約 $5.5 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ でほぼ同等の値を示している。

これらの疲労き裂の開閉挙動を調査し、有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} に対してき裂伝ば速度 da/dN を相関付けた結果を solid シンボルにて Fig. 7 に示した。これより、 ΔK_{eff} をベースにした場合においても両材の伝ば速度の顕著な相違は認められない。なお、き裂の伝ば形態は負荷軸とほぼ垂直な結晶粒内を Mode I 支配型で伝ばしており、これらの形態には A 材と D 材で顕著な相違は認められなかった。

以上より、き裂が数 mm オーダーの長さになったときの本供試材の疲労き裂の進展における微視組織感受性はそれほど強くないと言えるであろう。

4. 考 察

4. 1. 疲労強度の微視組織依存性とその温度依存性

前章で示したように MA758 合金の疲労強度は微視組織に依存して変化した (3.1 節)。また、巨視疲労き裂の進展における微視組織依存性は、少なくとも 950°C においては、特別大きなものではなかった (3.2 節)。これらのことは、本供試材の疲労強度における微視組織依存性は、その大部分がき裂発生に関連して生じていることを示唆している。そこで、本節では、き裂発生形態の観点から疲労強度における微視組織依存性とその温度による変化挙動を考察する。

各材料、各温度において最終破断に至る途中の過程で平滑試験片表面で観察された発生直後の微小き裂の様子を Fig. 8 から Fig. 10 に示す。Fig. 8 に示すように、室温におい

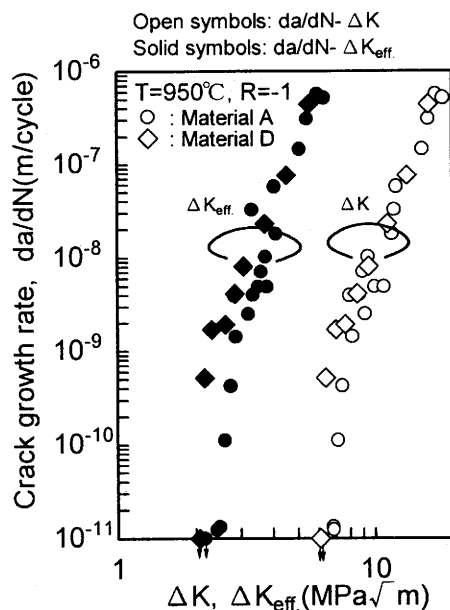


Fig. 7 Fatigue crack propagation behavior of the Materials A and D at 950°C .

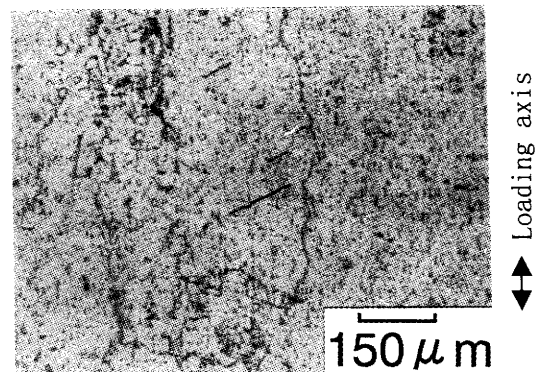


Fig. 8 Crack initiation morphologies in the Material A at room temperature.

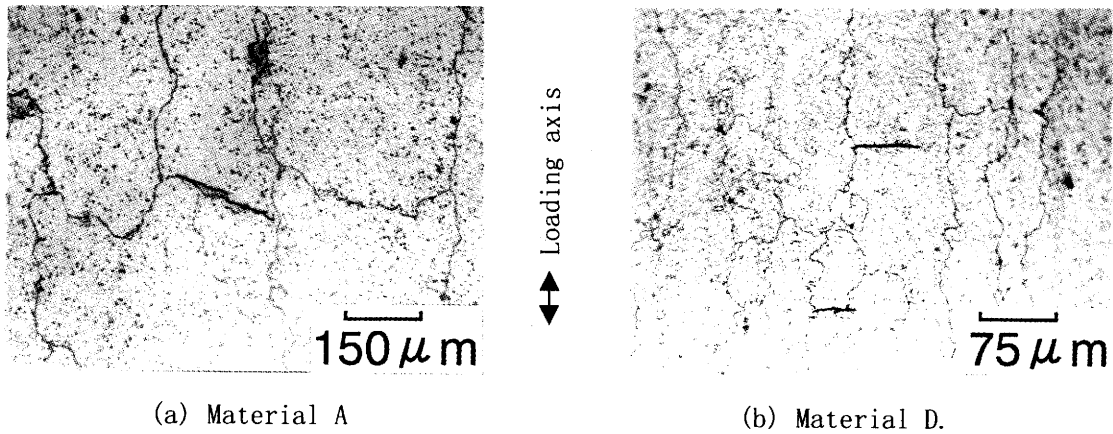


Fig. 9 Crack initiation morphologies at 600°C.

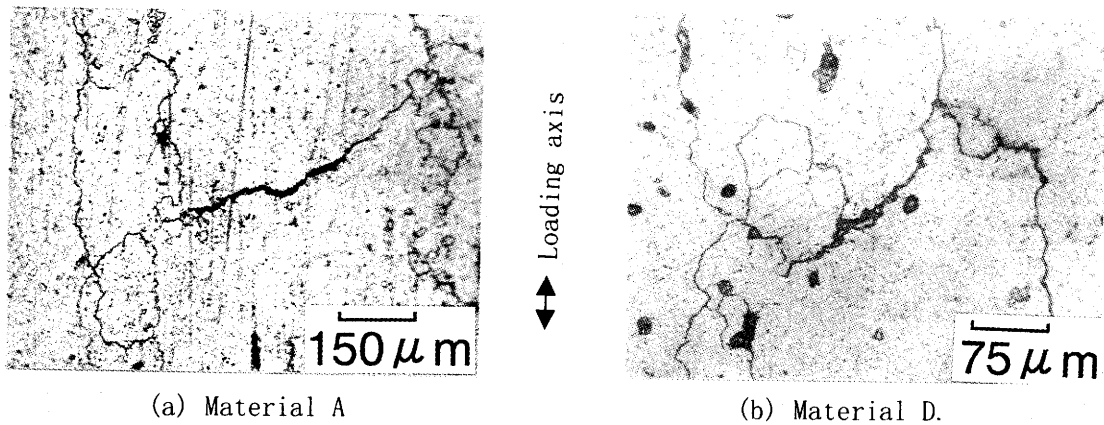


Fig. 10 Crack initiation morphologies at 950°C.

では、A材のき裂は試験片表面の結晶粒内から直線的形態で発生している。このようなき裂の発生領域に対応する破面上には結晶学的すべりの様相が確認されたことから、室温における基本的き裂発生機構はすべり面分離機構によるものと考えられる。なお、C材の室温においては、この材料が極微細結晶粒組織を有するが故に観察が極めて困難で詳細な機構は不明であるが、少なくとも粒界破面は観察されなかったことから、A材とほぼ同様の機構により発生したと思われる。一方、950°Cにおいては、後述するような比較的低負荷応力条件を除いて、いずれの材料においても試験片表面の結晶粒界からき裂が発生している (Fig. 10)。また、Fig. 9 に示すように、600°Cにおいては、いずれの材料においても結晶粒内からの発生が支配的であったが、一部に粒界発生なき裂も観察された。以上を要約すれば、各材料の疲労き裂は概略、室温では結晶粒内から、950°Cでは結晶粒界から、600°Cでは粒界と粒内の混合型で発生した。なお、以上の形態で発生したき裂は、1から2結晶粒径程度まで成長した以降は結晶粒内を負荷軸とほぼ垂直に Mode I 型で伝ばするようになり、試験温度や材料による伝ば経路の相違はほとんど見られなかった。

以上より、950°Cにおいては、結晶粒界からのき裂発生形態を示すから、結晶粒径が小さいD材はA材に比べて、き裂の発生起点となる結晶粒界の割合が多いため、き裂が発

生しやすくなり、結果として低寿命になったと思われる。一方、室温においては、すべり面分離機構がき裂発生の基本メカニズムであると思われるが、この場合、Hall-Petch の関係から予想されるように、結晶粒径が大きいときには低応力でき裂が発生しやすく、A材のき裂発生寿命が相対的に短いものと思われる。また、600℃においては、粒内からのき裂発生と粒界からのき裂発生機構の双方が関与するため、室温と 950℃の中間的な特性を示したものと考えられる。

以上のように、疲労強度に及ぼす製造プロセスの影響は、主としてそれぞれの微視組織のき裂発生に対する抵抗の相違によるものと考えられる。なお、き裂発生過程のみならず、その後のいわゆる微小き裂の進展過程においても微視組織が大きな影響を及ぼしていることが推定され、現在それらの定量的な検討を進めている。

4. 2. 高温における内部起点型疲労破壊と S-N 曲線

高温かつ比較的 low 負荷条件下においては、フィッシュアイ型、すなわち内部を起点とした形態によりき裂が発生した試験片も観察された。その破面観察の一例を Fig. 11 に示す。Fig. 3 から 6 中に solid シンボルで示されている試験片はこのような破壊形態を示した試験片である。X線分析によりこれらき裂起点の周囲の成分分析を行ったが、他領域と比較して特定の元素（例えば、イットリウムなど）が集中しているなどの現象は全く観察されず、この領域部がノジュール状の酸化物に覆われていることが特徴としてあげられた。したがって、成形加工の際に生じたと思われる内在酸化物、あるいは微小空孔が疲労破壊の起点となったものと思われる。

このような内部起点型の破壊は、材料や温度にも依存するが、応力振幅が小さいときに見られ、この破壊形態を示すときの寿命は表面を起点としてき裂が発生した試験片に比べて寿命が有意に長くなっているように、場合によっては高強度材あるいは鋳鉄等で見られるようなプラトーを有する 2 段階の S-N 曲線を示しているようにも見える^{14), 15)}。一方、室温においては、このような内部起点型破壊は認められなかった。このことは、高温において起こる特徴的な現象が内部起点型破壊に関連していることを示唆している。このような現象の一つとして高温酸化があげられよう。以下、この因子の観点から考察する。

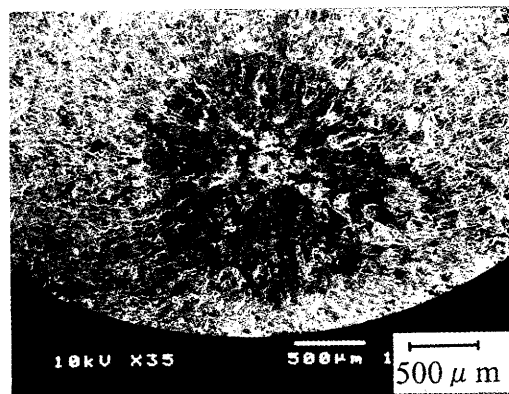


Fig. 11 Subsurface fatigue crack initiation in the material A.

まず、これまでに行われてきた Ni 基の ODS 合金に対する多くの研究のレビューから、本材料に形成される酸化皮膜は、金属化学的な安定性、基材の保護性、内部残留応力、皮膜の再生能力の点から、他材にない優れた特性を有していることは特筆すべき特徴としてあげられよう。すなわち、本供試材にはクリーブ抵抗の向上化の目的から微細な Y_2O_3 粒子が分散されているが、これら分散粒子は表面酸化膜を固着(keying)させる^{8),10)}、基材部と表面酸化層間の熱膨張ミスマッチを緩和させる、基材と酸化皮膜間の空孔生成を抑制する¹⁰⁾等の機構により、酸化皮膜の母地からの剥離強度を増加させる効果を持つと言われている。また、母地自身も他材にない優れた耐酸化特性を有していることも重要であろう。すなわち、本供試材の主成分となっている Cr はベース金属である Ni よりも酸素との親和力が大きく、しかも酸化物中の Cr イオンまたは酸素イオンの拡散係数は極めて小さいことから、一度これらの酸化膜が形成されると保護皮膜として働く^{12),13)}。さらに、Cr の酸化物である Cr_2O_3 の熱膨張係数(約 $8 \times 10^{-6}/K$)は基材のそれ($12 \sim 14 \times 10^{-6}/K$)に比べて小さく¹¹⁾、従って酸化皮膜中には圧縮残留応力も発生する。一方、一般に酸化膜の機械的性質はぜい性的であり、仮に保護性の皮膜が形成された場合でも、外力により容易に割れが発生するが、この場合の保護皮膜としての可能性は酸化皮膜の再生に対する能力が大きな因子となる。Ni-Cr 合金においてはこの能力を表す指標として合金/酸化皮膜界面での臨界 Cr 濃度が用いられ、この値はほぼ 15-20%とされているが^{12),13)}、本合金の Cr 濃度は臨界 Cr 濃度に比べ十分高く、したがって、繰返し応力により酸化皮膜が破壊された場合でも直ちに保護性のある皮膜が再生され得る。

負荷応力がこれら酸化皮膜を破壊させる応力に比べて低い場合には、このような本合金特有の優れた酸化皮膜が試験片表面に形成されると、例えば、表面保護コーティングを施した材料のように、酸化皮膜は表面に存在する結晶粒の中における突出し、入込み等の表面き裂発生の核形成を抑制し、内部からのき裂発生を促すとする機構が働くと考えられる¹⁵⁾。一旦、内部き裂が発生すると、内部き裂に対する応力拡大係数における境界補正係数は表面き裂に比べて 12%程度小さいから、同一の初期き裂長さの下では表面き裂型破壊に比べて内部き裂型破壊のき裂伝ば寿命は長くなる。さらに、酸化皮膜はき裂開口を誘起し、き裂伝ば速度を低下させ、見かけ上、疲労き裂伝ばの下限界値 ΔK_{th} を高くする効果も持っている。低応力負荷条件下で本供試材が内部破壊形態を呈し、場合によっては 2 段階の S-N 曲線へと導くのは、以上の幾つかの機構の総合的作用の結果と思われる。

上述の機構が真であるならば、予め酸化皮膜を形成させた試験片は皮膜のないものに比べて優れた疲労強度を示し、場合によっては内部破壊形態を呈するはずである。これについて調べるため、C 材に大気中において $1050^\circ C \times 1hr$ の予酸化処理を施し(この温度は、C 材のピレット製造時の温度 $1123^\circ C$ 以下であり、また、この熱履歴により、金属組織、機械的性質は変化しないことを確認している)、その疲労強度を $600^\circ C$ において調査した。なお、素材表面に形成された酸化膜厚さは約 $1 \mu m$ であった。得られた結果を Fig. 4 中の ©印により示す(C' 材として図示)。C 材に比べて酸化皮膜を有する C' 材の疲労強度は向上していることがわかる。また、ここでは省略するが、疲労限に達した酸化皮膜形成材の試験片の表面のレプリカ観察および縦割り観察結果によれば、少なくとも試験片表面には

き裂の発生は全く観察されなかった。これらのことは、上述の機構が働いていることを強く示唆するものであろう。

5. 結言

本研究では、組織制御手法による粒子分散強化 Ni 基超合金 MA758 の高温強度向上化に資するため、熱間加工条件と二次再結晶処理条件を変化させることにより製造した微視組織の異なる 3 種類の供試材を準備し、同合金の高温疲労強度特性に及ぼす微視組織の影響を調査した。

得られた結論を要約すると、

- (1) MA758 合金の疲労強度はサーモメカニカル処理に依存して変化する微視組織の影響を強く受け、複雑な温度依存性を示した。すなわち、室温においては結晶粒径を小さくするプロセスにより製造した材料が、一方、高温においてはアスペクト比が大で結晶粒径を大きくさせた材料が、それぞれ最も優れた疲労強度特性を示した。また、以上の特性は、巨視的な機械的性質である引張強度の相違のみでは補償できず、微視組織の影響が大きかった。
- (2) 高負荷応力下においては、全ての材料および温度条件下で、疲労破壊は表面を起点として生じた。この場合、概ね、室温では結晶粒内から、高温では結晶粒界からき裂が発生した。一方、負荷レベルが低下すると、特に高温条件下では、いくつかの材料で熱間圧延中に生じたと思われる内在酸化物を起点とした破壊が生じた。このような形態の破壊が生じると、S-N 曲線は 2 段の曲線となる傾向を示した。なお、これら内部起点型破壊を誘発する因子として、金属化学的安定性、基材の保護性、内部残留応力、皮膜の再生能力、皮膜の密着性、などの点から極めて優れた特性を有する本供試材特有の保護性のある酸化皮膜の存在が考えられた。
- (3) 巨視疲労き裂の伝ば速度および開閉口挙動には、顕著な微視組織の依存性は認められなかった。このこと、および、(2) で示したき裂発生形態から、MA758 の疲労強度におけるサーモメカニカル処理の影響は、それぞれの微視組織のき裂発生に対する抵抗の相違によるものと考えられた。

参考文献

- 1) T. S. Chou, Mat. Sci. Tech., 9, 890 (1993).
- 2) K. Tsukuda T. Iikubo and S. Isobe, Proc. ASM Int. Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying, ASTM, South Carolina, pp.99-108, (1990)
- 3) D. Whittenberger, Metall. Trans., 9-A, 101 (1978).
- 4) M. Y. Nazmy, ASTM STP 942, 1888, pp. 358-398.
- 5) Shahinian P. and Sadananda K., Metall. Trans. A, 21-A, 177 (1990).
- 6) V. Banhardt, M. Nader and E. Artz, Metall. Trans., 26-A, 1067 (1995).
- 7) 大谷隆一、北村隆行、三木秀樹, 材料, 40, 1297 (1991).
- 8) 竹内悦男、松岡三郎、宮原健介、蛭川寿、長島伸夫、機械学会論文集, 61, 39 (1995).

- 9) 岡崎正和、大島繁、能美伸一郎、材料、材料、43, 860 (1994)
- 10) H. T. Michels, Metall. Trans., 9-A, 873 (1978).
- 11) C. J. Smithells: Metals Ref. Handbook, (Butterworths, 1976).
- 12) 新居和嘉, 防食技術、26, 389 (1977)
- 13) 腐食防食協会編、金属材料の高温酸化と高温腐食、(丸善, 1982)
- 14) 土居滋, 光永公一, 石本悟、日本機械学会論文集 (A編), 60, 1493 (1994).
- 15) 金沢健二, 佐藤守夫、木村恵、材料、39, 175 (1990).
- 16) 鈴木秀人、永井邦和、桜井茂雄、金子了市、日本機械学会講演論文集, No-940-10, 807 (1994).