

# 修士学位論文

単結晶Ni基超合金のクリープ変形における引張圧縮異方性のメカニズム

指導教員 笈 幸次 教授

平成 28 年 1 月 19 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 機械工学専攻

学修番号 16883309

氏名 大橋 健史

## 学位論文要旨 (修士 (工学))

論文著者名 大橋 健史

論文題名：単結晶 Ni 基超合金のクリープ変形における引張圧縮異方性のメカニズム

航空機用ジェットエンジンは、昨今のエアライン間の競争激化からより燃料消費効率の向上が求められ、また環境面でも規制によって低い NOx 値が要求されている。そのため、近年ジェットエンジンの熱効率向上が求められている。これを達成するための最も効率的な方法は、圧力比とタービン入口温度 (TIT : Turbine Inlet Temperature) を上げることである。航空機用エンジンでは TIT に応じた最適圧力比が存在し、圧力比を向上するには、これに応じて TIT の上昇を図る必要がある。民間航空機において、最新のエンジンで TIT は 1600°C にまで達している。また、今後地球環境への負荷低減の要求等により、さらなる高効率化を目指して TIT は 2000°C まで上昇し続けると予想される。

このような高温の状況下では、耐熱合金の果たす役割が大きい。特に高温となるタービンプレードには高温強度・耐食性に優れた Ni 基超合金が用いられる。この Ni 基超合金とは、ニッケルをベースにアルミを添加し、さらにクロム、タングステン、タンタル、レニウムなどの種々の高融点金属などを合金化して高温強度と耐酸化性、耐腐食性などを一層向上させた耐熱合金である。初期の普通製造合金から、1970 年代にはクリープ破壊及び熱ひずみによるクリープ破壊の起点となるタービンプレード長手方向に垂直な結晶粒界をなくした一方向凝固合金が開発され、さらには結晶粒界自体を完全になくした単結晶合金が開発された。この単結晶合金は高温での破壊の起点となる結晶粒界がないことなどから、実用超合金としては最も高強度である。形状に加えて、近年では添加元素の種類や量を変えることで新たな超合金が多く開発されている。それに伴い、単結晶 Ni 基超合金の高温強度に関する研究は数多く行われてきた。その中でも、単結晶超合金特有の <112> すべりが生じる低温高応力 (750°C/750MPa) でのクリープ強度は特に注目されている。近年開発された合金では低温高応力の条件で <112> すべりによって、5-20% におよぶ大きな 1 次クリープひずみが生じる例が報告されている。これは非常に大きなひずみであるため、この低温高応力という条件におけるクリープ強度を調査することは重要である。しかし、これまで行われている研究は引張荷重に関するものが大半であり、圧縮荷重にて強度を評価し、引張と圧縮の異方性を評価した例は非常に少ない。

実際、圧縮強度はタービンブレードの高温強度に大きく影響する。高温化に対応するためブレード内部には冷却用の空冷孔が設けられているが、その形状は非常に複雑でありエンジンの作動中にブレードには、引張応力のみでなく圧縮応力も負荷されることが分かっている。さらに、単結晶 Ni 基超合金には特有の引張圧縮異方性があり、圧縮ひずみの負荷時間が長くなるにつれ、熱-機械疲労 (Thermo-Mechanical Fatigue: TMF) 寿命が大幅に低下すると報告されており、実用上の大きな問題となっている。そのため、この合金のクリープ強度における圧縮特性についても詳細に把握する必要がある。

また、熱処理に関して時効処理後の冷却速度に応じて合金中の微視組織が変化し、クリープ強度に影響を与えることが示されているが、実用合金においてその影響を詳細に調査した例は少ない。

そこで、本研究では米国 Cannon-Muskegon 社で開発された実用合金 CMSX-4 を供試材とし、異なる 3 種類 (AC, 2S, FC) の熱処理を施し、 $\langle 112 \rangle$  すべりが生じる低温高応力の  $750^{\circ}\text{C}/750\text{MPa}$  という条件において引張と圧縮両方の荷重でクリープ試験を行うことで、各熱処理における圧縮特性と引張圧縮異方性のメカニズムを解明することを目的とした。

本稿は 6 章構成である。

第 1 章は緒言とし、研究背景および本研究の目的を記した。

第 2 章は理論とし、本研究で用いた単結晶超合金 CMSX-4 の構造や変形機構に関する基礎知識、高温での変形の基礎、さらに本研究で重要な役割となる透過型電子顕微鏡の基礎知識に関して記した。

第 3 章は実験方法とし、本研究で用いた合金の詳細、熱処理方法、強度試験片および組織観察試料の作製方法、クリープ試験、顕微鏡観察について記した。

第 4 章は実験結果とし、CMSX-4 クリープ試験、透過型電子顕微鏡による変形組織、EDS (エネルギー分散型 X 線分光器) 元素分析の結果を示した。[001] 方位のクリープ試験では、AC 材と 2S 材で大きな異方性を生じていたが、FC 材では異方性は小さかった。透過型電子顕微鏡像では AC, 2S, FC それぞれの熱処理で双晶を観察でき、その密度はクリープ時間とともに増加していた。また、[011] 方位のクリープ試験では各熱処理ともに非常に大きな引張圧縮異方性が生じていた。EDS 元素分析では、 $\gamma$  マトリックスと  $\gamma'$  相への各添加元素の分配は各熱処理でおおよそ同じような傾向となり、高温強度に大きく寄与する Re (レニウム) はマトリックスに主として分配されていた。また、2 次析出  $\gamma'$  に関しては、2S 材において 1 次析出  $\gamma'$  同様に Re はマトリックスに主として分配されるという結果となった。

第 5 章は考察とし、第 4 章で記した実験結果に関して、透過型電子顕微鏡で観察された双晶を中心に引張クリープと圧縮クリープ間での変形機構の違いに

ついて詳細に考察した。また、高温強度に大きく寄与する元素 Re についても EDS 元素分析の結果からその影響について考察した。

第 6 章は結言とし、本研究で得られた知見を端的に述べた。最後に本稿を作成するにあたって用いた参考文献，謝辞を述べた。

# 目次

1章 緒言	6
1.1. 研究背景	6
1.2. 研究目的	13
2章 理論	14
2.1.単結晶 Ni 基超合金の基本事項	14
2.1.1. 単結晶 Ni 基超合金の構造	14
2.1.2. 逆温度依存性	15
2.2.変形機構	17
2.2.1.すべり変形	17
2.2.2.シュミット因子	17
2.2.6.L1 <sub>2</sub> 構造のせん断	21
2.2.7.双晶変形	23
2.3.単結晶 Ni 基超合金の格子回転	24
2.3.1.{111}<110>すべり系の格子回転	25
2.3.2.{111}<112>すべり系の格子回転	26
2.4.標準ステレオ三角形	27
2.5.高温での変形	28
2.5.1.クリープ変形	28
2.5.2.クリープ機構	29
2.6.透過型電子顕微鏡および回折図形について	31
2.6.1.透過型電子顕微鏡の原理	31
2.6.2.電子回折パターン	32
3章 実験方法	36
3.1.供試合金	36
3.2.熱処理条件	36
3.3.試験片作製	37
3.3.1.方位解析	37
3.3.2.試験片切り出し	38
3.3.3.試験片研磨	39
3.4.クリープ試験	39
3.5.TEM 観察	40
3.5.1.TEM 試料作製	40
3.5.2.TEM 観察	40
3.6.EBSD 解析	41

3.6.1.EBSD 試料作製.....	41
3.6.2.EBSD 解析.....	41
3.7.EDS 元素分析.....	41
<b>4 章 実験結果</b> .....	<b>42</b>
4.1.供試材の組織観察.....	42
4.2.クリープ試験.....	42
4.2.1. [001]クリープ試験.....	42
4.2.2. [011]クリープ試験.....	46
4.3.TEM 観察.....	50
4.3.1.[001]圧縮クリープ TEM 観察.....	50
4.3.2.[011]圧縮クリープ TEM 観察.....	54
4.4.EBSD 解析.....	55
4.5.EDS 元素分析.....	58
<b>5 章 考察</b> .....	<b>61</b>
5.1.[001]方位変形機構.....	61
5.1.1.引張・圧縮クリープ機構.....	61
【圧縮クリープ】.....	61
【引張クリープ】.....	65
【引張圧縮クリープ機構まとめ】.....	65
5.1.2.微視組織および添加元素の影響.....	68
【2次析出 $\gamma'$ の影響】.....	68
【添加元素濃度の影響】.....	70
【微視組織と元素濃度の影響まとめ】.....	71
5.2.[011]方位変形機構.....	74
<b>6 章 結論</b> .....	<b>75</b>
参考文献.....	76
謝辞.....	78

# 1 章 緒言

## 1.1. 研究背景

航空機用ジェットエンジンは、昨今のエアライン間の競争激化からより燃料消費効率の向上が求められ、また環境面でも規制によって低い NOx 値が要求されている。そのため、近年ジェットエンジンの熱効率向上が求められている[1]。

これを達成するための方法には圧縮機、タービン部等の効率を上げ、エンジン内部におけるエネルギー損失を減らすことが挙げられるが、最も効率的な向上策は圧力比とタービン入り口温度 (TIT : Turbine Inlet Temperature) を上げることである。航空機用エンジンでは TIT に応じた最適圧力比が存在し、圧力比を向上するには、これに応じて TIT の上昇を図る必要がある。

Fig.1.1 にエンジンの種類の変移と TIT との関係を示す。民間航空機にガスタービンエンジンが本格的に導入されたのは 1950 年代であり、TIT は 900°C であった。以降、航空機の大型化、高性能化に対応して、TIT は年平均約 10°C の割合で上昇し続け、最新のエンジンでは 1600°C にまで達するに至っている。今後地球環境への負荷低減の要求等により、さらなる高効率化を目指して TIT は 2000°C まで上昇し続けると予想される[2]。

このような高温の状況下では、耐熱合金の果たす役割が大きい。特に高温となるタービンブレードには高温強度・耐食性に優れた Ni 基超合金が用いられる。この Ni 基超合金とは、ニッケルをベースにアルミを添加し、さらにクロム、タングステン、タンタル、レニウムなどの種々の高融点金属などを合金化して高温強度と耐酸化性、耐腐食性などを一層向上させた耐熱合金である。初期の普通鋳造合金から、1970 年代にはクリーブ破壊及び熱ひずみによるクリーブ破壊の起点となるタービンブレード長手方向に垂直な結晶粒界をなくした一方向凝固合金が開発され、さらには結晶粒界自体を完全になくした単結晶合金が開発された (Fig.1.2)。この単結晶合金は高温での破壊の起点となる結晶粒界がないことなどから、実用超合金としては最も高強度である[2][3]。

このように、単結晶 Ni 基超合金は航空機エンジン用の材料として非常に重要な役割を担っている。そのため、この合金に関する研究は古くから行われてきた。1960 年代には Kearら[4,5,6]が単結晶 Ni 基超合金の有する L1<sub>2</sub> 型格子 (FCC 型超格子, 2 章参照) における転移の運動に関する研究を行い、 $\gamma'$  粒子のせん断機構を明らかにしている。

それからさらに、実用合金におけるクリーブ試験を中心とした研究が多くなされてきた。代表的なものに Leverant ら[7]による Mar-M200 単結晶超合金の研究がある。彼らは 1400°F (760°C)/100ksi(689MPa)の条件でクリーブ試験を行っている。上述したようにジェットエンジン内でタービンブレードは 1000°C 以上の高温にさらされるのだが、ブレード内部は温度上昇を和らげるための空冷孔が設けられており非常に複雑な形状となっており (Fig.1.3(a))、温度勾配も大きくなっている (Fig.1.3(b))。そのため、1000°C 以上の高温の部分から 700°C 台といった低温部分も存在している (単結晶 Ni 基超合金においては 700°C~800°C を低温、

900°C～を中間温度、1000°C以上を高温というくり方をする)。そのため、760°Cという温度は稼働時を考慮すると非常に重要な温度となる。加えて Fig.1.3(b)からわかるように低温部分程高応力が負荷されていることがわかる。そのため試験応力も 689MPa と比較的高い応力となっている。さらに 760°Cの低温域において高応力が負荷されると<112>すべり（詳しくは2章参照）が生じやすくなるため、1400F(760°C)/100ksi(689MPa)という条件でのクリープ試験を行うことは非常に重要となる。

Leverant らはこの条件において、a<112>転位対による  $\gamma$ - $\gamma'$ のせん断を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した (Fig1.4)。また Mar-M200 のクリープ曲線は潜伏期間→1次クリープ→2次クリープ→3次クリープの順に生じるとし、荷重負荷方位が[001]からずれると1次クリープひずみに大きな違いが生じるところを示した。この違いはシュミット因子と{111}<112>すべり系に要因があり、[001]方位付近では4つのすべり系が働き、[001]-[011]境界では2つのすべり系、そして[001]-[111]境界では単一すべりとなるとした。複数のすべり系が働く場合より早くひずみ硬化するため、2次クリープへ早く遷移するため1次クリープひずみは抑えられる。そのため、[001]付近の方位でのクリープが最も1次クリープひずみは小さな値となるとした。

この研究に続き、MacKay ら[8]は Mar-M247 単結晶超合金に関して、774°C/724MPa でのクリープ試験を行い、クリープ強度の方位依存性をさらに詳しく調査している。その結果を標準ステレオ三角形上にまとめたものを Fig.1.5 に示す。MacKay らは方位の影響についてシュミット因子と格子回転の観点から説明をした。

このように初期の段階から多くの研究がなされていく中、様々な単結晶 Ni 基超合金が開発された。単結晶 Ni 基超合金は世代を重ねるにつれ添加元素の種類、量を変化させることで強度上昇を図っている (Table1.1)。様々な添加元素の中で Re は高温強度上昇に大きく寄与することから Re の添加量により世代分類がなされている。1970年代後半に一方向凝固材に比べて耐用温度が 50°C高い、PWA1480、CMSX-2 などで Re を含有していない第1世代超合金が開発された。そののちに、Re 添加による耐食性、高温強度の改善効果が知られるようになり、第一世代合金に Re を約 3wt%含有する PWA-1480、CMMSX-4 などの第2世代超合金が開発され、現在も広くい実機使用されている。第2世代超合金は第1世代超合金よりも耐用温度が 25°C向上した[1]。さらに Re を 5~6wt%含有する CMSX-10 等の第3世代超合金が開発され、耐用温度は 1050°Cまでに達している。また、長時間組織安定性の向上を目指し、Reに加え、Ru を 2~3wt%添加した第4世代超合金が、米国 GE 社、フランス SENCMA 社および NIMS により研究開発されている。また、さらに Ru 添加量を増加した TMS-162 などの開発が NIMS により行われ、世界的にも注目されている[1]。

このように多くの合金が開発される中、Rae と Reed[9,10]は Re を 3wt%含有する第2世代超合金 CMSX-4 に関して 750°Cでのクリープ試験を行っている。クリープ曲線は Fig.1.6 のようになっており、1次クリープひずみが非常に大きい結果となっている。これは Re を含有する単結晶超合金の特徴であり、Leverant と Kaer ら[7]の研究によりこの大きなひずみは



逆位相境界や積層欠陥を伴う  $a/2\langle 112 \rangle$  転位対により  $\gamma'$  相が大規模にせん断されることが原因であると説明されている。また、Rae らは  $\gamma'$  相をせん断する転位対を“積層欠陥対”や“転位リボン”と呼称している。

このように合金開発に伴い多くの研究が行われてきた。他の世代の超合金に関しても同様に多くの研究がなされているが、Re や Ru といった元素には特に注目が置かれてきた。

また、添加元素の観点以外にも熱処理に主眼を置いた研究も行われてきた。Caron と Kahn[11]は  $\gamma'$  相のサイズが小さくなるにつれ、1次クリープひずみが増加することを様々な単結晶超合金について示した。さらに、 $\gamma$  マトリックス中に微細に析出する二次析出  $\gamma'$  の影響についても研究されており、SRR99 や CMSX-4 に関して、二次析出  $\gamma'$  によって1次クリープひずみが増加することが報告されている[12,13]。また 1000°C以上の高温において二次析出  $\gamma'$  が転位に与える影響や二次析出  $\gamma'$  中の元素濃度などについて詳細に調べた最近の研究もある[14]。

以上のように、単結晶 Ni 基超合金については初期における変形機構の研究に始まり、実機使用に向け方位依存性の研究、さらに合金開発に伴い添加元素の影響の研究など現在にわたり様々な研究が行われている。

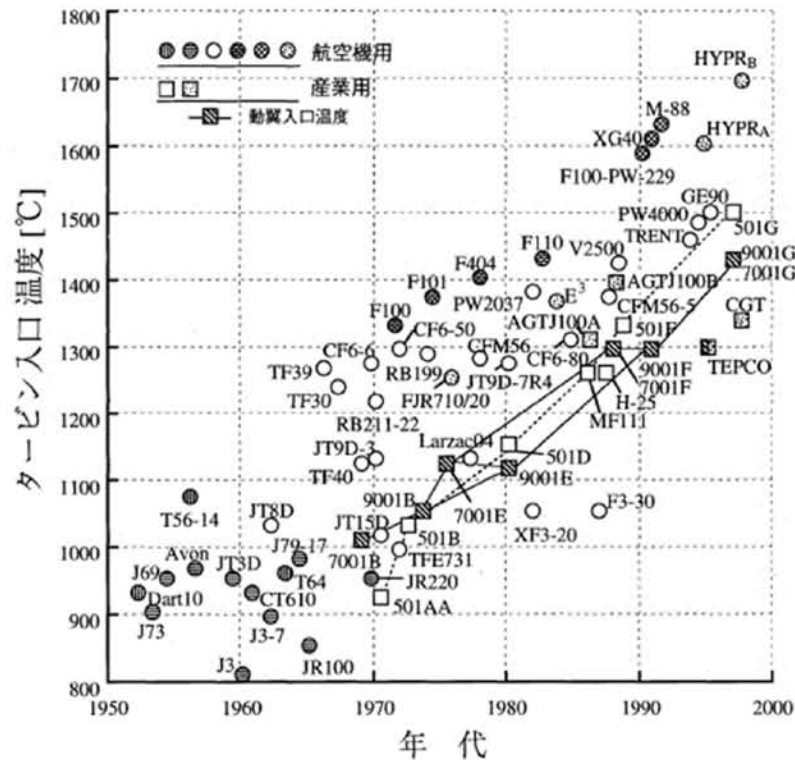


Fig.1.1 History of TIT[2].

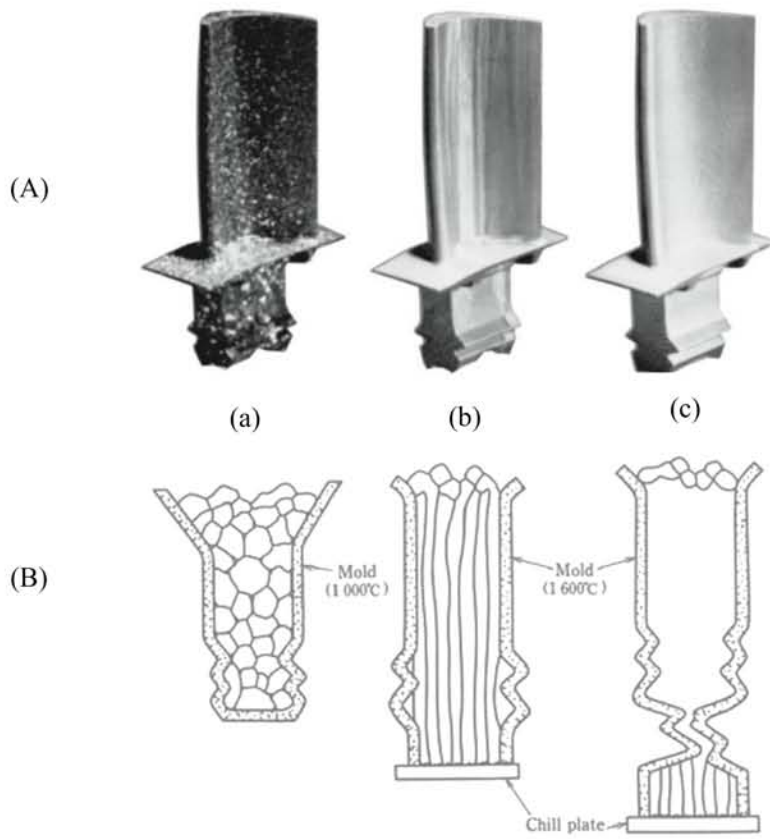


Fig.1.2. Transition of turbine blade for casting process from (a) conventional casting and (b)directional solidification to (c)single crystal.

(A)real turbinblade[15],(B)Schematic illustration [16].

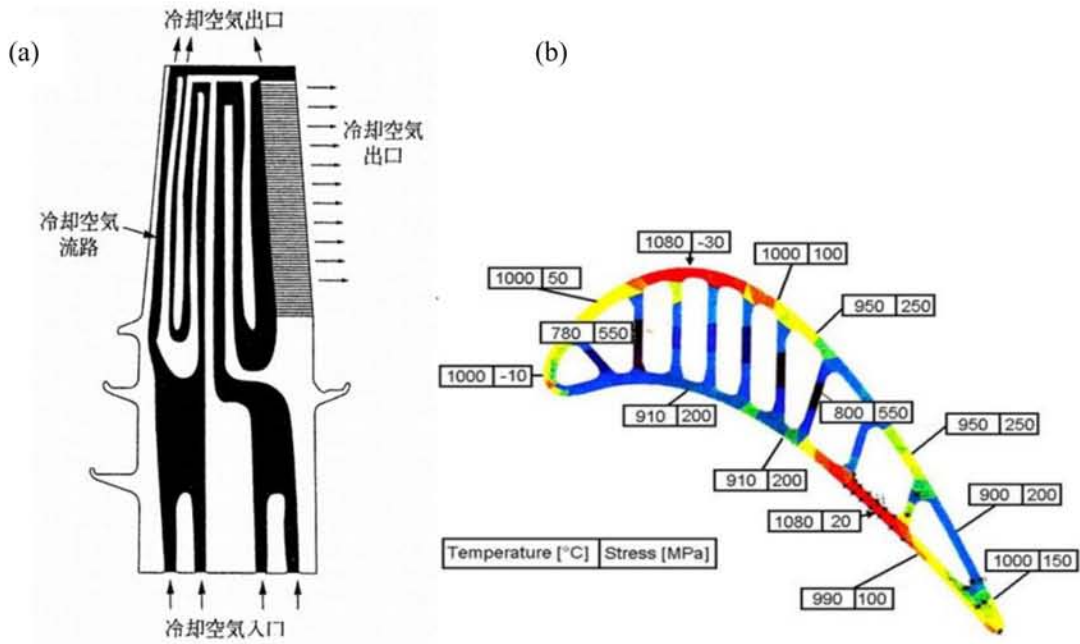


Fig.1.3 Inner structure of turbine blade

(a) Cooling channels of turbine blade[17],(b)Distribution of temperature and stress [18].

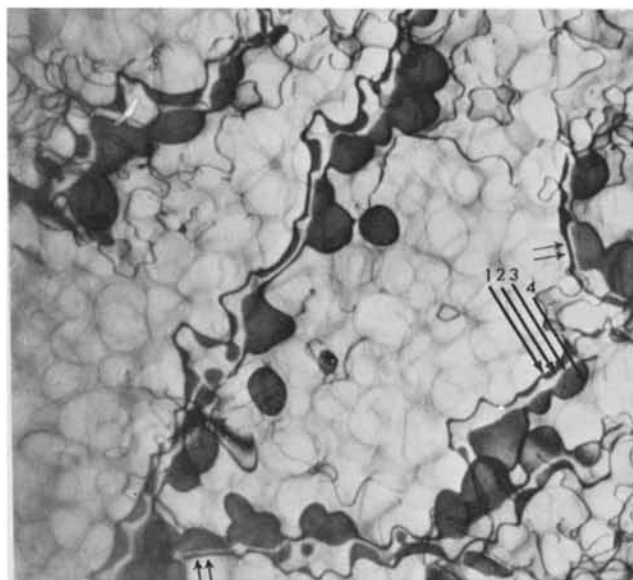


Fig.1.4 Transmission micrograph of a section parallel to the critical plane, $(\bar{1}11)$ ,showing  $a(\bar{1}12)$  ribbon in the single crystal superalloy [7].

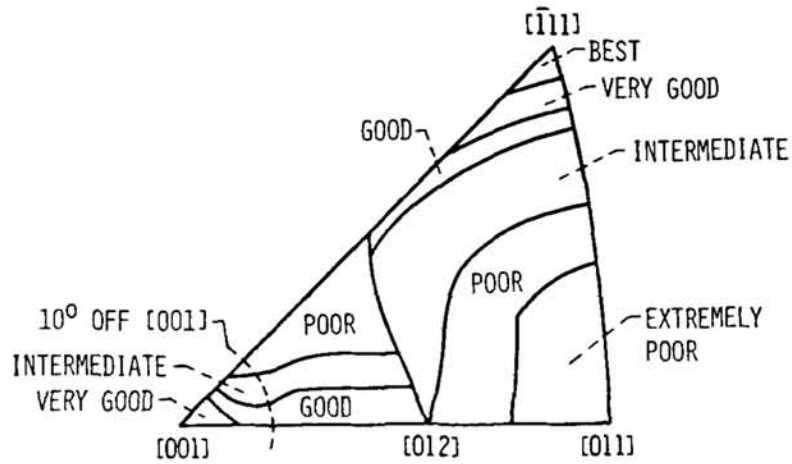


Fig.1.5 Orientation dependence of creep performance for Mar-M200 and Mar-M247 single crystal at about 760°C[8].

Table1.1 Chemical composition of typical single crystal Ni-based superalloys[2].

gen.	Alloy	Cr	Co	Mo	W	Ta	Re	Ru	Nb	Al	Ti	Hf	Ir	Ni
1st	PWA1480	10	6	-	4	12	-	-	-	5	1.5	-	-	Bal.
	Rene N4	12.8	9	1.9	3.8	4	-	-	0.5	3.7	4.2	-	-	
	SRR99	8	5	-	10	3	-	-	-	5.5	2.2	-	-	
	AM1	8	6	2	6	9	-	-	-	5.2	1.2	-	-	
	AM3	8	6	2	5	4	-	-	-	6	2	-	-	
	CMSX-2	8	5	0.6	8	6	-	-	-	5.6	1	-	-	
	MC2	8	5	2	8	6	-	-	-	5	1.5	-	-	
2nd	CMSX-4	6.5	9	0.6	6	6.5	3	-	-	5.6	1	0.1	-	
	PWA1484	6	10	2	6	9	3	-	-	5.6	-	0.1	-	
	SC180	5	10	2	5	8.5	3	-	-	5.2	1	0.1	-	
	Rene N5	7	7.5	1.5	5	6.5	3	-	-	6.2	-	0.15	-	
3rd	CMSX-10	2	2	0.4	5	8	6	-	0.1	5.7	0.2	0.03	-	
	Rene N6	4.2	12.5	1.4	6	7.2	5.4	-	-	5.75	-	0.15	-	
	RR2100	2.5	12	-	9	5.5	6.4	-	-	6	-	-	-	
	TMS-75	3	12	2	6	6	5	-	-	6	-	0.1	-	
4th	EPM102	2	16.5	2	6	8.25	5.95	3	-	5.55	-	0.15	-	
	RR2101	2.5	12	-	9	5.5	6.4	2	-	6	-	-	-	
	TMS-173	2.8	5.6	2.8	5.6	5.6	6.9	5	-	5.6	-	0.1	-	
	TMS-138	2.9	5.8	2.9	5.8	5.5	4.9	-	-	5.8	-	0.1	3	
5th	TMS-162	2.9	5.8	3.9	5.8	5.6	4.9	6	-	5.8	-	0.1	-	
	TMS-196	4.6	5.6	2.4	5	5.6	6.4	5	-	5.8	-	0.1	-	

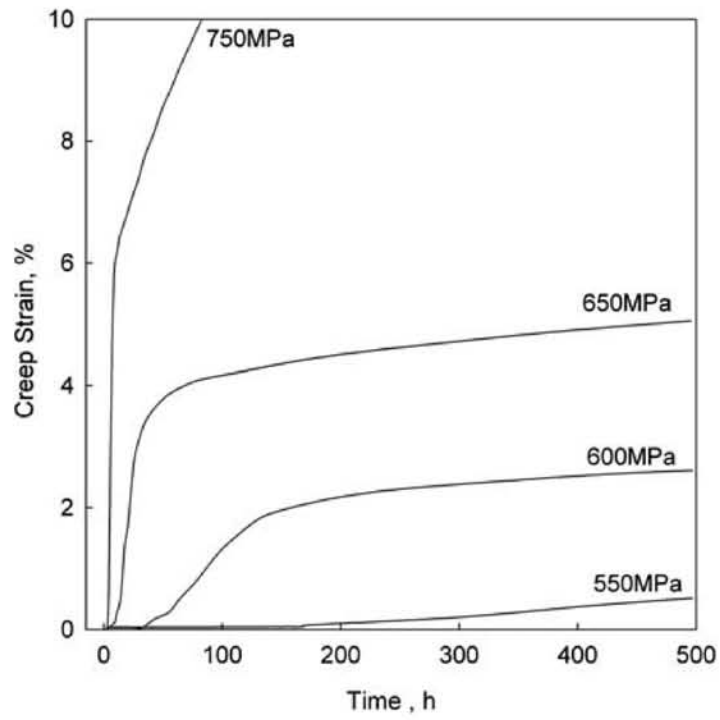


Fig.1.6 Creep curves for CMSX-4 deformed at 750°C at various magnitudes of applied stress[10].

## 1.2. 研究目的

研究背景でみてきたように、単結晶 Ni 基超合金に関して非常に多くの研究が行われてきた。しかし、それらは引張クリープによるものが大半であり、圧縮クリープに関して行っている研究はほとんどない。

また、上述したように高温化に対応するためブレード内部には冷却用の空冷孔が設けられている。しかし、その形状は非常に複雑であり、エンジンの作動中に、ブレードには引張応力のみでなく圧縮応力も負荷されることが分かっている。また、単結晶 Ni 基超合金には特有の引張圧縮異方性があり、圧縮ひずみの負荷時間が長くなるにつれ、熱 - 機械疲労(Thermo-Mechanical Fatigue: TMF)寿命が大幅に低下すると報告されており[19]、実用上の大きな問題となっている。そのため、この合金のクリープ強度における引張・圧縮両方の変形特性を把握する必要がある。これまでの研究では、一般的に降伏応力の引張圧縮異方性については Lall, Chin and Pope による交差すべりのしやすさに基づく“Core width effect”モデルによって説明されている[20]。また、Shah らはクリープ変形の引張圧縮異方性について“Core width effect”により説明した[21]。その一方で、クリープ強度の引張圧縮異方性に関して、Kakehi[22]や Knowles[23]は $\langle 112 \rangle$ すべりに起因する機械的双晶により説明した。そのため、引張クリープに関しては $\langle 112 \rangle$ すべりによる変形、圧縮クリープに関しては機械的双晶による変形が中心になるとされているが、 $\langle 112 \rangle$ すべりと機械的双晶の間の明確な関連ははまだ明らかとされていない。

さらに、単結晶超合金において  $\gamma'$  粒子の大きさはクリープ強度に影響を与えると考えられており[21]、Bhowal ら[24]は RENE95 のクリープメカニズムが  $\gamma'$  粒子径により変化することを示した。また、熱処理に関して時効処理後に急速冷却を行うと、 $\gamma'$  粒子のほかに  $\gamma$  マトリックス中に細かな 2 次析出  $\gamma'$  が析出する。この 2 次析出  $\gamma'$  は、実質的に  $\gamma'$  粒子間隔を変化させることから、単結晶 Ni 基超合金のクリープに対し影響を及ぼす[22]。そのため、2 次析出  $\gamma'$  がクリープ強度に及ぼす影響を明らかにすることは重要であるが、実用合金において 2 次析出  $\gamma'$  に関する研究を行った例は少ない。

以上から、本研究では単結晶超合金の圧縮特性と 2 次析出  $\gamma'$  の影響について重点を置いている。そこで、第 2 世代超合金である CMSX-4 に関して 3 種類の異なる熱処理を施し、750°C/750MPa の条件で引張・圧縮のクリープ試験を行い、それぞれの熱処理における引張圧縮異方性のメカニズムを解明することを目的とした。

## 2章 理論

本研究で用いた単結晶 Ni 基超合金は様々な独自の特性を持つ金属材料である。そのためこの章では単結晶 Ni 基超合金に特有の性質を中心に解説する。さらに本研究において重要な役割となる透過型電子顕微鏡の基礎知識についても簡単に解説する。

### 2.1.単結晶 Ni 基超合金の基本事項

#### 2.1.1. 単結晶 Ni 基超合金の構造

Ni 基超合金は、 $\gamma$  相中に約 60~70%の  $\gamma'$  相が整合析出する析出強化型合金である。Fig.2.1 に単結晶 Ni 基超合金の透過型電子顕微鏡像を示す。ここで  $\gamma$  相とは Ni をベースとする固溶体であり、面心立方構造を持つ。また  $\gamma'$  相は  $\text{Ni}_3\text{Al}$  を基本組成とする金属間化合物（規則的結晶構造を持つ金属元素の化合物）である。強度を高めるため、Ti, Ta 等の合金元素が添加されている。 $\gamma'$  相は面心立方格子の面心に Ni が位置する  $\text{L1}_2$  型構造である[25]。Fig.2.2 に  $\gamma$  相、 $\gamma'$  相の構造の模式図を示す。

強化相が析出しているにもかかわらず、単結晶と呼ぶことができるのは、この析出相が母相と整合であり、マクロ的には単結晶とみなすことができるためである。つまり、整合相境界は内在するが、結晶粒界は存在しないということである。析出相である  $\gamma'$  相は立方体形状に析出する。立方体形状に析出するのは、析出相間の弾性的相互作用と、(010)面上で相界面エネルギーが低いためであると考えられている。また、立方体形状の析出相の間の母相チャンネルに微細な  $\gamma$  相が観察される。この微細な析出相は、900°C以下では、母相チャンネル中での転位の運動の障壁となり、小さいながらも重要な役割を果たす[25]。

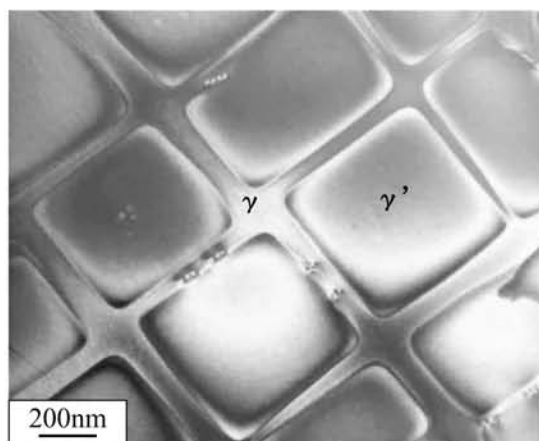


Fig.2.1 Transmission micrograph of single crystal Ni base superalloy.

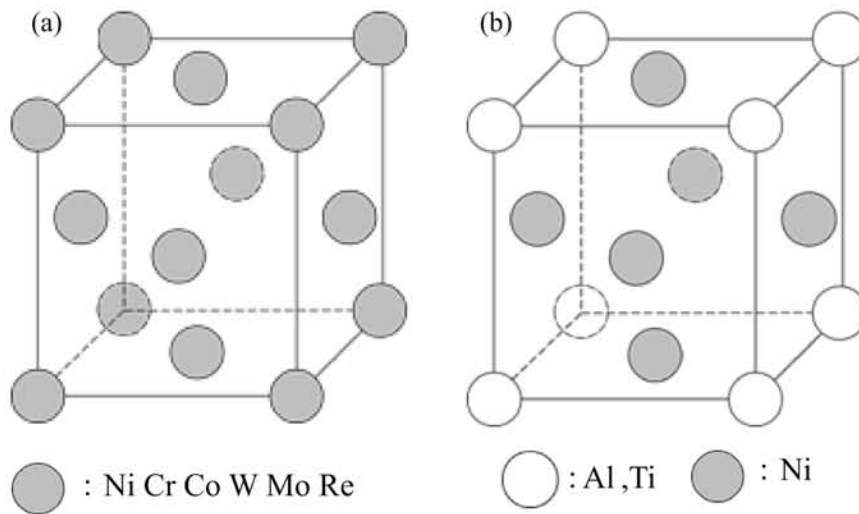


Fig.2.2 Crystalline structure of single crystal Ni based superalloy,  
(a)  $\gamma$  matrix, (b)  $\gamma'$  phase.

### 2.1.2. 逆温度依存性

一般的に、金属の強度は温度上昇と共に低下していく。しかし Ni 基超合金は温度の上昇と共に強度が増加する。これには  $\gamma'$  の温度依存性が関係している。Fig.2.3(a)に示すように  $\gamma'$  相のような  $L1_2$  型の構造を持つ化合物では温度の上昇と共に強度が高くなる異常強化現象が現れる。

規則格子転位は、すべり面である(111)面だけに存在するより(010)面に交差すべりした状態の方が、規則格子転位の全体のエネルギーが低くなるため交差すべりを起こす。この部分がピン留めの役割を果たし、温度上昇とともに交差すべりの頻度が増しピン留めの数が増加するため温度の上昇と共に変形抵抗が高くなる。これは Kear-Wiltsdorf 機構と呼ばれる。[25]この機構によって  $\gamma'$  は高温で強度が上昇する。

さらに、この合金の強度は、構成相である  $\gamma$  相および  $\gamma'$  相の降伏強度を複合則により加算した値よりはるかに大きい (Fig.2.4(b))。これには、 $\gamma/\gamma'$  相境界そのものが強度に寄与している。相界面は転位をトラップする障壁となり、それとともに、相界面は、転位の上昇運動の障壁となるラフト ( $\gamma'$  粒子がいかだ状に再配列する) 組織形成プロセスに寄与し、1000°C以上の高温クリープ強度を高める役割を果たす[25]。このようにして Ni 基超合金は高温において優れた機械特性を有する。



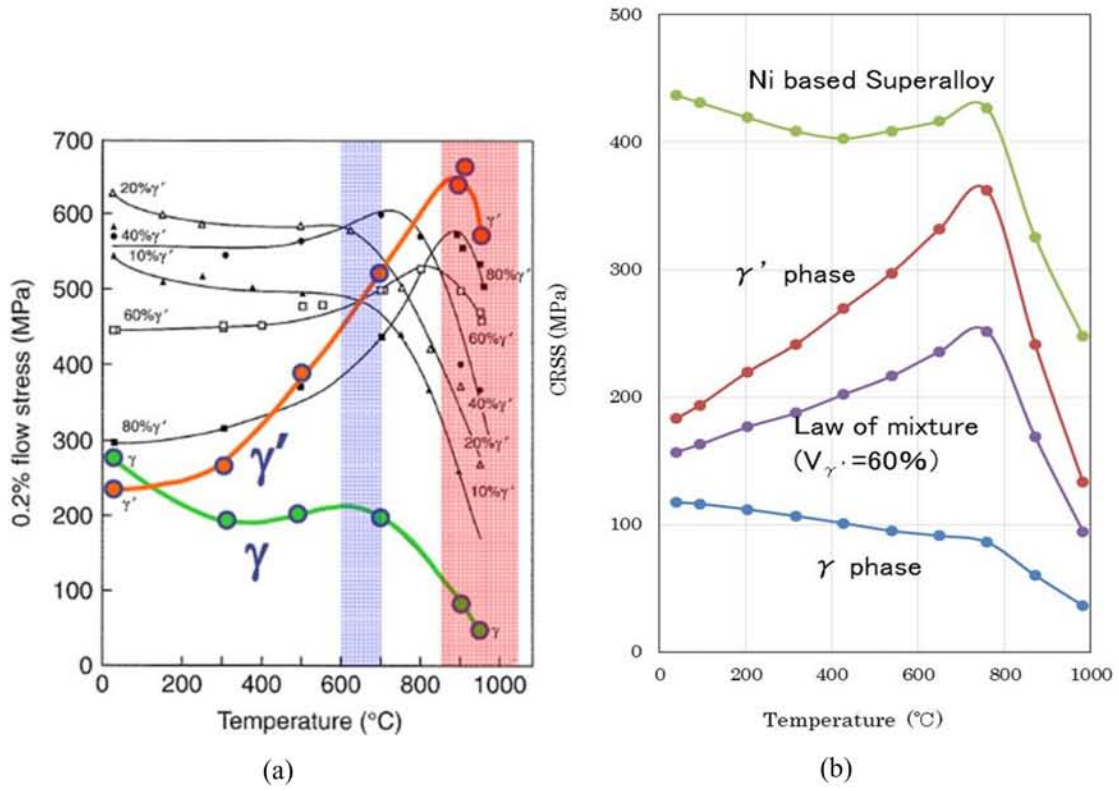


Fig.2.3 Dependence of single crystal superalloy on temperature

(a)  $\gamma$  and  $\gamma'$  phase [26], (b) Complex law[27].

## 2.2.変形機構

### 2.2.1.すべり変形

単結晶金属の塑性変形はすべりによって起こる。すべり変形の模式図を Fig.2.4 に示す。すべりとは金属の結晶を引張ったときに特定の方向にせん断応力が作用することで上下に重なった原子面が相対的にずれることを言う。すべりを起こす面はすべり面と呼ばれ、原則として原子が最も密につまっており、面間隔の最も広い面である。また、すべりを起こす方向は結晶格子中で原子が最も接近して並んでいる方向であり、すべり方向という。すべり面とすべり方向を合わせてすべり系という。

Ni は面心立方構造であるため、すべり面は $\{111\}$ 面、すべり方向は $\langle\bar{1}10\rangle$ 方向である。また、すべり面は等価な面が 4 面、すべり方向は等価な方向が 3 方向存在するためすべり系は計 12 個となる。さらに、これに加え単結晶 Ni 基超合金は固有の $\langle 112\rangle$ 方向へのすべり系があるためすべてで 24 個のすべり系が存在する。

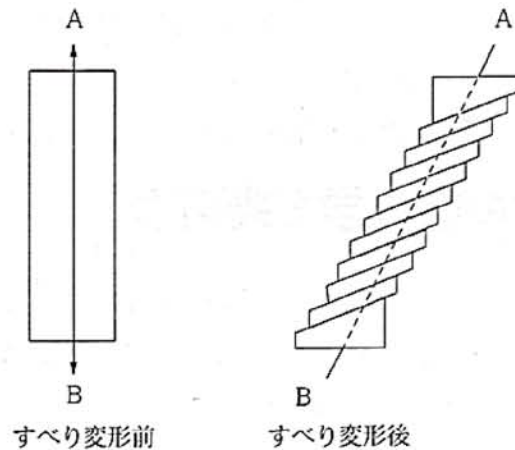


Fig.2.4 Schematic illustration of slip deformation [28].

### 2.2.2.シュミット因子

すべり系の中でどのすべり系が働くかを考慮する際に用いるのがシュミット因子である。

金属のすべりはすべり面に沿ってすべり方向に作用するせん断応力によって生じる。Fig.2.5 に示すように、すべり面への法線と引張軸のなす角を  $\phi$ 、すべり方向と引張軸のなす角を  $\lambda$  とする。試験片の断面積を  $A$ 、引張力を  $F$  とすれば、すべり面に平行ですべり方向に作用するせん断応力  $\tau$  は次式のようにになる。

$$\tau = \frac{F}{A} \cos\lambda \cos\phi = \sigma \cos\phi$$

ここで、 $\cos\lambda \cos\phi$  をすべり系のシュミット因子という。

Ni 基超合金には合計 24 個のすべり系が存在するが、そのすべり系のうちシュミット因子

の最も大きいすべり系で、実際のすべりは起こる。これを主すべり系という。また主すべり系以外のすべり系を二次すべり系という。また、変形していく過程で各すべり系に対する $\lambda$ と $\phi$ の値が変化し、その結果2つのすべり系に対する $\lambda$ と $\phi$ が等しくなることがあり、そうすると二つのすべり系は同時に活動する。これを二重すべりという。同じように、三つあるいはそれ以上のすべり系が同時に活動することを多重すべりという。

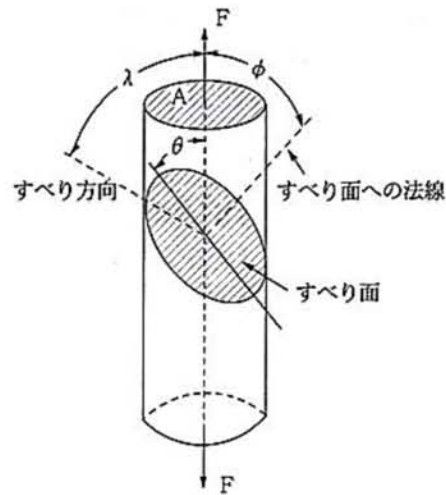


Fig.2.5 Schematic illustration of Schmid factor.

### 2.2.3.転位の運動

上述のすべり変形の担い手となるのが転位である。金属結晶のすべりは、完全結晶（原子がすべて格子点上にあり、また格子点がすべて原子によって占められている結晶）のまま起こり、すべり面を挟んだ両側の原子がいっせいに動くというのが最も簡単な形である。

しかし、実際には、完全結晶のすべりを起こすよりもかなり小さな力で金属を変形させることができる。そのため、Fig.2.6 のようにすべり面の上と下で原子面の数が違う結晶を仮定する。この結晶にせん断応力を加えると、C から C'へと原子面が移動するように、すべり面のある特定の場所ですべりが始まり、それが徐々に伝播するという形で全体のすべりが生じる。ここで、図のC、C'のようにすべり面の上ですでにすべりの起こった部分とまだすべりの起こっていない部分との境界線を転位または転位線と呼ぶ。また、すべり面を挟んでずれた上下の結晶面の相対的なずれと方位を表したベクトルをバーガースベクトル  $\mathbf{b}$  と呼ぶ。結晶中にはこの線状の欠陥が存在するため、金属材料は完全結晶のすべりを起こすよりも小さな力で変形させることができる。

#### 【完全転位と超転位】

すべり変形が起こっても結晶構造そのものは変化しない。したがって、すべり転位のバーガースベクトルは結晶格子の並進ベクトルの一つと一致しなくてはならない。また、転位はバーガースベクトルの二乗に比例した自己エネルギーを有する。そのためなるべく小さな

バーガースベクトルを持つほうが都合がよい。よって、FCC における転位のバーガースベクトルは Fig.2.7(a) のようになり、以下のようにあらわすことができる。

$$b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$$

このように、そのバーガースベクトルが結晶格子の並進ベクトルの一つと一致している転位を完全転位という。

上述したのは 1 種類の原子からなる結晶の場合であるが、単結晶 Ni 基超合金の  $\gamma'$  相などの金属間化合物は超格子を組んでいる。そのため、この格子中では完全転位のバーガースベクトルは Fig.2.7(b) に示すようになる。これは通常の FCC に比べ 2 倍の長さを有している。このように、一般的に規則合金中の完全転位は、純金属や不規則合金の完全転位の整数倍の長さを持つ。これを超格子転位また超転位と呼ぶ[29]。

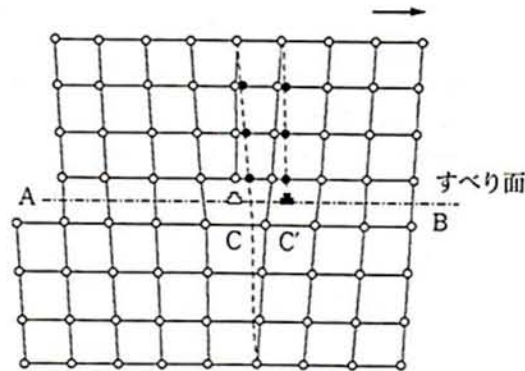


Fig.2.6 Schematic illustration of dislocation.

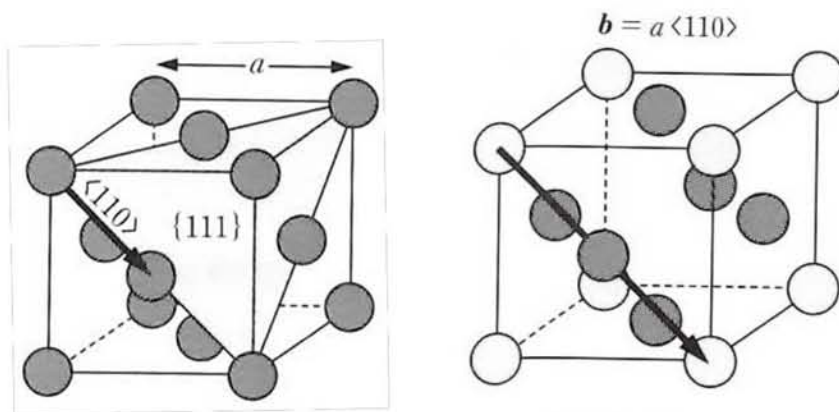


Fig.2.7 Schematic illustration of perfect dislocation[29].

(a)FCC, (b)L<sub>12</sub> structure.

### 2.2.4.積層欠陥(Stacking Fault)

FCC 金属のすべり方向は $\langle 110 \rangle$ である。そのため Fig.2.8(a)の B1 から B2 の位置へ原子を飛び越えて移動することになるが、実際のすべりでは矢印が示すように B1→C1→B2 のように原子の谷間に沿ってジグザグの経路をたどる。

ここで、上述したように  $a/2\langle \bar{1}10 \rangle$  のバーガースベクトルを持つ B1B2 の経路は原子の中心間を結び、完全転位である。それに対し、 $a/6\langle \bar{2}11 \rangle$ 、 $a/6\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$  のバーガースベクトルを持つ B1C1、C1B2 の経路はいずれも原子の中心間を結ぶ格子基本ベクトルではないため、これらは部分転位あるいは不完全転位と呼ばれる。

このような部分転位による原子の動きを Fig.2.8(b)に示す（すべり面を紙面に平行に置いて示している）。図の右から左へと部分転位が動いているとすると、先頭の転位が通り過ぎて次の転位がくるまで、B 原子は C の位置に移っている。すなわちその部分において原子の積み重ねの順序は乱れているということになり、これを積層欠陥と呼ぶ。またこの積層欠陥によって結ばれた転位を拡張転位と呼ぶ。積層欠陥部分は 2~4 原子層の厚さを持つ最密六方格子をなしているため、正常の格子に比べて固有の高いエネルギーを持っており、このエネルギーを積層欠陥エネルギーという[28]。

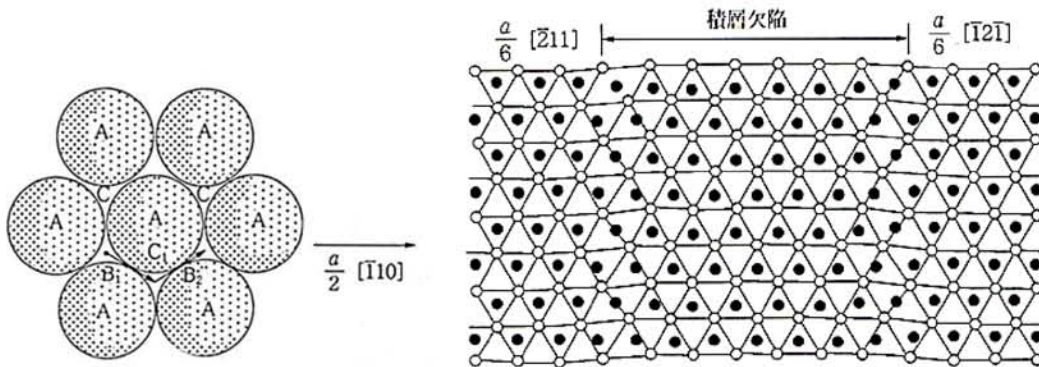


Fig.2.8 Schematic illustration of partial dislocation [28].

(a) Atomic path on (111) plane, (b) Stacking fault between partial dislocations.

### 2.2.5.逆位相境界(AntiPhase Boundary)

積層欠陥が形成されるのと同様に、部分転位が運動することで局所的な結晶構造の変化が生じる。これが  $\gamma$  相などの金属間化合物で生じる場合を考える。Fig.2.7 に示すように  $L1_2$  構造において完全転位のバーガースベクトルは  $b = a\langle 110 \rangle$  となるが、これは 2 本の超部分転位  $b^I = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  と  $b^{II} = \frac{a}{2}\langle 110 \rangle$  に分解できる。この分解した超部分転位のうちの 1 本のみが

運動した時には、局所的に結晶構造が変化した部分を生じる(Fig2.9). この部分を逆位相境界(antiphase boundary, 略して APB)と呼ぶ. これは Fig2.9 において白丸の原子が黒丸へ、黒丸の原子が白丸へ移動することに相当する. そのためこれが規則化されていない通常の FCC と考えるとその結晶構造は乱れていない. そのため, APB は結晶構造自体が乱れる積層欠陥とは区別される.

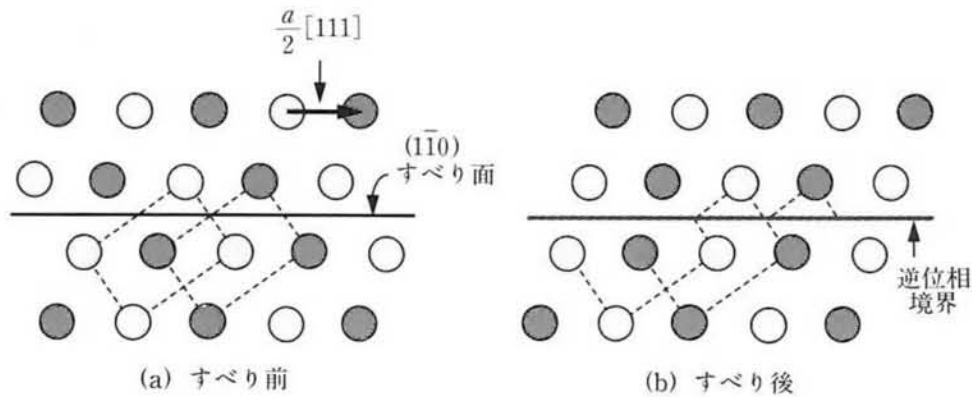


Fig.2.8 Schematic illustration of APB [29].

### 2.2.6.L1<sub>2</sub> 構造のせん断

#### 【 $a\langle 110 \rangle$ 転位によるせん断】

$\gamma'$ 析出物は規則格子であり, そのすべり変形は, 格子定数を  $a$  とすると  $a\langle 110 \rangle$  のバーガスベクトルによるものとなる. これは面心立方構造のバーガスベクトルの 2 倍の大きさであり, このような大きなバーガスベクトルを持つ転位はエネルギー的に存在することができない. そのため, このバーガスベクトルは 2 つの  $a/2\langle 110 \rangle$  超格子転位へと分解する. この超格子転位は Fig.2.9 に示すように, 先行する転位が APB (逆位相境界) を作りながら進み, 追従する転位が APB を打ち消しながら進む. このようにして,  $a\langle 110 \rangle$  転位により,  $\gamma'$ 相はせん断される[10].

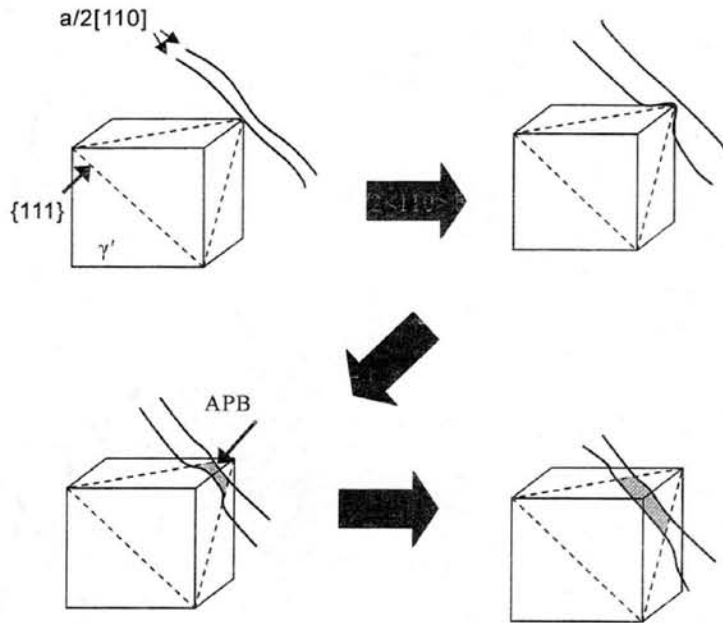


Fig.2.9 Schematic illustration of  $\gamma'$  shearing by  $a\langle 110 \rangle$  dislocations

#### 【 $a\langle 112 \rangle$ 転位によるせん断】

クリープ変形のようにひずみ速度が小さく、転位の運動に拡散が伴う場合には、 $\gamma$ マトリックス中の  $a/2\langle 011 \rangle$ 転位は  $\gamma'$ 析出物界面で反応し以下の式に示すように、 $\langle a/3112 \rangle$ と  $a/6\langle 112 \rangle$ のバーガースベクトルを持つ転位に分解する。

$$\frac{a}{2}[011] + \frac{a}{2}[\bar{1}01] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{1}12] + \frac{a}{6}[\bar{1}12]$$

$a/3\langle 112 \rangle$ 転位は、積層欠陥を形成しながら  $\gamma'$ 相をせん断する。しかし、 $a/6\langle 112 \rangle$ 転位は  $a/3\langle 112 \rangle$ 転位の運動により形成された高エネルギーの積層欠陥が存在するため、APB を形成しなければ  $\gamma'$ をせん断できないので、 $\gamma'$ の界面に残る。ここで、さらに同一すべり面上にもう一本の  $a/2\langle 112 \rangle$ 転位が運動する場合、子の転位も  $\gamma/\gamma'$ 界面において、 $a/3\langle 112 \rangle$ と  $a/6\langle 112 \rangle$ 転位に分解する。すると  $\gamma'$ 界面に残っていた  $a/6\langle 112 \rangle$ は新たな  $a/6\langle 112 \rangle$ 転位との間位に狭い APB を形成することで  $\gamma'$ をせん断できるようになる。最後に  $a/3\langle 112 \rangle$ と  $a/6\langle 112 \rangle$ には先行する  $a/3\langle 112 \rangle$ と  $a/6\langle 112 \rangle$ と同様に、積層欠陥を形成することで  $\gamma'$ をせん断していく (Fig.2.10)。

このようにして  $a/2\langle 112 \rangle$ 転位が  $\gamma$ 相と  $\gamma'$ 相を連続してせん断するとマクロ的な  $\langle 112 \rangle$ すべりが生じる。この4つの転位は、転位リボンと呼ばれ 700 - 800°Cの温度域で  $\gamma/\gamma'$ 組織を大規模にせん断する。[10]

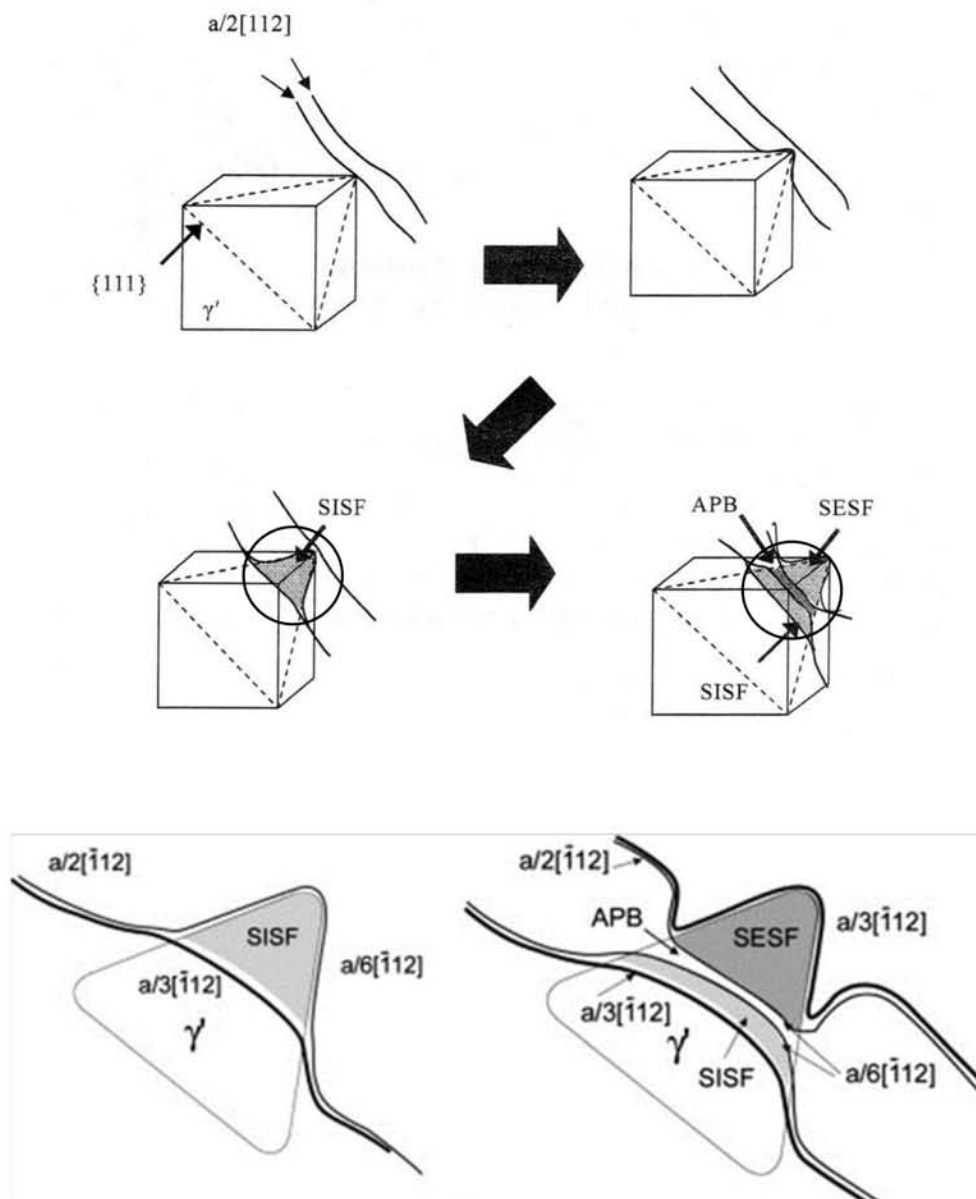


Fig.2.10 Schematic illustration of  $\gamma'$  shearing by  $a\langle 112 \rangle$  dislocations and enlarged illustration of  $(111)$  plane[10].

### 2.2.7. 双晶変形

すべり変形ともう一つの結晶の変形が双晶変形である。双晶とは、ある結晶面に対して二つの結晶が丁度鏡対象の位置にある場合をいう。単結晶が双晶を発生して変形する様子を Fig.2.11 に示す。結晶の中央部および右側の部分は、変形前には黒丸の位置にあって、全



体が単結晶であった。変形することで1, 2, 3の原子列が矢印のようにずれて白丸の位置にくる。ここで、原子列のずれる方向は同じであるが、ずれの大きさは2が1の2倍、3は1の3倍になっている。その結果中央部が左右の結晶のそれぞれに対して鏡対象の位置にくる。この鏡対象の対称面を双晶面、ずれる方向を双晶方向という。FCCでは双晶面が $\{111\}$ 、双晶方向が $\langle 112 \rangle$ である。このようにして変形するのが双晶変形である。すべり変形では、すべり円の片側の結晶は全体として他方の結晶に対してずれる。これに対して双晶変形では、ある原子面のずれの大きさはその面と双晶面の間隔に比例する。また、幾何学的には、すべり変形では結晶がずれて切れるまで変形できるが、双晶変形では幾何学的に決まった限度がある。例えば、Fig.2.11においては原子列8までずれが起こればこれ以上結晶は変形できない。変形に限度があるかないかは、双晶変形とすべり変形の大きな相違である[28,30].

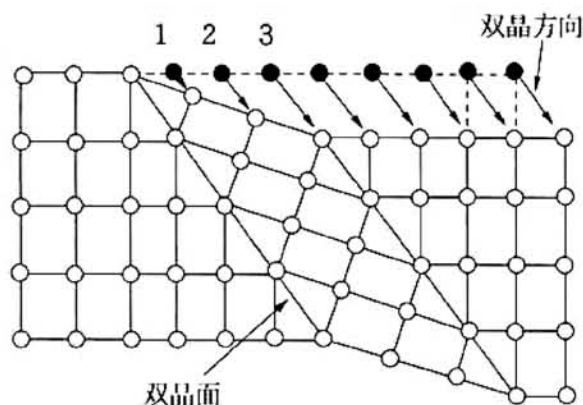


Fig.2.11 Schematic illustration of twinning deformation.

### 2.3.単結晶 Ni 基超合金の格子回転

前に述べたように、単結晶金属を変形させるとすべりによって変形を起こす。しかし、試験機で試料を実験的に変形させようとする際、試験機によって試料の両端が固定されるため、これを考慮する必要がある。今、試料に単軸引張応力が加わり、単一すべりが起こると仮定する (Fig.2.12(a))。このとき、試料両端が拘束されていないとすると、結晶はすべり面に対して平行に一樣な変形をする (Fig.2.12(b))。しかし、実際の引張単軸試験では試料両端部が拘束され、試料軸は応力負荷方位に平行でなければならない。そのため試料には局所的に不均一変形が生じ、すべり面は引張軸に対して回転する (Fig.2.12(c))。このように金属結晶が回転する現象を格子回転と呼ぶ。

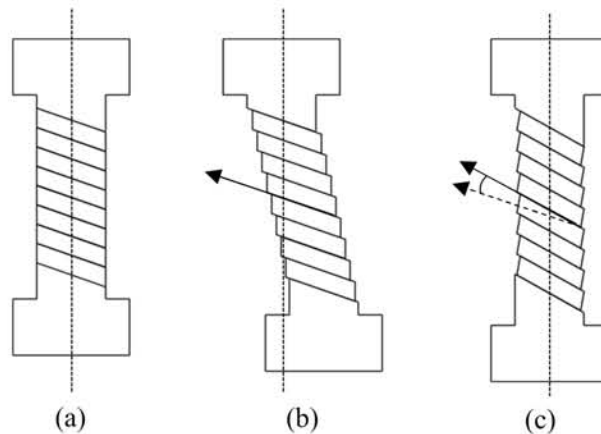


Fig.2.12 Lattice rotation under the tensile single slip deformation.

- (a) Before slip deformation, (b) Slip deformation if two edges can move,  
(c) Common deformation limited by apparatus

### 2.3.1. $\{111\}\langle 110\rangle$ すべり系の格子回転

$\{111\}\langle 110\rangle$ すべり系について詳しく考える。 $\{111\}\langle 110\rangle$ すべり系は FCC 構造において一般的に活動するすべり系である。 $\{111\}\langle 110\rangle$ すべり系の格子回転を Fig.2.13 に示す。初期の引張軸方位が標準ステレオ三角形内部にある場合、単一すべりが起き、変形するにつれてすべり方向は引張軸の方向に向かい回転する。これは、標準ステレオ三角形上では引張軸がすべり方向に向かって回転すると考えることができる。回転が進むと試験片の方位は $[001]$ と $[\bar{1}11]$ を結ぶ斜辺に至る。試験片の方位がこの方位になると $(111)[\bar{1}11]$ すべり系と $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ すべり系の分解せん断応力が等しい値をとり、二重すべりが起こる。このときの主すべり系は最初に活動した $(111)[\bar{1}01]$ すべりであり、共役すべり系は $(\bar{1}\bar{1}1)[011]$ すべりとなる。共役すべり系とは標準ステレオ三角形の内部に試料軸方位を持つ結晶が主すべり系として単一すべりを起こし、その変形により軸方位が回転した結果、ある程度の変形のために活動する2次すべり系のことである。二重すべりと同様に、3つあるいは4つのすべり系が同時に働くこともあり、これを多重すべりという。また、複数のすべり系に対してシュミット因子が等しければ、はじめから多重すべりは起きる[11]。また、試料軸が $[001]$ - $[011]$ 境界にあるときは $(111)[\bar{1}01]$ すべり系と $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ すべり系が同時に働き、試料軸方位は $[001]$ 方向に回転する。このときに働く $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$ を臨界すべり系と呼ぶ。これは結晶に主すべり系の単一すべりのみによる変形が進行すると、それによりだんだん活動しにくくなるすべり系のことである。このように、すべり系に関するシュミット因子の値が減少していくような試料軸方位のことを容易すべり方位と呼ぶ[31]。

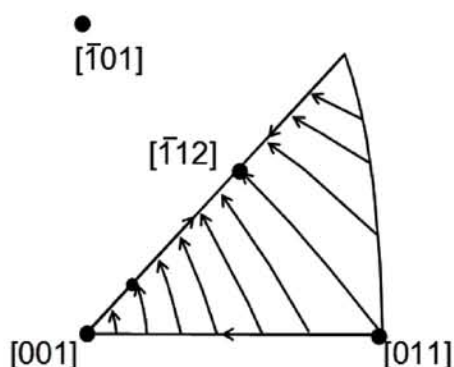


Fig.2.13 Lattice rotation of  $\{111\}\langle 110\rangle$  slip system.

### 2.3.2. $\{111\}\langle 112\rangle$ すべり系の格子回転

単結晶 Ni 基超合金に特有な  $\{111\}\langle 112\rangle$  すべり系の引張に関する格子回転を Fig.2.14 に示す. このすべり系はクリープ変形のようにひずみ速度が遅く, 変形に拡散を伴うような場合に活動する. 標準ステレオ三角形にて主すべり系は  $(\bar{1}11)[\bar{1}\bar{1}2]$  すべり系と  $(111)[\bar{2}11]$  すべり系の 2 通りがある. Fig.2.14 の  $[001]$ -Y 境界と X- $[\bar{1}11]$  境界の両方は標準ステレオ三角形の二重すべりの領域を示す. 試料軸がステレオ三角形の内部または  $[001]$ -X 境界にある場合, 矢印で示されるような容易すべりや回転によってただちに变形し, 二重すべり境界付近に到達するまで回転する. 一方, Y- $[011]$  境界は変形の初期では 2 重すべり状態であるが, 変形が進むに従い, 単一すべりに変化する. このような格子回転が起こるすべり系は不安定 2 重すべりと呼ばれている. さらに  $[001]$  方位は 4 つのすべり系が活動する多重すべり方向,  $[\bar{1}11]$  方位は 3 つのすべり系が活動する多重すべり方位にそれぞれ考えられる.

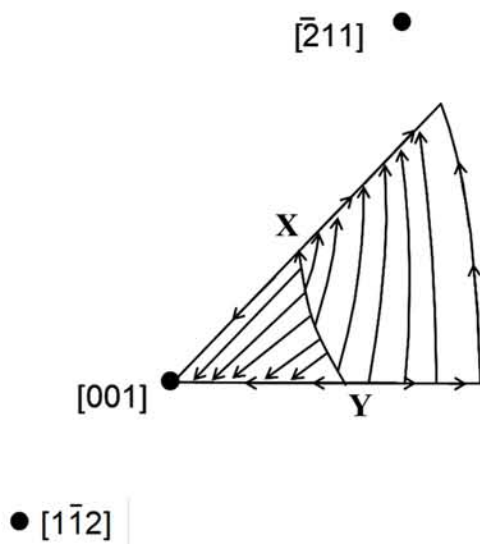


Fig.2.14 Lattice rotation of  $\{111\}\langle 112\rangle$  slip system.

## 2.4.標準ステレオ三角形

金属結晶を透視図や平面図，正面図で表すことは結晶格子面とその方向の間の角度を表すのに適切でない．そのため，面間の角度を正確に測定するためにステレオ投影法を用いて表した図がステレオ三角形である．

結晶内のどの面でも，その方向は基準面に対する相対的な傾きによって面の傾きを表すのと同様に，その面自身の法線の傾きにより表されることができる．そのため，結晶内のすべての面は結晶内のある一点から放射状にのびる一組の面の法線として表される．投影球をこの点の回りに設けて，面の法線と球面の交点を極 (pole) と呼ぶ (Fig.2.15(a))．この投影球を結晶面の角度の関係を失わずに平面に投影する方法がステレオ投影法であり，Fig.2.5(b)にその概略図を示す．Fig.2.5(b)で $[001]$ に光源を設置して平面に投影した図をFig.2.5(c)に示す．この投影図で， $[001]$ ， $[011]$ ， $[\bar{1}11]$ を結ぶ代表的なステレオ三角形を標準ステレオ三角形と呼ぶ[32]．

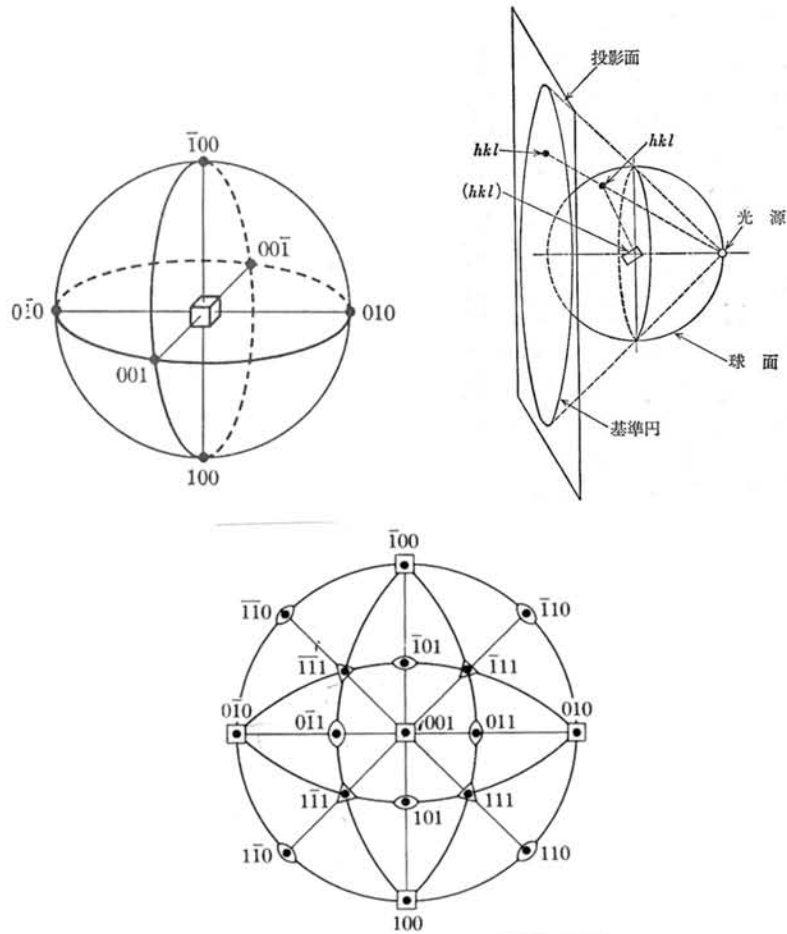


Fig.2.15 Schematic illustration of

(a) the definition of pole, (b) stereographic projection, (c) Stereographic projection figure[32].

## 2.5.高温での変形

### 2.5.1.クリープ変形

高温下で、一定応力または一定荷重により材料の変形が進行することをクリープと呼ぶ。そして一定の応力（もしくは荷重）のもとで、時間とともに試験片がどれだけ伸びるかを測定する試験をクリープ試験という。通常の引張試験は、ひずみ速度一定の条件のもとで、応力とひずみの関係を調べるものであるが、クリープ試験では、応力（もしくは荷重）を一定に保って、試験片の変形を時間の関数として測定する。

Fig.2.16 に一般的なクリープ曲線の例を示す。試験を開始するために荷重を加えると試験片は瞬間ひずみと呼ばれる、瞬時の変形をおこす。そのため通常のクリープ試験はある程度加工硬化した状態から始まる。その状態で荷重したまま放置されると、試験片の内部で回復が起こり変形は進行する。回復が進むと内部ひずみが減少するから、回復速度は次第に遅くなる。一方変形すれば加工硬化が起こる。やがて回復によるなんとかと加工硬化とが釣り合ったところで、ひずみ速度が一定となる。ひずみ速度一定の段階に至るまでの、クリープ速度が次第に減少する段階を一次クリープ（あるいは遷移クリープ）といい、クリープ速度が一定の段階を二次クリープ（あるいは定常クリープ）という。変形がさらに進行すると、局部的なボイドの発生などによって試験片の有効断面積が減少してクリープが加速される。この段階を三次クリープ（あるいは加速クリープ）という[33]。

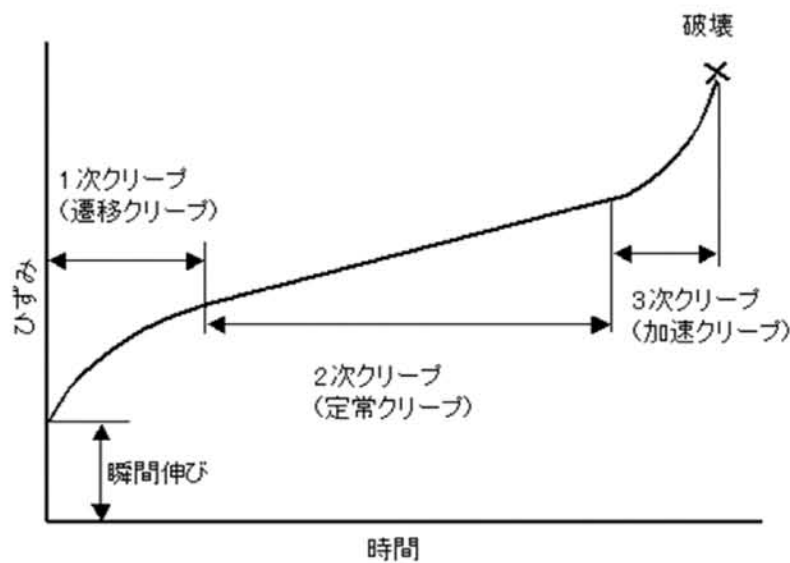


Fig.2.16 Typical creep behavior.

### 2.5.2.クリープ機構

クリープの変形には試験温度や応力によっていくつかの機構がある。その機構は応力指数  $n$  によって場合分けされる。

まず  $n=1$  のとき、これは高温低応力のクリープであり、原子がここに移動することによってクリープが生じる。すなわち、引張力の加わっている端面に向かって側面から原子が移動すれば、結晶は伸びる。この機構によるクリープを拡散クリープと呼ぶ。さらに、この時の原子の拡散が格子中の自己拡散であれば、格子拡散クリープという。 $n=1$  の領域でもやや温度が下がると、格子拡散よりも結晶粒界を伝わっての原子の移動、すなわち粒界拡散が優勢となる。この時のクリープを粒界拡散クリープという。

次に、 $n=5$  の領域での変形は転位の運動によることが示されているので、これを転位クリープと呼ぶ。

$n=3$  の領域は固溶体合金での変形に対応し、寸法効果などで運動転位の周りに引き付けられた溶質原子を、運動転位がひきずっていく過程である。

また、 $n=8$  以上の場合には析出強化型合金の変形に対応し、さらに  $n=40$  以上の時は酸化物の変形に対応している。

このように温度と応力によってクリープを支配する機構が異なる。そこで、横軸に融点で割った温度をとり、縦軸に剛性率で割った応力の対数をとった図を作り、その中に作用する機構を表示したものを変形機構図という。Fig.2.17 に変形機構図を示す。

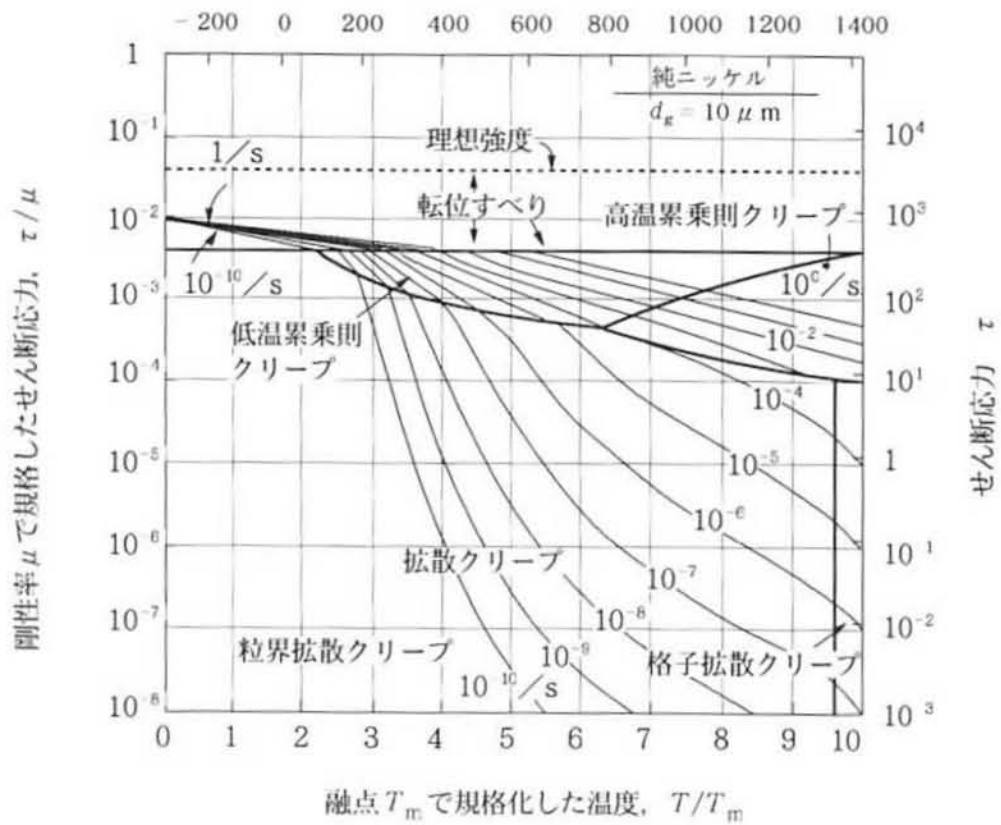


Fig.2.17 Deformation mechanism diagram of Ni [28].

## 2.6.透過型電子顕微鏡および回折図形について

### 2.6.1.透過型電子顕微鏡の原理

透過型電子顕微鏡における像の形成は、Fig.2.18 に示すように 1 つの光学レンズ(対物レンズ)と用いた結像として理解できる。一定の波長( $\lambda$ )を持つ電子線が結晶(面間隔  $d$ )に入射すると、ブラッグの条件

$$2d\sin\theta = \lambda$$

を満足する特定の角度( $2\theta$ )に回折波が生じる。この回折波は、対物レンズの後焦平面上で一点に収束し回折点を形成する。電子顕微鏡では、この後焦平面上に形成される規則的なパターンを、この後の電子レンズを用いて蛍光板上に映し出すことにより、いわゆる電子回折パターン(あるいは電子回折図形)が得られることになる。

次に、後焦平面の回折波をそのまま通過させると、回折波の合成として、像面で拡大像(電子顕微鏡像)を得ることができる。通常、回折パターンの生じる後焦平面上の空間は逆空間(逆格子空間)と呼ばれ、試料位置あるいは像面の空間は実空間と呼ばれている。試料から後焦平面への電子の散乱、つまり実空間から逆空間への変化は、数学的にはフーリエ変換と用いて記述される。

透過型電子顕微鏡では、電子レンズを調整する(レンズの焦点距離を変える)ことにより、容易に電子顕微鏡像(実空間の情報)と回折パターン(逆空間の情報)の両方を観察でき、両者の情報をうまく取り入れた観察様式が利用されている。まず、回折パターンの観察では、あらかじめ電子顕微鏡像(拡大像)を観察し、絞り(制限視野絞り)を挿入することにより注目する領域を選択し、電子レンズを調整し、その領域のみからの回折パターンを得ることができる。この観察様式は、制限視野電子回折法と呼ばれる。制限視野電子回折法では、微細な組織の個々の領域を選択してその回折パターンを得ることにより、個々の領域の結晶構造やそれらの結晶方位関係を知ることができる。絞りを挿入して制限できる最小の視野範囲は、通常  $0.1\mu\text{m}\phi$  程度であるが、最近の電子顕微鏡では、試料上に入射電子線を小さく収束させて電子回折パターンを観察する、いわゆるマイクロディフラクション法が開発されており、この場合には数  $\text{nm}\phi$  以下の微小領域からの回折パターンが観察できる。

一方電子顕微鏡像を観察する際には、あらかじめ回折パターンを観察し、対物レンズの後焦平面上に絞りを入れて、電子回折パターンの中の注目する回折波を選択し、レンズを調節して電子顕微鏡像をつくることができる。これにより、不純物の識別や格子欠陥の観察が有効に行われる。Fig.2.19 に示すように透過波を対物絞りで選択し、電子顕微鏡像を観察する場合を明視野法、観察される像を明視野像と呼ぶ。また Fig.2.19 に示すように、一つの回折波を対物絞りで選択し観察する場合を暗視野法、観察される像を暗視野像と呼ぶ。これらの像は、透過波あるいは回折波の振幅が、場所によって異なる吸収や散乱を受けることにより生じるコントラストで、吸収・回折コントラストと呼ばれている[34]。



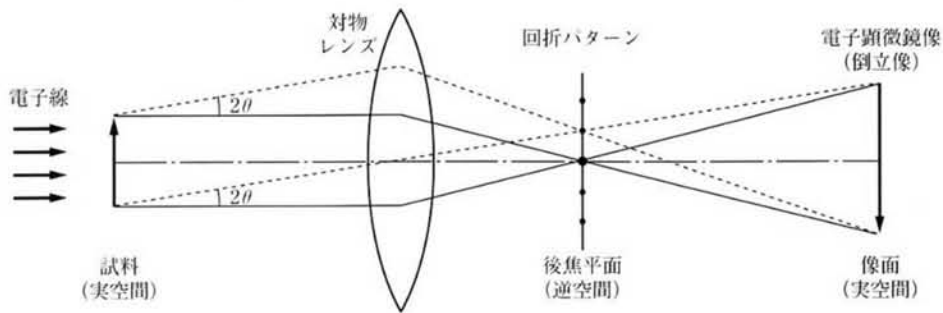


Fig.2.18 Fundamental of transmission electron micrograph [34].

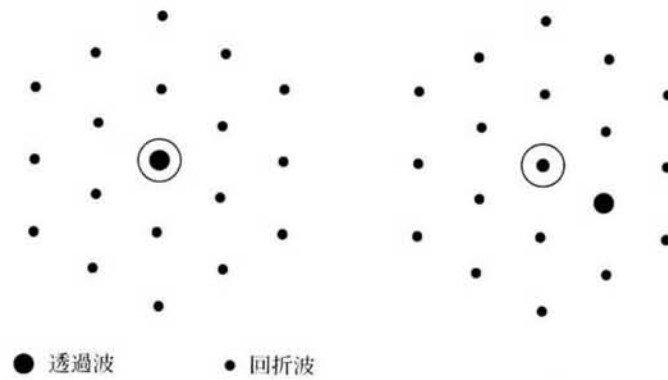


Fig.2.19 Observation method for bright field image and dark field image [34].

### 2.6.2.電子回折パターン

FCC 構造と L1<sub>2</sub> 構造の代表的な回折パターンは Fig.2.20,21 に示すようになっている。まず、FCC においては Fig.2.20 に示すように、指数がすべて奇数か偶数である反射のみが現れる。γ'相の L1<sub>2</sub> 構造のように基本構造をもとに原子が規則的に配列した規則構造では、基本構造の反射(基本反射)に加えて、それに比較して強度の弱い反射(規則格子反射)が現れる (Fig.21)[35]。また、本研究で注目している双晶が規則構造中で形成された時の回折パターンは Fig.2.22 のようになる。

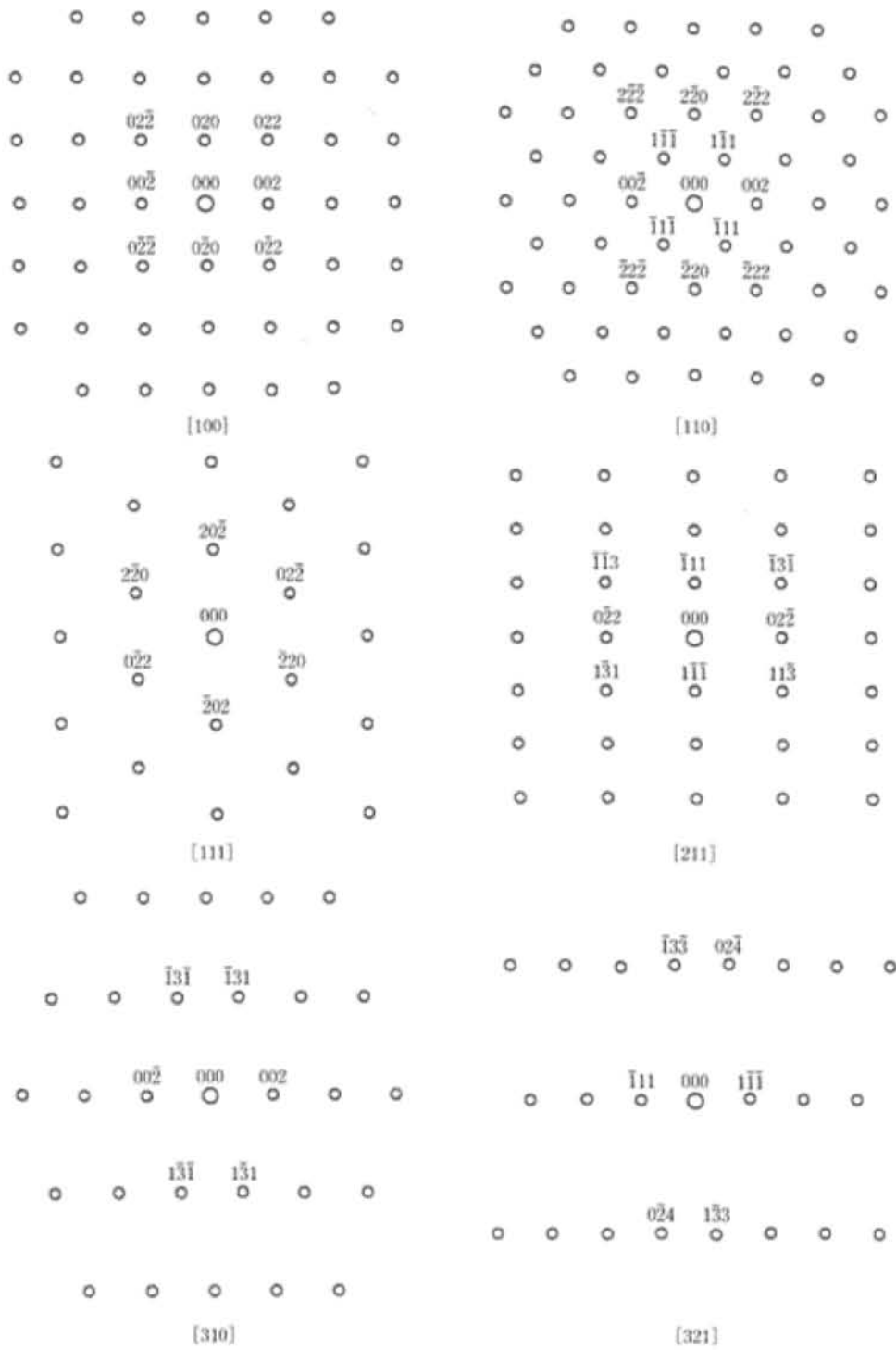


Fig.2.20 Diffraction pattern of FCC [34].

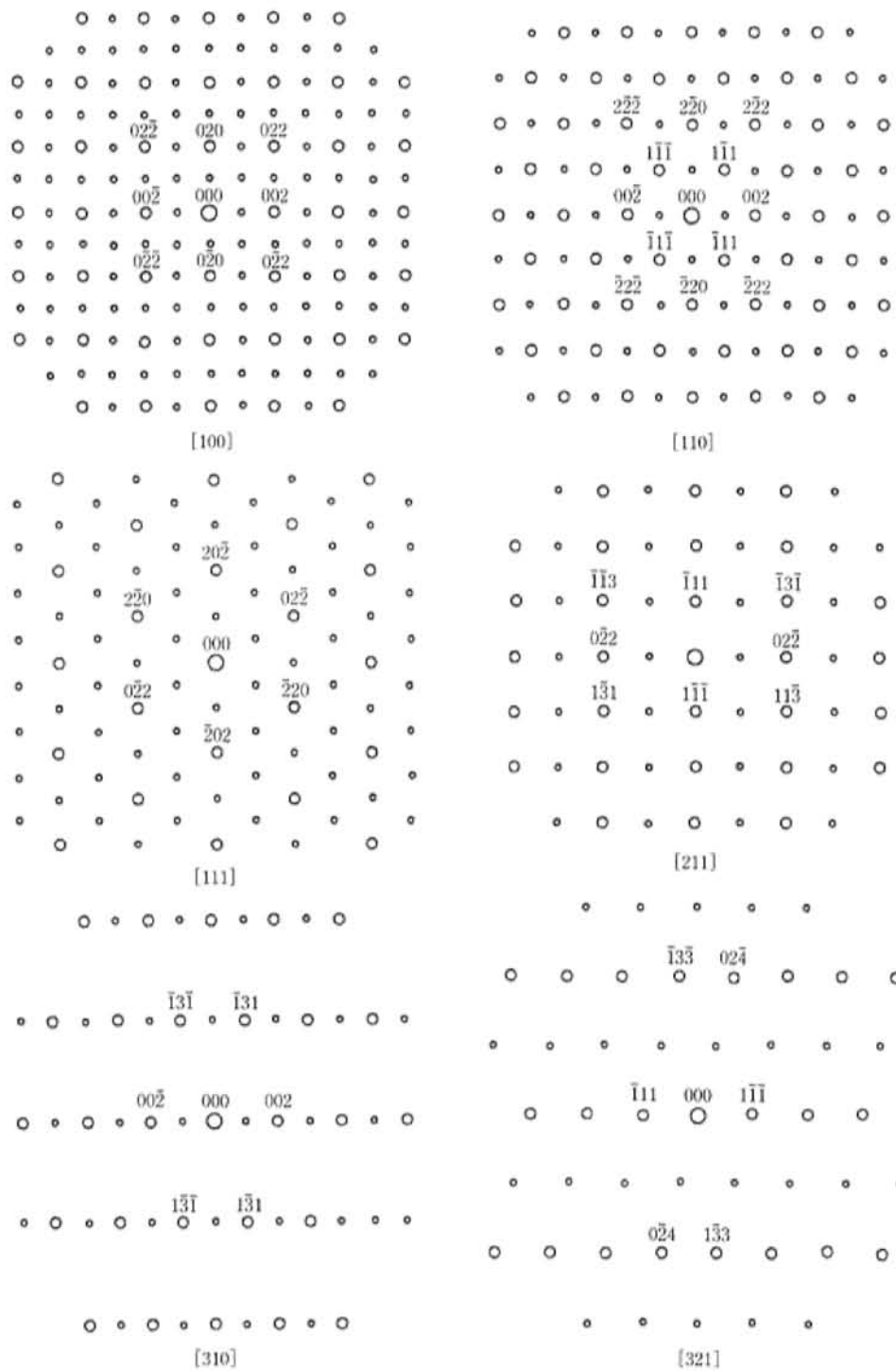


Fig.2.21 Diffraction pattern of L12 lattice structure. Big white circle indicates basic lattice reflection, Small white circle indicates ordered lattice reflection [34].

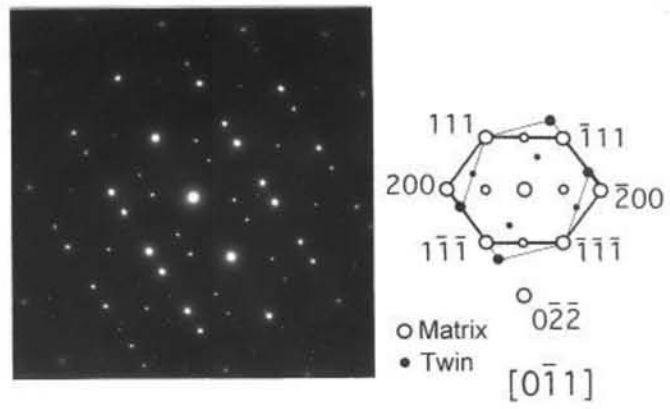


Fig.2.22 Diffraction pattern of twin [22] .

## 3章 実験方法

### 3.1. 供試合金

本研究では、米国 Cannon-Muskegon 社で開発された単結晶 Ni 基超合金 CMSX-4 を供試材とした。本合金は Rolls-royce 社の航空機エンジンのタービンプレードの材料として用いられるほか、米国 Westinghouse 社や ABB 社の発電タービンとして用いられている。3.0mass% の Re を含有しており、第 2 世代合金に分類される単結晶 Ni 基超合金で、高温強度と耐食性に優れる。合金の化学組成を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Chemical composition of CMSX-4 (mass %).

Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Hf	Re	Ni
9.0	7.0	0.6	6.0	5.6	1.0	7.0	0.1	3.0	Bal.

### 3.2. 熱処理条件

熱処理は溶体化処理と時効処理の二つの処理を施した。

#### 【溶体化処理】

単結晶化した合金には、合金元素の偏析や粗大な  $\gamma'$  析出物がみられる。そこで、 $\gamma'$  固溶限以上の温度に加熱保持後空冷する溶体化処理を施して、偏析や粗大  $\gamma'$  粒子を固溶させて組織を均質化する必要がある。溶体化処理は、階段状に温度を上昇させながら行った。この階段状に温度を上昇させる溶体化処理は、局部溶融を防止しながら最大限に温度上昇を与えることによって共晶  $\gamma'$  相を低減することを意図したもので、99%以上の固溶化を達成し、強度向上を期待したものである。溶体化処理の条件を Table 3.2 に示す。Table 3.2 中の G.F.C はガス冷却の略である。溶体化は縦型電気炉に試料を吊るすことでアルゴン雰囲気下にて行った。

#### 【時効処理】

溶体化処理後の冷却中に析出した  $\gamma'$  粒子の粒子径を調整するために、時効処理を施した。本研究では、マトリックスチャンネル中に微細に析出する二次析出  $\gamma'$  の影響についても考察するため、3 種類の時効処理を行った。それぞれ AC 材 (Air Cooling)、2S 材 (2 Step)、FC 材 (furnace Cooling) と呼称する。時効処理は電気炉にて大気中で行った。

Table 3.2 Heat treatment conditions.

	Solution Heat Treatment	Aging Treatment
AC材	1277°C/2h+1288°C/2h+1296°C/3h+ 1304°C/3h+1313°C/2h+1316°C/2h+ 1318°C/2h+1321°C/2h/G.F.C	1140°C/6h/G.F.C
2S材		1140°C/6h/G.F.C+ 870°C/20h/G.F.C
FC材		1140°C/6h/FC(50°C/1h)

### 3.3.試験片作製

試験片は、方位解析，試験片の形状へ切り出し，研磨の手順で作製した．以下にそれぞれの手順を示す．

#### 3.3.1.方位解析

荷重負荷方位を制御するため，試験片を切り出す前に方位解析を行った．

方位解析は材料に X 線を照射しフィルム上に現れる回折斑点より結晶の配向を決定する背面反射ラウエ法を用いた．材料は X 線の当たる面をバフ研磨により鏡面に仕上げ，装置に取り付けた．撮影はフィルムとの間隔を 30mm，加速電圧 25kV，電流 20mA，照射時間 80 秒の条件にて行った．ラウエ斑点の位置の決定は Fig.3.1a のように行われ，得られた写真を Fig3.1b に示すようなグレンジャーチャートとウルフネットを用いて結晶方位を求め，切り出し角度を決定した．

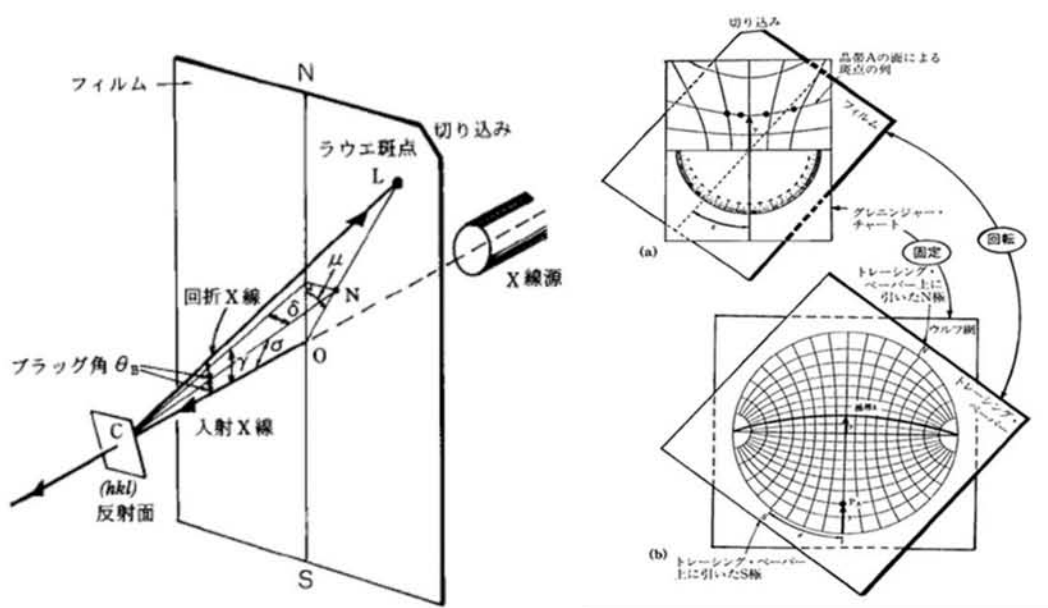


Fig.3.1 X-ray irradiation

(a) Schematic illustration of X-ray back reflection Laue method [32],

(b) Analysis method of crystallographic orientations with Greninger chart and Wulff net [32].

### 3.3.2.試験片切り出し

試験片の切り出しは、ワイヤカット放電加工機にて行った。最初に方位解析を行った単結晶鑄造材より、任意の方位に沿うように厚さ 3mm の板材を切り出した。その後、板材より Fig.3.2a に示す寸法で引張試験片と圧縮試験片をそれぞれ切り出した。切り出し工程を Fig.3.2b に示す。左から順に鑄造後の単結晶丸棒、板材、試験片である。

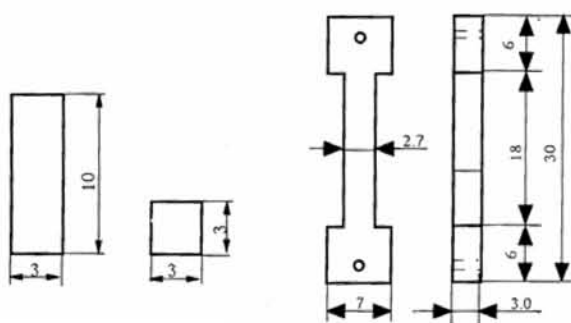


Fig.3.2 Shapes of specimen for creep test (a) Specimen geometry for tensile and compression test.

(b) Cutout procedures of creep test specimen.

### 3.3.3.試験片研磨

試験片の研磨はエメリー紙を用い、#400→#800→#1200の順で行った。表面は機械研磨を行い、側面は手研磨を行った。表面側面ともに#1200までの研磨が終わったら、Fig.3.7に示す装置により電解研磨を行った。電解液の成分は過塩素酸10%、グリセリン20%、エタノール70%である。条件を電解液温度0℃、電圧20Vとし、約2分研磨した。

### 3.4.クリープ試験

クリープ試験はFig.3.3に概略図を示すレバー比1:10の定荷重型クリープ試験機を用いて行った。作製した試験片の寸法を計測し本研究での負荷応力750MPaに応じた重りを乗せることで試験した。

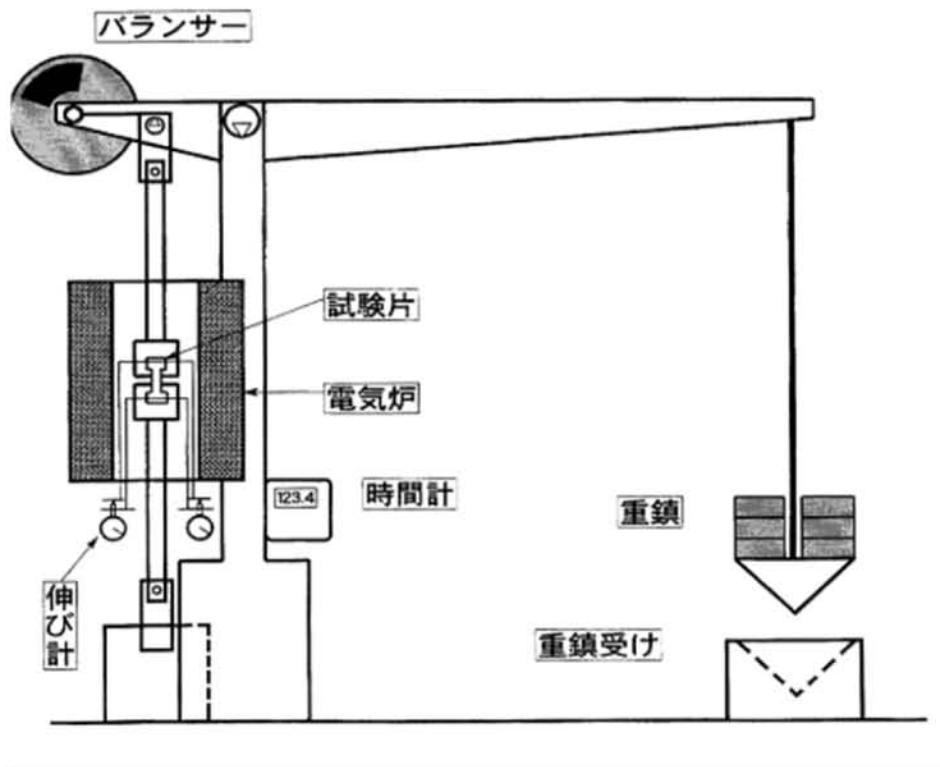


Fig.3.3 Creep test apparatus.



### 3.5.TEM 観察

#### 3.5.1.TEM 試料作製

TEM 観察に用いる試料はクリープ試験を中断し、試験片平行部より切り出した。Fig.3.4 に切り出した試験片と TEM 試料を示す。クリープ試験を中断する際は、室温まで炉冷する間回復により変形組織が変わってしまわぬように、荷重を半分残して炉冷した。

Fig.3.5 に示す手順により、試料は 150 $\mu\text{m}$  程で切り出し、#1200 のエメリー紙を用いて厚さ 100 $\mu\text{m}$  程まで表面を削り、その後ツイジェット電解研磨装置を用い電解研磨を行った。電解液の成分は過塩素酸%、グリセリン%、エタノール%である。条件は電解液温度 5 $^{\circ}\text{C}$ 、電圧 25kV、電流 80mA、流速 5 として行い、中心部に穴があくまで行った。

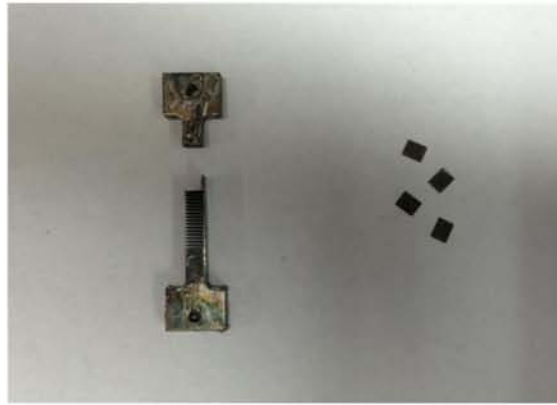


Fig.3.4 Cutout procedure of TEM foil.

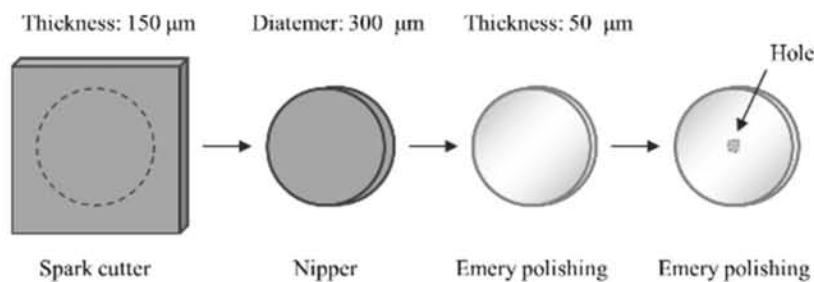


Fig.3.5 Polishing procedure of TEM foil.

#### 3.5.2.TEM 観察

TEM 観察はまず、試料の出し入れが簡単な加速電圧 200kV の TEM (JEOL JEM-3010) にて行った。この装置によって作製した試料の中で良いものを選定した。その後、加速電圧 300kV の TEM (JEOL JEM-3200FS) により観察を行った。

### 3.6.EBSD 解析

#### 3.6.1.EBSD 試料作製

EBS D 解析用試料は、試験片サイズが小さく研磨が困難なため、まず炭素樹脂に埋め込んでから (Marumoto Struers K.K.社製 : Cito Press-1 使用) 研磨を行った。研磨はクリーブ試験片作製時と同様に機械研磨機を用いて行った。エメリー紙#400→#800→#1200 での研磨ののち、ダイヤモンド砥粒で 9 $\mu$ m→3 $\mu$ m で研磨痕がなくなるまで研磨し、最後にコロイダルシリカにより仕上げた。

#### 3.6.2.EBSD 解析

EBS D とは、結晶試料に電子線を照射したとき、電子線が試料中で反射や回折することにより後方散乱し菊池パターンを形成する現象のことである。EBS D 法は、走査型電子顕微鏡の鏡筒内にある試料を 70°傾斜させ、電子線を照射して発生させた菊池パターンを鏡筒側面に設置した検出器でコンピュータに取り込み、結晶方位を解析する方法である (Fig3.6)。解析には SEM (HITACHI 製 S-3700N) に搭載された EBS D 装置 (オックスフォード・インストゥルメンツ社製の Aztec EBS D) を用いた。

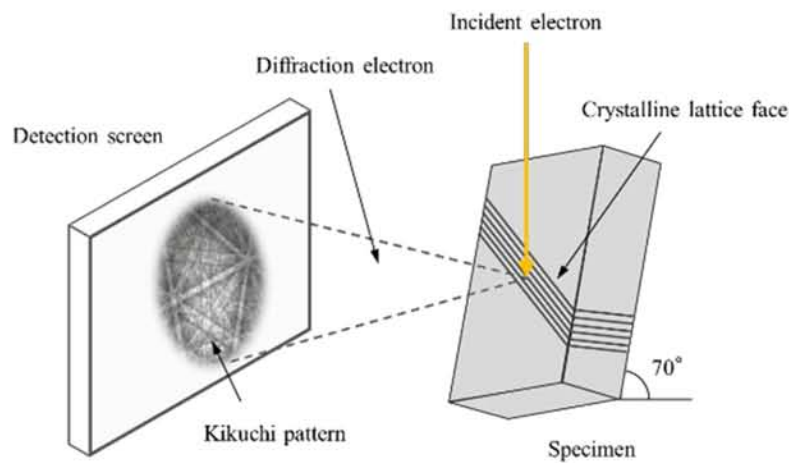


Fig.3.6 Fundamental of EBSD analysis.

### 3.7.EDS 元素分析

EDS 元素分析は TEM 観察同様に JEOL JEM-3200FS を用いて行った。材料は時効処理後のものを使用し、TEM 観察同様に試料を作成した。

## 4章 実験結果

### 4.1. 供試材の組織観察

Fig.4.1 に各熱処理を施した供試材 TEM 像を示す。各熱処理において  $\gamma'$  粒子径は (a)0.42 $\mu\text{m}$ , (b)0.44 $\mu\text{m}$ , (c)0.44 $\mu\text{m}$  であり,  $\gamma'$  体積率は (a)64.7%, (b)66.2%, (c)67.4% であった。また, 各熱処理における大きな違いは  $\gamma$  マトリックスチャンネル中に微細に析出する二次析出  $\gamma'$  の形態である。(a)AC 材では比較的均一に微細な二次析出  $\gamma'$  が形成されている。(b)2S 材では微細なものと粗大化したものが混在し, 不均一な二次析出  $\gamma'$  が形成されている。そして (c)FC 材では二次析出  $\gamma'$  は形成されておらず, マトリックスチャンネル中はきれいな状態である。

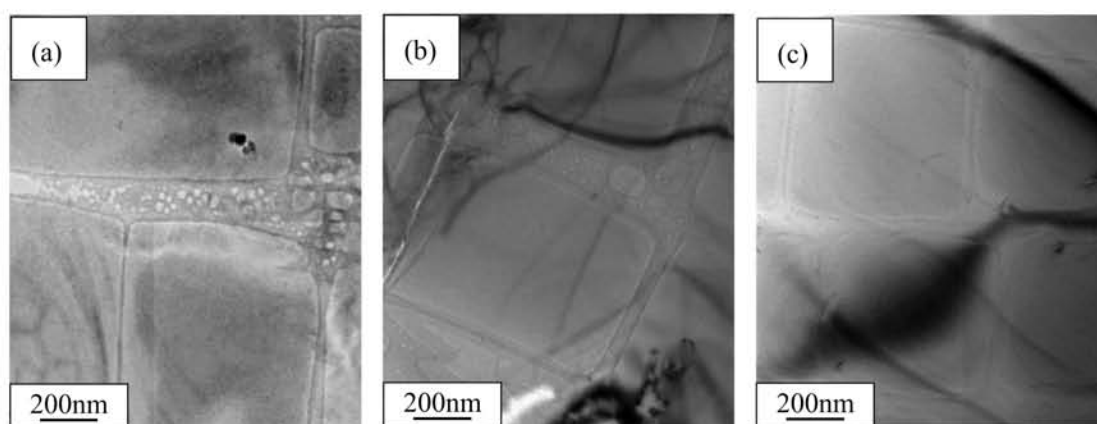


Fig.4.1 TEM microstructures of CMSX-4 after aging treatment  
(a) AC(Air Cooling), (b) 2S(2 Step), (c) FC(Furnace Cooling)

### 4.2. クリープ試験

#### 4.2.1. [001]クリープ試験

荷重負荷方位[001], 負荷応力 750MPa, 試験温度 750°Cでのクリープ試験結果について Fig.4.2 に引張荷重, Fig.4.3 に圧縮荷重のものを示す。また, その結果を熱処理ごとに引張・圧縮で比較した曲線を Fig.4.4 に示す。引張クリープにおいては, Re を含有する合金の特徴である大きな1次クリープひずみを示す結果となった。1次クリープひずみは AC, 2S, FC の順に大きく, 寿命は1次クリープひずみが小さいものほど長い結果となった。ひずみ速度線図については, AC 材, 2S 材 でひずみ軟化現象が確認できる。また圧縮クリープにおいては FC が最も良いクリープ抵抗を示し, AC 材は初期の変形量が多い結果となっている。ひずみ速度は AC 材で一度上昇するような傾向が見られた。Fig.4.3 を見ると, AC 材, 2S 材 では引張と圧縮で異方性が確認できる。特に 2S 材は異方性が大きく, 圧縮時のひずみが引張に比べかなり大きい結果となっている。それに対して, FC 材では圧縮のほうがひずみは大きいものの, 他の2つと比べてその異方性は小さい。

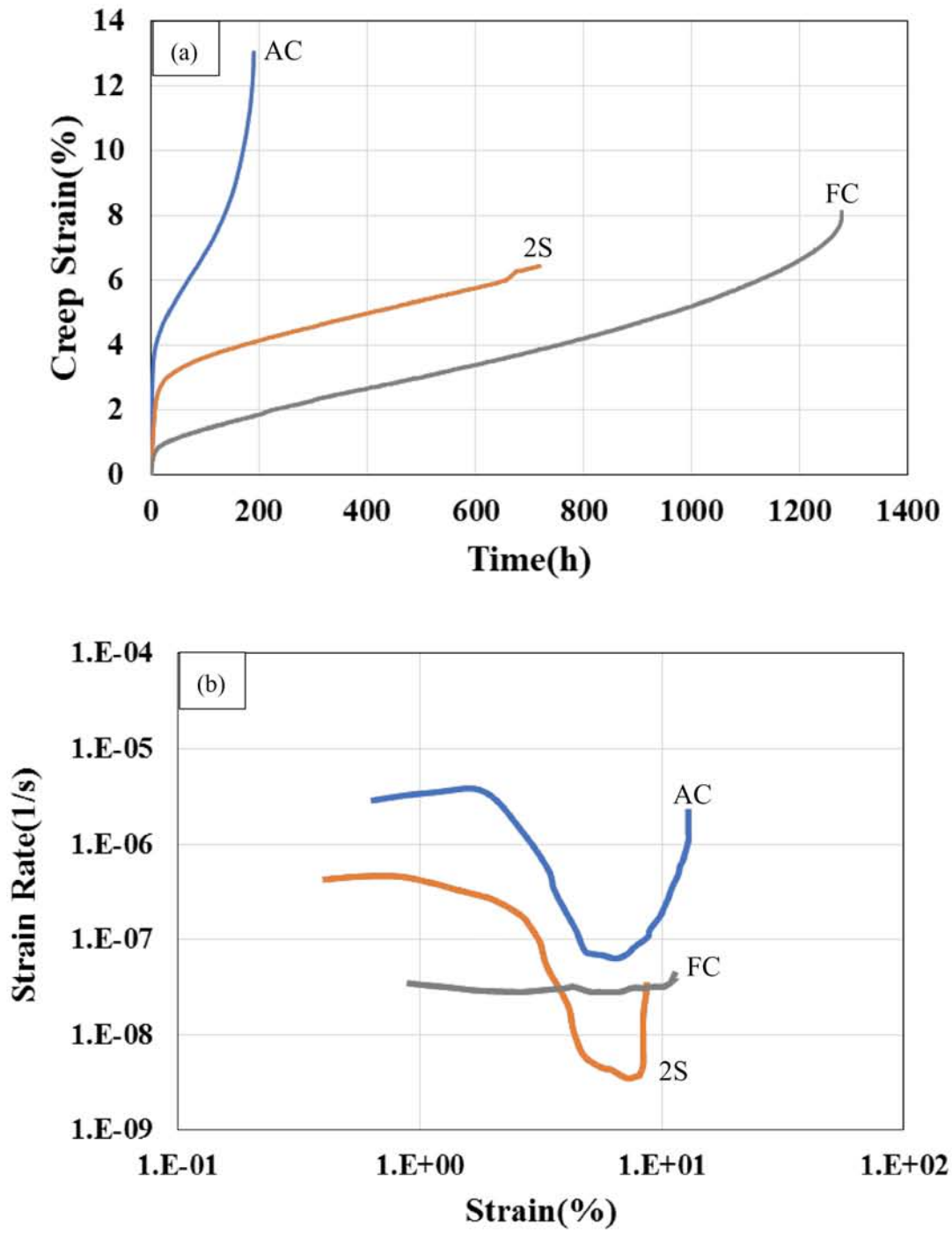


Fig.4.2 Tensile Creep curves of [001] specimen at 750°C/750MPa  
 (a) Creep curves, (b) Strain-Strain rate curves.

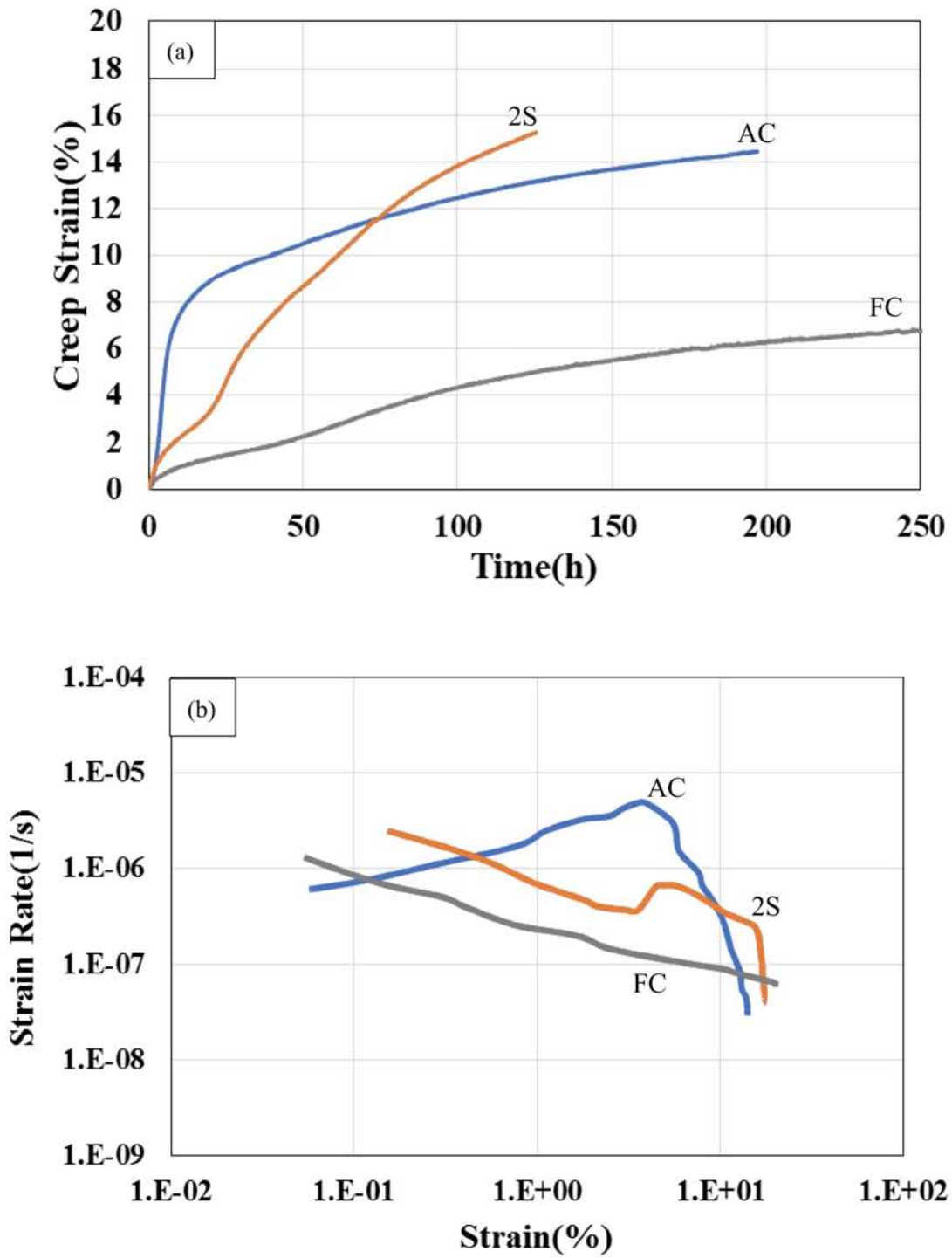


Fig.4.3 Compressive Creep curves of [001] specimen at 750°C/750MPa  
 (a) Creep curves, (b) Strain-Strain rate curves.

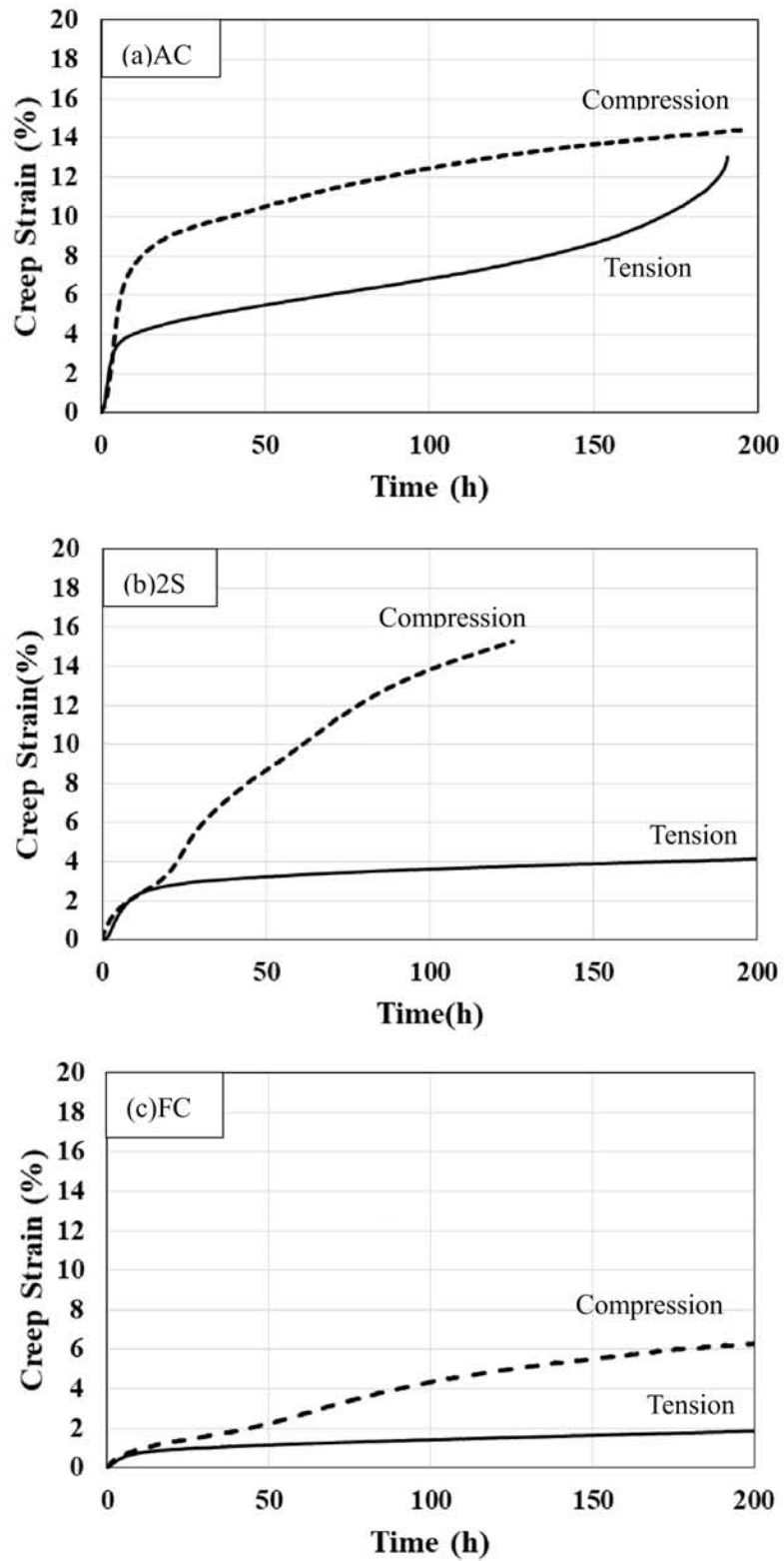


Fig.4.4 Comparison between tensile and compressive creep at 750°C/750MPa  
(a) AC, (b) 2S, (c) FC

#### 4.2.2. [011]クリープ試験

荷重負荷方位[011], 負荷応力 750MPa, 試験温度 750°Cでのクリープ試験結果について, Fig.4.5 に引張荷重, Fig.4.縮荷重のものを示す. また, その結果を熱処理ごとに引張・圧縮で比較した曲線を Fig.4.7 に示す.

引張クリープに関してはどの熱処理も数時間で破断している. ひずみ速度線図については3種類ともに破断に至るまで常に増加している. 圧縮クリープではどの熱処理も1次クリープにおけるひずみ量は小さく抑えられ, 良いクリープ抵抗を示している. その中でもFCはひずみが特に小さい. ひずみ速度については, 3種類ともにゆっくりと減少していく傾向にある. 異方性については Fig.4.5 より, どの熱処理においても非常に大きいということがわかる.

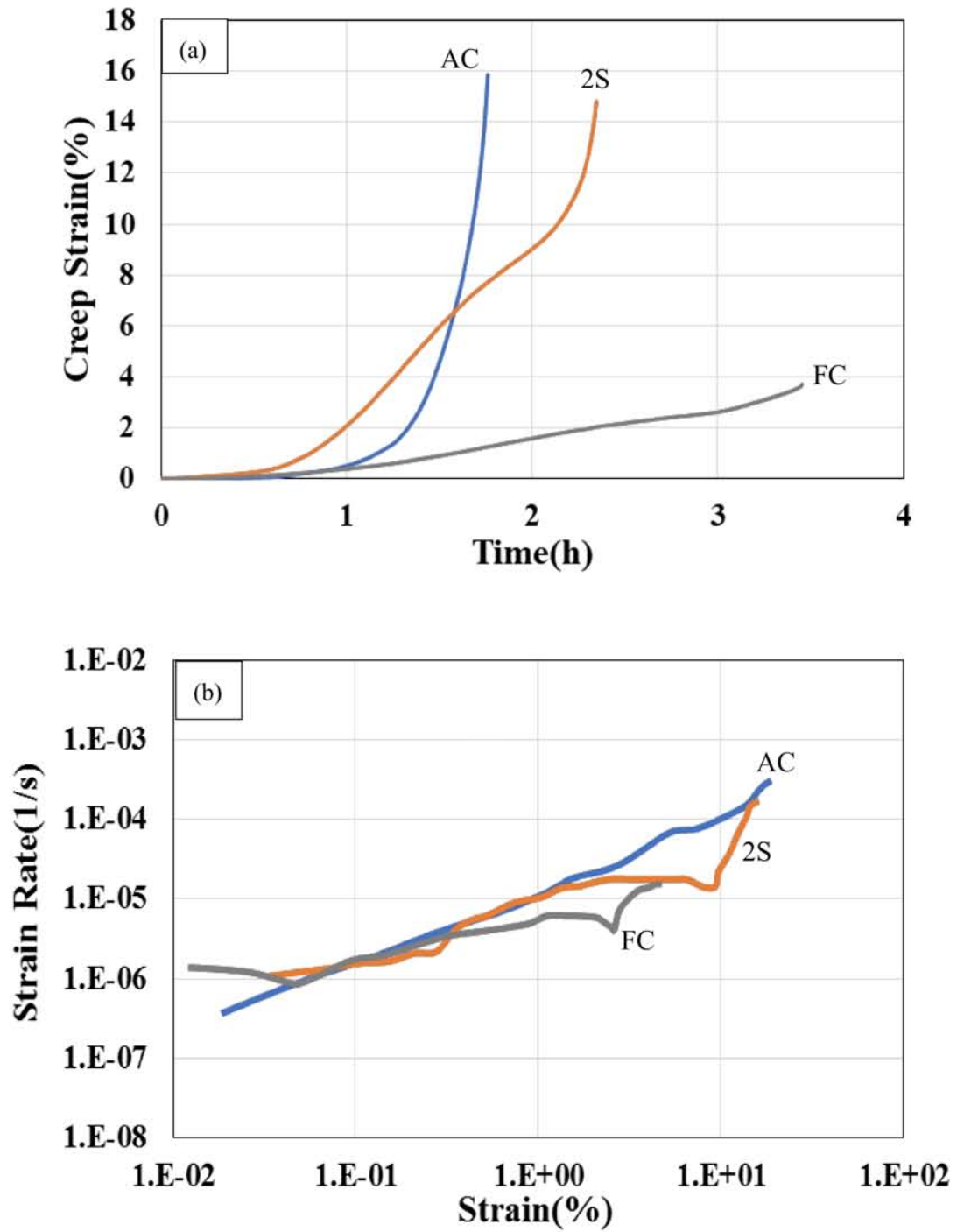


Fig.4.5 Tensile Creep curves of [011] specimen at 750°C/750MPa  
 (a) Creep curves, (b) Strain-Strain rate curves.



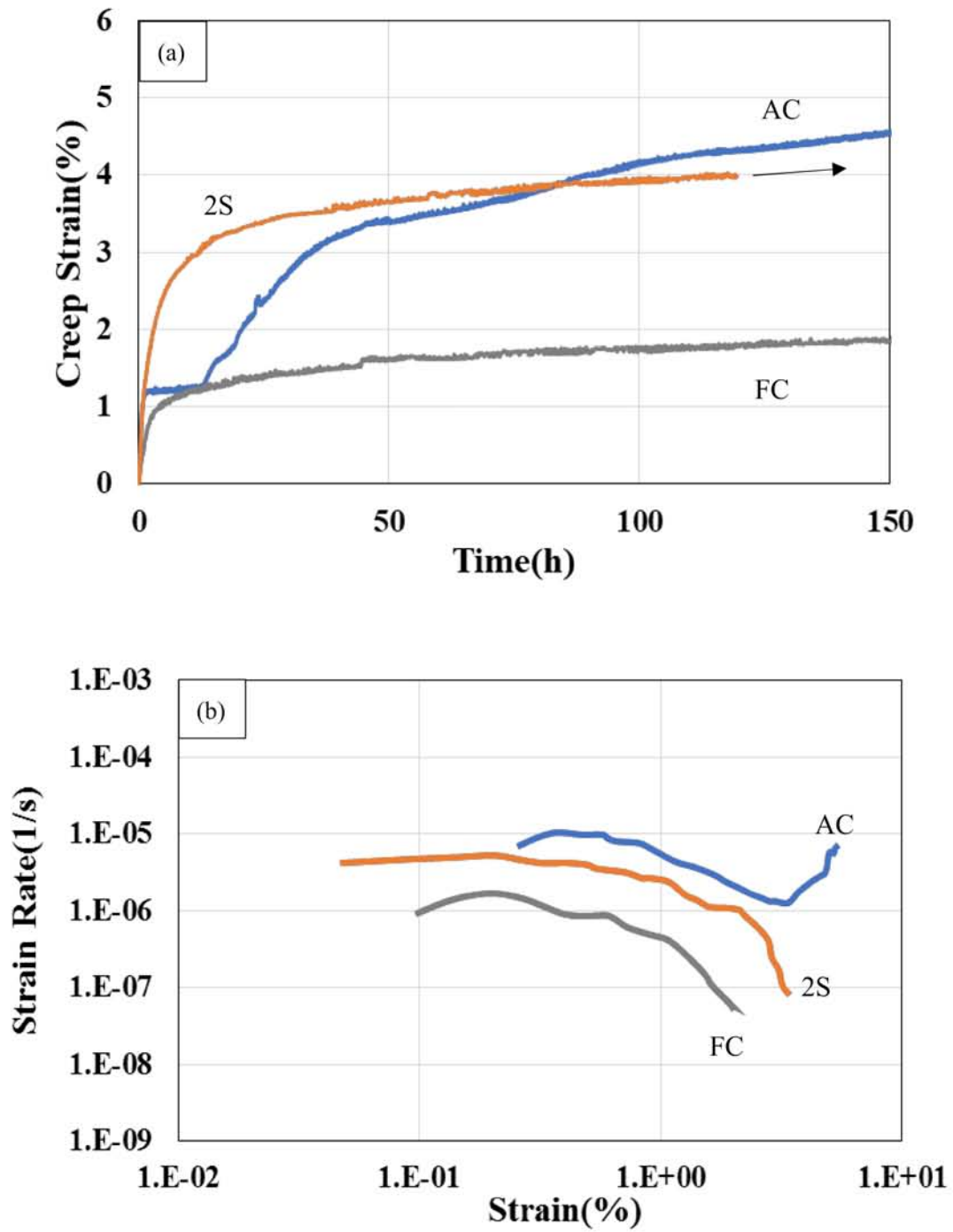


Fig.4.6 Tensile Creep curves of [011] specimen at 750°C/750MPa  
 (a) Creep curves, (b) Strain-Strain rate curves.

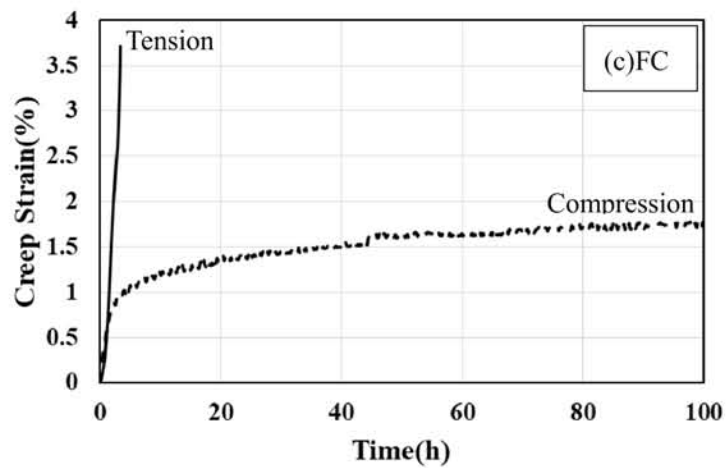
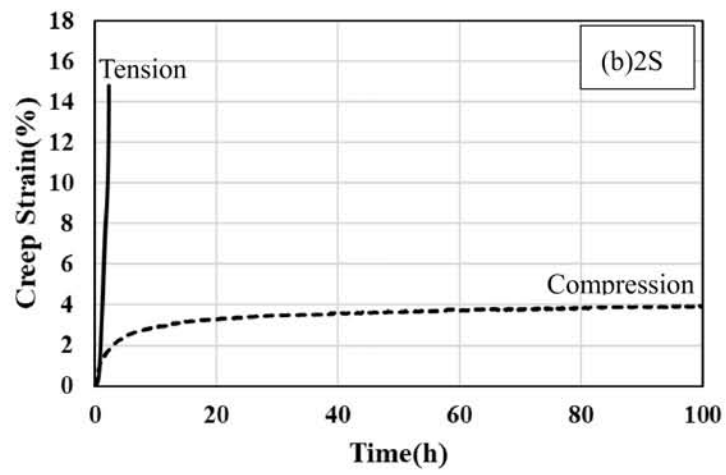
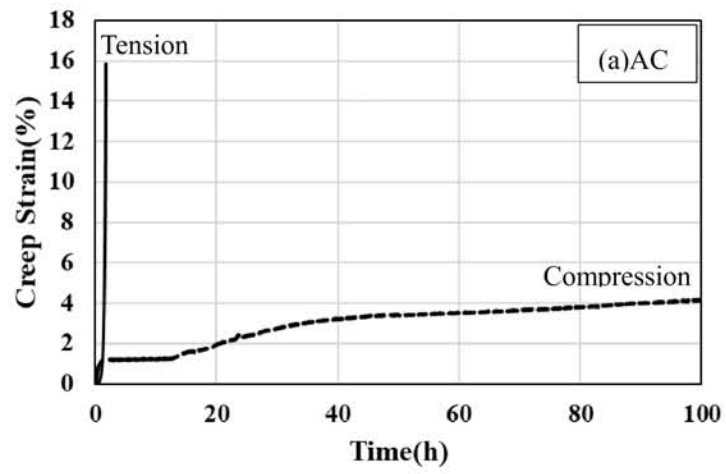


Fig.4.7 Comparison between tensile and compressive creep at 750°C/750MPa,[011]

(a) AC, (b) 2S, (c) FC

### 4.3.TEM 観察

本研究で TEM による微視組織観察は、過去にデータの少ない[001]方位と[011]方位の圧縮を中心に行った。

#### 4.3.1.[001]圧縮クリープ TEM 観察

圧縮方位[001]の試験片の TEM 観察は各熱処理で 20h と 50h でクリープ試験を中断することで行った。Fig.4.8 にクリープ時間を中断した時間を赤線で示した圧縮クリープ曲線を示す。また各熱処理の TEM 像を Fig.4.9~4.14 に示す。Fig.4.9, 11, 13 の 20h 圧縮後では、どの熱処理においてもわずかに双晶が形成されているが、細く密度も非常に小さい。50h 圧縮後では、Fig.4.10 の AC 材で非常に長く伸びた双晶や双晶密度の高い領域が多く観察された。また転位密度も高く転位対も観察された。Fig.4.12 の 2S 材では太い双晶のコントラストが多数観察された。Fig.4.14 の 50h 圧縮後の FC 材においても双晶が観察されたが、局所的に集中しており双晶密度の低い領域も多く観察された。

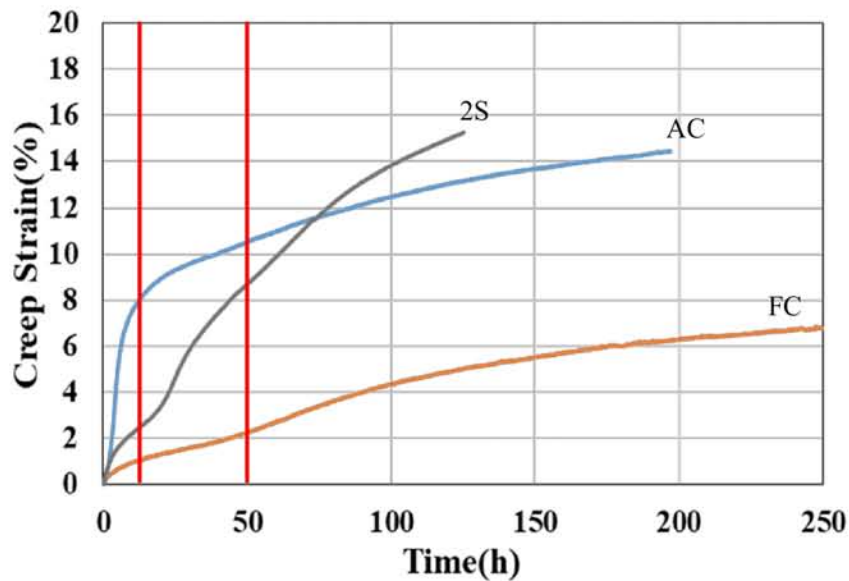


Fig.4.8 Compressive creep curves of [001] specimen at 750°C/750MPa.  
Red line indicates interruption time for TEM observation.

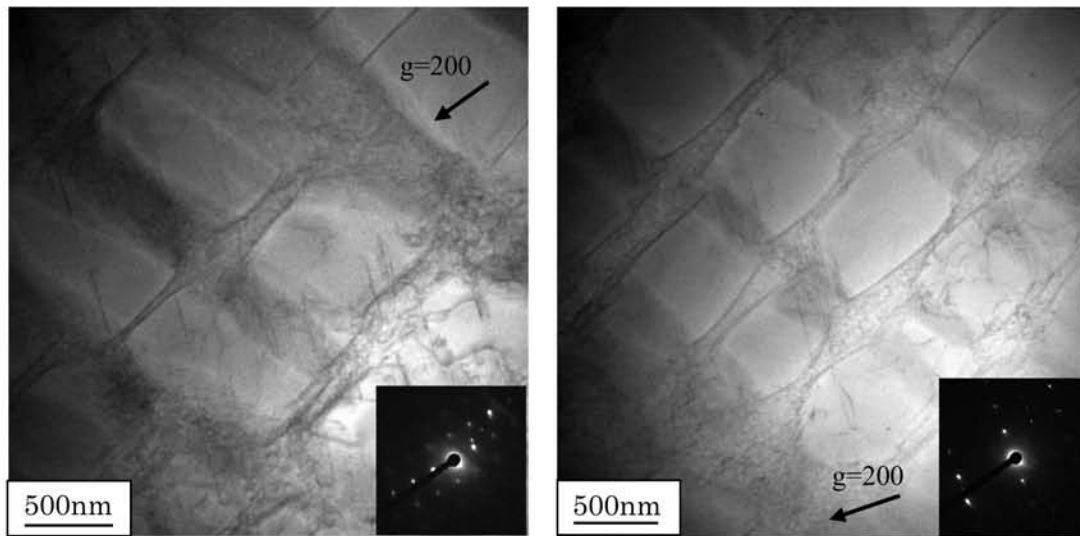


Fig.4.9 TEM microstructures of crept specimen of AC aging treatment (20h, {011})

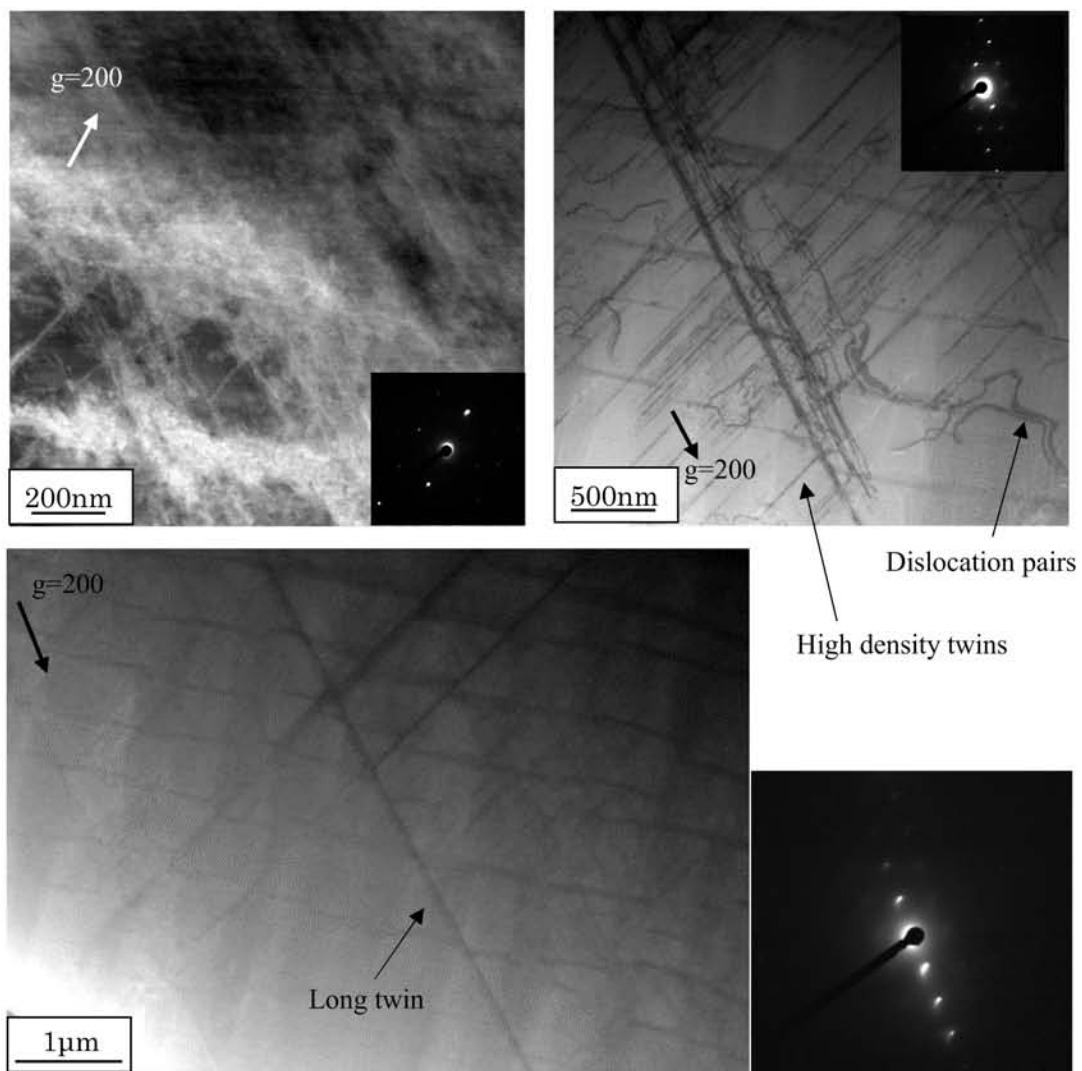


Fig.4.10 TEM microstructures of crept specimen of AC aging treatment (50h, {011})

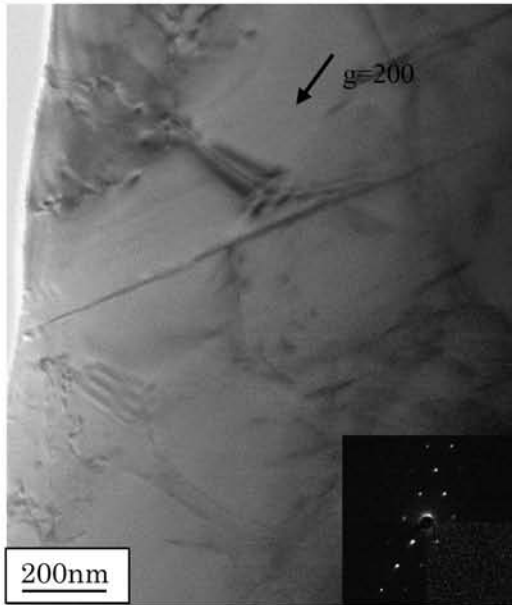


Fig.4.11 TEM microstructures of crept specimen of 2S aging treatment (20h,  $\{011\}$ ).

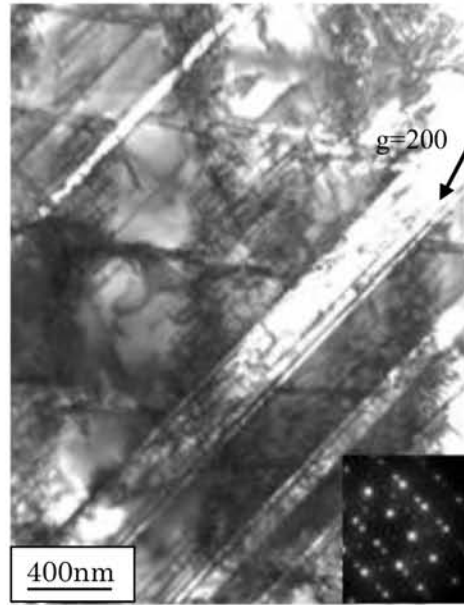


Fig.4.12 TEM microstructures of crept specimen of 2S aging treatment (50h,  $\{011\}$ ).

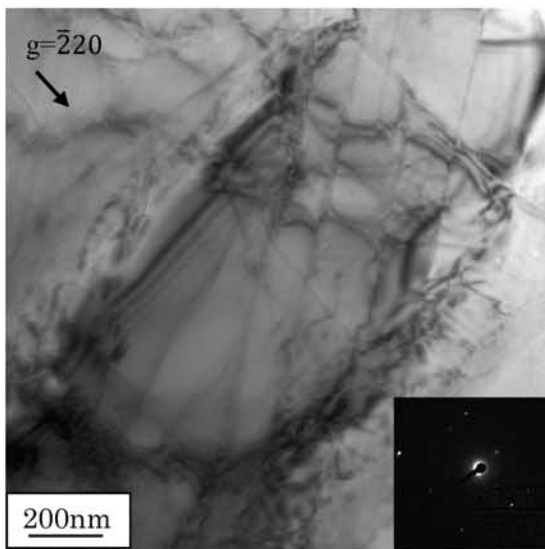
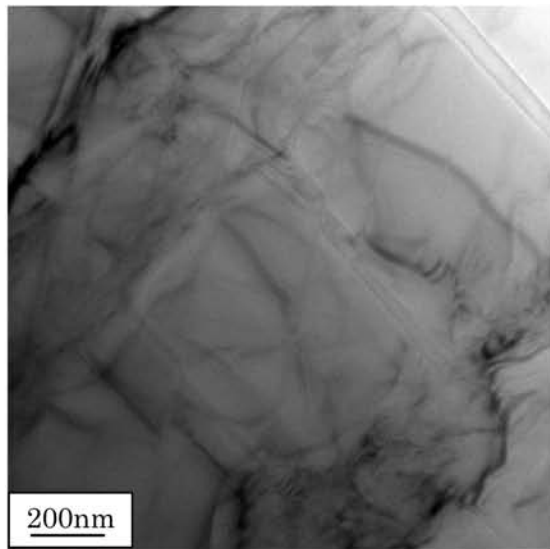


Fig.4.13 TEM microstructures of crept specimen of FC aging treatment (20h,  $\{011\}$ ).



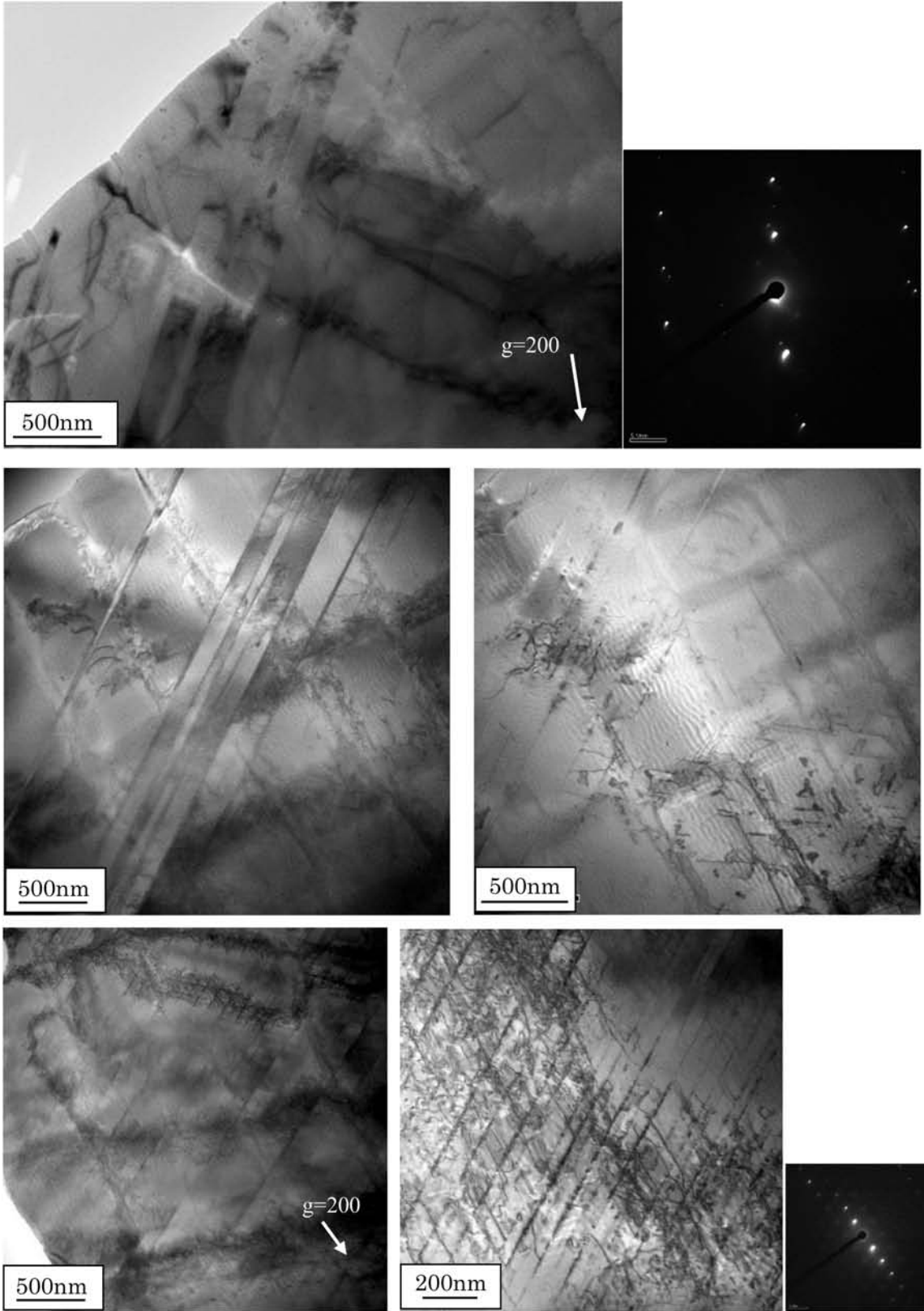


Fig.4.14 TEM microstructures of crept specimen of FC aging treatment (50h, {011}).

### 4.3.2.[011]圧縮クリープ TEM 観察

[011]方位は2S材とFC材に関して、Fig.4.13にバツ印で示した点においてTEM観察を行った。Fig.4.14,4.15に2S材、FC材のTEM像をそれぞれ示す。[011]方位は[001]方位と異なり双晶は形成されておらず、2S材、FC材ともにマトリクスチャネルや $\gamma/\gamma'$ 界面に転位が観察できる。また、その転位密度は高く、特にマトリクスは転位で埋め尽くされている。

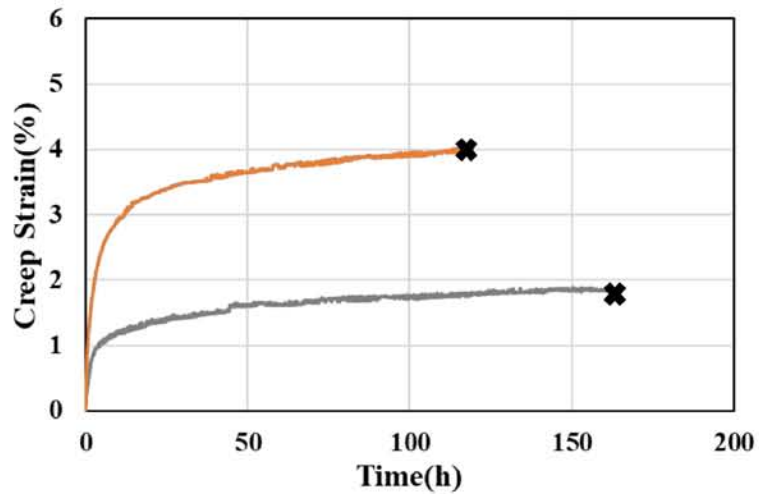


Fig.4.13 Creep curves of [011] specimens at 750°C/750MPa.

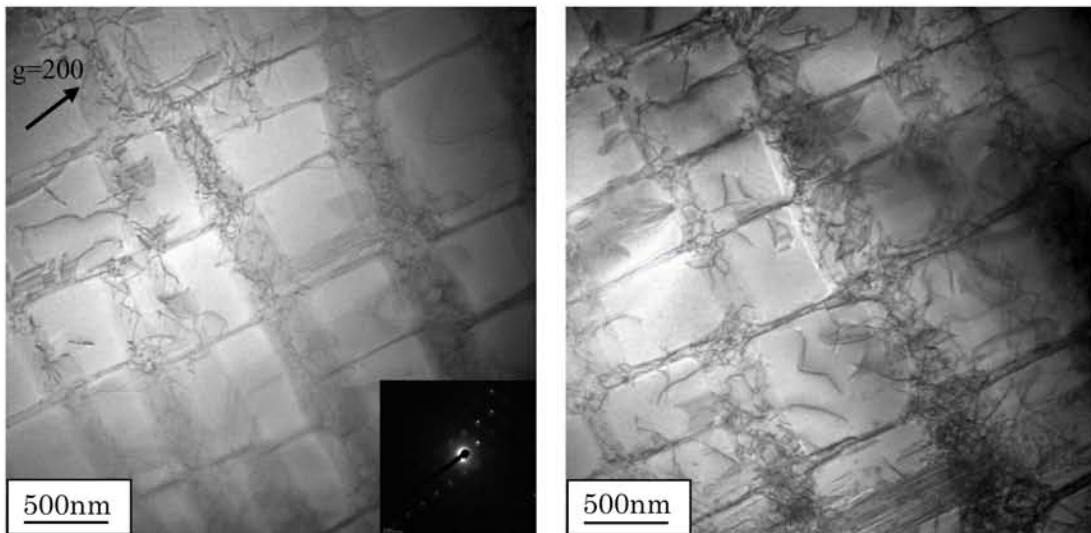


Fig.4.14 TEM microstructures of crept specimen of 2S aging treatment (120h, {011}).

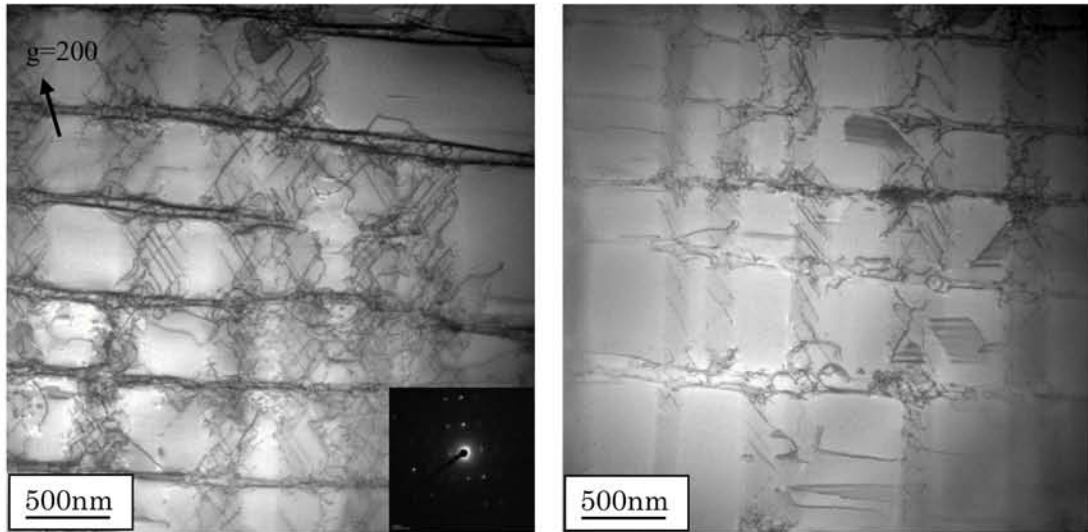


Fig.4.15 TEM microstructures of crept specimen of FC aging treatment (160h, {011}).

#### 4.4.EBSD 解析

TEM 観察により双晶が形成されていること, その太さを確認することができた. しかし, 熱処理の違いにより試験片全体としてどれだけの密度で双晶が形成されているかを TEM 観察の視野において確認するのは困難である. そこで, EBSD 解析を用いて更なる広範囲での観察を行い, 試験片断面における双晶密度の比較を行う. そこでまず, 試料を EBSD 解析にかける前に表面に研磨痕が残っていないかを確認するためレーザー顕微鏡にて表面観察を行った. その結果を Fig に示す. これより試料表面には研磨痕が残っていないことが確認できる. 次に Fig.4.13 に 2S 材 ( $\epsilon=15\%$ ) と FC 材 ( $\epsilon=7.5\%$ ) の圧縮方位[001], 観察面{011}の EBSD 解析結果を示す. どちらの試料においても双晶が確認でき, その密度はひずみ量の多い 2S 材の方が高い結果となっている.



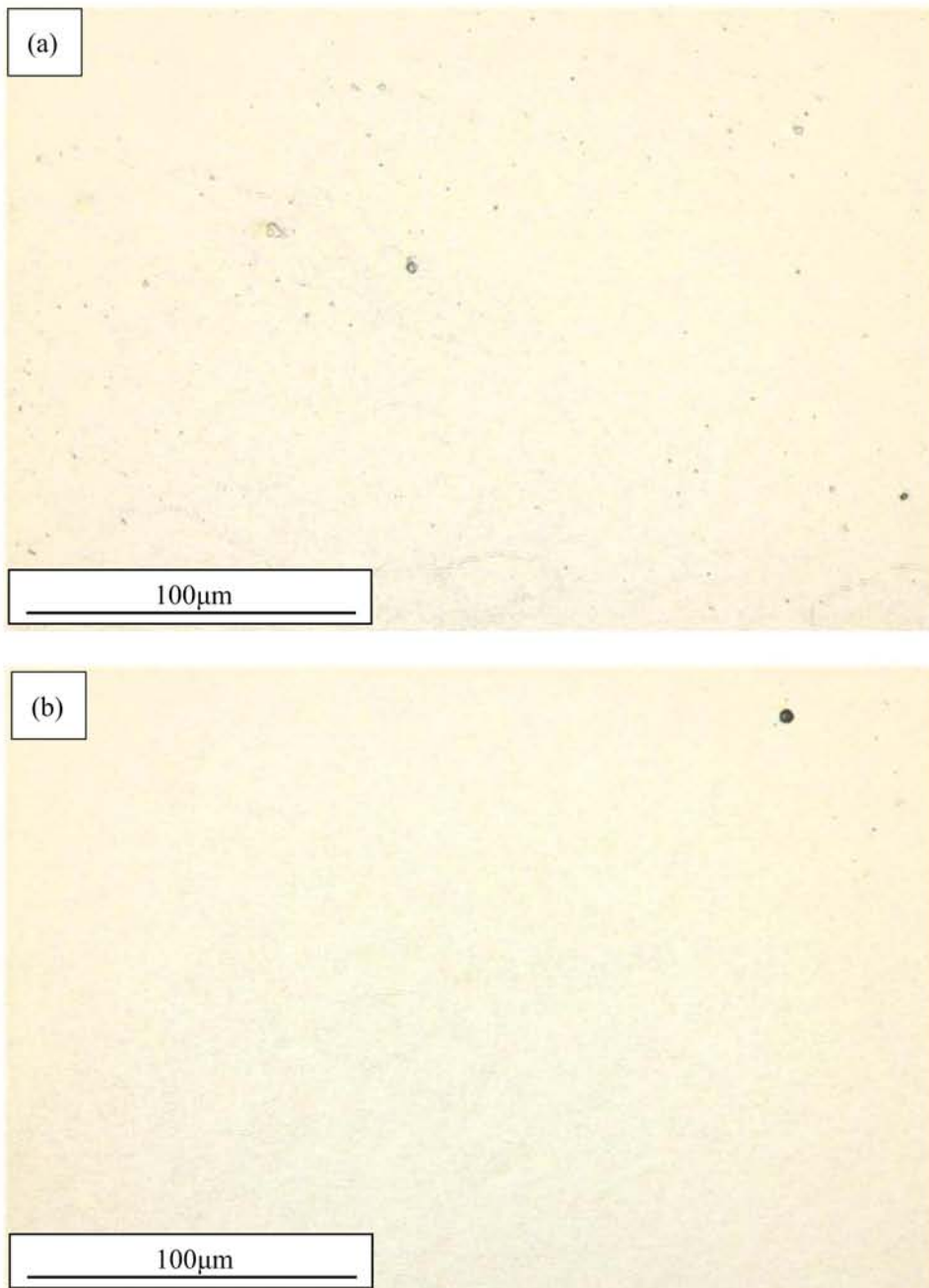


Fig.4.13 Laser microscope image of (a)FC heat treatment, (b)2S heat treatment.

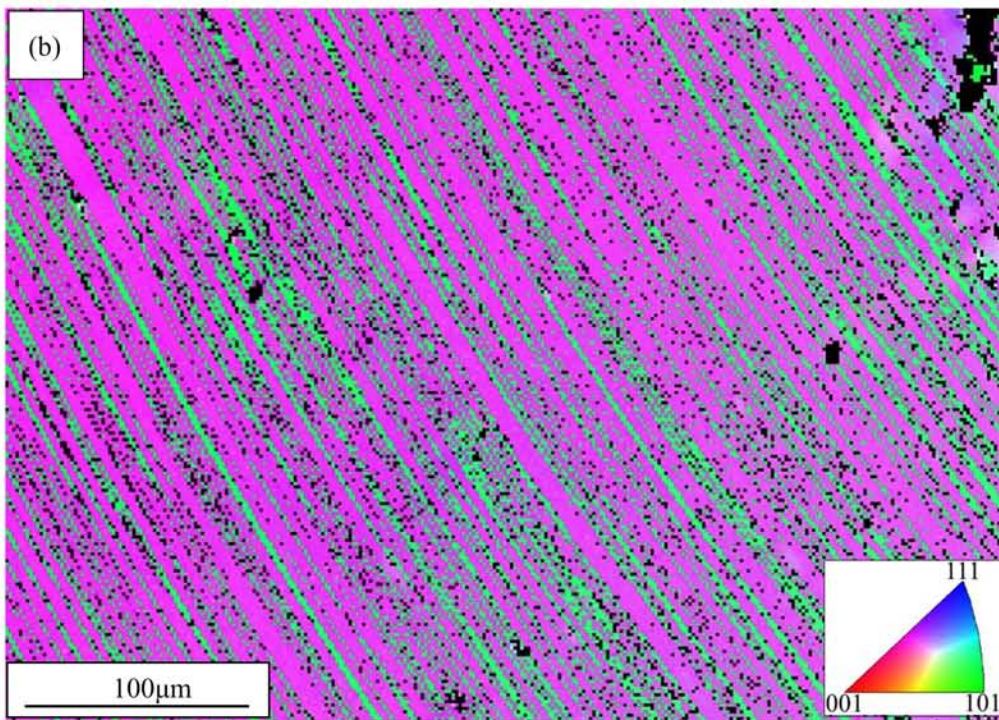
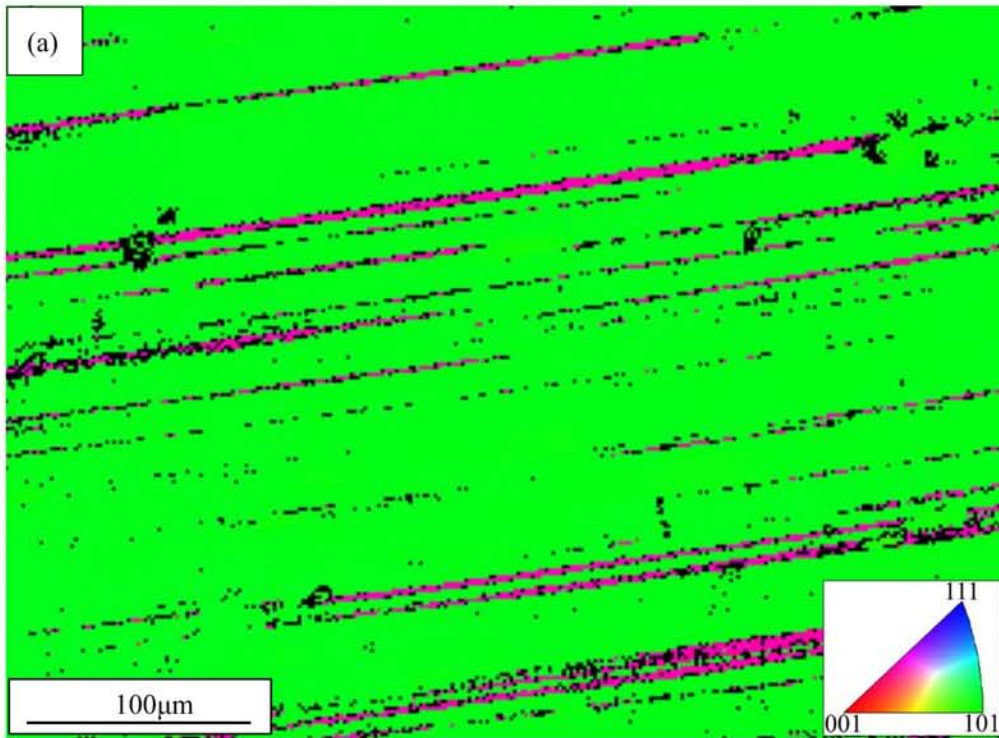


Fig.4.13 IPF maps of (a) FC heat treatment, (b) 2S heat treatment.

#### 4.5.EDS 元素分析

TEM による EDS 元素分析は、試料に電子線を絞って当てることで、 $\gamma$  相、 $\gamma'$  相、二次析出  $\gamma'$  相それぞれで行った。測定はそれぞれ 3 回以上行い平均を取った。Fig.4.14 に測定の際にできた電子線の分析痕を示す。Table 4.1 に測定結果を原子濃度でまとめたものを示す。また、測定結果をまとめる際は、測定した原子濃度より以下に示す式により元得られる分配係数  $K_i$  用いる方法が便利である。

$$K_i = \frac{C_i^{\gamma'}}{C_i^{\gamma}}$$

ここで、 $C_i^{\gamma}$  は  $\gamma$  相中の原子濃度、 $C_i^{\gamma'}$  は  $\gamma'$  相中の原子濃度を示す。これにより、分配係数が 1 以上の場合その元素は  $\gamma'$  相に強く分配し、1 以下の場合  $\gamma$  マトリックスに強く分配しているということになる。これをグラフ化したものを Fig.4.15 に示す。また、二次析出  $\gamma'$  が形成される AC 材と 2S 材に関して、二次析出  $\gamma'/\gamma$  で分配係数を計算し、グラフ化したものを Fig.4.16 に示す。

$\gamma'/\gamma$  の分配比は各熱処理でおおよそ同じ傾向にあることがわかる。高温強度に大きく寄与する Re に注目すると、AC 材では  $\gamma'$  への分配量が少なく検出されなかったためゼロとなっている。2S, FC に関しても分配比の値は非常に小さく、Re はマトリックスに強く分配している。

$2nd\gamma'/\gamma$  の分配比では、AC 材と 2S 材でやや異なる傾向を示している。Re に注目すると AC 材では値が 1 以上となっており二次析出  $\gamma'$  にも Re が分配されている結果となった。これは一次析出の  $\gamma'$  とは異なる結果である。

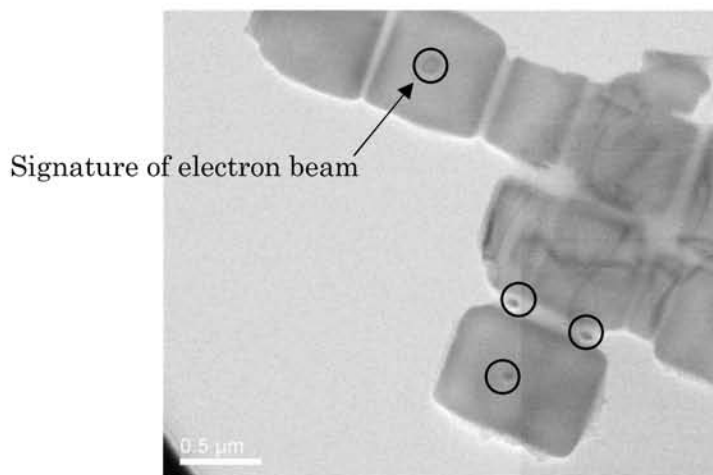


Fig.4.14 TEM image of signature of EDS analysis

Table 4.1 Chemical compositions and partition ratios of  $\gamma$  matrix and primary  $\gamma'$  phases (atom%).

		Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re
AC	$\gamma$	2.25	0.35	10.67	13.33	57.32	4.14	0.11	0.60	6.98	2.94
	$\gamma'$	7.73	1.04	3.66	8.54	72.92	0.27	0.00	3.60	2.23	0.00
	2nd $\gamma'$	2.15	0.42	9.08	12.88	58.42	1.78	0.00	0.00	9.30	6.00
	$\gamma'/\gamma$	3.44	2.99	0.34	0.64	1.27	0.07	0.00	5.98	0.32	0.00
2S	$\gamma$	1.68	0.34	15.84	14.89	53.69	1.94	0.00	1.06	5.52	5.19
	$\gamma'$	5.24	1.04	2.65	6.60	70.60	0.64	0.00	8.04	5.02	0.15
	2nd $\gamma'$	8.25	0.89	7.96	10.98	66.74	0.62	0.00	1.42	2.48	0.66
	$\gamma'/\gamma$	3.12	3.05	0.17	0.44	1.32	0.33	0.00	7.56	0.91	0.03
FC	$\gamma$	1.20	0.07	22.08	20.93	49.28	1.09	0.00	0.28	2.55	2.66
	$\gamma'$	7.49	1.12	3.93	8.35	73.66	0.20	0.00	3.09	2.01	0.34
	$\gamma'/\gamma$	6.23	16.00	0.18	0.40	1.49	0.18	0.00	11.22	0.79	0.13

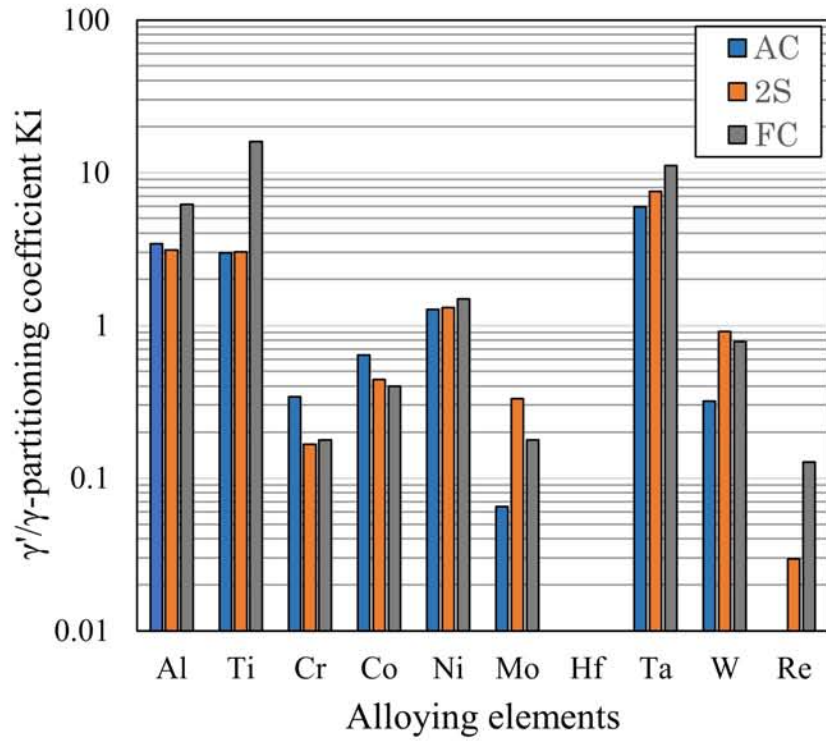


Fig.4.15  $\gamma'/\gamma$  Partition ratios of the alloying elements.

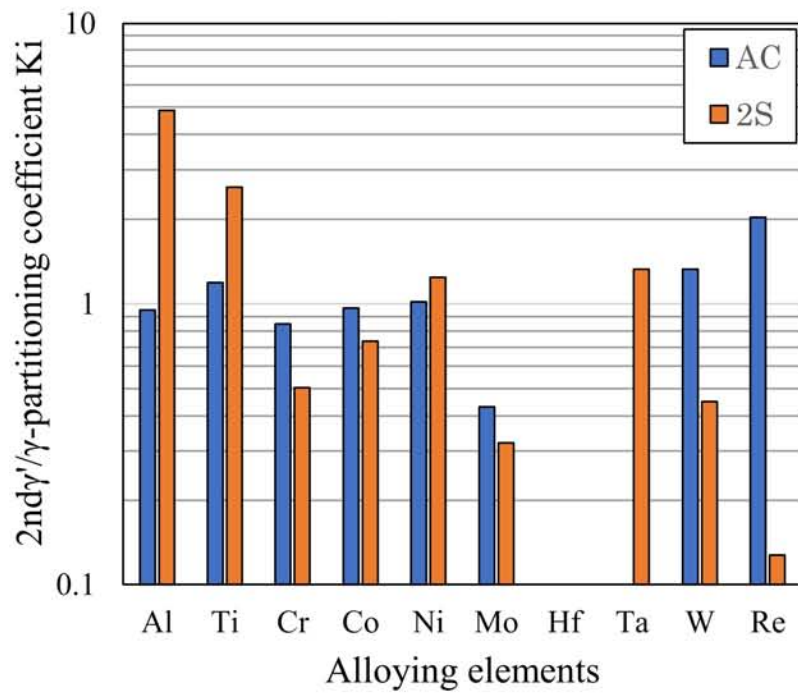


Fig.4.16 2nd  $\gamma'/\gamma$  Partition ratios of the alloying elements.

## 5章 考察

### 5.1.[001]方位変形機構

#### 5.1.1.引張・圧縮クリープ機構

最初に、圧縮クリープと引張クリープそれぞれについて、どのような機構で変形したのかを TEM 像を中心にみていき、引張圧縮異方性のメカニズムを考察する。

#### 【圧縮クリープ】

圧縮クリープに関して変形機構は双晶によるものとされている[22, 23]。そこで、各熱処理で 20h, 50h 圧縮クリープしたのちの微視組織を Fig.5.1 に示す。この図から分かるようにクリープ時間の増加に伴い双晶の太さ密度ともに増加していることから、圧縮クリープにおける変形は熱処理によらず双晶の形成によるものが主であると考えられる。また、結果の章において Fig.4.13 に EBSD 解析の結果を示したように、FC 材 ( $\epsilon=7.5\%$ ) と 2S 材 ( $\epsilon=15\%$ ) では 2S の  $\epsilon=15\%$  での解析結果のほうが圧倒的に双晶量が多いことから圧縮クリープの変形機構は双晶変形によるものであり、ひずみ量と双晶の量は比例しているといえる。

この双晶に関して、原子の移動をもとに考えると Fig.5.2 のようになる。FCC 構造の金属では、双晶面は  $\{111\}$ 、双晶方向は  $\langle 112 \rangle$  である。そのため、Fig.5.2(a) に示すように、この変形は  $(1\bar{1}0)$  面上のある原子(A)が  $\{111\}$  面上の  $[11\bar{2}]$  方向(E)へと移動することに対応する。これを単位格子内での動きに対応させたものが Fig.5.2(b)、 $\{111\}$  面上で表したものが Fig.5.2(c) である。ここで、Fig.5.2(c) から明らかなように A から E への動き ( $[11\bar{2}]$  方向) は原子の谷間を通るため容易に移動することができる。しかし J から E への動き ( $[\bar{1}\bar{1}2]$  方向) は原子 B が山となってしまうため原子の動きは阻害される。よって、双晶変形は  $[\bar{1}\bar{1}2]$  方向へのせん断によっておこり、 $[001]$  方位の圧縮クリープでは  $[\bar{1}\bar{1}2]$  方向へとせん断応力が作用したことによって双晶が形成された。また、圧縮とは逆の方位にせん断応力が作用する引張クリープでは双晶は形成されなかった。

また、Fig.5.4(c) の A から E への変形は  $a/6\langle 112 \rangle$  のバーガースベクトルを持つ転位によるものであり、この転位は双晶を形成することから双晶転位と呼ばれる。通常の FCC 構造においてはこの双晶転位によって双晶面は形成されるが、 $\gamma'$  などの規則合金中で双晶転位が運動すると逆位相境界を形成してしまう。そのため Kolbe[36] は Fig.5.3 に示すシャフリングというメカニズムを考案した。このメカニズムは双晶転位が働き原子配列が乱れた領域において近隣の Ni 原子と Al 原子同士が拡散により位置を交換するように移動することで逆位相境界だった領域が双晶面になるといったものであり、この現象によって規則合金中にも双晶が形成された。また、双晶の核生成は  $\gamma/\gamma'$  界面で行われ、シャフリングによって  $\gamma'$  内に双晶が形成されてゆきやがて  $\gamma$  マトリックスまで伝播することで TEM により観察されたような  $\gamma-\gamma'$  を貫くような大規模な双晶が形成される。

以上のように単結晶超合金において双晶変形は  $a/6\langle 112 \rangle$  転位により生じている。そのた

め, 圧縮強度は $\langle 112 \rangle$ すべりと関連しており, ひずみ量が比較的大きい AC 材と 2S 材は $\langle 112 \rangle$ すべりが生じやすい組織に, ひずみ量の比較的小さい FC 材は $\langle 112 \rangle$ すべりが生じにくい組織となっていたと考えられる.

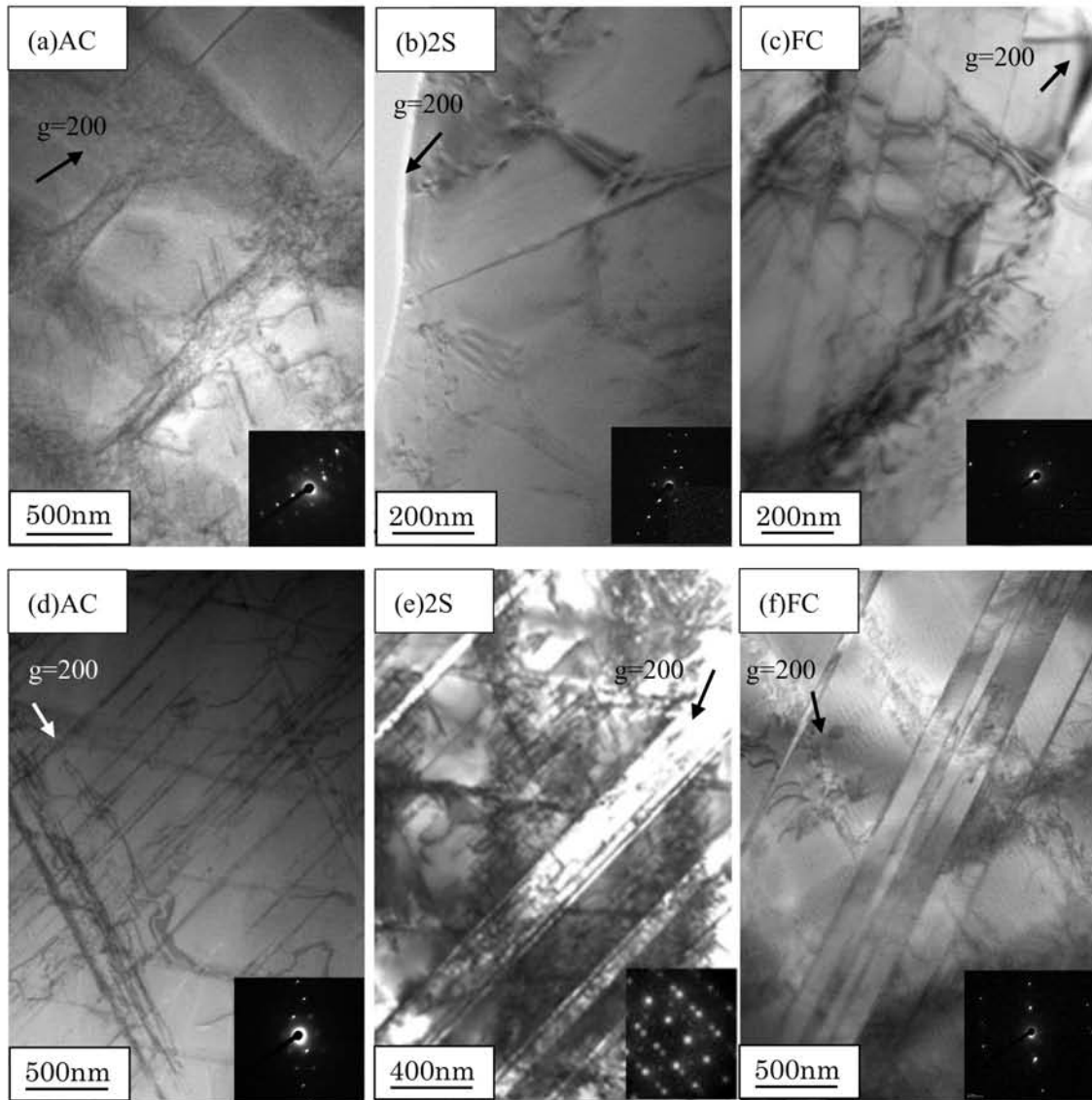


Fig.5.1 TEM microstructures of compressive specimen crept at 20h and 50h.

(a) AC,  $\epsilon=8.0\%$ , (b) 2S,  $\epsilon=2.3\%$  (c) FC,  $\epsilon=1.0\%$  (Crept at 20h),  
 (d) AC,  $\epsilon=10.5\%$ , (e) 2S,  $\epsilon=8.5\%$ , (f) FC,  $\epsilon=2.5\%$  (Crept at 50h).

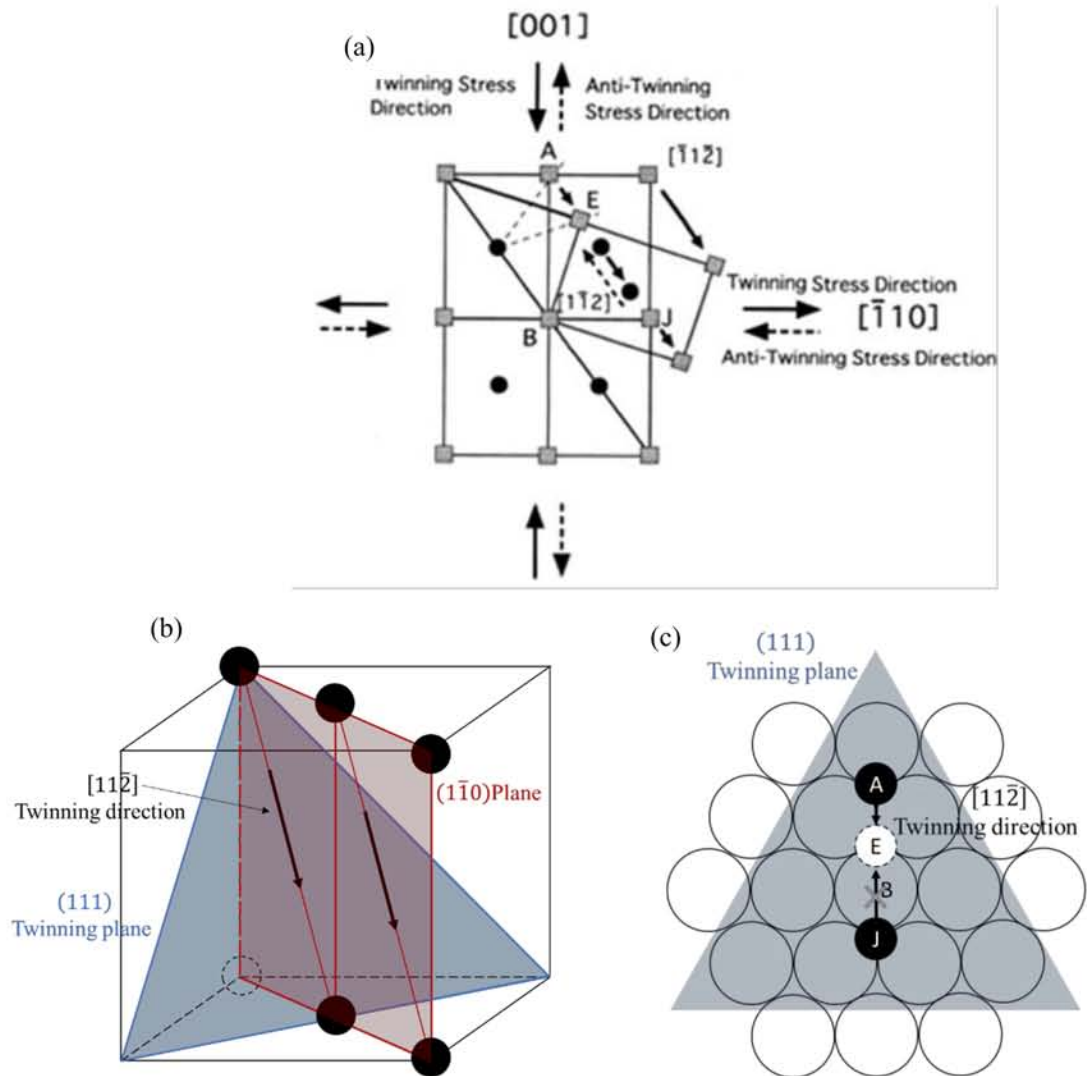


Fig.5.2 Mechanism of twin formation

- (a) Plane view of the (110) plane in a FCC crystal lattice showing the upper right half of the lattice twinned on the  $(\bar{1}11)[\bar{1}12]$  system. The atoms in the (110) plane layer are shown as squares, while atoms under the atomic layer are indicated by circles[22].
- (b) The atomic displacement in unit cell, (c) The atomic displacement on (111) plane.



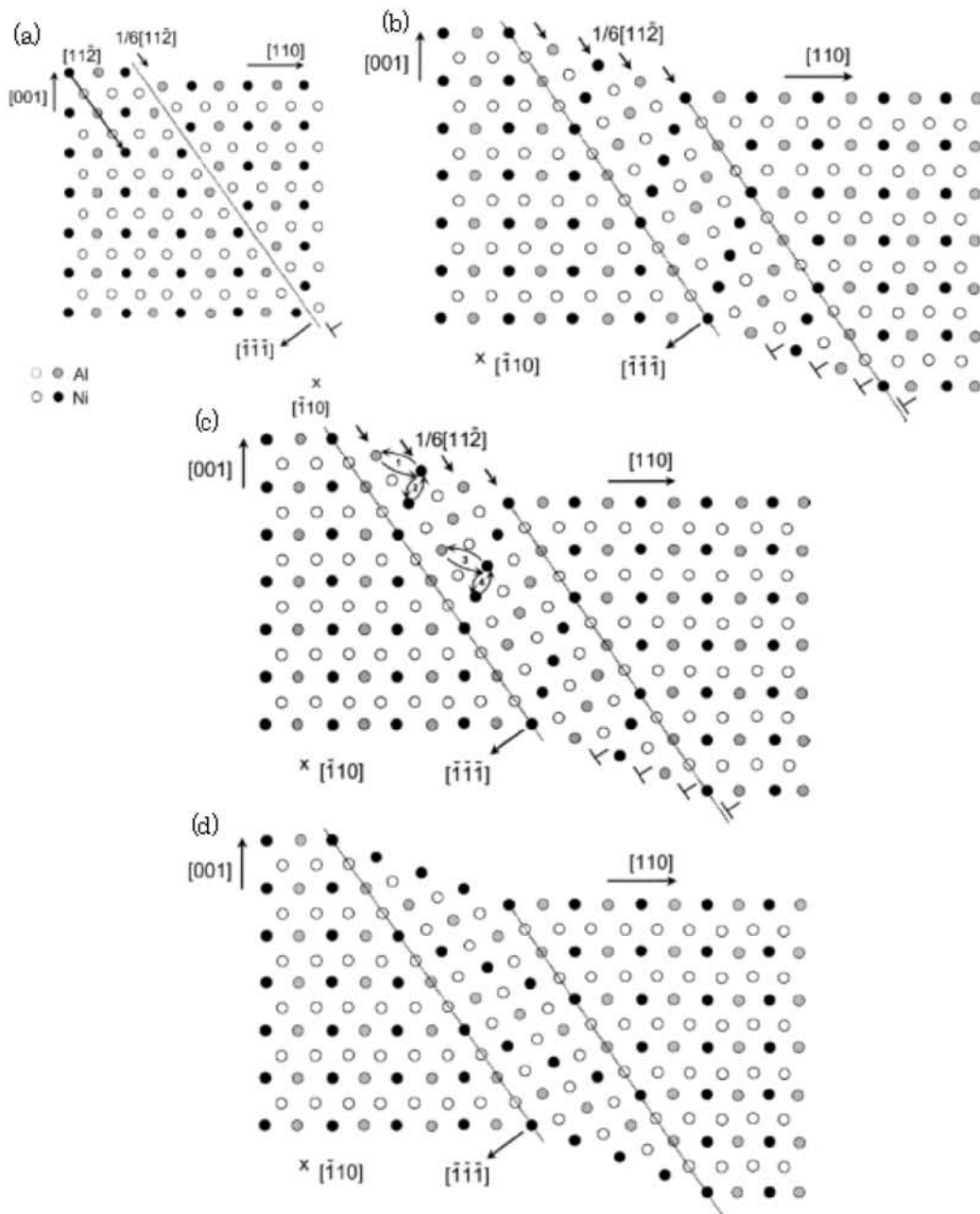


Fig.5.3 (a)  $(1\bar{1}0)$  plane in the L<sub>2</sub> structure. An  $a/6[11\bar{2}]$  dislocation moving on its  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  glide plane has produced a complex stacking fault (CSF) along the dotted line, which is an intersection of the  $(1\bar{1}0)$  and the  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  plane. (b) Four moving dislocations have produced an energetically unfavorable pseudotwin between the two dotted lines. (c) A pair of double steps of diffusion is given, which reestablishes the order in the pseudotwin. It is pointed out, that for the operation of this mechanism two neighboring disordered planes of the pseudotwin are needed. (d) A microtwin in the L<sub>2</sub> structure as it is produced by pairs of moving  $a/6[11\bar{2}]$  dislocations with subsequent diffusion steps (c)[36].

### 【引張クリープ】

単結晶超合金の[001]方位 750°C/750MPa での引張クリープは、まず潜伏期間があり、その次に  $a\langle 112 \rangle$  転位の運動により  $\gamma\text{-}\gamma'$  がせん断される 1 次クリープが始まる。そして、 $a\langle 112 \rangle$  転位の密度増加や  $\gamma$  マトリックス中の  $a\langle 110 \rangle$  転位の密度増加により加工硬化し、 $a\langle 110 \rangle$  転位による変形が主となる 2 次クリープへと遷移し、その後時間とともに 3 次クリープを経て、破断へと至る[7]。CMSX-4 に関しては Rae ら[10]により様々な試験条件でクリープが行われており (Fig.1.6), 1 次クリープにおいて大きなひずみが生じることが示されている。本研究においては熱処理ごとに 1 次クリープひずみは異なる結果が得られたため、その違いについて考察を行う。

まず、クリープ初期の微視組織に関して Fig.5.4(a), Fig.5.5 (AC 材と FC 材に関しては条件の近い 750°C/800MPa での TEM 像をもとに考察を行う) より、2S 材と AC 材は  $\gamma/\gamma'$  界面の転位密度が小さいのに対し、FC 材では高密度の界面転位が発達していることがわかる。さらに、Fig.5.4(b)と Fig.5.5(a)より 2S 材、AC 材ともに  $\gamma\text{-}\gamma'$  が積層欠陥によってせん断されていることがわかる。CMSX-4 の引張クリープに関して大きな 1 次クリープひずみを生じさせる  $a\langle 112 \rangle$  転位リボンの形成にはバーガースベクトルが  $60^\circ$  の角度をなす 2 組の  $a\langle 110 \rangle$  転位どうしの反応が必要であり、その組み合わせは幾何学的に同一すべり面上の 4 つと異なる面上の 4 つの計 8 つの組み合わせとなる (Fig.5.6)。そのため、1 次クリープひずみが生じる  $a\langle 112 \rangle$  転位が形成されるのには、マトリックス中の転位密度がある程度高くなり、上記の組み合わせを満足する必要がある[37]。そのため、2S 材では  $\epsilon=0.45\%$  の段階で  $a\langle 112 \rangle$  転位の形成に必要なマトリックス中の  $a\langle 110 \rangle$  転位の密度に達し、 $\epsilon=0.8\%$  の段階では転位リボンによる  $\gamma'$  のせん断が始まっていると考えられる。また実際に  $\epsilon=1.4\%$  の段階においては、 $\{111\}$  面の転位リボンが観察されている。AC 材においても 2S 材同様の機構による変形であると考えられる。それに対して、FC 材に関しては 2S 材の  $\epsilon=0.45\%$  の段階と比べても、その界面転位の密度は著しく高いことがわかる。そのため転位リボンが形成されたとしても、マトリックス中の転位密度が高すぎるためにすぐに加工硬化してしまったために、1 次クリープひずみは抑えられ、他の AC 材、2S 材と比べて早い段階で 2 次クリープへと遷移したものと考えられる。

### 【引張圧縮クリープ機構まとめ】

以上のように、圧縮クリープ、引張クリープともにその変形機構は  $\langle 112 \rangle$  すべりと深く関連しており、 $\langle 112 \rangle$  すべりの容易さが引張圧縮異方性の大きさにつながったものと考えられる。そのため、界面転位が形成されたことにより  $\langle 112 \rangle$  すべりが抑制された FC 材において異方性は小さく、 $\langle 112 \rangle$  すべりが抑制されなかった AC 材と 2S 材に関しては異方性が大きくなったものと考えられる。

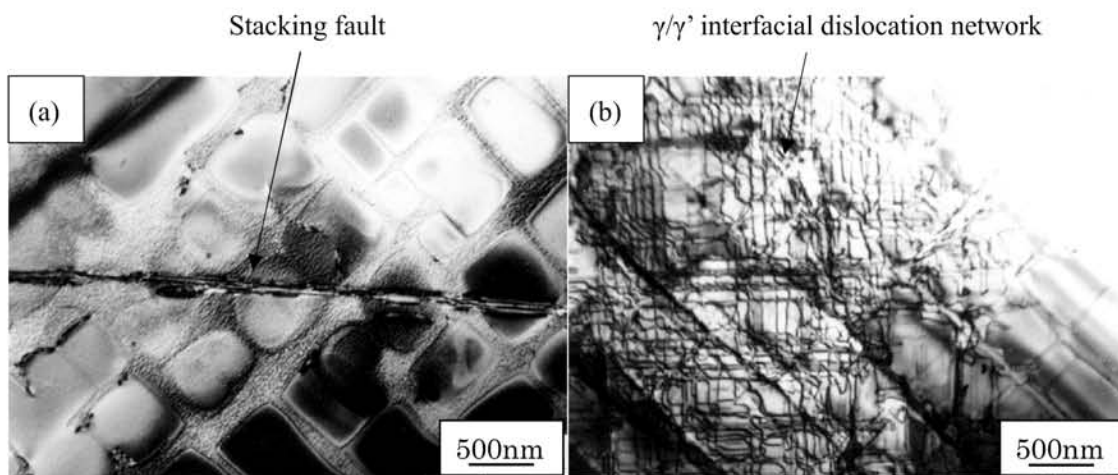
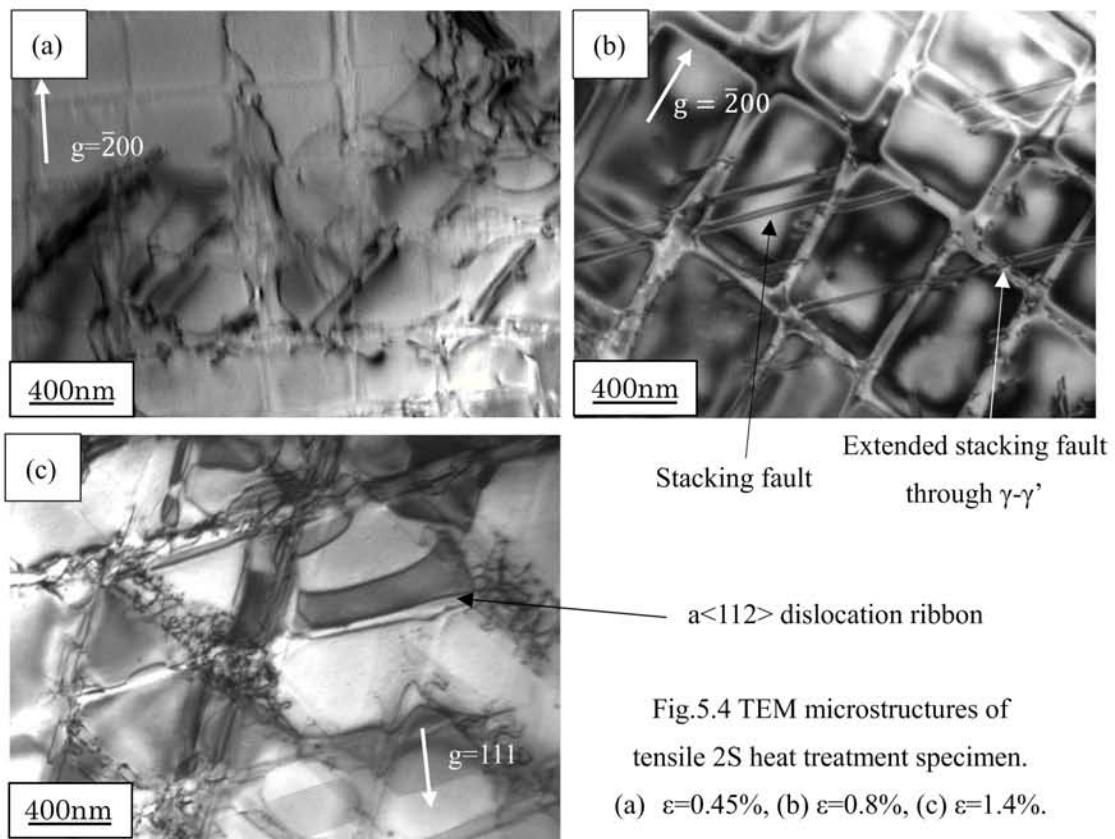


Fig.5.5 TEM microstructures of tensile specimen crept at  $750^{\circ}\text{C}/800\text{MPa}, t=1.5\text{h}$ [37]

(a) AC heat treatment, (b) FC heat treatment.

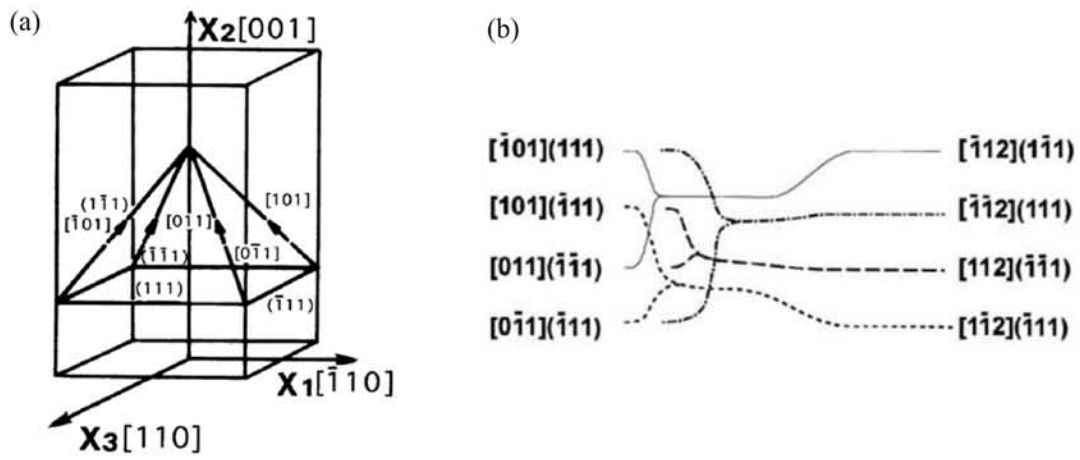


Fig.5.6 Summary of  $\langle 110 \rangle$  dislocations required to form a  $\langle 112 \rangle$  dislocation.

(a) Pairs of same slip plane, (b) Pairs of different slip plane[10].

### 5.1.2. 微視組織および添加元素の影響

この章では、前章のようにクリープ変形した要因、FC 材において $\langle 112 \rangle$ すべりが抑制され、AC 材と 2S 材では $\langle 112 \rangle$ すべりが抑制されなかった要因に関して各熱処理の大きな違いである 2 次析出  $\gamma'$  の形態と  $\gamma$ 、 $\gamma'$  それぞれにおける元素濃度の違いの観点から考察を行う。

#### 【2 次析出 $\gamma'$ の影響】

最初に微視組織に関して、Fig.4.1 に示した熱処理後の材料の微視組織を模式化したものを Fig.5.7 に示す。 $\gamma'$  のサイズは各熱処理おおよそ等しく、熱処理による違いは 2 次析出  $\gamma'$  の有無である。AC 材と 2S 材ではマトリックスチャンネルが微細な 2 次析出  $\gamma'$  により埋め尽くされているが、FC 材では 2 次析出  $\gamma'$  は全く析出しておらず、マトリックスチャンネルは非常にきれいな状態である。

そこで、まず界面転位に関して、Fig.5.4, 5.5 より、2 次析出  $\gamma'$  が形成されている AC 材と 2S 材についてはクリープ初期においてその密度は非常に小さい。それに対して、FC 材は高密度な界面転位が形成されている。これは、 $\gamma$  マトリックス中の微細な 2 次析出  $\gamma'$  によりマトリックスチャンネル中の転位の運動が抑制されたためであると考えられる。また、1 次クリープにおいては、通常 2 本の  $a/2\langle 112 \rangle$  転位は  $\gamma'$  粒子内においては積層欠陥を含む超部分転位へ拡張しており、再びマトリックスで別々に運動する際はもとの  $a/2\langle 112 \rangle$  転位へと戻る必要があるが、2 本の転位は強く結びついているため[39]、マトリックスはこの転位運動の障害となるとされている。しかし、Fig.5.5 からわかるように AC 材においては、 $\gamma$ - $\gamma'$  を大規模に積層欠陥が貫いている。これは、多量の微細な 2 次析出  $\gamma'$  が 1 次析出  $\gamma'$  と同等の働きをし、マトリックスにおいても  $a/2\langle 112 \rangle$  転位が拡張したまま運動できたためであると考えられる。このようにして AC 材においては大規模に $\langle 112 \rangle$ すべりが生じ、大きな 1 次クリープひずみにつながったと考えられる。これは 2 次析出  $\gamma'$  が AC 材より粗大化している 2S 材に関しても同様であると思われる。これに対して、FC 材では界面転位が障壁となったことから大規模な積層欠陥は観察されなかったものと考えられる。これらの違いを 2 次析出  $\gamma'$  の有無により模式的に表した図を Fig.5.8 に示す。

次に、圧縮クリープ強度に微視組織が与えた影響について考える。まず、Fig.4.13 より FC 材において双晶の密度が小さかったことに関して、これは上述したように FC 材は界面転位が形成されやすかったため、その高密度な界面転位が障害となり $\langle 112 \rangle$ すべりが起こりにくい組織となっていたと考えられる。そのため  $a/6\langle 112 \rangle$  双晶転位の運動も制限され結果的に双晶密度は小さくなったと考えられる。それに対し、AC 材と 2S 材では界面転位の密度が小さいこと、2 次析出  $\gamma'$  により  $\gamma'$  間の距離が小さくなっていたことから、 $\langle 112 \rangle$ すべりの起こりやすい組織となっていた。また引張クリープにおける変形は  $a/2\langle 112 \rangle$  転位対によるものであり、 $\gamma'$  内においては  $a/3\langle 112 \rangle$  と  $a/6\langle 112 \rangle$  転位へと分解している。引張クリープ時の大きな 1 次クリープひずみより AC 材と 2S 材では  $a/3\langle 112 \rangle$  と  $a/6\langle 112 \rangle$  転位が運動しやすい組織であったということもできる。そのため圧縮時には双晶転位として働く  $a/6\langle 112 \rangle$  転位が

AC 材と 2S 材では活発に運動しやすかったことから高密度な双晶の形成につながったと考えられる。これらの模式図を 2 次析出  $\gamma'$  の有無により示したものを Fig5.9 に示す。以上のように 2 次析出  $\gamma'$  による界面転位密度の違いにより双晶密度に差が生じ、結果としてクリープひずみ量に差が出たものと考えられる。

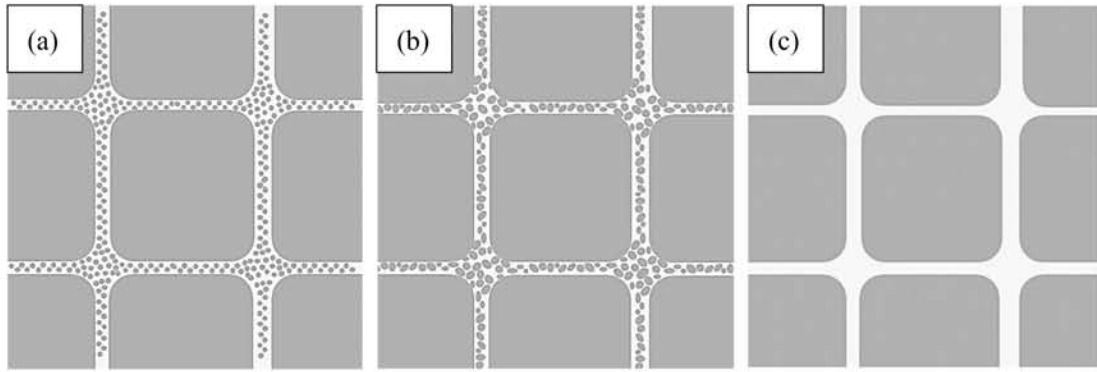


Fig.5.7 Schematic illustration of microstructures after aging heat treatment

(a) Air cooling, (b) 2 Step, (c) Furnace cooling.

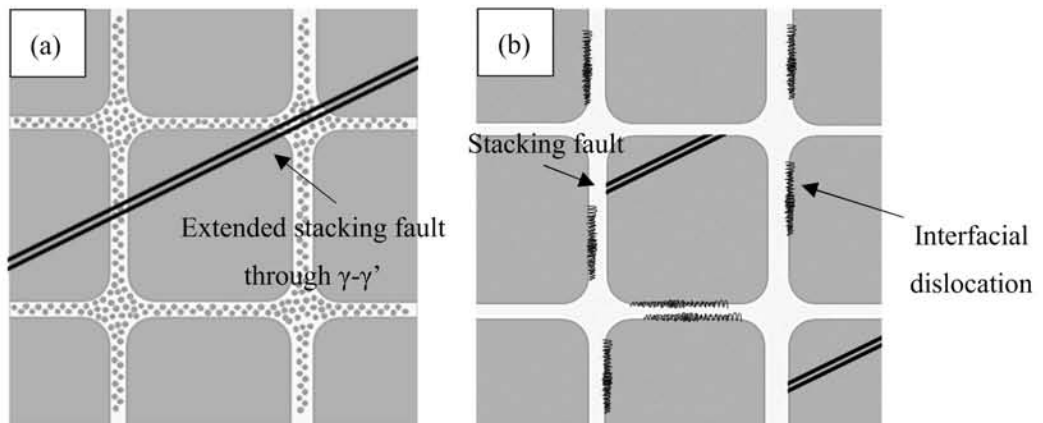


Fig.5.8 Schematic illustration of microstructures formed stacking faults

(a) Microstructures having 2nd  $\gamma'$ . Large stacking fault shear the  $\gamma$ - $\gamma'$ .

(b) Microstructures having clean matrix channel. Stacking fault are small and prohibited by high density  $\gamma/\gamma'$  dislocation.

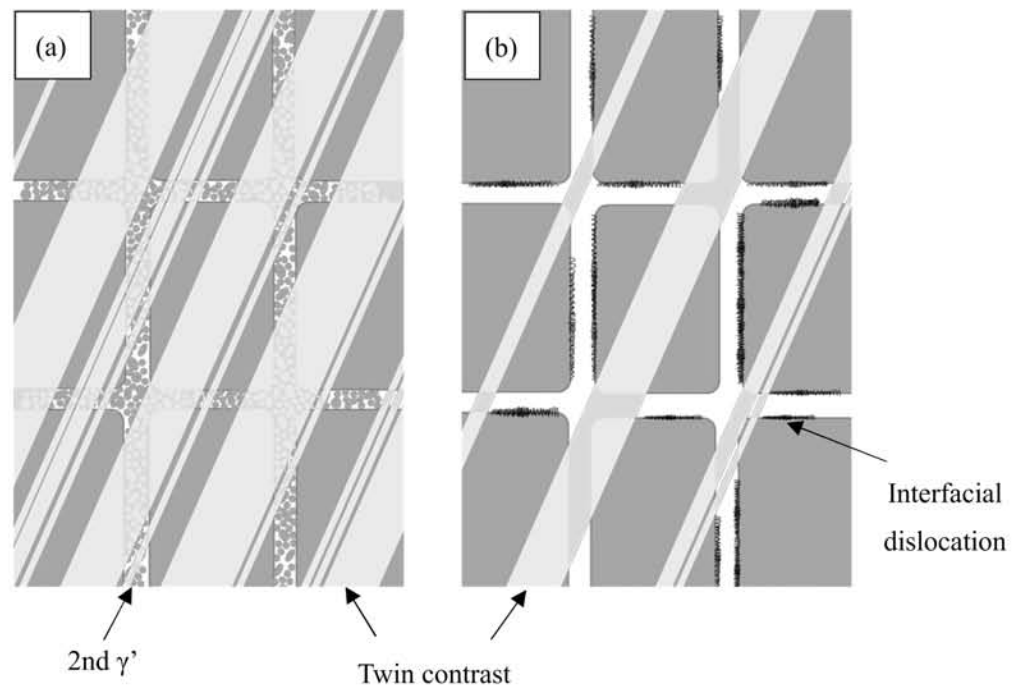


Fig.5.9 Schematic illustration of microstructures formed twinning  
 (a) Microstructures having 2nd $\gamma'$ .High density twins were formed,  
 (b) Microstructures having clean matrix channel. Interfacial dislocation network were formed  
 and twin density were low.

### 【添加元素濃度の影響】

添加元素について考察する前に、まず今回得られた元素分析の結果の正当性についてみる。元素分析はTEMを用いて行い、 $\gamma$ マトリックスと2次析出 $\gamma'$ についてはビームを点に絞り測定し、 $\gamma'$ については領域での分析を行っている。この際2次析出 $\gamma'$ は非常に微細に析出しており、特にAC材においてはTEMを用いても正確な測定を行うのは非常に難しい。そこで、まずFig.4.15に示した $\gamma'/\gamma$ の分配比についての結果を見ると、各熱処理でおおよそ同じ傾向が得られており、妥当な結果が得られたものと考えられる。次に、Fig.4.16に示した2次析出 $\gamma'/\gamma$ の分配比に関してはAC材と2S材で大きく傾向の異なる結果となっている。そこで、Xiangら[14]がReを含有する単結晶超合金について2次析出 $\gamma'$ の元素濃度を詳細に調査している結果と比較する。彼らは、2次析出 $\gamma'$ を1次析出 $\gamma'$ 近傍にあり転位の節となっている2次析出 $\gamma'_d$ と1次析出 $\gamma'$ から比較的離れマトリックスの中央にできる2次析出 $\gamma'_\gamma$ の2種類に分け分析を行った(Fig.5.10)。その結果はFig5.11のようになっている。今回の実験で観察されている2次析出 $\gamma'$ はその形状から2次析出 $\gamma'_\gamma$ と同等のものと考えると、分配比が顕著となるAl, Cr, Co, Reなどの結果を比較すると2S材はXiangらの結果

と同等の傾向が得られていることが分かる。AC 材の結果に関してはマトリックスに強く分配するはずの Re などが多く検出されていることから、マトリックスと 2 次析出  $\gamma'$  を正確に分離し測定できていなかった可能性が高い。またあるいは、AC 材は時効処理後急速に冷却しているため、Re がマトリックスに拡散することなく 2 次析出  $\gamma'$  へと留まった可能性もあるが、過去の研究の比較からも不確かな部分が多いため、今回 2 次析出  $\gamma'$  の元素濃度に関しては、2S 材の結果をもとに考察を行う。

ここからは、元素濃度に関して 2 つの点から考察する。1 つはマトリックスの固溶強化元素である Re, W, Mo についてである。これら 3 元素は Fig.4.15 よりマトリックスに強く分配する元素でありマトリックスの強度に大きく影響すると考えられる。さらに Re と Mo に関しては、六法細密構造の元素であり、積層欠陥エネルギーを低下させることで、拡張した  $a/2\langle 112 \rangle$  転位の形成を容易にする[40]とされている。そこで Fig.5.12(a)にこれら 3 元素の合計量を熱処理ごとにまとめたものを示す。これより FC 材が最も 3 元素の合計量は少なく、マトリックスの強度が低いということになり、高密度な界面転位が形成されていたこととも一致する。これに対し AC 材と 2S 材は FC 材のおおよそ倍の量が分配されている。そのため、マトリックスの転位運動が抑制され、加工硬化するまで時間がかかり、さらに Re+Co の影響により  $a/2\langle 112 \rangle$  転位の拡張が促進され、引張クリープにおける大きな 1 次クリープひずみへとつながったと考えられる。

2 つ目は  $\gamma'$  の固溶強化元素 Al, Ti, Ta について考える。これら 3 元素は Fig.4.15 より  $\gamma'$  に強く分配される元素であることが確認できる。さらに Ti と Ta は、(1)置換型元素として格子定数を変化させ、 $\gamma'$  を固溶強化する[41]。 (2)APB エネルギーを高める[42]。 (3)鈴木効果により  $\gamma'$  中の転位を固着させる[43]。 という 3 つの理由から  $a\langle 112 \rangle$  転位を抑制するとされている。そこで Fig.5.12(b)にこれら 3 元素の合計量をまとめたものを示す。各熱処理で合計量に大きな差は現れなかった。そのため、 $\gamma'$  の強度に関しては今回の実験結果において比較的影響が小さかったと考えられる。また、2 次析出  $\gamma'$  は 1 次析出  $\gamma'$  に比べて固溶強化元素の濃度が小さいということが分かる。これは  $\gamma$ - $\gamma'$  を積層欠陥が貫くのを、また双晶が  $\gamma$ - $\gamma'$  にわたり形成されるのを促進する方向へ働いたと考えられる。

#### 【微視組織と元素濃度の影響まとめ】

以上より、2 次析出  $\gamma'$  が析出する AC 材と 2S 材では、(1) 2 次析出  $\gamma'$  が界面転位の形成を抑制したこと、(2) 2 次析出  $\gamma'$  により 1 次析出  $\gamma'$  の間隔が狭くなること、(3)マトリックスの固溶強化元素濃度が高かったこと、が  $\langle 112 \rangle$  すべりを促進する方向へと働き、クリープひずみが大きく、引張圧縮異方性も大きいという結果になったと考えられる。

また、FC 材に関しては、(1)マトリックスチャンネルに析出物がなくきれいな状態であったため、高密度な界面転位が形成されていたこと、(2)マトリックスの固溶強化元素濃度が低かったこと、が  $\langle 112 \rangle$  すべりを抑制する方向へ働いたため、クリープひずみは小さく抑えられ、引張圧縮異方性も小さかったと考えられる。



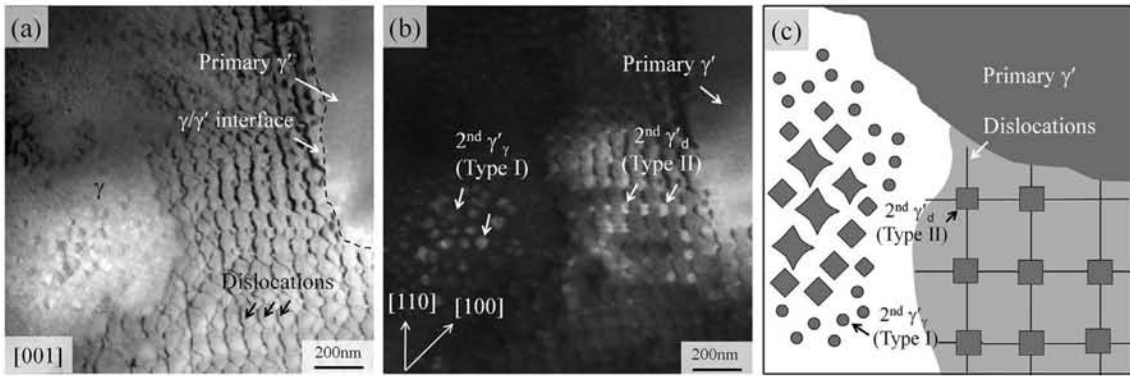


Fig.5.10 Two types of secondary  $\gamma'$  precipitate[14].

(a) Bright field TEM image, (b) Dark field TEM image, (c) Schematic illustration of secondary  $\gamma'$ .

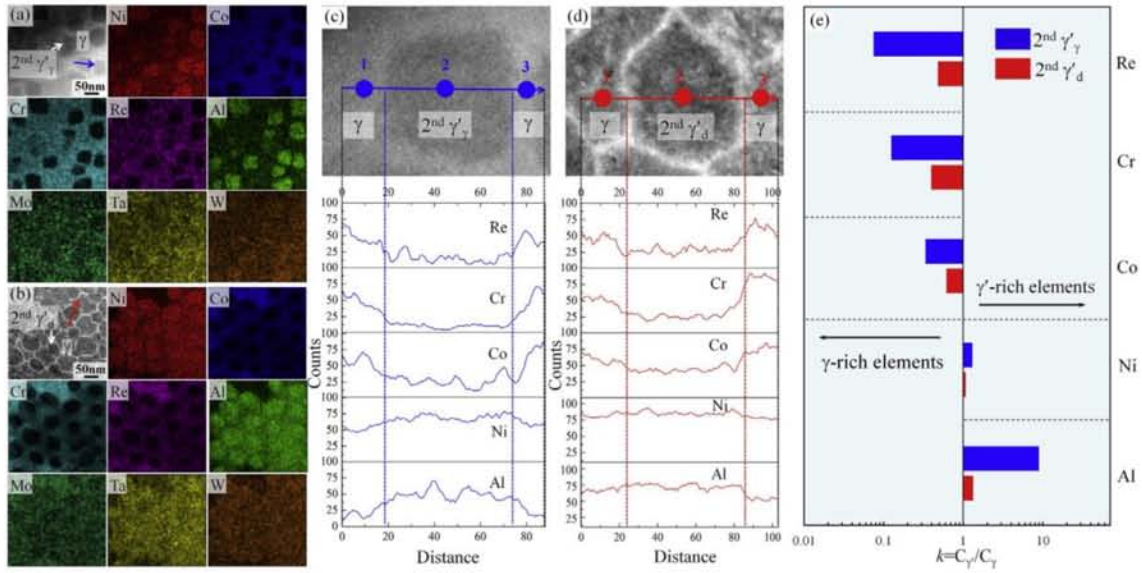


Fig.5.11 EDS analysis of the elemental segregation of two types of secondary  $\gamma'$  [14]

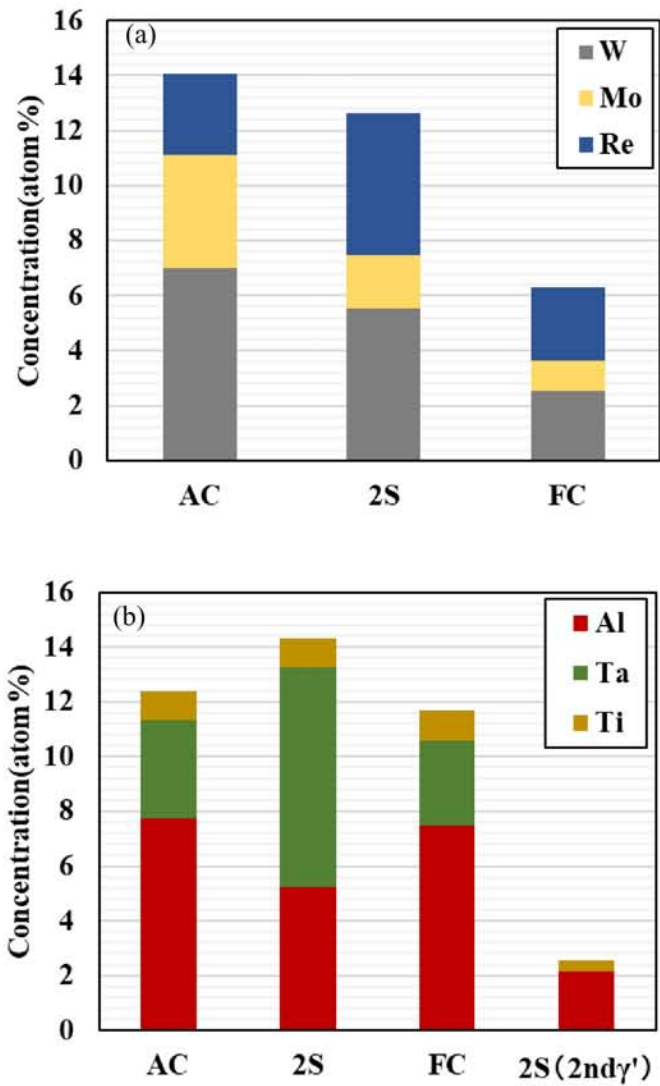


Fig.5.12 Solid solution strengthening elements.

(a) The concentration of W,Mo,Re in  $\gamma$  phase, (b) The concentration of Al,Ta,Ti in  $\gamma'$  phase.

## 5.2.[011]方位変形機構

[011]方位のクリープでは, 引張圧縮の異方性は大きかったものの, 熱処理間での差は[001]方位クリープほど顕著に表れなかった. そのため, 各熱処理まとめて引張と圧縮クリープの異方性について考察する.

まず, 圧縮クリープについて, Fig.5.2 原子の移動を示したように[011]方位の圧縮応力では双晶は形成されない. 実際 Fig.4.14, 4.15 で 2S 材と FC 材に関して TEM 像を示したように双晶は形成されていなかった. また, どちらにおいても変形組織に大きな相違はなく,  $\gamma'$  を貫くような積層欠陥は観察されず, マトリックスの転位密度が非常に高くなっていることから, [011]方位の圧縮クリープは  $\gamma$  チャネル中の転位の運動による変形が主な機構であると思われる.

また, 引張に関しては圧縮とは逆に双晶が形成される方位であり, Fig.5.13 のように引張クリープにおいて双晶が形成される. これはすべり変形に必要な応力よりも双晶変形に必要な応力が下回ったためであり, この双晶の形成により各熱処理非常にクリープ強度の低い結果となったものと考えられる. これは MacKay ら[8]の示している単結晶合金では[011]方位付近のクリープ強度が最も低いという結果 (Fig.1.) と一致している.

以上のように, [011]方位に関しては引張クリープにおいて双晶が形成されクリープ強度が極端に低くなっていたことが異方性の主な原因であると考えられる.

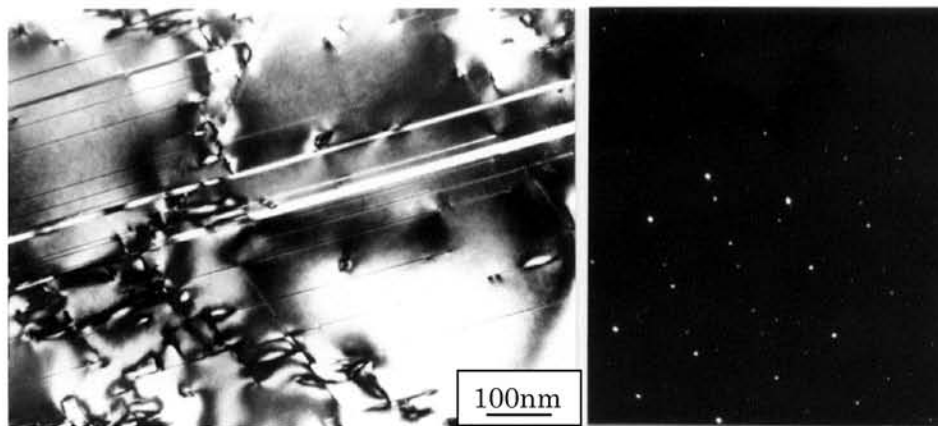


Fig.5.13 TEM microstructure of the ruptured 2S-[011] specimen showing microtwin [37].

## 6章 結論

### ● 750°C/750MPa の[001]方位クリープ

- (1) TEMによる観察, EBSDによる解析などから各熱処理とも圧縮クリープの変形機構は双晶の形成によるもの, 引張クリープの変形機構は  $a/2\langle 112 \rangle$  転位の運動によるものであった.
- (2) FC材はマトリックス中において2次析出  $\gamma'$  が析出していなかったことと固溶強化元素濃度が低かったことにより高密度な界面転位網が形成され  $\langle 112 \rangle$  すべりの起こりにくい組織であった.
- (3) AC材および2S材はマトリックス中において2次析出  $\gamma'$  が析出していたことと固溶強化元素濃度が高かったことによりマトリックス中の転位運動は抑制されたため  $\langle 112 \rangle$  すべりの起こりやすい組織であった.
- (4) 引張クリープの変形は  $a/2\langle 112 \rangle$  転位によるもの, 圧縮クリープの変形は  $a/6\langle 112 \rangle$  双晶転位によるものであり, どちらも  $\langle 112 \rangle$  すべりと深く関連することから,  $\langle 112 \rangle$  すべりの起こりにくいFC材ではひずみが小さく異方性も小さい結果となり,  $\langle 112 \rangle$  すべりの起こりやすいAC材, 2S材ではひずみは大きく異方性も大きいという結果となった.

### ● 750°C/750MPa の[011]方位クリープ

- (5) 引張において双晶が形成されることから異方性は非常に大きかったものの, 熱処理間の差は少なかった.

## 参考文献

- [1] 佐藤彰洋・松永康夫・古澤廣喜・高橋耕雲・森信儀, 航空ジェットエンジン用熱遮へいコーティングシステムの現状
- [2] 三浦信祐, 航空機エンジン用耐熱合金の最近の動向
- [3] 独立行政法人物産・材料研究機構, 世界最高の耐用温度 1100°Cを有する超合金の開発に成功
- [4] Kear BH, Oblak JM, Giamei AF. Metall Trans 1970:2477
- [5] Kear BH, Giamei AF, Leverant GR, Oblak JM. Scripta 1969:123-130
- [6] Kear BH, Giamei AF, Leverant GR, Oblak JM. Scripta 1969:455-460
- [7] Leverant GR, Kear BH. Metall Trans 1970:491
- [8] Mackay RA, Meier RD. Metall Trans 1982:1747
- [9] C.M.F Rae, N. Matan, R.C. Reed. Materials Science and Engineering A 2001:125-134
- [10] C.M.F Rae, R.C. Reed. Acta Materialia 2007:1067-1081
- [11] Caron P, Ohta Y, Nakagawa YG, Kahn T. In: Reichman S, Duhal DN, Maurer G, Antolovich S, Lund C, editors. Superalloys 1988. Warrendale (PA): The Minerals, Metals and Materials Society; 1988. p. 215-24.
- [12] Hopgood A, Martin JW. Mater Sci Eng 1986;82:27-36.
- [13] Kakehi K. Metall Trans A 1999;30:1249-59.
- [14] Sisi Xiang, Shengcheng Mao, Hua Wei. Acta Materialia 2016;343-353
- [15] TOKYO EXPRESS ホームページ
- [16] 山崎道夫, 高性能結晶制御合金技術ハンドブック, 日本規格学会, 21-27
- [17] 火力原子力発電必携 (第7版), 火力原子力発電技術協会, 平成19年3月、P.391
- [18] M. Durand-Charre, The Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publisher, P.95
- [19] H. Zhou, M. Osawa, H. Harada, T. Yokoyama, Y. Koizumi, T. Kobayashi, M. Waki, Y. Ro, I. Okada: Superalloys 2004, 225-231
- [20] C. Lall, S. Chin and D. P. Pope, Metall. Trans. A10A, 1323(1979)
- [21] Shah DM, Duhal DN. Superalloy 1988, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA:693
- [22] Kakehi K. Scripta Materialia 1999;41:461
- [23] Knowles DM, Gunturi S. Materials Science and Engineering 2002;A328:223
- [24] P.R. Bhowal, E.F. Wright and E.L. Raymond, Metall. Trans. A, 21A, 1709(1990)
- [25] 財団法人 資源探査用観測システム・宇宙環境利用研究開発機構, 平成20年3月報告書
- [26] 2010/1/21, 瀧澤秀男, プレゼン資料
- [27] S.M. Copley and B.H. Kear: Trans. TMS-AIME, 239, 984(1967)
- [28] 木村宏, 材料強度の考え方, アグネ技術センター, 1998年

- [29] 加藤正治, 入門転位論, 裳華房, 1999 年
- [30] 宮川大海・坂木庸晃, 金属学概論, 朝倉書店, 1980 年
- [31] 加藤雅治, 熊井真次, 尾中晋, 材料強度学, 朝倉書店, 1(2005), 25
- [32] B. D. Cullity, 松村源太郎訳, 新版 X 線回折要論, アグネ承風社, 2000
- [33] 平修二, 金属材料の高温強度, 養賢堂, 1968 年
- [34] 進藤大輔・平賀賢二, 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法, 共立出版株式会社, 1996
- [35] 主種の構造とその電子回折パターンの特徴  
 ( <https://ceram.material.tohoku.ac.jp/~takamura/class/crystal/node35.html> )
- [36] M. Kolbe, Materials Science and Engineering A, Vol. 319 (2001), 383-38
- [37] T.M.Pollock,A.S.Argon,Acta Metall.Mater.40(1992)1.
- [38] 笥幸次, 高橋智, J.Soc.Mat.Sci.,Japan,Vol.54,No.2,pp.136-142,Feb.2005
- [39] V.Paidar,M.Yamaguchi,D.P.Pope and V.Vitek,Phil.Mag,45,833(1982)
- [40] Koji Kakehi, Fahamsyah H.Latief, Effect of plastic anisotropy and chemical composition on creep strength of Ni-based single-crystal superalloys
- [41] Y. Mishina, S. Ochiai, T. Suzuki, Lattice Parameters of Ni( $\gamma$ ), Ni<sub>3</sub>Al( $\gamma'$ ) and Ni<sub>3</sub>Ga( $\gamma'$ ) Solid Solutions with Additions of Transition and B-Subgroup Elements,
- [42] Kear BH, Pope DP. Superalloys, Supercomposites and Superceramics. San Diego: Academic Press; 1989. p. 545.
- [43] 幸田成康, 金属物理学序論, コロナ社, 1973, pp114

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり，研究室配属から 3 年間ご指導ご鞭撻をいただいた笈幸次先生に深く感謝申し上げます。また，ご多忙の中副査を引き受けてくださった若山先生，高橋先生にお礼申し上げます。本研究で重要な役割となる透過型電子顕微鏡の観察で助力してくださった小野さん有難うございました。苦楽を共にした同期のメンバーをはじめ，研究室を盛り上げてくれた後輩たち，研究室のみんなに感謝します。そして最後に，何不自由なく自分の決めた道を歩ませてくれた両親に深く感謝します。

## 修士論文発表会質疑回答書

若山教授

・2次析出 $\gamma'$ が析出している組織における転位の運動について

**Q. 2次析出 $\gamma'$ はどのように転位の運動を妨げたのか. また熱処理ごとに定量的に評価することはできないのか.**

本研究で用いた3種類の熱処理におけるそれぞれの微視組織の強化機構は分散強化と析出強化によって説明できます. これら2種類について強化の機構自体には違いはないですが, 強化物である析出粒子の差から以下のように分けられます.

- 分散強化: 材料内に微粒子を分散させ, それを転位の運動の障害物とする強化. 粒子は母相に比べ硬く塑性変形にしにくいため, 絶対的なピン止め点となる.
- 析出強化: 非常に微細な析出物を密に母相に散りばめる強化. 分散強化よりも析出物が微細であり, 弱い障害物を強化の原因として利用し, 障害物の弱さを析出物の多さでカバーしている. [1]

1次析出の $\gamma'$ は分散強化の因子として, 2次析出 $\gamma'$ は析出強化の因子としてそれぞれ作用していたと考えられます.

そこでまずFC材については, 2次析出 $\gamma'$ の析出はないことから分散強化の影響が強く, またマトリックス中に微細な析出物がないことから他の熱処理に比べ実質的なマトリックス幅は増加していたといえます. その結果マトリックス中ではFig.1に示すオロワン機構による転位の迂回運動が容易になったと考えられます. そのため $a/2\langle 110 \rangle$ 転位がマトリックスチャンネル中をすべり運動すると, 1次析出粒子のまわりに界面転位(オロワンループ)を残し, この界面転位同士の反応の結果, 本文の考察中(Fig.5.4(b))で示したような界面転位網が形成されます.

次にAC材および2S材に関して, これらの熱処理においては2次析出 $\gamma'$ が析出していることから, この微細な2次析出 $\gamma'$ に関してもオロワン機構が働いたと考えられます. また, Fig.1に示しましたオロワン機構について, さらに詳細に見ると粒子間を突破するために必要な応力(オロワン応力)は以下に式にて表されます[1].

$$\tau_m = \frac{Gb}{L_0}$$

ここで,  $G$ : 剛性率,  $b$ : 転位のバーガースベクトル,  $L_0$ : 粒子間距離をあらわしています. この式より, オロワン機構において転位が運動する際は粒子間距離が小さくなるほどに粒子間を突破するのに必要な応力は大きくなるということになります. そのため, 超微細な2次析出 $\gamma'$ によって, 析出物間距離が劇的に狭くなったAC材2S材においては, マトリックス転位の運動に必要な応力が大きくなったことから, 界面転位網の形成が妨げられたもの



と考えられます。

定量化に関しては、TEM 像から特定の範囲中の転位の本数を計測するなどの方法が考えられます。しかし、転位網が張出している FC 材はいいですが、転位運動が抑えられ局所的な AC 材、2S 材では TEM の狭い視野では測定にばらつきが出てしまうため、多くの観察結果から定量化を行う必要があります。そのため、今後多数の TEM 観察結果より総合的に定量化を試みてゆきたいと思います。

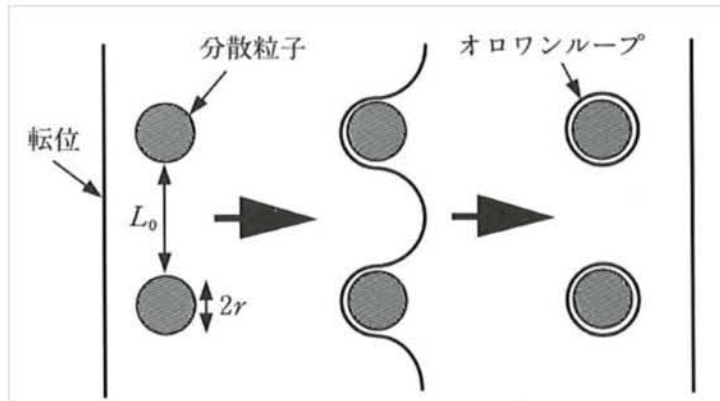


Fig.1 Orowan mechanism [1].

・引張・圧縮の変形メカニズムについて

**引張圧縮のそれぞれの変形について模式図で表すとどのようになるか。**

変形メカニズムに関して 2 次析出  $\gamma'$  の有無によってクリープ曲線と組織観察の結果に違いがみられたため FC 材 (2 次析出  $\gamma'$  無し) と 2S 材 (2 次析出  $\gamma'$  有り) について模式図を示します。

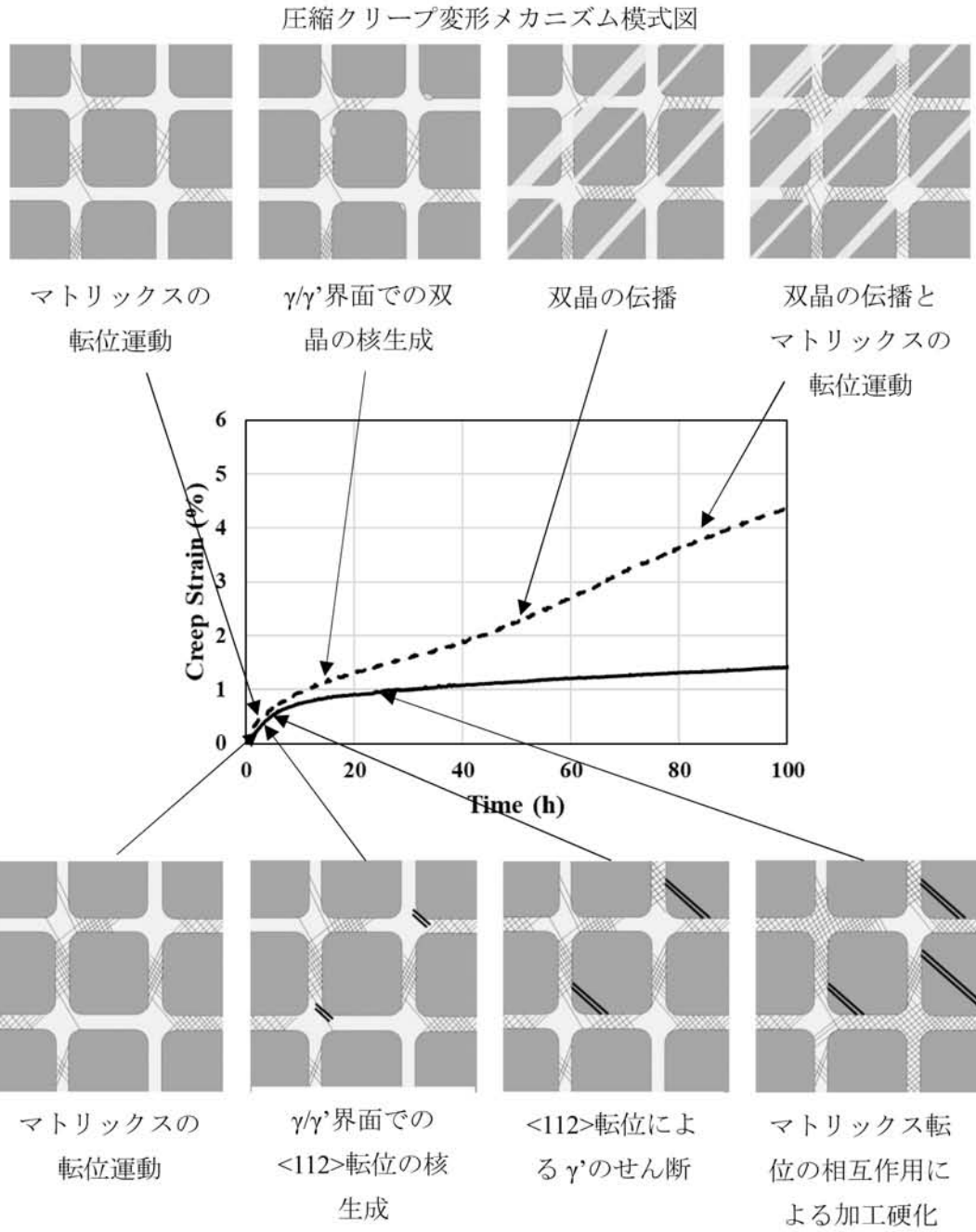
まず Fig.2 に FC 材の変形メカニズム模式図を示します。まず上の圧縮クリープに関して、左から順に以下のような変形となります。クリープ初期ではマトリックス中を転位が運動します。その後双晶の核生成が  $\gamma/\gamma'$  界面で行われる段階になり、さらにクリープが進むとシャフリングにより  $\gamma-\gamma'$  を貫く双晶が形成されます。その後も双晶の形成とマトリックス中の転位運動により変形が進みマトリックス中を転位が埋め尽くすと加工硬化し、定常クリープへと移っていきます。

引張に関しては、左から順に以下のような変形となります。まず圧縮同様にマトリックス中を転位が運動します。その後  $\langle 112 \rangle$  転位の核生成段階に移ります。そして 1 次クリープ段階において核生成された  $\langle 112 \rangle$  転位が  $\gamma'$  粒子をせん断します。やがてマトリックス中を転位が埋め尽くすと加工硬化し定常クリープへと移ります。

2S 材に関して変形メカニズム模式図を Fig.3 に示します。最初に圧縮クリープに関して左から順に以下のような変形となります。まずクリープ初期にマトリックス中を転位が運動します。この際 2 次析出  $\gamma'$  などの影響により FC 材よりも転位密度は低いですが、そして双晶の核生成段階に移ります。 $\langle 112 \rangle$  すべりの起こりやすい組織となっていることから FC 材よりも多く核生成が行われます。その後  $\gamma-\gamma'$  を貫く双晶が形成され、やがてマトリックス中を転位が埋め尽くすと加工硬化し定常クリープへと移ります。

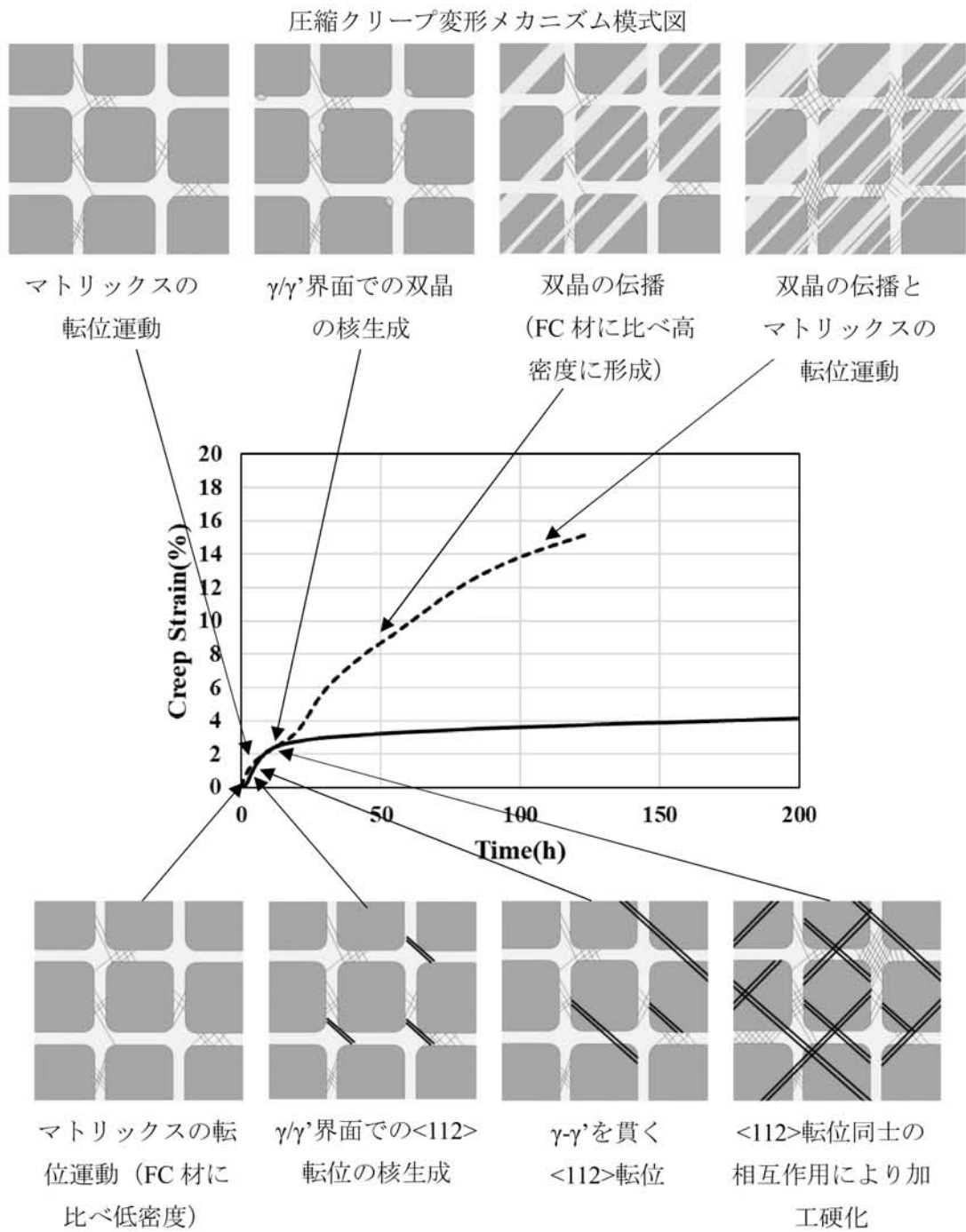
引張に関しては左から順に以下のような変形となります。クリープ初期ではマトリックス中を転位が運動します。こちらも圧縮同様に FC 材よりも転位密度は低いですが、その後  $\langle 112 \rangle$  転位の核生成が行われ、1 次クリープの段階で  $\gamma'$  粒子が  $\langle 112 \rangle$  転位によりせん断されます。この際 2 次析出  $\gamma'$  により  $\gamma'$  間隔が狭くなっていることから  $\gamma-\gamma'$  を貫くような  $\langle 112 \rangle$  転位も形成されます。そして 2S 材では FC 材よりも  $\langle 112 \rangle$  すべりが起こりやすいことから  $\langle 112 \rangle$  転位の運動は活発であり、 $\langle 112 \rangle$  転位同士の相互作用によりやがて加工硬化し定常クリープへと移ります。

加工硬化後はそれぞれマトリックス中の転位運動により変形が続きます。



引張クリープ変形メカニズム模式図

Fig.2 Deformation mechanism of FC heat treatment material.



引張クリープ変形メカニズム模式図

Fig.3 Deformation mechanism of 2S heat treatment material.

高橋准教授

・圧縮クリープについて

**Q. 圧縮クリープはどのように行い、試験停止の基準は何か.**

圧縮クリープの方法について詳細に説明します. 本研究で行ったクリープ試験は Fig.4 のような装置で行いました. この装置は重りを載せることでクリープ試験が行えるもので, 引張荷重の場合, Fig.4(a)のようにして荷重が負荷されます. そして圧縮の場合 Fig.5 に示すような治具を用います. これによって直方体形状の圧縮試験片を挟み込むことによって, 引張クリープ同様の装置を用いて試験片に圧縮荷重を負荷しています.

また, 引張における破断のような明確な試験の終わりが無いことに関して, 圧縮クリープでは以下の2種類の試験停止条件を設定しました.

条件 1 : 公称ひずみ約 15%, 条件 2 : 試験時間 200 時間

条件 1 に関しては試験片が座屈し治具に焼きついてしまわぬように設定した条件です. そして条件 2 に関しては 200 時間以上経過した試験において, ひずみ速度がほぼ 0 であることを確認したうえで決めました.

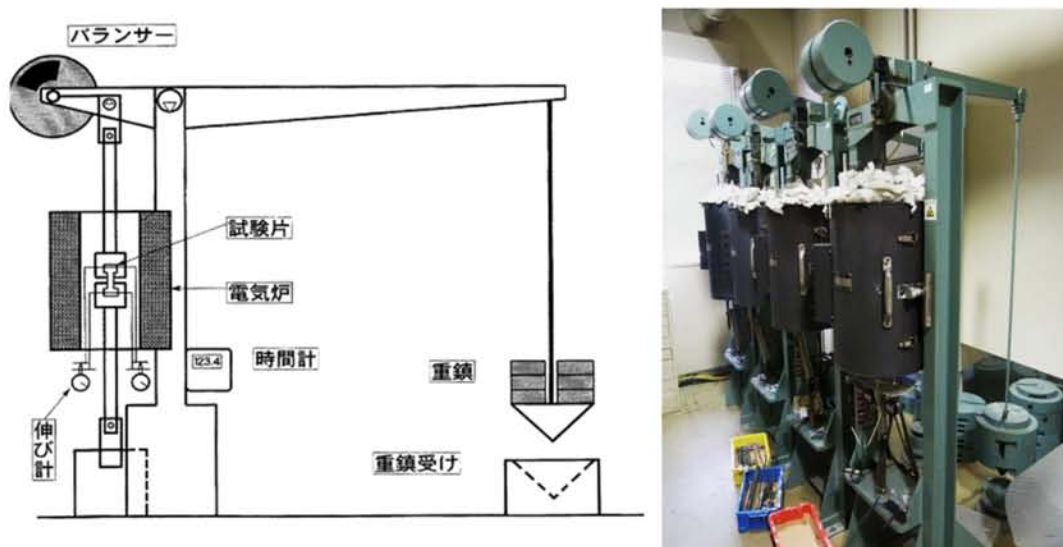


Fig.4 Test apparatus of creep. (a)Schematic illustration, (b)appearance diagram.

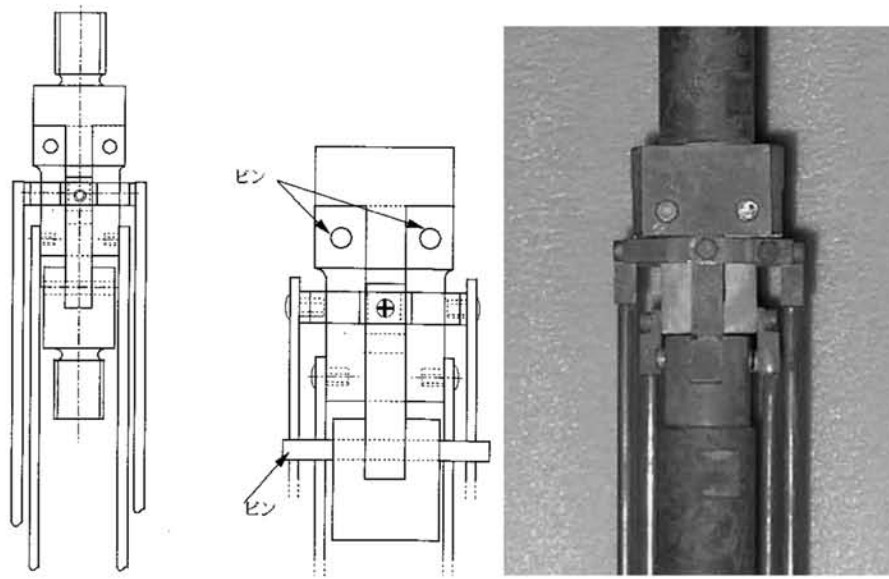


Fig.5 Metallurgy of compressive creep. (a)Drawing, (b) appearance diagram.

・2次析出 $\gamma'$ の析出について

**Q. 2次析出 $\gamma'$ は熱処理のどの段階で析出するのか**

2次析出 $\gamma'$ は時効処理後の冷却過程で析出します。そのためAC材では、1140℃で6時間の保持後急激に空冷する際に微細な2次析出 $\gamma'$ がマトリックス中に析出します。そして2S材に関しては1段階目の時効時はAC材同様の組織ですが、2段階目の時効を行う際に、特に微細な粒子は1次析出の $\gamma'$ に吸収されるかあるいは、2次析出同士で結合しあい粗大化します。また、FC材に関しては高温での保持後にゆっくりと冷却することで2次析出 $\gamma'$ は析出せずマトリックスはきれいな状態に保たれます。その結果、本文実験結果項目の Fig.4.1 のような組織が得られました。

・今回のクリープ試験結果について

**Q. 実用上どの熱処理が最も優れているのか**

単結晶 Ni 基超合金は温度・応力の条件によって、その変形メカニズムが大きく変わります。そこで、温度・応力によってどのような変形メカニズムを取るかをまとめたグラフを Fig.6 に示します。本研究での条件は750℃/750MPa としました。この理由は、 $\langle 112 \rangle$ すべりを観察しやすいようにしたということと、Fig.7 にタービンプレード内部の温度応力分布を示すように実際に 700~800℃の温度域で高応力が負荷されている部分が存在しているとい

うことに由来します。そして、この条件では本文にも結果で示しましたように $\gamma'$ の変形により大きなひずみを示します。そのため、2次析出 $\gamma'$ などの影響により $\langle 112 \rangle$ すべりが起こりにくかったFC材においてクリープ抵抗の最も優れた結果が得られました。

しかし、Fig.7を見ると温度応力の条件は今回の実験結果に近いものだけではなく、900°C以上において100~200MPaの応力という条件の部位も多く存在します。このような条件での変形はFig.6よりマトリクスでの転位の上昇運動によるものになります。 $\gamma$ マトリクスの強度がそのままクリープ強度につながります。そのため、この条件では2次析出 $\gamma'$ を有する組織の方が優位となります。2段階時効材が標準熱処理となっているのは、Fig.7より900°Cほどの温度域において低応力が負荷される部位が大部分を占めているためですが、そのために、引張圧縮異方性の問題が発生してしまうため、この差をどのように埋められるかは今後の検討課題となると思います。

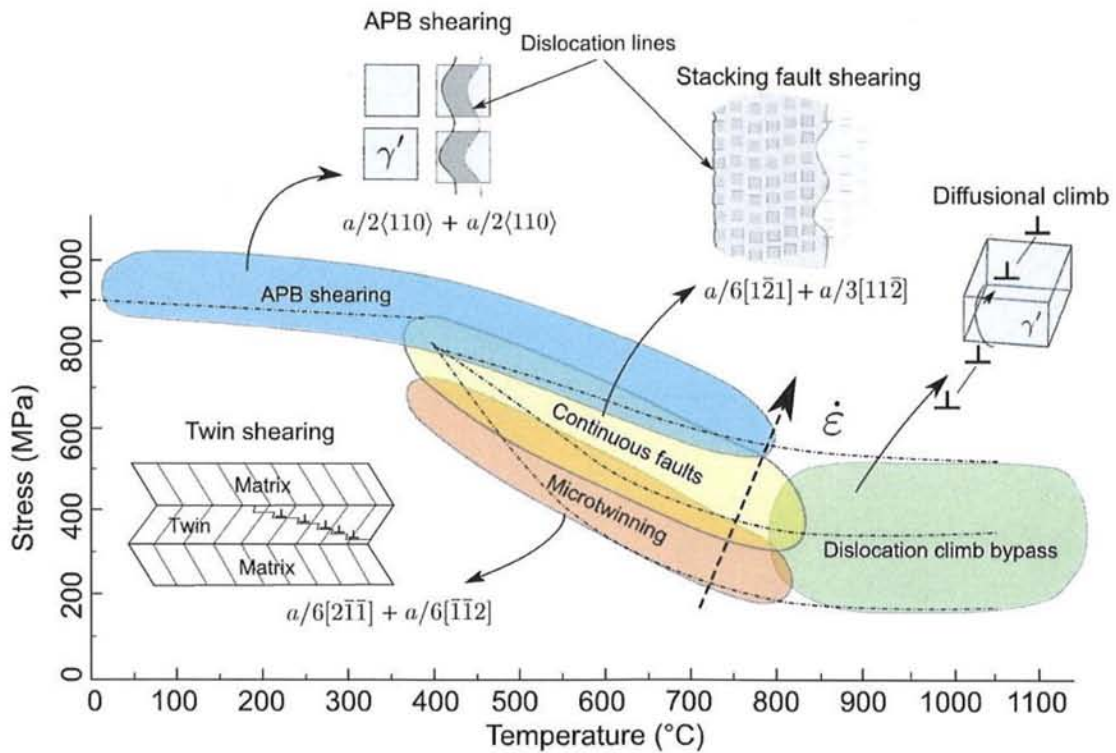


Fig.6 Deformation map for a single crystal superalloy illustrating the dependence on stress, temperature and strain rate [2].

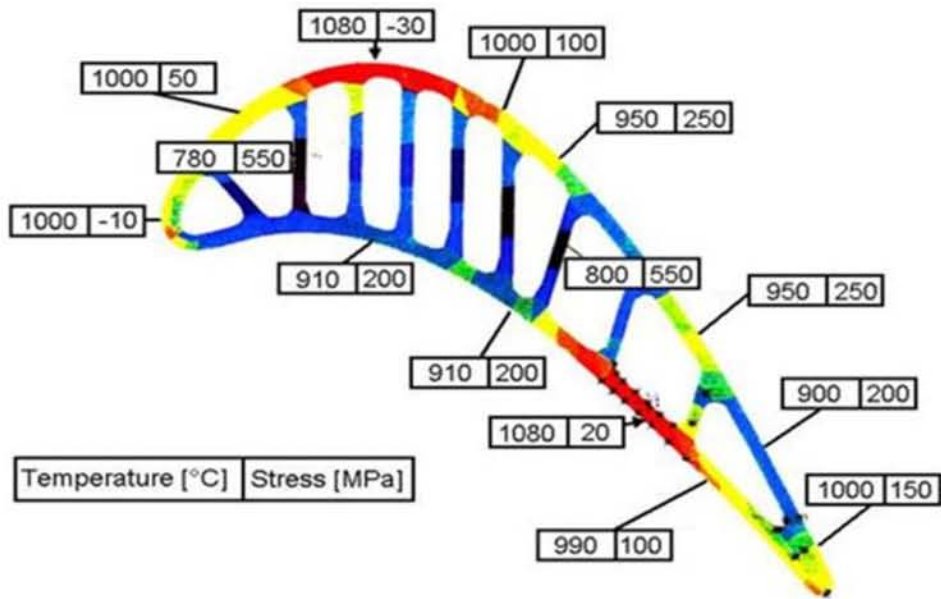


Fig.7 Distribution of temperature and stress [3].

松枝先生

・シャフリングについて

**Q. シャフリングはどのくらいの速度で起こる現象なのか**

シャフリングは  $a/6\langle 112 \rangle$  転位の運動により生じた、逆位相境界となっている領域において隣接する Ni 原子と Al 原子とが拡散によって位置を交換し合うことに相当します。そのためシャフリングの起こる速度は原子の拡散速度と一致することになるので、750 度における Ni, Al の拡散速度のうち遅いほうの拡散速度がそのままシャフリングの起こる速度となります。

参考文献

[1]加藤正治, 入門転位論, 裳華房, 1999 年

[2]D.Barba,E.Alabort,S.Pedrazzini,D.M.Collins,A.J.Wilkinson,P.A.J.Bagot,M.P.Moody,C.Atkinson, A.Jerusalem,R.C.Reed,Acta Materailaia 135(2017)314-329

[3]Madeleine Durand-Charre, The microstructure of superalloys