

内部応力超塑性に関する研究

北 岡 幸 一

①
博士学位論文

内部応力超塑性に関する研究

東京大学大学院工学系研究科材料学専攻

北薊 幸一

1999 年 2 月

目次

第1章 序論.....	1
1.1. 背景.....	2
1.2. 内部応力超塑性.....	4
1.2.1. 特徴.....	4
1.2.2. 分類.....	5
1.3. 研究の目的及び論文の構成.....	8
参考文献.....	10
第2章 理論的解析.....	13
2.1. 緒言.....	14
2.2. Sato らの変形モデル.....	15
2.3. Greenwood らの変形モデル.....	20
2.4. Sherby らの変形モデル.....	22
2.5. 変形モデルの比較と構成方程式の一般化.....	24
2.6. 等温クリープの構成方程式との比較.....	25
2.7. まとめ.....	27
Appendix 2A	28
参考文献.....	31
第3章 実験的検証.....	33
3.1. 緒言.....	34
3.2. 実験方法.....	36
3.2.1. 試験片.....	36
3.2.2. クリープ試験.....	37
3.3. 熱サイクル引張りクリープ試験.....	41
3.4. Sato らのモデルの定量的評価.....	42
3.5. 平均ひずみ速度の温度プロファイル依存性.....	46
3.6. 内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギー.....	47
3.6.1. Al-Be 共晶合金.....	47
3.6.2. 多結晶 Zn 考察.....	52
3.7. まとめ.....	54
Appendix 3A	55

Appendix 3B	56
参考文献	57
第4章 介在物の形状の効果	58
4.1. 緒言	59
4.2. 実験方法	60
4.2.1. 試験片	60
4.2.2. クリープ試験	62
4.3. 結果	63
4.3.1. 押し出し材の圧縮クリープ試験	63
4.3.2. 一方向凝固材の引張りクリープ試験	64
4.3.3. 一方向凝固材の圧縮クリープ試験	65
4.4. 考察	68
4.4.1. 横方向材の熱サイクルクリープ挙動	68
4.4.2. 縦方向材の熱サイクルクリープ挙動	68
4.4.3. 熱ラチェットの効果	70
4.4.4. 過去の文献との比較	70
4.5. まとめ	72
Appendix 4A	73
参考文献	75
第5章 集合組織の効果	76
5.1. 緒言	77
5.2. 実験方法	79
5.2.1. 試験片の作製	79
5.2.2. X線回折測定	79
5.2.3. クリープ試験	80
5.3. 結果	81
5.3.1. 集合組織の評価	81
5.3.2. 等温クリープ試験	82
5.3.3. 熱サイクルクリープ試験	83
5.4. 考察	84
5.4.1. 平均ひずみ速度の定量的予測	84
5.4.2. 実験値との比較	86
5.5. まとめ	88
Appendix 5A	89

参考文献.....	90
第 6 章 Ni 基単結晶超合金への応用.....	91
6.1. 緒言.....	92
6.2. 実験方法.....	94
6.2.1. 試験片.....	94
6.2.2. クリープ試験.....	94
6.3. 結果及び考察.....	96
6.3.1. DS 材の圧縮クリープ試験.....	96
6.3.2. 試験温度による γ' 相の形態変化.....	98
6.3.3. SC 材の引張りクリープ試験.....	100
6.4. まとめ.....	103
参考文献.....	104
第 7 章 総括.....	105
本論文に関係する研究目録.....	108
謝辞.....	110

第1章

序論

第1章 序論

1.1. 背景

結晶性材料が低い応力下でくびれを生じずに非常に大きな延性を示す現象は古くから知られており、1934年にPearson [1]は、Bi-Sn 共晶合金が1950%の伸びを示すことを報告している。第2次大戦後にこの巨大延性は、通常の塑性変形と区別するために超塑性 (Superplasticity) [2,3] と呼ばれ、数多くの研究がなされてきた。現在では金属材料だけでなくセラミックス材料 [4,5,6,7] や金属基複合材料 (Metal Matrix Composite, MMC) [8,9,10] でも超塑性挙動が報告され、積極的に研究されている [11]。こうした超塑性は、材料加工技術全般に利用されており、また超塑性の発現に伴う固相接合、振動吸収などの機能が製品の開発に適用されるようになった。

超塑性は、弾性変形、塑性変形などと異なり、厳密に定義された材料物性ではない。JIS H 7007 には、「多結晶材料の引張変形において、変形応力が高いひずみ速度依存性を示し、局部収縮 (ネッキング) を生じることなく数百パーセント以上の巨大な伸びを示す現象」と記述されている [12]。ひずみ速度依存性とは、定常クリープ状態におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ と変形応力 σ の関係式

$$\sigma = K_0 \dot{\epsilon}^m \quad (1.1)$$

における m 値 (ひずみ速度感受性指数) の大きさを意味する。 m 値は0から1までの値をとるが、一般に超塑性状態では、0.3以上の値となる。塑性不安定性の力学的解析により、引張り試験片が局所的なネッキングを生じることなく均一に伸びるという性質は、大きな m 値と関連づけられている [13]。また m 値の逆数は n 値 (応力指数) と呼ばれ、本論文では、今後すべて応力指数を用いて議論する。

超塑性は、変形機構の違いにより次の2種類のタイプに分類される。

- (a) 微細粒超塑性 (Fine Grained Superplasticity or Structural Superplasticity)
- (b) 内部応力超塑性 (Internal Stress Superplasticity)

両者とも高温、低応力で発生する点は共通しているが、(a) は材料の内的因子、つまり組織を微細で安定な等軸結晶粒に変化させ、粒界すべりや結晶粒の回転を生じさせることにより

超塑性を発現させるのに対し、(b)は材料の外的因子、つまり温度を周期的に変化させ大きな内部応力を生じさせることにより超塑性を発現させる。前者は試験温度が一定であることから静的超塑性、後者は変動する熱サイクルを付加することから動的超塑性と呼ばれる場合もある。現在、単に超塑性といえば微細粒超塑性を指すが、両者は全く異なるメカニズムによって変形が進行するので明確に区別しなければならない。

1.2. 内部応力超塑性

1.2.1. 特徴

内部応力超塑性は現在ではほとんど研究されずその存在も忘れられようとしている。しかしながらこれは内部応力超塑性の機構が研究され尽くしてどこにも新たな可能性を見いだせないからではない。つまり微細粒超塑性に比べて実用化が困難であるという理由だけでこれに関する研究はその変形機構が依然不明瞭であるにもかかわらず潰えてしまっている。

“内部応力超塑性”という言葉は、1985年にSherbyら[14]によって初めて用いられた。それは相変態だけではなく熱膨張係数(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)のミスマッチによっても超塑性が生じ、その本質が内部応力の発生にあるので、従来の変態超塑性を拡張する意味でこのように名付けられた。

内部応力超塑性において材料は膨張、収縮を繰り返しながら変形するため、厳密に言えば非定常クリープである。しかしながら微小時間における温度変化として考えれば、平均ひずみ速度が一定の準定常クリープが達成されている。内部応力超塑性における典型的なひずみ速度と付加応力の関係をFig. 1.1に示す。これは筆者による6061Al-20%SiC複合材料

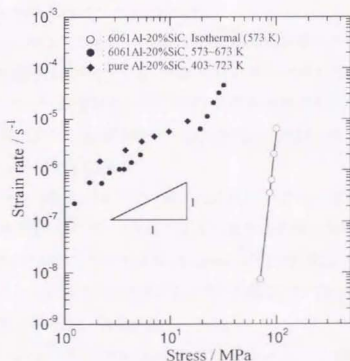


Fig. 1.1 Relation between strain rate and applied stress in pure Al-20%SiC and 6061Al-20%SiC composites. The former was performed by tensile creep tests at 403-723 K and the latter was performed by compression creep tests at 573-673 K and 573 K.

の圧縮クリープ試験とPickardら[15]による pure Al-20%SiC 複合材料の引張りクリープ試験結果である。典型的な高い応力指数のべき乗則クリープを示す MMC に熱サイクルを付加することにより、低応力域においてひずみ速度が劇的増加し、応力指数 1 の線形クリープが達成されることがわかる。このように等温クリープに比べてひずみ速度が極めて大きくなることと、ひずみ速度と付加応力が比例することの 2 点が、内部応力超塑性の重要な特徴である。微細粒超塑性における応力指数は、1 になることはない。ひずみ速度と付加応力が線形関係を示すということは、材料が拡散クリープと同様に Newton の粘性法則に従う流体のように振る舞うことを意味しており、これが巨大延性を生じさせる理由となっている。

1.2.2. 分類

材料中にミスマッチひずみを生じさせ、内部応力を誘起させることにより内部応力超塑性が生じるのであるが、内部応力が誘起されるプロセスは、材料によって異なる。これまでに報告されている内部応力超塑性現象を、材料別に内部応力の生じ方に注目して分類したものが Table 1.1 である。このように内部応力超塑性は、材料中に内部応力が誘起されるプロセスに応じて、以下の 3 種類に分類することができる。

(i) 変態超塑性(Transformation Superplasticity)

材料の変態点を通過する熱サイクルを付加し、相変態が進行するときに作用応力を付加すると変態超塑性[16]が発生する。1980 年代以前の内部応力超塑性は、ほとんどすべてこのタイプであり、鉄鋼材料を中心に多くの研究報告がある。変態超塑性は、相変態する金属材料において広く観察される現象であるが、 Bi_2O_3 のようなセラミックス材料において生じたという報告[33]もある。

変態超塑性の変形機構に関しては、過去に拡散クリープ説や変態界面構造が非晶質、あるいは液体膜となり粒界すべりが起こるといった粒界非晶質説などのいくつかの変形モデルが存在した[17,18]が、今日では M. de Jong ら[19]が提唱し、Greenwood ら[24]が詳細な定式化を行った内部応力説が広く受け入れられている。Greenwood らの変形モデルに関しては第 2 章で詳しく考察する。

(ii) 異方性 CTE ミスマッチ超塑性(Anisotropic CTE-mismatch Superplasticity)

CTE に異方性を有する単相多結晶材料に熱サイクルを付加すると、異方性のある CTE のために隣り合う結晶粒の間で内部応力が生じ、異方性 CTE ミスマッチ超塑性が

Table 1.1 Classification of internal stress superplasticity

Material	Deformation type	References
Fe alloy	Transformation	19,20,21,22,23,24,25
Uranium	Transformation	24
	Anisotropic CTE-mismatch	26,27,28,29
Zirconium	Transformation	24,30
Cobalt	Transformation	24
Titanium	Transformation	24
Ti-6Al-4V	Transformation	31
Ti ₂ Al	Transformation	32
Bi ₂ O ₃	Transformation	33
Zinc	Anisotropic CTE-mismatch	24,29,34, present work
Al-SiC (fiber)	Composite CTE-mismatch	35,36,37,38,39
Al-SiC (particle)	Composite CTE-mismatch	15,40,41
Al-Si	Composite CTE-mismatch	42
Al-Be	Composite CTE-mismatch	present work
Al-Al ₃ Ni	Composite CTE-mismatch	present work
Ni base superalloy	Composite CTE-mismatch	present work

誘起される。これまでに[100]方向と[010]方向でCTEが異なるUと、hcpの a 軸方向と c 軸方向のCTEが異なるZnでのみ報告されており、fcc構造やbcc構造の材料のようにCTEが等方的である場合は、異方性ミスマッチ超塑性は誘起されない。

(iii) 複合材 CTE ミスマッチ超塑性(Composite CTE-mismatch Superplasticity)

1984年にWuら[35]は、SiC繊維強化Al複合材料が熱サイクル条件下で160%の巨大延性を示すことを報告した。これは温度変化によってマトリックスと介在物の間に生じた内部応力が変形を促進させたもので、複合材CTEミスマッチ超塑性と呼ばれる。このタイプの内部応力超塑性は、多くのMMCにおいて報告されている。

Table 1.1に分類した以外に最近、TiやFeなどの変態超塑性を示す材料中に介在物を分散させることにより、変態超塑性と複合材CTEミスマッチ超塑性の2つの変形機構を同時に発現させた研究[43,44,45]も報告されている。

上記のように内部応力超塑性は3種類に分類するのが一般的であるが、温度変化だけでなくすべての外的環境変化によって生じる内部応力超塑性も含めて一般的に考えると、内部応力超塑性が生じる材料はFig. 1.2に示すような特徴を有する2種類の材料に分類でき

る。つまり隣り合う結晶粒が結晶学的異方性を有する単相の多結晶材料と、マトリックス中に異質な相を有する複合材料である。異方性 CTE ミスマッチ超塑性は前者に分類され、複合材 CTE ミスマッチ超塑性は後者に分類される。変態超塑性は元々単相多結晶だった材料の一部分が異質な相に変化するのであるから、前者と後者の両方の特徴を有する変形機構とみなすことができる。このような分類をすると、単相の単結晶材料と等方的な単相多結晶材料以外の材料は、原理的に内部応力超塑性が誘起される可能性があることがわかる。

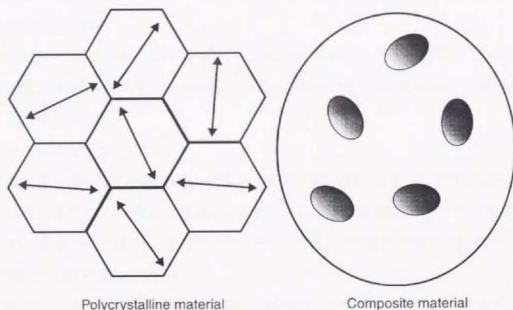


Fig. 1.2 Illustration of the two types of materials which show internal stress superplasticity. Left: single phase polycrystalline material having crystallographic anisotropy. Right: dual phase composite material.

1.3. 研究の目的及び論文の構成

本研究の目的は、内部応力超塑性の変形機構を解明すること、単結晶超合金の内部応力超塑性加工を実現することである。したがって本論文は、以下に示すような7つの章で構成され、第2章で変形機構の理論的解析、第3章でその実験的検証について述べる。また第4章と第5章では、等方的ではない材料に関する変形挙動を実験的に考察する。そして第6章で、本研究の目的の一つである単結晶材料の塑性加工を試みるという構成をとる。

第1章 序論

本章である。研究の背景と目的、内部応力超塑性の特徴と分類に関して述べる。

第2章 理論的解析

これまでに提案された異なる材料における異なる仮定による3種類の内部応力超塑性の変形モデルを再検討、一般化することにより、内部応力超塑性の変形機構を理論的に解析する。

第3章 実験的検証

第2章で得られた理論的解析結果を、粒子分散 MMC のモデル材料である Al-Be 共晶合金を用いて実験的に検証し、平均ひずみ速度の温度プロファイル依存性、内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギーに関して理論的予測と比較する。

第4章 介在物の形状の効果

等方的ではない材料に関する内部応力超塑性の考察の一つとして、複合材 CTE ミスマッチ超塑性において、介在物の形状が球形から繊維状に変化したときの変形挙動に及ぼす効果を実験的に議論する。実験に使用する材料は、一方向凝固により Al_3Ni 相を Al マトリックス中に繊維状に晶出させた Al- Al_3Ni 共晶合金である。

第5章 集合組織の効果

等方的ではない材料に関する内部応力超塑性のもう一つの考察として、異方性 CTE ミスマッチ超塑性において、結晶の配向がランダムではなく集合組織を有する場合に、変形挙動に及ぼす効果を実験的に議論する。実験に使用する材料は、hcp 構造の a 軸と c 軸の CTE が4倍以上異なる Zn である。

第6章 Ni 基単結晶超合金への応用

内部応力超塑性の工業的応用の可能性を探るため、微細粒超塑性加工を適用することができない単結晶材料の超塑性加工を実験的に試みる。本章では耐熱構造材料として広く使用されているNi基単結晶超合金に対して、複合材 CTE ミスマッチ超塑性の原理を利用した超塑性加工を試みる。

第7章 総括

本論文の総括を行い、理論的、実験的解析により解明されたことをまとめる。

参考文献

1. "THE VISCOUS PROPERTIES OF EXTRUDED EUTECTIC ALLOYS OF LEAD-TIN AND BISMUTH-TIN", C. E. Pearson, *J. Inst. Metals* **54**, (1934), 111.
2. "SUPERPLASTICITY" J. W. Edington, K. N. Melton and C. P. Cutler, *Progress in Materials Science* **21**, (1976), 61.
3. "SUPERPLASTICITY RECENT ADVANCES AND FUTURE DIRECTIONS" O. D. Sherby and J. Wadsworth, *Progress in Materials Science* **33**, (1989), 169.
4. "Superplasticity in fine grained ceramics and ceramic composites: current understanding and future prospects" A. H. Chokshi, *Mater. Sci. Eng.* **A166**, (1993), 119.
5. "Superplasticity of Yttria-Stabilized Tetragonal ZrO₂ Polycrystals" F. Wakai, S. Sakaguchi and Y. Matsuno, *Adv. ceram. Mater.* **1**, (1986), 259.
6. "セラミックスの超塑性" 若井史博, 鉄と鋼 **75**, (1989), 389.
7. "A superplastic covalent crystal composite" F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, *Nature* **344**, (1990), 421.
8. "SUPERPLASTICITY AT HIGH STRAIN RATES IN A SiC WHISKER REINFORCED Al ALLOY" T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadsworth, *Scripta metall.* **18**, (1984), 1405.
9. "Recent Works of Superplastic Composites" K. Higashi and M. Mabuchi, *Advanced Composites* '93, (1993), 35.
10. "CONSTITUTIVE EQUATIONS FOR SUPERPLASTIC DEFORMATION OF SiC PARTICULATE REINFORCED ALUMINUM ALLOYS" K. C. Chan, B. Q. Han and T. M. Yue, *Acta metall. mater.* **44**, (1996), 2515.
11. "超塑性の新しい展開" 東健司, 日本金属学会会報 **29**, (1990), 22.
12. "日本工業規格・金属系超塑性材料用語について" 東健司, 西村尚, 塑性と加工 **37**, (1996), 60.
13. "ネック形状変化の解析にもとづく超塑性変形における塑性安定性の検討" 佐藤英一, 栗林一彦, 堀内良, 日本金属学会誌 **52**, (1988), 1051.
14. "Superplasticity and superplastic forming processes" O. D. Sherby and J. Wadsworth, *Mater. Sci. and Tech.* **1**, (1985), 925 (overview).
15. "THE DEFORMATION OF PARTICLE REINFORCED METAL MATRIX COMPOSITES DURING TEMPERATURE CYCLING" S. M. Pickard and B. Derby, *Acta metall. mater.* **38**, (1990), 2537.
16. "変態超塑性" 井口信洋, 日本金属学会報 **13**, (1974), 125.
17. "超塑性変形と界面" 井口信洋, 材料科学 **17**, (1980), 103.
18. "超塑性とその応用" 井口信洋, 軽金属 **32**, (1982), 421.
19. "MECHANICAL PROPERTIES OF AN IRON-CARBON ALLOY DURING ALLOTROPIC TRANSFORMATION" M. de Jong and G. W. Rathenau, *Acta metall.* **9**, (1961), 714.
20. "STRENGTH OF IRON DURING ALLOTROPIC TRANSFORMATION" F. W. Clinard and O. D. Sherby, *Acta metall.* **12**, (1964), 911.
21. "純鉄の急速加熱変態超塑性" 井口信洋, 岡良樹, 早乙女康典, 日本金属学会誌 **38**, (1974), 725.
22. "Enhanced Densification of White Cast Iron Powders by Cyclic Phase Transformations under Stress" O. A. Ruano, J. Wadsworth and O. D. Sherby, *Metall. Trans.* **13A**, (1982), 355.
23. "Transformation Plasticity in Iron-Nickel Alloys" R. A. Kot and V. Weiss, *Metall. Trans.* **1**, (1970),

- 2685.
24. "The deformation of metals under small stresses during phase transformations" G. W. Greenwood and R. H. Johnson, *Proc. Roy. Soc. London* **283A**, (1965), 403.
 25. "鋼の変態超塑性におよぼす負荷応力と加熱冷却速度の影響" 野崎春男, 西川幸男, 植杉雄二, 岡田俊治, 田村今男, 塑性と加工 **25**, (1984), 381.
 26. "THE EFFECT OF THERMAL CYCLING ON THE CREEP OF URANIUM" W. S. Blackburn, G. Hamby and J. J. Stobo, *J. Nucl. Energy* **12**, (1960), 162.
 27. "INCREMENTAL COLLAPSE IN α -URANIUM SUBJECTED TO THERMAL CYCLES WHILE UNDERGOING CREEP" J. R. Kench, J. Chamberlain and A. G. Young, *J. Nuclear Mater.* **7**, (1962), 165.
 28. "The Superplastic Behaviour of Anisotropic Metals Thermally Cycled under Stress" R. C. Lobb, E. C. Sykes and R. H. Johnson, *Met. Sci. J.* **6**, (1972), 33.
 29. "Internal Stress Superplasticity in Anisotropic Polycrystalline Zinc and Uranium" M. Y. Wu, J. Wadsworth and O. D. Sherby, *Metall. Trans.* **18A**, (1987), 451.
 30. "Transformation Superplasticity of Zirconium" P. Zwigl and D. C. Dunand, *Metall. Trans.* **29A**, (1998), 2571.
 31. "Ti-6Al-4Vの変態超塑性変形における形状記憶効果について" 西原公, 井口信洋, 日本金属学会誌 **40**, (1976), 51.
 32. "Transformation Superplasticity of Super $\alpha 2$ Titanium Aluminide" C. Schuh and D. C. Dunand, *Acta mater.* **46**, (1998), 5663.
 33. "Transformation Plasticity in Bi_2O_3 " C. A. Johnson, R. C. Bradt and J. H. Hoke, *J. The American Ceramic Society* **58**, (1975), 37.
 34. "THE INFLUENCE OF MICROSTRUCTURE ON INTERNAL STRESS SUPERPLASTICITY IN POLYCRYSTALLINE ZINC" S. M. Pickard and B. Derby, *Scripta metall. mater.* **25**, (1991), 467.
 35. "SUPERPLASTICITY IN A SILICON CARBIDE WHISKER REINFORCED ALUMINUM ALLOY" M. Y. Wu and O. D. Sherby, *Scripta metall.* **18**, (1984), 773.
 36. "THE MECHANISM OF THERMAL CYCLING ENHANCED DEFORMATION IN WHISKER-REINFORCED COMPOSITES" G. S. Daehn and T. Oyama, *Scripta metall.* **22**, (1988), 1097.
 37. "Internal Stress Superplasticity in 2024 Al-SiC Whisker Reinforced Composites" S. H. Hong, O. D. Sherby, A. P. Divecha, S. D. Karmarkar and B. A. MacDonald, *J. Comp. Mater.* **22**, (1988), 102.
 38. "Deformation of Whisker-Reinforced Metal-Matrix composites under Changing Temperature Conditions" G. S. Daehn and G. González, *Metall. Trans.* **20A**, (1989), 2355.
 39. "THE POTENTIAL FOR FORMING METAL MATRIX COMPOSITE COMPONENTS VIA THERMAL CYCLING" Y.-C. Chen, G. S. Daehn and R. H. Wagoner, *Scripta metall. mater.* **24**, (1990), 2157.
 40. "INFLUENCE OF INTERNAL STRESSES INDUCED BY THERMAL CYCLING ON THE PLASTIC DEFORMATION RESISTANCE OF AN Al/SiC COMPOSITE MATERIAL" J. C. Le Flour and R. Locicéro, *Scripta metall.* **21**, (1987), 1071.
 41. "Thermal cycle creep of Al/SiC particulate composite" S. M. Pickard and B. Derby, *Proc. Conf. on Fundamental Relationship Between Microstructure and Mechanical Properties of MMC*, (1989), 447.
 42. "The Deformation of an Aluminum-Silicon Eutectic Alloy under Thermal Cycling Conditions" Y.-C. Chen and G. S. Daehn, *Metall. Trans.* **22A**, (1991), 1113.
 43. "Transformation-Mismatch Superplasticity in Reinforced and Unreinforced Titanium" D. C. Dunand

- and C. M. Bedell, *Acta metall. mater.* **44**, (1996), 1063.
44. "Transformation Superplasticity of Iron and Fe/TiC Metal Matrix Composites" P. Zwigl and D. C. Dunand, *Metall. Trans.* **29A**, (1998), 565.
45. "Biaxial deformation of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V/TiC composites by transformation-mismatch superplasticity" D. C. Dunand and S. Myojin, *Mater. Sci. Eng.* **A230**, (1997), 25.

第2章

理論の解析

第2章 理論的解析

2.1. 緒言

内部応力超塑性における変形挙動が、拡散や粒界すべりではなく転位の運動に支配されていることは間違いない。有限要素法[46]や数値解析によるシミュレーション[47]を除くと、転位の運動を基にして提案された3種類の変形モデルが存在する。変態超塑性に関するGreenwoodら[24]のモデル、異方性、複合材CTEミスマッチ超塑性に関するSherbyら[14]のモデル、粒子分散複合材料の複合材CTEミスマッチ超塑性を取り扱ったSatoら[48]のモデルである。

Greenwoodらの変形モデルは、連続体塑性理論から低応力域における1サイクルあたりの変態塑性ひずみと付加応力の線形関係を理論的に説明したものである。この変形モデルは、その後いろいろな研究者について様々な修正が加えられている[49,50,51]が、本論文ではオリジナルの変形モデルから解析を行う。

Sherbyらの変形モデルは、べき乗則クリープ変形する材料に熱サイクルを付加するとある一定の内部応力が誘起され、低応力域では線形クリープ、高応力域ではべき乗則クリープとなることを定性的に説明することに成功した。しかしながら彼らは、熱サイクルの温度プロフィール、内部応力の分布については全く議論しておらず、実験結果を定量的に議論することは困難であった。

最近報告されたSatoらの変形モデルは、粒子分散複合材料に限定されるものの、連続体マイクロメカニクスにより内部応力の分布、加熱冷却速度の影響などを含めた構成方程式を導出しており、定量的議論が可能である。

以上の3つの変形モデルは、それぞれ異なる仮定の下に導出されているが、内部応力超塑性が転位の運動に起因するという点では一致している。筆者は内部応力超塑性の本質は、熱サイクルにより誘起された内部応力が、べき乗則クリープにより緩和されることであると考え、3つのモデルの再検討、一般化を試みた。

2.2. Sato らの変形モデル

Sato らは、粒子分散強化複合材料の複合材 CTE ミスマッチ超塑性に関して Eshelby [52] によって提案された連続体マイクロメカニクス[Appendix 2A]の手法により定量的な構成方程式を導いた。彼らの論文では、ひずみ速度の温度依存性や温度プロファイル依存性に関して詳しく説明されていないので、ここではそれも踏まえてモデルを展開する。

クリープ変形をする有限な球状マトリックスの中心に、塑性変形をしない弾性体介在物を含んだ体積 V の球状の材料を考える[Fig. 2.1]。ここで介在物の体積分率 f は十分小さく、外力による塑性ひずみのミスマッチはマトリックスと介在物との界面における十分に速い界面拡散によって拡散緩和され[Fig. 2.1a]、温度変化による熱ひずみのミスマッチ[53,54]は、マトリックス中の体積拡散が十分に遅いために、マトリックスの塑性変形によって塑性緩和される[55][Fig. 2.1b]と仮定する。このような条件で、(a)一軸引張あるいは圧縮応力を外部から付加した場合、(b)一定速度で加熱または冷却を行った場合について分けて考える。ここで熱サイクルの温度プロファイルを時間の関数として $T(t)$ とおき、温度域を $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$ とおく。等温クリープの場合、 $T(t) = \text{constant}$, $\Delta T = 0$ である。また熱サイクルの温度域における CTE や応力指数、活性化エネルギーの温度による変化は無視する。

(a)の場合、外部から付加した応力を

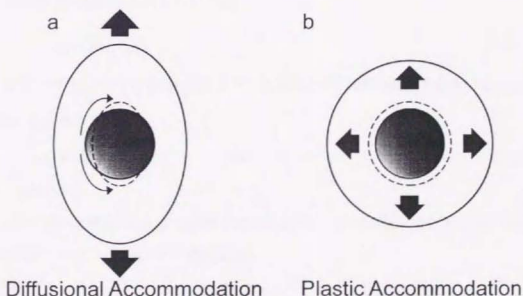


Fig. 2.1 Illustrations of the model for analysis which consists of spherical matrix and inclusion. (a): under uniaxial external load, (b): under heating or cooling at a fixed rate.

$$\sigma_{ij}^0 = \sigma^0 \delta_{ij} \delta_{ji} \quad (2.1)$$

とおく。ここで δ_{ij} はクロネッカーデルタである。マトリックスが介在物によって拘束されていないならば、マトリックスは $\bar{\epsilon}_{ij}^p$ というひずみ速度で一様に塑性変形(クリープ)する。介在物とマトリックスの塑性ひずみのミスマッチが、界面拡散によって完全に緩和されると仮定しているので、界面拡散によるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{ij}^D$ が一様に介在物内に生じているとみなすことができ、 $\dot{\epsilon}_{ij}^D = \bar{\epsilon}_{ij}^p$ となる。

(b)の場合、介在物がマトリックスによって拘束されていないならば、介在物はマトリックスに対して $\dot{\epsilon}_{ij}^T$ というひずみ速度で一様に膨張または収縮する。マトリックス中の体積拡散は十分に遅いので、介在物とマトリックスの熱ひずみのミスマッチ ϵ_{ij}^T を緩和するために、マトリックスは不均一な塑性変形(クリープ)をしなければならない。このときのマトリックスのひずみ速度を $\Delta \dot{\epsilon}_{ij}^p$ と書く。

したがって(a)と(b)が同時に起こった場合の材料中のひずみ速度は、

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \bar{\epsilon}_{ij}^p + \Delta \dot{\epsilon}_{ij}^p \cdots (M) \\ \dot{\epsilon}_{ij}^D + \dot{\epsilon}_{ij}^T \cdots (I) \quad (2.2)$$

と書ける。ここで(M)はマトリックス中、(I)は介在物中を表す。このとき、変形が進んでも材料中に新たな内部応力は発生せず、定常応力分布が達成される。このときの材料中の応力場 σ_{ij} を、偏差成分と静水圧成分に分けて書くと

$$\sigma_{ij} = \sigma'_{ij} + \frac{1}{3} \sigma_{kk} \delta_{ij} \quad (2.3)$$

となるので、マトリックス中の偏差応力 σ'_{ij} は、(2.2)式から位置に依存する成分 $\Delta \sigma'_{ij}$ と依存しない成分 $\bar{\sigma}'_{ij}$ を用いて、

$$\sigma'_{ij} = \bar{\sigma}'_{ij} + \Delta \sigma'_{ij} \quad (M) \quad (2.4)$$

と表すことができる。

マトリックスがべき乗則(通常応力指数 n は3以上)クリープ変形をすると考えると、準定常状態におけるマトリックス中のひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{ij}$ は、

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \bar{\epsilon}_{ij}^p + \Delta \dot{\epsilon}_{ij}^p = \frac{1}{2} B \left[\frac{1}{2} \sigma'_{kk} \sigma'_{kk} \right]^{\frac{1}{2}(n-1)} \sigma'_{ij} \quad (2.5)$$

という式で記述される。 B は温度に依存する定数である。(2.5)式に(2.4)式を代入すると、

$$\bar{\varepsilon}_{ij}^p + \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p = \frac{3}{2} B \left[\frac{3}{2} (\bar{\sigma}_{ij}' + \Delta \sigma_{ij}') (\bar{\sigma}_{ij}' + \Delta \sigma_{ij}') \right]^{\frac{n-1}{2}} (\bar{\sigma}_{ij}' + \Delta \sigma_{ij}') \quad (M) \quad (2.6)$$

または

$$\bar{\sigma}_{ij}' + \Delta \sigma_{ij}' = \frac{2}{3} B^{-1/n} \left[\frac{2}{3} (\bar{\varepsilon}_{ij}^p + \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p) (\bar{\varepsilon}_{ij}^p + \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p) \right]^{-\frac{n-1}{2}} (\bar{\varepsilon}_{ij}^p + \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p) \quad (M) \quad (2.7)$$

と書ける。

一方、 $\bar{\sigma}_{ij}'$ は σ_{ij}' をマトリックス全体で体積平均することにより得られる。

$$\bar{\sigma}_{ij}' = \frac{1}{(1-f)V} \int_M \sigma_{ij}' dx = \frac{1}{1-f} (\sigma_{ij}^A - \frac{1}{3} \sigma_{kk}^A \delta_{ij}) \quad (M) \quad (2.8)$$

(i) $\bar{\sigma}_{ij}' \ll \Delta \sigma_{ij}'$ つまり $\bar{\varepsilon}_{ij}^p \ll \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p$ であるならば、(2.7)式は、

$$\Delta \sigma_{ij}' = \frac{2}{3} B^{-1/n} \left[\frac{2}{3} \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p \right]^{-\frac{n-1}{2}} \Delta \bar{\varepsilon}_{ij}^p \quad (M) \quad (2.9)$$

と変形でき、

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_{ij} &= \frac{3}{2} B \left[\left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{ij}' \Delta \sigma_{ij}' \right)^{\frac{n-1}{2}} + (n-1) \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{ij}' \Delta \sigma_{ij}' \right)^{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{kk}' \bar{\sigma}_{kk}' \right) \right] (\bar{\sigma}_{ij}' + \Delta \sigma_{ij}') \\ &= \frac{3}{2} B \left[\left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{ij}' \Delta \sigma_{ij}' \right)^{\frac{n-1}{2}} \bar{\sigma}_{ij}' + \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{ij}' \Delta \sigma_{ij}' \right)^{\frac{n-1}{2}} \Delta \sigma_{ij}' + (n-1) \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{ij}' \Delta \sigma_{ij}' \right)^{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma_{kk}' \bar{\sigma}_{kk}' \right) \Delta \sigma_{ij}' \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

となる。

(b)の状況は温度変化 ΔT によって転位がパンチング[56,57]されたときみなせるので、介在物が球形の場合、マトリックス中の塑性ひずみを位置の関数として、

$$\varepsilon_{ij}^p = \varepsilon \cdot \frac{a^3}{x^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{x^2} \right) \quad (M) \quad (2.11)$$

と書くことができる[58]。(2.11)式より、マトリックス中のひずみ速度は、

$$\Delta \dot{\varepsilon}_{ij}^p = \Delta \alpha \dot{T} \frac{a^3}{x^3} \left(\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{x^2} \right) \quad (M) \quad (2.12)$$

となるので、(2.12)式を(2.9)式に代入すると、

$$\Delta \sigma_{ij}' = \frac{1}{3} \frac{\Delta \alpha \dot{T}}{|\Delta \alpha \dot{T}|} \left[\frac{|\Delta \alpha \dot{T}|}{B} \frac{2a^3}{x^3} \right]^{1/n} \left(\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{x^2} \right) \quad (M) \quad (2.13)$$

となる。(2.10)式の両辺をマトリックス全体で体積平均すると、 $\Delta \sigma_{ij}'$ は等方的なので $\Delta \sigma_{ij}'$ のみ

の項はゼロとなり,

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \frac{1}{(1-f)V} \int_M \frac{3}{2} B \left[\left(\frac{3}{2} \Delta \sigma'_{ij} \Delta \sigma'_{ij} \right)^{\frac{n-1}{2}} \bar{\sigma}'_{ij} + (n-1) \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma'_{ij} \Delta \sigma'_{ij} \right)^{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{3}{2} \Delta \sigma'_{ij} \bar{\sigma}'_{ij} \right) \Delta \sigma'_{ij} \right] dx \quad (2.14)$$

となる。ここで(2.8)式と(2.13)式から,

$$\frac{3}{2} \Delta \sigma'_{ij} \Delta \sigma'_{ij} = \left[\frac{|\Delta \alpha \dot{T}|}{B} \frac{2a^3}{x^3} \right]^{2/n} \quad (M) \quad (2.15)$$

$$\frac{3}{2} \Delta \sigma'_{ij} \bar{\sigma}'_{ij} = \frac{\sigma^0}{2(1-f)} \frac{\Delta \alpha \dot{T}}{|\Delta \alpha \dot{T}|} \left[\frac{|\Delta \alpha \dot{T}|}{B} \frac{2a^3}{x^3} \right]^{1/n} \left(1 - \frac{3x_1^2}{x^2} \right) \quad (M) \quad (2.16)$$

であるから、これらを(2.14)式に代入すると,

$$\bar{\epsilon}_{ij} = |\Delta \alpha \dot{T}|^{1-1/n} B^{1/n} \frac{2n(n+4)}{2^{1/n} 5} \frac{(1-f^{1/n})f}{(1-f)^2 f^{1/n}} \sigma^0 \left[\frac{3}{2} \delta_{ij} \delta_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right] \quad (M) \quad (2.17)$$

となり、平均ひずみ速度と付加応力の線形クリープ式が得られる。

(ii) $\bar{\sigma}'_{ij} \gg \Delta \sigma'_{ij}$ つまり $\bar{\epsilon}_{ij}^p \gg \Delta \epsilon_{ij}^p$ であるならば、(2.6)式は,

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \bar{\epsilon}_{ij}^p = \frac{3}{2} B \left[\frac{3}{2} \bar{\sigma}'_{ij} \bar{\sigma}'_{ij} \right]^{\frac{n-1}{2}} \bar{\sigma}'_{ij} \quad (M) \quad (2.18)$$

となる。(2.8)式を(2.18)式に代入すると,

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \frac{B}{(1-f)^n} (\sigma^0)^n \left[\frac{3}{2} \delta_{ij} \delta_{ij} - \frac{1}{2} \delta_{ij} \right] \quad (M) \quad (2.19)$$

となる。(2.19)式は、高応力域においてマトリックスが、付加応力 σ^0 の n 乗に比例したひずみ速度でクリープ変形することを意味する。

(2.17)式を時間の関数としての温度を含む形式に書き直すと、ひずみ速度は

$$\dot{\epsilon}(t) = K^{1/n} |\Delta \alpha \dot{T}(t)|^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT(t)}\right) \sigma^0 \frac{(1-f^{1/n})f}{(1-f)^2 f^{1/n}} \frac{2n(n+4)}{2^{1/n} 5} \quad (2.20)$$

と表せる。ここで $B = K \exp(-Q/RT(t))$ である。(2.20)式を半サイクルあたりの時間 Δt で平均すると、平均ひずみ速度は

$$\bar{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \dot{\epsilon}(t) dt \quad (2.21)$$

となるので、熱サイクル中の等価温度 T_{eq} は,

$$\left| \dot{T} \right|^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) = \frac{1}{\Delta T} \int_0^M \left| \dot{T}(t) \right|^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT(t)}\right) dt \quad (2.22)$$

という式で定義できる。ここで $|\dot{T}| = 2\Delta T/\Delta t$ は熱サイクルの平均の加熱冷却速度である。三角波形のような加熱冷却速度が一定の熱サイクルの場合、(2.22)式は

$$\exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{Q}{nRT}\right) dT \quad (2.23)$$

と簡単になる。等価温度を用いて(2.21)式を書き直すと、

$$\bar{\epsilon} = K^{1/n} \left[\Delta \alpha \dot{T} \right]^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \sigma^0 \frac{(1-f^{1/n})f}{(1-f)^2 f^{1/n}} \frac{2n(n+4)}{2^{1/n}5} \quad (2.24)$$

となる。(2.24)式は平均ひずみ速度が $\exp(-Q/nRT_{eq})$ に比例し、また加熱冷却速度の $1-1/n$ 乗に比例することを意味する。

一方、内部応力の有効応力 $\Delta\sigma'_e$ は、(2.13)式より

$$\Delta\sigma'_e = K^{-1/n} \left[\Delta \alpha \dot{T} \right]^{1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \left[\frac{2a^3}{x^3} \right]^{1/n} \quad (2.25)$$

と計算される。(2.25)式は誘起される内部応力が、等価温度に依存することを意味する。

2.3. Greenwood らの変形モデル

Greenwood らは、低付加応力域で変態塑性ひずみと付加応力が線形関係となり、また加熱冷却速度によって変態塑性ひずみが影響されないという実験結果を得、それを説明するために次のような仮定に基づく変形モデル(内部応力説)を提唱した。

- (i) 変態進行中に変態体積変化 $\Delta V/V$ により内部応力が発生し、これにより弱い相が降伏し、強い相は弾性変形のみ生じる。
- (ii) 材料は剛塑性体と仮定し、降伏は Mises の条件に従い、降伏後の変形は Lévy-Mises の式で表される。

以上の仮定から、変態超塑性における 1 サイクルあたりの変態塑性ひずみ ϵ_c と付加応力 σ^0 の関係式は、

$$\epsilon_c = \frac{5}{3} \frac{|\Delta V|}{V} \frac{\sigma^0}{\sigma_Y} \quad (2.26)$$

と記述される。ここで σ_Y は軟質相の降伏応力である。通常、相変態は材料がクリープ変形するような高温域で生じるため、軟質相が応力指数 n のべき乗則に従ってクリープすると仮定すれば、(2.26)式は

$$\epsilon_c = \sigma^0 \left| \frac{\Delta V}{V} \right| \left(\frac{5n}{4n+1} \right) \frac{4}{3I_0} \quad (2.27)$$

と拡張できる。ここで I_0 が熱サイクル中に材料内部に生じた内部応力を表す。もし $n \rightarrow \infty$, $I_0 \rightarrow \sigma_Y$ と考えれば、(2.27)式は(2.26)式と一致する。

彼らの論文中では内部応力 I_0 の物理的意味が不明瞭であり、その等価温度依存性を議論することができないので、次のように考察する。最初に変態ミスマッチひずみを相変態に要する時間で割ったものを変態ミスマッチひずみ速度 $\dot{\epsilon}_T$ とおく。次にこれがべき乗則クリープによって緩和されると考え、そのときに必要な応力を内部応力 I_0 と仮定すれば、 $\dot{\epsilon}_T$ と I_0 は次の式で関係付けられる。

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{2}{3\Delta t_T} \left| \frac{\Delta V}{V} \right| = K \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) (I_0)^n \quad (2.28)$$

ここで Δt_T ($\Delta t_T < \Delta t$) は相変態時間と逆変態時間の和、 T_{eq} は(2.22)式で定義した熱サイクルの等価温度である。一般に Δt_T と $\Delta V/V$ は、材料によって一定値であるので、変態超塑性では $\dot{\epsilon}_T$ はほぼ一定とみなせる。(2.28)式より内部応力は

$$I_0 = K^{-1/n} (\dot{\epsilon}_T)^{1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \quad (2.29)$$

と記述できるので, (2.29)式を(2.27)式に代入すると, 平均ひずみ速度が,

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon}{\Delta t} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) K^{-1/n} (\dot{\epsilon}_T)^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \sigma^0 \left(\frac{10n}{4n+1}\right) \quad (2.30)$$

と導出される. (2.30)式は変態温度近傍のみについて考えれば, 平均ひずみ速度が, $\exp(-Q/nRT_{eq})$ に比例するという温度依存性が得られることを意味する. また(2.28)式より, $\dot{\epsilon}_T$ は単位時間あたりの温度変化に比例するため, 平均ひずみ速度が加熱冷却速度の $1-1/n$ 乗に比例することも同時に予測される.

2.4. Sherbyらの変形モデル

Sherby らは, CTE のミスマッチによって誘起される内部応力により, べき乗則クリープ変形する材料が低応力域で線形クリープを示すことをうまく説明できる変形モデルを提案し, 平均ひずみ速度と付加応力の定性的関係式を導出した. 元々この考え方は, Wu ら[59]によって低応力における等温線形クリープである Harper-Dorn クリープの変形モデルとして提案された[60]が, 現在このモデルは Harper-Dorn クリープに適用できないことが指摘されている[61].

彼らは, Garofalo の hyperbolic sine にしたがうべき乗則でクリープ変形すると仮定したが, ここでは簡単のために次のようなべき乗則クリープで考える.

$$\dot{\varepsilon} = K \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sigma^n \quad (2.31)$$

このとき材料に熱サイクルを付加すると, ある一定の内部応力 σ_i が生じ, その半分が外力による変形を促進し, もう半分が抑制すると考えると(2.31)式は

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} K \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) \left\{ \left| \sigma^0 + \sigma_i \right|^n + \frac{|\sigma^0 - \sigma_i|}{(\sigma^0 - \sigma_i)} \left| \sigma^0 - \sigma_i \right|^n \right\} \quad (2.32)$$

と書ける. T_{eq} は前に定義した等価温度である. 彼らは単に拡散係数を積分平均することにより有効拡散係数を定義したが, 厳密にはこの考え方は我々の等価温度と異なる.

付加応力が十分大きい領域($|\sigma^0| \gg |\sigma_i|$)では, (2.32)式は(2.31)式と一致し, 熱サイクルクリープ速度は等温クリープ速度と一致する. 一方, 付加応力が十分小さい領域($|\sigma^0| \ll |\sigma_i|$)では, (2.32)式は

$$\bar{\varepsilon} = nK \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) (\sigma_i)^{n-1} \sigma^0 \quad (2.33)$$

となる. しかしながら彼らを用いた内部応力の物理的意味は不明瞭であるので, 本論文では, 前節と同様に熱サイクルによって生じた CTE ミスマッチひずみ ε_{CTE} をべき乗則クリープによりその場で緩和されるために必要な応力であると考える,

$$\dot{\varepsilon}_{CTE} = \frac{2}{\Delta t} |\Delta \alpha \Delta T| = K \exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) (\sigma_i)^n \quad (2.34)$$

という関係式を仮定した. したがって内部応力は,

$$\sigma_i = K^{-1/n} (\dot{\varepsilon}_{CTE})^{1/n} \exp\left(\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) \quad (2.35)$$

と書ける。(2.35)式を(2.33)式に代入すると、平均ひずみ速度は

$$\bar{\dot{\epsilon}} = K^{1/n} (\dot{\epsilon}_{\text{CTE}})^{1-1/n} \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{\text{eq}}}\right) \sigma^0 n \quad (2.36)$$

となる。(2.36)式より、CTE ミスマッチ超塑性における見かけの活性化エネルギーが、 Q/n に相当することがわかる。また(2.34)式より、 $\dot{\epsilon}_{\text{CTE}}$ は単位時間あたりの温度変化に比例するため、平均ひずみ速度が加熱冷却速度の $1-1/n$ 乗に比例することも予測される。

2.5. 変形モデルの比較と構成方程式の一般化

2.2-2.4 節において, 3 種類の変形モデルの再検討, 一般化をすることにより得られた線形クリープ式を比較したものが Table 2.1 である. Table の右側は, それぞれの構成方程式からミスマッチひずみ速度 ($|\Delta\alpha\dot{T}|$, $\dot{\epsilon}_T$, $\dot{\epsilon}_{CTE}$), 等価温度 T_{eq} に関する項を抜き出したものである. 変態超塑性の場合, 内部応力は相変態中にのみ生じるので, 熱サイクルを相変態の温度域でのみ付加するならば $\Delta T_f/\Delta t=1$ となる. Table 2.1 より, 異なる変形機構に関して導出された構成方程式において, 平均ひずみ速度がミスマッチひずみ速度の $1-1/n$ 乗に比例し, 見かけの活性化エネルギーが Q/n に相当することが明らかとなった.

この結果は, 内部応力超塑性の構成方程式が,

$$\dot{\bar{\epsilon}} = A \sigma^0 (\dot{\epsilon}_{ms})^{1-1/n} \exp(-Q/nRT_{eq}) \quad (2.37)$$

という式で一般的に記述できることを意味する. ここで A は定数であり, 変形機構に応じて (2.37) 式中のミスマッチひずみ $\dot{\epsilon}_{ms}$ を設定することにより, 変態超塑性, 異方性 CTE ミスマッチ超塑性, 複合材 CTE ミスマッチ超塑性のどれについても記述できる. また内部応力超塑性とは, 連続的な外的環境変化を付加することにより誘起されるミスマッチひずみ増分を, ペキ乗則クリープによりその場で緩和するような条件で, 外力による巨視的変形が促進される現象であると結論づけることができる.

Table 2.1 Comparison of three constitutive equations.

	Average strain rate	Dependence on	
		Mismatch strain rate	Equivalent temperature
Sato ら	$\dot{\bar{\epsilon}} = K^{1/n} \Delta\alpha\dot{T} ^{1-1/n} \exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}}) \times \frac{(1-f)^{1/n}}{(1-f)^2 f^{1/n}} \frac{2n(n+4)}{2^{1/n} 5}$	$ \Delta\alpha\dot{T} ^{1-1/n}$	$\exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}})$
Greenwood ら	$\dot{\bar{\epsilon}} = (\frac{\Delta T_f}{\Delta t}) K^{1/n} (\dot{\epsilon}_T)^{1-1/n} \exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}}) \times \frac{10n}{4n+1}$	$(\dot{\epsilon}_T)^{1-1/n}$	$\exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}})$
Sherby ら	$\dot{\bar{\epsilon}} = K^{1/n} (\dot{\epsilon}_{CTE})^{1-1/n} \exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}}) \times n$	$(\dot{\epsilon}_{CTE})^{1-1/n}$	$\exp(-\frac{Q}{nRT_{eq}})$

2.6. 等温クリープの構成方程式との比較

定常クリープの変形機構は、応力、温度、結晶粒径などの違いによりいくつかに分類できる。これらをわかりやすく記述した変形機構領域図[62,63]には、べき乗則クリープ、微細粒超塑性、拡散クリープ、Harper-Dorn クリープの4種類が挙げられている。ここでは前節で得られた内部応力超塑性の構成方程式と、理論的、経験的に導出されている上記の4種類のクリープの構成方程式を比較し、その違いについて議論する。

微細粒超塑性は、等温で微細な結晶粒の粒界すべりによって変形が進行する。通常結晶粒径は10 μm 以下であり、また応力指数 n も、 $1 < n < 3$ であり $n=1$ になることはないので両者は明確に区別できる。またべき乗則クリープとの違いも理論の展開の過程で述べているので省略する。

内部応力超塑性と同様に、低応力域で線形挙動を示す拡散クリープとHarper-Dorn クリープの変形機構[64]は、以下のように説明される。

(i) Nabarro-Herring クリープ[65]

結晶粒内を原子(空孔)が体積拡散することにより変形が進行する拡散クリープ[66,67]であり、定常クリープ式は

$$\dot{\epsilon} = A_{\text{NH}} \frac{D_L \Omega}{kT} \frac{\sigma}{d^2} \quad (2.38)$$

と記述される。ここで Ω は原子体積であり、定数 A_{NH} はだいたい40である。ひずみ速度は格子拡散係数 D_L に比例し、結晶粒径 d の2乗に反比例する。融点の0.8以上の比較的高温域で生じ、クリープの活性化エネルギーは格子拡散の活性化エネルギーに等しい。

(ii) Coble クリープ[68]

結晶粒界に沿って原子(空孔)が粒界拡散することにより変形が進行する拡散クリープであり、定常クリープ式は

$$\dot{\epsilon} = A_C \frac{\delta D_{\text{GB}} \Omega}{kT} \frac{\sigma}{d^3} \quad (2.39)$$

と記述される。ここで δ は粒界厚さであり、定数 A_C はだいたい150/ π である。ひずみ速度は粒界拡散係数 D_{GB} に比例し、結晶粒径 d の3乗に反比例する。融点の1/2程度の比較的低温域で生じ、クリープの活性化エネルギーは、粒界拡散の活性化エネルギーに等しい。

(iii) Harper-Dorn クリープ[69,70,71,72,73]

遷移クリープが存在する転位クリープであり、構成方程式は

$$\dot{\epsilon} = A_{\text{HD}} \frac{D_L b}{kT} \sigma \quad (2.40)$$

と記述される。ここで b は Burgers ベクトルであり、定数 A_{HD} は純アルミニウムに関して 1.67×10^{-11} である。ひずみ速度は格子拡散係数 D_L に比例し、結晶粒径に依存しない。融点近くの高温度で生じ、そのひずみ速度は、Nabarro-Herring クリープ式から予測される値よりもずっと大きい。

そもそも平均ひずみ速度が加熱冷却速度 \dot{T} に依存することが、内部応力超塑性と他のクリープとの最大の違いであるが、等温クリープと比較するために \dot{T} の項を無視すると、内部応力超塑性の構成方程式は、

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma \exp\left(-\frac{Q}{nRT_{\text{eq}}}\right) \quad (2.41)$$

と書ける。ここで Q はべき乗則クリープの活性化エネルギーであり、格子拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。(2.41)式を(2.38), (2.39), (2.40)式と比較すると、ひずみ速度の温度依存性が全く異なることがわかる。したがって3種類の等温線形クリープと内部応力超塑性とは低応力域においてひずみ速度が応力の比例するという点では一致しているが見かけの活性化エネルギーが異なるため明確に区別できることがわかる。言い換えれば、 Q/n という見かけの活性化エネルギーを有する変形機構は内部応力超塑性しか有り得ないため、引張りクリープ試験による巨大延性を示すことなしに変形機構を決めることができる。

2.7. まとめ

3種類の内部応力超塑性モデルを再検討することにより、一般化された内部応力超塑性の構成方程式を導出した。

$$\dot{\bar{\epsilon}} = A \sigma^0 (\dot{\epsilon}_{\text{ms}})^{1-1/n} \exp(-Q/nRT_{\text{eq}})$$

この式は、平均ひずみ速度が付加応力、ミスマッチひずみ速度の $1-1/n$ 乗に比例し、見かけの活性化エネルギーが Q/n になることを意味する。変態超塑性、異方性CTEミスマッチ超塑性、複合材CTEミスマッチ超塑性といった変形機構に応じてミスマッチひずみを設定することにより、上式ですべての内部応力超塑性挙動を定性的に記述することができる。また定数 A が定まれば、等温クリープ式から定量的な平均ひずみ速度の予測が可能である。上式は温度変化だけでなく、いかなる外的環境変化によって誘起される内部応力超塑性に関しても成り立つ。

以上の結果より、内部応力超塑性とは、連続的な外的環境変化を付加することにより誘起されるミスマッチひずみ増分を、べき乗則クリープによりその場で緩和するような条件で、外力による巨視的変形が促進される現象であると述べることができる。

Appendix 2A

マイクロメカニクスにおける基本的な概念である eigen ひずみと等価介在物法について簡単に説明する。詳しくは文献[74]に記述されている。

CTE が α の一様で等方的な物体 Ω が、均一な温度変化 ΔT をしたと仮定する。このとき外からの束縛がなければ、生じるひずみは

$$\varepsilon_{mn}^* = \alpha \Delta T \delta_{mn} \quad (2A1)$$

となる。このような非弾性ひずみを eigen ひずみと呼び、“*”を添えて記述するのが一般的である。このとき物体のどこにも応力は生じておらず、 $-\varepsilon_{mn}^*$ のひずみを与えてやれば温度変化前の形状に戻る。したがって eigen ひずみを言葉で定義すると、「まわりの拘束がなくて、均一に変形しても応力を生じないような変形があるならば、そのような変形を記述するひずみ」となる。

次に等価介在物法について述べる。一様で等方的な物体 D の中の Ω という領域だけ温度変化(体積変化)したと考える[Fig. 2A1a]。ここで物体 D の弾性定数を C_{ijkl} とする。温度変化の生じる前を基準として温度変化後の物体 D の全ひずみを γ_{mn} とすれば、領域 $D-\Omega$ の応力場は

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} \gamma_{mn} \quad (\text{in } D-\Omega) \quad (2A2)$$

と書ける。一方、 Ω の中の応力場は、温度変化前に $-\varepsilon_{mn}^*$ だったものに γ_{mn} が加わったと考えることにより、

$$\sigma_{ij} = C_{ijmn} (\gamma_{mn} - \varepsilon_{mn}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A3)$$

と書ける。 γ_{mn} は明らかに ε_{mn}^* に依存するため、Eshelby は、様々な形状の Ω について 2 つの関係が、4 階のテンソル S_{ijkl} を用いて

$$\gamma_{kl} = S_{klmn} \varepsilon_{mn}^* \quad (2A4)$$

と書けることを発見した。ここで S_{ijkl} は Eshelby のテンソルと呼ばれる。したがって(2A3)式は、

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} (S_{klmn} \varepsilon_{mn}^* - \varepsilon_{ij}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A5)$$

となり、 Ω の中の応力場が求まる。

次に弾性定数 C_{ijkl}^* の介在物 Ω を含む複合材料 D に外力 σ_{ij}^0 が付加されている状態を考え

る[Fig. 2A1b]. もし D がマトリックスのみから成り立っているならば, 応力場は $\sigma_{ij}^0 = C_{ijk}\varepsilon_{kl}^0$ となる. しかし介在物 Ω が存在するために σ_{ij}^0 は乱される. この乱れを τ_{ij} と書くと, 複合材料の任意の場所の応力場は, $\sigma_{ij}^A = \sigma_{ij}^0 + \tau_{ij}$ となる. 弾性定数 C_{ijk} を用いて Ω 中の応力場を記述すると

$$\sigma_{ij}^0 + \tau_{ij} = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A6)$$

となる. 一方, Ω の中に ε_{mn}^* の未知の eigen ひずみが生じていると考えて, マトリックスの弾性定数 C_{ijk} を用いて Ω 中の応力場を記述すると

$$\sigma_{ij}^0 + \tau_{ij} = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^0 + \varepsilon_{kl}^* - \varepsilon_{kl}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A7)$$

となる. ここで Eshelby のテンソルを用いると, $\varepsilon_{ij}^* = S_{ijmn}\varepsilon_{mn}^*$ であるから,

$$\sigma_{ij}^0 + \tau_{ij} = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^0 + S_{klmn}\varepsilon_{mn}^*) = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^0 + S_{klmn}\varepsilon_{mn}^* - \varepsilon_{kl}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A8)$$

となる. この方程式を解くことにより ε_{mn}^* が求まるので, D 中の応力場を導出することができる.

介在物中に既知のミスマッチひずみ(eigen ひずみ) $\Delta\varepsilon_{mn}^P$ がある場合, 同様に考えれば Ω 中の応力場は弾性定数 C_{ijk} を用いて

$$\Delta\sigma_{ij} = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^* - \Delta\varepsilon_{kl}^P) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A9)$$

と書ける. また未知の eigen ひずみ $\Delta\varepsilon_{mn}^*$ を用いて考えると Ω 中の応力場は

$$\Delta\sigma_{ij} = C_{ijk}(\varepsilon_{kl}^* - \Delta\varepsilon_{kl}^*) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A10)$$

と書ける. ここで Eshelby のテンソルを用いると, $\varepsilon_{ij}^* = S_{ijmn}\varepsilon_{mn}^*$ であるから,

$$\Delta\sigma_{ij} = C_{ijk}(S_{klmn}\Delta\varepsilon_{mn}^* - \Delta\varepsilon_{kl}^*) = C_{ijk}(S_{klmn}\Delta\varepsilon_{mn}^* - \Delta\varepsilon_{kl}^P) \quad (\text{in } \Omega) \quad (2A11)$$

となり, この方程式を解くことにより $\Delta\varepsilon_{mn}^*$ を求めることができる. したがって Ω 中の応力場が得られる.

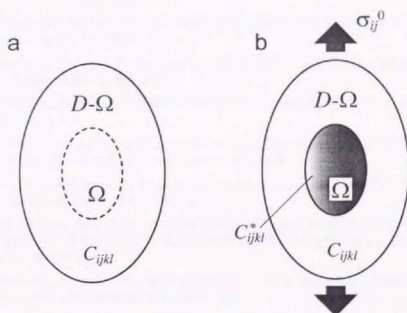


Fig. 2A1 Illustration of equivalent inclusion method. (a) Uniform single phase material. (b) Composite material containing an inclusion Ω .

参考文献

46. "THE TEMPERATURE-CYCLING DEFORMATION OF PARTICLE REINFORCED METAL MATRIX COMPOSITES -- A FINITE ELEMENT STUDY" H. Zhang, G. S. Daehn and R. H. Wagoner, *Scripta metall. mater.* **24**, (1990), 2151.
47. "SIMULATION OF THE PLASTIC RESPONSE OF WHISKER REINFORCED METAL MATRIX COMPOSITES UNDER THERMAL CYCLING CONDITIONS" H. Zhang, G. S. Daehn and R. H. Wagoner, *Scripta metall. mater.* **25**, (1991), 2285.
48. "A MODEL OF INTERNAL STRESS SUPERPLASTICITY BASED ON CONTINUUM MICROMECHANICS" E. Sato and K. Kuribayashi, *Acta metall. mater.* **41**, (1993), 1759.
49. "変態超塑性の連続体力学による解析" 野崎春男, 植杉雄二, 西川幸男, 田村今男, 日本金属学会誌 **50**, (1986), 56.
50. "A NON-LINEAR MODEL FOR INTERNAL STRESS SUPERPLASTICITY" P. Zwigl and D. C. Dunand, *Acta mater.* **45**, (1997), 5285.
51. "A MICROMECHANICAL MODEL FOR TRANSFORMATION PLASTICITY IN STEELS" F. D. Fischer, *Acta metall. mater.* **38**, (1990), 1535.
52. "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems" J. D. Eshelby, *Proc. Roy. Soc. London* **A241**, (1957), 376.
53. "THERMAL RESIDUAL STRESS IN METAL MATRIX COMPOSITE" R. J. Arsenault and M. Taya, *Acta metall.* **35**, (1987), 651.
54. "STRENGTHENING OF A PARTICULATE METAL MATRIX COMPOSITE BY QUENCHING" M. Taya, K. E. Lulay and D. J. Lloyd, *Acta metall. mater.* **39**, (1991), 73.
55. "Plastic Relaxation of Thermoelastic Stress in Aluminum/Ceramic Composites" C. T. Kim, J. K. Lee and M. R. Plichta, *Metall. Trans.* **21A**, (1990), 673.
56. "DISLOCATIONS PUNCHED-OUT AROUND A SHORT FIBER IN A SHORT FIBER METAL MATRIX COMPOSITE SUBJECTED TO UNIFORM TEMPERATURE CHANGE" M. Taya and T. Mori, *Acta metall.* **35**, (1987), 155.
57. "Dislocation Punching From Ceramic/Metal Interfaces" M. Taya and T. Mori, *Trans. ASME, J. Engineering Materials and Technology* **116**, (1994), 408.
58. "DISLOCATION PUNCHING FROM SPHERICAL INCLUSIONS IN A METAL MATRIX COMPOSITE" S. Shibata, M. Taya, T. Mori and T. Mura, *Acta metall. mater.* **40**, (1992), 3141.
59. "UNIFICATION OF HARPER-DORN AND POWER LAW CREEP THROUGH CONSIDERATION OF INTERNAL STRESS" M. Y. Wu and O. D. Sherby, *Acta metall.* **32**, (1984), 1561.
60. "HARPER-DORN CREEP IN PURE METALS" O. A. Ruano, J. Wadsworth and O. D. Sherby, *Acta metall.* **36**, (1988), 1117.
61. "COMMENTS ON THE INTERNAL STRESS MODEL OF HARPER-DORN CREEP" J. N. Wang, *Scripta metall. mater.* **29**, (1993), 1267.
62. "アルミニウムの高温変形機構領域に関する変形速度-変形温度-結晶粒径図" 及川洪, 軽金属 **30**, (1980), 376.
63. "Deformation Mechanism Maps Based on Grain Size" F. A. Mohamed and T. G. Langdon, *Metall. Trans.* **5**, (1974), 2339.
64. "Low stress creep behavior: an examination of Nabarro-Herring and Harper-Dorn creep" D. M. Owen and T. G. Langdon, *Mater. Sci. Eng.* **A216**, (1996), 20.
65. "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid" C. Herring, *J. Appl. Phys.* **21**, (1950), 437.
66. "Fluage par diffusion dans les solides polycristallins" G. B. Gibbs, *Mem. Sci. Rev. Met.* **62**, (1965), 781.

67. “拡散クリープ” 及川洪, 辛島誠一, 日本金属学会報 **11**, (1972), 567.
68. “A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials” R. J. Coble, *J. Appl. Phys.* **34**, (1963), 1679.
69. “VISCOUS CREEP OF ALUMINUM NEAR ITS MELTING TEMPERATURE” J. Harper and J. E. Dorn, *Acta metall.* **5**, (1957), 654.
70. “An Evaluation of the Rate-controlling flow process in Harper-dorn Creep” J. N. Wang and T. G. Langdon, *Acta metall. mater.* **42**, (1994), 2487.
71. “HARPER-DORN CREEP IN ALPHA-ZIRCONIUM” J. Novotný, J. Fiala and J. . adek, *Acta metall.* **33**, (1985), 905.
72. “Harper-Dorn creep in polycrystalline $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaTiO_3$ and $(Co_{0.5}Mg_{0.5}O)$ ” J. N. Wang, T. Shimamoto and M. Toriumi, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, (1994), 1451.
73. “CREEP OF ALPHA-TITANIUM AT LOW STRESSES” G. Malakondaiah and P. R. Rao, *Acta Metall.* **29**, (1981), 1263.
74. “マイクロメカニクス” 村外志夫, 森勉, 培風館, (1976).

第3章

実験的検証

第3章 実験的検証

3.1. 緒言

本章の目的は、前章の理論的解析により得られた内部応力超塑性の構成方程式、

$$\bar{\epsilon} = A\sigma^0(\dot{\epsilon}_{\min})^{1-1/n} \exp(-Q/nRT_{eq}) \quad (3.1)$$

の妥当性を実験的に検証することである。つまり平均ひずみ速度 $\bar{\epsilon}$ がミスマッチひずみ ϵ_{\min} の $1-1/n$ 乗に比例すること、熱サイクルクリープの見かけの活性化エネルギーが Q/n に相当することを確かめる。そのために定量的に解析可能な Sato らの変形モデルを基本として、複合材 CTE ミスマッチ超塑性の場合を考える。また Sato らのモデルの定量的妥当性についても評価する。

実験に使用する試料として、モデルの仮定を満足するような粒子分散 MMC を選ばなければならない。また分散強化型合金[75,76]の高温クリープ変形を詳細に検討するためには、寸法のばらつきが少なく、単純な形状を有し、熱的に安定でしかも転位の運動に対して十分障害となり得るような粒子を含む合金を用いること、母相金属の単体としての高温変形機構がよく調べられていることが必要となる。上記の条件を満たす材料として本研究では、球形に近い Be 粒子がマトリックス中に均一分散する Al-Be 共晶合金[77,78,79]を選択した。

平衡状態図[Fig. 3.1][80]から明らかなように、Al 相と Be 相は互いに非固溶であるため、マ

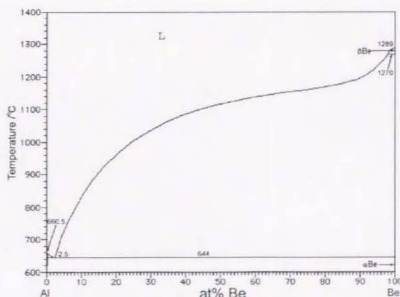


Fig. 3.1 Phase diagram of Al-Be binary system.

トリックスをほぼ純アルミニウムとみなせる。Be 相は hcp 構造で fcc 構造の Al 相と非整合であり、その融点(1560 K)はアルミニウムのそれ(933 K)よりも十分高く、剛性率もアルミニウムの5倍以上に達する。したがって Be 相は高温においても転位に対し十分な障害になり得るものと考えられる。また共晶合金のため、Al-SiC 複合材料においてクリープ破断強度に影響を及ぼすマトリックスと介在物の界面剥離[81,82]をほとんど無視できる。

Be 粒子の大きさは $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるので、外力による塑性ひずみのミスマッチは、マトリックスと介在物の界面における界面拡散によって速やかに緩和される[Appendix 3A]と考えられる。したがって Al-Be 共晶合金は、第2章で述べた複合材 CTE ミスマッチ超塑性に関する Sato らのモデルの仮定を満足する理想的な材料である。

3.2. 実験方法

3.2.1. 試験片

平野清左衛門商店より購入した Al-2.5wt%Be 母合金と 99.99%アルミニウム地金を大気中でアルミナるつばを用いて溶解、金型鑄造することにより、Al-Be 共晶合金のインゴットを作製した。スタンダード試験株式会社の化学分析によると、インゴットの組成は 0.8wt%Be であった。作製したインゴットを押し出し比 18 の熱間押し出し加工することにより、直径 14mm の丸棒材を得た。これを 873 K のソルトバス中で 250ks 焼鈍した後、円筒型圧縮試験片(長さ 10mm, 外径 6 mm, 内径 4 mm)とゲージ部の直径 9 mm, 長さ 20 mm の丸棒型引張り試験片に切削加工した。それぞれの試料軸は押し出し方向に一致する。

試験片の断面を機械研磨後に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した組織写真が Fig. 3.2a である。結晶粒内に分散した Be 粒子(白色)の粒径は、結晶粒界で $2.4\text{ }\mu\text{m}$ 、粒内で $0.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、両方ともほぼ球状であった。Be 粒子の 1/3 は結晶粒界に、2/3 は粒内に晶出していた。粒界に晶出している Be 粒子の周りに生じたミスマッチひずみは、粒界拡散によって速やかに緩和され、内部応力場の形成に寄与しないと考えられるので、定量的解析には、状態図から計算した体積分率である 1.2%ではなく、その 2/3 の $f=0.008$ を使用する。一方、HF 水溶液でマトリックスの結晶粒界をエッチングし、光学顕微鏡を用いて観察した組織写真が Fig. 3.2b である。Al マトリックスの結晶粒径は約 $50\text{ }\mu\text{m}$ と大きいので、本材料は微細粒超塑性を示さないと考えられる。

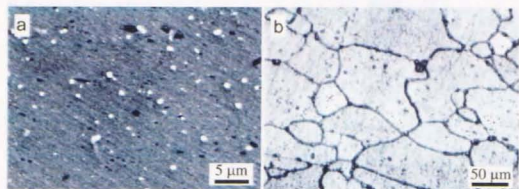


Fig. 3.2 (a) SEM and (b) optical micrographs of creep test specimens. Fine Be particles are dispersed in the Al matrix grains and the average crystal grain size of Al matrix is $50\text{ }\mu\text{m}$.

3.2.2. クリープ試験

急速な加熱と冷却を実現するために、電気炉による直接加熱方式ではなく高周波コイルによる誘導加熱方式のクリープ試験装置を用いた。圧縮クリープ試験は、高周波コイルによる誘導加熱と差動トランスによる変位の偏差測定が可能な富士電波工機株式会社製の熱膨張測定装置[Fig. 3.3a]を用いて行った。試験片に石英製の治具を介して鉛直方向に一定荷重を負荷した。試験片の上面と下面の変位の偏差を2本の石英棒を介した差動トランスで読みとり、試験片の変位を検出した。

引張りクリープ試験は、鷺宮株式会社製の油圧サーボ型疲労試験機と富士電波工機株式会社製の高周波加熱装置を組み合わせた装置[Fig. 3.3b]を用いて行った。この場合、試験片の変位を下部の治具の変位として測定したため、測定精度は圧縮クリープ試験よりもやや

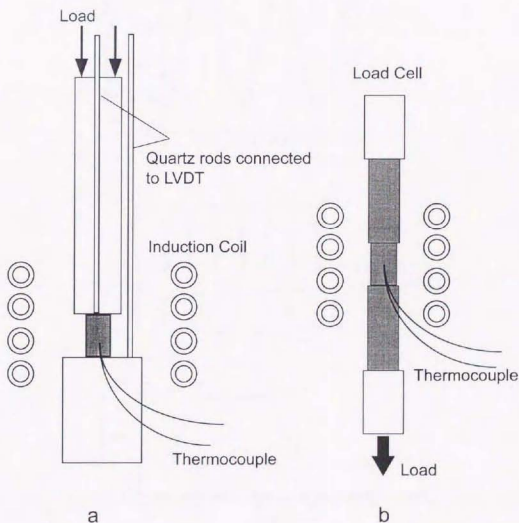


Fig. 3.3 Schematic diagrams of (a) compression and (b) tensile creep test apparatus.

下がる。両方とも R-type 熱電対を試験片の表面にスポット溶接して試験片の温度を測定し、PID による制御を行った。

過去の熱サイクルクリープの研究では、Fig. 3.4 に示すような様々な温度プロファイルの熱サイクルが使用されていたため、定量的な解析が困難であった。本研究では詳細な解析を行うために、すべての熱サイクルクリープ試験に関して加熱冷却速度と温度幅一定の三角波形の熱サイクルを付加した。Fig. 3.5 は、本研究における典型的な熱サイクル圧縮クリープ試験の温度とひずみのチャートである。熱サイクルクリープ速度は変形が定常に達した時点で破線のような直線を引き、その傾きを平均ひずみ速度として算出した。熱サイクル圧縮クリ

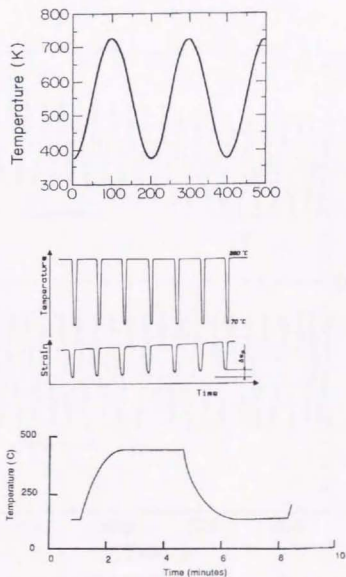


Fig. 3.4 Illustrations of the temperature profiles used in the previous studies.

ープ試験の加熱冷却の反転時における設定温度と実際の温度との誤差は、 ± 3 K 以内であったが、熱サイクル引張りクリープ試験では試験片が大きいため誤差は ± 10 K 程度であった。

Al-Be 共晶合金のクリープの活性化エネルギーは、アルミニウムの格子自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しく、 $Q = 146$ kJ/mol と報告されている[77]。等温クリープと熱サイクルクリープを比較するための等価温度を厳密に計算するためには(2.22)式を使用しなければならないが、一般にべき乗則クリープの応力指数は物性値として容易に知ることができないので、本研究では等価温度を、簡単に次の式から求めた。

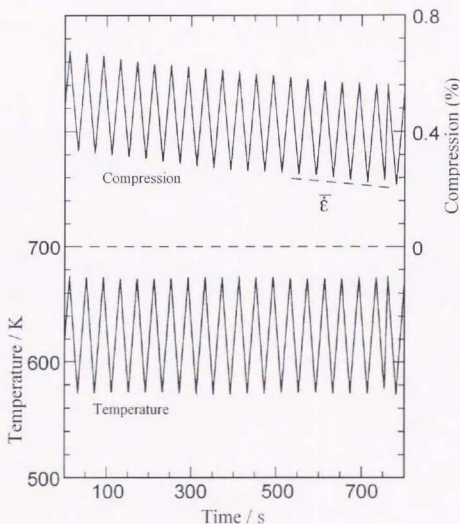


Fig. 3.5 Typical experimental chart of thermal cycling compression creep test. The heating and cooling rates and temperature range for thermal cycling are 5 K/s and 573–673 K, respectively. Broken line shows an average strain rate of thermal cycling creep.

$$\exp\left(-\frac{Q}{RT_{eq}}\right) = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dT \quad (3.2)$$

ここで T_{min} , T_{max} は、熱サイクルの最低、最高温度である。熱サイクルの温度域が 573–673 K の場合、(3.2)式から等価温度は 638 K と算出できる。したがってこの温度を等温クリープ試験温度とした。

3.3. 熱サイクル引張りクリープ試験

温度域 673~773 K, 加熱冷却速度 15 K/s で熱サイクル引張りクリープ試験を行った結果を Fig. 3.6 に示す。上が試験前, 下が試験後の引張り試験片写真である。ネジがついている部分に熱電対を固定し, 上下の温度が等しくなるように温度を制御した。荷重一定で試験を行い, 初期付加応力は 1.7 MPa であった。

試験片は鋭いくびれが生じることなく変形し, 最後は脆性的に破断した。これは, 典型的なクリープ破断ではなく, 熱電対部分がコイルの加熱部分からはずれることにより急激に中心部分の温度が上昇したためである。破断後のゲージ部長さは, 20 mm から 60 mm に変化しており, 約 200% の破断伸びが得られた。破断後の試験片内部に大きなキャビティは観察されなかった。この結果は, 熱サイクルを付加しながら引張ることにより, Al-Be 共晶合金が内部応力超塑性的に変形したことを意味する。

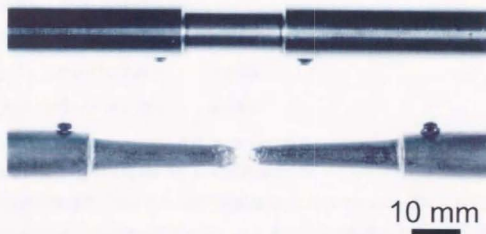


Fig. 3.6 Photograph of thermal cycling tensile creep specimens deformed to fracture. Initial applied stress was 1.7 MPa, temperature range was 673~773 K, heating and cooling rates were 15 K/s, and total elongation to fracture was about 200%.

3.4. Sato らのモデルの定量的評価

Fig. 3.7 は、温度域を 573–673 K に保ち、加熱冷却速度を 10, 5, 2 K/s と変化させて熱サイクル圧縮クリープ試験を行った結果と、等価温度(638 K)で等温圧縮クリープ試験を行った結果について、ひずみ速度と付加応力の関係を両対数グラフにプロットしたものである。等温クリープは、高応力域で $n=7$ のべき乗則クリープを示し、この応力域において実験値は $\dot{\epsilon}/s^{-1} = 6.24 \times 10^{-11} (\sigma^0/\text{MPa})^7$ という速度式でフィッティングすることができる。また低応力域では、応力指数 1 の拡散クリープとなった。

熱サイクルクリープは、高応力域では等温クリープに漸近し、応力が低下するにつれて応力指数も低下し、応力指数 1 の線形クリープ領域が出現した。さらに応力が低下すると再び応力指数は増加した。今後、この応力指数 1 の領域を超塑性域と呼ぶ。超塑性域において生じている内部応力の大きさを見積もると、等温クリープのべき乗則クリープの領域に相当する[Appendix 3B]。したがって温度変化によって生じた熱ひずみのミスマッチは、べき乗則クリープにより塑性緩和されると考えられる。

それぞれのグラフ中の破線は、複合材 CTE ミスマッチ超塑性に関する Sato らのモデルの (2.24) 式を用いて計算した予測値であり、

$$\bar{\epsilon}_{\text{th}}/s^{-1} = 3.79 \times 10^{-6} (\sigma^0/\text{MPa}) \quad \text{at } 10 \text{ K/s}$$

$$\bar{\epsilon}_{\text{th}}/s^{-1} = 2.09 \times 10^{-6} (\sigma^0/\text{MPa}) \quad \text{at } 5 \text{ K/s}$$

$$\bar{\epsilon}_{\text{th}}/s^{-1} = 9.53 \times 10^{-7} (\sigma^0/\text{MPa}) \quad \text{at } 2 \text{ K/s}$$

という速度式で表される。ここで 638 K におけるアルミニウムと Be の CTE として、 $\alpha_{\text{Al}} = 3.02 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Be}} = 1.68 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ という値を使用した。

3 つの加熱冷却速度に関する予測値と実験値は、2 倍以内でよく一致しており、Sato らの変形モデルの定量的妥当性が証明された。またすべての実験値が予測値をわずかに下回った原因については、後で議論する。

付加応力が極めて小さい領域では、熱サイクルクリープは線形クリープを示さなくなる。これは拡散クリープが関与していると考えられるが、現在のところ不明である。

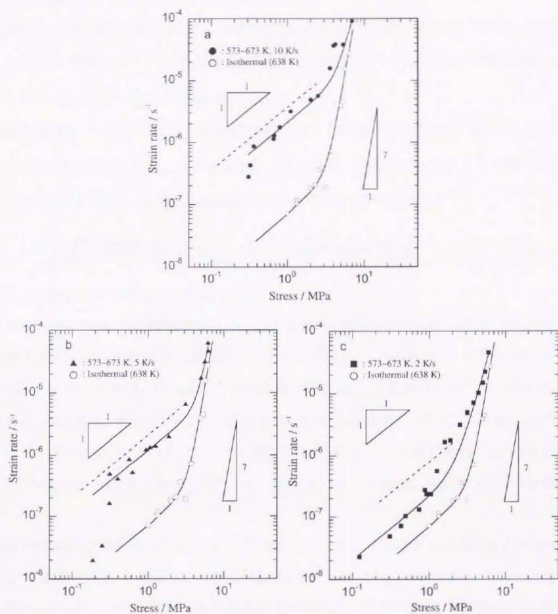


Fig. 3.7 Thermal cycling and isothermal creep rates as a function of the modulus compensated applied stress in Al-Be alloys. The equivalent temperature of thermal cycling creep tests was calculated as 638 K, and the temperature range, ΔT , was fixed at 100 K. Heating and cooling rates were fixed at (a) 10 K/s, (b) 5 K/s, and (c) 2 K/s. Broken lines show theoretical values.

低応力域における3種類の熱サイクルクリープ試験結果が、すべて予測値(破線)を下回っていた原因として、加熱冷却の反転に伴う遷移過程の効果が考えられる。つまり加熱冷却の反転後にすぐに内部応力場が形成されるのではなく、いくらかの時間が必要であるので、この分だけ実験値が予測値を下回ったと考えられる。

遷移過程の効果を説明するために加熱冷却の反転後にひずみ速度が、時間とともに増加し、十分な時間が経過すれば予測値 $\dot{\epsilon}_b$ に達すると仮定し、ひずみ速度を時間の関数として

$$\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon}_{bo} + (\dot{\epsilon}_b - \dot{\epsilon}_{bo})[1 - \exp(-C|\dot{T}|t)] \quad (3.3)$$

と定義した[Fig. 3.8a]。ここで $\dot{\epsilon}_{bo}$ は等価温度における等温クリープ速度であり、(3.3)式の境界条件は $t=0$ のとき $\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon}_{bo}$ 、 $t=\infty$ のとき $\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon}_b$ である。また C は K^{-1} の次元を持つフィッティングパラメータである。(3.3)式を時間平均すると平均ひずみ速度は、

$$\bar{\dot{\epsilon}} = \frac{1}{\Delta T} \int_0^{\Delta T} \dot{\epsilon}^* d(|\dot{T}|t) = \bar{\dot{\epsilon}}_b - \frac{1}{C\Delta T} (\dot{\epsilon}_b - \dot{\epsilon}_{bo}) [1 - \exp(-C\Delta T)] \quad (3.4)$$

となり、温度幅 ΔT の関数として記述できる。

上記の予測を実験的に検証するために、等価温度、加熱冷却速度一定で、 ΔT だけを変化させた熱サイクルを試験片に付加し、一定付加応力(1.9 MPa)における平均ひずみ速度を測定した。Fig. 3.8bは、得られたひずみ速度を理論値 $\bar{\dot{\epsilon}}_b$ で規格化したプロットである。ここで $\Delta T=0$ の結果は、等温クリープと一致するが、実際の等温クリープはこの付加応力で拡散クリープを示すため、べき乗則クリープの速度式から算出した。試験結果は、 ΔT が小さいほどひずみ速度が予想値を大きく下回り、 ΔT が大きいほど予測値に漸近するという挙動を示した。

実線は(3.4)式を実験値にフィッティングさせたものである。このとき $1/C=80$ Kと設定することにより、実験値を(3.4)式を用いてきれいにフィッティングすることができた。これらの結果より、熱サイクルクリープ試験には遷移過程が必ず存在し、それが原因で実験値が理論的予測値をやや下回ることが証明された。本実験条件における遷移過程は、 $(C|\dot{T}|)^{-1}=16$ sと見積もることができる。

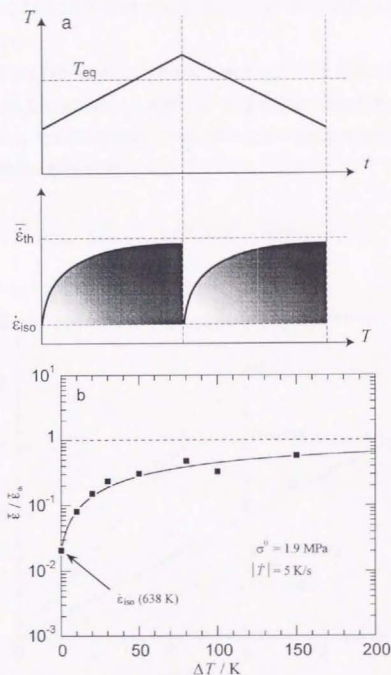


Fig. 3.8 (a) Schematic diagram of the transient process. (b) Relation between thermal cycling creep rates and temperature range subjected to $\sigma^0 = 1.9 \text{ MPa}$. Heating and cooling rates were fixed at 5 K/s . Experimental results were normalized by a theoretical value.

3.5. 平均ひずみ速度の温度プロファイル依存性

平均ひずみ速度の加熱冷却速度依存性について考察する。等価温度、温度幅一定 ($\Delta T = 100$ K) で加熱冷却速度を変化させた熱サイクルを試験片に付加し、一定付加応力 (0.53 MPa) における平均ひずみ速度を測定した [Fig. 3.9]。第2章より平均ひずみ速度が \dot{T} の $(1-1/n)$ 乗に比例することが予測されたので、熱サイクルクリープ速度を $|\dot{T}|^{1-1/n}$ の関数としてプロットした ($n=7$)。

実験値はほぼ直線近似できたので、平均ひずみ速度が $|\dot{T}|^{1-1/n}$ に比例することが確認された。また実験値の定量的値に関しても前節で述べた遷移過程の効果を考慮することにより予測値とよく一致した。これらの結果より、平均ひずみ速度の加熱冷却速度依存性に関する理論的予測が実験的に検証できた。

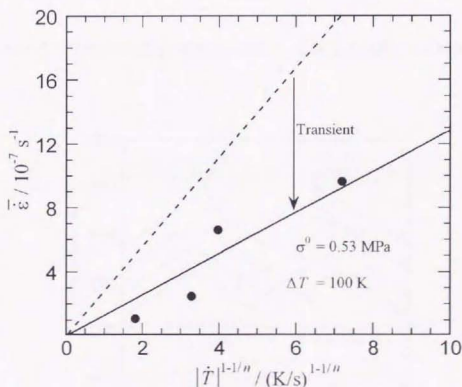


Fig. 3.9 Relation between thermal cycling creep rates and absolute value of heating and cooling rates subjected to $\sigma^0 = 0.53$ MPa. Broken line is theoretical prediction.

3.6. 内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギー

3.6.1. Al-Be 共晶合金

熱サイクルの等価温度、つまり等温クリープにおける試験温度と変形挙動との関係を議論する。一般に高温クリープ変形において、ひずみ速度は試験温度に強く影響を受ける。等温定常クリープにおけるひずみ速度と試験片温度の関係は、Arrhenius の関係より

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.5)$$

という式で記述できる。ここで Q はクリープの活性化エネルギーである。この関係は熱活性化過程と呼ばれ、 Q の値を算出することにより変形機構を推測できる。しかしながら内部応力超塑性において、このような熱活性化過程に関する議論はこれまで全く行われていなかった。この章では内部応力超塑性のひずみ速度と温度の関係を考察する。

温度依存性が研究されなかった一つの理由は、従来の変態超塑性においては一定の変態温度近傍でのみ内部応力が誘起されるため、ひずみ速度に対する温度の影響を考察することが無意味であったからである。しかしながら実際の材料を考えず相変態が任意の温度で生じると仮定すれば変態超塑性においてもひずみ速度の温度依存性を評価できるはずである。

温度プロファイル(加熱冷却速度と温度幅)が等しく、等価温度が異なる4種類の温度域の

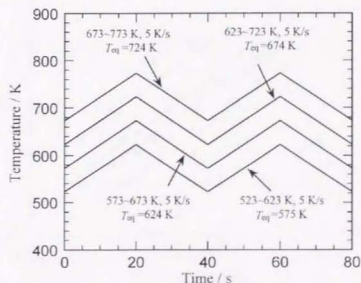


Fig. 3.10 Four types of temperature profiles during thermal cycling compression creep tests in Al-Be eutectic alloy. The thermal cycling has a triangular waveform having fixed heating and cooling rates of 5 K/s and a fixed temperature range of 100 K.

熱サイクル[Fig. 3.10]を用いて、熱サイクル圧縮クリープ試験を行った結果を Fig. 3.11 に示す。すべての温度条件において、低応力域で応力指数 1 の線形クリープが得られた。

解析に使用した各温度域における等価温度と純アルミニウムのヤング率[8384]の物性値を Table 3.1 に示す。ダッシュの記号は、(3.2)式から計算した等価温度と、その温度におけるヤング率である。このように応力指数を用いずに計算しても等価温度はわずかに異ならない。

Fig. 3.11 で得られた結果について、平均ひずみ速度を純アルミニウムの格子拡散係数 D_L と $D_L^{1/n}$ ($n=7$) で規格化し、付加応力を純アルミニウムのヤング率で規格化してプロットしたものが Figs. 3.12a, 3.12b である。3.12a では低応力域における 4 つのデータは全く一致したが、3.12b ではすべて実験データがきれいに一直線上に並んだ。この結果は超塑性域におけるひずみ速度が、 D_L ではなく D_L の $1/n$ 乗に比例することを意味する。

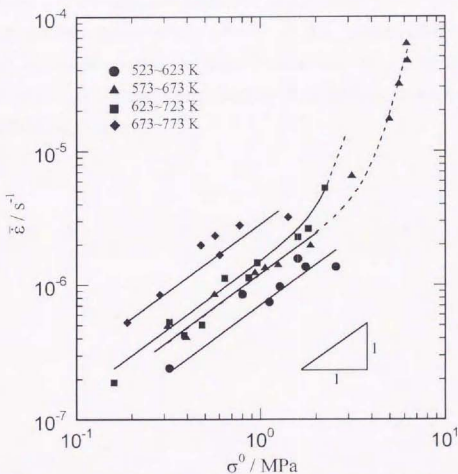


Fig. 3.11 Relation between the thermal cycling compression creep rates and the applied stress in Al-Be eutectic composites. All average strain rates were proportional to the applied stress at low stresses, and this region corresponds to a superplastic region.

Table 3.1 Physical properties used in the analysis.

Temperature Range / K	Equivalent Temperature		Young's Modulus of Pure Al		Lattice Diffusion Coefficient of Pure Al	
	T_{eq} / K	T'_{eq} / K	E / GPa	E' / GPa	D_L / m^2s^{-1}	D'_L / m^2s^{-1}
523-623	575	590	57.8	56.8	4.23×10^{-17}	8.39×10^{-17}
573-673	624	638	54.1	52.6	3.58×10^{-16}	6.25×10^{-16}
623-723	674	686	47.7	46.1	2.39×10^{-15}	3.62×10^{-15}
673-773	724	735	40.5	38.6	1.26×10^{-14}	1.76×10^{-14}

Fig. 3.11 の超塑性域で Arrhenius プロットを行ったものが Fig. 3.13 である。この傾きを一般の等温クリープと同様に Q/R と考えて変形の活性化エネルギーを算出すると、21.9 kJ/mol となる。この値は純アルミニウムの格子拡散の活性化エネルギー($Q_L = 120\sim 145$ kJ/mol)や粒界拡散の活性化エネルギー($Q_{gb} = 86$ kJ/mol)のどちらよりも非常に小さい。しかしながら第2章より内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギーが Q_L/n ($n=7$)になると考えれば、内部応力超塑性における Arrhenius プロットの傾きは $17\sim 21$ kJ/mol となることが予測される。この値は実験結果とよく一致するため、内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギーが Q/n となることが実験的に証明された。

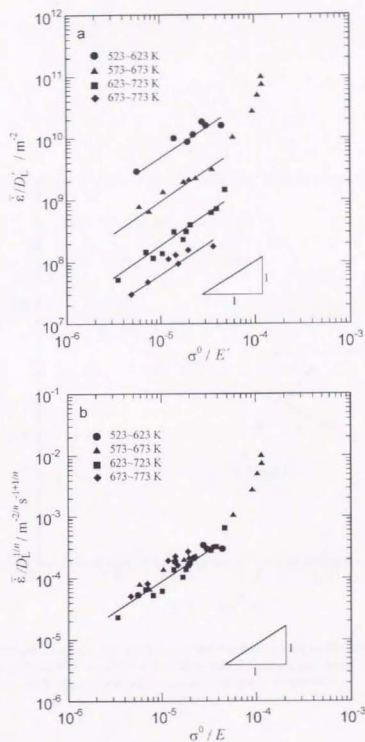


Fig. 3.12 Thermal cycling compression creep rates in Al-Be eutectic alloy. Each average strain rate is compensated by (a) D_L and (b) $D_L^{1/n}$ ($n=7$), and each applied stress is compensated by (a) E' and (b) E , respectively. While the four compensated creep data at low stresses are not all identical in (a), they are identical in (b). It shows that the apparent activation energy of the thermal cycling creep is Q/n .

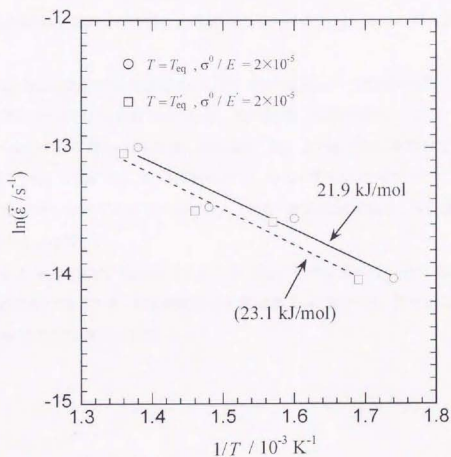


Fig. 3.13 Equivalent temperature dependence of the thermal cycling compression creep rate in Al-Be eutectic alloy at $\sigma^0/E = 2 \times 10^{-5}$ and $\sigma^0/E = 2 \times 10^{-5}$. Both slopes reveal that the apparent activation energy of the thermal cycling creep becomes about 22 kJ/mol.

3.6.2. 多結晶 Zn

これまでに内部応力超塑性が誘起されることが報告されている他の材料においても、同様の温度依存性が成り立つことを示す。材料は熱サイクルを付加することにより異方性 CTE ミスマッチ超塑性が誘起される多結晶 Zn である。Satoらのモデルは金属基複合材料に対してのモデルであるので多結晶材料に適用することはできない。また介在物が球状の複合材料の完全緩和を仮定しているので介在物が繊維状で完全緩和が成り立たない材料に適用することはできない。したがってここではひずみ速度の温度依存性について定性的議論のみを行い、これらの材料においても内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギーが Q/n になることを導く。

Fig. 3.14 は、Wuら[29]による多結晶 Zn の熱サイクル圧縮クリープ試験結果である。熱サイクルの温度プロファイルは三角波ではないが、加熱時間、冷却時間はともに 30 s であり、温度プロファイルはすべて等しいとして差し支えない。Fig. 3.14a では、平均ひずみ速度を有効拡散係数で、Fig. 3.14b では、有効拡散係数 D_{eff} の $1/n$ 乗($n=5$)で規格化してある。また付加応力は、Zn のヤング率でそれぞれ規格化してある。有効拡散係数は、等価温度における格子拡散係数とほぼ等しい。

Al-Be 共晶合金と同様に、低応力域における実験データはすべて一致していた。以上の結果から、異方性 CTE ミスマッチ超塑性を示す多結晶 Zn においても、見かけの活性化エネルギーが Q/n になることが示された。

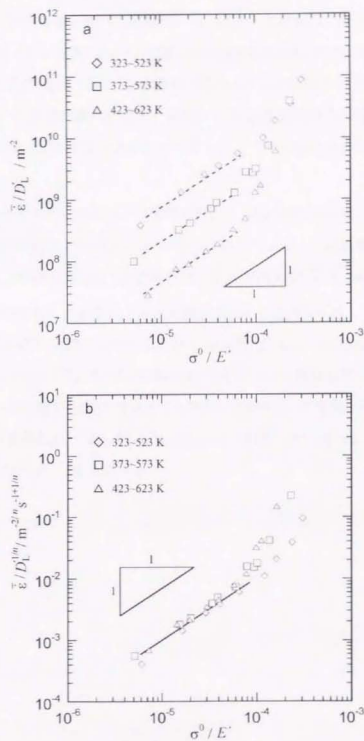


Fig. 3.14 Thermal cycling compression creep rates in polycrystalline zinc reported by Wu et al. The average heating and cooling rates is 6.7 K/s. Average strain rate and the applied stress are compensated by (a) D_L^* and (b) $D_L^{*1/n}$ ($n=5$) and E^* , respectively.

3.7. まとめ

第2章で提案した内部応力超塑性の構成方程式

$$\bar{\epsilon} = A \sigma^0 (\dot{\epsilon}_{\min})^{1-1/n} \exp(-Q/nRT_{eq})$$

の妥当性をAl-Be共晶合金を用いて実験的に検証した。本材料は、粒子分散MMCのモデル材料であり、熱サイクル引張りクリープ試験により200%の破断伸びが得られた。

加熱冷却速度と温度幅が一定の三角波形の熱サイクルを試験片に付加し、ひずみ速度の温度プロファイル依存性を調べた結果、平均ひずみ速度が加熱冷却速度の $1-1/n$ 乗に比例することが確認された。これは上式において $\bar{\epsilon} \propto (\dot{\epsilon}_{\min})^{1-1/n}$ が成り立つことが実験的に証明されたことを意味する。

温度域を変化させた熱サイクルクリープ試験を行い、見かけの活性化エネルギーを算出した。得られた値は格子拡散の活性化エネルギーの $1/n$ であった。この結果は、上式において $\bar{\epsilon} \propto \exp(-R/nRT_{eq})$ が成り立つことを意味する。また同様の結果は、Wuらによる異方性CTEミスマッチ超塑性を示す多結晶Znの実験結果からも確認された。

実験的に得られた超塑性域における平均ひずみ速度は、Satoらによるモデルからの予測よりもわずかに小さかった。この原因は加熱冷却の反転に伴う遷移過程によるものであることが明らかとなった。この遷移過程を考慮すると熱サイクルクリープ速度の加熱冷却速度依存性はモデルからの予測とよく一致した。これはSatoらの変形モデルがAl-Be共晶合金に関して定量的に妥当であったことを意味する。

Appendix 3A

マトリックス中に介在物を含む材料に外力を付加したときに生じる介在物周りのミスマッチひずみを拡散により緩和するためのプロセスには2種類ある。マトリックスと介在物の間の界面拡散のみによる緩和の場合、完全緩和に必要な時間 τ_i は、

$$\tau_i = \left[\frac{1}{\mu^*} + \frac{8-10\nu}{\mu(7-5\nu)} \right] \frac{4a^3 kT}{3\pi^2 D_i \delta \Omega} \quad (3A1)$$

と計算され[87]、マトリックス中の体積拡散のみによる緩和[86]の場合、完全緩和に必要な時間 τ_v は、

$$\tau_v = \frac{1}{4} \frac{kTa^2}{D_L \Omega} \frac{\mu^*(1+\nu^*) + 2\mu(1-2\nu^*)}{\mu\mu^*(1+\nu^*)} \quad (3A2)$$

と計算される[87]。ここで D_i , D_v , ν , ν^* , μ , μ^* , a はそれぞれ界面拡散係数、体積拡散係数、マトリックスの Poisson 比、介在物の Poisson 比、マトリックスの剛性率、介在物の剛性率、介在物の半径である。

本章における Al-Be 共晶合金の場合、Be 粒子の半径が $0.25 \mu\text{m}$ であるので、 638 K における τ_i と τ_v は、それぞれ 0.0059 s , 1.3 s と計算される。このとき D_i はマトリックスの粒界拡散係数 D_{GB} に等しいと仮定し、次の値を使用した。 $D_L = 1.7 \times 10^{-4} \exp(-Q_L/RT) \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_L = 142 \text{ kJ/mol}$, $D_{GB} = 1.86 \times 10^{-4} \exp(-Q_{GB}/RT) \text{ m}^2/\text{s}$, $Q_{GB} = 86 \text{ kJ/mol}$, $\Omega = 1.66 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, $\delta = 2b$, $b = 2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\nu = 0.34$, $\nu^* = 0.041$, $\mu = 1.96 \times 10^{10} \text{ Pa}$ (638 K), $\mu^* = 1.47 \times 10^{11} \text{ Pa}$ (室温)。

材料のクリープ挙動が球状介在物周りの界面拡散による緩和カイネティクスに支配されるときの定常クリープ速度は、

$$\dot{\epsilon} = \frac{5(1-\nu)}{2\tau_i\mu(7-5\nu)} \sigma^0 \quad (3A3)$$

と記述される[88]。本研究における Al-Be 合金の場合、付加応力が 5.26 MPa ならば(3A3)式は $1.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる。この値は Fig. 3.7 に示される同じ付加応力における実験値 $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (熱サイクルクリープ)や $7.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (等温クリープ)よりもずっと大きい。

Appendix 3B

熱サイクル中の準定常状態におけるマトリックス中の偏差応力は、低応力域において、

$$\sigma'_{ij} = \frac{1}{1-f} \sigma^0_{ij} + \frac{1}{3} \frac{\Delta\alpha \dot{T}}{|\Delta\alpha \dot{T}|} \left[\frac{|\Delta\alpha \dot{T}|}{(1-f)^n B_0} \frac{2a^3}{x^3} \right]^{1/n} \left(\delta_{ij} - \frac{3x_i x_j}{x^2} \right), \quad (3B1)$$

と算出できるので、このときの有効応力 σ_e は、

$$\sigma_e = \left(\frac{3}{2} \sigma'_{ij} \sigma'_{ij} \right)^{1/2} = \left[\frac{|\Delta\alpha \dot{T}|}{(1-f)^n B_0} \frac{2a^3}{x^3} \right]^{1/n} \quad (3B2)$$

と書ける。 σ_e は $x=a$ のとき最大となり、 $x=f^{-1/3}a$ のとき最小となる。本研究において $|\dot{T}|=5$ K/sの場合、最大有効応力は7.9 MPa、最小有効応力は4.1 MPaとなる。このとき $f=0.008$ 、 $\Delta\alpha=1.34 \times 10^{-5}$ K $^{-1}$ 、 $B_0=6.24 \times 10^{-53}$ s $^{-1}$ Pa $^{-7}$ である。このように付加応力が小さくても熱サイクル中には大きな内部応力が生じており、マトリックスのべき乗則クリープ変形が達成される。

参考文献

75. "HIGH TEMPERATURE DEFORMATION OF OXIDE DISPERSION STRENGTHENED Al AND Al-Mg SOLID SOLUTIONS" W. C. Oliver and W. D. Nix, *Acta metall.* **30**, (1982), 1335.
76. "PARTICLE BLOCKING IN GRAIN BOUNDARY SLIDING AND ASSOCIATED INTERNAL FRICTION" T. Mori, M. Koda and R. Monzen, *Acta metall.* **31**, (1983), 275.
77. "分散強化型 Al-Be 合金の高温クリープ" 大塚正久, 野末章, 堀内良, 日本金属学会誌 **46**, (1982), 353.
78. "Threshold Stress for High-Temperature Creep in Particle Strengthened Al-1.5vol%Be Alloys" 葉英華, 中島英治, 栗下裕明, 後藤正治, 吉永日出男, 日本金属学会誌 **52**, (1988), 1246.
79. "分散強化合金の高温変形におけるしきい応力の測定法に関する実験的検討" 吉田冬樹, 菅本淳二, 中島英治, 吉永日出男, 日本金属学会誌 **58**, (1994), 613.
80. Thaddeus B. Massalski, *BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS I*, (1986), 92.
81. "Creep Rupture of a Silicon Carbide Reinforced Aluminum Composite" T. G. Nieh, *Metall. Trans.* **15A**, (1984), 139.
82. "Second Stage Creep of SiC Whisker/6061 Aluminum Composite at 573 K" T. Morimoto, T. Yamaoka, H. Lilholt and M. Taya, *Trans. ASME* **110**, (1988), 70.
83. "The Variation of the Elastic Constants of Crystalline Aluminum with Temperature between 63K and 773K" Paul M. Sutton, *Phys. Rev.* **91**, (1953), 816.
84. "Al-Mg 合金の高温におけるヤング率" 阿部勝憲, 丹治雍典, 吉永日出男, 諸住正太郎, 軽金属 **27**, (1977), 279.
85. "DIFFUSIONAL RELAXATION AROUND A SECOND PHASE PARTICLE" T. Mori, M. Okabe and T. Mura, *Acta metall.* **28**, (1980), 319.
86. "DIFFUSIONAL RELAXATION OF STRESS CONCENTRATION AT SECOND PHASE PARTICLES" R. C. Koeller and R. Raj, *Acta metall.* **26**, (1978), 1551.
87. "RELAXATION IN DISPERSION-HARDENED ALLOYS BY VOLUME DIFFUSION" S. Onaka and S. Miura, *Mechanics of Materials* **8**, (1990), 285.
88. "Relaxation Kinetics and Relaxed Stresses Caused by Interface Diffusion around Spheroidal Inclusions" S. Onaka, T. Okada and M. Kato, *Acta metall. mater.* **39**, (1991), 971.

第4章

介在物の形状の効果

第4章 介在物の形状の効果

4.1. 緒言

この章では繊維分散複合材料に対して複合材 CTE ミスマッチ超塑性プロセスを適用したときの変形挙動について、前章の粒子分散複合材料と比較しながら考察する。繊維分散複合材料の高温クリープ挙動を調べるモデル材料として本研究では一方向凝固 $\text{Al-Al}_3\text{Ni}$ 共晶合金を選択した。前章で粒子分散 MMC のモデル材料として用いた Al-Be 共晶合金も、一方向凝固により Be 相を繊維状に晶出させることができる[89]が、 Be 相の体積分率が小さく(1%程度)、繊維強化機構を再現しにくいと予想されるため使用しなかった。

一方向凝固 $\text{Al-Al}_3\text{Ni}$ 共晶合金は、古くから繊維分散複合材料のモデル材料として実験的解析に使用されている[90,91,92,93,94]。Al-Ni 平衡状態図[Fig. 4.1][95]より、Al マトリックスと Al_3Ni 相は互いに非固溶であり、また非整合であることがわかる。一方向凝固により Al_3Ni 相は、凝固方向に平行な繊維状に晶出し、その体積分率は 10%である。本章では一方向凝固 $\text{Al-Al}_3\text{Ni}$ 共晶合金を用いて、介在物の形状が内部応力超塑性挙動に及ぼす効果を調べる。

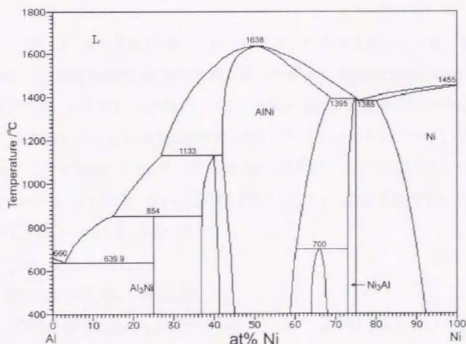


Fig. 4.1 Phase diagram of Al-Ni system.

4.2. 実験方法

4.2.1. 試験片

平野清左衛門商店より購入した Al-19.66wt%Ni 母合金と 99.99%アルミニウム地金を大気中でアルミナをつぼを用いて溶解、金型鑄造し、共晶組成付近の2種類の組成のインゴット A、B を作製した。スタンダード試験株式会社の化学分析によりそれらの組成は、インゴット A が 5.86wt%Ni, 0.028wt%Fe, 0.016wt%Si で残部が Al, インゴット B が 6.10wt%Ni, 0.025wt%Fe, 0.016wt%Si で残部が Al であった。それぞれのインゴットを熱間押し出し加工することにより丸棒材を作製した。

インゴット A の丸棒材をそのままソルトバス中で 873 K, 250 ks 焼鈍した。その後、押し出し方向と圧縮軸方向が平行になるように外径 6 mm, 内径 4 mm, 高さ 10 mm の円筒型の圧縮試験片を切削加工した。この試験片を押し出し材と呼ぶ。

インゴット B の丸棒材を、先端を尖らせた長さ 120 mm, 直径 14 mm の円柱に切削加工した後、アルミナ粉末による soft mold で一方向凝固を行った。一方向凝固装置[Fig. 4.2]は、試験片を固定しヒーターを下から上に移動させるタイプであり、凝固速度(ヒーターの移動速度)は 6 mm/h である。熱電対をアルミナ粉末中に挿入し、共晶温度(913 K)近傍の温度勾配を測定した結果、凝固方向の温度勾配は 4 K/mm であった。試験片は、圧縮軸が凝固方向に平行(縦方向)、垂直(横方向)になるように切削加工した。前者を縦方向材、後者を横方向材と呼ぶ。

Fig. 4.3a は、押し出し材を電解研磨した後 SEM 観察した組織写真であり、Fig. 4.3b と c は、一方向凝固した試験片の縦断面(凝固方向に平行な断面)、横断面(凝固方向に垂直な断面)を Al_3Ni 相を HF 水溶液でエッチングして光学顕微鏡観察した組織写真である。押し出し材の Al_3Ni 相は球状で大部分が結晶粒界に晶出していた。Al マトリックスの平均粒径は 10 μm であった。一方向凝固により晶出した Al_3Ni 相の形状は、円柱ではなく直方体であり、そのサイズは $a \times b \times c = 1.5 \times 15 \times 125 \mu\text{m}$ (a, b : 横方向の寸法, c : 繊維長さ)であった。これは一方向凝固中に、Al マトリックスと Al_3Ni 相が、

界面 $\{001\}\text{Al}_3\text{Ni} // \{331\}\text{Al}$

成長方向 $\langle 010 \rangle \text{Al}_3\text{Ni} // \langle 110 \rangle \text{Al}$

という結晶学的方位関係を持って成長する[96]からである。 a, b は Fig. 4.3b から算出し、 c は Al マトリックスを NaOH 水溶液で溶かして Al_3Ni 繊維を取り出すことによりその平均長さとし

で算出した。したがって繊維の平均アスペクト比は、 $c/a = 83$ と見積もることができた。これは一般的な Al-SiC 複合材料と比べてはるかに大きい。

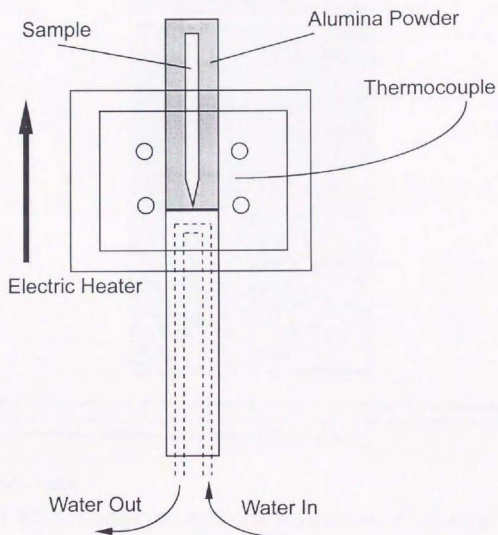


Fig. 4.2 Illustration of an apparatus of directional solidification.

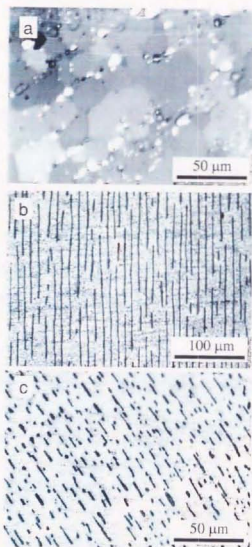


Fig. 4.3 Photograph (a) is electron channeling contrast of hot-extruded Al-5.9wt%Ni alloy. Photograph (b) and (c) are longitudinal and transverse sections of the directionally solidified Al-6.1wt%Ni alloy, respectively after etching out of Al_3Ni phase.

4.2.2. クリープ試験

圧縮，引張りクリープ試験は，第3章と同一の試験装置を用いた。押し出し材の熱サイクルの温度プロファイルは，加熱冷却速度 5 K/s で2種類の温度域($573\sim 673\text{ K}$, $673\sim 773\text{ K}$)であり，等温クリープ試験温度は， 638 K である。一方向凝固材に付加した熱サイクルの温度プロファイルは， $673\sim 773\text{ K}$, 5 K/s であり，等温クリープ試験温度は， 735 K である。

4.3. 結果

4.3.1. 押し出し材の圧縮クリープ試験

押し出し材の等温、熱サイクル圧縮クリープ試験結果をひずみ速度と付加応力の両対数グラフで Fig. 4.4 に示す。等温、熱サイクルクリープともに、試験した応力域で2つの領域に分かれた。等温クリープは、高応力域で応力指数 10 のべき乗則クリープを示した。低応力域で応力指数は 1.5 であった。過去に連続鋳造により作製された結晶粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ の Al-Al₃Ni 共晶合金が、微細粒超塑性を示すことが報告されている[97]。したがって本研究でも低応力域で微細粒超塑性が生じているため応力指数が 1.5 になったと考えられる。

熱サイクルクリープには明確な応力指数1の領域が存在せず、低応力域で等温クリープに一致し、付加応力が増加するにつれて等温クリープよりも低い応力で応力指数が変化し始

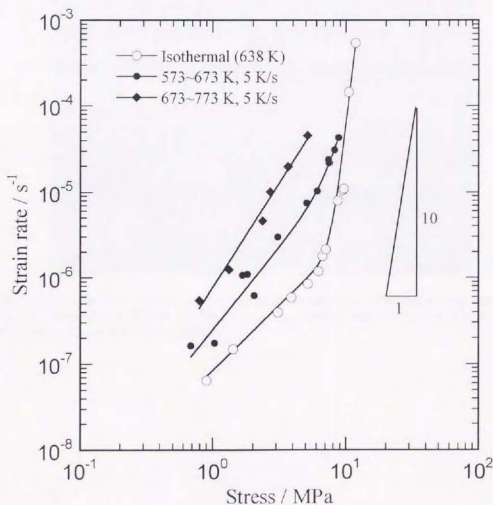


Fig. 4.4 Results of thermal cycling and isothermal compression creep tests in hot-extruded Al-Al₃Ni eutectic alloy.

め、最終的に等温べき乗則クリープに漸近した。

4.3.2. 一方向凝固材の引張りクリープ試験

内部応力超塑性が生じていることを確認するため、熱サイクル引張りクリープ試験を 673~773 K, 10 K/s の条件で行った。しかしながら試験片が圧縮クリープ試験片に比べて大きいので、この条件を維持したのはゲージ部の中心のみであった。付加応力 2.1 MPa, 平均ひずみ速度 $2.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の初期条件で試験を開始した。

試験前と試験後の試験片写真を Fig. 4.5 に示す。破断なしに 120% の伸びが得られ、くびれやクラックは観察されなかった。したがって本材料は熱サイクルによって超塑性変形が誘起されたと考えられる。

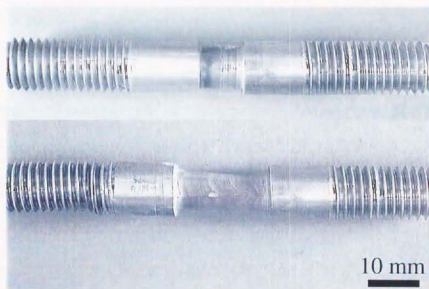


Fig. 4.5 Photograph of thermal cycling tensile creep specimens. Thermal cycling condition has the range of 673~773 K and the heating and cooling rates of 10 K/s. About 120% elongation without fracture was obtained.

4.3.3. 一方向凝固材の圧縮クリープ試験

一方向凝固材(縦方向材と横方向材)を 735 K で等温圧縮クリープ試験したときのひずみ速度と付加応力の関係を Fig. 4.6 に示す。比較のために同温度における純 Al の定常クリープデータ[98]を同じグラフ上にプロットした。縦方向材は、応力指数 5 の $\dot{\epsilon}_L/s^{-1} = 1.4 \times 10^{-10} (\sigma^0/\text{MPa})^5$ の方程式で記述されるべき乗則クリープを示した。横方向材は、応力指数 6 の $\dot{\epsilon}_T/s^{-1} = 1.5 \times 10^{-9} (\sigma^0/\text{MPa})^6$ の方程式で記述されるべき乗則クリープを示した。横方向材は、縦方向材に比べてずっと大きなひずみ速度を示した。両者のクリープ挙動の違いは、凝固方向に配列した繊維による強化機構が働いているためである。

熱サイクル圧縮クリープ試験の結果を Fig. 4.7 に示す。縦方向も横方向も低応力域でひずみ速度が付加応力に比例し、付加応力が高くなるにつれて等温クリープに漸近した。熱サイクルクリープ速度の絶対値は、すべての応力域、特に低応力域において等温クリープ速度を大幅に上回っていた。

破線は複合材 CTE ミスマッチ超塑性に関する Sato らのモデルを用いて、それぞれの等温のべき乗則クリープ式から算出した値である。(2.24)式に $\Delta\alpha = 1.83 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $f = 0.1$ を代入することにより縦方向の予測式は $\dot{\epsilon}_L/s^{-1} = 6.2 \times 10^{-6} (\sigma^0/\text{MPa})$ となり、横方向の予測式は $\dot{\epsilon}_T/s^{-1} = 1.6 \times 10^{-5} (\sigma^0/\text{MPa})$ となる。横方向材における予測値と実験値は 2 倍以内で一致していたが、縦方向材における実験値は予測値よりもずっと小さかった。

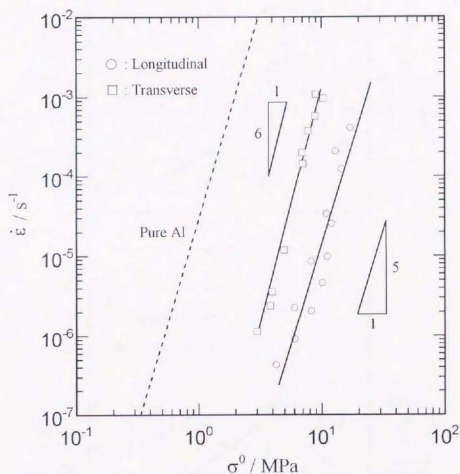


Fig. 4.6 Results of isothermal compression creep tests at 735 K in directionally solidified specimens. The direction of the applied stress is parallel (longitudinal) and perpendicular (transverse) to the growth direction. Broken line shows the steady state creep rate of pure aluminum at 735 K.

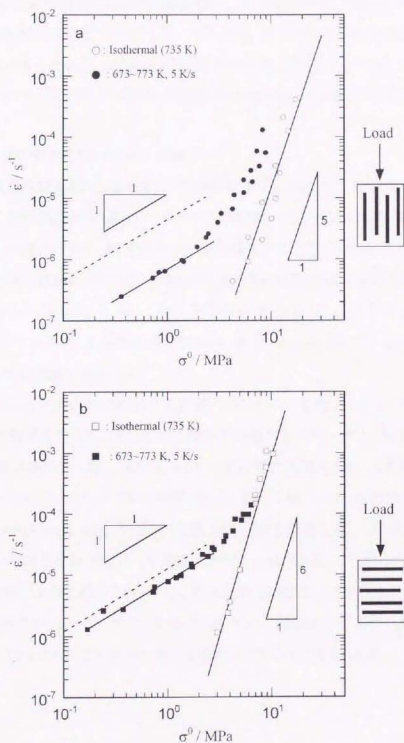


Fig. 4.7 Thermal cycling and isothermal compression creep rates are plotted as a function of the applied stress. The loading axis is (a) longitudinal and (b) transverse to the growth direction. The broken lines show the theoretical prediction calculated using the isothermal creep data.

4.4. 考察

4.4.1. 横方向材の熱サイクルクリープ挙動

繊維に垂直に応力を付加したときの実験値は、予測値をやや下回るもののよく一致した[Fig. 4.7b]。実験値が理論値の66%であった原因は、第3章で述べた加熱冷却の反転に伴う遷移過程によるものである。この結果は凝固方向に垂直に応力を付加したときの熱サイクルクリープにおいて、球状粒子と同様の完全緩和が成り立っていることを意味する。

4.4.2. 縦方向材の熱サイクルクリープ挙動

縦方向材と横方向材の熱サイクルクリープ挙動が異なる原因は2種類考えられる。1つは生じた内部応力の絶対値の違い、もう一つは繊維とマトリックスの界面拡散緩和過程[Appendix 4A]の違いである。前者はまだ十分な解析が得られていないため、ここでは後者について考察する。繊維に平行に応力を付加したときの低応力域における実験値は破線の15%と非常に小さかった[Fig. 4.7a]。これは介在物が長くなることにより界面拡散緩和速度が小さくなったためである。完全緩和が成り立たない場合、Satoらのモデルと比較することは無意味であり、新たな理論が必要である。

このときの線形クリープが何に起因するか調べるために、温度プロファイル一定で等価温度を変化させた試験を行った。得られた平均ひずみ速度をマトリックスの粒界拡散係数[Fig. 4.8a]、格子拡散係数の $1/n$ 乗($n=6$) [Fig. 4.8b]でそれぞれ規格化した。また付加応力は等価温度におけるマトリックスのヤング率で規格化した。Fig. 4.8aでは、低応力域の実験データは一致しなかったが、Fig. 4.8bでは、一直線上に実験値が並んだ。これは、平均ひずみ速度がマトリックスの格子拡散係数の $1/n$ 乗に比例するためである。したがってこれらの実験結果より、低応力域における線形クリープは、界面拡散律速クリープではなくて内部応力超塑性であることが明らかとなった。またこの場合、外力による塑性ひずみのミスマッチは、界面拡散ではなくマトリックスの塑性変形によって緩和されていると考えられる。

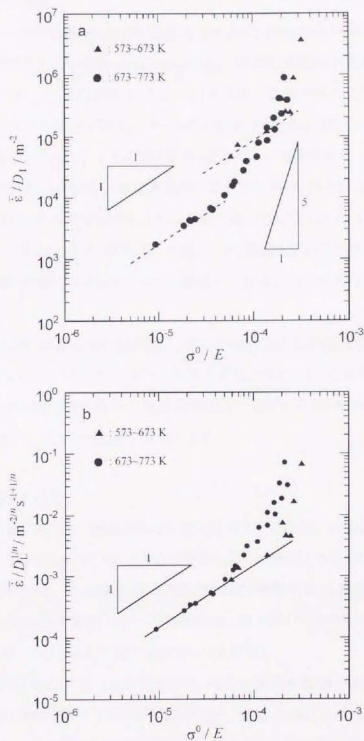


Fig. 4.8 Longitudinal thermal cycling creep rates for different temperature ranges are plotted as a function of the modulus compensated applied stress. The strain rates are compensated by D_i (a) and $D_L^{1/n}$ (b), respectively. Here, D_i and D_L are the interface and the lattice diffusion coefficients of pure aluminum, respectively, and n is the stress exponent of five.

4.4.3. 熱ラチェットの効果

本研究で用いた一方向凝固 Al-Al₃Ni 共晶合金のような繊維強化 MMC は、熱サイクルを付加することにより熱ラチェット(Thermal ratcheting)と呼ばれる現象が生じることが知られている[100,101]。熱ラチェットは材料に熱サイクルを付加し、高温である時間保持するときに、熱サイクルによって生じた熱ひずみのミスマッチを緩和するために繊維方向へマトリックスが塑性変形する現象である[102]。これを繰り返せばひずみが蓄積されていくので、過去に内部応力超塑性と熱ラチェットを同一の変形機構と考えた研究例[103,104]もある。しかしながら熱ラチェットは、付加応力がゼロでもひずみが生じる、圧縮ひずみは生じない、粒子分散複合材料では誘起されないなど、明らかに内部応力超塑性と異なる現象である。しかしながら繊維分散複合材料の熱サイクルクリープを議論する場合にはこの効果を考慮に入れる必要がある。

一方向凝固 Al-Al₃Ni 共晶合金に付加応力ゼロで 448~748 K の温度域の熱サイクルを付加すると、1 サイクルあたり $7.5\sim 17.0\times 10^{-6}$ の伸びひずみが生じるという報告がある[100]。しかしながら本実験では等温保持のない三角波形の温度プロファイルを使用し、また圧縮クリープ試験であるので熱ラチェットの影響を無視できる。

4.4.4. 過去の文献との比較

繊維分散複合材料に対して、繊維と平行に応力を付加したときの内部応力超塑性挙動は、Al-SiC 複合材料で報告されている。しかしながらそれらの結果と本研究の結果を定量的に比較することは困難である。その理由の一つは、Al-SiC 複合材料は界面の接着が悪くモデル材料に適していないことである。もう一つの理由は、第3章でも述べたように過去の研究では熱サイクルの温度プロファイルに統一性がないことである。

過去のいくつかの研究の中で、Hongら[37]は、Al-SiC 繊維分散複合材料の本実験と同様に縦方向と横方向の熱サイクルクリープ試験を行い、低応力域における縦方向と横方向の平均ひずみ速度が一致するという結論を述べている。これは本研究結果と矛盾するが、彼らの試験結果をよく見ると縦方向の平均ひずみ速度が横方向のそれよりもわずかに小さいことがわかる。このように彼らの試験では、縦方向と横方向の熱サイクルクリープ挙動にわずかな違いしか現れなかった原因として2つ考えられる。一つは界面の接着性の問題によるものであるがこれを議論することは困難である。もう一つは Al₃Ni 繊維に比べて SiC 繊維はアス

ベクトル比が 5~10 とかなり小さいため、粒子分散 MMC に近い挙動を示したとも考えられる。

また彼らの等温クリープ試験における横方向のひずみ速度は、縦方向のひずみ速度よりも約 5 倍大きい。第 2 章の理論的解析により、この差は熱サイクルクリープ条件下では $5^{1/5} = 1.4$ 倍となり、かなり小さくなるはずである。以上のことから Al-SiC 繊維強化複合材料と一方向凝固 Al-Al₃Ni 共晶合金とでは、幾分異なる結果が得られたと考えられる。

4.5. まとめ

繊維分散複合材料のモデル材料として、一方向凝固 Al-Al₃Ni 共晶合金を用いて介在物の形状が熱サイクルクリープ挙動に及ぼす効果を調べた。一方向凝固して Al₃Ni 相を繊維状に晶出させた試験片は、熱サイクルを付加することにより破断なしに 120%の伸びを示した。

縦方向材、横方向材の熱サイクル圧縮クリープ試験により、どちらも低応力域で線形クリープを示した。得られた実験結果を粒子分散 MMC の熱サイクルクリープ試験結果と比較した。横方向材は、粒子分散 MMC に関するモデルと定量的によく一致していた。これは界面拡散緩和速度が、粒子分散 MMC と同様に速いことに起因すると考えられる。一方、縦方向材は、粒子分散 MMC と仮定した予測値よりもずっと低かった。これは界面拡散緩和距離が長くなり、粒子分散 MMC に関する変形モデルの仮定を満足しないためである。しかしながら等価温度依存性を調べた結果、縦方向の線形クリープ挙動が、界面拡散緩和律速クリープではなく内部応力超塑性であることが確認された。

APPENDIX 4A

マトリックス中に介在物を含む複合材料に外力を付加したときに生じるミスマッチひずみをマトリックスと介在物の界面拡散によって緩和するプロセスを考察する。拡散緩和が生じるということは、介在物中に eigen ひずみ $\Delta\epsilon^I$ が生じている状態と見なすことができる。複合材料中のミスマッチひずみを完全緩和するために必要な時間を τ_i 、完全緩和後の介在物中の eigen ひずみを $\overline{\Delta\epsilon^I}$ とおけば、 $\Delta\epsilon^I$ は、

$$\Delta\epsilon^I = \overline{\Delta\epsilon^I} \{1 - \exp(-t/\tau_i)\} \quad (4A1)$$

と書ける。したがって定常クリープ速度は、

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial \Delta\epsilon^I}{\partial t_{(t=0)}} = \frac{\overline{\Delta\epsilon^I}}{\tau_i} \quad (4A2)$$

と導出される。Onaka らは、介在物の形状が回転楕円体の場合、回転軸に平行に一軸応力 σ^0 を付加したとき[Fig. 4A1a]の τ_i を計算した。介在物のアスペクト比 r_2/r_1 が十分大きい場合、界面拡散緩和と支配の定常クリープ速度は(4A2)式から、

$$\dot{\epsilon} = \frac{256\mu^* D_i h \Omega}{9V\mu(r_2/r_1)kT} \sigma^0, \quad (4A2)$$

と導かれる。

Mori らは、介在物の形状が円柱の場合、円柱軸に垂直にせん断応力を付加したとき[Fig. 4A1b]の界面拡散緩和時間を計算した。この場合、界面拡散緩和と支配の定常クリープ式は、

$$\dot{\epsilon} = \frac{16\mu^*(1-\nu)D_i h \Omega}{(\mu + 3\mu^* - 4\mu^*\nu)r^3 kT} \sigma^0, \quad (4A3)$$

と導かれる。本研究における縦方向の場合、(4A2)式から $\dot{\epsilon} = 3.1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ($\sigma^0 = 1 \text{ MPa}$)、横方向の場合、(4A3)式から $\dot{\epsilon} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\sigma^0 = 1 \text{ MPa}$)となる。ここで $r_2/r_1 = c/a = 83$ 、 $r = \sqrt{ab}/2 = 2.37 \text{ } \mu\text{m}$ 、 $V = abc = 2.81 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ 、 $\nu = 0.34$ 、 $h = 5.72 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $\Omega = 1.66 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ 、 $D_i = 1.43 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/molK}$ 、 $\mu^*/\mu = 1.97$ である。

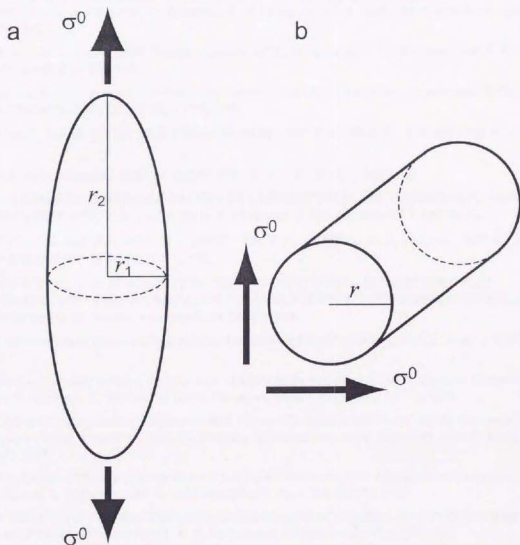


Fig. 4A1 Two types of materials containing a spheroidal (a) and a cylindrical (b) inclusion under an externally applied stress are illustrated.

参考文献

89. “一方凝固した Al-Be 共晶合金の組織と強度” 内山哲夫, 鈴木泰彦, 幸田成康, 軽金属 **26**, (1976), 558.
90. “The Microstructure, Crystallography, and Mechanical Behavior of Unidirectionally Solidified Al-Al₃Ni Eutectic” F. D. Lemkey, R. W. Hertzberg and J. A. Ford, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233**, (1965), 334.
91. “Mechanical Behavior of Lamellar (Al-CuAl₂) and Whisker Type (Al-Al₃Ni) Unidirectionally-Solidified Eutectic Alloys” R. W. Hertzberg, F. D. Lemkey and J. A. Ford, *Trans. Metall. Soc. AIME* **233**, (1965), 342.
92. “Creep Behavior of Al-Al₃Ni Eutectic Composites” E. M. Breinan, E. R. Thompson and W. K. Tice, *Metall. Trans.* **3**, (1972), 211.
93. “The tensile deformation of unidirectionally solidified Al-Al₃Ni and Al-Al₂Cu eutectics” B. Cantor and G. A. Chadwick, *J. Mater. Sci.* **10**, (1975), 578.
94. “Al-Al₃Ni 共晶複合材料の高温引張り変形と破壊” 矢野哲夫, 柳沢平, 日本金属学会誌 **45**, (1981), 745.
95. Thaddeus B. Massalski, *BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS* **1**, (1986), 140.
96. “THE GROWTH CRYSTALLOGRAPHY OF UNIDIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-Al₃Ni AND Al-Al₂Cu EUTECTICS” B. Cantor and G. A. Chadwick, *J. Crystal Growth* **23**, (1974), 12.
97. “アルミニウム基超塑性合金に関する研究” 大塚正久, 三浦康弘, A. B. El-Sebai, 堀内良, 東京大学宇宙航空研究所報告 **13**, (1977), 295.
98. “THE STRESS AND TEMPERATURE DEPENDANCE OF STEADY-STATE FLOW AT INTERMEDIATE TEMPERATURES FOR PURE POLYCRYSTALLINE ALUMINUM” H. Luthy, A. K. Miller and O. D. Sherby, *Acta metall.* **28**, (1980), 169.
99. “Reinforcement of Structural Materials by Long Strong Fibers” A. Kelly, *Metall. Trans.* **3**, (1972), 2313.
100. “Thermal Cycling-Induced Distortion of a Directionally Solidified Al-Al₃Ni Eutectic Composite” S. Yoda, N. Kurihara, K. Wakashima and S. Umekawa, *Metall. Trans.* **8A**, (1977), 2028.
101. “Thermal Cycling-Induced Deformation of Fibrous Composites with Particular Reference to the Tungsten-Copper System” S. Yoda, N. Kurihara, K. Wakashima and S. Umekawa, *Metall. Trans.* **9A**, (1978), 1229.
102. “The Effect of Thermal History on the Axial Tensile Behavior of an Aligned Fiber Composite” K. Wakashima, T. Kawakubo and S. Umekawa, *Metall. Trans.* **6A**, (1975), 1755.
103. “A THEORY OF TRANSFORMATION SUPERPLASTICITY BASED ON A CONTINUUM MICROMECHANICS APPROACH” K. Wakashima, *Scripta metall.* **19**, (1985), 651.
104. “Temperature Cycling-Induced Superplasticity in Metal Matrix Fiber Composites” K. Wakashima, B. H. Choi and S. H. Lee, *Japan Soc. Comp. Mater. Composites '86: Recent Advances in Japan and the United States*, (1986), p. 579.

第5章

集合組織の効果



第5章 集合組織の効果

5.1. 緒言

多結晶材料の各結晶粒は、通常その隣接結晶粒の配向と異なった配向を有している。材料全体として見ると、すべての結晶粒の配向は、ある基準に対してランダムに配列しているか、ある特定の方向に一群となって並ぶ傾向を持っている。後者のような特徴を有する多結晶材料は、集合組織(texture)[105,106]を持つと言われ、その定義は、単に結晶配向の分布がランダムではないということである。

内部応力超塑性において集合組織の効果が重要となるのは、異方性CTEミスマッチ超塑性の場合である。CTEに異方性を有する多結晶材料を温度変化させたときに誘起される内部応力の大きさ[107,108,109]は、結晶粒の配向が完全にランダムである場合[Fig. 5.1a]に最大となり、結晶粒の配向が完全にある特定の方向に並んでいる場合[Fig. 5.1b]に最小(原理的にゼロ)となるはずである。したがって集合組織の形態に応じて、熱サイクルクリープ挙動は、大きく変化する。本章では、集合組織の異なる材料を作製し、その熱サイクルクリープ挙動を比較することにより、異方性CTEミスマッチ超塑性における集合組織の効果に関して考察する。

Table 1.1 に示されるように、現在までに異方性CTEミスマッチ超塑性が報告されている材

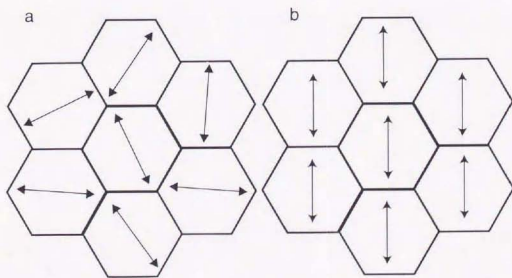


Fig. 5.1 Illustrations of single phase polycrystalline materials having (a) randomly orientated crystal grains and (b) crystallographic texture.

料は、 α -U と Zn のみであるので、本研究では実験材料として Zn を用いた。Zn の結晶構造は最密六方構造(hcp)であり、その軸比は $c/a = 1.86$ である。この値は、hcp の理想軸比である 1.63 よりも大きい。 a 軸方向と c 軸方向の CTE は、それぞれ室温で $\alpha_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $\alpha_c = 6.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [110] であり 4 倍以上異なる。このような異方性のある CTE を有するため、Zn は熱サイクル条件下で CTE ミスマッチひずみを発生させ、内部応力超塑性的に変形する。

Wu ら[29]は、粗大な結晶粒を有する純 Zn について、異方性 CTE ミスマッチ超塑性の研究を行ったが、結晶粒の配向、つまり集合組織と変形挙動との関係について、詳細に議論しなかった。本章では純 Zn について、集合組織の異なる試験片を作製し、それらの熱サイクルクリープ挙動を比較することにより、集合組織が変形に及ぼす効果を議論する。

5.2. 実験方法

5.2.1. 試験片の作製

本実験では、集合組織の異なる3種類の試験片を作製した。平野清左衛門商店より購入した99.99%Znと市販のアルミニウム箔を大気中で黒鉛のつぼを用いて溶解、金型鑄造し、インゴットを作製した。スタンダード試験株式会社による化学分析から、その組成は0.003wt%Fe, 0.038wt%Alであった。微量のAlを添加した理由は、試験中の粒成長を抑制し、安定な結晶粒を得るためである。また添加したAlは、この濃度においてZn中に完全に固溶する。

インゴットを押し出し比12で熱間押し出しにより丸棒材とし、これを外径8mm、内径5mm、長さ10mmの円筒型圧縮試験片に切削加工した(押し出し方向//円筒軸)。この試験片を押し出し材と呼ぶ。また熱間押し出した丸棒材をさらに押し出し方向に平行に673Kで一軸圧縮し、外径8mm、内径5mm、長さ10mmの円筒型圧縮試験片を切削加工した(圧縮方向//円筒軸)。この試験片を圧縮材と呼ぶ。

両方の試験片を673Kのソルトバス中で24h焼鈍した後、光学顕微鏡による組織観察を行った。HCl水溶液で結晶粒界を腐食して、結晶粒径を測定した結果、どちらも約1ミリの等軸粒であることがわかった。また焼鈍の前後にビッカース硬度計による硬さ測定を行ったが、変化が確認されなかったため、焼鈍中に再結晶は生じなかったと考えられる。

もう一つの試験片として、ニラコ株式会社より購入した99.99%Znの丸棒材を先端を尖らせた直径8mmの円柱に切削加工し、第4章と同じ装置を用いて一方凝固を行った。得られた試料の組織観察を行ったが、結晶粒界は観察されなかった。また容易に劈開することから、試料はほぼ単結晶であると考えられる。切削加工が困難なため、放電加工により直径8mm、長さ10mmの円柱型圧縮試験片を作製した(凝固方向//円柱軸)。この試験片を一方凝固材と呼ぶ。

5.2.2. X線回折測定

一方凝固材はほぼ単結晶であるから、押し出し材と圧縮材について、集合組織の測定を行った。Fig. 5.2にX線ディフラクメーター法による測定の模式図を示す。X線はCuK α 線で、電圧が40kV、電流が20mAである。計数管の2 θ 軸を固定し、試験片を ϕ 方向に回転

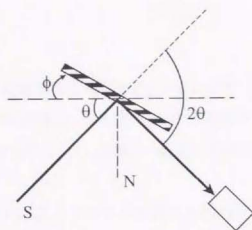


Fig. 5.2 Illustration of X-ray diffractometer method.

させながら, FieldとMerchantの反射法による測定を行った。ここで $\phi = 0$ のときに回折面の法線Nと試料軸(押し出し方向, 圧縮方向と一致)が一致するように設定した。試料軸を中心に試験片を 180° まで 10° ずつ回転させて測定を行い, 得られた結果を平均することにより, 回折強度と回転角 ϕ の関係を導出した。

5.2.3. クリープ試験

クリープ試験は, すべて大気中の圧縮クリープ試験で行った。等温, 熱サイクルクリープ試験ともに第3章で説明した高周波誘導加熱による熱膨張計を使用した。熱サイクルクリープ試験における温度プロファイルは, 温度域523~623 K, 加熱冷却速度5 K/sの三角波である。Znなどのhcp構造の材料は, 温度域によってクリープの活性化エネルギーの値が大きく変化することが知られている[111,112]。これは低温ではすべり系が底面すべりのみしか活動しなかったけれども, 高温では柱面すべりを含む複数のすべり系が活動するためと考えられている。本実験は, 複数のすべり系が活動する高温域で行った。また本実験における等温クリープ試験温度は暫定的に573 Kに設定した。正確な等価温度の算出については, 後述する。

5.3. 結果

5.3.1. 集合組織の評価

押し出し材と圧縮材の X 線回折測定結果を Fig. 5.3 に示す。どちらも 2θ 軸を (004) 面からの回折に固定した。縦軸は任意強度であるが、試料の断面積等の測定条件は同じであるため、縦軸の絶対値について押し出し材と圧縮材の結果を単純比較できる。また ϕ が 30° 以上については無視した。

Fig. 5.3a より、押し出し材は、 7° と 10.5° の位置に比較強い $[0001]$ 軸の優先方位を有することがわかった。Fig. 5.3b より、圧縮材には、極度に強い $[0001]$ 軸の優先方位が存在せず、 11° 、 12.5° 、 18.5° の位置にわずかに強いピークが存在することがわかった。これらの

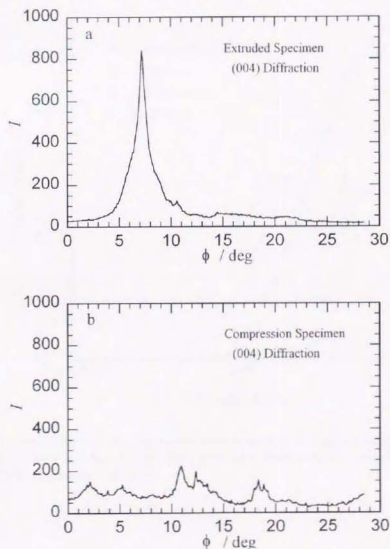


Fig. 5.3 Results of powder X-ray diffraction tests of (a) extruded specimen and (b) compression specimen. The 2θ axis is fixed at the point of (004) diffraction.

測定結果は、圧縮材の[0001]軸の優先方位が、押し出し材のそれよりも ϕ の大きい領域までばらついて分布していることを示唆している。

5.3.2. 等温クリープ試験

押し出し材、圧縮材、一方向凝固材の573 Kにおける等温圧縮クリープ試験結果を、ひずみ速度と付加応力の両対数グラフとして Fig. 5.4 に示す。試験片の種類に関係なく、実験値は $\dot{\epsilon} / \text{s}^{-1} = 7.0 \times 10^{-8} (\sigma^0 / \text{MPa})^4$ という直線で記述される応力指数4のべき乗則クリープを示した。破線は、Lobb らによる純 Zn の598 Kにおける引張りクリープ試験結果であり、本実験結果は、彼らの結果とよく一致した。

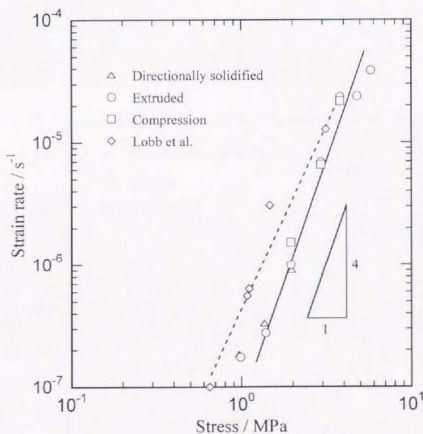


Fig. 5.4 Results of isothermal compression creep tests of three types of specimens at 573 K. The stress exponent was four. Broken line shows the isothermal tensile creep behavior of pure zinc at 596 K reported by Lobb et al.

5.3.3. 熱サイクルクリープ試験

3種類の試験片について 523~623 K, 5 K/s の温度条件における熱サイクル圧縮クリープ試験結果を Fig. 5.5 に示す。破線は、Fig. 5.4 に示された等温クリープ試験結果である。すべての試験片は、高応力域では等温べき乗則クリープ(破線)に漸近し、低応力域では線形クリープという内部応力超塑性に特徴的な挙動を示した。しかしながら低応力域における平均ひずみ速度の絶対値は、試験片により異なっており、圧縮材が最も大きく、押し出し材、一方向凝固材という順に小さくなった。等温クリープで存在しなかった違いが、熱サイクルを付加することにより生じたことから、この平均ひずみ速度の違いは、熱サイクルにより誘起された内部応力の大きさの違いによるものと考えられる。

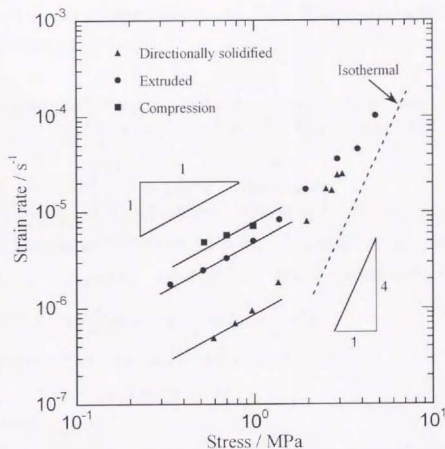


Fig. 5.5 Results of thermal cycling compression creep tests of three types of specimens. The test temperature is 523~623 K, 5K/s.

5.4. 考察

5.4.1. 平均ひずみ速度の定量的予測

Znのように a 軸方向と c 軸方向のCTEが異なる単相多結晶材料を考える($\alpha_a < \alpha_c$). Fig. 5.5aに示されるような等方的なCTEを有する領域 D - Ω 中に異方性のあるCTEを有する領域 Ω を仮定すると、 D - Ω と Ω のCTEはそれぞれ、

$$\alpha_{ij}^{D-\Omega} = \frac{1}{3}(2\alpha_a + \alpha_c) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \alpha_{ij}^{\Omega} = \begin{pmatrix} \alpha_a & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_a & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_c \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

と書ける。したがって領域 D - Ω と Ω のCTEミスマッチは、

$$\Delta\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{\Omega} - \alpha_{ij}^{D-\Omega} = \Delta\alpha^0 \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

と書ける。ここで $\Delta\alpha^0 = \frac{2}{3}(\alpha_c - \alpha_a)$ である。

付加応力方向を z 軸とする座標系を設定し[Fig. 5.5b], 領域 Ω の c 軸と z 軸とのなす角を ϕ とすれば、座標変換により(5.2)式は、

$$\begin{aligned} \Delta\alpha_{ij}(\phi) &= \Delta\alpha^0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & -\sin\phi \\ 0 & \sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix} \\ &= \Delta\alpha^0 \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{3}{2}\cos^2\phi & -\frac{3}{2}\sin\phi\cos\phi \\ 0 & -\frac{3}{2}\sin\phi\cos\phi & \frac{3}{2}\cos^2\phi - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.3)$$

となる。ここで領域 Ω は z 軸に対して軸対称に分布していると仮定する。また c 軸の分布関数を $f(\phi)$ と定義する[Appendix 5A]と、付加応力方向のマトリックス中の平均CTEミスマッチは、

$$\overline{\Delta\alpha}^m = \frac{3}{2}\Delta\alpha^0 \int_0^{\pi/2} f(\phi) \left(\cos^2\phi - \frac{1}{3} \right) \sin\phi d\phi = \frac{3}{2}\Delta\alpha^0 F \quad (5.4)$$

となる。(5.3)式と(5.4)式より、 Ω 中のCTEミスマッチは、

$$\Delta\alpha(\phi) = \frac{3}{2}\Delta\alpha^0 \left(\cos^2\phi - \frac{1}{3} - F \right) \quad (5.5)$$

という ϕ の関数で記述される。

第2章で考察したCTEミスマッチ超塑性に関するSherbyらの変形モデルを用いて、異方性CTEミスマッチ超塑性の考察を行う。熱サイクルクリープの等価温度における等温クリー

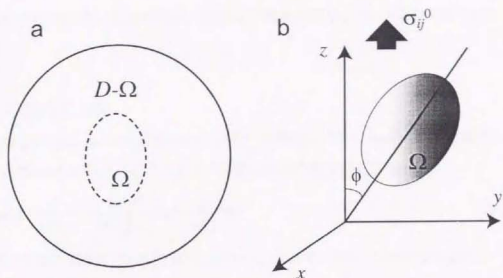


Fig. 5.5 Illustrations of anisotropic crystal grain. The angle between stress axis and z -axis is ϕ and the symmetrical distribution of Ω around z -axis is assumed.

プが⁵

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \quad (5.6)$$

というべき乗則クリープを示す材料を考える。熱サイクルを付加することにより一様な内部応力 σ_i が誘起されたと考えると、低応力域における平均ひずみ速度は、

$$\bar{\dot{\epsilon}} = nB(\sigma_i)^{n-1}\sigma^0 \quad (5.7)$$

という線形クリープ式で書ける。ここで誘起されたCTEミスマッチひずみ $\Delta\alpha(\phi)\Delta T$ の半分は Ω のべき乗則クリープにより、もう半分はマトリックスのべき乗則クリープにより緩和されたと考えると、CTEミスマッチひずみ速度と内部応力 σ_i の関係は、

$$\frac{1}{2}|\Delta\alpha(\phi)\dot{T}| = B(\sigma_i)^n \quad (5.8)$$

と書くことができる。したがって(5.7)式と(5.8)式から σ_i を消去すると、

$$\bar{\dot{\epsilon}}(\phi) = nB^{1/n} \left| \frac{\Delta\alpha(\phi)\dot{T}}{2} \right|^{(1-1/n)} \sigma^0 \quad (5.9)$$

となり、平均ひずみ速度を ϕ の関数で記述できる。よって材料全体の平均ひずみ速度は、

$$\begin{aligned} \bar{\dot{\epsilon}} &= \int_0^{\pi/2} \bar{\dot{\epsilon}}(\phi) f(\phi) \sin \phi d\phi \\ &= nB^{1/n} \sigma^0 \left(\frac{3}{4} \Delta\alpha^0 |\dot{T}| \right)^{1-1/n} \int_0^{\pi/2} \left| \cos^2 \phi - \frac{1}{3} F \right|^{1-1/n} f(\phi) \sin \phi d\phi \end{aligned} \quad (5.10)$$

と導出される。(5.10)式は、異方性 CTE ミスマッチ超塑性の平均ひずみ速度を方位分布関数 $f(\phi)$ を用いて記述したものである。結晶粒の配向が完全にランダムならば $f(\phi) = 1$, $F = 0$ である。

5.4.2. 実験値との比較

Tegart ら[111]による Zn の活性化エネルギーの値($Q=159$ kJ/mol)と等温圧縮クリープ試験の応力指数 $n=4$ を用い、以下の式で本実験における等価温度を求めた。

$$\exp\left(-\frac{Q}{nRT_{eq}}\right) = \frac{1}{100} \int_{523}^{623} \exp\left(-\frac{Q}{nRT}\right) dT \quad (5.11)$$

(5.11)式より 523~623 K における等価温度は $T_{eq}=578$ K となる。この値は等温クリープ試験温度とほぼ一致するので、以下の計算には 573 K における等温クリープデータをそのまま使用する。

(5.10)式を用いて計算した押し出し材、圧縮材の平均ひずみ速度の予測値と、熱サイクル圧縮クリープ試験による実験値とを比較したものが Fig. 5.6 である。ここで Zn の $\Delta\alpha^0$ は、 $\Delta\alpha^0=3.2 \times 10^{-8}$ K $^{-1}$ である。破線は、結晶粒の配向がランダムな場合($f(\phi) = 1$)の予測値であ

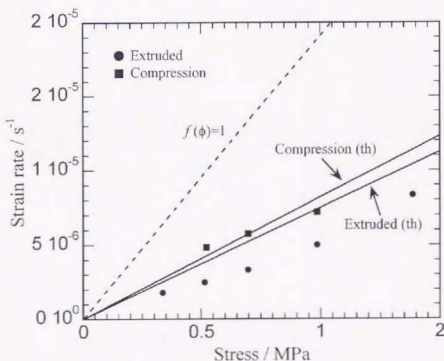


Fig. 5.6 Comparison between experimental and theoretical strain rates. Solid lines show the theoretical strain rate of extruded and compression specimens. Broken line shows the theoretical prediction in the case of $f(\phi) = 1$.

る。

押し出し材の予測値は、実験値を30%程度上回っており、これは第3章で考察した遷移過程の効果によるものと考えられる。したがって押し出し材に関しては実験値と予測値は、定量的によく一致する。

圧縮材の予測値は、前述の遷移過程の効果を考えるとやや小さい。これは ϕ の測定範囲が小さく、圧縮材は押し出し材に比べて ϕ が大きい領域でピークが存在するためであると考えられる。実際、Fig. 5.3より押し出し材では $\phi = 30^\circ$ 付近ではほとんど回折強度がないのに対して、圧縮材では、回折強度がかなり大きい。つまり理論的計算では、 ϕ が大きい領域を無視しているため、圧縮材ではひずみ速度を小さく見積もってしまったのである。

5.5. まとめ

CTE に異方性を有する多結晶 Zn を用いて結晶粒の配向と変形挙動との関係を調べた。すべての条件において熱サイクルを付加することにより内部応力超塑性が誘起されたが、その平均ひずみ速度は、圧縮材が最も大きく、押し出し材、一方向凝固材の順序であった。また原理的に内部応力が誘起されない一方向凝固材で内部応力超塑性が生じた原因は、クリーブ試験中に生じた変形双晶によるものと考えられる。

CTE の集合組織依存性を考慮した変形モデルを提案し、実験値の定量的考察を試みた。その結果、押し出し材の予測値は実験値とよく一致したが、圧縮材の予測値は、やや小さい値だった。これは圧縮材の集合組織の測定において ϕ が大きい傾坡にもピークが存在するために、内部応力を低く見積もってしまったためと考えられる。しかしながら本章で用いた変形モデルにより、多結晶材料の集合組織の形態の違いにより、平均ひずみ速度が変化することを定量的に説明することができた。

Appendix 5A

試料軸を中心とし、単位長さの半径の投影球を考える[Fig. 5A1]. 球面上の面積要素は、 $dA=2\pi\sin\phi d\phi$ と書けるので、この面積要素内の極の数は、 $dn=I(\phi)dA=2\pi\sin\phi d\phi$ となる。したがって半球表面の極の総数 n は、

$$n = 2\pi \int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi \quad (5A1)$$

となる。ここで $I(\phi)$ は極密度である。極の分布が完全にランダムな場合の極密度を I_r とすると、(5A1)式は、

$$n = 2\pi I_r \int_0^{\pi/2} \sin \phi d\phi = 2\pi I_r \quad (5A2)$$

となる。極の分布に関係なく n は一定であるので、 I_r は、

$$I_r = \int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi \quad (5A3)$$

となる。

極の分布を記述する方位分布関数 $f(\phi)$ は、 $f(\phi) = I(\phi)/I_r$ と定義され、完全にランダムな試料の場合、 $f(\phi) = 1$ である。

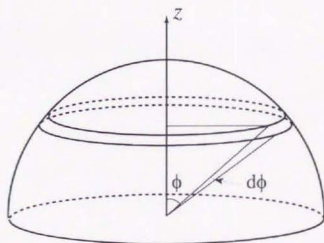


Fig. 5A1 Illustration of the reference sphere

参考文献

105. "ROLLING AND RECRYSTALLIZATION TEXTURES IN DIRECTIONALLY SOLIDIFIED ALUMINUM" J. Hirsch, E. Nes and K. Lücke, *Acta metall.* **35**, (1987), 427.
106. "集合組織の測定と解析" 井上博史, 稲数直次, 軽金属 **47**, (1997), 246.
107. "RESIDUAL STRESSES AND STORED ELASTIC ENERGY OF COMPOSITES AND POLYCRYSTALS" W. Kreher, *J. Mech. Phys. Solids* **38**, (1990), 115.
108. "Influence of dislocations generated by temperature changes on the elastic behaviour of hexagonal polycrystals" M. H. Youssef and P. G. Bordonì, *Phil. Mag. A* **67**, (1993), 883.
109. "RESIDUAL STRESSES IN POLYCRYSTALS AS INFLUENCED BY GRAIN SHAPE AND TEXTURE" W. Kreher and A. Molinari, *J. Mech. Phys. Solids* **41**, (1993), 1955.
110. "Plastic Anisotropy of Zinc Monocrystals" J. J. Gilman, *Trans. AIME*, (1956), 1326.
111. "Activation Energies for High Temperature Creep of Polycrystalline Zinc" W. J. M. Tegart and O. D. Sherby, *Phil. Mag.* **3**, (1958), 1287.
112. "Stress Dependence of the Transition Behaviour in Multi-mechanism Creep Reactions: with Special Reference to Zinc" J. E. Flinn and D. E. Munson, *Phil. Mag.* **10**, (1964), 861.

第 6 章

Ni 基単結晶超合金への応用

第6章 Ni基単結晶超合金への応用

6.1. 緒言

ジェットエンジン等のガスタービン動翼[113,114][Fig. 6.1]に使用される材料は、高温環境におけるクリープ、疲労、腐食に強い材料でなければならない。このような高温、高応力下における長時間の使用に耐えられる金属材料は、超合金(Superalloy)と呼ばれる。超合金はその組成によりFe基、Co基、Ni基などが存在するが、中でも耐熱性、耐腐食性、クリープ強度に優れたNi基超合金[115]が研究開発の主流である。

Ni基超合金は合金元素を7種類以上含む多元系合金であり、合金元素の組み合わせにより多くの種類が存在する。その一般的な組織は、fcc構造のNi中に合金元素が固溶した不規則相である γ 相と、 $L1_2$ 構造の Ni_3Al または Ni_3Ti で構成される規則相である γ' 相の2相から成り立っている。 γ' 相は母相である γ 相から時効熱処理によって整合析出し、その体積分率は60%以上に及ぶ。

Ni基超合金は、主に精密鑄造により製造され、鑄造プロセスは、普通鑄造(CC)、一方向凝固(DS)、単結晶凝固(SC)の3つに分類される[Fig. 6.1]。普通鑄造では結晶方位のランダムな多結晶となるが、大型の部品を容易に作製可能である。一方向凝固は、結晶粒界における粒界割れによる強度低下を避けるために使用され、組織は柱状晶となり成長方向である $\langle 100 \rangle$ 方向に優れたクリープ強度を得ることができる。単結晶凝固は、一方向凝固をさらに発展させた手法であり、柱状晶の一つのみを優先的に成長させ、結晶粒界の存在しない材料を作製できる[116]。現在、ジェットエンジンのガスタービン動翼には、ほとんど単結晶凝固によって作製されたNi基単結晶超合金が使用されている[117,118]。

Ni基超合金は、 γ - γ' 相の固溶強化と析出強化により、室温はもちろん高温でも塑性加工が極めて困難である。塑性加工性の向上を目指し、粉末冶金により微細な結晶粒をもつ組織を作製し、微細粒超塑性加工を試みた研究もある[119]。しかしながらこの方法では耐熱性やクリープ強度が大幅に低下してしまい極限環境での使用は困難である。現在、一方向凝固や単結晶凝固によって作製されたインゴットを塑性加工することは不可能であるため、ロストワックス法による精密鑄造の後、研削加工により目的の形状に仕上げる方法がとられている。

本章は、これまで塑性加工が不可能とされてきたNi基単結晶超合金のnear net shape加工を実現させることを目的とし、そのための方法として結晶粒径に依存しない内部応力超塑性加工を提案し、実験的にその可能性を証明する。第1章で分類した3種類の内部応力超塑性の中で、変態超塑性と異方性CTEミスマッチ超塑性は粗大粒の組織に適用できるが単結晶材料に適用することは不可能である。しかしながらNi基超合金は、 γ マトリックス中に γ' 粒子が分散強化した粒子分散MMCとみなすこともできるので、原理的にAl-Be共晶合金と同様に複合材CTEミスマッチ超塑性を適用できるはずである。本章では、実用Ni基超合金に対して複合材CTEミスマッチ超塑性加工が可能であることを熱サイクル圧縮、引張りクリーブ試験によって明らかにする。

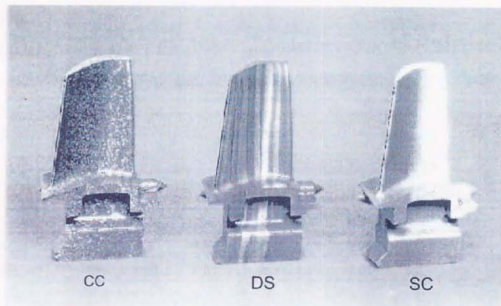


Fig. 6.1 Turbine blades of Ni-base superalloy. CC (Conventional Casting), DS (Directional Solidification), SC (Single Crystal)

6.2. 実験方法

6.2.1. 試験片

実験に使用した試験片は、すべて石川島精密鋳造株式会社において製造されたものである。すでに実用化されている Ni 基超合金 Mar-M247[120,121]の一方向凝固(DS)材と単結晶(SC)材、及び CMSX-2 [122,123,124,125,126]の3種類の試料を用意した。それぞれの化学組成を Table 6.1 に示す。Mar-M247 はもともと普通鋳造材であるため、粒界強化元素である Hf を含む。また CMSX-2 は、単結晶超合金である。

2 種類の Mar-M247 は、Ar 中 1503 K で 2 h の溶体化、真空中 1089 K で 24 h の時効熱処理、CMSX-2 は単結晶凝固後、Ar 雰囲気中 1588 K で 3 h 溶体化、真空中 1413 K で 4 h、1143 K で 16 h の2段階時効を行った。凝固方向はすべて<100>方向である。すべての試料について γ マトリックス中に体積分率約 70% の1辺 0.5 μm の立方体 γ' 相が整合析出している組織を得た。

DS 材は長さ 10 mm、外径 8 mm、内径 5 mm の円筒型の圧縮クリープ試験片に、SC 材と CMSX-2 は、ゲージ部長さが 10 mm、直径 9 mm の丸棒型の引張りクリープ試験片に機械加工した。

Table 6.1 Chemical composition of Ni base superalloys (wt%).

	Cr	Mo	W	Co	Al	Ti	Ta	Hf	Ni
Mar-M247(DS)	8.00	0.49	9.34	9.32	5.63	0.71	3.18	1.46	Bal.
Mar-M247(SC)	8.1	0.50	9.5	9.2	5.63	0.70	3.21	1.4	Bal.
CMSX-2	7.8	0.61	6.0	4.6	5.69	1.01	6.0	—	Bal.

6.2.2. クリープ試験

等温、熱サイクルクリープ試験とも、高周波コイルによる誘導加熱方式を用いた。加熱冷却速度と温度域一定の三角波形の熱サイクルを付加し、凝固方向に平行に一定荷重を荷重しながら、真空中でクリープ試験を行った。一般に Ni 基超合金は、クリープ試験中に γ' 相が応力軸に垂直方向へ成長するラフト化(rafting)という現象が起こることが知られている[115,127]。ラフト化の典型的な例として、1273 K で引張りクリープ試験を行った Ni 基単結晶超合金 CMSX-4 [128,129,130,131]の縦断面の組織写真を Fig. 6.2 に示す。写真の上下方向が応力軸である。このようなラフト化された組織では、誘起された内部応力が塑性緩和さ

れないため、内部応力超塑性は起こらない。したがって巨大延性を得るためには、ラフト化が生じないような高温域で熱サイクルクリープ試験を行う必要がある。

引張りクリープ試験も圧縮クリープ試験も Fig. 3.3b に示した鷲宮株式会社製の試験機を使用し、すべて真空中でクリープ試験を行った。試験片を支える治具として圧縮クリープ試験では石英棒、引張りクリープ試験では粉末冶金で作製されたNi基超合金Mar-M247を用いた。R-type 熱電対を試験片の表面にスポット溶接し、試験片温度を測定、制御した。

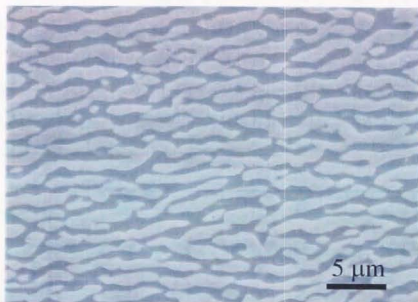


Fig. 6.2 Typical rafting structure of Ni base superalloy CMSX-4 during tensile creep test at 1273 K. Longitudinal external load was applied to the specimen.

6.3. 結果及び考察

6.3.1. DS材の圧縮クリープ試験

Mar-M247の圧縮クリープ曲線をFig. 6.3に示す。横軸が時間、縦軸が真ひずみである。破線が1473 K, 初期応力 8.0 MPaでの等温クリープ曲線、実線が1373~1473 K, 10 K/s, 初期応力 6.4 MPaでの熱サイクルクリープ曲線である。熱サイクルクリープ曲線は、熱サイクルの最低温度における真ひずみの値を結んだものである。等温クリープの場合、試験開始後すぐにひずみ速度が大きく増加し、ほとんどのひずみは3次クリープ領域で得られた。試験片表面にクラックを確認した時点で、等温クリープ試験を停止した。このときの真ひずみは0.73であった。熱サイクルクリープの場合、ひずみ速度はほとんど変化することなく変形が進行した。等温クリープと同じ真ひずみに達した時点で、熱サイクルクリープ試験を停止した。

圧縮クリープ試験前後における試験片の外観写真をFig. 6.4に示す。a, b, cはそれぞれ試験前、等温クリープ試験後($\epsilon=0.73$)、熱サイクルクリープ試験後($\epsilon=0.73$)の写真である。同じひずみであるにもかかわらず、等温クリープ試験片には表面に大きなクラックが生じている

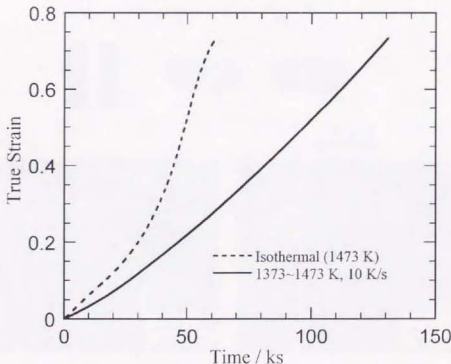


Fig. 6.3 Compression creep curves of isothermal (broken line) and thermal cycling (solid line) creep tests. The isothermal creep test was performed at 1473 K under an initial applied stress of 8.0 MPa and the thermal cycling creep test was performed at 1373~1473 K, 10 K/s under initial applied stress of 6.4 MPa. The tests were stopped at $\epsilon = 0.73$.

のに対し、熱サイクルクリープ試験片にはクラックがほとんど見られなかった。d, e はそれぞれ等温、熱サイクルクリープ試験後の縦断面の光学顕微鏡写真である。d では多くのキャビティが観察できるのに対し、e では全くキャビティが見られなかった。これらの結果は、DS 材が等温条件下では典型的な 3 次クリープ領域でのクリープ破壊を示したのに対し、熱サイクル条件下では内部応力超塑性的な均一変形をし、このひずみではまだ 3 次クリープが生じていないことを示唆している。

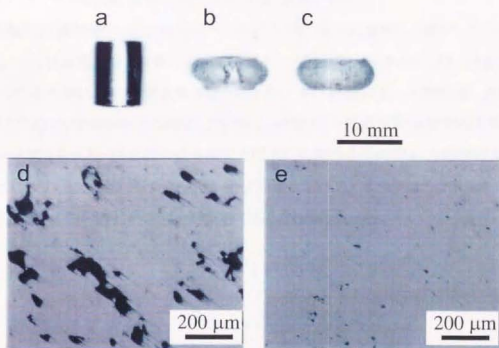


Fig. 6.4 Photographs of Mar-M247 (DS) before deformation (a), after isothermal creep (b) and after thermal cycling creep (c), respectively. Optical micrographs of the inside of the specimens after isothermal creep (d) and after thermal cycling creep (e), respectively.

6.3.2. 試験温度による γ' 相の形態変化

Ni 基超合金が金属-セラミックス複合材料と大きく異なる点は、試験温度によって析出強化相である γ' 相の形態が変化する点である。時効温度以下では前に述べたラフト化が起こり、溶体化温度付近で γ' 相は完全に γ 相中に固溶し、組織は単相となる。したがって熱サイクルクリープ挙動も γ' 相の形態に強く依存する。ここでは特に温度制御が困難な熱サイクル引張りクリープ試験の予備実験として、単結晶 CMSX-2 を用いて熱サイクル引張りクリープ試験を行い、試験温度による γ' 相の形態変化について議論する。

ゲージ部の中心が 1403–1503 K, 5 K/s の温度プロファイルになるような条件で、CMSX-2 の熱サイクル引張りクリープ試験を行った。Fig. 6.5a に示すように、試験片はほとんど変形することなく、試験開始 2 h 後、脆性的に破断した。Fig. 6.5b–6.5e の組織写真は、破断後の試験片の縦断面をエッチングし、SEM 観察したものである。黒い部分が γ' 相である。写真はゲージ部の中心に近い順序で並んでおり、Fig. 6.5b が最も破断面に近い断面、Fig. 6.5c がゲージ端付近の断面である。ゲージ部のみを誘導加熱する方式であるため、温度分布が不均一となり、ゲージ部の中心の温度が最も高く、中心から離れるにしたがって温度が低下する。したがってゲージ端では、中心に比べて約 50 K 温度が低い。

組織観察より破断面付近では γ' 相がマトリックス中に完全に固溶し、消失していたことがわかる。このような組織を持つ材料に対して熱サイクルを付加しても内部応力は誘起されない。したがって本実験において試験片がほとんど伸びずに破断に至った理由は、試験温度が高すぎたために γ' 相が γ 相中に固溶して消失し、内部応力超塑性が発生する条件ではなかったためと考えられる。以上の予備実験より、Ni 基超合金を内部応力超塑性変形させるためには、ラフト化が生じず、かつ γ' 相が完全固溶しない Fig. 6.5c のような組織を保つような温度域で熱サイクルを付加することが重要であることがわかった。

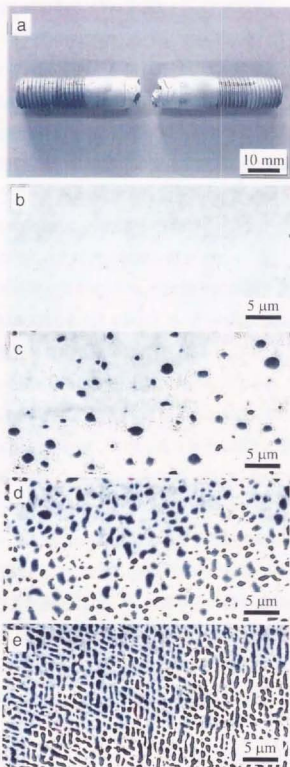


Fig. 6.5 (a) Specimen of CMSX-2 after thermal cycling tensile creep test at 1403~1503 K, 5 K/s. (b)~(e) are SEM micrographs of longitudinal sections of the fractured specimen. (b) is the section near the fractured surface and (e) is the section near the edge of the gage.

6.3.3. SC材の引張りクリープ試験

前節の結果を考慮し、ゲージ部の中心が1343~1443 K, 10 K/sの温度プロファイルになるような温度条件下で、SC材の熱サイクル引張りクリープ試験を行った。熱サイクルの最低温度における真ひずみの時間変化のプロットをFig. 6.6aに、真ひずみを時間で微分した真ひずみ速度の時間変化のプロットをFig. 6.6bに示す。本実験装置では、高周波コイルを移動させることが不可能であるため、試験片が変形するにしたがって温度分布の不均一が大きくなる。したがって温度分布を調整するために試験を途中で2回停止し、試験片を移動した。またこの際、断面積の変化に伴う付加応力の変化を調節した。試験中に真ひずみ速度の急激な上昇がなかったことがわかる。本実験では加熱コイルの幅は25 mmであり、試験片長さの増加に伴い温度分布の不均一、つまりゲージ部の中心と端との温度差が大きくなる。したがって約100%の伸びが得られた時点で試験を停止した。

試験前[Fig. 6.7a]と試験停止後[Fig. 6.7b]の試験片の外観写真を比較することにより、破断なしに約100%の伸びが得られたことがわかる。ゲージ部の中心がくびれているように見えるが、これは前述の温度分布の不均一に起因すると考えられる。100%伸びた試験片を試験温度から急冷し、SEM観察した縦断面写真がFig. 6.7dである。写真の黒い部分がエッチングした γ' 相である。これを試験前の組織写真[Fig. 6.7c](白い部分が γ' 相)と比較すると、体積分率が70%から10%程度に減少し、形状も立方体から球状に変化したことがわかる。またクラックやキャビティは観察されなかった。このような組織は、CMSX-2を用いた予備実験で観察された組織[Fig. 6.5c]とよく似ており、SC材は、試験中に複合材CTEミスマッチ超塑性が誘起される状態にあったことがわかる。したがって本実験で得られた巨大延性は、SC材が複合材CTEミスマッチ超塑性的に変形したためであると結論づけることができる。

100%の伸びが得られた試験片に対して、試験前と同様の溶体化、時効熱処理を行った後の組織写真がFig. 6.7e(白い部分が γ' 相)である。このように熱処理により試験前と同等の立方体 γ' 相の整合組織が得られた。この結果は、SC材が変形中も単結晶を保っていたこと、超塑性変形後に変形前と同等のクリープ強度を有する組織に戻せることを意味しており、実用上重要である。

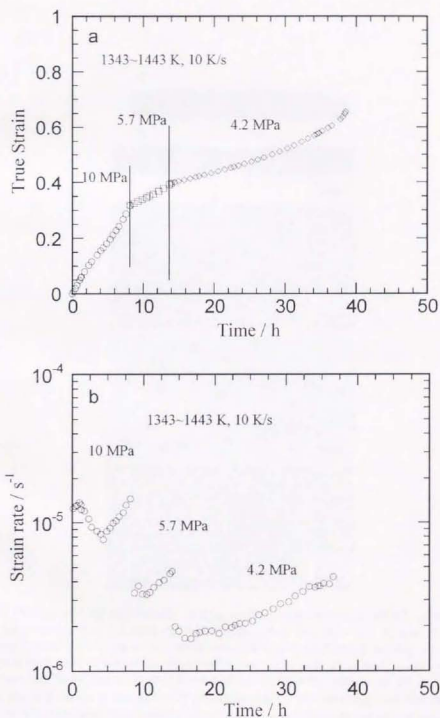


Fig. 6.6 Thermal cycling (1343–1443 K, 10 K/s) tensile creep curves of Mar-M247 (SC). Time dependence of (a) true strain and (b) true strain rate. Creep test was stopped two times in order to adjust the specimen temperature.

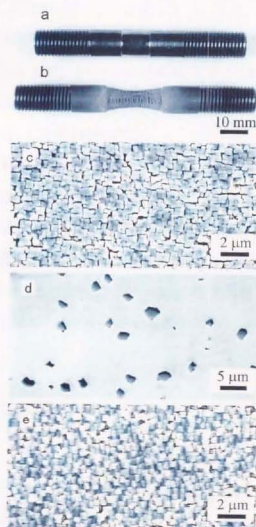


Fig. 6.7 Photographs of the thermal cycling tensile creep specimens of SC superalloy (a) before deformation and (b) after thermal cycling creep at 1343–1443 K and 10 K/s. The specimen showed high elongation of more than 100% without fracture. (c) Microstructures of SC superalloy before deformation, (d) just after thermal cycling creep and (e) after post-creep heat treatment. These are observed by a scanning electron microscope on the surfaces after etching out of γ matrix (c and e) and γ' precipitates (d). The post-creep heat treatment yields almost the identical microstructure of fine cuboidal γ' precipitates as that before deformation.

6.4. まとめ

Ni 基超合金のを複合材 CTE ミスマッチ超塑性の手法により塑性加工することを、一方向凝固 Mar-M247(DS 材), 単結晶 Mar-M247(SC 材), 単結晶 CMSX-2 を用いて実験的に考察した。熱サイクル圧縮クリープ試験によって DS 材は 0.73 の圧縮ひずみを示し、クラックやキャビティの存在は認められなかった。

試験温度による γ' 相の形態変化について、CMSX-2 の熱サイクル引張りクリープ試験により調べた。その結果、複合材 CTE ミスマッチ超塑性変形する組織を得るためには、温度が高すぎても低すぎても不適切であり、 γ' 相がラフト化せず、かつ完全に固溶しない温度域で試験を行わなければならないことがわかった。

適切な温度条件で SC 材の熱サイクル引張りクリープ試験を行うと、破断なしに 100% の伸びが得られた。このときの組織は、 γ' 相の体積分率が 10% 程度と少なく、球状であった。したがって Ni 基単結晶超合金を複合材 CTE ミスマッチ超塑性の手法により塑性加工可能であることが確認された。また変形後の試験片は単結晶を保っており、再熱処理をすることにより、変形前と等しい組織に戻せることも明らかとなった。これは変形後の試験片が変形前と同等の強度特性を有することを示唆しており実用上重要である。

参考文献

113. “ガスタービン用耐熱材料の現状” 西山幸夫, 鉄と鋼 **69**, (1983), 1257.
114. “航空用ガスタービンエンジンと金属材料” 宮地敏雄, 日本金属学会報 **26**, (1987), 161.
115. “Rafting in Superalloys” F. R. N. Nabarro, *Metall. Trans.* **27A**, (1996), 513.
116. “最新ニッケル基超合金の単結晶化とその高温強度特性” 太田芳雄, 中川幸也, 大浜信一, 鉄と鋼 **76**, (1990), 940.
117. “Ni基単結晶超耐熱合金の開発” 大野丈博, 渡辺力蔵, 鉄と鋼 **77**, (1991), 832.
118. “ニッケル基単結晶超合金の凝固・析出反応温度とクリープ破断寿命および製造性との関係” 松木一弘, 村田純教, 森永正彦, 湯川夏夫, 鉄と鋼 **78**, (1992), 814.
119. “Superplasticity in P/M In-100 Alloy” S. H. Reichman and J. W. Smythe, *Inter. J. Powder Met.* **6**, (1970), 65.
120. “The Influence of Orientation on the Stress Rupture Properties of Nickel-Base Superalloy Single Crystals” R. A. MacKay and R. D. Maier, *Metall. Trans.* **13A**, (1982), 1747.
121. “THE INFLUENCE OF MAGNESIUM ON CARBIDE CHARACTERISTICS AND CREEP BEHAVIOR OF THE MAR-M247 SUPERALLOY” H. Y. Bor, C. G. Chao and C. Y. Ma, *Scripta mater.* **38**, (1998), 329.
122. “Improvement of Creep Strength in a Nickel-Base Single-crystal Superalloy by Heat Treatment” P. Caron and T. Khan, *Mater. Sci. Eng.* **61**, (1983), 173.
123. “EFFECT OF ORIENTATION ON THE INTERMEDIATE TEMPERATURE CREEP BEHAVIOUR OF NI-BASE SINGLE CRYSTAL SUPERALLOYS” P. Caron, T. Khan and Y. G. Nakagawa, *Scripta metall.* **20**, (1986), 499.
124. “ON THE EFFECT OF HEAT TREATMENTS ON THE CREEP BEHAVIOUR OF A SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY” P. Caron, P. J. Henderson, T. Khan and M. McLean, *Scripta metall.* **20**, (1986), 875.
125. “HIGH TEMPERATURE TENSILE CREEP OF CMSX-2 NICKEL BASE SUPERALLOY SINGLE CRYSTALS” H. Rouault-Rogez, M. Dupeux and M. Ignat, *Acta metall. mater.* **42**, (1994), 3137.
126. “Precipitation and dissolution process in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys” T. Grosdidier, A. Hazotte and A. Simon, *Mater. Sci. Eng.* **A256**, (1998), 183.
127. “ELASTIC STRESS IN SINGLE CRYSTAL NI-BASE SUPERALLOYS AND THE DRIVING FORCE FOR THEIR MICROSTRUCTURAL EVOLUTION UNDER HIGH TEMPERATURE CREEP CONDITIONS” T. Ohashi, K. Hidaka and S. Imano, *Acta mater.* **45**, (1997), 1801.
128. “CREEP DEFORMATION AND RUPTURE OF THE MONOCRYSTALLINE SUPERALLOY CMSX-4 - A COMPARISON WITH THE ALLOY SRR 99” W. Schneider, J. Hammer and H. Mughrabi, *Superalloys 1992*, (1992), p589.
129. “Creep of CMSX-4 single crystal of different orientations in tension and compression” P. Lukáš, J. Audek, V. Šustek and L. Kunz, *Mater. Sci. Eng.* **A208**, (1996), 149.
130. “MEASUREMENT OF THE LATTICE MISMATCH IN THE SINGLE CRYSTAL NICKEL BASED SUPERALLOYS CMSX-4, SRR99 AND SC16 BY CONVERGENT BEAM ELECTRON DIFFRACTION” R. Völkl, U. Glatzel and M. Feller-Kniepmeier, *Acta mater.* **46**, (1998), 4395.
131. “HIGH TEMPERATURE CREEP IN A <001> SINGLE CRYSTAL NICKEL-BASE SUPERALLOY” P. J. Henderson and J. Lindblom, *Scripta mater.* **37**, (1997), 491.

第7章

総括

第7章 総括

内部応力超塑性は、微細粒超塑性プロセスを適用できない粗大粒、単結晶といった材料を超塑性加工できる重要なプロセスであるが、その変形機構に対する理解は十分ではなかった。本論文は、内部応力超塑性の変形機構の理論的、実験的に解明し、塑性加工が極めて困難なNi基単結晶超合金の塑性加工に応用することを目的として行われた。

第2章では、複合材CTEミスマッチ超塑性に関するSatoらの変形モデル、変態超塑性に関するGreenwoodらの変形モデル、異方性、複合材CTEミスマッチ超塑性に関するSherbyらの変形モデルに関して、それらの構成方程式の一般化を試みた。その結果、すべての内部応力超塑性に適用可能な以下の線形クリープ式を提案した。

$$\dot{\bar{\epsilon}} = A\sigma^0(\dot{\epsilon}_{\text{mis}})^{1-1/n} \exp(-Q/nRT_{\text{eq}})$$

ここで A は定数、 $\dot{\epsilon}_{\text{mis}}$ は温度変化によって誘起されたミスマッチひずみ速度である。この式は、平均ひずみ速度がミスマッチひずみ速度の $1-1/n$ 乗に比例し、内部応力超塑性の見かけの活性化エネルギーが Q/n になることを意味する。また上式は、変態超塑性、異方性CTEミスマッチ超塑性、複合材CTEミスマッチ超塑性といった変形機構に応じて A と $\dot{\epsilon}_{\text{mis}}$ を設定することにより、すべての内部応力超塑性挙動を記述することが可能である。したがって内部応力超塑性という現象は、連続的な外的環境変化を付加することにより誘起されるミスマッチひずみ増分を、べき乗則クリープによりその場で緩和するような条件で、外力による巨視的変形が促進される現象であると述べることができる。

第3章では、第2章で提案した構成方程式の妥当性をモデル材料であるAl-Be共晶合金を用いて実験的に検証した。その結果、平均ひずみ速度が加熱冷却速度の $1-1/n$ 乗に比例すること、見かけの活性化エネルギーが Q/n になることが確認された。同時に粒子分散

MMC に対する Sato らのモデルの定量的妥当性を評価できた。

第4章では、過去の変形モデルでは定量的に解析が困難な実用材料に近い材料の変形挙動を実験的に考察した。一方向凝固 Al-Al₃Ni 共晶合金を用い、複合材 CTE ミスマッチ超塑性において介在物の形状が球状ではなく繊維状の場合の変形挙動の変化を調べた。その結果、繊維に対する付加応力方向により緩和過程に違いが生じ、平均ひずみ速度が変化することがわかった。

第5章では、純 Zn を用い、異方性 CTE ミスマッチ超塑性において、結晶粒の配向がランダムではなく集合組織を有する場合の変形挙動の変化を調べた。集合組織の形態を方位分布関数で記述し、熱サイクルクリープ速度の定量的考察を試みた。その結果、実験値と予測値は、定量的によく一致した。

最後に第6章で、従来、塑性加工が困難とされていた Ni 基単結晶超合金を内部応力超塑性プロセスにより塑性加工することを試みた。本材料は、 γ マトリックス中に γ' 粒子が析出強化した MMC であるので複合材 CTE ミスマッチ超塑性が生じるはずである。実験の結果、圧縮、引張りクリープ試験ともに巨大延性を確認した。

以上のように筆者は、内部応力超塑性の変形機構の本質を明らかとし、内部応力超塑性プロセスを耐熱単結晶超合金の塑性加工プロセスに応用できることを示した。同手法は本論文で述べた材料に留まらず、多くの実用材料に適用できる一般的な手法であることは明らかであり、今後のさらなる展開が期待される。

本論文に関係する研究目録

学術誌掲載論文

1. "Plastically Accommodated Creep in Al-Al₃Ni Composite" E. Sato, K. Kitazono and K. Kuribayashi, *Mater. Trans. JIM* **37**, (1996), 340-344.
2. "Internal Stress Superplasticity Induced by Thermal Cycling in Metal Matrix Composite" K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, *Mater. Trans. JIM* **37**, (1996), 345-348.
3. "Al-Be 共晶合金を用いた内部応力超塑性モデルの検証" 北園幸一, 佐藤英一, 栗林一彦, 日本金属学会誌 **60**, (1996), 441-445.
4. "Micromechanical Analysis of Internal Stress Superplasticity Aiming at Single Crystal Superplastic Forming" E. Sato, K. Kitazono and K. Kuribayashi, *Materials Science Forum* **233-234**, (1997), 199-206.
5. "Internal Stress Superplastic Forming of Dual Phase Material" K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, *Materials Science Forum* **243-245**, (1997), 481-486.
6. "Internal Stress Superplasticity in Al-Be Eutectic Alloy during Triangular Temperature Profile" K. Kitazono and E. Sato, *Acta mater.* **46**, (1998), 207-213.
7. "Internal Stress Superplasticity in Directionally Solidified Alloys" K. Kitazono and E. Sato, *Proceedings of IMSP '97* (1997), 149-154.
8. "Internal Stress Superplasticity in Directionally Solidified Al-Al₃Ni Eutectic Composite" K. Kitazono and E. Sato, *Acta mater.* **47**, (1999), 135-142.
9. "Unified Interpretation of Internal Stress Superplasticity Models Based on Thermally-Activated Kinetics" K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, *Acta mater.* (Accepted).
10. "Internal stress-induced single-crystal superplasticity in superalloys" K. Kitazono, E. Sato and K. Kuribayashi, *Science* (Submitted).

東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻 修士学位論文

『内部応力超塑性に関する研究』 指導教官 栗林一彦 教授

学会発表(本人発表のみ)

1. Be 分散 Al 合金の温度サイクルによる内部応力超塑性
(日本金属学会秋期大会, 1994 年 10 月, 福岡)
2. Be 分散 Al 合金の温度サイクルによる内部応力超塑性 II
(日本金属学会春期大会, 1995 年 3 月, 東京)
3. 金属基複合材料の内部応力超塑性
(第 11 回宇宙構造・材料シンポジウム, 1995 年 11 月, 相模原)
4. Internal Stress Superplasticity Induced by Thermal Cycling in Metal Matrix Composite
(日本金属学会秋期大会, 1995 年 12 月, ホノルル)
5. Al-Be 共晶合金の内部応力超塑性に及ぼす温度プロファイルの影響
(日本金属学会秋期大会, 1996 年 9 月, 札幌)
6. 単結晶合金の超塑性加工
(第 12 回宇宙構造・材料シンポジウム, 1996 年 11 月, 相模原)
7. Internal Stress Superplastic Forming of Dual Phase Material
(ICSAM-97, 1997 年 1 月, バンガロール)
8. Al-Al₃Ni 共晶合金の内部応力超塑性における第二相の形状の効果
(日本金属学会春期大会, 1997 年 3 月, 東京)
9. Internal Stress Superplasticity in Directionally Solidified Alloys
(IMSP '97, 1997 年 8 月, 津)
10. Ni 基超合金の内部応力超塑性加工
(日本金属学会秋期大会, 1997 年 9 月, 仙台)
11. Ni 基超合金の内部応力超塑性加工
(第 13 回宇宙構造・材料シンポジウム, 1997 年 11 月, 相模原)
12. Ni 基単結晶超合金の内部応力超塑性変形に及ぼす γ' 相の組織変化の影響
(日本金属学会春期大会, 1998 年 3 月, 東京)
13. Mechanism of Internal Stress Superplasticity Based on Thermally-Activated Kinetics
(JIMIS 9, 1998 年 9 月, 神戸)
14. 内部応力超塑性におけるひずみ速度の温度依存性
(日本金属学会秋期大会, 1998 年 9 月, 松山)

謝辞

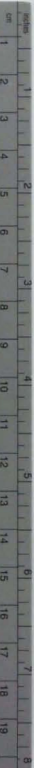
本研究の遂行、並びに本論文の作成にあたり、終始懇切丁寧な御指導御鞭撻を賜りました主査の宇宙科学研究所の栗林一彦教授に心から感謝いたします。また本論文の作成、審査にあたり、ご尽力をいただいた副査の先生方(佐久間健人教授、相澤龍彦教授、香川豊教授、榎学助教授)に厚くお礼申し上げます。

毎日のように研究についての相談に乗って下さり、様々なご助言、ご尽力をいただいた宇宙科学研究所の佐藤英一助教授に心からお礼申し上げます。また有形無形のご指導をいただいた同研究所の稲富裕光助教授、高村禪博士(現東京大学工学部)に心からお礼申し上げます。

卒論生として本研究を手伝ってくれた千葉工業大学の両家清昌君、島田信宏君、長島健吾君、深尾勇人君、平坂玲央奈君に心から感謝するとともに今後の活躍をお祈りします。また来日された外国人研究員の方々、現在の研究室の学生の皆さん、社会で活躍なさっている先輩方や後輩の皆さん、歴代の秘書の方々に有意義な研究生活が送れたことを感謝いたします。

最後に、これまで精神的、経済的に自分を支えてくれた母に深く感謝いたします。





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak

Blue

Cyan

Green

Yellow

Red

Magenta

White

3/Color

Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A

1

2

3

4

5

6

M

8

9

10

11

12

13

14

15

B

17

18

19

