

論文 / 著書情報
Article / Book Information

| | |
|-------------------|--|
| 題目(和文) | 析出相の体積率を制御した Ni 基超合金における析出形態の評価 |
| Title(English) | The evaluation of precipitation morphology in Ni-based superalloys with controlling volume fraction of phase |
| 著者(和文) | 久澤大夢 |
| Author(English) | hiromu hisazawa |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10518号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:寺田 芳弘,尾中 晋,梶原 正憲,木村 好里,中田 伸生 |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10518号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Type(English) | Doctoral Thesis |

γ' 析出相の体積率を制御した Ni 基超合金における 析出形態の評価

総合理工学研究科 材料物理学専攻

久澤 大夢

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 緒論 | 1 |
| 1-1. Ni 基合金における研究背景 | 2 |
| 1-1-1. Ni 基超合金の社会的的重要性 | 2 |
| 1-1-2. Ni 基超合金における強化機構と求められる材料特性 | 3 |
| 1-1-3. 微粉炭火力発電用 Ni 基超合金の開発における問題点 | 4 |
| 1-2. Ni 基超合金における γ' 相の析出形態 | 7 |
| 1-2-1. 格子ミスフィットの影響 | 7 |
| 1-2-2. 析出形態に関する理論的検証 | 8 |
| 1-2-3. γ' 相の析出形態に影響を及ぼす因子 | 9 |
| 1-2-4. γ' 相の析出形態に関する実験的検証とその問題点 | 10 |
| 1-3. 本研究の意義と目的 | 12 |
| 1-3-1. 本研究の目的 | 12 |
| 1-3-2. 本論文の概要 | 12 |
| 参考文献 | 13 |
| 第 2 章 鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 における γ' 相の時効析出挙動 | 27 |
| 2-1. 緒言 | 28 |
| 2-2. 実験方法 | 30 |
| 2-2-1. 供試合金 | 30 |
| 2-2-2. 熱処理 | 30 |
| 2-2-3. 組織観察 | 30 |
| 2-2-4. 硬さ試験 | 31 |
| 2-2-5. X 線回折 | 31 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 2-2-6. | 高温 X 線回折 | 33 |
| 2-3. | 実験結果 | 34 |
| 2-3-1. | 時効材の組織 | 34 |
| 2-3-2. | γ' 相の粒子径, 数密度および体積率 | 36 |
| 2-3-3. | 時効材の転位組織 | 37 |
| 2-3-4. | ミスフィット転位のバーガースベクトル解析 | 38 |
| 2-3-5. | 硬さ試験 | 38 |
| 2-3-6. | 常温 X 線回折 | 39 |
| 2-3-7. | 常温における格子ミスフィット | 40 |
| 2-3-8. | 高温 X 線回折 | 41 |
| 2-3-9. | 高温における格子ミスフィット | 42 |
| 2-4. | 考察 | 42 |
| 2-4-1. | 粗大化開始曲線の決定 | 42 |
| 2-4-2. | γ' 相の時効に伴う析出形態の変化 | 43 |
| 2-4-3. | 鍛造合金における格子ミスフィットの測定 | 45 |
| 2-5. | 小括 | 47 |
| | 参考文献 | 48 |
| | | |
| 第 3 章 | γ' 相体積率の低い Ni 基合金における時効に伴う析出相形態の定量化 | 92 |
| 3-1. | 緒言 | 93 |
| 3-2. | 実験方法 | 95 |
| 3-2-1. | 供試合金および熱処理 | 95 |
| 3-2-2. | 組織観察 | 95 |
| 3-2-3. | 形態パラメーター | 95 |
| 3-3. | 実験結果 | 100 |
| 3-3-1. | 形態パラメーター | 100 |
| 3-4. | 考察 | 102 |
| 3-4-1. | 析出物形態変化の検証 | 102 |
| 3-4-2. | 形態変化領域図の決定 | 103 |

| | |
|--|-----|
| 3-4-3. γ' 相粒子の形状に及ぼす平均粒子径の影響 | 104 |
| 3-5. 小括 | 105 |
| 参考文献 | 106 |
| | |
| 第4章 Ni 基モデル合金における析出相形態に及ぼす格子ミスフィットおよび 体積率の影響 | 116 |
| 4-1. 緒言 | 117 |
| 4-2. 実験方法 | 120 |
| 4-2-1. 供試合金 | 120 |
| 4-2-2. 熱処理 | 121 |
| 4-2-3. 組織観察 | 121 |
| 4-2-4. 形態パラメーター | 121 |
| 4-3. 実験結果 | 123 |
| 4-3-1. 1073 K 時効材の組織 | 123 |
| 4-3-2. 1173 K 時効材の組織 | 123 |
| 4-3-3. 平均粒子径, 数密度, γ' 相面積率の変化 | 124 |
| 4-3-4. 1073 K 時効材の絶対モーメント不変量分布 | 125 |
| 4-3-5. 1173 K 時効材の絶対モーメント不変量分布 | 125 |
| 4-4. 考察 | 127 |
| 4-4-1. 本実験条件および ω_1 - ω_2 プロットの妥当性 | 127 |
| 4-4-2. 絶対モーメント不変量に及ぼす格子ミスフィットおよび体積率の影響 .. | 128 |
| 4-4-3. 絶対モーメント不変量分布の解釈 | 129 |
| 4-4-4. 形態変化領域図の決定 | 130 |
| 4-5. 小括 | 131 |
| 参考文献 | 132 |
| | |
| 第5章 γ' 相体積率の高い Ni 基合金における時効に伴う析出相形態の変化. 163 | |
| 5-1. 緒言 | 164 |
| 5-2. 実験方法 | 166 |

| | | |
|----------------|-----------------------------------|-----|
| 5-2-1. | 供試合金 | 166 |
| 5-2-2. | 熱処理および示差走査熱量測定(DSC) | 167 |
| 5-2-3. | 組織観察 | 167 |
| 5-2-4. | 硬さ試験 | 168 |
| 5-2-5. | ナノインデンテーション試験 | 168 |
| 5-3. | 実験結果 | 170 |
| 5-3-1. | 示差走査熱量測定 | 170 |
| 5-3-2. | 組織観察 | 170 |
| 5-3-3. | 各 γ' 相粒子の成長挙動 | 171 |
| 5-3-4. | 時効に伴う硬さの変化 | 172 |
| 5-3-5. | ナノインデンテーション硬さ | 172 |
| 5-4. | 考察..... | 174 |
| 5-4-1. | 本合金の硬さの決定機構..... | 174 |
| 5-4-2. | ビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験の比較..... | 175 |
| 5-4-3. | ABD 合金における組織に及ぼす Nb/Ti 比の影響 | 175 |
| 5-4-4. | 時効に伴う析出形態の変化 | 175 |
| 5-4-5. | 高体積率合金における γ' 相の析出機構 | 177 |
| 5-5. | 小括..... | 179 |
| | 参考文献 | 180 |
| 第 6 章 結論 | | 209 |
| 6-1. | 総括..... | 210 |
| 付録 | | 212 |
| A) | モーメント不変量および絶対モーメント不変量 | 213 |
| B) | 組織の定量化に用いた画像処理プロセス | 223 |
| | 参考文献 | 225 |

第1章

緒論

1-1. Ni 基合金における研究背景

1-1-1. Ni 基超合金の社会的的重要性

Ni 基合金は、優れた高温強度、耐酸化性、耐腐食性、靱性、加工性などを持ち合わせ、最も過酷な環境の一つであるジェットエンジン、ロケットエンジン、地上用ガスタービンの高温高圧部材、微粉炭火力発電の高応力部材、その他高温高応力に暴露される部位の構造材料として広く用いられている¹⁾。なかでも Ni-20Cr を基本組成とし、W、Mo などの添加元素により固溶強化させたり、Al、Ti、Nb などの添加によって析出相を整合析出させたりすることにより高温強度を向上させた合金は Ni 基超合金と呼ばれ、JIS においても耐熱超合金の名称が用いられている。このうち析出強化を利用した Ni 基超合金は主に γ 母相から γ' 相 γ' が析出した組織をしており、構成相で異なるのは基本的に γ' 相の体積率のみである。ただし、これまで最も広く用いられている Ni 基超合金 Inconel 718 は γ' 相だけでなく、 γ'' 相や δ 相と呼ばれる相も析出相として利用されるが、近年は使用環境が高温化しており、1173 K 以上の高温で不安定になる γ'' 相は排除される傾向にある²⁾。Fig. 1-1 に γ 母相および γ' 析出強化相の結晶構造を示す。 γ 母相は fcc 構造、 γ' 相は $L1_2$ 構造である。 γ' 析出相は代表組成が Ni_3Al であり、fcc 構造を基本として角の原子位置に Al、Ti、Nb などの γ' 相構成元素が、面心位置に Ni、Cr、Co などの γ 相の構成元素が規則化した構造である。 γ' 相は γ 母相と Cube-Cube の関係を持って整合析出するため、後述する整合ひずみを用いた組織制御が可能である。 γ' 相は硬質相であり、 γ' 相の体積率が大きくなるほど高温強度が高くなる傾向がある³⁾。

近年は地球温暖化問題やエネルギーの枯渇、資源戦略問題に対処すべく化石燃料の消費削減のために、Ni 基合金の用途が拡大している。例えば、我が国では独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構 (NEDO) によって、国内の微粉炭火力発電における蒸気温度を 700°C 級にまで上昇させる A-USC (Advanced Ultra Super Critical) 発電プラントの実用化が検討されており、国内の発電に関わる二酸化炭素排出削減に大きく貢献することが期待されている^{4,5)}。航空機用材料としてはジェットエンジンのタービン入口温度の高温化が著しく、現在におけるタービン入り口温度は

1500°C以上にも達する⁶⁾。これらの部位には全てNi基超合金が使用されているか、もしくは使用が検討されている。火力発電用・航空機用を含め、近年では国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)により先端的低炭素化技術開発(ALCA)の一環として「低CO₂排出型次世代火力発電用新規耐熱材料の開発」が推進されており、次世代の耐熱材料の開発には大きな期待が寄せられている⁷⁾。

1-1-2. Ni基超合金における強化機構と求められる材料特性

Ni基超合金は広範な用途において用いられてきたが、それぞれに必要な材料特性は大きく異なる。Ni基超合金を大きく3つに分類し、それらの用途における必要特性をTable 1-1¹⁾に、その合金の代表的な組織をFig. 1-2に示す。主に航空機用ジェットエンジンの高圧タービンプレードに用いられるNi基超合金は、最大で900°C程度と最も高温における強度が要求され、高い γ' 体積率を目指す事で積極的に合金開発が行われてきた。しかし、高い γ' 体積率を持つNi基超合金は鍛造性が低いため、通常の鍛造方法では成形することができない。さらに、高温において粒界は割れの原因になり、クリープ特性を著しく低下させるため、一方向凝固か単結晶の材料が望ましい。以上からタービンプレード用の合金は精密铸造プロセスで製造され、70%程度の非常に高い γ' 相体積率を有する。その組織は非常に特徴的であり、Fig. 1-2に示すように立方体状の γ' 析出相が規則的に配列した組織を呈することで知られている。これは主に変形を担う γ 母相を細いチャンネル状にすることで高い高温クリープ強度を得るためである⁸⁾。これらの合金は一般的に铸造超合金(cast superalloy)、もしくは铸造方法によって一方向凝固合金(Directional solidified superalloy: DS alloy)や単結晶超合金(Single crystal superalloy: SC superalloy)と呼ばれる。

一方、航空機用材料の中でもディスクやシャフトといった部材は800°C程度までしか加熱されないものの、損傷許容性を担保する上で重要な部品である。すなわちクリープ特性などよりも疲労特性やクリープ疲労特性が重要視される。一般に疲労特性は粒径を小さくすることで向上するため、タービンプレード用の合金とは異なり、鍛造や粉末冶金によって製造され、多結晶で γ' 相の体積率は40-50%程度に制御

される。その組織はおよそ球状の γ' 相が母相中に均一分散した組織を呈し、この析出物粒子を転位が切ることやバイパスすることで高温強度を得ている⁹⁾。これらの合金はディスク合金(Disc alloy)と呼ばれることもある。

そして発電機ボイラーチューブなどに用いられようとしている合金は、最も高温の A-USC でも 700°C 程度までしか加熱されず、かつ求められるクリープ応力も比較的低い。NEDO による要素技術開発プロジェクトにおける目標クリープ強度は 700°C/100 MPa/10 万時間である¹⁰⁾。しかし、大小のパイプに加工されることから優れた加工性を要し、30 年以上に及ぶ長時間の使用が想定されているため、低応力長時間クリープ強度や水蒸気酸化特性などが重要である。これより、航空機ディスクやシャフト用の合金同様に多結晶で、 γ' 相体積率は相対的に低い合金が用いられようとしている。これらの合金はボルトやケーシングなどに用いられる合金を含めて、その鍛造性の高さから鍛造合金(Wrought superalloy)と呼ばれることが多い。

1-1-3. 微粉炭火力発電用 Ni 基超合金の開発における問題点

このように、Ni 基超合金は用途によって求められる特性や用いられる条件、変形機構まで大きく異なる。しかし、現状の Ni 基超合金には 5 種類以上の元素が添加され、非常に複雑な系に到達している。また、微粉炭火力発電用に用いられるのはこれからであり、ジェットエンジンなどに用いられてきた合金に比べて知見が非常に少ない。このため微粉炭火力発電用の合金として、ジェットエンジンで開発された合金をそのままか、多少改良して用いられようとしているのが現状である^{5, 11)}。このような開発方法は非常に簡便であるが、学術的には望ましくないことは明らかである。

この例として **Fig. 1-3** に A-USC におけるボイラーチューブ用材料の候補材料の一部を、Larson–Miller Parameter と許容応力で整理したものを示す¹²⁾。Larson–Miller Parameter (以下 LMP) とは、以下の式によって表される、クリープにおける温度と破断時間を同時に評価するためのパラメーターである。

$$\text{LMP} = T(C + \log t_r) \quad (1)$$

ここで T は絶対温度(単位 K), t_r はクリープ破断時間(単位 h), C はラーソンミラー定数であり Ni 基超合金においては 20 がしばしば採用される. 高応力, 低 LMP 側に着目すると, これらの合金の中から鍛造合金でも突出した γ' 相体積率を持つ Udimet 720 は最も高い許容応力を有する. しかし, 低応力, 高 LMP 側に着目するとこれらの関係は逆転し, Udimet 720 の許容応力は最も低い. これは, Udimet 720 は組織安定性に乏しく, 高 LMP, すなわち高温長時間において機械的性質が容易に劣化することを表している.

このような微粉炭火力発電を想定した高温長時間における機械的性質の変化は何に起因するものであろうか. 例えば, 多くの研究者によって Ni 基合金の高温長時間において Topologically closed pack 相(TCP 相)が析出すると機械的性質が劣化するとの報告がある¹³⁻¹⁵⁾. 竹山¹⁶⁾は結晶粒界を析出物で被覆することによって高温長時間クリープ強度を高められることを明らかにした. これは Fig. 1-4¹⁶⁾に示すように, 最小クリープ速度が粒界の析出物で被覆率されていない領域に比例する実験的事実から得られた結論であり, この条件では粒界における転位の消失が律速過程となることを明らかにした. すなわち, 高温長時間の暴露により結晶粒内の析出物は粗大化して強度への寄与を失うため, 析出物による粒界の被覆率がクリープ寿命を決定するとしている. なお, Elbatahgy ら¹⁷⁾は鍛造 Ni 基合金においても, この粒界析出によって低応力域におけるクリープ速度を低減させることができることを明らかにした. Sinha ら¹⁸⁾は鍛造合金 Inconel X-750 において, 熱処理条件によっては同一合金内に様々な形態の γ' 相が存在し, ミスフィット転位が導入される場合もあることから, 高温強度に及ぼす組織形態の影響を指摘した. この組織を Fig. 1-5 に示す. 加工を行っていない単純時効材においても, 立方体状の形状をした γ' 相や, γ' 析出相と母相との界面から生じたミスフィット転位が明瞭に観察され, これが粗大化の促進のような組織不安定性につながる可能性がある.

このように高温長時間使用される微粉炭火力発電用材料には, γ' 相体積率だけでなく, 析出物による粒界被覆率や析出物の形態が影響を及ぼす組織安定性が重要になる可能性があり, それらの因子を把握することは非常に重要である. ここでいう

「形態」とは、析出物の粒子径やその分布，形状，分散，整合状態などを含む，析出物の金属組織学的特徴のことである。

1-2. Ni 基超合金における γ' 相の析出形態

1-2-1. 格子ミスフィットの影響

Ni 基超合金における析出物の形態に影響を及ぼす因子の一つに格子ミスフィットがある。鑄造 Ni 基超合金において、 γ 母相と γ' 析出相の間に発生する格子ミスフィットは、析出物周辺に格子ひずみを生じ、その析出挙動や機械的性質に大きな影響を及ぼすことが知られている^{19,20)}。格子ミスフィットとは γ 母相と、それから整合析出している γ' 析出相の格子定数の差の割合であり、以下に示す式で表される。

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (2)$$

δ は格子ミスフィット、 a_{γ} 、 $a_{\gamma'}$ はそれぞれ γ 相、 γ' 相の格子定数である。Ni 基超合金分野の慣例では、これらの格子定数にバルク材によって測定されたマクロな値（平均値）を用いる場合と、電解研磨や抽出残渣などを施してのちに述べる応力を緩和してから求めた場合を区別することがあり、それぞれ拘束ひずみ (constraint strain)、非拘束ひずみ (unconstraint strain) と呼ぶ²¹⁾。拘束ひずみは、整合ひずみや残留応力が残った状態における実測値がそのまま用いられるため、析出物形態に応じて変化する。非拘束ひずみは状態量であるために組織やプロセスによらず、母相と析出相の化学組成のみによって決定される。なお、マイクロメカニクス分野では格子ミスフィットは非拘束ひずみに相当し、拘束ひずみは全ひずみの平均値に相当する。いずれにせよ格子ミスフィットの絶対値が大きいことは、すなわち母相と析出相界面付近における格子ひずみが大きいことに相当するため、格子ミスフィットは格子ひずみの大きさの目安として用いられている。格子ひずみが存在すると、析出粒子は弾性的拘束を受けるため γ' 相の析出形態は強い影響を受ける。

Fig. 1-6 に Ni-Al-Mo 合金における粗大化速度に及ぼす Mo 添加の影響を示す²²⁾。この系においては Mo の添加に伴い、格子ミスフィットが負に増大することが知られている。格子ミスフィットの増大に伴い、粗大化速度定数 k は単調減少する。これは大きな格子ミスフィットによって母相に圧縮ひずみが生じ、母相における拡散が抑制されたためであると考えられている。格子ミスフィットは γ' 相の形状にも大き

な影響を及ぼす。Fig. 1-7 に典型的に格子ミスフィットの影響を受けた Ni 基超合金 (a) と、受けていない Ni 基超合金の組織 (b) を示す²³⁾。Ni 基超合金に対し適切に熱処理を施すと、格子ミスフィットの影響が少ない場合、 γ' 相は界面エネルギーを最小にする球状を呈するが、格子ミスフィットの影響が大きい場合は立方体状の γ' 相が析出する。その結果粒子間に薄く γ 相がチャンネル状に張り巡らされた組織を呈する。また、 γ - γ' 相界面が(100)面に平行な部分が多くなり、 γ' 相同士の凝集が妨げられる。この立方体状の γ' 相と格子ミスフィットによって、チャンネル状の γ 相に生じるミスフィットひずみは、Mises 応力で 400MPa 以上である^{24, 25)}。

1-2-2. 析出形態に関する理論的検証

γ' 相の形状に及ぼす格子ミスフィットの影響は理論的にも考察されている。Thompson ら²⁵⁾は析出物粒子の平衡形状を計算し、平衡形状を決定する無次元のパラメーター L を提案した。

$$L = \frac{\varepsilon^2 C_{44} l}{\sigma} \quad (3)$$

ここで ε は格子ミスフィット、 C_{44} は立方晶の弾性定数、 l は円相当半径、 σ は界面エネルギーである。Fig. 1-8 にそれぞれの L の値において計算した平衡形状を示す。粒子径一定で格子ミスフィットを変化させた場合 (a) および格子ミスフィット一定で粒子径を変化させた場合 (b) のそれぞれにおいて、このパラメーター L の増加に伴い、粒子の形状は球状から立方体状に近づくことが説明できる。

尾中ら²⁶⁾は γ' 相の形状を超球でモデル化し、Eshelby の介在物問題を応用することでこの γ' 相の形状を説明した。超球は以下の式で定義される図形であり、パラメーター p および η を用いて立方体状化の程度が表現される。

$$\left(\frac{x_1^2}{a^2}\right)^{p/2} + \left(\frac{x_2^2}{a^2}\right)^{p/2} + \left(\frac{x_3^2}{a^2}\right)^{p/2} \leq 1 \quad (p \geq 2) \quad (3)$$

$$\eta = \sqrt{2} \cdot 2^{(-1/p)} \quad (4)$$

ここで a は析出物粒子のサイズで、完全な球形のときの直径、完全な立方体状のと

きの一辺の長さに相当する。 $\eta=1$ のとき $p=2$, $\eta=\sqrt{2}$ のとき $p\rightarrow\infty$ に相当し, それぞれ完全な球, 立方体を意味する。 **Fig. 1-9** に析出物の球相当径と, そのときに平衡する形状の η の値を実測値と理論値それぞれについてプロットしたものを示す²⁶⁾。析出物の粒子径の増大に伴い, 立方体状化の程度が顕著になることをよく説明している。 **Khachaturian** ら²⁷⁾も球状に対して立方体状の析出物は弾性ひずみエネルギーを顕著に低減させられることを示した。 **Zhao** ら²⁸⁾も立方体状化の進行をシミュレートすることに成功している。これらの理論的解析は定性的に, 粒子の形状は弾性定数の異方性に起因するとしたものである。fcc 金属は, 001 方位に対して最も低剛性で, 逆に 111 方位に対して高剛性であるため, 静水圧型の格子ミスフィットが存在した時に 001 方位に優先的に粗大化したためと理解できる²³⁾。さらに格子ミスフィットだけでなく弾性定数の異方性および不均一性も組織形態に影響を及ぼすことが知られている^{29, 30)}。

いずれにしても γ - γ' 相間の格子ミスフィットに起因する弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの和を最小化するため, 格子ミスフィットと界面エネルギーを有する孤立した析出物粒子が母相と整合に存在した場合, 析出物粒子径の増大に伴いその形状は立方体状に近づく。格子ミスフィットおよび弾性不均一性は大きいほど, 界面エネルギーは小さいほど γ' 相粒子の立方体状化の程度は大きい。

1-2-3. γ' 相の析出形態に影響を及ぼす因子

γ' 相粒子の立方体状化に関する理論は簡単のため孤立系を仮定することが多い。一方, 様々な合金系で知られているように γ' 相粒子は $\langle 100 \rangle$ 方向に配列する(**Fig. 1-2(a)**)。これはすなわち粒子間相互作用の結果であり, ある粒子周辺に生じた格子ミスフィットに由来する弾性ひずみは隣の粒子の析出形態にも強い影響を及ぼすと考えられる。 **土井**³¹⁾は粒子間相互作用の計算により, 粒子間距離が十分小さいときに, ミスフィットに由来する弾性ひずみは粒子分布に重要な影響を及ぼすことを見出した。また, **Maheshwari** ら³²⁾は析出相体積率が粗大化機構に影響を及ぼすことを指摘しており, **Lund** ら³³⁾も析出形態に及ぼす影響を明らかにしている。これは弾

性ひずみエネルギーの低減を駆動力としてシミュレートされている³⁴⁾。これより、 γ' 相粒子間にはそれ自身の析出形態にも影響を及ぼす無視できない弾性的相互作用が存在することは明らかである。粒子間相互作用は粒子体積率が大きいほど大きいと考えられるため、 γ' 相粒子の形状を説明するためには、格子ミスフィットを重要なパラメーターと位置づけた上で粒子径や γ' 相体積率の影響を考慮する必要がある。また、全体の傾向だけでなく粒子の析出形態の分布を検証することは非常に重要であると考えられる。

1-2-4. γ' 相の析出形態に関する実験的検証とその問題点

理論において Ni 基合金中における γ' 相の形状が立方体状化することやその条件は説明できる一方、その実験的評価は難しい。一般に γ' 相の形状は安定性が高くないため、理想的に対称性の高い形状をとらない。そのため、いずれの幾何学を仮定しても、その図形に直接フィッティングを行って粒子の形状を評価することは不可能である。実験的に形状を評価するためには何らかの形状パラメーターを定義し、その平均値や分布を用いて評価する必要がある。また、前節の検証により、合金の格子ミスフィットだけでなく γ' 相粒子の粒子径や体積率も考慮して比較検討する必要がある。

Fährmann ら³⁵⁾は様々な格子ミスフィットを有する Ni-Al-Mo 合金を用意し、形状を比較することで格子ミスフィットが大きい合金では γ' 相粒子が立方体状化する傾向を明らかにした。さらに時効熱処理に伴い粗大化が進行し、粒子径が大きくなると弾性ひずみエネルギーの効果により粒子同士が密着する傾向を明らかにした。Prihodko ら³⁶⁾は Ni-Al 合金において、同様に粒子径の増大に伴い立方体状化の程度が強くなることを示し、さらにそれは圧縮応力により顕著になることを明らかにした。van Sluytman らは³⁷⁾数種類の铸造 Ni 基合金を用いて解析を行い、格子ミスフィットの絶対値が 0.2 %に近い大きい合金ほど γ' 相粒子の立方体状化の程度が強いことを示した。

しかし、Fährmann ら³⁵⁾の検討は γ' 相の形状に重大な影響を及ぼすはずの粒子径や

体積率が一定ではなく, Prikhodko³⁶⁾らの検討も γ' 相体積率の影響は不明である上に, 体積率の低い合金では立方体状化の程度が低いといった結果も報告している. van Sluytman ら³⁷⁾の検討は合金組成や熱処理プロセスに関して統一性がなく, 体系的な理解には繋がっていない. γ' 相の形状やその決定機構のより正確な理解のためにはこれらの条件を制御した実験を行う必要がある.

なお, 同様の検討は Cu-Cr-Co 系合金においても盛んに行われている. **Fig. 1-10** に Cu-Co-Fe 系合金の TEM 組織を示す³⁸⁾. この Cu-Cr-Co 合金では Ni 基合金の γ' 相と類似した形状を持つ Fe-rich な fcc 粒子が析出し, かつ Cr, Co が互いに固溶し Cu にあまり固溶しないために析出物の Cr, Co 組成比を簡単に制御できる利点がある. この合金系においても尾中らの解析で説明できる他, 粗大化速度を改良 KV 理論によって解析することでも説明されている³⁹⁾. この合金系では析出相粒子の体積率が非常に小さく, またほぼ完全な超球状をしているため, 形状の評価は比較的容易である.

1-3. 本研究の意義と目的

1-3-1. 本研究の目的

Ni 基超合金の高温長時間の組織安定性には不明な点が多く，その原因の 1 つとして析出強化相である γ' 相の形態変化が考えられる．析出形態の決定機構には現在までの理論においても，粒子径・析出相体積率・格子ミスフィットが重要な因子であることが予想される．また，実際にはモデル化した形状・形態に従わない粒子も多く存在することから，その評価手法についても検討が必要である．以上から本論文では析出相の体積率を制御した合金を用意し， γ' 相の析出形態に及ぼす格子ミスフィットおよび析出相体積率の影響を実験的に明らかにすることを目的とする．

1-3-2. 本論文の概要

本論文の構成は 6 章からなる．その構成をフローチャートとして **Fig. 1-11** に示す．まず第 1 章「緒論」では，本研究の背景および目的について論じた．第 2 章「鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 における γ' 相の時効析出挙動」では，本研究のベースとなる鍛造 Ni 基合金における γ' 相の析出挙動を詳細に調査し．第 3 章「 γ' 相体積率の低い Ni 基合金における時効に伴う析出相形態の定量化」では，析出形態を定量的に評価する手法を提案し，単一合金における時効に伴う析出形態の変化を明らかにする．第 4 章「Ni 基モデル合金における析出相形態に及ぼす格子ミスフィットおよび体積率の影響」では，30%までの体積率および格子ミスフィットの異なる合金を用意し，析出形態に及ぼすそれらの影響を検討する．第 5 章「 γ' 相体積率の高い Ni 基合金における時効に伴う析出相形態の変化」では，析出相体積率を約 40%まで高めた合金における析出形態とその時効に伴う変化を明らかにする．第 6 章「結論」では，本研究によって得られた知見をまとめる．

参考文献

1. R.C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, 2006).
2. J.A. del Valle: *Scr. Mater.*, **41** (1999) 237.
3. E.J. Pickering, H. Mathur, A. Bhowmik, O.M.D.M. Messé, J.S. Barnard, M.C. Hardy, R. Krakow, K. Loehnert, H.J. Stone and C.M.F. Rae: *Acta Mater.*, **60** (2012) 2757.
4. 増山不二光 : *耐熱金属材料 123 委員会研究報告*, **48** (2007) 215.
5. F. Sun, Y.F. Gu, J.B. Yan, Y.X. Xu, Z.H. Zhong and M. Yuyama: *J. Alloys Comp.*, **687** (2016) 389.
6. 石井威望 : *テクノカレント*, **455** (2007).
7. “実用技術化プロジェクト低 CO₂ 排出型次世代火力発電用新規耐熱材料の開発”, 戦略的創造研究推進事業, http://www.jst.go.jp/alca/kadai/prj_03.html (accessed 2016-12-06).
8. T.M. Pollock and S. Tin: *J. Prop. Pow.*, **22** (2006) 361.
9. M.P. Jackson and R.C. Reed: *Mater. Sci. Eng.*, **A259** (1999) 85.
10. 田中秀雄 : *耐熱金属材料 123 委員会研究報告*, **47** (2006) 31.
11. 竹山雅夫: *電気製鋼*, **83** (2012), 27.
12. R. Viswanathan, J. Shingledecher and J. Hawk: *Creep & Fracture in High Temperature Components*, ECCO, (2009) 31.
13. C.M.F. Rae and R.C. Reed: *Acta Mater.*, **49** (2001) 4113.
14. B. Seiser, R. Drautz and D.G. Pettifor: *Acta Mater.*, **59** (2011) 749.
15. J.X. Yang, Q. Zheng, X.F. Sun, H.R. Guan and Z.Q. Hu: *Mater. Sci. Eng.*, **A465** (2007) 100.
16. 竹山雅夫 : 東京工業大学博士論文, (1986).
17. アブデル・モネム・エルバタハギ, 松尾孝, 菊池實: *鉄と鋼*, **76** (1990) 125.
18. A.K. Sinha and J.J. Moore: *Metallography*, **19** (1986) 75.
19. T.M. Pollock and A.S. Argon: *Acta Metall. Mater.*, **40** (1992), 1.

20. G.B. Viswanathan, P.M. Sarosi, M.F. Henry, D.D. Whitis, W.W. Milligan and M.J. Mills: *Acta Mater.*, **53** (2005) 3041.
21. T. Link, A. Epishin, M. Paulisch and T. May: *Mater. Sci. Eng.*, **A528** (2011) 6225.
22. R.A. MacKay and M.V. Nathal: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990) 993.
23. O.H. Kriege and J.M. Baris: *Trans. Am. Soc. Metals*, **62** (1969) 195.
24. D.A. Grose and G.S. Ansell: *Metall. Trans.*, **12A** (1981) 1631.
25. M.E. Thompson, C.S. Su and P.W. Voorhees: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 2107.
26. S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii and M. Kato: *Mater. Sci. Eng.*, **A347** (2003) 42.
27. A.G. Khachaturyan, S.V. Semenovskaya, J.W. Morris: *Acta Metall.*, **36** (1988) 1563.
28. X. Zhao, S.P.A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids*, **81** (2015) 1.
29. M. Cottura, Y. Le Bouar, B. Appolaire and A. Finel: *Acta Mater.*, **94** (2015) 15.
30. S.Y. Hu and L.Q. Chen: *Acta Mater.*, **49** (2001) 1879.
31. M. Doi: *Prog. Mater. Sci.*, **40** (1996) 79.
32. A. Maheshwari and A. Ardell: *Scr. Mater.*, **26** (1992) 347.
33. A.C. Lund and P.W. Voorhees: *Acta Mater.*, **50** (2002) 2585.
34. Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama, N. Miura and Y. Kondo: *Acta Mater.*, **59** (2011) 6378.
35. M. Fähmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fähmann and W.C. Johnson: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995) 1007.
36. S.V. Prikhodko and A.J. Ardell: *Acta Mater.*, **51** (2003) 5021.
37. J.S. van Sluytman and T.M. Pollock: *Acta Mater.*, **60** (2012) 1771.
38. D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: *Acta Mater.*, **57** (2009) 1899.
39. D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: *Metall. Mater. Trans.*, **A39** (2008) 725.

Table 1-1 List of qualitative performances and characteristics required for air craft and thermal power plant materials¹⁾.

| 用途 | 航空機用材料 | | 発電機用材料 |
|----------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 使用部材 | タービン動翼など | タービンディスク シャフトなど | 主蒸気管など |
| 製造方法 | 鋳造 | 鍛造, 粉末冶金 | 鍛造 |
| 結晶形態 | 単結晶, 一方凝固 | 多結晶 | |
| γ' 相体積率 | >80 % | 30~55 % | <20 % |
| 使用温度域 | >800°C | 500~750°C | >700°C |
| 使用時間 | 数千時間 | | 30年以上 |
| 必要特性 | 高温クリープ強度 破壊靱性など | 疲労特性 クリープ疲労強度 破壊靱性など | 長時間クリープ強度 水蒸気酸化特性 鍛造性など |
| ミスフィット の影響 | 大きい | 小さい | 不明 |

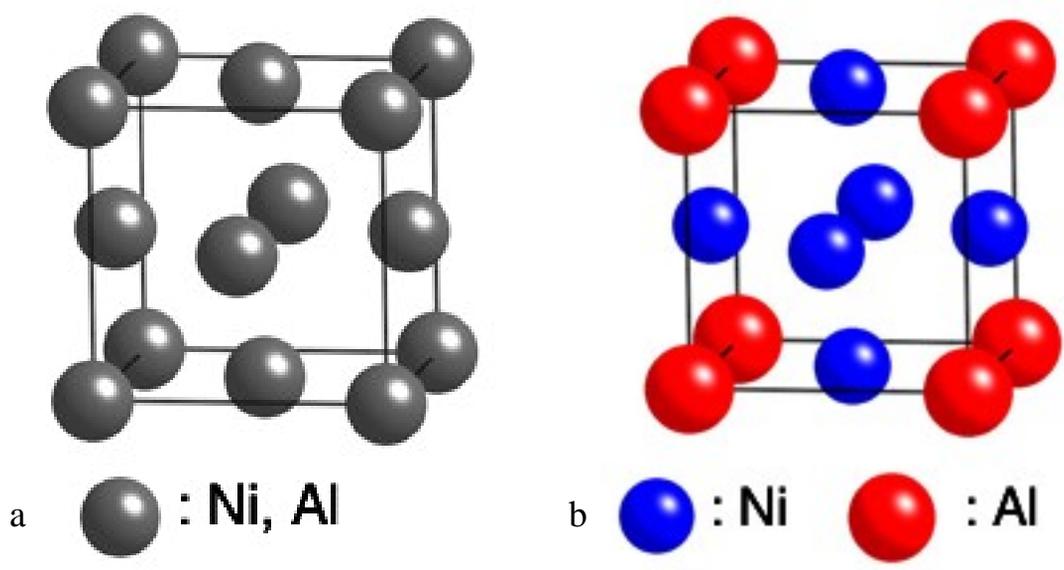


Fig. 1-1 Crystal structure of (a) γ phase with fcc structure and (b) γ' phase with L1₂ structure.

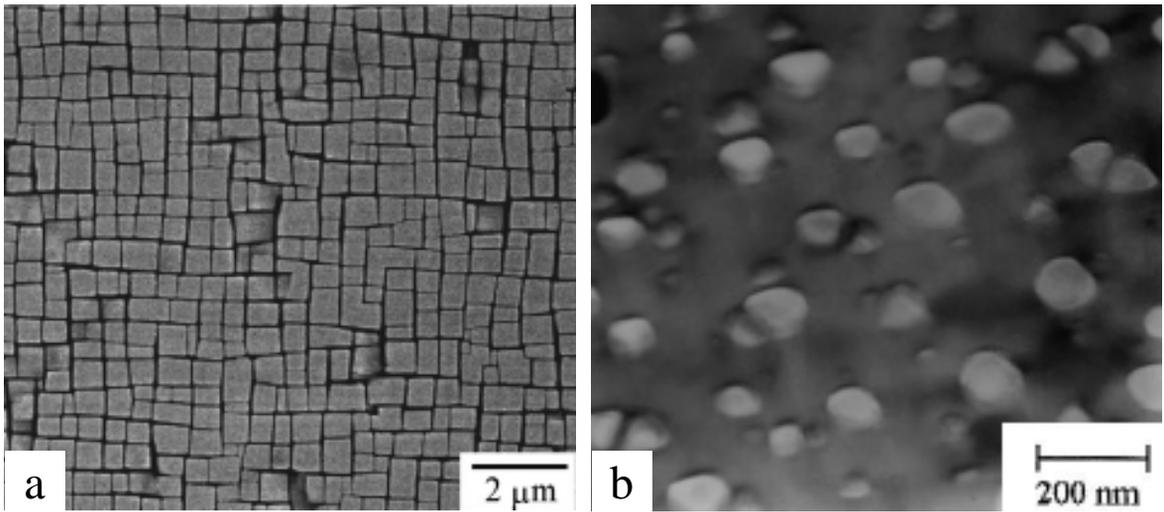


Fig. 1-2 Typical microstructures of (a) cast alloy CMSX-4 and (b) wrought alloy Inconel X-750.

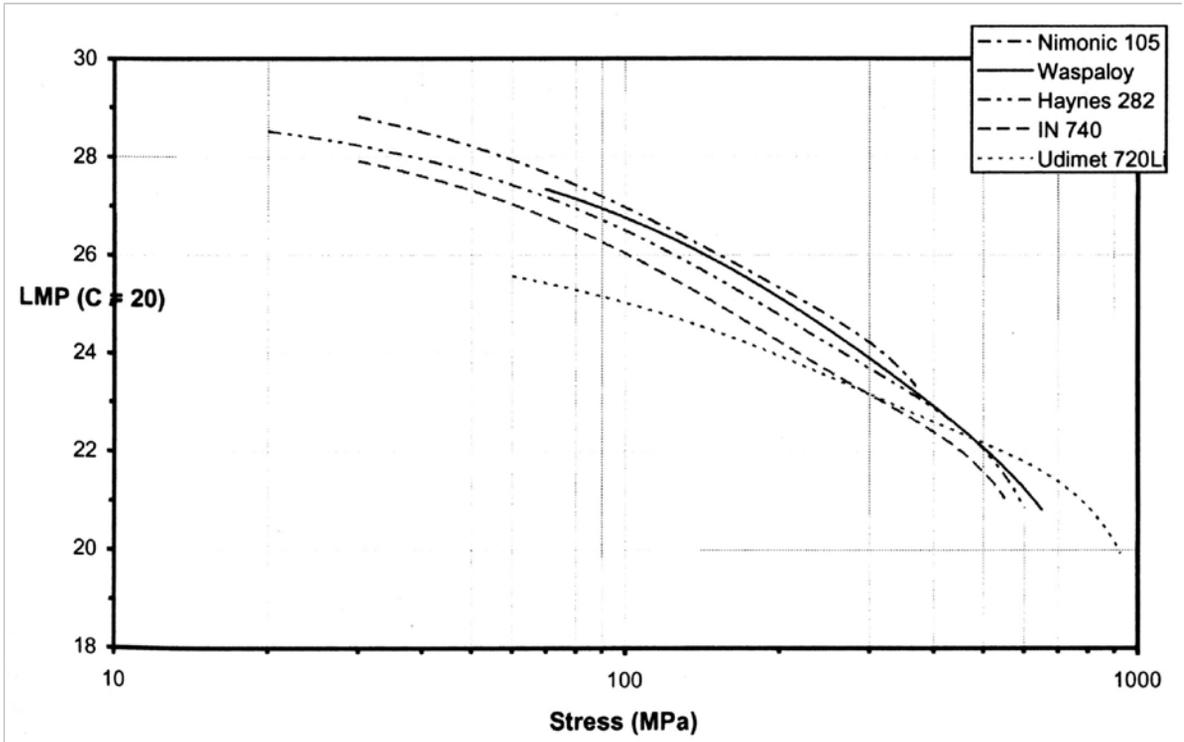


Fig. 1-3 LMP-allowable stress curves for candidate alloys of A-USC power plant boiler tube¹².

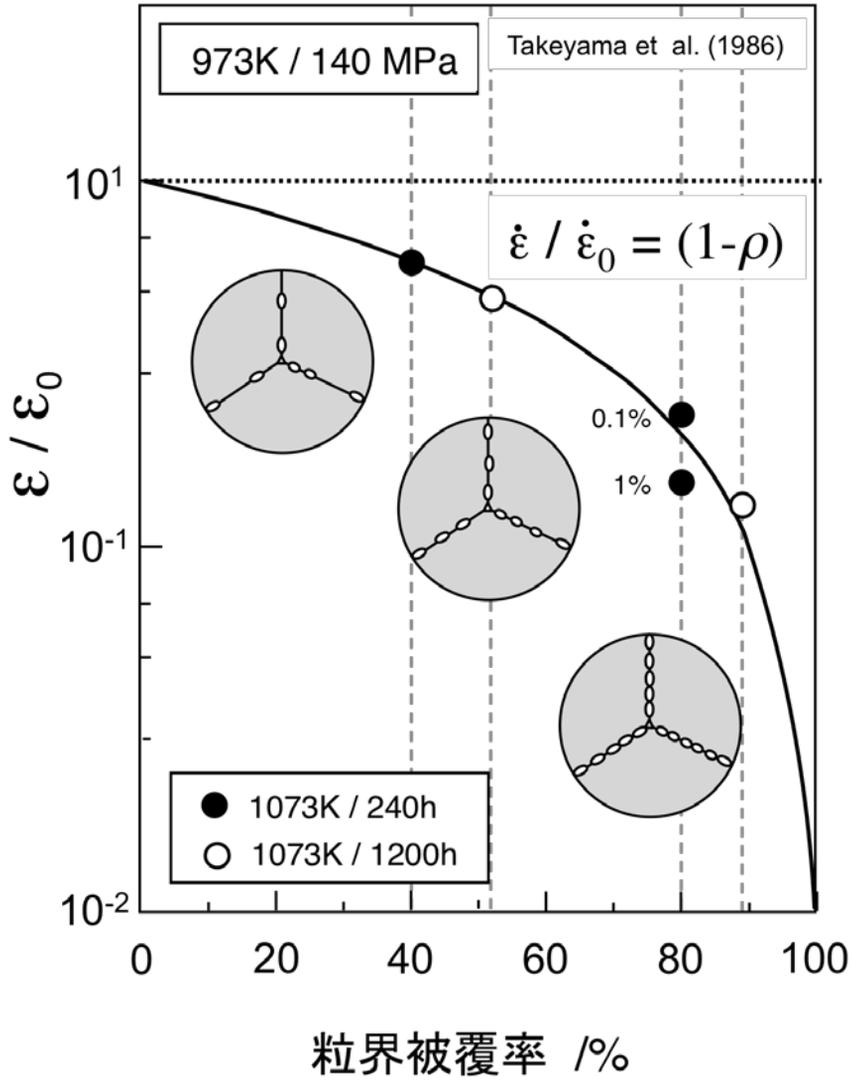


Fig. 1-4 Relationship between covered area fraction with precipitates and minimum creep rate ratio suggesting strengthen mechanism of grain boundary precipitation strengthening¹⁶⁾.

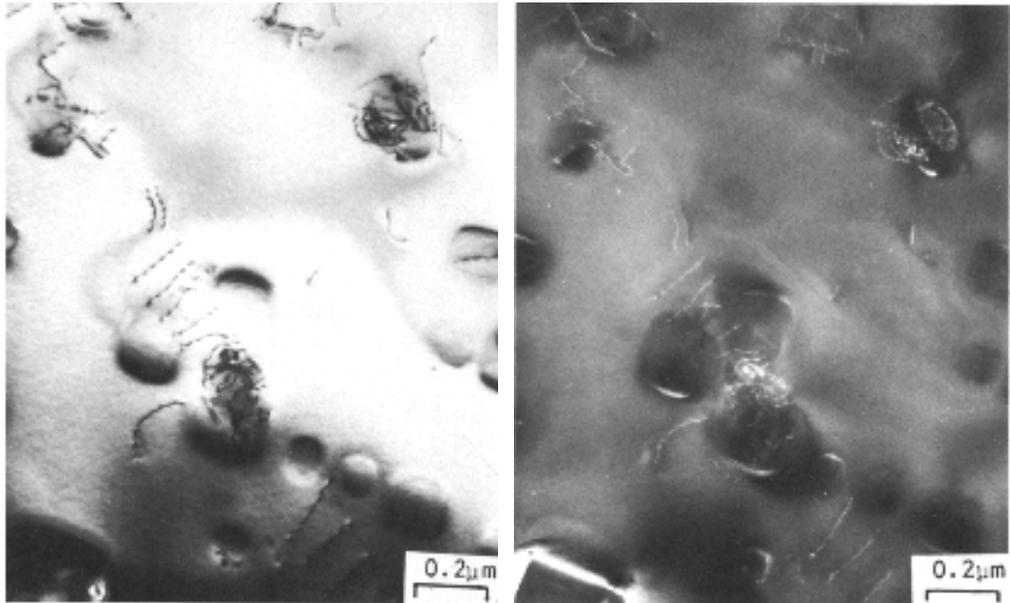


Fig. 1-5 Various morphologies of γ' precipitates and surrounding and punching out misfit dislocation in Inconel X-750¹⁸⁾.

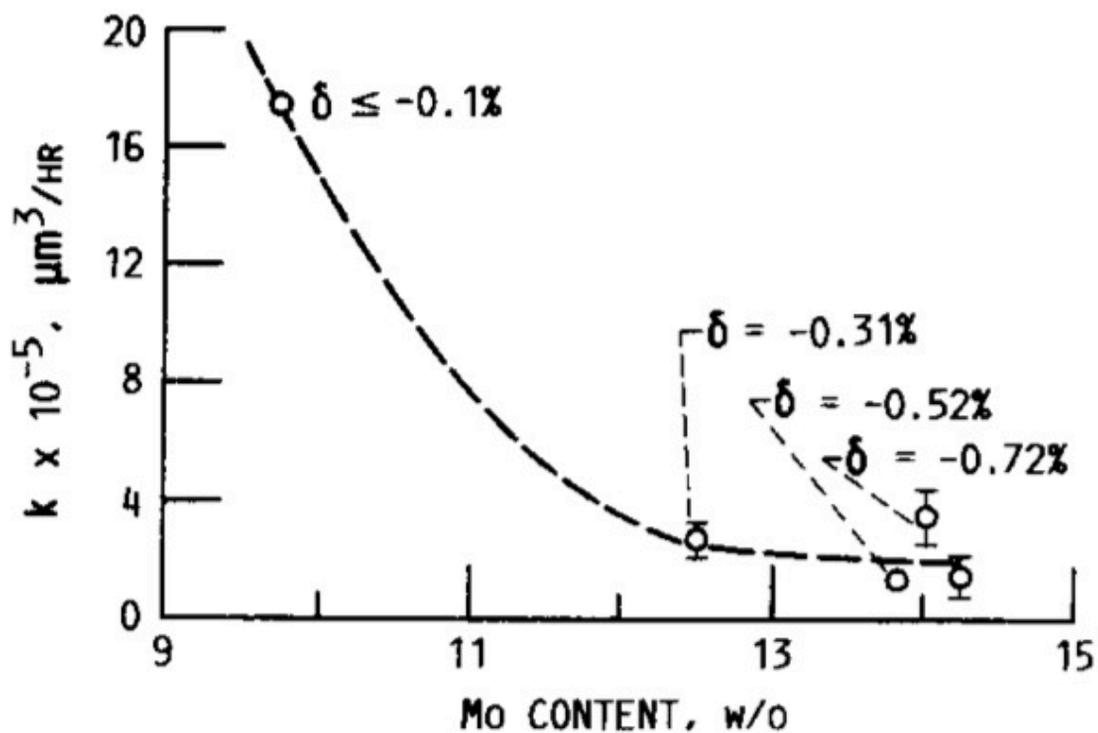


Fig. 1-6 The influence of lattice misfit δ changed by Mo content to coarsening rate coefficient k in the Ni-Al-Mo ternary alloy²²).

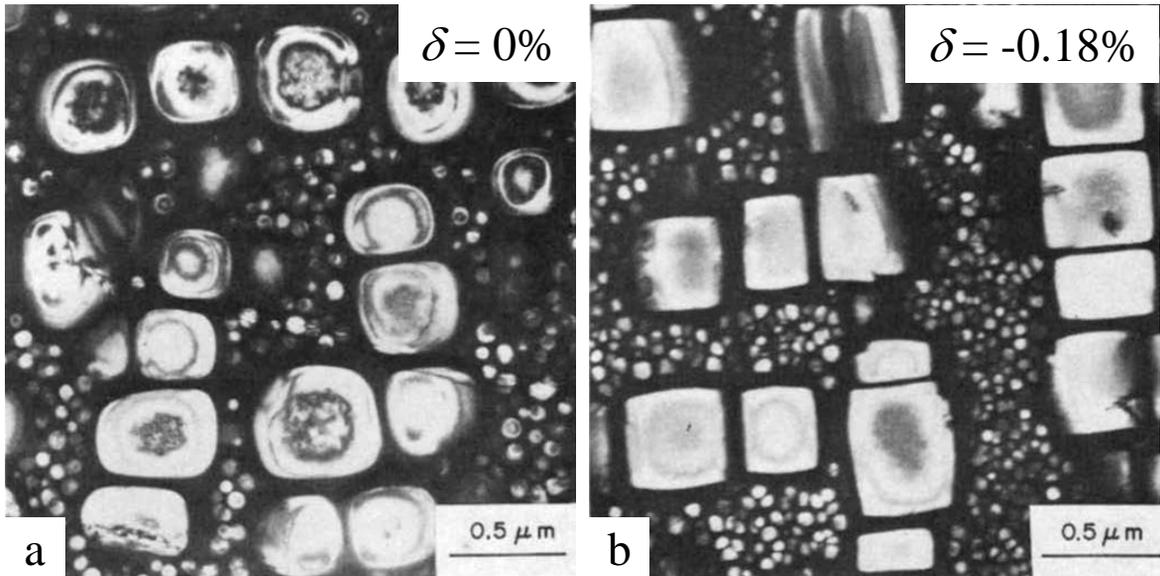


Fig. 1-7 γ' morphologies in (a) Udimet 720 and (b) Nimonic 80A together with the corresponding lattice misfit²³.

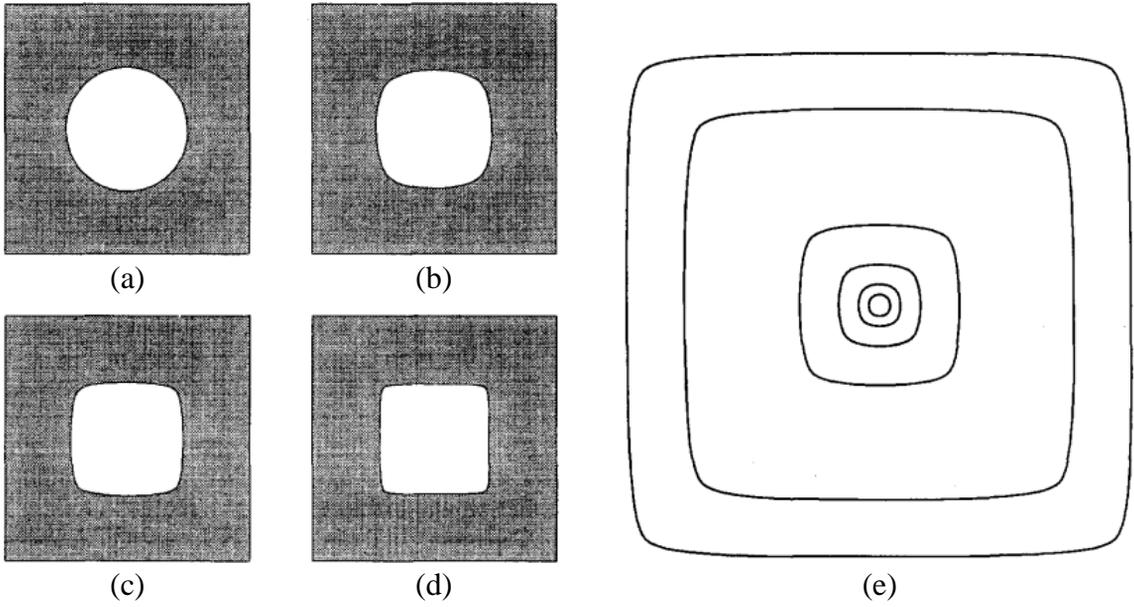


Fig. 1-8 Calculated equilibrium misfitting particle shapes for parameter L : (a) 0, (b) 4, (c) 10, (d) 26 with constant area and (e) 1, 2, 4, 8, 20, 26 with constant lattice misfit calculated by Tompson et al.²⁵.

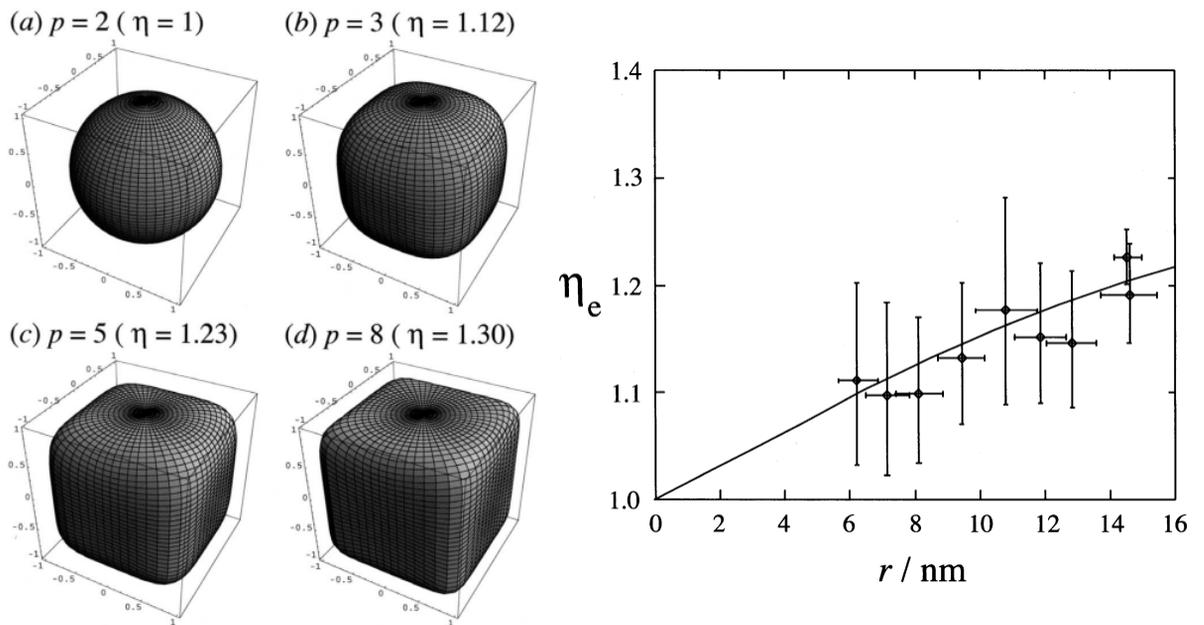


Fig. 1-9 Transition of superspherical shape with parameter p : (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 8 and (e) the comparison of experimental parameter η in Ni–Ni₃Al alloys and equilibrium shape parameter η_e with particle radius r calculated and compared by Onaka et al.²⁶⁾.

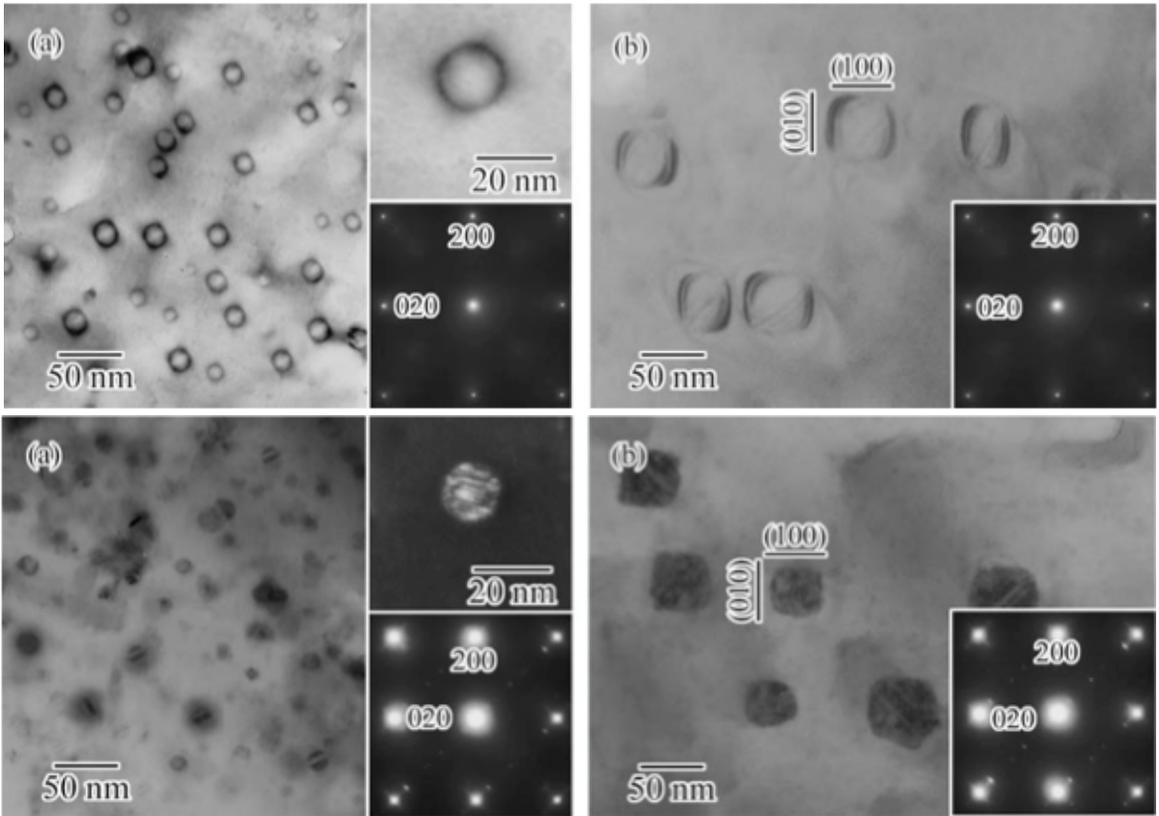


Fig. 1-10 Various morphologies of Co-Fe rich fcc precipitates and corresponding selected area diffraction patterns in Cu-Co-Fe alloys³⁷.

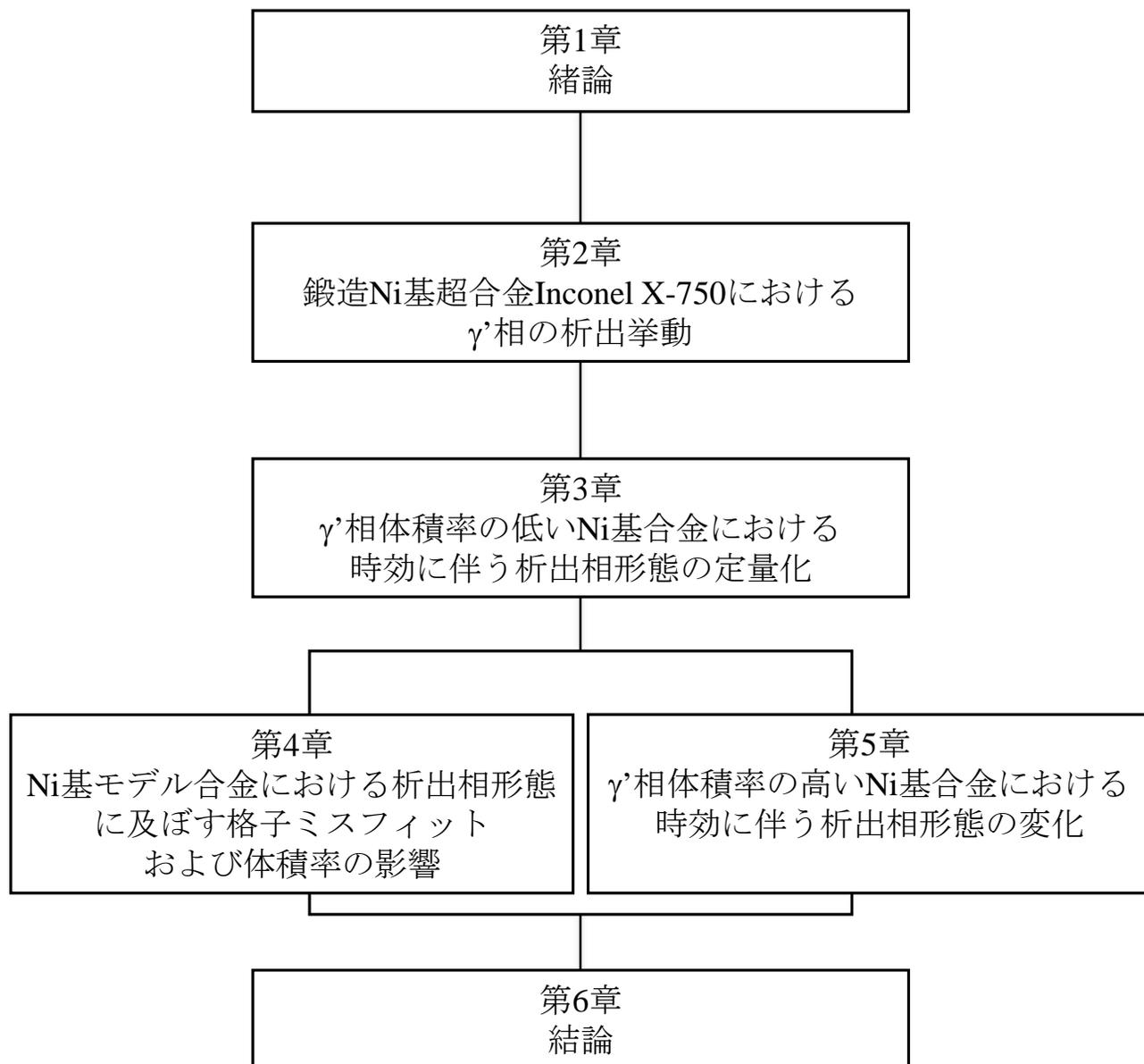


Fig. 1-11 Flow chart of this thesis.

第2章

鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 に おける γ' 相の時効析出挙動

2-1. 緒言

析出物が成長，および粗大化すると，粒子径は増加する．また，その粒子径増大機構は成長と粗大化が競合し，析出物分散や粒子径分布に大きな影響を及ぼす．従ってそれらによって決定された粒子分布がその他の粒子形態に大きな影響を及ぼす可能性があるため，粒子形態を詳細に検討するためには，観察をする前に適切な合金を選定すること，かつその合金における析出相の析出挙動を把握することは非常に重要である．組織形態の観察のために適した合金および熱処理の条件は以下の通りと考えられる．

1. 観察対象の相以外の析出物が存在しない．または十分析出密度が低く，容易に観察対象の相と明確に区別することができる．
2. 観察対象の相の体積率が適切な値である．
3. 観察対象の相の成長，粗大化挙動が適切な速度で生じる．
4. 観察対象の相の組成，格子ミスフィットの値が明白である．

1.は各相の相互作用の影響を排除するためである．実際にはほとんどの合金において， $M_{23}C_6$ 相やMC相を始めとした炭化物や，高温長時間の時効熱処理条件において σ 相，R相， μ 相などのTCP相(Topologically closed pack相)が析出するため完全な2相組織を得ることには困難が伴う．2.は析出形態に及ぼす体積率の影響を考察するためである．Ni基合金においては本研究の観察対象相である γ' 相の構成元素はAl, Ti, Nb, Hf, Taであり，これらの元素の添加量を見れば γ' 相の体積率を類推することが可能である．3.は実験的制約である． γ' 相の析出が早すぎる合金においては溶体化熱処理からの冷却過程で γ' 相が連続的に析出し，析出相分布が一様にできない可能性がある．析出が遅い合金では，実験コストが膨大になる．そこで本研究ではNi基鍛造合金Inconel X-750を実験合金として選出した．

Fig. 2-1 に Misra ら¹⁾によって報告された鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 の TTP 図を示す．本合金においてはおよそ 600°C から 900°C の温度域において γ' 相が，また

広い温度域で MC や $M_{23}C_6$ 炭化物が析出する．この時の γ' 相の体積率は組織写真から 10%–25%程度であると推察される．時効時間は数時間から数百時間程度であり，1100 K におけるピーク時効時間は 15 h 程度であると報告されている²⁾．また，900°C 前後において長時間時効を施すと η 相が析出する．ノーズ温度はそれぞれ γ' 相が 700–800°C 程度， η 相が 900°C 程度である．MC や $M_{23}C_6$ 炭化物は粒界にのみ析出する粒状相で³⁾， η 相は同様に粒界から析出する板状相であり⁴⁾，いずれも γ' 相と区別することは容易である．泉⁵⁾は TTP 図の中でも特に γ' 相に着目し，硬さ試験を組み合わせで TTP 図を詳細に調査した．これを **Fig. 2-2** に示す． γ' 相の析出開始温度は短時間側に拡張され，1073 K，1173 K の時効材では 3 min で既に γ' 相の析出が開始する．また，そのノーズ温度は 1073 K から 1173 K の間であると修正された．これにより合金に必要な条件 1–3 は満足されると考えられる．

条件 4 は格子ミスフィットが析出形態に及ぼす影響が非常に強いことから把握することが重要であるためである．Ni 基超合金において放射光・中性子線を用いた格子ミスフィットの測定^{6–8)}も盛んに行なわれているが，鍛造合金における格子ミスフィットを測定した例は極めて少ない．これは，回折強度の小ささや体積率の小ささに起因したものであると考えられる．すなわち， γ' 相の回折ピークは母相である γ 相と基本反射がほぼ同一であるため， γ' 相の格子定数を決定するためには超格子反射を検出する必要があるものの，超格子反射は結晶構造因子 F_{hkl} が非常に小さい．さらに γ' 相の体積率は低く，結晶子サイズも粒子径未満となることで極端に強度が小さくなるためである．鍛造 Ni 基超合金における格子ミスフィットは測定された例においても，ピークのフィッティングによって基本反射を母相と析出相に分解することで格子ミスフィットを測定したものが多数を占める^{9–11)}ため，特に析出相の格子定数を直接測定したものではない．格子ミスフィットを適切に調査することは析出形態を調査するためには重要である．これを達成して初めて条件 4 を満足する．

以上より本章では，鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 における析出挙動および組織形態を調べ， γ' 相の析出形態に及ぼす時効熱処理の影響を明らかにする．また，同一条件において本合金の格子ミスフィットを直接測定することを目的とする．

2-2. 実験方法

2-2-1. 供試合金

供試合金は、Ni 基鍛造合金 Inconel X-750 である。その合金組成を **Table 2-1** に示す。本合金に含まれる γ' 相構成元素である Al, Ti, Nb の組成は、それぞれ 0.79, 2.49, 1.00 mass% である。これらの元素のみが析出時に γ' 側に分配されたと仮定して γ' 相の体積率を大雑把に見積もると 21 % となる。この合金を真空誘導加熱溶解 (Vacuum Induction Melting: VIM) により鑄造した後、さらにエレクトロスラグ再溶解 (Electro Slug Remelting: ESR), 真空アーク再溶解 (Vacuum Arc Remelting: VAR) を施すトリプルメルト法にて鑄造した。インゴットは直径 450 mm, 高さ 12000 mm であり、これを 1392 K にて熱間鍛造し、直径 150 mm のピレットとした後、1255 K の均質化熱処理を施したものを受取った。この受取材から EDM を用いて約 $10 \times 10 \times 10$ mm³ の小片を外側から切り出し、試料とした。

2-2-2. 熱処理

Table 2-2 に、本研究における熱処理条件を示す。溶体化処理は、シリコニット炉を用い、1423 K にて 4 h 行ない水冷した。その後、温度 873–1173 K にて 0.05–1000 h の時効熱処理を行った。時効熱処理にはカンタル炉を用いた。なお、熱処理は全て大気中で行なった。

2-2-3. 組織観察

溶体化材および時効材の組織観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron microscope: FE-SEM) および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) を用いた。FE-SEM 用の試料は、熱処理後、放電加工機または高速精密切断機にて厚さ約 1 mm に切り出した後、切断面が観察面となるようベークライト樹脂に埋め込んだ。観察面は、耐水エメリー紙を用いて P400, P800, P1200 の順で湿式研磨し、その後 3 μ m および 1 μ m のダイヤモンドペースト、さらに 0.02 μ m のアルミナバフ粉末を用いて研磨し、試料表面を鏡面に仕

上げた。電解エッチングには、過飽和リン酸クロム酸を用いた。TEM用の試料は放電加工機にて直径 3 mm、長さ 5–7 mm の円柱状に切り出し、マイクロファインカッターで 200 μm にスライスした後、#400 のエメリー紙での乾式研磨により厚さ 150 μm まで薄くし、#1500 のエメリー紙での乾式研磨により 100–130 μm の厚さにした。Twin-jet を用いてこれらの試料の中心に直径約 100 μm ほどの小さな穴を開け、穴周辺の非常に薄い部分 (厚さ約 100 nm 以下) を透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL2010H / 200 kV) で観察した。Twin-jet には 10 vol.% 過塩素酸エタノールを使用し、-20 $^{\circ}\text{C}$ で 40–60 mA、10–20 V の電流で約 2 min 程度の電界研磨を行った。TEM での回折像のカメラ長は 120 cm とした。

また、これらの得られた明視野像からバーガスベクトル解析を行った。一般に転位のうちの刃状成分はバーガスベクトルが以下の関係を満たすときに不可視になる。これを不可視条件もしくは消滅条件という。

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{g} = 0 \quad (1)$$

すなわち、バーガスベクトル \mathbf{b} と \mathbf{g} ベクトルが直交するときその転位は不可視になることから、この条件を満たす最低 2 つの二波励起条件を用いて、転位のバーガスベクトルを決定することができる。

2-2-4. 硬さ試験

硬さ測定には、マイクロビッカース硬度計を用いた。硬さの測定は各試料につき 7 点行い、最大値と最小値を除いた 5 点の平均値を求めた。硬さ測定において、荷重は 9.8 N、荷重時間は 10 s とした。

2-2-5. X 線回折

X 線回折用の試料は組織観察用と同様に厚さ 1 mm 程度に切り出し、さらに耐水エメリー紙を用いて P400, P800, P1200 の順で湿式研磨し、その後 3 μm および 1 μm のダイヤモンドペースト、さらに 0.02 μm のアルミナバフ粉末を用いて研磨し、試料表面を鏡面に仕上げた。粉末材を試料に用いなかったのは、グラインダーで研

削る際にひずみが導入されてしまい、格子ミスフィットが正確に測定できなくなるためである。焼きなましを行ない、ひずみを除去したとしても、焼きなましの際に組織変化が生じてしまうため、組織観察の結果から得られた知見と X 線回折における知見とを対応させることが不可能になる。さらに粉末のまま熱処理を施した場合は焼き入れ処理を行なうことができないためである。また、研磨によって残留している試料表面のひずみを取り除くため、最後に過飽和リン酸クロム酸を用いて 0.5 A で 2 min 程度の過度の電解エッチングを行なった後、試験に供した。

常温における γ 相および γ' 相の格子定数の測定には、ディフラクトメーター X 線回折装置 (XRD : リガク ULTIMA IV) を用いた。X 線ターゲットには Cu 管球を用い、 $\text{CuK}\beta$ 線除去のため、平板モノクロメーターを使用した。この際の光学系には平行ビーム光学系を用いた。Fig. 2-3, 2-4 にそれぞれ一般的に用いられる光学系である集中法光学系 (Bragg-Brentano 配置) と、平行ビーム光学系の模式図を示す。集中法光学系は点または線状 X 線源から得られる X 線を放射状のまま試料に照射し、集中円上に調整した受光スリットの位置においてまた集中させた光学系である。一方、平行ビーム光学系は多層膜ミラーを用いて X 線を平行に調整してから試料に照射する光学系である平行ビーム光学系は、集中法に比べて強度が弱いものの、発散・吸収・偏心といった誤差要因を除去することができるため、正確な格子定数測定に適した光学系である。

母相の格子定数 a_γ に関しては、得られた各基本反射の回折パターンから、式(2)に示す Bragg の式、および式(3)に示す面間隔 d と格子定数 a の関係式により a を求め、各ピークより得られた a を式(4)に示す Nelson-Riley 関数を適用して外挿することにより求めた。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

$$\text{NR} = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (4)$$

γ' 相の格子定数 $a_{\gamma'}$ は、唯一検出された 110 の超格子ピークのみを用いて、式(2)およ

び式(3)を適用して算出した。格子ミスフィット δ は、各相の格子定数を用いて式(5)を適用することにより、求めた。

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (5)$$

また、試料の配向性を低減させるため、回転試料台を用い、回転速度 120 rpm で測定した。試料は、Al 製の中空ホルダおよび樹脂製の台に、粘土を用いて固定し、上からスタンプを押し込むことにより平面出しを行なった。測定は、基本反射の測定は $2\theta = 30\text{--}160^\circ$ の範囲で、スキャン速度 $2.4^\circ/\text{min}$ 、スキャン幅 0.02° にて連続法を用いた。このスキャン速度は、1 ステップ毎に試料が丁度 1 回転する速度に相当する。110 超格子反射の測定は $2\theta = 34.5\text{--}36.0^\circ$ の範囲で、係数時間 10 s、ステップ間隔 0.005° にて FT (Fixed Time)法を用いた。この測定にかかる時間は、基本反射が約 1 h、超格子反射が約 6 h である。以下に測定条件の詳細を示す。

Scanning method : Parallel beam method

Target : Cu (K α ray : $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)

Voltage : 40 kV, Current : 40 mA

Divergence slit : None

Scattering slit : None

Receiving slit : None

DHL : 10 mm

2-2-6. 高温 X 線回折

室温における X 線回折法同様、高温 X 線回折にはリガク ULTIMA IV を用いた。Fig. 2-5 に高温 X 線回折において用いた光学系の模式図を示す。これは Fig. 2-4 において示した平行ビーム法光学系における回転試料台を高温真空チャンバーに置き換えたものである。試験中に組織が変化しないように、試料はあらかじめ 1173 K / 96 h の十分長い時効熱処理を施した。高温 X 線回折用チャンバーは 2 度の He 洗い

をしたあと、 3.0×10^{-5} torr まで真空引きをしてから He ガスを約 2 L/min にてフローしてから昇温し測定に供した。Fig. 2-6 に高温 X 線回折の試料の熱履歴を示す。本実験に用いられた試料は時効熱処理後、室温から 20 K/min の速度で段階的に昇温され、それぞれ 673–1173 K にて等温保持して X 線回折に供された。試験終了後は炉内にて室温まで降温し、再度同様の方法で鏡面に仕上げて電解研磨を施し、FE-SEM にて組織観察を行なった。軸調整は室温で行ない、格子定数の決定方法は室温と同様の方法を用いた。測定は、 $2\theta = 30\text{--}160^\circ$ の範囲で、スキャン速度 $5^\circ/\text{min}$ 、スキャン幅 0.02° にて連続法を用いた。110 超格子反射の測定は $2\theta = 34.5\text{--}36.0^\circ$ の範囲で、係数時間 10 s、ステップ間隔 0.005° にて FT (Fixed Time) 法を用いた。この測定にかかる時間は、基本反射が約 30 min、超格子反射が約 3 h で、一つの温度あたりの保持時間は合計で約 4 h である。以下に測定条件の詳細を示す。

Scanning method : Parallel beam method

Target : Cu($K\alpha$ ray : $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)

Voltage : 40 kV, Current : 40 mA

Divergence slit : None

Scattering slit : None

Receiving slit : None

DHL : 10 mm

Temperature rising rate : 20 K/min

2-3. 実験結果

2-3-1. 時効材の組織

溶体化材には γ' 相の析出は認められない。Fig. 2-7 に、973 K 時効材の組織を示す。0.05 h および 0.16 h 時効材では、FE-SEM の分解能において析出物は認められないが、粒内及び粒界に析出が確認されている³⁾。析出物の形態については確認できない。1 h 時効材の粒界では、粒界の一部に γ' 相のセル状析出が認められる。この現

象は、粒界付近の粒内析出物が一度母相に再固溶することで起こり、粒界から粒内の片側に向かって先進界面が生じる。旧粒界と先進粒界の間には、セルまたはノジュールと呼ばれる母相/析出物相のラメラ組織が形成される。1 h 時効材の粒内では、粒子径が 10 nm 未満の微細な γ' 相が認められるが、その形状は確認できない。 γ' 相の粒子径は 5 h 時効材において数 nm、24 h 時効材において約 20 nm と大きくなり、24 h 時効材において初めて形状が球状であることが確認できる。96 h 時効材の粒内では、粒子径は約 30 nm となり、形状は立方体状のものが認められる。750 h 時効材では、粒内の γ' 粒子径は約 50 nm まで増加する。しかし、いずれの時効材においても形状評価するには FE-SEM の空間分解能は不十分である。

Fig. 2-8 に 1073 K 時効材の組織を示す。粒界においては 0.05 h 時効材から粒子径約 50 nm の粒状析出物が粒界に析出し、その後 1 h 時効材において約 100 μm まで粒子径が増大してからはほとんど粒子径は変わらない。また、不連続析出は認められない。粒内においても、0.05 h 時効材において析出が開始し、その粒子径は 96 h 時効材において約 100 nm、750 h 時効材において約 200 nm となる。粒子の形状は、初めて確認できる 1 h 時効材では球状だが、時効時間の増加に伴い、次第に立方体状となる。しかし、750 h まで時効を施すと、立方体状の粒子と、球状ではあるが界面が湾曲する粒子が認められる。分散については、5 h 時効材まではほぼ均一に分散をしているが、24 h 時効材からは粒子が隣り合い、96 h 時効材ではさらに発達して列を成している箇所が多数認められる。

Fig. 2-9 に粒界における 1173 K 時効材の組織を示す。1173 K 時効材においても同様に粒界に粒状の析出物が析出する。0.05 h 時効材では、粒界に粒子径約 100 nm の γ' 相が析出する。時効時間の増加に伴いその粒界析出物は著しく粗大化し、粒界の被覆率は減少する。**Fig. 2-10** に同様に粒内における 1173 K 時効材の組織を示す。本合金では 1173 K における粒内組織が最も析出形態の変化が顕著である。粒内の γ' 相の粒子径は 1 h 時効材で約 50 nm であり、4000 h 時効材で数百 nm まで粗大化するが、その分散は 1000 h の時効材から非常に大きくなる。また、粒子の形状は 1 h 時効材において球状であるが、10 h 時効材からは立方体状の粒子が認められ、96 h

時効材においては立方体状の程度の低い粒子が多くなる。1000 h 時効材ではほとんどの粒子の形状は崩壊し、球状もしくは凝集したような不明瞭な形の粒子が多くなる。粒子の分散については、24 h 時効材においてわずかに隣接した粒子が現れ始め、96 h 時間時効材では多くの粒子が隣り合う分散を呈する。1000 h 以降の時効材では再び粒子は孤立して分散する。1000 h 時効材においては、初めて長辺の径が数十 μm におよぶ粗大な板状析出物が認められ、4000 h 時効材においてその厚さは増大する。

Fig. 2-11 に 1173 K/10 h 時効材における粒界析出物の明視野像 (BFI) , 暗視野像 (DFI) 及び制限視野回折像 (SADP) を、回折像の指数とそれらを重ねた図と併せて示す。粒界に存在する析出物はその制限視野回折像から M_{23}C_6 炭化物相であることが推測される。

2-3-2. γ' 相の粒子径, 数密度および体積率

Fig. 2-12 に 973–1173 K 時効材における γ' 相粒子の粒子径の時効に伴う変化を示す。各粒子径の値は **Table 2-3** に示す通りである。各時効温度において、粒子径は両対数グラフにおいて線形的に、すなわちべき乗関数的に増大する。Ni 基合金の粗大化挙動には式(6)で表される Ostwald ripening モデルがよく用いられる。

$$r^3 - r_0^3 = kt \quad (6)$$

r は析出物の粒子半径で、 r_0 は時間 t が 0 における粒子径、 k は定数である。すなわち、 t_0 を析出開始時間にとり、時効熱処理時間が長い条件において粒子径 $d=2r$ は時間の 1/3 乗に比例する。

$$d \propto t^{1/3} \quad (7)$$

本実験における γ' 相の粗大化速度のべき指数はそれぞれ 1173 K で 0.29, 1073 K で 0.22, 973 K で 0.21 であり、どれも 1/3 よりも小さい。この小さなべき指数に関しては 2-4-1 節において議論する。

Fig. 2-13 に 973–1173 K 時効材における γ' 相粒子の数密度を示す。各析出密度の値は **Table 2-4** に示す通りである。析出相の体積率が一定の場合、粒子径の 3 乗と数

密度は反比例するため数密度も時間の 1 乗に比例して減少する。

Fig. 2-14 に 973–1173 K 時効材における γ' 相粒子の面積率を示す。各面積率の値は **Table 2-5** に示す通りである。組織形態学的にこの面積率はすなわち析出相の体積率と同様となる。しかし、本研究では組織観察に電解研磨を用いているので、この FE-SEM から求められた面積率は、実際の体積率を過大評価する点に注意する。プロットされている点より短い時効熱処理条件は粒子径が小さすぎるために測定点から排除した。 γ' 相の体積率は各時効温度に対して一定で、それぞれ 1173 K で 3 %、1073 K で 12 %、973 K で 23 % である。これはすなわち、測定された時効熱処理条件において既に核生成成長を終え、粗大化段階に入っていることを意味すると考えられる。

2-3-3. 時効材の転位組織

Fig. 2-15 に 1173 K/10–1000 h 時効材における TEM 明視野像とそれに対応する制限視野回折像を示す。10 h 時効材においては立方体状の γ' 相は母相と以下の式に示すような Cube-Cube の方位関係を持ち、均一に整合析出する。

$$(100)_{\gamma} // (100)_{\gamma'}$$

$$[010]_{\gamma} // [010]_{\gamma'}$$

γ' 相粒子の内外にはひずみ場によるコントラストが明瞭に認められる。粒子の外部においては、立方体状の粒子の面中心部にコントラストが高く、角の部分にはコントラストがないことから、面の中心部にひずみが集中していることが推測される。また、界面転位等の転位は一切認められない。24 h 時効材においては、 γ' 相粒子は同様に立方体状に整合析出しているが、組織の一部に転位が認められる。本試料には一切の加工を加えていないため、この転位はミスフィット転位もしくは時効温度からの冷却中に導入された残留応力によって塑性変形した結果生じた転位であると考えられる。また、すべての転位は γ - γ' 界面にとどまらず、母相中にパンチアウトする。10 h 時効材において認められた粒子周辺のひずみコントラストは消失してお

り、粒子周辺のひずみは緩和された可能性がある。96 h 時効材では、 γ' 相粒子は球状に近づき、また局在化の進行が著しく、組織中には多数の転位が認められる。転位の密度は、粒子周辺部において高く、粒子間には少ない。これは 24 h 時効材において認められた転位が増殖した結果であると考えられる。しかし、制限視野回折像からは Cube-Cube の関係を保った回折が得られるため、粒子回転はほとんど起こらない。

2-3-4. ミスフィット転位のバーガースベクトル解析

Fig. 2-16 に転位が多数導入される 1173 K/96 h 時効材において、様々な二波励起条件で得た TEM 明視野像を示す。これらの明視野像は 001 および 110 晶帯軸付近において得た。視野上に認められる γ' 相粒子周辺に存在する多数の転位は、励起条件によって消失するものがあり、これより各転位のバーガースベクトル解析を行った。すべての転位のバーガースベクトルは $\langle 110 \rangle$ であり、ミスフィット転位として典型的なバーガースベクトルを有するが、ミスフィット転位特有のバーガースベクトルではないため、どのようなプロセスで導入された転位であるかは明らかではない。また、ミスフィット転位であると仮定したとして γ' 相粒子内における転位や面欠陥は観察されず、転位による析出物粒子の切込みは起きていないことが示唆される。転位は下部組織を形成しておらず、ミスフィット間隔の測定などによるミスフィット値の推定は難しい¹²⁾。

2-3-5. 硬さ試験

Fig. 2-17 に、本合金における時効時間の増加に伴う硬さの変化を示す。各硬さの値は Table 2-6 に示す通りである。いずれの時効材についても一度硬さが増加し、その後低下する典型的な時効硬化曲線をとる。時効温度の低下に伴い、硬さの最大値は増加し、最大値を示す時間は長時間側へ移行する。すなわち、1173 K 時効材では、0.17 h 時間後に最大値 2.37 GPa を示すが、直後に硬さは低下し、1 h 時効材では 2.02 GPa となる。1073 K 時効材では、0.05 h 時効した時点で 2.57 GPa を示し、1173 K 時

効材の硬さの最大値を上回る。1073 K 時効材における硬さは、1 h 時効材において 2.86 GPa まで増加するが、その後は緩やかに減少する。973 K 時効材では、96 h 後に最大値 3.59 GPa を示す。硬さが減少するのは粒子の粗大化、すなわち化学的駆動力がなくなったためであることが確認できる。

2-3-6. 常温 X 線回折

Fig. 2-18 に 973 K 時効材および溶体化材における X 線回折パターンを、計算によって求めた Ni の回折パターン¹³⁾とともに示す。 γ' 相は γ 相の規則相でありほぼ等しい格子定数を有するので、基本反射においては 1 つのピーク中に両相のピークが重複して出現する。基本反射は 111 から 420 のピークがそれぞれ明瞭に認められるが、その強度や、各ピーク間の比強度は試料によって大きく異なる。特に 750 h 時効材の強度は最大で 8000 cps 程度と非常に高い。本試料の結晶粒径は全て約 180 μm であり、比較的大きいため、回転試料台による試料の配向を低減しきれなかったことに起因するものと考えられる。また、時効材のピークは純 Ni のピークよりもわずかに低角度側にシフトしており、格子定数は純 Ni よりも大きい。また、溶体化材と時効材を比較すると、同様にピークがわずかに高角度側にシフトしており、母相の格子定数は溶体化材より小さくなる。**Fig. 2-19** に 973 K 時効材における 110 超格子反射付近の回折パターンを示す。このパターンも強度およびバックグラウンドがそれぞれ異なる。これは試料の配向性および研磨の状態の差に起因するものと推測される。35.3° 付近に約 50 counts の強度を有するピークが γ' 相の超格子反射である。しかし、 $K\alpha_1$ および $K\alpha_2$ の分離は認められない。

Fig. 2-20 に 1073 K 時効材および溶体化材における X 線回折パターンを、計算によって求めた Ni の回折パターンとともに示す。973 K 時効材同様、各指数のピークが認められ、その強度及び各ピークの比強度はそれぞれ異なる。特に 750 h 時効材の強度は最大で 9000 cps 程度と非常に高い。**Fig. 2-21** に 1073 K 時効材における 110 超格子反射付近の回折パターンを示す。このパターンも強度およびバックグラウンドがそれぞれ異なるが、35.3° 付近に約 50 counts の強度を有する γ' 相の超格子反射

が認められる。K α_1 およびK α_2 は分離しない。

Fig. 2-22に1173 K時効材および溶体化材におけるX線回折パターンを、計算によって求めたNiの回折パターンとともに示す。各指数のピークが認められるが、400ピークが非常に小さい。1 h時効材の111ピークは18000 cpsと非常に強い強度を示す。**Fig. 2-23**に1173 K時効材における110超格子反射付近の回折パターンを示す。このパターンも強度およびバックグラウンドがそれぞれ異なるが、35.3°付近に約50 countsの強度を有する γ' 相の超格子反射が認められる。溶体化材および時効材における各指数のピーク角度は、**Table 2-7**に示す通りである。本実験条件である6 h程度のスキャンでは強度は最低50 cps程度と低く、得られるピークもひとつだけではあるものの、明瞭にピーク位置を決定するデータが得られる。これよりまた受光側のスリット幅を狭め、スキャンに時間をかけるなどすれば更に質の高いプロファイルが得られると考えられる。

2-3-7. 常温における格子ミスフィット

973 K, 1073 K, 1173 K時効材における、時効時間に伴う γ 相および γ' 相の格子定数変化を**Fig. 2-24**に示す。黒点が γ' 相の格子定数を、白点が γ 相の格子定数を表しており、それぞれの色の実線およびシンボルの形がそれぞれの時効温度に対応する。

本合金においては、 γ 相の格子定数が3.570 Å程度、 γ' 相の格子定数が3.595 Å程度になり、 γ' 相の格子定数が大きいため、格子ミスフィットの値は正になる。鑄造合金においては格子ミスフィットが負であることが多いが、鍛造合金においては合金組成によって正の場合もある¹⁴⁾。溶体化材の γ 相の格子定数は3.574 Åであり、両相の格子定数の中間にあたる。これは、原子半径の大きいAl, Nbといった元素が γ 相に分配されたためである。それぞれの時効材における格子定数は、時効時間によらずおよそ一定の値を示すが、粗大化開始後に当たる時刻にわずかに γ' 相は増加、 γ 相は減少する傾向が認められる。また、両相間の格子定数の差は時効温度の上昇に伴い小さくなり、溶体化材の格子定数に近づく。これは時効温度がSolvus温度に近づくほど両相の組成が溶体化材に近づくことと対応する。これは成長段階、粗大化段

階に関係なく，両相の組成が格子定数に大きな影響を与えるほど異なるわけではな
いためと考えられる．

時効に伴う格子ミスフィットの変化を **Fig. 2-25** に示す．格子定数の変化に対応
し，格子ミスフィットの値は粗大化開始後に当たる時刻にわずかに増加し，その後
一定になる傾向が認められる，また，格子ミスフィットは時効温度の上昇に伴い小
さくなる．増加後の格子フィットの値は時効温度が 973 K で 1.0%，1073 K で 0.8 %，
1173 K で 0.6 % 程度である．溶体化材および各時効材における格子定数，格子ミス
フィットの値は **Table 2-8** に示す通りである．

2-3-8. 高温 X 線回折

Fig. 2-26 に 1173 K/96 h 予時効材における，各温度の高温 X 線回折パターンを示
す．室温における X 線回折同様，各指数のピークが認められるが，回転試料台を用
いることができないためにピークの強度のばらつきは，常温に比べさらに大きくな
る．本実験に供した試料では，111 および 200 ピークが非常に強く検出され，他の
ピーク強度は小さい．これらのピークは，測定温度の上昇に伴い低角度側にシフト
する．これは，熱膨張することで格子定数が大きくなるためである．

Fig. 2-27 に 1173 K/750 h 予時効材における 110 超格子反射付近の回折パターンを
示す．このパターンも同様に，測定温度の上昇に伴いピークは低角度側にシフトす
る．また，ピークの強度は低下し，バックグラウンドの強度は増加する．これは X
線の熱散乱によるものである． 36° 付近に大きなピークが発生しているが，これは
 Cr_2O_3 のピークであり，この温度域においては試料の酸化を完全には防げなかつた
ためであると考えられる．本実験によって得られた 1173 K/96 h 予時効材における
各指数のピーク角度の値は **Table 2-9** に示す通りである．

Fig. 2-28 に高温 X 線に供した 1173 K/96 h 予時効材の SEM 像を示す．どちらの試
料においても複数段時効したようなマルチモーダルな組織ではなく，粒子の組織形
態がほぼ同一である組織が得られた．973 K/750 h および 1173 K/96 h 予時効材にお
ける γ' 相粒子の粒子径はそれぞれ 20 nm，90 nm 程度であり第 2 章において触れた

単純時効材とほぼ同様な組織になる。すなわち、高温 X 線回折試験中における組織変化はほとんどなかったと考えられる。

2-3-9. 高温における格子ミスフィット

Fig. 2-29 に高温 X 線回折により求めた 1173 K/96 h 予時効材における、格子定数の測定温度に伴う変化を示す。両相の格子定数は、測定温度の上昇に伴い熱膨張して増加する。膨張の程度も同様であり、曲線を外挿すると 1273 K 程度でその差はほとんどなくなる。Fig. 2-30 にこの格子定数から算出した 1173 K/96 h 予時効材における、格子ミスフィットの測定温度に伴う変化を示す。格子ミスフィットは測定温度の上昇に伴い単調に減少し、その値は 1173 K でおよそ 0.1 % である。本実験によって得られた格子定数、格子ミスフィットの値は Table 2-10 に示す通りである。

2-4. 考察

2-4-1. 粗大化開始曲線の決定

本実験条件ではいずれの時効温度域においても、硬さは典型的な時効硬化曲線をとったため、ピーク時効において核生成成長は終了したと考えるのが妥当である。ただし、 γ' 相粒子の粒子径は時効時間の 1/3 乗に比例せず粗大化速度の勾配は 0.21–0.29 であり、1/3 よりも小さい。これは γ' 相粒子間の弾性ひずみエネルギーの相互作用の結果生じたものであると考えられる。土井¹⁵⁾はいくつかの合金系において弾性拘束系、すなわち格子ミスフィットが存在し、析出物が母相と整合析出する析出物の粗大化挙動を調査し、格子ミスフィットが大きい系では、粗大化に伴いその速度が遅滞する現象を見出した。べき指数 m の値すなわち粗大化の勾配の逆数は 5 を超えるような系も報告されており、勾配に換算すると 0.2 程度になる。また、Perez ら¹⁶⁾は LSW 理論による粗大化速度論を修正した MLSW(Modified LSW)理論を Ni 基合金に応用した。MLSW 理論は析出物粒子の弾性ひずみエネルギーやその粒子間相互作用を考慮に入れて計算した化学ポテンシャル勾配に従って拡散が生じると仮定したモデルであり、粒子径分布が粒子の体積率や粒子径に依存するため、べき乗形式

で表現しない。しかし、数値計算で得られた結果はおおよそ冪指数が 3-5 程度を再現することから本実験結果と同様になる。以上より、本研究の条件においても格子ミスフィットの存在により格子ひずみが生じ、その結果粗大化が遅滞して勾配が最小で 0.2 程度となったと考えられる。時効温度の上昇に伴いこの勾配が増加することは、格子ミスフィットの低下とともに析出物体積率が低下したためであると考えられる。数密度および体積率も測定範囲内においてこの挙動に則った挙動を示し、本実験時効時間域は既に析出が終了して粗大化の段階に突入していることを強く示唆する。これより、硬さのピークの条件をプロットすることにより本合金における γ' 相の核生成成長に対する粗大化の開始曲線を TTP 図上に描くことができる。この粗大化の開始曲線を **Fig. 2-31** に示す。本合金では粗大化は C カーブではなく時効温度の上昇に伴い早期に開始する熱活性化過程である。その開始時間は 1173 K で数分、1073 K で 1 h 程度、973 K で数十時間である。おおよそ 100 K 温度が上昇すると 1 オーダー開始が早くなる。873 K における粗大化の開始は認められていないが、これらの粗大化時間を外挿すると数千から数万時間程度であると推察される。したがって析出形態を観察する領域はこの粗大化開始曲線よりも長時間側であることが望ましい。また、873 K および 973 K では粗大化の開始には非常に時間がかかるため、時効に伴う析出形態の観察は 1073-1173 K の温度域で行うことが適切であると考えられる。

2-4-2. γ' 相の時効に伴う析出形態の変化

γ' 相粒子の形状に着目すると、 γ' 相粒子は析出初期で球状であり、その後立方体状を呈する。その後も時効を続けると立方体状化の程度は低減し、最終的には凝集が開始して形状は著しく不規則になる。この立方体状化の程度が低減することを「形状崩壊」と呼ぶことにする。形状崩壊が開始する時間と TEM によるミスフィット転位の観察開始時間は一致することから、析出物の立方体状化からの逸脱はミスフィット転位によるミスフィットひずみの緩和に起因すると考えられる。本実験条件では転位組織はしばしば異相界面に認められるような転位網を形成しない¹²⁾が、これ

は γ' 相粒子の粒子径がミスフィット転位間隔よりも狭く、平衡する転位組織を形成する前にパンチアウトしてしまうためであると推測される。単純に $\mathbf{b}=a[100]$ の刃状転位が平行に整列してミスフィット応力を緩和すると仮定し、以下の式により格子ミスフィットのおよその値を求めた。

$$\delta = \frac{b}{l} \quad (8)$$

ここで l は転位間隔、 b はバーガースベクトルの大きさである。 l には本条件における粒子径 50 nm を代入してミスフィットを計算すると、格子ミスフィットの値の絶対値は 0.5%未満になる。これは、高温 X 線回折における結果の約 0.1%と矛盾しない。すなわち、ミスフィット値が小さく、また粒子径が小さいために転位が二相界面に転位網が形成しなかった可能性がある。

γ' 相粒子の分散状態に着目すると、 γ' 相は析出開始初期において均一に分散しているが、成長および粗大化の進行に伴い局所的に分散するようになることが認められた。本研究ではこれを「局在化」と定義する。この現象は土井¹⁵⁾によって報告された粗大化挙動に及ぼす弾性ひずみエネルギーの影響であると考えられる。すなわち、弾性ひずみエネルギーの寄与によって距離の近い析出物同士の粗大化は抑制され、互いに同じ粒子径で安定化する。一方、離れている粒子は弾性ひずみエネルギーの効果が小さく、通常粗大化と同様に相対的に小さい粒子は消滅し、大きな粒子は増大するので、析出相の分布に不均一性が生じる。本合金における局在化現象は、この粒子間の弾性ひずみ相互作用によるものであると考えられる。なお、この現象は同様に塚田ら¹⁷⁾、Zhao¹⁸⁾らはそれぞれフェイズフィールド法を用いてシミュレートされている。ところで粒子が Splitting を起こすことにより 2 つもしくは 8 つの γ' 相粒子に別れる現象が知られている¹⁵⁾。この現象においても γ' 相粒子の分散状態は同様になりうるが、本研究の粒子は分裂途中に近い形状の γ' 相粒子は認められないため Splitting による局在化が生じている可能性は低い。また、Betteridge ら¹⁹⁾、Ricks ら²⁰⁾は γ' 相粒子の角の位置から新たに核生成し、結果粒子が集合した形態の析出物 (Ogdoadically-diced Cube) を報告した。この析出プロセスにおいても同様な局在化した析出形態を呈すると考えられるが、これらの析出物の中心部にはこれらの核とな

った粒子が存在するはずである。しかし、このような粒子は認められないため、同様な析出プロセスを経た可能性も低い。

以上から、本合金における形態変化プロセスは以下のようなになる。この模式図を **Fig. 2-32** に示す。析出初期において、 γ' 相粒子は表面エネルギーを最小にするように球状に析出する(a)。析出が進行し体積率が大きくなると、局在化現象が開始し、以降粗大化に伴い進行する(b)。粒子径が大きくなると弾性ひずみエネルギーが支配的になり、粒子の形状が球状から立方体状に変化する(c)。その後析出物粒子と母相との界面にミスフィット転位が導入され、これと同時に形状崩壊が開始する(d)。そして局在化が最大値をとった後に(e)、凝集が開始し、形状は複雑に変化し、分散は孤立粒子に戻る(f)。

2-4-3. 鍛造合金における格子ミスフィットの測定

本実験で得られた超格子反射およびそれより計算した格子定数、格子ミスフィットは、超格子反射の強度が 100 count 程度であることから信頼性に乏しい。しかし、平行ビーム法をはじめとした測定精度を追求した結果、各試料における格子定数および格子ミスフィットの値には整合性が見られたため、参考にできる値であると考えられる。そこで以下の方法を用いて格子定数、格子ミスフィットの値を見積もる。

一般に Ni 基合金においては γ - γ' 相間の格子ミスフィットを見積もる手段として Vegard 則を用いた格子定数の推定が用いられる。すなわち、元素添加による各相の格子定数の変化は、その添加元素のモル濃度に比例すると仮定し、その和によって格子定数を見積もる。これを式で表現すると以下のとおりである。

$$\begin{aligned} a_{\gamma}(\text{nm}) &= a_0^{\gamma} + \sum \Gamma_i^{\gamma} x_i \\ &= 0.03524 + 0.0013x_{\text{Cr}} + 0.01335x_{\text{Fe}} + 0.0185x_{\text{Al}} + 0.0423x_{\text{Ti}} + 0.0675x_{\text{Nb}} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} a_{\gamma'}(\text{nm}) &= a_0^{\gamma'} + \sum \Gamma_i^{\gamma'} x_i \\ &= 0.03565 - 0.0004x_{\text{Cr}} + 0.00005x_{\text{Fe}} + 0.00238x_{\text{Ti}} + 0.0223x_{\text{Nb}} \end{aligned} \quad (10)$$

a は各相の格子定数であり、 Γ_i は i 元素の Vegard 係数であり、文献²¹⁾の値を用いた。 x_i は i 元素のモル分率である。Inconel X-750 の各相の組成は del Valle²²⁾らによって

1100 K における値が測定されたものを用いた。これらの値と、それから推定される各相の格子定数の値を **Table 2-11** に示す。この組成と式(9), (10)から推定された格子定数は、それぞれ $a_{\gamma} = 3.564 \text{ \AA}$ および $a_{\gamma'} = 3.564 \text{ \AA}$ であり、これは格子ミスフィット 0.904 %程度になる。本実験における格子ミスフィットの測定値は 1173 K で 0.6 %, 1073 K で 0.8 %と近い値であり、互いの結果を確かめられる。

一方、高温 X 線回折の結果から、格子ミスフィットの温度依存性は非常に強いことが明らかとなった。1173 K/96 h の予時効材では室温で 1.0 %程度だった格子ミスフィットはその時効温度である 1173 K において 0.1 %程度にまで減少する。すなわち、本合金の 1173 K において析出組織は 0.1 %程度の格子ミスフィットの影響で形成したと考えられ、非常に小さい格子ミスフィットにおいて析出形態が強い影響をうけることが示唆される。

Fig. 2-33 に他の Ni 基鑄造合金における格子ミスフィットの温度依存性を 1173 K/96 h 予時効材のものと併せて示す。本合金はミスフィットが正であるほか、測定温度の上昇に伴い減少する程度は他の合金よりも大きい。Fährman ら²³⁾, Sugui ら¹⁰⁾の測定した合金は、1000 K 程度の温度上昇に対し約 0.1 point 程度しか格子ミスフィットの値は減少しないが、本合金は 0.6 point も減少する。この大きな温度依存性は組織形態および組成の温度依存性に起因する可能性があるが、現在は明らかでない。

2-5. 小括

本章では、Ni 基鍛造合金 Inconel X-750 における γ' 相の析出形態を定性的に明らかにした。また γ および γ' 相の格子定数変化および格子ミスフィットの測定手法を提案し、これらの時効温度依存性、測定温度依存性を調べた。その結果、以下のことが明らかにした。

- (1) γ' 相の析出形態は、格子ミスフィットの影響を強く受け、「形状」「分散」「凝集」の3つの観点からそれぞれ変化する。
- (2) γ' 相の形状は立方体状化し、界面におけるミスフィット転位の導入により形状崩壊が生じる。
- (3) γ' 相の分散は粒子間の弾性的相互作用によって局在化する。
- (4) γ' 相の凝集は γ - γ' 相間の非整合化の進行により生じ、形状を複雑に変化させる。
- (5) 粒子径、析出密度、体積率および硬さから、本合金の各時効温度における粗大化開始時間を決定した。粗大化は温度の上昇に伴い早くなり、析出形態の評価はこれ以降において行うことが好ましい。
- (6) X 線回折では超格子反射を詳細にスキャンすることにより格子定数を求めることに成功した。また、これは Vegard 則による推定と矛盾しない。
- (7) 室温における本合金の格子ミスフィットは正であり、時効温度の上昇に伴い低下する。
- (8) 本合金における格子ミスフィットは測定温度の上昇に伴い大きく減少し、1173 K 付近でおよそ 0.1 %になる。この減少の程度は他の合金と比較して小さい。

参考文献

1. B. Mishra, A.K. Sinha and J.J. Moore: *Metall. Trans.*, **16A** (1984) 821.
2. P.K. Venkiteswaran, M.W.A. Bight and D.M.R. Taplin: *Mater. Sci. Eng.*, **11** (1973) 255.
3. A.K. Sinha and J.J. Moore: *Metallography*, **19** (1986) 75.
4. G.R.X. de Souza, S.B. Gabriel, J. Dille, D.S. dos Santos and L.H. de Almeida: *Mater. Sci. Eng.*, **A564** (2013) 102.
5. 泉幸貴 : 東京工業大学修士論文, (2012).
6. E. Wu, G. Sun, B. Chen, T. Pirling, D.J. Hughes, S. Wang and J. Zhang: *Acta Mater.*, **61** (2013) 2308.
7. R.J. Mitchell, M. Preuss, S. Tin and M.C. Hardy: *Mater. Sci. Eng.*, **A473** (2008) 158.
8. B.M.B. Grant, E.M. Francis, J.Q. da Fonseca, M.R. Daymond and M. Preuss: *Acta Mater.*, **60** (2012) 6829.
9. X.P. Tan, J.L. Liu, X.P. Song, T. Jin, X.F. Sun and Z.Q. Hu: *J. Mater. Sci. Technol.*, **27** (2011) 899.
10. T. Sugui, W. Minggang, Y. Huichen, Y. Xingfu, L. Tang and Q. Benjiang: *Mater. Sci. Eng.*, **A527** (2010) 4458.
11. D.F. Larhman, R.D. Field, R. Daroli, H.L. Fraser: *Acta Metall.*, **36** (1988) 1309.
12. M. Feller-Kniepmeier and T. Link: *Mater. Sci. Eng.*, **A113** (1989) 191.
13. 日本結晶学会データベース, (2007).
14. T. Wang, L.Q. Chen and Z. Liu: *Mater. Sci. Eng.*, **A431** (2006) 196.
15. M. Doi: *Prog. Mater. Sci.*, **40** (1996) 79.
16. D. Perez and L.J. Lewis: *Phys. Rev.*, **E75** (2007) 041602.
17. Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: *Mater. Trans.*, **49** (2008) 484.
18. X. Zhao, R. Duddu, S.P.A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids*, **61** (2013) 1433.
19. W. Betteridge and J. Heslop: *The Nimonic Alloys*, (Arnold, 1974).
20. R.A. Ricks, A.J. Porter and R.C. Eacob: *Acta Metall.*, **31** (1983) 43.

21. P. Nash, ed., "*Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*", (ASM International, 1991).
22. J.A. del Valle, A.C. Picasso, I. Alvarez and R. Romero: *Scr. Mater.*, **41** (1999) 237.
23. M. Fähmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fähmann and W.C. Johnson: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1996) 1007.

Table 2-1 Chemical compositions of Inconel X-750.

| | C | Cr | Fe | Al | Ti | Nb | P | S | Ni |
|--------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| mass % | 0.04 | 14.9 | 6.58 | 0.79 | 2.49 | 1.00 | 0.03 | 0.01 | bal. |
| at. % | 0.19 | 16.26 | 6.69 | 1.66 | 2.95 | 0.61 | 0.05 | 0.02 | bal. |

Table 2-2 Heat treatments in this study.

| Solution treatment | Heat treatment |
|--------------------|--------------------|
| 1423 K/4 h → W.Q. | 1173 K/0.05–4000 h |
| | 1073 K/0.05–750 h |
| | 973 K/0.05–750 h |
| | 873 K/1–4000 h |

Table 2-3 Mean particle sizes of Inconel X-750 after aging treatment.

| Temperature / K | Aging time / h | Particle size / nm | | |
|-----------------|----------------|--------------------|----------|--------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| 1173 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | <20 | - | - |
| | 1 | 48.30 | 57.20 | 42.30 |
| | 10 | 87.60 | 110.80 | 65.70 |
| | 24 | 128.40 | 155.50 | 88.30 |
| | 96 | 185.60 | 246.90 | 118.70 |
| | 1000 | 456.20 | 823.80 | 223.80 |
| | 4000 | 416.50 | 1,172.30 | 199.80 |
| 1073 | 0.05 | <20 | - | - |
| | 0.17 | <20 | - | - |
| | 1 | 29.20 | 36.40 | 23.10 |
| | 5 | 35.50 | 44.10 | 27.90 |
| | 24 | 55.30 | 64.50 | 42.10 |
| | 96 | 77.50 | 97.90 | 49.30 |
| | 750 | 129.20 | 174.30 | 100.80 |
| | 973 | 0.05 | <20 | - |
| 0.17 | | <20 | - | - |
| 1 | | <20 | - | - |
| 5 | | <20 | - | - |
| 24 | | 20.83 | 26.03 | 15.53 |
| 96 | | 23.82 | 29.82 | 18.32 |
| 750 | | 42.95 | 50.85 | 37.95 |

Table 2-4 Particle densities of Inconel X-750 after aging treatment.

| Temperature / K | Aging time / h | Particle density / μm^{-2} | | |
|-----------------|----------------|---------------------------------------|-------|-------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| 1173 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 45.37 | 48.15 | 42.59 |
| | 10 | 13.20 | 14.82 | 12.04 |
| | 24 | 11.73 | 12.96 | 10.42 |
| | 96 | 2.72 | 2.75 | 2.66 |
| | 1000 | 0.60 | 0.66 | 0.47 |
| | 4000 | 0.39 | 0.41 | 0.37 |
| 1073 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 907 | 1069 | 783 |
| | 5 | 265 | 290 | 238 |
| | 24 | 106 | 127 | 87.5 |
| | 96 | 36.0 | 40.3 | 31.9 |
| | 750 | 10.5 | 11.6 | 9.49 |

Table 2-5 Volume fraction measured with SEM-SEI of Inconel X-750 after aging treatment.

| Temperature / K | Aging time / h | Volume fraction of γ' precipitates (%) | | |
|-----------------|----------------|---|-------|-------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| 1173 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 3.17 | 3.98 | 2.45 |
| | 10 | 3.21 | 3.94 | 2.41 |
| | 24 | 2.99 | 4.06 | 2.41 |
| | 96 | 3.15 | 4.03 | 2.44 |
| | 1000 | 3.05 | 4.07 | 2.42 |
| | 4000 | = | = | = |
| 1073 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | - | - | - |
| | 5 | 11.55 | 12.99 | 10.16 |
| | 24 | 12.36 | 14.89 | 10.62 |
| | 96 | 11.93 | 12.91 | 11.30 |
| | 750 | 14.26 | 16.25 | 12.69 |
| 973 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | - | - | - |
| | 5 | - | - | - |
| | 24 | 22.26 | 24.33 | 21.41 |
| | 96 | 22.76 | 25.56 | 21.88 |
| | 750 | 21.58 | 23.15 | 18.87 |

Table 2-6 Hardness of Inconel X-750 after heat treatment.

| Temperature / K | Aging time / h | Vickers hardness, Hv | | |
|-----------------|----------------|----------------------|------|------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| – | – | 150 | 152 | 148 |
| 1173 | 0.05 | 219 | 230 | 209 |
| | 0.17 | 242 | 255 | 234 |
| | 1 | 206 | 210 | 199 |
| | 10 | 196 | 200 | 192 |
| | 96 | 190 | 194 | 181 |
| | 1000 | 186 | 187 | 184 |
| | 4000 | 186 | 190 | 182 |
| 1073 | 0.05 | 262 | 278 | 247 |
| | 0.17 | 289 | 295 | 283 |
| | 1 | 292 | 297 | 285 |
| | 5 | 314 | 322 | 302 |
| | 24 | 306 | 312 | 292 |
| | 96 | 287 | 297 | 280 |
| | 750 | 281 | 286 | 274 |
| 973 | 0.05 | 190 | 202 | 176 |
| | 0.17 | 198 | 215 | 183 |
| | 1 | 243 | 252 | 236 |
| | 5 | 319 | 336 | 311 |
| | 24 | 347 | 356 | 340 |
| | 96 | 371 | 380 | 358 |
| | 750 | 366 | 370 | 364 |

Load : 9.8 N

Table 2-7 2 theta angle for each index in aged Inconel X-750.

| Temperature / K | Aging time / h | 2 theta / degree | | | | | | | | |
|-----------------|----------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| | | 110 | 111 | 200 | 220 | 311 | 222 | 400 | 331 | 420 |
| - | - | - | 43.5500 | 50.7959 | 74.8805 | 91.0324 | 96.3293 | 118.8957 | 139.7729 | 149.1569 |
| 1173 | 0.05 | 35.3314 | 43.9273 | 51.1822 | 75.3435 | 91.4787 | 96.722 | - | 140.2969 | 149.4903 |
| | 0.17 | 35.3534 | 43.9313 | 51.1964 | 75.2954 | 91.3872 | 96.7831 | 119.4291 | 140.3409 | 149.5504 |
| | 1 | 35.3180 | 43.6021 | 50.8582 | 74.9761 | 91.1633 | 96.4586 | - | 140.0262 | 149.6927 |
| | 10 | 35.3232 | 43.9414 | 51.1497 | 75.2799 | 91.4507 | 96.8592 | 119.2806 | 140.3356 | 149.6369 |
| | 96 | 35.3327 | 43.9151 | 51.1142 | 75.2718 | 91.3918 | 96.7764 | - | 140.3474 | 149.6977 |
| | 1000 | 35.3188 | 43.945 | 51.1695 | 75.2806 | 91.4695 | 96.8602 | 119.3694 | 140.3176 | 149.6374 |
| | 4000 | 35.3232 | 43.9414 | 51.1497 | 75.2799 | 91.4507 | 96.8592 | 119.2806 | 140.3356 | 149.6369 |
| 1073 | 0.05 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 1 | 35.3229 | 43.8919 | 51.1259 | 75.2325 | 91.3710 | 96.7779 | 119.3360 | 140.282 | 149.572 |
| | 5 | 35.3027 | 43.9240 | 51.1296 | 75.2731 | 91.4433 | 96.8222 | 119.5600 | 140.555 | 149.8300 |
| | 24 | 35.3149 | 43.9477 | 51.1642 | 75.3633 | 91.5551 | 96.8917 | 119.5756 | 140.4643 | 149.7995 |
| | 96 | 35.3354 | 43.9583 | 51.2322 | 75.3708 | 91.6205 | 96.8852 | 119.7725 | 140.6698 | 150.0407 |
| | 750 | 35.3359 | 43.9977 | 51.1989 | 75.3834 | 91.537 | 96.9375 | 119.6450 | 140.5936 | 149.9820 |
| 973 | 0.05 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 24 | 35.2875 | 43.9073 | 51.1792 | 75.2708 | 91.4414 | 96.8509 | 119.9295 | 140.4597 | 149.8441 |
| | 96 | 35.2814 | 43.9298 | 51.1565 | 75.3421 | 91.5746 | 96.7769 | 119.3920 | 140.8903 | 149.6963 |
| | 750 | 35.2809 | 43.9726 | 51.1927 | 75.4200 | 91.6768 | 96.9524 | 119.7554 | 141.2513 | 150.2562 |

Table 2-8 Lattice parameters and lattice misfits of aged Inconel X-750.

| Temperature / K | Aging time / h | Lattice Parameter / Å | | Lattice misfit / % |
|-----------------|----------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| | | a_{γ} from 111 to 420 | a_{γ} from 110 | δ from Nelson-Riley and 110 |
| - | - | 3.574 ₀ | - | - |
| 1173 | 0.05 | 3.570 ₅ | 3.592 ₇ | 0.6200 |
| | 0.17 | 3.570 ₂ | 3.590 ₅ | 0.5679 |
| | 1 | 3.570 ₆ | 3.594 ₀ | 0.6548 |
| | 10 | 3.570 ₀ | 3.593 ₅ | 0.6557 |
| | 96 | 3.568 ₅ | 3.592 ₆ | 0.6728 |
| | 1000 | 3.570 ₀ | 3.593 ₉ | 0.6743 |
| | 4000 | 3.570 ₂ | 3.593 ₅ | 0.6555 |
| 1073 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 3.569 ₃ | 3.593 ₃ | 0.6716 |
| | 5 | 3.566 ₆ | 3.595 ₈ | 0.8204 |
| | 24 | 3.566 ₀ | 3.594 ₆ | 0.8034 |
| | 96 | 3.564 ₁ | 3.592 ₇ | 0.8004 |
| | 750 | 3.565 ₄ | 3.592 ₆ | 0.7632 |
| 973 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | - | - | - |
| | 5 | - | - | - |
| | 24 | 3.565 ₂ | 3.597 ₃ | 0.9020 |
| | 96 | 3.566 ₁ | 3.598 ₀ | 0.8936 |
| | 750 | 3.561 ₂ | 3.598 ₀ | 1.031 |

Table 2-9 2 theta angles for each index measured at high temperature.

| Aging treatment | Measuring temperature / K | 2 theta / degree | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
| | | 110 | 111 | 200 | 220 | 311 | 222 | 400 | 331 | 420 |
| 1173 K/96 h | RT | 35.2809 | 43.9726 | 51.1927 | 75.4200 | 91.6768 | 96.9524 | 119.7554 | 141.251 | 150.256 |
| | 473 | 35.1973 | 43.7995 | 51.0018 | 75.0434 | 91.0350 | 96.4683 | - | 139.573 | 148.454 |
| | 673 | 35.1413 | 43.6682 | 50.8444 | 74.7962 | 90.7775 | 96.0557 | - | 139.249 | 147.188 |
| | 873 | 35.0933 | 43.4829 | 50.6659 | 74.4675 | 90.3254 | 95.5013 | - | 137.739 | 146.08 |
| | 973 | 35.0701 | 43.4391 | 50.5686 | 74.3864 | 90.0889 | 95.463 | - | 137.2220 | 145.359 |
| | 1073 | 35.0675 | 43.3586 | 50.4864 | 74.2158 | 89.9479 | 95.2433 | - | 136.684 | 144.769 |
| | 1173 | 35.0126 | 43.3418 | 50.4259 | 74.1536 | 90.1985 | 95.1451 | - | 136.098 | 144.069 |

Table 2-10 Lattice parameters and lattice misfits measured at high temperature.

| Temperature / K | Aging time / h | Lattice Parameter / Å | | Lattice misfit / % |
|-----------------|----------------|------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| | | a_{γ} from 111 to 420 | $a_{\gamma'}$ from 110 | δ from Nelson–Riley and 110 |
| – | – | 3.574 ₀ | – | – |
| 1173 | 0.05 | 3.570 ₅ | 3.592 ₇ | 0.6200 |
| | 0.17 | 3.570 ₂ | 3.590 ₅ | 0.5679 |
| | 1 | 3.570 ₆ | 3.594 ₀ | 0.6548 |
| | 10 | 3.570 ₀ | 3.593 ₅ | 0.6557 |
| | 96 | 3.568 ₅ | 3.592 ₆ | 0.6728 |
| | 1000 | 3.570 ₀ | 3.593 ₉ | 0.6743 |
| | 4000 | 3.570 ₂ | 3.593 ₅ | 0.6555 |
| 1073 | 0.05 | – | – | – |
| | 0.17 | – | – | – |
| | 1 | 3.569 ₃ | 3.593 ₃ | 0.6716 |
| | 5 | 3.566 ₆ | 3.595 ₈ | 0.8204 |
| | 24 | 3.566 ₀ | 3.594 ₆ | 0.8034 |
| | 96 | 3.564 ₁ | 3.592 ₇ | 0.8004 |
| | 750 | 3.565 ₄ | 3.592 ₆ | 0.7632 |
| 973 | 0.05 | – | – | – |
| | 0.17 | – | – | – |
| | 1 | – | – | – |
| | 5 | – | – | – |
| | 24 | 3.565 ₂ | 3.597 ₃ | 0.9020 |
| | 96 | 3.566 ₁ | 3.598 ₀ | 0.8936 |
| | 750 | 3.561 ₂ | 3.598 ₀ | 1.031 |

Table 2-11 Vegard coefficient, Γ_i obtained by reference²⁰⁾ and estimated compositions²¹⁾ and lattice parameters of each γ and γ' phases in Inconel X-750 at 1100 K.

| | Ni | Cr | Fe | Al | Ti | Nb | lattice parameter/Å |
|---|-------|-------|-------|------|-------|------|---------------------|
| $\Gamma_i \times 10^3 / (\text{Å}/\text{at}\%)$ | | | | | | | |
| fcc-Ni | - | 1.3 | 1.335 | 1.85 | 4.23 | 6.75 | 3.524 |
| $L1_2$ -Ni ₃ Al | - | -0.04 | 0.005 | - | 2.38 | 2.23 | 3.565 |
| Compositions / at% | | | | | | | |
| Bulk | bal. | 16.26 | 6.69 | 1.66 | 2.95 | 0.61 | - |
| γ matrix | 72.68 | 17.85 | 7.65 | 0.63 | 1.19 | <0.1 | 3.564 |
| γ' precipitae | 73.34 | 2.26 | 1.90 | 6.84 | 12.54 | 2.83 | 3.601 |

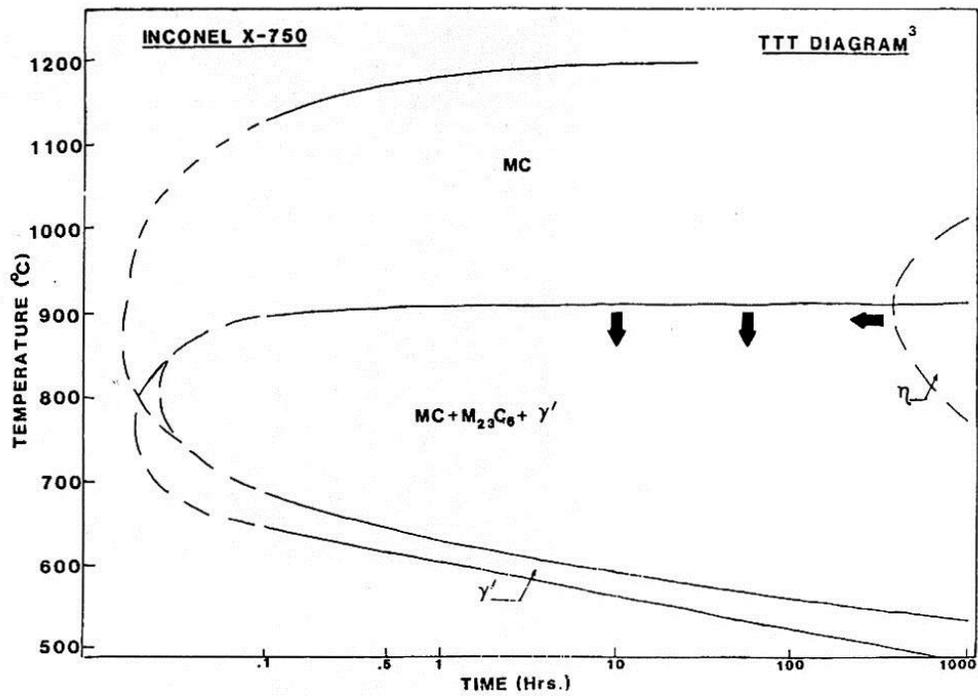


Fig. 2-1 TTP diagram in Inconel X-750 alloy made by Mishra et al.¹⁾.

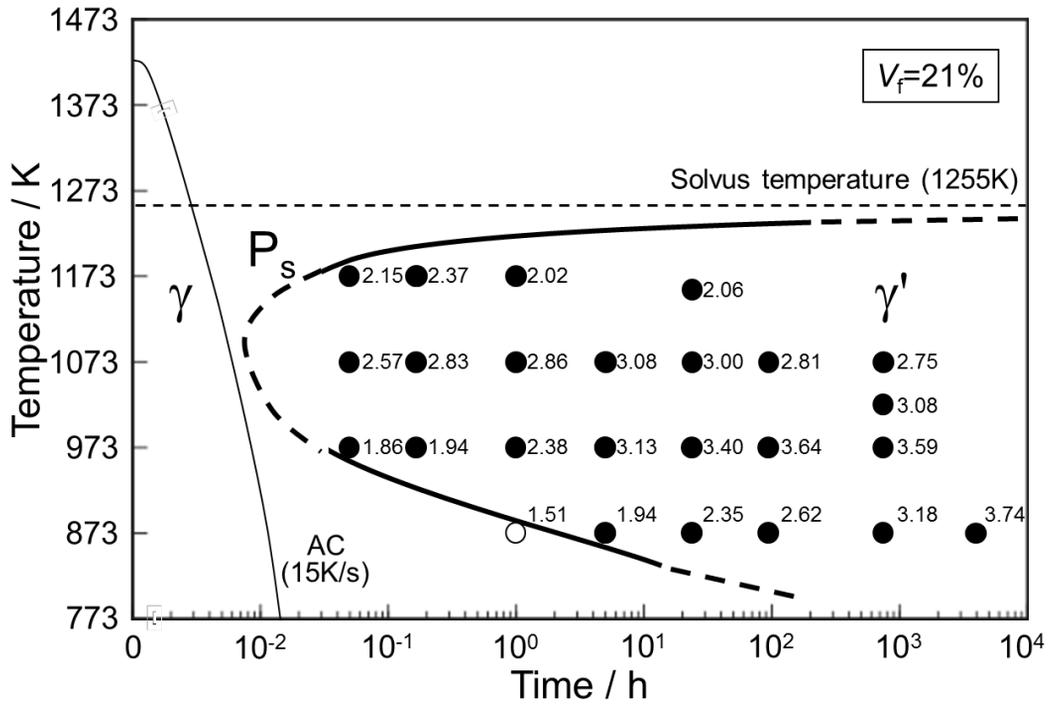


Fig. 2-2 TTP and hardness diagram in Inconel X-750 alloy made by Izumi⁵⁾. Numbers indicated with symbols are Vickers hardness measured with 9.8 N/10s.

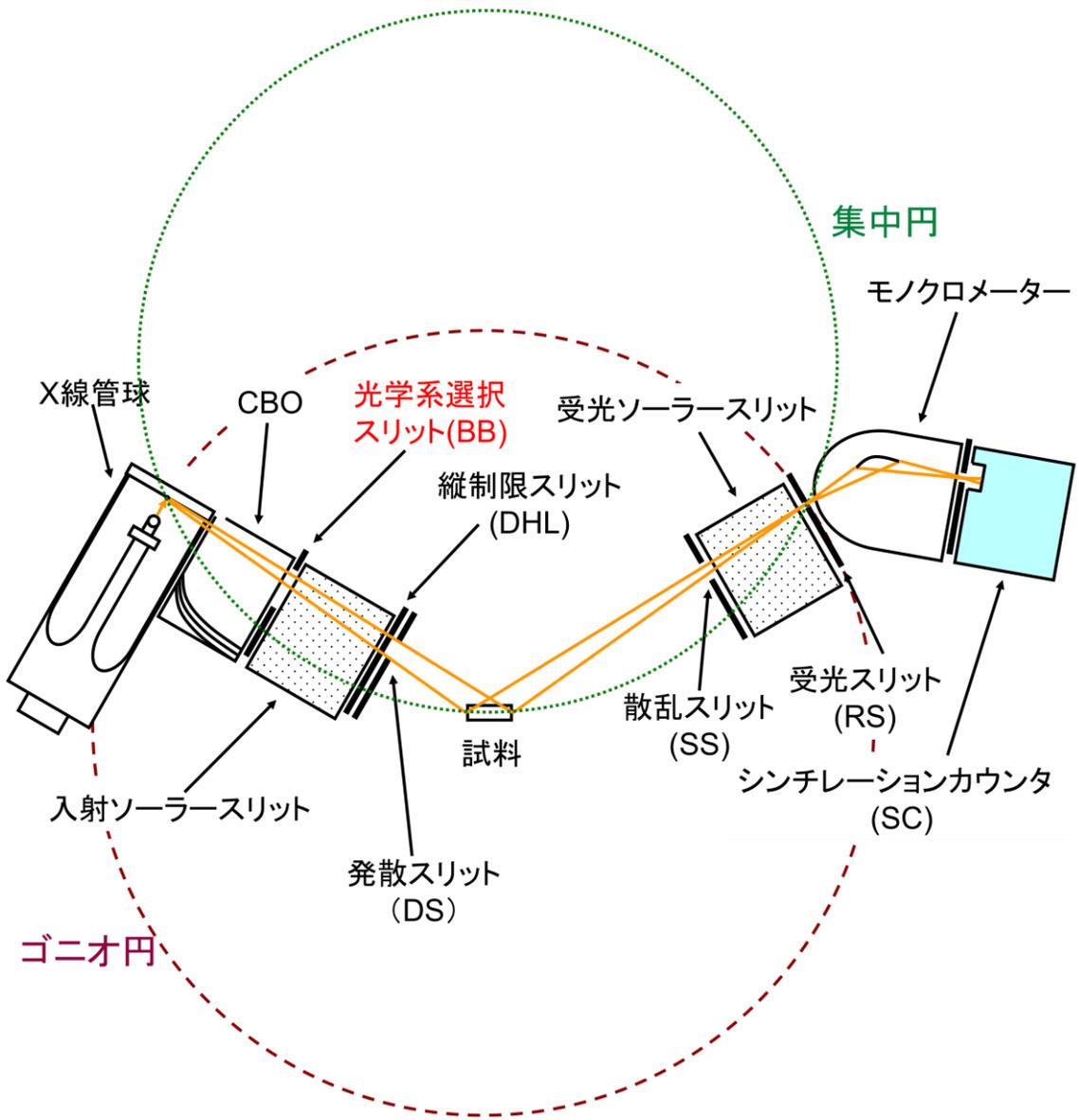


Fig. 2-3 Schematic illustration showing X-ray system of Bragg-Brentano geometry.

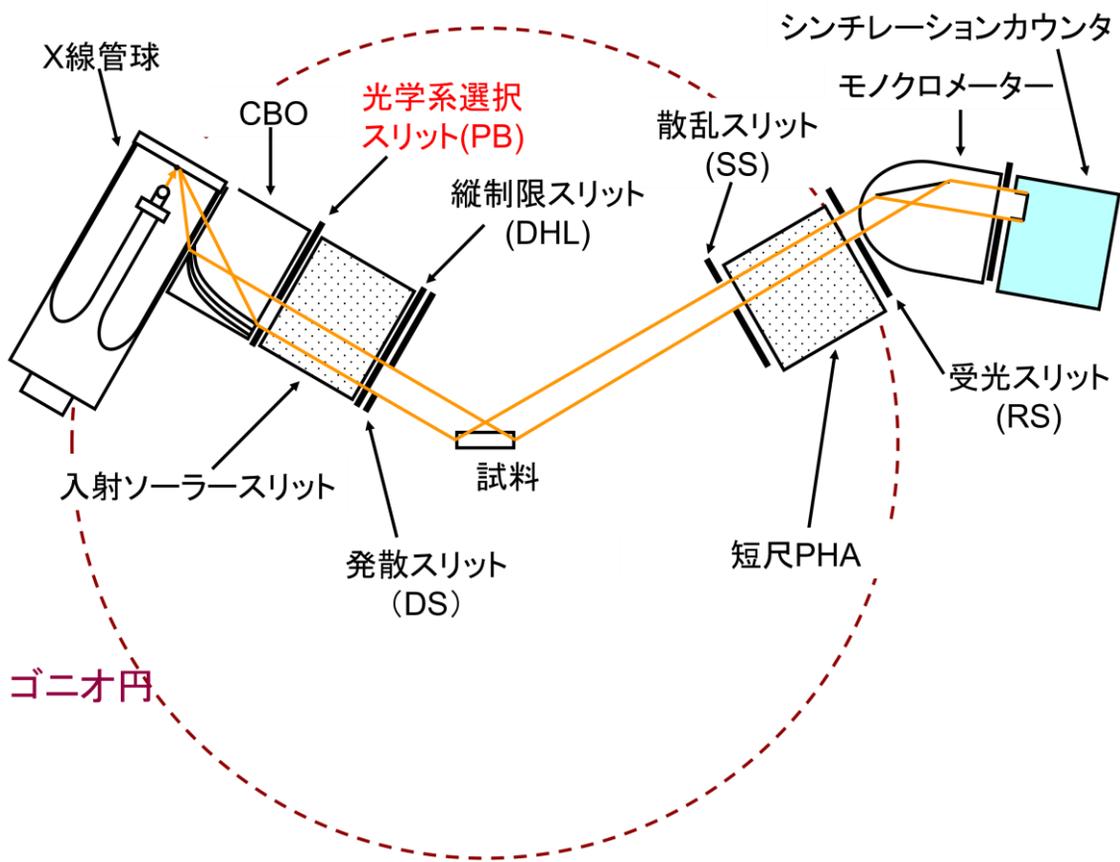


Fig. 2-4 Schematic illustration showing X-ray system of parallel beam geometry.

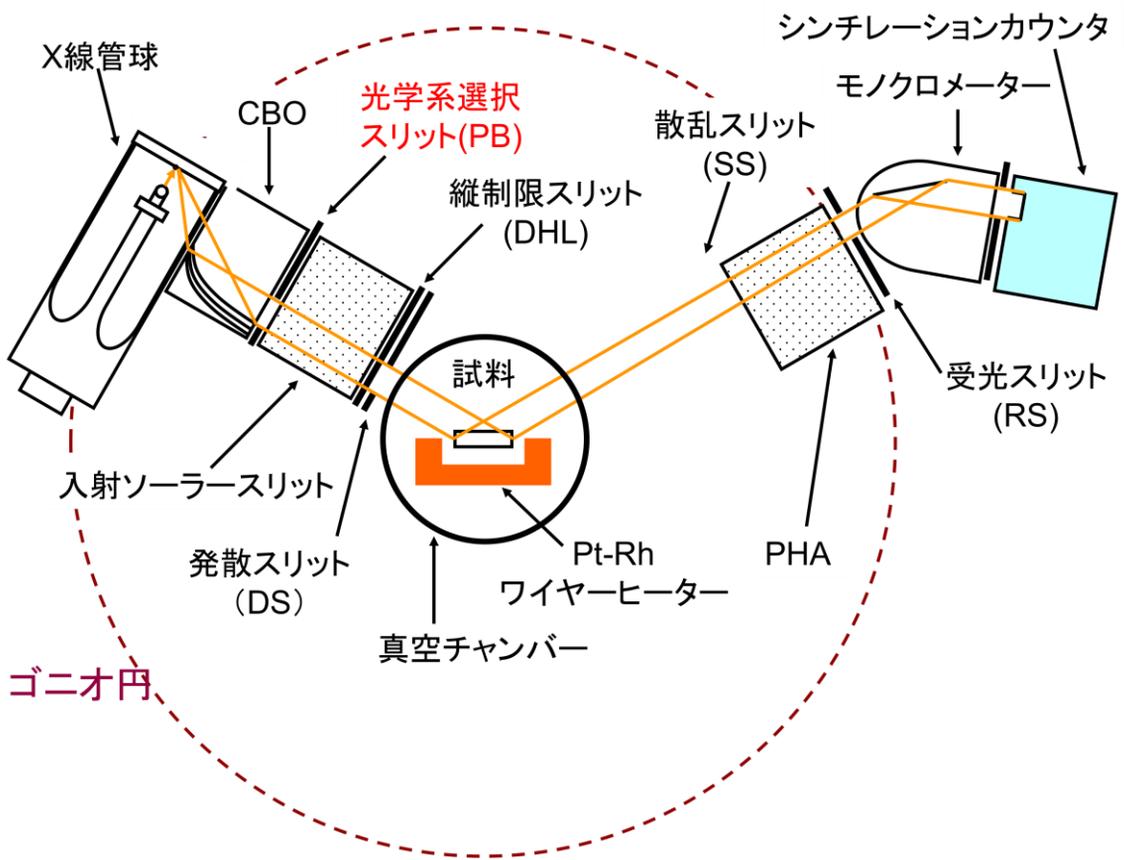


Fig. 2-5 Schematic illustration showing X-ray system of parallel beam geometry with high temperature chamber.

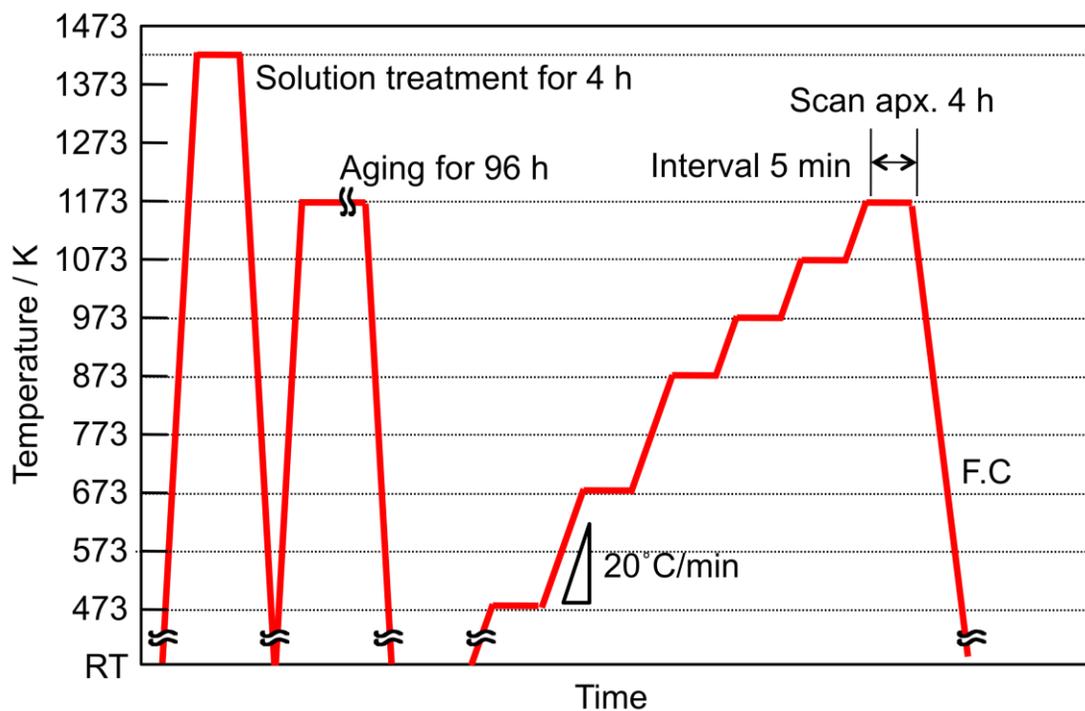


Fig. 2-6 Thermal histories of heat treatment and following high temperature X-ray diffraction experiment for pre-aged at 1173 K / 96 h.

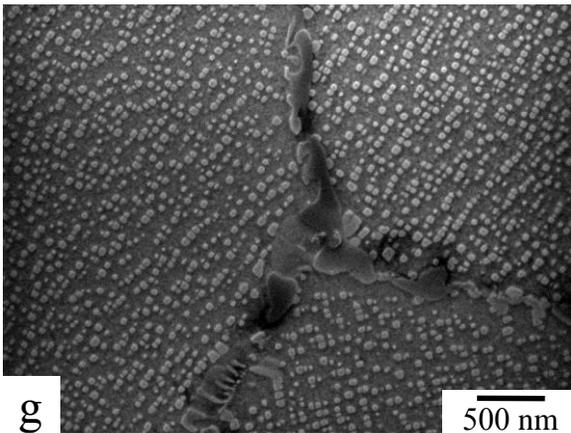
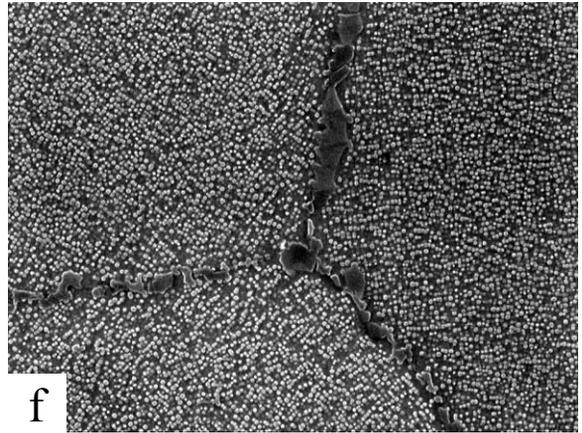
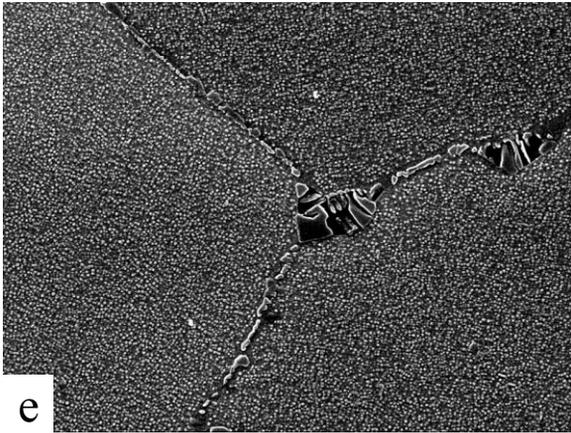
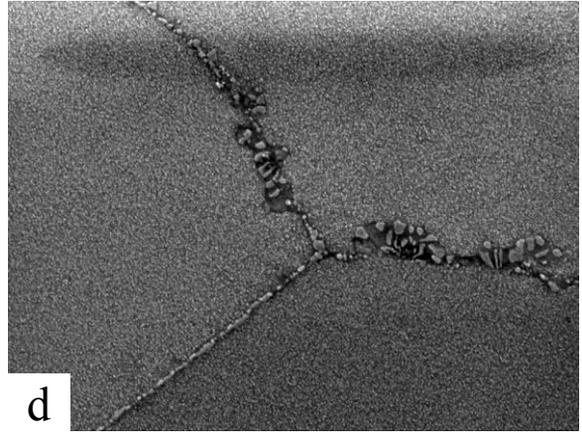
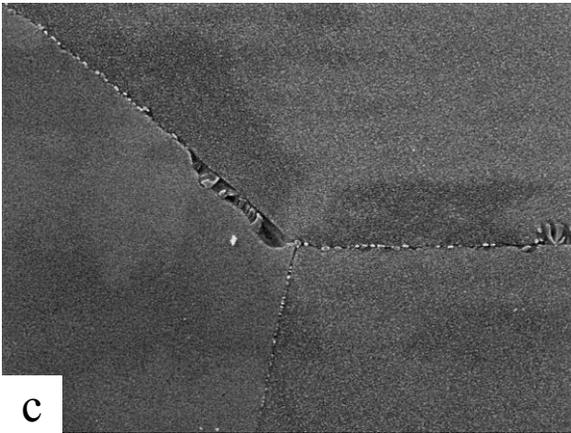
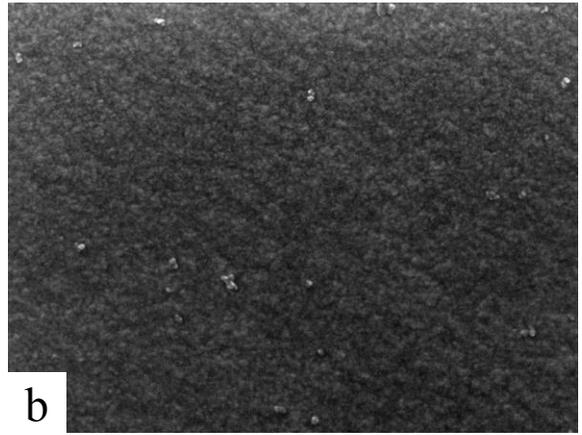
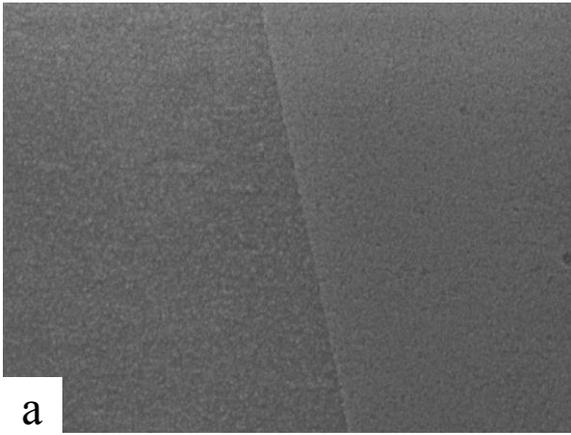


Fig. 2-7 SEIs of Inconel X-750 aged at 973 K for 0.05 h (a), 0.17 (b), 1 h (c), 5 h (d), 24h (e), 96h (f) and 750 h (g).

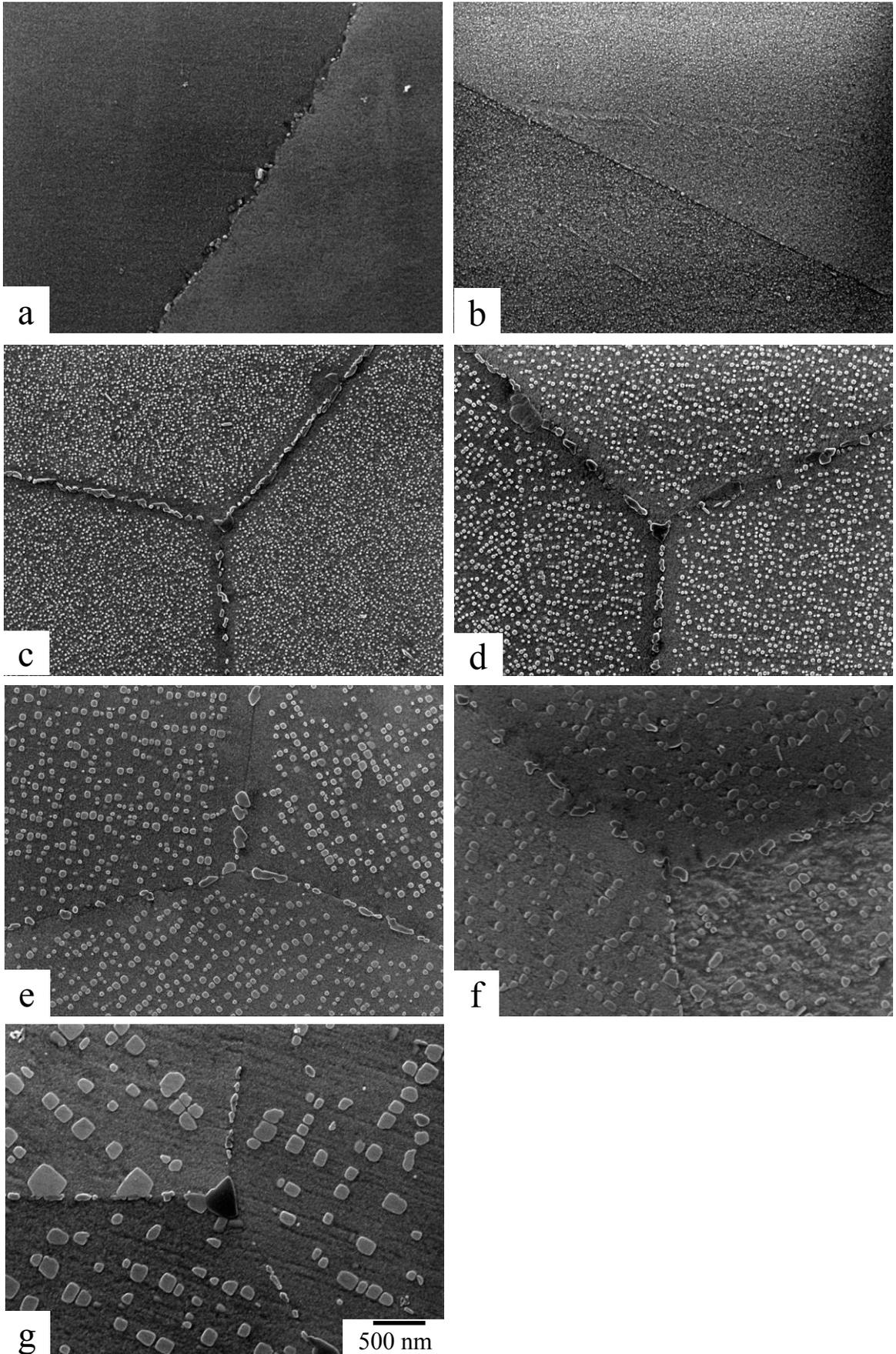


Fig. 2-8 SEIs of Inconel X-750 aged at 1073 K for : (a) 0.05 h, (b) 0.17 h, (c) 1 h, (d) 5 h, (e) 24h, (f) 96h and (g) 750 h.

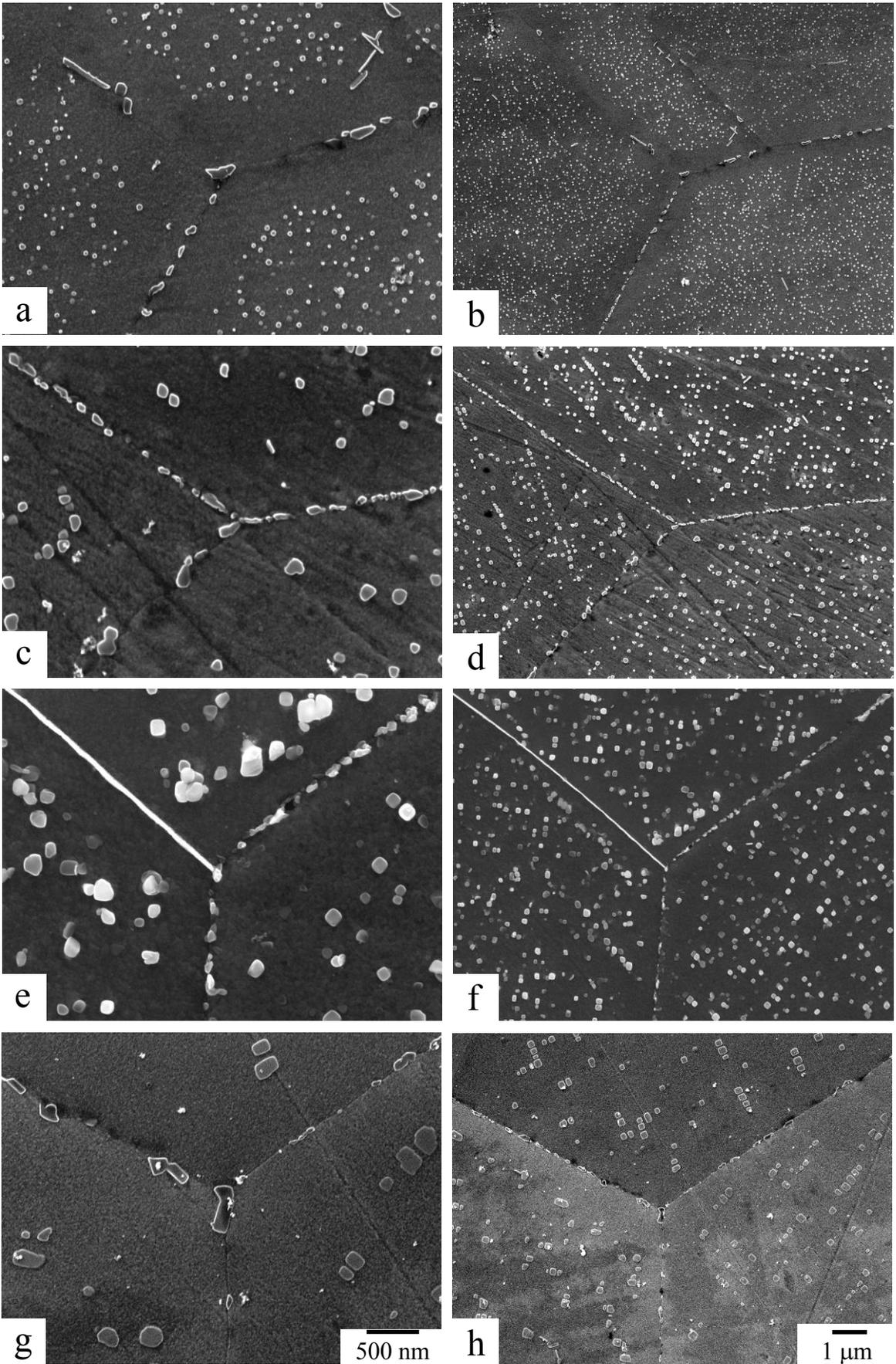


Fig. 2-9 SEIs showing grain boundary of Inconel X-750 aged at 1173 K for 1 h (a, b), 10 h (c, d), 24 h (e, f), 96 h (g, h).

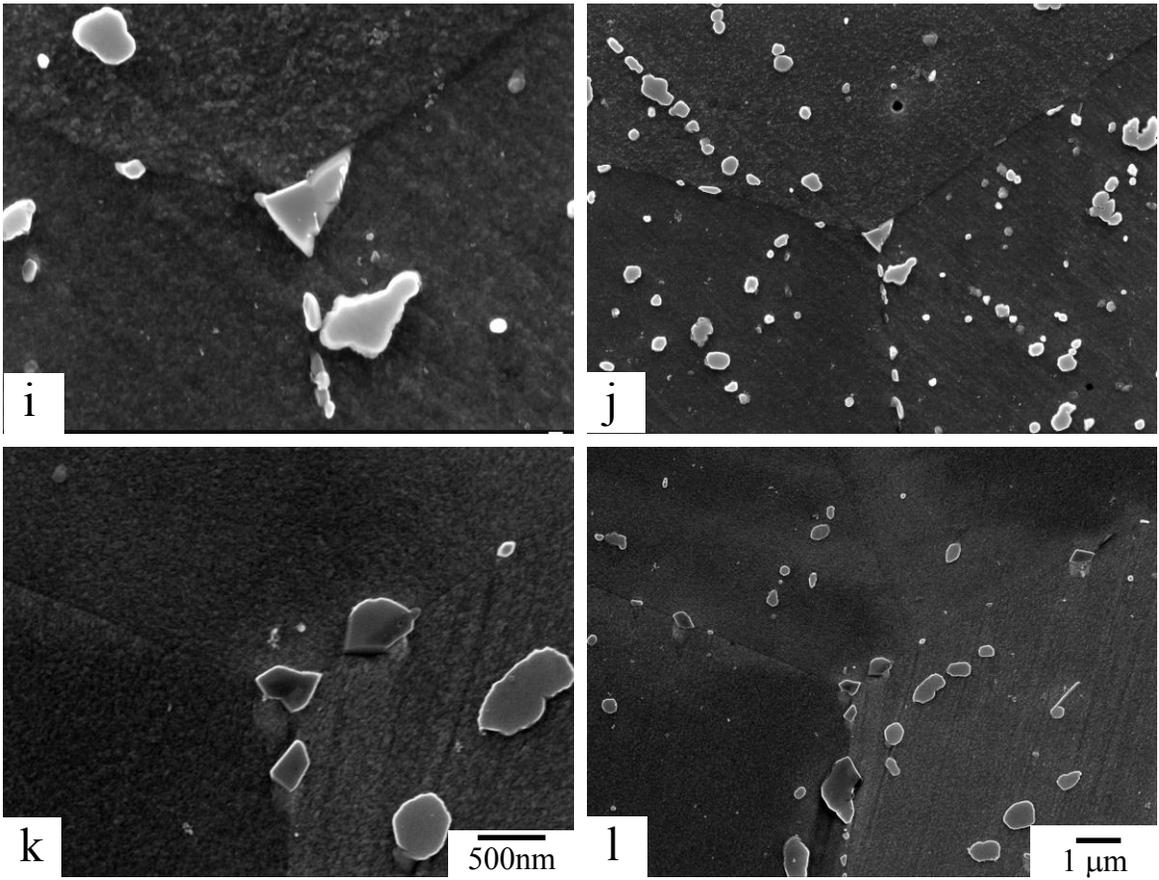


Fig. 2-9 (continued): SEIs showing grain boundary of Inconel X-750 aged at 1173 K for 1000 h (i, j), 4000 h (k, l).

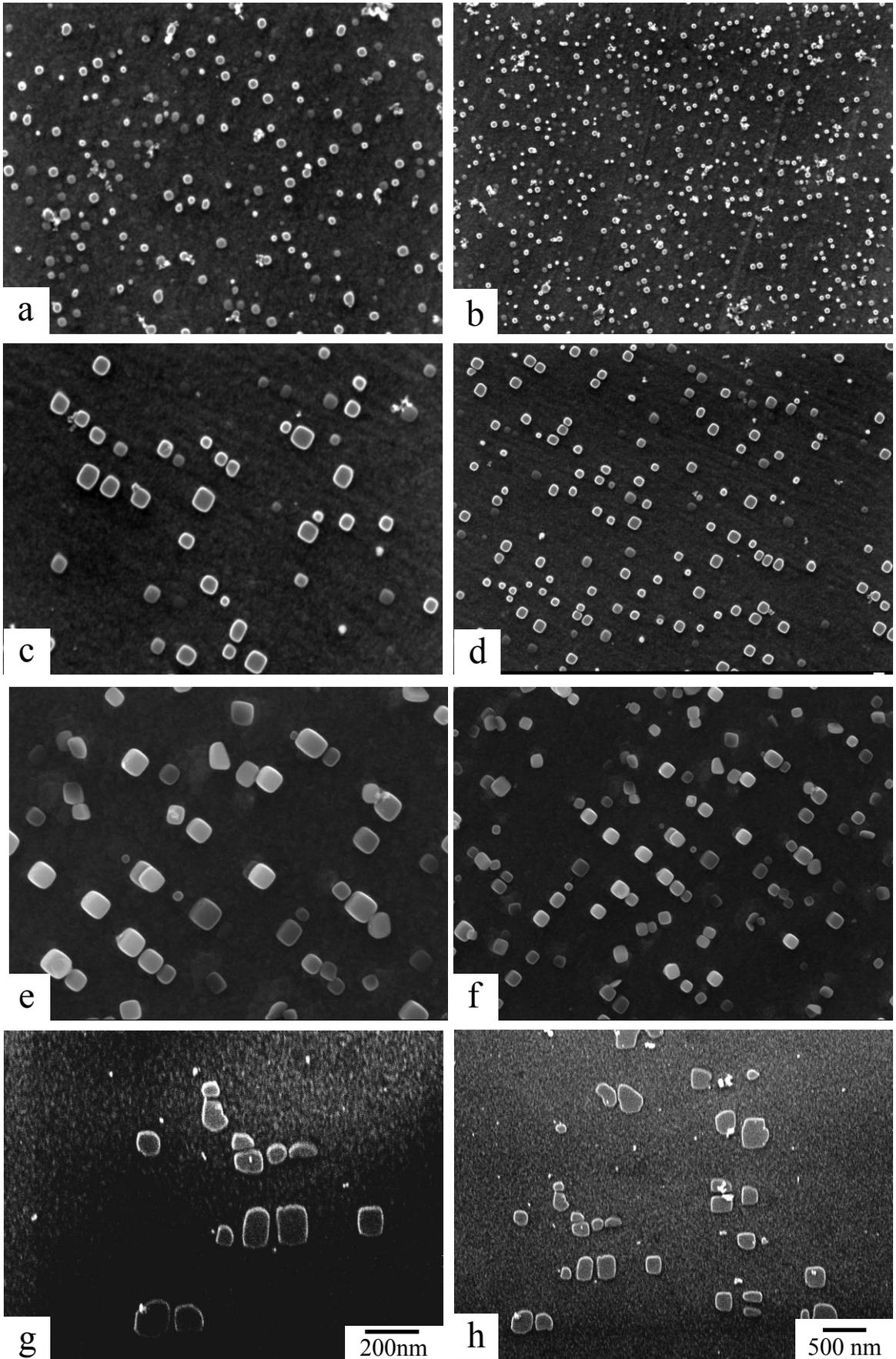


Fig. 2-10 SEIs showing intergranular microstructures of Inconel X-750 aged at 1173 K for 1 h (a, b), 10 h (c, d), 24 h (e, f), 96 h (g, h).

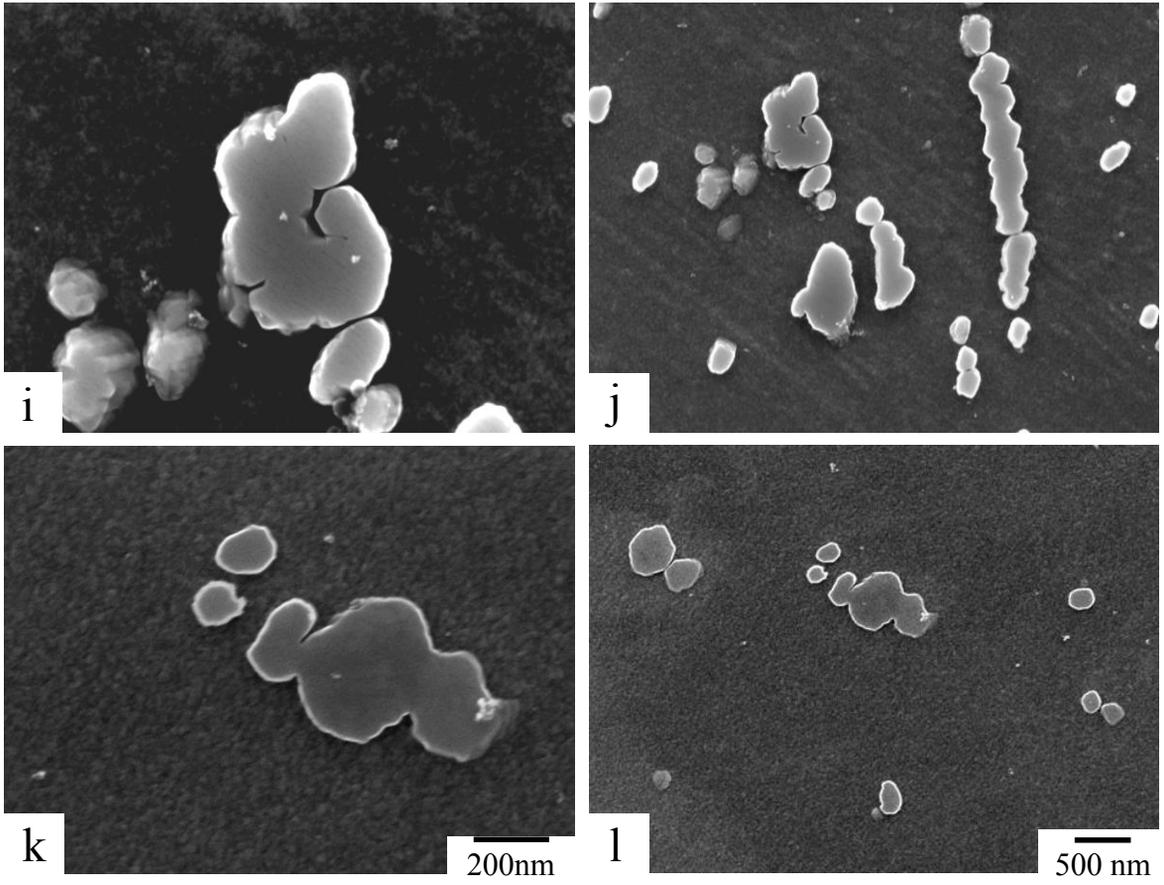


Fig. 2-10 (continued): SEIs showing inter granular of Inconel X-750 aged at 1173 K for 1000 h (i, j), 4000 h (k, l).

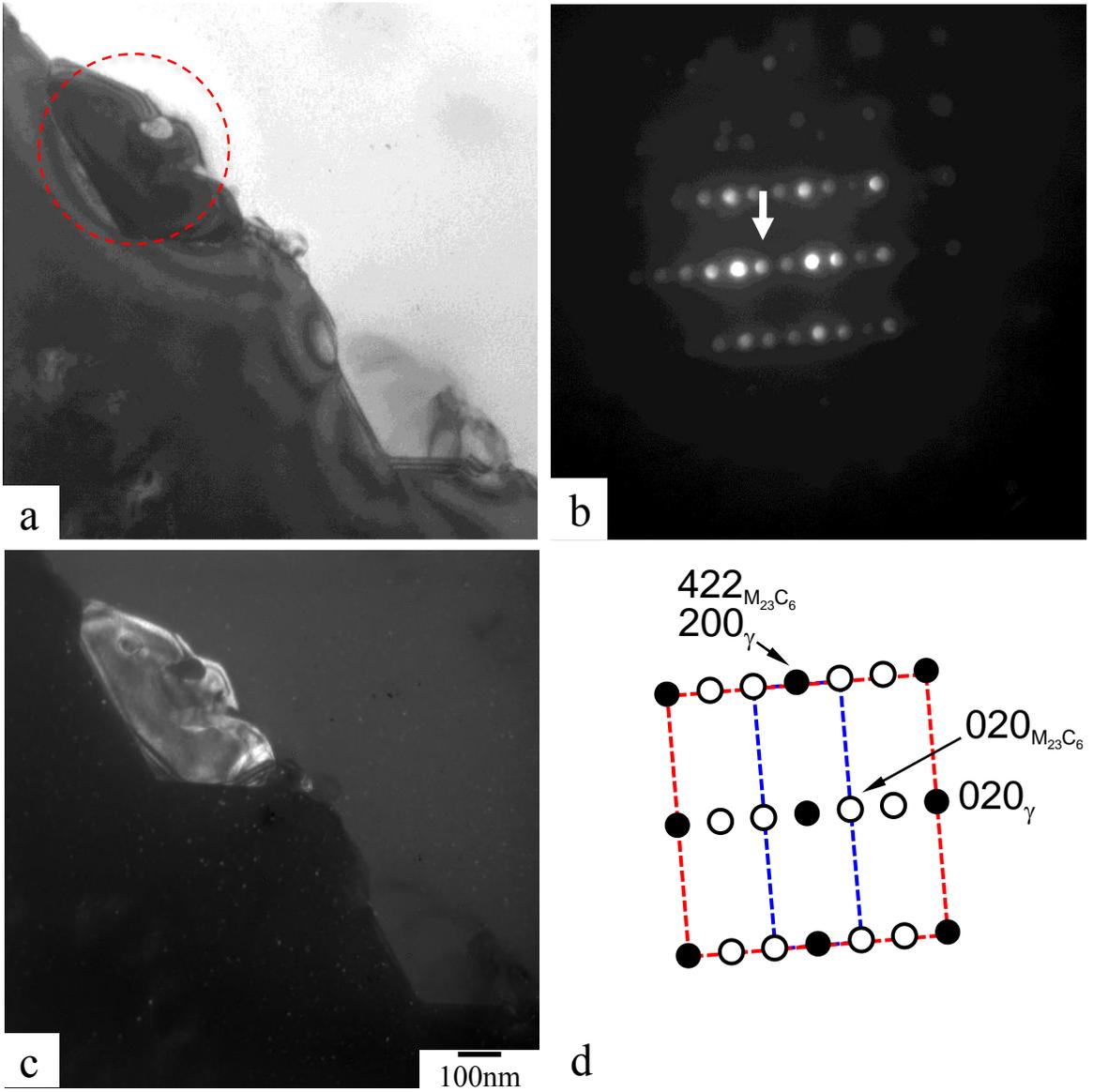


Fig. 2-11 TEM bright field image (a), selected area diffraction pattern of red broken circle part (b), dark field image of arrowed spot (c) and index of the pattern (d).

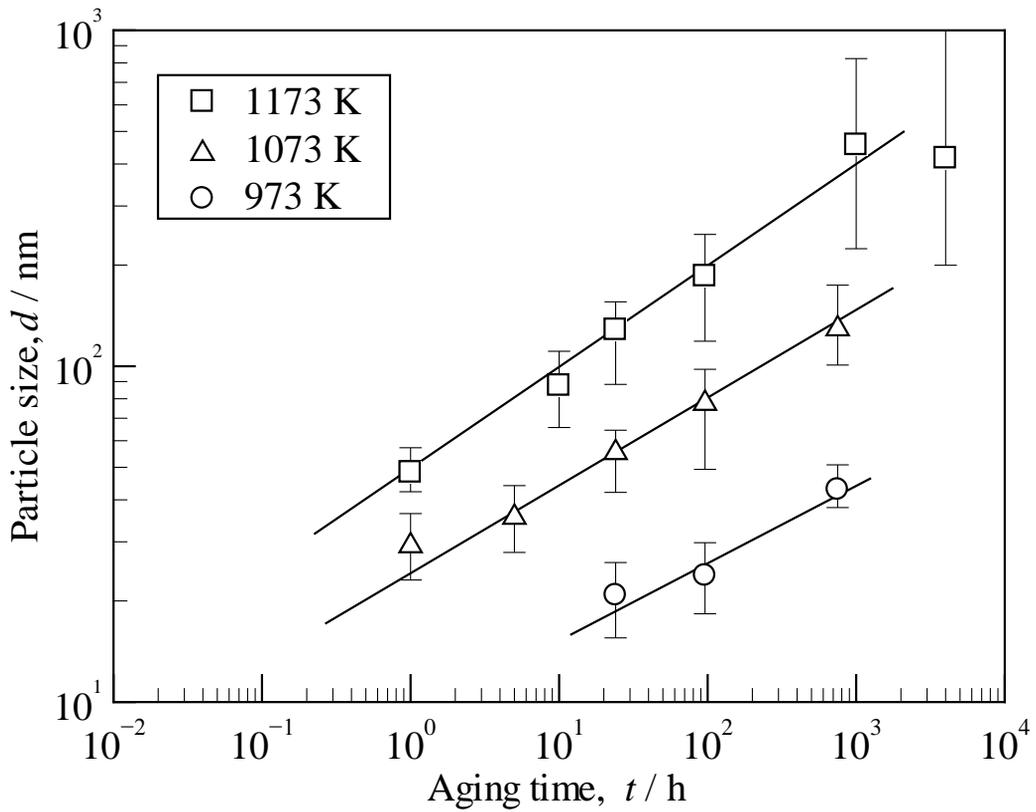


Fig. 2-12 Change in particle size with aging time in Inconel X-750 aged at 973–1173 K.

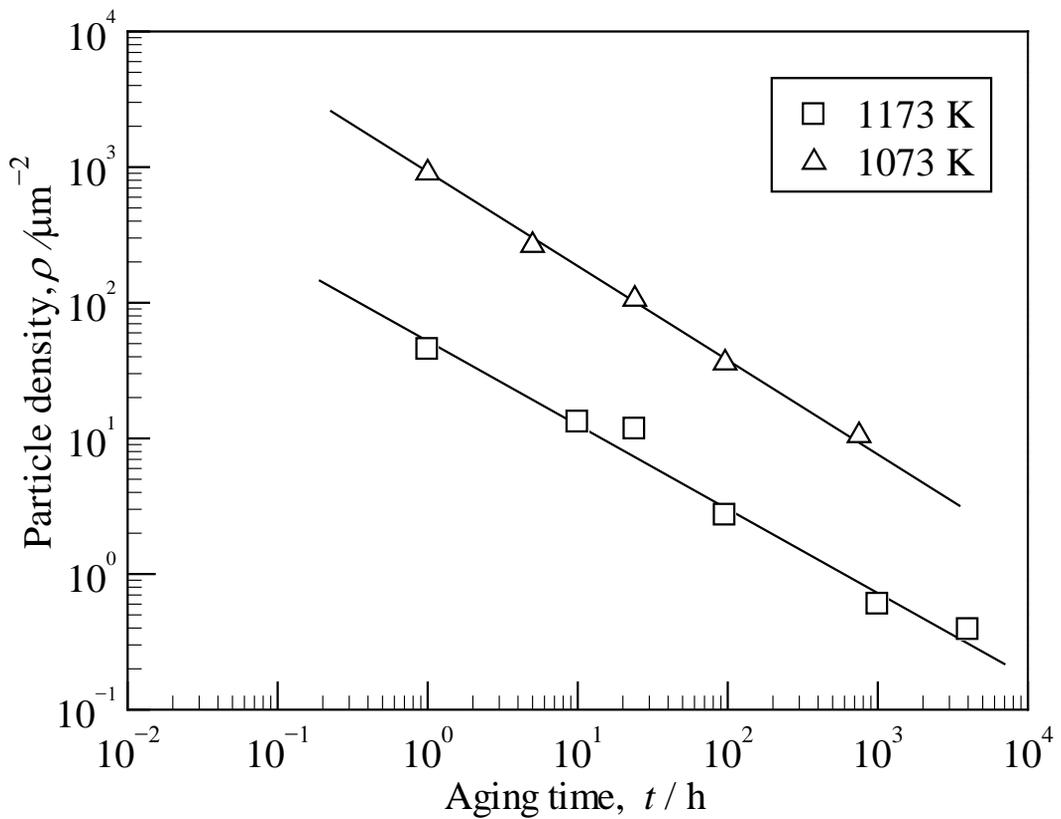


Fig. 2-13 Change of particle number density with aging time in Inconel X-750 aged at 1073–1173 K.

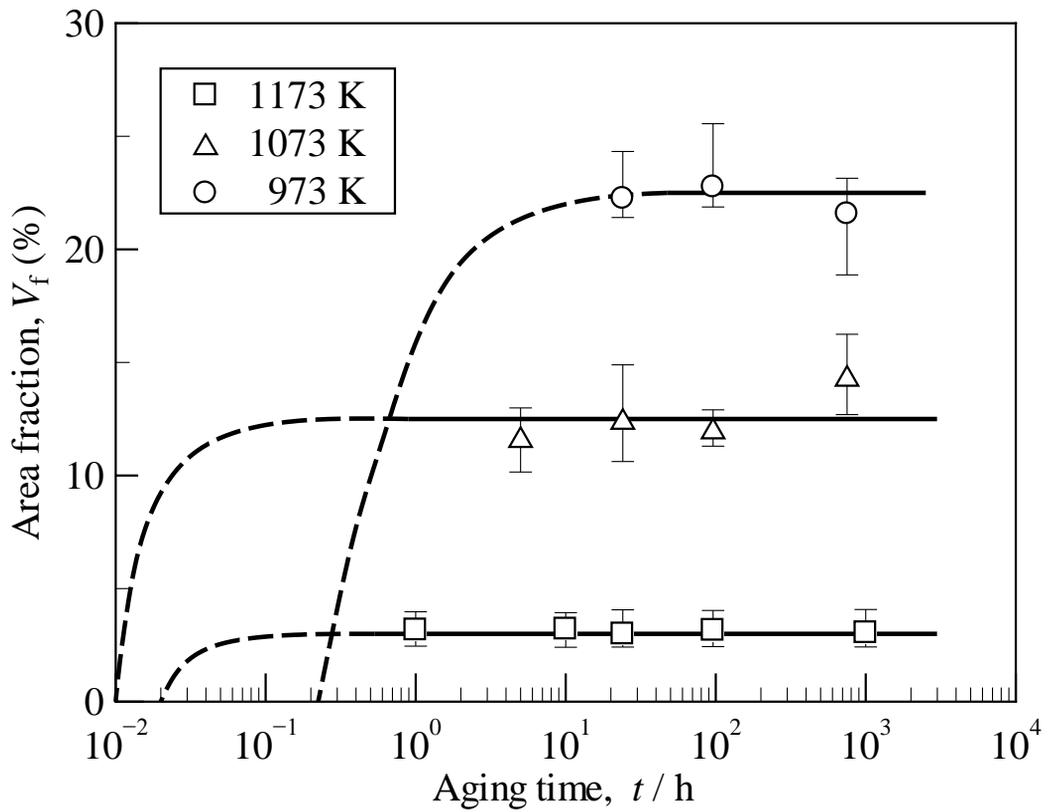


Fig. 2-14 Change in volume fractions measured by SEM-SEI with aging time in Inconel X-750 aged at 973–1173 K.

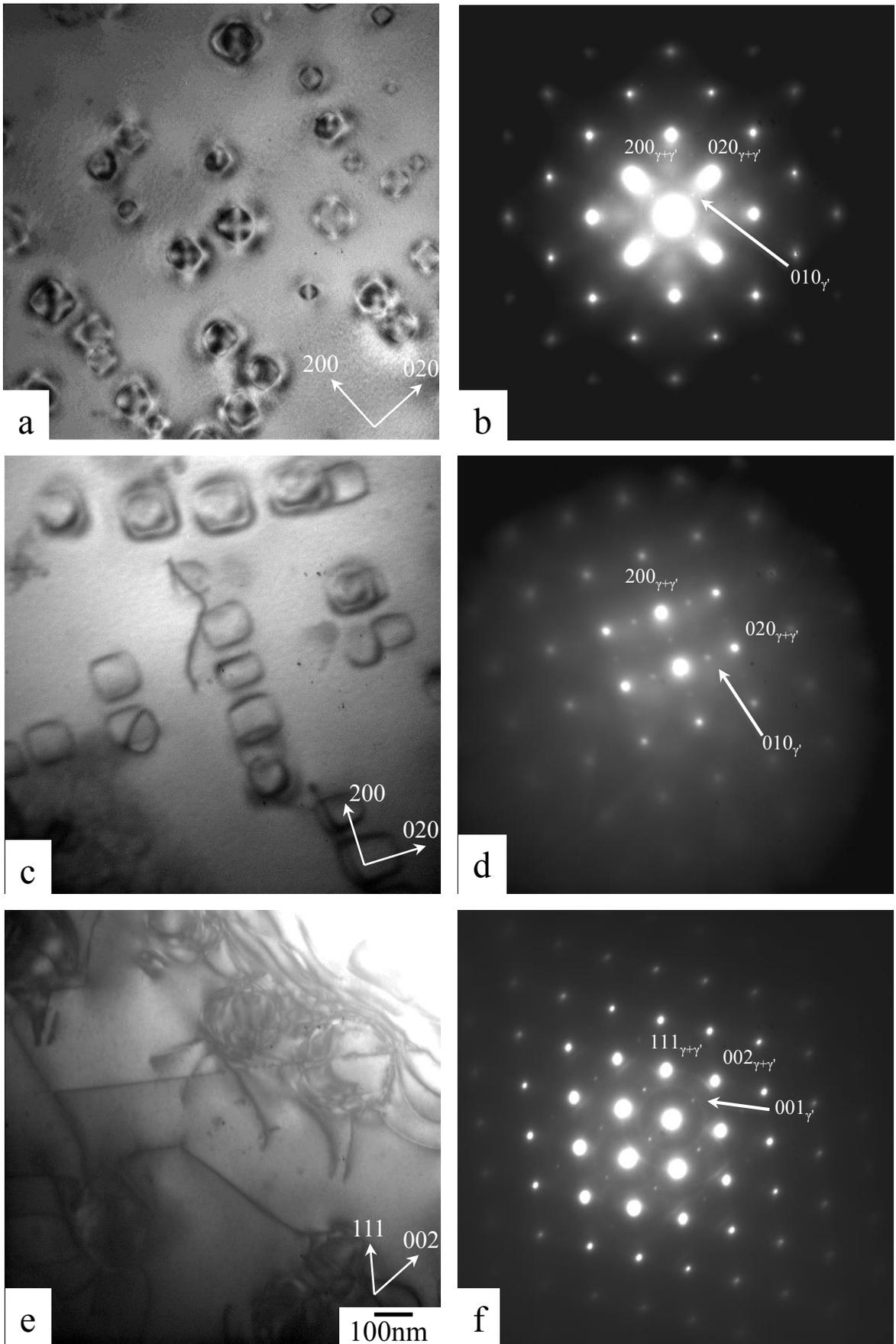


Fig. 2-15 TEM bright field image of Inconel X-750 aged at 1173 K for: (a) 10 h, (c) 24 h, (e) 96 h and corresponding selected area diffraction pattern (b, d, f).

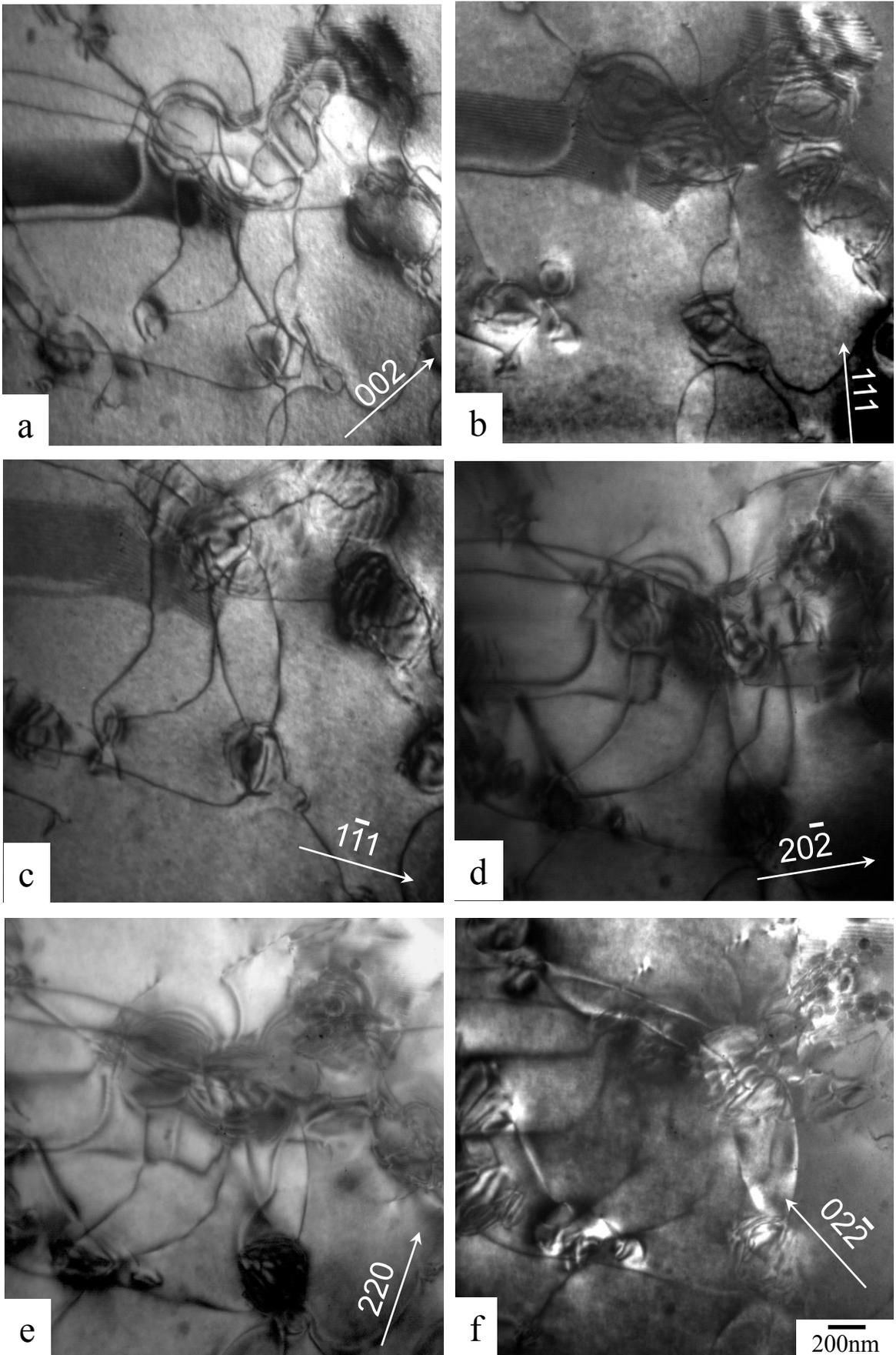


Fig. 2-16 TEM bright field image of Inconel X-750 aged at 1173 K for 96 h with two beam condition of: (a) 002 , (b) 111 , (c) $1\bar{1}\bar{1}$ ($\mathbf{B}=[110]$) and (d) $20\bar{2}$, (e) 220 , (f) $02\bar{2}$ ($\mathbf{B}=[111]$).

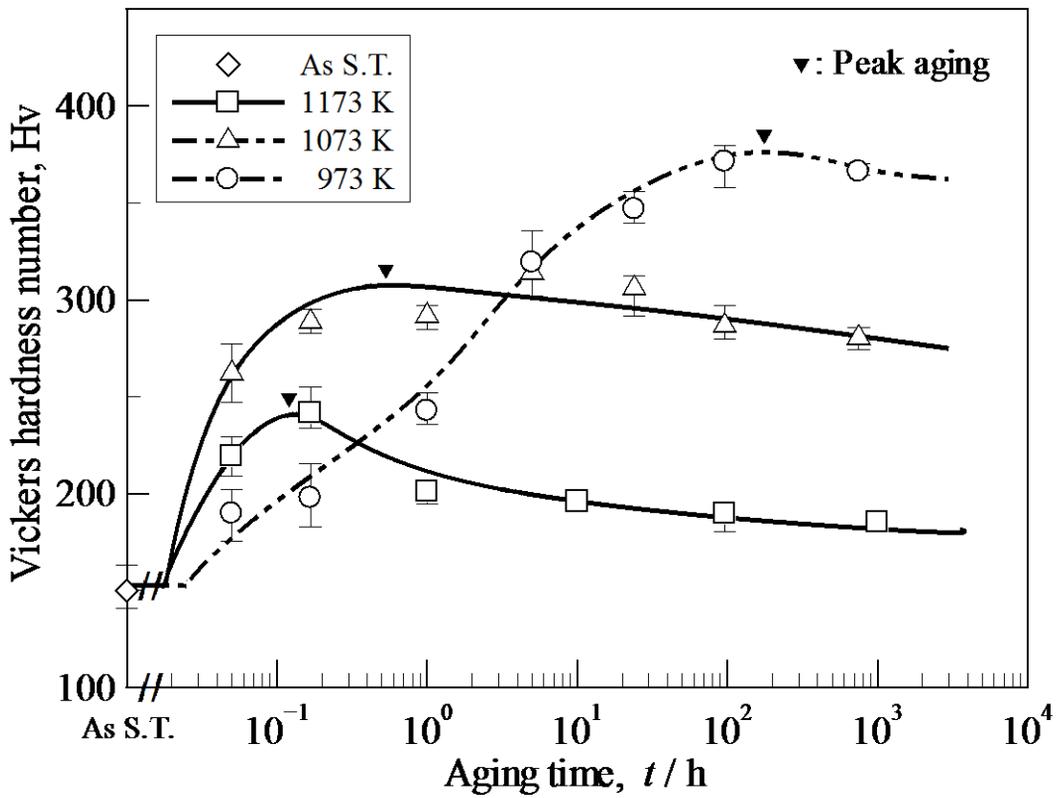


Fig. 2-17 Change in hardness with aging temperature and time in solution treated Inconel X-750, together with the result of the aged at 973 K by Izumi⁵⁾.

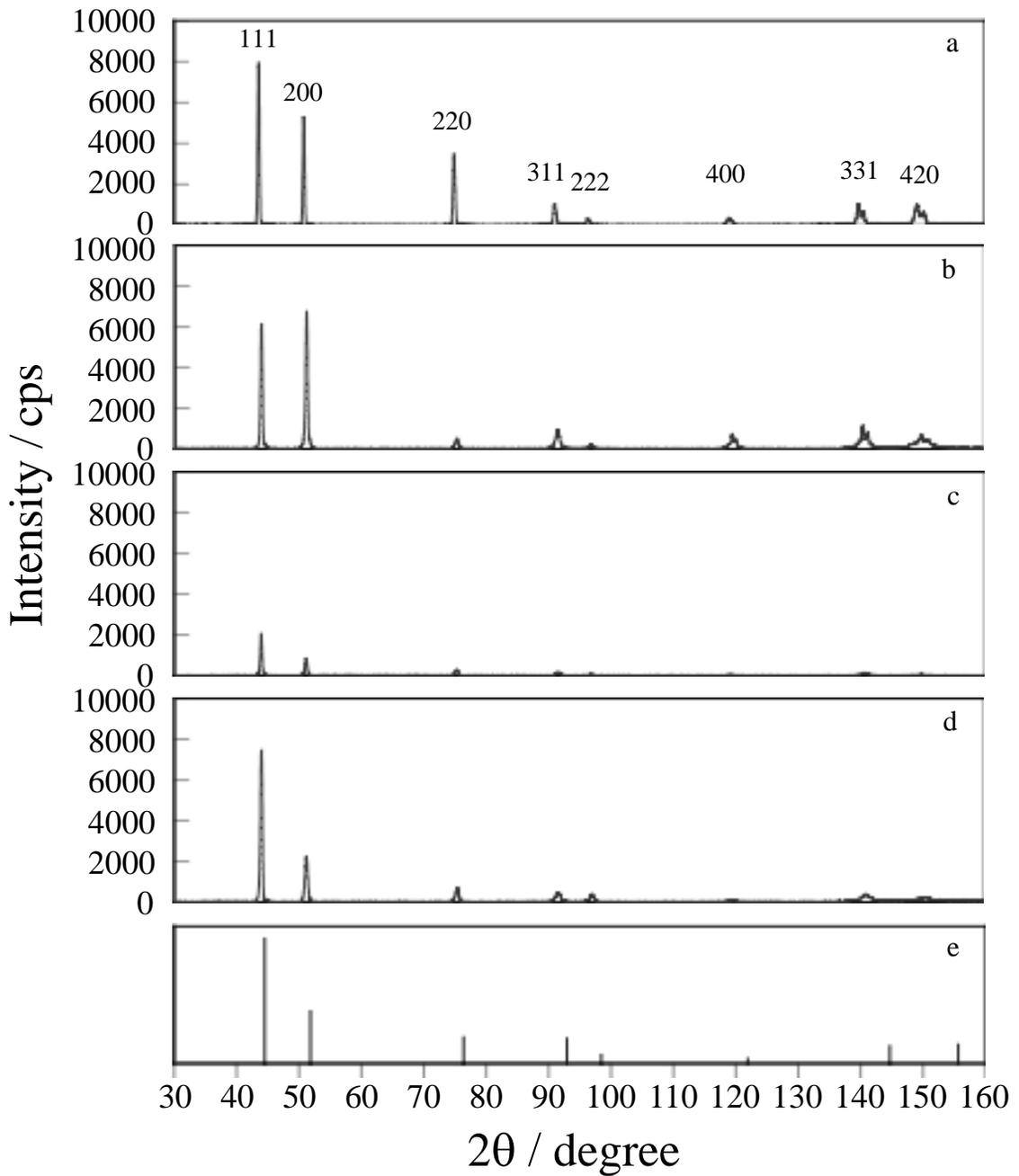


Fig. 2-18 XRD patterns at the range of $30\text{--}160^\circ$ for Inconel X-750 (a) as S.T, aged at 973 K for: (b) 24 h, (c) 96 h and (d) 750 h, together with the pure Ni derives from calculation (e).

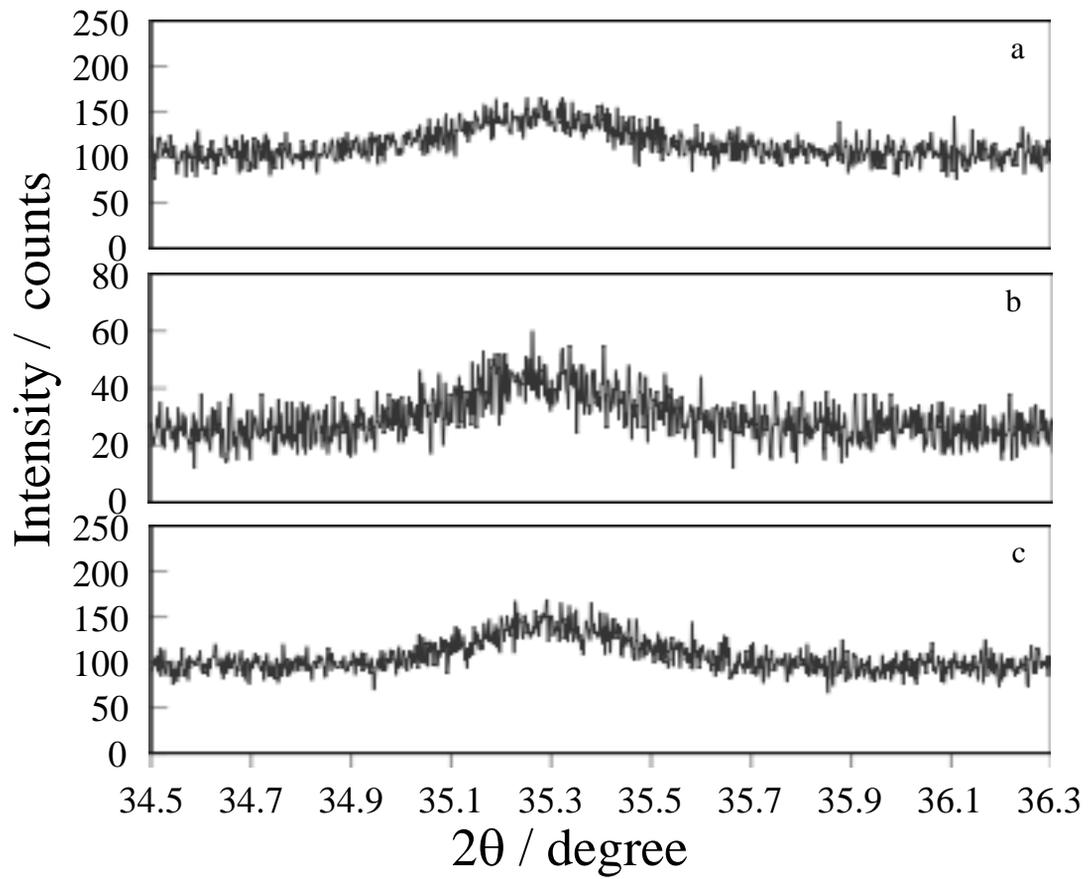


Fig. 2-19 XRD patterns at the range of $30\text{--}160^\circ$ for Inconel X-750 (a) as S.T, aged at 973 K for: (b) 24 h, (c) 96 h and (d) 750 h.

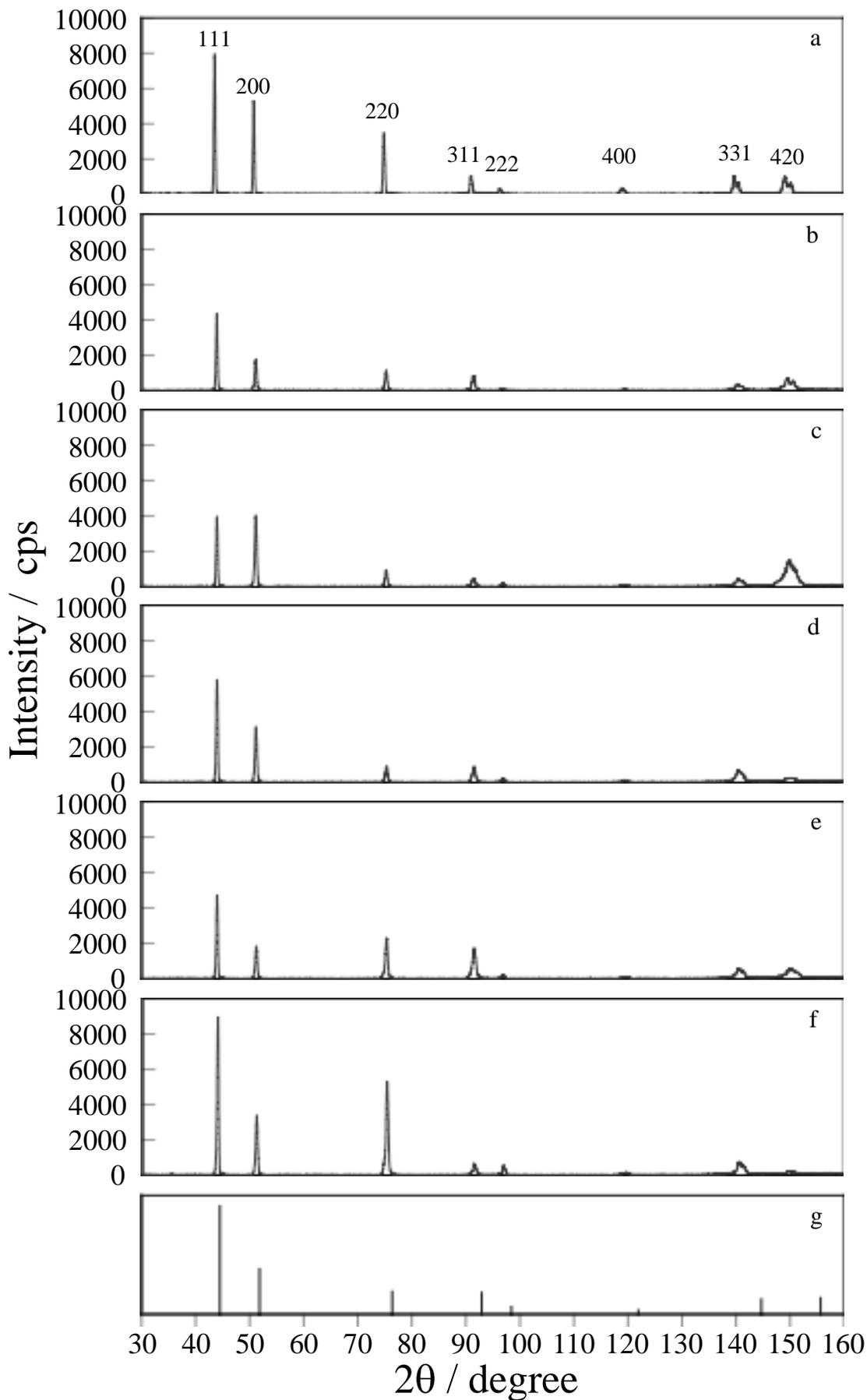


Fig. 2-20 XRD patterns at the range of 30–160° for Inconel X-750 (a) as S.T, aged at 1073 K for: (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 24 h, (e) 96 h, (f) 750 h, together with the pure Ni derives from calculation (g).

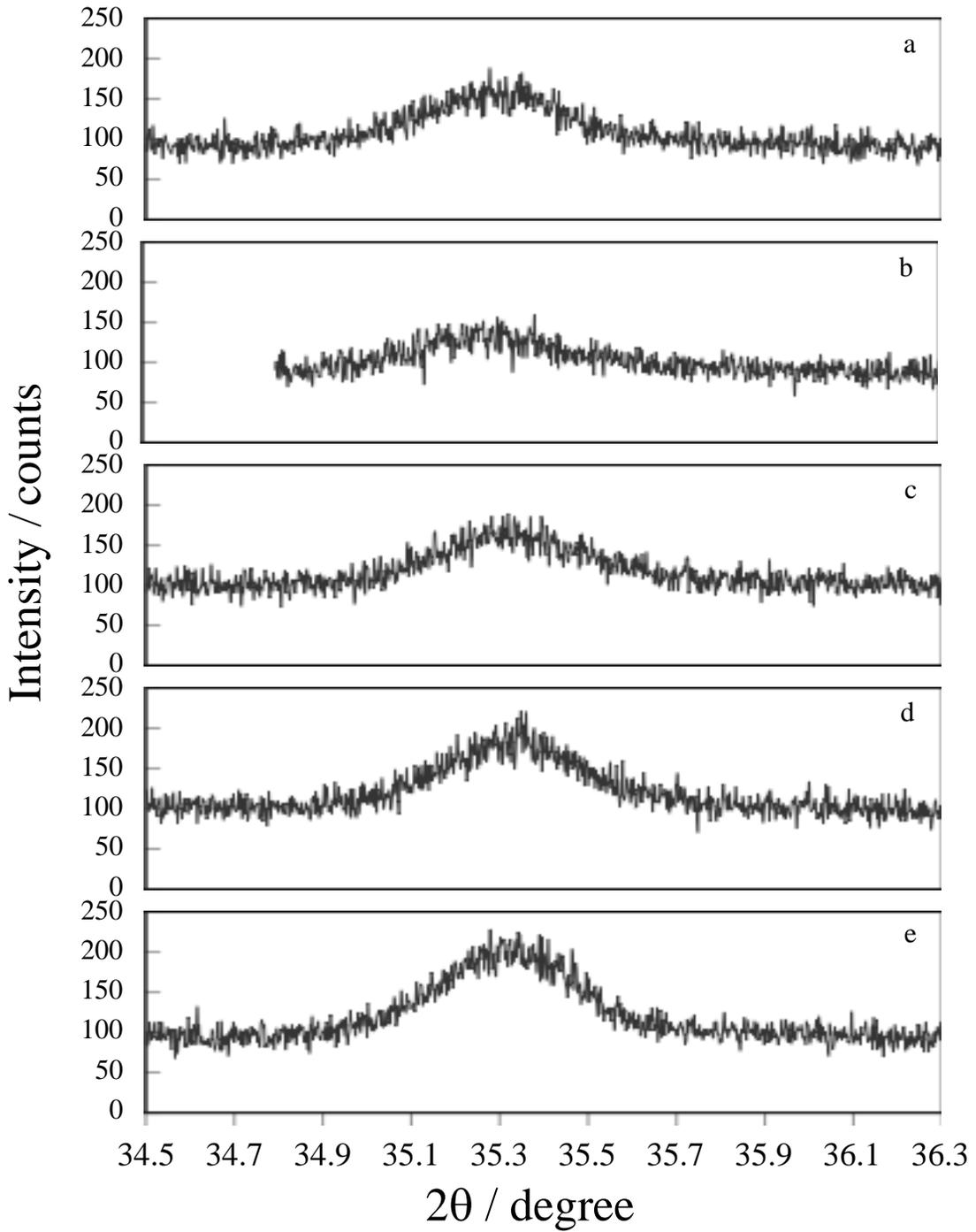


Fig. 2-21 XRD patterns at the range of $30\text{--}160^\circ$ for Inconel X-750 (a) as S.T, aged at 1073 K for: (b) 24 h, (c) 96 h and (d) 750 h.

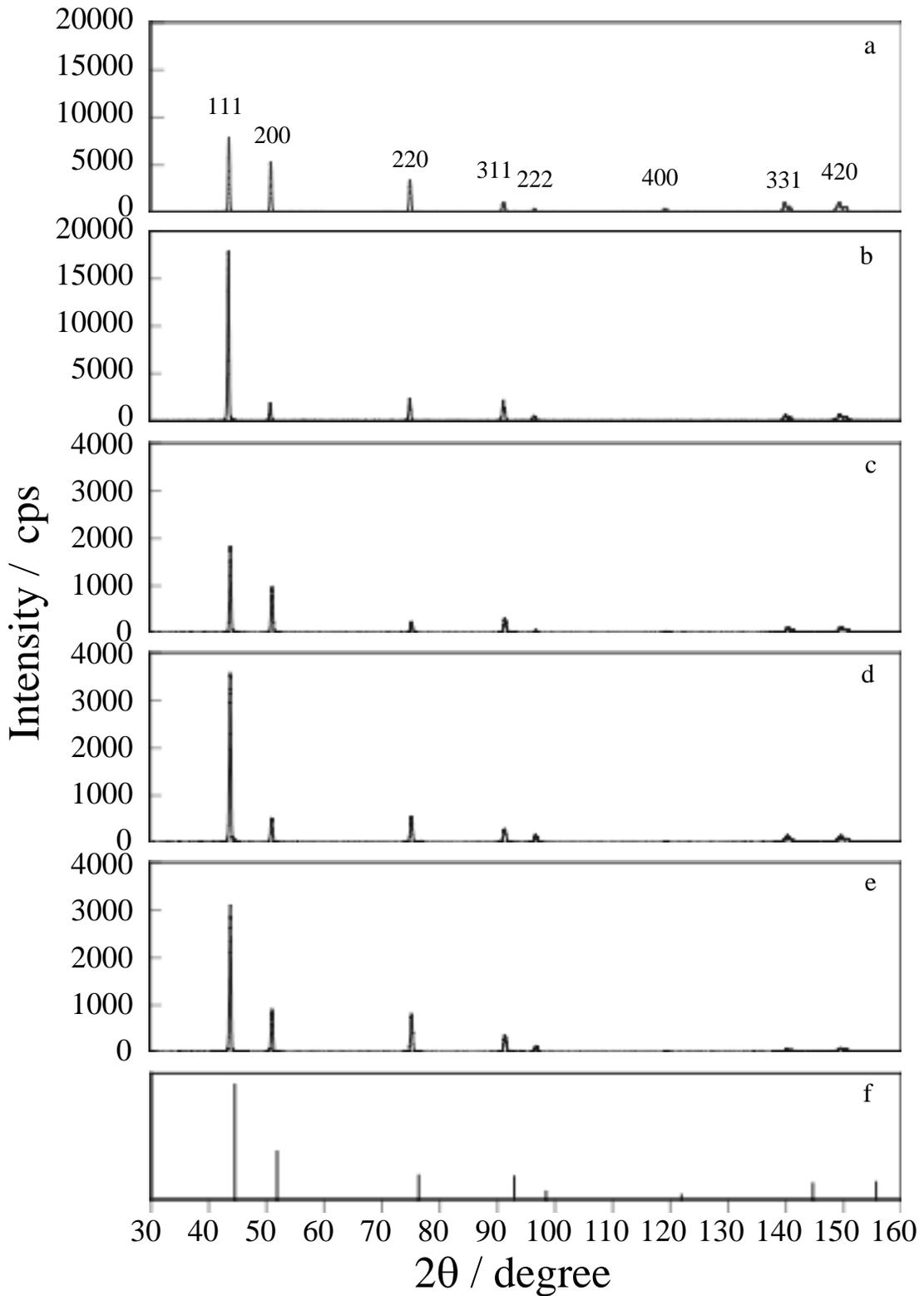


Fig. 2-22 XRD profiles at the range of 30–160° for Inconel X-750 (a) as S.T, aged at 1173 K for: (b) 1 h, (c) 10 h, (d) 96 h, (e) 1000 h, together with the pure Ni derives from calculation (f).

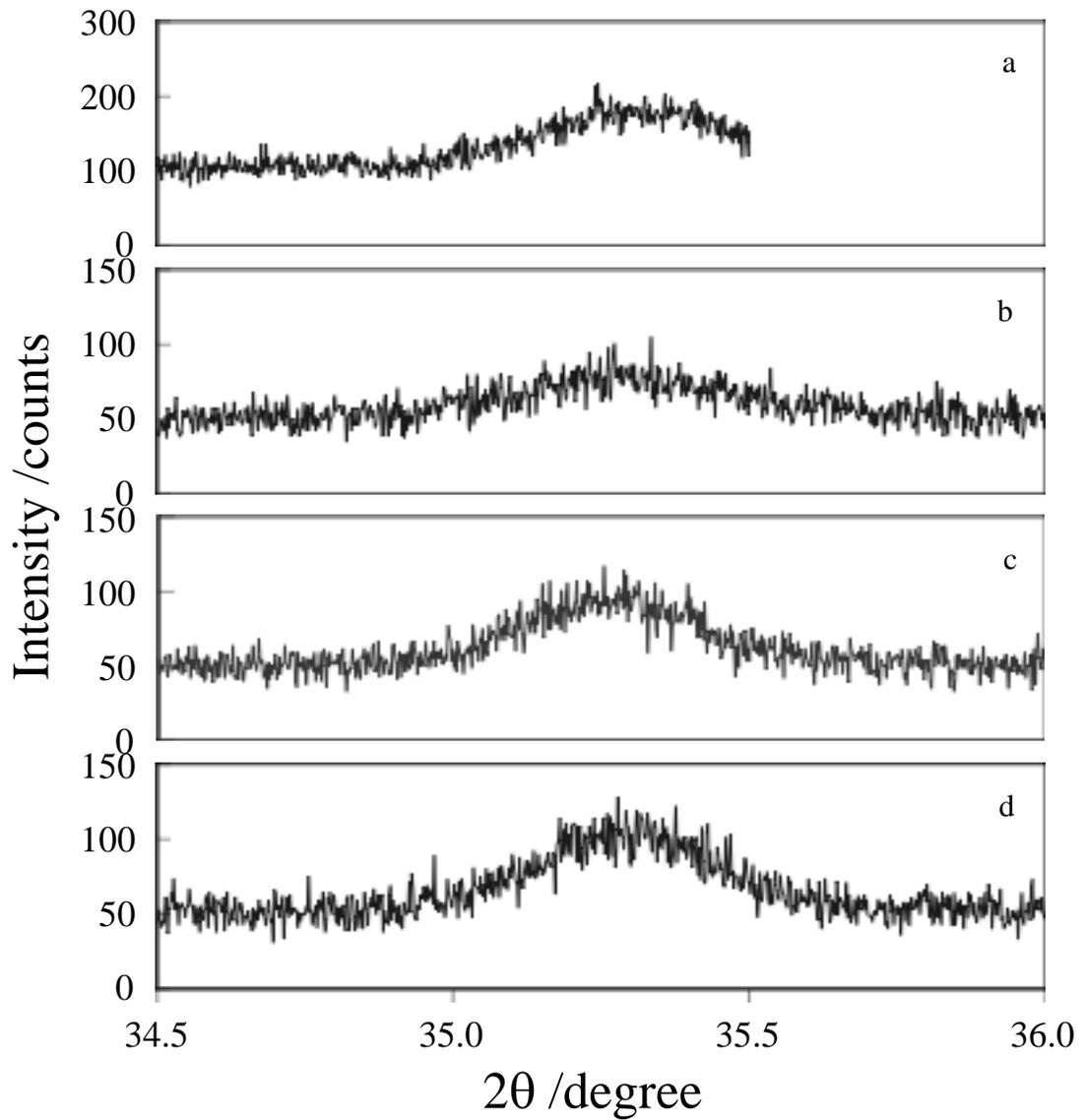


Fig. 2-23 XRD patterns at 110 peak for Inconel X-750 (a) 1173 K/1 h, (b) 1173 K/10 h, (c) 1173 K/96 h, (d) 1173 K/1000 h.

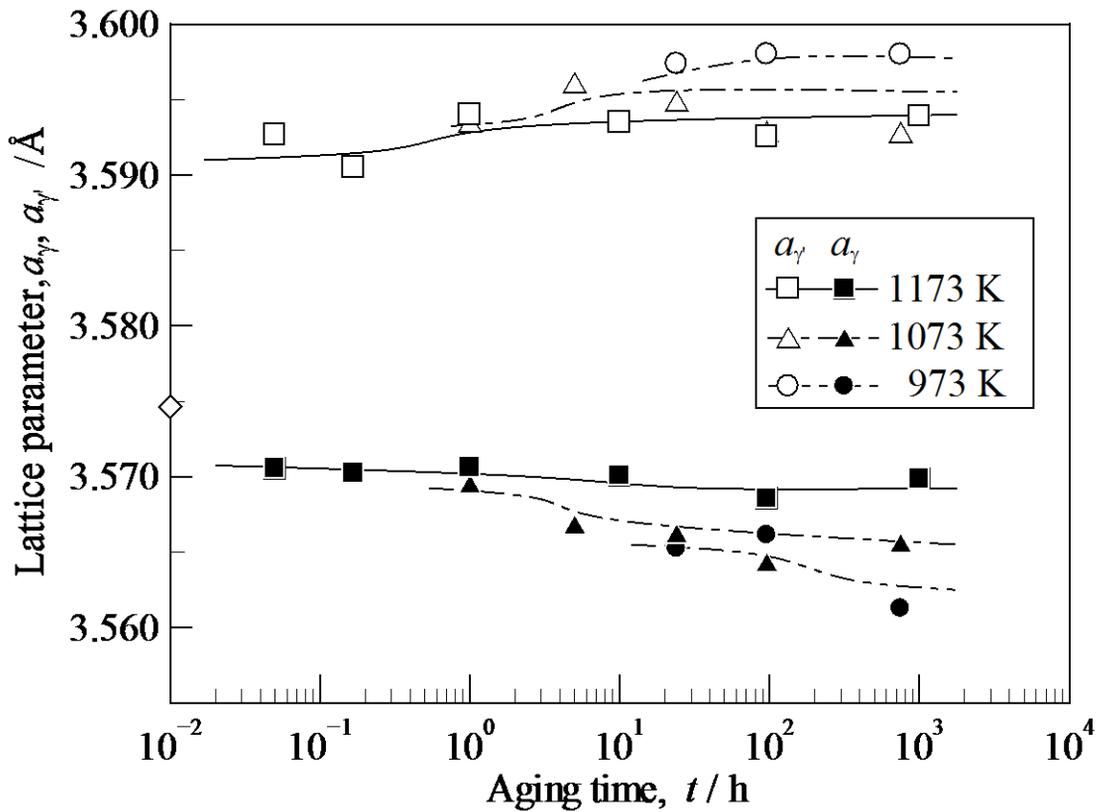


Fig. 2-24 Change in lattice parameter of γ and γ' phase in Inconel X-750 aged at 973–1173 K.

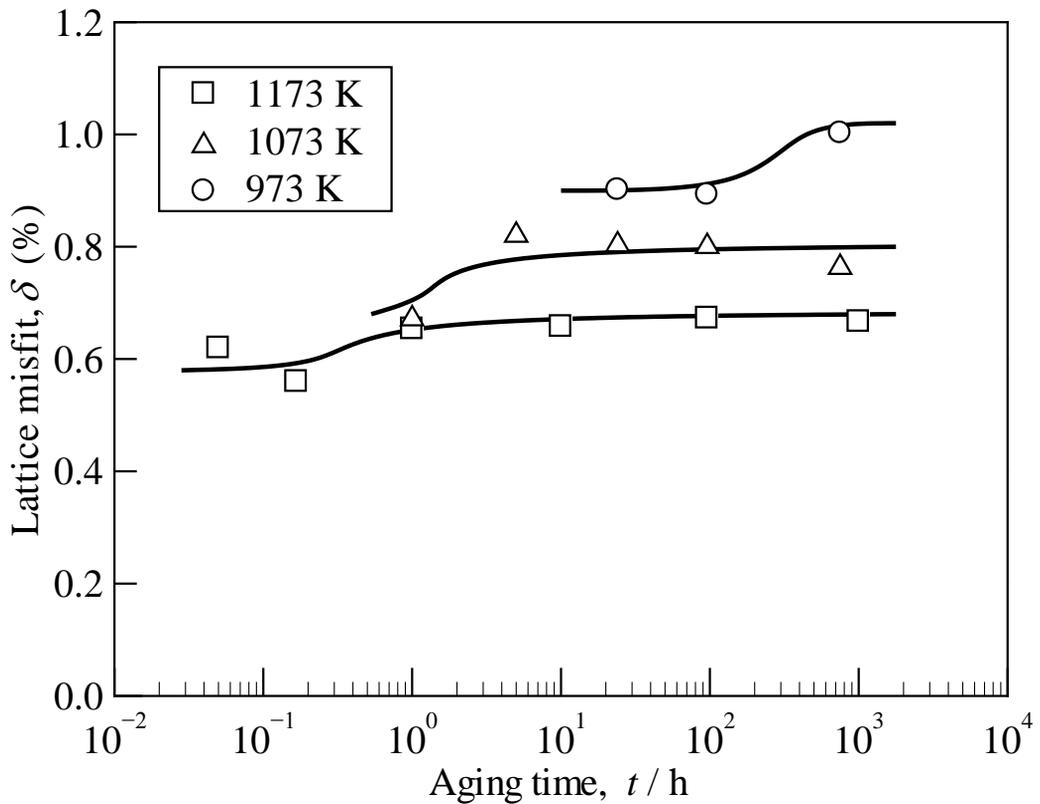


Fig. 2-25 Change in lattice misfit in Inconel X-750 aged at 973–1173 K.

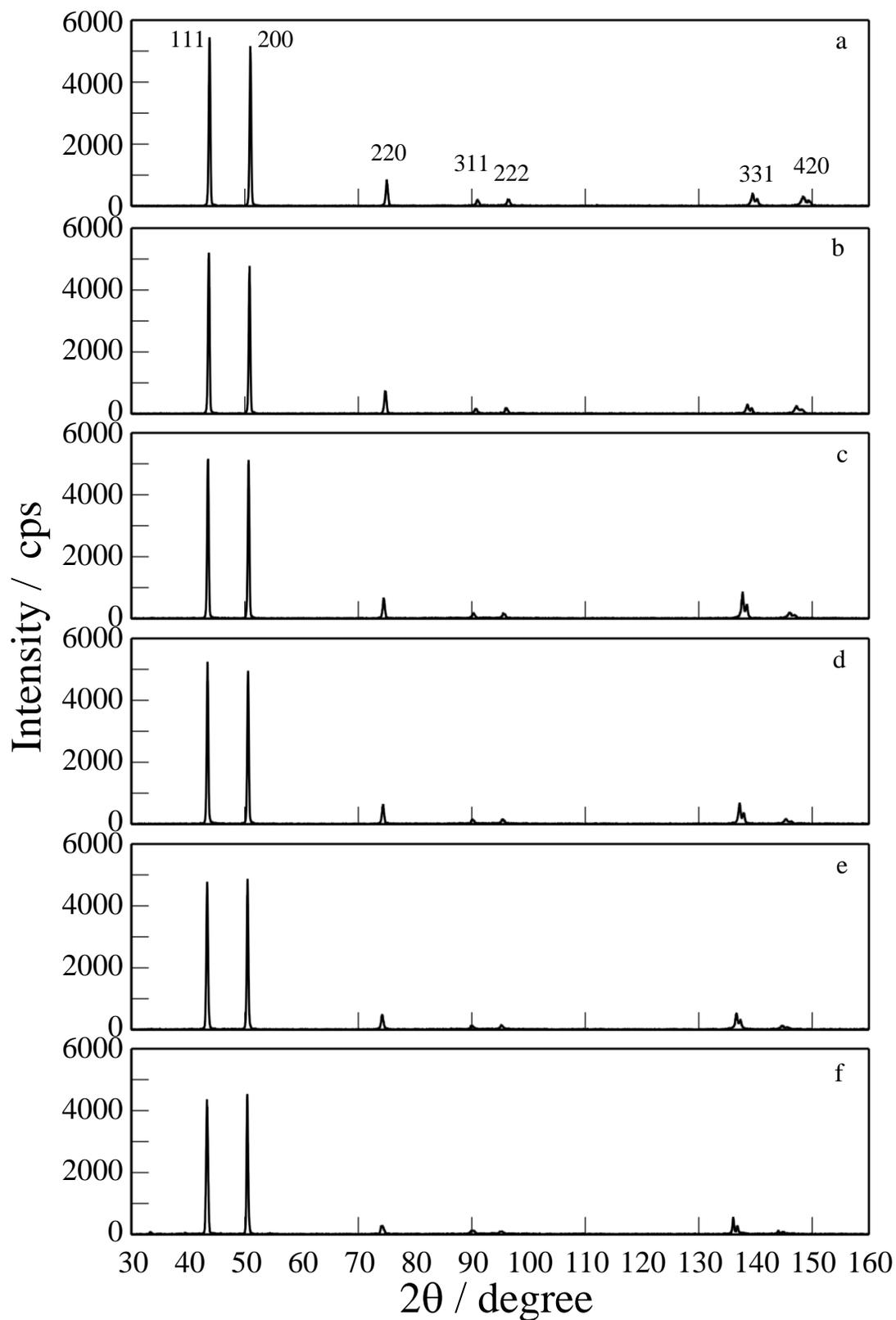


Fig. 2-26 XRD profiles at the range of 30–160° for Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h measured at (a) 473 K, (b) 673 K, (c) 873 K, (d) 973 K, (e) 1073 K, and (f) 1173 K.

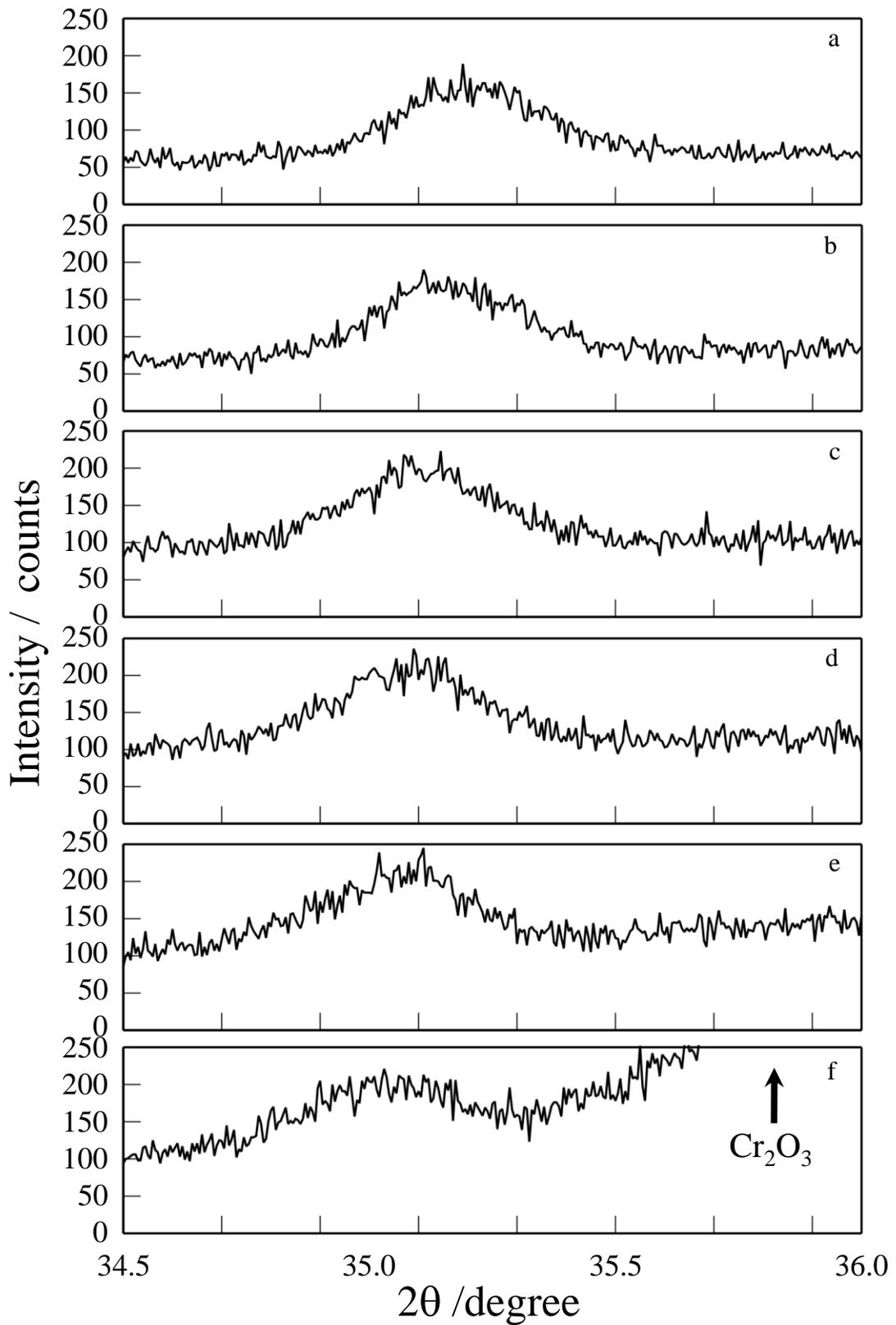


Fig. 2-27 XRD profiles at the range of $34.5\text{--}36^\circ$ for Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h measured at (a) R.T., (b) 673 K, (c) 873 K, (d) 973 K, (e) 1073 K, and (f) 1173 K.

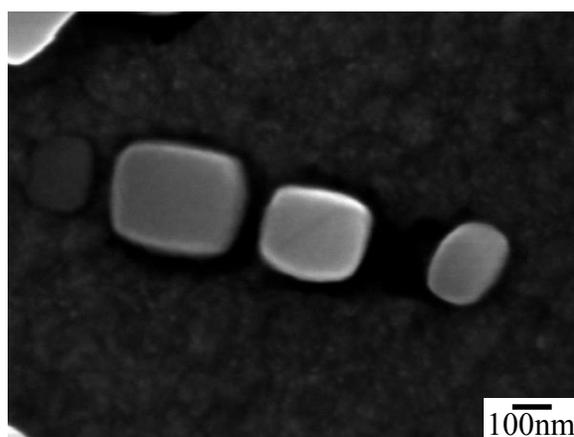


Fig. 2-28 SEIs of Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h following to high temperature X-ray diffraction experiment.

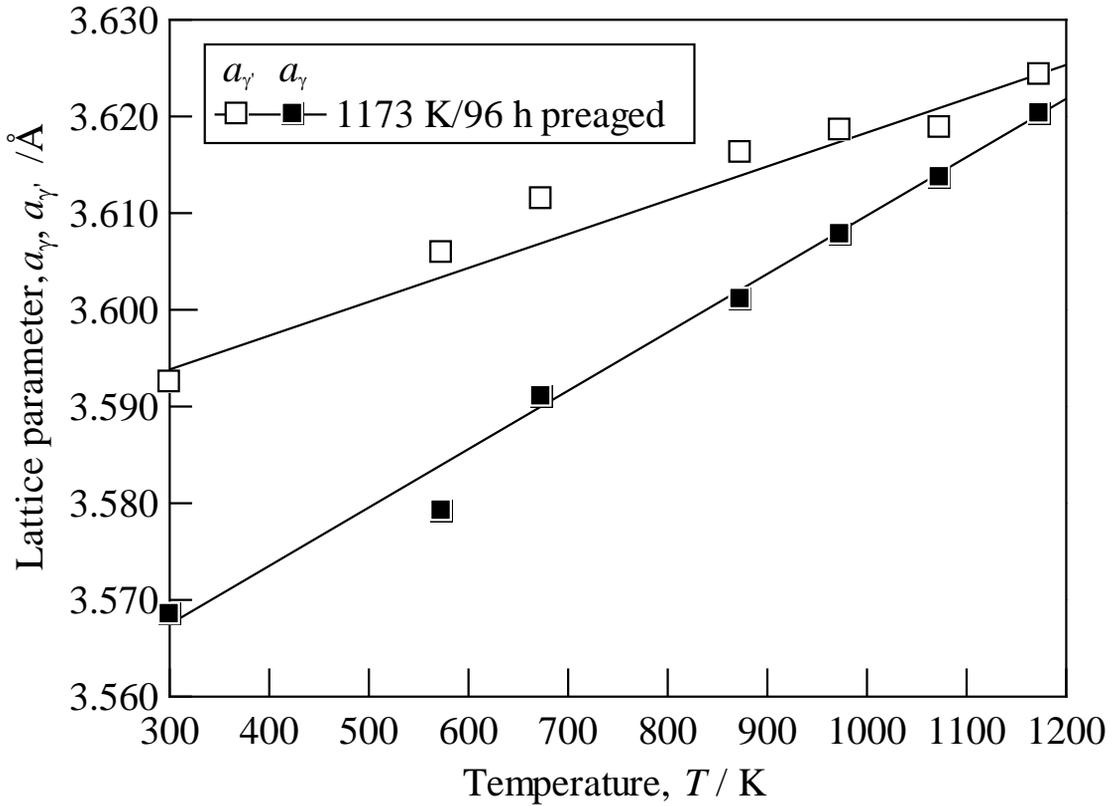


Fig. 2-29 Temperature dependence of γ and γ' lattice parameters in Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h.

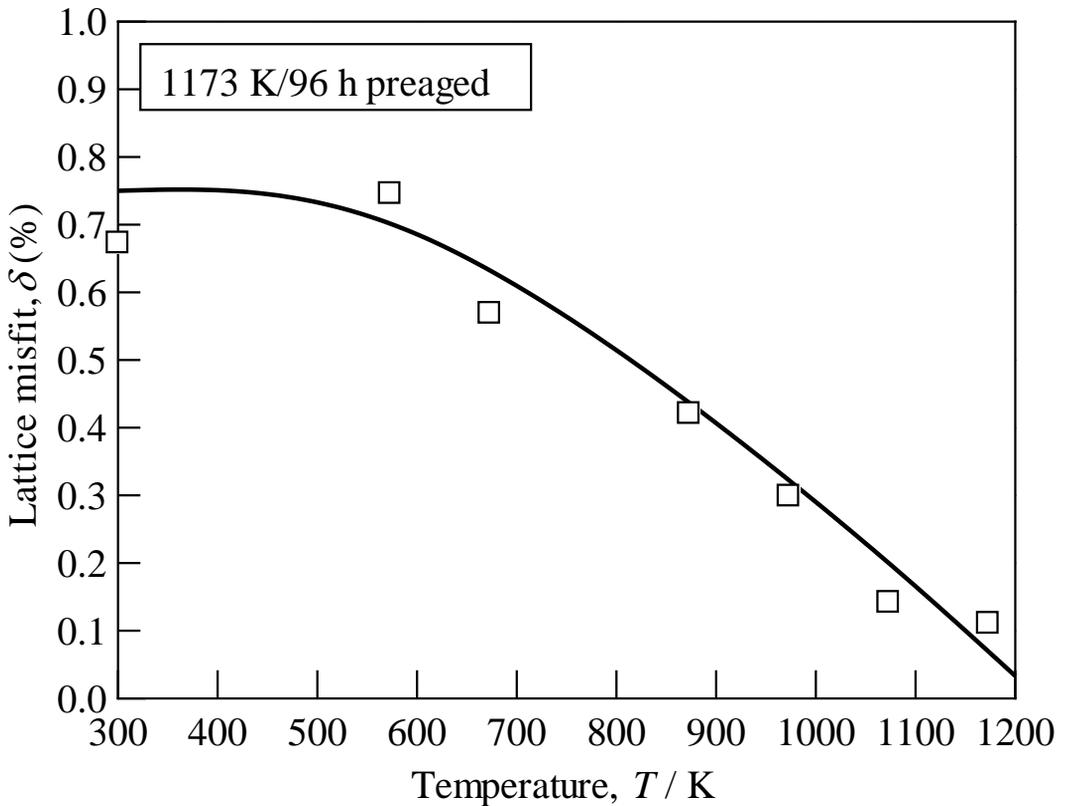


Fig. 2-30 Temperature dependence of lattice misfit in Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h.

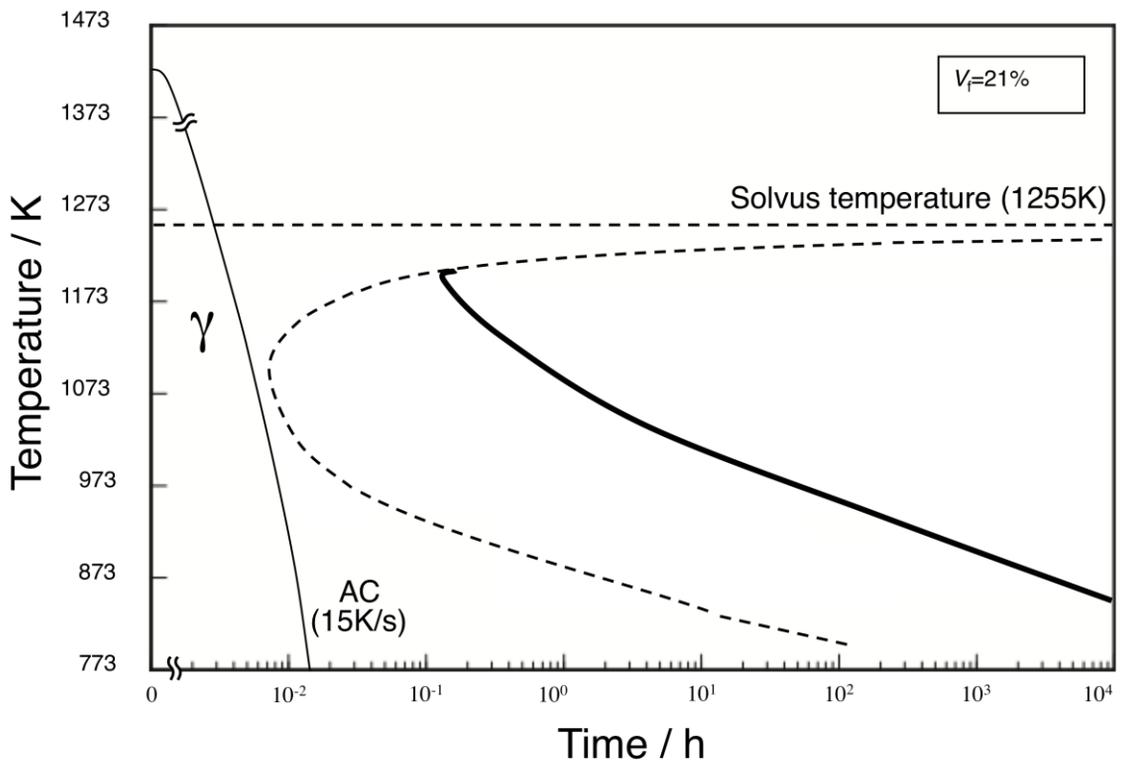


Fig. 2-31 Time to initiate coarsening of γ' phase for Inconel X-750 over drawn at TTP diagram.

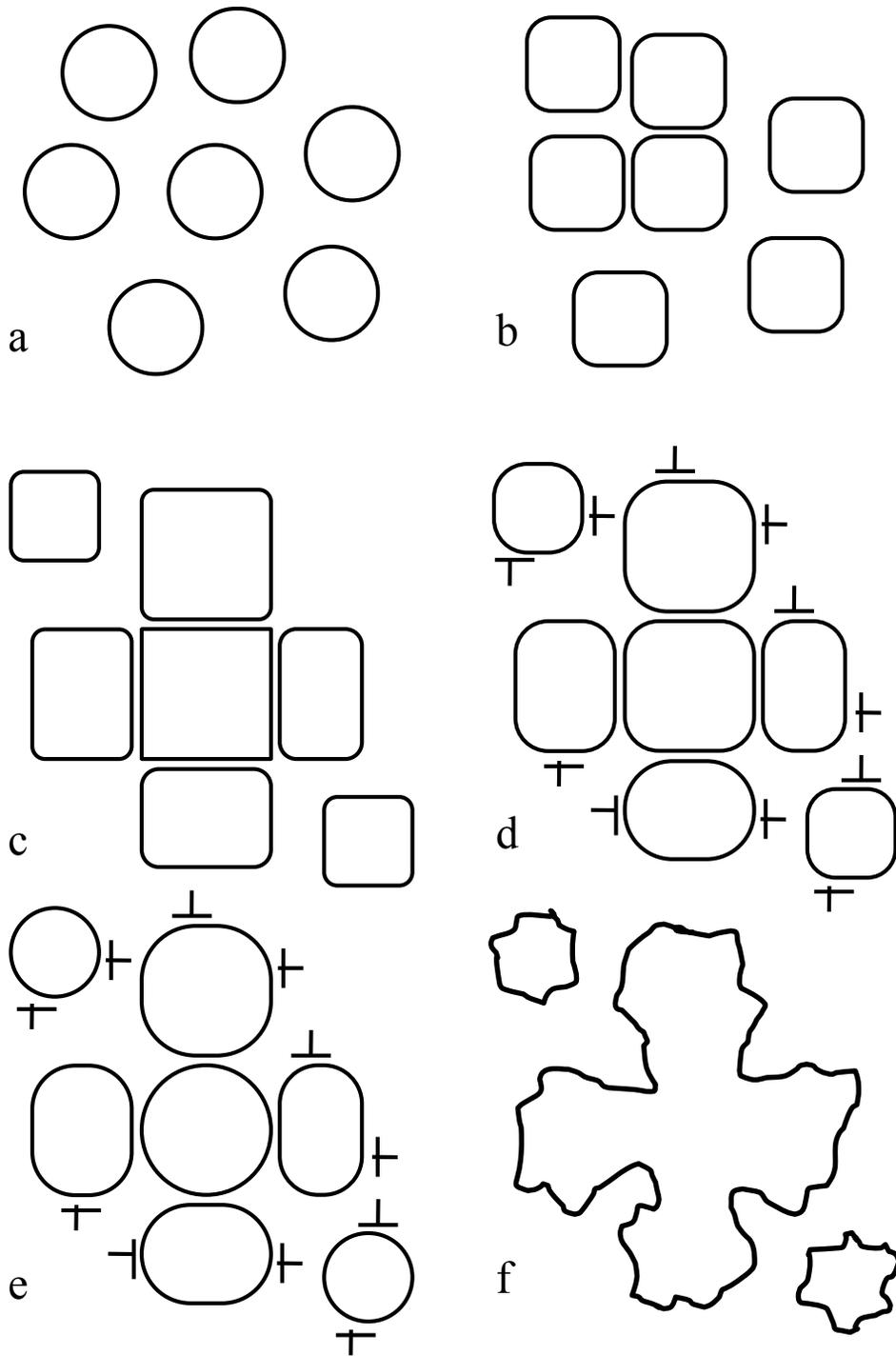


Fig. 2-32 Schematic illustrations showing the process of morphological change at the step of: (a) just after precipitation, (b) start of being cuboidal and localization, (c) most cuboidalized and localized, (d) start of shape collapse , (e) more collapse and (f) after coalescence.

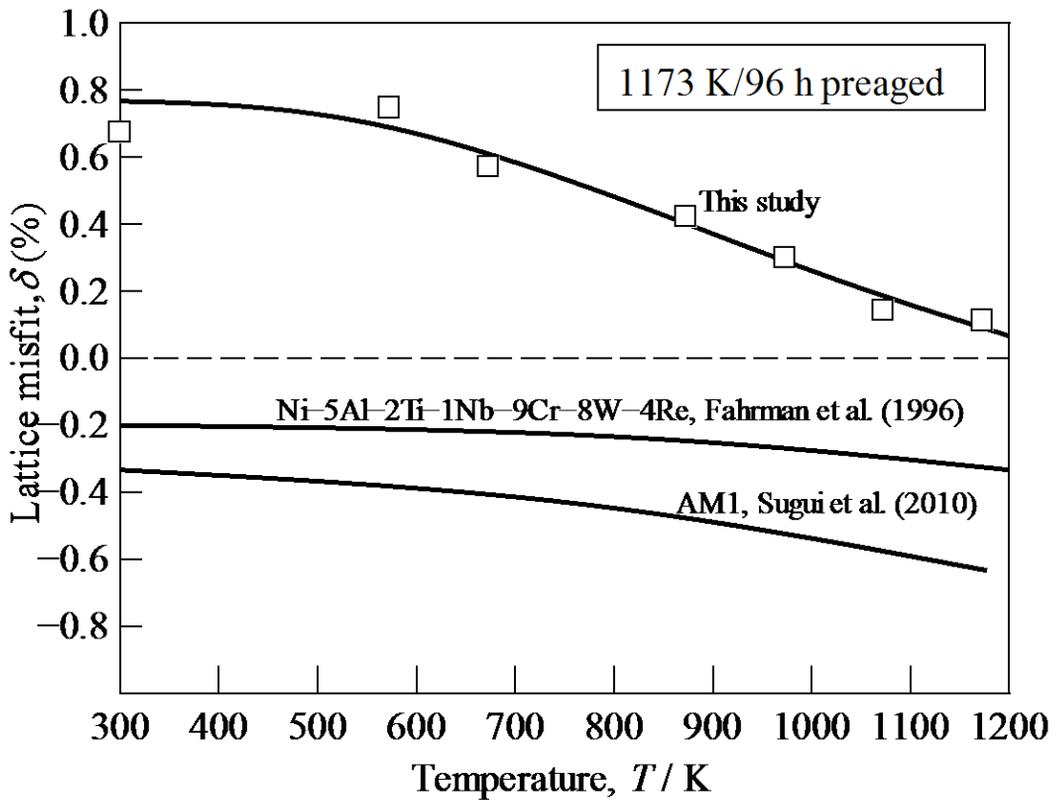


Fig. 2-33 Comparison of temperature dependence of the lattice misfit in some cast alloys^{10, 23)} and Inconel X-750 pre-aged at 1173 K for 96 h.

第3章

γ' 相体積率の低い Ni 基合金における 時効に伴う析出相形態の定量化

3-1. 緒言

第 2 章では鍛造 Ni 基超合金において析出形態を検討するために，供試合金として Inconel X-750 を選定し，この合金における γ' 相の析出挙動を詳細に調査した．その結果本合金における格子ミスフィットは室温で 0.6–1.0% 程度，1173 K で 0.1% 程度であることを明らかにし，その析出形態を「立方体状化」「局在化」「形状崩壊」「凝集」に分けて特徴づけた．析出形態の観察のためには 1073–1173 K が適切な熱処理範囲であることも明らかにした．しかし，これらの析出形態の特徴は定性的な議論であり，どの程度頻繁に生じているか，またいつ開始しているかといった定量的な議論を行うことはできていない． γ' 相の析出形態を客観的かつ論理的に評価するためには析出形態を特徴づけるパラメーターを設定することが必要不可欠である．

γ' 相の析出形態の中でも粒子の形状は，第 1 章で述べたように Ni 基合金の特徴であるからこれまでも定量的に評価することは試みられてきた．Fährman ら¹⁾は析出物粒子の投影周長に着目し，以下の式を用いて形状パラメーターを定義した．

$$S_{\text{ster}} = \frac{P_i - P_c}{P_s - P_c} \quad (1)$$

ここで P_i , P_c , P_s はそれぞれ γ' 相粒子の周長， γ' 相粒子の投影断面積と等しい面積を持つ円の周長，そして同様に同じ面積をもつ正方形の周長である．完全に立方体状のときに $P_i = P_s$ となるためこのパラメーターは 1 になり，球状のときに 0 になる性質を利用して形態を特徴づけた．しかし，このパラメーターは粒子のアスペクト比に強く依存し，アスペクト比が大きくなる場合などには正確に粒子の形状を特徴づけることはできず，1 をこえることや負の値になることまでである．Li ら²⁾および Prikhodko ら³⁾は γ' 相の形状に内接する四角形を考え，以下の式によって形状パラメーターを定義した．

$$\Sigma = \frac{A_i - A_4}{0.5708 A_4} \quad (2)$$

ここで， A_i , A_4 はそれぞれ γ' 相粒子の投影断面積，それに内接する四角形の最大面積である．式に現れる定数 0.5708 は，粒子が完全に球状の時にパラメーター Σ が 1

となるようにするための定数で、 $(\pi-2)/2$ に相当する。粒子の形状が完全に立方体状のとき、 $A_i=A_4$ となり、このパラメーターは 0 になる。また、完全に円になるときに 1 となる。しかし、内接する四角形の定義が難しく分散が大きくなることや、特に γ' 相が非整合化して不規則な形状になるとパラメーターの値は増加し、粒子がまるで球状であるかのように測定される。また、内接する四角形に影響しない γ/γ' 相界面の形状は全く評価できない。

これらの形状を定義するパラメーターは、原則として γ' 相粒子が球状と立方体状およびその中間の形状をすることを前提としている。しかし、実際には γ' 相粒子の形状は一方向に伸長することや、**Ogdoadically-diced Cube** のように複雑な形状を呈することがある。**Fig. 3-1** に Ricks⁴⁾らによって提案された γ' 相粒子の形態変化プロセスの模式図を示す。また、 γ' 相の形状の観点からは上記のような評価方法があるとして、局在化や凝集は本研究で新たに提案した概念であるから、 γ' 相の析出形態を評価するには別のパラメーターを設定する必要がある。

そこで本研究では「形状」「分散」「凝集」のそれぞれの観点から γ' 相の析出形態を評価できるパラメーターを提案し、また実際にこれを用いて鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 の析出形態を定量的に評価することを目的とする。

3-2. 実験方法

3-2-1. 供試合金および熱処理

供試合金は、第2章と同様の鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 を用いた。試料はまた同様に 1423 K / 4 h の溶体化処理後、973–1173 K の各温度における時効熱処理を施し、厚さが 1.3 mm となるよう EDM にて切り出した。本試料における母相の粒径は溶体化熱処理終了時点でおおよそ 150 μm であり、その後の時効熱処理中にはほとんど変化しない。この試料に対し耐水エメリー紙を用いて P400, P800, P1200 の順で湿式研磨し、その後 3 μm および 1 μm のダイヤモンドペースト、さらに 0.02 μm のアルミナバフ粉末を用いて研磨し、試料表面を鏡面に仕上げた。その後過飽和リン酸クロム酸を用いてわずかに電解腐食を施して母相を溶出し、 γ' 相を立体的に観察できるようにした。

3-2-2. 組織観察

時効材の組織観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron microscope: FE-SEM) を用いた。しかし、 γ' 相の形態は異方性を有したものであるため、その観察のためには観察方位を一定とする必要がある。さらにその方位は γ' 相粒子の立方体状化の程度が最も顕著に観察できる $\langle 100 \rangle$ 方位であることが望ましい。そこで 20 程度の結晶粒を観察し、その中で最も γ' 相粒子の立方体状化が著しくアスペクト比が顕著に大きくない結晶粒においてのみ γ' 相粒子の形態を観察することとした。この方法を用いると、比較的簡便に観察方位を絞り込むことができる。なお、数個の試料においてこの方法で観察する結晶粒を選定し、後方電子線回折法を用いてその粒の観察方位を求めたところいずれの試料においても観察方位と $\langle 100 \rangle$ 方位のずれは 5° 以内であることを確認した。また、立方体状化が全く起きていない試料においては同様に電子線回折法を用いて広範囲の方位マップを作成し、その中から観察する方位を決定した。

3-2-3. 形態パラメーター

形態パラメーターの評価は全て FE-SEM から得られた二次電子像から行った．定義した形態を評価するためのパラメーターは以下のとおりである．

(A) 形状のパラメーター

γ' 相粒子の形状評価は MacSleyne ら⁵⁾によって提案された各粒子の絶対モーメント不変量 (Absolute Moment Invariant) を求める方法により行った．絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 は，FE-SEM から得られた二次電子像をもとに，各粒子に対して以下の式(3)および(4)のように定義される．

$$\omega_1 \equiv \frac{2A^2}{\bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02}} (0 < \omega_1 \leq 4\pi) \quad (3)$$

$$\omega_2 \equiv \frac{A^4}{\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}^2} (\omega_1^2 \leq \omega_2 \leq 16\pi^2) \quad (4)$$

ここで A は粒子の面積であり， $\bar{\mu}_{pq}$ は式(5)で定義される粒子画像の質量中心を原点にとった中心モーメントである．と，と合わせて以下の通り定義する．

$$\bar{\mu}_{pq} = \iint \left(x - \frac{\mu_{10}}{\mu_{00}} \right)^p \left(y - \frac{\mu_{01}}{\mu_{00}} \right)^q D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (5)$$

$$\mu_{pq} = \iint x^p y^q D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (6)$$

$D(\mathbf{r})$ は粒子の存在確率に比例する数であり，粒子の画像の輝度に対応させることができる．すなわち，以下のように定義する．

$$D(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & : \text{粒子内部} \\ 0 & : \text{粒子外部} \end{cases} \quad (7)$$

以上の定義から (μ_{10}, μ_{01}) は粒子画像の質量中心を意味することは明らかである．絶対モーメント不変量の詳しい定義および性質は付録 A を参照する．FE-SEM から得られた画像のうち，どの領域を粒子内部および外部とみなすかは画像処理によって決定し，この詳細は付録 B に述べる．以下，絶対モーメント不変量 ω_1 ， ω_2 の特長のみを簡単に述べる． ω_1 は並進，回転，拡大縮小といった相似変換に対して不変であり， ω_2 はアフィン変換に対して不変である．すなわち，相似変換に加えて均一せん断や不均一拡大に対しても不変である． γ' 相の形状を評価するために全体の輝度，回転，拡大縮小影響を最小化するために変えるべきでないため，これらの不変量を用いて

組織形態の評価を試みた方法が絶対モーメント不変量を用いた形状評価方法である。さらに、 ω_2 に物理的意味をもたせるため、**Fig. 3-2** に示すように平面および円弧からなる半立方体の形状を仮定する。これに対し粒子の形状パラメーター η を式(7)のように定義すると、 η の値は ω_2 を用いて式(8, 9)で表記される。

$$\eta = \frac{A}{B} \quad (8)$$

$$\omega_2 = \frac{144 \left(\pi(\eta-1)^2 - 4\eta(\eta-2) \right)^4}{\left(3\pi(\eta-1)^2 (1-2\eta+5\eta^2) - 16\eta(3\eta^3 - 7\eta^2 + 6\eta - 3) \right)^2} \quad (9)$$

縦軸に ω_2 を、横軸に η をとったときの式(9)の関係を**Fig. 3-2**に合わせて示した。 ω_2 の値は粒子の形状が球または楕円体のとき最大値 $16\pi^2$ (≈ 158)をとり、立方体状となるに伴って減少し、粒子が正方体または直方体のときに144となる。 ω_2 の値はアフィン変換に対して不変であるから粒子の伸長の影響を受けず、粒子の立方体状化のみの影響を受ける。同様なモーメント不変量を用いた形状評価法は Nguyen ら⁶⁾、van Sluytman ら⁷⁾、MacSleyne ら⁸⁾によって行われてきたが、いずれも γ' 相体積率の高い合金系におけるものである。

γ' 相が凝集しいびつな形状を呈したときには、このパラメーター η を用いると急激な減少として捉えることが可能である。このとき、 ω_2 の値は144を大きく下回るのので η の値は定義できない。この状態になったとき γ' 相粒子は凝集が開始して立方体状から逸脱したと判断し $\eta=0$ とした。

(B) 分散のパラメーター

分散のパラメーターは局在化の程度を表すパラメーターである。局在化は γ' 相粒子が局所的に偏在することである。偏在した粒子の集団をグループと呼ぶことにすると、グループを形成した複数個の粒子は互いに粗大化に寄与しない⁹⁾ことから、その観点からはまるで一つの粒子であるかのようにふるまうと考えられる。すなわち、「グループの形成により粗大化に寄与する実質的な数密度が減少した割合」を局在化のパラメーターとして採用するべきである。すなわち、分散のパラメーター ν を

以下のように定義する.

$$\nu = \frac{N^*}{N} \quad (10)$$

N^* はグループを形成する複数個の粒子を1つの粒子として数えた時の粒子の数密度であり, N は通常の数密度である. この測定の模式図を **Fig. 3-3** に示す. このパラメーターは γ' 相粒子がグループを形成すると 0 に漸近し, 全ての粒子が孤立して分散すると 1 になる. このグループを形成する粒子を判断する基準には以下の条件を用いた.

1. 平滑で互いに向かい合った γ/γ' 相界面を有する
2. 観察の対象となる粒子が観察方向に重なっていない
3. γ' 相粒子間の γ 相チャネルは十分狭い

条件 1 は凝集などにより著しく伸長した粒子がグループとして数えられることを避けるための条件である. 条件 2 は観察面奥行方向の重複を数えないための条件であり, 各粒子の輝度が同程度であることから判断した. 条件 3 は以下の式を用いて γ 相チャネルの狭さを評価した.

$$l_{ij} \leq \frac{d_i + d_j}{2} = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}} + \sqrt{\frac{A_j}{\pi}} \quad (11)$$

l_{ij} は各粒子 i と j の質量中心間の距離, d_i は粒子 i の円相当直径, A_i は粒子 i の投影断面積である. すなわち, 粒子の形状を完全な円に描きなおしたときに各粒子は重なるかどうかを判断材料として用いた.

(C) 凝集のパラメーター

凝集はこれまでの形態変化と異なり, 組織観察の結果から視覚的に判断することが難しい. なぜなら, 凝集を起ささなくても γ' 相はある程度不規則な形状を呈し, 凝集したことを判断することは難しいからである. そこで凝集は粗大化の新たなモードの一つであることを利用し, 凝集のパラメーター σ^* を以下のように定義した.

$$\sigma^* = \frac{1}{\bar{d}} \sqrt{\sum_i \frac{(d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (12)$$

d_i は粒子 i の円相当直径， \bar{d} は平均粒子径， n は観察した粒子の個数である．この定義を表現した模式図を **Fig. 3-4** に示す．このパラメーターは平均値で規格化した標準偏差に等しく，すなわち γ' 相粒子径のばらつきの大きさを意味する．本パラメーターが大きいときはばらつきが大きく，小さいときはばらつきが小さい分布状態であると理解できる．界面積の低減を駆動力とし，拡散律速を仮定した析出物の分布理論である LSW 理論によれば，平均粒子径で規格化した粒子径分布の相似則が成り立ち，この値は理想的に 0.216 になる¹⁰⁾．このパラメーターがこの値より大きくなれば界面積の低減以外の駆動力が働いたことになるため，その一つである凝集の開始を判断できると考えられる．ただし，析出物の核生成は LSW 理論に従わないため，時効初期においては理想値とは異なる．

3-3. 実験結果

3-3-1. 形態パラメーター

(A) 形状パラメーター η

Fig. 3-5 に時効に伴う形状パラメーター η の変化を示す。1173 K 時効材における形状パラメーターは、0.05 h 時効材では 0、すなわち完全に球状であったが、1 h 時効材から増加し始め、10 h で最大値 0.6 をとる。その後形状パラメーターは減少し、1000 h 時効材で 0 になる。1073 K 時効材でも同様に、5 h 時効材から増加し、96 および 750 h 時効材で最大 0.5 となる。973 K 時効材では 96 h 時効材から増加する。1073 K、973 K 時効材は本実験条件である 750 h の時効では、形状パラメーターは未だ減少しない。しかし、およその議論として LMP 値で各熱処理条件を換算すると 1173 K/1000 h の時効は 1073 K では 13 万 h、973 K では 5000 万 h にも相当する時間であるため、まだ形状パラメーターの減少する段階に達していない可能性がある。

(B) 分散パラメーター ν

Fig. 3-6 に時効に伴う分散パラメーター ν の変化を示す。分散パラメーターも同様に、1173 K 時効材においては 0.05 h 時効材では 1、すなわち完全に孤立分散であったが、1 h 時効材から減少し始め、96 h で最小値 0.7 をとる。その後分散パラメーターは増加し、1000 h 時効材でほぼ 1 になる。1073 K 時効材では、0.167 h 時効材から単調に減少し 750 h 時効材で最小 0.6 となる。形状パラメーターの変化時間は温度高いほうが早いも関わらず 分散パラメーターの減少開始時間は逆であり、1073 K の方が早い。さらにその程度も 1073 K 時効材の方が大きくなる。1073 K 時効材の分散パラメーターがまだ減少していないのは、形状パラメーターと同様に減少する段階に達していないためである可能性がある。

(C) 凝集のパラメーター σ^*

Fig. 3-7 に時効に伴う凝集パラメーター σ^* の変化を示す。凝集パラメーターは 1173 K、1073 K どちらの時効材においても、析出開始から単調に増加し、100 h 程

度で 0.15 程度となる。これは時効温度がノーズ温度付近かそれ以上と高温であるため、古典的核生成理論における臨界半径付近で核生成を生じた際の粒子径分布が狭く、LSW 理論で規定される理論値 0.219 程度に近づくためと考えることができる。しかし、1173 K 時効材においては、1000 h 時効材からその値は急激に増加し、最大 30%程度に達する。すなわち、1173 K/ 1000 h 時効材で初めて凝集が開始することが明らかである。1073 K 時効材においても、今後凝集が開始する可能性がある。

3-4. 考察

3-4-1. 析出物形態変化の検証

973–1073 K の時効材において、形状変化は **Fig. 2-31** で決定した粗大化開始時間程度に生じはじめ、粗大化開始以降にも継続して生じていることから、これらの形態変化は化学的駆動力によるものではなく、界面エネルギーや弾性ひずみエネルギーによるものであることは明らかである。1173 K 時効材においては、形状パラメーターは 1 h 以上の時効において一度増加してから減少する。この減少は凝集開始前から生じ、 γ' 相は整合を保ったまま球状に近づくことが定量化によって初めて明らかとなった。凝集が開始すると、 γ' 相粒子の球状化は中断され、界面に凹凸を生じる。これは γ/γ' 界面にミスフィット転位が導入され、非整合になった場合の典型的な形状である。すなわち、ミスフィット転位が導入してもすぐに非整合になるわけではなく、何らかの潜伏期間を経てから凝集が開始する。

分散パラメーターは粒子が局在化、すなわち局所的に偏在し、隣り合って生じている様子を表す。このように粒子が隣接するメカニズムは 2 章で述べたように粒子間の弾性的相互作用によるものである。分散のパラメーターは最低で 0.7 程度をとるため、その物理的意味からおおよそ実質的に粗大化に寄与する粒子数は 7 割程度ということができる。これは土井⁹⁾によって報告されている Ni–Al, Ni–Mo, Ni–Si 系合金の組織より著しく低く、粗大化のべき指数(**Fig. 2-12**)や数密度(**Fig. 2-13**)のオーダーに明らかに影響を及ぼす程度ではない。これは本合金における格子ミスフィットが時効温度で 0.1–0.2 程度と小さいためと考えられる。また、本合金の凝集パラメーター σ^* として用いている標準偏差は、この弾性的相互作用が強い系において 0 に近づくことが知られているが⁹⁾、本合金においてもそのような現象は見られていないことから、局在化現象は組織の直接観察とその定量化によって初めて明らかになったと考えられる。

凝集のパラメーターは粒子径の分散の増減を表すものであるが、形状パラメーターの減少や崩壊した形状の析出物形態から、 γ' 相粒子が凝集を起こしたことは明らかである。 γ' 相の形状が著しく変化するまで凝集パラメーターはほとんど増加して

いないことから、その時間まで少なくとも検出できる範囲で顕著な凝集は起きないことが推察される。粒子が凝集を開始すると、形状はミスフィット転位の導入や凝集によっていびつな形に変化するため、形状パラメーターとしては減少する。また、隣接する粒子は凝集を促進するために、分散パラメーターも減少する。すなわち、形状や分散のパラメーターが減少したときに、凝集のパラメーターは増大していれば、それは凝集のために起こったものであり、凝集は全てのパラメーターに顕著な影響を及ぼす。本合金においては、それが 1173 K の時効で数百時間において発生する。

3-4-2. 形態変化領域図の決定

γ' 相の析出形態は形状と分散、そして凝集の 3 つの観点から整理され、それぞれ立方体状化、局在化、形状崩壊、凝集という現象で説明できることを定量的に明らかにした。これは複数の時効温度において観察しているので、TTP 図や粗大化開始曲線と同様に、 t - T 空間上に整理することができる。Fig. 3-8 に本合金における析出形態の開始曲線をその形態の模式図と併せて示す。立方体状化は形状パラメーターの増加開始時刻から、局在化開始は分散パラメーターの減少の開始時刻から、形状崩壊は形状パラメーターの減少開始時刻から、そして凝集開始は凝集パラメーターの急増時刻から読み取り、プロットすることでこの図を得た。

立方体状化および形状崩壊の開始は時効温度の上昇に伴い早くなり、1173 K において最も迅速に生じる。一方局在化のみ、その開始曲線が C カーブを描き、1173 K よりも 1073 K において早く発生する。高温のほうが原子拡散が速いことから、高温で迅速に析出形態が変化しても自然である。一方時効温度が上昇すると、格子ミスフィットの値は低くなり γ' 相の体積率は小さくなる。立方体状化や形状崩壊・凝集とは異なり、局在化は粒子間の弾性的相互作用によるものであるから、この局在化開始速度の逆転は格子ミスフィットの値や体積率の大きさに起因する可能性がある。凝集の開始は、本実験条件において 1173 K 時効材でしか発生していないため、その温度依存性は明らかではないが、少なくとも 1073 K の時効では 750 h 時効材におい

て発生していないため、時効温度の低下に伴い加速する程度は小さいと考えられる。すなわち、これらの4つの形態変化の速度は、異なる温度依存性を有しており、この時刻の決定機構を明らかにすることが望まれる。

3-4-3. γ' 相粒子の形状に及ぼす平均粒子径の影響

γ' 相粒子の形状に着目すると、粒子径の増加に伴い立方体状化が促進される。粒子形状の定量化によって立方体状化の程度が評価できるため、 γ' 相粒子形状の粒子径依存性も議論することが可能である。この例として **Fig. 3-8** に各時効材において平均の形状パラメーターを平均粒子径で整理した図を示す。形状パラメーターは驚くべきことに時効温度によらず、平均粒子径によっておおよそ同一になる。これはすなわち、 γ' 相の形状に及ぼす格子ミスフィットや温度の寄与は相対的に小さく、粒子径の寄与が最も大きいことを意味する。ここで第1章で述べた Thompson らによる析出物粒子の平衡形状に関するパラメーター L を改めて示す。

$$L = \frac{\varepsilon^2 C_{44} l}{\sigma} \quad (13)$$

ε は格子ミスフィット、 C_{44} は弾性定数、 l は円相当径、 σ は界面エネルギーである。このパラメーターが同一であれば粒子は同一の相似形状をとるはずであるので、同じ形状パラメーターをとると考えられる。本研究における 1173 K 時効材と 1073 K 時効材を比較すると、格子ミスフィットは **Fig. 2-30** からそれぞれ 0.1%、0.2%程度であり、1173 K に対する 1073 K では2倍の格子ミスフィットを有する。同一粒子径で同一の L の値をとるためには C_{44}/σ の値が 1/4 倍にならなくてはならない。一般的に弾性定数も界面エネルギーも温度の上昇に伴い減少するが、その程度はわずかであり、100 K の温度変化で 1/4 倍になるとは考えにくい。従って Thompson らのモデルは本合金において成り立たない可能性がある。これらの他に γ' 相粒子の立方体状化に寄与しうる因子としてはやはり γ' 相の体積率があり、析出形態に及ぼす体積率の影響を明らかにすることが改めて望まれる。

3-5. 小括

本章では、Ni 基鍛造合金 Inconel X-750 における γ' 相の組織形態をそれぞれのパラメーターを用いて定量的に明らかにし、時効に伴う変化を調査した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) γ' 相の析出形態は、「形状」「分散」「凝集」の3つの観点からなるパラメーターを用いて評価でき、それぞれ時効に伴う変化を検証できる。
- (2) γ' 相の形状は粗大化開始後に立方体状化し、形状の崩壊が開始する。その後凝集が開始して複雑になる。その速度は時効温度が高いほど、拡散速度の増加に対応して早い。
- (3) γ' 相の分散は粒子間の弾性的相互作用によって粗大化開始以前から局在化が開始し、1073 K 時効材で最も早く生じる。
- (4) γ' 相の凝集は γ - γ' 相間の非整合化により 1173 K 時効材においてのみ発生し、その形状や分散にも大きな影響を及ぼす。
- (5) γ' 相の析出形態を定量化することにより、その形態変化を TTT 図上に整理することができる。
- (6) γ' 相の立方体状化の程度は γ' 相粒子径に強く依存し、格子ミスフィットや温度の影響は相対的に小さい。これは既存の立方体状化モデルにおいて説明できないため、 γ' 相体積率の影響を検証することが望まれる。

参考文献

1. M. Fähmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fähmann and W.C. Johnson: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995) 1007.
2. F. Li, S.V. Prikhodko, A.J. Ardell and K. Kim: *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Trans.*, JIMIC-3 (1999) 545.
3. S.V. Prikhodko and A.J. Ardell: *Acta Mater.*, **51** (2003) 5021.
4. R.A. Ricks, A.J. Porter and R.C. Ecob: *Acta Metall.*, **31** (1983) 43.
5. J.P. MacSleyne, J.P. Simmons and M. de Graef: *Acta Mater.*, **56** (2008) 427.
6. L. Nguyen, R. Shi, Y. Wang and M. de Graef: *Acta Mater.*, **103** (2016) 322.
7. J.S. van Sluytman and T.M. Pollock: *Acta Mater.*, **60** (2012) 1771.
8. J. MacSleyne, M.D. Uchic, J.P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.*, **57** (2009) 6251.
9. M. Doi: *Prog. Mater. Sci.*, **40** (1996) 79.
10. 土井稔, 宮崎亨: 日本金属学会会報, **28** (1989) 467.

Table 1 Morphological parameters, η , ν and σ^* of Inconel X-750.

| Temperature / K | Aging time / h | Statistical Parameters | | |
|-----------------|----------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| | | Shape parameter η | Distribution Parameter ν | Corelessness Parameter σ^* /% |
| - | - | - | - | - |
| 1173 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 0.17 | 1.00 | 9.73 |
| | 10 | 0.30 | 0.92 | 16.1 |
| | 24 | 0.29 | 0.81 | 16.0 |
| | 96 | 0.09 | 0.70 | 19.5 |
| | 1000 | 0.00 | 0.95 | 32.3 |
| | 4000 | 0.00 | 1.00 | 44.0 |
| 1073 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | 0.00 | 1.00 | 11.0 |
| | 5 | 0.11 | 0.83 | 11.0 |
| | 24 | 0.19 | 0.82 | 13.6 |
| | 96 | 0.26 | 0.75 | 18.6 |
| | 750 | 0.26 | 0.58 | 16.8 |
| 973 | 0.05 | - | - | - |
| | 0.17 | - | - | - |
| | 1 | - | - | - |
| | 5 | - | - | - |
| | 24 | 0.00 | - | - |
| | 96 | 0.13 | - | - |
| | 750 | 0.22 | - | - |

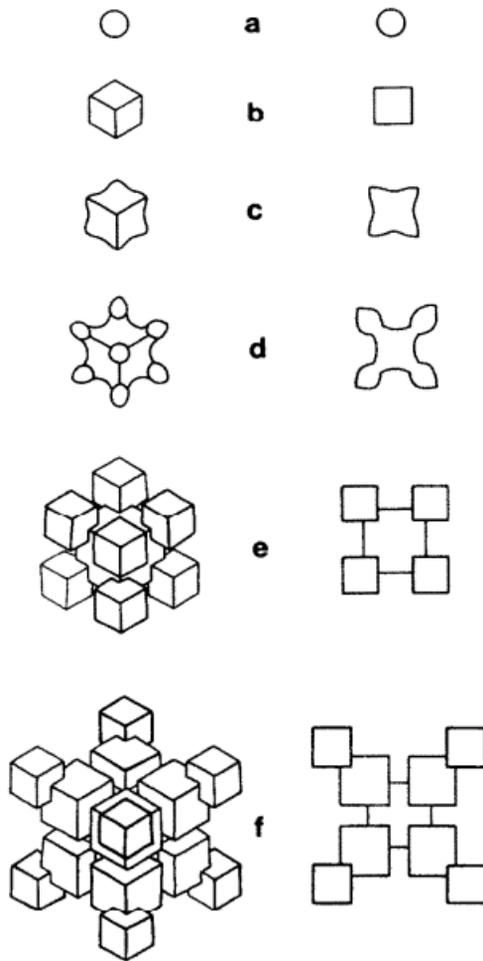


Fig. 3-1 Schematic of morphological evolution of Cu_2 precipitate $\langle 111 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$ projection (a-f) in Ni-based superalloy described by Ricks et al.⁴.

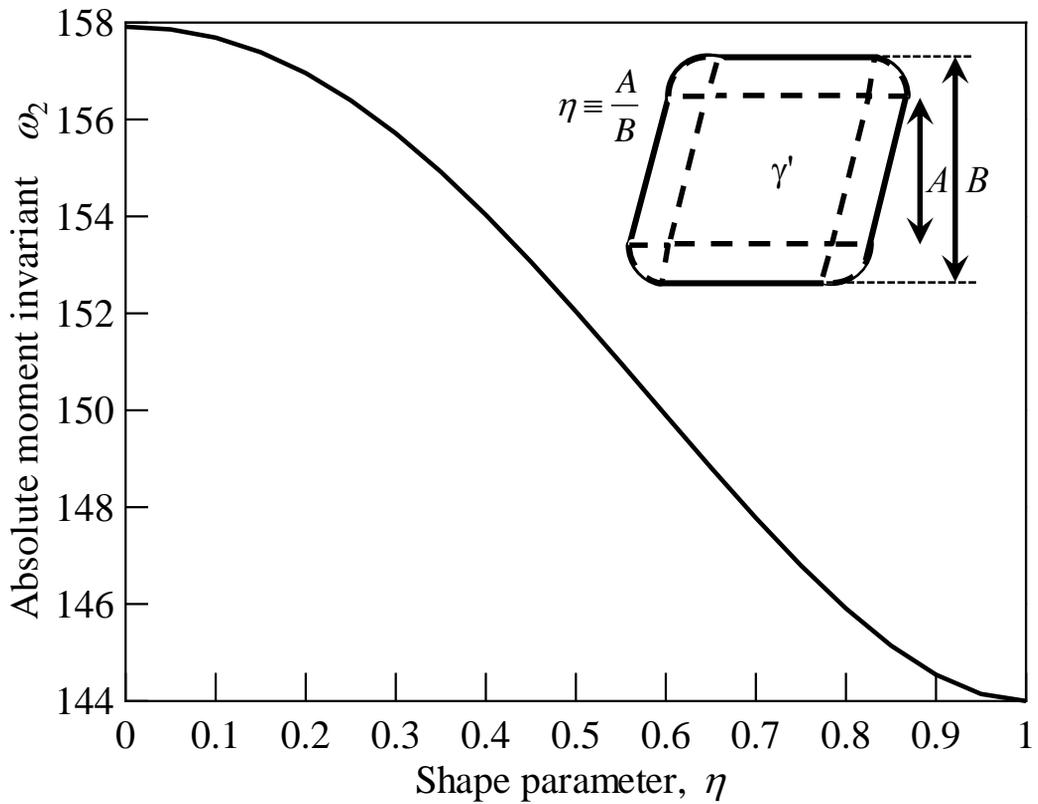


Fig. 3-2 Relationship between absolute moment invariant ω_2 and corresponding shape parameter η . Quantification models of shape parameter η is also shown on the graph.

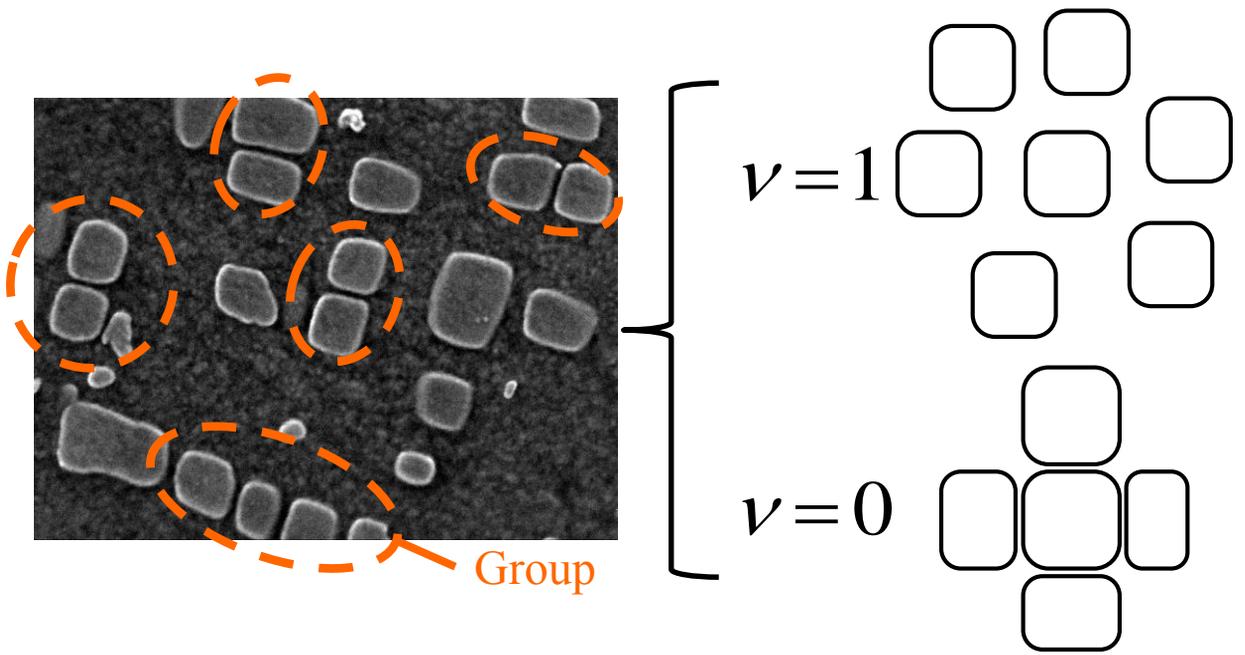


Fig. 3-3 Quantification models of distribution parameter ν and examples of γ' distribution.

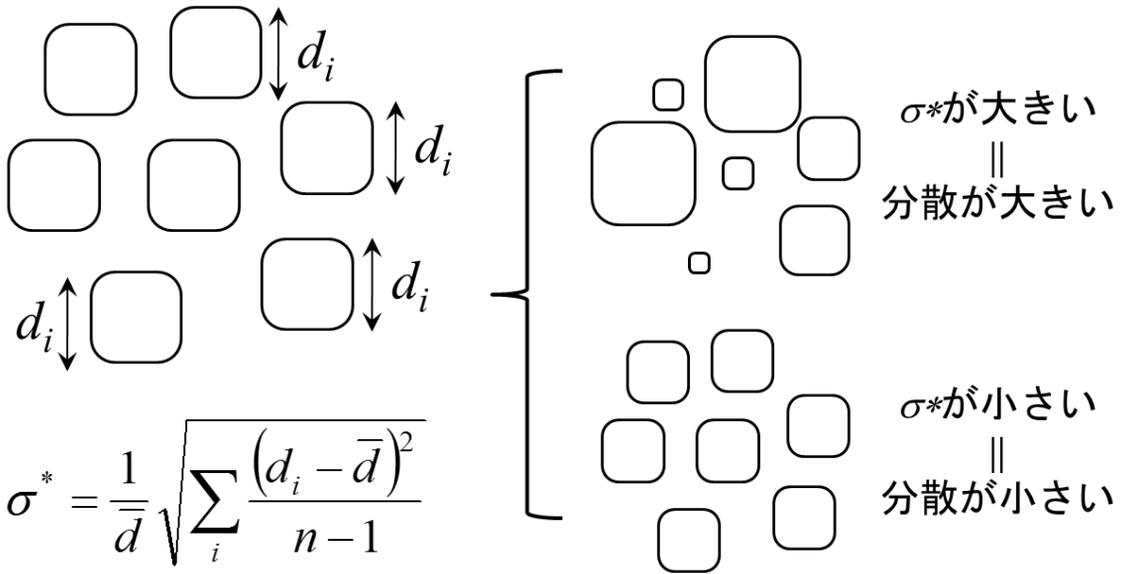


Fig. 3-4 Quantification models of coalescence parameter σ^* and examples of $\text{C}2$ distribution of its size.

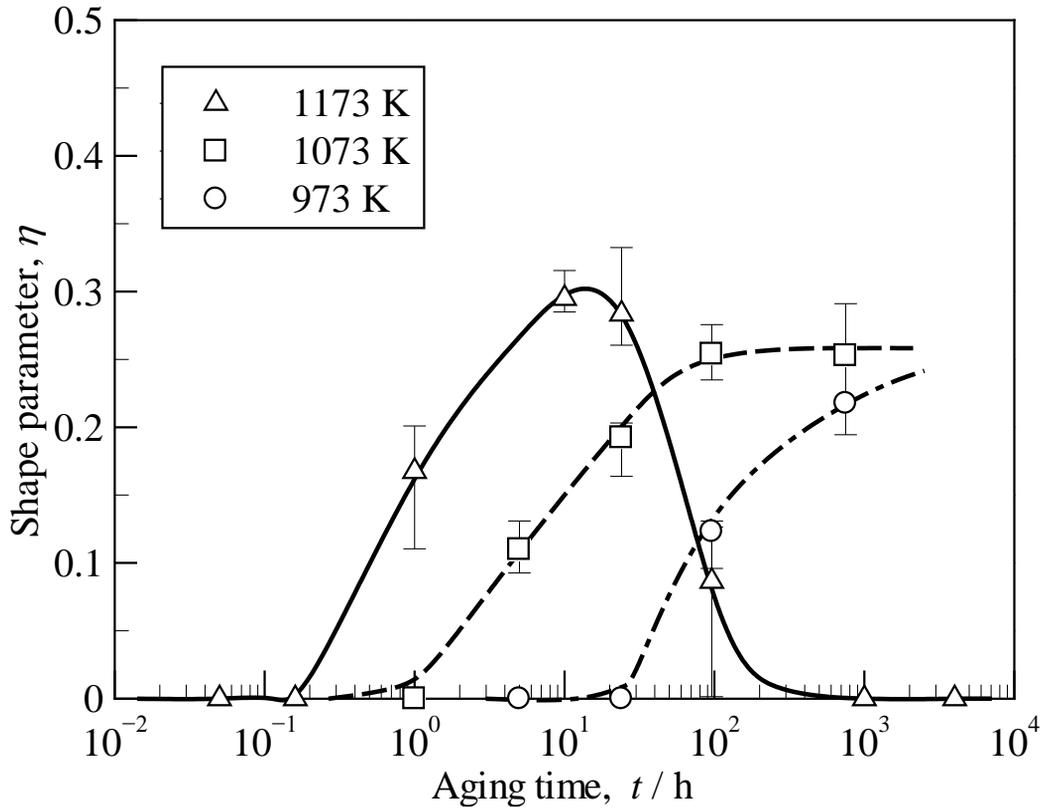


Fig. 3-5 Change of shape parameter η with aging time in Inconel X-750 aged at 973–1173 K.

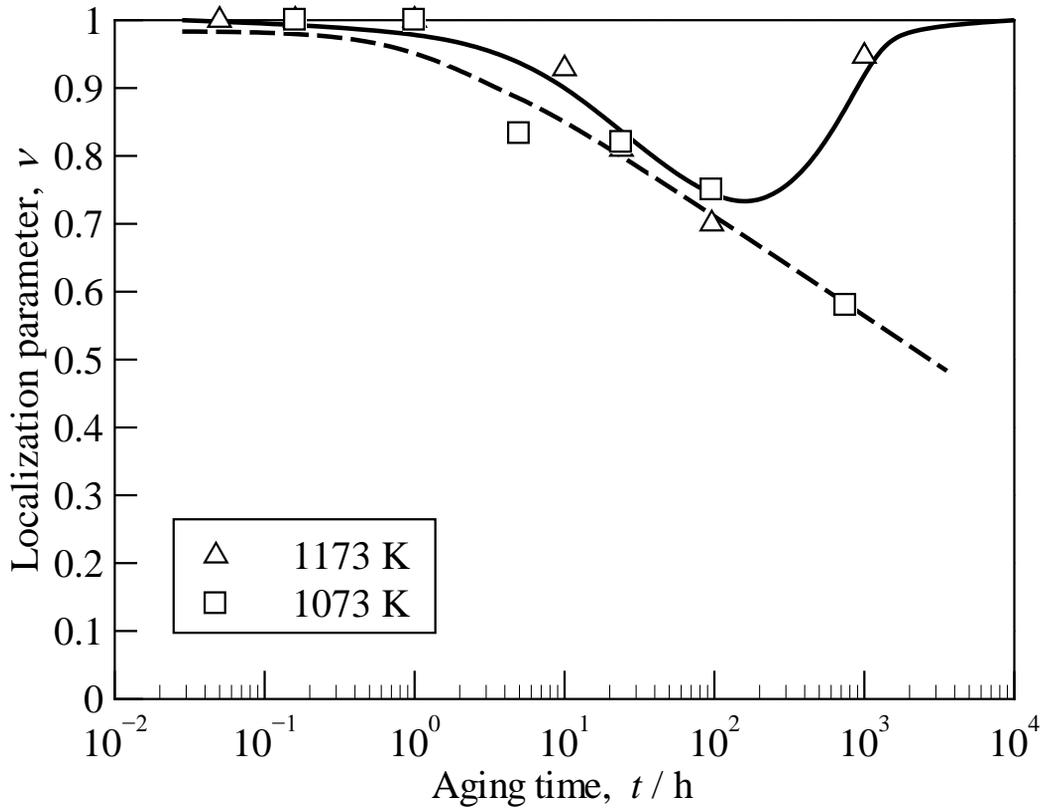


Fig. 3-6 Change of dispersion parameter ν with aging time in Inconel X-750 aged at 1073–1173 K.

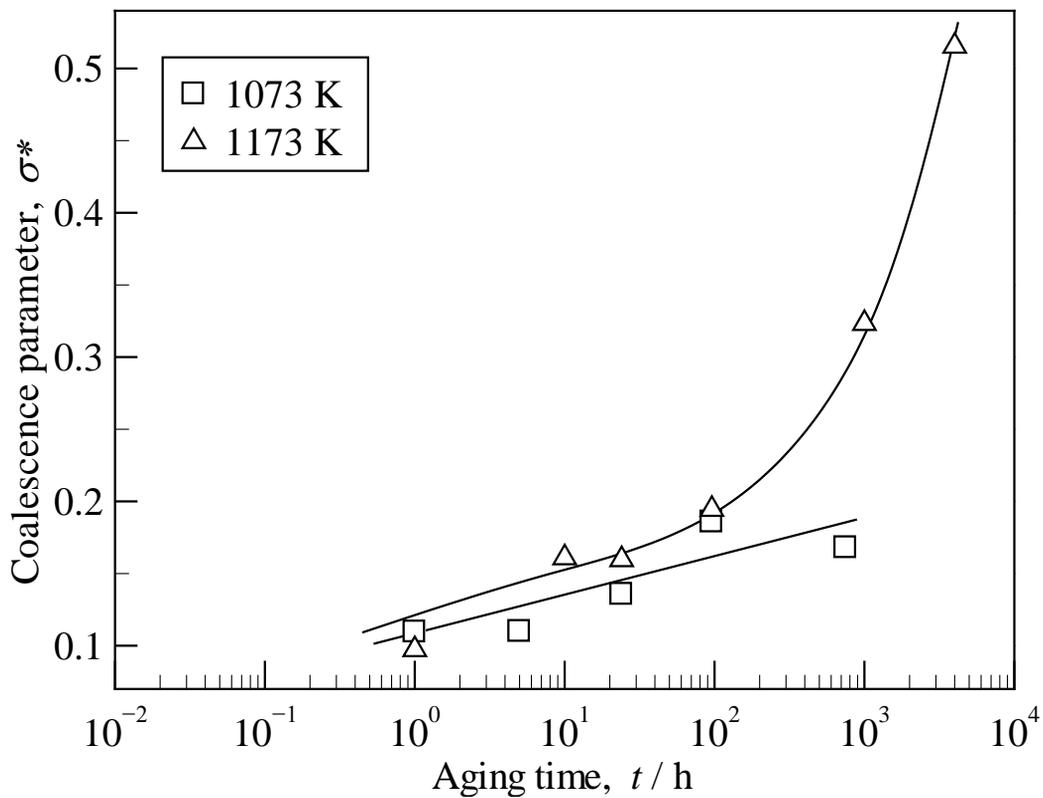


Fig. 3-7 Change of corelessness parameter σ^* with aging time in Inconel X-750 aged at 1073 ~ 1173 K.

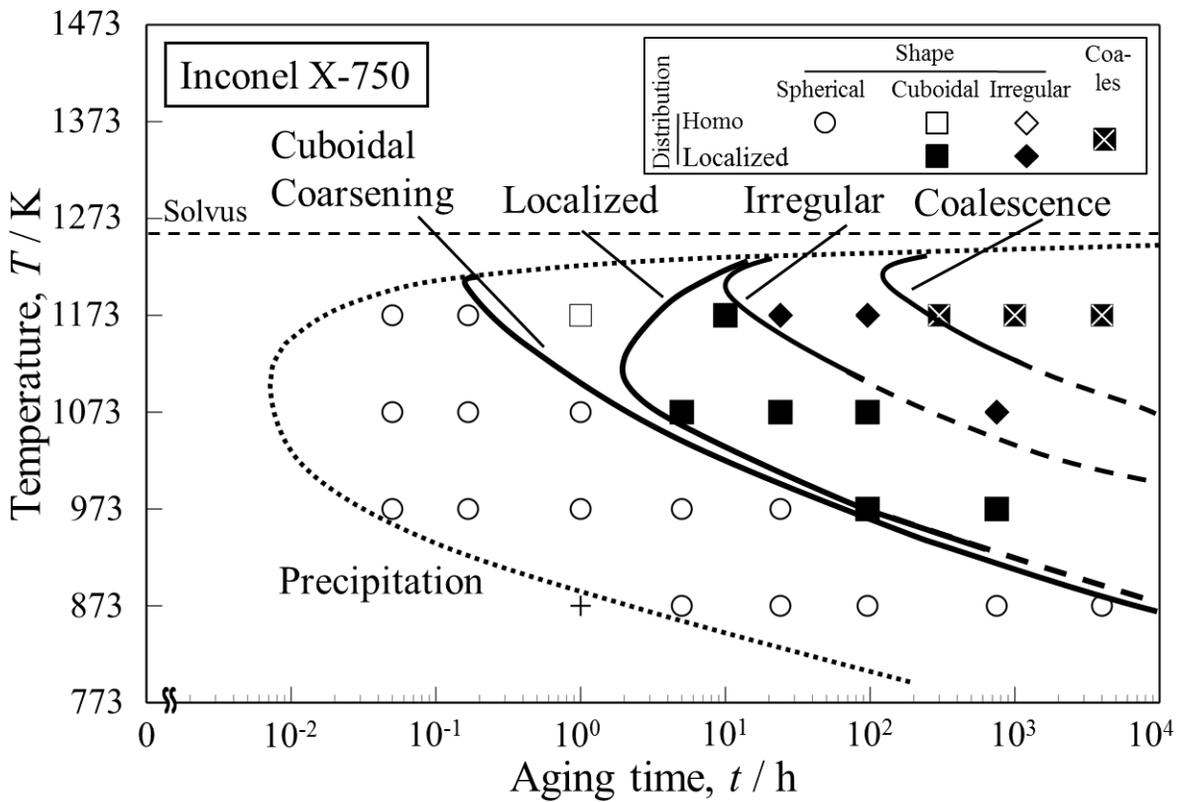


Fig. 3-8 Morphology map of γ' precipitates during isothermal aging for Inconel X-750 together with precipitation start line for the alloy. Circle (\circ, \bullet), square (\square, \blacksquare) and rhombus symbols (\diamond, \blacklozenge) indicate that γ' shape is spherical, cuboidal and irregular morphology, respectively. Open symbols (\circ, \square) and solid symbols (\bullet, \blacksquare) mean that the γ' dispersion is heterogeneous and localized.

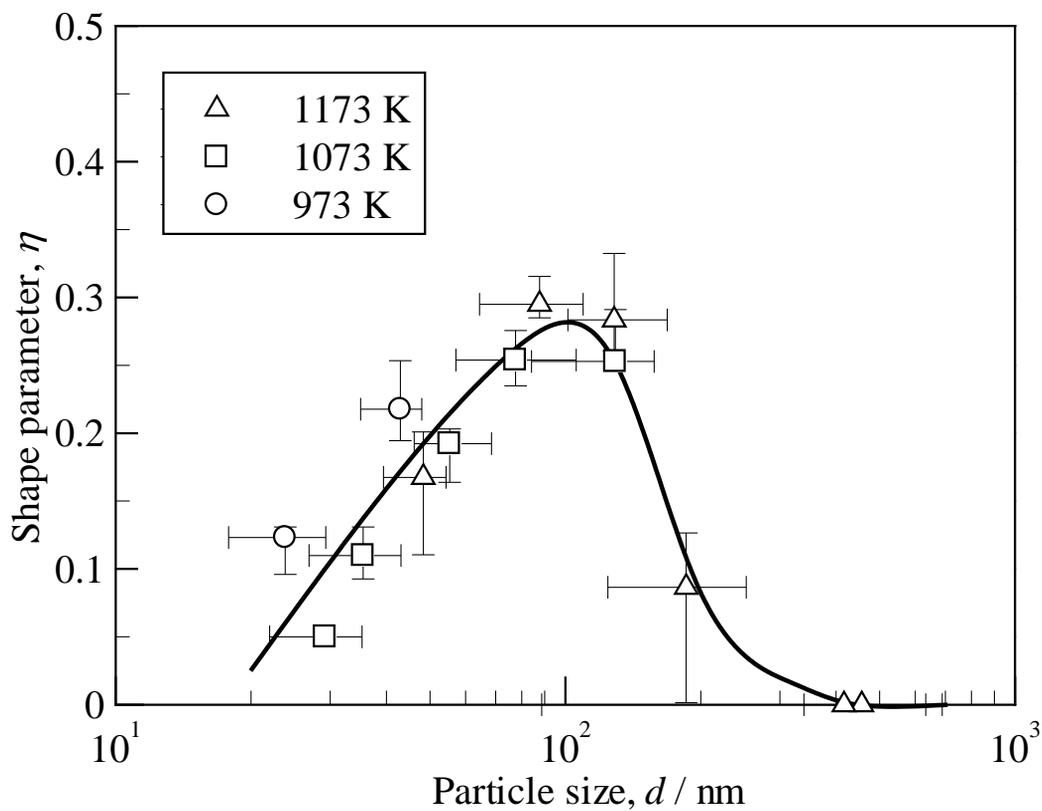


Fig. 3-9 Plot for Inconel X-750 of shape parameter vs. particle size at 1073 and 1173K.

第4章

Ni 基モデル合金における析出相形態に及ぼす格子ミスフィットおよび体積率の影響

4-1. 緒言

第3章では鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 において、その析出形態を定量化し、形態変化の速度論を議論することによって形態変化メカニズムを考察した。その結果特に局在化や立方体状化の形態変化において粒子間相互作用すなわち析出物の体積率の影響が示唆された。この検証および第2章による格子ミスフィットの測定によって γ' 相の形態を評価する条件を揃えたため、さらなる形態変化メカニズムの解明のためには γ' 相の体積率の影響を系統的に調査する必要がある。すなわち、鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 をベースとし、析出相の体積率を変化させた合金を用いて同様の検証を行う。しかし、 γ' 相の析出形態には γ - γ' 相間の格子ミスフィットが強い影響を及ぼすため、格子ミスフィットの値を同時に制御することが必要不可欠である。

Ni 基合金における格子ミスフィットを制御する方法としては Vegard 則を用いた格子定数の推定がよく用いられる。すなわち、以下の式を用いて格子定数および格子ミスフィットを推定する。

$$\begin{aligned} a_{\gamma}(\text{nm}) &= a_0^{\gamma} + \sum \Gamma_i^{\gamma} x_i \\ &= 0.03524 + 0.0013x_{\text{Cr}} + 0.01335x_{\text{Fe}} + 0.0185x_{\text{Al}} + 0.0423x_{\text{Ti}} + 0.0675x_{\text{Nb}} \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} a_{\gamma'}(\text{nm}) &= a_0^{\gamma'} + \sum \Gamma_i^{\gamma'} x_i \\ &= 0.03565 - 0.0004x_{\text{Cr}} + 0.00005x_{\text{Fe}} + 0.00238x_{\text{Ti}} + 0.0223x_{\text{Nb}} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (3)$$

これらの値の詳細は第1章の議論を参照する。例えば格子ミスフィットを増加させたい場合には析出相の格子定数を大きく、母相の格子定数を小さくすれば良いから、Ti や Nb の添加や Fe, Cr の削減が有効である。これらの表に掲載していない元素としては Ta, Hf の添加, Mo, W, V, Re, Ru, Rh, Pd, Pt の削減などが知られている¹⁾。

Fährmann ら²⁾は様々な格子ミスフィットを有する Ni-Al-Mo 合金を用意し、 γ' 相の析出形態に及ぼす格子ミスフィットの影響を検証した。この試料における組織を Fig. 4-1 に示す。本合金系では Mo の添加に伴い格子ミスフィットは低下し、それに

伴い粒子の形状が球状に近づいていることが認められる。しかし、第3章の検証でも明らかになったように γ' 相の析出形態にはその粒子径や体積率が大きな影響を及ぼす可能性がある。この合金系では、Moという非常に拡散速度の遅い元素を添加したことで、同一熱処理条件下における γ' 相の粒子径が大きく異なり、近い粒子径での比較検証が行えなくなっている。また、Ni-Al-Mo系状態図上で同一体積率の γ' 相が析出することを意図した合金を選定したにも関わらず、実際に測定された γ' 相の体積率は大きく異なっているため、体積率の影響も検証できない。

van Sluytman ら³⁾は数種類の鋳造 Ni 基合金を用いて本研究の第3章と同様の解析を行い、格子ミスフィットの絶対値が0.2%に近い合金ほど γ' 相粒子の立方体状化の程度が強いことを示した。この結果を Fig. 4-2 に示す。これらの合金は γ' 相の体積率が極端に高いものの、格子ミスフィットと形状の関係を明白に示している。しかし、これらの合金は添加成分として白金族元素が主で多岐にわたり、熱処理条件や粒子径が大きく異なるために、系統的な調査は達成できていない。

格子ミスフィットを調整した合金を用意するためには、Ni 基合金の主要元素である Ni, Cr, Al, Ti などと大きく拡散速度の異なる重元素を含まず、また γ' 相の体積率に及ぼす影響が少ない系を選択するべきである。

一方、 γ' 相体積率を制御するためには、その構成元素である Al, Ti, Nb, Ta, Hf を制御すればよい。原則としてこれらの元素の添加に伴い、 γ' 相の体積率は増加する。Prikhodko ら⁴⁾は Ni-Al の 2 元型合金において、独自のパラメーターを用いて粒子の立方体状化の程度を評価し、粒子径の増大に伴い立方体状化の程度が強くなることを示し、さらにそれは圧縮応力の負荷により顕著になることを明らかにした。Fig. 4-3 に Ni-14.3 at%Al の合金に 640°C/120 h の圧縮クリープ試験を施した試料における粒子の形状の解析結果を示す。ここで用いられているパラメーターは0に近いほど立方体状化が顕著であると理解されるが、粒子径が大きいほど、また圧縮応力が高いほどそのパラメーターは小さくなる。またこの現象は体積率が20%程度の試料において見られたものの、体積率が15%程度と低い合金では観察されず、本研究と同様に体積率の影響を示唆する。Al 添加量のみの変化でも体積率の影響は顕著に生

じることには明らかである。

ところで、 γ' 相の体積率を制御できる Al, Ti, Nb の添加の影響は、現在までも多数の報告がある。 γ' 相はこれらの元素の中でも Ni-Al 系でしか存在せず、 γ' 相による析出強化合金では添加が必須な元素である。この Al を Ti に置換すると、 γ' 相の粒子径や体積率にはほとんど影響を及ぼさず⁵⁾、APB エネルギーの増大すなわち γ' 相の固溶強化により機械的性質を改善する⁶⁾。 γ' 相における Ti の Vegard 係数は正であり、Ti の添加により格子ミスフィットを制御することが可能である。Nb は Ti と同様に γ' 相を固溶強化し、格子ミスフィットを増加する効果があるが、少量の添加によっても δ -Ni₃Nb 相が析出してしまう。

以上から本研究では、供試合金として Inconel X-750 をベースとし、そこから Al および Ti の添加量を制御することで様々な γ' 相の体積率と格子ミスフィットを有する合金を作成した。それらの合金に対し、析出形態を調査することで、析出形状に及ぼす格子ミスフィットおよび γ' 相の体積率の影響を明らかにする。

4-2. 実験方法

4-2-1. 供試合金

供試合金は Inconel X-750 をベースとし、そこから Al および Ti の添加量を制御した 13 種類の合金である。これらの供試合金の組成を **Table 4-1** に示す。これらの組成はベース合金から Ti を Al で置換し、 $[Ti]+[Al]$ に対する $[Al]$ の割合(以下 Al 分率 f_{Al})を 0.33 から 1 まで増加させた合金、また、 γ' 相の析出形態に及ぼす体積率の影響を検討するため、 $[Ti]+[Al]$ の量をベースの 4.50 at%から 6.75 at%、9.00 at%に増加させた合金を選定した。

$$f_{Al} = \frac{[Al]}{[Ti]+[Al]} \quad (4)$$

Fig. 4-4 に Pickering ら⁷⁾によって報告された 1273 K における $Ni_3Al-Ni_3Ti-Ni_3Nb$ 擬三元系状態図を示し、この上に本研究で用いた合金組成のうち Al-Ti-Nb 比をプロットした。ベース合金として用いた Inconel X-750 の Al:Ti:Nb 比はおよそ 2:4:1 であり、本状態図上では γ' - η 相 2 相域上にあることから、これ以上 Ti 比を増加させると η 相の析出を促進してしまう恐れがあるが、ここから Al の割合を増加させた本供試合金であれば、ベースごうきによりも相対的に安定した γ - γ' 相の 2 相組織が得られると推測できる。なお、ベース合金には C などの添加元素もしくは不純物元素が含まれていたが、供試合金に対して意図的には添加していない。

これらの合金の格子ミスフィット δ をこれまでと同様に式(1)-(3)を用いて推定し、**Table 4-2** に示す。本合金の室温における格子ミスフィットは、 $f_{Al}=0.33$ のとき最大値 1.05 をとり、 f_{Al} の増加に伴い低下する。その値は $f_{Al}=1.00$ において最小値 0.29% をとり、この範囲で析出形態に及ぼす格子ミスフィットの影響を議論できる。なお、本合金系では Mo や W などの母相に分配されて母相の格子定数を増加させる元素は全く含まれていないため、Vegard 則を用いた推定では、母相と析出相はどのような組成になろうと、これらの合金の時効温度における格子ミスフィットは負になることはない。すなわち、時効温度における格子ミスフィットは $f_{Al}=0.33$ のとき最大値 0.1%程度をとり、 f_{Al} の増加に伴い低下、 $f_{Al}=1.00$ において最小値 0%程度をとると考えられる。ただし、これらの格子ミスフィットの値の精度は小さく、また格子ミス

フィット自体も小さいため実験的に測定することも難しい。これより具体的な格子ミスフィットの値は参照できないが、大小関係を参考することは可能である。これらの合金をそれぞれ純度 99.9%以上の純金属非電極消耗式 Ar アーク溶解炉にて約 20 g のボタンインゴットに溶製し試料とした

4-2-2. 熱処理

Table 4-3 に本実験の熱処理条件を示す。溶製したインゴットにシリコニット炉を用いて 1473 K/72 h の均質化および溶体化熱処理を施したあと水冷し、 $3 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ の試験片に切り出した。この試験片について、1073 K にて 100 h または 1173 K/10 h の時効熱処理をさらに施した後、水冷した。なお、本時効熱処理条件は、3 章で示したように基本組成である Inconel X-750 において、 γ' 相の析出粒子形態が定性的に最も立方体状化する条件である。

4-2-3. 組織観察

時効熱処理を施した試験片は切断し、切断面をエメリー紙およびアルミナスラリーによる機械研磨後、クロム酸飽和リン酸溶液によって電解腐食を施した。組織観察には FE-SEM を用い、第 3 章と同様に観察方位が 100 方位に近い結晶粒を選択して γ' 相の析出形態の観察を行った。

4-2-4. 形態パラメーター

形態パラメーターは第 3 章と同様に定義した。ただし、本章では γ' 相の形状のみに着目した熱処理条件を選定したため、用いたパラメーターは形状のパラメーターのみである。また、後に述べるように本章の合金では著しく伸長したアスペクト比の高い γ' 相粒子が観察される。それを特徴づけるために形状パラメーター η ではなく、絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 をそのまま用いて、組織形態を定量化した。ここで本章の結果に関連した絶対モーメント不変量の特徴を改めて述べる。 ω_1 は並進、回転、拡大・縮小といった相似変換に対して不変だが、 ω_2 とは異なり均一せん

断や不均一拡大に対して不変ではない．すなわち ω_1 は，アスペクト比などの形状異方性に敏感なパラメーターであるのに対し， ω_2 は粒子の形状対称性に敏感なパラメーターである．例えば長方形や楕円に対して， ω_1 の値は以下のように求められる⁸⁾．

$$\omega_1^{\text{Rectangle}} = \frac{24\tau}{1+\tau^2} \quad (5)$$

$$\omega_1^{\text{Ellipse}} = \frac{8\pi\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \approx \frac{25.1\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \quad (6)$$

ここで τ は長方形のアスペクト比であり， ε は楕円の軸比である．いずれにしても ω_1 の値はその縦横の比に依存し，長方形か楕円かといったその形状が変化しても 4 % 程度しか変化せず，ほとんど影響を受けないと考えて良い．また， ω_1 はアスペクト比や軸比の増加に伴い減少することから，どこの長さの比をアスペクト比とするかといった測定上の不確定要素から解放される．すなわち， ω_1 が小さい粒子はどちらかの方向に伸長し，高い異方性を持つとみなすことができる．この性質を用いて， ω_1 - ω_2 空間を描き，そこに粒子の絶対モーメント不変量をプロットすることで粒子の形状を特徴づけることができる．

4-3. 実験結果

4-3-1. 1073 K 時効材の組織

本研究で用いた合金は 1473 K で 72 h の溶体化熱処理および水冷を施した段階で γ 単相となり、その後 1073 K / 100 h の時効を施すことで γ' 相が整合析出する。Fig. 4-5 に、 $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50 \text{ at}\%$ 、1073 K/100 h 時効材の組織を示す。本合金ではベース合金の Inconel X-750 と同様に、粒子径 90 nm 程度の γ' 相が立方体状の形状で析出する。これはいずれの Al 分率の合金においても同様であるが、その体積率は Al 分率の増加に伴いわずかに減少する傾向がある。また、立方体状化の程度は定性的に Al 分率の増加に伴い低下する。

Fig. 4-6 に、 $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=6.75 \text{ at}\%$ まで増加させた合金における 1073 K/100 h 時効材の組織を示す。Ti および Al の添加によって γ' 相の体積率および数密度は劇的に増加するが、その粒子径は同様に 90 nm 程度である。 γ' 相粒子の体積率および立方体状化の程度は同様に Al 分率の増加に伴い低下する。また、特に $f_{\text{Al}}=0.33$ 材において γ' 相粒子は均一に分散せず、縦横に配列する。すなわち、この熱処理条件においてすでに局在化が進行しており、体積率の増加に伴う局在化の促進が示唆される。しかし、本合金では体積率が高いために粒子間隔が非常に近く、3 章で行ったような分散パラメーターによる局在化の評価はできなかった。

Fig. 4-7 に、 $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=9.00 \text{ at}\%$ とした合金における 1073 K/100 h 時効材の組織を示す。 $[\text{Ti}]+[\text{Al}]$ が 9.00 at%にまで増加すると、 γ' 相の体積率および数密度はさらに増加し、平均的な粒子径をもつ γ' 相粒子が入り込む母相の間隙はほぼ消失する。その一方で粒子径は他の $[\text{Ti}]+[\text{Al}]$ 量をもつ合金と同様に 90 nm 程度である。 γ' 相粒子の形状は立方体状からは逸脱し、球状もしくは不規則な形状を有する粒子の割合が増加する。 γ' 相の体積率は $f_{\text{Al}}=1.00$ の合金において小さくなる。局在化は $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=6.75 \text{ at}\%$ の試料ほど顕著ではない。

4-3-2. 1173 K 時効材の組織

Fig. 4-8 に、 $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50 \text{ at}\%$ 、1173 K/10 h 時効材の組織を示す。ベース合金と

同等の組成を持つ $f_{Al}=0.33$ 材には同様に、粒子径 100 nm 程度の γ' 相が立方体の形状で疎に析出するが、他の Al 分率を有する合金では γ' 相は観察されない。これは 1073 K 時効材と同様に Al 分率の増加に伴い γ' 相の体積率が減少し、0 に達してしまったためと考えられる。

Fig. 4-9 に、 $[Ti]+[Al]=6.75at\%$ まで増加させた合金における 1173 K/10 h 時効材の組織を示す。これらの時効材においては全ての合金において γ' 相が析出するが、1073 K 時効材と比較してその体積率は小さい。 γ' 相の粒子径は 100 nm 程度である。形状は立方体状に近いが、その程度は他の試料と同様に Al 分率の増加に伴い低下する。さらに Al 分率が低い合金ほど粒子は極端に配列して観測され、顕著に局在化が生じていることは明らかである。

Fig. 4-10 に、 $[Ti]+[Al]=9.00at\%$ の合金における 1173 K/10 h 時効材の組織を示す。Ti および Al の添加量の増加に伴い γ' 相の体積率は増加するが、やはり γ' 相の粒子径は 100 nm 程度である。立方体状化の程度はいずれの試料においても小さく、不規則な形状を呈する粒子が観測される割合が増加する。

4-3-3. 平均粒子径，数密度， γ' 相面積率の変化

Fig. 4-11, 4-12, 4-13 にそれぞれ FE-SEM の二次電子像から測定された γ' 相粒子の平均粒子径，数密度，面積率を示す。また，それらの値を **Table 4-4, 4-5, 4-6** にそれぞれ示す。平均粒子径はいずれの試料においても 1073 K で 90 nm 程度，1173 K で 100 nm 程度であり， $[Ti]+[Al]$ 量や Al 分率によらない。一方，数密度および γ' 相面積率は $[Ti]+[Al]$ 添加に伴い大きく増加する。しかし，Al 分率の増加に伴い緩やかに減少する傾向が認められ， $f_{Al}=0.33$ 材と $f_{Al}=1.00$ 材を比較するとおよそ 3 割ほど面積率が低下する。これは Ni-Al-Ti 三元型状態図上における母相に対する Ti と Al の溶解度の差に起因し，Ti と比較して Al は溶解度が高い事実と一致する⁹⁾。以上から完全ではないが，Al 分率すなわち格子ミスフィットの値と， γ' 相の体積率を系統的に制御された合金を得ることができたと考えられる。増加した体積率は全て γ' 相粒子の数密度の増加に対応し，顕著な γ' 相の粒子径の増大は認められない。

4-3-4. 1073 K 時効材の絶対モーメント不変量分布

Fig. 4-14 に, $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50 \text{ at\%}$, 1073 K/100 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す. 横軸に ω_1 を縦軸に ω_2 をとり, 粒子 1 つに対する (ω_1, ω_2) の値を 1 つの点に対応させてプロットした. ω_1 - ω_2 空間の定義域および粒子が完全に立方体状化したときの ω_2 の値である $\omega_2=144$ の線を破線として同図上に示してある. 図に示した n の値は測定点の数である. いずれの試料においてもプロットのピーク位置は $(\omega_1, \omega_2)=(12.4, 157)$ 程度であり, Al 分率に依存しない. また, プロット点のばらつき の程度もどの試料においても顕著な差は認められない.

Fig. 4-15 に, $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=6.75 \text{ at\%}$, 1073 K/100 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す. この試料においてもピーク位置はほとんど変化しないが, $f_{\text{Al}}=0.33$ の試料において $\omega_2 > 157.5$ のプロットはほとんど認められない. また, Al 分率の増加に伴いプロット点のバラ付きは小さくなり, 低 ω_1 低 ω_2 を有する粒子はほとんど観察されなくなる.

Fig. 4-16 に, $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=9.00 \text{ at\%}$, 1073 K/100 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す. この試料もピークの位置は変わらないが, プロット点の密度が大きい範囲は低 ω_1 高 ω_2 側に分散する. すなわち, ω_2 は同様の値をとるものの, ω_1 は小さい値をとる粒子が増加する. ω_1 は粒子のアスペクト比に関連する量であったから, これはすなわち一方向に伸長する粒子が相対的に増加したことに対応する. また, Al 分率が高い試料においては低い ω_2 をとる粒子が増加する. これは $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=6.75 \text{ at\%}$ における傾向と逆である.

4-3-5. 1173 K 時効材の絶対モーメント不変量分布

Fig. 4-17 に, $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50 \text{ at\%}$, 1173 K/10 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す. 時効温度が 1173 K に上昇すると, ω_1 - ω_2 プロットの結果は大きく異なる. この条件においては $f_{\text{Al}}=0.33$ の試料においてのみ γ' 相が認められたため, 結果はひとつだけである. また数密度が非常に小さいためプロット点も少ないが, プロット点の

多くは $\omega_2 = \omega_1^2$ 線上に位置し，低 ω_1 をとる粒子は非常に少ない．すなわち，ほぼすべての粒子が一方向に伸長していないことを意味する．

Fig. 4-18 に，[Ti]+[Al]=6.75 at%，1173 K/10 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す．この試料においては複数回組織観察を行ったため，データ点が多い．プロットのピーク位置はこれまでと同様に $(\omega_1, \omega_2) = (12.4, 157)$ 程度であるが，この位置は Al 分率の増加に伴い高 ω_2 側にシフトする．また，ピーク位置を中心にプロット点のばらつきは小さくなる．

Fig. 4-19 に，[Ti]+[Al]=9.00 at%，1173 K/10 h 時効材における ω_1 - ω_2 プロットを示す．本資料においても同様に，ピーク位置は Al 分率の増加に伴い，高 ω_2 側にシフトする．また，ピーク位置を中心にプロット点のばらつきは小さくなる．

4-4. 考察

4-4-1. 本実験条件および ω_1 - ω_2 プロットの妥当性

本研究で用いたいずれの試料においても同様の粒子径が得られた。これは合金選定時の意図に合致するものであり、同一の粒子径における形状の比較をする際に有用であると考えられる。 γ' 相の体積率は各[Ti]+[Al]量において一定にすることはできなかったが、それでも試料間には大きな差がある、実際に γ' 相粒子の形態も体積率ではなく Al 分率に従う結果が得られたことから、本実験における体積率の変化は無視できると考えられる。

γ' 相の粒子径はいずれの試料においても 80-100 nm 程度あり、FE-SEM において粒子の形状を定量化するには十分な解像度が得られる。しかし、SEM 像のノイズを低減する目的で中央値フィルターがかけられるため、粒子の形状は人工的に 3 ピクセルだけ丸くされて絶対モーメント不変量は測定される。また、本試料におけるプロットはおおよそ図の右上である $(\omega_1, \omega_2) = (4\pi, 16\pi^2)$ に近い箇所を中心にプロットされ、低 ω_1 低 ω_2 側に向かうほどプロット点は疎になる。これは、概してすべての粒子は対称性が高く球状に近い形状をとる傾向があること意味する。ただし、 ω_1 - ω_2 プロットにおいて $(\omega_1, \omega_2) = (4\pi, 16\pi^2)$ は粒子の形状が完全に円でないことと達成できないことから、デジタルなデータである SEM 画像から測定する限り必ずこの点にはプロットされない。以上から、 ω_1, ω_2 は正規分布ではなく、 $(\omega_1, \omega_2) = (4\pi, 16\pi^2)$ の点における χ^2 分布に従うことに注意する。すなわち、理想的に形状が対称的な分布をとる系においても、プロット密度がピークをとる位置は $(\omega_1, \omega_2) = (4\pi, 16\pi^2)$ ではなく、必ずそこから少し低 ω_1 低 ω_2 側にシフトする。シフトする量は中央値フィルターの範囲や SEM 画像の解像度に依存する。デジタルデータの解像度や中央値フィルターが ω_1, ω_2 のピーク位置に及ぼす影響は付録 A において議論するが、これらの影響によるシフト量は無視できる程度であるから、 ω_1 - ω_2 プロットにおける形状評価は十分信頼性があるものと考えられる。

4-4-2. 絶対モーメント不変量に及ぼす格子ミスフィットおよび体積率の影響

絶対モーメント不変量の分布を用いて粒子形態の定量化を行ったが、この分布を直接観察しただけでは全体の傾向が判別しにくい。そこで、これらのデータに関して統計的処理を行った。Fig. 4-20 および 4-21 に Fig. 4-14 – 4-19 のデータにおける ω_1 , ω_2 の平均値, 中央値, および標準偏差をそれぞれ示す。また、これらの値を Table 4-7 に示す。各図は Al 分率によって整理し、時効温度によって別図に示した。 ω_1 – ω_2 プロットは χ^2 分布に従うことに注意すると中央値はピークの位置に対応し、平均値は相対的に重要性は低いと考えられる。

1073 K 時効材においては、 ω_1 の中央値は Al 分率および [Ti]+[Al] 量にほとんど依存せず、12.4 程度である。これに対応する粒子のアスペクト比は式(5), (6)より約 1.2 であり、各粒子はほとんど対称的な形状を有していると考えられる。一方、 ω_2 の中央値は [Ti]+[Al]=4.50 at%材においては Al 分率の増加に伴い減少し、[Ti]+[Al]=9.00 at%材においては増加する傾向が認められる。 ω_1 および ω_2 の標準偏差はいずれの試料においても Al 分率に対してほとんど変化しない。Al 分率の増加は特に格子ミスフィットと、特に [Ti]+[Al] が高い合金において γ' 相体積率に影響を及ぼすため、どちらの影響によるものかは現段階では判断できない。

1173 K 時効材においては、 ω_1 および ω_2 の中央値は、体積率によらず Al 分率の増加に伴い増加する傾向が認められる。すなわち、 γ' 相の形状は格子ミスフィットの減少に伴い等方的かつ球状に近づくことを意味する。 ω_1 および ω_2 の標準偏差も Al 分率の増加に伴い減少するため、平均値で見ると Al 分率の増加に伴う ω_1 および ω_2 の増加の程度はより顕著になる。

以上をまとめると、1073 K において ω_2 の中央値は特異な Al 分率依存性を示し、それ以外では同様の形態分布となる。1173 K においては析出相体積率に依存せず、Al 分率の増加に伴い ω_1 および ω_2 の中央値は増大および標準偏差は増加することを示した。

4-4-3. 絶対モーメント不変量分布の解釈

前節では、1073 K、1173 Kにおける絶対モーメント不変量の中央値、および標準偏差の析出相体積率および格子ミスフィット依存性を示した。これらの傾向はどのように起きるのかを考察する。

Fig. 4-22 に、1173 K/10 h 時効材における析出物同士の相互作用が生じたと推測される組織を示す。Al 分率が低い試料においては γ' 相析出物同士の局在化が顕著に見られ、ほとんどの粒子は互いに配列する (**Fig. 4-22(a)**)。この配列する方向はほとんどの粒子において直行しており、 $\langle 100 \rangle$ 方向に対応すると考えられる。Zhao ら¹⁰⁾、塚田ら¹¹⁾のフェーズフィールドによる組織計算においても、粒子間相互作用により個々の γ' 相粒子における(100)面が安定化し、さらに γ' 相粒子が $\langle 100 \rangle$ 方向に配列する傾向が示されている。局在化が進行した γ' 相粒子は、隣接する粒子の弾性場の影響をうけるため、孤立した粒子と比較して立方体状化の程度は高い場合が多い。これより Al 分率が低い合金は格子ミスフィットが大きいいため粒子の形状が立方体状に近づき、同時に局在化が進行するため、形態分布は分散すると考えられる。

一方 Al 分率が高い合金においては、局在化した γ' 相粒子とともに伸長した粒子が認められる(**Fig. 4-22(b)**)ため、この粒子が ω_1 の標準偏差を増加させ、 ω_2 の中央値を増加させていると考えられる。この伸長した粒子は他の粒子の粒子径の2倍程度の長径を持ち、間がくびれた瓜型の形状を呈することから、粒子同士が凝集・合体して形成したと考えられる。先に示したように格子ミスフィットが高いと γ/γ' 界面は安定化されるから、Al 分率が高まったことにより界面が不安定化し、凝集がより頻繁におきる可能性が示唆される。

なお、これらの形状を有する粒子においては土井¹²⁾や Zhao ら¹⁰⁾が示したような Splitting の形状と似るとも考えられるが、本研究の粒子は母相のスリットが非常に広いことと、Splitting 途中の形状が一切見られないことから、Splitting 機構によるものではないと考えられる。代わりに凝集途中と思われる組織は認められ、これを **Fig. 4-22(b)** に白矢印で示した。しかし、粒子の凝集は $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50 \text{ at\%}$ 、1073 K 時効材ではほとんど認められないことから、凝集は γ' 相の体積率に依存する可能性が

ある．これにより， $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50$ at%材ではミスフィットが低いために局在化が進行せず，かつ凝集がおこる体積率に満たないことから 1073 K において最も立方体状化した粒子が多くなると考えられる．

4-4-4. 形態変化領域図の決定

γ' 相粒子の形態変化およびその格子ミスフィットと体積率依存性は，絶対モーメント不変量の解析によって明らかになった．これを形態図変化としてまとめる．**Fig. 4-23, 24** に粒子径が 100 nm 程度の状態における γ' 相粒子の形態変化機構を，室温における格子ミスフィットと γ' 相体積率で整理した図を示す．本研究で得られた格子ミスフィットは 0.29–1.0 %， γ' 相体積率は 0–35 %の範囲である．格子ミスフィットが低い領域では γ' 相粒子同士の凝集が頻繁に生じ，これは γ' 相体積率の増大に伴い促進される．格子ミスフィットが高い領域では， γ' 相粒子が局在化し γ/γ' 相界面は安定化される．またこれは同様に体積率の増大に伴い促進される．体積率が非常に低く，5%未満になるとこれらの現象は認められない．凝集や局在化といった形態変化現象は時効温度のが 1073 K から 1173 K に上昇するとその生じる範囲が異なる．凝集はより頻繁に生じるため，その領域は広くなるが，局在化は時効温度における格子ミスフィットの増加に伴い領域が狭くなる．

4-5. 小括

本章では、Inconel X-750 をベースとし、そこから Al および Ti の添加量を制御することで様々な γ' 相の体積率と格子ミスフィットを有する合金を作成することで、析出形態に及ぼす格子ミスフィットおよび γ' 相の体積率の影響を調査した。その結果、以下のことが明らかにした。

- (1) Ti および Al の添加量を制御することで、格子ミスフィットおよび体積率を制御した合金を作成できる。しかし、体積率は溶解度の違いに起因して Al 分率の増加に伴い減少する。
- (2) Ni 基合金中における γ' 相の形態は絶対モーメント不変量を用いた ω_1 - ω_2 プロットとその統計的処理を用いて定量的に評価できる。
- (3) γ' 相の形態分布は、Al 分率の増大に伴い等方的な球状に近づく傾向が認められる。これは格子ミスフィットの低減と、局在化の抑制、凝集の発生に起因する可能性がある。
- (4) 局在化、凝集の現象は時効温度の増加に伴いそれぞれ抑制、促進される。

参考文献

1. R.C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, 2006).
2. M. Fähmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fähmann and W.C. Johnson: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995) 1007
3. J.S. van Sluytman and T.M. Pollock: *Acta Mater.*, **60** (2012) 1771.
4. S.V. Prikhodko and A.J. Ardell: *Acta Mater.*, **51** (2003) 5021.
5. Y. Xu, L. Zhang, J. Li, X. Xiao, X. Cao, G. Jia and Z. Shen: *Mater. Sci. Eng.*, **A544** (2012) 48.
6. J. Jones and D.J.C. MacKay: in R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock and D.A. Woodford eds, *Superalloys 1996* (The Minerals, Metals & Materials Society(TMS), 1996), 417.
7. E.J. Pickering, H. Mathur, A. Bhowmik, O.M.D.M. Messe, J.S. Barnard, M.C. Hardy, R. Krakow, K. Loehnert, H.J. Stone and C.M.F. Rae: *Acta Mater.*, **60** (2012) 2757.
8. J.P. MacSleyne, J.P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.*, **56** (2008) 427.
9. B. Huneau, P. Rogl, K. Zeng, R. Schmid-Fetzer M. Bohn and J. Bauer: *Intermetallics*, **7** (1999) 1337.
10. X. Zhao, S.P.A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids*, **81** (2015) 1.
11. Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: *Mater. Trans.*, **49** (2008) 484.
12. M. Doi: *Prog. Mater. Sci.*, **40** (1996) 79.
13. X. Zhao, R. Duddu, S.P.A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids*, **61** (2013) 1433.

Table 4-1 Chemical compositions of Ti and Al modified alloys in this study.

| at. % | Ni | Cr | Fe | Al | Ti | Nb | [Ti]+[Al] | [Al]/([Ti]+[Al]) |
|---------------|------|------|------|------|------|------|-----------|------------------|
| Inconel X-750 | bal. | 16.2 | 6.69 | 1.66 | 2.95 | 0.61 | 4.61 | 0.36 |
| 4.50/0.33 | bal. | 15.5 | 7.0 | 1.50 | 3.00 | 0.61 | 4.50 | 0.33 |
| 4.50/0.44 | bal. | 15.5 | 7.0 | 2.00 | 2.50 | 0.61 | 4.50 | 0.44 |
| 4.50/0.66 | bal. | 15.5 | 7.0 | 3.00 | 1.50 | 0.61 | 4.50 | 0.67 |
| 4.50/0.88 | bal. | 15.5 | 7.0 | 4.00 | 0.50 | 0.61 | 4.50 | 0.89 |
| 4.50/1.00 | bal. | 15.5 | 7.0 | 4.50 | 0.00 | 0.61 | 4.50 | 1.00 |
| 6.75/0.33 | bal. | 15.5 | 7.0 | 2.25 | 4.50 | 0.61 | 6.75 | 0.33 |
| 6.75/0.44 | bal. | 15.5 | 7.0 | 3.00 | 3.75 | 0.61 | 6.75 | 0.44 |
| 6.75/0.66 | bal. | 15.5 | 7.0 | 4.50 | 2.25 | 0.61 | 6.75 | 0.67 |
| 6.75/0.88 | bal. | 15.5 | 7.0 | 6.00 | 0.75 | 0.61 | 6.75 | 0.89 |
| 6.75/1.00 | bal. | 15.5 | 7.0 | 6.75 | 0.00 | 0.61 | 6.75 | 1.00 |
| 9.00/0.66 | bal. | 15.5 | 7.0 | 6.00 | 3.00 | 0.61 | 9.00 | 0.67 |
| 9.00/0.88 | bal. | 15.5 | 7.0 | 8.00 | 1.00 | 0.61 | 9.00 | 0.89 |
| 9.00/1.00 | bal. | 15.5 | 7.0 | 9.00 | 0.00 | 0.61 | 9.00 | 1.00 |

Table 4-2 Relationship between Al fraction of total [Ti]+[Al] content and estimated lattice misfit at RT in Ti and Al modified alloys in this study.

| at. % | [Ti]+[Al] | [Al]/([Ti]+[Al]) | Estimated lattice misfit / % |
|---------------|-----------|------------------|------------------------------|
| Inconel X-750 | 4.61 | 0.36 | 1.04 |
| 4.50/0.33 | 4.50 | 0.33 | 1.05 |
| 4.50/0.44 | 4.50 | 0.44 | 0.95 |
| 4.50/0.66 | 4.50 | 0.67 | 0.69 |
| 4.50/0.88 | 4.50 | 0.89 | 0.43 |
| 4.50/1.00 | 4.50 | 1.00 | 0.29 |
| 6.75/0.33 | 6.75 | 0.33 | 1.05 |
| 6.75/0.44 | 6.75 | 0.44 | 0.95 |
| 6.75/0.66 | 6.75 | 0.67 | 0.69 |
| 6.75/0.88 | 6.75 | 0.89 | 0.43 |
| 6.75/1.00 | 6.75 | 1.00 | 0.29 |
| 9.00/0.66 | 9.00 | 0.67 | 0.69 |
| 9.00/0.88 | 9.00 | 0.89 | 0.43 |
| 9.00/1.00 | 9.00 | 1.00 | 0.29 |

Table 4-3 Heat treatment in this study.

| Solution treatment | Heat treatment |
|--------------------|----------------|
| 1473 K/72 h → W.Q. | 1173 K/ 10 h |
| | 1073 K/ 100 h |

Table 4-4 Mean particle size of Ti and Al modified alloys.

| Temperature / K | [Ti]+[Al] / at.% | Al fraction | Particle size / nm | | | |
|-----------------|------------------|-------------|--------------------|--------|--------|-------|
| | | | Ave. | Max. | Min. | |
| 1173 | 4.5 | 0.33 | 120.52 | 125.17 | 113.65 | |
| | | 0.44 | - | - | - | |
| | | 0.66 | - | - | - | |
| | | 0.88 | - | - | - | |
| | | 1.00 | - | - | - | |
| | 6.75 | 0.33 | 135.18 | 140.17 | 131.21 | |
| | | 0.44 | 119.23 | 121.91 | 117.37 | |
| | | 0.66 | 119.91 | 121.12 | 118.41 | |
| | | 0.88 | 116.90 | 120.87 | 108.42 | |
| | | 1.00 | 121.65 | 123.77 | 118.61 | |
| | 9.00 | 0.66 | 128.07 | 129.03 | 127.38 | |
| | | 0.88 | 126.71 | 130.67 | 123.21 | |
| | | 1.00 | 118.44 | 122.15 | 113.39 | |
| | 1073 | 4.5 | 0.33 | 84.31 | 88.85 | 77.30 |
| | | | 0.44 | 74.77 | 78.35 | 71.04 |
| 0.66 | | | 80.35 | 84.24 | 77.04 | |
| 0.88 | | | 83.60 | 91.44 | 79.30 | |
| 1.00 | | | 84.28 | 87.85 | 80.71 | |
| 6.75 | | 0.33 | 92.75 | 94.61 | 90.77 | |
| | | 0.44 | 90.14 | 92.20 | 86.99 | |
| | | 0.66 | 89.70 | 92.07 | 88.43 | |
| | | 0.88 | 90.58 | 93.25 | 87.97 | |
| | | 1.00 | 93.94 | 95.70 | 91.25 | |
| 9.00 | | 0.66 | 91.99 | 93.07 | 90.36 | |
| | | 0.88 | 93.98 | 94.36 | 93.36 | |
| | | 1.00 | 95.35 | 97.09 | 91.32 | |

Table 4-5 Particle density of Ti and Al modified alloys.

| Temperature / K | [Ti]+[Al] / at.% | Al fraction | Particle density / μm^{-2} | | | |
|-----------------|------------------|-------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| | | | Ave. | Max. | Min. | |
| 1173 | 4.5 | 0.33 | 2.11 | 3.50 | 0.75 | |
| | | 0.44 | - | - | - | |
| | | 0.66 | - | - | - | |
| | | 0.88 | - | - | - | |
| | | 1.00 | - | - | - | |
| | 6.75 | 0.33 | 8.97 | 10.70 | 8.00 | |
| | | 0.44 | 18.35 | 20.00 | 15.00 | |
| | | 0.66 | 13.48 | 14.39 | 12.00 | |
| | | 0.88 | 10.27 | 10.92 | 9.89 | |
| | | 1.00 | 4.58 | 4.61 | 4.50 | |
| | 9.00 | 0.66 | 25.35 | 25.58 | 25.00 | |
| | | 0.88 | 27.42 | 28.42 | 26.17 | |
| | | 1.00 | 20.58 | 22.42 | 19.17 | |
| | 1073 | 4.5 | 0.33 | 23.27 | 25.69 | 21.92 |
| | | | 0.44 | 26.68 | 29.25 | 21.06 |
| 0.66 | | | 8.06 | 10.17 | 4.50 | |
| 0.88 | | | 20.25 | 22.92 | 17.75 | |
| 1.00 | | | 13.92 | 14.50 | 13.33 | |
| 6.75 | | 0.33 | 23.54 | 27.00 | 20.50 | |
| | | 0.44 | 28.67 | 34.50 | 26.50 | |
| | | 0.66 | 26.81 | 29.42 | 23.08 | |
| | | 0.88 | 13.69 | 18.75 | 8.83 | |
| | | 1.00 | 15.90 | 19.00 | 14.42 | |
| 9.00 | | 0.66 | 52.12 | 53.92 | 48.42 | |
| | | 0.88 | 48.17 | 49.75 | 47.08 | |
| | | 1.00 | 35.53 | 36.50 | 34.58 | |

Table 4-6 Area fraction of γ' phase in Ti and Al modified alloys.

| Temperature / K | [Ti]+[Al] / at.% | Al fraction | Area fraction of γ' phase (%) | | | |
|-----------------|------------------|-------------|--------------------------------------|------|------|----|
| | | | Ave. | Max. | Min. | |
| 1173 | 4.5 | 0.33 | 5 | 7 | 3 | |
| | | 0.44 | 0 | - | - | |
| | | 0.66 | 0 | - | - | |
| | | 0.88 | 0 | - | - | |
| | | 1.00 | 0 | - | - | |
| | 6.75 | 0.33 | 13 | 16 | 11 | |
| | | 0.44 | 21 | 23 | 16 | |
| | | 0.66 | 15 | 17 | 13 | |
| | | 0.88 | 11 | 11 | 10 | |
| | | 1.00 | 5 | 6 | 5 | |
| | 9.00 | 0.66 | 33 | 33 | 32 | |
| | | 0.88 | 35 | 37 | 31 | |
| | | 1.00 | 23 | 25 | 19 | |
| | 1073 | 4.5 | 0.33 | 13 | 14 | 12 |
| | | | 0.44 | 12 | 14 | 9 |
| 0.66 | | | 11 | 12 | 9 | |
| 0.88 | | | 11 | 12 | 10 | |
| 1.00 | | | 8 | 8 | 7 | |
| 6.75 | | 0.33 | 16 | 17 | 14 | |
| | | 0.44 | 18 | 21 | 17 | |
| | | 0.66 | 17 | 18 | 15 | |
| | | 0.88 | 9 | 12 | 5 | |
| | | 1.00 | 11 | 14 | 9 | |
| 9.00 | | 0.66 | 35 | 36 | 32 | |
| | | 0.88 | 33 | 35 | 33 | |
| | | 1.00 | 25 | 27 | 23 | |

Table 4-7 Average and standard deviation of absolute moment invariant ω_1 and ω_2 in Ti and Al modified alloys.

| Temperature / K | [Ti]+[Al] / at. % | Al fraction | Average absolute moment invariant | | | | |
|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------------------|--------------------|------------|--------------------|------|
| | | | ω_1 | $\sigma(\omega_1)$ | ω_2 | $\sigma(\omega_2)$ | |
| 1173 | 4.5 | 0.33 | 12.22 | 0.63 | 153.31 | 8.28 | |
| | | 0.44 | - | - | - | - | |
| | | 0.66 | - | - | - | - | |
| | | 0.88 | - | - | - | - | |
| | | 1.00 | - | - | - | - | |
| | 6.75 | 0.33 | 12.03 | 0.70 | 152.64 | 6.96 | |
| | | 0.44 | 12.27 | 0.48 | 155.26 | 4.97 | |
| | | 0.66 | 12.41 | 0.35 | 156.50 | 3.95 | |
| | | 0.88 | 12.41 | 0.32 | 156.37 | 3.43 | |
| | | 1.00 | 12.40 | 0.30 | 156.39 | 3.20 | |
| | 9.00 | 0.66 | 12.41 | 0.23 | 156.29 | 1.61 | |
| | | 0.88 | 12.24 | 0.40 | 154.96 | 3.81 | |
| | | 1.00 | 12.38 | 0.33 | 155.68 | 4.33 | |
| | 1073 | 4.5 | 0.33 | 12.17 | 0.57 | 154.22 | 6.03 |
| | | | 0.44 | 11.99 | 0.70 | 152.86 | 6.16 |
| 0.66 | | | 12.12 | 0.51 | 152.60 | 7.07 | |
| 0.88 | | | 12.07 | 0.68 | 152.80 | 6.23 | |
| 1.00 | | | 11.89 | 0.71 | 151.38 | 6.87 | |
| 6.75 | | 0.33 | 12.18 | 0.37 | 154.33 | 3.43 | |
| | | 0.44 | 12.17 | 0.43 | 154.49 | 4.59 | |
| | | 0.66 | 12.20 | 0.41 | 154.29 | 5.11 | |
| | | 0.88 | 12.42 | 0.20 | 156.64 | 4.78 | |
| | | 1.00 | 12.46 | 0.17 | 156.77 | 4.60 | |
| 9.00 | | 0.66 | 12.27 | 0.42 | 156.16 | 2.72 | |
| | | 0.88 | 12.12 | 0.51 | 153.58 | 2.40 | |
| | | 1.00 | 12.32 | 0.39 | 156.58 | 2.14 | |

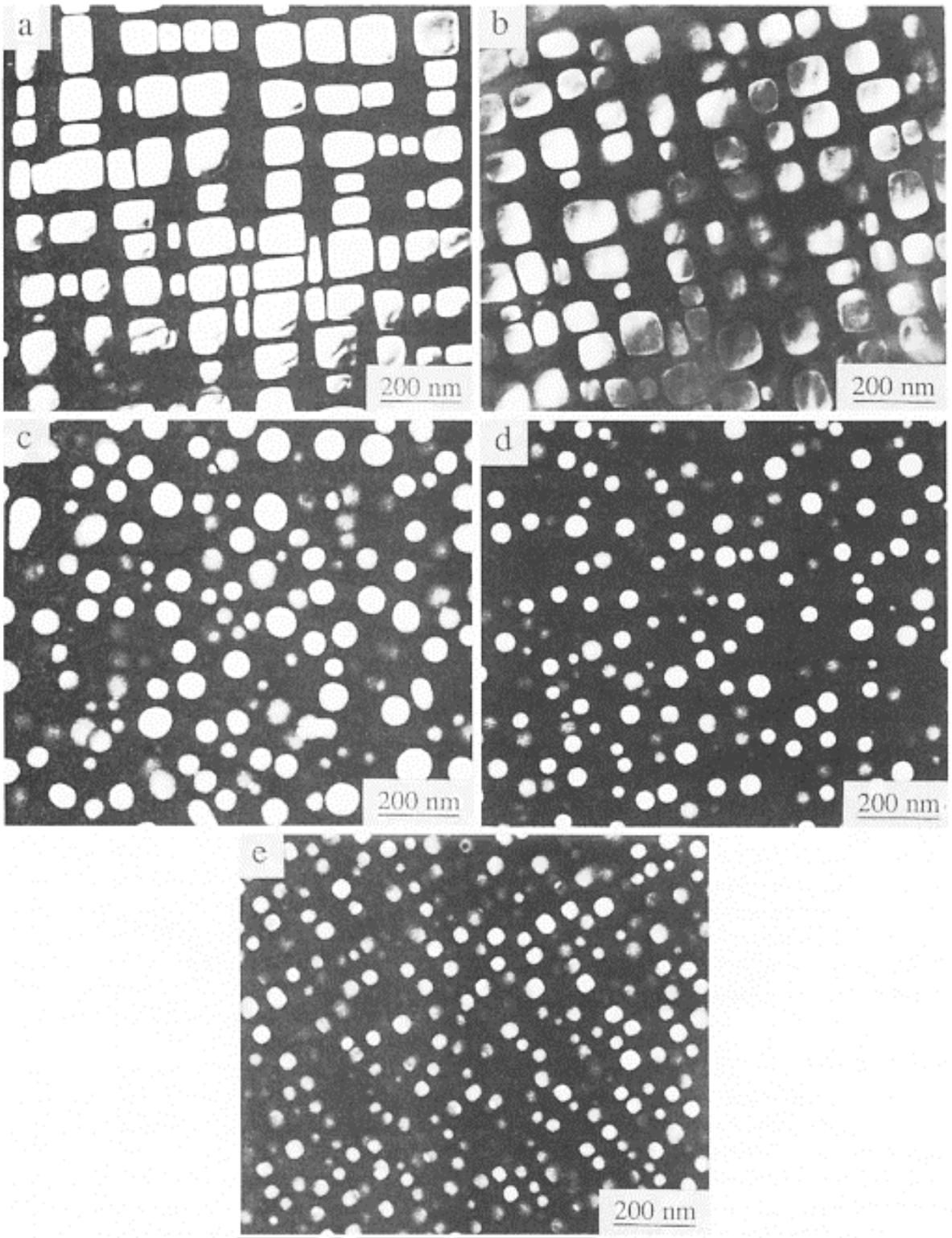


Fig. 4-1 Microstructures in Ni-Al-Mo alloy aged 1048 K for 6 h with various Mo content: of (a) 2.0, (b)5.0, (c)7.9, (d)10.9, (e)13.0, observed by Fährman et al.²⁾

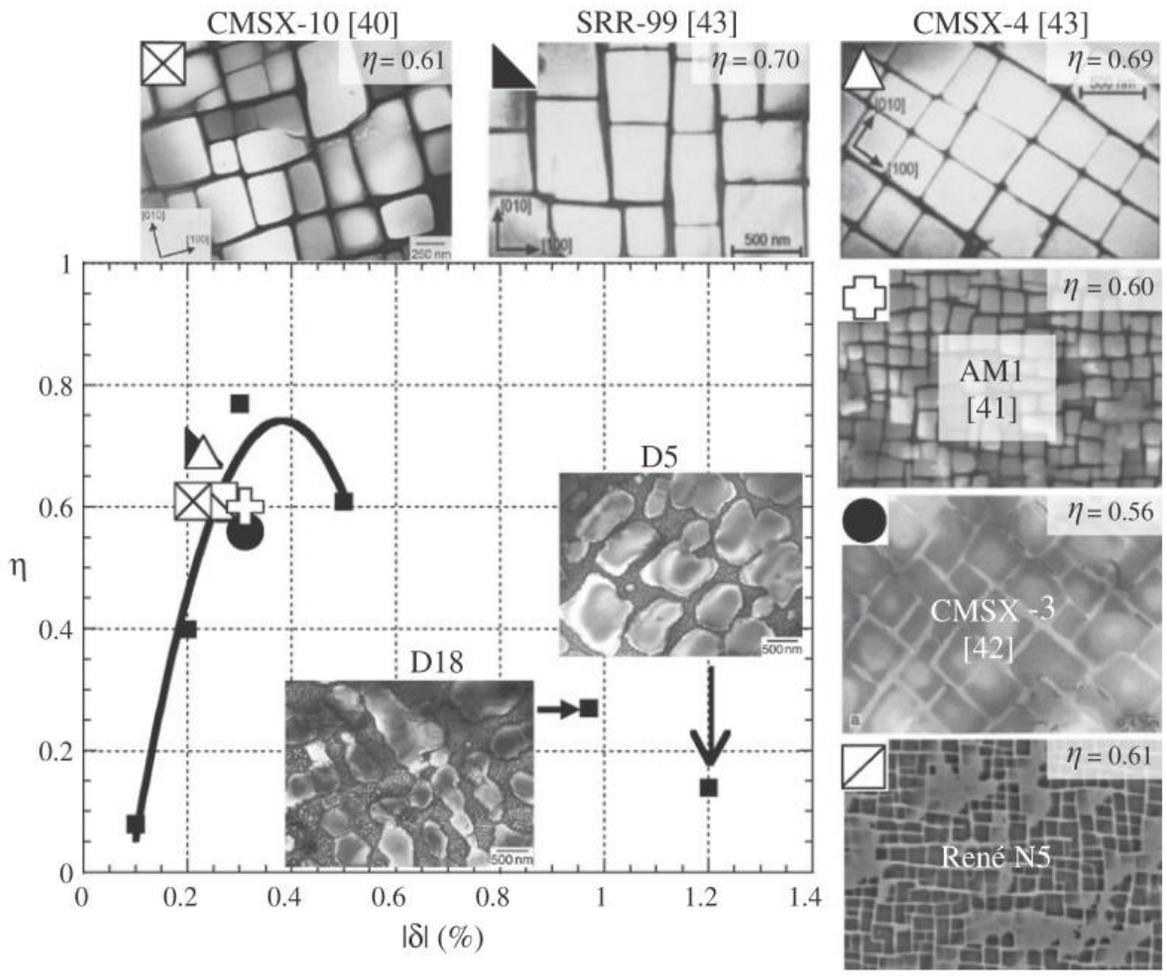


Fig. 4-2 Relationship between shape parameter η and absolute of lattice misfit $|\delta|$ in various commercial cast Ni-based superalloys studied by van Sluytman et al.³⁾.

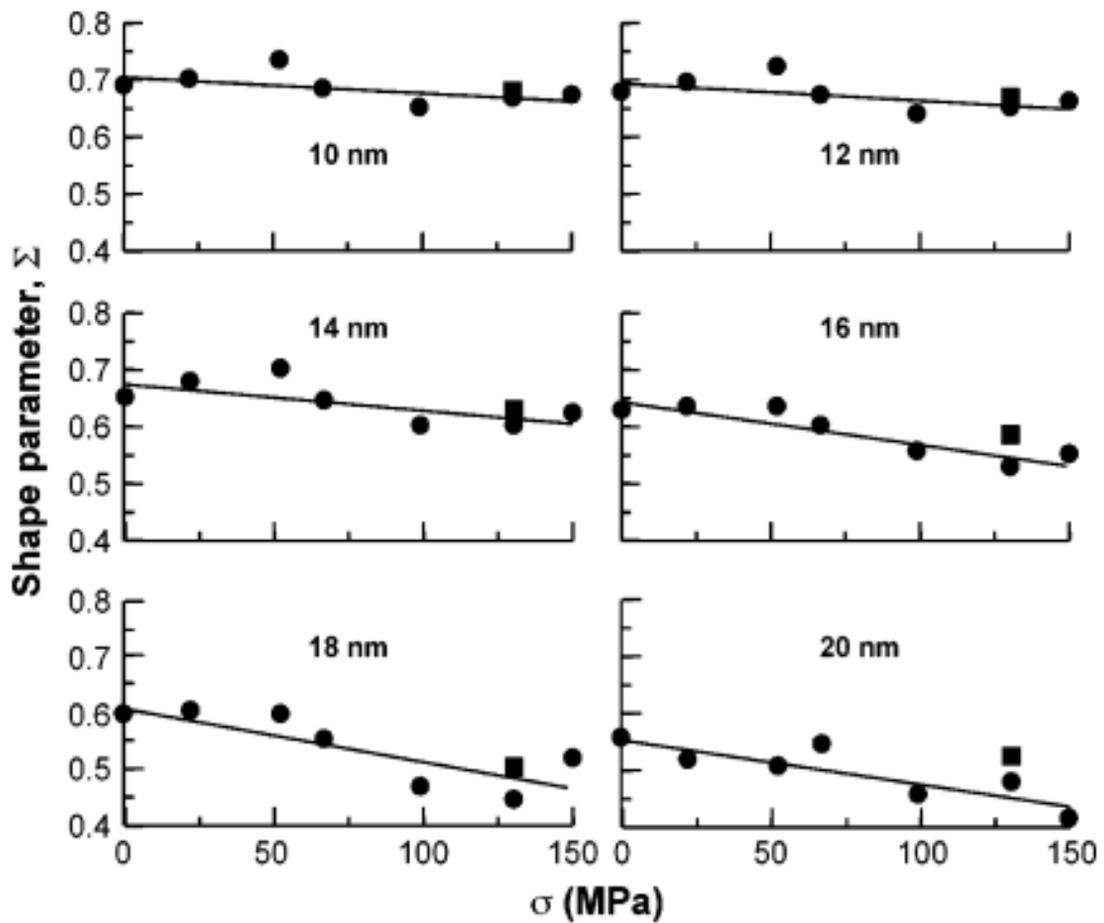


Fig. 4-3 Dependence of shape parameter Σ on compression stress, σ with various particle size in Ni-14.3at%Al alloy observed by Prikhodko et al.⁴.

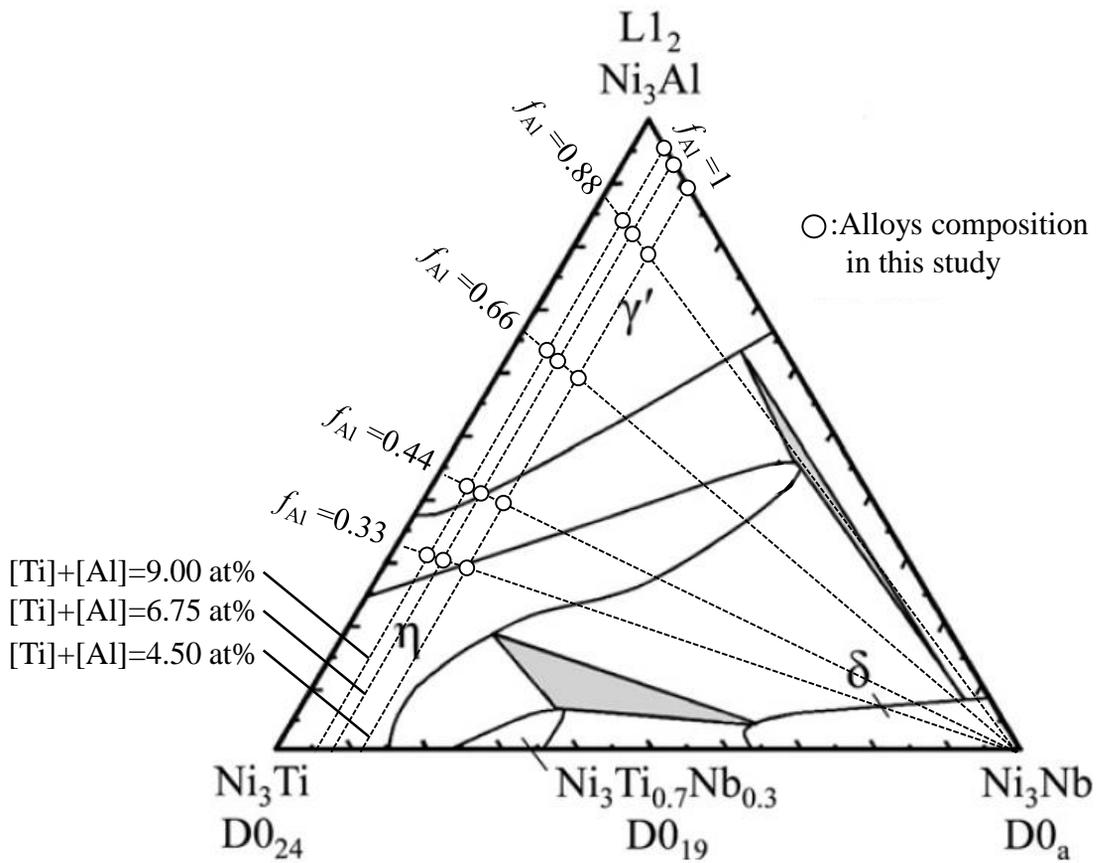


Fig. 4-4 Ni₃Al–Ni₃Ti–Ni₃Nb tertiary pseudo-phase diagram at 1273 K reported by Pickering et al.⁷⁾. The alloys compositions in this study are shown as white circle(○).

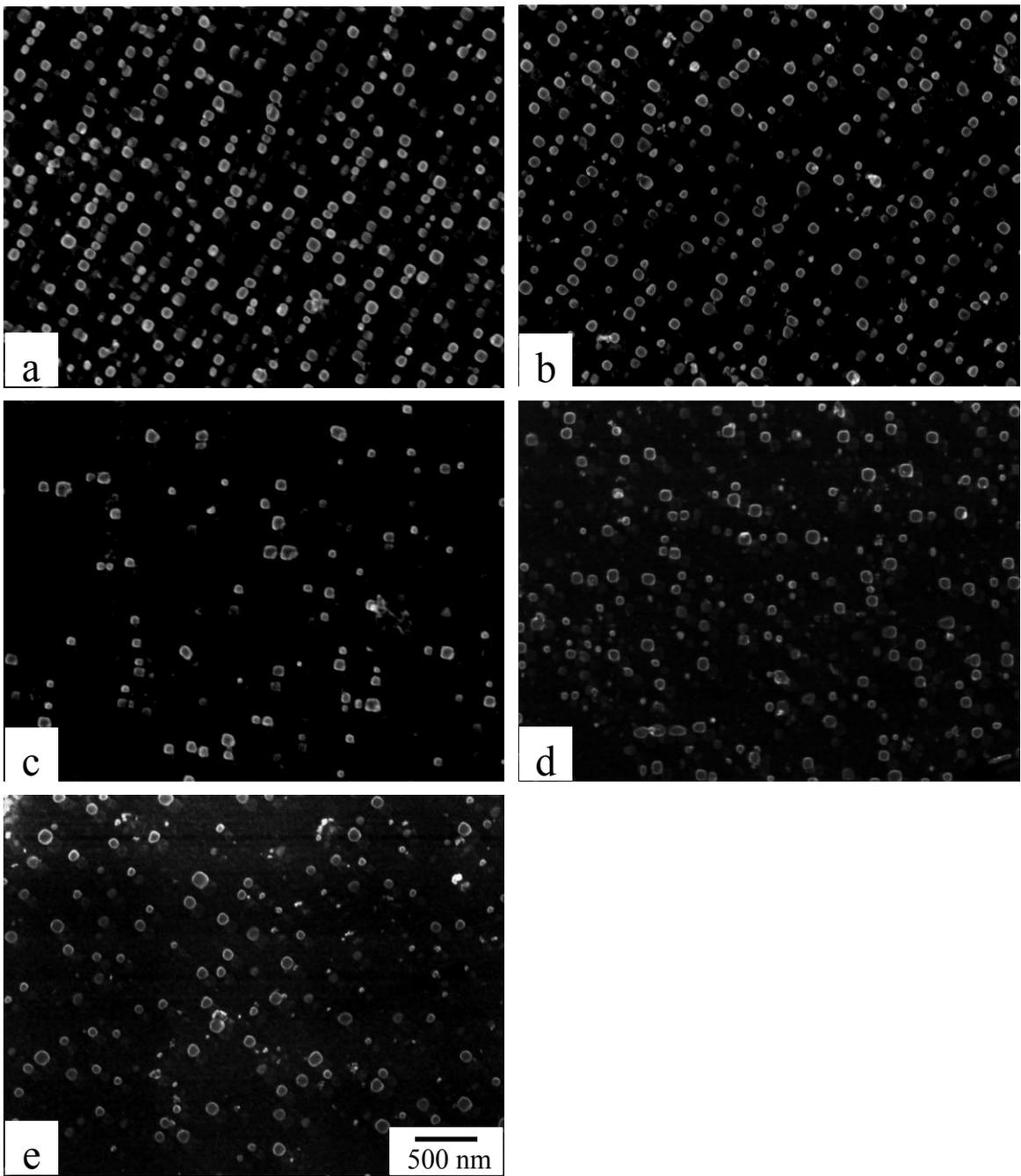


Fig. 4-5 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50$ at%: (a) $f_{\text{Al}}=0.33$, (b) $f_{\text{Al}}=0.44$, (c) $f_{\text{Al}}=0.66$, (d) $f_{\text{Al}}=0.88$, (e) $f_{\text{Al}}=1.00$.

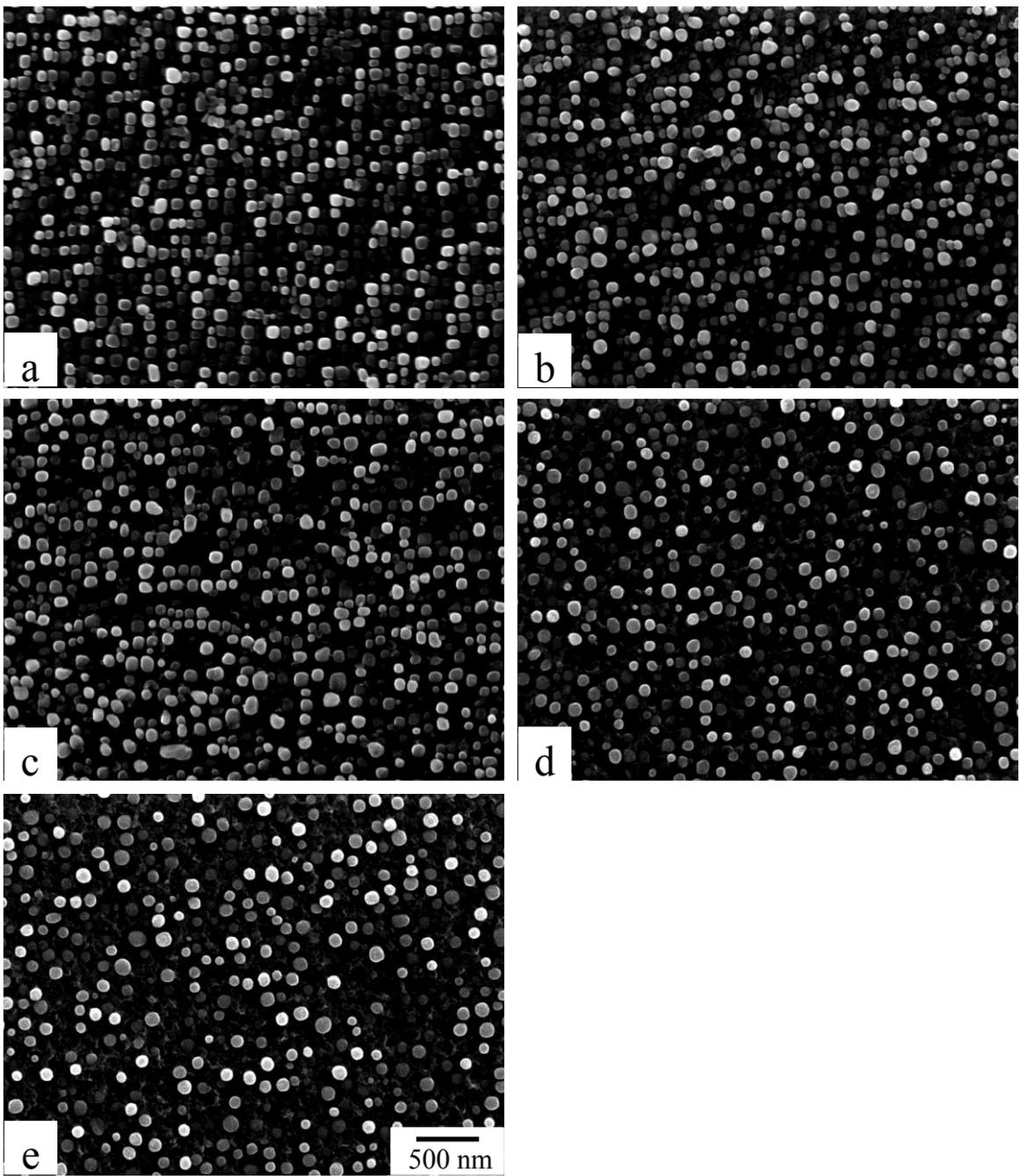


Fig. 4-6 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[Ti]+[Al]=6.75$ at%: (a) $f_{Al}=0.33$, (b) $f_{Al}=0.44$, (c) $f_{Al}=0.66$, (d) $f_{Al}=0.88$, (e) $f_{Al}=1.00$.

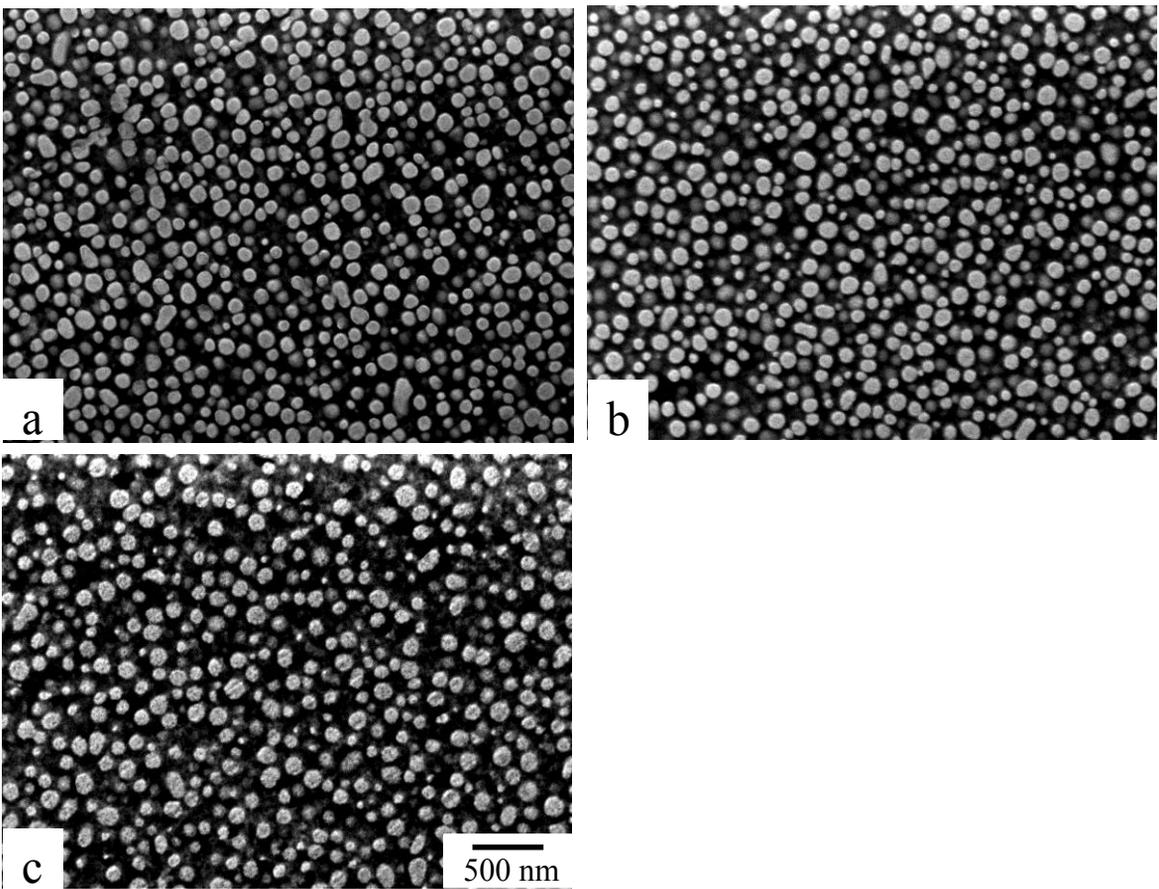


Fig. 4-7 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=9.00$ at%: (a) $f_{\text{Al}}=0.66$, (b) $f_{\text{Al}}=0.88$, (c) $f_{\text{Al}}=1.00$.

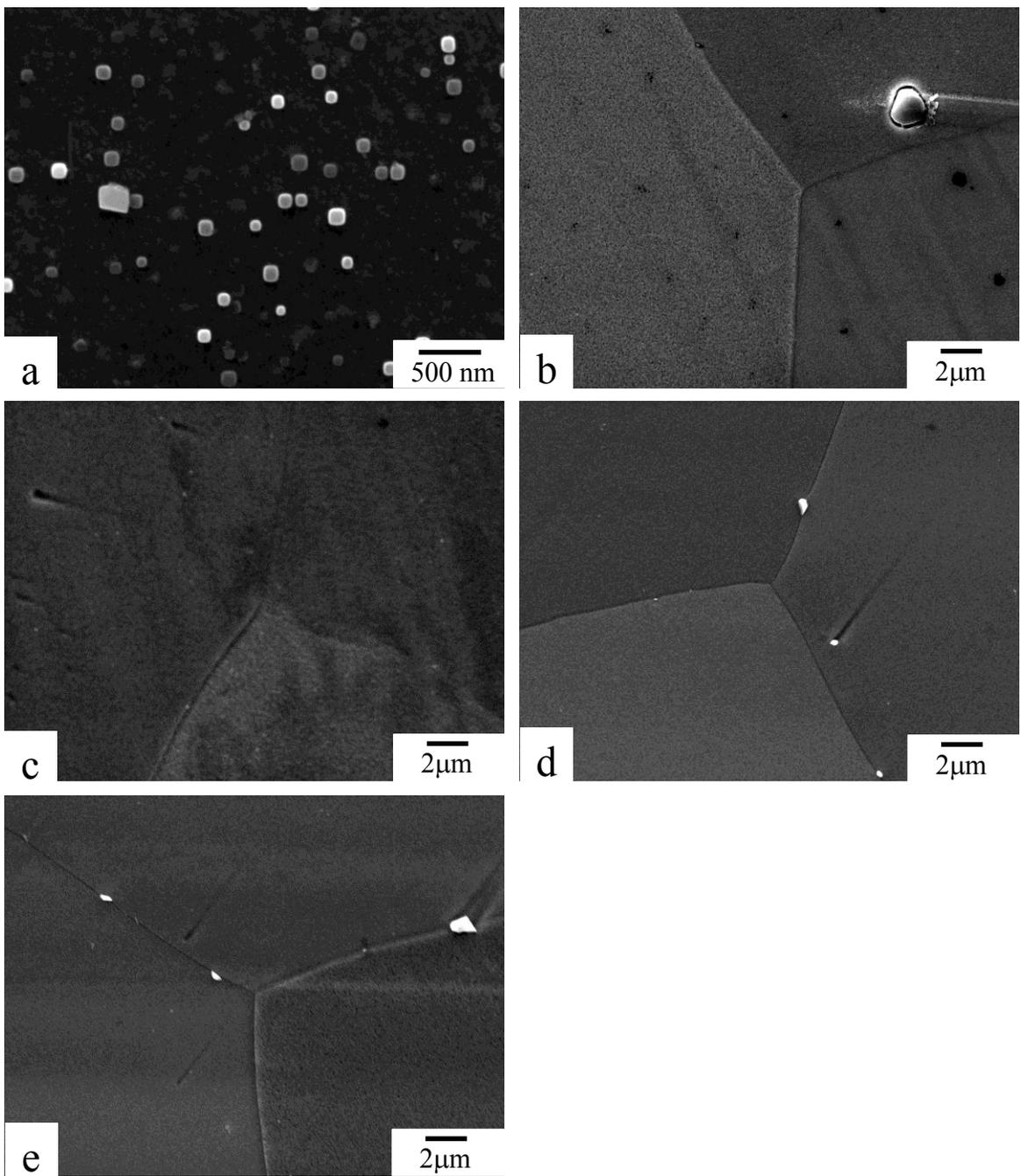


Fig. 4-8 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$ at%: (a) $f_{\text{Al}} = 0.33$, (b) $f_{\text{Al}} = 0.44$, (c) $f_{\text{Al}} = 0.66$, (d) $f_{\text{Al}} = 0.88$, (e) $f_{\text{Al}} = 1.00$.

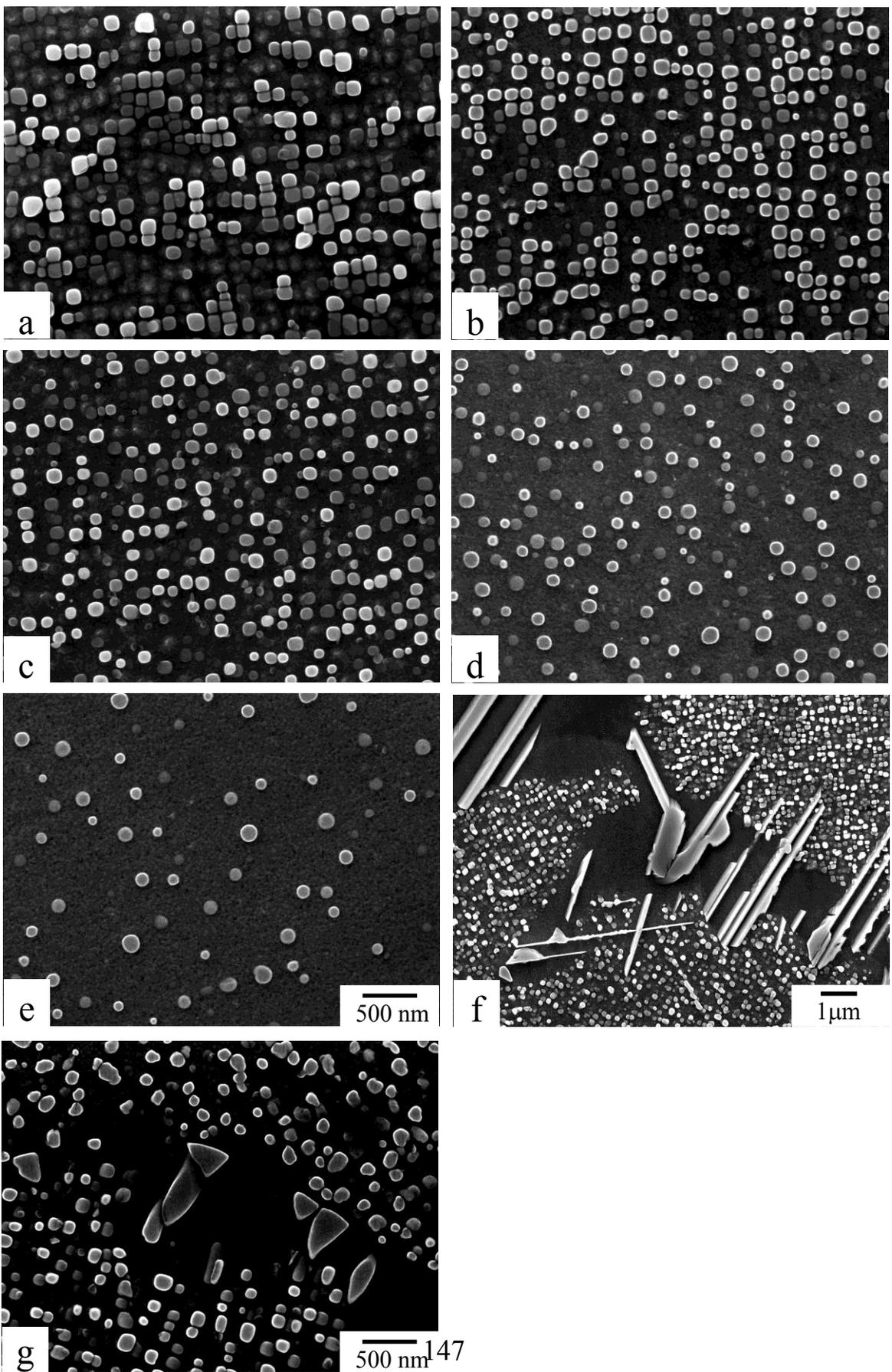


Fig. 4-9 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 6.75$ at%: (a, f) $f_{\text{Al}} = 0.33$, (b, g) $f_{\text{Al}} = 0.44$, (c) $f_{\text{Al}} = 0.66$, (d) $f_{\text{Al}} = 0.88$, (e) $f_{\text{Al}} = 1.00$.

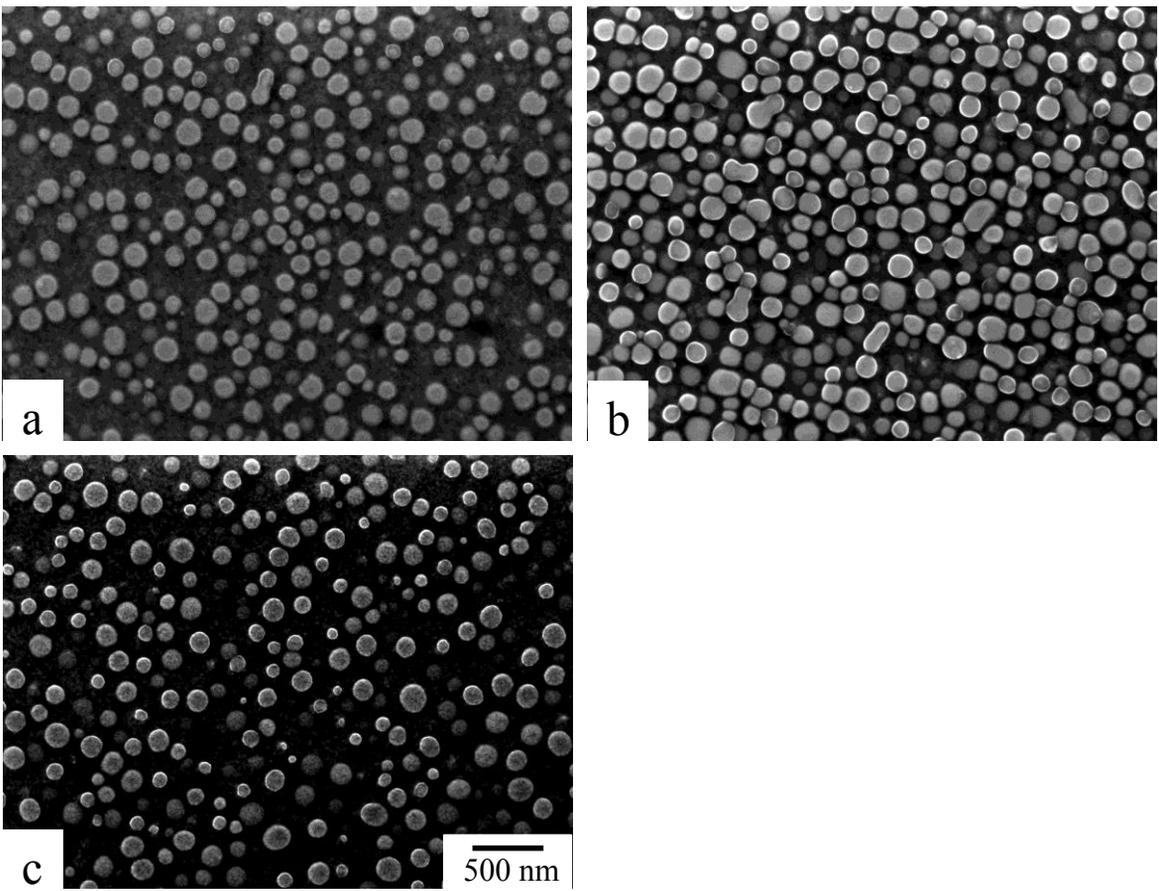


Fig. 4-10 SEIs of Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=9.00$ at%: (a) $f_{\text{Al}}=0.66$, (b) $f_{\text{Al}}=0.88$, (c) $f_{\text{Al}}=1.00$.

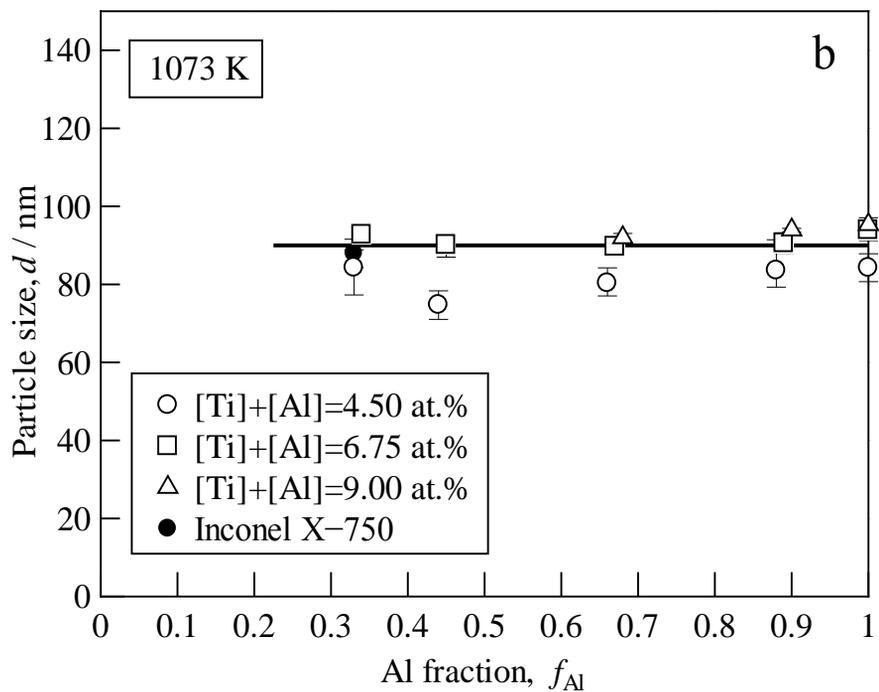
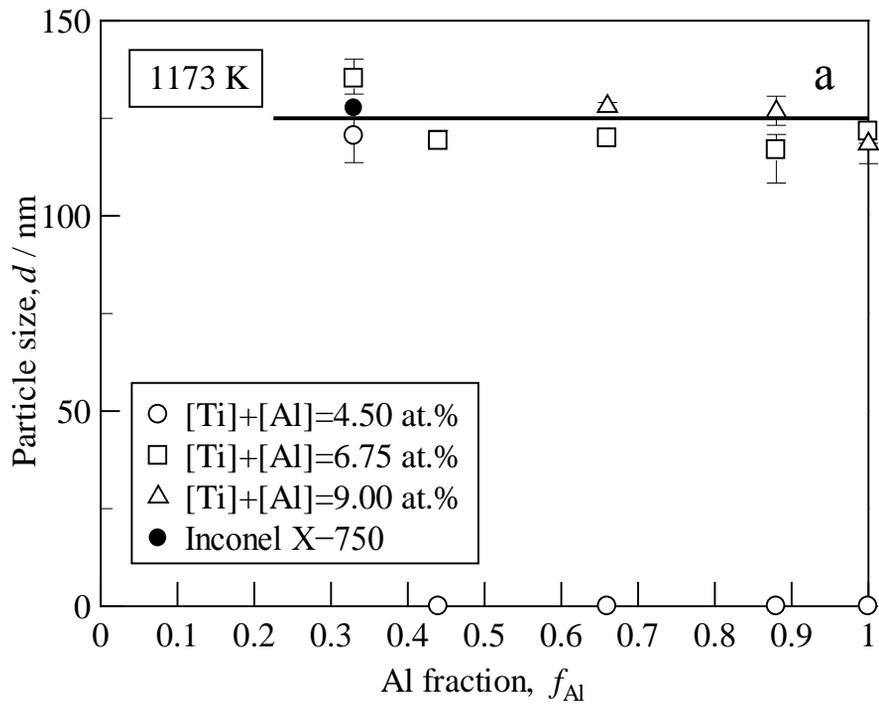


Fig. 4-11 Mean particle size with function of Al fraction f_{Al} in Ti and Al modified alloys aged at (a) 1173 K/10 h and (b) 1073 K/ 100 h

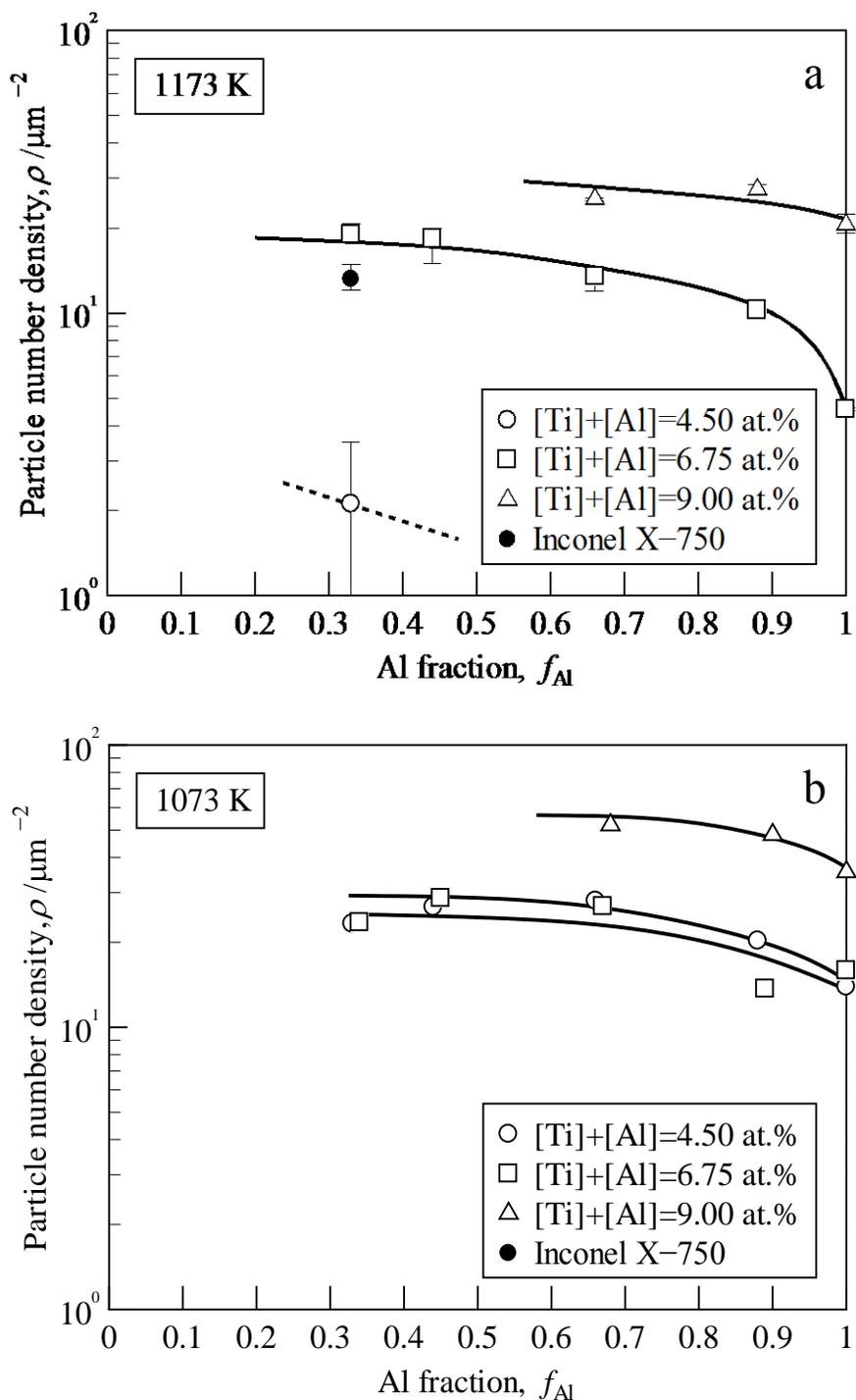


Fig. 4-12 Particle number density with function of Al fraction f_{Al} in Ti and Al modified alloys aged at (a) 1173 K/10 h and (b) 1073 K/ 100 h

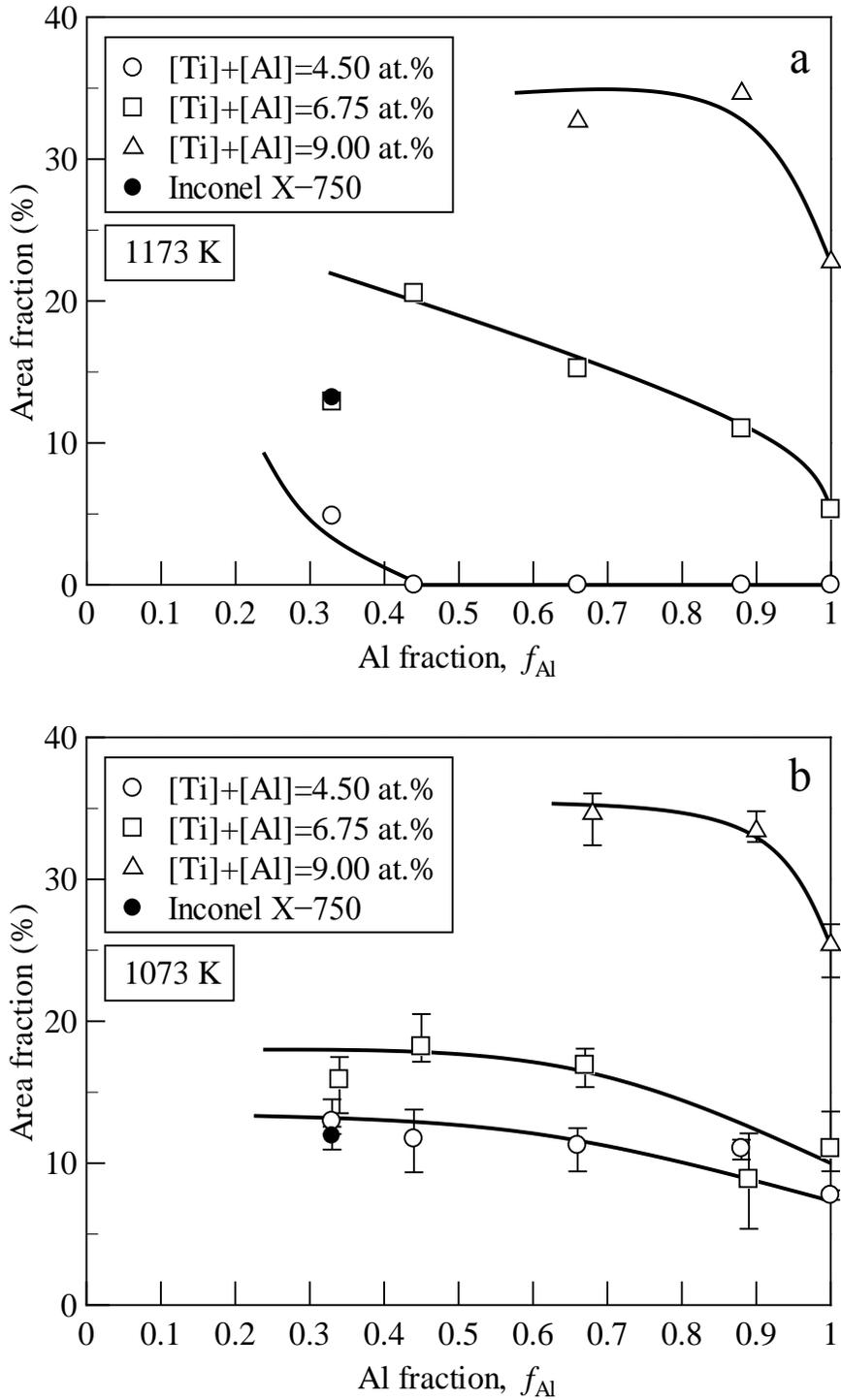


Fig. 4-13 Area fraction of γ' phase with function of Al fraction f_{Al} in Ti and Al modified alloys aged at (a) 1173 K/10 h and (b) 1073 K/ 100 h

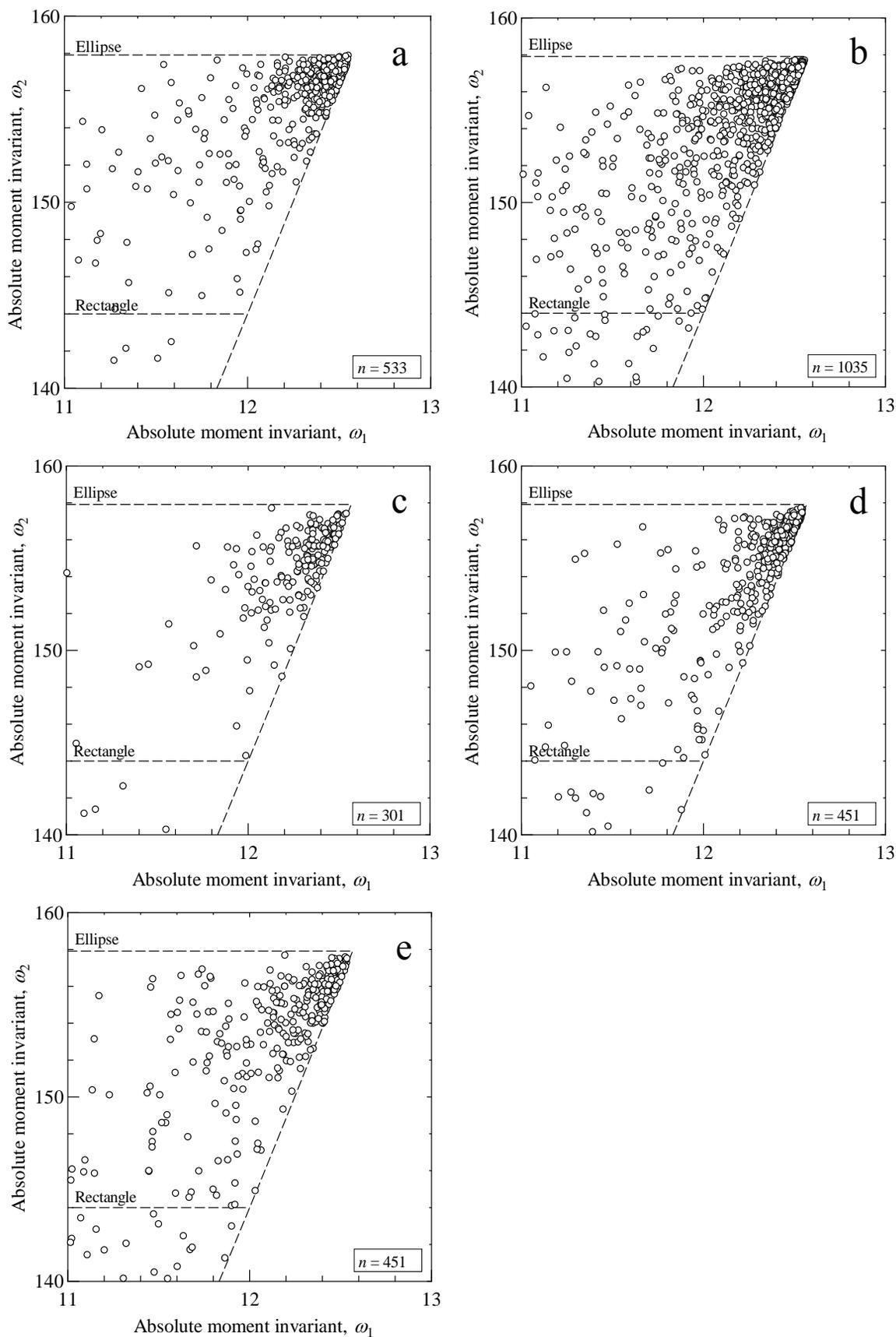


Fig. 4-14 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[Ti]+[Al]=4.50$ at%: (a) $f_{Al}=0.33$, (b) $f_{Al}=0.44$, (c) $f_{Al}=0.66$, (d) $f_{Al}=0.88$ and (e) $f_{Al}=1.00$.

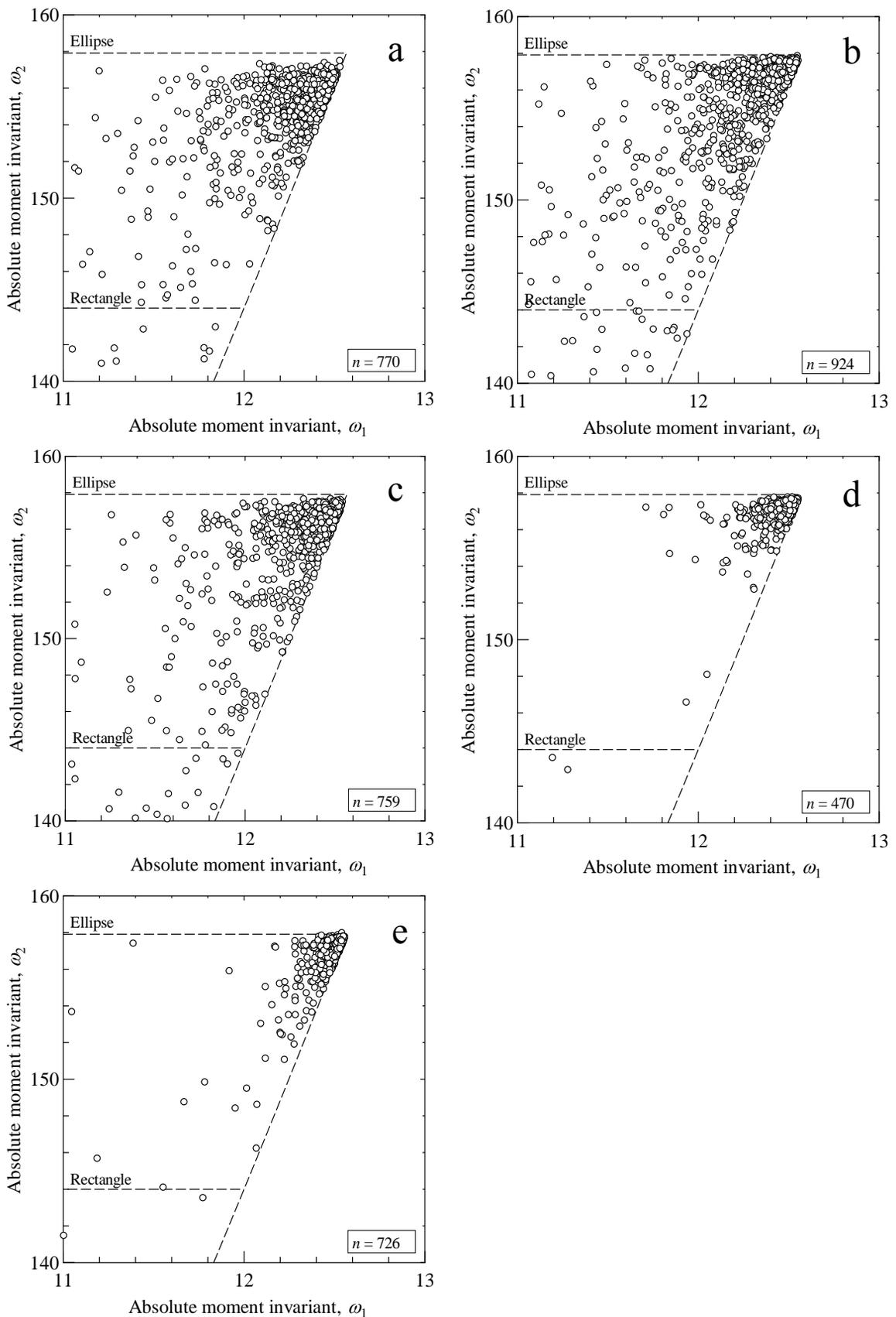


Fig. 4-15 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[Ti]+[Al]=6.75$ at%: (a) $f_{Al}=0.33$, (b) $f_{Al}=0.44$, (c) $f_{Al}=0.66$, (d) $f_{Al}=0.88$ and (e) $f_{Al}=1.00$.

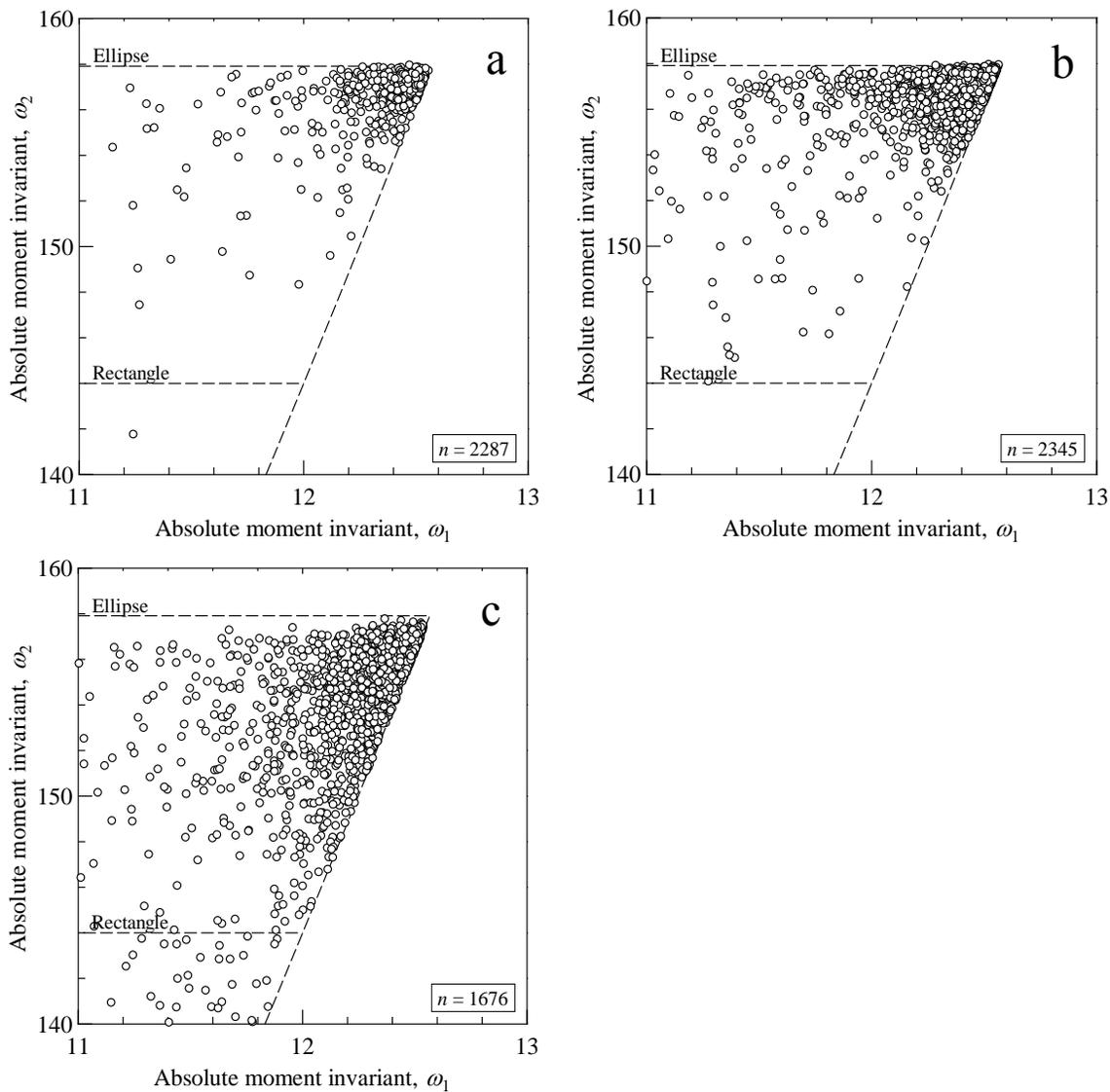


Fig. 4-16 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1073 K for 100 h with $[Ti]+[Al]=9.00$ at%: (a) $f_{Al}=0.66$, (b) $f_{Al}=0.88$ and (c) $f_{Al}=1.00$.

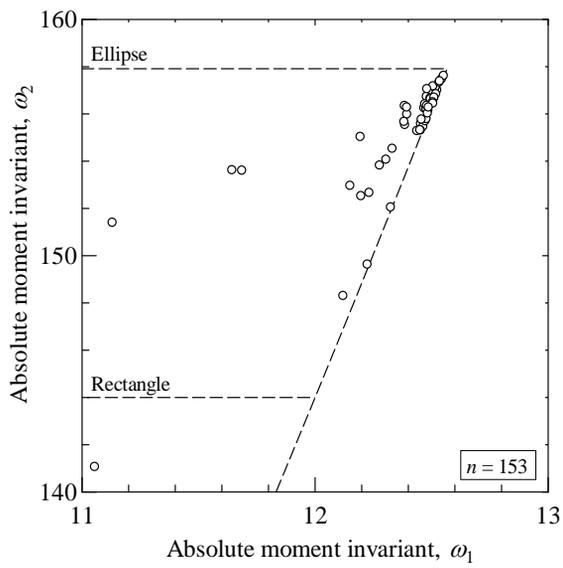


Fig. 4-17 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[\text{Ti}]+[\text{Al}]=4.50$ at% and $f_{\text{Al}}=0.33$.

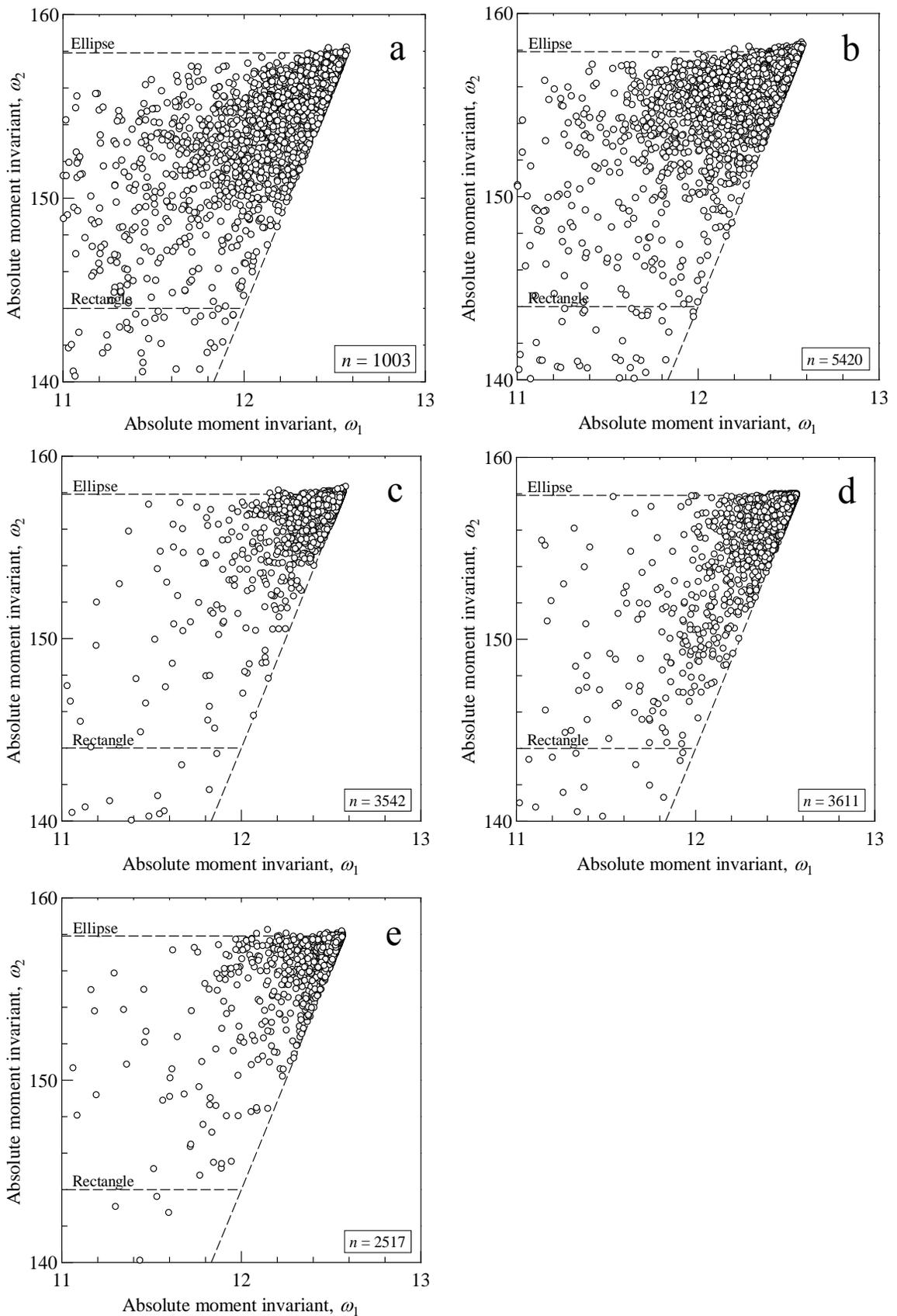


Fig. 4-18 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[Ti]+[Al]=6.75$ at%: (a) $f_{Al}=0.33$, (b) $f_{Al}=0.44$, (c) $f_{Al}=0.66$, (d) $f_{Al}=0.88$ and (e) $f_{Al}=1.00$.

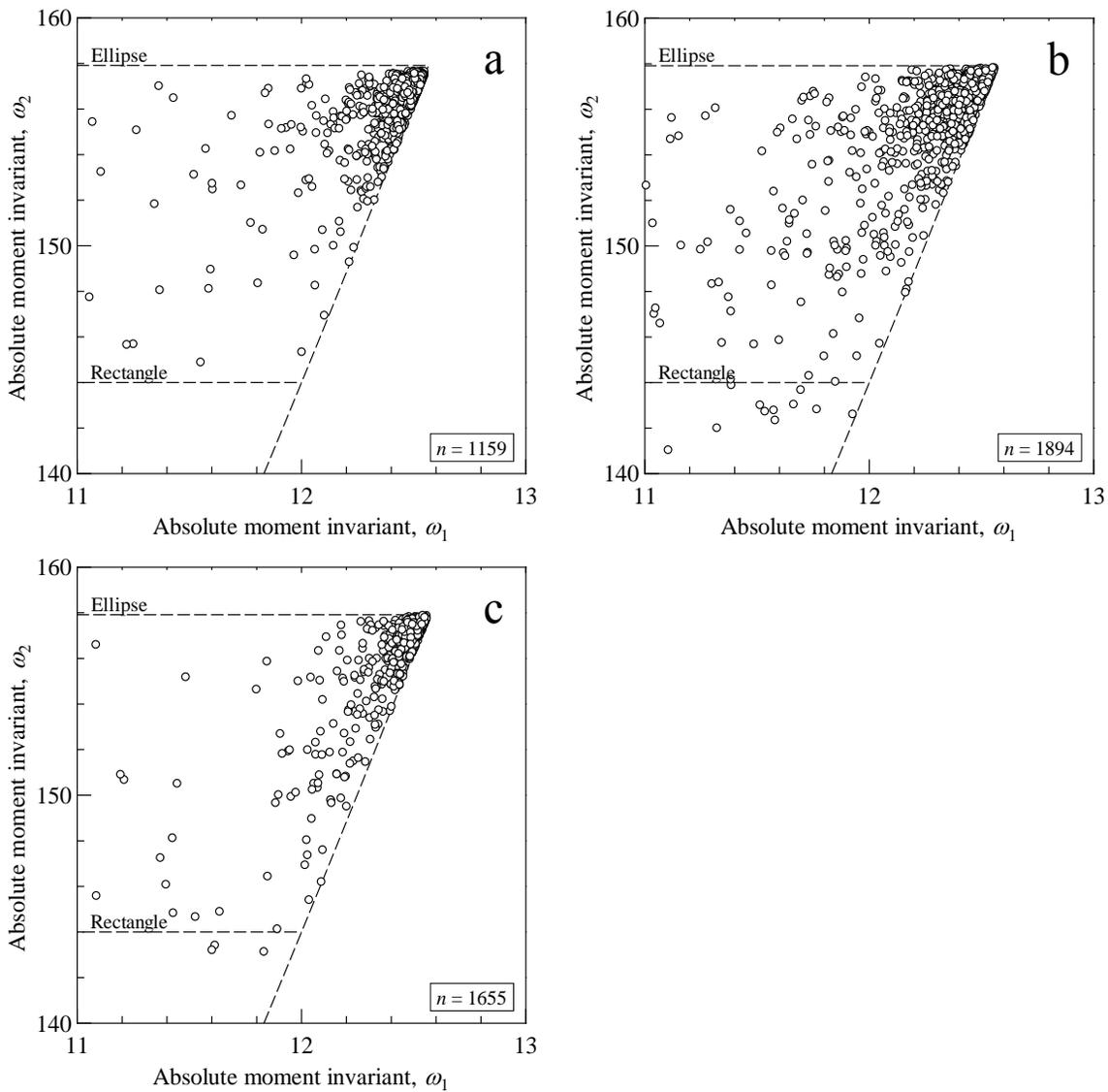


Fig. 4-19 ω_1 - ω_2 distribution plot in Ti and Al modified alloys aged at 1173 K for 10 h with $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 9.00$ at%: (a) $f_{\text{Al}} = 0.66$, (b) $f_{\text{Al}} = 0.88$ and (c) $f_{\text{Al}} = 1.00$.

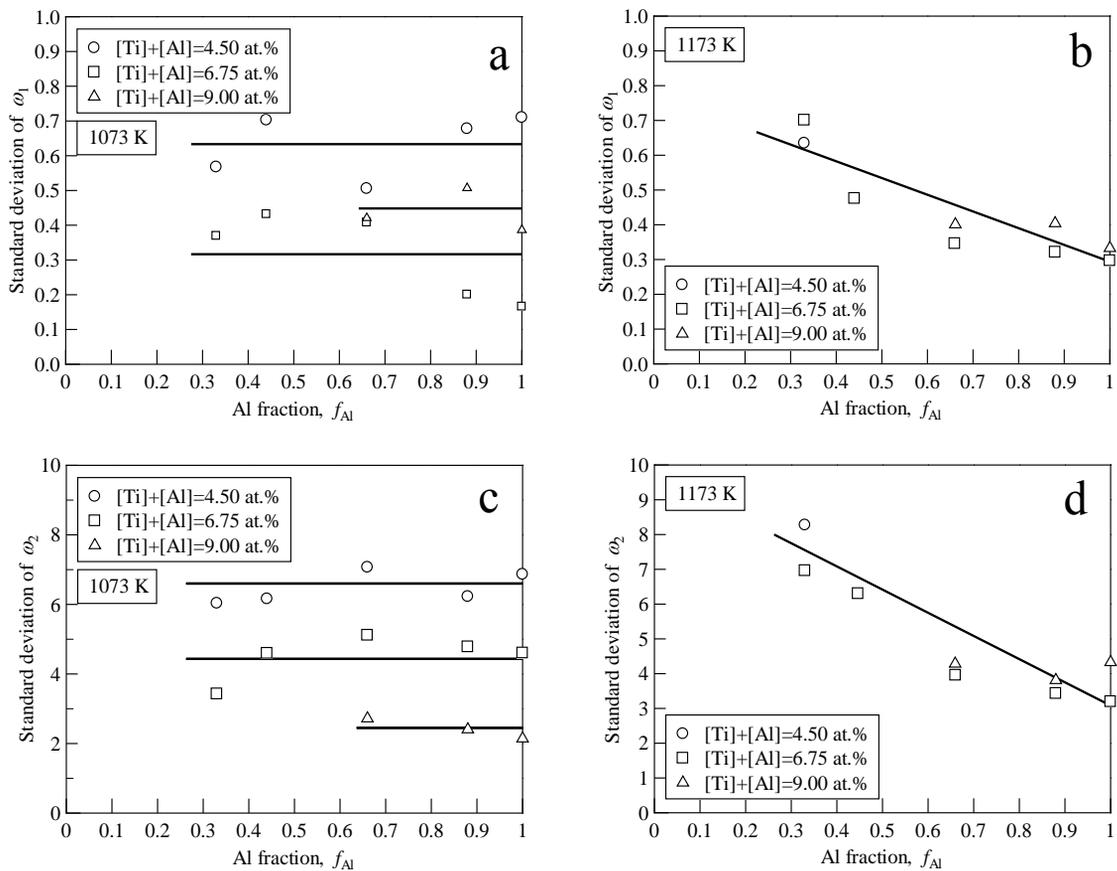


Fig. 4-20 Standard deviation of absolute moment invariant (a, b) ω_1 and (c, d) ω_2 in Ti and Al modified alloys aged for (a, c) 1073 K/100 h and (b, d) 1173 K/10 h.

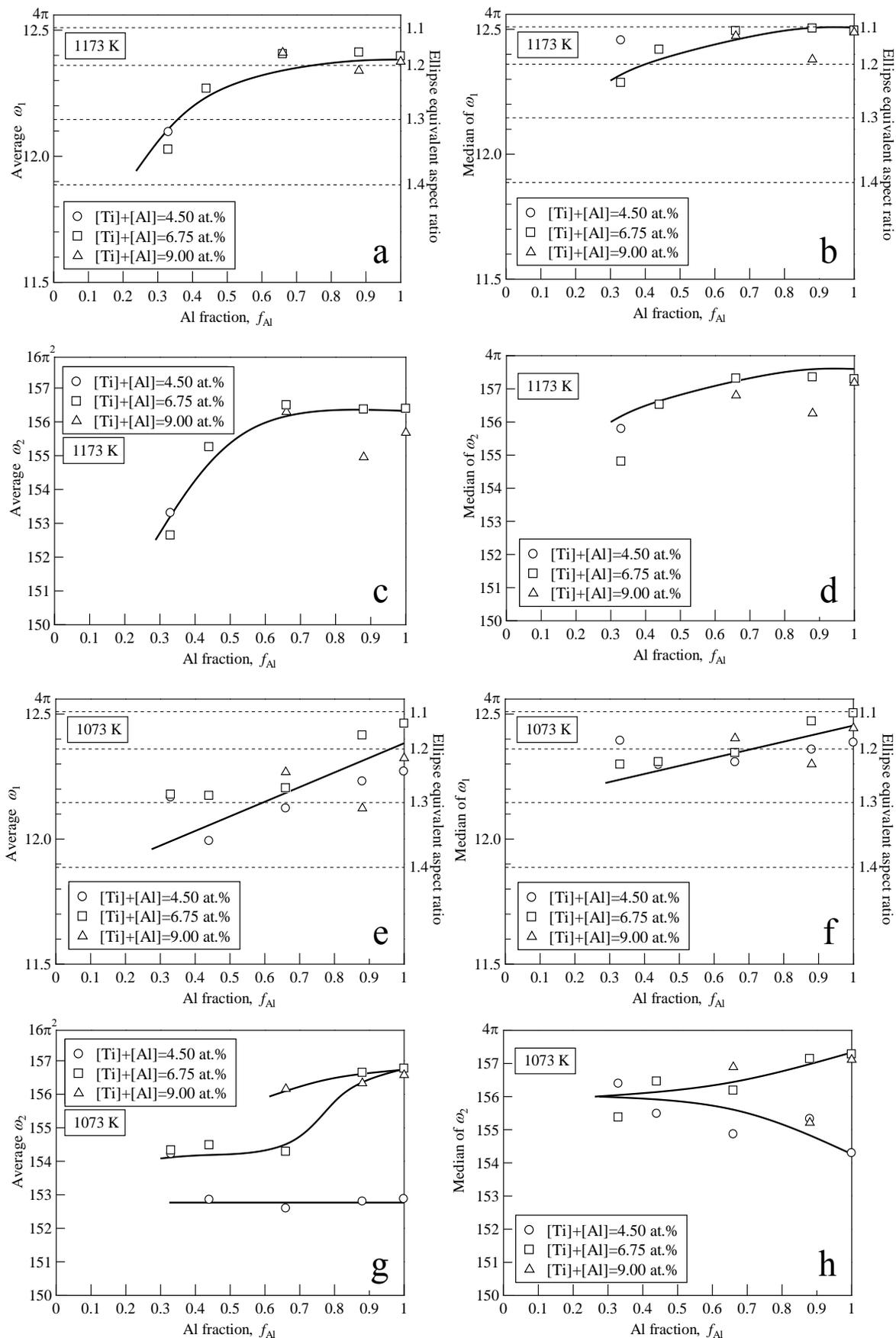


Fig. 4-21 (a, c, e, g) Average and (b, d, f, h) median of absolute moment invariant (a, b, e, f) ω_1 and (c, d, g, h) ω_2 in Ti and Al modified alloys aged for (a-d) 1073 K/100 h and (e-h) 1173 K/10 h.

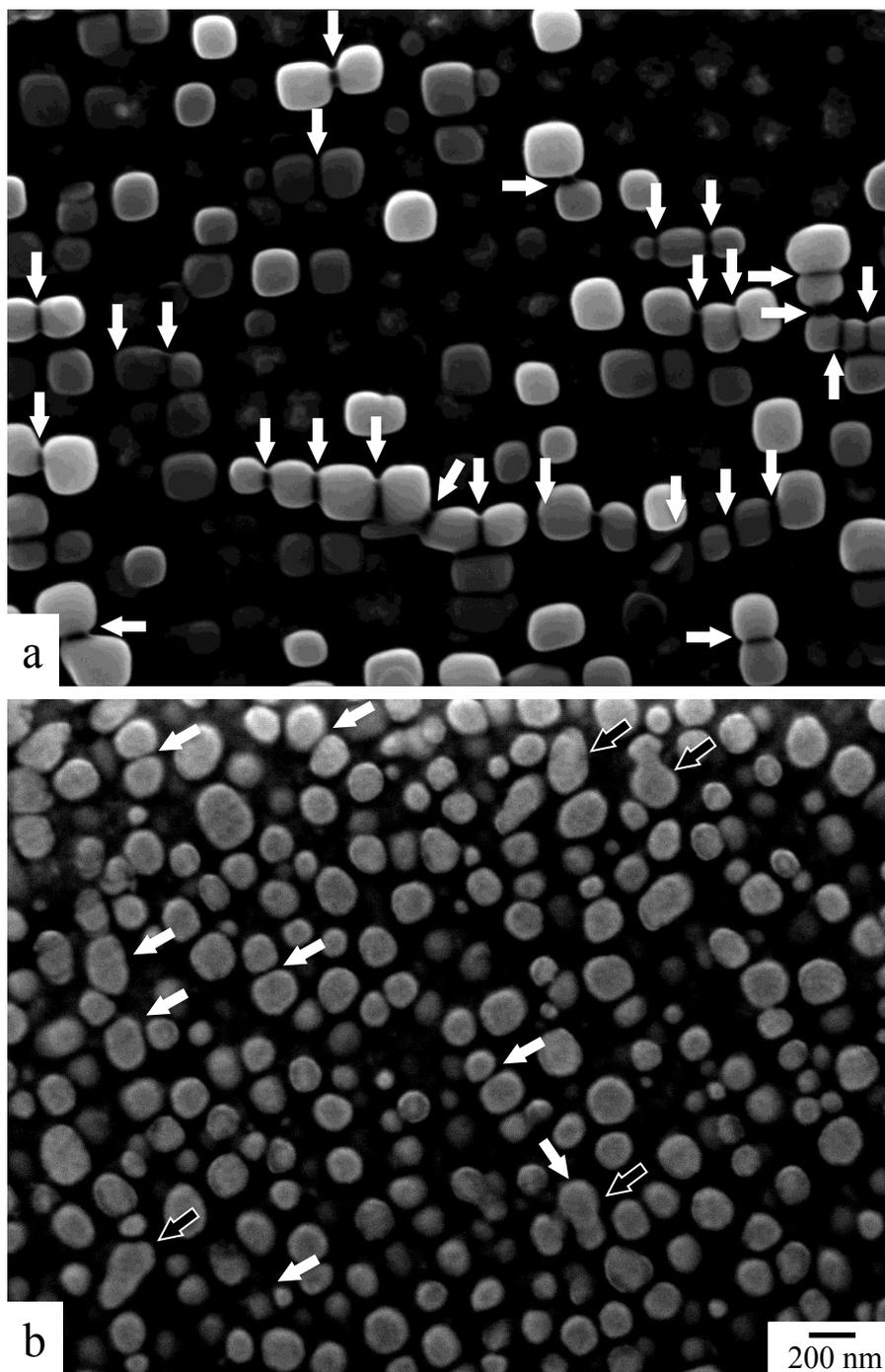


Fig. 4-22 SEIs indicating morphological features of the alloys aged at 1173 K for 10 h with (a) $f_{Al} = 0.33$ and (b) $f_{Al} = 1.00$. White arrows show aligned particles and black arrows show particles just after the coalescence.

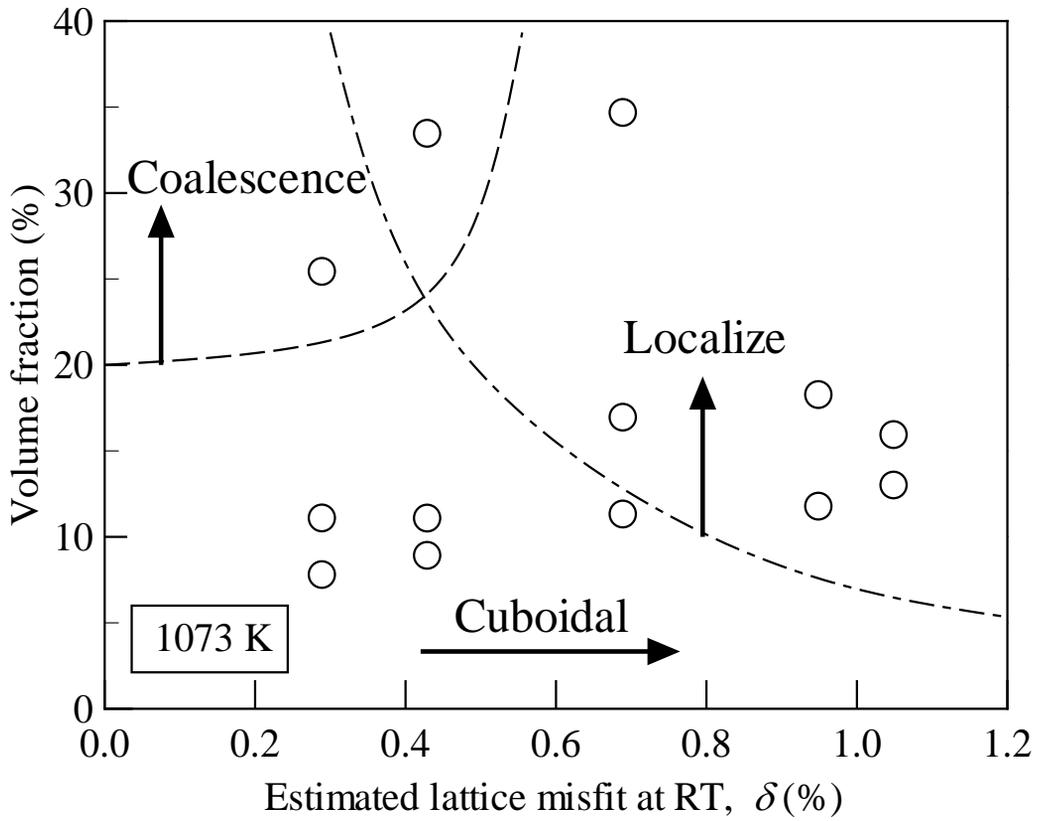


Fig. 4-23 Schematic illustration of morphological evolution map in functions of lattice misfit and precipitate volume fraction for the alloys aged at 1073 K for 100 h.

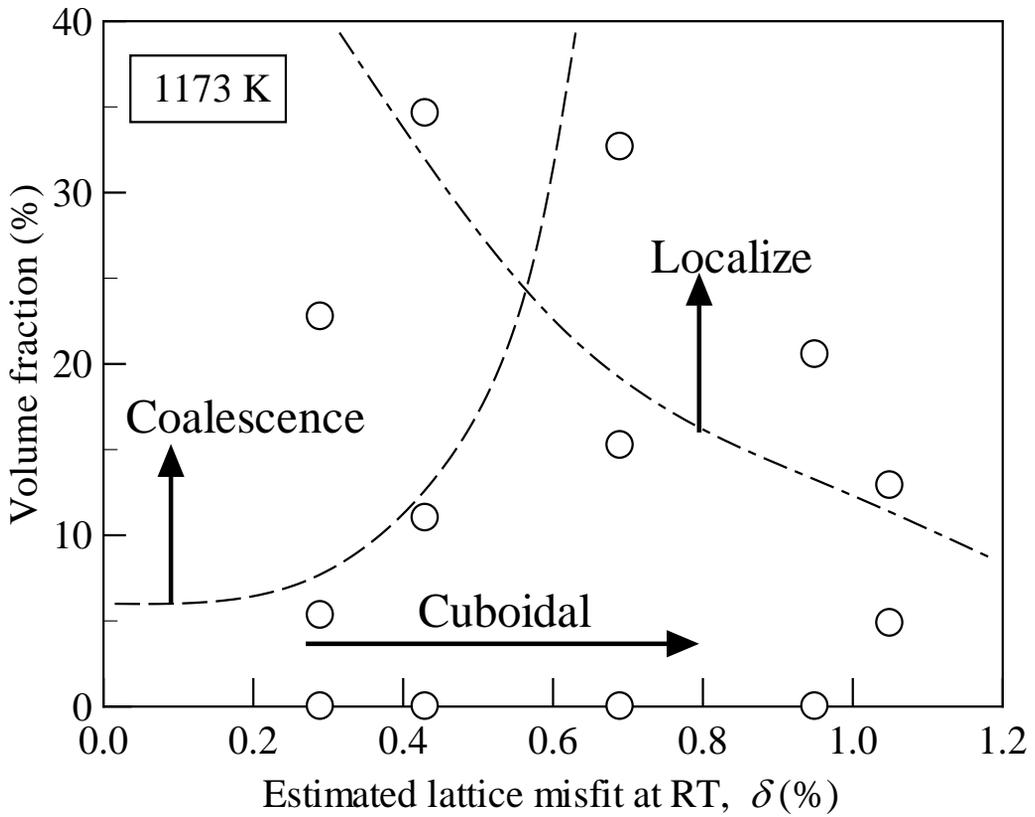


Fig. 4-24 Schematic illustration of morphological evolution map in functions of lattice misfit and precipitate volume fraction for the alloys aged at 1073 K for 100 h.

第5章

γ' 相体積率の高い Ni 基合金における 時効に伴う析出相形態の変化

5-1. 緒言

第4章では様々な格子ミスフィットと γ' 相体積率とを有するモデル合金を用いて、 γ' 相の析出形態に及ぼすそれらの影響を系統的に調査した。その実験のためには形態評価に適した合金系および熱処理・解析手法が選ばれた。その結果、格子ミスフィットは析出相の立方体状化の程度を高める効果があるとともに、10%以上の体積率を有する合金において局在化を起こす。一方、 γ' 相の体積率の増大は γ' 相粒子の立方体状化の程度を弱めるように働き、局在化とは異なる粒子間相互作用や凝集を促進することが明らかとなった。しかし、本合金で達成された γ' 相体積率は最も高く30%程度であり、凝集や粒子の押し合いに相当する現象はこの体積率で初めて観察された。析出形態変化機構のさらなる理解のためには、より高い γ' 相体積率を有する合金においてその析出形態を評価し、上記現象がより促進されるかどうかを確かめる必要がある。

ところで、 γ' 相体積率の高いNi基合金は、それが低い合金と比較して実験上取り扱いが困難な点が多い。第一に、体積率の高いNi基超合金は γ' 相の析出が非常に速く、急冷を施しても γ 相単相が得られないことがあげられる¹⁾。冷却中の γ' 相の析出は連続冷却中における析出現象であるから、その冷却過程によって得られる初期組織が大きく異なる。また、これは冷却中に母相および析出相の組成が刻一刻と変化することを意味しており、格子ミスフィットや組成を制御するからも、高温における測定の必要性を高めるものである。

第二に、この合金の冷却中特有の析出挙動として **Precipitation burst** と呼ばれる現象が知られており、適当な冷却速度で冷却した試料においてマルチモーダルな粒子径分布が得られる²⁾。Fig. 5-1 に γ' 相体積率が45%以上と高いタービンディスク用合金 RR1000 における溶体化温度からの冷却後に得られる組織を示す。試料はカーボンレプリカ法を用いて用意し、エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡を用いて観察しているため、視野で黒いコントラストとして観察される部分が γ' 相である。最も急速に冷却した空冷材においても γ' 相が析出し、高い γ' 相体積率を有する。また、冷却速度の低下に伴い冷却中に成長するため粒子径は増大するが、ピ

レット冷却材においては粒子径 200 nm 程度の γ' 相と、その間に非常に微細な γ' 相が析出し、バイモーダルな組織が得られる。なお、Ni 基超合金の慣例として、鑄造時に析出してそのまま鍛造時にも粒界に残留した粗大な γ' 相を 1 次(Primary) γ' 相と呼び、そこから粒子径の一樣な γ' 相粒子の集団を大きい方から 2 次(Secondary), 3 次(Tertiary)と順に呼ぶ³⁾ため本論文でもそれに従う。Precipitation burst が生じると、粒子径分布が大きく異なるため粗大化挙動に大きな影響を及ぼすことが予想される。Precipitation burst が生じる原因は、 γ' 相を構成する元素の拡散速度の差によるもの⁴⁾と、一旦低次 γ' 相が析出し、溶質元素が拡散することで過飽和度が緩和した領域が、連続冷却中に再び過飽和になるという機構⁵⁾が考えられている。

第三に、TCP 相を始めとした金属間化合物相が生じやすいことである⁶⁻⁸⁾。本研究の供試合金でも、**Fig. 4-9**において Al 分率が低い合金に η -Ni₃Ti 相が析出したように γ' 相以外の析出相が頻繁に生じる。これらの相は成分分配などを通して γ' 相の析出形態を相互作用する可能性があるため、これらの金属間化合物相を排除する必要がある。

以上より γ' 相の体積率が高い Ni 基超合金においては以下の条件を慎重に考慮しなければならない。

1. 溶体化温度からの冷却速度を厳密に制御し、各試料間のばらつきを排除する
2. 格子ミスフィットや γ' 相の組成は時効温度域において測定する
3. 析出形態の評価時にはバイモーダルな領域を排除するか、粒子径が一樣となる領域において観察する
4. TCP 相、 η 相などの金属間化合物が生じない合金系を選択する

以上から本章では、金属間化合物相が析出せず、 γ' 相の体積率が著しく高い合金系において γ' 相の析出形態を明らかにすることを目的とする。なお、この試料は厳密に冷却制御して作製および評価する。

5-2. 実験方法

5-2-1. 供試合金

供試合金は ABD-D2, D4 および D6 である. この合金の組成を **Table 5-1** に示す. これらの合金組成は D2 から D6 にかけて Ti と Nb をモル比で 1:1 に置換したものである. この合金は Reed ら⁹⁾によって提案された Alloy-by-Design の手法を用いて設計された合金である. すなわち, 適切な γ' 相体積率, クリープ抵抗, 耐酸化性, 製造コストなどの観点から系統的な合金の成分選定を経て開発された合金である. これらの観点のうち TCP 相などの脆化の原因となる相の析出予測に用いている手法は, 村田ら¹⁰⁾によって提案された新しい PHACOMP を用いたものである.

PHACOMP とは Phase Computation の略称で, コンピューター計算を用いて材料開発の指標を明示しようとする試みであり, このうち新しい PHACOMP では分子軌道計算法などの電子計算により各元素の電子状態を調べ, そこから得られる複数のパラメーターを用いて金属間化合物相の析出を予測しようとするものである. TCP 相については構成元素の d 軌道の電子エネルギーレベル Md をパラメーターとし, この値ができるだけ低い系を選択する.

Collins ら¹¹⁾はこの合金について, 放射光を用いて X 線回折をその場観察することにより, 溶体化熱処理中における γ' 相体積率および格子ミスフィットの大きさを精密に明らかにした. この結果を **Fig. 5-2** および **5-3** に示す. γ' 相体積率および格子ミスフィットは溶体化熱処理過程において温度の上昇に伴い減少し, 下降に伴い回復する. また, 本実験における時効熱処理条件である 1123 K における γ' 相体積率は D2 が 48%, D4 が 45%, D6 が 40%で, 格子ミスフィットの値は D2 が 0.07%, D4 が 0.09%, D6 が 0.10%となり, 第 4 章において求めた Inconel X-750 の格子ミスフィットと同じオーダーである.

これらの合金は通常の粉末冶金工程を経てパンケーキ状の鍛造試料とし, そこから小片を切り出したものを受け取った. 以降, これを鍛造まま材とする.

5-2-2. 熱処理および示差走査熱量測定(DSC)

供試合金は他の γ' 相の体積率が高い Ni 基合金と同様に、冷却過程において γ' 相が連続的に析出する。したがって冷却過程を厳密に制御するため示差走査熱量測定 (DSC) 装置 NETSZCH DSC404F1 を用いて熱処理を行った。そのために試料は 50 mg 程度の質量の小片を用いた。Fig. 5-4 に本研究で用いた試料の寸法を示す。本試験片は 2.5 x 2.5 x 1 mm 程度の板状試験片であり、全てインゴットの中心部から高速精密切断機を用いて切り出した。参照試料には 99.99 % のアルミナを用い、白金ロジウム合金もしくはアルミナ製の坩堝中にて Ar ガスを 25 ml/min でフローしながら熱処理および示差走査熱量測定を行った。

本研究における熱処理過程を Fig. 5-5 および Table 5-2 に示す。試験片は昇温速度 10 K/min で加熱され、D2, D4 合金においては 1423 K、D6 合金においては 1413 K にて、安定化保持時間を含む 15 min 保持した。その後 60 K/min の速度で 573–673 K 付近まで冷却し、その後 1123 K にて 1–8 h 時効熱処理を施した。時効熱処理後の冷却過程は同様に 60 K/min とした。溶体化温度は事前に測定されたそれぞれの合金における γ' 相のソルバス温度の 20 K 上の温度である。また本研究では 3 次 γ' 相の析出を可能な限り避けるとともに、粒子径の小さい 2 次 γ' 相を得ることを目的として、本装置において一定の冷却速度で冷却できる最も速い冷却速度を選定した。

5-2-3. 組織観察

溶体化材および時効材の組織観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron microscope: FE-SEM) を用いた。FE-SEM 用の試料は熱処理後、表面酸化の影響を可能な限り排除するため、試料の片側を 0.3–0.5 mm 研磨した後、高剛性熱可塑性樹脂に埋め込んだ。観察面は、耐水エメリー紙を用いて P400, P800, P1200 の順で湿式研磨し、その後 3, 1, 0.5 μm のダイヤモンドペースト、さらに希薄コリダルシリカを用いて研磨し、試料表面を鏡面に仕上げた。電解エッチングには、過飽和リン酸クロム酸を用いた。なお、本研究で用いた試料の γ' 相はそのほとんどが立体的に複雑な形状を呈することから、第 3 章および第 4 章で試みたよ

うなパラメーターを用いた析出形態評価は断念し、電解研磨を深く施すことにより立体的な形状を観察することを目的とした。

また、コロイダルシリカ研磨ままの試料に対し、後方電子線散乱回折を用いて逆極点図を測定した。

5-2-4. 硬さ試験

硬さ測定には、マイクロビッカース硬度計を用いた。硬さの測定は各試料につき7点行い、最大値と最小値を除いた5点の平均値を求めた。硬さ測定において、荷重は9.8 Nまたは4.9 Nとし、荷重時間は10 sとした。

5-2-5. ナノインデンテーション試験

本研究では合金試料の寸法が非常に小さく薄いため、従来のビッカース硬さ試験では正確な機械的性質を評価できない可能性がある。そこで、一部の試験片に対し室温においてナノインデンテーション試験を行った。

ナノインデンテーション試験とは nm から μm のサイズの圧子を試験片に押し込み、その深さと荷重の関係から試料の硬さを測定する手法である。圧子の形状にはビッカース硬さ試験に用いられるビッカース圧子とは異なり、バーコビッチ型の圧子を用いた。Fig. 5-6 にそれぞれの圧子の形状の模式図を示す。ビッカース圧子は正四角錐型の形状であるのに対し、バーコビッチ型は三角錐型である。Fig. 5-7 にナノインデンテーション試験によって得られる圧痕の模式図とその例を示す。バーコビッチ型の圧子では三角形の形状の圧子が得られ、本研究における圧痕の大きさは最大で $6 \mu\text{m}$ 程度である。ナノインデンテーション試験における硬さは一般インデンテーション硬さ H_{IN} を用いた。

$$H_{\text{IN}} = \frac{P}{A(h)} \approx \frac{P}{26.43h^2 + f(h)} \quad (1)$$

P はインデンテーション荷重、 $A(h)$ は圧子と試料との接地面積、 h は圧子の押し込み深さである。 $f(h)$ は圧子先端の曲率を考慮した補正項である。本研究では事前に押し

込み深さと実際の圧痕の深さをステレオ光学顕微鏡により測定し、補正項を決定した。圧痕の侵入速度は連続剛性測定法におけるひずみ速度 0.01 s^{-1} となるように行った。ひずみ速度は以下の式で表される。

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} = 0.01 \quad (2)$$

測定は 9 点以上行い平均値を求めた。Fig. 5-8 に一般的なビッカース試験とナノインデンテーション試験における圧痕の大きさと、それぞれの国際規格（ビッカース硬さ試験:ISO 6507, ナノインデンテーション試験: ISO 14577) において必要な試験片の大きさの比を模式的に示す。ここでビッカース硬さは 400 Hv, 荷重 500gf と仮定して計算した。ビッカース硬さ試験では試験片厚さは 120 μm を要するため本研究における試験片厚さと肉薄するのに対し、侵入深さ 2000 nm ナノインデンテーション試験では 25 μm でよいため、より正確な硬さを測定できる。

5-3. 実験結果

5-3-1. 示差走査熱量測定

Fig. 5-9 に例として D2 試験片において、溶体化熱処理後の冷却過程における測定温度及び DSC 信号強度を示す。冷却時の温度は冷却開始直後にわずかな乱れが見えるものの、およそ正確に冷却速度 60 K/min を達成した。その到達温度はおよそ 1000 K であり、それ以降は測定温度が設定温度を上回るようになる。DSC 信号では黒矢印で示す 1200 K, 1050 K において発熱ピークが観測されており、それぞれ 2 次, 3 次 γ' 相の析出に対応していると考えられる。その他 D4, D6 合金における冷却曲線および DSC 信号はいずれも同様の結果となり、3 次 γ' 相が析出するまで正確に冷却速度が制御できたことが示された。

5-3-2. 組織観察

本実験では全ての試験片において 1 次から 3 次 γ' 相からなるマルチモーダル組織が得られた。この組織を代表して D2 合金の溶体化熱処理材の FE-SEM 組織を Fig. 5-10 に示す。この試料においては粒界および粒内に溶体化熱処理時に残留したと思われる 1 次 γ' 相に加え、粒内の広い範囲に粒子径 200 nm 程度の 2 次 γ' 相が見られる。また 1 次 γ' 相や粒界近傍において 3 次 γ' 相が集団で析出している領域 (3 次 γ' 相プール) が観察される。各粒子の粒子径は 1 次 γ' 相が数百 nm から数 μm , 2 次 γ' 相が 180 nm 程度, 3 次 γ' 相は 50 nm 未満である。 γ' 相の形態は、粒内 1 次 γ' 相が球状や塊状であり、粒界 1 次 γ' 相がレンズ状もしくは薄い板状を呈する。2 次 γ' 相は粒状および花型とも呼ばれる不規則な形状を呈するものがほとんどであり、完全に球の形状を呈する 2 次 γ' 相は存在しない。3 次 γ' 相はいずれも完全に近い球状を呈する。以上のように溶体化熱処理後冷却したままの試料でさえ、さまざまな形態を有する γ' 相粒子が見られた。

Fig. 5-11 に鍛造ままおよび溶体化熱処理材の組織を示す。鍛造まま材は、低倍および高倍の組織を合わせて示す。鍛造まま材は受取時点で結晶粒径が大きく異なり、D2 のほうが細粒で、D6 が粗粒である。D4 はその中間の粒径を持つ。その粒界には

多量の 1 次 γ' 相が存在し、その量は D2 が最も多く D6 が最も少ない。これらの合金は以上のような差異があるため、受取前のプロセスにおいて異なる熱処理や鍛造プロセスを経た可能性がある。一方、溶体化熱処理材はいずれの試料においてもわずかに 1 次 γ' 相が残留しているものの、ほとんどの 1 次 γ' 相は一度固溶し均一な組織が得られる。合金による組織の顕著な違いは認められない。

Fig. 5-12 に後方電子線回折法によって得た、鍛造まま材の IPF (Inversion pole figure)マップを示す。**Fig. 5-11(a-c)**でも見られたように、鍛造まま材の粒径は試料によって大きく異なる。各粒から得た面積より平均円相当径を計算すると、D2 では 17.4 μm 、D4 で 23.7 μm 、D6 では 51.0 μm であり、D6 合金が大きな結晶粒系を持つことは明らかである。

Fig. 5-13 に各合金の 1123 K 時効材の組織を示す。D2 および D4、D6 合金はそれぞれ **Fig. 5-11** で示したようなマルチモーダル組織を呈する。粒内および粒界 1 次 γ' 相は観察箇所によって大きく形状が異なるが、2 次 γ' 相はいずれの時効材においても粒状もしくは花型であり、粒子径にも顕著な増加は確認できないなど、時効に伴う組織の変化は見られない。

Fig. 5-14 に各合金時効材において観察された 3 次 γ' 相プールの組織を示す。この領域において、溶体化まま材における 3 次 γ' 相の粒子径はどの合金においても 30 nm であり、1123 K で 8 h までの時効に伴い顕著に粗大化する。ただし、その粗大化速度は合金により異なり、D2 に対して D6 合金の 3 次 γ' 相の粒子径は明らかに大きい。ただし、3 次 γ' 相の形態はいずれも対称性の高い球状である。

5-3-3. 各 γ' 相粒子の成長挙動

Fig. 5-15 に熱処理に伴う 1 次 γ' 相粒子の粒子径の変化を示す。1 次 γ' 相の粒子径は鍛造時の熱履歴や加工履歴を引き継いでいるので、鍛造まま材において、ばらつきが大きい。また、観察箇所によって大きく異なるため、本データからは削除した。溶体化処理後はほとんどの 1 次 γ' 相粒子は消失し、いずれの合金においても粒子径は 700 nm 程度にまで縮小する。その後 1223 K における時効を施してもその粒子径

はほとんど変化せず，8 h 時効材においてわずかに増大する傾向が認められる程度である．

Fig. 5-16 に熱処理に伴う 2 次 γ' 相粒子の粒子径の変化を示す．2 次 γ' 相の平均粒子径は全ての溶体化材において 190 nm であり合金間の差異は認められない．その後 1123 K の時効に伴い，またわずかに増大し，8 h 時効材において 220 nm 程度になる．

Fig. 5-17 に熱処理に伴う 3 次 γ' 相粒子の粒子径の変化を示す．1 次，2 次 γ' 相とは異なり，3 次 γ' 相は時効に伴い顕著に成長する．溶体化材において 3 次 γ' 相の粒子径はいずれの合金においても 30 nm であり，その後の時効に伴い増大する．また，その程度は合金によって異なり，8 h 時効材において D2 で 40 nm，D4 で 50 nm，D6 で 60 nm に達する．3 次 γ' 相の粒子径はばらつきが非常に大きいため，200 個以上の粒子を観察したが，この傾向は明らかである．

5-3-4. 時効に伴う硬さの変化

Fig. 5-18 に時効に伴うビッカース硬さの変化を示す．またこの値を **Table 5-3** に示す．硬さの単位は後述するナノインデンテーション硬さとの整合性を考慮し，GPa 単位で表記する．いずれの合金においてもビッカース硬さの値は溶体化材において 3.9 GPa であり，その後の時効に伴い増加する．すなわち，時効熱処理中に粗大化ではなく成長することが示唆される．しかし，その増加の程度は D6 が最も大きく，4 時間時効材において 4.2 GPa に達する．次いで D4 が 4.1 GPa，D2 が 4.0 GPa と続く．この硬さの差は析出強化型合金においては小さく，組織のわずかな差に起因したものであることが予想される．また，D6 においては 8 h 時間の時効において硬さが減少しているため，成長が終了し，粗大化段階に到達したことが示唆される．

5-3-5. ナノインデンテーション硬さ

ナノインデンテーション試験の例として **Fig. 5-19** に各合金の溶体化まま材における荷重－変位曲線を示す．いずれの合金においてもほぼ同様の，典型的な荷重変

異曲線を描く。すなわち、変位の増加に伴い荷重は滑らかに増加し、本実験条件における最大変位 2000 nm に達すると 400 mN の荷重を記録する。その後変位の後退に伴い荷重は減少し、変位の原点に達する前に荷重が 0 となる。Fig. 5-20 に変位に伴うインデンテーション硬さの変化を示す。圧痕の侵入初期は変位がわずかであるためひずみ速度が安定せずデータ点が乱れるが、その後、最大硬さ 6.5 GPa 程度をとり徐々に減少して 5 GPa 程度の一定値に収束する。侵入初期において硬さが見かけ上増加するのはサイズ効果によるものと考えられており、一般的な硬さの挙動であると考えられる。本実験においては 1500 nm 以上の侵入深さにおいて十分収束するので、この値をインデンテーション硬さとして測定した。

Fig. 5-21 に時効に伴うナノインデンテーション硬さの変化を示す。またこの値を Table 5-4 に示す。ナノインデンテーション試験による硬さの挙動はおよそビッカース硬さと同様の挙動を示し、溶体化熱処理後にいったん減少し、4.7 GPa 程度をとる。その後の時効熱処理において再び増加し、5.5–5.6 GPa 程度をとる。4 h の時効によって達成される硬さは D6 が最も大きく、D2 が最も小さい。

5-4. 考察

5-4-1. 本合金の硬さの決定機構

本合金はビッカース硬さ試験およびナノインデンテーション試験の結果、時効硬化曲線が得られた。その一方で1次および2次 γ' 相の粒子径はほとんど変化せず、これらの析出形態によっては時効硬化現象を説明できない。また、D2、D4、D6の各合金を比較すると、それぞれやはり1次2次 γ' 相の粒子径などの差は認められない。したがって3次 γ' 相の析出が硬さに重大な影響を及ぼすと考えられる。

Galindo-Nava ら¹²⁾は従来からNi基合金で用いられてきた転位のカップリング理論³⁾を拡張し、マルチモーダルな組織にも適用できる強度予測理論を提案した。すなわち、ある粒子径・数密度の粒子がその臨界分解せん断強度(CRSS)に及ぼす寄与は以下の式で与えられる

$$\tau_p = \frac{\gamma_{APB} l_1}{2b(\Lambda_1 + 2r)} \quad (3)$$

τ_p はCRSSの強化分、 γ_{APB} はAPBエネルギー、 l_1 は先行転位のセグメント長さ、 b はバーガースベクトルの長さ、 Λ_1 は先行転位が切断する実効的な粒子間隔、 r は粒子半径である。さらに、マルチモーダルな粒子径分布の析出物の寄与分はこれを積分することにより得られる。すなわち

$$\tau_p = \int_0^{r_{0ro}} \frac{\gamma_{APB} l_1}{2b(\Lambda_1 + 2r)} p dr \quad (4)$$

$$p = w_p p_p + w_s p_s + w_t p_t \quad (5)$$

p は各粒子径を有する粒子のサイズで、 w は数の割合である。下付きの p 、 s 、 t はそれぞれ1次、2次、3次 γ' 相における値であることを意味する。このモデルに従い、 τ_p を見積もった例をFig. 5-22に示す。3次 γ' 相が十分小さい系では、2次 γ' 相に対する3次 γ' 相の割合が増加するほどCRSSは増加する。この例においては45 vol%の2次 γ' 相がわずか5 pointだけ3次 γ' 相に置き換わるとCRSSの増加分は600 MPaから1000 MPa以上まで増加する。組織写真から2次および3次 γ' 相の数密度や体積の比を見積もることは難しいが、ナノインデンテーション試験における硬さが4.5

GPa から 5.5GPa と 1 GPa 増加することは十分説明できると考えられる。

5-4-2. ビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験の比較

本研究では試料寸法の制約からビッカース硬さ試験とナノインデンテーション試験を併用した。Fig. 5-23 に両者を比較を示す。測定した 2 種類の硬さは完全に同等ではなく、ナノインデンテーション試験による硬さのほうが高く測定される。その程度はそれぞれの硬さを H_V , H_{IN} として $H_{IN}/H_V=1.2-1.5$ 程度である。また、両者の測定値に明確な線形性は認められない。ここで、一般的に試料厚さが薄いと試験機の剛性が影響を及ぼし、硬さ試験としては低く測定される傾向があるため、ビッカース硬さ試験は硬さが低く値が見積もられた可能性がある。

5-4-3. ABD 合金における組織に及ぼす Nb/Ti 比の影響

本研究でもちいた ABD 合金では 3 次 γ' 相にのみ合金による違いが認められる。すなわち Nb/Ti 比の増加に伴い 3 次 γ' 相の粒子径が増大し、その結果より高い硬さが得られる。ここで文献¹³⁾より Ni 基合金中における Nb および Ti の拡散速度を比較すると、Nb が 2 倍程度遅い。これは粗大化の速度とは逆の傾向である。

ここで 3 次 γ' 相は Precipitation burst の結果生じた析出物であり、Nb は Al や Ti に対して拡散が遅いがゆえにこれを促進する元素である⁴⁾。すなわち、溶体化熱処理から冷却すると、拡散の速い Al や Ti は拡散し核生成・成長して 2 次 γ' 相を形成する。一方 Nb は拡散が遅いため 1 次や 2 次 γ' 相の粒子間に残留し、連続冷却にて過飽和度が高まったタイミングで 3 次 γ' 相として析出する。しかしその時には温度が十分低く 1000 K 程度しかないので平衡濃度には到達せず、多くの Nb が 3 次 γ' 相ブールに過飽和に固溶しているために 3 次 γ' 相の析出を促進したと推測できる。

5-4-4. 時効に伴う析出形態の変化

実験条件から予測した通り、 γ' 相体積率が著しく高い合金における γ' 相の析出挙動およびその形態変化挙動は複雑である。1 次 γ' 相は鍛造工程における熱履歴を強

く受けており、その形状や粒子径は様々であるが、時効熱処理によって粒子径がほとんど変化しないため、本研究では無視できるものと考えられる。2次 γ' 相も同様に時効を施しても粒子径はほとんど変化しないが、その形態は微妙に変化している可能性がある。

Fig. 5-24 に例として合金 D4 において時効に伴う 2次 γ' 相相粒子の形態変化を示す。溶体化材においては各粒子の形状は粒状もしくは花型であるが、花型の粒子より粒状の粒子の割合が多い。この組織に対して 1 h, 8 h の時効を施すと、粒状の粒子においてもくびれが生じ、隣接する γ' 相粒子の界面が常に同様の向かい合っているような形状を持つ粒子や、花型の粒子が多く存在するようになる。粒子径はほとんど変化しない。すなわち、時効に伴い γ' 相粒子は粗大化が進行しているが周辺の γ' 相粒子同士の相互作用によって粗大化が抑制され、 γ' 相粒子が存在しない領域に対して優先的に迂回して粗大化する傾向が示唆される。この「迂回した粗大化」は、第 3 章で述べた局在化に近い現象が生じた可能性がある。ただし、ABD 合金における球状ではない 2次 γ' 相は、花型のものを含めてどれも同程度の粒子径をもつため、4 章で述べたような凝集が生じている可能性は低い。このような析出形態をとる粗大化の機構は Chen ら¹⁴⁾によって報告された周期的粗大化(Cyclic coarsening)に非常によく似ている。**Fig. 5-25** に周期的粗大化の例を示す。この例では 2.5 h ごとに 2次 γ' 相の粒子径は増減を繰り返しており、緑の枠線で囲まれた条件における γ' 相粒子の粒子径は顕著に小さくなる。これは、 γ' 相粒子が集団で粗大化と分裂(Splitting)を繰り返した結果であると考えられており、本合金においても同様の現象が生じたものであると考えられる。

Fig. 5-26 に D4 合金の 1123 K/1 h 時効材において観察された組織を示す。これらの組織は全て同一の試料の別視野において得られた組織であるが、花型の粒子が多い粒 (**Fig. 5-26(a)**)や、粒状の粒子が多い粒 (**Fig. 5-26(b)**)、さらに複数の粒子が結合したような特異な形状を持つ粒(**Fig. 5-26(c)**)も発見された。これはすなわち周期的粗大化の一部であると考えることができ、その根拠になりうると考えられる。しかし、周期的粗大化が生じる条件においては不明な点が多く、なぜこの試料において

生じたかは明らかではない。

一方、3次 γ' 相においては全ての熱処理条件を通して球状のままである。これは3次 γ' 相の組成の差に起因する可能性もあるが、粒子径が非常に小さいことによって説明できる。**Fig. 3-9**では鍛造合金 Inconel X-750において粒子径がおよそ60 nm以上から γ' 相は徐々に立方体状化し、120 nm程度から非整合化が開始した。立方体状化の開始粒子径は界面エネルギーや弾性定数に依存するが、本合金の最も大きい3次 γ' 相は60 nm程度であるため、また粒子の立方体状化は開始していなくても矛盾はないオーダーであるといえる。

5-4-5. 高体積率合金における γ' 相の析出機構

γ' 相の体積率が高い合金におけるその析出形態は、周期的粗大化という特異な現象を除いても、より複雑な様相を呈することは明らかである。すなわち、体積率の低い合金において提案した局在化や凝集といった観点は適用できない。本合金で新たに観察された析出形態の変化挙動は「周期的粗大化 (Splitting)」および「迂回粗大化」である。Khachatryanら¹⁵⁾はフーリエ変換を用いた手法によって形態変化に伴う弾性ひずみエネルギーの減少を計算し、立方体状や球状の粒子から2枚の板状に分裂する粒子径を30 nm、またそれから8つの小さい立方体状粒子に分裂する粒子径を90 nmと見積もった。これらの臨界粒子径のオーダーは異なるが、粒子径の増大に伴い γ' 相粒子が分裂する理論的背景を示しており、第4章の検討で粒子の分裂が生じなかったのは粒子径が100 nm前後と小さいためであると推測される。

迂回粗大化は γ' 相粒子同士が弾性的に相互作用し、互いの粒子周辺の弾性ひずみ場に配慮しながら粗大化する挙動と理解できる。もし配慮しない場合、幾何学的には互いの粗大化に伴い粒子は衝突し、バリエーションが同一であれば凝集し、同一でなければAPBを形成して1つの粒子になることが予想される。しかし、後者の報告はない。

ある空間上にランダムに粒子を分散させ、それが接触する可能性を議論した理論としてはパーコレーション理論が有用である¹⁶⁾。一定の粒子径を有する球状の粒子

が完全にランダムに分散する場合、それが無限クラスターを作ることが期待される臨界濃度(体積率)は、0.27 であることが知られている¹⁶⁾。無限クラスターとは、粒子の存在する空間の端から端まで粒子が接触して縦断する状況を意味しており、もし粒子が導電体で母相が絶縁体の場合、材料自体が導電体になる状況を意味していると理解するとよい。本合金の γ' 相体積率はこの体積率を大きく上回っており、さらに粗大化が進行すると、粒子同士の重複はさらに顕著になることが予想される。実際にこれが生じないのは核生成・成長・粗大化のいずれかまたは全ての段階において粒子同士が接触を抑制する駆動力が存在するためである。その可能性の一つが 4-4-3 節で述べた弾性ひずみエネルギーの低減による局在化の発生であり、接触するほど界面が近づいた粒子同士は平行な界面を作り安定化する可能性を示している。そのように理解すると迂回粗大化と局在化は結局同一の現象であり、臨界濃度より極端に小さい場合は局在化、大きい場合は迂回粗大化と呼んでいることになる。

この仮説を格子ミスフィット、体積率図上に表現した図を **Fig. 5-27** に示す。格子ミスフィットが存在し析出相体積率が高い合金においては局在化などの弾性ひずみエネルギーの相互作用が頻繁に生じ、界面が安定化して凝集を抑制する。局在化と凝集は競合するので、体積率が高い合金においても格子ミスフィットが十分高ければ凝集を抑制することができると考えられる。

局在化のメカニズムは土井¹⁷⁾や Zhao ら¹⁸⁾によって示されたが、迂回粗大化の説明も同様に解明が望まれる。また、局在化はあくまで凝集を避ける現象の一つであるので、いずれの条件において凝集と局在化のどちらが生じるかについても解明が期待される。

5-5. 小括

本章では、ABD 合金を供試合金とし、熱処理工程や機械的性質の評価方法を厳密に検討した上でその析出挙動および形態変化挙動を明らかにした。その結果、以下のことが明らかにした。

- (1) 供試合金は溶体化温度からの冷却時に Precipitation burst が生じ、わずかな 1 次 γ' 相、多数の 2 次 γ' 相、粒界や 1 次 γ' 相近傍の 3 次 γ' 相プールからなるマルチモーダル組織を呈する。
- (2) 1 次および 2 次 γ' 相の粒子径は時効熱処理中にほとんど変化しないが、3 次 γ' 相は成長する。この程度は Nb/Ti 分率の増加に伴い促進される。これは、冷却時において Nb が 3 次 γ' 相周辺に過飽和に固溶するためであると推測される。
- (3) ナノインデンテーション試験による硬さは時効硬化曲線を描き、そのピーク硬さは Nb/Ti 比の増大に伴い増加する。これは 3 次 γ' 相の成長によるものであると考えられる。
- (4) 2 次 γ' 相の形態は、粒状もしくは花型の形状を呈し、周期的粗大化が生じて形成したと考えられる。また、隣接する粒子を迂回するように粗大化が生じたと推測され、弾性相互作用エネルギーに起因する界面の安定化により凝集が抑制されたと考えられる。
- (5) 3 次 γ' 相の形状は、その粒子径が小さいことから本実験においてすべて球状である。
- (6) 局在化および凝集の形態変化マップは、局在化の概念を迂回して粗大化する概念と同等と見なすことにより高 γ' 相体積率側にも拡張できる。

参考文献

1. T. Link, A. Epishin, M. Paulisch and T. May: *Mater. Sci. Eng.*, **A528** (2011) 6225.
2. R.J. Mitchell, M. Preuss, S. Tin and M.C. Hardy: *Mater. Sci. Eng.*, **A473** (2008) 158.
3. M.P. Jackson and R.C. Reed: *Mater. Sci. Eng.*, **A259** (1999) 85.
4. A.R.P. Singh, S. Nag, S. Chattopadhyay, Y. Ren, J. Tiley, G.B. Viswanathan, H.L. Fraser and R. Banerjee: *Acta Mater.*, **61** (2013) 280.
5. R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Polt and E. Kozeschnik: *Acta Mater.*, **57** (2009) 5739.
6. C.M.F. Rae and R.C. Reed: *Acta Mater.*, **49** (2001) 4113.
7. B. Seiser, R. Drautz and D.G. Pettifor: *Acta Mater.*, **59** (2011) 749.
8. J.X. Yang, Q. Zheng, X.F. Sun and Z.Q. Hu: *Mater. Sci. Eng.*, **A465** (2007) 100.
9. R.C. Reed, T. Tao and N. Warnken: *Acta Mater.*, **57** (2009) 5898.
10. Y. Murata, S. Miyazaki, M. Morinaga, R. Hashizume, In: R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal and T.M. Pollock, eds. *Superalloys 1996* (The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 1996), 61.
11. D.M. Collins, D.J. Crudden, E. Alabort, T. Connolley and R.C. Reed: *Acta Mater.*, **94** (2015) 244.
12. E.I. Galindo-Nava, L.D. Connor and C.M.F. Rae: *Acta Mater.*, **98** (2015) 377.
13. R.C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, 2006).
14. Y. Chen, R. Prasath babu, T.J.A. Slater, M. Bai, R. Mitchell, O. Ciuca, M. Preuss and S.J. Haigh: *Acta Mater.*, **110** (2016) 295.
15. A.G. Khachaturyan, S.V. Semenovskaya and J.W. Morris Jr: *Acta Metall.* **36** (1988) 1563.
16. 樋口保成, “パーコレーション”, (遊星社, 2011), 76.
17. M. Doi: *Prog. Mater. Sci.*, **40** (1996) 79.
18. X. Zhao, R. Duddu, S.P.A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids*, **61** (2013) 1433.

Table 5-1 Alloy compositions in this study.

| Alloy | Ni | Cr | Co | Mo | W | Al | Ti | Ta | Nb | C | B | Zr |
|-------|------|------|------|----|-----|----|-----|-----|-----|-------|-------|-------|
| D2 | Bal. | 18.7 | 18.2 | 0 | 0.9 | 8 | 4.1 | 0.6 | 0 | 0.127 | 0.078 | 0.037 |
| D4 | Bal. | 18.7 | 18.2 | 0 | 0.9 | 8 | 3.6 | 0.6 | 0.4 | 0.127 | 0.078 | 0.037 |
| D6 | Bal. | 18.7 | 18.2 | 0 | 0.9 | 8 | 2.8 | 0.6 | 1.2 | 0.127 | 0.078 | 0.037 |

Table 5-2 Heat treatment in this study.

| Alloy | Solution treatment | Heat treatment |
|----------|---------------------------------|----------------|
| D2 D4 | 1423 K/15 min→Cooled with 1 K/s | 1123 K/ 1–8 h |
| D6 | 1413 K/15 min→Cooled with 1 K/s | |

Table 5-3 Vickers hardness of ABD alloys in this study.

| Alloy | Aging time / h | Vickers hardness / GPa | | |
|-------|----------------|------------------------|------|------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| D2 | As forged | 3.91 | 3.95 | 3.86 |
| | As S.T. | 3.96 | 3.99 | 3.94 |
| | 1 | 3.93 | 3.95 | 3.89 |
| | 2 | 3.95 | 3.99 | 3.89 |
| | 4 | 4.05 | 4.08 | 4.02 |
| | 8 | 4.10 | 4.14 | 4.05 |
| D4 | As forged | 3.83 | 3.91 | 3.78 |
| | As S.T. | 3.92 | 3.97 | 3.89 |
| | 1 | 4.01 | 4.05 | 3.97 |
| | 2 | 4.09 | 4.17 | 4.04 |
| | 4 | 4.11 | 4.15 | 4.07 |
| | 8 | 4.10 | 4.18 | 4.06 |
| D6 | As forged | 4.11 | 4.16 | 4.07 |
| | As S.T. | 3.96 | 4.02 | 3.88 |
| | 1 | 3.98 | 4.03 | 3.93 |
| | 2 | 4.17 | 4.23 | 4.11 |
| | 4 | 4.21 | 4.27 | 4.16 |
| | 8 | 4.09 | 4.14 | 4.05 |

Table 5-4 Representative nanoindentation hardness of ABD alloys.

| Alloy | Aging time / h | Indentation hardness / GPa | | |
|-------|----------------|----------------------------|------|------|
| | | Ave. | Max. | Min. |
| D2 | As forged | 5.75 | 5.87 | 5.63 |
| | As S.T. | 4.65 | 4.72 | 4.58 |
| | 1 | 5.35 | 5.57 | 5.12 |
| | 2 | 5.14 | 5.36 | 4.92 |
| | 4 | 5.49 | 5.58 | 5.39 |
| D4 | As forged | 4.99 | 5.13 | 4.84 |
| | As S.T. | 4.65 | 4.79 | 4.52 |
| | 1 | 5.45 | 5.59 | 5.30 |
| | 2 | 5.39 | 5.55 | 5.23 |
| | 4 | 5.64 | 5.71 | 5.57 |
| D6 | As forged | 5.03 | 5.16 | 4.90 |
| | As S.T. | 4.84 | 4.85 | 4.84 |
| | 1 | 5.62 | 5.74 | 5.49 |
| | 2 | 5.43 | 5.54 | 5.32 |
| | 4 | 5.81 | 5.93 | 5.69 |

Distance : 2000 nm

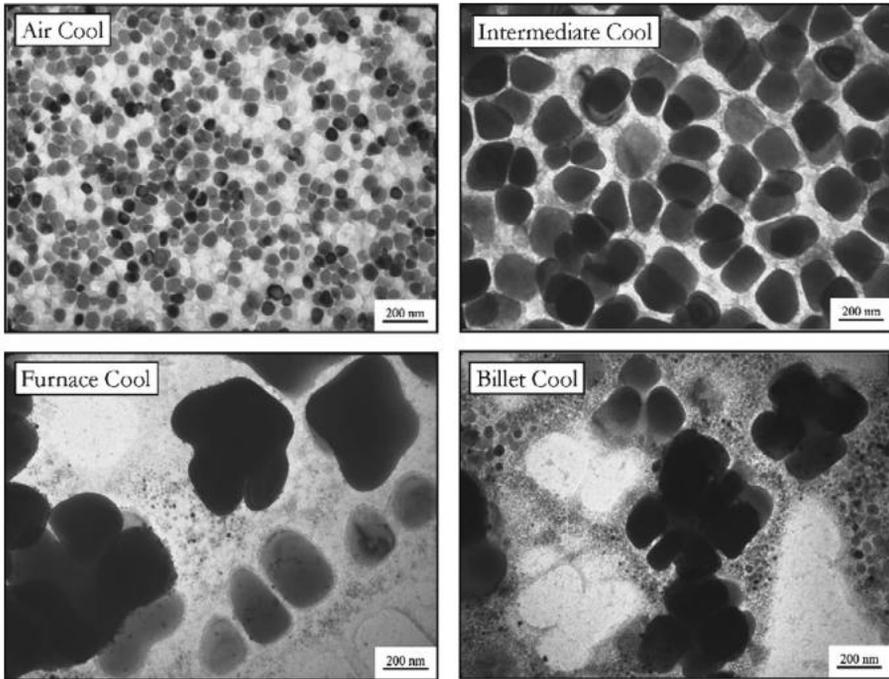


Fig. 5-1 Development of mono-modal and multimodal γ' phase distribution in supersolvus heat treated Ni-based superalloy RR1000 as a function of cooling rate observed by Mitchell et al.²⁾.

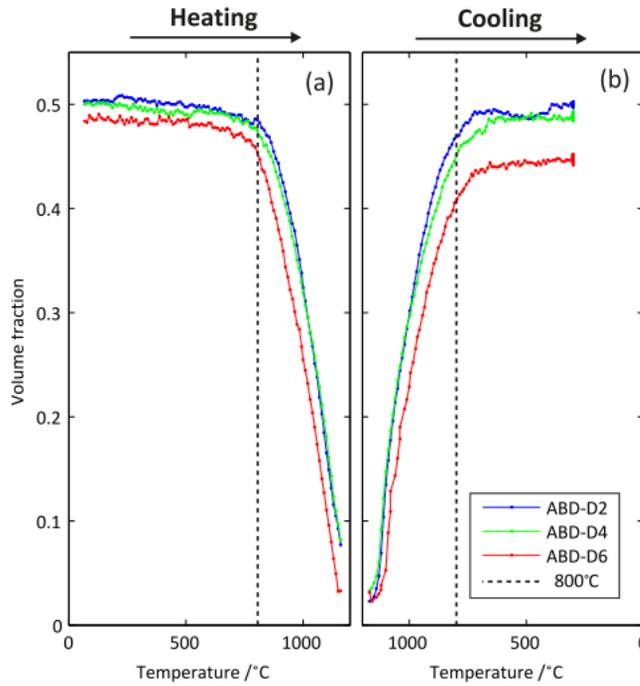


Fig. 5-2 Change in γ' volume fraction of ABD series alloys during in-situ measurement of supersolvus heat treatment process (a) on heating and (b) on cooling reported by Collins et al.¹¹⁾.

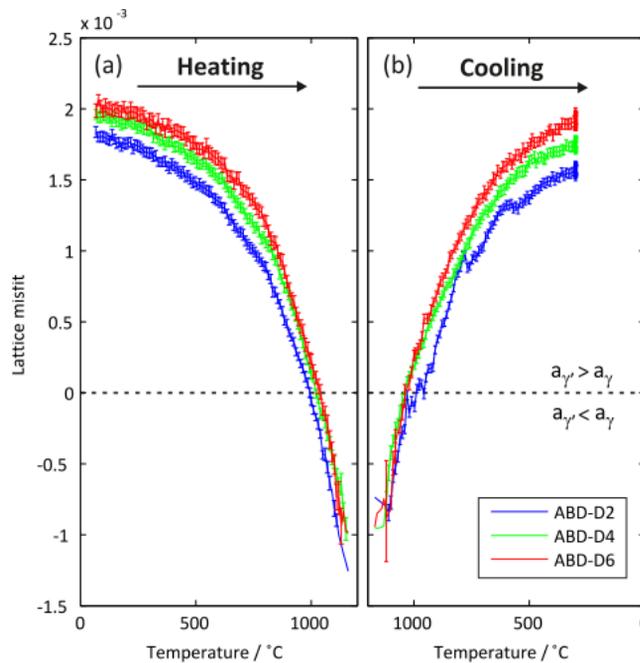


Fig. 5-3 Change in lattice misfit of ABD series alloys during in-situ measurement of supersolvus heat treatment process (a) on heating and (b) on cooling reported by Collins et al.¹¹⁾.

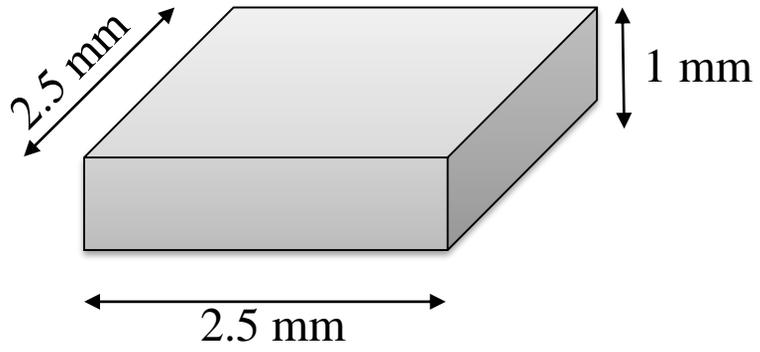


Fig. 5-4 Specimen geometry in this study.

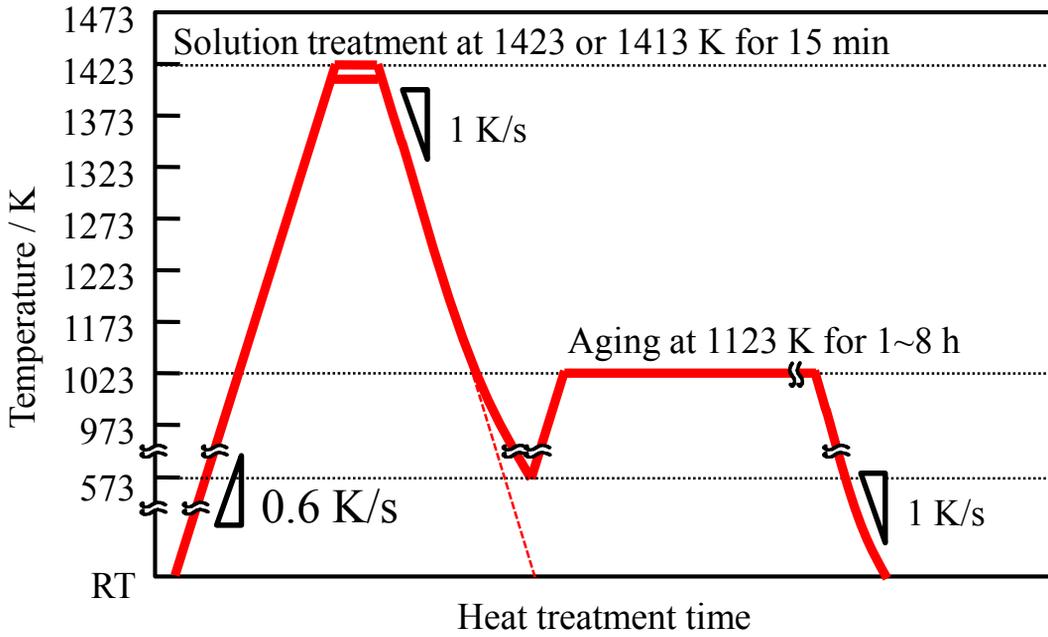


Fig. 5-5 Heat treatment history in this study. Supersolvus solution treatment, controlled cooling and following aging treatment were conducted to obtain homogeneous microstructure.

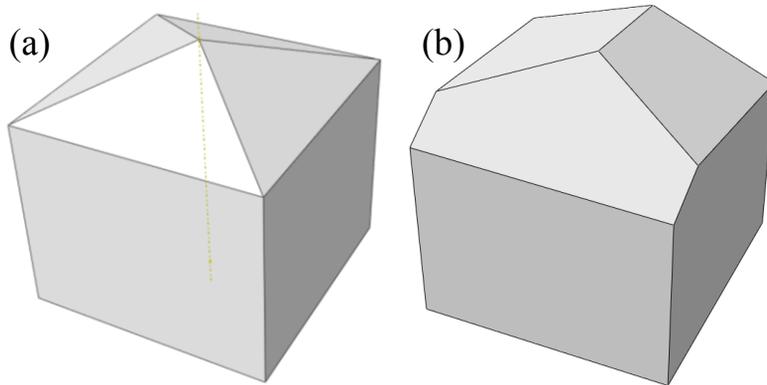


Fig. 5-6 Schematics of indenter used in (a) the Vickers indenter for micro-vickers hardness test and (b) the Berkovich indenter for nanoindentation test.

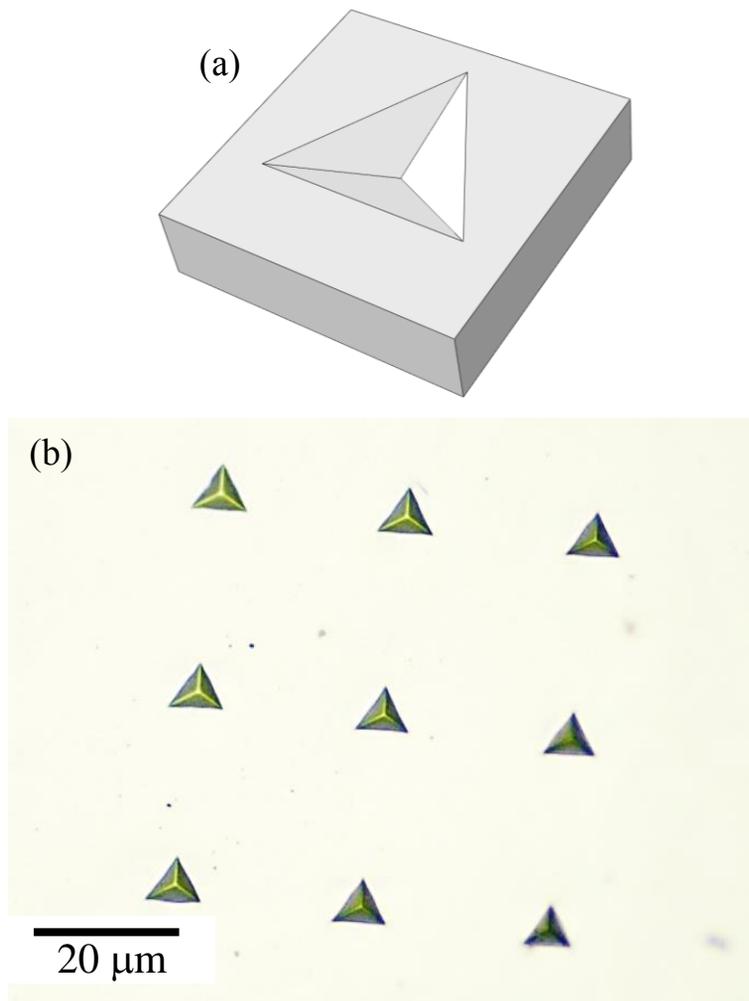


Fig. 5-7 Examples of indents (a) schematic models and (b) optical micrograph.

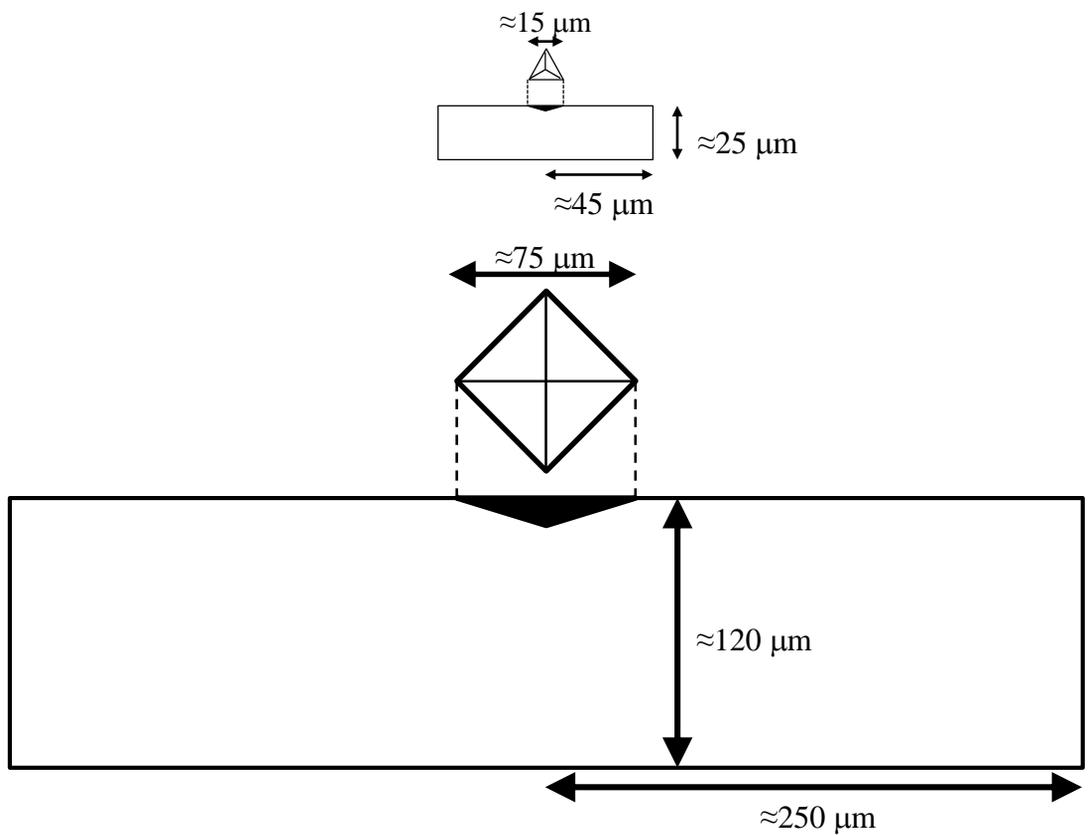


Fig. 5-8 Schematic diagram comparing the size of indent and required a specimen geometry between (a) nanoindentation test and (b) Vickers hardness test when we assume indentation hardness and Vickers hardness of a rigid specimen are equivalent to 4 GPa.

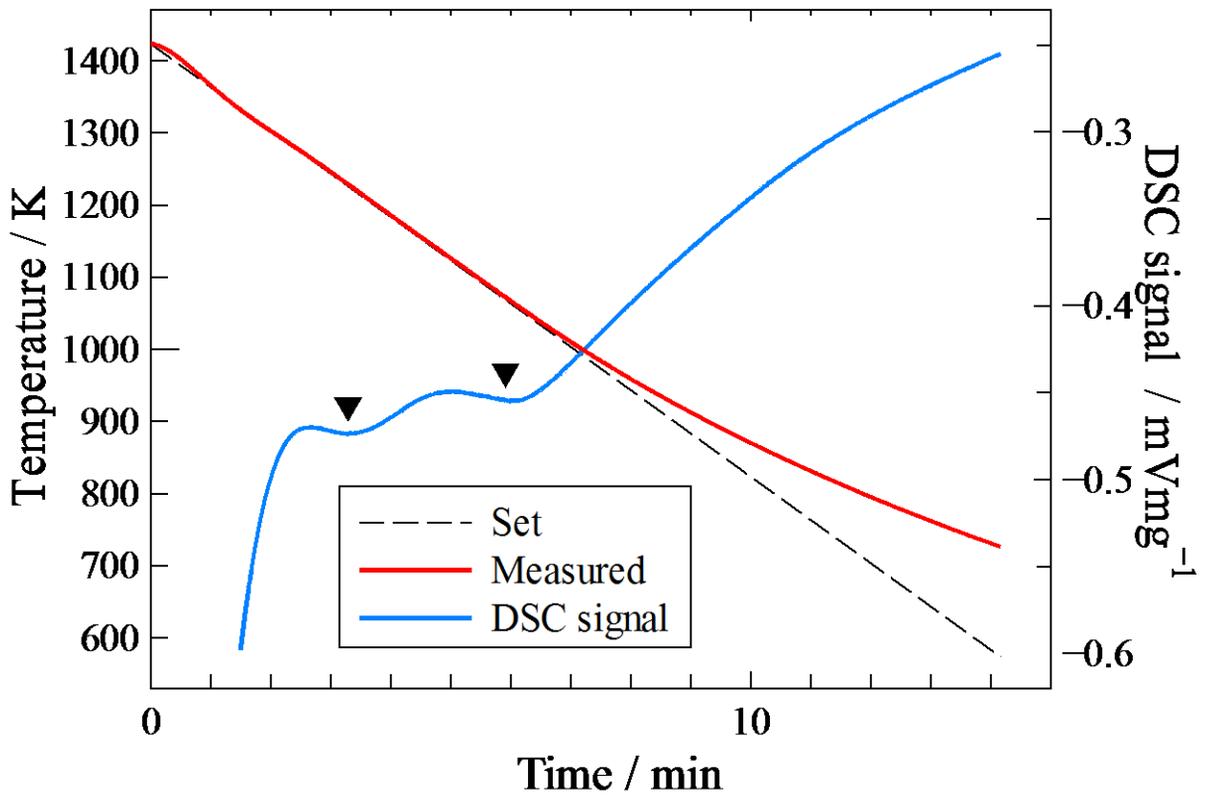


Fig. 5-9 Set and measured temperature of the alloy D2 together with typical DSC spectrum. Black downward triangles indicate exothermal peak consistent with γ' precipitation. The other alloys show similar.

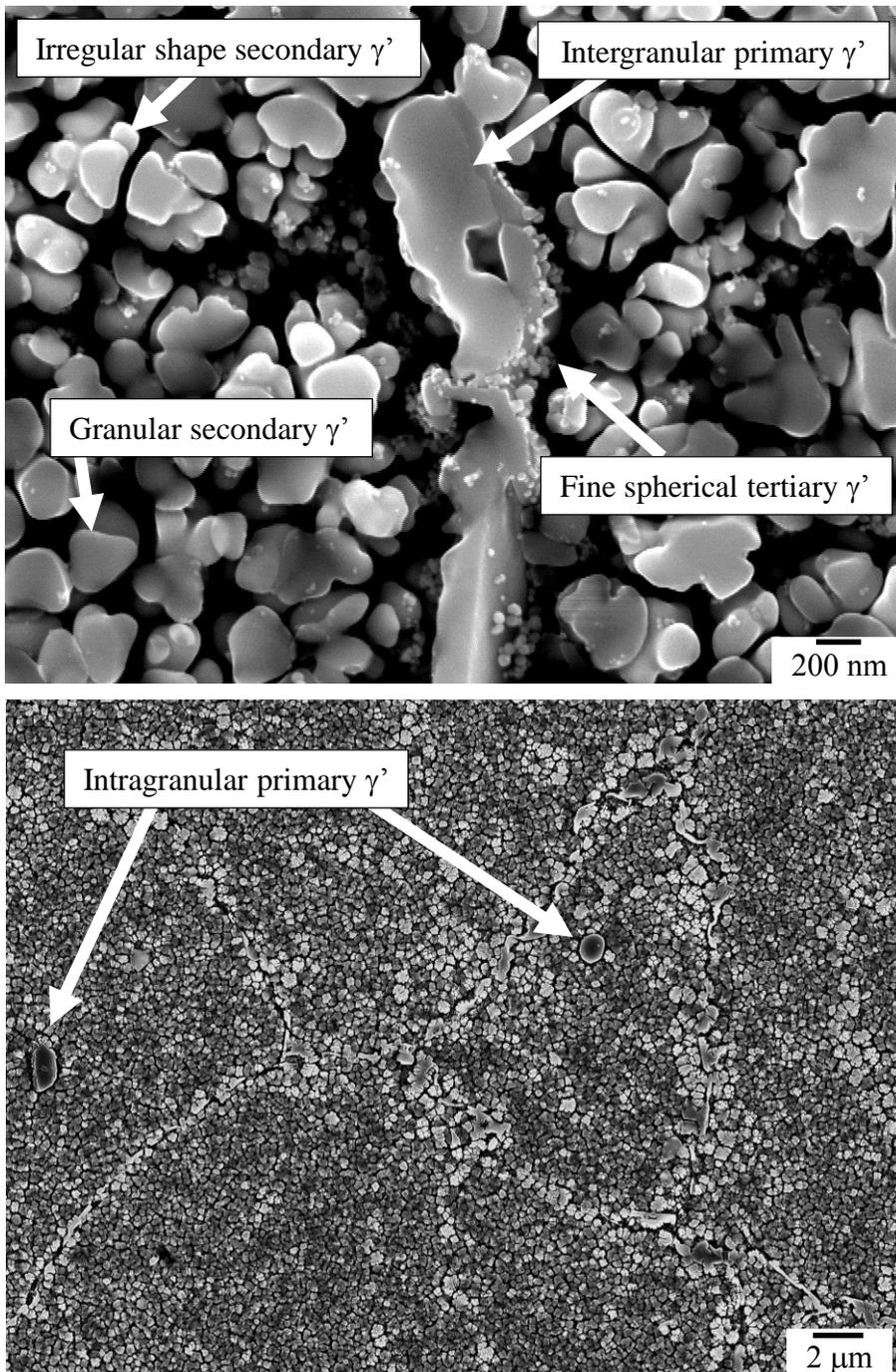


Fig. 5-10 SEI showing representative microstructure of ABD-D2 alloy as solution treated.

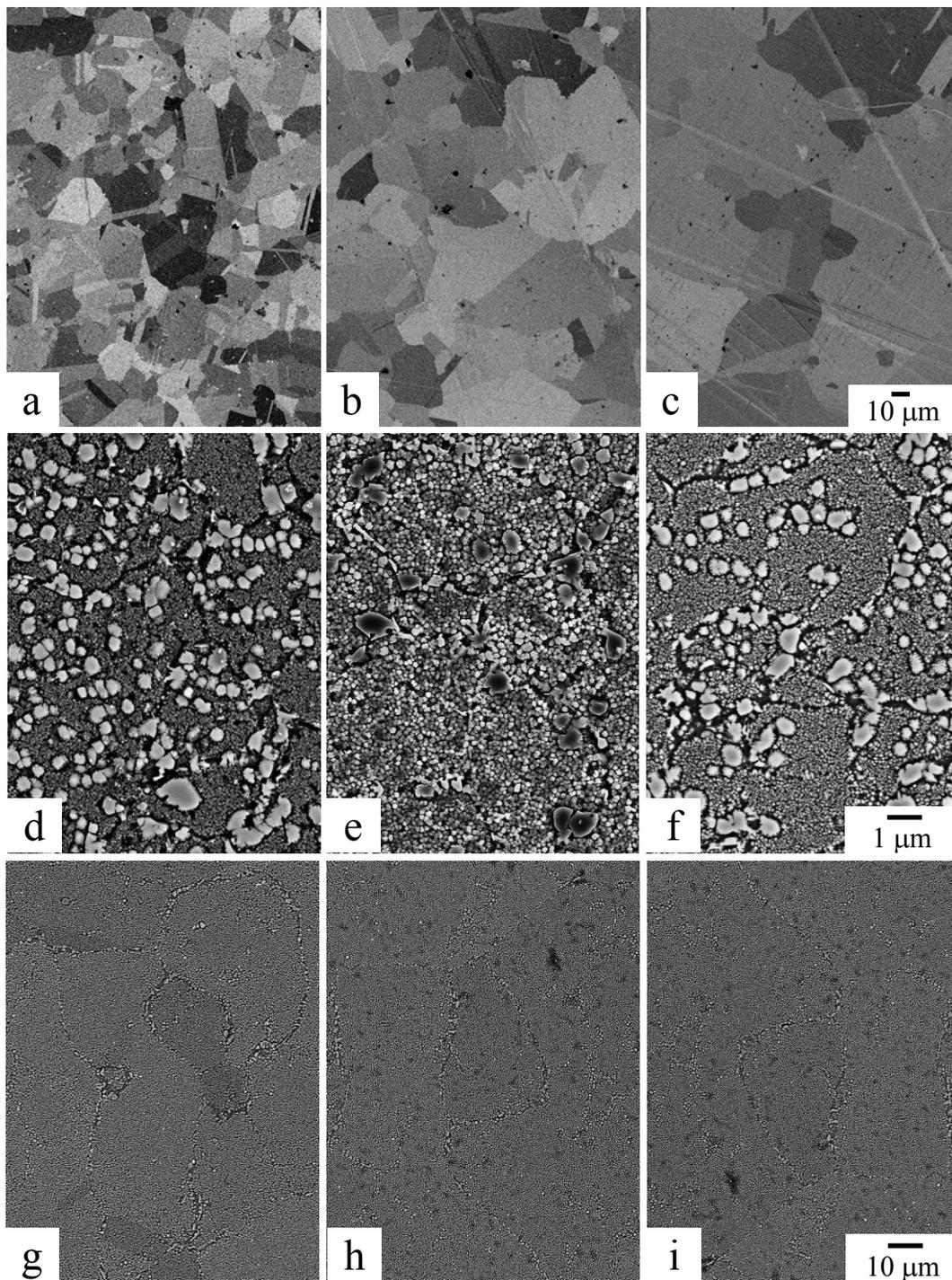


Fig. 5-11 SEM micrographs of ABD alloys for (a-f) as forged and (g-i) as solution treated specimens: (a, d, g) ABD-D2, (b, e, h) ABD-D4 and (c, f, i) ABD-D6.

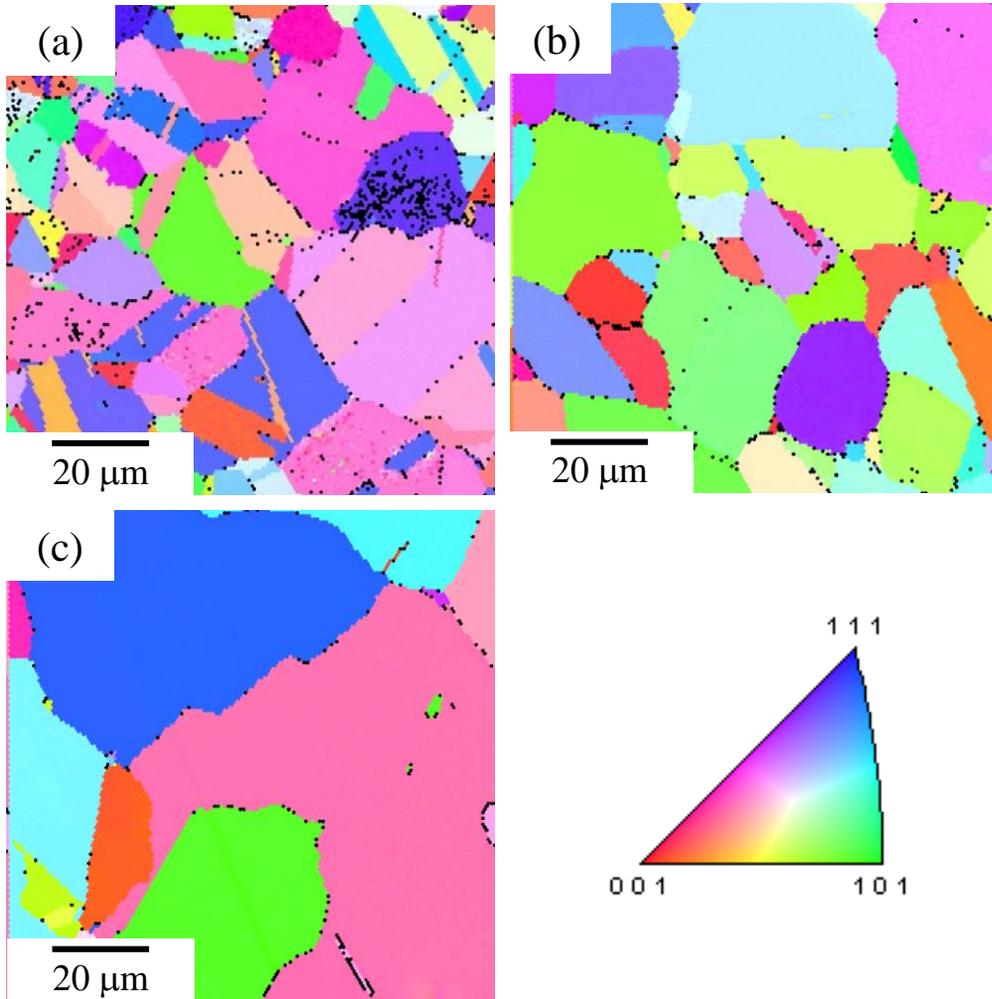


Fig. 5-12 Inversion pole figures of ABD alloys as forged specimen: (a) D2, (b) D4 and (c) D6.

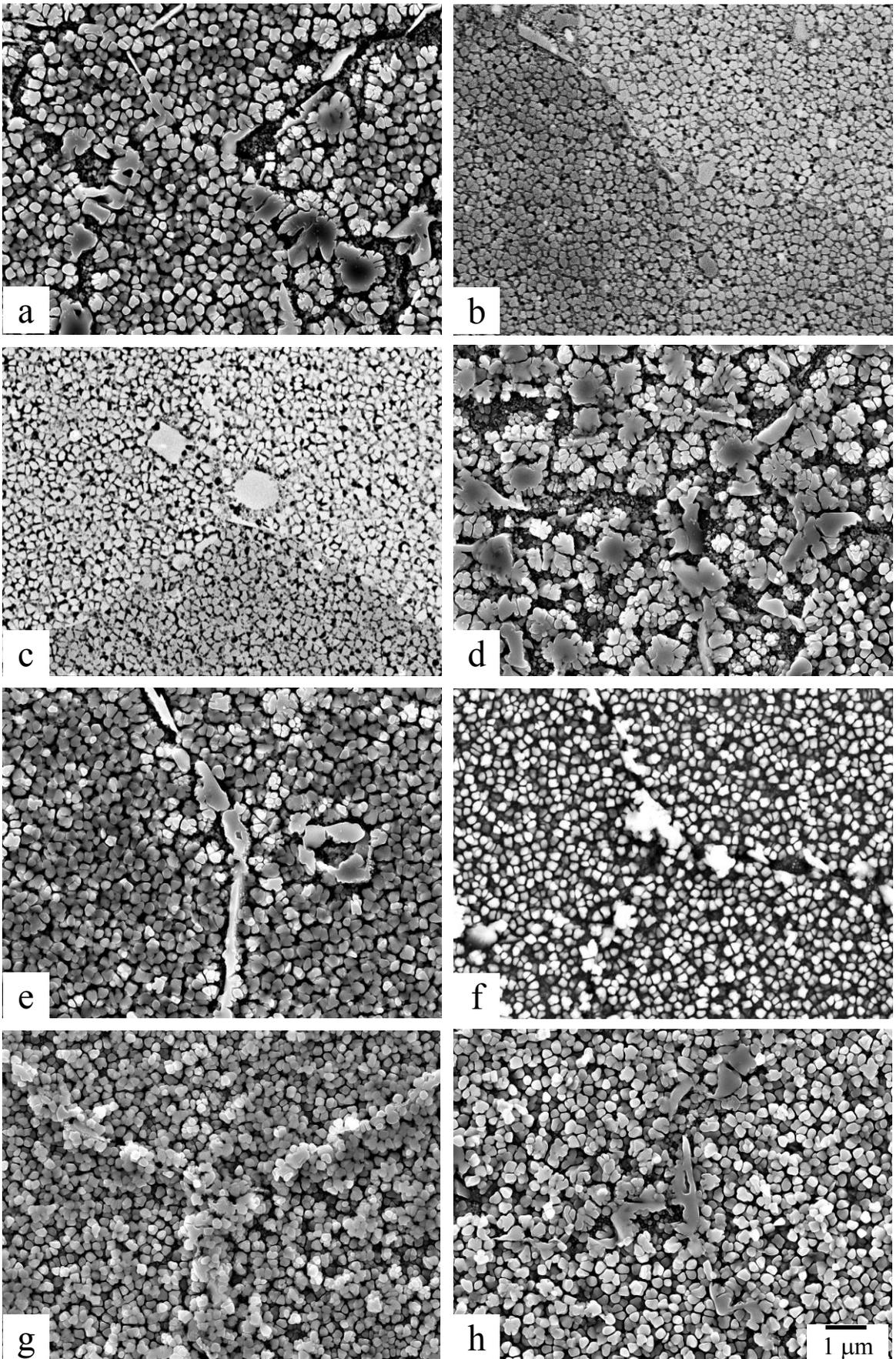


Fig. 5-13 SEIs of (a-d) D2 and (e-h) D4 alloys aged at 1123 K for (a, e) 1 h, (b, f) 2 h, (c, g) 4 h and (d, h) 8 h.

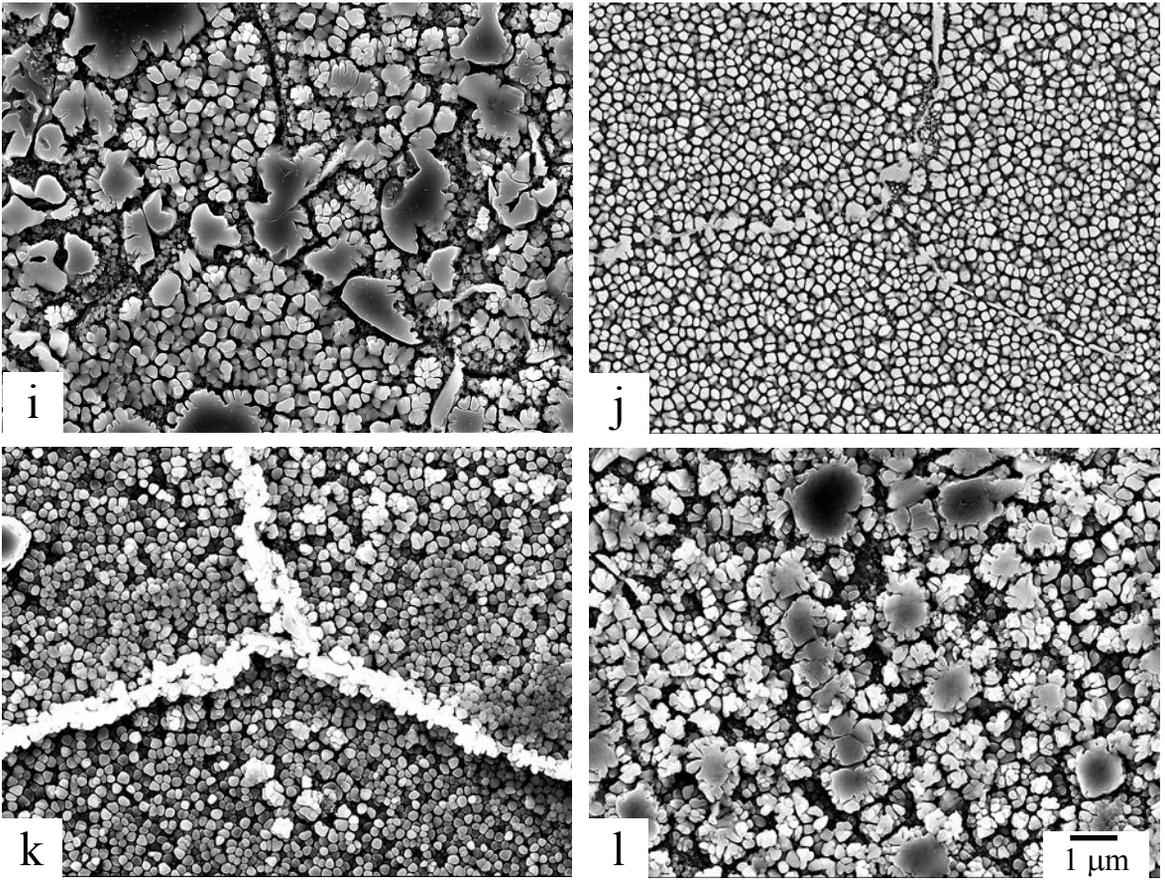


Fig. 5-13 (continued) SEIs of (i-j) D6 alloys aged at 1123 K for (i) 1 h, (j) 2 h, (k) 4 h and (l) 8 h.

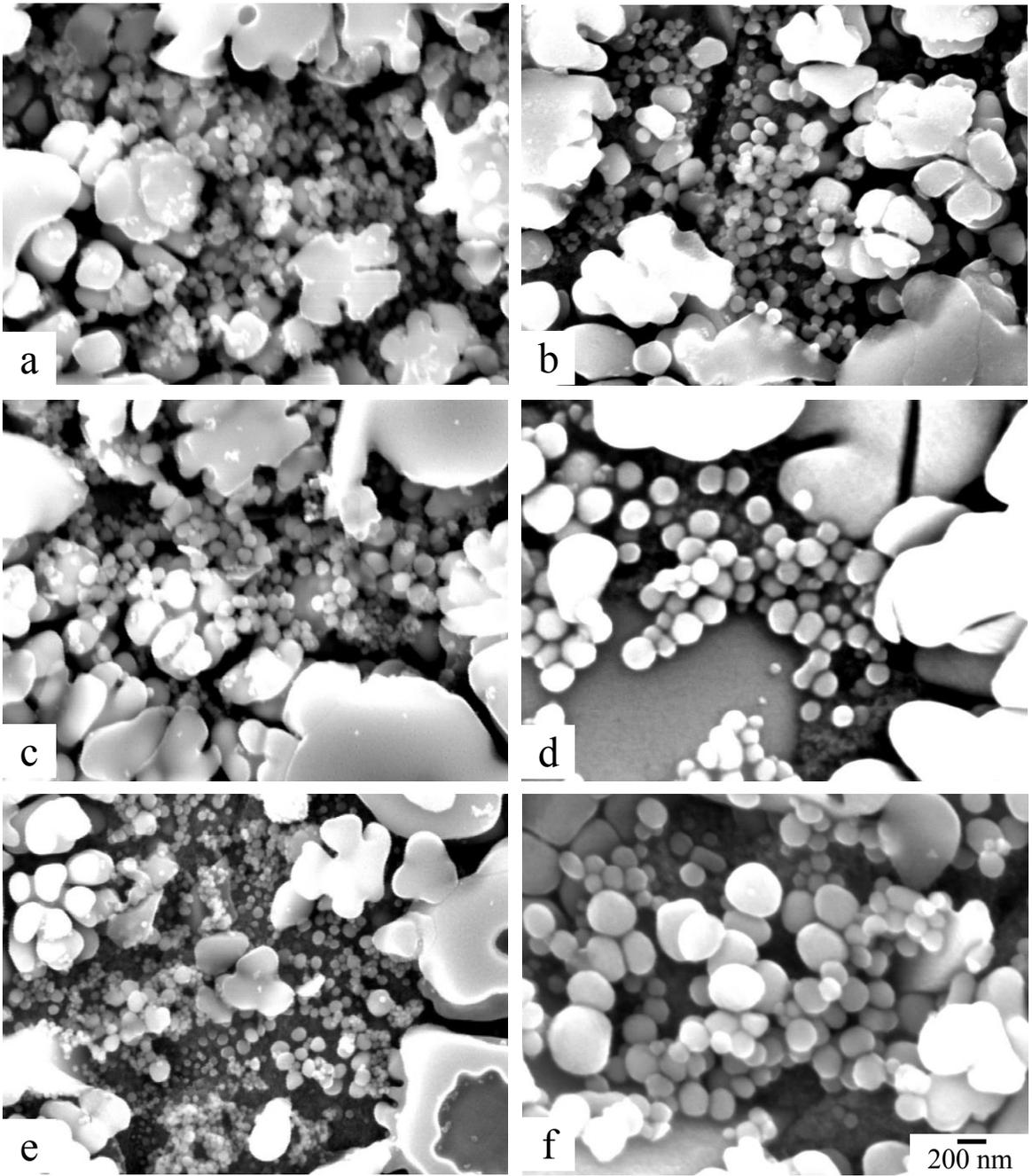


Fig. 5-14 SEIs of (a, b) D2, (c, d) D4 and (e, f) D6 alloys aged at 1123 K for (a, c, e) 1 h and (b, d, f) 8 h.

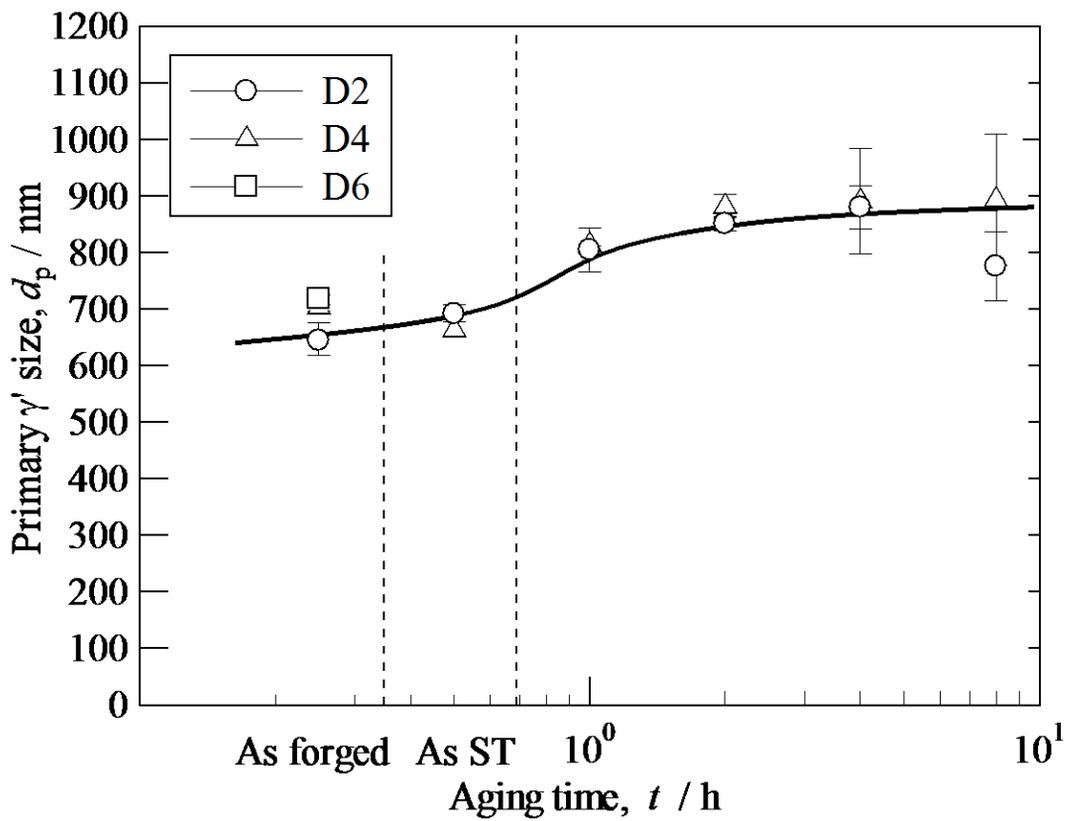


Fig. 5-15 Change in primary γ' particle size of ABD alloys following heat treatment history: forging, solution treatment and isothermal aging at 1123 K.

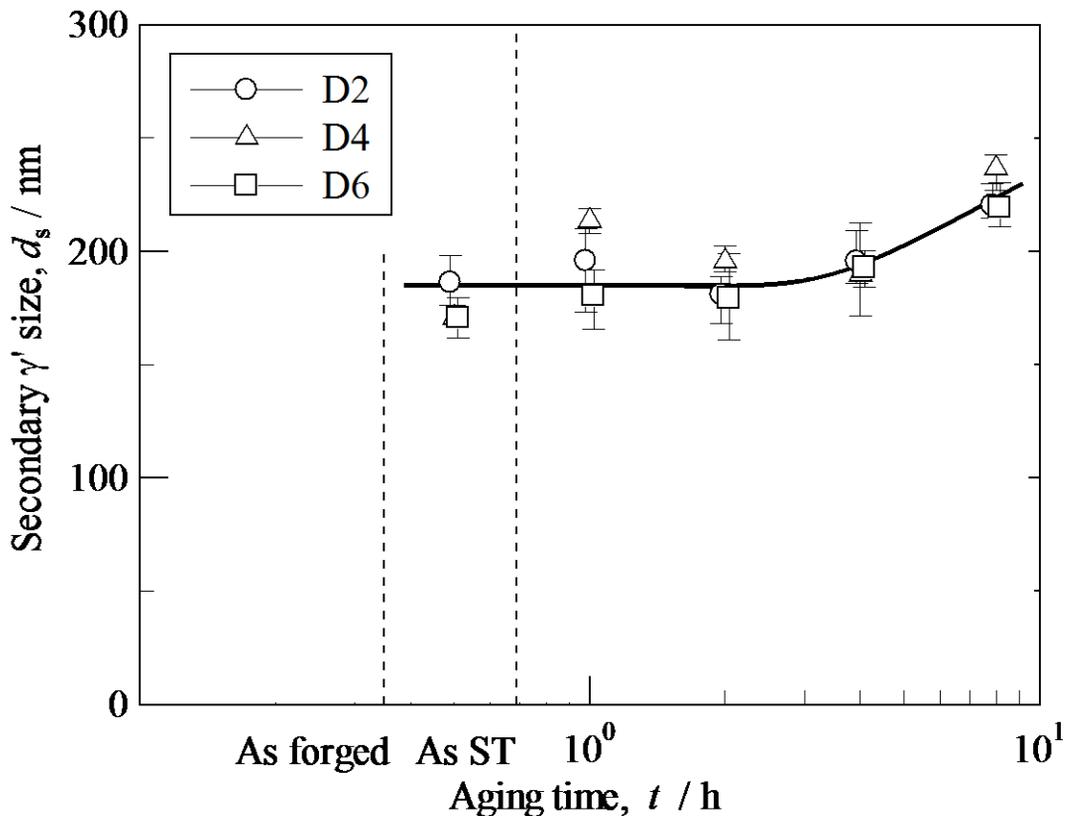


Fig. 5-16 Change in secondary γ' particle size of ABD alloys following heat treatment history: forging, solution treatment and isothermal aging at 1123 K.

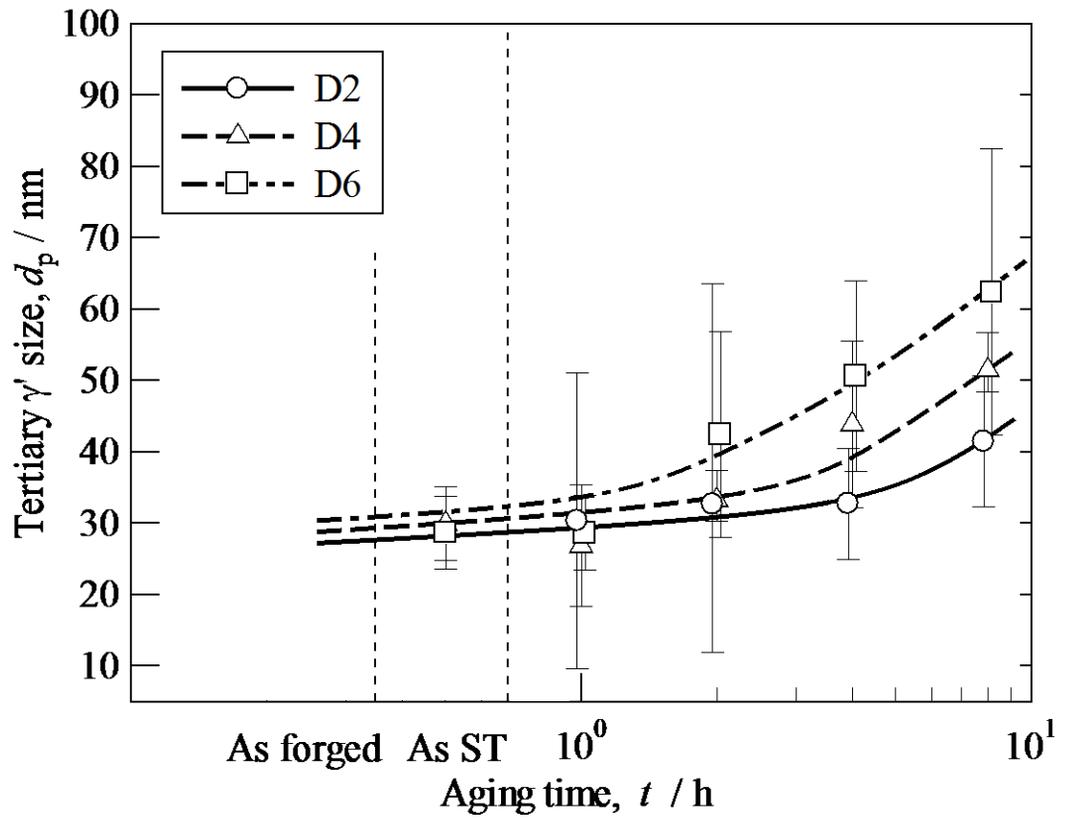


Fig. 5-17 Change in tertiary γ' particle size of ABD alloys following heat treatment history: forging, solution treatment and isothermal aging at 1123 K.

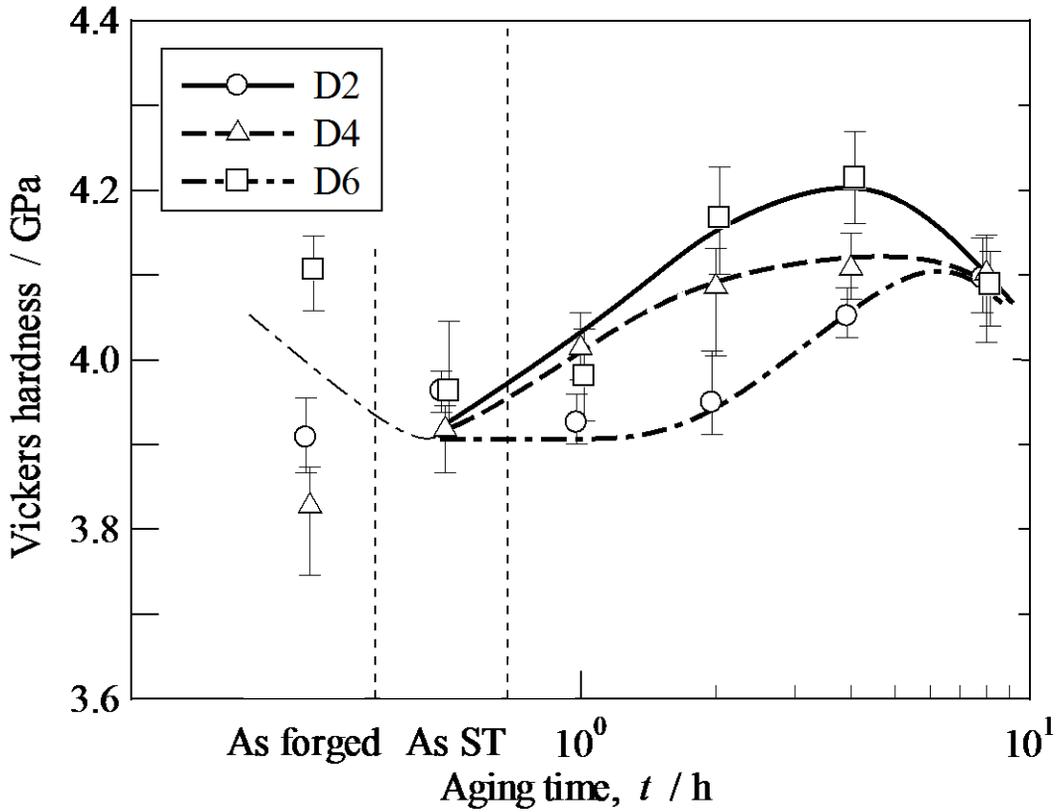


Fig. 5-18 Change in Vickers hardness of ABD alloys following heat treatment history: forging, solution treatment and isothermal aging at 1123 K.

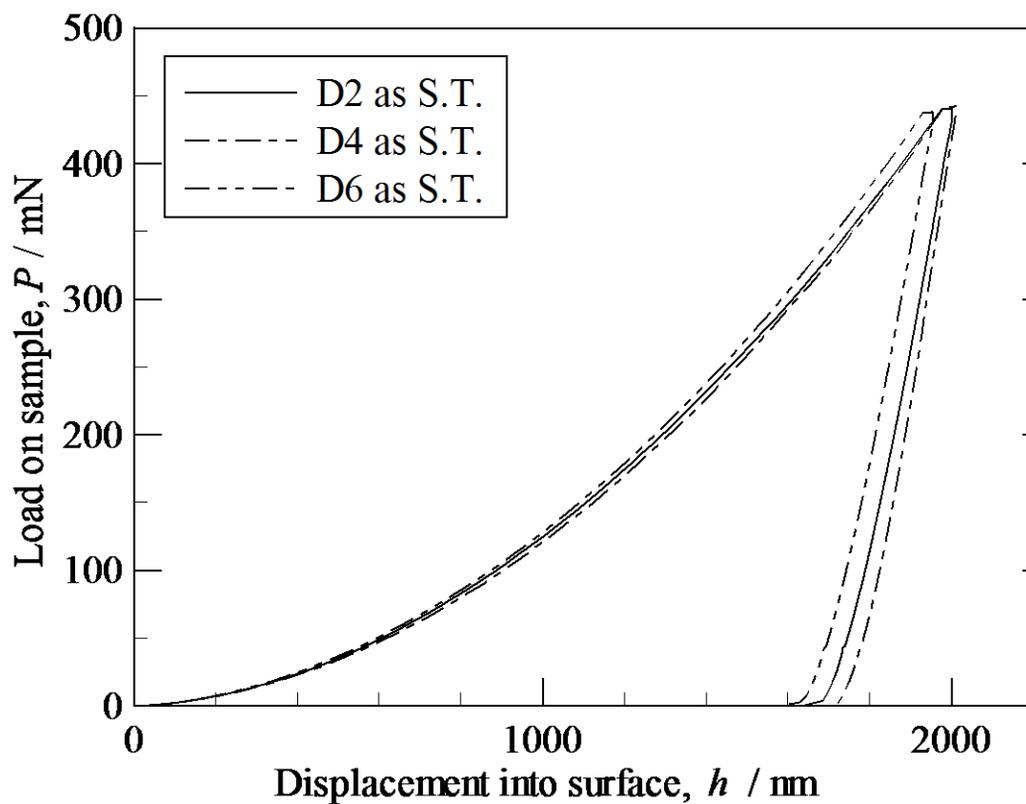


Fig. 5-19 Load-displacement curve of ABD alloys as solution treated.

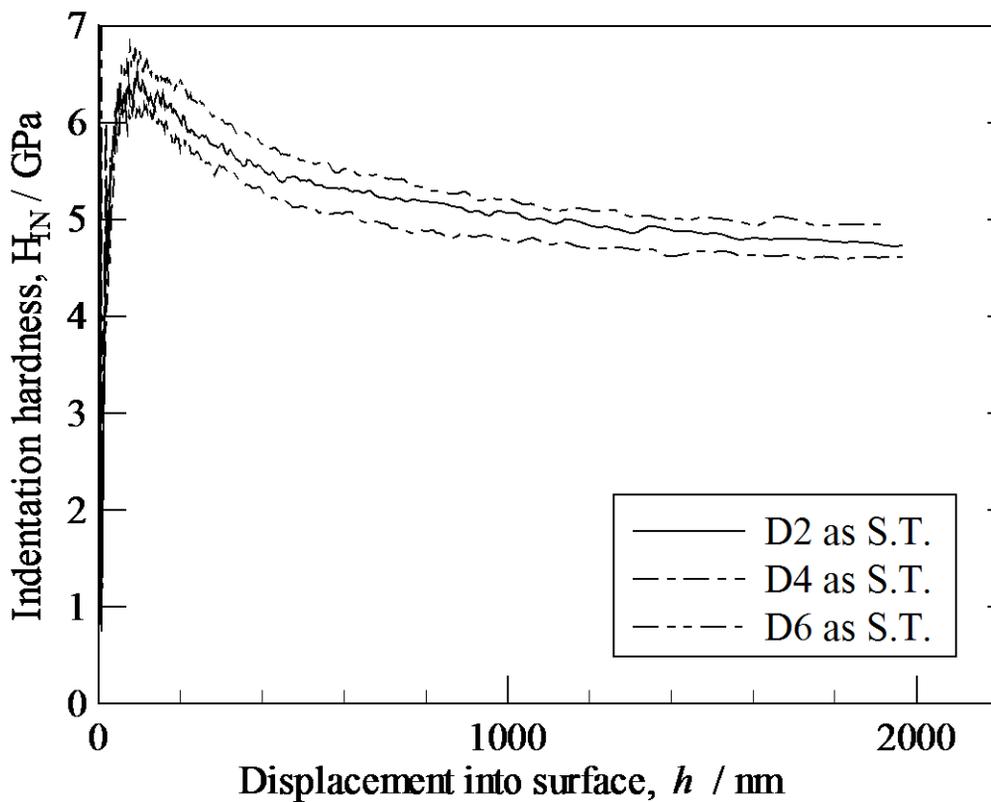


Fig. 5-20 Indentation hardness-displacement curve of ABD alloys as solution treated.

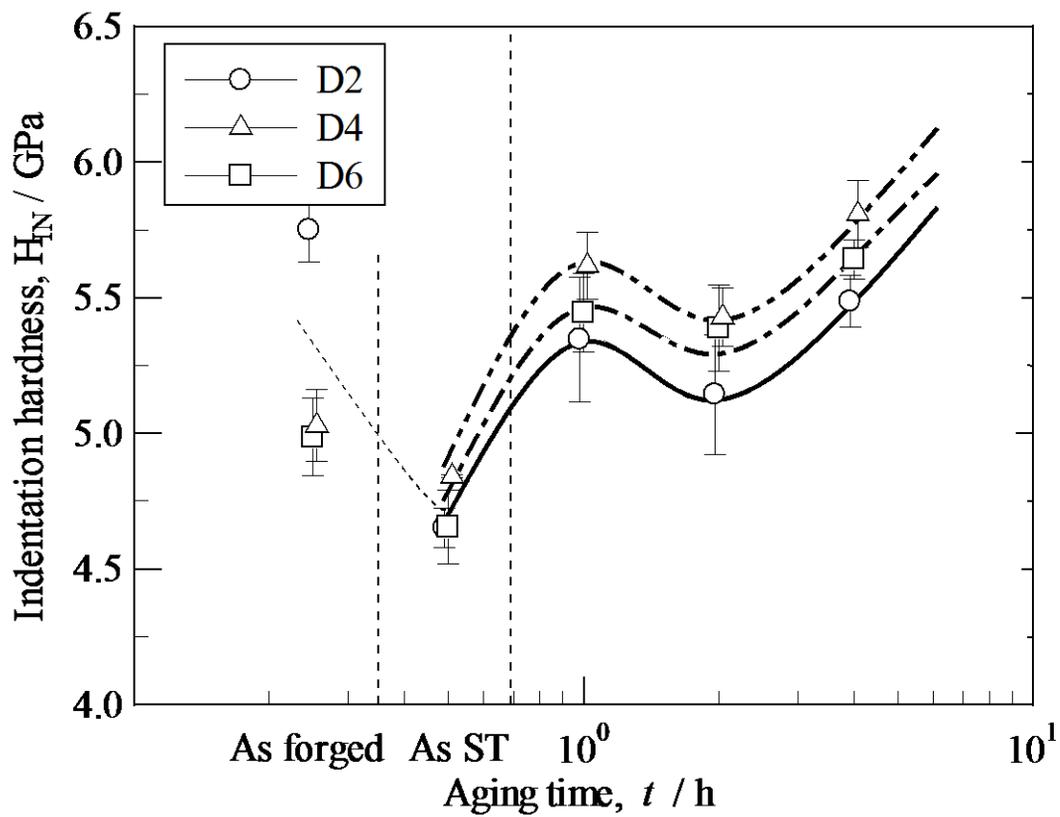


Fig. 5-21 Change in nanoindentation hardness of ABD alloys following heat treatment history: forging, solution treatment and isothermal aging at 1123 K.

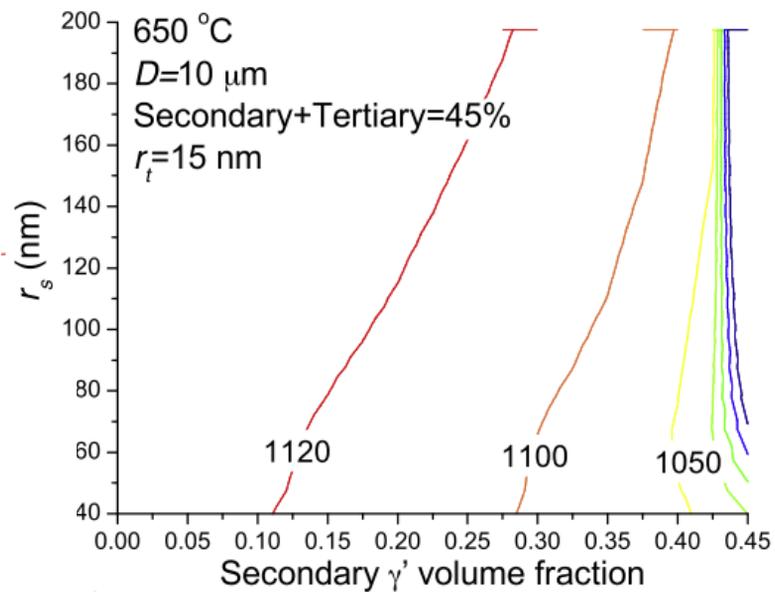


Fig. 5-22 Prediction of CRSS as function with secondary γ' phase volume fraction and its radius calculated with multimodal distribution model developed by Galindo-Nava et al.¹²⁾.

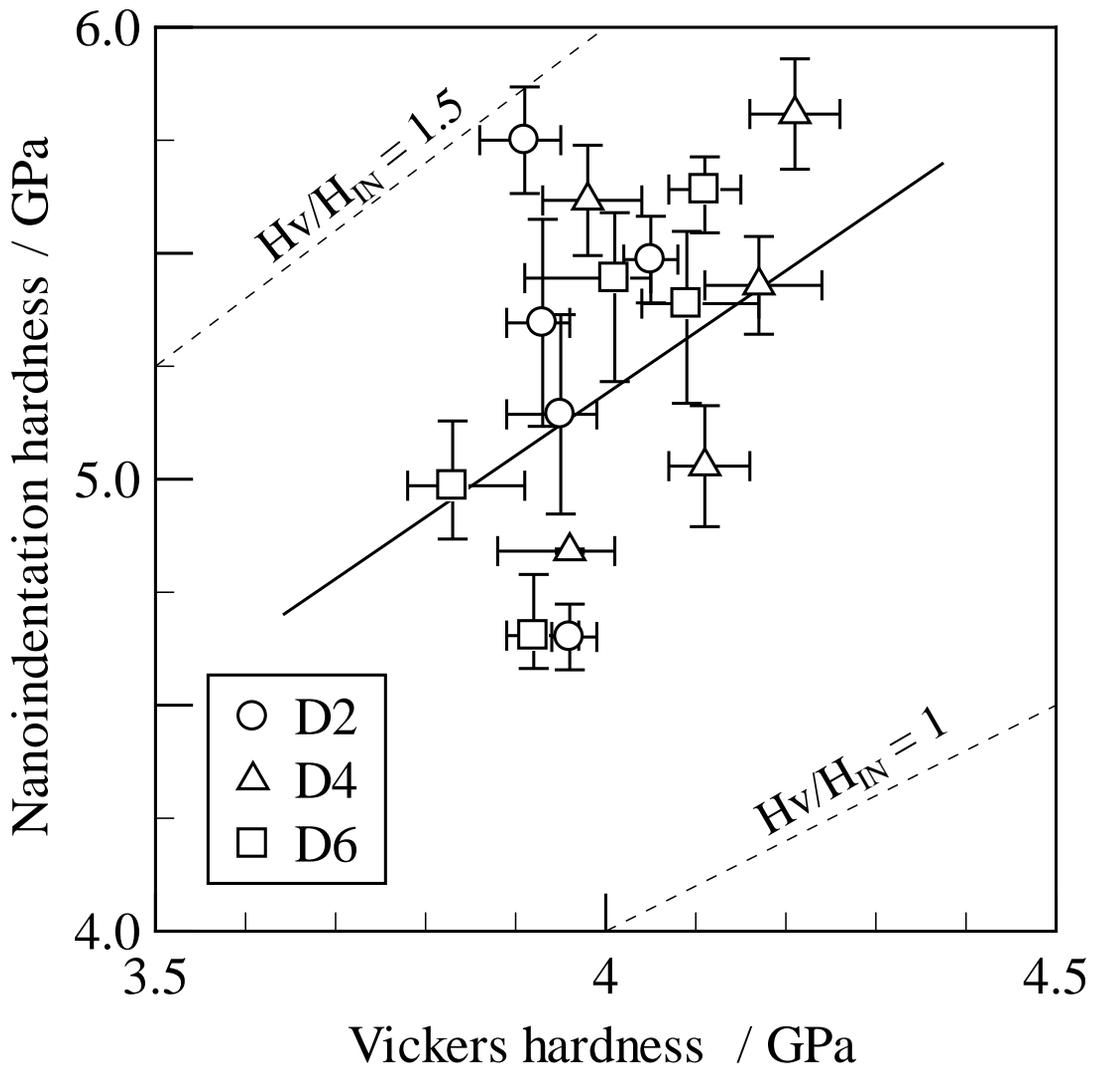


Fig. 5-23 Comparison of nanoindentation hardness and Vickers hardness converted to unit of GPa.

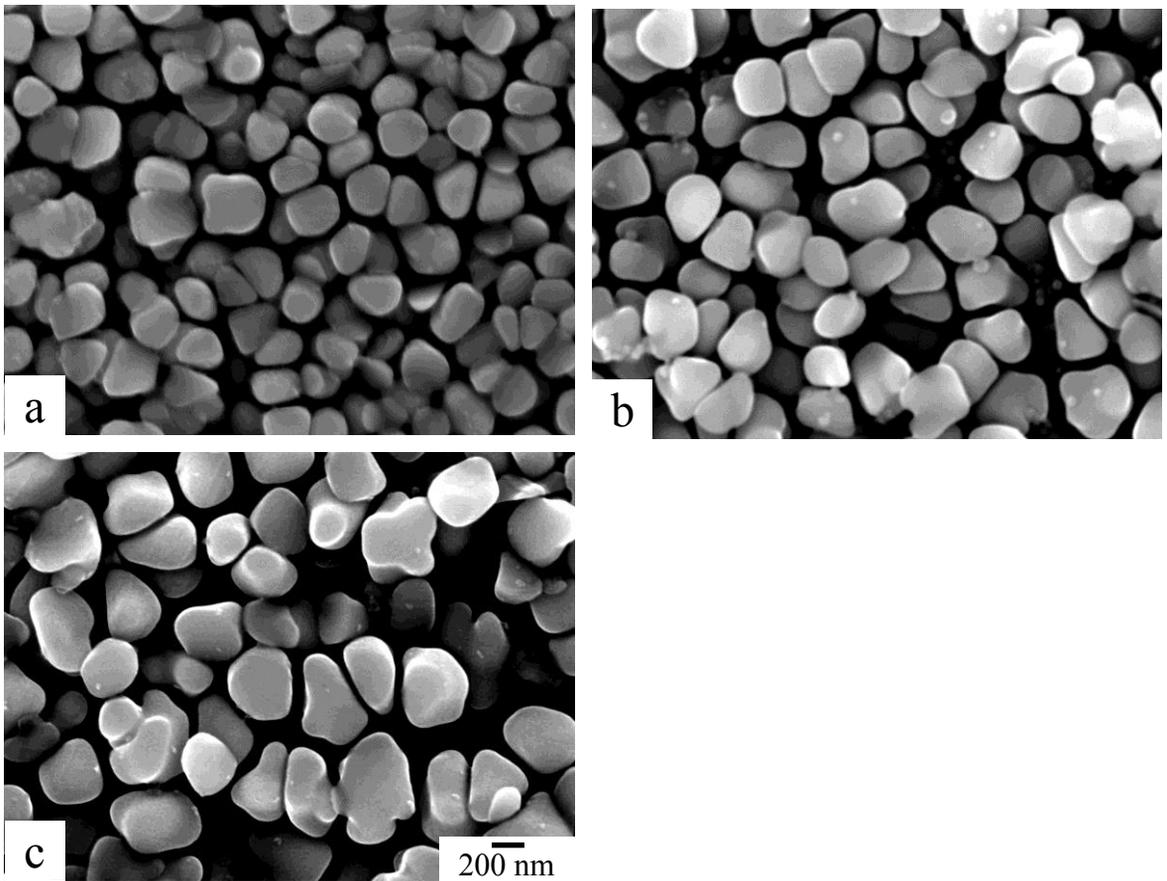


Fig. 5-24 SEIs showing morphological evolution of D4 alloy as solution treated (a) and aged at 1123 K for : (b) 1 h and (c) 8 h.

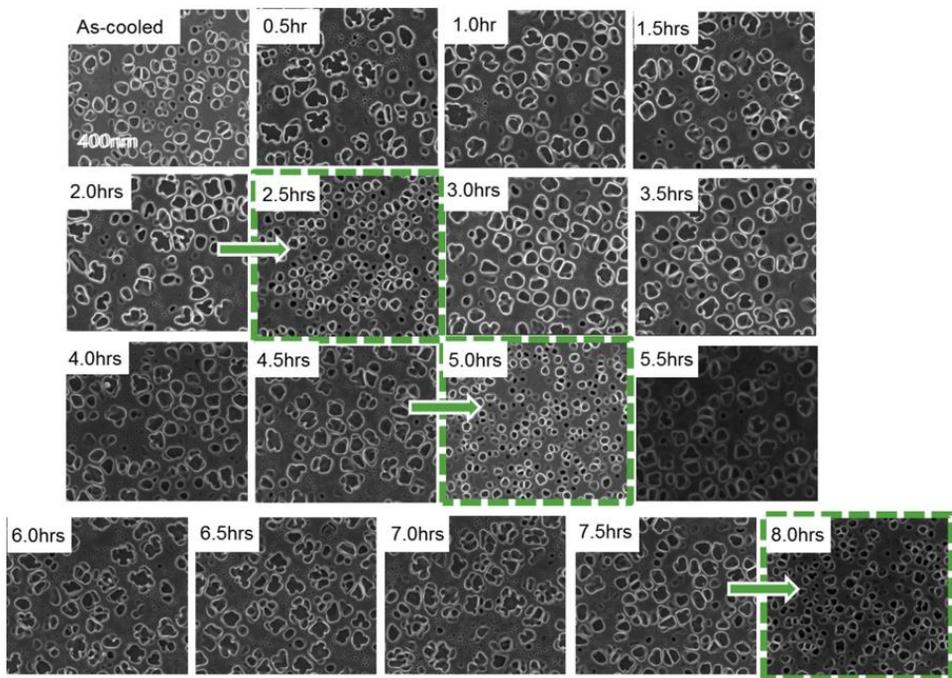


Fig. 5-25 Cyclic coarsening phenomenon of RR1000 observed by Chen et al.¹⁴.

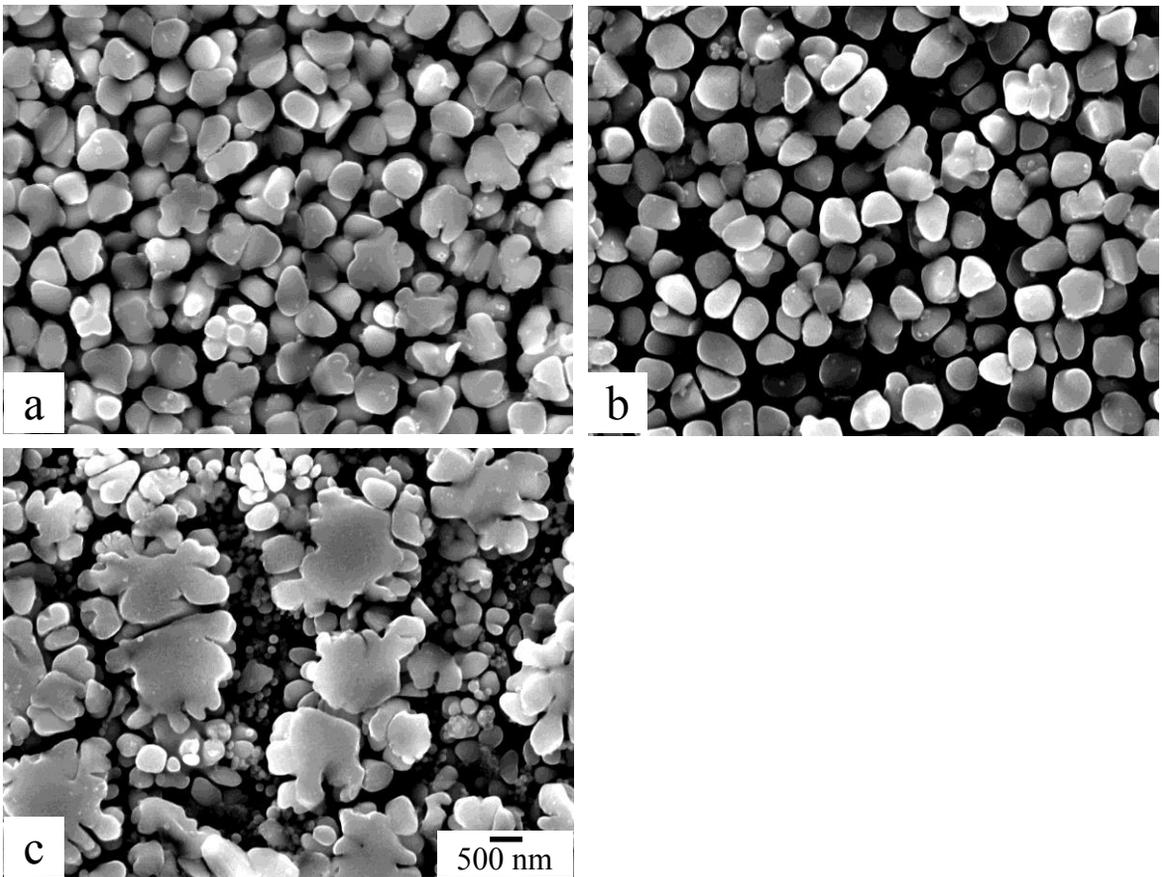


Fig. 5-26 SEIs showing microstructure heterogeneity of D4 alloy aged at 1123 K for 1 h.

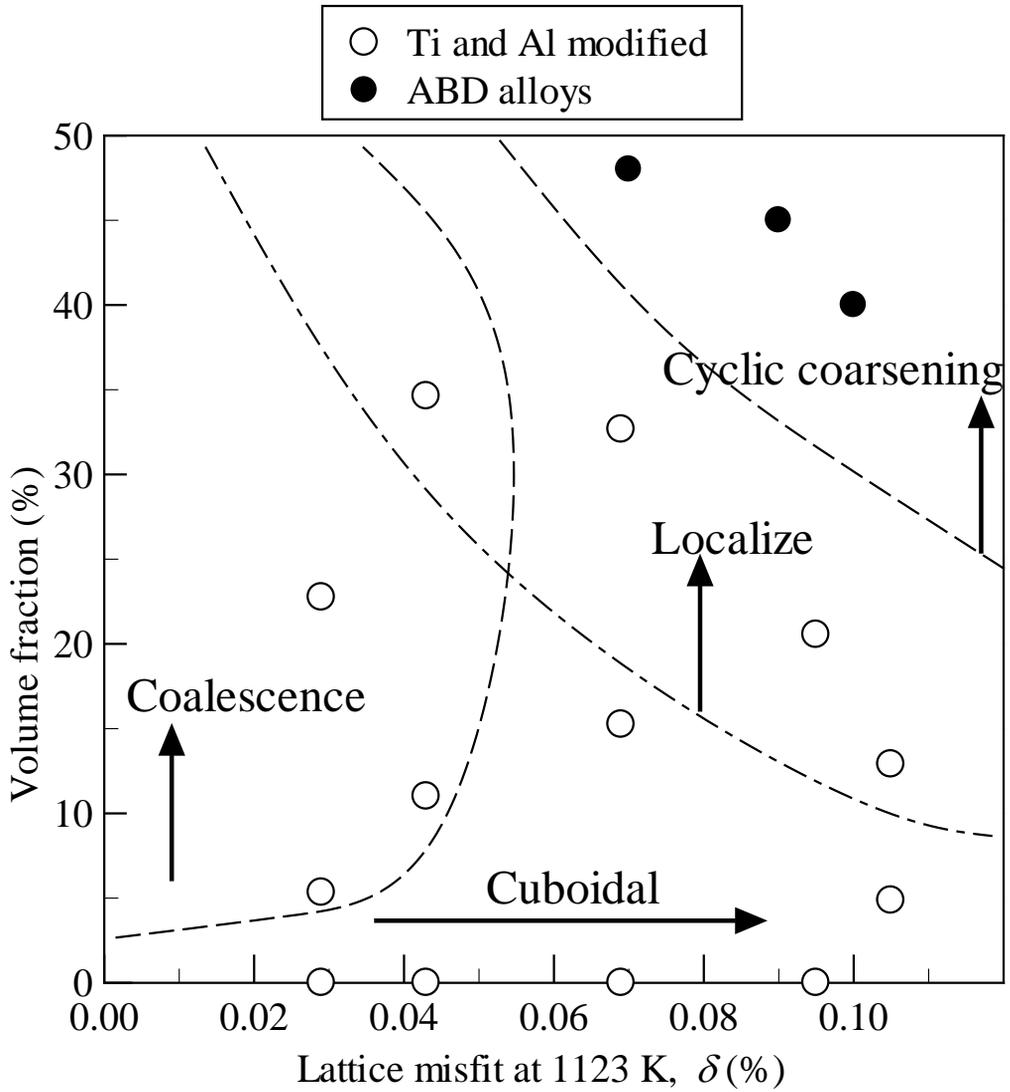


Fig. 5-27 Schematic plot of lattice misfit vs volume fraction of γ' precipitate. Estimated conditions of morphological changes are also added.

第6章

結論

6-1. 総括

本論文では、Inconel X-750 をベースとし、そこから Al および Ti の添加量を制御した合金、および γ' 相体積率が非常に高い合金を作成し、 γ' 相の析出形態に及ぼす格子ミスフィットおよび γ' 相の体積率の影響を調査した。その結果、以下のことが明らかにした。

- (1) 鍛造 Ni 基合金 Inconel X-750 において、 γ' 相の析出形態は、格子ミスフィットの影響を強く受け、「形状」「分散」「凝集」の 3 つの観点からそれぞれ変化する。また、この観点からなるパラメーターを用いて評価でき、それぞれ時効に伴う変化を検証できる。
- (2) γ' 相の形状は立方体状化し、界面におけるミスフィット転位の導入により形状崩壊が生じる。その後凝集が開始して複雑になる。その速度は時効温度が高いほど、拡散速度の増加に対応して早い。
- (3) γ' 相の分散は粒子間の弾性的相互作用によって粗大化開始以前から局在化が開始し、1073 K 時効材で最も早く生じる。
- (4) γ' 相の凝集は γ - γ' 相間の非整合化の進行により生じ、その形状や分散にも大きな影響を及ぼす。
- (5) γ' 相の析出形態を定量化することにより、その形態変化を TTP 図上に整理することができる。
- (6) γ' 相の立方体状化の程度は γ' 相粒子径に強く依存し、格子ミスフィットや温度の影響は相対的に小さい。
- (7) Ni 基合金中における γ' 相の形態は絶対モーメント不変量を用いた ω_1 - ω_2 プロットとその統計的処理を用いて定量的に評価できる。
- (8) γ' 相の形態分布は、Al 分率の増大に伴い等方的な球状に近づく傾向が認められる。これは格子ミスフィットの低減と、局在化の抑制、凝集の発生に起因する可能性がある。
- (9) 局在化、凝集の現象は時効温度の増加に伴いそれぞれ抑制、促進される。

- (10) ABD 合金は溶体化温度のからの冷却時に Precipitation burst が生じ，わずかな 1 次 γ' 相，多数の 2 次 γ' 相，粒界や 1 次 γ' 相近傍の 3 次 γ' 相プールからなるマルチモーダル組織を呈する．
- (11) 1 次および 2 次 γ' 相の粒子径は時効熱処理中にほとんど変化せず，3 次 γ' 相は成長する．この程度は Nb/Ti 分率の増加に伴い促進される．これは，冷却時において Nb が 3 次 γ' 相周辺に過飽和に固溶するためであると推測される．
- (12) ナノインデンテーション試験による硬さは時効効果曲線を描き，そのピーク固さは Nb/Ti 比の増大に伴い増加する．これは 3 次 γ' 相の促進によるものであると考えられる．
- (13) 2 次 γ' 相の形態は，粒状もしくは花型の形状を呈し，周期的粗大化が生じて形成したと考えられる．また，隣接する粒子を迂回するように粗大化が生じたと推測され，弾性相互作用エネルギーに起因する界面の安定化により凝集が抑制されたと考えられる．
- (14) 局在化および凝集の形態変化マップは，局在化の概念を迂回して粗大化する概念と同等と見なすことにより高 γ' 相体積率側にも拡張できる．

付録

A) モーメント不変量および絶対モーメント不変量

A-1. 絶対モーメント不変量の定義と諸性質

モーメント不変量および絶対モーメント不変量は画像処理に用いられてきた特徴量の1つである。すなわち、画像や空間分布に対してモーメント不変量を求めることにより、画像の特徴を数値化し比較できるようにするための量である。モーメント不変量の概念は1962年にHu¹⁾によって体系化され、MacSluyn²⁾によってNi基金合金における γ' 相の析出形態評価に応用された。以下に両者の解析の原理を簡単に示す。

$n=p+q$ 次のモーメント量 μ_{pq} を以下のように定義する。

$$\mu_{pq} \equiv \iint x^p y^q D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (1)$$

ここで $D(\mathbf{r})$ は元の画像から得られた各点における輝度であり、 γ' 相粒子の存在確率に比例して得られるとする。存在確率と一致するとすれば

$$D(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{: 粒子の内部} \\ 0 & \text{: 粒子の外部} \end{cases} \quad (2)$$

である。このとき、 $A=\mu_{00}$ は粒子の面積を、 $(\mu_{10}/A, \mu_{01}/A)$ は質量中心を意味することは自明である。この質量中心を原点にとった中心モーメント $\bar{\mu}_{pq}$ は

$$\bar{\mu}_{pq} \equiv \iint \left(x - \frac{\mu_{10}}{A}\right)^p \left(y - \frac{\mu_{01}}{A}\right)^q D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (3)$$

と定義される。以下、座標原点は質量中心にとり、モーメント量は中心モーメント量を指すこととする。すなわち中心モーメントは

$$\bar{\mu}_{pq} = \iint x^p y^q D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \quad (4)$$

と書き換える。このとき、以下の量が Hu のモーメント不変量として知られている。

$$\varphi_1 \equiv \nu_{20} + \nu_{02} \quad (5)$$

$$\varphi_2 \equiv (\nu_{20} - \nu_{02})^2 + 4\nu_{11}^2 \quad (6)$$

$$\varphi_3 \equiv (\nu_{30} - 3\nu_{12})^2 + (3\nu_{21} - \nu_{03})^2 \quad (7)$$

$$\varphi_4 \equiv (\nu_{30} + \nu_{12})^2 + (\nu_{21} + \nu_{03})^2 \quad (8)$$

⋮

Hu のモーメント不変量は全てで 7 つ存在するが、 φ_5 以降は煩雑なためここでは省略する。ここで、 φ_1 は材料力学における粒子の断面 2 次極モーメントと全く同じ定義である。また、 ν_{pq} は面積の累乗で規格化された中心モーメント量であり、以下のように定義される。

$$\nu_{pq} \equiv \frac{\bar{\mu}_{pq}}{A^\gamma} \quad (9)$$

$$\gamma = \frac{p+q+2}{2} \quad (10)$$

なお、 $\bar{\mu}_{pq}$ は長さの $(p+q+2)$ 乗と $D(\mathbf{r})$ の積の次元を持ち、 A は長さの 2 乗と $D(\mathbf{r})$ の積の次元を持つので、 ν_{pq} および φ_i は無次元となる。点対称な図形の場合、3 次のモーメント不変量は 0 になるので、特に φ_1 および φ_2 が重要となる。すなわち、これ以降解析には 0 および 2 次のモーメント量

$$\bar{\mu}_{20} \equiv \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \quad (11)$$

$$\bar{\mu}_{02} \equiv \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \quad (12)$$

$$\bar{\mu}_{11} \equiv \iint xy D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \quad (13)$$

を計算に用いる。なお、 $\bar{\mu}_{20}$ および $\bar{\mu}_{02}$ はそれぞれ材料力学における粒子の断面 2 次モーメントと全く同じ定義であるが、材料力学の概念と本論文中における議論との関連性はない。さらに、ここで絶対モーメント不変量 ω_1 、 ω_2 を定義する。

$$\omega_1 \equiv \frac{2A^2}{\bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02}} = \frac{2}{\varphi_1} \quad (0 < \omega_1 \leq 4\pi) \quad (14)$$

$$\omega_2 \equiv \frac{A^4}{\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}^2} = \frac{4}{\varphi_1^2 - \varphi_2} \quad (\omega_1^2 \leq \omega_2 \leq 16\pi^2) \quad (15)$$

ここで重要な事は、モーメント不変量 φ_1 および ω_1 は並進、回転、拡大・縮小といった相似変換に対して不変であるということである。また、 ω_2 は相似変換だけでなく

アフィン変換に対しても不変で、さらに均一せん断や不均一拡大に対しても不変である。実際の組織は、全体の輝度や回転、拡大で形態の評価を変えるべきでないから、これらの不変量を用いて組織形態を特徴づけようとするのは、これらの性質を利用しようとするためである。モーメント不変量 ω_2 はアフィン変換に対して不変であるから、粒子のアスペクト比によらない。一方、 ω_1 は相似変換にのみ不変であることから、これらの影響をうける。このことを用いて、 $\omega_1 - \omega_2$ 空間を描き、そこに粒子のモーメント不変量をプロットすることで粒子の形状を特徴づけることができる。

Fig. A-1 に $\phi_1 - \phi_2$ および $\omega_1 - \omega_2$ 空間の定義域を示す²⁾。 $\omega_1 - \omega_2$ 空間には代表的な幾何図形を合わせて示す。 $\phi_1 - \phi_2$ それぞれの値は粒子形状の変化に伴い、値が変わっていることがわかる。特に ϕ_1 は粒子の形状によって変化するため、粒子形状の評価に用いることができそうではある。しかし、 ϕ_2 は粒子形状にはほとんど影響をうけず、アスペクト比のみにほとんど依存して増加する。 ϕ_1 も粒子のアスペクト比にも大きな影響を受け、アスペクト比の増加に伴いその値は増加する。しかも、その増加の程度は粒子形状の変化よりも大きいから、これだけでは粒子形状の評価を行うことは難しい。

Fig. A-1(b) より、 ω_1 はアスペクト比などの影響をうけ、おおよそアスペクト比が 1 の時に ω_2 の 2 乗根に一致することがわかる ($\omega_1^2 = \omega_2$)。図形のなかから長方形と楕円について、各アスペクト比を持つ図形の ω_1 の値を **Fig. A-2** に示す。 ω_1 の値はおおよそ粒子が長方形か楕円かによらず、アスペクト比のみに依存することから、粒子のアスペクト比を合理的に取り出す際に有用である。

一方 ω_2 はアスペクト比に関係なく、粒子の形状のみに依存する。このことから、 ω_2 は粒子の形状を評価するのに適する。さらに、 ω_2 に意味をもたせると、平面および円弧からなる半立方体状を想定したときの、粒子の形状パラメーター η を定義することができ、以下の関係を与えることができる。これを図示したものを **Fig. A-3** に示す²⁾。

$$\omega_2 = \frac{144(\pi(\eta-1)^2 - 4\eta(\eta-2))^4}{(3\pi(\eta-1)^2(1-2\eta+5\eta^2) - 16\eta(3\eta^3 - 7\eta^2 + 6\eta - 3))^2} \quad (16)$$

Table A-1 に幾何的にシンプルな図形の理論モーメント不変量の値を示す。適宜図形に対して軸比などを定義することにより、解析的に値を求めた。 ω_1 および ω_2 は円の時に最大値をとり、アスペクト比や軸比の増加に伴い ω_1 の値が減少し、多角形状に近づくと ω_2 の値が減少する傾向が認められる。多角形のモーメント不変量は角数 N を用いて表しているが、 N の無限大の極限を与えると円のモーメント不変量と一致する。

Fig. A-4 にこれらの図形に対してモーメント不変量を計算した例を示す。いずれにおいてもアスペクト比の 1 に近い図形が $\omega_1^2 = \omega_2$ 曲線上にあり、アスペクト比が大きくなるほど ω_1 のみが小さくなる傾向にあることが理解できる。また、多角形において角数が小さくなったり、円と正方形の間の形状を持つ図形の多角形に近づいたりするほど ω_2 が小さくなる。144 未満の小さな ω_2 を持つ場合、形状パラメーター η の定義空間を超えてしまうため、形状パラメーターへの変換ができないことに注意する。

以上から γ' 相の各粒子に対してこの ω_2 を求め、半立方体状を仮定して良い時に限りその値を η に換算することで粒子形状を特徴付ける指数とすることができると考えられる。モーメント不変量の測定には Richard³⁾ のアルゴリズムを用いると簡便であるのでこれを用いた。

A-2. 絶対モーメント不変量が各変換に対して不変である証明

絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 はそれぞれ相似変換とアフィン変換に対して不変であることを述べた。この証明を考えると ω_1 はその定義や導出から相似変換に対して不変であることは比較的導出しやすい。一方 ω_2 は，Hu¹⁾によって証明が示されず，後に Mamistvalov⁴⁾によって絶対モーメント不変量であることが示された。しかし，その証明は一般性が高く数学的に難解であるため，本章において簡便な証明を行う。証明は本節において定義などを準備し，次節以降で具体的な証明を行うこととする。

並進に対する不変は，中心モーメント量によって定義されていることから自明である。よって並進を除く任意の正則アフィン変換を以下の式において定義する。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (17)$$

ここで a, b, c, d は $ad - bc \neq 0$ である任意の実数であり，アフィン変換前の座標をプライム(′)なし，アフィン変換後の座標をプライムつきで表現した。式(3)より，アフィン変換後の中心モーメント量は

$$\bar{\mu}'_{pq} \equiv \iint x'^p y'^q D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}' \quad (18)$$

であるから，例えば式(10-12)よりアフィン変換前のモーメント量を用いて以下のようにならされる

$$\begin{aligned} \bar{\mu}'_{20} &= \iint x'^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}' \\ &= \iint (ax + by)^2 D(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} \\ &= \iint (a^2 x^2 + 2abxy + b^2 y^2) D(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} \\ &= a^2 \iint x^2 D(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} + 2ab \iint xy D(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} + b^2 \iint y^2 D(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} \\ &= J(a^2 \bar{\mu}_{20} + 2ab \bar{\mu}_{11} + b^2 \bar{\mu}_{02}) \end{aligned} \quad (19)$$

ここで J はアフィン変換のヤコビアンであり， $J = |ad - bc|$ である。すなわち，重積分の変数変換の公式を用いた。

$$\iint f(\mathbf{r}') d^2 \mathbf{r}' = \iint f(\mathbf{r}) J d^2 \mathbf{r} \quad (20)$$

$$J = \det \begin{vmatrix} \frac{\partial x'}{\partial x} & \frac{\partial x'}{\partial y} \\ \frac{\partial y'}{\partial x} & \frac{\partial y'}{\partial y} \end{vmatrix} = \left| \frac{\partial x'}{\partial x} \frac{\partial y'}{\partial y} - \frac{\partial x'}{\partial y} \frac{\partial y'}{\partial x} \right| \quad (21)$$

同様に，他の中心モーメント量もアフィン変換前のモーメント量で表すと

$$\begin{aligned} \bar{\mu}'_{02} &= \iint y'^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}' \\ &= J(c^2 \bar{\mu}_{20} + 2cd \bar{\mu}_{11} + d^2 \bar{\mu}_{02}) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mu}'_{11} &= \iint x'y' D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}' \\ &= J(ac \bar{\mu}_{20} + (ad + bc) \bar{\mu}_{11} + bd \bar{\mu}_{02}) \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \bar{\mu}'_{00} &= \iint D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r}' \\ &= J \bar{\mu}_{00} \end{aligned} \quad (24)$$

以上を用いて絶対モーメント不変量がそれぞれの変換に対して不変であることを示す。

A-3. ω_2 がアフィン変換に対して不変になる証明

式(14)をアフィン変換すると

$$\omega'_2 \equiv \frac{A'^4}{\bar{\mu}'_{20} \bar{\mu}'_{02} - \bar{\mu}'_{11}{}^2} \quad (25)$$

この分子は式(23)より

$$\begin{aligned} A'^4 &= (J \bar{\mu}_{00})^4 \\ &= J^4 A^4 \end{aligned} \quad (26)$$

同様に分母は式(18, 21–22)より

$$\begin{aligned}
\bar{\mu}'_{20}\bar{\mu}'_{02} - \bar{\mu}'_{11}{}^2 &= J^2 \left\{ \begin{aligned} &\left(a^2\bar{\mu}_{20} + 2ab\bar{\mu}_{11} + b^2\bar{\mu}_{02} \right) \left(c^2\bar{\mu}_{20} + 2cd\bar{\mu}_{11} + d^2\bar{\mu}_{02} \right) \\ &- \left(ac\bar{\mu}_{20} + (ad+bc)\bar{\mu}_{11} + bd\bar{\mu}_{02} \right)^2 \end{aligned} \right\} \\
&= J^2 \left\{ \begin{aligned} &\left(a^2c^2\bar{\mu}_{20}{}^2 + 4abcd\bar{\mu}_{11}{}^2 + b^2d^2\bar{\mu}_{02}{}^2 \right. \\ &\left. + 2ac(ad+bc)\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{11} + 2bd(ad+bc)\bar{\mu}_{02}\bar{\mu}_{11} + (a^2d^2 + b^2c^2)\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} \right) \\ &- \left(a^2c^2\bar{\mu}_{20}{}^2 + (ad+bc)^2\bar{\mu}_{11}{}^2 + b^2d^2\bar{\mu}_{02}{}^2 \right. \\ &\left. + 2ac(ad+bc)\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{11} + 2bd(ad+bc)\bar{\mu}_{02}\bar{\mu}_{11} + 2abcd\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} \right) \end{aligned} \right\} \\
&= J^2 \left\{ (ad-bc)^2\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - (ad-bc)^2\bar{\mu}_{11}{}^2 \right\} \\
&= J^4 \left(\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}{}^2 \right)
\end{aligned} \tag{27}$$

よって

$$\begin{aligned}
\omega'_2 &= \frac{J^4 A^4}{J^4 (\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}{}^2)} \\
&= \frac{A^4}{\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}{}^2} \\
&= \omega_2
\end{aligned} \tag{28}$$

すなわち、 ω_2 の値は任意の正則アフィン変換に対して不変である。

A-4. ω_1 が相似変換に対して不変になる証明

ω_1 は断面 2 次極モーメントの逆数をその面積の 2 乗で規格化し、2 を乗じたものであるため、回転に関して不変であることは自明であるが、拡大・縮小に対して不変であることと合わせて示す。相似変換はアフィン変換の特別な場合である。すなわち並進を除く任意の(正則)相似変換を変換行列で表現するためには

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k \cos \theta & k \sin \theta \\ -k \sin \theta & k \cos \theta \end{pmatrix} \tag{29}$$

とすればよい。ここで k は拡大率、 θ は回転角を意味する。これらを用いて各モーメント量を書きなおすと $J = |ad - bc| = k^2 (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = k^2$ であるから

$$\bar{\mu}'_{20} = k^4 (\cos^2 \theta \bar{\mu}_{20} + 2 \sin \theta \cos \theta \bar{\mu}_{11} + \sin^2 \theta \bar{\mu}_{02}) \tag{30}$$

$$\bar{\mu}'_{02} = k^4 \left(\sin^2 \theta \bar{\mu}_{20} - 2 \sin \theta \cos \theta \bar{\mu}_{11} + \cos^2 \theta \bar{\mu}_{02} \right) \quad (31)$$

$$A' = \bar{\mu}'_{00} = k^2 \bar{\mu}_{00} = k^2 A \quad (32)$$

以上より相似変換後の ω_1 の値 ω'_1 は式(13, 29–31)を用いて

$$\begin{aligned} \omega'_1 &= \frac{2A'^2}{\bar{\mu}'_{20} + \bar{\mu}'_{02}} \\ &= \frac{2k^4 A^2}{k^4 \left(\cos^2 \theta \bar{\mu}_{20} + 2 \sin \theta \cos \theta \bar{\mu}_{11} + \sin^2 \theta \bar{\mu}_{02} + \sin^2 \theta \bar{\mu}_{20} - 2 \sin \theta \cos \theta \bar{\mu}_{11} + \cos^2 \theta \bar{\mu}_{02} \right)} \\ &= \frac{2A^2}{\left(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) \bar{\mu}_{20} + \left(\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \right) \bar{\mu}_{02}} \\ &= \frac{2A^2}{\bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02}} \\ &= \omega_1 \end{aligned} \quad (33)$$

すなわち、 ω_1 の値は任意の(正則)相似変換に対して不変である。

A-5. ω_1, ω_2 の定義域の証明

絶対モーメント不変量の値は測定する図形の形状に依存するが、任意の実数をとるわけではない。本論文で扱う絶対モーメント不変量は全て2次のモーメント量からなるため、正の実数をとることは自明であるとして、その定義域を示す。

ω_1 は断面2次極モーメントの逆数をその面積で規格化し、2を乗じたものであるから、面積あたりの断面2次極モーメントの最小値および最大値を考える。すなわち

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02} &= \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} + \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \\ &= \iint (x^2 + y^2) D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \\ &= \iint r^2 D(\mathbf{r}) d^2 \mathbf{r} \end{aligned} \quad (34)$$

この定義域を与える。このように断面2次極モーメントは原点からの距離に依存し

た定義であるため、円対称な図形のみを考えれば良い。簡単のため面積も1であるとする。このとき、無限大の半径を持つ輪のような中空の図形を考えると、この値は発散することは明白である。すなわち、 ω_1 の最小値は0である。一方、最も原点からの距離が近い位置に存在確率を有する図形、すなわち円が最小値を与える。円における ω_1 の値は 4π であったことを考慮すると、以上から

$$\frac{1}{2\pi} \leq \bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02} < \infty \quad (35)$$

すなわち、

$$0 < \omega_1 \leq 4\pi \quad (36)$$

が得られる。

一方、 ω_2 はその分母に着目すると

$$\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}^2 = \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \times \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} - \left(\iint xy D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \right)^2 \quad (37)$$

となる。ここで式(38)のようにコーシー・シュワルツの不等式を適用すると、任意の区間において x の関数 f, g について以下の不等式が成り立つ。

$$\left| \int fg dx \right|^2 \leq \int f^2 dx \times \int g^2 dx \quad (38)$$

この不等式において、等号は $f = tg$ となるような実数 t が存在するときに成り立つ。

すなわち式(37)は

$$\begin{aligned} & \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \times \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} - \left(\iint xy D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \right)^2 \\ & \geq \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \times \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} - \iint x^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \times \iint y^2 D(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r} \\ & = 0 \end{aligned} \quad (39)$$

と変形でき、式上では ω_2 が発散するように見える。しかし、実際にはこの等号が成り立つときはある実数 t において $y = tx$ が成り立つ。すなわち、対象となる図形は完全な直線である必要があるため面積が0になり、 ω_2 は本章のように画像処理する上で発散することはない。 ω_1 のように簡便に定義域を計算することはできないので

ある．そこで多角形の ω_2 の値を用いる．正 N 角形における ω_2 の値は

$$\omega_2^{\text{trapezium}} = \frac{36N^2 \sin^2 \frac{2\pi}{N}}{\left(2 + \cos \frac{2\pi}{N}\right)^2} \quad (40)$$

であり，これは N の増加関数であるから， N について極限を取ると

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \omega_2^{\text{trapezium}} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{36N^2 \sin^2 \frac{2\pi}{N}}{\left(2 + \cos \frac{2\pi}{N}\right)^2} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} 36 \times (2\pi)^2 \times \frac{\sin^2 \frac{2\pi}{N}}{\left(\frac{2\pi}{N}\right)^2} \times \left(2 + \cos \frac{2\pi}{N}\right)^{-2} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} 144\pi^2 \times \left(\frac{\sin \frac{2\pi}{N}}{\frac{2\pi}{N}}\right)^2 \times \left(2 + \cos \frac{2\pi}{N}\right)^{-2} \\ &= 16\pi^2 \end{aligned} \quad (41)$$

よって ω_2 は対称の図形が円るとき最大値 $16\pi^2$ をとる．すなわち

$$0 < \omega_2 \leq 16\pi^2 \quad (42)$$

B) 組織の定量化に用いた画像処理プロセス

SEM などの実験から得られる画像から Moment Invariant を計算するためには画像処理プロセスが必要不可欠である。この手順を以下に示す。また、この画像処理プロセスの例を **Fig. B-1** に示す。

まず、得られた画像(**Fig. B-1(a)**)の前処理として Rolling Ball アルゴリズム⁵⁾によって SEM 像のコンタミネーションなどを除去して視野全体の平均輝度を均一にし、(**Fig. B-1(b)**)、中央値フィルターによってノイズを除去した(**Fig. B-1(c)**)。Rolling ball アルゴリズムおよび中央値フィルターの概要は以下のとおりである。

Rolling ball アルゴリズムはデジタル画像からノイズや汚染といった解析対象としない画像の成分を差し引く背景除去フィルター的一种である。SEM 画像の輝度の逆を高さとした立体的な図形を考え、そこに適切な大きさのボールを大量に流し入れることをイメージする。こうすると、そのボールは輝度の低いところから高いところに流れ、輝度の低いところには少量の、高いところには大量のボールが堆積する。このボールの溜まる量を背景と考える。すなわち、ボールの大きさが非常に小さければボールは画像の隅々まで流れこみ、画像の輝度情報がすべて背景とみなされる。もし、ボールの大きさが非常に大きい場合、輝度が極端に低い箇所の情報でボールの堆積量が決定されるため、輝度が一番低いところのみが背景であるとみなされる。このように、適切な大きさのボールを流しこむことで背景がどこであるかを考え、元の画像から差し引くことができる。本研究では粒子径の倍程度の値を見積もり、ball 径として入力して画像処理に供した。

また、中央値フィルターとは「各ピクセルの輝度を、その周囲のピクセルの輝度の中央値で置き換える」畳み込み処理の一種である。例えばあるピクセルの輝度が 250 であり、その周囲の 8 ピクセルの値が 10, 98, 99, 101, 103, 105, 107, 108 であったとすると、そのピクセルの輝度は中央値 103 で置き換えられる。このように明らかにノイズである 10 や 250 という輝度を持っているピクセルの情報をある程度無視してピクセルの輝度を決定することができる。すなわち画像のノイズを消去することができる。ただし、この処理を施すと画像全体から輝度が極端に低かったり高

かったりするピクセルがほぼ消失する。また、各ピクセル一個一個の情報を消去することになるため全体的に画像がぼやける。本研究ではフィルターの適用径は5ピクセルとした。

その後大津の方法⁶⁾または Yen の方法⁷⁾によって画像を二値化し(**Fig. B-1(d)**)、粒子の輪郭を抽出した。粒子が重なっているときには Watershed アルゴリズム⁸⁾に基づいて輪郭を増補し(**Fig. B-1(e)**)、その後粒子解析を行った(**Fig. B-1(f)**)。

なお、Moment Invariant の値に及ぼすこれらの前処理や画像解像度の影響を検討した。**Fig. B-2** に正方形の粒子に中央値フィルターを適用した時の ω_2 の値をフィルター半径で整理したもの(**Fig. B-2(a)**)と、円型粒子にバイキュービック法によって解像度を変化させたとき ω_2 の値を粒子のピクセル数で変化させたもの(**Fig. B-2(b)**)をそれぞれ示す。いずれも、中央値フィルターは5ピクセル以内であれば、解像度は粒子当たり100ピクセル以上用いれば正しい値である144と158が得られる。なお、**Fig. B-2(b)**における ω_2 の値が定義域を超えて分布するのは、Richard のアルゴリズム³⁾において解像度の補正項によるアーティファクトである。

参考文献

1. M. Hu: *IRE Trans. Inf. Theory*, **8** (1962) 179.
2. J. MacSleyne, M.D. Uchic, J.P. Simmons and M. de Graef: *Acta Mater.*, **57** (2009) 6251.
3. “*Moment Calculator*”. <https://imagej.nih.gov/ij/plugins/moments.html>
(accessed 2017/1/5)
4. A.G. Mamistvalov: *IEEE Trans. Patt. Anal. Mach. Int.*, **20** (1998) 819.
5. S.R. Sternberg, “*Biomedical Image Processing*” (IEEE Computer 1983) 22.
6. N. Otsu: *IEEE Trans. Sys. Man.*, **9** (1979) 62.
7. J.C. Yen, F.J. Chang and S. Chang: *IEEE Trans. Image Process.*, **4** (1995) 370.
8. F. Meyer: *Signal Process.*, **38** (1994) 113.

Table A-1 Examples of absolute moment invariant ω_1 and ω_2 for representative figures with descriptor.

| 形状 | ω_1 | ω_2 | 備考 |
|------|--|---|----------------------------|
| 円 | 4π | $16\pi^2$ | ω_1, ω_2 共に最大値 |
| 楕円 | $\frac{8\pi\varepsilon}{1+\varepsilon^2}$ | $16\pi^2$ | ε は軸比 |
| 長方形 | $\frac{24\tau}{1+\tau^2}$ | 144 | τ はアスペクト比 |
| 正方形 | 12 | 144 | |
| 正多角形 | $\frac{6N \sin(2\pi/N)}{2 + \cos(2\pi/N)}$ | $\frac{36N^2 \sin^2(2\pi/N)}{(2 + \cos(2\pi/N))^2}$ | Nは角数 |

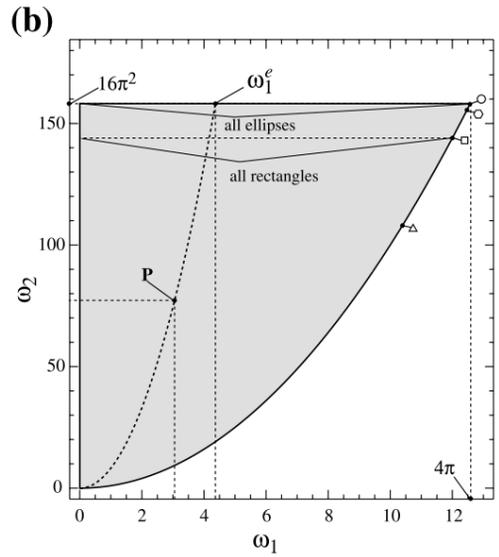
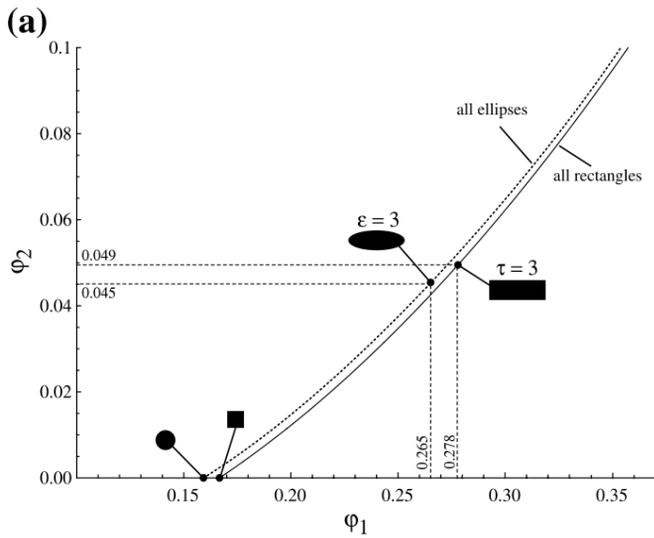


Fig. A-1 (a) ϕ_1 - ϕ_2 and (b) ω_1 - ω_2 space and plot of representative figures drawn by MacSluylne et al.²⁾.

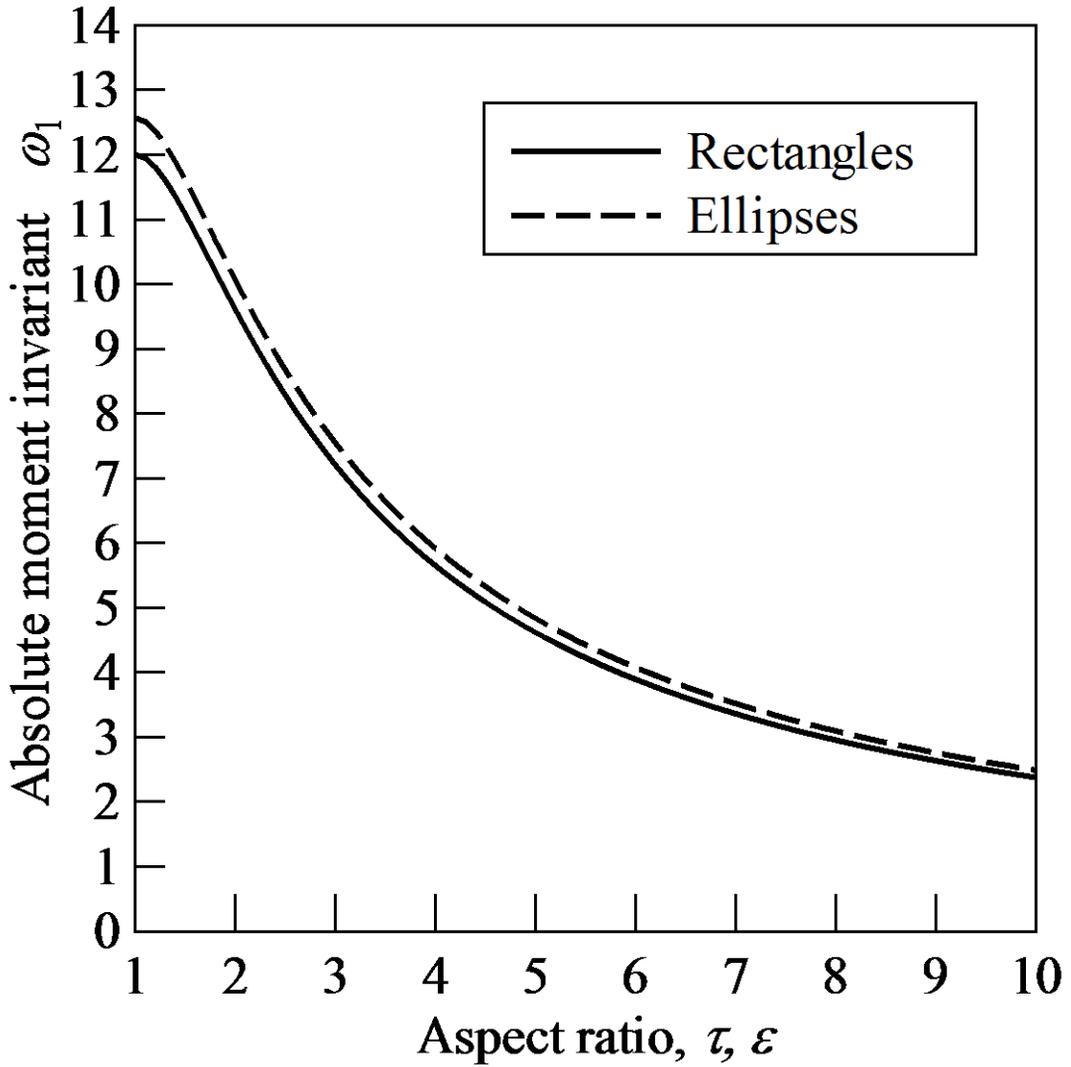


Fig. A-2 Dependence of absolute moment invariant ω_1 on aspect ratio for rectangle and ellipse shape.

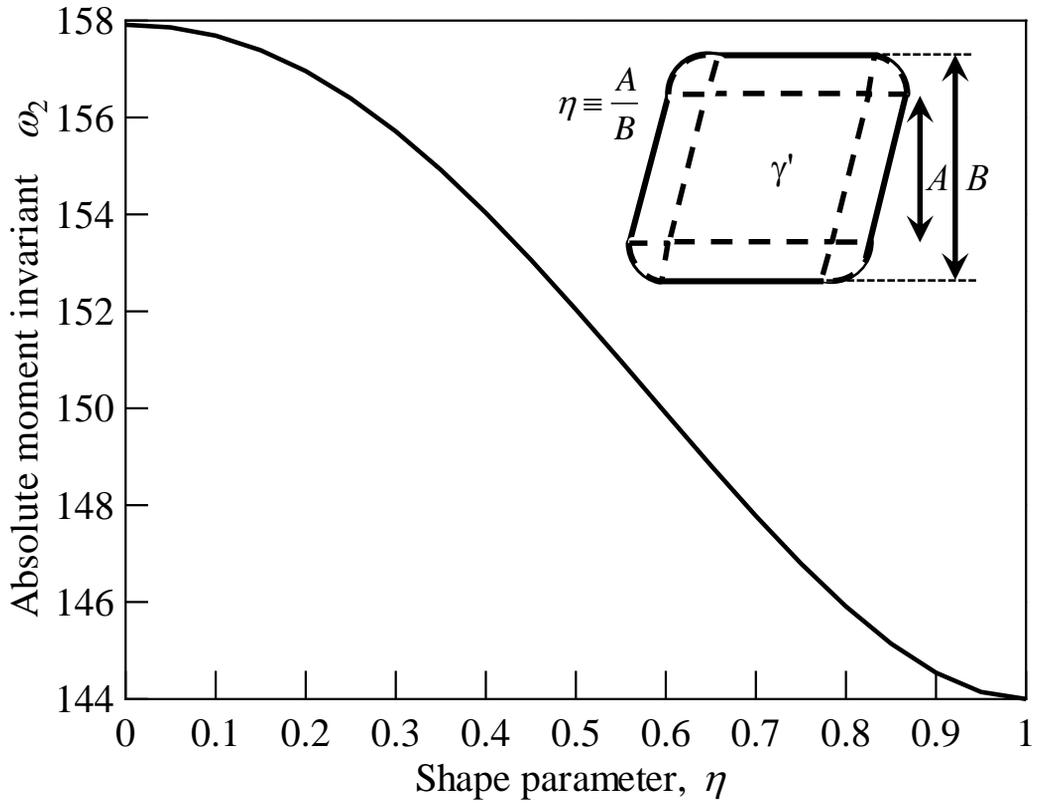


Fig. A-3 Relationship between absolute moment invariant ω_2 and corresponding shape parameter η . Quantification models of shape parameter η is also shown on the graph.

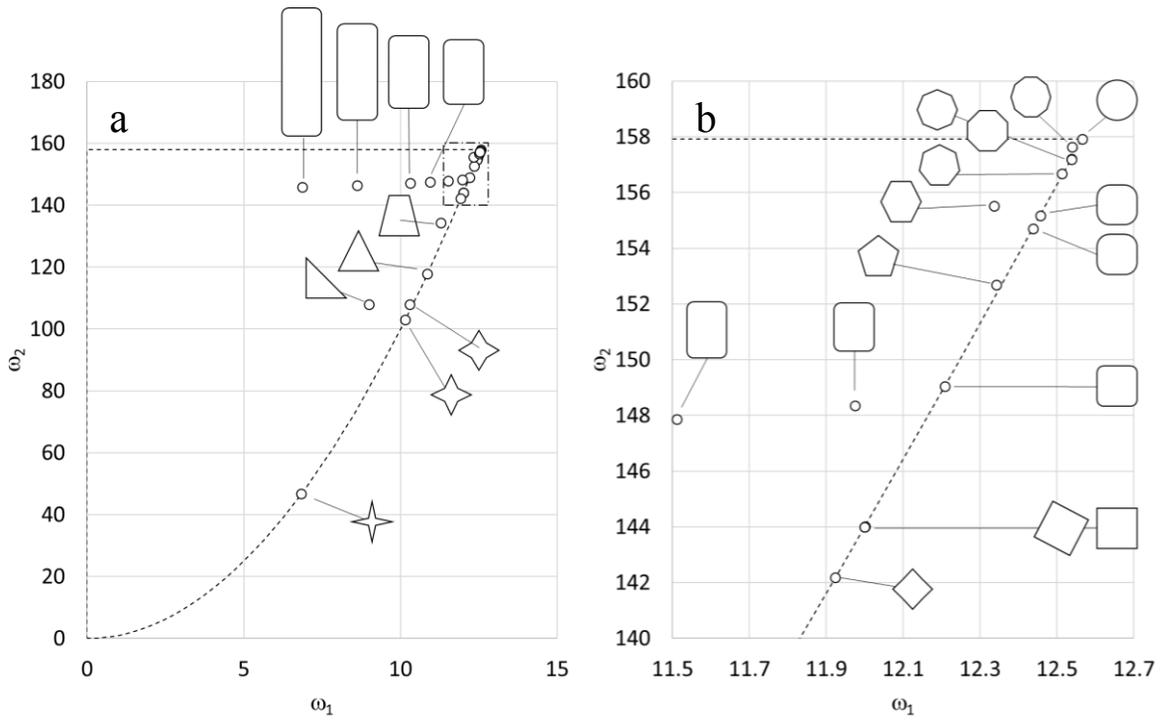


Figure A-4 Examples of ω_1 - ω_2 plot for representative figures. (a) whole domain of definition and (b) higher magnified region of $\omega_1=11.5-4\pi$ and $\omega_2=144-16\pi^2$.

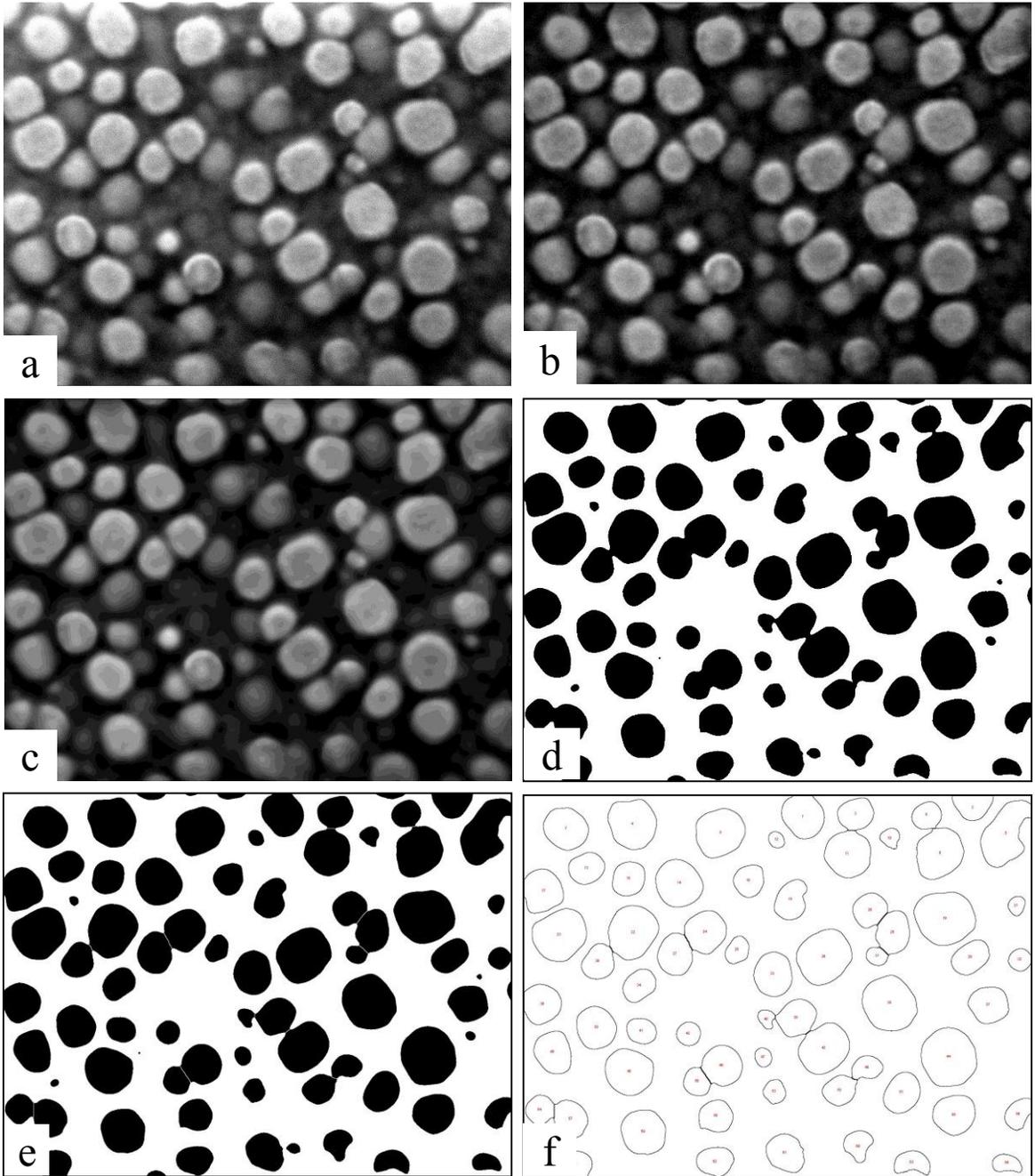


Fig. B-1 Examples for imaging process in this study at each step: (a) raw secondary electron image, (b) subtract background by rolling ball algorithm, (c) smoothing by median filter, (d) banarization, (e) isolation by watershed and (f) particle analysis.

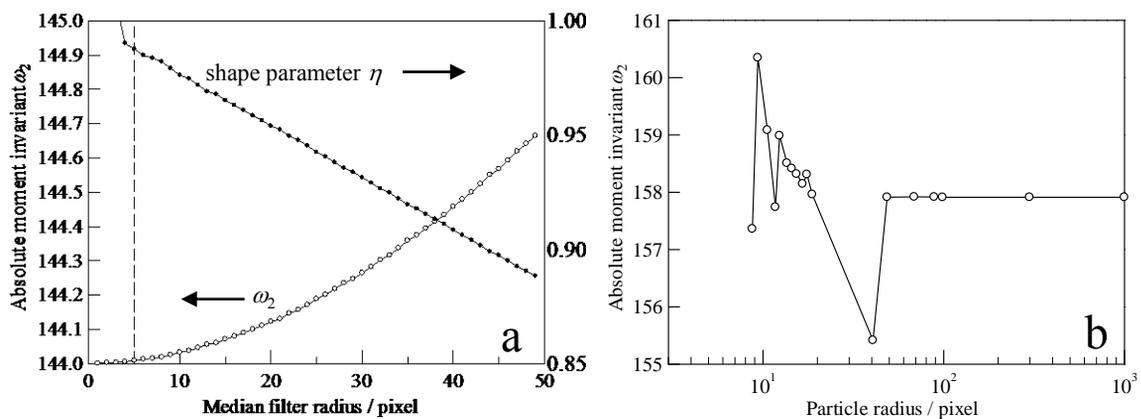


Fig. B-2 Effect of imaging process on absolute moment invariant ω_2 and corresponding shape parameter η : (a) median filter radius for square precipitate and (b) resolution pixel for spherical precipitate.

謝辞

本研究を進め、本論文を執筆するにあたり、大変多数の方々にご協力をいただきました。すべての方々のご協力なしでは本研究はなし得なかったものであり、簡単にはありませんがここに謝意を表します。

指導教員として長く指導していただいた寺田芳弘先生に感謝申し上げます。ポスターや発表、学会などのイベントをこなしつつ先生のご指導を仰ぐたびに、少しずつではありますが、できたことが増えていくことを感じつつ研究を進めることは、非常に楽しい期間でした。これは研究自体だけでなく、研究室の運営や、経済的やりとり、論文執筆など多岐にわたるものであり、私の人生において非常に重要な働きをしてくれることを確信しております。先生の最初の学位取得学生としてなんとか目処をつけることができ安堵しております。ありがとうございました。

竹山雅夫先生、高田尚記先生には、主に修士課程在籍時に大変なご指導を賜りました。すずかけ台キャンパスに異動してからというもの、環境を変えた際に先生のおっしゃっている意味がより一層理解できたような気がしております。研究に対する考え方、責任など、お教え頂いたことは星の数に上ると思います。特にこれからは、研究が仕事の一種になることもあり、「一緒に仕事がしたいと思えるような人間」に近づくことを目標に、精進していこうと思えます。ありがとうございました。また、時おり学生室に顔を出して学生たちを叱咤激励し、元気づけてくださった多賀さんにも感謝いたします。

指導教員以外の先生方にも大変お世話になりました。材料物理学専攻において輪講を行っていたグループの先生方は廊下などでお声がけいただき、私の発表に適切なコメントをいただきました。私の発表を聞いていただいた学生を含み、グループの皆様にも大変感謝いたします。特に博士課程の副指導教員としても、近くの研究室の先生としても、就職先の紹介をしてくださった意味でも、尾中晋先生には大変お世話になりました。例えばすずかけ台に異動した当初、弾性論的考え方に慣れな

かった私に鋭いコメントをいただいたことは、本論文の内容にも直接的に多大な寄与があります。木村好里先生には本研究で用いたアーク溶解炉を快く使用させていただき、本研究の根幹たる試料を用意できましたことに謝意申し上げます。また、後述します ACEEES に関連しても審査員を務めていただくなどお世話になりました。また、最終審査員も務めていただいた梶原正憲先生、中田伸生先生、ご退官されてしまいましたが加藤雅治先生にも大変お世話になりました。ありがとうございました。宮嶋陽司先生には主に尾中研究室の実験装置類をお貸しいただいた際に、また透過型電子顕微鏡については Yaw-Wang Chai 先生にそれぞれ大変お世話になりました。それぞれの先生方のご協力により本研究の貴重なデータを得ることができました。また、授業等でお世話になりました工学部金属工学科や理工学研究科材料工学専攻の先生方をはじめ、名古屋大学の村田純教先生、防衛大学校の近藤義宏先生、三浦信祐先生、Spring8 においてお世話になりました菖蒲様、城様にも大変貴重なご指導を賜りました。以上私の周囲で支えていただいた先生方に改めて感謝申し上げます。

博士学生として研究活動を行っていくことは、当然私にとって非常に有意義なものでありましたが、修士課程から所属した大学院リーディングプログラム環境エネルギー協創教育院(ACEEES)における活動も、私の非常に有用な経験です。異分野特定課題スキルでお世話になりました神田学先生の研究室で過ごした時間は、期間こそ半年と短いものでしたが、毎日が新鮮な刺激で溢れており、今でもそこで学んだことは私の中に息づいております。神田先生およびその研究室でお世話になった方々にもこの場をお借りして感謝申し上げます。

ACEEES では、直接講義等でご指導いただいた足立先生や西条先生など、このような機会を設立していただいた波多野先生や竹山先生、店橋先生、山田先生など、また事務面で大変面倒を見ていただいた事務室の方々など、また多くの方にお世話になりました。大変ありがとうございました。

以上の方々は主に私を指導したりお手伝いいただいたりした方々です。しかし、先輩や友人、後輩にはいつでも心理的にはいつも支えてもらっています。寺田研究室の仲間にはいつも支えられました。

研究室をともに過ごした仲間感謝します。濱島は学生室にカーペットを引いてもらったことを筆頭に、寺田研究室の草分けとして活躍してくれました。豊富な海外旅行の話やDJ、音楽の話などはいつも刺激的でした。中川はまだあまり設備が揃っていない寺田研で、一緒に苦勞することになった仲間として親近感があります。引張試験機を開拓したような切り開く能力をつけたことはこれからもキット役立つと思います。また、旅行でよく車を運転してもらったことは非常にいい思い出です。就職先でも充実していることを聞き及んでいるので、あとは高いところと足の多い生き物を克服してほしいと思います。井和丸くんは後ろの席にいたこともあり、よく振り返って学術的な話をふってきてくれたこと、引け目なく議論できたことは非常に嬉しく思っています。その飽くなき探究心と実食な姿勢を崩さずにいてほしいと願っています。野本くんは、まさに透過型電子顕微鏡の開拓者というイメージがあります。報告会の度に出て来る写真のクオリティが上がっていくことを垣間見て、素直にすごいなと思っています。ただし健康には気をつけて。山口くんはすごく実直なことが売りでしょう。苦勞する実験でも文句言わず黙々とこなす姿は皆の認めるところだと思うので、その姿勢を崩さず周囲の信頼を得て行ってほしいと思います。平田くんはM1のみなを引っ張り、中心的存在となって動いてくれたお陰で実際に自分の負担が軽減されました。常に竹を割ったような姿勢でいてくれ、素直にここで感謝した気持ちにさせてくれました。

皆で行った沖縄や栃木をはじめ、みんなで過ごす時間は非常に楽しかったことは言うまでもありません。仲間として、共同研究者として皆から貰った時間は私にとっても宝物です。これからも時折会って、楽しめたらいいなと願っています。

私が博士最終学年で寺田研究室にきてくれた後輩たちも感謝します。阿部さんは研究室を文字通り明るくしてくれました。ややもすると年中行事さえないがしろに

してしまいがちな研究室生活で、部屋に花を咲かせてくれたことには素直に感謝します。今後はぜひ貧血を治してください。柏瀬さんは超電顕が頓挫し、透過型電子顕微鏡が次々と不調を出している中で健気にいてくれたことが、私としては感謝したいところです。野村くんは直属の後輩として自分の研究を直接伝える立場にいましたが、どこまでしっかり伝えられているか不安な面もあります。難しい研究であることも重なり、辛い事もあったと思いますが、いつも平気な顔でいてくれたことは自分の救いでもあります。山崎くんはマイペースというか独自路線を貫いてくれました。まさに研究室のマスコットの存在で、いつもなごませてもらいました。大石くんは声が大きいので聞きやすいです。さらに、卒業研究を進めるにつれみるみる実力をつけて行ってくれるのを見せつけられ、自分が教育関係職に就きたい気持ちを再認識させてくれました。

皆個性が違って皆支えてくれている、そういう感じが今の寺田研究室だと思います。改めて感謝します。ありがとうございました。

The period in Oxford, UK was wonderful time for me. Good experiences strongly train me. They are not able to be counted up, and all encourages me to work as a world-wide-scientist. I am so thank Prof. Roger Reed for giving me the chance to go abroad and precious experience. I thank Fauzan Adziman for grateful kind attention to me. I thank David Crudden for supervising me on making the poster. I also thank David Collins, David Armstrong, Paraskevas Kontisa, Enrique Alabort, and André Németh for experimental support and useful discussion. The experience in Oxford must be affect my skills and philosophy. I wish to keep in touch and good relationship as not only researcher but also friends.

ここで改めまして修士課程まででお世話になった方々にも感謝申し上げます。まず、私が4年生として研究室に配属されたときから、1年間直属の先輩として指導していただいた泉さんにも改めて感謝申し上げます。泉さんが研究室を離れてすで

に 5 年経ちますが、OB 会などでお会いするたびに元気でいらっしやることを嬉しく思います。

修士課程でお世話になった先輩方には、私が関わり得る最年長の学生の先輩として君臨していただいた菊川さん、Immanuel さん。良き先輩として存在感を示していただいた森光さん、肥後さん、長谷部さん。先輩として具体的に色々と教えていただいた中島さん、環野さん、今井さん、味噌酢さん、稲富さん、鈴木さん、高さんにも感謝することが沢山ございます。

博士の同期として頑張る姿を見せてくれた李さん、同期として、木村、広澤にも非常に感謝します。同期の存在というのは心理的にとてもありがたいです。さらに、優秀な後輩として井田、岩崎、臼井、大阪の 4 人には研究室に不足しがちな「明るさ・にぎやかさ」をうるさいくらいに作ってくれました。熊谷、三瀬、吉原、若林、丸山蒼太も私の大切な仲間です。職場であったときなどにはよろしくと言いたいです。ありがとう。その他、短期留学生の Looney、張さん、Michael には国際交流も含め刺激的な経験ができました。ありがとうございました。

なお、本研究を進める上で多くのご意見、アドバイスを賜りました松尾先生、JSW の高橋達也さん、IHI の高橋聰さん、東芝の生沼さんにも大変お世話になりました。補佐員として荏原さん、菅原さんにもご迷惑をおかけするとともに、大変親切に対応していただきました。感謝申し上げます。ありがとうございました。

最後に、特に辛い時期に家を守り、心理的に私を支え続けてくれた妻と息子に感謝します。妻と会えたことやつらい時期も幸せな時期も一緒に分かち合えたことは、私にとっての人生の糧です。これからもよろしくね。

これからも、皆様に提供していただいたような経験を大切に、私達の目指す研究者になれるよう精進して参りたいと思います。

なお、本研究の一部は日本学術振興会特別研究員奨励費(課題番号 JP2611840)の助成を受けたものであり、ここに謝意を表します。また、第 5 章の内容は大学院リーディングプログラム環境エネルギー協創教育院による助成により、英国オックスフォード大学へインターンシップをさせていただいた際内容を含むものであり、ここに謝意を表します。