

# Ni 基単結晶超耐熱合金のクリープ破断強度に及ぼす時効処理条件の影響

大野 丈博\*・渡辺 力蔵\*<sup>2</sup>・吉成 明\*<sup>3</sup>

## Effect of Aging Heat-treatment Condition on Creep-rupture Strength of Nickel-base Single Crystal Superalloys

Takehiro OHNO, Rikizo WATANABE and Akira YOSHINARI

### Synopsis :

Creep-rupture strengths and microstructures of two single crystal superalloys, NASAIR100 and CMSX-3, heat-treated at various conditions were investigated. As aging temperature was raised,  $\gamma'$  particles coarsened and its morphology changed as follows; irregular cube  $\rightarrow$  regular cube  $\rightarrow$  rounded cube  $\rightarrow$  plate. Optimum creep-rupture strength at 1 040°C and 760°C was obtained in the specimens in which the initial  $\gamma'$  morphology was regularly cuboidal. The reason was related to the degree of perfection of "rafted" structure during 1 040°C creep and to the change in the deformation mechanism from cutting to by-passing model during 760°C creep. The morphological change of  $\gamma'$  particles is strongly influenced by the lattice mismatch between  $\gamma$  and  $\gamma'$  phases, thus the optimum heat-treatment condition varies with alloys. For an alloy with larger absolute value of lattice mismatch, heat-treatment at lower temperature is desirable and for an alloy with smaller one, heat-treatment at higher temperature is available.

Key words : heat-treatment ; superalloy ; creep ; single crystal ; nickel-base alloy ; gamma prime phase ; aging heat-treatment ; lattice mismatch.

### 1. 緒 言

Ni 基単結晶超耐熱合金は、航空機用ガスタービンブレードの次期主流材料と予想され、その開発が進められている。単結晶合金における固溶化処理は、凝固時に存在する粗大な共晶  $\gamma'$  相を固溶させることを目的にしたもので、単結晶合金としての性能を十分発揮させるため重要な処理である。この処理の必要上、単結晶合金は、通常 C, B, Zr 等を含まず、普通鋳造合金に比べ初期溶解温度が大幅に高いことを特徴とする。

一方、固溶化処理後の時効処理は、通常 980 ~ 1 080°C × 約 5 h の処理と 870°C × 約 20 h の二段の処理が行われてきた。このうち一段目の処理はブレードへのコーティング処理をシミュレートしたものであり、その条件については当初詳しくは研究されていなかった。しかし、最近、時効処理条件により、 $\gamma'$  粒子の大きさ、形状、配列等が変化し、さらにクリープ強度に大きく影

響することが明らかになってきた。

KHAN らは CMSX-2 合金について研究を行い、 $\gamma'$  粒子寸法<sup>†</sup>が 0.25 ~ 0.36  $\mu\text{m}$  でその形状及び配列が不規則である組織よりも、 $\gamma'$  粒子寸法が約 0.45  $\mu\text{m}$  でその形状が立方体でかつ規則正しく配列した組織が、760 ~ 1 050°C においてより高いクリープ破断強度を与えることを示した<sup>1)2)</sup>。また MACKAY らは Ni-Al-Mo-Ta 合金 (Alloy 143) について研究を行い、 $\gamma'$  粒子寸法が 0.15 ~ 0.44  $\mu\text{m}$  の範囲においては、 $\gamma'$  粒子寸法が小さいほど 982°C におけるクリープ破断強度は高いことを示した<sup>3)</sup>。

これに対し最近 NATHAL は、 $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数のミスマッチが異なる二つの合金について 1 000°C のクリープ試験を行い、熱処理後の  $\gamma'$  粒子が立方体形状で規則正しく配列した組織が高いクリープ強度を与えるこ

<sup>†</sup>  $\gamma'$  粒子寸法は、球状の場合その直径、立方体形状の場合その一辺の長さ、板状の場合その幅で評価した。

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 8 月 2 日受付 (Received Aug. 2, 1988)

\* 日立金属(株)安来工場冶金研究所 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd., 2107-2 Yasugi-cho Yasugi 692)

\*<sup>2</sup> 日立金属(株)安来工場冶金研究所 工博 (Metallurgical Research Laboratory, Yasugi Works, Hitachi Metals Ltd.)

\*<sup>3</sup> (株)日立製作所 日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical composition ranges of the single crystal specimens (mass%).

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Co	Al	Ti	Ta	Hf	Fe	N*	O*
NASAIR 100	0.001 ~0.004	0.01 ~0.06	<0.01	0.001 ~0.004	0.001 ~0.002	Bal.	8.94 ~9.19	10.24 ~10.67	1.01 ~1.03	—	5.83 ~6.07	1.20 ~1.25	3.24 ~3.37	—	0.02 ~0.04	6~9	5~9
CMSX-3	0.002 ~0.005	0.01 ~0.04	<0.01	0.001 ~0.002	0.001 ~0.002	Bal.	7.45 ~7.73	7.78 ~7.95	0.58 ~0.61	4.50 ~4.68	5.64 ~5.95	0.98 ~1.02	5.95 ~6.12	0.1	0.03	6~9	5~6

(\* ppm)

と、またその組織を得るときの  $\gamma'$  粒子寸法は合金の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチによつて異なることを示した<sup>4)</sup>。この結果は、“Raft 組織” ( $\gamma'$  相が応力軸に垂直な方向に連なった組織で、クリーブ強度を増加させる<sup>1)~5)</sup>。) の形成される高温側でのクリーブ強度と  $\gamma'$  粒子の寸法、形態との関係を統一的に説明している。

しかし、Raft が形成されない低温側でのクリーブ強度に及ぼす時効処理条件の影響については前述の KHAN らの報告<sup>12)</sup>があるのみで、 $\gamma$ ,  $\gamma'$  相格子定数ミスマッチの影響まで考慮して系統的に調べた例は見当たらない。

本研究は、Ni 基単結晶超耐熱合金の高温側及び低温側でのクリーブ破断強度に及ぼす時効処理の影響を、 $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチと関係づけながら系統的に明らかにすることを目的として行つたものである。用いた合金は市販の単結晶合金 NASAIR100 と CMSX-3 であり、これら 2 種類の合金は後述するように  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数のミスマッチが異なる。クリーブ破断試験は 1040°C と 760°C の 2 温度で行つた。これらはそれぞれ Raft の形成される温度、されない温度として、またブレードの実際の使用温度の上、下限に相当する温度として選んだものである。

## 2. 実験方法

NASAIR100 と CMSX-3 の化学組成 (単結晶試料に鋳造後の分析値) を Table 1 に示す。NASAIR100 の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチ<sup>12)</sup> は常温において、-0.37%、1000°C において -0.45%<sup>6)</sup> と報告されている。CMSX-3 の格子定数ミスマッチの値は報告されていないが、類似の組成を持つ CMSX-2 (CMSX-3 の Hf を無添加とした合金) の格子定数ミスマッチは常温で 0.14%<sup>2)</sup>、1050°C で -0.33% (転位間隔測定による<sup>7)</sup>) と報告されている。ミスマッチの大きさが温度により異なるのは主として  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の熱膨張係数の差による<sup>6)</sup>。

<sup>12)</sup>  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相格子定数ミスマッチ  $\delta$  は次式により計算した値である。

$$\delta(\%) = \frac{2(a\gamma' - a\gamma)}{(a\gamma' + a\gamma)} \times 100$$

ここで、 $a\gamma$  は  $\gamma$  相の格子定数、 $a\gamma'$  は  $\gamma'$  相の格子定数である。

Table 2. Heat treatment conditions.

No.	Solution treatment	Aging treatment
A	NASAIR 100 1320°C×4h, AC	980°C×5h, AC+870°C×20h, AC
B		1030°C×5h, AC+870°C×20h, AC
C	CMSX-3 1310°C×16h, AC	1080°C×5h, AC+870°C×20h, AC
D		1130°C×5h, AC+870°C×20h, AC
E		1180°C×5h, AC+870°C×20h, AC
F		1230°C×5h, AC+870°C×20h, AC
G		1230°C×5h, AC+870°C×20h, AC

単結晶試料は、セクターを有する鋳型を用いて、鋳型引き出し式一方向凝固法により作製した。鋳型の引き出し速度は 100~200 mm/h で行つた。試料の結晶方位は背面ラウエ法により測定し、軸方向の結晶方位が [001] より 15° 以内のものを用いた。試料の大きさは、直径 14 mm、長さ約 100 mm であり、これに種々の熱処理を行つた後、機械加工によりクリーブ試験片を作製した。

採用した熱処理条件を Table 2 に示す。固溶化処理条件は予備実験により凝固組織中の共晶  $\gamma'$  相がほぼ固溶する条件として選んだ。固溶化処理後の時効処理は、時効処理なし (固溶化処理のまま) および第一段目の時効処理温度を 980~1230°C の範囲で 50°C おきに変化させ、第二段目の時効処理を一定とした条件で行つた。

クリーブ破断試験は温度 1040°C、応力 137 MPa および温度 760°C、応力 750 MPa の 2 条件で行つた。試験片は平行部直径 6.35 mm で、つば間距離 35 mm で伸びの測定を行つた。試験は所定の温度に昇温後 20 h 保持した後に荷重を負荷した。

Table 2 に示す熱処理条件から、代表的条件として A (固溶化処理のまま)、B (980°C 時効)、D (1080°C 時効)、F (1180°C 時効) の四つを選び、時効処理後、時効処理+1040°C×20 h 保持後およびクリーブ変形中の組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) または透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。1040°C×20 h 後の組織を調べたのは、1040°C のクリーブ試験において試験温度に昇温、保持中に  $\gamma'$  粒子の形態が変化すると考えられたからである。クリーブ変形中の組織観察は、クリーブ試験開始後 5 h または 100 h 経過後試験を停止して、試験片平行部の中央付近より応力軸に平行に切り出した試料について行つた。

$\gamma'$  粒子の寸法は画像解析により計測した。Raft 組織

の完成度については数種の評価法が報告されているが<sup>4)(8)(9)</sup>, ここではラインインターセプト法<sup>8)</sup>により Raft の幅と長さを測定しそのアスペクト比 (長さ/幅) で Raft の完成度を評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 時効処理後の組織

時効処理後の両合金の TEM 組織を Photo. 1 に示す。時効処理温度の上昇とともに、 $\gamma'$  粒子は大きくなりかつ形態を変化させる。 $\gamma'$  粒子の形態は Fig. 2 の縦軸に模式的に示したように5種類に分類した。

時効処理温度と  $\gamma'$  粒子の寸法及び形態の関係を Fig. 1 に示す。NASAIR100 においては、時効処理なし (固溶化処理のまま) の状態では  $\gamma'$  粒子は立方体形状で不規

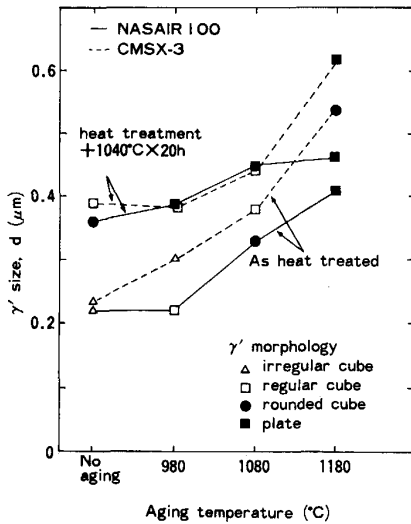


Fig. 1. Effect of aging temperature on  $\gamma'$  particle size.

則に配列している。980°C 時効処理を行うと  $\gamma'$  粒子の大きさはほとんど変わらないが、配列が規則的になる。さらに1080°C の時効処理により、 $\gamma'$  粒子は若干粗大化し、かつ立方体の角部がやや丸くなってくる。これは TEM 写真からわかるように、 $\gamma/\gamma'$  界面に転位網が形成されるからである。1180°C の時効処理後には  $\gamma'$  粒子はさらに粗大化し、 $\gamma/\gamma'$  界面の転位密度も増大している。また一部の  $\gamma'$  粒子は板状に連なった形態を示す。

一方、CMSX-3 においては、固溶化処理のままの状態では、 $\gamma'$  粒子の形状はほとんどが立方体状であるが、一部球状に近いものがあり、配列はあまり規則的でない。980°C 時効処理後には、 $\gamma'$  粒子寸法の増大と配列の規則化が進むが、まだ一部不規則な部分がある。1080°C 時効処理後は  $\gamma'$  粒子はさらに粗大化し、立方体形状で規則的に配列する。1180°C の時効処理後は、 $\gamma'$  粒子はさらに粗大化し、 $\gamma/\gamma'$  界面へ転位網が形成され、立方体の角部が丸くなってくる。

以上のような  $\gamma'$  粒子の、不規則立方体→規則的立方体→角のとれた立方体 ( $\gamma/\gamma'$  界面への転位網形成) →板状、という変化は両合金で観察されるが、NASAIR100 のほうがより低温側の時効処理でこの変化が起こることが特徴的である。また  $\gamma/\gamma'$  界面転位網が形成されるとききの  $\gamma'$  粒子寸法は、NASAIR100 で約 0.3 μm, CMSX-3 で約 0.5 μm と、異なっている。

こうした  $\gamma'$  粒子の形態変化は次のような要因によると考えられる。固溶化処理後の冷却中に析出する  $\gamma'$  粒子は表面積を最小にするため球状に析出すると考えられるが、これらが成長するにつれ、 $\gamma, \gamma'$  相の格子定数ミスマッチに起因する整合歪みが増加する。整合歪みに起因するエネルギーはヤング率が最小である  $\langle 100 \rangle$  方向

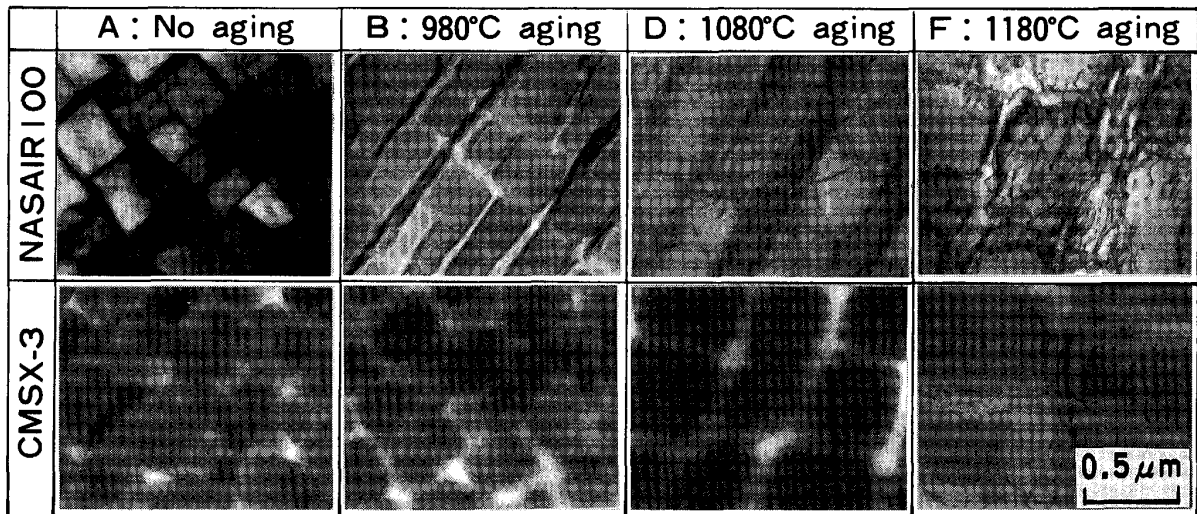


Photo. 1. Transmission electron micrographs of NASAIR100 and CMSX-3 heat-treated at various conditions.

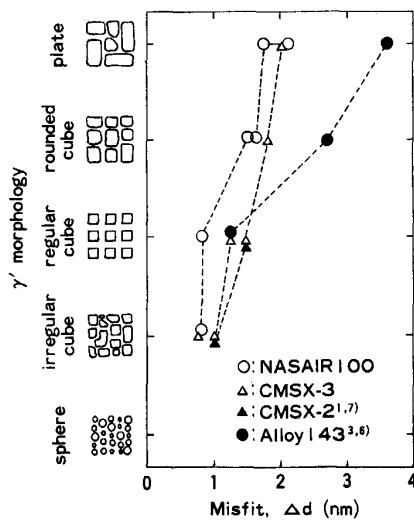


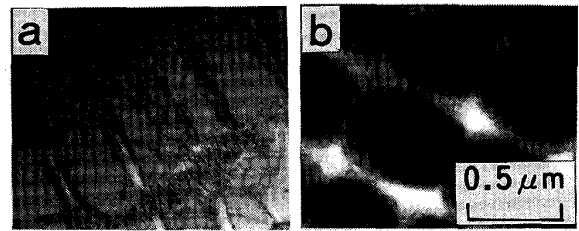
Fig. 2. Effect of the misfit at interface between  $\gamma$  and  $\gamma'$  on the morphology of  $\gamma'$ .

で最小となるため、 $\gamma'$  粒子は粗大化するにつれ  $\{100\}$  面を  $\gamma$  相との界面とする立方体を形成するようになり、さらに  $\gamma'$  粒子間の弾性的相互作用により立方体が整列した組織が形成される<sup>10)</sup>。高温時効などによりさらに  $\gamma'$  粒子が粗大化すると、整合歪みを緩和するために  $\gamma/\gamma'$  界面に転位網が形成され  $\gamma/\gamma'$  界面は準整合状態となり、 $\gamma'$  粒子の形状は立方体から崩れてくる<sup>4)11)</sup>。

以上の組織変化は主として  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数のミスマッチに起因する。従つて NASAIR100 の方が CMSX-3 より低温側の時効処理で、かつ  $\gamma'$  粒子寸法が小さいときに  $\gamma'$  粒子の形態変化を起こすことは、NASAIR100 の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチの絶対値が CMSX-3 のそれより大きいためと考えられる。いま、 $\gamma'$  粒子寸法を  $d$  として、 $\gamma'$  粒子 1 個あたりに生ずる  $\gamma/\gamma'$  界面におけるミスフィットの大きさ  $\Delta d$  を次式で定義する。

$$\Delta d = |\delta| \times d \quad \dots\dots\dots (1)$$

両合金の各時効組織別に  $\Delta d$  を計算し、それらの結果と  $\gamma'$  粒子形態との関係を Fig. 2 に示した。ここで  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチの値は 1000~1050°C における値を用い、CMSX-3 の値は CMSX-2<sup>7)</sup> の値を代用した。また CMSX-2<sup>17)</sup>, Alloy143<sup>3)6)</sup> についても文献値を用いて計算した結果を示した。この結果は  $\gamma'$  粒子寸法は合金や時効温度に依存して変化するが、 $\gamma'$  粒子の形態はこれらに関係なくほぼ  $\gamma/\gamma'$  相間ミスフィットによつて説明できることを示す。とくに  $\gamma'$  粒子が規則的立方体形状を形成しているときのミスフィットの大きさは各合金ではほぼ等しく 0.8~1.5 nm 程度であり、この値を超えると界面転位網が急速に形成され整合状態が大



a : NASAIR100, A (No aging)  
b : CMSX-3, D (1080°C aging)

Photo. 2. Transmission electron micrographs of NASAIR100 and CMSX-3 heat-treated and held at 1040°C for 20 h.

幅に崩れ、規則性も喪失してくると考えられる。これらの合金の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数は約 0.36 nm であるので、このミスフィットの大きさは約 2~4 原子間隔に対応する。

NATHAL が用いた合金 (AlloyH, AlloyF)<sup>4)</sup> の高温での格子定数ミスマッチは報告されていないが、整合→準備合へと変化するときの  $\gamma'$  粒子寸法を AlloyH で 0.53  $\mu\text{m}$ , AlloyF で 1.21  $\mu\text{m}$  と見なして、(整合状態で観察された最大の  $\gamma'$  粒子寸法と、準整合状態で観察された最小の  $\gamma'$  粒子寸法の平均として計算した。) そのときのミスフィットを 1.5 nm と仮定すれば、それぞれのミスマッチの絶対値は AlloyH が 0.28%, AlloyF が 0.12% と推定され、これらの値は常温におけるミスマッチ (AlloyH が -0.17%, AlloyF が 0.1% 以下) と比較して、ほぼ妥当と考えられる。

### 3.2 1040°C-137 MPa クリープ

クリープ開始時に相当する 1040°C×20 h 保持後の TEM 組織の一例を Photo. 2 に示す。また各時効処理条件と時効処理+1040°C×20 h 後の  $\gamma'$  粒子寸法及び形態との関係を前述の Fig. 1 にあわせて示す。両合金とも 1040°C×20 h の保持により  $\gamma'$  粒子の粗大化が認められる。特に NASAIR100 においてはその形態も一部変化しており、時効処理後に  $\gamma/\gamma'$  相が整合状態にあった試料 (時効温度 980°C 以下の試料) も 1040°C×20 h 保持後には準整合状態となつている。CMSX-3 の場合は  $\gamma'$  粒子寸法は増大しているが  $\gamma'$  粒子の形態に本質的な変化はない。

1040°C-137 MPa におけるクリープ曲線を Fig. 3 に示す。また時効処理条件とクリープ破断時間の関係を Fig. 4(a) に示す。なお Fig. 4 においてはクリープ開始時の  $\gamma'$  粒子形態を図中に示したマークを変えることにより区別した。NASAIR100 のクリープ破断時間は、固溶化処理ままの試料が最も長く、時効処理温度が高くなるほど短くなる。一方 CMSX-3 のクリープ破断時間は、

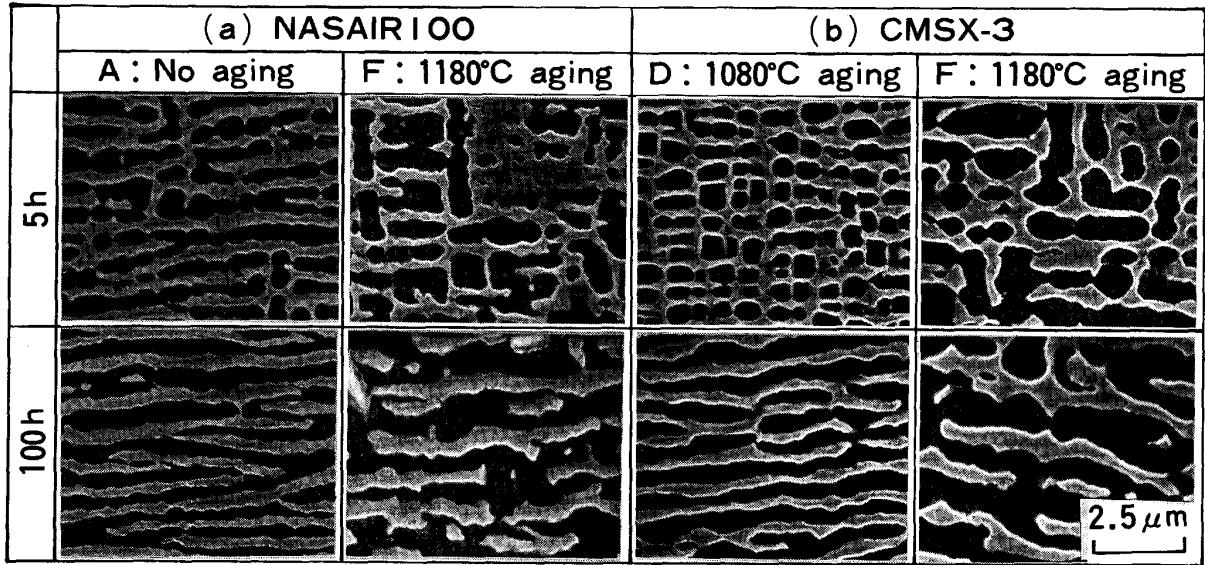
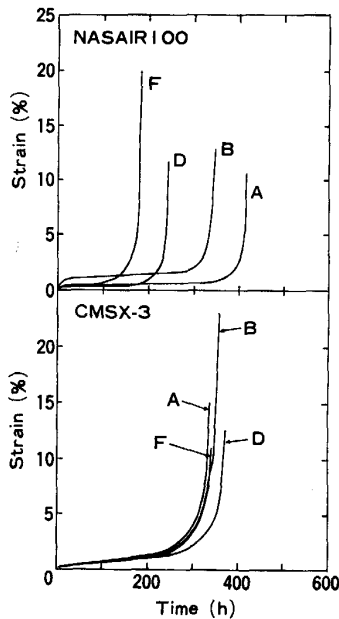


Photo. 3. Scanning electron micrographs of (a) NASAIR100 and (b) CMSX-3 crept at 1 040°C-137 MPa for 5 h and 100 h. Stress axis is vertical.



A : No aging  
 B : 980°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC  
 D : 1 080°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC  
 F : 1 180°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC

Fig. 3. Creep curves at 1 040°C-137MPa.

時効処理温度が 1 130°C の場合をピークとして、それより低温側および高温側のどちらの時効処理の場合にも低下する。

クリープ開始後 5 h および 100 h の SEM 組織の一例を、Photo. 3 に示す。また時効処理条件とクリープ開始後 5 h および 100 h の Raft のアスペクト比の関係を Fig. 5 に示す。

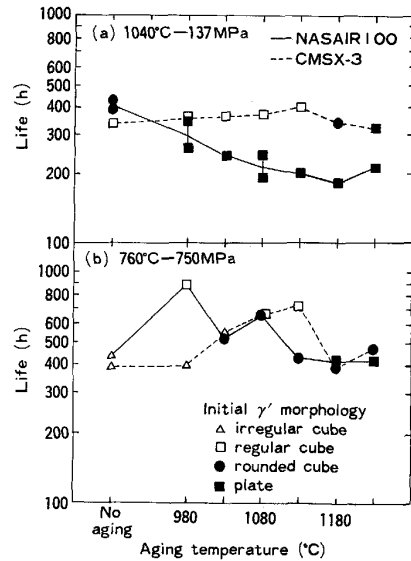


Fig. 4. Effect of aging treatment on creep-rupture life of NASAIR100 and CMSX-3.

Fig. 5 と Fig. 4(a)を比べると、クリープ開始後 100 h の Raft のアスペクト比はクリープ強度とよく対応しており、完成度の高い(アスペクト比の大きい) Raft から成る組織が高いクリープ破断強度を与えることがわかる。

クリープ開始後 5 h では NASAIR100 においてはすでに Raft の形成が進んでいるが、CMSX-3 ではほとんど進んでいない。クリープ開始後 5 h の時効処理温度と Raft のアスペクト比の関係は、1 180°C 時効試料をのぞけばクリープ開始後 100 h のそれと同傾向を示す。

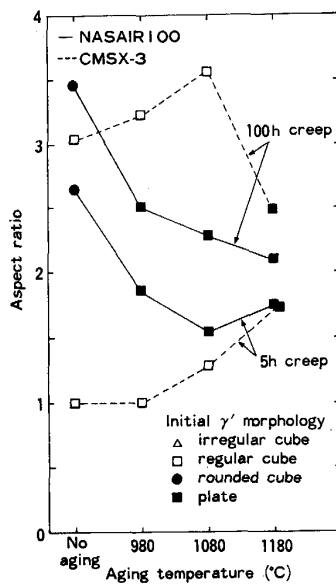


Fig. 5. Effect of aging treatment on aspect ratio of  $\gamma'$  after 5 h and 100 h creep.

1180°C 時効試料のアスペクト比が比較的大きいのは、クリープ開始時の組織で板状の  $\gamma'$  粒子の量が多く、既に一部 Raft 化していたためと思われる。

Raft の形成速度と完成度はクリープ開始時の  $\gamma'$  粒子の形態と密接に関係している。すなわち、CMSX-3 の低温側での時効試料にみられるようにクリープ開始時に  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相が整合状態であれば、 $\gamma'$  粒子寸法が大きく立方体形状で整列した組織ほど、Raft の形成速度が速くかつ完成度が高い。一方、NASAIR100 および CMSX-3 の高温側での時効試料にみられるようにクリープ開始時の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相が準整合状態であれば、 $\gamma'$  粒子寸法が大きいくほど形成される Raft の幅が広く、アスペクト比が小さい。

この理由は次のように考えられる。クリープ変形中の  $\gamma'$  粒子の形状変化は、1)  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相格子定数ミスマッチに基づく弾性エネルギーおよび外力とミスマッチの相互作用エネルギー（内部応力効果）、2)  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相間の弾性率の違いによる外力の乱れに基づくポテンシャルエネルギー変化（Inhomogeneity 効果）、ならびに 3)  $\gamma/\gamma'$  相界面エネルギー、の 3 種のエネルギーの兼ね合いによって起こる<sup>12)~15)</sup>。一般的に外力を一定とすると、ミスマッチの絶対値が小さいほどまた界面エネルギーが大きいくほど、 $\gamma'$  相は球状になりやすく、逆にミスマッチの絶対値が大きいくほどまた界面エネルギーが小さいほど、 $\gamma'$  相は板状になりやすい。いま、 $\gamma'$  相のヤング率が  $\gamma$  相のそれより大きく<sup>7)</sup>、ミスマッチ  $\delta$  が負で外力が引張りの場合、1) および 2) の効果に基づく系のエネルギー

変化は両者とも、 $\gamma'$  相がプレート状で外力に対して直角になる場合が最も低くなり<sup>15)</sup>、Raft 組織をつくりやすい。

上述のことから、 $\gamma/\gamma'$  界面に転位網が形成された準整合状態の組織では内部応力効果は小さくなるため、Raft 形成の駆動力は小さく、また初期  $\gamma'$  粒子寸法が大きいくほど形成される Raft の幅が広いため Raft が不完全になる。一方、 $\gamma'$  粒子が整合析出した状態では  $\gamma'$  粒子が小さい場合、体積に対して表面の割合が大きくなるため界面エネルギーの寄与を小さくしようとして球状化する傾向があり、不規則な Raft を形成しやすくなる。逆に、 $\gamma'$  粒子が大きくなると界面エネルギーの寄与が相対的に小さくなり、弾性的駆動力が大きくなつて、規則的な Raft が形成される。

従つて、クリープ開始時の  $\gamma'$  粒子の形態はクリープ強度に大きく影響する。すなわちクリープ開始時に立方体形状の  $\gamma'$  粒子が規則正しく配列した組織が、より完全な Raft を形成するためクリープ強度を最大にする。さらに最適の  $\gamma'$  粒子形態を与えるための時効処理条件は、合金の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチにより異なり、ミスマッチの絶対値の大きい合金では低温側、小さい合金では高温側の時効処理が望ましい。

NATHAL は熱処理後の  $\gamma'$  粒子の形態とクリープ強度を関連づけて本研究とほぼ同様の結果を得ている<sup>4)</sup>。しかし本研究で用いた NASAIR100 のようにミスマッチの大きい合金ではクリープ試験温度に保持中に  $\gamma'$  粒子の形態変化を起こすため、熱処理後の  $\gamma'$  粒子の形態とクリープ強度は対応せず、クリープ開始時の  $\gamma'$  粒子形態とクリープ強度がよく対応する。NATHAL が用いた合金の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相の格子定数ミスマッチの絶対値は NASAIR100 のそれより小さく、またクリープ試験温度も若干低温であるので、クリープ試験温度に昇温、保持中の  $\gamma'$  粒子の形態変化はほとんどなかつたものと思われる。熱処理後の組織がクリープ強度と対応したと考えられる。

### 3.3 760°C-750 MPa クリープ

760°C-750 MPa におけるクリープ曲線を Fig. 6 に示す。また時効処理温度とクリープ破断時間の関係を Fig. 4(b) に示す。NASAIR100 のクリープ破断時間は、980°C 時効試料が最長である。一方 CMSX-3 のクリープ破断時間は、1130°C 時効試料が最長である。

クリープ開始後 5 h の TEM 組織を Photo. 4 に示す。NASAIR100 における固溶化処理のままの試料および 980°C 時効試料には、 $\gamma'$  粒子を Cut する転位が認められる。初期クリープ中における  $\gamma'$  粒子の Cutting によ

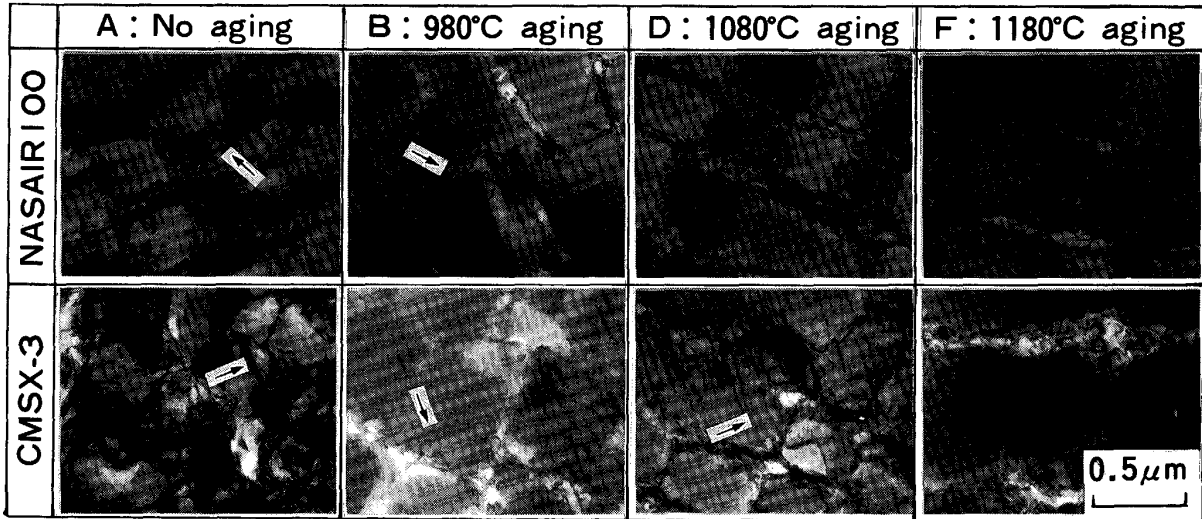
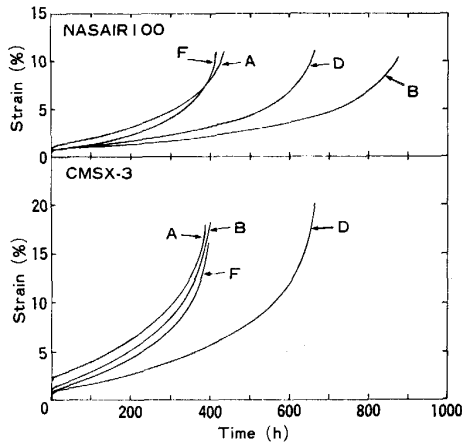


Photo. 4. Transmission electron micrographs of NASAIR100 and CMSX-3 crept at 760°C-750 MPa for 5 h. The cutting dislocations are indicated by the arrows.



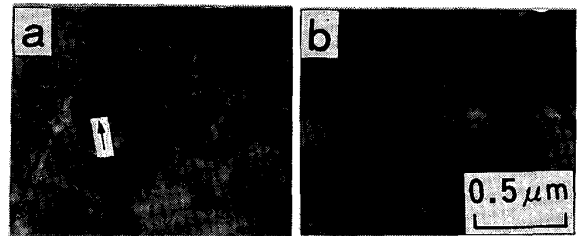
- A : No aging
- B : 980°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC
- D : 1080°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC
- F : 1180°C × 5 h, AC + 870°C × 20 h, AC

Fig. 6. Creep curves at 760°C-750 MPa.

る変形は、CMSX-2合金においてもγ'粒子寸法が小さく形状と配列が不規則である場合にみられ、クリープ強度が小さいことが報告されている<sup>1)2)</sup>。1080°C時効試料および1180°C時効試料では、転位はγ'粒子中においてはほとんど観察されないため、変形は主としてBy-passにより進行していると考えられる。

一方、CMSX-3における固溶化処理まま試料、980°C時効試料および1080°C時効試料においては、γ'粒子をCutする転位が観察される。しかし1180°C時効試料においては、γ'粒子をCutする転位はほとんどなく、変形はBy-passによつて進んでいると考えられる。

100 h でクリープ試験を停止した、NASAIR100のTEM組織の一例をPhoto. 5に示す。クリープ開始後



a : B (980°C aging) b : F (1180°C aging)

Photo. 5. Transmission electron micrographs of NASAIR100 crept at 760°C-750 MPa for 100 h. The cutting dislocation is indicated by the arrow.

100 h を経ると転位密度の増加が認められるが、初期クリープ中に主としてBy-passにより変形が進んでいた組織(1180°C時効試料)においては100 h 経過後もγ'粒子をCutする転位はあまり見られない。

従つて、γ'粒子の大きさがある値までは粒子寸法の増大に伴いクリープ強度が増加し、ある値を超えると低下することの理由は、変形機構が主としてCuttingからBy-Passに変化するためと思われる。またそのときのγ'粒子の寸法は、γ'粒子が立方体形状で規則的配列の状態から、γ/γ'界面転位網の形成により立方体形状が崩れ始めるときのγ'粒子寸法と一致している。

この理由は次のように考えられる。すなわち、通常析出粒子間距離が短い場合、転位が析出粒子をCutすることによつて変形が進み、析出粒子が粗大化するとBy-passの機構によつて転位が移動するようになるが<sup>16)17)</sup>、転位のBy-passは析出粒子が規則的に配列した方がそうでない場合よりも起こりにくい<sup>18)</sup>。従つて、

$\gamma'$  粒子の形態が規則化されたときクリーブ強度が最大になると考えられる。

以上のことから、760°C のクリーブ試験条件においても、立方体形状で規則正しく配列した  $\gamma'$  粒子から成る組織が最も高いクリーブ強度を与える。

#### 4. 結 言

Ni 基単結晶超耐熱合金のクリーブ強度に及ぼす時効処理の影響を系統的に明らかにするため、NASAIR100, CMSX-3 の二合金について種々の時効処理を行った後 1040°C-137 MPa および 760°C-750 MPa の条件でクリーブ破断試験を行った。主要な結果は以下のとおりである。

(1) 両合金とも時効処理温度が高くなるにつれ、 $\gamma'$  粒子の粗大化および、不規則立方体→規則的立方体→角のとれた立方体 ( $\gamma/\gamma'$  界面への転位網形成)→板状、という形態変化を示すが、NASAIR100 の方がより低温側の時効処理によつてこの変化が起こる。これは、NASAIR100 の  $\gamma, \gamma'$  相の格子定数ミスマッチの絶対値が CMSX-3 のそれより大きいためである。両合金とも  $\gamma'$  粒子が成長し、 $\gamma/\gamma'$  界面のミスフィットが約 2~4 原子間隔を超えると規則性が失われてくる。

(2) 1040°C-137 MPa におけるクリーブ破断強度は、CMSX-3 については立方体形状の  $\gamma'$  粒子が規則正しく配列した組織が最も高い。NASAIR100 については、1040°C に保持中に  $\gamma/\gamma'$  界面に転位網が形成されるため、初期  $\gamma'$  粒子寸法は小さい方が高いクリーブ強度を与える。クリーブ開始時の  $\gamma'$  粒子の形態は Raft の形成速度および完成度に影響し、より完全な Raft が得られる場合のクリーブ強度が高い。

(3) 760°C-750 MPa におけるクリーブ破断強度は、CMSX-3, NASAIR100 とも、立方体形状の  $\gamma'$  粒子が規則正しく配列した組織が最も高い。これは  $\gamma'$  粒子が小さい場合、Cutting により変形が進み、 $\gamma'$  粒子が粗大化すると By-pass により変形が進むためであると推測される。この Cutting 機構から By-pass 機構に変化する

ときの  $\gamma'$  粒子寸法は、界面転位網の形成により  $\gamma, \gamma'$  相が準整合状態へ変わるときの  $\gamma'$  粒子寸法と一致している。

(4) 各合金の  $\gamma, \gamma'$  相の格子定数のミスマッチの違いにより最適とされる時効処理条件は異なり、 $\gamma, \gamma'$  相格子定数ミスマッチの絶対値の大きい合金では低温側、小さい合金では高温側の時効処理が望ましい。

なお、本研究は通産省工業技術院、次世代産業基盤技術研究開発制度の一つである高性能結晶制御合金の研究開発の一環として実施されたものである。

#### 文 献

- 1) T. KHAN and P. CARON: Mater. Sci. Technol., 2 (1986), p. 486
- 2) P. CARON and T. KHAN: Mater. Sci. Eng., 61 (1983), p. 173
- 3) R. A. MACKAY and L. J. EBERT: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 135 [ASM]
- 4) M. V. NATHAL: Metall. Trans. A, 18 (1987), p. 1961
- 5) T. KHAN, P. CARON and C. DURET: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 145 [ASM]
- 6) M. V. NATHAL, R. A. MACKAY and R. G. GARLICK: Mater. Sci. Eng., 75 (1985), p. 195
- 7) A. FREDHOLM and J. L. STRUDEL: Proc. the 5th Int. Symp. on superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 211 [ASM]
- 8) M. V. NATHAL and L. J. EBERT: Metall. Trans. A, 16 (1985), p. 427
- 9) J. OHE and S. WAKITA: Proc. the 5th Int. Symp. on Superalloys, ed. by M. GELL *et al.* (1984), p. 93 [ASM]
- 10) A. A. HOPGOOD and J. W. MARTIN: Mater. Sci. Technol., 2 (1986), p. 543
- 11) A. LASALMONIE and J. L. STRUDEL: Phil. Mag., 32 (1975), p. 937
- 12) J. D. ESHELBY: Proc. R. Soc. (London), A241 (1957), p. 376
- 13) J. D. ESHELBY: Proc. R. Soc. (London), A252 (1959), p. 561
- 14) K. TANAKA, T. MORI and T. NAKAMURA: Phil. Mag., 21 (1970), p. 267
- 15) A. PINEAU: Acta. Metall., 24 (1976), p. 559
- 16) R. F. DECKER: Steel-Strengthening Mechanisms, (1970), p. 147 [Climax Molybdenum Co.]
- 17) R. LAGNEBORG and B. BERGMAN: Met. Sci., 10 (1976), p. 20
- 18) U. F. KOCKS: Phil. Mag., 13 (1966), p. 541