

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360312

研究課題名(和文) 確率共鳴のアナロジーによる階層構造材料のエネルギー変化の統一的理解と材料設計

研究課題名(英文) Comprehensive understanding of the energy change of hierarchic structural materials by the analogy of the probability resonance and its application to materials design

研究代表者：

村田 純教 (MURATA YOSHINORI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：10144213

研究成果の概要(和文)：階層のあるマイクロ組織をもつニッケル基超合金および耐熱鋼における高温での大きな組織変化を、組織エネルギー論に基づいたフェーズフィールド法により明らかにした。特に複雑なマイクロ組織を示すフェライト系耐熱鋼では、その組織自由エネルギーを評価するために、転位密度測定をはじめとする実験的手法を用いた。さらに、代表的な階層組織であるマルテンサイト相組織の形態をフェーズフィールド法により再現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Microstructural evolution occurring suddenly in nickel based superalloys and heat resistant steels, both of which have the hierarchic structure, was investigated by the phase-field method based on system free energies of them. In this investigation, experimental measurements such as dislocation density were also employed for estimation of the system free energies in ferritic heat resistant steels having a complicated hierarchic structure. Furthermore, the lath martensite structure similar to the real one can be constructed by the phase field simulation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2009年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	13,400,000	4,020,000	17,420,000

研究分野：材料組織学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：マイクロ組織、耐熱鋼、ニッケル基超合金、フェーズフィールド法

## 1. 研究開始当初の背景

材料組織の変化は、複数の相がお互いに影響しあった総合的な結果として現れる。したがって、組織を特性と定量的に関係づけるには、組織全体を表わす定量的な指標が必要である。その指標として、化学エネルギー+界面エネルギー+歪エネルギーの総和として組織変化を捉える「組織自由エネルギー」が最適である。申請者らは、平成19年度までに先進実用鋼について、マルテンサイト相ラス、ブロックおよびパケット組織の時間変化や各種の析出相状態の変化から、組織自由エネルギー値の経時変化を明らかにしてきた。

その中で、応力などの外部要因が存在すると、通常の熱活性化過程にともなう経時変化では説明できない大きな変化が局部的に組織に生じることがわかってきた。また、クリープ試験片などの応力負荷部では単純時効材に比べ、その組織変化が時間軸にして1桁以上速く生じることも知られている。一方、マイクロメカニクスに基づく申請者らの計算では、外部応力が内部組織に与えるエネルギーは1J/mol以下であり、組成変動に伴う化学的なエネルギーや転位にともなう内部エネルギーに比べて1桁～2桁も小さいことがわかってきている。このような小さなエネ

ルギーが系全体に大きな変化を及ぼすメカニズムについては、明確でない。

極くわずかな外乱が系の変化に大きな影響を及ぼす現象として確率共鳴があり、非平衡現象でこの確率共鳴の重要性が認められてきている。その現象は、たとえば応力などのわずかな外乱により確率共鳴で生じるような大きな変化が組織全体に生じる可能性を示唆している。

## 2. 研究の目的

本研究は、複雑な階層組織をもつ材料における大きな局部的組織変化が組織自由エネルギーに対する外乱により生じることを明らかにしようとするものである。そのために、外部応力などが実際のニッケル基超合金や耐熱鋼など階層組織をもつ材料における局部的な組織変化に対して及ぼす影響を定量的に把握する。これにより、外乱が加わった場合に劇的な組織変化が材料に生じることを示し、その結果を構造材料設計へと結び付けてゆくことを目的とする。

## 3. 研究の方法

この研究では、主として(1)ニッケル基超合金の階層構造組織に対する外部応力の効果をフェーズフィールド法により明らかにする。(2)複雑な階層組織を示すフェライト系耐熱鋼で問題となっている溶接熱影響部における組織自由エネルギーの経時変化を明らかにする。(3)ひずみエネルギーをもつ金属材料の再結晶過程について、確率共鳴的な外部擾乱が生じた場合の変化をフェーズフィールド法により明らかにする。(4)今後の材料設計と組織回復をシミュレートするためにラスマルテンサイト相の複雑な階層組織をフェーズフィールド法により再現する。

以上の方法に資するため、実験による転位密度測定、抽出残渣定量分析、原子相互拡散実験についても行った。これらについては、発表論文として挙げた。

## 4. 研究成果

(1)ニッケル基超合金の階層構造組織に対する外部応力の効果

図1は高温で応力を負荷したクリープ試験によって導入される歪を想定した973Kにおける( $\gamma+\gamma'$ )二相組織形成過程の二次元フェーズフィールドシミュレーション結果である。シミュレーションは周期境界条件のもと、 $\gamma'$ 相の体積分率の変分による組織自由エネルギー変化と、 $\gamma'$ 相の4つのバリエーションによる組織自由エネルギーの変分を同時に数値解析することによって行った。 $\gamma'$ 相の体積分率は0.5に設定した。図1では黒い部分が $\gamma$

相、白い部分が $\gamma'$ 相を表しており、上下左右方向が $\langle 001 \rangle$ 方向に対応している。また時間 $t$ はシミュレーションにおけるステップ数を表している。

$t=10000$ までは応力が負荷されていない単純時効過程を想定したシミュレーションとなっている。 $\gamma'$ 相が粗大化するとともに、異方性をもつ弾性相互作用により階層構造の要素である立方体状の $\gamma'$ 相が $\langle 001 \rangle$ 方向に配列する様子を再現できている。 $t=10000$ 以降はクリープ過程を想定したシミュレーションであり、 $[001]$ 方向(図で上下方向)に引張応力が負荷された場合にクリープ中にクリープ歪が増加することを想定して、 $d\epsilon_p/dt=2\times 10^{-6}$ という一定の割合でクリープ歪を増加させて計算している。このとき全固有歪が立方対称から正方対称へと変化し、 $\gamma'$ 相階層構造が(001)面に広がるいわゆるラフト構造を形成する様子がみてとれる。さらにクリープ歪が増大すると $t=20000$ 以降は一旦形成されたこの(001)ラフト構造が時々刻々と変化し、最終的に $t=26000\sim 27000$ の結果が示すようにラフトは崩壊することが分かる。

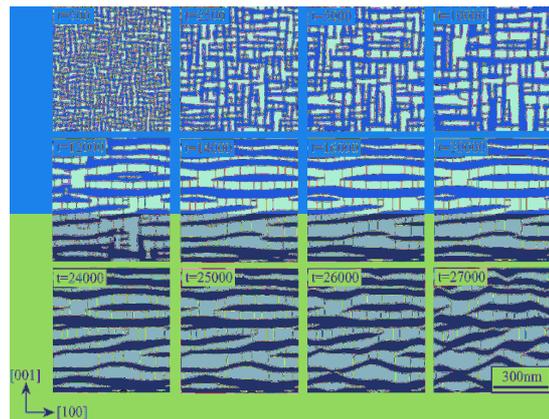


図1 ニッケル基超合金を1273Kの応力下で保持した場合の階層構造の変化を示す二次元フェーズフィールドシミュレーション結果。

図2(a)は実際のニッケル基超合金を1193Kで248MPaの外部応力のもと、クリープ破断試験を行った後(1145h)のマイクロ組織を示している。一方、図2(b)は今回行ったシミュレーションの $t=27000$ における結果である。両者の比較から、本研究におけるシミュレーションは実合金における階層構造の変化に対する応力の効果を極めて忠実に再現できていると言える。

また、クリープ過程でラフト構造が形成されると一旦は弾性歪エネルギーが緩和されるものの、 $\epsilon_p$ が0.02を超えると板状 $\gamma'$ 相の弾性歪エネルギーが増加することが分かった。以上のように、一連のラフト現象が、母

相のクリープ歪による $\gamma$ と $\gamma'$ 相の格子定数ミスフィットの異方性緩和によることが明らかとなった。このような、 $\gamma'$ 相の立方体形状から階層構造変化であるラフト構造の形成は必ずしもニッケル基超合金のクリープ強度を低下させるものではないが、ラフト構造の崩壊（波うち）はニッケル基超合金のクリープ強度を確実に低下させる。したがって、ラフト構造の崩壊を抑制するような格子ミスフィットをもたらす合金元素の選択が、この材料設計上重要になることが明らかとなった。

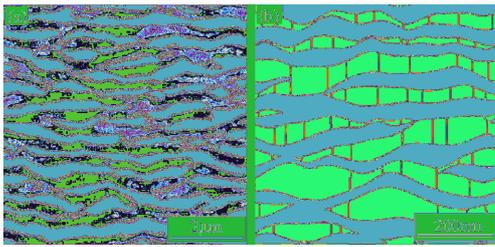


図2 1193K, 248MPaのクリープ試験後の $\gamma'$ 相階層構造の変化の比較。(a)実合金、(b)シミュレーション結果

### (2) フェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部における組織自由エネルギーの経時変化

図3は、9Cr系フェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部の873Kクリープにおけるマルテンサイト相中の転位密度変化をX線プロファイル解析によって求めた結果である。転位密度は単調に減少し、かつ外部応力の大きさに依存してその低下速度が顕著に異なっていることがわかる。このことは、外部応力が組織回復現象に大きな影響を及ぼしていることを直接示すものである。

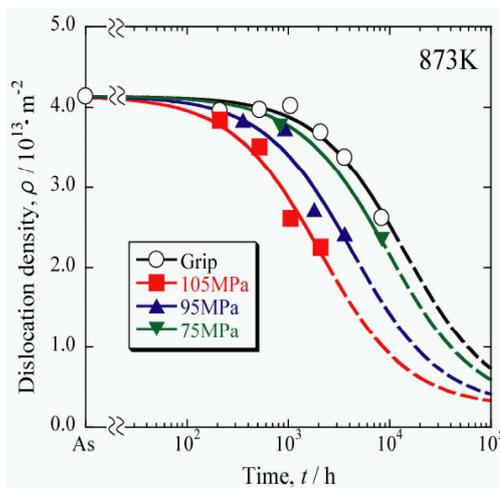


図3 9Cr系フェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部の873Kクリープにおけるマルテンサイト相中の転位密度変化

図4は、9Cr系フェライト系耐熱鋼の溶接

熱影響部について、化学的自由エネルギー、歪エネルギーおよび界面エネルギーの総和として表した組織自由エネルギーの873Kのクリープ中の変化である。エネルギー値は平衡値 $G^e_{sys}$ へと減少しており、この変化は材料の劣化に対応している。

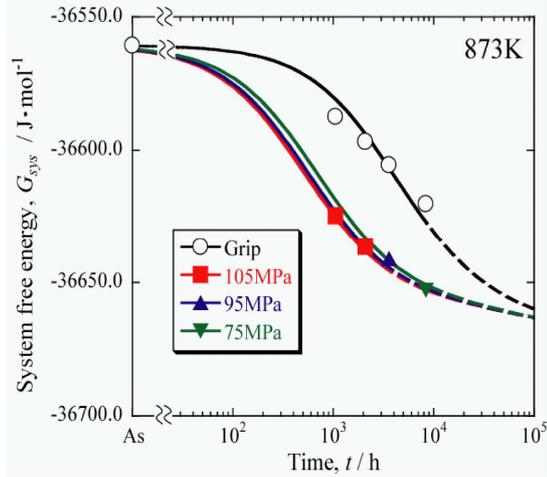


図4 9Cr系フェライト系耐熱鋼の溶接熱影響部の873Kクリープにおける組織自由エネルギー変化

組織自由エネルギーに対する応力の効果は図4から明らかのように、エネルギーの低下を助長していることがわかる。このエネルギー変化を速度定数 $k$ を用いて表し、その応力依存性から任意に時間におけるエネルギー値を求めることで、組織状態を予測できることがわかった。今後 $k$ 値を温度の関数として評価することで、組織回復の温度加速についても定量的な議論ができ、材料設計へ結びつけることが可能になると考えられる。

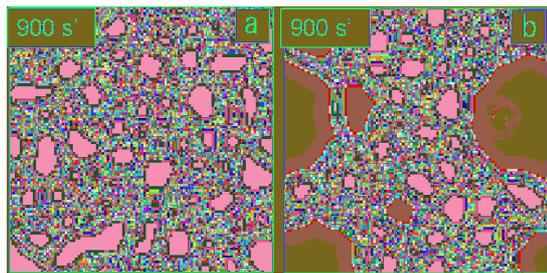


図5 再結晶における確率共鳴項の効果。(a)確率共鳴項無、(b)確率共鳴項有

### (3) 組織変化に対する確率共鳴

図5に組織変化に対する確率共鳴項の効果を示す。図は再結晶における駆動力を(a)5500J/mol、(b)6000J/molとして、(b)には正弦関数の確率共鳴項を入れて900時間ステップのシミュレーションを行った結果である。灰色の結晶が母相であり、白色が再結晶粒に相当する。確率共鳴項を入れて外乱に

よるゆらぎがあるとした場合の(b)では、ゆらぎの影響で不均一な核生成を生じていることがわかる。このことは駆動力が小さい場合に組織不均一性が外乱により発生する可能性があることを示している。

#### (4) 階層構造ラスマルテンサイト相のフェーズフィールドシミュレーション

図6に、フェライト系耐熱鋼で最も重要でかつ複雑な階層組織であるラスマルテンサイト相のフェーズフィールドシミュレーション結果を示す。時間  $t$  は無次元化された時間である。エネルギー解析の結果から、 $t=20000$  においてマルテンサイト変態が完了したものと見なした。図中、青い部分はオーステナイト相、緑の部分はV1とV4を含むブロック、黄色い部分はV2とV5を含むブロック、赤い部分はV3とV6を含むブロックである。変態時間の進行とともに、2種類のブロックが対となった3種類のマルテンサイトブロックがオーステナイト相の(111)面に沿って、生成初期から複数種類のブロックが隣接した状態である程度一定の幅を保ちながら、個々の方向に伸びている様子がわかる。

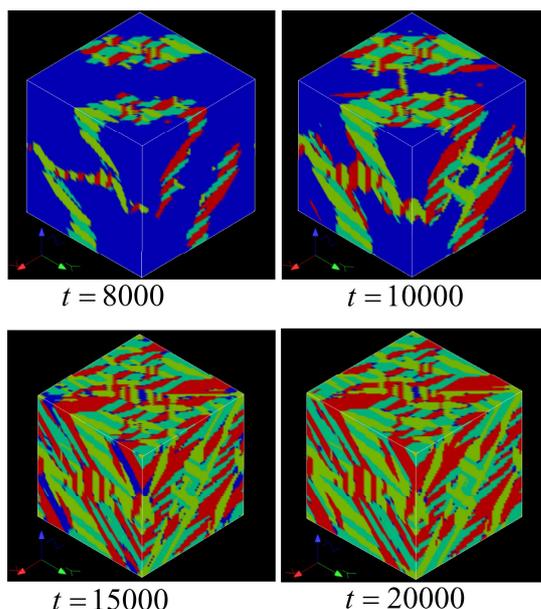


図6 一つのポケット内のラスマルテンサイト組織のフェーズフィールドシミュレーション結果。各色はマルテンサイトブロックに対応している。

この様に複数の種類のブロックが隣接して成長していく事は、ラスマルテンサイト変態の特徴の一つであり、自己順応と呼ばれている。これはマルテンサイト相が成長する際、ある種類のブロックの隣に他の種類のブロックが生成されることで変態歪の緩和が起り、単一のブロックで成長する場合よりも

弾性歪エネルギーを低下させることができるからである。

さらに、 $t=8000$  以降では、既存のマルテンサイト相に沿って、異なる種類のブロックが次々と生成される事で領域全体をマルテンサイト相が埋め尽くしていく様子が観察できる。このように成長していく中で、違う種類のブロック同士がぶつかり、どちらか一方はそこで成長が止まる。従って、ブロック同士の境界は直線的な傾向を示している。しかし、ブロック境界は完全な直線ではない。これは、ブロックの安定形状が局所的に変化しているためであると考えられる。以上のことから、図6はラスマルテンサイト相の成長過程の特徴やマルテンサイトブロックの組織形態をよく再現できていると言える。

以上、本研究の代表的な結果として(1)～(4)の項目を示した。これらより、階層構造を示す実材料のマイクロ組織変化は応力と外部要因によってその変化が大きく助長されることがわかった。また、フェーズフィールドシミュレーションによって、その組織変化を助長している主要因を明らかにすることもわかった。本研究で得られた結果から、ニッケル基超合金および9Cr系耐熱鋼に関し、材料設計の観点から組織安定性に寄与する要因を示すことができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計18件)

- ① T. Shintani and Y. Murata: “Evaluation of dislocation density and dislocation character in cold-rolled Type 304 steel determined by profile analysis of X-ray diffraction”, Acta Materialia, 査読有, 59(2011), pp. 4314-4322.
- ② Y. Tsukada, A. Shiraki, Y. Murata, S. Takaya and T. Koyama, M. Morinaga: “Phase-Field Simulation of Nucleation and Growth of  $M_{23}C_6$  Carbide and Ferromagnetic Phases during Creep Deformation in Type 304 Steel”, J. of Nuclear Materials, 査読有, Vol. 401, (2010), pp. 154-158.
- ③ Y. Tsukada, A. Shiraki, Y. Murata, S. Takaya and T. Koyama, M. Morinaga: “Precipitation of Ferromagnetic Phase induced by Defect Energies during Creep Deformation in Type 304 Steel”, J. of Nuclear Materials, 査読有, Vol. 401, (2010), pp. 13-16.

- ④ Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: "Phase-Field Simulation of the Effect of Elastic Inhomogeneity on Microstructure Evolution in Ni-Based Superalloys", *Materials Transactions*, 査読有, 50, (2010), pp. 744-748.
- ⑤ Y. Murata, T. Kita, T. Tsukamoto, Y. Tsukada, T. Koyama and M. Morinaga: "Formation of the Modulated Structure in a Steel by the Addition of a Strong Carbide Forming Element", *Defect and Diffusion Forum*, 査読有, 297-301(2010), pp. 472-476.
- ⑥ Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: "Phase-Field Simulation on Coarsening of the  $\gamma'$  Phase Particles in Ni-Based Superalloys Considering Elastic Inhomogeneity", *Defect and Diffusion Forum*, 査読有, 297-301(2010), pp. 376-383.
- ⑦ Y. Murata, K. Yamashita, M. Morinaga, K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro and R. Hashizume: "Dependence of Precipitation Behavior and Creep Strength on Cr Content in High Cr Ferritic Heat Resistant Steels", *J. of Solid Mechanics and Mater. Science*, 査読有, Vol. 3, (2009), pp. 457-463.
- ⑧ Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: "Phase-Field Simulation on the Formation and Collapse Processes of the Rafted Structure in Ni-Based Superalloys", *Materials Transactions*, 査読有, Vol. 49, (2008), pp. 484-488.
- ⑨ Y. Murata, S. Sakurai, E. Mabruri, T. Koyama and M. Morinaga: "Cross Interdiffusion Coefficients in Nickel- and Iron-Based Ternary Alloys": *Defect and Diffusion Forum*, 査読有, Vols. 273-276, (2008), pp. 419-424.
- ⑩ K. Yamashita, T. Kunieda, K. Takeda, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: "Diffusion of Refractory Elements in Ternary Iron Alloys", *Defect and Diffusion Forum*, 査読有, 273-276(2008), pp. 746-751.

[学会発表] (計 24 件)

- ① 岩田満直、杉山雄一、村田純教、他:「高Cr フェライト系耐熱鋼の溶接 HAZ 部のミクロ組織解析」、日本材料学会高温強度シンポジウム、2010年12月2日、高知市(高知城ホール)
- ② 新谷剛志、村田純教:「X線回折プロファ

イル解析による SUS304 圧延材の転位密度・転位性状評価」日本材料学会高温強度シンポジウム、2010年12月2日、高知市(高知城ホール)

- ③ 杉山雄一、岩田満直、村田純教、他:「原子力用改良 9Cr-1Mo 鋼の溶接 HAZ 部の組織自由エネルギー評価」日本材料学会高温強度シンポジウム、2010年12月2日、高知市(高知城ホール)
- ④ 杉山雄一、岩田満直、村田純教、他:「改良 9Cr 鋼の模擬溶接熱処理材における組織自由エネルギー」日本金属学会、2010年9月26日、札幌市(北海道大学)
- ⑤ Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama, 他, "Phase-Field Simulation of Microstructure Evolution in Ni-Based Superalloys", 9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Eng., 2010年9月27日, Liege, Belgium
- ⑥ Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama, 他, "Destabilization of the Rafted Structure during Creep in Ni-Based Superalloys Simulated by Phase-Field Method", *Superalloys*, 2010年9月14日, Awaji Island, Japan
- ⑦ Y. Tsukada, A. Shiraki, Y. Murata, S. Takaya, T. Koyama, "Phase-Field Simulation on Phase Transformation during Creep Deformation in Type 304 Steel", 7th Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials and Processing, 2010年8月6日, Cairns, Australia
- ⑧ 杉山雄一、村田純教、他「Gr. 91 鋼実溶接継手を用いた HAZ 部の転位密度測定とミクロ組織解析」日本鉄鋼協会、2010年3月29日、つくば市
- ⑨ 北拓也、塚本達也、塚田祐貴、村田純教、他、「強炭化物形成元素添加による鉄合金の相分離」日本金属学会、2009年9月15日、京都市(京都大学)
- ⑩ 深谷容明、村田純教、森永正彦、小山敏幸、他、「Ni 基超合金の  $g'$  相中における Ti, Nb および Mo の拡散」日本金属学会、2009年9月16日、京都市(京都大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村田 純教 (MURATA YOSHINORI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10144213

### (2) 研究分担者

小山 敏幸 (KOYAMA TOSHIYUKI)  
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番  
号：80225599

(3)研究協力者  
東 司 (AZUMA TUKASA)  
(株) 日本製鋼所・室蘭研究所・所長