

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760540

研究課題名（和文）

Ni 固溶体合金における特異な異常強化の発現機構の解明

研究課題名（英文）

Examination of the origin of the peculiar anomalous strengthening behavior appeared in some Ni-solid solution alloys.

研究代表者

萩原 幸司 (HAGIHARA KOJI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10346182

研究成果の概要（和文）：

我々は Ni-22Cr-8W(at.%), Ni-8W, Ni-5Re 合金単結晶に着目することにより、高温において短範囲規則構造(SRO)を起源とする特異な異常強化現象が発現することをはじめて明らかにした。発現する異常強化のピーク温度は、SRO の安定性と関連する可能性がある。合金中の SRO 制御は、不規則固溶体合金、規則合金のいずれとも異なる塑性挙動を発現させ、室温強度のみならず、高温強度を制御する新たな一方策となり得る可能性があることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We examined the plastic deformation behavior of Ni-22Cr-8W(at.%), Ni-8W, and Ni-5Re Ni-solid solution alloy single crystals. We first found that yield stress anomaly (YSA) appears in Ni-22Cr-8W(at.%) and Ni-8W single crystals in which the solute atoms form the short-range ordered (SRO) structure. The peak temperature of the YSA is considered to be related to the thermal stability of the SRO. The control of SRO has a potential to improve the high-temperature strength of the materials by inducing the deformation behavior different from those in solid-solution alloys and fully ordered alloys.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学（材料工学，結晶塑性学）

科研費の分科・細目：材料工学，構造・機能材料

キーワード：短範囲規則構造(SRO)，異常強化，塑性変形，Ni 基超合金，転位，単結晶，高温変形，TEM

1. 研究開始当初の背景

近年，世界的観点から環境・エネルギー問題に対する関心が著しく高まっている。例え

ばタービンプレード等高温構造材料について言えば，その使用温度を数℃でも上昇させることが出来れば，燃料効率の飛躍的な向上

が実現でき、材料開発が環境負荷の低減に果たす貢献は極めて大きい。これを実現する方策の一つとして、金属間化合物が広く利用されているが、その欠点の一つとして加工性の低さがある。このため、高い加工性、鍛造性を必要とする大型構造部材では、現在でも化合物を含まない Ni 固溶体合金等が広く使用されており、その耐熱性向上が極めて重要である。

また例えば、近年世界的に進められる Generation-IV と呼ばれる次世代原子力開発では、超高温ガス炉(VHTR)/ガス冷却高速炉(GFR)等に対し、出口ガス温度 850~1000°C の使用に耐え、かつ十分な高温 (クリープ) 強度を保証する、鍛造性 Ni 固溶体合金の開発が求められている。これら要求を実現するには、従来型の単純な固溶体硬化などによる合金強化だけでは限界がある。

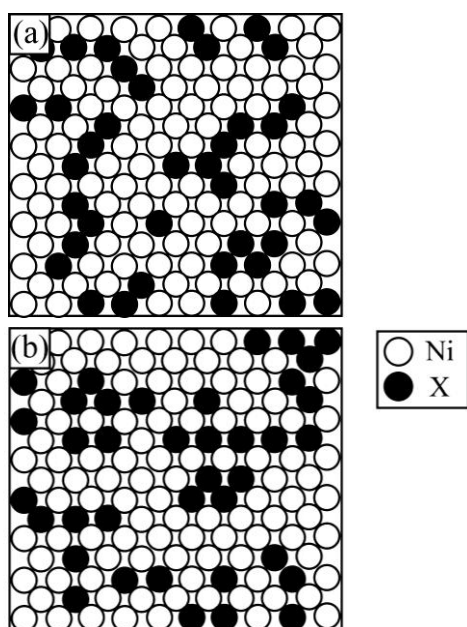


図1 Ni-X 二元系合金中の(001)面上原子配置. (a)通常固溶体状態. (b) 単範囲規則(SRO)含有状態. SRO 含有状態では、確率論的により高い頻度で Ni-X 異種原子結合が存在する(第一近接).

2. 研究の目的

我々は上記の様な背景の中、W, Cr を含有する一部の Ni 固溶体合金にて、降伏応力が温度の上昇に伴い増加する、異常強化現象の発現を世界で初めて見出した。規則構造をもたない固溶体合金での異常強化は、過去にほとんど報告例のない、極めて特異な現象である。

我々はこの異常強化が、図 1 に示すような、固溶元素により形成される単範囲規則構造(SRO)に支配されるのではないかと、という仮説を立てた。そこで本研究では、種々の Ni-X 二元系固溶体単結晶を作製し、SRO の構造、熱的安定性と高温力学特性との相関を評価することにより、異常強化の発現機構を解明することを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、実用Ni基固溶体合金として注目されるNi-Cr-W合金(Ni-22Cr-8W at.%合金)、その組成を簡略化したNi-8at.%W合金、そして状態図等からの検討より、SROを含有しないことが予測されるNi-5at.%Re合金、さらには熱処理により合金中の規則構造の発達状態を制御できる可能性のあるNi-25at.%V合金に着目した。各組成の母合金をアーク溶解により溶製後、Ar雰囲気下、結晶成長速度2.5mm/hにてFZ法により単結晶を育成した。前者3合金については、得られた結晶に対し1200°C 5hの溶体化処理、氷水焼入を施した後、 $[1\bar{4}9]$ を荷重軸とする角柱試験片を切り出し、真空中、室温~1200°Cの温度域にて圧縮試験を行うことにより、その力学特性評価を行った。またNi-25at.%V合金については、FZによる単結晶育成後、1200°C3hの熱処理後、氷水中への焼き入れを行い試料内部組織を不規則化させた後、その後さらに600~1000°Cにて種々の時間熱処理を行うことで内部組織を変化させた試料を作製した。これら試料について圧縮試験を行い、力学特性、変形機構の調査を行った。上記各試料に対し、等価型電子顕微鏡(TEM)を用いた内部微細組織(SRO, LRO)、変形組織の観察を行い、変形機構の解明を行った。

4. 研究成果

(1) Ni-Cr-W, Ni-W合金単結晶の塑性挙動比較

実用化が期待されるNi-Cr-W合金の示す特異な塑性挙動の発現機構、特にSROが塑性挙動へ与える寄与を明らかにするため、まずNi-22Cr-8W(at.%)三元系合金に加え、同じくSRO構造を内包することが予測されるNi-8.0(at.%)W二元系合金の単結晶を育成し、その塑性挙動評価を行った。 $(111)[10\bar{1}]$ 単一すべりが発現する $[1\bar{4}9]$ を荷重軸とした圧縮試験を行ったところ、Ni-Cr-W合金では、降伏応

力は室温から300°Cまで急激に低下するものの、その後ほぼ一定値を示し、その後1000°Cにてその値がわずかに上昇するという、いわゆる異常強化の発現を確認した。また500°C以上の温度域において、応力ひずみ曲線上には顕著なセレーションが発現した。一方Ni-W合金においては、その降伏応力の絶対値は全温度域でNi-Cr-Wと比較して低いものの、その変化の温度依存性はかなり類似した挙動を示し、やはり1000°Cにてわずかな異常強化を示すことを初めて見出した。しかし両者の大きな違いとして、Ni-W合金ではセレーションの発現開始温度が約700°C以上と、Ni-Cr-W合金に比べかなり高温側へとシフトするのが観測された。このことは、Ni-Cr-W合金でみられる300°C付近からのセレーションはCrに、一方700°C以上のものはWの存在に由来しており、両者の重畳により大幅な高温強度上昇が生じている可能性が明らかとなった。このような特異なセレーションの発現温度は、Ni固溶体相と平行するNi₂Cr, Ni₄W化合物相の熱的安定性の上限温度とかなり良く対応しており、このことは申請者が予測した通り、本合金系における高温強化、異常強化発現が、SROの存在と密接に関連することを強く示唆する結果といえる。さらに低温変形挙動についても、流動応力のひずみ速度感受性がNi-Cr-W三元系ではNi-Wに比べ強い依存性を示す、すなわちより小さな活性化体積を示すことが明らかとなり、SROの発達が転位運動に対するより強い障害となることが、マクロな観点からも実証された。

(2) Ni-Re合金単結晶、Ni-25at.%V化合物単結晶との塑性挙動比較

上記の結果より、SROの存在が室温変形のみならず、高温変形挙動にも強い影響を及ぼす可能性が明らかとなった。このことをより直接的に実証するため、Niとの2元系において二相分離傾向を示すことからSROを形成しないことが予測されるNi-Re系にさらに着目し、その塑性挙動の比較を行った。実際にNi-5at.%Re単結晶を作製し、まずその内部組織をTEMにて観察したところ、予測通りSROに起因する散漫散乱の発生は全く認められず、完全に結晶が完全に不規則γ単相からなることが確認された。この単結晶を用い圧縮試験を行ったところ、固溶体強化により、純Niと比較した降伏応力の増大が全試験温度で認め

られたものの、前述の2合金とは異なり、その値は温度の上昇に伴い単調に低下し、異常強化現象は発現しないことが見出された。さらにNi-Reでは応力ひずみ曲線上にセレーションの発現は見られず、流動応力のひずみ速度依存性はいずれの温度域でも正の値を示すなど、両者の間には大きな差が認められた。これらの事実はまさにSROの有無により、高温変形挙動が大きく変化することを強く実証した結果といえる。

さらにこのようなSROが塑性挙動、転位運動挙動に与える影響を調査すべく、D0₂₂構造が長範囲で発達するNi-25at.%V単結晶に着目し、この結晶に1200°Cからの高温焼き入れ、熱処理を施すことにより、規則相の析出形態がSRO, (LRO) から化合物単相へと変化するような結晶を作製し、塑性挙動の比較を行った。この結果、SRO状態では{111}<110>転位の運動により変形が進行し比較的低応力を示すのに対し、熱処理を施し規則構造を発達させると、変形モードが{112}双晶に変化するとともに、降伏応力が劇的に上昇することを見出した。すなわちSRO, LROといった規則状態の変化は、場合によっては活動変形モードの変化をも生じさせ、この結果、力学特性の大きな変化をもたらすことが明らかとなった。

以上のような結果より、合金中のSRO制御は、不規則固溶体合金、規則合金のいずれとも異なる塑性挙動を発現させる可能性があり、室温強度のみならず、高温強度を制御する新たな一方策となり得る可能性があることを本研究により明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

(1) K. Hagihara, H. Fujimoto, T. Nakano and Y. Umakoshi, "Plastic deformation behavior of Ni₃(Ti_{0.7}Nb_{0.3}) single crystals with D0₁₉ structure", *Intermetallics*, 査読有, 18, pp.434-440, (2010).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.09.004>

(2) K. Hagihara, M. Mori, T. Kishimoto and Y. Umakoshi, "Change in microstructure by heat-treatment and corresponding deformation behavior in Ni₃V single crystals", *Materials Science Forum*, 査読有, 638-642, pp.1318-1323, (2010).

<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.1318>

〔学会発表〕（計 2 件）

- (1) 濱 洋一郎, 藤江勇太, 萩原幸司. γ 固溶体型 Ni-(W, Re)合金単結晶の塑性変形挙動, 日本金属学会 2011 秋期大会, 20111109, 沖縄コンベンションセンター
- (2) 萩原幸司, 藤江勇太. γ 固溶体型 Ni-Cr-W 合金単結晶の塑性変形挙動, 日本金属学会 2011 春期大会, 20110327 (震災により講演大会中止. 講演概要のみ公開) .

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

申請者ホームページ

<http://www.hfs.ams.eng.osaka-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

萩原 幸司 (HAGIHARA KOJI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10346182