

1273Kにてクリープ破断した単結晶Ni基超合金 CMSX-4の転位下部組織

三浦 信祐*・美濃部 健*²・近藤 義宏*・松尾 孝*³

Dislocation Substructure of Single Crystal Nickel-base Superalloy CMSX-4 Creep Ruptured at 1273K

Nobuhiro MIURA, Takeshi MINOBE, Yoshihiro KONDO and Takashi MATSUO

Synopsis : To clarify the feature of the rotation of the crystal lattice in the single crystal nickel-base superalloy, CMSX-4, during the creep deformation, the crystal misorientation across the interface of γ/γ' phase and that misorientation in the area of the γ and γ' phase were investigated. Creep-rupture tests were conducted at 1273K, in the stress range of 200 to 320 MPa. Microstructural observation by SEM indicated that the cuboidal γ' turns to the rafted one in all ruptured specimens. However, at the stresses higher than 250 MPa, the interface between the γ/γ' was waved, while the interface between γ/γ' in the specimen crept at 200 MPa remains straight one. The crystal misorientation across the interface of γ/γ' phase and misorientations in the area of the γ and γ' phase decreased with decreasing the stress. The average misorientation perpendicular and parallel to tensile directions across the interface of γ/γ' phase were zero, independent of stress. At the lower stress side, the cuboidal γ' has regularly line up before rafting. However, at the higher stress side, the rafted γ' was formed after large creep deformation, and the rotation of the crystal lattice was also large, and the cuboidal γ' seemed to turn to the random direction. Consequently, it was suggested that the origin of the crystal misorientation in a single crystal nickel-base superalloy was the γ' phase rotated by subjecting the creep deformation.

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

1. 緒言

クリープ変形を受けた単結晶Ni基超合金の結晶格子の回転を調べた研究がいくつかすでに報告されている¹⁻⁶⁾。石橋らは引張方位を[001]とした単結晶Ni基超合金、CMSX-4、の1273Kにおけるクリープ破断試験を100~400 MPaの応力範囲で行い、それら破断材の破断部近傍およびネジ部について、X線ラウエ反射法による方位解析を行った。その結果、破断材での結晶格子の回転は130 MPa以上の高応力条件において、より大きいことを確かめている⁷⁾。さらに石橋らが行ったものと同一条件でのクリープ試験を最小クリープ速度を示した時点で停止した試料の透過電子顕微鏡観察が行われ、最小クリープ速度を示す時点で γ 相チャンネル内にコントラストの異なる領域が一部現れ、その領域は高応力のものほど拡大していることが確かめられた⁸⁾。また、このようなコントラストの異なる領域は初期方位に対して大きな結晶格子の回転が生じた領域と見なしている⁹⁻¹²⁾。加えて、前述したクリープ条件の中から160 MPaを選定して、種々の時間でクリープ試験を停止した試料について、透過電子顕微鏡観察も行われている。

それにより転位のすべり面とバーガースベクトルも決定された。すなわち、最小クリープ速度を示す時点では12個のすべり系が等価に働いていたのに対し、加速クリープ域では2個に限定されることを確かめた¹³⁾。この変形に伴うすべり系の減少は結晶格子の回転が生じたためと考えられる。しかし、結晶格子の回転が試料全体で均一に生じる現象なのか、あるいは一部の γ/γ' 相界面で生じているのかはいまだ明らかではない。これまで、クリープ変形に伴う結晶格子の回転についての検討は系全体のものについての定性的なものであった。すなわち、ある領域に限定して、これを定量的に検討したものはない。

そこで本研究では、クリープ破断した単結晶Ni基超合金、CMSX-4、の転位下部組織について、以下の因子に着目して観察した。すなわち、①隣接する γ/γ' 相間、② γ 相チャンネル内および③ γ' 相内の方位差である。得られたデータから結晶格子の回転を定量化するとともに、回転を生じさせる機構について検討する。

平成17年3月3日受付 平成17年6月13日受理 (Received on Mar. 3, 2005; Accepted on June 13, 2005)

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

* 2 防衛大学校システム工学群 (現: 航空自衛隊) (National Defense Academy, School of Systems Engineering, now Japan Air Self-Defense Force)

* 3 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)

2. 実験方法

供試材は精密鑄造により[001]の結晶成長方向を長手方向として鑄造した13 mm丸棒の単結晶Ni基超合金、CMSX-4 (6.4Cr-9.3Co-5.5Al-0.9Ti-0.6Mo-6.2Ta-6.2W-2.8Re-0.1Hf-bal.Ni, wt%)、である。なお、クリープ試験に供した単結晶の[001]方向からのズレはいずれも5°以内である。それら鑄造材について、8段階の固溶化熱処理(1550K-7.20×10³s→1561K-7.20×10³s→1569K-1.08×10⁴s→1577K-1.08×10⁴s→1586K-7.20×10³s→1589K-7.20×10³s→1591K-7.20×10³s→1594K-7.20×10³s→Gas fan cool)を施した後、2段階の時効(1413K-2.16×10⁴s→1144K-7.20×10⁴s→Air cool)を行った。これらの熱処理材から平行部径6mm、標点間距離30mmのつば付クリープ試験片を作製して、試験温度を1273K、応力を320、250および200MPaの三水準としたクリープ試験を行った。

結晶方位はX線ラウエ背面反射法により決定した。クリープ試験材の破断部より約10 mm離れた部位の(100)面について、走査電子顕微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察を行った。SEM観察用試料の腐食は過飽和シュウ酸による電解腐食とした。また、TEM観察用薄膜試料は10%過塩素酸アルコールを電解液として、ツイング法により作製した。方位差測定はTEMを用いて、隣接するγ/γ'相間、同一γ相チャンネル内および同一γ'相内の方位差を制限視野回折像の菊池線の移動距離から算出した。なお、これら方位差の測定数は各クリープ破断材で約100カ所について行った。

3. 実験結果および考察

3.1 供試材の組織

用いた単結晶Ni基超合金、CMSX-4、のSEM組織をFig. 1に示す。黒色のγ母相中に灰色の立方体状γ'相が規則的に並んでいる。なお、共晶γ'相は認められなかった。また、γ'相の体積率をデジタル画像処理により求めたところ、78%であった。立方体状γ'相の一片の長さは約0.5 μmであり、γ相チャンネルの幅は約0.1 μmである。

3.2 クリープ破断試験

1273Kでの異なる応力320、250および200MPaのクリープ曲線をFig. 2に示す。応力を320MPaから200MPaへ減少させると、クリープ破断時間は1.0×10⁵sから1.2×10⁶sとなり、約10倍長くなる。クリープ破断伸びはいずれの応力においても20%を超えており、320MPaでの値が32%と最も大きい。

これら3つのクリープ曲線から求めたクリープ速度-時間曲線をFig. 3に示す。異なる三応力での曲線はいずれも遷移および加速クリープ域とからなり、定常クリープ域は存在しない。遷移クリープ域でのクリープ速度の減少比は

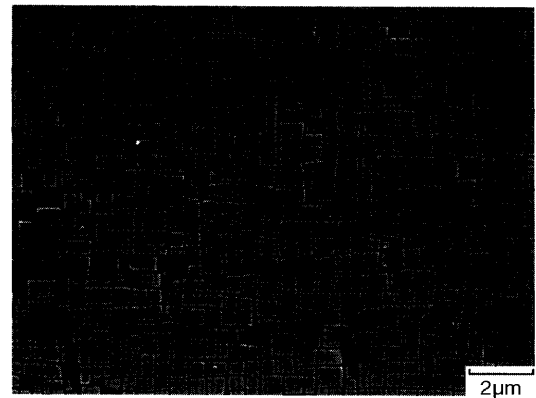


Fig. 1. Scanning electron micrograph of a single crystal nickel-base superalloy, CMSX-4.

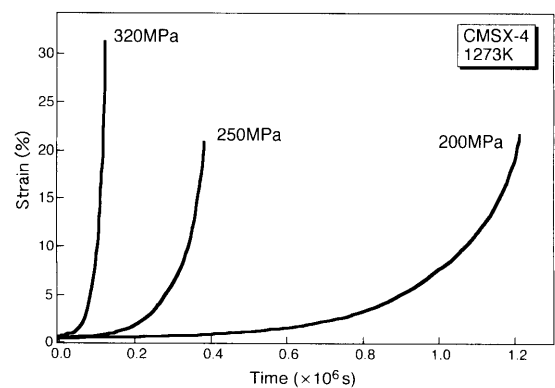


Fig. 2. Creep curves of CMSX-4 at 1273K in the stress range of 320 to 200 MPa.

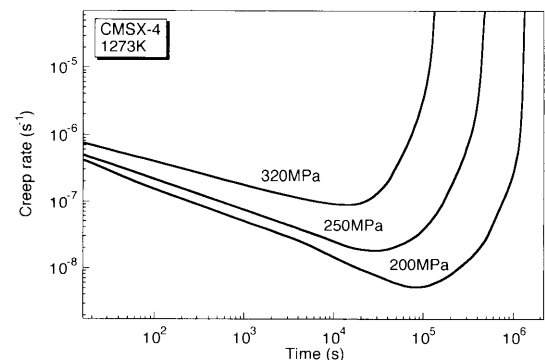


Fig. 3. Creep rate-time curves of CMSX-4 at 1273K in the stress range of 320 to 200 MPa.

応力が低下するほど大きくなる。

3.3 クリープ破断材の組織

各クリープ破断材について、SEM観察を行った。破断部近傍のみに局部収縮が認められた。したがって、組織観察は局部収縮が認められない破断部より約10 mmの均一変形部について行った。各クリープ破断材のSEM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。320MPaクリープ破断材では、γ'相は引張方向に対し垂直方向へ連結し、ラフト構造の形成が始まっている(Fig. 4(a))。250MPaクリープ破断材では、γ'相はほぼ完全なラ

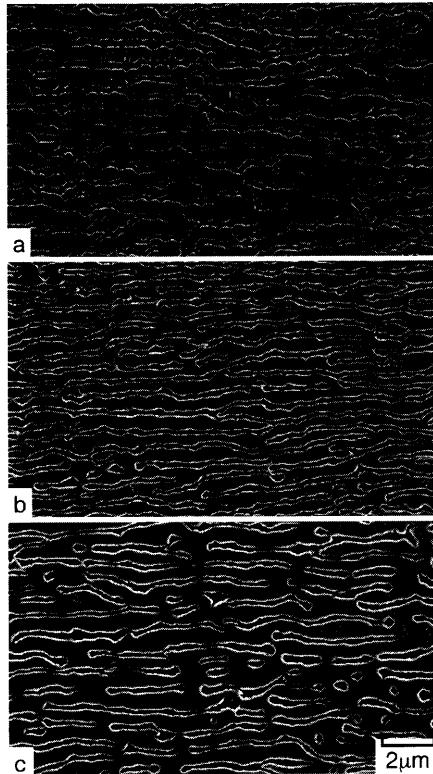


Fig. 4. Scanning electron micrographs in the vicinity of the fracture surface of the specimens creep ruptured at 1273K-(a) 320, (b) 250 and (c) 200 MPa. Tensile direction is vertical in these photos.

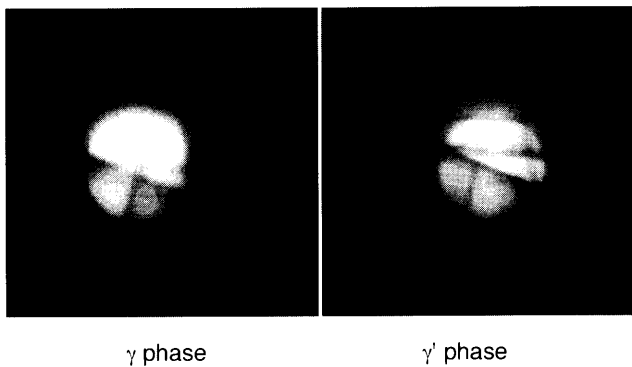


Fig. 5. The Kikuchi lines of γ phase and γ' phase.

フト構造を示している(Fig. 4(b)). 200 MPa破断材では、 γ' 相が一部引張方向にも連結し、ラフト構造は崩れている(Fig. 4(c))。また、高応力クリーブ破断材の γ/γ' 相界面は凹凸が大きいのに対し、低応力クリーブ破断材では、 γ/γ' 相界面はなめらかである。

3.4 隣接する γ/γ' 相間の方位差

隣接する γ/γ' 相間の方位差は隣接する γ 相と γ' 相における菊池線の移動距離から算出した。隣接する γ 相と γ' 相における菊池線のズレの例をFig. 5に示す。なお、ビーム径は約10 nm、カメラ長は2000 mmである。TEMのファインプローブを用いて制限視野回折像を撮影すると、Fig. 5のように隣接する γ 相と γ' 相とで菊池線のズレが生じる。この菊池線の移動距離を測定し、以下の式により方位

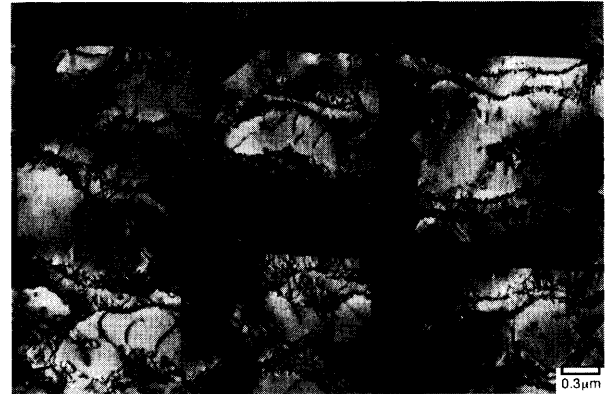


Fig. 6. Transmission electron micrograph of the specimen creep ruptured at 1273K-320 MPa, where $B=[100]$. Tensile direction is vertical in this photo.

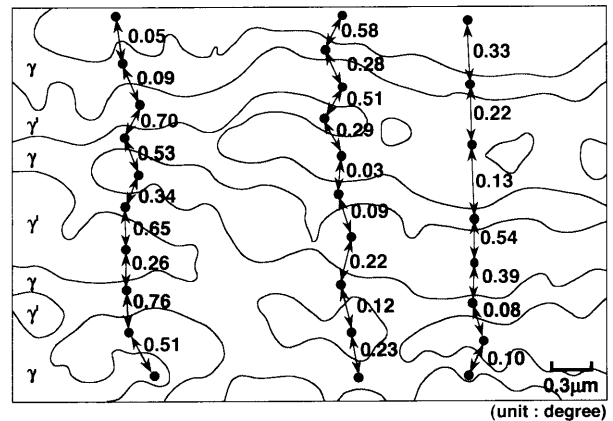


Fig. 7. Crystal misorientation across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273 K-320 MPa, where $B=[100]$ of the same area in Fig. 6.

差を算出した。

$$\theta = \tan^{-1}(x/L)$$

ここで、 x は菊池線の移動距離、 L はカメラ長である。

Fig. 4でラフト化の初期段階と判定した320 MPaでのクリーブ破断材について、(100)面におけるTEM観察を行った。Fig. 6に示すように、 γ 相中、 γ/γ' 相界面および γ' 相中に転位が認められ、 γ および γ' 相内のいずれにおいても部位によりコントラストの違いが生じている。

Fig. 6と同一視野について、隣接する γ/γ' 相間の方位差を測定し、結果をFig. 7に示した。 γ/γ' 相間の方位差は0.03から0.76度で、値は大きな幅をもつ。

200 MPaクリーブ破断材の(100)面におけるTEM組織をFig. 8に示す。 γ 相チャンネル内の転位の数も320 MPaのものに比べると少ない。また、 γ および γ' 相内のいずれにおいても320 MPaのものと同様、コントラストの違いが生じている。

Fig. 8と同一視野について、隣接する γ/γ' 相間の方位差を測定し、その結果をFig. 9に示した。隣接する γ/γ' 相間

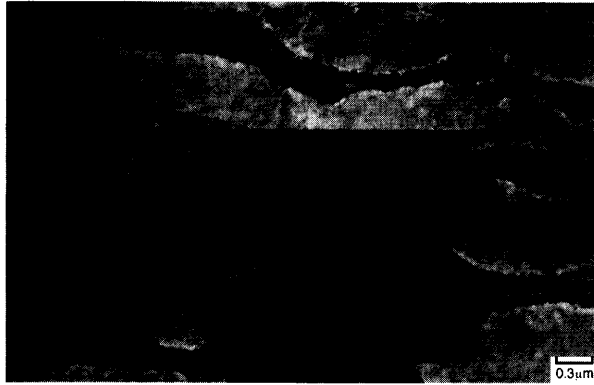


Fig. 8. Transmission electron micrograph of the specimen creep ruptured at 1273K-200 MPa, where $B=[100]$.

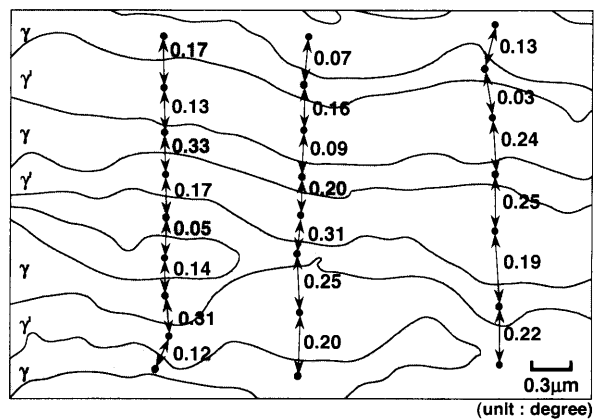


Fig. 9. Crystal misorientation across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273 K-200 MPa, where $B=[100]$ of the same area in Fig. 8.

で方位差は0.03から0.33度で、最も大きな値が320 MPaでの最大値の半分以下であった。

つぎに、 γ/γ' 相間の方位差と応力との関係を調べた。各応力について、 γ/γ' 相間の方位差の平均値を求め、応力との関係をFig.10に示す。隣接する γ/γ' 相間の平均方位差は200 MPaで0.07度であるが、320 MPaでは0.17度であり、高応力ほど隣接する γ/γ' 相間の平均方位差は大きいことが明らかである。

3.5 隣接する γ/γ' 相間の引張方向に平行および垂直方向の方位差

クリーブ破断材での γ' 相のラフト構造について、隣接する γ/γ' 相間の方位差を測定し、その方位差の応力による違いを調べ、方位差は応力が増すと直線的に増加することを確認した。ここでは、引張方向に平行方向の γ/γ' 相間の方位差と引張方向に垂直方向の方位差とに分割して、その応力による違いを検討する。

方位差が生じる模式図をFig.11に示す。隣接する γ/γ' 相間の菊池線の移動距離は、 $[001]$ 方向と $[010]$ 方向に分けて考えることができる。 $[001]$ 方向への菊池線のズレは、

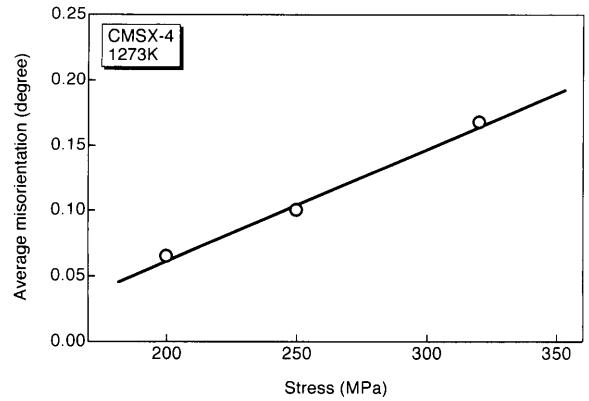


Fig. 10. Change in the average crystal misorientation across the interface of γ/γ' phase with the stress.

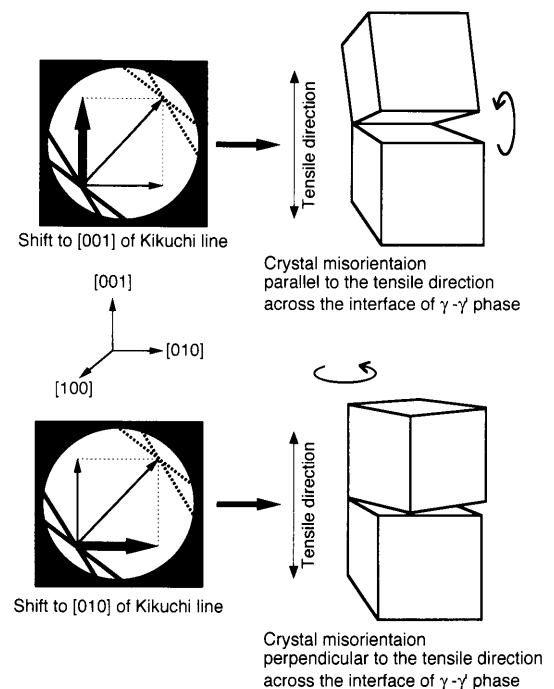


Fig. 11. Schematic illustration of the crystal misorientation perpendicular and parallel to the tensile directions across the interface of γ/γ' phase.

隣接する γ/γ' 相間の $[010]$ 方向を軸とした回転を示し、 $[010]$ 方向への菊池線のズレは、隣接する γ/γ' 相間の $[001]$ 方向を軸とした回転を表す。

まず、 $[010]$ 方向を軸とした回転について検討する。320 MPaクリーブ破断材の隣接する γ/γ' 相間の引張方向に平行方向の方位差、すなわち、 $[010]$ 方向を軸とした回転量を示した測定結果をFig.12に示す。 $[010]$ 方向を軸とした回転量の正負はほぼ交互である。

200 MPaクリーブ破断材の隣接する γ/γ' 相の $[010]$ 方向を軸とした回転量の測定結果をFig.13に示す。 $[010]$ 方向を軸とした回転量の正負もほぼ交互であり、320 MPaクリーブ破断材と同様であった。しかし、200 MPaクリーブ破断材の $[010]$ 方向を軸とした回転量の絶対値の平均は0.003度であり、320 MPaクリーブ破断材の0.030度に比べ小さい。

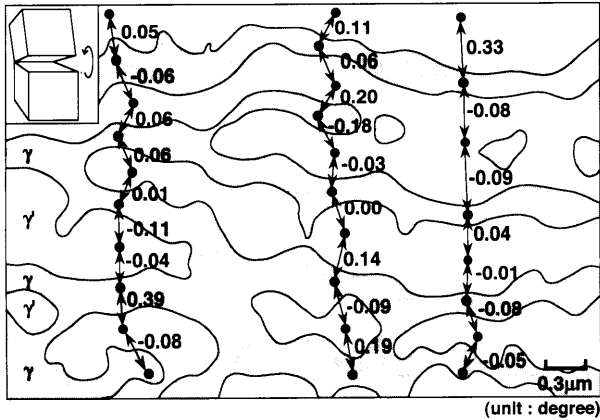


Fig. 12. Crystal misorientation parallel to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-320 MPa.

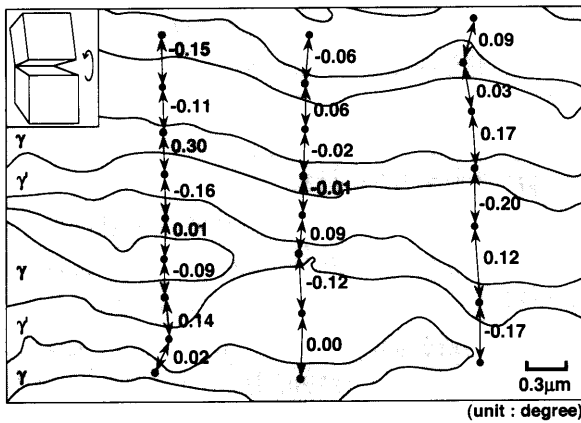


Fig. 13. Crystal misorientation parallel to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-200 MPa.

この[010]方向を軸とした回転量の平均値と応力との関係を Fig.14 に示す。[010]方向を軸とした回転量の平均値には応力依存性は認められず、いずれの破断材でも[010]方向を軸とした回転量の平均値はほぼ0である。したがって、[010]方向を軸とした回転は互いに打ち消し合うように生じたと考えられる。

つぎに、引張方向に垂直方向の方角差、すなわち、[001]方向を軸とした回転量について検討する。320 MPa クリーブ破断材の隣接する γ/γ' 相間の[001]方向を軸とした回転量を示した測定結果を Fig.15 に示す。[001]方向を軸とした回転量の正負はほぼ交互である。

200 MPa クリーブ破断材の隣接する γ/γ' 相間の[001]方向を軸とした回転量の測定結果を Fig.16 に示す。Fig.13 に示した[010]方向を軸とした回転量と同様、[001]方向を軸とした回転量の正負はほぼ交互である。さらに、[001]方向を軸とした回転においても 200 MPa クリーブ破断材における回転量の絶対値の平均は 0.037 度であり、320 MPa クリーブ破断材での 0.084 度に比べると小さい。

[001]方向を軸とした回転量の平均値と応力との関係を

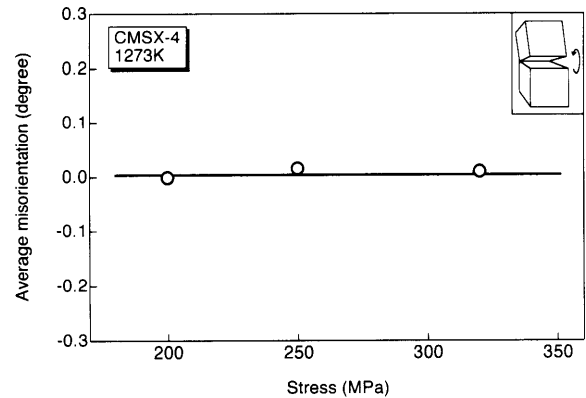


Fig. 14. Change in the average crystal misorientation parallel to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase with the stress.

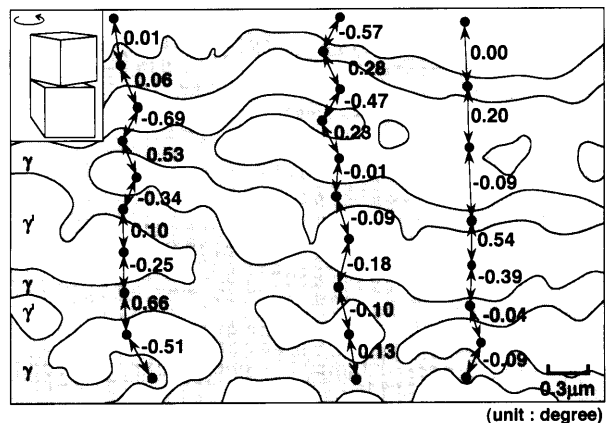


Fig. 15. Crystal misorientation perpendicular to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-320 MPa.

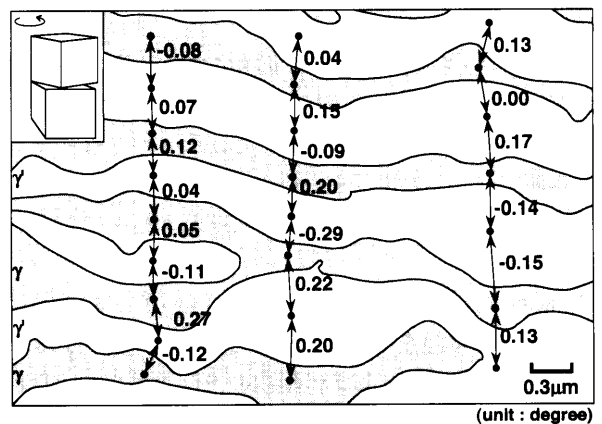


Fig. 16. Crystal misorientation perpendicular to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-200 MPa.

Fig.17 に示す。[010]方向を軸とした回転量と同様、応力に関わらず、[001]方向を軸とした回転量の平均値もほぼ0に近い値であり、[001]方向を軸とした回転も互いに打ち消し合うように生じたと考えられる。以上のことから、いずれのクリーブ破断材においても、隣接する γ/γ' 相間では方角差が生じるものの、十数ミクロンの範囲における方位

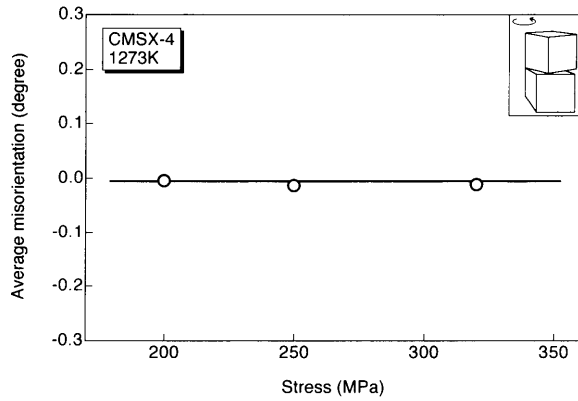


Fig. 17. Change in the average crystal misorientation perpendicular to the tensile direction across the interface of γ/γ' phase with the stress.

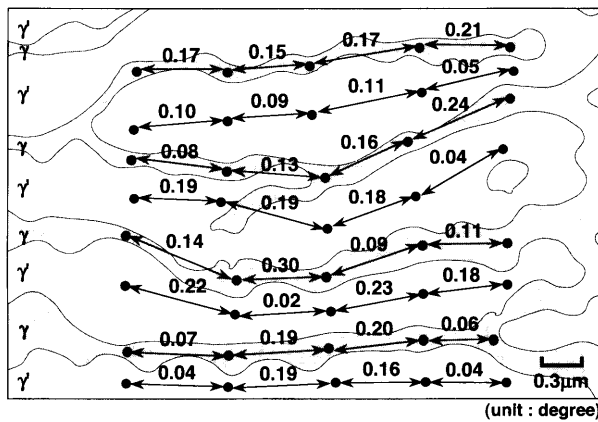


Fig. 18. Crystal misorientation in the area of γ and γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-320 MPa.

差はほとんどないと説明される。

3.6 γ 相チャンネル内および γ' 相内での方位差

前節において、 γ/γ' 相界面での方位差は隣接するものと互いに打ち消し合う値をとることが明らかとなった。そこで本節では、そのような方位差となった原因を解明するため、 γ 相チャンネルおよび γ' 相それぞれの相内での方位差を測定した。

320 MPaクリーブ破断材について、 γ 相チャンネル内および γ' 相内の方位差を測定した。得られた結果をFig.18に示す。 γ 相チャンネル内および γ' 相内の方位差は0.04から0.30度の範囲で変化しており、変化の割合は γ および γ' 相でほとんど差はない。

一方、200 MPaクリーブ破断材の γ 相チャンネル内および γ' 相内の方位差の測定結果をFig.19に示す。200 MPaクリーブ破断材における γ 相チャンネルおよび γ' 相それぞれの相内での方位差は0.01から0.18度の範囲で変化している。これらの値は320 MPaクリーブ破断材に比べ小さい。

同一 γ' 相内で生じた方位差は、規則格子同士が連結していることおよび γ' 相の弾性係数が γ 相に比べ大きい^{14,15)}ことから、ラフト構造を形成した後に、方位差が生じたと

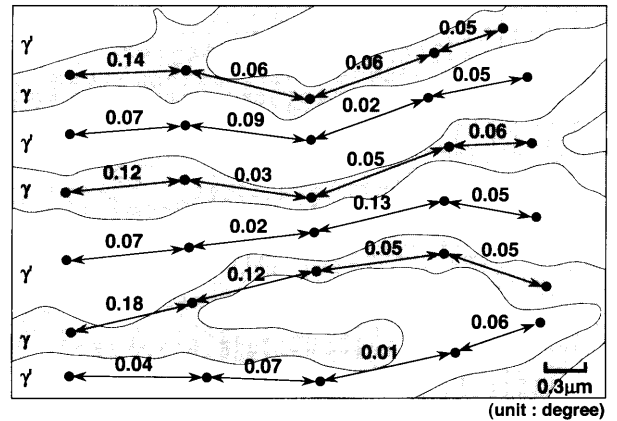


Fig. 19. Crystal misorientation in the area of γ and γ' phase of the specimen creep ruptured at 1273K-200 MPa.

は考えにくく、ラフト構造を形成する以前に、方位差が生じたものと考えられる。すなわち、クリーブ変形を受けると、立方体状の γ' 相が回転することにより、微小領域で方位差が生じるものと推察される。

3.7 方位差と応力との関連

クリーブ破断材において、隣接する γ/γ' 相間の方位差および同一 γ 相チャンネル内、 γ' 相内の方位差は高応力ほど大きくなることを明らかにし、これらの方位差の大半は γ' 相がラフト構造を形成する以前に生じたものと推論した。そこで本節では、方位差が高応力ほど大きくなった原因を考察する。

著者は先に、ラフト構造形成の機構を検討するため、単結晶Ni基超合金、CMSX-4、について、1273K、100~400 MPaのクリーブ試験を行い、クリーブ変形に伴う γ' 相の形態変化について調査した。いずれの応力域においてもクリーブ時間の増加に伴い γ' 相のアスペクト比は増加し、最大値を示すことを確かめ、アスペクト比が最大値を示すひずみ量、すなわち、ほぼ完全なラフト構造を形成するまでに要するひずみ量（以下、ラフト化ひずみ量とする）を調べた。その結果、ラフト化ひずみ量は250 MPa以上の高応力側では応力が増加すると大きくなるが、200 MPa以下の低応力側ではラフト化ひずみ量は応力によらず、約0.01の一定値を示すことが見いだされた^{16,17)}。このことから、高応力では低応力に比べ大きな塑性変形を受けてラフト構造に達するとみなせる。この仮定に基づいて、低応力および高応力側において、 γ' 相のラフト構造を形成する直前の γ' 相の配列を模式的にFig.20に示す。低応力側では、Fig.20(a)に示すように、立方体状 γ' 相が規則的に並んでいる。しかし、高応力側では、Fig.20(b)に示すように、立方体状の γ' 相はランダムな方向を向いていると推定した。この状態から γ' 相が連結されることにより、高応力クリーブ破断材ほど、隣接する γ/γ' 相間の方位差は大きくなったものと推論した。

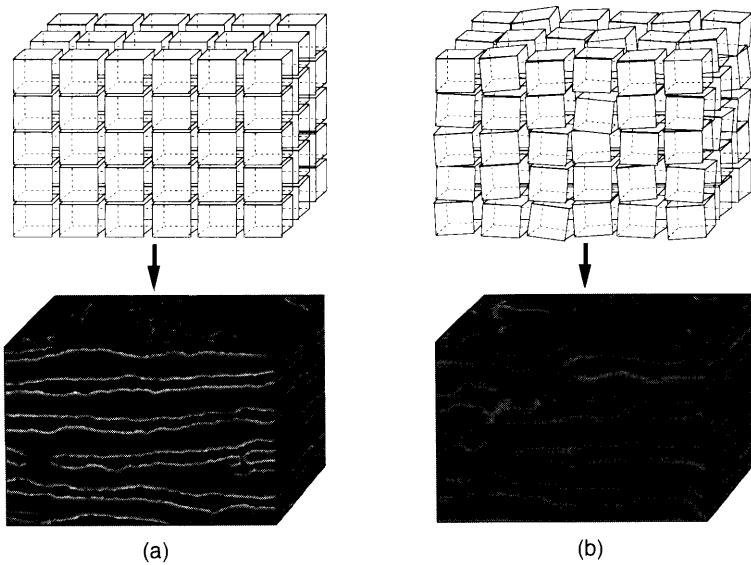


Fig. 20. Schematic illustrations of the cuboidal γ' arrangements before the rafting. (a) Lower stresses and (b) higher stresses.

4. 結論

本研究では、単結晶Ni基超合金、CMSX-4、のクリーブ破断材について、透過電子顕微鏡の菊池線の移動距離を測定して、隣接する γ/γ' 相間、同一 γ 相チャンネル内および同一 γ' 相内の方位差を調べた。併せて、高応力側と低応力側での結晶格子回転の生成機構について検討を行い、以下の結論を得た。

(1) 320 MPaクリーブ破断材では、 γ' 相のラフト構造の形成が始まっている。応力を250 MPaに低下させたクリーブ破断材では、ほぼ完全なラフト構造が形成されている。さらに、低応力での200 MPaクリーブ破断材では、 γ' 相が一部引張方向に連結し、ラフト構造は崩れている。また、高応力側での γ/γ' 相界面は、凹凸が大きいのに対し、低応力側での γ/γ' 相界面はなめらかである。

(2) 隣接する γ/γ' 相間で方位差が認められ、低応力破断材ほど方位差は小さいことが明らかとなった。

(3) 隣接する γ/γ' 相間で生じた方位差を[010]方向を軸とした回転量と[001]方向を軸とした回転量とに分割して検討した結果、いずれの回転量の正負もほぼ交互であり、隣接する γ/γ' 相間で生じた方位差は互いに打ち消しあっていることが明らかとなった。すなわち、隣接する γ/γ' 相間では方位差が生じるものの、十数ミクロンの範囲における方位差はほとんどない。

(4) 同一 γ 相チャンネル内および同一 γ' 相内で方位差が認められ、隣接する γ/γ' 相間の方位差と同様、低応力の破断材ほど方位差は小さいことが判明した。

(5) 低ひずみでラフト構造が完成する低応力側では、立方体状の γ' 相がラフト化までは規則的に並んでいるのに対し、高ひずみでラフト構造が完成する高応力側では、立方体状の γ' 相はラフト化までにランダムな方向を向き、

配列の規則性が損なわれるものと推定される。

(6) 以上の結果より、単結晶Ni基超合金はクリーブ変形を受けると、立方体状の γ' 相が回転するために、微小領域で方位差が生じると考えられ、高応力ほど立方体状の γ' 相は大きく回転し、微小領域での方位差は大きくなるものと推論される。

文 献

- 1) R.N.Ghosh, R.V.Curtis and M.McLean: *Acta Metall.*, **38** (1990), 1977.
- 2) M.McLean, R.N.Ghosh, R.V.Curtis, U.Basu-Conlin and M.R.Winstone: Proc. of the 7th Int'l Conf. Superalloys '92, TMS, Warrendale, PA, (1992), 609.
- 3) K.Takehi and H.Sakaki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1222.
- 4) V.Sass, U.Glatzel and M.Feller-Kniepmeier: Proc. of the 8th Int'l Conf. Superalloys '96, TMS, Warrendale, PA, (1996), 283.
- 5) M.B.Henderson, J.Y.Buffiere, L.M.Pan, B.A.Shollock and M.McLean: Proc. of the 8th Int'l Conf. Superalloys '96, TMS, Warrendale, PA, (1996), 291.
- 6) H.Miyazawa: M. Eng. Thesis, Tokyo Institute of Technology, (1995).
- 7) K.Ishibashi, Y.Kondo, J.Namekata, N.Ohi and H.Hattori: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1461.
- 8) Y.Kondo, N.Kitazaki, J.Namekata, N.Ohi and H.Hattori: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 568.
- 9) Y.Terada: D. Eng. Thesis, Tokyo Institute of Technology, (1993).
- 10) T.Hirai, Y.Terada, T.Matsuo and M.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1915.
- 11) Y.Terada, T.Hirai, T.Matsuo and M.Kikuchi: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1858.
- 12) N.Yamanouchi, T.Shimada, H.Higashiura, M.Tamura, T.Matsuo and M.Kikuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1179.
- 13) Y.Hoshisashi, Y.Kondo, J.Namekata, N.Ohi and H.Hattori: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1459.
- 14) T.Miyazaki, K.Nakamura and H.Mori: *J. Mater. Sci.*, **14** (1979), 1827.
- 15) H.Harada, F.Ohno, T.Yamagata, T.Yokokawa and M.Yamazaki: Proc. of the 6th Int'l Conf. Superalloys '88, ASM, Metal Park, OH, (1988), 733.
- 16) N.Miura, Y.Kondo and T.Matsuo: Proc. of 9th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Institute of Materials, London, (2001), 437.
- 17) N.Miura: D. Eng. Thesis, Tokyo Institute of Technology, (2003).