

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鍛造Ni基超合金における γ' 析出組織の定量的評価
Title(English)	
著者(和文)	山口義矢
Author(English)	Yoshiya Yamaguchi
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11453号, 授与年月日:2020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11453号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和元年度学位論文

鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出組織の定量的評価

東京工業大学

物質理工学院 材料系

山口 義矢

目次

第1章 緒論

1.1	研究背景	2
1.2	鍛造 Ni 基超合金の特徴	3
1.2.1	鍛造 Ni 基超合金の強化機構	3
1.2.2	鍛造 Ni 基超合金に求められる材料特性	3
1.2.3	鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出組織	4
1.2.4	γ' 析出組織に影響を及ぼす因子	5
1.3	本研究の目的と概要	6
1.3.1	本研究の目的	6
1.3.2	本研究の概要	6
	参考文献	8

第2章 鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li における析出相形態の定量的評価

2.1	緒言	15
2.2	実験方法	16
2.2.1	供試合金，熱処理および組織観察	16
2.2.2	析出相形態の定量化手法	17
2.3	実験結果および考察	19
2.3.1	受取材ビレットのミクロ組織	19
2.3.2	連続冷却材のミクロ組織	20
2.3.3	二次 γ' 相粒子サイズの冷却速度依存性	21
2.3.4	析出相形態の定量評価	23
2.3.5	二次 γ' 相粒子サイズおよび形状の時効熱処理に伴う変化	25
2.4	結論	27

参考文献.....	29
-----------	----

第3章 鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 における等温時効熱処理中の微細組織変化

3.1 緒言	47
3.2 実験方法	48
3.3 実験結果および考察	49
3.3.1 受取材ビレットの微細組織.....	49
3.3.2 時効硬化挙動.....	50
3.3.3 等温時効熱処理中の微細組織変化.....	50
3.3.4 等温時効熱処理中における二次 γ' 相粒子の形状変化.....	55
3.4 結言	57
参考文献.....	59

第4章 鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出粒子の形態変化

4.1 緒言	75
4.2 実験方法	76
4.3 実験結果および考察	77
4.3.1 時効硬化挙動.....	77
4.3.2 時効熱処理中の微細組織変化.....	78
4.3.3 γ' 粒子形態の定量的評価	80
4.3.4 時効熱処理中における γ' 粒子の形態変化.....	83
4.4 結言	85
参考文献.....	86

第5章 鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出粒子の分裂現象

5.1 緒言	103
5.2 実験方法	103
5.3 実験結果	104

5.3.1	強制水冷材の微細組織.....	104
5.3.2	時効硬化挙動.....	105
5.3.3	等温時効熱処理中の微細組織変化.....	106
5.4	考察.....	108
5.4.1	時効硬化挙動に及ぼす析出組織の影響.....	108
5.4.2	二次 γ' 相粒子の粒子分割プロセス.....	109
5.5	結言.....	110
	参考文献.....	112

第 6 章 結論

6.1	結論.....	122
6.2	今後の展望.....	125

第 1 章

緒論

1.1 研究背景

壊滅的な自然災害や農作物への甚大な被害をもたらす要因と考えられている「地球温暖化」を防止するため、二酸化炭素排出量削減が強く求められている。このため、世界では化石燃料に頼らない社会の実現を目指した「脱炭素化」への動きが加速している。しかし、太陽光発電などの再生可能エネルギーは化石燃料を用いた火力発電エネルギーに比べて、経済性および安定性に劣るため、完全な「脱炭素化」を早期に実現するのは困難といえる。国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO: New Energy and Industrial Technology Development Organization）が提示した資料に基づき、根拠となる具体例を示す[1]。2020年の世界全体の発電量は1990年比で約2倍に増加し、今後も更に増加傾向となることが予測されている。発電手法に着目すると、二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギー、水力、原子力による発電量自体は増えているものの、発電量全体に対する割合は減少傾向となっている。逆に、化石燃料由来の発電手法である、液化天然ガス（LNG: Liquefied Natural Gas）および石炭を使用した火力発電における発電量が2030年台にかけて大きく増加することが予想される。このように、早期に「脱炭素化」を実現することは困難といえる。そこで、石炭火力発電の高効率により、「低炭素化」を目指す先進超々臨界圧火力発電（Advanced Ultra-Supercritical: A-USC）が進められている。A-USCでは、従来よりも蒸気温度と100℃高めた700℃級にすることで、二酸化炭素排出量削減に貢献するとともに、発電効率10%向上が可能となる。A-USCのボイラ管およびタービン部材への適用に向けて、注目されている材料が鍛造Ni基超合金である。

A-USC火力発電プラント材として適用するにあたり、700℃/10万時間クリープ破断強度が100 MPa以上であることが望ましい[2]。従来の火力発電プラントにおいて使用されているフェライト系耐熱鋼とオーステナイト系耐熱鋼の700℃/10万時間クリープ強度はそれぞれ、約40 MPaおよび80 MPaと要求する性能を満たしていない。この要求性を満たす耐熱材料として鍛造Ni基超合金が挙げられ、たとえば、Alloy 617において約100 MPa、Alloy 740では約200 MPaとなる。このため、鍛造Ni基超合金が

従来の耐熱鋼に代わる代替材として期待されている[3].

1.2 鍛造 Ni 基超合金の特徴

1.2.1 鍛造 Ni 基超合金の強化機構

鍛造 Ni 基超合金は、優れた機械特性と高い耐酸化性・耐食性を両立する代表的な高強度の高温構造用材料である。鍛造 Ni 基超合金の優れた機械特性は、析出分散強化、結晶粒微細化強化、固溶強化など多様な強化機構を用いることにより引き出されている。特に、析出分散強化が最も機械特性の向上に寄与していることが知られている[4]。ここで、鍛造 Ni 基超合金中における主要な析出分散強化相として、 γ' -Ni₃(Al,Ti) 相、 γ'' -Ni₃Nb 相および η -Ni₃Ti 相などが挙げられる。この中で、 γ' 相は、①融点まで L1₂ 型の規則構造を有する Berthollide 型の金属間化合物であり強度の逆温度依存性を有すること、②合金添加元素の最大固溶量が大きく固溶強化を十分に活用できること、および、③ γ' 母相と整合に析出し得ること、などの理由から、鍛造 Ni 基超合金における析出分散強化相として優位性が高く、最も広く活用されている[4-6]。

1.2.2 鍛造 Ni 基超合金に求められる材料特性

鍛造 Ni 基超合金の従来からの用途である航空機ジェットエンジン部材と、新規の用途である石炭火力発電プラント用部材とでは、求められる材料特性は異なっている。**Table 1.1** にそれぞれの用途に対して必要な特性を示す。航空機用材料では、高温引張強度および破壊靱性が特に重要な特性となる。なぜなら、航空機用材料における鍛造 Ni 基超合金の適用先であるタービンディスクおよびシャフト材の損傷は人命に関わる大事故を引き起こすためである。したがって、既存の鍛造 Ni 基超合金は損傷許容性を担保するための材料の開発設計がなされている。

一方、石炭火力発電プラントにおいて最も重視される材料特性は、長時間クリープ強度である。なぜなら、発電プラントは、部材の交換を行うことなく 30 年間以上の継続利用を行うことを前提としているためである。これは、石炭火力発電プラントは 24 時

間 365 日継続運転を行うベース電源として利用することが想定されていることに起因する。このように航空機材料と火力発電材料とでは求められる特性が異なるにも関わらず、航空機材料として開発設計がなされた鍛造 Ni 基超合金が、そのまままたは一部改良される形で、A-USC プラントのタービン部材に適用される見込みである。次項では、航空機エンジン部材および石炭火力発電タービン部材の必要特性を満たすための材料組織を説明する。

1.2.3 鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出組織

航空機エンジンのタービンディスク材用の鍛造 Ni 基超合金において、異なるサイズの γ' 相を活用することで、引張強度および破壊靱性の向上が図られている。タービンディスク材用の鍛造 Ni 基超合金の典型的な γ' 相析出組織を **Fig. 1.1** に示す。ソルバス温度よりも若干低い温度にて溶体化熱処理を施すことにより、粒界に残存した形で形成される粒子が一次 γ' 相であり、溶体化熱処理中における結晶粒の粗大化を抑制する目的で利用される。また、溶体化熱処理温度から連続冷却することにより、高温領域および低温領域において γ 粒内に析出する粒子が二次および三次 γ' 相であり、冷却中高温側で析出するより粗大な粒子が二次 γ' 相となる。低温側で析出する三次 γ' 相が引張強度の向上に最も寄与することが知られている[7,8]。このようなマルチモーダル γ' 析出組織を形成することで、結晶粒微細化強化と微細析出分散強化を同時に利用することができるため、標準熱処理として広く採用されている。このようなマルチモーダル析出組織を有する鍛造 Ni 基超合金を対象にした強度予測モデルは十分に確立している。

一方、石炭火力発電プラント部材に対してこの強度モデルをそのまま適用することは困難である。なぜなら、結晶粒微細化強化と微細析出分散強化は高温クリープ強度に対してほとんど寄与しないためである。長時間クリープ強度を向上させるためには、 γ' 析出相の組織安定性を高めることが有効である。しかし、鍛造 Ni 基超合金において、炭化物相の組織安定性に関する研究は多数存在するものの、 γ' 析出相の組織安定

性に関しては十分な理解が得られていない．このため，鍛造 Ni 基超合金において長時間クリープ予測するモデル構築は行われていない．モデル構築に向けて，まずは組織安定性に対する理解を深めることが重要と考えられる．

1.2.4 γ' 析出組織に影響を及ぼす因子

γ' 析出相組織安定性を評価する上で，考慮すべき組織パラメータとして、『 γ' 粒子サイズ』に加え，「 γ' 粒子の形状」および「 γ' 粒子の析出分散状態」といった『 γ' 粒子形態』が挙げられる[8–10]．高温時効熱処理中における「 γ' 粒子の形状」として， γ' 粒子は時効熱処理条件に応じて，(1)球状，(2)立方体状，(3)塊状，および，(4)オクトデンドライト状，などの多様な粒子形状を取り得ることが報告されている．また，「 γ' 粒子の析出分散状態」としては，(1) γ' 析出粒子が均一に分散する場合[11–13]，(2) γ' 粒子が特定の方向に配列する場合[14–16]，(3)隣接する γ' 粒子同士が凝集し分布が不均一になる場合[14–17]，および，(4)粗大な γ' 粒子が分離して微細な γ' 粒子が局所的に偏在する場合[18,19]，などの事例が報告されている[20,21]．しかし，これらの研究で用いられた合金の種類および組成，熱処理条件などが異なっているために，系統的理解は得られていない．ここで，『 γ' 粒子サイズ』および『 γ' 粒子形態』を支配する合金固有の主要なパラメータとして，格子ミスフィットおよび γ' 体積率が挙げられる[4,22,23]．本研究では，格子ミスフィット (δ) および γ' 体積率 (f_v) 広い範囲において系統的に変動させた複数の鍛造 Ni 基超合金を用いて，等温時効熱処理に伴う γ' 相粒子の形態変化を系統的に調査する．供試合金を選定するにあたり， γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金の適用温度近傍と見なせる 973 K において， δ および f_v の値が共に報告されている合金を文献調査により総括し，これを f_v 値の小さいものから順番にリストにしたものを **Table 1.2** に示す[4,19,24–32]．該当する鍛造 Ni 基超合金は 11 種類あり，973 K における f_v は Inconel X-750 の 13% から Nimonic 115 の 60% までの広い範囲にわたる．**Table 1.1** に記されている合金の 973 K における δ および f_v の分布を，図として表記したものを **Fig. 1.2** に示す． δ は Nimonic 115 の -0.18% から Inconel X-750 の $+0.50\%$ の範囲にあ

る．ここで，Nimonic115 および Haynes282 を除く 9 合金に着目すると， f_v が 40% 以上と大きい合金において $|\delta|$ は 0.05% 以下と小さく，これとは逆に f_v が小さくなるのに伴い δ は増加する傾向が認められる．本研究では， f_v と δ を可能な限り広範囲に変化させることを意図して，Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li の 4 合金に着目する．

1.3 本研究の目的と概要

1.3.1 本研究の目的

火力発電プラントに適用する鍛造 Ni 基超合金において，その長時間クリープ強度を予測するモデルを構築するにあたり，組織安定性の指標となる『 γ' 粒子サイズ』および『 γ' 粒子形態』の組織パラメータを定量的に調査することが求められる．そこで本研究では，析出組織をつかさどるパラメータとして体積率および格子ミスフィットに着目する．幅広い体積率および格子ミスフィットを有する複数の鍛造 Ni 基超合金を供試合金として，様々な熱処理過程中における析出組織変化を定量的に理解することが目的となる．

1.3.2 本研究の概要

本論文は第 1 章緒論から第 6 章結論までで構成されている．以下に各章の概要について述べる．

第 1 章「緒論」では， γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金の社会的重要性と， γ' 析出相についてのこれまでの知見と問題点を述べ，本論文の目的と概要を示した．

第 2 章「鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li における析出相形態の定量的評価」では， γ' 相体積率が約 45% と高くミスフィットが小さい Udimet 720Li について，『完全溶体化熱処理後の連続冷却』および『その後の時効熱処理』に伴う， γ' 析出組織変化を調査した． γ' 相粒子サイズおよび γ' 相粒子形状に及ぼす溶体化熱処理後冷却速度の影響を定量的に明らかにする．

第3章「鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 における等温時効熱処理中の微細組織変化」では、 γ' 相体積率が約 31% の Udimet 520 について、溶体化熱処理後に様々な速度で連続冷却を施した後、等温時効熱処理中における時効硬化挙動および微細組織変化を調査した。冷却速度が速い水冷材と冷却速度が遅い炉冷材において、時効熱処理に伴う組織変化を定量的に評価する。

第4章「鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出粒子の形態変化」では、格子ミスフィット (δ) が +0.02~+0.50%, および、 γ' 体積率 (f_v) が 13~45% の範囲で大きく異なる 4 つの γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li について、ソルバス温度以上の温度にて溶体化熱処理後、1173 K にて最長 4000 時間の時効熱処理を行い、過時効段階における γ' 粒子形態変化を調査した。 γ' 粒子形態変化に及ぼす格子ミスフィットの影響を明らかにする。

第5章「鍛造 Ni 基超合金における γ' 析出粒子の分裂現象」では、Udimet 520 について、溶体化熱処理後の炉冷における連続冷却を 773–1273 K の種々の温度にて中断後、水冷を施した試料に対して、1173 K にて時効熱処理を行い、時効硬化挙動および微細組織変化を調査した溶体化熱処理後の炉冷を施した試料において、時効熱処理中に二次 γ' 相粒子が分裂する理由を明らかにする。

第6章「結論」では、結論として、本論文の各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構: 先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発プロジェクト (2016).
<https://www.nedo.go.jp/content/100805350.pdf>, 2019 年 12 月 6 日参照
- [2] F. Abe: *Engineering*. **1** (2015) 211–224.
- [3] R. Viswanathan, J. F. Henry, J. Tanzosh, G. Stanko, J. Shingledecker, B. Vitalis and R. Purgert: *J. Mater. Eng. Perform.* **14** (2005) 281–292.
- [4] R. C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [5] T. M. Pollock and S. Tin: *J. Propuls. Power* **22** (2006) 361–374.
- [6] D. U. Furrer and H. J. Fecht: *JOM* **51** (1999) 14–17.
- [7] M. P. Jackson and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A* **259** (1999) 85–97.
- [8] E. I. Galindo-Nava, L. D. Connor and C. M. F. Rae: *Acta Mater.* **98** (2015) 377–390.
- [9] H. Hisazawa and Y. Terada: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **81** (2017) 244–250.
- [10] A. J. Goodfellow, E. I. Galindo-Nava, K. A. Christofidou, N. G. Jones, T. Martin, P. A. J. Bagot, C. D. Boyer, M. C. Hardy and H. J. Stone: *Metall. Mater. Trans. A* **49** (2018) 718–728.
- [11] P. W. Keefe, S. O. Mancuso and G. E. Maurer: *Superalloys 1992*, ed. by S. D. Antolovich et al., (TMS, Warrendale, 1992) pp. 487–496.
- [12] L. M. Pike: *Proc. 7th Int. Symp. on Superalloy 718 and Derivatives*, ed. by E. A. Ott et al., (Wiley, Hoboken, 2010) pp. 645–660.
- [13] T. Peng, B. Yang, G. Yang, L. Wang and Z. Gong: *J. Alloys Compd.* **798** (2019) 375–385.
- [14] R. N. Jarrett and J. K. Tien: *Metall. Trans. A* **13** (1982) 1021–1032.
- [15] K. Kusabiraki, X. Zhang and T. Ooka: *ISIJ Int.* **35** (1995) 1115–1120.
- [16] H. Hisazawa, Y. Terada and M. Takeyama: *Mater. Trans.* **58** (2017) 817–824.
- [17] J. Coakley, H. Basoalto and D. Dye: *Acta Mater.* **58** (2010) 4019–4028.

- [18] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. Eng.* **67** (1984) 247–253.
- [19] 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) 295–305.
- [20] P. K. Footner and B. P. Richards: *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 2141–2153.
- [21] B. Reppich and G. Schumann: *Mater. Sci. Eng. A* **101** (1988) 171–182.
- [22] A. J. Ardell: *Acta Metall.* **20** (1972) 61–71.
- [23] M. Fährmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fährmann and W. C. Johnson: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1007–1022.
- [24] H. K. Zhang, Z. Yao, G. Morin and M. Griffiths: *J. Nucl. Mater.* **451** (2014) 88–96.
- [25] Y. Xu, Q. Jin, X. Xiao, X. Cao, G. Jia, Y. Zhu and H. Yin: *Mater. Sci. Eng. A* **528** (2011) 4600–4607.
- [26] P. D. Jablonski, C. J. Cowen and J. A. Hawk: *Proc. 7th Int. Symp. on Superalloy 718 and Derivatives*, ed. by E. A. Ott et al, (Wiley, Hoboken, 2010) pp. 617–628.
- [27] J. A. Hawk, T.-L. Cheng, J. S. Sears, P. D. Jablonski and Y.-H. Wen: *J. Mater. Eng. Perform.* **24** (2015) 4171–4181.
- [28] R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Ecob: *Acta Metall.* **31** (1983) 43–53.
- [29] S. Kinzel, J. Gabel, R. Völkl and U. Glatzel: *Adv. Eng. Mater.* **17** (2015) 1106–1112.
- [30] Y. Shimanuki and H. Doi: *Trans. Japan Inst. Met.* **15** (1974) 24–31.
- [31] S. T. Wlodek, M. Kelly and D. A. Alden: *Superalloys 1996*, ed. by R. D. Kissinger et al., (TMS, Warrendale, 1996) pp. 129–136.
- [32] J. Tiley, R. Srinivasan, R. Banerjee, G. B. Viswanathan, B. Toby and H. L. Fraser: *Mater. Sci. Technol.* **25** (2009) 1369–1374.

Table 1.1. List of qualitative performance and characteristics required for aircraft and A-USC materials.

用途	航空機材料	A-USC材料
使用部材	タービンディスク シャフト	ボイラ管 タービンローター
使用温度域	500～750℃	700℃～
使用時間	数千時間	30年以上
必要特性	高温引張強度 破壊靱性	長時間クリープ強度

Table 1.2. γ' fraction and lattice misfit for wrought Ni-based superalloys at 973 K, together with their references.

Alloy	γ' fraction, f_v (%)	Lattice misfit, δ (%)
Inconel X-750	13 [4]	+0.50 [24]
Alloy 80A	20 [4]	+0.30 [25]
Haynes 282	20 [26]	−0.08 [27]
Nimonic 90	21 [4]	+0.34 [28]
Waspaloy	22 [4]	+0.16 [29]
Udimet 520	31 [4]	+0.10 [30]
René 88 DT	42 [31]	+0.04 [32]
Udimet 720Li	45 [4]	+0.02 [28]
RR1000	46 [4]	+0.05 [19]
Nimonic 105	47 [4]	−0.04 [28]
Nimonic 115	60 [4]	−0.18 [28]

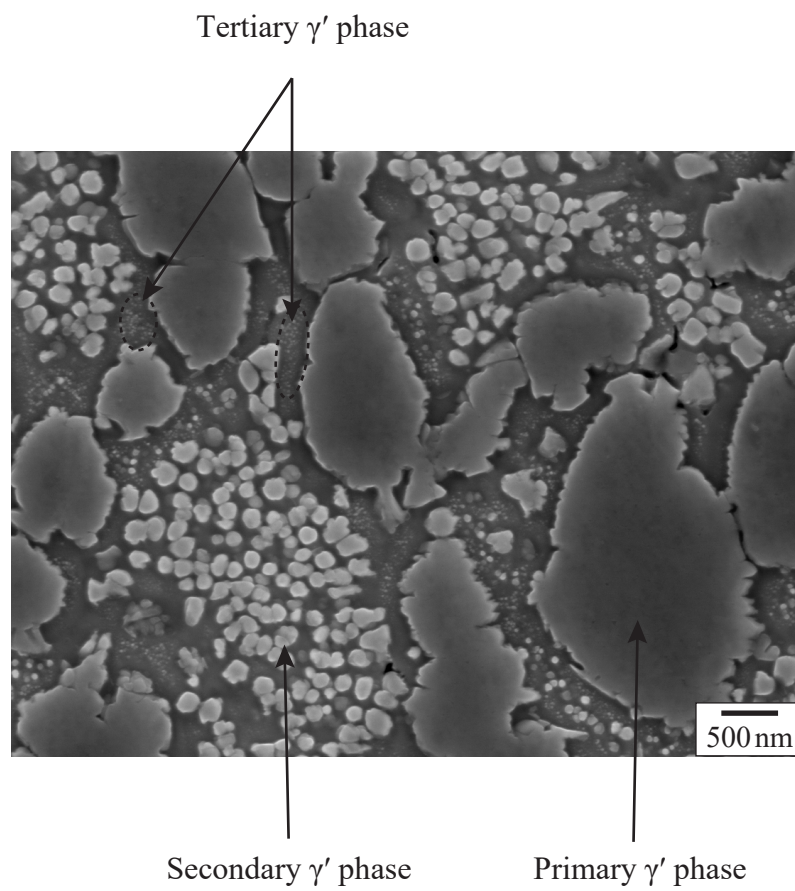


Fig. 1.1. The typical multimodal microstructure of γ' phase in wrought Ni-based superalloy Udimet 720Li for turbine disc application.

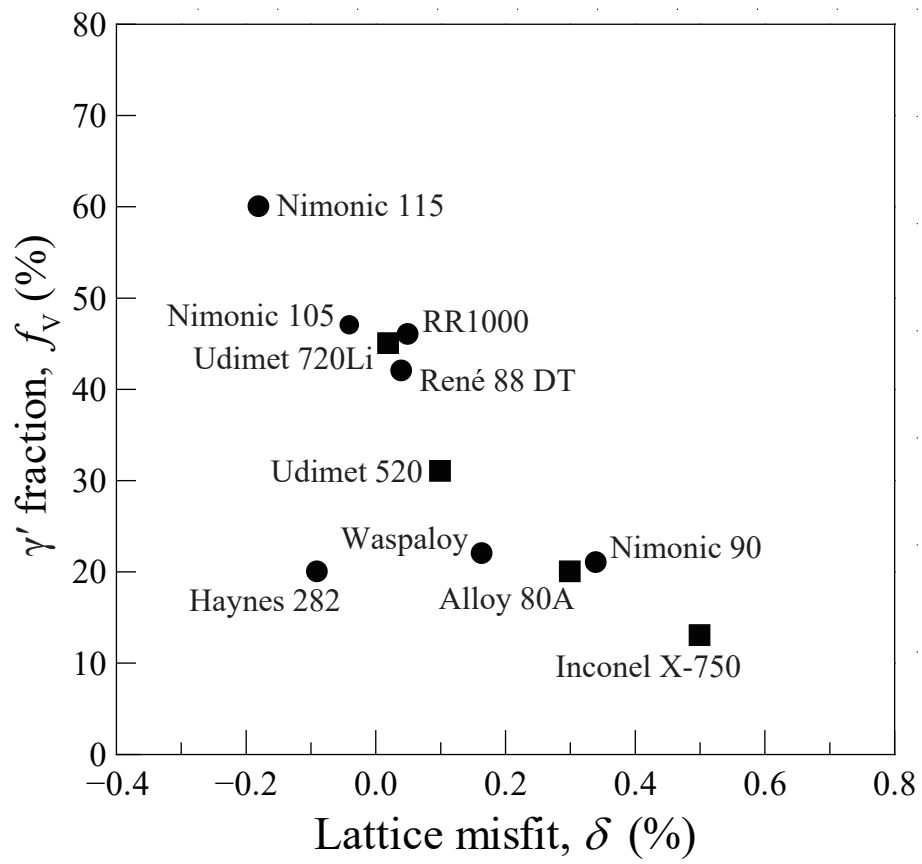


Fig. 1.2. γ' fraction and lattice misfit for the wrought Ni-based superalloys at 973 K. The superalloys used in this study are plotted by solid squares.

第 2 章

鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li における 析出相形態の定量的評価

2.1 緒言

第1章では、鍛造 Ni 基超合金の用途は、従来の航空機エンジンのタービン部材から A-USC プラントのタービン部材へと拡大しているため、A-USC プラント材において重要な材料特性である「長時間クリープ特性」の優れた材料開発が社会的に求められていることを述べた。本章では、鍛造 Ni 基超合金の中で、最高クラスの耐熱性を有し、ジェットエンジンタービンディスク材として実績のある Udimet 720Li に着目する[1]。本合金は、 γ - γ' 二相組織を有し、 γ' 相体積率が約 45% と非常に高く、また、ミスフィットが非常に小さいことが知られている[2,3]。

γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金における高温強度を向上させるにあたり、 γ' 相の析出組織を適切に制御することが極めて重要となる。ソルバス温度よりも若干低い温度にて溶体化熱処理を施すことにより、 γ 粒界に一次 γ' 相粒子が残存し、溶体化熱処理中における結晶粒の粗大化を妨げることが可能となる。また、溶体化熱処理温度から連続冷却することにより、高温領域および低温領域において γ 粒内にサブミクロンサイズの二次 γ' 相粒子、および、さらに微細な三次 γ' 相粒子が析出し、最終的にマルチモーダルな γ' 組織が形成される。これまで、一次、二次および三次 γ' 相の体積率、粒子サイズおよび析出密度などの組織パラメータを定量的に評価することにより、高温強度を高めるための最適な組織制御についての調査研究が活発に行われてきた[4-6]。

析出組織の評価にあたり、 γ' 析出粒子の形状を定量化する試みは、現在のところ極めて限られている。溶体化熱処理後の冷却中、および、その後の時効熱処理中に γ 粒内に析出する二次 γ' 相粒子形状は、多くの鍛造 Ni 基超合金において、球状、立方体状もしくはその中間的な形状となる。二次 γ' 相粒子が上記の形状となる場合、①析出粒子に内接する四角形の面積などの固有の形状因子を定義する[7,8]、および、②析出粒子形状を数学的に表記する[9]などの手法により γ' 析出粒子形状の定量化が試みられてきた。これに対し、30%を超える高い γ' 相体積率を有する鍛造 Ni 基超合金において、溶体化熱処理後の連続冷却中に析出する二次 γ' 相の粒子形状は、球状、立方体状、中間的形状に加え、オクトデンドライト形状と呼ばれる複雑形状を呈することが報告さ

れている[10,11].

オクトデンドライト形状を含む多様な γ' 析出粒子形状を定量的に評価するにあたり, MacSleyne らは, 絶対モーメント不変量 (Absolute Moment Invariant) を用いた数学的手法が有効であることを示した[12]. 第 2 章では, γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li において, まずはじめに, γ' 析出組織形態に及ぼす溶体化熱処理後冷却速度の影響を, 絶対モーメント不変量を用いて定量的に評価する. 次に, 得られた連続冷却材について等温の時効熱処理を行い, γ' 析出組織形態に及ぼす時効熱処理の影響を明らかにする. なお, 本研究では, マルチモーダルな γ' 組織を可能な限り簡素化して議論を進めるために, 溶体化熱処理をソルバス温度以上にて実施し, 一次 γ 相粒子が金属組織中に残存しない熱処理条件を選定することとする.

2.2 実験方法

2.2.1 供試合金, 熱処理および組織観察

供試合金は鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li であり, その合金組成を **Table 2.1** に示す. 本合金中には, γ' 相の構成元素である Ti および Al がそれぞれ 5.07 および 2.70 mass% 含まれており, γ' 相体積率は鍛造 Ni 基超合金中で最大の 45% となる. 本合金は, トリプルメルト法にて直径 500 mm のインゴットを溶製した後, 直径 250 mm まで熱間鍛伸し円柱状のビレットとした. なお, トリプルメルト法とは, 真空誘導溶解 (VIM: Vacuum Induction Melting) にて合金組成を調整した後, エレクトロンスラグ溶解 (ESR: Electron Slag Remelting) により不純物元素を取り除き, 最後に真空アーク溶解 (VAR: Vacuum Arc Remelting) によって均一組織を得る溶解法であり, タービンディスク用鍛造 Ni 基超合金を製造する際に一般的に使用されている[1,13]. 作製した直径 250 mm のビレットの外周から 60 mm の部位を切り出したものを受取材とした.

受取材から $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ の立方体状試験片を切出し, $1473 \text{ K}/1 \text{ h}$ の溶体化熱処理後, 水冷 (WQ) (220 K s^{-1}), 油冷 (OQ) (87 K s^{-1}), 空冷 (AC) (10 K s^{-1}) および炉冷 (FC) (0.13 K s^{-1}) の 4 つの手法にて冷却を行った. 冷却後, 立方体状試験片を二つに切断し, 埋込

後、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中にて電解腐食を施した．組織観察には FE-SEM（Field Emission Scanning Electron Microscopy）を，また硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を用いた．なお，組織観察は，円柱状ピレットの鍛伸方向に平行な断面について行うよう留意している．

透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscopy, TEM）観察にあたっては，立方体状試験片より切出した薄膜を直径 3 mm の円盤状試料に加工し，機械研磨により厚さを 120 μm とした後，10 vol%過塩素酸–90 vol%エチルアルコール混合溶液中にてツインジェット式電解研磨装置により電解研磨を施した．電解研磨条件は，温度 243 K にて電圧を 25 V としており，この時の研磨電流は約 30 mA となる．電解研磨により孔をあけた薄膜について，加速電圧 200 kV にて透過型電子顕微鏡によるミクロ組織観察を行った．なお，観察にあたって， γ' 相の形状変化を最も明確に特定できる方向として，電子線の入射ベクトル $\mathbf{B}$ は [001] としている．

2.2.2 析出相形態の定量化手法

二相組織中における析出物形状を定量的に表記するための数学的手法として，絶対モーメント不変量 (Absolute Moment Invariant) を用いた解析方法が，近年 MacSleyne らにより提案された[12]．すなわち，MacSleyne らは， γ - γ' 二相超合金の二次元 (2-D) 断面組織における γ' 析出粒子形状を定量的に表記するにあたり，二次のモーメント不変量を用いることが有用であることを報告した．ここで，絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 はそれぞれ式 (2.1) および (2.2) で定義される．

$$\omega_1 = \frac{2A^2}{\bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02}} (0 < \omega_1 \leq 4\pi) , \quad (2.1)$$

$$\omega_2 = \frac{A^4}{\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}^2} (\omega_1^2 \leq \omega_2 \leq 16\pi^2) . \quad (2.2)$$

なお， A は析出粒子の断面積， $\bar{\mu}_{pq}$ は式 (2.3) 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[14].

$$\bar{\mu}_{pq} = \iint \left(x - \frac{\mu_{10}}{A} \right)^p \left(y - \frac{\mu_{01}}{A} \right)^q d^2 \mathbf{r} \quad (2.3)$$

式(2.3)において、 p および q は任意の自然数として示され、二次のモーメントを考える場合 (p, q) として $(2, 0)$, $(0, 2)$ および $(1, 1)$ を用いている.

絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 が示す形態学的な特長を以下に述べる. ω_1 値は析出粒子の並進, 回転, 拡大および縮小といった相似変換に対して不変となるパラメータである. これに対し, ω_2 値はこれらの相似変換に加え, 均一せん断および不均一拡大などのアフィン変換に対しても不変となる. 絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 値の定義域と各 (ω_1, ω_2) 値に対応する粒子形状をまとめたものを **Fig. 2.1** に示す. (ω_1, ω_2) 値は $(4\pi, 16\pi^2)$ を最大値とし, 図中において影をつけた領域内をとることができる.

粒子形状が真円の場合, 絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 の値は, 定義域最大のそれぞれ 4π および $16\pi^2$ となり, 四角形の程度が強まるに伴い (ω_1, ω_2) プロットの位置は定義域右端の放物線上を左下に移動し, 正方形では $(\omega_1, \omega_2) = (12.0, 144)$ となる. (ω_1, ω_2) プロットの位置が定義域右端の放物線上をさらに左下方向に移動すると, 粒子形状は正方形からオクトデンドライト形状となり, デンドライトアームが長くなるに伴い ω_1 および ω_2 値ともに 0 に近づく. これに対し, 粒子のアスペクト比が増加し軸比 1.5 の楕円形状となると $(\omega_1, \omega_2) = (11.6, 16\pi^2)$ と, 真円形状に比べ ω_1 値は減少するのに対し ω_2 値は不変となる.

以上のように, ω_1 値は真円形状の場合に最大値 4π を示し, アスペクト比の増加に伴い単調に減少する. また, ω_1 値は粒子形状が真円から正方形さらにオクトデンドライト形状に移り変わることによっても減少する. これに対し, ω_2 値は真円形状の場合に最大値 $16\pi^2$ を示し, 正方形およびオクトデンドライト形状と移り変わるに伴い単調に減少し, アスペクト比には依存しない.

2.3 実験結果および考察

2.3.1 受取材ビレットのマイクロ組織

本合金のように熱間鍛造工程を経た Ni 基超合金ビレットでは、ビレット表面近傍の組織がビレット内部と異なることが一般に知られている[13,15]．本研究によって得られる連続冷却材における組織の特徴を明確にするために、受取材の組織をまず調査した．受取材ビレットにおける組織の不均一性を確認するために、ビレット表面からの距離に対して硬さ測定を行った．受取材ビレットにおける硬さを、ビレット表面からの距離に対して整理した結果を **Fig. 2.2** にオープンシンボルにて示す．ビレット表面近傍においてビッカース硬さは 570 となる．ビレット表面からの距離, x , の増加に伴い硬さは急激に減少し, $x=15\text{ mm}$ において硬さは 410 となる．さらに, $x \geq 15\text{ mm}$ にて硬さの低下は緩やかとなり, $x=60\text{ mm}$ において硬さは 376 となる．ビレット表面近傍, 特に $x < 15\text{ mm}$ において, 硬さが顕著に増加する原因を明らかにするためにマイクロ組織観察を行った．

ビレット表面近傍の $x=6\text{ mm}$, および, 硬さが十分に低下しているとみなせる $x=36\text{ mm}$ における FE-SEM 組織を **Fig. 2.3** に示す． $x=6\text{ mm}$ の位置 (**Fig. 2.3(a)**) において, $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ の一次 γ' 相と, その間に微細な二次 γ' 相が高密度に析出していることが見てとれる．また, 一次 γ' 相の体積率は約 20%と見積もられる．これに対し, 硬さが十分に低下する $x=36\text{ mm}$ (**Fig. 2.3(b)**) では, 一次 γ' 相の粒子サイズは $2\text{--}4\text{ }\mu\text{m}$ と大きく, 二次 γ' 相の粒子サイズも $x=6\text{ mm}$ の場合に比べ明らかに大きくなる．

Fig. 2.3 にて示した両試料における二次 γ' 相粒子サイズ, および, その形状を明確にするために, **Fig. 2.3(a)** および **(b)** の二次 γ' 相が析出している領域を高倍率にて観察した．その結果を **Fig. 2.4** に示す．顕著な硬さ増加が認められる $x=6\text{ mm}$ (**Fig. 2.4(a)**) では, 二次 γ' 相の平均粒子サイズは約 150 nm であり, 多くの粒子が球もしくは立方体の形状を示す．また, 二次 γ' 相の間に粒子サイズ約 30 nm の球状の三次 γ' 相粒子が部分的に認められる．これに対し, 硬さが十分に低下する $x=36\text{ mm}$ (**Fig. 2.4(b)**) では, 粒子サイズ約 300 nm の二次 γ' 相がオクトデンドライト状[11]に析出し, 三次 γ' 相は $x=6$

mm の場合ほど明確には見られない。この結果から、Fig. 2.2 に示した受入材ビレットの表面近傍における顕著な硬さ増加は、二次 γ' 相粒子サイズの減少および微細な三次 γ' 相の析出に起因するものと推察される。

本合金のソルバス温度である 1428 K よりも十分に高い温度である 1473 K/1 h にて溶体化熱処理を施した後に水冷 (WQ) した試料のビッカース硬さ結果を、Fig. 2.2 中にソリッドシンボルにて示す。1473 K/1 h/WQ の溶体化熱処理を施した試料の硬さは、ビレット表面近傍およびビレット内部ともに 410 となり、有意差は認められない。この結果から、受取材ビレットの表面近傍における初期組織の不均一性は、1473 K/1 h の溶体化熱処理により十分に解消されるものとみなせる。

2.3.2 連続冷却材のミクロ組織

受入材ビレットから一辺 8 mm の立方体状試料を切り出し、これを 1473 K/1 h の溶体化熱処理後、水冷、油冷 (OQ)、空冷 (AC) および炉冷 (FC) を施した試料のビッカース硬さを、立方体状試料における表面からの距離, y , に対して整理した結果を Fig. 2.5 に示す。図中、 $y = 4$ mm は立方体状試料の中心位置を意味している。なお、1473 K/1 h 溶体化熱処理を施した試料における母相 γ 粒の結晶粒径は 839 μm であり、以後、硬さ測定にあたっては圧子を γ 粒内に落とすよう留意している。FC 材では、試料表面からの距離によらず硬さは 365 と一定となる。これに対し、WQ, OQ および AC 材では、 $y \geq 1.5$ mm の立方体状試験片内部において硬さがほぼ一定となるのに対し、 $y < 1.5$ mm の表面近傍部において硬さはわずかに増加する。

試料表面近傍における硬さ増加の影響を受けないとみなせる、 $y \geq 1.5$ mm の試験片内部における FE-SEM 組織を Fig. 2.6 に示す。冷却速度が比較的速い OQ 材 (Fig. 2.6(a)) では、粒子サイズ約 40 nm の球状の二次 γ' 相が全面に均一に析出する。AC 材 (Fig. 2.6(b)) では二次 γ' 相粒子サイズは約 90 nm となり、平滑な界面が増加して粒子形状も OQ 材に比べ四角形に近づく傾向が見られる。さらに、冷却速度が最も遅い FC 材 (Fig. 2.6(c)) では、二次 γ' 相は約 500 nm と大きくなり、粒子形状はオクトデンドライト状と

なる．また，FC 材では二次 γ' 相の間に 10 nm 以下の微細な三次 γ' 相が高密度に析出していることが明確に認められる．なお，いずれの冷却材においても一次 γ' 相はまったく観察されない．WQ 材における二次 γ' 相の体積分率は 30% であるのに対し，OQ 材および AC 材では 39 および 42% と高くなる．このため，Fig. 2.5 において OQ 材と AC 材の硬さは WQ 材よりも高くなるものと考えられる．

以上の組織観察結果から，Udimet 720Li をソルバス温度以上である 1473 K/1 h にて溶体化熱処理を施し，その後 4 種類の異なる冷却速度にて冷却した試料についてマイクロ組織観察を行ったところ，以下の 4 つの点が明らかとなった．①WQ から FC までのいずれの冷却速度においても，一次 γ' 相は認められない．②冷却速度の低下に伴い，二次 γ' 相の粒子サイズは単調に増加する．③冷却速度の低下に伴い，二次 γ' 相の粒子形状は球状から立方体状およびオクトデンドライト状に移り変わる．④冷却速度の低下に伴い，三次 γ' 相の析出が明確となる．以上に示すように，Udimet 720Li を溶体化熱処理後，4 つの異なる冷却速度にて冷却した時のマイクロ組織の違いは，二次 γ' 粒子サイズおよび二次 γ' 粒子形状において最も顕著となる．そこで，以下の項において，二次 γ' 粒子サイズおよび二次 γ' 粒子形状を定量化し，これらの値を冷却速度の観点から評価することとする．

2.3.3 二次 γ' 相粒子サイズの冷却速度依存性

Udimet 720Li を 1473 K/1 h にて溶体化熱処理後，異なる冷却速度にて冷却した試料の二次 γ' 相粒子サイズ， d ，を冷却速度， v ，に対してプロットしたものを Fig. 2.7 に示す．粒子サイズを評価するにあたり，立方体形状およびオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子については，同一面積となる円の直径を d として用いている．なお，図中には，Mao ら[16] および Radis ら[17] によって報告された Udimet 720Li の二次 γ' 相粒子サイズ結果もあわせて示している．二次 γ' 相粒子サイズは冷却速度の低下に伴い単調に増加し，両対数グラフにて表示すると，両者は傾き -0.4 の直線で整理される．また，Mao らおよび Radis らにより報告された d - v プロットも，今回得られた直線と良

く一致する．すなわち，Udimet720Li では，溶体化熱処理後，連続冷却した時の二次 γ' 相粒子サイズは，冷却速度との間に下式 (2.4) の関係が成り立つ．

$$d \propto v^{-n} . \quad (2.4)$$

ここで， n は定数であり，Udimet 720Li において $n=0.4$ となる．溶体化熱処理後の冷却速度が低下するほど，高温に曝される時間が長くなり二次 γ' 相粒子の成長・粗大化が進行するため，粒子サイズが大きくなるものと考えられる．

γ' 相体積率， f_v ，が約 40% と高い実用の鍛造 Ni 基超合金である René 88DT ($f_v = 42\%$)[18] および AD730 ($f_v = 40\%$)[19] において，溶体化熱処理後の二次 γ' 相粒子サイズと冷却速度の関係が報告されている．両合金における d と v の関係を，Fig. 2.7 中にあわせて示す．いずれの合金においても，二次 γ' 相粒子サイズは，Udimet 720Li の場合と同様に，溶体化熱処理後冷却速度の低下に伴い単調に増加することが見てとれる．また，René 88DT および AD730 における各 4 個のプロットは，Udimet 720Li における $n = 0.4$ の直線とほぼ平行となる．

Ni 基超合金において，平衡 γ' 相体積率が 50% を越えると，溶体化熱処理後の冷却速度を低下させても，二次 γ' 相粒子サイズは必ずしも増加しないという結果が，IN738LC について報告されている[20]．これは，冷却中に粗大化した二次 γ' 相粒子が 8 つの小さい γ' 相粒子に分割する「スプリッティング」と呼ばれる現象が生じるためである．なお， γ' 相粒子のスプリッティングは体積率が 50% 以上と高く，格子ミスフィットの大きい Ni 基超合金を，連続冷却[21]または等温時効熱処理[22]した場合に顕著に生じることが知られている．本研究では，最も冷却速度の遅い炉冷材においても，連続冷却中に二次 γ' 相粒子のスプリッティングは生じず，このため，調査を行った冷却速度領域において，冷却速度の低下に伴い二次 γ' 相粒子サイズが単調に増加するという，式 (4) に示す一義的な関係が成り立つものと考えられる．

2.3.4 析出相形態の定量評価

Udimet 720Li を 1473 K/1 h にて溶体化熱処理後、油冷 (OQ) および炉冷 (FC) にて冷却し、入射方向 $\mathbf{B}=[001]$ にて観察した時の TEM 組織を Fig. 2.8 に示す。なお、OQ 材 (Fig. 2.8(a)) は暗視野にて、FC 材 (Fig. 2.8(b)) は明視野にて観察を行っている。OQ 材では、 $\mathbf{B}=[001]$ にて観察した場合において粒子形状はほぼ球状となり、 γ' 相粒子サイズは FE-SEM にて観察評価した時 (Fig. 2.6(a)) と同様に 37 nm となる。なお、Fig. 2.8(a) 中に矢印にて示すように、接近した粒子同士が平滑な界面を持つことが一部で認められる。これに対し FC 材では、 $\mathbf{B}=[001]$ にて観察した場合、オクトデンドライト状の形状が明確に認められる。以上の TEM 像をもとに、二次 γ' 相粒子形状を絶対モーメント不変量を用いて定量評価することとする。

OQ 材において入射方向 $\mathbf{B}=[001]$ より観察した時に見られる個々の二次 γ' 粒子の形状を、絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 値を用いて定量評価した。得られた (ω_1, ω_2) プロットを Fig. 2.9 に示す。なお、 ω_1 および ω_2 値の定義域は Fig. 2.1 にて示すように、 $0 < \omega_1 \leq 4\pi$ および $0 < \omega_2 \leq 16\pi^2$ の領域となるが、本研究にて得られる (ω_1, ω_2) プロットは、 ω_1 および ω_2 値ともに定義域中の高数値側に位置する。このため、Fig. 2.9 では ω_1 値が 9 以上および ω_2 値が 100 以上の領域を拡大して示している。本実験にて得られた二次 γ' 粒子のデータプロット数は 38 個であり、これらを図中にオープンシンボルにて示す。なお、1 つのプロットは 1 つの二次 γ' 粒子に対応している。

プロットの分布に着目すると、38 個の (ω_1, ω_2) プロットは、高 ω_1 値かつ高 ω_2 値の領域に集中して存在することが見て取れる。すなわち、 ω_2 値は定義域上限の $16\pi^2$ (~ 157.9) からほとんど減少しない。また、 ω_1 値は定義域上限の 4π (~ 12.5) 付近に高い頻度で集中するものの、一部は 12 以下にまでわずかに減少する。なお、OQ 材にて得られた 38 個のプロットのうち ω_1 値が最も小さいプロットは $(\omega_1, \omega_2) = (11.9, 157.4)$ であり、これは軸比 1.4 の楕円形状を示唆している。統計的に見た場合、粒子形状が球状から離れて立方体状に近づく傾向は見られないのに対し、アスペクト比の増加した伸張した二次 γ' 相粒子が散見されるものといえる。OQ 材における二次 γ' 粒子形状を

代表する (ω_1, ω_2) 値を特定するために、38 個のプロットが最も集中して存在する位置として中央値を求め、これを Fig. 2.9 中にソリッドシンボルにて示す。得られた中央値は $(\omega_1, \omega_2) = (12.4, 156.9)$ であり、これは真円に対応する値 $(\omega_1, \omega_2) = (4\pi, 16\pi^2)$ に極めて近い。OQ 材では、平均的に見ると二次 γ' 粒子は球状を保っているものといえる。

冷却速度の遅い FC 材における二次 γ' 粒子形状評価結果を Fig. 2.10 に示す。FC 材では個々の二次 γ' 粒子サイズが大きいため、データプロット数は 19 個と OQ 材に比べ少ない。プロットの分布は OQ 材の場合と比較すると広い数値範囲に分布していることがわかる。FC 材では、Fig. 2.7 に示すように二次 γ' 粒子サイズが約 500 nm となり、この値は一般的な TEM 薄膜厚さに比べ十分に大きい。プロットのばらつきが大きくなる一因として、オクトデンドライト形状の場合、カット面によって二次 γ' 粒子形状が異なることが考えられる。プロットはいずれも定義域の右側限界付近に存在しており、これは各粒子のアスペクト比が小さいことを意味している。また、半数以上のプロットは立方体形状に対応する $\omega_2 = 144$ よりも下の領域に存在しており、これはオクトデンドライト形状を示す二次 γ' 粒子の比率が高いことを示している。19 個のプロットの中央値は、 $(\omega_1, \omega_2) = (11.3, 133.5)$ となる。冷却速度の遅い FC 材では、アスペクト比の小さい状態を維持したまま、形状は球状から立方体状を経てオクトデンドライト状にまで達することを示している。

Udimet 720Li を 1473 K/1 h にて溶体化熱処理後、異なる冷却速度にて冷却した試料の二次 γ' 相粒子形状を評価するにあたり、まず ω_1 値を冷却速度に対して整理した。この結果を Fig. 2.11 中に示す。 ω_1 値は WQ および OQ 材などの冷却速度が速い場合では定義域上限の 4π に近い 12.4 となり、冷却速度の低下に伴い単調に減少し FC 材では 11.4 となる。2.2.2 項において述べたように、 ω_1 値はアスペクト比の増加に伴い減少するだけでなく、粒子の形状が球状から立方体状さらにオクトデンドライト状へと移り変わることによっても減少する。今回の実験では、冷却速度が比較的速い OQ 材および冷却速度が遅い FC 材のいずれにおいても、二次 γ' 相粒子のアスペクト比の増

加はほとんど見られなかった．このため，Fig. 2.11 にて見られる冷却速度の低下に伴う ω_1 値の減少は，粒子形状が球状から立方体状さらにオクトデンドライト状に移り変わることに由来するものと考えられる．

粒子のアスペクト比には依存せず，形状を直接的に表記するパラメータである ω_2 値を，冷却速度に対して整理した結果を **Fig. 2.12** 中にオープンシンボルにて示す．なお，図中には，アスペクト比が 1 の場合の各 ω_2 値に対応する二次 γ' 相粒子形状もあわせて示している．すなわち， ω_2 値は真円形状では $16\pi^2$ ，正方形では 144 となり，それ以下では ω_2 値の減少に伴いオクトデンドライト形状の特徴が強まる． ω_2 値は WQ および OQ 材といった冷却速度が速い場合では約 156 と定義域上限に近くなる．冷却速度の低下に伴い，特に $5 \times 10^0 \text{ K s}^{-1}$ 以下において ω_2 値は急激に減少し，FC 材では 134 となる．WQ，OQ および AC 材と冷却速度が低下するに伴い，二次 γ' 相粒子形状は球状から，平滑な界面の頻度が増すなど次第に立方体形状の特徴を示し，最も冷却速度の低い FC 材では明らかなオクトデンドライト形状となる．

2.3.5 二次 γ' 相粒子サイズおよび形状の時効熱処理に伴う変化

前項までにおいて，Ni 基超合金 Udimet 720Li を 1473 K/1 h にて溶体化熱処理を施し，その後 4 種類の異なる冷却速度にて冷却した時の二次 γ' 相粒子サイズおよび二次 γ' 相粒子形状について，以下の 2 つの点が明らかとなった．①冷却速度， v ，の低下に伴い二次 γ' 相の粒子サイズ， d ，は単調に増加し，両パラメータの間には $d \propto v^{-0.4}$ なる関係が成り立つ．②冷却速度の低下に伴い，二次 γ' 相の粒子形状は球状から立方体状を経てオクトデンドライト状に移り変わり，アスペクト比の増加は生じない．以上の結果を踏まえ，本項では，各冷却速度にて冷却を行った溶体化熱処理材について，原子の拡散が十分に生じる高温である 1173 K にて時効熱処理を施し，時効熱処理に伴う二次 γ' 相形態変化を明らかにする．

1473 K/1 h の溶体化熱処理後，1173 K/100 h の時効熱処理を施した試料の FE-SEM 組織を **Fig. 2.13** に示す．溶体化熱処理後に油冷 (OQ) を施した試料について 1173 K/100 h

の時効熱処理を施すと、二次 γ' 相の平均粒子サイズは約 200 nm となり、大半の粒子は球状の形状を示す (Fig. 2.13(a)). また、隣接した二次 γ' 相粒子同士が凝集することによりアスペクト比の増加した粒子も一部に観察される。これに対し、冷却速度の遅い FC 材について 1173 K/100 h の時効熱処理を施すと、炉冷ままの時点 (Fig. 2.6(c)) で見られた微細な三次 γ' 相は観察されなくなり、二次 γ' 相粒子形状もオクトデンドライト状ではなく球状もしくは立方体状となる (Fig. 2.13(b)). なお、OQ 材の場合と異なり、FC 材では二次 γ' 相粒子の凝集は観察されない。

Udimet 720Li を 1473 K/1 h にて溶体化熱処理後、1173 K にて時効熱処理した時の二次 γ' 相粒子サイズの時効時間に対する変化を、OQ 材および FC 材について整理したものを Fig. 2.14 に示す。OQ 材では 1 h 以降において、時効時間の増加に伴い二次 γ' 相粒子サイズは直線的に増加し、その傾きは 0.3 となる。この傾きの値は、二次 γ' 相粒子が時効熱処理中にオストワルド成長によってサイズ増加が生じていることを示唆している[23]。これに対し、FC 材では、時効時間 30 h 以上の長時間側において二次 γ' 相粒子サイズがわずかに増加する傾向が見られるものの、30 h 以下の短時間側では時効熱処理中における二次 γ' 相粒子サイズの増加はほとんど見られない。

1473 K/1 h の溶体化熱処理後、1173 K/100 h の時効熱処理を施した OQ および FC 材について (ω_1, ω_2) プロットの分布から、粒子形状を直接的に反映するパラメータである ω_2 値の中央値を求めた。この結果を Fig. 2.12 中にソリッドシンボルにて示す。冷却速度が比較的速い OQ 材において ω_2 値は 155.6 となり、これは溶体化熱処理後油冷材であるオープンシンボルの値とほぼ同程度である。OQ 材では、溶体化熱処理後冷却材において二次 γ' 相粒子は球状に近い形状を示し (Fig. 2.6(a)), 1173 K 時効熱処理中において、球状を維持したままオストワルド成長によりサイズが増加するものと考えられる。これに対し、冷却速度の遅い FC 材において 1173 K/100 h 時効材の ω_2 値は 149.8 となり、この値は溶体化熱処理後炉冷材の 133.6 に比べ明らかに大きくなる。FC 材では、溶体化熱処理後冷却材において二次 γ' 相粒子はオクトデンドライト状となり (Fig. 2.6(c)), 1173 K 時効熱処理中において、二次 γ' 相粒子のスプリッティングによる

サイズ減少, および, スプリッティングした二次 γ' 相粒子の粗大化によるサイズ増加が並行して生じる. このため, FC 材では, 1173 K 時効熱処理中において, 二次 γ' 相粒子サイズはほとんど増加しない.

2.4 結論

本章では, γ' 相体積率が約 45%以上と高くミスフィットが小さい γ - γ' 二相型の鍛造 Ni 基超合金 Udimet 720Li について, γ' 相粒子サイズおよび γ' 相粒子形状に及ぼす溶体化熱処理後冷却速度の影響を, まず初めに調査した. 次に, γ' 相粒子サイズおよび γ' 相粒子形状に及ぼす時効熱処理の影響を調査し, 以下の結論を得た.

- (1) 受取材ビレットでは, ビレット外周部 10 mm の領域において, 二次 γ' 相粒子サイズが小さくなり微細な三次 γ' 相の析出が生じるため, ビッカース硬さが高くなる. 受取材ビレットにおけるこの組織の不均一性は, 1473 K/1 h の溶体化熱処理を施すことにより解消される.
- (2) 1473 K/1 h の溶体化熱処理後, 水冷, 油冷, 空冷および炉冷の 4 種類の異なる冷却速度にて冷却を施すと, 冷却速度, v , の低下に伴い二次 γ' 相粒子サイズ, d , は単調に増加し, 両パラメータの間には $d \propto v^{-0.4}$ なる関係が成り立つ. いずれの冷却材においても一次 γ' 相粒子は観察されず, 冷却速度の最も遅い炉冷材において三次 γ' 相粒子が明確に認められる. 二次 γ' 相粒子形状は, 冷却速度の比較的速い油冷材において球状となり, 形状のばらつきは少ない. これに対し, 冷却速度の遅い炉冷材では, 二次 γ' 相粒子形状は球状から立方体状を経てオクトデンドライト状に移り変わり, 形状分布の幅も広がる. また, 二次 γ' 相粒子形状は, いずれの冷却材においても等方的である.
- (3) 1473 K/1 h の溶体化熱処理後油冷した試料について 1173 K の時効熱処理を施すと, 二次 γ' 相粒子は球状の形を維持したままオストワルド成長により粗大化する. これに対し, 溶体化熱処理後炉冷した試料について 1173 K の時効熱処理を施す

と、時効熱処理中に二次 γ' 相粒子サイズの増加はほとんど見られず、粒子形状はオクトデンドライト状から球状に近づく。炉冷材では、1173 K の時効熱処理中において、二次 γ' 相粒子のスプリッティングによるサイズ減少とスプリッティングした二次 γ' 相粒子の粗大化によるサイズ増加が並行して生じているものと考えられる。

参考文献

- [1] R. C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [2] M. P. Jackson and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A* **259** (1999) 85–97.
- [3] R. J. Mitchell, M. Preuss, M. C. Hardy and S. Tin: *Mater. Sci. Eng. A* **423** (2006) 282–291.
- [4] W. Huther and B. Reppich: *Z. Metallkd.* **69** (1978) 628–634.
- [5] R. W. Kozar, A. Suzuki, W. W. Milligan, J. J. Schirra, M. F. Savage and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **40** (2009) 1588–1603.
- [6] E. I. Galindo-Nava, L. D. Connor and C. M. F. Rae: *Acta Mater.* **98** (2015) 377–390.
- [7] M. Fährmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fährmann and W. C. Johnson: *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 1007–1022.
- [8] S. V. Prikhodko and A. J. Ardell: *Acta Mater.* **51** (2003) 5021–5036.
- [9] S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii and M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A* **347** (2003) 42–49.
- [10] D. U. Furrer and H. J. Fecht: *Scr. Mater.* **40** (1999) 1215–1220.
- [11] T. Grosdidier, A. Hazotte and A. Simon: *Mater. Sci. Eng. A* **256** (1998) 183–196.
- [12] J. P. MacSleyne, J. P. Simmons and M. De. Graef: *Acta Mater.* **56** (2008) 427–437.
- [13] T. M. Pollock and S. Tin: *J. Propuls. Power* **22** (2006) 361–374.
- [14] M. K. Hu: *IEEE Trans. Inf. Theory* **8** (1962) 179–187.
- [15] Y. Tsuboi and K. Kakehi: *J. Jpn. Inst. Met.* **69** (2005) 202–205.
- [16] J. Mao, K. M. Chang, W. Yang, K. Ray, S. P. Vaze and D. U. Furrer: *Metall. Mater. Trans. A* **32** (2001) 2441–2452.
- [17] R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Polt and E. Kozeschnik: *Acta Mater.* **57** (2009) 5739–5747.
- [18] J. Mao, K. M. Chang, W. Yang, D. U. Furrer, K. Ray and S. P. Vaze: *Mater. Sci. Eng. A* **332** (2002) 318–329.
- [19] F. Masoumi, D. Shahriari, M. Jahazi, J. Cormier and A. Devaux: *Sci. Rep.* **6** (2016) 28650.

- [20] S. Behrouzghaemi and R. J. Mitchell: Mater. Sci. Eng. A **498** (2008) 266–271.
- [21] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng. **74** (1985) 139–145.
- [22] 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) 295–305.
- [23] H. Monajati, M. Jahazi, R. Bahrami and S. Yue: Mater. Sci. Eng. A **373** (2004) 286–293.

Table 2.1. Chemical composition of the wrought Ni-based superalloy Udimet 720Li used in this study (in mass%).

Alloy	Cr	Co	Mo	Ti	Al	B	Zr	Fe	Ni
Udimet 720Li	16.0	14.4	3.02	5.07	2.70	0.016	0.044	0.013	Bal.

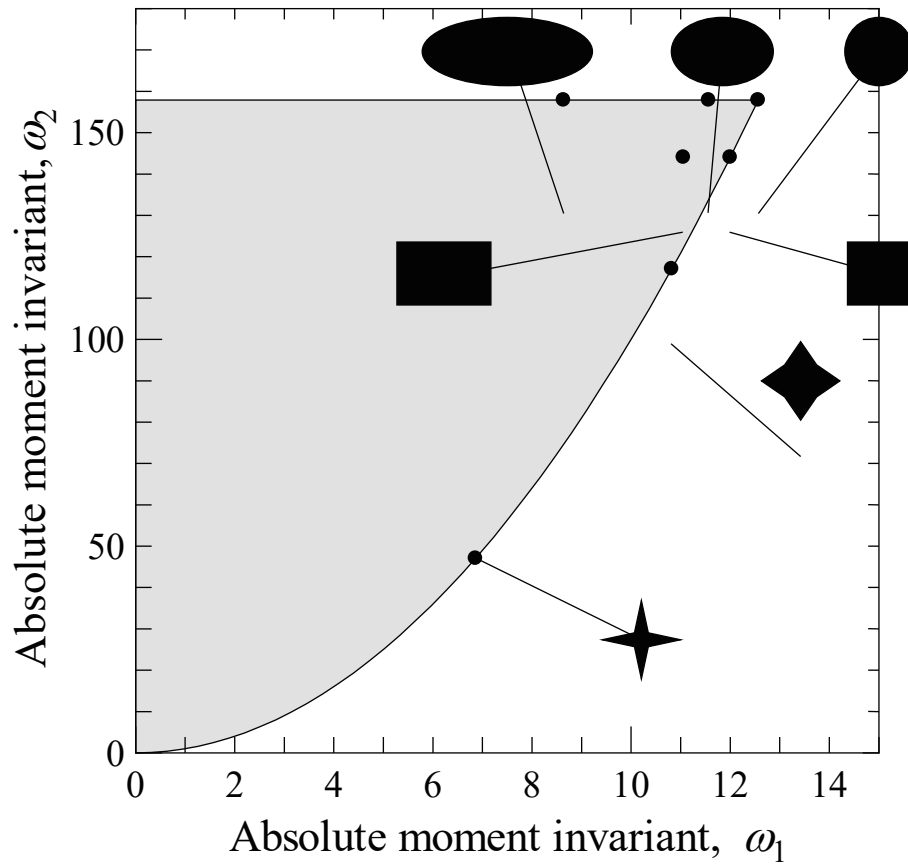


Fig. 2.1. Geometrical locations in the two-dimensional (2D) moment invariant plane (ω_1, ω_2) , where all 2D shapes must fall inside the gray region. The rightmost parabola indicates the high-symmetry shapes.

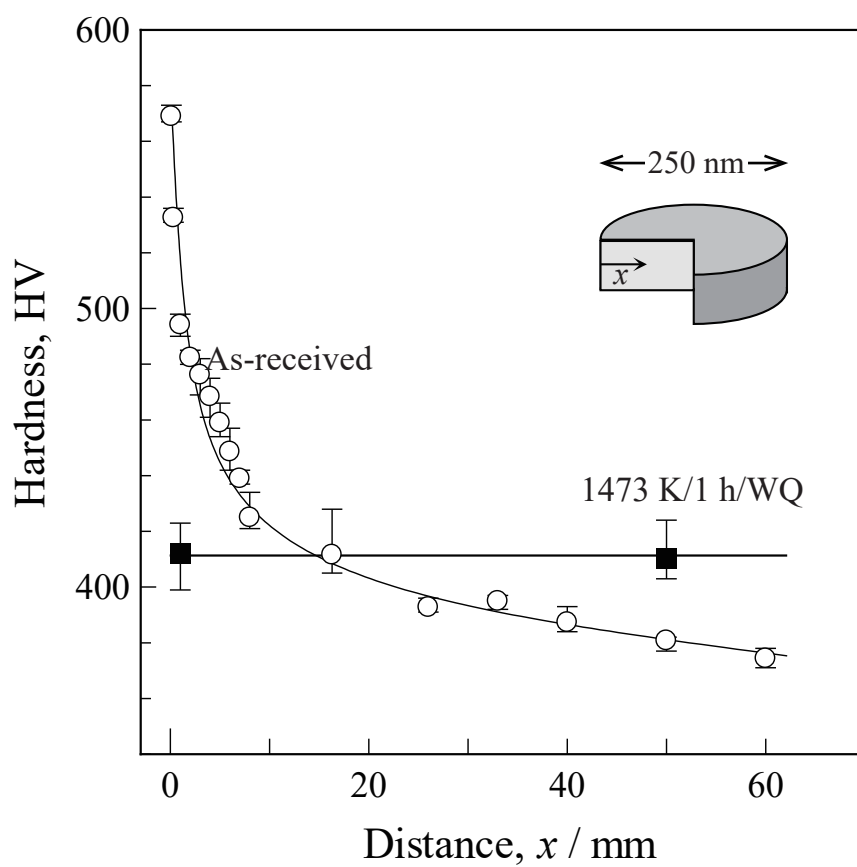


Fig. 2.2. Hardness of the Udimet 720Li billets as a function of the distance from the surface, measured as received (open) and after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by water quenching (solid).

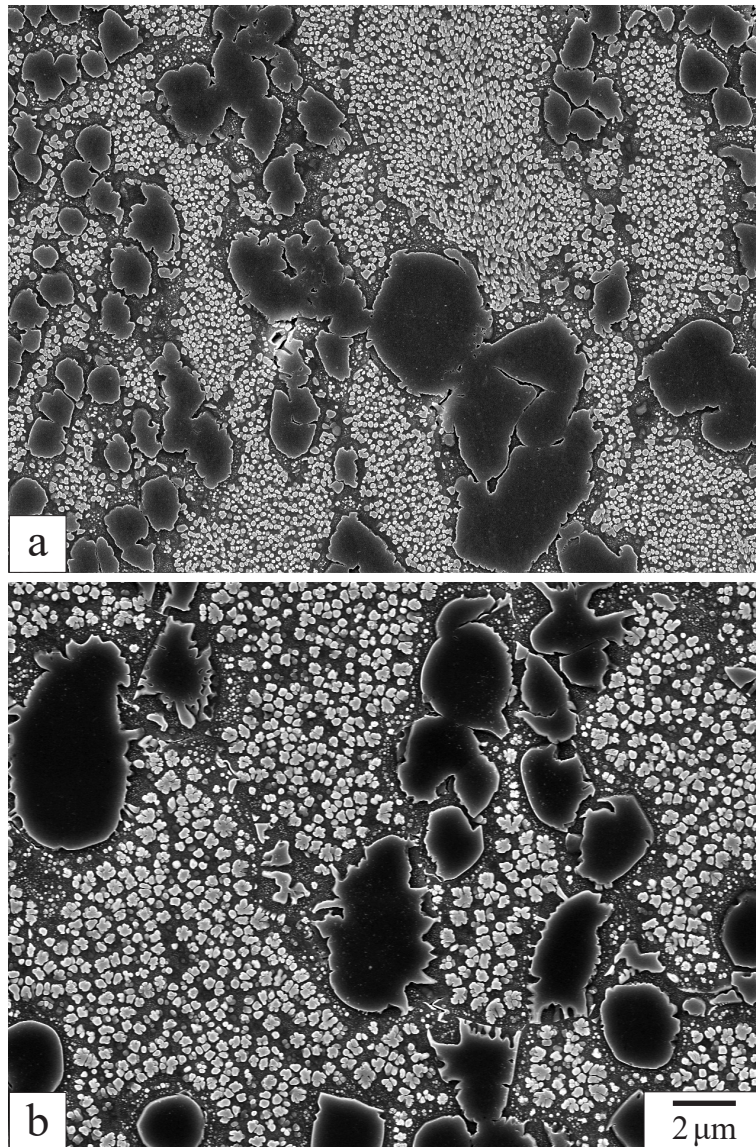


Fig. 2.3. Field-emission scanning electron microscopy images of the as-received billets of Udimet 720Li taken at (a) 6 and (b) 36 mm from the surface.

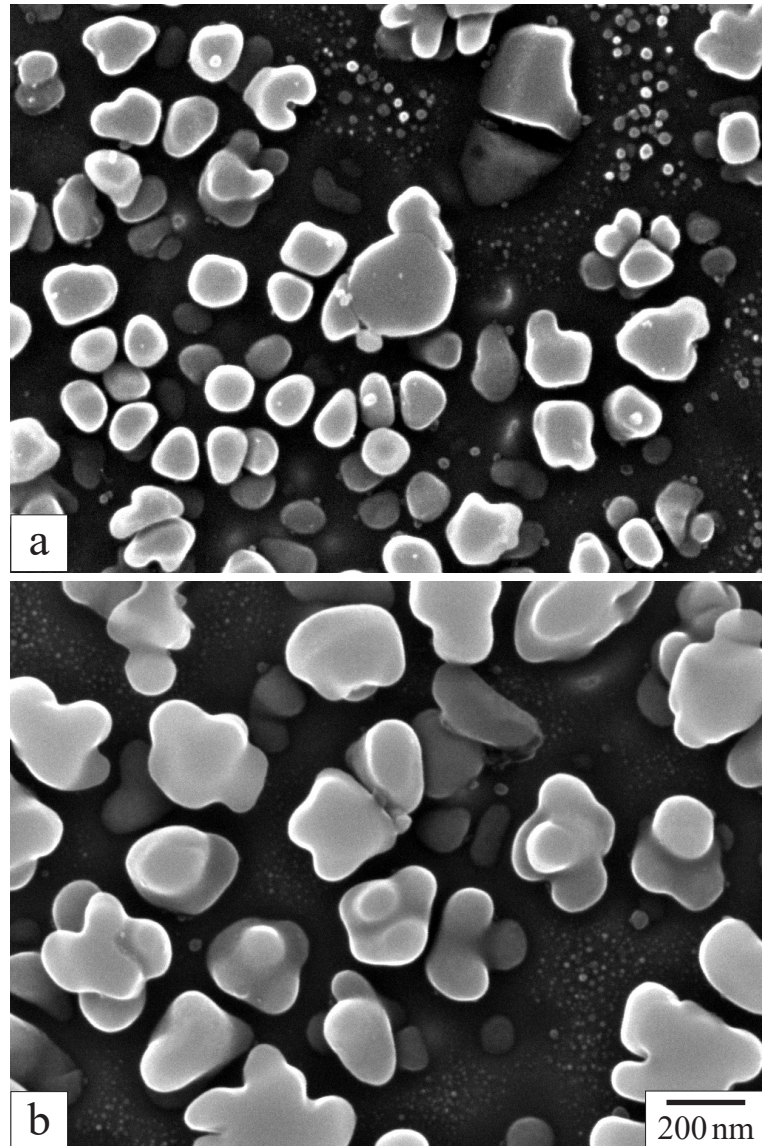


Fig. 2.4. Magnified view of the secondary γ' particles precipitated in the as-received billets of Udimet 720Li at (a) 6 and (b) 36 mm from the surface.

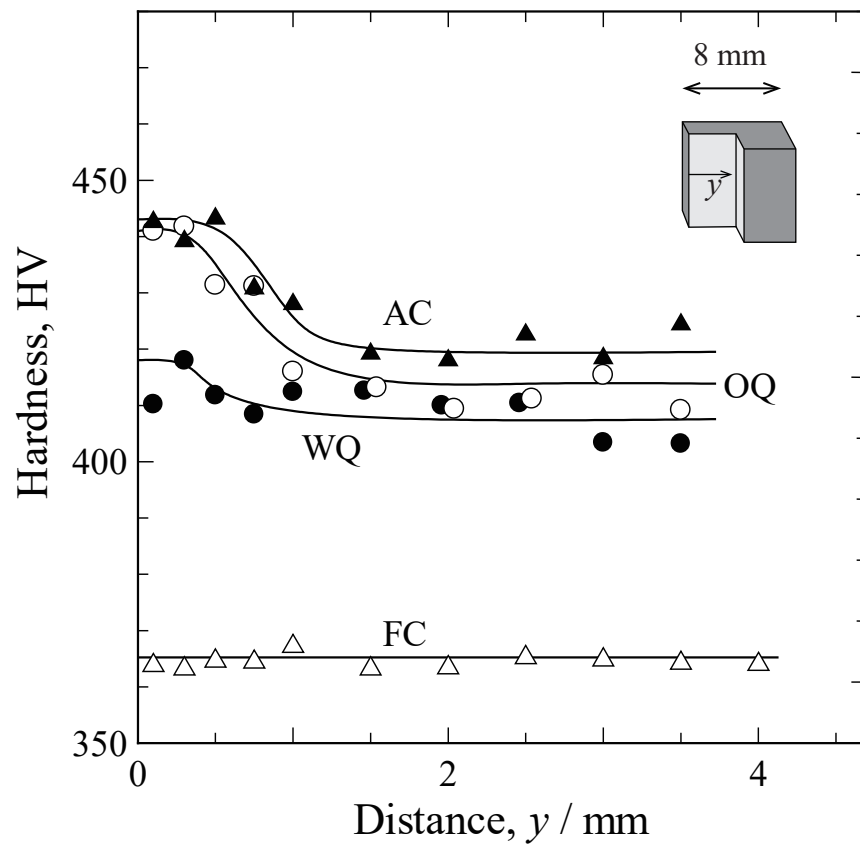


Fig. 2.5. Hardness of the Udimet 720Li cubic specimens as a function of the distance from the surface measured after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by water quenching (WQ), oil quenching (OQ), air cooling (AC), and furnace cooling (FC).

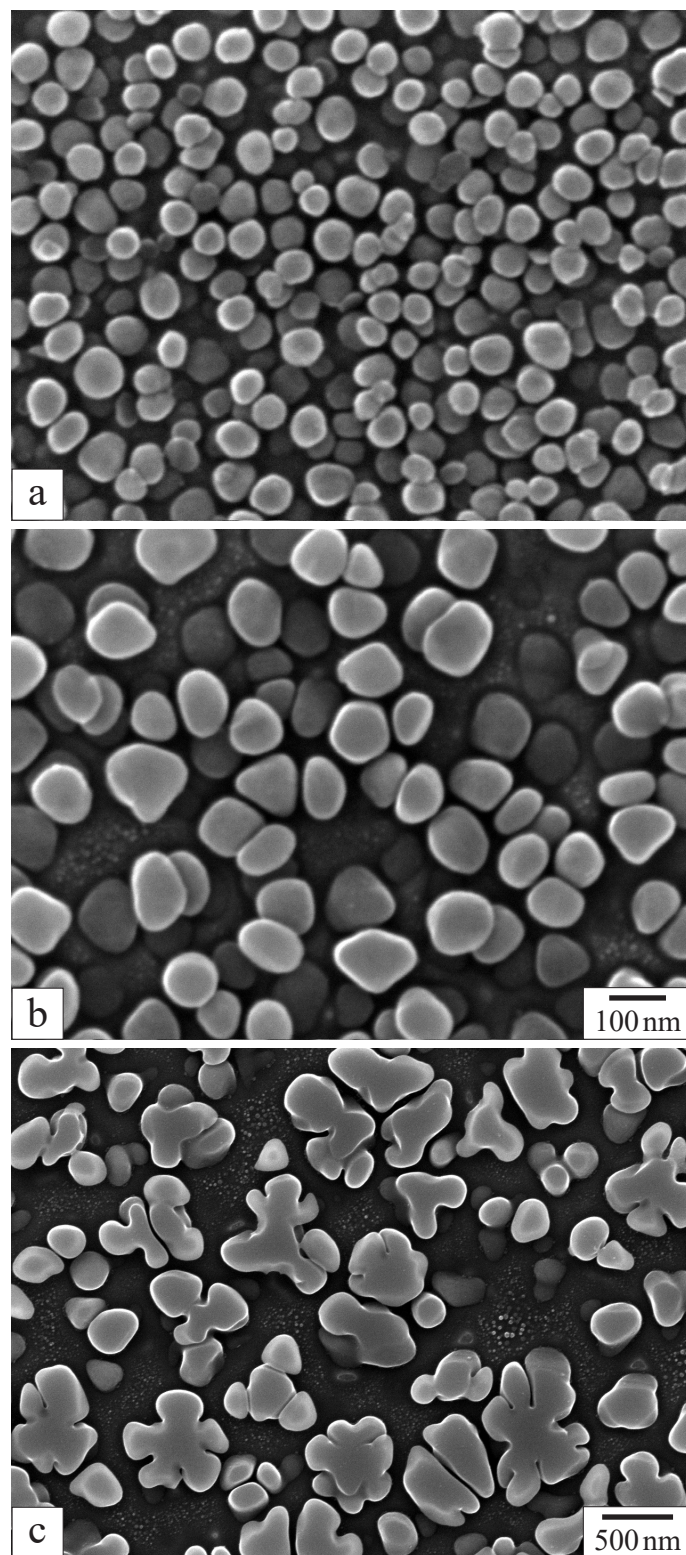


Fig. 2.6. Field-emission scanning electron microscopy images of Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by oil quenching (a), air cooling (b), and furnace cooling (c).

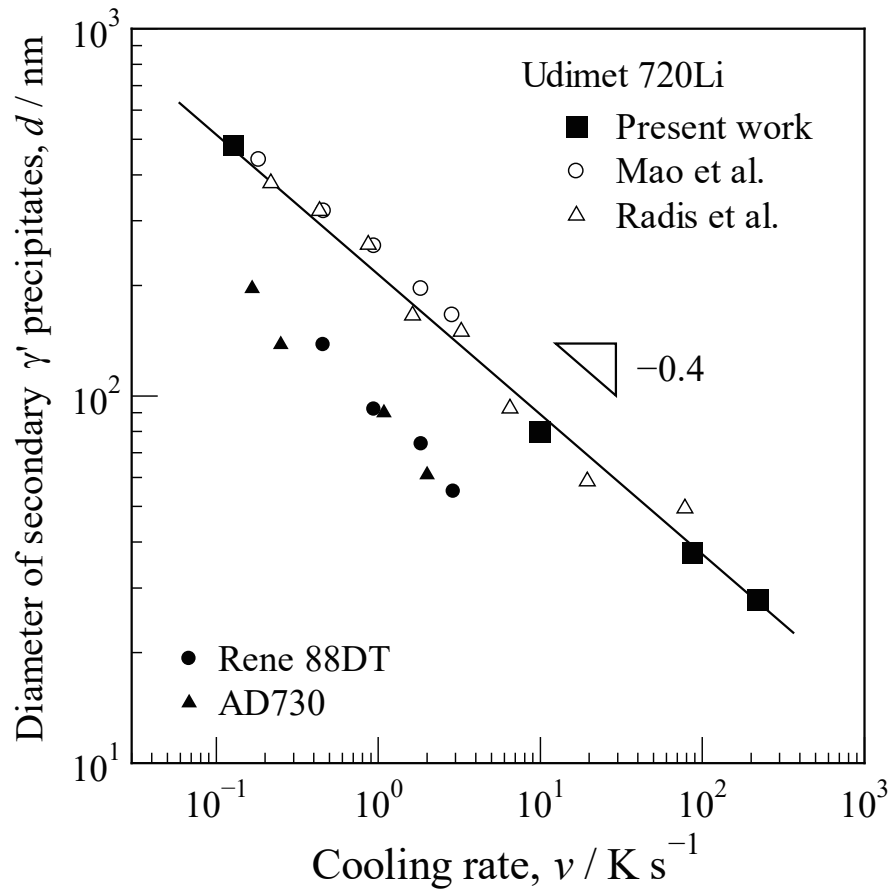


Fig. 2.7. Diameter of the secondary γ' particles precipitated in the Udimet 720Li specimens as a function of the cooling rate after the solution treatment at 1473 K for 1 h, together with the data reported by Mao et al. [16] and Radis et al. [17]. The René 88DT [18] and AD730 [19] data are also included.

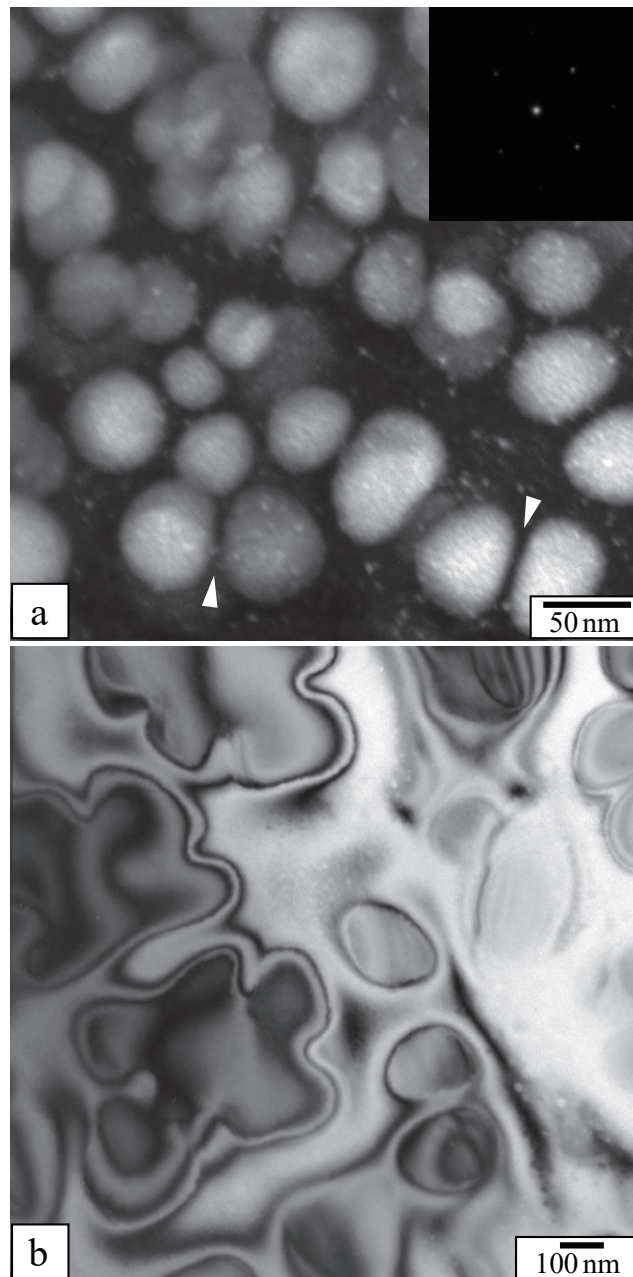


Fig. 2.8. Transmission electron microscopy images of Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by (a) oil quenching (dark-field image) and (b) furnace cooling (bright-field image), taken with incident beam direction $B = [001]$. The parallel interface between neighboring γ' precipitates is indicated with arrowheads.

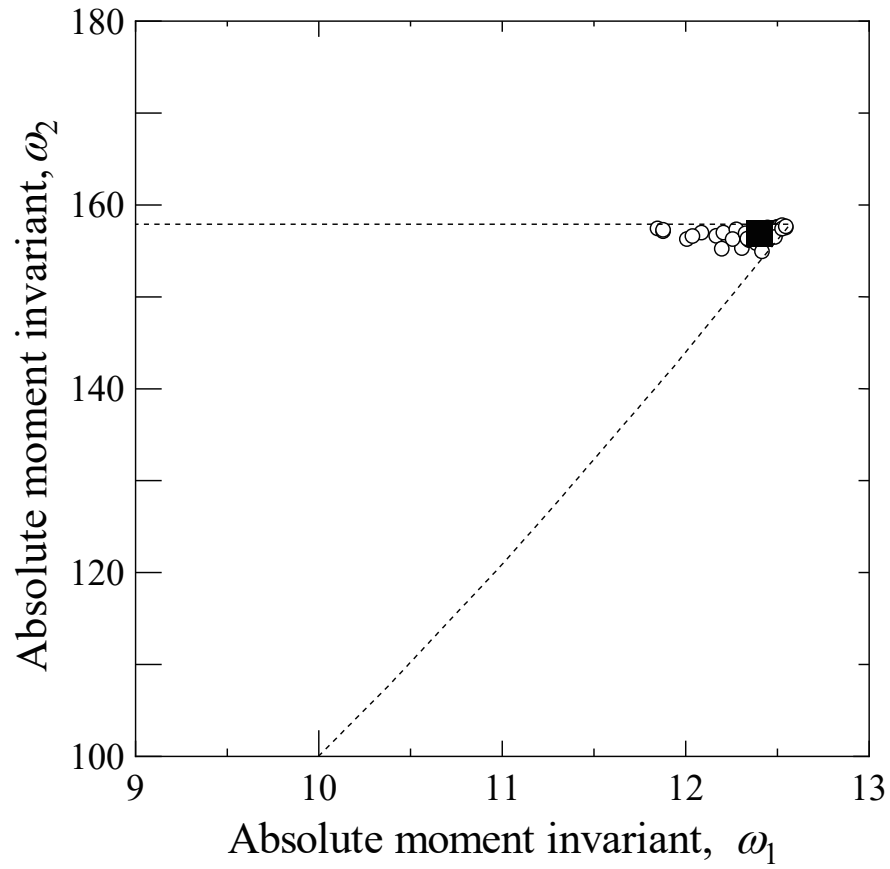


Fig. 2.9. Absolute moment invariant (ω_1, ω_2) plots of the secondary γ' particles observed in the Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by oil quenching, built from 38 data. The solid square indicates the median of all data, with $\omega_1 = 12.4$ and $\omega_2 = 156.9$.

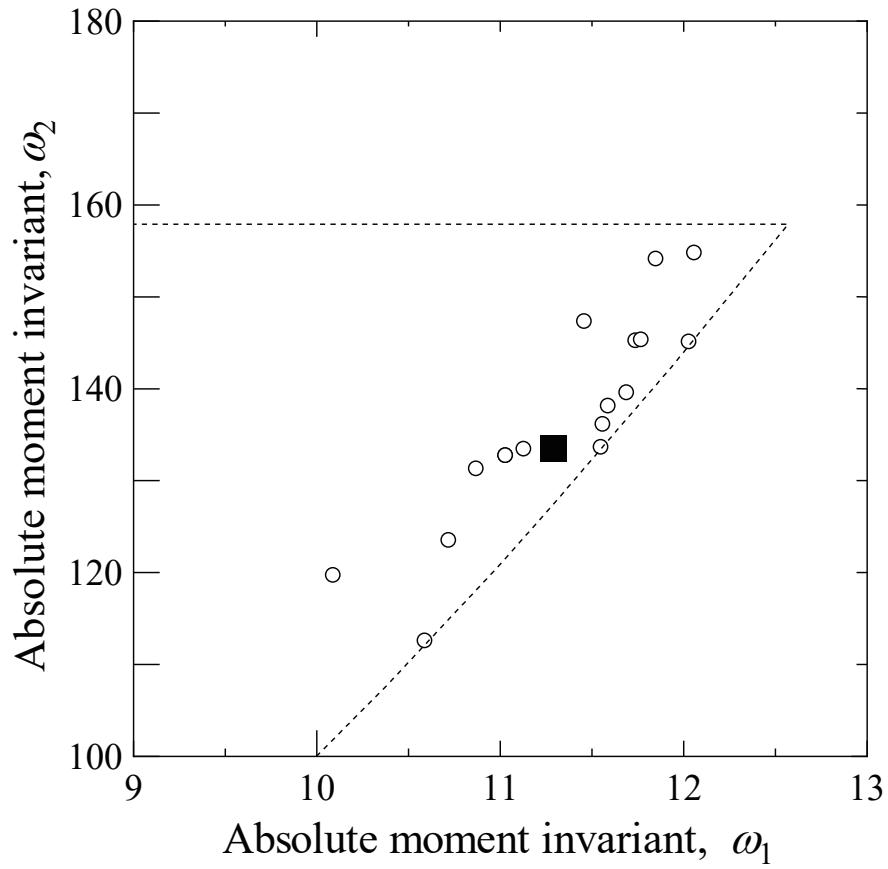


Fig. 2.10. Absolute moment invariant (ω_1, ω_2) plots of the secondary γ' particles observed in the Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by furnace cooling, built from 19 data. The solid square indicates the median of all data, with $\omega_1 = 11.3$ and $\omega_2 = 133.5$.

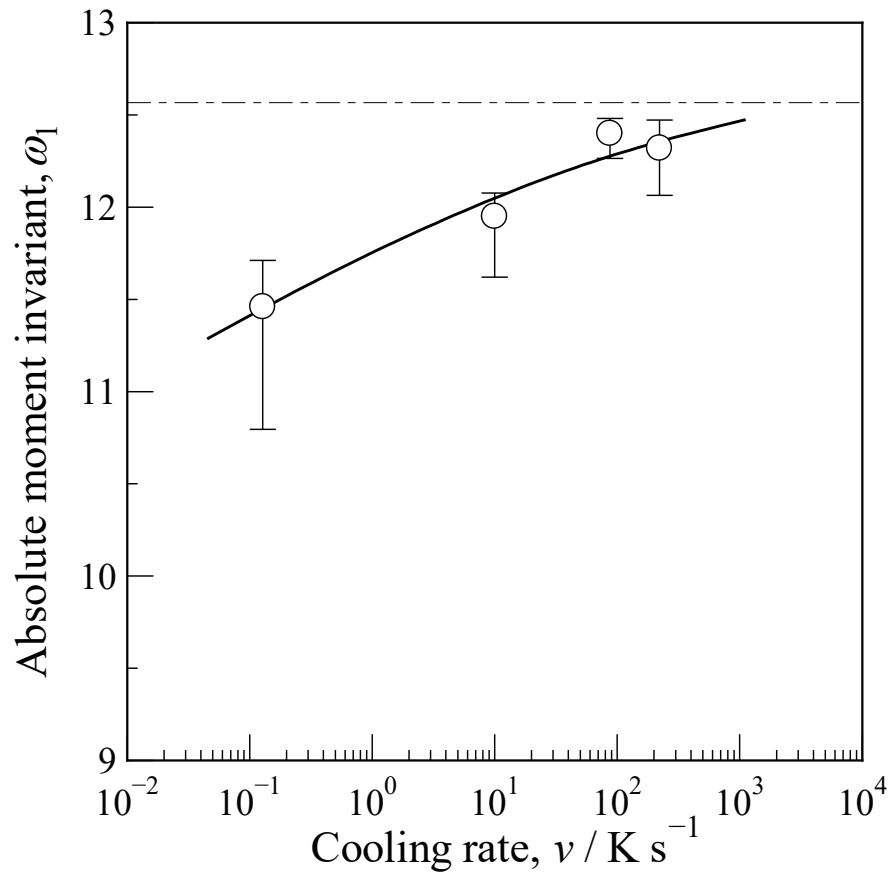


Fig. 2.11. Absolute moment invariant ω_1 values for the Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h as a function of the cooling rate.

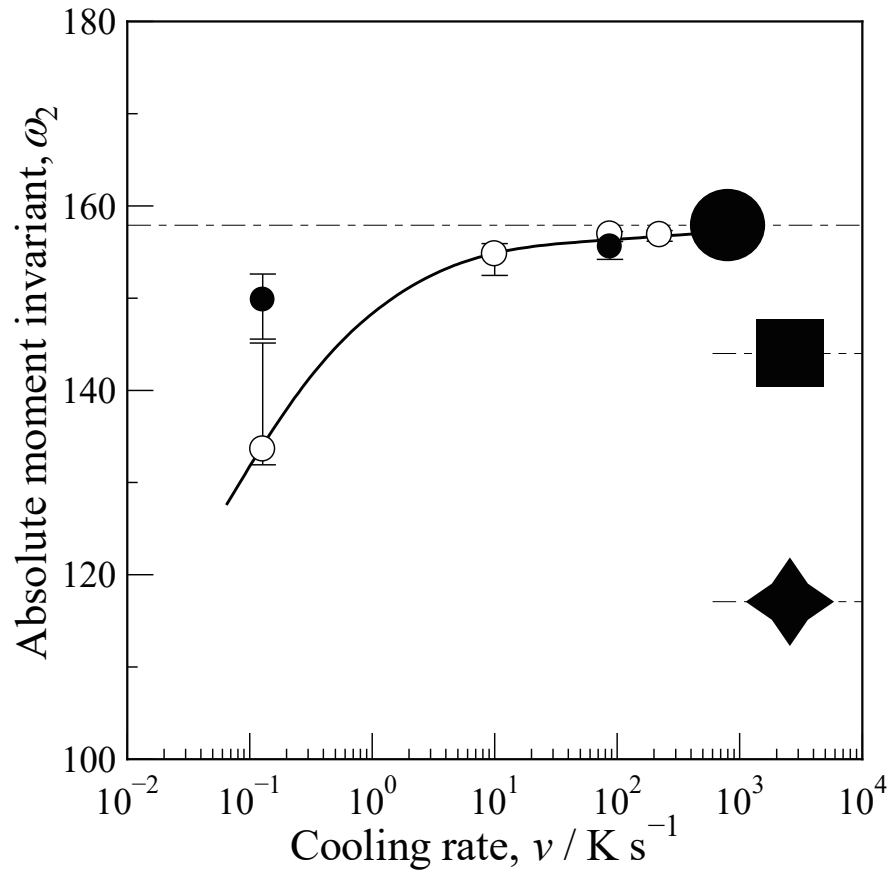


Fig. 2.12. Absolute moment invariant ω_2 values for the Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h (open) and for those aged at 1173 K for 100 h (solid) after the solution treatment.

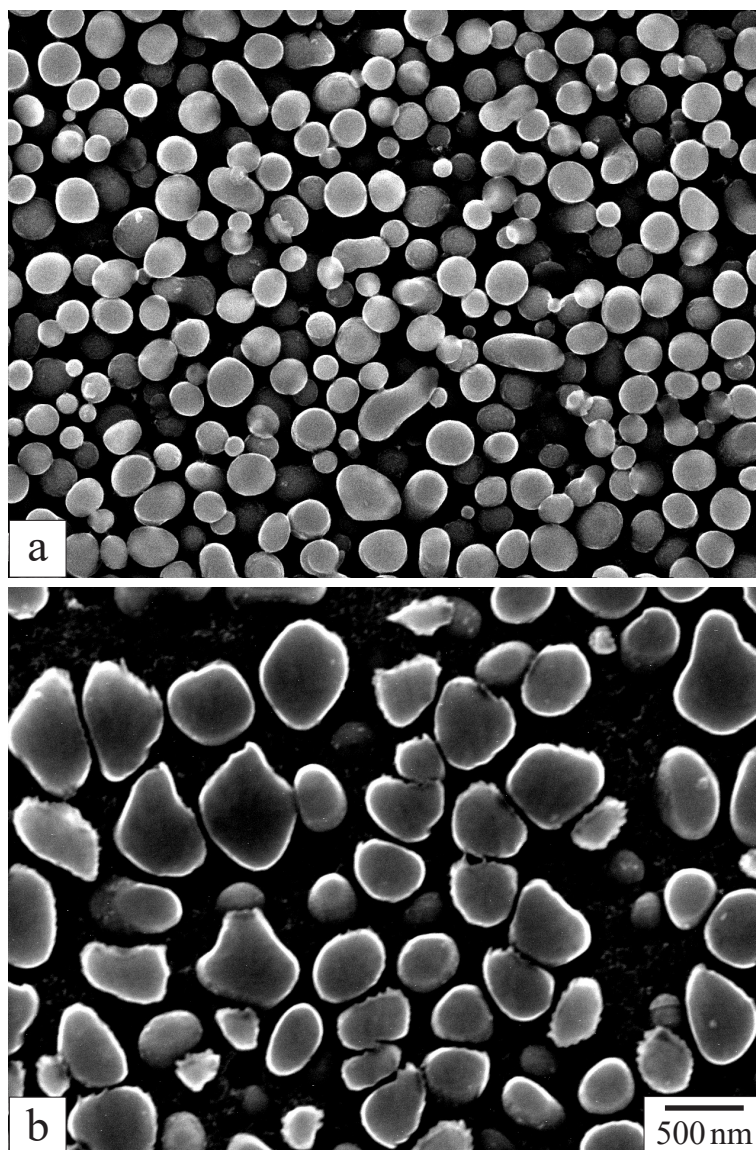


Fig. 2.13. Field-emission scanning electron microscopy images of Udimet 720Li specimens aged at 1173 K for 100 h after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by (a) oil quenching and (b) furnace cooling.

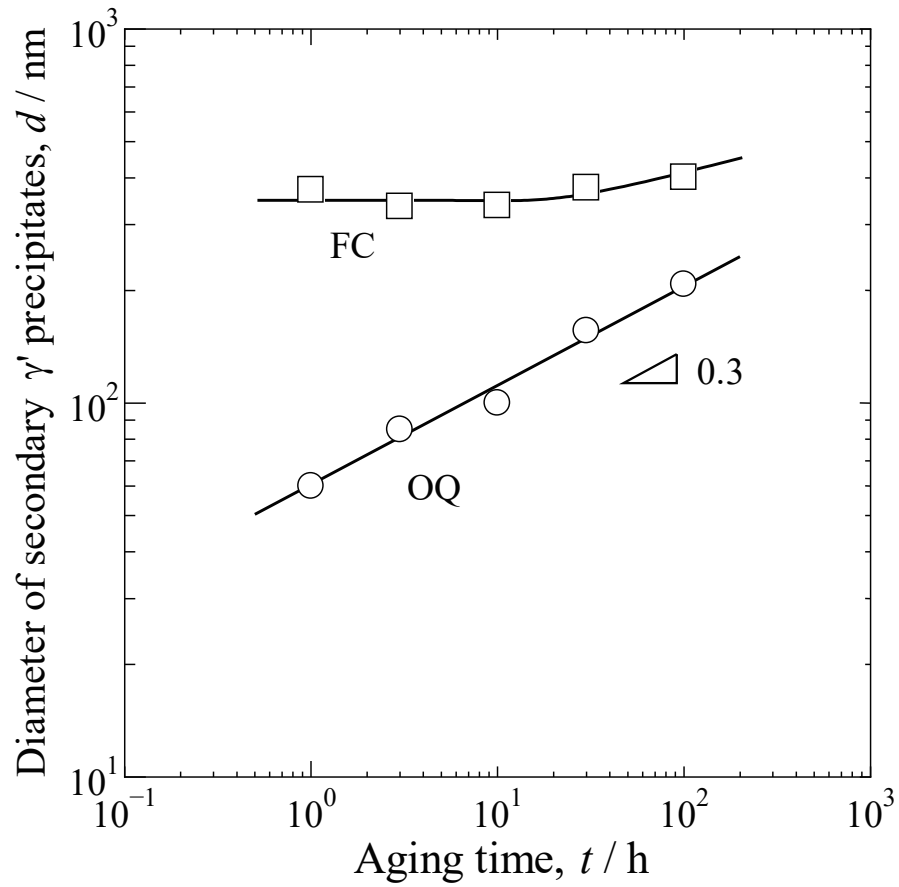


Fig. 2.14. Change in the diameter of the secondary γ' precipitates during isothermal aging at 1173 K for the Udimet 720Li specimens after the solution treatment at 1473 K for 1 h followed by oil quenching (OQ) and furnace cooling (FC).

第 3 章

鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 における 等温時効熱処理中の微細組織変化

3.1 緒言

第2章では、航空機ジェットエンジンのタービンディスク材に適用されている代表的な鍛造 Ni 基超合金であり、 γ' 相体積率が 45% と非常に高く、また、ミスフィットが非常に小さい Udimet 720Li について、溶体化熱処理後の種々の冷却速度における γ' 析出組織およびその後の時効熱処理による組織を詳細に観察した。その結果、溶体化熱処理後の冷却速度が速いとき、二次 γ' 相粒子サイズは 100 nm 未満と小さく、ほぼ球状の形状を呈する一方で、炉冷のように冷却速度が遅いとき、二次 γ' 相粒子サイズは約 500 nm と大きく、粒子形状はオクトデンドライト形状となる。その後、それぞれの冷却材に対して時効熱処理を施すと、時効熱処理前の時点で二次 γ' 相粒子がオクトデンドライト形状を示した炉冷材においても、粒子形状が球状へと近づくことが明らかとなった。このように、Udimet 720Li では時効熱処理に伴い球状形状が安定化するような組織変化を示すが、全ての鍛造 Ni 基超合金が Udimet 720Li と同様に時効に伴い球状化するとは限らない。 γ' 相体積率が約 50% の IN738LC では、時効初期にて立方体状を示す二次 γ' 相粒子が時効後期では球状へと変化する。反対に、 γ' 相体積率が約 20% の Nimonic 90 では、時効初期において球状を示す二次 γ' 相粒子が、時効後期では立方体状へと変化的ことが確認されている[1]。また、ジェットエンジンタービンブレード材に適用される γ' 相体積率を高めた合金では、格子ミスフィットが大きいほど粒子形状は立方体状へと近づくことが知られている[2]。したがって、等温時効熱処理に伴う γ' 相の微細組織変化に対し、 γ' 相体積率および格子ミスフィットは重要な役割を持つことが示唆される。

本章では、Udimet 720Li に比べて γ' 相体積率およびミスフィットをわずかに変化させた鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 を供試合金として選定する。なお、Udimet 520 の γ' 相体積率は 31% であり[3]、格子ミスフィットは 0.1% 程度となる[4]。本合金に対して、第2章と同様に、溶体化熱処理後の冷却速度を、水冷 (冷却速度: 220 K s^{-1}) から炉冷 (0.13 K s^{-1}) まで様々に変えた複数の試料を作製する。これらの試料に対して等温時効熱処理を施し、等温時効熱処理中の微細組織変化を調査する。そして、等温時効熱処

理中の微細組織変化過程に及ぼす溶体化熱処理後冷却速度の影響を明らかにする．なお、本研究では、マルチモーダルな γ' 組織を可能な限り簡素化して議論を進めるために、溶体化熱処理を意図的にソルバス温度以上にて実施し、一次 γ' 相粒子が金属組織中に残存しないように溶体化熱処理条件を選定することとする．

3.2 実験方法

供試合金は鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 であり、その合金組成を **Table 3.1** に示す．本合金中には、 γ' 相の構成元素である Al および Ti がそれぞれ 2.1 および 3.1 mass% 添加されている．本合金は、真空誘導溶解 (Vacuum Induction Melting: VIM) およびエレクトロンスラグ溶解 (Electron Slag Remelting: ESR) の二段溶解を施した後、高速四面鍛造により直径 90 mm の円柱状に鍛伸し、そのビレットを受取材とした．受取材から $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ の立方体状試料を切出し、温度範囲 1353–1413 K にて $1.4 \times 10^4 \text{ s}$ (4 h) の溶体化熱処理後、水冷 (WQ; 220 K s^{-1})、油冷 (OQ; 87 K s^{-1})、空冷 (AC; 10 K s^{-1}) および炉冷 (FC; 0.13 K s^{-1}) にて冷却を行った．これら溶体化熱処理後に連続冷却を施した試料について、温度 973–1173 K にて 1.1×10^3 – $3.6 \times 10^6 \text{ s}$ (0.3–1000 h) の時効熱処理を施した．

受取材、溶体化熱処理材および時効熱処理材の立方体状試料をビレット鍛伸方向に対し平行に切断し、埋込後、エメリー紙およびアルミナスラリーによる機械研磨を行った．熱湯浴中に保持したクロム酸飽和リン酸溶液中にて、腐食電流約 10 mA にて 30 s の電解腐食を施し、電界放出形走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) による組織観察を行った．なお、FE-SEM 観察にあたっては、多結晶組織の中で観察方位が [100] 方位に近い結晶粒を選択して観察を行った．

立方体状試料から直径 3 mm の円盤状薄膜試料を切出し、機械研磨により薄膜厚さを $120 \text{ }\mu\text{m}$ とした後、ツイングジェット式電解研磨装置を用いて、10 vol% 過塩素酸–90 vol% エチルアルコール混合溶液中にて電解研磨を施した．電解研磨条件は、温度 243 K にて電圧を 25 V としており、この時の研磨電流は約 30 mA となる．電解研磨により孔をあけた薄膜試料について、高分解能電子顕微鏡 (High-Resolution Transmission

Electron Microscopy: HRTEM) にて微細組織観察を行った。HRTEM 観察にあたっては FEI 社製の収差補正走査透過型電子顕微鏡 Titan³ G2 60-300 を用い、加速電圧は 300 kV としている。

硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を用い、測定荷重は 9.8 N、荷重保持時間は 10 s としている。各試料について 7 点の測定を行い、最大値と最小値を除いた 5 点の平均値から硬さを求めた。本研究ではいずれの試料においても、結晶粒内に圧痕を落とすように留意している。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 受取材ビレットの微細組織

Udimet 520 受取材ビレットの FE-SEM 組織を **Fig. 3.1** に示す。鍛造 Ni 基超合金の場合、溶体化熱処理温度にて溶解せずに残存した γ' 相を一次 γ' 相、溶体化熱処理温度からの冷却中の高温度域にて析出する γ' 相を二次 γ' 相、および、冷却中の低温度域にて析出する極めて微細な γ' 相を三次 γ' 相と称する[3,5]。Fig. 3.1 中の結晶粒界において粒子径約 500 nm の塊状の一次 γ' 相が認められる。これに対し、結晶粒内では、粒子径約 150 nm の微細な二次 γ' 相が高密度に析出していることが見て取れる。なお、母相 γ 相の結晶粒は等軸的であり、その結晶粒径はビレット全体において約 140 μm となっている。

受入材に対し温度 1353–1413 K にて 4 h の溶体化熱処理を施した時の、母相 γ 相の結晶粒径と溶体化熱処理温度との関係を **Fig. 3.2** に示す。溶体化熱処理温度が 1373 K 以下において、母相 γ 相の結晶粒径は約 140 μm にて一定となる。これに対し、1373 K を超えると結晶粒径は温度の増加に伴い単調に増加し、1413 K において 280 μm となる。Udimet 520 において、1373 K 以下の温度領域では、結晶粒界上に存在する一次 γ' 相によるピン留めにより結晶粒の粗大化が抑制されるのに対し、1373 K を超える温度領域においては、一次 γ' 相粒子が溶解し γ 結晶粒の粗大化が容易に生じるものと推察される。以上の結果から、一次 γ' 相粒子を完全に溶解し γ 単相組織を得ることを目的

として、本研究では 1393 K/4 h にて溶体化熱処理を行うこととする。

3.3.2 時効硬化挙動

Udimet 520 の時効硬化挙動を明らかにするために、溶体化熱処理材および時効熱処理材について硬さ測定を行った。1393 K/4 h の溶体化熱処理を施し、その後 4 つの異なる冷却速度にて冷却した試料について、1173 K にて最長 1000 h の時効熱処理を施した。得られた時効硬化曲線を **Fig. 3.3** に示す。溶体化熱処理後 WQ により冷却した試料では、冷却後の硬さは Hv 222 となる。時効時間が 0.3 h 以下の短時間において硬さが急激に増加し、時効時間 1 h において Hv 358 の最大値を示す。その後、時効時間の増加に伴い硬さは単調に減少し、最も長時間の 1000 h において硬さは Hv 319 となる。

OQ 材および AC 材と、溶体化熱処理後の冷却速度が遅くなるに伴い、冷却後の硬さは単調に増加し、溶体化熱処理後 AC により冷却した試料では、冷却後の硬さは Hv 327 と WQ の場合に比べ硬さは 105 も高くなる。これは、溶体化熱処理後の冷却速度が遅くなると、冷却中に結晶粒内に二次 γ' 相粒子が析出するためと考えられる。AC 材において、時効に伴い硬さは緩やかに増加し、時効時間 3 h において Hv 357 の最大値を示す。その後、WQ 材の場合と同様に、時効時間の増加に伴い硬さは単調に減少し、時効時間 1000 h において硬さは Hv 305 となる。

溶体化熱処理後 FC により冷却した試料では、冷却後の硬さは Hv 325 となる。この値は、AC により冷却した試料の値に非常に近い。ところが、FC 材では、時効時間の増加に伴い硬さは減少し、時効時間が 0.3–30 h の時間域において硬さが約 Hv 300 にて停滞する。その後、100 h において硬さは増加し、300 h 以上の長時間において、FC 材の硬さは WQ 材および AC 材の値に極めて近くなる。

3.3.3 等温時効熱処理中の微細組織変化

前項における硬さ結果から、Udimet 520 を溶体化熱処理した後に、水冷 (WQ) およ

び空冷 (AC) を施した試料では、その後の時効熱処理中に時効硬化挙動を示すのに対し、炉冷 (FC) した試料では時効硬化挙動を示さないことが明らかとなった。本項では、時効硬化挙動を示す WQ 材、および、時効硬化挙動を示さない FC 材について、時効熱処理中の微細組織変化を明らかにする。

(A) WQ 材

時効硬化曲線において、硬さの増加は析出の開始に対応することが一般に知られている[3]。溶体化熱処理後 WQ により冷却した試料では、1173 K における時効熱処理において 0.3 h 以下の短時間で硬さが急激に増加する (Fig. 3.3)。WQ 材の時効初期における微細組織変化を明確化するために、WQ 材の亜時効条件である 973 K/1 h 時効材における HRTEM 像を、制限視野回折図形 (Selected Area Diffraction Pattern: SADP) とあわせて Fig. 3.4(a) に示す。なお、電子線の入射方向は母相 γ 相に対して $\mathbf{B}=[001]$ としており、主な回折斑点に指数を付記している。本時効熱処理材では、黄色い矢印にて示すように、母相 γ 相中に二原子ごとに格子点が暗色となる領域が認められる。SADP 中には赤い矢印にて示すように、規則構造に由来する超格子回折スポットが認められることから、試料中に γ' 相が析出しているものと判断される。

画像を観察し易くするために、Fig. 3.4(a) を高速フーリエ変換 (Fast-Fourier Transformation: FFT) することにより得られる FFT 像において、母相 γ 相の周期構造に由来する高強度点以外をマスキングし、これを逆変換した。得られた逆フーリエ変換 (Inverse Fast-Fourier Transformation: IFFT) 像を Fig. 3.4(b) に示す。母相 γ 相中に、二原子ごとに格子点が暗色となる領域がより明確に認められるようになる (黄色い矢印)。これに加え、白い矢印にて示すように、二原子ごとに格子点が暗色となる特徴が明確ではない粒子も見られるようになる。この結果から、本合金における γ' 相の析出初期においては、 $L1_2$ 構造における規則度の高い γ' 析出粒子と規則度の低い γ' 析出粒子が混在するものと考えられる。また、Fig. 3.4(b) から、 γ' 相粒子は直径約 3 nm の球状で母相 γ 相に対して整合に析出しており、 γ' 相の粒子間距離は約 2 nm と見積もられる。

WQ 材を、過時効条件である 1173 K/10–1000 h の時効熱処理を施した時の FE-SEM 組織を **Fig. 3.5** に示す。過時効段階初期である 10 h 時効材 (**Fig. 3.5(a)**) において、サイズが約 100 nm の二次 γ' 相粒子が結晶粒内に均一に析出するモノモーダルな組織となる。また、二次 γ' 相粒子の析出密度は、 $2.4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ と測定された。これに対し、過時効段階後期の 1000 h 時効材 (**Fig. 3.5(b)**) では、二次 γ' 相粒子のサイズは約 400 nm にまで増加し、析出密度は $1.8 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ にまで著しく低下し、複数の二次 γ' 相粒子が一つの方向に配列する特徴が認められるようになる。なお、二次 γ' 相粒子の形状は、1173 K/10 h 時効材において球状であるのに対し、時効時間の増加に伴い「球状と立方体状の中間的形状」に移り変わることが見て取れる。

時効硬化挙動を示す WQ 材および AC 材の過時効条件である 1173 K/3–1000 h における二次 γ' 相粒子の平均サイズ, d , を、時効時間, t , に対して整理したグラフを **Fig. 3.6** に示す。なお、「球状と立方体状の中間的形状」を有する二次 γ' 相粒子のサイズを定量化するにあたって、同一面積となる円の直径を d として用いている。WQ 材において、過時効段階初期である 3 h 時効材における二次 γ' 相粒子の平均サイズは 69 nm である。時効時間の増加に伴い二次 γ' 相粒子の平均サイズは単調に増加し、最も長時間の 1000 h では 427 nm にまで達する。

過時効段階全域において、二次 γ' 相粒子の平均サイズは時効時間に対し、傾き 0.33 の直線にて整理される。この値は、オストワルド成長[6,7]により粗大化が進行する時の値に等しい[8–10]。AC 材における二次 γ' 相粒子サイズは、同一時効時間について比較すると WQ 材に比べわずかに小さいものの、過時効段階における直線の傾きは、WQ 材の場合と同様に 0.33 となる。以上の組織観察結果から、時効硬化挙動を示す WQ 材および AC 材では、時効初期において球状の二次 γ' 相の析出が生じ、過時効段階において、二次 γ' 相粒子は球状から「球状と立方体状の中間的形状」に遷移しながらオストワルド成長により粗大化することが明らかとなった。

(B) FC 材

溶体化熱処理後 FC により冷却した試料では、1173 K における時効熱処理において時効時間の増加に伴い硬さは減少し、WQ 材および AC 材と異なり時効硬化挙動を示さない。FC の冷却まま材における FE-SEM 組織を **Fig. 3.7** に示す。一辺が約 200 nm のオクトデンドライト状[11–13]の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出している。また、二次 γ' 相粒子の間に約 10 nm の微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出していることが認められる。

1173 K/1–1000 h 時効材における FE-SEM 組織を **Fig. 3.8** に示す。硬さが約 Hv300 にまで低下する 1173 K/1 h 時効材 (**Fig. 3.8(a)**) では、二次 γ' 相粒子は約 400 nm にまでサイズを増してオクトデンドライト形状を維持する（緑色の矢印）と共に、一部の二次 γ' 相粒子において側面から内部に向かって深い切込みが入り（赤い矢印）、一つの粗大な二次 γ' 相粒子が複数の粒子にスプリッティング[14,15]する（黄色い矢印）。なお、スプリッティングした二次 γ' 相粒子は「球状と立方体状の中間的形状」を呈する。また、FC まま材において認められた微細な三次 γ' 相粒子はほとんど観察されなくなる。

時効時間が 10 h にまで増加すると (**Fig. 3.8(b)**)、スプリッティングした二次 γ' 相粒子は「球状と立方体状の中間的形状」を維持したまま、粒子径が約 400 nm にまで増加する。時効時間が 100 h において (**Fig. 3.8(c)**)、二次 γ' 相粒子の形状は、オクトデンドライト状に移り変わり（緑色の矢印）、深い切込みが入る（赤い矢印）と共に、二次 γ' 相粒子は再びスプリッティングする（黄色い矢印）。最も長時間の 1000 h 時効材 (**Fig. 3.8(d)**) では、10 h 時効材 (**Fig. 3.8(b)**) と同様に、粒子径約 400 nm の二次 γ' 相粒子が「球状と立方体状の中間的形状」を呈して均一に分布している。以上のように、FC 材の時効熱処理中では、二次 γ' 相粒子サイズの単調な増加は見られず、①オクトデンドライト形状を呈する二次 γ' 相粒子が、「球状と立方体状の中間的形状」を呈する粒子にスプリッティングすること、および、②中間的形状を呈する二次 γ' 相粒子が粗大化し、オクトデンドライト形状に移り変わること、という二種類の形状変化が交互に生じることが明らかとなった。

FC まま材、および、FC 後 1173 K 時効熱処理材における二次 γ' 相の粒子形状を、時

効時間に対して定量的に評価する。球状，立方体状に加えオクトデンドライト状を含む多様な γ' 相粒子形状を定量的に評価するにあたり，MacSleyne らは絶対モーメント不変量 ω_1 および ω_2 値を用いた数学的手法が有効であることを示し[16]，鍛造 Ni 基超合金においてその解析手法の有用性が示されている[17–19]。FC 後，1173 K/100 h の時効熱処理を施した試料における (ω_1, ω_2) プロットの結果を，一例として **Fig. 3.9** に示す。ここで，横軸の ω_1 値は真円形状の場合に最大値 4π を示し，粒子のアスペクト比の増加に伴い単調に減少する。また， ω_1 値は粒子形状が真円から正方形さらにオクトデンドライト形状に移り変わることによって減少する。これに対し，縦軸の ω_2 値は粒子の形状が真円状の場合に最大値 $16\pi^2$ を示し，正方形およびオクトデンドライト形状と移り変わるに伴い単調に減少し，アスペクト比には依存しない。 (ω_1, ω_2) 値は $(4\pi, 16\pi^2)$ を最大値とし，**Fig. 3.9** 中において影をつけた領域内をとることができる。

1173 K/100 h 時効材にて得られた二次 γ' 相粒子の (ω_1, ω_2) プロットの数 は 206 個であり，これらを **Fig. 3.9** 中に白丸にて示す。なお，一つのプロットは一つの二次 γ' 相粒子に対応している。本時効材にて得られる (ω_1, ω_2) プロットは， ω_1 および ω_2 値ともに定義域内の高数値側に位置する。すなわち， ω_1 値は 10.5 から定義域上限である 4π (~ 12.5) までの範囲に，また， ω_2 値は 120 から定義域上限の $16\pi^2$ (~ 157.9) までの範囲に，プロットは高い密度で集中し，プロットの大半は定義域右端の放物線近傍に位置している。観察されるすべての二次 γ' 相粒子の形状を代表する (ω_1, ω_2) 値を特定するために，206 個のプロットが最も集中して存在する位置として中央値を求め，その値を **Fig. 3.9** 中に白四角にて示す。得られた中央値は $(\omega_1, \omega_2) = (11.2, 134.2)$ となる。

FC まま材，および，FC 後 1173 K 時効熱処理材における二次 γ' 相粒子形状の中央値を， (ω_1, ω_2) 図中に総括したグラフを **Fig. 3.10** に示す。なお，**Fig. 3.10** は， (ω_1, ω_2) プロットにおける定義域の高数値側の領域を拡大して示している。FC まま材において，中央値は $(\omega_1, \omega_2) = (11.3, 142.6)$ となる (プロット A)。時効時間 3 h 以下の短時間時効熱処理材におけるプロット (B, C, D) は，プロット A の近傍に位置するのに対し，10

h 時効材 (E) において中央値は $(\omega_1, \omega_2) = (12.1, 153.8)$ と、A-D のプロットに対して (ω_1, ω_2) の定義域の右端を右上方向に大幅に移動する。時効時間が 30 h (F) および 100 h (G) とさらに増加すると、プロットは左下方向に大幅に移動し A-D の近傍に戻る。そして、長時間である 300 h (H) および 1000 h (I) 時効材では、プロットは再び右上方向に大幅に移動する。以上の組織解析結果から、時効硬化挙動を示さない FC 材では、冷却時においてオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出し、時効熱処理中に新たな析出は生じず、二次 γ' 相粒子は、アスペクト比の小さい状態を維持したまま、オクトデンドライト形状、および、「球状と立方体状の中間的形状」、という二種類の形状を往復することが明らかとなった。

3.3.4 等温時効熱処理中における二次 γ' 相粒子の形状変化

Udimet 520 を 1393 K/4 h にて溶体化熱処理後、WQ および FC にて連続冷却した試料を、1173 K にて等温時効熱処理した時の、二次 γ' 相粒子の形状変化を模式的に示した図を Fig. 3.11 に示す。Udimet 520 において、溶体化熱処理後の冷却速度が WQ-AC と比較的速い場合、連続冷却中または時効熱処理初期において球状の二次 γ' 相粒子が析出し、過時効段階において、二次 γ' 相粒子は球状から「球状と立方体状の中間的形状」に移り変わりながらオストワルド成長により粗大化する (Fig. 3.11 中 (i))。これに対し、冷却速度が最も遅い FC 材では、冷却まま材において二次 γ' 相粒子はオクトデンドライト形状を呈し (ii)、その後の時効熱処理中において二次 γ' 相粒子における切込みが深くなり (iii)、ついにはスプリッティングするに至る (iv)。ここで、スプリッティングした後の γ' 相粒子は「球状と立方体状の中間的形状」を呈し、その後の時効熱処理に伴い形状を保ったままサイズを増す (v)。FC 材では、時効熱処理中に、(ii)-(v) に示す粗大化およびスプリッティングのサイクルを繰り返す。

Ni 基超合金における γ' 相粒子のスプリッティング現象[14,15]は、溶体化熱処理後の連続冷却中（鍛造合金 Nimonic 115[20]、鋳造合金 IN738LC[21]）および等温時効熱処理中（粉末冶金合金 RR1000[22]）において生じることが、これまでに報告されている。

Nimonic 115, IN738LC および RR1000 における γ' 相体積率は、それぞれ 60%, 50% および 46% と大きい[3] のに対し、本研究では、 γ' 相体積率が 32% である Udimet 520 においてスプリッティング現象が確認された。 γ' 相体積率をさらに低めた鍛造 Ni 基超合金においても、スプリッティング現象が生じるか否かを検証するために、 γ' 相体積率が 20% である Alloy 80A[3] (Ni-19.2Cr-1.4Al-2.2Ti, mass%) について溶体化熱処理後に連続冷却を行い、その後の等温時効熱処理中における微細組織変化を調査した。

Alloy 80A を 1423 K/1 h にて溶体化熱処理を施した後に、冷却速度 0.013 K s^{-1} にて連続冷却した時の、冷却まま材における FE-SEM 組織を **Fig. 3.12(a)** に示す。なお、冷却速度 0.013 K s^{-1} は、FC の冷却速度 0.13 K s^{-1} に比べ十分の一の極めて遅い冷却速度である。冷却まま材における二次 γ' 相粒子のサイズは約 200 nm であり、 γ' 相粒子の一部はオクトデンドライト状の形状を呈している（緑色の矢印）。なお、微細な三次 γ' 相粒子は観察されない。冷却まま材に対して 1173 K/0.3 h の時効熱処理を施した試料 (**Fig. 3.12(b)**) では、二次 γ' 相粒子サイズは約 300 nm にまで増加してオクトデンドライト形状を維持する（緑色の矢印）と共に、一部の二次 γ' 相粒子において側面から内部に向かって深い切込みが入る（赤い矢印）。さらに、1173 K/1 h 時効熱処理材 (**Fig. 3.12(c)**) では、一つの粗大な二次 γ' 相粒子が複数の小さい立方体状の粒子にスプリッティングし（黄色い矢印）、個々の γ' 相粒子サイズは約 150 nm と、冷却まま材に比べ小さくなる。以上の結果から、スプリッティングは、 γ' 相体積率が高い鍛造 Ni 基超合金に特有の現象ではなく、 γ' 相体積率が 20% と低い鍛造 Ni 基超合金においても生じ得ることが明らかとなった。

γ' 相体積率が 32% である Udimet 520、および、20% である Alloy 80A のいずれの合金においても、溶体化熱処理後に極めて遅い冷却速度にて連続冷却を施すことにより、オクトデンドライト状の形状を有する γ' 相が得られる。この場合、その後の等温時効熱処理中に、 γ' 相粒子のスプリッティングが生じることが明らかとなった。これに対し、溶体化熱処理後の冷却速度が比較的速く、連続冷却後にオクトデンドライト形状の γ' 相が得られない場合では、その後の等温時効熱処理中にスプリッティングは生じ

ず、 γ' 相はオストワルド成長により粗大化する。鍛造 Ni 基超合金において、溶体化熱処理後にオクトデンドライト形状を有する γ' 相を得るための臨界の冷却速度について、 γ' 相体積率および γ - γ' 格子ミスフィットの観点から系統的に調査することは今後の課題であるといえる。

3.4 結言

本章では、溶体化熱処理後に様々な速度で連続冷却を施した鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 について、その後の等温時効熱処理中における時効硬化挙動および微細組織変化を調査し、以下の結果を得た。

- (1) Udimet520 の結晶粒径は、1373 K 以上の温度領域において、溶体化熱処理温度の増加に伴い単調に増加する。これは、結晶粒界上に析出している一次 γ' 相粒子が、1373 K にて溶解することを示唆している。
- (2) 溶体化熱処理後、水冷および空冷を施した試料では、その後の等温時効熱処理中に時効硬化挙動を示すのに対し、炉冷した試料では等温時効初期から硬さは減少し時効硬化挙動を示さない。
- (3) 時効硬化挙動を示す溶体化熱処理後水冷材では、等温時効熱処理初期において球状の二次 γ' 相が析出し、過時効段階において、二次 γ' 相粒子は球状から「球状と立方体状の中間的形状」に移り変りながらオストワルド成長により粗大化する。
- (4) 時効硬化挙動を示さない溶体化熱処理後炉冷材では、冷却時においてオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出し、さらに、二次 γ' 相粒子の間に微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出する。等温時効熱処理中において、オクトデンドライト形状を呈する二次 γ' 相粒子における切込みが深くなり、二次 γ' 相粒子は最終的にスプリッティングするに至る。スプリッティングした後の二次 γ' 相粒子は「球状と立方体状の中間的形状」を呈し、時効熱処理に伴い形状を維持した状態で粗大化する。なお、三次 γ' 相粒子は、等温時効熱処理初期において母

相中に溶解する.

- (5) γ' 相粒子のスプリッティング現象は, 溶体化熱処理後, 極めて遅い速度にて連続冷却し, その後, 等温時効熱処理を施すことにより, γ' 相体積率が 20% である Alloy 80A においても生じることが明らかとなった.

参考文献

- [1] P. K. Footner and B. P. Richards: J. Mater. Sci. **17** (1982) 2141–2153.
- [2] J. S. Van Sluytman and T. M. Pollock: Acta Mater. **60** (2012) 1771–1783.
- [3] R. C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [4] Y. Shimanuki and H. Doi: Trans. Japan Inst. Met. **15** (1974) 24–31.
- [5] M. P. Jackson and R. C. Reed: Mater. Sci. Eng. A **259** (1999) 85–97.
- [6] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids **19** (1961) 35–50.
- [7] C. Wagner: Z. Elektrochem. **65** (1961) 581–591.
- [8] A. J. Ardell and R. B. Nicholson: Acta Metall. **14** (1966) 1295–1309.
- [9] E. A. Marquis and D. N. Seidman: Acta Mater. **49** (2001) 1909–1919.
- [10] H. Monajati, M. Jahazi, R. Bahrami and S. Yue: Mater. Sci. Eng. A **373** (2004) 286–293.
- [11] R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Eob: Acta Metall. **31** (1983) 43–53.
- [12] T. Grosdidier, A. Hazotte and A. Simon: Mater. Sci. Eng. A **256** (1998) 183–196.
- [13] A. J. Goodfellow, E. I. Galindo-Nava, K. A. Christofidou, N. G. Jones, T. Martin, P. A. J. Bagot, C. D. Boyer, M. C. Hardy and H. J. Stone: Metall. Mater. Trans. A **49** (2018) 718–728.
- [14] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng. **67** (1984) 247–253.
- [15] M. Doi: Mater. Trans. JIM **33** (1992) 637–649.
- [16] J. P. MacSleyne, J. P. Simmons and M. De Graef: Acta Mater. **56** (2008) 427–437.
- [17] Y. Yamaguchi, H. Hisazawa and Y. Terada: J. Japan Inst. Met. Mater. **82** (2018) 375–383.
- [18] Y. Yamaguchi, H. Hisazawa and Y. Terada: Mater. Trans. **60** (2019) 593–601.
- [19] H. Hisazawa and Y. Terada: J. Japan Inst. Met. Mater. **81** (2017) 244–250.
- [20] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng. **74** (1985) 139–145.
- [21] S. Behrouzghaemi and R. J. Mitchell: Mater. Sci. Eng. A **498** (2008) 266–271.

- [22] 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) 295–305.

Table 3.1. Chemical composition of Udimet 520 used in this study (in mass%).

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	C	B	Fe	Ni
Udimet 520	19.0	12.2	6.0	1.0	2.1	3.1	0.04	0.06	0.34	Bal.

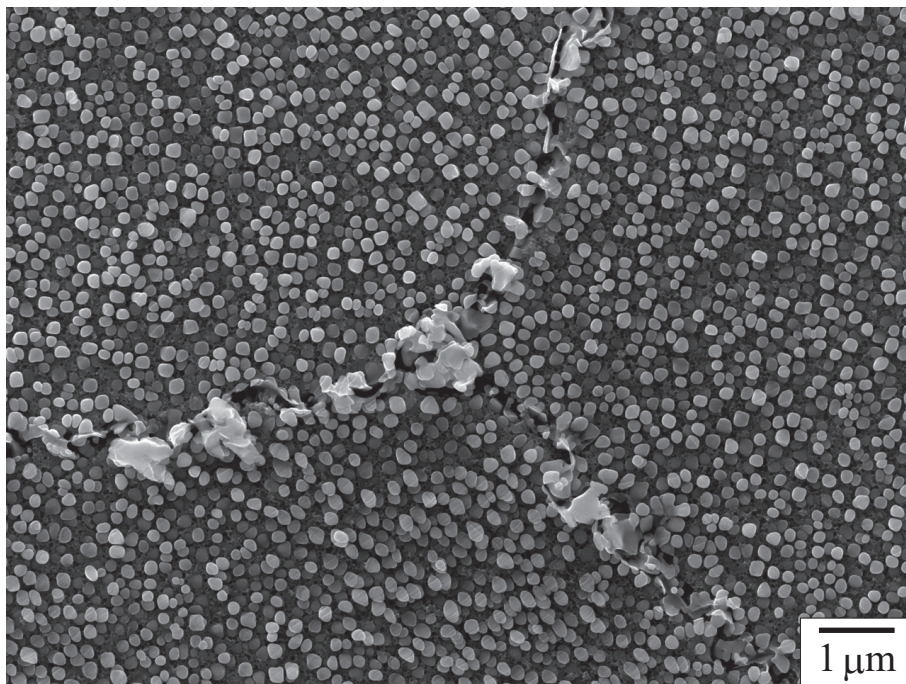


Fig. 3.1. FE-SEM image of the as-received billet of Udimet 520.

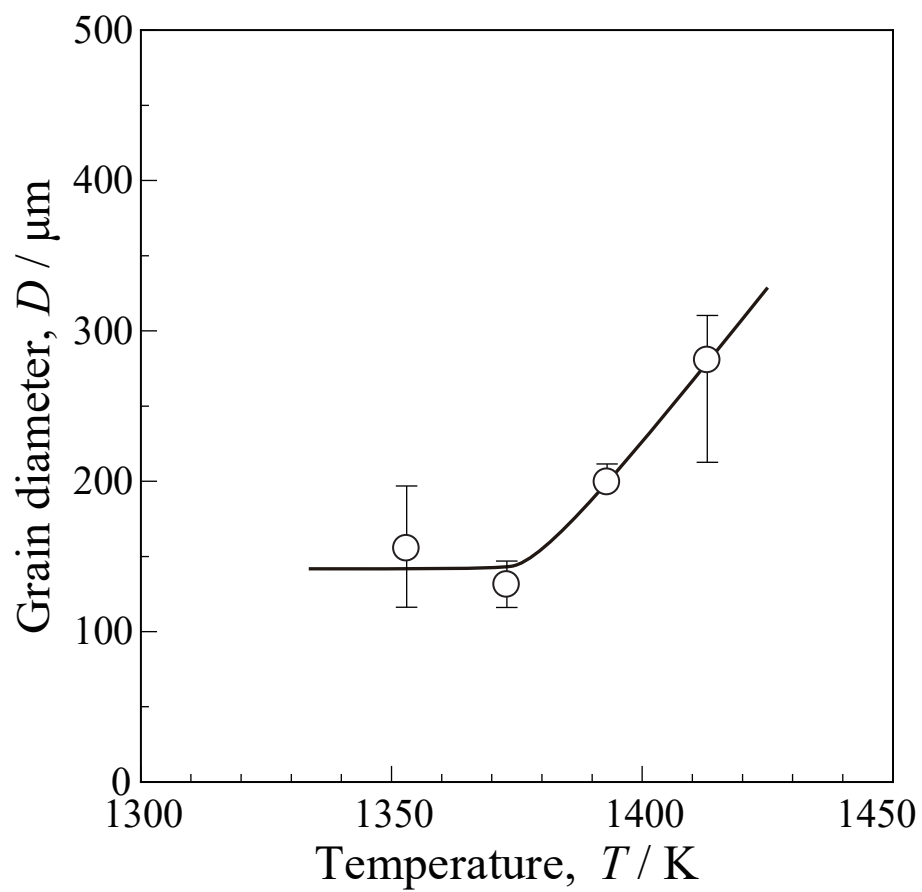


Fig. 3.2. Plots of grain diameter vs. temperature for Udimet 520 solution-treated for 4 h.

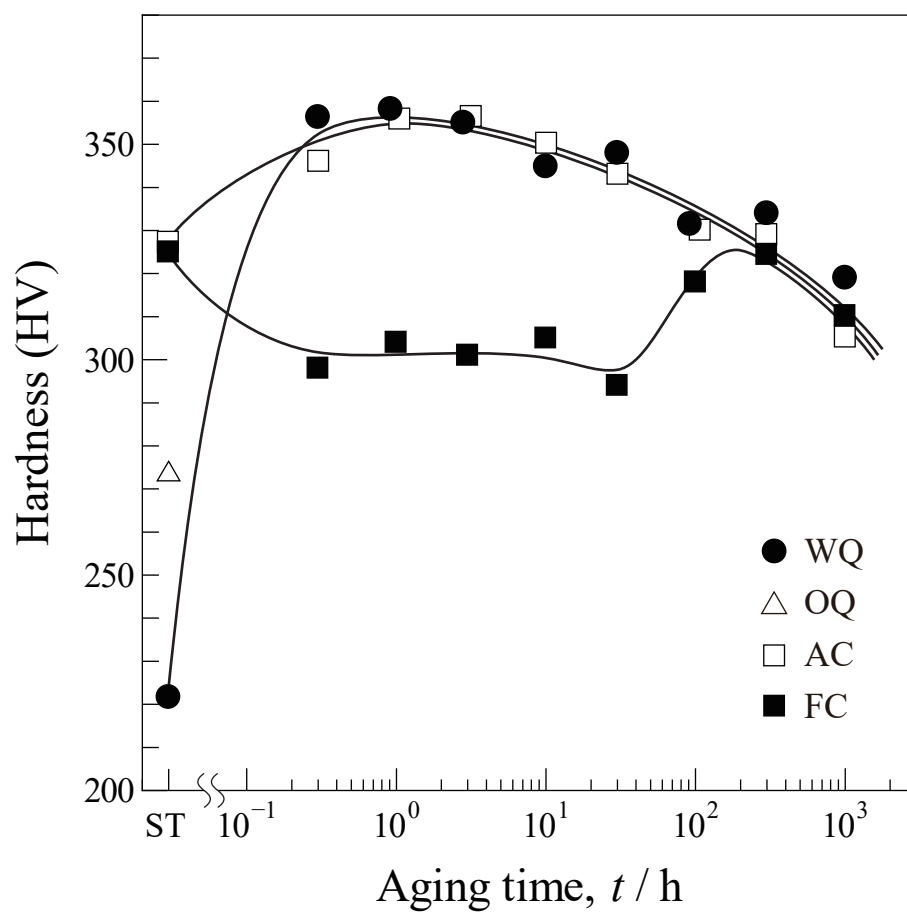


Fig. 3.3. Plots of Vickers hardness vs. aging time at 1173 K for Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h followed by WQ, OQ, AC and FC.

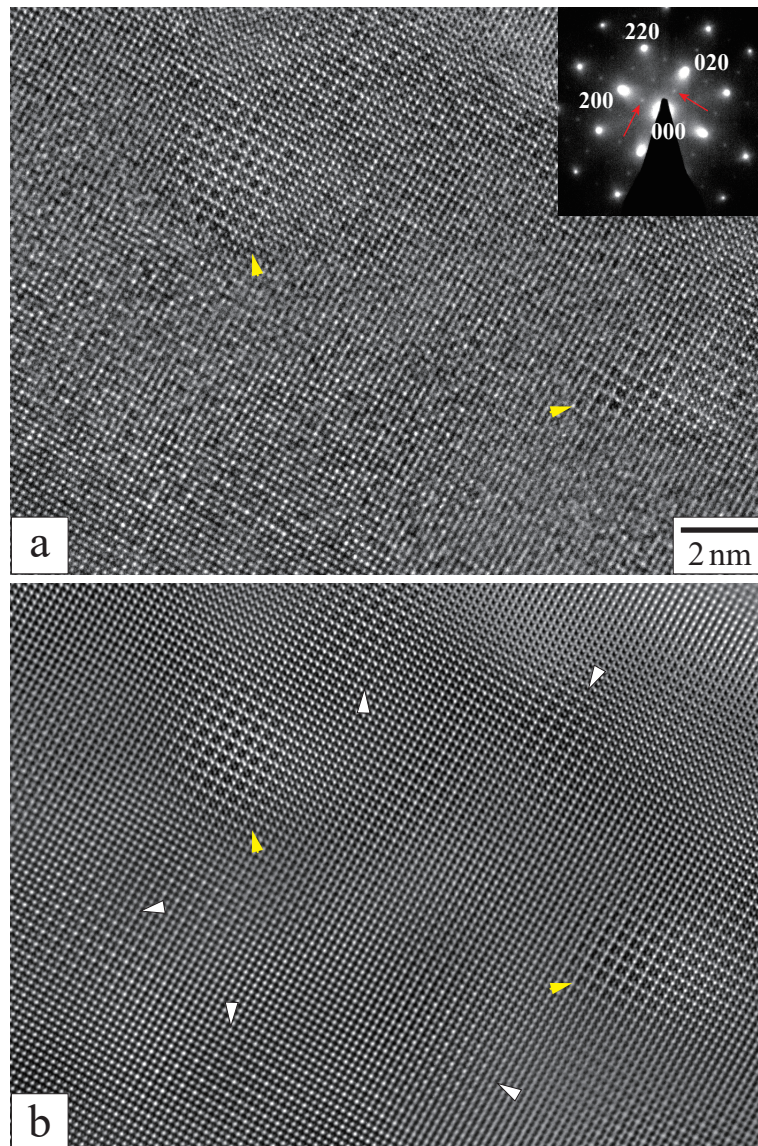


Fig. 3.4. HRTEM image of Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/WQ followed by the aging treatment at 973 K/1 h, taken with $\mathbf{B}=[001]$ (a). IFFT image of (a) is shown in (b).

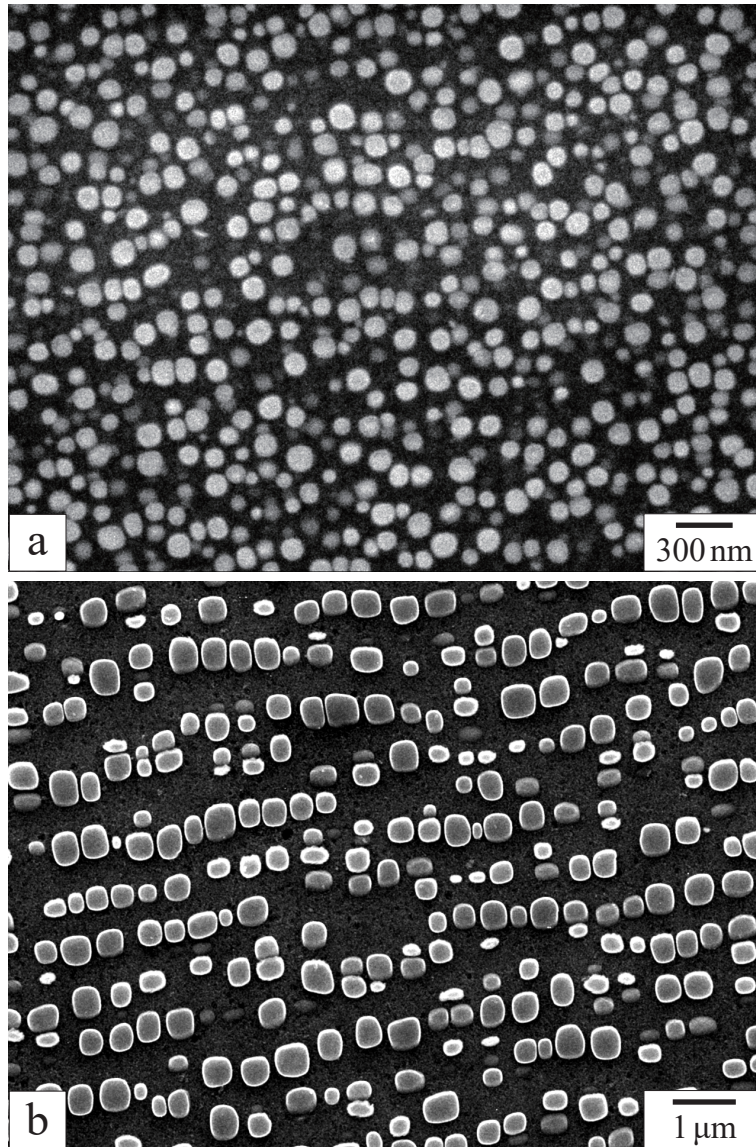


Fig. 3.5. FE-SEM images of Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/WQ followed by the aging treatment at 1173 K/10 h (a) and 1000 h (b).

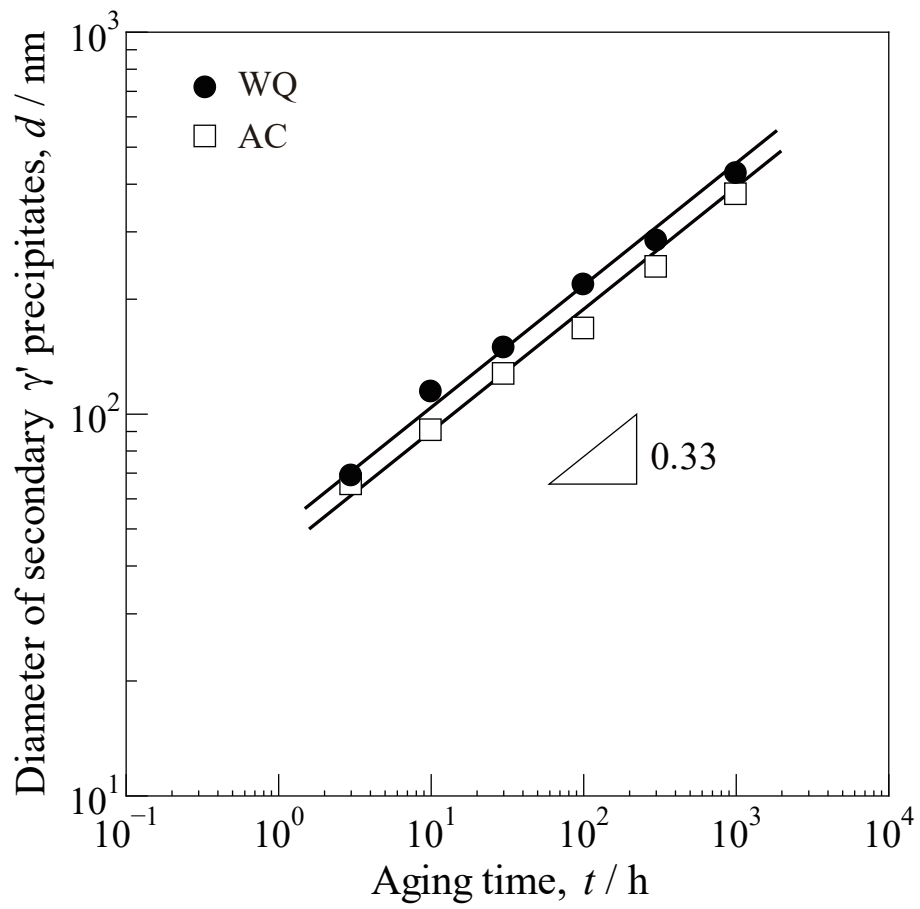


Fig. 3.6. Plots of diameter of secondary γ' precipitates vs. aging time at 1173 K for Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h followed by WQ and AC.

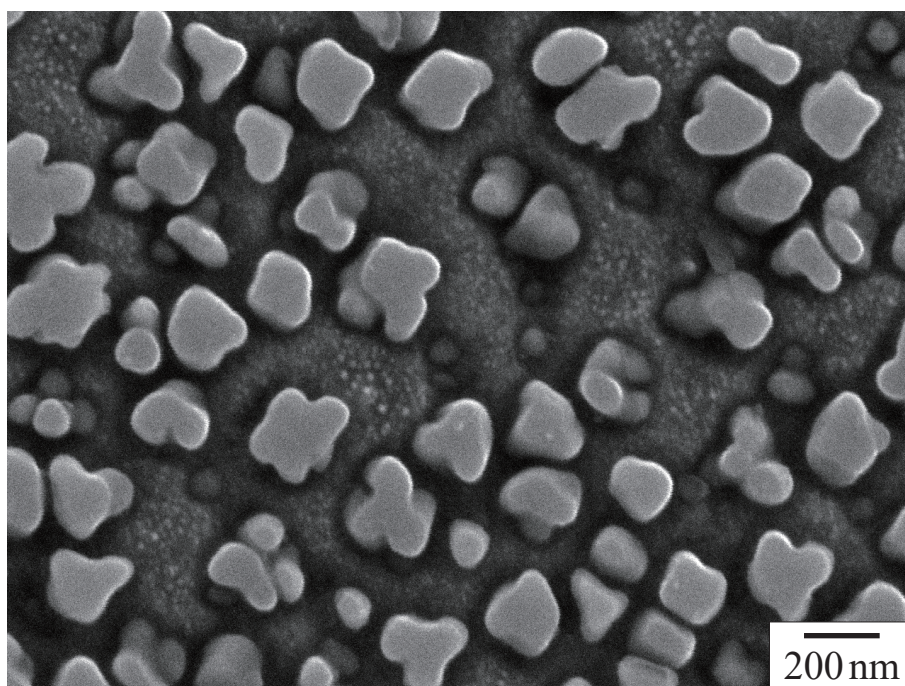


Fig. 3.7. FE-SEM image of Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h followed by FC.

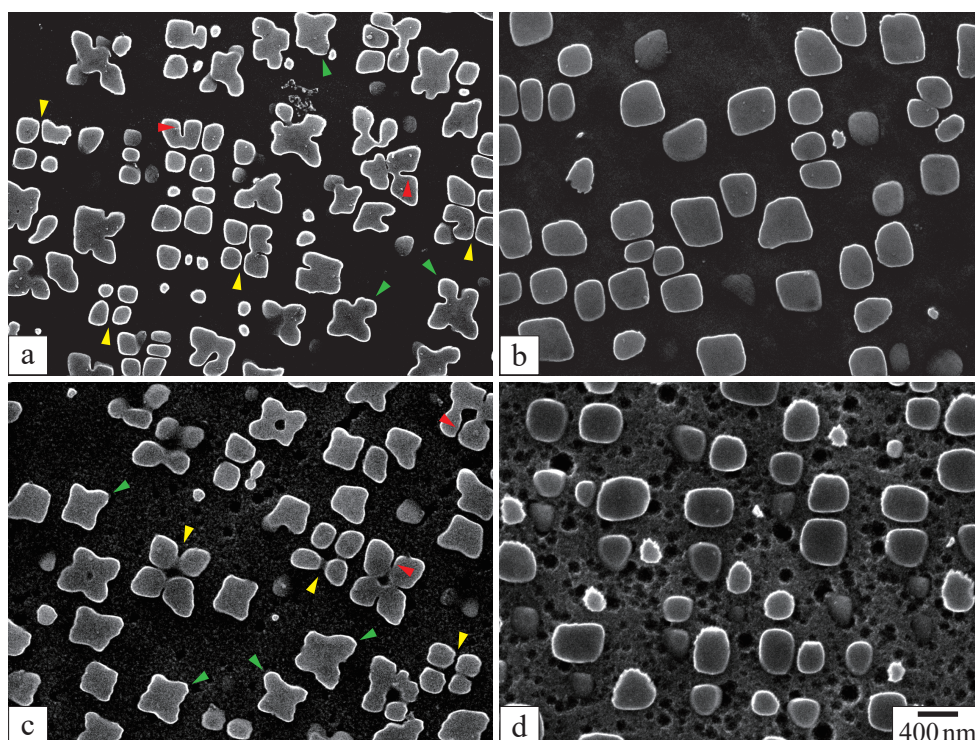


Fig. 3.8. FE-SEM images of Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/FC followed by the aging treatment at 1173 K/1 h (a), 10 h (b), 100 h (c) and 1000 h (d).

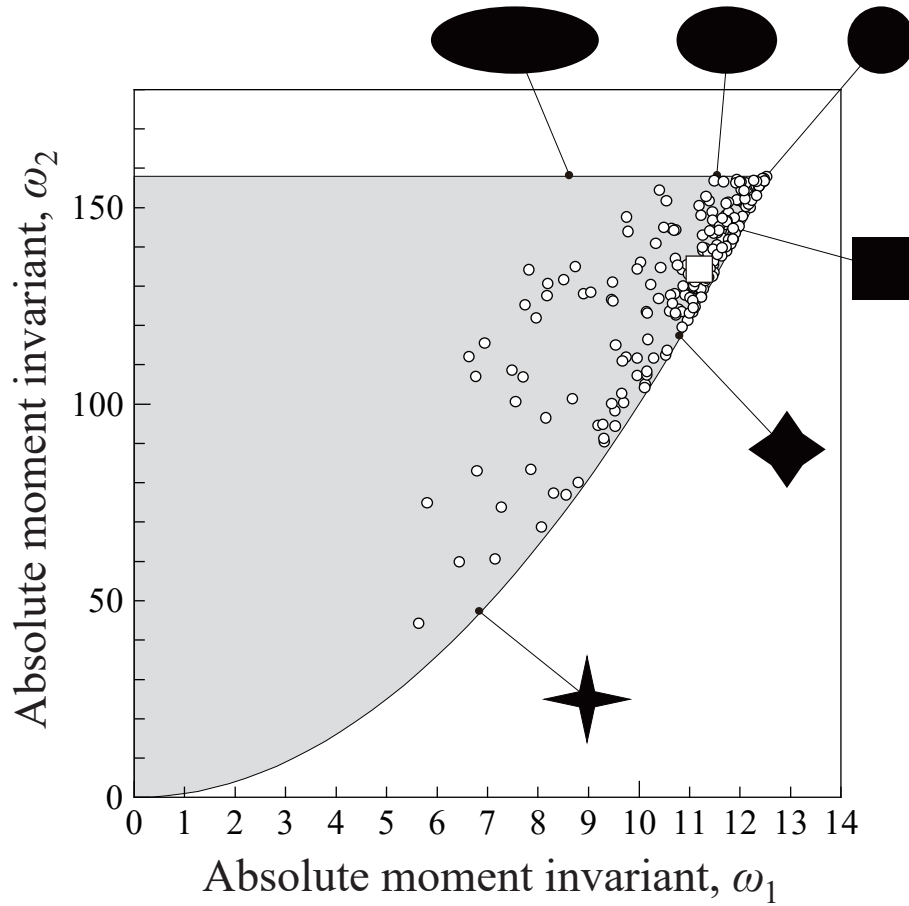


Fig. 3.9. Geometrical locations in the 2-D moment invariant plane (ω_1 , ω_2). In the (ω_1 , ω_2) plane, all 2-D shapes must fall inside the gray region. The rightmost parabola indicates the high symmetry shapes. The open circles indicate the ω_1 – ω_2 plots of secondary γ' precipitates observed in Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/FC followed by the aging treatment at 1173 K/100 h, in which the number of data is 206. The open square means the median of all the ω_1 – ω_2 data, where $\omega_1 = 11.2$ and $\omega_2 = 134.2$.

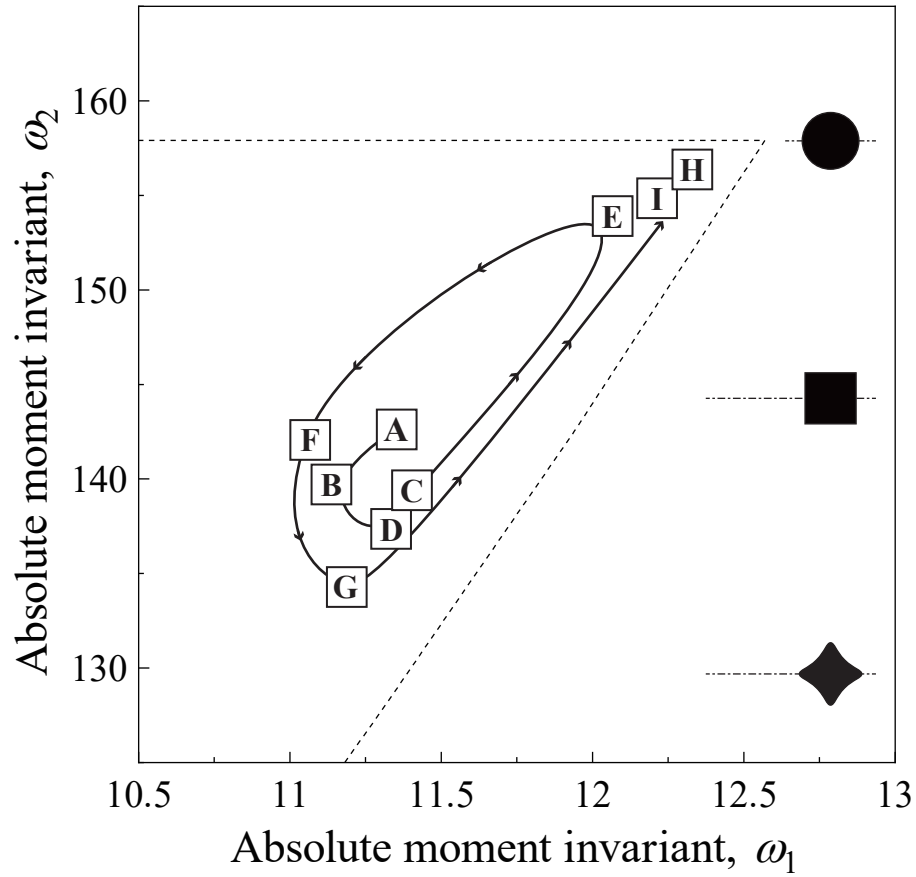


Fig. 3.10. Plots of the median of ω_1 – ω_2 data for Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/FC followed by the aging treatment at 1173 K. The plot A is the median for the as-cooled specimen, and the plots B (0.3 h), C (1 h), D (3 h), E (10 h), F (30 h), G (100 h), H (300 h) and I (1000 h) are the data for the specimens aged at 1173 K.

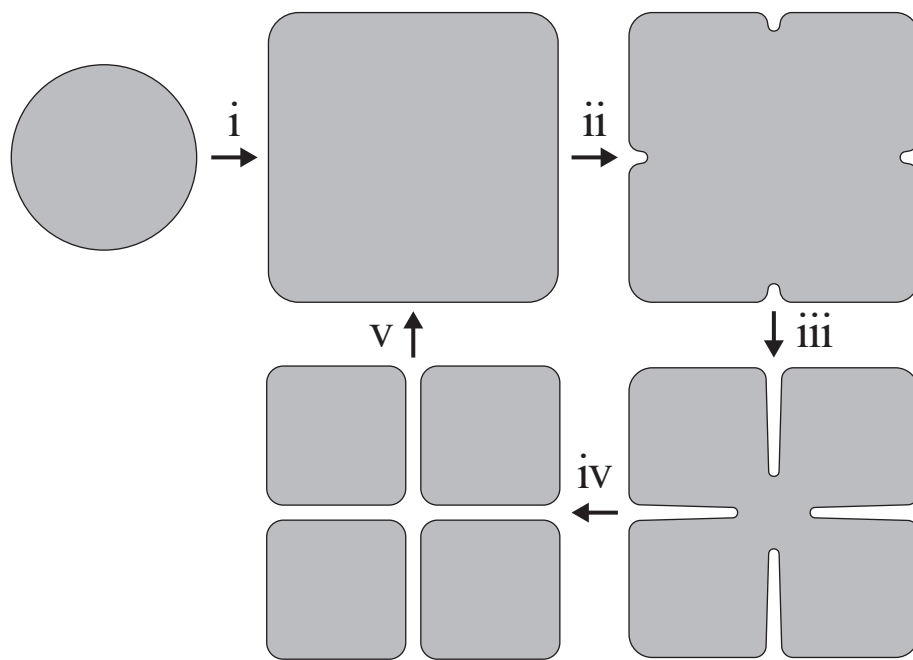


Fig. 3.11. Schematic illustration showing the γ' morphology during the aging treatment for Udimet 520. (i) is the morphology evolution for the WQ specimen, while (ii)–(v) denote that for the FC specimen.

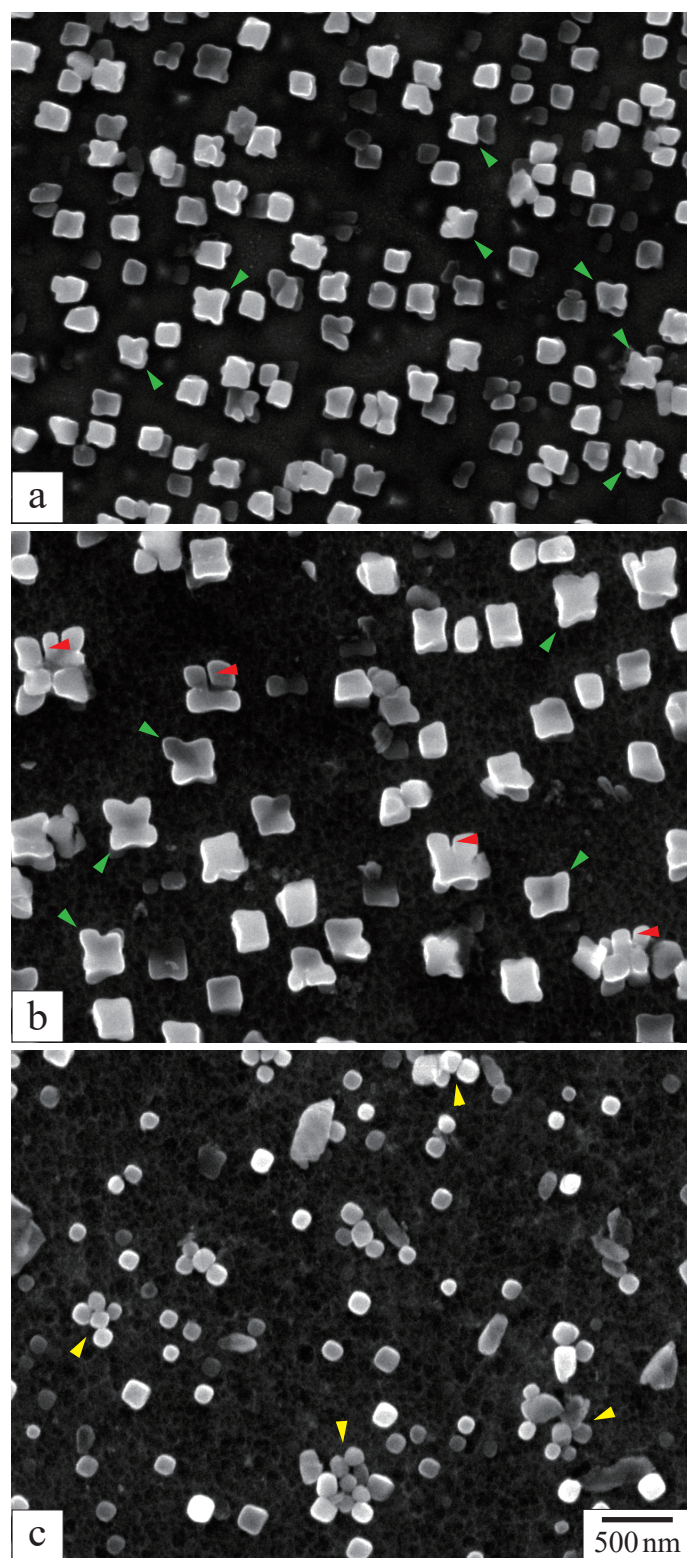


Fig. 3.12. FE-SEM images of Alloy 80A solution-treated at 1423 K/1 h/SC (slow cooling; 0.013 K s^{-1}) (a) followed by the aging treatment at 1173 K/0.3 h (b) and 1 h (c).

第 4 章

鍛造 Ni 基超合金における

γ' 析出粒子の形態変化

4.1 緒言

第2章では γ' 体積率45%と高く、格子ミスフィットがほぼ0%の鍛造Ni基超合金Udimet 720Liを用いて、連続冷却過程および等温時効熱処理中の γ' 相粒子形態を定量的に評価した。第3章では γ' 体積率31%を有し、格子ミスフィットがほぼ0%のUdimet 520を用いて等温時効熱処理中の γ' 相粒子の微細組織変化について詳細に観察した。それらの結果から、時効熱処理に伴うUdimet 720LiとUdimet 520の二次 γ' 相粒子の形態変化過程は全く異なるものであることが明らかとなった。まず、溶体熱処理後、急冷（Udimet 720Liでは油冷、Udimet 520では水冷）した後、1173 Kにて等温時効熱処理を施した試料を比較すると、Udimet 720Liでは過時効後期に至るまで、二次 γ' 相粒子は球状の形を維持する。これに対し、Udimet 520では時効熱処理中に、二次 γ' 相粒子は球状から「球状と立方体状の中間的形状」へと形を変化させることが明らかとなった。

γ' 相粒子の球状から立方体状への形状変化について、これまでに多数調査されており、この現象は γ - γ' 格子ミスフィットに起因した弾性ひずみエネルギーに由来するものであることが知られている[1,2]。格子ミスフィットが0%の場合、弾性ひずみエネルギーが生じないため、界面エネルギーを低減させるために粒子形状は球状となる。これに対し、格子ミスフィットが存在する場合、 γ' 相粒子の成長に伴い、弾性ひずみエネルギーの低減を駆動力として、粒子形状は立方体形状へと変化する。

本章の目的は、 δ および f_v を広い範囲において系統的に変動させた複数の鍛造Ni基超合金について、等温時効熱処理中の粗大化過程における γ' 粒子形態変化を調査し、 γ' 粒子形態変化に及ぼす δ および f_v の影響を明確化することである。本研究では供試合金として、いずれも正の δ を有するInconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520およびUdimet 720Liの4合金に着目する。これら4合金において、 δ は+0.02~+0.50%、および、 f_v は13~45%の広い範囲にある。なお、本研究では、時効熱処理中の γ' 粒子形態変化を速度論的に速く進行させることを意図して、時効熱処理温度を1173 Kと高めに設定する。

4.2 実験方法

供試合金は鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li の 4 合金であり, 各合金の組成を **Table 4.1** に示す. 本研究にて用いる 4 種類の合金中には, γ' 相の構成元素である Al が 0.8–2.7 mass% および Ti が 2.2–5.1 mass% の範囲でそれぞれ添加されている. これら 4 種類の合金は, 溶解鑄造法によりインゴットを溶製した後, 直径 36–160 mm の範囲に熱間鍛伸して円柱状のビレットとし, これを受入材として入手した. 受取材から $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ の立方体状試料を切出し, γ' 相を完全に固溶させることを意図して, 各合金についてそれぞれソルバス温度以上の温度にて最長で 4 h の溶体化熱処理を施した. 各合金における溶体化熱処理条件, および, その結果として得られる結晶粒径を **Table 4.2** 中にあわせて記している. 溶体化熱処理を施した試料について, 温度 1173 K にて $3.6 \times 10^3 - 1.4 \times 10^7 \text{ s}$ (1–4000 h) の範囲で時効熱処理を行った.

時効熱処理を施した立方体状試料をビレット鍛伸方向に対し平行に切断し, 埋込後, エメリー紙およびアルミナスラリーによる機械研磨を行った. 熱湯浴中に保持したクロム酸飽和リン酸溶液中にて電解腐食を施し, 電界放出形走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) による組織観察を行った. なお, FE-SEM 観察にあたっては, 多結晶組織の中で観察方位が $\langle 100 \rangle$ に近い結晶粒を選択して観察を行った. 立方体状試料から直径 3 mm の円盤状薄膜試料を切出し, 機械研磨により薄膜厚さを 120 μm とした後, ツインジェット式電解研磨装置を用いて, 10 vol% 過塩素酸–90 vol% エチルアルコール混合溶液中にて電解研磨を施した. 電解研磨条件は, 温度 243 K にて電圧を 90 V としており, この時の研磨電流は 20–30 mA の範囲となる. 電解研磨により孔をあけた薄膜試料について, 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) にて微細組織観察を行った. なお, TEM 観察にあたっては日本電子 (株) JEM-2010 を用い, 加速電圧は 200 kV としている.

硬さはマイクロビッカース硬度計により測定した. 硬さの測定にあたって, 測定荷重は 9.8 N, 荷重保持時間は 10 s としている. 各試料について 7 点の測定を行い, 最大

値と最小値を除いた 5 点の平均値から硬さを求めた．なお，本研究ではいずれの試料においても，結晶粒内に圧痕を落とすように留意している．

4.3 実験結果および考察

4.3.1 時効硬化挙動

Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li における時効硬化挙動を明らかにするために，マイクロビッカース硬度計により硬さを計測した．各合金の時効温度 1173 K における時効硬化曲線を **Fig. 4.1** に示す．なお，各プロットは，測定において採用した 5 点の硬さデータの平均値であり，データの分布幅をエラーバーとして記している．大半の測定データにおいて，エラーバーの幅はプロットに隠れるほど小さい．

γ' 体積率 (f_v) が 13% と最も小さい Inconel X-750 では，時効熱処理を施す前の溶体化熱処理材における硬さは Hv 150 となる．時効時間の増加に伴い硬さは増加し，1 h においてピーク硬さ Hv 206 を示した後，1 h 以上では時効時間の増加に伴い硬さはわずかに減少し，最も長時間の 4000 h において硬さは Hv 189 となる． $f_v=20\%$ である Alloy 80A の場合，溶体化熱処理材における硬さは Hv 166 となり，Inconel X-750 の場合と同様に 1 h にてピーク硬さ Hv 243 を示す．その後，時効時間が 1 h 以上において硬さは緩やかに減少し，4000 h において硬さは Hv 210 となる．

$f_v=31\%$ となる Udimet 520 および $f_v=45\%$ の Udimet 720Li においても，溶体化熱処理材に対し時効熱処理を施すと，時効時間の増加に伴い硬さは急激に増加し，1 h においてピーク硬さを示した後，1 h 以上では時効時間の増加に伴い硬さは減少することが見て取れる．なお，Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li のピーク硬さは，Inconel X-750 に比べそれぞれ 37 Hv, 151 Hv および 263 Hv 大きくなり， f_v が大きいほどピーク硬さが大きくなる特徴が明確に認められる．本研究では，4 種類の合金のすべてにおいて，過飽和度を失った過時効段階と見なせる 10 h 以降に着目し，その微細組織変化を調査することとする．

4.3.2 時効熱処理中の微細組織変化

(A) Inconel X-750 および Alloy 80A

供試合金の中で、格子ミスフィット (δ) が +0.50% と最も大きく γ' 体積率 (f_v) が 13% と最も小さい Inconel X-750 について、時効温度 1173 K の過時効段階における FE-SEM 組織を **Fig. 4.2** に示す。過時効段階初期である 24 h 時効材 (**Fig. 4.2(a)**) では、一辺の長さが約 130 nm の立方体状 γ' 粒子が結晶粒内全面に均一に析出している。また、写真中に黄色い線にて示すように、立方体状の複数の γ' 粒子が、平滑面を互いに向かい合わせた状態で一列に並ぶ様子が認められる。これは、 γ' 粒子の **alignment** (配列) 現象として、鍛造 Ni 基超合金においてこれまでに報告されている[3,4]。過時効段階中期の 300 h 時効材 (**Fig. 4.2(b)**) では、個々の γ' 粒子が立方体形状を保ったまま粒子サイズが約 280 nm にまで増加し、配列する γ' 粒子の数は 5 個程度にまで増加する。なお、写真中に黄色い線で示すように、 γ' 粒子が配列する方向は二方向に集約され、両方向は互いに直交することが見て取れる。さらに、過時効段階後期の 1000 h 時効材 (**Fig. 4.2(c)**) では、立方体状の γ' 粒子は認められず、立方体状から形が崩れた塊状の粒子が多く観察されるようになる。なお、複数の塊状粒子が一体化することは、**coalescence** (凝集) 現象として知られている[3,5]。

Inconel X-750 に比べて、 δ =+0.30% と小さく f_v =20% と大きい Alloy 80A における、過時効段階における FE-SEM 組織を **Fig. 4.3** に示す。過時効段階初期である 30 h 時効材 (**Fig. 4.3(a)**) において、立方体状の γ' 粒子が結晶粒内に均一に析出し、一部の γ' 粒子は黄色い線にて示すように配列している。時効時間の増加に伴い (**Fig. 4.3(b)**)、粒子サイズは約 280 μm にまで増加すると共に、二方向への配列が顕著となり、過時効段階後期の 1000 h 時効材 (**Fig. 4.3(c)**) では、 γ' 粒子の形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する。Alloy 80A は Inconel X-750 に比べて f_v 値が大きいものの、時効熱処理中における γ' 粒子の形態変化過程は Inconel X-750 の場合と同一となるといえる。

Alloy 80A において、 γ' 粒子形状が立方体状となる 30 h 時効材、および、 γ' 粒子形状

が塊状となる 1000 h 時効材における TEM 観察結果を **Fig. 4.4** に示す．なお，観察にあたり電子線の入射ベクトルは $\mathbf{B}=[110]$ としている．30 h 時効材 (**Fig. 4.4(a)**) では， γ' 粒子の周囲に縞状のコントラストが見られ，これは格子ミスフィットに起因した整合ひずみであることが示唆される[6]．これに対し，1000 h 時効材 (**Fig. 4.4(b)**) では，縞状のコントラストに加え， γ' 粒子の周囲に界面転位が存在している様子が見て取れる．この結果から， γ' 粒子形状が立方体状を維持している場合， γ' 粒子は母相 γ 相に対して整合であるのに対し， γ' 粒子形状が塊状の場合においては， γ/γ' 界面にミスフィット転位が導入され，界面は半整合となるものといえる．

(B) Udimet 520 および Udimet 720Li

格子ミスフィット (δ) が +0.10% と小さく γ' 体積率 (f_v) が 31% と大きい Udimet 520 における時効熱処理材の FE-SEM 組織を **Fig. 4.5** に示す．過時効段階中期の 300 h 時効材 (**Fig. 4.5(a)**) では，一辺の長さが約 300 nm の立方体状の γ' 粒子が結晶粒内に高密度に均一析出している．過時効段階後期である 4000 h 時効材 (**Fig. 4.5(b)**) において， γ' 粒子は立方体状を維持したまま粗大化し，一辺の長さは約 700 nm と大きくなる．配列現象に着目すると， f_v が 20% 以下と小さい Inconel X-750 および Alloy 80A では，個々の γ' 粒子は一方向の配列にのみ寄与するのに対し， $f_v=31\%$ と大きい Udimet 520 では，**Fig. 4.5(b)** 中の黄色い線にて示すように，一つの γ' 粒子が，互いに直交する複数の方向への配列に寄与するようになる．なお，Udimet 520 では，Inconel X-750 および Alloy 80A の場合と異なり，塊状の γ' 粒子は 4000 h 時効材においても観察されない．

δ が +0.02% と非常に小さく f_v が 45% と最も大きい Udimet 720Li における時効熱処理材の FE-SEM 組織を **Fig. 4.6** に示す．過時効段階中期の 300 h 時効材 (**Fig. 4.6(a)**) では，球状の γ' 粒子が，結晶粒内に高密度に均一析出している．なお， γ' 粒子の直径は約 300 nm である．過時効段階後期の 4000 h 時効材 (**Fig. 4.6(b)**) では， γ' 粒子は球状を維持したままサイズを増し， γ' 粒子の直径は約 700 nm となる．このように，Udimet 720Li では，Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 において見られた γ' 粒子の立方体状化，

および, InconelX-750, Alloy80A において見られた γ' 粒子の塊状化は生じず, 時効時間全域において γ' 相は球状の粒子形状を維持する.

4.3.3 γ' 粒子形態の定量的評価

前項では, 格子ミスフィット (δ) および γ' 体積率 (f_v) が異なる 4 種類の鍛造 Ni 基超合金について, 過時効段階における γ' 析出組織の観察を行った. $\delta \geq +0.30\%$ となる 2 つの合金 (Inconel X-750, Alloy 80A) では, (1)過時効段階初期において, γ' 粒子形状は立方体状となると共に γ' 粒子は配列し始める. (2)時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加すると, 配列が進行する. そして, (3)過時効段階後期において, γ/γ' 界面が整合から半整合に移り変わるに伴い, γ' 粒子形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する. $\delta = +0.10\%$ の Udimet520 は, 上述の(1)および(2)の微細組織変化を示すのに対し, (3)の組織変化過程を示さない. さらに, $\delta = +0.02\%$ の Udimet720Li では, (1)~(3)の微細組織変化を示さず, γ' 粒子は球状を維持したまま粗大化する. 4 種類の鍛造 Ni 基超合金の過時効段階における γ' 析出組織変化を評価するにあたり, 本項では, ① γ' 粒子サイズ, ② γ' 粒子形状, および, ③配列挙動, に着目し, これら 3 つの組織パラメータについて定量的な評価を行う.

(A) γ' 粒子サイズ

Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li について, 時効温度 1173 K における γ' 粒子の平均サイズ (d) を時効時間 (t) に対して整理したグラフを **Fig. 4.7** に示す. ここで, 立方体状 γ' 粒子のサイズを定量化するにあたり, 同一面積となる円の直径を d として用いている. なお, InconelX-750 および Alloy80A において, 整合性が崩れて γ' 粒子が塊状となる過時効段階後期の結果は, 図中に含めていない.

f_v が 13% と最も小さい InconelX-750 において, d は過時効段階初期の 10 h において 90 nm となる. 時効時間の増加に伴い d は単調に増加し, 300 h において $d = 280$ nm となる. Inconel X-750 に比べて f_v が大きく δ が小さい Alloy 80A, Udimet 520 および

Udimet720Li のいずれにおいても、10 h において d は約 100 nm となり、時効時間の増加に伴い d は単調に増加し 300 h においていずれも約 300 nm となる。 γ' 粒子の塊状化が生じない Udimet 520 および Udimet 720Li において、時効時間の増加に伴う d の増加は 1000 h 以降においても継続して進行し、4000 h において d は約 600 nm となる。過時効段階における d の値は、 δ および f_v によらず合金間の差は小さく一本の直線で整理され、 $d-t$ 曲線の傾きは 0.33[7-9]となる。この値は、4 種類のいずれの鍛造 Ni 基超合金においても、オストワルド成長[10,11]により γ' 粒子の粗大化が進行していることを示唆している。

(B) γ' 粒子形状

γ' 粒子における立方体状の程度を定量的に評価するために、MacSleyne らによって提案された形状パラメータ (η) を用いることとする[12]。MacSleyne らは、二相組織における析出物の形状を定量的に評価する手法として、モーメント不変量の概念に基づいた手法を提案し、Ni 基超合金中に析出する γ' 粒子形状の定量評価を行った[13-15]。すなわち、析出物の 2 次元断面における平均的形状として 4 つの直線と 4 つの円弧からなる半正方形の形状を仮定した。この時、 η を、半正方形の形状における直線の線分長さ A を析出物の全長 B で除した値 ($\eta=A/B$) と定義すると、形状が真円の場合に $\eta=0$ となり、正方形の程度が増加するのに伴い η は単調に増加し、正方形において $\eta=1$ となる。 η を用いることにより、本研究にて得られた FE-SEM の二次電子像に基づき、 $\gamma-\gamma'$ 二相鍛造 Ni 基超合金中に析出する γ' 粒子形状として、球状から立方体状までの連続的な形状変化を定量的に評価することが可能となる。

各時効材において平均的な形状を有する 50 個の γ' 粒子について η を求め、その平均値を時効時間に対してプロットした結果を **Fig. 4.8** に示す。なお、 γ' 粒子が球状を維持する Udimet720Li、および、 γ' 粒子が複雑形状である塊状となる InconelX-750 と Alloy 80A の過時効段階後期については、 η の評価を行っていない。 δ が +0.50 と最も大きい InconelX-750 において、 η は過時効段階初期の 10 h において 0.23 となる。時効時間の

増加に伴い η は単調に増加し 300 h において 0.48 となり、その後、 γ' 粒子は塊状となる。 $\delta=+0.30$ の Alloy 80A では、30 h において $\eta=0.22$ となり、時効時間の増加に伴い η は単調に増加し 300 h において $\eta=0.40$ と、Inconel X-750 に比べてわずかに小さくなる。さらに、 $\delta=+0.10$ の Udimet 520 では、30 h において $\eta=0.20$ となり、時効時間の増加に伴う η の増加は緩やかであり、4000 h において $\eta=0.31$ と η は小さく、 γ' 粒子の塊状化は生じない。以上のように、Inconel X-750, Alloy 80A および Udimet 520 のいずれの合金においても、時効時間の増加に伴い η は単調に増加することから、過時効段階では、時効により γ' 粒子サイズが増加するのに伴い、 γ' 粒子の立方体状化が連続的に進行しているものといえる。また、格子ミスフィットが小さい合金において、立方体状化の進行は緩やかであることが見て取れる。

(C) 配列挙動

Inconel X-750, Alloy 80A および Udimet 520 では、過時効領域において、複数の立方体状 γ' 粒子が、平滑面を互いに向かい合わせた状態で一列に並ぶ様子が観察される (Figs. 4.2, 4.3, 4.5)。 γ' 粒子が一列に配列する程度を定量的に評価するために、式 (4.1) に示す配列パラメータ (κ) を用いた。

$$\kappa = N_A / N_S \quad (4.1)$$

ここで、 N_S は観察視野における全 γ' 粒子数、 N_A は一列に配列することに寄与している γ' 粒子数であり、 κ はすべての γ' 粒子に対する配列に寄与している γ' 粒子の割合を示している。

γ' 粒子の配列が観察される Inconel X-750, Alloy 80A および Udimet 520 について、 κ を時効時間に対して整理した結果を Fig. 4.9 に示す。 δ が +0.50 と最も大きい Inconel X-750 において、 κ は過時効段階初期の 10 h において 0.10 となる。時効時間の増加に伴い κ は単調に増加し 300 h において 0.61 となり、その後、 γ' 粒子は塊状となる。 $\delta=+0.30$ の Alloy 80A では、10 h において $\kappa=0.03$ となり、時効時間の増加に伴い κ は単調に増

加し、300 h において $\kappa=0.42$ と Inconel X-750 に比べてわずかに小さくなる。さらに、 $\delta=+0.10$ である Udimet 520 では、10 h において $\kappa=0$ と γ' 粒子の配列は生じず、時効時間の増加に伴い κ は緩やかに増加し、4000 h において $\kappa=0.57$ となる。Inconel X-750、Alloy 80A および Udimet 520 では、過時効段階において、時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが単調に増加し、 γ' 粒子形状が立方体状に近づくと共に γ' 粒子の配列が進行する。また、格子ミスフィットが小さい合金において、 γ' 粒子における配列の進行は緩やかとなることが見て取れる。

Inconel X-750、Alloy 80A および Udimet 520 について、過時効段階における配列パラメータ (κ) を形状パラメータ (η) に対して整理したグラフを **Fig. 4.10** に示す。Inconel X-750 では、 $\eta=0.22$ において $\kappa=0.10$ となり、時効時間の増加に伴い η および κ ともに増加し、 $\eta=0.47$ において $\kappa=0.60$ となる。Alloy 80A においても、 $\eta \geq 0.20$ の領域において、 η の増加に伴い κ は直線的に増加し、 $\eta=0.41$ において $\kappa=0.42$ となる。ここで、Inconel X-750 における 4 つのプロットと Alloy 80A の 4 つのプロットは一本の直線で整理され、 $\eta \geq 0.20$ の領域では、 η の増加に伴い κ が単調に増加することが見て取れる。

Udimet 520 においても、 $\eta \geq 0.20$ の領域において κ は η の増加に伴い直線的に増加するものの、その勾配は Inconel X-750 と Alloy 80A の場合に比べ急激となる。Inconel X-750 および Alloy 80A では、 f_v が 13% および 20% と比較的小さく、個々の γ' 粒子において配列は一方向にのみ生じる。これに対し、 $f_v=31\%$ と大きい Udimet 520 では、一つの γ' 粒子が、互いに直交する複数の方向への配列に寄与するようになる。このため、同一の形状パラメータ (η) について比較した場合、Inconel X-750 および Alloy 80A に比べ Udimet 520 では κ が大きくなるものと考えられる。

4.3.4 時効熱処理中における γ' 粒子の形態変化

前項までに、格子ミスフィット (δ) および γ' 体積率 (f_v) を広い範囲で変えた 4 種類の鍛造 Ni 基超合金について、ソルバス温度以上において溶体化熱処理を施した後、1173 K にて等温時効熱処理を施し、過時効段階における γ' 粒子サイズおよび γ' 粒子形

態の変化について調査を行った。その結果、以下の3点が明らかとなった。(1) 4種類すべての合金において、 γ' 粒子はオストワルド成長により粗大化が進行する (Fig. 4.7)。(2) δ が+0.10以上となる3合金において、 γ' 粒子サイズの増加に伴い γ' 粒子の立方体状化が進行し (Fig. 4.8)、 δ が+0.30以上の2合金において、 γ/γ' 界面の非整合化に伴い γ' 粒子は塊状となり凝集する。(3) γ' 粒子形状が立方体状に近づくに伴い、 γ' 粒子の配列が進行する (Fig. 4.10)。

鍛造 Ni 基超合金における時効熱処理中の γ' 粒子形態変化を、フローチャートとしてまとめたものを **Fig. 4.11** に示す。まず、 γ' 相は母相 γ 相に対し整合に析出し、この時、 γ' 粒子形状は球状である[16]。 $|\delta| < 0.10$ と小さい場合、 γ' 粒子サイズが増加しても γ' 粒子形状は球状を維持し、これは Udimet 720Li における組織変化に対応する (Type A)。これに対し、 $|\delta| \geq 0.10$ の場合、 γ' 粒子サイズの増加に伴い、 γ' 形状は立方体状に移り変わると共に γ' 粒子の配列が進行する。 $\delta = +0.10$ である Udimet 520 では、 γ' 粒子サイズが増加しても γ/γ' 界面の整合性は保たれ、粗大化段階において γ' 粒子形状は立方体状を維持する (Type B)。一方、 $|\delta| \geq 0.30$ では、粗大化段階において γ' 粒子サイズが臨界値を超えると、 γ/γ' 界面は整合性を失い界面は半整合となる。その結果、 γ' 粒子形状は塊状となり、 γ' 粒子は凝集する。これは、Inconel X-750 および Alloy 80A の組織変化に対応する (Type C)。このように、鍛造 Ni 基超合金における γ' 粒子の形態変化過程は、 δ の値に応じて、Type A–C の3種類に分類できるものと考えられる。なお、 f_v が大きい合金では、 γ' 粒子の立方体状化に伴い γ' 粒子の配列が急速に進行する (Fig. 4.10) もの、 γ' 粒子の形態変化過程に及ぼす f_v の影響は小さいものと判断される。

時効熱処理中における γ' 粒子サイズの増加に伴う γ' 粒子形状変化を、 δ に対して総括したものを **Fig. 4.12** に示す。図中には、Table 1.2 に記した 11 種類の鍛造 Ni 基超合金における、各 γ' 粒子サイズにおける γ' 粒子形状の結果が示されており、 γ' 粒子が球状の場合には○、立方体状の場合には■、および、塊状の場合には×にて記している。なお、本研究では、形状パラメータ (η) が 0.20 以上の場合に γ' 粒子形状は立方体状と判定し、 $\eta < 0.20$ の場合には球状と判断している。 γ' 粒子サイズおよび γ' 粒子形状を評

価するにあたり、Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li については本研究にて得られたデータを用い、その他 7 種類の合金である Haynes 282[17], Nimonic 90[18], Waspaloy[17,19], René 88 DT[20], RR1000[21], Nimonic 105[18,22] および Nimonic 115[23,24] については、各文献に掲載されている組織解析結果を示している。

δ が +0.50% と最も大きい Inconel X-750 では、 γ' 粒子サイズ 42 nm において γ' 析出粒子は球状となる。時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加し 80 nm を超えると γ' 粒子は立方体状へと移り変わり、 γ' 粒子サイズの増加に伴い、立方体状化が進行すると共に γ' 粒子は配列する。そして、 γ' 粒子サイズが 300 nm を超えると、非整合化に伴い γ' 粒子は塊状となり、その後、塊状の γ' 粒子は凝集する。 γ' 粒子の粗大化に伴い γ' 粒子形状が球状から立方体状に移り変わる現象は、Nimonic 90, Alloy 80A, Waspaloy および Udimet 520 においても認められる。ここで、 γ' 粒子形状が球状から立方体状に移り変わる臨界の粒子サイズは、 $|\delta|$ の減少に伴い単調に増加し、 $|\delta|=0.10\%$ では約 180 nm となる。 $|\delta|<0.10\%$ において、臨界の粒子サイズは $|\delta|$ の減少に伴い急激に増加し、 $\delta=+0.02\%$ の Udimet 720Li では、析出初期の γ' 粒子サイズ 46 nm から過時効段階末期の γ' 粒子サイズ 670 nm まで、 γ' 粒子形状は球状を維持する。なお、 γ' 粒子の球状から立方体状への移り変わりは、負の格子ミスフィットを有する Nimonic 105, Haynes 282 および Nimonic 115 においても認められる。このように、鍛造 Ni 基超合金における時効熱処理中の γ' 粒子の形態変化過程は、格子ミスフィット ($|\delta|$) に強く依存するものといえる。

4.4 結言

本章では、格子ミスフィット (δ) が +0.02~+0.50%, および、 γ' 体積率 (f_v) が 13~45% の範囲で大きく異なる 4 つの γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li について、ソルバス温度以上の温度にて溶体化熱処理後、1173 K にて最長 4000 時間の時効熱処理を行い、過時効段階における γ' 粒子形態変化を調査し、以下の結果を得た。

- (1) δ が +0.30% 以上と大きい InconelX-750 および Alloy80A では、過時効段階初期において、 γ' 粒子形状は立方体状となり γ' 粒子は配列し始める。時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加すると、 γ' 粒子の立方体状化および配列が進行する。過時効段階後期において、 γ/γ' 界面の整合性が崩れると γ' 粒子形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する。
- (2) δ が +0.10% の Udimet520 では、過時効段階初期において、 γ' 粒子形状は立方体状となり γ' 粒子は配列し始める。時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加すると、 γ' 粒子の立方体状化および配列が進行するものの、 γ' 粒子の塊状化および凝集は生じない。 δ が +0.02% と非常に小さい Udimet 720Li では、 γ' 粒子は過時効段階全域において球状を維持したまま粗大化する。
- (3) 4 つのいずれの合金においても、 γ' 粒子は過時効段階においてオストワルド成長により粗大化する。
- (4) 鍛造 Ni 基超合金の過時効段階における γ' 粒子の形態変化過程は δ 値に強く依存し、 δ の値に応じて 3 つのタイプに分類される。 $|\delta| < 0.10$ の場合、 γ' 粒子サイズが増加しても γ' 粒子形状は球状を維持する (Type A)。 $0.10 \leq |\delta| < 0.30$ の場合、 γ' 粒子サイズの増加に伴い γ' 粒子の立方体状化および配列が進行するものの、 γ/γ' 界面の整合性は保たれ、 γ' 粒子は立方体形状を維持する (Type B)。 $|\delta| \geq 0.30$ の場合、粒子サイズの増加に伴い γ' 粒子の立方体状化および配列が進行し、 γ' 粒子サイズが臨界値を超えると γ/γ' 界面は整合性を失って、 γ' 粒子形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する (Type C)。 f_v 値の大きい合金において、過時効段階における γ' 粒子の配列は急速に進行するものの、 γ' 粒子の形態変化過程に及ぼす f_v 値の影響は小さい。
- (5) γ' 粒子形状が球状から立方体状に移り変わる臨界の γ' 粒子サイズは、 $|\delta|$ 値の減少に伴い単調に増加する。特に、 $|\delta| < 0.10\%$ において、臨界の γ' 粒子サイズは $|\delta|$ の減少に伴い急激に増加する。

参考文献

- [1] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. Eng.* **67** (1984) 247–253.
- [2] A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya and J. W. Morris: *Acta Metall.* **36** (1988) 1563–1572.
- [3] A. J. Ardell and R. B. Nicholson: *Acta Metall.* **14** (1966) 1295–1309.
- [4] M. Doi and T. Miyazaki: *Mater. Sci. Eng.* **78** (1986) 87–94.
- [5] S. V. Prikhodko and A. J. Ardell: *Acta Mater.* **51** (2003) 5021–5036.
- [6] G. C. Weatherly and R. B. Nicholson: *Philos. Mag.* **17** (1968) 801–831.
- [7] A. F. Giamei and D. L. Anton: *Metall. Trans. A* **16** (1985) 1997–2005.
- [8] H. Monajati, M. Jahazi, R. Bahrami and S. Yue: *Mater. Sci. Eng. A* **373** (2004) 286–293.
- [9] E. A. Marquis and D. N. Seidman: *Acta Mater.* **49** (2001) 1909–1919.
- [10] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids* **19** (1961) 35–50.
- [11] C. Wagner: *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 581–591.
- [12] J. P. MacSleyne, J. P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.* **56** (2008) 427–437.
- [13] J. MacSleyne, M. D. Uchic, J. P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.* **57** (2009) 6251–6267.
- [14] J. S. Van Sluytman and T. M. Pollock: *Acta Mater.* **60** (2012) 1771–1783.
- [15] L. Nguyen, R. Shi, Y. Wang and M. De Graef: *Acta Mater.* **103** (2016) 322–333.
- [16] Y. Yamaguchi, M. Abe, R. Tajima and Y. Terada: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **84** (2020) 11–18.
- [17] L. M. Pike: *Proc. 7th Int. Symp. on Superalloy 718 and Derivatives*, ed. by E. A. Ott et al., (Wiley, Hoboken, 2010) pp. 645–660.
- [18] K. Kusabiraki, X. Zhang and T. Ooka: *ISIJ Int.* **35** (1995) 1115–1120.
- [19] V. S. K. G. Kelekanjeri and R. A. Gerhardt: *Acta Mater.* **57** (2009) 616–627.
- [20] J. Tiley, G. B. Viswanathan, R. Srinivasan, R. Banerjee, D. M. Dimiduk and H. L. Fraser: *Acta Mater.* **57** (2009) 2538–2549.

- [21] M. Preuss, J. Q. da Fonseca, B. Grant, E. Knoche, R. Moat and M. Daymond: Superalloys 2008, ed. by R. C. Reed et al., (TMS, Warrendale, 2008) pp. 405–414.
- [22] P. K. Footner and B. P. Richards: J. Mater. Sci. **17** (1982) 2141–2153.
- [23] R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Ecob: Acta Metall. **31** (1983) 43–53.
- [24] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: Mater. Sci. Eng. **74** (1985) 139–145.

Table 4.1. Chemical composition for the wrought Ni-based superalloys used in this study, together with the solution-treatment condition and the resultant grain diameter.

Alloy	Composition (mass%)									Solution treatment	Grain diameter
	Cr	Al	Ti	Fe	Nb	Co	Mo	W	Ni		
Inconel X-750	14.9	0.8	2.5	6.6	1.0	–	–	–	Bal.	1423 K/4 h/WQ	~180 μm
Alloy 80A	19.2	1.4	2.2	0.7	–	–	–	–	Bal.	1423 K/1 h/WQ	~170 μm
Udimet 520	19.0	2.1	3.1	0.3	–	12.2	6.0	1.0	Bal.	1393 K/4 h/WQ	~200 μm
Udimet 720Li	16.0	2.7	5.1	0.1	–	14.4	3.0	1.2	Bal.	1473 K/1 h/WQ	~840 μm

WQ : water quenched.

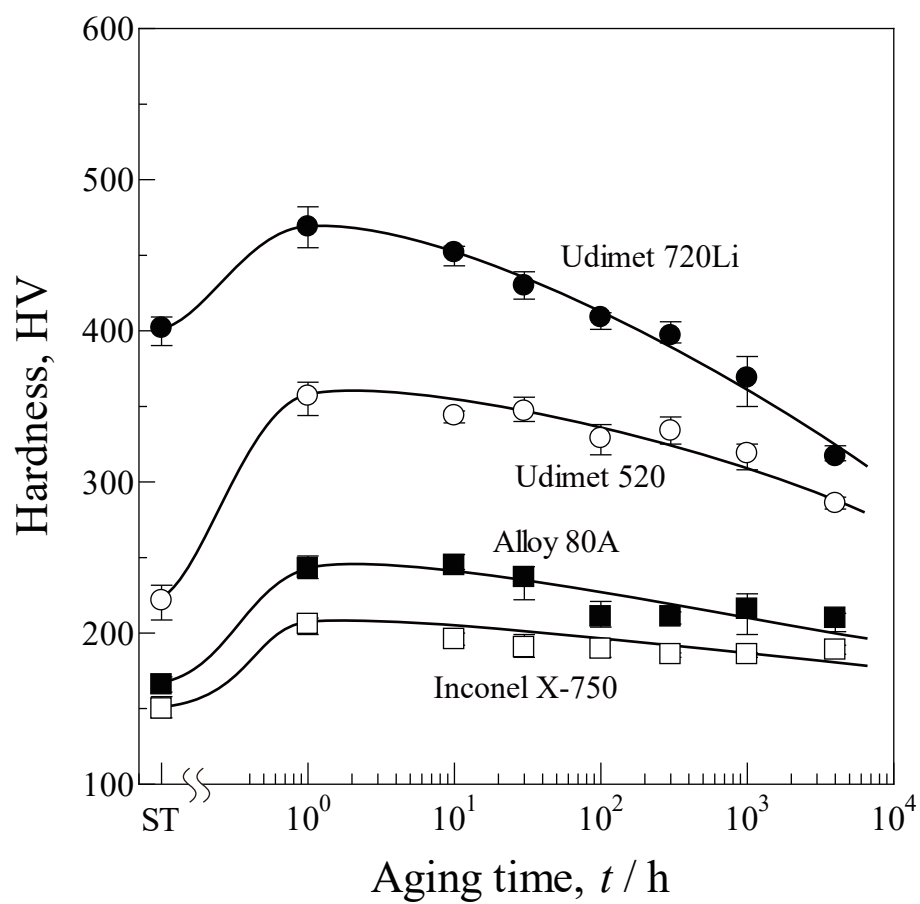


Fig. 4.1. Plots of hardness vs. aging time at 1173 K for Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520, and Udimet 720Li.

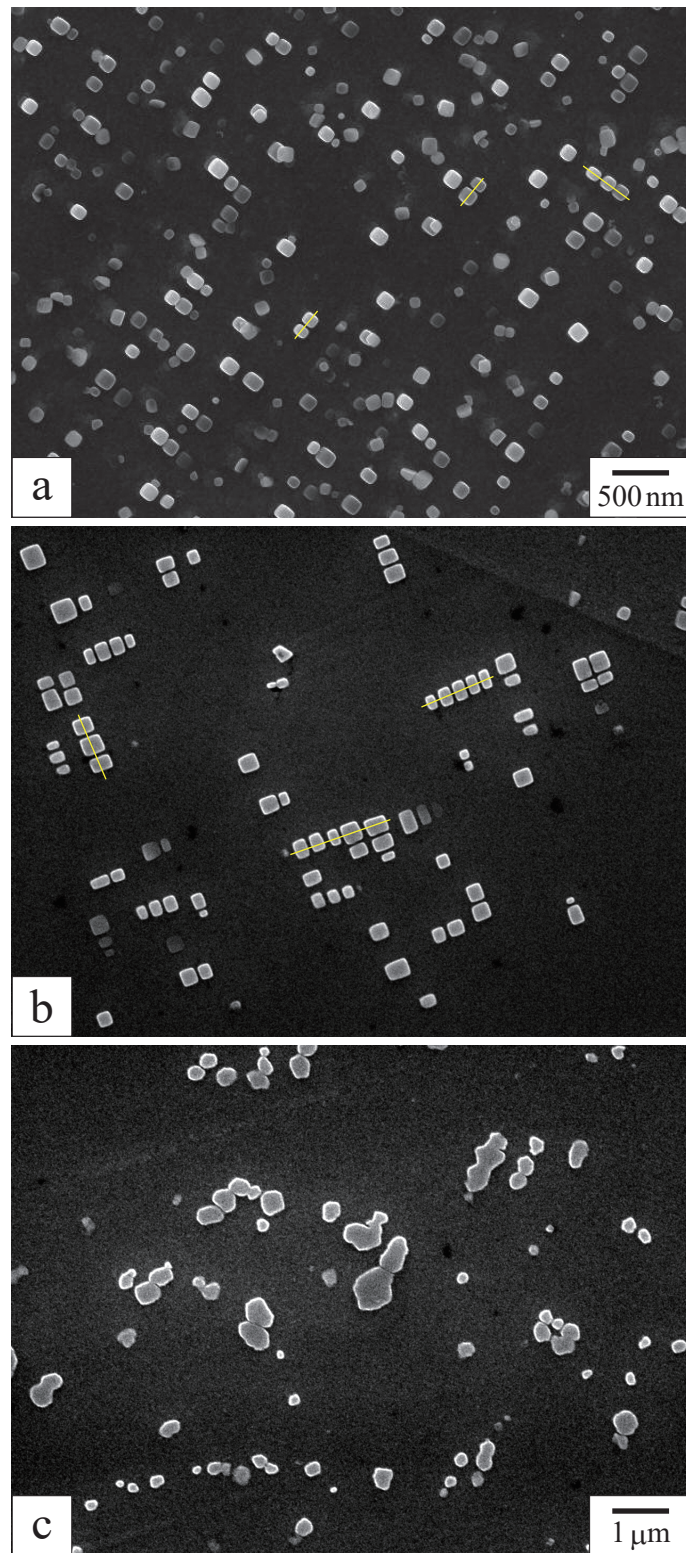


Fig. 4.2. FE-SEM images of Inconel X-750 solution treated at 1423 K/4 h/WQ, followed by the aging treatment at 1173 K for 24 h (a), 300 h (b), and 1000 h (c).

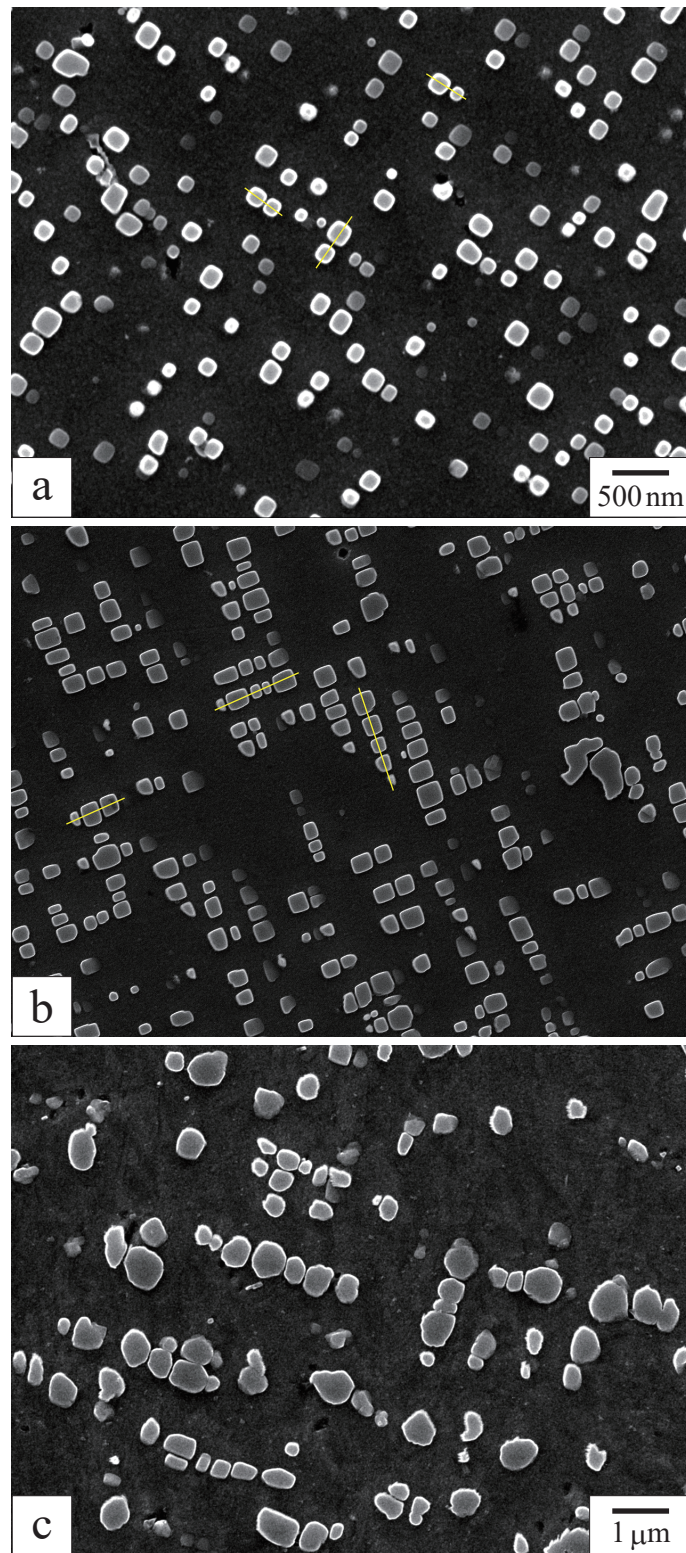


Fig. 4.3. FE-SEM images of Alloy 80A solution treated at 1423 K/1 h/WQ, followed by the aging treatment at 1173 K for 30 h (a), 300 h (b), and 1000 h (c).

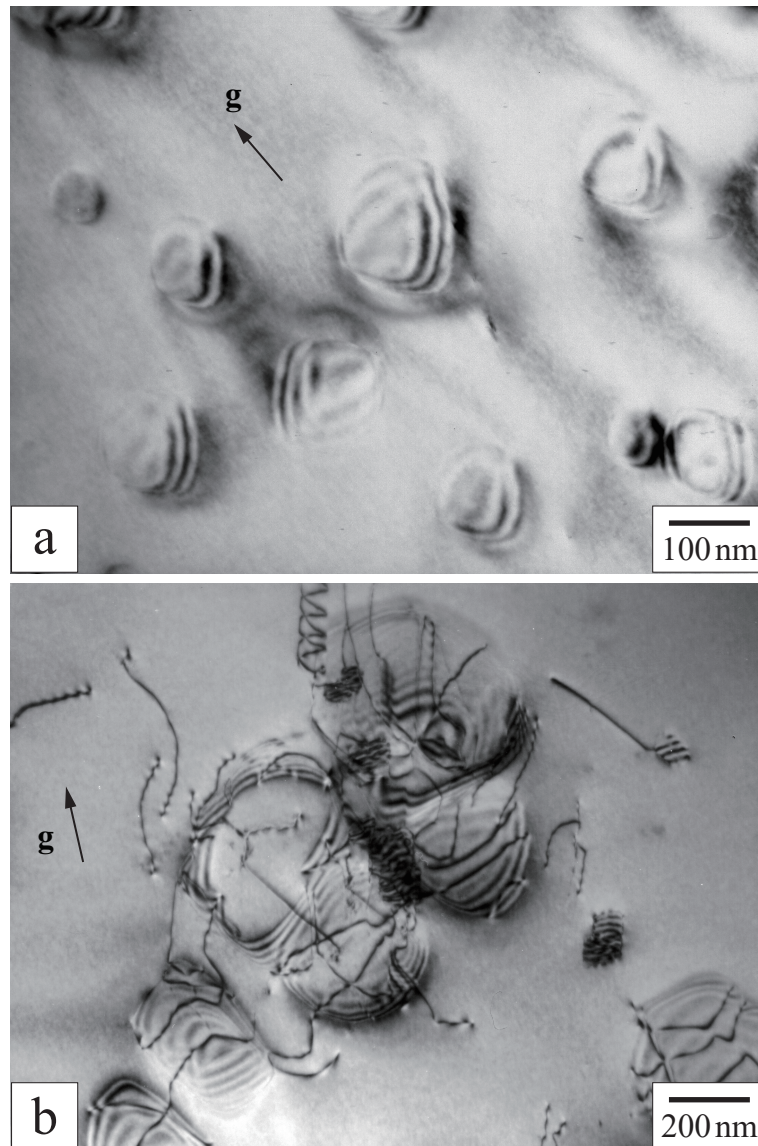


Fig. 4.4. TEM BFIs of Alloy 80A solution treated at 1423 K/1 h/WQ, followed by the aging treatment at 1173 K for 30 h (a) and 1000 h (b), taken with $\mathbf{B}=[110]$, $\mathbf{g}=111$.

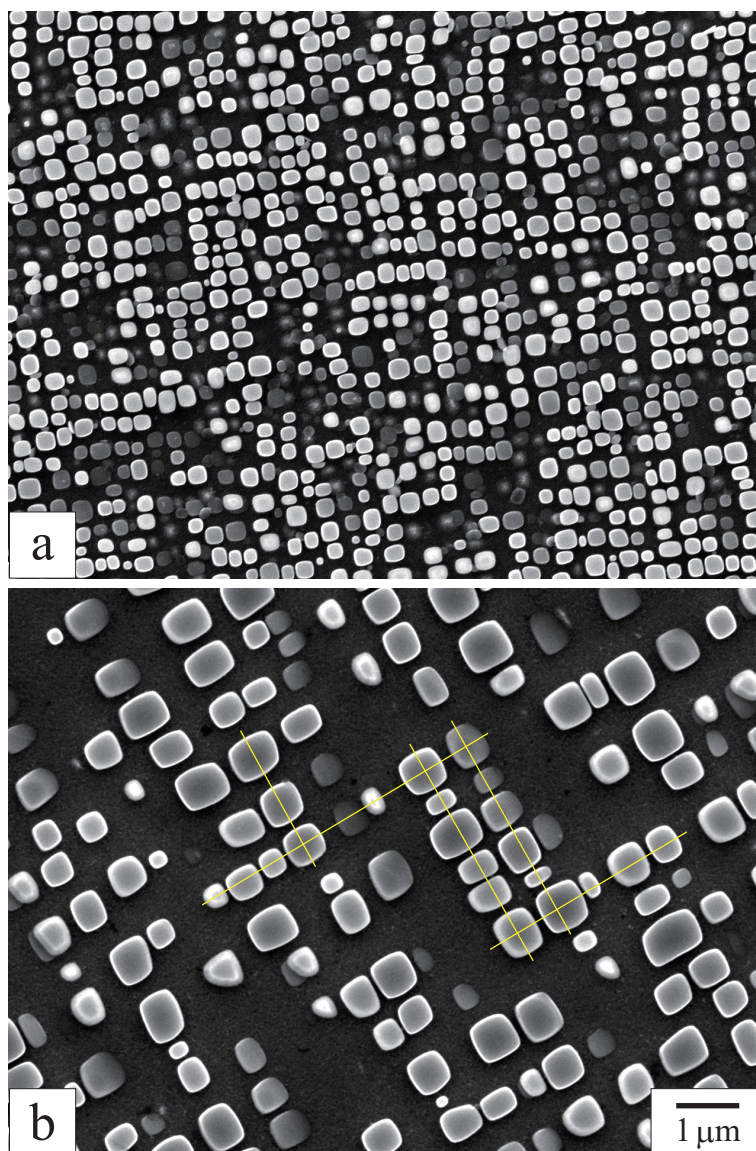


Fig. 4.5. FE-SEM images of Udimet 520 solution treated at 1393 K/4 h/WQ, followed by the aging treatment at 1173 K for 300 h (a) and 4000 h (b).

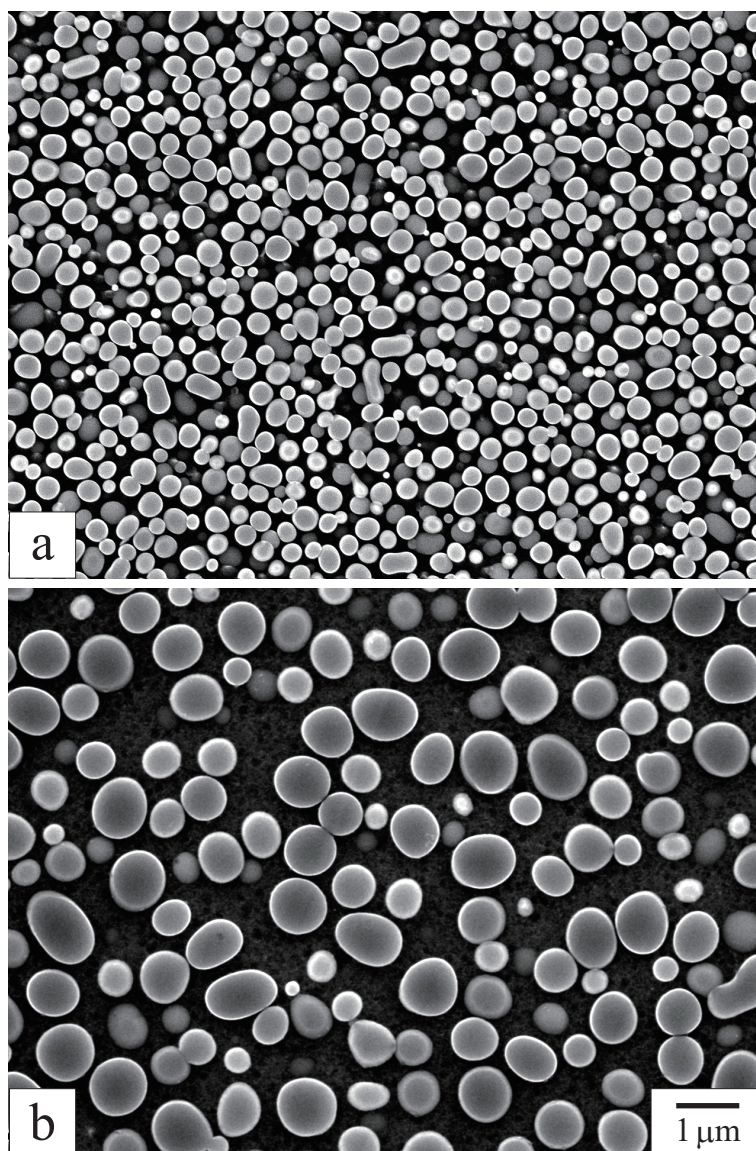


Fig. 4.6. FE-SEM images of Udimet 720Li solution treated at 1473 K/1 h/WQ, followed by the aging treatment at 1173 K for 300 h (a) and 4000 h (b).

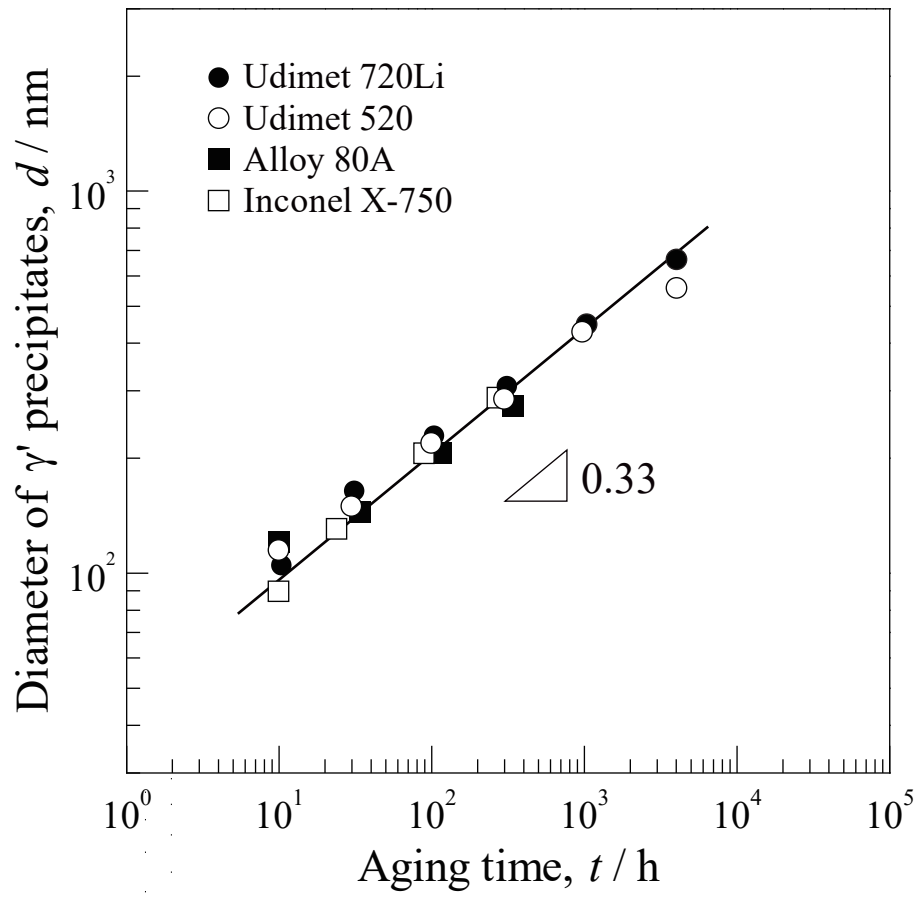


Fig. 4.7. Plots of diameter of γ' precipitates vs. aging time at 1173 K for Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520, and Udimet 720Li.

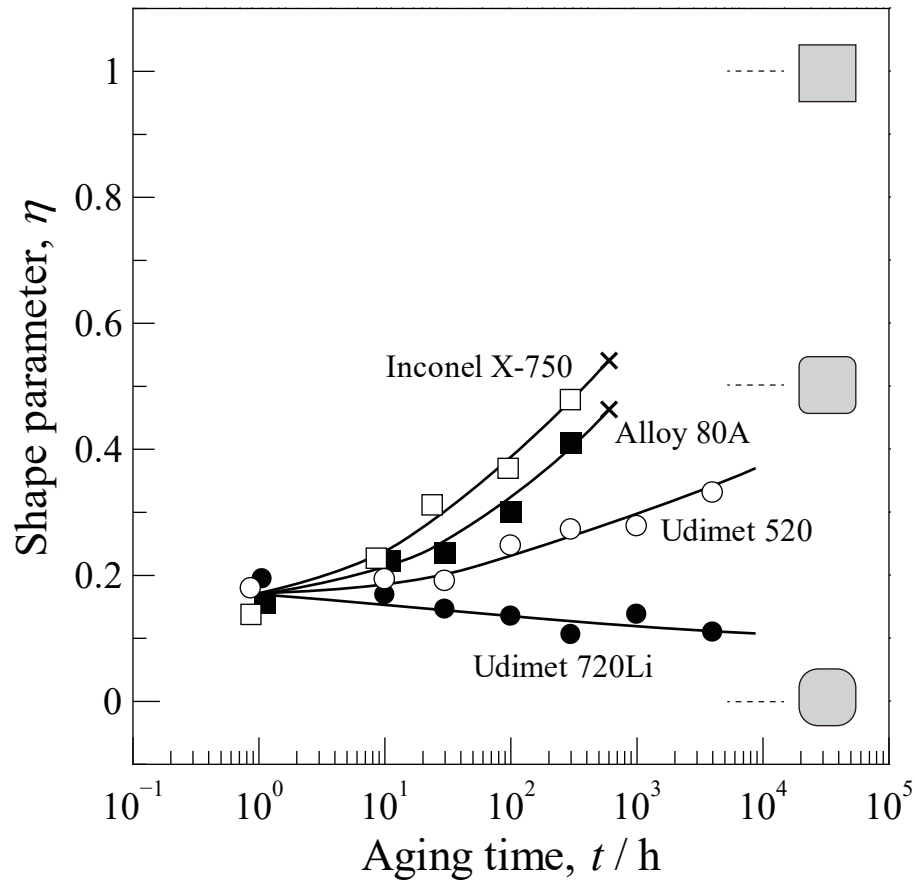


Fig. 4.8. Plots of shape parameter vs. aging time at 1173 K for Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520, and Udimet 720Li. $\times$ denotes the initiation of the coalescence of γ' precipitates.

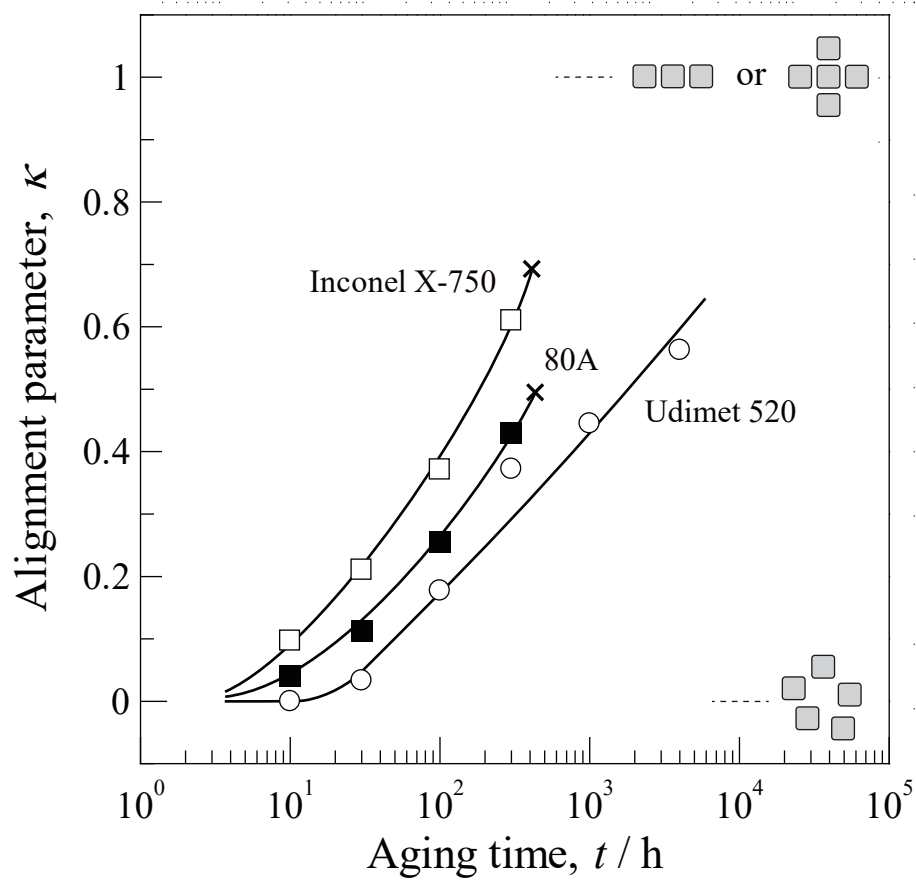


Fig. 4.9. Plots of alignment parameter vs. aging time at 1173 K for Inconel X-750, Alloy 80A, and Udimet 520. $\times$ denotes the initiation of the coalescence of γ' precipitates.

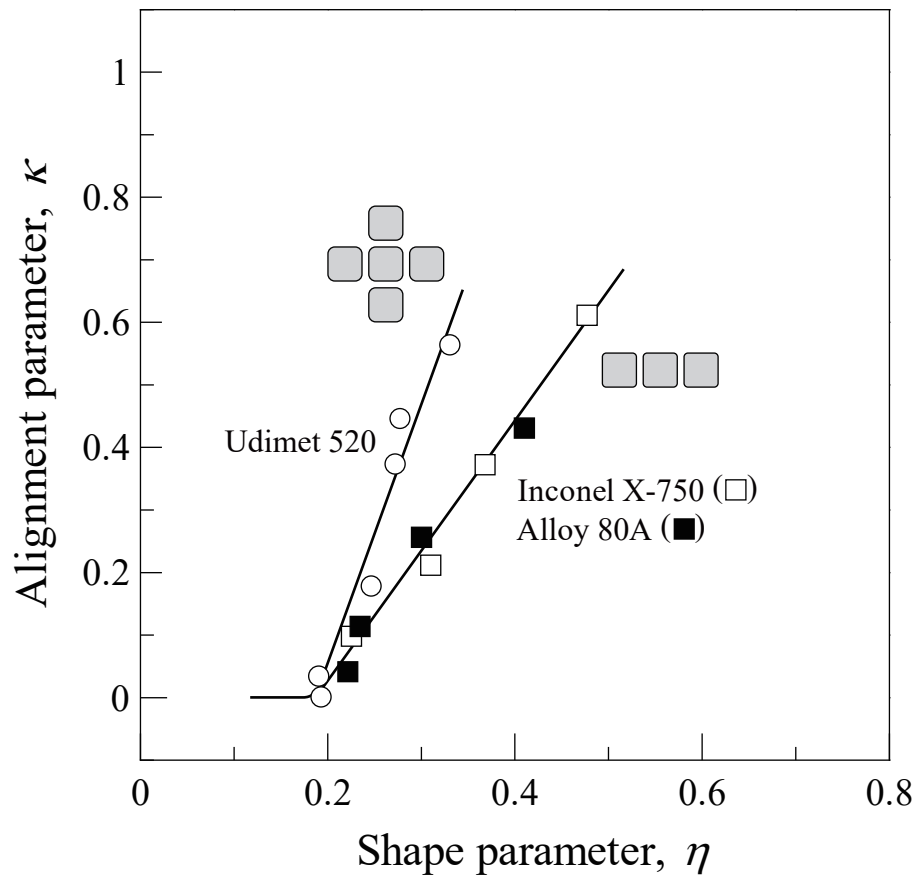


Fig. 4.10. Plots of alignment parameter vs. shape parameter for Inconel X-750, Alloy 80A, and Udimet 520.

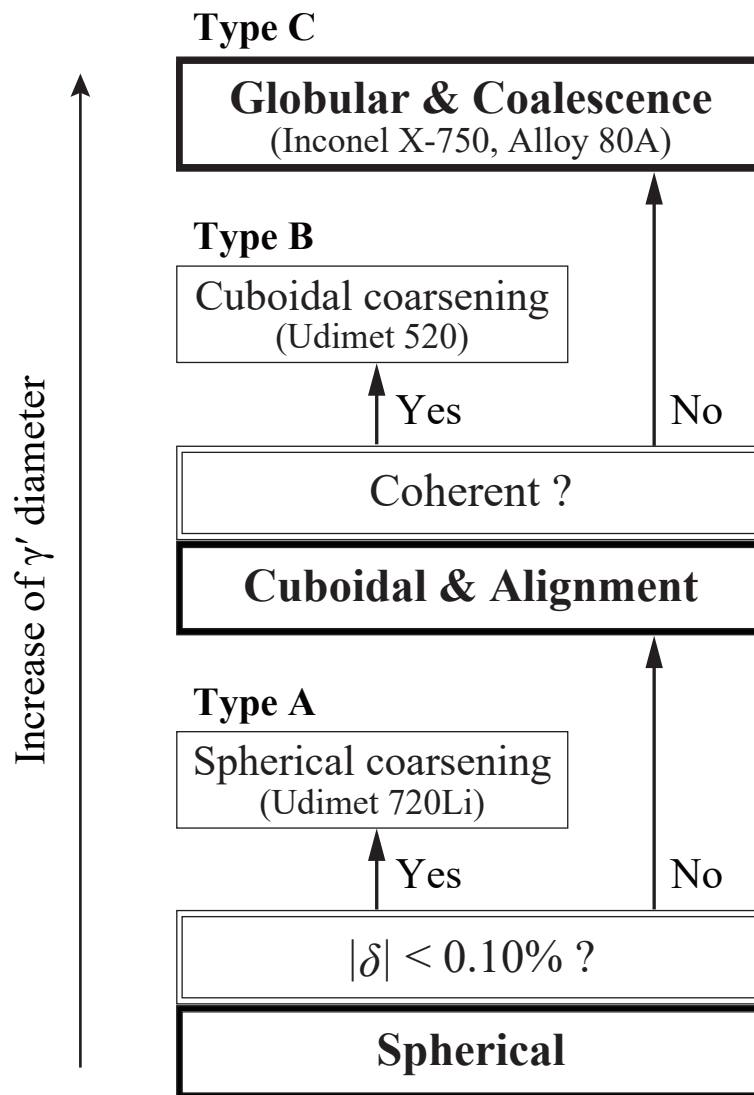


Fig. 4.11. A flowchart showing the morphology evolution of γ' precipitates during the isothermal aging for the wrought Ni-based superalloys.

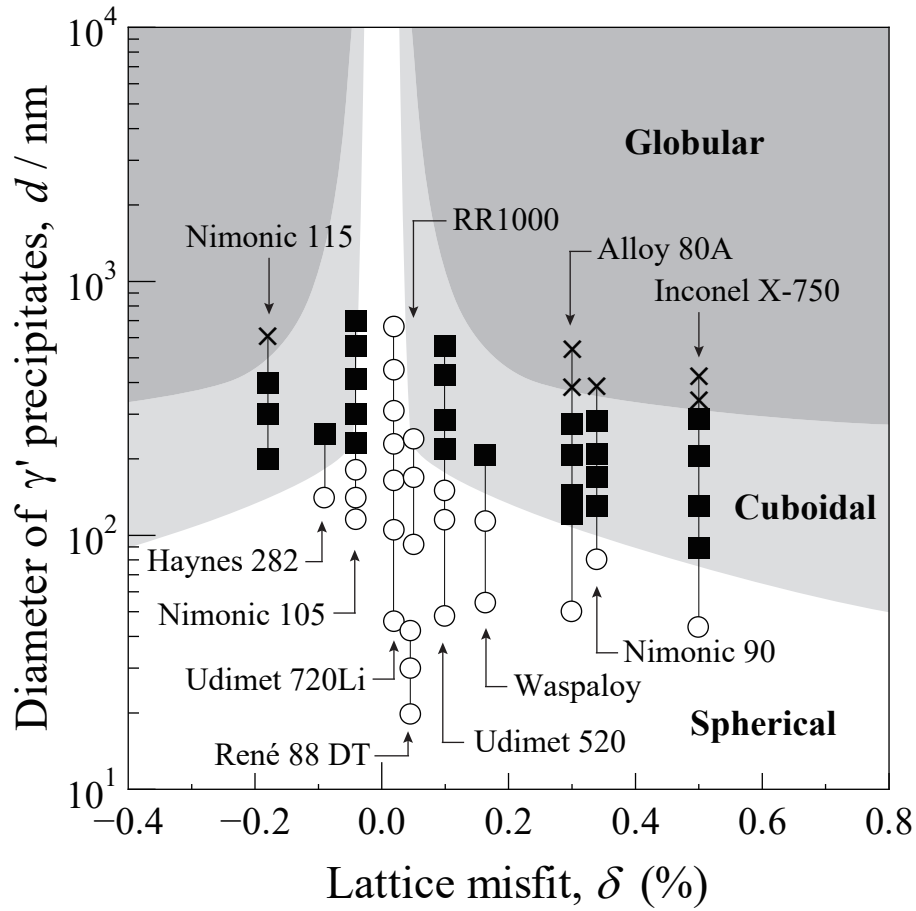


Fig. 4.12. A map showing the morphology evolution of γ' precipitates during the aging treatment at 1173 K for the wrought Ni-based superalloys. The γ' morphology evolves from spherical (○) to cuboidal (■) and finally to globular (×) with increasing the diameter of γ' precipitates (d), and the critical value of d between spherical and cuboidal decreases with the increase of lattice misfit ($|\delta|$).

第 5 章

鍛造 Ni 基超合金における

γ' 析出粒子の分裂現象

5.1 緒言

第 4 章では、様々な格子ミスフィットと γ' 相体積率を有する鍛造 Ni 基超合金を用いて、粗大化過程における二次 γ' 相粒子の形態変化を系統的に調査した。いずれの合金においても、完全溶体化熱処理後、水冷を行った試料に対して、1173 K にて等温時効熱処理を施した。その結果、二次 γ' 相粒子の形態変化は、粒子サイズと格子ミスフィットの関係から一義的に決定的されることがわかった。格子ミスフィットが大きい合金では、過時効初期において、粒子の立方体状化と隣接粒子同士の配列が生じた。その後、過時効後期において、配列した粒子の凝集を伴いながら粒子形状は塊状形状へと変化した。これに対し、格子ミスフィットが非常に小さい合金では、過時効後期に至るまで粒子形状は球状を維持した。このように、 γ' 析出組織において格子ミスフィットは形態変化を支配するパラメータであることがわかった。

一方、格子ミスフィットは、溶体化熱処理後、水冷を施した試料に対してだけでなく、炉冷を施した試料に対しても、特徴的な組織変化を引き起こした。第 3 章では、格子ミスフィット 0.1% の Udimet 520 において溶体化熱処理後、炉冷を行った試料に対して、1173 K にて等温時効熱処理を施すと「粒子分割」を伴う二次 γ' 相粒子の特異な形態変化が観察された。時効熱処理に伴い、オクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子において、切込みが深くなり、二次 γ' 相粒子は最終的に粒子分割するに至る。本章の目的は、粒子分割が発現する理由を明らかにすることである。本研究では、等温時効熱処理中に粒子分割が生じた炉冷材と、粒子分割が生じることなく単調に粗大化した水冷材の中間の組織を得るために、炉冷における連続冷却をいくつかの温度にて中断し、強制水冷を施した試料を用意した。その後、これらの強制水冷材に対して等温時効熱処理の施し、二次 γ' 相粒子が「粒子分割」するか否かに留意して微細組織観察を行う。

5.2 実験方法

供試合金は、第 4 章と同様に、鍛造 Ni 基超合金 Udimet 520 である。受取材から $8\times$

8×8 mm³ の立方体状試料を切出した．その後，温度 1393 K にて 1.4×10^4 s (4 h) の溶体化熱処理を施した．溶体化熱処理後の熱履歴を **Fig. 5.1** に示す．溶体化熱処理後，炉冷による連続冷却を 1273, 1173, 973 および 773 K の 4 つ温度にて中断し，強制的に水冷を施した．その後，強制水冷材を温度 1173 K にて 1.1×10^3 – 1.1×10^6 s (0.3–300 h) の時効熱処理を施した．

強制水冷材および時効熱処理材の立方体状試料をビレット鍛伸方向に対し平行に切断し，埋込後，エメリー紙およびアルミナスラリーによる機械研磨を行った．熱湯浴中に保持したクロム酸飽和リン酸溶液中にて，腐食電流約 10 mA にて 30 s の電解腐食を施し，電界放出形走査電子顕微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscopy: FE-SEM) による組織観察を行った．なお，FE-SEM 観察にあたっては，多結晶組織の中で観察方位が [100] 方位に近い結晶粒を選択して観察を行った．

硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を用い，測定荷重は 9.8 N，荷重保持時間は 10 s としている．各試料について 7 点の測定を行い，最大値と最小値を除いた 5 点の平均値から硬さを求めた．本研究ではいずれの試料においても，結晶粒内に圧痕を落とすように留意している．

5.3 実験結果

5.3.1 強制水冷材の微細組織

Udimet 520 を 1393 K/4 h の溶体化熱処理を施した後，炉冷を 773–1273 K にて中断し，強制的に水冷を施した．各温度の強制水冷温度材の FE-SEM 組織を **Fig. 5.2** に示す．1273 K 強制水冷まま材では (**Fig. 5.2(a)**)，一辺が約 120 nm の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出している．また，比較的大きな粒子はオクトデンドライト形状を呈しており，小さな粒子は角に丸みを帯びた直方体状と錐台状といった多様な形状を示す．強制水冷を施した温度が 100 K 低い 1173 K 強制水冷材では (**Fig. 5.2(b)**)，二次 γ' 相粒子は一辺 180 nm へと大きく成長し，大半の粒子の形状はオクトデンドライト形状となる．強制水冷温度を 100 K 低下させた 973 K 強制水冷材では (**Fig. 5.2(c)**)，二次 γ' 相

粒子サイズは一辺 200 nm とわずかに増加し、粒子の形状は 1173 K 強制水冷材と同様に大半の粒子がオクトデンドライト形状を示す。また、約 20 nm 三次 γ' 相粒子が、二次 γ' 相粒子間に析出している様子が認められる。ここで、三次 γ' 相粒子は 1173–1273K 強制水冷材では認められなかったことから、三次 γ' 相粒子の析出は 973–1173K にかけて生じたことが示唆される。なお、このように γ' 相粒子が一定温度において一挙に析出する現象は、Precipitation burst [1]と呼ばれ、この現象は、 γ' 相体積率が高い Ni 基超合金において、連続冷却下に生じることが知られている[1,2]。

5.3.2 時効硬化挙動

Udimet 520 の強制水冷材において時効硬化挙動を明らかにするために、強制水冷材および時効熱処理材について硬さ測定を行った。1393 K/4 h の溶体化熱処理後、773–1273 K にて強制水冷した試料について、1173 K にて最長 1000 h の時効熱処理を施した。得られた時効硬化曲線を **Fig. 5.3** に示す。時効熱処理温度よりも 100 K 高い、1273 K における強制水冷材では、冷却後の硬さは Hv282 となる。時効初期において硬さが急激に増加し、時効時間 0.3 h において Hv363 と最大値を示す。その後、時効時間の増加に伴い硬さは単調に減少し、最も長時間の 300 h において硬さは Hv332 となる。

時効熱処理温度と同じ温度まで炉冷を継続した 1173 K 強制水冷材では、冷却後の硬さは Hv343 となる。しかし、その時効を施しても、時効硬化挙動は認められず、時効時間が 0.3–30 h の時間域において硬さが約 Hv340 にて停滞する。その後、30 h において硬さは減少に転じ、時効時間 300 h において硬さは Hv324 となる。

時効熱処理温度以下において強制水冷した 973 K 強制水冷材では、冷却後において硬さは Hv357 と、最大値をとる。その後、時効時間の増加に伴い硬さは減少し、時効時間が 0.3–30 h の時間域において硬さが約 Hv340 にて停滞する。その後、30 h において硬さは減少に転じ、時効時間 300 h において硬さは Hv324 となる。なお、973 K 強制水冷材の時効時間 0.3 h 以降の硬さ値は 1173 K 強制水冷材の値と極めて近い値をとる。強制水冷温度がさらに低い 773 K 強制水冷材における硬さの値は、冷却後から最

長時効時間 300 h に至るまで、973 K 強制水冷材の硬さ値とほとんど一致する。

5.3.3 等温時効熱処理中の微細組織変化

前項の硬さ測定結果では、Udimet 520 の溶体化熱処理後、773–1273 K の各温度にて強制水冷を施した試料において、1273 K 強制水冷材では時効硬化挙動を示すのに対し、773–1173 K 強制水冷材では時効硬化挙動を示さないことが明らかとなった。本項では、時効硬化挙動を示す 1273 K 強制水冷材、および、時効硬化挙動を示さない 973 K および 1173 K 強制水冷材について、時効熱処理中の微細組織変化を明らかにする。

時効硬化挙動を示す 1273 K 強制水冷まま材における 1173 K/1–1000 h 時効材の FE-SEM 組織を **Fig. 5.4** に示す。硬さが Hv 362 とピーク硬さを示す 1173 K/0.3 h 時効材 (**Fig. 5.4(a)**) では、一辺が約 160 nm のオクトデンドライト形状や錐台形状の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出している。また、二次 γ' 相粒子間には微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出している様子が観察される。過時効領域となる時効時間 1 h (**Fig. 5.4(b)**) では、二次 γ' 相粒子サイズは約 200 nm にまで増加してオクトデンドライト形状を維持するとともに、三次 γ' 相粒子はサイズ約 40 nm へと成長する。過時効後期となる時効時間 100 h では (**Fig. 5.4(c)**)、二次 γ' 相粒子の一辺のサイズは約 250 nm にまで増加し、二次 γ' 相粒子の形状はオクトデンドライト形状から「球状と立方体状の中間形状」へと変化する。最も長時間の 300 h 時効材 (**Fig. 5.4(d)**) では、 γ' 相粒子サイズは約 400 nm にまで増加するとともに、二次 γ' 相粒子の界面形状が不安定化し、塊状形状へと変化する。以上のように、1273 K 強制水冷材では、二次 γ' 相粒子の形状は、時効に伴いオクトデンドライト形状から、「球状と立方体状の中間形状」を経由した後、塊状形状へと変化した。しかし、時効熱処理中に「粒子分割」は認められなかった。

時効硬化挙動を示さない 1173 K 強制水冷まま材における 1173 K/1–300 h 時効材の FE-SEM 組織を **Fig. 5.5** に示す。1 h 時効材 (**Fig. 5.5(a)**) では、二次 γ' 相粒子の形状はオクトデンドライト形状であり、 γ' 相粒子サイズは約 180 nm と、時効前 (**Fig. 5.2(b)**) に比べて γ' 相析出組織はほとんど変化しない。3 h 時効材 (**Fig. 5.5(b)**) では、二次 γ' 相粒

子は約 200 nm にまでサイズを増して形状はオクトデンドライト状から「球状と立方体状の中間形状」へと変化する。また、二次 γ' 相粒子の $\langle 100 \rangle$ 方向への配向する傾向が局部的に認められる。硬さの減少が開始する 100 h 時効材 (Fig. 5.5(c)) では、二次 γ' 相粒子は一辺が約 250 nm へと成長し、球状と立方体状の中間形状を維持する。最も長時間の 300 h 時効材 (Fig. 5.5(d)) では、二次 γ' 相粒子は約 300 nm へと成長し、粒子の立方体状化および配向の傾向はより強くなる。以上のように、1173 K 強制水冷材においても、その後の時効熱処理の過程で粒子分割は観察されなかった。

1173 K 強制水冷材と同様に時効硬化挙動を示さない 973 K 強制水冷まま材における 1173 K/1–300 h 時効材の FE-SEM 組織を Fig. 5.6 に示す。硬さ値が約 Hv355 と時効前に比べて Hv10 低下する 0.3 h 時効材 (Fig. 5.6(a)) では、二次 γ' 相粒子は一辺約 250 nm にまでサイズを増して明確なオクトデンドライト形状を呈する (緑色の矢印) と共に、一部の二次 γ' 相粒子において側面から内部に向かって深い切込みが入り (赤い矢印)、一つの粗大な二次 γ' 相粒子が複数の粒子に分割する (黄色い矢印)。このとき、三次 γ' 相粒子は約 40 nm にまでサイズを増し、数密度は減少する。1 h 時効材 (Fig. 5.6(b)) では、二次 γ' 相粒子は一辺約 180 nm にまでサイズを減少させ、半分ほどの粒子はオクトデンドライト形状を維持し、その他の粒子は錐台形状などの不規則な形状となる。硬さの減少が開始する 100 h 時効材 (Fig. 5.6(c)) では、二次 γ' 相粒子は一辺が約 230 nm へと成長し、オクトデンドライト形状や錐台形状などの不規則な形状から「球状と立方体状の中間形状」へと変化する。また、 γ' 相粒子が配向する傾向が認められる。同時に、三次 γ' 相粒子は完全に認められなくなる。最も長時間の 300 h 時効材 (Fig. 5.5(d)) では、二次 γ' 相粒子の一辺サイズは約 300 nm まで増加し、粒子の立方体状化および配向がより明確に認められる。なお、この 300 h 時効材における析出組織は、1173 K 強制水冷材における析出組織とほとんど一致となる。以上の結果から、973–1273 K 強制水冷を 1173 K にて等温時効熱処理を施すと、973 K 強制水冷まま材においてのみ、明確な「粒子分割」が生じることが明らかとなった。

5.4 考察

5.4.1 時効硬化挙動に及ぼす析出組織の影響

Udimet 520 を 1393 K/4 h にて溶体化熱処理後、炉冷を施し、773–1273 K にて強制水冷した試料において、その後の 1173 K における時効熱処理中に時効硬化挙動を示すもの（1273 K 強制水冷材）と示さないもの（773–1173 K 強制水冷材）の大きく 2 つに分けられる。ここで、時効硬化挙動を示さないものをさらに細分すると、時効初期において硬さが一定となるもの（1173 K 強制水冷材）と減少するもの（773–973 K 強制水冷材）の大きく 3 種類に分類できるともいえる (Fig. 5.3).

本項では、硬さ変化と析出組織の対応より詳細に検討する。時効硬化挙動を示す 1273 K 強制水冷材では、冷却まま時点 (Fig. 5.2(a)) において、 γ' 相体積率が時効熱処理材に比べて非常に低く、硬さは 3 つの強制水冷材の中で最小値をとる。その後、時効時間 0.3 h (Fig. 5.4(a)) では、母相における溶質原子の豊富な過飽和度を駆動力として三次 γ' 相粒子が高密度に析出する。この微細な三次 γ' 相粒子による析出分散強化により [3–6]、時効時間 0.3 h にてピーク硬さを示すものと考えられる。次に時効熱処理前後において硬さの増減が見られない 1173 K 強制水冷材 (Fig. 5.2(b)) では、強制水冷材 (Fig. 5.2(c)) およびその後の時効熱処理材 (Fig. 5.5) において三次 γ' 相粒子の析出が生じず、二次 γ' 相粒子の一辺サイズは約 200 nm と、時効時間 30 h までほとんど変化しない (Fig. 5.5(b)). 一方、時効直後に軟化する 973 K 強制水冷材では、冷却まま時点で (Fig. 5.2(b)), 微細な三次 γ' 相粒子が認められるものの、時効に伴い三次 γ' 相粒子の数密度は減少し (Fig. 5.6(a)), 時効時間 1 h においてほとんど認められなくなる (Fig. 5.6(b)). したがって、三次 γ' 相粒子の時効初期における溶解が硬さの低下をもたらしたと考えられる。以上のことから、時効初期における硬さの変化は、三次 γ' 相粒子の析出または溶解に起因する、また時効後期における軟化は二次 γ' 相粒子の粗大化に起因するものであることが示唆される。

5.4.2 二次 γ' 相粒子の粒子分割プロセス

Udimet 520 を 1393 K/4 h にて溶体化熱処理後、炉冷を施した、973–1273 K における強制水冷材を、その後 1173 K にて時効熱処理を施したとき、973 K 強制水冷材においてのみ、二次 γ' 相粒子の粒子分割が明確に認められた。なお、973 K 強制水冷材では、時効初期において三次 γ' 相粒子の溶解が生じ、硬さの減少を示す。本項では、973 K 強制水冷材において、その後の時効熱処理中に粒子分割が生じる理由を検討する。

973 K 強制水冷材を、1173 K にて等温時効熱処理した時の、二次 γ' 相粒子の粒子分割現象の模式的に示した図を **Fig. 5.7** に示す。973 K 強制水冷まま材では、二次 γ' 相粒子は、 $\{100\}$ 面がわずかにくびれて $\langle 111 \rangle$ 方向に凸部形成する形状を有している[7,8]。その後、1173 K にて等温時効熱処理を施すと、強制水冷まま材における γ' 相体積率と時効熱処理温度における γ' 相の平衡体積率の差に起因して、 γ' 相粒子が母相に溶解する。すなわち、 γ' 相構成元素である Al および Ti が γ' 析出相から γ 母相に向かい外方拡散する。一方、連続冷却下で生じる二次 γ' 相粒子の Al 濃度は Ti 濃度に比べて相対的に低いため[9–11]、 γ 母相から γ' 析出相へ向かう Al 原子の内方拡散が同時に生じることが予想される。このため、 γ' 相構成元素の外方拡散と内方拡散の競合が生じることで、二次 γ' 相粒子の周りにおいて、特に Al 原子の濃度が高まることが考えられる。ここで、格子ミスフィットを有する Ni 基超合金において、 γ' 相粒子周りの溶質原子濃度が高く、比較的自由に成長できる場合、 $\langle 111 \rangle$ 方向にデンドライトを形成するように成長することが知られている[12–15]。なお、この優先成長方向は γ' 相の弾性異方性に起因している。以上の一連の流れより、強制冷却には不規則な形状であった二次 γ' 相粒子がオクトデンドライト形状へと変化する (i)。二次 γ' 相粒子のオクトデンドライト状へと形状変化に伴い $\{100\}$ 面くびれが一定以上に深くなると、弾性相互作用エネルギーの低減を駆動力として切り込みが深くなり(ii)、最終的に γ' 相粒子は分割するに至る (iii)[16,17]。

従来、等温時効熱処理中の粒子分割は、格子ミスフィットに起因した弾性ひずみエネルギー（弾性相互作用エネルギーを含む）低減の駆動力とした現象と、平衡論の観

点から理解されてきた．このため，(ii) & (iii) の組織変化については良く説明されているが，(i) の二次 γ' 相粒子がオクトデンドライト形状になるまでの過程に関して，十分に説明されていなかった．本研究における実験的観察では，速度論的視点を導入ことで，二次 γ' 相粒子の粒子分割現象の初期から後期に至るまで理解することができた．以上より， γ' 相粒子の粒子分割現象は，まず， γ' 相粒子が母相へ溶解すること『速度論的要因』により誘発され，次に，弾性相互作用エネルギーの低減を駆動力とした『平衡論的要因』により完成する現象であると結論付けられることを，本研究において明らかにした，粒子分割までに至るまでの一連のプロセスを，時効熱処理中に粒子分割が確認された先行研究と，照らし合わせて検証する．Ni 基超合金 RR1000 を溶体化熱処理後，約 0.9 K s^{-1} にて冷却した後， 1073 K にて等温時効熱処理を施すと，時効時間 24 h 以下において複数回の粒子分割が認められた[18]．ここで，粒子分割が生じるとき，いずれの場合においても，三次 γ' 相粒子の溶解が確認されている．また同様に， γ' 体積率約 46% の Ni–Cr–Al–Ti–Mo 五元系のモデル Ni 基超合金を溶体化熱処理後，約 1.6 K s^{-1} にて冷却した後， 1073 K にて等温時効熱処理を施すと，三次 γ' 相粒子の溶解に付随して，二次 γ' 相粒子の粒子分割が観察されている[11]．以上の通り，本研究により得られた結論は，先行研究の観察結果と十分に一致するものといえる．

5.5 結言

本章では，Udimet 520 について，溶体化熱処理後の炉冷を $773\text{--}1273 \text{ K}$ の種々の温度にて強制水冷した試料について， 1173 K にて時効熱処理を行い，時効硬化挙動および微細組織変化を調査した．

- (1) 1273 K 強制水冷材では時効熱処理中に時効硬化挙動を示すのに対し， $773\text{--}1173 \text{ K}$ 強制水冷材では等温時効初期から硬さは減少し時効硬化挙動を示さない．
- (2) 時効硬化挙動を示す 1273 K 強制水冷材では，冷却時に不規則形状の二次 γ' 相粒子が析出し，その後，時効初期において微細な三次 γ' 相粒子が析出し，過時効段

階において三次 γ' 相粒子の粗大化および二次 γ' 相粒子の塊状化が生じる。

- (3) 時効硬化挙動を示さない 1173 K 強制水冷材では、冷却時にオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が析出し、時効熱処理中において、二次 γ' 相粒子はオクトデンドライト形状から立方体形状へと変化すると同時に、二次 γ' 相粒子の配列が進行する。
- (4) 時効初期において硬さの減少が生じる 973 K 強制水冷材では、冷却時にオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が析出し、さらに、二次 γ' 相粒子の間に微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出する。時効熱処理初期において二次 γ' 相および粒子三次 γ' 相粒子が母相に溶解し、オクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が $\langle 111 \rangle$ 方向に優先成長し、切り込みが深くなり、遂には粒子分割が生じる。時効熱処理後期において二次 γ' 相粒子の立方体形状化および配列が進行する。
- (5) 鍛造 Ni 基超合金の時効熱処理中における、二次 γ' 相粒子の粒子分割は、まず、 γ' 相粒子が母相へ溶解することにより γ' 相構成元素の拡散が促進する『速度論的要因』により誘発され、その後、弾性相互作用エネルギーの低減を駆動力とした『平衡論的要因』により完成する現象である。

参考文献

- [1] 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) 280–293.
- [2] R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Pölt and E. Kozeschnik: *Acta Mater.* **57** (2009) 5739–5747.
- [3] M. P. Jackson and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A* **259** (1999) 85–97.
- [4] R. C. Reed: *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [5] R. W. Kozar, A. Suzuki, W. W. Milligan, J. J. Schirra, M. F. Savage and T. M. Pollock: *Metall. Mater. Trans. A* **40** (2009) 1588–1603.
- [6] E. I. Galindo-Nava, L. D. Connor and C. M. F. Rae: *Acta Mater.* **98** (2015) 377–390.
- [7] Y. S. Yoo: *Scr. Mater.* **53** (2005) 81–85.
- [8] F. Masoumi, D. Shahriari, M. Jahazi, J. Cormier and A. Devaux: *Sci. Rep.* **6** (2016) 28650.
- [9] J. Y. Hwang, S. Nag, A. R. P. Singh, R. Srinivasan, J. Tiley, G. B. Viswanathan, H. L. Fraser and R. Banerjee: *Metall. Mater. Trans. A* **40** (2009) 3059.
- [10] 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) 295–305.
- [11] A. J. Goodfellow, E. I. Galindo-Nava, K. A. Christofidou, N. G. Jones, T. Martin, P. A. J. Bagot, C. D. Boyer, M. C. Hardy and H. J. Stone: *Metall. Mater. Trans. A* **49** (2018) 718–728.
- [12] R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Ecob: *Acta Metall.* **31** (1983) 43–53.
- [13] M. F. Henry, Y. S. Yoo, D. Y. Yoon and J. Choi: *Metall. Trans. A* **24** (1993) 1733–1743.
- [14] T. Grosdidier, A. Hazotte and A. Simon: *Mater. Sci. Eng. A* **256** (1998) 183–196.
- [15] K. X. Chen, P. A. Korzhavyi, G. Demange, H. Zapolsky, R. Patte, J. Boisse and Z. D. Wang: *Acta Mater.* **163** (2019) 55–67.
- [16] M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. Eng.* **67** (1984) 247–253.

- [17] A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya and J. W. Morris: *Acta Metall.* **36** (1988) 1563–1572.
- [18] R. J. Mitchell and M. Preuss: *Metall. Mater. Trans. A* **38** (2007) 615–627.

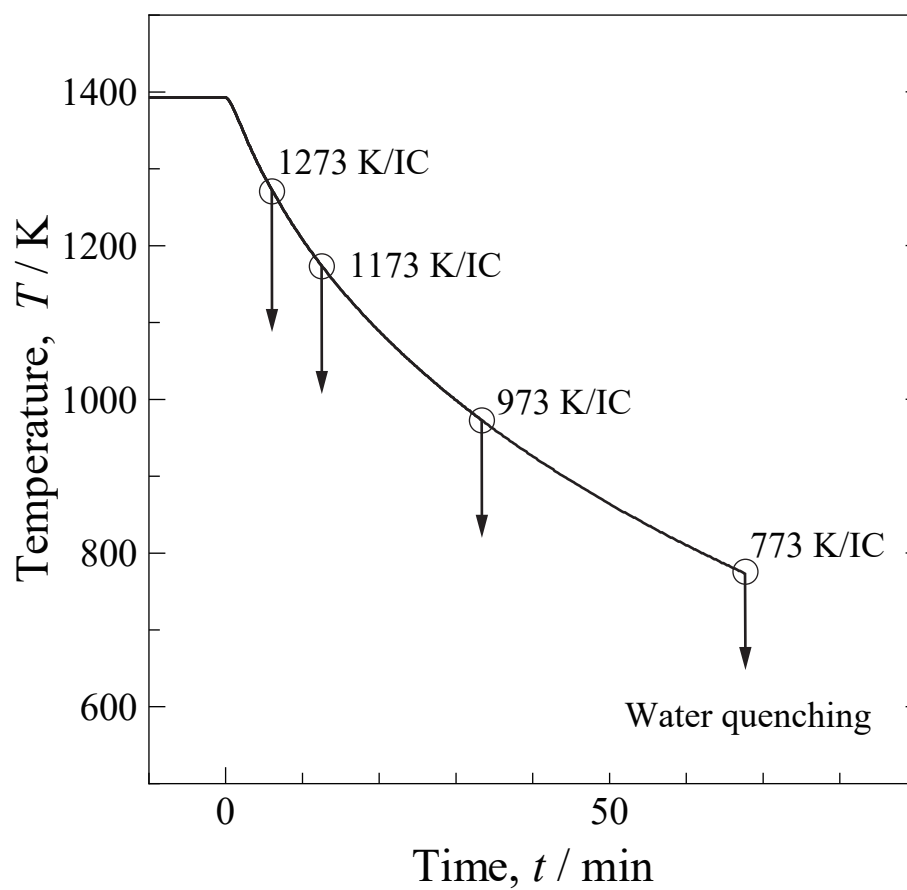


Fig. 5.1 Enforced cooling procedures during continuous cooling by furnace cooling after solution-treatment at 1393 K/4 h in this study.

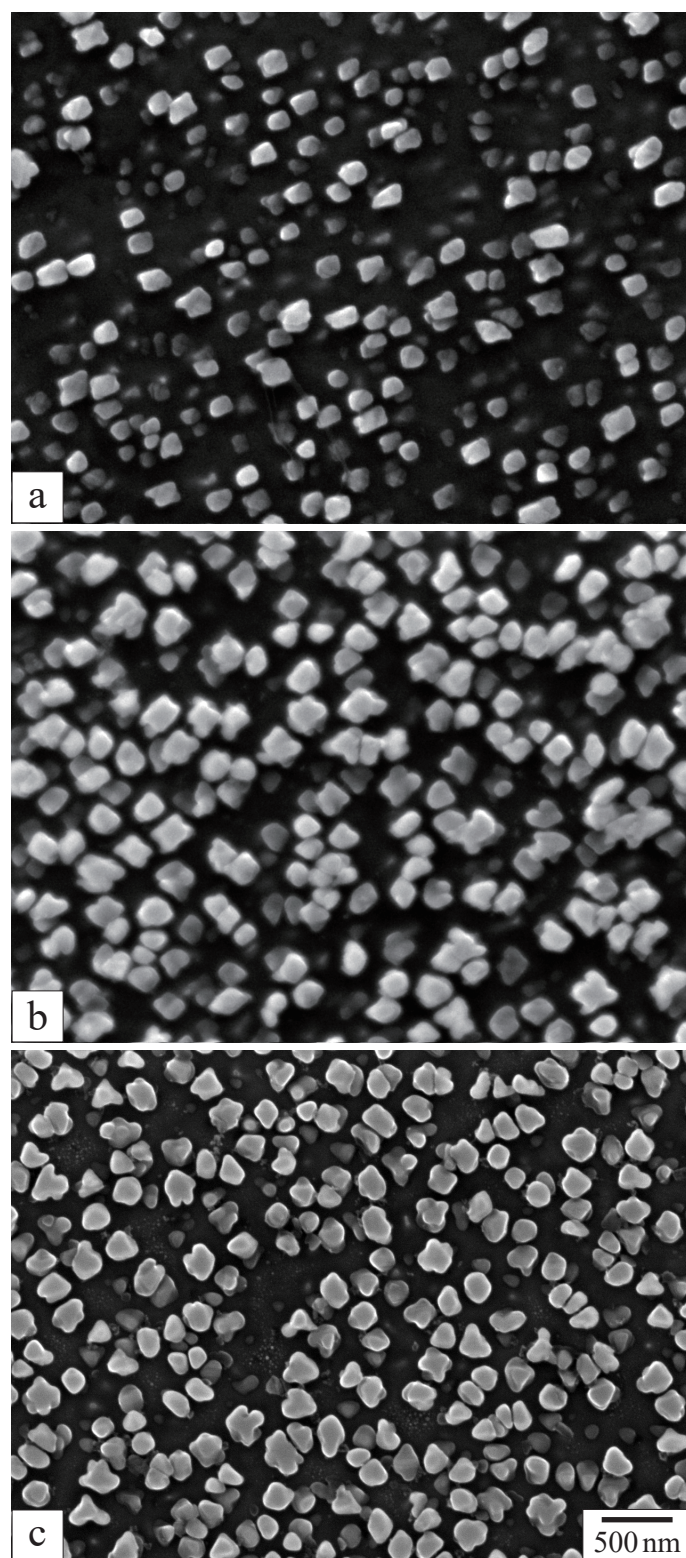


Fig. 5.2. FE-SEM images of Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/FC (furnace cooling), followed by water-quenching during continuous cooling at 1273 K (a), 1173 K (b), and 973 K (c).

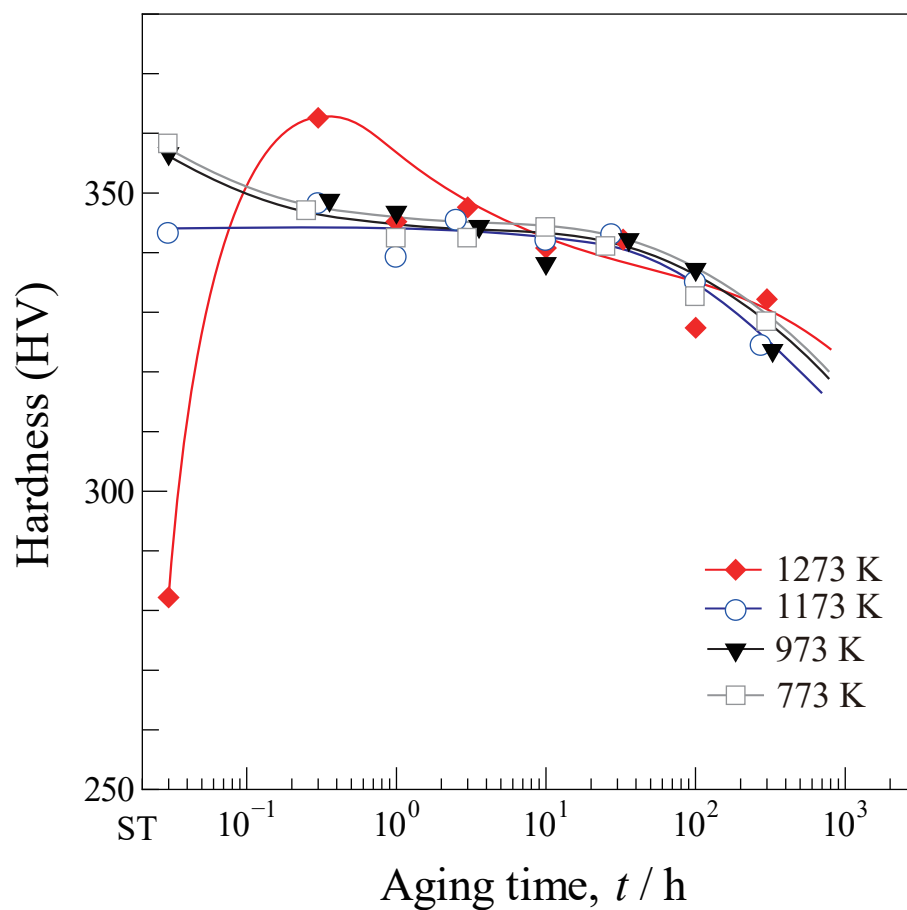


Fig. 5.3. Plots of Vickers hardness vs. aging time at 1173 K for Udimet 520 solution-treated at 1393 K/4 h/FC (furnace cooling), followed by water-quenching during continuous cooling at 973–1273 K.

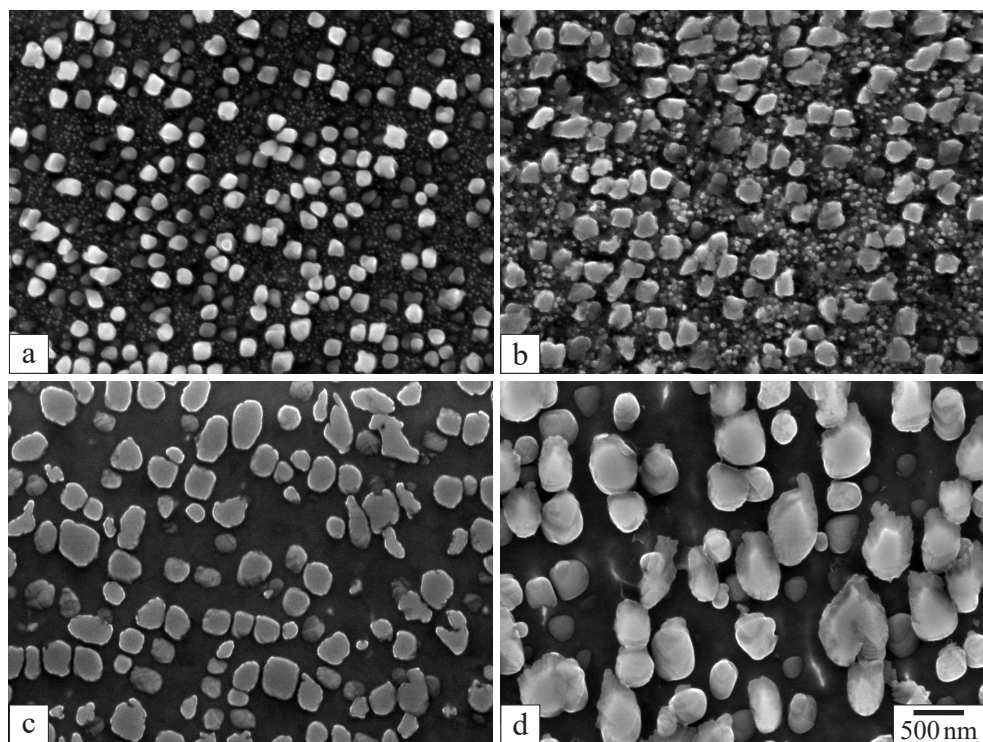


Fig. 5.4. FE-SEM images of Udimet 520 water-queched at 1273 K during continuous cooling by furnace cooling after solution-treatment at 1393 K/4 h, followed by the aging treatment at 1173 K/0.3 h (a), 1 h (b), 100 h (c), and 300 h (d).

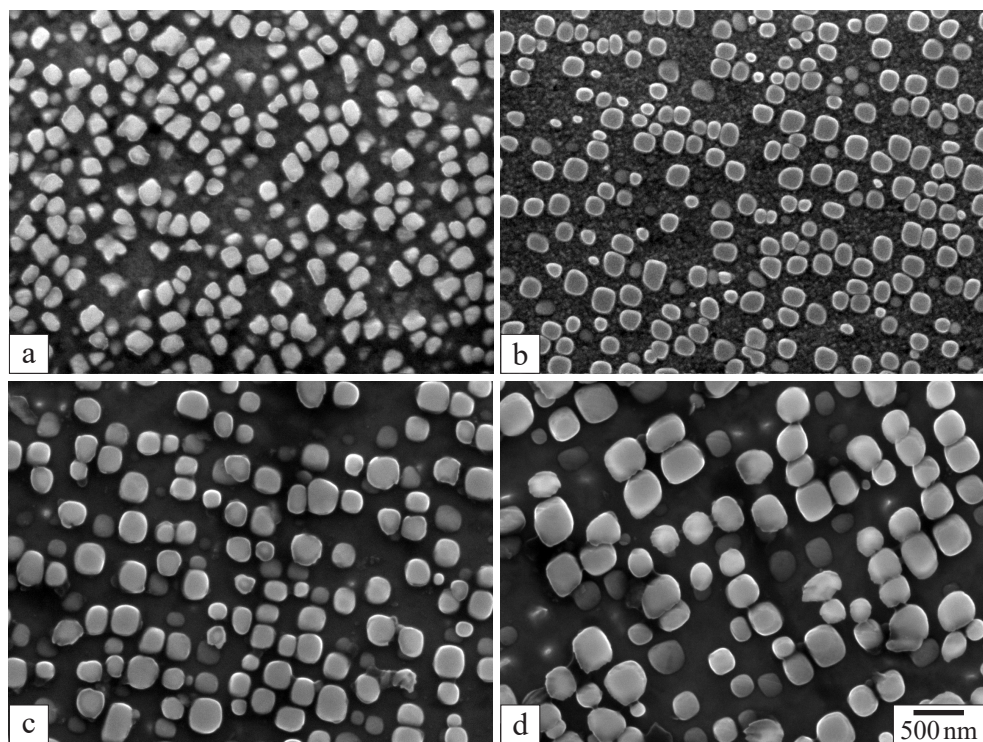


Fig. 5.5. FE-SEM images of Udimet 520 water-queched at 1173 K during continuous cooling by furnace cooling after solution-treatment at 1393 K/4 h, followed by the aging treatment at 1173 K/1 h (a), 3 h (b), 100 h (c), and 300 h (d).

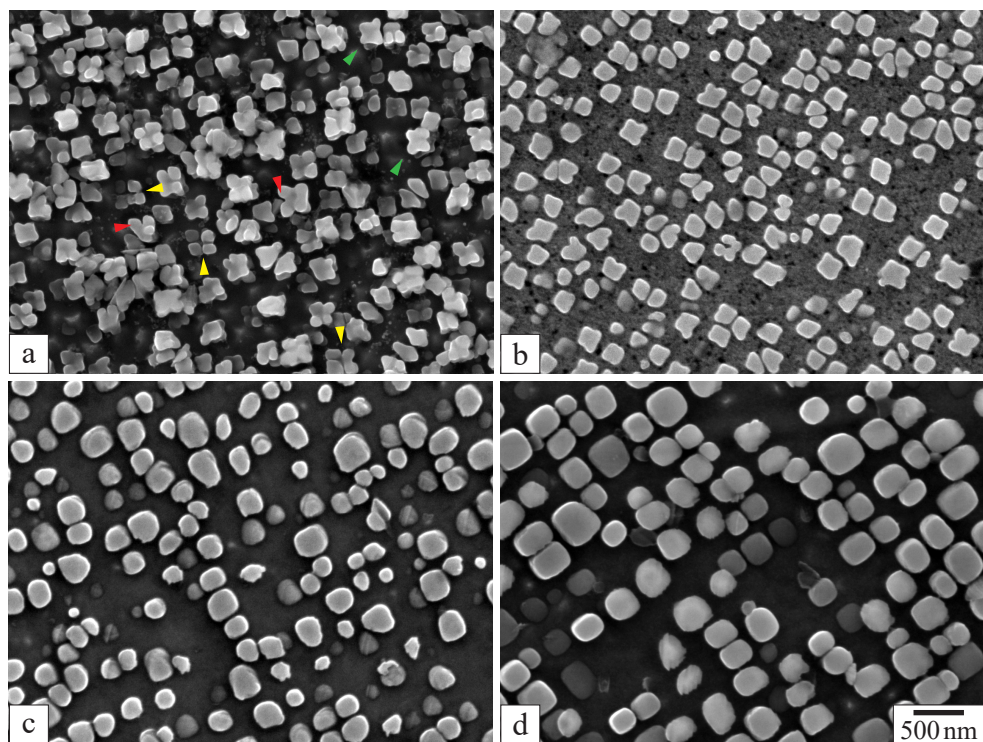


Fig. 5.6. FE-SEM images of Udimet 520 water-queched at 973 K during continuous cooling by furnace cooling after solution-treatment at 1393 K/4 h, followed by the aging treatment at 1173 K/0.3 h (a), 1 h (b), 100 h (c), and 300 h (d).

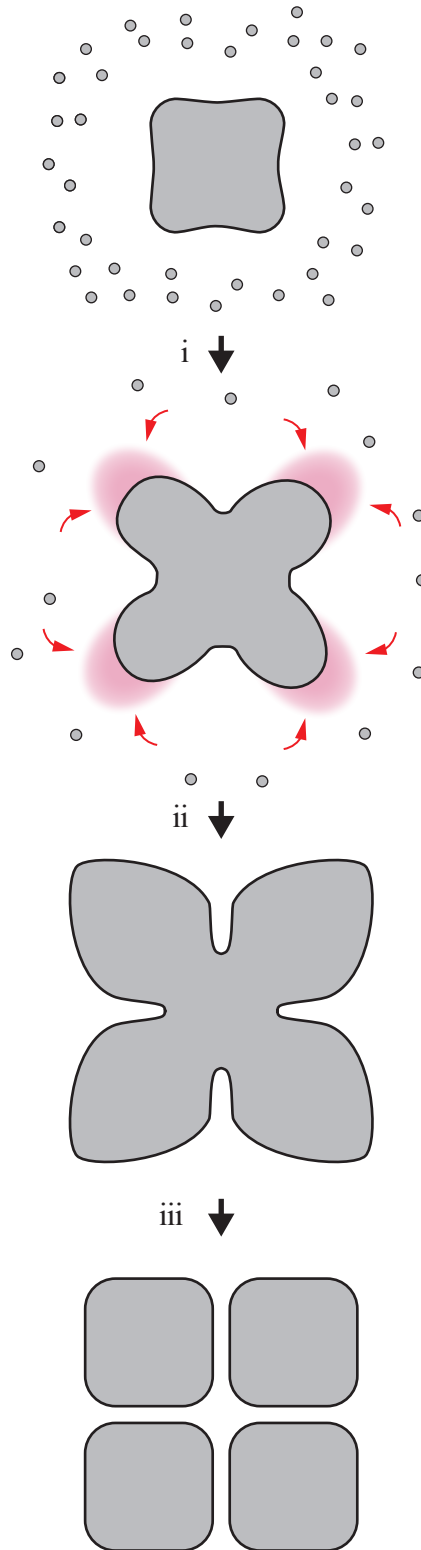


Fig. 5.7. Schematic illustration showing the morphology evolution of the secondary γ' precipitates during the aging treatment for Udimet 520. (i) is $\langle 111 \rangle$ directional growth due to the inward and outward diffusion behavior, while (ii)–(iii) denote the splitting phenomenon driven by the reduction of elastic energy.

第 6 章

結論

6.1 結論

本論文では、格子ミスフィット (δ) が +0.02~+0.50%, および, γ' 体積率 (f_v) が 13~45% の範囲で大きく異なる 4 つの γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li について, ソルバス温度以上の温度にて溶体化熱処理後, 様々な速度で連続冷却を施した後, 1173 K にて最長 4000 時間の時効熱処理を行い, 時効硬化挙動および微細組織変化を調査し, 以下の結果を得た。

- (1) Udimet 720Li の受取材ビレットでは, ビレット外周部 10 mm の領域において, 二次 γ' 相粒子サイズが小さくなり微細な三次 γ' 相の析出が生じるため, ビッカース硬さが高くなる. 受取材ビレットにおけるこの組織の不均一性は, 1473 K/1 h の溶体化熱処理を施すことにより解消される.
- (2) Udimet 720Li を 1473 K/1 h の溶体化熱処理後, 水冷, 油冷, 空冷および炉冷の 4 種類の異なる冷却速度にて冷却を施すと, 冷却速度, v , の低下に伴い二次 γ' 相粒子サイズ, d , は単調に増加し, 両パラメータの間には $d \propto v^{-0.4}$ なる関係が成り立つ. いずれの冷却材においても一次 γ' 相粒子は観察されず, 冷却速度の最も遅い炉冷材において三次 γ' 相粒子が明確に認められる. 二次 γ' 相粒子形状は, 冷却速度の比較的速い油冷材において球状となり, 形状のばらつきは少ない. これに対し, 冷却速度の遅い炉冷材では, 二次 γ' 相粒子形状は球状から立方体状を経てオクトデンドライト状に移り変わり, 形状分布の幅も広がる. また, 二次 γ' 相粒子形状は, いずれの冷却材においても等方的である.
- (3) Udimet 720Li を 1473 K/1 h の溶体化熱処理後油冷した試料について 1173 K の時効熱処理を施すと, 二次 γ' 相粒子は球状の形を維持したままオストワルド成長により粗大化する. これに対し, 溶体化熱処理後炉冷した試料について 1173 K の時効熱処理を施すと, 時効熱処理中に二次 γ' 相粒子サイズの増加はほとんど見られず, 粒子形状はオクトデンドライト状から球状に近づく. 炉冷材では, 1173 K の時効熱処理中において, 二次 γ' 相粒子のスプリッティングによるサイズ減少とス

スプリッティングした二次 γ' 相粒子の粗大化によるサイズ増加が並行して生じているものと考えられる。

- (4) Udimet520 の結晶粒径は、1373 K 以上の温度領域において、溶体化熱処理温度の増加に伴い単調に増加する。これは、結晶粒界上に析出している一次 γ' 相粒子が、1373 K にて溶解することを示唆している。
- (5) Udimet520 を溶体化熱処理後、水冷および空冷を施した試料では、その後の等温時効熱処理中に時効硬化挙動を示すのに対し、炉冷した試料では等温時効初期から硬さは減少し時効硬化挙動を示さない。
- (6) Udimet520 における、時効硬化挙動を示す溶体化熱処理後水冷材では、等温時効熱処理初期において球状の二次 γ' 相が析出し、過時効段階において、二次 γ' 相粒子は球状から「球状と立方体状の中間的形状」に移り変りながらオストワルド成長により粗大化する。
- (7) Udimet520 における、時効硬化挙動を示さない溶体化熱処理後炉冷材では、冷却時においてオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が結晶粒内全面に析出し、さらに、二次 γ' 相粒子の間に微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出する。等温時効熱処理中において、オクトデンドライト形状を呈する二次 γ' 相粒子における切込みが深くなり、二次 γ' 相粒子は最終的にスプリッティングするに至る。スプリッティングした後の二次 γ' 相粒子は「球状と立方体状の中間的形状」を呈し、時効熱処理に伴い形状を維持した状態で粗大化する。なお、三次 γ' 相粒子は、等温時効熱処理初期において母相中に溶解する。
- (8) γ' 相粒子のスプリッティング現象は、溶体化熱処理後、極めて遅い速度にて連続冷却し、その後、等温時効熱処理を施すことにより、 γ' 相体積率が 20% である Alloy 80A においても生じることが明らかとなった。
- (9) δ が +0.30% 以上と大きい InconelX-750 および Alloy80A では、過時効段階初期において、 γ' 粒子形状は立方体状となり γ' 粒子は配列し始める。時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加すると、 γ' 粒子の立方体状化および配列が進行する。過

時効段階後期において、 γ/γ' 界面の整合性が崩れると γ' 粒子形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する。

- (10) δ が +0.10% の Udimet520 では、過時効段階初期において、 γ' 粒子形状は立方体状となり γ' 粒子は配列し始める。時効時間の増加に伴い γ' 粒子サイズが増加すると、 γ' 粒子の立方体状化および配列が進行するものの、 γ' 粒子の塊状化および凝集は生じない。 δ が +0.02% と非常に小さい Udimet720Li では、 γ' 粒子は過時効段階全域において球状を維持したまま粗大化する。
- (11) 4 つのいずれの合金においても、 γ' 粒子は過時効段階においてオストワルド成長により粗大化する。
- (12) 鍛造 Ni 基超合金の過時効段階における γ' 粒子の形態変化過程は δ 値に強く依存し、 δ の値に応じて 3 つのタイプに分類される。 $|\delta| < 0.10$ の場合、 γ' 粒子サイズが増加しても γ' 粒子形状は球状を維持する (Type A)。 $0.10 \leq |\delta| < 0.30$ の場合、 γ' 粒子サイズの増加に伴い γ' 粒子の立方体状化および配列が進行するものの、 γ/γ' 界面の整合性は保たれ、 γ' 粒子は立方体形状を維持する (Type B)。 $|\delta| \geq 0.30$ の場合、粒子サイズの増加に伴い γ' 粒子の立方体状化および配列が進行し、 γ' 粒子サイズが臨界値を超えると γ/γ' 界面は整合性を失って、 γ' 粒子形状は塊状となり γ' 粒子は凝集する (Type C)。 f_v 値の大きい合金において、過時効段階における γ' 粒子の配列は急速に進行するものの、 γ' 粒子の形態変化過程に及ぼす f_v 値の影響は小さい。
- (13) γ' 粒子形状が球状から立方体状に移り変わる臨界の γ' 粒子サイズは、 $|\delta|$ 値の減少に伴い単調に増加する。特に、 $|\delta| < 0.10\%$ において、臨界の γ' 粒子サイズは $|\delta|$ の減少に伴い急激に増加する。
- (14) Udimet 520 の 1273 K 強制水冷材では時効熱処理中に時効硬化挙動を示すのに対し、773–1173K 強制水冷材では等温時効初期から硬さは減少し時効硬化挙動を示さない。
- (15) Udimet 520 における時効硬化挙動を示す 1273 K 強制水冷材では、冷却時に不規

則形状の二次 γ' 相粒子が析出し、その後、時効初期において微細な三次 γ' 相粒子が析出し、過時効段階において三次 γ' 相粒子の粗大化および二次 γ' 相粒子の塊状化が生じる。

- (16) Udimet 520 における時効硬化挙動を示さない 1173 K 強制水冷材では、冷却時にオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が析出し、時効熱処理中において、二次 γ' 相粒子はオクトデンドライト形状から立方体形状へと変化すると同時に、二次 γ' 相粒子の配列が進行する。
- (17) Udimet 520 における時効初期に硬さの減少が生じる 973 K 強制水冷材では、冷却時にオクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が析出し、さらに、二次 γ' 相粒子の間に微細な三次 γ' 相粒子が高密度に析出する。時効熱処理初期において二次 γ' 相および粒子三次 γ' 相粒子が母相に溶解し、オクトデンドライト形状の二次 γ' 相粒子が $\langle 111 \rangle$ 方向に優先成長し、切り込みが深くなり、遂には粒子分割が生じる。時効熱処理後期において二次 γ' 相粒子の立方体形状化および配列が進行する。
- (18) 鍛造 Ni 基超合金の時効熱処理中における、二次 γ' 相粒子の粒子分割は、まず、 γ' 相粒子が母相へ溶解することにより γ' 相構成元素の拡散が促進する『速度論的要因』により誘発され、その後、弾性相互作用エネルギーの低減を駆動力とした『平衡論的要因』により完成する現象である。

6.2 今後の展望

上記のように、幅広い格子ミスフィットおよび γ' 体積率を有する4つの γ - γ' 型鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750, Alloy 80A, Udimet 520 および Udimet 720Li について、ソルバス温度以上の温度にて溶体化熱処理後、様々な速度で連続冷却を施した後、1173 K における時効熱処理に伴う微細組織変化を、系統的に明らかにした。本研究では、特に「 γ' 相粒子形態」に注目して微細組織観察を行った。研究背景において述べたように、この「 γ' 相粒子形態」は組織安定性を密接につながった因子であることは確かであるもの、長時間クリープ強度との相関に関しての知見は、現在のところほとんど得られ

ていない。このため、どのような「 γ' 相粒子形態」をとるときクリープ特性の向上が見込まれるのかについて、実験的に検証することが重要となる。併せて、高温クリープ環境下では、「 γ' 相粒子形態変化過程」が本研究とは異なることも予想されるため、粒子形態変化に及ぼす応力負荷の影響を検討する必要がある。

第3章では、Udimet 520を溶体化熱処理後、炉冷を施した試料において、1173 Kにおける時効熱処理中に粒子分割現象という特異な現象が生じ、5章において粒子分割現象が生じる理由を考察した。「 γ' 相粒子サイズ」の減少に繋がる「粒子分割」は、微細析出分散強化の強化量を高める観点から、工業的にも興味深い現象である。本研究では「粒子分割」は γ' 相粒子の溶解に起因した現象であると結論付けた。ここで、もし、 γ' 相粒子の溶解に伴い「粒子分割」する現象を利用することができるならば、高温長時間の時効熱処理により粗大化した γ' 相粒子を、再び微細化できる可能性がある。このような「粒子分割」を利用した熱処理プロセスの確立が期待される。

謝辞

本研究は、東京工業大学 物質理工学院 材料系 材料コース 寺田研究室において行われたものであり、研究の全期間を通してご指導賜りました寺田芳弘准教授に心より感謝申し上げます。

本論文の審査を快くお引き受けいただき、適切なご助言を賜りました尾中晋教授、梶原正憲教授、木村好里教授、中田伸生准教授に深く御礼申し上げます。

本研究にて使用した合金試料 Alloy 80A は大同特殊鋼株式会社より提供を受けており、ここに厚く御礼申し上げます。鍛造 Ni 基超合金の基礎的な知見についてご教授賜りました株式会社 IHI の高橋聰氏に心より感謝申し上げます。

電子顕微鏡観察にあたり、装置の運営上において御協力下さいました金沢大学 宮嶋陽司准教授、東京工業大学 Chai Yaw Wang 特任准教授、宮澤智孝助教、松谷亮輔氏に深く御礼申し上げます。XRD 測定および走査透過型電子顕微鏡観察においてご協力下さいましたすずかけ台分析部門の須田勝美氏、秋本由佳氏に対し感謝の意を表します。本研究の一部は北海道大学において文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を通じた技術的支援を受けて実施されました。北海道大学大久保賢二氏および大多亮氏に対し感謝の意を表します。

博士課程の学生の良き見本を示して下さり、また、Ni 基超合金の微細組織定量化にあたり、適切なご助言やご協力を賜りました徳島大学 久澤大夢博士に心より感謝申し上げます。困難の多い微細組織評価に共に取り組んでくれた阿部真弓さん、田島遼太郎くんに感謝申し上げます。同期の井和丸新くん、野本朝輝くんはじめ、寺田研究室で苦楽を共にした研究室メンバーの皆様に心より感謝申し上げます。

私の研究生活を物心両面から支えて下さった家族に心より感謝申し上げます。

最後に、5 年間という長期にわたる大学院研修の機会を提供して下さいました防衛省 陸上自衛隊に心より御礼申し上げます。