



多結晶 Ni 基超合金, IN-100, のクリープ変形により形成される γ' 相のラフト構造

三浦 信祐*・近藤 義宏*・松尾 孝*²

Rafted Structure of γ' Phase in Polycrystalline Nickel-based Superalloy, IN-100, Subjected to Creep Deformation
Nobuhiko MIURA, Yoshihiro KONDO and Takashi MATSUO

Synopsis : The correlation between the direction of rafted γ' plates and the orientation of crystal grains in a polycrystalline nickel-based Superalloy, IN-100, was investigated through the microstructural observation of creep ruptured and creep interrupted specimens at 1273K, 98–216 MPa. TEM observation showed that the rafted γ' plates formed as parallel to the {001} plane independent the orientation of crystal grains. The aspect ratio of γ' phase was measured in many grains with different orientations. The rate of rafting was supposed to decrease with increasing the orientation between the stress axis and the [001] direction of the grain, θ . The time at which the aspect ratio reaches to the maximum value becomes longer with decreasing the stress applied on {001} plane. Consequently, it was confirmed that the formation of rafted γ' is not only defined by the creep testing time.

Key words: superalloy; creep; γ' phase; rafted structure.

1. 緒言

引張方位を[001]として単結晶Ni基超合金に高温でのクリープ変形を与えると、立方体状の γ' 相が応力軸に対して垂直方向に連結して、板状となる粗大化過程を示す。この粗大化過程はラフト化と呼ばれる¹⁻³⁾。単結晶Ni基超合金のクリープ破壊強さの引張方位による違いを調べた研究は数多くある⁴⁻⁷⁾。しかし、 γ' 相のラフト化の方位による違いを調べた研究はほとんどない⁸⁻¹⁰⁾。著者らは先に、引張方位を[001], [011]および[111]の極点方位とした単結晶Ni基超合金, CMSX-2, を使用して、 γ' 相のラフト化の方位による違いを調べた^{9,10)}。その結果、方位の異なる3つの単結晶のいずれにおいてもラフト化した γ' 板は{001}面に沿って形成されることを明らかにした。この事実に基づけば、方位が異なる結晶粒から構成される多結晶Ni基超合金においても、各結晶粒における γ' 相のラフト構造は{001}面に沿って形成することが予想される。ところが、多結晶Ni基超合金における γ' 相のラフト化はいずれの結晶粒においても、引張方向に垂直であるという報告が多く¹¹⁻¹³⁾、結晶粒ごとに異なることを示した報告¹⁴⁾は少ない。大井らは1173K, 274 MPaでクリープ破壊したIN-100では、 γ' 相のラフト化の形成方向は結晶粒により異なることを明らかにしている¹⁴⁾。ところで、クリープ変形を受けた多結晶Ni基超合金における γ' 相のラフト化の形成方向と引張方向との関係を求めるには、各結晶粒の結晶方位と

ラフト構造の形成方向との関係を検討する必要がある。

そこで本研究では、多結晶Ni基超合金, IN-100, のクリープ停止材およびクリープ破壊材について、それぞれの結晶粒について結晶方位とラフト構造の形成方向との関連を調べ、 γ' 相のラフト化が結晶粒の方位により異なるか否かを定量的に検討する。

2. 供試材および実験方法

供試材にはTable 1に示す化学組成をもつ多結晶Ni基超合金のIN-100を用いた。供試材は長さ13 mmの丸棒に鋳造後、所定の熱処理(1353K–2.16×10⁴s→GFC→1143K–4.32×10⁴s→GFC)を施した。熱処理材から平行部径6 mm、標点間距離30 mmのつば付きの試験片を作製し、1273K, 98–216 MPaのクリープ試験を行った。また、同一条件でのクリープ試験を停止する試験も行った。これらは以降クリープ停止材と呼ぶ。クリープ破壊材および停止材の引張方向に平行な直交する二面について、走査電子顕微鏡観察を行った。さらに、引張方向に平行な面についての透過電

Table 1. Chemical composition of a polycrystalline nickel-based superalloy, IN-100.

Cr	Co	Al	Ti	Mo	V	C	B	Ni
10.0	15.0	5.5	4.7	3.0	0.9	0.18	0.014	Bal.

平成15年10月1日受付 平成16年5月31日受理 (Received on Oct. 1, 2003; Accepted on May 31, 2004)

* 防衛大学校システム工学群 (School of Systems Engineering, National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239-8686)

*² 東京工業大学大学院理工学研究科 (Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology)

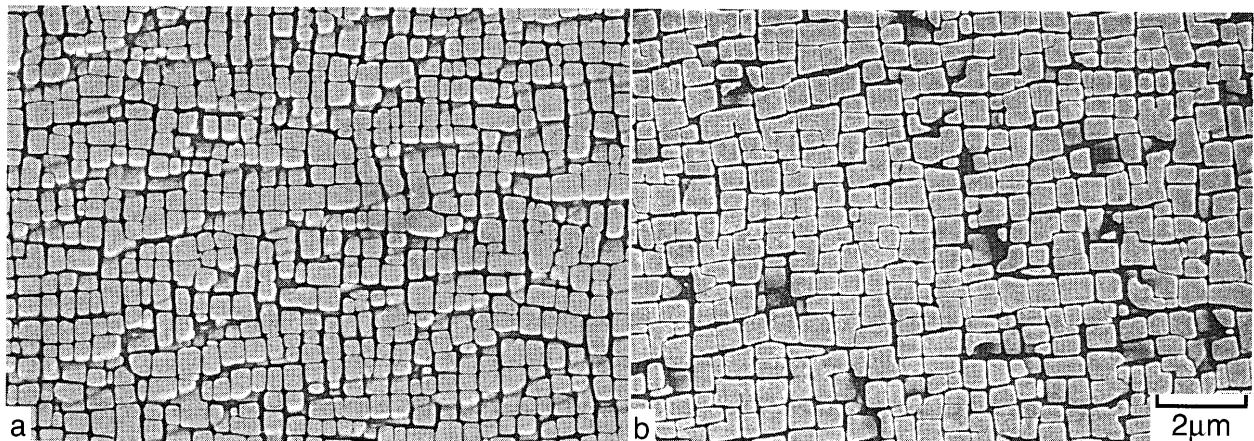


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) a polycrystalline nickel-based superalloy, IN-100, compared with (b) a single crystal nickel-based superalloy, CMSX-2.

子顕微鏡観察も行った。なお、走査電子顕微鏡用試料の腐食液として過飽和亜酸水溶液を用い、電解腐食を行った。また、透過電子顕微鏡用薄膜試料は -10°C とした10%過塩素酸アルコールを用いた双ジェット電解研磨法により作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 供試材の組織

供試材の走査電子顕微鏡組織を単結晶Ni基超合金CMSX-2のものと併せてFig. 1に示す。CMSX-2では立方体状の γ' 相が(001)方向に沿ってきれいに配列しているが(Fig. 1(b)), IN-100では γ' 相がCMSX-2ほどきれいに(001)方位に並んでいない(Fig. 1(a))。なお、CMSX-2での γ' 相の体積率が約70%であったのに対し、IN-100での値は約60%であった。これらの値は過飽和亜酸水溶液により腐食したものから測定したものである。また、 γ' 相の一片の長さは約0.5 μmであり、大きさのばらつきは単結晶合金CMSX-2のものに比べ大きい。

3.2 クリープ停止試験

1273Kにおける応力–破断時間曲線をFig. 2に示す。なお、図中、破断時間はオープンシンボルで示し、各応力でのクリープ停止時間はクローズドシンボルで示した。最も多くの停止を試みたのは98 MPaである。この1273K, 98 MPaにおけるクリープ速度–時間曲線をFig. 3に示す。約 3.60×10^5 sで最小クリープ速度を示す。停止時間は遷移域の後半から破断直前にまでわたっている。

3.3 ラフト構造の形成方向

クリープ変形中の多結晶合金に生じた立方体状 γ' 相のラフト化が応力軸に垂直なものだけではなく、結晶粒ごとに方向が異なる場合、まず、確かめるべきことは、ラフト化した γ' 板は(001)面上にあるかという点である。そこで、走査電子顕微鏡観察を行う前に透過電子顕微鏡観察により、任意に選定した結晶粒でラフト化した γ' 板がどの面

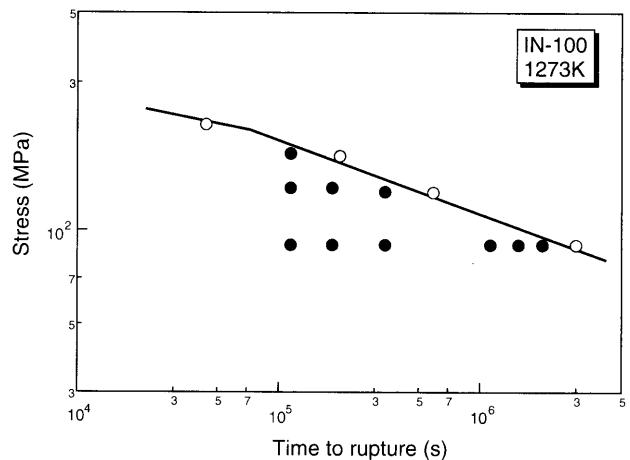


Fig. 2. Stress–time to rupture curves of IN-100 at 1273K. The closed circles show the times where the creep tests were interrupted.

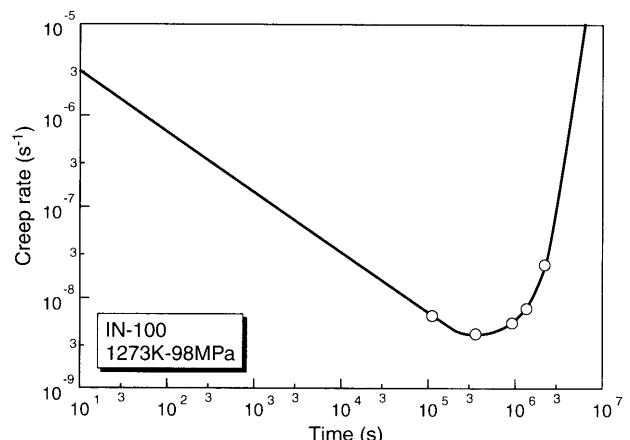


Fig. 3. Creep rate–time curve of IN-100 at 1273K–98 MPa. The open circles show the times where the creep tests were interrupted.

上にあるかを調べた。1273K, 98 MPaのクリープを加速初期の 1.08×10^6 sで停止した試料について[001]引張方位から5度ずれた結晶粒の入射面を(100)とした透過電子顕微鏡組織をFig. 4に示す。なお、引張方向は写真の上下方向である。 γ' 相は一方向に連結し、ラフト化していた。入射

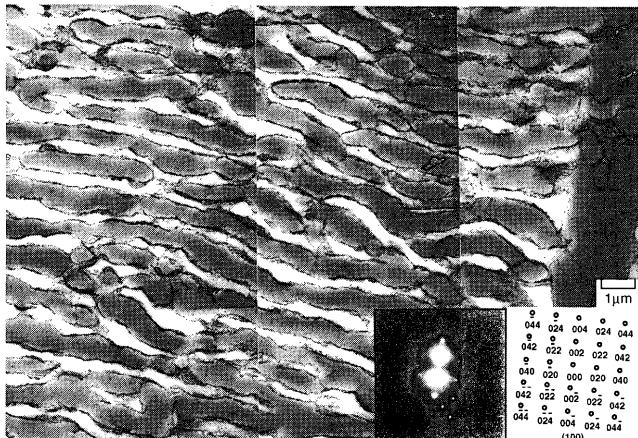


Fig. 4. Transmission electron micrograph of the specimen with θ of 5 degree crept at 98 MPa for 1.08×10^6 s, where $B=[100]$.

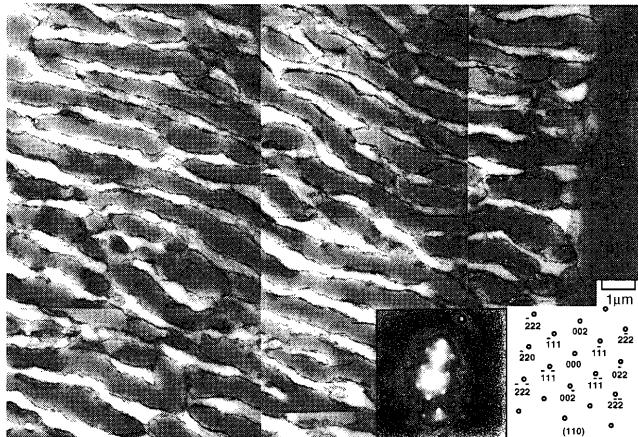


Fig. 5. Transmission electron micrograph of specimen with θ of 5 degree crept at 98 MPa for 1.08×10^6 s, where $B=[110]$ of the same area in Fig. 4.

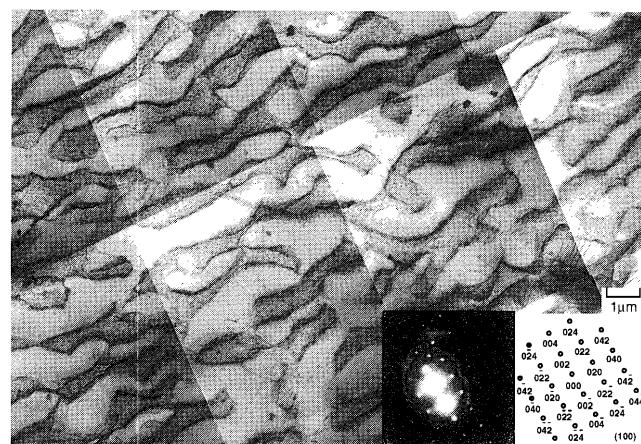


Fig. 6. Transmission electron micrograph of the specimen with θ of 30 degree crept at 98 MPa for 1.08×10^6 s, where $B=[100]$.

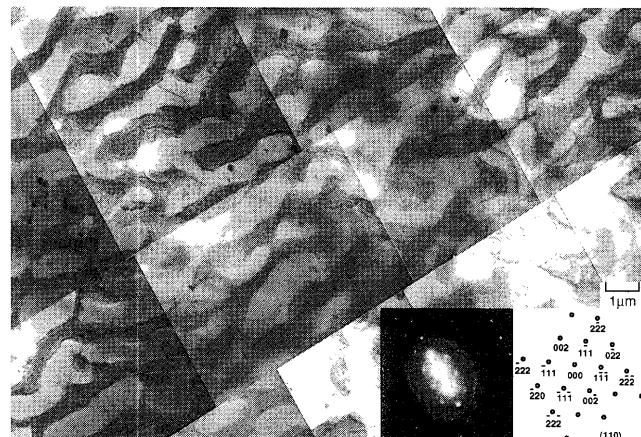


Fig. 7. Transmission electron micrograph of specimen with θ of 30 degree crept at 98 MPa for 1.08×10^6 s, where $B=[110]$ of the same area in Fig. 6.

面が(100)ではラフト構造の形成方向は[020]であることを確かめた。

Fig. 4と同一視野で、入射面を(110)とした透過電子顕微鏡組織をFig. 5に示す。入射面が(110)ではラフト構造の形成方向は[220]である。これら二つの入射面におけるラフト構造の形成方向から、この結晶粒におけるラフト化した γ' 板は{001}面に沿って形成しているとみなせる。

1273K, 98 MPaのクリープを加速初期の 1.08×10^6 sで停止した試料について、[001]引張方向から30度ずれた結晶粒の入射面を(100)とした透過電子顕微鏡組織をFig. 6に示す。なお、引張方向は写真的上下方向である。[001]引張方向から5度ずれた結晶粒と同様、 γ' 相はラフト化し、[020]方向に連結している。

つぎに、Fig. 6と同一視野の入射面を(110)とした透過電子顕微鏡組織をFig. 7に示す。 γ' 相の成長方向は[220]であり、これら二つの入射面におけるラフト構造の形成方向から、この結晶粒においてもラフト化した γ' 板は{001}面に沿って形成しているとみなせる。他の結晶粒でも同様

の結果が得られた。したがって、[001]引張方向が結晶粒ごとに変化する多結晶においても、{001}面に沿った板状 γ' 相を形成することが確認された。

3.4 クリープ停止材の組織

多結晶Ni基超合金において、ほぼ[001]引張方位をもつ結晶粒での γ' 板の形成面を調べ、{001}面であることを確認した。そこで、引張方向に平行な直交する二面について、走査電子顕微鏡観察を行い、Fig. 8に示すように引張方向とラフト化した γ' 板に平行な面({001})の法線([001])とのなす角度 θ を測定し、種々の引張方位をもつ結晶粒について γ' 板の形成の有無を調べた。あらゆる面で γ' 板が形成されれば、それが(001)面上に沿うと仮定できよう。具体的にラフト化の進行の度合いと角度 θ との関係を調べた。 θ は[001]方向と応力軸とのなす角度である。

98 MPa, 3.60×10^5 sクリープ停止材における引張方向と[001]方向とのなす角度 θ が、5および40度の結晶粒における走査電子顕微鏡組織をFig. 9に示す。なお、引張方向は上下方向であり、直交する二面の交線は中央の白線で示

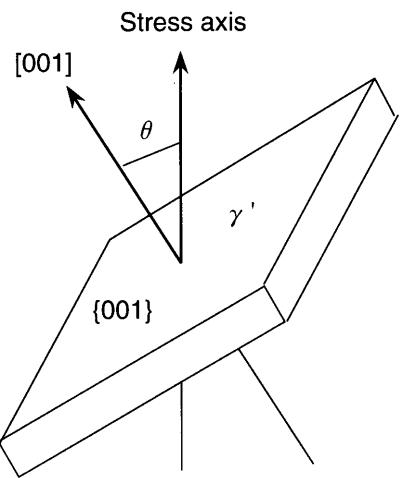


Fig. 8. Schematic illustration of the angle between the normal to the plane of the coarsened γ' plate and stress axis, θ .

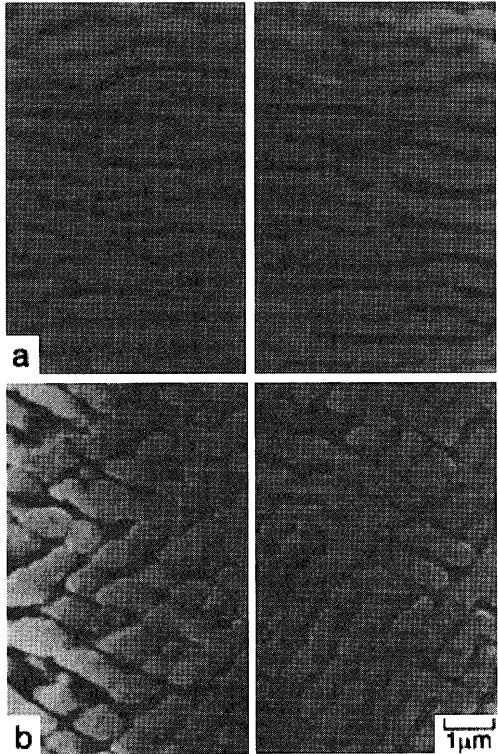


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the specimens with θ of (a) 5 and (b) 40 degree creep interrupted at 98 MPa for 3.60×10^5 s.

した。角度 θ が 5 度の結晶粒では、 γ' 相は完全に連結して (Fig. 9(a))、ラフト構造を形成するが、角度 θ が 40 度の結晶粒では、 γ' 相はいまだ十分には連結していない (Fig. 9(b))。

98 MPa において試験時間が Fig. 9 で示した 3.60×10^5 s クリープ停止材に対して 5 倍となる 1.80×10^6 s クリープ停止材における引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ が 5 および 35 度の結晶粒における走査電子顕微鏡組織を Fig. 10 に示す。なお、引張方向は上下方向であり、直交する二面の

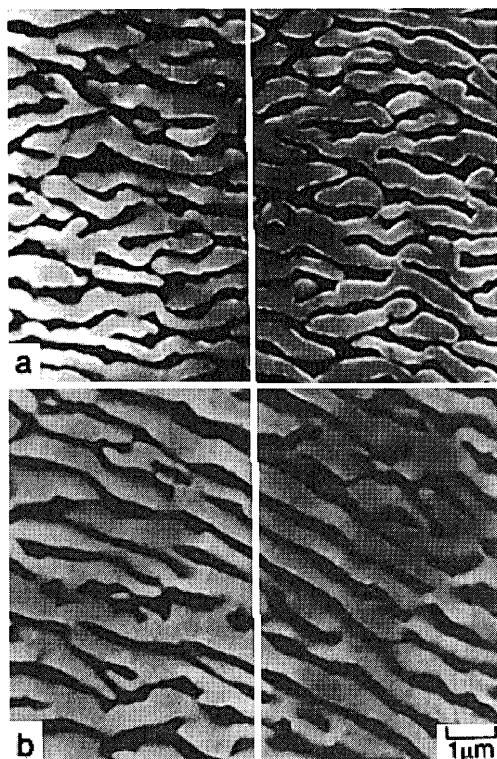


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the specimens with θ of (a) 5 and (b) 35 degree creep interrupted at 98 MPa for 1.80×10^6 s.

交線は中央の白線で示した。角度 θ が 5 度の結晶粒では、ラフト化した γ' 板が大きく彎曲しているのに対し (Fig. 10(a)), 角度 θ が 35 度の結晶粒では、ラフト化が進行し γ' 板は整然と並んでいる (Fig. 10(b))。

3・5 ラフト化の進行をクリープ停止材の観察により定量化

クリープ停止材における γ' 相のラフト化の程度を引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ の関数として定量的に評価することとした。なお、ラフト化の程度は各結晶粒について γ' 相のアスペクト比を測定することで行った。すなわち、アスペクト比が 1 から大きくなることでラフト化は進行していると見なせる。98 MPa で最小クリープ速度を示した 3.60×10^5 s でのクリープ停止材の引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ と、 γ' 相のアスペクト比との関係を Fig. 11 に示す。 γ' 相のアスペクト比は、低角度側で高く、角度 θ が 0 度に近いものでは約 5.5 の最大値を示した。なお、45 度に近い高角度側で約 1 となる。このことを Fig. 9 と対応させると、[001] 方向が引張方向とほぼ平行な結晶粒では、 γ' 相のラフト化はより進行するが、45 度に近い結晶粒では、 γ' 相のラフト化は抑えられ、いまだ連結していないことがわかる。

Fig. 9 のものに比べ、5 倍試験時間が長くなり、加速初期の 1.80×10^6 s クリープ停止したものについて引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ と、 γ' 相のアスペクト比との関係を Fig. 12 に示す。5 倍時間が延長したことでの γ' 相のアス

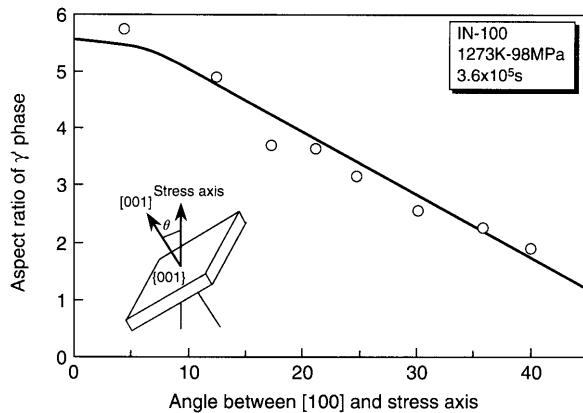


Fig. 11. Change in the aspect ratio of γ' phase with θ of the specimen creep interrupted at 98 MPa for 3.60×10^5 s.

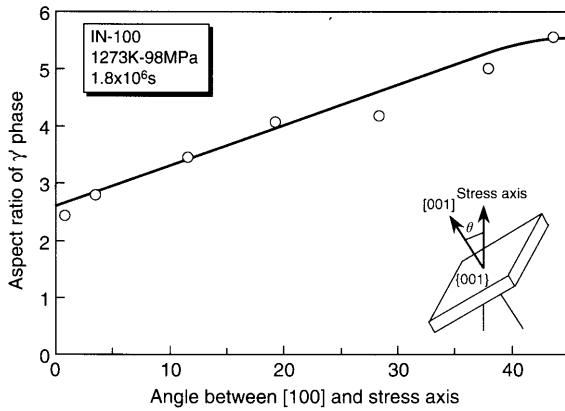


Fig. 12. Change in the aspect ratio of γ' phase with θ of the specimen creep interrupted at 98 MPa for 1.80×10^6 s.

ペクト比と θ との関係はFig.11での結果とは逆に、角度 θ が高くなるほどアスペクト比は増加する。すなわち、角度 θ が0度近くではアスペクト比は約2.5であり、45度に近い値は約5.5となる。このことから、[001]方向が引張方向とほぼ平行な結晶粒では、 γ' 相のラフト構造が崩れ、{001}面が引張方向に対し45度に近い結晶粒では、 γ' 相が連結し、ラフト化が進行していることを示している。

加速後期の 2.90×10^6 sでのクリープ停止材についても引張方向と[001]方向とのなす角度 θ と、 γ' 相のアスペクト比との関係をFig.13に示す。 γ' 相のアスペクト比は、Fig.12の場合と同様、 θ が増すと大きくなる。しかし、その値は 1.80×10^6 sクリープ停止材のものに比べ小さい。このことから加速後期ではいずれの結晶粒でも γ' 相のラフト構造が崩れていると判定できる。以上のことから、 γ' 相のラフト化の進行はクリープ停止時間のみならず、結晶粒の方位の違いにより大きく異なる。

3・6 ラフト化の進行の程度が結晶粒により異なる機構

前節において、多結晶Ni基超合金のいずれの結晶粒でも、 γ' 相は{001}面に沿ってラフト構造を形成すること、および γ' 相のラフト化の程度は結晶粒により異なり、

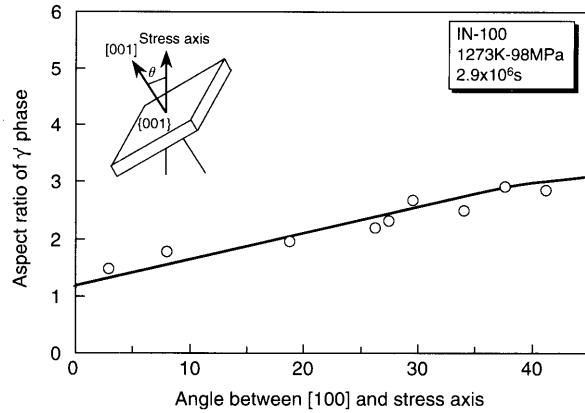


Fig. 13. Change in the aspect ratio of γ' phase with θ of the specimen creep ruptured at 98 MPa for 2.90×10^6 s.

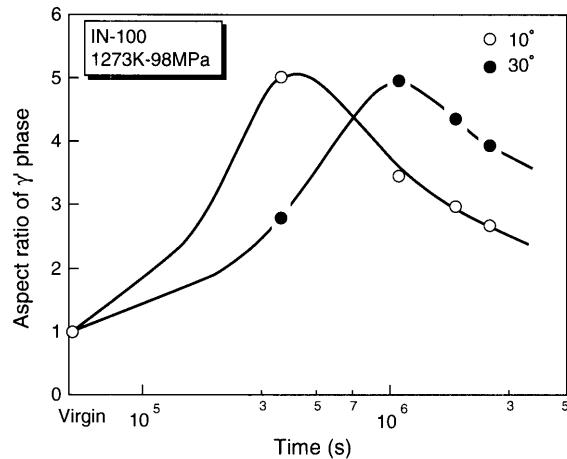


Fig. 14. Change in the aspect ratio of γ' phase with the creep testing time of the specimens with θ of 10 and 30 degree at 98 MPa.

[001]方向が引張方向とほぼ平行な結晶粒で進行がより進み、45度に近い結晶粒では遅くなることを示した。そこで本節では、 γ' 相のラフト化における進行の程度が結晶粒により異なる機構について検討する。

Fig.11, 12 および 13 に加えて、 1.08×10^6 sのデータも使用して引張方向と[001]方向とのなす角度 θ が、10および30度の結晶粒における γ' 相のアスペクト比とクリープ停止時間との関係を求め、これをFig.14に示す。アスペクト比が最も大きなラフト構造を形成するのに必要な時間は、引張方向と[001]方向とのなす角度 θ が10度の結晶粒に比べ、30度の結晶粒で長く、10度の結晶粒が要する時間の約2.5倍である。これと類似した結果は3つの極点方位をもつ単結晶Ni基超合金CMSX-2でのラフト化でも報告されている^{9,10}。すなわち、ラフト化の成長は、[100]方向で最も速く、[111], [011]方向の順に遅くなった。

一般に、 γ , γ' 相の弾性率、 E 、および格子定数、 a の関係は $E_{\gamma'} > E_{\gamma}$ および $a_{\gamma'} < a_{\gamma}$ であり^{15,16}、IN-100のデータに関する報告はないものの、これらの関係が成立すると仮定し、応力負荷によりクリープ変形を受けた場合、 γ/γ' 相界

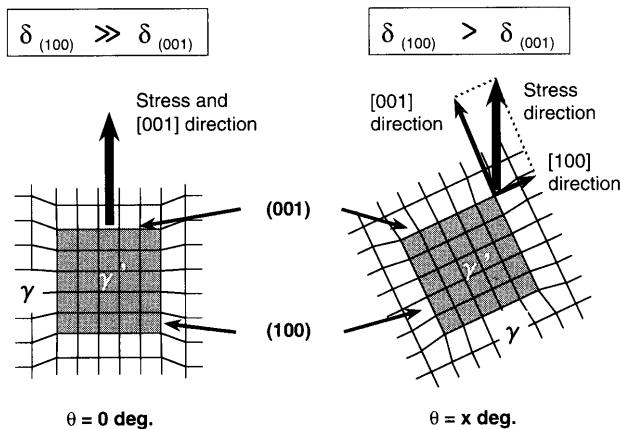


Fig. 15. Schematic illustration of the misfit of γ/γ' interface and when θ changed.

面では格子ミスフィット、 δ は変化する。すなわち、Fig.15 に示すように、引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ が 0 度の場合、[001] 方向からの引張応力を受けたとすると、応力方向に対して垂直な (001) 面では、 δ は減少し、応力方向と平行な (100) 面では、 δ は拡大する。これに伴い (001) と (100) 面における δ の差は大きくなる。一方、引張方向と [001] 方向とのなす角度 θ が 0 度から傾いた場合、負荷応力は [001] 方向と [100] 方向へと分解され、(001) 面に負荷される応力は減少するのに対し、(100) 面に負荷される応力が生じるようになる。これに伴い (001) と (100) 面における δ の差は小さくなる。この δ が小さくなることで、ラフト化の進展が遅くなったものと推測される。

3.7 ラフト化の程度と負荷応力との関係

前節までに、引張方向と結晶粒が持つ [001] 方向のなす角度 θ が 0 から傾いた場合、ラフト化の進展の遅速に差異が生じることを明らかにし、その原因として、結晶粒が傾いた場合、{001} 面と {100} 面に応力差が生じ、 δ の差が変化することによると推測した。

ところで、 γ' 相はいずれの結晶粒においても {001} 面に沿って板状に成長する。前節の結果に基づけば、{001} 面に負荷される応力に着目する必要がある。本節では、ラフト化の程度が負荷される応力により異なるかどうかについて検討する。すなわち、負荷応力を変化させた場合において、{001} 面に負荷される応力が同等となる条件を持つ結晶粒において、ラフト化の程度に差異が生ずるか否かを調べる。{001} 面に負荷される応力は θ が 5 度のものが応力 98 MPa であるとすると、 θ が 40 度のものは応力 137 MPa でほぼ対応する。応力 98 MPa, 3.60×10^5 s クリープ停止材と 137 MPa の破断材は {001} 面に負荷される応力がほぼ等しいとみなして、これらの両試料の走査電子顕微鏡組織を Fig.16 に示す。いずれの結晶粒においても γ' 相は連結し、ほぼ完全なラフト構造を形成する。

応力 98 MPa, 3.60×10^5 s クリープ停止材と応力 137 MPa, 5.90×10^5 s クリープ破断材における引張方向と [001] 方向

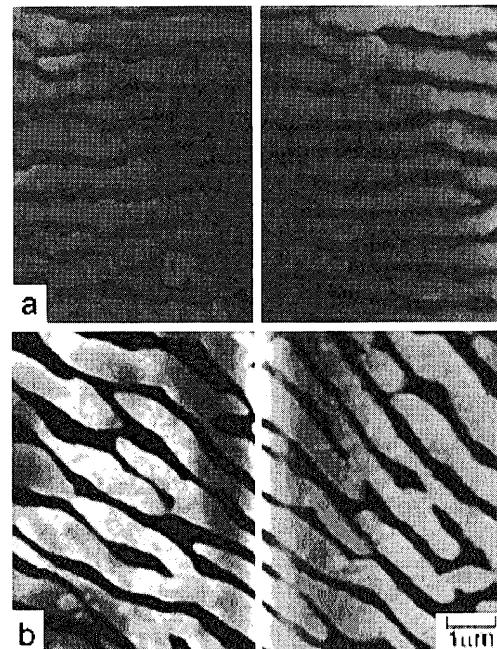


Fig. 16. Scanning electron micrographs of the specimens with θ of (a) 5 degree creep interrupted at 98 MPa for 3.60×10^5 s and (b) 40 degree creep ruptured at 137 MPa for 5.90×10^5 s.

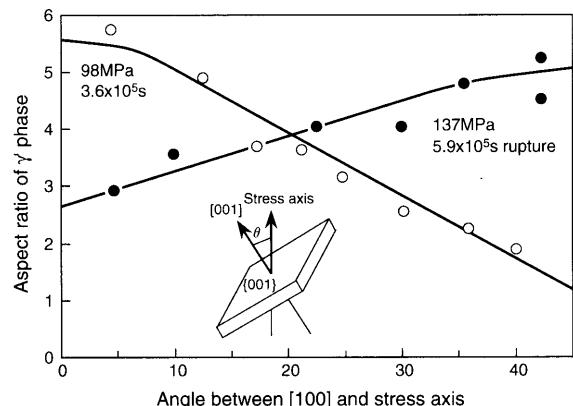


Fig. 17. Relation between the aspect ratio of γ' phase and angle between [001] and the stress axis, θ of creep interrupted at 1273K–98 MPa for 3.60×10^5 s, compared with that of creep ruptured at 1273K–137 MPa for 5.90×10^5 s.

とのなす角度 θ と、 γ' 相のアスペクト比との関係を Fig.17 に示す。 γ' 相のアスペクト比は、応力 98 MPa においては低角度側で、また応力 137 MPa においては高角度側で最大値を示し、図中 98 MPa で θ が 10 度と 137 MPa で 40 度でのアスペクト比はほぼ一致する。このように、クリープ時間および {001} 面に負荷される応力がほぼ等しい低応力停止材の低角度側と高応力破断材の高角度側におけるラフト化の程度がほぼ等しいことから、ラフト化の遅速は {001} 面に負荷される応力に依存するものと考えられる。ラフト化が特定の試験時間とならず応力に依存することを明らかにしたことは重要である。そこで、ラフト構造を形成するのに必要な時間、すなわち γ' 相のアスペクト比が最大値を

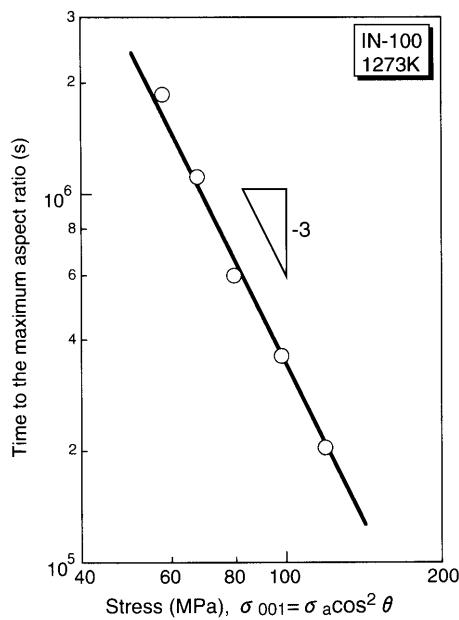


Fig. 18. Relation between the time to the maximum aspect ratio of γ' phase and the stress applied on {001} plane.

示した時間と {001} 面に負荷される応力との関係を Fig.18 に示す。なお、{001} 面に負荷される応力、 σ_{001} 、は $\sigma_{001} = \sigma_a \cos^2 \theta$ (σ_a : 負荷応力) により算出した。両者は一本の直線で整理でき、傾きは -3 である。このように、 γ' 相のラフト構造を形成するのに必要な時間は、{001} 面に負荷される応力の -3 乗に比例することになる。したがって、ラフト化の程度は、クリープ停止時間のみならず、{001} 面に負荷される応力にも依存し、低応力ほど長時間を要することが明らかとなった。

4. 結論

本研究では、多結晶 Ni 基超合金、IN-100、のクリープ停止材およびクリープ破壊材を用い、各結晶粒について結晶方位とラフト構造の形成方向との関連を明らかにし、引張方向とラフト構造の形成方向との関係を求めるとともに、各結晶粒についてラフト化の程度を定量的に求め、ラ

フト化の程度と {001} 面に負荷される応力との関連について検討し、以下の結論を得た。

(1) γ' 相がラフト構造を形成したクリープ停止材の透過電子顕微鏡観察より、いずれの結晶粒でも γ' 相は {001} 面に沿ってラフト構造を形成することを明らかにした。

(2) γ' 相のラフト形成は、結晶方位の [001] 方位と引張方向となす角度が 0 度の場合最も早く、結晶の [001] 方位と引張方向のなす角度が大きくなるにつれて遅くなることが明らかとなった。

(3) ラフト構造を形成するのに必要な時間と {001} 面に負荷される応力の関係は、傾き -3 の一本の直線で整理できる。

(4) 以上の結果より、 γ' 相のラフト化はクリープ時間のみならず、{001} 面に負荷される応力にも依存するものと結論される。

文 献

- 1) J.K.Tien and R.P.Gamble: *Metall. Trans. A*, **3A** (1972), 2157.
- 2) M.V.Nathal and L.J.Ebert: *Metall. Trans. A*, **16A** (1985), 427.
- 3) R.A.Mackay and L.J.Ebert: Proc. of the 5th Int. Conf. Superalloys 1984, ASM, Metal Park, OH, (1984), 135.
- 4) D.D.Pearson, F.D.Lemkey and B.H.Kear: Proc. of the 4th Int. Conf. Superalloys 1980, ASM, Metal Park, OH, (1980), 513.
- 5) Y.Nakagawa, H.Terashima, H.Yoshizawa, Y.Ohta and K.Murakami: *Ishikawajima-Harima Eng. Rev.*, **25** (1985), 1.
- 6) P.Caron, Y.Ohta, Y.G.Nakagawa and T.Khan: Proc. of the 6th Int. Conf. Superalloys 1988, ASM, Metal Park, OH, (1988), 215.
- 7) V.Sass, U.Glatzel and M.Feller-knipmeier: *Acta Metall.*, **44** (1996), 1967.
- 8) J.K.Tien and S.M.Compley: *Metall. Trans. A*, **2A** (1971), 543.
- 9) K.Ishibashi, Y.Kondo, J.Namekata, N.Ohi and H.Hattori: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 769.
- 10) N.Miura, Y.Kondo and T.Matsuo: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 250.
- 11) Y.Yoshioka, D.Saito, I.Fujiyama, N.Okabe and S.Nakamura: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 767.
- 12) H.Nagai, K.Yokokawa, H.Yoshisu, K.Kimura and K.Yagi: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 667.
- 13) H.Nagai, K.Kimura, F.Abe and K.Yagi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1796.
- 14) N.Ohi and H.Hattori: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 966.
- 15) H.Harada, F.Ohno, T.Yamagata, T.Yokokawa and M.Yamazaki: Proc. of the 6th Int. Conf. Superalloys 1988, ASM, Metal Park, OH, (1988), 733.
- 16) T.Miyazaki, K.Nakamura and H.Mori: *J. Mater. Sci.*, **14** (1979), 1827.