

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289256

研究課題名(和文)階層構造をもつ材料組織の時間発展とそれに基づく強度変化の要因解明

研究課題名(英文)Microstructural evolution of materials with hierarchic structure and their strength

研究代表者

村田 純教 (Murata, Yoshinori)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10144213

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,900,000円

研究成果の概要(和文)：階層構造合金のマイクロ組織構造変化と合金強度変化の関係づけを耐熱鋼およびニッケル基超合金を用いて実験およびフェーズフィールドシミュレーションにより行った。耐熱鋼のラスマルテンサイトの階層構造は、転位の局在化でブロックよりラスが先に崩壊し、その後ブロックが長軸構造から球形に近い組織に変化することがわかった。ニッケル基超合金では、 $\langle 100 \rangle$ 方向に  $\gamma'$ 相が並んだ組織と比較して、 $\langle 100 \rangle$ 方位とは傾いた角度を持った方向に  $\gamma'$ 相を配列させた組織でクリープひずみ速度が格段に大きいことが明らかとなった。この結果から、マイクロ組織の不均一性がクリープの加速現象を生じる大きな要因であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The relationship between hierarchic microstructure evolution and the creep strength was investigated using both heat resistant steels and nickel-based superalloys with the aid of phase-field simulation and a series of experiments. It was found that the lath structure collapsed with the segregation of dislocations, which were formed inside the lath by the martensite transformation, and that the segregated dislocations became sub-boundaries in steels. The boundary energy should become the driving force for the microstructure evolution from the lath and block morphology to the granular sub-boundary morphology. In Ni-based single crystal superalloys, it was found by the phase field simulation that the alloy having irregular array of the cubic  $\gamma'$  phase gave much higher creep strain rate than that having orderly array of the cubic  $\gamma'$  phase. As a result, it was concluded that inhomogeneous microstructure became trigger of the acceleration creep in metallic materials.

研究分野：金属材料組織学

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

構造材料・機能材料を問わず、すべての材料は非平衡状態で利用される。したがって、温度や雰囲気などを含めてその材料がどのような環境で利用されるかを考えることが重要である。この観点から、材料の造り込み状態に主眼を置くのか、造り込こんでからの経時変化に主眼を置くのかで、研究の視点が大きく分かれる。

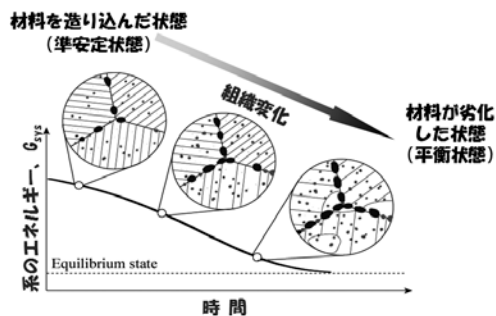


図1 ミクロ組織変化と系の自由エネルギー変化を示した模式図

図1に示すように、造り込んだ材料の非平衡状態が平衡状態に向かう変化が材料劣化である。一方、金属材料の優れた特性の多くは、その材料が示す複雑な階層構造組織に由来し、その時間変化を明らかにすることが重要である。我々は階層構造を示す金属材料に関する一連の研究を行う中で、その組織の経時変化に対して、(i)材料を構成する元素の原子拡散、(ii)結晶格子欠陥の形成エネルギー、あるいは(iii)外部応力に伴う内部ひずみエネルギーの蓄積といった様々な要因が影響していることを明らかにしてきた。すなわち、組織の経時変化に対する支配要因を明確にすることの重要性を示してきた。

一方、金属材料のミクロ組織は決定論的に定まらず、その予測には確率論的なシミュレーションが必要不可欠であるとの認識がなされてきている。その理由は、ミクロ組織変化が非平衡開放系で生じるエネルギー散逸過程だからである。このような過程に対して、近年、フェーズフィールド法が有力な手法として国内外で認識されてきている。我々は、これまでニッケル基超合金で特徴的なラフト構造やフェライト系耐熱鋼の基本組織であるラスマルテンサイト相の形成における支配要因をフェーズフィールド法により検討してきた。

特に、ラスマルテンサイトの形成では、複数のすべり系による形成モデルにより、その形態的な特徴と、特定の組合せのバリエーション(V1とV4、V2とV5、およびV3とV6)が隣接するというサブブロック構造を説明できた。ただし、ここで強調しておきたいことは、組織を再現することが目的ではなく、シミュレーションを通してその組織を形成する主要因を明らかにすることである。すなわち、このサブブロック構造は森戸ら(Acta Mater.

51(2003), 1789-1799.)によるEBSD観察によって実験的に知られていたが、我々は、その形成要因が独立した複数のすべり系の働きによることを初めて明らかにした。さらに、我々の提案したすべり変形モデルによりラス構造自体の生成の必然性、およびラスマルテンサイト中の高い転位密度も定量的に説明しうることがわかった。

上述のように、これまでに階層構造を含めて組織の形成メカニズムは明らかになってきているが、その一方、その経時変化とそれに伴う強度変化を明らかにすることも重要である。

## 2. 研究の目的

本研究では、経時変化を取り扱うための初期組織として、まず、これまで報告されていないラス構造をシミュレーションによって形成する。それを基に、ラス・ブロック構造およびそれらの構造に含まれる転位密度変化も併せて回復シミュレーションを実施し、実験結果と比較検討することにより、現実の耐熱鋼における組織変化の主要因を明らかにする。

一方、ニッケル基超合金では、強化相であるNi<sub>3</sub>Al型のγ'相の時間発展過程と高温強度との関連を明らかにするためにシミュレーションを行う。具体的には、γ'相の配列を種々変化させた組織形態に対して、高温強度のクリープひずみ理論に基づいたシミュレーションを実施することで、ミクロ組織の不均一性と高温強度の関係を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 3.1 ラスマルテンサイト階層構造における回復シミュレーション

階層構造の回復過程の研究にはフェーズフィールド法を用いた。まず、これまで我々が明らかにしてきた二つの独立したすべり系による形成モデル(TTSDモデル)を用いて、ラスマルテンサイトの初期組織を作成した。それを基に、マルチフェーズフィールド法による回復シミュレーションを行った。

ここでは、Fe-0.1mass% Cを対象材料とした。マルテンサイトの格子定数、塑性変形勾配の変数である $p_i^{(j)}$ に対する勾配エネルギー係数として、 $5.0 \times 10^{-15} \text{ J} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$ 、弾性定数として純鉄の等方弾性体の弾性定数、 $C_{11} = 267 \text{ GPa}$ 、 $C_{12} = 123 \text{ GPa}$ 、 $C_{44} = 72 \text{ GPa}$ を使用した。計算に用いた分割数は $N^3$ である( $N=64$ )。メッシュサイズは4nmであり、計算領域は256nm×256nm×256nmとなる。界面幅 $\delta$ は28nmであり、界面エネルギー密度 $\gamma_0$ は $0.2 \text{ Jm}^{-2}$ である。

以上の条件と周期境界条件の下、2つの発展方程式(Bain変形に関する $\phi$ とすべり系に関する $p^a$ 、それぞれのAllen-Cahn方程式)を連立させて数値解析することによってシミュレーションを行った。

一方、実際の9Cr系耐熱鋼のマイクロ組織について、調質状態からの経時変化を透過電子顕微鏡にて観察し、シミュレーション結果との比較検討を行った。

### 3.2 ニッケル基超合金の熱処理とマイクロ組織形態

マイクロ組織状態と高温強度との対応を実験で調べるために、Ni-12.1Cr-5.0Al-1.2Ti-7.8W-0.5Mo-5.8Ta (mass%)のニッケル基超合金(NKH71)を用いた。この合金を1300°Cで8h溶体化処理後、1度室温まで空冷をし、その後1段目の時効を4h行った。1段目の時効温度を(a)1125、(b)1100、(c)1075および(d)1050°Cと25°Cずつ変化させた。その後、直接871°Cまで炉冷し、2段目の時効を20h行った後、室温まで空冷した。これら熱処理後のマイクロ組織観察を行うとともに、各熱処理材について1000°C、250MPaの条件でクリープ試験を行った。

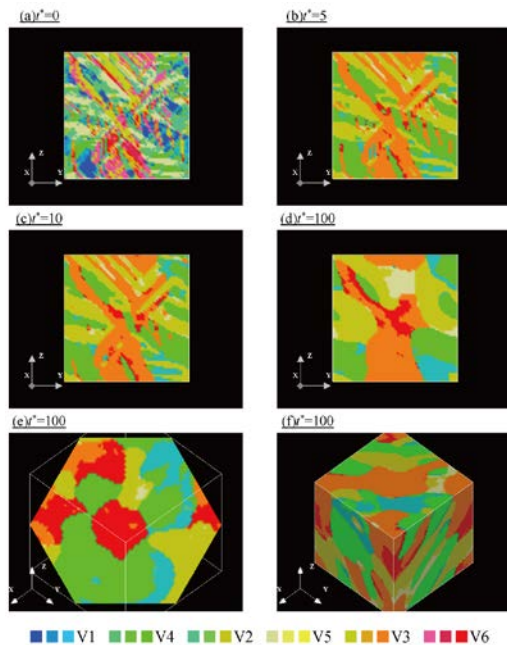


図2 ラスマルテンサイトの階層構造からサブグレイン構造への組織変化を示す3Dシミュレーション結果の(100)<sub>γ</sub>断面。 $t^* = 100$ には、(111)<sub>γ</sub>断面も示している。

### 3.3 ニッケル基超合金の $\gamma'$ 相配列とクリープ強度

上述の実験と併行して、マイクロ組織形態とクリープ強度の関連について、ニッケル基超合金における $\gamma'$ 相の配列形態を仮想的に変化させた二つのモデルを用いてフェーズフィールドシミュレーションを行った。このシミュレーションでは( $\gamma + \gamma'$ )二相構造を記述するために $\gamma'$ 相の体積率場 $f(\mathbf{r}, t)$ と $\gamma'$ 相の四つの規則相ドメインのバリエーションを表わす変数 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ )を用いた。これら二種類の場の変数により系の全自由エネルギー、 $G$ を表現した。それを基に、二種類の発

展方程式であるCahn-Hilliard方程式とAllen-Cahn方程式を連立させて組織発展を求めた。

## 4. 研究成果

### 4.1 ラスマルテンサイトにおける階層構造の回復

図2にラスマルテンサイトの回復過程の三次元(3D)シミュレーション結果の一例として(100)<sub>γ</sub>断面を示す。ここで、添え字の $\gamma$ はオーステナイト相座標であることを示す。 $t^*$ はシミュレーション時間である。 $t^* = 100$ には、(111)<sub>γ</sub>断面も示している。 $t^* = 0$ はTTSDモデルに基づいたシミュレーションによって形成された直後のラスマルテンサイト形態である。各色は図の下に示したV1~V6の6種類のブロック(マルテンサイト相バリエーション)を示している。また、各色の濃淡はTTSDモデルにおけるすべり量の多少を示しており、ラス構造に相当する。

シミュレーション時間の進行と共に、ブロック構造の粗大化が観察され、 $t^* = 100$ において丸みを帯びた組織へと変化していることがわかる。

図3にFe-0.1mass%C鋼の700°C時効による組織変化を示す。(a)の調質材ではラス構造が認められるが、時間とともにラス・ブロックが大きくなるとともに、それらが崩壊し、サブグレイン化している。この形態的特徴は図2の $t^* = 5$ から $t^* = 100$ にかけての形態変化とよく対応している。

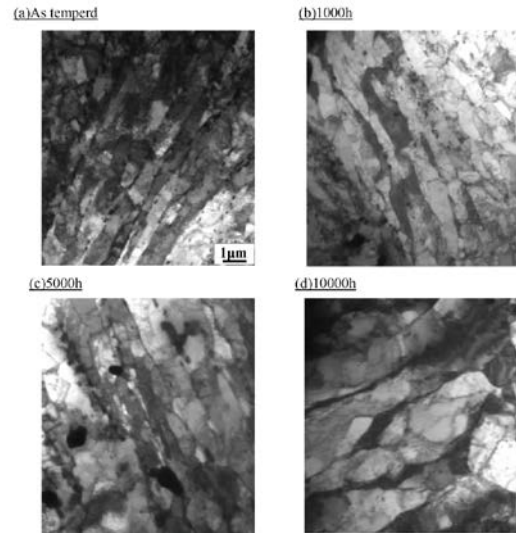


図3 Fe-0.1mass%C鋼の700°C時効によるTEMマイクロ組織

TTSDモデルに基づくシミュレーションでは、転位密度を求めることができる。ラスマルテンサイトの回復に伴う密度分布の変化を図4に示す。当初、試料全体に分布する高い転位密度が、時間とともに局在してゆき、 $t^* = 100$ では、転位は粒境界(ブロック境界)に局在していることがわかる。この結果は、ラスマルテンサイトでは転位の局在による

亜粒界の形成とそれにともなう界面エネルギーを駆動力として図3に示すサブグレイン化が進行することを示している。ただし、組織の回復をより厳密に扱うためには、個々の転位の動きによる対消滅や上昇運動あるいは交差すべりを考慮する必要がある。

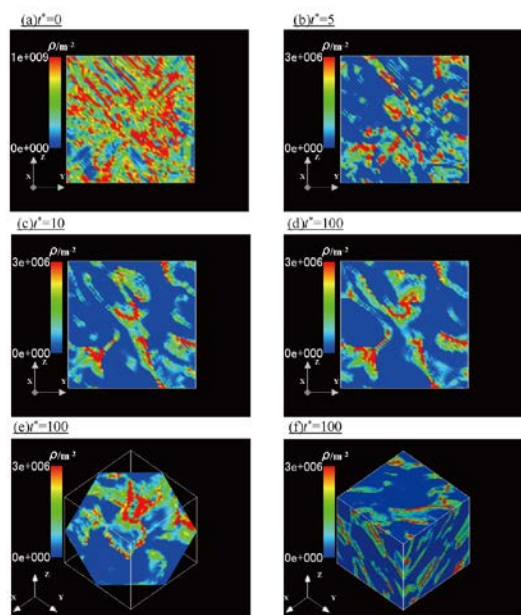


図4 ラスマルテナサイトの回復に伴う転位密度分布の変化

#### 4.2 ニッケル基超合金の熱処理によるマイクロ組織形態とクリープ強度

3.2節で述べたように、NKH71合金に(a)～(d)の4種類の熱処理を施した後のSEM写真を図5に示す。図から、1段時効温度に関わらず $\gamma'$ 相が立方体形状を保って〈001〉に整然と配列していることがわかる。図(a)～(d)に示した組織における $\gamma'$ 相の平均粒径はそれぞれ(a)0.59nm、(b)0.47nm、(c)0.42nmおよび(d)0.36nmであり、1段時効温度が低くなるにつれて $\gamma'$ 相サイズは小さくなっていることがわかる。これは、溶体化後の空冷によって析出した微細な $\gamma'$ 相の成長速度が、1段時効温度によって異なるためであると考えられる。

従来の熱処理条件である(b)における $\gamma'$ 相サイズと最も差がある熱処理条件は(d)である。TEM観察の結果、(d)の熱処理では、(b)に比べて転位密度が大幅に減少していることが確認された。つまり(d)では可動転位が減少してクリープ強度の向上が期待できる。実際、図6に(b)(1st-1100℃)と(d)(1st-1050℃)の熱処理材における1000℃/250MPaクリープ試験結果を示す。(d)熱処理のNKH71では(b)に比べて約1.3倍破断時間が伸びている。また(d)および(b)の瞬間ひずみはそれぞれ $\epsilon=0.31\%$ および $\epsilon=0.48\%$ となり、(d)の瞬間ひずみは(b)のそれに比べて小さかった。これは、初期転位密度が(d)で減少していることと対応している。

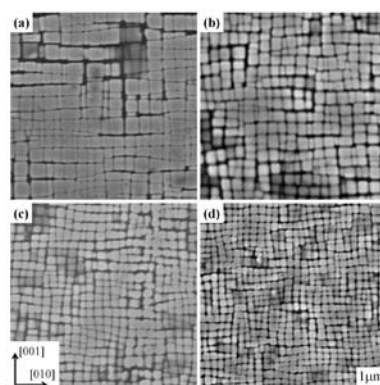


図5 1段時効温度を(a)1125、(b)1100、(c)1075および(d)1050℃と変化したNKH71合金のSEM組織

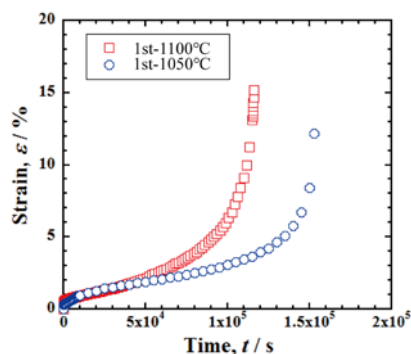


図6 1段時効温度を変化したNKH71合金の1000℃、250MPaにおけるクリープ

上述のように、Ni基超合金においてクリープ特性と $\gamma'$ 相の形態変化は密接に関連していた。(b)と(d)のクリープ特性の違いを明らかにするために、1000℃/250MPaクリープ試験に対して $3.60 \times 10^3$ s、 $2.16 \times 10^4$ s、 $4.50 \times 10^4$ sおよび $7.20 \times 10^4$ sで中断試験を行い、各中断材および破断材についてSEMによるマイクロ組織観察を行い、(b)と(d)の熱処理による比較を行った。その結果、 $3.60 \times 10^3$ sで(b)および(d)熱処理材共に $\gamma'$ 相が応力軸に対し垂直方向に連結しはじめ、ラフト化が始まっていた。 $2.16 \times 10^4$ s以降では、(b)および(d)共にラフト構造を示し、(d)の $\gamma'$ 相の応力軸方向の厚みは(b)のそれに比べて狭いことがわかった。クリープ破断材でも同様に、(d)の $\gamma'$ 相の応力軸方向の厚みは(b)のそれに比べて狭いことがわかった。以上から、(d)の熱処理材では未使用(クリープ前)材において転位密度が(b)の熱処理材に比べ減少し、(b)に比べてラフト形成が遅延化し、その結果、破断寿命が増大したものと考えられる。

#### 4.3 ミクロ組織形態の差によるクリープひずみの変化

前節で $\gamma'$ 相の形態変化がクリープ強度に影響することが明らかとなった。そこで、この節では、 $\gamma'$ 相の配列を仮想的に変化させた組織によりクリープの結果を比較することとした。



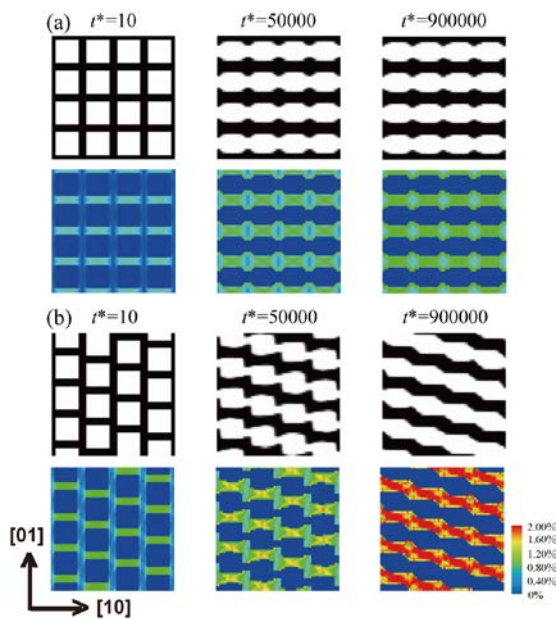


図7  $\gamma'$ 相(白色)を $\langle 10 \rangle$ 方向に整列させた仮想組織(a)と $[10]$ 方向から角度を付けてジグザグに配列した仮想組織(b)を用いて $1000^\circ\text{C}$ 、 $160\text{MPa}$ のクリープに伴う $\gamma'$ 相変化と $\gamma$ 相(黒色)中のひずみ量を比較したシミュレーション結果。応力は $[01]$ 方向。(a)、(b)とも上段が形態変化で、下段がひずみ量変化

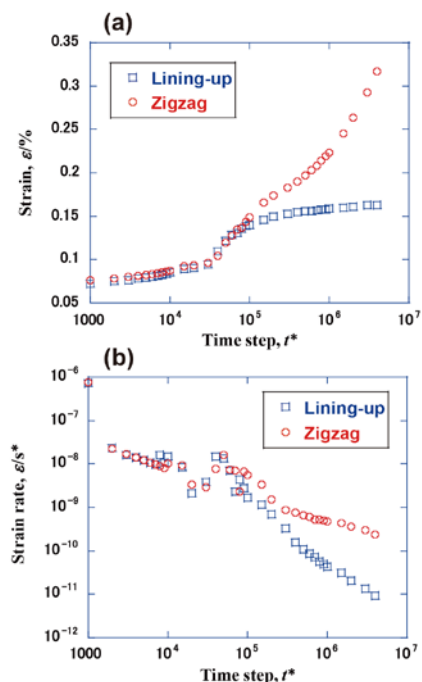


図8  $\gamma'$ 相の整列組織とジグザグ組織におけるクリープひずみの変化(a)とひずみ速度の変化(b)

図7に仮想組織を用いた二次元(2D)フェーズフィールドシミュレーションの結果を示す。(a)、(b)ともに上段は組織形態を示し、 $\gamma'$ 相を白色、 $\gamma$ 相を黒色で示している。 $\gamma'$ 相の体積率は56%である。下段にはひずみ量の

変化を示し、図の右下のスケールに示すように青から赤になるとともにひずみ量が大きくなることを示している。(a)は通常のNi基超合金で見られるように、 $\langle 100 \rangle$ 方向に $\gamma'$ 相が整列した組織であり、(b)は $\gamma'$ 相が $[100]$ 方向に対して角度を持って配列した組織である。なお、図7は2Dシミュレーションの結果であるため、図中、方位指数を2D表記としてある。

図7(a)ではシミュレーション時間とともに $\gamma'$ 相は応力方向である $[01]$ 方向と垂直に連結し、ラフト化が進行している。それにもなって $[01]$ 方向に垂直な $\gamma$ 相チャンネル内にはひずみが増大するが、クリープの進行とともに緩和される様子がわかる。これに対し、(b)のジグザグ組織では、 $\gamma'$ 相の連結が斜めに生じるとともに、 $\gamma$ 相チャンネル内には大きなひずみが生じ、クリープの進行とともに緩和されることなく大きく蓄積されることがわかる。

図8に図7の組織変化に対応するクリープひずみおよびクリープひずみ速度の時間変化を示す。図7(b)の組織では、(a)の組織に比べクリープひずみが $10^5$ ステップ以上で急激に増加しているのがわかる。このことは、 $\gamma'$ 相の整列がクリープ強度と密接に結びついていることを示している。クリープひずみが急激に増加するジグザグ組織でも、図8(b)のひずみ速度をみると加速クリープは表現されていないが、図8の結果は加速クリープの開始に対して $\gamma'$ 相分布の不均一性(もっと一般的に言えばマイクロ組織の不均一性)は重要な要因になることを示唆している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

- ① 村田純教:「ラスマルテンサイトの形成機構」、日本金属学会誌、80巻(2016)、pp. 669-683。(査読有)
- ② S. Furukawa, H. Ihara, Y. Murata, Y. Tsukada, T. Koyama: “Simulation of dislocation recovery in lath martensite steels using the phase-field method”, Computational Materials Science, Vol. 119(2016), pp. 108-113。(査読有)
- ③ Y. Tsukada, Y. Kojima, T. Koyama, Y. Murata: “Phase-field simulation of habit plane formation during martensitic transformation in low-carbon steels”, ISIJ International, Vol. 55(2015), pp. 2455-2462。(査読有)
- ④ 竹下貴沖、村田純教、三浦信祐、近藤義宏、塚田祐貴、小山敏幸:「単結晶ニッケル基超合金NKH71の熱処理と析出 $\gamma'$ 相形態」、日本金属学会誌、79巻(2015)、pp. 203-209。(査読有)
- ⑤ T. Tanimoto, Md. Moniruzzaman, Y. Murata, Y. Tsukada, T. Koyama, N. Miura,

Y. Kondo: "Origin of the morphological change from rafted structure to irregular shape of the gamma-prime phase in single crystal nickel-based superalloys", Computational Mater. Sci., Vol. 95(2014), pp. 56-61. (査読有)

[学会発表] (計 16 件)

- ① Y. Tsukada, T. Koyama, Y. Murata: "Three-dimensional phase-field simulation of rafting in a nickel-based superalloy", 2016 KIM-JIM Symposium, October 27, (2016), Busan, Korea.
- ② Y. Murata, F. Kagami, D. Nkayama, Y. Tsukada, T. Koyama: "Importance of microstructural homogeneity and stability for long-term creep strength in nickel based single crystal superalloys", 2016 KIM-JIM Symposium, October 27, (2016), Busan, Korea.
- ③ 塚田祐貴, 小山敏幸, 村田純教, 近藤義宏: 「ニッケル基超合金のクリープ中断材におけるマイクロ組織変化」, 日本機械学会第 29 回計算力学講演会, 2016 年 9 月 23 日, (名古屋大学)
- ④ 中山大地, 神崎智央, 村田純教, 塚田祐貴, 小山敏幸, 近藤義宏: 「単結晶 Ni 基超合金における  $\gamma$  相中の局所塑性変形を考慮したマイクロ組織形成に関するフェーズフィールドシミュレーション」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2016 年 9 月 23 日, (大阪大学)
- ⑤ 塚田祐貴, 小山敏幸, 村田純教, 原田拓弥: 「マルテンサイト変態におけるすべりと組織形成のフェーズフィールドシミュレーション」, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 2016 年 3 月 24 日, (東京理科大学)
- ⑥ Y. Murata: "Effect of the initial creep strain on the stability of rafted structure in nickel-based single crystal superalloys", Inter. Gas-Turbine Conf., (IGTC 2015), November 17. (2015), Tokyo.
- ⑦ 神崎智央, 村田純教, 三浦信祐, 近藤義宏, 塚田祐貴, 小山敏幸: 「単結晶 Ni 基超合金における  $\gamma$  相中の局所塑性変形を考慮したマイクロ組織形成に関するフェーズフィールドシミュレーション」 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2015 年 9 月 18 日, (九州大学)
- ⑧ K. Miki, T. Kanzaki, T. Takeshita, Y. Murata, Y. Tsukada, T. Koyama, N. Miura, Y. Kondo: "Morphology of the  $\gamma'$  phase in a nickel-based single crystal superalloy NKH71 with several heat treatments", 123HiMAT, July 1, (2015), Sapporo.
- ⑨ N. Watanabe, S. Furukawa, Y. Murata: "Dislocation Cell Size during

Recovery in Ni and Cu", 123HiMAT, July 1, (2015), Sapporo.

- ⑩ 古川翔, 村田純教, 塚田祐貴, 小山敏幸: 「フェーズフィールド法によるラスマルテンサイト相回復に対する基本シミュレーション」 日本鉄鋼協会春季講演大会, 2015 年 3 月 19 日 (東京大学)
- ⑪ 吉田啓太, 村田純教, S. Maaouia, 沼倉宏: 「正方晶弾性率を考慮した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」 日本鉄鋼協会春季講演大会, 2015 年 3 月 19 日 (東京大学)
- ⑫ 神崎智央, 森本真造, 村田純教, 三浦信祐, 近藤義宏, 塚田祐貴, 小山敏幸: 「Ni 基単結晶タービン翼におけるマイクロ組織形成の Phase-field シミュレーション」 日本鉄鋼協会春季講演大会, 2015 年 3 月 18 日 (東京大学)
- ⑬ 古川翔, 村田純教: 「転位回復におけるセルサイズの測定とエネルギー論による評価」 日本金属学会秋期講演大会, 2014 年 9 月 25 日 (名古屋大学)
- ⑭ 吉田啓太, 村田純教, 塚田祐貴, 小山敏幸: 「ラスマルテンサイト相形成に関する Phase-field シミュレーション」, 日本金属学会秋期講演大会, 2014 年 9 月 25 日 (名古屋大学)
- ⑮ 森本真造, 村田純教, 塚田祐貴, 小山敏幸, 三浦信祐: 「Ni 基単結晶超合金のタービン翼におけるラフト構造形成のフェーズフィールドシミュレーション」, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2014 年 9 月 24 日 (名古屋大学)
- ⑯ 竹下貴沖, 村田純教, 三浦信祐, 近藤義宏, 塚田祐貴, 小山敏幸: 「単結晶ニッケル基超合金 NKH71 の熱処理と析出  $\gamma'$  相形態」 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2014 年 9 月 24 日 (名古屋大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし。

## 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

山本 剛久 (YAMAMOTO TAKAHISA)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 20220478

### (3) 連携研究者

小山 敏幸 (KOYAMA TOSHIYUKI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 80225599