

マイクロメカニクスⅡ ～Ni 基超合金に現れる問題～

森 勉*

2. Ni 基超合金に現れる問題

この10年位, Ni 基超合金(γ - γ' 合金)の研究に携わってきた. その仕事の幾つかには, マイクロメカニクスの応用が効いた. 以下に, それらを議論する.

2.1 実用合金に現れる γ' 粒子の形と配列

実用 Ni 基超合金では, 70%程度の体積比をもつ γ' 粒子は cuboid 状の形を持ち, $\langle 001 \rangle$ 方向に大体配列する. ここで二つの問題が作れる. 実は, 二つは密接に関係しているが,

2.2.1 なぜ cuboid になるのか

第1章(第1回)で, eigenstrain の周期配列が作る応力を検討した. そして, 弾性エネルギーをどう算出するかも調べた. 析出物の形の効果を調べることは, この方法の恰好の問題である. γ' 粒子は母相 γ 相に対し

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_0 \delta_{ij} (= \varepsilon_{ij}^T) \quad (2.1)$$

なる eigenstrain (misfit) を持つ. 応力が存在していない時の γ 相の格子定数 a_0 と, 同じく応力が存在していない時の γ' 相の格子定数 a を用いれば, ε_0 は,

$$\varepsilon_0 = (a - a_0) / a_0 \quad (2.2)$$

で定義される. 式(1.20)を用いると一辺 $2d$ の cuboid が, その中心が原点にあるときの eigenstrain の $\bar{\varepsilon}_{ij}^*$ 表示は

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^*(\xi) = (1/\pi)^3 \frac{\sin(\xi_1 d) \sin(\xi_2 d) \sin(\xi_3 d)}{\xi_1 \xi_2 \xi_3} \varepsilon_0 \delta_{ij} \quad (2.3)$$

となる. 式(1.22)より, 変形勾配 $u_{i,j}$ は,

$$u_{i,j}(\mathbf{x}) = \left(\frac{1}{\pi}\right)^3 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_3 \frac{N_{im}(\xi)}{D(\xi)} \xi_j \xi_n C_{mnpq} \times \frac{\sin(\xi_1 d) \sin(\xi_2 d) \sin(\xi_3 d)}{\xi_1 \xi_2 \xi_3} \varepsilon_0 \delta_{pq} \exp(i\xi \cdot \mathbf{x}) \quad (2.4)$$

となる. 応力は,

$$\sigma_{kl}(\mathbf{x}) = C_{klmj} \{u_{i,j}(\mathbf{x}) - \varepsilon_0 \delta_{ij}\} \quad (2.5)$$

から求まる.

これによる弾性エネルギーは,

$$E = - \int_V \sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^* / 2dV \quad (2.6)$$

から算出される. ここで少し工夫して, 式(2.4)の積分を変える. まず,

$$\xi_1 = \xi \sin \theta \cos \varphi, \xi_2 = \xi \sin \theta \sin \varphi, \xi_3 = \xi \cos \theta \quad (2.7)$$

と置き,

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_3 = \int_0^{\infty} d\xi \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \xi^2 \sin \theta \quad (2.8)$$

までやって, あとは数値積分をする(計算力のある方々, 短い計算法に直して下さい).

昔やった計算をのせた file をなくしているが, こんなことをして, γ' 粒子が cuboid の場合, 球形の場合より, 5% から10%弾性エネルギーが小さくなったと記憶している. こんなことで, γ' 粒子が cuboid になる理由は理解できるが, 実は, 弾性エネルギーをもっと小さくする γ' 粒子の形がある. それは, $\{001\}$ 面に平行な板状形態である. この場合は, 応力, 弾性エネルギーは1.4節(第1回)の結果を使え

* 防衛大学校研究協力者

Micromechanics II ~Structure of Ni Superalloy~; Tsutomu Mori (National Defence Academy, Yokosuka)

Keywords: γ' precipitate, rafting, interaction energy

2016年2月7日受理[doi:10.2320/materia.55.475]

ば、解析的に表現できる。{001}面に平行な板状形態とは、 γ - γ' 合金で、raft化が完全的に達成された時の γ' 相の形である。また、cuboidの γ' 粒子による弾性エネルギーの算出も、もっと簡単に済ませる方法があることに気がついたのであとで述べる。ただし、 γ' 粒子二つの、そして沢山の γ' 粒子間の間の相互作用の結果である。一つの γ' 粒子の形がcuboidであることは、 γ' 粒子がmisfitを持つためだが、配列効果も相互作用も同じ相互作用のためである。

2.2.2 γ' 粒子がcuboidになるもう一つの理由

Ni超合金では、 γ' 粒子(析出物)が<001>方向に配列するという。 γ' 粒子間の相互作用の弾性エネルギーが、このように配列すると小さくなるためである。そこで、適当な計算方法を使えば、式(1.48)を利用して定量的に議論ができる。私の知っている一つの方法は、Mura-Chengによる、楕円体介在物の外側の応力表現である⁽¹⁾。しかし、この導出は難しい。しかも、数値積分を要し、せいぜい二つの粒子間の相互作用を調べることにしか使えない。実在のNi超合金には沢山の γ' 粒子が配列している。これらの γ' 粒子間の相互作用を調べるには使えない。しかし工夫すると、かなり議論のことができる。それは、第3回目に議論する。

Ni超合金中の γ' 粒子はcuboid状になるという。この問題は比較的容易に議論できる。Muraの本で勉強したのだが⁽²⁾、最近になってやっと理解できるようになったHillの理論⁽³⁾を使う手である。それは、eigenstrain ϵ_{ij}^* を持つある領域 V の界面 ∂V でひずみと応力がjumpするとき、界面のすぐ内側の V 中の応力 $\sigma_{kl}(in)$ を使って、界面のすぐ外側の応力 $\sigma_{kl}(out)$ を算出する方法である。これを導くのは論理的に簡単だが、かなり紙面を使う。そこで結果だけをまず書く。(Muraを見て分からない方は、筆者に連絡して下さい。出かけて説明します)それは、

$$\sigma_{pq}(out) = \sigma_{pq}(in) - C_{pqij} \{ C_{ikmn} \epsilon_{mn}^* n_k n_j N_{il}(\mathbf{n}) / D(\mathbf{n}) - \epsilon_{ij}^* \} \quad (2.9)$$

である。 n_k は界面 ∂V で外側へ立てた単位法線vector, $N_{il}(\mathbf{n})$, $D(\mathbf{n})$ は、1.2節(第1回)で定義した $N_{ij}(\xi)$, $D(\xi)$ の中身の ξ を \mathbf{n} で置き換えたものである。これを、平板状領域の応力やEshelby tensorの表現、式(1.32), (1.34)

$$\sigma_{kl} = C_{klij} \left\{ \frac{N_{im}(\mathbf{n})}{D(\mathbf{n})} n_j n_n C_{mnpq} \epsilon_{pq}^* - \epsilon_{ij}^* \right\} \quad (2.10)$$

$$\{ \epsilon_{mn}^* n_k n_j N_{il}(\mathbf{n}) / D(\mathbf{n}) \} C_{mnpq} = S_{ijpq} \quad (2.11)$$

と比べる。すると、界面 ∂V のすぐ外側の応力は、界面 ∂V のすぐ内側の応力から

$$\Delta \sigma_{pq} (= \sigma_{pq}(out) - \sigma_{pq}(in)) = -C_{pqij} (S_{ijmn} \epsilon_{mn}^* - \epsilon_{ij}^*) \quad (2.12)$$

だけ変わっていることが分かる。これは素晴らしい結果である。

ここで、有用かつ面白いことに気がつく。

(C1) 平板状領域の応力表現を知っておけば、eigenstrainを持つ領域のすぐ外側の応力は、中の応力からすぐ求まる。符号が逆転しているが、このことは、考えれば分かる。

(C2) γ - γ' 合金に話をとりあえず限定する。 γ' 粒子の析出初

期はおそらく球形であろう。球の場合、その中の応力は一様であり、場所に依存しない。そこで、界面 ∂V の動きを決める応力の場所(方向)依存は、上の式(2.12)だけで議論できる。問題の提出が前後して申し訳ないが、界面に働く力 f_N の場所(方向)依存だけなら、次節で調べるように、式(2.12)だけで議論できる。つまり、単位面積あたり、

$$f_N(\mathbf{n}) = -C_{pqij} (S_{ijmn}(\mathbf{n}) \epsilon_{mn}^* - \epsilon_{ij}^*) \epsilon_{pq}^* / 2 \quad (2.13)$$

だけ界面 ∂V に力が働いていると考える。力は球領域の外側へ向けて正ととる。(ここでは式(2.14), (2.15), (2.16)を利用して)右辺、 $-C_{pqij} (S_{ijmn}(\mathbf{n}) \epsilon_{mn}^* - \epsilon_{ij}^*) \epsilon_{pq}^* / 2$, は \mathbf{n} に垂直な平べったい領域(単位体積あたりに割り付けられる)の弾性エネルギーである。よく知られているように、 $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_0 \delta_{ij}$ の場合、このエネルギーは、 \mathbf{n} が<111>の時最大、 \mathbf{n} が<001>の時最少である。(たいていの立方晶での $C_{11} - C_{12} < 2C_{44}$ を仮定)界面の動く速さは、 γ 相の過飽和度や合金元素の拡散速度に依存するだろうが、力の大きい場所が速く成長すると言える。すると、球形の γ' 粒子は<111>方向へ速く成長すると言える。つまり、 γ' 粒子が小さいときは球状だが、成長するとcuboidになるという観察結果を説明していると考えられている。

力はエネルギーの変化分から定義される。(第1回目、1.5節参照)したがって、 γ' 粒子の成長の仕方の議論は、もとを正せば、エネルギーの増し分の議論から来ていることに留意したい。以上では、面倒くさい議論をしているが勘弁して欲しい。

2.2.3 γ - γ' 合金でのraft化の開始

Ni基超合金には、cuboid状の γ' 粒子が大体<001>方向に配列している。この状態に塑性変形が入り、かつ拡散時間が十分にあると、 γ' 粒子が合体して、raft組織をつくる。raft化は、界面を動かそうとして働く界面に働く力による。熱力学的力である。この力は、Eshelbyのenergy momentum tensor⁽⁴⁾を用いて表現するのが普通である。これは難しいし、界面でのエネルギーと一種のひずみのjumpを含むので、以下にやさしくこの力を求めてみる⁽⁵⁾。

misfitを持つ γ' 粒子のある界面 ∂V を考える。界面を動かす際にする応力のする仕事を求めるという仮想変位なる概念を使う。界面 ∂V を通ると、応力がjumpする。そこで、仮想変位も界面の上下または左右双方への動きにとり、この二つの動きを考慮して、界面を動かさんとする力とする。この導出法からも分かるように、この力は界面に垂直である。仕事は、応力が界面の動きに対して行うものである。 γ' 粒子の界面 S が成長する向きに δl だけ動いた場合、応力のする仕事は、

$$\delta W^+ = \sigma_{ij}(out) \epsilon_{ij}^* \delta l S \quad (2.14)$$

である。 γ' 粒子が小さくなる向きに動いた場合の仕事は、

$$\delta W^- = -\sigma_{ij}(in) \epsilon_{ij}^* \delta l S \quad (2.15)$$

である。ここで力は単位面積あたり

$$f = \frac{\delta W^+ - \delta W^-}{2lS} = \frac{\sigma_{ij}(out) + \sigma_{ij}(in)}{2} \epsilon_{ij}^* \quad (2.16)$$

で定義できる。Eshelby の表現をやみくもに使っている場合と形が違うが、析出物と母相の弾性係数が同じ場合には、両者は一致していることは証明済である⁽⁵⁾。

式(2・16)は形がいい。金属屋は転位に働く力 σb (Peach-Koehler force) になれている。 σ は力を生じる原因である。 b は力を受ける転位の性格を表す。式(2・16)の応力項は力を生じる原因であり、 ε^* は成長または縮退する析出物の性格を表している。また、ある特定の応力の効果を調べるには、全部を入れなくても、その応力だけを式(2・16)に入れればすむので、都合がいい。

式(2・16)を使って、塑性変形によって生じた応力(内部応力)が γ' 粒子の界面に働く力を求める。まず、多くの Ni 基超合金に共通しているらしい、 γ' 粒子の misfit ε_0 ($\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_0 \delta_{ij}$) が負の場合を仮定する。 γ' 粒子の体積比 F は 0.7 程度であり、 γ 領域は、平べったい形で存在している。これらの領域を γ channels と呼ぶ。(001), (100), (010) に平行な三種の channels がある。[001] 方向に引っ張り応力を与えて塑性変形を与える場合を考える。

すでに知られているように、そして後で詳しく論じるように、負の misfit と引っ張り方向の条件から、(001) channels のみが塑性変形する。(001) γ channels 内の塑性歪は、

$$\varepsilon_{33}^p = \varepsilon_p (>0), \quad \varepsilon_{11}^p = \varepsilon_{22}^p = -\varepsilon_p/2 \quad (\varepsilon_p >0) \quad (2\cdot17)$$

である。まず、一個の(001) channel のみが存在しているときのその中の応力状態を調べる。薄いということから、channel を平板状領域とみなす。今の問題の場合、計算に必要な Eshelby tensors は $S_{3333} = 1, S_{3311} = S_{3322} = C_{12}/C_{11}$ だけである。これを使って式(2・17)の eigenstrain を持つ一個の(001) channel 内の塑性変形による応力を求めると、

$$\sigma_{33}^0 = 0, \quad \sigma_{11}^0 = \sigma_{22}^0 = \frac{\alpha + \beta}{2} \varepsilon_p \quad (2\cdot18)$$

$$\alpha = \frac{(C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11}}, \quad \beta = \frac{C_{12}(C_{11} - C_{12})}{C_{11}} \quad (2\cdot19)$$

となる。すべての(001) channels による平均応力は、平均場の方法⁽⁶⁾⁽⁷⁾を使って、(001) channels の中では、

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{f_3} = (1 - f_3) \sigma_{ij}^0 \quad (2\cdot20)$$

それらの外では、

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_{D-f_3} = -f_3 \sigma_{ij}^0 \quad (2\cdot21)$$

と求まる。 f_3 は(001) channels の体積比 ($f_3 = (1 - F)/3$), $D - f_3$ はそれら以外の領域の体積比である。(平均場の方法は別名でよく使われるので、後で導いておく。)

式(2・16)に、(2・20), (2・21)を入れると、 γ' と γ の界面(top 面)には、(001) γ channel へ向かって、

$$f_N = \frac{(1 - 2f)(\alpha + \beta)}{2} \varepsilon_p \varepsilon_0 \quad (2\cdot22)$$

なる力が働いていることを知る。 γ' と γ の界面の横方向の面(side 面)には、例えば(100) γ channel へ向けて、

$$f_S = -f \frac{(\alpha + \beta)}{2} \varepsilon_p \varepsilon_0 \quad (2\cdot23)$$

なる力が働いているのである。 $\varepsilon_0 < 0$ なので、

$$f_N < 0, \quad f_S > 0 \quad (2\cdot24)$$

となる。これより side 面は成長し、top 面が収縮することが分かる。このことが raft 化の原因である。

以下に、平均場の方法を説明する。いま、同じ形をした粒子群 (V 群) が沢山存在しているとする。粒子は misfit を持つとする。(粒子が楕円体なら簡単だが、楕円体でなくても、一つの粒子内の平均応力を考えれば良い)このため、我々が対象としている物体 D は内部応力状態にある。内部応力 σ_{ij} の体積積分はゼロなので、やみくもに平均をとれば、

$$(1 - f) \langle \sigma_{ij} \rangle_M + f \langle \sigma_{ij} \rangle_V = 0 \quad (2\cdot25)$$

である。 f は粒子群の体積比、 M は粒子群を除いた部分(しばしば母相と呼ぶ)の領域のことである。非常に沢山の粒子を含む物体を対象としているので、仮想的に一個の粒子を導入しても、上式は変わらない。この仮想的粒子はもともと母相が存在している領域に入れるのだから、この中の応力は

$$\langle \sigma_{ij} \rangle_V = \sigma_{ij}^0 + \langle \sigma_{ij} \rangle_M \quad (2\cdot26)$$

として良い。 σ_{ij}^0 は、ほかに粒子がなくこの仮想的粒子が一個だけあった時のその中の応力である。式(2・24)と(2・25)から、式(2・19)と(2・20)がでる。これが平均場の方法とか、平均場近似(mean field method, mean field approximation)と呼ばれるものの原型である。文献(6), (7)を良く引用されるが、実際に読んで自分のものにしていない人は少ないと想像している。これは、現代の風潮である。

2・2・4 Raft のくずれ、raft 面方位の変化

γ - γ' 合金では塑性変形(クリープ)初期に、そして時間さえかければ、 γ' 粒子が界面を{001}に保ったまま平たくなる(raft 化)。クリープが進行すると、Tanaka 等が解析したように、raft 面が{001}面からずれてくるようである⁽⁸⁾。私の現在のボスは、あまり簡単には考えないが、内部応力を作る γ' の misfit ひずみとクリープひずみが重なって、 γ'/γ の界面が{001}からずれたほうが、弾性エネルギーが低くなると考えれば、この現象は理解できる。そこでここでは、この線に沿った議論をする。白状すると、Tanaka 等の解析法、その結果が良く分からないこともあり、結果にも釈然としないところがあるからでもある。

前と同じように、 $\varepsilon_0 < 0$ の場合を考える。(この前提は本質的ではない)このため、[001]方向の引っ張りでは、塑性変形の初期は(001) channels のみに塑性ひずみが入る。Raft 化が進んだ状態では、(100), (010) channels に塑性ひずみが入る理由がない。そこで、すべての γ 領域に一樣な塑性ひずみが入るとする。

$$\varepsilon_{33}^p = \varepsilon_p, \quad \varepsilon_{11}^p = \varepsilon_{22}^p = -\varepsilon_p/2, \quad \text{in all } \gamma \text{ domains} \quad (2\cdot27)$$

γ' には misfit strain $\varepsilon_0 \delta_{ij}$ が入っている。物体全体に存在する一樣な eigenstrain は応力を作らない。そこで、物体全体に応力を作らない一樣な

$$\varepsilon_{33}^p = -\varepsilon_p, \quad \varepsilon_{11}^p = \varepsilon_{22}^p = \varepsilon_p/2 \quad (2\cdot28)$$

を重ねる。この結果、解くべき問題は平べったい γ' 領域にのみ

