

析出強化型超耐熱合金の組織予測モデルに関する研究

著者	原 誉明
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/00128700

博士学位論文

論文題目

析出強化型超耐熱合金の組織予測モデルに関する研究

Doctoral Thesis Title

Microstructure Prediction Model of Precipitation

Strengthened Super Heat-Resistant Alloys

東北大学大学院工学研究科

金属フロンティア工学専攻

学籍番号 B6TD9501

氏名 原 誉明

Name HARA TAKAAKI

ABSTRACT: In this paper, γ' precipitation strengthened super heat-resistant alloy TMW-4M3 was studied to clarify the relationship between process conditions and microstructure evolution, and to establish the microstructure prediction model. This thesis consists of five chapters.

In chapter 1, we stated material features of TMW-4M3 and its future application of a turbine disk in an aircraft engine which requires highly-controlled microstructures and mechanical properties. Moreover, the usefulness of microstructure prediction prior to an actual production as a searching method for an appropriate process condition was indicated. In addition, previous studies about the dynamic recrystallization during isothermal forging process and precipitation behavior during heat treatment process were summarized and described the purpose and significance of this research.

In chapter 2, high temperature deformation and microstructure prediction model of TMW-4M3 during isothermal forging process were stated. We found that TMW-4M3 shows dynamically recrystallization type flow stress curve and its peak and stable values are expressed by exponential function using the temperature-compensated strain rate, Zener-Hollomon parameter. Then, we revealed that average grain size of dynamically recrystallized microstructure depends on both Zener-Hollomon parameter and the volume fraction of γ' precipitates which has pinning effect on matrix grain boundary migration, and constructed dynamically crystallized grain size prediction model including those two factors.

In chapter 3, the evaluation of interfacial energy was stated, which was significantly affected on the growth behavior of γ' precipitates during heat treatment process. The solid-solid interface energy between γ and γ' , which has difficulty in directly measuring, was analyzed by the Ostwald growth behavior during heat treatment and multicomponent growth rate evaluation model considering cross-diffusion effect of solute elements. We found that γ' shows diffusion-limited growth behavior, where the elastic strain effect from lattice mismatch is small enough. Moreover, calculated interfacial energy was increased by a factor of 2 when considering cross-diffusion effect, and the γ/γ' interfacial energy of TMW-4M3 was found to be about 75 mJ/m² at around 1120 °C.

In chapter 4, the precipitation behavior of γ' phase during heat treatment process and its prediction model were stated. As a numerical modelling of secondary and tertiary γ' precipitating microstructures which were significantly depending on both solution temperature and cooling rate, the existing thermodynamic database of Ni-base superalloy was improved to be also available in Ni-Co base superalloy TMW-4M3. Moreover, the phase-field method coupled with the classical nucleation theory was applied to the microstructure evolution prediction model. We confirmed that the computed particle size distribution of γ' precipitates

reproduced experimental tendency and the calculated average particle size shows good agreement with an uncertainty of 10%.

In chapter 5, we summarized this research and showed some example of mechanical property prediction using the results of our microstructure prediction model.

目次

第1章 諸言	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 従来技術と課題	5
1.2.1 鍛造工程におけるプロセス条件とマイクロ組織	6
1.2.2 熱処理工程におけるプロセス条件とマイクロ組織	10
1.3 本研究の目的	12
1.4 本論文の構成	13
第2章 恒温鍛造における組織変化と予測モデル	16
2.1 研究背景	16
2.2 実験方法	18
2.2.1 素材	18
2.2.2 圧縮試験	20
2.3 結果と考察	22
2.3.1 高温変形挙動	22
2.3.2 ミクロ組織	37
2.3.3 ピン止め効果を考慮した再結晶組織予測モデル	53
2.4 まとめ	59
第3章 母相/析出相間の界面エネルギー評価	60
3.1 研究背景	60
3.2 実験方法	61
3.3 結果と考察	62
3.3.1 γ' 相の粗大化挙動	62
3.3.2 γ' 相の粒子サイズ分布	66

3.3.3	ひずみエネルギーの影響	70
3.3.4	γ/γ' 界面エネルギーの同定	72
3.3.5	熱力学モデルに基づく界面エネルギー評価との比較	76
3.4	まとめ	82
第4章	熱処理における組織変化と予測モデル	83
4.1	研究背景	83
4.2	材料評価	85
4.2.1	熱処理条件とマイクロ組織	85
4.2.2	γ' 相固溶温度	88
4.3	数値シミュレーションと結果	90
4.3.1	熱力学データベースの評価	90
4.3.2	核生成頻度予測	95
4.3.3	マイクロ組織予測	103
4.4	考察	109
4.5	まとめ	119
第5章	結言	121
	参考文献	130
	謝辞	145

第1章 諸言

1.1 本研究の背景

航空機産業は今後の20年間で大きな成長が予測されている分野であり、原油価格の高騰や環境保護の観点から燃費の良いジェットエンジンが求められている^[1]。また、火力発電の分野においても同様にガスタービンの燃費向上が求められている^[2]。これらタービンの高効率化には、タービン内の燃焼温度を上昇させることによってエネルギー変換効率を高めることが有効とされている。タービン内の燃焼温度上昇には、タービン材料の耐用温度を高めることが必要となる。現在、タービンを構成する各部材の内、高温下に曝されるケース材や低圧・高圧ディスク、ブレード等にはNi基超耐熱合金が多く適用されているが、更なる燃費向上のため現行よりも耐用温度の高い材料が切望されている^[3]。これら航空機・エネルギー系の材料は、タービン内で部材が曝される温度環境に応じたクリープ強度を有していることが不可欠である。また、特に回転体であり且つ繰り返しの熱応力がかかる部材には高い低サイクル疲労(LCF)強度が要求される。そのため、例えば高圧タービンディスクには高強度が得られやすい粉末冶金材が多く使用されている。ただし、粉末冶金材は粉末表面の汚染や介在物が混入した場合に低サイクル疲労強度が低下する問題があり、厳格な品質管理のもと、コンタミネーション管理や粉末粒度の調整が行われている。国内メーカーは、現在のところ

る航空機認定に耐えうる粉末製造技術を保有しておらず、民間用航空機の高圧タービン分野には参入できていないため、実質欧米メーカーが独占する市場となっている。高圧タービン用のディスクやブレードは消耗が激しく交換頻度が高いため、このビジネスで得られる利益は大きい。しかし、利益確保および国防上の観点から、欧米メーカーからの情報入手は難しく参入障壁が極めて高いのが実態である^[4]。

図 1 に代表的なタービンディスク材料の開発推移を示す^[5]。欧米を中心として開発及び実用化が進んできた粉末冶金材に対して、溶解鍛造材も徐々に耐温度の面で改良が重ねられてきた。これらの合金の主な強化機構は析出強化であり、D0₂₂ 構造の γ' 相を活用した 718 合金や、高温でより安定な L1₂ 構造の γ' 相を活用した Waspaloy^a や U720Li^b などが知られている。その中でも、国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）が開発した TMW-4M3^c は最新の粉末冶金材と同等の強度をもつ溶解鍛造材として実用化研究が進められている^{[5][6][7]}。この TMW-4M3 は Ni-Co 基超耐熱合金に分類され、従来の Ni 基超耐熱合金をベースに Co と Ti を添加する事で γ' 相体積分率を増加して強度向上を図っている。U720Li の γ' 相析出最大量が 45% に対して TMW-4M3 は 50% まで析出するため、図 1 のような良好な高温特性を示す。

^a 「Waspaloy」は United Technologies, Inc. の登録商標です。

^b 「Udimet」は Special Metals 社の登録商標です。

^c 「TMW」は国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）の登録商標です。

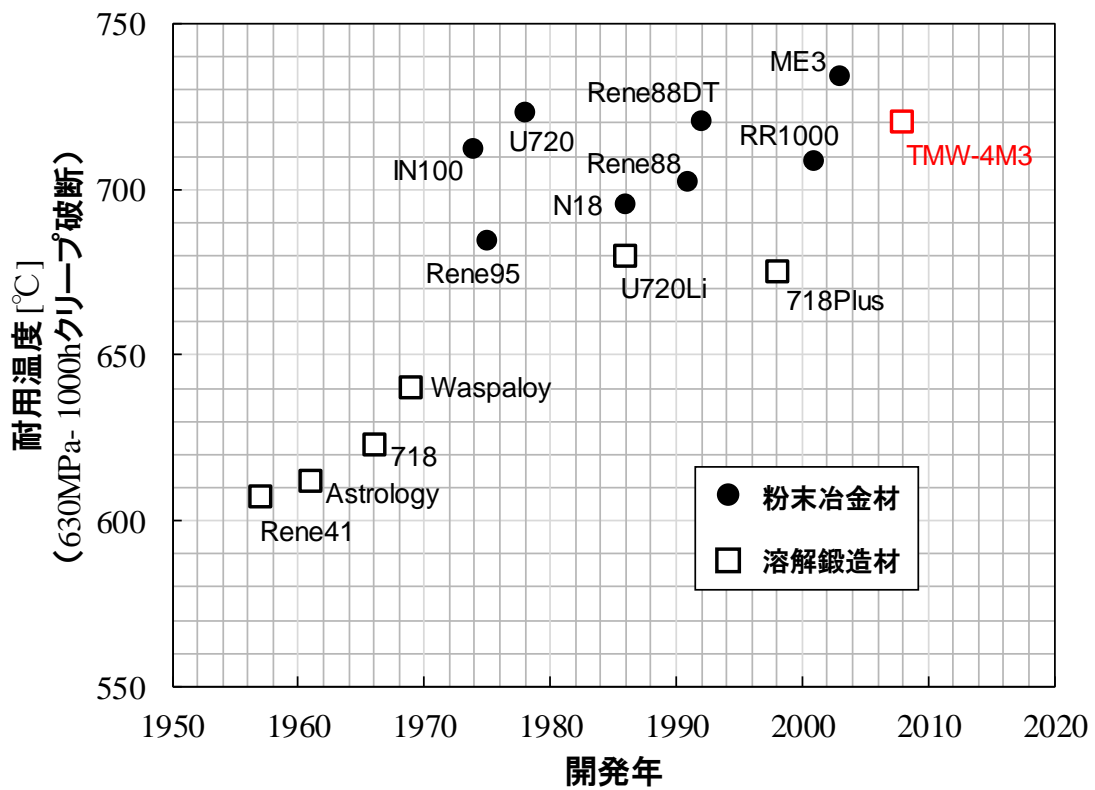


図 1. 高温タービンディスク材料^{def}の開発推移^[5]

^d 「Inconel」は Special Metals 社の登録商標です。

^e 「RR」は Rolls-Royce plc の登録商標です。

^f 「Rene」は General Electric Corporation の登録商標です。

一方、 γ' 相の析出量が増加すると鍛造中の変形抵抗が大きくなり、加工性が低下する。また、 γ' 相の析出量は材料温度に対する依存性が大きく、熱処理プロセスに対してマイクロ組織が敏感に変化する。そのため、マクロ形状に加えて内質のコントロールも重要である。従って、TMW-4M3 に代表される溶解鍛造型の新たな析出強化型超耐熱合金をタービンディスクとして実用化する際には、難加工性の克服による鍛造工程の安定化と、機械的特性の安定化の二点を両立する事が求められる。そして、これらの製造性および機械的特性の安定化には、適切な鍛造および熱処理条件の選定と所望のマイクロ組織の造りこみが重要である。

1.2 従来技術と課題

航空機・エネルギー向けのタービンディスク部材は直径が 1m ほどの非常に大きな鍛造品である。そのため、素材の溶解鑄造工程から鍛造，熱処理，機械加工などの一連のプロセスを実スケールで行うには非常に多額の費用と時間を要する。このような条件において，タービンディスクとしての要求特性を満たすマイクロ組織を再現するのに必要な製造プロセス条件を試行錯誤的に探索するのは現実的ではない。

一つの有効な手段として，数値シミュレーションを活用し計算機上で製造プロセス条件とマイクロ組織の関係を評価する手法が挙げられる。これは，**Integrated Computational Materials Engineering (ICME)**という考え方であり，様々な製造工程における材料組織の変化を，個々の工程における予測モデルの組み合わせで解析する手法である。ICME 構想は 2006 年後半に米国で生まれ，現在は世界的に広まり実用化も進んでいる^{[8][9][10][11][12]}。例えば，米国の QuesTek 社は ICME に基づくデザイン手法を体系化してプロセス設計だけでなく材料設計にも反映する事により，2 年間のうちにわずか 5 種類のプロトタイプから航空宇宙分野向けの新合金開発を成功させた^[13]。この事例では，従来の開発費用と比べておよそ 5000 万ドルのコスト削減を実現している。このように，ICME に基づくアプローチは現代の材料およびプロセス設計において重要な役割を担っているが，これらは

対象の材料およびプロセスに対して適切な予測モデルを用いる事が前提となる。従って、新合金や新プロセスに対しては既存の予測モデルの適用可否を検討し、必要に応じて新たな予測モデルを構築する必要がある。TMW-4M3 の実用化においては、鍛造および熱処理工程において以下の課題が想定される。

1.2.1 鍛造工程におけるプロセス条件とマイクロ組織

γ' 相に代表される析出強化相が多量に析出した高強度合金を鍛造する場合、一般的には熱間鍛造が用いられる (図 2)。熱間鍛造では事前に素材を加熱して析出強化相の析出量を減らすことで、変形抵抗が小さい状態で素材を鍛造可能である。しかし、鍛造中に材料と金型の接触や大気によって材料温度が低下する。材料温度の低下は γ' 相の析出を促すため、鍛造中に変形抵抗が増加する。鍛造中の変形抵抗の変化はプロセス安定性を阻害する要因となる。そのため、TMW-4M3 においては恒温鍛造プロセスが有用である (図 3)。恒温鍛造では、鍛造前に素材を加熱するだけでなく、鍛造中にも材料と金型を同時に加熱して材料温度を一定に保持する機構を用いる。また、鍛造時のひずみ速度も低い値を設定する。高温および低ひずみ速度の鍛造条件はいずれも材料の変形抵抗を小さくするため、高強度合金の鍛造加工において荷重の面では有利に働く。

一方、高温状態で鍛造すると γ' 相の析出量が減少するため、結晶粒界の移動を

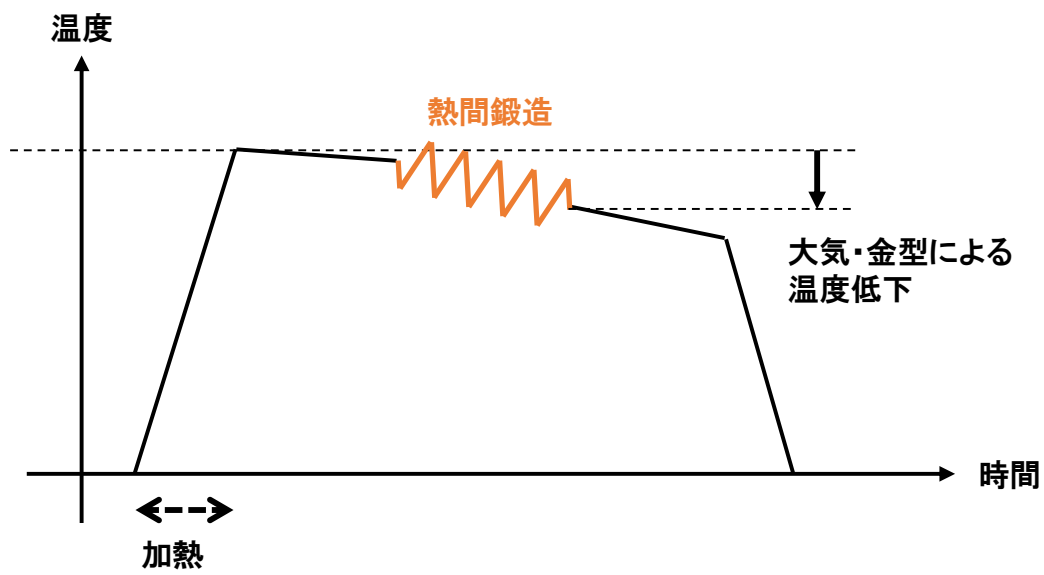


図 2. 熱間鍛造プロセスにおける材料温度の変化

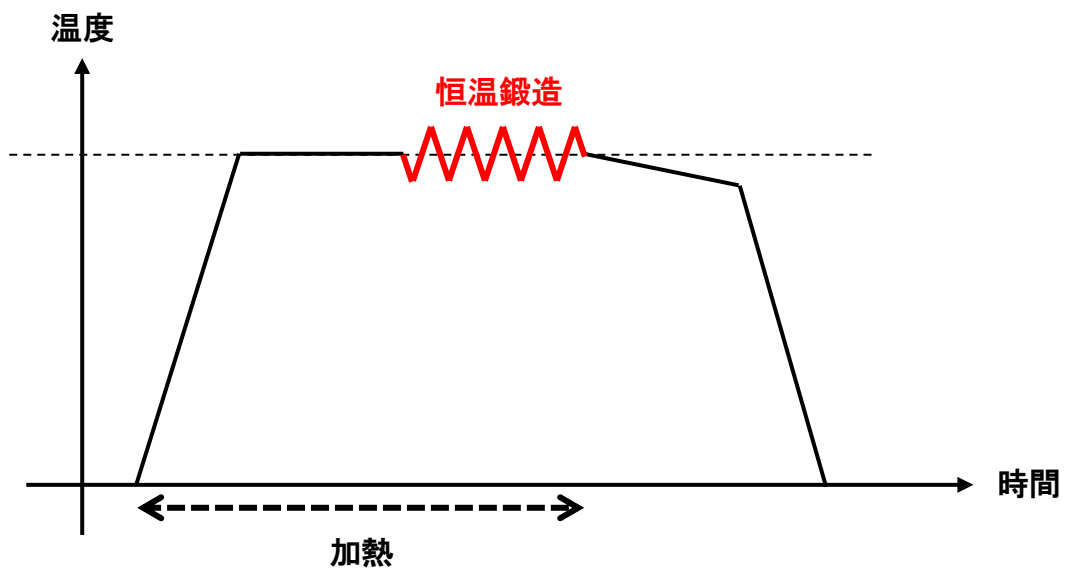


図 3. 恒温鍛造プロセスにおける材料温度の変化

妨げるピン止め効果が減少する。また、高温では原子拡散が活発になり、粒界移動が容易である。さらに、低ひずみ速度で鍛造する場合には所定の変形量を与えるまでに必要な時間が相対的に長くなるため、鍛造時間が増大する。これらは全て結晶粒の粗大化を促進する影響する因子である。本来、鍛造工程は材料にひずみを付与して再結晶を促すため、ミクロ組織の観点からは結晶粒の微細化を実現する重要なプロセスである。特に、母相が面心立方構造(fcc)のまま相変態しないTMW-4M3では、鍛造による再結晶以外で結晶粒を微細化する事ができない。そのため、タービンディスク内側で要求される引張特性やLCF特性を満たすためには、ディスク形状を付与する恒温鍛造工程での結晶粒径のコントロールが課題となる。これまでに718合金やWaspaloyなどの析出強化型合金において再結晶組織の予測モデルが提案されてきた^{[14][15][16]}。これらは鍛造時の温度やひずみ速度を入力値として動的再結晶後の平均粒径を計算しているが、析出相の効果に関しては影響が小さいとみなすか、あるいは析出相の固溶温度を境界とした2つのパラメータで区別するのみである。一方、TMW-4M3のような析出量が多い合金系では、固溶温度以下であっても析出量に応じたピン止め効果の影響が現れると想定される。変形抵抗の低減と結晶粒微細化のバランスを踏まえた鍛造プロセス設計を行うためには、鍛造条件に対する組織予測を行う事が重要である。TMW-4M3の高温変形や鍛造技術に関するこれまでの研究は、高強度で

難加工性の材料に対して実機サイズの大型鍛造を成立させるための製造技術に関する内容や、既存の Ni 基超耐熱合金との各種機械特性の比較が中心であり、鍛造条件が材料組織にどのような影響を与えるかを定量的に評価した事例は少ない^{[6][17]}。従って、航空機やエネルギー分野でのタービンディスクに求められる高度な結晶組織制御を実現するには、TMW-4M3 の高温変形における基礎的な挙動と、鍛造条件が再結晶組織に与える影響を明確化し、結晶粒径予測モデルを確立する事が必要である。

1.2.2 熱処理工程におけるプロセス条件とマイクロ組織

ディスク鍛造後の素材は熱処理工程にてマイクロ組織の最終調整を行う。この時、 γ' 相析出型の超耐熱合金は温度履歴に応じて様々なサイズおよび形態の γ' 相が析出する事が知られている^[18]。具体的には、 γ 粒界上にピン止め粒子として存在する粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の比較的大きな 1 次 γ' 相や、 γ 粒内に析出する数百～数十 nm の 2 次および 3 次 γ' 相などである。特に 2 次 γ' 相は析出強化相として重要な役割を有しているが、平均粒子径に応じて転位との相互作用に変化が生じるため、強化機構を最大限に発揮させるための適切なサイズが存在する^{[19][20][21]}。既に述べたとおりタービンディスクは部位に応じて要求特性が異なるため、それらに応じて析出組織をコントロールする必要がある。すなわち、温度履歴と析出挙動の関係性を適切に把握して、最適な熱処理条件を付与する事が求められる。TMW-4M3 では、溶体化処理中の γ 相の粒成長挙動と γ' 粒子の成長挙動との関係性を評価した事例が報告されている^[22]。ただし、冷却過程や多段時効処理などの温度変化に対するマイクロ組織の応答について検討した事例は無い。

温度履歴に対応したマイクロ組織の予測については、熱力学に基づくシミュレーション手法が盛んに行われている。特に、金属組織の変化過程を予測可能なフェーズフィールド法は組織中の濃度分布や個々の粒子形状の情報が詳細に得られるため、マイクロ組織の評価手法として強力なツールである^{[23][24]}。Ni 基超耐熱

合金の γ' 相に関しては、粗大化や形状変化、せん断やラフト化などの様々な適用例が報告されている^{[25][26][27][28]}。一方、これらのシミュレーションを TMW-4M3 の γ' 相析出過程に対して適用する場合には、各相の自由エネルギーや相間の界面エネルギー、核生成条件などを適切に決める必要がある。自由エネルギーに関しては、例えば既に実用化が進んでいる Ni 基超耐熱合金系であれば、十分にアセスメントされた商用のデータベースが存在する^[29]。しかし、新しい合金系では既存のデータベースと組成範囲が異なる事から、状態図の再現性の検証やデータベースの修正が求められる。また、界面エネルギーについては析出相の核生成や成長挙動に大きく影響する物性値である一方、固相界面においては直接測定する事が困難であり、特に実用合金では検証例が少ない^[30]。さらに、核生成条件は熱処理条件によって様々に変化する事が想定されるが、一時的なエネルギー増加を含む核生成現象はエネルギーの安定化を計算するフェーズフィールド法の枠組みで自然に計算されるものではない。二元系のモデル合金等においては核生成を考慮したフェーズフィールド計算の事例があるが、多元系の実用合金では実組織形態との比較には至っておらず、熱処理条件に対する定性的な組織比較や Kampmann-Wagner 法を用いた数値的な組織評価が中心である^{[18][31][32]}。従って、設定した合金系や温度履歴に対する核生成挙動を事前に計算し、フェーズフィールド法に組み込む事が可能な組織予測モデルを構築する必要がある。

1.3 本研究の目的

以上述べたように、粉末冶金材と同等の耐用温度を有する溶解鍛造材の TMW-4M3 は新たなタービンディスク材として期待されている。一方、従来の溶解鍛造材と比べて γ' 相析出量が増加させていることに起因して、鍛造および熱処理工程での製造性と適切なマイクロ組織形成を両立する事が難しい状況にある。そこで本研究では、 γ' 相析出強化型超耐熱合金の TMW-4M3 に対して恒温鍛造および熱処理工程でのプロセス条件とマイクロ組織変化の関係を把握し、ICME のアプローチによって適切なマイクロ組織を実現する製造プロセスを事前評価可能な予測モデルを構築する事を目的とする (図 4)。

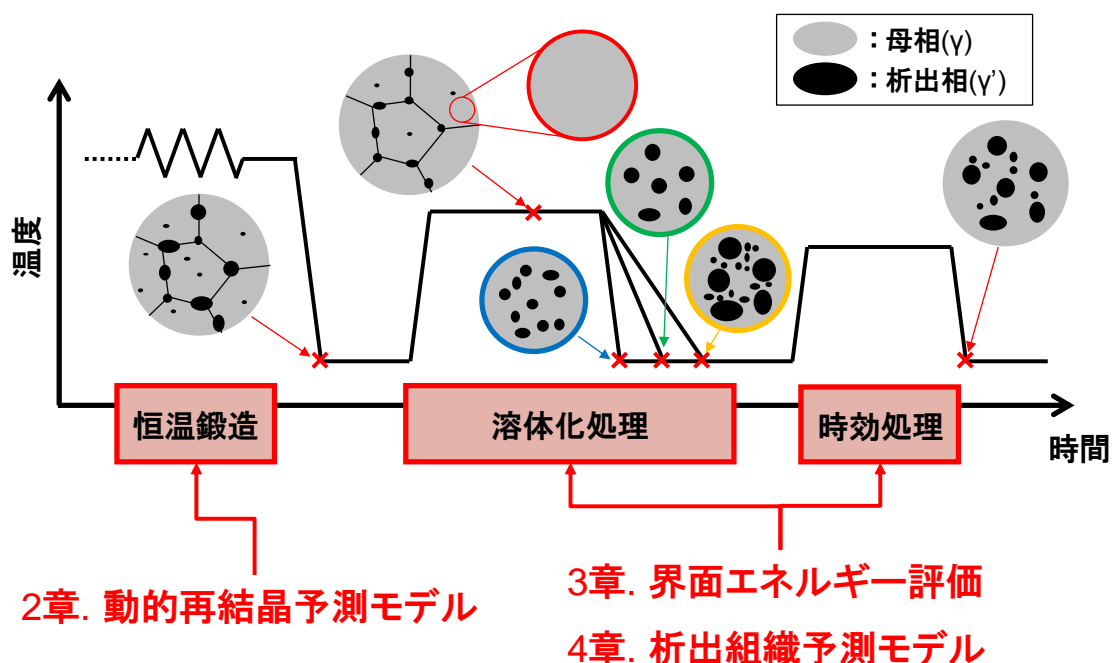


図 4. TMW-4M3 の鍛造および熱処理工程に対する本研究の取り組み

1.4 本論文の構成

以下に本論文の構成を述べる。

第 1 章は諸言であり，本論文の背景や従来技術とその課題，および目的について述べている。

第 2 章では，恒温鍛造工程における TMW-4M3 の高温変形挙動と組織予測モデルについて述べている。まず，恒温鍛造を模擬した均一圧縮試験を実施し，変形抵抗と圧縮条件との関係性を考察した。TMW-4M3 は高温変形によって動的再結晶型の応力ひずみ曲線を示し，そのピーク応力や定常応力は温度補償ひずみ速度の Zener-Hollomon 因子(Z 因子)を用いた指数関数で表現できることを明らかにした。また，高温変形の活性化エネルギーはピーク応力に対して定常応力で低下しており，転位密度の減少および微細 γ' 相の粗大化が影響していると考えられる。さらに，均一圧縮後の動的再結晶組織の平均粒径は Z 因子だけでなく，ピン止め粒子である γ' 相分率にも依存していることを明らかにした。両者を考慮した新たな動的再結晶組織の予測モデルを構築し，様々な圧縮条件に対して誤差 12%以内で平均粒径を評価できることを実証した。

第 3 章では， γ' 相の成長挙動に大きな影響を及ぼす界面エネルギーの評価について述べている。直接測定が困難な γ/γ' 相間の固相界面エネルギーを，熱処理中の γ' 相のオストワルド成長挙動と，交差拡散を考慮した多元系での成長速度定

数評価モデルから解析した。その結果、格子ミスマッチによるひずみの影響は十分小さい事や、交差拡散の有無によって界面エネルギー値が二倍程度変化する事が分かった。また、Becker らの熱力学モデルに基づいて結晶構造と固溶エンタルピーから算出した界面エネルギーとの比較により、TMW-4M3 の γ/γ' 界面エネルギーは 1120°C 付近でおよそ 75 mJ/m² となる事を明らかにした。さらに、他の Ni 基超耐熱合金との比較から、Ti/Al 比と γ/γ' 界面エネルギーの関係が TMW-4M3 においても再現されることを明らかにした。一方、整合ひずみの影響が大きい U700 においては粒子成長速度定数が下振れするため、交差拡散を考慮した評価モデルでも界面エネルギーが過小評価されることが分かった。いずれの場合においても、熱力学モデルに基づいて界面エネルギーを評価する事で TMW-4M3 の界面エネルギーが精度良く予測できることを確認した。

第 4 章では、熱処理工程における TMW-4M3 の γ' 相析出挙動と組織予測モデルについて述べている。まず、タービンディスクの熱処理として一般的な溶体化処理および二段時効処理を TMW-4M3 の鍛造ディスクから割出した試験片に適用して、 γ' 相の析出挙動を評価した。鍛造工程においてピン止め粒子として作用する粒界上の 1 次 γ' 相に加えて、熱処理工程では γ 粒内に 2 次および 3 次 γ' 相が析出している事を確認した。また、 γ' 相の析出状態は溶体化温度および冷却速度に大きく依存しており、溶体化温度が高く冷却速度が遅いほど、2 次 γ' 相の平

均サイズは大きくなり、その数密度は低下する傾向にある事を確認した。次に、析出強化相として重要な 2 次および 3 次 γ' 相の予測手法として、古典核生成論およびフェーズフィールド法を用いた組織予測モデルを構築した。計算に用いる熱力学データベースは、既存の Ni 基超耐熱合金向けデータベースに対して Co および Ti の増加に伴う影響を反映したパラメータを導入し、TMW-4M3 の γ' 相固溶温度が再現できることを確認した。構築した予測モデルと熱力学データベースおよび第 3 章で検討した界面エネルギーを用いる事で、熱処理条件に応じた 2 次および 3 次 γ' 相の析出挙動が精度よく再現でき、その平均粒径は実測値との誤差が 10%以内である事を確認した。

第 5 章は結言であり、本研究で得られた析出強化型超耐熱合金の組織予測モデルのまとめ、およびその効果を述べた。

第2章 恒温鍛造における組織変化と予測モデル

本章では、恒温鍛造工程における組織予測モデルの構築を目的として、恒温鍛造を模擬した圧縮試験により TMW-4M3 の高温変形挙動の解析をおこなう。また、ピン止め相が動的再結晶組織に与える影響を解析し、鍛造後の結晶粒径評価手法を検討する。

2.1 研究背景

TMW-4M3 はタービンディスクとしての耐用温度向上のため、これまでの鍛造ディスク向け Ni 基超耐熱合金と比べて γ' 相分率を最大 50%まで増加させている。しかし、 γ' 量の増加に伴い変形抵抗も高くなるため、鍛造時の荷重増加によって大型のプレス機が必要になるなど、加工性の低下が問題である。一般に、高強度合金を鍛造加工する場合には、熱間鍛造プロセスが用いられる。熱間鍛造では、鍛造前に素材を加熱する事で変形抵抗を小さくし、その状態で加工を行う。ただし、鍛造中は金型との接触や周囲の空気等による抜熱で徐々に素材の温度が低下するため、加工中に変形抵抗が増加する。

そこで、難加工材の鍛造方法として用いられるもう一つの方法が、恒温鍛造プロセスである。恒温鍛造では、素材を鍛造前だけでなく鍛造中にも加熱、保温し

て温度を均一に保つ。また、鍛造時のひずみ速度を比較的低速に調整する。変形抵抗は高温や低ひずみ速度の条件において低下するため、恒温鍛造は材料の加工性の面で非常に有利なプロセスである。ただし、高温条件では元素拡散が活発化し、さらに γ' 相がマトリクスに固溶するため結晶粒粗大化のリスクが増加する。また、低ひずみ速度では所定の変形量を与えるのに必要な時間が高ひずみ速度に比べて長くなるため、結晶粒粗大化が進行しやすい条件である。タービンディスク内周は引張強度や低サイクル疲労特性向上のために結晶粒を微細にする必要があるため、恒温鍛造プロセスにおいては製造性と組織制御の両面から適切な鍛造条件を見つけ出す必要がある。

恒温鍛造プロセスでは高温でひずみを導入するため、組織は動的再結晶を起こして結晶粒径が変化する。一般に、動的再結晶型の高温変形挙動は Zener-Hollomon 因子(Z 因子)を用いて整理されることが多く、Ni 基超耐熱合金でも多数の検討事例が存在する^{[15][33][34]}。ただし、ピン止め相が再結晶に与える影響は考慮されていないか、ピン止め相の有無だけを評価したモデルが大半である^{[34][35]}。恒温鍛造プロセスにおける工程設計では、製造性と組織制御の観点から最適な温度やひずみ速度を設定する必要がある。この実現のためには、析出相が高温変形挙動や動的再結晶組織に与える影響を定量的に評価し、特に再結晶後の結晶粒径を精度よく予測する事が重要である。

2.2 実験方法

2.2.1 素材

評価対象の TMW-4M3 は、真空誘導溶解 (Vacuum Induction Melting, VIM)、エレクトロスラグ再溶解 (Electro Slag Remelting, ESR) および真空アーク再溶解 (Vacuum Arc Remelting, VAR) のトリプルメルトで得られた直径 450-460 mm のインゴットから、据え込みと鍛伸により製造した直径 220 mm の鍛造ビレットを用いた^[7]。鍛造工程では 1398K 以下の熱間鍛造と、鍛造温度以上の温度域での熱処理を複数回組み合わせる事で内部組織の再結晶を促進し、延性を確保するプロセスとした。鍛造ビレットの L 方向中央部から $\phi 8 \times 12L$ の円筒試験片を割り出した。試験片の化学組成を表 1 に示す。また、光学顕微鏡で観察したミクロ組織を図 5 に示す。エッチングにカーリング液を用いる事で γ' 相が優先的に腐食されており、その外形を確認する事ができる。 γ' 相は系全体に均一に分散しており、本試験片において凝固時の濃度偏析の影響は十分に小さいと考えられる。また、 γ 相の平均粒径は 18-20 μm であった。

表 1. TMW-4M3 の化学組成 (wt%)

Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
Bal.	24.09	13.30	2.78	1.17	6.28	2.25	0.014	0.015	0.03

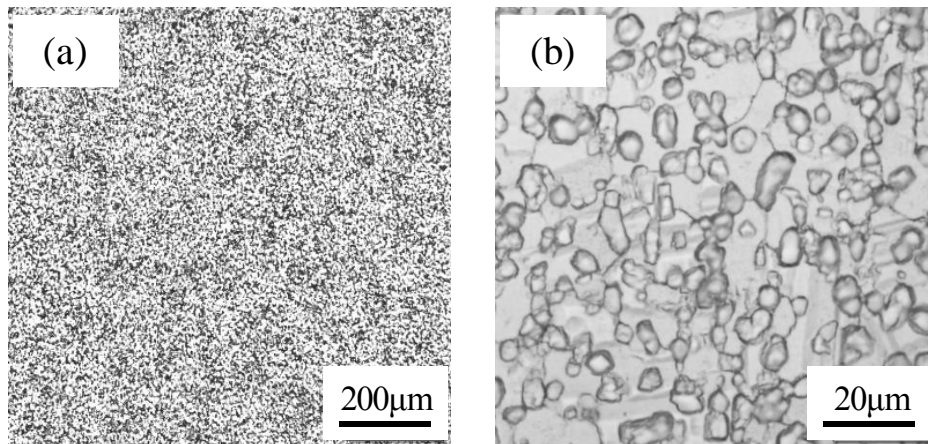


図 5. TMW-4M3 圧縮試験片のマイクロ組織(光学顕微鏡写真), (a)低倍, (b)高倍

2.2.2 圧縮試験

熱間加工再現試験装置 THERMECMASTOR-Z[§]を用いて、恒温鍛造を模擬した圧縮試験を実施した^[36]。試験片とアンビルの間にダミーの金型を挿入して、周囲に巻かれた誘導加熱コイルで試験片を加熱した。アンビルはセラミック製のため、コイルからは直接加熱されない。ただし、ダミー金型が試験片と共に加熱されているので、試験片からアンビルへの伝熱が大幅に抑えられ、試験片内の温度ムラが形成されにくくなっている。ダミー金型の素材には、恒温鍛造用の金型材料として開発された Ni 基超耐熱合金の Nimowal^hを用いた^[37]。また、ダミー金型と試験片の間にはガラスシートを挿入した。さらに、試験片の上下面には同心円状の溝を設けた。この方法により、ダミー金型と試験片が加熱されるとガラスシートが融けて溝部分に入り込み、圧縮中の潤滑剤として作用する。これにより、試験片上下面での摩擦力が十分に軽減されるため、荷重を正確に評価することができる。

圧縮試験の圧縮温度は 1223 K から 1433 K の温度範囲で、また、ひずみ速度は 0.0005 s^{-1} から 0.05 s^{-1} の範囲で実施した。全ての試験片は所定の圧縮温度まで加熱後、10 分間保持して試験片の温度を安定化した。また、所定の圧縮温度およびひずみ速度で圧縮した後は、すぐに窒素ガスで急冷して組織を凍結した。な

[§] 「THERMECMASTOR」は富士電波工機株式会社の登録商標です。

^h 「Nimowal」は日立金属株式会社の登録商標です。

お、試験片表面には熱電対をつけて圧縮中の試験片の温度変化を常にモニタリングしておき、所定の温度履歴となるように制御した。

圧縮時に得られた荷重曲線から TMW-4M3 の変形抵抗曲線を導出した。また、圧縮後の試験片は圧縮方向に沿って、円筒試験片中心軸を通る面で切断した。切断面はコロイダルシリカで研磨後にカーリング液で腐食して、中心部のマイクロ組織を観察した。なお、圧縮試験における試験片各部での温度およびひずみ速度履歴を有限要素法によるシミュレーションで確認し、安定した恒温鍛造条件を示した部分を観察位置として採用している。結晶粒径は面積計量法により算出した。また、 γ' 相分率は断面上の面積率で評価し、Image-Pro Plus を用いた画像解析で定量化した^[38]。

2.3 結果と考察

2.3.1 高温変形挙動

圧縮試験での荷重とストロークの関係から TMW-4M3 の変形抵抗曲線を算出した。溝付き試験片とガラスシートの組み合わせにより試験中の試験片と金型間の摩擦の影響は十分小さいとみなし、摩擦の補正は行っていない。一方、加工発熱の影響に関しては、熱電対で測定した試験片温度と真ひずみ、真応力の 3 次元空間における変形抵抗曲面を定義して、評価温度断面でのデータを変形抵抗曲線として用いた。圧縮温度 1223 K における変形抵抗の例を図 6 に示す。全体として、低ひずみ域側での加工硬化および後半での軟化傾向を示しており、動的再結晶型の変形挙動であると考えられる。圧縮試験のパラメータである温度、ひずみ速度と変形抵抗の関係性は、析出強化型の Ni 基超耐熱合金において一般に以下のモデルで整理できる事が知られている^{[15][39]}。

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) = A\sigma^{n'} , \quad (1)$$

ここで、 Z は Z 因子、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 Q は高温変形の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は変形温度、 σ は流動応力である。また、 A および n' は材料定数である。

TMW-4M3 においても式(1)が成立すると仮定して、変形抵抗曲線の特徴量であるピーク応力 (σ_p) および定常応力 (σ_s) を評価した。ピーク応力は変形抵抗

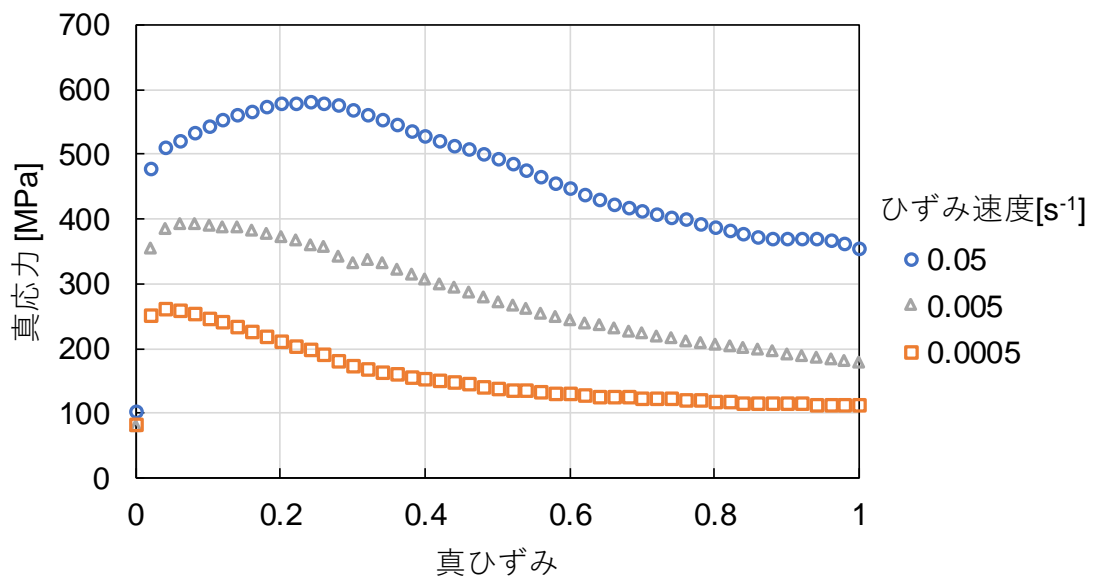


図 6. TMW-4M3 変形抵抗のひずみ速度依存性 (圧縮温度 1223 K)

曲線の最大値とした。また、定常応力は応力軟化域における最小値を採用した。理想的な動的再結晶型の曲線を示している場合には図 6 において真ひずみ 1.0 の時の値が定常応力に一致する。一方、定常応力域で応力振動している場合、これらは加工硬化と動的再結晶による軟化が分離して見えているため、個々のサイクルの極小値のうち最も小さい値を定常応力とみなした^[40]。また、最もひずみ速度の小さい 0.0005 s^{-1} では真ひずみ値が大きくなるにつれて変形抵抗が増加する傾向を示すものがいくつか存在した。これらは、試験時間の増大により圧縮後半で潤滑状態が変化し、摩擦の影響が無視できなくなったものと考えられる。ただし、変形抵抗が増加するよりも前の低ひずみ域で既に定常状態を示していることから、これらに関しても最小応力値を定常応力として用いた。

まず、ピーク応力 (σ_p) および定常応力 (σ_s) の温度依存性を検討した。式(1) 両辺の自然対数をとると、以下の式を得る。

$$\ln \dot{\epsilon} + (Q/R)(1/T) = \ln A + n' \ln \sigma \quad (2)$$

この関係式より、ひずみ速度一定の下で $\ln \sigma$ のアレニウスプロットを評価する事で活性化エネルギーの影響 ($Q/n'R$) を見積もる事が可能である。ピーク応力および定常応力に対するアレニウスプロットを、それぞれ図 7 および図 8 に示す。ひずみ速度 0.05 s^{-1} および 0.005 s^{-1} では全ての温度範囲で一定の傾きを持った直

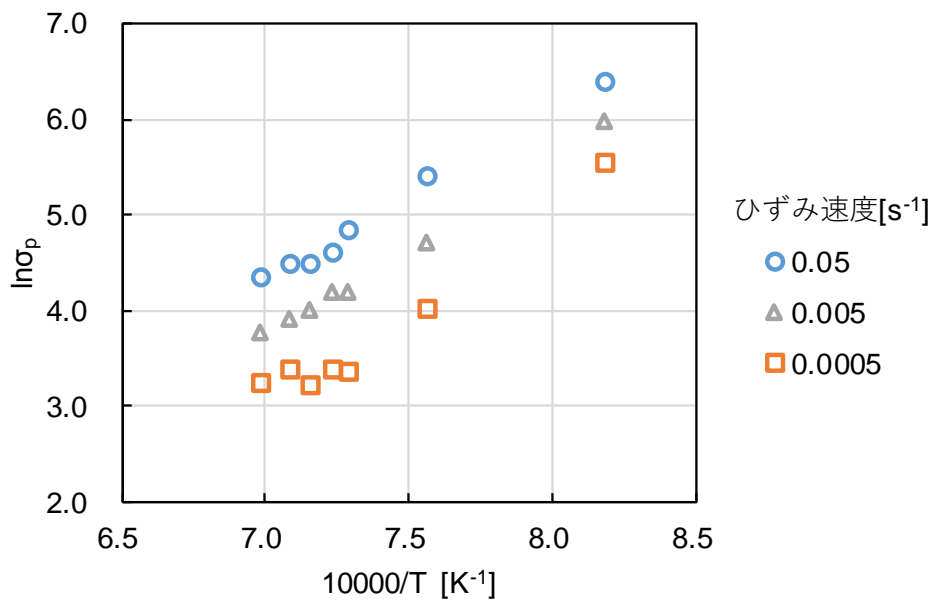


図 7. ピーク応力 σ_p の温度依存性 (アレニウスプロット)

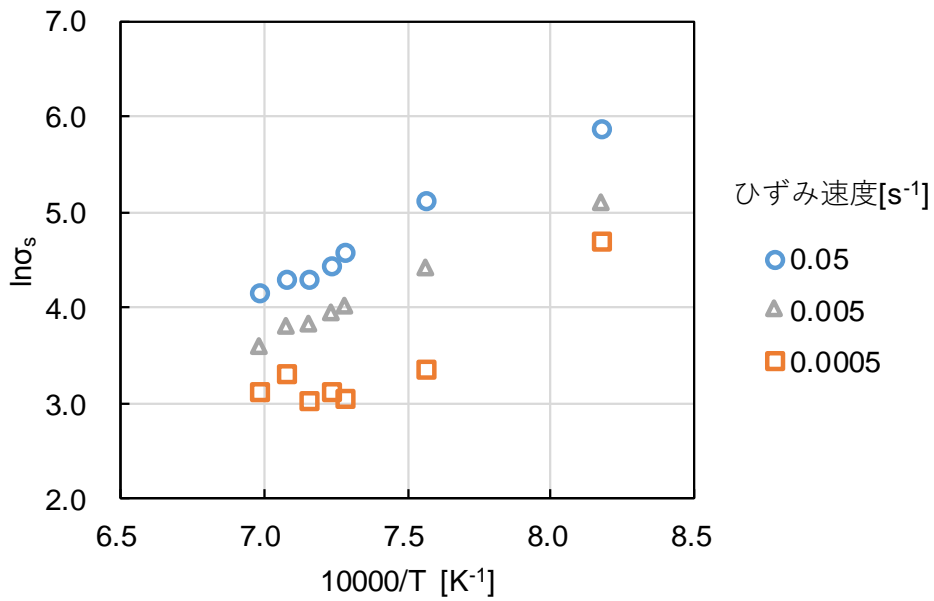


図 8. 定常応力 σ_s の温度依存性 (アレニウスプロット)

線関係を示すことが分かった。しかし、ひずみ速度 0.0005 s^{-1} では温度に対して傾きが変化している。図 7 および図 8 のアレニウスプロットに対して最小自乗法で直線近似した傾きを表 2 に示す。1373K よりも低温域では、ひずみ速度 0.05 s^{-1} や 0.005 s^{-1} の場合と同じオーダーの傾きの直線関係を有しているのに対して、1373K 以上の高温域では傾きが 1 桁小さくなっていることが分かる。傾きの減少は活性化エネルギーの低下と結び付けられる。この領域は特にひずみ速度が小さく、かつ圧縮温度の高い領域である事から、動的回復機構によるものと考えられる。

表 2. 変形抵抗のアレニウスプロットにおける傾き(Q/n'R)

$\dot{\epsilon} [\text{s}^{-1}]$	Q/n'R	
	(σ_p)	(σ_s)
0.05	1779.7	1491.4
0.005	1868.2	1246.8
0.0005 (T < 1373)	2438.4	2160.0
0.0005 (T ≥ 1373)	324.8	291.7

次に、応力指数の n' を検討する。式(2)より、温度一定の条件下では $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln \sigma$ のグラフの傾きから n' の値を評価できる。ピーク応力および定常応力に対する $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln \sigma$ の関係を、それぞれ図 9 および図 10 に示す。また、各温度において最小自乗法で直線近似した傾き n' を表 3 に示す。純金属や合金における応力指数 n' は 3~7 の値が報告される事例が多く、今回の結果も概ね同範囲にある事が分かった^[36]。これら表 2 および表 3 のデータから、各圧縮条件（温度、ひずみ速度）に対するピーク応力および定常応力の活性化エネルギーを評価すると、それぞれ表 4 および表 5 の通りである。一般に、動的再結晶型の高温変形における活性化エネルギーは成分元素の拡散の活性化エネルギーよりも大きな値になる事が知られている。例えば、Ni の自己拡散における活性化エネルギーは 281 kJ/mol、Mo の Ni 中の拡散における活性化エネルギーは 288 kJ/mol である。一方、Ni 基超耐熱合金 Waspaloy の高温変形の活性化エネルギーは σ_p に対して 346 kJ/mol から 468 kJ/mol 程度と報告されている^{[15][16][41][42]}。TMW-4M3 の構成元素では、Al や Ti の Ni 中の体積拡散の活性化エネルギーはおよそ 260 kJ/mol 程度である^{[43][44][45]}。また、Co, Cr, W の体積拡散の活性化エネルギーは 280-310 kJ/mol 程度である^{[43][45]}。TMW-4M3 の高温変形に対する活性化エネルギーはひずみ速度 0.005 s^{-1} および 0.05 s^{-1} の領域では 300 kJ/mol から 800 kJ/mol 程度の値を示しており、Waspaloy と同様に Ni の自己拡散や成分元素の相互拡散における活性化

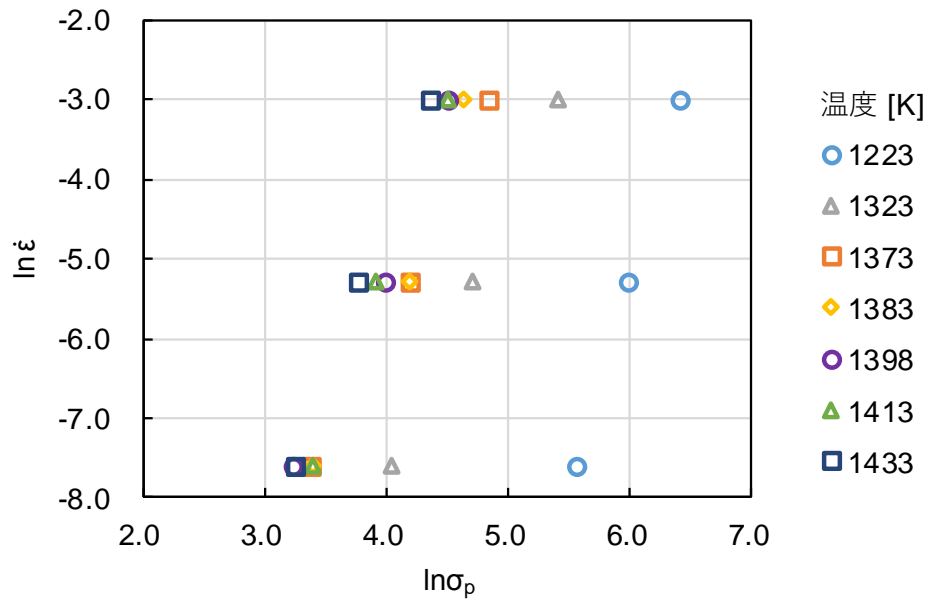


図 9. $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln \sigma_p$ の関係

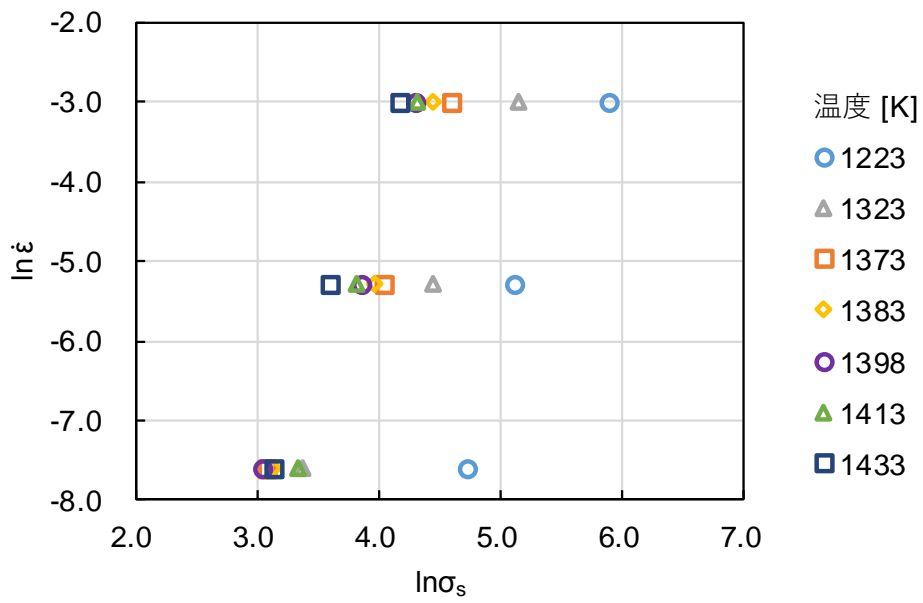


図 10. $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln \sigma_s$ の関係

表 3. $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln \sigma$ の関係における近似直線の傾き(n')

T [K]	n'	
	(σ_p)	(σ_s)
1223	5.395	3.819
1323	3.359	2.576
1373	3.152	2.945
1383	3.641	3.437
1398	3.585	3.573
1413	4.142	4.731
1433	4.171	4.410

表 4. ピーク応力に対する活性化エネルギーQ [kJ/mol]

T [K] \ $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	0.0005	0.005	0.05
1223	1094	838	798
1323	681	522	497
1373	84	485	462
1383	98	566	539
1398	96	557	531
1413	112	643	643
1433	113	648	648

表 5. 定常応力に対する活性化エネルギーQ [kJ/mol]

T [K] \ $\dot{\epsilon}$ [s ⁻¹]	0.0005	0.005	0.05
1223	686	396	474
1323	463	267	319
1373	71	305	365
1383	83	356	426
1398	87	370	443
1413	115	490	587
1433	107	457	547

エネルギーよりも大きな値を示している。これは、動的再結晶によって高温変形が進行していることを示唆している。一方、ひずみ速度 0.0005 s^{-1} では活性化エネルギーが大きく低下しており、動的回復など別の復旧機構が働いている可能性が考えられる。

また、ピーク応力に比べて定常応力に対する活性化エネルギーは小さくなっている。ピーク応力を示すひずみ領域は動的再結晶が部分的にのみ起こっている段階であり、圧縮に伴い導入された転位がまだ多く残存しているため変形に対する抵抗が極大値を示す状態である。一方、定常応力を示すひずみ領域では、ひずみにより導入される転位密度が連続的な動的再結晶によって減少している状態である。炭素鋼の高温変形挙動に関する研究から、動的再結晶過程が促進された条件においては活性化エネルギーが低下する事が知られている^{[46][47]}。ピーク応力と定常応力の比較においても、動的再結晶過程の促進度合いの違いが活性化エネルギーの変化を生じていると考えられる。さらに、ピーク応力から定常応力に移行するには素材にひずみを付与し続ける必要があるが、恒温鍛造では低ひずみ速度で加工するため、一定量の変形を与えるのに要する時間が長くなる。また、素材自体も加熱されて高温であるため実質的な熱処理となり、加工中に γ' 相が固溶およびオストワルド成長する。特に、 γ 粒内に析出している微細な 2 次および 3 次 γ' 相は析出強化機構として重要であるが、1 次 γ' 相と比べてサイ

ズが小さく熱処理の影響を受けやすい。高温保持によって微細な γ' 相の粒子サイズが成長すると、粒子間距離が広がって強度が低下する^[48]。また、固溶した場合にも同様に析出強化量が減少する。このように、定常応力状態はピーク応力時に比べて転位密度の減少や微細 γ' 粒子の粗大化による析出強化量の低下により変形が容易となっている。式(1)に示す通り、活性化エネルギーは変形抵抗と正の相関をもっており、定常応力状態における変形抵抗の減少も活性化エネルギーの低下として表現されているとみなすことができる。

各圧縮条件に対する活性化エネルギーの値を見てみると、同じ圧縮温度ではひずみ速度が $0.05 \text{ s}^{-1} \sim 0.005 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化しても活性化エネルギーは比較的近い値を示しているが、ひずみ速度が同じでも温度が変化すると活性化エネルギーは変化している。全体の傾向として、低温・低ひずみ速度側では活性化エネルギーが大きく、高温・高ひずみ速度になるにつれて徐々に小さくなっている。高温かつ高ひずみ速度では再度活性化エネルギーが上昇する結果も出ているが、これはひずみ速度 0.0005 s^{-1} における流動応力評価値のばらつきが n' を通して影響している可能性がある。いずれにせよ、高温変形に対する活性化エネルギーは圧縮条件に応じて変化しているが、これは TMW-4M3 の γ' 相が温度や時間によって変化する事に起因していると考えられる。温度低下で析出量が増加するため、低温域は高温域よりも変形抵抗が増加し、高温変形の活性化エネルギーを増

加させる可能性がある。また、ひずみ速度 0.0005 s^{-1} の場合には、一定のひずみを与えるまでに必要な加工時間が他のひずみ速度条件に比べて長くなる。加工時間が長いと、その間に γ' 相の成長も進行するため、これも活性化エネルギーを変化させる要因となりうる。このような二相組織における活性化エネルギーの変化は他の合金系でも報告されており、例えば、Ti-6Al-4V において $\alpha+\beta$ の二相組織と β 単相組織を比較した場合、高温変形の活性化エネルギーは $\alpha+\beta$ の時に 400 kJ/mol 程度であるのに対して、 β 単相では 150 kJ/mol 程度である^[49]。これは、 α 相が β 相に比べて変形抵抗の大きな相である事から、二相組織において β 相の変形が α 相の変形に律速され、その影響が活性化エネルギーの増加につながったと考えられる^{[50][51]}。また、TMW-4M3 と組織構成が近い Ni 基超耐熱合金の U720Li でも、温度とひずみ速度の組み合わせによって活性化エネルギーが変化する事例が示されており、TMW-4M3 と同様に低温・低ひずみ速度で大きな活性化エネルギーとなる傾向が報告されている^[52]。

このように、二相組織では評価対象のプロセス条件によって組織構造が変化してしまうため、Z 因子における活性化エネルギーを一意に決めることが難しい。ただし、工業的な観点では、ひずみ速度や温度に対する流動応力の応答を 1 つの変数で整理可能な Z 因子は非常に有用であり、プロセス条件を設定する上で重要な指標となりうる。そこで、図 7 から図 10 のデータに基づき圧縮条件

全体に対してグラフの傾きの平均値から活性化エネルギーを算出し、それをもってピーク応力および定常応力を Z 因子で整理した。式(1)を用いたピーク応力 σ_p および定常応力 σ_s の予測値と実測値の比較をそれぞれ図 11 および図 12 に示す。圧縮温度およびひずみ速度の組み合わせから決まる幅広い Z の範囲に対して、 σ_p および σ_s の予測値は実測値によく一致していることが分かる。また、具体的なモデル式は以下の通りである。

$$[\sigma_p] \quad Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{613.6 \times 10^3}{RT}\right) = 1.07 \times 10^{14} \times \sigma_p^{3.92} , \quad (3)$$

$$[\sigma_s] \quad Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{410.3 \times 10^3}{RT}\right) = 2.19 \times 10^7 \times \sigma_s^{3.64} . \quad (4)$$

評価した圧縮条件範囲に対する活性化エネルギーの平均値は σ_p において 613.6 kJ/mol, σ_s において 410.3 kJ/mol である。

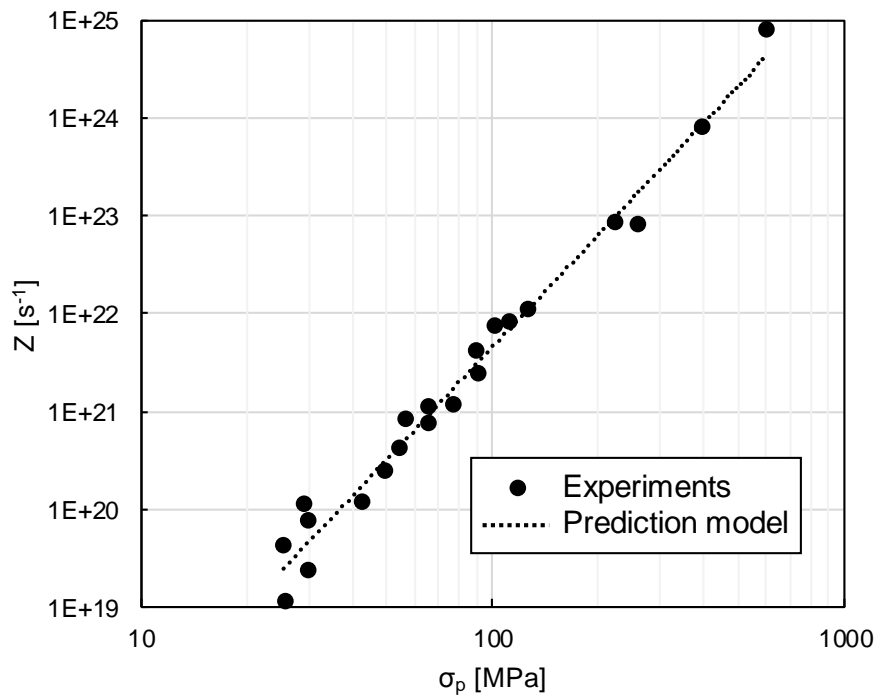


図 11. ピーク応力 σ_p と Z 因子の関係

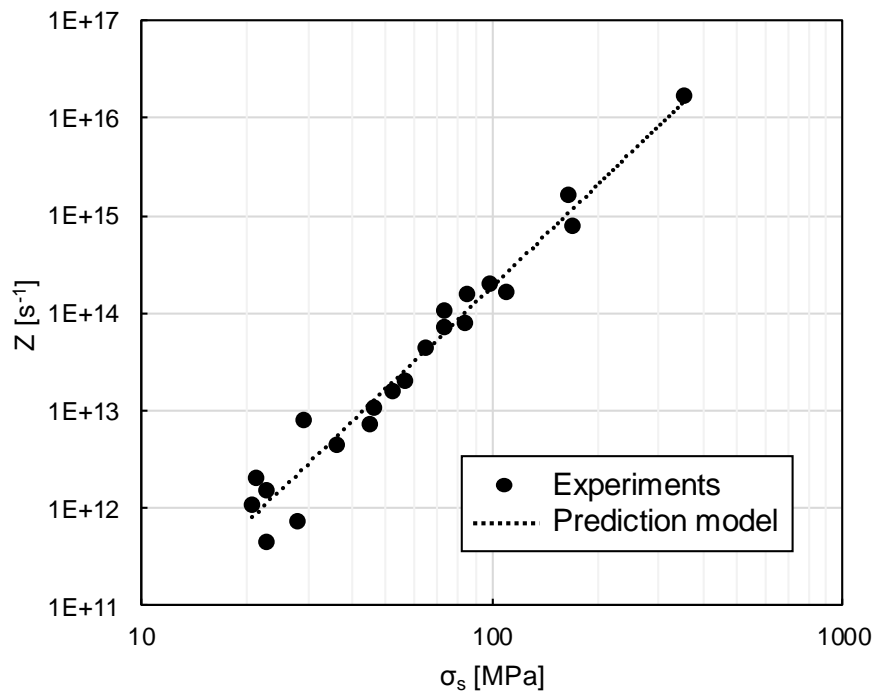


図 12. 定常応力 σ_s と Z 因子の関係

2.3.2 ミクロ組織

圧縮試験後のミクロ組織の一例を図 13 に示す。真ひずみとして 1.4 を付与しており、変形抵抗は定常状態、ミクロ組織は系全体が完全動的再結晶状態になっていると想定される領域である。圧縮温度が高くなるにつれて、動的再結晶後の平均粒径 (D_{DRX} , 動的再結晶粒径) は大きくなり、 γ' 相の析出量は減少していく様子が確認できる。なお、図 13 (f)の圧縮温度 1433 K の条件では、他の圧縮温度に比べて著しく粗粒となったためスケールを変更して表示した。アレニウプロットで評価した D_{DRX} の圧縮温度依存性を図 14 に示す。全圧縮温度域において傾きは一定ではなく、温度が上昇するにつれて徐々に大きくなっていることが分かる。

次に、ひずみ速度と D_{DRX} の関係性の一例を図 15 に示す。ひずみ速度が大きい場合には D_{DRX} は小さく、また、ひずみ速度が小さい場合には D_{DRX} は大きくなっている。各圧縮温度における動的再結晶粒径 D_{DRX} のひずみ速度依存性を図 16 に示す。ひずみ速度の増加に対する D_{DRX} の減少傾向は、両対数グラフにおいて線形関係である事が分かる。ただし、その傾きは圧縮温度が低い場合には小さく、圧縮温度が高くなるにつれて大きくなっている。また、傾きは大きく 3 段階で変化しており、今回の実験条件においては低温域(1373K 以下)、中温域(1383K~1413K)および高温域(1433K)でそれぞれ近い値を示している。これら 3 つの領域

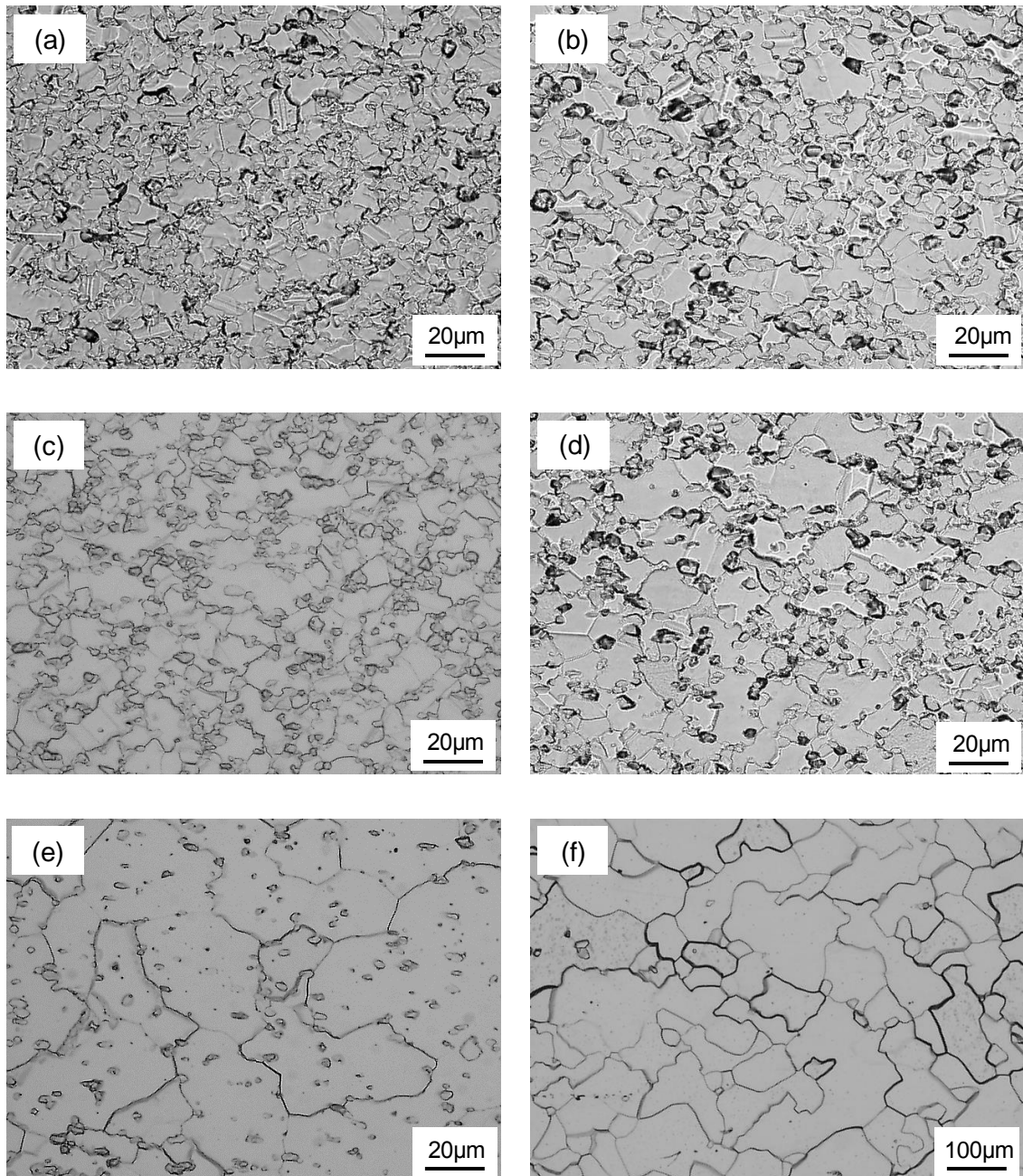


図 13. 圧縮試験後マイクロ組織の圧縮温度依存性（光学顕微鏡写真）；ひずみ速度 0.005 s^{-1} , 真ひずみ 1.4, 圧縮温度(a)1223 K, (b)1373 K, (c)1383 K, (d)1398 K, (e)1413 K, (f)1433 K（1433K のみスケール変更）

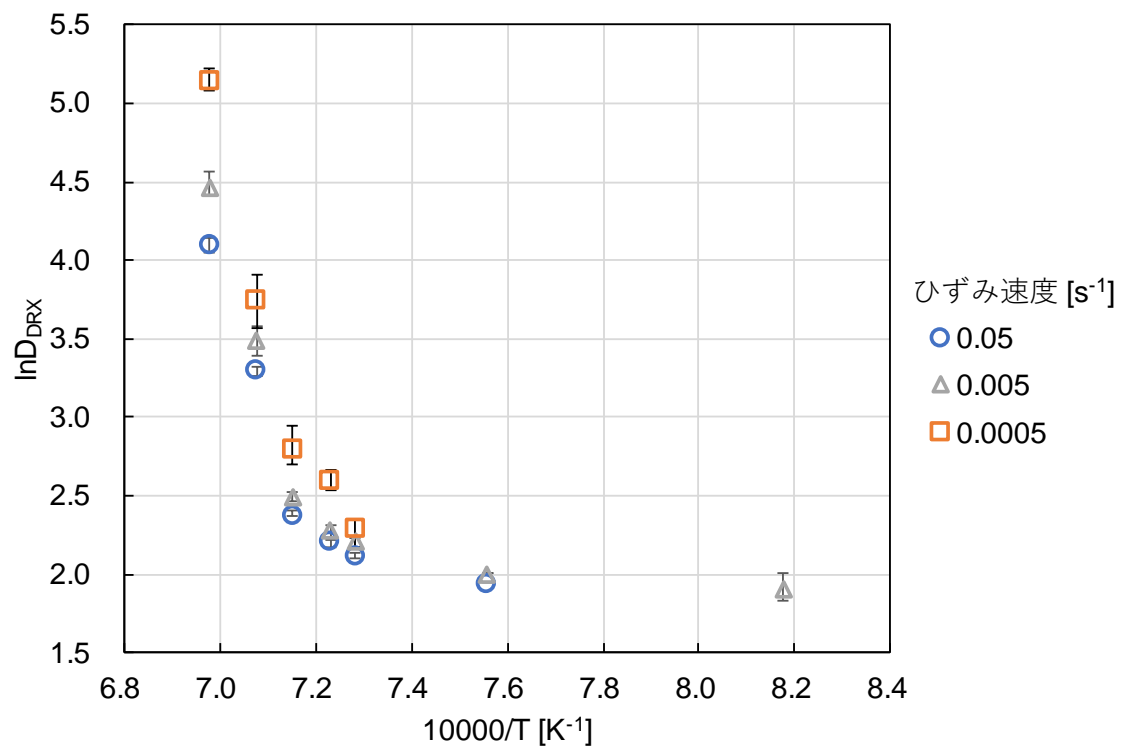


図 14. 動的再結晶粒径 D_{DRX} の圧縮温度依存性 (アレニウスプロット)

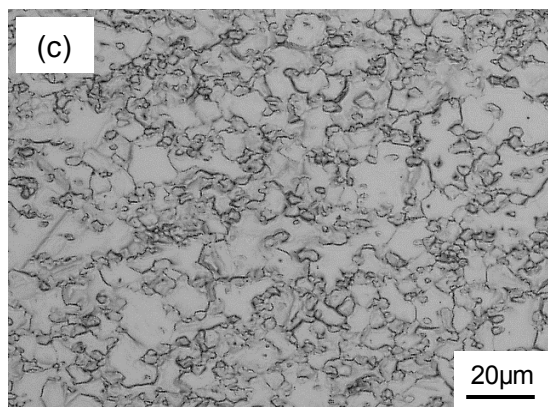
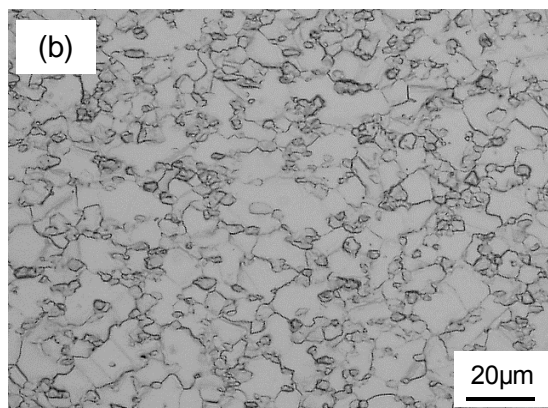
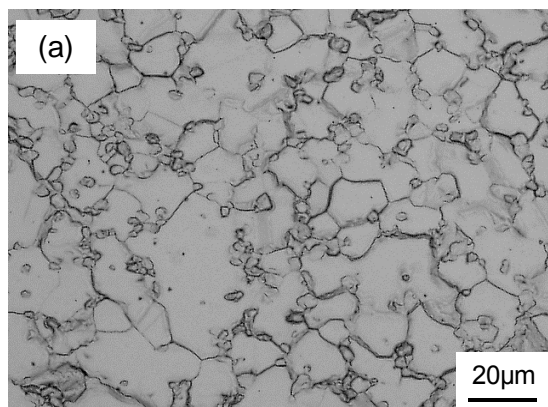


図 15. 圧縮試験後マイクロ組織のひずみ速度依存性 (光学顕微鏡写真) ; 圧縮温度 1383 K, 真ひずみ 1.4, ひずみ速度は (a) 0.0005 s^{-1} , (b) 0.005 s^{-1} , (c) 0.05 s^{-1}

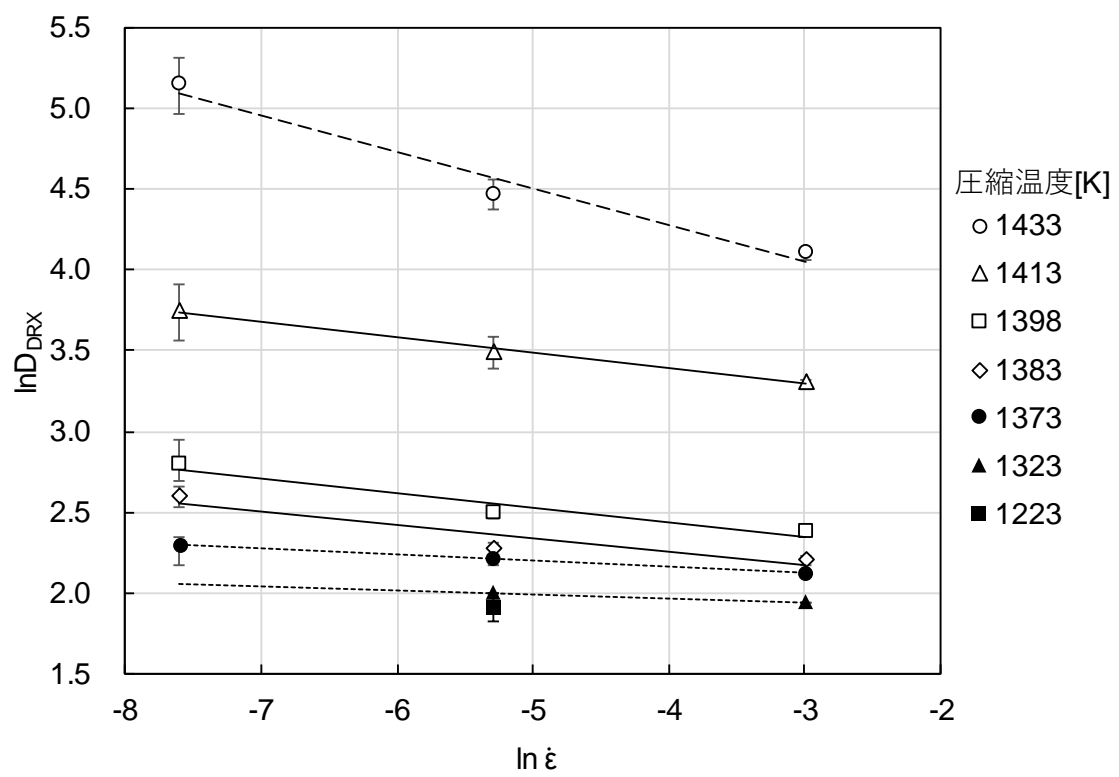


図 16. 動的再結晶粒径 D_{DRX} のひずみ速度依存性

における圧縮後マイクロ組織の EBSD 解析結果の例（圧縮温度 1323K, 1383K および 1433K）をそれぞれ図 17, 図 18 および図 19 に示す。図 13 と同様に、最も粗粒となる図 19（圧縮温度 1433 K）のみスケールを変更した。いずれの条件においても γ 相は全体的に等軸的かつ混粒組織である。また、隣接する結晶粒同士の結晶方位はランダムに分布しており、それぞれが高角粒界で囲まれている。さらに、結晶粒の方位分散（Grain Orientation Spread, GOS）は系全体で一様ではなく、局所的に GOS 値が高い領域や低い領域が分布している。従って、これらは不連続動的再結晶組織であると考えられる。ただし、結晶粒サイズが比較的大きく、かつ GOS 値が小さいものがいくつか存在しており、圧縮後の冷却過程における準動的再結晶組織や静的再結晶組織が混在している可能性がある。一方、ひずみ速度 0.0005s^{-1} で圧縮温度が高い条件では、いくつか粗大で扁平な結晶粒が確認された（図 20）。扁平結晶粒の GOS は周囲の結晶粒に比べて極端に大きな値を示しており、ひずみが蓄積されている状態であることが分かる。これらは動的回復によって動的再結晶せずに残っている結晶粒と考えられ、図 7 や図 8 で見られた活性化エネルギーの低下を引き起こしたと想定される。同じ視野に対する局所方位差（Kernel Average Misorientation, KAM）を図 21 に示す。扁平結晶粒において粒内 γ' 相周囲の KAM 値が大きくなっており、ひずみが集中している傾向が見られる。一方、粒界近傍は粒内に比べて KAM 値が小さい。KAM

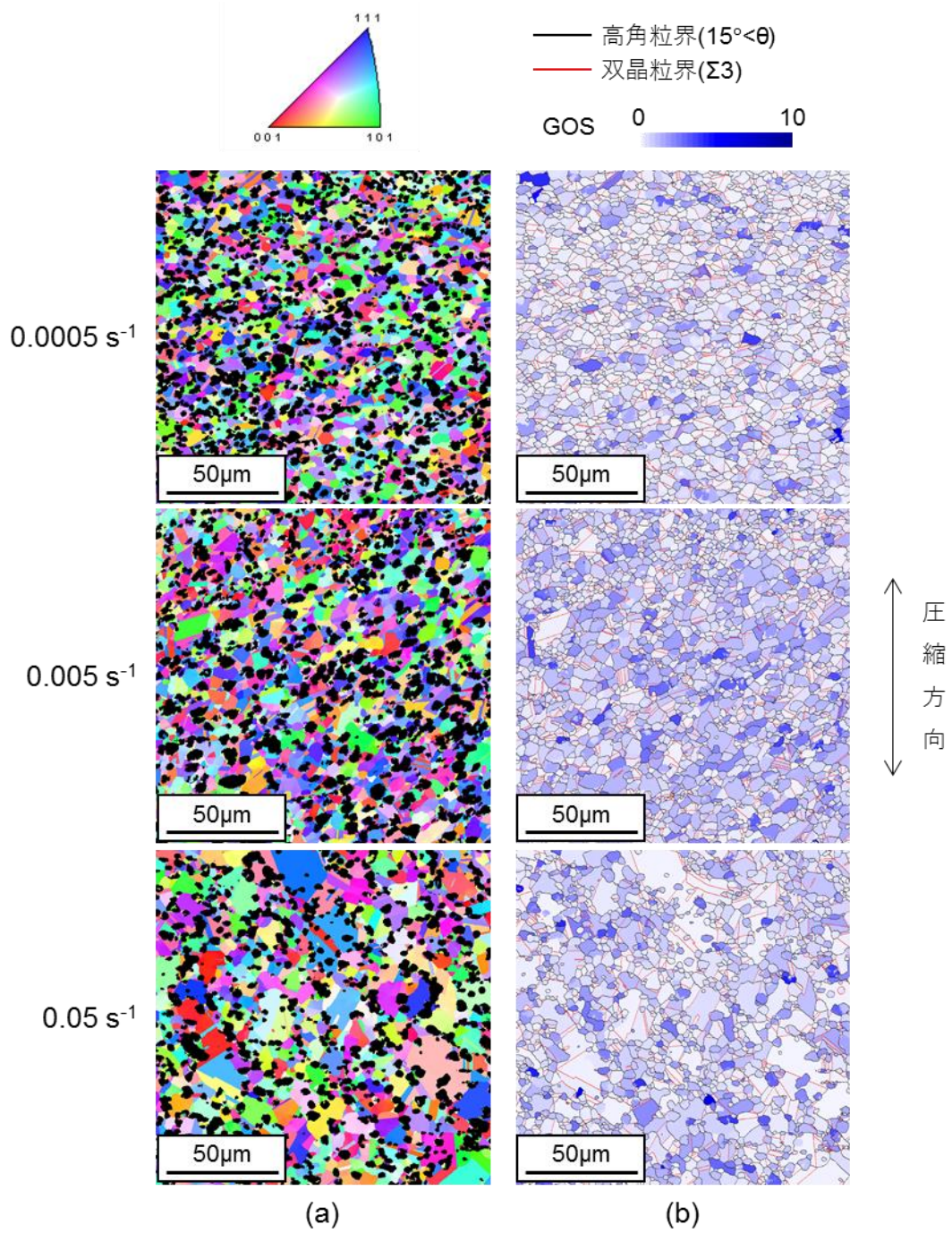


図 17. TMW-4M3 の 1323K 圧縮後マイクロ組織(真ひずみ 1.4): (a) IPF マップ(黒点は γ' 相), (b) GOS+GB マップ

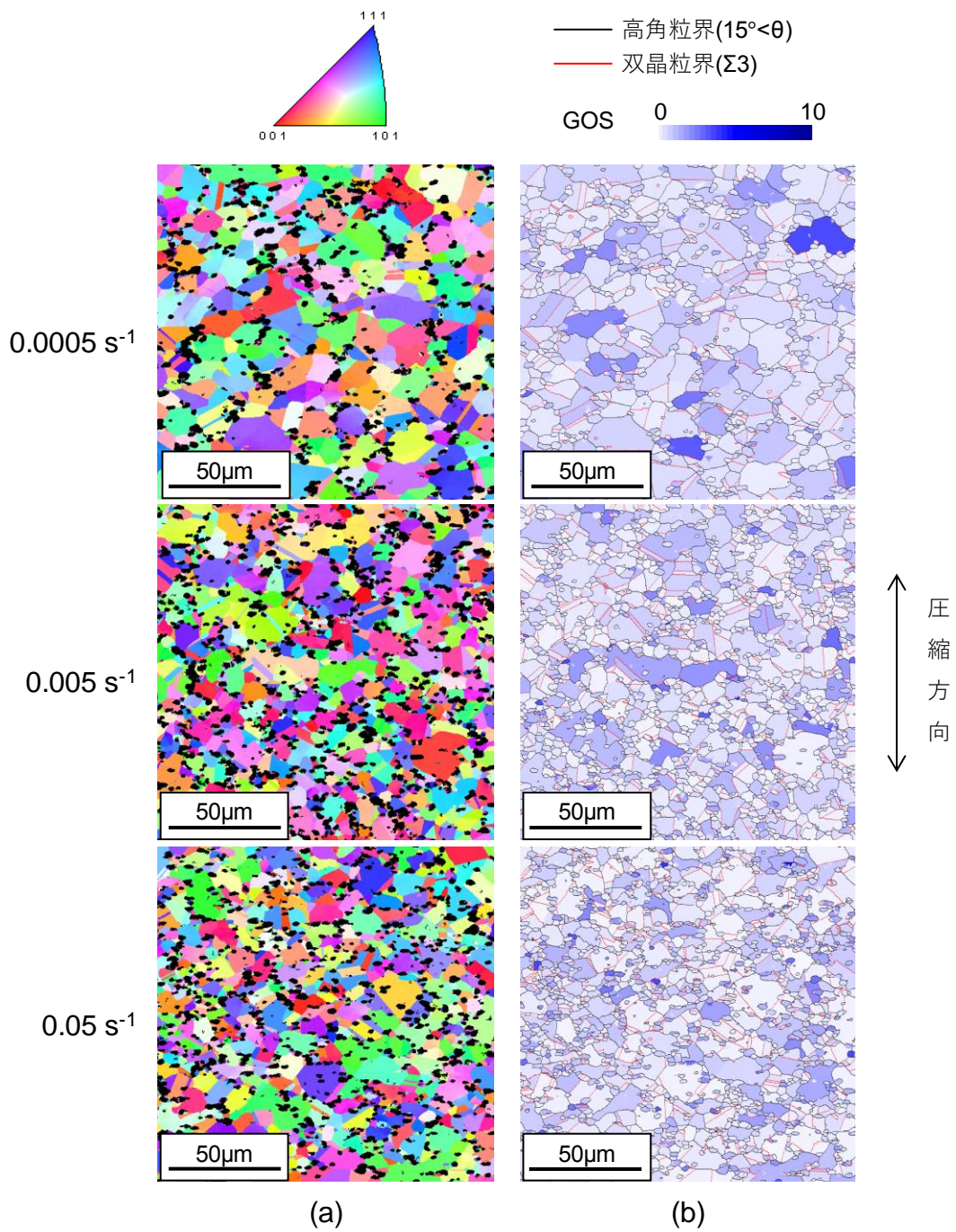


図 18. TMW-4M3 の 1383K 圧縮後マイクロ組織(真ひずみ 1.4): (a) IPF マップ(黒点は γ' 相), (b) GOS+GB マップ

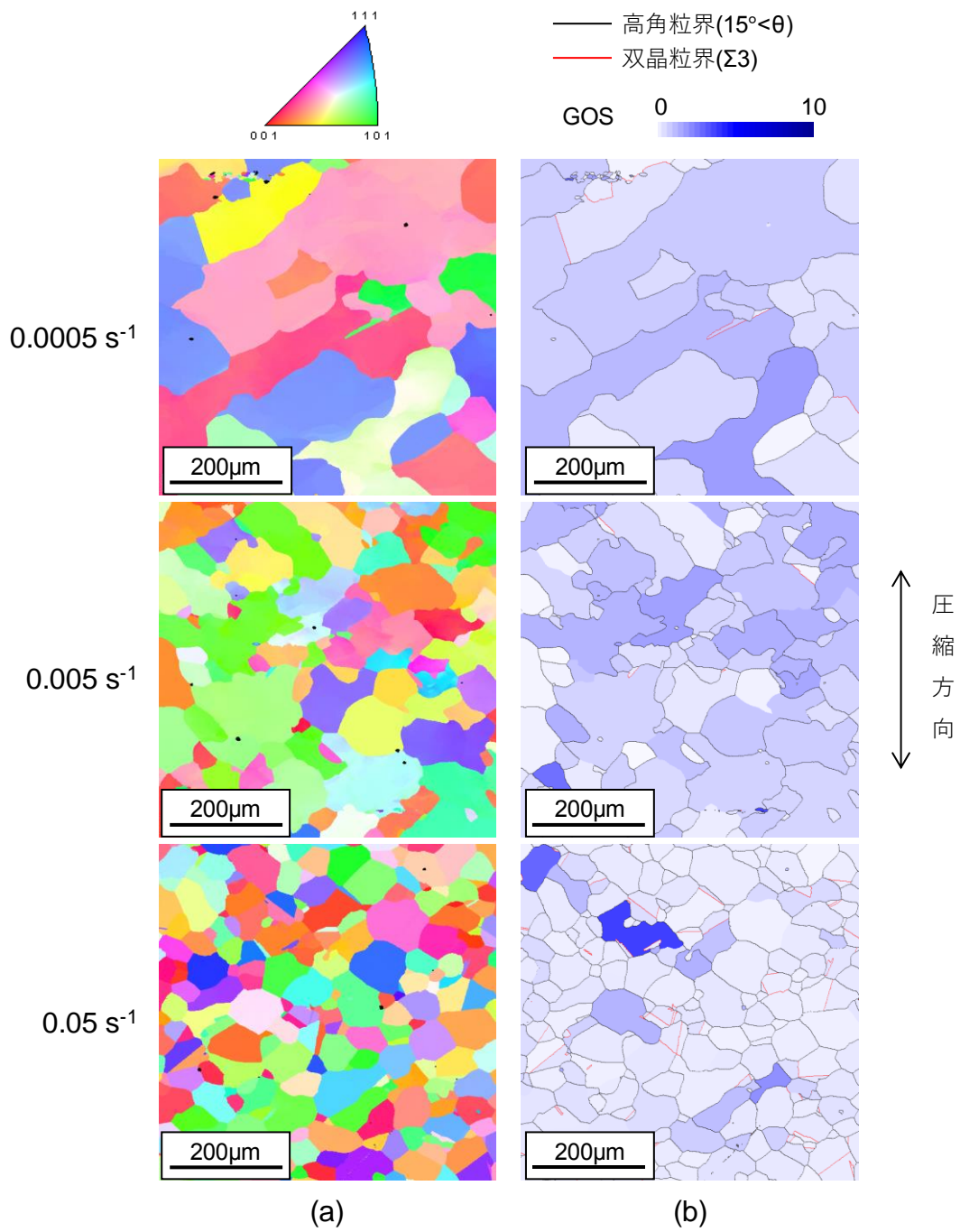


図 19. TMW-4M3 の 1433K 圧縮後マイクロ組織(真ひずみ 1.4): (a) IPF マップ(黒点は γ' 相), (b) GOS+GB マップ (図 17 および図 18 とスケール変更)

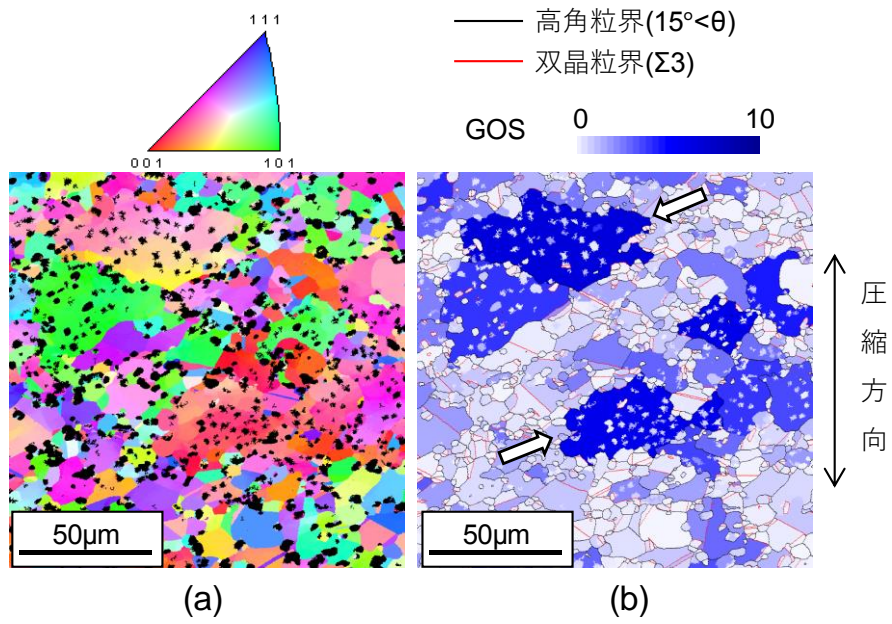


図 20. ひずみ速度 0.0005s^{-1} , 1398K 圧縮後マイクロ組織における扁平結晶粒(真ひずみ 1.4): (a) IPF マップ(黒点は γ' 相), (b) GOS+GB マップ

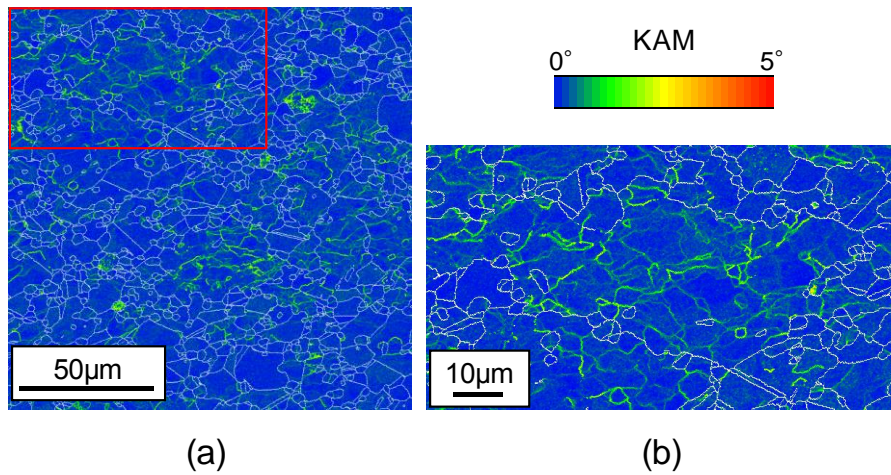


図 21. ひずみ速度 0.0005s^{-1} , 1398K 圧縮後マイクロ組織における KAM マップ(真ひずみ 1.4): (a) 図 20 と同視野, (b)扁平粒近傍の拡大図 ((a)赤枠部)

値が大ききな部分は同時に γ' 相も存在しているため、ひずみエネルギーの小さな結晶粒が隣接しているにも関わらず、ピン止め効果により粒界移動が妨げられていると考えられる。

動的再結晶後の平均粒径 D_{DRX} は、一般に Z 因子を用いて以下の式で整理できる。

$$D_{\text{DRX}} = A_{\text{DRX}} Z^{-n_{\text{DRX}}} , \quad (5)$$

ここで、 A_{DRX} および n_{DRX} は合金ごとの定数である。式(5)は例えば高 Z 条件、すなわち、低温かつ高ひずみ速度条件で圧縮した場合に D_{DRX} が小さくなる事を示している。図 11 や図 12 で示した通り、 Z 因子は材料に作用する流動応力に対応した値である。従って、高 Z 条件では大きな流動応力により転位密度が高くなり、再結晶の核生成が促進されることで細粒組織がもたらされると考えられる。恒温鍛造の工程設計では主要なプロセス条件である鍛造温度とひずみ速度から定まる Z 値を基に、式(5)を用いる事で鍛造後の結晶粒径を予測することが出来る。そこで、式(5)に基づいて TMW-4M3 の鍛造組織予測モデルを検討した。なお、ビレットからタービンディスクへの恒温鍛造工程では、材料全体にひずみ 1.0 を超える十分な変形が与えられるため、完全動的再結晶状態を前提として、 Z 因子は定常応力 σ_s に対応する活性化エネルギーおよび材料定数で評価した。TMW-4M3 の圧縮試験後の D_{DRX} と圧縮条件から決まる Z 因子の関係を図 22 に

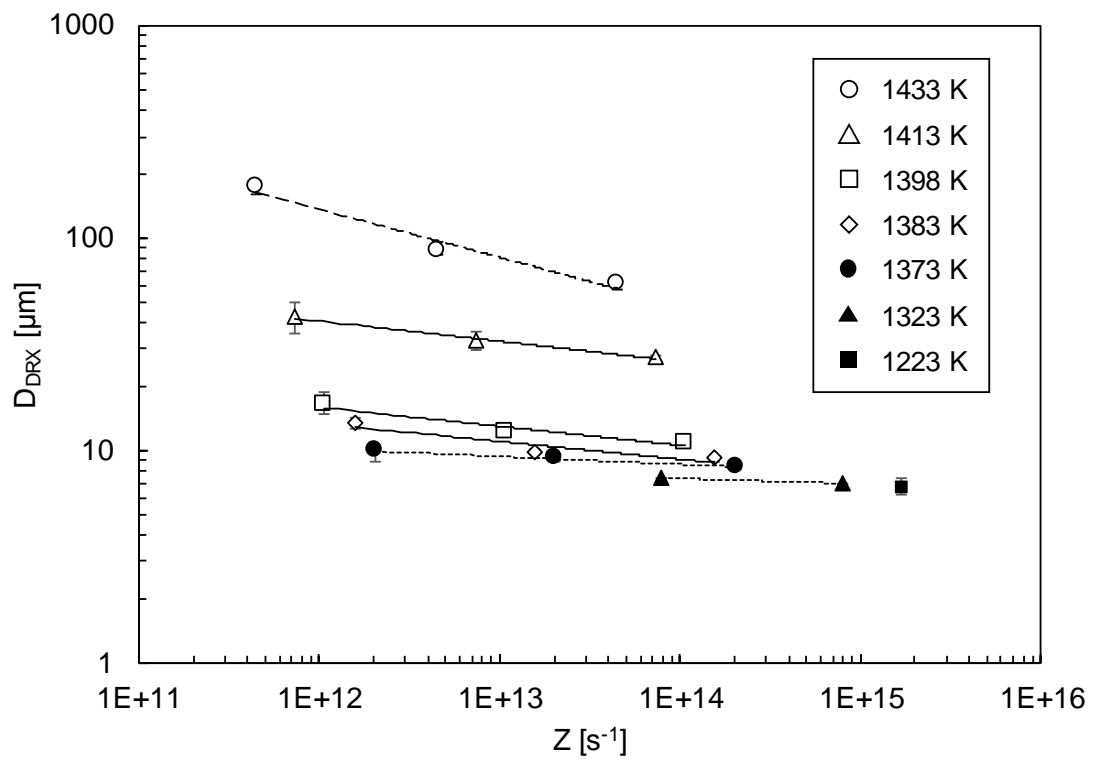


図 22. 圧縮試験後の Z と D_{DRX} の関係 (エラーバーは標準誤差)

示す。一般に、合金系に対して式(5)は一意に決まるため、図 22 の両対数グラフにおいてデータ点が一つの直線状に並ぶはずである。しかし、TMW-4M3 では、直線関係が圧縮温度に依存する結果となった。つまり、同じ Z 条件で恒温鍛造しても、鍛造温度が異なると動的再結晶粒径が変化する事を示している。これは、動的再結晶後の組織がピン止め相である γ' 相の影響を受けた結果と考えられる。Waspaloy では γ' 相の有無によって、 D_{DRX} と Z の関係が大きく変わる事が報告されている^[16]。ただし、 γ' 相の影響を定量的に評価した事例は報告されておらず、 γ' 相存在下での鍛造プロセスを予測する場合においては、これらを反映した予測モデルが求められる。図 22 における直線の傾きは図 16 と同様の特徴を持つことから、 D_{DRX} と Z の関係を以下の 3 つに分類した。

領域 1 : 1373 K 以下の低温域

領域 2 : 1383 K から 1413K 付近の中温域

領域 3 : 1433 K 以上の高温域

図 22 において領域 1 は直線の傾きが最も小さい。また、温度に対する依存性も小さく、従来通り Z 条件のみで D_{DRX} を整理しても十分良い予測になっている領域である。一方、領域 2 は領域 1 に比べて傾きが大きい。また、同一の Z 条件で圧縮した場合に D_{DRX} の差が明確に現れており、Z 以外の温度依存性が無視できない。最後に、領域 3 は領域 1 や領域 2 に比べて傾きが最も大きく、 D_{DRX} も

大きな値を示している。

ここで、ピン止め効果を有する γ' 相の分散による結晶粒成長の変化を以下に示す Smith-Zener 式で評価した^[53]。

$$\bar{R} = a \frac{\bar{r}}{f^b}, \quad (6)$$

上式において、 \bar{R} は平均結晶粒半径、 f は分散粒子の相分率、 \bar{r} は分散粒子の平均半径であり、不動分散粒子の仮定の下では $a = 4/3$ 、 $b = 1$ が同定されている。また、様々な修正式も提案されている^{[54][55][56][57][58][59][60][61]}。圧縮試験後の γ' 相の平均粒子半径および相分率の傾向を図 23 に示す。ここでは圧縮後の冷却過程で析出した微細 γ' 相の影響を排除するため、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以上の γ' 相のみを評価した。 γ' 相分率は圧縮温度が高温になるにつれて減少する。一方、各圧縮温度に対してひずみ速度が小さいほど平均粒子半径は大きくなる。ただし、その変化量は小さく、どの圧縮温度条件でも $1.7 \mu\text{m}$ 前後である。次に、各圧縮条件での \bar{R}/\bar{r} と f の関係を図 24 に示す。平均結晶粒半径は $\bar{R} = D_{\text{DRX}}/2$ で計算した。マイクロ組織が式(6)に従う場合、図 24 は右下がりの直線を示し、切片と傾きからそれぞれ a および b を算出できる。1373K 以下では、同じ圧縮温度 (γ' 相分率) に対してひずみ速度の違いによる \bar{R}/\bar{r} の変化は小さく、式(6)を用いても十分整理できる。しかし、1383K 以上の温度域では式(6)だけでは整理できず、ひずみ速度の影響を考慮する必要がある。また、図 21 で示したように γ' 相の周囲はひずみが集中す

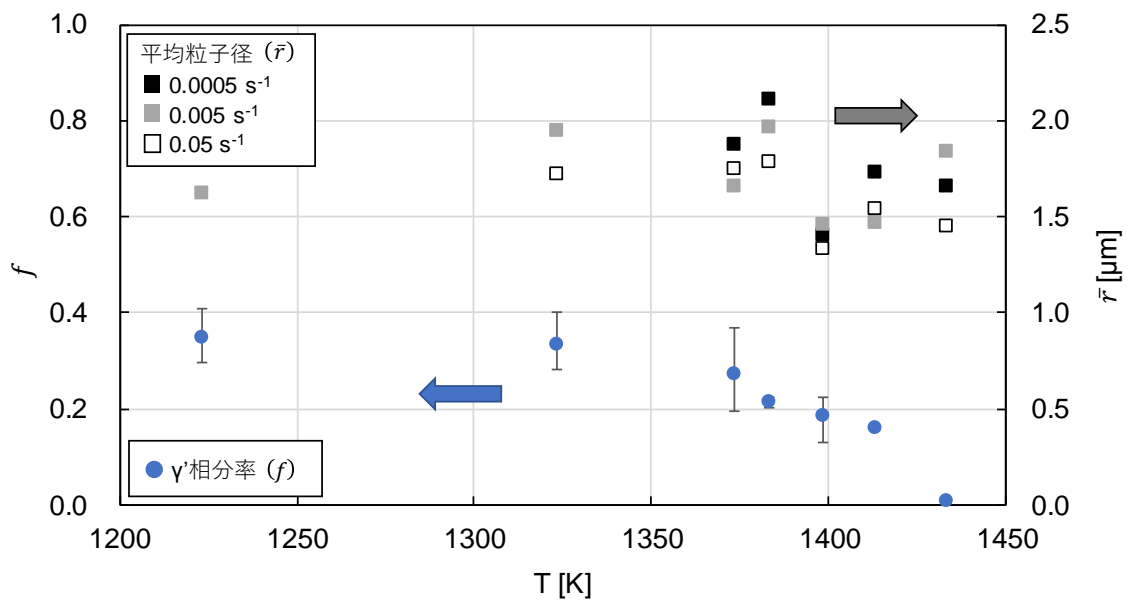


図 23. 圧縮試験後の γ' 相の相分率 f (左軸) と平均粒子径 \bar{r} (右軸)
(エラーバーは値の範囲)

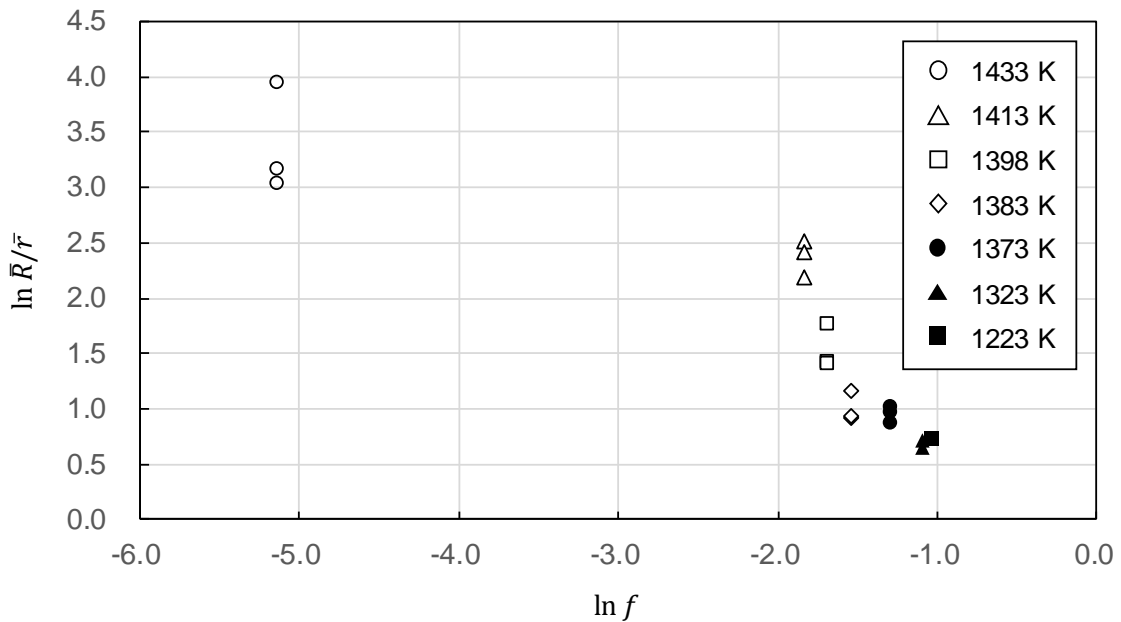


図 24. 圧縮試験後の \bar{R}/\bar{r} と f の関係

るため再結晶核生成サイトとして寄与するが、高温かつ低ひずみ速度では γ' 相の数が低下するため核生成サイトも減少する。これは動的再結晶組織の粗粒化に影響する因子である。 γ' 相の平均粒子間距離 \bar{d}_{int} について、 D_{DRX} との比率 $D_{\text{drx}}/\bar{d}_{\text{int}}$ および温度依存性を図 25 に示す。 $D_{\text{DRX}}/\bar{d}_{\text{int}} = 2$ を超えたあたりから、ひずみ速度の違いによる D_{DRX} の影響が大きくなっている。1433K では γ' 相がほとんど析出しておらず、動的再結晶組織の粗大化が顕著であり、 $D_{\text{drx}}/\bar{d}_{\text{int}}$ が 1 よりも小さくなっている。

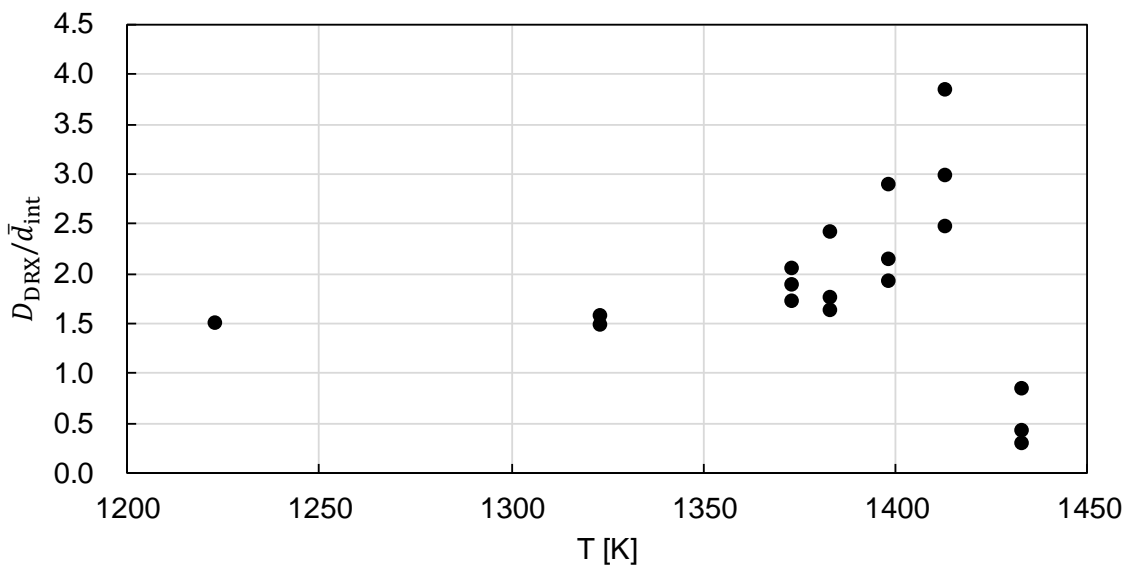


図 25. 動的再結晶粒径と γ' 相平均粒子間距離の比 $D_{\text{drx}}/\bar{d}_{\text{int}}$ と温度依存性

2.3.3 ピン止め効果を考慮した再結晶組織予測モデル

ここまでの検討結果から、図 22 において分類した 3 つの領域は以下のような組織形成過程になっていると考えられる。

領域 1 : ピン止め効果が支配的

領域 2 : ひずみ速度依存性が支配的 (ただし, ピン止め効果が影響)

領域 3 : ひずみ速度依存性が支配的

領域 1 は γ' 相の析出量が多いため、図 24 に示した通り Smith-Zener 式で整理できると考えられる。ただし、図 22 に示す通り、わずかではあるが Z 因子に対する依存性が確認できる。鍛造工程設計ではひずみ速度による影響を無視する事はできないので、領域 1 に対しては式(5)に基づく単一のモデル式で表現する事とした。図 22 における両対数グラフのデータプロットに対して、最小自乗法による最適解を評価した結果、領域 1 のモデル式として以下の式を得た。

$$D_{\text{DRX}} = 51.4 \times Z^{-0.0577} , \quad (7)$$

次に、ピン止め効果が寄与しない領域 3 を考える。こちらは、ひずみ速度依存性を有する。また、従来の単相組織における動的再結晶過程と同等の組織変化を示していると考えられる。そこで、 γ 単相となる他の温度域にも適用できるように、式(5)に基づき Z を用いて一般化した予測式を評価した結果、以下の式を得た。

$$D_{\text{DRX}} = 72403 \times Z^{-0.227} , \quad (8)$$

最後に、ひずみ速度依存性が支配的だが、ピン止め効果の影響が無視できない領域 2 を検討する。ここでは、Z 因子による影響とピン止め効果による影響を両方取り入れた予測式を構築する必要がある。まず、式(5)の両辺の自然対数を考える事で、以下の式を得る。

$$\ln D_{\text{DRX}} = \ln A_{\text{DRX}} - n_{\text{DRX}} \ln Z . \quad (9)$$

図 22 において、各圧縮温度では式(9)に示す直線関係がそれぞれで成り立っている。また、圧縮温度が変化するにつれて直線がわずかに傾きを変えながら粗粒側に推移している。そこで、式(9)における $\ln A_{\text{DRX}}$ や n_{DRX} の γ' 相分率に対する依存性を評価した。結果を図 26 および図 27 に示す。 $\ln A_{\text{DRX}}$ は f の 2 次式で、 n_{DRX} は f の 1 次式で以下の様に整理できる。

$$\ln A_{\text{DRX}} = 590.4 \times f^2 - 247.3 \times f + 30.8 , \quad (10)$$

$$n_{\text{DRX}} = -0.219 \times f + 0.131 , \quad (11)$$

式(7)-(11)を用いて評価した D_{DRX} の予測値と実測値の比較を図 28 に示す。Z 因子だけでなく γ' 相によるピン止め効果を同時に評価する事で、幅広い圧縮条件に対して精度よく D_{DRX} を予測する事が出来ている。予測誤差は平均粒径で 12%

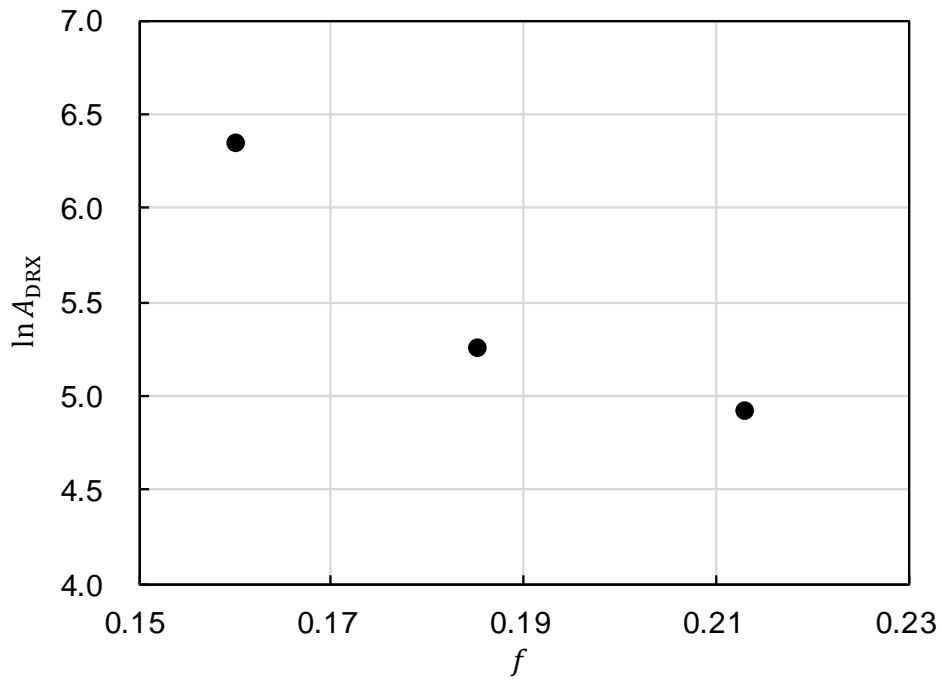


図 26. $\ln A_{\text{DRX}}$ の γ' 相分率依存性

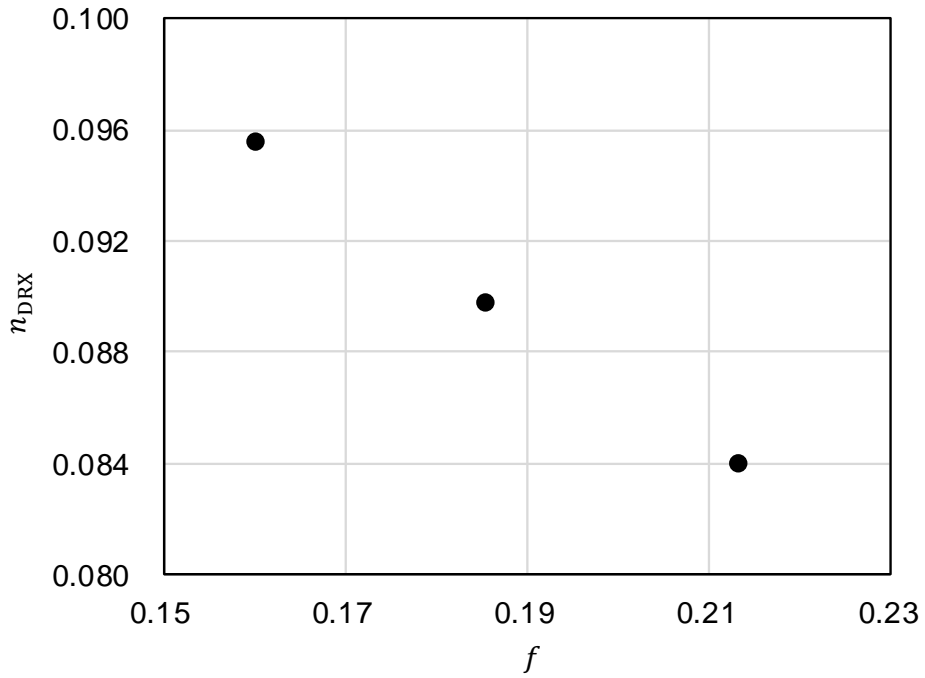


図 27. n_{DRX} の γ' 相分率依存性

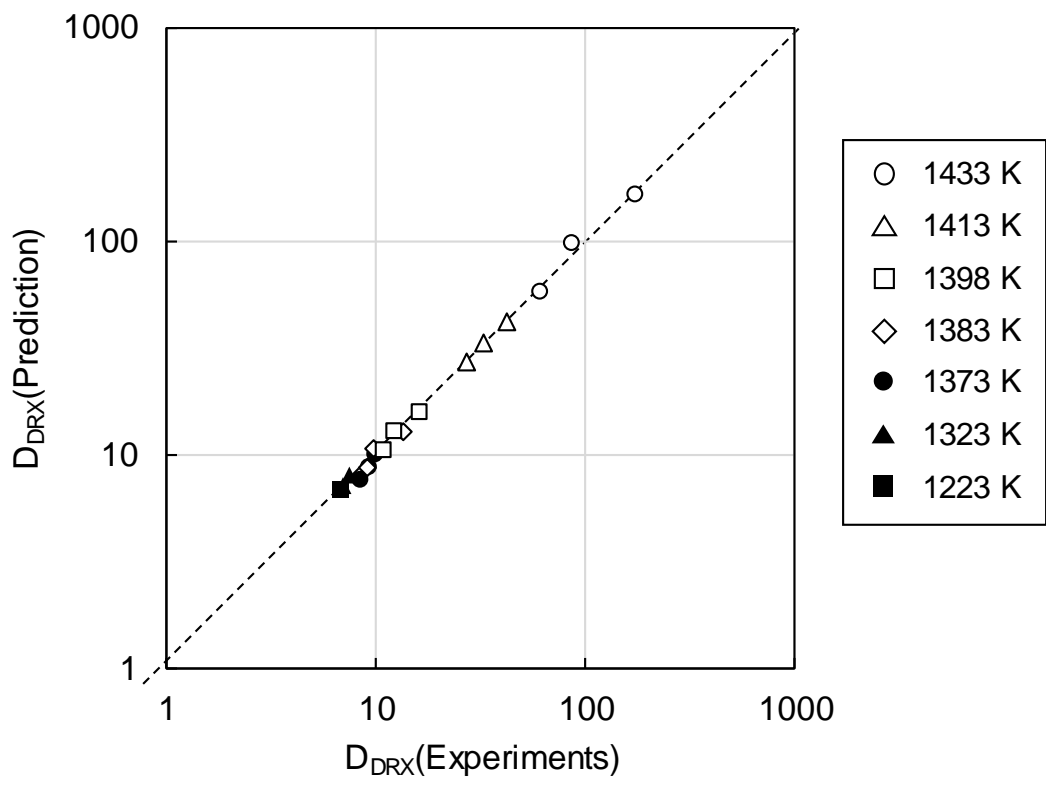


図 28. ピン止め効果を考慮した動的再結晶粒径予測モデルの計算精度

以内、粒度番号で 0.3 以内に収まっており、実際の鍛造工程に対するプロセス設計において十分な精度である。

動的再結晶過程に対するピン止め効果の影響が無視できない系において、恒温鍛造条件下での D_{DRX} と Z 因子の関係は最終的に以下の形でまとめられる。

$$D_{\text{DRX}} = A_{\text{DRX}}(f)Z^{-n_{\text{DRX}}(f)} . \quad (12)$$

従来の定常的な組織構成に対するモデル式(5)とは異なり、材料定数である A_{DRX} および n_{DRX} に γ' 相分率依存性を導入した。また、ピン止め効果の寄与の違いから、式(12)は以下の 3 つに分類できる。

領域 1 : ピン止め効果が支配的

$$A_{\text{DRX}} = A_1, n_{\text{DRX}} = n_1 . \quad (13)$$

領域 2 : ひずみ速度依存性が支配的 (ただし、ピン止め効果が影響)

$$\ln A_{\text{DRX}} = A_2 f^2 + A_2' f + A_2'', n_{\text{DRX}} = n_2 f + n_2' . \quad (14)$$

領域 3 : ひずみ速度依存性が支配的

$$A_{\text{DRX}} = A_3, n_{\text{DRX}} = n_3 . \quad (15)$$

ここで、式(12)を展開すると以下の式を得る。

$$D_{\text{DRX}} = A_{\text{DRX}}(f)\dot{\epsilon}^{-n_{\text{DRX}}(f)} \exp\left(-\frac{n_{\text{DRX}}(f)Q}{RT}\right) . \quad (16)$$

式(16)から，領域 1, 2, 3 は指数 n の変化に対応して，それぞれ活性化エネルギーの異なる組織変化過程であると理解できる。

2.4 まとめ

ピン止め効果を持つ析出強化相を従来材よりも多く含む高強度超耐熱合金 TMW-4M3 において、製造性と組織制御の両面を考慮した鍛造工程のプロセス設計を効率良く進めるための組織予測モデルを検討した。

恒温鍛造を模擬した圧縮試験から、TMW-4M3 は動的再結晶型の変形抵抗を示すことが分かった。ただし、特にひずみ速度の小さい 0.0005 s^{-1} の条件では、1373K 以上の高温において動的回復型に変化する事が分かった。また、変形抵抗曲線のピーク応力および定常応力は Z 因子の指数関数で表現可能であり、高温変形の活性化エネルギーはピーク応力域に比べて定常応力域で低下する事が分かった。

さらに、動的再結晶後の平均粒径は Z 因子とピン止め効果を有する γ' 相分率の両方に依存する事が分かった。材料定数に γ' 相分率の依存性を導入する事で構築した予測モデルにより、動的再結晶粒径を誤差 12%以内（粒度番号で 0.3 以内）の精度で評価できることが分かった。これにより、恒温鍛造のひずみ速度と鍛造温度から再結晶組織を見積もる事が可能となり、プロセス条件の事前検討を効率的に進める事ができる。実際の恒温鍛造プロセスではひずみ速度や材料温度が常に一定ではなく、プロセスの序盤や終盤で変化する場合がある。このような Z 因子および温度の変動プロセスに対する組織予測モデルの確立が今後の課題として挙げられる。

第3章 母相/析出相間の界面エネルギー評価

本章では、 γ' 相の析出過程予測において重要な物性値である γ 相と γ' 相間の界面エネルギー (γ/γ' 界面エネルギー) 評価を目的として、TMW-4M3 における γ' 相の成長挙動および熱力学モデルに基づく界面エネルギー予測手法について論じる。

3.1 研究背景

恒温鍛造工程で結晶粒径を所望のサイズに制御した後、熱処理工程では γ 粒内においてサブミクロンオーダーの 2 次および 3 次 γ' 相を析出させて、TMW-4M3 の強度特性を更に向上させる必要がある。 γ' 相の析出過程は核生成および成長挙動によって構成されるが、これらの組織化過程は γ 相と γ' 相の界面エネルギーに大きく依存している。例えば核生成においては、界面エネルギーが小さい方が大きな核生成頻度が得られる。その一方、成長過程では界面エネルギーが小さいと成長速度が低下する。そのため、 γ' 相の析出過程を予測する場合には、 γ 相と γ' 相の間の界面エネルギー (γ/γ' 界面エネルギー) を正確に把握しておくことが重要である。

界面エネルギーの測定方法に関してはいくつかの手法が提案されているが、

固相界面においては直接測定が困難である。そのため、組織変化に基づく間接的な評価や、第一原理計算および分子動力学計算などの理論計算により求められる事が多い^{[62][63][64][65][66]}。 γ' 相析出型の合金系においては、様々な二元系 Ni 基合金で γ' 相の粗大化過程から界面エネルギーを評価した事例が報告されている^[67]。ただし、多元系の実用合金においては成長挙動の評価に留まっている事が多く、界面エネルギーの評価事例は少ない^{[30][68][69][70]}。また、粗大化過程における粒子サイズ分布 (Particle Size Distribution, PSD) は、同じ γ' 相析出型であっても合金系によって様々な傾向を示す^[67]。そのため、TMW-4M3 の組織予測モデルを構築するにあたって、 γ' 相の成長挙動を解析し、 γ/γ' 界面エネルギーを評価する事とした。

3.2 実験方法

TMW-4M3 の鍛造材から割出した丸棒試験片 ($\phi 14 \times 10L$) を用いて熱処理試験を行った。表 6 に素材の組成分析値を示す。この試験片を 1473 K で 4 時間保持して γ' 相を完全固溶させた後に、1373 K, 1393 K および 1413 K の 3 水準の温度でそれぞれ 2 時間, 8 時間, 24 時間および 48 時間の時効処理を行って空冷した。冷却後の試験片は L/2 位置の横断面で切断して、コロイダルシリカを用いた研磨とカーリング液による化学腐食で γ' 相を除去した。走査型電子顕微鏡

(Scanning Electron Microscope, SEM)によるマイクロ組織観察と Image-Pro Plus による画像解析を併用する事で、各熱処理条件での γ' 相のサイズ分布を定量的に評価した^[38]。

表 6. TMW-4M3 組成 [wt%]

Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
Bal.	24.68	12.99	2.79	1.13	6.10	2.27	0.017	0.014	0.036

3.3 結果と考察

3.3.1 γ' 相の粗大化挙動

時効処理で得られた TMW-4M3 ミクロ組織の SEM 像を図 29 に示す。 γ 粒内を観察しており、 γ' 相が腐食された部分が周囲の γ 相に比べて暗く表示されている。時効温度が高く、時効時間が長くなるにつれて、 γ' 相の数が減少し、個々のサイズが増加する傾向が確認できる。このマイクロ組織画像から、腐食された γ' 相の形状が完全に確認できる領域のみを抽出し、個々のサイズを円相当半径で評価した。円相当半径 r は、粒子面積を S として以下の式で定義される。

$$r = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (17)$$

なお、SEM 像には非常に微細な γ' 粒子の形状も確認できる。これらは時効処理

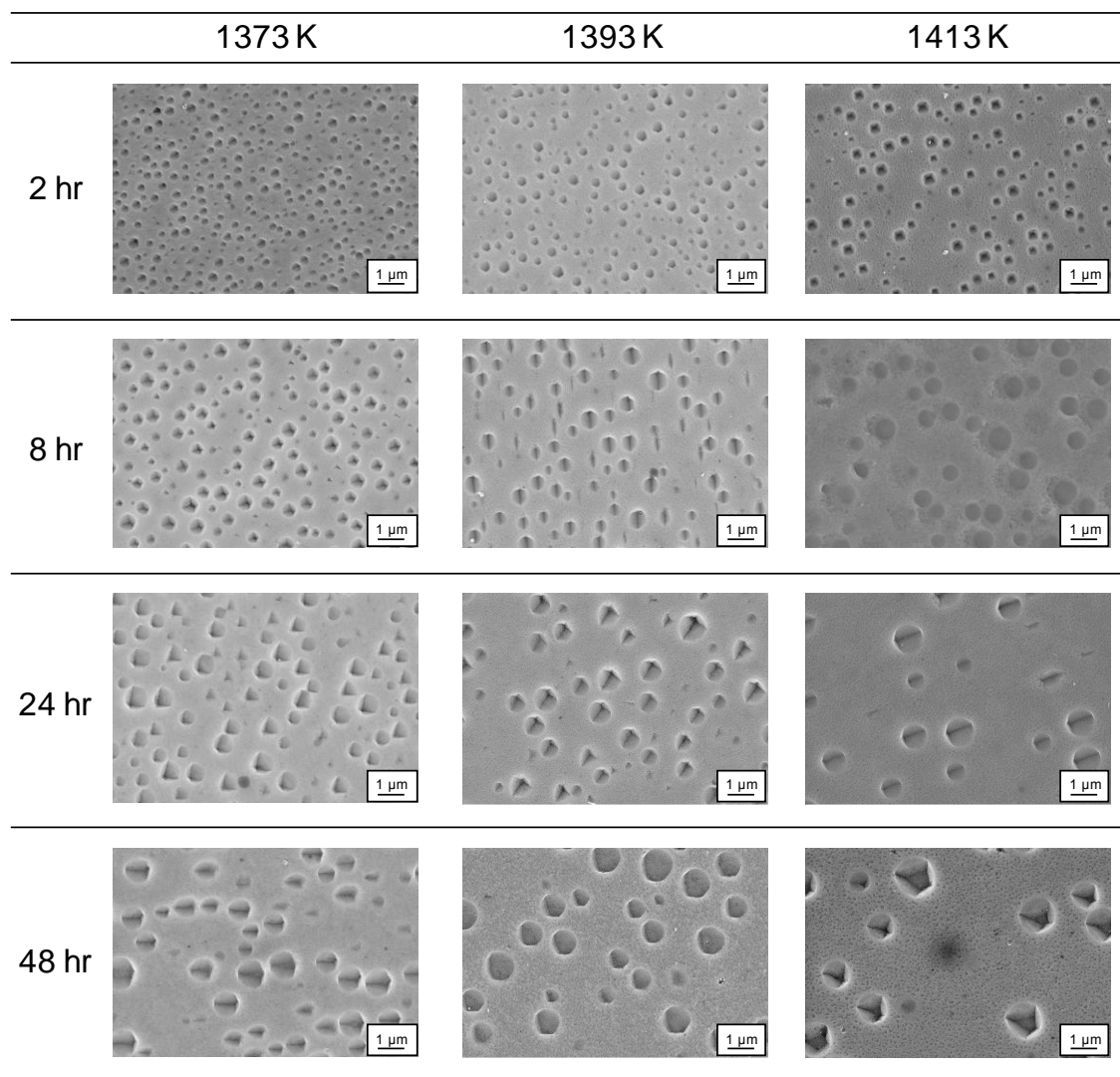


図 29. TMW-4M3 の時効処理後のマイクロ組織 (SEM 像)

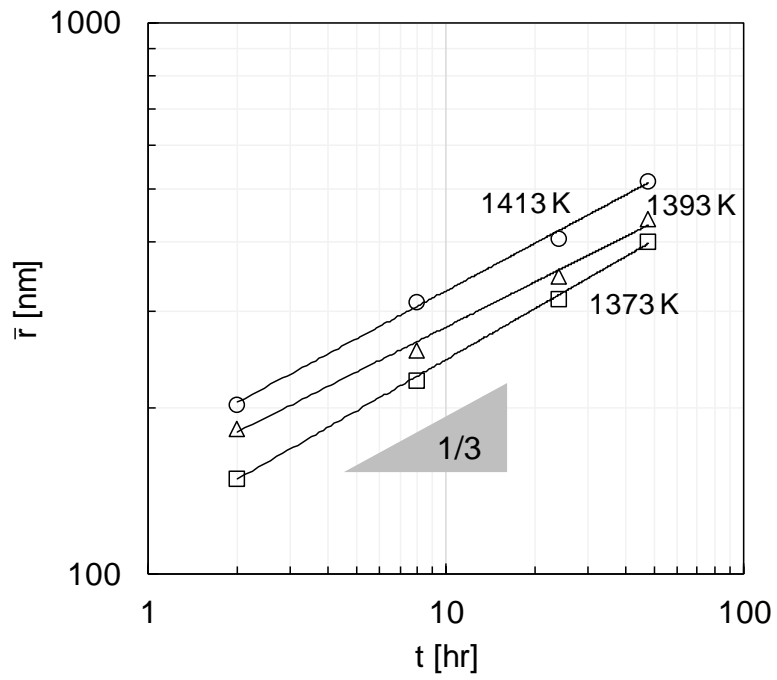
後の冷却中に析出した γ' 相であり、時効中に成長した γ' 相とは異なるため、本評価からは除外した。次に、 γ' 相粒子の粗大化挙動を図 30 に示す。粒子平均半径 \bar{r} と時効時間 t の両対数グラフ (図 30(a)) を見ると、いずれの条件でも傾きが 1/3 に近い値とっている。Lifshitz-Slyozov-Wagner(LSW)モデルによる定常状態のオストワルド成長は以下の式で整理されている^{[71][72]}。

$$\bar{r}(t)^m - \bar{r}(0)^m = kt \quad (18)$$

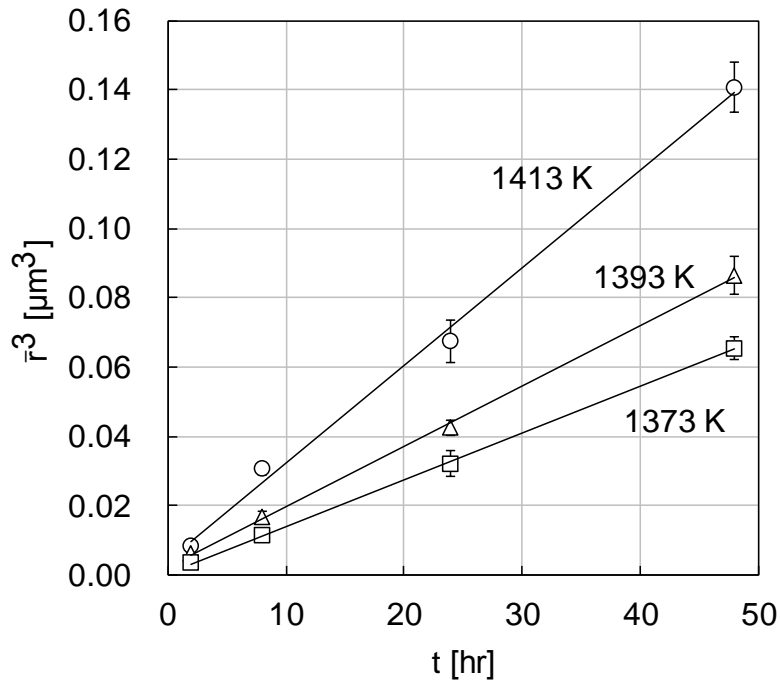
m は粒子の成長指数、 k は速度定数である。初期状態の粒子平均半径が 0 とみなすと、上式を変形することで、

$$\bar{r}(t) = (kt)^{\frac{1}{m}} \quad (19)$$

を得る。 $m = 3$ は粒子成長が原子の拡散律速状態にある事を示しており、TMW-4M3 の γ' 相粒子成長も同様のメカニズムであると考えられる。図 30(b) のグラフから各時効温度の k を最小二乗近似で求めると、1373 K では $1.35 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/\text{h}$ 、1393 K では $1.74 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/\text{h}$ 、1413 K では $2.82 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3/\text{h}$ であることが分かった。



(a) 時効時間と粒子平均半径の関係



(b) 時効時間と粒子平均半径の三乗との関係

図 30. 時効中の γ' 相粒子の粗大化過程 (エラーバーは標準誤差を示す)

3.3.2 γ' 相の粒子サイズ分布

γ' 相の粗大化過程における PSD も定常状態のオストワルド成長挙動を特徴づける重要な指標である。PSD は自己相似性を持ち、粒子の成長が進んでも分布形状が変化しないという特徴を持つ。例えば、拡散律速である LSW モデルに従う場合、PSD 関数は以下のように表すことができる。

$$g_{\text{LSW}}(u) = \frac{4}{9} u^2 \left(\frac{3}{3+u} \right)^{7/3} \left(\frac{3}{3-2u} \right)^{11/3} \exp\left(\frac{-2u}{3-2u} \right), \quad (20)$$

ここで、 $u = r/\bar{r}$ である。また、 $g(u)$ は規格化されており、 u に対して全区間で積分すると 1 になる。一方、LSW モデルに対して、不規則相マトリクスにおける規則相粒子の成長を取り扱った Trans-interface diffusion-controlled (TIDC) モデルも、 γ' 相の成長モデルとして提案されている^[73]。TIDC モデルは母相と析出相の間の拡散界面において、結晶構造に規則相が現れることに伴う溶質元素拡散の遅延が粒子成長の律速段階であることを表現したものであり、(18)および(19)式において $2 < m < 3$ を満たす。 $m = 2$ の極限は界面律速状態を表しており、この時の PSD 関数は以下のように表される。

$$g_{\text{TIDC}}(u) = \frac{8}{9} \frac{24z}{(2-z)^5} \exp\left(\frac{-3z}{2-z} \right), \quad (21)$$

ここで、 $z = 8u/9$ であり、PSD 関数は先ほどと同様に規格化されている。48 時間の時効処理を行った TMW-4M3 の γ' 相粒子の PSD を代表値として、上記の

LSW および TIDC モデル（界面律速極限）の PSD と比較した結果を図 31 に示す。実験で得られた分布は LSW よりも幅が広く、また、ピーク値が低くなっている。従って、PSD の観点からは LSW よりも TIDC に近い形状を示すが、これは図 30 の粗大化過程で得られた拡散律速 ($m = 3$) の結果と矛盾する。そこで、新たに体積分率の影響を考える。LSW 理論は析出相の体積分率が十分に小さく、その寄与が無視できるという条件で成立するモデルである。一方、析出相の体積分率が無視できない場合には、粒子間の距離が近接する事で溶質元素の拡散が促進される。この効果を取り入れたモデルは修正 LSW (MLSW) モデルと呼ばれ、様々な形式が考案されてきた^{[74][75][76][77][78][79]}。粒子成長の挙動が変化するため、MLSW モデルの PSD 形状は LSW と異なる。なお、TIDC は体積分率が影響しないモデルであり、PSD は変化しない。そこで、実験値を MLSW モデルの PSD と比較した結果を図 32 に示す^[74]。時効温度域での γ' 相の体積分率を画像解析から算出した面積分率に等しいとみなすと、 ϕ は 0.11 から 0.22 の値をとる。図 32 において実験値は $\phi = 0.20$ の PSD 付近に分布していることから、TMW-4M3 の γ' 相粒子成長挙動は拡散律速状態であり、体積分率の影響によって PSD が幅広い分布になっていると考えられる。

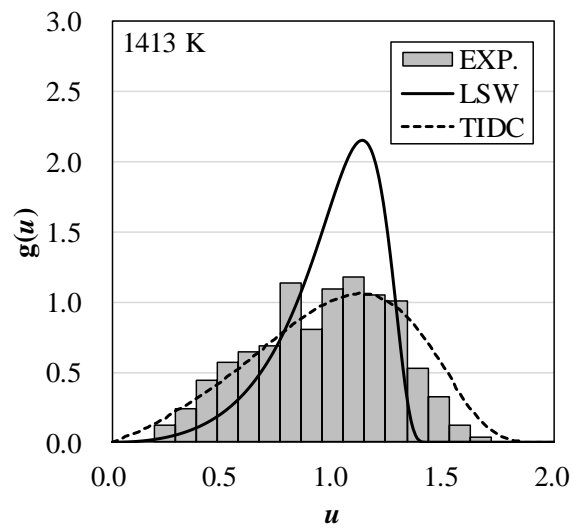
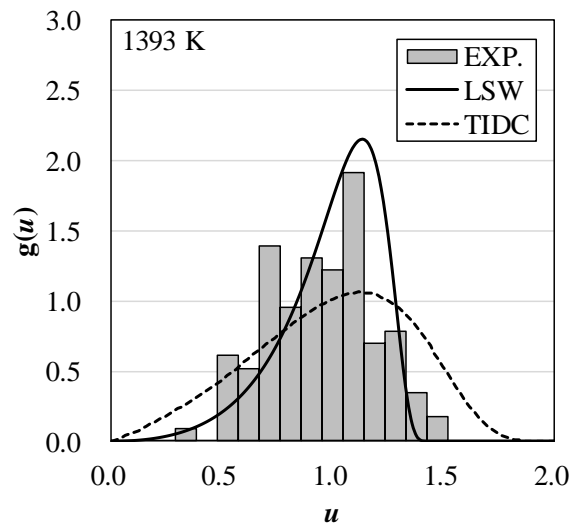
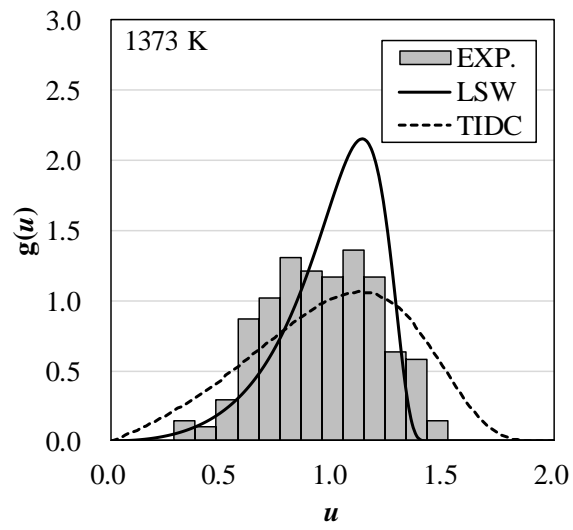


図 31. 各時効温度での γ' 相粒子サイズ分布 (48 時間後)

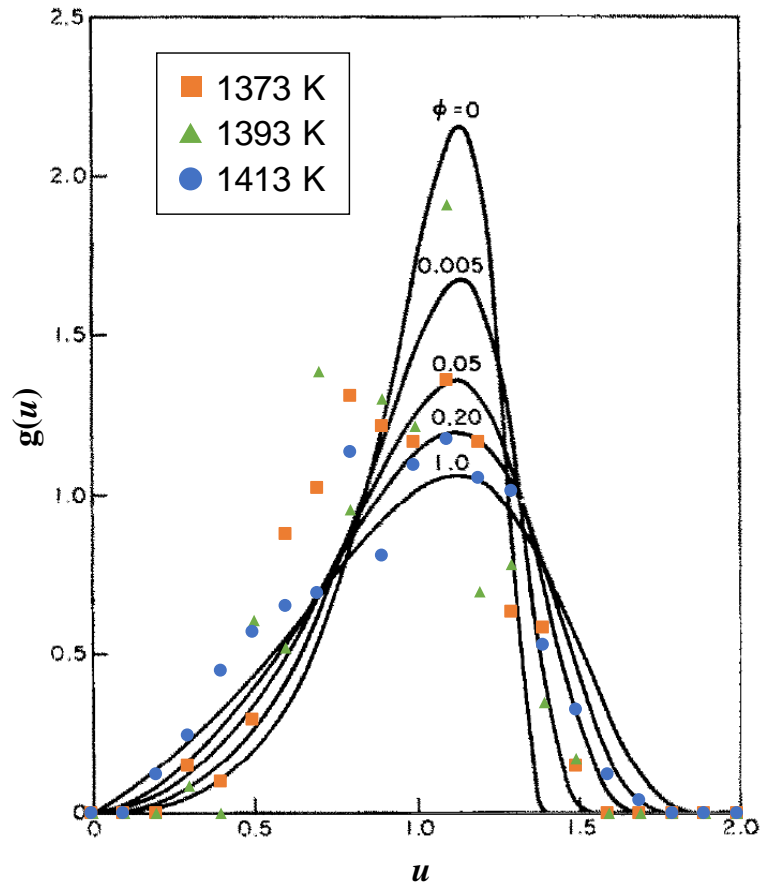


図 32. MLSW モデルにおける PSD と実験値の比較^[74]

(ϕ は粒子の体積分率を示す)

3.3.3 ひずみエネルギーの影響

析出粒子の成長挙動は界面エネルギーだけでなく、格子ミスフィットによるひずみエネルギーの影響を受ける。ミスフィットひずみが大きい場合には系全体のひずみエネルギーを減少させるために粗大化が抑制される。そのため、粒子成長の速度定数や PSD の標準偏差が時間と共に減少する傾向を見せる^{[80][81]}。一方、図 30 からは速度定数の減少傾向は確認されない。また、図 33 に示す PSD の標準偏差においても、長時間側での減少傾向は見られない。さらに、TMW-4M3 の γ/γ' 間における格子ミスフィットひずみは時効温度 1373 K から 1413 K において -0.014% から 0.048% と計算されるが、弾性ひずみエネルギーの影響が界面エネルギーに比べて十分小さい Ni-7.0Si-6.0Al (at%) の γ/γ' ミスフィットひずみは 0.10% である^[80]。以上の結果より、TMW-4M3 の γ' 粒子成長は界面エネルギーによって支配されているとみなすことができる。

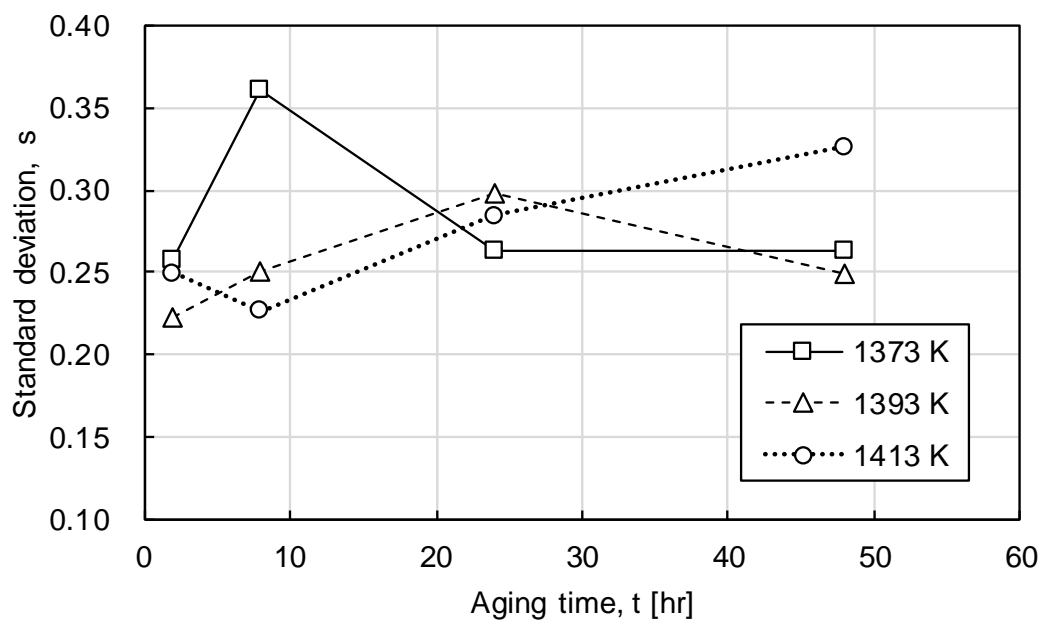


図 33. PSD の標準偏差と時効時間の関係

3.3.4 γ/γ' 界面エネルギーの同定

LSW モデルでは二元系の希薄溶体を仮定しているため、母相 (α) と半径 r の球状析出粒子 (β) の界面における質量保存式として以下の関係が成り立つ。

$$\Delta C^{\alpha\beta} \frac{dr}{dt} + D \frac{\Delta \bar{C}^{\alpha}}{r} = 0, \quad (22)$$

ここで、 $\Delta C^{\alpha\beta}$ は平坦な α/β 界面における平衡組成の差分、 $\Delta \bar{C}^{\alpha}$ は平均場と α/β 界面における α 相の成分差、 D は溶質成分の拡散係数である^[82]。しかし、多元系合金である TMW-4M3 では溶質元素の拡散が他の溶質元素に影響される。従って、質量保存式を n 元系に一般化した以下の関係を考える必要がある。

$$\Delta C_i^{\alpha\beta} \frac{dr}{dt} + \frac{\sum_{j=2}^n D_{ij} \Delta \bar{C}_j^{\alpha}}{r} = 0, \quad (23)$$

この場合、拡散行列の非対角項が考慮されており、これを交差拡散と呼ぶ。このような多元系では、速度定数 k についても交差拡散を考慮する必要がある。TMW-4M3 における γ 相中の γ' 相の析出を考えた場合、 k は以下の式で表される^[83]。

$$k = \frac{8V_m\sigma}{9 \sum_{i=2}^n \sum_{j=2}^n \frac{(X_{ie}^{\gamma'} - X_{ie}^{\gamma})(X_{je}^{\gamma'} - X_{je}^{\gamma}) G_{m,ij}^{\gamma}}{D_{ij}}}, \quad (24)$$

ここで、 V_m は γ' 相のモル体積、 σ は γ/γ' 界面エネルギー、 X_{ie} は各相における溶質元素 i の平衡モル分率、 D_{ij} は拡散行列成分、そして $G_{m,ij}^{\gamma}$ は γ 相のモルギブス自由エネルギーに対する溶質元素 (i,j) での二階微分値である。 γ' 相の溶質成分は計算

状態図 (Calculation Phase Diagram, CALPHAD) の手法を用いて, Thermo-Calc および TMW-4M3 に対応した熱力学データベースにより算出した^{[29][84][85][86]}。なお, この熱力学データベースの詳細は第 4 章にて説明する。ここで, 一例として 1373 K での各相における溶質元素の平衡モル分率計算結果を表 7 に示す。 γ' 相には 7 つの溶質元素 (Co, Cr, Mo, W, Ti, Al, Zr) が寄与しており, これらを用いて式(24) 中の $X_{ie}^\gamma, G_{m,ij}^\gamma$ および D_{ij} を算出した。なお, D_{ij} の評価には Thermo-Calc Software MOBNI1 データベースを使用した。1373K における $(X_{ie}^{\gamma'} - X_{ie}^\gamma)(X_{je}^{\gamma'} - X_{je}^\gamma) G_{m,ij}^\gamma / D_{ij}$ の全 ij 成分について計算した結果を表 8 に示す。対角成分では Co や Cr, Ti の寄与が大きい。さらに, Co や Ti が寄与する非対角項成分も, 対角項と同等の大きさを示している。拡散行列の対角成分だけを考えると, 時効温度においてその大きさは $Zr > Al > Ti = O(10^{-14}) > Cr > Mo > Co = O(10^{-15}) > W = O(10^{-16})$ の順番である。従来の拡散律速型における界面エネルギーの評価式では, 速度定数 k に対して $k = 8D\sigma XV_m / (9RT)$ という関係式になる。この場合には拡散係数 D の対角成分の大きさが界面エネルギーを律速する形となるため, 最も拡散の遅い W の寄与が大きくなるはずである。ただし, 交差拡散を考慮した場合には界面エネルギーに対して母相と析出相間の成分差や自由エネルギーの二階微分値も作用するため, 拡散行列の対角項だけでは判断できず, W 以外の元素や非対角項の影響も同等に評価する必要がある。TCNI8 データベースから時効温度域での γ' 相の

表 7. 1373K における溶質元素の平衡モル分率

Phase	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
γ	0.258	0.173	0.020	0.004	0.050	0.038	1.7×10^{-4}	7.4×10^{-4}	2.2×10^{-4}
γ'	0.161	0.025	0.001	0.001	0.149	0.084	0	0	1.9×10^{-4}

表 8. 1373 K における $(X_{ie}^{Y'} - X_{ie}^Y)(X_{je}^{Y'} - X_{je}^Y)G_{m,ij}^Y/D_{ij}$ 計算値 [$\text{Jm}^2\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	Zr
Co	1.18×10^{17}	5.25×10^{16}	5.02×10^{15}	1.56×10^{15}	-9.83×10^{16}	-5.39×10^{16}	1.20×10^{13}
Cr	2.31×10^{17}	3.78×10^{17}	-2.42×10^{16}	-2.31×10^{16}	-1.01×10^{17}	2.52×10^{17}	-1.65×10^{13}
Mo	2.20×10^{17}	-1.02×10^{17}	5.42×10^{16}	-1.49×10^{15}	-1.72×10^{17}	-2.68×10^{17}	-4.12×10^{13}
W	5.78×10^{17}	-6.64×10^{17}	-3.72×10^{15}	4.66×10^{16}	1.36×10^{17}	2.08×10^{16}	-4.53×10^{12}
Ti	5.54×10^{17}	-4.92×10^{16}	-3.92×10^{15}	-1.14×10^{15}	1.17×10^{17}	-5.48×10^{16}	-6.62×10^{12}
Al	2.12×10^{17}	3.82×10^{16}	7.42×10^{15}	-2.28×10^{14}	-6.08×10^{16}	2.62×10^{16}	3.36×10^{13}
Zr	-5.76×10^{15}	6.00×10^{14}	4.96×10^{13}	2.67×10^{13}	-2.74×10^{14}	1.04×10^{15}	9.30×10^{11}

(値が 10^{17} を超える要素を網掛け表示)

モル体積は $7.39 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ と算出されるため、図 30 から評価した速度定数 k と組み合わせる事で式(24)を用いて界面エネルギー σ を導出した。式(24)の分母における対角成分のみを考慮した場合と、非対角項も含めた全成分を考慮した場合の比較を表 9 に示す。非対角項の有無によって界面エネルギーの値は約 2 倍の変化を示している。1393 K において値が少し小さくなっているものの、非対角項を考慮した γ/γ' 界面エネルギー σ_{full} は時効温度域において $75 \text{ mJ}/\text{m}^2$ 程度であると見積もられる。

表 9. 粗大化速度から算出した γ/γ' 界面エネルギー

(σ_{diagonal} : 対角項のみを考慮, σ_{full} : 非対角項を含む全成分を考慮)

T [K]	σ_{diagonal} [mJ/m ²]	σ_{full} [mJ/m ²]
1373	42.2	77.7
1393	35.4	67.1
1413	37.6	72.6

3.3.5 熱力学モデルに基づく界面エネルギー評価との比較

γ' 相粒子の粗大化挙動から算出した界面エネルギーの妥当性を検証するため、Becker のモデルに基づく以下の式を用いて比較を行った^{[87][88]}。

$$\sigma_c = \frac{n_s z_s}{N_A z_l} \Delta H_{sol}, \quad (25)$$

ここで、 σ_c は整合界面エネルギー、 n_s は界面における単位面積当たりの原子数、 z_s は界面を横切る原子間の結合数、 N_A はアボガドロ数、 z_l は母相におけるバルク状態での配位数、 ΔH_{sol} は1モルの析出相が母相に固溶する際のエンタルピー変化である。これは、母相と析出相間の結合エネルギーを母相エンタルピー変化から算出し、界面領域での異相間の結合数を乗ずることで界面エネルギー値を評価するものである。上式において n_s 、 z_s および z_l は結晶構造から算出可能である。また、 ΔH_{sol} は析出相が存在しない場合の母相のエンタルピーと析出相が存在する場合の母相のエンタルピーの差であり、析出相分率 f_{prec} に対する母相エンタルピー H_{matrix} の変化率として $\frac{\partial H_{matrix,eq}}{\partial f_{prec,eq}}$ で評価する。これらを用いて任意の温度での界面エネルギーを計算できる。このモデルは、既存のNi基超耐熱合金において適用事例が報告されており、TMW-4M3の γ/γ' 界面エネルギーの計算結果と併せて表10に示す^[30]。なお、式(25)で評価した界面エネルギーは σ_{EBM} と表記する。 γ' 相粒子の粗大化挙動から算出したTMW-4M3の σ_{full} は σ_{EBM} によく一致した。また、他合金の σ_{EBM} は1073Kにおいて57.7 mJ/m²から90.9 mJ/m²の値をとって

おり， γ' 相の Ti/Al 比に応じて σ_{EBM} も大きくなっている（図 34）。この関係は TMW-4M3 でも成立しており， σ_{EBM} で得た TMW-4M3 の γ/γ' 界面エネルギーは信頼性が高く，また温度依存性も適切に評価できていると分かる。

表 10. TMW-4M3 および各種 Ni 基超耐熱合金の σ_{EBM} と σ_{full} の比較

(Ti/Al 比は γ' 相における平衡モル分率から算出)

Alloy	T [K]	σ_{EBM} [mJ/m ²]	σ_{full} [mJ/m ²]	Ti/Al	Source
TMW-4M3	1413	73.9	72.6	1.80	-
	1393	75.0	67.1	1.79	
	1373	76.3	77.7	1.78	
	1073	99.1	-	1.62	
NIMONIC PE 16 ⁱ	1073	90.9	-	1.46	[30]
NIMONIC 90	1073	72.2	-	1.26	
NIMONIC 80A	1073	61.1	-	1.12	
NIMONIC PK 33	1073	74.8	-	0.78	
IN 738	1073	75.9	-	0.63	
UDIMET 700	1073	71.1	-	0.51	
NIMONIC 115	1073	65.0	-	0.46	
NIMONIC 105	1073	57.7	-	0.20	

ⁱ 「Nimonic」は Special Metals 社の登録商標です。

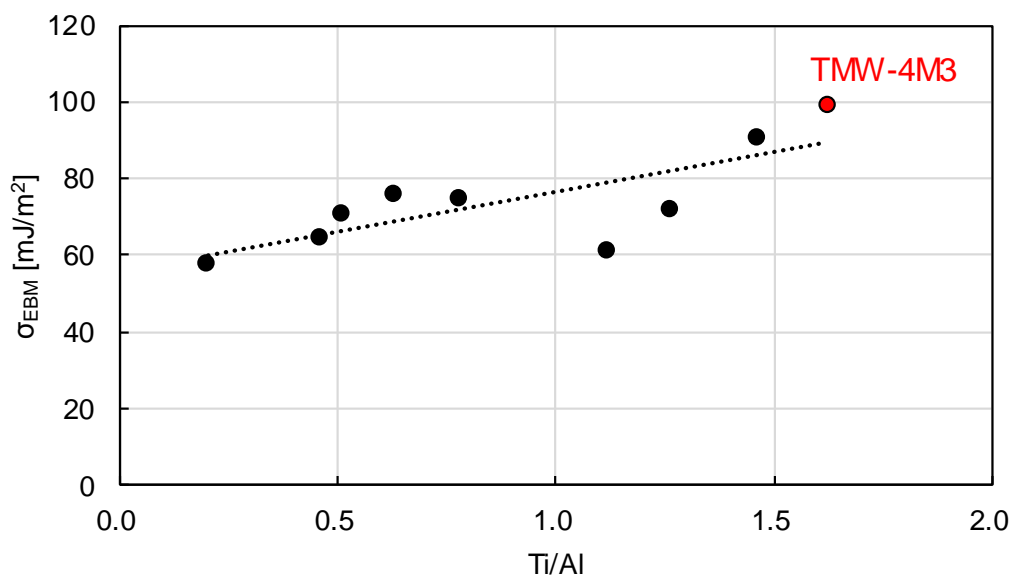


図 34. γ/γ' 界面エネルギー(σ_{EBM})と Ti/Al 比の関係 (1073 K)

最後に、 σ_{EBM} の適用可能範囲を確認するため、Udimet 700 の γ' 相粒子粗大化挙動から σ_{full} を計算して比較評価を実施した^[89]。1366 K における $(X_{ie}^{Y'} - X_{ie}^Y)(X_{je}^{Y'} - X_{je}^Y)G_{m,ij}^Y/D_{ij}$ の値を表 11 に示す。TMW-4M3 の場合と同様に、非対角項において対角項と同等の大きさの成分が含まれており、その影響が無視できない。粒子粗大化挙動および熱力学モデルで算出した界面エネルギーの比較を表 12 に示す。Udimet700 では σ_{EBM} と σ_{full} に違いが見られ、全体として σ_{full} が小さい結果となった。これは、 γ/γ' 格子ミスフィットによるひずみエネルギーが影響していると考えられる。Udimet700 では、評価温度の中で最も高い 1366K において多くの γ' 相粒子が立方形状を示している。また、格子ミスフィットひずみの計算値は 1255 K から 1366K の範囲において -0.31% から -0.37% であり、TMW-4M3 と比べても 1 桁大きな値である。そのため、粗大化の速度定数 k が抑制された結果、界面エネルギーが小さくなったと考えられる。このように、ひずみの影響が無視できない系においては、 σ_{EBM} のみで組織形成過程を評価するべきではない。一方、ひずみの影響が十分小さい TMW-4M3 の γ' 相粒子成長においては、 σ_{EBM} を用いる事で温度依存性を考慮した界面エネルギーを算出できる事が分かった。

表 11. 1366 K における Udimet700 の $(X_{ie}^{Y'} - X_{ie}^Y)(X_{je}^{Y'} - X_{je}^Y)G_{m,ij}^Y/D_{ij}$ [$\text{Jm}^2\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

	Co	Cr	Mo	Ti	Al
Co	7.82×10^{16}	5.54×10^{16}	1.02×10^{16}	-9.59×10^{16}	-6.23×10^{16}
Cr	1.66×10^{17}	2.20×10^{17}	5.89×10^{16}	-2.73×10^{16}	9.35×10^{16}
Mo	2.33×10^{17}	-7.29×10^{16}	8.83×10^{16}	-6.37×10^{16}	-1.53×10^{17}
Ti	5.94×10^{17}	-8.45×10^{16}	-1.04×10^{16}	1.63×10^{17}	-1.27×10^{17}
Al	7.22×10^{16}	1.93×10^{16}	5.87×10^{15}	-1.99×10^{16}	1.29×10^{16}

(値が 10^{17} を超える要素を網掛け表示)

表 12. Udimet700 の γ/γ' 界面エネルギー計算結果

T [K]	σ_{EBM} [mJ/m^2]	σ_{full} [mJ/m^2]
1255	78.0	58.5
1311	73.7	45.8
1366	69.5	31.9

3.4 まとめ

TMW-4M3 の γ' 相粒子の析出過程を予測するにあたって重要な物性値である γ/γ' 界面エネルギーの評価を目的として、時効処理による γ' 相粒子の粗大化挙動を冶金学および熱力学的な観点から解析した。

多元系における γ/γ' 界面エネルギーの算出には交差拡散の影響を考慮する事が重要である。拡散行列の非対角項、母相－析出相間の組成差および自由エネルギー2階微分値の影響の有無によって界面エネルギーの推定値が2倍程度変化する事が分かった。また、上記の方法により γ' 相粒子成長の速度定数から評価した γ/γ' 界面エネルギー σ_{full} は 1373 K から 1413 K の温度域において、およそ 75 mJ/m² である事が分かった。

さらに、結晶構造と熱力学計算に基づいて算出した界面エネルギー σ_{EBM} は、上記温度域 (1373-1413K) に対して 73.9 mJ/m² から 76.3 mJ/m² と見積もられ、 σ_{full} とよく一致する事が分かった。

TMW-4M3 における σ_{EBM} の値は、他の Ni 基超耐熱合金の γ/γ' 界面における σ_{EBM} の傾向と合致しており、温度依存性も考慮した界面エネルギー評価方法として信頼性の高いものである事を確認した。

第4章 熱処理における組織変化と予測モデル

本章では、熱処理工程における γ' 相の析出挙動予測モデルの確立を目的として、熱力学データベースの検証や核生成条件の評価方法、フェーズフィールド法を用いた組織形成過程の予測方法について論じる。

4.1 研究背景

γ' 相析出強化型の超耐熱合金では、熱処理工程で結晶粒内に微細な γ' 相を析出させることで強度向上を図る。ただし、材料の組成や初期組織、熱処理の温度履歴に応じて γ' 相の析出挙動は大きく異なる。析出相のサイズや分布形態は強度特性に影響を与えるため、熱処理条件と析出挙動の関係をモデル化し、シミュレーションにより熱処理後の組織を事前評価できるようになると、実験数を減らす事が可能となる。航空機・エネルギー分野で用いられる大型の鍛造品は材料や金型、大型プレスなどの設備条件から試作コストが大きいため、組織予測モデルの構築は工程設計期間短縮の観点からも強力なツールとなりうる。

ミクロ組織の予測手法の中でも、金属組織の複雑な界面形状を表現可能な手法としてフェーズフィールド法が知られている^{[23][24]}。フェーズフィールド法では、金属組織を構成する相や界面のエネルギーを計算して、系全体のエネルギー

が常に最安定となるように界面移動を計算する手法である。そのため、計算に用いる自由エネルギーが、対象の合金系を正しく表現できていることが重要である。TMW-4M3は既存のNi基超耐熱合金に対してCoやTiを添加しているため、Ni基合金向けのデータベースをそのまま適用できない可能性があり、改めて評価をする必要がある。

また、フェーズフィールド法はエネルギーの安定化計算を行うため、核生成を自発的に表現する事ができない。そのため、事前に適切な核生成条件を準備しておく必要がある。温度履歴によって析出形態が変化する系においては、当然、核生成条件も温度履歴に応じて変化していると考えられる。従って、実験数を減らすための組織予測モデルの構築においては、核生成条件を事前に予測できるようにする必要がある。

以上の観点から、TMW-4M3の熱処理工程における γ' 相析出過程を対象として、温度履歴から最終組織を予測可能な計算モデルの構築に取り組む。

4.2 材料評価

4.2.1 熱処理条件とマイクロ組織

TMW-4M3 の γ' 相がどのような析出挙動を示すのかを把握するため、鍛造ディスクから割出した試験片を用いて図 35 に示す温度履歴で熱処理試験を実施した^[7]。前半の溶体化処理と冷却の工程では、溶体化温度を 1100°C と 1135°C の 2 水準、冷却条件を急冷と徐冷の 2 水準とした。また、時効処理は全ての場合において同一の二段時効（650°C/24 時間と 760°C/16 時間）とした。従って、溶体化温度と冷却条件の組み合わせとして、全 4 条件の熱処理試験を評価した。冷却過程における温度履歴の詳細を図 36 に示す。400°C 以下では元素拡散が抑制されて γ' 相の析出挙動に変化が無いと考えられるため、評価の対象外とした。溶体化温度から 700°C までの平均冷却速度を考えると、急冷条件はおよそ 270°C/min、徐冷条件はおよそ 130°C/min である。

SEM 観察した時効処理後のマイクロ組織を図 37 に示す。観察位置は γ 粒内領域であり、比較的大きな粒子は 2 次 γ' 相、微細粒子は 3 次 γ' 相である。溶体化温度が高くなると、2 次 γ' 相のサイズも大きくなっていることが分かる。また、冷却条件が急冷から徐冷になった場合にも同様に、2 次 γ' 相サイズが大きくなっている。

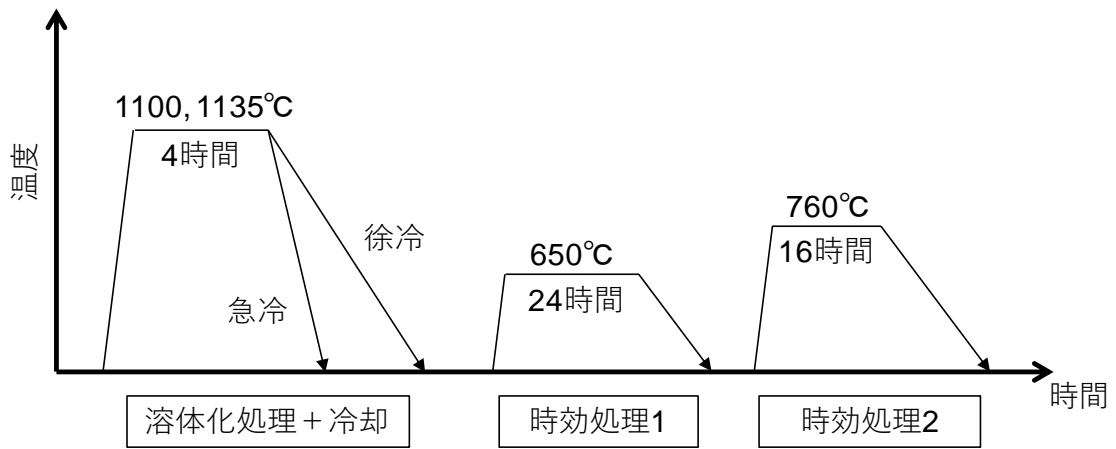


図 35. 熱処理工程の温度履歴

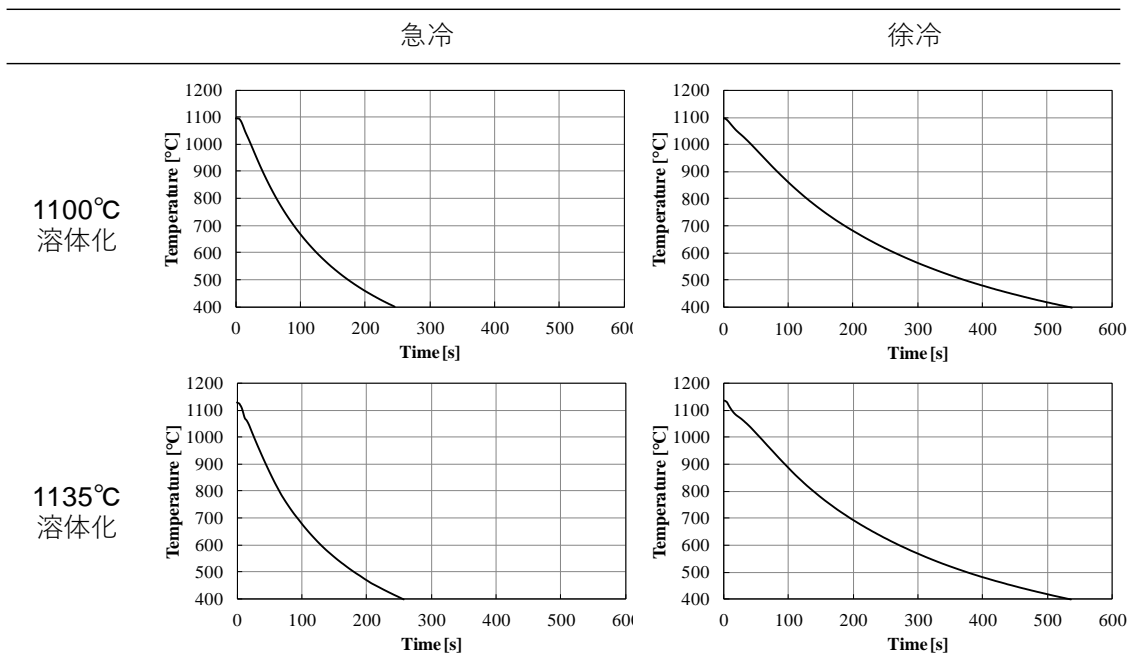
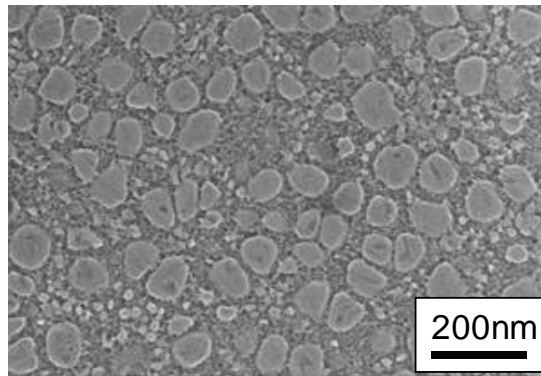
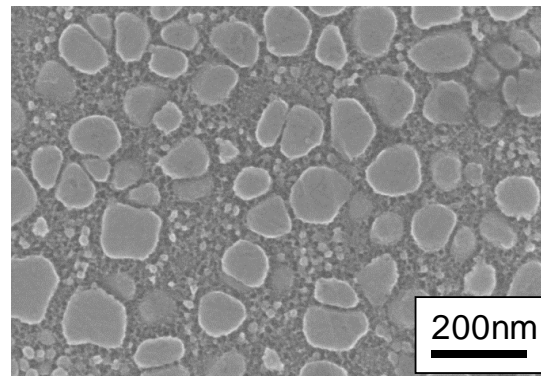


図 36. 冷却過程における温度履歴詳細

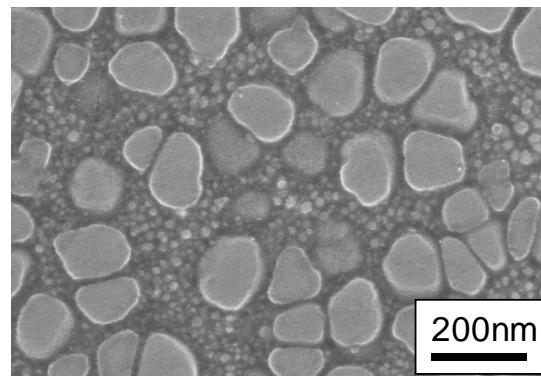
1100°C溶体化
+ 急冷



1100°C溶体化
+ 徐冷



1135°C溶体化
+ 急冷



1135°C溶体化
+ 徐冷

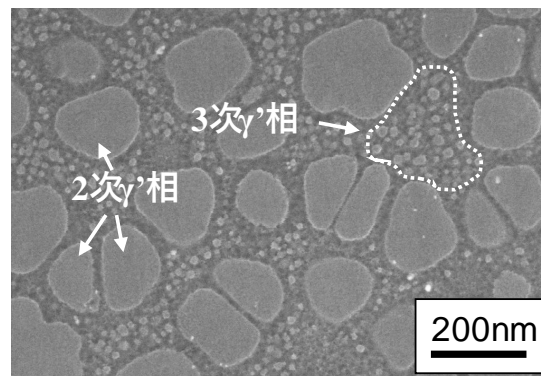


図 37. 時効処理後の TMW-4M3 ミクロ組織 (SEM 像)

4.2.2 γ' 相固溶温度

次に、既存の Ni 基超耐熱合金との析出挙動の違いを確認するため、TMW-4M3 と 720Li 合金を対象として γ' 相の固溶温度を評価した。試験片の組成を表 13 に示す。インゴットから割出した微小試験片を石英管に真空封入し、 γ' 相を完全固溶させるために 1200°C で 8 時間保持した。その後、1120°C, 1140°C, 1160°C, 1180°C の 4 水準でそれぞれ 8 時間の時効処理を行い、氷水で急冷した。冷却後の試験片は、4000 番手の SiC 研磨紙で磨いた後に、ダイヤモンドスプレーを用いてバフ研磨した。最後に、コロイダルシリカを用いて 10 時間以上の振動研磨を行った。マイクロ組織を SEM 観察して、Image J を用いた画像解析で γ' 相分率の温度依存性を定量的に評価した^{[90][91]}。アレニウスプロットで整理した γ' 相分率の傾向を図 38 に示す。 γ' 量はアレニウスプロットにおいて、時効温度の変化に対して線形に推移している事が分かる。そこで、図 38 で得られた関係を高温側に外挿することで、TMW-4M3 と 720Li の γ' 相固溶温度はそれぞれ 1192°C および 1164°C であると分かった。

表 13. 試験片の化学組成 [wt%]

Alloy	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
TMW-4M3	Bal.	24.03	13.43	2.91	1.11	6.42	2.35	0.015	0.027	0.044
720Li	Bal.	14.59	15.88	3.02	1.26	4.99	2.59	0.015	0.014	0.030

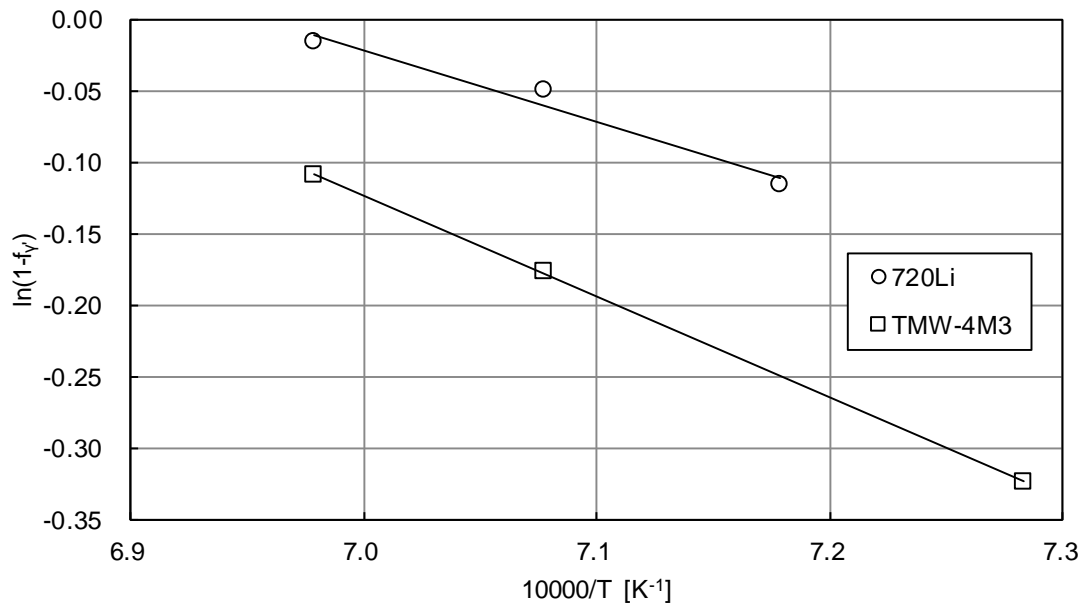


図 38. 時効処理後の γ' 相分率のアレニウスプロット

4.3 数値シミュレーションと結果

4.3.1 熱力学データベースの評価

既存の Ni 基超耐熱合金向けの熱力学データベースが TMW-4M3 にも適用できるかどうかを確認するため、ThermoTech 社の TTNI8 データベースを用いて、Thermo-Calc により TMW-4M3 の γ' 相固溶温度を計算した^{[29][85]}。その結果、 γ' 相固溶温度は 1212°C と見積もられ、実験値から評価した 1192°C と比べて 20°C も高い値となった。これは、標準的な Ni 基超耐熱合金の組成域に比べて、TMW-4M3 の Co および Ti 組成が大きい事が原因と考えられる。そこで、900°C における Ni-Co-Ti 三元系の状態図を対象として実験値と計算結果を比較した^[92]。その結果を図 39 に示す。 γ 相と η 相(Ni₃Ti)の相境界において実験値とのずれが大きい。また、 η 単相領域がかなり広い範囲にわたって分布している。さらに、 γ 相の固溶限が実験値よりも狭い計算結果となっており、これらが影響して TMW4M3 組成での γ' 相固溶温度計算結果が実験値とずれてしまったと考えられる。

そこで、平衡計算が実験値を再現できるように、TTNI8 データベースにおける Ni-Co-Ti 系の熱力学パラメータを修正した。TTNI8 において、 η 相と γ' 相は副格子モデルによって記述されている^[93]。具体的には η 相が (Co, Ni, Ti)₃(Ni, Ti)₁、 γ' 相が (Co, Ni, Ti)₃(Co, Ni, Ti)₁ という副格子構造であり、安定領域を再現するよう

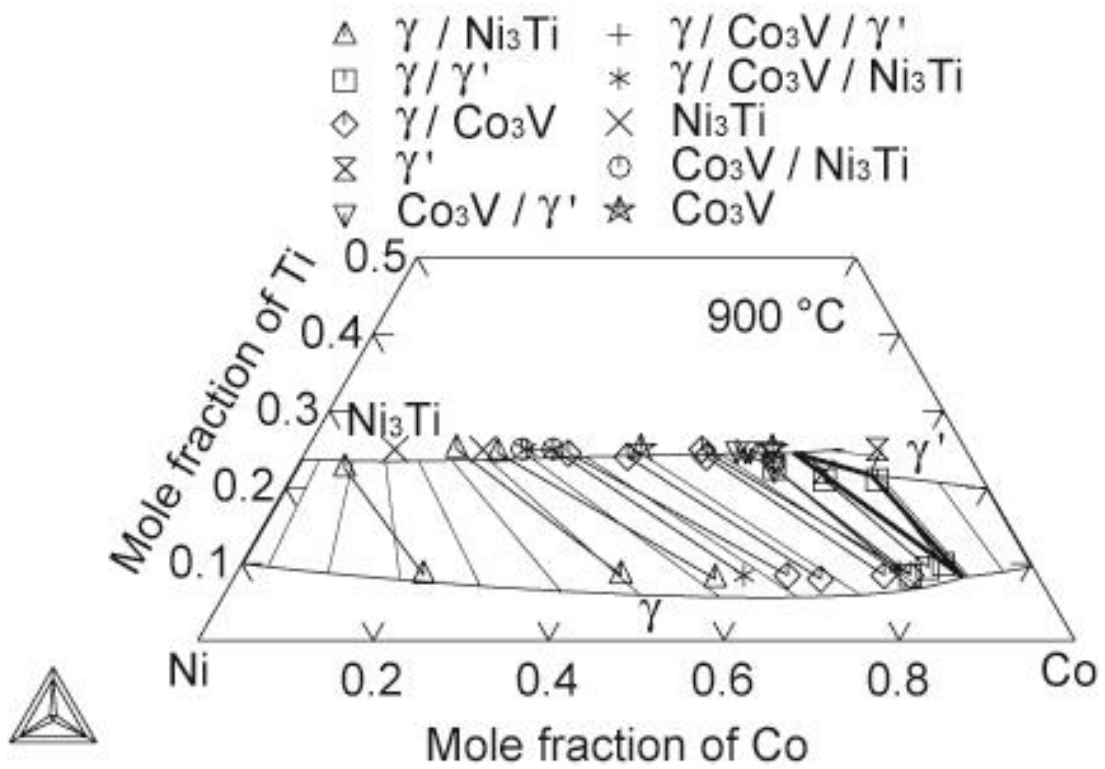


図 39. TTNI8 に基づく Ni-Co-Ti 三元系計算状態図と実験値との比較

に決められている。ここでは、 η 相構造における Co_3Ti の形成エネルギー、 γ' 相構造における Ni_3Ti の形成エネルギー、および γ 相における Co-Ni-Ti の三元相互作用エネルギーを修正した。なお、これらの相の熱力学モデルは元々の TTNi8 と同じものを採用した。また、実験データでは Co_3V 構造が現れているが、TTNi8 の中では定義されていなかったため、データベース修正の対象外とした。修正した熱力学パラメータの詳細は以下の通りである。

$$\Delta G(\text{Co}_3\text{Ti}; \eta) = 2000 + \Delta G_{\text{Co}_3\text{Ti}}^\eta \quad \text{J/g-atom} \quad (26)$$

$$\Delta G(\text{Ni}_3\text{Ti}; \gamma') = -450 + \Delta G_{\text{Ni}_3\text{Ti}}^{\gamma'} \quad \text{J/g-atom} \quad (27)$$

$$L(\text{Co, Ni, Ti}; \gamma) = -30000 \quad \text{J/g-atom} \quad (28)$$

ここで、 $\Delta G(\text{Co}_3\text{Ti}; \eta)$ と $\Delta G(\text{Ni}_3\text{Ti}; \gamma')$ はそれぞれ η 相構造の Co_3Ti および γ' 相構造の Ni_3Ti に対する形成エネルギーである。また、 $\Delta G_{\text{Co}_3\text{Ti}}^\eta$ と $\Delta G_{\text{Ni}_3\text{Ti}}^{\gamma'}$ はそれぞれ η 相構造の Co_3Ti および γ' 相構造の Ni_3Ti に対する TTNi8 の形成エネルギーである。 $L(\text{Co, Ni, Ti}; \gamma)$ は γ 相における Co, Ni および Ti の三元相互作用パラメータである。

TTNi8 に対して式(26)(27)(28)で定義した新たなパラメータを反映した修正データベースを用いて 900°C での Ni-Co-Ti 三元状態図を再度計算し、実験値と比較した結果を図 40 に示す。 γ 相と η 相 (Ni_3Ti) の間の相境界や、 γ 相と γ' 相の

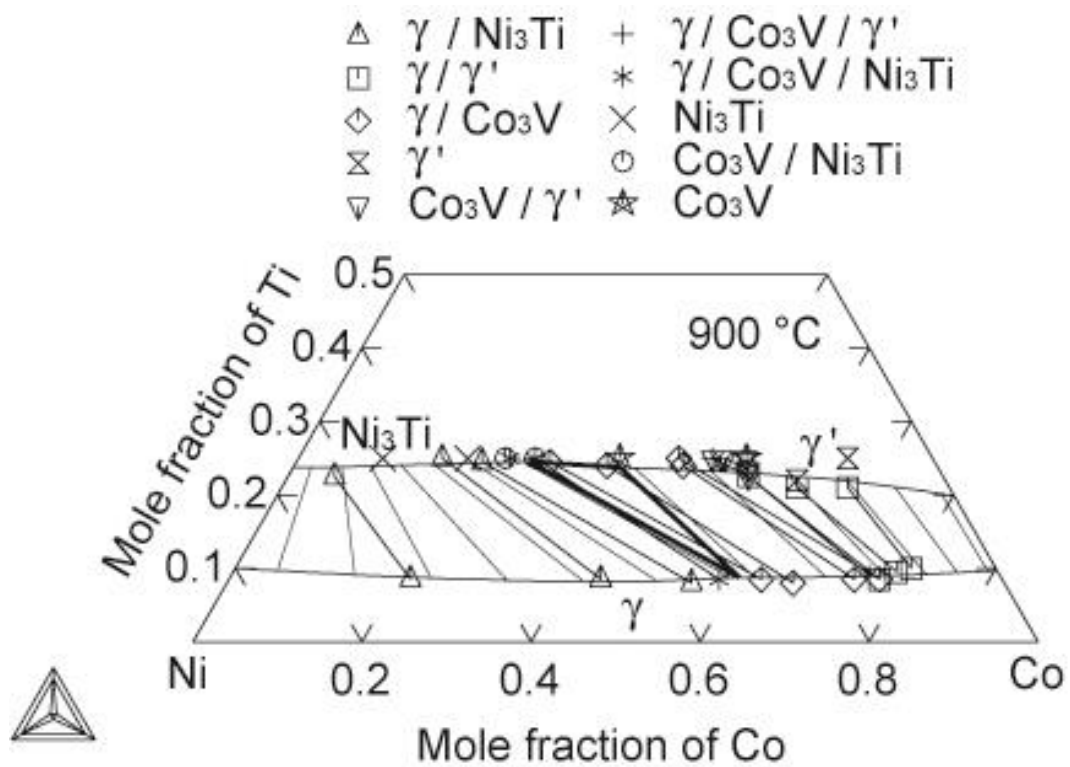


図 40. 修正データベースで計算した Ni-Co-Ti 平衡状態図と実験値との比較

間の相境界に対する計算結果が実験値を良く再現している事が分かる。また、修正データベースを用いて計算した γ' 相固溶温度は、TMW-4M3 と 720Li に対してそれぞれ、1194°C および 1163°C となった。いずれも、実験から得られた固溶温度に対して $\pm 3^\circ\text{C}$ の範囲に収まっている。従って、修正データベースは 720Li だけでなく TMW-4M3 に対しても γ/γ' 相境界を精度よく見積もる事が可能である。これは、 γ 相から γ' 相が析出する際の駆動力を精度よく計算できる事を示している。以降、この修正データベースを用いて核生成条件やマイクロ組織の予測モデルを検討する。

4.3.2 核生成頻度予測

TMW-4M3 に対して図 35 に示す熱処理工程でのマイクロ組織形成過程を予測するには、冷却過程での γ' 相の核生成頻度を評価する必要がある。後述するフェーズフィールド法では系全体のエネルギー低下のみを逐次評価するため、核生成現象そのものは自然に取り込まれるものではない。例えばスピノーダル分解のシミュレーションでは乱数により濃度揺らぎを導入しておくことで、析出粒子の生成のきっかけを与える手法が用いられている^[94]。ここでは、古典核生成論に基づき熱力学計算から核生成条件を導出する^{[95][96]}。対象とする析出相は γ 粒内に析出する 2 次および 3 次 γ' 相である。まず、核生成頻度を評価する初期状態において、母相である γ 相の組成を定義する必要がある。ただし、冷却過程の初期状態は溶体化処理直後の高温条件であるため、その時の γ 相の組成を直接評価する事は困難である。そこで、冷却初期における組織構成が γ 相と 1 次 γ' 相の二相組織とみなし、1 次 γ' 相は全て γ 粒界上に存在していると仮定する。この時の γ 相の組成は以下の関係式を満たす。

$$C_{\text{TMW-4M3}} = C_{\gamma} \cdot f_{\gamma} + C_{\gamma'} \cdot f_{\gamma'} , \quad (29)$$

$$f_{\gamma} + f_{\gamma'} = 1 , \quad (30)$$

ここで、 $C_{\text{TMW-4M3}}$ 、 C_{γ} および $C_{\gamma'}$ はそれぞれ合金組成、 γ 相組成および 1 次 γ' 相

組成である。また、 f_{γ} および $f_{\gamma'}$ はそれぞれ γ 相と γ' 相の体積分率である。

まず、組成について検討する。 $C_{TMW-4M3}$ は合金組成であるため既知である。また、 γ' 相は規則構造であるため、初期温度、すなわち溶体化温度での平衡組成計算結果を $C_{\gamma'}$ とみなすことができる。一方、1次 γ' 相分率 $f_{\gamma'}$ は時効処理後のミクロ組織から評価可能であり、溶体化温度 1000°C と 1135°C に対してそれぞれ 0.205 および 0.130 である。 γ' 相の構成元素の内、拡散の早い Al 原子を対象に溶体化後の Ni 中での拡散距離 \sqrt{Dt} を算出すると 1 μm 程度であった。これは、1次 γ' 相の平均粒子間距離よりも短い。そこで、1次 γ' 相分率 $f_{\gamma'}$ は溶体化工程終了時の値が時効処理後まで変化しないと仮定すると、式(30)から f_{γ} を求める事ができる。以上より、式(29)から算出した冷却開始時の γ 相組成 C_{γ} を表 14 に示す。

表 14. 冷却開始時の γ 相組成推定値 [wt%]

溶体化温度	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
1100°C	Bal.	25.76	16.24	3.59	1.29	4.68	1.89	0.019	0.034	0.046
1135°C	Bal.	25.01	15.04	3.30	1.21	5.40	2.09	0.017	0.031	0.046

次に、核生成頻度を計算する。冷却過程では γ' 相が γ 粒内に析出するため、均質核生成として取り扱う。この時、時間依存の核生成頻度 $J(t)$ は以下の式で算出できる。

$$J(t) = Z\beta^*N_0\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)\exp\left(-\frac{\tau}{t}\right), \quad (31)$$

ここで、 Z は Zeldovich 定数、 β^* は原子の結合頻度、 N_0 は核生成サイト総数、 ΔG^* は核生成の臨界エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 τ は潜伏時間、 t は時間を表す。 γ 相から γ' 相が核生成する際の臨界エネルギーは以下の式で表される。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\left(\Delta G_m^{\gamma\rightarrow\gamma'}/V_m^\beta\right)^2}, \quad (32)$$

ここで、 σ は γ/γ' 界面エネルギー、 $\Delta G_m^{\gamma\rightarrow\gamma'}$ は γ' 相が生成する際のモルギブスエネルギー変化である。 V_m^β は γ' 相のモル体積であり、ここでは 6.79×10^{-6} m³/mol とした。また、 $\Delta G_m^{\gamma\rightarrow\gamma'}$ と $X_i^{\gamma'}$ は熱力学計算により算出した。一方、Zeldovich 定数の Z は以下の式で表される^[96]。

$$Z = \frac{V_m^{\gamma'}}{2\pi N_A r^{*2}} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}}, \quad (33)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数、 r^* は析出相の臨界半径であり、以下の式で表現される。

$$r^* = -\frac{2\sigma V_m^{\gamma'}}{\Delta G_m^{\gamma \rightarrow \gamma'}}. \quad (34)$$

また，原子の結合頻度 β^* は以下の様に計算される^[97]。

$$\beta^* = \frac{4\pi r^{*2}}{a^4} \left[\sum_{i=1}^k \frac{(X_i^{\gamma'/\gamma} - X_i^{\gamma/\gamma'})^2}{X_i^{\gamma/\gamma'} D_i} \right]^{-1}, \quad (35)$$

ここで， a は格子定数である。また， $X_i^{\gamma'/\gamma}$ および $X_i^{\gamma/\gamma'}$ はそれぞれ，界面における γ' 側および γ 側の元素 i に関するモル分率である。 D_i は元素 i に対する拡散係数であり，MOBNi1 データベースより算出した。一方，潜伏時間 τ は温度履歴の積分形式を用いて以下の様に表される^[98]。

$$\int_0^{\tau} \beta^*(t') dt' = \frac{1}{2Z^2(\tau)}. \quad (36)$$

界面エネルギー σ については，第3章で議論した Becker らのモデルに基づいて σ_{EBM} で評価する。TMW-4M3 の γ/γ' 界面エネルギーについて，温度依存性を考慮した σ_{EBM} の計算結果は図 41 に示す通りである。

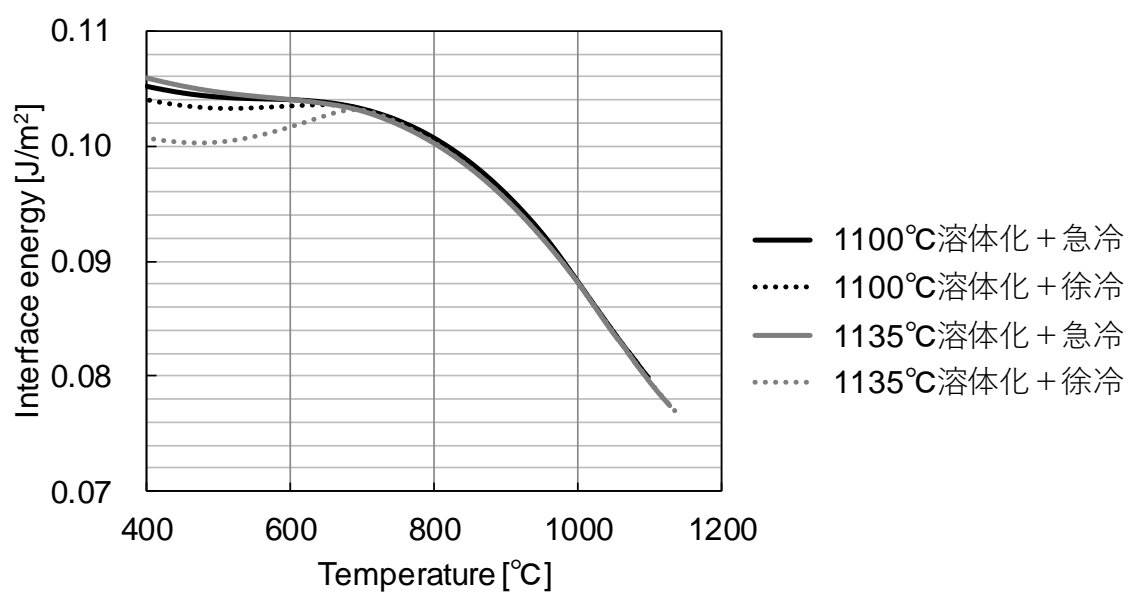


図 41. 冷却過程における γ/γ' 界面エネルギーの温度依存性

以上の結果を用いて、式(31)に基づき計算した γ' 相の核生成頻度を図 42 に示す。なお、冷却過程の温度履歴は図 36 に示す通りとした。全体の傾向として、2 つの核生成ピークが確認できる。1 つ目のピークは 1000°C 付近であり、高温で元素拡散が活発な領域である事から γ' 相の成長も促進される。従って、このピークは 2 次 γ' 相に対応する核生成と考えられる。また、800°C 付近から徐々に立ち上がる幅広い 2 回目のピークは 3 次 γ' 相の核生成に対応すると考えられる。

ここで、冷却過程における γ' 相生成のモルギブスエネルギー変化 $\Delta G_m^{\gamma \rightarrow \gamma'}$ と γ' 相の総析出量の推移を、各温度での平衡 γ' 量と併せて図 43 に示す。数値は溶体化 1100°C + 急冷条件の計算結果を用いた。まず、冷却過程の初期段階において、 $\Delta G_m^{\gamma \rightarrow \gamma'}$ の絶対値は徐々に大きくなっている。これは、 γ 粒内において温度低下に伴い溶質元素が過飽和状態となっていることを示しており、結果として 2 次 γ' 相の核生成頻度ピークが生じている。また、活発な元素拡散により γ' 相が大きく成長するため、析出量も急激に増加する。一方、900°C 付近では析出量の増加率が低下するが、これは既に平衡量に近い γ' 相が析出しているためである。 γ' 相周囲の溶質元素が枯渇して過飽和状態が解消されたため、 $\Delta G_m^{\gamma \rightarrow \gamma'}$ も 0 に近づいている。その後、900°C 以下でも引き続き冷却過程が進行すると、 γ' 相の平衡量はさらに増加し、同時に $\Delta G_m^{\gamma \rightarrow \gamma'}$ の絶対値が増加する。これは、2 次 γ' 相周囲の溶質元素の枯渇と温度低下による拡散距離の減少により 2 次 γ' 相が成長できず、粒

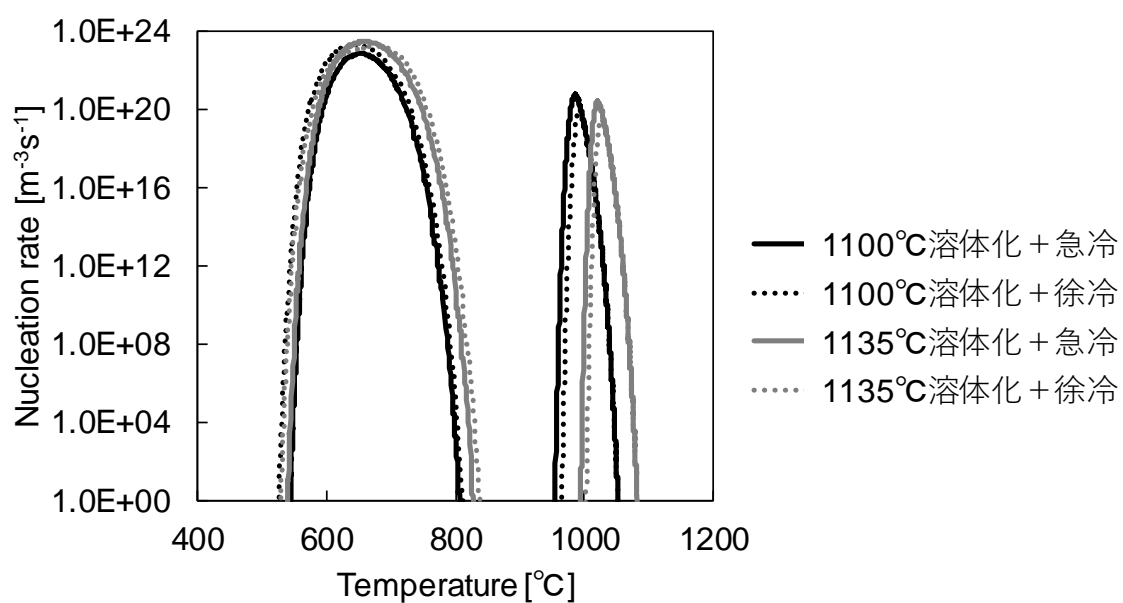


図 42. 冷却過程における γ' 相の核生成頻度

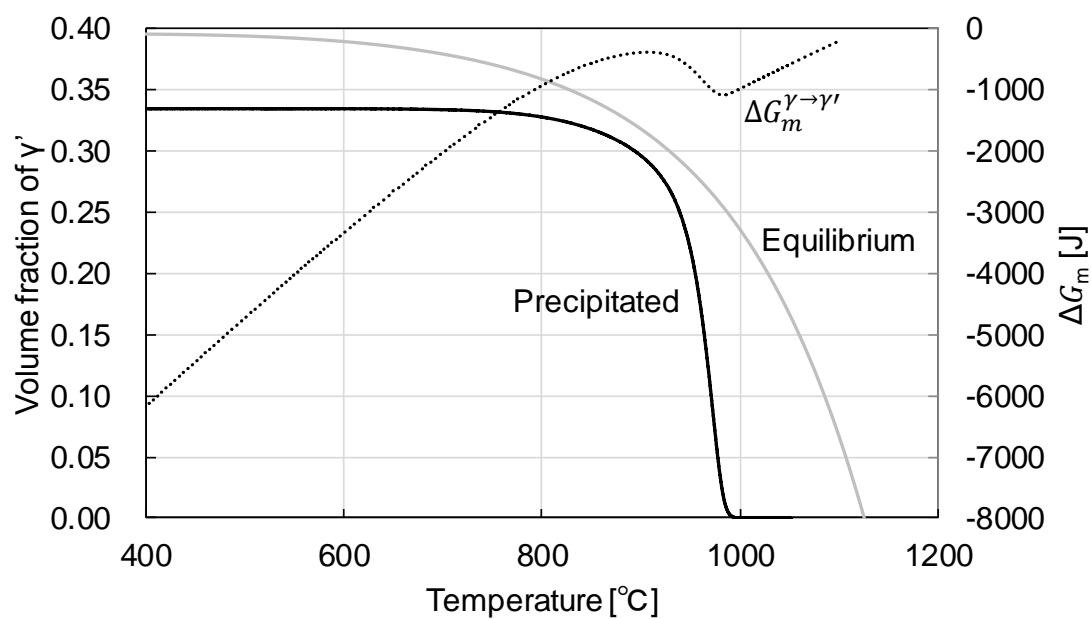


図 43. 冷却過程での γ' 相析出量と自由エネルギー変化量の関係
(1100°C 溶体化+急冷)

子間に再度溶質元素の過飽和領域が形成されたためである。この結果、2回目の核生成ピークが引き起こされ、3次 γ' 相が形成されると考えられる。

4.3.3 ミクロ組織予測

TMW-4M3 において γ 粒内析出する γ' 相のうち、図 37 に示したように、3 次 γ' 相は 10 nm 前後の大きさであるのに対して、2 次 γ' 相は 100 nm 程度の大きさであり、サイズが 1 桁異なる。2 次 γ' 相と 3 次 γ' 相の組織形成過程を同時に計算する場合、3 次 γ' 相の形状を再現するためには 1 nm 以下のメッシュサイズが望ましいが、2 次 γ' 相に対しては過剰に小さい値であり計算時間を増加させる要因になると考えられる。そこで、図 44 に示すイメージにて、2 次 γ' 相と 3 次 γ' 相を個別の解析領域に分離してそれぞれの析出過程に注目し、その組織化過程をフェーズフィールド法で予測するモデルを構築する。組織予測計算ソフトウェアには MICRESS を用いた^[99]。フェーズフィールド法において、個々の相に異なる変数を与える形式はマルチフェーズフィールドモデルと呼ばれ、以下の時間発展方程式によって記述される。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \frac{M_{ij}}{n} \left\{ \sum_{k=1}^n \left[(\sigma_{jk} - \sigma_{ik}) \left(\frac{\pi^2}{\delta^2} \phi_k + \nabla^2 \phi_k \right) \right] + \frac{2\pi}{\delta} \sqrt{\phi_i \phi_j} \Delta G_{ij} \right\}, \quad (37)$$

ここで、 ϕ_i は相 i のフェーズフィールド変数、 M_{ij} は相 i と相 j の界面のモビリティ、 σ_{jk} は相 j と相 k の間の界面エネルギー、 δ は界面幅、 ΔG_{ij} は相 i と相 j の間の化学的駆動力である。

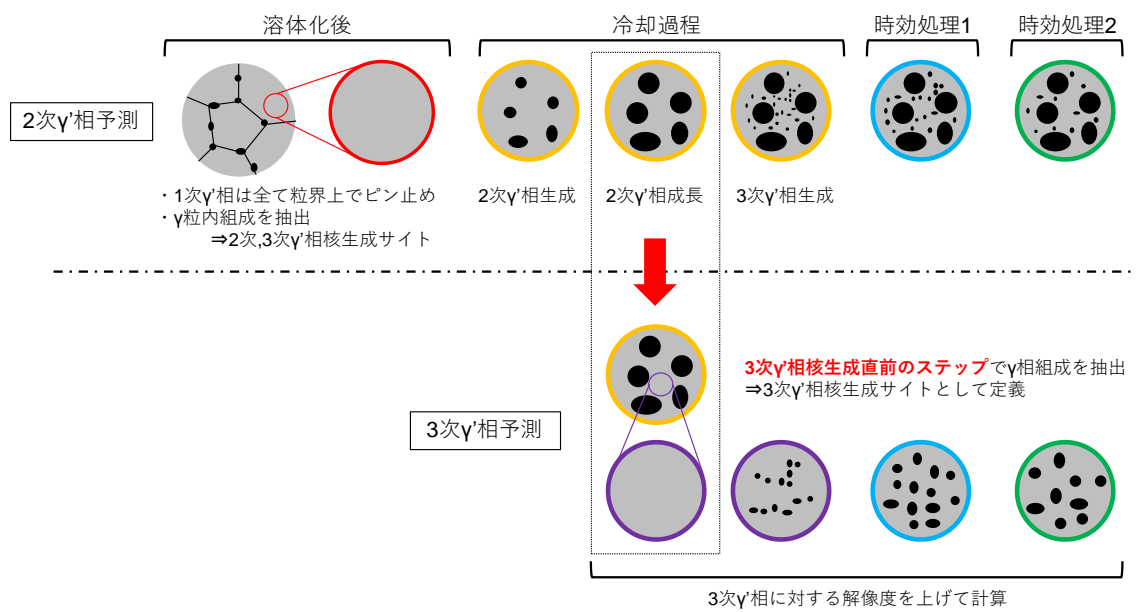


図 44. 2次 γ' 相と3次 γ' 相の個別予測モデル

フェーズフィールド法を用いた組織予測における計算条件を表 15 に示す。2次 γ' 相では計算領域を 600 nm 角の二次元平面領域として、メッシュサイズを 4 nm、界面幅を 16 nm に設定した。3次 γ' 相では計算領域を 60 nm 角の二次元平面領域として、メッシュサイズおよび界面幅もそれぞれ 0.4 nm および 1.6 nm とした。また、計算領域の全周を周期境界条件とした。界面エネルギーは核生成条件の算出で使用したのと同じであり、図 41 に示すとおり温度依存性を考慮した。界面モビリティはアレニウス型を導入し、Ni 中の Al 拡散を参考に図 45 の通りに設定した。温度履歴に関して、冷却過程は図 36 の通りとした。一方、時効処理においては加熱および冷却過程による組織変化は十分小さいと仮定し、時効温度での等温保持に置き換えた。つまり、時効処理 1 の計算を行う際の初期組織は、冷却過程の計算における 400°C 到達時の組織とした。さらに、時効処理 1 の計算は 650°C で 24 時間保持した所で終了とした。時効処理 2 も同様の取り扱いとして、760°C で 16 時間保持した時の状態を最終的なマイクロ組織とした。なお、初期状態はいずれも γ 単相である。2次 γ' 相予測モデルにおいて、 γ 相初期組成は核生成頻度予測の際に用いた表 14 である。一方、3次 γ' 相予測モデルでは、図 42 に示す 3次 γ' 相核生成の直前のタイムステップにおける γ 相平均組成を初期組成として用いた。

表 15. フェーズフィールド法における計算条件

パラメータ	2次 γ' 相	3次 γ' 相
計算領域 (nm ²)	600×600	60×60
メッシュサイズ (nm)	4	0.4
界面幅 (nm)	16	1.6
境界条件	周期境界 (全周)	
γ/γ' 界面エネルギー (J/m ²)	図 41 の通り	
γ/γ' 界面モビリティ (m ⁴ /(Js))	図 45 の通り	
γ 相初期組成	表 14 の通り	平均値 (核生成前)

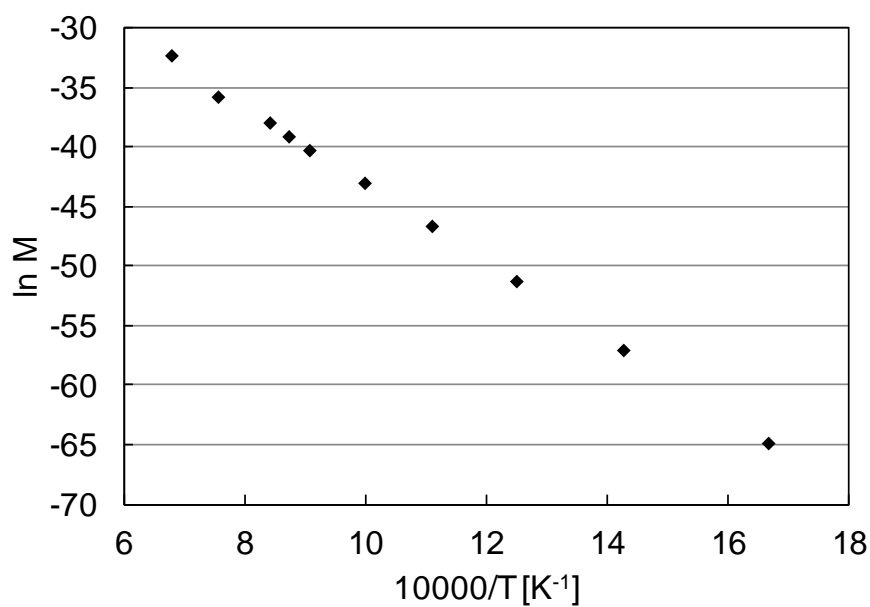


図 45. γ/γ' 界面モビリティ M の温度依存性

核生成条件に関して、図 42 の核生成頻度は単位体積当たりの核生成頻度を示している。今回のフェーズフィールド法による計算条件として取り扱うためには 2 次元平面での核生成数に換算する必要がある。まず、核生成頻度を時間積分する事で、3 次元空間での核生成密度 ρ_{3D} が得られる。次に、 ρ_{3D} を 2/3 乗する事で、2 次元平面での核生成密度 ρ_{2D} を定義する。この時、3 次元空間と 2 次元平面での平均粒子間距離 $\langle L \rangle$ は、以下の様に表される。

$$\rho_{2D} = \rho_{3D}^{\frac{2}{3}}, \quad (38)$$

$$\langle L \rangle_{3D} = \rho_{3D}^{-\frac{1}{3}}, \quad (39)$$

$$\langle L \rangle_{2D} = \rho_{2D}^{-\frac{1}{2}} = \left(\rho_{3D}^{\frac{2}{3}} \right)^{-\frac{1}{2}} = \rho_{3D}^{-\frac{1}{3}}. \quad (40)$$

このように 2 次元平面での核密度を定義すると、平均核間距離が 3 次元空間の場合と等しくなるため、3 次元空間と同等の拡散場を 2 次元平面上に表現することができる。また、粒子成長の速度指数は 2 次元と 3 次元の間に差が無いことが知られており、計算効率向上の観点からも 2 次元平面での取り扱いとした^[100]。ここでは、0.1 秒ごとに核生成頻度を時間積分し、2 次 γ' 相については 600 nm 角の計算領域に相当する γ' 相の核生成数を算出した。また、3 次 γ' 相については 60 nm 角に相当する γ' 相の核生成数を算出した。フェーズフィールド法に基づく冷却過程の組織計算では、上記の積分時刻において対応する核生成数の γ' 相を γ 相

の任意の箇所にランダムに配置する。逐次 γ' 相を配置しながら冷却過程の組織変化を計算する事で、2次および3次 γ' 相の成長挙動を予測した。

4.4 考察

2次 γ' 相の核生成頻度計算結果を図46に示す。1100°C溶体化条件に比べて、1135°C溶体化条件の方が高温側で核生成が始まっている。これは、1135°C溶体化の方が1次 γ' 相の γ 相への固容量が多いからである。冷却速度で比較すると、急冷条件の方が核生成頻度のピーク値が大きくなっている。これは、急冷条件の方が大きな過冷度を得る事ができるため、核生成の臨界サイズが小さくなったためと考えられる。

次に、時効処理後のマイクロ組織について、実験結果と2次 γ' 相の計算結果の比較を図47に示す。フェーズフィールド法を用いて計算した2次 γ' 相の析出組織は実験で得られた組織形態を良く再現していることが分かる。2次 γ' 相平均粒子サイズの比較を図48に示す。実験、計算のいずれにおいても、粒子サイズは二次元平面における粒子面積に対する円相当直径で評価した。全ての条件において、平均サイズの計算結果は実験値に対して誤差10%以内に収まることが分かった。また、粒子サイズ分布に関する比較結果を図49に示す。観察された粒子サイズは実験と計算で同等の範囲に分布していることが分かった。以上の結果から、古典核生成論に基づく核生成頻度予測およびフェーズフィールド法による組織予測の連成により、TMW-4M3の熱処理工程における2次 γ' 相の組織形成過程を定量的に評価できることが分かった。

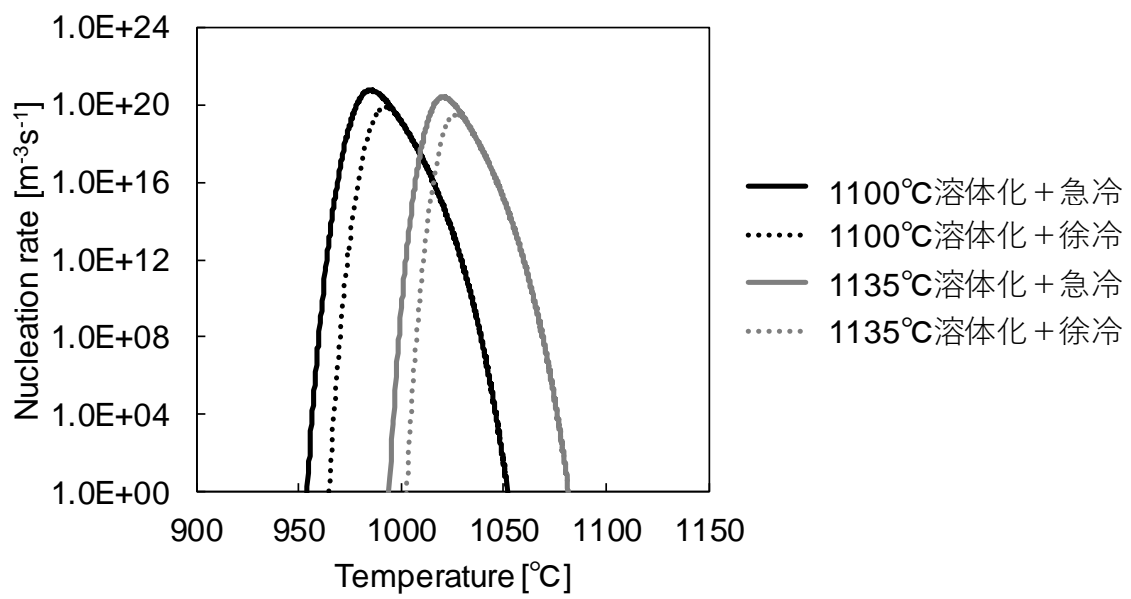


図 46.2 次 γ' 相の核生成頻度計算結果

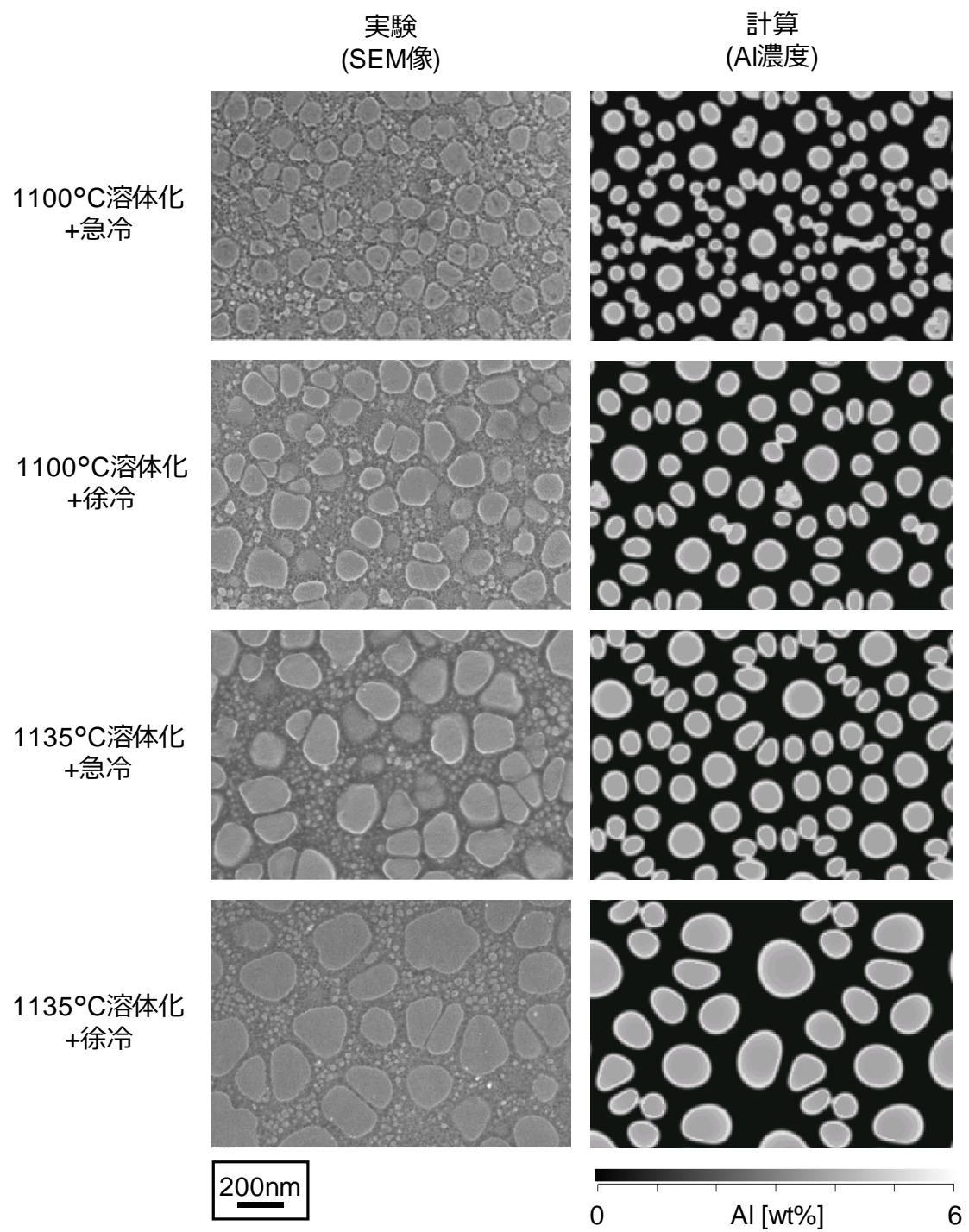


図 47. 時効処理後の TMW-4M3 ミクロ組織の比較

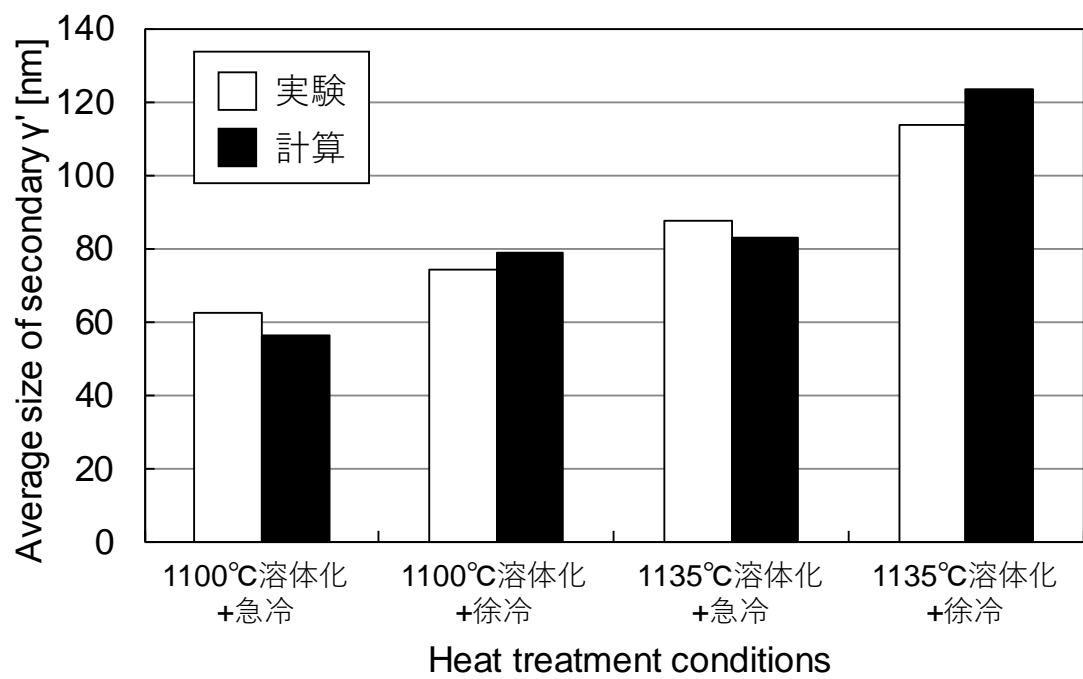


図 48. 熱処理条件の違いによる 2 次 γ' 相平均サイズの比較

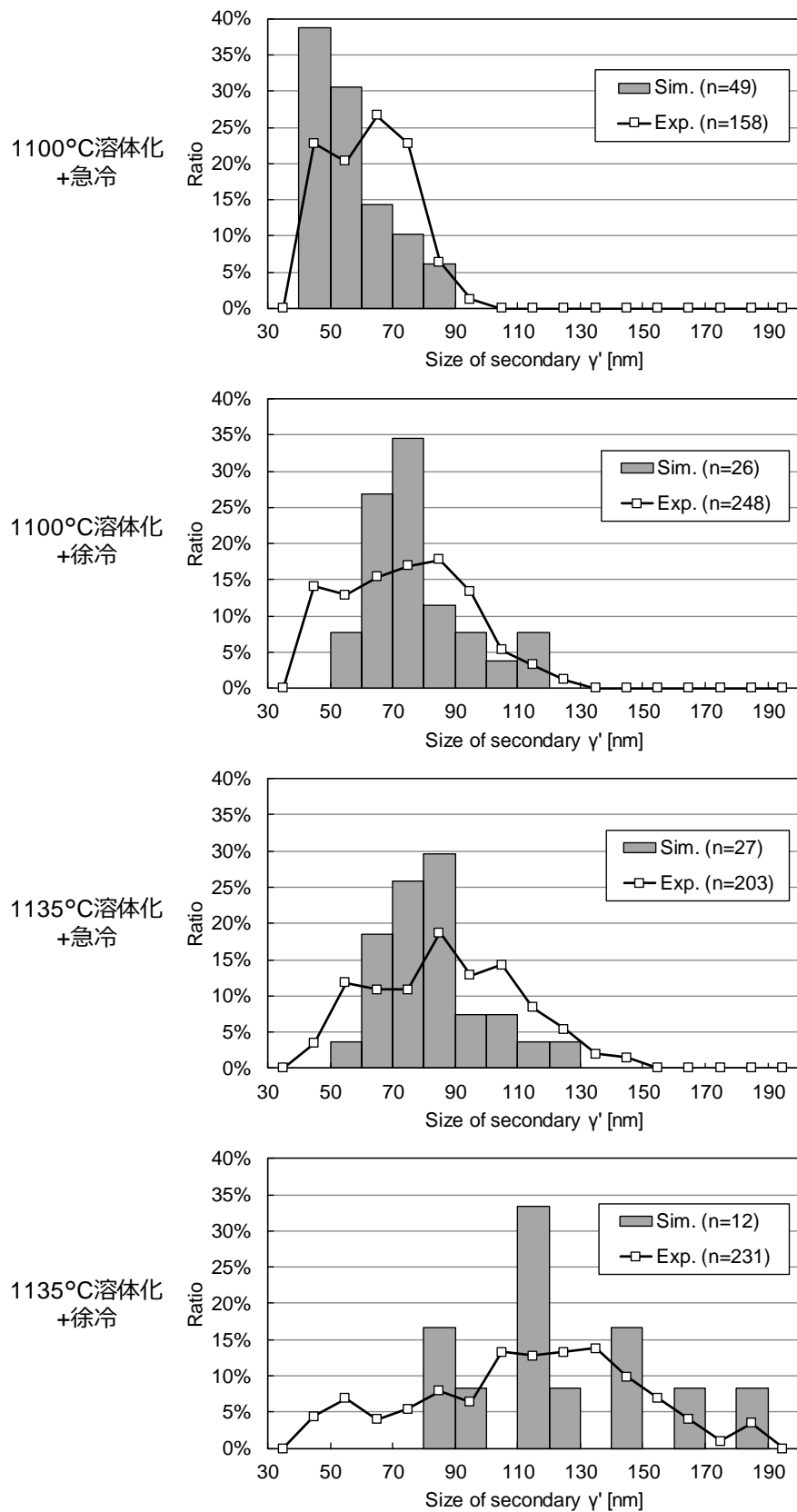


図 49. 2次 γ' 相の粒子サイズ分布の比較

一方、3次 γ' 相について計算した熱処理工程での析出成長過程を図 50 に示す。冷却後は、非常に微細な3次 γ' 相が γ 相内全域に多数分散している。時効処理1では、時間の経過と共に3次 γ' 相の成長と数密度の低下が進行する様子を確認できる。時効処理2でも同様の傾向を示している。これらは、時効温度に応じた相分率の変化と、オストワルド成長による組織変化と考えられる。二段時効終了後の3次 γ' 相の平均サイズを実測値と比較した結果を図 51 に示す。実測値では溶体化温度が高い場合に、3次 γ' 相の平均サイズがわずかに小さくなる傾向がある。フェーズフィールド法による計算結果もこの傾向を再現しており、誤差も最大でも5%程度である。ただし、60 nm 角の計算領域では時効処理後の3次 γ' 相の数そのものが1個や2個と非常に少ないため、平均値やサイズ分布をより正確に評価には解析領域を拡大する必要がある。

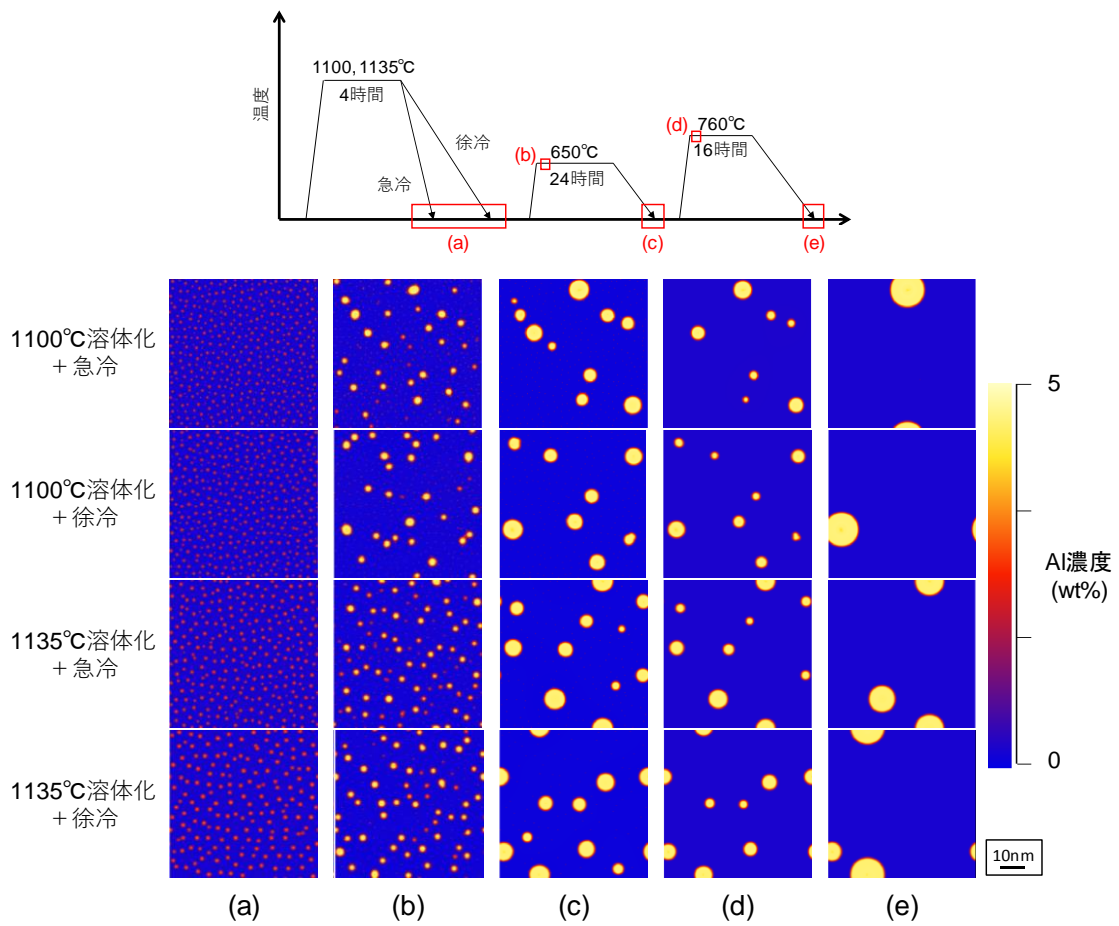


図 50. 熱処理中の 3 次 γ' 相成長過程 (Al 濃度分布); (a) 冷却後, (b) 650°C/1 時間後, (c) 650°C/24 時間後, (d) 760°C/1 時間後, (e) 760°C/16 時間後

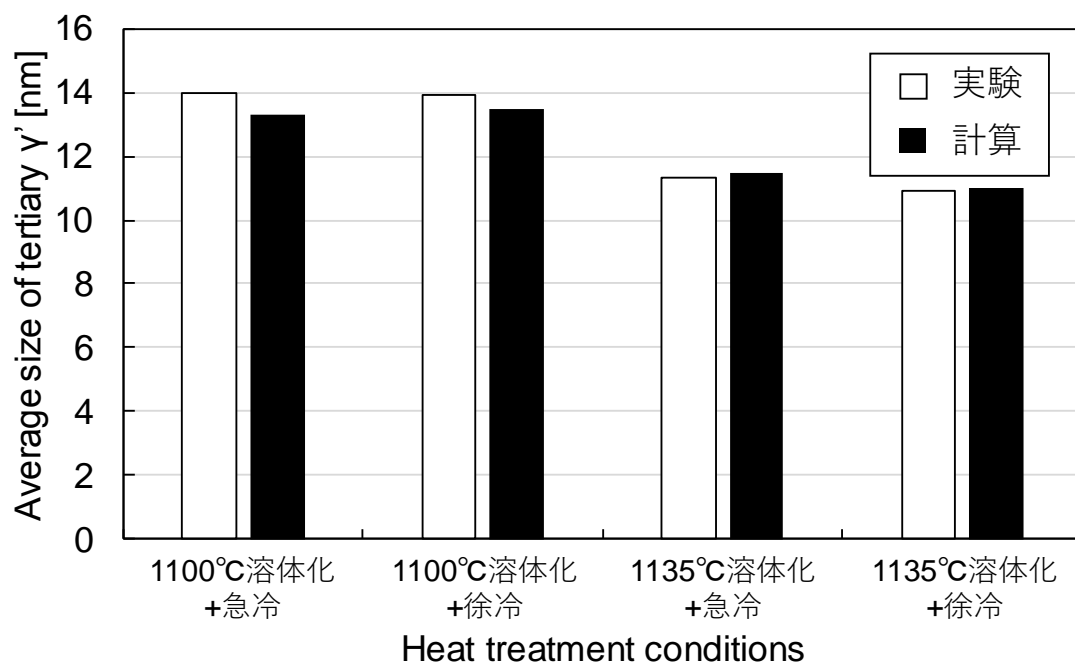


図 51. 熱処理条件の違いによる 3 次 γ' 相平均サイズの比較

最後に、開発した熱処理過程での析出組織予測モデルを 720Li 合金に対して適用検証した事例を示す。 γ' 相を完全固溶させた 720Li 試験片における冷却速度と γ' 相析出粒子サイズの関係性を評価した実験事例を対象に、同様の工程を核生成頻度予測および組織予測で再現し、計算で得られた粒子サイズを比較した^[18]。その結果を図 52 に示す。横軸は 1180°C から 400°C までの 780°C の温度差を冷却するのに要した時間であり、最も左側のプロットが急冷(78°C/s)、右側のプロットが徐冷(0.217°C/s)に対応する。720Li 合金においても、開発した組織予測モデルを用いる事で、冷却過程で析出する γ' 相サイズの冷却条件依存性を適切に評価可能である事が分かった。

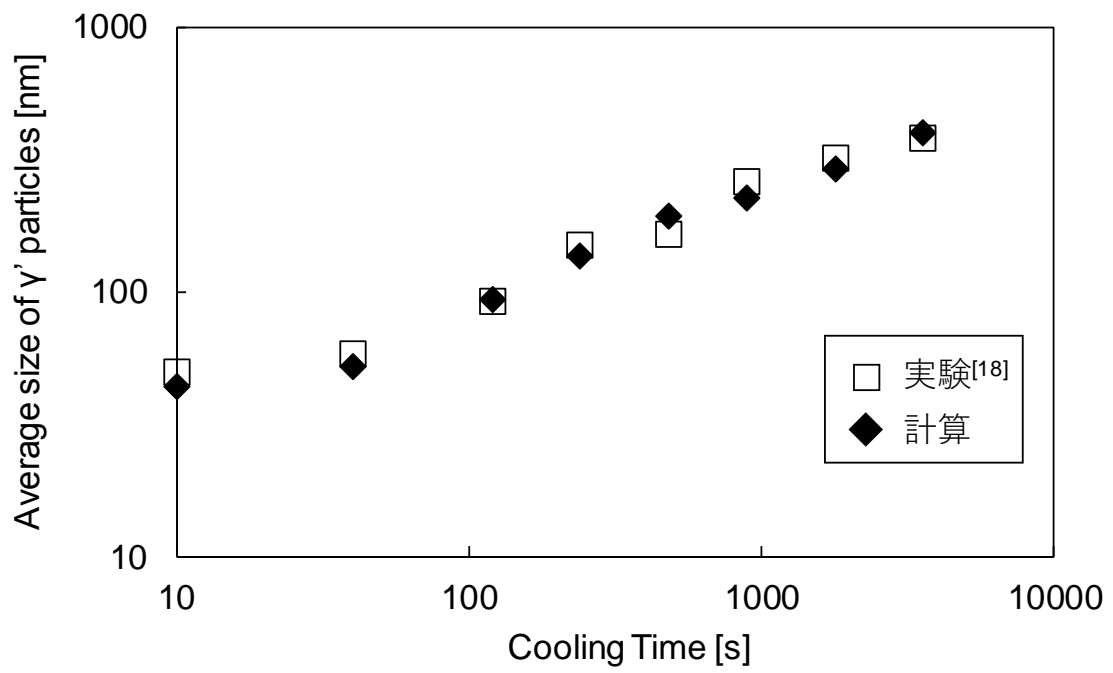


図 52. 720Li 合金の冷却化過程における γ' 相析出サイズと冷却時間依存性

4.5 まとめ

熱処理工程における複雑な γ' 相析出挙動を制御して所望の機械的特性を得るためのプロセス条件を効率よく探索するために、実験に先立って熱処理条件と組織形成の対応関係を解析可能な組織予測モデルを検討した。

熱処理工程では、 γ 粒内で2次および3次 γ' 相が析出している事を確認した。また、 γ' 相の析出状態は溶体化温度および冷却速度に大きく依存しており、溶体化温度が高く冷却速度が遅いほど、2次 γ' 相の平均サイズは大きくなり、その数密度は低下する傾向にある事を確認した。

次に、 γ' 相の析出過程予測手法として、古典核生成論およびフェーズフィールド法を用いた組織予測モデルを構築した。計算に用いる熱力学データベースは、既存のNi基超耐熱合金向けデータベースに対してCoおよびTiの増加に伴う影響を反映したパラメータを導入し、TMW-4M3の γ' 相固溶温度が再現できることを確認した。核生成頻度予測では、溶体化温度と冷却速度に依存した溶質元素過飽和度の変化の違いにより、様々な核生成頻度分布が適切に求められることが分かった。

構築した組織予測モデルと熱力学データベースおよび、第3章で検討した界面エネルギーの温度依存性を用いる事で、熱処理条件に応じた2次および3次 γ' 相の析出挙動が精度よく再現できる事が分かった。析出強化相として重要な2

次 γ' 相においては、計算により得られた粒子サイズが実験値と比べて誤差 10% 以内に収まっており、定量評価として十分な精度である事を確認した。また、本開発モデルは 720Li 合金においても γ' 相の析出サイズを予測可能であり、析出強化型超耐熱合金に対して広く適用可能である事を確認した。これにより、想定する熱処理プロセスに対してどのような γ' 相析出組織が得られるかを事前に評価する事が可能となり、熱処理工程設計のリードタイムを大幅に短縮する事ができる。一方、スケールが大きく異なる 1 次、2 次および 3 次 γ' 相を同一視野で取り扱うシミュレーション技術の確立が今後の課題として挙げられる。

第5章 結言

本論文では、 γ' 相析出強化型超耐熱合金の TMW-4M3 に対して恒温鍛造および熱処理工程でのプロセス条件とマイクロ組織変化の関係をモデル化し、ICME のアプローチによって適切なマイクロ組織を実現する製造プロセスを事前評価可能な枠組みを構築する事を目的として、以下の 2 つのアプローチによる研究開発について述べた。

- (1) 恒温鍛造工程における組織予測モデルの構築 (第 2 章)
- (2) 熱処理工程における組織予測モデルの構築 (第 3 章および第 4 章)

以下に、各章で得られた結論をまとめる。

第 2 章では、まず、恒温鍛造を模擬した均一圧縮試験を実施し、変形抵抗と圧縮条件との関係性を考察した。TMW-4M3 は高温変形によって動的再結晶型の応力ひずみ曲線を示し、そのピーク応力や定常応力は温度補償ひずみ速度の Zener-Hollomon 因子(Z 因子)を用いた指数関数で表現できることを明らかにした。また、高温変形の活性化エネルギーはピーク応力状態よりも定常応力状態において小さくなる事を示した。さらに、均一圧縮後の動的再結晶組織の平均粒径は Z

因子だけでなく、ピン止め粒子である γ' 相分率にも依存していることを明らかにした。両者を考慮した新たな動的再結晶組織の予測モデルを構築し、様々な圧縮条件に対して誤差 12% 以内で平均粒径を評価できることを実証した。

第 3 章では、 γ' 相の成長挙動に大きな影響を及ぼす界面エネルギーの評価について述べた。直接測定が困難な γ/γ' 相間の固相界面エネルギーを、熱処理中の γ' 相のオストワルド成長挙動と、交差拡散を考慮した多元系での成長速度定数評価モデルから解析した。その結果、格子ミスマッチによるひずみの影響は十分小さいことや、交差拡散の有無によって界面エネルギー値が 2 倍程度変化する事を明らかにした。また、Becker らの熱力学モデルに基づいて結晶構造と固溶エンタルピーから算出した界面エネルギーとの比較により、TMW-4M3 の γ/γ' 界面エネルギーは 1120°C 付近でおよそ 75 mJ/m² となる結果を得た。さらに、他の Ni 基超耐熱合金との比較から、Ti/Al 比と γ/γ' 界面エネルギーの関係が TMW-4M3 においても再現されることを明らかにした。一方、整合ひずみの影響が大きい U700 においては粒子成長速度定数が下振れするため、交差拡散を考慮した評価モデルでも界面エネルギーが過小評価されることが分かった。いずれの場合においても、熱力学モデルに基づいて界面エネルギーを評価する事で Ni 基超耐熱合金および TMW-4M3 の界面エネルギーが精度良く予測できることを確認した。

第 4 章では、熱処理工程における TMW-4M3 の γ' 相析出挙動と組織予測モデ

ルについて述べた。まず、タービンディスクの製造工程において一般的な溶体化処理および二段時効処理を TMW-4M3 の鍛造ディスクから割出した試験片に適用して、 γ' 相の析出挙動を評価した。鍛造工程においてピン止め粒子として作用する粒界上の 1 次 γ' 相に加えて、熱処理工程では γ 粒内に 2 次および 3 次 γ' 相が析出している事を確認した。また、 γ' 相の析出状態は溶体化温度および冷却速度に大きく依存しており、溶体化温度が高く冷却速度が遅いほど、2 次 γ' 相の平均サイズは大きくなり、その数密度は低下する傾向にある事を確認した。次に、2 次および 3 次 γ' 相の析出予測手法として、古典核生成論およびフェーズフィールド法を用いた組織予測モデルを構築した。計算に用いる熱力学データベースは、既存の Ni 基超耐熱合金向けデータベースに対して Co および Ti の増加に伴う影響を反映したパラメータを導入し、TMW-4M3 の γ' 相ソルバス温度が再現できるように修正した。修正データベースと古典核生成論を用いて、冷却中の γ' 相核生成頻度を評価した。冷却に伴う溶質過飽和と核生成・成長のバランスが影響する事で γ' 相の核生成ピークが 2 回出現する事を明らかにした。フェーズフィールド法による組織予測モデルに対して、修正熱力学データベースおよび核生成頻度予測結果を連成させる事で、熱処理条件に応じた 2 次 γ' 相の析出挙動が精度よく再現でき、その平均粒子径は実測値との誤差 10%以内である事を実証した。また、3 次 γ' 相についても実測値を再現する結果が得られた。

以上、本論文の第 1 のアプローチとして、第 2 章では恒温鍛造工程におけるピン止め効果を考慮した組織予測モデルを提案し、鍛造後の動的再結晶粒径を誤差 12%の精度で評価できる事を示した。また、本論文の第 2 のアプローチとして、第 3 章では組織形成の重要なパラメータである γ/γ' 界面エネルギーの評価方法および推定値を検証した。さらに、第 4 章では CALPHAD を活用し、TMW-4M3 に対応した熱力学データベースを構築するとともに、古典核生成論に基づく核生成頻度予測、第 3 章で評価した界面エネルギーおよびフェーズフィールド法に基づく組織形成過程予測の連成により、熱処理後の γ' 相の析出組織を誤差 10%の精度で評価できる事を示した。これらの組織予測モデルを活用する事で、鍛造工程および熱処理工程でのプロセス条件からどのようなマイクロ組織が得られるのかを事前評価する事ができる。高強度合金の大型鍛造品は材料費や金型費、装置稼働コスト等の面から、試作回数の削減や試作期間の短縮が強く望まれており、本論文で示した組織予測モデルに基づく ICME のアプローチの活用が望まれる。このような組織制御は機械的特性を予測するのに非常に有効である。例えば、TMW-4M3 の微細 γ' 相（2 次 γ' 相および 3 次 γ' 相）による析出強化量は、それぞれ以下の式で見積もる事が可能である^[101]。

$$\tau_c = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Gb}{r} \right) f^{1/2} \frac{w}{\pi^{3/2}} \left(\frac{2\pi\gamma_{APB}r}{wGb^2} - 1 \right)^{1/2}, \quad (41)$$

$$\tau_c = \frac{\gamma_{APB}}{2b} \left[\left(\frac{6\gamma_{APB}fr}{\pi T} \right)^{1/2} - f \right], \quad (42)$$

ここで、 τ_c は転位が γ' 相を横切る際の正味のせん断応力、 G はせん断弾性率、 b はバーガースベクトル、 w は転位対の反発係数、 γ_{APB} は逆位相境界エネルギー (Anti-Phase Boundary, APB)、 T は絶対温度、 f は析出相分率、 r は析出相サイズ (半径) である。数百マイクロサイズの2次 γ' 相では、先行転位と後続転位からなる転位対が共に、同じ γ' 相の中に存在する確率が高くなるため、式(41)に示す Strongly coupled dislocations モデルが用いられる。一方、十マイクロ程度の微細な3次 γ' 相では、転位対間の距離に比べて γ' 相サイズが小さいため、式(42)に示す Weakly coupled dislocation モデルによってせん断応力が表現される。それぞれのモデル式において、材料物性やプロセス条件のほかにマイクロ組織が影響するのは、相分率 f および析出相サイズ r である。これらは、図 47 や図 50 に示すシミュレーション結果から求められる。このような強化機構の組み合わせによって TMW-4M3 全体としての引張強度を評価する事が可能であり、0.2%耐力などは実験結果とも良い相関が得られている^[21]。次に、組織制御によるクリープ特性向上の事例を図 53 に示す^[7]。これは、TMW-4M3 と 720Li の鍛造ディスク熱処理材を比較したものである。TMW-4M3 の4つの熱処理条件は図 35 に示したものであり、720Li についても 1100°C の溶体化処理を対象に冷却 (急冷または徐冷) および二段時効の熱処理材を用いた。本研究で開発した組織予測モデルを

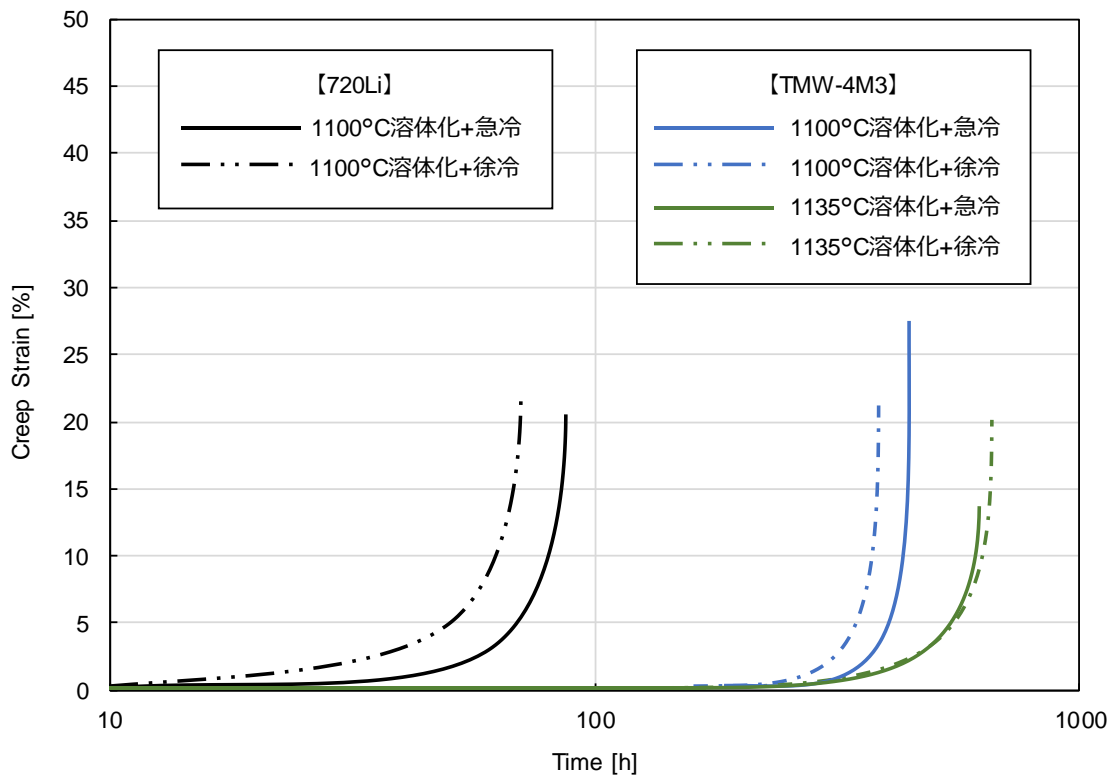


図 53. U720Li および TMW-4M3 のクリープ曲線 (725°C, 630MPa) [7]

用いて U720Li の 2 次 γ' 相析出形態を計算した結果を図 54 に示す。冷却速度の違いによる 2 次 γ' 相のサイズ変化を適切に表現できていることが分かる。一方、TMW-4M3 の 1100°C 溶体化条件と比較すると、2 次および 3 次 γ' 相の析出形態に大きな違いは見られないが、TMW-4M3 ではクリープ寿命が大きく伸びている。これは合金成分による影響が大きいと考えられる。クリープ試験で用いた両合金の組成を表 16 に示す。TMW-4M3 は 720Li に比べて Co 量が大幅に増加しており、これによって γ 相の積層欠陥エネルギーが低下するためクリープ強度が向上したと考えられる。例えば 2 次クリープ速度と積層欠陥エネルギーの間には以下の関係が知られている^{[102][103]}。

$$\dot{\epsilon} = AD_{\text{eff}} \left[\frac{\gamma_{\text{SFE}}}{Gb} \right]^n \left[\frac{\sigma - \sigma_0}{E} \right]^m, \quad (43)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ は 2 次クリープ速度、 A は組織依存パラメータ、 D_{eff} は有効拡散係数、 γ_{SFE} は母相の積層欠陥エネルギー、 b はバーガースベクトル、 σ は負荷応力、 σ_0 は逆応力、 G および E はそれぞれ母相の横弾性係数と縦弾性係数である。TMW-4M3 や 720Li における γ 相の積層欠陥エネルギーは、fcc 構造と hcp 構造のギブスエネルギーの差分から算出可能である^[104]。本研究で示したフェーズフィールド法に基づく組織予測モデルでは析出相の配置に応じた母相の濃度分布が計算できるため、マイクロ組織に対応した積層欠陥エネルギーの分布が得られる。従って、積層欠陥幅が広がり γ' 相のカッティングが優先的に起こり得る箇所を評価する

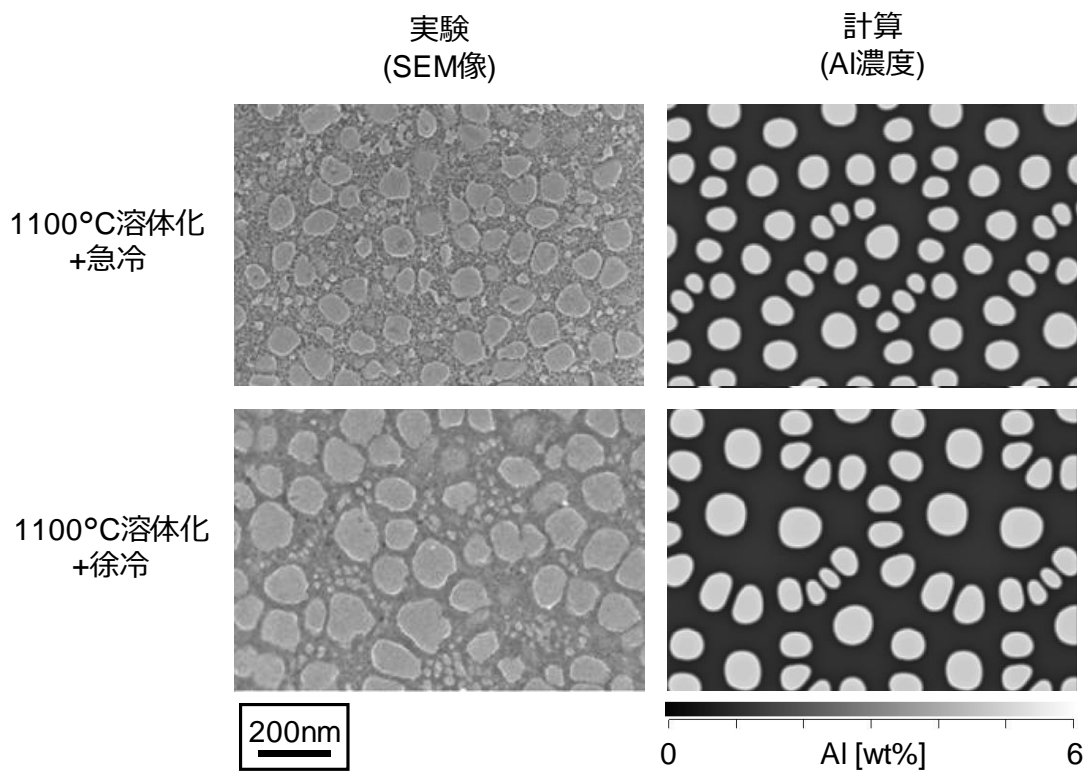


図 54. U720Li の熱処理後マイクロ組織の比較

表 16. TMW-4M3 と 720Li の化学成分 (wt%)

Alloy	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	C	B	Zr
TMW-4M3	Bal.	24	13	2.9	1.1	6.4	2.4	0.015	0.027	0.044
720Li	Bal.	15	16	3.0	1.1	4.9	2.7	0.015	0.016	0.029

事などにも適用可能である。一方、TMW-4M3 の 1100°C 溶体化材では、急冷条件の方が徐冷条件に比べてクリープ特性が向上している。これは、急冷による 2 次 γ' 相の微細化がクリープ変形に対する抵抗力の増加につながった結果である。また、1100°C 溶体化材に比べて 1135°C 溶体化材はさらにクリープ特性が向上しているが、これは溶体化温度の上昇による結晶粒径の粗大化によるものである。このような結晶粒径や γ' 相サイズの冷却速度および溶体化温度依存性も、例えば図 47 に示したように本研究で開発した組織予測モデルから評価する事ができる。本論文で示した組織予測モデルは、所望の機械的特性を得るための材料組織形態に対して各工程での製造条件が与える影響を、試作前の段階で評価する事が可能であり、高強度超耐熱合金の最適プロセス確立を進める上で強力なツールとなりうるものである。他合金への展開や、特性予測モデルとの連携を進める事で、新たな合金およびプロセス開発への応用が望まれる。

参考文献

- [1] 一般財団法人 日本航空機開発協会, 民間航空機に関する市場予測 2018-2037, (2018.3)
- [2] 経済産業省, 次世代火力発電に係る技術ロードマップ, (2016.6)
- [3] 日立金属グループレポート 2018 統合報告書, (2018)
- [4] 一般財団法人 金属材料研究開発センター, 「高温タービンディスク製造技術開発に関する先導調査」 調査報告, JRCM NEWS No.245, (2007.3)
- [5] J. Fujioka, Y. Gu, C. Cui, T. Yokokawa, T. Kobayashi, H. Harada, T. Fukuda, A. Mitsuhashi, “Development of Ni-Co-base superalloys based on New Concept for High Temperature Turbine Disk Applications”, Journal of the Gas Turbine Society of Japan, vol.40, no.2, pp.43-48, 2012
- [6] T. Yokokawa, Y. Gu, C. Cui, Y. Koizumi, J. Fujioka, H. Harada, T. Fukuda, A. Mitsuhashi, “Mechanical Properties of Cast & Wrought Pancakes Using New Ni-Co Base Disk Superalloys”, J. Japan Inst. Metals, vol.74, no.3, pp.221-225, 2010
- [7] S. Kobayashi, T. Ueno, T. Ohno, H. Harada, “Relationship between the microstructure, low cycle fatigue and creep properties of a cast and wrought Ni-Co base superalloy TMW-4M3 disk”, Superalloys, pp.849-857, 2016
- [8] 村山光宏, 「米国における鉄鋼材料研究の位置づけと戦略」, まてりあ, vol.51,

no.10, pp.462-466, 2012

- [9] National Research Council, “Integrated Computational Materials Engineering: A Transformational Discipline for Improved Competitiveness and National Security”, Washington D. C., The National Academic Press, 2008
- [10] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson: *APL Mater.*, 1 (2013)
- [11] T. Koseki, “Materials data and Materials Integration System”, *Journal of Information Processing and Management*, vol.59, no.3, pp.165-171, 2016
- [12] P. E. Krajewski, L. G. Hector, Jr., Y. Qi, R. K. Mishra, A. K. Sachdev, A. F. Bower, W. A. Curtin, “Atoms to Autos: A Multi-scale Approach to Modeling Aluminum Deformation”, *JOM*, vol.63, no.11, pp.24-32, 2011
- [13] QuesTek Innovations LLC, <https://www.questek.com/ferrium-s53.html>
- [14] D. Huber, C. Stotter, C. Sommitsch, S. Mitsche, P. Poelt, B. Buchmayr, M. Stockinger, “Microstructure modeling of the dynamic recrystallization kinetics during turbine disc forging of the nickel based superalloy Allvac 718PlusTM”, *Superalloys*, pp.855-861, 2008
- [15] T. Matsui, “Dynamic Recrystallization Behavior of Waspaloy during Hot Working”, *Materials, Transactions*, vol.55, no.2, pp.255-263, 2014

- [16] G. Shen, S. L. Semiatin, R. Shivpuri, “Modeling Microstructural Development during the Forging of Waspaloy”, *Metall. Mat. Trans. A*, vol.26, pp.1795-1803, 1995
- [17] New Energy and Industrial Technology Development Organization: R&D on Manufacturing Technology of high Temperature Turbine Disks, 2008
- [18] R. Radis, M. Schaffer, M. Albu, G. Kothleitner, P. Pölt, E. Kozeschnik, “Multimodal size distributions of γ' precipitates during continuous cooling of UDIMET 720Li”, *Acta Materialia*, vol.57, pp.5739-5747, 2009
- [19] A. J. Ardell, “Precipitation hardening”, *Metallurgical Transactions A*, vol.16, no.99, pp.2131-2165, 1985
- [20] W. Huther, B. Reppich, “Interaction of dislocation with coherent, stress-free, ordered precipitates”, *Zeitschrift für Metallkunde*, vol.69, pp.628-634, 1978
- [21] T. Osada, Y. Gu, N. Nagashima, Y. Yuan, T. Yokokawa, H. Harada, “Optimum microstructure combination for maximizing tensile strength in a polycrystalline superalloy with a two-phase structure”, *Acta materialia*, vol.61, pp.1820-1829, 2013
- [22] T. Osada, Y. Gu, T. Yokokawa, H. Harada, “Grain Growth behaviors of New Ni-Co Base Disk Superalloys during Solution Heat Treatment”, *J. Japan Inst. Metals*,

vol.74, no.4, pp.279-284, 2010

- [23] J. Tiaden, B. Nestler, H. J. Diepers, I. Steinbach, “The multiphase-field model with an integrated concept for modelling solute diffusion”, *Physica D*, vol.115, pp.73-86, 1998
- [24] I. Steinbach, F. Pezzolla, “A generalized field method for multiphase transformations using interface fields”, *Physica D*, vol.134, pp.385-393, 1999
- [25] U. Grafe, B. Böttger, J. Tiaden, S.G. Fries, “Coupling of multicomponent thermodynamic database to a phase field model: Application to solidification and solid state transformations of superalloys”, *Scripta mater.*, vol.42, pp.1179-1186, 2000
- [26] J. Z. Zhu, T. Wang, A.J. Ardell, S. H. Zhou, Z. K. Liu, L. Q. Chen, “Three-dimensional phase-field simulations of coarsening kinetics of γ' particles in binary Ni-Al alloys”, *Acta Materialia*, vol.52, pp.2837-2845, 2004
- [27] V.A. Vorontsov, C. Shen, Y. Wang, D. Dye, C. M. F. Rae, “Shearing of γ' precipitates by $a\langle 112 \rangle$ dislocation ribbons in Ni-base superalloys: A phase field approach”, *Acta Materialia*, vol.58, pp.4110-4119, 2010.
- [28] M. Cottura, Y. Le Bouar, A. Finel, B. Appolaire, K. Ammar, S. Forest, “A phase field model incorporating strain gradient viscoplasticity: Application to rafting in

- Ni-base superalloys”, *J. Mech. Phys. Solids*, vol.60, pp.1243-1256, 2012
- [29] N. Saunders, M. Fahrman, C. J. Small, in *Superalloys 2000* eds. K. A. Green, T. M. Pollock and R. D. Kissinger (TMS, Warrendale, 2000), 803.
- [30] X. Li, N. Saunders, A. P. Midownik, “The Coarsening Kinetics of γ' Particles in Nickel-Based Alloys”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol.33, no.11, pp. 3367-3373, 2002
- [31] J. Wang, M. Osawa, T. Yokokawa, H. Harada, M. Enomoto, “Phase-field Modeling with CALPHAD and CVM for Microstructural Evolution of Ni-base Superalloy”, *Superalloys*, pp.933-940, 2004
- [32] G. Boussinot, A. Finel, Y.L. Bouar, “Phase-field modeling of bimodal microstructures in nickel-based superalloys”, *Acta Mater.*, vol.57, pp.921-931, 2009
- [33] Y.B. Tan, Y.H. Ma, F. Zhao, "Hot deformation behavior and constitutive modeling of fine grained Inconel 718 superalloy", *J. Alloy. Comp.*, vol.741, no.15, pp. 85-96, 2018
- [34] S.C. Medeiros, Y.V.R.K. Prasad, W.G. Frazier, R. Srinivasan, "Microstructural modeling of metadynamic recrystallization in hot working of In 718 superalloy", *Mater. Sci. Eng. A*, vol.293, pp. 198-207, 2000

- [35] S.W. Xu, S. Kamado, T. Honma, "Recrystallization mechanism and the relationship between grain size and Zener-Hollomon parameter of Mg-Al-Zn-Ca alloys during hot compression", *Scripta mater.*, vol.63, pp. 293-296, 2010
- [36] T. Matsui, M. Ito, H. Takizawa, "Evaluation of high-temperature deformation behavior of Ni-based alloy by compression test", *Journal of the JSTP.*, vol.59, no.688, pp.78-83, 2018
- [37] T. Ohno, R. Watanabe, T. Nonomura, "Development of "Nimowal", die material for isothermal forging of superalloys in air", *Bull. Jpn. Inst. Met.*, vol.25, no.5, pp. 459-461, 1986
- [38] Image-Pro Plus, <http://www.mediacy.com/imageproplus>
- [39] T. Matsui, "High Temperature Deformation and Dynamic Recrystallization Behavior of Alloy718", *Materials Transactions*, vol.54, no.4, pp512-519, 2013
- [40] 酒井拓, 「鉄鋼の高温変形と再結晶」, *日本金属学会会報*, vol.22, no.12, pp.1036-1045, 1983
- [41] The Japan Institute of Metals, *Metal Data Book*, Maruzen, Tokyo, pp.23, 1993
- [42] A. A. Guimaraes, J. J. Jonas, "Recrystallization and Aging Effects Associated with the High Temperature Deformation of Waspaloy and Inconel 718", *Metall. Trans. A*, vol.12, pp.1655-1666, 1981

- [43] H. Mehrer, N. Stolica, "Diffusion in Solid Metals and Alloy", Landolt-Börnstein New Series III, 26, pp.134, 1990
- [44] N. Komai, M. Watanabe, Z. Horita, T. Sano, M. Nemoto, "Analytical Electron Microscopy Study of Ni/Ni-8 mol% Ti Diffusion Couples", Acta Mater., vol.46, no.12, pp.4443-4451, 1998
- [45] S.B. Jung, T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao, H. Araki, S. Saji, "Interdiffusion and its size effect in nickel solid solutions of Ni-Co, Ni-Cr and Ni-Ti systems", J. Mater. Sci. Lett., vol.11, pp.1333-1337, 1992
- [46] J. Wakita, M. Takahashi, J. Haji, O. Kawano, K. Esaka, "Prediction of Structure Change of Austenite of Low Carbon Steels", Tetsu-to-Hagane, vol.82, no.7, pp.67-72, 1996
- [47] T. Sakai, M. Ohashi, "The Effect of Temperature, Strain Rate, and Carbon Content on Hot Deformation of Carbon Steels", Tetsu-to-Hagane, vol.67, no.11, pp.2000-2009, 1981
- [48] J-R. Vaunois, J. Cormier, P. Villechaise, A. Devaux, B. Flageolet, "Influence of both γ' distribution and grain size on the tensile properties of UDIMET 720Li at room temperature", Superalloy 718 and Derivatives, pp.199-213, 2010
- [49] M. Nishimoto, W. Takahashi, Y. Shida, "Examination of High Temperature

- Deformation Behavior in Titanium Alloys by Means of Zener-Hollomon Parameter”, *Tetsu-to-Hagane*, vol.78, no.8, pp.124-131, 1992
- [50] L. Briottet, J. J. Jonas, F. Montheillet, “A mechanical interpretation of the activation energy of high temperature deformation in two phase materials”, *Acta mater.*, vol.44, no.4, pp.1665-1672, 1996
- [51] R. Xu, B. Liu, Y. Liu, Y. Cao, W. Guo, Y. Nie, S. Liu, “High Temperature Deformation Behavior of In-Situ Synthesized Titanium-Based Composite Reinforced with Ultra-Fine TiB Whiskers”, *Materials*, vol.11, no.10, 1863
- [52] H. Monajati, M. Jahazi, S. Yue, A.K. Taheri, “Deformation Characteristics of Isothermally Forged UDIMET 720 Nickel-Base Superalloy”, *Metallurgical and Materials Transaction A*, vol.36, pp.895-905, 2005
- [53] C. S. Smith, “Grain, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure”, *Metallurgical and Materials Transaction*, vol.41, no.5, pp.1064-1100, 1948
- [54] N. Ryum, O. Hunderi, E. Nes, “On Grain Boundary Drag From Second Phase Particles”, *Scripta Metall.*, vol.17, pp.1281-1283, 1983
- [55] E. Nes, N. Ryum, O. Hunderi, “On the Zener Drag”, *Acta metall.*, vol.33, no.1, pp.11-22, 1985
- [56] S.P. Ringer, W.B. Li, K.E. Easterling, “On the Interaction and Pinning of Grain

- Boundaries by Cubic Shaped Precipitate Particles”, *Acta Metall.*, vol.37, no.3, pp.831-841, 1989
- [57] N.A. Haroun, D.W. Budworth, “Modifications to the Zener Formula for Limitation of Grain Size”, *J. Mater. Sci.*, vol.3, pp.326-328, 1968
- [58] P. Hellman, M. Hillert, “On the Effect of Second-phase Particles on Grain Growth”, *Scand. J. Metall.*, vol.4, pp.211-219, 1975
- [59] N. Louat, “The Inhibition of Grain-Boundary Motion by a Dispersion of Particles”, *Phil. Mag. A*, vol.47, pp.903-912, 1983
- [60] M. Hillert, “Inhibition of Grain Growth by Second-phase Particles”, *Acta Metall.*, vol.36, no.12, pp.3177-3181, 1988
- [61] O. Hunderi, N. Ryum, *Acta Metall. Mater.*, vol.40, pp.542, 1992
- [62] T. Furuhashi, “Structure and Energy of Interphase Boundaries in Steel”, *Tetsu-to-Hagane*, vol.89, no.5, pp.497-509
- [63] H. Sawada, S. Taniguchi, K. Kawakami, T. Ozaki, “First-principles study of interface structure and energy of Fe/NbC”, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol.21, no.4, 2013

- [64] Y. Watanabe, Y. Shibuta, T. Suzuki, "A molecular dynamics study of thermodynamic and kinetic properties of solid-liquid interface for bcc iron", *ISIJ Int.*, vol.50, no.8, pp.1158-1164, 2010
- [65] H. Tashiro, S. Fujikawa, K. Hirano, "Ostwald Ripening of Si Precipitates in Al-Si Alloys", *Journal of Japan Institute of Light Metals*, vol.29. no.8, pp.322-330, 1979
- [66] K. Kita, R. Monzen, "Coarsening of Iron Precipitate Particles in Copper-Iron Alloys", *J. Japan Inst. Metals*, vol.65, no.4, pp.223-228, 2001
- [67] A. J. Ardell, "A1-L12 interfacial free energies from data on coarsening in five binary Ni alloys, informed by thermodynamic phase diagram assessments", *J. Mater. Sci.*, vol.46, pp.4832-4849, 2011
- [68] R. A. Mackay, M. V. Nathal, " γ' Coarsening in High Volume Fraction Nickel-base alloys", *Acta metall. mater.*, vol.38, no.6, pp.993-1005, 1990
- [69] S. Zhao, X. Xie, G. D. Smith, S.J. Patel, "Gamma prime coarsening and age-hardening behaviors in a new nickel base superalloy", *Materials Letters*, vol.58, no.11, pp. 1784-1787, 2004
- [70] T. Osada, Y. Gu, Y. Yuan, T. Yokokawa, H. Harada, "A Kinetic Model for Grain Growth in a Polycrystalline Ni-Co Base Superalloy with γ/γ' Two-Phase", *J. Japan Inst. Metals*, vol.74, no.10, pp. 688-696, 2010

- [71] M. Lifshitz, V. V. Slyozov, "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions", *J. Phys. Chem. Solids*, vol.19, pp. 35-50, 1961
- [72] C. Wagner, "Theory of precipitate change by redissolution", *Z. Elektrochem.*, vol.65, pp. 581-591, 1961
- [73] A. J. Ardell, V. Ozolins, "Trans-interface diffusion-controlled coarsening", *Nature Mater.*, vol.4, pp.309-316, 2005
- [74] A. J. Ardell, "The effect of volume fraction on particle coarsening: Theoretical considerations", *Acta Metall.*, vol. 20, pp.61-71, 1972
- [75] A. D. Brailsford, P. Wynblatt, "The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction", *Acta Metall.*, vol.27, pp.489-497, 1979
- [76] C. K. Davies, P. Nash, R. N. Stevens, "The effect of volume fraction of precipitate on ostwald ripening", *Acta Metall.*, vol.28, pp.179-189, 1980
- [77] J. A. Marqusee, J. Ross, "Theory of Ostwald ripening: Competitive growth and its dependence on volume fraction", *J. Chem. Phys.*, vol.80, pp.536-543, 1984
- [78] P. W. Voorhees, M. E. Glicksman, "Solution to the multi-particle diffusion problem with applications to Ostwald ripening - I. Theory", *Acta metal.*, vol.32, pp.2001-2011, 1984
- [79] Y. Enomoto, M. Tokuyama, K. Kawasaki, "Finite volume fraction effects on

- Ostwald ripening”, *Acta metal.*, vol.34, pp.2119-2128, 1986
- [80] M. Doi, “Elasticity effects on the microstructure of alloys containing coherent precipitates”, *Prog. Mater. Sci.*, vol.40, pp.79-180, 1996
- [81] T. Miyazaki, K. Seki, M. Doi, T. Kozakai, “Stability Bifurcations in the Coarsening of Precipitates in Elastically Constrained Systems”, *Mater. Sci. Eng.*, vol.77, pp.125-132, 1986
- [82] J. E. Morral, G. R. Purdy, “Particle coarsening in binary and multicomponent alloys”, *Scripta metall.*, vol.30, no.905-908, 1994
- [83] T. Philippe, P. W. Voorhees, “Ostwald ripening in multicomponent alloys”, *Acta mater.*, vol.61, pp.4237-4244, 2013
- [84] N. Saunders, A. P. Midownik, “CALPHAD Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide”, Elsevier, New York, 1998
- [85] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, “THERMO-CALC and DICTRA, Computational Tools for Materials Science”, *Calphad*, vol.26, pp. 273-312, 2002
- [86] T. Hara, S. Kobayashi, T. Ueno, N. Ueshima, K. Oikawa, “Microstructure prediction of TMW-4M3 during heat treatment”, *Comp. Mater. Sci.*, vol.143, pp.95-102, 2018

- [87] R. Becker, "Die Keimbildung bei der Ausscheidung in metallischen Mischkristallen", *Ann. Phys.*, vol.424, pp.128-140, 1938
- [88] D. Turnbull, *Impur. Imperf.*, pp.121-143, 1955
- [89] E.H. Van Der Molen, J.M. Oblak, O.H. Kriege, "Control of γ Particle Size and Volume Fraction in the High Temperature Superalloy Udimet 700", *Metall. Trans.*, vol.2, pp.1627-1633, 1971
- [90] C.A. Scheider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis", *Nature Methods*, vol.9, pp.671-675, 2012
- [91] W.S. Rasband, *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2016
- [92] P. Riani, K. Sufryd, G. Cacciamani, "Critical assessment and experimental investigation of Co-Ni-Ti phase equilibria", *Calphad*, vol.44, pp.26-38, 2014
- [93] J.O. Andersson, A. Fernandez Guillermet, M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, "A compound-energy model of ordering in a phase with sites of different coordination numbers" *Acta Metall.*, vol.34, no.437-445, 1986
- [94] T. Koyama, "Simulation of Microstructural Evolution Based on the Phase-Field Method and Its Applications to Material Development", *J. Japan Inst. Metals*, vol.73, no.12, pp.891-905, 2009

- [95] D. Kashchiev, "Nucleation", Butterworth-Heinemann, 2000
- [96] K.C. Russell, "Nucleation in solids: The induction and steady state effects", *Adv. Colloid. Interface Sci.*, vol.13, no.3, pp.205-318, 1980
- [97] J. Svoboda, F.D. Fischer, P. Fratzl, E. Kozeschnik, "Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates", *Mater. Sci. Eng. A.*, vol.385, pp.166-174, 2004
- [98] H.J. Jou, P. Voorhees, G.B. Olson, "Computer simulations for the prediction of microstructure/property variation in aeroturbine disks", *Superalloys*, pp.877-886, 2004
- [99] MICRESS, <http://web.micress.de/>, (accessed 2019-07-12).
- [100] 松浦清隆, 「多面体複合モデルによる結晶粒形状の評価と粒成長解析への応用」, 北海道大学 博士論文, 1993
- [101] R.C. Reed, "The Superalloys: Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, pp.74-81, 2006
- [102] X.S. Xie, G.L. Chen, P.J. McHugh, J.K. Tien, "Including stacking fault energy into the resisting stress model for creep of particle strengthened alloys", *Scripta Metall.*, vol.16, pp.483-488, 1982
- [103] C.R. Barrett, O.D. Sherby, "Influence of Stacking Fault Energy on High

Temperature Creep of Pure Metals”, Trans. Met. Soc. AIME, vol.233, pp.1116-1128,

1965

[104] A.P. Miodownik, “The calculation of stacking fault energies in Fe Ni Cr alloys”,

vol.2, pp.207-226, 1978

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました、東北大学工学研究科 及川勝成 教授に衷心より感謝の意を表します。また、多くの有益な御指導と御助言を賜りました、東北大学大学院工学研究科 古原忠 教授、千葉晶彦 教授に深く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大な御配慮と御協力を頂きました、日立金属株式会社 代表執行役 佐藤光司 執行役社長、金属材料事業部 岸上一郎 様、素材研究所 斉藤直人 所長、冶金研究所 上野友典 所長、赤井誠 主任研究員をはじめとする関係各位に心より御礼申し上げます。

本研究で対象とした TMW-4M3 合金に関する実験、計算および結果の検討にあたっては、日立金属株式会社 冶金研究所 小林信一 研究員、青木宙也 研究員、石田俊樹 研究員、大野丈博 様、東北大学大学院工学研究科 上島伸文 助教をはじめとする関係各位のご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行した 2014 年～2019 年に筆者が在勤および在籍した日立金属株式会社 冶金研究所の皆様、株式会社日立製作所 研究開発グループの部内の皆様には、多方面にわたる御協力と御助言、叱咤激励を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

最後に、いつも私を支えてくれた妻と子供たちに心から感謝します。