単結晶ニッケル基超合金 NKH71 の熱処理と析出 γ' 相形態

竹下 貴 冲^{1,*} 村 田 純 教¹ 三 浦 信 祐²
近 藤 義 宏² 塚 田 祐 貴³ 小 山 敏 幸³

¹名古屋大学大学院工学研究科

²防衛大学校システム工学群

³名古屋工業大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 4 (2015), pp. 203–209

© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Morphology of γ' Precipitate in NKH71 Nickel Based Superalloy Depending on Heat Treatment

Takaoki Takeshita^{1,*}, Yoshinori Murata¹, Nobuhiro Miura²,
Yoshihiro Kondo², Yuhki Tsukada³ and Toshiyuki Koyama³

¹Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464–8603

²School of Systems Engineering, National Defense Academy of Japan, Yokosuka 239–8686

³Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466–8555

NKH71 is a Re free nickel-based single crystal superalloy. The long-term creep strength of this alloy is superior to that of the practical used 2nd generation superalloy, CMSX–4, containing Re but the short-term creep strength is inferior to that of CMSX–4. This may be caused by the initial microstructure before creep. In order to arrange the initial morphology of the γ' phase in NKH71, eight kinds of processes in heat treatment are carried out. After a series of heat treatments, each specimen is examined with scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). From SEM, it is found that the initial morphology of the γ' phase is different by the cooling rate after solution treatment and temperatures of 1st step aging. It is also found by TEM that dislocation density at the interface between the γ and γ' phase is different. In order to make clear the origin of the morphological difference in the each heat treatment, the phase field simulation is carried out on the basis of Gibbs free energy calculated using thermodynamic data of Ni–Al binary system. [doi:10.2320/jinstmet.J2014049]

(Received October 9, 2014; Accepted December 19, 2014; Published April 1, 2015)

Keywords: nickel-based superalloy, heat treatment, morphology of gamma-prime, phase-field method

1. 緒 言

先進の火力発電プラントではガスタービンをを用いた複合発電システムが採用され、熱効率の向上が図られている。この熱効率はガスタービンに用いられる耐熱合金の耐用温度に大きく依存する。この耐熱性の観点から、ガスタービンの最も過酷な環境に曝される部分では、高温強度、耐酸化性に優れている Ni 基超合金が用いられており、さらなる性能向上が求められている。

単結晶 Ni 基超合金は Ni 固溶体である γ 相 (fcc 格子) 中に Ni₃Al 型 (L1₂ 構造) の金属間化合物 γ' 相を整然と析出させ強化を図っている。この合金の優れた高温強度は、強度の逆温度依存性を示す γ' 相を強化相としていることに由来する。その強度は γ' 相の体積率の増加とともに増加することが知られており、その体積率が 65 vol% に達したところでクリープ強度は極大値を示すとされている¹⁾。また整然と析出した

γ' 相はクリープ応力を負荷することで応力方向と垂直な板状となり、いわゆるラフト構造を形成することが知られている。

ところで、従来の Ni 基超合金は溶体化処理、1 段目の時効処理、2 段目の時効処理を組み合わせた複雑な熱処理が採用されている。溶体化処理では γ 母相中に γ' 相を固溶させて組織を均一化する。その後、固溶した組織から時効処理によって γ' 相を析出させる。1 段目の時効では γ' 相の大きさと形状を整え、2 段目の時効では γ' 相の組成を安定化させるとともに、 γ 相に過飽和に固溶している γ' 相形成元素を析出させて γ' 相の析出量増加を図っている。これらの熱処理は合金ごとに最適条件が異なり、今までに様々な研究が行われてきた^{2,3)}。

近年、発電用ガスタービンの大型動翼に用いるために Re 無添加の単結晶 Ni 基超合金が要求されている。これに相当する合金として Re 無添加でありながら、3%Re を含む実用単結晶 Ni 基超合金と同等のクリープ強度を狙って開発された NKH71 がある⁴⁾。しかし NKH71 は短時間側でのクリープ強度が第 2 世代単結晶 Ni 基超合金 CMSX–4 に比べ低くなる⁴⁾。久保らの研究で NKH71 は従来の熱処理方法では初

*名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

期組織での転位密度が CMSX-4 に比べ高く、これが原因で γ' 相形態変化が早期に起こり、短時間側でのクリープ強度が低くなるとされている⁵⁾。したがって、熱処理条件を変えて初期の γ' 相形態を変化させることでこの合金の短時間側のクリープ強度の改善が見込まれる。

NKH71 の従来の熱処理条件は 1300°C で 8 時間溶体化処理を行った後、室温まで空冷し、その後 1 段目の時効として 1100°C で 4 時間、2 段目の時効として 871°C で 20 時間行った後、室温まで空冷するものである。本研究ではこの熱処理条件における溶体化処理後の冷却過程および 1 段目の時効温度に着目し、NKH71 合金の初期組織において転位密度を低下させるための最適熱処理の条件を検討する。加えて実験とシミュレーションの結果を比較することにより、 γ' 相形態に変化を与える主要因を明らかにする。

2. 実験方法

Table 1 に単結晶 Ni 基超合金 NKH71 の化学組成を示す。この合金を[001]を成長方向として一方向凝固により作製し、長さ 170 mm, ϕ 15 mm の単結晶丸棒を得た。その後、1200°C で 24 時間均質化熱処理を施した。この丸棒を長手方向に垂直に 3 mm 間隔で切り出して 99.9999% の Ar ガスとともに石英管に封入した後、所定の熱処理を行った。熱処理条件は Table 2 および Fig. 1 に示す計 8 種である。まず 1300°C で 8 時間(28.8 ks)溶体化処理を行い直接 1 段目の時効温度まで炉冷した後、1 段目の時効を 4 時間(14.4 ks)行った。1 段目の時効温度については 1125, 1100, 1075 および 1050°C と 25°C ずつ変化させた。その後直接 871°C まで炉冷し、2 段目の時効を 20 時間(72 ks)行った後、室温まで空冷

した(Sample A~D: 以後、直接時効材と呼ぶ)。一方、1300°C で 8 時間溶体化処理を行った後、1 度室温まで空冷し、その後 1 段目の時効を 4 時間行った。1 段目の時効温度は直接時効材と同様である。その後直接 871°C まで炉冷し、2 段目の時効を 20 時間行った後、室温まで空冷した(Sample E~H: 以後、空冷時効材と呼ぶ)。

これらの熱処理を施した試料について表面にエメリー紙、ダイヤモンドおよびアルミナ研磨を行い、その後過飽和シュウ酸水溶液中で電解腐食を行い SEM 観察用試料とした。TEM 試料については放電加工機を用いて(103)面と垂直に ϕ 3 mm の円柱試片を切り出した後、(103)面と平行に厚さ 0.25 mm の板状試片に切断し、エメリー紙にて厚さ 0.12 mm に研磨した。その後、10%過塩素酸エタノール溶液を用いてツインジェット法により電解研磨を行い、TEM 観察用試料を作製した。

すべてのバーガースベクトルの転位を観察するために、 γ/γ' 相界面を保持した(103)面で切り出した試料に対し、入射方向を[001]、回折ベクトル g を[020]または[200]として同一視野についてそれぞれ組織観察を行った。加速電圧は 200 kV、倍率は 20000 倍である。得られた転位下部組織を画像処理によって重ね合わせる手法を用いて転位密度を求めた。

3. 結果および考察

3.1 SEM 組織

直接時効材(Sample A~D)の SEM 写真を Fig. 2 に示す。いずれの 1 段時効温度条件でも γ' 相が立方体ではなく

Table 1 Chemical composition of NKH71.
(mass%)

Cr	W	Mo	Ta	Ti	Al	Ni
12.19	7.75	0.49	5.78	1.21	4.98	Bal

Table 2 Heat treatment conditions employed in this study.

Sample	Solution	1 st step aging	2 nd step aging
A	1300°C-28.8 ks, cooling (0.12°C·s ⁻¹)	1125°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
B	1300°C-28.8 ks, cooling (0.12°C·s ⁻¹)	1100°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
C	1300°C-28.8 ks, cooling (0.12°C·s ⁻¹)	1075°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
D	1300°C-28.8 ks, cooling (0.12°C·s ⁻¹)	1050°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
E	1300°C-28.8 ks, A.C	1125°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
F	1300°C-28.8 ks, A.C	1100°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
G	1300°C-28.8 ks, A.C	1075°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C
H	1300°C-28.8 ks, A.C	1050°C-14.4 ks, cooling (0.06°C·s ⁻¹)	871°C-72 ks, A.C

Fig. 1 Heat treatment conditions employed in this study.

塊状化している．また(a)～(d)に示した組織における γ' 相の平均粒径はそれぞれ(a) $1.09\ \mu\text{m}$ ，(b) $0.86\ \mu\text{m}$ ，(c) $1.01\ \mu\text{m}$ ，および(d) $0.98\ \mu\text{m}$ であり，1 段階時効温度によってほとんど組織に大きな違いは見られなかった．

一方，空冷時効材(Sample E～H)では Fig. 3 の SEM 組織に示すように，1 段階時効温度にかかわらず γ' 相が立方体形状を保って $\langle 001 \rangle$ に整然と配列している．Fig. 3 (a)～(d)に

Fig. 2 SEM images showing of γ' morphology in NKH71 alloy, (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C and (d) Sample D. 1st step aging temperature is (a) 1125°C , (b) 1100°C , (c) 1075°C and (d) 1050°C .

Fig. 3 SEM images showing of γ' morphology in NKH71 alloy, (a) Sample E, (b) Sample F, (c) Sample G and (d) Sample H. 1st step aging temperature is (a) 1125°C , (b) 1100°C , (c) 1075°C and (d) 1050°C .

示した組織における γ' 相の平均粒径はそれぞれ(a) $0.59\ \mu\text{m}$ ，(b) $0.47\ \mu\text{m}$ ，(c) $0.42\ \mu\text{m}$ ，および(d) $0.36\ \mu\text{m}$ であり，1 段階時効温度が低くなるにつれて γ' 相サイズは小さくなっていることがわかった．

直接時効材と空冷時効材は溶体化処理から 1 段階目の時効の間の冷却速度のみが異なる．すなわち直接時効材は炉冷のため，空冷時効材より冷却速度が遅い．したがって，Fig. 2 および Fig. 3 の結果は溶体化処理後の冷却速度を変化させると γ' 相形態が大きく変化することを示している．Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると，直接時効材における γ' 相は空冷時効材のそれと比べて粗大化している．これは次のように考えられる．空冷時効材では溶体化処理後に室温まで空冷することにより， γ' 相が冷却過程で十分成長することができず比較的小さなサイズとなる．一方，直接時効材では溶体化処理後に比較的高温で保持したまま炉冷されるため， γ' 相が十分成長し粗大なものとなる．さらに，Fig. 3 より溶体化処理から 1 段階目の時効までの冷却速度が同じであれば 1 段階目の時効温度が低いほど γ' 相が小さい．これは，溶体化処理からの冷却速度が速いほど γ' 相の核形成が低温となり微細な γ' 相が析出し，さらにそれが 1 段階目の時効によって成長するためであると考えられる．

Fig. 3 より，空冷時効材では γ' 相が立方体形状になっていたが，直接時効材では γ' 相が塊状となっていた．一般に母相と析出相間で弾性エネルギーが支配的であるとき，析出粒子は弾性的に有利な表面を持つ多面体となる⁶⁾．しかしその弾性効果がほとんどない場合，化学的な界面エネルギーが支配的となり，析出粒子は表面積が最も小さくなる球となる．Fig. 2 の結果がこれに相当すると考えられる．直接時効材では γ' 相サイズが大きいため整合性が破れた結果，弾性効果がなくなり界面エネルギーが支配的となり，塊状になったと考えられる．

3.2 TEM 組織と転位密度

前節で述べたように直接時効材では 1 段階目の時効温度に依らず γ' 相サイズはいずれもほぼ同じであった(Fig. 2)．一方，空冷時効材では 1 段階目の時効温度に γ' 相サイズは大きく依存していた(Fig. 3)．そこで TEM 観察用試料として，直接時効材から 1 つ(Sample A)，空冷時効材から γ' 相の最も大きい Sample E と最も小さい Sample H を選択した．Fig. 4 にそれらの TEM 観察結果を示す．

Fig. 4 (a)を見ると，前節で述べたように冷却速度が遅いために γ' 相が大きく成長し，その結果，多くの転位が γ/γ' 相界面に導入されていることがわかる．一方，Fig. 4 (b)では Fig. 4 (a)より転位は少ないものの，ほとんど転位が認められない Fig. 4 (c)に比べ多いことがわかる．

TEM 組織から求めた転位密度は Sample A, E および H でそれぞれ $\rho = 1.0 \times 10^{14}\ \text{m}^{-2}$ ， $\rho = 8.4 \times 10^{13}\ \text{m}^{-2}$ および $\rho = 6.9 \times 10^{12}\ \text{m}^{-2}$ であった．この結果から Sample E と Sample H を比較すると，転位密度が一桁異なっていることがわかる．どちらの条件でも γ' 相は立方体形状を保っているにもかかわらず，転位密度に差が出る理由として以下のように考えられる．Sample E では γ' 相サイズが大きいため γ/γ' 相界

Fig. 4 TEM images showing of γ' morphology and dislocations in NKH71 alloy, (a) Sample A, (b) Sample E and (c) Sample H.

面が広がる。ゆえに格子ミスフィットが多くなり、それを補うためのミスフィット転位が導入される。Sample H では γ' 相サイズが小さいため γ/γ' 相界面が比較的狭い。ゆえに格子緩和のみで整合性を保つことができるので、ミスフィット転位がそれほど導入されないと考えられる。この場合、 γ/γ' 相界面には高い弾性歪が蓄積されていることが予測される。

4. フェーズフィールド法による γ' 相析出のシミュレーション

熱処理した試料の SEM 観察の結果、直接時効材と空冷時効材では γ' 相サイズは大きく異なることがわかった。これは冷却速度により γ' 相の核が生成する温度が異なることが原因であると推察される。具体的にはギブスの自由エネルギー曲線のエネルギー障壁の高さが異なるためと推察される。 γ 、 γ' 二相分離型のギブスの自由エネルギー G は $G = E - TS$ (E : 内部エネルギー, T : 温度, S : エントロピー) で表され、 W 型のエネルギー曲線を描く。温度 T が高いと両相間のエネルギー障壁が低く、 T が低いと両相間のエネルギー障壁が高くなる。溶体化処理後の冷却速度が遅い場合、温度が高い状態が続くためエネルギー障壁は低く、冷却速度が速い場合は温度が低い状態が続くため、両相間のエネルギー障壁が高くなると予想できる。そこでフェーズフィールド法を用いてエネルギー障壁を変化させて γ' 相成長の過程を再現し、冷却速度による γ' 相サイズ変化の要因を検討した。

4.1 計算方法

本研究におけるフェーズフィールドモデルは、 γ 相および γ' 相で構成される二相組織の単結晶 Ni 基超合金を計算対象

としている。そこで組織を記述する秩序変数として、局所的な γ' 相の体積分率 $f(\mathbf{r}, t)$ 、および γ' 相の逆位相境界面 $(1,1,1)$, $(1,1,\bar{1})$, $(1,\bar{1},1)$, $(\bar{1},1,1)$ に起因する四つのバリアント⁷⁾を記述する秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$, ($i=1, 2, 3, 4$) を採用した。 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ の変域は $0 \leq \phi_i \leq 1$ であり、 $\phi_i=1$ が γ' 相、 $\phi_i=0$ が γ 相に対応する。これらの秩序変数を用いて、系の全自由エネルギー G_{sys} は、

$$G_{\text{sys}} = \int_{\mathbf{r}} [G_{\text{chem}}(f, \phi_i) + E_{\text{grad}}(\phi_i) + E_{\text{str}}(\phi_i)] d\mathbf{r} \quad (1)$$

と表される。ここで、 G_{chem} は化学的自由エネルギー、 E_{grad} は勾配エネルギー、 E_{str} は弾性歪エネルギーである。

γ および γ' 相で構成される二相組織の化学的自由エネルギーを、

$$G_{\text{chem}} = G_{\text{chem}}^{\gamma}(f_m, T) \{1 - h(\phi_i)\} + G_{\text{chem}}^{\gamma'}(f_p, T) h(\phi_i) + W_{12} g(\phi_i) \quad (2)$$

とおく。 W_{12} はエネルギー障壁の高さである^{8,9)}。関数 $h(\phi_i)$, $g(\phi_i)$ は、

$$h(\phi_i) = \sum_{i=1}^4 [\phi_i^3 (10 - 15\phi_i + 6\phi_i^2)] \quad (3)$$

$$g(\phi_i) = \sum_{i=1}^4 [\phi_i^2 (1 - \phi_i)^2] + \theta \sum_{i=1}^4 \sum_{j \neq i}^4 \phi_i^2 \phi_j^2 \quad (4)$$

で定義される⁹⁾。 $h(\phi_i)$ は γ 相と γ' 相をなめらかにつなぐための局所的な ϕ_i に対応した単調増加関数であり、 $g(\phi_i)$ は γ 相と γ' 相の二相分離を保証するダブルウェル型ポテンシャル項である。一方 θ は逆位相境界面を表現する定数である。これらの関数により、化学的自由エネルギーが $(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4) = (1, 0, 0, 0)$, $(0, 1, 0, 0)$, $(0, 0, 1, 0)$, $(0, 0, 0, 1)$, $(0, 0, 0, 0)$ で最小となることが保障される。 G_{chem}^{γ} および $G_{\text{chem}}^{\gamma'}$ は、 γ 相と γ' 相の化学的自由エネルギーであり、

$$G_{\text{chem}}^{\gamma} = \frac{1}{2} W_1 f^2 \quad (5)$$

$$G_{\text{chem}}^{\gamma'} = \frac{1}{2} W_2 (1 - f)^2 \quad (6)$$

で表される。 γ および γ' 相で構成される二相組織におけるギブスエネルギーは副格子モデルを用いて表現され、各合金系におけるギブスエネルギー計算に必要なパラメータは、平衡状態図の熱力学データベースから入手することができる。したがって、 W_1 , W_2 はこのギブスエネルギー計算から設定することができる。また、本モデルでは、KKS モデル¹⁰⁾を採用し、体積分率 f を、

$$f = f_m \{1 - h(\phi_i)\} + f_p h(\phi_i) \quad (7)$$

とした。 f_m および f_p はそれぞれ、局所的な界面を構成する γ 相と γ' 相の体積分率である。

勾配エネルギー密度は、秩序変数 $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ の勾配を用いて

$$E_{\text{grad}} = \int_{\mathbf{r}} \frac{1}{2} \kappa_{\phi} \sum_{i=1}^4 (\nabla \phi_i)^2 d\mathbf{r} \quad (8)$$

と表現される。 κ_{ϕ} は勾配エネルギー係数¹¹⁾であり、エネルギー障壁の高さ W_{12} とともに以下のように界面エネルギー密度 γ_s 、界面の幅 2λ と関係する¹⁰⁾。

$$\gamma_s = \frac{\sqrt{W_{12} \kappa_{\phi}}}{3\sqrt{2}} \quad (9)$$

$$2\lambda = \alpha \sqrt{\frac{2\kappa_\phi}{W_{12}}} \quad (10)$$

α は界面の幅の定義に依存する定数である。

弾性歪エネルギーはマイクロメカニクス¹²⁾に基づき、

$$E_{\text{str}} = \frac{1}{2} C_{ijkl}(\mathbf{r}) \{ \bar{\epsilon}_{ij}^c + \delta \epsilon_{ij}^c(\mathbf{r}) - \epsilon_{ij}^0(\mathbf{r}) \} \{ \bar{\epsilon}_{kl}^c + \delta \epsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) - \epsilon_{kl}^0(\mathbf{r}) \} \quad (11)$$

とする。ここで $C_{ijkl}(\mathbf{r})$ は局所的な弾性定数であり、 $\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r})$ は eigen 歪である。 $\bar{\epsilon}_{ij}^c$ は全歪の平均値である。 $\bar{\epsilon}_{ij}^c$ からの変動量である $\delta \epsilon_{kl}^c(\mathbf{r})$ は線形弾性論に基づき、変位場 $u_i(\mathbf{r})$ と

$$\delta \epsilon_{kl}^c(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial u_k(\mathbf{r})}{\partial r_l} + \frac{\partial u_l(\mathbf{r})}{\partial r_k} \right\} \quad (12)$$

の関係にある。eigen 歪は、

$$\epsilon_{ij}^0(\mathbf{r}, t) = \epsilon_{ij}^{00} h(\phi_i) \quad (13)$$

と設定した。 ϵ_{ij}^{00} はミスフィット歪であり、

$$\epsilon_{ij}^{00} = \begin{pmatrix} \epsilon^{00} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{00} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{00} \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\epsilon^{00} = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}} \quad (15)$$

と表現される。弾性定数は局所的な $h(\phi_i)$ を用いて、

$$C_{ijkl}(\mathbf{r}) = C_{ijkl}^{\gamma} \{1 - h(\phi_i)\} + C_{ijkl}^{\gamma'} h(\phi_i) \quad (16)$$

と表現される¹³⁾。

ミクロ組織の形態変化は式(1)で示される全自由エネルギーが減少するように発展し、拡散相分離の時間発展を記述する以下式(17)の Cahn-Hilliard 方程式¹¹⁾および規則-不規則変態の時間発展を記述する以下式(18)の Allen-Cahn 方程式¹⁴⁾を同時に数値解析することで計算される。

$$\frac{\partial f(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta f(\mathbf{r}, t)} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta G_{\text{sys}}}{\delta \phi_i(\mathbf{r}, t)} \quad (18)$$

ここで、 M と L は、それぞれ、拡散の易動度および秩序変数の緩和係数である。

4.2 計算条件、結果

単結晶 Ni 基超合金の 2 次元フェーズフィールドシミュレーションを 128×128 グリッドの分割を用いて、周期境界条件の下で行った。単位離散格子長さは $l_0 = 5 \text{ nm}$ である。数値計算の際、すべての物理パラメータは無次元化されており、エネルギースケールは RT 、長さスケールは l_0 を無次元化パラメータとしている。ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度である。 M は定数と仮定し、時間スケールは $t^* = t \times (MRT/l_0^3)$ によって無次元化している¹⁵⁾。式(5)および式(6)にて与えられる各相の化学的自由エネルギー密度関数における係数は、熱力学的データベースを用いた 1000°C におけるギブスエネルギー計算¹⁶⁾を基に $W_1 = 1.75 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $W_2 = 2.05 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ と決定された。さらに界面エネルギー密度の値として実験値の $\gamma_s = 14.2 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ および¹⁷⁾界面幅の値として $2\lambda = 5 \text{ nm}$ を採用し、エネルギー障壁の高さ W_{12} および勾配エネルギー係数 κ_ϕ を決定した。弾性定数として 1000°C における CMSX-4 合金の γ 相およ

び γ' 相の値である ($C_{11}^{\gamma} = 251 \text{ GPa}$, $C_{12}^{\gamma} = 195 \text{ GPa}$, $C_{44}^{\gamma} = 95 \text{ GPa}$, $C_{11}^{\gamma'} = 205 \text{ GPa}$, $C_{12}^{\gamma'} = 151 \text{ GPa}$, $C_{44}^{\gamma'} = 94 \text{ GPa}$) を用いた¹⁸⁾。本研究では特に断らない限り、 γ' 相の体積分率を 55% とし、さらに組織形成過程が拡散律速となるように、式(17)および式(18)中の易動度および緩和係数をそれぞれ $M = 3$ および $L = 5$ とした。また、初期のミスフィット歪を実合金パラメータに近い値である $\epsilon^{00} = -0.003$ と設定した⁴⁾。

冷却速度の効果は式(2)のエネルギー障壁の高さを表す W_{12} を変化させることで表す。今回は Thermo-Calc を用いて熱力学データベース (Ni-DATA (ver.7)) から Ni-Al 二元系の 1200°C , 1100°C および 750°C ギブス自由エネルギー曲線を描き、エネルギー障壁の高さを決めた。Fig. 5 にそれぞれの温度におけるギブス自由エネルギー曲線を示す。

Fig. 5 Gibbs energy curves of Ni-Al binary system at (a) 1200°C , (b) 1100°C and (c) 750°C .

1200°C のエネルギー曲線は直接時効材における 1 段目の時効までのエネルギー障壁を, 1100°C のエネルギー曲線は 1 段目の時効でのエネルギー障壁を想定している. 750°C のエネルギー曲線は空冷時効材でのエネルギー障壁を想定している. これは 750°C に相当する温度で γ' 相が成長すると仮定したためである¹⁹⁾.

Fig. 5 から 1200°C, 1100°C および 750°C でのエネルギー障壁はそれぞれ $190.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $260.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $799.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった. これらの値の比は 1:1.4:4.2 となる. この値より, 直接時効材におけるエネルギー障壁を $1 \times W_{12}$, 空冷時効材でのそれを $4.2 \times W_{12}$, そして 1 段目の時効でのそれを $1.4 \times W_{12}$ と決定し, シミュレーションを行った.

ところで式(17)および式(18)からわかるように, フェーズフィールド法は, エネルギーの減少する方向にしか組織変化を形成しない. つまりエネルギーが一旦増加する核形成過程は厳密にフェーズフィールド法を用いて記述することはできない. そこで今回は直接時効材および空冷時効材ともに $t^*=0$ においてランダムに析出させた γ' 相の極微細な核を初期組織として設定した. また本研究では簡素化のため体積分率を 55%一定とし, 式(17)を保存場として取り扱った. この $t^*=0$ の状態を溶体化処理, そして $0 \leq t^* \leq 100000$ の状態を冷却による核形成, さらに $100000 < t^* \leq 200000$ の状態を 1 段時効による γ' 相成長の段階と仮定してシミュレーションを行った.

Fig. 6 にシミュレーション結果を示す. (a) は $0 \leq t^* \leq 100000$ において $4.2 \times W_{12}$ を適用し, $100000 < t^* \leq 200000$ において $1.4 \times W_{12}$ を適用した結果である. (b) は $0 \leq t^* \leq 100000$ において $1 \times W_{12}$ を適用し, $100000 < t^* \leq 200000$ において $1.4 \times W_{12}$ を適用した結果である. $t^*=100000$ までに γ' 相の析出する様子が大きく異なっていることがわかる. (a) と (b) では $t^*=100000$ までにエネルギー障壁が 4.2 倍異なるため, エネルギー障壁が高い(a)では γ' 相が成長しにくく, エネルギー障壁の低い(b)では γ' 相が成長しやすい. その後 $t^* > 100000$ では(a), (b)ともにエネルギー障壁は同等であるので, γ' 相の成長速度も同じだが, $t^*=200000$ の時点で γ' 相サイズは異なる結果となった. つまり冷却速度が異なると微細な γ' 相の核の成長速度に影響し, 時効後も γ' 相サイズが異なっている. これは Fig. 2 および Fig. 3 の傾向と一致する. ここで Fig. 6 において γ' 相形態のサイズ分布が大きいのは, $t^*=0$ において γ' 相をランダムで析出させた際に同種類のバリエーションが偏ってしまったためである. また Fig. 6(b)では γ' 相サイズが大きいても γ' 相が立方体形状を保っている. しかし実際には γ' 相サイズが大きくなると弾性効果が失われるため, Fig. 2 で見られるように塊状になる.

以上をまとめると, 溶体化処理後冷却過程が異なることで析出する γ' 相サイズが異なることは, 冷却速度によって微細な γ' 相の核の成長速度が異なるためであると明らかになった. これは冷却速度によって γ , γ' 二相分離型のギブスの自由エネルギー曲線が変化し, γ , γ' 二相間のエネルギー障壁の高低が変化するためである.

Fig. 6 Morphological evolution of the γ' phase calculated from 2D phase-field simulation changed the value of W_{12} , (a) $4.2 \times W_{12}$ ($0 \leq t^* \leq 100000$), $1.4 \times W_{12}$ ($100000 < t^* \leq 200000$), and (b) $1 \times W_{12}$ ($0 \leq t^* \leq 100000$), $1.4 \times W_{12}$ ($100000 < t^* \leq 200000$).

5. 結 言

本研究では単結晶 Ni 基超合金 NKH71 の初期組織における転位密度の低減を目的として最適熱処理の検討を行った. さらに熱処理によって得られた異なる組織をフェーズフィールド法を用いて再現することで, 熱処理条件によって組織が変化する要因を調査した. 得られた結果を以下に要約する.

(1) 単結晶 Ni 基超合金 NKH71 において溶体化処理後の冷却過程を変化させると, ミクロ組織が大きく変化した. 溶体化処理後 1 段目の時効温度まで直接炉冷した試料(直接時効材)では, 1 段目の時効温度に依らず γ' 相が大きく成長し, 塊状となり, γ/γ' 相界面の整合性が崩れていた. それに対し, 溶体化処理後室温まで空冷した試料(空冷時効材)では

γ' 相が小さく、立方体形状となって析出しており $\langle 001 \rangle$ に整然と配列していた。さらに 1 段目の時効温度が低いほど γ' 相サイズは小さくなった。転位密度は 1 段目の時効温度が異なる、つまり、 γ' 相サイズが異なることで一桁異なることが明らかになった。

(2) フェーズフィールド法を用いて、熱処理によって γ' 相が成長する様子の再現を試みた。その結果、溶体化処理後の冷却過程で γ' 相のサイズが異なる原因は、冷却速度によって微細な γ' 相の核の成長速度が異なるためであると明らかになった。

(3) 空冷時効材において 1 段目の時効を 1050°C で行った Sample H では初期転位密度の大幅な減少が確認された。これによって本合金のクリープに伴う γ' 相形態変化が従来のそれと異なることが期待される。

本研究の一部は財団法人日本学術振興会の科学研究費補助金(基盤研究(B))によってなされた。また単結晶試料作製に関し、三菱日立パワーシステムズ株式会社吉成明博士にご協力頂いた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) H. Harada, M. Yamazaki and Y. Koizumi: *Tetsu-to-Hagane* **65** (1979) 1049–1058.
- 2) G. E. Fuchs: *Mater. Sci. Eng. A* **300** (2001) 52–60.
- 3) T. Jinjiang, S. Xiaofeng, Z. Nairen, J. Tao, G. Hengrong and H. Zhuangqi: *Mater. Sci. Eng. A* **460–461** (2007) 420–427.
- 4) Y. Murata, R. Hashizume, A. Yoshinari, N. Aoki, M. Morinaga and Y. Fukui: *Superalloys 2000*, (2000) pp. 285–294.
- 5) Y. Kubo: *Collected Abstracts of the 2011 Autumn Meeting of the Iron and Steel Institute of Japan*, (2011) p. 1002.
- 6) M. Doi, T. Miyazaki and T. Wakatsuki: *Mater. Sci. Eng.* **67** (1984) 247–253.
- 7) Z. W. Lai: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 9239–9256.
- 8) J. Z. Zhu, T. Wang, S. H. Zhou, Z. K. Liu and L. Q. Chen: *Acta Mater.* **52** (2004) 833–840.
- 9) J. Z. Zhu, T. Wang, A. J. Ardell, S. H. Zhou, Z. K. Liu and L. Q. Chen: *Acta Mater.* **52** (2004) 2837–2845.
- 10) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: *Phys. Rev. E* **60** (1999) 7186–7197.
- 11) J. W. Chan and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258–267.
- 12) A. G. Khachaturyan: *Theory of structural transformations in solids*, (Wiley, New York, 1983).
- 13) S. Y. Hu and L. Q. Chen: *Acta Mater.* **49** (2001) 1879–1890.
- 14) S. M. Allen and J. W. Cahn: *Acta Metall.* **27** (1979) 1085–1095.
- 15) T. Koyama, K. Hashimoto and H. Onodera: *Mater. Trans.* **47** (2006) 2765–2772.
- 16) I. Ansara, N. Dupin, H. L. Lukas and B. Sundman: *J. Alloy. Compd.* **247** (1997) 20–30.
- 17) A. J. Ardell: *Acta Metall.* **16** (1968) 511–516.
- 18) D. Siebörger, H. Knake and U. Glatzel: *Mater. Sci. Eng. A* **298** (2001) 26–33.
- 19) P. M. Sarosi, B. Wang, J. P. Simmons, Y. Wang and M. J. Mills: *Scr. Mater.* **57** (2007) 767–770.