

氏 名	Kim 金	Sam 三	Soo 洙
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )		
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	Directional Recrystallization of Heavily Deformed Pure Ni and Oxide Dispersion Strengthened Ni-Base Superalloy (強加工した純 Ni 及び酸化物分散強化型 Ni 基超合金の一方向再結晶)		
指 導 教 官	東北大学教授 花田 修治		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 花田 修治	東北大学教授 西澤 泰二	
	東北大学教授 谷野 満		

## 論 文 内 容 要 旨

ジェットエンジン, 発電プラントなどに用いられるガスタービンの出力, 熱効率を向上させるためには, 燃焼ガス温度を上昇させることが最も効果的であるため, ブレード材料の耐熱温度を向上させる研究が重要な課題となっている。その他, 核融合, 化学プラントなど多くの分野で高温材料の開発が強く望まれている。

現在, 最も耐熱温度に優れた酸化物分散強化型 (ODS) Ni基超合金は固溶強化, 析出強化および分散強化型の合金であるが, 溶解法によって酸化物を均一に分散させた単結晶合金を得るのは技術的に困難であることから, 主にメカニカルアロイングー押出しー2次再結晶法で作られている。さらに高温強度を向上させるためには, 一方向再結晶法によって2次再結晶粒を一方向に高度に成長させる組織制御法の確立が必要不可欠である。この2次再結晶の triggering 挙動については幾つかの研究報告があるが統一的な見解は得られていない。また, 2次再結晶粒の大きさと形態を決める因子については全く明らかにされていない。

本研究では, ODS 合金である MA6000 及び MA754 の一方向再結晶による 2 次再結晶挙動を調べるため, まず純 Ni 及びその合金について系統的に検討したうえで,  $\gamma'$  析出粒子を含まない ODS 基超合金である MA754 と  $\gamma'$  析出粒子を多量に含む ODSNi 基超合金である MA6000 の 2 次

再結晶機構を明らかにすることを主な目的とした。

## 第1章 序 論

本章では ODS 合金の開発推移と製造方法について年代順に従来の研究をまとめ、また高温での粒界の役割および2次再結晶について記述することによって本研究の背景および目的を述べた。

## 第2章 強加工した純 Ni およびその合金の一方向再結晶

本章では、一方向再結晶に関する基礎的知見を得るために純 Ni 及びその合金をもちいて大きな温度勾配をつけて一方向再結晶を行い、2次再結晶挙動を検討することを主な目的とした。純 Ni の2次再結晶挙動に及ぼす加工方法（一方向圧延、交叉圧延、引抜き及びスウェーピングによる集合組織の変化）の影響を調べるとともに一方向再結晶の条件を変化させ、温度勾配と加熱部の移動速度の影響についても検討した。さらに Ni-0.01mass%B 合金、Ni-0.01~8.5mass%Al 合金および Ni-1.1mass%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合材料を作製し純 Ni と同様の実験を行い、2次再結晶に及ぼす溶質原子と  $\gamma'$  析出物および酸化物分散粒子の影響を調べた。その結果、加工方法及び一方向再結晶の条件を変化させても2次再結晶粒は一方向に成長せず、また集合組織の形成も認められない。一方、一方向に強圧延した純 Ni 板の一次再結晶粒は強い立方体集合組織を持ち、15  $\mu$ m の一次再結晶粒から4 mm以上の2次再結晶粒に急成長することから、一次再結晶領域での小傾角粒界が2次再結晶直前まで粒成長をピン止めし、この15  $\mu$ m の細かい粒径による粒界エネルギーが2次再結晶の駆動力になることを明らかにした。これらの結果から、一方向に伸びた2次再結晶粒を得るためには2次再結晶温度直下での微細粒の保持と2次再結晶粒の形態を決める第2相の存在が不可欠であると推定した。

## 第3章 酸化物分散強化型 Ni 基超合金 (MA754) の一方向再結晶

MA754 を用いて、1073K での圧延率と一方向再結晶の加熱部の移動速度が、Grain Aspect Ratio (GAR) に及ぼす影響を調べた結果について述べた。押し出し材は粒径が0.2  $\mu$ m の等軸粒組織であり、転位密度は低く、押し出し方向に弱い<001>集合組織を形成している。等温再結晶材の2次再結晶粒の GAR は7.1であるのに対し、一方向再結晶材は GAR が24.3であり、等温再結晶の3倍以上長く伸びて成長する。また、一方向再結晶材の加熱部の移動速度が大きくなるほど2次再結晶粒の幅は狭くなり、微細な粒が多く存在する。一方、X-ray Schultz 法とエレクトロンチャネルリングパターンで方位解析した結果、2次再結晶粒の成長は押し出し方向に<001>を優先方位とした8度以内の強い集合組織を形成する。押し出し材をさらに熱間圧延すると2次再結晶粒の<001>集合組織は弱くなり、GAR は顕著に減少し、圧延率90%以上では等軸粒組織になる。TEM による組織観察の結果、2次再結晶の粒成長をピン止めする主な因子は2次再結晶粒にそって不連続に存在する Cr 炭化物及び Cr-W 相であることを見出した。

#### 第4章 酸化物分散強化型 Ni 基超合金 (MA6000) の一方向再結晶

本章では、 $\gamma'$ 析出粒子を多量に含む MA6000 を用いて、2次再結晶粒成長のピン止め因子を見出してその組成分析と構造解析を行った。加工組織での粒径は $0.2\mu\text{m}$ であり転位密度は低く、双晶が多く存在する。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 酸化物は粒界と粒内に均一に分布しているのに対し、直径 $80\sim 200\text{nm}$ の Al 及び Ti 酸化物は押し出し方向にそって長い列を形成しながら分布していた。2次再結晶材の粒界を観察したところ Ti 及び Al 酸化物の列は存在しないのに対して、粒界には幅 $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 、長さ $0.4\sim 2.5\mu\text{m}$ の flake 形の W-Cr-Mo 相及び Cr-W-Mo 相が多く存在しており、これらが2次再結晶の粒成長をピン止めする主な因子であることが明らかになった。

W-Cr-Mo 相及び Cr-W-Mo 相の構造は bct と fcc の2種類が存在し、各々の格子定数は  $a=b=5.67\text{\AA}$ 、 $c=10.75\text{\AA}$  と  $a=b=c=5.38\text{\AA}$  であった。これらの Cr-W-Mo 相は加工材ですでに直径 $0.3\mu\text{m}$ の大きさで存在しており、 $a=b=c=5.38\text{\AA}$ の fcc 構造であった。この結果から2次再結晶粒の大きさと形態を決める Cr-W-Mo 相及び W-Cr-Mo 相はメカニカルアロイング及び押し出しプロセスで導入されたことを見出した。また、等温再結晶材と一方向再結晶材での GAR および $1173\text{K}\sim 1373\text{K}$ での圧縮強度を比較検討した。その結果、一方向再結晶材の GAR は等温再結晶材の GAR より4倍以上大きく、一方向再結晶材の圧縮強度は等温再結晶材の圧縮強度より試験温度に関係なく高いことから、GAR が大きいほど高温強度は上昇することが示された。さらに2次再結晶粒の間の相対方位関係をエレクトロンチャネルリングパターンで調べ、小傾角粒界が全体の30%以上、 $\Sigma$ 対応粒界は5%以下であること、また2次再結晶粒の成長方位は $\langle 110 \rangle$ を優先方位とする10度以内の強い集合組織を形成していることを明らかにした。 $\Sigma 11$ の相対方位関係が認められないことから(110)集合組織の形成原因がこれまでのように界面エネルギーだけを考慮したのでは説明できないことを示した。また、Atom Probe Field Ion Microscope を用いて、押し出材と2次再結晶材の $\gamma$ と $\gamma'$ 相の組成分析を行った。

#### 第5章 MA6000 及び MA754 の2次再結晶機構

熱分析(DSC)によって2次再結晶温度及び $\gamma'$ 溶解温度を求めたうえで、予備熱処理、粒径、昇温速度及び加工の影響について組織観察を行い、MA6000 及び MA754 の2次再結晶 triggering 機構を明らかにした。

(1) 2次再結晶温度：MA6000の2次再結晶温度は $1498\text{K}$ であるのに対し、MA754では明瞭な2次再結晶温度を示さず $1403\sim 1453\text{K}$ である。(2) 予備熱処理の影響：MA6000は $1382\text{K}$ 以下で予備熱処理した場合 $1553\text{K}$ で2次再結晶するのに対し、 $1382\text{K}\sim 1498\text{K}$ で予備熱処理したものは2次再結晶しない。一方、MA754は予備熱処理に関係なく2次再結晶粒に成長する。(3) 粒径の影響：MA6000の場合、1次再結晶粒から2次再結晶粒に急成長するための臨界粒径があり、 $0.6\mu\text{m}$ 以上( $1382\text{K}\sim 1498\text{K}$ での予備熱処理)になると2次再結晶する駆動力がなくなる。MA754の予備熱処理材は押し出し材と比べて粒径の変化が認められないことから2次再結晶する駆動力が失われることはない。(4) 昇温速度の影響：MA6000は昇温速度が $2\text{K}/\text{min}$ より遅くなると2次再結晶しないのに対し、MA754は昇温速度の影響を受けない。(5) 加工の影響：MA6000の $1373\text{K}$ で圧延率

90%以下の圧延材は1553Kで2次再結晶しないのに対し、90%以上の圧延材は2次再結晶を起こすが一方向に伸びた成長は示さない。MA754は1073Kでも90%以上圧延可能で、加工率に関係なく2次再結晶するが90%以上の圧延材の2次再結晶粒はMA6000と同様に一方向に伸びない。(6) 第2相の成長：MA6000の場合、押出し材に存在する30nm以下の大きさのNi-20~40at%Al-10~20at%Cr酸化物粒子が2次再結晶により150nmの大きさに成長するのに対し、 $Y_2O_3$ は大きく成長しない。一方、MA754の2次再結晶材ではNi-Al-Cr酸化物粒子の密度は顕著に減少し、また $Y_2O_3$ の大きさは押出し材と比べて約10nmほど成長した。

このような結果から、MA6000の2次再結晶のTriggering機構は $Y_2O_3$ 粒子よりもNi-Al-Cr酸化物粒子の成長により説明されるもので、またその分布が均一であることが明瞭な2次再結晶温度を呈する原因であった。また予備熱処理及び昇温速度の影響を受けるのは2次再結晶の駆動力（粒径）と粒界ピン止め力（Ni-Al-Cr酸化物粒子）とのつり合いに起因することが見出された。一方、MA754の2次再結晶のtriggering機構は $Y_2O_3$ 粒子が微細粒の成長をピン止めし、2次再結晶温度になると解放され急成長することによるものである。また $Y_2O_3$ 粒子の分布は2次再結晶温度に強く影響を与えることが明らかとなった。

## 第6章 総 括

本研究で得られた結果を総括し、今後の課題について述べた。

## 審査結果の要旨

2次再結晶により結晶粒界を一方向に成長させることによって耐用温度および高温強度を向上させることが酸化物分散強化型Ni基超合金の重要な課題となっている。本論文は、一方向再結晶法による2次再結晶挙動を純Niおよびその合金について系統的に検討したうえで、酸化物分散強化型(ODS)Ni基超合金(MA754, MA6000)の2次再結晶機構について述べたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、純Ni, Ni-B, Ni-AlおよびNi-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、2次再結晶に及ぼす加工方法(一方向圧延, 交差圧延, 引抜きおよびスウェージング)による集合組織の変化, また一方向再結晶条件(温度勾配および移動速度)の影響を調べた。これらの結果から一方向に伸びた2次再結晶粒を得るためには2次再結晶温度直下での微細粒の保持と2次再結晶粒の形態を決める第2相の存在が不可欠であることを指摘している。

第3章では、 $\gamma'$ 析出粒子を含まないODS Ni基超合金であるMA754を用いて、加工率と一方向再結晶の移動速度を変化させ組織観察した結果、2次再結晶粒の大きさと形態を決める因子が不均一に分散したCr-W相とCr炭化物であることを明らかにした。また、2次再結晶粒の成長方位に及ぼす集合組織の影響についても考察している。

第4章では、 $\gamma'$ 析出粒子を多量に含むODS Ni基超合金であるMA6000の2次再結晶粒の形態を決める主な因子が不均一に分散したCr-W-Mo相(fcc)およびW-Cr-Mo相(bct)であることを明らかにし、これらは押し出し材ですでに存在していた第2相であることを見出した。また、2次再結晶粒の間の相対方位関係をエレクトロンチャンネリングパターンで調べ、(110)集合組織の形成はこれまでのように界面エネルギーだけを考慮したのでは説明できないことを指摘した。さらに、等温再結晶材と一方向再結晶材の高温圧縮試験を行い、強度は2次再結晶粒を一方向に成長させるほど上昇することを示している。

第5章では、MA6000およびMA754の2次再結晶のTriggering機構について比較検討している。2次再結晶の温度、予備熱処理、粒径、昇温速度および加工の影響を調べた結果、MA6000の場合、Ni-20~40at%Al-10~20at%Cr相の、MA754の場合、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の粗大化が2次再結晶のTriggering機構であることを明らかにした。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は、酸化物分散強化型Ni基超合金の2次再結晶挙動を系統的に調べ、2次再結晶のTriggering機構および2次再結晶粒の形態を決める因子を明らかにしたもので材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。