

# 鍛造型 Ni 基超合金における $\gamma'$ 相の析出形態に及ぼす Ti および Al 添加量の影響

久澤大夢\* 寺田芳弘

東京工業大学物質理工学院材料系

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 5 (2017), pp. 244-250  
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

## Effect of Ti and Al Contents on $\gamma'$ Morphology in Wrought Ni-based Superalloys

Hiromu Hisazawa\* and Yoshihiro Terada

Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8502

The effect of the content of Ti and Al on the morphology of  $\gamma'$  precipitates is examined for 13 kinds of Ni-based model alloys aged at 1073 K/100 h. The morphology of  $\gamma'$  precipitates was evaluated using the absolute moment invariants technique. The magnitude of cuboidal for  $\gamma'$  particles clearly depends on the lattice misfit, but does not depend on the volume fraction of the particles. More  $\gamma'$  particles tend to form a flat and parallel interface pair or elongated shape when the Ti and Al content is increased. These results suggest that the lattice misfit makes  $\gamma'$  particles cuboidal and volume fraction strengthens their interaction, leading to a unique morphology. [doi:10.2320/jinstmet.J2016062]

(Received October 24, 2016; Accepted January 16, 2017; Published February 24, 2017)

**Keywords:** nickel-based alloy, gamma prime, morphology, lattice misfit, Ti/Al ratio

### 1. 緒 言

$\gamma'$  析出強化型 Ni 基超合金において、高温強度を最大化させるためには、 $\gamma$  母相から析出した  $\gamma'$  相の形態を制御することが重要である。ここで「形態」は、その形状に着目されることも多いが、厳密にはさらに粒子径、分布、数密度、体積率といった析出物の金属組織学的特徴を含む用語として定義される<sup>1)</sup>。 $\gamma'$  相の体積率が60%を超える鍛造型 Ni 基超合金では、格子ミスフィットの値を適切に制御し、立方体状の  $\gamma'$  粒子を規則的に配列させることにより優れた高温強度を達成できることが知られている。これに対し、 $\gamma'$  相の体積率が通常 20 vol.% 以下と低い鍛造型 Ni 基超合金は、鍛造型合金に比べ許容温度が低い場合、高温強度に及ぼす  $\gamma'$  相形態の影響はこれまでほとんど議論されていない。

近年、先進超々臨界圧火力発電(A-USC)プラントの構成材料として Inconel 617をはじめとした鍛造型 Ni 基超合金が着目されており<sup>2)</sup>、鍛造型 Ni 基超合金においても高温長時間における組織安定性に関する知見が求められるようになってきている。このような A-USC プラントにおける使用条件である 700°C 以上の高温では  $\gamma'$  相の析出形態が組織安定性に影響を及ぼす可能性が考えられる。このため  $\gamma'$  相の組織形態の形成メカニズムを明らかにすることは非常に重要である。商用の鍛造型 Ni 基超合金における  $\gamma'$  相粒子の析出形態の変化は数種類の合金において観察されている<sup>2-5)</sup>のに対し、 $\gamma'$  相の析出

形態を定量的に検証した研究はほとんど行われていない。

Ni 基合金において  $\gamma'$  相が球状や立方体状を始めとした様々な析出形態をとる原理は、 $\gamma/\gamma'$  相間の格子ミスフィットに起因する弾性ひずみエネルギーと界面エネルギーの和を最小化するためと一般に考えられている。このうち弾性ひずみエネルギーの解法は、孤立した粒子において尾中ら<sup>6)</sup>、Thompson ら<sup>7)</sup>、Voorhees ら<sup>8)</sup>、Khachaturian ら<sup>9)</sup>によって報告された。さらに格子ミスフィットだけでなく弾性定数の異方性および不均一性を仮定した解法も示されることにより<sup>10,11)</sup>、 $\gamma'$  相粒子の形状は格子ミスフィットおよび粒子径と  $\gamma/\gamma'$  相間の界面エネルギーに強く依存することが明らかになった。すなわち、析出物粒子の形状は、格子ミスフィットおよび粒子径は絶対値が大きいほど、界面エネルギーは小さいほど  $\gamma'$  相粒子は立方体状に近づく。実験的には、Watanabe ら<sup>12)</sup>による粗大化の速度論的解析のほか、Fährmann ら<sup>13)</sup>は様々な格子ミスフィットを有する Ni-Al-Mo 合金を用意し、形状を比較することで格子ミスフィットが大きい合金では  $\gamma'$  相粒子が立方体状に近い形状を呈する傾向を明らかにした。

一方、様々な合金系で知られているように  $\gamma'$  相粒子は  $\langle 100 \rangle$  方向に配列する。これは Zhao ら<sup>14)</sup>によって弾性ひずみエネルギーの低減を駆動力としてシミュレートされている。また、Maheshwari ら<sup>15)</sup>は析出相体積率が粗大化機構に影響を及ぼすことを指摘しており、Lund ら<sup>16)</sup>も析出形態に及ぼす影響を明らかにしている。これより、 $\gamma'$  相粒子間にはそれ自身の析出形態にも影響を及ぼす無視できない弾性的相互作用が存在することは明らかになってきた。これにより、 $\gamma'$  相粒子の形状を説明するためには、格子ミスフィットを重要なパラメー

\* 東京工業大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

ターと位置づけた上で粒子径や  $\gamma'$  相体積率の影響を考慮する必要がある。また、粒子間相互作用の影響を検証するため、全体の傾向だけでなく個々の粒子の析出形態を検証することは非常に重要であると考えられる。

本研究では  $\gamma'$  相の構成元素である Ti および Al の添加量を調整することにより、 $\gamma'$  相体積率および格子ミスフィットを制御したモデル合金を用いて、 $\gamma'$  相の析出形態を実験的に明らかにする。Mo のような拡散速度や熱力学的性質の大きく異なる添加元素ではなく、Ti と Al を用いることで、同一熱処理条件における粒子径や体積率といった  $\gamma'$  相形態に影響を及ぼす因子の違いを最小限とした。また、モーメント不変量 (Moment Invariant) を用いた定量解析を適用することにより全体的な傾向だけでなく、その分布も考慮することで  $\gamma'$  相の析出形態に及ぼす粒子間相互作用の影響を明らかにする。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試合金

供試合金は鍛造 Ni 基超合金 Inconel X-750 を基本組成とし、Ti と Al の添加量 ( $[Ti] + [Al]$ ) および Al 分率  $f_{Al} ([Al]/([Ti] + [Al]))$  を系統的に変化させた計 13 種類のモデル合金である。これら 13 種類の供試合金の組成を Inconel X-750 のものとあわせて Table 1 に示す。Inconel X-750 における  $[Ti] + [Al]$  および  $f_{Al}$  の値は、それぞれ 4.50 at% および 0.33 である。 $[Ti] + [Al]$  の値は 4.50 から 9.00 at% とし、Al 分率は 0.33 から 1.00 の範囲としている。なお、Ti および Al はともに強力な  $\gamma'$  相構成元素であるため、鍛造 Ni 基超合金において  $\gamma'$  体積率に対して Al 分率はほとんど影響しないことが報告されている<sup>17)</sup>。なお、Inconel X-750 の 1073 K における  $\gamma'$  相の平衡体積率は 1073 K にて約 15%、平衡格子ミスフィットは +0.8% であり、格子ミスフィットの値は Al 分率の増加に伴い単調に減少する<sup>19,20)</sup>。すなわち、Al 分率の低い合金は格子ミスフィットの大きい合金と理解する。

これらの合金を非電極消耗式 Ar アーク溶解炉にて約 20 g のボタンインゴットに溶製した。これらのインゴットを 1473

K にて 72 h の溶体化熱処理を施したあと水冷し、 $3 \times 5 \times 5$  mm<sup>3</sup> の試験片に切り出した。この試験片について、1073 K にて 100 h の時効熱処理をさらに施した後、水冷した。なお、本時効熱処理条件は、基本組成である Inconel X-750 において、 $\gamma'$  相の析出粒子形態が定性的に最も立方体状である条件としている<sup>18)</sup>。この時効熱処理を施した試験片を切断し、切断面にエメリー紙およびアルミナスラリーによる機械研磨後、クロム酸飽和リン酸溶液によって軽微な電解腐食を施した。組織観察には FE-SEM を用い、観察方位が 100 方位に近い結晶粒を選択して  $\gamma'$  相の析出形態の観察を行った。

### 2.2 $\gamma'$ 相粒子の形態評価

$\gamma'$  相粒子の形態評価にあたり、本研究では MacSleyne ら<sup>21)</sup> によって提唱された各粒子の絶対モーメント不変量 (Absolute Moment Invariant) を用いて行った。絶対モーメント不変量  $\omega_1$  および  $\omega_2$  は、FE-SEM の二次電子像から求められ、それぞれ式 (1) および (2) ように定義される。

$$\omega_1 = \frac{2A^2}{\bar{\mu}_{20} + \bar{\mu}_{02}} = \frac{2}{\phi_1} (0 < \omega_1 \leq 4\pi) \quad (1)$$

$$\omega_2 = \frac{A^4}{\bar{\mu}_{20}\bar{\mu}_{02} - \bar{\mu}_{11}^2} = \frac{4}{\phi_1^2 - \phi_2} (\omega_1^2 \leq \omega_2 \leq 16\pi^2) \quad (2)$$

ここで、 $A$  は粒子の断面積、 $\bar{\mu}_{pq}$  は式 (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、 $\phi_1$  および  $\phi_2$  は下式 (4)、(5) にて表記される Hu のモーメント不変量である<sup>22)</sup>。

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

$$\phi_1 = v_{20} + v_{02} \quad (4)$$

$$\phi_2 = (v_{20} - v_{02})^2 + 4v_{11}^2 \quad (5)$$

ここで、 $v_{pq} = \bar{\mu}_{pq} / A^p$ 、 $\gamma = (p+q+2)/2$ 、 $p$  および  $q$  は任意の自然数である。以下、絶対モーメント不変量  $\omega_1$ 、 $\omega_2$  の特長を述べる。 $\omega_1$  は並進、回転、拡大縮小といった相似変換に対して不変である。また、 $\omega_2$  はアフィン変換に対して不変で、さらに均一せん断や不均一拡大に対しても不変である。この

Table 1 Chemical composition of the alloys used in this study (at. %), together with the data of Inconel X-750. The values of  $[Ti] + [Al]$  and Al fraction ( $[Al]/([Ti] + [Al])$ ) are included for each alloy.

| Alloys        | Ni   | Cr   | Fe  | Al   | Ti   | Nb   | C    | $[Ti] + [Al]$ | Al fraction, $f_{Al}$ |
|---------------|------|------|-----|------|------|------|------|---------------|-----------------------|
| Inconel X-750 | Bal. | 15.5 | 7.0 | 1.5  | 3.0  | 0.60 | 0.05 | 4.50          | 0.33                  |
| 4.5-0.33      |      |      |     | 1.5  | 3.0  |      |      |               | 0.33                  |
| 4.5-0.44      |      |      |     | 2.0  | 2.5  |      |      |               | 0.44                  |
| 4.5-0.66      | Bal. | 15.5 | 7.0 | 3.0  | 1.5  | 0.60 | 0    | 4.50          | 0.66                  |
| 4.5-0.88      |      |      |     | 4.0  | 0.5  |      |      |               | 0.88                  |
| 4.5-1.00      |      |      |     | 4.5  | 0    |      |      |               | 1.00                  |
| 6.75-0.33     |      |      |     | 2.25 | 4.5  |      |      |               | 0.33                  |
| 6.75-0.44     |      |      |     | 3.0  | 3.75 |      |      |               | 0.44                  |
| 6.75-0.66     | Bal. | 15.5 | 7.0 | 4.5  | 2.25 | 0.60 | 0    | 6.75          | 0.66                  |
| 6.75-0.88     |      |      |     | 6.0  | 0.75 |      |      |               | 0.88                  |
| 6.75-1.00     |      |      |     | 6.75 | 0    |      |      |               | 1.00                  |
| 9.0-0.66      |      |      |     | 6.0  | 3.0  |      |      |               | 0.66                  |
| 9.0-0.88      | Bal. | 15.5 | 7.0 | 8.0  | 1.0  | 0.60 | 0    | 9.00          | 0.88                  |
| 9.0-1.00      |      |      |     | 9.0  | 0    |      |      |               | 1.00                  |

特長から  $\omega_2$  はアフィン不変量 (Affine Invariant) とも呼ばれる。実際の粒子の形状は単純な円や長方形、もしくはその中間的な形状だけでなく不規則な形状も含むが、 $\omega_2$  の値は輝度、回転、拡大縮小などの操作で変わらないので、この不変量を用いて組織形態を評価することが適切である。すなわち、縦軸を  $\omega_2$ 、横軸を  $\omega_1$  とした座標中に、析出粒子の絶対モーメント不変量をプロットすることにより粒子の形状およびその分布を特徴づけることができる。

過去に採用された形状パラメーターとしては Fährmann ら<sup>13)</sup> の形状因子  $S_{\text{ster}}$  や、Prikhodko ら<sup>23)</sup> の  $\Sigma$  があるが、この絶対モーメント不変量は、粒子のアスペクト比に依存する項と、アスペクト比に依存しない項を合理的に分離することが可能であり、また粒子の界面形状を全て計測に含む点が特長である。

ここで絶対モーメント不変量の意味を述べる。 $\omega_1$  の値は、球状や立方体状といった粒子の形状にはほとんど依存せず、その縦横比などに強く依存する量である。例えば理想的な楕円や長方形に対して以下のように計算される。

$$\omega_1^{\text{Rectangle}} = \frac{24\tau}{1+\tau^2} \quad (6)$$

$$\omega_1^{\text{Ellipse}} = \frac{8\pi\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \approx \frac{25.1\varepsilon}{1+\varepsilon^2} \quad (7)$$

ここで  $\tau$  は長方形のアスペクト比であり、 $\varepsilon$  は楕円の軸比である。いずれにせよ  $\omega_1$  は近い値を返し、鏡対象に近い図形の伸長の程度を表すパラメーターとして有用である。 $\omega_2$  は逆に粒子の形状に敏感であり、アフィン変換に対して不変であるから縦横比などに依存しない。本研究では  $\omega_2$  に物理的意味をもたせるため、Fig. 1(a) に示すように平面および円弧からなる半立方体の形状を仮定する。これに対し粒子の形状パラメーター  $\eta$  を式 (8) に定義すると、 $\omega_2$  の値はこれを用いて式 (9) で表記される。

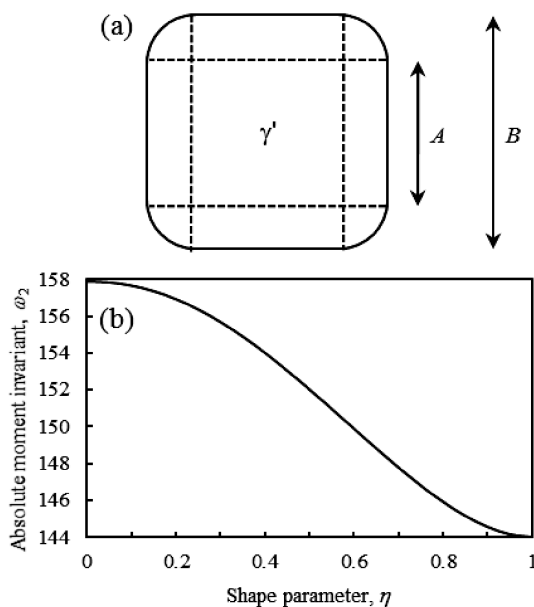


Fig. 1 Schematic illustration of the  $\gamma'$  particle observed in Ni-based superalloys (a). The absolute moment invariant  $\omega_2$  as a function of shape parameter  $\eta = A/B$  (b). Note that the value of  $\eta$  is zero when the  $\gamma'$  particle is spherical in shape, while the perfect cuboidal particle results in  $\eta = 1$ .

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

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

縦軸に  $\omega_2$  を、横軸に  $\eta$  をとったときの式 (9) の関係を Fig. 1 (b) に示す。 $\omega_2$  の値は粒子の形状が球または楕円体のとき最大値  $16\pi^2$  ( $\approx 158$ ) をとり、立方体状となるに伴って減少し、粒子が立方体または直方体のときに 144 をとる。 $\omega_2$  の値はアフィン変換に対して不変であるから粒子の伸長の影響を受けず、粒子の立方体状の程度のみ影響を受ける。モーメント不変量を用いた形状評価法は Nguyen ら<sup>24)</sup>、Van Sluytman ら<sup>25)</sup>、MacSleyne ら<sup>26)</sup> によって行われてきたが、いずれも  $\gamma'$  相体積率の高い合金系におけるものである。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 時効材の組織

本研究で用いた合金は 1473 K で 72 h の溶体化熱処理および水冷を施した段階で  $\gamma$  単相となり、その後 1073 K/100 h の時効を施すことで  $\gamma'$  相が整合析出する。[Ti] + [Al] の値を 4.50, 6.75 および 9.00 at% とし、Al 分率を 0.33 から 1.00 とした合金の FE-SEM 組織を Fig. 2 に示す。いずれの試料においても黒いコントラストを示す  $\gamma$  母相から白いコントラストを示す  $\gamma'$  相が析出しており、 $\gamma'$  相粒子径は [Ti] + [Al] 量および Al 分率によらず全て 90 nm 程度である。また、[Ti] + [Al] 量の増加に伴い、 $\gamma'$  相の体積率は劇的に増加する。また、同一の [Ti] + [Al] 量では Al 分率の増加に伴い  $\gamma'$  析出相の体積率はわずかに減少する。 $\gamma'$  粒子の形態に着目すると、いずれの [Ti] + [Al] 量の合金においても、Al 分率の増加に伴い立方体状から球状に近づくことが見てとれる。また、この傾向はすべての [Ti] + [Al] 量を有する試料において同様に認められ、同じ Al 分率をもつ試料では析出形態におよぼす [Ti] + [Al] 量の影響は小さいことが推測される。

この組織から得られた  $\gamma'$  相の平均粒子径と  $\gamma'$  相の面積率を、Al 分率に対して整理したものを Fig. 3 に示す。今回実験に供したいずれの試料においても、 $\gamma'$  平均粒子径は 80-100 nm 程度と一定となり、 $\gamma'$  相体積率の増加の影響は認められない (Fig. 3a)。 $\gamma'$  相の面積率は、[Ti] + [Al] 量の増加に伴い単調に増加する。これは Ti と Al が  $\gamma'$  相の形成元素であるためである。同一の [Ti] + [Al] 量で比較すると、いずれの [Ti] + [Al] 量においても Al 分率が 0.33 から 0.88 まではほぼ一定となるが、1.00 では 2 割程度減少する。これは Ni-Al-Ti 三元系状態図<sup>27)</sup> から推定されるように、fcc-Ni に対する Ti の溶解度は Al のそれより小さいためである。

#### 3.2 モーメント不変量による $\gamma'$ 粒子形状の評価

FE-SEM 観察によって得られた画像を用いて  $\gamma'$  相粒子形態の評価を行った。一例として、[Ti] + [Al] 量を 4.5 at%、Al 分率を 0.33 とした試料における形態評価結果を Fig. 4 に示す。図中の破線で囲まれた範囲が  $\omega_1$ - $\omega_2$  の値が存在する領域で

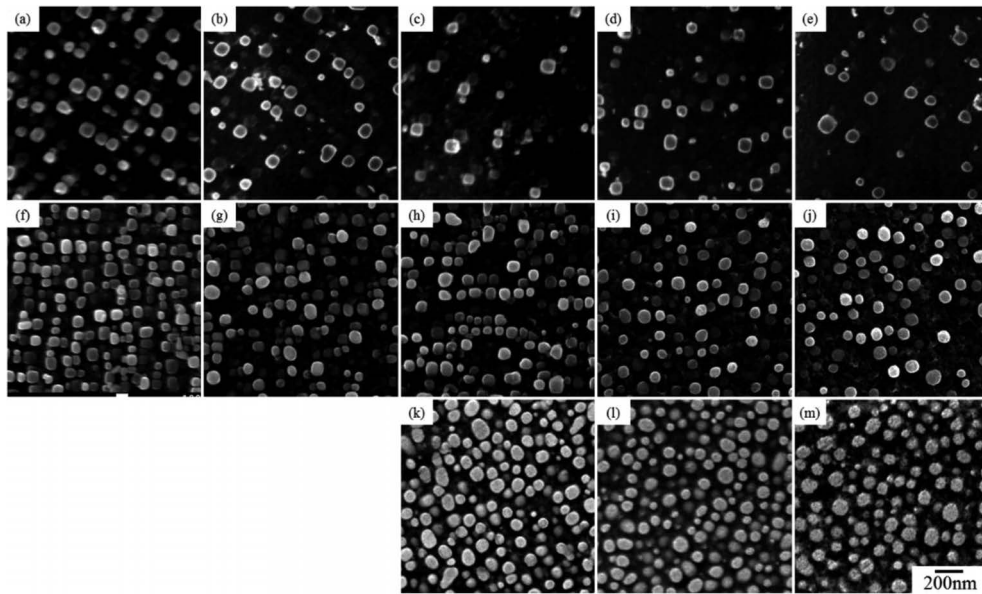


Fig. 2 FE-SEM micrographs of the 13 kinds of model alloys aged at 1073 K/100 h used in this study;  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$  (a-e), 6.75 (f-j) and 9.00 at. % (k-m) and  $f_{\text{Al}} = 0.33$  (a, f), 0.44 (b, g), 0.66 (c, h, k), 0.88 (d, i, l) and 1.00 (e, j, m).

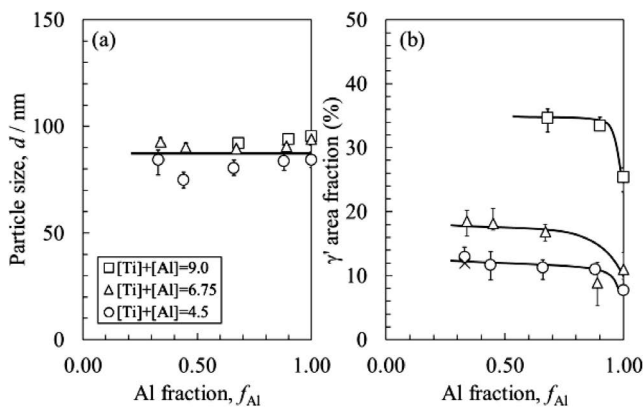


Fig. 3 Plot of particle size (a) and  $\gamma'$  area fraction (b) vs. Al fraction for the model alloys with  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50, 6.75$  and 9.00 at. % aged at 1073 K/100 h.

ある。このプロットには200の点が含まれており、最もプロットの密度が高い点は  $(\omega_1, \omega_2) = (12.5, 157)$  付近である。これは形状パラメーター  $\eta$  が0.2、アスペクト比が1.05に相当し、ほとんどの粒子は特定の方向に伸長せず立方体状を呈することを意味すると考えられる。このプロットが最大になる点からは大きく外れたプロットも存在するが、その割合はわずかである。以下、 $\omega_1$ - $\omega_2$ の分布の  $[\text{Ti}] + [\text{Al}]$ 量および Al 分率に対する変化を次節に示す。

### 3.3 $\gamma'$ 粒子形状に及ぼす Al 分率の影響

まず、 $\gamma'$  相粒子の形状に及ぼす Al 分率の影響を検証する。Fig. 5 に  $[\text{Ti}] + [\text{Al}]$  量を 6.75 at.% に固定し、 $f_{\text{Al}}$  を 0.33 (a) および 1.00 (b) とした試料の  $\omega_1$ - $\omega_2$  プロットを示す。Fig. 4 と同様にこのプロットは  $(\omega_1, \omega_2) = (12.5, 157)$  付近でピークをとるが、そのピーク位置は  $f_{\text{Al}} = 1.00$  の試料において高  $\omega_2$  側に遷移する。プロットのばらつきに大きな変化はない。また、 $f_{\text{Al}} = 1.00$  の試料においては  $\omega_2$  が 158 付近のプロットが分布するにもかかわらず  $f_{\text{Al}} = 0.33$  の試料ではほとんど認められない。これ

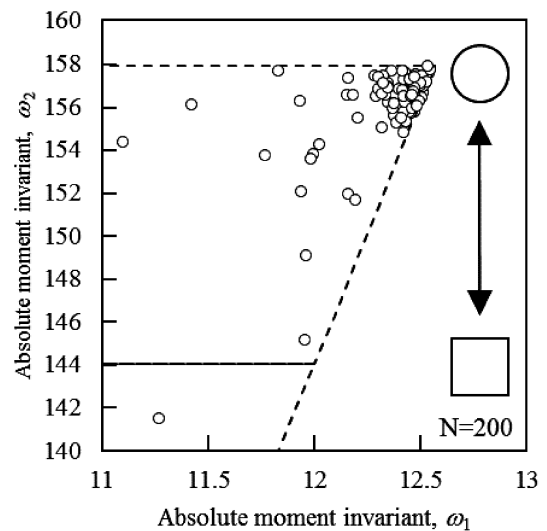


Fig. 4  $\omega_1$ - $\omega_2$  plot for 200 kinds of  $\gamma'$  particles observed in the model alloy with  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$  at% and  $f_{\text{Al}} = 0.33$  aged at 1073 K/ 100 h. Note that the values of  $[\text{Ti}] + [\text{Al}]$  and  $f_{\text{Al}}$  for the alloy are very close to those of Inconel X-750.

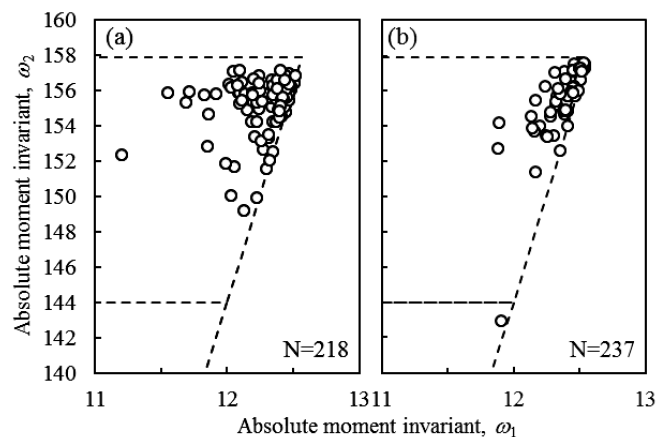


Fig. 5  $\omega_1$ - $\omega_2$  plot of  $\gamma'$  particles observed in the model alloys aged at 1073 K/ 100 h with  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 6.75$  at%; (a)  $f_{\text{Al}} = 0.33$ , and (b)  $f_{\text{Al}} = 1.00$ .

は  $f_{Al}$  が減少すると粒子の形態(粒子系や位置など)に関係なく、ほぼすべての粒子が一斉に立方体状に変化したことに対応すると考えられる。この傾向は Fig. 2 の組織と対応させても定性的に一致し、他の [Ti] + [Al] 量を有する試料においても認められる。本合金では  $f_{Al}$  の増加に伴い格子ミスフィットの値は減少するので、格子ミスフィットの増加に伴い粒子が立方体状になるという一般的傾向を反映したものであると考えられる。

### 3.4 $\gamma'$ 粒子形状に及ぼす $\gamma'$ 体積率の影響

次に  $\gamma'$  粒子の形態に及ぼす [Ti] + [Al] 量の影響を検証する。Fig. 6 に  $f_{Al}$  を 0.33 に固定し、[Ti] + [Al] を 4.50 at.% (a) と 6.75 at.% (b) とした試料の  $\omega_1$ - $\omega_2$  プロットを示す。これらの試料も似た分布をとるが、[Ti] + [Al] = 4.50 at.% の試料に対して [Ti] + [Al] = 9.00 at.% の試料では、ピークをとる位置が高  $\omega_2$  側に遷移する。プロットのばらつきに大きな変化はない。すなわち、この比較においても同様に [Ti] + [Al] 量が増加する、すなわち  $\gamma'$  相の体積率が大きくなり粒子同士の相互作用が大きくなると、全粒子が一斉に立方体状に変化する考えられる。これは析出相体積率の高い Ni 基合金において粒子の配列として定性的に指摘されている現象であり、 $\gamma'$  相の体積率の増加に伴

い、より顕著に認められるようになった結果であると考えられる。Zhao ら<sup>14)</sup> は格子ミスフィットを有する析出物粒子の粗大化過程を解析し、近くに粒子が並んでいた場合にその対面する界面が平行かつ平滑な面を形成することを見出した。またフェーズフィールドシミュレーションなどによって、 $\gamma/\gamma'$  界面は平行な平面で安定することは多数報告されている<sup>8,16,28-30)</sup>。またこれは Moment Invariant では  $\omega_2$  の減少として検出される。したがって  $\gamma'$  相粒子の平均間隔が小さくなればその頻度は大きくなり、 $\gamma'$  相粒子は平滑な界面を形成するようになるため、 $\omega_2$  の減少につながったと考えられる。Fig. 2 で示したように  $\gamma'$  相粒子は [Ti] + [Al] が 4.50 at.% の試料ではほぼ全て孤立しているが、6.75 at.% の試料では既に粒子間距離が非常に小さくかつ強く配列しており、粒子同士の相互作用が強く生じていることが推測される。

同様に Fig. 7 に  $f_{Al}$  を 1.00 に固定し、[Ti] + [Al] 量を 4.50 (a)、6.75 (b) および 9.00 at.% (c) とした試料の  $\omega_1$ - $\omega_2$  プロットを示す。この条件では各試料におけるプロットの分布が大きく異なる。第一にプロットが最も高頻度であるピーク位置は [Ti] + [Al] が増加してもほとんど変化しない。一方、そのプロットのばらつきは [Ti] + [Al] の増加に伴い顕著に増加する。特に [Ti] + [Al] 量が 9.00 at.% の試料では、低  $\omega_1$  のプロット点が顕著に増加する。分布のばらつきの大きさはプロットを見るだけでも定性的に理解できるが、例えば  $\omega_2$  の標準偏差を計算すると、[Ti] + [Al] = 4.50 at.% のとき 0.67、6.75 at.% のとき 1.99、9.00 at.% のとき 2.41 になる。すなわち、 $f_{Al}$  を 1.00 としたとき、その分布のばらつきは [Ti] + [Al] に依存し、これが小さいときに顕著に大きくなる。これは [Ti] + [Al] 量に対応する  $\gamma'$  相体積が増加したことによって粒子間相互作用が促進されるためと考えられる。

Fig. 8 に格子ミスフィットが最も小さい  $f_{Al} = 1.00$ 、 $\gamma'$  相体積率が最も大きい [Ti] + [Al] = 9.00 at.% の試料の組織写真を示す。本合金では白い矢印で示したように、二つ以上の粒子で平滑で平行な  $\gamma/\gamma'$  界面を有する粒子のグループが多数認められ、その両側の粒子の  $\omega_2$  の値は 2~4 程度小さくなる。これは  $f_{Al} = 0.33$  の試料 (Fig. 6) でも見られたように粒子間相互作用の結果であると考えられる。このような粒子の相互作用の

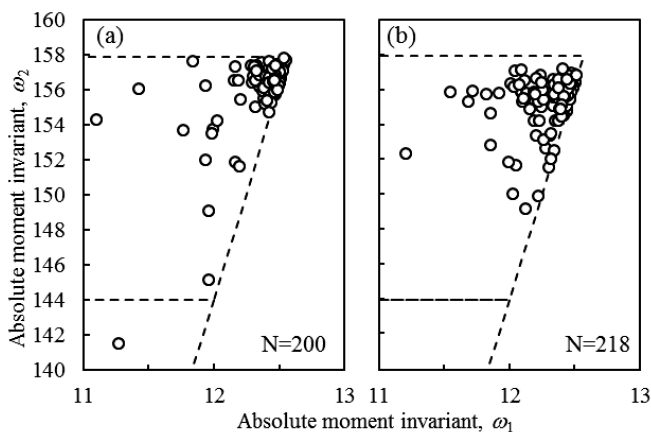


Fig. 6  $\omega_1$ - $\omega_2$  plot of  $\gamma'$  particles observed in the model alloys with  $f_{Al} = 0.33$  aged at 1073 K/100 h; (a) [Ti] + [Al] = 4.50 at.% and (b) [Ti] + [Al] = 6.75 at.%.

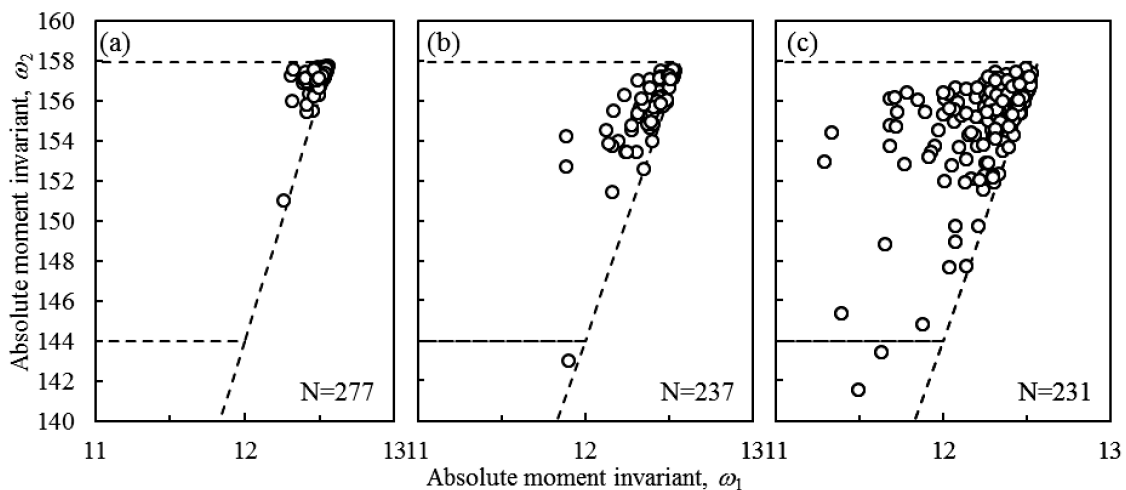


Fig. 7  $\omega_1$ - $\omega_2$  plot of  $\gamma'$  particles observed in the model alloys with  $f_{Al} = 1.00$  aged at 1073 K/100 h; (a) [Ti] + [Al] = 4.50 at.%, (b) [Ti] + [Al] = 6.75 at.% and (c) [Ti] + [Al] = 9.00 at.%.

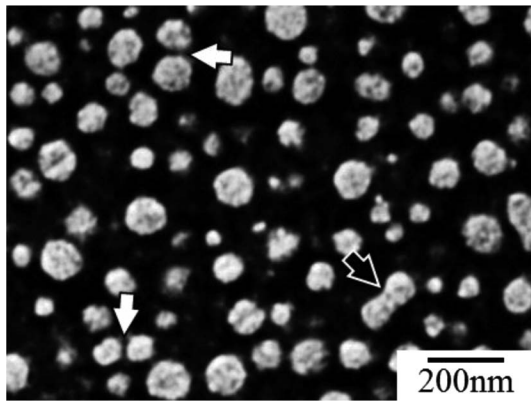


Fig. 8 FE-SEM micrograph of the model alloy with  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 9.00$  at% and  $f_{\text{Al}} = 1.00$  aged at 1073 K/100 h. Neighboring particles have flat  $\gamma/\gamma'$  interface (white arrows) and particles is sometimes contiguous (black arrow).

結果と類推される形態を持つ粒子のグループは組織中でよく観察されるが、 $\omega_1$ - $\omega_2$ プロットのばらつきが最も小さい  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$  at%,  $f_{\text{Al}} = 1.00$  の試料ではほとんど認められない。また、黒い矢印で示したように、細長い形態の粒子は  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 9.00$  at%,  $f_{\text{Al}} = 1.00$  の試料において頻繁に観察され、これがアスペクト比の増大を招くため低  $\omega_1$  領域のプロットに対応する。このような形状の粒子は、長辺が周辺の粒子 2 個分、短辺が周辺の粒子 1 個分の粒子径と同等であるので、2 個の粒子が凝集した結果生じた粒子であると考えられる。すなわち、凝集の頻度にも格子ミスフィットや体積率が影響を及ぼす。これは Ma ら<sup>31)</sup>によって報告されている。本研究条件にて用いた試料の中で最もばらつきが小さくなる試料である  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$  at%,  $f_{\text{Al}} = 1.00$  は、そのプロットのピークがほぼ完全な円状に近い  $(\omega_1, \omega_2) = (12.7, 158)$  付近をとる、つまりほぼ全ての粒子が完全な球状をとることから、平滑な界面を有する粒子グループを含めて立方体状に近づく粒子はほとんどないことに相当する。これは先の検証で述べたように、粒子が立方体状を呈する要因である、大きな格子ミスフィットと高い体積率が両方とも得られないことに起因すると考えられる。

### 3.5 $\gamma'$ 粒子の形態変化に影響を及ぼす因子

$\gamma$  母相から整合析出した  $\gamma'$  相粒子は一部の試料においてその形状が著しく変化し、定性的には球状から立方体状に近づく。この形態変化はモーメント不変量によって、 $\omega_2$  の減少として検出される。また、各粒子の定量化結果を  $\omega_1$ - $\omega_2$  空間にプロットすることで、各条件による形態の変化をとらえることを試みた。その結果、本実験の条件における  $\gamma'$  相の形状は、高ミスフィットを有する合金系で立方体状に近く、この傾向は  $\gamma'$  相体積率の高い合金ではさらに助長されることを明らかにした。Fig. 1 で示した対応関係を用いて、各試料における  $\omega_2$  の値を形状パラメーター  $\eta$  に変換し、平均化して Al 分率で整理した図を Fig. 9 に示す。エラーバーとして示す標準偏差が 0.2 と非常に大きいものの、全体のおおよその傾向として  $\gamma'$  相粒子の形状はその  $[\text{Ti}] + [\text{Al}]$  に依存せず、Al 分率の増加に伴い減少する傾向が見て取れる。Al 分率の増加は格子ミスフィットの低下に対応することから、これはすなわち、 $\gamma'$  相

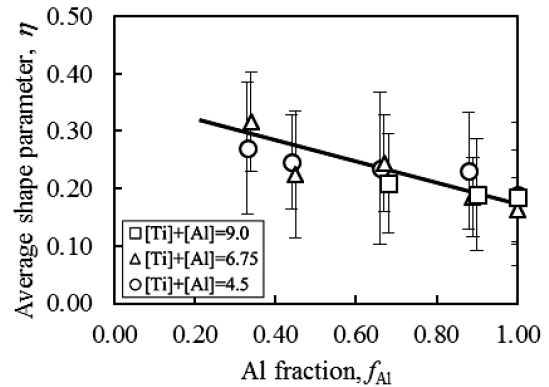


Fig. 9 Plot of average shape parameter vs. Al fraction for the model alloys with  $[\text{Ti}] + [\text{Al}] = 4.50$ - $9.00$  at% aged at 1073 K/100 h.

の形態はいずれの試料においても原則としてランダムであるが、本実験条件下では最も強く格子ミスフィットに依存することを示唆する。Figs. 6-7 では  $\gamma'$  相粒子の形状は体積率にも依存することを述べたが、その影響は格子ミスフィットによるものと比べると相対的に小さい。  $f_{\text{Al}} = 1.00$  の試料においては、 $\gamma'$  相粒子の立方体状の程度が著しく小さい。また体積率が増加すると、 $\eta$  の値は一定でモーメント不変量のばらつきのみが大きくなる。すなわち、格子ミスフィットが小さい場合においては、 $\gamma'$  相の形状は球状で一定であり、高い  $\gamma'$  相体積率は形状をばらつかせる効果がある。ばらつきは 3.4 節で見たように、凝集によるものと考えられる。この傾向は、 $\gamma'$  相体積率が 60% 以上と著しく大きい鍛造型合金において多数報告されている板状析出物<sup>24,28-30)</sup>のように、強い相互作用の結果生じた  $\gamma'$  相形態とは全く異なる傾向であり、格子ミスフィットには凝集を抑制する効果があることが示唆される。

## 4. 結 言

本研究では Ti および Al 添加量を調整した 13 種類の Ni 基モデル合金を作製し、その 1073 K 時効材について  $\gamma'$  相の析出形態を調査した。粒子形状の定量化には絶対モーメント不変量を用いた。本研究において得られた結果を以下に総括する。

- (1)  $\gamma'$  相粒子の形状は、Al 分率が小さい、すなわち格子ミスフィットが大きいときに全粒子が顕著に立方体状を呈する。
- (2)  $[\text{Ti}] + [\text{Al}]$  量、すなわち  $\gamma'$  相体積率が大きい合金では、粒子間相互作用が顕著になり、平滑で平行な界面の組が形成されることや、凝集が促進された結果、 $\omega_1, \omega_2$  が減少する傾向がみられる。しかし、粒子間相互作用が粒子形状に及ぼす影響は、格子ミスフィットの影響に比べて小さい。
- (3) 格子ミスフィットおよび  $\gamma'$  相体積率ともに小さな合金では、粒子間相互作用が著しく小さいため絶対モーメント不変量の粒子によるばらつきは非常に小さくなる。

本研究は、日本学術振興会特別研究員奨励費(課題番号 JP2611840)の助成を受けたものであり、ここに謝意を表します。

有用なご議論を頂いた東京工業大学尾中晋教授および電子顕微鏡観察にご協力頂いた岡・宮嶋陽司博士にこの場を借りて感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) M. P. Jackson and R. C. Reed: *Mater. Sci. Eng. A* **259**(1999) 85-97.
- 2) M. Takeyama: *Denki Seiko* **83**(2012) 27-33.
- 3) R. A. MacKay and M. V. Nathal: *Acta Metall. Mater.* **38**(1990) 993-1005.
- 4) L. Hongyu, S. Xiping, W. Yanli and C. Guoliang: *J. Iron Steel Res.* **16**(2009) 81-86.
- 5) R. A. Ricks, A. J. Porter and R. C. Ecomb: *Acta Mater.* **31**(1983) 43-53.
- 6) S. Onaka, N. Kobayashi, T. Fujii, M. Kato: *Mater. Sci. Eng. A* **347**(2003) 42-49.
- 7) M. E. Thompson, C. S. Su and P. W. Voorhees: *Acta Mater.* **42**(1994) 2107-2122.
- 8) P. W. Voorhees, G. B. Mcfadden and W. C. Johnson: *Acta Mater.* **40**(1992) 2979-2992.
- 9) A. G. Khachaturyan, S. V. Semenovskaya and J. W. Morris Jr.: *Acta Mater.* **36**(1988) 1563-1572.
- 10) C. Shen, J. P. Simmons and Y. Wang: *Acta Mater.* **54**(2006) 5617-5630.
- 11) M. Cottura, Y. L. Bouar, B. Appolaire and A. Fine: *Acta Mater.* **94**(2015) 15-25.
- 12) D. Watanabe, C. Watanabe and R. Monzen: *Acta Mater.* **57**(2009) 1899-1911.
- 13) M. Fähmann, P. Fratzl, O. Paris, E. Fähmann and W. C. Johnson: *Acta Mater.* **43**(1995) 1007-1022.
- 14) X. Zhao, R. Duddu, S. P. A. Bordas and J. Qu: *J. Mech. Phys. Solids* **61**(2013) 1433-1445.
- 15) A. Maheshwari and A. Ardell: *Scr. Mater.* **26**(1992) 347-352.
- 16) A. C. Lund and P. W. Voorhees: *Acta Mater.* **50**(2002) 2585-2598.
- 17) Y. Xu, L. Zhang, J. Li, X. Xiao, X. Cao, G. Jia and Z. Shen: *Mater. Sci. Eng. A* **544**(2012) 48-53.
- 18) H. Hisazawa, Y. Terada, N. Takata and M. Takeyama: *Proc. 1st Int. Conf. on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering*, eds. Y. Murata et al., (JSPS, Tokyo, Japan, 2015), pp. 250-253.
- 19) K. A. Christofidou, N. G. Jones, E. J. Pickering, R. Flacau, M. C. Hardy and H. J. Stone: *J. Alloys Compd.* **688**(2016) 542-552.
- 20) D. A. Grose and G. S. Ansell: *Metall. Mater. Trans. A* **12**(1981) 1631-1645.
- 21) J. P. MacSleyne, J. P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.* **56**(2008) 427-437.
- 22) M. Hu: *IRE Trans. Inf. Theory* **8**(1962) 179-187.
- 23) S. V. Prikhodko and A. J. Ardell: *Acta Mater.* **51**(2003) 5021-5036.
- 24) L. Nguyen, R. Shi, Y. Wang and M. De Graef: *Acta Mater.* **103**(2016) 322-333.
- 25) J. S. Van Sluytman and T. M. Pollock: *Acta Mater.* **60**(2012) 1771-1783.
- 26) J. MacSleyne, M. D. Uchic, J. P. Simmons and M. De Graef: *Acta Mater.* **57**(2009) 6251-6267.
- 27) K. Zeng, R. Schmid-Fetzer, B. Huneau, P. Rogl and J. Bauer: *Intermetallics* **7**(1999) 1347-1359.
- 28) Y. Tsukada, Y. Murata, T. Koyama and M. Morinaga: *Defect Diffus. Forum* **297-301**(2010) 376-383.
- 29) M. Doi and R. Miyazaki: *J. Jpn. Inst. Met.* **28**(1989) 467-474.
- 30) D. Y. Li and L. Q. Chen: *Acta Mater.* **47**(1999) 247-257.
- 31) Y. Ma and A. J. Ardell: *Scr. Mater.* **52**(2005) 1335-1340.