T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech 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

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

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-Fe３元系における A1 相と平衡する $D0_a$ 相（Ni_3Nb）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　$D0_a$ 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　$D0_a$ 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　*mC*18 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
3-6　結言 54
参考文献 55

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 57

4-2　実験方法　57
4-3　実験結果　58
4-3-1　*mC*18 相の粒界析出挙動　58
4-4　考察　62
4-4-1　*mC*18 相と $D0_a$ 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 *mC*18 相の粒界析出挙動　68
5-4　考察　70
5-4-1　A1+TCP（*mC*18）+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-Cr３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　$D0_a$ 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

謝辞　93

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_2排出量の変化を示す[3]. 我が国の全体のCO_2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_2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_2排出量のうち実に88.1 %が発電に起因する．全体のCO_2排出量の36.2%を占めている．すなわち我が国のCO_2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CO_2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_2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Ni_3Al-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

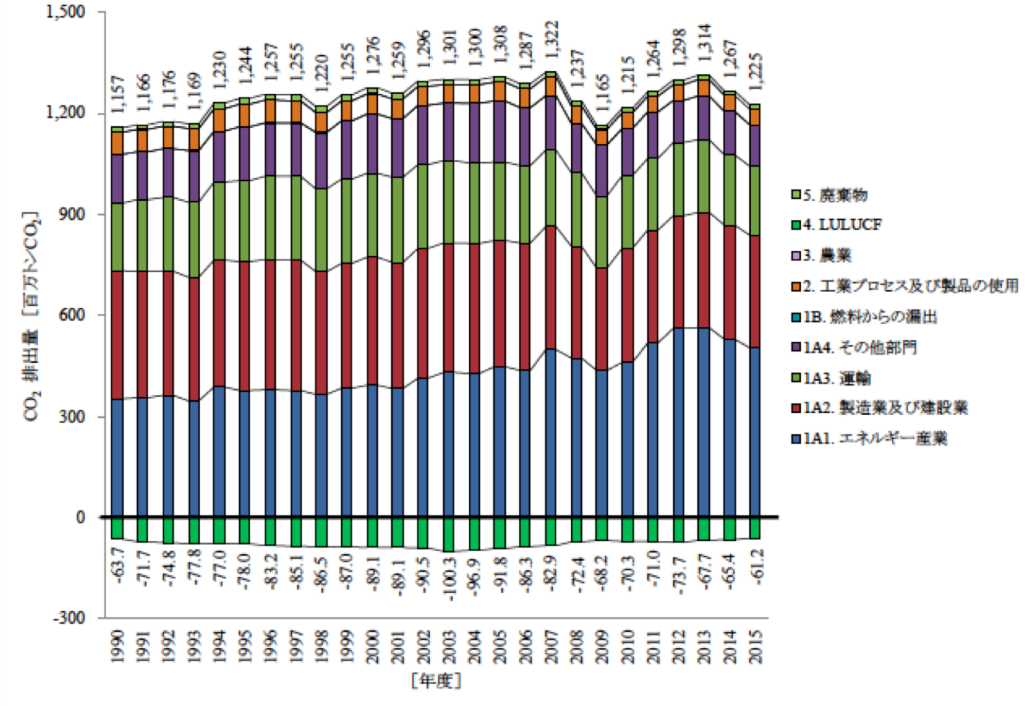

Fig. 1-1 Change in Japanese CO_2 emissions in each sector[3].

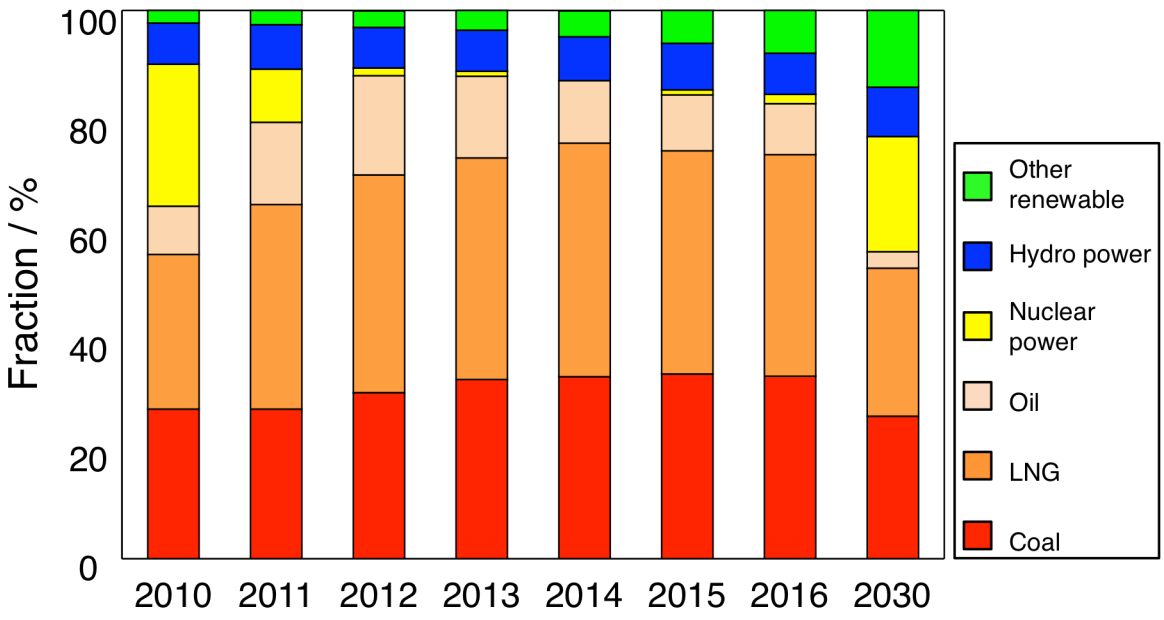

Fig. 1-2 Change in the fraction of electric power generation of each sector in Japan together with energy mix shown by Japanese government[3, 5].

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

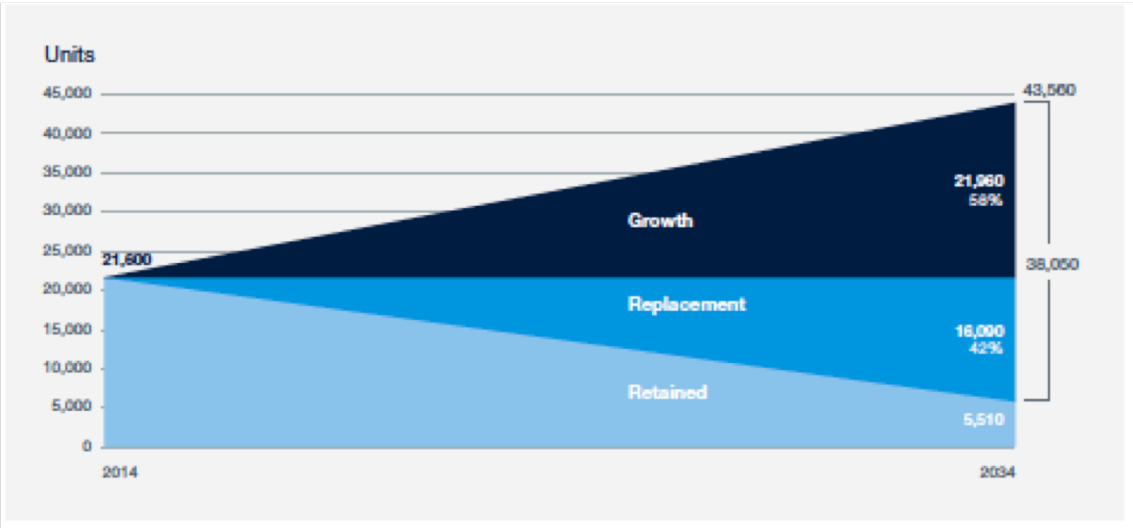

Fig. 1-4 View of change in the amount of air plane in the world[8].

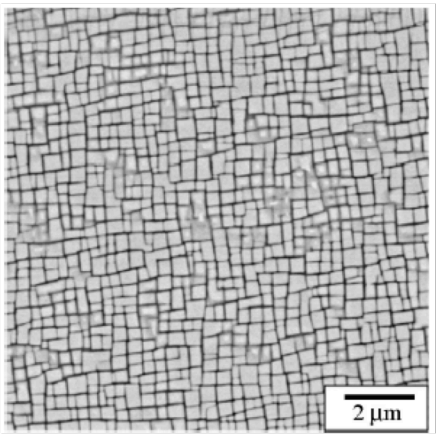

Fig. 1-5 Microstructure of cast Ni-base alloy (CMSX-4)[9].

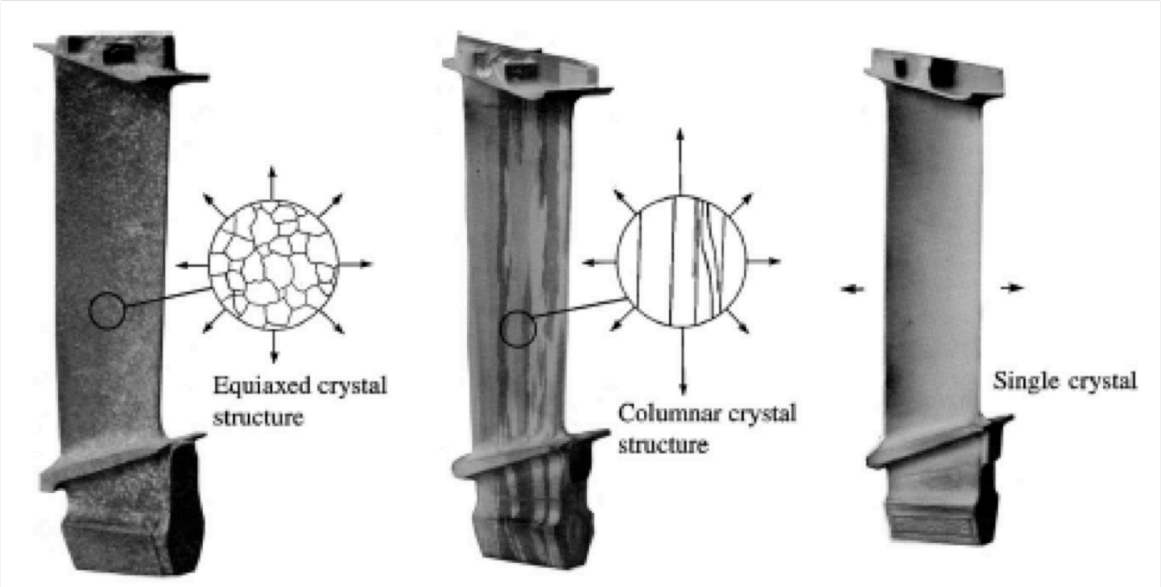

Fig. 1-6 Turbine blading in (a) equiaxed, (b) columnar and (c) single-crystal forms[10].

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℃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℃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℃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 μm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 μm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, Tiは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

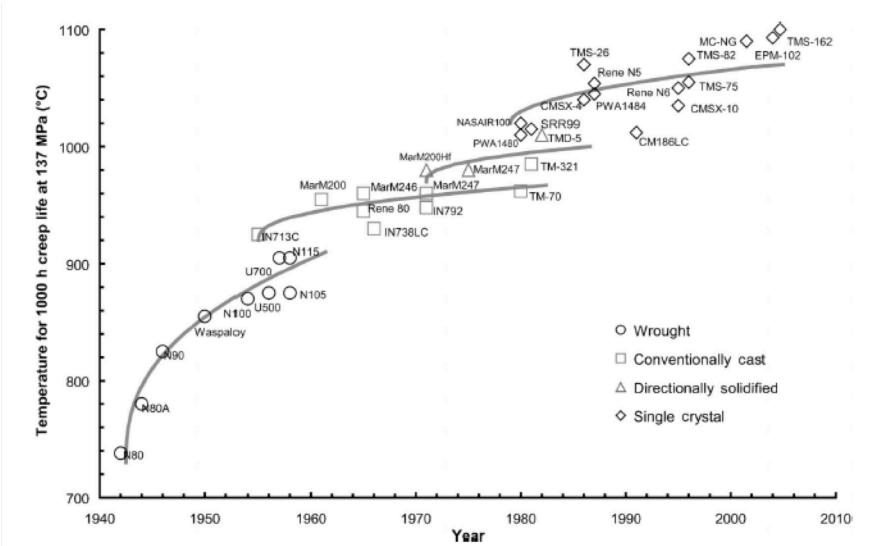

Fig. 1-7 Evolution of the high-temperature capability of the Ni-base alloys over a 60 year period since their emergence in the 1940s[9].

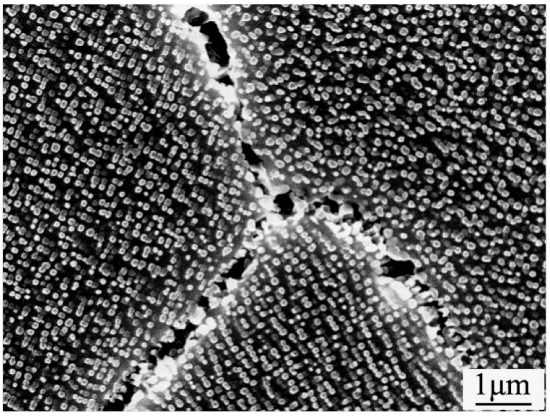

Fig. 1-8 Conventional microstructure of wrought Ni based alloy (Alloy 740H aged at 750 ºC/5000 h) for thermal power plant material[15].

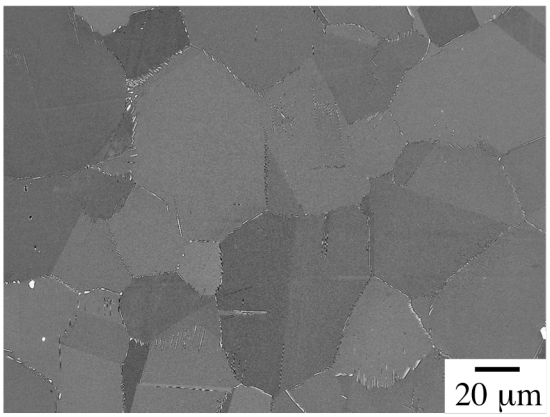

Fig. 1-9 Conventional microstructure of wrought Ni based alloy (Inconel 718 solution annealed at 1255 K/1 h and aged 991 K/8 h cooling to 894 K for 2 h followed by 894 K/8 h) for turbine disk materials.

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

Alloy	Cr	Mo	W	Fe	Co	Al	Nb	Ti	C	B	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 1-2 Chemical composition of common turbine material in wt% [9].

Alloy	Cr	Co	Mo	W	Nb	Al	Ti	Ta	Fe	Hf	C	B	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

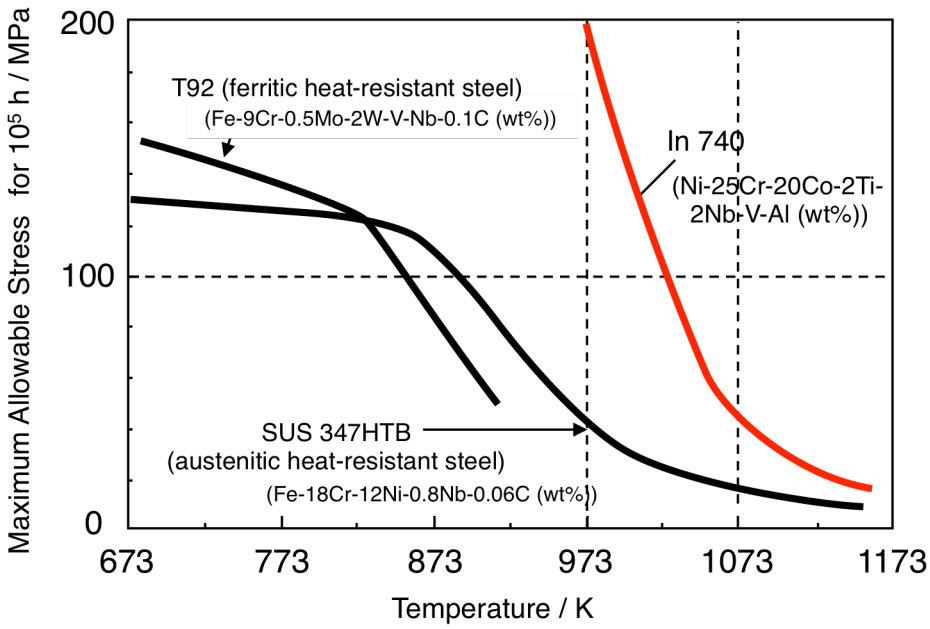

Fig. 1-10 Change in allowable stress for 10^5 h with temperature in wrought Ni-base alloy (In740) together with ferritic heat-resistant steel (T92) and austenitic heat-resistant steel (SUS347HTB)[12].

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℃における耐力および700℃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（Ni_3Nb, $D0_a$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℃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 ºC 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$M_{23}C_6$やM_6C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

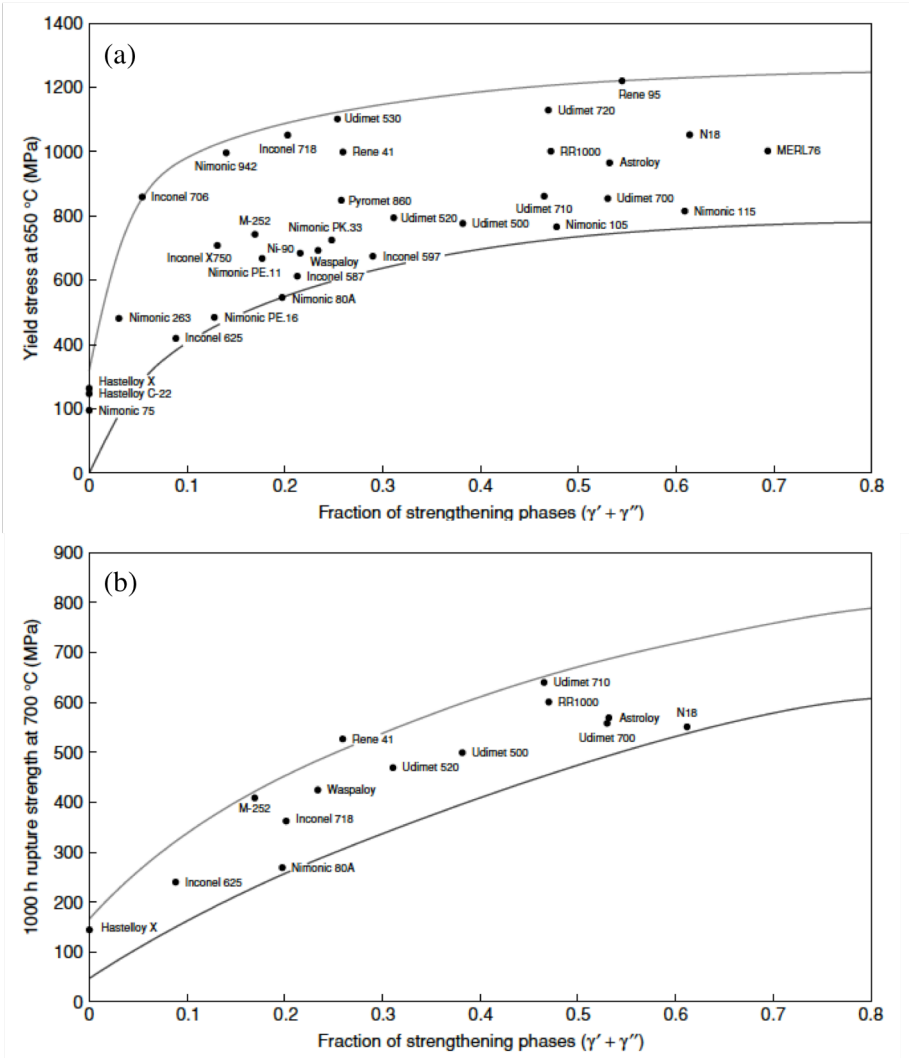

Fig. 1-11 Change in (a) the yield stress at 650 ◦C and (b) 1000 h rupture creep strength at 700 ℃ with the total fraction of the γ' and γ" phases, for a number of common turbine disc alloys[9].

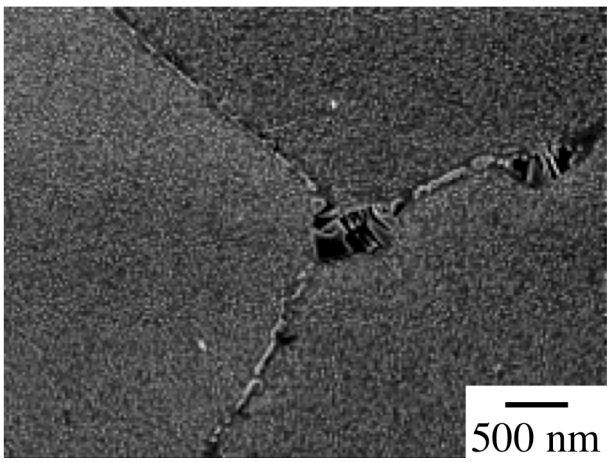

Fig. 1-12 BEIs of Inconel X-750 (Ni-16.3Cr-6.7Fe-1.7Al-3.0Ti (at%)) aged at 973 K/24 h[24].

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α_2-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α_2-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]．α_2-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（Fe_2Nb, 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（A_3B）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$L1_2$構造となる．ababと積層すると$D0_{19}$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（A_2B)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3^6net

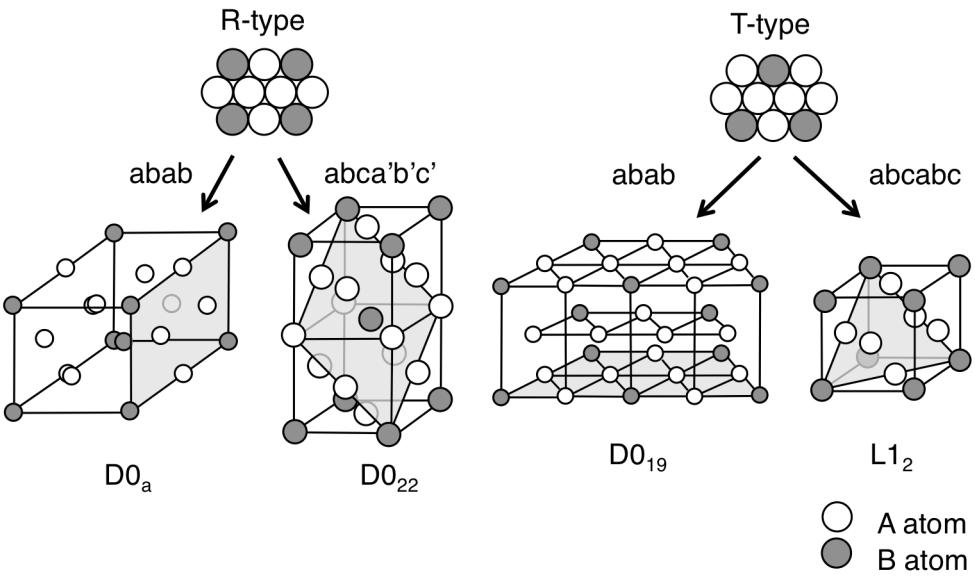

Fig. 1-13 Schematic illustration of GCP phase.

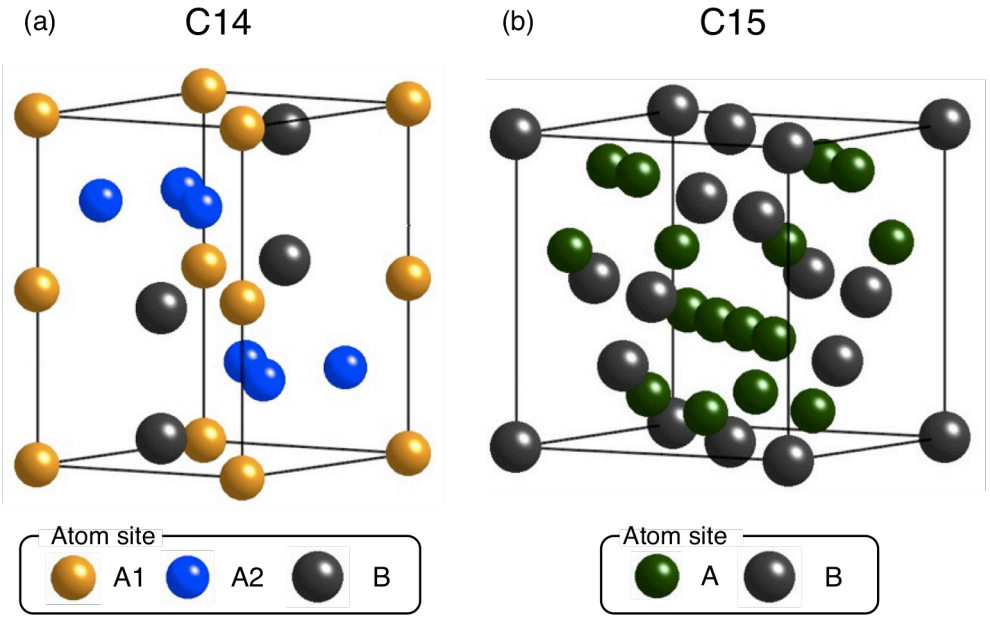

Fig. 1-14 Crystal structures of Laves phase : (a) hexagonal C14, (b) cubic C15[31, 36].

（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3^6-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3^6-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3^6-netが，さらにその上にB原子からなる3^6-netが積層する．この3つの3^6-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3^6net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

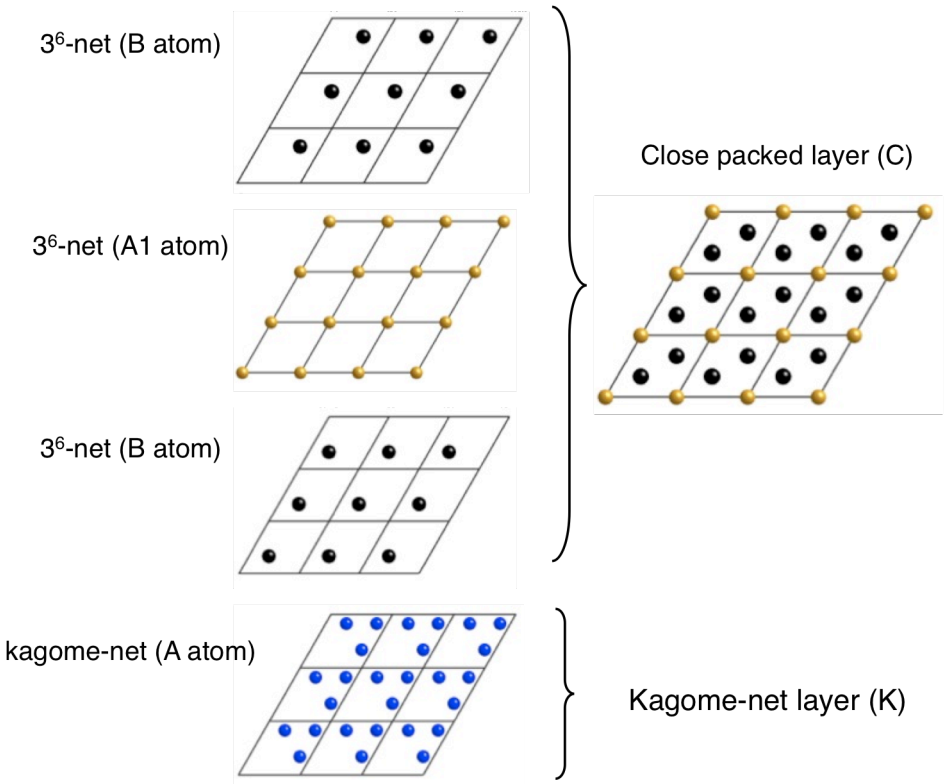

Fig. 1-15 Atom arrangement in in Kagome-net and 3^6-net[31, 36].

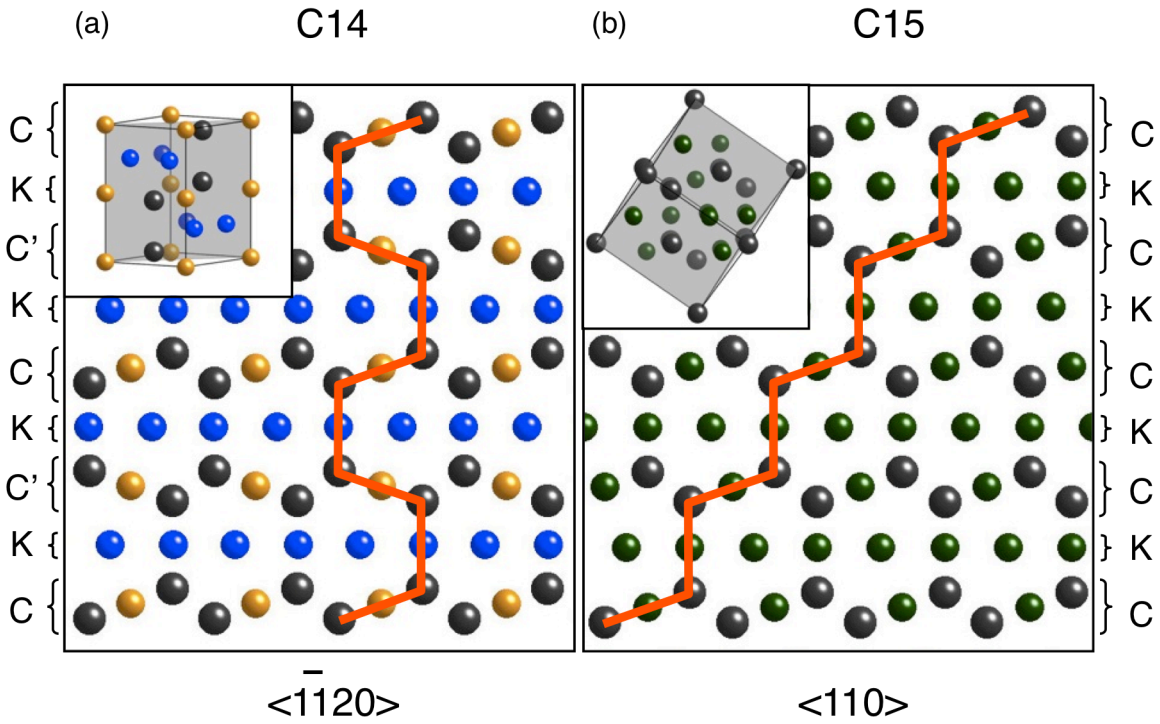

Fig. 1-16 Layer stacking of Laves phases observed along the direction perpendicular to the stacking direction : (a) C14, (b) C15[31, 36].

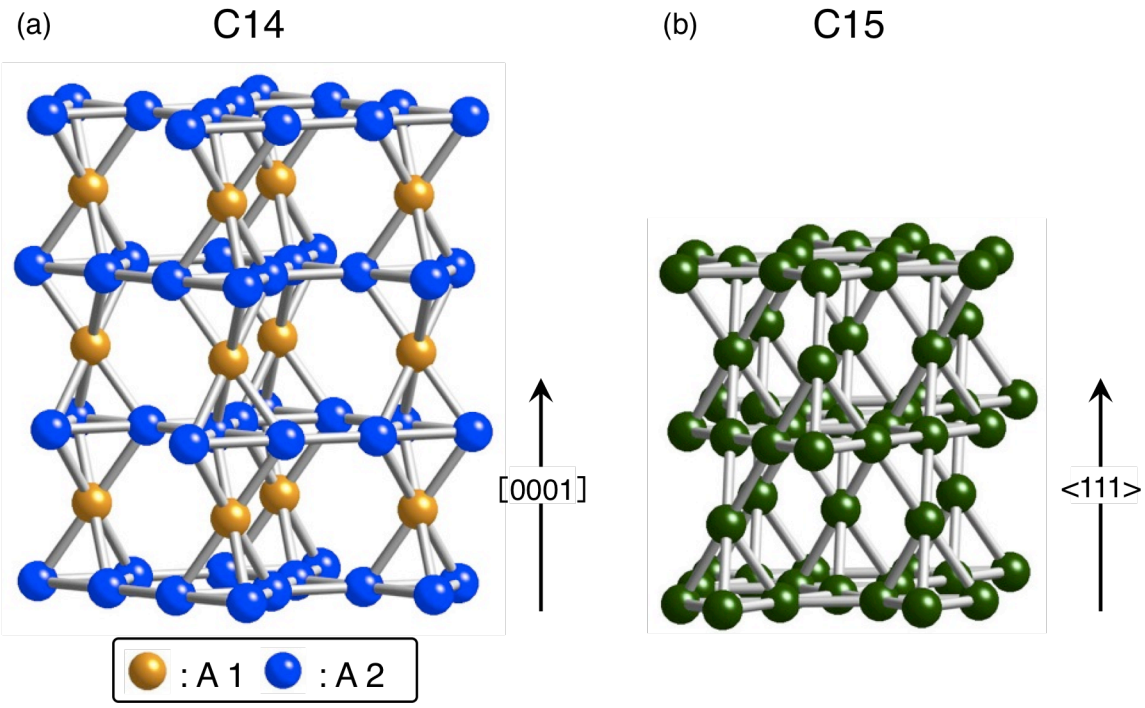

Fig. 1-17 The stacking of the tetrahedron consist of A atom: (a) C14, (b) C15[31, 36].

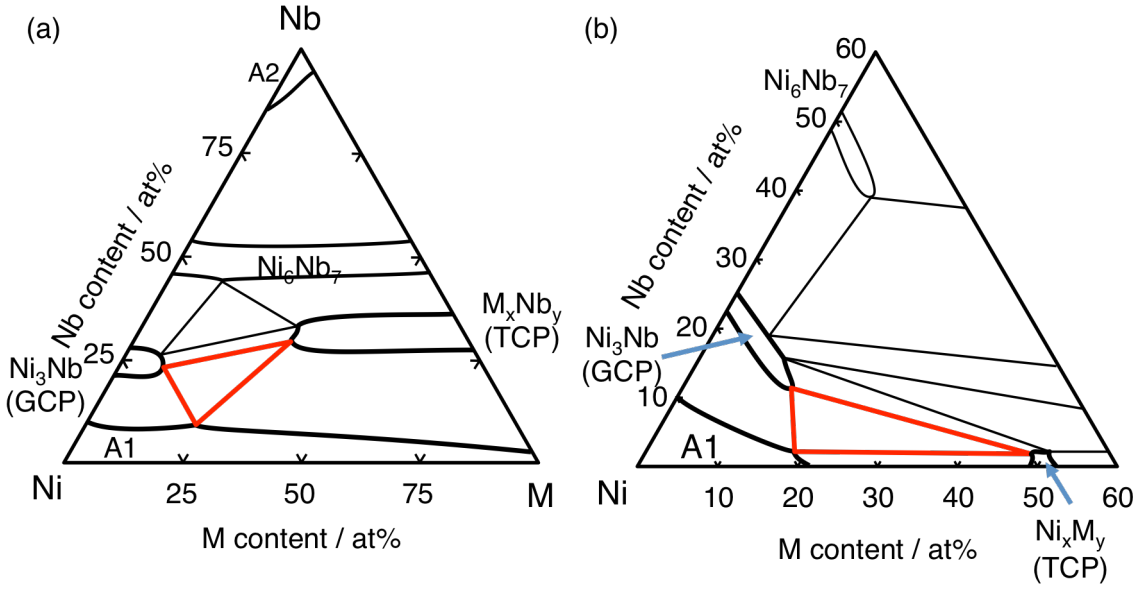

Fig. 1-18 Schematic illustration showing the Ni-Nb-M ternary system: (a) Type I, (b) Type II.

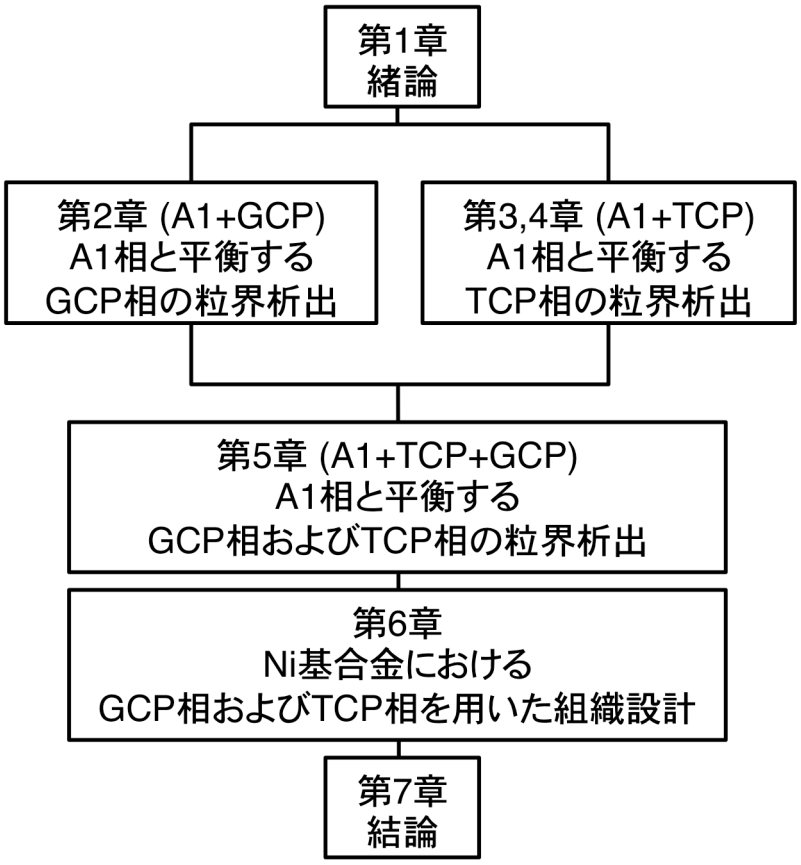

Fig. 1-19 Flow chart of this thesis

Ni-M３元系に GCP 相を形成せず，Type I は Nb-M２元系に TCP 相を形成する系、Type II は Ni-M２元系に TCP 相を形成する系である．すなわち、Type I 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，Type II 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（Ni_3Nb）の粒界析出」では，GCP 相である $D0_a$ 相（Ni_3Nb）に着目し，A1/$D0_a$２相域の合金を用いて，$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/$D0_{a/}$（Ni_3Nb）/C15（Co_2Nb）および A1/$D0_a$（Ni_3Nb）/*oP*56（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 *mC*18 相 (Co_7Nb_2)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 (Ni_3Nb)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 (*oP*8)を有するNi_3Nb相の粒界析出挙動を調べる．

GCP相（A_3B）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$L1_2$構造となる．ababと積層すると$D0_{19}$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$L1_2$ 相 (γ'相)や$D0_{22}$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$L1_2$ 相や$D0_{22}$相が微細分散析出する組織を有する[2]． 粒内の$L1_2$相や$D0_{22}$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+$D0_a$２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^{-3}Pa (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＃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：

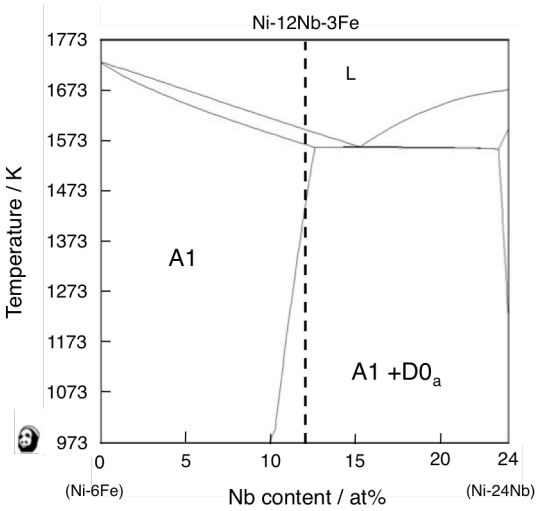

Fig. 2-1 Calculated vertical section in Ni-Nb-Fe ternary system.

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

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（$\bar{\rho}$）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：

$$\bar{\rho}(\%) = \frac{\sum_i \sum_k l_{ik}}{\sum_i L_i} \times 100 \tag{4-2}$$

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$D0_a$相の組織変化

$D0_a$相の析出挙動は時効温度に依存して変化する．$D0_a$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

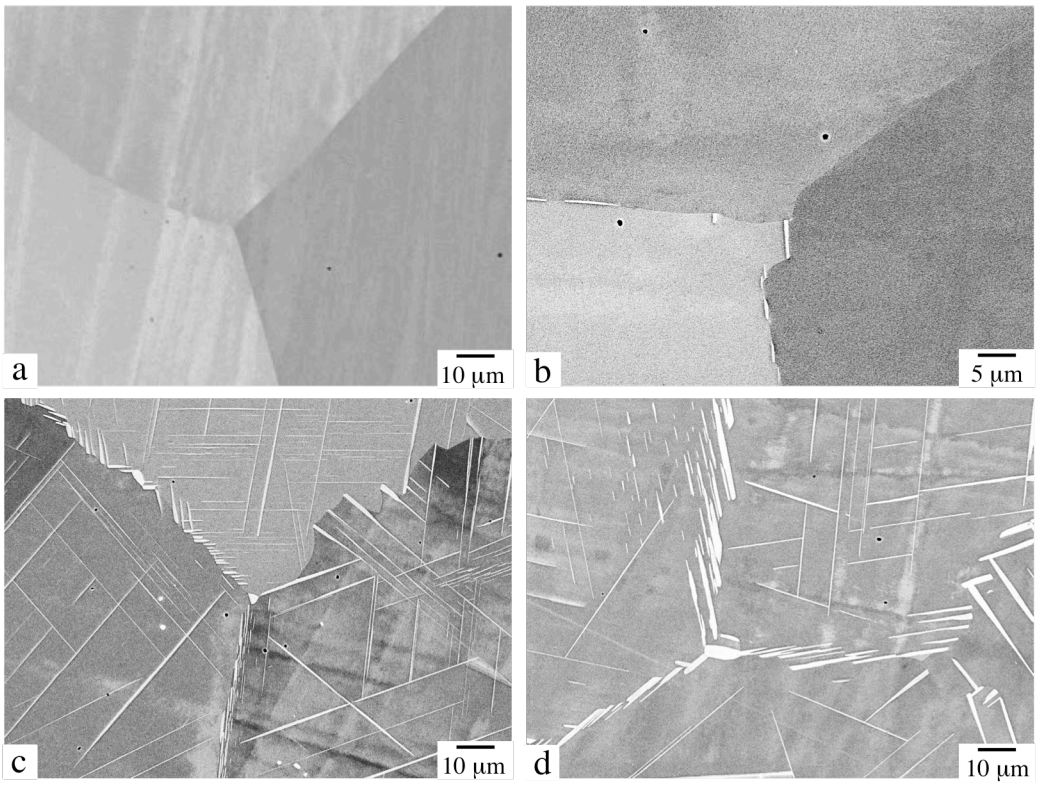

Fig. 2-2 BEIs of Ni-12Nb-3Fe (a) as solution treated followed by aging at 1423 K for: (b) 2 min., (c) 1 h and (d) 24 h.

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．

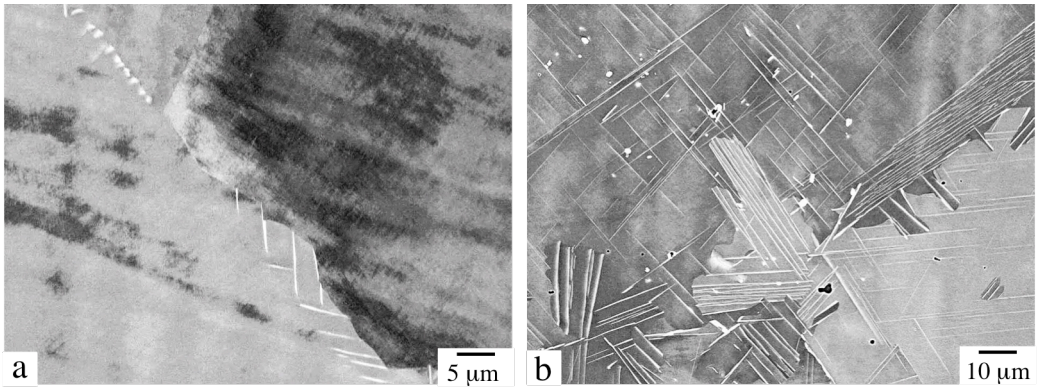

Fig. 2-3 BEIs of Ni-12Nb-3Fe solution treated, followed by aging at 1273 K: (a) 3 min. and (d) 18 min.

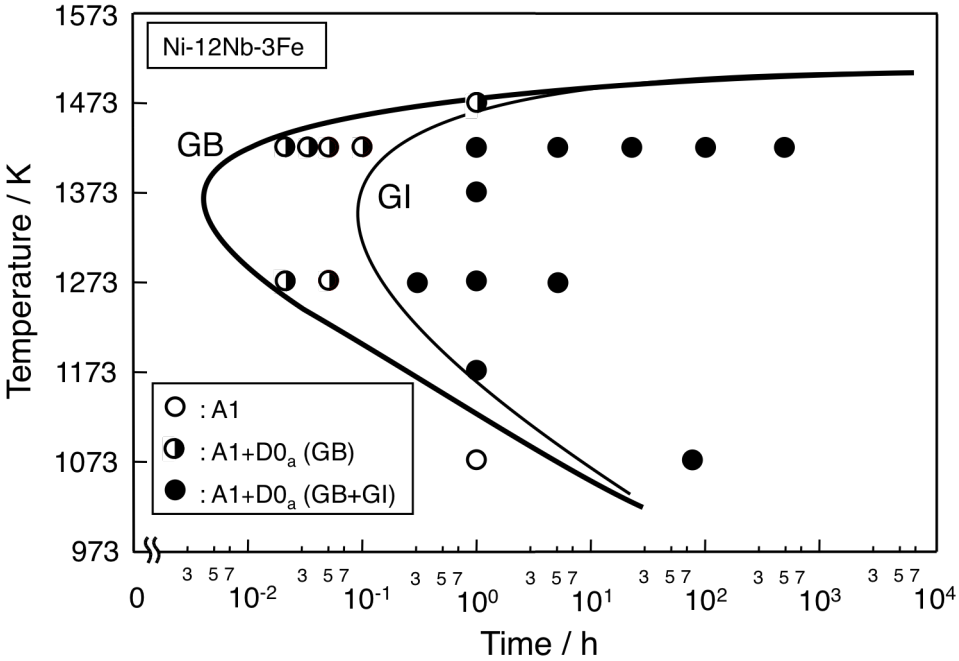

Fig. 2-4 TTP diagram for precipitation of $D0_a$ phase in Ni-12Nb-3Fe.

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$\bar{\rho}$の変化を示す[5]．$\bar{\rho}$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（Fe_2Nb）の$\bar{\rho}$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．

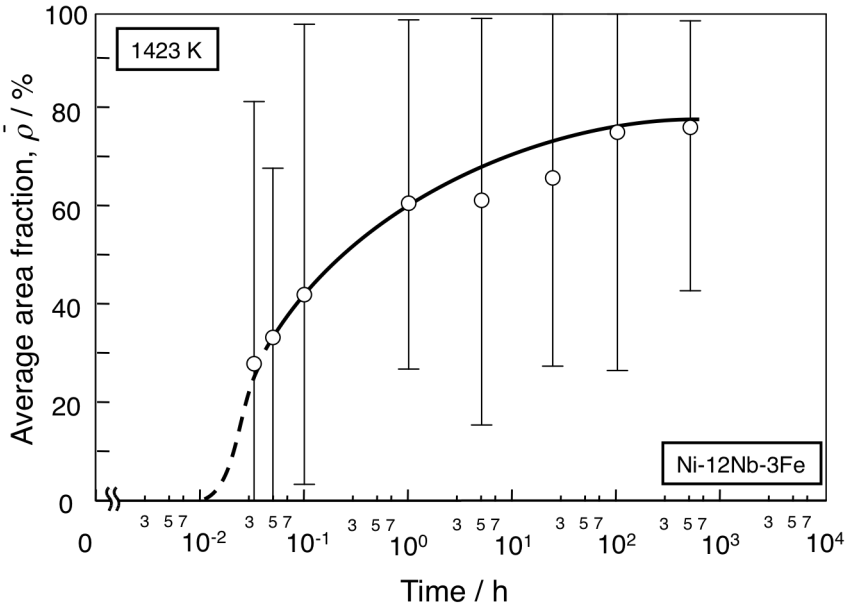

Fig. 2-5 Change in average area fraction on grain boundary with aging at 1423 K in Ni-12Nb-3Fe.

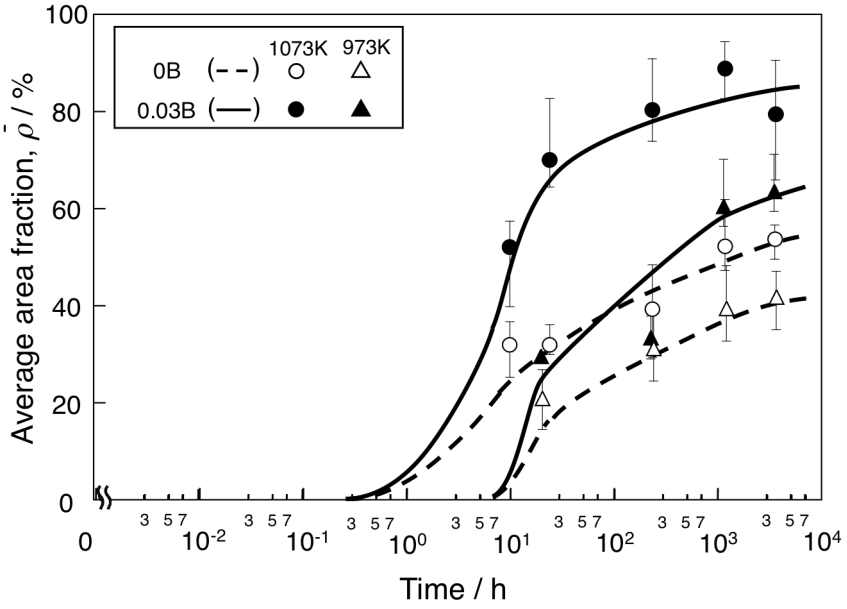

Fig. 2-6 Change in average area fraction of C14 phase (Fe_2Nb) on grain boundary in Fe-20Cr-30Ni-2Nb-(0.03B) at 1073 and 973 K[11].

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

Alloy	Aging condition		Area fraction (%)		
	Temp./K	Time/ h	ave.	min.	max.
Ni-12Nb-3Fe	1423 K	0.033	28.0	0.0	82.0
		0.05	33.4	0.0	68.3
		0.1	42.3	3.3	97.9
		1	61.1	27.0	99.8
		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

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（$\Delta\theta_c = 15/\Sigma^{1/2}$）に基づくと，ランダム粒界は対応粒界からのずれ角度$\Delta\theta_c$により定義され，$\Delta\theta_c$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 $D0_a$ 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 $D0_a$ 相が粒界に沿って成長したではρは高く，$D0_a$ 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．

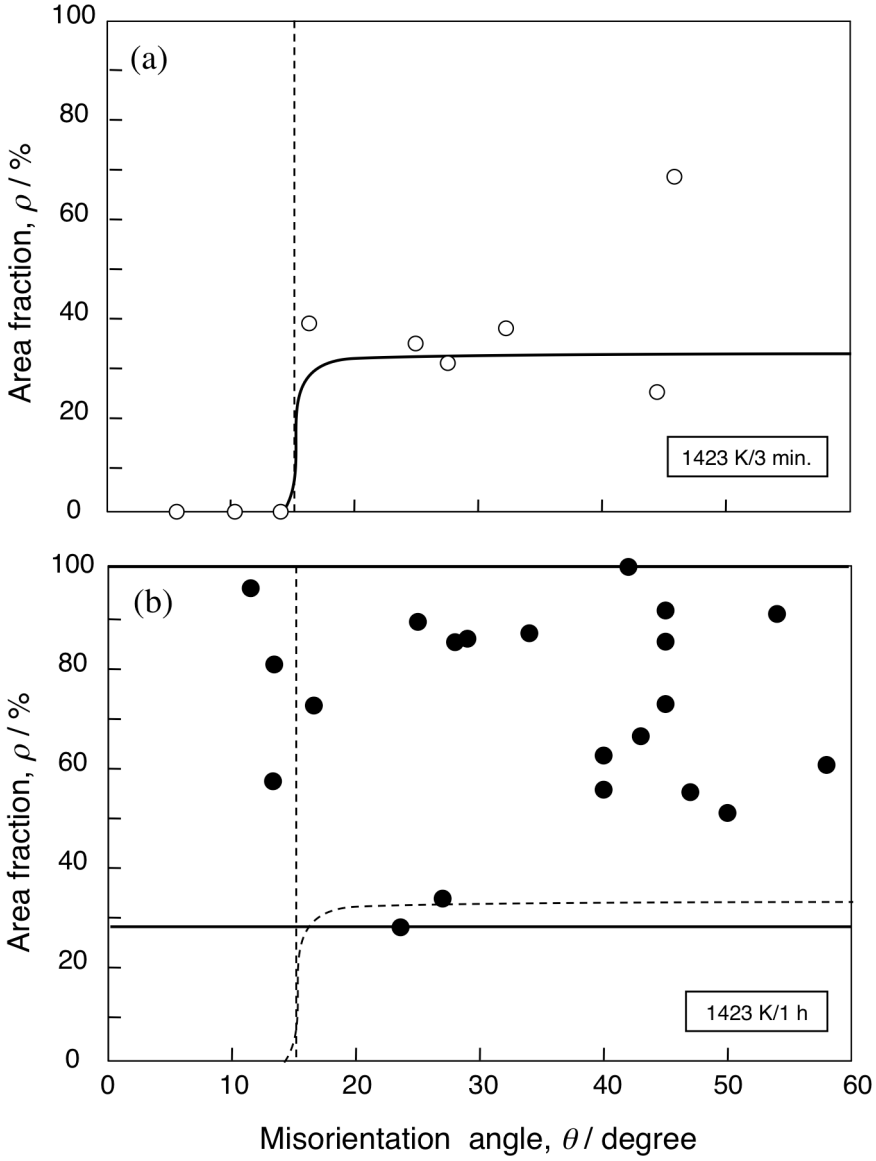

Fig. 2-7 Area fraction as a function of misorientation in Ni-12Nb-3Fe: (a) 1423 K/ 0.05 h, (b) 1423 K/1 h.

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

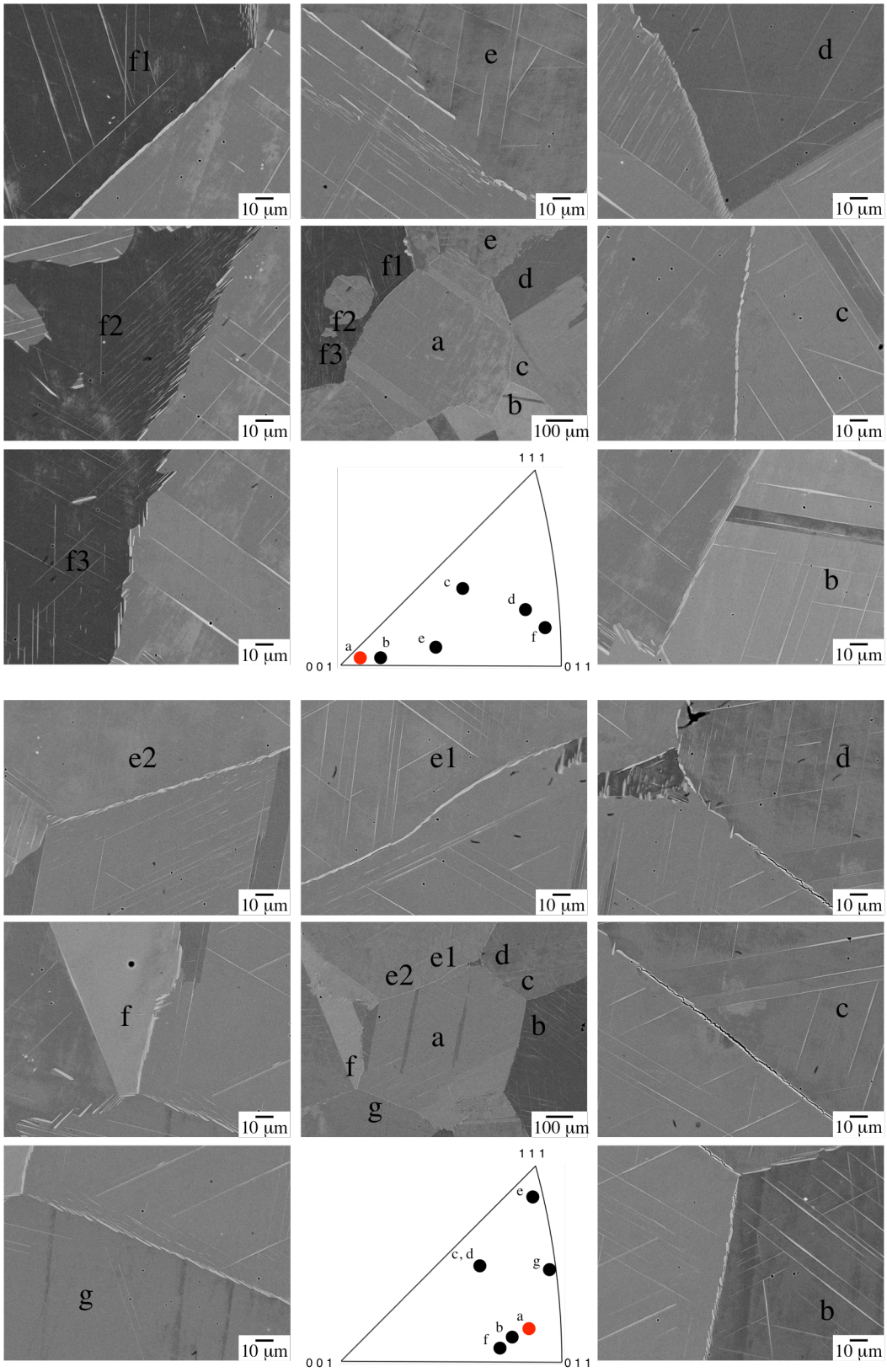

Fig. 2-8 Crystal orientation analysis of Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K for 1 h by EBSD: (a) with specific orientation (<001>, <011>, <111>) and neighboring grains (b-h) are shown together with the normal direction of each grain on standard stereo triangle.

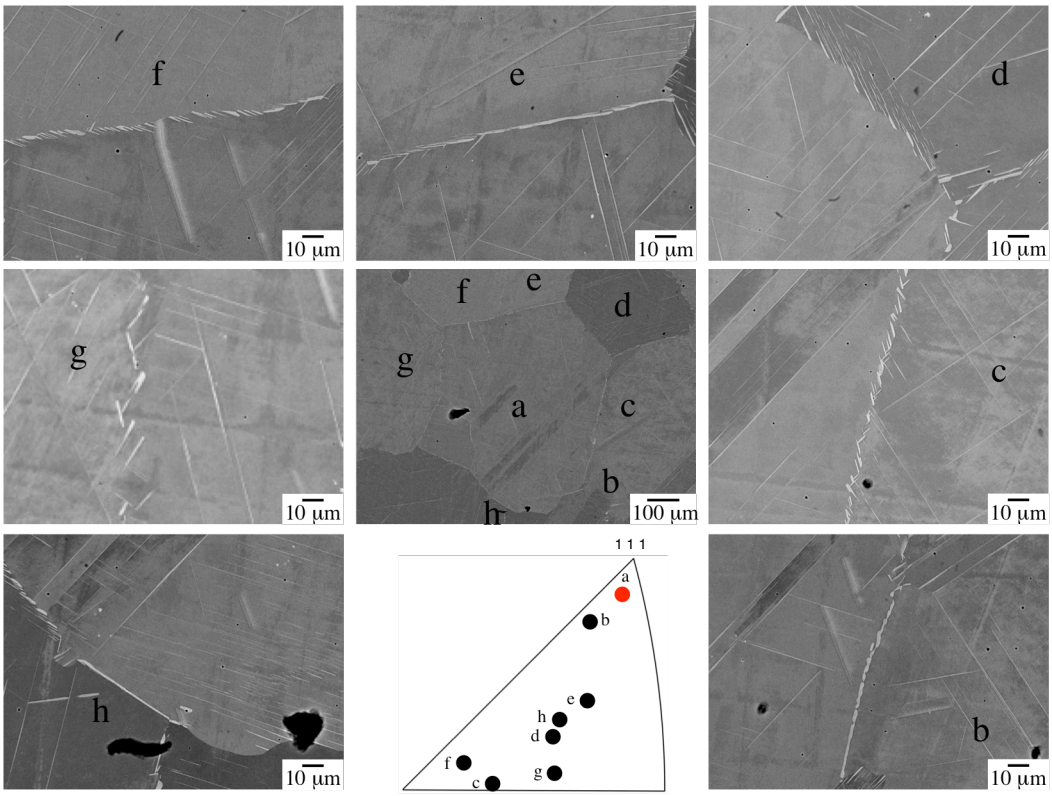

Fig. 2-8 Crystal orientation analysis of Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K for 1 h by EBSD: (a) with specific orientation (<001>, <011>, <111>) and neighboring grains (b-h) are shown together with the normal direction of each grain on standard stereo triangle.

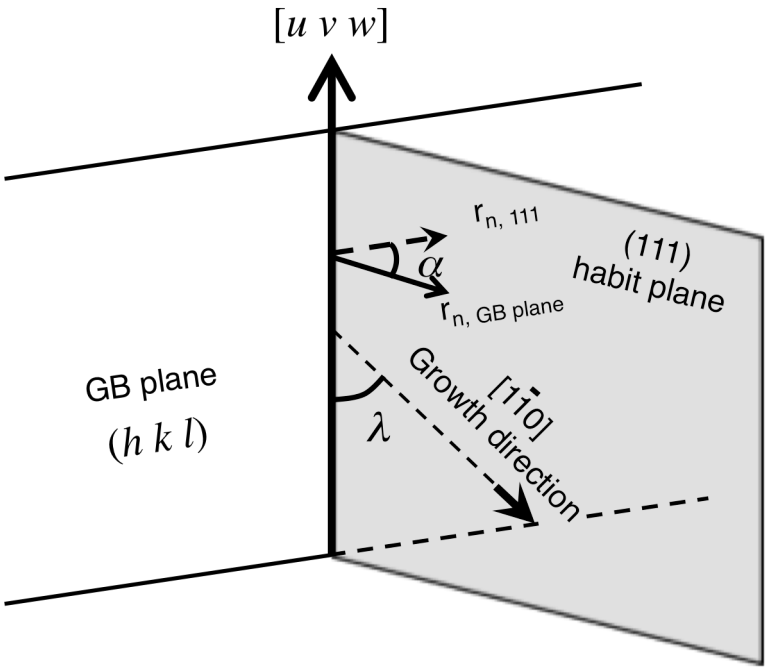

Fig. 2-9 Schematic illustration of angle difference between habit plane and GB plane (*a*) and angle difference between growth direction and common direction of GB plane and habit plane (*l*).

壁面（$\{111\}_{Al}$）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（$\langle 1\text{-}10\rangle_{Al}$）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．

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

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

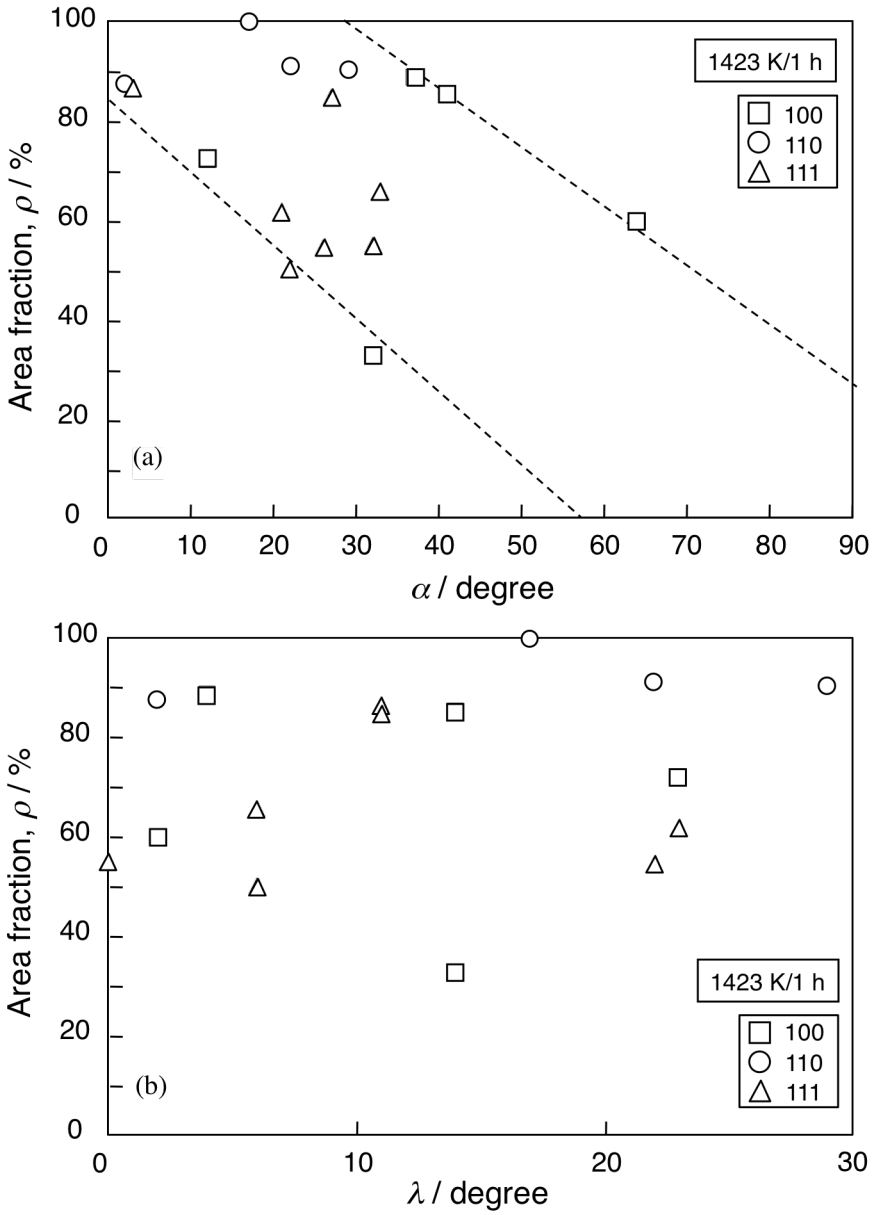

Fig. 2-10 Change in area fraction of on grain boundary (r) with crystallographic parameters: (a) angle difference between habit plane and GB plane, a, (b) angle difference between growth direction and common direction of GB plane and habit plane, l.

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，$\{111\}_{Al}$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，$\bar{\rho}$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$D0_a$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$D0_a$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$D0_a$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，$\bar{\rho}$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，

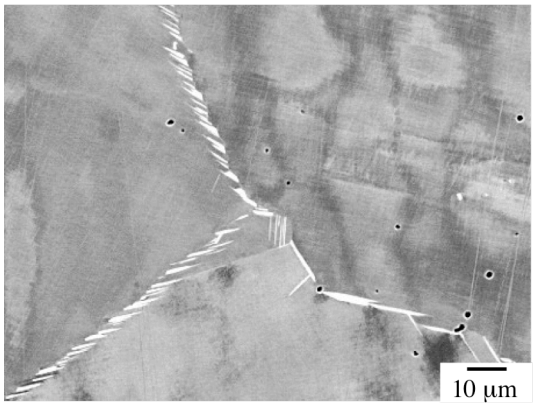

Fig. 2-11 BEIs of Ni-12Nb-3Fe multi-step heat-treated at 1473 K/ 45 min → 1423 K/ 5 min → 1273 K/ 5 min.

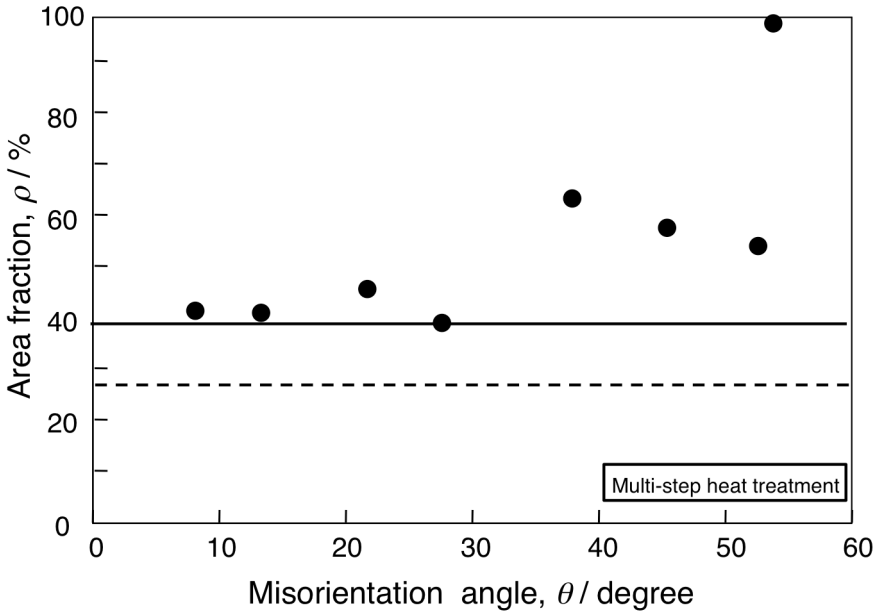

Fig. 2-12 Area fraction as a function of θ in multi-step heat treated Ni-12Nb-3Fe. Broken line shows the lowest area fraction in Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K/1 h.

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．

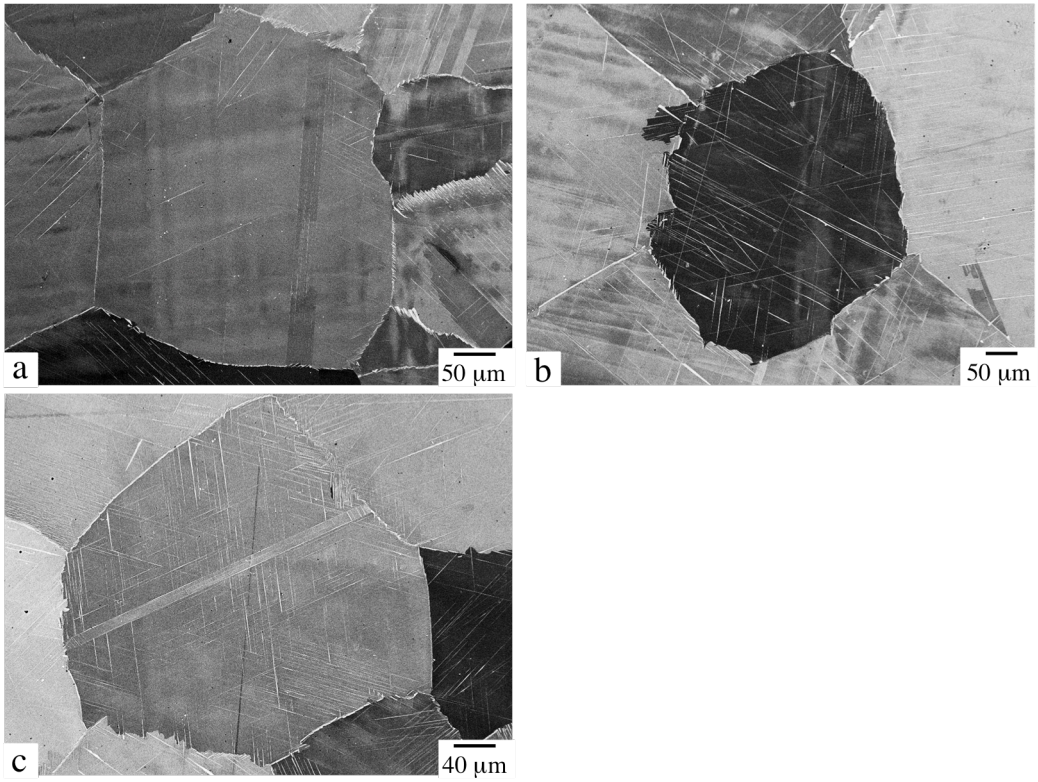

Figure 2-13 BEIs of Ni-12Nb-3Fe continuous cooled from 1423 K for 1 h: (a) 30 K/h (1423 K-> 1393 K), (b) 100 K/h (1423 K-> 1323 K), (c) 300 K/h (1423 K-> 1123 K).

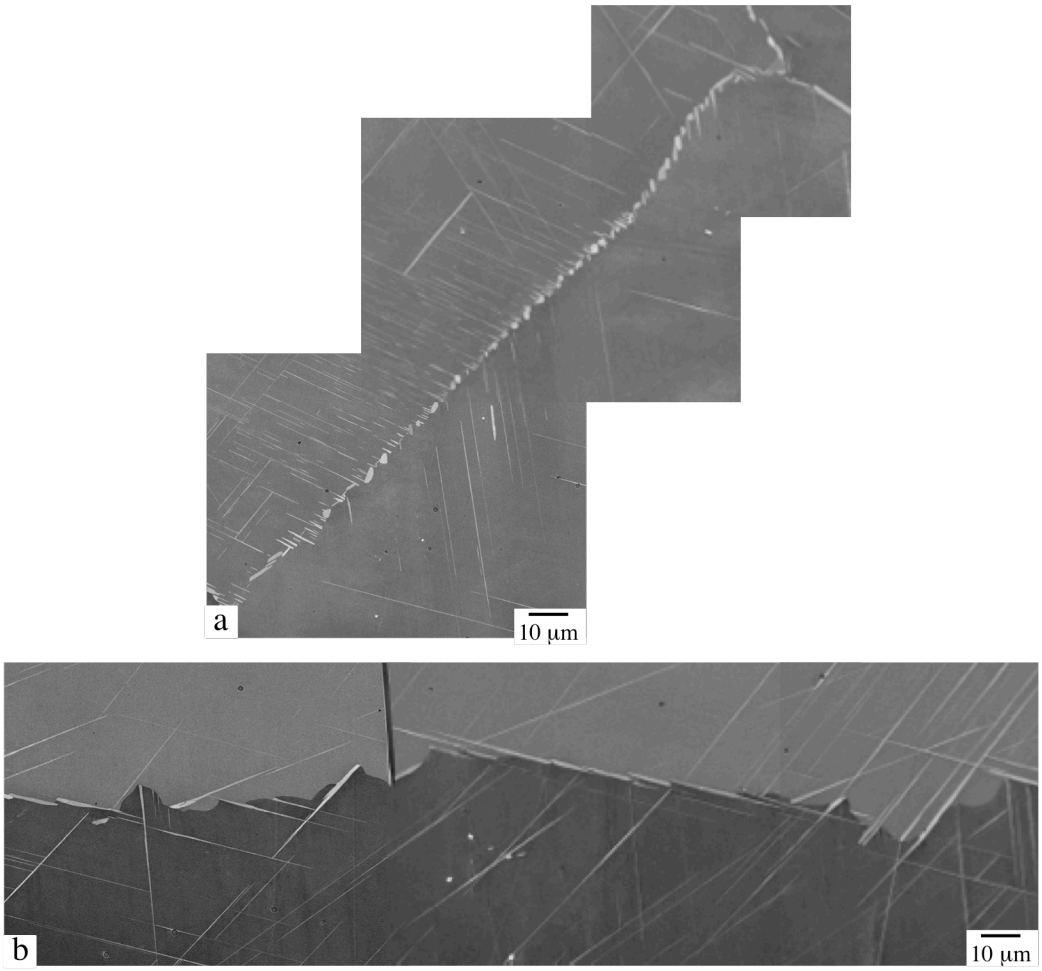

Figure 2-14 BEIs of Ni-12Nb-3Fe continuous-cooled at 1423->1393 K for 1 h: (a) grain boundary covered by $D0_a$ phase suppressed the growth into grain interior (b) grain boundary migration caused by precipitation of $D0_a$ phase.

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1 hで完了する
2. 1 h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.

Alloy	Aging condition				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

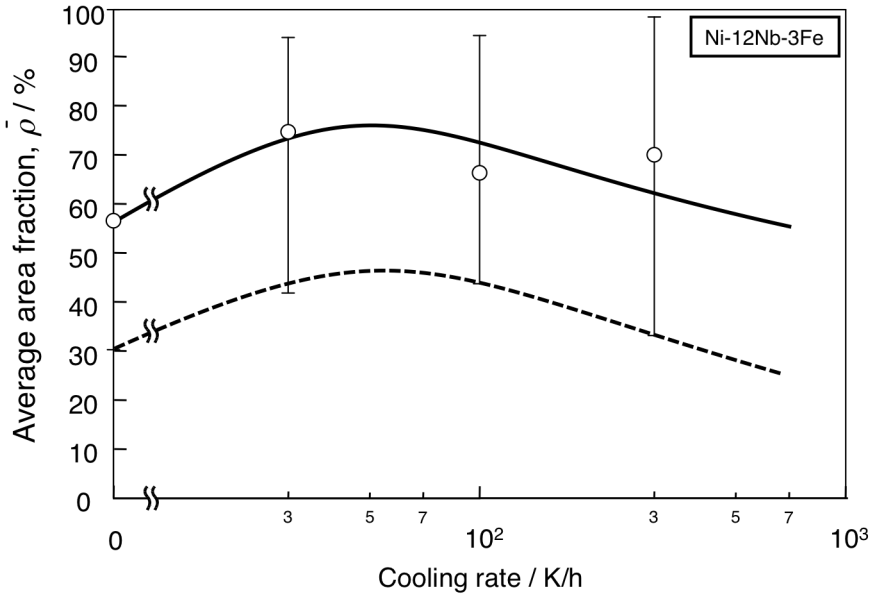

Figure 2-15 Change in area fraction on grain boundary with cooling rate, together with the isothermal aging at 1423 K for 1h in Ni-12Nb-3Fe.

すなわち，ある過飽和度を1 h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．
- ρの大きな変化は成長段階において促進される．
- 母相と $D0_a$ 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，$\rho$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，$D0_a$ 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，$D0_a$ 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 $D0_a$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 (Co_2Nb)/$D0_a$(Ni_3Nb)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-Nb２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（Ni_3Nb））および包析反応（A1 相+$D0_a$ 相→ *tI*36 相（Ni_8Nb））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 *tI*36 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-Co２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-Nb２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-Nb２元系計算状態図の高 Co 側では，共晶反応（液相→A1 相+ C36 相（Co_3Nb））および包析反応（A1 相+C36 相→ Co_7Nb_2 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 *tI*36 相と平衡すると報告されている．また，C36 相や Co_7Nb_2 相はラインコンパウンドと報告している．一方，Stein らは Co-Nb２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

れぞれ 1512 K および 1359 K において生じること，Co_7Nb_2 相は *mC*18 構造を有すること[12]および C36 相と Co_7Nb_2 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-Co３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+Co_3Nb+Ni_3Nb 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+Co_7Nb_2+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

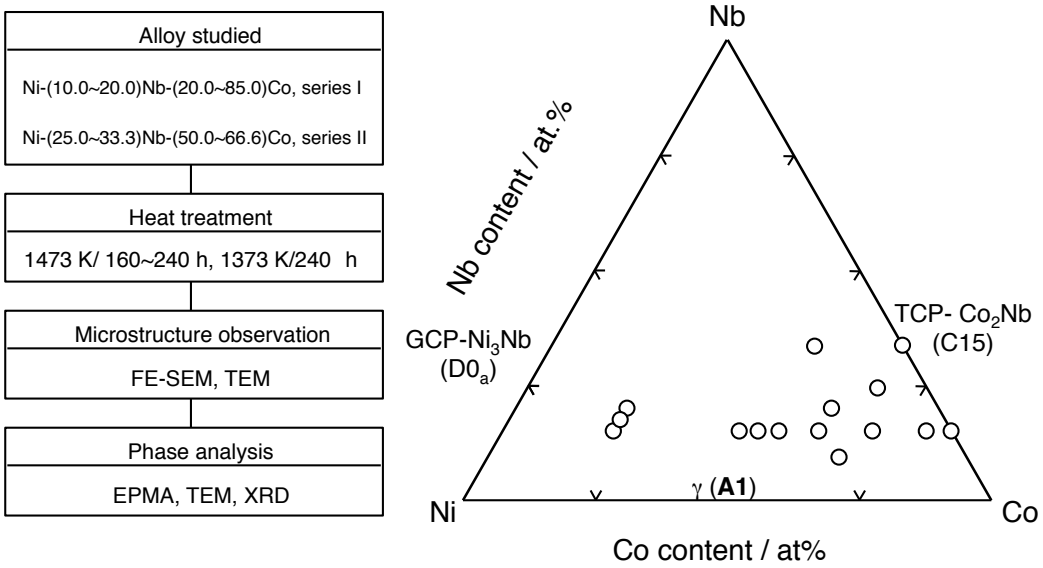

Fig. 3-1 Flow chart of the experimental procedures and nominal composition of alloy studied.

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_A^{UNK}）に対する標準試料（STD）のX線強度（I_A^{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_A^{UNK}は以下の式で表される

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

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_β線の除去のためK_β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 (Kα1, λ = 1.54056 Å)，Voltage : 40 kV，Current : 40 mA

Divergence slit : 2/3 degree

Scattering slit : 8.0 mm

Receiving slit : -

Scanning speed : 3.00º/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．

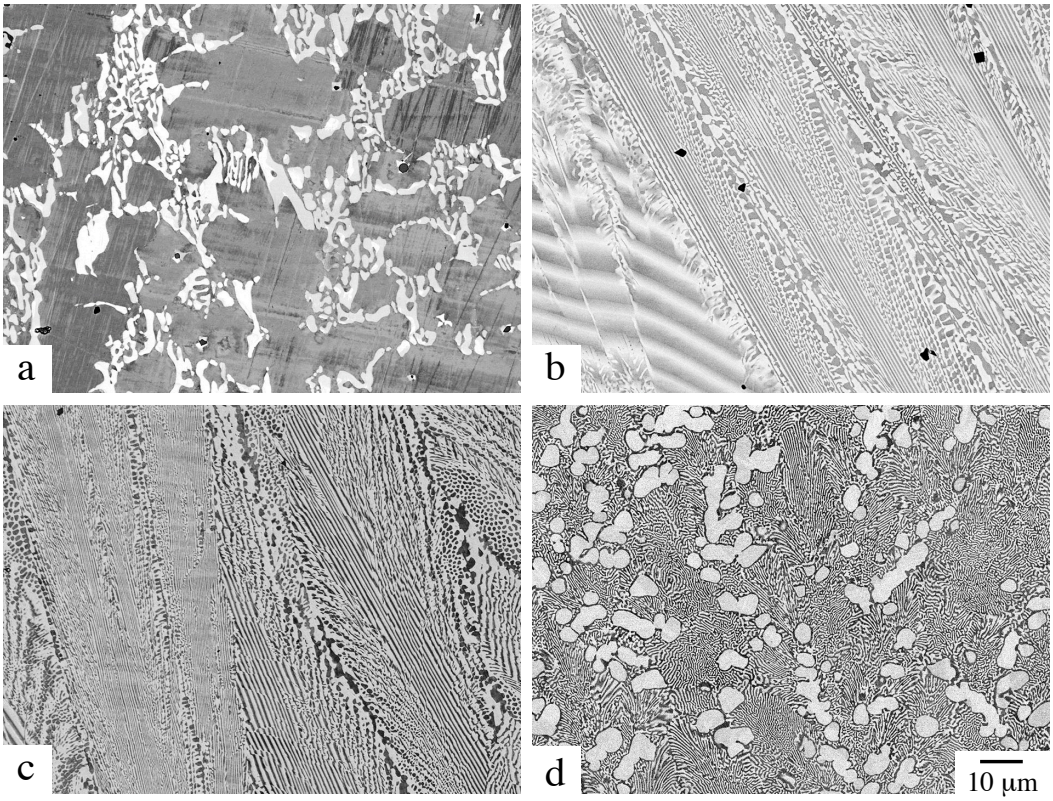

Fig. 3-2 BEIs of as-cast alloys: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.

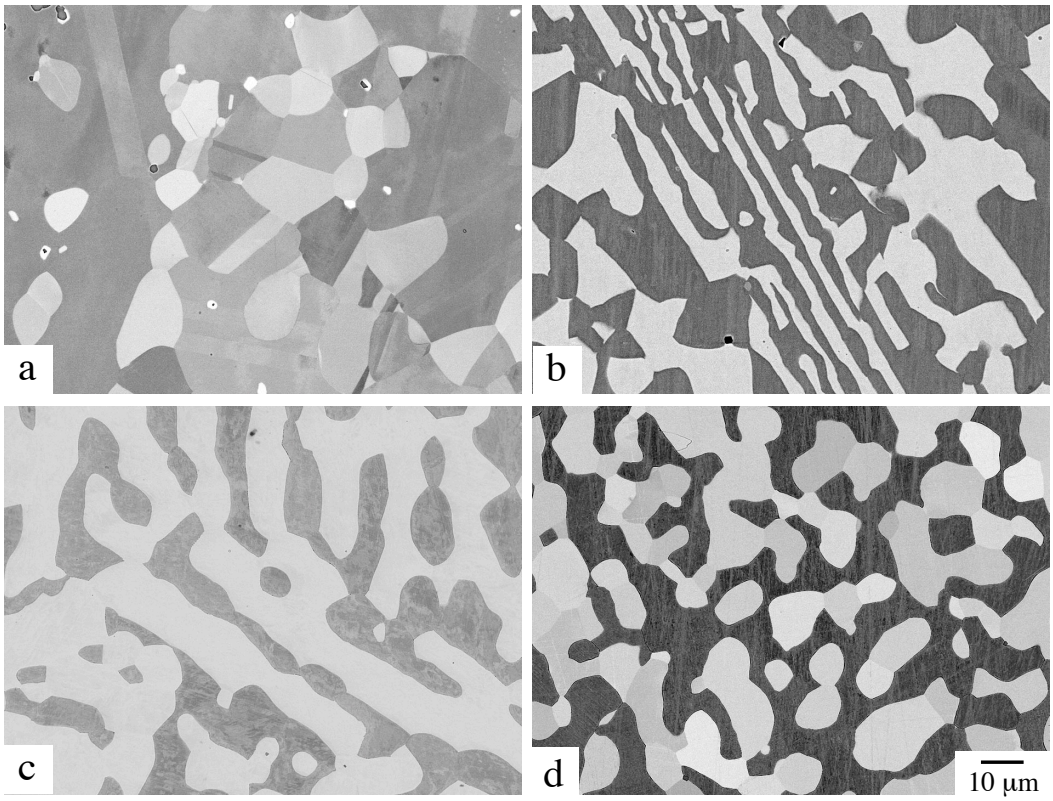

Fig. 3-3 BEIs of alloys equilibrated at 1473 K: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.

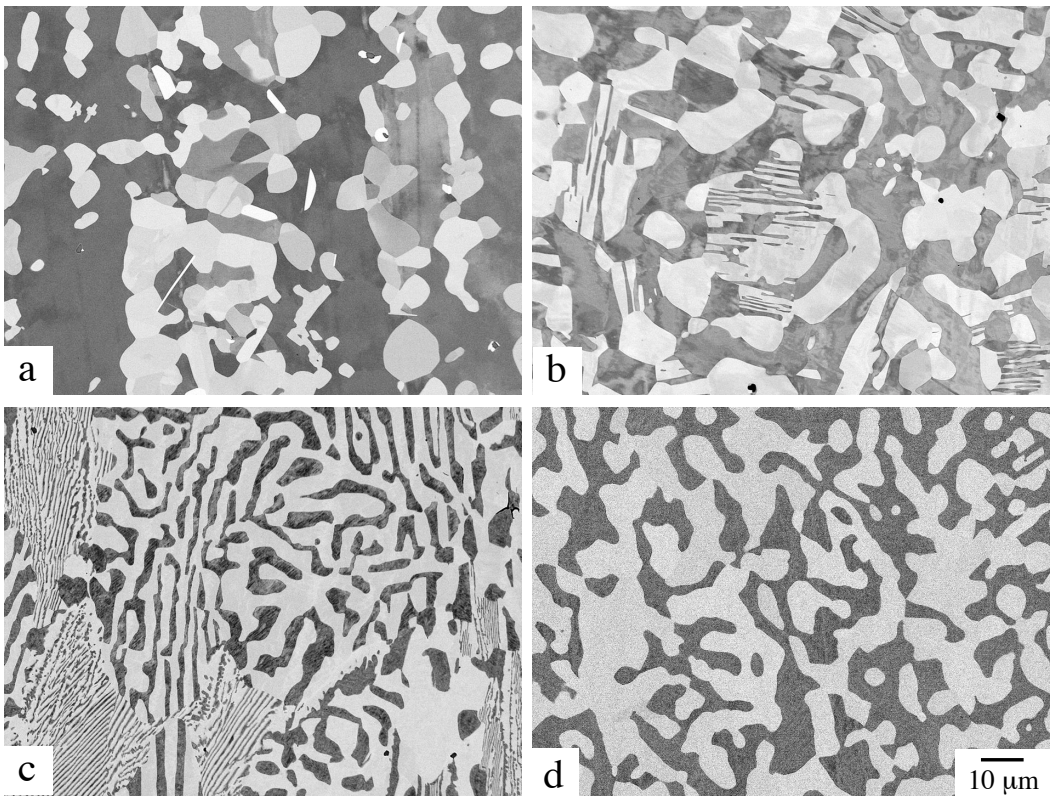

Fig. 3-3 BEIs of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) 15Nb-85Co.

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], $D0_a$（Ni_3Nb）[22], C15（Co_2Nb）[11] および C36（Co_2Nb）[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 46º付近に認められる（Fig. 3-5 (a)）．これは $D0_a$ 相の 211 ピークに由来する可能性がある．これが $D0_a$ 相の 211 ピークと仮定すると，43，45º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 40º）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+$D0_a$ 2 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 $D0_a$ 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 46º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 *mC*18 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，44ºおよび 42º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 44º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 43º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 *mC*18 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, 33ºおよび 39º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 45º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 37º, 42ºおよび 46º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-Nb２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 Co_2Nb）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)）．

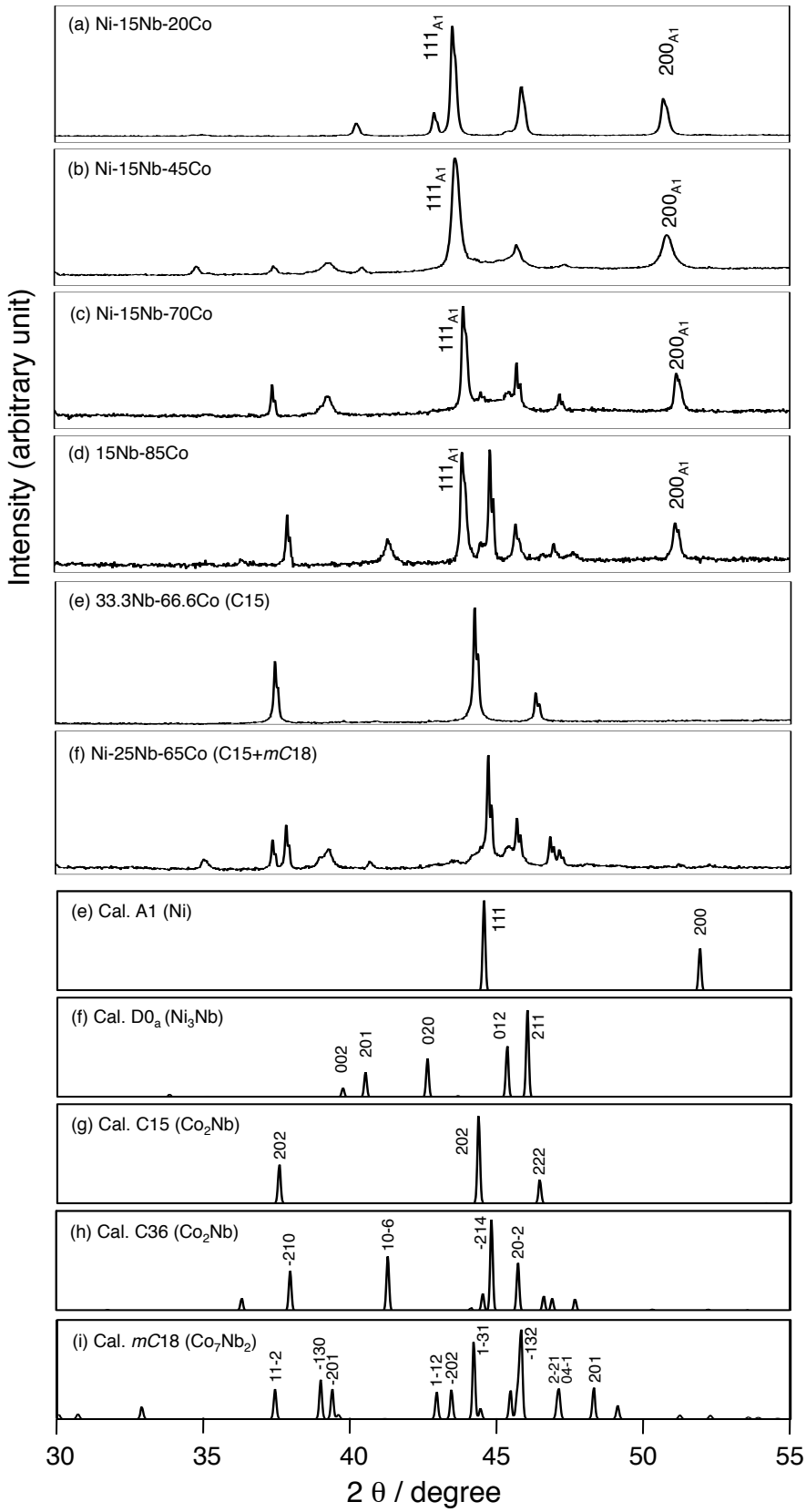

Fig. 3-5 XRD patterns of samples equilibrated at 1473 K together with calculated patterns: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) Ni-15Nb-85Co, (e) 33.3Nb-66.6Co, (f) Ni-25Nb-65Co, (g) A1 (Ni), (h) $D0_a$ (Ni_3Nb), (i) C15 (Co_2Nb), (j) C36 (Co_2Nb), (k) *mC*18 (Co_7Nb_2).

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*mC*18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 μm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*mC*18 (Co_7Nb_2)および*mC*36 (Co_7Nb_2)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*mC*18相(Co_7Nb_2)あるいは*mC*36相 (Co_7Nb_2)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 *mC*18 相（Co_7Nb_2）と推察される．

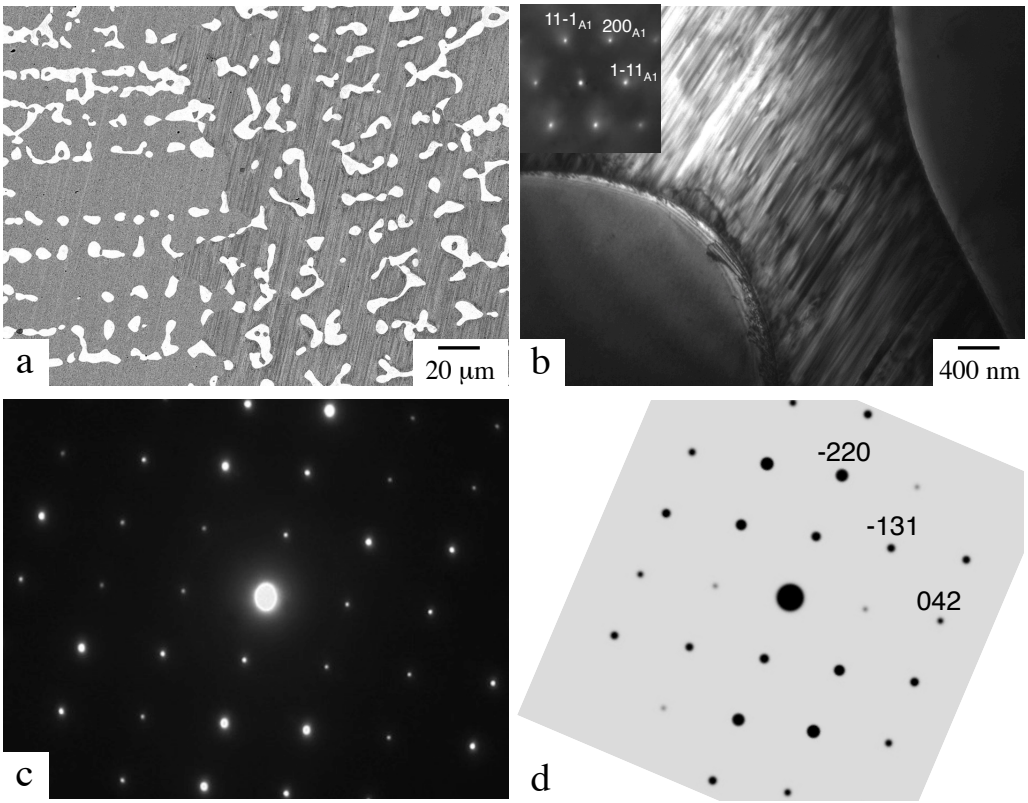

Fig. 3-6 Microstructure of 10Nb, Ni/(Ni+Co)=0.28 aged at 1473 K/10 h: (a) BEI and (b) BFI taken with g=11-1_{A1} (c) DP of *mC*18, (d) Calculated DP in *mC*18 (B=11-2).

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+$D0_a$２相域である[15]．以上から，Ni-15Nb-20Co において A1 相と $D0_a$ 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，38º，42ºおよび 45º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$D0_a$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$D0_{19}$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$D0_{19}$の計算パターンを合わせて示す．なお，$D0_{19}$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$D0_{19}$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，72º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$D0_{19}$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+$D0_a$+0_{19}３相共存領域および1373 KにおいてA1+$D0_{19}$+*mC*18 ３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)）．

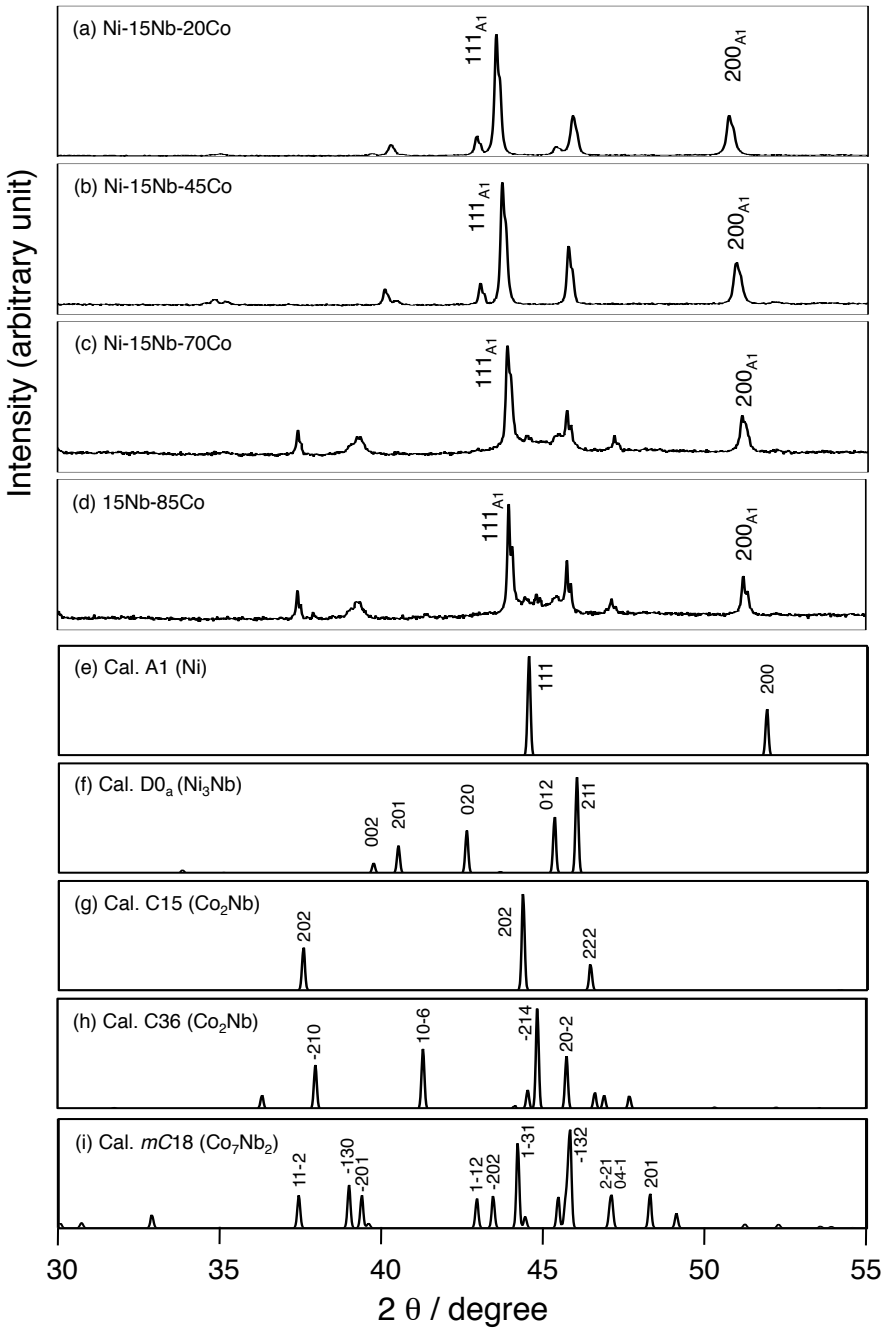

Fig. 3-7 XRD patterns of samples equilibrated at 1373 K together with calculated patterns: (a) Ni-15Nb-20Co, (b) Ni-15Nb-45Co, (c) Ni-15Nb-70Co, (d) Ni-15Nb-85Co, (e) A1 (Ni), (f) $D0_a$ (Ni_3Nb), (g) C15 (Co_2Nb), (h) C36 (Co_2Nb), (i) *mC*18 (Co_7Nb_2).

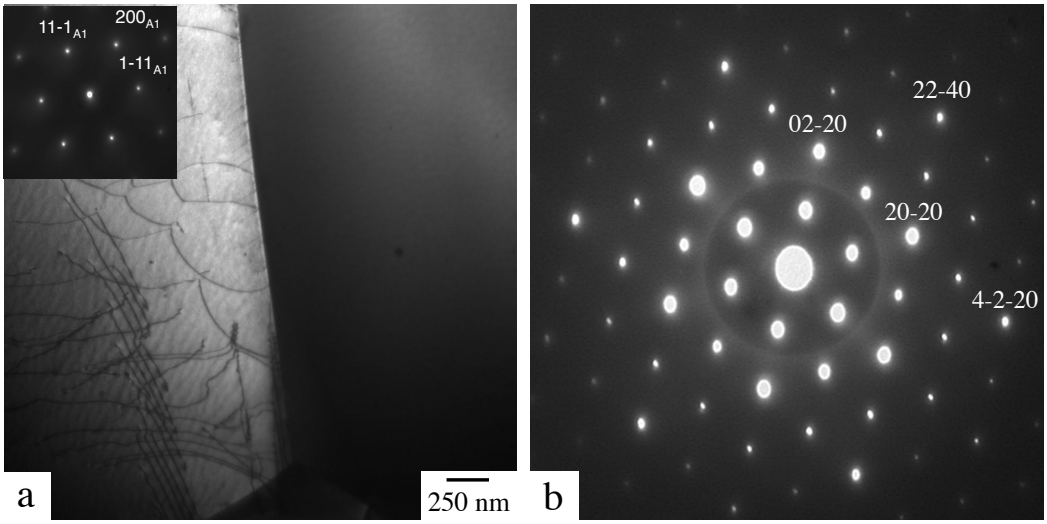

Fig. 3-8 TEM images of Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K: (a) BFI, g=1-11$_{A1}$, (b) SADP of phase in equilibrium with A1 phase.

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*mC*18, D0$_{19}$, 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$_a$, D0$_{19}$相のピークが認められる（Fig. 3-12 (c)）．*mC*18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D0$_{19}$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*mC*18, D0$_{19}$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$_{19}$, *mC*18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D0$_{19}$および*mC*18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D0$_a$, D0$_{19}$, *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D0$_a$，D0$_{19}$および*mC*18相と平衡する．A1相はC15相と平衡しない．また，A1+D0$_{19}$+D0$_a$およびA1+*mC*18+D0$_{19}$３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．

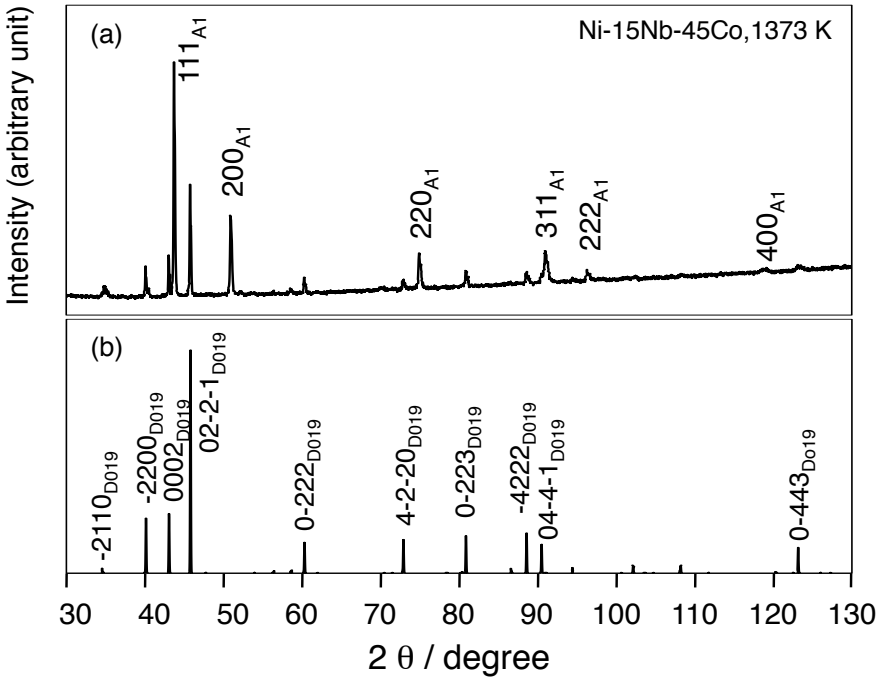

Fig. 3-9 XRD patterns: (a) Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h (b) $D0_{19}$ phase with same lattice parameter determined by TEM in Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h.

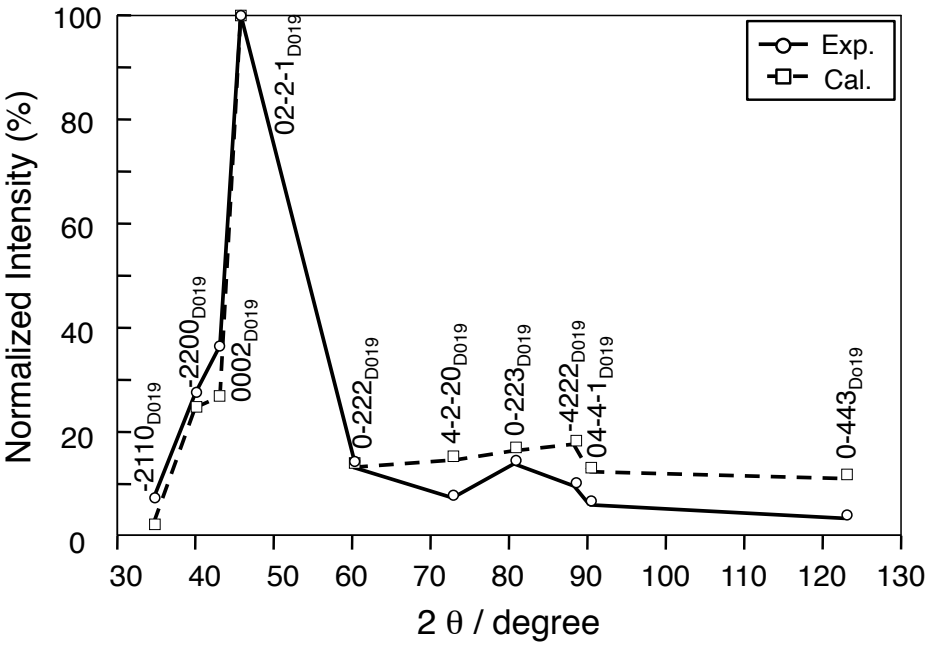

Fig. 3-10 Comparison of normalized intensity of $D0_{19}$ phase in Ni-15Nb-45Co equilibrated at 1373 K for 240 h and calculated $D0_{19}$ phase with same lattice parameter.

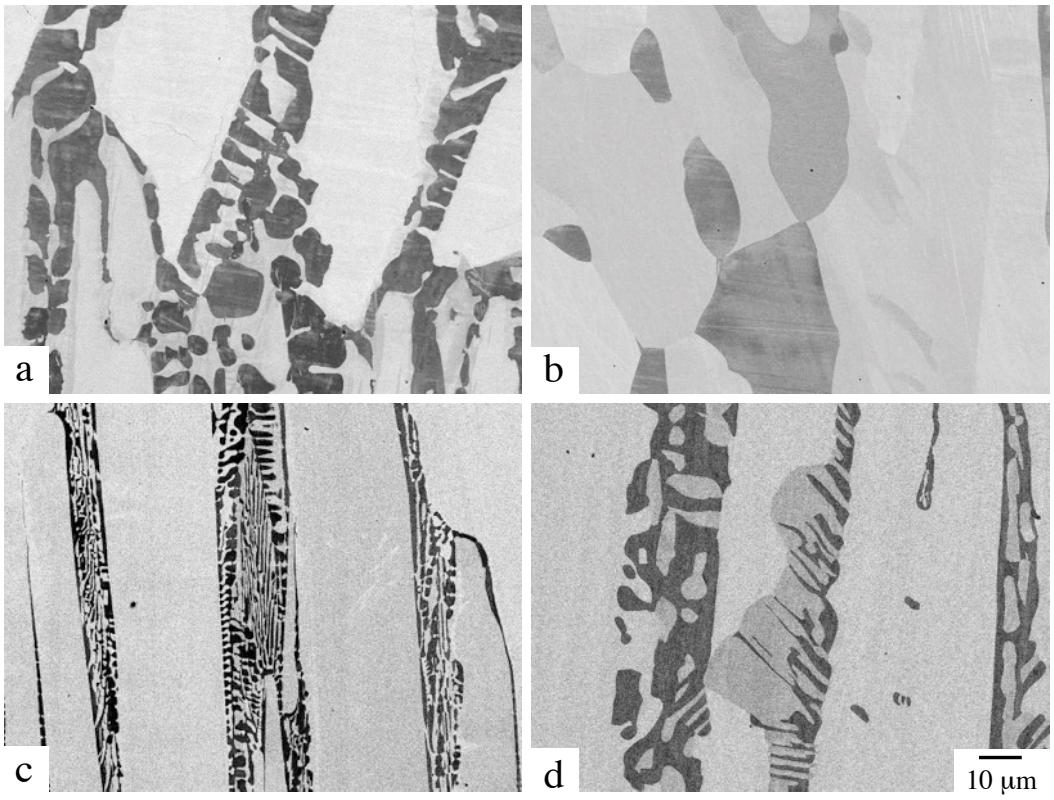

Fig. 3-11 BEIs of (a, b) Ni-20Nb-20Co, (c, d) Ni-15Nb-45Co: (a, c) as-cast, (b, d) 1473 K/240 h.

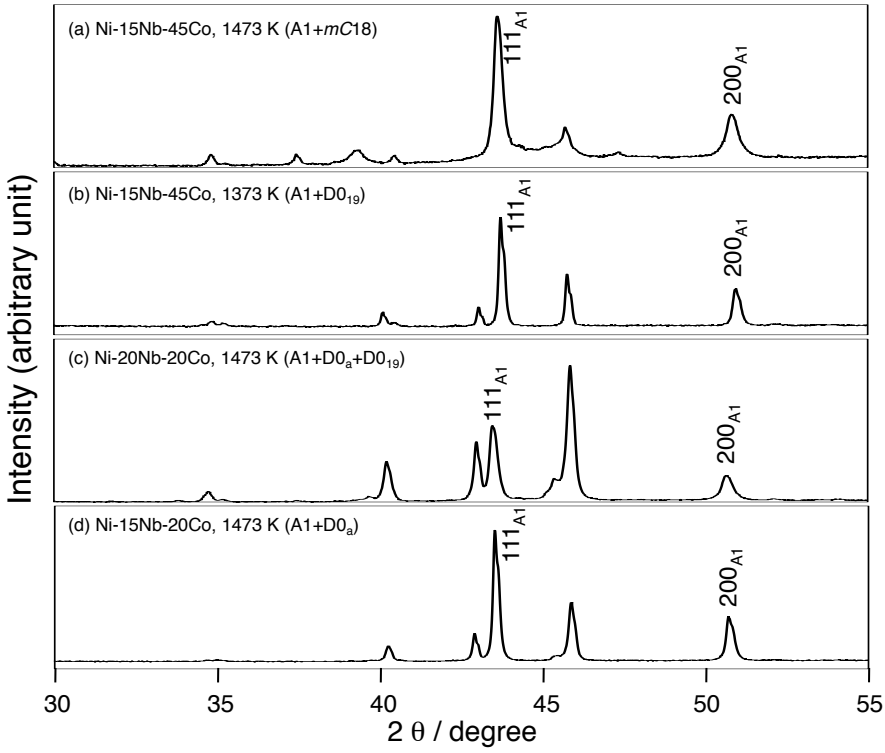

Fig. 3-12 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15.0Nb-70.0Co, (b) Ni-15.0Nb-45.0Co, (c) Ni-20.0Nb-20.0Co and (d) Ni-15Nb-20Co.

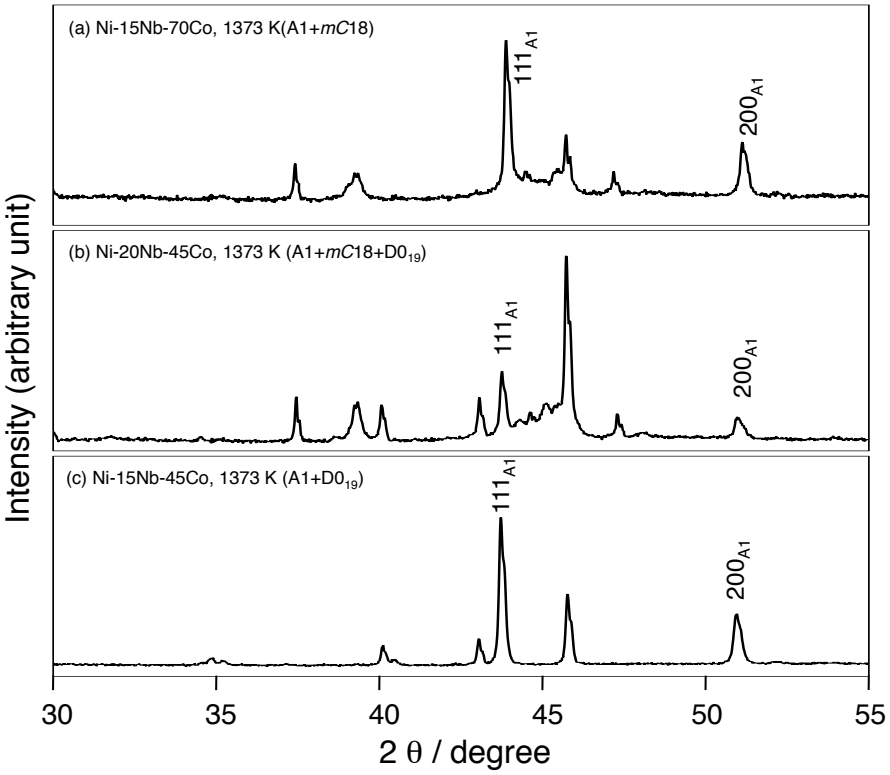

Fig. 3-13 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) 15.0Nb-70.0Co, (b) Ni-20.0Nb-45.0Co, (c) Ni-15.0Nb-45.0Co.

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

Bulk alloy Composition			Phase present	Composition (at %)			Lttice parameter (Å)		
Ni	Nb	Co		Ni	Nb	Co	a	b	c
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	A1	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		
			*mC*18	38.1	21.3	40.6	-	-	-
Bal.	15	60	A1	-	-	-	3.572		
			*mC*18	-	-	-	-	-	-
Bal.	10	65	A1	25.8	7.2	67.0	-	-	-
			*mC*18	24.0	21.2	54.8	-	-	-
Bal.	15	70	A1	15.6	6.1	78.3	3.568		
			*mC*18	14.8	21.5	63.7	-	-	-
Bal.	15	80	A1	6.0	5.5	88.5	3.561		
			*mC*18	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		
			*mC*18	12.1	22.7	65.2	-	-	-
	33.3	66.6	C15				6.781		

- : not analyzed

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

Bulk alloy Composition			Phase present	Composition (at %)			Lttice parameter (Å)		
Ni	Nb	Co		Ni	Nb	Co	a	b	c
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	-	-	-
			$D0_{19}$	37.0	23.0	40.0	5.19		4.198
Bal.	15	52.5	A1	33.9	6.5	59.6	-	-	-
			*mC*18	32.3	21.2	46.5	-	-	-
Bal.	15	60	A1	-	-	-	-	-	-
			*mC*18	-	-	-	-	-	-
Bal.	10	65	A1	25.6	5.5	68.9	3.574		
			*mC*18	25.0	21.5	53.6	-	-	-
Bal.	15	70	A1				3.568		
			*mC*18	-	-	-	-	-	-
	15	85	A1		3.9	96.1	3.565		
			*mC*18		23.9	76.1	-	-	-

- : not analyzed

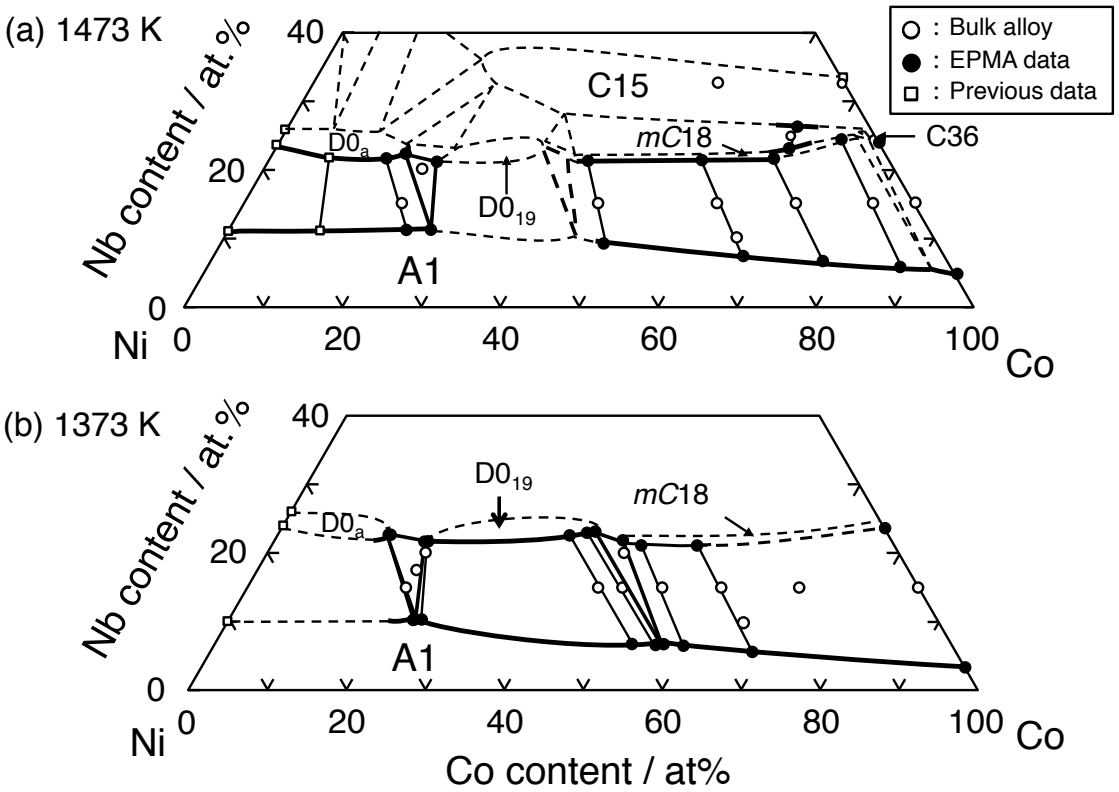

Fig. 3-14 Isothermal section of Ni-Nb-Co ternary phase diagram: (a)

3-5　考察

3-5-1　*mC*18相の相安定性

*mC*18 相の存在は, Stein らが Co-Nb２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-Nb２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-Co３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（$K_{\mathrm{Ni}}^{\mathrm{C15}/mC18}$）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-Nb２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 Co_7Nb_2 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→*mC*18 の包析反応により *mC*18 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 *mC*18 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 *mC*18 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 *mC*18 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, *mC*18 相の Nb 濃度も比較的低い．したがって，*mC*18 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 *mC*18 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-Co３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 $D0_a$，$D0_{19}$，*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 $D0_{19}$ 相を安定化する．1373 K

になると, A1 相は, 高 Ni 側から $D0_a$, $D0_{19}$ および *mC*18 相と平衡する. したがって, A1+$D0_{19}$+$D0_a$ および A1+*mC*18+$D0_{19}$ 3 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/$D0_a$ 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-Nb 2 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+$D0_{19}$+$D0_a$ および A1+*mC*18+$D0_{19}$ 3 相共存領域の存在を指摘した報告はない．特に $D0_{19}$ 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，$D0_{19}$および*mC*18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-Co 3 元系の 1373, 1473 K における A1/TCP/GCP 3 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．

1. 1473 K において A1 相は $D0_a$（Ni_3Nb），$D0_{19}$（$(Co, Ni)_3Nb$），*mC*18（Co_7Nb_2）および C36（Co_2Nb）と平衡し，A1+$D0_{19}$+$D0_a$，A1+*mC* 18+$D0_{19}$ および A1+*mC* 18+C36 3 相共存領域を形成する．
2. Ni は C15 及び C36 相に対し *mC*18 相を安定化し，Ni-Nb-Co 3 元系において *mC*18 相は 1473 K 以上においても安定相として存在する．
3. A1+*mC*18+$D0_{19}$ 3 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 (Co_2Nb)/ $D0_a$ (Ni_3Nb) 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*mC*18相（Co_7Nb_2）と平衡すること，本三元系において*mC*18相と$D0_a$相は平衡せず，A1/ *mC*18/$D0_{19}$ ３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+*mC*18２相域を用いて，*mC*18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-Co３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+mC18２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，2.67×10^{-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

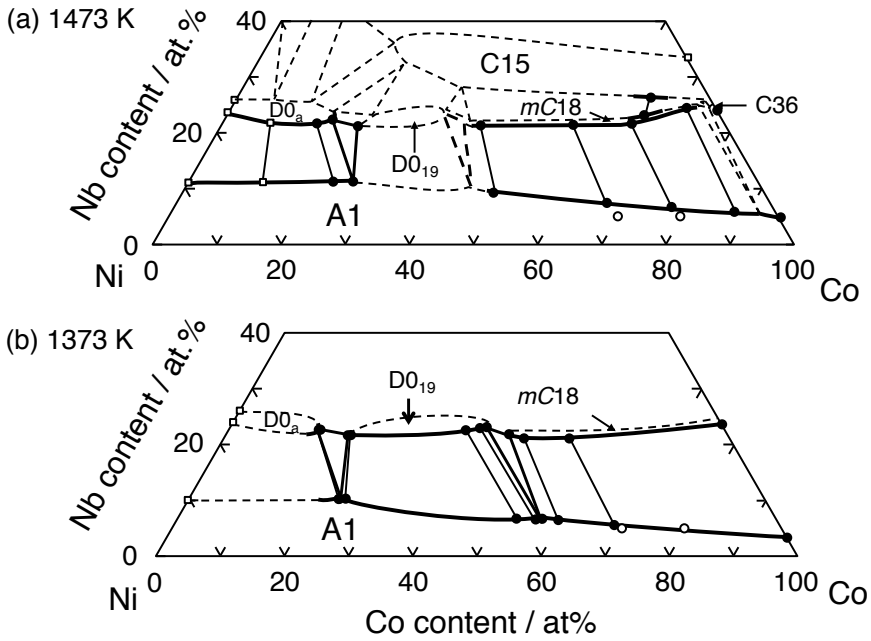

Fig. 4-1 Nominal composition of alloy studied on isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1473 and 1373 K [1~3].

（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 $D0_a$ 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（$\bar{\rho}$）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：

$$\bar{\rho}(\%) = \frac{\sum_i \sum_k l_{ik}}{\sum_i L_i} \times 100 \tag{4-2}$$

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　*mC*18 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)）．

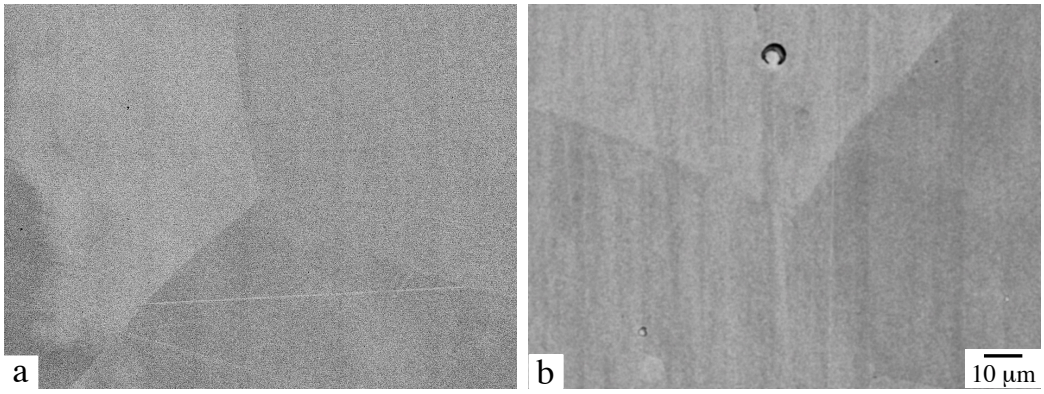

Fig. 4-2 BEIs of solution treated samples: (a) Ni-5Nb-70 Co, (b) Ni-5Nb-70Co.

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*mC*18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*mC*18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*mC*18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*mC*18相が認められる（Fig. 4-3 (d)）．

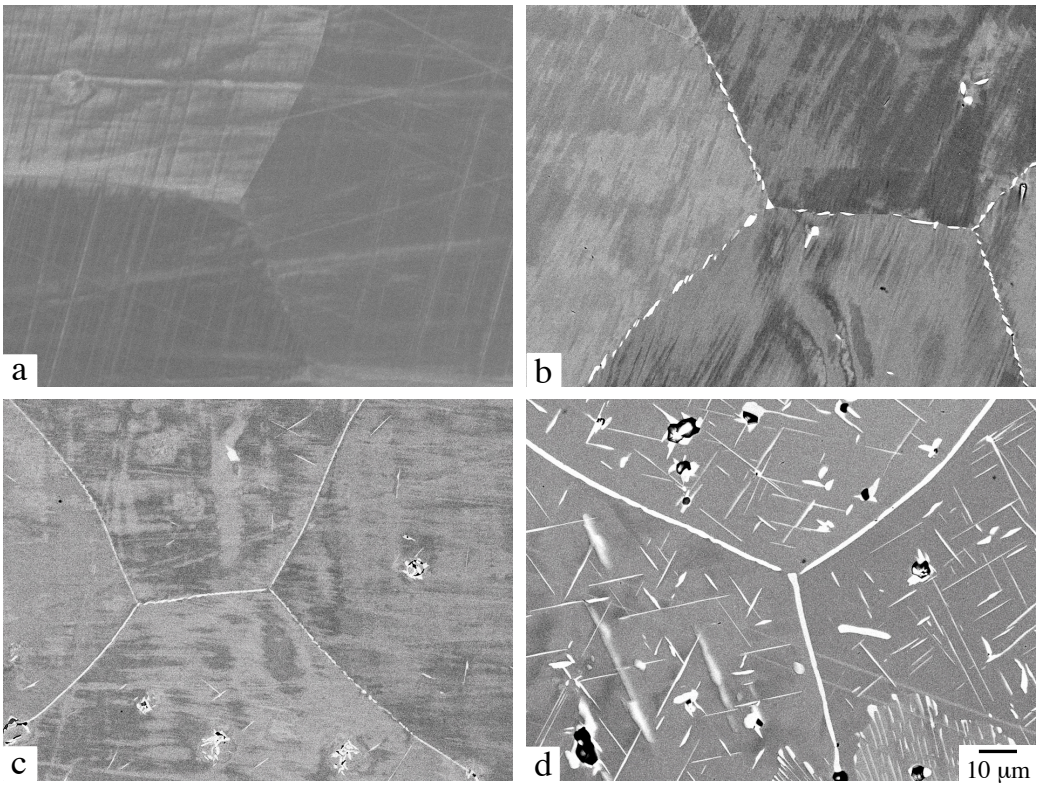

Fig. 4-3 BEIs of Ni-5Nb-70Co solution treated, followed by aging: (a) 1373 K/10 h, (b) 1323 K/10 h, (c) 1273 K/1 h and (d) 1273 K/100 h.

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*mC*18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*mC*18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*mC*18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*mC*18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*mC*18相に完全に被覆されている（Fig. 4-4 (c)）．一方，1173 Kになると，*mC*18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*mC*18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．1 h時効すると粒界は約1 μmのfilm状の*mC*18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．

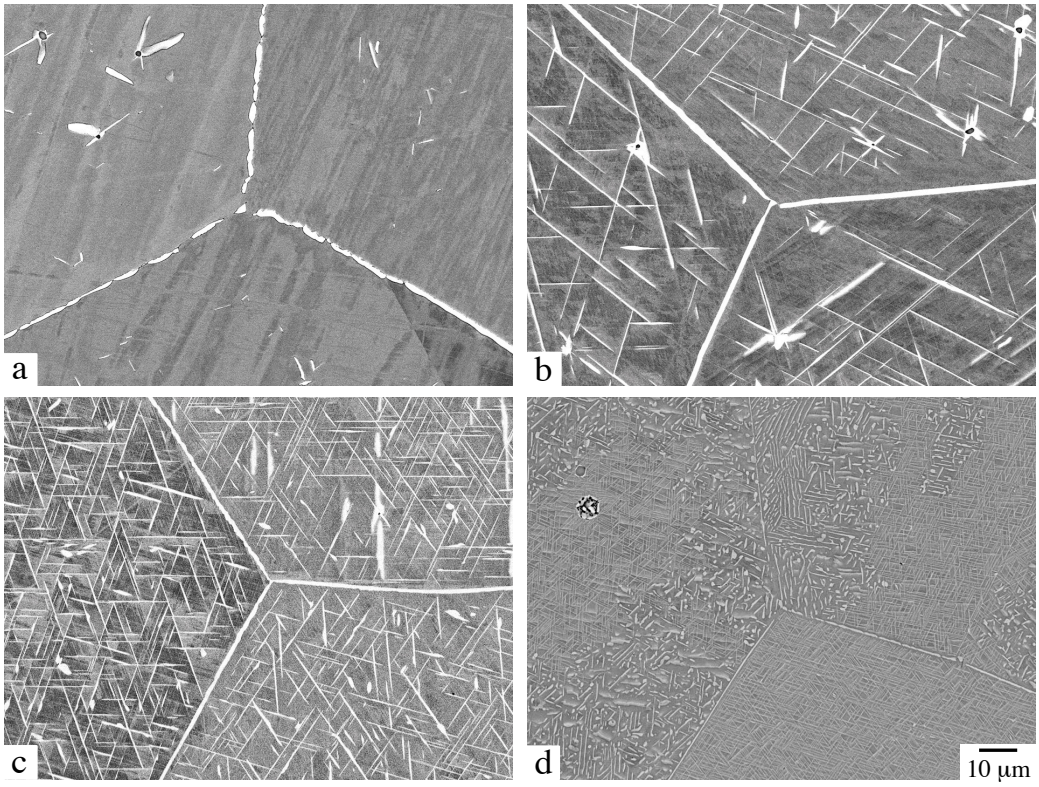

Fig. 4-4 BEIs of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by aging: (a) 1373 K/10 h, (b) 1323 K/10 h, (c) 1273 K/10 h and (d) 1173 K/100 h.

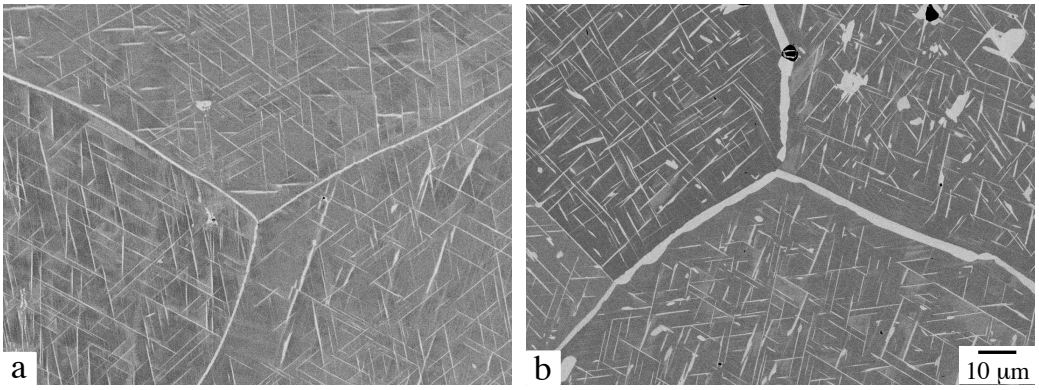

Fig. 4-5 BEIs of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by aging at 1273 K for : (a) 1 h, (b) 1000 h

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)）．

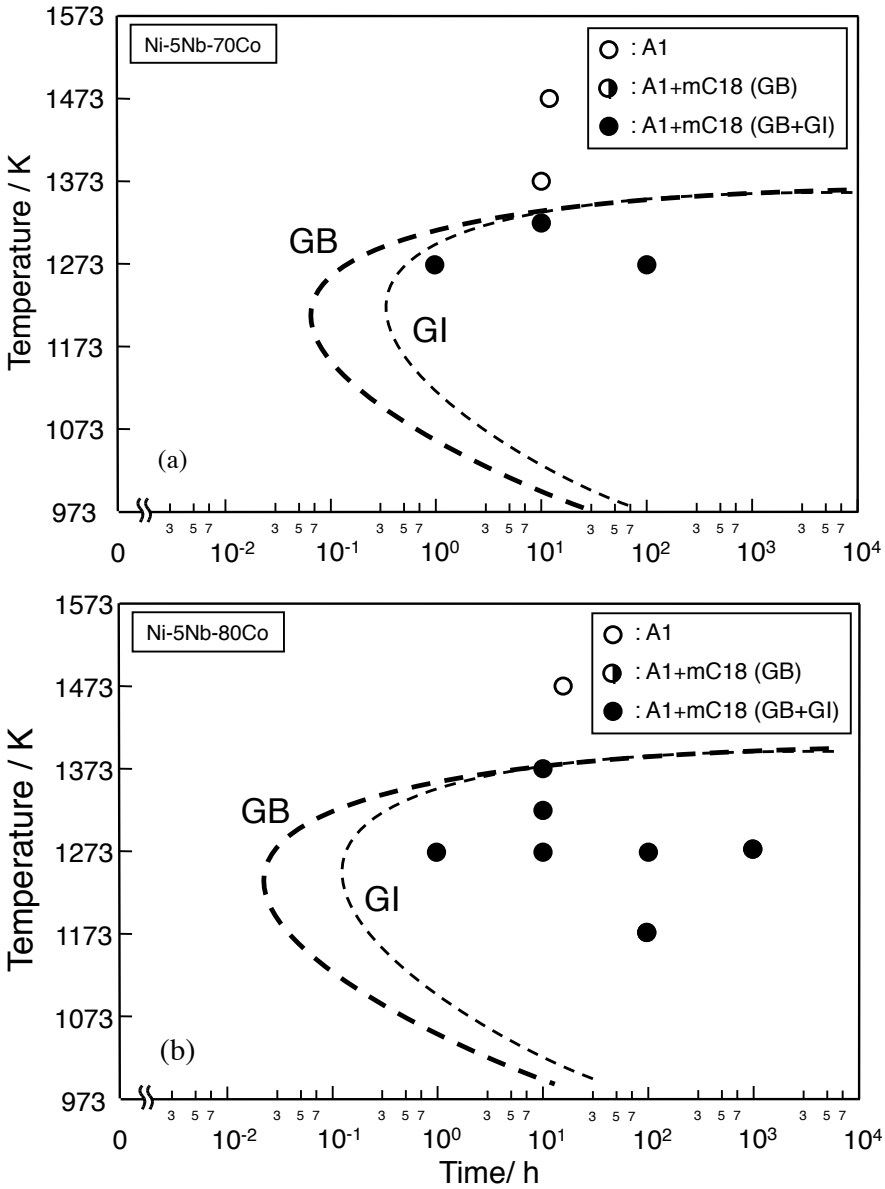

Fig. 4-6 TTP diagram for precipitation of *mC*18 phase in: (a) Ni-5Nb-70Co, (b) Ni-5Nb-80Co.

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$\bar{\rho}$の変化を示す．またTable 4-2にρの値のまとめを示す．$\bar{\rho}$は*mC*18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 *mC*18 phase at 1073 K in Ni-5Nb-80Co.

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

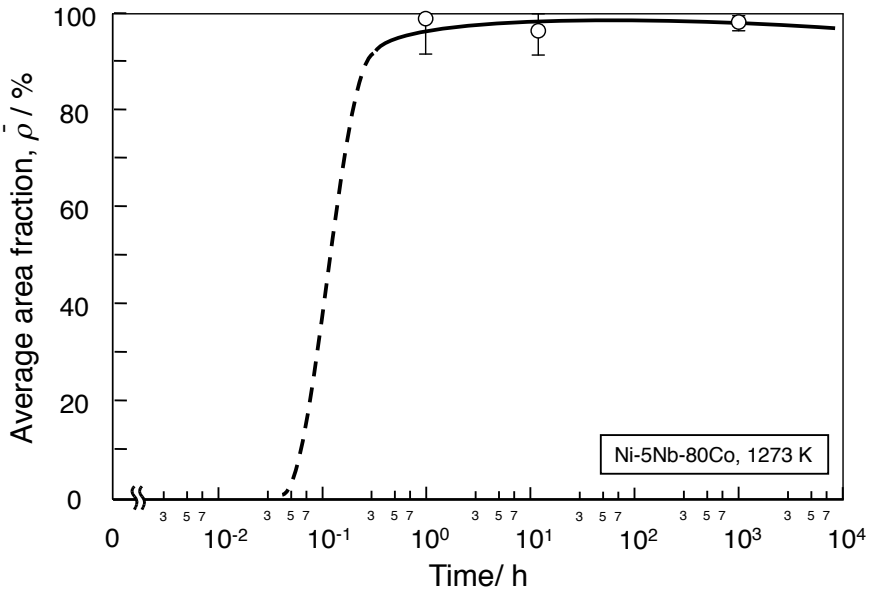

Fig. 4-7 Change in average area fraction on grain boundary with aging at 1273 K in Ni-5Nb-80Co.

4-4 考察

4-4-1　*mC*18 相と $D0_a$ 相の粒界析出挙動の比較

*mC*18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，*mC*18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，*mC*18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，*mC*18相および$D0_a$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．

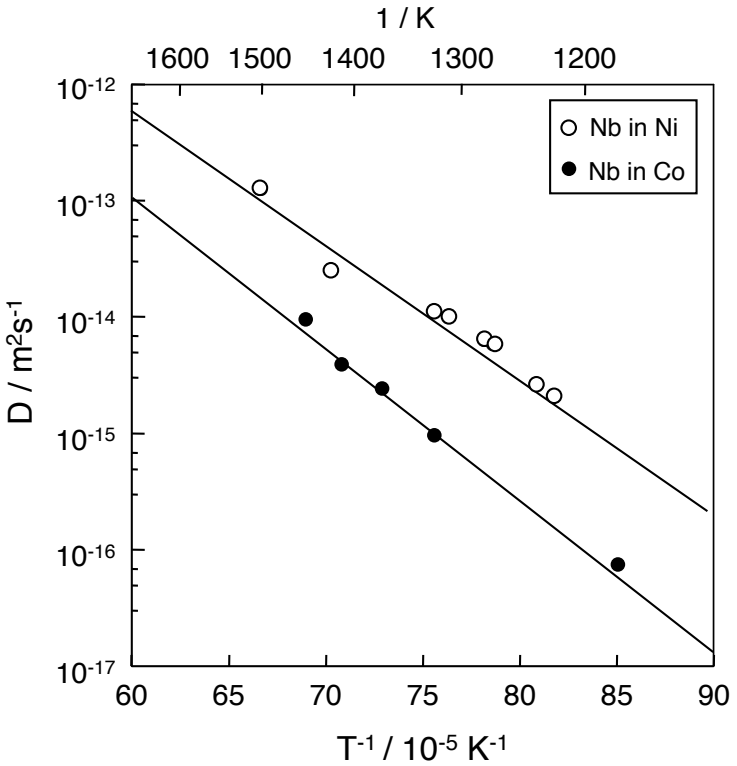

Fig. 4-8 Temperature dependence of diffusion coefficient of Nb in Ni and Co.

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

*mC*18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*mC*18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*mC*18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*mC*18 (Co_7Nb_2) 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*mC*18相によるスポットが認められる（Fig. 4-9 (a, b)）．A1相と*mC*18相には$\{111\}_{A1}//(001)_{mC18}$，$<1\text{-}10>_{A1}//[010]_{mC18}$の結晶学的方位関係がある．粒内の*mC*18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．粒界の*mC*18相のDPは，一方のバリアントと完全に一致する（Fig. 4-9 (c, d)）．したがって，粒界と粒内の*mC*18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*mC*18相は$\{111\}_{A1}$を晶癖面とするのに対し，粒界の*mC*18相はしない．そこで，$D0_a$相と*mC*18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．*mC*18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]：

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

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

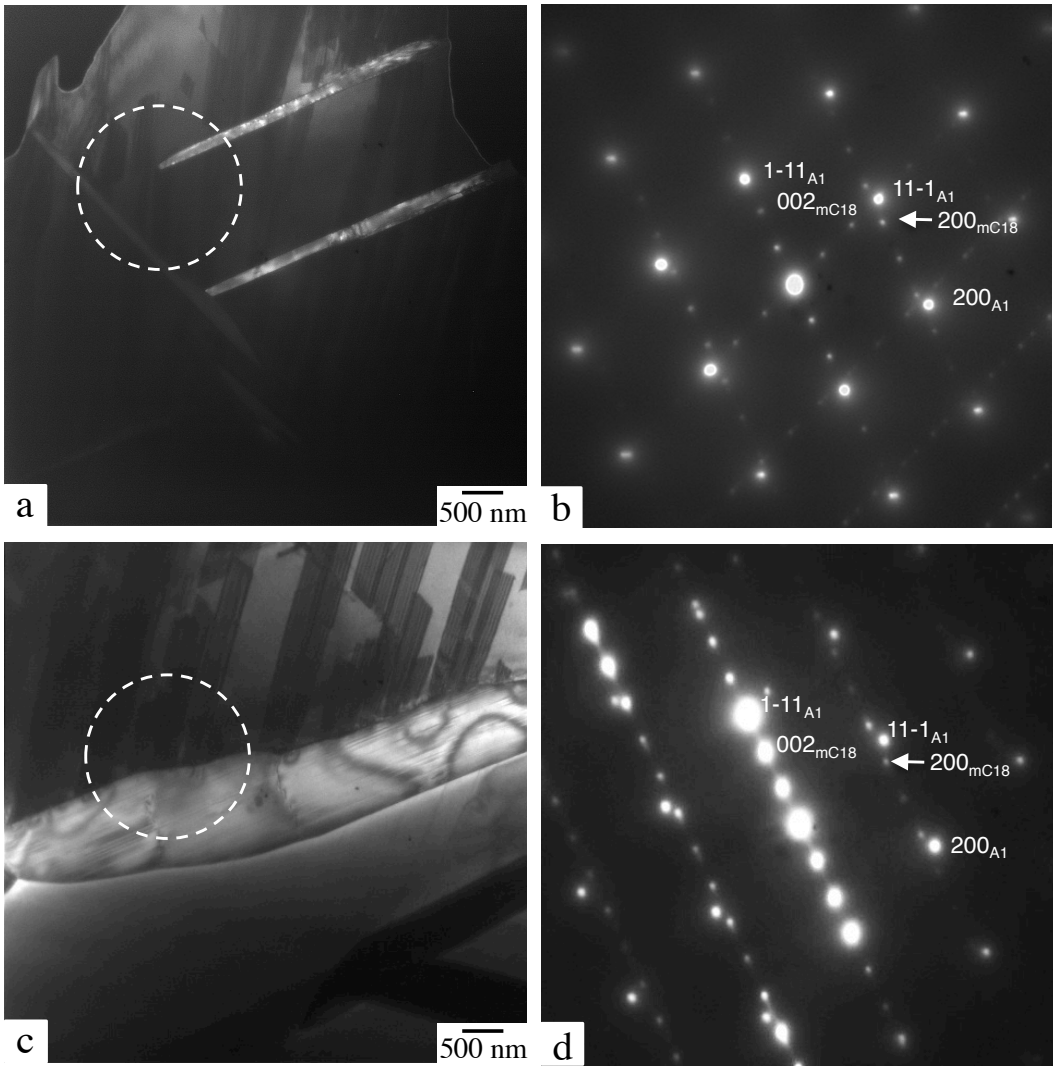

Fig. 4-9 TEM images of Ni-5Nb-80Co solution treated, followed by 1273 K/100 h: (a) DFI taken with g= 001_{mC18}, (b) SADP taken from area shown with broken lines in (a), (c) BFI taken with B= 110_{A1} and (d) SADP taken from area shown with broken lines in (c).

Table 4-2 Measured lattice parameter from diffraction pattern of *mC*18 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．*mC*18相の100方向とA1相の11-2方向および$D0_a$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：

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

$$\delta_{<100>_{D0a}//<1-10>_{A1}} = \frac{d_{100}^{D0_a} - d_{1-10}^{A1}}{d_{1-10}^{A1}} \times 100 \tag{4-4}$$

計算に用いた*mC*18および$D0_a$相の格子定数の値を以下に示す：

*mC*18: 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，*mC*18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*mC*18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+*mC*18２相域を用いて，*mC*18相の核生成成長挙動を調べ，以下の知見を得た

- *mC*18相は粒界に優先的に核生成する．
- *mC*18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．
- *mC*18相が晶癖面に沿った成長をしないのは*mC*18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*mC*18相のみが析出するモデル合金を選定し，*mC*18相の粒界析出挙動を調べた．その結果，*mC*18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（$\{111\}_{A1}//(001)_{mC18}$, $<1\bar{1}0>_{A1}//[010]_{mC18}$）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*mC*18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，*mC*18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-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，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-Co３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+*mC*18+$D0_{19}$３相共存領域は温度の低下に伴い，低Ni側にシフトする（Fig. 5-1 (a)）．これから1073 KにおけるA1+*mC*18+$D0_{19}$３相共存領域の位置を予想した（Fig. 5-1 (b)）．供試合金組成は，1473 KにおいてA1単相となり，1273 Kにおいて$D0_{19}$相と*mC*18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，2.67×10^{-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 $D0_{19}$相および*mC*18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，

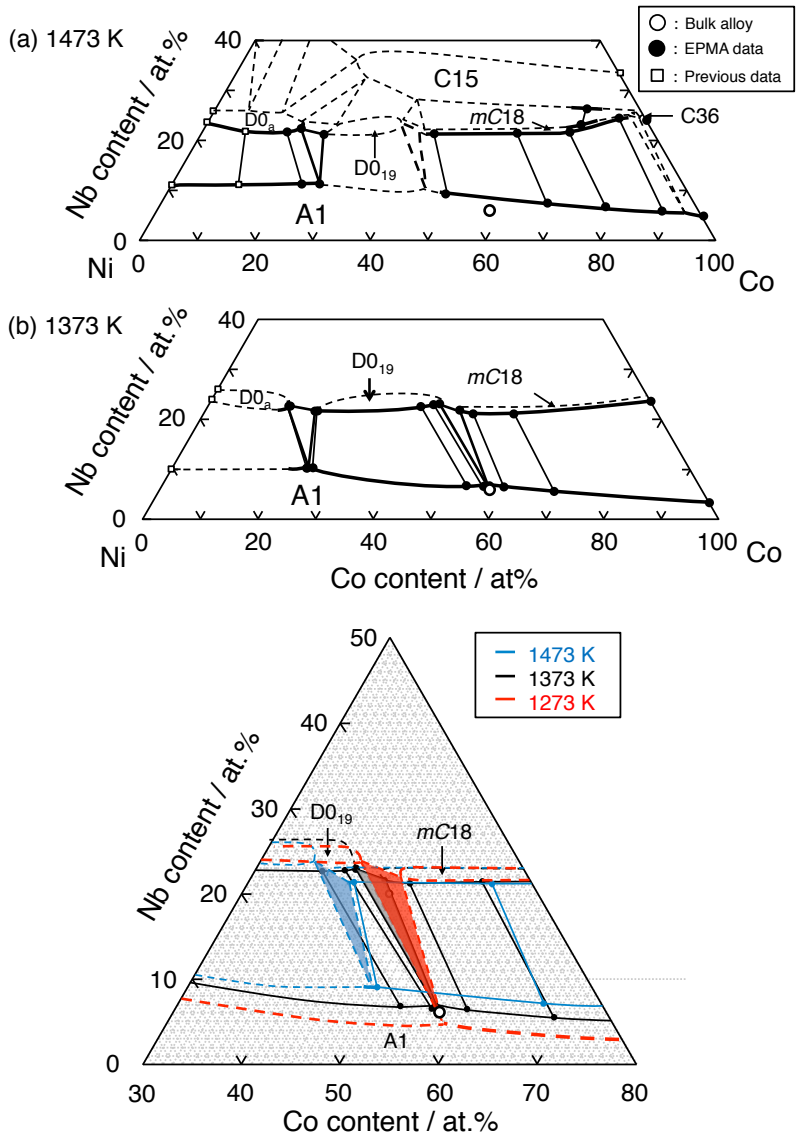

Fig. 5-1 Nominal composition of alloy studied on isothermal section of Ni-Nb-Co ternary system at 1473, 1373 and 1273 K [3~5].

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．*mC*18相およびも$D0_{19}$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，*mC*18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$D0_{19}$相であり，粒界や旧粒界に析出する粒状の析出物は*mC*18相と考えられる．ま

た，*mC*18相と$D0_{19}$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 μmのfilm状および粒状の*mC*18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$D0_{19}$相が析出している（Fig. 5-2 (c)）．その部分の粒界被覆率は*mC*18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，*mC*18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$D0_{19}$相も認められる．したがって，*mC*18相が析出する粒界被覆率は高いものの，$D0_{19}$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+ *mC*18+ $D0_{19}$ 3相共存領域に存在する．また，*mC*18相および$D0_{19}$相の核生成はほぼ同時に粒界において生じ，$D0_{19}$相は不連続析出や粒界から粒内への成長が生じる，一方，*mC*18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．

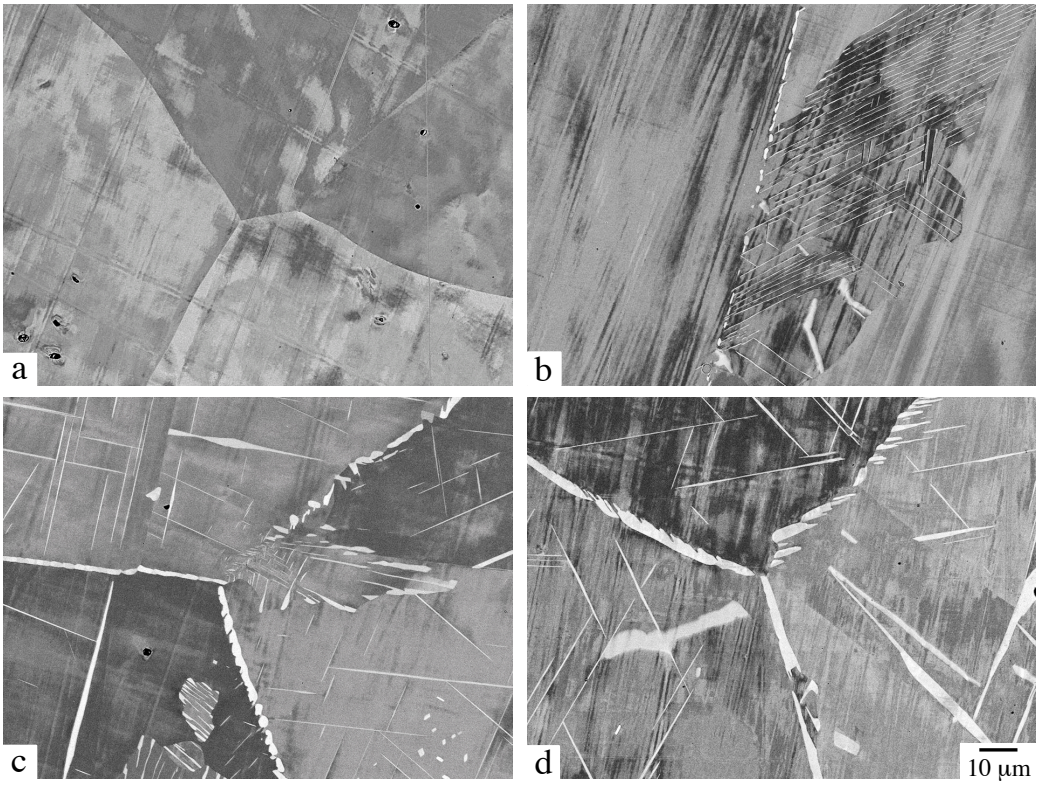

Fig. 5-2 BEIs of Ni-6Nb-57Co solution treated, followed by aging at 1273 K: (b) 1 h, (c) 12 h and (d) 500 h.

5-4　考察

5-4-1 A1+TCP（*mC*18）+GCP（$D0_{19}$）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（$D0_{19}$）３相共存領域に存在する．

また，$D0_{19}$相および*mC*18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，$D0_{19}$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，*mC*18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$D0_{19}$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 $D0_{19}$相と*mC*18相の析出のためのNbの過飽和度および$D0_{19}$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/$D0_{19}$相界面におけるA1相中の$D0_{19}$相と*mC*18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-Co 3 元系の1373 K等温断面図も示す．合金組成における$D0_{19}$相と*mC*18相の

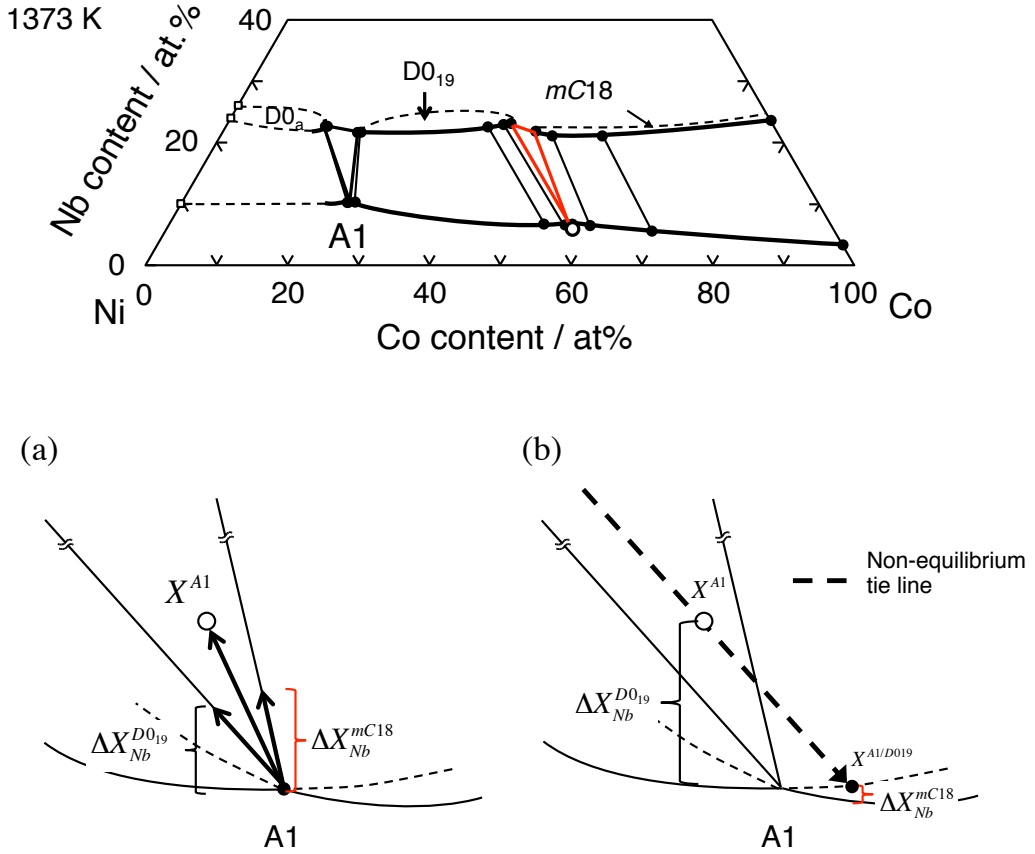

Fig. 5-3 Schematic illustrations showing: (a) supersaturation of Nb for precipitation of *mC*18 and $D0_{19}$ phases in A1 phase with bulk composition based on terminal composition, (b) supersaturation of Nb for precipitation of *mC*18 and $D0_{19}$ phases in A1 phase with composition at A1/$D0_{19}$ 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$D0_{19}$相のタイラインおよびA1相と*mC*18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，*mC*18相が先に核生成した部分と$D0_{19}$相が先に核生成した部分が存在する．

$D0_{19}$相が先に核生成した場合を考える．この際に，平衡組成の$D0_{19}$相が核生成し，局所平衡が成り立つと仮定する．A1/$D0_{19}$相界面におけるA1相の組成は，合金組成と$D0_{19}$相のターミナル組成を通る非平衡タイラインとA1/$D0_{19}$相境界線の延長の交点となる．この組成はA1+*mC*18２相域である．この組成における*mC*18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*mC*18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，$D0_{19}$相が析出した粒界において粒界被覆率が低下するのは，$D0_{19}$相の析出により，*mC*18相析出のためのNbの過飽和度が減少し，$D0_{19}$相近傍における*mC*18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$D0_{19}$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，$D0_{19}$相は不連続析出や粒界から粒内への成長が生じる，一方，*mC*18相は粒界上で核生成・成長する．
- *mC*18相および$D0_{19}$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+*mC*18+$D0_{19}$ 3相共存領域を用いて，$D0_{19}$相および*mC*18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，$D0_{19}$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，*mC*18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，$D0_{19}$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*mC*18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-M 3元系において，Ni-M 2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-Cr 3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（α_2-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+$D0_a$ (Ni_3Nb)+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-Cr 3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/$D0_a$相間の相平衡を調べるため，後者はA2相および$D0_a$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

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_A^{UNK}）に対する標準試料（STD）のX線強度（I_A^{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_A^{UNK}は以下の式で表される

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

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_β線の除去のためK_β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 (Kα1, 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-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)）．

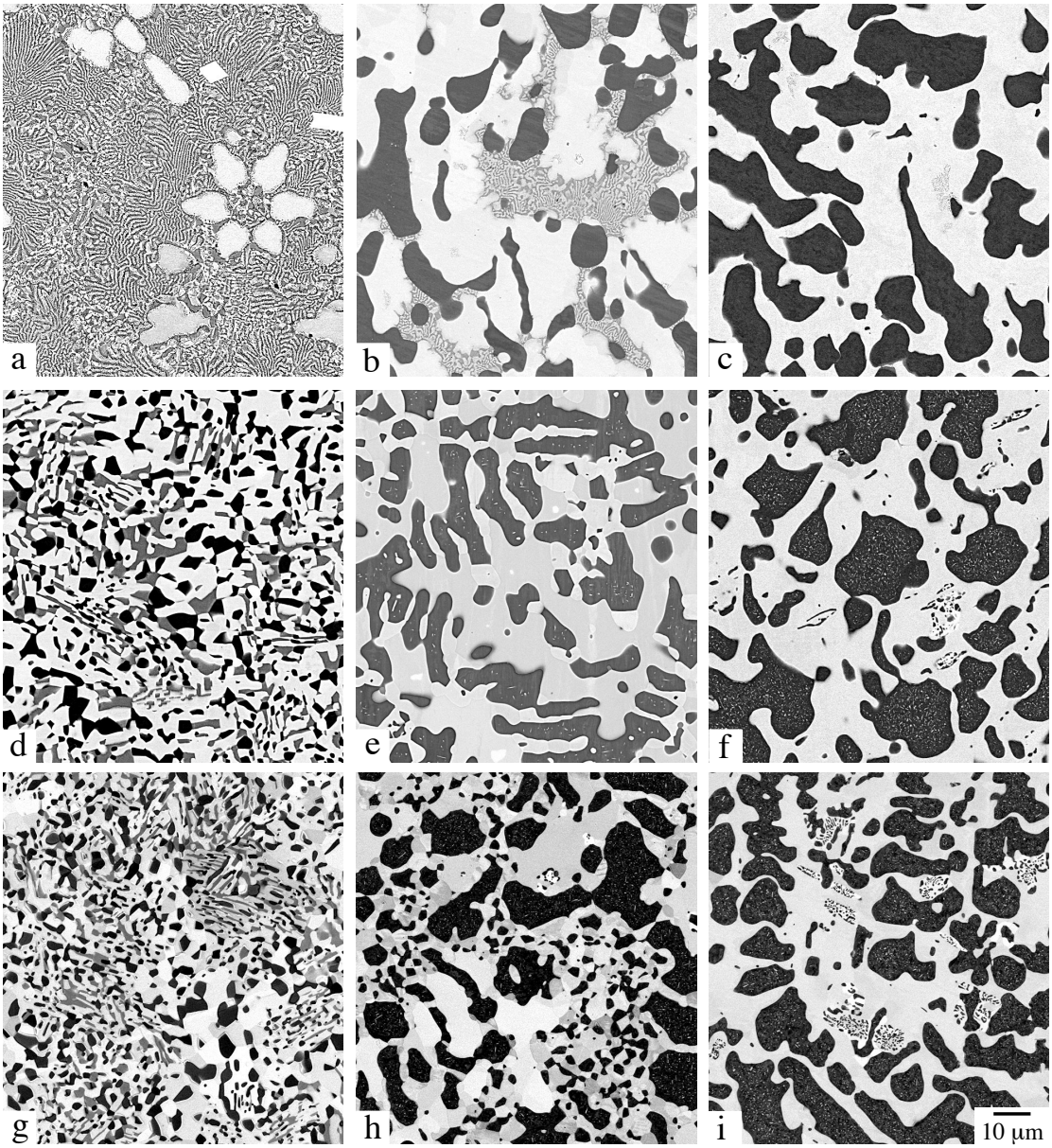

Fig. 6-1 BEIs of (a-c) as-cast, (d-f) alloys equilibrated at 1373 K and (g-i) alloys equilibrated at 1473 K: (a, d, g) Ni-15Nb-30Cr, (b, e, h) Ni-15Nb-50Cr, (c, f, i) Ni-15Nb-70Cr.

（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], $D0_a$ (Ni_3Nb) [10], C14 (Cr_2Nb) [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], $D0_a$ (Ni_3Nb) [10], C14 (Cr_2Nb) [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+$D0_a$の３相，Ni-15Nb-50CoにはA2+C14+$D0_a$の３相，Ni-15Nb-70CoにはA2+C14の２相が認められた．

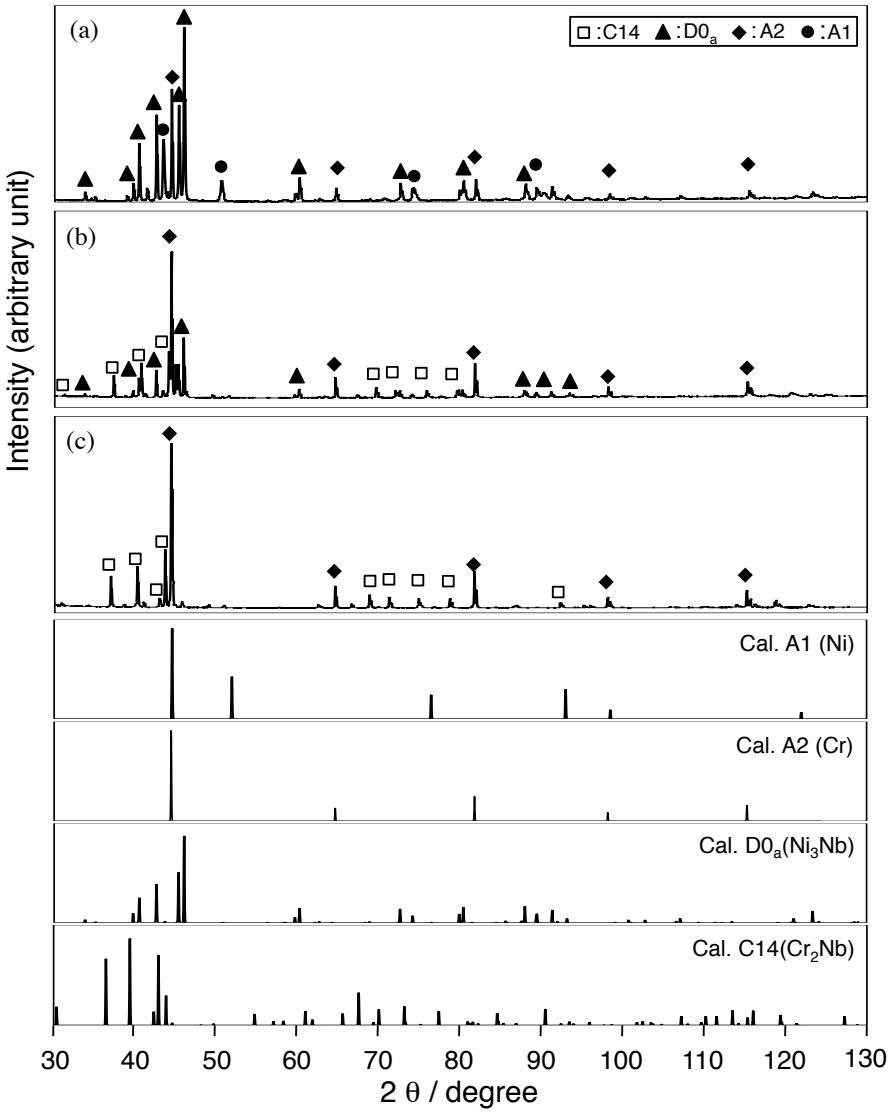

Fig. 6-2 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1373 K: (a) Ni-15Nb-30Cr, (b) Ni-15Nb-50Cr, (c) Ni-15Nb-70Cr.

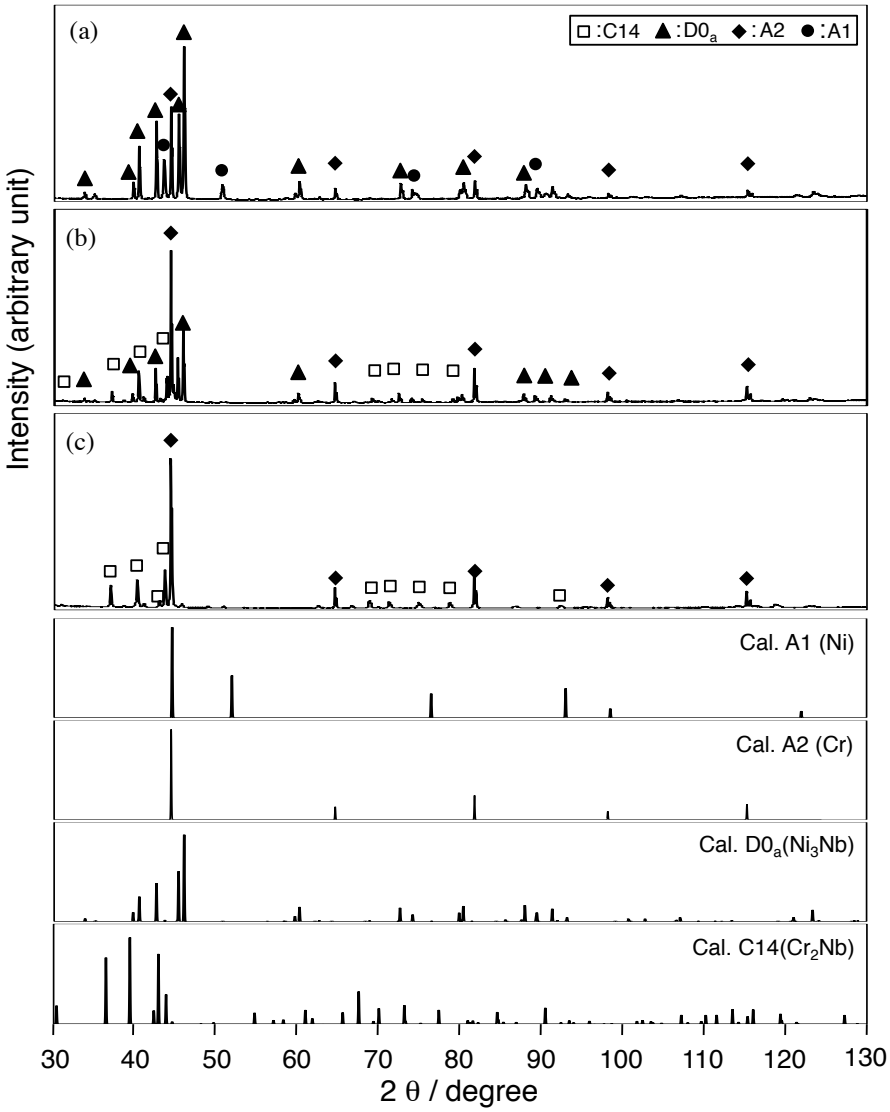

Fig. 6-3 Powder XRD patterns of alloys equilibrated at 1273 K: (a) Ni-15Nb-30Cr, (b) Ni-15Nb-50Cr, (c) Ni-15Nb-70Cr.

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 %)			Phase present	Lattice parameter (Å)					
				1373 K			1273 K		
Ni	Nb	Cr		a	b	c	a	b	c
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-Cr３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-Cr３元系等温断面図をFig. 6-4に，1373 K, 1273 KにおけるNi-Nb-Cr３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+$D0_a$三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 % ($D0_a$)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+$D0_a$三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 % ($D0_a$)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_a$３相共存領域に存在する（Fig. 6-4 (b)）．状態図から算出される平衡体積率はそれぞれ11.3% (A1), 24.2 % (A2), 63.5 % ($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_a$３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_a$３相共存領域は両温度においてほぼ実験結果と一致する．一方で，A2+C14+$D0_a$３相共存領域はC14相のターミナル組成が大きく異なる．

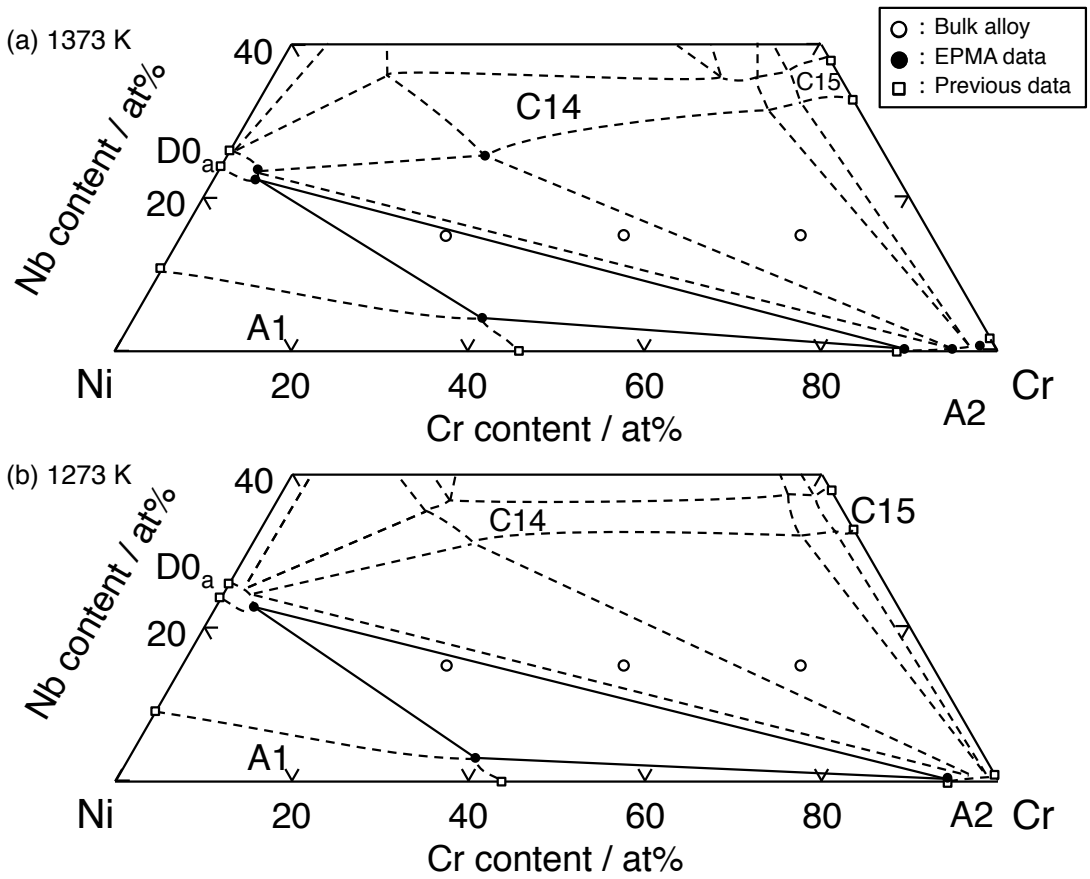

Fig. 6-4 Isothermal section of Ni-Nb-Cr ternary system: (a) 1373 K, (b) 1273 K.

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

Bulk alloy Composition			Phase present	Composition (at %)					
				1373 K			1273 K		
Ni	Nb	Cr		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			

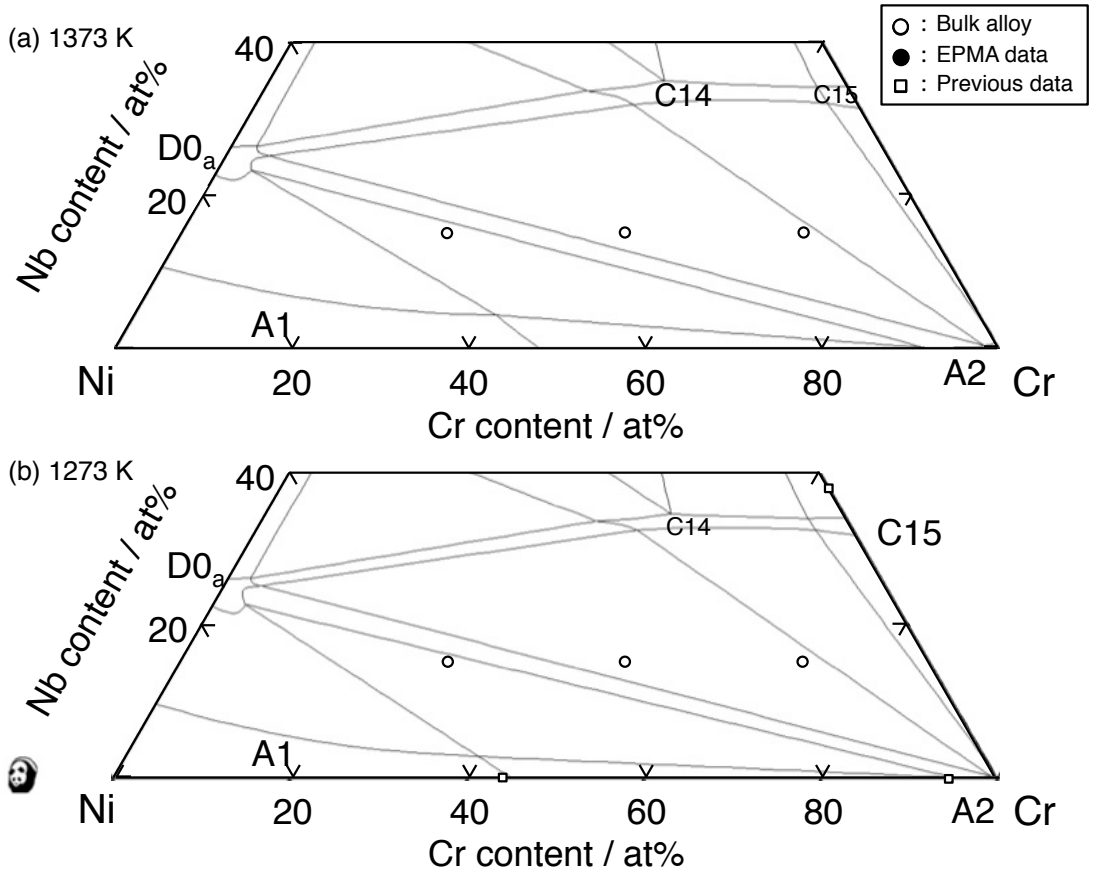

Fig. 6-5 Calculated isothermal section of Ni-Nb-Cr ternary system: (a) 1373 K, (b) 1273 K.

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

Bulk alloy Composition			Phase present	Composition (at %)					
				1373 K			1273 K		
Ni	Nb	Cr		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			

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ΔX_{D0a} = 0.7 %，ΔX_{A2} = 0.35 %, Ni-4.0Nb-39.0CrにおいてΔX_{D0a} = 1.4 %, ΔX_{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

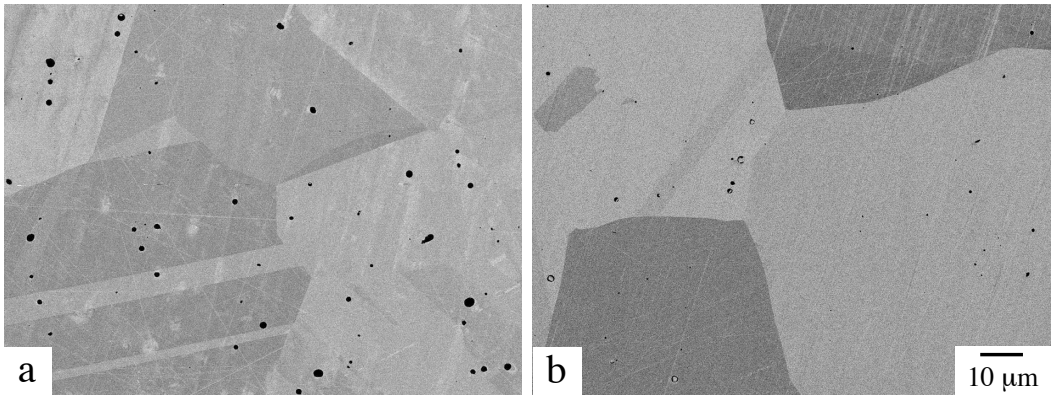

Fig. 6-6 BEIs of solution treated samples: (a) Ni-3.3Nb-39.4 Cr, (b) Ni-4.0Nb-39.0Cr.

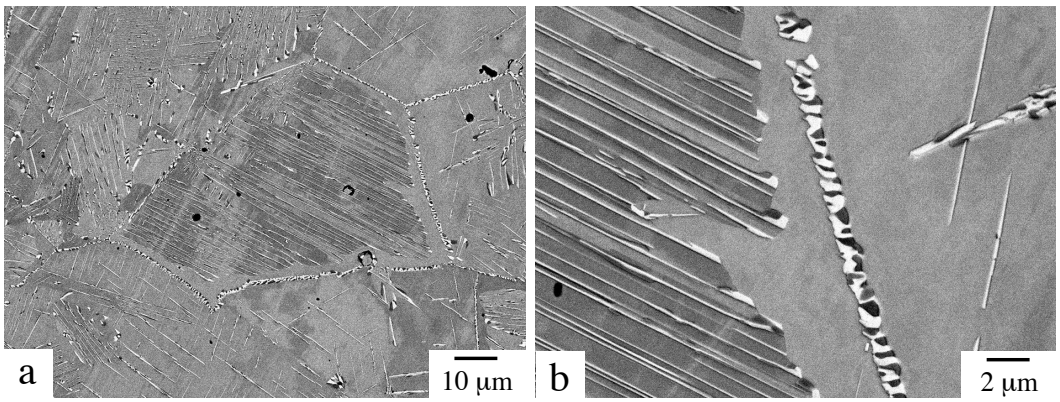

Fig. 6-7 BEIs of Ni-4.0Nb-39.0 Cr solution treated, followed by aging at 1273 K/ 1 h: (a) low magnification, (b) high magnification.

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．1 h時効すると粒界に1 μm程度の明るいコントラストの$D0_a$相および1 μm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．12 h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．100 h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)）．

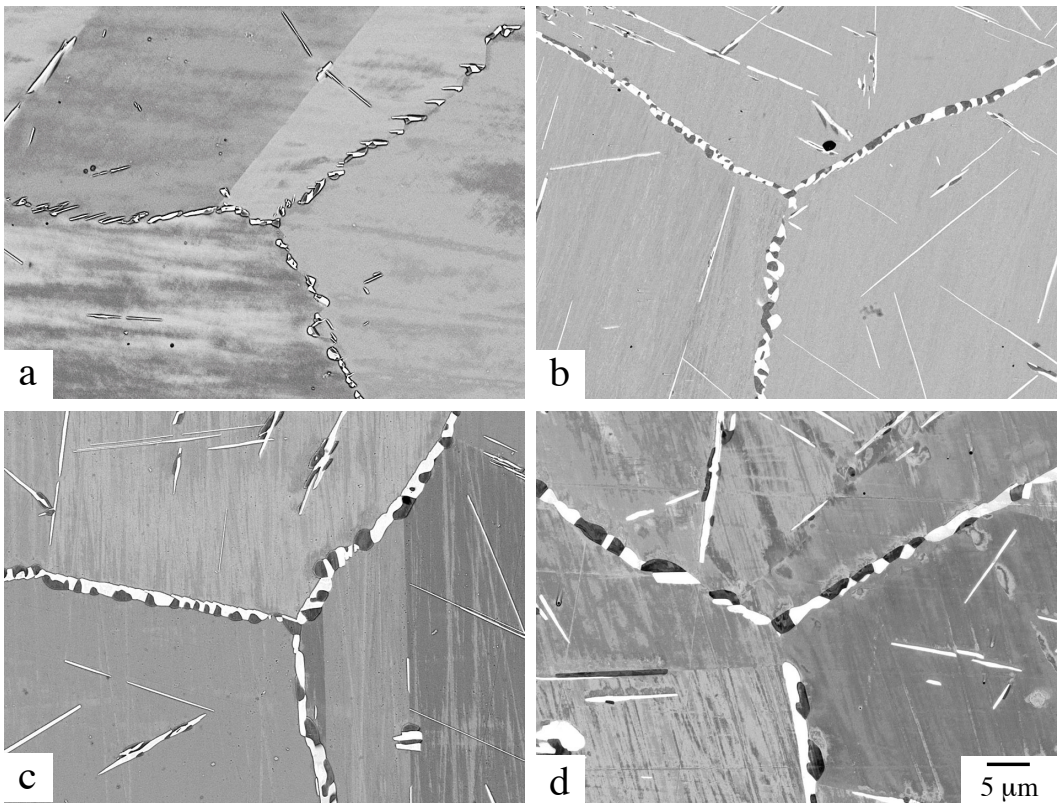

Fig. 6-8 BEIs of Ni-3.3Nb-39.4 Cr solution treated, followed by aging at 1273 K for: (a) 1 h, (b) 10 h, (c) 100 h and (d) 1000 h.

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1 h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，100 h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，100 h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．

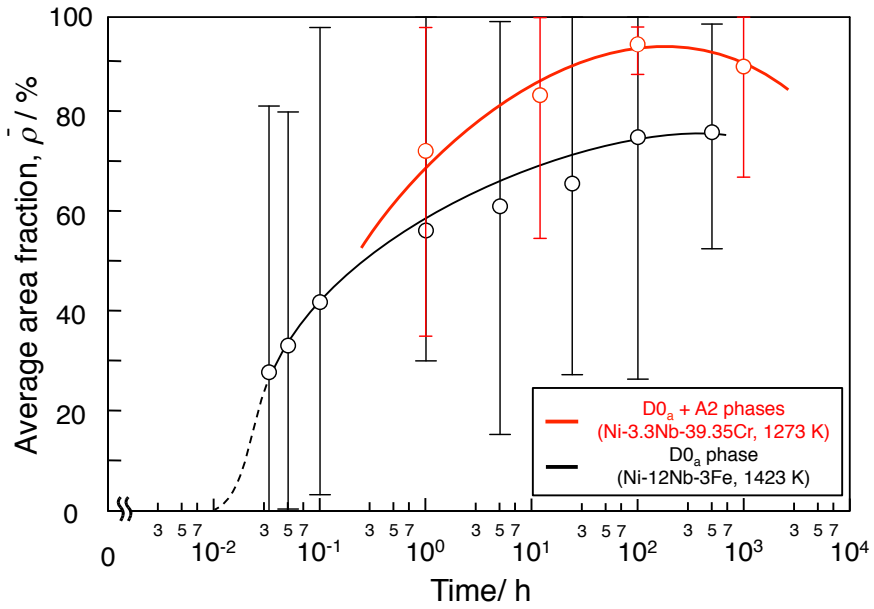

Fig. 6-9 Change in average area fraction of A2 and $D0_a$ phases on grain boundary in Ni-3.3Nb-39.35Cr at 1273 K together with data in Ni-12Nb-3Fe aged at 1423 K.

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 condition		Area fraction (%)		
	Temp./K	Time/ h	ave.	min.	max.
Ni-3.3Nb-39.35Cr	1273	1	72.9	38.4	97.9
		10	84.2	70.9	99.9
		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+$D0_a$+A2 ３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/$D0_a$

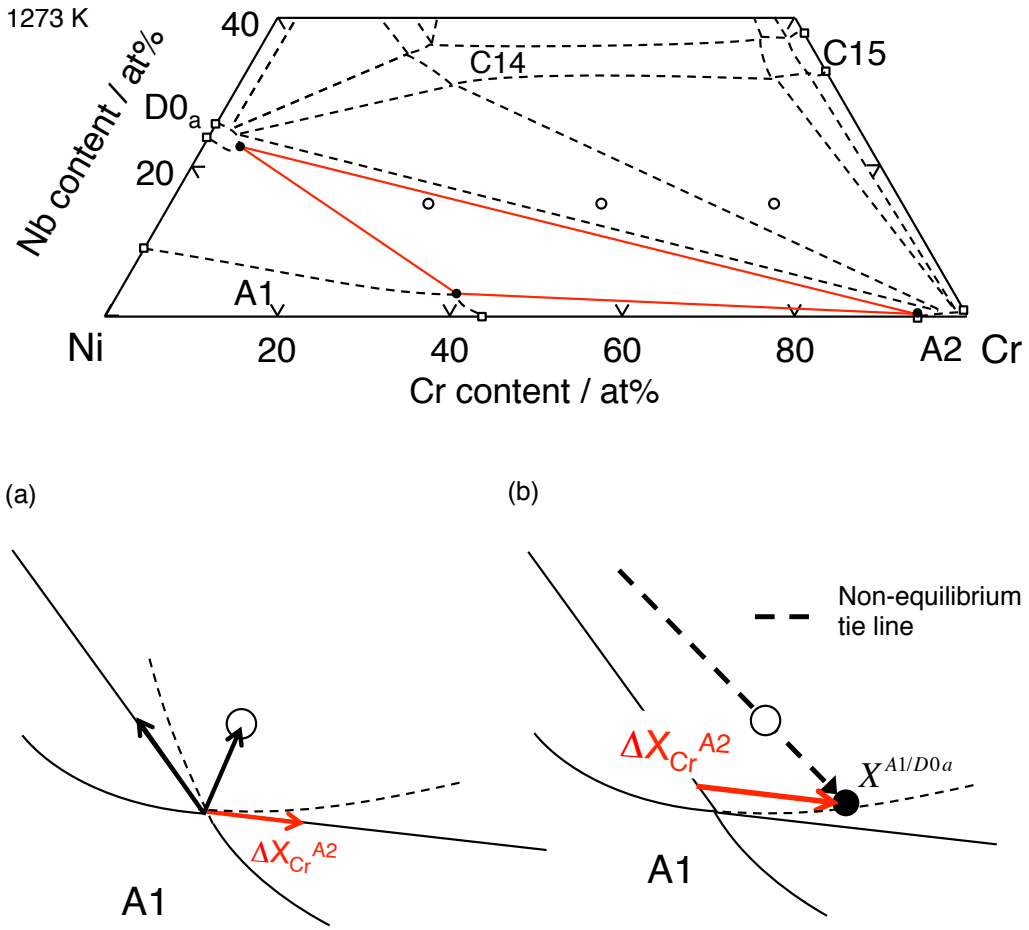

Fig. 6-10 Schematic illustrations showing: (a) supersaturation of M for precipitation of A2 phase in A1 phase with bulk composition based on terminal composition, (b) supersaturation of M for precipitation of A2 phase in A1 phase with composition at A1/$D0_a$ interphase after nucleation of $D0_a$ phase 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)）．

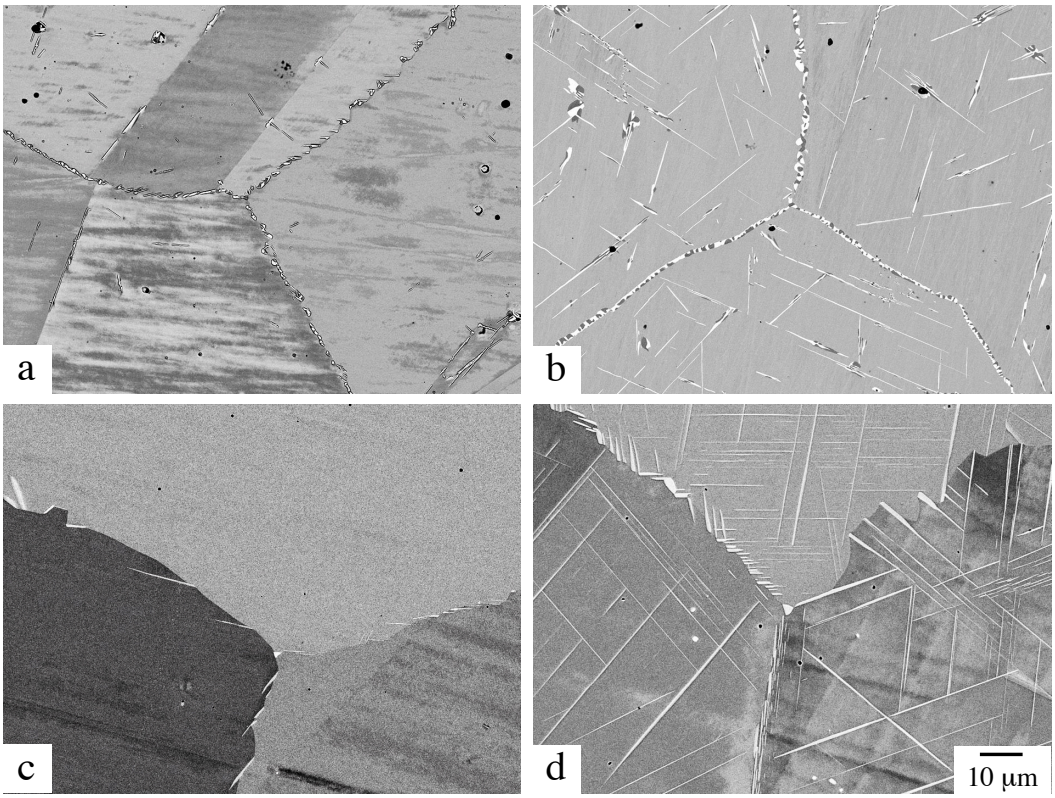

Fig. 6-11 BEIs of (a, b) Ni-3.3Nb-39.4 Cr and (c, d) Ni-12Nb-3Fe aged at : (a) 1273 K/1 h, (b) 1273 K/ 12 h, (c) 1423 K/0.1 h and (d) 1423 K/1 h.

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（Fe_2Nb）により被覆し，粒内には$D0_a$相（Ni_3Nb）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．

6-5 結言

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，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 Ni_3Al-γ'相（$L1_2$ 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 Ni_3Nb-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 Ni_3Al-γ'相（$L1_2$ 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-M 3 元系状態図を用い，Ni_3Nb（GCP）相を固定した上で，Nb-M 2 元系および Ni-M 2 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-Fe 3 元系における A1 相と平衡する $D0_a$ 相（Ni_3Nb）の粒界析出」では，これまでに構築した Ni-Nb-Fe 3 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 Ni_3Nb-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，（$\{111\}_{A1}//(010)_{D0a}$, $<1\bar{1}0>_{A1}//[100]_{D0a}$）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-Co 3 元系における A1/GCP/TCP 3 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-Co 3 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 Co_7Nb_2 相となること，本系における GCP 相は $D0_a$ 相に加えて $D0_{19}$ 相（$(Co, Ni)_3Nb$）も存在することを新たに見出し，A1/*mC*18/$D0_{19}$ 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，*mC*18 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，*mC*18 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，*mC*18 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（$\{111\}_{A1}//(001)_{mC18}$, $<1\bar{1}0>_{A1}//[010]_{mC18}$）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 *mC*18 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，*mC*18 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，$D0_{19}$ 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，*mC*18 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，$D0_{19}$ 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 *mC*18 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-Cr３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．