T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	Ni基合金における金属間化合物相の粒界析出制御
Title(English)	
著者(和文)	井田駿太郎
Author(English)	Shuntaro Ida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10761号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,小林 覚,中村 吉男,藤居 俊之,村石 信二
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10761号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
 学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成29年度学位論文

Ni基合金における金属間化合物相の粒界析出制御

指導教員 竹山 雅夫 教授 小林 覚 准教授

東京工業大学

理工学研究科 材料工学専攻

井田 駿太郎

目次

第1章 緒論	
1-1 社会的背景	1
1-2 Ni基合金	1
1-3 現状の問題点	9
1-4 本研究の意義,目的	11
1-5 本論文の構成	16
参考文献	18
第2章 Ni-Nb-Fe 3 元系における A1 相と平衡する D0』相(Ni ₃ Nb)の粒界析出	
2-1 緒言	20
2-2 実験方法	20
2-3 実験結果	20
2-3-1 時効に伴う D0 _a 相の組織変化	20
2-3-2 D0 _a 相の粒界析出の定量評価	23
2-4 考察	25
2-4-1 D0。相の粒界被覆率を支配する因子	25
2-4-1-1 粒界方位差の影響	25
2-4-1-2 粒界面と障壁面の方位の影響	26
2-4-2 DO _a 相による粒界被覆率の向上を意図した熱処理	30
2-5 結言	34
参考文献	36
第3章 Ni-Nb-Co3元系における A1/GCP/TCP3相間の相平衡	
3-1 緒言	37
3-2 文献調査	37
3-3 実験方法	38
3-4 実験結果	40
3-4-1 組織	40
3-4-2 相同定	43
3-5 考察	53
3-5-1 mC18相の相安定性	53
3-5-2 A1/TCP/GCP 相間の相平衡	53
3-5-3 既存の熱力学データベースを用いた計算状態図との比較	54

- 3-5-3 既存の熱力学データベースを用いた計算状態図との比較
 3-6 結言
 参考文献
- 第4章 Ni-Nb-Co3元系における A1 相と平衡する TCP 相の粒界析出
 - 4-1 緒言

54

4-2 実験方法	57
4.3 実験結果	58
4-3-1 mC18 相の粒界析出挙動	58
4.4 考察	62
4-4-1 mC18相とD0a相の粒界析出挙動の比較	62
4-4-1-1 拡散の影響	62
4-4-1-2 格子ミスフィットおよび界面エネルギーの影響	63
4-5 結言	65
参考文献	67
第5章 Ni-Nb-Co3元系における A1 相と平衡する GCP 相および TCP 相の粒界析出	
5-1 緒言	68
5-2 実験方法	68
5-3 実験結果	68
5-3-1 D0 ₁₉ および <i>mC</i> 18 相の粒界析出挙動	68
5-4 考察	70
5-4-1 A1+TCP(mC18)+GCP(D0 ₁₉)3相共存領域(Type I)における粒界組織形成過	程 70
5-5 結言	72
参考文献	73
第6章 Ni 基合金における GCP 相および TCP 相を用いた粒界組織制御 6-1 緒言	74
6-2 実験方法	74
6-3 実験結果	76
6-3-1 Ni-Nb-Cr 3 元系の相平衡	76
(a) 組織	76
(b) 相同定	77
(c) 1373,1273 K 等温断面図	80
6-3-2 D0』相および A2 相の粒界析出挙動	83
6-4 考察	86
6-4-1 A1+A2+GCP(D0 _a)3相共存領域(Type II)における粒界組織形成過程	86
6-4-2 GCP 相および TCP 相を用いた組織制御	88
6-5 結言	89
参考文献	90
第7章 結論	
7-1 総括	91

II

第1章

緒論

1-1 社会的背景

平成28年に策定された第5期科学技術基本計画において,政府は以下の4つの目指すべき国 の姿を掲げている[1].

- 1. 持続的な成長と地域社会の自律的発展
- 2. 国および国民の安全・安心の確保と豊かで質の高い生活の実現
- 3. 地球規模課題への対応と世界の発展への貢献
- 4. 知の資産の持続的創出

この実現のための新たな変革はSociety 5.0と呼ばれる. Society 5.0とは狩猟社会,農耕社会, 工業社会,情報社会に続く新たな社会である.この社会では地域,年齢,性別,言語等によ る格差なく多様なニーズ,潜在的なニーズにきめ細かく対応するモノやサービスを提供し, 経済発展と社会的課題の解決を両立する.そのために「もの」がネットワークを介してつな がり,システム化されるとともに、複数の異なるシステムが連携協調され,多種多様なデー タを収集・解析し,連携協調したシステム間で横断的に活用される.この大量のデータが新 しい価値や連続的なイノベーションを生み出すとしている.

このような変革はものづくり分野で始まっている。例えば、ドイツのインダストリー4.0、 米国の先進製造パートナーシップ、中国の中国製造2025などが挙げられる[1]. すなわち、今 後はものづくり分野において、大量のデータを活用し、新たな価値やイノベーションを想像 する時代となる。日本においても戦略的イノベーション想像プログラム(SIP)の革新的構造 材料のD分野マテリアルズインテクレーションにおいて材料開発のイノベーションを起こす 新たな取り組みが行われている[2]. マテリアルズインテクレーションは材料工学を中心に既 存の理論や実験データ、シミュレーションを統合し、材料特性を知るためのツールやそのた めに必要な周辺技術と定義されている。このような新しい方法で材料開発を行うとしても状 態図(平衡論)やTTP図(速度論)といった実験データが重要であることに変わりはない。

1-2 Ni基合金

現在,イノベーションが求められている材料の1つとしてNi基合金が挙げられる.Ni基合 金は先進超々臨界発電(A-USC),ガスタービンおよび航空機エンジンの高温部材として用 いられている.低炭素社会の実現に向けて,環境負荷低減,エネルギーの安定供給および経 済発展いわゆる3E問題の解決のためには,稼働温度の向上による高効率化が必要不可欠であ り,Ni基合金の高強度化は重要な課題である.

日本において火力発電の高効率化は喫緊の課題である。2015年12月第21回気候変動枠組条 約締結国会議(COP21)において地球温暖化対策のための新たな国際的枠組みパリ協定が締 結された。21世紀後半に実質的な温室効果ガス排出量をゼロにし,産業革命前からの温度上 昇を2℃以下に抑え,1.5℃未満を目指している[3].この達成のため,各国はそれぞれ目標を

掲げており、我が国は温室効果ガス排出量を2030年までに2015年に比べて26%削減すると している[4], Fig. 1-1に部門別のCO,排出量の変化を示す[3]. 我が国の全体のCO,排出量は1990 年から増加し続け、2007年に最大13.3億トンに達し、減少に転じた。2010年から再び増加の 傾向を示したものの,2014,2015年は減少している。部門別の排出量では,エネルギー部門以 外の排出量に大きな変化はない.したがって、全体のCO,排出量の変化は、エネルギー部門の 排出量の変化に対応する。2015年度におけるエネルギー部門のCO,排出量のうち実に88.1%が 発電に起因する.全体のCO,排出量の36.2%を占めている.すなわち我が国のCO,排出量は発 電部門に大きく依存する. Fig. 1-2に2010~2016年および政府が示す2030年の電源構成を示す[3, 5]. 東日本大震災前は地球温暖化対策のため原子力発電の割合を増加させていた。2010年に は原子力発電の割合は25.9%であった。しかし、2011年3月の東日本大震災に起因する福島第 一原発事故により、原子力発電の安全性が問題視され、殆どの原子力発電が停止した。2017 年11月現在,九州電力の川内原発(1,2号機),四国電力の伊方原発(3号機,定期検査中) および関西電力の高浜原発(3,4号機)のみが稼働している。政府は2030年までにこの割合を 26%に増加させるとしているが、世論を鑑みると達成は困難であろう。一方、再生可能エネ ルギーは近年増加の傾向にあるものの, 発電時にCO₂を排出しない発電方法であるが, 安定供 給,発電量に問題があり,現状ではベース電源にはなり得ない.2016年度ではたった7.8%で ある. したがって, CO,排出量は最も多いものの, 安全安心かつ大量の電力を安定供給できる 火力発電が,今後もベース電源として用いられることは間違いない.2030年の電源構成にお いても56%を火力発電(石炭: 26%, LNG: 27%, 石油: 3%)が占めるとされている。した がって火力発電の高効率化が環境問題解決,化石燃料の有効利用のための課題となっている. Fig. 1-3に資源エネルギー庁が発表したロードマップを示す[6]. 次世代火力発電に関する技術 開発は明記されており, 国家プロジェクトとして700℃級A-USC火力発電プラントや1800℃級 ガスタービンの開発が進められている[6,7].

航空機の数は増加し続けることが予想されている.Fig.1-4に今後の航空機の数の予測を示 す[8].現在,航空機の数は約22,000台である.これが20年後は倍増し,約44,000台となると予 想されている.現在使用している航空機のうち約16,000台は修理が必要であり,約22,000台は 新しく作られることになる.したがって少なくとも新たに44,000台ものエンジンが製造され るとされている.そこで,高効率エンジンの開発が世界中で進められている.

Ni基合金は、大きく鋳造Ni基合金と鍛造Ni基合金に分けられる.Fig. 1-5に鋳造Ni基合金 (CMSX-4)の組織を示す[9]. 粒内に数百nmの立方体状のNi₃Al-γ'相を析出させる組織を有す る.また、γ'相の体積率は前者において約70%である.鋳造Ni基合金は鍛造材よりもγ'相の体 積率を高くすることができるために比較的強度が高い.鋳造Ni基合金の高強度化には、γ'相 の体積率や形態の制御,固溶強化能の向上の他に粒界面積を減少させる方法が用いられる. Fig. 1-6に多結晶材,一方向凝固材および単結晶材のタービンブレードを示す[10].粒界は高



Fig. 1-1 Change in Japanese CO₂ emissions in each sector[3].



Fig. 1-2 Change in the fraction of electric power generation of each sector in Japan together with energy mix shown by Japanese government[3, 5].



Fig. 1-3 View of the newer generation of thermal power plant in Japan[6].



Fig. 1-4 View of change in the amount of air plane in the world[8].



Fig. 1-5 Microstructure of cast Ni-base alloy (CMSX-4)[9].



Fig. 1-6 Turbine blading in (a) equiaxed, (b) columnar and (c) single-crystal forms[10].

温において欠陥の供給源,且つ消滅場であるため,弱化因子として作用する.そこで,遠心 力の働くタービン長手軸方向以外の粒界をなくした一方向凝固Ni基合金,さらに粒界をなく した単結晶Ni基合金が開発されてきた.Fig.1-7にNi合金の応力137 MPa/1000 hの耐用温度の 変遷を示す[9].1950年代までは鋳造技術がなかったためすべて鍛造Ni基合金であった.また, この期間において強度の急激な向上が認められるが,これは合金中の不純物を減少させ,よ り精密な製造が可能となったことに起因する.50年代後半,70年,80年に強度の不連続な向 上が認められるが,これは鋳造材,一方向材および単結晶材の開発にそれぞれ起因する.こ れらの強度は優れるものの,コストは高く,大型部材に出来ない.したがって,ガスタービ ンやジェットエンジンの動翼といった最も高温高圧下にて用いられる.特に,第一段動翼の 耐用温度が,タービン入り口温度を決定する.この温度が全体の効率を決定するため,この 部材として用いられる単結晶Ni基合金の研究が重点的に進められている.

一方で、鍛造Ni基合金は強度では劣るものの、大型化することができ、ガスタービンやジ ェットエンジンではタービンディスク、ケーシング材等として用いられている。また、700°C 級A-USC火力発電プラントにおいては、鍛造Ni基合金が主蒸気管、過加熱器管、再熱器管、 ローター、ケーシング材の使用を検討されている。これらの部材は、高温化に伴い、特にク リープ強度の向上が求められている。たとえば、ジェットエンジンのタービンディスクは動 翼を把持する部材である。これは650°C以下の引張強度や靭性、高応力短時間のクリープ強度、 疲労強度が求められる[10,11]. しかし、今後のタービン温度の上昇に伴う、タービンディス クの温度の上昇に伴い、更なるクリープ強度の向上が求められている。一方、A-USC火力発 電プラントの実現には、700°C以上における10万時間破断応力100MPa以上といった低応力、 長時間のクリープ強度を有する材料が求められる[12~14].

Fig. 1-8に, A-USC火力発電プラント候補材のInconel Alloy740Hの組織を示す[15]. 粒内には 約100 μ mの球状の γ '相が密に析出し, 粒界には γ '相や炭化物が析出する. Fig. 1-9に最も汎用 的なジェットエンジンのタービンディスク材であるInconel 718の標準熱処理材の組織を示す. 疲労強度向上のため, 粒径は意図的に20 μ m程度に調整される. 粒内には γ 'や γ '"相が微細分散 析出する[16]. Table 1-1およびTable 1-2にA-USC火力発電プラント候補材およびタービンディ スク材の組成を示す[9, 12, 13]. Cr, Mo, Wは固溶強化を意図して, Co, Al, Nb, Tid γ '相構成元 素として, C, B, Zrは粒界に偏析する粒界強化元素としてそれぞれ添加される[17, 18]. また, γ '相以外の相は析出強化能および固溶強化能を下げるとして徹底的に排除されている. 特に σ , μ , Laves相といったTCP (Topologically Close-packed) 相はクリープ強度を下げ, 延性を低下 させる有害相と考えられている. そこで, phase computationが考案された. これは電子空孔密 度 (Nv) やd軌道のエネルギー準位 (Md) からTCP相の析出を予測する手法であり, これに 基づき, TCP相が現れない組成が選択されている[19~21]. この方法で設計された鍛造Ni基合 金は耐熱鋼よりも圧倒的に優れた強度を示す. Fig. 1-10にAlloy740の温度に伴う10万時間許容



Fig. 1-7 Evolution of the high-temperature capability of the Ni-base alloys over a 60 year period since their emergence in the 1940s[9].



Fig. 1-8 Conventional microstructure of wrought Ni based alloy (Alloy 740H aged at 750 °C/5000 h) for thermal power plant material[15].



Fig. 1-9 Conventional microstructure of wrought Ni based alloy (Inconel 718 solution annealed at 1255 K/1 h and aged 991 K/8 h cooling to 894 K for 2 h followed by 894 K/8 h) for turbine disk materials.

Alloy	Cr	Mo	W	Fe	Co	Al	Nb	Ti	С	В	Zr	Ni
HastelloyX	24.7	5.5	0.2	19.3	1.5	0.5	-	-	0.486	-	-	Bal.
Haynes230	26.6	1.3	4.8	-	-	0.7	-	-	0.524	-	-	Bal.
Nimonic 263	22.2	3.6	-	-	19.6	1.1	-	2.5	0.289	0.005	0.013	Bal.
Inconel 740	27.2	0.3	-	0.7	19.2	1.9	1.2	2.1	0.141	-	-	Bal.
Inconel 617	24.6	5.5	-	-	12.4	2.2	-	0.4	0.339	-	-	Bal.
USC800	18.6	3.6	0.6		22.2	8.4		-	0.189	0.016	-	Bal.
HR35	32.8	-	1.3	15.4	-	-	-	1.0	0.382	0.021	-	Bal.
HR6W	24.3	-	1.9	21.0	-	-	0.1	0.1	0.391	0.003	-	Bal.

Table 1-1 Candidate materials for A-USC power plant tube in at%[9, 11, 12].

Table 1-2 Chemical composition of common turbine material in wt% [9].

Alloy	Cr	Со	Mo	W	Nb	Al	Ti	Ta	Fe	Hf	С	В	Zr	Ni
Alloy 10	11.5	15	2.3	5.9	1.7	3.8	3.9	0.75	_	_	0.030	0.020	0.05	Bal
Astroloy	15.0	17.0	5.3	_	_	4.0	3.5	_	_	_	0.06	0.030	_	Bal
Inconel 706	16.0	_	_	_	2.9	0.2	1.8	_	40.0	_	0.03	_	_	Bal
Inconel 718	19.0	_	3.0	_	5.1	0.5	0.9	_	18.5	_	0.04	_	_	Bal
ME3	13.1	18.2	3.8	1.9	1.4	3.5	3.5	2.7	_	_	0.030	0.030	0.050	Bal
MERL-76	12.4	18.6	3.3	_	1.4	0.2	4.3	_	_	0.35	0.050	0.03	0.06	Bal
N18	11.5	15.7	6.5	0.6	_	4.35	4.35	_	_	0.45	0.015	0.015	0.03	Bal
Rene 88DT	16.0	13.0	4.0	4.0	0.7	2.1	3.7	_		_	0.03	0.015	0.03	Bal
Rene 95	14.0	8.0	3.5	3.5	3.5	3.5	2.5	_	_	_	0.15	0.010	0.05	Bal
Rene 104	13.1	18.2	3.8	1.9	1.4	3.5	3.5	2.7	_	_	0.030	0.030	0.050	Bal
RR1000	15.0	18.5	5.0	_	1.1	3.0	3.6	2.0	_	0.5	0.027	0.015	0.06	Bal
Udimet 500	18.0	18.5	4.0	_	_	2.9	2.9	_	_	_	0.08	0.006	0.05	Bal
Udimet 520	19.0	12.0	6.0	1.0	_	2.0	3.0	_	_	_	0.05	0.005	_	Bal
Udimet 700	15.0	17.0	5.0	_	_	4.0	3.5	_	_	_	0.06	0.030	_	Bal
Udimet 710	18.0	15.0	3.0	1.5	_	2.5	5.0	_	_	_	0.07	0.020	_	Bal
Udimet 720	17.9	14.7	3.0	1.25	_	2.5	5.0	_	_	_	0.035	0.033	0.03	Bal
Udimet 720LI	16.0	15.0	3.0	1.25	_	2.5	5.0	_	_	_	0.025	0.018	0.05	Bal
Waspaloy	19.5	13.5	4.3	_	_	1.3	3.0	_	_	_	0.08	0.006	_	Bal



Fig. 1-10 Change in allowable stress for 10^5 h with temperature in wrought Ni-base alloy (In740) together with ferritic heat-resistant steel (T92) and austenitic heat-resistant steel (SUS347HTB)[12].

応力の変化を現在火力発電プラントにて使用されているフェライト系耐熱鋼 (T92) およびオ ーステナイト系耐熱鋼 (SUS347HTB)のデータと共に示す[12]. T92は823 K程度で, SUS347HTBは873 K程度において強度の大幅な低下が認められる.一方でAlloy740は973 Kに おいても10万時間許容応力は100 MPaを大きく超えている.

鍛造Ni基合金の高強度化には、粒内のγ'相の体積率を増加させる方法が用いられる. Fig. 1-11にタービンディスク材の650°Cにおける耐力および700°Cにおける1000 h破断応力とγ'相 およびγ''相の合計の体積率の関係を示す[9].耐力およびクリープ強度は両相の合計の体積率 の増加に伴い増加する傾向にある.一方で、γ''相は準安定相であり、使用中に安定相のδ相 (Ni₃Nb, D0_a構造)に変態する.そこで安定相であるγ'相の体積率を高めた合金が開発されて いる.火力発電プラント材では、USC800は先ほど示したalloy 740よりもγ'相の体積率を高め た合金である.これは800°Cにおいても10万時間破断応力が100MPaを超える[22].一方、ター ビンディスク材においても物質・材料研究機構 (NIMS)が開発したTMW合金は、γ'相の体積 率の高める目的で開発されたU720Li (体積率45 vol.%)にTiおよびCo量を増やし、γ'相の体積 率 (49 vol.%) および組織安定性をさらに高めた合金である.この合金の0.2%クリープ変形 Fig. 1-11 Change in (a) the yield stress at 650 °C and (b) 1000 h rupture creep strength at 700 °C with the total fraction of the γ' and γ" phases, for a number of common turbine disc alloys[9].

にかかる時間に対応する温度はU720Liに比べて76℃高く, 0.2 %耐力に対応する温度では 50 ℃も向上する[11].

1-3 現状の問題点

我々は、Ni基合金の現状の問題点は粒界の組織設計にあると考えている.従来のNi基合金の粒界にはγ'相や炭化物が析出する.しかし、これらの高温における粒界の組織安定性に問題がある.Fig.1-12に鍛造Ni基合金X-750の973 Kにおける組織変化を示す[23,24]. 粒界において不連続析出が生じている.これは、過飽和度が高く、拡散が比較的遅い場合に生じる現象である.粒内のγ'相の体積率を増加させる目的で過飽和度を高めるすぎると粒界において不連続析出が生じ、粒界の組織安定性が著しく減少する.これは、粒界と粒内の組織設計を独立に行えていないことに起因する.一方、炭化物は粒界に優先的に析出し、粒界と粒内の組織設計を独立に行える可能性がある.実際に、炭化物を意図的に粒界に析出させる合金も存在する[25,26].しかし、炭化物による被覆も炭素の拡散および組織安定性に問題がある. 1073 Kにおいて、Ni中のCの拡散速度はNbに比べて5オーダーも早い[27,28].また、炭化物は初期はMCであるが、時効に伴い低級のM23C6やM6Cあるいは安定相のσ相に変態するする[17,18].すなわち、準安定相が初期に析出することになる.これは組織安定性を損ない強度を下げる原因となる[26].我々はNi合金において組織安定性の高い安定相の金属間化合物相を用いて粒界と粒内の組織を独立に制御し、特に粒界を安定相で被覆する組織設計が必要であると



Fig. 1-11 Change in (a) the yield stress at 650 °C and (b) 1000 h rupture creep strength at 700 °C with the total fraction of the γ ' and γ " phases, for a number of common turbine disc alloys[9].



Fig. 1-12 BEIs of Inconel X-750 (Ni-16.3Cr-6.7Fe-1.7Al-3.0Ti (at%)) aged at 973 K/24 h[24].

考えている.

我々は、粒界を融点まで安定な金属間化合物相や固溶体相で被覆することにより、クリー プ強度が向上することを実証している。多目的高温ガス炉の中間熱交換器用材料として開発 された固溶強化型Ni基合金Ni-20Cr-20Wにおいて、粒界に安定相α₂-W相が優先析出し、これ に微量のBを添加すると粒界の約90%が被覆される。竹山らはこのα₂-W相による粒界被覆率の 増加に伴いクリープ抵抗が向上する粒界析出強化を提案している[29, 30]. α₂-W相による粒界 析出強化により強化された合金は1273 Kにおいてγ'相や炭化物で粒界を強化するalloy617に比 較して優れた強度を有する。また、耐熱鋼において有害相と考えられてきたLaves相(Fe₂Nb、 C14)により粒界を被覆した新規オーステナイト系耐熱鋼はLaves相による粒界析出強化によ り1073 Kにおいてalloy 617に匹敵する低応力長時間クリープ強度を有する[29~36].また、低 熱膨張係数型Ni基合金haynes244はTCP相により粒界の大半を被覆する組織設計を行っている [37].

今後のマテリアルズインテクレーションのような大量のデータから開発される合金は,有 害相が析出しない範囲でγ'相の体積率を増加させる組織設計を行うであろう.この場合,上 記したような,有害相と考えられてきた金属間化合物相で粒界を被覆するといった新たな組 織設計はでてこない.我々は新たなアイデアの先に,不連続的な成長である,真のイノベー ションがあると考えている.

1-4 本研究の意義,目的

粒界を組織安定性の高い金属間化合物相で被覆する組織設計はNi基合金の高強度化に向け て有望な方法と考えられる。そこで、まず、金属間化合物相をGCP(Geometrically Close-packed) 相とTCP(Topologically Close-packed)相に分ける。

GCP相(A₃B)は原子の種類を無視すればその原子の配列は(A1相: fcc構造)同じであり, A1相の派生系である.B原子の最近接位置にB原子が配置しないように配置される[33].する と,最密面におけるB原子の配置の仕方はR-type(B原子が四角形に配置される)あるいはT-type (B原子が三角形に配置される)の2種類となる.この最密面の種類と積層の仕方によりGCP 相の構造が決定される.Fig.1-13にGCP相の構造の模式図を示す.なお,対称性は左に進むに つれて悪くなる.T-typeがabcabcと積層すると,GCP相の中で最も対称性のよいL1₂構造とな る.ababと積層するとD0₁₉構造となる.この相は粒内に整合析出しやすく,粒内強化相として 有効である.実際にNi基合金は,GCP相を粒内に析出させることにより強化されている.

TCP相は,最密面から原子を規則的に抜いた面を積層させ,四面体を理想的に詰め込む構造を有する.Fig. 1-14にTCP相の一例としてLaves相 (A₂B)の構造であるC14, C15 を示す[33, 38]. これらは最密面から六角形の中心位置の原子を抜いたKagome-net (6363net,原子の周りを六角形と三角形が交互に取り囲む)と最密面の六角形の中心位置の原子のみからなる3⁶net



Fig. 1-13 Schematic illustration of GCP phase.



Fig. 1-14 Crystal structures of Laves phase : (a) hexagonal C14, (b) cubic C15[31, 36].

(原子の周りを三角形が6つと取り囲む)の積層からなる. C14構造のKagome-netと3⁶-net をFig. 1-15に示す. Kagome-netはA原子のみから構成される. これをSingle layer (S)と呼ぶ. こ の面上で最も広い空間である六角形の中心の直上にB原子が配置される. このB原子からなる 3⁶-netを形成し, Kagome-netの上に積層する. その上にA原子からなる3⁶-netが, さらにその上 にB原子からなる3⁶-netが積層する. この3つの3⁶-netが積層することにより, 凸凹が存在する ものの, 原子の配置は最密面と同じとなる. 3つの3⁶netの積層をTriple layer (T)と呼ぶ. Kagome layer とClose-packed layer の積層の仕方により,構造が決まる. 積層の仕方をFig. 1-16に示す. C14構造はKagome layerにおいて鏡面対称が現れるようにSTST'STST'(T'はTの鏡面対称の積 層)と積層すると形成される. 一方, C15構造はkagome-layerにおいて点対称が現れるように STSTSTと積層すると形成される. Fig. 1-17にA原子のみの積層を示す. A原子は, C14構造で はSingle layer に対し鏡面対称に, C15構造ではSingle layerに対し点対称に, 四面体を密に詰 め込むように構成され,その空隙にB原子が配置される. 以上からTCP相はA1相の派生系では なくGCP相と全く異なる構造を有する. 竹山らはC14相で粒界を被覆し,粒内にD0_a相(GCP 相)を析出させる組織制御を行っている[29~36].

本研究では、Ni基合金において、粒界をGCP相あるいはTCP相により被覆し、粒内にはGCP 相を析出させる組織制御を目標としている。そこで、GCP相およびTCP相の粒界析出挙動を 調べるため、2つのtypeのNi-Nb-M3元系を用いた。その模式図をFig.1-18に示す.いずれも



Fig. 1-15 Atom arrangement in in Kagome-net and 3⁶-net[31, 36].



Fig. 1-16 Layer stacking of Laves phases observed along the direction perpendicular to the stacking direction : (a) C14, (b) C15[31, 36].



Fig. 1-17 The stacking of the tetrahedron consist of A atom: (a) C14, (b) C15[31, 36].



Fig. 1-18 Schematic illustration showing the Ni-Nb-M ternary system: (a) Type I, (b) Type II.



Fig. 1-19 Flow chart of this thesis

Ni-M3元系にGCP相を形成せず,TypeIはNb-M2元系にTCP相を形成する系、TypeIIは Ni-M2元系にTCP相を形成する系である.すなわち、TypeIはTCPおよびGCP相が共にNb の過飽和度を用いて析出する系,TypeIIは,TCP相はM元素をGCP相はNbの過飽和度を 用いて析出する系である.これら3元系におけるA1+GCPおよびA1+TCP2相域を用いて, 各金属間化合物相の粒界析出挙動を調べ,次にA1+GCP+TCP3相共存領域において両相が析 出する場合の析出挙動を調べる.

以上より本論文では、粒界におけるGCP相およびTCP相核生成、成長挙動を調べ、粒界を 安定相である金属間化合物相で被覆する組織設計の原理を平衡論、速度論の観点から明らか にする基礎研究を行い、Ni基合金の高強度化に資する組織設計指導原理の構築のための知見 を得ることを目的とする。

1-5 本論文の構成

本論文の構成を Fig. 1-19 に示す.

第1章「緒論」では,高温材料の高強度化が求められる社会的背景および Ni 基合金における組織設計の現状を概観し, Ni 基合金の高強度化には,γ'相に頼らない,熱力学的に安定な 金属間化合物相(TCP 相および GCP 相)の利用による新たな粒界組織設計の重要性を指摘した.また,そのためには,金属間化合物相の粒界析出の原理に関する基礎的研究が必要であることを述べ,本研究の意義,目的および構成を示した.

第2章「Ni-Nb-Fe3元系における A1 相と平衡する D0_a相(Ni₃Nb)の粒界析出」では、GCP 相である D0_a相(Ni₃Nb)に着目し、A1/D0_a2相域の合金を用いて、D0_a相の核生成、成長挙 動を調べる.また、この知見を基に GCP 相における粒界被覆を促進する方法を考察する.

第3章「Ni-Nb-M (M: Co, Mo) 3元系における A1/D0_a (Ni₃Nb) /C15 (Co₂Nb) および A1/D0_a (Ni₃Nb) /*oP56* (NiMo) 3相間の相平衡」では, TCP 相の粒界析出を調べるため, A1 相と 平衡する TCP 相の相領域を調べる.

第4章「Ni-Nb-Co3元系における A1 相と平衡する mC18 相 (Co₇Nb₂)の粒界析出」では, 3章にて明らかになった相平衡の知見を基に,A1/TCP2相域を用いて,TCP相の核生成,成 長挙動を調べる.また,GCP相とTCP相の粒界析出挙動の違いを速度論,結晶学に基づいて 考察する.

第5章「Ni-Nb-M(M: Co, Mo)3元系における A1 相と平衡する GCP 相および TCP 相の 粒界析出」では, A1+GCP+TCP3相共存領域の合金を用いて,GCP 相と TCP 相が共に析出す る場合の核生成,成長挙動を調べる。また,両相により粒界における析出を促進する方法を 非平衡熱力学に基づいて考察する。

第6章「Ni 基合金における GCP 相および TCP 相を用いた粒界組織設計」では5章での考察の検証を行い, 粒界における GCP 相と TCP 相の析出を利用した新たな組織設計の指針を

示す.

第7章「結論」では本研究にて得られた知見を総括し,Ni基合金の新たな組織設計指導原 理構築への展望と課題を示す. 参考文献

- [1] 科学技術基本計画, 内閣府, (2016)
- [2] 戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 革新的構造材料, 研究開発計画, (2017).
- [3] エネルギー白書2017, 経済産業省資源エネルギー庁, (2017).
- [4] Submission of Japan's Intended Nationally Determined Contribution (INDC), (2015)
- [5] エネルギー需給実績 (2017年11月17日公表), 経済産業省資源エネルギー庁,(2017)
- [6] 資源エネルギー庁「次世代火力発電協議会の設置とロードマップの策定について」,次 世代火力発電協議会第1回会合資料,(2015,7月)
- [7] 先端的低炭素化技術開発 (ALCA),実用技術化プロジェクト「低CO2 排出型次世代火力 発電用新規耐熱材料の開発」,科学技術振興機構 (JST).
- [8] Current market outlook 2015-2034, Boeing (2015)
- [9] Roger. C. Reed, The Superalloys, Cambridge University Press, (2006).
- [10] Rolls-Royce plc, *The Jet Engine*, 4th edn (Derby, UK: The Technical Publications Department, Rolls-Royce plc, 1992.
- [11] 横川忠晴, 谷月峰, 崔傳勇, 小泉裕, 藤岡順三, 原田広史, 福田正, 三橋章, 日本金属学会 誌, 74, 3, (2010), 221.
- [12] R. Viswanathan, J.F. Henry, J.Tanzosh, G.Stanko, J.Shingledecker, B.Vitalls, R.Purgert, Journal of Materials Engineering and Performance, 14, 3, (2005), 281.
- [13] J. Shingledecker, P.Purgert, P.Rawls, Advances in materials Technology for Fossil Power Plants Proceedings from Seventh International Conference, (2013), 41.
- [14] 先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発,経済産業省.
- [15] Inconel Alloy 740H, POC, Energygroup.
- [16] SPECIAL METALS "INCONEL alloy 718", (www.specialmetals.com)
- [17] 藤田利夫, 柴田浩司, 日本金属学会会報, 16, 4, (1997), 231
- [18] CHESTER T. SIMS, NORMAN S. STOLOFF, WILLIAM C. HAGEL, SUPERALLOYS II, John Willy & Sons, Inc., (1987).
- [19] 湯川夏夫, 電気製鋼, 54, 4, (1983), 275.
- [20] 渡辺力蔵, 千葉芳孝, 九重常男, 鉄と鋼, 61, (1975), 2405.
- [21] B. Seiser, R. Drautz, D.G. Pettifor, Acta Materiaria 50, (2011), 749.
- [22] 今野晋也, 佐藤順, 鴨志田宏紀, 芝山隆史, 太田敦夫, 三菱重工技報, 52, 2, (2015).
- [23] SPECIAL METALS "INCONEL alloy X-750".
- [24] 泉幸貴, 寺田芳弘, 竹山雅夫: 耐熱金属材料123委員会研究報告, 52, 3, (2011), 363.
- [25] 福井寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 石塚紘明, 鉄と鋼, 3, (1982), 444.
- [26] G. Mukhopadhyay, P. Sinha, S. Bhattacharyya, Engineering Failure Analysis 35 (2013) 315.

- [27] 金属データブック, 日本金属学会, (2004).
- [28] R.V. Patil, G.B. Kale, Journal of Nuclear materials 230 (1996) 57.
- [29] 竹山雅夫:東京工業大学博士論文(1986)
- [30] 田中良平, 松尾孝, 鉄と鋼, 68, 2, (1982), 226.
- [31] 竹山雅夫, まてりあ, 56, 3, (2017), 145.
- [32] 竹山雅夫, 高効率火力発電用耐熱材料の最近の動向, 電気製鋼, 83,1,p.1-7 (2012)
- [33] 竹山雅夫, 耐熱材料の材料科学--微細組織制御-, 第194回, 195 回西山記念講座, 日本 鉄鋼協会, p.1-20 (2008)
- [34] I. Tarigan, K. Kurata, N. Takata, T. Matsuo, M. Takeyama: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1295, pp. 317-322, (2011).
- [35] I. Tarigan, N. Takata, M. Takeyama, Proceedings of the 12th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structure, Kyoto, Japan, May 27–31, 2012.
- [36] M. Takeyama, I. Tarigan, N. Takata, M. Ueda, Proceedings of the 3rd International ECCC Conference, Rome, Italy, May 5–7, 2014.
- [37] Michel G. Fahrman, S. Krishna Srivastava, Lee M. Pike, MATEC Web of Conference, 14, 170004, (2014), 1.
- [38] 石川茂浩:東京工業大学博士論文 (2008)

第2章

Ni-Nb-Fe3元系におけるA1相と平衡する D0_a相 (Ni₃Nb)の粒界析出

2-1 緒言

本章では母相の派生系であるGCP相の中で最も対称性の悪い斜方晶D0_a構造 (*oP8*)を有する Ni₃Nb相の粒界析出挙動を調べる.

GCP相(A₃B)は原子の種類を無視すればその原子の配列は母相A1相と同じであり、A1相の派生系である.B原子は、B原子同士が最近接位置に配置されないように配置される.最密面におけるB原子の配置の仕方はR-type(B原子が四角形に配置される)あるいはT-type(B原子が三角形に配置される)の2種類となる.この最密面の種類と積層の仕方によりGCP相の構造が決定される.T-typeがabcabcと積層すると、GCP相の中で最も対称性のよいL1₂構造となる.ababと積層するとD0₁₉構造となる.なお、以下では相の名前を結晶構造のStrukturbericht symbol あるいはPeason symbolにて呼ぶ.

さて、古典的核生成理論から析出物/母相間の界面エネルギーの増加に伴い核生成の障壁エ ネルギーが増加する. 障壁エネルギーの低い析出物は均一核生成しやすいが、障壁エネルギ ーの増加に伴い,エネルギーの高い部分例えば粒界における不均一核生成が生じやすくなる. A1相の派生系であるGCP相は比較的粒内に均一核生成しやすい化合物といえる. 特にGCP相 のうち最も対称性の高いL1₂相 (γ'相)やD0₂₂相 (γ'相)は粒内に微細分散析出する強化相とし て利用されている. 一方で,GCP相うち最も対称性の悪い斜方晶D0_a相は界面エネルギーおよ び核生成の障壁エネルギーも比較的高く,粒界における不均一核生成をしやすいことが予想 される.

実際に本相を粒界に析出させる組織制御は行われている. Inconel 718はジェットエンジンの タービンディスクやガスタービンやロケットエンジンの回転部材として用いられる,最も汎 用性の高い鍛造Ni基合金である[1].本合金の粒界にはD0_a相が,粒内にはL1₂相やD0₂₂相が微 細分散析出する組織を有する[2]. 粒内のL1₂相やD0₂₂相が主な強化相と考えられている.一 方,D0_a相は粒径調整のピン留め効果の役割を期待され,粒界に析出している.したがって, D0_a相は粒界に析出しやすい傾向を持つといえる.D0_a相により粒界を被覆する組織の可能性 を調べるためには,D0_a相のみが析出するモデル合金にて,その粒界析出挙動を調べることが 必要である.

そこで本章ではD0_a相のみが析出するNi-Nb-Fe3元系モデル合金を用いてD0_a相の核生成, 成長挙動を調べる.

2-2 実験方法

供試合金は Ni-12Nb-3Fe (at%) である. Fig. 2-1 に長谷部らが構築した熱力学データベースを 用いて作成した,供試合金組成を通るタイラインに沿った Ni-Nb-Fe 縦断面図を示す[3].本状 態図によると,供試合金は約 1423 K 以上で A1 単相,その温度以下で A1+D0a2相となる.本 合金に対し,アーク溶解にて約 30g のボタンインゴットに溶製後,約 30%の冷間圧延を加え た. その後, 1523K/1 h の溶体化熱処理を行 い結晶粒径を約 200 µm に調整した. 時効は 1073~1473 K にて最長 500 h 行った. 1h 未満 の熱処理には塩浴炉を用いた. 1 h 以上の熱 処理にカンタル炉, シリコニット炉を用いた. また, 試料を不透明石英管に入れ, 2.67× 10⁻³Pa (2.0×10-5 Torr)以下まで真空排気した 後, Ar ガスを封入して行った. 熱処理後は 不透明石英管を破壊し, 速やかに水冷した. 組織観察用の試料の作成は以下の手順にて 行った.放電加工機により試料を厚さ約 2.5 mm に切断した. 切断面が観察面となるよう に試料を樹脂に埋め込み, エメリー紙 #



Fig. 2-1 Calculated vertical section in Ni-Nb-Fe ternary system.

400,800,1200,2000 の順に機械研磨し,粒径 3 及び 1μm のダイヤモンド粒子,粒径 0.02μm の アルミナ,コロイダルシリカの順に鏡面研磨した.一部試料に対しては,電解研磨を施した. 電界研磨液には過飽和リン酸クロム酸溶液を用いた.組織観察には電界放出型電子顕微鏡を 用い,方位解析には電子後方散乱回折(EBSD)を用いた.粒界の D0_a相の析出を定量評価す るため 2 つの方法で粒界被覆率を測定した.各粒界における粒界被覆率(ρ)は以下の式にて 求めた:

$$\rho_i(\%) = \frac{\sum_{k} l_{ik}}{L_i} \times 100 \tag{4-1}$$

ここで,L_iは粒界iの長さ,L_{ik}は粒界iにおいて析出物kに被覆された粒界長さである.また,粒 界被覆率の平均である($\overline{
ho}$)は全粒界長さに対する析出相によって覆われた粒界長さの割合を 各試料の平均として以下の式にて求めた:

$$\bar{\rho}(\%) = \frac{\sum_{i} \sum_{k} l_{ik}}{\sum_{i} L_{i}} \times 100$$
(4-2)

被覆率測定はコロイダルシリカ研磨ままの試料を用いて反射電子像 (BEI) を用いて行った.

2-3 実験結果

2-3-1 時効に伴うD0,相の組織変化

D0。相の析出挙動は時効温度に依存して変化する. D0。相は1423 Kおよび1273 Kにおいて粒

界に板状に析出する. Fig. 2-2に溶体化材および1423 K時効材の組織を示す. 溶体化材におい て, 粒界に析出物は認められず, 粒界は直線的である (Fig. 2-2 (a)). その粒径は約200 µm で ある. 1423 Kにおいて2 min時効すると, D0_a相が粒内に先んじて粒界に核生成する. また, 核生成頻度は粒界ごとに異なり, 核生成が生じていない粒界も認められる (Fig. 2-2 (b)). そ の形態は主に厚さ1 µm以下長さ1~5 µmの板状および1 µm程度の塊状である. 1 h時効すると粒 界および粒内でも析出が生じる (Fig. 2-2 (c)). 粒界のD0_a相は粒界に沿って成長する場合や 粒界から粒内に向かって成長する場合が認められる. また,板状のD0_a相の成長に伴い,粒界 が湾曲する場合が認められる. 一方,粒内ではウィドマンステッテン状のD0_a相が認められる. 24 h時効すると板状の析出物の長さの増加の程度が減少し,塊状に近づく (Fig. 2-2 (d)). ま た,時効時間によらず,粒界被覆率は大きく変化する.

Fig. 2-3に1273 Kにおける組織変化を示す. 3 min.時効すると,一部湾曲した粒界に析出物が 認められる(Fig. 2-3 (a)). 18 min時効すると粒界の湾曲が促進し,ラメラ状のD0_a/A1相から 成るコロニーが形成される(Fig. 2-3 (b)). これは過飽和度が高く,比較的拡散の遅い場合 に生じる不連続析出に起因すると考えられる.

Fig. 2-4に本合金のD0_a相析出に対するTTP図を示す[4]. 粒界および粒内D0_a相の析出開始線の ノーズは,それぞれ1373 K/数秒および1373 K/数分に位置する. なお,ソルバス温度は析出が



Fig. 2-2 BEIs of Ni-12Nb-3Fe (a) as solution treated followed by aging at 1423 K for: (b) 2 min., (c) 1 h and (d) 24 h.

認められた1473 Kと認められない1523 Kの中間の温度とした.また,粒界析出挙動は温度に 伴い変化し,ノーズ温度以上では主に連続析出であるが,ノーズ温度以下では不連続析出が 主な析出形態となる.以下では,より高い被覆率が期待されるノーズ温度以上の熱処理に着 目する.



Fig. 2-3 BEIs of Ni-12Nb-3Fe solution treated, followed by aging at 1273 K: (a) 3 min. and (d) 18 min.



Fig. 2-4 TTP diagram for precipitation of D0_a phase in Ni-12Nb-3Fe.

2-3-2 D0_a相の粒界析出の定量評価

Fig. 2-5およびTable 2-1に1423 Kにおける ρ の値のまとめおよび時効に伴う $\overline{\rho}$ の変化を示す[5]. $\overline{\rho}$ はD0_a相の核生成後、時効に伴い増加し、100 hで75.7 %に達し、飽和する.また、時効時間 によらず ρ は大きく変化する.例えば、0.05 hでは0~68.3%、1 hでは27.0~99.8 %まで変化する. Fig. 2-6にFe-20Cr-30Ni-2Nbおよびこれに微量のBを加えたオーステナイト系耐熱鋼の1073, 973 KにおけるC14 (Fe₂Nb)の ρ の変化を示す. C14相の $\bar{\rho}$ も核生成後,時効に伴い増加する. 一方で, ρ の変化は20%程度であり,D0_a相のそれと比較して小さい[5]. したがって,この ρ の大きい変化はD0_a相の粒界析出の特徴である.



Fig. 2-5 Change in average area fraction on grain boundary with aging at 1423 K in Ni-12Nb-3Fe.



Fig. 2-6 Change in average area fraction of C14 phase (Fe_2Nb) on grain boundary in Fe-20Cr-30Ni-2Nb-(0.03B) at 1073 and 973 K[11].

Alloy	Aging co	ondition	Area fraction (%)			
	Temp./K	Time/ h	ave.	min.	max.	
		0.033	28.0	0.0	82.0	
		0.05	33.4	0.0	68.3	
Ni-12Nb-3Fe		0.1	42.3	3.3	97.9	
	1402 V	1	61.1	27.0	99.8	
	1423 K	5	61.7	15.5	99.1	
		24	66.3	27.6	100.0	
		100	75.7	26.7	100.0	
		500	76.7	43.1	98.6	

Table 2-1 Summary of area fraction of D0_a phase on grain boundary in Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K.

2-4 考察

2-4-1 D0_a相の粒界被覆率を支配する因子

2-4-1-1 粒界方位差の影響

以下では、核生成と成長段階に分けて、*ρ*を支配する因子を考察し、被覆率を向上させる方 法を提案する.

古典的核生成理論に基づくと、 粒界における不均一核生成の障壁エネルギーは粒界エネルギ ーの増加に伴い減少する、すなわち、粒界エネルギーの高い粒界において核生成が生じやす いことが予想される。Brandon が提案した基準式 ($\Delta \theta_{e} = 15/\Sigma^{1/2}$) に基づくと、ランダム粒界 は対応粒界からのずれ角度Δθ。により定義され、Δθ。以下を対応粒界、これ以上をランダム粒 界とする場合が多い[6,7].本論文ではθ<15°を小角粒界,θ>15°を大角粒界と呼ぶ.また,粒 界エネルギーは θ と相関し、小角粒界である θ = 0~15°の範囲では θ の増加に伴い増加し、大角 粒界であるθ>15°では飽和すると報告されている[8]. Fig. 2-7 に 1423 K/0.05, 1 h 時効材のρと 対応する粒界方位差(θ)の関係を示す.1423 K/0.05 h 時効材においてθが 15°以下では核生 成は生じておらず,被覆率は0%である(Fig. 2-7 (a)).一方,15°以上では一部例外があるも のの、約35%で一定となる。したがって、核生成は粒界エネルギーの高い大角粒界にて優先 的に生じる. なお, ρの高い粒界では D0。相が粒界にそって成長をしたためと考えられる. 1423 K/1 h 時効材では,低角粒界にも析出が生じている(Fig. 2-7 (b)).また,θによらず,ρは 30 ~90%変化する.したがって,ρの大きな変化は核生成段階では生じず,成長段階おいて生じ る. すなわち D0。相が粒界に沿って成長したでは*p*は高く, D0。相が粒界から粒内へ成長する とρは低くなる.また後者の粒界では、成長段階における被覆率の増加が殆ど生じず、各試料 において最も低い粒界被覆率を示す粒界は核生成の影響のみを受けていると考えられる.



Fig. 2-7 Area fraction as a function of misorientation in Ni-12Nb-3Fe: (a) 1423 K/0.05 h, (b) 1423 K/1 h.

2-4-1-2 粒界面と晶癖面の方位の影響

成長段階において生じるρの大きな変化を支配する因子を調べるため,1423 K/1 h時効材の 特定の粒(法線方向が<001>,<011>および<111>)とこれに隣接する粒の粒界を調べた.Fig.2-8 に選んだ粒と隣接する粒を含む組織および対応するIPFマップを示す.いずれも粒径が200 μm を超える比較的大きい粒である.

各粒界を、粒界面と障壁面あるいは優先成長方向との関係から分類した. $D0_a$ 相は母相と結 晶学的方位関係({111}_{A1}// (010)_{D0a}, <011>_{A1}// [100]_{D0a})を有し、母相の4つの{111}_{A1}を晶癖 面として、 <011>_{A1}に優先成長することが知られている[4, 9]. これに基づいた分類を α およ び λ を用いて行なった.Fig. 2-9に α および λ を模式的に示す. α は粒界面((hkl))と $D0_a$ 相の障



Fig. 2-8 Crystal orientation analysis of Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K for 1 h by EBSD: (a) with specific orientation (<001>, <011>, <111>) and neighboring grains (b-h) are shown together with the normal direction of each grain on standard stereo triangle.



Fig. 2-8 Crystal orientation analysis of Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K for 1 h by EBSD: (a) with specific orientation (<001>, <011>, <111>) and neighboring grains (b-h) are shown together with the normal direction of each grain on standard stereo triangle.



Fig. 2-9 Schematic illustration of angle difference between habit plane and GB plane (a) and angle difference between growth direction and common direction of GB plane and habit plane (l).

壁面({111}_{A1})のなす角である. λは粒界面と晶癖面の共通方向([uvw])と成長方向(<1-10> _{A1})のなす角である.これらの値は、以下の方法で測定した:

まず,障壁面を特定する.組織写真から粒界δ相の成長方向および方位関係を有する母相を 特定する.この方向を方位関係を有する母相の111正極点図に描く.また,それぞれの111面 と試料面の方向すなわち,各111極を晶帯軸とした晶帯と最も外側の大円(試料面法線方向を 晶帯軸とした晶帯)との交点の方向を比較し,それぞれ平行となる方向を特定する.その111 極は晶癖面である.次に粒界面を特定する.粒界面は試料面に対し垂直であり,三重点同士 をつなぐ直線は粒界面と試料面の共通方向と仮定した.111正極点図に粒界面と試料面の共通 方向を描く.これは粒界面法線方向を晶帯軸とした晶帯である.また,粒界面は試料面に対 し垂直であるため,この方向に対し垂直の方向と最も外側の大円との交点が粒界面となる. 粒界面と晶癖面の共通方向は,粒界面と晶癖面それぞれを晶帯軸とした晶帯の交点である.α は晶癖面と粒界面を同じ大円上に乗せ,ウルフネットを用いて両者のなす角を測定した.λ は粒界面と晶癖面の共通方向と粒界面のなす角を同様にウルフネットによりなす角を測定した.

Table 2-2に各値のまとめを示す. 70%以上の比較的被覆率の高い粒界のαの値は17%以下と低く, 60%以下の比較的被覆率の低い粒界のαの値は22%以上と高い.

Fig. 2-10に各粒界の θ , α および λ に伴う ρ の変化を示す. ρ と λ に相関は認められない.一方, ρ は α の減少に伴ってばらつきは依然として存在するものの減少する傾向を示す.これらは成 長段階において, ρ は粒界面と障壁面のなす角に依存して変化することを示唆している.

N.D. of grain a	G.B.	ho / %	θ/°	α/°	λ/°
	a/b	88.7	25	37	4
	a/c	85.3	29	41	14
001	a/d	59.8	58	64	2
	a/e	32.8	27	32	14
	a/f	72.1	45	12	23
	a/b	90.3	54	29	20
011	a/c	99.8	42	17	9
011	a/d	91.0	45	22	27
	a/e	84.7	45	2	8
	a/b	84.6	28	27	11
	a/c	54.8	40	32	0
	a/d	50.1	50	22	6
111	a/e	86.4	34	3	11
	a/f	54.3	47	26	22
	a/g	61.7	40	21	23
	a/h	65.6	43	33	6

Table 2-2 The r, q, a and l of grain boundary shown in Fig. 7.



Fig. 2-10 Change in area fraction of on grain boundary (r) with crystallographic parameters: (a) angle difference between habit plane and GB plane, a, (b) angle difference between growth direction and common direction of GB plane and habit plane, l.

2-4-2 D0_a相による粒界被覆率の向上を意図した熱処理

これまで、等温時効によるD0_a相の析出挙動を調べてきた.その結果、D0_a相はまず優先的 に粒界に核生成し、{111}_{A1}を晶癖面とした成長をすること、粒界毎のρの大きな変化は成長に より生じることが分かった.したがって、粒界毎のρの大きな変化を抑制し、pを向上させる ためには、粒界に優先的に生じる核生成を促進し、成長を抑制する方法が有効と予想される. 以下では、2つの方法を示す.

まず、段階熱処理である、時効初期に使われる過飽和度は粒界におけるD0,相の核生成に優
先的に用いられる.この粒界における核生成が生じた直後に温度を下げる.温度の減少に伴い,過飽和度が増加する.その過飽和度を粒界におけるDO_a相の核生成に用いる.これを繰り 返すことにより,粒界近傍における過飽和度は優先的に粒界における核生成に用いられると 考えられる.

熱処理方法は,TTP図(Fig. 2-4)を基に決定した。各温度にて粒界の核生成が開始し、粒内における核生成が生じる前に温度を下げる熱処理を3回繰り返した。そこで、1473 K/0.75 h -> 1423 K/0.083 h -> 1273 K/ 0.083 h ->水冷という熱処理を行った。

Fig. 2-11に段階熱処理材の組織を示す。粒界にのみDOa相が析出する。その形態の大部分は

板状である.また,板状のD0_a相の厚みは0.5~3 μm変化する.一方で,その長さは1~10 μm程 度である.等温時効材 (Fig. 2-2, 3)と比較す ると,粒内への成長の程度は抑制されている. Fig. 2-12に段階熱処理材におけるρとθの関係 を示す.また,等温時効材の核生成段階 (1423 K/0.05 h)の結果も併せて示す.ρはθによらず 39.6%以上を示し,ρは53.1%である.高角粒 界では成長が生じ,90%以上の高い被覆率を有 する粒も存在する.最も低い被覆率を比較す ると,1423 K/1 h等温時効材の27.0%に比べ,



Fig. 2-11 BEIs of Ni-12Nb-3Fe multi-step heat-treated at 1473 K/ 45 min \rightarrow 1423 K/ 5 min \rightarrow 1273 K/ 5 min.



Fig. 2-12 Area fraction as a function of θ in multi-step heat treated Ni-12Nb-3Fe. Broken line shows the lowest area fraction in Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K/1 h.

段階熱処理材は39.6%と増加する.これは段階熱処理により核生成が促進されたことを示唆している.したがって,段階熱処理は優先的に粒界に生じる核生成を促進し,成長を抑制しρのを大きな変化を抑制する方法として有効な手段である.

さらに核生成を促進すると予想される連続冷却を行った。連続冷却は段階熱処理を断続的 に行う熱処理である。すなわち,過飽和度が断続的に増加し,この過飽和度を粒界における 核生成に用いることが出来れば,段階熱処理よりも核生成を促進できる可能性がある。

そこで、1423 Kから30~300 K/hの冷却速度で1 hの連続冷却を施し水冷した.

Fig. 2-13に30, 100, 300 K/h連続冷却材の組織を示す. 30 K/h連続冷却材において, D0_a相が粒 界に析出し, 粒内にはほとんど認められない.また, 粒界は直線的である.冷却速度の増加 に伴い, 粒内のD0_a相の増加および粒界の湾曲が顕著に認められる. Fig. 2-14に30 K/h連続冷 却材および300 K/h連続冷却材の粒界組織を示す. 30 K/h連続冷却材において厚さ1 µm以下の 微小なD0_a相,比較的大きな1µm程度の粒状および厚さ1 µmのD0_a相が存在する(Fig. 2-14(a)). 一方で, 300 K/h連続冷却材には主に厚さ約1 µmのD0_a相が析出している(Fig. 2-14 (b)).ま

た,長さは20 µmを超える場合も認められ,明らかに粒内に成長している.したがって,連続 冷却速度30 K/hでは粒界の核生成が促進されるものの,連続冷却速度の増加に伴い成長や粒 内での核生成が促進される.



Figure 2-13 BEIs of Ni-12Nb-3Fe continuous cooled from 1423 K for 1 h: (a) 30 K/h (1423 K-> 1393 K), (b) 100 K/h (1423 K-> 1323 K), (c) 300 K/h (1423 K-> 1123 K).

40 um

С



Figure 2-14 BEIs of Ni-12Nb-3Fe continuous-cooled at 1423->1393 K for 1 h: (a) grain boundary covered by $D0_a$ phase suppressed the growth into grain interior (b) grain boundary migration caused by precipitation of $D0_a$ phase.

Fig. 2-15 と Table 2-3 に連続冷却速度に伴う被覆率の平均の変化および値のまとめをそれぞれ 示す.合わせて,等温時効材(1423 K/1 h)の結果も冷却速度0K/h に合わせて示す.連続冷 却により被覆率の平均は増加し,約 50 K/h で約 75 %となり,更なる冷却速度の増加に伴い, 緩やかに減少する.最も低い被覆率は,平均の被覆率同様に連続冷却速度の増加に伴い増加 し,約 50 K/h で約 45%を示し,減少する.したがって,最も低い被覆率の変化と被覆率の平 均が連動する傾向がある.また,連続冷却速度の増加にともなう約 50 K/h までの被覆率の増 加は過飽和度の増加に伴う核生成の促進に,更なる速度の増加に伴う減少は粒界 D0_a相の成 長に伴う粒界の湾曲に起因すると考えられる.

では,核生成の促進によりどこまで粒界を被覆できるか考察する.ここで,2つの仮定を導入する.

1. 核生成は1hで完了する

2. 1hで使われる過飽和度は温度によらず一定である

 Table 2-3 Summary of area fraction of D0_a phase on grain boundary in Ni-12Nb-3Fe

 Continuous-cooled from 1423 K together with isothermal aged at 1423 K/1 h.

 Aging condition
 Area fraction (%)

Alloy		Aging co	ndition	Area fraction (%)			
	Initial temp./K	Final temp./K	Time/ h	Cooling rate/ K/h	ave.	min.	max.
Ni-12Nb-3Fe	1423 K	1423 K	1	0	61.1	27.0	99.8
	1423 K	1393 K	1	30	75.0	42.0	94.3
	1423 K	1323 K	1	100	66.6	43.9	94.7
	1423 K	1123 K	1	300	70.3	33.3	98.5



Figure 2-15 Change in area fraction on grain boundary with cooling rate, together with the isothermal aging at 1423 K for 1h in Ni-12Nb-3Fe.

すなわち,ある過飽和度を1hで最も粒界の核生成に用いることのできる方法が粒界の核生成 を最も促進する.最も低い被覆率を有する粒界は,成長による被覆率の増加がなく,核生成 の影響が表れる粒界と考えられる.そこで,最も低い被覆率は核生成量を示す指標とする. 最も低い被覆率は等温時効,段階時効,連続冷却の順に増加する.したがって,連続冷却が 最も核生成を促進する方法である.また,最も低い被覆率は,連続冷却速度約50 K/hにおい て最大値約45 %を示す.したがって,核生成だけで45%まで粒界を被覆することが出来ると 考えられる.

2-5 結言

本章では D0_a相のみが析出する Ni-Nb-Fe 3 元系モデル合金を用いて D0_a相の粒界析出挙動を 調べた.以下に得られた知見をまとめる.

- D0_a相は粒界に優先的に核生成する.
- D0_a相の粒界被覆率(ρ) は粒界毎に大きく変化する.
- pの大きな変化は成長段階において促進される.
- ・ 母相と D0a相との結晶学的方位関係({111}_{A1}//(010)_{D0a}, <011>_{A1}//[100]_{D0a})に基づく解析 から,ρの大きな変化は粒界面と障壁面とのなす角に依存して変化する.すなわち,粒界 面と障壁面とのなす角が小さい場合,D0a相は粒界に沿って成長し,ρは高くなる一方,そ のなす角が大きい場合,D0a相は粒内に成長し,ρは低くなる.
- ・段階熱処理や連続冷却は、各粒界におけるρの大きな変化を抑制し、ρの平均を増加させる 方法として有効である。

参考文献

- [1] SPECIAL METALS "INCONEL alloy 718", (www.specialmetals.com)
- [2] Saied Azadian, liu-Yiug Wei, Richard Warren: Materials Characterization 53 (2004) 7.
- [3] 長谷部優作,橋本清,竹山雅夫:日本金属学会誌,第75巻,第4号,(2011),265.
- [4] Mohamed M. Ghanem: 東京工業大学博士論文 (1998).
- [5] 倉田圭一,高田尚紀,松尾孝,竹山雅夫:耐熱金属材料123委員会研究報告,49,3,(2008), 397.
- [6] D. G. Brandon, ACTA METALLURGICA, 14, (1966), 1479.
- [7] 砂川博之, まてりあ, 52, 1, (2013), 10.
- [8] K. T. Aust et al.: Trans. AIME, 215, (1959), 90.
- [9] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, and S. Banerjee : Metall. Trans., 19A, (1988), 453.

第3章

Ni-Nb-Co3元系における A1/GCP/TCP3相間の相平衡

3-1 緒言

前章では時効温度にてA1相とD0_a相のみが平衡するモデル合金Ni-12Nb-3Feを用いて,D0_a 相の粒界析出挙動を調べた.D0_a相は粒界に優先的に核生成し,ノーズ温度以上では連続析出 する一方,ノーズ温度以下では不連続析出することを見出し,D0_a相の粒界析出にはノーズ温 度以上での時効が重要であることを述べた.しかし,ノーズ温度以上において粒界に核生成 したD0_a相は粒内に板状に成長し,粒界毎の被覆率(ρ)は30~100%まで大きく変化し,その 平均の被覆率($\bar{\rho}$)は70%程度であることを示した. ρ の大きな変化は,D0_a相が母相と結晶学 的方位関係,({111}_{A1}//(010)_{D0a},<1 $\bar{1}$ 0>_{A1}//[100]_{D0a})をもって成長し,その成長が析出に対する 母相の晶癖面({111}_{A1})と粒界面とのなす角に依存するためであると推察した.以上の知見 から, $\bar{\rho}$ を増加させる手法として核生成のみを利用した多段階時効を試み, ρ の変化は特に抑 制され, $\bar{\rho}$ も75%程度まで向上することを示した.

次にTCP相の粒界析出挙動を調べる. TCP相の粒界析出を利用した組織制御がこれまで行われている[1~4]. 竹山らは, TCP相により粒界を被覆し, 粒内には整合析出しやすいGCP D0。 相を粒内に析出させる新規オーステナイト系耐熱鋼を提案している. また, 低熱膨張係数型 鍛造Ni基合金Hynes 244では粒界にTCP相を析出させる組織設計を行っている[5,6].

本章では、TCP相の粒界析出挙動を調べるため、A1/TCP/GCP3相間の相平衡を明らかにする。そこで、Type Iのうち、高Ni側においてA1/C15 (Co₂Nb)/D0_a(Ni₃Nb)3相共存領域が存在すると報告されているNi-Nb-Co3元系に着目し、その析出挙動を調べたところ、報告と異なる結果を得た.そこで、本章では、本3元系におけるA1/TCP/GCP3相間の相平衡を再調査する。

3-2 文献調査

Chen らは Ni-Nb 2 元系状態図を報告している[7]. 特に,高 Ni 側において共晶反応(液相→ A1 相+ D0_a相(Ni₃Nb)) および包析反応(A1 相+D0_a相→tI36相(Ni₈Nb)) がそれぞれ 1557 K および 788 K において生じ,A1 相は 1557~788 K において D0_a相と 788 K 以下では tI36 相と 平衡すると報告されている.また,Hasebe らは 1473 K における A1 および D0_a相のターミナ ル組成を報告している[8].

Nishizawa らは Ni-Co 2 元系状態図を報告している[9]. 本系において, A1 相の全率固用体が形成される.

Kumar らは、Co-Nb 2 元系における熱力学データベースを作成した[10]. これを用いて作成 された Co-Nb 2 元系計算状態図の高 Co 側では、共晶反応(液相→A1 相+ C36 相 (Co₃Nb)) および包析反応(A1 相+C36 相→ Co₇Nb₂相(構造不明))がそれぞれ 1504 K および 1313 K において生じ、A1 相は 1504~1313 K において D0_a 相と 1313 K 以下では *t1*36 相と平衡すると 報告されている. また、C36 相や Co₇Nb₂相はラインコンパウンドと報告している. 一方、Stein らは Co-Nb 2 元系状態図を実験的に再構築した[11]. その結果、共晶反応および包析反応はそ

37

れぞれ 1512 K および 1359 K において生じること, Co₇Nb₂相は *mC*18 構造を有すること[12] および C36 相と Co₇Nb₂相の組成幅が 1.0 および 0.2 at.%であることを報告した.

Gupta らは、Ni-Nb-Co 3 元系において 1473 K 等温断面図を報告している[13]. これによる と、A1 相は高 Ni 側で D0_a相,高 Co 側でπ相(結晶構造は不明)およびその間において C15 相と平衡する.特に C15 相は広い組成幅 (Ni-(21~36)Nb-(0~55)Ni)を有する.また、A1+C15+D0_a 3 相共存領域が Ni-20Nb-20Co 近傍に存在することを示唆している.一方、その詳細な位置は 明らかでない. Ueyama らは 1473 K の高 Ni 側における A1/D0_a相間の相平衡を報告している [14]. Feng らは 1373 K 等温断面図を報告し、A1+Co₃Nb+Ni₃Nb 3 相共存領域の存在を示して いる[15]. 一方で、化合物相の結晶構造は明らかでない. Wang らは 1123 K 等温断面図を報 告し、A1 相は D0_a、C36、および X 相(結晶構造は不明)と平衡すると報告している[16].特 に X 相は高 Ni 側でも A1 相と平衡し、A1+X+D0_a 3 相共存領域が Ni-20Nb-20Co 近傍に存在す ることを示唆している.しかし、その詳細な位置は明らかでない.一方で、Zhu らは 1173 K および 1073 K 等温断面図を報告している[17].また、EBSD を用いて、X 相が C36 相である と同定し、A1+C36+D0_aおよび A1+Co₇Nb₂+C36 3 相共存領域が高 Ni 側および低 Ni 側に存在 すること、前者は温度の低下に伴い高 Ni 側にシフトすることを示している.

これらの報告には下記の問題がある.

・ 拡散対を用いた試料
 拡散対は位置による組成が変化するため、例えば三相域のターミナル組成の決定に不向きである。

・ EDSを用いた組成分析

EDSはWDS (Wavelength Dispersive Spectrometer)と比較して分析精度が悪い[18].例えばエ ネルギー分解能はWDSが約10 evであるのに対し, EDSは約129~150 eVである.また検出 限界は, 試料にもよるがWDSの数百ppmに対し, EDSは0.n %である.したがってWDSを 用いたより精密な定量分析が必要である.

・ 構造解析の欠如 結晶構造の不明の相が存在する。

そこで本研究では本3元系の1473 Kおよび1373 KにおけるA1相と平衡する相の同定および A1/TCP/GCP相間の相平衡を明らかにする.

3-3 実験方法

実験方法のフローチャート及び供試合金組成をFig. 3-1に示す.供試合金を2つのSeriesに分けた. Series IはNi-(10.0~20.0)Nb-(20.0~85.0)Co(組成はすべてat.%で表記する), Series IIはNi-(25.0~33.3)Nb-(50.0~66.6)Coである.前者はA1相と平衡する化合物相を調べるため,後者はC15相と平衡する化合物相を調べるため作成した.これらの合金は,非消耗電極式アルゴンア



Fig. 3-1 Flow chart of the experimental procedures and nominal composition of alloy studied.

ーク溶解炉で約30 gのボタンインゴットに溶製した.インゴットからEDMにて小片を切り出し,熱処理用試料とした.

平衡化熱処理条件は,1473 Kでは160~240 h,1373 Kでは240~336 h,1273 Kでは1344 hである. 平衡化時間は,初晶が認められる場合は初晶間の距離以上,全面共晶の場合は40 µm以上,各 元素が拡散するようNi中のNb, Coの拡散係数[19,20]から設定した.熱処理は,試料を石英管 に入れ,2.67x10⁻³ Paまで真空引き後アルゴン封入して行い,熱処理後は石英管を壊すことに より試料を速やかに水冷した.組織観察には電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)および透過 型電子顕微鏡 (TEM)を用いた.TEM用の試料は,直径3 mmの円盤から厚さ約0.2 mmの薄板を ファインカッターで切り出し,厚さ0.1 mmまでエメリー紙により機械研磨後,Twin jet法によ り作成した.電界研磨液には過塩素酸50 mlとエタノール450 mlの混合溶液を用いた.透過型 電子顕微鏡はJEM-2010を用い,電子線の加速電圧は200 kVとした.

平衡化材に認められる各相の組成分析は波長分散型X線分光器 (WDS)を備えたX線マイク ロアナライザー (EPMA) で行い,加速電圧20 kV,照射電流 2.0x10⁻⁸ Aの条件にて各相を10点 分析し,各相における濃度勾配がないこと,タイラインが合金組成を通ることを確認した上 で,その平均値を分析組成とした.なお,分析用標準試料にはNi,Nb,Coの純金属を用いた. EPMAによる組成分析を行う際には,ZAF補正法による分析値の補正を行った[18].測定試料 中のA元素の重量濃度C_Aは,未知試料(UNK)からのA元素の単位電流あたりのX線強度(*I*^{NK}) に対する標準試料(STD)のX線強度(*I*^{STD})の比で表される.しかし実際には未知試料中の A濃度C^{NK}は以下の式で表される

$$C_A^{UNK} = I_A^{UNK} / I_A^{STD} \times G_z \times G_A \times G_F$$
(3-1)

G_z, G_A, G_Fはそれぞれ原子番号補正係数,吸収補正係数,蛍光補正係数である.以下にそれぞれの補正に関して述べる.

・原子番号補正(Z)

入射電子の振る舞いが、未知試料と標準試料中で異なることによる補正である.電子の試 料への進入に関する侵入因子と、試料からの後方散乱因子に分けて考えられる.

・吸収補正(A)

未知試料と標準試料で X 線の吸収の程度が異なることによる補正である。質量吸収係数, 入射電子のエネルギー, X 線の取り出し角等が考慮される。

・蛍光補正(F)

測定試料中の A 元素とは異なる B 元素からの特性 X 線により A 元素が励起される可能性 があるときに用いる補正である. B 元素の特性 X 線が A 元素の吸収端の短波長側にある場 合に考慮する必要がある.

相同定はディフラクトメーターによる粉末X線回折 (XRD) にて行い, CuK,線の除去のため K,フィルター (Cu)を使用した.なお検出器にはD/Tex ultraを用いた.詳細な試験条件を以下に 示す.

Target : Cu (K α 1, λ = 1.54056 Å), Voltage : 40 kV, Current : 40 mA

Divergence slit : 2/3 degree

Scattering slit : 8.0 mm

Receiving slit : -

Scanning speed : 3.00°/min. Step width : 0.02 degree

粉末試料は, グラインダーで削った後, ふるいにて粒径 45 µm 以下の粉末のみを採取し, 1373 あるいは 1473 K において 0.6 ks のひずみ取りを行った.

計算状態図の作成には Pandat Ver. 8 (Pan Ni Ver. 7)を用いた.

3-4 実験結果

3-4-1 組織

Fig. 3-2にseries IのAs-cast材のBEIを示す. Ni-15Nb-20Coでは,組織は暗いコントラストの初 晶A1相と共晶組織からなる(Fig. 3-2 (a)).初晶A1相の体積率はCo量の増加に伴い減少し, 組織は全面共晶組織となる(Fig. 3-2 (b, c)). 15Nb-85Coでは,明るいコントラストの初晶と 共晶組織からなる(Fig. 3-2 (d)). 既報のCo-Nb2元系状態図[11]から,初晶はC36相,共晶組 織はA1相とC36相から構成されると推察される. また,共晶組成はCo量の増加に伴い,低Nb 側にシフトする.

Fig. 3-3にseries Iの1473 K平衡化材の組織を示す. 組織は暗いコントラストのA1相とこれと 平衡する明るいコントラストの相から構成される. Ni-15Nb-20Coでは, A1相と平衡する相は 約10~20 mmの粒状を呈する(Fig. 3-3 (a)). また,一部,1 µm程度の最も明るいコントラストを有する相も認められる. Ni-15Nb-(45,70)Coになると,A1相と平衡する相は塊状や板状の形態を呈する.また,第二相同士にコントラストの差は認められない(Fig. 3-3 (b, c)).一方,15Nb-85Coでは,A1相と平衡する相は約20 µmの粒状である(Fig. 3-3 (d)).また,A1相と平衡する相の体積率はCo量の増加に伴い,増加するが,70Co以上では減少する.

Fig. 3-4 に series I の 1373 K 平衡化材の組織を示す. Ni-15Nb-20Co では, A1 相と平衡する相は約 10 μm の粒状を呈する (Fig. 3-4 (a)). 1473 K 平衡化材と比較すると, その大きさは減少するものの, 析出形態は同様である. Ni-15Nb-45Co では, A1 相と平衡する相は約 10 μm の粒状, 一部板を呈する (Fig. 3-4 (b)). 一方, Ni-15Nb-70Co では, 塊状や板状となる (Fig. 3-4 (c)). 15Nb-85Co では 10 μm の塊状となる (Fig. 3-4 (d)). Ni-15Nb-70Co および 15Nb-85Co では, A1 相と平衡する相のコントラストの差がほとんど認められない. また, A1 相と平衡する相の体積率は Co 量の増加に伴い, 増加するが, 70Co 以上では減少する.



Fig. 3-2 BEIs of as-cast alloys: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.



Fig. 3-3 BEIs of alloys equilibrated at 1473 K: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.



Fig. 3-3 BEIs of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.

3-4-2 相同定

Fig. 3-5 に Fig. 3-3 にて示した 1473 K 平衡化材および series II の 33.3Nb-66.6Co および Ni-25Nb-65Coの粉末 X 線回折パターンを A1 (Ni) [21], D0a (Ni₃Nb) [22], C15 (Co₂Nb) [11] および C36(Co₂Nb)[11]の計算パターンと共に示す.計算パターンは空間群, 格子定数, 原 子分率座標から算出される. なお、これらは既報の Ni-Nb-Co3 元系状態図に現れる相の構造 である.すべての試料において A1 のピークが認められる。これらのピーク位置は Co 量の増 加に伴い高角側にシフトする. これは、原子半径の比較的小さな Ni(124.6 pm)や Co(125.2 pm)に比べて比較的大きな元素である Nb(146.8 pm)量の減少に伴う格子定数の減少に起因 する[23]。Ni-15Nb-20Co において,A1 相のピークを除くと,最も大きなピークが 46°付近に 認められる(Fig. 3-5 (a)).これは D0。相の 211 ピークに由来する可能性がある.これが D0。 相の 211 ピークと仮定すると,43,45°付近に 020,012 のピークが 211 ピークの半分程度の 強度で認められるはずである.X線回折パターンには,計算パターンの 020 ピーク位置より 高角側にピークが存在し、計算パターンの 012 のピーク位置には非常に弱いピークが認めら れる.計算パターンの201ピーク(約40%)と比較すると両者のピーク位置および強度は一致 する. また, 既報の状態図から Ni-15Nb-20Co は 1473 K において A1+D0a2 相域である[13, 14]. 以上から, Ni-15Nb-20Coの 1473 K において認められるピークは A1 相と D0a相に由来すると 結論した.Ni-15Nb-45Co において,A1 相のピークを除くと,最も大きなピークは 46°付近に 認められる (Fig. 3-5 (b)).このピークは C36 の 20-2 および mC18 の-132 の可能性がある.こ のピークが C36 に由来すると仮定すると、44°および 42°において、最強および2番目のピー クがそれぞれ認められるはずであるが、認められない。一方、mC 18 に由来すると仮定する と,2番目に強いピークが 44°付近に認められるはずである.しかし,A1 相のピークと重な り判別できない. そこで、計算パターンにおいて低角側に存在する 11-2、-130、-201 ピーク と比較すると, 強度, 位置ともに一致するピークが認められる. 計算パターンにおいて 43° 付近に存在する 1-12,-202 や 47º付近存在する 201 ピークは認められないものの N これらの ピークは mC18 相に由来する可能性が高い. Ni-15Nb-70Co では, Ni-15Nb-45Co のパターンと 比較すると, 33°および 39°付近のピークが消滅するものの, 両者は類似している (Fig. 3-5 (c)). したがって, Ni-15Nb-70Coのピークは A1 相および mC 18 相に由来するピークであると推察 した. 15Nb-85Co では, A1 相のピークを除くと, 最も強いピークが 45°付近に存在する (Fig. 3-5 (d)). これは C36 相の-214 の可能性がある. これを C36 に由来すると仮定すると,半分程 度の強度を有するピークが 37°、42°および 46°付近に現れるはずである。15Nb-85Coのパター ンにおいて,これらのピークが現れている。また,既報の Co-Nb 2 元系状態図の 1473 K にお いて A1 相と平衡する相は C36 と報告されている[11]. 以上から 15Nb-85Co のピークは A1 相 および *mC*18 相に由来するピークである. series II の 33.3Nb-66.6Co(化学量論組成の Co₂Nb) において3つのピークが認められる.これらピークはC15に由来すると結論した(Fig. 3-5 (e)).

43



Fig. 3-5 XRD patterns of samples equilibrated at 1473 K together with calculated patterns: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) Ni-15Nb-85Co, (e) 33.3Nb-66.6Co, (f) Ni-25Nb-65Co, (g) A1 (Ni), (h) DO_a (Ni₃Nb), (i) C15 (Co₂Nb), (j) C36 (Co₂Nb), (k) *mC*18 (Co₇Nb₂).

Ni-25Nb-65Co におけるピークは, 33.3Nb-66.6Co のピークから高角側にシフトしたものおよび Ni-15Nb-70Co の *mC*18 相に由来するピークと一致する (Fig. 3-5 (f)). したがって, これらピークは C15 および *mC*18 に由来すると推察した.

Fig. 3-6に1473 KにおいてmC18のピークが認められたNi-15Nb-(45, 70)Coの間の組成となる Ni-10Nb-65Coの1473 K/10 h均質化材の反射電子像,明視野像 (g=11-1_{A1}), A1相と平衡する 相の回折パターンおよびmC 18の計算回折パターン[12] (B=11-2_{mC18})を合わせて示す.反射 電子像において暗いコントラストのA1相および約10 μ mの塊状の明るいコントラストの相が 認められる (Fig. 3-6 (a)). また,明視野像において,第二相に多数の積層欠陥が認められる (Fig. 3-6 (b)). Fig. 3-11にA1相と平衡する相のdifraction patternを示す (Fig. 3-6 (c)). 合わ せてmC18 (Co₇Nb₂)およびmC36 (Co₇Nb₂)の計算パターンを合わせて示す (Fig. 3-6 (d, e)). な お,面指数は, A1相と平衡する相がmC18相(Co₇Nb₂)あるいはmC36相 (Co₇Nb₂)と仮定し,以

下の手順で決定した.

1.15Nb, Ni/(Ni+Co)=0.29の粉末X線回折パターンからそれぞれの面の面間隔を決定

2.1で決定した面間隔とdiffraction patternの面間隔が一致するよう指数付け

上記の方法で指数付けすると, B=11-2_{mC18}となる.これを計算パターンと比較すると両者は 位置強度ともによく一致する.したがって, Ni-10Nb-65Coの1473 K 平衡化材において A1 相 と平衡する相は mC18 相(Co₇Nb₂)と推察される.



Fig. 3-6 Microstructure of 10Nb, Ni/(Ni+Co)=0.28 aged at 1473 K/10 h: (a) BEI and (b) BFI taken with $g=11-1_{A1}$ (c) DP of *mC*18, (d) Calculated DP in *mC*18 (B=11-2).

Fig. 3-7 に Fig. 3-4 にて示した series I の 1373 K 平衡化材の X 線回折パターンを示す.いず れのパターンにおいても A1 の 111 と 200 のピークが認められる.そのピーク位置は Co 量の 増加に伴い高角側にシフトするが、70Co 以上ではほとんど変化しない.Ni-15Nb-20Co のピー ク位置および強度は、本合金の 1473 K 平衡化材 (Fig. 3-5 (a)) と一致する (Fig. 3-7 (a)).既 報の状態図においても、本合金は 1373 K において A1+DOa 2 相域である[15].以上から、 Ni-15Nb-20Co において A1 相と DOa 相に由来するピークが認められると結論した. Ni-15Nb-45Co において、A1 相を除くピークは既報の相のいずれにも一致しない (Fig. 3-7 (b)). したがって、A1 相に加えて既報の相と異なる構造を有する相が存在する.Ni-15Nb-70Co の パターンは、本合金の 1473 K 平衡化材と同様であり、A1 相を除くピークの位置は mC 18 の 計算パターンと一致する (Fig. 3-7 (c)).したがって、本合金の 1373 K 平衡化材も A1 相およ び mC 18 相に由来するピークが認められると結論した.一方、15Nb-85Co において、パター ンは Ni-15Nb-70Co と殆ど一致するものの、38°、42°および 45°付近にも小さなピークが認め られる (Fig. 3-7 (d)).これらのピーク位置は C36 の比較的強いピークである-210、10-6 およ び-214 のピーク位置に一致する.したがって、本合金のピークは A1 および mC 18 に加えて C36 に由来するピークも存在すると推察した.

以降では、Ni-15Nb45Coの1373 K平衡化材において認められた構造不明の相の同定結果を示 す. Fig. 3-8にその明視野像 (g=1-11_{A1}) およびA1相と平衡する相の回折パターンを示す. A1 相には転位が認められるものの、第二相には認められない (Fig. 3-8 (a)). この相にはD0aに はない六回対称軸が存在する (Fig. 3-8 (b)). 回折パターンの解析からこの相をD019相と同定 した. Fig. 3-9にNi-15Nb-45Coの1373 K平衡化材のX線回折パターンとD019の計算パターンを 合わせて示す. なお、D019の計算パターンはTEMの回折パターンから決定した格子定数を用 いて算出した. 1373 K平衡化材のX線回折パターンにおいて、計算パターンにないピークは存 在しない. Fig. 3-10にNi-15Nb-45Coの1373 K平衡化材およびD019相の計算パターンのピーク高 さを最強ピークである(02-2-1)のピーク高さで規格化した比強度の変化を示す. 両者の変化の 傾向は、72°付近の(4-2-20)およびさらに高角側で若干ずれるものの、一致する. ピーク位置 および比強度が一致することから、Ni-15Nb45Coの1373 K平衡化材においてA1相と平衡する 相は三元化合物相D019相 ((Co,Ni)3Nb) と同定した.

以下では3相共存領域の特定の結果を示す. Fig. 3-11に1473 KにおいてA1+D0_a+0₁₉3相共存 領域および1373 KにおいてA1+D0₁₉+mC183相共存領域となるNi-20Nb-20Coおよび Ni-20Nb-45CoのAs-castおよび平衡化材の組織を示す. Ni-20Nb-20CoのAs-cast材において明る いコントラストの初晶とその間に共晶組織が認められる(Fig. 3-11 (a)). 初晶の体積率は約 80%である. 一方, Ni-20Nb-45Coにも明るいコントラストの初晶と共晶組織が認められる(Fig. 3-11 (c)). その初晶の体積率は約90%に増加する. Ni-20Nb-20Co, 1473 K平衡化材には暗い コントラストのA1相と平衡する明るいコントラスト相が認められる(Fig. 3-11 (b)).

46



Fig. 3-7 XRD patterns of samples equilibrated at 1373 K together with calculated patterns: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) Ni-15Nb-85Co, (e) A1 (Ni), (f) $D0_a$ (Ni₃Nb), (g) C15 (Co₂Nb), (h) C36 (Co₂Nb), (i) *mC*18 (Co₇Nb₂).



Fig. 3-8 TEM images of Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K: (a) BFI, $g=1-11_{A1}$, (b) SADP of phase in equilibrium with A1 phase.

Ni-20Nb-45Co, 1473 K平衡化材には明るいと若干暗いコントラストの相および暗いコントラ ストA1相が認められる(Fig. 3-11 (d)).

Fig. 3-12にNi-20Nb-20Co, 1473 K平衡化材の粉末X線回折パターンを示す. 合わせてA1相と mC18, D0₁₉, D0_a相が平衡する粉末X線回折パターンも合わせて示す. Ni-20Nb-45Co, 1473 K平 衡化材にはA1相のピークとD0_a, D0₁₉相のピークが認められる (Fig. 3-12 (c)). mC18相のピー クは認められない. したがってFig. 3-12 (b)で認められる明るいコントラストの相はD0_aおよび D0₁₉相である. Fig. 3-13にNi-20Nb-45Co, 1373 K平衡化材の粉末X線回折パターンを示す. A1 相とmC18, D0₁₉相が平衡する粉末X線回折パターンも合わせて示す. Ni-20Nb-45Co, 1473 K平 衡化材にはA1相のピークとD0₁₉, mC18相のピークも認められる (Fig. 3-13 (b)). したがって Fig. 3-12 (d)で認められる明るいコントラストの相はD0₁₉およびmC18相である.

Fig. 3-14にNi-Nb-Co3元系の1473 Kおよび1373 K等温断面図を示す.また,Table 1,2に Ni-Nb-Co3元系の1473 Kおよび1373 K平衡化材において認められる相の組成および格子定数 の測定結果を示す.なお,格子定数はNelson-Rilay法を用いて決定した.また,1473 K等温断 面図の高Nb側はGuptaらの報告を参照した[13].1473 KにおいてA1相は,高Ni側からD0a,D019, *mC*18およびC36相と平衡する.1373 Kになると,A1相は,高Ni側からD0a,D019結よび*mC*18 相と平衡する.A1相はC15相と平衡しない.また,A1+D019+D0aおよびA1+*mC*18+D0193相共 存領域が両温度において高Niおよび低Ni側に存在する.また,温度の低下に伴い,前者は高 Ni側に,後者は高Co側にシフトする.



Fig. 3-9 XRD patterns: (a) Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h (b) $D0_{19}$ phase with same lattice parameter determined by TEM in Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h.



Fig. 3-10 Comparison of normalized intensity of $D0_{19}$ phase in Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h and calculated $D0_{19}$ phase with same lattice parameter.



Fig. 3-11 BEIs of (a, b) Ni-20Nb-20Co, (c, d) Ni-15Nb-45Co: (a, c) as-cast, (b, d) 1473 K/240 h.



Fig. 3-12 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15.0Nb-70.0Co, (b) Ni-15.0Nb-45.0Co, (c) Ni-20.0Nb-20.0Co and (d) Ni-15Nb-20Co.



Fig. 3-13 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) 15.0Nb-70.0Co, (b) Ni-20.0Nb-45.0Co, (c) Ni-15.0Nb-45.0Co.

Table 1 Composition and lattice pa	arameter of phase	present at 1473 K in Ni-Nb-	Co ternary system
------------------------------------	-------------------	-----------------------------	-------------------

Bulk alloy Composition		Phase	Cor	Composition (at %)			Lttice parameter (Å)		
Ni	Nb	Со	- present	Ni	Nb	Со	a	b	с
Bal.	15	20	A1	66.2	11.2	22.6	3.596		
			D0 _a	63.3	21.9	14.8	5.108	4.213	4.478
Bal.	20	20	Al	63.4	11.5	25.1	3.599		
			$D0_{19}$	57.5	21.2	21.4	5.175		4.162
			D0 _a	61.2	22.6	16.3	5.094	4.206	4.482
Bal.	15	45	A1	41.8	9.1	49.2	3.591		
			mC18	38.1	21.3	40.6	-	-	-
Bal.	15	60	A1	-	-	-	3.572		
			mC18	-	-	-	-	-	-
Bal.	10	65	A1	25.8	7.2	67.0	-	-	-
			mC18	24.0	21.2	54.8	-	-	-
Bal.	15	70	A1	15.6	6.1	78.3	3.568		
			mC18	14.8	21.5	63.7	-	-	-
Bal.	15	80	A1	6.0	5.5	88.5	3.561		
			mC18	4.4	24.3	71.3	-	-	-
	15	85	A1		95.4	4.6	3.572		
			C36		24.0	76.0	4.74		15.454
Bal.	33.3	50	C15	-	-	-	6.779		
Bal.	30	60	C15	-	-	-	6.750		
Bal.	25	65	C15	9.3	25.9	64.8	6.709		
			mC18	12.1	22.7	65.2	-	-	-
	33.3	66.6	C15				6.781		

- : not analyzed

Bulk	Bulk alloy Composition			Cor	Composition (at %)			Lttice parameter (Å)		
Ni	Nb	Со	- present -	Ni	Nb	Со	а	b	с	
Bal.	15	20	A1	66.6	10.3	23.2	3.595			
			D0 _a	63.6	22.6	13.7	5.122	4.201	4.535	
Bal.	17.5	20	A1	66.7	10.2	23.1	-	-	-	
			D0 _a	63.6	22.6	13.8	-	-	-	
			D0 ₁₉	59.6	21.0	19.3	-	-	-	
Bal.	20	20	A1	65.8	10.1	24.2	3.584			
			D0 ₁₉	58.9	21.3	19.8	5.169		4.153	
Bal.	15	45	A1	40.5	6.9	52.7	3.582			
			D0 ₁₉	40.6	22.7	36.8	5.187		4.199	
Bal.	15	47.5	A1	27.4	6.6	56.0	-	-	-	
			D0 ₁₉	38.2	22.8	39.0	-	-	-	
Bal.	20	45	A1	36.8	7.1	56.1	3.580			
			mC18	34.8	21.7	43.5	-	-	-	
			D019	37.0	23.0	40.0	5.19		4.198	
Bal.	15	52.5	A1	33.9	6.5	59.6	-	-	-	
			mC18	32.3	21.2	46.5	-	-	-	
Bal.	15	60	A1	-	-	-	-	-	-	
			mC18	-	-	-	-	-	-	
Bal.	10	65	A1	25.6	5.5	68.9	3.574			
			mC18	25.0	21.5	53.6	-	-	-	
Bal.	15	70	A1				3.568			
			mC18	-	-	-	-	-	-	
	15	85	A1		3.9	96.1	3.565			
			mC18		23.9	76.1	-	-	-	

Table 2 Composition and lattice parameter of phase present at 1373 K in Ni-Nb-Co ternary system.

- : not analyzed



Fig. 3-14 Isothermal section of Ni-Nb-Co ternary phase diagram: (a)

3-5 考察

3-5-1 mC18相の相安定性

*mC*18 相の存在は, Stein らが Co-Nb 2 元系において A1 相と平衡する相として報告している [11]. 以下では我々のデータと Stein らの結果と比較し, *mC*18 相の相安定性を議論する.

Co-Nb 2 元系において *mC*18 相は, 1359 K まで安定相として存在すると報告されているの に対し, Ni-Nb-Co 3 元系ではわずか 5%の Ni の添加により 1473 K 以上まで安定相となる. 1473 K において A1 と C15 が平衡する Ni-25Nb-65Co における Ni の分配係数 ($K_{Ni}^{C15/mC18}$) は 0.77 で ある. したがって, Ni は C36 や C15 に対し, *mC*18 相を安定化し, 相領域を高温側まで拡大 させる.

また,高 Co 側における *mC*18 相の Nb 量は高い. 1473 K において,Ni-15Nb-70Co の A1 相 と平衡する *mC*18 相の Nb 濃度は 21.5 at.%Nb である.一方で Co 量の増加に伴い,*mC*18 相の Nb 濃度は急増し,Ni-15Nb-80Co において 24.3 at.%Nb である.したがって,1473 K 等温断面 図において *mC*18 相の相領域は高 Co 側において高 Nb 側に曲がっている.1373 K においても Co-Nb 2 元系における A1 相と平衡する *mC*18 相の Nb 濃度は 23.9 at.%Nb である.この値は化 学量論組成の Co₇Nb₂の Nb 濃度 (22.2 at.%Nb) よりも高い.したがって等温断面図において も *mC*18 相の相領域は高 Co 側において高 Nb 側に曲がっている.一方で,Stein らは 1356 K 以下において A1 相と平衡する *mC*18 相の組成は 22.1 at.%Nb と報告している[11].

この違いは、組成のゆらぎが存在するため生じたと推察した. ここでは、15Nb-85Co を用 いて考察する. 15Nb-85Co の As-cast 材には、初晶の C36 相および A1 相と C36 相からなる共 晶組織が存在する (Fig. 3-2 (d)). これら C36 相は 1373 K において、A1+C36→mC18 の包析 反応により mC18 に変態し、化合物中の Nb 濃度は減少する. しかし、1373 K において 240 h 均質化しても、X 線回折パターンには A1 および mC18 のピークだけでなく、C36 のピークも 認められる (Fig. 3-7 (d)). これは包析反応の速度が完了していないことを示唆している. 一 方で、Ni は C36 相に対し mC18 相を安定化するため、Ni 量の増加に伴い凝固時に C36 ではな く mC18 相が晶出する. この場合、凝固時に Nb 濃度の高い C36 が存在しないため平衡化材 の X 線回折パターンにおいて C36 のピークは認められず、mC18 相の Nb 濃度も比較的低い. したがって、mC18 が高 Co 側において比較的高い Nb 濃度を示すのは、凝固時に晶出した Nb 濃度の高い C36 相の組成を引きずった mC18 相が存在しているためと推察した.

3-5-2 A1/TCP/GCP 相間の相平衡

A1/TCP/GCP 相間の相平衡をこれまでの報告と比較する. Fig. 3-15 に Ni-Nb-Co 3 元系の 1473 K および 1373 K 等温断面図を示す. なお, 1473 K 等温断面図の高 Nb 側は Gupta らの結果を 参照した[13]. 1473 K において A1 相は, 高 Ni 側から D0_a, D0₁₉, *mC*18 および C36 相と平衡 する. また, Ni は C36 相に対し *mC*18 相を, Co は D0_a 相に対し D0₁₉ 相を安定化する. 1373 K

になると、A1相は、高Ni側からD0a、D019および*mC*18相と平衡する.したがって、A1+D019+D0a およびA1+*mC*18+D0193相共存領域が両温度において高Niおよび低Ni側に存在する.また、 温度の低下に伴い、前者は高Ni側に、後者は高Co側にシフトする.これまでの報告と比較 すると、1473 Kにおいて、高Ni側におけるA1/D0a相間の相平衡はUeyama らの報告と一致 する[14].しかし、A1相がC15相と平衡するGuptaらの報告と異なる[13].一方でSteinらは Co-Nb2元系にて*mC*18相の存在を指摘している[11].Zhouらも1073 K および1173 K におい てA1相が*mC*18相と平衡すると報告している[17].一方で、A1+D019+D0a および A1+*mC*18+D0193相共存領域の存在を指摘した報告はない。特にD019相の存在を指摘した報 告はない.

3-5-3 既存の熱力学データベースを用いた計算状態図との比較

既存の熱力学データベース(PanNi ver. 7.0)を用いて作成した計算状態図は実験状態図を 全く再現できない.高Ni側においてA1相と平衡する相はD0_a相であるが,その相領域は一致し ない.また,A1相はCo量の増加に伴い,C15相と平衡と平衡するとされている.この違いは C36,D0₁₉およびmC18相が計算に加えられていないことが原因である.今回示した実験状態 図を再現するためには,これらの相を計算に加えた熱力学データベースの改訂が必要である.

3-6 結言

本章では、Ni-Nb-Co3元系の1373,1473 K における A1/TCP/GCP3相間の相平衡を実験的 に調べた.以下に得られた知見をまとめる.

- 1473 K において A1 相は D0a (Ni₃Nb), D0₁₉ ((Co, Ni)₃Nb), mC18 (Co₇Nb₂) および C36 (Co₂Nb) と平衡し, A1+D0₁₉+D0a, A1+mC 18+D0₁₉および A1+mC 18+C36 3 相共存領域 を形成する.
- Ni は C15 及び C36 相に対し mC18 相を安定化し、Ni-Nb-Co 3 元系において mC18 相は 1473 K 以上においても安定相として存在する.
- 3. A1+mC18+D0193相共存領域は温度の低下に伴い低 Ni 側にシフトする.

参考文献

- [1] 竹山雅夫,第194・195回西山記念技術講座,「CO2削減に向けた耐熱鋼高温化の最近の進展」,日本鉄鋼協会,(2008),1.
- [2] I. Tarigan et al., Proceedings of the 12th International Conference on Creep and Fracture of Engineertiong Materials and Structure (Kyoto, May 2012).
- [3] S. Mise et at., Proceedings of the 1 st International Conference on Advanced High-temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, 165 (Sapporo, July 2015).
- [4] 竹山雅夫:電気製鋼大同特殊鋼技報,83,1,(2012),83.
- [5] M.G. Fahrmann, S.K. Srivastava, L.M. Pike, MATEC Web of Conference 14, (2014), 17004.
- [6] J. Song, R. Field, M. Kaufman, Journal of Alloys and Compounds, 702, (2017), 687.
- [7] H. Chen, Y. Du, Calphad, 30, 3, (2006), 308.
- [8] Y. Hasebe, K. Hashimoto and M. Takeyama, J. Japan Inst. Metals, 75 (4) (2011), 265.
- [9] T. Nishizawa, K. Ishida, Bull. Alloy Phase Diagrams, 4, 4, (1983), 390.
- [10] K.C. Hari Kumar, I. Ansara, P. Wollants, L. Delaey, Journal of Alloys and Compounds, 267 (1998), 105.
- [11] F.Stein, D. Jiang, M. Palm, G. Sauthoff, D. Gruner, G. Kreiner, Intermetallics, 16, (2008), 785.
- [12] A. Leineweber, G. Kreiner, D. Gruner, R. Dinnebeir, F. Stein, Intermetallics, 25, (2012), 34.
- [13] K.P. Gupta, Journal of Phase Equilibria, 18, 5, (1997), 419.
- [14] T. Ueyama, M.M. Ghanem, N, Miura, M. Takeyama and T. Matsuo, THERMEC'97, International conference on Thermomechanical Proceeding of Steels & Other Materials, (1997), 1753.
- [15] Feng Yan, W Richu, Y. Kun and W. Danhua, Rare Metals, 27 (1) (2008), 83.
- [16] Y.M. Wang, H.S. Liu, F. Zheng, Z.P. Jin, Journal of Alloys and compounds, 454 (2008), 501.
- [17] L. Zhu, G. Wei, L. jiang and J. Zhao, Intermetallics, 93 (2018), 20.
- [18] 木ノ内嗣郎, EPMA:電子プローブ・マイクロアラライザー:技術書院, (2001).
- [19] R.V. Patil, G.B. Kale, Journal of Nuclear materials 230 (1996) 57.
- [20] W. Sprengel, M. Denkinger, H. Mehrer, Intermetallics, 2, (1994), 137.
- [21] J. W. Cable, Y. Tsunoda, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140-144, (1995), 93.
- [22] T Fang, S.J. kennedy, L. Quan, T.J. Hicks, J. Phy.: Condens. Matter, 4, (1992), 2405.
- [23] Teatum. E. T., Gschneidner, K.A., Waber J.T., Compilation of calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements inbinary Alloy System, Los Alamos Science Laboratory, (1968).
- [24] F.R. Eshelman, J.F. Smith, ACTA CRYSTALLOGRAPHICA, SECTION B, 28B, (1972), 1594.

[25] Von M.H. Moller, W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem., 491, (1982), 225.

第4章

Ni-Nb-Co3元系における A1相と平衡するTCP相の粒界析出

4-1 緒言

前章において、A1相に平衡するGCP相およびTCP相を用いた組織設計の可能性を調べるため、A1+D0_a+TCP三相共存領域が現れると予想されるモデル系としてType IのNi-Nb-Co3元系を 用い、A1/C15 (Co₂Nb)/D0_a (Ni₃Nb)3相間の相平衡を調べた.その結果、Ni-Nb-Co3元系にお いてA1相はC15相とは平衡せず、別のTCP相であるmC18相(Co₇Nb₂)と平衡すること、本三 元系においてmC18相とD0_a相は平衡せず、A1/mC18/D0₁₉3相共存領域が存在し、この3相共 存領域は温度の低下に伴い低Ni側に移動することを見出した.

本章では,Ni-Nb-Co三元系におけるA1+mC182相域を用いて,mC18相の核生成成長挙動を 調べる.

4-2 実験方法

Fig. 4-1 に供試合金組成を Ni-Nb-Co 3 元系の 1373 および 1473 K 等温断面図上に示す[1~3]. 供試合金は Ni-5Nb-(70, 80)Co である. Co 量の増加にともない *mC*18 相析出のための Nb の過 飽和度は増加する. これらは 1473 K において A1 単相であり, 1373 K 以下では A1+mC18 2 相域となると予想される. これらの合金は, 非消耗電極式アルゴンアーク溶解炉で約 30 g の ボタンインゴットに溶製した. 本合金に対し, 約 30%の冷間圧延を加えた. その後, 1473K にて 12~24 h 溶体化熱処理を行った. 時効は 1173~1373 K にて最長 1000 h 行った. 熱処理は, 試料を石英管に入れ, 2.67x10⁻³ Pa まで真空引き後アルゴン封入して行い, 熱処理後は石英管 を壊すことにより試料を速やかに水冷した. 組織観察には電界放出形走査電子顕微鏡



Fig. 4-1 Nominal composition of alloy studied on isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1473 and 1373 K [1~3].

(FE-SEM) および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた. TEM 用の試料は,直径 3 mmの円 盤から厚さ約 0.2 mmの薄板をファインカッターで切り出し,厚さ 0.1 mm までエメリー紙に より機械研磨後,Twin jet 法により作成した.電界研磨液には過塩素酸 50 ml とエタノール 450 ml の混合溶液を用いた.透過型電子顕微鏡は JEM-2010を用い,電子線の加速電圧は 200 kV とした.方位解析には電子後方散乱回折(EBSD)を用いた.粒界の DO_a相の析出を定量評価 するため 2 つの方法で粒界被覆率を測定した.各粒界における粒界被覆率(ρ) は以下の式に て求めた:

$$\rho_i(\%) = \frac{\sum_{k} l_{ik}}{L_i} \times 100 \tag{4-1}$$

ここで,L_iは粒界iの長さ,l_{ik}は粒界iにおいて析出物kに被覆された粒界長さである。また,粒 界被覆率の平均である(p)は全粒界長さに対する析出相によって覆われた粒界長さの割合を 各試料の平均として以下の式にて求めた:

$$\bar{\rho}(\%) = \frac{\sum_{i} \sum_{k} l_{ik}}{\sum_{i} L_{i}} \times 100$$
(4-2)

被覆率測定はコロイダルシリカ研磨ままの試料を用いて反射電子像 (BEI) を用いて行った.

4-3 実験結果

4-3-1 mC18 相の粒界析出挙動

Fig. 4-2に溶体化材の組織を示す.溶体化材において,粒界に析出物は認められず,粒界は 直線的である(Fig. 4-2 (a, b)).



Fig. 4-2 BEIs of solution treated samples: (a) Ni-5Nb-70 Co, (b) Ni-5Nb-70Co.

Fig. 4-3にNi-5Nb-70Co の1373~1273 K時効材の組織を示す.なお組織中に認められる暗いコ ントラスト部分はインゴット溶製中に生じた欠陥である.1373 K/10 h時効しても析出物は認 められない (Fig. 4-3 (a)).時効温度の低下に伴い,明るいコントラストのmC18相が粒界に 析出する.その形態は約1 µmの粒状である.粒内にも約1 µmのmC18相が認められるが,その 程度は粒界に比べと少ない (Fig. 4-3 (b)).1273 K/1 h時効すると,粒界は1 µm以下の粒状の mC18相に被覆される (Fig. 4-3 (c)).さらに時効すると,粒界の析出相の厚さは1~2 µm程度 となり,粒界の大半は被覆されている.また,粒界から粒内への成長は,一部粒界反応型析 出が生じている部分を除いて,殆ど生じていない.粒内には主にwidmanstatten状,一部塊状 のmC18相が認められる (Fig. 4-3 (d)).



Fig. 4-3 BEIs of Ni-5Nb-70Co solution treated, followed by aging: (a) 1373 K/10 h, (b) 1323 K/10 h, (c) 1273 K/1 h and (d) 1273 K/100 h.

Fig. 4-4にNi-5Nb-80Coの1373~1173 K時効材の組織を示す. 1373 K/ 10 h時効すると明るいコ ントラストのmC18相が粒界に析出する. その形態は厚さ約1 µmの粒film状である. 粒内にも 約1 µmの板状あるいは塊状のmC18相が認められる(Fig. 4-4 (a)). 時効温度の低下に伴い, 粒界は厚さ約3 µmのfilm状のmC18相に完全に被覆される(Fig. 4-4 (b)). 粒内には主に widmanstatten状, 一部塊状のmC18相が析出する. また, 粒界近傍には無析出帯が存在する. さらに温度を下げると, 粒内の析出物の体積率が増加するものの, 粒界はmC18相に完全に被 覆されている(Fig. 4-4 (c)). 一方, 1173 Kになると, mC18相に完全に被覆されている粒界 と粒界反応型析出が生じ,被覆されない部分とされていない部分が混在する粒界が認められる(Fig. 4-4 (d)).先進界面には塊状のmC18相が認められる.また,粒界反応型析出の先進 界面から隣の粒において,無析出帯が存在しないが,旧粒界近傍や粒界反応型析出が生じて いない粒界近傍には,無析出帯が存在する.粒内にはwidmanstatten状の析出物が密に析出す る.Fig. 4-5に1423 K時効材の組織を示す.1h時効すると粒界は約1 µmのfilm状のmC18相に被 覆される(Fig. 4-5 (a)).粒界毎の析出形態に変化はない.1000 h時効しても粒界から粒内へ の成長は殆ど生じず,その被覆率は90%以上を維持されている(Fig. 4-5 (b)).粒界近傍には 無析出帯が存在する.



Fig. 4-4 BEIs of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by aging: (a) 1373 K/10 h, (b) 1323 K/10 h, (c) 1273 K/10 h and (d) 1173 K/100 h.



Fig. 4-5 BEIs of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by aging at 1273 K for : (a) 1 h, (b) 1000 h

Fig. 4-6に組織観察を基に結果から作成した, Ni-5Nb-(70, 80)CoのTTP図を示す.いずれの合金も温度によらず, 粒界に優先的に核生成する.Ni-5Nb-70Coのノーズ温度は約1200 K, ソルバス温度は約1350 Kである(Fig. 4-6 (a)).一方, Ni-5Nb-80Coのノーズ温度は約1250 K, ソルバス温度は約1400 Kである(Fig. 4-6 (b)).



Fig. 4-6 TTP diagram for precipitation of *mC*18 phase in: (a) Ni-5Nb-70Co, (b) Ni-5Nb-80Co.

Fig. 4-7にNi-5Nb-80Coのノーズ温度以上である1273 Kにおける時効に伴うρの変化を示す. またTable 4-2にρの値のまとめを示す. ρはmC18相の核生成開始後急増し, 1 hで99.0 %となる. 時効に伴う被覆率の変化は殆どなく, 1000 h後も平均の被覆率は98.3 %である. また, 時効時 間によらず, 粒界毎のρの変化も殆どない.

Table 4-1 Summary of area fraction of mC18 phase at 1073 K in Ni-5Nb-80Co.

Allow	Aging co	ondition	Area fraction (%)			
Alloy	Temp./K	Time/ h	ave.	min.	max.	
	1273	1	99.0	91.7	100.0	
Ni-5Nb-80Co		10	96.5	91.5	100.0	
		1000	98.3	96.5	99.6	



Fig. 4-7 Change in average area fraction on grain boundary with aging at 1273 K in Ni-5Nb-80Co.

4-4 考察

4-4-1 mC18相とDO_a相の粒界析出挙動の比較

mC18相と2章にて示したD0_a相の粒界析出挙動を比較する.いずれの相も,時効温度によら ず,粒界に核生成する.ノーズ温度以下では不連続析出が主な析出形態となる.また,粒内に はwidmanstatten状に析出する.しかし,ノーズ温度以上において,mC18相は粒界から粒内へ の成長が生じず,粒界は完全に被覆される.一方,D0_a相は粒界から晶癖面に沿って粒内へ成 長し,粒界毎に大きく変化する.以下ではこの違いの原因を拡散および格子ミスフィットの観 点から考察する.

4-4-1-1 拡散の影響

本章で示した合金はCo-richである一方,2章の合金はNi-rich (Ni-12Nb-3Fe)である。Niお よびCo中におけるNbの拡散係数は大きく異なる。Fig. 4-8にNiおよびCo中におけるNbの拡散係 数の温度依存性を示す[4,5].Ni中のNbの拡散係数はCo中に比べ,温度によらず,1 order程度 高い.Ni中の高いNbの拡散速度が粒内への成長を促進している可能性がある。しかし、ノー

ズ温度以上の1373~1273 Kにお いて、Co中の1373 KにおけるNb の拡散係数は1273 Kにおけるそ れに比べて1order大きいにもか かわらず, mC18相は粒内に成長 しない. また, Co中の1373 Kに おけるNbの拡散係数は、Ni中の 1273 KにおけるNbの拡散係数と 同等である。Ni-12Nb-3Feにおい て, 1273 Kはノーズ温度以下で あり,不連続析出が主な析出形 態となっているものの、粒内へ の成長が認められる.以上から, mC18相およびD0。相の粒界析出 挙動を支配する主因子は溶質元 素(Nb)の拡散速度ではないと 推察した.



Fig. 4-8 Temperature dependence of diffusion coefficient of Nb in Ni and Co.

4-4-1-2 格子ミスフィットおよび界面エネルギーの影響

*m*C18相も粒内にはwidmanstatten状に析出することから,結晶学的方位関係を持って析出と 予想される.Fig.4-9にNi-5Nb-80Co, 1273 K/100 hの粒内および粒界のTEM像および*m*C18相と A1相を含むように取得したの制限視野回折像を示す.また,この*m*C18相の格子定数およびβ (a 軸とc軸のなす角)の測定結果と*m*C18 (Co₇Nb₂)の文献値と比較した表をTable 4-2に示す[6].β (a軸とc軸のなす角)は若干異なるものの,格子定数は良い一致を示す.粒内のDPには2つのバ リアントの*m*C18相によるスポットが認められる(Fig. 4-9 (a, b)).A1相と*m*C18相には $\{111\}_{A1}/(001)_{mC18}$, <1-10>_{A1}//[010]_{*m*C18}の結晶学的方位関係がある.粒内の*m*C18相はA1相の $\{111\}_{A1}$ を晶癖面として析出するためwidmanstatten状となる.粒内の*m*C18相はいずれも母 相と結晶学的方位関係を持って析出するにも関わらず,粒内の*m*C18相は{111}_{A1}を晶癖面とす るのに対し,粒界の*m*C18相はしない.そこで,D0_a相と*m*C18相の格子ミスフィットを測定し た.格子ミスフィットは以下の方法で算出した.*m*C18相,D0_a相,C14相はA1相と以下の結晶学 的方位関係を有する[7,8]:

 $\{111\}_{A1}/(001)_{mC18}, <1-10>_{A1}/([010]_{mC18}, \{1-11\}_{A1}/((010)_{D0a}, <1-10>_{A1}/([100]_{D0a}, <1-10>_{A1}/([10$

この結晶学的方位関係に基づき,misfitを計算する.まず,{111}A1と対応する析出物の面に



Fig. 4-9 TEM images of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by 1273 K/100 h: (a) DFI taken with $g=001_{mC18}$, (b) SADP taken from area shown with broken lines in (a), (c) BFI taken with B= 110_{A1} and (d) SADP taken from area shown with broken lines in (c).

Table 4-2 Measured lattice parameter from diffraction pattern of mC18 phase in Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by 1273 K/100 h.

	a/ Å	b/ Å	c /Å	β/°
Measured	4.57	8.04	5.93	100
Reference	4.587	8.151	6.222	107.2
おける原子配置を比較する.対応する原子同士の距離を比較した.mC18相の100方向とA1相の11-2方向およびD0。相の100方向とA1相の1-10方向に対応するミスフィットが最も小さくなる.それぞれのMisfitは以下の式にて求めた:

$$\delta_{<100>_{mC18}//<11-2>_{A1}} = \frac{d_{100}^{mC18} - d_{11-2}^{A1}}{d_{11-2}^{A1}} \times 100$$
(4-3)

$$\delta_{<100>_{D0a}//<1-10>_{A1}} = \frac{d_{100}^{D0a} - d_{1-10}^{A1}}{d_{1-10}^{A1}} \times 100$$
(4-4)

計算に用いたmC18およびDO。相の格子定数の値を以下に示す:

*m*C18: A1 (3.558 Å), Ni-5Nb-80Co, 1273 K/100 h (XRD)

*mC*18(b=8.04 Å), 5Ni-5Nb-80Co, 1273 K/100 h (TEM)

 $D0_a$: A1 (3.595 Å), 15Nb, Ni/(Ni+Co) = 0.76, 1373 K/240 h (XRD)

D0a (b=5.122 Å), 15Nb, Ni/(Ni+Co) = 0.76, 1273 K/240 h (XRD)

Misfitの値はそれぞれ*mC*18相が4.9%, D0_a相が0.7%となる.したがって, *mC*18相の弾性歪み エネルギーはD0_a相に比べ著しく高い.

また,両者の対応する面の原子配置を比較すると,D0_a相の(010)とA1相の{111}では完全に 一致する.一方,mC18相の(001)はKagome-netあるいはclose packed-layerである.すなわち,最 密面から周期的に原子が抜かれた面あるいは凸凹を有する面がA1相の{111}と対応する.すな わち,A1/析出相間の{111}における界面エネルギーは,D0_a相に比べてmC18相の方が高いこと と考えられる.

以上から,D0_a相と*mC*18相の組織形成の違いを以下のように推察した.D0_a相は核生成直後に {111}_{A1}を晶癖面として成長する.一方で,*mC*18相は,弾性歪みエネルギーおよびA1/析出相 間の{111}における界面エネルギーが高いため,晶癖面に沿った成長をせず,比較的エネルギ ーの高い粒界に沿った成長をする.すると粒界近傍における過飽和度が優先的に減少する.そ の後に粒内において核生成が生じるが,粒界近傍には生じず,無析出帯が形成される.また, 粒界近傍に過飽和度がないため,長時間時効後も粒内には成長しない.

4-5 結言

本章ではNi-Nb-Co三元系におけるA1+mC182相域を用いて, mC18相の核生成成長挙動を調べ, 以下の知見を得た

- ・ mC18相は粒界に優先的に核生成する.
- ・ mC18相は成長段階において晶癖面に沿った成長せず、粒界毎の被覆率の大きな変化は生 じず、ほぼ完全に粒界を被覆する。
- ・ mC18相が晶癖面に沿った成長をしないのはmC18相の弾性歪みエネルギーおよびA1/析出 相間の{111}における界面エネルギーが高いため、粒界近傍の過飽和度が粒界に沿った成

長に用いられるためと推察される.

参考文献

- [1] H. Chen, Y. Du, Calphad, 30, 3, (2006), 308.
- [2] 長谷部優作,橋本清,竹山雅夫:日本金属学会誌,第75巻,第4号,(2011),265-273.
- [3] K.P. Gupta, Journal of Phase Equilibria, 18, 5, (1997), 419.
- [4] R.V. Patil, G.B. Kale, Journal of Nuclear materials 230 (1996) 57.
- [5] W. Sprengel, M. Denkinger, H. Mehrer, Intermetallics, 2, (1994), 137.
- [6] A. Leineweber, G. Kreiner, D. Gruner, R. Dinnebeir, F. Stein, INtermetallics, 25, (2012), 34.
- [7] Mohamed M. Ghanem: 東京工業大学博士論文 (1998).
- [8] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, and S. Banerjee : Metall. Trans., 19A, (1988), 453.

第5章

Ni-Nb-Co3元系における A1相と平衡するGCP相およびTCP相の粒界析出

5-1緒言

2章では、D0_a相の粒界析出挙動を調べた.その結果、D0_a相の粒界毎の被覆率(ρ)は30~100% まで大きく変化し、その平均の被覆率($\bar{\rho}$)は70%程度であることを示した.また、 ρ の大き な変化は、D0_a相が母相と結晶学的方位関係、({111}_{A1}//(010)_{D0a}、<1 $\bar{1}$ 0>_{A1}//[100]_{D0a})をもって 成長し[1,2]、その成長が析出に対する母相の晶癖面({111}_{A1})と粒界面とのなす角に依存す るためであると推察した.

4章ではmC18相のみが析出するモデル合金を選定し、mC18相の粒界析出挙動を調べた. その結果、mC18相は粒界に優先的に核生成すること、また、さらに時効すると粒界析出相は 粒内には成長せず、 $\bar{\rho}$ は90%を超えること、一方、粒内では($\{111\}_{A1}/(001)_{mC18}, <1\overline{10}>_{A1}//[010]_{mC18}$)の方位関係をもってウィドマンステッテン状に析出することを見いだした。粒界に核生 成したmC18相が、 $D0_a$ 相とは異なり、粒内に向かって成長せず高い $\bar{\rho}$ を示すのは、mC18相の 優先成長方位における母相との格子ミスフィットが4.9%と $D0_a$ 相のそれ(0.7%)に比べて著し く大きく、粒内への成長に先んじて粒界に核生成するためであると推察した。

本章では、Type I (Ni-Nb-M3元系において、Ni-M2元系においてGCP相を形成せず、Nb-M 2元系においてTCP相を形成する系)であるNi-Nb-Co3元系を用いて、3章の知見を基にGCP 相およびTCP相が析出するモデル合金を選定し、その析出挙動を調べ、各相が単独で析出す る場合との比較検討を行う。

5-2 実験方法

供試合金は、Ni-6Nb-57Coである. Fig. 5-1にNi-Nb-Co 3 元系の1473, 1373 Kにおける等温断 面図およびその一部を拡大した図を示す [3~5]. A1+mC18+D0₁₉ 3 相共存領域は温度の低下に 伴い、低Ni側にシフトする(Fig. 5-1 (a)). これから1073 KにおけるA1+mC18+D0₁₉ 3 相共存 領域の位置を予想した(Fig. 5-1 (b)). 供試合金組成は、1473 KにおいてA1単相となり、1273 KにおいてD0₁₉相とmC18相の析出のためのNbの過飽和度が同等となるように決定した. 合金 は、非消耗電極式アルゴンアーク溶解炉で約30 gのボタンインゴットに溶製した. 本合金に 対し、約30%の冷間圧延を加えた. その後、1473Kにて6 h溶体化熱処理を行い、粒径を約200 µmに調整した. 時効は1273 Kにて最長500 h行った. 熱処理は、試料を石英管に入れ、2.67x10⁻³ Paまで真空引き後アルゴン封入して行い、熱処理後は石英管を壊すことにより試料を速やか に水冷した. 組織観察には電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた.

5-3 実験結果

5-3-1 D019相およびmC18相の粒界析出挙動

Fig. 5-2にNi-6Nb-57Coの溶体化材および1273 K時効材の組織を示す.溶体化材において粒界に析出物は認められず,粒界は直線的である(Fig. 5-2, (a)). 1273 Kにおいて1 h時効すると,

68



Fig. 5-1 Nominal composition of alloy studied on isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1473, 1373 and 1273 K [3~5].

粒界に粒状の析出物が認められる(Fig. 5-2 (a)).また,粒界の一部では,粒界反応型析出が 生じている.そのセル内には界面が直接的な板状の析出物が認められる.粒界反応型析出し たセル内以外の粒内には析出物は認められない.旧粒界に存在する粒状の析出物は先進界面 の移動にともなう成長をしないのに対し,セル内の板状の析出物は先進界面の移動に伴って 成長する.したがって,両者は異なる相である.mC18相およびもD0₁₉相とおなじGCP相であ るD0_a相も1073 Kにおいて不連続析出する(Fig. 4-3 (d), Fig. 2-3 (b)).その析出形態は,mC18 相に比べD0_a相の方が高い直線性を有する.Fig. 5-2 (a)において認められたセル内の析出物と 比較すると,D0_a相の析出形態に類似してる.以上から,粒界反応型析出により生じたセル内 の析出物はD0₁₉相であり,粒界や旧粒界に析出する粒状の析出物はmC18相と考えられる.ま た, *mC*18相とD0₁₉相がほぼ同じ大きさで,同程度析出していることから,両者の核生成はほぼ同時に生じると考えられる.

さらに時効すると, 粒界には厚さ約2 μ mのfilm状および粒状の*m*C18相が認められる.また, 粒界反応型析出が生じた部分には板状のD0₁₉相が析出している(Fig. 5-2 (c)). その部分の粒 界被覆率は*m*C18相が析出している部分に比べて低い.また,粒内にはwidmanstatten状の析出 物が認められる.さらに時効すると,*m*C18相は粒界上を優先的に成長し,粒界から粒内に成 長しない(Fig. 5-2 (d)).一方,粒界から粒内に成長するD0₁₉相も認められる.したがって, *m*C18相が析出する粒界被覆率は高いものの,D0₁₉相が析出する部分の被覆率は低くなる.

以上より,Ni-6Nb-57Coは1273 KにおいてA1+ mC18+ D0₁₉3相共存領域に存在する.また, mC18相およびD0₁₉相の核生成はほぼ同時に粒界において生じ,D0₁₉相は不連続析出や粒界か ら粒内への成長が生じる,一方,mC18相は粒界上で核生成・成長する.したがって,両相が 析出する場合においても,それぞれ単独に析出する場合の特徴を有する.



Fig. 5-2 BEIs of Ni-6Nb-57Co solution treated, followed by aging at 1273 K: (b) 1 h, (c) 12 h and (d) 500 h.

5-4 考察

5-4-1 A1+TCP(*mC*18)+GCP(D0₁₉)3相共存領域(Type I)における粒界組織形成過程 Ni-6Nb-57Coは1273 KにおいてA1+TCP(*mC*18)+GCP(D0₁₉)3相共存領域に存在する. また,D0₁₉相およびmC18相の核生成はほぼ同時に,それぞれ単独に析出する場合と同じく, 粒界に優先的に核生成する.しかし,D0₁₉相が析出する粒界では,不連続析出や粒界から粒 内への成長が生じ,mC18相が析出する粒界に比べ,被覆率は低下する.以下ではなぜD0₁₉相 が析出する粒界において被覆率が減少するのか,非平衡熱力学から考察する.

Fig. 5-3 に合金組成における,平衡組成から算出される D0₁₉相とmC18相の析出のためのNb の過飽和度およびD0₁₉相が先に析出した場合において,局所平衡が成り立つと仮定した際の A1/D0₁₉相界面におけるA1相中のD0₁₉相とmC18相析出のためのNbの過飽和度を模式的に示す. あわせて,Ni-Nb-Co3元系の1373 K等温断面図も示す.合金組成におけるD0₁₉相とmC18相の



Fig. 5-3 Schematic illustrations showing: (a) supersaturation of Nb for precipitation of mC18 and $D0_{19}$ phases in A1 phase with bulk composition based on terminal composition, (b) supersaturation of Nb for precipitation of mC18 and $D0_{19}$ phases in A1 phase with composition at A1/D0₁₉ interphase after nucleation of $D0_{19}$ phase together with isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1373 K.

析出のためのNbの過飽和度は、A1相とD0₁₉相のタイラインおよびA1相とmC18相のタイラインのベクトルから算出される。それぞれのベクトルの大きさは、これらベクトルの合計が、A1相と合金組成を結ぶベクトルとなるよう決定される(Fig. 5-3 (a)). これは平衡組成から

算出される過飽和度である。実際には粒界において, mC18相が先に核生成した部分とD0₁,相が先に核生成した部分が存在する。

D0₁₉相が先に核生成した場合を考える.この際に,平衡組成のD0₁₉相が核生成し,局所平衡 が成り立つと仮定する.A1/D0₁₉相界面におけるA1相の組成は,合金組成とD0₁₉相のターミナ ル組成を通る非平衡タイラインとA1/D0₁₉相境界線の延長の交点となる.この組成はA1+mC18 2相域である.この組成におけるmC18相の析出のためのNbの過飽和度は,平衡組成から算出 されるmC18相の析出のためのNbの過飽和度に比べて大幅に減少している.

したがって、D0₁₉相が析出した粒界において粒界被覆率が低下するのは、D0₁₉相の析出により、mC18相析出のためのNbの過飽和度が減少し、D0₁₉相近傍におけるmC18相の析出が抑制 されたためであると推察される.すなわち、Type Iの3元系のようにGCP相とTCP相が共に析 出のためにNbの過飽和度を必要とする場合、同様に、先にGCP相が析出する場合、TCP相の 析出のための過飽和度を減少させるため、GCP相近傍におけるTCP相の析出が抑制される. そのため、その粒界ではGCP相のみが析出する.そのため、TCP相が先に析出する粒界に比 べて被覆率は上がらないと考えられる.一方で、GCP相が析出しても、近傍のA1相における TCP相の過飽和度を減少させないあるいは高くすれば、粒界においてGCP相の近傍にTCP相を 核生成させる組織制御の可能性がある.

Type II (Ni-Nb-M3元系において, Ni-M2元系においてGCP相を形成せず, Ni-M2元系においてTCP相を形成する系)はGCP相の析出にNbの過飽和度を, TCP相の析出にはM元素の過 飽和度を用いるため, GCP相が析出してもTCP相の析出のための過飽和度を下げない系とし て可能性がある.

5-5 結言

本章ではType I (Ni-Nb-M3元系において, Ni-M2元系においてGCP相を形成せず, Nb-M2 元系においてTCP相を形成する系)であるNi-Nb-Co3元系を用いて, GCP相およびTCP相が析 出するNi-6Nb-57Coを用いて, *mC*18相およびD0₁₉相の析出挙動を調べ,以下の知見を得た.

- ・いずれの相も粒界に優先的に核生成し, D0₁₉相は不連続析出や粒界から粒内への成長が生じる,一方, mC18相は粒界上で核生成・成長する.
- ・ *mC*18相およびD0₁₉相が析出する場合においても,各相が単独で析出する場合とおなじ傾向が認められる.
- ・ GCP相とTCP相が共に析出のためにNbの過飽和度を必要とするType Iにおいて,先にGCP 相が析出する場合,TCP相の析出のための過飽和度を減少させるため,GCP相近傍におけ るTCP相の析出が抑制される.
- ・ GCP相の近傍のA1相におけるTCP相の過飽和度を減少させないあるいは高くすれば, 粒界 においてGCP相の近傍にTCP相を核生成させる組織制御の可能性がある.

参考文献

- [1] Saied Azadian, liu-Yiug Wei, Richard Warren: Materials Characterization 53 (2004) 7.
- [2] Mohamed M. Ghanem: 東京工業大学博士論文 (1998).
- [3] H. Chen, Y. Du, Calphad, 30, 3, (2006), 308.
- [4] 長谷部優作,橋本清,竹山雅夫:日本金属学会誌,第75巻,第4号,(2011), 265-273.
- [5] K.P. Gupta, Journal of Phase Equilibria, 18, 5, (1997), 419.

第6章

Ni基合金における

GCP相およびTCP相を用いた粒界組織制御

6-1緒言

前章にて、Type IのNi-Nb-Co.3元系のA1+mC18+D0₁₉3相共存領域を用いて、D0₁₉相および mC18相の析出挙動を調べた.その結果、両相の析出はほぼ同時に生じ、D0₁₉相は不連続析出 により粒界から粒内に向ってラメラ状に、一方、mC18相は連続析出によって粒界上で核生 成・成長し、前者の粒界でのρは低く、後者の粒界でのρは高く、それぞれ単独に析出する場 合の特徴を有することを確認した.また、不連続析出した粒界でのρの低減は、D0₁₉相の析出 が非平衡タイラインに沿って生じることによりmC18相の析出のためのNbの過飽和度が大き く減少するためと推察した.そこで、GCP/A1界面のA1相にてTCP相の析出のための過飽和度 が増加する系であれば、粒界のGCP相近傍におけるTCP相の核生成を促進する可能性がある. すなわち、Type II (Ni-Nb-M3元系において、Ni-M2元系においてGCP相を形成せず、Ni-M 2元系においてTCP相を形成する系)はGCP相の析出にNbの過飽和度を、TCP相の析出にはM 元素の過飽和度を用いるため、GCP相が析出してもTCP相の析出のための過飽和度を下げな い系と予想される.

Type IIの系として, Ni-Nb-Cr3元系に着目した. なお,本章ではTCP相の代わりにA2相を 用いる. 竹山らは,高温クリープ変形における粒界A2相 (α₂-W)の役割を調べるため, Ni-Cr-W 3元系モデル合金を用いて,粒界にA2相を析出させた組織のクリープ試験を行った[1]. その 結果,A2相は粒界に優先的に核生成し,粒内への成長は認められない. その被覆率は約90% に達する. このA2相は金属間化合物でないものの,NiやCrを殆ど固溶しないため,その融点 はW (3780 K) に近いと考えられる[2]. したがって,高温における組織安定性は金属間化合 物相と同様に高い. また,クリープ抵抗はA2相の粒界被覆率の増加に伴い,増加することを 明らかにした. したがって,A2相とTCP相は代替可能である.

本3元系の1373 Kおよび1275 Kにおいて, A1+D0_a (Ni₃Nb)+A2 (α-Cr) 3 相共存領域が存在す ると報告されている[3,4]. すなわちType IIの系である.

そこで、本章ではNi-Nb-Cr3元系におけるA1/D0_a/A2 3相間の相平衡を再調査し、D0_a相およびA2相の粒界析出挙動を調べ、粒界および粒内をTCP相およびGCP相で被覆する組織設計の指針を示す.

6-2 実験方法

供試合金組成は, Ni-15Nb-(30, 50, 70)CoおよびNi-3.3Nb-39.4Cr, Ni-4.0Nb-49.0Crである.前 者はA1/A2/D0。相間の相平衡を調べるため、後者はA2相およびD0。相の析出挙動を調べるため 作成した.これらの合金は、非消耗電極式アルゴンアーク溶解炉で約30gのボタンインゴッ トに溶製した.インゴットからEDMにて小片を切り出し、熱処理用試料とした.

平衡化熱処理条件は1373 Kでは240 h, 1273 Kでは1344 hである。平衡化時間は、初晶が認め られる場合は初晶間の距離以上、全面共晶の場合は40 µm以上、各元素が拡散するようNi中の

74

Nb, Crの拡散係数[5~7]から設定した.熱処理は,試料を石英管に入れ,2.67x10⁻³ Paまで真空 引き後アルゴン封入して行い,熱処理後は石英管を壊すことにより試料を速やかに水冷した. 組織観察には電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM)を用いた.

平衡化材に認められる各相の組成分析は波長分散型X線分光器 (WDS)を備えたX線マイク ロアナライザー (EPMA)で行い,加速電圧20 kV,照射電流 2.0x10⁻⁸ Aの条件にて各相を10点 分析し,各相における濃度勾配がないこと,タイラインが合金組成を通ることを確認した上 で,その平均値を分析組成とした.なお,分析用標準試料にはNi,Nb,Coの純金属を用いた. EPMAによる組成分析を行う際には,ZAF補正法による分析値の補正を行った[8].測定試料 中のA元素の重量濃度C_Aは,未知試料(UNK)からのA元素の単位電流あたりのX線強度(*I*^{AUNK}) に対する標準試料(STD)のX線強度(*I*^{STD})の比で表される.しかし実際には未知試料中の A濃度C^{AUNK}は以下の式で表される

$$C_A^{UNK} = I_A^{UNK} / I_A^{STD} \times G_z \times G_A \times G_F$$
(3-1)

G_z, G_A, G_Fはそれぞれ原子番号補正係数,吸収補正係数,蛍光補正係数である.以下にそれぞれの補正に関して述べる.

・原子番号補正(Z)

入射電子の振る舞いが、未知試料と標準試料中で異なることによる補正である。電子の試 料への進入に関する侵入因子と、試料からの後方散乱因子に分けて考えられる。

・吸収補正(A)

未知試料と標準試料で X 線の吸収の程度が異なることによる補正である。質量吸収係数, 入射電子のエネルギー, X 線の取り出し角等が考慮される。

・蛍光補正 (F)

測定試料中の A 元素とは異なる B 元素からの特性 X 線により A 元素が励起される可能性 があるときに用いる補正である. B 元素の特性 X 線が A 元素の吸収端の短波長側にある場 合に考慮する必要がある.

相同定はディフラクトメーターによる粉末X線回折 (XRD) にて行い, CuK_a線の除去のため K_aフィルター (Cu)を使用した.なお検出器にはD/Tex ultraを用いた.詳細な試験条件を以下に 示す.

Target : Cu (K α 1, λ = 1.54056 Å), Voltage : 40 kV, Current : 40 mA

Divergence slit : 2/3 degree

Scattering slit: 8.0 mm

Receiving slit : -

Scanning speed : 3.00°/min. Step width : 0.02 degree

粉末試料は, グラインダーで削った後, ふるいにて粒径 45 µm 以下の粉末のみを採取し, 1373 あるいは 1273 K において 0.6 ks のひずみ取りを行った.

計算状態図の作成には Pandat Ver. 8 (Pan Ni Ver. 7)を用いた.

6-3 実験結果

6-3-1 Ni-Nb-Cr3元系の相平衡

(a) 組織

Fig. 6-1にAs-cast材, 1373, 1273 K平衡化材のBEIを示す. Ni-15Nb-30CoのAs-cast材において 約10 μmの明るいコントラストの初晶およびそれを取り囲むように3元共晶組織が認められる

(Fig. 6-1 (a)).また初晶の界面から1 µm内部には明るいコントラストと暗いコントラストの 相が認められる.この組織は、まず明るいコントラストの相が晶出し、温度の低下に伴い、 三元共晶反応が生じ、さらに遷移型包析反応により初晶の界面に明るいコントラストと暗い コントラストの相が析出することで形成したと考えられる.Ni-15Nb-50Coになると、約10µm の暗いコントラストの相、これを取り囲む明るいコントラスト相および明るいコントラスト の内部に三元共晶組織が認められる(Fig. 6-1 (b)).この組織は、初晶の暗いコントラストの 相が晶出し、次に包晶反応によって暗いコントラストの相を取り囲むように明るいコントラ ストの相が晶出する.さらに最終凝固部において3元共晶反応が生じることで形成したと考 えられる.Ni-15Nb-70Coにおいても初晶の暗いコントラストの相、明るいコントラストの相 および三元共晶組織が認められる(Fig. 6-1 (c)).Cr量の増加に伴い暗いコントラストの相, 明るいコントラストの相は増加し、三元共晶組織の領域は減少する.

Ni-15Nb-30Coの1373 K平衡化材において明るいコントラスト,暗いコントラストおよび中間のコントラストの相が認められる(Fig. 6-1 (d)).体積率はそれぞれ64, 21, 15 %である. Ni-15Nb-50Coになると,中間のコントラストの相が認められなくなり,数µmの最も明るいコントラストの相と明るいコトラストの相および暗いコントラストの相が認められる(Fig. 6-1 (e)).体積率はそれぞれ約11,38,52 %である.また,暗いコントラストの粒内には1µm以下の針状の明るいコントラストの相が析出している.Ni-15Nb-70Coになると,明るいコントラストの相は認められなくなり,最も明るいコントラストの相と暗いコントラストの相が認められる(Fig. 6-1 (e)).その体積率はそれぞれ約50%である.また暗いコントラストの粒内には1µm以下の針状の明るいコントラストの相が析出している.

Ni-15Nb-30Coの1273 K平衡化材において,1373 K平衡化材と比較して,各相の大きさは減 少するものの,構成相は1373 Kと変わらない(Fig. 6-1 (g)).中間,暗い,明るいコントラス トの相の体積率はそれぞれ63,25,12 %である.Ni-15Nb-50Coにおいても,1373 K平衡化材と 構成相は同じである(Fig. 6-1 (h)).一方で,最も明るいコントラストの相の体積率が増加し, 明るいコントラストの相の体積率は減少する.また,暗いコントラストの粒内には1 µm以下 の針状の明るいコントラストの相が析出している.Ni-15Nb-70Coにおいても,1373 K平衡化 材と構成相は同じであり,各相の体積率は殆ど変化しない(Fig. 6-1 (i)).

76



Fig. 6-1 BEIs of (a-c) as-cast, (d-f) alloys equilibrated at 1373 K and (g-i) alloys equilibrated at 1473 K: (a, d, g) Ni-15Nb-30Cr, (b, e, h) Ni-15Nb-50Cr, (c, f, i) Ni-15Nb-70Cr.

(b) 相同定

Fig. 6-2に1373 K平衡化材の粉末XRDパターンをA1 (Ni)[9], D0_a (Ni₃Nb) [10], C14 (Cr₂Nb) [11] およびA2 (α-Cr) [12] の計算パターンと共に示す.計算パターンは空間群, 格子定数, 原子分 率座標から算出される. Ni-15Nb-30Coにおいて明確にA1, A2, D0_a相のピークが認められる

(Fig. 6-2 (a)). Ni-15Nb-50CoになるとA1相のピークが認められなくなり、C14相のピークが 現れる(Fig. 6-2 (b)). Ni-15Nb-50CoになるとD0_a相のピークも認められなくなる(Fig. 6-2 (c)).
Fig. 6-3に1373 K平衡化材の粉末XRDパターンをA1 (Ni)[9], D0_a (Ni₃Nb) [10], C14 (Cr₂Nb) [11] およびA2 (α-Cr) [12] の計算パターンと共に示す. 1373 K平衡化材と比較して強度の変化はあ るもの, ピーク位置に変化は殆どない. したがって, 1373 K平衡化材と1273 K平衡化材の構成相は同じである. すなわち, Ni-15Nb-30CoはA1, A2, D0_a相から構成される. Ni-15Nb-50Co はA2, C14, D0_a相からNi-15Nb-70CoはA2, C14相から構成される.

XRDによる相同定および格子定数の値のまとめをTable 6-1に示す. 1373, 1273 Kにおいて Ni-15Nb-30CoにはA1+A2+D0aの3相, Ni-15Nb-50CoにはA2+C14+D0aの3相, Ni-15Nb-70Co にはA2+C14の2相が認められた.



Fig. 6-2 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15Nb-30Cr, (b) Ni-15Nb-50Cr, (c) Ni-15Nb-70Cr.



Fig. 6-3 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1273 K: (a) Ni-15Nb-30Cr, (b) Ni-15Nb-50Cr, (c) Ni-15Nb-70Cr.

Table 6-1 Phase present and determined lattice parameter in Ni-Nb-Cr ternary system at 1373 K and 1273 K.

Bulk alloy composition (at %)			Dhaga	Lattice parameter (Å)						
			Phase	1373 K			1273 K			
Ni	Nb	Cr	present	а	b	с	а	b	с	
55	15	30	A1	3.608			3.596			
			D0a	5.120	4.245	4.537	5.117	4.244	4.534	
			A2	2.879			2.882			
35	15	50	D0a	5.123	4.251	4.544	4.547	4.255	4.547	
			C14	4.816		7.841	4.841		7.903	
			A2	2.883			2.884			
15	15	70	C14	4.862		7.939	4.859		7.937	
			A2	2.885			2.885			

(c) 1373, 1273 K等温断面図

EPMAによるNi-Nb-Cr 3 元系に認められる相の組成分析結果をTable 6-2に,計算結果をTable 6-3に示す.また,1473 K,1373 KにおけるNi-Nb-Cr 3 元系等温断面図をFig. 6-4に,1373 K,1273 KにおけるNi-Nb-Cr 3 元系計算等温断面図をFig. 6-5に示す.なお,点線部はNi-Nb, Cr-Nb2元 系および1373,1275 K等温断面図の報告を参考にした[3,4,13,14].1373 Kにおいて,Ni-15Nb-30CoはA1+A2+D0a² 相共存領域に存在する(Fig.6-4 (a)).また,状態図から算出さ れる平衡体積率はそれぞれ11.0% (A1),25.7% (A2),63.3% (D0a³)である.これは平衡化材の体積率である 15,21,64%とほぼ一致する (Fig.6-1 (d)).Ni-15Nb-50CoはA2+C14+D0a² 相共存 領域に存在する.なお,A2相の粒内に明るいコントラストの相が析出しているが,析出物か ら十分離れた位置を分析した.状態図から算出される平衡体積率はそれぞれ40.5% (A2), 37.9% (C14),22.7% (D0a³)である.これは平衡化材の体積率である 51.5,37.7,10.8%と若干ず れていることから再調査が必要である (Fig.6-1 (e)).

1273 Kにおいて, Ni-15Nb-30CoはA1+A2+D0_a3相共存領域に存在する(Fig. 6-4 (b)).状 態図から算出される平衡体積率はそれぞれ11.3%(A1), 24.2%(A2), 63.5%(D0_a)である.これ は平衡化材の体積率である12, 25, 63%とほぼ一致する(Fig. 6-1 (g)).また, A1+A2+D0_a3 相共存領域は温度の低下に伴い低Nb側に移動する.

この断面図を計算状態図と比較すると、A1+A2+D0_a3相共存領域は両温度においてほぼ実験結果と一致する.一方で、A2+C14+D0_a3相共存領域はC14相のターミナル組成が大きく異なる.



Fig. 6-4 Isothermal section of Ni-Nb-Cr ternary system: (a) 1373 K, (b) 1273 K.

Bulk alloy Composition			Phase	Composition (at %)						
				1373 K			1273 K			
Ni	Nb	Cr	- present	Ni	Nb	Cr	Ni	Nb	Cr	
55	15	30	A1	56.1	4.3	39.5	57.7	2.6	39.7	
			$D0_a$	72.8	22.1	5.1	73.3	22.2	4.5	
			A2	10.7	0.3	89.0	5.5	0.2	94.3	
35	15	50	$D0_a$	72.1	23.0	4.9				
			C14	45.1	25.7	29.2				
			A2	5.1	0.2	94.6				

Table 6-2 Analyzed composition of A1, A2 and D0_a phases in Ni-Nb-Cr ternary system.



Fig. 6-5 Calculated isothermal section of Ni-Nb-Cr ternary system: (a) 1373 K, (b) 1273 K.

Bulk alloy Composition			DI	Composition (at %)						
			Phase	1373 K			1273 К			
Ni	Nb	Cr	- present	Ni	Nb	Cr	Ni	Nb	Cr	
55	15	30	A1	54.9	4.3	40.8	57.3	2.8	39.9	
			$D0_a$	73.1	23.0	3.8	73.8	22.6	3.7	
			A2	4.8	0.0	91.5	5.0	0.0	95.0	
35	15	50	$D0_a$	70.2	25.0	4.8				
			C14	42.7	31.7	25.7				
			A2	1.6	0.3	98.1				

Table6-3 Calculated composition of A1, A2 and D0_a phases in Ni-Nb-Cr ternary system.

6-3-2 D0_a相およびA2相の粒界析出挙動

D0_a相とA2相の析出挙動を調べるため、1373 K以上においてA1単相、1273 KにおいてA1 +D0_a+A23相共存領域となるNi-3.3Nb-39.4Cr, Ni-4.0Nb-49.0Crを作成した. これらは、1423 K においてA1単相であり、1273 KにおけるD0_a相とA2相の過飽和度の割合を固定し、平衡体積 率を変化させた合金である. 1273 Kにおける析出物の平衡体積率はそれぞれ5、10%である. また、1273 Kにおける各相のターミナル組成から算出されるD0_a相析出のためのNbの過飽和度 およびA2相析出のためのCrの過飽和度はNi-3.3Nb-39.35Crにおいて $\Delta X_{D0a} = 0.7$ %、 $\Delta X_{A2} = 0.35$ %、Ni-4.0Nb-39.0Crにおいて $\Delta X_{D0a} = 1.4$ %、 $\Delta X_{A2} = 0.7$ %である.

Fig. 6-6にNi-3.3Nb-39.4CrおよびNi-4.0Nb-49.0Crの溶体化材の組織を示す. 溶体化条件はそ れぞれ1423 K/12 hおよび1423 K/24 hである. いずれも凝固中および圧延時に生じた暗いコン トラストの欠陥が認められるものの, A1単相である.

Fig. 6-7に4.0Nb-39.0Crの1273 K/1 h時効材の組織を示す. 粒界は粒状のコントラストのA2相 と明るいコントラストのD0_a相で完全に被覆されている部分と不連続析出が生じている部分 が認められる(Fig. 6-7 (a)). 粒界において連続析出している部分はA2相だけでなくD0_a相も



Fig. 6-6 BEIs of solution treated samples: (a) Ni-3.3Nb-39.4 Cr, (b) Ni-4.0Nb-39.0Cr.



Fig. 6-7 BEIs of Ni-4.0Nb-39.0 Cr solution treated, followed by aging at 1273 K/ 1 h: (a) low magnification, (b) high magnification.

粒状の形態であり、D0_a相の粒内への成長は殆ど認められない。粒内の連続析出が生じている 部分ではD0_a相がwidmanstatten状に析出している。不連続析出が生じているセル内ではD0_a相 とA2相が隣り合って析出している(Fig. 6-7 (b)).

Fig. 6-8に3.3Nb-39.35Crの1273 K時効材の組織を示す.1h時効すると粒界に1μm程度の明る いコントラストのD0_a相および1μm程度の暗いコントラストのA2相が粒界に認められる(Fig. 6-8 (a)). 不連続析出は生じない. 粒内には針状あるいは板状のD0_a相が認められる. その析 出量は粒界に比べて少ない. 12h時効すると, A2相だけでなくD0_a相も粒状に成長する. その ため, D0_a相が単独で粒界に析出する場合に比べてD0_a相の粒内へ成長は著しく抑制される (Fig. 6-8 (b)).また, D0_a相とA2相により粒界の大半が被覆されている. 粒内にはwidmanstatten 状の明るいコントラストのD0_a相とその界面に存在する塊状のA2相が認められる. D0_a相は単 独に存在場合もあるが, A2相は単独に存在しない. 100h時効すると, 粒界の析出量は増加す るものの, D0_a相およびA2相は依然として粒状を保っている(Fig. 6-8 (c)). 1000 h時効する と, 粒界のD0_a相およびA2相は3 μm程度となり, 被覆されない粒界が増加する. また粒内に 数μm程度の塊状の析出物も認められるようになる(Fig. 6-8 (d)).



Fig. 6-8 BEIs of Ni-3.3Nb-39.4 Cr solution treated, followed by aging at 1273 K for: (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 100 h and (d) 1000 h.

Fig. 6-9に3.3Nb-39.35Crの1273 Kにおける時効に伴う粒界被覆率の平均の変化を示す.合わ せて粒界にD0_a相のみが析出するNi-12Nb-3Feの1423 Kにおける時効に伴う粒界被覆率の平均 の変化を示す.また,Table 6-4に粒界被覆率の値のまとめを示す.3.3Nb-39.35CrにおいてD0_a 相とA2相による粒界被覆率の平均は1hで72.9%に達する.粒界被覆率は38.4~97.9%までばら つく.粒界ごとの被覆率は時効に伴い,増加し,100hで94.5%に達し,減少する.粒界被覆 率のばらつきは被覆率の増加に伴い減少し,100hで最小になった後に再び増加する.D0_a相 のみが析出する場合と比較すると平均の被覆率が増加しただけでなく,被覆率のばらつきも 大幅に抑制される.これはD0_a相の粒内への成長の抑制とA2相の粒界析出に起因する.



Fig. 6-9 Change in average area fraction of A2 and $D0_a$ phases on grain boundary in Ni-3.3Nb-39.35Cr at 1273 K together with data in Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K.

Table 6-4 Summary of area fraction of $A2+D0_a$ phase on grain boundary in Ni-3.3Nb-39.35Cr aged at 1273 K.

Alloy	Aging co	ondition	Area fraction (%)			
Alloy	Temp./K	Time/ h	ave.	min.	max.	
		1	72.9	38.4	97.9	
N: 2 2NH 20 25C	1072	10	84.2	70.9	99.9	
INI-3.3IND-39.33CI	1275	100	94.5	88.4	99.0	
		1000	90.0	67.6	100.0	

6-4 考察

6-4-1 A1+A2+GCP(D0_a) 3 相共存領域(Type II)における粒界組織形成過程

A1+D0_a+A23相共存領域におけるA2相およびD0_a相の核生成,成長挙動を考察する.Fig. 6-10に1273 K/1 h時効材の組織を示す.粒界において,A2相は必ずD0_a相の界面に析出するが,D0_a相は単独で析出している場合が認められる.また,粒内ではD0_a相のみが認められる.したがってD0_a相がA2相より先に核生成することが示唆される.Type IIの本3元系では,5章の場合と異なり,D0_a相が先に析出するが,A2相はこれに隣り合うように析支出する.この原因を5章と同様に局所平衡が成り立つとして,非平衡タイラインの考え方を基に考察する.

Fig. 6-10に合金組成における,平衡組成から算出される A2相の析出のためのCrの過飽和度 およびD0_a相が先に析出した場合において,局所平衡が成り立つと仮定した際のA1/D0_a相界面 におけるA1相中のA2相析出のためのCrの過飽和度を模式的に示す.あわせて,Ni-Nb-Cr3元 系の1273 K等温断面図も示す.核生成はまず,粒界においてD0_a相から生じる.この時のA1/D0_a



Fig. 6-10 Schematic illustrations showing: (a) supersaturation of M for precipitation of A2 phase in A1 phase with bulk composition based on terminal composition, (b) supersaturation of M for precipitation of A2 phase in A1 phase with composition at $A1/D0_a$ interphase after nucleation of $D0_a$ phase together with isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1273 K.

界面におけるA1相の組成は、合金組成とD0_a相のターミナル組成を通る非平衡タイラインと A1/D0_a相境界線の延長の交点となる.したがって、この組成はA1+A22相域であり、A1/D0_a 界面におけるA1相にはCrが濃化される.したがって、A2相の析出のための過飽和度は増加す る.したがって、本3元系においてはD0_a相が析出するとその近傍のA1相ではむしろA2相析出 のための過飽和度が増加するため、D0a相とA2相が隣り合うように析出できる.すなわち、 これまで示した非平衡タイラインの考え方は有効である.また、TCP相とGCP相がそれぞれ 別の元素の過飽和度を用いて析出する、Type IIの3元系であれば、GCP相とTCP相による粒 界を被覆する粒界組織制御の可能性がある.

一方で、先にD0a相は粒内に成長せず、A2相と共に粒界に粒状に析出する.これは2章の 結果と全く異なる.Fig. 6-11に粒界にA2相とD0_a相が析出するNi-3.3Nb-39.4Crの1273 K/1,12 h 時効材とD0_a相のみが析出するNi-12Nb-3Feの1423 K/0.1,1 h時効材を示す.なお、それぞれの 合金におけるD0_a相析出のためのNbの過飽和度はNi-3.3Nb-39.4Crにおいて0.7%および1.0%で ある.いずれの合金においてもD0_a相は、時効初期において粒内に成長する(Fig. 6-11 (a, b)). しかし、Ni-3.3Nb-39.4CrではD0_a相は粒内に成長しなくなり、粒状となる.一方、Ni-12Nb-3Fe では粒内に成長する(Fig. 6-11 (c, d)).



Fig. 6-11 BEIs of (a, b) Ni-3.3Nb-39.4 Cr and (c, d) Ni-12Nb-3Fe aged at : (a) 1273 K/1 h, (b) 1273 K/ 12 h, (c) 1423 K/0.1 h and (d) 1423 K/1 h.

まず、4章と同様にミスフィットを計算する.計算方法は4章においてD0_a相に行ったと同 じである.また、用いた値は、Table 6-1に示されるNi-15Nb-30CrのA1相およびD0_a相の格子定 数である.ミスフィットは0.6%である.これは4章で示したD0_a相の値(0.7%)より低い実際 に時効初期の組織ではD0_a相は粒内に成長している.実際に時効初期の組織ではD0_a相は粒内 に成長している.

次に,組織を比較する.粒界のD0a相を比較すると,Ni-3.3Nb-39.4Crの方がD0_a相の析出密 度も圧倒的に高い.Ni-12Nb-3Feにおいても,粒内への成長は,析出密の高い粒界(左上の粒 界)において,低い粒界(右上の粒界)に比べて,抑制されている.これは,粒内への成長 は,定性的には析出密度の増加に伴い抑制されることを示唆している.

析出密度が増加すると粒界近傍のNbが優先的に核生成に用いられる.すると、核生成後に 粒界近傍の粒内におけるNbの過飽和度が局所的に減少する.過飽和度がなくなったため、粒 内への成長が抑制されると推察される.

6-4-2 GCP相およびTCP相を用いた組織制御

以下では、これまでの知見を基に、GCP相およびTCP相を用いた粒界および粒内の組織制 御の指針を示す。4章にて示したようにTCP相は粒内に成長せず、粒界性格によらず、粒界 を被覆する。一方、GCP相は、例外があるものの、粒界から晶癖面に沿って粒内内に成長し、 粒界性格に依存して被覆率が大きく変化する。したがって、粒界はTCP相で被覆するべきで ある。しかし、組織制御の方法は3相共存領域のTypeからに依って異なる。

Type Iの場合, GCP相とTCP相は, 析出のための過飽和度として同じ元素を用いる. すると, 5章で示したように, 先に粒界にGCP相が析出すると, その近傍におけるTCP相析出のため の過飽和度が使われてしまう. これは, TCP相が粒界に析出する場合に比べて, 粒界被覆率 を低下させる. したがって, 粒界にTCP相を先に析出させ, 粒界を被覆した後に粒内にGCP 相を析出させる組織制御を行う必要がある. 高らは, Type Iの三元系におけるGCP相とTCP相 の粒界および粒内における析出のための過飽和度を計算する方法を提案している[15]. これを 用いることで, TCP相とGCP相の粒界における析出開始時間を制御できる. 実際に我々の提 案しているオーステナイト系耐熱鋼において, 粒界をC14相 (Fe₂Nb)により被覆し, 粒内に はD0_a相 (Ni₃Nb)を析出させる組織制御が行われている[16].

一方, Type IIの場合,GCP相とTCP相は,析出のための過飽和度として別の元素を用いる. この場合,GCP相が先に粒界に析出しても,TCP相析出のための過飽和度は変化しない.し たがって,両相を用いて,粒界を被覆できる.粒界をGCP相とTCP相で被覆した後に粒内に GCP相を析出させることにより,粒界と粒内の組織制御が可能となる.なお,Type IIにおい てもTCP相のみを粒界に析出させ,粒内にGCP相を析出させる組織制御は有効である.

88

6-5 結言

本章ではNi-Nb-Cr3元系におけるA1/D0_a/A23相間の相平衡を再調査し,D0_a相およびA2相の粒界析出挙動を調べ,以下の知見を得た.

- Ni-Nb-Cr3元系におけるA1+D0_a+A23相共存領域は温度の低下に伴い、低Nb側に移動する
- ・ A1+D0_a+A23相共存領域においてD0_a相の核生成直後にA2相の核生成が生じるため、粒界 にはD0_a相とA2相が隣り合うように析出し、平均の被覆率は90%を超える
- ・ 非平衡タイラインの考え方は有効であり、Type IIの系であれば、粒界にGCP相とTCP相を 析出させる組織制御の可能性がある.
- ・ 粒界をTCP相で先に被覆し、粒内にGCP相を析出させる方法は、三相共存領域の形によら ず有効である。
- ・ GCP相が先に析出するとTCP相の析出のための過飽和度が増加する系であれば、被覆率は 減少せず、TCP、GCP相を用いた粒界組織制御が可能である。

参考文献

- [1] Saied Azadian, liu-Yiug Wei, Richard Warren: Materials Characterization 53 (2004) 7.
- [2] Mohamed M. Ghanem: 東京工業大学博士論文 (1998).
- [3] H. Chen, Y. Du, Calphad, 30, 3, (2006), 308.
- [4] 長谷部優作,橋本清,竹山雅夫:日本金属学会誌,第75巻,第4号,(2011), 265-273.
- [5] K.P. Gupta, Journal of Phase Equilibria, 18, 5, (1997), 419.

第7章

結論

7-1 総括

本論文は、本研究では、Ni 基合金の Ni₃Al- γ [']相(L1₂構造)に頼らない新たな組織設計指導 原理の構築を目標に、GCP 相(Geometrically Close-packed)の中で最も対称性に劣る Ni₃Nb- δ 相(D0_a構造)およびこれまで有害相とみなされてきた TCP 相(Topologically Close-packed) の粒界における核生成、成長挙動をモデル合金を用いて調べ、それらを用いた粒界組織設計 に資する基礎研究を行った、本論文は 7 章から構成される.以下に得られた知見を纏める.

第1章「緒論」では、環境負荷低減およびエネルギーの安定供給を実現するには高効率次世 代火力発電の要素技術開発が喫緊の課題であり、その実現には新たな高性能耐熱 Ni 基合金が 求められていることおよびその材料開発の現状と高強度化に対する考え方について述べた. しかし、Ni 基合金のさらなる高性能化には、従来の Ni₃Al-y'相(L1₂構造)による粒内析出で はなく、熱力学的に安定な TCP(Topologically Close-packed)相および GCP(Geometrically Close-packed)相という2種類の金属間化合物相の利用による新たな粒界組織設計が重要とな ることを指摘し、これらの粒界析出の原理を明らかにするには、Ni-Nb-M3元系状態図を用 い、Ni₃Nb(GCP)相を固定した上で、Nb-M2元系および Ni-M2元系においてそれぞれ TCP 相を形成する Type I と Type II に分けて行う必要があることを述べた上で、本研究の意義、目 的および構成を述べた。

第2章「Ni-Nb-Fe3元系における A1 相と平衡する D0_a相(Ni₃Nb)の粒界析出」では,こ れまでに構築した Ni-Nb-Fe3元系状態図に基づいてモデル合金 (Type I) を選定し,A1 (fcc Ni 固溶体)母相からの Ni₃Nb-δ相(D0_a構造)の粒界析出挙動を調べた.その結果,D0_a相は粒 界に優先的に核生成し,ノーズ温度以上では連続析出する一方,ノーズ温度以下では不連続 析出することを見出し,D0_a相の粒界析出にはノーズ温度以上での時効が重要であることを述 べた.しかし,ノーズ温度以上において粒界に核生成した D0_a相は粒内に板状に成長し,粒 界毎の被覆率 (ρ)は 30~100 %まで大きく変化し,その平均の被覆率 ($\bar{\rho}$)は 70 %程度であ ることを示した. ρ の大きな変化は,D0_a相が母相と結晶学的方位関係,({111}_{A1}//(010)_{D0a},<1T 0>_{A1}//[100]_{D0a})をもって成長し,その成長が析出に対する母相の晶癖面({111}_{A1})と粒界面 とのなす角に依存するためであると推察した.以上の知見から, $\bar{\rho}$ を増加させる手法として核 生成のみを利用した多段階時効を試みた結果, ρ の変化は僅かに減少するものの,粒内への成 長は抑制できず, $\bar{\rho}$ の向上の効果は小さいと述べた.

第3章「Ni-Nb-Co3元系における A1/GCP/TCP3相間の相平衡」では,TCP 相の粒界析出 挙動を調べる目的で,既報の文献から A1/C15(TCP)2相域が存在する Ni-Nb-Co3元系モデ ル合金(Type I)を選択したが,この系において A1 相は C15 相と平衡しないことを見出し, 1473~1373 K における相平衡を再検討した. その結果, A1 相と平衡する TCP 相は Co-rich 側 に存在する *mC*18 型構造の Co₇Nb₂相となること,本系における GCP 相は D0_a相に加えて D0₁₉ 相((Co, Ni)₃Nb) も存在することを新たに見出し, A1/*mC*18/D0₁₉ 3 相共存領域を特定した.

第4章「Ni-Nb-Co3元系における A1 相と平衡する TCP 相の粒界析出」では,前章の知見 に基づいて,mC18 相のみが析出するモデル合金を Nb の過飽和度を考慮して選定し,mC18 相の粒界析出挙動を調べた.その結果,ノーズ温度以上において,mC18 相は粒界に優先的に 核生成すること,また,さらに時効すると粒界析出相は粒内には成長せず, $\bar{\rho}$ は 90%を超える こと,一方,粒内では ({111}_{A1}//(001)_{mC18}, <1T0>_{A1}//[010]_{mC18})の方位関係をもってウィドマ ンステッテン状に析出することを見いだした.粒界に核生成した mC18 相が,D0_a相とは異な り,粒内に向かって成長せず高い $\bar{\rho}$ を示すのは,mC18 相の優先成長方位における母相との格 子ミスフィットが 4.9%と D0_a相のそれ (0.7%)に比べて著しく大きく,粒内への成長に先ん じて粒界に核生成するためであると推察した.

第5章「Ni-Nb-Co3元系における A1 相と平衡する GCP 相および TCP 相の粒界析出」では, 3章にて得られた知見から, TCP および GCP 両相が析出するモデル合金を両相の析出に対す る過飽和度が同じになるように選定してその析出挙動を調べ,各相が単独で析出する場合(第 2章および第4章)と比較検討した。その結果,両相の析出はほぼ同時に生じ,D0₁₉ 相は不 連続析出により粒界から粒内に向かってラメラ状に,一方,mC18 相は連続析出によって粒界 上で核生成・成長し,前者の粒界でのρは低く,後者の粒界でのρは高く,それぞれ単独に析 出する場合の特徴を有することを確認した。また,不連続析出した粒界でのρの低減は,D0₁₉ 相の析出が非平衡タイラインに沿って生じることによりmC18 相の析出のためのNbの過飽和 度が大きく減少するためと推察した。

第6章「Ni 基合金における GCP 相および TCP 相を用いた粒界組織制御」では,前章で示 した非平衡タイラインに沿った GCP 相析出の考え方の妥当性を検証する目的で,GCP 相の析 出により TCP 相の過飽和度が増加するモデル系として,Ni-Nb-Cr 3 元系合金(Type II)を選 定し,両相の析出挙動を調べた.なお,この系では,A2 相を TCP 相とみなした.その結果, まず粒界に優先的に核生成した D0_a 相および A2 相ともに粒内に成長せず,粒界毎の ρ の変化 は約 10%に抑制され, $\bar{\rho}$ は 90%以上となることを明らかにし,非平衡タイラインに基づいた考 え方の有用性を検証している.以上の知見から,GCP 相を強化相として用いる場合において も TCP 相の選択により両相を用いた粒界組織制御が可能であると述べた.

第7章「結論」では、本研究にて得られた知見を総括した.

謝辞

竹山雅夫教授には,日々の生活から研究の細部まで,厳しく温かいご指導を賜りましたこ と深く感謝致します.私は,竹山先生の教育者および研究者としての姿から多くを学び,博 士課程を経て大きく成長したと感じております.まだまだ未熟者ですが,竹山先生からご教 授頂いたことを今後の人生の糧と致します.

小林覚准教授には,着任前の2014年のMRSにおいて議論していただいたことを鮮明に覚 えております.小林先生のこれまでの貴重なご助言は私の研究を前進させてくださいました. また,私の稚拙な文章を修正していただいたことにも深く御礼申し上げます.

本論文の審査に際して,数々のご助言,ご指導をしてくださいました,竹山雅夫教授,中 村吉男教授,藤居俊之教授,小林覚准教授,村石信二准教授に御礼申し上げます.

寺田芳弘准教授には学部4年,修士1年における指導教官として研究者の第一歩を指導し ていただいたことに感謝致します.北海道大学,林重成准教授の酸化に関する知見は,私の 研究に対する視野を広げるきっかけとなりました.中島広豊助教には,3年間は学生同士と して3年間は教員と学生として,立場を変えながらも生活面,研究面においてアドバイスを くださったこと感謝致します.山形遼介特任助教の的確なご助言やご協力は,私の研究に大 変役立ちました.東京工業大学,金属工学科の教員の皆様には,金属学の基礎および面白さ を教えていただき,感謝しております.今はなき金属工学科ですが,東工大の金属工学科出 身としての誇りをもって生きていきます.

高法剛工学博士,李鴻美工学博士,米田鈴枝工学博士は,博士課程の学生として良き見本 となってくださいました.同期の岩崎哲也氏,臼井慎氏,大阪太郎氏そして研究室は違いま したが,相川亮氏と苦楽をともにできたことは良い思い出です.また,社会人になってから の活躍は大きな刺激となると同時に励みにもなりました.研究室のメンバーにも,私の至ら ぬ部分を補ってくれたことに感謝しております.多賀三千代様には,数多くのお叱りを頂い たことを覚えています.それらは私のためと思っての言葉と分かったのは最近でした.陰な がら我々を支えてくださっていることにも感謝申し上げます.

最後に、これまで私を見守り、応援してくれた家族に感謝致します.

93