

高温変形・クリープ・超塑性に関する 今後の展望

佐藤 英 一*

1. はじめに

高温における材料の力学的挙動には、室温での挙動と異なり拡散が関与するようになり、降伏応力以下の低応力でも時間に依存する塑性変形(クリープ)が生じるようになる。このことから、熱機関(エンジン)等の高温部材の設計には、降伏応力や引張強さだけでなく長時間クリープ強度をも考慮した許容応力を用いる必要がある。一方、構造部材の効率的製作には、温間・熱間での加工を利用してできるだけニアネットシェイプに成形することが望まれている。超塑性は、高温変形の一つのモードであるが、特にニアネットシェイプ成形に適した変形モードであり、航空宇宙分野を中心に部材成形への適用が図られてきている。

これらの分野に対し、春秋の講演大会では、個別の材料名を冠しないセッションとして「高温変形・クリープ・超塑性」がもたれている。これに加え「高温変形夏の学校」[†]が毎年夏に開催され、講演大会では個別材料のセッションに散らばっていた研究者が一堂に会する場ももたれている。また塑性加工学分野にもまたがる超塑性に関しては、産業界も含めた研究コミュニティ「超塑性研究会」が活動を続けている⁽¹⁾。クリープと超塑性は国際的にも日本の貢献が大きな分野であり、2012年5月にはCreep2012 (12th Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures)が京都で⁽²⁾、2015年9月にはICSAM2015 (12th Int. Conf. Superplasticity in Advanced Materials)が東京で開催された⁽³⁾。

本稿では、特に個別の材料に限定することなく、材料の高

温での力学的挙動の物理的基礎と産業界への展開について、最近の進展と今後の展望を簡単に纏める。このテーマに関しては、20年前の創立60周年記念特集で丸山⁽⁴⁾と佐久間⁽⁵⁾により現状と展望が纏められているので、本稿ではその後の進展を主眼とすることにし、個々の高温材料については本特集号の竹山⁽⁶⁾の記事に譲る。また、頁制限が厳しいので、古い原論文ではなく、最近のレビューを中心に原論文を少数引用する。

2. クリープ

(1) 定常クリープ

通常が多結晶材料に高温で応力を負荷すると、温度・応力・粒径などに応じて、転位クリープ・拡散クリープ・超塑性変形などが生じる。これらの現象を理解するために、いわゆる定常状態に注目して特性を整理し理解する試みが続けられ、多くの知見が得られてきた⁽⁷⁾。

降伏応力以上の応力を負荷すると、室温での挙動と同じく転位はパイエルズ障壁・固溶原子・分散粒子・転位などの障害物を外力と熱振動により乗り越え、転位のすべり運動により塑性変形が生じる。一方非常に低い応力を負荷すると、応力に誘起された拡散が結晶粒内で起き、Nabarro-HerringあるいはCobleクリープと呼ばれる拡散クリープが生じる。この中間の応力では、拡散の寄与により転位が上昇運動を起こして障害物を乗り越える、あるいは障害物を引きずることによって転位のすべり運動が継続するようになり、これを転位クリープと呼ぶ。なお転位クリープと拡散クリープの間の応力で

* 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所；教授(〒252-5210 相模原市中央区由野台 3-1-1)
Future Prospects on High Temperature Deformation, Creep and Superplasticity; Eiichi Sato (Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency, Sagamihara)
Keywords: *high temperature deformation, creep, superplasticity, grain boundary, dislocation*

[†] 2005～2010：先進材料の高温強度と組織研究会
2010～2015：高温強度と組織形成の材料科学研究会
2015～：高温変形の組織ダイナミクス研究会

2016年5月10日受理[doi:10.2320/materia.56.161]

は、第3節で述べる粒界すべりを主要メカニズムとした超塑性変形が生じる。

純金属の転位クリープでは、変形中に転位が再配列して亜結晶粒界が形成される。金属のパイエルズ障壁は熱振動に比べ十分に小さいので、転位は亜結晶粒内を自由飛行的にすべり運動し、前方の亜結晶粒界で一旦止まるが、回復により亜結晶粒界の内部応力が低下すると、転位は亜結晶粒界を乗り越え、変形が継続していく。このときの変形は回復速度に律速され、回復律速型転位クリープと呼ばれる。

材料のクリープ強度の向上には、固溶強化・分散強化・結晶粒微細化・規則化などが有効である。固溶体合金ではクリープ中に亜結晶粒界が形成されず、転位は粒内に均一分布する。刃状転位の廻りには主にサイズ効果により溶質原子の雰囲気が形成され、転位は溶質雰囲気を引きずりながら粘性的すべり運動をする。らせん転位は溶質原子とほとんど相互作用せず高速運動してしまうため、変形中に存在する転位は主に刃状転位となる。したがって変形は刃状転位のすべり速度に律速され、すべり律速型転位クリープと呼ばれる。

分散強化合金では、応力の低下と共に変形速度が急速に低下し、それ以下では変形がほとんど進行しないしきい応力が出現する。室温では粒子廻りにループを残しながら粒子間に転位が張り出す Orowan 機構が働くのに対し、高温低ひずみ速度の変形では粒子界面での拡散で転位の応力が緩和され、転位は粒子に引きつけられ粒子間に張り出す Srolovitz 機構が働くようになる。このときポイドでも粒子でも Orowan 応力の8割程度のポイド強化応力が出現する。

上述の高温変形一般における定常変形速度 $\dot{\epsilon}$ は、応力 σ と温度 T に強く依存し、粒径 d にも依存し、

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \left(\frac{D}{b^2}\right) \quad (1)$$

- $\dot{\epsilon}_0$: 変形機構により定まり σ や T に依存しない材料定数
- Ω : 原子体積 b : バーガーズベクトルの大きさ
- k_b : ボルツマン定数 G : 剛性率
- D : 拡散係数 p : 粒径指数 n : 応力指数

と纏めることができる。ちなみに転位クリープでは $p=0$ とされている。

それら各変形機構の発現領域を図式化するものとして、変形機構領域図が提案され、Ashbyの著書「Deformation-Mechanism Maps」⁽⁸⁾に纏められている。現在、この内容はWeb上でも閲覧できる。図1には、代表例として粒径10 μm のアルミニウムのものを示す。図中の太線が塑性変形・転位クリープ(べき乗則クリープ)・拡散クリープ各領域の境界を示し、細線がそれぞれのひずみ速度・温度における変形応力を示す。

(2) 非定常クリープ

実用材料の多くは、析出強化・結晶粒微細化・加工硬化などを組み合わせて強度上昇を図っているが、これらは熱的に安定ではない。高温長時間の変形中に、析出物は凝集・粗大

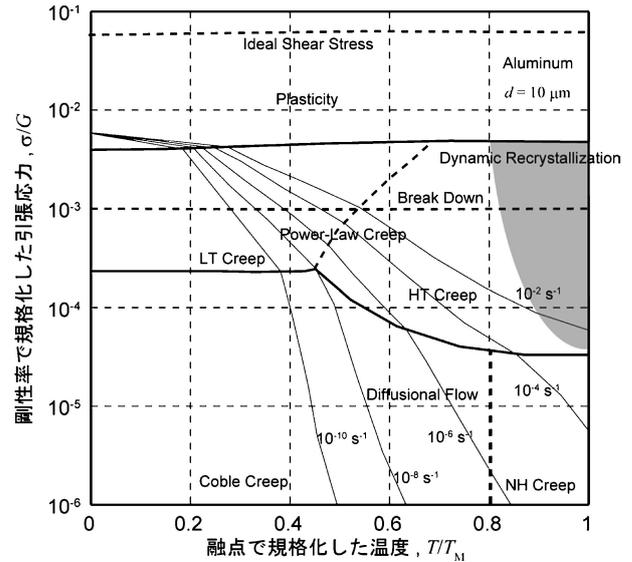


図1 アルミニウムの変形機構領域図($d=10 \mu\text{m}$)⁸⁾。

化、微細結晶粒は粒成長、強加工組織は回復をおこし、全体として材料の弱化をもたらす。前節で述べたようなクリープにおける定常状態は長時間にわたり転位密度が一定であることを前提にしている。実用材料の多くでは定常状態は明瞭には存在せず、硬化と弱化が釣り合った最小クリープ速度が観察できるのみである。

このような材料のクリープ変形を把握するには、最小クリープ速度だけでなく、クリープ曲線全体をひずみ ϵ を経過時間 t の関数として記述するクリープ構成式が必要である。式(2)のように材料の硬化と弱化の挙動を表す2つの項と瞬間塑性ひずみ ϵ_0 の和で表現する θ 法が提案されている。

$$\epsilon = \epsilon_0 + A[1 - \exp(1 - \alpha t)] + B[\exp(\alpha t) - 1] \quad (2)$$

A, B : 加工硬化と組織弱化に関するパラメータ
 α : 変形の素過程に関する速度定数

最近では、通常の意味での定常クリープを含め、ひずみ速度のひずみ依存性に注目して簡便にクリープ曲線全体を記述する試みも行われている⁽⁹⁾。

次節の余寿命評価において、寿命末期を検出するクラックなどではなく、変形初期からの組織変化を非破壊的に評価することができれば、非定常クリープ挙動をよく理解することができるかと期待されている。

(3) 余寿命評価

高温機器の材料は、経年使用中に、クリープポイドの発生や微小き裂の発生、組織変化などを起こす。これらの材料データは、NIMS(物質・材料研究機構)で系統的に実験・整備されており、国際的にも信頼性のあるクリープデータシートとして発行されている⁽¹⁰⁾。

また、これら材料劣化を観察・評価することにより経年劣化や余寿命の評価を行なうことが、実プラントで行われている⁽¹¹⁾。余寿命評価は、実機材から切り出したサンプリング

材を用いる破壊試験法と、非破壊的にクリープボイドやき裂の発見、組織変化などを検出する非破壊検査法とを併用して行う。非破壊試験で検出する指標は必ずしも損傷量0%から100%にわたって変化するわけではない。寿命評価にあたっては、これらの指標で寿命のどの範囲が検出可能か、対象材質の特徴を考慮して、適切な手法を選定、併用する必要がある。一方、サンプリング後も部材の使用が継続できるミニチュアサンプリング法が開発、実用化されてきている。

(4) クリープ疲労

高温応力負荷中に、振動などによる高サイクル疲労、あるいはシステム起動停止などによる低サイクル疲労が重畳することが問題になることがあり、この現象をクリープ疲労と呼ぶ⁽¹¹⁾。通常、クリープ疲労損傷率 F は、単純高温疲労損傷率 m/m_f と単純クリープ損傷率 t/t_c の線形和で近似する次の線形損傷則で評価する。

$$F = \frac{m}{m_f} + \frac{t}{t_c} \quad (3)$$

F : 損傷率 ($0 < D < 1$)

m : 使用回数 m_f : 疲労破断回数

t : 使用时间 t_c : クリープ破断時間

特に、この線形損傷則が成り立たない場合は、危険側の設計評価を与えてしまうので大きな問題となる。SUS304鋼や2.25Cr1Mo鋼などでは線形損傷則は成立しないとされてきたが、これは見かけ上のことで、高温酸化の影響をなくした場合には線形損傷則が成り立つことが示されている。一方、線形損傷則から逸脱する現象も存在し、その実例として、最近示されたロケットエンジン用銅合金における極低サイクル大振幅クリープ疲労を挙げる⁽¹²⁾。

3. 超 塑 性

超塑性とは金属やセラミックスがある種の条件で非常に大きな引張伸びを示す現象を指し、この実用化は低コスト・省資源のニアネットシェイプ部材製造法として期待されている。なお一般的な超塑性(微細粒超塑性)のほかに、相変態を持つ材料や金属基複合材料に繰り返し温度サイクルを加えて変態ひずみや熱ひずみを発生させながら変形させるという内部応力超塑性も存在するが⁽¹³⁾、本稿ではこれ以上触れない。また、セラミックス超塑性についても触れる余裕がないことをお断りしておく。

(1) 超塑性変形機構

典型的な(微細粒)超塑性の特徴として、

- (a) 等軸微細粒組織の材料が高温低ひずみ速度で変形すると、
- (b) 変形応力に高いひずみ速度感受性を示し、
- (c) ネッキングなしに大きな引張伸びを示す(一般に数百%)ことが挙げられる。すでに佐久間の解説⁽⁵⁾の時点で、超塑性の主要な変形機構は粒界すべりであると認識されてきてい

る。多結晶体における粒界すべりは、通常のクリープ変形では早期破断をもたらすのに対し、超塑性では逆に大変形をもたらしている。すなわち、超塑性では粒界すべりに対する微視的な緩和プロセス(調整機構)が十分高速で働いており、この緩和プロセスが変形全体を律速していることになる。しかしながら詳細な緩和プロセスの理解は、今もって不十分なままである。

基本的な超塑性モデルは1970年代にはすでに提案されている。緩和プロセスを拡散機構とするモデルでは、より高温低速側で生じる拡散クリープとの違いを明確にする必要がある。拡散クリープでは粒が伸長して変形が進むのに対し、超塑性では結晶粒同士が互いに位置を交換するスイッチングがおき、大変形後も結晶粒が伸張しないというモデルが提唱されている。一方、緩和プロセスを転位機構とするモデルでは、より低温高速側で働く転位クリープと区別する必要がある。転位クリープでは結晶粒内に亜結晶粒組織が形成されるのに対し、超塑性では、転位は結晶粒内を伝播できず粒界近傍のマントルに留まるとするものと、転位は粒内に伝播するが微細な結晶粒内に亜結晶粒組織が形成されないとするものの、主に2つのモデルが提唱されている。なお、これらの粒界すべりはすべての粒界で生じるのではなく、数個のグループ単位ですべりを起こすという協調的粒界すべりを示す。

超塑性変形後に結晶粒内に転位を観察したという報告は多数あるが、それだけで超塑性粒界すべりを理解したことにはならず、大変形・メゾスコピックな現象に対し実験結果に基づいた詳細なモデル化が求められてきた。近年FIBの発達により微細で精度のよいけがき線を描くことが可能となり、粒界すべりの詳細な観察がされるようになってきた。その結果、従来推定されてきた結晶粒スイッチングなどのメカニズムが実際に観察されるようになってきた⁽¹⁴⁾。図2では、5083超塑性アルミニウム合金において、もともと粒A・Bが接して、C・Dが離れていたものが、変形後には粒A・Bが離れ、C・Dが接しかかっているのが観察できる。また、C・Dの間のけがき線格子の幾つかが消失している。しかし、試料表面の挙動は必ずしも内部の挙動を再現しているわ

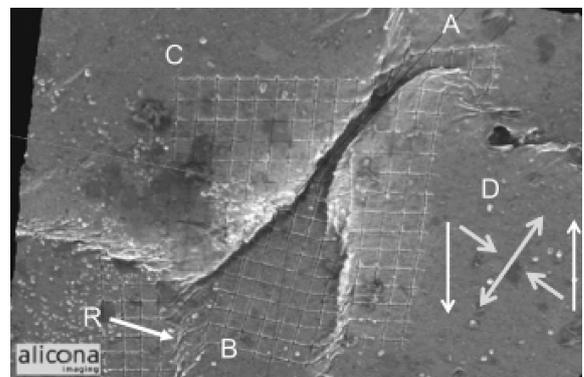


図2 FIBで試料表面に描かれたグリッド：拡散緩和によるとされる粒のスイッチングプロセスが観察できる⁽¹⁴⁾。

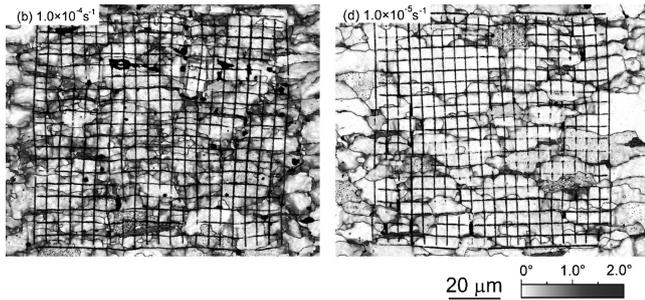


図3 EBSP/KAM マップ：ひずみ速度の遅い側(a)と早い側(b)で幾何学的必要転位の堆積の違いが観察できる⁽¹⁶⁾。

けではなく、観察されたけがき線の消失が拡散による物質移動を示している⁽¹⁴⁾のか、単に隣の粒が面外方向にせり上がってきただけ⁽¹⁵⁾なのか、議論に決着が付かない状態である。最近、鉛筆を束ねたような伸張粒組織材料をもちいて2次元的粒界すべりを現実の材料で実現させ、ひずみ速度領域に応じて各種の緩和プロセスが働く様子が観察されている(図3)⁽¹⁶⁾。

(2) 超微細粒材料

超塑性は微細粒組織で出現するので、最初期の超塑性合金は、共晶・共析の等軸二相合金であった。その後、一般の合金を加工熱処理で微細粒化した材料が開発された。ここでは、ある程度の粗大析出物を析出させた状態で強圧延し、ひずみの蓄積を促進させ、再結晶の際に微細化させるという方法がとられている。また、急冷凝固やMAによる粉末を用いた粉末冶金法により超微細粒材料が創製され、 10^{-2} s^{-1} 以上の高速超塑性も示されている。

1990年代になって、種々の鋳造合金に対し強ひずみ加工(SPD, Severe Plastic Deformation)を適用し、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒(UFG, Ultra Fine Grain)材料が創製された⁽¹⁷⁾。これらの方法には、ECAP(Equal-Channel Angular-Pressing)法・HPT(High-Pressure Torsion)法・ARB(Accumulative Roll Bonding)法などが挙げられる。これらは皆、加工前後での素材形状に変化がないことが特徴で、バルク状態を保ったままで材料に巨大なひずみを付与することができる。SPDは各種アルミニウム合金やチタン合金ばかりでなく、 Ni_3Al などの金属間化合物にも適用され、それぞれの材料に応じた高速・低温超塑性が実現されたとともに、高強度・高延性というすばらしい力学特性も得られている。

UFG材料は、研究室レベルで小さな素材しか得られてきていなかったが、最近HPS(High-Pressure Sliding)法により板材が作製されるようになった⁽¹⁸⁾。今後大型素材が創製されるようになれば、UFG材料の実用化への検討も広がるのではないかと期待される。

(3) 実用化

超塑性アルミニウム合金の本格的な実用化⁽¹⁹⁾は、1970年

前後の一連のSUPRAL合金の開発に始まった。この合金は、 Al_3Zr のような微細整合粒子を析出させ、粒界のピン止め力を高めて静的再結晶を阻止し、高温変形中に亜結晶粒組織を大角粒化させて超塑性を発現させるという連続動的再結晶を利用している。SUPRAL合金は高級自動車や鉄道などの地上輸送機器に使われた。これと前後して、Zrを含まない通常の合金に対して、前述の粗大析出物を利用するなどの加工熱処理による結晶粒微細化が行われ、A2024合金やA7475合金などの高力アルミニウム合金の超塑性成形が、主に航空機産業で使用されるようになってきた。この結晶粒微細化は、もともとは7475合金の応力腐食割れ性改善のためになされてきたということである。さらに、非熱処理合金である超塑性5083合金は、航空機に加えて、自動車・建築などへも使われるようになってきた。航空機産業での使用には航空機メーカーの認定を得る必要があり、超塑性5083合金の一つであるALNOVI-1が2004年にAirbus社の認定を取得している。

代表的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V合金は、二相組織を利用して容易に微細化でき、古くより超塑性を示すことが知られてきた⁽²⁰⁾。航空機では、アルミニウム合金より耐熱性が要求される部材で使用されるが、加工性が悪いため、従来は鋳造あるいは熱間成形素材からの切削加工されてきたスキナーリップ構造部材を、超塑性シート成形で一体成形する、必要ならば拡散接合を同時に行うSPF/DB法を適用して、重量とコストの削減を達成してきている。

より低温での超塑性発現を目指して、 β -rich $\alpha + \beta$ チタンSP-700合金(Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo, AMS 4899C)がJFEスチールで開発され、日本発の合金としてAMS(Aerospace Material Specifications)を取得し、航空宇宙産業で使われるようになってきている⁽²¹⁾。現在コスト削減のためFe濃度を下げたTIMETAL54M合金(Ti-5Al-4V-0.75Mo-0.5Fe)などが開発されている⁽²²⁾。

4. おわりに

高温では材料の組織と力学応答が時々刻々変化していることが強く認識されるようになってきた。近年の力学挙動の評価技術や材料学的組織解析技術は飛躍的な発展を遂げており、これらの技術を駆使して高温における力学的挙動と組織変化の相互作用をより深く理解し、適切な余寿命評価に繋げることが行われてきている。

超塑性変形は、高温変形の一つのモードであるが、特にニアネットシェイプ成形に適した変形モードであり、航空宇宙分野を中心に部材成形への適用が図られてきている。その基本的変形機構がいよいよ解明されつつあるとともに、高温でのダイナミックな組織変化を利用して、高速・低温・高精度の高度超塑性成形の開発を進めて、産業界からの要求に応えていく必要がある。

