

Title	高Cr含有Ni-Cr-Al合金の粒界反応型析出に伴うラメラ 組織形成過程と変形挙動に関する研究
Author(s)	小柳, 禎彦
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76542
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

高 Cr 含有 Ni-Cr-Al 合金の粒界反応型析出に伴う ラメラ組織形成過程と変形挙動に関する研究

小柳禎彦

2020年1月

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

目次

1.1	本	研究の)背景	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 1
1.1	. 1	均一次	析出と	粒	界反	応費	型析	f出	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 1
1.1	. 2	金属	材料の)強	化機	構	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 2
1.1	. 3	高 Cı	含有	Ni	合金	に	おけ	る	微	細	ラ	メ	ラ	組	織の	の}	形页	 龙•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 3
1.2	本	研究の)目的	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 4
1.3	本	研究の)構成	•	•••	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 5
1.4	参	考文南	t ••	•	•••	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 6

第2章	Ni-38Cr-3.8Al	合金のラメ	ラ組織形成メ	カニズム
-----	---------------	-------	--------	------

2.1	言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 1.	Ni-Cr 合金と Ni-Cr-Al 合金のラメラ組織 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 1.	Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織形成に及ぼす成分の影響 ・・・・・・・・・・・・・・10
2.2	験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 2.	供試材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 2.	固溶化処理およびラメラ組織の形成熱処理条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・11
2. 2.	ラメラ組織の評価方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・13
2.3	\mathbb{R} · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
2.3.	α-Cr 相の固溶挙動およびラメラ組織形成挙動 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2. 3.	ラメラセルの成長挙動 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・18
2.3.	時効処理後のラメラ組織形態 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・21
2.4	察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
2.4.	ラメラ組織の形成メカニズム ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・24
2.4.	ラメラ組織の層間隔に及ぼす影響因子 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・28
2.4.	ラメラコロニ形成によるγ相の微細化・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・29
2.5	言····································
2.6	考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・32

第3章	Ni-38Cr-3.8Al 合金の機械的特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
3.1 緒	言····································
3. 1. 1	金属材料の強化機構 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.1.2	ラメラ組織を有する材料の機械的特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
3.2 実	験方法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.2.1	供試材 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・34
3. 2. 2	熱処理条件 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・35
3.3 結	果 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.3.1	固溶化処理後の硬さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・36
3.3.2	時効処理材の硬さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.3.3	時効処理材の高温硬さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・39
3.3.4	引張特性に及ぼす Cr 量の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.3.5	引張特性に及ぼす初期γ相粒径の影響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.3.6	時効処理材の高温引張特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.4 考	察 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
3.4.1	固溶化処理状態での硬さに及ぼす組織因子 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
3.4.2	ラメラ組織の硬さに及ぼす時効処理の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・48
3.4.3	ラメラ組織の高温硬さ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
3.4.4	引張特性に及ぼすラメラ組織の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・50
3.4.5	高温引張特性に及ぼすラメラ組織の影響 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・52
3.5 結	言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3.6 参	考文献・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
第4章	Ni-38Cr-3.8Al 合金の強化メカニズム

4.1 緒	言・・・・・・	•••	• • •	•••	•••	•••	• •	•••	•••	•••	•••	• •	• •	•	••	• 58
4.1.1	Ni-38Cr-3.8Al 合	金の強化	:機構		•••	•••	• •	•••	•••	•••		•••	•	•	••	• 58
4.1.2	中性子回折を利	用した変	形挙動	調査	• •	• •	• •	•••	•••	•••	•••	• •	• •	•	•••	• 58
4.2 実	験方法・・・・・	• • •	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	••	• •	•	••	• 59
4.2.1	供試材 ・・・・	•••	• • •	• • •	•••	••	•••	•••	••	••	•••	• •	• •	•	••	• 59
4.2.2	熱処理条件 · ·	•••	• • •		•••	••	•••	•••	••	•••	•••	• •	• •	•	••	• 60
4.2.3	中性子回折実験	• • •	• • •			•••		•••	••	•••	•••	• •	• •	•	••	• 60

4.3	結	果・・・・・	• • • •	•••	••	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	• 61	
4.3.	1	各時効処理材の	のラメラ組	織	•••	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 61	
4.3.	2	各時効処理材の	の引張特性	•	•••	••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 61	
4.3.	3	変形前の格子家	定数と体積	率	•••	• •	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 64	
4.3.	4	引張変形その場	易中性子回	折パ	ター	ーン	•	•	•	•	•••	•	•	•	• •	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	• 66	
4.3.	5	相ひずみと相応	芯力 ・・	••	•••	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 66	
4.3.	6	各相の応力分配	ie •••	•••	•••	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 70	
4.4	考	察••••	• • • •	•••	•••	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 70	
4.4.	1	変形挙動に及り	ぼすα-Cr 相	の影	響	•	•••	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	• 70	
4.4.	2	変形挙動に及り	ぼすラメラ	組織	の暑	影響	•	•	•	•	•••	•	•	•	• •	•	•	•	•	• •	•	•	•	•	•	• 73	
4. 5	結	言・・・・・		•••	• •	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 75	
4.6	参	考文献・・・・		• •			•	•	•	•		•	•	•		•	•	•	• •	•	•	•	•	•	•	• 75	

第5章 Ni-38Cr-3.8Al 合金の高温変形挙動

5.1	緒言	•••	• • •	•••	•	••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	8
5.1.	1 Ī	耐熱材料	斗の要	求特	性	••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	8
5.1.	2	ラメラ糸	且織の	高温	安定	性	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	8
5.2	実験	方法・	•••		•	•••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	8
5.2.	1 1	洪試材	•••		•	•••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	8
5.2.	2 5	熱処理多	そ件 ・		•	•••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 7	9
5.3	結果	•••	•••		•	••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 8	0
5.3.	1	高温長明	寺間保	持後の	のラ	メラ	ラ維	1織	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 8	0
5.3.	2 ī	高温保持	寺後の	層間	隔と	硬き	ţ	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 8	7
5.3.	3 1	Ni-38Cr	-3.8Al	合金	のク	ッリー	-7	プ特	性	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 8	8
5.4	考察		•••		•	••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	1
5.4.	1	ラメラ糸	且織の	高温	での	組織		定	性	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	1
5.4.	2	クリーン	プにお	ける	活性	化二	ヒネ	ミル	ギー	— J	と応	沅	指	数	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	2
5.4.	3 1	Ni-38Cr	-3.8Al	合金	のク	ッリー	-7	プ変	形	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	4
5.5	結言	•••	•••		•	••	•	•••	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	7
5.6	参考	文献・	• • •		•		•		•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	• 9	8

第6章	総括	••	•••	•	••	•	• •	••	•	•	•	•	•	• •	•••	•	•	•	•	•	•••	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	100
本研究に	「関す	る成界	₹•		•		•••	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	103
謝辞・・	••	• • •	•		•		••	•	•	•	•	•	• •		•	•	•	•	• •		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	105

第1章 序論

1.1本研究の背景

1.1.1 均一析出と粒界反応型析出

金属材料の特性は組織形態によって大きく変化するため,目的の特性を得るためには相変態を利 用した組織制御が行われる.相変態は,大きくは均一変態と不均一変態(核生成-成長型)に分類され る.均一変態にはスピノーダル分解があげられ,系内の濃度ゆらぎによって自由エネルギーが減少 する変化が系全体で進行する相変態である.一方,不均一変態には拡散をともなう相変態として析 出反応や共析変態,マッシブ変態などがあげられ,拡散をともなわない(無拡散)変態としてマルテン サイト変態があげられる.このうち,析出反応は特に金属材料の強化手法として幅広く活用されて いる.

析出反応は、均一析出(連続析出ともいう)と粒界反応型析出(不連続析出、セル状析出ともいう)と に大別される.均一析出は、粒内あるいは粒界に均一あるいは不均一に第二相が析出し、析出相と 母相の組成や格子定数が連続的に変化する現象である. Ni 基合金におけるγ/相(Ni₃Al)の析出や、Al 合金や Cu 合金における金属間化合物の析出など多くの材料で確認されており、実用材料では積極的 に活用されている.一方、粒界反応型析出では、同じ析出現象でも特徴的な層状(ラメラ)組織を形成 することが知られている. Fig. 1-1 に均一析出反応と粒界反応型析出反応の模式図を示すが、均一析 出反応では析出物や母相の組成や格子定数は連続的に変化するのに対して、粒界反応型析出反応で



Fig. 1-1. A schematic illustration of homogeneous or cellular precipitation reaction.

は一般に粒界からセルと呼ばれる同一方位をもつラメラ組織が形成され、セル境界をはさんでセル 内と母相では不連続的に組成や格子定数が変化する. 粒界反応型析出が生じる要因として、溶質元 素の原子半径が母相を構成する元素と大きく異なること、大きな過飽和状態であることなどがあげ られており、Al-Ag 系[1-2], Cu-Sn 系[3-5], Mg-Al 系[6-8], Ni-Cr 系[9-10]など多くの合金系で確認さ れている. 粒界反応型析出に関する研究は数多く報告[11-15]されているが、粒界反応型析出で形成 されたラメラ組織の多くは強度-延性のバランスに乏しいため均一析出ほど実用材料では活用され ておらず、報告の多くは形成メカニズムや析出挙動に注目している.

1.1.2 金属材料の強化機構

金属材料は、相変態による組織制御を行うことで特性を変化させることが可能である. さらに、 さまざまな強化機構を活用して、構造用部材から高強度が要求される自動車部材など、幅広い分野 で実用化されている. 金属材料の強化方法は、①固溶強化、②結晶粒微細化、③加工(転位)強化お よび④析出・分散強化に大別され、単独あるいは複数の強化方法を組み合わせて強化されている. いずれの強化機構も転位運動を阻害することで強化しているため、基本的には強度が上昇すると延 性は低下する. そのため、実用的には強度と延性のバランスを考慮して強化方法は選択される. し かし、結晶粒微細化強化については、強度を上昇させつつ、同時に延性の向上が可能な強化方法と して知られている.

一般的な金属材料の降伏強度は結晶粒径と関係があり,降伏強度は結晶粒径の平方根の逆数と直 線関係になる Hall-Petch の関係[16, 17]がよく知られている. Fig. 1-2 に降伏強度と結晶粒径の Hall-Petch 関係のイメージを示すように,結晶粒径が小さいほど降伏強度は上昇する. これは,隣 り合う粒同士は異なる結晶方位を持つため,その境界である結晶粒界は転位運動の障害になり,結 晶粒が微細なほど結晶粒界の面積が大きくなるためである. さらに,結晶粒の変形能はそれぞれで 異なるため,結晶粒が微細なほど変形中の材料内部のひずみは均一になり,特定の結晶粒で転位の 堆積を避けることができるため延性が向上する. さらなる結晶粒微細化による強化を目指し,ミク ロン以下の超微細結晶粒による強化機構の研究が盛んに行われている[18-25]. 結晶粒径を 10 nm 程 度まで微細化することで材料の強度は飛躍的に上昇するが,10 nm を切るようなナノレベルの超微 細粒材料においては Hall-Petch の関係はもはや成立せず,Fig. 1-2 に示すように強度はむしろ低下 する[18, 26-28]. これは,ナノレベルの超微細粒では転位は運動できないため加工硬化が生じず, 材料として塑性変形が不安定な状態なため低い伸びで破断するためと考えられている. つまり,ナ ノレベルの超微細結晶粒を有する材料においては,従来の結晶粒微細化強化の考え方が当てはまら ないため,詳細な変形機構については十分に明らかにされていない.

2



Fig. 1-2. A schematic illustration of Hall-Petch relationship in metals with nano-grain size.

1.1.3 高 Cr 含有 Ni 合金における微細ラメラ組織の形成

Ni 基合金は、高温強度や耐食性に優れることから、耐熱材料や耐食材料として幅広く使用されて いる. Ni 基合金の基本的な合金設計思想は、まず Cr を添加することで耐酸化特性や耐食性を向上さ せる. その後, 耐熱材料では高温強度を高めるγ′相を析出させるために Al を添加する. なお, 実用 化されているほとんどの耐熱用 Ni 基合金ではy'相の強度および高温での安定性を高めるため, Al に 加えて Ti, Nb, Ta などが添加されている.一方, Cr は耐酸化特性や耐食性を向上させるのに有効 な元素だが、Niの固溶限(約 30mass%)を超えて添加すると、過飽和状態になった Cr が粒界反応型析 出により、ラメラ組織を形成することが報告されている[9, 10]. そのため、Ni 基合金の Cr 量は Ni の固溶限以下の添加量に制限されている.しかし,Ni-50Cr 合金などの高 Cr 含有 Ni 基合金は粒界反 応型析出が生じるものの、極めて優れた耐酸化特性や耐高温腐食性や高い硬さを示すため、古くか ら高温での耐環境材料として実用化されてきた[29,30]. しかしながら, Ni-50Cr 合金はγ相とα-Cr 相 とが共晶状に形成し、両相の変形能が大きく異なるため熱間加工性に乏しく、工業材料としての適 用は限定的であった[30]. そのため,高Cr含有Ni-Cr二元系合金において熱間加工を想定した場合, γ相とα-Cr 相との共晶反応を避けるため Cr 量を少なくする必要があるが,その場合, Cr 量の低下に より耐酸化特性や耐高温腐食特性が低下し、さらに Cr 量の過飽和度が小さくなるため粒界反応型析 出の反応速度は遅く、さらに形成されるラメラ組織が粗いため十分な強度を得ることができないと 考えられる[9, 10]. しかし, 高 Cr 含有 Ni 基合金に Al を添加することで, 熱処理によりγ相を析出

させてy相中のNi量を消費させることで、相対的にy相中のNi量に対してCr量が著しく過飽和状態 になることが報告された[31-33]. 粒界反応型析出の駆動力は母相中の溶質元素の過飽和度および熱 処理での過冷度が影響するため、溶質元素の過飽和状態を高めることは大きな駆動力となり、ラメ ラ組織の析出速度が著しく上昇し、さらにラメラ組織は微細化する.そのため、微細ラメラ組織に よる高強度化を目指し、Ni-40Crに4%のAlを添加した、Ni-40Cr-4Al合金が開発された[31,32]. し かし、同合金は前述のようにγ相とα-Cr相との共晶を形成するため熱間加工性は乏しく、鋳造合金で のみ適用可能であったため幅広く使用されるに至らなかった. そこで, Cr 量と Al 量を調整すること で、工業規模での熱間加工性を維持しつつ、ラメラ組織の微細化により高強度となる Ni-38Cr-3.8Al 合金が開発され、熱間加工が可能でありながら、従来のNi基合金よりはるかに高い2GPaに到達す る強度が得られている[33-36]. 古くからラメラ組織を有する材料の機械的特性に及ぼす層間隔の影 響は調査されており、ラメラ組織の形成過程が異なる場合でも、多くの合金系で層間隔と降伏強度 は Hall-Petch の関係に従うことが知られている[37-42]. また, TiAl 合金において, 層間隔が 70 nm 以下になると、超微細粒材料と同様に Hall-Petch の関係に従わない挙動が報告されており[41]、ラメ ラ組織においても数 10 nm レベルまで微細化された材料の変形挙動は明らかになっていない. Ni-38Cr-3.8Al 合金で形成されるラメラ組織の層間隔は数 10~100 nm であり、また、Ni 基合金におい て析出強化に寄与するγ/相が析出する.一般に,金属材料の強化には複数の強化機構が組み合わされ るため, それぞれの強化機構の効果について報告されているが[43-45], Ni-38Cr-3.8Al 合金のような 層間隔が数 10~100 nm の微細ラメラ組織を有する材料において,複数の強化機構を検討した報告は ない.

そこで、Ni-38Cr-3.8Al 合金における粒界反応型析出によるラメラ組織の形成過程を調査し、数 10~100 nm の層間隔のラメラ組織が材料の強化に及ぼすメカニズムを詳細に明らかにすることは、本 合金に限定されず、多くの合金系においても活用できる有用な知見が得られるものと考えられる.

1.2 本研究の目的

前節の研究背景に基づき,層間隔が数 10~100 nm のラメラ組織を形成する Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織の形成過程と強化機構を明らかにするために,次の3点を目的に本研究を行った.

- 粒界反応型析出に伴うラメラ組織の形成過程および主要元素である Cr 量の影響を調査し、ラメ ラ組織の成長挙動および形態に及ぼす因子を明らかにする.
- 2) 層間隔が数 10~100 nm のラメラ組織における変形挙動を詳細に調査することで、微細ラメラ組織と強化機構の関係を明らかにする.

 ラメラ組織の高温での安定性に注目し、クリープ特性を評価することで微細ラメラ組織と高温 強度との関係を明らかにする.

1.3本研究の構成

本論文は、以下に示す全6章より構成されている.

第1章は序論であり、背景として、Ni-38Cr-3.8Al 合金で生じる粒界反応型析出の特徴および主要 な強化機構と考えられる結晶粒微細化強化について述べた.次に、高Cr含有Ni基合金のラメラ組 織形成と実用上の課題を克服するために、Ni-38Cr-3.8Al 合金の開発に至った経緯を述べた.そして、 Ni-38Cr-3.8Al 合金は層間隔が数10~100 nm と微細なラメラ組織が形成されるため、ラメラ組織の形 成過程と変形挙動について研究する目的と意義を述べた.

第2章では、目的(1)について調査するため、Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織形成メカニズムについて、主要成分である Cr 量の影響とともに述べた. ラメラ組織形成メカニズムについては、ラメラ 組織の成長速度および形態について Cr 量の影響とともに調査し、ラメラ組織形成における支配因子 について調査を行った.

第3章では,目的(2)および(3)を調査するため,Ni-38Cr-3.8Al 合金の機械的特性に及ぼすラメラ組織の影響について述べた.機械的特性として室温から800℃までの硬さと引張特性を調査し,ラメラ 組織形態との関連について調査を行った.

第4章では、目的(2)についてより詳細に調査するため、Ni-38Cr-3.8Al 合金の室温での変形挙動を 調査し、強化メカニズムについて述べた.変形挙動の調査は層間隔が 37.8 nm から 92.0 nm と異なる 試料を準備し、引張変形その場中性子回折実験によりラメラ組織形態と変形挙動の関係を調査した. また、γ'相による析出強化の可能性についても調査するため、リートベルト解析を用いて中性子回折 で得られた回折ピークから各相を同定し、各相の変形挙動を調査した.

第5章では、目的(3)について特に高温かつ長時間での特性を調査するため、Ni-38Cr-3.8Al 合金の 高温での変形挙動について述べた.まず、高温での変形挙動に関する基礎知見として、ラメラ組織 の高温での安定性について評価した.変形挙動はクリープ試験により調査し、クリープ変形機構お よび試験後の試験片調査から、高温での変形挙動に及ぼす因子について調査した. 第6章では、本研究で得られた知見を総括した.

1.4 参考文献

- S. Hirth and G. Gottstein, Misorientation effects on discontinuous precipitation in Al–Ag–Ga, Acta Mater. 46 (1998) 3975-3984.
- [2] R. B. Nicholson, J. Nutting, The metallography of precipitation in an Al-16% Ag alloyEtude, Acta Metall. 9 (1961) 332-343.
- [3] D. Hamana, Z.Boumerzoug, M. Fatmi and S. Chekroud, Discontinuous and continuous precipitation in Cu-13 wt.% Sn and Al-20 wt.% Ag alloys, Mater. Chem. Physic. 53 (1998) 208-216.
- [4] H. Tsubakino, Discontinuous precipitation in a Cu-Sn alloy, Metallography 17 (1984) 371-382.
- [5] B. Alili, D.Bradai and P.Zieba, On the discontinuous precipitation reaction and solute redistribution in a Cu-15%Ni-8%Sn alloy, Mater. Character. 59 (2008) 1526-1530.
- [6] D.Bradai, P.Zięba, E.Bischoff and W.Gust, Correlation between grain boundary misorientation and the discontinuous precipitation reaction in Mg-10 wt% Al alloy, Mater. Chem. Physics. 78 (2003) 222-226.
- [7] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—I. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3843-3854.
- [8] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—II. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3855-3863.
- [9] R. Kossowsky, Cellular precipitation in Ni-51Cr lamellar eutectic and cast Ni-44Cr alloys, Metall. Trans. 1 (1970) 1623-1627.
- [10] W. Gust, T. Nguyen-Tat and B. Predel, Discontinuous precipitation in Nickel-Rich Ni-Cr alloys, Mater. Sci. Eng. 39 (1979) 15-25.
- [11] J. W. Cahn, The kinetics of cellular segregation reactions, Acta Metall. 7 (1959) 18-28.
- [12] D. Turnbull, Theory of cellular precipitation, Acta Metall. 3 (1955) 55-63.
- [13] I. Manna, S. K. Padi and W. Gust, Discontinuous reactions in solids, Int. Mater. Rev. 46 (2001) 53-91.
- [14] D. B. Williams and E. P. Butler, Grain boundary discontinuous precipitation reactions, Int. Met. Rev. 3 (1981) 153-183.
- [15] H. I. Aaroson and Y. C. Liu, On the Turnbull and the Cahn theories of the cellular reaction,

Scr. Metal. 2 (1968) 1-8.

- [16] E. O. Hall, The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. B 64 (1951) 747-753.
- [17] N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25-28.
- [18] R. Z. Valiev, Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals, Mater. Sci. Eng. A 234 (1997) 59-66.
- [19] N. Tsuji, S. Okuno, Y. Koizumi and Y. Minamino, Toughness of ultrafine grained ferritic steels fabricated by ARB and annealing process, Mater. Trans. 45 (2004) 2272-2281.
- [20] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito and Y. Minamino, Strength and ductility of ultrafine grained aluminum and iron produced by ARB and annealing, Scr. Mater. 47 (2002) 893-899.
- [21] S. Takaki, K. Kawasaki, Y. Futamura and T. Tsuchiyama, Deformation behavior of ultrafine grained iron, Mater. Sci. Forum 503 (2006) 317-322.
- [22] N. Tsuchida, Y. Tomota and K. Nagai, High-speed deformation for an ultrafine-grained ferrite-pearlite steel, ISIJ Int. 42 (2002) 1594–1596.
- [23] J. R. Weertman, Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals, Mater. Sci. Eng. A 166 (1993) 161-167.
- [24] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, N. K. Tsenev, R. Z. Valiev and T. G. Langdon, Structural evolution and the Hall-Petch relationship in an Al-Mg-Li-Zr alloy with ultra-fine grain size, Acta Mater. 45 (1997) 4751-4757.
- [25] S. Rajasekhara, P. J. Ferreira, L. P. Karjalainen and A. Kyröläinen, Hall–Petch behavior in ultra-fine-grained AISI 301LN stainless steel, Metall. Mater. Trans. A 38 (2007) 1202-1210.
- [26] C. S. Pande and K. P. Cooper, Nanomechanics of Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials, Prog. Mater. Sci. 54 (2009) 689-706.
- [27] C. S. Pande, R. A. Masumura and R. W. Armstrong, Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials, Nanostruct. Mater. 2 (1993) 323-331.
- [28] M. Zhao, J. C. Li and Q. Jiang, Hall–Petch relationship in nanometer size range, J. Alloys Compd. 361 (2003) 160-164.
- [29] S. Isobe, T. Mune, Effect of microstructure on ductility of 50% Cr-Ni cast alloy, Denki Seiko 47 (1976)

88-97.

- [30] E. Ishikawa, H. Mizuno, M. Yamazaki and S. Ikari, On the hot workability of 50Cr-Ni alloys, Denki Seiko 47 (1976) 253-260.
- [31] S. Komatsu, M. Nakahashi, I. Watanabe and K. Shimotori, Microscopic observation of γ' and α -Cr duplex precipitation in 40Cr-4Al-Ni alloy, J. Jpn Inst. Met. 40 (1976)
- [32] M. Kawase, H. Emoto and M. Kikuchi, Cellular precipitation of a Ni-40Cr-4Al alloy, Phase Transform. 87, (1987) 254-257.
- [33] S. Ueta and M. Kajihara, Influence of Al on kinetics of discontinuous precipitation in Ni–38Cr Alloy, ISIJ Int. 50 (2010) 1676-1682.
- [34] S. Ueta, T. Shimizu and H. K. D. H. Bhadeshia, Cellular precipitation and its growth behaviour in Ni-38Cr-Al alloys, Denki Seiko 77 (2006) 133-141.
- [35] N. Takahata, S. Ueta and T. Shimizu, Influence of heat treatment on microstructure and hardness of Ni-Cr-Al alloy, Denki Seiko 75 (2004) 97-105.
- [36] S. Ueta, Material properties of high hardness and high corrosion resistant Ni-based alloy "DSA760", Denki Seiko 83 (2012) 69-73.
- [37] G. Langford, Deformation of pearlite, Metall. Trans. A 8 (1977) 861-875.
- [38] M. Dollar, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Influence of deformation substructure on flow and fracture of fully pearlitic steel, Acta Metall. 36 (1988) 311-320.
- [39] J. P. Houin, A. Simon and G. Beck, Relationship between structure and mechanical properties of pearlite between 0.2% and 0.8% C, Trans. ISIJ 21 (1981) 726-731.
- [40] O. P. Modi, N. Deshmukh, D. PMondal, A. K. Jha, A. H. Yegneswaran and H.K. Khaira, Effect of interlamellar spacing on the mechanical properties of 0.65% C steel, Mater. Character. 46 (2001) 347-352.
- [41] K. Maruyama, N. Yamada and H. Sato, Effects of lamellar spacing on mechanical properties of fully lamellar Ti–39.4mol%Al alloy, Mater. Sci. Eng. A 319 (2001) 360-363.
- [42] Y. W. Kim, Strength and ductility in TiAl alloys, Intermetallics 6 (1998) 623-628.
- [43] B.Gwalani, V. Soni, M. Lee, S. Mantri, Y. Ren and R.Banerjee, Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy, Mater. Des. 121 (2017) 254-260.

- [44] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T. D.Topping, D. Isheim, D. N. Seidman, E. J. Lavernia, J. M.Schoenung, Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, Acta Mater. 62 (2014) 141-155.
- [45] J. Stobrawa, Z. Rdzawaski, W. Gluchowski and W. Malec, Ultrafine grained strips of precipitation hardened copper alloys, Arch. Metall. Mater. 56 (2011) 171-179.

第2章 Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織形成メカニズム

2.1 緒言

2.1.1 Ni-Cr 合金と Ni-Cr-Al 合金のラメラ組織

粒界反応型析出の駆動力は,母相中の溶質元素の過飽和状態であることは知られており[1-3], Ni-Cr 二元系合金においても同様に Cr 量が高いほど粒界反応型析出の反応速度は速い[4,5].また, Ni-Cr 二元系合金において,粒界反応型析出で形成されるラメラ組織は,面心立方構造(fcc)であるγ 相と,体心立方構造(bcc)であるα-Cr 相とで構成しており,それらの界面は{111}_{fcc}//{110}_{bcc} and <110>_{fcc}//<111>_{bcc} で表される Kurdjumov-Sachs (K-S)関係に従うことが報告[6]されているため,ラメラ 組織中のγ相とα-Cr 相との整合性は高いと考えられる.

一方,高 Cr 含有 Ni 基合金に Al を添加することで,熱処理によりγ 相を析出させて母相中の Ni 量を消費・減少させ,相対的に母相中の Ni 量に対して Cr 量を著しく過飽和状態にすることが可能 であることが報告された[7-9]. Al 添加による Cr 量の大きな過飽和状態は,ラメラ組織の微細化およ び成長速度の上昇をもたらすため,高 Cr 含有 Ni-Cr-Al 合金では非常に高い強度が得られることが知 られている[9-12]. また,高 Cr 含有 Ni-Cr-Al 合金で形成するラメラ組織についても K-S 関係が成り 立つことが報告されており[7], Ni-Cr 合金と Ni-Cr-Al 合金のラメラ組織は,層間隔や成長速度が異 なるのみで本質的な構造は変わらない.

2.1.2 Ni-38Cr-3.8AI 合金のラメラ組織形成に及ぼす成分の影響

Ni-38Cr-3.8Al(mass%)合金は高い強度を有しつつ熱間加工が可能であることから,幅広い分野で実 用化されているが,詳細なラメラ組織の形成メカニズムや強化メカニズムは十分明らかにされてい ない.これまでに,Ni-38Cr-3.8Al合金をベースにラメラ組織形成挙動に及ぼす第4元素(Mo,W,Fe) の影響[13]やAl量の影響[9,14]は調査されており,MoやWはラメラ組織の成長速度を遅延させる こと,Alはラメラ組織の成長速度を加速させ、ラメラ組織の微細化により強度が上昇することが報 告されている.しかし,本合金の主要元素であるCr量の影響は詳細に調査されていない.そのため, 本章ではNi-38Cr-3.8Al合金の粒界反応型析出挙動およびラメラ組織構造を明らかにすることを目的 とする.また,工業材料としての実用上,主要成分の変動によるラメラ組織形成挙動の影響を把握 することは極めて重要であるため、ラメラ組織形態に及ぼすCr量の影響についても調査を行った.

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

本研究では、Ni 基合金でありながら高 Cr 量かつ Al を添加することで粒界反応型析出反応を生じ る、Ni-38Cr-3.8Al 合金を供試材として用いた. Ni-38Cr-3.8Al 合金は Ni を主要成分として、Cr およ び Al を添加したシンプルな成分系である.一方、Cr 系炭化物の晶出を抑制するために C 量を 0.03% 以下とし、さらに熱間加工性を向上させるため少量の B を添加している. さらに、本合金の主要元 素である Cr のラメラ組織形成に及ぼす影響を調査するため、Cr 量を 36%および 34%と変化させた 試料についても調査した.供試材の成分組成を Table 2-1 に示す. なお、以降、ベース材および Cr 量変動材を、Cr 量に応じてそれぞれ 38Cr 合金、36 合金および 34Cr 合金と称する.

供試材はいずれもγ相(fcc 構造), γ'相(L1₂構造)およびα-Cr 相(bcc 構造)で構成されるが, いずれも 熱間加工性を改善するためにγ相とα-Cr 相との共晶を避けるよう成分を適正化しているため熱間加 工が可能である.真空誘導加熱溶解法(Vacuum Induction Melting, VIM)により, ϕ 150×350 (50 kg)のイ ンゴットを製造し,その後,結晶粒の粗大化を抑制するため,比較的低温の1130℃で16 hrs 保持の 均質化処理を行った.均質化処理後,それぞれのα-Cr 相の固溶化温度より約 30℃低い温度に加熱し て熱間鍛造を実施し, ϕ 20 の丸棒材を製造した.その後,固溶化処理および時効処理を実施して組織 調査を行った.組織調査は、光学顕微鏡(Optical Microscope, OM),走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM),電子後方散乱回折法(Electron Back-Scattering Diffraction, EBSD)および走査型透過 電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)を用いて組織評価を行った.なお,必要 に応じて鏡面まで研磨した試料に、コーリング水溶液を改良した腐食液(Cu₂Cl: HCl: Methanol = 5g: 50 ml:100 ml)にて腐食を実施した.また,格子定数の測定はX線回折法(X-ray Diffraction analysis, XRD)にて行った.

Alloy	Ni	Cr	Al	С	В
38Cr alloy	Bal.	38.0	3.82	0.01	0.003
36Cr alloy	Bal.	35.9	3.78	0.01	0.003
34Cr alloy	Bal.	33.9	3.78	0.01	0.003

Table 2-1. Chemical composition of Ni-xCr-3.8Al alloys in mass%.

2.2.2 固溶化処理およびラメラ組織の形成熱処理条件

Fig. 2-1 に, Ni-38Cr-3.8Al 合金の粒界反応型析出反応によるラメラ組織の形成過程を示す. Ni-38Cr-3.8Al 合金は固溶化処理で Cr をγ相に過飽和に固溶させて,その後の時効処理でγ′相を析出さ せて粒界反応型析出反応によりラメラ組織を形成させる.そのため,ラメラ組織はγ′相が析出したγ 相とα-Cr 相とのラメラ組織形態となる.ラメラ組織の形成過程を考慮すると,固溶化処理でのα-Cr の固溶化状態を知ることは、γ相中の過飽和 Cr 量に大きく影響するため、その後のラメラ組織形成 に非常に重要である.

Table 2-2 に本研究の熱処理条件を示す.まず,γ相およびα-Cr 相の形態に及ぼす固溶化処理条件の 影響を調査した.固溶化処理は、1030~1180℃で1hr 保持後水冷にて実施した.続いて、ラメラ組織 の形成挙動に及ぼす時効処理条件の影響を検討した.ラメラ組織の形成には、γ/相の析出が大きく影 響するため、時効処理はγ相が析出する温度域で実施する必要がある.そのため、575~850℃で 0.25~96 hrs 保持後空冷の条件で実施した.



Fig. 2-1. An illustration of the cellular precipitation reaction in Ni-38Cr-3.8Al.

Table 2-2. Heat treatment conditions for investigations of α -Cr solvus, cellular precipitation behavior and lamellar colony size of prior γ grain size.

-	-
Material	Solution treatment
38Cr alloy 36Cr alloy 34Cr alloy	1030~1180°C/1hr/WC

Investigation of α -Cr solvus temperature

Investigation of cellular precipitation behavior

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC	575~850°C/0.25~24hrs/AC
36Cr alloy	1130°C/1hr/WC	575~850°C/0.25~96hrs/AC
34Cr alloy	1080°C/1hr/WC	575~850°C/0.25~96hrs/AC

Investigation of lamellar colony size and prior γ grain size

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC 1100°C/1hr/WC	600, 700, 800°C/16hrs/AC 600, 700, 750, 800°C/16hrs/AC

2.2.3 ラメラ組織の評価方法

Fig. 2-2 に Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織の模式図を示す.本研究では、ラメラ組織形態の特徴 を表す因子として、ラメラ組織の層間隔およびラメラコロニサイズに注目した.

層間隔はラメラ組織中のα-Cr 相の間隔をラメラ組織の層間隔と定義し, SEM にてラメラセル内を 5000 倍で撮影し,約40 箇所測定して *si*を測定した. さらに式(1)に従って,層間隔の平均値 *sm*を求 めた. なお,層間隔は,線分法を用いて算出した.

$$s_{\rm m} = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N} s_i$$
 , -----(1)

さらに(1)式のラメラ方位のランダム性を考慮した補正[15]を行い,平均層間隔 *s* を(2)式により求めた.

 $s = 0.5s_{\rm m}$, ----- (2)

ラメラコロニは、同一のラメラ方位をもつラメラセルと定義し、全面ラメラ組織となった状態で 腐食後に SEM にてラメラ組織中を 2000 倍で 5 視野撮影し、線分法にて 40 個以上のラメラコロニの 平均サイズとして算出した.



Fig. 2-2. A schematic illustration of the lamellar structure in Ni-38Cr-3.8Al.

2.3 結果

2.3.1 α-Cr相の固溶挙動およびラメラ組織形成挙動

粒界反応型析出でラメラ組織を形成させるには,母相中に溶質元素を過飽和に固溶させる必要が あるが,溶質元素である Cr の過飽和度は固溶化処理条件によって変動する.また,本合金の粒界反 応型析出反応は γ [′]相の析出による γ 相中 Ni 量の消費を大きな駆動力とするため、 γ [′]相の析出挙動がラ メラ組織形成に大きく影響する.そこで、 α -Cr 相および γ [′]相の固溶挙動および相比率に及ぼす Cr 量 の影響を調査した.ここで、 α -Cr 相および γ [′]相の固溶温度を、それぞれ α -Cr_{sol}および γ [′]sol</sub>とした.

Fig. 2-3 に、Ni-xCr-3.8Al 合金をベースに Cr 量を変動させた計算状態図を示す.計算状態図は、統 合型熱力学 Thermo-Calc ver. S(Ni database ver. 6)によって作成した.計算状態図では、Cr 量の増加と ともに γ 相と α -Cr 相との二相領域が拡大しており、Cr 量が 40%を超えると共晶反応が生じることが わかる.38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金の α -Cr_{sol}は、それぞれ 1156℃、1086℃および 1026℃ であり、Cr 量の減少とともに低下し γ 単相域が拡大する.一方で、 γ'_{sol} は 896℃、886℃および 876℃ であり、Cr 量の減少により僅かに低下するものの α -Cr_{sol}と比較すると影響は小さい.



Fig. 2-3. Calculated phase diagram of Ni-xCr-3.8Al by Thermo-Calc software.



Fig. 2-4. Calculated mole fraction ratio of each phase in 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys by Thermo-Calc software.

Fig. 2-4 に、Al 量を 3.8%に固定した 38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金の Thermo-Calc で計算 した相比率を示す.いずれも、初晶がγ相となるように成分調整しているため高温でγ単相が得られる が、 α -Cr_{sol}に到達すると α -Cr_{sol}が析出し、温度の低下とともに緩やかに相比率が増加する.一方、 γ' 相は γ'_{sol} 以下では温度の低下とともに急激に相比率が増加し、700℃以下ではγ相の相比率より多くな る.また、Cr 量は少ないほど α -Cr 相の相比率が小さく、γ相の相比率が大きい.しかし、Cr 量は γ' 相比率にはほとんど影響しない.

Fig. 2-5 に、38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金の 1030~1180℃で 1 hr 保持し水冷の固溶化処理 後のミクロ組織を示す. いずれも固溶化処理温度が低いほど塊状のα-Cr 相が多く認められるが、塊 状のα-Cr 相は固溶化処理温度の上昇とともに減少する. Fig. 2-6 に、各合金の固溶化処理後における γ相粒径を示す. α-Cr 相はγ相の粒成長を抑制するピンニング粒子として寄与するため、α-Cr 相が残 存する温度ではいずれもγ相粒径は非常に小さいが、α-Cr 相量の低下とともにγ相粒径は増大し、完 全にα-Cr 相が固溶するとγ相は急激に成長する. ミクロ組織観察では、38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金は、それぞれ 1180℃、1130℃および 1080℃でα-Cr 相が完全に固溶してγ相の急激な成長が 認められており、α-Cr_{sol} は Fig. 2-3 および Fig. 2-4 の Thermo-Calc による結果と絶対値は異なるもの の傾向は一致する. α-Cr 相が固溶化処理後も残存する場合、残存量に応じて母相中の Cr 量が低下す ることになるため、ラメラ組織の形成挙動に影響すると考えられる. そのため、本研究ではいずれ の合金もα-Cr 相が完全に固溶するα-Cr_{sol}以上の温度で固溶化処理を実施した. 具体的には 38Cr 合金、 36Cr 合金および 34Cr 合金の固溶化処理は、それぞれ 1180℃、1130℃および 1080℃で実施した.



Fig. 2-6. Grain size of the γ phase of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after solution treatment at different temperatures for 1 hr followed by water cooling.

	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
1030°C	<u>200 µт</u>	<u>200 µm</u>	<u>200 μm</u>
1050°C	<u>200 µm</u>	<u>200 µm</u>	<u>200 µт</u>
1080°C	<u>200 μm</u>	<u>200 µm</u>	No α-Cr phase 200 μm
1100°C	<u>200 µт</u>	<u>200 µm</u>	No α-Cr phase <u>200 µm</u>
1130°C	<u>200 µm</u>	No α-Cr phase 200 μm	No α-Cr phase <u>200 μm</u>
1150°C	<u>200 µm</u>	No α-Cr phase <u>200 μm</u>	No α-Cr phase
1180°C	No α-Cr phase 200 μm	No α-Cr phase <u>200 μm</u>	No α-Cr phase

(a) Low magnification

Fig. 2-5. Optical micrographs of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys solution treated at different temperatures for 1hr followed by water cooling.

	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
1030°C	<u>50 μm</u>	<u>50 μm</u>	<u>.50 μm</u>
1050°C	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>
1080°C	<u>50 μm</u>	<u>50 μm</u>	No α-Cr phase <u>50 µm</u>
1100°C	<u>50 µm</u>	<u>50 μm</u>	No α-Cr phase <u>50 µm</u>
1130°C	<u>50 µт</u>	No α-Cr phase	No α-Cr phase
1150°C	<u>50 μm</u>	No α-Cr phase	No α-Cr phase
1180°C	No α-Cr phase	No α-Cr phase	No α-Cr phase 50 μm

(b) High magnification

Fig. 2-5. Optical micrographs of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys solution treated at different temperatures for 1hr followed by water cooling.

続いて, 粒界反応型析出反応によりラメラ組織を形成させるため, 時効処理条件の影響を調査した. 時効処理は 575~850°C で 0.25~96 hrs 保持後に空冷で実施した. Fig. 2-7 に, 代表として各温度で 16 hrs 保持の時効処理後のラメラ組織の形成挙動を示す.ここで、ラメラ組織は強く腐食されるため、光 学顕微鏡では黒色で認められる. ラメラ組織は粒界反応型析出反応により形成するため, いずれもγ 相の粒界から析出を開始する. ラメラ組織の形成挙動は時効処理温度の影響を大きく受け, 700~800℃では全面ラメラ組織が形成されるが、600℃以下では明らかに成長速度が遅く、36Cr 合金 や34Cr合金ではラメラ組織の析出量は少ない.そこで、全面ラメラ組織となるかどうかに注目して ラメラ組織の形成挙動を評価した.なお、全面ラメラ組織になるかどうかは初期のγ相粒径が影響す るが、本研究ではラメラ組織の形成挙動に及ぼす Cr 量の影響を調査するのが目的であり、影響を理 解する上でγ相粒径の違いによる支障はなかったため、本研究では考慮していない. Fig. 2-8 に、ラ メラ組織の形成挙動に注目した TTP_{Lamellar}図 (Time-Temperature Precipiation of lamellar structure)を示 す.38Cr 合金は 800℃では最短 0.5 hrs で全面ラメラ組織となり,600℃でも 24 hrs 保持すれば全面ラ メラ組織となる.一方で,36Cr 合金および34Cr 合金では,38Cr 合金と同様に700~800℃で析出速度 が速いものの, 析出速度は Cr 量の低下とともに遅くなっている. さらに 600℃以下では 48 hrs 保持 後においても全面ラメラ組織となっておらず、特に 34Cr 合金については一部の条件を除いて全面ラ メラ組織を形成させるに至っていない.以上より, Cr 量はラメラ組織の成長挙動に強く影響してお り、Cr 量の減少はラメラ組織の成長挙動を著しく遅延化させる.

2.3.2 ラメラセルの成長挙動

Fig. 2-1 に示すように、本合金では固溶化処理後に時効処理を行うことでラメラセルは粒界から析 出し成長する. ラメラセルは固溶化処理後のγ相の粒界から析出を開始し、粒内に向かって成長する. そこで、種々の時効処理後にγ相の粒界から垂直方向にセル析出の全長(wcell)を測定した距離をセル境 界移動距離とし、セル境界移動距離を時効処理時間(taging)で割ってラメラセルの成長速度(vcell)とした. セル析出の全長は、ラメラセルを光学顕微鏡にて 100 倍で撮影し、任意の約 40 箇所以上のセル境界 移動距離を測定して、(3)式にて算出した.

Fig. 2-9 に、各合金の時効処理でのラメラセルの成長速度を示す. すでに報告されている Ni-Cr 二 元系合金のデータ[5]もプロットしているが、それらと比較して Al を添加した各合金は Cr 量が少ないにも関わらず明らかにラメラセルの成長速度が速く、38Cr 合金では Ni-Cr 二元系合金と比較する

	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
575°C	<u>200 μm</u>	<u>200 µm</u>	200 µm
600°C	<u>200 µm</u>	<u>200 µm</u> ,	<u>200 µm</u>
650°C	Fully lamellar structure 200 μm	Fully lamellar structure 200 μm	<u>200 µm</u>
700°C	Fully lamellar structure 200 µm	Fully lamellar structure 200 µm	Fully lamellar structure
750°C	Fully lamellar structure 200 μm	Fully lamellar structure 200 μm	<u>200 µm</u>
800°C	Fully lamellar structure 200 μm	Fully lamellar structure 200 µm	<u>200 μm</u>
900°C	Fully lamellar structure <u>200 μm</u>	Fully lamellar structure <u>200 μm</u>	<u>200 µт</u>

Fig. 2-7. Optical micrographs of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling.



Fig. 2-8. Lamellar precipitation behavior of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys by aging treatment at different temperatures.



Fig. 2-9. Average growth rates of cell boundary of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys and Ni-Cr binary alloys in various aging treatments.

と少なくとも 2 桁程度加速している. 各合金のラメラセルの成長速度は, 時効処理温度が高いほど加速しているものの 750℃以上でほぼ一定となる. しかし, Cr 量の減少とともにラメラセルの成長速度は低下し, 38Cr 合金と比較すると最大で 36Cr 合金では約 1/6, 34Cr では約 1/20 まで低下している.

2.3.3 時効処理後のラメラ組織形態

ラメラ組織形態およびラメラ組織形態に及ぼす Cr 量の影響を調査するため,SEM,EBSD および STEM によりラメラ組織を観察した.Fig. 2-10 に,SEM により観察した各合金の600℃,700℃およ び800℃で16 hrs 保持後空冷の時効処理後のラメラ組織を示す.ラメラ組織は時効処理温度が高いほ ど,および Cr 量が少ないほど粗く,さらに時効処理温度が高い場合は球状のα-Cr 相も認められる.

Fig. 2-11 に、各合金の層間隔に及ぼす時効処理温度の影響を示す. 層間隔は時効処理温度が低い ほど小さく、38Cr 合金では時効処理温度が 600℃では 29.1 nm と非常に層間隔は小さく、700℃では 37.3 nm、800℃では 51.8 nm と時効処理温度の上昇とともに増大している. また、層間隔は Cr 量の 減少とともに増大し、特に時効処理が高いほど層間隔の増加は大きい. 36Cr 合金では時効処理温度 が 600℃では 40.0 nm、700℃では 49.1 nm および 800℃では 77.3 nm と 38Cr 合金より全体的に層間隔 は増加している. さらに 34C 合金では時効処理温度が 600℃では 55.6 nm、700℃では 71.4 nm、800℃ では 94.4 nm であり、38Cr 合金と比較すると明らかに層間隔に差異が認められる. ただし、Cr 量の 減少とともにラメラ組織の層間隔は増加しているものの,依然として 100 nm 以下の小さい層間隔の ラメラ組織が形成されている.



Fig. 2-10. SEM images of lamellar structure of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at 600, 700 and 800 °C for 16 hrs followed by air cooling.



Fig. 2-11. Interlamellar spacing of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at 600, 700 and 800 °C for 16 hrs followed by air cooling.

続いて, Fig. 2-12 に, 各合金のラメラコロニサイズに及ぼす時効処理温度の影響を示す. また, 38Cr 合金におけるラメラコロニサイズに及ぼす初期γ相粒径の影響も合わせて示す. 38Cr 合金のラ

メラコロニサイズは 600℃では 1.7 µm, 700℃では 2.0 µm および 800℃では 2.7 µm であり, 時効処理 温度の上昇とともに増加しているものの,時効処理前のy相粒径(253 µm)と比較すると著しく小さい. また、ラメラコロニサイズも層間隔と同様に Cr 量の減少とともに増大しており、36Cr 合金のラメラ コロニサイズは 600℃では 2.1 µm, 700℃では 3.3 µm および 800℃では 5.2 µm, 34Cr 合金のラメラコ ロニサイズは 600℃では 2.75 µm, 700℃では 4.2 µm および 800℃では 6.1 µm であった. 続いて, ラ メラコロニサイズに及ぼす初期y相粒径の影響について調査するため, 固溶化処理を 1100℃で実施し て初期y相粒径を11.6 µm に調整した試料についてもラメラコロニサイズを調査した. ラメラコロニ サイズは初期y相粒径の影響を受けず,同一 Cr 量であれば同程度となることがわかる. そこで,ラ メラコロニの詳細を調査するため, EBSD によりラメラ組織中のy相の組織状態を調査した. Fig. 2-13 に、固溶化処理後、成長中のラメラ組織と母相との境界面および全面ラメラ組織でのy相の結晶方位 (Inverse Pole Figure (IPF) Map) およびひずみ分布(Kernel Average Misorientation (KAM) map)を示す. な お、ラメラ組織中のα-Cr相は厚さが非常に薄いため、EBSDでは精度よく検出されなかった. IPF map より, 固溶化処理状態ではy単相となっており, 結晶方位はランダムで内部にひずみは認められない. ところが、ラメラ組織がy相の粒界からy相内を侵食するように成長すると、ラメラ組織中には初期y 相と結晶方位の異なる数µm 程度の微細なγ相が連続的に形成されている. さらに, 新たに形成した 微細なγ相は,結晶方位が変化しながら成長・形成している.また,KAM map ではラメラ組織中に ひずみが認められる. 最終的に, 全面ラメラ組織になると, 時効処理前の固溶化処理状態のγ相と結 晶方位関係のない、数μm程度のγ相で構成され、ラメラ組織中にはひずみが残存した状態となる.



Fig. 2-12. Lamellar colony size of 38Cr, 36Cr, 34Cr and 38Cr alloys with solution treated at 1100 °C for 1hr followed by water alloys aged at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling.



(a) Solution treated (b) Non-fully lamellar structure (c) Fully lamellar structure

Fig. 2-13. EBSD analysis of (a) the γ single phase by solution treatment at 1180 °C for 1hr followed by water cooling, (b) non-fully lamellar structure by aging treatment at 750 °C for 0.25 hrs followed by air cooling after solution treatment and (c) fully lamellar structure after aging treatment at 700 °C for 16 hrs followed by air cooling after solution treatment, respectively. (Upper column : IPF map, Bottom column : KAM map)

さらに詳細なラメラ組織形態を調査するため、STEM-EDX により組織調査を行った. Fig. 2-14 に、 ラメラセル境界の STEM-EDX による元素分析結果を示す. ラメラ組織中では、Cr はα-Cr 相と考え られる層状部分に濃化が認められる.一方、Al はα-Cr 相を除いた全体的に認められるが、特にラメ ラ組織中のα-Cr 相の周囲で濃化が認められる. Ni についても Al と同様にα-Cr 相を除いた全体的に 認められるが、わずかにラメラ組織内の濃度が高い. Fig. 2-15 に、STEM-EDX によるラメラ組織中 の各元素のライン分析結果を示すが、Fig. 2-14 で認められた傾向と同様に、ラメラ組織中のα-Cr 相 とy相との界面で Al の濃化が認められ、同部では Cr はやや欠乏している.

2.4 考察

2.4.1 ラメラ組織の形成メカニズム

Fig. 2-9 に示すように、各合金のラメラセルの成長速度は、Al を含有しない Ni-Cr 二元系合金と比べて、Cr 量は少ないながらも成長速度は 1~2 桁程度速い.一方で、Ni-Cr-Al 合金においても、Cr 量を変化させるとラメラセルの成長速度は顕著に変化している.これまでに、本合金のセル状組織の成長メカニズムは、Thermo-Calc を用いたセル状組織の成長挙動の解析により、Ni-Cr 二元系合金を



(a) ADF STEM image

(b) Ni concentration



(c) Cr concentration

(d) Al concentration





Fig. 2-15. Result of line analysis by STEM-EDX of 38Cr alloy with non-fully lamellar structure aged at 750 °C for 0.25 hrs followed by air cooling.

はじめとする多くの二元系合金と同様にセル/母相の境界での拡散律速であると報告されている[13, 14]. そこで, Cr 量を変化させた各合金においても,これまで報告されている Aaronson and Liu が提 唱しているセル境界拡散モデル[16]が適用できると考え,セル状組織の析出速度に及ぼす Cr 量の影 響を評価した.

まず, ラメラセル境界では, Fig. 2-16 に示すような溶質原子の流れが生じると考えられる. ここで, Aaronson and Liu はラメラ層間の濃度分布を直線近似することで, セル状組織の成長速度として (4)式を示している[16].

ここで、 v_{cell} はセル状析出の成長速度、C'は母相中の Cr 量(mol %)、C''は α -Cr 相前面の境界内の Cr 量(mol %)、C''は α -Cr 相の Cr 量(mol %)、 λ_{cell} はセル境界の厚さ、 D_B はセル境界内の拡散係数、s は層 間隔である. つまり、C'は γ' 相の析出により Ni 量が消費されたときの γ 相中の Cr 量, C'''は γ' 相中への飽和 Cr 量および C'' は粒界反応型析出で析出した α -Cr 相の Cr 量と考えられるため、いずれも Thermo-Cale を用いて算出が可能である。そこで、各合金の C, C'''および C'を Thermo-Cale を用いて 算出した。Fig. 2-17 に、Thermo-Cale で算出した各合金の C', C'''および C'を Thermo-Cale を用いて 算出した。Fig. 2-17 に、Thermo-Cale で算出した各合金の C', C'''および C'を Thermo-Cale を用いて 算出した。Fig. 2-17 に、Thermo-Cale で算出した各合金の C', C'''および C'を示す。Al を添加した各 合金ではいずれも C'は温度が低いほど大きく、また、Cr 量が小さいほど C'は小さい。C'は γ' 相の析 出量が多いほど γ 相の Ni 量が消費することで γ 相中の Cr 量が多くなると考えられるため、Fig. 2-4 で 示した γ' 相量の傾向と一致する。C'''および C'は、いずれの合金においても大きな差異はなく同様の 値である。なお、本合金の α -Cr 相はほぼクロムで構成されており、純クロムに近い組成である。一 方、Ni-50Cr などの二元系合金では C'''および C'は Al を添加した各合金と同程度だが、Ni-Cr



Fig. 2-16. Schematic drawings of advancing cellular precipitation, (a) mass flow with the cellular growth, (b) distribution of Cr in the cell boundary.



Fig. 2-17. Calculated mole fraction ratio of (a) Cr in saturated γ phase after precipitation of equilibrium γ' phase (C^0), (b) Cr in equilibrium γ (C^m) and (c) Cr in equilibrium α -Cr phase (C^p) in 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys by Thermo-Calc software .

二元系合金ではγ´相が析出しないため,実質的に C⁰は添加量とみなすことができる.つまり,Alを 添加した各合金の Cr 含有量は Ni-Cr 二元系合金と比較して少ないものの,γ´相の析出を活用するこ とで,二元系合金よりはるかに大きな過飽和状態になっていると考えられる.

以上より, Ni 中への Cr の飽和溶解度は Cr 量や Al 添加の影響をほとんど受けないため, Al を添加した各合金と Ni-Cr 二元系合金のとの大きなラメラセルの成長速度の違いは,母相中の Cr 量の過 飽和度が支配的であると考えられる.

続いて、ラメラセルの成長メカニズムを解明するため、Fig. 2-11 から得られたラメラ組織の層間隔、Fig. 2-9 から得られたセル成長速度および Thermo-Calc で算出された C, C^m および C·を(4)式に代入し、セル境界の拡散係数 D_B を算出した.なお、 λ_{cell} は母相である Ni の格子定数(3.6 x 10⁻¹⁰ m)を適用した.Fig. 2-18 に各合金の D_B の温度依存性を示す.セル境界の拡散係数は、700℃でおおよそ



Fig. 2-18. Arrhenius plots of cell boundary diffusivity of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys.

 10^{-12} ~ 10^{-14} m²/s であり, Ni-16.49Cr-7.40Fe 合金における Cr の体拡散による拡散係数(2.2x10⁻¹⁹ m²/s)と 比較しても著しく大きく, 粒界拡散の拡散係数(1.1x10⁻¹³ m²/s)に近い[17]. さらに, 得られた $D_{B} \varepsilon(5)$ 式に示すアレニウスの式で整理し, 拡散係数の活性化エネルギー(*H*)を求めた結果を Table 2-3 に示す.

$$D_{\rm B} = D_{\rm B_0} \exp\left(-\frac{H}{RT}\right) \ , \qquad (5)$$

ここで、ベース合金である 38Cr 合金の活性化エネルギーは、Gust らがセル境界拡散律速であるこ とを示した Ni-Cr 二元系合金[5]や、植田らが 38Cr 合金相当材で報告した値[14]とほぼ一致する. さ らに、Ni-16.49Cr-7.40Fe 合金において、Cr の体拡散および粒界拡散による活性化エネルギーは、そ れぞれ 286 kJ/mol および 203 kJ/mol と報告されており、本合金の活性化エネルギーは明らかに体拡 散の活性化エネルギーより低く、粒界拡散の活性化エネルギーに近い[17]. そのため、Cr 量を変動 させた各合金についても、セルの成長は体拡散ではなくセル境界の拡散律速であると考えられる. しかし、Cr 量の低下とともに活性化エネルギーは低下し、Gust らの報告においても、Ni-Cr 二元系 合金では Cr 量が低いほど活性化エネルギーは低く、Cr 量の低下は活性化エネルギーを小さくする効 果があると考えられる. ただし、活性化エネルギーに大きな差は見られないものの、Cr 量の低減は ラメラセルの成長速度を著しく減少させる. これは、(4)式であらわされるように、ラメラセルの成 長速度は溶質元素の過飽和度だけでなくラメラ層の厚さにも大きく影響される. そのため、Fig. 2-12 に示すように、Cr 量が少ないほど層間隔が大きいことも起因していると考えられる.

Alloy	H (kJ/mol)	Ref.
38Cr alloy 36Cr alloy 34Cr alloy Ni-38Cr-3.8Al	211 205 175 225	- - [14]
Ni-39Cr Ni-42Cr Ni-45Cr	219 227 245	[5] [5] [5]

Table 2-3. Activation energy by Arrhenius equation of cell boundary diffusivity for 38Cr, 36Cr, 34Cr and Ni-Cr alloys.

2.4.2 ラメラ組織の層間隔に及ぼす影響因子

ラメラ組織の層間隔は母相と析出物の界面エネルギーや過冷度,固溶元素の過飽和度の影響を受けると考えられている[1].実際,時効処理温度やCr量によって,ラメラ組織の層間隔に影響することが認められている.そこで,層間隔への影響因子として母相中のCr量の過飽和度に注目し, Thermo-Calcで算出したCPおよびC^mを用いて,(6)式に表される過飽和度(x)により評価を行った.

$$x = \frac{C^0 - C^m}{C^m}, ----- (6)$$

Fig. 2-19 に、各合金の過飽和度に及ぼす温度の影響を示す. 過飽和度は温度が低いほど高く、いずれの温度においても Cr 量が低いほど小さい. 特に、層間隔が大きく異なる 600℃と 800℃では、 1.5~2.0 倍程度異なっている. Ni-44Cr 二元系合金との比較では、前述の通り C^mには差異はないが、 Al を添加している各合金では 2 倍以上の過飽和度となり、γ⁴相の析出により非常に大きな過飽和状態になると考えられる. ここで、Fig. 2-20 に、層間隔と過飽和度の関係を示す. 各々の合金内では 層間隔は過飽和度と相関が認められ、界面エネルギーや過冷度などの影響因子はあるものの各合金 における層間隔は Cr の過飽和度に強く影響されると考えられる.



Fig. 2-19. Supersaturation ratio of 38Cr, 36Cr, 34Cr alloys and Ni-44Cr binary alloy by Thermo-Calc software.



Fig. 2-20. Relationship between supersaturation ratio of Cr content and interlamellar spacing of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys .

2.4.3 ラメラコロニ形成によるy相の微細化

38Cr 合金で形成されるラメラコロニは時効処理前のγ粒径より著しく小さく,初期γ粒径の影響を 受けない. さらに, ラメラ組織形成中に新たに形成されるγ相は粒内に成長する過程で,結晶方位を 変化させながら連続的に形成されている.本合金とほぼ同じ組成の Ni-38.63Cr-3.81Al 合金のγ相と α-Cr 相とが, K-S 関係に基づいて形成される[7]ことから,本合金においてもラメラコロニは同一方 位のα-Cr 相で構成されるラメラ組織と考えられるため,新たに形成されるγ相の結晶方位にはα-Cr 相の析出挙動が影響していると考えられる.つまり,粒界から成長したα-Cr 相は K-S 関係となるよ
うγ相の方位を変化させるが、ラメラセルの成長過程でα-Cr相が方向を変えながらに連続的に成長し た場合, γ相の方位も同時に変化すると考えられる. Fig. 2-13の KAM map が示すように, セル状組 織の成長過程においてラメラ組織内にひずみが発生している. 粒界反応型析出で形成する析出物は, セル境界において未析出部の母相と特定の結晶方位を持たないため, KAM 図で認められたひずみは α-Cr 相が析出するときに、新たに形成されたラメラセル内のy相と、ラメラ未析出部のy相との格子 定数差によって生じていると考えられる. そこで、時効処理前後のラメラ組織中のγ相の格子定数を XRD にて調査した. Fig. 2-21 に, 各合金の時効処理前後のラメラ組織中のy相の格子定数を示す. 38Cr 合金, 36Cr 合金および 34Cr 合金の時効処理前の格子定数は, それぞれ 3.599 Å, 3.595 Åおよび 3.592 Åであり、Cr 量の低下に応じて減少している.一方、時効処理後は各合金の格子定数は大きく低下 し、温度が低いほど小さくなっている.ここで、Thermo-Calc により、各時効処理温度でのγ相中の 平衡 Cr 量を算出し,固溶 Cr 量の影響を調査した. Fig. 2-22 に,格子定数に及ぼすy相中の平衡 Cr 量の影響を示す. y相の格子定数はy相中のCr量で整理され, Vegard 則に従っていることがわかる. つまり, α-Cr 相が析出するとγ相中の Cr 量が減少するため, ラメラ組織中のγ相の格子定数が小さく なる. そのため, 固溶化処理状態のγ相とラメラセル中のγ相では時効処理によるα-Cr 相の析出によ り、大きな格子定数差が生じている. そこで、時効処理前後のγ相の格子ミスフィット(δ)を(7)式によ り算出し、ラメラセル境界のy相の結合状態を評価した.



Fig. 2-21. Lattice parameters of the γ phase of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys before or after aging treatment.

Fig. 2-22. Influence of Cr content in the γ phase on lattice parameter of the γ phase.

ここで a₀ は時効処理前のγ相の格子定数, a_L は時効処理後のラメラ組織中のγ相の格子定数を示す. Fig. 2-23 に,時効処理前後のγ相の格子ミスフィットを示す.時効処理温度が低いほど格子ミスフィ ットは大きく,最大で 0.88% となる.また,いずれの時効処理温度においても Cr 量が少ないほど格 子ミスフィットは小さい.これは,時効処理後の格子定数はγ相の平衡 Cr 量で決まるため添加量の 影響が小さいことを考えると,時効処理前のγ相の格子定数の差異に起因すると考えられる.セル状 反応によりラメラ組織が形成されると、ラメラセル境界のラメラ組織未析出部と析出部のγ相に大き な格子ミスフィットが生じる.ラメラセルの成長過程でセル境界のγ相間に格子ミスフィットによる ひずみが発生するため、ラメラセルはセル境界のγ相間のひずみを緩和するように成長する可能性が 考えられる.そこで、ラメラセルはセル境界のγ相間のひずみを緩和するように成長する可能性が 名による影響はあまり認められず,格子ミスフィットの影響を調査した.Fig. 2-24 に、各合金のラメラコロニサイズに及ぼす格子ミスフィットの影響を読査した. Fig. 2-24 に本社会影響はあまり認められず,格子ミスフィットがたきいほど微細になっている.初期のγ 相粒径を変化させてもラメラコロニサイズに差異が認められなかったのは、ラメラコロニサイズは 格子ミスフィットが影響しているためと考えられ、時効処理前のγ相中の Cr 量が同等であれば、形 成されるラメラコロニサイズは初期のγ相粒径に関わらず決定するためと考えられる.



Fig. 2-23. Influence of aging treatment temperature of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys on lattice misfit ratio between the γ phase in lamellar structure and the γ phase without lamellar structure.



Fig. 2-24. Influence of lattice misfit ratio of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys between the γ phase in lamellar structure and the γ phase without lamellar structure on lamellar colony size.

2.5 結言

本章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金の粒界反応型析出によるラメラ組織形成挙動およびラメラ組織構造 を明らかにすることを目的として、ラメラ形成過程および主要成分である Cr 量の影響について調査 を行った結果、次の結論を得た.

- ラメラセルの成長はセル境界の拡散に律速されており、時効処理温度が高いほど成長速度は速い. なお、Ni-Cr 二元系合金より Cr 量が低い場合でも、Al を添加した Ni-38Cr-3.8Al 合金の成長速度は2桁程度速い.
- ラメラ組織の層間隔は時効処理温度が低いほど小さい.これは時効処理温度が低いほど, γ 相の 析出量が多いためγ相中の Ni 量が多く消費するため、相対的に Cr 量の過飽和度が大きくなるた めと考えられる.
- 3) 各合金のラメラコロニサイズは数µm 程度と初期γ相粒径(253 µm)と比較すると非常に小さく、 Cr 量が少ないほど大きい.これは、ラメラセルの成長境界ではラメラ組織の析出/未析出部でγ 相の格子定数が大きく異なるために格子ミスフィットが大きくなり、格子ミスフィットによる ひずみを軽減するようにラメラセルは方位を変化させながら成長するためと考えられる.
- 4) Cr 量はラメラ組織の成長挙動および形態に大きく影響し、Cr 量の減少により成長速度の遅延化 や層間隔およびコロニサイズの粗大化が生じる.これは、ラメラ組織の成長速度の遅延化は過 飽和度の低下によるものであり、コロニサイズの粗大化は Cr 量の減少により格子ミスフィット が低下するためと考えられる.

2.6 参考文献

- [1] C. Zener, Kinetics of the decomposition of austenite, Trans. AIME 167 (1946) 550-595.
- [2] J. W. Cahn, The kinetics of cellular segregation reactions, Acta Metall. 7 (1959) 18-28.
- [3] D. Turnbull, Theory of cellular precipitation, Acta Metall. 3 (1955) 55-63.
- [4] R. Kossowsky, Cellular precipitation in Ni-51Cr lamellar eutectic and cast Ni-44Cr alloys, Metall. Trans.
 1 (1970) 1623-1627.
- [5] W. Gust, T. Nguyen-Tat and B. Predel, Discontinuous precipitation in Nickel-Rich Ni-Cr alloys, Mater. Sci. Eng. 39 (1979) 15-25.
- [6] R. H. Hopkins and R. Kossowsky, The crystallography of phase interfaces in the Ni-Cr alloy system, Acta Metall. 19 (1971) 203-211.

- [7] M. Kawase, H. Emoto and M. Kikuchi, Cellular precipitation of a Ni-40Cr-4Al alloy, Phase Transform.
 87, (1987) 254-257.
- [8] K. Shimotori, M. Kawai and H. Tokora, Effect of Al and Ti on age-hardenability of 40Cr-Ni alloy, J. Jpn. Inst. Met. 36 (1972) 685-692.
- [9] S. Ueta and M. Kajihara, Influence of Al on kinetics of discontinuous precipitation in Ni–38Cr Alloy, ISIJ Int. 50 (2010) 1676-1682.
- [10] M. Takeyama, H. Hashimoto, A. Suzuki, T. Matsuo and T. Matsumoto, Microstructure evolution and strengthening mechanism of wrought Ni-41Cr-7Al alloy, Advanced Materials and Processes For Gas Turbines, (2002).
- [11] N. Takahata, S. Ueta and T. Shimizu, Influence of heat treatment on microstructure and hardness of Ni-Cr-Al alloy, Denki Seiko 75 (2004) 97-105.
- [12] S. Ueta, Material properties of high hardness and high corrosion resistant Ni-based alloy "DSA760", Denki Seiko 83 (2012) 69-73.
- [13] S. Ueta, M. Hida and M. Kajihara, Effect of Fe, W and Mo on kinetics of discontinuous precipitation in the Ni-Cr system, Mater. Trans. 53 (2012) 1744-1752.
- [14] S. Ueta, T. Shimizu and H. K. D. H. Bhadeshia, Cellular precipitation and its growth behaviour in Ni-38Cr-Al alloys, Denki Seiko 77 (2006) 133-141.
- [15] F. G. Caballero, C. Garcia de Andres and C. Capdevila, Characterization and morphological analysis of pearlite in a eutectoid steel, Mater. Character. 45 (2000) 111-116.
- [16] H. I. Aaroson and Y. C. Liu, On the Turnbull and the Cahn theories of the cellular reaction, Scr. Metal. 2 (1968) 1-8.
- [17] T. F. Chen, G. P. Tiwari, Y. Iijima and K. Yamauchi, Volume and Grain Boundary Diffusion of Chromium in Ni-Base Ni-Cr-Fe Alloys, Mater. Trans. 44 (2003) 40-46.

3.1 緒言

3.1.1 金属材料の強化機構

金属材料の強化方法は、① 固溶強化、② 結晶粒微細化、③ 転位強化、④ 析出・分散強化に大 別され、単独あるいは複数の強化方法が組み合わされて利用されている. Ni 基合金においては、用 途に応じて固溶強化型合金と析出強化合金とが開発されており、一般に高強度あるいは高温で使用 する場合は析出強化型合金が使用される. Ni 基合金で強化に使用される析出物は、MC、M₂₃C₆、M₆C などの炭化物や、γ′(Ni₃Al)相やγ′′(Ni₃Nb 相)などの金属間化合物が多く用いられている. 近年、上記 の強化相に加えて従来脆化相として、避けられていた TCP 相 (Topologically Close Packed phase)を積 極的に活用して高温特性を改善する研究も行われている [1, 2].

3.1.2 ラメラ組織を有する材料の機械的特性

粒界析出型反応によりラメラ組織が形成する合金系は多数報告 [3-10]されており,強度に及ぼす 影響が報告されている [11-16].実用面では,特に鉄鋼材料におけるパーライトと呼ばれるフェライ ト相とセメンタイトが層状に形成した組織について,機械的特性に関する調査が行われている [17-23]. Ni-38Cr-3.8AI 合金では,粒界反応型析出によるラメラ組織を強化相として活用しており, 従来の Ni 基合金とは異なる機械的特性を示す可能性が考えられる.実際,Ni-38Cr-3.8AI 合金では, ラメラ組織を形成させることで,硬さおよび強度が著しく上昇することが報告されている [14, 15]. ただし,第2章で述べたように,ラメラ組織の形成挙動および形態は Cr 量や時効処理条件の影響を 受けるため,強化機構を理解するためには、ラメラ組織の強度を評価することが重要である.しか し,これまでラメラ組織の強度に関して系統的な調査は行われておらず,γ相の析出による影響につ いても明らかになっていない.また,Ni-38Cr-3.8AI 合金は優れた耐高温腐食特性を有する [24]ため, 舶用エンジンのエンジンバルブとして実用化されているが,高温での機械的特性に関する報告はほ とんどない [15].

そこで、本章では、まずラメラ組織と機械的特性の関係を明らかにすることを目的とし、ラメラ 組織の析出挙動と時効硬化挙動について調査した.さらに、種々のラメラ組織形態で引張特性を調 査し、強度と延性への影響を調査した.また、高温での機械的特性を評価するため、高温での硬さ と引張特性も合わせて評価した.

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

本章では、第2章に引き続き、Ni-38Cr-3.8Al 合金と Cr 量を低減した Ni-36Cr-3.8Al 合金および Ni-34Cr-3.8Al 合金を供試材として用いた. 製造方法は第2章と同様であり、最終的に ϕ 20 の丸棒か ら試験片を採取した.本章では機械的特性に及ぼす組織の影響を調査することが目的のため、種々 の組織状態で硬さおよび引張特性を調査した.また、組織調査については、第2章と同様に光学顕 微鏡(Optical Microscope, OM)、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)、電子後方散乱 回折法(Electron Back-Scattering Diffraction, EBSD)および走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)を用いて組織評価を行った.なお、必要に応じて鏡面まで研磨した試料 に、コーリング水溶液を改良した腐食液(Cu₂Cl: HCl: Methanol = 5g: 50 ml: 100 ml)にて腐食を実施 した.

硬さは固溶化処理後および時効処理後に、マイクロビッカース試験機を用いて荷重1kgfで5点測 定し平均値を算出した.また、全面ラメラ組織となっていない場合、ラメラ組織とラメラ組織が形 成されていない部位(未ラメラ組織)では硬さが大きく異なるため、測定位置によってはラメラ組織の 正確な値が得られないと考えられる.そのため、本研究では時効処理後に試料を埋め込んで鏡面ま で研磨し、腐食を行ってラメラ組織を現出した状態で、ラメラ組織あるいは未ラメラ組織を狙って それぞれの硬さを測定した.

また,高温での硬さを調査するため,時効処理後の試料をアルゴン雰囲気中で加熱し,室温から 800℃まで 100℃間隔で測定した. 試料は 10 ℃/min で加熱し,所定の温度に到達後 5 min 保持した のちに測定した.荷重は 5 kgf で 3 点測定し平均値を算出した.なお,高温硬さは,AVK-HF(株式会 社ミツトヨ製)を用いて測定した.

引張試験は時効処理後の試料にて実施し,JIS Z2241 に準拠して平行部(45x30 mm の試験片を用いて N = 2 で行い,その平均値を特性とした.なお,0.2%耐力の測定前に破断した試料については破断応力を引張強度とした.さらに,全面ラメラ組織になっていない試料についても結果として記載しているが,グラフ中にはその旨がわかるように記載した.

3.2.2 熱処理条件

Table 3-1 に、本章で実施した各試験の熱処理条件を示す.まず各合金の固溶化状態の硬さを調査 するため、第2章でα-Cr相の固溶挙動を調査した条件と同じ固溶化処理条件で硬さを調査した.固 溶化処理は1030~1180℃で1 hr保持後に水冷で冷却した.続いて、時効処理についても第2章のラ メラ組織の析出挙動を参考にし、575~850℃で1~24 hrs保持後に空冷で冷却した.引張試験は、α-Cr 相が完全に固溶する温度で固溶化処理を実施後、600~950℃で16 hrs保持後空冷の時効熱処理を実施

35

した試料を用いた.また,初期γ相粒径の影響を調査するため,固溶化処理温度の調整により初期γ 相粒径を変化させて引張試験を行った.

Table 3-1.Heat treatment conditions for investigations of hardnessand tensile property.

Hardness after the solution treatment

Material	Solution treatment		
38Cr alloy 36Cr alloy 34Cr alloy	1030~1180°C/1hr/WC		

Hardness after the aging treatment

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC	575~800°C/16hrs/AC
36Cr alloy	1130°C/1hr/WC	575~800°C/16hrs/AC
34Cr alloy	1080°C/1hr/WC	575~800°C/16hrs/AC

Hardness at high temperature after the aging treatment

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1100°C/1hr/WC	600~800°C/16~24hrs/AC

Room temperature tensile properties after the aging treatment

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC 1150°C/1hr/WC 1100°C/1hr/WC	600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950°C/16hrs/AC
36Cr alloy	1130°C/1hr/WC	600, 700, 800°C/ 16~24hrs/AC
34Cr alloy	1080°C/1hr/WC	600, 700, 800°C/ 16~24hrs/AC

High temperature tensile properties after the aging treatment

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC 1100°C/1hr/WC	600, 700, 800°C/16hrs/AC 700°C/16hrs/AC

3.3 結果

3.3.1 固溶化処理後の硬さ

本合金はγ相に対する Cr 量の過飽和量がラメラ組織形成挙動に大きく影響するが, ラメラ組織を 形成する初期状態として固溶化処理後のα-Cr 相の状態を知ることは重要である. 第2章では, α-Cr 相の固溶挙動およびγ相粒径に及ぼす固溶化処理温度の影響を調査し、α-Cr 相が完全に固溶すると、 γ相粒径が急激に粗大化することを確認した.また、実用面を考慮した場合、ラメラ組織形成後では 材料の硬さが上昇し、冷間加工や切削加工などの二次加工が困難になると考えられるため、軟質な 固溶化処理状態で二次加工を行うことが想定される.そこで、硬さに及ぼす固溶化処理の影響を調 査した.Fig.3-1 に、各合金の硬さに及ぼす固溶化処理温度の影響を示す.まず、38Cr 合金は鍛造状 態で 500HV を超えているが、Cr 量の減少とともに低下している.Fig. 3-2 に、鍛造後のミクロ組織 を示す.Cr 量が高い場合、鍛造後ですでにラメラ組織が形成している.特に 38Cr 合金では全面ラメ ラ組織となっており、ラメラ組織の析出速度が非常に速いため、鍛造後の冷却過程でラメラ組織



Fig. 3-1. Vickers hardness of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys in as-forged and solution treated conditions.



Fig. 3-2. Optical micrographs of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys in as-forged conditions.

が析出したと考えられる. 鍛造ままではラメラ組織が形成しているため, 固溶化処理でラメラ組織 をγ相に固溶させて硬さを低下させるとともに, 時効処理前に Cr の過飽和度を上げる必要がある. 固溶化処理後の硬さは温度が高いほど低下し, Fig. 2-5 のミクロ組織で観察されたα-Cr 相の固溶温度 を超えると一定となる.また, いずれの合金もα-Cr 相の固溶後の硬さはいずれも 170HV 程度まで低 下する.

3.3.2 時効処理材の硬さ

本合金は粒界反応型析出によりラメラ組織を形成するため、ラメラ組織の成長過程ではラメラ組 織と未ラメラ組織とで硬さが異なる. そのため硬さはラメラ組織と未ラメラ組織とで分けて評価す る必要がある. Fig. 3-3 に、各合金の 575~800℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理後のラメラ組織およ び未ラメラ組織の硬さを示す. ラメラ組織は固溶化処理後と比較して硬さは著しく上昇しており、 時効処理温度が低いほど硬さは高く、38Cr 合金では最高で 700HV にも到達する. ラメラ組織の硬さ は Cr 量の低下とともに低下するが、34Cr 合金においても 550HV 程度は得られており、高強度 Ni 基合金である Alloy718 の硬さが最高で 450HV 程度であることを考えると、十分高い硬さである. 一 方、未ラメラ組織では、時効処理温度が高いほど硬さは高く、最高で 330HV 程度と固溶化処理後よ り硬さは上昇しているもののラメラ組織より低く、未ラメラ組織の硬さは Cr 量による差異は認めら れない.



Fig. 3-3. Vickers hardness of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys at (a) lamellar structure and (b) non-lamellar structure aged at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling.

続いて,硬さへの時効処理時間の影響を調査した.Fig. 3-4 に,各合金の 600℃,700℃および 800℃ での時効硬さに及ぼす時効時間の影響を示す.Fig. 3-3 同様に,ラメラ組織の硬さは時効処理温度が 低いほど高い.また,時効処理時間の長時間化により,800℃での時効処理後の硬さはわずかに低下 するものの,600℃および 700℃での時効処理後の硬さはほとんど変化しない.一方で,未ラメラ組 織の硬さは時効処理温度が高いほど高く,また,時効処理時間が長いほど高いが,依然としてラメ ラ組織よりは著しく低い.また,未ラメラ組織の硬さ変化に Cr 量による差異は認められない.

3.3.3 時効処理材の高温硬さ

Fig. 3-3 および Fig. 3-4 に示すように,各合金の硬さに及ぼす時効処理時間の影響は小さいが,時 効処理温度の影響は非常に大きい.そのため,38Cr 合金の高温での使用を想定すると,高温での硬 さを調査する必要がある.Fig. 3-5 に 38Cr 合金の高温硬さに及ぼす時効処理条件を影響を示す.な お,高温硬さについては全面ラメラ組織となっている試料で評価しているため,腐食を実施せずに 評価した.これまで同様に室温付近では時効処理温度が低いほど硬さは高く,温度の上昇とともに 硬さは緩やかに低下していく.ただし,600℃を超えると硬さの低下は大きくなり,800℃ではいず れの時効処理温度においても硬さは同程度になる.

3.3.4 引張特性に及ぼす Cr 量の影響

硬さ試験の結果からも、本合金の引張特性はラメラ組織に強く影響されると考えられる.そこで、 引張特性に及ぼす Cr 量および時効処理条件の影響を調査した.なお、試料は全面ラメラ組織となる よう時効処理温度が低い条件では長時間の時効処理を実施した. Fig. 3-6 に、各合金の種々の温度で 16-24 hrs 保持後空冷の時効処理を実施した試料のミクロ組織を示す.38Cr 合金においては、いずれ の時効処理条件においても全面ラメラ組織となっている.一方、36Cr 合金では700℃および 800℃で の時効処理では全面ラメラ組織となっているが、600℃での時効処理ではわずかに未ラメラ組織が認 められる.しかし、その面積率は1.3%であったため、影響は小さいと考えてそのまま引張試験を実 施した.34Cr 合金については、700℃での時効処理材では全面ラメラ組織が形成されているが、600℃ あるいは 800℃では全面ラメラ組織が形成されていない.しかし、34Cr 合金では時効処理条件によ っては、時効処理時間を長時間化しても全面ラメラ組織を形成しないため、未ラメラ組織を含んだ 状態で引張試験を実施した.なお、600℃および 800℃時効処理材の未ラメラ組織は、それぞれ 32.8% および 10.6%である.Fig. 3-7 に、各合金の時効処理後の引張特性を示す.いずれも時効処理温度が 低いほど強度は低く、一部で十分な延性がないため 0.2%耐力が測定できていない試料があるが、38Cr 合金では 2 GPa を超える引張強度が得られている.また、時効処理温度の上昇とともに強度は低下 し、γ′相の固溶温度以上の 900℃以上の時効処理では 1250 MPa 程度まで引張強度まで低下する.

39



Fig. 3-4. Vickers hardness of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys at (a), (c) and (e) lamellar structure and (b), (d) and (f) non-lamellar structure aged at 600, 700 and 800 °C for various time followed by air cooling.



Fig. 3-5. Variation of Vickers hardness with temperature in 38Cr alloy aged at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling at elevated temperatures.



Fig. 3-6. Microstructures of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at 600, 700 and 800 °C for 16 or 24 hrs followed by air cooling.

一方,延性は全体的に低く,時効処理温度の上昇とともに改善するが,38Cr 合金では 850℃以上の時効処理材でようやく 10%程度の伸びが得られている.また,36Cr 合金および 34Cr 合金においては,同じ時効処理温度では Cr 量が少ないほど強度は低く,延性が大きい.ただし,34Cr 合金では特に大きな延性が得られているが,これは34Cr 合金では全面ラメラ組織になっておらず,軟質な未ラメラ組織が存在していることも考慮する必要がある.



Fig. 3-7. Room temperature tensile properties of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling.

3.3.5 引張特性に及ぼす初期γ相粒径の影響

本合金の初期γ相粒径は固溶化処理条件によって大きく変化するものの,初期γ相粒径の引張特性に 及ぼす影響は系統的に調査されていない. そこで,初期γ相粒径を固溶化処理温度の調整により変化 させ,引張特性に及ぼす影響を調査した.なお,ここでは38Cr合金が対象のため,Fig. 2-5より, 固溶化処理温度1100℃,1150℃および1180℃を選定した.Fig. 3-8に,38Cr合金の固溶化処理後の ミクロ組織を示す.固溶化処理温度が高いほどα-Cr相が固溶するため,γ相粒径は粗大化している. 各固溶化処理後のγ相粒径は1100℃,1150℃および1180℃の固溶化処理で,それぞれ11.1 µm,22.7 µm および253 µm である.Fig. 3-9に,引張特性に及ぼす固溶化処理温度の影響を示す.固溶化処理温 度が低いほど0.2%耐力は低いものの,引張強度は時効処理温度が低い場合は同等以上の強度となる. 延性は強度と相反する傾向を示しており,固溶化処理温度が低いほど延性は高い.特に,1180℃で 固溶化処理後の試料では,時効処理温度が600℃付近では伸び,絞りは0.5%以下と非常に小さいが, 1100℃で固溶化処理後の試料では,時効処理温度が600℃付近でも数%程度の延性が得られており, 700℃以上の時効処理により10%程度の伸び,絞りが得られる.

3.3.6 時効処理材の高温引張特性

これまでの調査で、本合金は従来の Ni 基合金よりはるかに高い強度を有していることが確認され ているが、耐熱材料としての適用を考えると、高温での引張特性を調査することは重要である。そ こで、ベース合金である 38Cr 合金に種々の時効処理を実施し、室温から 800℃までの高温引張試験 を実施した. Fig. 3-10 に、38Cr 合金の 600℃、700℃および 800℃時効処理材の高温引張特性を示す. なお、組織は Fig. 3-6 に示した状態と同様である.また、比較材として固溶強化型 Ni 基合金である

	1100°C/1hr/WC	1180°C/1hr/WC	
Low mag.	<u>200 µт</u>	<u>200 µт</u>	<u>200 µm</u>
High mag.	Spherical α -Cr phase	Spherical α -Cr phase	<u>50 µт</u>

Fig. 3-8. Optical micrographs of 38Cr alloys after solution treatment at 1100, 1150 and 1180 $^{\circ}$ C for 1 hr followed by water cooling.



Fig. 3-9. Room temperature tensile properties of 38Cr alloy solution treated at 1100, 1150 and 1180 °C for 1 hr followed by water cooling after aging treatment at different temperatures for 16 hrs followed by air cooling.

Alloy600(Ni-16Cr-7Fe, mass%)の焼鈍材およびγ′相析出強化型 Ni 基合金である Alloy80A (Ni-20Cr-1.4Al-2.3Ti, mass%)の高温引張特性[27]も合わせて示す. 試験温度が 400℃以下では時効処 理温度が低いほど強度が高く,明瞭に強度の差異が認められているが,試験温度が 600℃を超えると 時効処理条件による強度の差異はほとんどなくなる. また,延性は全体的に低く,試験温度が 700℃ までは顕著な改善は認められず,試験温度が 800℃で延性は上昇する. 一方,既存の Ni 基合金との



Fig. 3-10. Temperature dependence of tensile properties of 38Cr alloy aged at 600, 700 and 800 $^{\circ}$ C for 16 or 24 hrs followed by air cooling.

比較では,Alloy600 より全ての温度域で強度は高いが試験温度が 800℃では同程度まで低下する.また,Alloy80A との比較では,試験温度が 600℃以下までは強度は高いが,試験温度が 700℃を超える と急激に低下して Alloy80A より低くなり,その差は高温でより広がっている.また,既存の Ni 基 合金はいずれも 10%以上の延性を示している.

続いて、室温の引張特性で初期γ相粒径の影響が認められたため、同様に高温での引張特性に及ぼ す影響を調査した. Fig. 3-11 に 38Cr 合金の 1100℃および 1180℃で固溶化処理を実施し、700℃で 16 hrs 保持の時効処理を行った試料の高温引張特性を示す. なお、初期γ相粒径の差異は Fig. 3-8 に示し



Fig. 3-11. Temperature dependence of tensile properties of 38Cr alloy solution treated at 1100 and 1180 °C for 1 hr followed by water cooling after aging treatment at 700 °C for 16 hrs followed by air cooling.

た状態と同様である.0.2%耐力は1100℃で固溶化処理を実施した試料が全ての温度域で低いものの, 引張強度は試験温度が 600℃以上では高くなっている.また,延性は 1100℃で固溶化処理を実施し た試料が明らかに高く,特に試験温度が 700℃以上では著しく上昇している.

3.4 考察

3.4.1 固溶化処理状態での硬さに及ぼす組織因子

本合金は鍛造ままで 10 µm 程度の塊状のα-Cr 相が残留し, さらに 38Cr 合金および 36Cr 合金では ラメラ組織が析出した組織となっており硬さは高い.しかし, Fig. 3-1 に示すように, 固溶化処理に より硬さは低下し, α-Cr 相が完全に固溶する温度以上では, 170HV 程度と非常に軟らかくなる.第 2章の Fig. 2-5 より,本研究で調査した固溶化処理条件ではラメラ組織はすべて固溶しており, 組織 としてはγ相粒径および塊状のα-Cr 相の残存量が異なる.そこで,固溶化処理後の硬さに及ぼすγ相 粒径の影響を調査した. Fig. 3-12 に,固溶化処理後の硬さとγ相粒径の Hall-Petch 関係を示す. Hall-Petch の関係は(1)式で表され,材料の降伏強度と平均結晶粒径の逆数の平方根と直線関係になる [28, 29].

 $\sigma_{y} = \sigma_{o} + kd^{-1/2}$,.....(1)

ここで、 σ_{v} は降伏応力、 σ_{0} は摩擦応力、kはすべりの伝播に結晶粒界の抵抗を示す定数およびdは 平均結晶粒径である.なお、ラメラ組織材料の場合、平均結晶粒径は平均層間隔(s)で代替される. 全ての合金を含めてみても、固溶化処理後の硬さと γ 相粒径は Hall-Petch の関係が成立しており、Cr 量による差異は認められない.また、 α -Cr 相が完全に固溶した状態での硬さに差異が認められない



Fig. 3-12. Relationship between inverse square root of γ grain size and hardness after solution treatment.

ことから、Crによる固溶強化能は小さいと考えられる.なお、ここでは硬さに及ぼすα-Cr相の影響 は考慮していないが、純クロムの硬さは118~192HV と報告 [30]されており、残存していても本合金 の硬さへの影響は小さいと考えられ、むしろ、α-Cr相はγ相粒径を調整する影響の方が大 きい.以上より、固溶化処理状態での硬さはγ相粒径が影響しており、目的の硬さを得るためにはα-Cr 相の存在状態を考慮してγ相粒径を調整する必要がある.

3.4.2 ラメラ組織の硬さに及ぼす時効処理の影響

本合金で得られるラメラ組織の硬さは時効処理温度の影響を強く受けており、ラメラ組織の形態 が影響していると考えられる.第2章で、ラメラ組織の成長速度および形態に及ぼす時効処理条件 の影響について述べており、Fig. 3-3 で得られた時効硬化挙動と強く関連していると考えられる.ま ず、ラメラ組織部の硬さについては、時効処理温度が低いほど硬さは高く、時効処理温度の上昇と ともに低下している.また、Cr量が低いほど硬さは低い.ラメラ組織の硬さはラメラ組織の層間隔 と Hall-Petch の関係があることが知られており、本合金においてもラメラ組織と硬さの関係を調査し た.Fig. 3-13 に、各合金のラメラ組織の硬さと層間隔の Hall-Petch 関係を示す.なお、層間隔は第2 章の Fig. 2-11 に加えて、38Cr 合金については 575~800℃までの層間隔を測定した.全ての合金を含 めても、ラメラ組織の硬さと層間隔は Hall-Petch の関係が成立しており、本合金においてもラメラ組 織の硬さは層間隔によって決まると考えられる.



Fig. 3-13. Relationship between the hardness at lamellar structure and inverse square root of interlamellar spacing.

一方, 未ラメラ組織においても, ラメラ組織ほど大きくはないが, 固溶化処理状態と比較して硬さ は上昇し, 時効処理温が高いほど硬さの上昇は大きい.本合金はラメラ組織形成の駆動力として, AI 添加によるγ⁴相の析出を活用しているため,まずγ⁴相がラメラ組織に先立って析出する.そのため, 未ラメラ組織ではγ⁴相の析出強化により硬さが上昇したと考えられる.γ⁴相による強化機構は多く報 告 [31-33]されており,粒子サイズが非常に小さい場合,カッティング機構により強化に寄与し,一 方で,粒子サイズが大きい場合,バイパス機構により強化能が低下する.34Cr 合金において未ラメ ラ組織の硬さが 700~800℃でほぼ一定となっていることからも,γ⁴相による析出強化だと考えられる. また,硬さの上昇に Cr 量による差異は認められないのは,各合金の Al 量は同等であり, Fig. 2-4 に 示すように各合金のγ⁴相量および固溶温度は差異がないためと考えられる.

続いて, Fig. 3-4 に示すようにラメラ組織の硬さに及ぼす時効処理時間の影響は小さく, ラメラ組織の析出初期の硬さからほとんど変化しない. ラメラ組織の硬さは層間隔で整理されることから, ラメラ組織は析出初期から一定の層間隔で成長し, 形成したラメラ組織は時効処理中に粗大化しないと考えられる. 一方で, 未ラメラ組織においては, いずれの合金でも, 時効処理時間が長いほど 硬さは上昇しており, これは析出するγ 相の量の増加および析出強化に寄与するサイズに成長したためと考えらえる.

以上より、本合金のラメラ組織の硬さは層間隔で整理され、また、層間隔は時効処理温度の影響 を大きく受けるが、時効処理時間の影響は受けない.また、ラメラ組織が形成していない部位では、 γ^{*}相による析出強化が認められるがその強化はラメラ組織による強化と比べると著しく小さいため、 未ラメラ組織が残留すると、マクロな平均硬さは低下すると考えられる.なお、強度とラメラ組織 の関係については、第4章にてさらに詳細に報告する.

3.4.3 ラメラ組織の高温硬さ

本合金のラメラ組織は、室温では 700HV 以上の非常に高い硬さを示すものの、一般に金属材料は 高温で硬さが低下することが知られており、Fig. 3-5 に示すように、38Cr 合金においても高温で硬さ は低下する.しかし、試験温度 600℃までは硬さの低下は緩やかで時効処理温度の影響が認められる ものの、試験温度 700℃を超えると低下は大きくなり、試験温度 800℃では時効処理温度による差異 は認められず一定となる.一般の耐熱材料では高温で安定な第二相を析出させて高温強度を上昇さ せるが、本合金の主な強化機構はラメラ組織の微細化による強化であり、ラメラ組織の異相界面が 転位運動の障害となることで強化されている.しかし、融点の半分以上の高温では拡散が活発にな り、粒界や異相界面は転位の移動の障害とならず、むしろ弱化させることが知られている.38Cr 合 金においても試験温度 600℃までは硬さの低下は緩やかだが、試験温度 700℃以上で低下が大きいの は、ラメラ組織の微細化による強化能が低下するためと考えられる.ただし、時効処理条件によ

49

っては,硬さは 700℃でも 400HV を超えており,既存の析出強化型 Ni 基合金(Alloy718)と比較して も十分高い値が得られている.

以上より, 38Cr 合金は既存の Ni 基合金と比較して, 室温だけでなく高温においても高い硬さを有 しており, 強化方法は異なるもののラメラ組織は高温での硬さ上昇に有効であると考えられる.

3.4.4 引張特性に及ぼすラメラ組織の影響

本合金は微小な層間隔を有するラメラ組織を形成させることで強化している.これまで、ラメラ 組織の硬さに及ぼす因子を調査し、ラメラ硬さには層間隔が影響することを確認している.Fig. 3-14 に、本合金の引張強度と硬さの関係を示すが、いずれの合金を含めても引張強度と硬さは良い相関 を示しており、本合金の引張強度は硬さと同様に層間隔で整理されると考えられる.また、Fig. 3-15 に、引張強度と伸びの関係を示すが、いずれの合金を含めても引張強度と伸びはトレードオフの関 係を示している.ただし、34Cr 合金については全面ラメラ組織が形成されていない点は考慮する必 要があるが、傾向としては他の合金と同様の強度-延性バランスを示す.

一方で、38Cr 合金において固溶化処理温度を変化させ、初期γ相粒径を調整した場合、強度と延性のバランスは変化する. Fig. 3-16 に、初期γ相粒径を調整した 38Cr 合金の、引張強度と伸びの関係を示す.同じ時効処理条件では、初期γ相粒径の小さい材料は固溶化処理温度が低くα-Cr 相が残留しているため、ラメラ組織形成に寄与する過飽和 Cr 量は少なくなり強度は低下する.しかし、初期γ相粒径が異なる場合でも、同等レベルの引張強度で延性を評価すると、初期γ相粒径が小さい試料ほど延性が高い傾向が認められる.ラメラ組織を構成する因子として層間隔やラメラコロニが考えられるが、固溶化処理条件による差異は小さい.



Fig. 3-14. Relationship between hardness and tensile strength of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after aging treatment.



Fig. 3-15. Relationship between elongation and tensile strength of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after aging treatment.



Fig. 3-16. Relationship between elongation and tensile strength of 38Cr alloy with solution treated at different temperatures after aging treatment.



(a) SE image

(b) Bright field image

Fig. 3-17. (a) SE image and (b) bright field image of strain obtained by STEM in 38 Cr alloy tensile deformed to fracture at room temperature. Before tensile deformation, the alloys was aged at 750 $^{\circ}$ C for 16 hrs followed by air cooling.

そこで、引張試験後の試験片の破断部近傍を STEM にて調査した. Fig. 3-17 に、1180℃で固溶化処 理後、750℃で 16 hrs 保持の時効処理後に、室温で引張試験後の試験片 (引張強度:1748 MPa、伸 び:2.7%)の STEM 観察結果を示す. STEM による二次電子像(Secondary Electron Image : SE image)では、 ほぼラメラ組織を呈しており、ラメラ組織の変形や割れなどは認められないが、一部で初期γ相粒界 に1 μm 程度の球状α-Cr 相が認められ、球状α-Cr 相の周囲にはラメラ組織は形成されていない. STEM による明視野像(Bright field Image)では、転位は明らかにラメラ組織内よりラメラ組織が形成されて いない部位で多く確認できる. Fig. 2-10 で示しているように,時効処理温度が高いほど球状α-Cr相 は初期γ相粒界に多く形成する.初期γ相粒界ではラメラ組織は形成されないためラメラ組織より不安 定であり,微細な球状α-Cr相の形成サイトとなると考えられる. つまり,初期γ相粒径が小さいほど 球状α-Cr相が多く形成し,同部の周囲ではラメラ組織が形成されず転位が運動できるため延性が向 上すると考えられる.

一方で,同じ時効処理温度でも Cr 量の減少による層間隔の増加により延性が上昇していることから,層間隔も影響していると考えられる.しかし,同等強度での延性の向上は初期γ相粒径の微細化が影響していると考えられる.

なお、1100℃で固溶化処理後の試料は、高温で固溶化処理を実施した試料と比べてやや0.2%耐力 は低いものの、高強度 Ni 基合金である Alloy718 の引張強度は 1400 MPa 程度 [34]であることを考え ると、従来の Ni 基合金と比較して十分高い強度を達成している.

3.4.5 高温引張特性に及ぼすラメラ組織の影響

高温硬さの挙動からは、本合金の高温強度は既存の Ni 基合金より高い可能性が期待される.しか し, Fig. 3-10 に示すように, 試験温度が 600℃までは既存の Ni 基合金より高い強度を示すものの, 試験温度が 600℃以上では急激に低下し、固溶強化合金である Alloy600 と同程度まで低下する.ま た,いずれの時効条件においても高温での強度は同程度になる.一方,室温での延性に影響のあっ た初期γ相粒径については、Fig.3-11に示すように 0.2% 耐力は低いものの延性が大きく、特に試験温 度が 700℃以上では急激に延性は上昇する. 前述の通り, 室温での引張特性は層間隔が大きく影響し, さらに延性については初期γ相粒径も影響することが確認されたため,高温での引張特性に及ぼすラ メラ組織の影響を調査した.38Cr 合金について 1200℃で 1 hr 保持後水冷の固溶化処理を実施後, 600℃および 750℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理を実施し,試験温度 700℃での引張特性に及ぼす ひずみ速度の影響を調査した.なお,ひずみ速度は 5.0x10⁻² s⁻¹, 5x10⁻³ s⁻¹および 5x10⁻⁴ s⁻¹ で行った (Fig. 3-10, 11 のひずみ速度は 5x10⁻³ s⁻¹). Fig. 3-18 に, 700℃での引張特性に及ぼすひずみ速度の影響を示 す.いずれの時効処理温度においても、0.2%耐力および引張強度はひずみ速度の増大により強度は 上昇し,一方で延性は低下している.特にひずみ速度が 5x10⁻² s⁻¹の場合,0.2%耐力は 781 MPa まで 上昇し、Alloy80A と同等以上となる.一般的に金属材料はひずみ速度が大きいほど強度は上昇する が,本合金の高温強度においてはその傾向は著しく大きい.そこで,要因を調査するため,引張試 験後の破面観察を実施した. Fig. 3-19 に, 750℃時効処理材における引張試験後の破断部近傍側面の SEM 観察結果を示す. ひずみ速度が大きい場合, 破断面はほぼラメラ組織を呈しており, わずかに 初期γ相粒界と考えられる部位に球状α-Cr 相が認められる. しかし, ひずみ速度の低下にともない, 球状α-Cr 相が多く認められるようになる. これは, 引張試験のひずみ速度が遅いほど初期γ粒界に球 状α-Cr 相の形成が静的あるいは動的に促進されたためと考えられ,室温での引張特性と同様に,球 状α-Cr 相が形成されるとその周囲で変形が生じると考えられる. Fig. 3-20 および 3-21 に同引張試験 後の試験片の EBSD 結果を示す. ひずみ速度の増加とともに球状α-Cr 相の増加が認められており, 低ひずみ速度材では初期γ相粒界だけでなくラメラコロニ界面においても球状α-Cr 相の形成が認め られる.

以上より,本合金の高温での引張特性は,初期γ相粒界に球状α-Cr相が形成すると同部で変形が生じるため,高温強度が著しく低下すると考えられる.



Fig. 3-18. Influence of strain rate on (a) 0.2% proof stress and (b) elongation at 700 $^{\circ}$ C of 38Cr alloy aged at 600 and 750 $^{\circ}$ C for 16hrs followed by air cooling.



Fig. 3-19. SEM images of longitudinal cross section in the vicinity fracture surface of 38Cr alloys aged at 750 $^{\circ}$ C for 16 hrs after tensile test at different strain rates.



Fig. 3-20. IPF and KAM maps of the γ phase obtained by EBSD analysis of 38Cr alloy aged at 750 °C for 16 hrs followed by air cooling after tensile test at (a) ε^{-1} : 5 x 10⁻⁴ s⁻¹, (b) ε^{-1} : 5 x 10⁻³ s⁻¹ and (c) ε^{-1} : 5 x 10⁻² s⁻¹. (Upper column : IPF map, Bottom column : KAM map)



Fig. 3-21. IPF and KAM maps of the α -Cr phase obtained by EBSD analysis of 38Cr alloy aged at 750 °C for 16 hrs followed by air cooling after tensile test at (a) ε^{-1} : 5 x 10⁻⁴ s⁻¹, (b) ε^{-1} : 5 x 10⁻³ s⁻¹ and (c) ε^{-1} : 5 x 10⁻² s⁻¹. (Upper column : IPF map, Bottom column : KAM map)

3.5 結言

本章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金の機械的特性に及ぼすラメラ組織の影響を明らかにすることを目的 とし、硬さと引張特性に及ぼすラメラ組織の影響について室温から高温まで調査を行った結果、次 の結論を得た.

- 固溶化処理後の硬さはγ相の結晶粒径と Hall-Petch の関係が成立し、α-Cr 相が完全に固溶すると Cr 量によらず 170HV 程度となる.
- 2) ラメラ組織の硬さは時効処理温度の影響を強く受け,層間隔と Hall-Petchの関係が成立する.一 方,時効処理時間の影響は小さく、ラメラ組織形態(層間隔)は析出初期から変化しないと考えら れる.また、未ラメラ組織においても、γ′相の析出強化により硬さは上昇するが、その硬さへの 寄与はラメラ組織と比較すると著しく低い.
- 3) 室温での引張特性は、硬さと同様に層間隔の影響を受け、Cr 量に関わらず層間隔が小さいほど 強度は高く、延性は低い.しかし、初期γ相粒径の微細化により、同じ強度でも延性は向上する. これは、初期γ相粒界には1 µm 程度の微細な球状α-Cr 相が形成し、同部の周囲ではラメラ組織 が形成されないため転位運動が容易で変形しやすく、初期γ相粒径が微細なほど球状α-Cr 相が増 加するためと考えられる.
- 4) 高温で既存のNi基合金より高い硬さを有するものの、引張試験においては高温での強度低下が 著しい.これは、高温での硬さはラメラ組織の強度に律速され、ラメラ組織の強度は温度の上 昇とともに低下するものの、700℃程度では十分安定なため高い硬さを維持すると考えられる. 一方で、引張試験においては、初期γ相粒界で球状α-Cr相が形成すると同部で変形が生じるため、 高温強度が著しく低下すると考えられる.

3.6 参考文献

- N. Kanno, K Yoshimura, N. Takata, I. Tarigan and M. Takeyama, Mechanical properties of austenitic heat-resistant Fe–20Cr–30Ni–2Nb steel at ambient temperature, Mat. Sci. Eng. A 662 (2016) 551-563.
- [2] B. Dubiel, P.Indyka, I.KalembaRec, A.Kruk, T.Moskalewicz, A.Radziszewska, S.Kąc, A.Kopia, K.Berent, M.Gajewska, The influence of high temperature annealing and creep on the microstructure and chemical element distribution in the γ, γ' and TCP phases in single crystal Ni-base superalloy, J. Alloys Compd. 731 (2018) 693-703.
- [3] D. Hamana, Z.Boumerzoug, M. Fatmi and S. Chekroud, Discontinuous and continuous precipitation in Cu-13 wt.% Sn and Al-20 wt.% Ag alloys, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 208-216.
- [4] H. Tsubakino, Discontinuous precipitation in a Cu-Sn alloy, Metallography 17 (1984) 371-382.

- [5] B. Alili, D.Bradai and P.Zieba, On the discontinuous precipitation reaction and solute redistribution in a Cu-15%Ni-8%Sn alloy, Mater. Character. 59 (2008) 1526-1530.
- [6] D.Bradai, P.Zięba, E.Bischoff and W.Gust, Correlation between grain boundary misorientation and the discontinuous precipitation reaction in Mg–10 wt% Al alloy, Mater. Chem. Physics. 78 (2003) 222-226.
- [7] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—I. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3843-3854.
- [8] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—II. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3855-3863.
- [9] R. Kossowsky, Cellular precipitation in Ni-51Cr lamellar eutectic and cast Ni-44Cr alloys, Metall. Trans. 1 (1970) 1623-1627.
- [10] W. Gust, T. Nguyen-Tat and B. Predel, Discontinuous precipitation in Nickel-Rich Ni-Cr alloys, Mater. Sci. Eng. 39 (1979) 15-25.
- [11] J. Dutkiewicz and G.Kostorz, Strengthening of cobalt-tungsten alloys upon discontinuous precipitation, Acta Metall. Mater. 38 (1990) 2283-2286.
- [12] S. Komatsu, M. Nakahashi, I. Watanabe and K. Shimotori, Microscopic observation of γ' and α -Cr duplex precipitation in 40Cr-4Al-Ni alloy, J. Jpn. Inst. Met. 40 (1976) 1208-1215.
- [13] M. Kawase, H. Emoto and M. Kikuchi, Cellular precipitation of a Ni-40Cr-4Al alloy, Phase Transform. 87, (1987) 254-257.
- [14] N. Takahata, S. Ueta and T. Shimizu, Influence of heat treatment on microstructure and hardness of Ni-Cr-Al alloy, Denki Seiko 75 (2004) 97-105.
- [15] S. Ueta, Material properties of high hardness and high corrosion resistant Ni-based alloy "DSA760", Denki Seiko 83 (2012) 69-73.
- [16] N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25-28.
- [17] R. Z. Valiev, Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals, Mater. Sci. Eng. A 234 (1997) 59-66.
- [18] G. Langford, Deformation of pearlite, Metall. Trans. A 8 (1977) 861-875.
- [19] N. Ridley, A Review of the data on the interlamellar spacing of pearlite, Metall. Mater. Trans. A 15 (1984) 1019-1036.
- [20] S. Tagashira, K. Sakai, T. Furuhara, T. Maki, Deformation microstructure and tensile strength of cold rolled pearlitic steel sheets, ISIJ int. 40 (2000) 1149-1156.

- [21] J. M. Hyzak, I. M. Bernstein, The role of microstructure on the strength and toughness of fully pearlitic steels, Metall. Trans. A 7 (1976) 1217-1224.
- [22] A. R. Marder, B. L. Bramfitt, The effect of morphology on the strength of pearlite, Metall. Trans. A 7 (1976) 365-372.
- [23] M. Dollar, I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Influence of deformation substructure on flow and fracture of fully pearlitic steel, Acta Metall. 36 (1988) 311-320.
- [24] J. P. Houin, A. Simon and G. Beck, Relationship between structure and mechanical properties of pearlite between 0.2% and 0.8%C, Trans. ISIJ 21 (1981) 726-731.
- [25] O. P. Modi, N. Deshmukh, D. PMondal, A. K. Jha, A. H. Yegneswaran and H.K. Khaira, Effect of interlamellar spacing on the mechanical properties of 0.65% C steel, Mater. Character. 46 (2001) 347-352.
- [26] Y. Koyanagi, M. Nagaya, H. Takabayashi and M. Osaki, Hot corrosion characteristics of cellular precipitating Ni-based alloy "DSA760" with high hardness and high corrosion resistance, Denki Seiko 87 (2016) 65-73.
- [27] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, SUPERALLOYS II, (1987) 588-594.
- [28] E. O. Hall, The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of Results, Proc. Phys. Soc. B 64 (1951) 747-753.
- [29] N. J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25-28.
- [30] S. Yoshida, Y. Ohba and N. Nagata, Hot-workability of pure Chromium, J. Jpn. Inst. Met. 24 (1960) 16-24.
- [31] A. J. Ardell, Precipitation hardening, Metall. Mater. Trans. A 16A (1985) 2131-2165.
- [32] G. R. Leverant and B. H. Kear, The mechanism of creep in gamma prime precipitation-hardened nickel-base alloys at intermediate temperatures, Metall. Mater. Trans. B 1 (1970) 491-498.
- [33] G. N. Maniar and J. E. Bridge, Effect of gamma-gamma prime mismatch, volume fraction gamma prime, and gamma prime morphology on elevated temperature properties of Ni-20Cr-5.5Mo-Ti-Al alloys, Metall. Trans. 2 (1971) 95-102.
- [34] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, SUPERALLOYS II, (1987) 578.

4.1 緒言

4.1.1 Ni-38Cr-3.8AI 合金の強化機構

第3章でNi-38Cr-3.8Al 合金の機械的特性におけるラメラ組織の影響を調査し,強度は層間隔が支 配的であり,延性は層間隔だけでなく初期γ相粒界への球状α-Cr 相の析出が影響していることを報告 した.しかし,Ni-38Cr-3.8Al 合金は2GPa を超える強度を有しており,従来のNi 基合金よりはるか に高い強度を示すことや,ラメラ組織は数10 nm と非常に微細であること,また,Ni 基合金で強化 相として利用されるγ′相がγ相中に析出していることなどからも,強化機構は明らかになっていない. また,これまでに Ni-38Cr-3.8Al 合金のように,粒界反応型析出によるラメラ組織化とγ′相のような 強化相の析出が同時に生じる材料での強化機構に関する報告はほとんどない.そのため,Ni-38Cr-3.8Al 合金の強化機構を解明するには,構成相であるγ,γ′およびα-Cr 相の変形挙動に及ぼす組織因 子を明らかにする必要がある.

4.1.2 中性子回折を利用した変形挙動調査

複相化されている材料の強化メカニズムを解明する手法として、材料を引張変形させながら中性 子回折を実施することで、各相の変形挙動をリアルタイムに近い状態で捉えることが可能な引張変 形その場中性子回折実験が有効である[1-7]. これまでに、鉄鋼材料ではパーライト鋼の強度に及ぼ すフェライト相とセメンタイトの役割[5]や、TRIP 鋼での加工誘起マルテンサイト相の生成挙動評価 [2]など、多くの強化機構や相変態機構を解明してきた.また、二相ステンレス鋼においては、フェ ライト相とオーステナイト相のそれぞれの詳細な加工硬化挙動を解明し、マクロな変形に及ぼす各 相の影響を明らかにしている[6,7].中性子は高い透過力をもつため材料内部の広い範囲で測定が可 能であり、試料全体から非常に多くの情報が得られる.そのため、材料全体の残留オーステナイトの 解析[8]や逆変態オーステナイト相の測定[9]などで広い範囲での評価が可能である.さらに、多結晶 体における各結晶粒の応力分配挙動を評価するのに適している[7].また、NiAl(B2 構造)相により析 出強化したフェライト系材料において、高温での変形挙動に及ぼす NiAl の影響が調査されており、 析出物による強化メカニズムの解明にも用いられている[10].

Ni-38Cr-3.8Al 合金の強化機構として, 微細なラメラ組織による強化とγ′相による析出強化を考え る必要がある.これまでにラメラ組織の変形挙動はパーライト鋼などで実績はあるものの, Ni 基合 金においてγ′相による析出強化を中性子回折実験により評価した報告はない.そこで,本章では Ni-38Cr-3.8Al 合金の強化メカニズムを解明することを目的として,引張変形その場中性子回折実験に よりγ, γ′およびα-Cr 各相の変形挙動を調査し,強化機構を検討した.

58

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

本章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金を供試材として用いており、成分および製造方法は前章と同様であ る.本章では強化メカニズム解明のために各相の変形挙動を調査することを目的とし、種々のラメ ラ組織形態を有する試料を用いて、引張変形その場中性子回折法により変形挙動を調査した.また、 組織調査については、前章と同様に光学顕微鏡(Optical Microscope, OM)、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)および走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)を用いて行った.なお、必要に応じて試料の組織調査では鏡面まで研磨した試料に、コーリン グ水溶液を改良した腐食液(Cu₂Cl: HCl: Methanol = 5 g: 50 ml: 100 ml)にて腐食を実施した.

また、本章ではラメラ組織の詳細を理解するため、層間隔(*s*)だけでなくラメラ組織中のγ相および α-Cr 相の幅(w¹および w^{α-Cr})についても測定した.層間隔の測定方法は第2章の(1)式および(2)式を参 照されたい.まず、α-Cr 相の幅を層間隔と同様に SEM にてラメラセル内を 5000 倍で撮影し、約40 箇所のα-Cr 相の幅を測定した.さらに式(1)に従って、α-Cr 相の幅の平均値($w_m^{\alpha-Cr}$)を求めた.

$$W_{\rm m}^{\rm a-Cr} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} W_i^{\rm a-Cr}$$
 , ------ (1)

さらに層間隔と同様に,(1)式のラメラ方位のランダム性を考慮した補正[11]を行い,α-Cr相の平均 幅を(2)式により求めた.

 $W^{\alpha\text{-Cr}} = 0.5 W_{\text{m}}^{\alpha\text{-Cr}}$, -----(2)

ここで、ラメラ組織の構造上、γ相の幅は(3)式で表される.

 $W^{\gamma} = s - W^{\alpha - Cr}$, -----(3)

本合金は、ラメラ組織中に強化に寄与する可能性のある γ [']相が存在するため、 γ [']相の形態およびサ イズを調査した. γ [']相は、酒石酸水溶液 (C₄H₆O₆: (NH₄)₂SO₄: Pure water = 1 g: 1 g: 98 ml)を用いた電 解抽出法にて実施した.電解抽出は、50 mA/cm² で 4 hrs 保持後に抽出物を 0.1 µm メッシュのフィル ターで抽出した.抽出した γ [']相は SEM にて 5000 倍で撮影し、約 20 個のサイズを測定し γ [']相の平均 サイズ(d)を算出した.

4.2.2 熱処理条件

Table 4-1 に、本章で実施した熱処理条件を示す.本章では、1180℃で1 hr 保持後水冷の固溶化処理を実施し、その後、ラメラ組織を形成させるために、700℃、750℃、800℃および 850℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理を実施した.以降,各時効処理後の試料は時効処理温度に応じて,A700,A750,A800 および A850 と称する.

 Table 4-1.
 Heat treatment conditions for investigation of in situ ND analysis.

Material	Solution treatment	Aging treatment
A700 A750 A800 A850	1180°C/1hr/WC	700°C/16hrs/AC 750°C/16hrs/AC 800°C/16hrs/AC 850°C/16hrs/AC

4.2.3 中性子回折実験

各時効処理材の変形挙動を調査するため、引張試験機により材料を変形させながら中性子回折 (Neutron Diffraction_ND)実験を行った.実験は、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実 験施設(MLF)に設置されている飛行時間型(Time of Flight_TOF)中性子工学回折装置「匠」(BL19)を用 いて行った.本実験では、平行部がφ5x10 mm の引張試験片を用い、引張試験片の平行部にひずみゲ ージを貼り付け引張試験中の変形挙動を調査した.Fig.4-1 に、引張変形その場中性子回折実験の構 成を示す.実験装置に関しては、詳細について報告されているので参照されたい[1-4].



Fig. 4-1. Geometric arrangement of the in situ ND analysis during tensile deformation.

本実験では、パルス中性子ビームを引張軸に対して 45° で入射し、回折した中性子を検出器で検出 して回折ピークを得る.検出器は入射ビームに対して 90°方向に設置されており、本実験では主に 引張軸方向の変形挙動を調査した.

中性子回折実験では、引張変形は弾性域から塑性域までの広い範囲で実施し、変形挙動を測定した.弾性域内では 25 N/s で荷重制御し、試料の降伏点を超えた塑性域では 0.1 mm/min で変位速度制御を行った.回折ピークは所定のひずみに到達した後 600 sec 負荷を停止し、その間に測定を行った.引張負荷は各試料が塑性域まで到達しているのを確認後、破断前に除荷した.さらに、得られた回折ピークは、リートベルト解析によりマルチフィッティングを行った.解析には、Z-Rietveld ソフトウェア[12,13]を用い、γ、γ およびα-Cr 相の回折ピークをフィッティングした.

4.3 結果

4.3.1 各時効処理材のラメラ組織

本合金のラメラ組織の形成挙動や形態については第2章で詳細に報告されているが、本章では強 化機構の解明のため、ラメラ組織をさらに詳細に調査した.まず、Fig.4-2に、固溶化処理後および 各時効処理後の光学顕微鏡によるミクロ組織を示す.固溶化処理後は粒径253 µm 程度のγ単相組織 であり、いずれもその後の時効処理によって全面ラメラ組織としている.さらに、Fig.4-3 に、各時 効処理後のSEM 観察結果を示す.層間隔は時効処理温度の上昇とともに増加しており、時効処理温 度が高いと初期γ相粒径あるいはラメラセル境界に球状のα-Cr 相が多く認められる.Fig.4-4 に、各 時効処理材の電解抽出法による得られたγ′相のSEM 観察結果を示す.γ′相のサイズは時効処理温度 の上昇とともに増大しており、時効処理温度が高温の場合、ややアスペクト比の大きい形態となっ ている.γ′相のサイズについては数多く報告[14-17]されているように、時効処理温度が低いほど微細 に析出するため、γ′相のサイズ差異は時効処理温度の影響を受けていると考えられる.

以上より、Table 4-2 に、各時効処理材の層間隔、ラメラ組織中の α -Cr 相あるいは γ 相の幅および γ 相サイズを示す。層間隔、 α -Cr 相の幅および γ 相の幅は、いずれも時効処理温度が低いほど小さい。 また、A700 では層間隔は 37.8 nm であり、 α -Cr 相および γ 相の幅はそれぞれ 16.8 nm および 21.0 nm と、やや α -Cr 相の方が小さい。なお、いずれの時効処理材においても同様に α -Cr 相の方が γ 相より幅 は小さい。 γ 相については時効処理温度が低いほど小さく、例えば A700 では 20.1 nm であり、いず れの時効処理材においても γ 相の幅よりやや小さい程度である。

4.3.2 各時効処理材の引張特性

引張変形その場中性子回折実験を行うのに先立ち,各時効処理材の引張特性を理解しておくことは重要である.本合金の各時効処理後の引張特性については第3章(Fig. 3-7)で報告しており,既存



Fig. 4-2. Optical micrographs of (a) the γ single phase after the solution treatment at 1180°C for 1hr followed by water cooling and lamellar structure of (b) A700, (c) A750, (d) A800 and (e) A850.



Fig. 4-3. SEM images of the lamellar structure of (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850.



Fig. 4-4. SEM images of the γ' phase obtained by electrolytic extraction from (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850.

Table 4-2. Characteristics of microstructure after the aging treatment.

	Symbol	Unit	A700	A750	A800	A850
α -Cr/ α -Cr interlamellar spacing	S	nm	37.8	42.9	64.3	92.0
Width of α -Cr lamellae	$W^{\alpha-Cr}$	nm	16.8	18.5	21.2	36.4
Width of γ phase in lamellar	w^{γ}	nm	21.0	24.4	43.1	55.6
Diameter of γ' phase	d^{γ}	nm	20.1	23.4	36.2	46.7

のγ′相析出型 Ni 基合金である Alloy80A(Ni-20Cr-1.4Al-2.4Ti, mass%)を比較材として評価している. そこで, Table 4-3 に, 各種時効処理材と Alloy80A[18]の引張特性を示す. 引張特性は, 時効処理温 度が低いほど強度は高く, 延性は低下する. ただし, 最も強度の低い A850 でも, Alloy80A よりは明 らかに強度は高い. 本合金の強化メカニズムを検討するうえで, γ′析出強化型合金よりもはるかに高 い強度が得られているため, γ′相による析出強化以外の強化機構が大きく寄与している可能性は高 い.

	Symbol	Unit	A700	A750	A800	A850	Alloy80A* [18]
0.2% proof stress	$\sigma_{\!0.2}$	MPa	1692	1447	1266	1066	620
Tensile strength	$\sigma_{ m TS}$	MPa	1847	1748	1605	1395	1000
Elongation	EL	%	1.5	2.7	6.3	10.8	39

 Table 4-3.
 Tensile properties after the aging treatment.

*: 1079°C/8 hrs/AC+746°C/16hrs/AC

そこで,引張試験で破断した試験片の組織調査を行った. Fig. 4-5 に,A750の引張試験で破断後の 試験片平行部の STEM 観察結果を示す.二次電子像(Secondary Electron (SE) image)では,破断後にお いてもラメラ組織の変形や割れなどは認められない.また,明視野像で転位を観察したところ,転位 密度はγ相中で非常に高く,α-Cr 相中ではγ相より明らかに低い.また,各相中の転位密度は粗大な 相ほど高い傾向が認められる.なお,ラメラ組織中のγ^{*}相にも転位は認められるが,転位密度はγ相 よりは低い.



(a) SE image



Fig. 4-5. STEM observation of (a) the SE image and (b) the bright field image of A750 after the tensile test.

4.3.3 変形前の格子定数と体積率

中性子回折による変形挙動を調査するため、まず変形前の各時効処理材におけるγ,γおよびα-Cr 相の格子定数および体積率を調査した. Fig. 4-6 に、変形前における各時効処理材の規格化した中性 子回折パターンを示す.いずれの結果においても、γ,γおよびα-Cr 相のみの回折ピークが認められ ている.ここで、γ相(fcc)とγ[′]相(L1₂)の結晶構造はいずれも面心立方を基礎としているため、一部の 回折ピークはほぼ重複して検出される.そのため、リートベルト解析によるマルチフィッティング により、 γ 相と γ '相との回折ピークを詳細に解析して分離した. Fig. 4-7 に、変形前の各時効処理材に おける各相の平均格子定数を示す. なお、 γ 、 γ 'および α -Cr 相の平均格子定数は、それぞれ a_0^{γ} 、 a_0^{γ} およ び $a_0^{\alpha-Cr}$ と表す. 時効処理温度の上昇とともに γ 相と γ '相の平均格子定数は増大しているが、 α -Cr 相の それは大きな変化はない. γ 相の平均格子定数については第2章でも報告しており、同様の傾向が得 られている. 続いて、Fig. 4-8 に、変形前の各時効処理材における各相の体積率を示す. なお、 γ 、 γ' および α -Cr 相の体積率は、それぞれ V_{f}^{γ} 、 V_{f}^{γ} および $V_{f}^{\alpha-Cr}$ と表す. 時効処理温度の上昇とともに γ 相の



Fig. 4-6. Normalized ND patterns of (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850 before deformation.



Fig. 4-7. a_0^{γ} , $a_0^{\gamma'}$ and $a_0^{\alpha-Cr}$ analyzed by Rietveld refinement before deformation after the aging treatment.



Fig. 4-8. $V_{\rm f}^{\gamma}$, $V_{\rm f}^{\gamma'}$ and $V_{\rm f}^{\alpha-{\rm Cr}}$ analyzed by Rietveld refinement before deformation after the aging treatment.
体積率は増加するがγ′相のそれは減少する.また, α-Cr 相の体積率は, 平均格子定数と同様に, 時効 処理温度はほとんど影響しない.

4.3.4 引張変形その場中性子回折パターン

Fig. 4-9 に、中性子回折実験で得られた各時効処理材の真応力(σ_{app})- 真ひずみ(ε_{app})曲線を示す.各時効処理材で得られた応力-ひずみ曲線は通常の引張試験で得られるそれと相違なく、本試験の引張変形挙動を調査することで、強化メカニズムの解明が可能と考えられる.いずれの試料においても、中性子回折実験では塑性域まで変形させた後、破断する前に荷重を除荷した. Fig. 4-10 に、A750 の引張変形中における中性子回折ピークを示す.いずれの相の回折ピークも引張変形にともなって高格子面間隔側にシフトし、荷重を除荷後は低格子面間隔側に戻る.なお、いずれの時効処理材においても傾向は同様である.



Fig. 4-9. σ_{app} vs. ε_{app} curve of the alloys obtained by in situ ND analysis.

4.3.5 相ひずみと相応力

各相の変形挙動を調査するため,各相の相ひずみ(ふ)と相応力(ふ)を算出した.まず,相ひずみは, 変形前の平均格子定数と変形中の平均格子定数を用いて(4)式で表される.

ここで、 a_i は変形中の各相のi 番目の平均格子定数であり、 a_0 は各相の変形前の平均格子定数である. Fig. 4-11 に、各時効処理材の真応力と γ 、 γ 、および α -Cr 相の相ひずみ($\vec{e_p}, \vec{e_p}$ 、および $\vec{e_p}^{\alpha-Cr}$)の関係を



Fig. 4-10. (a) Variation of normalized ND patterns and (b) σ_{app} - ε_{app} curve during deformation of A750.

示す.γ相とγ′相の相ひずみは,材料の降伏点までは真応力の増加とともに直線状に増加しているが 降伏点を超えると傾きは緩やかになる.一方,α-Cr相の相ひずみは,材料の降伏点までは真応力の, 増加とともに直線的に増加しているが,降伏点を超えると急激に傾きが増加する.

次に,各相に発生している応力を評価するため,相応力を算出した.相応力は,相ひずみと回折弾 性率(*E*_{diff})を用いて(5)式のように表される.

 $\sigma_{\rm p} = E_{\rm diff} \ \varepsilon_{\rm p}$, ----- (5)

ここで回折弾性率は、真応力を弾性域内の相ひずみで割った値であり、各相についてそれぞれ算出 した. Table 4-4 に各時効処理材の各相の回折弾性率を示す. いずれの時効処理材でも、回折弾性率 は α -Cr 相が最も大きく、次いで γ ′相、 γ 相の順となっており、時効処理条件による差異は認められな い. Fig. 4-12 に、各時効処理材の真ひずみと γ 、 γ ′および α -Cr 相の相応力($\sigma_{p}^{\gamma}, \sigma_{p}^{\gamma}$ および $\sigma_{p}^{\alpha-Cr}$)の関係を 示す. γ 相と γ ′相の相応力は降伏点までは直線的に増加するが、降伏点を超えるとほぼ一定となる. さらに、時効処理温度が低いほど塑性域では高い相応力が得られている. 一方で、 α -Cr 相の相応力 も γ 相と γ ′相の降伏点までは直線的に増加しているが、降伏点を超えても増加率は小さいものの、相 応力は増加する.



Fig. 4-11. Relationship between the phase strains $(\varepsilon_p^{\gamma}, \varepsilon_p^{\gamma'} \text{ and } \varepsilon_p^{\alpha-Cr})$ and σ_{app} ; (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850.

Matarial	Diffraction elastic Young modulus (GPa)					
Material	γ phase	γ' phase	α -Cr phase			
A700	229	245	261			
A750	229	242	262			
A800	221	247	273			
A850	225	234	273			

Table 4-4. Diffraction elastic Young modulus after the aging treatment.



Fig. 4-12. Relationship between the phase stresses $(\sigma_p^{\gamma}, \sigma_p^{\gamma'} \text{ and } \sigma_p^{\alpha-Cr})$ and ε_{app} ; (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850.

4.3.6 各相の応力分配

変形挙動を解明するために各相の相ひずみと相応力を評価したが,実際に材料内部においてマク ロな応力を相間でどのように応力分配されているかが重要となる.そこで,各相の相応力と体積率 から応力分配後の負担応力(σ)を(6)式のように表す.

 $\sigma_{\rm c} = \sigma_{\rm p} \cdot V_{\rm f}$, -----(6)

ここで、*V*_rは各相の体積率であり、Fig. 4-8 に示されている.Fig. 4-13 に、各時効処理材の真ひずみ と γ 、 γ 、 γ および α -Cr 相の負担応力(σ_c^{γ} , σ_c^{γ} および $\sigma_c^{\alpha-Cr}$)の関係を示す.いずれの時効処理材においても、 γ 相が最も大きい負担応力を示しているが、塑性変形後は一定となっている.一方、 α -Cr 相の負担応 力は、体積率が小さいため、 γ 相のそれより小さいものの、 γ および γ 、相の弾性域を超えても弾塑性変 形が継続している. γ 、相については、 γ 相と似た挙動を示すが、その負担応力は、いずれの時効処理 条件においても、 γ 相のそれより小さい.

ここで、材料全体のマクロな応力を意味する真応力と、各相の負担応力の総和は、(7)式で表され る複合則に従うと考えられる.

Fig. 4-14 に,各時効処理材の真応力と負担応力の総和との関係を示す.いずれの時効条件においても負担応力の総和は真応力と良い一致が認められたため,本合金では,(7)式の複合測が成り立つと考えられる.

4.4 考察

4.4.1 変形挙動に及ぼすα-Cr 相の影響

これまでの変形挙動に関する調査では、本合金の変形挙動に及ぼす各相の役割は明確に異なって いる.材料のマクロなひずみが弾性域の場合、いずれの相もひずみの増加とともに直線的に応力は 増加するが、塑性域を超えると各相は異なる変形挙動を示す.Fig. 4-12 および 4-13 に示す応力挙動 の結果から、γ相とγ′相は降伏点を超えると塑性変形を開始するものの、ほとんど加工硬化を生じて いない.一方で、材料の降伏点を超えて塑性変形が開始すると、γ相とγ′相は塑性変形を開始するも



Fig. 4-13. Relationship between the contributed phase stresses (σ_c^{γ} , $\sigma_c^{\gamma'}$ and $\sigma_c^{\alpha-Cr}$) and ε_{app} ; (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850.



Fig. 4-14. Relationship between sum of the contributed phase stresses (σ_c^{γ} , $\sigma_c^{\gamma'}$ and $\sigma_c^{\alpha-Cr}$) and ε_{app} ; (a) A700, (b) A750, (c) A800 and (d) A850. $\sigma_{app}-\varepsilon_{app}$ curve is drawn in the figure.

のの、 α -Cr相は弾性的な変形挙動を継続している.実際, Fig. 4-5 に示した引張試験で破断後の試験 片平行部の調査においても、 α -Cr相の転位密度は γ 相のそれと比較すると低い. すなわち、変形挙動 に対する α -Cr相の役割は、鉄鋼材料のパーライト組織におけるセメンタイトに似ていると考えられ る[5].また、 α -Crは体心立方構造(bcc)であり、低温での耐力は高いため、塑性変形が生じにくいこ とも一因と考えられる[19].加えて、Table 4-2 に示すように、 α -Cr相の幅は非常に小さいため、変 形が生じにくいと考えられる.そこで、 α -Cr相の相応力に及ぼすラメラ組織中の α -Cr相の幅の影響 を調査した.Fig. 4-15 に、 α -Cr相の相応力の 0.2%耐力($\sigma_{02,p}^{\alpha,cc}$)と α -Cr相の幅の平方根の逆数との関係 を示す. α -Cr相の相応力の 0.2%耐力は、 α -Cr相の幅の平方根の逆数の増加とともに直線的に増加す る.したがって、 α -Cr相の相応力と幅の間には、典型的な Hall-Petch 則が成立している.なお、 α -Cr 相の相応力は、A700 では 2000 MPa を超えているが、A850 では 1200 MPa 程度まで低下する.純ク ロムの室温での強度は 206 MPa(30x10³ psi)程度と報告されており[19]、それを考えると、本実験で得 られた α -Cr相の相応力は著しく大きく、これは α -Cr相の幅が非常に小さいためと考えられる.



Fig. 4-15. Relationship between $\sigma_{0.2,p}^{\alpha-Cr}$ and inverse square root of $w^{\alpha-Cr}$.

4.4.2 変形挙動に及ぼすラメラ組織の影響

パーライト組織を有する鉄鋼材料では、強度と層間隔は Hall-Petch の法則に従うことが知られて いる[20-22].本研究のラメラ組織はγ相とα-Cr相とで構成されているが、優先的に塑性変形するのは γ相である. そのため,強化メカニズムに対するラメラ組織の影響を調査した. Fig.4-16 に,γ相の相応力の 0.2%耐力($\sigma_{0.2,p}^{\gamma}$)と,γ相の幅の平方根の逆数との関係を示す. α-Cr 相の場合と同様に,γ相の相応力 0.2%耐力はγ相の幅の平方根の逆数の増加とともに直線的に増加する.また,γ相の相応力は A700 で 1800 MPa 程度で,A850 では 1000 MPa 程度と大きく変化する. つまり,γ相の相応力とγ相の幅は Hall-Petch 関係に従っており,本合金のラメラ組織の強度は,非常に微細なγ相が重要な役割を果たしていると考えられる.しかしながら,いずれの時効処理材においても,α-Cr 相の相応力は 常にγ相の相応力より大きい.これは,α-Cr 相の幅がγ相の幅より小さいためであり,γ相が塑性変形 後もα-Cr 相は弾性的な変形が可能なことを示している.



Fig. 4-16. Relationship between $\sigma_{0.2,p}^{\gamma}$ and inverse square root of w^{γ} .

一方で、Ni-38Cr-3.8Al合金はラメラ組織中のγ相内にγ¹相が析出しているため、γ¹相による析出強化の影響も考える必要がある.まず、一般に、Ni-Al系合金では、γ¹析出相の規則強化(order hardening) によるCRSSの増加について報告されているが、強度の増加分はせいぜい200 MPa以下と報告されている[23].さらに、一般に析出強化による増加分は \sqrt{fr} に関係すると言われている.ここで、fは析出物の体積率、rは析出物の半径である.Table 4-2およびFig. 4-8に示すように、本合金では時効処理条件によらず \sqrt{fr} はほぼ一定となるため、時効処理温度による析出強化量の差異は小さいと考えられる.さらに、75Ni-xCr-(25-x)Al (mol%)合金において、γ¹相の体積率を変化させた時の変形応力に対す

る影響が調査されており,室温ではγ′相の体積率が20%程度の状態が最も変形応力が高いと報告され ているが,最大強度でも700 MPa程度である[24]. 実際,γ′相を積極的に強化に活用しているAlly80A と比べても,本合金の強度は十分高く,γ′相による析出強化以外の影響が大きいと考えられる.ま た,Fig.4-11~13に示すγ′相の変形挙動からも,γ′相が強化相として作用しているような特有の変形挙 動は認められていない.そのため,2 GPaを超えるような超高強度を達成する本合金においては,γ′ 相による析出強化の寄与は小さいと考えられる.

以上より、ラメラ組織の微細化によりγ相の幅が小さくなるためγ相の強度が上昇し、材料のマクロ な降伏応力が増加する.変形により、γ相が塑性変形を開始しても、α-Cr相の幅はγ相より小さいため 強度が高く、γ相が塑性変形後も一部のα-Cr相が弾性変形を続けることでマクロな加工硬化を発現す る.そのため、本合金の強化メカニズムは、微細なラメラ組織による結晶粒微細化強化が主な強化手 法と考えられる.

4.5 結言

本章では,Ni-38Cr-3.8Al 合金の超高強度化が得られる強化機構を解明することを目的とし,引張 変形その場中性子回折実験により,変形挙動に及ぼす各相の影響について調査を行った結果,次の 結論を得た.

- ラメラ組織中のγ相とγ、相が優先的に塑性変形するが、α-Cr相はγ相とγ、相との塑性変形後も弾性 変形をある程度継続する.このα-Cr相の変形挙動は、鉄鋼材料におけるパーライト組織のセメ ンタイトと類似している.
- ラメラ組織中のα-Cr相の幅は非常に小さいため, Hall-Petch関係に従って塑性変形が困難と考えられる。そのため、α-Cr相はγ相とγ′相の塑性変形後も弾性変形を続けるため、材料の塑性変形初期におけるマクロな加工硬化に貢献すると考えられる。
- ラメラ組織中のγ相の強度は、Hall-Petch 関係に従ってγ相の幅が小さいほど著しく上昇する.一 方で、中性子回折の結果でγ´相による明確な析出強化挙動は認められず、γ´相による析出強化量 はラメラ組織の微細化による強化量と比べると小さいと考えられる.
- 4) ラメラ組織中のγ相とα-Cr 相の強度は Hall-Petch 関係に従うため, Ni-38Cr-3.8Al 合金の高い強度 は微細なラメラ組織に起因すると考えられる.

4.6 参考文献

[1] S. Harjo, T. Ito, K. Aizawa, H. Arima, J. Abe, A. Moriai, T. Iwahashi and T. Kamiyama, Current Status of

Engineering Materials Diffractometer at J-PARC, Mater. Sci. Forum 681 (2011) 443-448.

- [2] S. Harjo, N. Tsuchida, J. Abe and W. Gong, Martensite phase stress and the strengthening mechanism in TRIP steel by neutron diffraction, Scientific report 7 15149 (2017).
- [3] Y. Tomota, P. Lukas, S. Harjo, J-H. Park, N. Tsuchida and D. Neov, In situ neutron diffraction study of IF and ultra low carbon steels upon tensile deformation, Acta Mater. 51 (2003) 819-830.
- [4] S. Harjo, Y. Tomota, P. Lukas, D. Neov, M. Vrana, P. Mikula and M. Ono, In situ neutron diffraction study of α-γ Fe-Cr-Ni alloys under tensile deformation, Acta Mater. 49 (2001) 2471-2479.
- [5] Y. Tomota, P. Lukas, D. Neov, S. Harjo and Y. R. Abe, In situ neutron diffraction during tensile deformation of a ferrite-cementite steel, Acta Mater. 51 (2003) 805-817.
- [6] N. Jia, R. Lin Peng, D. W. Brown, B. Clausen and Y. D. Wang, Tensile deformation behavior of duplex stainless steel studies by in situ time-of-flight neutron diffraction, Metall. Mater. Trans. A 39 (2008) 3134-3140.
- [7] N. Tsuchida, T. Kawahata, E. Ishimaru, A. Takahashi, H. Suzuki and T. Shobu, Static tensile deformation behavior of a lean duplex stainless steel studies by in situ neutron diffraction and synchrotron radiation white X-rays, ISIJ int. 53 (2013) 1260-1267.
- [8] C. Shi-Chang, Y. Tomota, S. Yoshinori, T. Yuji and K. Takashi, Measurements of Volume Fraction and Carbon Concentration of the Retained Austenite by Neutron Diffraction, Tetsu-to-Hagane 92 (2006) 557-561.
- [9] Y. Tomota, W.Gong, S.Harjo and T.Shinozaki, Reverse austenite transformation behavior in a tempered martensite low-alloy steel studied using *in situ* neutron diffraction, Scr. Mater. 133 (2017) 89-82.
- [10] S. Huang, Y. Gao, K. An, L. Zheng, W. Wu, Z. Teng and P. K. Liaw, Deformation mechanisms in a precipitation-strengthened ferritic superalloy revealed by in situ neutron diffraction studies at elevated temperatures, Acta Mater. 83 (2015) 137–148.
- [11] F. G. Caballero, C. Garcia de Andres and C. Capdevila, Characterization and morphological analysis of pearlite in a eutectoid steel, Mater. Character. 45 (2000) 111-116.
- [12] R. Oishi, M. Yonemura, Y. Nishimaki, S. Torii, A. Hoshikaw, T. Ishigaki, T. Morishima, K. Mori and T. Kamiyama, Rietveld analysis software for J-PARC, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 600 (2009) 94-96.
- [13] R. Oishi-Tomiyasu, M. Yonemura, T. Morishima, A. Hoshikawa, S. Torii, T. Ishigaki and T. Kamiyama, Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to the Pawley method in Z-Rietveld, J. Appl. Cryst. 45 (2012) 299-308.

- [14] A. J. Ardell, The growth of gamma prime precipitates in aged Ni–Ti alloys, Metall. Mater. Trans. B 1 (1970) 525-534.
- [15] A. Baldan, Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to the γ' -precipitates in nickel-base superalloys Part II Nickel-base superalloys, J. Mater. Sci. 37 (2002) 2379-2405.
- [16] M. A. Dvorack, H. Chen and S. Polat, The early stage of gamma prime precipitation in a nickel-silicon alloy, Scr. Metall. 18 (1984) 1395-1399.
- [17] M. Jahazi and A. R. Mashreghi, Dissolution and precipitation kinetics of γ' in nickel base superalloy Udimet 520, Mater. Sci. Technol. 18 (2002) 458-462.
- [18] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, SUPERALLOYS II, (1987) 588-594.
- [19] M. J. Marcinkowski and H. A. Lipsitt, The plastic deformation of chromium at low temperatures, Acta Metall. 10 (1962) 95-111.
- [20] J. M. Hyzakan I. M. Bernstein, The role of microstructure on the strength and toughness of fully pearlitic steels, Met. Trans. A 7 (1976) 1227-1224.
- [21] J. P. Houin, A. Simon and G. Beck, Relationship between structure and mechanical properties of pearlite between 0.2% and 0.8%C, Trans. ISIJ 21 (1981) 726-731.
- [22] O. P. Modi, N. Deshmukh, D. PMondal, A. K. Jha, A. H. Yegneswaran and H.K. Khaira, Effect of interlamellar spacing on the mechanical properties of 0.65% C steel, Mater. Character. 46 (2001) 347-352.
- [23] A. J. Ardell, Precipitation hardening, Metall. Mater. Trans. A 16A (1985) 2131-2165.
- [24] P. Beardmore, R. G. Davies and T. L. Johnston, On the temperature dependence of the flow stress of nickelbase alloys, Trans. Metall. Soc. AIME 245 (1969) 1537-1545.

5.1 緒言

5.1.1 耐熱材料の要求特性

耐熱材料は拡散が活発になる融点の半分以上の温度で使用されるため、短時間の高温強度だけで なくクリープ特性や長時間の組織安定性が要求される.さらに、耐熱材料は高温で数百時間から数 万時間まで長時間使用されることが多いため、材料の寿命予測技術が実用面では重要となる[1].高 温では材料の組織は刻々と変化するため、材料の機械的特性も同時に変化していく.そのため、耐熱 材料はまず高温での組織安定性を理解することが重要となる.高温での組織安定性の評価は、主に、 強化相の粗大化[2-4]、消失・変態[5]および脆化相の析出[6,7]などが挙げられ、それらが材料特性に どのような影響を及ぼすかについての研究が行われている.

5.1.2 ラメラ組織の高温安定性

ラメラ組織は様々な合金系で認められる[8-17]ものの,高温ではラメラ組織の凝集や崩壊が生じる ため,耐熱性を高める目的で選択されることはない.しかし,Ni-38Cr-3.8AI 合金は比較的高温でも 安定なラメラ組織を形成し、さらにラメラ組織中にNi 基合金で高温強度を高めるために活用される γ'相が析出するなど,耐熱材料としての可能性が期待される.これまで、第3章ではNi-38Cr-3.8AI 合金の高温硬さと高温での引張特性を調査し、高温硬さは高いものの引張強度はひずみ速度の影響 を大きく受けることを報告している.一方、第4章では室温での変形挙動を調査して強化メカニズ ムを解明し、微細なラメラ組織による結晶粒微細化強化が主な強化機構であることを報告した.た だし、微細なラメラ組織は高温特性向上に寄与せず、むしろ低下させる可能性が考えられる.そこ で、本章ではNi-38Cr-3.8AI 合金の耐熱材料の可能性を検討することを目的とし、ラメラ組織の高温 での組織安定性とクリープ特性を評価することで、高温での変形挙動を調査した.

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

本章では、2章および3章と同様に、Ni-38Cr-3.8Al 合金に加えて、Cr 量を低減した Ni-36Cr-3.8Al 合金および Ni-34Cr-3.8Al 合金を供試材として用いた. なお、前章までと同様に、各試料は Cr 量に 応じて 38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金と称する. また、製造方法は前章までと同様であり、 最終的に 420 の丸棒を作成し各種試験片を採取した. 本章では Ni-38Cr-3.8Al 合金の耐熱材料として の可能性を検証するため、ラメラ組織の高温組織安定性とクリープ特性を調査した. 高温組織安定性は大気中で 600℃, 700℃および 800℃で最大 1000 hrs 保持後のラメラ組織と硬さ を調査した.硬さは時効処理後および長時間熱処理後に、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて 荷重 300 gf で 5 点測定し平均値を算出した.

クリープ試験は時効処理後の試料にて実施し,JIS Z2271 に準拠して平行部φ6x30 mm の試験片を 用いた.クリープ試験は温度が 600℃,700℃および 800℃で応力が 50~200 MPa の条件で実施し,ク リープひずみおよびクリープ速度を測定した.

なお,組織調査については前章までと同様に光学顕微鏡(Optical Microscope, OM),走査型電子顕微 鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)および走査型透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)を用いて組織評価を行った.組織観察は,必要に応じて鏡面まで研磨した試料に, コーリング水溶液を改良した腐食液(Cu₂Cl: HCl: Methanol = 5g: 50 ml: 100 ml)にて腐食を実施した.

本章ではラメラ組織の層間隔についても評価しているが,測定方法については第2章2.1項を参照されたい.

5.2.2 熱処理条件

Table 5-1 に、本章で実施した各試験の熱処理条件および高温組織安定化試験条件を示す.まず, 高温での組織安定性調査用として、38Cr 合金、36Cr 合金および 34Cr 合金についてそれぞれγ単相域 での固溶化処理を実施し、その後 700℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理を行った.また、クリープ試 験については、38Cr 合金のみで実施した.本研究では、クリープ特性に及ぼす初期γ相粒径の影響

Table 5-1.Heat treatment conditions for investigation of thermalstability of lamellar structure and creep property.

Investigation of thermal stability of lamellar structure

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy 36Cr alloy 34Cr alloy	1180°C/1hr/WC 1130°C/1hr/WC 1080°C/1hr/WC	700°C/16hrs/AC

Creep tests at different prior γ grain sizes

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1250°C/1hr/WC 1180°C/1hr/WC 1150°C/1hr/WC 1100°C/1hr/WC	700°C/16hrs/AC

Creep tests under various conditions

Material	Solution treatment	Aging treatment
38Cr alloy	1180°C/1hr/WC	700°C/16hrs/AC

およびクリープ変形機構を調査するため,固溶化処理温度を1100℃,1150℃,1180℃および1250℃ と変化させて初期γ相粒径を調整し,その後 700℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理を行い,クリープ 試験を実施した.

5.3 結果

5.3.1 高温長時間保持後のラメラ組織

Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織形態や析出挙動,強化メカニズムについては前章までに報告され ており,本合金の高い強度は微細なラメラ組織に起因すると確認されている.しかし,耐熱材料とし ての可能性を検討した場合,高温での組織安定性は重要な因子となる.そこで,ラメラ組織の高温組 織安定性を調査した.まず,Fig. 5-1 に,各試料の時効処理後のミクロ組織および SEM によるラメ ラ組織観察結果を示す.いずれも全面ラメラ組織となっており,層間隔は Cr 量の低下とともに増大 している.続いて,ラメラ組織の高温組織安定性を,高温で長時間保持後のラメラ組織形態および硬 さによって評価した.Fig.5-2~5-4 に,38Cr,36Cr および34Cr 合金の 600℃,700℃および 800℃で 最大 1000 hrs まで保持後のミクロ組織を示す.いずれも,ミクロ組織では 600 および 700℃保持では 1000 hrs 後においても顕著な変化は認められないが,800℃保持では明瞭にミクロ組織に変化が認め られる.800℃保持では初期γ相粒界あるいはラメラセル境界に,球状のα-Cr 相と考えられる粒状組 織が認められる.なお,Cr 量による球状α-Cr 相の形成挙動に差異は認められない.次に,SEM によ りラメラ組織形態の変化を調査した.Fig.5-5 に,38Cr 合金の高温で長時間保持後の SEM 観察によ るラメラ組織形態を示す.600℃保持では長時間後においても,わずかに球状α-Cr 相が認められるも のの,ラメラ組織に明瞭な変化は認められない.700℃保持では 600℃保持より球状α-Cr 相



Fig. 5-1. (a) Optical micrographs and (b) SEM images of lamellar structures of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys aged at 700 °C for 16 hrs followed by air cooling.



(a) Low magnification

Fig. 5-2. Optical micrographs of lamellar structures of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after long-term exposure at 600 °C up to 1000 hrs followed by air cooling.

	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
Initial	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>	<u>50 µm</u>
100 hrs	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>
200 hrs	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>
400 hrs	50 µm_	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>
1000 hrs	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>

(b) High magnification





(a) Low magnification



	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
Initial	<u>50 µт</u>	<u>50 µm</u>	<u>50 µт</u>
100 hrs	<u>50 µт</u>	<u>50 µт .</u>	<u>50 μm</u>
200 hrs	<u>50 μm</u>	<u>.50 μm</u>	<u>50 μm</u>
400 hrs	<u>50 µm</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>
1000 hrs	<u>50 µm</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>

(b) High magnification



	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy	
Initial	<u>200 µт.</u>	<u>200 μm</u>	<u>200 µт</u>	
100 hrs	<u>200 μm</u>	<u>200 µm</u>	<u>200 µт</u>	
200 hrs	<u>200 µт</u>	<u>200 µт</u>	<u>200 μm</u>	
400 hrs	<u>200 μm</u>	<u>200 µт</u>	<u>200 µт</u>	
1000 hrs	<u>200 µт</u>	<u>200 µт</u>	<u>200 µm</u>	

(a) Low magnification



	38Cr alloy	36Cr alloy	34Cr alloy
Initial	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>	<u>50 μm</u>
100 hrs	<u>50 μm</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 µт</u>
200 hrs	<u>50 μm</u>	<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>
400 hrs	<u>50 µm</u>	<u>50 µm</u>	<u>50 μm</u>
1000 hrs		<u>50 µт</u>	<u>50 μm</u>

(b) High magnification





Fig. 5-5. SEM images of lamellar structures of 38Cr alloy after long-term exposure at 600, 700 and 800 °C for 100, 200, 400 and 1000 hrs.

が多く認められ,1000 hrs 保持後ではラメラ組織の一部で断続的な形態となり球状化しているもの の,大部分のラメラ組織に明瞭な変化はない.しかし,800℃保持では100 hrs 後の段階ですでに明 瞭な変化が認められ,球状α-Cr 相が多く認められるだけでなく,200 hrs を超えると明らかにラメラ 組織が崩壊しており,1000 hrs 保持後ではほぼα-Cr 相は凝集してラメラ組織の形態をなしていない. 以上より,ラメラ組織は温度と時間の影響を受けるが,特に温度の影響が大きいことが確認された.

5.3.2 高温保持後の層間隔と硬さ

第3章でラメラ組織の層間隔と硬さには Hall-Petch の関係が成立することを報告した.また,同じ く第3章で,析出初期のラメラ組織と全面析出時のラメラ組織の層間隔は変わらず,ラメラ組織の 層間隔は時効処理時間の影響を受けないことを確認している.しかし,Fig.5-5 に示すように,ラメ ラ組織は保持される温度あるいは時間によっては粗大化や崩壊が生じる.特にラメラ組織が崩壊す る場合,層間隔と硬さの関係が変化する可能性が考えられる.そこで,高温で長時間保持後の層間隔 と硬さを測定し,高温長時間保持後における層間隔と硬さの関係を調査した.Fig.5-6 に,各合金 の高温長時間保持後の層間隔を示す. なお,800℃保持後においてラメラ組織が崩壊している試料に ついては,凝集して針状になっているα-Cr相の間隔を層間隔として測定した. いずれの合金も600℃ 保持では1000 hrs保持でも層間隔はほとんど変化しない. また,700℃保持では保持時間とともにゆ るやかに増加し,1000 hrs保持後でいずれ合金も30~40 nm程度増大する. しかし,800℃保持では 100 hrs保持の段階で著しく層間隔は増大し,その後も保持時間の増加とともに層間隔は増加し続け る.そして,最終的に1000 hrs保持後ではいずれの合金においても同等の層間隔となり,Cr量によ る差異はみられなくなる.

続いて, Fig. 5-7 に, 各合金の高温で長時間保持後の硬さを示す. いずれの合金も, 層間隔と同様 に保持温度 600℃では 1000 hrs 保持後でも硬さは変化しない. また, 700℃保持では保持時間の経過 とともに硬さは低下するが, 高 Cr 材ほど初期硬さからの低下は大きく, 保持時間の経過とともに初 期硬さの差は減少し硬さは近付く傾向がみられる. さらに, 800℃保持では保持時間とともに硬さは 著しく低下し, 長時間保持後はいずれも同程度の硬さになる.

5.3.3 Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ特性

クリープ特性は耐熱材料として重要な特性の一つであり、高温での組織安定性が大きく影響する. 第4章で、Ni-38Cr-3.8Al 合金の強化機構は微細なラメラ組織によることを報告した.しかし、ラメ ラ組織は Fig. 5-5, 5-6 および 5-7 に示すように、高温では層間隔の増加やラメラ組織の崩壊が生じ る.ラメラ組織の高温での組織安定性は、Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ特性に大きく影響すると考 えられる.そこで、クリープ試験を実施し、クリープ特性に及ぼすラメラ組織の高温での組織安定性 の影響を調査した.これまで、第3章で引張強度に及ぼす初期γ相粒径の影響を調査し、初期γ相粒径 の微細化は延性向上に有効であることを報告した.しかし、一般に耐熱材料では結晶粒の微細化は、 高温で変形を促進する粒界面積を増大させるため好ましくない.そこで、まずクリープ特性に及ぼ す初期γ相粒径の影響を調査した.

Table 5-2 に,38Cr 合金の固溶化処理温度を1100,1150,1180 および 1250℃と変化させて初期γ相 粒径を調整し,700℃で 16 hrs 保持後空冷の時効処理を行った試料の700℃で応力 100 MPa でのクリ ープ特性を示す.固溶化処理温度の調整により,初期γ相粒径はそれぞれ,12.5,25.4,253 および 657 µm である.クリープ破断時間は初期γ相粒径が小さいと短く,253 µm 材で破断時間は長くなるが 657 µm まで粗大化させると破断時間は減少した.一方,クリープ破断伸びは初期γ相粒径が小さいと著 しく大きく 70%を超えるが,657 µm 材では 3.2%と著しく低い.最小クリープ速度は概ね初期γ相粒 径が大きいほど低下する傾向であり,初期γ相粒径の差異によりクリープ特性に明確な差異が認めら れる.

88



Fig. 5-6. Average interlamellar spacing of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after long-term exposure at (a) 600, (b) 700 and (c) 800 °C.

Fig. 5-7. Vickers hardness of 38Cr, 36Cr and 34Cr alloys after long-term exposure at (a) 600, (b) 700 and (c) 800 °C.

次に、クリープ変形機構の解明のため、固溶化処理温度を1180℃に固定して初期γ相粒径を同等と した後に時効処理を実施した試料について、種々の条件でクリープ試験を行った. Table 5-3 に、38Cr 合金の 600~800℃で応力 50~200 MPa でのクリープ試験の結果を示す. なお、一部クリープ破断には 至っていないものの、最小クリープ速度は得られており、クリープ特性の評価は可能である.

Test temp. [°C]	Stress [MPa]	Rupture time [hour]	Rupture elongation [%]	Minimum creep rate [%/hour]	Prior γ grain size [μm]
700	100	58.2	74.7	$2.0 \text{ x} 10^{-1}$	46 85
		54.4 194.9	80.7 14.8	2.2×10^{-2}	85 253
		118.2	3.2	1.5×10^{-2}	657

Table 5-2. Results of creep tests at the different prior γ grain sizes.

Test temp. [°C]	Stress [MPa]	Rupture time [hour]	Rupture elongation [%]	Minimum creep rate [%/hour]	Hardness after creep test [HV0.3]
600	100	(>1145)*	(0.7)*	4.0 x10 ⁻⁴	615
	200	514.0	7.3	8.5 x10 ⁻³	608
700	50	(>1145)*	(4.1)*	2.2 x10 ⁻³	472
	100	194.9	14.8	3.7 x10 ⁻²	519

6.0

17.5

2.7 x10⁻¹

8.5 x10⁻¹

575

501

Table 5-3. Results of creep tests under various conditions.

* : not rupture

800

200

100

13.6

9.0

なお、クリープ試験後の試料の硬さは、いずれの条件においても初期硬さ(628HV)から低下している ものの、Fig. 5-7 で示される温度と時間の関係から考えられる硬さと大きな相違はなく、クリープ試 験での負荷がラメラ組織の層間隔の増加に大きな影響は及ぼさないと考えられる.次に、38Cr 合金 のクリープ特性を既存の Ni 基合金と比較した.ここでは、既存の Ni 基合金としては、固溶強化型 合金である Alloy600(Ni-16Cr-7Fe, mass%)およびγ′相析出強化型合金である Alloy80A(Ni-20Cr-1.4Al-2.4Ti, mass%)を用いた[18]. Fig. 5-8 に、38Cr 合金と既存の Ni 基合金のクリープ特性を示す.38Cr 合 金は Ni 基合金の高温強度を向上させるγ′相が析出しているにも関わらず、クリープ特性は Alloy80A より大きく劣り、析出強化されていない Alloy600 に近い特性である.



Fig. 5-8. Comparison of creep property between 38Cr alloy and conventional Ni alloys, which are Alloy600 and Alloy80.

Fig. 5-9. Relationship between the hardness at lamellar structure after long-term exposure and inverse square root of interlamellar spacing.

5.4 考察

5.4.1 ラメラ組織の高温での組織安定性

Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織は、特に 700℃以上の保持で層間隔の増大やα-Cr 相の凝集により ラメラ組織が崩壊することが確認された. これまでに、同じラメラ組織である鉄鋼材料のパーライ ト組織で、ラメラ組織の粗大化や崩壊メカニズムは報告[19]されており、ラメラ組織は異相界面で形 成されており、高温では界面エネルギーを低下させるために、ラメラ組織は凝集・球状化して界面面 積を減らすように進行する.本研究においては、高 Cr 合金ほど高温保持後の硬さの低下が大きく、 最終的には同等の層間隔になることからも、Cr 量の増加はラメラ組織の高温での組織安定性は向上 せず、むしろラメラ組織の短時間安定性は低下している.第2章で報告したように、α-Cr 相は Cr 量 が多いほど多く析出するため、材料中のγ相とα-Cr 相の異相界面が多くなる. 異相界面による界面エ ネルギーを低下させるため、高温保持中にラメラ組織のα-Cr 相が球状化あるいは一部が固溶して凝 集が進行する.また、α-Cr 相は温度が高いほどγ相中に多く固溶するため、高温ではよりラメラ組織 中のα-Cr 相の固溶・凝集は進行する.パーライト組織では、セメンタイトへの固溶元素に注目して 凝集・球状化挙動を調査しており、セメンタイトに Cr や Mo、Mn などを固溶させることで球状化が 遅延すると報告されている[19].しかし、本研究では Cr 量を変化させているのみで、本質的にα-Cr 相の組成は変わらないため、α-Cr 相の凝集・球状化挙動は同様と考えられる.そのため、ラメラ組 織の安定性は温度によって支配されると考えられ, Cr 量の増加はラメラ組織の安定性向上には効果 がないと考えられる.

なお, Fig. 5-9 に示すように, 高温保持により一部ラメラ組織の崩壊が生じている状態を含めても, 硬さと層間隔は Hall-Petch の関係に従っており, ラメラ組織が一部崩壊していたとしても, 硬さは層間隔で整理される.

5.4.2 クリープにおける活性化エネルギーと応力指数

材料のクリープ変形機構を理解するためには、クリープ変形の活性化エネルギーや応力指数は重要な指標となる.そのため、38Cr 合金で得られたクリープ試験結果より、クリープ速度が(1)式に示すアレニウスの式で表されると考え、クリープ変形の活性化エネルギー(Q_c)および応力指数(n)を求めた.

$$\dot{\varepsilon}_{\rm m} = \dot{\varepsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \exp\left(-\frac{Q_{\rm c}}{RT}\right)$$
(1)

ここで、 $\hat{\epsilon}_{m}$ は最小クリープ速度、 $\hat{\epsilon}_{0}$ は定数、Eはヤング率、 σ は応力、Rは気体定数、Tは温度である.まず、活性化エネルギーを求めるため、Fig. 5-10 に 600~800℃で応力 100 MPa および 200 MPa における最小クリープ速度をアレニウスプロットで示す。活性化エネルギーは応力が 100 MPa および 200 MPa のとき、それぞれ 244 kJ/mol および 299 kJ/mol であった。次に、応力指数を求めるため、Fig. 5-11 に 600℃および 700℃で応力 50~200 MPa における最小クリープ速度と応力の関係を示す。応力指数は、600℃および 700℃で、それぞれ 4.4 および 3.5 であり、やや 600℃で高い値であった。なお、最小クリープ速度は温度あるいは応力の上昇とともに増加しているものの、Fig. 5-10 および 5-11 より、応力や温度による特異な傾向は認められないため、クリープ変形機構は今回の試験範囲では変化していないと考えられる。

続いて、38Cr 合金のクリープ変形機構を解明するため、既存の Ni 基合金とクリープ変形の活性化 エネルギーおよび応力指数を比較した.ここで、既存の Ni 基合金として Ni-Cr 二元系合金と Alloy80A を用いた. Table 5-4 に、38Cr 合金および既存の Ni 基合金とのクリープ変形の活性化エネルギーお よび応力指数を示す.まず、γ 相を析出しない純 Ni、Ni-20Cr 合金および Ni-30Cr 合金のクリープ変 形の活性化エネルギーは、それぞれ 276 kJ/mol [20]、289 kJ/mol [20]および 308 kJ/mol[20]であり、Cr 量の増加とともに活性化エネルギーはやや増加するが大きな差はない.なお、純 Ni の自己拡散の活 性化エネルギーは 285 kJ/mol[21]と、クリープ変形における活性化エネルギーと近い値であり、純 Ni や Ni-Cr 二元系合金などy単相の場合は、クリープ変形はy相中の Ni の自己拡散に起因すると考え

92



Fig. 5-10. Arrhenius plots of minimum creep rate obtained by the creep tests at 600, 700 and 800 °C loaded at 100 and 200 MPa.



Fig. 5-11. Relationship between stress and minimum creep rate obtained by creep tests at 600 and 700 °C loaded at 50, 100 and 200 MPa.

Table 5-4. Activation energy and stress exponent for creep of 38Cr alloy and Ni alloys.

	Composition(mass%)			Test	n	Oc	$O_{\scriptscriptstyle Ni}$	D.C.	
Alloy	Ni	Cr	Al	Ti	temp. [°C]	value	[kJ/mol]	[kJ/mol]	Ref.
38Cr alloy Pure-Ni Ni-20Cr Ni-30Cr Alloy80A	Bal. >99.95 Bal. Bal. Bal.	38 - 22.0 32.3 20	3.8 - - 1.7	- - - 2.5	600~800 600~1150 600~1150 600~1150 750	3.5~4.4 5.0 4.6 4.6 7.4	244~299 276 289 308 410	285 287 295	[20, 21] [20, 21] [20, 21] [22]

 $Q_{\rm Ni}$: Activation energy of self-diffusion in Ni

られる.

一方で, γ 相を析出する Alloy80A の活性化エネルギーは 410 kJ/mol[22]であり,純Ni やNi-Cr 二 元系合金より明らかに大きい.また,純Ni, Ni-20Cr 合金およびNi-30Cr 合金の応力指数は,それぞ れ 5.0[20], 4.6[20]および 4.6[20]であり活性化エネルギー同様に大きな差はない.一方, Alloy80A の 応力指数は 7.4[22]と活性化エネルギー同様に純Ni やNi-Cr 二元系合金より明らかに大きい.38Cr 合 金の活性化エネルギーおよび応力指数は,それぞれ 244~299 kJ/mol および 3.4~4.4 であり, Alloy80A より小さく,純Ni やNi-Cr 二元系合金に近い.また,クリープ変形時に転位が上昇運動を生じる場 合は応力指数が 3~4 になると報告されており[23],本合金の主なクリープ変形機構は拡散にともなう 転位の上昇運動によると考えられる.以上より,38Cr 合金は全面がラメラ組織であり,さらにラメ ラ組織中のγ相内にγ[′]相が析出している特徴的な組織形態にも関わらず,クリープ変形機構は純 Ni や Ni-Cr 二元系合金と同様である可能性を示している.

5.4.3 Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ変形

特徴的な組織形態にも関わらず、クリープ変形機構が純 Ni や Ni-Cr 二元系合金と同様である要因 を解明するため、クリープ試験後の試験片の組織調査を行った. Fig. 5-12 に、700℃で応力 100MPa のクリープ試験後(破断時間:194.9 hrs)の試験片の SEM による破断面の観察結果を示す. 破断は初期 γ相粒界で生じており、試験片内部においても初期γ相粒界で割れが認められる. また、割れ部を拡大 すると初期γ相粒界だけでなく、ラメラセル境界と考えられる部位にボイドが認められる. っまり、 クリープ変形は主に初期γ相粒界やラメラセル境界で生じていると考えられる. 次に、クリープ試験 前後の試験片内部の組織を STEM および EDX を用いて観察した. Fig. 5-13 に、700 ℃で応力が 200 MPa のクリープ試験(破断時間: 13.6 hrs)を実施した試験後の試験片内部の STEM による二次電子像 を示す. クリープ試験前は全面ラメラ組織となっており、α-Cr 相はラメラ組織中にのみ認められる が、クリープ試験後はラメラ組織の変形はほとんど認められないもののの、ネットワーク状にラメラ 組織の崩壊が認められ、同部では等軸組織が認められる. そこで、クリープ試験後に認められた等軸 組織を同定するため、STEM-EDX により元素分析を行った.

Fig. 5-14 に, Fig. 5-13 のクリープ試験片で認められたラメラ組織崩壊部の STEM による二次電子 像および EDX 分析結果を示す.二次電子像では 3 種類の異なるコントラストの相が認められたた め,ラメラ組織崩壊部は複数の相で構成されている可能性がある.まず,二次電子像で黒色のコント ラストは等軸組織だけでなく,ラメラ組織内にも認められる.EDX 分析結果ではほぼ Cr が検出さ れ,Ni や Al はほとんど認められない.続いて,白色のコントラストも等軸組織だけでなく,ラメラ 組織





(b) Fractured area

Fig. 5-12. SEM images of longitudinal cross section in the vicinity of (a) the fracture surface and (b) a part of fractured area after the creep rupture. (Test condition: 700 °C /100 MPa, Rupture time: 194.9 hrs, Rupture elongation: 14.8 %)



Fig. 5-13. STEM images of microstructures of (a) before and (b) after the creep test. (Test condition: $700 \text{ }^{\circ}\text{C}/200 \text{ MPa}$, rupture time: 13.6 hrs, rupture elongation: 6.0 %)



Fig. 5-14. STEM-EDX analysis after the creep test. (Test condition: 700 $^{\circ}$ C /200 MPa, rupture time: 13.6 hrs, rupture elongation: 6.0 %)

内の黒色相の周囲に多く認められる. EDX 分析結果では, Ni, Al および Cr が認められるが, 周囲 よりやや Al が高く, Cr は低く検出されている. 最後に灰色のコントラストも等軸組織およびラメラ 組織内にも認められ、ラメラ組織内に限るともっとも多く認められる. EDX 分析結果では, Ni, Al および Cr が認められるが, 白色部と比べると Al が低く, Cr が高く検出されている. Ni-38Cr-3.8Al 合金はγ, γ およびα-Cr 相で構成され, これらの相以外は確認されていないことから, EDX 分析結果 より, 黒色, 白色および灰色のコントラストは, それぞれα-Cr, γ およびγ相と考えられる. Fig. 5-2 ~ 5-5 から, ラメラ組織が高温にさらされると不安定な初期γ相粒界やラメラセル境界で球状α-Cr 相 が形成・粗大化する. 球状α-Cr 相の形成により周囲の Cr を消費するため, ラメラ組織の崩壊を助長 する. その後, 球状α-Cr 相が形成すると, α-Cr 相周囲の Al が濃化するため粗大なγ 相がα-Cr 相の 周囲に形成する. さらにγ 相の形成により周囲の Al 量は消費されるため、 γ 相のさらに外周にγ相が 形成される. Fig. 5-12 より, クリープ変形はラメラ組織ではなく, 初期γ相粒界やラメラセル境界で 生じるため, クリープ変形中は高温保持に加えて変形により初期γ相粒界やラメラセル境界のラメラ 組織の崩壊が促進されると考えられる.

次に、クリープ変形が生じている部位を調査するため、クリープ試験後の試験片の転位観察を STEM により行った. Fig. 5-15 に、Fig. 5-13 および 5-14 で調査したクリープ試験後の試験片の STEM による転位観察の結果を示す. ラメラ組織が崩壊した部位に形成されたγ相内の転位密度が大きく、 同じ等軸組織でもγ 相およびα-Cr 相の転位密度はγ相より小さい. また、ラメラ組織内にも転位は認 められるものの、転位密度はラメラ組織崩壊部と比較すると著しく小さい. っまり、クリープ変形は ラメラ組織が崩壊した部位で形成されるγ相で優先的に生じると考えられる. また、Table 5-2 に示す ように、初期γ相粒径が小さいほどクリープ破断寿命は短く、破断伸びは著しく大きい. さらに、最 小クリープ速度についても初期γ相粒径が大きいほど低下するなど大きく影響を受ける. これは、第 3 章で報告したように、初期γ相粒径が小さいほど粒界面積が大きくなるため、Fig. 5-13 に示すよう なラメラ組織の崩壊は促進される. そのため、初期γ相粒径は材料全体として考えるとラメラ組織の 安定性と関連し、クリープ特性に大きく影響すると考えられる.

以上より,Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ変形機構が,ラメラ組織やγ′相の析出など特異な組織形態にも関わらず純NiやNi-Cr 二元系合金と同様なのは,クリープ変形はラメラ組織が崩壊し形成するγ相が実質的な変形を担っているためと考えられる.なお,Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ特性にγ′相の影響は認められず,ラメラ組織の高温での組織安定性が支配的だと考えられる.

96



Fig. 5-15. (a) SE image and (b) bright field image of STEM analysis after the creep test. (Test condition: 700 $^{\circ}$ C /200 MPa, rupture time: 13.6 hrs, rupture elongation: 6.0 %)

5.5 結言

本章では Ni-38Cr-3.8Al 合金の耐熱材料としての可能性検討するため, ラメラ組織の高温での組織 安定性およびクリープ特性を調査した結果, 次の結論を得た.

- ラメラ組織は 600℃保持で長時間後もほとんど形態は変化しないが、700℃保持ではやや層間隔 が増大し初期γ相粒界あるいはラメラセル境界に球状α-Cr 相が形成してラメラ組織は崩壊する. また、800℃保持では層間隔は著しく増加する.
- 2) Cr 量が高いほど高温保持での硬さの低下は大きく、高温長時間では Cr 量に関わらず同様のラメ ラ組織形態および硬さとなる. そのため、Cr 量の増加はラメラ組織の高温安定性向上には寄与 せず、むしろ短時間での安定性は低下すると考えられる.
- クリープ特性は初期γ相粒径の影響を大きく受け、初期γ相粒径が微細なほどクリープ破断寿命は 低下し、破断伸びは上昇する.これは、初期γ相粒界はラメラ組織の安定性が劣るため、球状α-Cr相の形成によりラメラ組織の崩壊を促進するためと考えられる.
- 4) ラメラ組織が崩壊すると等軸のγ, γ、およびα-Cr 相が形成し, クリープ変形はラメラ組織崩壊部 で形成したγ相で優先的に生じる. そのため, Ni-38Cr-3.8Al 合金はラメラ組織形成およびγ、相が

析出するにも関わらず, クリープ変形機構はγ単相である純 Ni や Ni-Cr 二元系合金と同様になる と考えられる.

5.6 参考文献

- T. Chandra, K. Tsuzaki, M. Militzer and C. Ravindran, Creep Strength Assessment of High Chromium Ferritic Creep Resistant Steels, Mater. Sci. Forum 539 (2006) 3112-3117.
- [2] A. J. Ardell, The growth of gamma prime precipitates in aged Ni–Ti alloys, Metall. Mater. Trans. B 1 (1970) 525-534.
- [3] R.S.Moshtaghin and S.Asgari, Growth kinetics of γ' precipitates in superalloy IN-738LC during long term aging, Mater. Design 24 (2003) 325-330.
- [4] M. Doi, Coarsening Behaviour of Coherent Precipitates in Elastically Constrained Systems -With Particular Emphasis on Gamma-Prime Precipitates in Nickel-Base Alloys-, Mater. Trans. 33 (1992) 637-649.
- [5] K. Sawada, H. Kushima, K. Kimura and Masaaki Tabuchi, TTP Diagrams of Z Phase in 9–12% Cr Heat-Resistant Steels, ISIJ int. 47 (2007) 733-739.
- [6] H. Cui, F. Sun, K. Chen, L.Zhang, R. Wan. A. Shan, J. Wu, Precipitation behavior of Laves phase in 10%Cr steel X12CrMoWVNbN10-1-1 during short-term creep exposure, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 7505-7509.
- [7] I. Fedorova, A. Belyakov, P. Kozlov, V. Skorobogatykh, I. Shenkova and R. Kaibyshev, Laves-phase precipitates in a low-carbon 9% Cr martensitic steel during aging and creep at 923 K, Mater. Sci. Eng. A 615 (2014) 153-163.
- [8] S. Hirth and G. Gottstein, Misorientation effects on discontinuous precipitation in Al–Ag–Ga, Acta Mater.
 46 (1998) 3975-3984.
- [9] R. B. Nicholson, J. Nutting, The metallography of precipitation in an Al-16% Ag alloyEtude, Acta Metall.
 9 (1961) 332-343.
- [10] D. Hamana, Z.Boumerzoug, M. Fatmi and S. Chekroud, Discontinuous and continuous precipitation in Cu-13 wt.% Sn and Al-20 wt.% Ag alloys, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 208-216.
- [11] H. Tsubakino, Discontinuous precipitation in a Cu-Sn alloy, Metallography 17 (1984) 371-382.
- [12] B. Alili, D.Bradai and P.Zieba, On the discontinuous precipitation reaction and solute redistribution in a Cu-15%Ni-8%Sn alloy, Mater. Character. 59 (2008) 1526-1530.
- [13] D.Bradai, P.Zięba, E.Bischoff and W.Gust, Correlation between grain boundary misorientation and the discontinuous precipitation reaction in Mg–10 wt% Al alloy, Mater. Chem. Physics. 78 (2003) 222-226.
- [14] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—I. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3843-3854.

- [15] D. Duly, M.C.Cheynet and Y.Brechet, Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys—II. Irregular growth, Acta. Metall. Mater. 42 (1994) 3855-3863.
- [16] R. Kossowsky, Cellular precipitation in Ni-51Cr lamellar eutectic and cast Ni-44Cr alloys, Metall. Trans. 1 (1970) 1623-1627.
- [17] W. Gust, T. Nguyen-Tat and B. Predel, Discontinuous precipitation in Nickel-Rich Ni-Cr alloys, Mater. Sci. Eng. 39 (1979) 15-25.
- [18] C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, SUPERALLOYS II (1987) 588-594.
- [19] K. Ishida, M. Ohkubo, M. Y. Wey and T. Nishizawa, Rate equation for spheroidization of lamellar pearlite, J. Jpn. Inst. Met. 52 (1988) 388-394.
- [20] K. Monma, H. Suto and H. Oikawa, High-Temperature creep of Nickel-Chromium alloys (On the relation between high-temperature creep and diffusion in Nickel base solid solutions. IV), J. Jpn. Inst. Met. 28 (1964) 253-258.
- [21] K. Monma, H. Suto and H. Oikawa, Diffusion in Ni⁶³ and Cr⁵¹ in Nickel-Chromium alloys (On the relation between high-temperature creep and diffusion in Nickel base solid solutions. I), J. Jpn. Inst. Met. 28 (1964) 188-192.
- [22] D. Sidey and B. Wilshire, Mechanisms of creep and recovery in NIMONIC 80A, Met. Sci. J. 3 (1969) 56-60.
- [23] J. Weertman, Steady-state creep through dislocation climb, J. Appl. Phys. 28 (1957) 362-364.

第6章 総括

本研究では、高 Cr 含有 Ni-Cr-Al 合金の粒界反応型析出に伴うラメラ組織形成過程と変形挙動を理 解して解明することを目的として、Ni-38Cr-3.8Al 合金をベースに粒界反応型析出によるラメラ組織 の形成メカニズムの解明と、室温および高温での変形挙動におよぼすラメラ組織の影響を調査した. 本合金において、粒界反応型析出で形成されるラメラ組織の成長速度および形態は、γ相中の Cr の 過飽和度に大きく影響され、数%の添加量の違いで成長速度や形態が大きく異なることを見出した. また、本合金は室温では 2 GPa を超える高い強度が得られるが、これは微細なラメラ組織構造によ ることを明らかにした.一方で、高温では硬さは高いものの引張特性やクリープ特性は低い.これ は高温での変形挙動はラメラ組織の安定性が大きく影響し、ラメラ組織が不安定となり崩壊すると 崩壊部で優先的に変形が進行するためであることを明らかにした.以上より、本研究では粒界反応 型析出により形成されるラメラ組織の特徴を解明し、粒界反応型析出を活用した材料開発や特性向 上に有益な知見が得られた.以下に、本研究により得られた成果を総括する.

第1章は序論であり,背景として,Ni-38Cr-3.8Al 合金で生じる粒界反応型析出の特徴および主要 な強化機構と考えられる結晶粒微細化強化について述べた.次に,高Cr含有Ni基合金のラメラ組 織形成と実用上の課題を克服するために,Ni-38Cr-3.8Al 合金の開発に至った経緯を述べた.そして, Ni-38Cr-3.8Al 合金は層間隔が数10~100 nm と微細なラメラ組織が形成されるため,ラメラ組織の形 成過程と変形挙動について研究する目的と意義を述べた.

第2章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織形成メカニズムについて、主要成分である Cr 量の影響とともに述べた. Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織の成長速度および形態は、γ相中の Cr の過飽和 度が大きく影響し、数%の Cr 量の変化でラメラ組織の成長速度は 20 倍程度変化し、ラメラ組織の 層間隔も大きく影響を受けることを明らかにした. また、ラメラ組織は異なるラメラ方位をもつ微 細なラメラコロニを連続的に形成しながら成長する. これは、ラメラセルの成長境界ではラメラ組 織の析出/未析出部でγ相の格子定数が大きく異なるために格子ミスフィットが大きくなり、格子ミス フィットによるひずみを軽減するようにラメラセルは方位を変化させながら成長するためであるこ とを提案した.

第3章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金の機械的特性におよぼすラメラ組織の影響について述べた.ラメ ラ組織の硬さは層間隔と Hall-Petch の関係が成立することを確認し、本質的に2GPa を超える強度は 微細なラメラ組織によることを明らかにした.さらに、固溶化処理温度を変化させて初期γ相粒径を 微細化することで,延性が向上することを明らかにした.これは,初期γ相粒界には微細な球状α-Cr 相が存在し,同部の周囲にはラメラ組織が形成されないため転位運動が容易で変形が可能なためと 提案した.一方,高温では硬さは高いものの,引張特性はひずみ速度の影響大きく受け,ひずみ速 度の低下とともに高温強度は著しく低下し,初期γ相粒界やラメラセル境界に球状α-Cr 相が多く形成 される.また,初期γ相粒径が小さい場合,高温ではさらに強度が低下するが延性が非常に大きいこ とを確認し,初期γ相粒界が高温での変形挙動に大きく影響することを明らかにした.

第4章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金の室温での変形挙動を調査し、強化メカニズムについて述べた. また、Ni-38Cr-3.8Al 合金はラメラ組織中にγ'相が析出しているため、γ'相による強化の可能性につい ても検討した. Ni-38Cr-3.8Al 合金のラメラ組織は、ラメラ組織中のγ相およびα-Cr 相の幅が非常に小 さいため、Hall-Petch の法則により強度が著しく向上していると提案した. 一方、γ'相による明瞭な 強化挙動は認められないため、Ni-38Cr-3.8Al 合金の主な強化メカニズムは、微細なラメラ組織構造 に起因することを明らかにした.

第5章では、Ni-38Cr-3.8Al 合金の高温での変形挙動について述べた.まず、ラメラ組織は700℃を超えると崩壊が始まり、800℃では急激に崩壊が進行することを確認した.また、クリープ変形機構の解明から、Ni-38Cr-3.8Al 合金のクリープ変形は純NiやNi-Cr 二元型合金と同様にγ相中のNiの自己拡散によると示唆された.そこで、クリープ変形後の試験片を調査し、試験中に初期γ相粒界およびラメラセル境界のラメラ組織が崩壊し、崩壊部にはγ、γ'およびα-Cr 相の等軸組織が形成することを確認した.さらに、クリープ変形後の転位密度はラメラ組織が崩壊した部位のγ相中で最も大きく、一方で、ラメラ組織中の転位密度は小さいことを確認した.以上より、Ni-38Cr-3.8Al 合金の高温での変形挙動はラメラ組織の安定性が支配的であることを明らかにした.

本研究により,Ni-38Cr-3.8Al 合金が,従来のNi 基合金よりはるかに高い強度を達成する強化メカ ニズムは,層間隔が数 10~100 nm と微細なラメラ組織における結晶粒微細化強化が主であると解明 された.また,微細なラメラ組織を有する材料および複数の強化機構が生じる可能性のある材料の 強化メカニズムを解明する手法として,本研究で行った中性子回折実験が有効であることを証明し た.さらに,高温での変形挙動を明らかにしたことで,高温での特性向上に向けた材料学的課題が 明確となった.

実用的な面からは、ラメラ組織の形成過程を明らかにしたことで、製造性と特性のバランスの両 立を達成する知見となった.具体的には、強度と延性のバランスを高めるためには、初期γ相粒径を 小さくし、ラメラ組織の層間隔を小さくすると良い.一方、ラメラ組織の成長による加工性の劣化

101
が製造上の問題になる場合,強度は低下するものの Cr 量の調整によりラメラ組織の成長挙動を遅延 化させることが有効だと考えられる.また,室温から高温までの幅広い範囲で材料の特徴が明らか になったため,用途展開において適正な提案が可能になると考えられる.最後に,本研究で得られ た成果が,本合金にとどまらず粒界反応型析出を生じる全ての材料に関する新しい知見として活用 されるとともに,粒界反応型析出を積極的に活用した新しい材料開発の発展に貢献できることを期 待する.

本研究に関する成果

1. 投稿論文

- (1-1) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, Influence of Cr Content on Cellular Precipitation Behavior of Ni-38Cr-3.8Al Alloy with Lamellar Structure, Mater. Sci. Forum 941 (2018) 1203-1209.
- (1-2) Y. Koyanagi, H. Takabayashi, S. Ueta, K. Cho and H. Y.Yasuda, Creep behavior of Ni–38Cr-3.8Al alloy with lamellar structure formed by discontinuous precipitation, Mater. Sci. Eng. A 766 (2019) 138333.
- (1-3) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, High temperature properties of Ni-38Cr-3.8Al (DSA760) with high hardness and high hot corrosion resistance, Joint EPRI-123HiMAT International Conference (2019) 398-404.
- (1-4) Y. Koyanagi, S. Ueta, T. Kawasaki, S. Harjo, K. Cho and H. Y.Yasuda, Investigation of strengthening mechanism in Ni-38Cr-3.8Al alloy with fine lamellar structure by in situ neutron diffraction analysis, Mater. Sci. Eng. A 773 (2020) 138822.

2. 国際会議

- (2-1) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, Influence of Cr Content on Cellular Precipitation Behavior of Ni-38Cr-3.8Al Alloy with Lamellar Structure, THERMEC 2018, Paris.
- (2-2) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, Influence of lamellar structure on creep property of cellular precipitating Ni-38Cr-3.8Al alloy, PRICM 2019, Xi'an.
- (2-3) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, High temperature properties of Ni-38Cr-3.8Al (DSA760) with high hardness and high hot corrosion resistance, Joint EPRI-123HiMAT International Conference 2019.

3. 学会発表

(3-1) 小柳禎彦,高林宏之,植田茂紀,趙研,安田弘行,その場中性子回折による微細ラメラ組織を 有する Ni-38Cr-3.8Al の強化機構調査,日本鉄鋼協会・日本金属学会共同セッション,仙台, (2019), p. 392.

4. 技報その他

(4-1) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda, Influence of Cr content on cellular precipitation in Ni-cased alloy "DSA760" with high hardness and high corrosion resistance, Denki Seiko 89 (2018) 65-74.

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始丁寧な御指導、御鞭撻を受け賜わりました大阪大学 大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 安田弘行教授に深く感謝し、御礼を申し上げます.

また、本論文の作成にあたり、ご助言を受け賜わりました大阪大学大学院工学研究科附属アトミ ックデザイン研究センター荒木秀樹教授、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻小泉 雄一郎教授に深く感謝し、御礼を申し上げます.

本研究の遂行にあたり、御指導、御鞭撻を受け賜わりました大阪大学大学院工学研究科マテリア ル生産科学専攻 趙研講師,国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構 ハルヨ ステファヌス博士, 川崎卓郎博士に深く感謝を申し上げます.

最後に、本研究の遂行にあたり多大なるご協力をいただいた大同特殊鋼株式会社 植田茂紀副所長、 伊藤秀平氏をはじめとした会社の皆様、いつも支えてくれた家族に厚く感謝を申し上げます.