

博士論文

軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の
高温曲げ疲労特性と寿命予測に関する研究

(Study on High-Temperature Bending Fatigue Properties
and Life Prediction of Oxide Dispersion-Strengthened
Platinum-Rhodium Alloy Subjected to Axial Stress)

広島大学大学院工学研究科

機械物理工学専攻 博士課程後期

丹羽 章文

2021年3月

目次

第1章 緒論	1
1.1 研究背景	2
1.2 ガラス製造における白金	4
1.3 金属の強化法と酸化物分散強化白金合金	7
1.4 白金合金の高温疲労に関する研究事例	9
1.5 本研究の目的	15
1.6 本論文の構成	16
第2章 実験方法	17
2.1 試験片	17
2.1.1 供試材	17
2.1.2 組織観察	18
2.2 軸応力を付与可能な高温曲げ疲労試験機の構築	22
2.2.1 試験機の概要	22
2.2.2 試験片の温度分布	24
2.3 破壊メカニズムの検討	26
2.4 有限要素法による試験応力の解析	31
第3章 酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性とその破壊メカニズム	34
3.1 緒言	34
3.2 実験条件	35
3.3 実験結果および考察	36
3.3.1 高温曲げ疲労特性の周波数依存性	36
3.3.2 高温曲げ疲労における破壊メカニズム	38
3.4 結言	46
第4章 比較的高い軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の 高温曲げ疲労特性とその破壊メカニズム	47
4.1 緒言	47
4.2 実験条件	48
4.2.1 高温曲げ疲労試験機におけるクリーブ試験	48
4.2.2 軸応力を付与した高温曲げ疲労試験	49

4.3	実験結果および考察	50
4.3.1	高温曲げ疲労試験機におけるクリープ試験結果	50
4.3.2	軸応力を受ける高温曲げ疲労における破壊メカニズム	52
4.4	結言	65
第5章	酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性に及ぼす 軸応力依存性と寿命予測	66
5.1	緒言	66
5.2	実験条件	67
5.3	実験結果および考察	68
5.3.1	軸応力 3.9MPa および 15MPa における破壊メカニズム	68
5.3.2	高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力依存性と破壊メカニズムの変化	81
5.3.3	内部からクリープ破壊が生じる場合の寿命予測精度の向上	84
5.3.4	軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測法の提案	91
5.4	結言	96
第6章	軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温強度特性に 及ぼす各種ダメージの影響	97
6.1	緒言	97
6.2	実験条件	98
6.2.1	高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響	98
6.2.2	クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響	99
6.3	実験結果および考察	100
6.3.1	高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響	100
6.3.2	クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響	103
6.3.3	軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測精度の向上	106
6.4	結言	110
第7章	結論	111
	参考文献	113
	著者の研究業績	119
	謝辞	120

第1章 緒論

白金合金は、熔融ガラスに欠陥を与えにくいことなどからガラス製造において構造部材として多用されているが、このように構造部材として使用される場合、その部材の機械的特性を把握し、使用条件における寿命予測を正確に行うことは設備設計上重要である。特に、白金合金は非常に貴重であり高価であるため、資源の有効利用および設備投資の削減という点においても、正確な寿命予測を行なうことでその使用量を最適化していく意義は大きい。しかしながら、このような白金合金の機械的特性データは少ないため、ガラス製造における使用条件、例えば、スターラーを有する白金合金製容器において、熔融ガラスによる内圧やスターラーによる圧力変動を加味した寿命予測を行うためのデータは不十分である。

そこで本研究では、ガラス製造で使用される酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温における機械的特性に着目し、実際の設備における寿命予測を可能とすべく検討を行なった。まず、酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性について検討し、その破壊メカニズムについて考察を加えた。次に、実際の設備では考慮する必要のある軸応力の影響について明らかにするため、比較的高い軸応力を受ける白金合金の高温曲げ疲労特性について評価し、その破壊メカニズムの検討を行なった。さらに、種々の軸応力における高温曲げ疲労特性についても検討し、破壊メカニズムに及ぼす軸応力依存性を明らかにするとともに、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における寿命予測法を提案した。また、複数の破壊メカニズムが重畳する条件において、寿命予測の精度を向上させる手法についても検討を加えた。

1.1 研究背景

白金は高融点であり耐熱性が高く、酸やアルカリに対しての耐食性に優れ、優れた触媒特性を示すことから、工業的に様々な用途に使用されている。しかしながら、貴金属と称されるようにその世界生産量は年間 200 トン程度と極めて少なく、人類がこれまで生産してきた白金の量は約 4000 トンと言われており、体積にするとわずか 6m 角の立方体程度にしかない[1,2]。それだけでなく、白金は Fig. 1-1 に示すように供給ソースが非常に偏っており、リサイクルを除くと約 8 割が南アフリカ、ジンバブエというアフリカ諸国であり、安定供給という面においても課題がある[3]。そのため、白金などの貴金属を有効かつ効率的に利用可能とするための技術開発が求められている。

次に、白金の需要を示したグラフを Fig. 1-2 に示す。白金の用途として最も多いのは自動車触媒であり、これは排ガス規制などを背景に、排ガス浄化触媒において不可欠な部材として需要が伸び続けているためである。その他の工業用途として使用量が多いのは、化学、ガラス、石油などとなっており、この中で化学、石油はそれぞれ化学物質合成、石油精製のための触媒として利用されている。一方で、ガラス産業においては他の産業と白金の使用方法が異なり、ガラス溶解用の容器や熔融ガラスの搬送用配管、攪拌のためのスターラーなど、白金自体が高温用の構造部材として使用されている。これは、白金部材が熔融ガラスと反応しにくく熔融ガラスに欠陥を与えにくいことに起因し、特に近年では液晶ディスプレイや光学系レンズ、半導体向け部材などの高品質ガラスの需要の増加に伴ってその使用量が増加している。このように構造部材として使用される場合、その部材の機械的特性を把握し、使用条件における寿命予測を正確に行うことは設備設計上重要である。特に、白金部材は非常に貴重であり高価であるため、資源の有効利用および設備投資の削減という点においても、正確な寿命予測を行なうことでその使用量を最適化していく意義は大きい。しかしながら、このような白金部材は、高価であることや主にガラス業界でしか構造部材として使用されないことなどから機械的特性のデータに乏しい。特に、ガラス製造における使用条件、例

例えば、スターラーを有する白金合金製容器において、溶融ガラスによる内圧やスターラーによる圧力変動を加味した寿命予測を行うためのデータは不十分である。そこで本研究では、ガラス製造で使用される白金合金の高温における機械的特性に着目し、特に、軸応力を受ける白金合金の高温曲げ疲労特性とその寿命予測について検討を行なった。



Fig. 1-1. Supply of platinum in 2019 [3].

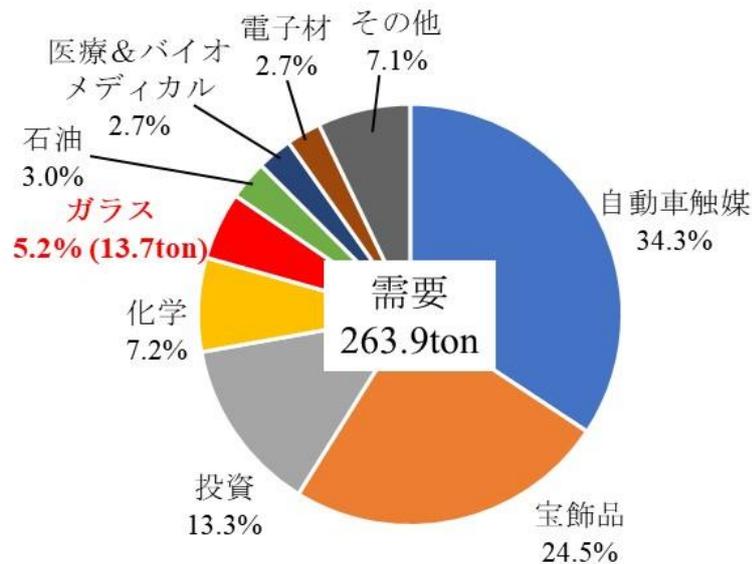


Fig. 1-2. Demand of platinum in 2019 [3].

1.2 ガラス製造における白金

ガラス製造において白金が使用されるようになった歴史は古く、19世紀前半にイギリス政府の補助で実施された光学ガラスの品質改善のための研究の中で、Michael Faraday (1791-1867) が容器および攪拌棒に白金を使用したという記録が残っている[4]。その後も、光学ガラスの発展に伴って白金製の部材の展開は進んでいったものの、白金の強度的な問題等々で寿命は十分とは言えなかった。以降、白金の純度向上や白金を使用する環境の改善、白金自体の強度向上など、その寿命を改善する取り組みが現在も進められている。その一方で、白金は非常に貴重かつ高価であるにもかかわらず、工業的に使用され始めてから約200年、それに置き換わる部材は見出されていないのも現状である。そこで以下になぜガラス製造で白金が用いられるのかについて述べる。

一般的なガラス製造の工程は Fig. 1-3 に示すように、まず原料を溶解する溶解工程から始まり、珪砂などの原料を 1500°C から 1700°C といった温度に加熱することで熔融ガラスを得る。次に熔融ガラスから溶解時に発生した泡を抜く清澄工程、熔融ガラスを均質化する均質化工程を経て成形、徐冷、加工、洗浄へと順次流れていく[5]。成形工程以降は製造するガラスの種類によってその有無も含めて無数の方法が選択されるが、溶解から均質化工程までは方式が限られており、また多くのガラス製造において必須の工程となっている。



Fig. 1-3. Manufacturing process of glass.

これらの工程において使用される製造設備の部材は、高温で熔融した熔融ガラスと直接接触するため、以下のような様々な特性が求められる。それらは、①熔融ガラスよりも融点が高いこと、②使用温度において酸化消耗しにくいこと、③熔融ガラスに溶けにくく、汚染しないことなどである。①については、アルミナやジルコニアなどの酸化物セラミックス、モリブデンやタングステンなどの高融点金属、白金やイリジウムなどの白金族金属が挙げられる。一方で、②についてはモリブデンやタングステンなどは約 500℃以上の温度では酸化消耗が激しくなるため、非酸化雰囲気など特殊な環境でない限り使用することが難しい[6]。また、白金以外の白金族金属についても耐酸化性が不十分であり同様である[7]。③については建築用窓ガラスなどの品質要求が高くないガラスの製造においては、比較的ガラスに溶けにくいアルミナやジルコニアなどの酸化物で構成された耐火物が一般的に使用されているが[8]、一方で、液晶ディスプレイや光学用途向けガラスなどの品質要求の高いガラスの製造においては、僅かな耐火物の混入や溶出なども欠陥となることがあり、部位によっては欠陥となりにくい部材を選択する必要がある。その点においても白金はガラスへの溶解度が非常に低く、ガラスの品質に影響を与えにくい[9]。以上のように、白金は様々な点でガラス製造にとって優れた材料であるが、それだけでなく、加工しやすい金属であることから様々な形状への加工や溶射なども可能であり、さらには通電による加熱も可能であることなどから、高品質なガラス製造において欠かすことのできない部材として今日まで使用され続けている[10]。

しかしながら、前に述べたように白金を用いた設備の寿命に関しては未だ課題が多く残されている。Fig. 1-4 に、均質化工程における白金容器の模式図を示す[11]。例えばこのような白金容器においては、壁面にガラスの内圧によるフープ応力が作用し続け、同時にスターラーの攪拌翼が通過するたびに圧力変動が生じ、壁面には繰返し曲げ応力が作用する。白金容器の壁面を一部取り出して板に見立て、曲げ応力が作用する容器の周方向を板の軸方向と仮定すると、上記フープ応力は軸応力として作用することになる。そのため、白金容器の壁

面は、一定の軸応力が負荷されながら繰返し曲げ応力が負荷される、複雑な応力負荷状態にあるといえる。高温下でこのような応力負荷を受ける場合の寿命予測は容易ではなく、スターラーの回転数が白金容器の寿命に及ぼす影響などについては明らかにされていない。そのため、スターラーの回転数の上限などの操業条件や、白金容器の強度設計などが最適化されているとはいえないのが現状である。

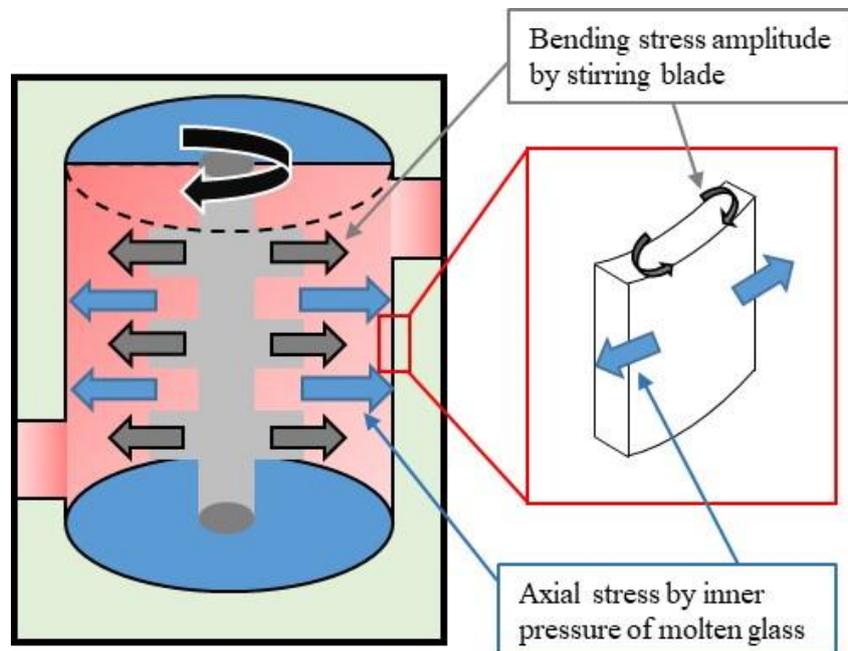


Fig. 1-4. Stresses applied to the platinum container[11].

1.3 金属の強化法と酸化物分散強化白金合金

これまで述べてきたように、白金は高品質なガラス製造においてなくてはならない材料であり、様々な部位に適用されている。しかしながら、その使用方法によっては高温強度が不足し寿命が不十分となる場合があった。強度が不足する場合、一般的には材料の厚さを増すなどで発生応力を低減させるか、材料そのものの強度を向上させるといった方法が取られるが、非常に高価な材料である白金の場合は厚みを増すなどの対策は取りにくい。そこで、白金においても他の金属材料と同様に材料自体の強度を向上させる手法が適用され、研究開発が続けられている。

ここで、金属の強化法の中で、特に高温強度の向上に有効な固溶強化と分散強化について以下に簡単に述べる。固溶強化は母材となる溶媒元素に原子の大きさの異なる溶質元素を固溶させて強度を向上させる手法であり、溶質元素がその周囲の結晶格子をひずませることで、転位が動くための必要エネルギーが大きくなるため強度が上昇する[12]。固溶強化元素には侵入型と置換型があり、一般的には侵入型固溶体の方が格子を大きくひずませるので効果が大きい。侵入型元素は置換型元素よりも固溶度は小さいといった特徴がある。しかしながら固溶強化はその溶解度などの点からも限度があり、高温強度を格段に高めようとした場合には固溶強化だけでは難しい。そこで、さらに高温強度を高める手法として分散強化という手法が適用されている。分散強化は硬い第二相粒子を材料中に細かく分散させることで転位をより動きにくくし、高強度化を図るという方法である。分散粒子の大きさや添加量などの最適化に難しさがあるが、固溶強化と組み合わせることで大きな高温強度の向上が期待できる[13]。この中で、分散強化の粒子に酸化物を用いたものは酸化物分散強化(Oxide-Dispersion-Strengthened: ODS)合金と呼ばれている。

白金においては固溶強化元素として主にロジウムおよびイリジウムを用い、分散粒子としてはジルコニウム酸化物(ジルコニア)を用いた合金の研究開発が主流である[14-19]。固溶強化元素としてロジウム、イリジウムが用いられる理由は、全率固溶であることや融点の

上昇率が大きいことに加えてガラスに対して影響を与えにくいことが挙げられ、特に耐酸化性の観点からロジウムを添加した白金ロジウム合金が多く用いられている。しかしながら多量に添加すると加工性や耐酸化性が損なわれるため、30wt%程度の添加量が限界である。また、分散粒子として主にジルコニアが用いられる理由は、高温で安定であり、ガラスに対する影響も小さいためである。B. Fischerらは白金の強化効果について整理しており、Fig. 1-5に示すように、ロジウムの添加によってクリープ破断強度が向上し、さらにジルコニア粒子を添加した酸化物分散強化白金ロジウム合金では、さらにもう一段階クリープ破断強度を向上させられることがわかる[14]。このような酸化物分散強化白金ロジウム合金は、ガラス製造において高温強度が必要な部位に幅広く適用されている。

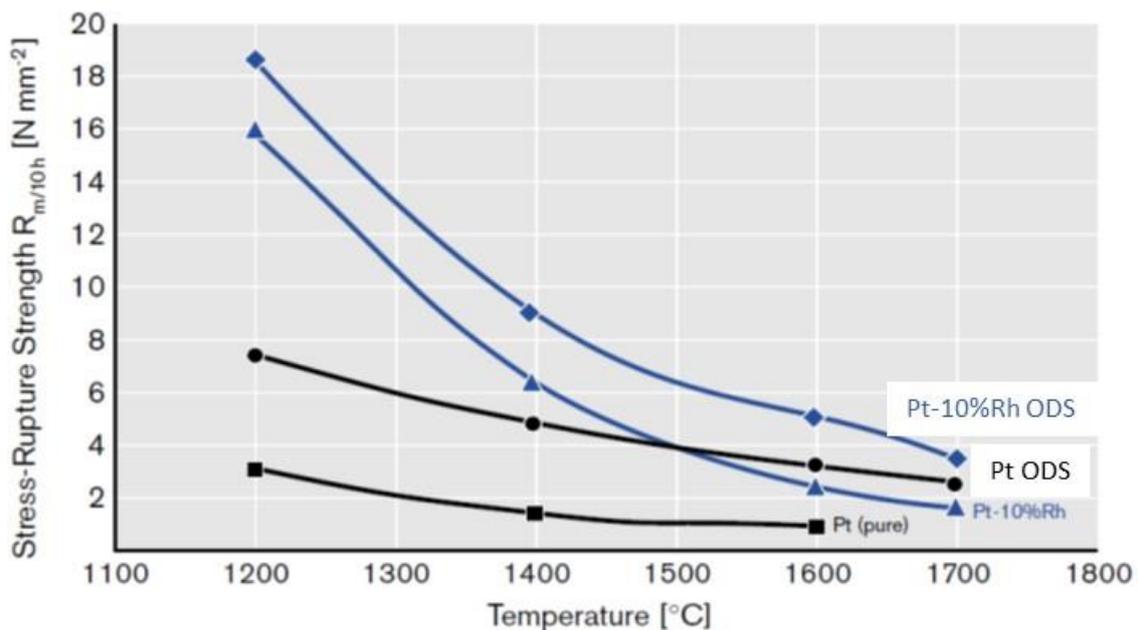


Fig. 1-5. 10-hour stress rupture strength of platinum alloys at various temperatures[14].

1.4 白金合金の高温疲労に関する研究事例

ガラス製造において白金合金は高温下で構造部材として使用されるため、その高温強度特性を正確に把握することが重要である。これまで述べてきたように、酸化物分散強化白金合金の開発とともに、それらの高温における引張強度やクリープ特性に関してはいくらか研究事例がある[14-21]。また、酸化物分散強化白金合金を製造、販売している貴金属メーカーからも、クリープ破断強度やクリープ破断伸びなどのカタログデータが提供されている。一方で、実際のガラス製造工程において生じる現象はクリープ損傷だけではなく、原料の投入による温度変動やガラスの流量変化に伴う圧力変動、スターラーによる攪拌での圧力変動などに起因する白金部材への高温下での繰返し応力負荷、すなわち高温疲労現象も存在する。しかしながら、酸化物分散強化白金合金を含む白金合金の高温疲労に関する研究事例は非常に少ない。その理由は、サンプルが高価であることに加え、実際のガラス製造において白金合金が使用される 1200°C~1700°C という温度域で繰返し負荷を与える実験手法そのものが難しいためと推測されるが、数少ない研究事例を以下に紹介する。

S. Hitomi らは、白金粉末にジルコニア粉末を添加して粉末冶金法で製造した酸化物分散強化白金合金を対象として、疲労特性に及ぼす分散粒子の平均粒子間距離および結晶粒アスペクト比の影響について検討を行っている[22]。なお、疲労試験は、応力比 $R = 0.1$ の正弦波で軸方向引張-引張荷重負荷にて行い、試験温度は 1200°C である。供試材は Table 1-1 に示すように、それぞれ平均粒子間距離および結晶粒アスペクト比の異なる 3 種類の酸化物分散強化白金合金を用いている。また、それぞれの供試材について疲労試験後、破断部から離れた部分の断面組織を観察したものを Fig. 1-6 に示す。同図より、すべての供試材にて結晶粒は荷重軸方向に細長い結晶組織であることが分かる。このように、3 種類の供試材を用いて試験を行った結果、Fig. 1-7 のように平均粒子間距離が小さく、結晶粒アスペクト比が高い H-GAR-0.16 が最も優れた疲労強度を示すことを報告しており、酸化物分散強化白金合金の高温疲労強度向上に向けた開発の方向性について指針を示している。

Table 1-1. Zirconia concentration, average inter-dispersoid distance and grain aspect ratio[22].

	Average inter-dispersoid distance (μm)	Grain Aspect Ratio
L-GAR-0.14	0.55	3.8
L-GAR-0.41	0.51	3.7
L-GAR-0.16	0.34	7.9

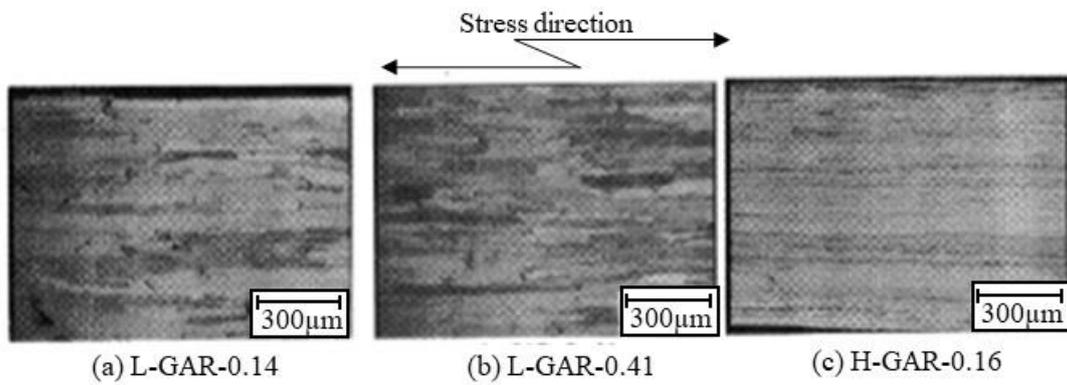


Fig. 1-6. Cross section after fatigue test at 1200°C[22].

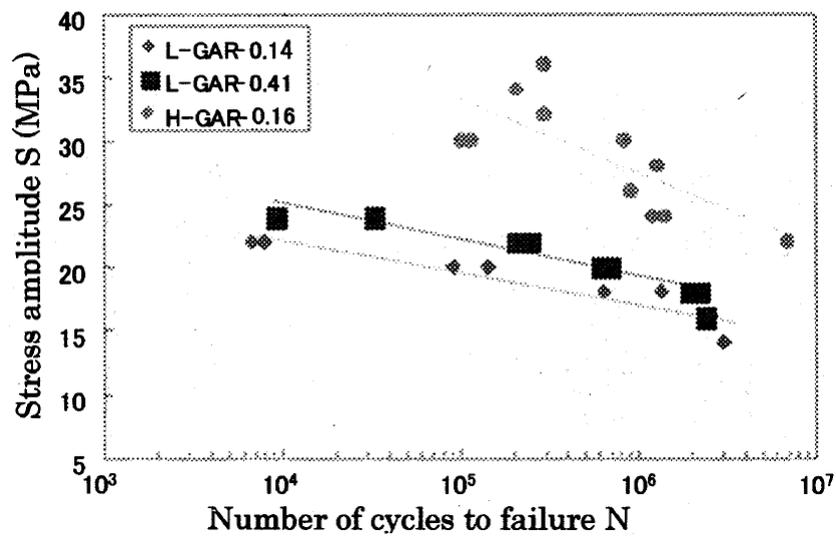


Fig. 1-7. *S-N* curves at 1200°C[22].

また、富田らは白金-10%ロジウムマトリックス中に 0.16mass%のジルコニア粒子を分散した酸化物分散強化白金合金を用いて、ガラス製造における実用環境温度に近い 1200°C および 1400°Cにて疲労試験を行っている[23]。なお、試験条件については、応力比 $R = 0.1$ の正弦波で軸方向引張-引張荷重負荷である。試験後の酸化物分散強化白金合金の破面近傍の断面観察結果は Fig. 1-8 に示す通りであり、粒界にはポイドが形成され、破面においても粒界破壊している様子が観察されている。また、縦軸を軸方向引張-引張荷重負荷試験における最大負荷応力 (σ_{max}) および平均応力 (σ_m) にて整理した疲労試験結果を Fig. 1-9 に示す。同図には合わせて種々の白金合金のクリープ破断線図も示されているが、最大負荷応力 (σ_{max}) とクリープ破断線図が近い値となっており、この条件においてはクリープに近い挙動で破断が進むと結論付けている。

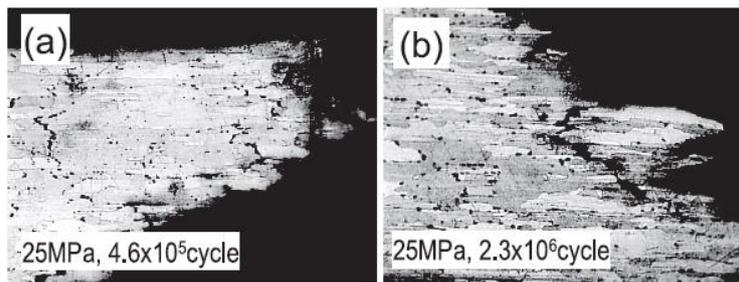


Fig. 1-8. OM micrographs of broken edges of ODS alloy after fatigue tests at 1400°C[23].

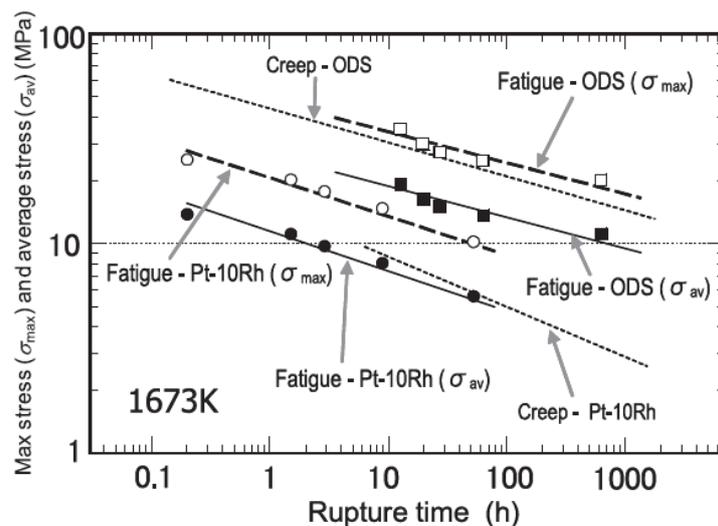


Fig. 1-9. Rupture time-stress relationships for fatigue and creep tests at 1400°C[23].

しかしながら、いずれの研究事例においても実験方法は軸方向引張-引張荷重負荷試験となっており、実際のガラス製造設備で負荷される応力条件、例えば、スターラーを有する白金合金製容器において、熔融ガラスの内圧によるフープ応力とスターラーの圧力変動により生じる繰返し曲げ応力が組み合わされるような場合とは条件が大きく異なるため、それらの寿命予測に応用することは困難である。上記スターラーを有する白金合金製容器における寿命予測を可能にするためには、白金合金の高温曲げ疲労特性はもちろんのこと、軸応力が負荷された場合の高温曲げ疲労特性を明らかにすることが必要となるが、これらに関する研究事例はない。特に、軸応力が負荷された高温曲げ疲労においては、軸応力によるクリープと、繰返し曲げによる高温疲労とが組み合わされた高温クリープ疲労ともいえる現象に近く、寿命予測が難しい研究分野でもある。

一方で、白金合金以外の金属においては、酸化物分散強化合金のクリープ特性[24-27]や高温疲労特性[28-30]だけでなく、クリープ疲労特性に関する研究事例も多数存在する。ここでは、白金以外の合金について、酸化物分散強化合金に限らずクリープ疲労特性に関する研究事例[31-40]の中からいくつか簡潔に内容を述べる。K. Yagi らは、SUS304 鋼を用いて荷重制御のクリープと変位制御の疲労とを交互に繰り返す方式にてクリープ疲労相互作用を検討した。なお、試験温度は 600°C および 700°C、荷重方向は軸方向である。得られた結果について線形損傷則およびひずみ範囲分割法を用いて考察した結果、疲労損傷が優勢な場合は両評価法ともに予測値と実測値がほぼ一致したが、クリープ損傷が優勢な場合は長寿命側で両評価法ともに危険側になる傾向があることを明らかにした。これは、両評価法が延性の低下を考慮していないためであると指摘している[33]。M. Yamauchi らは 316FR 鋼のクリープ疲労における相互作用をより明確にするため、クリープ特性に及ぼす疲労損傷の影響について報告している。なお、試験温度は 550°C、荷重方向は軸方向である。その結果、クリープ破断寿命は累積疲労損傷が 0.5 以下では変化しないことや、時間消費則では疲労損傷とクリープ損傷の単純な線形加算則は成立しないが延性消耗則では成立することなどを明ら

かにしている[36]. K. Miyamoto らは Ni 基合金 HR6W のクリープ、疲労およびクリープ疲労試験を実施し、損傷過程の検討を行なった。なお、試験温度は 750°C、荷重方向は軸方向である。損傷過程の検討に電子線後方散乱回折 (EBSD) 法を用いており、結晶方位差と損傷の関係について考察している。局所方位差を示す KAM (Kernel Average Misorientation) マップから、クリープ、クリープ疲労条件ともに、損傷が増大するに伴って粒界近傍で KAM 値が上昇することを明らかにしており、これらを応用することでクリープおよびクリープ疲労損傷が検出できる可能性が示唆されている[38]。このように、様々な手法によってクリープ疲労条件における寿命予測が検討されているが、上記いずれの事例においても荷重方向は軸方向荷重のみであることや、疲労損傷のサイクル数が少ないこと、クリープ損傷の付与方法が台形波によるものであることなど、実際の設備の使用条件に近いものとは言えず、実際に寿命予測に応用するには実験手法としてまだ課題があるといえる。また、寿命予測の手法として線形損傷則や延性消費則、ひずみ範囲分割法など様々な手法が提案されているものの、材料や試験条件によって適用できる場合が限られており、それぞれの条件にて最適な手法を見出していく必要があるといえる。一方、S. Taira らはタービン翼に負荷される応力条件を忠実に再現するため、軸方向に引張応力を負荷しながら繰返し曲げ応力を負荷する機構を提案し、動クリープ試験と称して検討を行なっている。13Cr 鋼を用いて 450°C の条件にて試験を行なった結果、静引張応力に繰返し曲げ応力が加わることで破断寿命が減少すること、繰返し曲げ応力が加わることで、材料の硬化によりクリープひずみが減少することなどを示している[39]。この実験手法については実際の設備の使用条件に近いと考えられるが、破壊メカニズムやその寿命予測法について十分に検討されているとは言えない。

このように、白金合金以外の材料に関してはクリープ疲労に関する研究事例がいくらか存在するものの、ガラス製造設備に使用される白金合金にそのまま適用するのは難しいと考えられる。さらに、上記研究事例の試験条件と、実際のガラス製造設備における白金合金の使用条件において、大きく異なる点として温度が挙げられる。上記、白金合金以外のクリ

ープ疲労に関する研究事例においては、試験温度が 450°C から 750°C 程度となっている。これは、ステンレス鋼や Ni 基超合金などの絶対温度における融点を T_m とした場合に、試験温度を T とすると、 T/T_m は 0.4 から 0.6 程度となる。一方で、ガラス製造設備において白金合金が使用される温度域は 1200°C から 1700°C 程度であり、 T/T_m は 0.69 から 0.93 にも達する。例えば、1400°C の温度域で使用されるスターラーを有する白金合金製容器の場合、 T/T_m は 0.79 となる。このように、使用される温度レベルが大きく異なるため、他の合金における検討結果とは生じる破壊メカニズムも異なる可能性が十分に考えられる。そのため、ガラス製造設備で使用される白金合金の正確な寿命予測を行うためには、実際の使用条件に近い条件での評価手法や、その結果に基づいた寿命予測法の確立が必要であるといえる。

1.5 本研究の目的

酸化物分散強化白金ロジウム合金は、ガラス製造において特に高温強度が求められる部位に構造部材として使用されている。しかしながら、その強度データは十分ではなく、例えばスターラーを有する白金合金製容器の寿命予測を正確に行うことは困難である。そこで本研究では、上記のような使用条件における寿命予測を可能にするため、酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性に着目して検討を行なった。

そこでまず、酸化物分散強化白金ロジウム合金の 1400℃における高温曲げ疲労データを取得すること、およびその破壊メカニズムを明らかにすることを第一の目的とした。次に、実際の使用条件に近い条件として、1400℃にて軸応力を付与した高温曲げ疲労データを取得し、その破壊メカニズムを明らかにすることを第二の目的とした。そして最終的には、軸応力の条件が変化した場合の破壊メカニズムの変化について考察し、軸応力を受ける分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における寿命予測法を確立することを目的とする。

1.6 本論文の構成

本論文は 7 章から構成されており，第 1 章では本研究の背景および従来の研究事例，研究目的について述べた。

第 2 章では，独自に構築した軸応力を付与可能な高温曲げ疲労試験装置の概要と実験方法，および試験片の応力状態の解析に用いた有限要素法解析について詳細を述べた。

第 3 章では，酸化物分散強化白金ロジウム合金の 1400°C における高温曲げ疲労試験結果を示し，およびその破壊メカニズムについて検討を加えた。

第 4 章では，1400°C における比較的高い軸応力を受ける高温曲げ疲労試験結果を示し，その破壊メカニズムについて有限要素法解析を用いて考察を行なった。また，比較的高い軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測法についても検討を加えた。

第 5 章では，1400°C における高温曲げ疲労試験において異なる軸応力を付与して実施した実験結果を示し，高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力依存性について明らかにした。また，破面観察および有限要素法解析により破壊メカニズムを明らかにし，軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測法を提案した。

第 6 章では，第 5 章で提案した寿命予測法の妥当性および精度向上手法について検討するため，高温疲労による予損傷がクリープ寿命に及ぼす影響，およびクリープによる予損傷が高温疲労寿命に及ぼす影響について評価した結果を示し，考察を述べた。

第 7 章では，本研究で得られた内容を総括し，結論を示した。

第2章 実験方法

2.1 試験片

2.1.1 供試材

本研究では供試材として、0.16wt%のジルコニウム酸化物粒子を分散した白金-10%ロジウム合金（FKS®Rigilit®; Umicore AG & Co. KG）を用いた。ここで、先行研究にて富田らが用いた同材を走査透過電子顕微鏡（STEM）で観察したものを Fig. 2-1 に示す[23]。本研究で用いた供試材においても Fig. 2-1 と同様にジルコニウム酸化物粒子がおおよそ均一に分散されている様子が観察されている。また、代表的な物性値は Table 2-1 に示すとおりである。

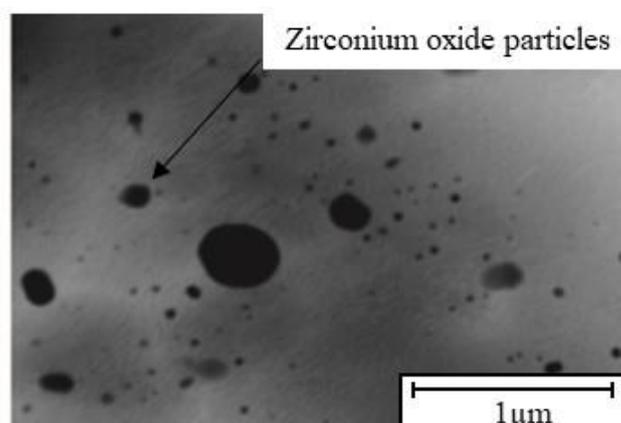


Fig. 2-1. STEM image of dispersed zirconium oxide particles[23].

Table 2-1. Mechanical Properties of ODS Pt-10%Rh.

Temperature [°C]	Tensile Strength [MPa]	Young's Modulus [GPa]	Poisson's ratio
20	430.5	200	0.261
1400	71.5	122	0.247

試験片については、Fig. 2-2 に示すように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し、高温となる部分に R 部を導入した形状とした。その際、圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した。これは、実際の攪拌工程で用いられる白金容器において、圧延方向が容器の円周方向に対して垂直となっているケースを想定したものである。また、すべての試験片は加工後に 1300°C で 1 時間のアニールを実施し、供試状態とした。

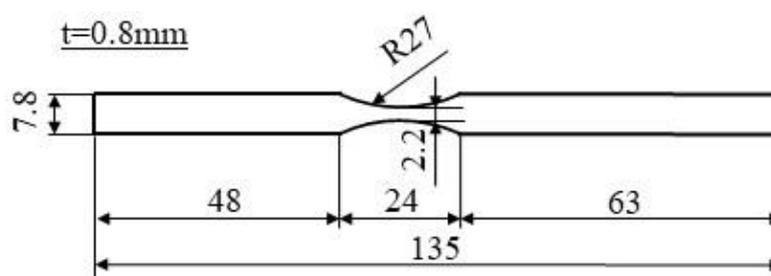


Fig. 2-2. Shape of the specimen.

2.1.2 組織観察

試験片の結晶粒径や形状を確認するため、結晶組織の観察を行った。組織観察については、サンプルをエメリー紙 (#600, #800, #1200) および DP-Spray P, $1\mu\text{m}$ (Struers 製) にて研磨して鏡面状態にした後、Fig. 2-3 の模式図に示すような装置構成を用いて電解エッチング処理を行うことにより結晶粒界を視認しやすい状態にして行った。なお、エッチング液は、水 97.5ml, 塩化ナトリウム 37.5g, 塩酸 30ml で調製し、交流電源にてサンプルの電流密度が約 $0.015\text{A}/\text{mm}^2$ となるまでゆっくり電流を上げた後に 3 分間通電することでエッチング処理を行った。以上の処理をサンプルに施した後、Fig. 2-4 に示す光学顕微鏡による観察および Fig. 2-5 に示す EBSD 解析を用いて結晶方位を測定することで組織観察を行った。また、EBSD 法については Fig. 2-6 に示すように、約 70° に傾斜した試料表面に電子線を入射すると、電

子は非弾性錯乱し、表面から約 50nm 以下の各結晶面に対して回折電子線（菊池線）が作られる。これを解析することで試料の方位解析が可能となる手法である。

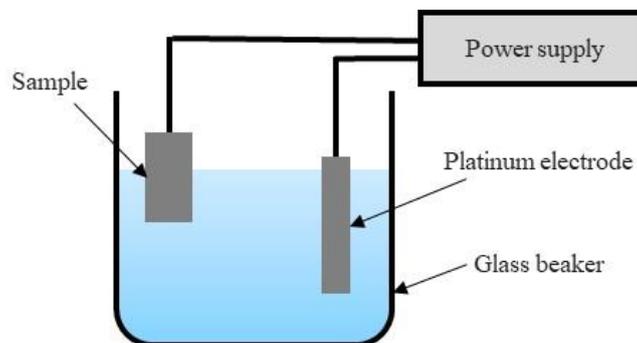


Fig. 2-3. Schematic of etching equipment.

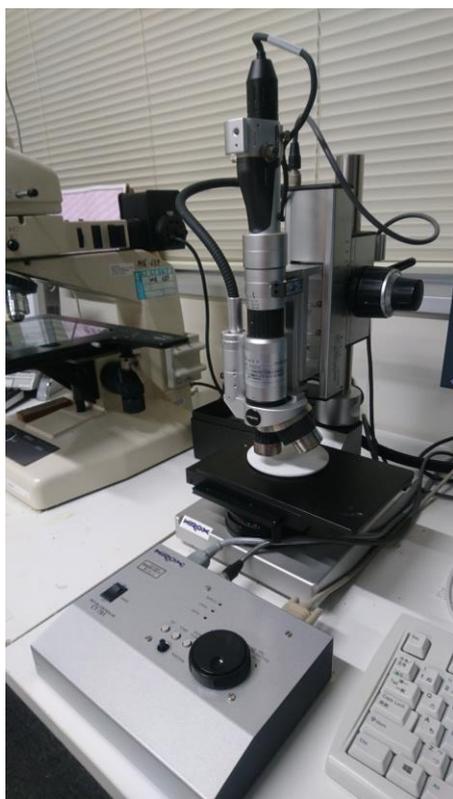


Fig.2-10 Video Microscope.

Fig. 2-4. Optical microscope.



Fig.2-3 Electron BackScatter Diffraction device.

Fig. 2-5. Electron backscatter diffraction device.

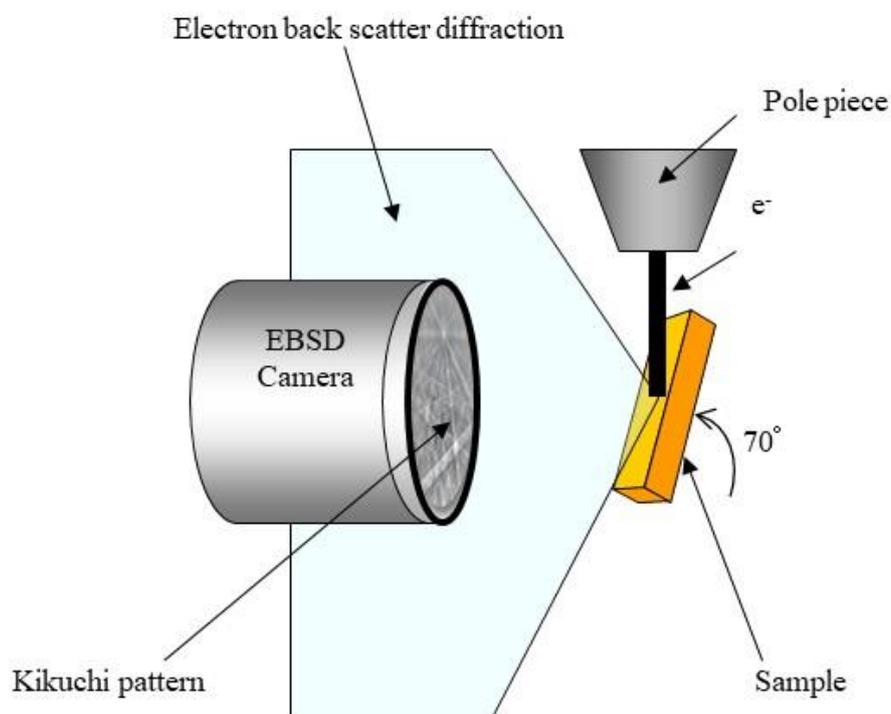


Fig. 2-6. Schematic illustration of EBSD.

このようにしてエッチング処理を施した後に光学顕微鏡および EBSD 法を用いて観察を行った結果を Fig. 2-7 に示す。組織観察より、本試験片の結晶粒サイズは厚み方向におよそ数十 μm 、平面方向に数十~200 μm 程度であり、圧延により結晶粒が平面方向に引き延ばされた扁平形状であることが確認された。また、EBSD 画像から測定した試料表面の平均結晶粒径は 29.7 μm であった。そして、結晶方位はランダムな状態であり、均質な状態であることを確認した。

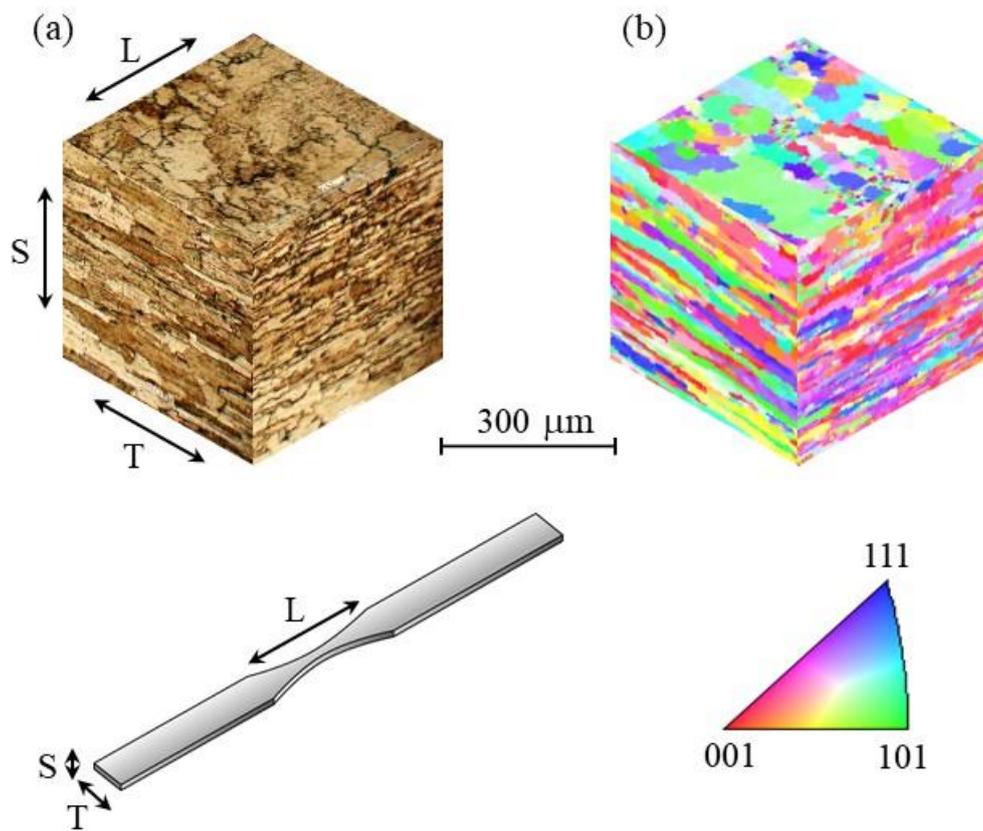


Fig. 2-7. Observations of the test piece. (a) Metal structure observed by optical microscopy. (b) Inverse pole figure (IPF) map obtained by EBSD analysis indicating the crystallographic orientation to the normal to each plane.

2.2 軸応力を付与可能な高温曲げ疲労試験機の構築

2.2.1 試験機の概要

試験機には平面曲げ疲労試験機 (PTF-160; TOKYO KOKI CO. LTD.) を用い、実際の設備に近い環境を再現するためにいくつかの改造を行なった。まず、試験片の中央部に二珪化モリブデン発熱体加熱方式の電気炉を設置して R 部の中心を加熱できるようにし、実際の設備と同等の 1400°C にコントロールしながら試験を実施可能とした。また、Fig. 2-8 に示すように材料の片側を錘により引張り、最小応力 (σ_{\min}) として一定の軸応力を付与させた状態にて片振りの繰返し曲げ応力振幅 (σ_a) を与えることで、実用環境に近い応力波形で試験を行うことが可能な試験系を構築した。その際、Jig B は試験片を挟み込む形で完全に固定しているが、Jig A は試験片の上下に 0.1mm の間隙を設けることで軸方向には拘束していない。Fig. 2-8 の試験片断面 (A)、(B)、(C) において負荷される応力状態は、試験片を弾性体と仮定した場合 Fig. 2-9 に示す模式図のようになっており、軸応力が負荷されることによって試験片全体に引張応力が加算され、片振り疲労試験であっても応力比は板厚方向の位置によって異なる。すなわち、引張面側 (A) では応力比 $R > 0$ の引張-引張負荷の繰返し、板厚中央部 (B) では軸応力による一定荷重、圧縮面側 (C) では応力比 $R < 0$ の引張-圧縮負荷の繰返しとなる。なお、前述したとおり Fig. 2-9 は試験片を弾性体と仮定した応力状態であり、試験条件によっては塑性変形を生じるため、異なる応力状態となることに注意が必要である。このようにして構築した試験機の写真を Fig. 2-10 に示す。試験条件についてはそれぞれの項目で詳しく述べるが、本研究では、軸応力として 0MPa (引張りなし)、3.9MPa、15MPa、23.4MPa の 4 条件で試験を実施しており、軸応力 3.9MPa が実際の設備に近い条件となっている。ここで試験に用いた波形は実際の攪拌容器に生じる応力波形と同様の正弦波であり、変位制御によって与えられる。また、高温下での試験であり、クリープの影響で疲労寿命に時間依存性が現れる可能性が考えられるため[41]、試験周波数は、 $f=5\text{Hz}$ 、 12.5Hz 、 20Hz の 3 条件で行い、時間依存性についても検討を行なった。

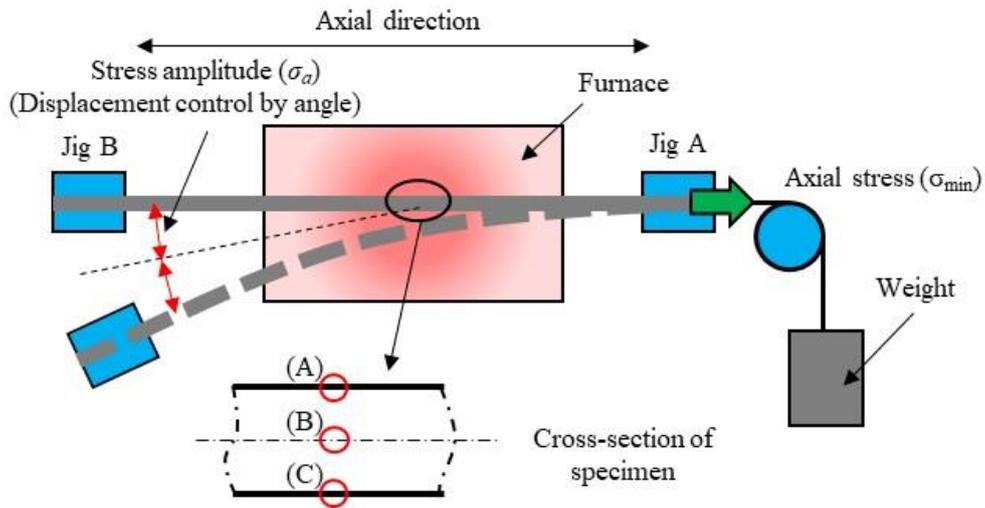


Fig. 2-8. Schematic of the bending fatigue test with axial stress.

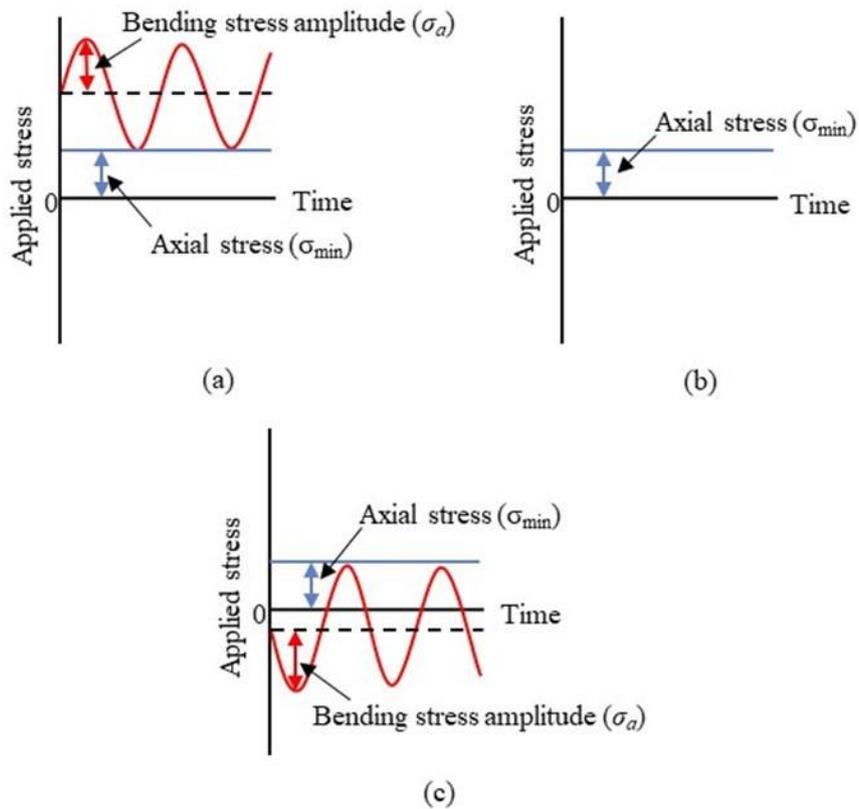


Fig. 2-9. Theoretical images of stress applied to the specimen. (a) Applied stress at position (A). (b) Applied stress at position (B). (c) Applied stress at position (C).

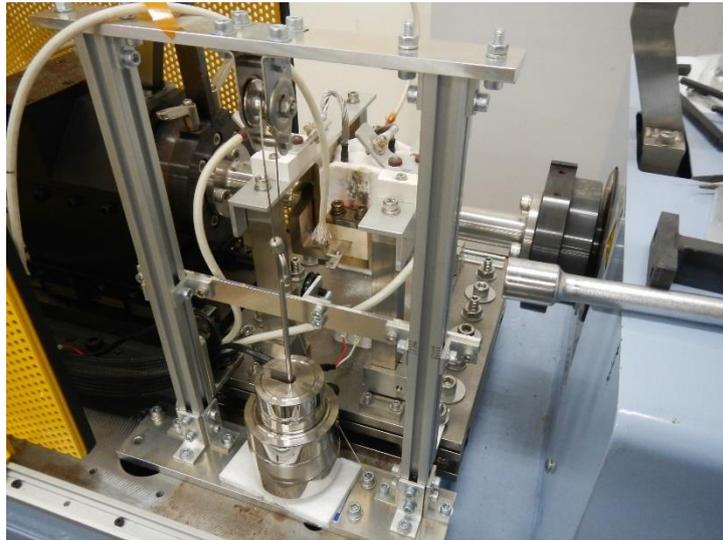


Fig. 2-10. Appearance of the testing equipment.

2.2.2 試験片の温度分布

2.2.1 で述べた試験機では、中央に設置した電気炉により試験片の R 部の中心が所望の温度になるようにコントロールをしている。しかしながら、試験片の端部は炉外に出る構造であり脱熱も大きいことから、試験片には大きな温度分布がつくと考えられる。試験片に発生する応力を正しく見積もるためには試験片の温度分布を正確に把握する必要があるため、試験片全体の温度測定を実施した。温度測定には Type-R 熱電対を用い、先端を曲げて試験片に接触させて 2.5mm ずつ移動させ、温度が安定するまで保持する方法で温度分布測定を行なった。測定方法の概略図および写真を Fig. 2-11 に、また、試験片の R 部の中心が 1400°C になるようにコントロールした場合に得られた試験片の温度分布を Fig. 2-12 に示す。これより、試験片の R 部の中心を 1400°C にコントロールした場合、試験片の R 部は全体的に 1300°C 以上になっているものの、それより外側では大きく温度が低下していることが確認された。この結果は 2.4 で述べる応力解析に反映し、試験片に発生する応力の算出に使用した。

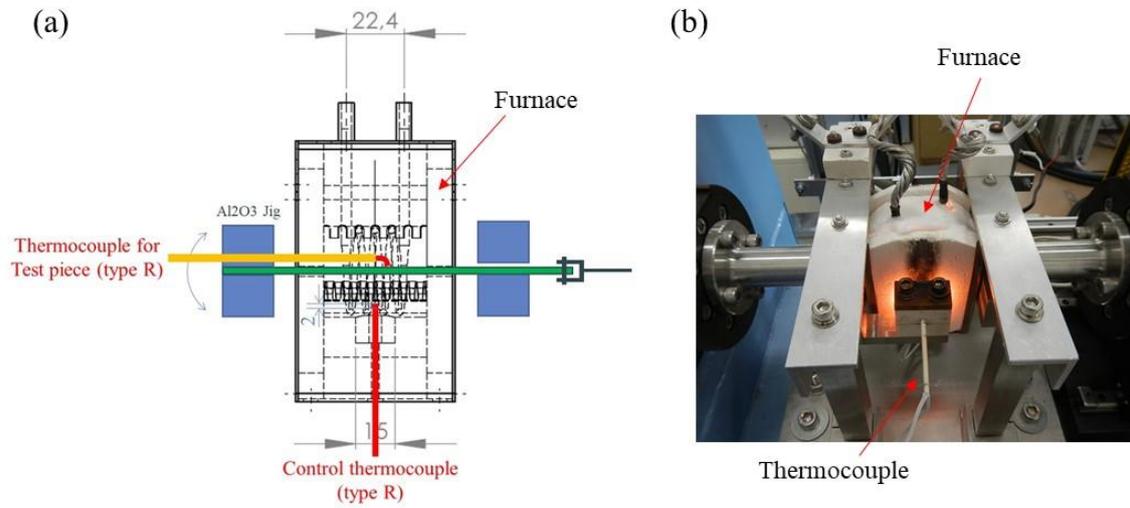


Fig. 2-11. Measurement of temperature distribution of test piece. (a) Schematic of measurement method, (b) photograph during temperature measurement.

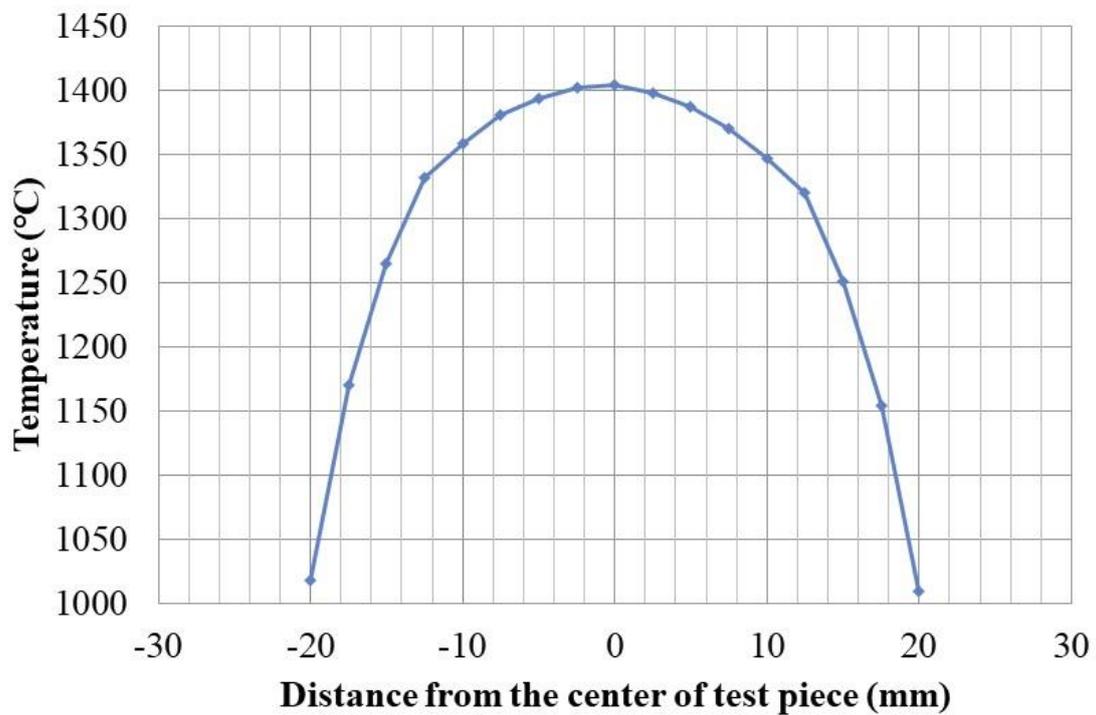


Fig. 2-12. Result of temperature measurement of test piece when controlled its center at 1400°C.

2.3 破壊メカニズムの検討

本試験では繰返し曲げ負荷を高温下で与えているため、試験片の破壊メカニズムとしては疲労破壊およびクリープ破壊が主に生じることが考えられる。そこでまず、一般的な疲労破壊およびクリープ破壊のメカニズムについて説明する。

Fig. 2-13 に示すように疲労破壊は一般的に繰返し応力の作用に伴い表面においてき裂が発生し、応力方向に対して傾いて進展（き裂進展の第Ⅰ段階）、それよりある程度進展した後は、繰返し応力軸に対して垂直方向に進展（第Ⅱ段階）、その後、最終破断（第Ⅲ段階）と 3 つの過程に分けて考えることができる[42, 43]。ここで、同図赤枠に示すき裂の発生（crack initiation）については、高強度鋼など非常に硬い金属では介在物や欠陥などを起点とする一方で、比較的柔らかい金属の場合は、同図赤枠の拡大図に示すような表面のすべりにより発生した入込みよりき裂が発生し、表面にはそれに伴うようにすべり線が見られることが知られている。なお、本試験で用いている白金合金は比較的柔らかい材料であることから、表面のすべり運動により発生した入込みから疲労き裂が発生すると考えられる。

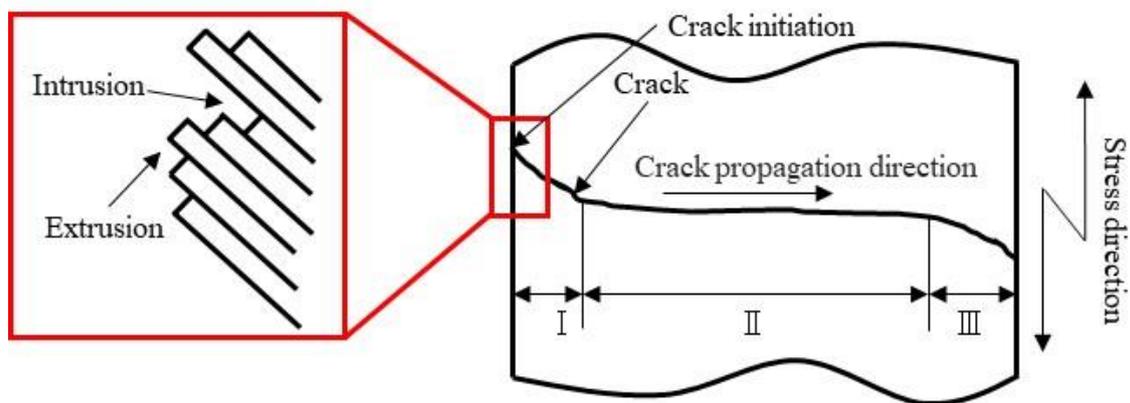


Fig. 2-13. Schematic of fatigue crack propagation.

次に、一般的なクリープ破壊のメカニズムについて説明する。高温下で金属に一定の応力を負荷した場合に、変形が時間とともに増加していく現象をクリープと呼び、クリープによって材料が破壊することをクリープ破壊と呼ぶ。クリープは多くの金属材料においては T/T_m (T_m は融点) が $0.4\sim 0.5$ 以上で顕著となるが、これはクリープの変形機構が熱活性の過程に律速されているからである[12]。一定温度のもとで一定応力を加えた場合のひずみの時間変化を表したものをクリープ曲線と呼び、その典型的な例を Fig. 2-14 に示す。クリープ曲線は、クリープ速度が時間経過とともに減少する段階、クリープ速度が一定となる段階、およびクリープ速度が加速し破断に至る段階の主に 3 つの段階に分けられ、それぞれ遷移クリープ (transient creep)、定常クリープ (steady state creep)、加速クリープ (accelerating creep) と呼ばれる。それぞれの段階で生じる現象は加工硬化と回復、材料の損傷から説明できる。遷移クリープは転位の堆積、密度の上昇によって加工硬化が生じるため、クリープ速度が減少する。定常クリープの段階では転位の刃状転位の上昇運動やらせん転位の交差すべりに伴う転位の消滅により回復が生じ、この回復と加工硬化が釣り合うことで定常的な速度で

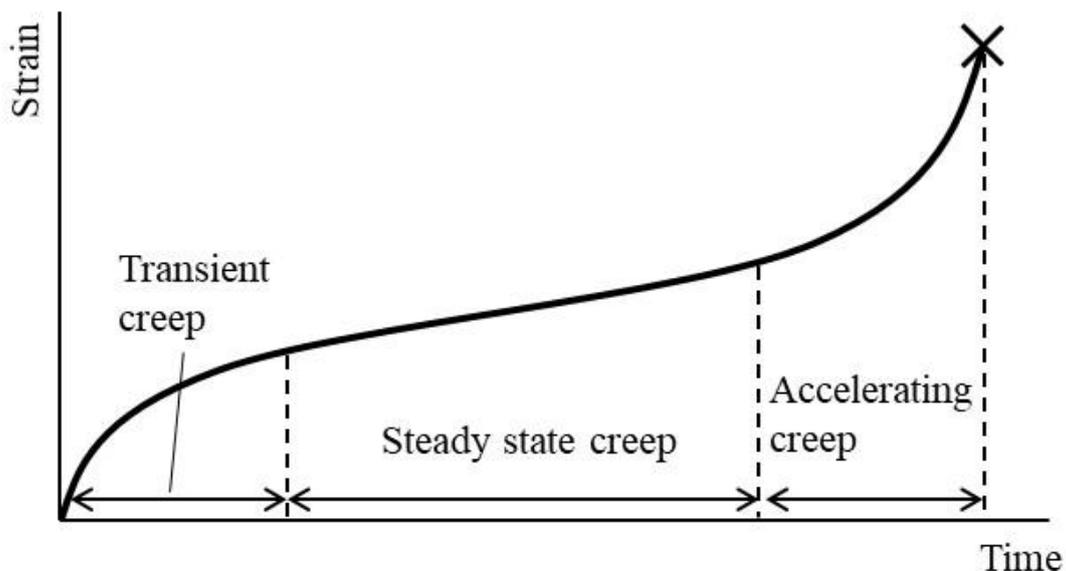


Fig. 2-14. Schematic of creep curve.

クリープが進行する。加速クリープでは粒界や粒界三重点に空隙 (Void) が形成され、これらが成長することによって損傷が進行するためクリープ速度が増加し、破壊に至る。クリープ破壊により粒界破壊が生じる場合、粒界三重点などに生じたくさび型ボイド (wedge type void) に応力集中によりき裂が発生しそれが成長して破壊に至る w 型クリープ (wedge type) と、粒界すべりにより粒界上の析出粒子や介在物などの位置にキャビティ (round type void) が形成され、これに原子空孔が吸収されて成長した後に粒界に沿って連続したクラックが生じて破壊に至る r 型クリープ (round type) の 2 つに分類されることが知られている[44, 45]。w 型のクリープでは、Fig. 2-15 (a) の模式図に示すように、粒界三重点にくさび型のき裂 (wedge type crack) が見られる。また、w 型のクリープは低温・高応力 (短寿命) 側で顕著に発生する傾向にある。一方、r 型のクリープについては、Fig. 2-15 (b) の模式図に示すように、粒界にキャビティの発生が見られる。また、r 型のクリープは高温・低応力 (長寿命) 側で顕著に発生する傾向にある。

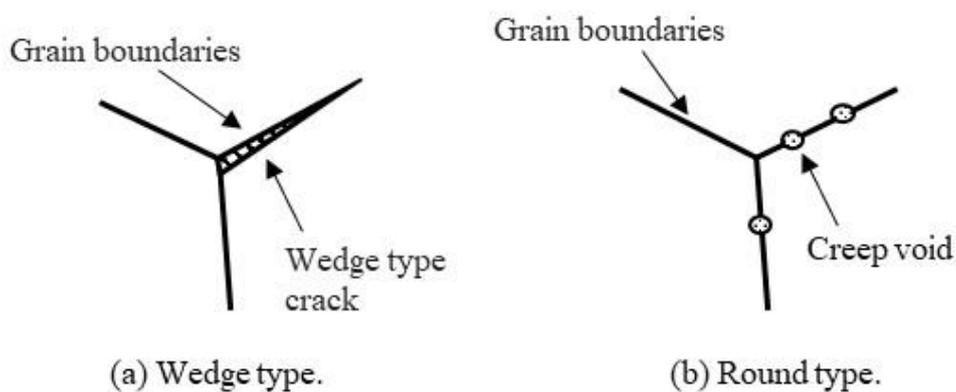


Fig. 2-15. Schematic of grain boundary creep fracture.

以上の点を踏まえ、本研究では破壊メカニズムの詳細な検討のために、破断した試験片に対して Fig. 2-16 に示す走査型電子顕微鏡（SEM）および、Fig. 2-6 に示した光学顕微鏡を用いて観察を行なった。破面観察については、SEM を用いて Fig. 2-17 (a) に示す A 方向から観察を行い、試験片表面の状態の観察については光学顕微鏡により Fig. 2-17 (a) に示す B 方向から観察を行った。また、同じく光学顕微鏡を用いて Fig. 2-17 (b) に示す破線部を切断して、同図の C 方向から軸方向断面を観察することで、試験後の内部状態および内部のき裂進展挙動にも着目した。なお C 方向からの観察については、組織観察と同様な条件にて研磨を行い鏡面状態にした後、エッチングを施し、粒界を視認しやすくした状態にて観察を行なった。



Fig. 2-16. Scanning electron microscope.

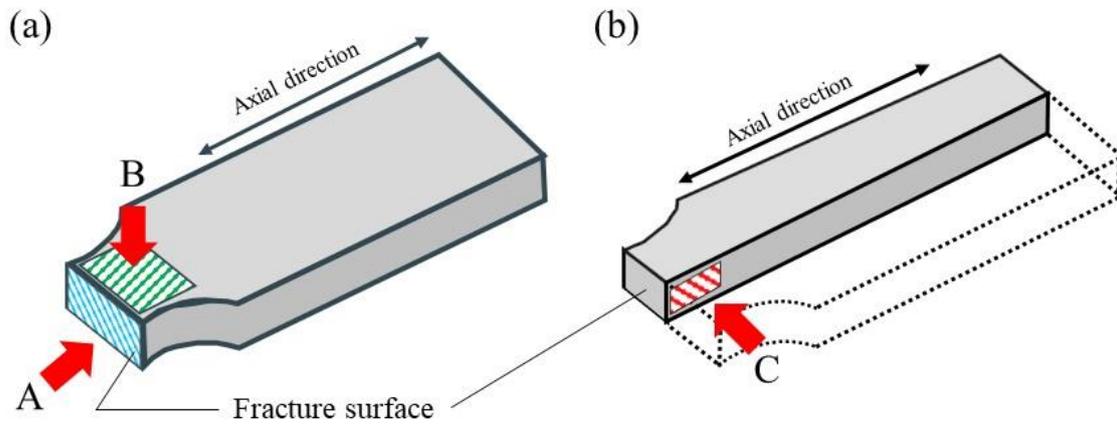


Fig. 2-17. Schematic of observation of test piece.

2.4 有限要素法による試験応力の解析

本研究では 1400°C の高温下にて試験を行うため、実際に試験片 R 部に負荷される応力振幅を測定することは困難である。そこで、試験中の R 部に発生する応力およびひずみの分布を調べるために、ABAQUS を用いて有限要素法による解析を行なった。なお、解析には 8 節点 6 面体非適合要素を用い、解析モデルは 5220 節点、3680 要素で構成される、Fig. 2-18 に示すように軸方向で 2 分割にした 1/2 モデルである。メッシュサイズについては試験片の長手方向を 1mm 間隔で分割し、幅方向は 1/2 モデルにおいて 4 つの要素に分割した。また、厚さ方向は 8 つの要素、すなわち 0.1mm ごとに分割を行なった。次に、温度条件については Fig. 2-19 に示すように実測した試験片の温度に基づいて温度分布を与え、物性値の温度依存性を考慮して解析を行なった。なお、物性値の温度依存性については Table 2-1 に示した 20°C と 1400°C の値を線形補間することで算出した。次に、拘束条件を示した図を Fig. 2-20 に示す。拘束条件については Fig. 2-8 の Jig B に相当する部分を完全拘束とし、Jig A 側は実際の試験治具と同様に試験片の上下 0.1mm に間隙を設けて剛体を配置し、幅方向のみ拘束しているが軸方向には拘束していない状態とした。高温曲げ疲労試験の応力振幅については、弾性解析によって算出した値を用いて整理した。すなわち、試験片が降伏しないと仮定した仮想弾性応力となっている。一方、実際には応力振幅によっては試験中に降伏が生じ、さらには高温であるためにクリープも生じ得るため、破壊メカニズムの検討のために弾塑性クリープ解析も実施した。その際、降伏応力や加工硬化挙動も加味するため、実測した S-S 線図を用いて解析を行なった。室温及び 1400°C における実測の S-S 線図を Fig. 2-21 に示す。この S-S 線図を真応力に変換し、20°C および 1400°C の間を線形補間することで温度依存性についても考慮した。本解析では計算プログラムに ABAQUS を用いているが、降伏条件には金属材料で一般的な von Mises の降伏関数を用い、硬化則には繰り返し荷重におけるバウシinger 効果等の現象を表現するため移動硬化則を適用した。また、クリープひずみの構成式は、文献[20]に示された負荷応力 σ と最小クリープひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係から求

めた以下の式 (Norton's law) を用い、絶対温度 T の関数として温度依存性も考慮した。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \cdot e^{-D/T} \quad (2.1)$$

ここで、 A , n , D は材料定数であり、解析に用いたそれぞれの値は $A = 0.0074$, $n = 4.28$, $D = 36900$ である。

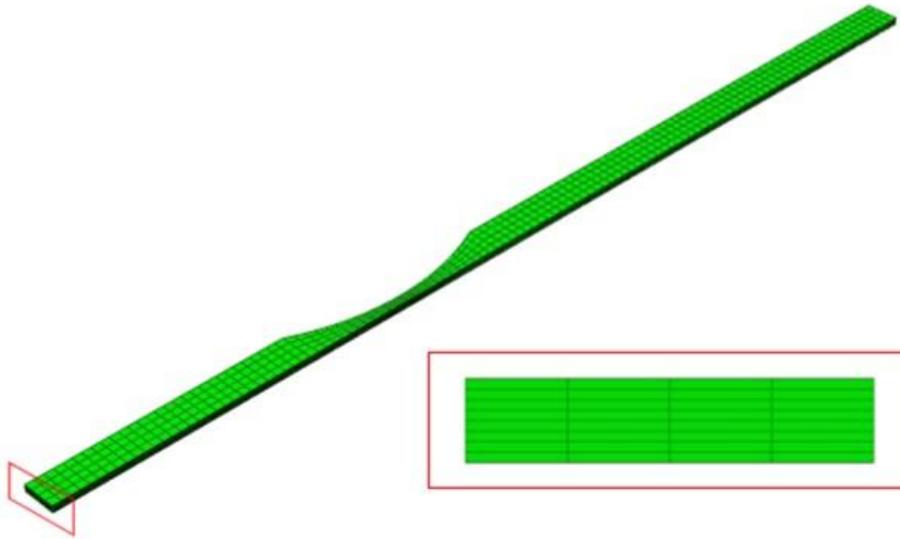


Fig. 2-18. Analysis model.

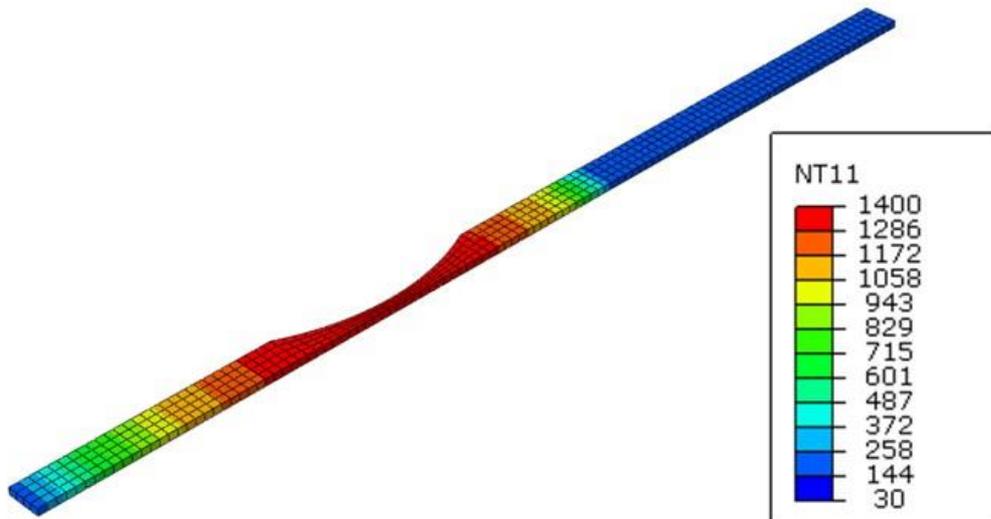


Fig. 2-19. Temperature distribution in the specimen based on the measured values.

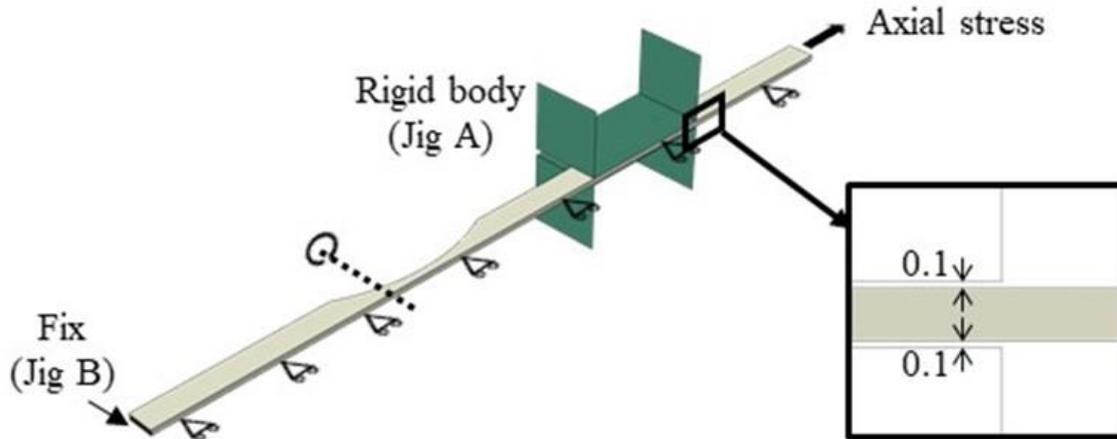


Fig. 2-20. Schematic image of the constraint conditions.

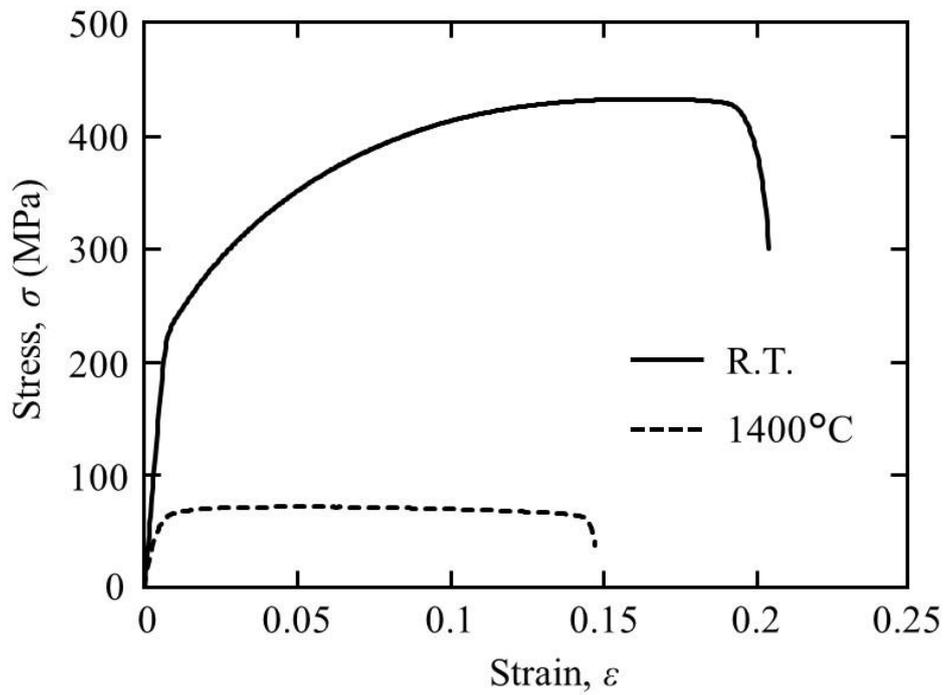


Fig. 2-21. Stress-strain diagram for the ODS platinum-10 wt% rhodium alloy at room temperature and 1400 °C.

第3章 酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性と

その破壊メカニズム

3.1 緒言

第1章で述べたように、酸化物分散強化白金ロジウム合金はガラス製造において特に高温強度が求められる部位に構造部材として使用されている。しかしながら、その強度データは十分ではなく、寿命予測を正確に行うことは困難である。例えば、スターラーを有する白金合金製容器の場合、ガラスの内圧による軸応力に加えてスターラーの攪拌翼が通過するたびに圧力変動が生じるため、白金合金製容器には繰返し曲げ応力が負荷される。一方で、酸化物分散強化白金ロジウム合金については、軸応力を受ける高温曲げ疲労試験データだけでなく、軸応力を付与しない、単純な高温曲げ疲労データについても報告されていない。そこで本章では、まず酸化物分散強化白金ロジウム合金の単純な高温曲げ疲労特性を明らかにし、その破壊メカニズムについて検討を加えることとした。

3.2 実験条件

供試材には 2.2.1 項で示した酸化物分散強化白金ロジウム合金を用い、Fig. 2-2 に示したように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し、高温となる部分に R 部を導入した形状とした。その際、圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した。加工後には 1300°C で 1 時間のアニールを実施し、供試状態とした。

このようにして作製した試験片に対し、2.2 節で述べた高温曲げ疲労試験機を用いて 1400°C の大気中にて高温曲げ疲労試験を実施した。ただし、Fig. 2-8 とは異なり、ここでは軸応力は付与しない単純な高温曲げ疲労試験として実施するため、Fig. 3-1 に示すように錘により引張り荷重を与える部分は取り除いて試験を実施した。また、高温下での疲労試験においては、クリープの影響を受けることで疲労寿命に時間依存性が現れる可能性が考えられる。そこで、試験周波数は、 $f=5\text{Hz}$ 、 12.5Hz 、 20Hz の 3 条件で行い、時間依存性についても検討を行なった。なお、本試験においては試験片が完全に分離した状態を破断と定義した。破断後の試験片については、2.3 節で述べたように破面観察、表面観察、断面観察を行い、破壊メカニズムの考察を行なった。

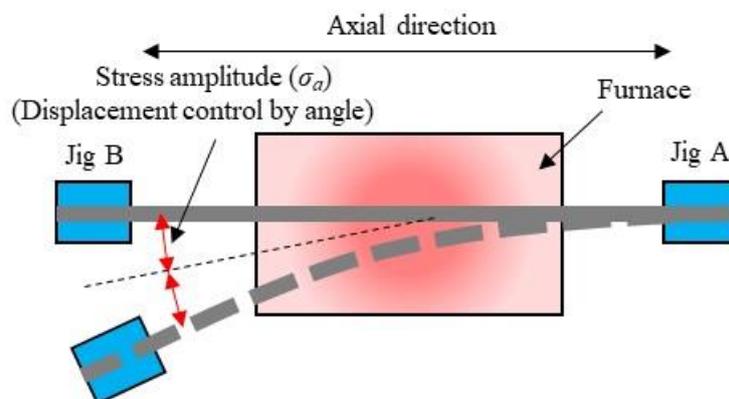


Fig. 3-1. Schematic of the bending fatigue test.

3.3 実験結果および考察

3.3.1 高温曲げ疲労特性の周波数依存性

1400℃の高温下において、試験周波数 $f=5\text{Hz}$ 、 12.5Hz 、 20Hz の3条件で高温曲げ疲労試験を実施し、疲労寿命曲線(S-N curves)を取得した結果を Fig. 3-2 に示す。ここで、縦軸は2.4節で述べたように、試験片が降伏しないと仮定した仮想弾性応力振幅とし、横軸は試験片が完全に分離した際の繰返し数を表している。また、グラフ中にはそれぞれの周波数における試験結果を累乗近似した近似曲線も破線にて加えている。これより、いずれの周波数においてもほぼ同程度の傾きで、両対数グラフにおいて右下がりの直線を示していることがわかる。また、試験時間の範囲内では疲労限度はみられていない。次に、時間依存性に関してより考察を深めるために、Fig. 3-2における横軸の値を破断時間に変換して整理した結果を Fig. 3-3 に示す。ここで、時間依存の傾向が全く無かったと仮定すると、横軸を破断回数で整理した場合にはいずれの周波数においても破断回数が一致し、一方で、横軸を破断時間で整理した場合には周波数が小さいものほど破断時間が長くなると考えられる。逆に、完全に時間依存の傾向が表れる場合は、横軸を破断時間で整理した場合にいずれの周波数においても破断時間が一致すると考えられる。しかしながら今回の結果では、横軸を破断回数で整理した場合の破断寿命は $20\text{Hz} > 12.5\text{Hz} \geq 5\text{Hz}$ 、横軸を破断時間で整理した場合の破断寿命は $5\text{Hz} > 20\text{Hz} > 12.5\text{Hz}$ となっており、明瞭な傾向は表れておらず、試験結果のばらつきの方が大きいことが考えられる。一方で、 20Hz および 5Hz における結果のみに注目すれば、横軸を破断時間で整理した場合の破断寿命は $20\text{Hz} > 5\text{Hz}$ 、横軸を破断時間で整理した場合の破断寿命は $5\text{Hz} > 20\text{Hz}$ となっており、僅かに時間依存の傾向が表れていると推測される。そのため、酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、試験周波数が $5\text{Hz} \sim 20\text{Hz}$ の範囲では僅かに時間依存の傾向が表れるが、その程度は小さく、周波数依存性は小さいと考えるのが妥当であるといえる。

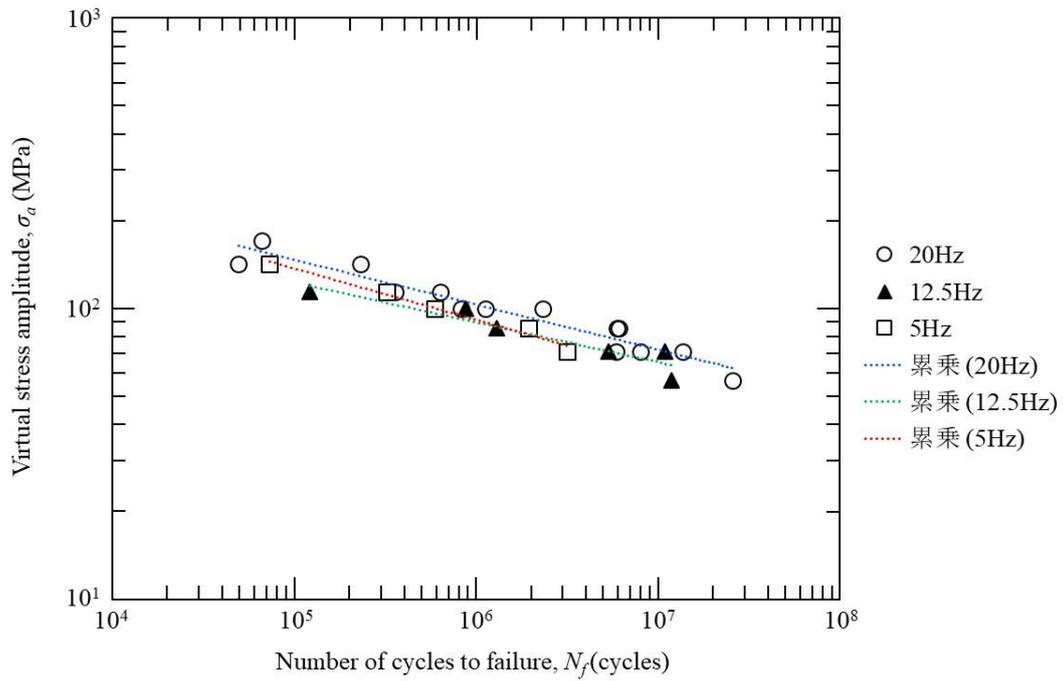


Fig. 3-2. Results of bending fatigue test at 1400°C. Horizontal axis represents the number of cycles to failure.

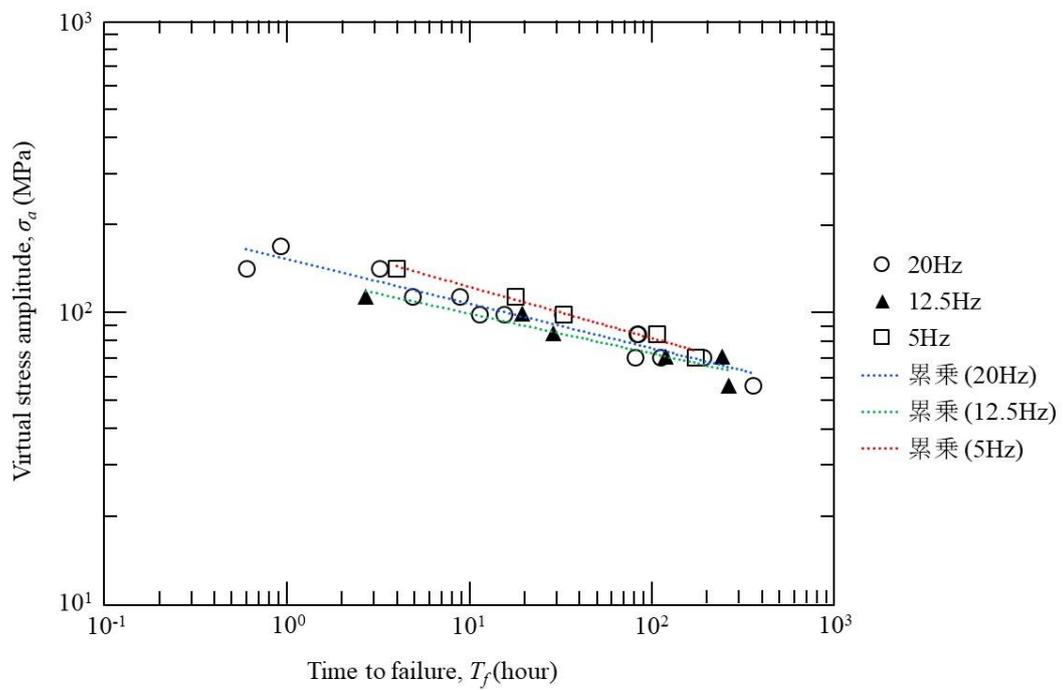
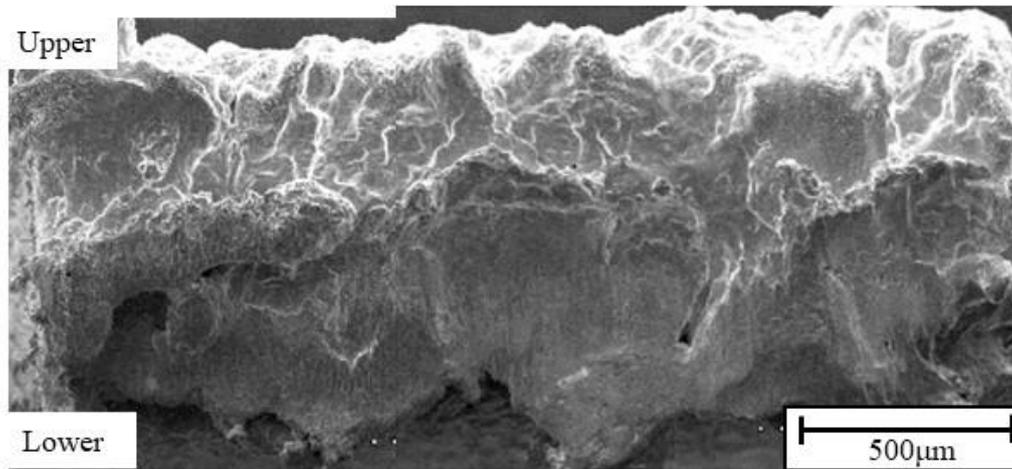


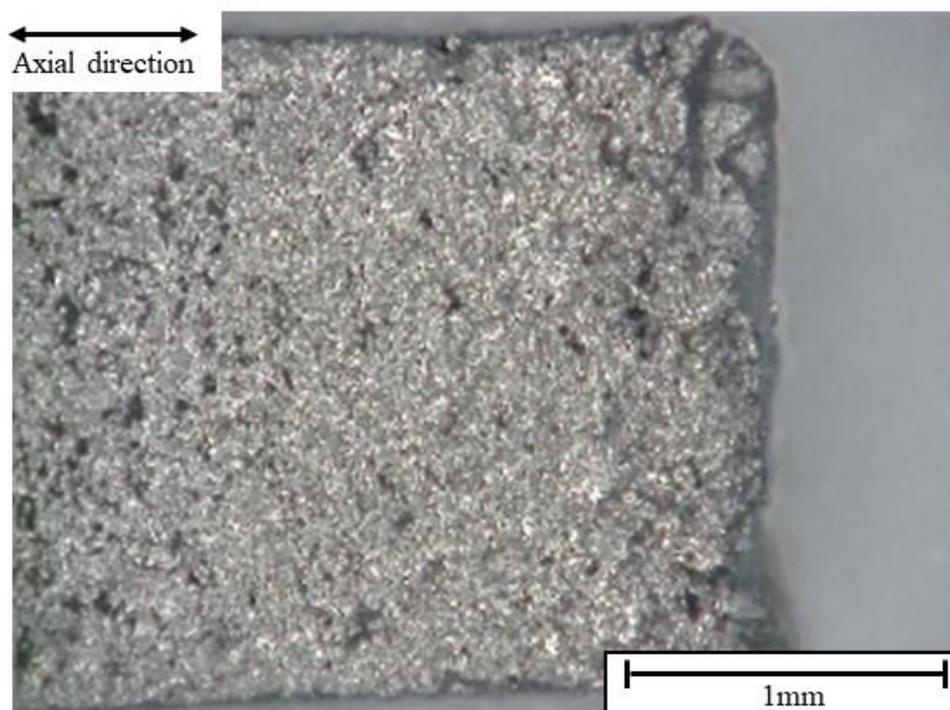
Fig. 3-3. Results of bending fatigue test at 1400°C. Horizontal axis represents the time to failure.

3.3.2 高温曲げ疲労における破壊メカニズム

酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における破壊メカニズムを明らかにするため、SEMによる破面観察および光学顕微鏡による表面状態の観察を行った。なお、SEMによる破面観察はFig. 2-17 (a)のA方向から観察したものであり、光学顕微鏡による表面状態の観察は同図B方向から上表面を観察したものである。以下に、低応力振幅領域で破断に至った試験片を観察した結果の代表例をFig. 3-4に、高応力振幅領域で破断に至った試験片を観察した結果の代表例をFig. 3-5に示す。なお、それぞれ(a)にSEMによる破面観察を、(b)に光学顕微鏡による表面状態の観察結果を示す。また、いずれも周波数 $f=20\text{Hz}$ にて試験を行ったものである。Fig. 3-4 (a)およびFig. 3-5 (a)より、破面はいずれもクリープ破壊の破面に見られるようなボイドや粒界破壊の様相は呈しておらず比較的平坦であり、き裂が粒内を進展し破壊に至った疲労破壊によるものと考えられる。次に、試験片の表面に着目すると、同図(b)より破断部近傍の表面にはいずれも激しい凹凸を有する荒れが観察された。なお、破面および表面は応力振幅や周波数によらず、すべての試験片で同様な様相を呈した。ここで、本試験で用いている白金合金は比較的柔らかい材料であることから、前述のように表面のすべり運動により発生した入込みからき裂が発生する可能性が高いと考えられる。そこで、破壊メカニズムに関してより詳細な検討を行うために、表面に見られた激しい凹凸に着目して検討を行なった。

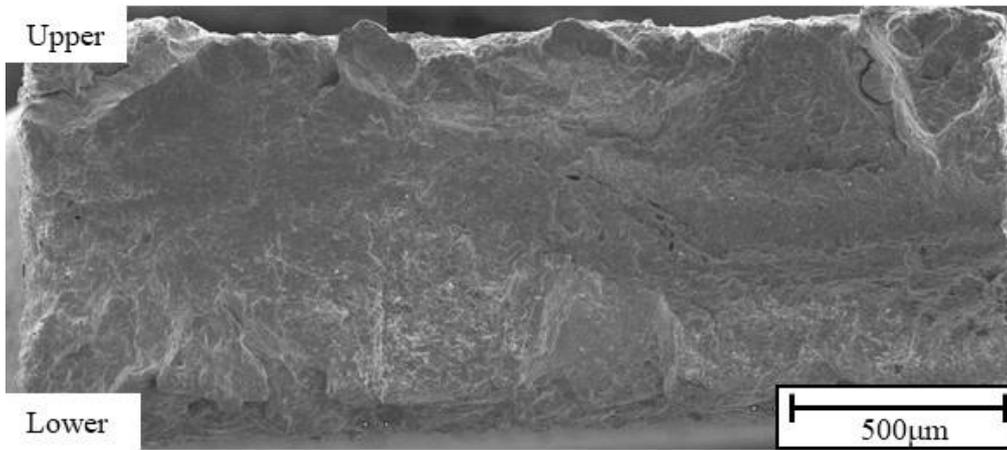


(a) Fracture surface observed by SEM.

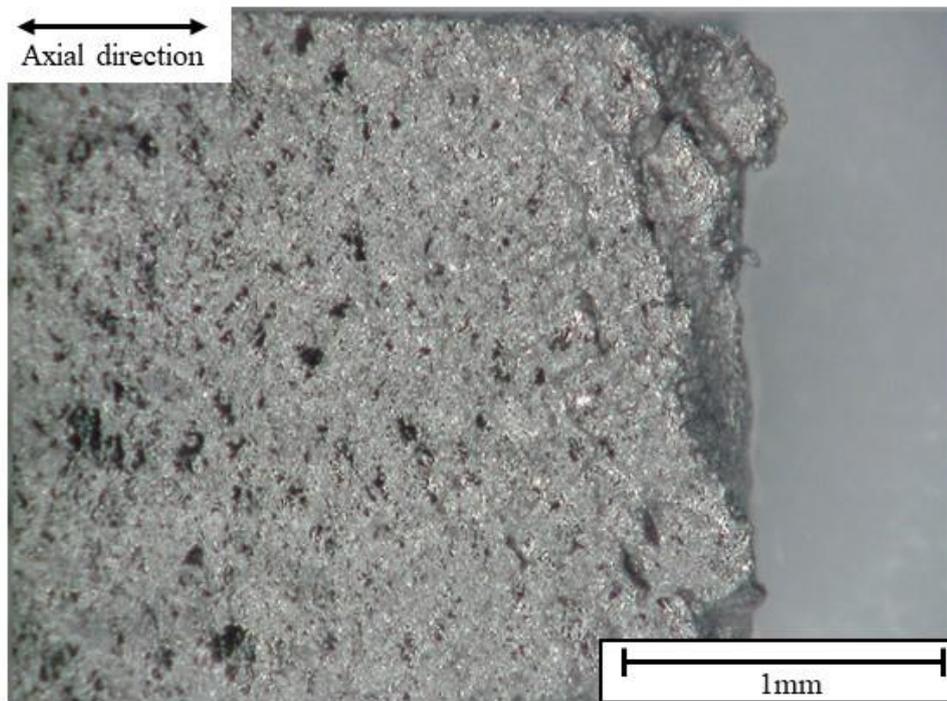


(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 3-4. Observation after bending fatigue test ($\sigma_a=85.4\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=5.9 \times 10^6$, $T_f=82.4\text{h}$).



(a) Fracture surface observed by SEM.



(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 3-5. Observation after bending fatigue test ($\sigma_a=114.1\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=3.6 \times 10^5$, $T_f=4.9\text{h}$).

まず、表面に形成された激しい凹凸に対して (3.1) 式のように定義されている算術平均高さ Sa を計測して定量的な評価を行った。

$$Sa = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x,y)| dx dy \quad (3.1)$$

なお、 A は測定面積、 $Z(x,y)$ は測定している曲面の関数である。ここで、測定に際して平均面は、測定を行った面の中で凹凸が最も深い箇所と高い箇所の中間とした。計測は Fig. 3-4 (b) に示す表面に対し、Fig. 3-6 に示すように破断部近傍の 5 視野において計測を行い、その平均値を算術平均高さ Sa とした。なお、5 視野の総計測面積は、 $2.1 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ である。その結果、Fig. 3-6 に示す表面の算術平均高さは $Sa=17.2 \mu\text{m}$ であった。

さらに、曲げ応力振幅が表面の凹凸形成に及ぼす影響を検討するため、Fig. 3-4 (b) の試験片の試験時間 $T_f=82.4\text{h}$ に比較的近い 96 時間、 1400°C の高温に保持する熱処理を行ったサンプルの表面についても計測し、高温曝露のみによる影響についても検討を行なった。なお、本サンプルは荒れが少なく平らな箇所も多く確認できたため、平らな面を平均面として計

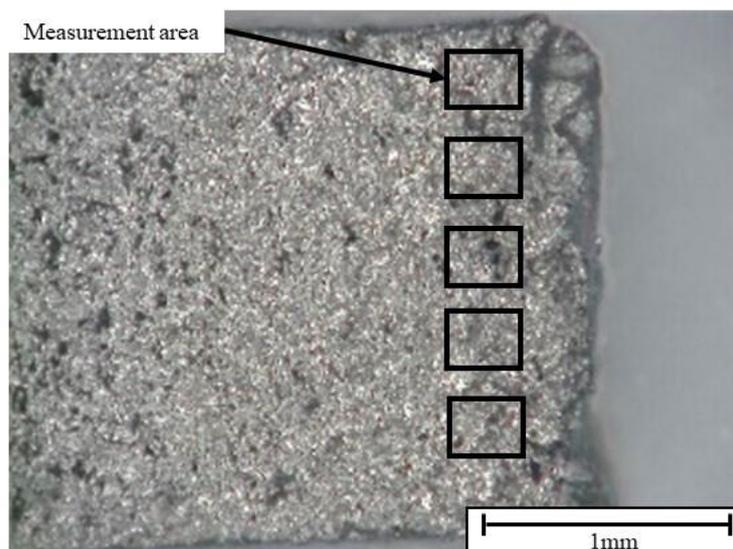


Fig. 3-6. Measurement area of the surface of specimen after bending fatigue test (Axial stress 0MPa , $\sigma_a=85.4\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=5.9 \times 10^6$, $T_f=82.4\text{h}$).

測を行なった。また、熱処理を行なったサンプルについては表面 5 か所を無作為に選定して測定を実施した。測定した 5 視野の総計測面積は、 $2.2 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ である。その結果、サンプル表面の算術平均高さは $Sa=1.1 \mu\text{m}$ であった。この結果より、試験後に表面に見られた激しい凹凸については、そのほとんどが曲げ応力振幅の影響によるもので、高温曝露による影響は少ないことが明らかとなった。

次に激しい凹凸の発生過程を検討するために、応力振幅 $\sigma_a=71.0\text{MPa}$ 、周波数 $f=20\text{Hz}$ の条件にて破断寿命の約 20%、40%、60%、80%の試験時間でそれぞれ試験を停止した試験片について、Fig. 2-17 (a) の B 方向から R 部付近の上表面を SEM で観察したものを Fig. 3-7 の (a) ~ (d) にそれぞれ示す。なお、破断寿命は同一条件における試験結果より $T_f=111.6\text{h}$ と仮定して試験を停止する時間を決定した。Fig. 3-7 に示す消費寿命別の経過観察の結果、消費寿命の 20%程度で発生したすべり線が徐々に大きな凹凸を伴っていき、60%程度で元のすべり線が確認できないほどの激しい凹凸を形成する過程が明らかとなった。この結果より、表面に観察された激しい凹凸は、前述した表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因するものであることが分かる。また、この激しい凹凸より疲労き裂が発生し、内部に進展したものと推察される。そこで、Fig.3-7 と同様の試験条件にて破断寿命の 80%の試験時間で試験を停止した試験片について R 部断面の中でも表面付近に着目して観察した結果を Fig. 3-8 に示す。なお、観察方向は同図模式図に示す通りであり、観察面には 2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施した後に観察を行っている。Fig.3-8 より、図中白破線に示すように試験片表面は凹凸を伴っており、その凹部より図中赤丸部、青丸部に示すようにき裂が内部に進展している様相が観察されている。特に、図中青丸のき裂は結晶粒界に、赤丸のき裂は結晶粒内に発生・進展していることが分かる。そこで、次に内部のき裂進展挙動について検討を行うため、代表例として、Fig. 3-4 に示したものと同一破断した試験片に対して、Fig. 2-17 (b) の C 方向より軸方向断面を観察した結果を Fig. 3-9 に示す。なお、観察面は、2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨お

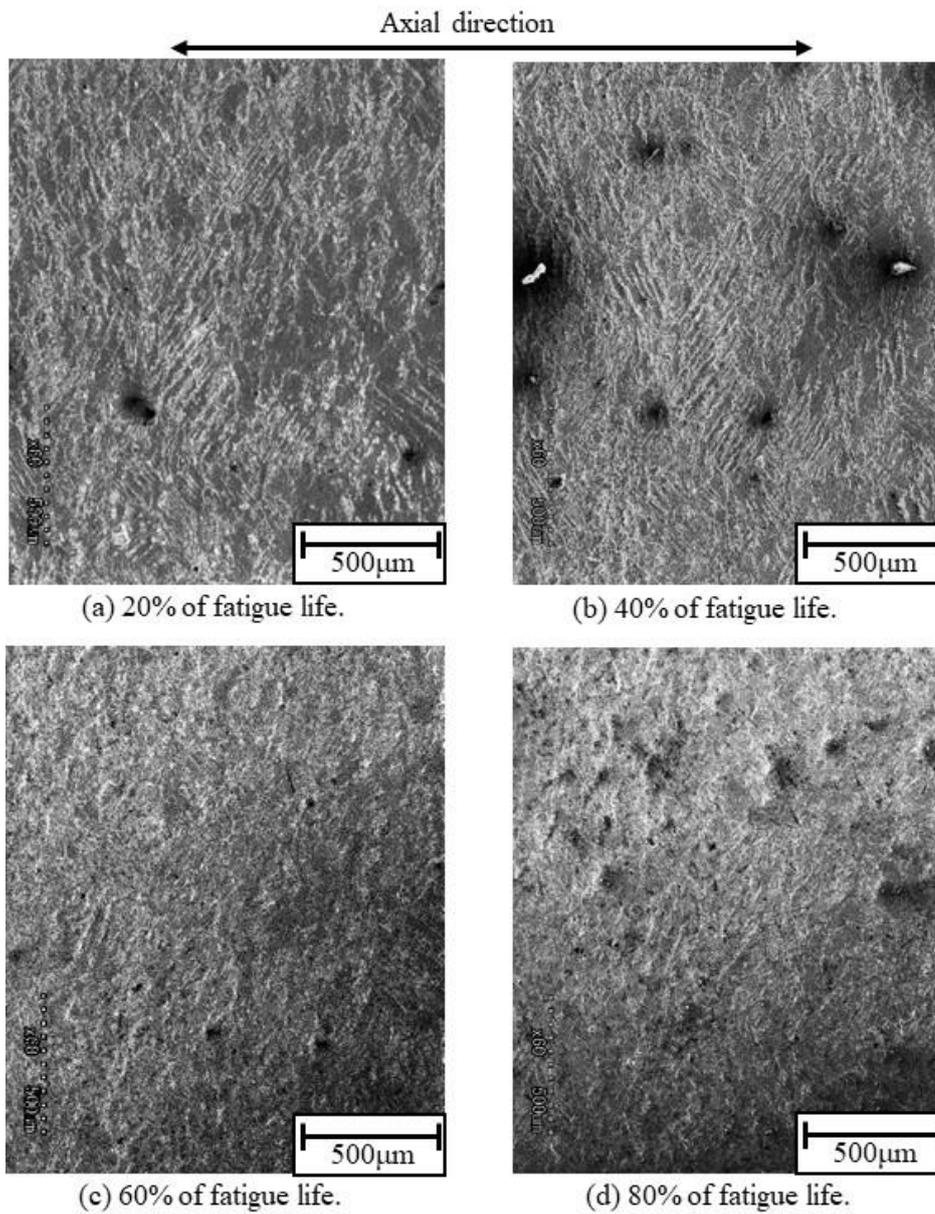


Fig. 3-7. Surface images at each life consumption observed by SEM ($\sigma_a=71.0\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$).

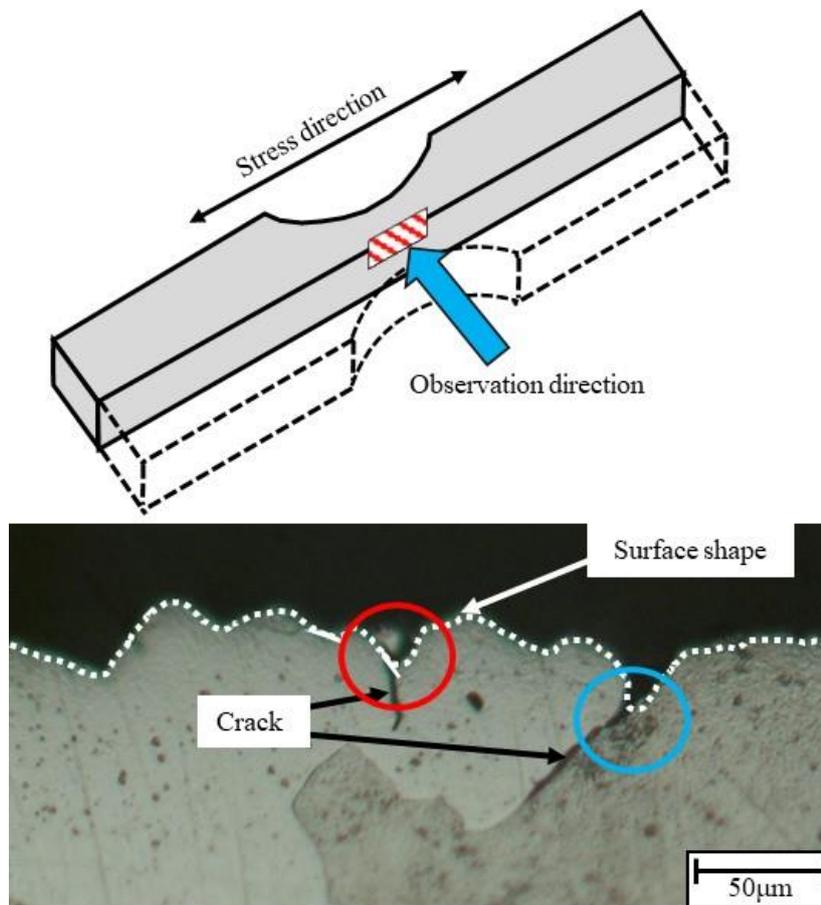


Fig. 3-8. Cross sectional observation after bending fatigue test at 80% of fatigue life ($\sigma_a=71.0\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$).

よびエッチングを施している。 Fig. 3-9 より、図中青色の破線部に示す疲労き裂進展部は、赤枠の拡大図から分かるように結晶粒内を通っていることから、疲労き裂は粒内を進展していることが分かる。このことより、粒界に発生したき裂は進展せず、停留した可能性が考えられる。これについては、大谷らの研究により、イットリア粒子を分散させた Ni 基超合金の高温クリープ疲労試験では、粒界に発生した初期き裂が応力方向粒界に進展を阻まれ停留することが知られている[46]。そのため、本研究で用いた酸化物分散強化白金ロジウム合金でも、強化機構が似ていることから同様の挙動を示した可能性が考えられる。さらに、Fig. 3-9 において粒界にはクリープポイドやくさび型のき裂の発生は見られなかったことか

ら、軸応力を付与しない単純な高温曲げ疲労の条件ではクリープによる損傷は発生せず、疲労損傷のみにより破壊に至ったものと考えられる。そのため、破断寿命における時間依存性が小さかったと推測される。

以上の観察結果より、軸応力を付与しない単純な高温曲げ疲労の条件においては、応力振幅や試験周波数によらず、表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因する激しい凹凸により粒内に発生したき裂が、試験片内部方向に進展して破断に至ることが明らかとなった。

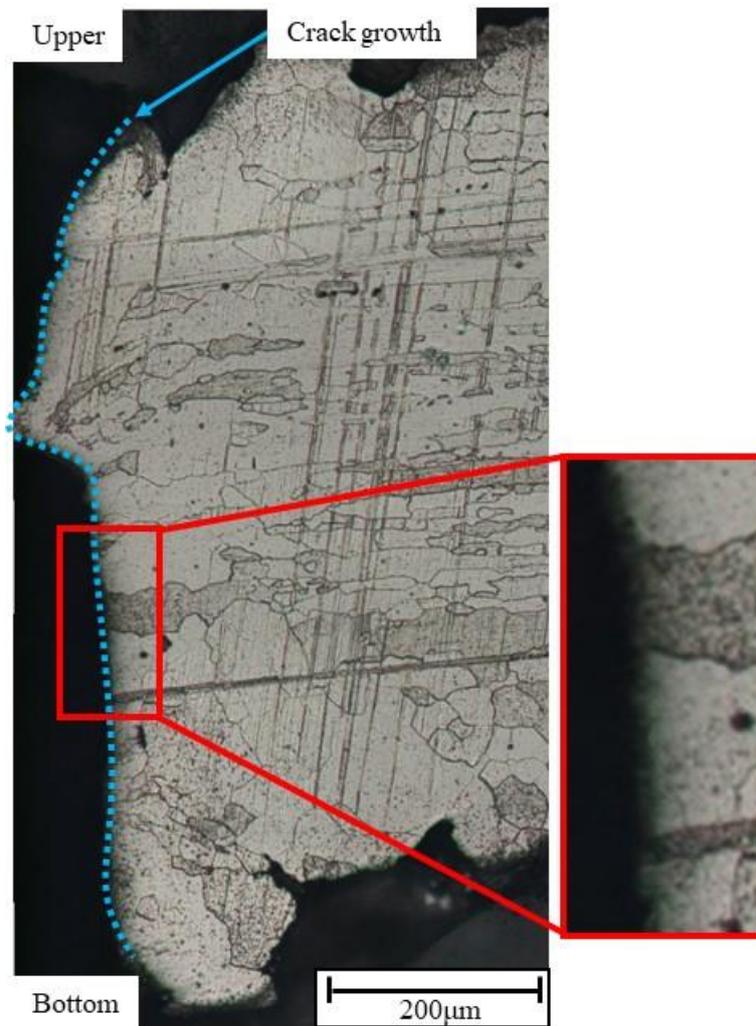


Fig. 3-9. Cross-section after bending fatigue test observed by optical microscope ($\sigma_a=85.4\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=5.9 \times 10^6$, $T_f=82.4\text{h}$).

3.4 結言

本章では、1400°Cの大気中において酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労試験を実施した。高温曲げ疲労試験は試験周波数 $f=5\text{Hz}$ 、 12.5Hz 、 20Hz の3条件で実施し、試験後の試験片の観察を行うことで以下のことが明らかとなった。

1. いずれの試験周波数においても疲労寿命曲線は両対数グラフにて直線となり、 5Hz ～ 20Hz の間での疲労寿命に及ぼす試験周波数の影響は小さい。
2. 破面観察の結果から、1400°Cの高温曲げ疲労試験における破壊メカニズムは疲労破壊であると考えられ、クリープの影響はほとんど見られない。
3. 表面観察および表面近傍の断面観察の結果から、軸応力を付与しない単純な高温曲げ疲労の条件においては、応力振幅や試験周波数によらず、表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因する激しい凹凸により粒内に発生したき裂が、試験片内部方向に進展して破断に至ることで疲労破壊が生じる。

第4章 比較的高い軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム

合金の高温曲げ疲労特性とその破壊メカニズム

4.1 緒言

ここまで述べてきたように、酸化物分散強化白金ロジウム合金はガラス製造において特に高温強度が求められる部位に構造部材として使用されている。しかしながら、その強度データは十分ではなく、寿命予測を正確に行うことは困難である。特にスターラーを有する白金合金製容器の場合、容器壁面にはガラスの内圧による軸応力が常に負荷され続け、さらに、スターラーの攪拌翼が通過するたびに圧力変動が生じるため、軸応力と繰返し曲げ応力が同時に負荷される複雑な応力条件となる。このような条件下における白金合金製容器の寿命予測を可能とするため、第3章ではまず酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性を明らかにし、その破壊メカニズムについて検討を加えた。その次のステップとして、本章では軸応力を加えた場合に高温曲げ疲労における破壊メカニズムがどう変化するかを明らかにするため、比較的高い軸応力を加えた高温曲げ疲労試験を実施し、その破壊メカニズムについて検討を行なった。このように軸応力を加えた高温曲げ疲労においては複雑な応力条件となるため、試験片内部の応力分布も単純ではないことが推測される。そこで、破壊メカニズムの検討には破面観察や断面観察だけでなく、2.4節で述べた有限要素法解析も組み合わせて検討を加えた。

4.2 実験条件

4.2.1 高温曲げ疲労試験機におけるクリープ試験

酸化物分散強化白金ロジウム合金に対し軸応力を加えた高温曲げ疲労試験を実施し、破壊メカニズムを検討していくにあたり、まずは試験片に軸応力のみを加えた場合の破断時間や破壊形態を把握すべきである。高温下で軸応力のみを加えることはすなわちクリープ試験を実施することと等価であり、本研究で用いた材料においてもクリープ破断線図が貴金属メーカーから提供されている。しかしながら、ロットの違いや試験装置の違い、試験片形状の影響など、様々な要因でデータが異なる可能性があるため、本研究で用いる装置、試験片においてクリープデータを取得する必要がある。そこで、Fig. 4-1 に示すように、Fig. 2-8 で示した試験装置に試験片をセットし、軸応力のみを付与することでクリープ試験を実施した。供試材には 2.2.1 項で示した酸化物分散強化白金ロジウム合金を用い、Fig. 2-2 に示したように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し、高温となる部分に R 部を導入した形状とした。その際、圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した。加工後には 1300°C で 1 時間のアニールを実施し、供試状態とした。クリープ試験は 1400°C の大気中にて複数の応力水準で実施し、応力と破断時間の関係を求めた。また、破断後の試験片の破面観察を行い、軸応力のみを付与した場合の破壊メカニズムについて検討した。

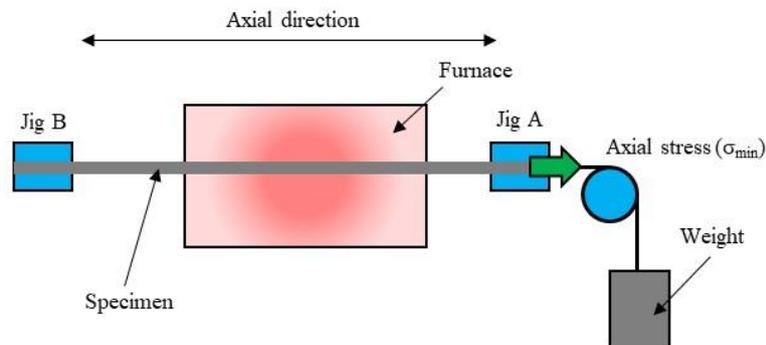


Fig. 4-1. Schematic of the uniaxial creep test at 1400°C.

4.2.2 軸応力を付与した高温曲げ疲労試験

供試材にはこれまで同様に 2.2.1 項で示した酸化物分散強化白金ロジウム合金を用い, Fig. 2-2 に示したように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し, 高温となる部分に R 部を導入した形状とした. その際, 圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した. 加工後には 1300°C で 1 時間のアニールを実施し, 供試状態とした.

このようにして作製した試験片に対し, 2.2 節で述べた高温曲げ疲労試験機を用いて 1400°C の大気中にて軸応力を付与した高温曲げ疲労試験を実施した. ここで, 軸応力の値としては, 4.3.1 で示すクリープ試験結果を参考に, 20Hz にて 10^7 回の繰返し負荷を与えるのに必要となる時間である約 140h に近い破断時間となる, 23.4MPa を軸応力として設定した. この応力値は実際の設備で生じ得る応力レベルより高いが, 軸応力の影響をより顕著にするために設定した. 試験周波数は, $f=5\text{Hz}$, 12.5Hz , 20Hz の 3 条件で行い, 時間依存性についても検討を行なった. なお, 本試験においては試験片が完全に分離した状態を破断と定義した. 破断後の試験片については, 2.3 節で述べたように破面観察, 表面観察, 断面観察を行い, 破壊メカニズムの考察を行なった. また, 破壊メカニズムを詳細に検討するため, 2.4 節で述べた有限要素法解析を用いて考察を加えた.

4.3 実験結果および考察

4.3.1 高温曲げ疲労試験機におけるクリープ試験結果

試験片を試験機にセットし、1400°C 大気中にて軸応力のみを付与してクリープ試験を実施した。得られた応力とクリープ破断時間の関係を Fig. 4-2 に示す。これより、本試験システムにおいても一般的なクリープ試験と同様に、負荷応力と破断時間の関係は両対数グラフにて直線関係で表されることがわかった。この時得られたクリープ破断線図の近似式は以下に示す通りである。

$$\sigma = 94.289T^{-0.275} \quad (4.1)$$

ここで、 σ は負荷応力 (MPa) であり、 T は破断時間 (hour) である。

次に、負荷応力 23.4MPa にて 161.7h で破断後の破面観察結果を Fig. 4-3 に示す。破面は粒界破壊であり、粒界に多数のポイドが見られる典型的なクリープ破面を呈していた[47-49]。クリープ破壊において粒界に形成されるポイドには wedge 型および round 型が知られているが[35]、本試験のクリープ破面においてはどちらのタイプのポイドも見られた。また、クリープ試験後においても分散粒子の効果によって初期の結晶粒径および結晶粒のアスペクト比は維持されており、試験中のクリープ特性の変化はほとんどないと考えられる[21, 24, 50-54]。以上より、本研究で用いた高温曲げ疲労試験装置においても、軸応力のみを付与した場合はクリープ損傷が生じ、一般的なクリープ破壊を示すことが明らかとなった。

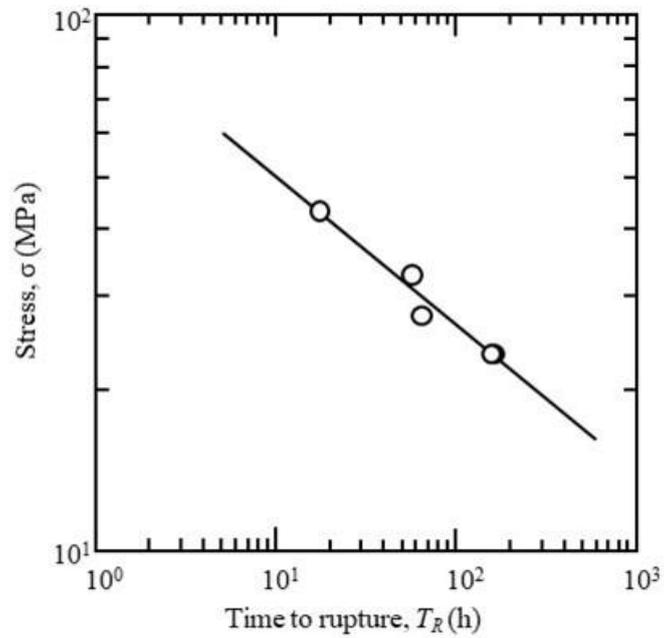


Fig. 4-2. Uniaxial creep test results obtained at 1400°C.

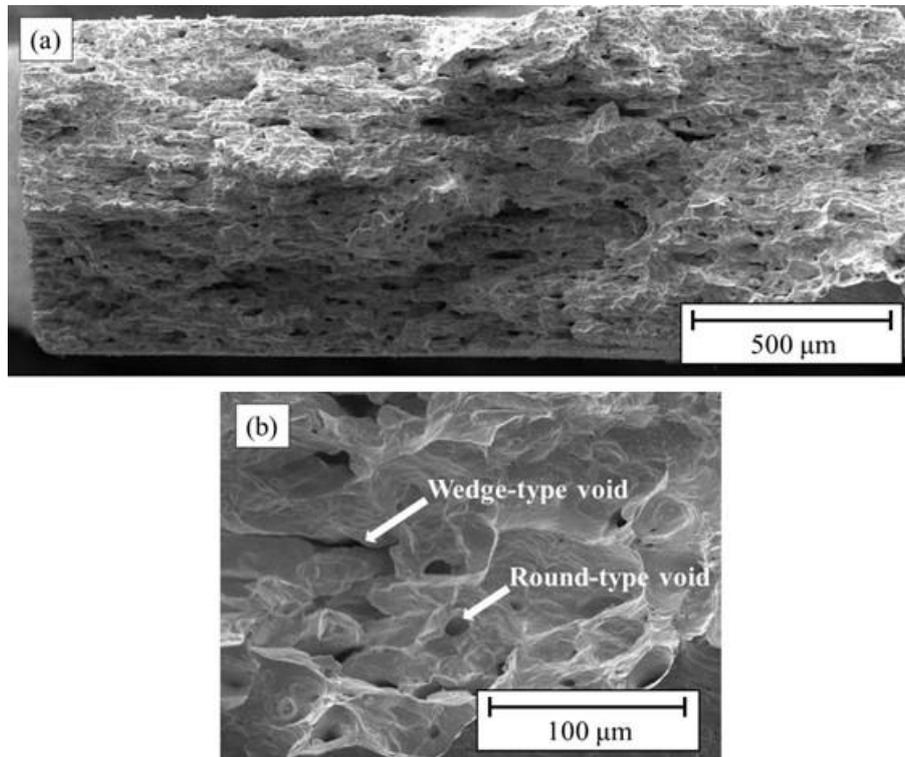


Fig. 4-3. Scanning electron microscopy images of the fracture surface for the uniaxial creep test specimen ($\sigma = 23.4$ MPa, 161.7 h). (a) Whole fracture surface, and (b) a region in Fig. 8 (a) at a higher magnification.

4.3.2 軸応力を受ける高温曲げ疲労における破壊メカニズム

4.2.2 項で述べたように 23.4MPa の軸応力を付与して、試験周波数 $f=5\text{Hz}$, 12.5Hz , 20Hz にて高温曲げ疲労試験を実施した結果を Fig. 4-4 に示す。なお、縦軸は実測した試験片の温度分布に対応したヤング率で解析を行い算出した R 部中心の表面の応力振幅である。ただし試験片が降伏し、塑性変形を起こさないと仮定した場合の仮想弾性応力振幅としている。また、横軸は試験片が完全分離した際の繰返し数を表している。Fig. 4-4 より、軸応力を付与した条件では低い周波数にて試験を行った方が、高い周波数のものより疲労寿命が短くなる傾向を示した。一般的に高温疲労ではクリープの影響が無視できず、周波数依存性が現れることが知られている[55]。特に、この試験においては高い軸応力を付与しているため、その影響がより顕著に表れていると推測される。そこで、横軸を試験片が破断した際の試験時間にし、時間強度にて整理した結果を Fig. 4-5 に示す。このように破断した際の試験時間にて整理すると、周波数による疲労寿命の差がほとんど無くなったことから、時間依存性が強く出ていることが明らかとなった。この結果より、破壊メカニズムにはクリープが強く影響していると考えられる。また、この試験結果は Fig. 4-5 の両対数グラフにおいて応力振幅と破断時間が直線関係になく、応力振幅が小さくなるにつれて下に折れ曲がるような関係を示している。これはすなわち、高応力振幅側では破断時間に対する応力振幅依存性が大きく、低応力振幅側では破断時間に対する応力振幅依存性が小さいということを示している。そして、23.4MPa の軸応力のみを付与した場合のクリープ破断時間が約 160h であることからわかるとおり、応力振幅が小さくなるにつれて破断時間が約 160h に漸近する形となっていることがわかる。

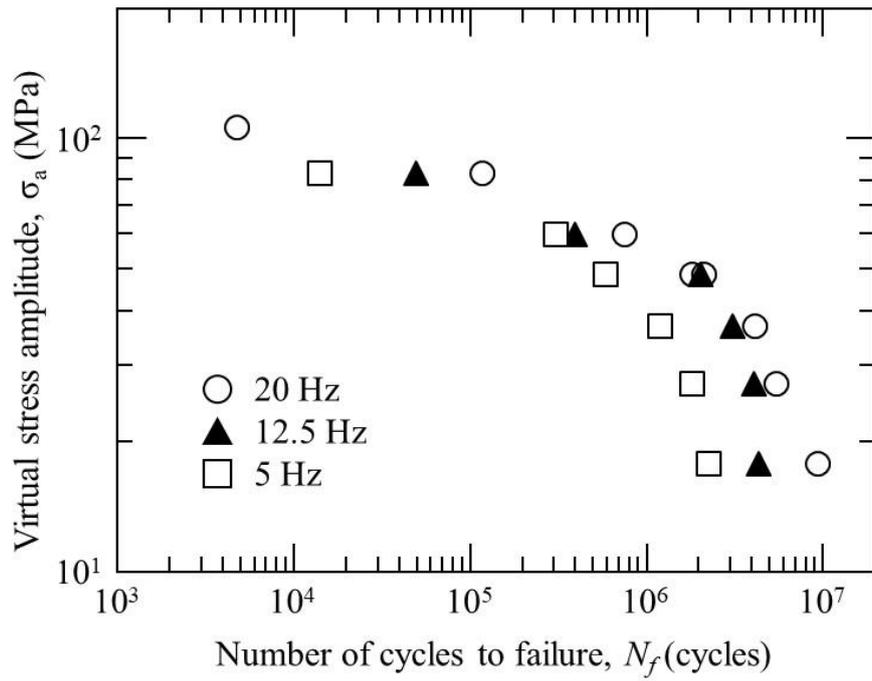


Fig. 4-4. Results of bending fatigue test under axial stress of 23.4MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the number of cycles to failure.

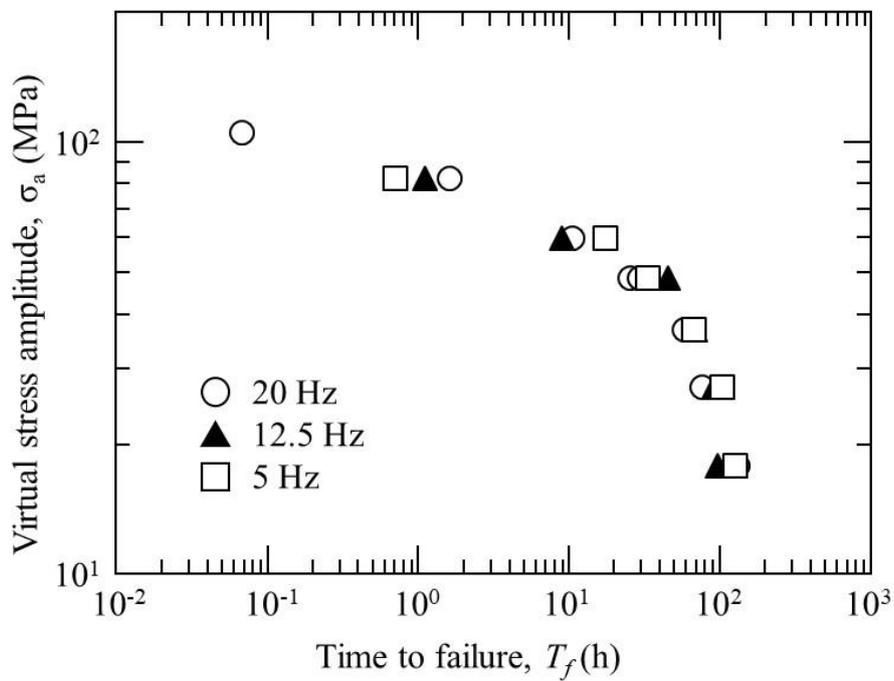
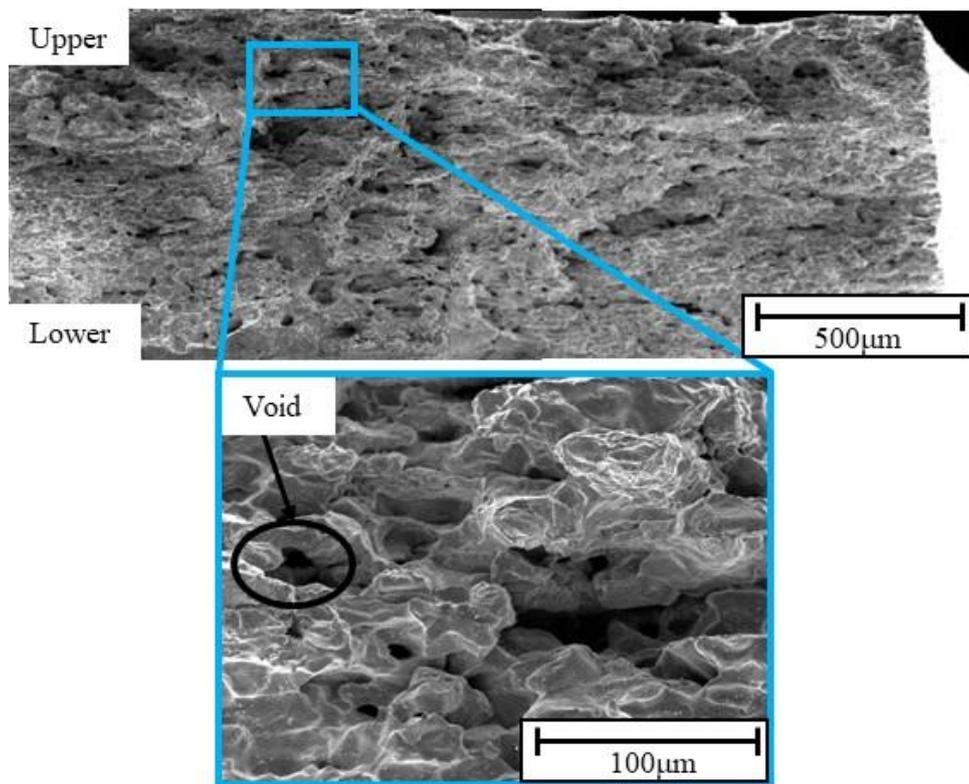


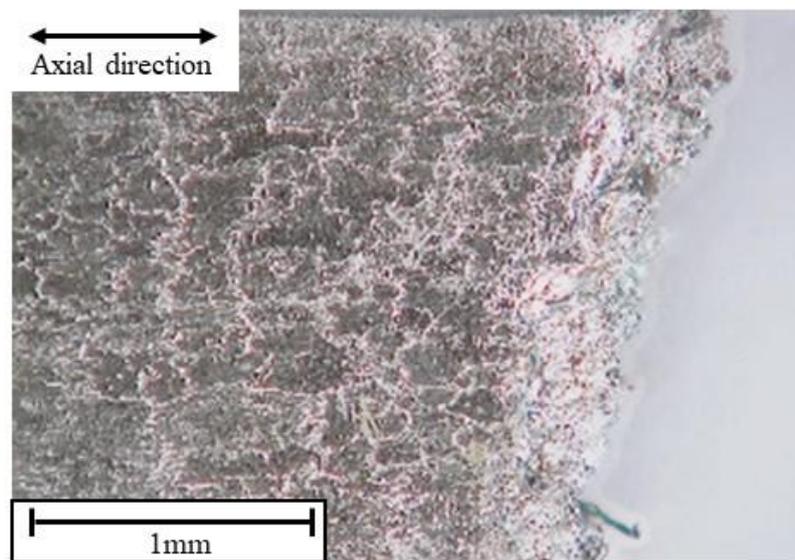
Fig. 4-5. Results of bending fatigue test under axial stress of 23.4MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the time to failure.

次に、破壊メカニズムを詳細に調べるため、試験周波数 $f=20\text{Hz}$ にて 23.4MPa の軸応力を付与した高温曲げ疲労試験を実施し破断した試験片に対し、破面をSEMで、表面を光学顕微鏡で観察した結果をFig. 4-6およびFig. 4-7に示す。なお、破面はFig. 2-17 (a)のA方向から、表面は同図B方向から観察した結果である。Fig. 4-6は応力振幅 $\sigma_a=17.8\text{MPa}$ にて、Fig. 4-7は応力振幅 $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ にて破断した試験片の観察結果であり、それぞれ(a)はSEMによる破面観察結果を、(b)は光学顕微鏡による表面観察結果を示している。Fig. 4-6 (a)より、 $\sigma_a=17.8\text{MPa}$ のように低応力振幅側の破面には粒界破壊および粒界へのボイドの生成がみられ、Fig. 4-3の破面と同様のクリープ破壊の様相を呈していることがわかる。一方で同図(b)の表面観察より、軸応力を付与しない高温曲げ疲労試験では応力振幅や周波数によらずに観察されていた激しい凹凸を有する荒れは観察されなかったことから、疲労損傷はほとんど生じていないと推測される。なお、これらは周波数によらず同様の傾向を示した。一方、Fig. 4-7 (a)より、 $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ などの高応力振幅側では、試験片の板厚中央近傍ではクリープ破壊の様相を呈しているが、試験片の上下面近傍は塑性変形によるものと思われるネッキングがみられ、破面は図中黒破線に示す程度まで細くなっている。なお、ネッキングについては、周波数によらず応力振幅 $\sigma_a=48.5\text{MPa}$ 以上の高応力振幅側で顕著に見られた。また、同図(b)より表面の激しい凹凸を有する荒れは観察されなかったことから、低応力振幅領域と同様に疲労損傷はほとんど生じていないと考えられる。

このような破面形態は、ステンレス鋼やニッケル基ODS合金などにおける高温疲労破壊にみられる粒内破壊とは明らかに異なっており、異なる破壊メカニズムが生じていることを示唆している[56-59]。

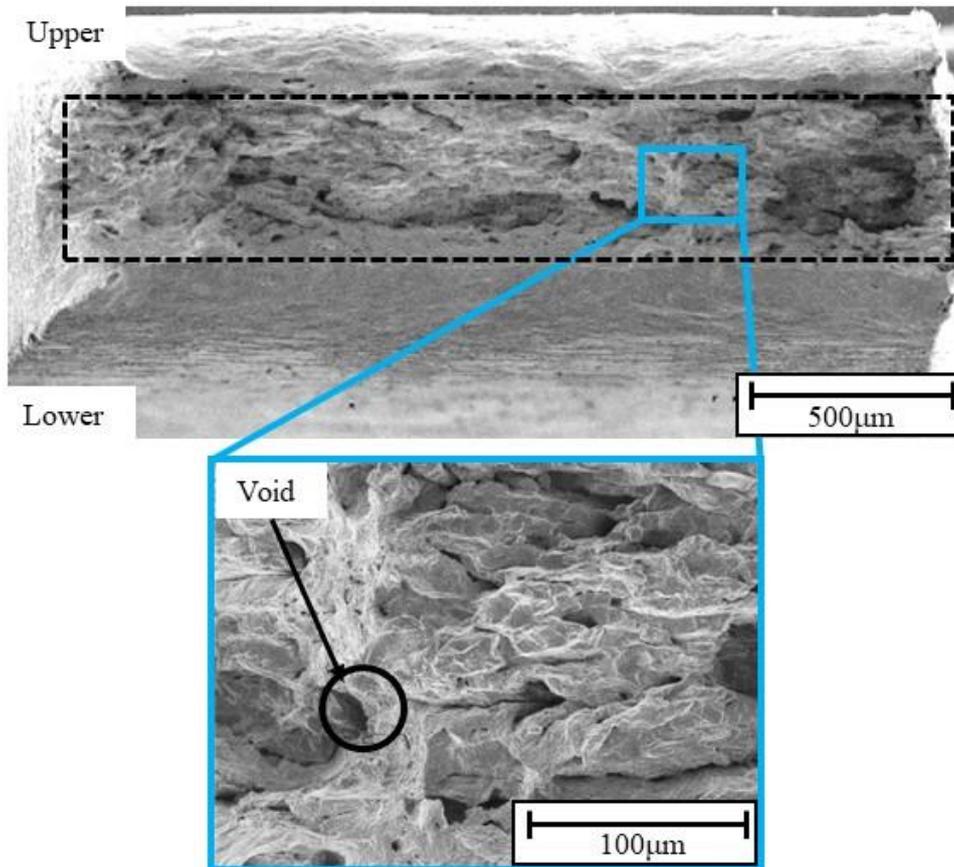


(a) Fracture surface observed by SEM.

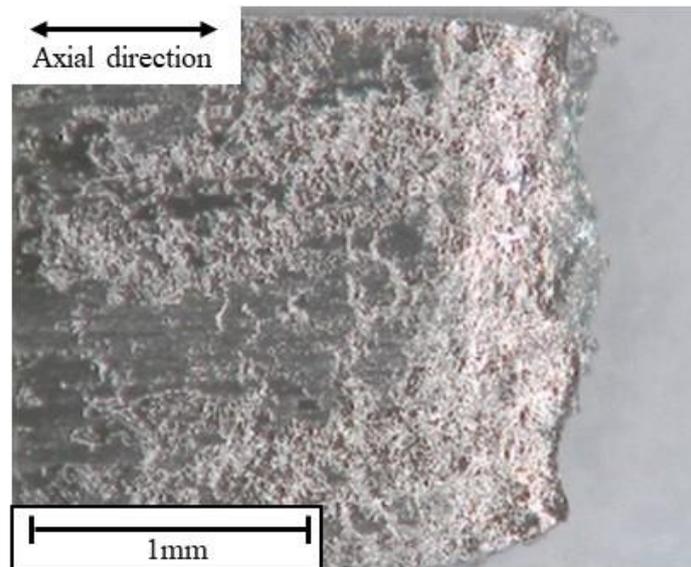


(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 4-6. Observation after bending fatigue test with axial stress 23.4MPa. ($\sigma_a=17.8\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=9.3 \times 10^6$, $T_f=130\text{h}$).



(a) Fracture surface observed by SEM.



(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 4-7. Observation after bending fatigue test with axial stress 23.4MPa ($\sigma_a=82.9$ MPa, $f=20$ Hz, $N_f=1.2 \times 10^5$, $T_f=1.6$ h).

次に、破面に見られたボイドについて検討するため、試験後の試験片破断部の断面観察を行なった結果を Fig. 4-8 に示す。(a) は $\sigma_a=17.8\text{MPa}$ 、(b) は $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ における試験後のものである。なお、観察は Fig. 2-17 (b) に示す模式図のように破線部を切断して図中赤斜線の破断部付近を C 方向から行なっており、観察面である赤斜線部には、2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している。

この結果より、 $\sigma_a=17.8\text{MPa}$ のように応力振幅が小さい場合は明らかな粒界破壊を示し、全域の粒界にボイドがみられた。しかしながら、ここでみられたボイドは、他の合金の高温疲労においてみられる粒界への細かなボイド形成および連結とはやや形態が異なり [60, 61]、クリープにおいてみられる wedge 型および round 型のボイド形態を示している。このように、wedge 型および round 型両方のクリープが発生した要因については、比較的破断寿命が短く、かつ試験条件が極めて高温であるため、低寿命側で顕著に発生する wedge 型と試験温度が高いほど顕著に発生する round 型の両方が発生したと考えられる。しかしながら、破面は wedge 型に特徴的な脆性的な粒界破壊であり、round 型ボイドについては点在している程度で連結している様相は見られなかった。これについては、試験温度は極めて高温であるものの、本試験では破断寿命が長くても 100h 程度とクリープ破壊としては比較的短いことから round 型のクリープにより発生したボイドが連結する前に wedge 型のクリープにより破断に至ったと考えられる。また、 $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ のように応力振幅が大きい場合は、粒界破壊は破面の板厚方向中央部分に限られ、上下面の近傍では塑性変形によるネッキングが生じていることがわかる。また、板厚方向中央部分では低応力振幅の場合と同様に wedge 型ボイドが生じて破壊に至っていると考えられるが、上下面近傍の塑性変形が生じている部分ではクリープボイドはほとんど発生していないことがわかった。このような破面形態の変化およびクリープボイドの発生と、上記破断時間の応力振幅依存性との間には相関があると考え、有限要素法による応力分布解析から破壊メカニズムの考察を試みた。

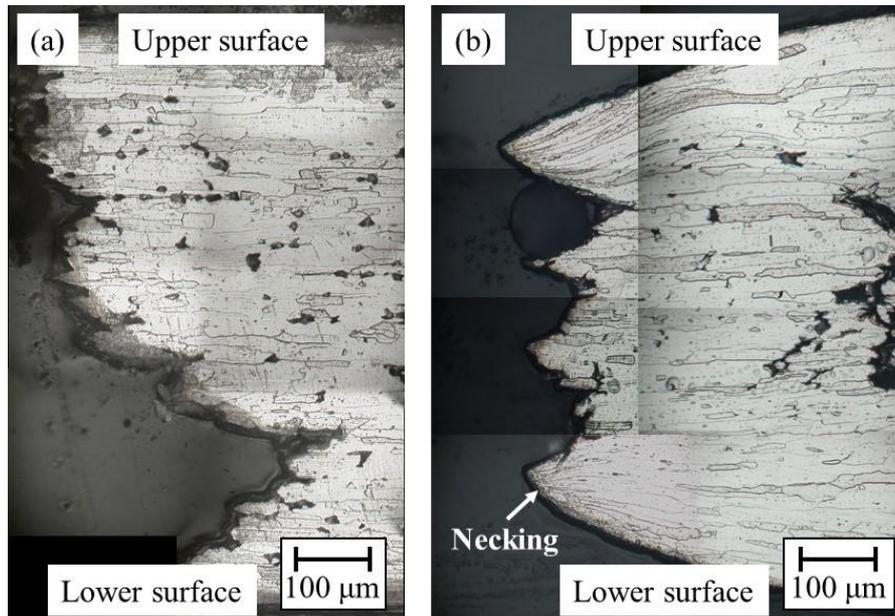


Fig. 4-8. Cross-sectional observations after bending fatigue test under axial stress at: (a) $\sigma_a = 17.8$ MPa and (b) $\sigma_a = 82.9$ MPa.

試験中の試験片にどのような応力が発生しているかを確認するため、有限要素法による弾塑性クリープ解析を実施した結果を Fig. 4-9 に示す。同図は軸応力 23.4MPa において (a) $\sigma_a=17.8$ MPa, (b) $\sigma_a=36.9$ MPa, (c) $\sigma_a=82.9$ MPa の 10 サイクル目における応力分布を示しており、それぞれ上段は最大曲げ負荷時、下段は試験片が直線状に戻った時の試験片 R 部の断面の応力分布となっている。10 サイクル目とした理由は、降伏が生じる場合には最初の数サイクルは弾性ひずみと非弾性ひずみの比率が変化し、応力分布が 1 サイクルごとに変化していくが、それ以降はほぼ一定となるため、一定となった後の応力分布を示すためである。これより、 $\sigma_a=17.8$ MPa の場合は、曲げ時は試験片の上部 1/2 よりもやや広い領域に引張応力が作用するが、戻し時は軸応力のみが作用することで、板厚方向に均一な引張応力の分布となることがわかる。このように曲げ時に上部 1/2 以上の領域に引張応力が発生する理由

としては、軸応力が負荷されていることによって、中立軸が板厚中央よりも下側に存在するためである。

一方で $\sigma_a=36.9\text{MPa}$ では、戻し時においても板厚中央近傍に軸応力以上の高い引張応力が残っていることがわかる。このような特異な応力分布は、繰返し曲げ負荷時に上下面が降伏する際の内部の残留応力の影響として説明されるが[62, 63]、軸応力を付与した曲げ疲労試験における現象について、模式図を用いて説明する。Fig. 4-10 は、 $\sigma_a=36.9\text{MPa}$ において、試験片を曲げた状態から直線状に戻していく過程の応力分布の有限要素法解析結果とその模式図を示したものである。それぞれ、①は最大曲げ負荷時、②は戻し過程、③は直線状に戻った時を表している。まず①の段階では上面が引張側に降伏し、下面が圧縮側に降伏するが、引張の軸応力が負荷されているため引張側である上面の方が応力の絶対値が大きくなり、下面よりも大きく降伏する。これはすなわち中立軸が下側にずれていることを示している。この状態から直線状に戻っていく過程では、②に示すように試験片の中心が回転中心となるため、試験片内部の中立軸より上側では引張応力を残した状態で戻っていくことになる。そして最終的に直線状に戻った際には、③に示すように上面は僅かに圧縮応力が生じ、試験片内部の中心付近には高い引張応力が残り、下面側は僅かに引張応力が生じる状態になると考えられる。このように、軸応力を付与した曲げ疲労における特異な応力分布は、軸応力による中立軸のずれと、上下面の降伏から説明できる。

さらに応力振幅が大きくなった場合、 $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ では曲げ時に試験片の上側 1/2 以上の領域が引張側に、下側表面近傍の領域が圧縮側に大きく降伏する。反対に、戻し時には下側 1/2 以上の領域が引張側に、上側表面近傍の領域が圧縮側に大きく降伏する。これらの結果、上下面表面近傍では降伏応力以上の引張圧縮が繰り返されるが、一方で板厚中央付近は曲げ時、戻し時ともに上下面の大きな降伏によって常に高い引張応力が負荷され続けていることが明らかとなった。

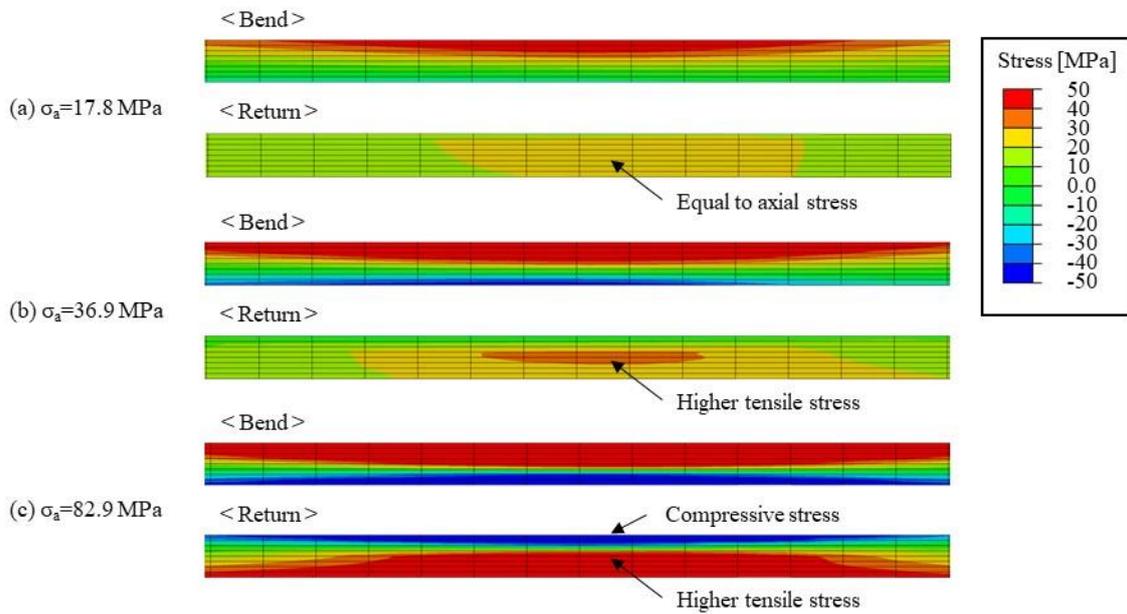


Fig. 4-9. Stress distributions obtained by FEM analysis at: (a) $\sigma_a = 17.8 \text{ MPa}$, (b) $\sigma_a = 36.9 \text{ MPa}$, and (c) $\sigma_a = 82.9 \text{ MPa}$. The upper distributions are those for bending and the lower distributions are those for the return to the initial position.

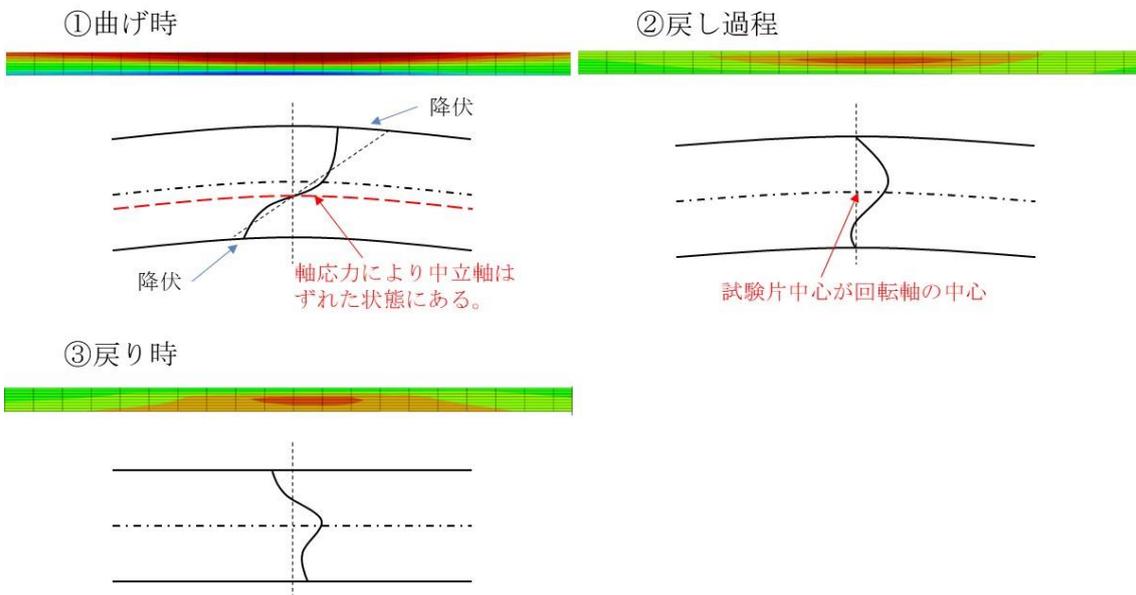


Fig. 4-10. Mechanism of high tensile stress remaining inside.

次に、Fig. 4-11 は試験サイクル中の板厚中央部に発生する応力値を、試験開始から5サイクル目までをプロットしたものである。図の横軸は繰り返し曲げ負荷のサイクル数であり、0.5サイクルごとに曲げ、戻しが繰り返されることを示している。これより、試験片の板厚方向中央部は曲げ、戻しに関わらずほぼ一定の引張応力が負荷され続けており、その値は応力振幅が大きくなるほど大きくなっていることがわかった。

このように高温下で高い引張応力が負荷され続ける場合、その部分ではクリープ損傷が進行することが予想される。そこで、板厚中央部に発生する応力におけるクリープ破断時間を Fig. 4-2 から求めたものを縦軸とし、実際の破断時間を横軸としてその関係をプロットしたものを Fig. 4-12 に示す。これより、試験片の破断時間は板厚中央部に発生する応力におけるクリープ破断時間と非常に良く一致していることがわかる。すなわち、このように比較的高い軸応力を受ける高温曲げ疲労における破壊には、内部のクリープ破壊が大きく関係していることが示唆される。そこで、破壊のプロセスをより明確化するため、軸応力 23.4MPa, $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ において破断した試験片の両側の断面写真を Fig. 4-13 に示す。まず、破断部近傍の板厚中央部においては、上述したように多数のクリープポイドが確認できる。一方で上下表面近傍にはクリープポイドが発生していないことがわかる。これは上下表面近傍では引張圧縮の繰り返し応力が負荷されるため、圧縮半サイクル中にクリープポイドの生成の抑制や消滅が生じているためと考えられる[64]。なお、軸応力を付与した高温曲げ疲労試験においても初期の結晶粒径およびアスペクト比は維持されており、試験中のクリープ特性はほとんど変化していないと考えられる。次に破面形状に注目してみると、板厚中央部は上下表面近傍と比較して凹んでおり、上下表面近傍はネッキングして伸びたような状態となっていることがわかる。このことから、まず板厚中央部付近に発生した高い引張応力によって内部でクリープ破壊が生じ、続いて真応力が増大した上下表面近傍に破壊がすみやかに伝播したと推測される。

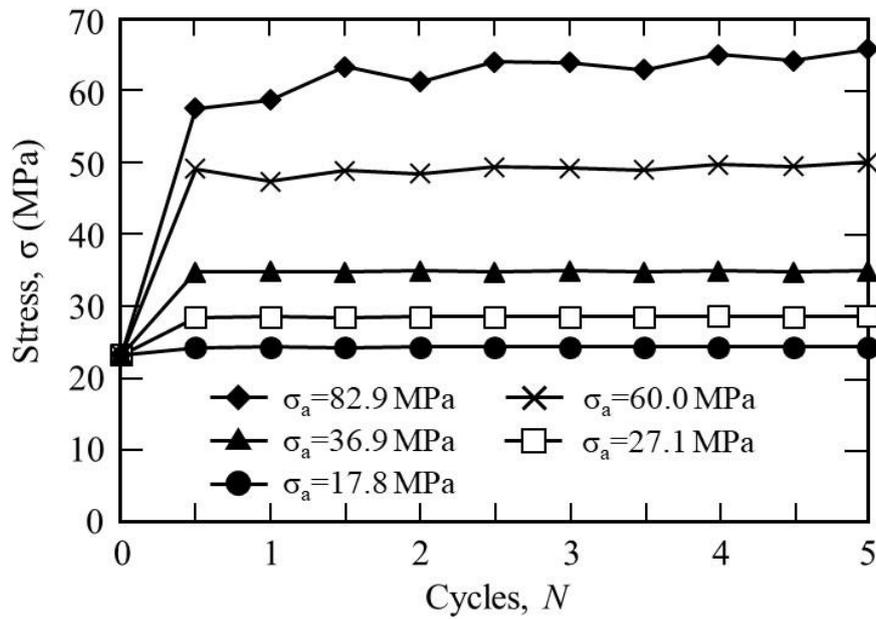


Fig. 4-11. Stress generated at the center of the direction of thickness according to FEM analysis.

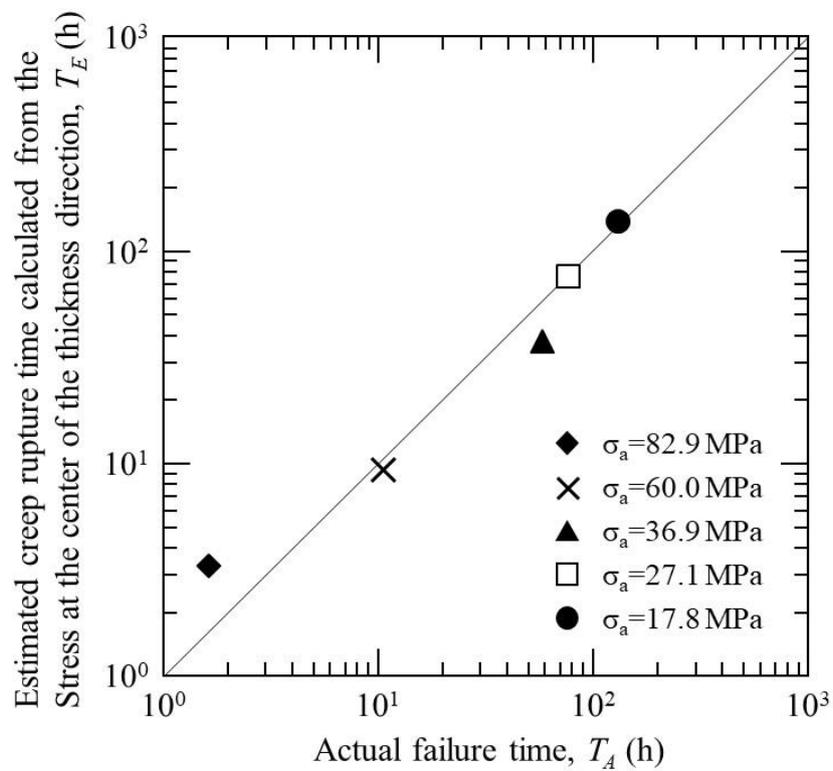


Fig. 4-12. Relationship between creep rupture time estimated from the stress at the center of the direction of thickness and the actual failure time.

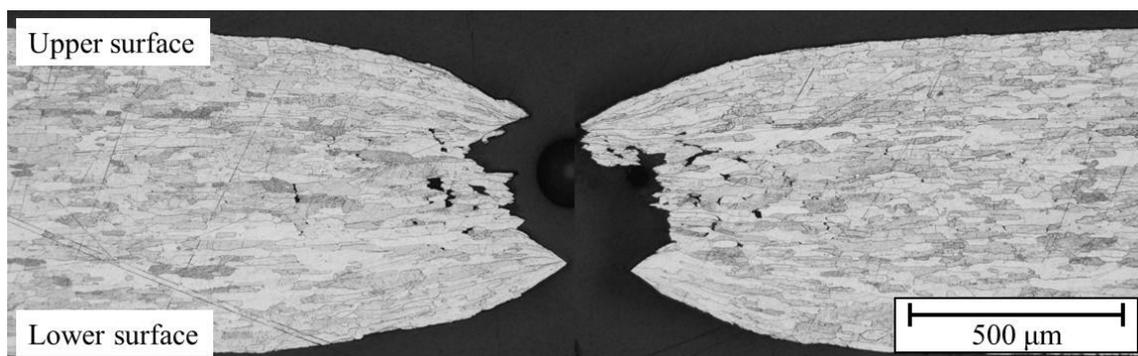


Fig. 4-13. Cross-sectional image obtained after the bending fatigue test with axial stress ($\sigma_a = 82.9$ MPa).

以上の結果から、比較的高い軸応力を受ける高温疲労において推測される破壊メカニズムは以下である。まず上下面が降伏しない程度の低応力振幅の場合は、応力振幅による繰返し負荷で圧縮応力が生じることはなく、単軸クリープと同様の状態となり、板厚全域にクリープポイドが発生し連結することで破壊に至ると考えられる。その際、応力振幅による負荷は板厚全域で引張であり、クリープを加速させる方向に働く。一方で高応力振幅の場合は、曲げ変形の繰返しによって上下面が降伏するという現象が生じる。その結果、板厚中央部に高い引張応力が負荷され続け、クリープポイドが発生、連結することでまず内部のみ破壊が生じると考えられる。そして負荷応力が増大した表面側にき裂が進展するというプロセスが考えられる。これらを模式図として表したものを Fig. 4-14 に示す。このように低応力振幅側と高応力振幅側とで破壊のプロセスが異なるため、Fig. 4-4 に示した両対数グラフにおいて応力振幅と破断時間が直線関係になく、応力振幅が小さくなるにつれて下に折れ曲がるような関係を示したと考えられる。このことから、比較的高い軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、応力振幅による降伏の有無、板厚中央部に発生する応力値を評価することで、精度の高い寿命予測が可能となる可能性が示唆されたといえる。

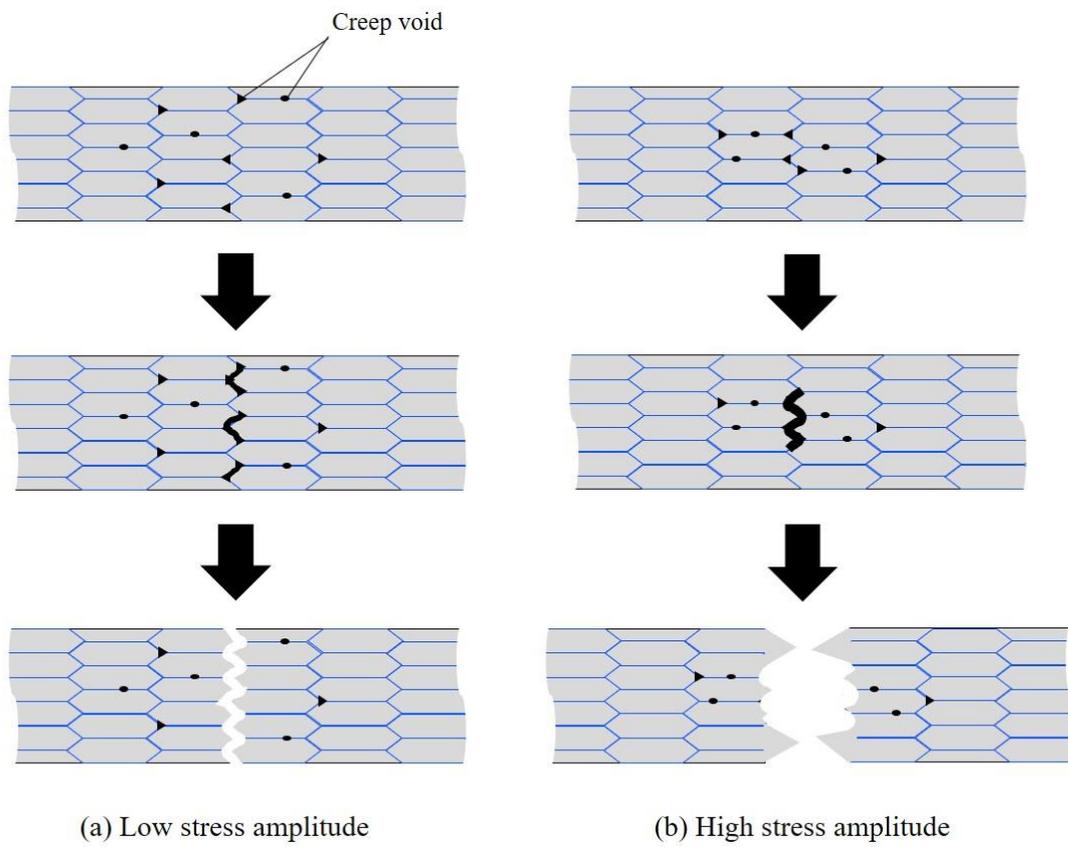


Fig. 4-14. Schematic of the fracture process.

4.4 結言

本章では、比較的高い軸応力を付与した酸化物分散強化白金ロジウム合金の 1400°Cにおける高温曲げ疲労試験を実施し、破面、表面の観察および有限要素法解析を行なった。得られた結果を以下に示す。

1. 試験周波数が高いほど破壊までの繰返し数は多くなったが、一方で、破断時間で整理すると周波数による破断時間の差はほとんどなく、破壊は時間に依存しているといえる。
2. 低応力振幅では繰返し負荷による影響は小さく、軸応力によって板厚方向の断面全域でクリープ損傷が進行するが、高応力振幅では板厚中央部付近のみでクリープ損傷が進行し、内部から破壊する現象がみられた。
3. 有限要素法解析の結果、応力振幅が高い場合は中立軸のずれと表面近傍の降伏の組み合わせによって内部に高い引張応力が残存し続けることがわかった。その結果、内部でクリープ損傷が進行し、破断に至ったと考えられる。
4. 比較的高い軸応力を受ける高温曲げ疲労においては、板厚中央部近傍に発生し続ける応力値を評価することで、精度の高い寿命予測が可能となる可能性が示唆された。

第5章 酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力依存性と寿命予測

5.1 緒言

軸応力と繰返し曲げ応力が同時に負荷されるような複雑な応力条件下における白金合金製容器の寿命予測を可能とするため、第3章ではまず酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労試験を実施し、入込み、突出しにより表面に生じた凹凸を起点として、表面から疲労破壊が生じることを明らかにした。次に第4章では軸応力が高温疲労特性に与える影響を明らかにするため、比較的高い軸応力を加えた高温曲げ疲労試験を実施し、その破壊メカニズムについて検討を行なった。その結果、軸応力の付与によって試験片内部に高い引張応力が残留し続け、内部からクリープ破壊が生じる場合があることを明らかにした。このように、高い軸応力を付与することで、高温曲げ疲労における破壊メカニズムが疲労破壊からクリープ破壊へと変化することが明らかとなったが、正確な寿命予測を行なっていくためには軸応力の大きさによってどのように破壊メカニズムが遷移していくのか、すなわち軸応力依存性を明らかにする必要がある。

そこで本章では、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力依存性を明らかにするため、軸応力を変化させた高温曲げ疲労試験を実施し、その破壊メカニズムの検討を行なった。また、それらの結果を用いて、軸応力を付与した高温曲げ疲労における寿命予測法についても検討を行なった。

5.2 実験条件

供試材にはこれまで同様に 2.2.1 項で示した酸化物分散強化白金ロジウム合金を用い, Fig. 2-2 に示したように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し, 高温となる部分に R 部を導入した形状とした. その際, 圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した. 加工後には 1300°C で 1 時間のアニールを実施し, 供試状態とした.

このようにして作製した試験片に対し, 2.2 節で述べた高温曲げ疲労試験機を用いて 1400°C の大気中にて軸応力を付与した高温曲げ疲労試験を実施した. ここで, 軸応力の値としては, 第 4 章で実施した値である 23.4MPa よりも低い 15MPa, そして実際の設備で生じる軸応力の値と同等である 3.9MPa に設定した. 試験周波数は, $f=5\text{Hz}$, 20Hz の 2 条件で行い, 時間依存性についても検討を行なった. なお, 本試験においてもこれまでと同様に試験片が完全に分離した状態を破断と定義している. 破断後の試験片については, 2.3 節で述べたように破面観察, 表面観察, 断面観察を行い, 破壊メカニズムの考察を行なった. また, 破壊メカニズムを詳細に検討するため, 2.4 節で述べた有限要素法解析を用いて考察を加えた. なお, 考察には第 3 章で実施した高温曲げ疲労試験結果, 第 4 章で実施した軸応力 23.4MPa を付与した高温曲げ疲労試験結果との比較を適宜行ない, 高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力の影響を明らかにし, さらには寿命予測法についても検討を行なった.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 軸応力 3.9MPa および 15MPa における破壊メカニズム

試験片を試験機にセットし、3.9MPa の軸応力を付与して、周波数 $f=5\text{Hz}$ 、 20Hz にて高温曲げ疲労試験を実施した結果を Fig. 5-1 に示す。なお、縦軸は実測した試験片の温度分布に対応したヤング率で解析を行い算出した R 部中心の表面の応力振幅である。ただし試験片が降伏し、塑性変形を起こさないと仮定した場合の仮想弾性応力振幅としている。また、横軸は試験片が完全分離した際の繰返し数を表している。また、グラフ中にはそれぞれの周波数における試験結果を累乗近似した近似曲線も破線にて加えている。これより、3.9MPa の軸応力を付与した条件においては、Fig. 3-2 に示した軸応力を付与しない高温曲げ疲労試験結果と同様に、周波数によらず両対数グラフにて右下がりの直線となることがわかる。Fig. 4-4 に示したように、高い軸応力を付与した場合は両対数グラフにて直線ではなく下側に折れ曲がるような傾向を示したことから、軸応力 3.9MPa の場合はその影響が小さいことが推測される。次に、周波数依存性に関してより考察を深めるために、Fig. 5-1 における横軸の値を破断時間に変換して整理した結果を Fig. 5-2 に示す。これらを比較すると、Fig. 5-1 のように破断までの繰返し数で整理した場合は周波数が高いほうが寿命がやや長くなったが、一方で、Fig. 5-2 のように破断時間で整理した場合は、周波数が高い方が寿命がやや短くなることがわかった。これより、軸応力 3.9MPa の条件においてはクリープの影響によるものと思われる時間依存の傾向が僅かに表れており、 $5\text{Hz}\sim 20\text{Hz}$ の範囲においては僅かではあるが周波数依存性があるといえる。

次に、破断後の試験片について、SEM による破面観察および光学顕微鏡による表面状態の観察を行った。なお、SEM による破面観察は Fig. 2-17 (a) の A 方向から観察したものであり、光学顕微鏡による表面状態の観察は同図 B 方向から上表面を観察したものである。以下に低応力振幅領域で破断に至った試験片を観察した結果の代表例を Fig. 5-3 に、高応力振幅領域で破断に至った試験片を観察した結果の代表例を Fig. 5-4 に示す。なお、それぞれ(a)

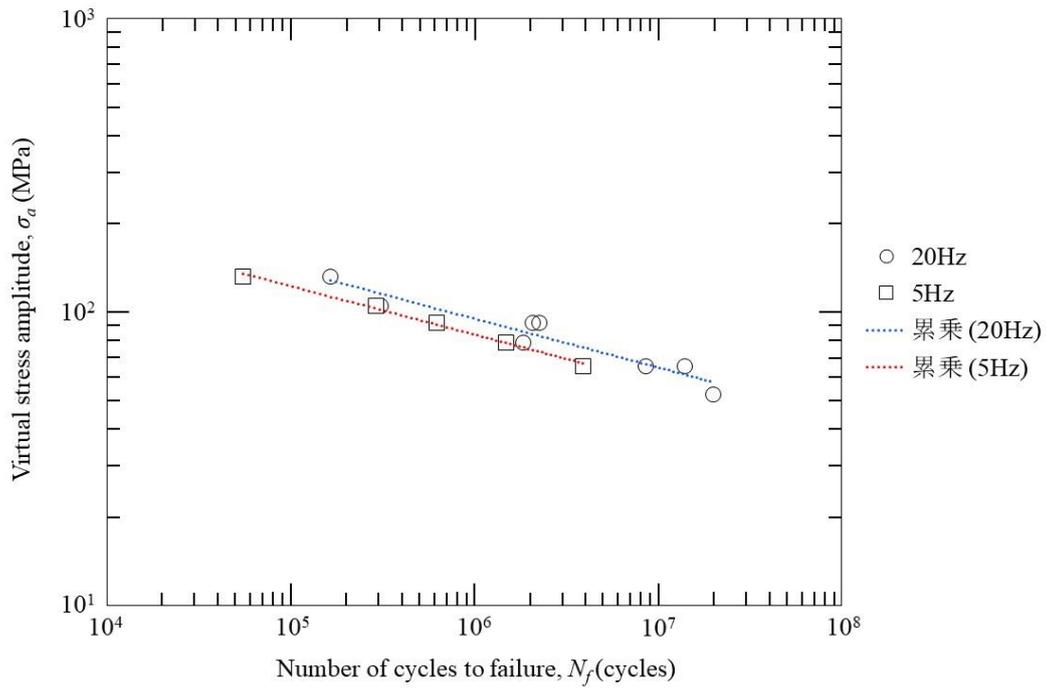


Fig. 5-1. Results of bending fatigue test under axial stress of 3.9MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the number of cycles to failure.

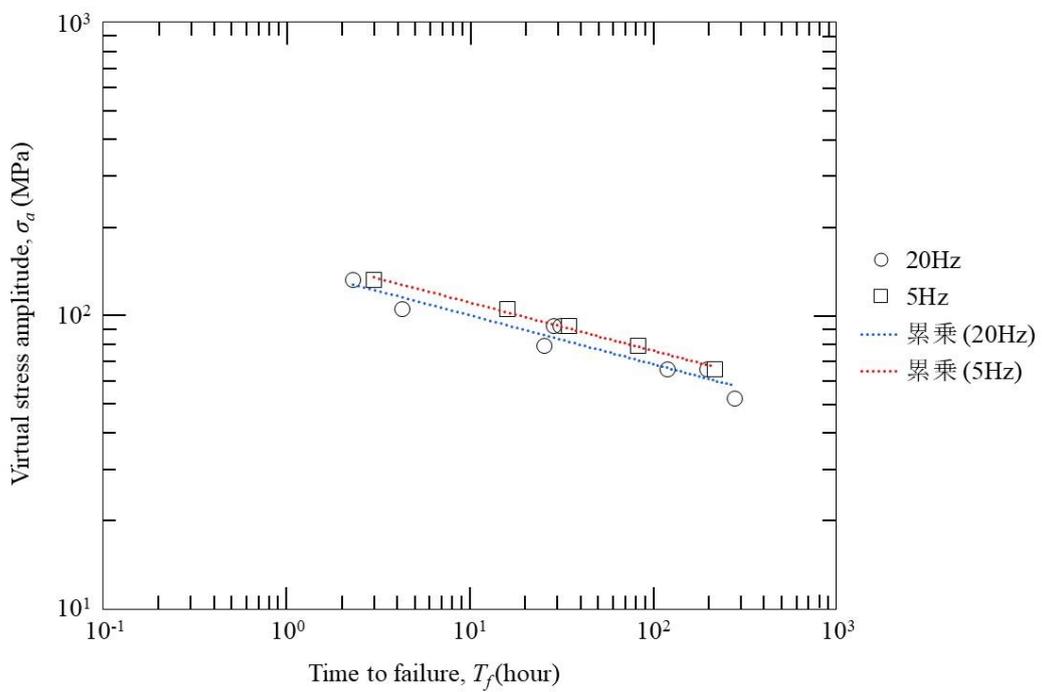
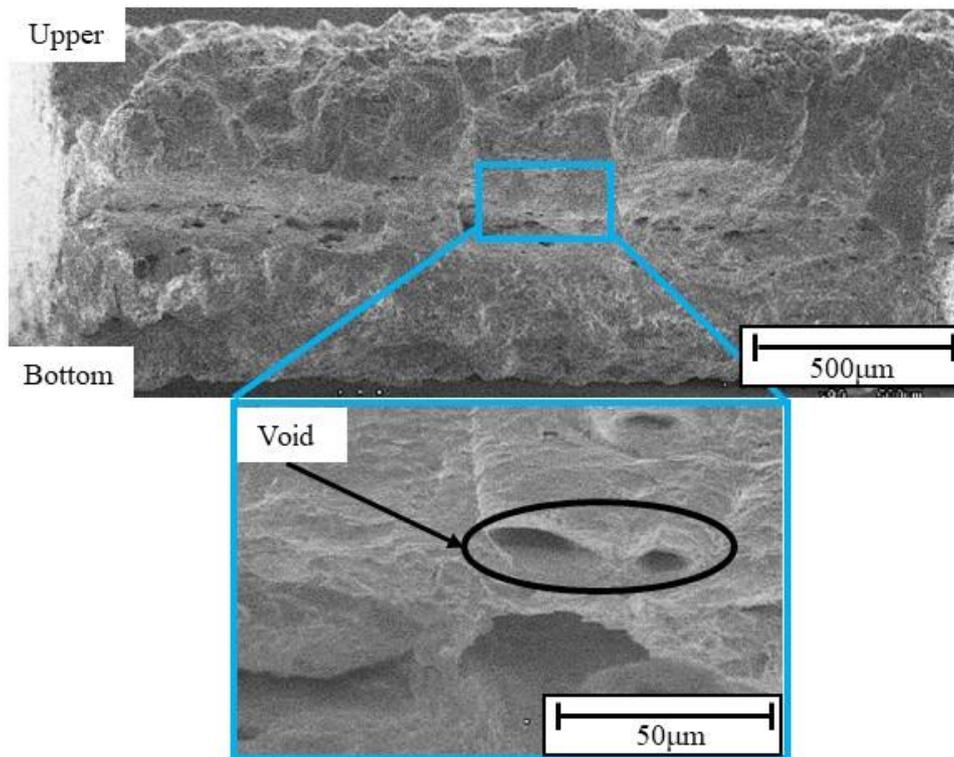


Fig. 5-2. Results of bending fatigue test under axial stress of 3.9MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the time to failure.

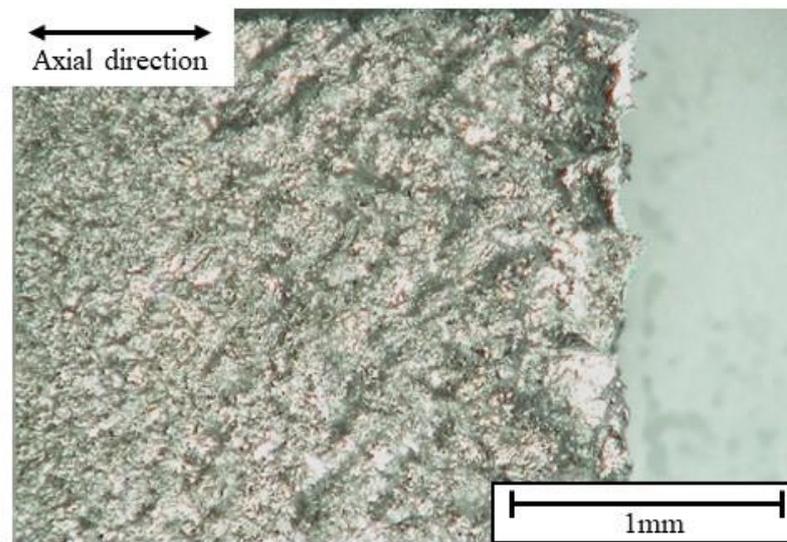
に SEM による破面観察を，(b) に光学顕微鏡による表面状態の観察結果を示す．また，いずれも試験周波数 $f=20\text{Hz}$ にて試験を行ったものである．

Fig. 5-3 (a) および Fig. 5-4 (a) より，応力振幅によらず破面は軸応力を付与しない高温曲げ疲労試験に見られたものと類似した様相を呈していることから，主に疲労損傷により破断に至ったことが分かる．また，同図 (b) より表面についても同様に激しい凹凸を有する荒れが観察された．これより，軸応力 3.9MPa についても軸応力を付与しない場合と同様に，表面のすべり運動により発生した入込みにより疲労き裂が発生し，内部に進展することで破断に至ることが明らかとなった．しかしながら，試験片の板厚方向中央部付近では Fig. 5-3 (a) および Fig. 5-4 (a) の青枠の拡大図に示すようなボイドの発生が確認された．そこで，破面に見られたボイドについて詳細な検討を行うため，代表例として，Fig. 5-3 に示した試験片に対して，Fig. 2-17 (b) に示す模式図のように破線部を切断して，図中赤斜線の破断部付近を C 方向から光学顕微鏡により観察した結果を Fig. 5-5 に示す．なお，Fig. 5-5 (a) は破断部付近の軸方向断面の全体図であり，(b) は板厚方向中央部付近の拡大図である．また，観察面においては，2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している．Fig. 5-5 (a) より，破断部断面に目立ったボイドは観察されなかった．一方で，同図 (b) のように板厚方向中央部付近を拡大して観察すると，図中黒丸部に示すように結晶粒界にボイドが観察されたことから，主に r 型のクリープによる損傷が生じていることが分かる．

以上の観察結果より，軸応力 3.9MPa の条件では，軸応力を付与しない条件と同様に表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因する激しい凹凸を有する荒れより，き裂が発生・進展することで破断に至ることが明らかになった．その一方で，内部では r 型のクリープによる損傷も僅かに発生していることも確認された．しかしながら，これらのボイドが大きく成長していないこと，またこれらのボイドが連結していないことから，破断に対してはほぼ影響を与えていないと考えられる．



(a) Fracture surface observed by SEM.



(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 5-3. Observation after bending fatigue test with axial stress 3.9MPa ($\sigma_a=65.4\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=1.4 \times 10^7$, $T_f=197.2\text{h}$).

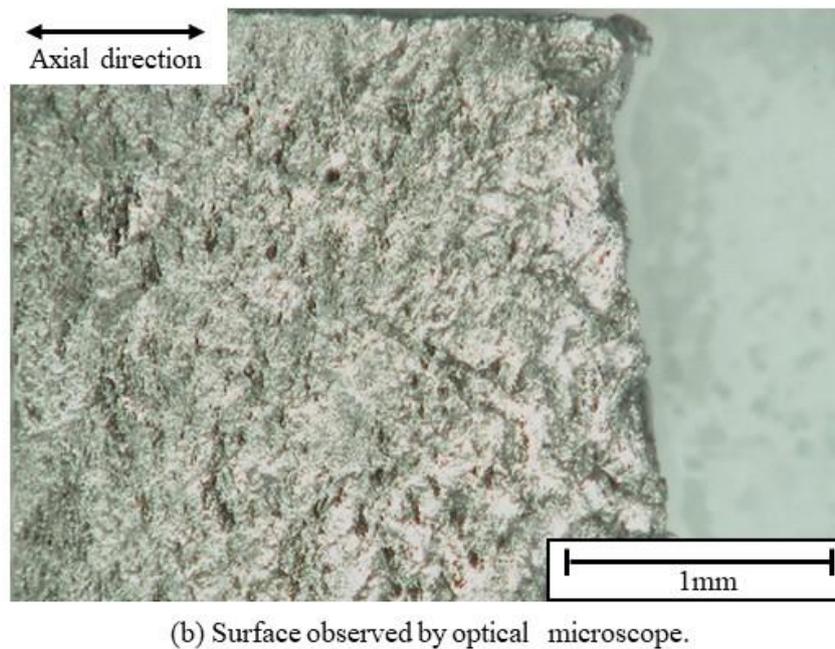
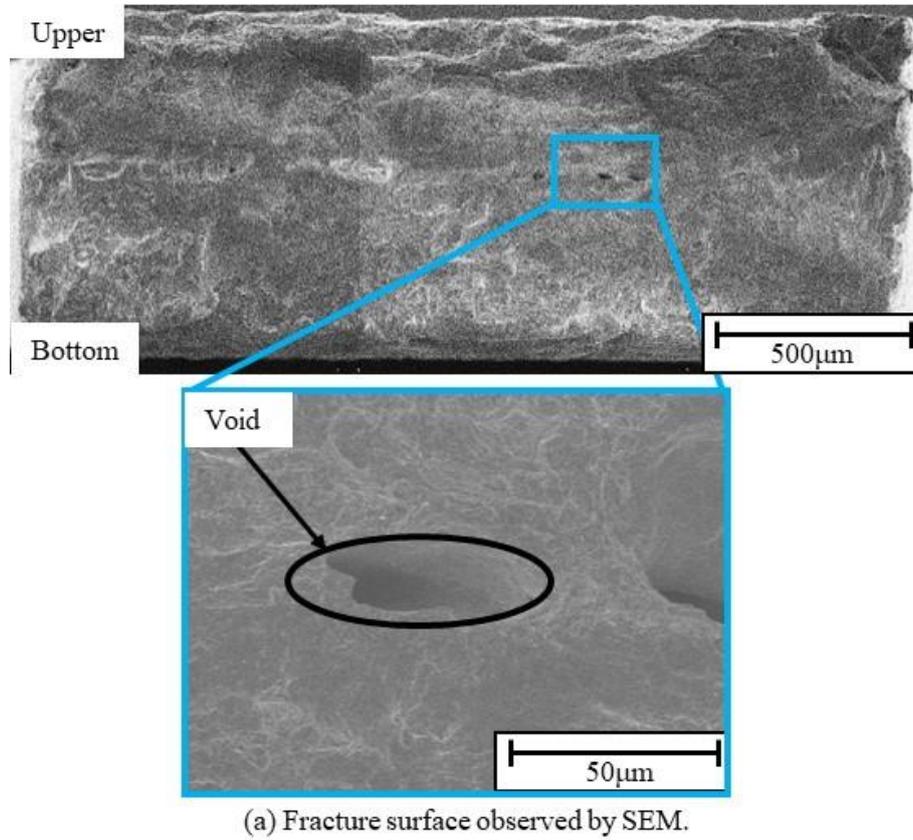


Fig. 5-4. Observation after bending fatigue test with axial stress 3.9MPa ($\sigma_a=132.0\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=1.7 \times 10^5$, $T_f=2.3\text{h}$).

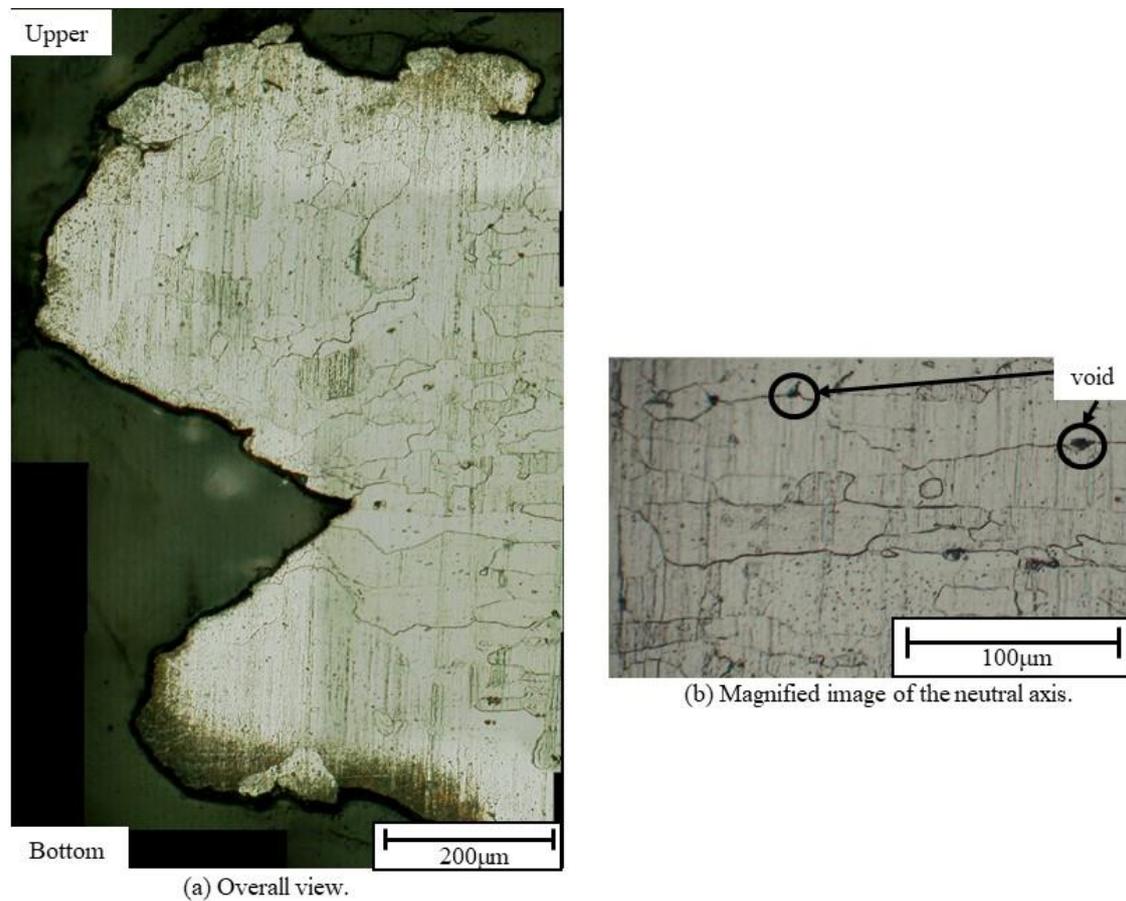


Fig. 5-5. Cross-section after bending fatigue test with axial stress 3.9MPa observed by optical microscope ($\sigma_a=65.4\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=1.4 \times 10^7$, $T_f=197.2\text{h}$).

次に、15MPaの軸応力を付与して、試験周波数 $f=5\text{Hz}$ 、 20Hz にて高温曲げ疲労試験を実施した結果を Fig. 5-6 に示す。軸応力 3.9MPa の場合と同様に、縦軸は実測した試験片の温度分布に対応したヤング率で解析を行い算出した R 部中心の表面の応力振幅である。ただし試験片が降伏し、塑性変形を起こさないと仮定した場合の仮想弾性応力振幅としている。また、横軸は試験片が完全分離した際の繰返し数を表している。これより、15MPa の軸応力を付与した条件においては、Fig. 4-4 に示した軸応力 23.4MPa の場合と同様に両対数グラフにて直線ではなく下側に折れ曲がるような傾向を示していることがわかる。また、試験周波数 5Hz の破断寿命は 20Hz の場合に比べて有意に短くなっており、周波数依存性が大きいこ

とが推測される。そこで、周波数の影響をさらに検討するために、Fig. 5-6における横軸の値を破断時間に変換して整理した結果を Fig. 5-7 に示す。これより、破断時間で整理した場合は試験周波数が 5Hz の場合と 20Hz の場合とで破断寿命がほぼ一致することが確認わかった。そのため、軸応力 15MPa の場合では破断寿命に時間依存の影響が強く表れており、破壊メカニズムとしてクリープが大きく影響していると考えられる。

次に、破壊メカニズムをより詳細に検討するため、破断後の試験片について SEM による破面観察および光学顕微鏡による表面状態の観察を行った。なお、SEM による破面観察は Fig. 2-17 (a) の A 方向から観察したものであり、光学顕微鏡による表面状態の観察は同図 B 方向から上表面を観察したものである。以下に試験周波数 $f=20\text{Hz}$ にて低応力振幅領域で破断に至った試験片を観察した結果の代表例を Fig. 5-8 に示す。なお、(a) は SEM による破面観察結果、(b) は光学顕微鏡による表面状態の観察結果である。同図 (a) より、試験片の内部では図中青枠内に示すように多数のクリープボイドが見られ、脆性的な粒界破壊を生じていることから、主に w 型のクリープにより破壊に至ったと推測される。一方で、破面の表層近傍の領域は粒界破壊ではなく、軸応力を付与しない高温疲労試験や軸応力 3.9MPa における高温曲げ疲労試験の場合に見られた疲労破面に類似した様相を呈している。また、同図 (b) より、表面は入込み・突出しに起因すると思われる凹凸の形成も見られる。そのため、表面近傍の一部の領域では疲労損傷の影響を受けていると考えられる。次に、Fig. 5-8 にて観察を行なった試験片を Fig. 2-17 (b) に示す模式図のように破線部を切断して、図中赤斜線の破断部付近を C 方向から光学顕微鏡により観察した結果を Fig. 5-9 に示す。なお、Fig. 5-9 (a) は破断部付近の軸方向断面の全体図であり、(b) は板厚方向中央部付近の拡大図である。また、観察面においては、2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している。これより、試験片内部にも量は多くないもののクリープボイドが存在していることがわかる。また、破面のほとんどの領域は粒界破壊の様相を呈しており、クリープによる破壊が主要因であると考えられる。

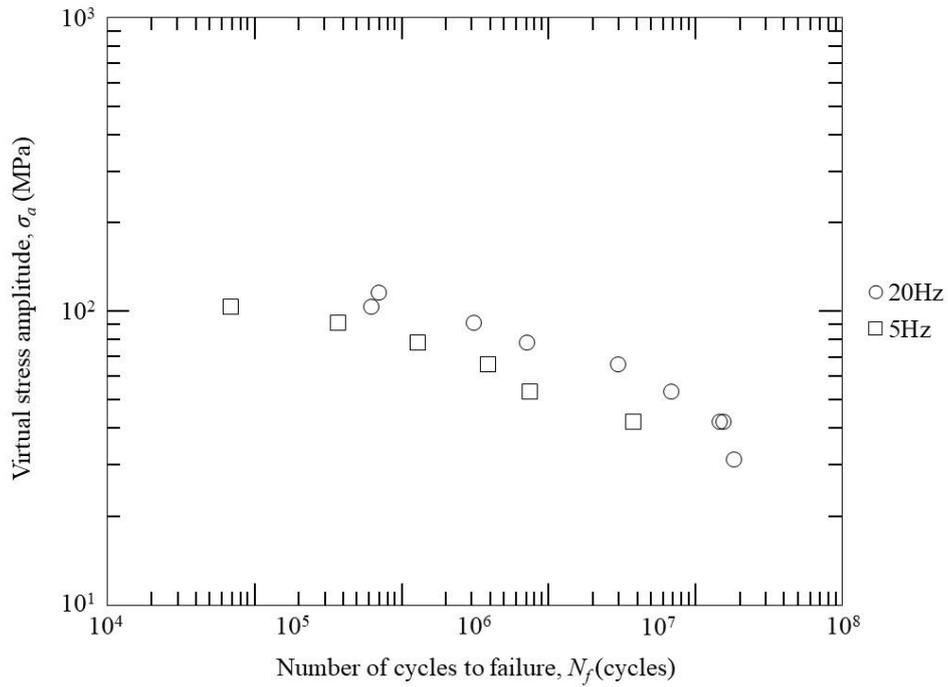


Fig. 5-6. Results of bending fatigue test under axial stress of 15MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the number of cycles to failure.

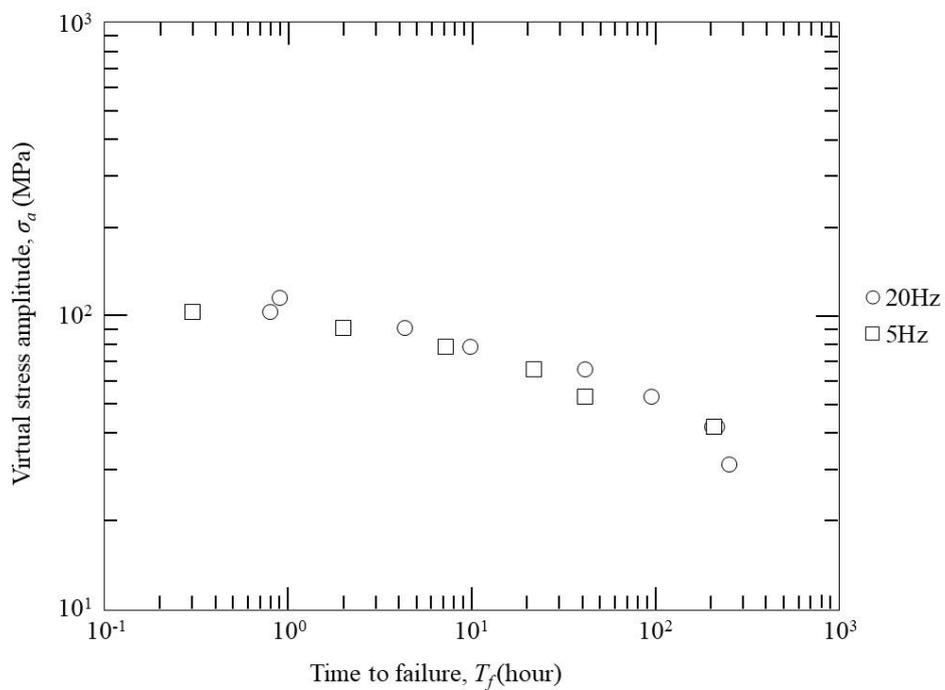
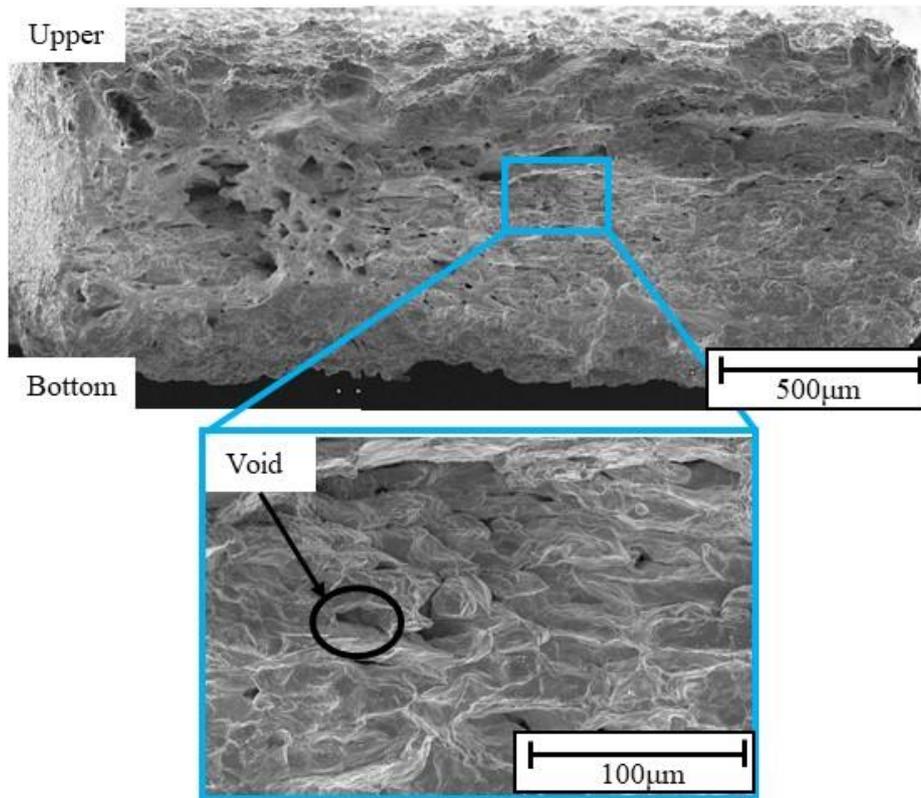
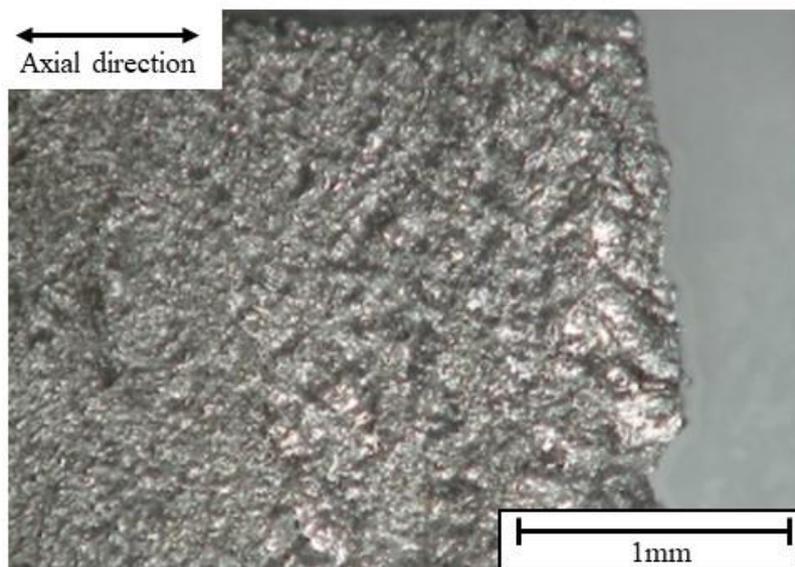


Fig. 5-7. Results of bending fatigue test under axial stress of 15MPa at 1400°C. Horizontal axis represents the time to failure.



(a) Fracture surface observed by SEM.



(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 5-8. Observation after bending fatigue test with axial stress 15MPa ($\sigma_a=53.3\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=1.7 \times 10^7$, $T_f=160.9\text{h}$).

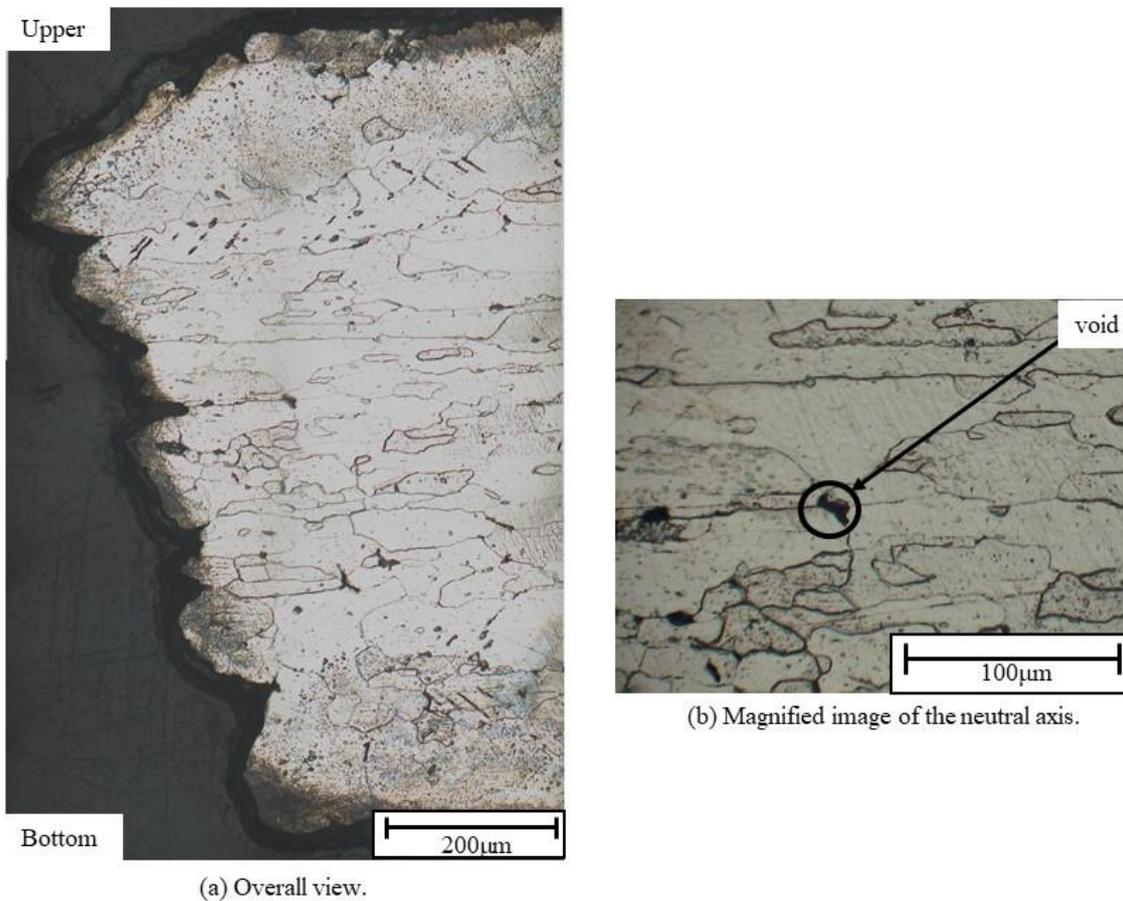
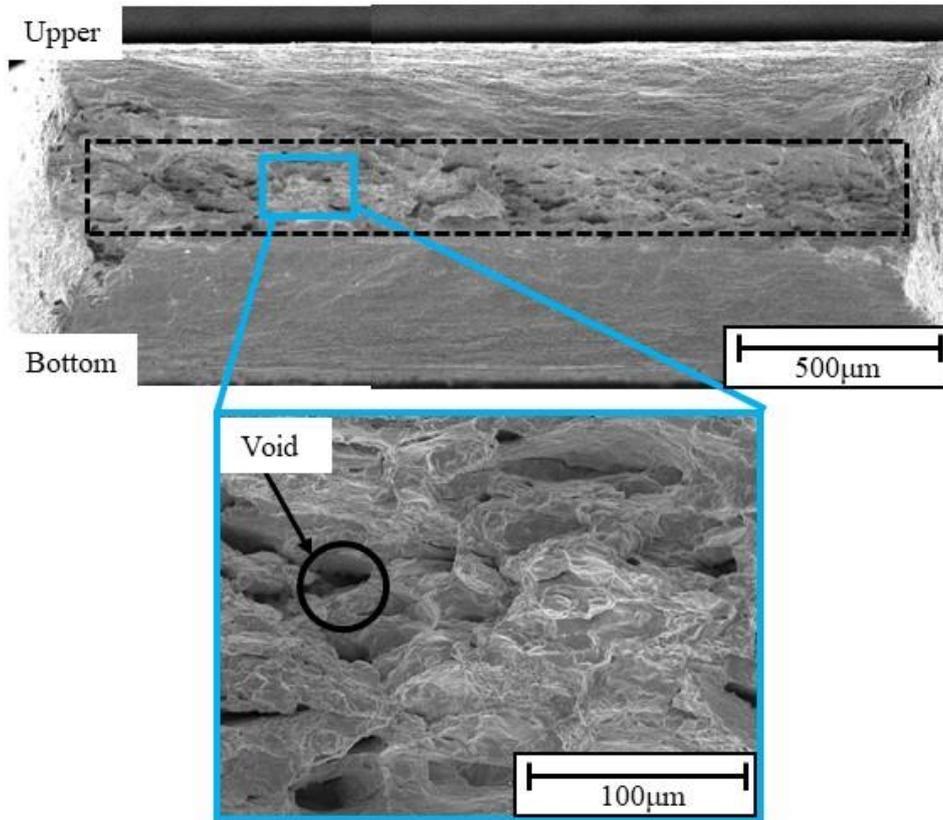


Fig. 5-9. Cross-section after bending fatigue test with axial stress 3.9MPa observed by optical microscope ($\sigma_a=53.3\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=1.7 \times 10^7$, $T_f=160.9\text{h}$).

次に、試験周波数 $f=20\text{Hz}$ にて高応力振幅領域で破断に至った試験片について、同様に破面観察および表面観察を行なった結果の代表例を Fig. 5-10 に示す。なお、(a) は SEM による破面観察結果、(b) は光学顕微鏡による表面状態の観察結果である。これより、高応力振幅領域では、破面に近づくにつれて試験片の形状が細くなりネッキングを起こしており、破面は図中黒破線に示す程度まで細くなっている。なお、ネッキングについては、周波数によらず応力振幅 $\sigma_a=78.5\text{MPa}$ 以上の条件で顕著に見られた。破面については、周波数によらず同図 (a) の青枠の拡大図に示すように脆性的な粒界破壊が観察され、w 型のクリープに

よる破壊が生じていることが分かる。また、w型のクリープによる破壊が生じている部分についてはボイドも多数観察された。次に、Fig. 5-10にて観察を行なった試験片をFig. 2-17 (b)に示す模式図のように破線部を切断して、図中赤斜線の破断部付近をC方向から光学顕微鏡により観察した結果をFig. 5-11に示す。なお、Fig. 5-11 (a)は破断部付近の軸方向断面の全体図であり、(b)は板厚方向中央部付近の拡大図である。また、観察面においては、2.1.2項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している。これより、Fig. 5-10 (a)の破面観察で見られていたネッキングが、試験片の上下が絞られたように変形している様相として観察され、それに伴うように試験片の上下ではボイドが観察されなかった。このような破壊形態は、第4章で述べた軸応力 23.4MPaの場合と類似しており、同様の現象が生じ、破壊に至ったと考えられる。すなわち、軸応力が加わることによる中立軸のずれ、および高い応力振幅による表面近傍の降伏が組み合わせられることによって内部に高い引張応力が残存し続け、その結果、内部でクリープ損傷が進行し、破断に至ったと考えられる。

以上の観察結果より、軸応力 15MPaの条件では、表面近傍にやや疲労損傷の影響がみられるものの、主な破壊メカニズムはクリープ破壊であり、軸応力 23.4MPaの場合と同様に試験片内部に生じる高い引張応力に起因してクリープ損傷が進行すると考えられる。



(a) Fracture surface observed by SEM.



(b) Surface observed by optical microscope.

Fig. 5-10. Observation after bending fatigue test with axial stress 15MPa ($\sigma_a=103.5\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=6.3 \times 10^4$, $T_f=0.8\text{h}$).

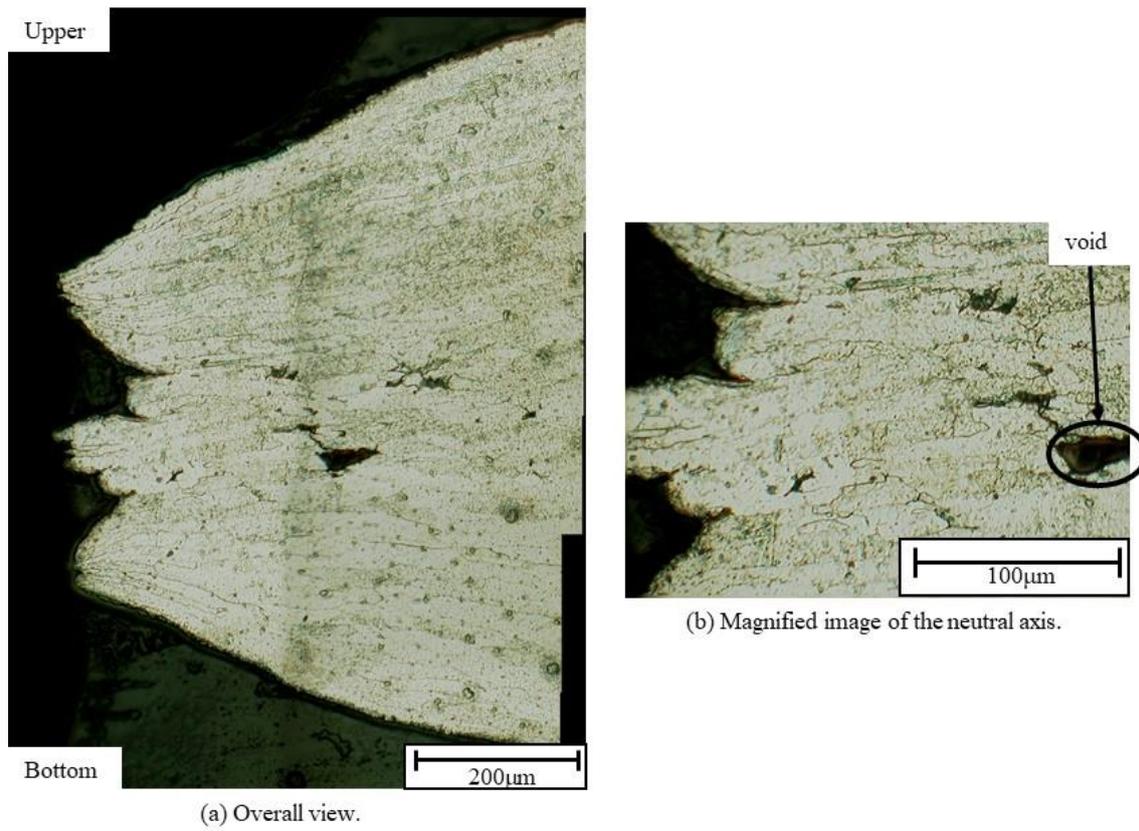


Fig. 5-11. Observation after bending fatigue test with axial stress 15MPa ($\sigma_a=103.5\text{MPa}$, $f=20\text{Hz}$, $N_f=6.3 \times 10^4$, $T_f=0.8\text{h}$).

5.3.2 高温曲げ疲労特性に及ぼす軸応力依存性と破壊メカニズムの変化

これまでの試験結果から、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、軸応力が大きくなるに従って破壊メカニズムが疲労破壊からクリープ破壊へと遷移していくことが確認された。そこで、各々の条件における寿命予測法について検討するため、まずはこれまでに得られた結果を横並びに比較し、破断寿命に及ぼす軸応力の影響について考察することとした。

1400°C大気中、試験周波数 $f = 20$ Hzにて様々な軸応力を付与して曲げ疲労試験を行なった結果を Fig. 5-12 に示す。これらの試験結果はそれぞれ Fig. 3-3, Fig. 4-5, Fig. 5-2, Fig. 5-7 から試験周波数 $f = 20$ Hzで行なった結果を取り出して同一グラフに示したものである。ここで、軸応力 0MPa は軸応力を付与しない高温曲げ疲労試験結果を示している。なお、縦軸は実測した試験片の温度分布に対応したヤング率で解析を行い算出した R 部中心の表面の応力振幅である。ただし試験片が降伏し、塑性変形を起こさないと仮定した場合の仮想弾性応力振幅としている。また、横軸は試験片が完全分離した際の破断時間を表している。まず、この結果から軸応力が大きくなるほど破断寿命が短くなっていることがわかる。軸応力が 0MPa の場合、すなわち単純な高温曲げ疲労試験の場合は両対数グラフにて直線関係となり、図中の数式はその近似曲線を表している、軸応力が 3.9MPa の場合も同様に直線となったが、軸応力が 0MPa の場合と比較して僅かに寿命が短くなっていることがわかった。一方、軸応力が 15 および 23.4MPa の場合は両対数グラフにおいて応力振幅と破断時間が直線関係になく、応力振幅が小さくなるにつれて下に折れ曲がるような関係を示している。これは応力振幅が 0MPa の場合、すなわち軸応力のみを付与した場合には、軸応力によるクリープ破断する時間に収束していくためと考えられる。軸応力のみを付与した場合の破断時間は Fig. 4-2 のクリープ破断線図から見積もることができ、軸応力が 3.9MPa の場合は約 107,000 時間、15MPa の場合は約 800 時間、23.4MPa の場合は約 160 時間となる。そのため、軸応力が大きくなるほど破断寿命が短くなったと考えられる。

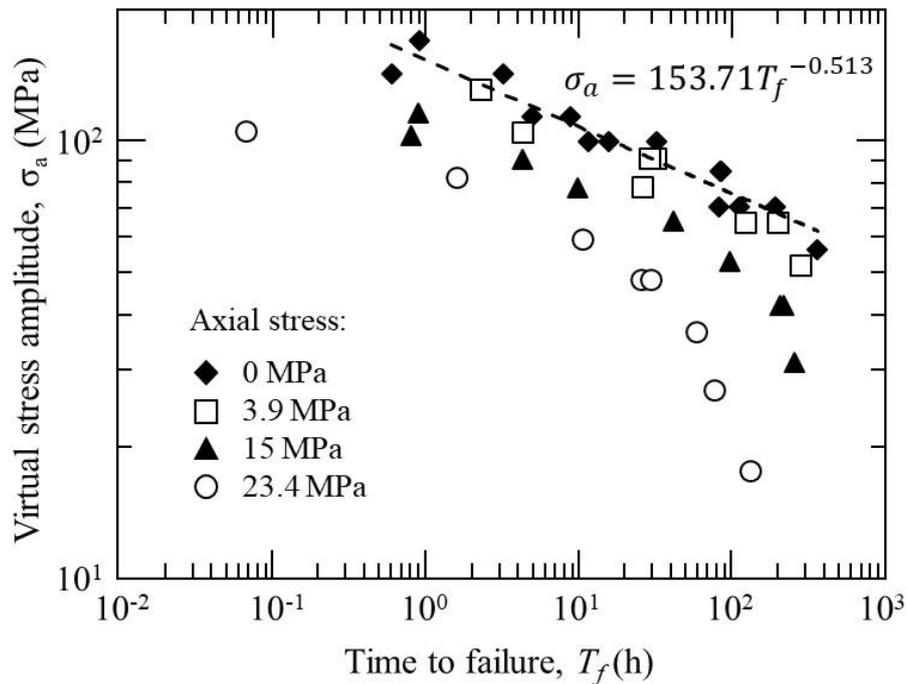


Fig. 5-12. Results of the bending fatigue test for different axial stresses at 1400 °C.

次に、各軸応力における高温曲げ疲労試験後の代表的な破面について、一覧にしたものを Fig. 5-13 に示す。それぞれ (a) は応力振幅が高い場合の代表的な破面を、(b) は応力振幅が低い場合の代表的な破面を示している。これまで述べてきた通り、まず軸応力が 0MPa の場合は疲労破面を示しており、破壊メカニズムは疲労破壊であると考えられる。また、軸応力が 3.9MPa の場合も、板厚方向中央部にごく僅かにポイドおよび粒界破壊がみられ、僅かにクリープの影響を受けている可能性はあるが、大部分は疲労破面であり疲労破壊が主な破壊メカニズムであると考えられる。一方で、軸応力が 15MPa の場合は表面近傍に僅かに疲労損傷の影響がみられるものの、試験片内部は明瞭な粒界破壊を示しており、クリープ破壊が主なメカニズムであるといえる。また、応力振幅が高い場合は上下面に塑性変形を伴っていることも特徴である。この特徴は、第 4 章で述べた軸応力が 23.4MPa の場合にみられる特徴と類似しており、同様のメカニズムにより破壊が生じていると考えられる。

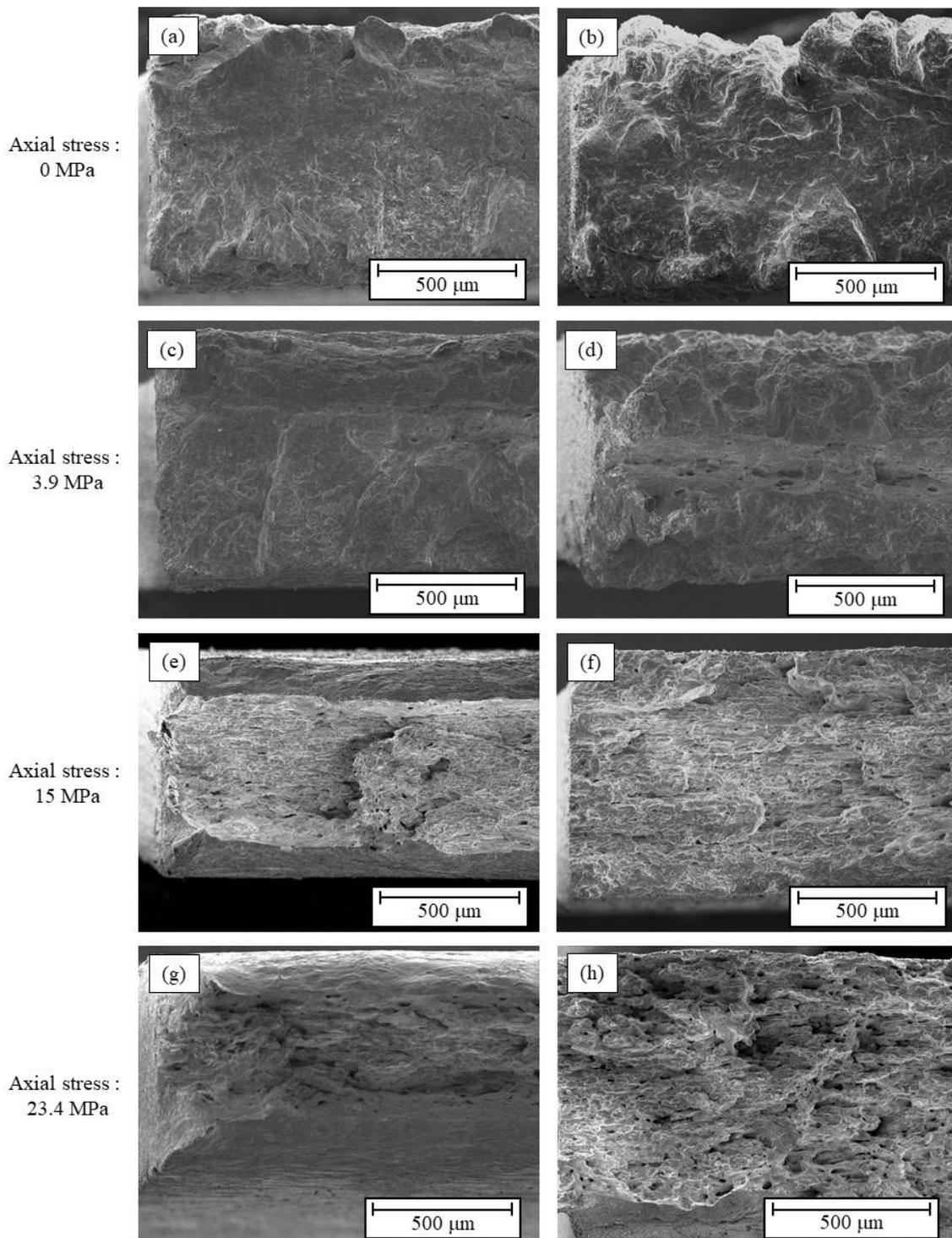


Fig. 5-13. Fracture surface after the bending fatigue test under an axial stress at 1400 °C. (a) axial stress: 0 MPa, $\sigma_a = 114.1$ MPa; (b) axial stress: 0 MPa, $\sigma_a = 56.5$ MPa; (c) axial stress: 3.9 MPa, $\sigma_a = 105.1$ MPa; (d) axial stress: 3.9 MPa, $\sigma_a = 65.4$ MPa; (e) Axial stress: 15 MPa, $\sigma_a = 78.5$ MPa; (f) axial stress: 15 MPa, $\sigma_a = 42.1$ MPa; (g) Axial stress: 23.4 MPa, $\sigma_a = 82.9$ MPa; (h) axial stress: 23.4 MPa, $\sigma_a = 17.8$ MPa.

5.3.3 内部からクリープ破壊が生じる場合の寿命予測精度の向上

5.3.2 項で述べた通り、軸応力が 15MPa の場合の破面の特徴は軸応力が 23.4MPa の場合と類似していた。ここで、軸応力が 23.4MPa の場合は、軸応力による中立軸のずれと上下面の塑性変形によって生じる試験片内部の高い引張応力によってクリープ破壊が生じること、そのため、試験片内部に生じる引張応力におけるクリープ破断時間から寿命予測が可能であることは、第 4 章で述べた通りである。以上のことから、軸応力 23.4MPa と同様の破壊形態を示す軸応力 15MPa の場合においても、軸応力 23.4MPa と同様の現象が生じており、同様の手法にて寿命予測が可能であることが示唆される。

そこで、軸応力が 15MPa の場合の試験片内部の応力分布を明らかにするため、軸応力 15MPa の条件において $\sigma_a=78.5\text{MPa}$ の場合に、試験片に発生する応力を弾塑性クリープ解析により計算した結果を Fig. 5-14 (a) に示す。Fig. 5-14 (b) には比較として同程度の寿命であった軸応力 23.4MPa, $\sigma_a=60\text{MPa}$ の場合の応力分布を示した。図の上段は試験開始後 10 サイクル目における最大曲げ負荷時、下段は直線に戻した時の試験片くびれ部の断面の応力分布を示している。これより、軸応力が 15MPa の場合においても曲げ負荷時には上面に高い引張応力が生じ、下面には高い圧縮応力が生じていることがわかる。そして、試験片を直線に戻した時、試験片の板厚方向中央部には高い引張応力が残留していることが確認された。これより、軸応力が 15MPa の場合においても、試験片の板厚方向中央部に常に高い引張応力が発生し続け、内部からクリープ破壊が生じる可能性が考えられる。そこで、板厚方向中心部に発生する応力におけるクリープ破断時間を Fig. 4-2 から求めた計算破断時間を縦軸とし、実際の破断時間を横軸としてその関係をプロットしたものを Fig. 5-15 に示す。Fig. 4-12 に示した通り、軸応力が 23.4MPa の場合は計算破断時間と実際の破断時間がほぼ一致したが、Fig. 5-15 に示した軸応力 15MPa の場合はいくつかのプロットで乖離が大きな結果となった。そのため、精度の高い寿命予測を行うためには乖離の原因を解明し、修正を行う必要がある。

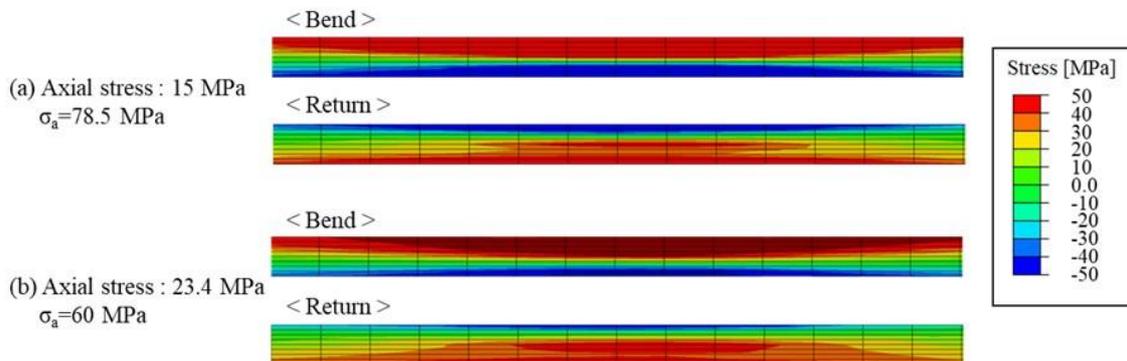


Fig. 5-14. Stress distributions obtained via FEM analysis: (a) axial stress of 15 MPa, $\sigma_a = 78.5$ MPa; (b) axial stress of 23.4 MPa, $\sigma_a = 60$ MPa. The upper distributions were obtained during bending, and the lower distributions were obtained after the test piece was returned to the initial position.

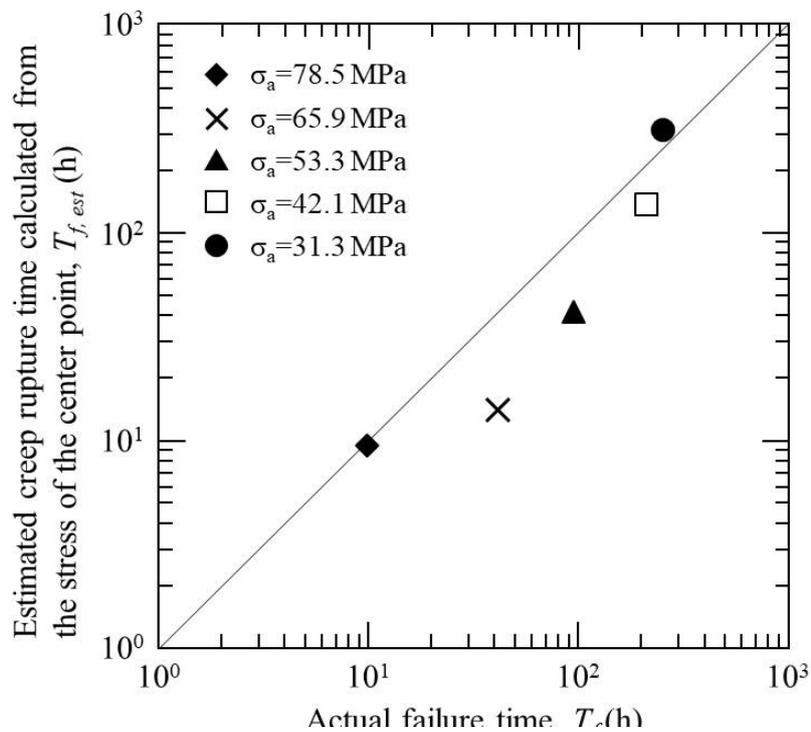


Fig. 5-15. Relationship between the creep rupture time estimated from the stress at the center point of the thickness direction and the actual failure time (axial stress of 15 MPa).

そこで、計算破断時間と実際の破断時間の乖離が大きい $\sigma_a=53.3\text{MPa}$ および $\sigma_a=65.9\text{MPa}$ の場合について、破壊形態が異なっていないかを確認するため、破面観察を行なった結果を Fig. 5-16 に示す。これより、どちらもクリーブ破面を示しており、破壊形態に違いはないと考えられる。次に、これらの条件において試験片に発生する応力を弾塑性クリーブ解析により求めた結果を Fig. 5-17 に示す。(a) は $\sigma_a=53.3\text{MPa}$ 、(b) は $\sigma_a=65.9\text{MPa}$ の場合の応力分布を示している。その結果、これらの応力振幅においても同様に、試験片を直線位置に戻した状態であっても板厚方向中央部に高い引張応力が残留していることがわかる。しかしながら、Fig. 5-14 (b) の軸応力 23.4MPa の場合と比較すると、高い応力が発生している領域が板厚方向に非常に狭くなっていることがわかる。そのため、この狭い領域でクリーブ破壊が生じたとしても健全な板厚が十分に残っており、すぐには破壊に至らない可能性が考えられる。その結果、板厚方向中心部に発生する応力から見積もった破断時間では短すぎたものと推測される。

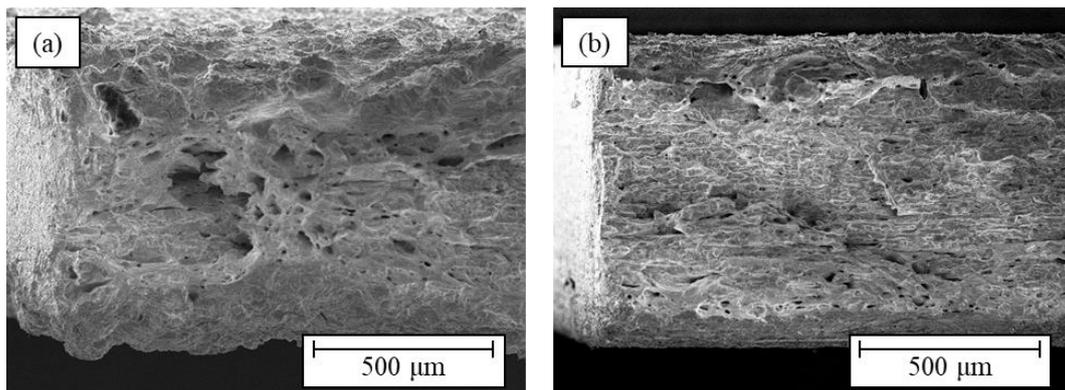


Fig. 5-16. Fracture surface after the bending fatigue test with an axial stress of 15 MPa: (a) $\sigma_a = 53.3\text{MPa}$; (b) $\sigma_a = 65.9\text{MPa}$.

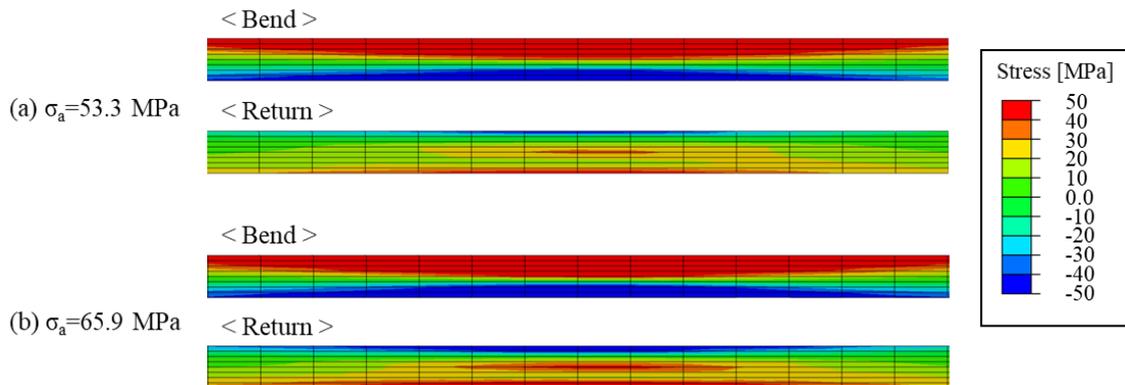


Fig. 5-17. Stress distributions during the test when the axial stress was 15 MPa, obtained via FEM analysis: (a) $\sigma_a = 53.3 \text{ MPa}$; (b) $\sigma_a = 65.9 \text{ MPa}$. The upper distributions were obtained during bending, and the lower distributions were obtained after the test piece was returned to the initial position.

そこで、破断時間の見積りに使用する応力値を板厚方向中央部の「点」ではなく、2メッシュ分の領域の平均応力、すなわち板厚の中央 25%の厚さ分の「線」上の平均応力とし、再度寿命の計算を試みた。ここで、計算に用いた中央 25%厚さ分の範囲について図示したものを Fig. 5-18 に示す。計算に用いた範囲は Fig. 5-18 の白色の矢印で示す通りであり、矢印の線上の応力の平均値を計算に用いている。以下、板厚方向中央部の点を中心点 (center point)、板厚の中央 25%の厚さ分の線上領域を中央 25%領域 (center 25% area) と定義して説明する。このような計算方法の変更により、算出し直した破断時間の計算に用いる応力の値を Table 5-1 に示す。これより、軸応力が 23.4MPa の場合は $\sigma_a=82.9\text{MPa}$ においてやや大きく値が減少するものの、それ以下の仮想弾性応力振幅においては大きな変化はみられなかった。一方で、軸応力が 15MPa の場合は仮想弾性応力振幅が $\sigma_a=42.1$ および 31.3MPa などの小さな場合はほとんど変化しなかったが、 $\sigma_a=53.3\text{MPa}$ 以上では大幅に減少することがわかった。

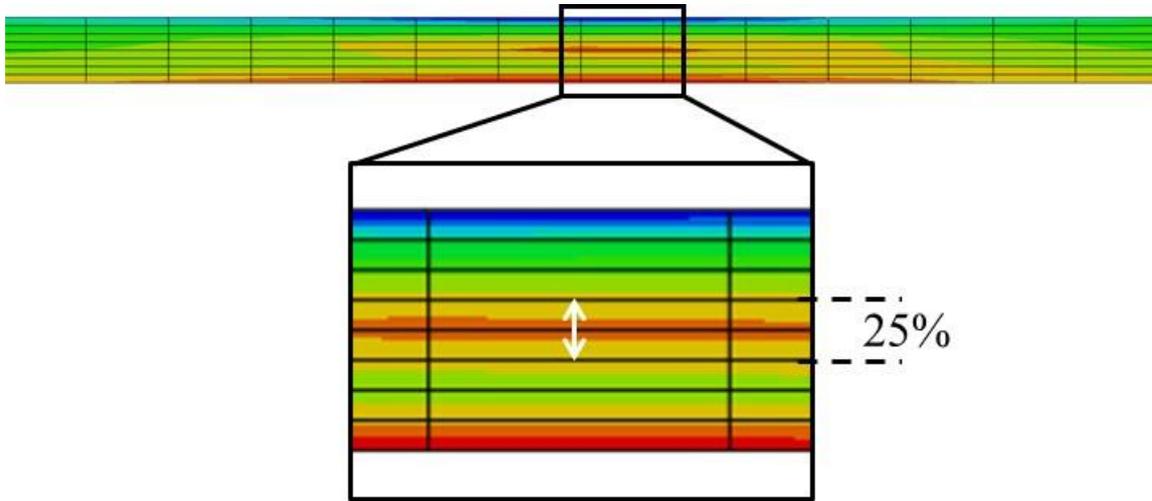


Fig. 5-18. Calculation position of stress in 25% area.

Table 5-1. Comparison of the generated stress between the center point and the center 25% area.

Axial stress : 23.4 MPa				Axial stress : 15 MPa			
Virtual stress amplitude, σ_a [MPa]	Stress of the center point [MPa]	Average stress of the center 25% area [MPa]	Difference [%]	Virtual stress amplitude, σ_a [MPa]	Stress of the center point [MPa]	Average stress of the center 25% area [MPa]	Difference [%]
17.8	24.38	24.36	-0.05	31.3	19.54	19.68	0.67
27.1	28.66	28.67	0.04	42.1	24.49	23.92	-2.35
36.9	34.85	32.99	-5.32	53.3	33.89	29.31	-13.50
60.0	51.08	45.65	-10.63	65.9	45.78	36.49	-20.28
82.9	67.98	56.87	-16.35	78.5	50.93	40.27	-20.93

このようにして、新たに定義した中央 25%領域の平均応力から推定される計算破断時間と、実際の破断時間との関係を整理した結果を Fig. 5-19, 5-21 に示す。Fig. 5-19, 5-20 はそれぞれ軸応力が 23.4 および 15MPa の場合を示している。軸応力が 23.4MPa の場合、Fig. 4-12 に示した通り、中心点の応力に基づいた計算破断時間と実際の破断時間との間に良い一致がみられたが、Fig. 5-19 に示す通り、中央 25%領域の平均応力に基づいた計算破断時間においても良く一致することが確認された。これは、Table 5-1 に示した結果からもわかる通り、軸応力が 23.4MPa の場合は内部の引張応力発生領域が比較的広いため、中心点の発生応力と中央 25%領域の平均応力の差が小さかったためと考えられる。次に、Fig. 5-20 より、中心点の応力に基づいた計算破断時間と実際の破断時間との乖離が大きかった軸応力 15MPa の場合においても、中央 25%領域の平均応力に基づいて破断時間を計算することにより、実際の破断時間と良い一致がみられることがわかった。これは、特に乖離が大きかった $\sigma_a=53.3$ および 65.9MPa のプロットにおいて、破断時間の計算に用いる応力値が減少したことで、計算破断時間が延長されたためである。このように、破断時間の計算に用いる応力値の範囲を最適化することで、寿命予測の精度を向上させられることがわかった。この 25%という値よりも最適な値は存在すると考えられるが、この値は一つの目安になるといえる。一方で、どちらの結果も最も高応力振幅側のプロットでやや乖離が大きく、計算破断時間よりも短い時間で破断が生じた、これは応力振幅が引張強度以上であるため、表面における大きな塑性変形および部分的な延性破壊が影響していると思われる。そのため、クリープによる寿命予測からは除外すべきであろう。このように、内部からのクリープ破壊が生じるケースにおいては、板厚方向中心部のある 1 点の応力値ではなく、板厚方向中央部 25%程度の領域における平均応力とすることで、寿命予測の精度を向上できると考えられる。

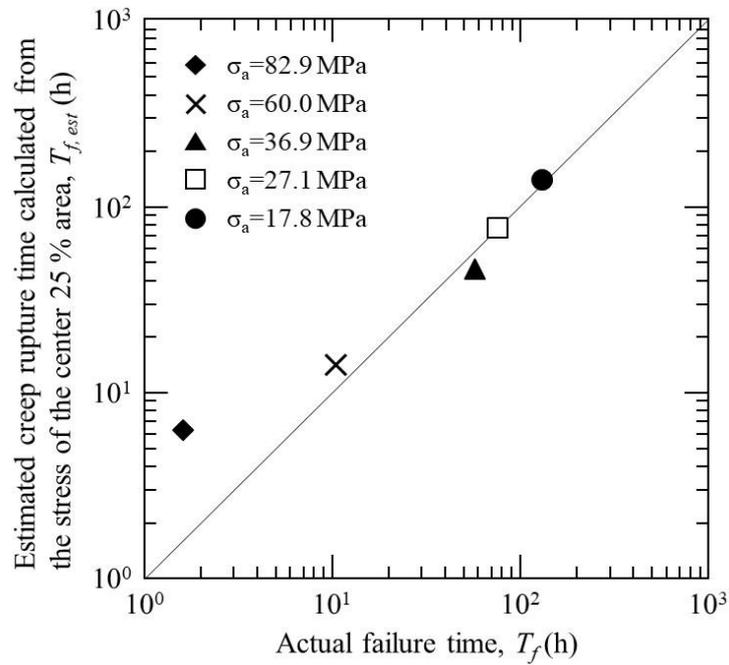


Fig. 5-19. Relationship between the creep rupture time estimated from the average stress in the center 25% area and the actual failure time (axial stress: 23.4 MPa).

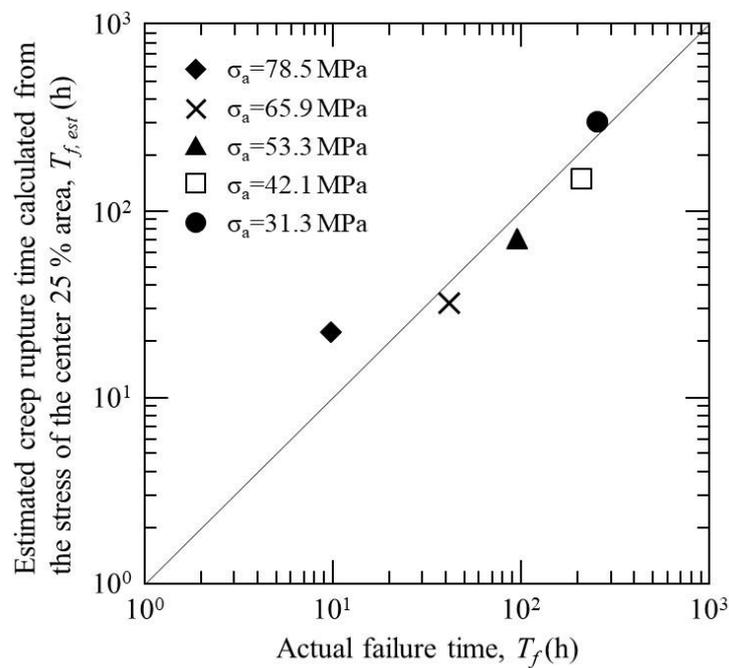


Fig. 5-20. Relationship between the creep rupture time estimated from the average stress in the center 25% area and the actual failure time (axial stress: 15 MPa).

5.3.4 軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測手法の提案

次に、軸応力が 3.9MPa の場合において、Fig. 5-19, 5-20 と同様の手法で中央 25%領域に発生する応力からの計算破断時間と、実際の破断時間の関係をプロットしたものを Fig. 5-21 に示す。これより、軸応力が 3.9MPa の場合は非常に乖離が大きいことがわかる。これは Fig. 5-13 (c), (d) の破面観察結果からも明らかなように、破壊メカニズムが疲労破壊であるため、内部からのクリープ破壊を想定した寿命予測は困難であることを示している。そのため、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における正確な寿命予測を行なうためには、破壊メカニズムを決定する要因を明らかにすることが不可欠である。そこでまず、試験片の内部に発生する応力と応力振幅の関係について整理する。Fig. 5-22 は、各軸応力において、中央 25%領域に発生する平均応力と、仮想弾性応力振幅の関係を示したものである。これより、軸応力 3.9MPa のように軸応力が低いケースでは、中央 25%領域に発生する応力が小さく、内部からのクリープ破壊よりも先に表面からの疲労破壊が生じることが推測される。そのため、内部からのクリープ破壊と、表面からの疲労破壊について、どちらが先に生じるかを議論する必要があると考えられる。そこで、試験片内部の中心点に発生する応力から計算されるクリープ破断寿命、中央 25%領域の平均応力から計算されるクリープ破断寿命、Fig. 5-12 の軸応力 0MPa の近似曲線から計算される表面における疲労破壊寿命を同一グラフ上プロットしたものを Fig. 5-23~5-25 に示す。なお、縦軸は仮想弾性応力振幅となっており、Fig. 5-23 は軸応力 23.4MPa、Fig. 5-24 は軸応力 15MPa、Fig. 5-25 は軸応力 3.9MPa の各ケースを示している。これより、軸応力 23.4MPa と 15.03MPa の場合は、いずれの仮想弾性応力振幅においても常に板厚方向中央部のクリープ破断寿命のほうが疲労寿命よりも短くなることがわかった。その結果、内部からのクリープ破壊が先に生じるため、破壊の主要因になると考えられる。一方、軸応力 3.9MPa の場合は、試験時間の範囲内では中央 25%領域のクリープ破断寿命よりも疲労寿命の方が短くなることがわかる。そのため、Fig. 5-13 (c), (d) で観察されたように疲労破壊が生じたと考えられる。

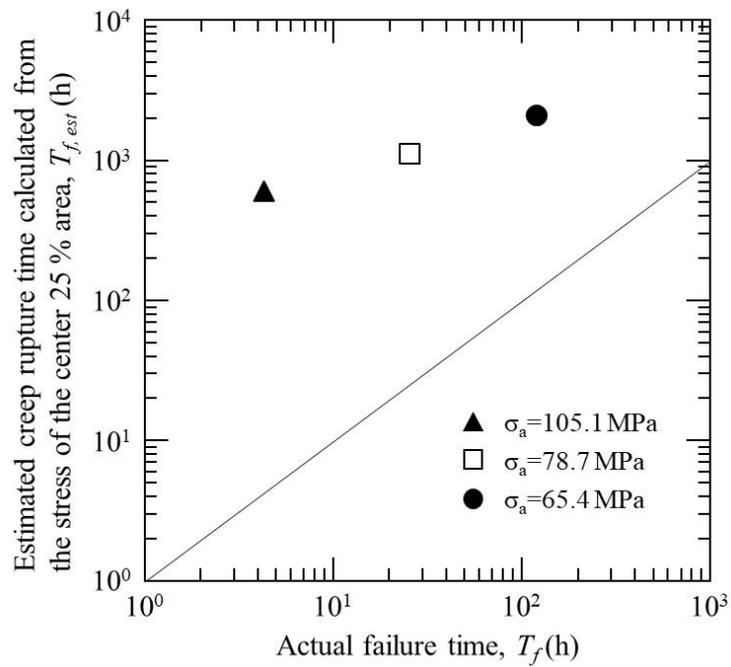


Fig. 5-21. Relationship between the creep rupture time estimated from the average stress in the center 25% area and the actual failure time (axial stress: 15 MPa).

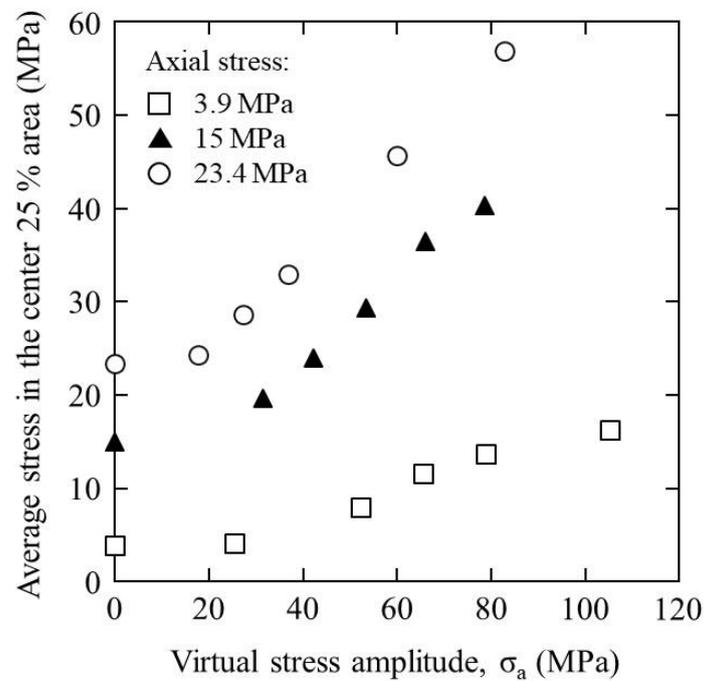


Fig. 5-22. Relationship between stress generated in the center 25% area and the virtual stress amplitude.

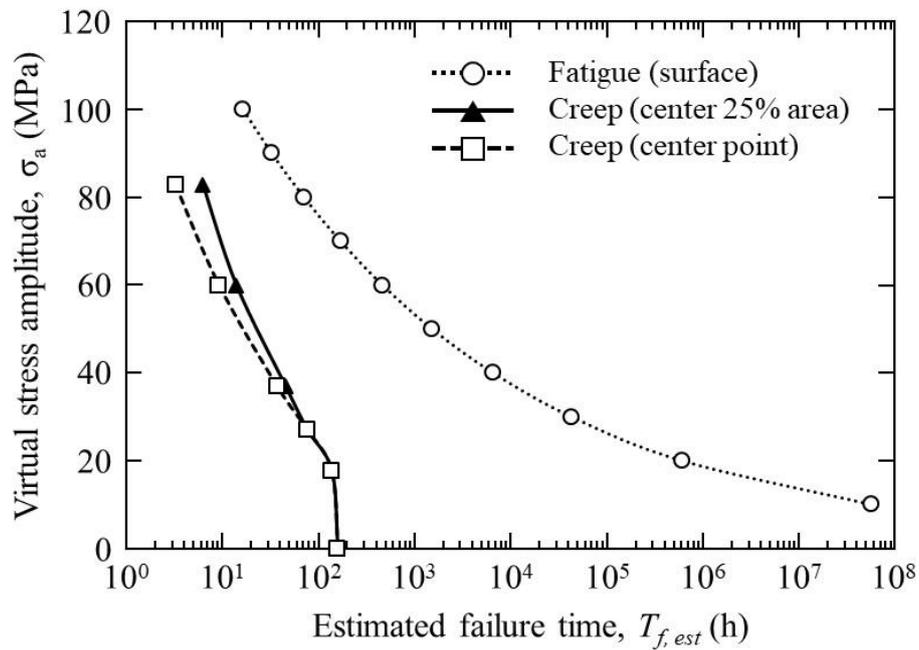


Fig. 5-23. Relationship between the creep rupture time in the center area and the fatigue fracture time of the surface (axial stress: 23.4 MPa).

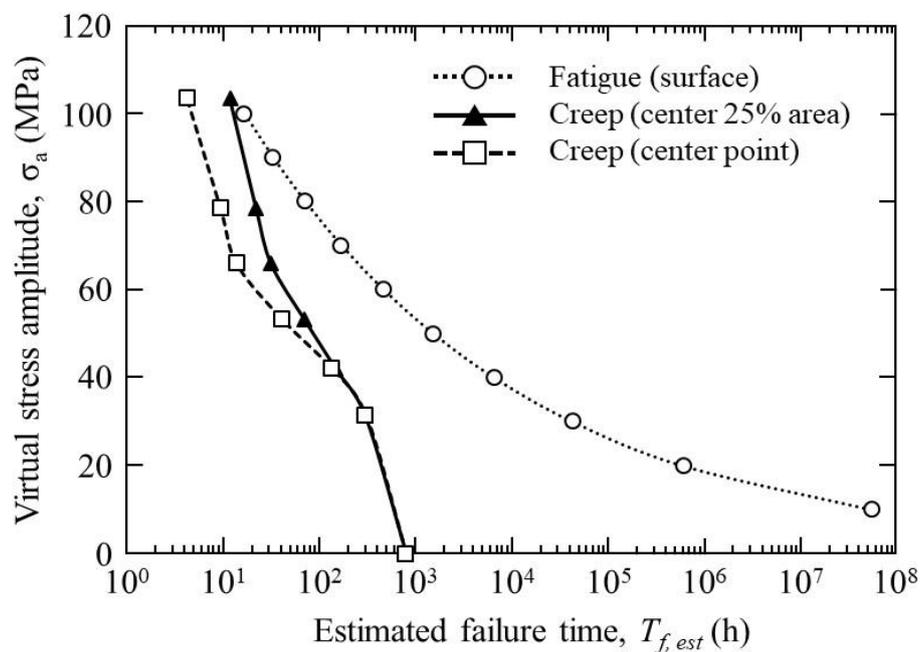


Fig. 5-24. Relationship between the creep rupture time in the center area and the fatigue fracture time of the surface (axial stress: 15 MPa).

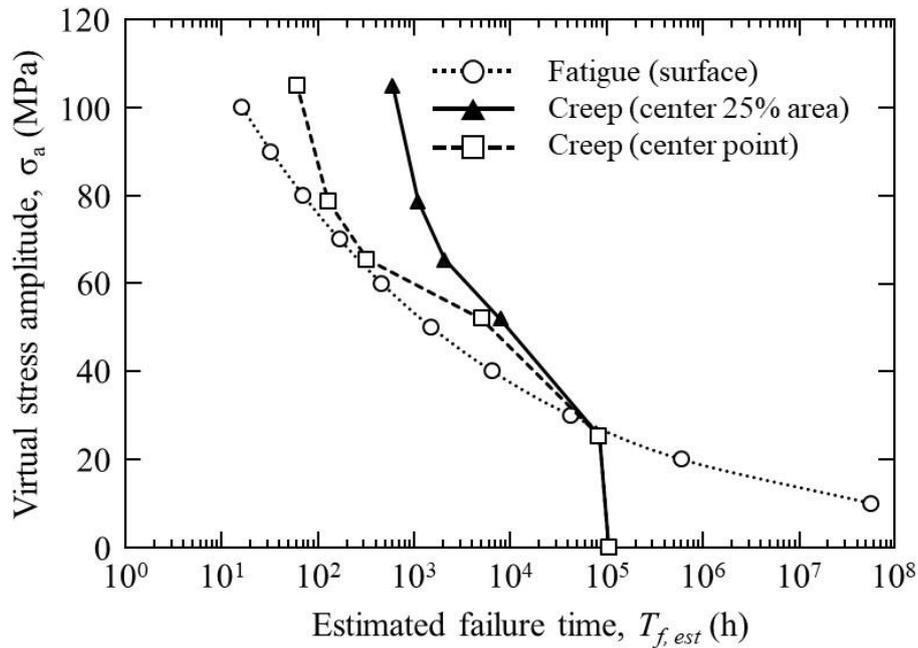


Fig. 5-25. Relationship between the creep rupture time in the center area and the fatigue fracture time of the surface (axial stress: 3.9 MPa).

このように、軸応力を受ける高温曲げ疲労の破壊メカニズムについては、試験片の板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面の疲労破壊寿命とを比較し、短いほうが主要因になると考えることで矛盾なく説明できる。その場合の寿命予測については、Fig. 5-19, 5-20 で示したように板厚方向中央部のクリープ破壊が主要因となる場合はクリープ破断寿命でほぼ整理できると言える。一方で、軸応力が 3.9MPa の場合のように疲労破壊が主要因となる場合は、Fig. 5-12 における軸応力 0MPa の場合と 3.9MPa の場合の比較からわかるように、表面の疲労破壊寿命よりも僅かに短くなる場合があると考えられる。その原因としては、Fig. 5-13 (d) で板厚方向中央部に僅かにクリープ破面が見られたように、板厚方向中央部のごく一部の高い引張応力が生じる部分でクリープ破壊が生じたためと推測される。これは、Fig. 5-25 において疲労寿命と中心点のクリープ破断寿命がかなり近いことから説明でき、軸応力が 3.9MPa の場合は中央部のごく一部ではあるが同時にクリープ破壊が生じることで、軸応力が 0MPa の場合よりも寿命が僅かに短くなったと推測される。このように、内部から

のクリープ破壊寿命と表面からの疲労破壊寿命の関係を考慮すれば、より高い精度での寿命予測が可能になると考えられる。

実際にスターラーを有する白金合金製容器で生じる応力振幅は、数 MPa 以下の低いレベルである。ここで、Fig. 5-25 より、軸応力 3.9MPa の場合は応力振幅が約 25MPa 以下ではクリープ破断寿命が疲労寿命よりも短くなることがわかる。そのため、実際の設備においてはクリープ破壊が支配的であると考えられ、中央 25%領域のクリープ破断寿命から寿命予測をすることが可能といえる。また、同図より、板厚方向中央部のクリープ破断寿命は応力振幅が 0~25MPa の範囲では大きく変化しないことも読み取れる。これは、スターラーの回転数の上昇による応力振幅の増加は、白金合金製容器の寿命には大きな影響を及ぼさないことを示しており、操業条件を決定していくうえでも非常に大きな意味を持つ結果である。

最後に、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における寿命予測法について以下に纏める。これまで述べてきたように、軸応力が存在する曲げ疲労の場合、中立軸のずれと上下面の降伏により内部に高い引張応力が残留し続け、内部からのクリープ破壊を促進させる場合がある。これが軸応力と繰返し曲げの相乗効果であり、寿命予測において考慮する必要がある。一方で、表面から疲労破壊する場合と内部からクリープ破壊する場合とでは破壊起点が異なるため、それぞれ独立に評価し、場合分けして寿命予測することができると考えられる。そのため、寿命予測のステップとしては、まず初めに弾塑性クリープ解析によって、材料表面の仮想弾性応力振幅と、材料内部の中央 25%領域の平均応力を求める。次に、求めた仮想弾性応力振幅における疲労破断寿命を Fig. 5-12 の軸応力 0MPa のグラフから計算する。さらに、求めた中央 25%領域の平均応力におけるクリープ破断寿命を Fig. 4-2 から計算する。このようにして求められた疲労破断寿命とクリープ破断寿命とを比較し、短いほうはその条件における寿命とほぼ等しくなると推測される。上記のようなプロセスにより、軸応力を受ける高温曲げ疲労における破壊メカニズムと寿命の予測が可能となる。

5.4 結言

本章では、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の 1400°Cでの高温曲げ疲労における軸応力依存性について考察し、その寿命予測法について検討を行なった。得られた結果を以下に示す。

1. 軸応力が増加するにしたがって、同じ仮想弾性応力振幅における破断寿命は短くなり、破壊メカニズムは疲労破壊からクリープ破壊へと遷移した。これは、軸応力の増加に伴い、試験片内部に生じる引張応力が高くなるためである。
2. 破壊メカニズムについては、板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面の疲労破壊寿命とを比較し、短いほうが主要因になる。
3. 軸応力が比較的高い場合の主な破壊メカニズムは内部からのクリープ破壊であり、板厚方向の中央部 25%の領域の平均応力から推定したクリープ破断時間により、寿命を正確に予測することが可能である。
4. 軸応力が低い場合の破壊メカニズムは表面からの疲労破壊が主要因となるため、疲労寿命から寿命予測すべきである。一方で、軸応力が低い場合でも、応力振幅が十分に小さい場合は内部からのクリープ破壊が主要因となる。そのため、実際の設備のように応力振幅が小さい場合は、板厚方向中央部に発生する応力におけるクリープ破断寿命から寿命予測すべきである。

第6章 軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温

強度特性に及ぼす予損傷の影響

6.1 緒言

第5章で述べた通り、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、材料の板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面からの疲労破壊寿命とを比較し、短いほうが破壊の主要因になると考えられる。しかしながらこの理論は、Fig. 6-1に示すように、表面からき裂が進展し疲労破壊する場合と内部でボイドが連結しクリープ破壊する場合とでは破壊起点が異なるため、それぞれ独立に評価し、場合分けして寿命予測することができる、という前提のもとに成り立っている。これはすなわち、表面の疲労損傷は内部のクリープ破断寿命に大きな影響を及ぼさず、逆に、内部のクリープ損傷は表面からの疲労破壊寿命に大きな影響を及ぼさない、という仮説に基づいている。そのため、上記理論が幅広い条件の下で成り立つためには、表面からの疲労破壊と内部からのクリープ破壊とが相互に及ぼし合う影響が大きくないことを確認する必要がある。あるいは、ある程度の影響がある場合にはそれらの影響の度合いを明らかにし、寿命予測へ反映する必要がある。そこで本章では、高温疲労またはクリープの予損傷を与えた試験片について、それぞれクリープ破断寿命、疲労破壊寿命を評価し、それらの予損傷が他方の寿命に与える影響について検討した。

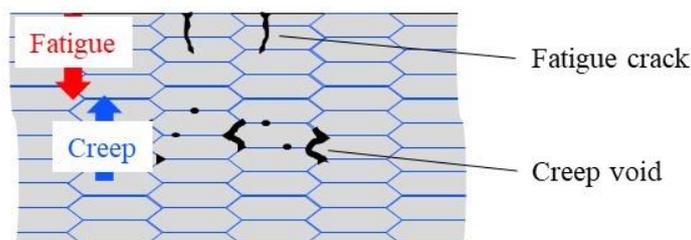


Fig. 6-1. Schematic of fracture origin.

6.2 実験条件

6.2.1 高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響

供試材にはこれまで同様に 2.2.1 項で示した酸化物分散強化白金ロジウム合金を用い, Fig. 2-2 に示したように厚さ 0.8mm に圧延加工された同材に対してワイヤー放電加工を施し, 高温となる部分に R 部を導入した形状とした. その際, 圧延方向が試験片の軸方向と垂直になるように加工を施した. 加工後には 1300°C で 1 時間のアニールを実施し, 供試状態とした.

このようにして作製した試験片に対し, 2.2 節で述べた高温曲げ疲労試験機を用いて Fig. 6-2 中の Step 1 に示すように 1400°C の大気中にて高温曲げ疲労試験を行ない, 高温曲げ疲労による予損傷を与えた. その際, 試験周波数 $f=20\text{Hz}$, 仮想弾性応力振幅 $\sigma_a=71\text{MPa}$ にて試験を開始し, 応力負荷の繰返し数が $\sigma_a=71\text{MPa}$ における高温曲げ疲労寿命の中央値 (8024300 回) の約 50% (4032000 回) となったところで試験を停止した. 次に, Fig. 6-2 中の Step 2 のように軸応力のみを負荷することでクリープ試験を行い, 破断時間を測定した. なお, クリープ試験は 1400°C 大気中にて, 軸応力 23.4MPa の条件で行なった. 同様に, $\sigma_a=71\text{MPa}$ における高温曲げ疲労寿命の約 80% (6395600 回) の予損傷を与えた試験片についてもクリープ試験を実施し, 破断時間の測定を行なった. また, 破断後の試験片については, 2.3 節で述べたように破面観察, 表面観察, 断面観察を行い, 破壊メカニズムの考察を行なった.

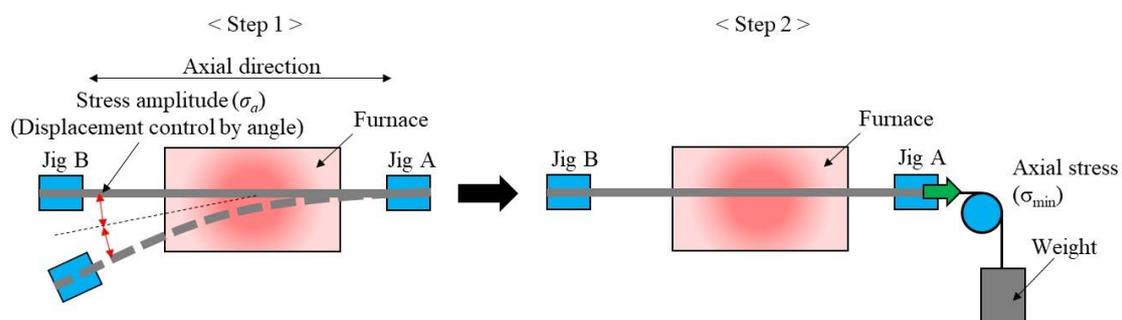


Fig. 6-2. Schematic of the test process for creep test of fatigue damaged sample.

6.2.2 クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響

6.2.1 項と同様の試験片を用い、2.2 節で述べた高温曲げ疲労試験機を用いて、クリープによる予損傷を与えた後に高温曲げ疲労試験を実施した。まず、Fig. 6-3 中の Step 1 に示すように 1400°Cの大気中にて軸応力のみを付与することでクリープ試験を行ない、クリープによる予損傷を与えた。その際、軸応力として 23.4MPa を負荷し、軸応力 23.4MPa におけるクリープ破断寿命 (161.7h) の約 50%の時間 (80h) となったところで試験を停止した。次に、Fig. 6-3 中の Step 2 のように高温曲げ疲労試験を実施し、破断回数を測定した。なお、高温曲げ疲労試験は 1400°C大気中にて、試験周波数 $f=20\text{Hz}$ 、仮想弾性応力振幅 $\sigma_a=71\text{MPa}$ の条件で行なった。同様に、クリープ破断寿命の約 80%の時間 (125h) の予損傷を与えた試験片についても高温曲げ疲労試験を実施し、破断回数の測定を行なった。また、破断後の試験片については、2.3 節で述べたように破面観察、表面観察、断面観察を行い、破壊メカニズムの考察を行なった。

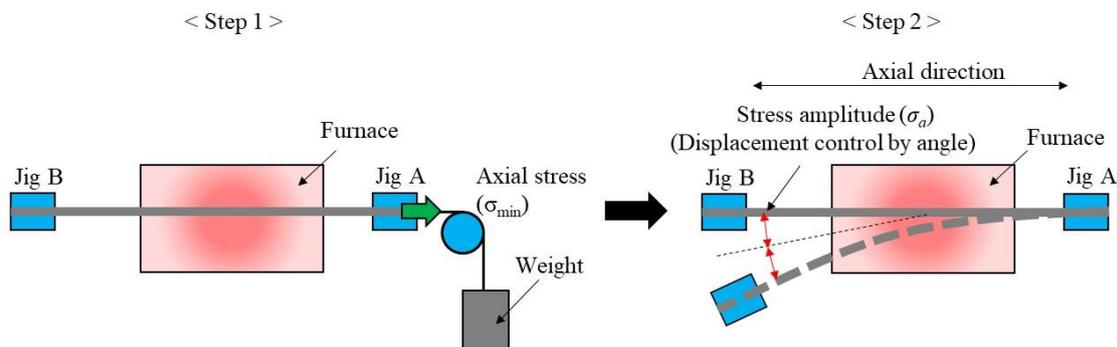


Fig. 6-3. Schematic of the test process for bending fatigue test of creep damaged sample.

6.3 実験結果および考察

6.3.1 高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響

高温曲げ疲労による予損傷を与えた後に、クリープ破断時間を測定した結果を Fig. 6-4 に示す。図中の 50% fatigue damaged は高温曲げ疲労による 50%の予損傷を, 80% fatigue damaged は高温曲げ疲労による 80%の予損傷をそれぞれ与えた試験片のクリープ破断時間を示している。これより, 高温曲げ疲労により 50%の予損傷を与えた試験片のクリープ破断寿命は 144.3h であり, 予損傷を与えていない試験片のクリープ破断寿命である 161.7h と比較して 10%程度の寿命低下に留まることがわかった。そのため, 高温曲げ疲労による 50%程度の予損傷はクリープ破断寿命に大きな影響を与えないと考えられる。一方で, 高温曲げ疲労により 80%の予損傷を与えた試験片のクリープ破断寿命は 94.8h となり, 予損傷を与えていない場合と比較して約 40%の寿命低下がみられた。そのため, 高温曲げ疲労による予損傷が 80%程度に達すると, クリープ破断寿命にいくらかの影響を与えることがわかった。

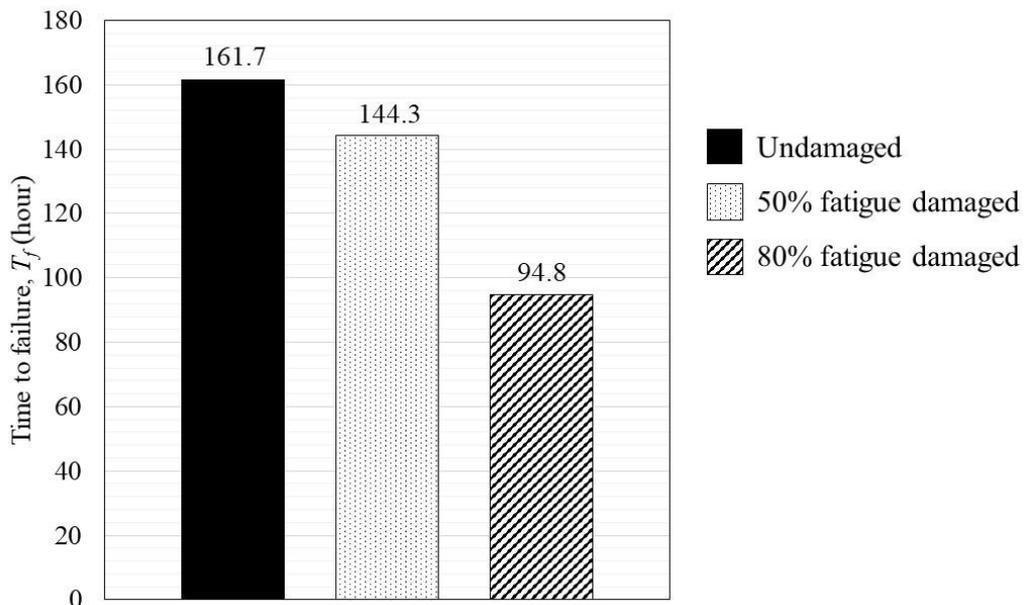


Fig. 6-4. Creep rupture time of fatigue damaged samples.

次に、高温曲げ疲労による予損傷が破壊メカニズムに及ぼす影響を明らかにするため、高温曲げ疲労により 80%の予損傷を与えた後に、クリープ試験を実施した試験片について SEM による破面観察を行なった結果を Fig. 6-5 に示す。なお、SEM による破面観察は Fig. 2-17 (a) の A 方向から観察したものである。これより、破面全体としては大部分が Fig. 4-3 に示したクリープ試験による破面と同様の様相を呈しており、図中赤枠の拡大図からも粒界破壊および粒界へのボイド生成が確認できる。そのため、破壊の主なメカニズムはクリープ破壊であり、高温曲げ疲労による予損傷の影響は大きくは表れていないといえる。一方で、同図青枠で示した表面近傍では比較的平坦な破面をしており、Fig. 3-4, 3-5 で示した高温曲げ疲労試験後の破面と同様に、き裂が粒内を進展した疲労破面を呈していると考えられる。

次に、同じ試験片を Fig. 2-17 (b) のように加工し、同図 C 方向から断面観察を行なった結果を Fig. 6-6 に示す。なお、観察面においては、2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している。これより、破面近傍では試験片の板厚方向全体にわたって多数のクリープボイドが生成していることがわかる。また、破面は粒界に添った凹凸形状をしており、大部分がクリープによる粒界破壊であることがわかった。一方で、試験片の上面にはごく僅かに疲労き裂と思われる微小なき裂の発生が認められる。これは 3.3.2 項でも同様に実施した疲労寿命の 80%の損傷を与えた試験の結果からもわかる通り、表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因する凹凸により発生した疲労き裂であると考えられる。3.3.2 項で述べた通り、このような凹凸は疲労寿命の 60%を超えると顕著に表れてくるため、凹凸およびそれに伴う微小な疲労き裂の発生が、高温曲げ疲労により 80%の予損傷を与えた試験片のクリープ破断寿命を低下させたものと考えられる。以上より、高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響については、予損傷が高温曲げ疲労寿命の 50%以下であれば寿命に及ぼす影響はほとんどないが、それ以上になる場合は、表面に微小な疲労き裂が発生することでクリープ破断寿命を低下させると考えられる。

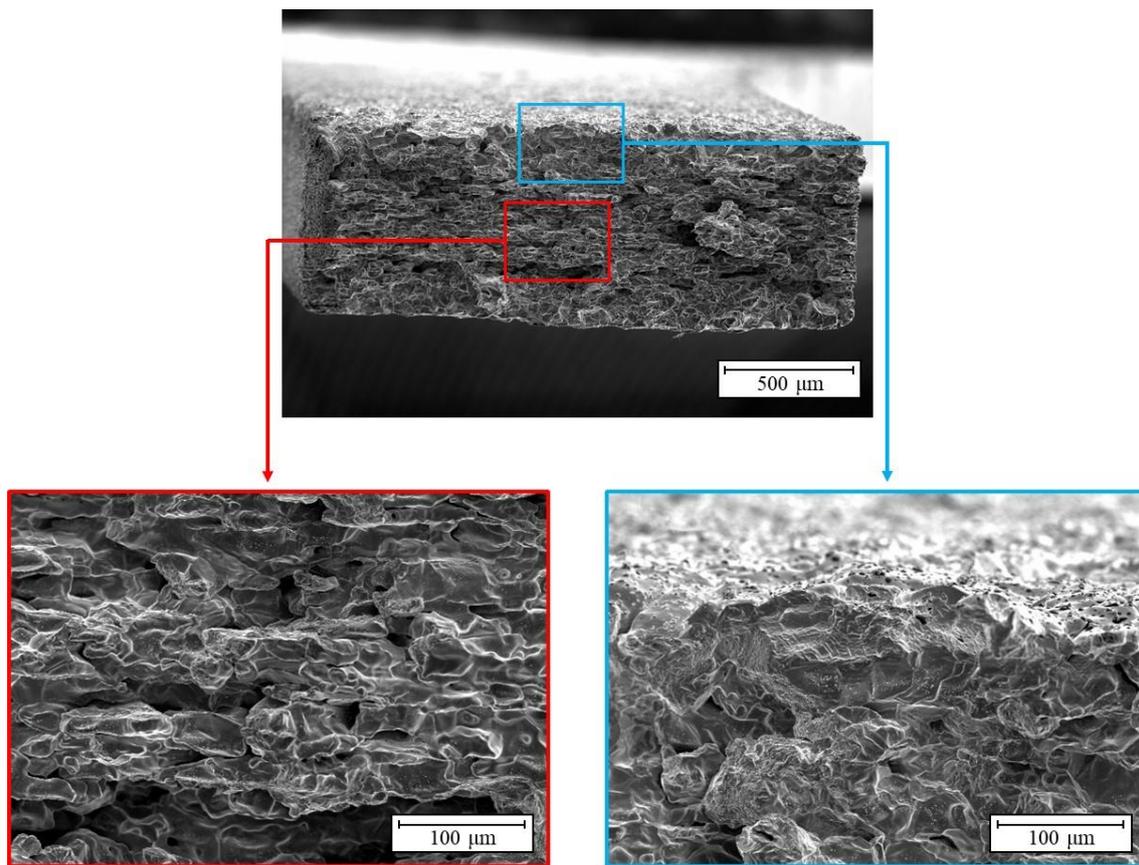


Fig. 6-5. Fracture surface observation after creep test of 80% fatigue damaged sample.

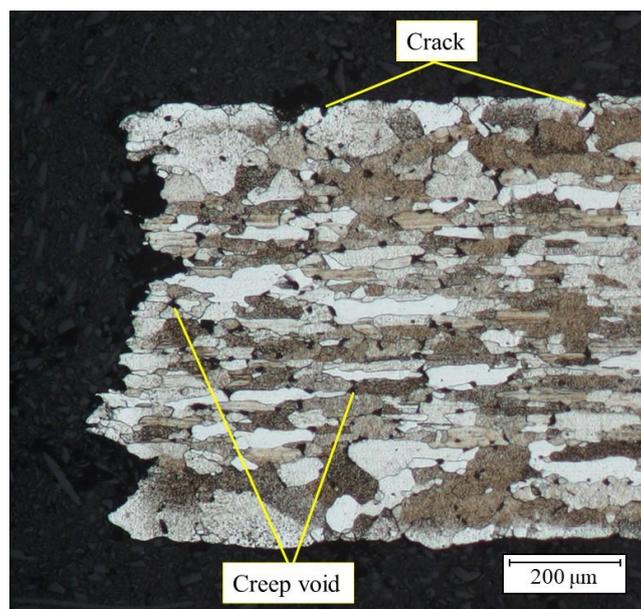


Fig. 6-6. Cross sectional observation after creep test of 80% fatigue damaged sample.

6.3.2 クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響

6.3.1 項で述べた方法とは逆に、クリープによる予損傷を与えた後に、高温曲げ疲労試験を実施した結果を Fig. 6-7 に示す。図中の 50% creep damaged はクリープによる 50%の予損傷を、80% creep damaged はクリープによる 80%の予損傷をそれぞれ与えた試験片の $\sigma_a=71\text{MPa}$ における高温曲げ疲労寿命を示している。なお、予損傷を与えない高温曲げ疲労試験については 3 本の試験片で実施している。これより、クリープにより 50%の予損傷を与えた試験片の高温曲げ疲労寿命は 13189900 回であり、予損傷を与えていない試験片の高温曲げ疲労寿命の中央値である 8024300 回より多く、最大値である 13719300 回とほぼ同等であることがわかった。そのため、クリープによる 50%程度の予損傷は高温曲げ疲労寿命に全く影響を与えないと考えられる。一方で、クリープにより 80%の予損傷を与えた試験片の高温曲げ疲労寿命は 4120000 回となり、予損傷を与えていない場合の最小値である 5839100 回よりも少ない回数で破断した。寿命低下の割合は予損傷を与えていない場合の中央値から約 50%、最小値から約 30%程度となった。そのため、クリープによる予損傷が 80%程度に達すると、高温曲げ疲労寿命にいくらかの影響を与えることがわかった。

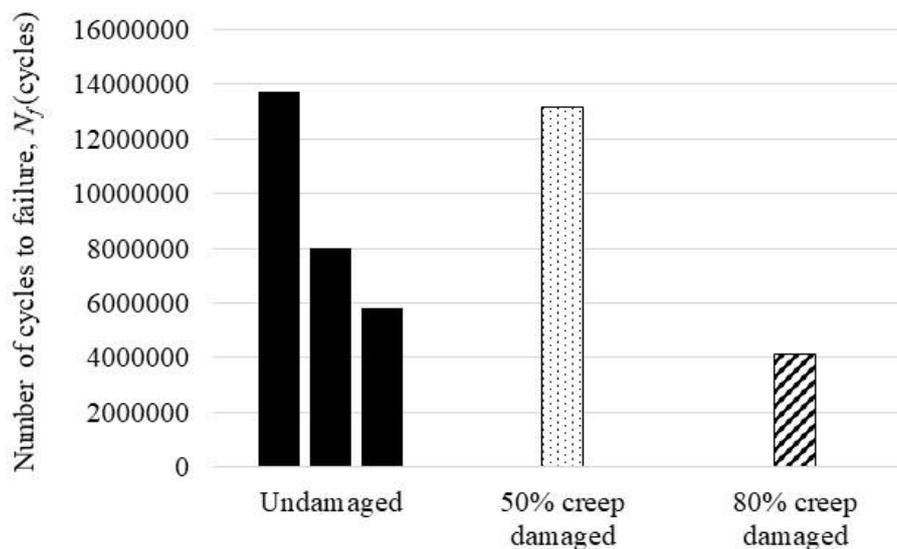


Fig. 6-7. High temperature bending fatigue life of creep damaged samples.

次に、クリープによる予損傷が破壊メカニズムに及ぼす影響を明らかにするため、クリープにより 80%の予損傷を与えた後に、高温曲げ疲労試験を実施した試験片について SEM による破面観察を行なった結果を Fig. 6-8 に示す。なお、SEM による破面観察は Fig. 2-17 (a) の A 方向から観察したものである。破面の一部は破断後に破面同士が接触したことによって潰れているが、破断時の破面を維持していると思われる部分について詳細に観察した。その結果、図中赤枠で示した試験片内部および青枠で示した表面近傍のいずれにおいても、ポイドや粒界破壊などのクリープ破壊の痕跡はみられず、全域で疲労破壊の様相を呈していることがわかった。そのため、予損傷として与えたクリープは、破壊メカニズムには大きな影響を与えていないと考えられる。次に、同じ試験片を Fig. 2-17 (b) のように加工し、同図 C 方向から断面観察を行なった結果を Fig. 6-9 に示す。なお、観察面においては、2.1.2 項に示したものと同様の条件にて鏡面研磨およびエッチングを施している。これより、Fig. 6-6 とは異なり、破面は平坦で粒内をき裂が進展していることがわかる。また、試験片の上下面には激しい凹凸が形成されており、これは 3.3.2 項でも述べた通り、表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因して生じたものと考えられ、疲労き裂の発生起点となったといえる。一方で、試験片の内部に着目すると、粒界にいくらかのクリープポイドが発生していることが確認できる。これらのポイドはクリープによる予損傷によって生成したと考えられ、このようなポイドの存在が応力集中部となつてき裂の発生場所となる、あるいは断面積が減少することで強度低下につながるなどの現象が生じ、高温曲げ疲労寿命が低下したことが考えられる。以上より、クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響については、予損傷がクリープ破断寿命の 50%以下であれば寿命に及ぼす影響はほとんどないが、それ以上になる場合は、内部の粒界にポイドが生成することで疲労破断寿命を低下させると考えられる。

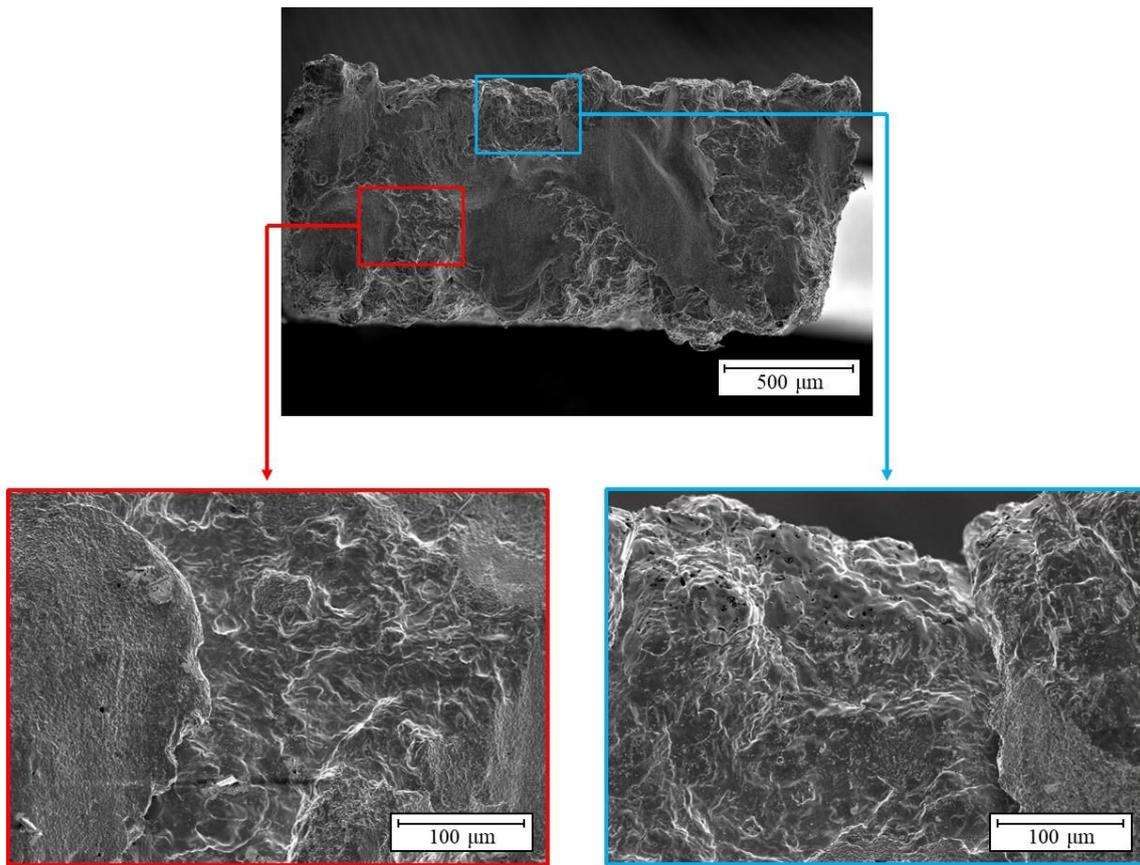


Fig. 6-8. Fracture surface observation after bending fatigue test of 80% creep damaged sample.

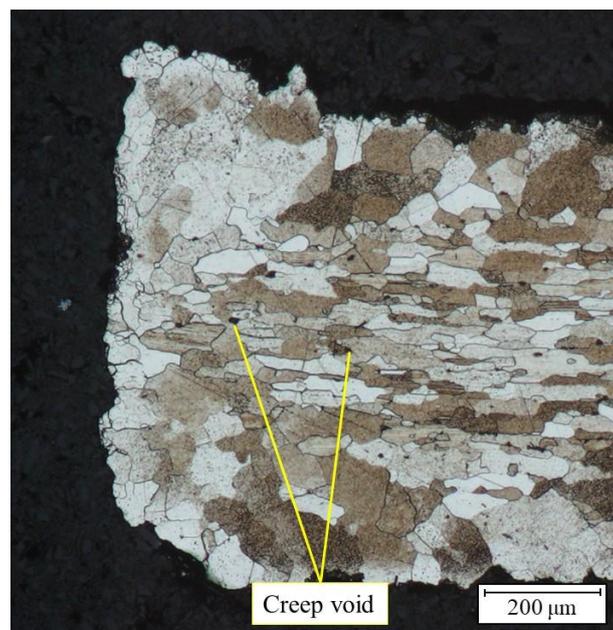


Fig. 6-9. Cross sectional observation after bending fatigue test of 80% creep damaged sample.

6.3.3 軸応力を受ける高温曲げ疲労における寿命予測精度の向上

6.3.1 および 6.3.2 項で述べたように、高温曲げ疲労あるいはクリープのどちらかが破壊の主要因であるとして、そうではない方による損傷が 50%以下である場合は、破壊の主要因における寿命への影響はほとんどないと考えられ、第 5 章で述べた寿命予測法がそのまま適用できると考えられる。しかしながら、破壊の主要因ではないメカニズムによる損傷が 50%を超える場合は、破壊の主要因における寿命を数十%程度低下させる可能性があり、精度の高い寿命予測をするうえでは考慮しておく必要がある。そのためには、破壊の主要因による破壊が生じた瞬間に、破壊の主要因ではないメカニズムによる損傷が 50%を超えているかどうかを検討する必要がある。

まず、Fig. 5-23 で示した軸応力が 23.4MPa の場合について検討する。この場合、いずれの仮想弾性応力振幅においてもクリープ破断寿命のほうが疲労破壊寿命よりも短いため、クリープ破壊が主な破壊メカニズムになる。ここで、クリープ破壊が生じた際に、疲労破壊の損傷量が 50%に達しているかどうかをわかりやすくするため、Fig. 5-23 のグラフに疲労破壊寿命の 50%の値を破線で追加したグラフを Fig. 6-10 に示す。また同図においては、疲労破壊寿命と、疲労破壊寿命の 50%の値で囲まれる領域を、寿命低下領域 (Life reduction area) として薄赤色で示している。これより、軸応力が 23.4MPa の場合においては、いずれの仮想弾性応力振幅においてもクリープ破断寿命が寿命低下領域に入らないことがわかる。そのため、クリープ破断寿命に疲労損傷が影響を及ぼすことはほとんどなく、試験片内部におけるクリープ破断寿命によって正確に寿命予測が可能であると考えられる。次に、同様に軸応力が 15MPa の場合について、Fig. 5-24 のグラフに疲労破壊寿命の 50%の値を破線で追加し、寿命低下領域を薄赤色で示したグラフを Fig. 6-11 に示す。これより、軸応力が 15MPa の場合においてもほとんどの仮想弾性応力振幅の範囲において寿命低下領域に入ることはなく、試験片内部のクリープ破断寿命から正確な寿命予測が可能であると考えられる。一方で、仮想弾性応力振幅が 90MPa 以上の領域においては寿命低下領域に入っているが、これ

は 5.3.3 項で述べた通り仮想弾性応力振幅が引張強度を大きく超えている領域であり，クリープ破断寿命から寿命予測をすることがそもそも適切ではないと考えられる．そのため，このように仮想弾性応力振幅が非常に大きい領域における寿命予測については別途検討が必要であり，今後の検討課題である．

次に，同様に軸応力が 3.9MPa の場合について検討する．軸応力が 3.9MPa の場合においては，仮想弾性応力振幅が 25MPa 以上における主な破壊メカニズムが疲労破壊であるため，疲労破壊が生じたときのクリープ損傷量を考慮する必要がある．そこで，Fig. 5-25 のグラフにクリープ破断寿命の 50%の値を追加したグラフを Fig. 6-12 に示す．なお，クリープ破断寿命の 50%の値については，中心点のクリープ破断寿命の 50%の値を赤線で，中央 25%領域のクリープ破断寿命の 50%の値を青線で示し，寿命低下領域はそれぞれ薄赤色，薄青色で示している．ここで，中心点におけるクリープ損傷と，中央 25%領域におけるクリープ損傷のどちらで検討すべきかについては，クリープ損傷による疲労寿命低下のメカニズムが材料内に生じたボイドへの応力集中およびき裂発生であると考えれば，中心点における限られたクリープ損傷においても疲労破壊寿命に影響すると推測される．そのため，中心点におけるクリープ損傷に注目すべきと考えられる．Fig. 6-11 より，疲労破壊寿命の値は，仮想弾性応力振幅が約 25~30MPa および約 60~80MPa の範囲で中心点におけるクリープ損傷による寿命低下領域に入ることがわかる．そのため，この範囲ではクリープ損傷の影響によって疲労破壊寿命から推測される寿命よりも低下することが考えられる．実際に，Fig. 5-12 において，より詳細には N 数を増やして確認する必要があるものの，仮想弾性応力振幅が約 60~80MPa の範囲で数十%程度寿命が低下している傾向が確認できる．また，Fig. 5-3, 5-4, 5-13 で示した破面観察結果より，仮想弾性応力振幅 $\sigma_a=65.4\text{MPa}$ においては他の仮想弾性応力振幅の場合よりも試験片の板厚方向中央部に見られるボイドの量が多く，クリープ損傷による影響が大きいことがわかる．このことから，疲労破壊が主な破壊メカニズムとなる場合には中心点におけるクリープ損傷により寿命低下を考慮すべきと考えられ，これによって

寿命予測の精度を高めることが可能になるといえる。なお、軸応力が 3.9MPa の場合において、仮想弾性応力振幅が 25MPa 以下の範囲ではクリープが破壊の主要因となるため、疲労損傷による影響を考慮する必要がある。しかしながら、この範囲では疲労破壊寿命のグラフの傾きが小さく水平に近い状態となっているため、仮想弾性応力振幅が 25MPa より小さくなった場合は疲労損傷の影響は急激に小さくなり、寿命にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

以上より、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、材料の板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面からの疲労破壊寿命とを比較し、破壊の主要因となる短いほうの寿命から寿命予測が可能であるが、さらに破壊の主要因ではない方の影響を考慮することで寿命予測の精度を向上させることが示された。これは、起こり得る寿命低下を考慮するため、実際の設備を想定した寿命予測においてもより安全側の評価となり、有効であると考えられる。

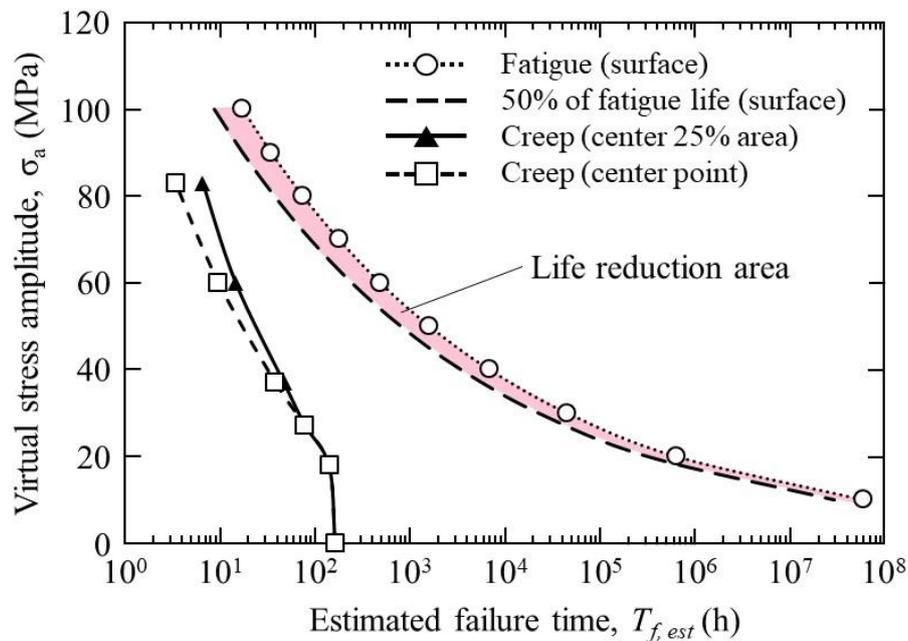


Fig. 6-10. Relationship between the creep rupture time in the center area and the life reduction area (axial stress: 23.4 MPa).

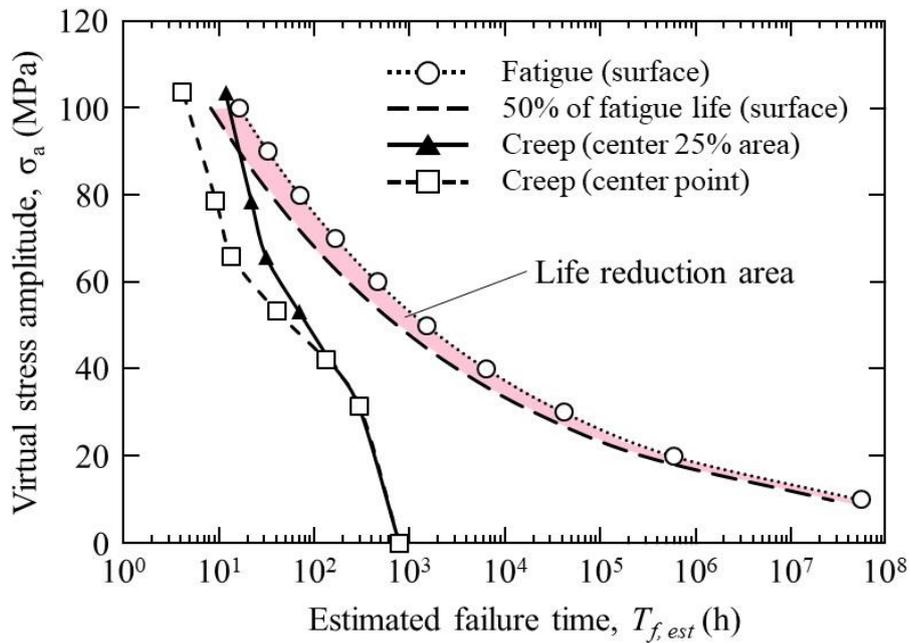


Fig. 6-11. Relationship between the creep rupture time in the center area and the life reduction area (axial stress: 15 MPa).

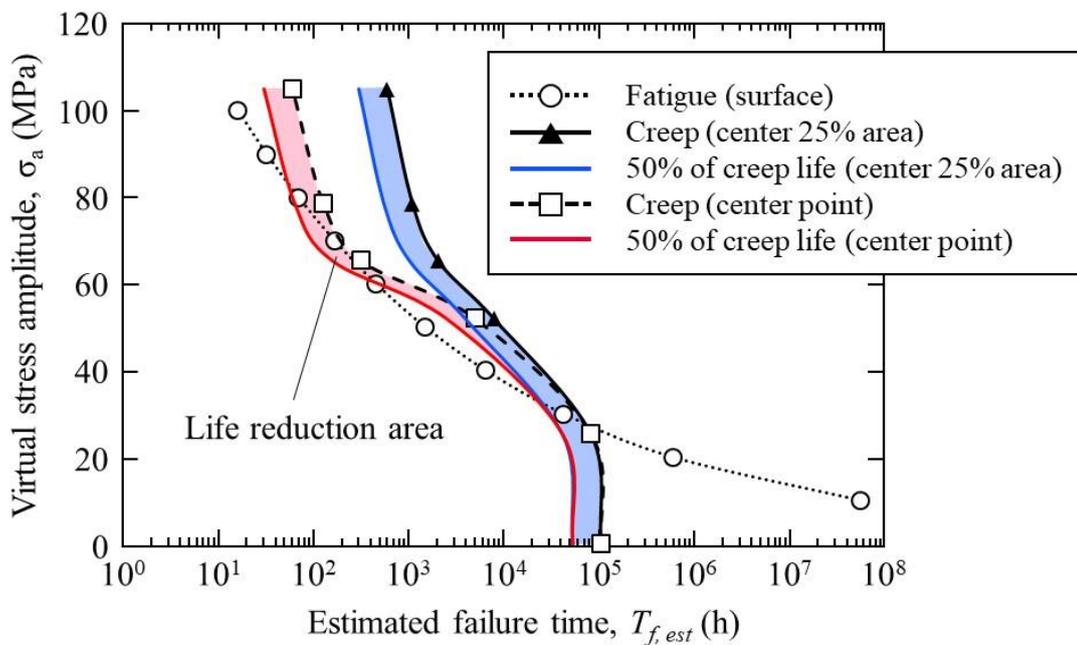


Fig. 6-12. Relationship between the fatigue fracture time of the surface and the life reduction area (axial stress: 3.9 MPa).

6.4 結言

本章では、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における寿命予測の精度向上のため、高温疲労またはクリープの予損傷を与えた試験片について、それぞれクリープ破断寿命、疲労破壊寿命を評価し、それらの予損傷が他方の寿命に与える影響について検討した。その結果、以下の結論を得た。

1. 高温曲げ疲労による予損傷がクリープ破断寿命に及ぼす影響については、予損傷が高温曲げ疲労寿命の 50%以下であれば影響はほとんどないが、50%を超える場合にはクリープ破断寿命を数十%程度低下させる可能性がある。その原因としては、高温曲げ疲労寿命の予損傷により表面に入込み・突き出しに起因する凹凸が形成され、微小なき裂が発生するためと考えられる。
2. クリープによる予損傷が高温曲げ疲労寿命に及ぼす影響については、予損傷がクリープ破断寿命の 50%以下であれば影響はほとんどないが、50%を超える場合には高温曲げ疲労寿命を数十%程度低下させる可能性がある。その原因としては、クリープによる予損傷によって内部の粒界にボイドが形成され、き裂の発生場所となるためと考えられる。
3. 軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労における寿命予測において、破壊の主要因ではないメカニズムにおける損傷量が 50%を超える場合の寿命低下を考慮することで精度を向上させられることが示された。

第7章 結論

白金合金は、熔融ガラスに対して欠陥を与えにくいことなどからガラス製造において構造部材として多用されているが、このように構造部材として使用される場合、その部材の機械的特性を把握し、使用条件における寿命予測を正確に行うことは設備設計上重要である。特に、白金合金は非常に貴重であり高価であるため、資源の有効利用および設備投資の削減という点においても、正確な寿命予測を行なうことでその使用量を最適化していく意義は大きい。しかしながら、このような白金合金の機械的特性データは少ないため、ガラス製造における使用条件、例えばスターラーを有する白金合金製容器において、熔融ガラスによる内圧やスターラーによる圧力変動を加味した寿命予測を行うためのデータは不十分である。そこで本研究では、ガラス製造で使用される白金合金の高温における機械的特性に着目し、特に、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の 1400°Cにおける高温曲げ疲労特性とその寿命予測について検討を行なった。

以下に、本研究で得られた結論を示す。

1. 軸応力を付与しない高温曲げ疲労においては、寿命に及ぼす周波数依存性は小さい。また、破壊メカニズムについては、応力振幅や試験周波数によらず、表面のすべり運動により発生した入込み・突き出しに起因する凹凸により粒内に発生したき裂が、試験片内部方向に進展して破断に至る疲労破壊である。
2. 比較的高い軸応力を受ける高温曲げ疲労においては、低応力振幅の場合は軸応力の影響で板厚方向の断面全域でクリープ損傷が進行するが、高応力振幅では板厚中央部付近のみでクリープ損傷が進行し、内部からクリープ破壊が生じる。高温力振幅の場合に板厚方向中央部のみでクリープ損傷が進行する要因は、軸応力による中立軸のずれと表面近

傍の降伏の組み合わせによって内部に高い引張応力が残存し続けるためである。

3. 軸応力が増加するにしたがって、同じ仮想弾性応力振幅における破断寿命は短くなり、破壊メカニズムは疲労破壊からクリープ破壊へと遷移する。これは、破壊メカニズムが、板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面の疲労破壊寿命とを比較し、短いほうが主要因になることで説明できる。
4. 軸応力が比較的高い場合の主な破壊メカニズムは内部からのクリープ破壊であり、板厚方向の中央部 25%の領域の平均応力から推定したクリープ破断時間により、寿命を精度良く予測することが可能である。一方で、軸応力が低い場合の破壊メカニズムは表面からの疲労破壊が主要因となるため、疲労寿命から寿命予測すべきである。ただし、軸応力が低い場合でも、応力振幅が十分に小さい場合は内部からのクリープ破壊が主要因となる。そのため、実際の設備のように応力振幅が小さい場合は、板厚方向中央部に発生する応力におけるクリープ破断寿命から寿命予測すべきである。
5. 高温曲げ疲労あるいはクリープのどちらかが破壊の主要因であり、そうではない方による損傷が 50%以下である場合は、破壊の主要因における寿命への影響はほとんどない。一方で、破壊の主要因ではないメカニズムにおける損傷量が 50%を超える場合には、その影響により数十%の寿命低下が生じ得る。そのため、軸応力を受ける酸化物分散強化白金ロジウム合金の高温曲げ疲労においては、材料の板厚方向中央部のクリープ破断寿命と、表面からの疲労破壊寿命とを比較し、破壊の主要因となる短いほうの寿命から寿命予測が可能であるが、さらに破壊の主要因ではない方の影響を考慮することで寿命予測の精度を向上させることが示された。

参考文献

- [1] T. Okabe, Current Status of Platinum Group Metals and Recycling Technologies, *Materia Jpn.* 46 (2007) 522-529.
- [2] Y. Yamabe-Mitarai, B. Zebin, H. Murakami, H. Abe and T. Matsumoto, Effective Use of Platinum Group Metals, *J. Japan Inst. Metals*, Vol. 75, No. 1 (2011), 10-20.
- [3] A. Cowley, ジョンソン・マッセイ PGM 市場レポート 2020 年 2 月, (2020) 26.
- [4] B. Fischer and K. Gerth, Platinum for Glass Making at Jena, *Platinum Metals Rev.* 38 (1994) 74-82.
- [5] Avanstrate 株式会社, 村上次伸, ガラス板製造方法, 特許第 5002731 号, (2012-05-25) .
- [6] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart, Oxidation of Molybdenum 550° to 1700°C, *J. Electrochemi. Soc.*, 110 (1963) 952-959.
- [7] J. C. Chaston, The Oxidation of the Platinum Metals, *Platinum Metals Rev.* 19 (1975) 135-140.
- [8] T. Teraushi, Refractories for Glass Production, *NEW GLASS.* 28 (2013) 39-45.
- [9] M. Yamamoto and R Akiyama, Platinum and Rhodium Dissolution Behavior in Non-alkaline Glass Melt, *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.*, 56 (2006) 7-11.
- [10] C. Couderc, Platinum Group Metals in Glass Making, *Platinum Metals Rev.* 54 (2010) 186-191.
- [11] 青山麟太郎, 広島大学修士論文, (2019).
- [12] 社団法人 日本材料学会 高温強度部門委員会, 高温強度の基礎・考え方・応用, 社団法人 日本材料学会, 第 3 版, (2016).
- [13] H. Nakashima, K. Iwasaki, S. Goto and H. Yoshinaga, Combined Effect of Solution and Dispersion Hardenings at High Temperature, *J. Jpn. Inst. Met.* 52 (1988) 180-188.
- [14] B. Fischer, A. Behrends, D. Freund, D. F. Lupton, J. Merker, High Temperature Mechanical Properties of the Platinum Group Metals, *Platinum Metals Rev.* 43 (1999) 18-28.
- [15] B. Trumić, L. Gomidželović, S. Marjanović, V. Krstić, A. Ivanović and S. Dimitrijević, Pt-Rh

- Alloys: Investigation of Creep Rate and Rupture Time at High Temperatures, *Materials Testing*. 55 (2013) 38-42.
- [16] G. L. Selman, J. G. Day, A. A. Bourne, Dispersion Strengthened Platinum, *Platinum Metals Rev.* 18 (1974) 46-57.
- [17] G. L. Selman, A. A. Bourne, Dispersion-Strengthened Rhodium-Platinum, *Platinum Metals Rev.* 20 (1976) 86-90.
- [18] N. Sekido, A. Hoshino, M. Fukuzaki, Y. Yamabe-Mitarai, T. Maruko, Steady state creep behavior of zirconia dispersion strengthened platinum alloys in medium stress regime, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 8451-8459.
- [19] K. Murayama, H. Yamasaki, T. Hamada, High-temperature creep of GTH (Gottsu-Tsuyoi-Hakkin), *Mater. Sci. Eng. A* 510-511 (2009) 312-316.
- [20] Reppich, B., Brungs, F., Hümmer, G., and Schmidt, H., Modelling of the Creep Behaviour of ODS Platinum-Based Alloys, in *Proceedings of the 4th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures*, edited by R.W. Evans and B. Wilshire, The Institute of Metals, 142-158 (1990).
- [21] T Hamada, S Hitomi, Y Ikematsu, S Nasu, High-Temperature Creep of Pure Platinum, *Mater. Trans.* 37 (1996) 353-358.
- [22] S. Hitomi, H. Suzuki, Improvement in High Temperature Fatigue Strength of Industrial Oxide Dispersion Strengthened Platinum with Formation of Stretched Coarse Grain Structure, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A* 71 (2005) 1383-1389.
- [23] 富田成明, 浜島和雄, 光原昌寿, 池田賢一, 波多總, 中島英治, 酸化物分散強化白金合金の高温疲労破壊, *九州大学大学院総合理工学報告*, No.4 vol.30 (2008) 396-401.
- [24] N. Miura, N. Harada, Y. Kondo, M. Okabe and T. Matsuo, Stress Exponent of Minimum Creep Rate and Activation Energy of Creep for Oxide Dispersion-strengthened Nickel-based Superalloy

- MA754, ISIJ Int. 52 (2012) 140-146.
- [25] S. Ukai, S Mizuta, M. Fujiwara, T Okuda and T Kobayashi, Development of 9Cr-ODS Martensitic Steel Claddings for Fuel Pins by means of Ferrite to Austenite Phase Transformation, Journal of Nuclear Science and Technology 39 (2002) 778-788.
- [26] Y. Sugino, S. Ukai, B. Leng, N. Oono, S. Hayashi, T. Kaito and S. Ohtsuka, Grain Boundary Related Deformation in ODS Ferritic Steel during Creep Test, Mater. Trans., 53 (2012) 1753-1757.
- [27] M. Mitsuhara, E. Harada, S. Yamasaki, K. Ikeda, S. Hata, H. Nakashima, S. Ohtsuka, T. Kaito, Three-dimensional Microstructure and High Temperature Strength in ODS 9Cr Ferritic Heat Resistant Steels, Journal of the Visualization Society of Japan 31 (2011) 98-103.
- [28] Y. Yamazaki, S. Nunomura, M. Okazaki and S. Arao, Fabrication of Diffusion Bonding of an ODS Ni-Base Alloy, MA758 and the Evaluation of High Temperature Fatigue Strength, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 48 (1999) 159-165.
- [29] Y. Yamazaki, M. Okazaki and S. Nunomura, Diffusion Bonding between Ni-Base ODS Alloy and Conventional Ni-Base Superalloy and High-Temperature Fatigue Strength of the Joints, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 50 (2001) 144-149.
- [30] M. Okazaki, Y. Yamazaki and M. Okabe, Effect of Microstructure on High-Cycle Fatigue Strength of an Oxide Dispersion Strengthened Ni-Base Superalloy at High Temperature, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 46 (1997) 651-657.
- [31] W. O. Ngala, H. J. Maier, Creep-fatigue interaction of the ODS superalloy PM 1000, Mater. Sci. Eng. A 510-511 (2009) 429-433.
- [32] B. Fourniera, F. Dalle, M. Sauzay, J. Longour, M. Salvi, C. Caes, I. Tournie, P.-F. Giroux, and S.-H. Kim, Comparison of various 9–12%Cr steels under fatigue and creep-fatigue loadings at high temperature, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 6934-6945.
- [33] K. Yagi, K. Kubo, C. Tanaka, Effect of Creep Stress on Creep-Fatigue Interaction for SUS 304

- Austenitic Steel, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 28 (1979) 400-406.
- [34] K. Yagi, K. Kubo, C. Tanaka, Evaluation of Creep Fatigue Interaction by Linear Damage Rule and Appearance of Fracture for SUS 304 Stainless Steel Subjected to Combined Creep-Fatigue Tests, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 29 (1980) 928-934.
- [35] K. Yagi, C. Tanaka, K. Kubo, Correlation between Creep-Fatigue Interaction and Creep Fracture Mode for SUS 316 Stainless Steel Subjected to Combined Creep-Fatigue Loading, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 33 (1984) 1533-1539.
- [36] M. Yamauchi, Y. Chuman, T. Otani, Y. Takahashi, Study on the Effect of Prior Fatigue and Creep-Fatigue Damage on the Fatigue and Creep Characteristics of 316 FR Stainless Steel, Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. 67 (2001) 60-65.
- [37] N. Matsuda, S. Umezawa, H. Miyata, A New Prediction Method of Fatigue-Creep Interaction Behavior Based on Total Strain Energy for High Strength Super Alloy, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 38 (1989) 809-815.
- [38] K. Miyamoto and T. Ogata, Damage Process and Measurement of Crystal Misorientation by EBSD under Creep and Creep Fatigue Conditions on Ni Base Alloy HR6W, J. Soc. Mater. Sci., Jpn. 68 (2019) 614-621.
- [39] S. Taira, R. Koterazawa, M. Inoue, Fatigue and Dynamic Creep Properties of 13 Cr Steel at Elevated Temperature under Combined Stresses of Static Tension and Alternating Bending, Bulletin of JSME 2 (1959) 508-513.
- [40] M. Kimura, K. Kobayashi, K. Yamaguchi, Strainrange Partitioning Analysis for Creep - Fatigue Lives of Heat-Resisting Materials, J. High Press. Inst. Jpn. 40 (2002) 262-269.
- [41] R. Ohtani, Creep and Fatigue at Elevated Temperature, Tetsu-to-Hagané 66 (1980) 2106-2118.
- [42] 柳沢平, 吉田総仁, 材料科学の基礎, 共立出版株式会社, (2013) 134-135.
- [43] 公益社団法人 日本材料学会, 改訂 材料強度学, 公益社団法人 日本材料学会, (2015),

- 133.
- [44] 日本材料学会 フラクトグラフィ部門委員会, フラクトグラフィ-破面と破壊情報解析, 日本材料学会, (2000) 194-196.
- [45] 足立正雄, 金属クリープの基礎, 丸善株式会社, (1968), 215.
- [46] R. Ohtani, T. Kitamura, M. Tsutsumi and H. Miki, Initiation and Growth of Small Cracks in Creep Fatigue of an Oxide Dispersion-Strengthened Superalloy at Elevated Temperature, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A* 59 (1993) 933-938.
- [47] K. Takita, Y. Takeda, M. Nakamura and K. Takezoe, Cavitation during Creep in Notched Bar of CrMoV-Steel, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 39 (1990) 496-502.
- [48] N. Shinya, J. Kyono, H. Kushima and S. Yokoi, Creep Fracture Mechanism and Rupture Life, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 33 (1984) 441-446.
- [49] K. Nakamura and T. Ogata, Void Nucleation Model in a Steam Turbine Material under Creep Condition, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 60 (2011) 102-107.
- [50] J. D. Whittenberger, Creep and Tensile Properties of Several Oxide Dispersion Strengthened Nickel Base Alloys, *Metall. Trans. A* 8 (1977) 1155-1163.
- [51] R. Ohtani, T. Kitamura, H. Miki, Crack Propagation of Oxide Dispersion Strengthened Superalloy Inconel MA754 in Creep-Fatigue, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 40 (1991) 1297-1302.
- [52] M. Heilmaier, B. Reppich, Creep Lifetime Prediction of Oxide-Dispersion-Strengthened Nickel-Base Superalloys: A Micromechanically Based Approach, *Metall. Mater. Trans. A* 27 (1996) 3861-3870.
- [53] H. R. Z. Sandim, A. O. F. Hayama and D. Raabe, Recrystallization of the ODS superalloy PM-1000, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 172-178.
- [54] S. C. Ur, S. Suh and P. Nash, Creep in Grain Coarsened ODS MA NiAl, *Met. Mater. Int.* 8 (2002) 333-339.

-
- [55] S. Taira, R. Ohtani, T. Kitamura, K. Yamada, J-Integral Approach to Crack Propagation under Combined Creep and Fatigue Condition, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 28 (1979) 414-420.
- [56] E. Vasseur, L. Rémy, High temperature low cycle fatigue and thermal-mechanical fatigue behaviour of an oxide-dispersion-strengthened nickel-base superalloy, *Mater. Sci. Eng. A* 184 (1994) 1-15.
- [57] W. Höffelner, R. F. Singer, High-Cycle Fatigue Properties of the ODS-Alloy MA 6000 at 850°C, *Metall. Trans. A* 16 (1985) 393-399.
- [58] K. Kobayashi, K. Yamaguchi, M. Hayakawa, M. Kimura, High-temperature fatigue properties of austenitic superalloys 718, A286 and 304L, *Int. J. Fatigue.* 30 (2008) 1978-1984.
- [59] L. Straßberger, A. Chauhan, T. Gräning, S. Czink and J. Aktaa, High-temperature low-cycle fatigue behavior of novel austenitic ODS steels, *Int. J. Fatigue.* 93 (2016) 194-200.
- [60] R. P. Skelton, The growth of grain boundary cavities during high temperature fatigue, *Philos. Mag.* 14 (1966) 563-572.
- [61] A. Gittins, The Mechanism of Cavity Growth in Copper during High-Temperature Fatigue, *Met. Sci.* 2 (1968) 51-58.
- [62] R. Udo, H. Nishikawa, H. Hato, K. Miyazaki, K. Masaki, H. Numakura, Effect of Loading Method and Mean Stress on Fatigue Strength of Super Duplex Stainless Steel, *Tetsu-to-Hagané* 103 (2017) 201-207.
- [63] S. Taira, Y. Murakami, R. Koterazawa, Dynamic Creep of Low Carbon Steel at Elevated Temperature as Related with the Residual Stresses Retained after Dynamic Creep under Combined Stresses of Static Tension and Alternating Bending, *J. Jpn. Soc. Test. Mat.* 8 (1959) 781-786.
- [64] R. Ohtani, T. Kitamura, W. Zhou, Effect of Compressive Creep on Crack Propagation of Type 304 Stainless Steel under Time-Dependent Creep-Fatigue Conditions, *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 40 (1991) 1290-1296.

著者の研究業績

査読付き論文

- [1] A. Niwa, Y. Akita, K. Enomoto, R. Aoyama, H. Akebono, A. Sugeta, High temperature fatigue properties of Oxide-Dispersion- Strengthened platinum-10% rhodium alloy, *Procedia Structural Integrity* 19 (2019) 106-112.
- [2] A. Niwa, Y. Akita, K. Enomoto, R. Aoyama, H. Akebono, A. Sugeta, High-temperature bending fatigue properties of oxide dispersion-strengthened platinum–rhodium alloy under high axial stress, *International Journal of Fatigue* 132 (2020) 105385.
- [3] A. Niwa, Y. Akita, J. Arakawa, H. Akebono, A. Sugeta, Life prediction of oxide dispersion-strengthened platinum–rhodium alloy subjected to high-temperature bending fatigue under axial stress, *International Journal of Fatigue* 140 (2020) 105808.

国際会議発表

- [1] A. Niwa, Y. Akita, K. Enomoto, R. Aoyama, H. Akebono, A. Sugeta, High temperature fatigue properties of Oxide-Dispersion- Strengthened platinum-10% rhodium alloy, 8th Edition of the International Conference on Fatigue Design, Senlis, France, (2019-11).

国内学会発表

- [1] 青山麟太郎, 榎本寛大, 丹羽章文, 曙紘之, 菅田淳, 酸化物分散強化白金-10%ロジウム合金の高温疲労・クリープ特性および破壊形態の解明, 高温強度・破壊力学合同シンポジウム, 熊本, (2017-12).
- [2] 青山麟太郎, 榎本寛大, 丹羽章文, 曙紘之, 菅田淳, 軸力および曲げ応力下での酸化物分散強化白金-10%ロジウム合金の高温疲労特性, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス, 福井, (2018-12).
- [3] 榎本寛大, 青山麟太郎, 丹羽章文, 曙紘之, 菅田淳, 白金ロジウムの疲労強度特性に及ぼす平均応力の影響, 日本機械学会 中国四国学生会 第 48 回学生員卒業研究発表講演会, 徳島, (2018-3).
- [4] 榎本寛大, 丹羽章文, 曙紘之, 菅田淳, 酸化物分散強化型白金ロジウム合金の疲労特性に及ぼす平均応力の影響, 日本機械学会 2019 年度年次大会, 秋田, (2019-9).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、広島大学大学院先進理工系科学研究科、機械材料強度学研究室の菅田淳教授、曙紘之准教授、荒川仁太特任助教より賜りました多大なるご指導、ご鞭撻に対し、厚く御礼申し上げます。著者が企業に籍を置く身でありながらここまで研究活動を進めてこられたのも、菅田淳教授、曙紘之准教授、荒川仁太特任助教に様々なサポートを頂いた結果であり、先生方に改めて感謝の意を表します。

慶應義塾大学理工学部、小茂鳥潤教授には、本研究の前段階の検討において多くのご助言を賜り、また、学会の場におきましても様々なご配慮を頂きました。厚く御礼申し上げます。

静岡大学工学部、菊池将一准教授には、学会などの場で数多くの先生方をご紹介頂きました。今後の研究活動の糧となる人脈を広げることができ、心より感謝いたします。

本論文は、著者が博士課程として在籍している間に修士課程として在籍していた青山麟太郎氏（現マツダ株式会社）、榎本寛大氏（現AGC株式会社）と共同で実施した内容に基づいています。両名の研究に対する真摯な取り組みに感謝の意を表します。また、社会人である著者を温かく受け入れてくださった研究室の皆様にも厚く御礼申し上げます。

AGC株式会社技術本部先端基盤研究所の秋田幸仁氏には、試験片の応力解析において多大なるご協力を頂きました。また、同研究所の山田裕二郎氏には多数のサンプル作製および疲労試験を実施頂きました。両名の協力無くして本論文を完成させることはできませんでした。ここに感謝の意を表します。また、著者に大学院進学を認めてくださった上司の皆様、一緒に議論してくださったチームメンバーの皆様にも厚く御礼申し上げます。

最後に、仕事以外の時間を使いながら研究に注力でき、やり遂げることができたのも、その間ずっと健康でいてくれた両親、義父母、そしてすべてを理解してくれた妻、娘の支えがあったからこそです。心より感謝いたします。

2020年 12月