

単結晶Ni基超合金CMSX-4のクリープ抵抗に及ぼす 単純時効および応力時効の影響

近藤 義宏*・北崎 直弥*・行方 二郎*・大井 成人*²・服部 博*²

Effects of Aging and Stress Aging on Creep Resistance of Single Crystal Ni-base Superalloy CMSX-4
Yoshihiro KONDO, Naoya KITAZAKI, Jirou NAMEKATA, Narihito OHI and Hiroshi HATTORI

Synopsis : Influence of the formation of rafted structure of γ' phase on creep resistance has been investigated using a single crystal nickel-base superalloy, CMSX-4. The rafted structure of γ' was controlled by conducting stress aging (creep test) at 1273K-160MPa up to 3.24×10^6 s. Aging without stress, called simple aging, was also performed at 1273K up to 3.6×10^6 s. Cuboidal γ' in the specimen as heat treated turned to the rafted one during a transient creep stage of stress aging. In the simple aging, cuboidal γ' became larger without changing their shape. The stress enhanced creep tests were conducted at 1273K-250MPa to evaluate the creep resistance of the stress aged specimens and the simple aged ones. There was little difference in the minimum creep rate between the simple aged specimens and as heat treated one. But minimum creep rates of stress aged specimens were always larger than those of as heat treated one. The TEM observation of specimens interrupted the stress enhanced creep test at minimum creep rate showed that the stress aged specimens have the γ region partially with high dislocation density which was not detected both in as heat treated specimen and the simple aged ones. The larger minimum creep rate in the stress aged specimens with rafted structure of γ' phase was caused by the increase in the width of the channel of γ matrix.

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

1. 緒言

単結晶 Ni 基超合金は、60%を超える非常に高い体積率の強化相、 γ' 相を有することによって優れたクリープ破断強さおよびクリープ抵抗を示す。この種の合金を応力下において加熱すると、初期の立方体状の γ' 相は互いに連なってラフト構造を形成する。ラフト構造の成長方向は応力軸に垂直であるとされてきた¹⁾²⁾。

また、 γ' 相がラフト構造を形成すると、転位の上昇運動が抑制され、立方体状のものに比べクリープ抵抗は増加すると考えられてきた³⁾⁴⁾。事実、Pearson らは単結晶の Ni-1.3at%Al-9at%Mo-2at%Ta 合金に、1311K, 207MPa, 5.4×10^4 s の応力時効を行い、未使用材とのクリープ抵抗の比較を、1172K, 414MPa のクリープ試験を行うことにより調べた。その結果、応力時効材のクリープ速度は未使用材に比べ小さいことを明らかにしている³⁾。ところが、Nathal らは単結晶の NASAIR 100 に、1273K, 148MPa, 1.5×10^5 s の応力時効を施し、未使用材とのクリープ抵抗の比較を、1033K のクリープ試験により検討している。その結果、Pearson らの結果とは逆に応力時効材の最小クリープ速度が、未使用材に比べ約 2 倍大きくなることを明らかにした⁵⁾。この相反

する実験結果が生じた原因としては、1) 応力時効において、 γ' 相がラフト構造をいまだ形成していなかったこと、2) 応力時効中に共晶 γ' 相の形態変化が生じたこと、および 3) 応力時効とクリープ試験との温度差によって、 γ' 相が再析出し、析出形態が変化したことが考えられる。すなわち、1) については、両者の応力時効条件が 1 水準のみであり、 γ' 相がラフト構造に至った証拠を提示していないことに問題がある。確かに、Pearson らは、1311K, 207MPa の応力時効において 1.62×10^6 s を経過すると γ' 相がラフト構造に達していることを提示した。しかし、時効時間が 1/30 に相当する 5.4×10^4 s においてラフト構造が形成していることを確かめてはいない。また、2) については、Nathal らが実験に供した NASAIR 100 においては共晶 γ' 相の存在が無視できない。すなわち、粗大な共晶 γ' 相の存在は応力時効中に共晶 γ' 相近傍の γ' 相のラフト化を妨げる可能性がある。さらに、3) については、クリープ試験と応力時効との温度差、 ΔT 、がいずれの研究においても 100K 以上大きく、とくに Nathal らの研究における ΔT は Pearson らの研究での値に比べさらに 100K 大きい。クリープ抵抗を評価するための試験温度を必要以上に低下させることは、応力レベルを著しく高め、転位が γ' 相を Cutting する条件下でクリープ抵抗の評

平成 5 年 12 月 21 日受付 平成 6 年 4 月 8 日受理 (Received on Dec. 21, 1993; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 防衛大学校機械工学教室 (Department of Mechanical Engineering, The National Defence Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

* 2 石川島播磨重工業(株)航空宇宙事業本部 (Aero-Engine & Space Operations, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.)

価を行う可能性を高める。これらの問題点を取り除いて、クリープ抵抗に及ぼす γ' 相のラフト化の影響を議論するには、応力時効すなわち、クリープ試験において種々の時間で試験を停止し、 γ' 相のラフト化を確かめ、それらを定量化することがまず重要である。また、共晶 γ' 相が残存しない合金を供試材として採用すること、クリープ停止試験(応力時効)と応力時効材のクリープ抵抗を調べるためのクリープ試験との温度差を小さくすることが必要であろう。

そこで本研究では、溶体化処理によって、共晶 γ' 相が消失する単結晶 Ni 基超合金 CMSX-4 を用い、クリープ停止試験(以後、1273K, 160MPa の応力時効と呼ぶ)を $1.08 \times 10^5 \sim 3.24 \times 10^6$ s の範囲で行い、 γ' 相のラフト化について定量的なデータを得る。一方、応力時効と同一温度の1273Kの単純時効を $3.60 \times 10^5 \sim 3.60 \times 10^6$ s の範囲で行う。これら応力時効材および単純時効材について、同一温度、1273K、の応力を高めた短時間クリープ試験を行い、クリープ抵抗に及ぼす γ' 相のラフト化の効果を明らかにする。

2. 供試材および実験方法

供試合金として、単結晶 Ni 基超合金である CMSX-4 を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。精密鑄造により、長さ方向を [001] とした13mm丸棒の単結晶に8段階の溶体化処理[†]および2段階の時効処理[‡]を施した。これを以後、未使用材 (As heat treated) と呼ぶ。この未使用材から平行部径 8 mm、標点距離50mmの応力時効用クリープ試験片を作製した。応力時効は引張方位を [001] とし、1273K, 160MPaにて行った。なお、160MPaにおける推定クリープ破断時間は 3.60×10^6 s である。 $1.08 \times 10^5 \sim 3.24 \times 10^6$ s までの7水準の時間で試験を停止し、これを応力時効材とした。また比較材として、未使用材に1273Kで最長 3.60×10^6 s の時効を施し、これを単純時効材とした。高応力クリープ試験は、未使用材、応力時効材および単純時効材より作製した平行部径 6 mm、標点距離30mmのつば付き試験片を用い、引張方位を [001] とし、1273K, 250MPaにて行った。また、クリープ速度が最小となる時点で負荷のまま冷却して、試験を停止したクリープ停止材も準備した。

組織観察は、X線ラウエ透過法により決定した (100) について、SEMおよびTEMを用いて行った。 γ' 相の体積率

Table 1. Chemical composition of a single crystal nickel-base superalloy, CMSX-4, investigated (wt%).

Cr	Co	Al	Ti	Mo	Ta	W	Re	Hf	Ni
6.4	9.3	5.5	0.9	6.3	6.2	6.2	2.8	0.1	Bal.

† 溶体化処理条件: $1550\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow 1561\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow 1569\text{K} \times 1.08 \times 10^4 \text{s} \rightarrow 1577\text{K} \times 1.08 \times 10^4 \text{s} \rightarrow 1586\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow 1589\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow 1591\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow 1594\text{K} \times 7.2 \times 10^3 \text{s} \rightarrow \text{Gas fan cool}$

‡ 時効処理条件: $1413\text{K} \times 2.16 \times 10^4 \text{s} \rightarrow 1144\text{K} \times 7.2 \times 10^4 \text{s} \rightarrow \text{Air cool}$

は画像解析装置を用い、測定面積に占める γ' 相の面積率より求めた。また、 γ' 相のアスペクト比は線分析法により、応力軸に対し垂直および平行方向における γ' 相の平均幅の比から算出した。なお、 γ' 相の体積率およびアスペクト比の測定は各試料とも $2000 \mu\text{m}^2$ 以上の面積にわたって行った。

3. 実験結果

3.1 供試材の組織

供試材の走査電子顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。共晶 γ' 相は認められず、立方体状の γ' 相が規則的に析出している。また、 γ' 相の一片は約 $0.5 \mu\text{m}$ によく調整されている。

3.2 クリープ停止試験

応力時効条件である1273K, 160MPaにおける未使用材のクリープ速度-時間曲線を Fig. 2 に示す。なお、応力時効材の時効時間を図中に矢印で示した。 1.08×10^6 s で最小クリープ速度を示しており、応力時効材の時効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 応力時効材および単純時効材の組織

1.08×10^6 および 3.60×10^6 s 単純時効材の走査電子顕微鏡組織を Fig. 3 に示す。 1.08×10^6 s 単純時効材 (Fig. 3-(a)) では γ' 相はわずかに粗大化しているが、立方体状のものはそれぞれ独立している。一方、 3.60×10^6 s 単純時効材 (Fig.

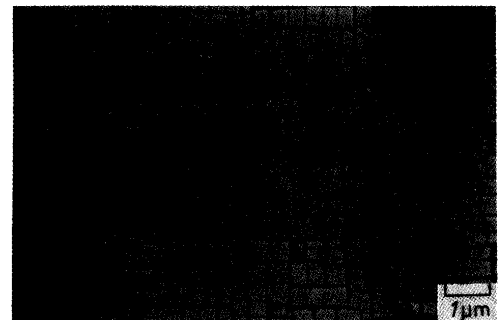


Fig. 1. Scanning electron micrograph of a single crystal nickel-base superalloy, CMSX-4.

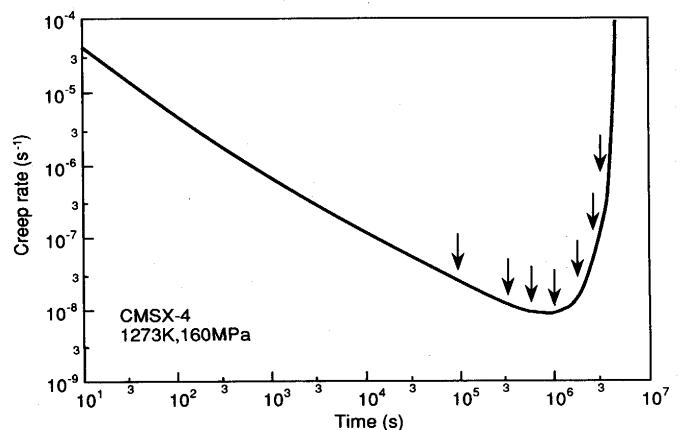


Fig. 2. Creep rate-time curve of the specimen crept at 1273K-160MPa. The arrows mean stress aging time.

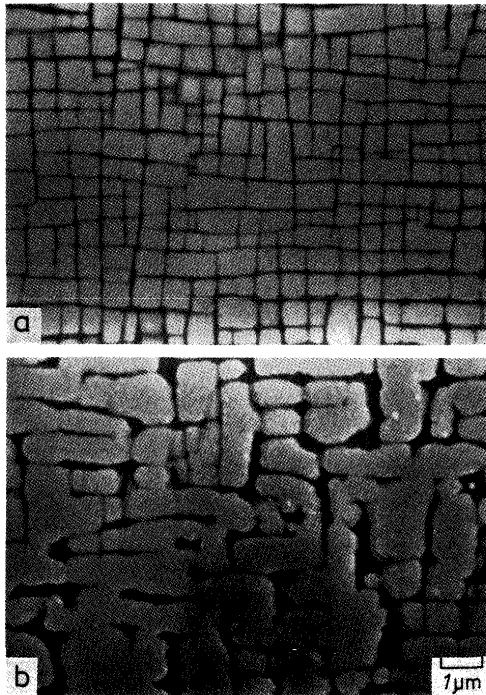


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the specimens simple-aged at 1273K for (a) 1.08×10^6 s and (b) 3.60×10^6 s.

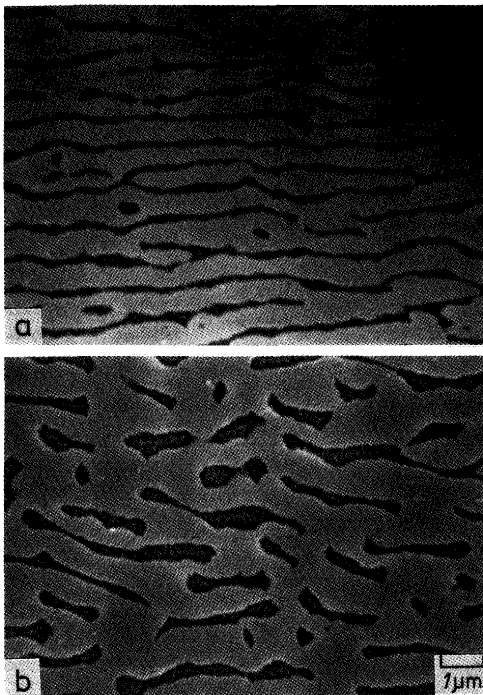


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the specimens stress-aged at 1273K-160MPa for (a) 1.08×10^6 s and (b) 3.24×10^6 s. Stress axis is vertical in these photos.

3-(b))では γ' 相は著しく粗大化し、写真の上下、左右方向に連結している。

1.08×10^6 および 3.24×10^6 s 応力時効材の走査電子顕微鏡組織をFig. 4に示す。 1.08×10^6 s 応力時効材 (Fig. 4-(a))では γ' 相は応力軸に対して垂直方向に連結し、ラフト構造

を形成する。しかし、 3.24×10^6 s 応力時効材 (Fig. 4-(b))では γ' 相はさらに粗大化して、ラフト構造は崩れ、母相である γ 相は γ' 相により分断され、孤立する。このように、 γ' 相の形態は応力負荷によって大きく変化する。

3・4 時効に伴う組織変化の定量化

3・4・1 体積率

単純時効材および応力時効材における γ' 相の体積率の時効時間の増加に伴う変化をFig. 5に示す。 γ' 相の体積率は応力の有無によらず、また、時効時間の長短によらず、76%とほぼ一定値を示す。このことから、 γ' 相の析出は時効前の熱処理により、ほぼ完了したとみなせる。

3・4・2 アスペクト比

両時効材における γ' 相のアスペクト比の時効時間の経過に伴う変化をFig. 6に示す。 γ' 相のアスペクト比は単純時効を施しても、ほとんど変化せず、未使用材と同じ約1であった。一方、応力時効を施すと、 γ' 相のアスペクト比は 1.08×10^6 sの時効までは約1であるが、 3.60×10^6 sの時効によってほぼ3にまで増加し、 1.08×10^6 sで最大値約7を示す。しかし、時効時間が 1.80×10^6 sを超えると、 γ' 相のアスペ

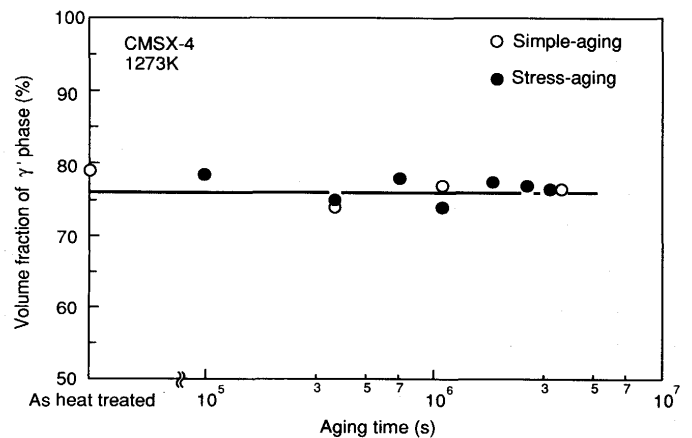


Fig. 5. Changes in the volume fraction of γ' of the simple-aged and stress-aged specimens with aging time at 1273K.

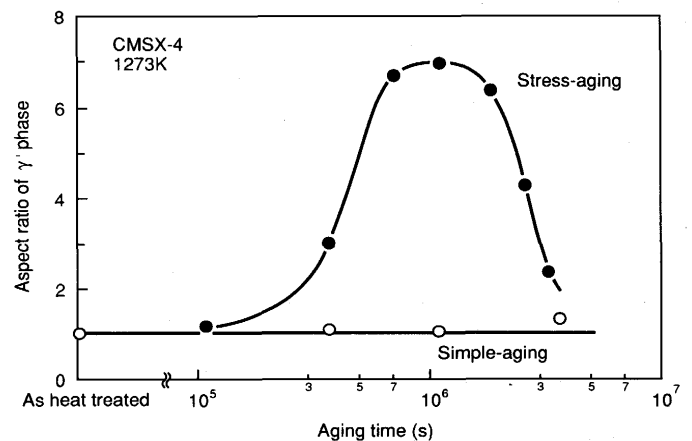


Fig. 6. Changes in the aspect ratio of γ' of the simple-aged and stress-aged specimens with aging time at 1273K.

クト比は減少し、 3.24×10^6 sでは約2にまで低下する。このことから γ' 相のアスペクト比が最も大きなラフト構造は最小クリープ速度を示す時点で形成しているが、このラフト構造は安定ではなく、加速域においてはクリープ速度の増加に伴って、崩れていることが明らかとなった。

3.5 高応力クリープ試験結果

3.5.1 クリープ破断特性

単純時効材および応力時効材の1273K, 250MPaにおける破断時間と時効時間との関係をFig. 7に示す。 $3.60 \times 10^5 \sim 3.60 \times 10^6$ sの単純時効を施しても破断時間は未使用材とほぼ同じである。一方、応力時効材においては、時効時間の長いものほど、1273K, 250MPaにおける破断時間は減少

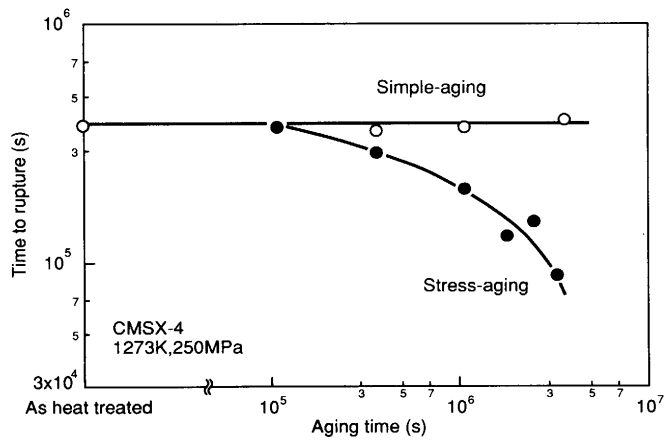


Fig. 7. Changes in time to rupture at 1273K-250MPa of the specimens as heat treated, simple-aged and stress-aged with aging time.

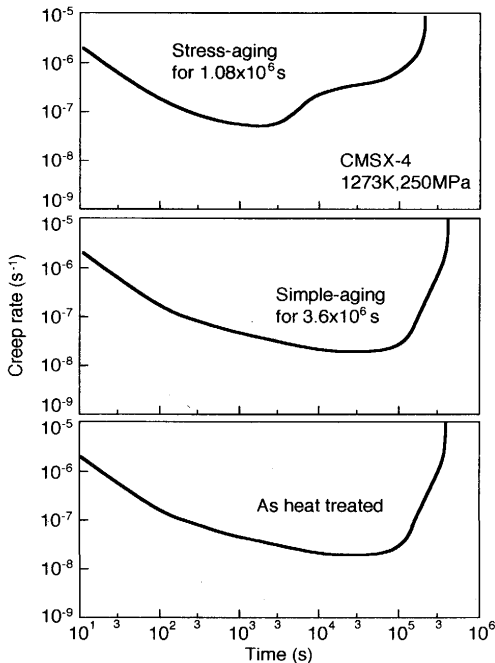


Fig. 8. Creep rate-time curves at 1273K-250MPa of the specimens as heat treated, simple-aged for 3.60×10^6 s and stress-aged for 1.08×10^6 s.

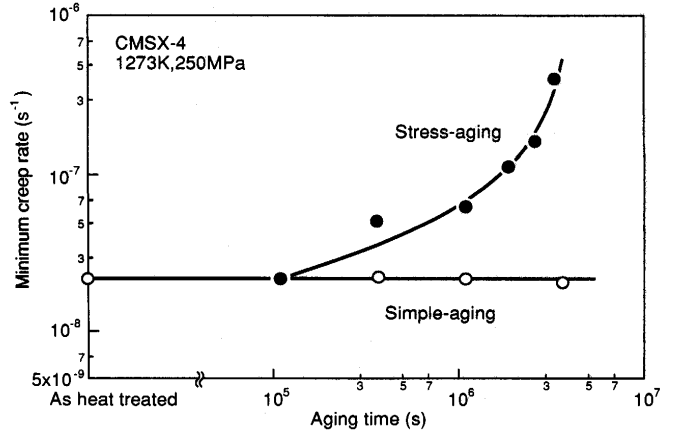


Fig. 9. Changes in minimum creep rate at 1273K-250MPa of the specimens as heat treated, simple-aged and stress-aged with aging time.

する。すなわち、 γ' 相のラフト構造が形成される $7.2 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^6$ s 応力時効によって破断時間は未使用材の1/2~1/3に減少し、ラフト構造が崩れる 3.24×10^6 s 応力時効で破断時間は未使用材の約1/5になる。

3.5.2 最小クリープ速度

1273K, 250MPaにおける未使用材、 3.60×10^6 s 単純時効材および 1.08×10^6 s 応力時効材のクリープ速度-時間曲線をFig. 8に示す。 3.60×10^6 s 単純時効材の最小クリープ速度は未使用材とほぼ同じ $2.2 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ である。一方、 1.08×10^6 s 応力時効材の最小クリープ速度は未使用材の約3倍大きな値を示す。

単純時効材および応力時効材の1273K, 250MPaにおける最小クリープ速度の変化を時効時間に対しプロットし、Fig. 9に示す。Fig. 3に示すように、 3.6×10^6 sで顕著な γ' 相の粗大化が生じていたにもかかわらず、単純時効材の最小クリープ速度は時効時間にかかわらず一定で、未使用材とほぼ同じ値を示す。一方、応力時効材の最小クリープ速度は時効時間の増加に伴い増加する。すなわち、 γ' 相のラフト構造が形成される $7.2 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^6$ s 応力時効材では未使用材の3~5倍となり、ラフト構造が崩れる 3.24×10^6 s 応力時効材では未使用材の約20倍となる。このように、CMSX-4に単純時効を施してもクリープ抵抗はほとんど変化しないが、応力時効を施すとクリープ抵抗は大きく減少する。

4. 考察

前節において、CMSX-4に単純時効を施すと γ' 相は粗大化し、等方的に連結して塊状になるが、クリープ抵抗はほとんど変化しないこと、一方、応力時効を施すと γ' 相はラフト化し、さらに長時間側では γ' 相のラフト構造が崩れ、クリープ抵抗は単調に低下することを示した。そこで本節では、応力時効によってクリープ抵抗が低下した理由を検討する。

通常、多結晶合金の高温クリープによる強度低下は、粒界における割れの発生および伝播のような機械的損傷と関連づけられてきた⁶⁾⁷⁾。しかし、本研究に用いたCMSX-4は単結晶合金であり、また応力時効後、試料表面層を深さ1mm機械加工により除去している。このようにした応力時効材の高応力クリープ試験における破断伸びは時効時間に依存せず、いずれも約25%であった。これらのことから、応力時効によるクリープ抵抗の低下が機械的損傷、すなわち試料断面積の減少あるいは割れや空泡の発生によるとは考え難い。

また、多結晶合金の高温クリープに伴う強度低下が、機械的損傷によらず、炭化物の凝集粗大化あるいは σ 相などのTCP相の析出による材料それ自体の変形抵抗の低下、すなわち材質劣化にも起因するという報告もある^{8)~14)}。本研究における応力時効材でのクリープ抵抗の低下も試料全体で均一に生じる組織変化に基づく材質劣化に起因するとも考えられる。

単純時効材においてはクリープ抵抗の低下がほとんど生じていなかったことから、単に γ' 相の等方的な粗大化のみではクリープ抵抗の低下は生じない。応力が加わることによって生じたクリープ抵抗の低下は、 γ' 相のラフト化とその構造が崩れることによるものと考えられる。そこで高応力クリープ試験を行った未使用材、単純時効材および応力

時効材のクリープ停止材について転位下部組織観察を行った。

1273K, 250MPaにおいて最小クリープ速度を示す時点で試験を停止した未使用材の透過電子顕微鏡組織をFig.10に示す。転位は γ/γ' 界面の γ 母相側に集積しており、 γ' 相中ではほとんど観察されない。

未使用材とクリープ抵抗がほぼ同じであった 3.60×10^6 s単純時効したクリープ停止材の透過電子顕微鏡組織をFig.11に示す。未使用材と同様、転位は γ/γ' 界面の γ 母相側に集積し、 γ' 相中では転位はほとんど観察されない。

未使用材の約5倍大きな最小クリープ速度を示した 1.08×10^6 s応力時効したクリープ停止材の透過電子顕微鏡組織をFig.12に示す。未使用材および 3.60×10^6 s単純時効材とは異なって、 γ 母相にはコントラストの異なる領域が局部的に認められ、このコントラストの異なる領域では転位密度が高い。また γ/γ' 界面における転位の数も多い。

最小クリープ速度が未使用材の約20倍にまで増加した 3.24×10^6 s応力時効材のクリープ停止材の透過電子顕微鏡組織をFig.13に示す。Fig.12で観察された γ 母相のコントラストの異なる、転位密度の高い領域がより多く認められるようになる。そして、そのような領域における γ' 相に挟まれた γ 素地の幅はかなり増大している。また、 γ' 相中に存在



Fig. 10. Transmission electron micrograph of the specimen as heat treated and crept up to minimum creep rate at 1273K-250MPa.

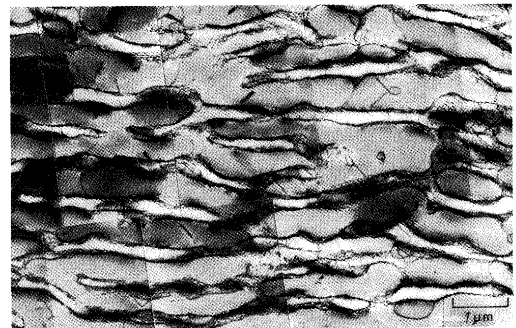


Fig. 12. Transmission electron micrograph of the specimen stress-aged for 1.08×10^6 s and crept up to minimum creep rate at 1273K-250MPa.

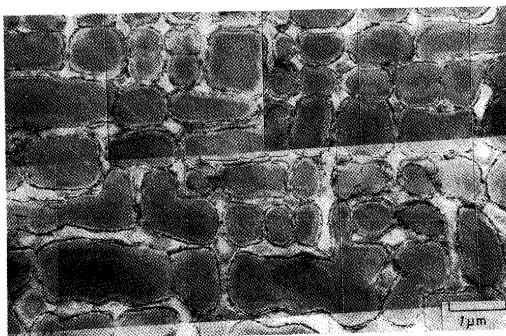


Fig. 11. Transmission electron micrograph of the specimen simple-aged for 3.6×10^6 s and crept up to minimum creep rate at 1273K-250MPa.

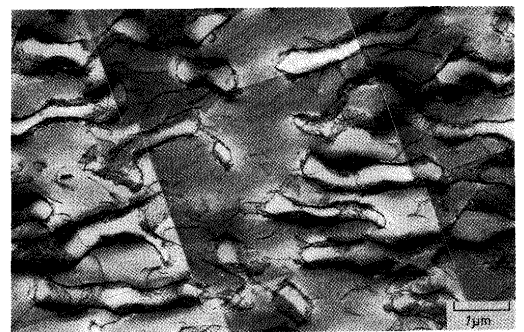


Fig. 13. Transmission electron micrograph of the specimen stress-aged for 3.24×10^6 s and crept up to minimum creep rate at 1273K-250MPa.

すると思われる転位が観察されるようになる。このように、未使用材に対する転位下部組織の変化は、単純時効材に比べ応力時効材で大きい。

ところで、Dysonらは γ' 相の体積率が高いNi基超合金において、加速クリープ領域でのクリープひずみに伴うクリープ速度の増加は、可動転位密度の増加に起因することを示唆した¹⁵⁾。本研究でも、クリープ抵抗が低下した応力時効材において、 γ 母相中に転位密度の高い領域が形成され、 γ/γ' 界面における転位の数も多い。これらが可動転位密度の増加と断定することはできないが、現象的にはDysonらと同様の結果が得られた。Dysonらはクリープの律速過程を転位のすべり運動とみなしているため、可動転位の数の増加がクリープ抵抗の低下を招くという解釈は論理的矛盾はない。しかし、 γ' 相は転位によってCuttingされていないこと、遷移クリープが明確に観察されるなど、本研究における試験条件でのクリープの律速過程は転位の上昇運動とみなせる。したがって、加速クリープ域におけるクリープ抵抗の増加はラフト構造の崩壊に伴って γ' 相間の γ 素地の幅が局部的に拡大して、大きなクリープ変形を招いたためと考えられる。 γ 素地中の転位密度が高いのは、 γ/γ' 界面転位が開放されたことによると推論した。また、アスペクト比が約7の応力時効材のクリープ抵抗が単純時効材に比べ小さいのは、応力無負荷での時効においては γ' 相間の γ 素地の幅はほとんど変化していないのに対し、応力負荷は γ 素地の拡大を局部的に起こす確率を高めたことによると推論した。これらの結果より、 γ' 相の体積率が70%を超えるCMSX-4における γ' 相のラフト化はクリープ強化として働くことはなく、むしろクリープ弱化として働くものと結論される。

5. 結論

本研究では、単結晶Ni基超合金、CMSX-4を用い、クリープ試験を種々の時間で停止し、 γ' 相のラフト化の程度を定量的に求めるとともに、これら応力時効材について応力を高めたクリープ試験を行い、クリープ抵抗を評価した。同様の検討を単純時効についても行い、両者の比較検討によって γ' 相のラフト化がクリープ抵抗を高めるのか否かを検討して、以下の結論を得た。

1) CMSX-4に単純時効を施すと、 γ' 相は等方的に凝集して塊状になる。しかし、応力時効を施すと γ' 相は応力軸に対し垂直方向に凝集して、ラフト構造を形成するが、さ

らに長時間の時効を施すとラフト構造は崩れる。

2) γ' 相の体積率は時効条件および時効時間に依存せずほぼ一定である。また γ' 相のアスペクト比は単純時効材では時効時間に依存せずほぼ一定であるが、応力時効材では時効時間に伴い増加し、最大値7を示した後、約2にまで低下する。

3) CMSX-4に単純時効を施してもクリープ破断時間はほとんど変化しないが、応力時効を施すとクリープ破断時間は単調に減少する。

4) CMSX-4に単純時効を施しても、高応力クリープ試験における最小クリープ速度はほとんど変化しないが、応力時効を施すと、高応力クリープ試験における最小クリープ速度は長時間時効材ほど増加する。

5) 高応力クリープ試験において最小クリープ速度を示した時点で試験を停止した試料の転位下部組織観察より、未使用材および単純時効材においては転位は γ/γ' 界面の γ 素地側に存在し、転位網を形成するが、 γ' 相中にはほとんど観察されない。一方、応力時効材では時効時間の経過に伴い転位は γ/γ' 界面だけでなく、 γ 素地全体にわたって転位密度の高い領域が認められるようになり、そのような γ 素地では γ' 相間の γ 相の幅が拡大している。

6) 以上の結果より、高温クリープ中に生ずる γ' 相のラフト化はクリープ強化としては働かず、むしろクリープ弱化として働くものと結論される。

文 献

- 1) J.K.Tien and R.P.Gamble: Met. Trans. A, **3** (1972), p.2157
- 2) M.V.Nathal and L.J.Ebert: Met. Trans. A, **16** (1985), p.427
- 3) D.D.Pearson, F.D.Lemkey and B.H.Kear: Proc. of the 4th Int'l Conf. Superalloys 1980, (1980), p.513
- 4) R.A.MacKay and L.J.Ebert: Met. Trans. A, **16** (1985), p.1969
- 5) M.V.Nathal, R.A.MacKay and R.V.Miner: Met. Trans. A, **20** (1989), p.133
- 6) D.A.Woodford: J.Eng. Mater. Technol., **101** (1979), p.311
- 7) N.Shin-ya and S.R.Keown: Mater. Sci., **13** (1979), p.89
- 8) K.R.Williams and B.Wilshire: Mater. Sci. Eng., **28** (1977), p.289
- 9) K.R.Williams and B.J.Cane: Mater. Sci. Eng., **38** (1979), p.199
- 10) C.J.Bolton, B.F.Dyson and K.R.Williams: Mater. Sci. Eng., **46** (1980), p.231
- 11) L.P.Stoter: J.Mater. Sci., **16** (1981), p.1039
- 12) R.A.Stevens and P.E.J.Flewitt: Mater. Sci. Eng., **37** (1979), p.237
- 13) J.M.Leitnaker and J.Bentley: Met. Trans. A, **8** (1977), p.1605
- 14) J.H.Hoke and F.Eberle: Trans. ASME, **79** (1957), p.307
- 15) B.F.Dyson and M.McLean: Acta Metall., **31** (1983), p.17