



Title	Nb基多元系合金における優れた高温特性を有する化合物相と延性相bccの相平衡
Author(s)	山野内, 拓也
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12758号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12758
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68535
Type	doctoral thesis
File Information	Takuya_Yamanouchi.pdf



2016 年度 学位論文

Nb 基多元系合金における優れた高温特性を有する
化合物相と延性相 bcc の相平衡

(Phase equilibria among compound phases having superior high temperature properties
and ductile bcc phase in multi-component Nb-based alloys.)

北海道大学大学院工学院材料科学専攻

山野内 拓也

目次

第一章 序論

1-1 緒言	1
1-2 発電用タービンの高効率化に対する耐熱材料の考察	1
1-2-1 Ni 基超合金	2
1-3 Ni 基超合金の代替材料としての高融点材料	2
1-3-1 高融点金属	2
1-3-2 Mo-Si-B 系合金	3
1-3-3 Nb-Al 系合金	3
1-3-4 Nb-Si 系合金	3
1-3-5 多元系 bcc 固溶体合金 (ハイエントロピー合金)	4
1-4 コーティング	5
1-4-1 Nb 基合金の耐酸化性向上に対する課題	5
1-4-2 熱膨張係数の制御	6
1-4-3 二次生成層および相平衡コーティング	6
1-4-4 ダイシリサイドコーティング	6
1-4-5 B ₂ アルミナイドコーティング	7
1-5 目的	7

第二章 Nb-X-Ni-Al (X; Cr, V)多元系 Laves 相の相安定性および相平衡

2-1 緒言	10
2-2 実験方法	13
2-3 結果	14
2-4 考察	15
2-5 結論	19

第三章 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系における相平衡

3-1 緒言	37
3-2 実験方法	38
3-2-1 合金組成の決定方法	38
3-2-2 合金作製および各種分析	39
3-3 結果	39
3-3-1 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 合金系の相平衡	39
3-3-2 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 系の相安定性	41
3-3-3 融点	44

3-4 結論	44
--------	----

第四章 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2$ 二相平衡および $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2/\text{B2}$ 三相平衡

4-1 緒言	61
4-2 実験方法	62
4-2-1 合金作製	62
4-2-2 組成分析	63
4-3 結果と考察	64
4-3-1 Nb-Mo-Si-B 四元系	64
4-3-2 B2 アルミナイドにおける B 濃度測定のための検量線作成	65
4-3-3 Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系	65
4-4 結論	67

第五章 Nb-PdAl 擬二元系の相変態および共晶温度に及ぼす Rh、Ru、Ir の添加の影響調査

5-1 緒言	80
5-2 実験方法	81
5-3 結果と考察	82
5-3-1 Nb-Pd-Rh-Al 四元系	82
5-3-2 Nb-Pd-Ir-Al 四元系および Nb-Pd-Ni-Al 四元系	82
5-3-3 Nb-Pd-Ru-Al 四元系	83
5-3-4 正則溶体近似にもとづく熱力学計算と擬二元系共晶凝固	84
5-4 結論	85

第六章 結言	98
--------	----

参考文献	99
------	----

謝辞	105
----	-----

第一章 序論

1-1 緒言

エネルギー資源の枯渇や温室効果ガス排出による環境破壊等、資源・環境において全世界が問題に直面している。石油、石炭、天然ガスの消費量はアジア太平洋を中心として急増しており^[1]、今後も途上国の発展等に伴って消費量が増加していくことが考えられることから、限りある資源をより効率よく使用する方法の検討が急務である。加えて、我が国においては、西暦 2011 年に起きた東日本大震災での福島原子力発電所の事故の影響で多くの発電所で廃炉が決定しており、全電力供給量に占める原子力発電による発電量が再び主たるものになることは難しいと予測される。このような電力危機に対応するため、太陽光や風力、水力等の自然エネルギーの発電割合を向上させようとする社会情勢の変化も見られるが、やはり総発電電力量の約 90%を占める火力発電への期待は高い。高度経済成長期から現在に至るまで著しく発電量を増大させてきた火力発電であるが、火力発電による発電量の増加には、化石燃料の消費量の増加や CO₂ 排出による環境負荷の増加といった懸念材料がある。このような背景を受けて、少ない資源をより効率よく使用し、CO₂ 排出量を削減することが期待される火力発電の高効率化という対策がエネルギー・環境問題に対する現実的な手段として考えられる。

1-2 発電用タービンの高効率化に対する耐熱材料の考察

1940 年代末、スイスのベズナウ発電所で運転を開始した発電用ガスタービンにはすでに中間冷却や再熱、再生のサイクルが組み込まれており、当時にして 30%前後の熱効率を得ることに成功していた。しかしながら、高温腐食の問題から安価な低質重油の使用は難しく発電用ガスタービンはコストの問題を抱えていた。そのため、発電用ガスタービンはこのころからピークロード用に限定されて使用されるようになり現在に至る。

ガスタービンはタービン入口温度が高いほど熱効率、出力ともに上昇するため、使用温度をより高温にして、より高い熱効率で発電することが期待された。Fig. 1-1 に耐用温度の上昇から見た耐熱材料の進歩を示す^[2]。これに見るように、耐熱材料は、真空溶解技術の確立や結晶制御、コーティング等の技術の発展に伴って、数十年間で耐用温度を著しく向上させていることが分かる。最新のガスタービンは蒸気タービンと複合させたコンバインドサイクル発電や冷却方法の工夫を行うことによってタービン入口ガス温度を 1600°C、熱効率を 61%にまで高めている。今後さらに熱効率を向上させるにあたって、タービン入口温度の上昇や無冷却翼の適用によるエネルギーロスの軽減が考えられるが、これを実現させるためには耐熱材料の耐用温度を向上させることが必須である。以下に実用されている耐熱合金の概要を述べる。

1-2-1 Ni 基超合金^[3-4]

ガスタービン動翼には高いクリープ強度を有する γ' 析出強化型 Ni 基超合金が使用されている。タービン動翼に用いられる Ni 基超合金の組織制御は多結晶、一方向凝固組織という変遷を経た後、現在の単結晶組織に至っている。単結晶 Ni 基超合金は γ/γ' の整合界面の存在により高いクリープ強さが保たれているため、タービン入口温度が 1600°C に達するほどの高温での操業が可能となっている。また、実用に耐えうる耐酸化性を獲得するため、動翼には MCrAlY(M; Ni,Co)コーティングや Al をしみこませて拡散させる Al 拡散浸透処理等が施されている。 γ' 相は $L1_2$ 型金属間化合物であり、Al の添加量が 25%を超えたところに単相域が存在する。 γ' 相は 700°C まで温度の上昇に伴って強度が向上する逆温度依存性を持っており、Ni 基超合金に高い高温強度を与えている。

今日のガスタービンの高温における操業は、遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating; TBC)を施し、動翼を冷却しながら使用することで保たれている。TBC は耐酸化性を上げることを目的としたボンドコートと遮熱保護を目的としたトップコートからなる。現在、Ni 基超合金のもっとも温度の高い部分は 1150 °C に達しているのに対し、Ni 基超合金の融点は約 1350°C であり、さらに低い温度で部分融解する可能性もあることから、さらなる高温化を行うことが難しい状況である。そのため、ガスタービンの熱効率向上には新たな耐熱材料の開発が有効である。

1-3 Ni 基超合金の代替材料としての高融点材料

1-3-1 高融点金属

Ni 基超合金にとって代わる可能性がある材料として 2000°C 以上の融点を持つ Nb、Mo、Ta、W の四つの金属が挙げられる。Table 1-1 に種々の高融点金属と Ni の融点、密度、延性-脆性遷移温度を示す^[5]。

前述したようにタービン動翼は駆動時に非常に大きな遠心力を受けるため、動翼材には大きなクリープ強度が要求される。また、遠心力がその金属の密度に比例することから、タービン翼材として、これらの中で密度の低い Nb や Mo が主に研究されてきた。Nb の利点としては、Ni よりも密度が低く、Mo の延性—脆性遷移温度が 30°C であるのに対して Nb は -130°C と低いことが挙げられる。また、Tan らによって Nb に Mo を固溶させた bcc 固溶体合金が高い固溶強化を示すことが報告されているが、同時に室温になると延性を大きく低下させてしまうことには留意しなければならない^[6-8]。本研究ではこのような特性を持つ Nb と Mo に着目した。それぞれ Ni よりも 1000°C 以上高い融点を有しているが、実用化には耐酸化性の改善および高温強度の向上が必須課題である。高温での耐酸化性を向上させるため、これまでに Al や Si を添加して、アルミナイドやシリサイドと複相化させる研究が多数

行われてきた。以下のセクションでこれまで研究されてきた Mo-Si-B 系、Nb-Al 系、Nb-Si 系合金について述べる。

1-3-2 Mo-Si-B 系合金^[9-10]

Mo 基合金については高温材料としての応用を期待してこれまでに多々研究が行われており、TZM(Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.03C(wt.%))のように優れた高温強度を示す合金がある。しかしながら、酸化雰囲気において形成される酸化物である MoO_3 が 760°C 以上で蒸発してしまうことから、著しい重量減（ペスト）を生じることが問題とされてきた。そこで、安定な酸化被膜 $\text{SiO}_2(\text{B})$ を形成できる Mo-Si-B 系合金に注目が集まった。Mo-Si-B 合金の耐酸化性に関する詳細は第四章に記述する。Mo-Si-B 合金については機械的性質に関する調査も多く行われており、特に Mo_3Si および T_2 相を αMo に微細分散させた $\alpha\text{-Mo}(\text{Si,B})/\text{Mo}_3\text{Si}/\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}_2)$ 三相合金が強度延性バランスの良い合金として研究されている。

1-3-3 Nb-Al 系合金^[11]

Nb 基合金の耐酸化性の改善の観点から Nb-Al 系合金の研究は数多く行われてきた。Nb-Al 系には三種類の金属間化合物 (Nb_3Al 、 Nb_2Al 、 NbAl_3) があり、その中でも Nb_3Al と Nb_2Al はそれぞれ 2060°C 、 1940°C という高い融点を有する。しかし、 Nb_2Al は D8_b という複雑な構造をとり極度に脆いため、実用合金としての研究はあまり多くない。

Nb_3Al は超電導材としての研究が盛んに行われてきたが、高温強度が非常に優れていることから耐熱材料としての応用も期待されてきた。熱間等方圧加圧法による処理を行った Nb_3Al 単相合金は 1200°C において 800MPa 、 1300°C において 500MPa という高い降伏応力を示している。しかしながら、 Nb_3Al 単相合金はその複雑な結晶構造から常温において非常に脆いという欠点がある。これを改善するため、 Nb_3Al と Nb の複合材料が研究されており、Nb 固溶体相の微細分散によって靱性値を $1\sim 2\text{MPa}\sqrt{m}$ から $5\sim 7\text{MPa}\sqrt{m}$ まで向上させることに成功しているが、高温強度の低下も同時に起きてしまう。また、Nb/ Nb_3Al 複合材料では十分な酸化耐性が得られていないことは課題である。高温耐酸化性を向上させる方法としてコーティングが挙げられるが、これについては 1-4 コーティングで説明をする。

1-3-4 Nb-Si 系合金^[12-16]

Nb-Si 系合金が高温構造材料として研究され始めたのは 1990 年代である。Nb-Si 系は Nb_3Si 、 Nb_5Si_3 、 NbSi_2 という金属間化合物を有しており、特に $(\alpha,\beta)\text{Nb}_5\text{Si}_3$ は高融点、高酸化耐性、高クリープ耐性、低密度という優れた特性を示すことが報告されている。鈴木はナノインデントを用いたマイクロサイズの曲げ試験によって室温における $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ の破壊靱性値を算出

しており、これによると $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ の破壊靱性値には結晶方位により異方性がなく、 $3.51\pm0.18 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であるとしている。このように Nb_5Si_3 は室温で脆性であるため、Mo-Si-B 系合金において脆性な Mo_3Si や Mo_5SiB_2 を Mo 中に微細分散させたように、Nb 相と複相化することで常温靱性を獲得する合金設計が提案されている。三浦らは Nb_5Si_3 が Nb 中に微細分散した組織を得るために、次のような組織制御を行ってきた。すなわち、初めに共晶反応 ($\text{L}\rightarrow\text{Nb}+\text{Nb}_3\text{Si}$) によって母相 Nb_3Si 中に Nb が分散した共晶セル組織を形成する。その後、共析温度以下で熱処理を行うことによって、共析分解反応 ($\text{Nb}_3\text{Si}\rightarrow\text{Nb}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$) を起こし、Nb と Nb_5Si_3 のラメラ組織とする。さらに熱処理を続けることによって Nb_5Si_3 を球状化させることができる。村里らは、このような組織制御によって Nb_5Si_3 と Nb を複相化させた合金が 1200°C での圧縮試験において 450MPa の 0.2% 流動応力を示すことを報告している。堤は IF 法により Nb_5Si_3 の破壊靱性値が $2.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、一方向凝固した Nb/ Nb_5Si_3 二相合金の破壊靱性値が $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ の値を示すことを報告しており、延性な Nb 相との複相化によって常温靱性が大幅に改善されることを示している。

1-3-5 多元系 bcc 固溶体合金（ハイエントロピー合金）^[17-19]

Nb-Si 系合金や Mo-Si-B 系合金のように、高強度の相と延性な相との組み合わせにより強度延性バランスの良い合金を目指す研究とは異なる視点から高温材料に対する研究がなされている。近年全く新しい合金設計方法であるとして注目されているハイエントロピー合金である。実用合金のほとんどすべてが一種類の元素を主として少量の他の元素が添加されているのに対し、ハイエントロピー合金はいずれも同程度のモル分率である元素を 5 種類以上含む合金であり、その組成の組み合わせは非常に多様である。すなわち、“ハイエントロピー” とは、合金の混合のエントロピーが大きいことを表している。また、以下に示すように混合のエントロピーが大きいほど、自由エネルギー変化は低くなる。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1-1)$$

これは、主構成元素が増えると、構成元素がランダムに配置した固溶体相が安定化することを表している。したがって、ハイエントロピー合金において、構成元素が互いに固溶した単相（あるいは二相）の高濃度固溶体の形成が促進され、金属間化合物の形成が抑制されるとされている。

このような“ハイエントロピー効果(High-Entropy Effect)”に加えて、ハイエントロピー合金には特有の強化機構が見出されている。原子サイズの似た原子同士の組み合わせでは、高濃度の固溶体の単相が得られるが、結晶学的に同じサイトに多種類の異なる原子サイズを持つ元素が固溶することによって生み出される格子の局所ひずみは合金の強化に貢献し (Severe Lattice Distortion Effect)、高い強度を持った合金が報告されている。特に、先に述べ

たように Nb や Mo、Ta、W といった高融点金属はいずれも高融点の bcc 金属であることから、高融点高強度の bcc ベースのハイエントロピー合金が高温材料として期待される。

このような特有の強化機構のみならず、ハイエントロピー合金には相平衡の多様化が期待される。例として、Nb-Al 二元系や V-Al の二元系においては bcc 相とトリアルミナイド XAl_3 は平衡しないが、Nb-V-Al 三元系においてはこの二相が相平衡する。このように、構成元素が増えて多元系になるほど、ハイエントロピー効果(High-Entropy Effect)などを要因として、相平衡する相の組み合わせが増える。特に、耐酸化性に優れるトリアルミナイドやダイシリサイド等の化合物相は bcc 相との相平衡の報告例が限られているため、bcc 相を高濃度固溶体相とすることで、bcc 相とこれら化合物相との相平衡の可能性が広がると期待される。

1-4 コーティング

すでに述べたように耐熱合金は 1000℃を超える環境下で使用されるため、十分な耐酸化性を有することが求められる。特に、発電用ガスタービンの場合は、航空機のジェットエンジンとは異なり燃料が高度に精製されておらず不純物を多く含むため、より高い耐酸化性が求められる。先に述べたように Nb-Si 系合金あるいは Mo-Si-B 系合金は優れた強度、耐酸化性を示すシリサイドが存在しており、強度と靱性のバランスの良くするためには延性相 Nb や Mo との複相化が非常に効果的である。しかしながら、延性相 Nb や Mo は耐酸化性に乏しいため、このような複相合金の実用化には Al や Si、Cr 等の添加によって合金の耐酸化性を向上させることに加えて、コーティングの技術も大変重要な要素である。

1-4-1 Nb 基合金の耐酸化性向上に対する課題

耐酸化性の低さは Nb 基合金の実用化が実現していない大きな理由の一つであり、Si や Cr、Al の添加によって大幅に改善した MASC 合金においても第二世代 Ni 基超合金の耐酸化性に及ばない。高温環境下において Nb 基合金に対して安定的に共存できるコーティング材の研究があまり進んでいないことが大きな原因の一つであると考えられる。一般に、高温環境下で基材に高い耐酸化性を与えるために、コーティング材が酸化物層に消費される元素を十分に有していることは当然として、コーティング/酸化スケール間あるいはコーティング/基材間の熱膨張係数差ができるだけ小さいこと、コーティング材が十分な延性を持っていること、コーティング材と基材との反応によって脆性な相が形成されないこと、等々多くのことが求められている。Table 1-2 に Saunders と Nicholls によって整理されたコーティング材に必要とされる性質を示す^[20]。特に、コーティング材の割れや剥離は合金の耐酸化性を致命的に減少させることにつながるため、次に示す熱膨張係数の制御や二次生成層の形成の抑制が重要である。

1-4-2 熱膨張係数の制御

コーティングはその構成元素を消費して保護性の酸化膜を形成することで、合金に高い耐酸化性を与える。コーティング付近の構造の一例として、酸化スケール、コーティング、（拡散バリア層）、基材の層状構造になっており、コーティングの種類によっては酸化スケールやコーティングの層は二層以上からなる。合金が高温環境下に晒されるとき、各層同士の熱膨張係数差に応じた大きさの熱応力が生じ、熱膨張係数差が大きい場合にはコーティングの剥離が起こる可能性があるため、コーティングや酸化スケールの熱膨張係数を制御し、熱応力を低減することが求められる。

1-4-3 二次生成層および相平衡コーティング

Ni 基超合金に対するコーティングについてよく問題に挙がるのが、コーティング材と基材との間の反応によって生じる脆性な二次生成層（Secondary Reaction Zone, SRZ）である。SRZ は基材やコーティング材からの元素の拡散によって形成され、基材の強度や耐酸化性の低下の原因となる。拡散バリア層の導入によって基材からコーティング材側への拡散やコーティング材から基材側への拡散を抑制し、SRZ の形成を遅らせる方法があるが、長時間高温に晒される環境下における SRZ 形成による材料の劣化を根本的に解決するものではない。川岸らは基材と熱力学的に相平衡するコーティング材は原理的に基材と反応せず、化学ポテンシャルも等しいことから互いに拡散しないことに着目し、相平衡コーティング（EQ coating）の導入を提案している^[21]。相平衡コーティングは Ni 基超合金に対する応用が期待され開発されているが、原理上、基材との相平衡が達成されていれば Nb 基合金においても SRZ を抑制する非常に有効な手段となり得る。

1-4-4 ダイシリサイドコーティング

ダイシリサイドコーティングの詳細は第二章にて説明することとして、ここでは簡単な説明にとどめる。Nb 基合金や Mo 基合金に対するコーティング材候補として、ダイシリサイド XSi_2 が多数研究されてきた。ダイシリサイドは SiO_2 の酸化被膜に対する Si リザーバーであり、合金に高い耐酸化性を与える。しかしながら、ダイシリサイドは Nb 固溶体相との相平衡が報告されておらず、高温において Nb_5Si_3 からなる層が生じることから、根本的に SRZ の形成を防ぐことが困難である。

1-4-5 B2 アルミナイドコーティング^[22]

B2 アルミナイドコーティングの詳細は第二章にて説明することとして、ここでは簡単な説明にとどめる。Ni 基超合金に適用されているコーティング材として、Ni や Pt のアルミナイドがある。 β -NiAl は B2 構造を持つ金属間化合物であり、高温において Al_2O_3 の酸化被膜を形成することで合金に耐酸化性を与える。この NiAl-B2 に Pt を添加することによって、高温での耐食性はさらに向上することが知られている。一方で、近年はコスト削減を目的として、高価な Pt の代わりに同じ白金族元素である Pd を NiAl-B2 に添加する研究が行われており、Ni 基超合金に対して優れた耐酸化性を示すことが報告されている^[23]。しかしながら、NiAl-B2 は Nb 固溶体相との相平衡が報告されておらず、Nb 基合金に対するコーティング材とするには SRZ 形成の問題が生じる。一方、同じ B2 構造を持つ PdAl は Nb 固溶体相との相平衡が報告されていることから^[24]、Nb 基合金に対する有用なコーティング材になる可能性を持っている。しかしながら、Nb 基合金に対する B2 アルミナイドコーティングに関する報告は少なく、いまだ長期的に安定して合金に十分な耐酸化性を与えるものが実現されていないのが現状である。

1-5 目的

本研究では Nb 基合金に対し B2 アルミナイドコーティングを施して耐酸化性を改善する大目的を達成するための第一歩として、上述の SRZ を抑制するために必要とされる相平衡を調査した。実験的な調査を通じて、Nb 基 bcc 固溶体、強化相シリサイド、B2 アルミナイド、SRZ として出現し得る相の相平衡の傾向を総括した。相平衡の他にも次章以降で述べる融点や低温域で起こる B2 アルミナイドの相変態を制御することも要求されるため、種々の組成の B2 アルミナイドと bcc 固溶体相が相平衡する合金を作製し、これを調査した。

第二章では、種々の基材組成とコーティング組成の組み合わせにおいて、SRZ として出現する Laves 相 C14 の相安定性を調査し、C14 の相安定性と bcc 固溶体(bcc_{ss})と B2 アルミナイドの二相平衡との関係性が定量的に述べることを目的とした。

第三章では、第二章で明らかにした C14 相の相安定性を減少させる元素を添加した合金系において bcc_{ss} /B2/C14 の相平衡を明らかにし、合金組成からの C14 相形成可能性の予測を定量的に行うことを目的とした。

第四章では、 bcc_{ss} および B2 の二相間に加えて、強化相シリサイドとの三相間の相平衡の調査を目的とした。

第五章では、種々の高融点 B2 アルミナイドと Nb-bcc との相平衡、共晶温度、B2 アルミナイドの相変態等を調査することで、それぞれの B2 アルミナイドのコーティング材としての可能性を評価することを目的とした。

Table 1-1 Comparison of properties of refractory metals and Ni^[3].

性質/金属	Nb	Mo	Ta	W	Ni
融点 (°C)	2468	2623	2996	3410	1455
密度 (Mg/m ³)	8.58	10.22	16.67	19.25	8.91
DBTT(°C)	-130	30	-270	300	<0

Table 1-2 Requirements for a high-temperature system^[20].

コーティングの性能	要求される性質	場所		
		コーティング表面	バルク	コーティング/基材界面
酸化/腐食抵抗	スケール形成速度の遅さ	X	...	...
	均一なSurface attack	X	...	...
	熱力学的に安定な表面酸化物	X	...	...
	延性な表面スケール	X	...	...
	接合性の高い表面スケール	X	...	...
	スケールの修復のために使われるコーティング内の高濃度のスケール形成元素	X	X	...
界面の安定性	稼働温度における界面を通過する拡散の遅さ	...	...	X
	界面を通した組成差が限定的であること	...	...	X
	使用中に脆化を起こすような相が形成されないこと	...	...	X
良好な接着性	コーティング/基材界面でコーティングのミスマッチや応力の発生が最小限になるようなコーティングと基材のマッチした性質	...	X	X
	コーティング前の表面状態の良さ	...	...	X
	コーティング形成中に生じる成長応力を最小化すること	...	X	X
機械強度	コーティングが表面で生み出されるすべての応力(クリープ、疲労、衝撃)に耐えること	...	X	...
	熱応力、熱疲労を最小化するための、コーティング/基材間の良くマッチした熱膨張係数	...	X	X

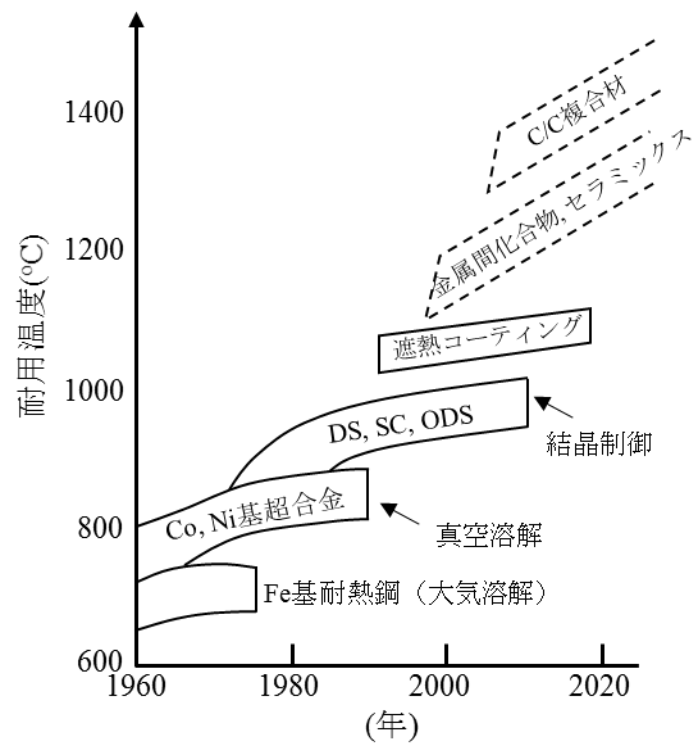


Fig. 1-1 Improvement of refractory materials^[2].

第二章 Nb-X-Ni-Al (X; Cr, V)多元系 Laves 相の相安定性および相平衡

2-1 緒言

Nb 基合金は高融点、低密度といった耐熱材料として魅力的な性質を持った合金であるが、耐酸化性に乏しい。Subramanian らが報告しているように、延性相 Nb-bcc_{ss}と強化相との複相合金において耐酸化性の低い bcc_{ss} が選択的に酸化されて多孔質で保護性の低いニオブ酸化物 Nb₂O₅ を形成するため、コーティングが不可欠である^[1]。これまでに Nb 基合金の耐酸化性を向上させるために多くの研究が行われてきたが、第一章で述べたようにコーティング材については未だ多くの問題を抱えたままである。以下に、Nb 基合金に対するコーティングに関する主な研究と各コーティングの特徴、現時点での課題をまとめた。

・シリサイドコーティング

Nb 基合金に対するシリサイドコーティングについての研究はダイシリサイド MSi₂ に関する研究が主である。各シリサイドコーティングの特徴を以下にまとめる。

MoSi₂ コーティング ; MoSi₂ について、高温では高い耐酸化性を有するが^[2]、300-700 °C の低い温度域においてペストが起こることが問題とされてきた^[3-4]。このペストを抑制する方法として、ダイシリサイドへの Ge の添加が有効である^[5-6]。低温域では Ge の酸化によって Ge 酸化物(GeO₂)が形成され、この GeO₂ が低温域において MoSi₂ を保護するためペストが抑制される。また、GeO₂ はコーティングの表面に形成される SiO₂ 層の熱膨張係数を増加させ、MoSi₂ コーティングと SiO₂ 層との間の熱膨張係数差を減少させる。高温強度が低いこともまた MoSi₂ の課題として指摘されているが^[7]、W の添加によりこれを改善することができる^[5-6]。なお、この W による MoSi₂ ダイシリサイドの固溶強化は高温炉の発熱体材料であるスーパーカントルにも採用されている。(Mo,W)(Si,Ge)₂ の Nb 基合金へのコーティング方法として、基材に(Mo,W)固溶体の蒸着を行った後に拡散めっき法によって Si および Ge を析出させ、先に析出した(Mo,W)の層へ拡散させる複合的なプロセスが報告されている。このとき(Mo,W)層の未反応の部分は生成した(Mo,W)(Si,Ge)₂ コーティングと基材との間に拡散バリア層として残るため、表面から、酸化スケール / コーティング / 拡散バリア層 / Nb 基合金という構成になる。

ニオブシリサイドコーティング ; NbSi₂ もまた SiO₂ の酸化スケールを形成して合金の酸化を抑制するコーティング材候補であるが、酸化雰囲気では Nb₂O₅ を形成することから、単純な二元系の NbSi₂ コーティングではそれほど大きな耐酸化性の向上は見られない^[8]。したがって、ニオブシリサイドコーティングに他の元素を添加することで耐酸化性を改善することが試みられている。これまでに、Al、Ge、Y、Cr、B 等の元素の添加が耐酸化性の向上に効果的であることが報告されている^[9-13]。この内、Al の添加については、酸化雰囲気におい

て $\text{Nb}(\text{Si,Al})_2$ や $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2$ から成るコーティングの上に Al_2O_3 および SiO_2 の二層を形成し、 Nb_2O_5 の形成を抑制することで耐酸化性を向上する。耐酸化性の改善に成功している他の添加元素についても同様に酸化スケールにほとんど Nb_2O_5 を含んでいないことから、 Nb_2O_5 の形成を如何に抑制するかが Nb 基合金に対してコーティングを応用する上で重要であると言える。

・アルミナイドコーティング

Ni 基超合金には多くの種類のアルミナイドコーティングが実用化、あるいは実用化のためによく研究されており、NiAl コーティング、Pt 添加アルミナイドコーティング、M-Cr-Al-X コーティングなどが挙げられる。以下にその特徴を述べる。

NiAl コーティング ; NiAl-B2 は Ni 基超合金へのコーティングとして応用されており、表面から Al を拡散させるアルミナイズング処理によって基材の Ni と反応して得られる。Nb 基材に対する NiAl コーティングも研究されており、福本らによると Ni の電析の後、Al の電析をすることによって表面に NiAl が形成され、1000 °C 360 ks の酸化試験後も重量増が $0.01 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 程度と非常に良好な耐酸化性を示す^[14]。しかしながら、電析のプロセスで Nb、Ni、Al がそれぞれ反応して基材と NiAl との間にも複数の化合物層が形成されることから、繰り返しの熱応力に晒された際にコーティング層の剥離を生じることが危惧される。

Pt 添加アルミナイドコーティング ; 貴金属を添加したアルミナイドコーティングは Ni 基超合金のアルミナイドコーティングとして研究、実用されているが、ここでは Pt 添加のアルミナイドコーティングについて述べる。Pt 添加アルミナイドコーティングは Pt を事前に蒸着させておき、アルミナイズングの前に熱処理を施す^[15]。この熱処理で蒸着させた Pt 層と基材との拡散がどれだけ進行したかによって、コーティング層として形成される相が異なる^[16]。熱処理による拡散距離が短い場合、アルミナイズングによって $\text{PtAl}_2/(\text{Ni,Pt})\text{Al}$ の二相が形成されるが、拡散距離が長い場合にはアルミナイズングによって $(\text{Ni,Pt})\text{Al-B2}$ が形成される。Pt 添加の最大の利点はコーティングとアルミナスケールの界面においてボイドの形成を抑制し、アルミナスケールの剥離を抑制することである^[17]。

M-Cr-Al-X コーティング ; 耐酸化性、耐腐食性、延性等のより良いバランスを目指して、近年のコーティング組成はかなり複雑になっている。M-Cr-Al-X の M は Ni、Co、Fe であり、X は Y、Si、Ta、Hf 等である^[15]。M-Cr-Al-X のコーティング方法は組成毎に異なっており、例としてプラズマ溶射や PVD が採用されている。

いずれもガスタービンの効率を向上させるための操業温度の向上や無冷却翼の導入等によって、タービン動翼が現在よりもさらに高温で操業することになることを想定すると、高温に長時間晒されることによって形成される Secondary Reaction Zone (SRZ) が問題となり、タービン動翼が長時間高い耐酸化性を保持し続けるために SRZ 形成を抑制するための技術

である Equilibrium coating (EQ coating)を発展させることが求められる。上記に挙げたコーティングのうち、シリサイドコーティングは基材との相平衡が達成されずに、SRZ として M_5Si_3 (M:Mo, Nb)等からなる化合物層を形成することが問題となる。一方で、「1-4-5 B2 アルミナイドコーティング」で述べたように PdAl-B2 が Nb-bcc と相平衡することから、NiAl-B2 への Pd の添加によって形成された(Ni,Pd)Al-B2 が Nb 基合金に対する EQ coating になり得る。また、Nb-bcc は種々の遷移金属を固溶することで高濃度の bcc 固溶体(bcc_{ss})相を形成し、Nb-bcc にはなかった新たな相平衡を達成する可能性がある。したがって、Nb 基合金基材の組成を調整することもまたコーティング材との相平衡を達成するうえで有効であると予想される。

bcc 固溶体相と B2 アルミナイドコーティングとしては最も一般的かつシンプルな組成の NiAl-B2 相との相平衡を考える。Fig. 2-1 に bcc_{ss} と NiAl-B2 の相平衡情報を含むいくつかの状態図を示す。各状態図は各頂点が 5 族元素 (V, Nb, Ta)、6 族元素 (Cr, Mo)、NiAl からなる擬三元系であり、いずれも bcc_{ss}/B2/Laves の三相領域が存在する。等温断面図において三相領域の隣には必ず二相領域が隣接するため、bcc_{ss}/B2 二相領域は必ず bcc_{ss}/B2/Laves 三相領域に隣接して存在する。(a) Ta-Cr-NiAl および(b) Ta-V-NiAl 状態図が示すように、TaNiAl-C14 は Cr や V を多量に固溶し、広い組成域を持つ単相 Laves 相域が現れる。Laves 相が高 Ta 組成域の bcc_{ss} 相と NiAl-B2 相との間に広い組成域で出現しているために、平衡する bcc_{ss} の組成は高 Cr あるいは高 V に限定される。一方で、(c) Ta-Mo-NiAl および(d) Nb-Mo-NiAl 状態図が示すように、TaNiAl や NbNiAl に対して固溶する Mo は比較的少なく、その組成域は“NiAl”組成を一定としたライン上に沿っている。状態図(a)および(b)と比較して Laves 相の組成域が狭いため、bcc_{ss} 組成がより高 Ta あるいは高 Nb でも bcc_{ss}/B2 二相平衡が達成される。以上を踏まえると、Laves 相の組成域が狭いほど bcc_{ss}/B2 二相平衡域が広がる傾向があるといえる。Fig. 2-2 に bcc_{ss}/B2/Laves 相間の相平衡を模式的に表した状態図を示す。(b) および(c)はそれぞれ A-B-Ni-Al 四元系状態図(a)における A-B-NiAl 断面である。(b)では元素 A の組成が一定のライン上に沿って Laves 相組成域が広がっており、その広い組成域のために bcc_{ss}/B2 二相域がほとんど B-NiAl に沿った領域に限定される (Ta-Cr-NiAl 系および Ta-V-NiAl 系)。これに対し、(c)では “NiAl”組成を一定としたラインに沿って狭い組成域を持つ Laves 相が現れ、広い bcc_{ss}/B2 二相領域が現れる。以上述べたように、bcc_{ss}/B2 二相領域を議論するにあたって、bcc_{ss}/B2 組成域と深い関わりのある Laves 相の置換挙動や相安定性の議論が必要とされるが、Fig. 2-1 に示すような多元系における NiAl-B2/bcc_{ss}/C14 相間の相平衡を示す状態図情報は不足している。したがって、多元系 Laves 相の相平衡に関する調査を通して、特定の合金系の相平衡だけではなく、合金化学的な側面を持つ情報を得ることが期待される。

Nb-Cr-X (X=V, Mo, W and Ti)系における NbCr₂-C15 に対する添加元素 X の置換挙動は ALCHEMI 法によって確認されており、V が Cr サイトに置換する一方で Mo、W、Ti は Nb サイトに置換する傾向を示す^[18-19]。V の Cr サイトへの置換は、Nb-Cr-V 状態図(Fig. 2-3 (c))

における $\text{NbCr}_2\text{-C15}$ の組成域が Nb 組成一定のライン上に沿って存在している事実と一致する。また、Fig. 2-3(a) Nb-Cr-Al 状態図^[20]および(b) Nb-Cr-Ni 状態図^[21]によれば、 NbCr_2 の組成域は Nb 組成一定のラインに沿って現れているため、 NbCr_2 に対して Al や Ni は Cr サイトに置換することが示唆される。したがって、Nb-Cr-Ni-Al 四元系において、Cr、Ni、Al が同じサイトに入った $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Al})_2$ 組成の Laves 相が現れると推測される。実際に、Ni-Al-Cr-Mo-Nb 合金において、 $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x}, \text{Ni}_x, \text{Al}_y)_2\text{-C14}$ が見つかっている^[22]。また、Zeumer と Sauthoff が確認した Nb-Cr-Ni-Al 系の Laves 相の組成は $\text{Nb}(\text{Cr}_{1-x-y}, \text{Ni}_x, \text{Al}_y)_2$ で表されると提案されている^[23]。さらには、 $\text{Nb}(\text{Cr}, \text{Ni})_2\text{-C14}$ が Ni-Al-Cr-Mo-Nb 系合金において見つかっている^[24-25]。Nb-V-Al 系において Laves 相は報告されていないが、Nb-V-Ni 系では $\text{Nb}(\text{V}, \text{Ni})_2\text{-C14}$ が出現する^[26]。これは、Nb-Ni-Al 系に対する V 添加によって $\text{Nb}(\text{V}, \text{Ni}, \text{Al})_2\text{-C14}$ が形成されることを示唆している。

Laves 相中の各サイトに対する原子の置換挙動は原子サイズ因子が支配しているが、Al を含む系では単純な純物質の原子サイズの比較によってこれを知ることは難しい^[27-28]。それは、Al 原子の直径は Cr、V、Ni よりもはるかに大きいにも関わらず、Al はそれらと同じサイトに入る傾向があるからである。したがって、本章では、状態図の報告のない Nb-Cr-NiAl 系および Nb-V-NiAl 系の合金を作製して相平衡を明らかにするとともに、Edwards の提唱した幾何学的なモデルを用い Al を含む多元系 Laves 相の相安定性や置換挙動をサイズ因子から理解することを試みた。

2-2 実験方法

合金組成を Table 2-1 に示す。Nb-X-NiAl (X; Cr, V) の等温断面を作成するため、合金の Ni 組成を Al 組成と等しくした。高純度の原料(99.99 %Ni, 99.99 %Al, 99.2 %Cr, 99.5 %V, 99.9 %Nb)を用いて以下の手順に基づいてアーク溶解材を作製した。秤量した試料をアーク溶解炉中の水冷銅ハースの円形のくぼみにセットし、ロータリーポンプによって真空引きしたアーク炉装置内に高純度 Ar ガスを導入するという操作を三度繰り返した後に、ロータリーポンプと拡散ポンプによって $2\sim 5\times 10^{-5}$ Torr 程度まで真空引きをし、高純度の Ar ガスを導入した。アーク溶解中の酸化を防ぐため、原料のアーク溶解直前に Ti を溶解して炉内に残ったわずかな酸素を Ti と反応させることによって取り除いた。アーク溶解により原料を溶かし混ぜ合わせた後、均一性を確保するために合金を十回ずつ再溶解した。作製した合金を #2000 まで湿式研磨して、その後さらに、アルミナ粉（粒径：0.1 μm ）を用いてバフ研磨を行った試料に対し、FE-SEM(JEOL, JXA-8530F)による組織観察を行い、各合金の構成相の同定および組成の測定として XRD(X-ray Diffraction) 装置(PHILIPS, X'Pert Pro)を用いた X 線構造解析と FE-EPMA(JEOL, JXA-8530F)を用いた WDS 組成分析を行った。

2-3 結果

#1～8の合金の as-cast 組織を Fig. 2-4 に、1000 °C 熱処理組織を Fig. 2-5 に、1200 °C 熱処理組織を Fig. 2-6 に、各合金の組成分析結果を Figs. 2-7～9 に示す。各合金の as-cast 材、1000 °C 熱処理材、1200 °C 熱処理材はそれぞれ XRD 分析により構成相の同定がされており、bcc_{ss}、B2、C14 の三相が主に出現している。一部の合金には、体積率が少なく相同定できていない unknown 相も出現している。

#1-3 Nb-Cr-Ni-Al 合金；

#1 合金は as-cast、1000 °C 熱処理材、1200 °C 熱処理材いずれも bcc_{ss}、B2 および C14 の三相を主とする合金であり、多点の組成分析により各相組成を頂点とする三相三角形が描かれる。1200 °C 熱処理材のみ体積率の非常に小さな unknown 相が出現しており、その組成はおおよそ 45Nb-19Cr-18Ni-18Al (at.%)である。#1 合金によって描かれた bcc_{ss} / B2 / C14 の三相三角形よりも低 Cr 側に合金組成を持つ#2 の as-cast 材は B2/C14 の二相合金であるが、1000 °C 熱処理材および 1200 °C 熱処理材において C2 相および C14 相の他に体積率の低い unknown 相が出現している。unknown 相の組成は 1000 °C 熱処理材と 1200 °C 熱処理材で異なり、それぞれおおよそ 45Nb-20Cr-21Ni-14Al (at.%)、47Nb-1Cr-21Ni-31Al (at.%)であるが、Nb-Ni-Al 三元系状態図(Fig. 2-3(d))²⁹⁾によると、1200 °C 熱処理材に現れている unknown 相は Al₃Nb₁₀Ni₉ 相である可能性が高い。#3 合金の as-cast 材は bcc_{ss} / B2 / C14 の三相合金であるが、1000 °C 熱処理材は bcc_{ss} / B2 / C14 の三相に加えて unknown を含む四相合金であり、unknown 相の組成はおおよそ 46Nb-19Cr-21Ni-14Al (at.%)である。Fig. 2-6 に示す各 1200 °C 熱処理材合金の多点分析結果から得られた部分等温断面図によると、B2 相および C14 相と平衡する bcc_{ss} 相は Nb を 0.5 at.%しか固溶せず、Ni および Al の固溶量は報告されている 1150 °C における Cr-Ni-Al 三元系等温断面図や Cr-NiAl 擬二元系状態図が示す Ni および Al の固溶量よりも少ない。bcc_{ss} 相および C14 相と平衡する B2 相は Nb を 0.5 at.%、Cr を 2.9 at.%固溶し、Cr の固溶量は 1150 °C における Cr-Ni-Al 三元系等温断面図が示す固溶量 8.7 at.%や Cr-NiAl 擬二元系状態図が示す固溶量 4.4 at.%より少ない。C14 組成域は Nb(Ni,Al)₂ と NbCr₂ を結ぶ直線上に沿って出現しており、Cr の添加によって Cr が C14 相の B-site 構成元素である Ni や Al と置換することが示唆された。C14 相組成における Ni と Al の組成が等量であったことから、Cr は Ni および Al に対して等量ずつ置換することが明らかになった (Nb(Cr_xNi_{1-x}Al_{1-x}))。

#4-6 Nb-V-Ni-Al 合金；

#4 Nb-7.5V-35Ni-35Al 合金 as-cast 材および 1000 °C 熱処理材は B2 および C14 二相からな

る合金であり、1200 °C 熱処理材は B2/C14/unknown 三相合金である。1200 °C 熱処理材に見られる unknown 相は約 45Nb-3V-20Ni-32Al (at.%) であり、Nb-V-NiAl 断面上の組成を持っていない。NbNi-Al 状態図と照らし合わせると、unknown 相は Nb 組成一定とした方向に単相領域の広がりを持つ $\text{Al}_3\text{Nb}_{10}\text{Ni}_9$ 相あるいは Nb_7Ni_6 相のいずれかであると予測される。#5 Nb-15V-35Ni-35Al 合金については、as-cast 材が B2/C14 二相合金であるのに対し、1000 °C 熱処理材の相構成は bcc_{ss} /B2/C14/unknown の四相である。unknown 相はおそらく C14 相と同程度のコントラストを持っているために、組織写真から見つけ出すことが難しい。#6 Nb-22.5V-35Ni-35Al 合金の 1000 °C 熱処理材には bcc_{ss} 、B2、C14 相に加えて unknown 相が現れているが、as-cast 材、1200 °C 熱処理材ではこの unknown 相は確認されていない。また、1200 °C 熱処理材の bcc_{ss} 組成は 1000 °C 熱処理材の bcc_{ss} 組成よりも約 10 at.% 程度 V が少ない。1000 °C、1200 °C 断面の両方において、V 添加による Nb(Ni,Al)₂-C14 相の相領域の広がり方は Ta-V-NiAl 擬三元系状態図における TaNiAl-C14 相の相領域の広がり方に類似しており、その相領域は Nb(Ni,Al)₂ と仮想的な Laves 相である“NbV₂”を結ぶ線から高 V の方にわずかに傾いている。しかしながら、これは Nb-Cr-V 三元系(Fig. 2-3(c))において Nb(Cr,V)₂-Laves が Nb 組成を一定とした組成域を持つことと一致せず^[30]、Nb(Ni,Al)₂ に対する V の置換挙動と NbCr₂ に対する V の置換挙動には少し差があることが示唆された。C14 相組成における Ni と Al の組成は等量であったことから、V は Ni および Al に対して等量ずつ置換することが明らかになった ($\text{Nb}(\text{V}_x, \text{Ni}_{1-x}, \text{Al}_{1-x})$)。

#7-8 Nb-Cr-V-Ni-Al 合金 ;

#7 20Nb-12Cr-12V-28Ni-28Al 合金の as-cast 材、1000 °C 熱処理材ともに bcc_{ss} 相、B2 相、C14 相の三相が確認されており、C14 相の組成は Nb(Ni,Al)₂ と Nb(Cr,V)₂ を結ぶ線上にあることから、五元系 Laves 相 AB₂ において Cr、V は B サイトを占めることが示唆された。#8 20Nb-5Cr-5V-35Ni-35Al 合金の as-cast 材、1000 °C 熱処理材ともに B2 相、C14 相の二相が確認されており、C14 組成はやはり Nb(Ni,Al)₂ と Nb(Cr,V)₂ を結ぶ線上にある。各元素の Laves 相 C14 に対する置換挙動に対してさらに議論を深めるために、Edwards によって提案されている Laves 相中の原子サイズを見積もる方法を用いて、原子サイズ因子について考察した。

2-4 考察

一般的にサイズ因子は Laves 相(AB₂)の相安定性や置換挙動に最も密接に関わる因子の一つであるが、多元系 Laves 相のサイズ因子を議論するには、まず各原子の優先的な占有サイトを知る必要がある。組成分析より得られた#1-8 合金の C14 相の組成域から Nb の優先的な占有サイトは A サイト、Cr、V、Ni、Al の優先的な占有サイトは B サイトであると言える。ただし、Nb-V-Ni-Al 四元系において、V は少なからず A サイトにも置換することが

示唆されている。

二元系 Laves 相(AB_2)において構成原子のサイズ（直径）比 D_A/D_B が相安定性の支配因子として議論されていることから、多元系 Laves 相における相安定性を A サイト構成元素、B サイト構成元素の平均原子サイズから考えることとする。Table 2-2 に配位数(Coordination number, C.N.)が 12 のときの各元素の Goldschmidt 直径 $D_{C.N.12}$ を示す。Al は B-site 構成元素であるにもかかわらず、Goldschmidt 直径が Nb の Goldschmidt 直径に近い。また、Nb-Mo-NiAl 等温断面(Fig. 2-1(d))において、Al よりも小さな Goldschmidt 直径を持つ Mo が Nb(Ni,Al)₂ の A サイトに置換する一方で、Al は B サイトを占める。この事実は、合金中での Al の原子サイズが他の元素の合金中での原子サイズと比較して例外的な大きさを持っている可能性を示している。Edwards は Laves 相結晶構造の幾何学的な解析から、A-site には bcc 金属が、B-site には fcc 金属や hcp 金属が占有しやすいことを示しており、Al は Goldschmidt 直径が大きいのに関わらず、fcc 構造であるために多くの二元系 Laves 相において B-site を占めていると説明している^[31]。しかしながら、Cr や V は bcc 金属であるにもかかわらず B-site に置換していることから、A-site 構成元素との原子サイズ差が十分に大きければ、bcc 金属も B-site に置換できると考えられる。Ni_{1-x}Al_x の平均原子体積(Fig. 2-6)が示すように、Ni_{1-x}Al_x の高 Ni 組成側プロットからの延長線の $X_{Al}=1$ における値が表す Ni 固溶体中の Al の原子サイズは純 Al の原子サイズよりも小さく^[32]、さらに合金中の Al の原子サイズが純 Al の原子サイズと比較して著しく小さいことはこれまでも多く報告されており^[33-35]、安易に Al の安定構造が fcc であることだけを以てして置換挙動について論じるのは避けるべきである。ここで、作製合金のいずれにおいても Ni および Al がおよそ 1:1 の割合を保ったまま C14 相 Nb(Cr,V,Ni,Al)₂ の B-site を占め、さらには化学量論組成の NbNiAl-C14 において Ni および Al は 2a サイトと 6h サイトに等分配されることから^[36]、各原子サイズを以下のように取り扱うことで、各元素の置換挙動やその相安定性の評価を試みた。

Fig. 2-6 において高 Ni 側組成のプロットからの延長線の $X_{Al}=0.5$ における平均原子体積 $11.8 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ から算出した平均原子サイズ（直径）は 0.261 nm である。配位数の異なる原子同士のサイズを比較するため、Edwards が行った方法に基づき、C.N. 12 の原子サイズを 1.03 で割ることで C.N. 8 の原子サイズ $D_{B(Ni(Al)-obs)}$ を算出する(1.03 は $D_{(C.N.8)}$ から $D_{(C.N.12)}$ への変換に用いられる係数であり、原子体積が相変態前後で変化しないという広く受け入れられている仮定に基づいて計算された数値である)。 $D_{B(Ni(Al)-obs)} = 0.261/1.03 = 0.248 \text{ nm}$ であり、この数値は C.N. 8 である NiAl-B2 の平均原子間距離 $D_{B(NiAl-obs)} = 0.249 \text{ nm}$ とおおよそ一致する。種々の X-Al 二元系において同様に X_{Al} に対する平均原子体積が報告されており、Table 2-3 にこれら平均原子体積より算出した $D_{B(X(Al)-obs)}$ および $D_{B(XAl-obs)}$ を示す。 $D_{B(X(Al)-obs)}$ と $D_{B(XAl-obs)}$ の差は $\pm 0.003 \text{ nm}$ 以内であり、 $X_{Al} = 0.5$ のとき、C.N. 12 の fcc 構造の平均原子体積から見積った X-Al の平均原子サイズと C.N. 8 の B2 アルミナイドの平均原子サイズにほとんど差はない。さらに、報告されている NbNiAl の原子体積 $\bar{V}_{(NbNiAl-3)}$ は純 Nb、純 Ni および純 Al の原子体積の平均値として算出した平均原子体積 $\bar{V}_{(NbNiAl-2)}$ よりも小さく、Nb の

原子体積と NiAl-B2 の原子体積の加重平均として算出した平均原子体積 $\bar{V}_{(\text{NbNiAl}-1)}$ とほとんど一致している。そこで、C.N. 8 の bcc-Cr や bcc-V の原子間距離との比較のために、等モルの Ni および Al からなる仮想的な B' 原子の存在を仮定し、その原子サイズが C.N. 8 の NiAl-B2 と等しいとして、Laves 相の相安定性を表すことを試みた。Table 2-4 は Laves 相の存在の有無をさまざまな A と B' あるいは A と B の組み合わせについて調査した結果であり、表の括弧つきではない方の数値は D_A/D_B (Cr、V、Mo 以外は $D_B = D_{B(\text{X(Al)-obs})}$) であり、括弧つきの数値は Laves 相の安定性を支配する因子の一つである価電子濃度 (Valence Electron Concentration, VEC) である。二元系 Laves 相において最も安定な原子サイズ比 D_A/D_B は 1.225 であり、報告されている Laves 相の原子サイズ比 D_A/D_B は 1.05-1.68 である。我々の行った調査内では、 D_A/D_B が 1.06 よりも小さいときに X(M,Al)_2 -Laves 相は現れずに、 X(M,Al)_2 -Laves 相が形成される D_A/D_B は 1.06-1.28 の間にあり、二元系 Laves 相の存在領域内にある。もしも D_B を純金属の原子体積の平均として見積もった場合、 X(M,Al)_2 -Laves 相が形成される D_A/D_B の値が 0.96 から 1.17 の間であることになる。このことは、 D_B を純金属の原子サイズの平均として表すよりも B2 アルミナイドの原子サイズから求める方がより正確に原子サイズ因子を議論できることを示している。我々の行った調査では Laves 相が形成される VEC の値は 4.7-6.0 であったが、Stein らによると、多くの二元系 Laves 相の VEC は 2.0-3.0 および 5.3-7.7 の値を持っており、特に 4.3-5.0 の値を持つものはほとんどない^[28]。同じ文献の中で Al を有する Laves 相の VEC は例外的に低くなることが報告されており、Al を含む多元系 Laves 相における VEC 値の傾向も二元系 Laves 相とは異なることが示された。剛体球モデルによれば、原子のサイズ比 D_A/D_B が 1.225 ではない限り、Laves 相中ではひずみエネルギーを最小にするために、A-site 構成原子と B-site 構成原子の一方が収縮し、もう一方が膨張する^[37]。これを要因として、A サイト構成原子および B サイト構成元素の平均原子体積の加重平均として計算した値と実際の Laves 相の平均原子体積 V_{Laves} の間には差異が生じる。

$$V_{\text{Laves}} = V_A + 2 \times V_B + V_{\text{AB}} \quad (2-1)$$

ここで、 V_{AB} は計算値である。CALPHAD 法および第一原理計算により、二元系 C14 相(AB_2) の V_{AB} 値が見積もられている^[38]。しかしながら、Table 2-4 に示す組み合わせには実験データに乏しい系が多く存在するために、相互作用エネルギーの算出が難しく、さらにすべての系に対し第一原理計算を適用するには非常に多くの時間を要すると考えられる。そこで、幾何学的なモデルに基づいて各原子の収縮および膨張を評価し定量化することで、多元系 Laves 相中の各原子サイズについて精緻化した評価を行うことを試みた。Edwards は Laves 相の階層構造を A 金属と B 金属の交互な積み重ねとしてあらわしたとき、積層の高さが D_A と D_B を用いて表されることから、Laves 相中の A-A 原子対の平均原子間距離 $d_{\text{A(g)}}$ および B-B 原子対の平均原子間距離 $d_{\text{B(g)}}$ を D_A および D_B から計算されるとした。

$$d_{A(g)} = \frac{4D_{A(C.N.8)} + 9.8D_{B(C.N.12)}}{12} \quad (2-2)$$

$$d_{B(g)} = \frac{4D_{A(C.N.8)} + 9.8D_{B(C.N.12)}}{14.7} \quad (2-3)$$

式(2-2)および式(2-3)は D_A 値を C.N. 8 の直径として、 D_B 値を C.N. 12 の直径として計算している。そのため本研究では、もし A サイトを構成する元素が C.N. 12 であれば、その直径を 1.03 で割り、B サイトを構成する元素が C.N. 8 であれば、その直径に 1.03 を掛けて C.N. 8 の原子サイズと C.N. 12 の原子サイズの間での変換を行った。各原子間距離が(2-2)式、(2-3)式で表されるのに対して、Laves 相中の A-A 原子対の平均原子間距離の実測値 $d_{A(obs)}$ および B-B 原子対の平均原子間距離実測値 $d_{B(obs)}$ は Pearson's crystal data の lattice-parameter data より知ることができる。

Laves 相内での各原子対の平均原子間距離 d と構成原子の平均原子間距離（直径） D の比 D/d をとったとき、 $D/d > 1$ であれば Laves 相に入った原子は収縮しており、 $D/d < 1$ であれば膨張しているといえることができる。そこで、種々の化学量論組成の $X(M, Al)_2$ 三元 Laves 相 (M ; Al と B2 化合物を形成する元素である Ni, Co, Fe, Ir, Rh) において、 D_A/D_B に対し $D_A/d_{A(obs)}$ と $D_A/d_{A(g)}$ をプロットし (Fig. 2-11(a))、 D_A/D_B に対し $D_B/d_{B(obs)}$ と $D_B/d_{B(g)}$ をプロットした (Fig. 2-11(b))。ここでも、 $D_{B(obs)}$ を純 M と純 Al の直径の平均値として算出した値 (三角プロット) と B2 アルミナイドの平均原子サイズ (直径) として計算した値 (丸プロット) を比較した。B2 アルミナイドの平均原子サイズから算出した値は Edwards の幾何学モデルから得た $D_A/d_{A(g)}$ 曲線とよく一致する一方で、三角プロットがいずれも $D_A/d_{A(g)}$ 曲線よりも高い値となっていることから、純金属の原子サイズの平均値として算出した値は D_A 値が過大評価になっていると考えられる。以上より、本研究では B2 の平均原子間距離として見積もられた D_B の値を用いることで Laves 相の幾何学的な性質を議論できるとした。

C14 相の B サイトにおいて、Cr および V は B サイトを構成する Ni および Al と等量ずつ置換していくため ($Nb(Ni_{1-x}, Al_{1-x}, Cr_x)_2$ 、 $Nb(Ni_{1-x}, Al_{1-x}, V_x)_2$)、規則化した bcc 化合物である NiAl-B2 (C.N. 8) と Cr や V の bcc 金属 (C.N. 8) の原子サイズ $D_{B(obs)}$ を比較することを試みる。(Fig. 2-12). NiAl の平均原子サイズと Cr の原子サイズはおおよそ等しく、V はこれらよりも大きい。NbCr₂ と Nb(Ni, Al)₂ を結ぶ直線上に C14 相の相領域が存在しているのは、Cr の直径と NiAl の平均の直径がおおよそ等しいためであると考えられる。Cr の B サイトへの置換は D_A/D_B を変化させないと考えられ、C14 相の相安定は大きく変化しないと推察される。一方、V は Nb と NiAl の中間の原子サイズを持つために A サイトと B サイトの両方に置換するが、NiAl の直径により近いために B サイトに優先的に置換したと考えられる。また、NiAl に対し V が全て置換しきった NbV₂ 組成まで Laves 相が安定相として存在していないのは、V の置換によって D_A/D_B の値が小さくなり、Cr を添加した場合と比べて C14 相が不

安定になるためであると考えられる。すでに報告されている Nb-Mo-NiAl 等温断面(Fig. 2-1(d))において、Nb 組成を一定とした C14 相の組成域から、Nb(Ni,Al)₂ に対し Mo は A サイトに優先的に置換していると考えられる^[39]。これは、Mo もまた Nb と NiAl の間の原子サイズであるが、Nb の原子サイズにより近い A サイトに優先的に置換したと考えられる。また、C14 相の組成域が比較的狭いのは、Mo の添加によって D_A/D_B が小さくなったためであると推察される。 $D_{Nb} > D_{Mo} > D_V > D_{Cr} \approx D_{NiAl}$ であり、添加元素のサイズの増加に伴って、置換サイトが B サイトから A サイトに変化する。また、Ta-Cr-NiAl、Ta-V-NiAl、Ta-Mo-NiAl 擬三元系状態図によると、Ta(Ni,Al)₂-C14 に対する添加元素 Cr、V、Mo の置換サイトにも同様な原子サイズとの相関がみられる。ここで、C14 相の組成域が bcc_{ss}/B2 二相域の広さと深い関わりを持っていることを思い起こすと、Nb と NiAl-B2 の間のサイズを持つ原子を添加することで D_A/D_B 値が減少し、広い bcc_{ss}/B2 二相域が出現することができると考えられる。これは、平均原子サイズが大きな B2 アルミナイドを用いることもまた有効であることを示しており、NiAl-B2 よりも大きい PdAl-B2 が Nb-bcc と平衡できることを説明できる。

2-5 結論

Nb-Cr-NiAl、Nb-V-NiAl、Nb-(Cr,V)-NiAl の断面において bcc_{ss}/B2/C14 相間の相平衡を調査した。Nb-Cr-NiAl 擬三元系において、C14 相の組成域は Nb(Ni,Al)₂ と NbCr₂ を結ぶ線に沿って現れた。一方で、Nb-V-NiAl 擬三元系において、C14 相の組成域は Nb(Ni,Al)₂ と 'NbV₂' を結ぶ線よりわずかに高 V 側にそれて現れた。Edwards によって提案されている Laves 相の幾何学モデルを導入すると、本章で取り扱った合金の原子サイズ因子として、純 Ni および純 Al の原子サイズの平均値よりも NiAl-B2 の原子サイズを用いる方がより正確に幾何学的な性質を表すことができることが明らかになった。Cr が NiAl-B2 と同程度の原子サイズであり、V はより大きいことから、Cr、V が B サイトに優先的に置換するが、V は A サイトにも少し置換したとして、各元素添加による C14 相の組成域の広がりを説明できた。

Table 2-1 Nominal compositions of alloys (at.%).

Alloy No.	Nb	Cr	V	Ni	Al
1	20	24		28	28
2	20	10		35	35
3	12	32		28	28
4	22.5		7.5	35	35
5	15		15	35	35
6	7.5		22.5	35	35
7	20	12	12	28	28
8	20	5	5	35	35

Table 2-2 Goldschmidt diameters of elements [nm].

Nb	Cr	V	Ta	Mo	Ni	Al
0.294	0.257	0.270	0.294	0.280	0.249	0.286

Table 2-3 Average atomic diameter (C. N. 8) of X-50Al as B2 structure and fcc structure [nm].

	NiAl	CoAl	PdAl	RhAl	IrAl
$D_{B(XAl-obs)}$	0.249	0.248	0.264	0.258	0.258
$D_{B(X(Al)-obs)}$	0.248	0.249	0.262	0.261	0.261
Difference	0.001 (0.49 %)	-0.001 (-0.44 %)	0.002 (0.81 %)	-0.003 (-1.09 %)	-0.003 (-1.22 %)

Table 2-4 The existence of Laves phase with respect to combinations of A and B' or A and B with the ratio of atomic diameter D_A/D_B and VEC given in parentheses^[40-43]. 'No phase diagram' means there is no information around equiatomic composition of three elements.

	CoAl	NiAl	Cr	FeAl	RhAl	IrAl	RuAl	V	PdAl	PtAl	Mo	ScAl
Cr	1.01 (6.0)	1.00 (6.3)	-	0.99 (5.7)	0.97 (6.0)	0.97 (6.0)	0.96 (5.7)	0.95 (5.3)	0.95 (6.3)	0.94 (6.3)	0.92 (6.0)	0.84 (4.0)
V	1.06 (5.7)	1.05 (6.0)	1.05 (5.7)	1.04 (5.3)	1.02 (5.7)	1.01 (5.7)	1.01 (5.3)	-	0.99 (6.0)	0.98 (6.0)	0.96 (5.7)	0.88 (3.7)
Mo	1.10 (6.0)	1.09 (6.3)	1.09 (6.0)	1.08 (5.7)	1.06 (6.0)	1.05 (6.0)	1.05 (5.7)	1.04 (5.3)	1.03 (6.3)	1.02 (6.3)	-	0.92 (4.0)
W	1.10 (6.0)	1.10 (6.3)	1.10 (6.0)	1.09 (5.7)	1.06 (6.0)	1.06 (6.0)	1.05 (5.7)	1.05 (5.3)	1.04 (6.3)	1.03 (6.3)	1.01 (6.0)	0.92 (4.0)
Nb	1.15 (5.7)	1.15 (6.0)	1.14 (5.7)	1.13 (5.3)	1.11 (5.7)	1.11 (5.7)	1.10 (5.3)	1.09 (5.0)	1.08 (6.0)	1.07 (6.0)	1.05 (5.7)	0.96 (3.7)
Ta	1.15 (5.7)	1.15 (6.0)	1.14 (5.7)	1.13 (5.3)	1.11 (5.7)	1.11 (5.7)	1.10 (5.3)	1.09 (5.0)	1.08 (6.0)	1.07 (6.0)	1.05 (5.7)	0.96 (3.7)
Ti	1.17 (5.3)	1.16 (5.7)	1.16 (5.3)	1.15 (5.0)	1.12 (5.3)	1.12 (5.3)	1.11 (5.0)	1.11 (4.7)	1.10 (5.7)	1.09 (5.7)	1.06 (5.3)	0.97 (3.3)
Hf	1.26 (5.3)	1.25 (5.7)	1.25 (5.3)	1.24 (5.0)	1.21 (5.3)	1.21 (5.3)	1.20 (5.0)	1.19 (4.7)	1.18 (5.7)	1.17 (5.7)	1.15 (5.3)	1.05 (3.3)
Zr	1.28 (5.3)	1.27 (5.7)	1.27 (5.3)	1.26 (5.0)	1.23 (5.3)	1.23 (5.3)	1.22 (5.0)	1.21 (4.7)	1.20 (5.7)	1.19 (5.7)	1.17 (5.3)	1.07 (3.3)

No Laves	Stoichiometric Laves	Non-stoichiometric Laves	No phase diagram
----------	----------------------	--------------------------	------------------

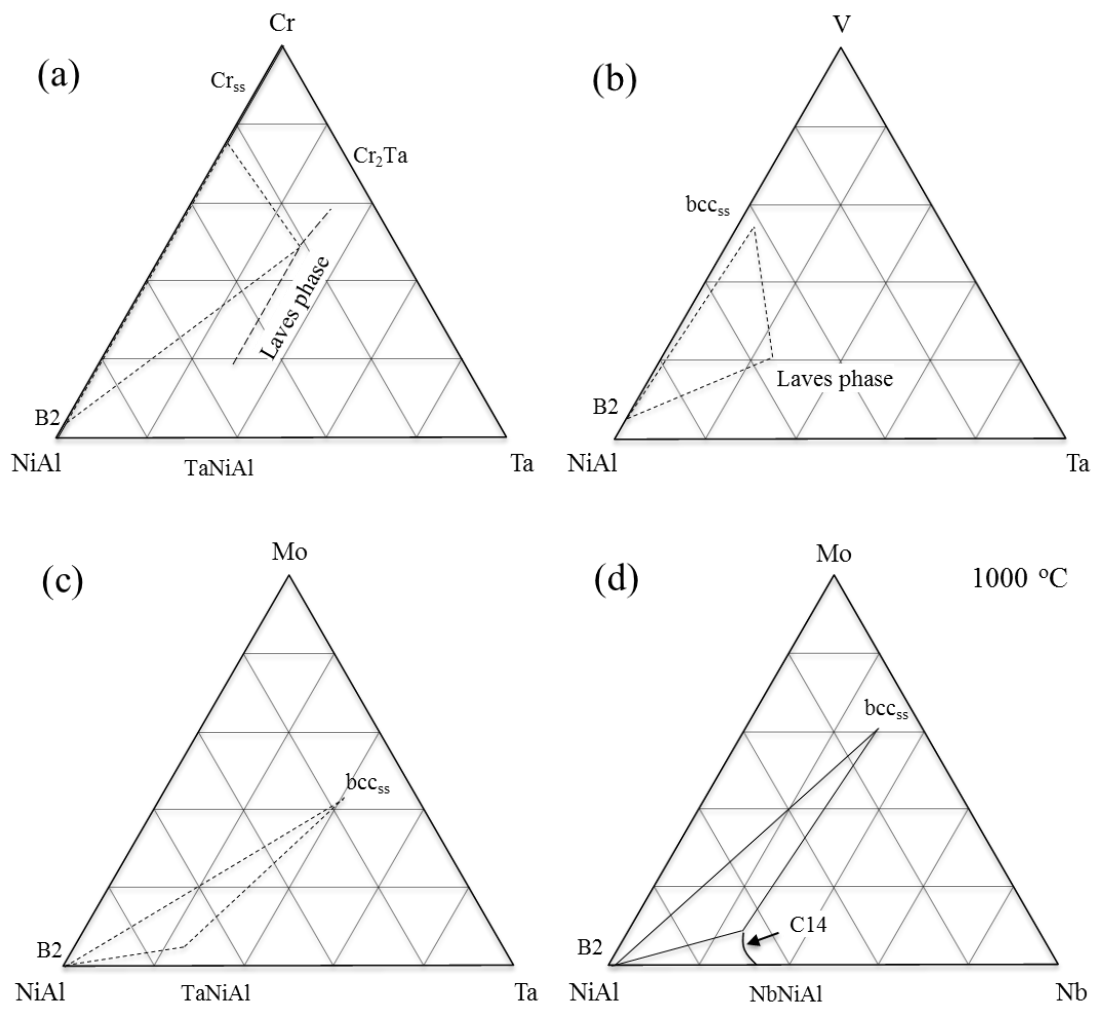


Fig. 2-1 Quasi-ternary phase diagrams of (a) Ta-Cr-NiAl^[44], (b) Ta-V-NiAl^[45], (c) Ta-Mo-NiAl^[46] and (d) Nb-Mo-NiAl^[39] systems.

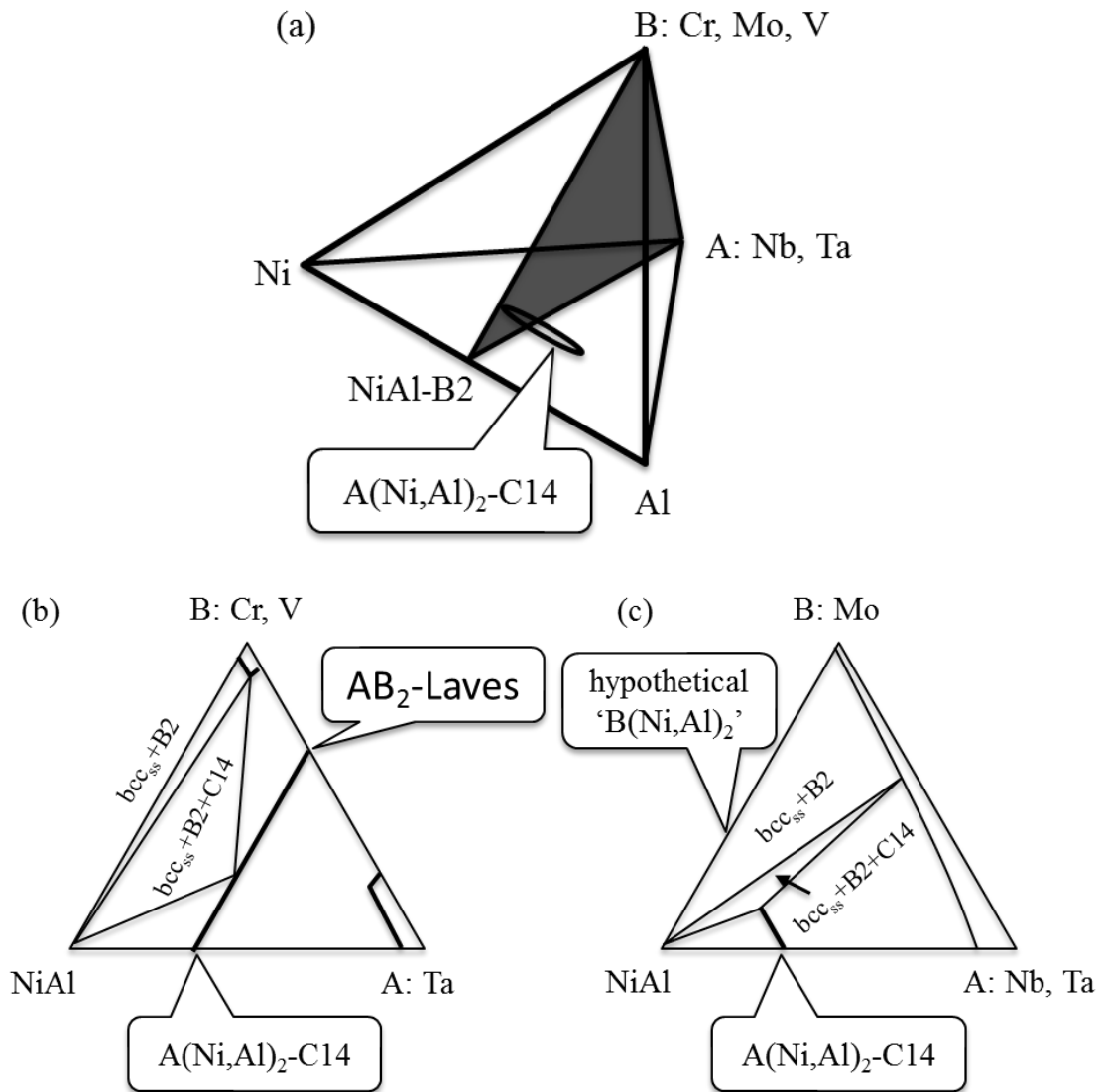


Fig. 2-2 Schematics of phase equilibria among bcc_{ss} , B2 and Laves phases showing (a) A-B-Ni-Al quaternary phase diagram, (b) A-B-NiAl quasi-ternary section with a solubility lobe of Laves phase between AB_2 and $\text{A}(\text{Ni}, \text{Al})_2$, and (c) A-B-NiAl quasi-ternary section with a solubility lobe of Laves phase between $\text{A}(\text{Ni}, \text{Al})_2$ and hypothetical ' $\text{B}(\text{Ni}, \text{Al})_2$ '.

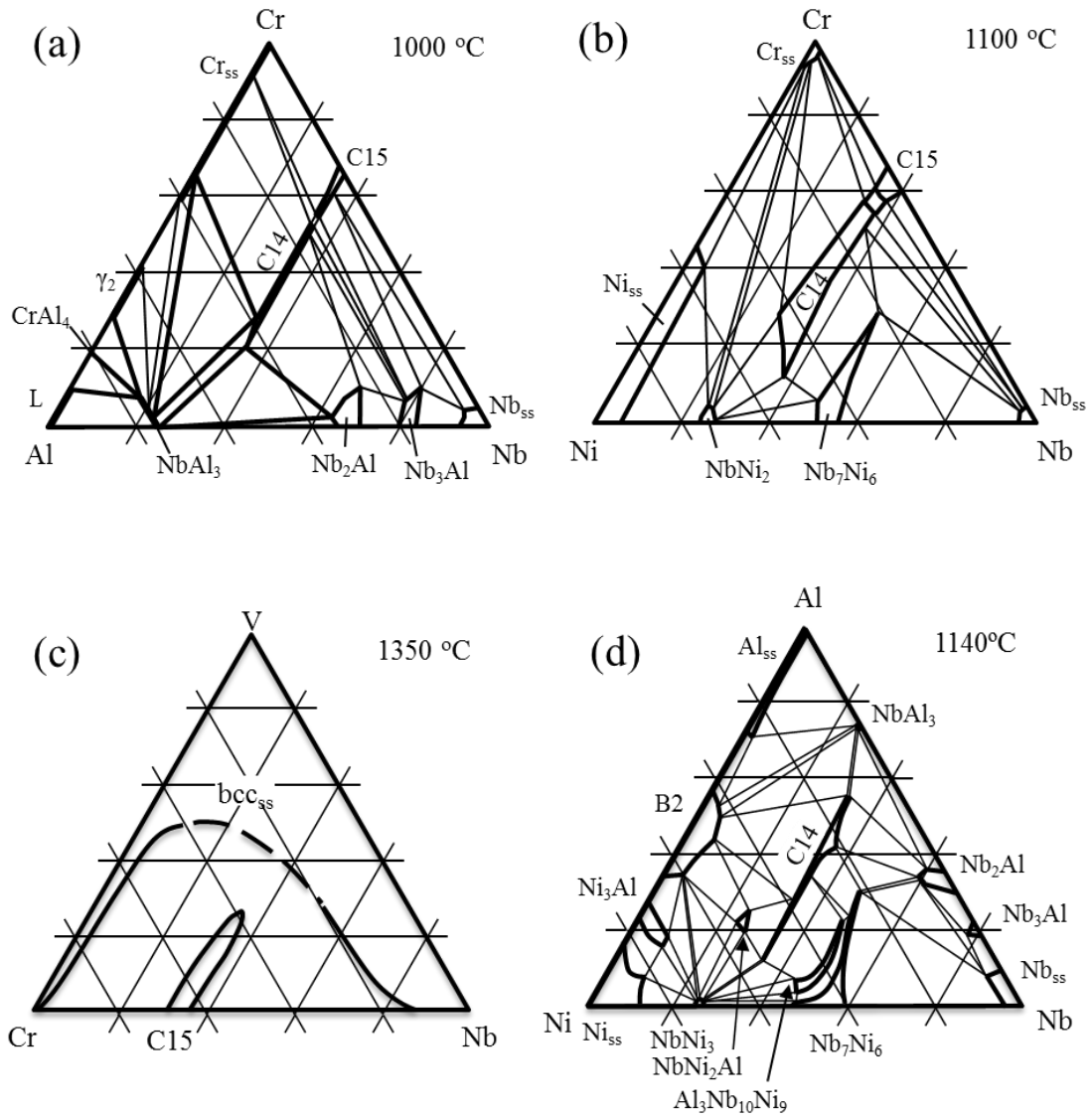


Fig. 2-3 Isothermal sections of (a) Nb-Cr-Al^[20], (b) Nb-Cr-Ni^[21], (c) Nb-Cr-V^[30] and (d) Nb-Ni-Al^[29] systems.

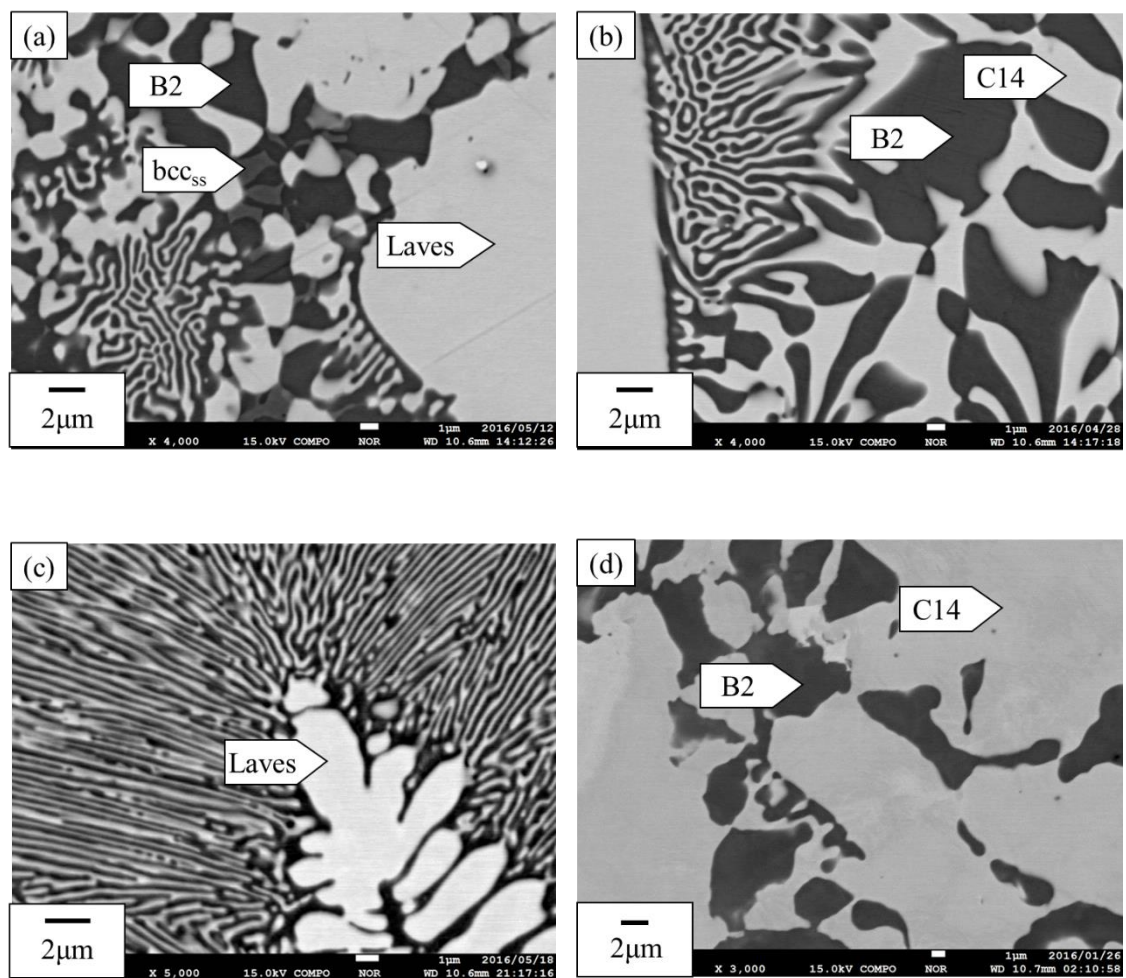


Fig. 2-4 Microstructures of as-cast alloys. (a) #1 20Nb-24Cr-28Ni-18Al, (b) #2 20Nb-10Cr-35Ni-35Al (c) #3 12Nb-32Cr-28Ni-28Al, (d) #4 22.5Nb-7.5V-35Ni-35Al.

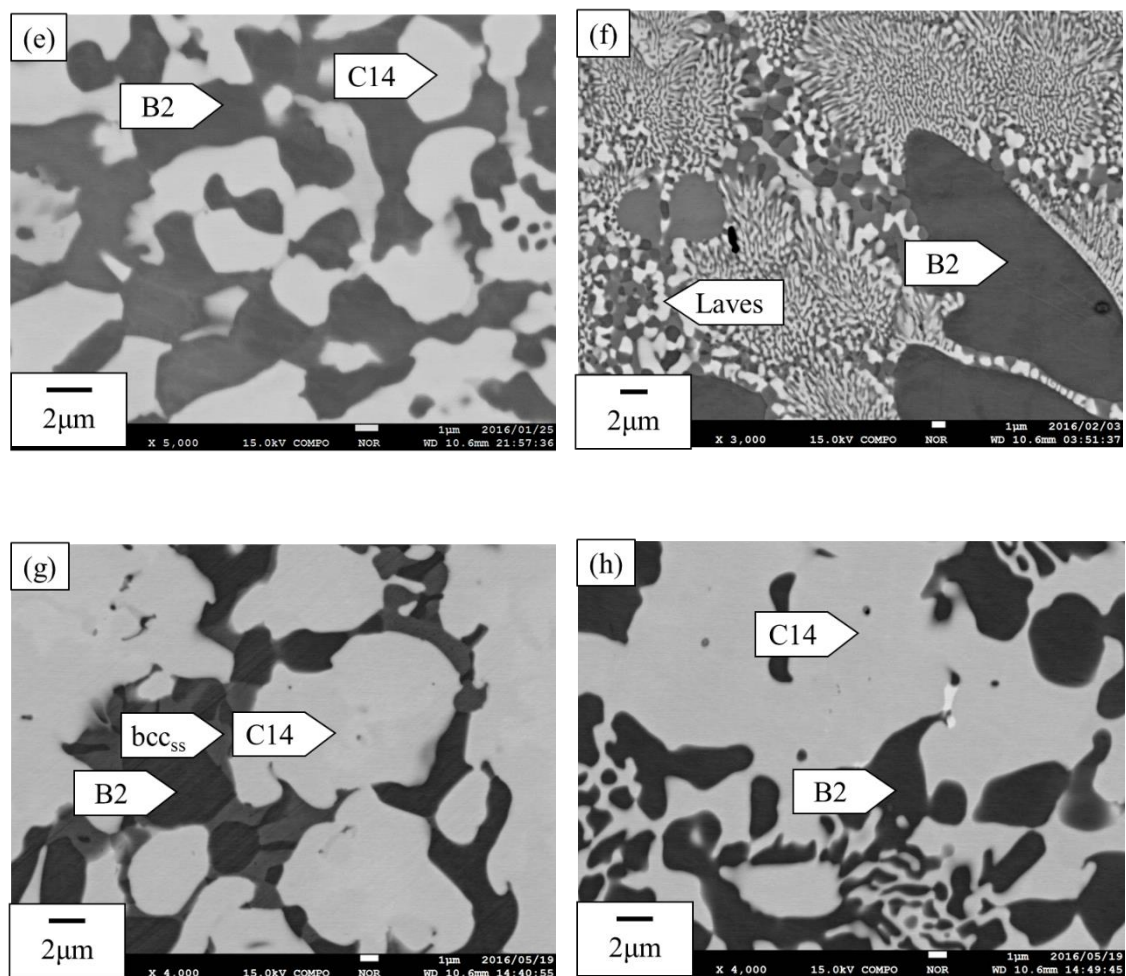


Fig. 2-4 Microstructures of as-cast alloys. (e) #5 15Nb-15V-35Ni-35Al, (f) #6 7.5Nb-22.5V-35Ni-35Al, (g) #7 20Nb-12V-12Cr-28Ni-28Al, (h) #8 20Nb-5V-5Cr-35Ni-35Al (Continued).

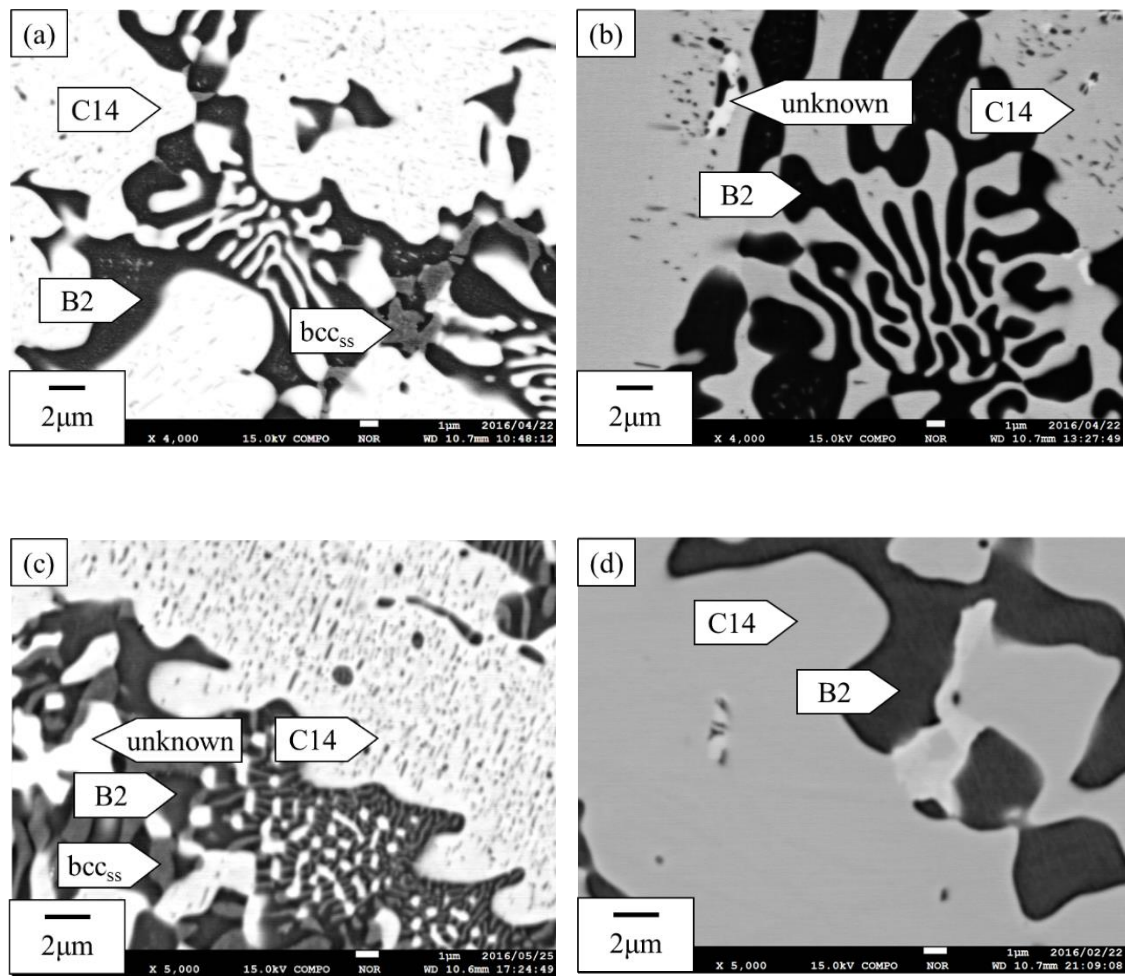


Fig. 2-5 Microstructures of alloys after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours. (a) #1 20Nb-24Cr-28Ni-18Al, (b) #2 20Nb-10Cr-35Ni-35Al (c) #3 12Nb-32Cr-28Ni-28Al, (d) #4 22.5Nb-7.5V-35Ni-35Al.

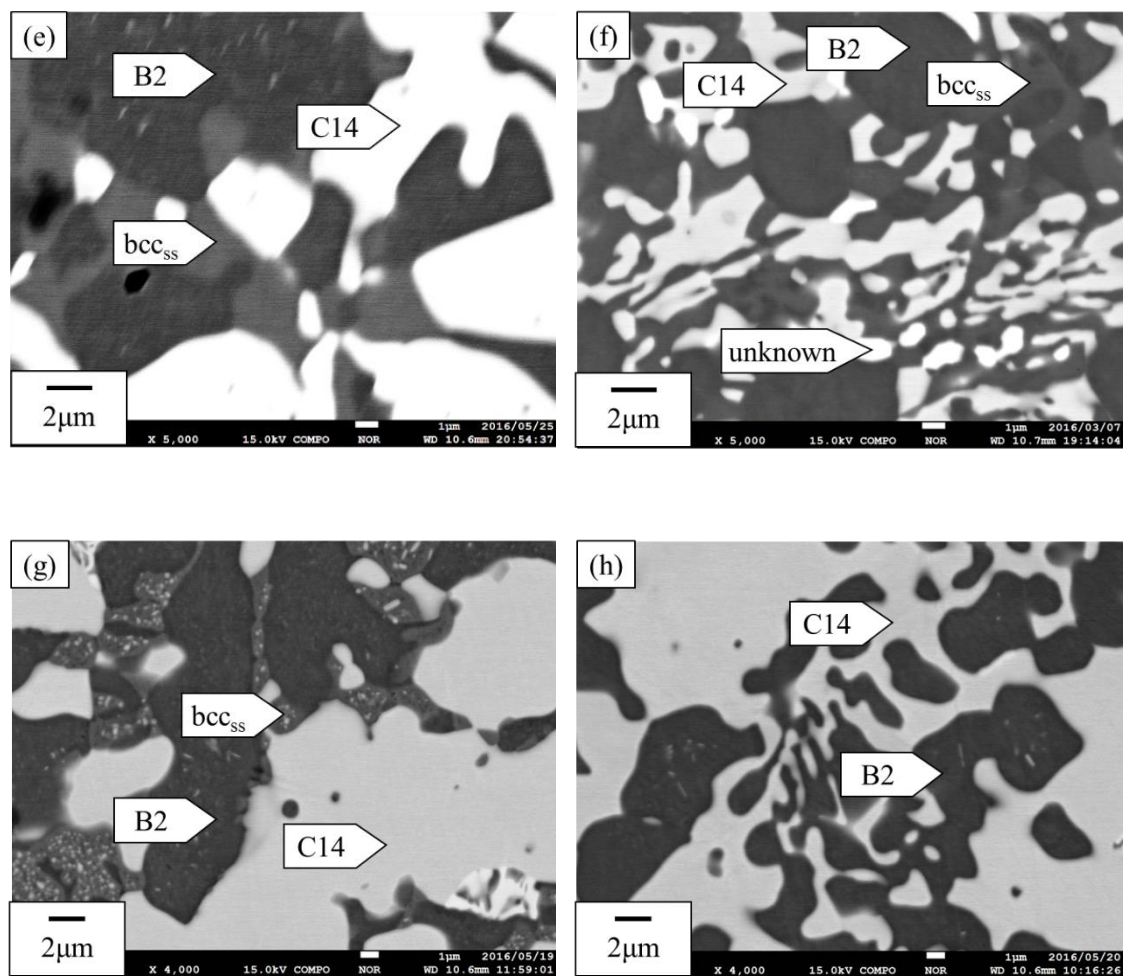


Fig. 2-5 Microstructures of alloys after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours. (e) #5 15Nb-15V-35Ni-35Al, (f) #6 7.5Nb-22.5V-35Ni-35Al, (g) #7 20Nb-12V-12Cr-28Ni-28Al, (h) #8 20Nb-5V-5Cr-35Ni-35Al (Continued).

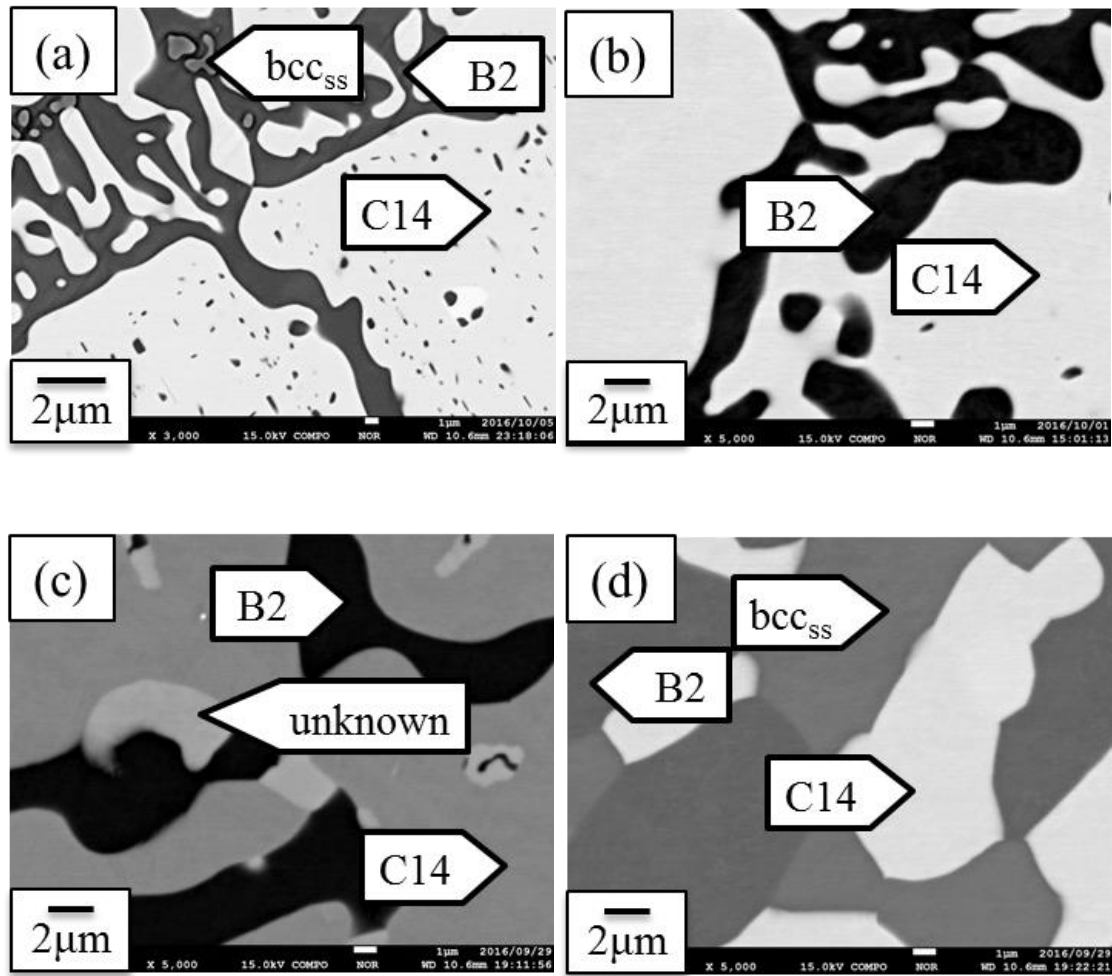


Fig. 2-6 Microstructures of alloys after heat-treatment at 1200 °C for 168 hours. (a) #1 20Nb-24Cr-28Ni-18Al, (b) #2 20Nb-10Cr-35Ni-35Al, (c) #4 22.5Nb-7.5V-35Ni-35Al, (d) #6 7.5Nb-22.5V-35Ni-35Al.

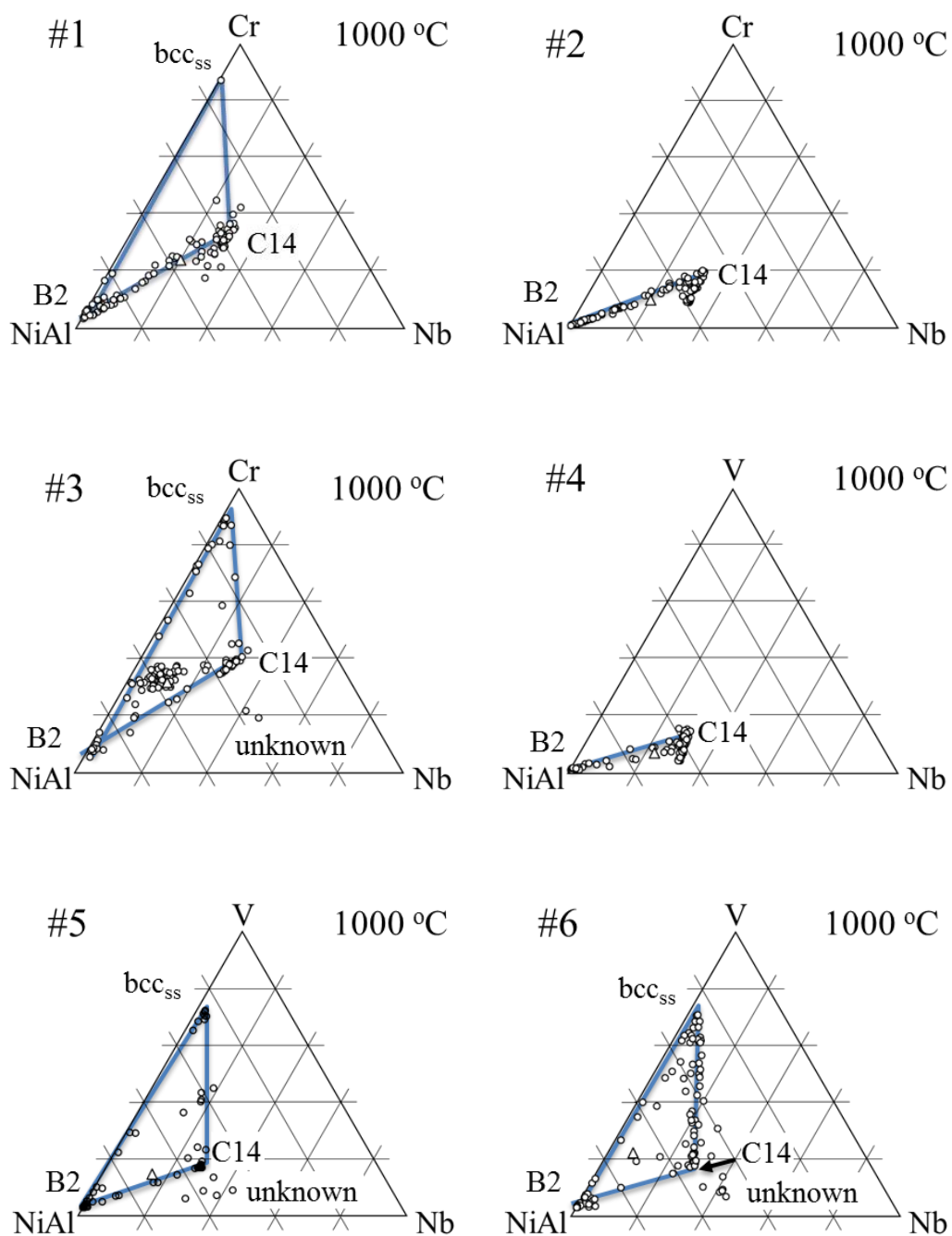


Fig. 2-7 WDS results of multi-points analysis in Nb-Cr-NiAl and Nb-V-NiAl alloys after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours.

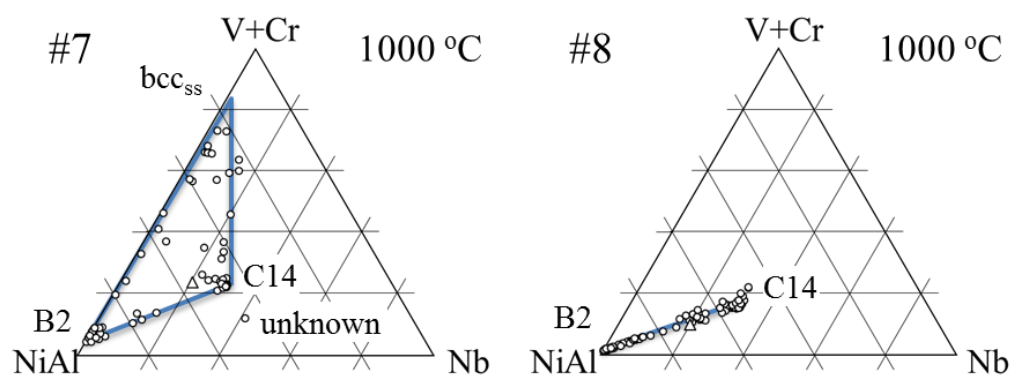


Fig. 2-7 WDS results of multi-points analysis in Nb-(Cr,V)-NiAl alloys after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours (Continued).

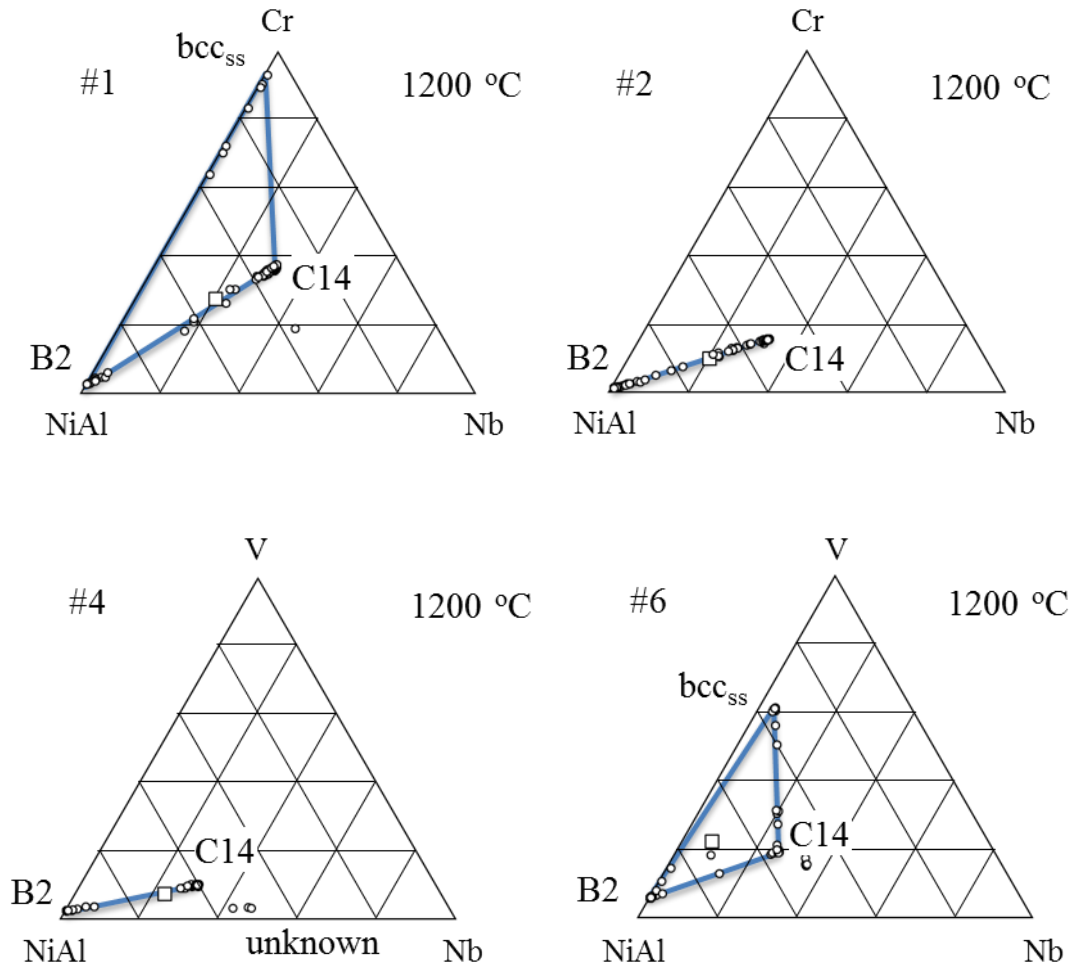


Fig. 2-8 WDS results of multi-points analysis in Nb-Cr-NiAl and Nb-V-NiAl alloys after heat-treatment at 1200 °C for 168 hours.

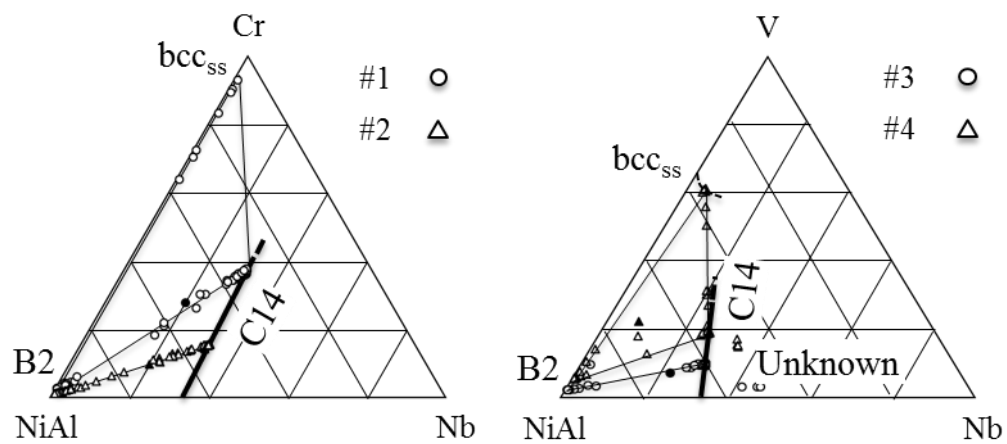


Fig. 2-9 Partial isothermal sections of Nb-Cr-NiAl and Nb-V-NiAl at 1200 °C.

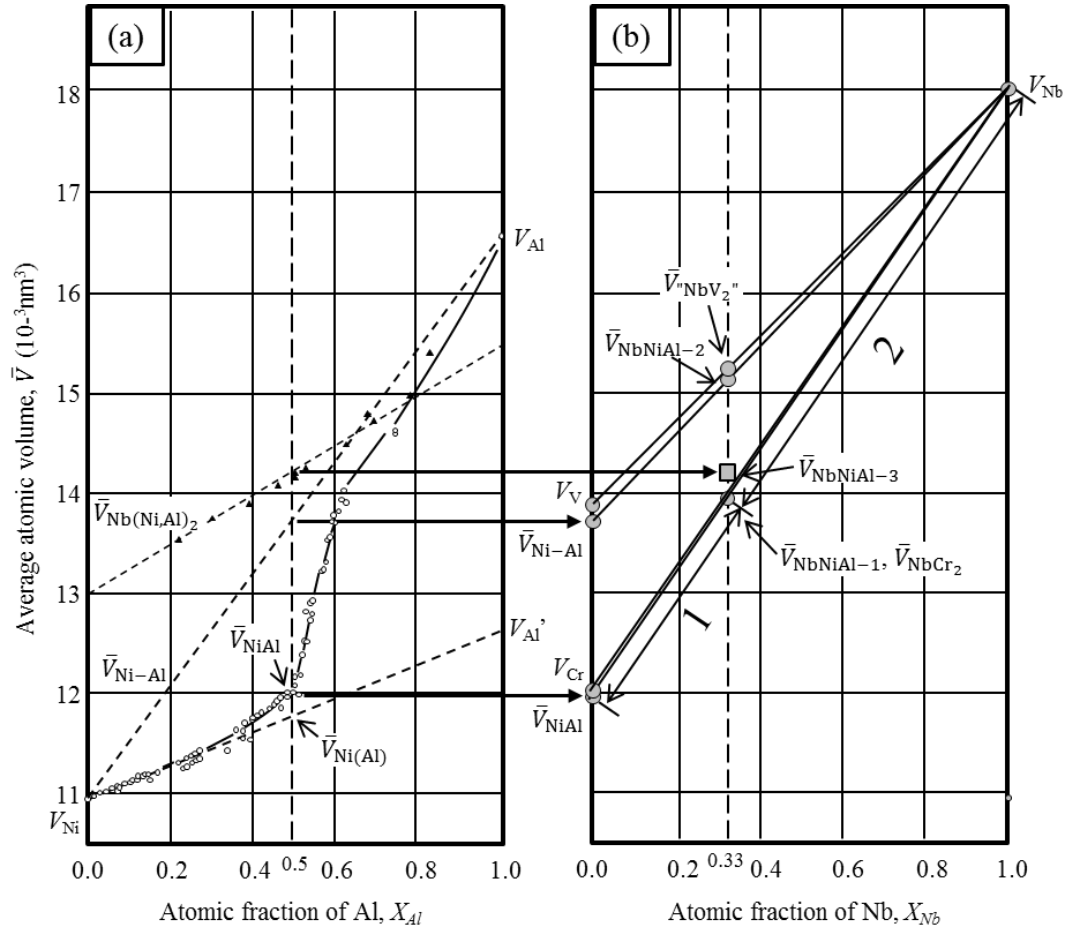


Fig. 2-10 Average atomic volume ($\bar{V}$) of phases against atomic fraction of Al in alloy composition. (a) Open circle; average atomic volume of phases in Ni-Al binary system, $\bar{V}_{\text{Ni-Al}}^{[32]}$, open triangle; average atomic volume of phases in Nb-Al binary system, $\bar{V}_{\text{Nb-Al}}^{[40]}$, closed triangle; average atomic volume of $\text{Nb}(\text{Ni,Al})_2$ -C14 phase in Nb-Ni-Al ternary system, $\bar{V}_{\text{Nb}(\text{Ni,Al})_2}^{[36]}$ (b) Comparison of reported average atomic volume of NbNiAl ($\bar{V}_{\text{NbNiAl-3}}$) with estimated atomic volume. $\bar{V}_{\text{NbNiAl-1}}$ is weighted average of V_{Nb} and $\bar{V}_{\text{NiAl}}$ and $\bar{V}_{\text{NbNiAl-2}}$ is average of V_{Nb} , V_{Ni} and V_{Al} .

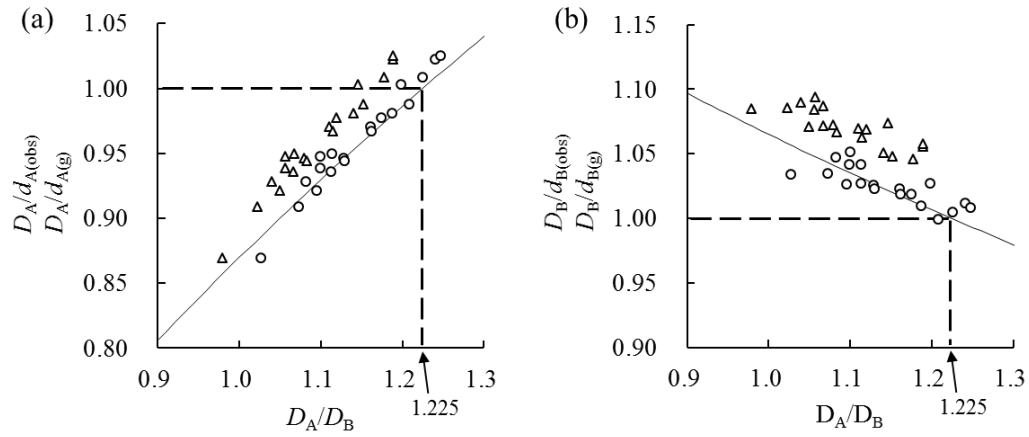


Fig. 2-11 Lattice contractions against ratio of average atomic diameter D_A/D_B in terms of (a) A-site elements and (b) B-site elements. Circles: referring to average atomic diameter in B2 compounds as D_B . Triangles: referring to average atomic diameter in pure Al and Z element as D_B . Curves represent $D/d(g)$ obtained from geometric model having been reported by Edwards^[31].

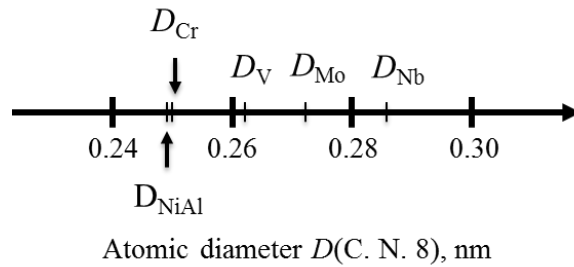


Fig. 2-12 Atomic diameter (C. N. 8) of bcc elements and average atomic diameter of NiAl (C. N. 8) estimated from lattice constant a of each element. $D(\text{C. N. } 8) = a \times \sqrt{3} / 2$.

第三章 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系における相平衡

3-1 緒言

第一章で述べたように、NiAl 等の B2 アルミナイドは Ni 基超合金のコーティング材として実用されており、Ni 基超合金以外の耐熱合金に対しても有用なコーティング材となる可能性を有している^[1-4]。実用化に際しては Secondary Reaction Zone (SRZ) の形成による機械的性質や耐酸化性の劣化が懸念されており、一般には Diffusion barrier 層の導入によってこれを抑制している。しかしながら、Diffusion barrier 層は SRZ の形成を遅らせるものの SRZ の形成自体を完全に抑制することはできないため、耐熱材料の耐用温度を向上に伴って使用温度上昇による基材/コーティング材間の拡散が高速化すると、より SRZ を形成しやすくなることが大きな問題の一つになることが予測される。そこで、川岸らが提唱している相平衡コーティングのように熱力学的観点から原理的に SRZ を形成しないコーティング組成の選択が有効な解決策として考えられる^[5]。

B2 アルミナイドコーティングとしてすでに実用化されており、耐酸化性、延性、融点、コスト等の点から有用と考えられるのは NiAl であるが、残念ながら NiAl は Nb と相平衡せず、NbNiAl-C14 等の化合物相が両者の相平衡を阻害することが知られている (Fig. 3-1 (a))^[6]。他の B2 アルミナイドについて高融点であることを絶対条件として探すと、CoAl ($T_m = 1638$ °C)、PdAl ($T_m = 1645$ °C)、RhAl ($T_m > 2000$ °C)、RuAl ($T_m > 2000$ °C)、IrAl ($T_m > 2000$ °C) の五種類が挙げられる^[7]。Nb-X-Al (X; Co, Pd, Rh, Ru, Ir) 三元系はそれぞれ等温断面図が報告されており^[8-11]、Nb-bcc_{ss} 相と XAl-B2 相との間の相平衡の有無が確認できる (第五章参照)。Nb-Co-Al 三元系状態図は Nb-Ni-Al 三元系状態図と類似しており、Nb-Ni-Al と同様に多くの Nb-Co-Al 三元化合物が存在している。特に、C14 相および W₆Fe₇ 型の結晶構造を有する Nb_{6.5}Co_{6.5} 相の単相域は広い範囲に渡って存在しており、Nb-bcc_{ss} と CoAl-B2 の相平衡を阻害している。Nb-Pd-Al 三元系状態図においても三元化合物 C14 の出現が見られるが、その組成域は高 Al 側の狭い領域に縮退しており、W₆Fe₇ 型の結晶構造を有する化合物も現れていないため、Nb-bcc_{ss} と PdAl-B2 の二相域が存在する (Fig. 3-1 (c))。Nb-Rh-Al や Nb-Ir-Al については高 Nb 側の部分状態図のみが報告されているが、いずれも Nb₂Al から Nb₂X (X; Rh, Ir) まで連続的に表れる σ 相が Nb-bcc_{ss} 相と平衡するため、Nb-bcc_{ss} 相と B2 相の二相域は存在しない。一方で Nb-Ru-Al 三元系状態図上の σ 相には 17 at.% 程度の Ru の固溶限が存在するが、さらに低 Nb 域に現れる L2₁ 構造の NbRu₂Al 相が Nb-bcc_{ss} 相と RuAl-B2 との相平衡を阻害する。以上より、これら B2 アルミナイドの内、PdAl のみが Nb_{ss} と相平衡を満足することができ。しかしながら、PdAl は casting 後に B2 $\rightarrow$ β' の相変態が要因と考えられている多数のクラックを生じることが報告されている。この反応は他の B2 アルミナイドに見られない PdAl に特有な性質であり、PdAl のコーティング材への応用を遠ざける最も重大な要因であると言える。B2 $\rightarrow$ β' の相変態が PdAl のみに見られるということは、他の元素の添加によって

この相変態を抑制できる可能性が十分にあるということである。また、PdAl が上記の B2 アルミナイド XAl (X; Co, Rh, Ru, Ir)それぞれと連続固溶体(Pd,X)Al-B2 を形成することは、あらゆる $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_X)$ 比の B2 相が作製可能であり、B2 と Nb-bcc の相平衡および $B2 \rightarrow \beta'$ の相変態抑制の両方を満たす合金組成を広い組成域で調査できることを示している。これら (Pd,X)Al-B2 と Nb-bcc の相平衡調査については第五章で述べる。

コーティングと基材の相平衡を達成するためには、基材の組成制御もまた当然有効である。特に 2-1 で述べたように、5 族、6 族の高融点 bcc 金属は、Nb と高濃度 bcc 固溶体を形成することで高い固溶体強化が期待されると同時に、これまでに Nb-bcc 相との相平衡が報告されていなかった相と新たに相平衡する可能性がある。特に Nb-Mo-NiAl 系において広い $bcc_{ss}/B2$ 組成域を持つことが報告されている (第二章参照)。総括すると、Nb-bcc への Mo の固溶および NiAl への Pd の固溶が $bcc_{ss}/B2$ 二相平衡達成に有効な方法であると言える。そこで、Mo と Pd を Nb-Ni-Al 系に共添加した Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系合金を作製し、その相平衡を調査することを本章における目的の一つとした。

コーティングと基材の相平衡に加えて、高温における基材とコーティングの間で起こる共晶反応による部分融解を防ぐこともまたコーティングに求められる条件である。Mo-NiAl 擬二元系において共晶温度は 1600 °C と報告されているが、Nb-PdAl や Mo-PdAl 擬二元系、さらに多元系における $bcc_{ss} + B2 \rightarrow L$ の共晶温度は未知である。したがって、本研究では各相が種々の組成を有する $bcc_{ss}/B2$ 二相合金において共晶温度を測定し、相組成と共晶温度の関係を明らかにした。

3-2 実験方法

3-2-1 合金組成の決定方法

3-1 で述べたように、Nb-Pd-Al および Mo-Ni-Al 系において $bcc_{ss}/B2$ 二相平衡域が報告されている一方で、Nb-Ni-Al 系では $bcc_{ss}/B2$ 二相平衡域が達成されない。各三元系状態図は Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系合金において、Mo に対する Nb の組成比 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ および Pd に対する Ni の組成比 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ がそれぞれ 0 または 1 のときに得られる状態図である。すなわち、 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})=1$ 、 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})=1$ において $bcc_{ss}/B2$ 二相域は出現し、 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})=1$ 、 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})=0$ において $bcc_{ss}/B2$ 二相域は出現しない。 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})=0$ 、 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})=1$ の情報は存在せず、また $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ および $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ が 0 または 1 以外の値ときの状態図情報は三浦らによって報告されている Nb-Mo-NiAl 擬三元系系 ($X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo}) = 0-1$ 、 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})=0$)のみであり、Pd 添加によってどのように相平衡が変化するかに関しては未知である。そこで、合金組成の $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ および $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ の値の組み合わせを様々に変えることで、Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系における $bcc_{ss}/B2$ 二相域が網羅的に明らかになると考えられる。また、Ni-Pd-Al 三元系における B2 相の組成域は Al 量を一定とした広がり

持っており、化学量論組成が 50 at.%Al であることから、bcc_{ss} 相に入る Ni や Pd が B2 相に入る Ni や Pd 量と比較して微量であると仮定すると、bcc_{ss} 相と B2 相の二相平衡を達成するには、Ni と Pd の組成の和を Al の組成と等しくした合金組成の選択が妥当であると考えられる。したがって、 $X_{Ni}+X_{Pd}=X_{Al}$ とし、 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ および $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ の値の組み合わせを種々に変えた組成を合金組成として選択した。

3-2-2 合金作製および各種分析

合金組成を Table 3-1 に示すように決定し、以下の手順に基づいてアーク溶解材を作製した。秤量した試料をアーク溶解炉中の水冷銅ハースの円形のくぼみにセットし、ロータリーポンプによって真空引きしたアーク炉装置内に高純度 Ar ガスを導入するという操作を三度繰り返した後に、ロータリーポンプと拡散ポンプによって $2\sim 5\times 10^{-5}$ Torr 程度まで真空引きをし、高純度の Ar ガスを導入した。アーク溶解中の酸化を防ぐため、原料のアーク溶解直前に Ti を溶解して炉内に残ったわずかな酸素を Ti と反応させることによって取り除いた。アーク溶解により原料を溶かし混ぜ合わせた後、均一性を確保するために合金を十回ずつ再溶解した。

作製した合金を #2000 まで湿式研磨して、その後さらに、アルミナ粉（粒径：0.1 μ m）を用いてバフ研磨を行った試料に対し、FE-SEM(JEOL, JXA-8530F)による組織観察を行い、各合金の構成相の同定および組成の測定として XRD(X-ray Diffraction) 装置(PHILIPS, X'Pert Pro)を用いた X 線構造解析と FE-EPMA(JEOL, JXA-8530F)を用いた WDS 組成分析を行った。さらには、DTA(RIGAKU, TG8110D および BRUKER, TG-DTA2200SA)を用いて 10 °C/min で常温から 1500 °C まで、5 °C/min で常温から 1700 °C までの相変態温度の測定を行った。

3-3 結果

3-3-1 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 合金系の相平衡

各合金に対する XRD 分析は bcc_{ss}、B2、C14 の三相の存在を示しているが、WDS 分析の結果からこの三相以外にも構造の特定ができていない τ_4 相が存在することが明らかとなった。Table 3-2 に各合金の構成相組成をまとめた。Fig. 3-2 (a)および(b)にそれぞれ bcc_{ss}/B2、bcc_{ss}/B2/C14 からなる合金の 1000 °C 熱処理材の典型的な組織写真を示す。明るめの灰色の領域は bcc_{ss} 相、暗い灰色の領域は B2 相、黒色の領域は C14 相である。Fig. 3-3(a-d)および Fig. 3-4 は Nb-Mo-NiAl-PdAl 擬四元系状態図であり、それぞれ Pd-free (Fig. 3-3 (a))^[12]、Ni-free (Fig. 3-3 (b))^[13]、Nb-free (Fig. 3-3 (c))、Mo-free (Fig. 3-3 (d))^[13]、(a-d)および Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系の足し合わせ(Fig. 3-4)である。bcc_{ss}/B2 と B2/C14 の二相平衡、bcc_{ss}/B2/C14 と bcc_{ss}/B2/ τ_4 の三相平衡、bcc_{ss}/B2/C14/ τ_4 が確認されている。bcc_{ss} と B2 を結ぶタイラインは実線で、三

相三角形や四相の三角錐は bcc_{ss} と B2 を結ぶ線以外を点線で示した。

Nb-Mo-NiAl 状態図(Fig. 3-3 (a))によると、bcc_{ss} の Mo に対する Nb の組成比 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ が 0.31 を下回るときに(Nb,Mo)-bcc_{ss}/NiAl-B2 二相平衡が現れ、0.31 を超えると(Nb,Mo)-bcc_{ss}/NiAl-B2/(Nb,Mo)(Ni,Al)₂-C14 の三相が平衡するようになる。この状態図における C14 相の組成は Nb+Mo が 33.1-34.2 at.%であり、このときの Mo の最大固溶量は 9.6 at.%である。C14 相の組成域は“NiAl”の組成を一定としたラインに沿っていることから、C14 相における Mo の Nb サイトへの置換が示唆されている。一方で、Nb-Mo-PdAl 状態図(Fig. 3-3 (b))には C14 相は現れず、bcc_{ss} や B2 の単相域以外では Nb-Mo の組成比に関わらずに(Nb,Mo)-bcc_{ss}/PdAl-B2 二相域が確認された。また、Mo-NiAl-PdAl 状態図(Fig. 3-3(c))にも C14 相が現れず、bcc_{ss} や B2 の単相域以外では Ni-Pd の組成比に関わらない Mo-bcc/(Ni,Pd)Al-B2 二相域が確認された。しかしながら、Nb-NiAl-PdAl 状態図(Fig. 3-3(d))によると、Nb-bcc と (Ni,Pd)Al-B2 の二相平衡は B2 の Ni に対する Pd の組成比 $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ が 0.95 を超えた高 Pd 組成でしか現れず、0.95 を下回ると Nb-bcc/(Ni,Pd)Al-B2/ τ_4 三相が平衡するようになる。C14 相は Nb-Ni-Al 系の Ni と Pd が置き換わった Nb-Pd-Al 系では高 Al 組成に縮退し、Nb と Mo が置き換わった Mo-Ni-Al 系では現れないことから、Ni に対して Pd が、Nb に対して Mo が十分な量置き換わったために bcc_{ss}/B2 二相平衡が達成されていると考えられる。ここで、種々合金の平衡相組成の詳細について議論する(Table 3-2, Figs. 3-3~4)。Ni-free の#1 Nb-35Pd-35Al、#4 Nb-15Mo-35Pd-35Al、#3 Mo-35Pd-35Al 合金の Nb+Mo 組成はそれぞれ 86.1 at.%、96.1 at.%、96.4 at.%であり、bcc_{ss} 組成が高 Mo であるほど Pd や Al を固溶しなくなることが示されている。Nb-free の#3 Mo-35Pd-35Al、#18 Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al、#19 Mo-35Ni-35Al 合金の Mo 組成はそれぞれ 96.4 at.%、91.1 at.%、87.9 at.%であり、平衡する B2 相組成が高 Pd であるほど Mo-bcc に多く固溶する。さらには、Nb-Mn-Ni-Pd-Al 五元系において bcc_{ss} 中の Nb+Mo 組成が 89 at.%以上であり、B2 中の Ni+Pd+Al 組成は 98.2 at.%以上であることから、bcc_{ss} 相は主として Nb と Mo から、B2 相はほとんど Ni、Pd、Al からなる。bcc_{ss}、B2 各相への固溶量は Mo-Ni-Al や Nb-Pd-Al 系における状態図の報告と一致する。各合金の τ_4 相の組成分析の結果、少なくとも 37.5-46.5 at.%Nb、0-4.7 at.%Mo、20.1-26.6 at.%Ni、2.2-10.9 at.%Pd、23.7-27.7 at.%Al の組成幅を持つことが明らかになった。Nb-Ni-Al 状態図(第二章 Fig. 2-2 (d))と比較すると τ_4 相は Nb₁₀Ni₉Al₃ 相あるいは Nb₇Ni₆ 相である可能性が高い。

すでに述べたように、(Nb,Mo)-bcc_{ss} はあまり Ni、Pd、Al を固溶せず、(Ni,Pd)Al-B2 はほとんど Nb、Mo を固溶しない。そこで、従来の状態図の描画方法の代わりに、bcc_{ss}/B2 二相域を bcc_{ss} 相における $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ および B2 相における $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ で表し、これを“bcc_{ss}/B2 equilibrium map”と定義した(Fig. 3-5)。

$$C_{bcc} = \frac{X_{Nb \text{ in } bcc}}{X_{Nb \text{ in } bcc} + X_{Mo \text{ in } bcc}} \quad (3-1)$$

$$C_{B2} = \frac{X_{Pd \text{ in } B2}}{X_{Pd \text{ in } B2} + X_{Ni \text{ in } B2}} \quad (3-2)$$

Fig. 3-6 に Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系における $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ equilibrium map の描き方を示す。ここでは、ある $X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ 比において Nb-Mo-(Ni,Pd)Al 断面が擬三元系として記述できるものとして、単相域が Nb-Mo 上にあり、B2 単相域が (Ni,Pd)Al コーナーにあるとする。今、 $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 比の異なる種々の組成の合金について考える。低 $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 比の合金 A および B は異なる $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ タイライン上にあることから、それぞれ bcc_{ss} 相は異なる組成を持つ。一方、高 $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 比の合金 C および D は同じ三相三角形 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ に属するため、 bcc_{ss} 相は同じ組成となる。ここで、この Nb-Mo-(Ni,Pd)Al 断面において、合金 C および D の bcc_{ss} 相組成 $c_{\text{bcc in C}} = c_{\text{bcc in D}}$ は $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相平衡を満足する最大の $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ in bcc_{ss} である。Fig. 3-6 (b) に示す $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ equilibrium map において、各プロットは互いに平衡する bcc_{ss} および B2 の組成を表す。すなわち、合金 A の bcc_{ss} 組成から横軸の値 $c_{\text{bcc}} = X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ in bcc_{ss} が、B2 組成から縦軸の値 $c_{\text{B2}} = X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ in B2 がそれぞれ決定され、A がプロットされる。合金 A および B は $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相合金であるため、プロット A や B は $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相域を示す。さらに、合金 C および D はこの (Ni,Pd)Al-B2 組成において $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相平衡を満足する最大の $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 比となる bcc_{ss} 組成を持つため、同じ (Ni,Pd)Al-B2 組成における $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相平衡域はプロット C および D より少ない $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ in bcc_{ss} の領域で示される。同様に、Fig. 3-5 において $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ の二相からなる合金の各相組成から丸印でプロットを行い、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ からなる三相合金からのプロットは三角で、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\tau_4$ からなる三相合金からのプロットは白四角で、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}/\tau_4$ 四相からなる合金のプロットは白四角で表した。丸印のものを除いたプロットは $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相域と bcc_{ss} および B2 を含む多相域との境界線上にあり、各プロットを結ぶ曲線はその境界線である。 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相域は、三角あるいは四角のプロットよりも $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 組成比が小さな領域あるいは $X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ 組成比が大きくなりにあり、擬四元系としなければ三次元空間上に状態図の描けない複雑な Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系の相平衡を簡単な二次元へのプロットで表すことができた。

3-3-2 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 系の相安定性

数多く存在する金属間化合物の相安定性を説明するうえで、構成元素の原子サイズや価電子濃度 VEC (Valence Electron concentration) の差による議論が最も簡単な方法の一つであり、頻繁に行われている。例えば、VEC は電子化合物の形成を支配する因子として、原子サイズはアルカリ金属やアルカリ土類金属を含む化合物の形成を支配する因子として用いられる^[14]。それ以外の化合物に対しては、一般に VEC および原子サイズ因子の両方が相安定性に影響を与えるが、いずれにしてもこれらの因子の程度の見積もりによって、化合物相の形成が予測できることを示唆される。ここで、合金設計方法の一つとして採用されている PHACOMP (PHase COMPUtation) について考える^[15-18]。価電子濃度から相安定性を計算する PHACOMP は主に Ni 基超合金において TCP 相の生成を予測するための方法として応用されており、価電子濃度から計算される平均電子空孔数 $\bar{N}_V$ が用いられる。例として、 σ 相の析

出を予測するために、合金組成から価電子濃度が計算されるため、算出された価電子濃度から求めた平均電子空孔数 $\bar{N}_V$ によって状態図上に $\bar{N}_V$ の等高線を描き、この等高線が γ 単相域と $\gamma+\sigma$ 二相域の境界と平行であることを仮定して境界を予測する。VECが σ 相の相安定性のより支配的な因子であるために、PHACOMPが採用されているのに対し、一般にLaves相の相安定性は原子サイズ因子とVECの両方によって支配される^[19-20]。したがって、Laves相生成の予測にPHACOMPをそのまま用いることはできないものの、VECと原子サイズ差の両方を計算することでPHACOMPのコンセプトを使うことはできる。そこで、bcc_{ss}+B2二相域とbcc_{ss}+B2+C14三相域の境界を次のような方法で予測することとする。

二元系において、AB₂-C14相を形成する最も安定な原子の直径の比 D_A/D_B は1.225であることは広く受け入れられている^[19]。第二章で議論したように、Laves中のAlサイズは純金属Alのサイズよりもはるかに小さくなると考えられるため、Alを含む多元系Laves相の安定性を正確に議論するためには、単純に構成元素の原子サイズを用いることは不适当である。第二章で行ったように構成元素の平均原子サイズを計算するために、まず各元素の置換挙動を知る必要がある。Nb(Ni,Al)₂^[21]、TaNiAl^[21]、VCoAl^[22]、WCoAl^[22]等のLaves相の優先的な置換サイトの調査の結果から、bcc金属がAサイトを占有する傾向が強いことや、fcc金属がBサイトを占有する傾向が強いことがわかる。これは、Edwardsが二元系Laves相について網羅的に調査し、bcc金属がAサイト構成元素となりやすく、fcc、hcp金属がBサイト構成元素となりやすい傾向があるとした結果と一致している。また、Nb-Mo-Ni-Al系においてC14の組成域が“NiAl”を一定としたラインに沿っていることからAサイトにNb-bccおよびMo-bccが固溶していると見ることができる。したがって、Nb-Mo-Ni-Pd-Al五元系における理想的なC14相組成は(Nb,Mo)(Ni,Pd,Al)₂と表すことができる。Pd+Ni組成がAl組成と一致することを仮定した仮想的なC14相の組成をAサイトの $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ 比およびBサイトの $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ 比によって表すことができる。すでに定義したように、 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ 比および $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ 比はまた、それぞれbcc_{ss}とB2の組成を表すパラメータでもあることから、bcc_{ss}/B2 equilibrium map(Fig. 3-5)について別の見方を与えることもできる。すなわち、Fig. 3-10に示すように、Nb-Mo-NiAl-PdAl擬四元系状態図内の仮想的なC14組成(Nb,Mo)(Ni,Pd,Al)₂を表す“NbNiAl”-“NbPdAl”-“MoPdAl”-“MoNiAl”の断面を切り取ったとき、断面の横方向の位置は $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ で、縦方向の位置は $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ で表すことができる。NbNiAlの周辺にはC14の単相領域が広がっており、 $X_{Nb}/(X_{Nb}+X_{Mo})$ が減少あるいは $X_{Pd}/(X_{Pd}+X_{Ni})$ が増加してC14相が不安定になるとbcc_{ss}/B2二相領域が現れる。ここで、Aサイトを構成するNbとMoの平均原子サイズとBサイトを構成するNi、Pd、Alの平均原子サイズを算出し、サイズ因子とC14出現領域との関係性を明らかにすることを試みる。

互いに連続固溶体を形成するNb-bccとMo-bccの直径にはベガード則を適用することができることからAサイトの平均原子サイズ D_A は純Nbや純Moの直径の加重平均である。

$$D_A = \sum_i Y_i \cdot D_i \quad (i=\text{Nb and Mo}) \quad (3-3)$$

ここで、 Y_{Nb} および Y_{Mo} はそれぞれ組成比 $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ および組成比 $X_{\text{Mo}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ である。一方、Al を含む B サイトの原子サイズはベガード則に従わないので、第二章と同様に平均原子サイズ D_B を B2 アルミナイドのサイズから見積もることとする。Fig. 3-9 および Table 3-3 に(Ni,Pd)Al-B2 単相合金の XRD 分析結果および分析により見積もられた格子定数を、報告されている NiAl-B2 と PdAl-B2 の格子定数の平均値とともに示した。格子定数と B2 組成との間には線形性があり、NiAl-B2 と PdAl-B2 がベガード則に従うことが明らかとなった。同様に(Ni,Co)Al-B2 固溶体においても、そのサイズがベガード則に従うことが報告されている^[23]、これは Ni、Pd、Co がそれぞれ Al と同程度の相互作用エネルギーを持つためであると考えられる。したがって、(B サイトの平均原子サイズ)=(Ni,Pd)Al-B2 の平均原子サイズ、 $D_{(\text{Ni,Pd})\text{Al-B2}}$ としてサイズ因子を計算する。

$$D_B = \sum_j Y_j \cdot D_{j\text{Al}} \quad (j=\text{Ni, Pd}) \quad (3-4)$$

Y_{Ni} および Y_{Pd} はそれぞれ組成比 $X_{\text{Ni}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ および組成比 $X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ である。(3-1)式、(3-2)式、(3-3)式、(3-4)式から、 D_A は Nb および Mo の組成に、 D_B は Ni および Pd の組成に依存し、それぞれ c_{bcc} 、 c_{B2} と線形的な関係にあることは明らかである。ここで、Fig. 3-5 の $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2 equilibrium map}$ や Fig. 3-10 の“NbNiAl”-“NbPdAl”-“MoPdAl”-“MoNiAl”の断面において、横方向の位置は組成比 $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ 、 c_{bcc} で、縦方向の位置は組成比 $X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ 、 c_{B2} で表されることから、各図の横軸を D_A で、縦軸を D_B に変換できる(Fig. 3-11)。

サイズ因子に加えて、価電子濃度(e/a)もまた C14 相の安定性に寄与する。ここで、遷移金属の価電子濃度は d 軌道と s 軌道にある電子の数の総和として定義し、Al の VEC を s 軌道と p 軌道の電子の数の総和と定義した。これより、Nb、Mo、Ni、Pd、Al の VEC はそれぞれ 5、6、10、10、3 である。Fig. 3-11 に仮想的な組成 $(\text{Nb}_x, \text{Mo}_{1-x})(\text{Ni}_y, \text{Pd}_{1-y}, \text{Al})$ を持つ C14 相の VEC の等高線を点線で示した。異なる組成を持つ合金においても、 D_A/D_B が等しければサイズ因子の寄与は同じであり、VEC が等しければ電氣的因子の寄与も同じであると言える。化学量論組成を持つ種々の $\text{X}(\text{M}, \text{Al})_2$ -Laves 相(X; 遷移金属元素, M; Al とともに 1:1 の B2 化合物を形成する元素)について、 D_A/D_B は 1.06 から 1.28 までの値をとり、 e/a は 5.0 から 6.0 までの値をとるが(Table 2-4)、Fig. 3-11 における C14 単相域はこれらの範囲内である。ここで、PHACOMP の手法と同様に、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ の境界を C14 相安定性の支配因子であるサイズ因子および電氣的因子と関係づけることを試みる。サイズ因子がより支配的ならば、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ の境界は一定値の D_A/D_B で表すことができ、電氣的因子がより支配的ならば、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ の境界は一定値の e/a で表すことができる。

と考えられる。Fig. 3-11 における $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ の境界は $D_A/D_B = 1.07$ (サイズ因子支配) および $e/a = 6.22$ (電氣的因子支配) に沿って現れており、 D_A/D_B が 1.07 以下あるいは e/a が 6.22 以上において C14 の形成が抑制される。

本章では比較的単純な Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系において $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ が相平衡する組成域の調査のために第三相として出現してこの二相平衡を阻害し得る C14 の相安定性を調べたが、さらなる元素が加わる場合にも同様の評価方法が適用可能かどうかの検討が必要とされる。特に、Si の添加によって得られるシリサイド化合物は強化相として合金に非常に優れた高温強度や耐酸化性を与える一方で^{[12][24-26]}、Si が Laves 相を安定化するという報告もされているため^[27]、Si 添加による相平衡の変化に興味を持たれる。さらには、Si が添加されることによって $(\text{Nb}, \text{Mo})_3(\text{Si}, \text{Al})\text{-A15}$ 相が安定相として出現する可能性があることから、C14 以外の相が第三相あるいは第四相として広い組成域で生成する可能性も考慮しなければならない。Si を添加した系についての相平衡調査は第四章にて説明する。

3-3-3 融点

典型的な合金#1 Nb-35Pd-35Al の DTA 結果を Fig. 3-12 に示す。昇温時と降温時に現れるピークはそれぞれ共晶反応によるものであり、融解開始温度が 1562 °C、凝固開始温度が 1559 °C である。#1 と同様に $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相合金に対して行った DTA 分析の結果を Fig. 3-13 に示す (ただし、#17 は体積率 1% の C14 相を含む) ^[28]。#3 以外の#1、#4、#18、#19 の三元系、四元系合金の融点が 1560 °C を超えているのに対し、#17 Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系合金の融点が 1450 °C と低いのは、エントロピーの増大の効果が大きいと推察される。#3 Mo-35Pd-35Al 合金の融点が著しく低いことを除けば、各合金の融点は、Ni 基超合金がコーティングと基材との間の反応で部分融解すると報告されている温度約 1250 °C よりも 200 °C 以上高い^[24]。

3-4 結論

Nb-Mo-Ni-Pd-Al 系合金の相平衡および融点に関する調査を行った。XRD および WDS 分析によって、 $(\text{Nb}, \text{Mo})\text{-bcc}_{\text{ss}}$ 相は Ni、Pd、Al をそれぞれ限られた量しか固溶せず、 $(\text{Ni}, \text{Pd})\text{Al-B2}$ もまた Nb と Mo をわずかな量しか固溶しない。Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系の相平衡を描画した状態図は非常に複雑になるため、 bcc_{ss} および B2 が平衡する合金系の bcc_{ss} 組成を $X_{\text{Nb}}/(X_{\text{Nb}}+X_{\text{Mo}})$ で、B2 組成を $X_{\text{Pd}}/(X_{\text{Pd}}+X_{\text{Ni}})$ で表した“ $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ equilibrium map”によって、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相域と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ 三相域あるいは $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相域と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\tau_4$ 三相域の境界を二次元空間に描画することができた。 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ 三相域が広く現れていたことから、C14 相の相安定性が $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相平衡域に深く関わっているとして、サイズ因子および電氣的因子から C14 相の相安定性を調査した結果、 $6.09 < e/a < 6.22$ の領域ではサイズ因子が支配的であり、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}/\text{C14}$ の境界線は $D_A/D_B = 1.07$ の線と一致した。一方で、電氣的因子が支

配的な領域もまた存在し、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ と $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2/C14}$ の境界は $e/a = 6.23$ の線と一致した。#3 Mo-35NiAl-35Al 合金を除いて、 bcc_{ss} および B2 の二相からなる Nb-Mo-Ni-Pd-Al 合金はいずれも Ni 基超合金がコーティングとの間で部分融解を開始する温度 1250 °C よりも 200 °C 以上高い融点であり、耐熱材料としての可能性の高さを示した。

Table 1 The nominal compositions of alloys in at.%.

Alloy #	Nb	Mo	Ni	Pd	Al
1	30.0			35.0	35.0
2	30.0		10.0	25.0	35.0
3		30.0		35.0	35.0
4	15.0	15.0		35.0	35.0
5	15.0	15.0	17.5	17.5	35.0
6	16.0	31.0	26.1		26.9
7	15.9	14.1	14.0	21.0	35.0
8	22.5	7.5	14.0	21.0	35.0
9	30.0		14.0	21.0	35.0
10	28.0		3.3	32.7	36.0
11	14.0	14.0	19.6	16.4	36.0
12	14.9	13.2	16.4	19.6	35.9
13	21.5	7.2	15.6	20.1	35.6
14	14.6	17.1	17.0	17.1	34.2
15	22.6	13.0	12.9	19.4	32.1
16	33.9	6.4	11.9	17.9	29.9
17	10.0	20.0	15.0	20.0	35.0
18		30.0	17.5	17.5	35.0
19		30.0	35.0		35.0
20	20.0	10.0	35.0		35.0
21	10.0	20.0	35.0		35.0
22	15.0	15.0	35.0		35.0
23	30.0		35.0		35.0
24	37.5	2.5	20.0	10.0	30.0
25			25.0	25.0	50.0

Table 2 Composition analysis results of each alloy (at 1000 °C).

Alloy	Phase	Nb, at. %	Mo, at. %	Ni, at. %	Pd, at. %	Al, at. %
1	bcc _{ss} ^[13]	86.1			6.4	7.5
	B2 ^[13]	0.3			50.9	48.8
2	B2	0.7		2.8	47.9	48.6
	τ ₄	45.2		22.2	7.7	24.9
	unknown	66.8		5.8	6.2	21.2
3	bcc _{ss} ^[13]	0.0	96.4		0.5	3.1
	B2 ^[13]	0.0	0.1		53.5	46.4
4	bcc _{ss} ^[13]	35.3	60.7		0.7	3.3
	B2 ^[13]	0.1	0.1		53.7	46.1
5	bcc _{ss} ^[13]	33.0	61.3	1.7	0.4	3.6
	B2 ^[13]	0.2	0.1	21.3	31.0	47.4
	C14	29.8	3.0	32.2	3.5	31.5
6	bcc _{ss} ^[13]	19.9	71.1	2.1		6.9
	B2 ^[13]	0.4	0.1	49.8		49.7
	C14	26.4	7.0	35.9		30.7
7	bcc _{ss} ^[13]	41.3	52.4	1.5	0.5	4.3
	B2 ^[13]	0.3	0.2	13.8	37.3	48.4
	C14	32.3	1.9	34.4	1.3	30.1
8	bcc _{ss} ^[13]	46.0	46.2	1.6	0.7	5.5
	B2 ^[13]	0.2	0.1	9.5	41.1	49.1
	C14	31.8	1.4	29.4	3.2	34.2
9	B2	0.5		3.3	47.9	48.3
	τ ₄	46.5		20.2	6.9	26.4
10	bcc _{ss} ^[13]	85.9		1.1	6.5	6.5
	B2 ^[13]	1.7		2.5	49.7	46.1
	τ ₄	43.4		20.1	10.9	25.6
11	bcc _{ss} ^[13]	32.0	61.3	1.8	0.3	4.6
	B2 ^[13]	0.3	0.2	21.9	30.0	47.6
	C14	31.3	3.1	32.7	2.2	30.7

Table 2 Composition analysis results of each alloy (at 1000 °C) (Continued).

Alloy	Phase	Nb, at. %	Mo, at. %	Ni, at. %	Pd, at. %	Al, at. %
12	bcc _{ss} ^[13]	32.2	61.6	1.8	0.4	4.0
	B2 ^[13]	0.5	0.3	19.1	33.7	46.4
	C14	31.4	2.6	33.4	3.2	29.4
13	bcc _{ss} ^[13]	50.0	43.2	1.3	0.6	4.9
	B2 ^[13]	0.2	0.1	9.8	42.4	47.5
	C14	34.5	2.7	29.8	2.7	30.3
	τ ₄	42.2	4.7	26.6	2.2	24.3
14	bcc _{ss} ^[13]	29.9	63.7	1.5	0.3	4.6
	B2 ^[13]	0.3	0.3	19.8	32.1	47.5
	C14	32.1	2.6	35.6	1.3	28.4
15	bcc _{ss} ^[13]	38.0	55.7	1.3	0.7	4.3
	B2 ^[13]	0.2	0.1	12.0	39.8	47.9
	C14	33.8	1.9	33.3	1.7	29.3
16	bcc _{ss} ^[13]	64.2	25.1	3.3	2.2	5.2
	B2 ^[13]	0.4	0.0	6.1	45.9	47.6
	τ ₄	37.4	2.1	22.5	10.3	27.7
17	bcc _{ss}	25.2	67.6	2.0	0.6	4.6
	B2	0.4	0.2	20.2	32.4	46.8
18	bcc _{ss}		91.2	1.9	0.4	6.5
	B2		0.2	25.6	26.5	47.7
19	bcc _{ss}		87.9	3.1		9.0
	B2		0.4	50.8		48.8
20	bcc _{ss} ^[12]	31.0	58.6	2.3		8.1
	B2 ^[12]	0.9	0.1	51.8		47.2
	C14 ^[12]	24.4	9.6	29.5		36.5
21	bcc _{ss} ^[12]	13.8	70.3	6.9		9.0
	B2 ^[12]	0.4	0.3	50.0		49.3
	C14 ^[12]	24.9	9.0	36.7		29.4

Table 2 Composition analysis results of each alloy (at 1000 °C) (Continued).

Alloy	Phase	Nb, at. %	Mo, at. %	Ni, at. %	Pd, at. %	Al, at. %
22	bcc _{ss} ^[12]	22.8	63.3	5.4		8.5
	B2 ^[12]	0.6	0.2	49.7		49.5
	C14 ^[12]	25.3	8.9	42.5		23.3
23	B2 ^[12]	2.9		48.6		48.5
	C14 ^[12]	33.1		33.1		33.8
24	B2	1.5	0.1	6.3	45.6	46.5
	τ_4	44.6	2.9	24.6	4.3	23.6
	unknown	60.6	7.1	7.6	2.8	21.9
25	B2			25.3	25.1	49.6

Table 3-3 Compositions and Lattice constants of the B2 phase in the alloys given by WDS and XRD.

Alloy	Composition, at. %			Lattice constant, nm	Pd/(Pd+Ni)
	Ni	Pd	Al		
Ni _{0.5} Al _{0.5} ^[29]	50.0		50.0	0.288	0.00
Ni _{0.25} Pd _{0.25} Al _{0.5}	25.3	25.1	49.6	0.297	0.50
Pd _{0.5} Al _{0.5} ^[30]		49.9	50.1	0.305	1.00

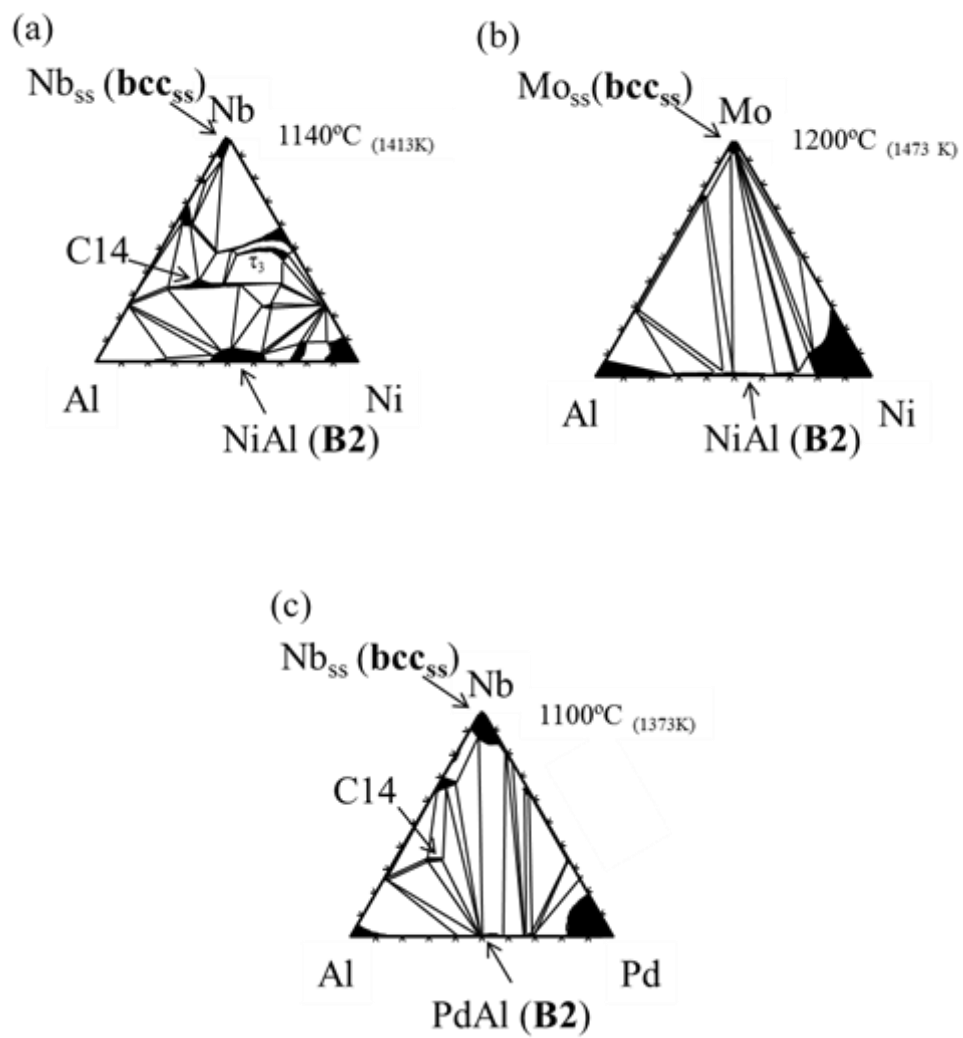


Fig. 3-1 Ternary phase diagram of (a) Nb-Ni-Al^[6], (b) Mo-Ni-Al^[31] and (c) Nb-Pd-Al^[9].

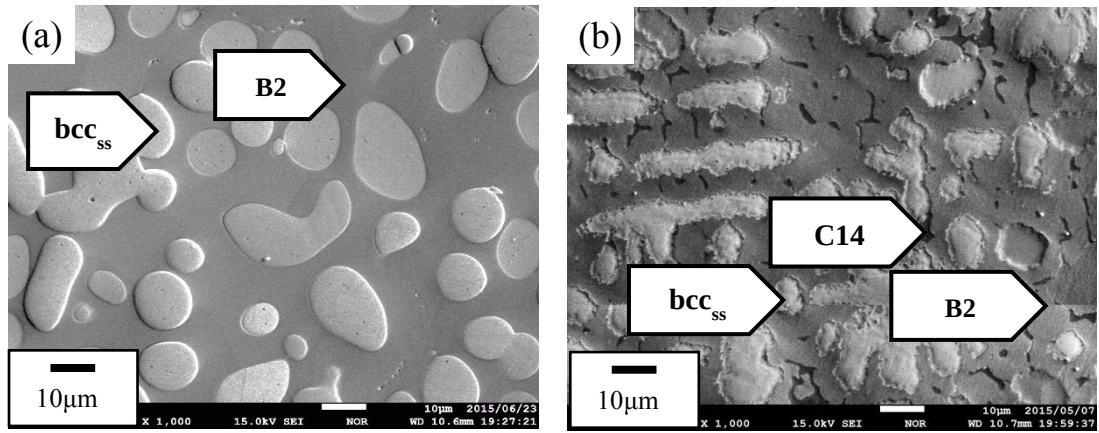


Fig. 3-2 Microstructures of alloys after heat treatment at 1000 °C for 168 hours. (a) Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al alloy (#18) composed of bcc_{ss} and B2. (b) Nb-20Mo-15Ni-20Pd-35Al alloy (#17) composed of bcc_{ss} , B2 and C14.

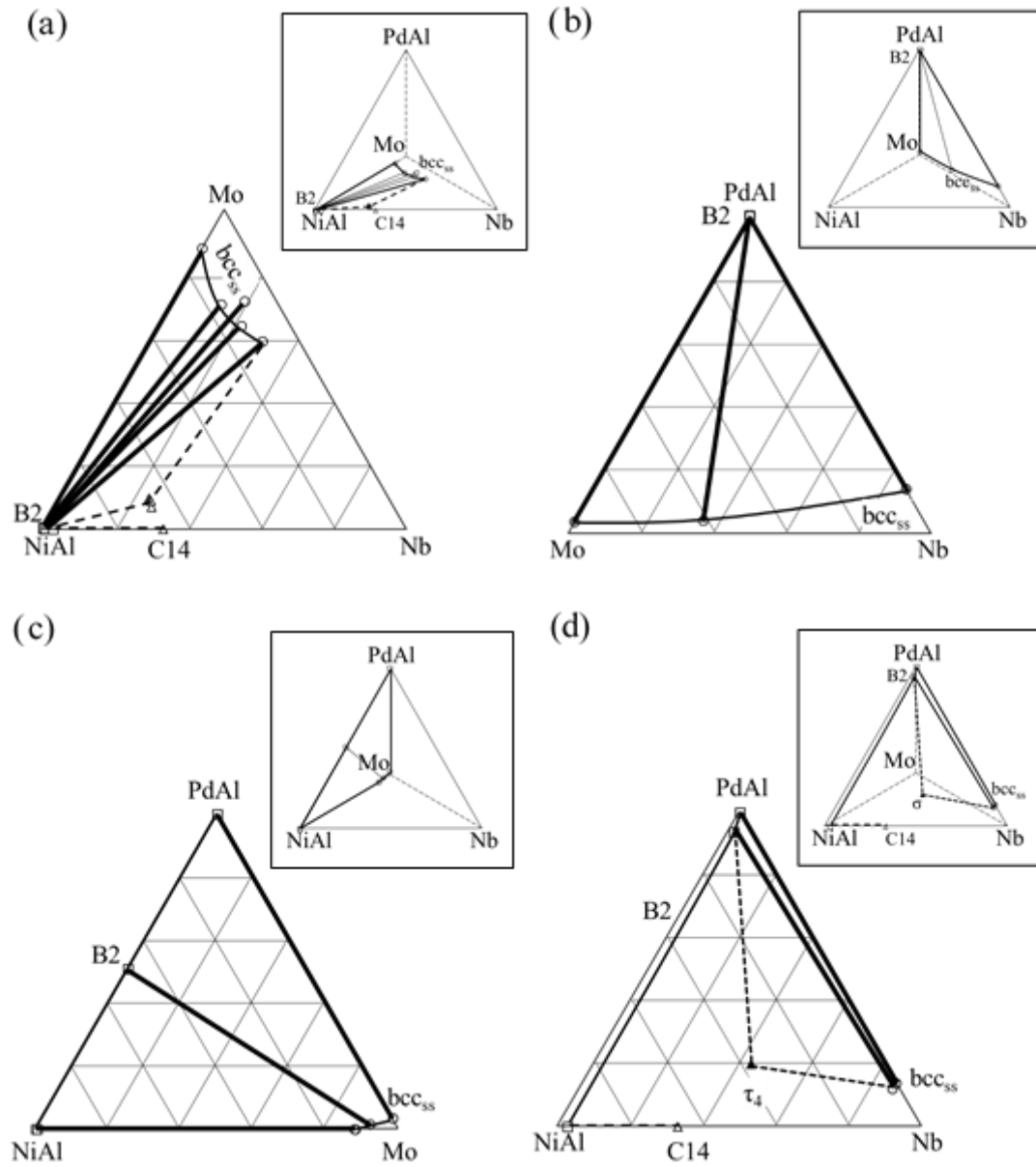


Fig. 3-3 (a) Pd-free^[12], (b) Ni-free^[13], (c) Nb-free and (d) Mo-free^[13] quasi-ternary phase diagrams and plots on the Nb-Mo-NiAl-PdAl quasi-quaternary phase diagram at 1000 °C. Composition of bcc_{ss}, B2, C14 and τ_4 phases projected on the diagrams are marked by circle, square, open triangle and closed triangle, respectively. For Mo-free diagram, about half of the plots were from previous studies^[13].

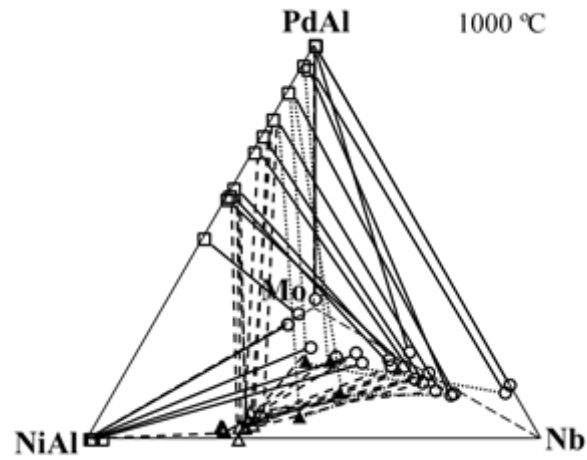


Fig. 3-4 Nb-Mo-NiAl-PdAl quasi-quaternary phase diagram at 1000 °C. Composition of bcc_{ss} , B2, C14 and τ_4 phases projected on the diagrams are marked by circle, square, open triangle and closed triangle, respectively. Plots were obtained from each quasi-ternary phase diagrams shown in Fig. 3^[12-13] and WDS analysis of Nb-Mo-Ni-Pd-Al quinary alloys conducted in this study.

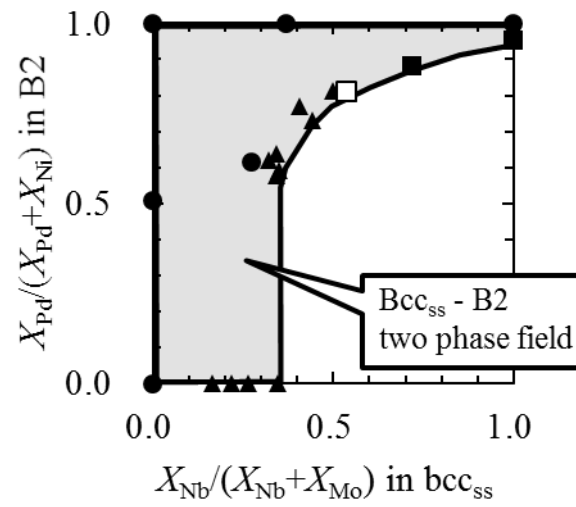


Fig. 3-5 The “ $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map”. The hatched area is a composition range where bcc_{ss} and B2 are in equilibrium. Circle; $bcc_{ss}/B2$ two-phase equilibrium. Triangle; $bcc_{ss}/B2/C14$ three phase equilibrium. Closed square; $bcc_{ss}/B2/\tau_4$ three-phase equilibrium. Open square; $bcc_{ss}/B2/C14/\tau_4$ four-phase equilibrium.

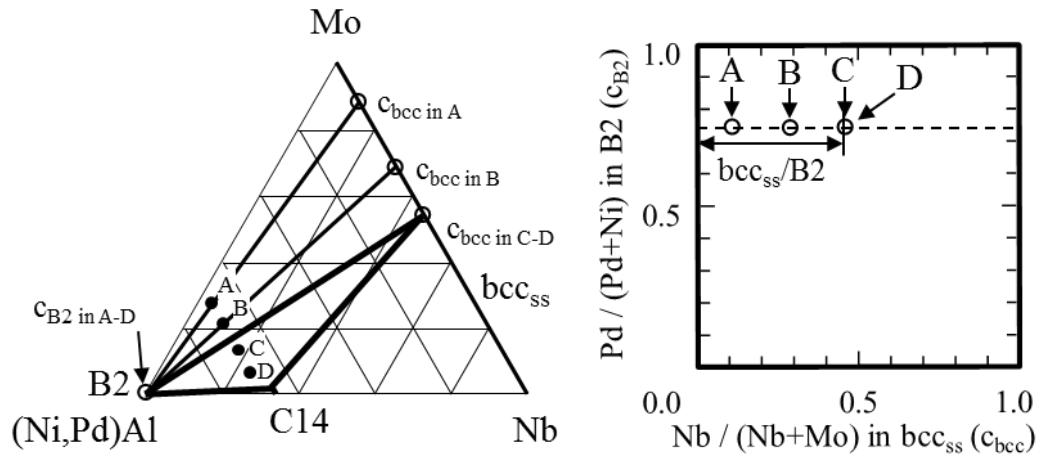


Fig. 3-6 Schematic of relationships between (a) phase equilibrium in an isothermal Nb-Mo-(Ni,Pd)Al section at 1000 °C (Closed circles; alloy compositions) and (b) $bcc_{ss}/B2$ two-phase diagram in “ $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map”. It is assumed that compositions of bcc_{ss} (c_{bcc}) and B2 (c_{B2}) are on a line of Nb-Mo and on a point of (Ni,Pd)Al in Nb-Mo-(Ni, Pd)Al section, respectively.

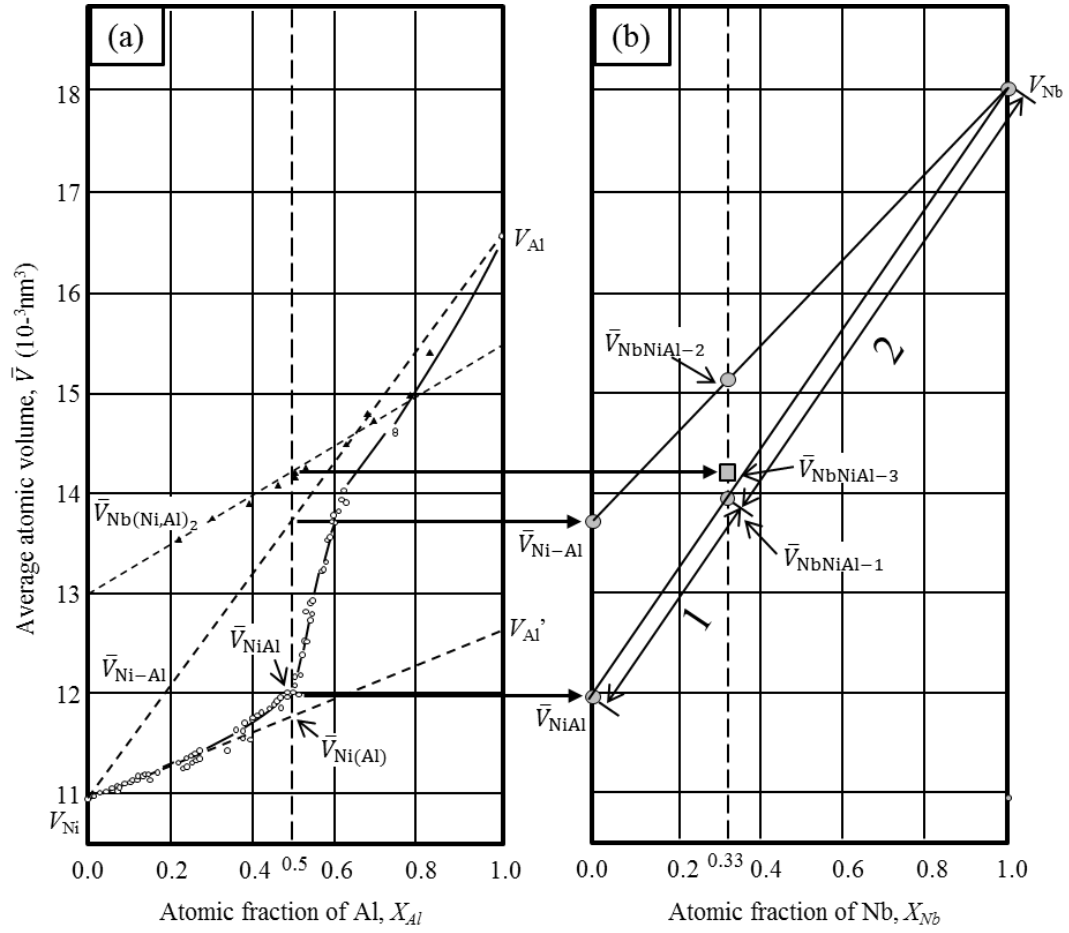


Fig. 3-7 (a) Average atomic volume of phases in Ni-Al system $\bar{V}_{Ni-Al}$ (open circle)^[32] and Nb(Ni,Al)₂ system $\bar{V}_{Nb(Ni,Al)_2}$ (closed triangle)^[33]. (b) Comparison of reported average atomic volume of NbNiAl, $\bar{V}_{NbNiAl-3}$, with estimated $\bar{V}_{NbNiAl-1}$ as weighted average of V_{Nb} and $\bar{V}_{NiAl}$ and $\bar{V}_{NbNiAl-2}$ as average of V_{Nb} , V_{Ni} and V_{Al} .

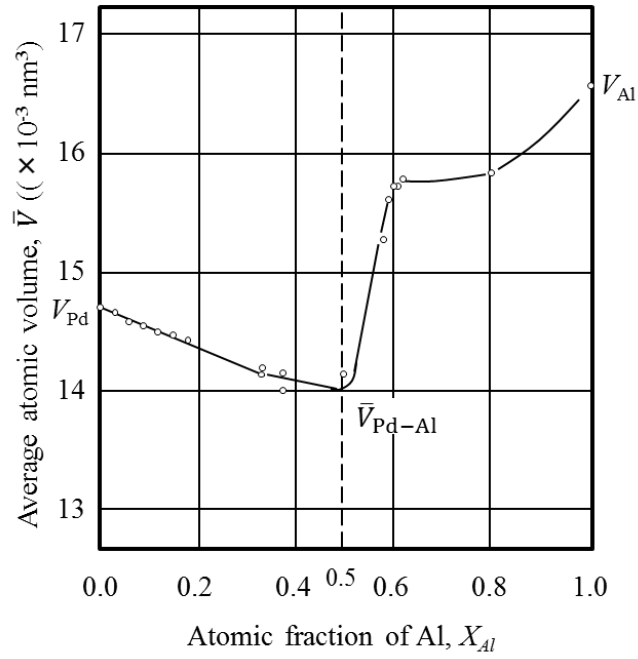


Fig. 3-8 Average atomic volume of phases in Pd-Al system, $\bar{V}_{\text{Pd-Al}}$ ^[32].

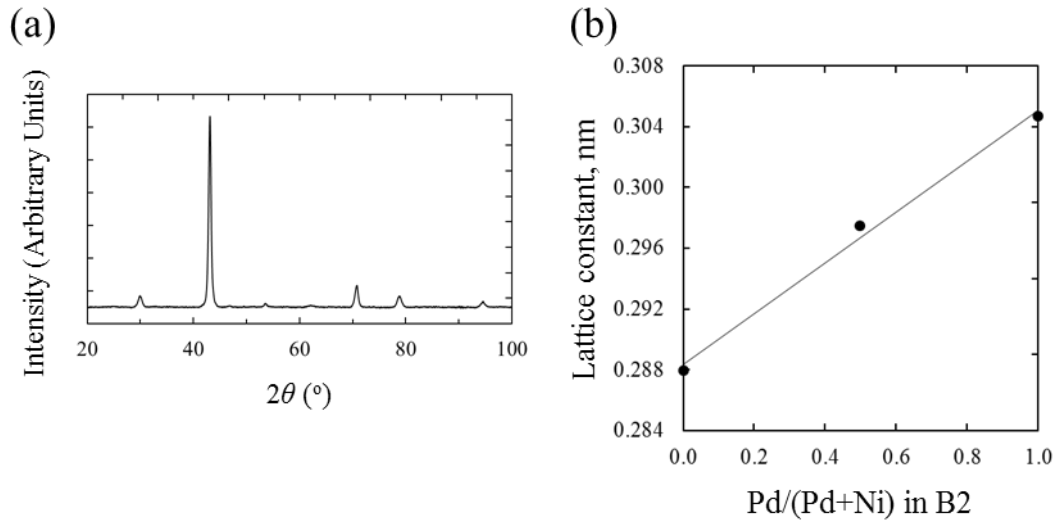


Fig. 3-9 (a) XRD pattern for #25 Ni-25Pd-50Al (at.%) single B2 aluminide sample after heat-treated at 1000 °C for 168 hours. (b) Lattice constants vs compositions in B2 phase against fraction of Pd/(Pd+Ni). The data of NiAl^[29] and PdAl^[30] were from previous studies.

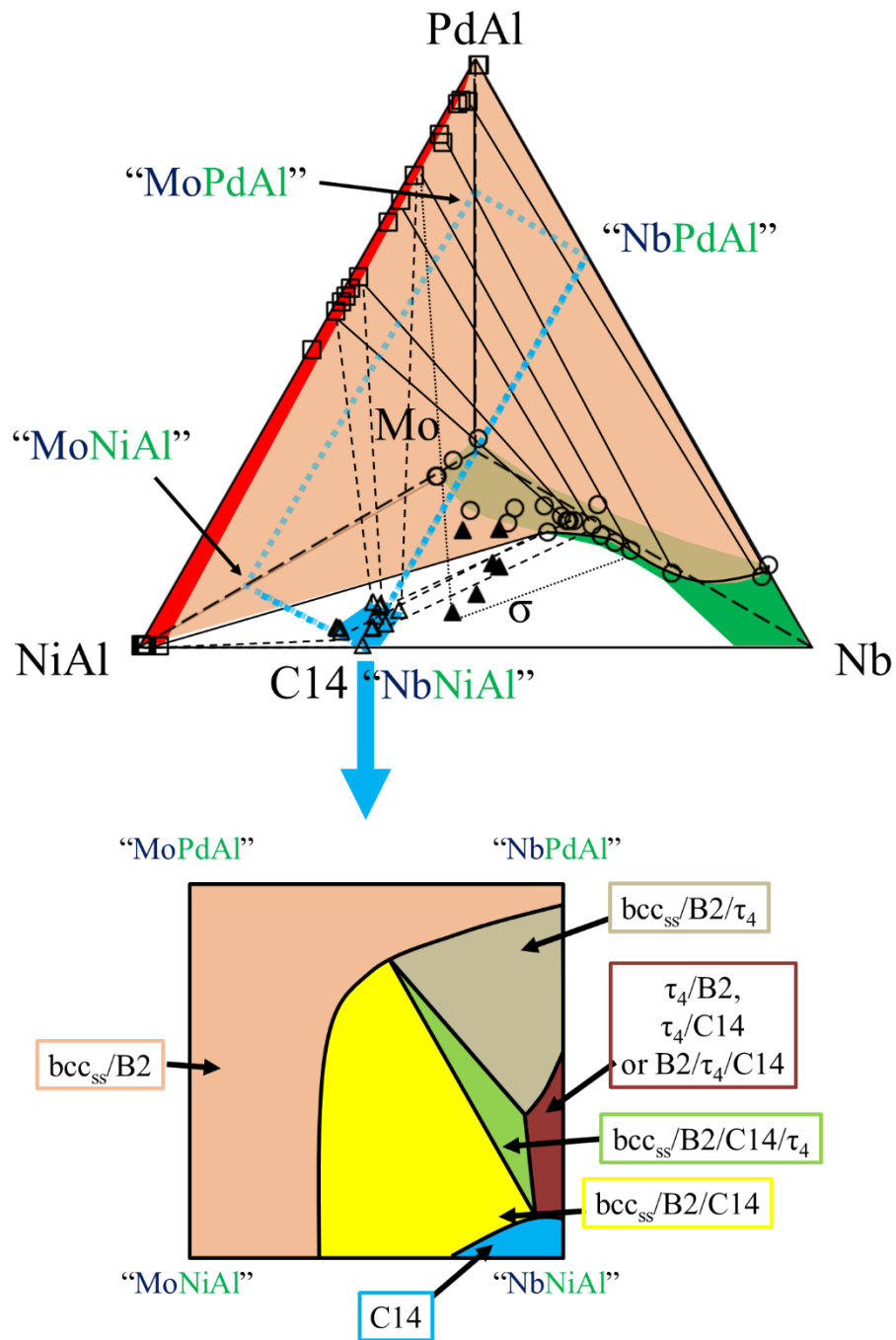


Fig. 3-10 Phase equilibria on a "NbNiAl"- "NbPdAl"- "MoPdAl"- "MoNiAl" section. Note: there is a thin bcc_{ss}/C14 or B2/C14 region between single C14 and bcc_{ss}/B2/C14 region.

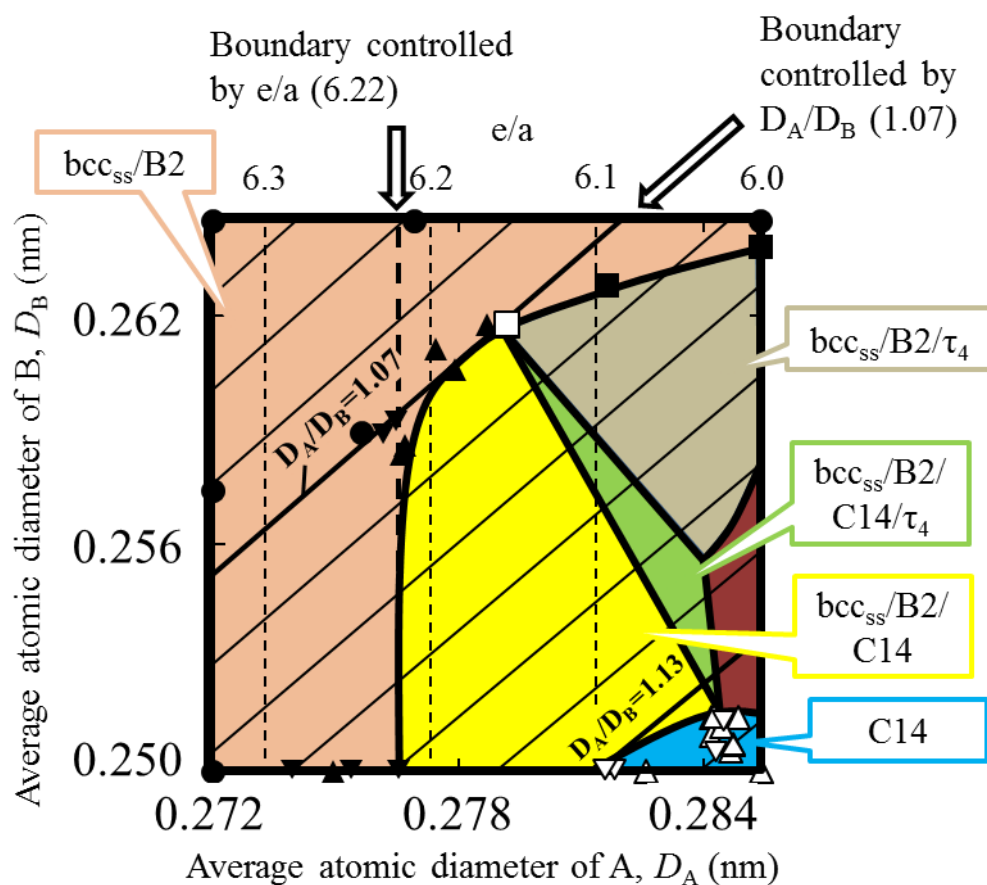


Fig. 3-11 Average atomic diameter of A and B with phase equilibria in the Nb-Mo-Ni-Pd-Al system. Dashed line; VEC of hypothetical $(Nb_x, Mo_{1-x})(Ni_y, Pd_{1-y}, Al)_2-C14$. Closed circle; $bcc_{ss}/B2$. Closed triangle; boundary between $bcc_{ss}/B2$ and $bcc_{ss}/B2/C14$ (inverted triangle; composition ratio of $Al/(Ni+Pd+Al)$ in equilibrated C14 is not within 0.40-0.60). Closed square; boundary between $bcc_{ss}/B2$ and $bcc_{ss}/B2/\tau_4$. Open triangle; boundary among $bcc_{ss}/B2$, $bcc_{ss}/B2/C14$ and $bcc_{ss}/B2/\tau_4$. Open triangle; boundary between single C14 and two-phase region including C14 (inverted triangle; composition ratio of $Al/(Ni+Pd+Al)$ in C14 is not within 0.40-0.60).

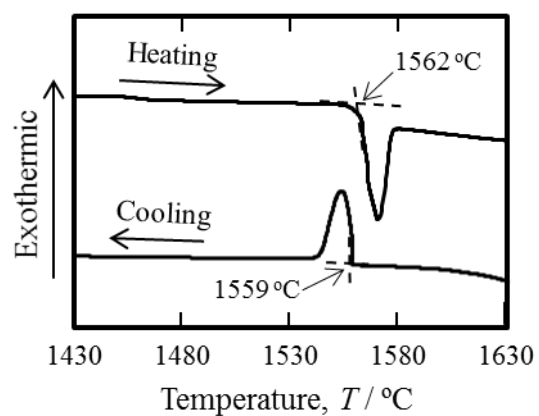


Fig. 3-12 A DTA curve of the alloy #1 Nb-35Pd-35Al (at.%).

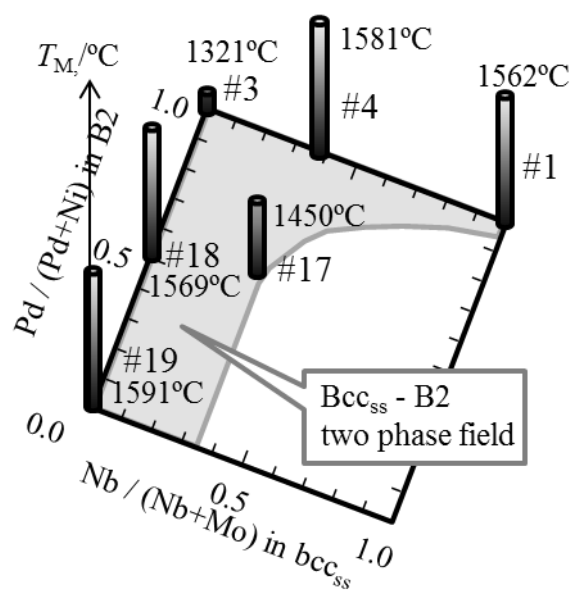


Fig. 3-13 T_M of various heat-treated alloys^[28].

第四章 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2$ 二相平衡および $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2/\text{B2}$ 三相平衡

4-1 緒言

第二章および第三章では、Nb 基 bcc 固溶体相に対する B2 アルミナイドコーティングの可能性を相平衡および共晶温度の有無等の点から議論してきた。しかしながら、Mo や W を添加した単相 Nb 基 bcc 固溶体合金の中にはクリープ抵抗が第六世代 Ni 基超合金に匹敵する合金が報告されているものの^[1]、合金にさらなるクリープ抵抗を与えるためには、高温でも高いクリープ抵抗を有する強化相の導入を必要とする。そこで本章では、高い高温強度を持つ強化相 T_2 と Nb 基 bcc 固溶体相、B2 アルミナイド相の三相間の相平衡について議論する。

第一章で Nb 基合金および Mo 基合金の強化相について述べたが、ここでは高温強度、高温耐酸化性が高く、合金に優れたクリープ強さを与える $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ や Mo_5SiB_2 等のシリサイド化合物に着目する。 $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ と Mo_5SiB_2 は T_2 相として互いに連続固溶体 $(\text{Nb},\text{Mo})_5(\text{Si},\text{B})_3$ を形成し、いかなる Nb/(Nb+Mo)組成比の $(\text{Nb},\text{Mo})\text{-bcc}_{\text{ss}}$ 相とも相平衡することから^[2]、第三章にて議論した $(\text{Nb},\text{Mo})\text{-bcc}_{\text{ss}}$ を母相とする合金の強化相として有用であると言える。このように延性相と強化相を複相化させた ductile phase toughening によって、脆性な化合物相を含む合金においても高い靱性が維持されることが良く知られており、例えば一方向凝固した延性相 Nb 固溶体と強化相 Nb_5Si_3 の二相からなる Nb-10Ti -17.5Si (at.%)合金の破壊靱性値が $18.7 \text{ MPam}^{1/2}$ の高靱性を示すことが報告されている^[3]。また、 Mo_5Si_3 や MoSi_2 等の Mo-Si 化合物の酸化過程において形成される MoO_3 の揮発によって起こる著しい重量減（ペスト）が生じることが問題とされているが、 Mo_5Si_3 への B 添加によって高い高温耐酸化性を保持しながらペストを抑制できることが報告されている^[4-6]。この事実は、Nb-Mo-Si-B 系合金における耐酸化性もまた、B の添加によって向上されることを期待させる。

$\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 相や Mo_5SiB_2 相が高い耐酸化性を持つ一方で、Nb 固溶体相や Mo 固溶体相の耐酸化性は著しく低い。そのため、シリサイドと bcc_{ss} 相の複相合金において、耐酸化性の低い bcc_{ss} 相が選択的に酸化されることから^[7]、耐酸化コーティングが不可欠である。そこで、 bcc_{ss} 相と強化相 T_2 を含む合金に対する B2 アルミナイドコーティングの可能性を追求するために、第三章までと同様に相平衡の調査を行った。なお、第二章および第三章では WDS 分析によって合金の構成相組成を明らかにしてきたが、軽元素 B の特性 X 線 $\text{K}\alpha_1$ 強度は非常に低く、Nb や Mo の特性 X 線との重なりがあるため、WDS による B を含む相の定量は難しい^[8]。そこで、本章では、表面分析の方法として用いられる AES 分析(Auger Electron Spectroscopy)および SIMS 分析(Secondary Ionization Mass Spectrometry:二次イオン質量分析法)を併せて採用し、B を含む合金系の定量的組成分析を試みることにした。AES 分析は試料表面の元素分布情報を取得することに対して強力な分析手法であるが、バルク組成の分析については WDS 分析や EDS 分析が主流であり、網羅的に先行研究を調査したところ、

AES がこれまでに状態図研究のために利用されている例はなかった。そのため、本研究の目的には多元系合金の相平衡調査と同時に、AES 分析が状態図研究に応用できるかどうかの調査も含まれる。そこで本章では、Nb-Mo-Si-B 四元系における $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2$ 二相域の調査と同時に AES 分析の定量性の評価を行い、さらに得られた $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2$ 間の状態図情報に基づいて $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2/\text{B2}$ 間の相平衡を調査することとする。

4-2 実験方法

4-2-1 合金作製

作製する合金の組成を Table 4-1 に示す。Nb-Mo-Si-B 四元系合金において bcc_{ss} 相と T_2 相の二相組織とするために、基本となる Nb-Si 二元系合金において Nb-bcc が初晶となる Nb-15Si(at.%)をもとに、 $(\text{Si}+\text{B})=15\text{at.}\%$ として合金組成を Nb-3yMo-(15-y)Si-yB (at.%) (y; 1, 2, 3, 5)とした。また、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系における $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{T}_2/\text{B2}$ 三相間の相平衡調査のための合金組成を #5 Nb-4.5Mo-1Ni-11.5Pd-12.5Al-9.75Si-1.5B (at.%)、#6 Nb-11.25Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al-3.75Si-3.75B (at.%)と決定した。さらに、SIMS 分析(Secondary Ionization Mass Spectrometry:二次イオン質量分析法)における B2 相中の B の二次イオン強度に関する検量線を作成するために、合金組成を Ni-50Al-xB (at.%) (x; 0.01, 0.02, 0.03)とした B2 単相合金を作製することとした。秤量した高純度の Nb、Mo、Ni、Pd、Al、Si、B の原料をそれぞれアーク溶解炉中の水冷銅ハースの円形のくぼみにセットし、ロータリーポンプによって真空引きしたアーク炉装置内に高純度 Ar ガスを導入するという操作を三度繰り返した後に、ロータリーポンプと拡散ポンプによって $2\sim5\times10^{-5}$ Torr 程度まで真空に引き、高純度の Ar ガスを導入した。アーク溶解中の酸化を防ぐため、原料のアーク溶解直前に Ti を溶解して炉内に残ったわずかな酸素を Ti と反応させることによって取り除いた。アーク溶解により原料を溶かし混ぜ合わせた後、均一性を確保するために合金を十回ずつ再溶解した。その後、以下に示す方法で 1000 °C 熱処理材、1400 °C 熱処理材を作製した。

(1) ロータリーポンプと拡散ポンプによって $3\sim7\times10^{-4}$ Pa に真空引きして不透明石英管封入し、シリコニット炉で 1000 °C 168 時間の熱処理を行い、水中で急冷した。

(2) as-cast 材を高純度 Ar 気流中で 1400 °C で 168 時間の熱処理を施し、炉冷した。

4-2-2 組成分析

作製した合金を#2000 まで湿式研磨して、その後さらに、アルミナ粉（粒径：0.1 μ m）を用いてバフ研磨を行った試料に対し、FE-SEM(JEOL, JXA-8530F)による組織観察を行い、XRD(X-ray Diffraction) 装置(PHILIPS, X'Pert Pro)を用いて相同定を行った。第二章および第三章では WDS 分析によって合金の構成相組成を明らかにしたが、軽元素 B の特性 X 線 $K\alpha_1$ 強度は非常に低く、Nb や Mo の特性 X 線との重なりがあるため、WDS による B を含む相の定量は難しい^[8]。そこでまず、数 ppm の元素を検出できる同位体顕微鏡(Cameca, IMS 1270)を用いた SIMS 分析(Secondary Ionization Mass Spectrometry: 二次イオン質量分析法)によって、各相への元素の分布を調査した。SIMS 分析によって得られた B の分布画像より、画像解析ソフト Image J を用いて二次イオン強度 I を算出し、相毎の B の固溶の有無を明らかにした。SIMS 分析では、二次イオン強度と各元素の濃度は以下に示す関係式で表される^[9]。

$$I_i = I_p(A X_i Y \epsilon_{i,j} \Gamma_{i,j} \beta_{i,j} T_{i,j} D_i) \quad (4-1)$$

ここで、 I_i は i 元素の二次イオン強度、 I_p は一次イオン強度、 A は同位体比、 X_i は i 元素の平均濃度、 Y は試料のスプッター収率、 ϵ は元素 i が検出されるイオン種としてスプッターされる割合、 Γ はマトリックス j 中における i 元素のスプッタリング効率、 β はスプッターされた粒子のイオン化確率、 T はイオン種 i に対する質量分析計の透過率、 D は異なるイオン種に対する質量分析計の検出器の効率である。 X_i は各原子の脱出深さにわたって、脱出確率の重みをかけて算出される。(4-1)式と比較して定量精度は落ちるものの、より簡単に濃度 X_i と二次イオン強度 I_i の関連を明らかにするために、元素種だけに依存する感度係数 K_i を用いた(4-2)式が提案されている。

$$I_i = I_p K_i X_i \quad (4-2)$$

SIMS 分析では、各元素のマッピング中に照射される一次イオンビームの強度が一定ではないため、同じ組成の相から発生した二次イオンの強度がそれぞれ異なる場合があることから、相毎の B 元素の存在量を単純に B の二次イオン強度から比較することはできない。そこで、B の二次イオン強度を同じ分析位置の主構成元素の二次イオン強度で除することで、一次イオンビーム強度が与える二次イオン強度への影響を排除した。SIMS 分析結果より、B を固溶しないことが明らかになった相については WDS 分析によって組成を定量的に明らかにすることとした。一方で、B が固溶する相の定量分析には、軽元素の分析に有効な AES (Auger Electron Spectroscopy)を用いることとし、分析条件は、照射電流：10nA、加速電圧：10kV、ステップ幅 1eV、Dwell（1 ステップ毎の測定時間）：20ms とした。AES 分析では一次電子線の照射によって発生したオージェ電子を検出することで定量分析を行うが、

オージェ電子の脱出深さが数 nm と非常に浅いため、分析前に如何に試料表面の不純物を除去するかが定量精度に大きく影響を及ぼす。そこで、試料表面の不純物を除去するため、分析直前に Ar スパッタを行い、さらに Ar スパッタ後に生ずる redeposition の定量分析結果への影響を軽減し、かつ P/B 比（ピークとバックグラウンドとの比）を十分に大きくするため以下の操作を行った。(1) 1 度の分析時間を 5 分程度として redeposition の影響が無視できる時間内で分析を行い、(2) 分析終了後に 10 秒間の Ar スパッタを行ってから同分析点を再分析し、(3) 1 分析点あたりの積算分析回数が 50sweeps となるまで(2)を繰り返して、得られた分析スペクトルを平均化した。この操作で得られた平均化分析データから Savitzky-Golay 法によって微分スペクトル（9 点微分）を取得した。同様の分析を Nb、Mo、Si、B の標準試料に対して行って標準スペクトルを取得し、標準試料の微分スペクトルを用いた波形分離法によって、分析スペクトルから組成を見積もった。Fig. 4-1 に AES 分析の一連の操作を示す。

4-3 結果と考察

4-3-1 Nb-Mo-Si-B 四元系

Fig. 4-2 に示す XRD 分析結果より、#1-3 合金には bcc_{ss} および T_2 の二相が、#4 合金には bcc_{ss} 、 T_2 、 $\gamma\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (D8_8) の三相の存在が確認された。各合金に対する SIMS 分析結果を Fig. 4-3 に示す。各合金中の B と Si の分布が一致していることから、B が T_2 相に優先的に固溶することは明らかである。ここで、(4-2)式を用いて bcc_{ss} 相と T_2 相の B 濃度を比較する。 bcc_{ss} 相の二次イオン強度比 $I_{\text{B}}/I_{\text{Nb}}$ は T_2 相の $I_{\text{B}}/I_{\text{Nb}}$ の 1/100 以下であることから、 bcc_{ss} 相中への B の固溶量は 0.1at.%以下であると推測される。そこで、 bcc_{ss} 相が B フリーであるとして、 bcc_{ss} 相組成は WDS 分析により明らかにし、B が優先的に固溶する T_2 相組成は AES 分析によって明らかにすることとした。組成分析により明らかにされた各合金の bcc_{ss} 相組成、 T_2 組成をプロットした(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図を Fig. 4-4 に示す。ここで、SIMS 分析結果に基づいて、 bcc_{ss} 相における B の固溶量が 0.0 at.%であるとした。合金組成の Mo 量の増加に伴い bcc_{ss} 相中の Mo 量もまた線形的に増加する一方で、Si の固溶量はいずれも 0.5-0.9 at.%と微量である。Nb-Si および Mo-Si 二元系状態図によると、1650 °C における Nb-bcc 相および Mo-bcc 相に対する Si の固溶量はそれぞれ約 2、3 at.%であるため、 bcc_{ss} 相への微量な B の固溶によって Si の固溶限が小さくなることが示唆される。 T_2 相について、B 含有量の多い#4 合金の Nb 組成と Mo 組成の和が 65.9 at.%と化学量論組成(62.5 at.%)よりも高いことを除いて、#1-3 合金の Nb 組成と Mo 組成の和は 62.0-63.0 at.%であり、化学量論組成に近い組成である。Nunes らは Nb-NbSi₂-NbB₂ 領域における体系的な相平衡の調査から、Nb-Si-B 三元系において T_2 相組成域は Nb 組成=62.5 at.%の細いライン上に限られることを示して

おり(Fig. 4-5)^[11]、本研究結果は T_2 相中の B 組成が 7 at.% までの組成域において、Nunes らの結果と良く一致していると言える。

(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図(Fig. 4-4)および Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系における $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map (Fig. 3-5)により、以下の仮定に基づくことで、 $bcc_{ss}/T_2/B2$ 三相平衡を満足する Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系合金を作製できる。Fig. 4-6 に示すように、着目すべきは、(Nb,Mo)- bcc_{ss} 相における Ni、Pd、Al、Si、B の固容量が少ないことであり、 bcc_{ss} 相は七元系合金においても Nb および Mo を主構成元素とした固溶体を形成すると推察される。したがって、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系の $bcc_{ss}/T_2/B2$ 三相合金において、B2 相への Si および B、 T_2 相への Ni、Pd、Al の固容量が微量であるとし、Si や B の添加によって bcc_{ss} 、 T_2 、B2 以外の第四相の安定性が著しく増加することがないと仮定すると、 $bcc_{ss}/B2$ 二相間の平衡組成域は、第三章で定義した $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map で近似的に表すことができ、 bcc_{ss}/T_2 二相間の平衡組成は、(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図で近似的に表すことができると考えられる。すなわち、 bcc_{ss} と T_2 の二相が平衡する組成を(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図から決定すると、このときの bcc_{ss} 相組成を用いて、 $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map において bcc_{ss} 相と平衡する B2 相組成域が予測できる。このような仮定に基づいて、 bcc_{ss} 、 T_2 、B2 の三相が平衡相として出現すると予測して作製された#5、#6 の Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系合金の相平衡調査結果を 4-3-2 に示す。

4-3-2 B2 アルミナイドにおける B 濃度測定のための検量線作成

B2 相中の Nb 量は微量であるため、B2 相中の B 濃度は Al と B の二次イオン強度比 I_B/I_{Al} で評価することとする。B 濃度と二次イオン強度比 I_B/I_{Al} の関係を明らかにするために、NiAl-x at.%B の B2 単相合金に対して SIMS 分析から B2 相の二次イオン強度を見積もり、Fig. 4-7 に示すように B2 相の B 濃度に関する I_B/I_{Al} の検量線を作成した。合金の B 濃度の増加に伴い二次イオン強度比 I_B/I_{Al} は線形的に増加することが明らかとなった。

4-3-3 Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系

Fig. 4-2 に示した 1000 °C 熱処理材の XRD 分析結果より、合金#5 には bcc_{ss} 、 T_2 、 β' 三相の存在が確認された。Fig. 4-8 には FE-SEM による COMPO 像、Fig. 4-9 に SIMS 分析により得られた B、Si、Al、Nb の分布および相毎の二次イオン強度、Table 4-2 に示す WDS 分析および AES 分析によって得られた平衡相組成を示す。SIMS 分析結果について、合金#5 中の B と Si の分布が一致していることから、B が T_2 相に優先的に固溶することは明らかである。ここで、(4-2)式を用いて bcc_{ss} 相と T_2 相の B 濃度を比較する。 bcc_{ss} 相の二次イオン強度比 I_B/I_{Nb} は T_2 相の I_B/I_{Nb} の 1/270 程度であることから、 bcc_{ss} には B がほとんど固溶せず、その固容量は 0.1at.% 以下であると推測される。一方、B2 アルミナイド中の B と Al の二次イオ

ン強度比 I_B/I_{Al} は 3×10^{-4} であり、検量線(Fig. 4-7)から B2 相の B 濃度は 0.1 at.%程度と算出することができる。

Table 4-2 に示す WDS 分析によって得られた平衡相組成によると、 T_2 相への Ni、Pd、Al の固溶量は少なく、また、 β' 相への Si の固溶量は 0.1 at.%以下の微量であることが明らかとなった。したがって、「4-2 合金組成の決定」で仮定したように、Ni や Pd、Al は B2 に優先的に固溶して T_2 相へほとんど固溶せず、Si や B もまた T_2 相に優先的に固溶して B2 相へはほとんど固溶しないことから、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系において、 $bcc_{ss}/T_2/B2$ /三相平衡を達成する bcc_{ss} および B2 の組成域は Si、B フリーの Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系とほぼ等しくなると推測される。また、このときの bcc_{ss} および T_2 の組成域は Ni、Pd、Al フリーの Nb-Mo-Si-B 四元系とほぼ等しくなると推測される。すなわち、第三章で作成した $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map および(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図の適用によって、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系において $bcc_{ss}/T_2/B2$ 三相合金の各相組成を正確に制御することができることが示唆される。Fig. 4-10 に Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系合金のプロットを含む $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map および(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図を示す。Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系#5 合金の bcc_{ss} 、 β' 組成は $bcc_{ss}/B2$ 二相域内にあり、実際に τ_4 や C14 は出現していない。また、AES 分析から明らかにされた T_2 組成は、(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図における T_2 組成と同様に、Nb と Mo の総和が 62.5 at.%の化学量論組成に近い。

Fig. 4-11 に#5 合金よりも高 Mo、高 Ni の#6 Nb-11.25Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al-3.75Si-3.75B 合金の組織を示す。#6 合金には bcc_{ss} および B2 を含む五種類の相が現れているが、XRD 分析は 3 つの相の構造を同定できておらず、XRD により結晶構造を確定していない相を τ_7 、 τ_8 、 τ_9 とした。Fig. 4-12 に#6 合金の SIMS 分析結果を示す。NiAl-B 合金の SIMS 分析によって作成された検量線(Fig. 4-7)によると、B2 相の B 濃度は 0.02 ± 0.01 at.%程度であると見積もることができる。また、各相の二次イオン強度比 I_B/I_{Nb} を比較すると、 τ_7 相と比較して、 τ_8 相および τ_9 相のイオン強度比は非常に小さく、式(4-2)に基づくと、 τ_8 相および τ_9 相への B 固溶量は 0.1at.%以下であると推察される。Table 4-3 に WDS 分析によって得られた平衡相組成を示す。SIMS 分析および WDS 分析結果から明らかのように、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系#6 合金は B2 相がほとんど Si、B フリーの組成であることから、 $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map へのプロットを試みると、Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系合金が示した $bcc_{ss}/B2$ 二相域と $bcc_{ss}/B2/C14$ 三相域の境界線上にプロットされることが明らかになった。Si が Laves 相に入ると相安定性が向上することや^[12]、 Mo_3Al や Nb_3Al などの A15 相に入ると $(Nb,Mo)_3(Si,Al)-A15$ として安定化する可能性があること、WDS 分析や AES 分析によって得られた各相組成 (Table 4-3)から、 τ_7 、 τ_8 、 τ_9 はそれぞれ T_2 相、Laves 相、A15 相である可能性が高いと言える。これは、Si を添加すると、 $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map における $bcc_{ss}/B2$ 二相域がさらに高 Pd、高 Mo 側に限定されることを示唆している。

4-4 結論

各合金に対して SIMS、WDS、AES という異なる三種類の組成分析を行うことで、(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図が作製された。AES 分析によって明らかにされた T_2 相は 7 at.% までの低 B 域においてほとんど化学量論組成であり、Nunes らによって行われた先行研究との比較から AES 分析による T_2 相組成分析の定量精度の高さが示唆された。さらに、(Nb,Mo)-Si-B 部分状態図および $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map に基づいて、Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B 七元系合金の $bcc_{ss}/T_2/B2$ 三相間の相平衡を調査した。高 Nb/(Nb+Mo)、高 Pd/(Pd+Ni) 組成比の #5 合金は $bcc_{ss}/T_2/B2$ 三相平衡を達成しており、 T_2 相への Ni、Pd、Al 固溶量が微量であり、その組成は (Nb,Mo)-Si-B 部分状態図における T_2 相組成とおおよそ一致することが明らかとなった。#5 よりも低 Nb/(Nb+Mo)、低 Pd/(Pd+Ni) 組成比の #6 合金は、 $bcc_{ss}/T_2/B2/A15/Laves$ の五相平衡になっている可能性が高く、Si の添加によって A15 や Laves が安定化することが示唆された。すなわち、Si の添加によって、 $bcc_{ss}/B2$ equilibrium map における $bcc_{ss}/B2$ 二相域と bcc_{ss} および B2 を含む三相域との境界がより高 Pd、高 Mo 側にシフトすると考えられる。

Table 4-1 Nominal composition of alloys.

Alloy No.	Nb	Mo	Ni	Pd	Al	Si	B
1	82	3				14	1
2	79	6				13	2
3	76	9				12	3
4	70	15				10	5
5	59.25	4.5	1	11.5	12.5	9.75	1.5
6	11.25	11.25	17.5	17.5	35	3.75	3.75

Table 4-2 Composition analysis result by WDS and AES (at.%) in #5 Nb-4.5Mo-1Ni-11.5Pd-12.5Al-9.75Si-1.5B alloy after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours.

WDS

Phase	Nb	Mo	Ni	Pd	Al	Si
(Nb,Mo)-bcc _{ss}	78.7	10.0	0.4	3.7	5.9	1.3
(Nb,Mo) ₅ (Si,B) ₃ -T ₂	63.1	1.0	0.3	0.2	1.7	33.7
(Ni,Pd)Al-β'	0.4	0.0	0.6	51.2	47.8	0.0

AES

Phase	Nb	Mo	Ni	Pd	Al	Si	B
(Nb,Mo) ₅ (Si,B) ₃ -T ₂	59.7	0.0	0.1	0.0	3.1	33.8	3.3

Table 4-3 Composition analysis result by WDS and AES (at.%) in #6 Nb-11.25Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al-3.75Si-3.75B alloy after heat-treatment at 1400 °C for 168 hours.

WDS

Phase	Nb	Mo	Ni	Pd	Al	Si
(Nb,Mo)-bcc _{ss}	30.0	64.6	1.8	0.7	2.5	0.4
τ_7	54.6	27.5	1.3	0.2	0.2	16.2
(Ni,Pd)Al-B2	0.1	0.1	23.0	30.3	46.5	0.0
τ_8	26.9	7.9	33.4	0.6	20.5	10.7
τ_9	25.9	50.1	1.3	0.4	11.4	11.0

AES

Phase	Nb	Mo	Ni	Pd	Al	Si	B
τ_7	40.6	24.7	0.0	0.0	1.2	12.3	21.2

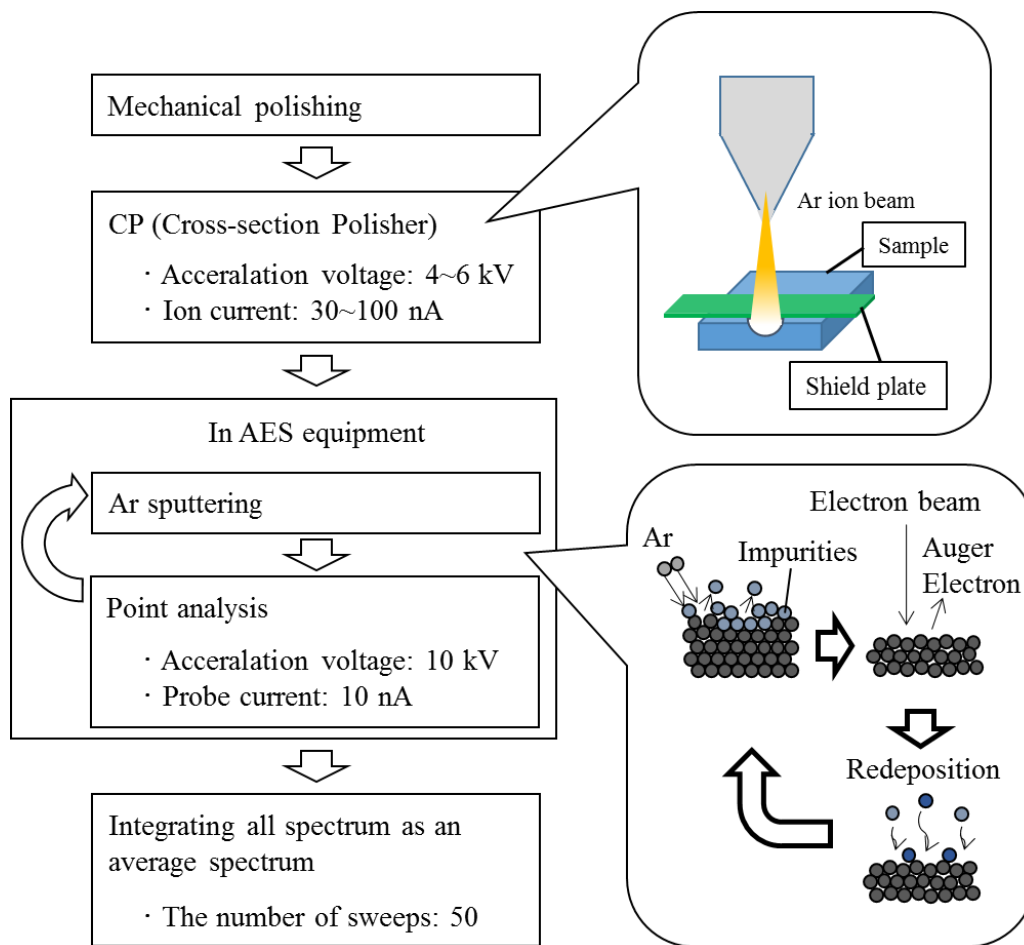


Fig. 4-1 A flow chart of AES analysis.

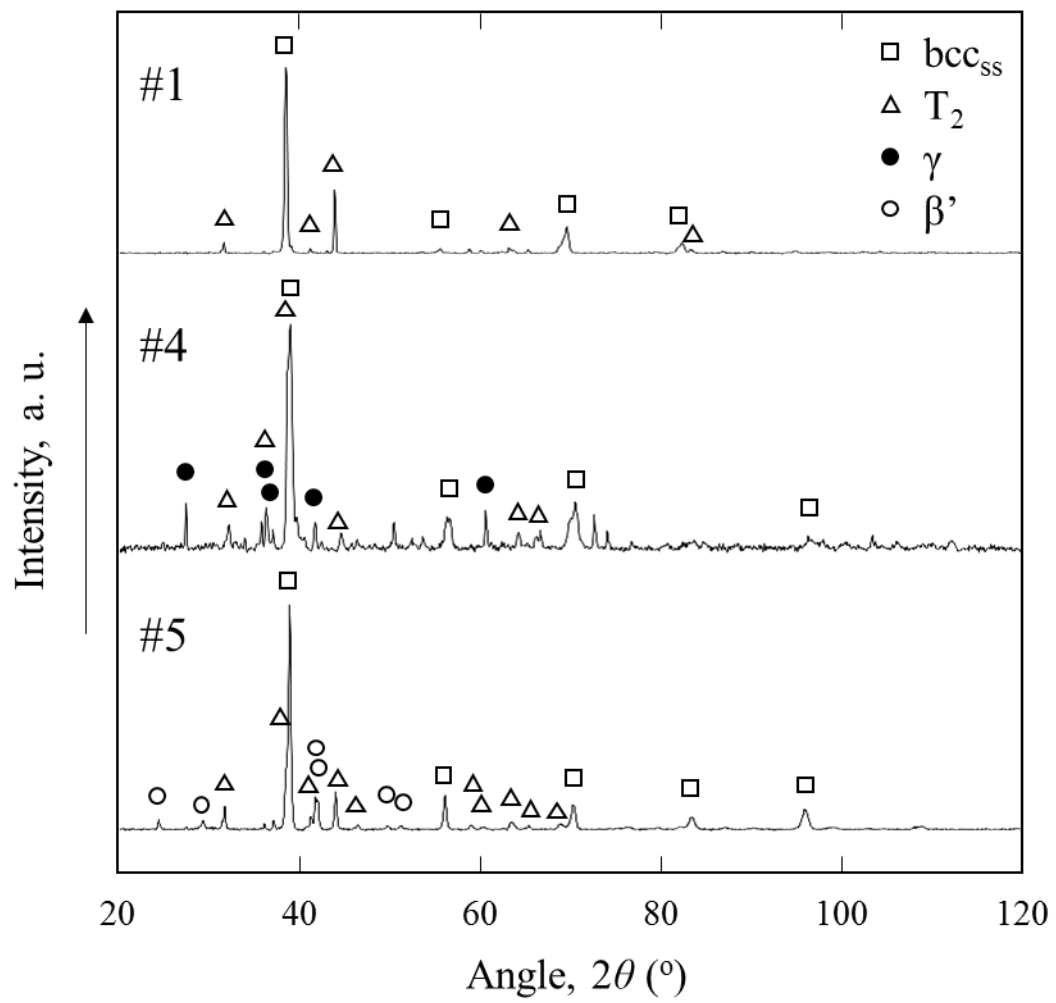
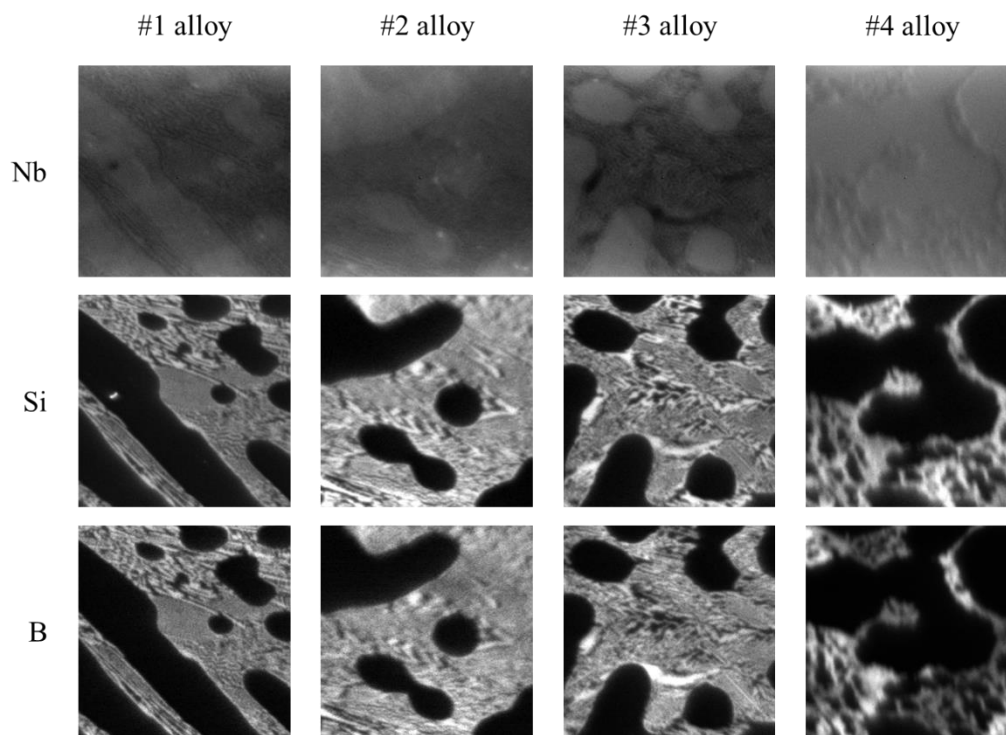


Fig. 4-2 XRD result of alloys after heat-treatment.



Intensities of B ions in phases divided by that of Nb ion($\times 10^{-3}$).

Phase	#1	#2	#3	#4
bcc _{ss}	0.2±0.0	-0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.1
T ₂	22±1	36±0	83±10	217±6

Fig. 4-3 Distribution of elements analyzed by SIMS for Nb-Mo-Si-B as-cast alloys (#1-4).

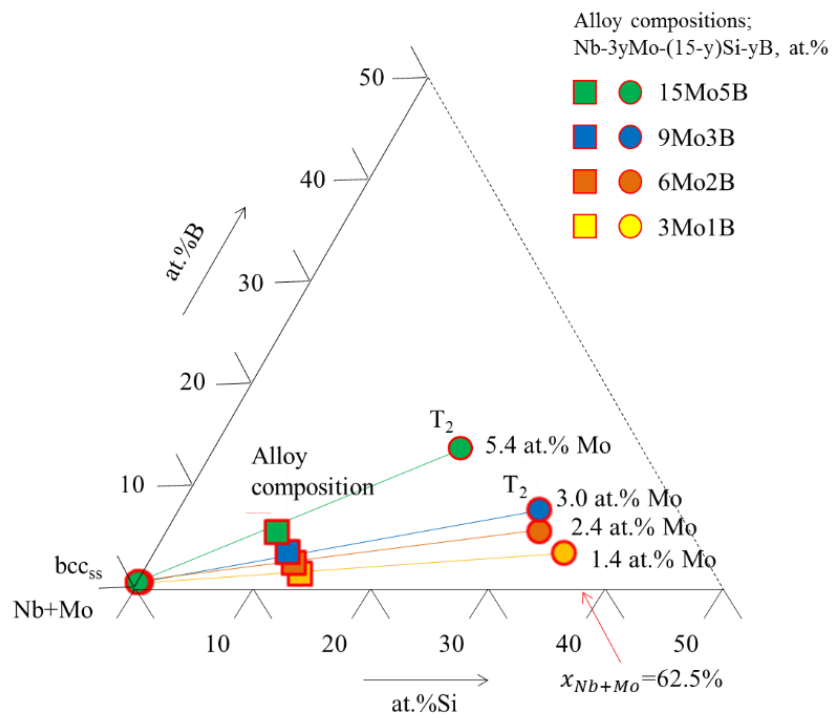


Fig. 4-4 Partial isothermal section of (Nb,Mo)-Si-B quasi-ternary system at 1650 °C. Composition of bcc_{ss} and T₂ phase were obtained by WDS analysis and AES analysis, respectively^[10].

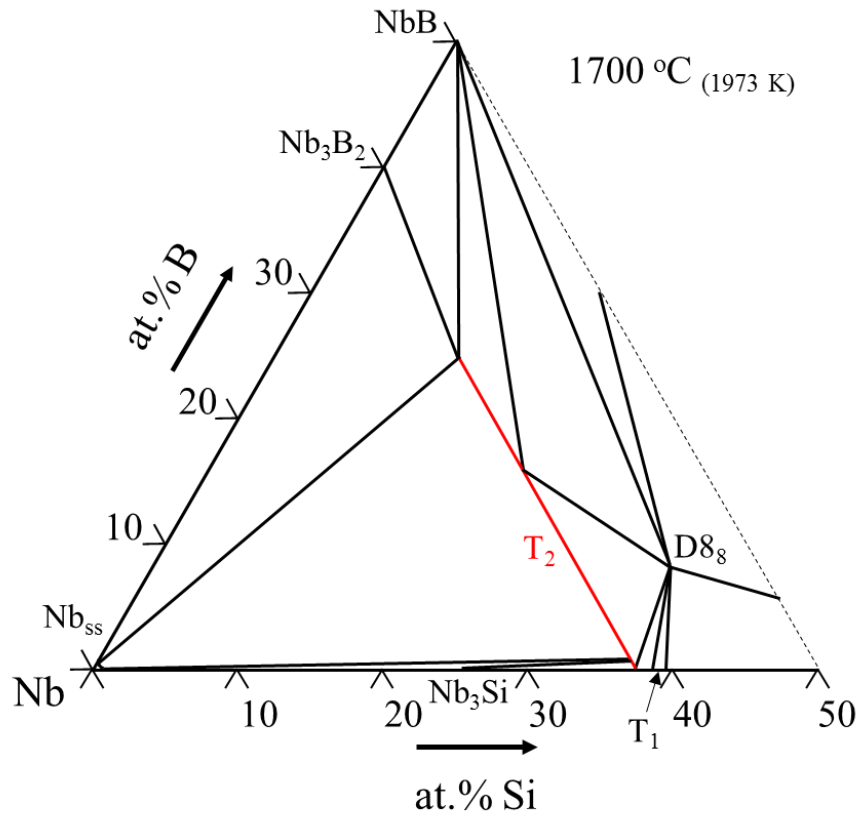


Fig. 4-5 Partial isothermal section of Nb-Si-B ternary system at 1700 °C^[11].

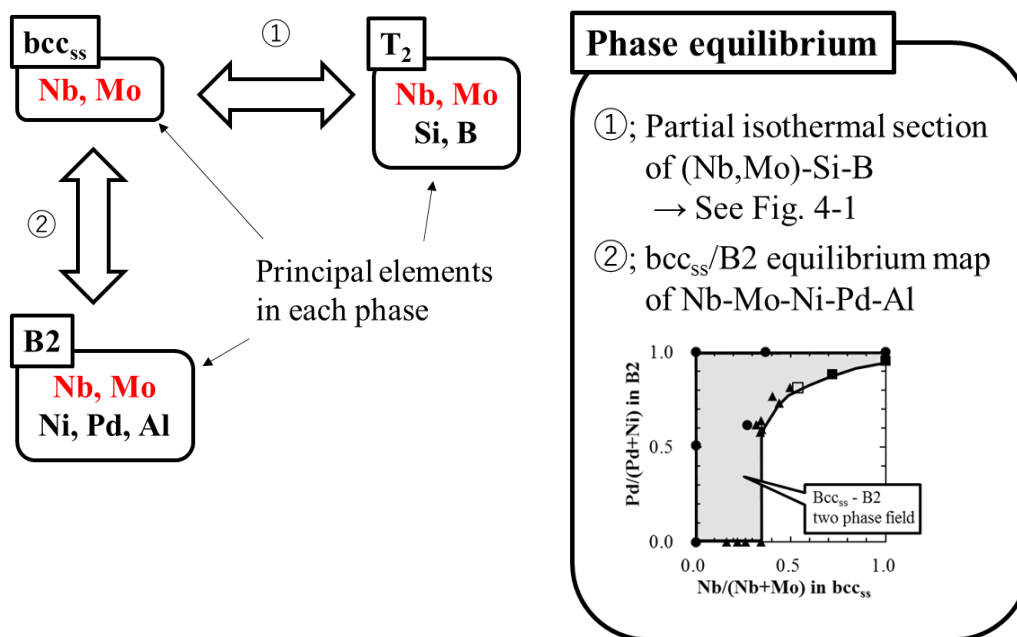


Fig. 4-6 Hypothetical principal elements in bcc_{ss}, T₂ and B2 phases and phase equilibria among them.

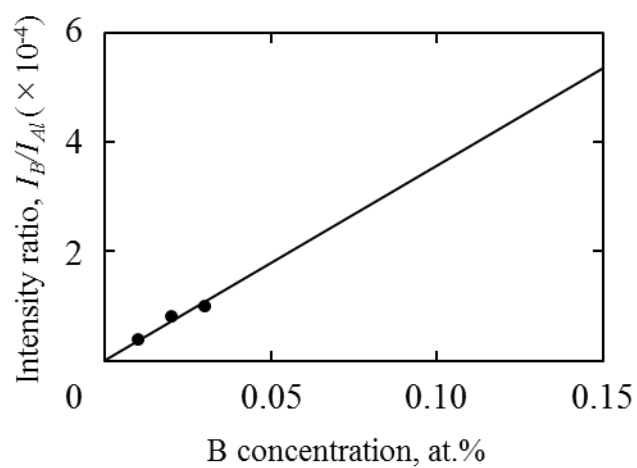


Fig. 4-7 B concentration against intensity ratio of B and Al in Ni-50Al-x at.%B B2 single phase alloy.

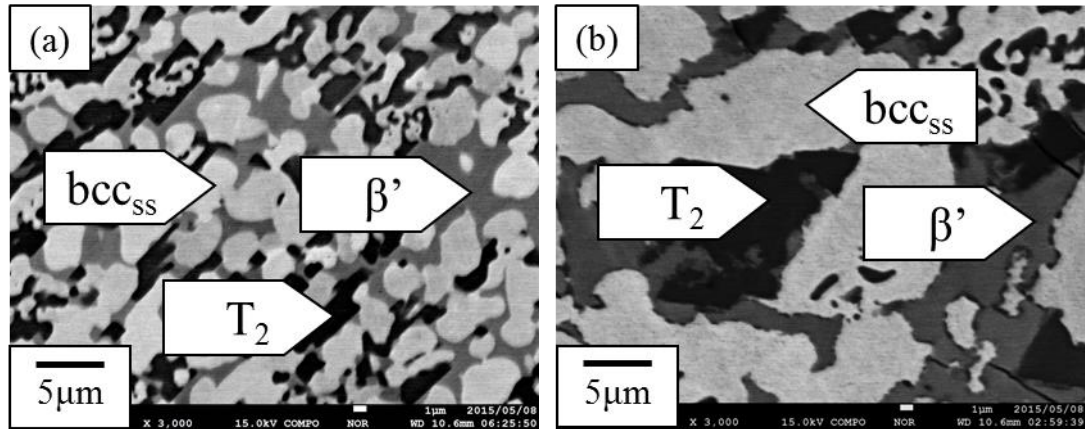
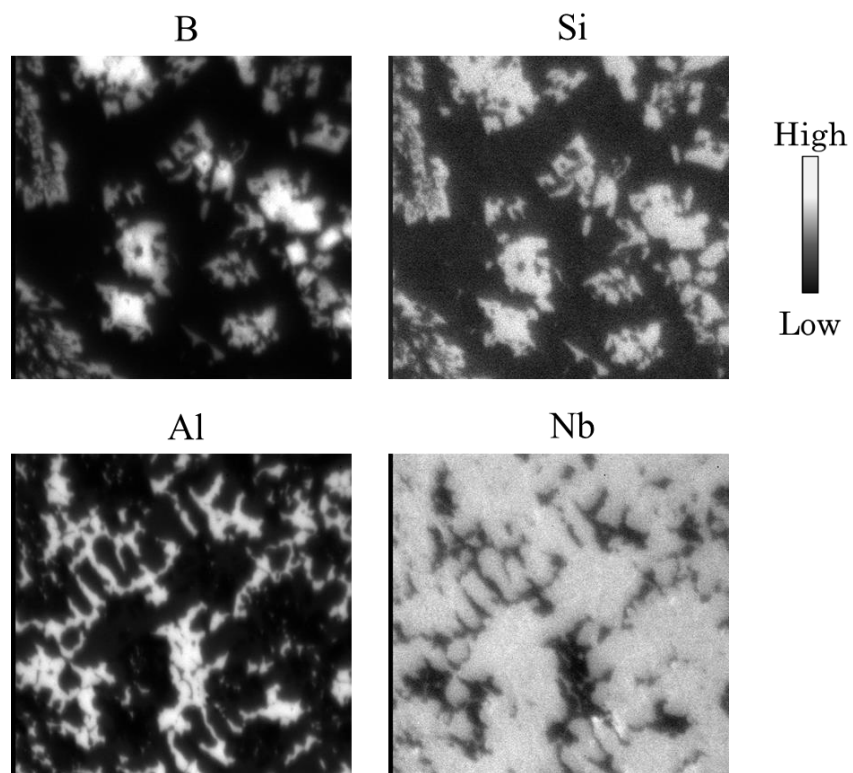


Fig. 4-8 Microstructures of #5 Nb-4.5Mo-1Ni-11.5Pd-12.5Al-9.75Si-1.5B alloy. (a) as-cast, (b) after heat-treatment at 1000 °C for 168 hours.



Intensities of B ions in phases divided by that of principal element ion.

Phase	bcc _{ss}	T ₂	B2
Elements	B/Nb	B/Nb	B/Al
Intensity, ($\times 10^{-3}$)	2.0 ± 0.4	548 ± 24	0.3 ± 0.1

Fig. 4-9 Distribution of elements analyzed by SIMS for #5 Nb-4.5Mo-1Ni-11.5Pd-12.5Al-9.75Si-1.5B as-cast alloy.

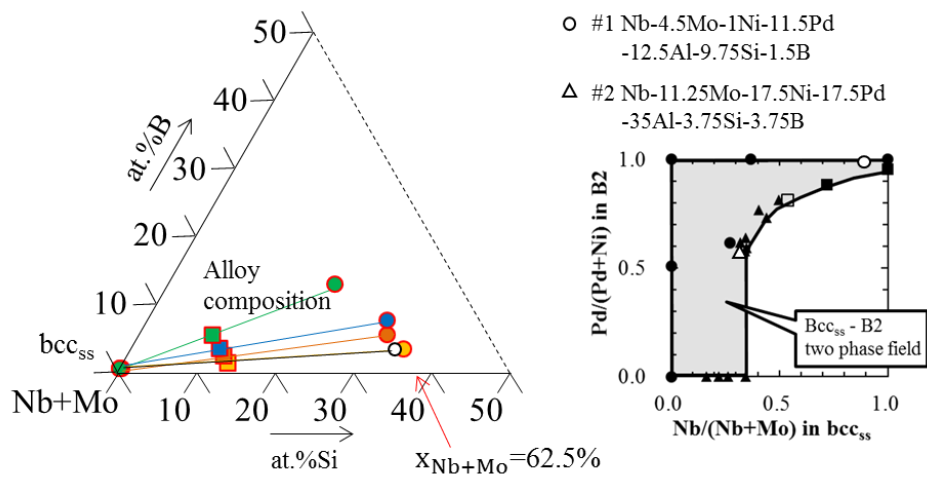


Fig. 4-10 Partial isothermal section of (Nb,Mo)-Si-B quasi-ternary system at 1650 °C and bcc_{ss}/B2 equilibrium map with plots of Nb-Mo-Ni-Pd-Al-Si-B alloys.

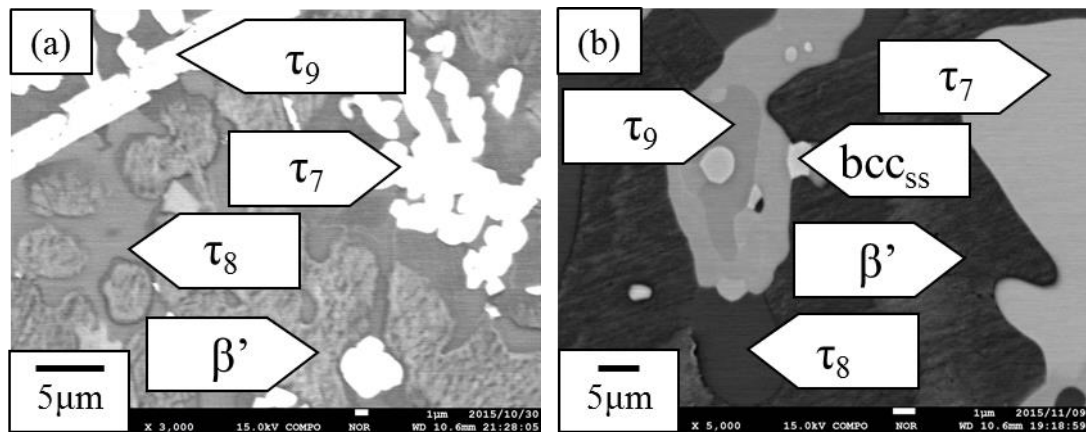
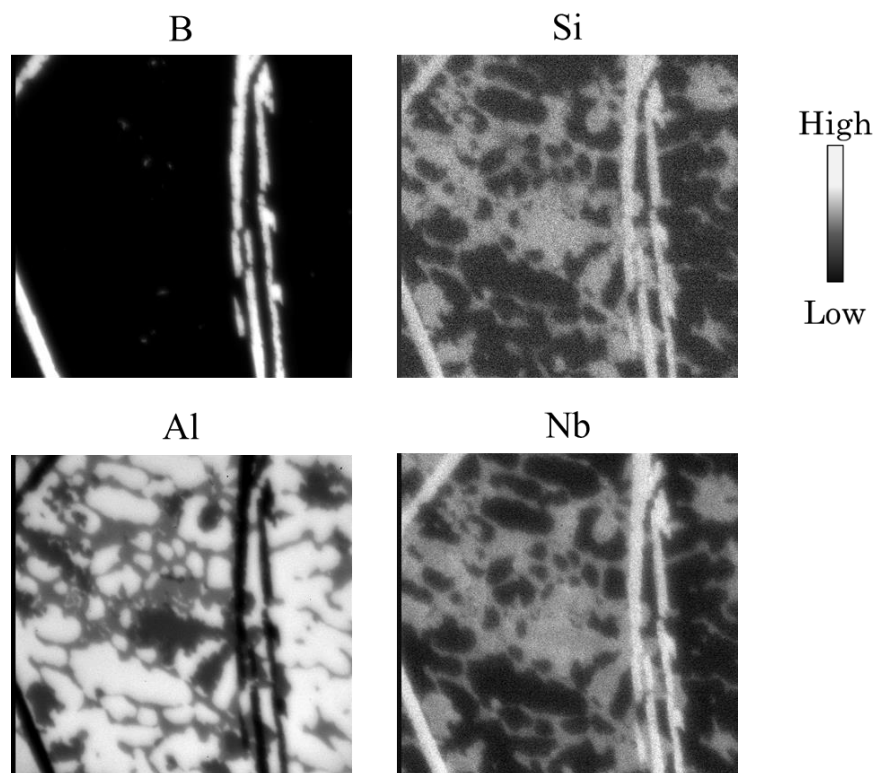


Fig. 4-11 Microstructures of #6 Nb-11.25Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al-3.75Si-3.75B (a) as-cast, (b) after heat-treatment at 1400 °C for 168 hours.



Intensities of B ions in phases divided by that of principal element ion.

Phase	bcc _{ss}	τ_7	B2	τ_8	τ_9
Elements		B/Nb	B/Al	B/Nb	B/Nb
Intensity, ($\times 10^{-3}$)		3220 $\pm$ 30	0.087 $\pm$ 0.026	5.0 $\pm$ 0.6	3.0 $\pm$ 0.6

Fig. 4-12 Distribution of elements analyzed by SIMS for #6 Nb-11.25Mo-17.5Ni-17.5Pd-35Al-3.75Si-3.75B as-cast alloy.

第五章 Nb-PdAl 擬二元系の相変態および共晶温度に及ぼす Rh、Ru、Ir の添加の影響調査

5-1 緒言

第三章では Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系合金の相平衡を調査し、(Nb,Mo)-bcc_{ss}/(Ni,Pd)Al-B2 二相平衡域を明らかにして、SRZ として出現し得る C14 相の相安定性を議論した。第四章では強化相 T₂、延性相 bcc_{ss}、B2 アルミナイド相の三相間の相平衡を調査するため、(Nb,Mo)-bcc_{ss}/(Nb,Mo)₅(Si,B)₃-T₂ 二相平衡域の部分状態図の精緻化を行い、この部分状態図と三章で作成した bcc_{ss}/B2 equilibrium map を用いることで、五元系を超える複雑な多元系合金系においても bcc_{ss}/B2/T₂ 三相平衡を達成する合金組成が予測できることを明らかにした。B2 アルミナイドコーティングを施した bcc_{ss}、T₂ の二相からなる Nb 基多元系合金は機械的性質と耐酸化性のバランスの良い合金であることが期待されるが、一方で高 Pd 組成の B2 を有する合金中で凝固時に起こる B2→β' 相変態によるクラックの発生は合金の耐酸化性を著しく減少させ得る重大な問題である^[1]。この相変態を抑制することを合金設計の必須条件の一つとすると、B2 アルミナイド相が高濃度の Pd を含むことは許されず、Nb-Mo-Ni-Pd-Al 系合金においてそのような B2 アルミナイドと平衡する基材の組成は高 Mo の組成に限定的にであった。そこで、新たな元素の添加によって基材との相平衡と B2→β' 相変態の抑制の両方を満足する B2 アルミナイド組成を探索することが求められる。

アルミニウムと高融点 B2 化合物を形成する元素には Ni、Pd、Rh、Ru、Ir、Co 等があり、それら B2 アルミナイドの中でも B2→β' 相変態をすると報告されているのは PdAl-B2 のみであるが(Fig. 5-1)、Nb-bcc 相との相平衡が報告されているのもまた PdAl-B2 のみであるため、SRZ 形成を抑制するために Pd は Nb 基合金に対する B2 アルミナイドコーティング材の主成分である必要がある^[2]。上記の元素はいずれも PdAl-B2 の Pd サイトに置換して、Al 量一定のラインに沿って組成域を持つ連続固溶体を形成するため^[3-8]、Pd との共添加によって B2→β' 相変態を抑制することが期待される。第三章で述べたように、Nb-Co-Al 三元系状態図は Nb-Ni-Al 三元系状態図と似ており、CoAl の平均原子半径が NiAl の平均原子半径とほぼ等しいことから、広い組成域を持つ Laves 相が現れている。これまでに議論してきた Laves 相安定性に対するサイズ因子の寄与から、PdAl に対して Ni を置換した場合と同様に、Nb/PdAl への Co 添加によって Laves 相が安定化すると予測される。一方、Nb-Rh-Al 系、Nb-Ru-Al 系、Nb-Ir-Al 系の状態図上にはそれぞれ Nb-Ni-Al 系とは異なる三元化合物（主に σ 相や L₂₁ 構造の化合物）が出現して Nb_{ss}/B2 相平衡を阻害しており、Rh や Ru、Ir の添加量ある一定を超えると Laves 相以外の化合物相が現れて Nb-bcc 相や B2 相と平衡すると予測される。

B2 アルミナイドコーティングに求められる特性として、基材との相平衡や B2→β' 相変態の抑制に加えて、高温において部分融解をしないこともまた挙げられる。PdAl-B2 は 1645 °C の融点を有するが^[9]、部分融解がコーティング材と基材との間で起こる共晶反応を原因

として生じる際、融解はコーティング材の融点よりも低い温度で起こる。共晶温度を増加させるための方法の一つとして、Al とともに高融点の B2 アルミナイドを形成する元素を添加し、B2 アルミナイドの融点を増加させることが有効であると考えられる。高融点 B2 アルミナイドの中でも、RhAl、RuAl、IrAl はそれぞれ 2000 °C を超える融点を有することから、Pd との共添加によって高い共晶温度を得ることが期待される。

本研究では、高融点 B2 アルミナイドを形成することができる Rh、Ru、Ir に着目し、PdAl-B2 の性質を改善し得る元素の候補とした。これらの元素の添加が期待する主な効果をまとめると以下の通りである。

- ・ B2→β'相変態を抑制することで、PdAl 相中に発生するクラックの形成を抑制する。
- ・ 共晶温度を向上させることにより、部分融解の発生を抑制する。

本研究では、Nb-Pd-Al に元素 X(X: Rh, Ru, Ir)を添加した合金系において、相平衡、共晶温度、B2→β'相変態の発生の有無を調査した。なお、上述のように Co 添加によって Laves 相が安定化されることから、Nb-bcc 相との相平衡を維持できる(Pd,Co)Al-B2 相の Co 置換量が少ないことが予測されるため、Co 添加系を調査の対象から除外した。

5-2 実験方法

合金組成を Table 5-1 に示すように決定し、以下の手順に基づいてアーク溶解材を作製した。秤量した試料をアーク溶解炉中の水冷銅ハースの円形のくぼみにセットし、ロータリーポンプによって真空引きしたアーク炉装置内に高純度 Ar ガスを導入するという操作を三度繰り返した後に、ロータリーポンプと拡散ポンプによって $2\sim5\times10^{-5}$ Torr 程度まで真空引きをし、高純度の Ar ガスを導入した。アーク溶解中の酸化を防ぐため、原料のアーク溶解直前に Ti を溶解して炉内に残ったわずかな酸素を Ti と反応させることによって取り除いた。アーク溶解により原料を溶かし混ぜ合わせた後、均一性を確保するために合金を十回ずつ再溶解した。

作製した合金を#2000 まで湿式研磨して、その後さらに、アルミナ粉（粒径：0.1μm）を用いてバフ研磨を行った試料に対し、FE-SEM (JEOL, JXA-8530F)による組織観察を行い、各合金の構成相の同定および組成の測定として XRD (X-ray Diffraction)装置 (PHILIPS, X'Pert Pro)を用いた X 線構造解析と FE-EPMA (JEOL, JXA-8530F)を用いた WDS 組成分析を行った。さらには、DTA (RIGAKU, TG8110D および BRUKER, TG-DTA2200SA)を用いて 5 °C/min で常温から 1700 °C までの相変態温度の測定を行った。

5-3 結果と考察

Fig. 5-2 に各合金の as-cast 組織、Fig. 5-3 に熱処理組織を示す。各合金の構成相は WDS 分析および XRD 分析により確認されており、Fig. 5-4 に Nb-PdAl-XAl (X; Rh, Ir, Ru) 擬三元系部分状態図を作成した。相平衡調査の結果 Nb-bcc と B2(あるいは β') が平衡する合金については DTA によって共晶温度と $B2 \rightarrow \beta'$ 相変態の有無を調査し、それ以外の合金は $B2 \rightarrow \beta'$ 相変態の有無のみを調査した(Fig. 5-5)。なお、比較のために第二章で相平衡の調査を行った Nb-35Pd-35Al 合金や Nb-Ni-Pd-Al 合金の組織写真や DTA 結果を併せて載せた。

5-3-1 Nb-Pd-Rh-Al 四元系

Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al および Nb-8.25Pd-26.25Rh-35Al の as-cast 材はいずれも $bcc_{ss}/B2$ の共晶組織を有する二相合金である一方、Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al の as-cast 材は Nb-35Pd-35Al と同様に B2 相ではなく β' 相が出現している。Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al 合金についてはほとんど共晶組織からなるが、Rh 添加量の増加に伴い初晶 B2 相の体積率が増加し、共晶組成もまた Rh 量の増加に伴い高 Nb 側へとシフトした。Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al および Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al の熱処理材は $Nb_{ss}/B2$ の二相合金であり、Rh 添加によって共晶組成が高 Nb 側にシフトしたのと同様に、平衡する Nb_{ss} 組成もまた高 Nb 側にシフトする。Nb-8.25Pd-26.25Rh-35Al の 1400 °C 熱処理材は as-cast 材とは異なり、平衡相は B2、 σ 、unknown1 の三相である。各合金 B2 相の組成に着目すると、B2 相は Nb をほとんど固溶せず、合金組成の組成比 Rh/Pd と B2 相の組成比 Rh/Pd が同程度となることが明らかとなった。これは、第二章で取り扱った Nb-Mo-Ni-Pd-Al 合金の内、 $bcc_{ss}/B2$ 二相からなる合金系と同じ傾向であり、やはり Nb-bcc への Pd、Rh、Al の固溶および B2 への Nb の固溶量が少ないことに起因していると考えられる。

DTA 結果より、Rh 添加材の共晶温度は Nb-35Pd-35Al の共晶温度よりも高いことが明らかになった。また、Pd-Al 二元系において $B2 \rightarrow \beta'$ 反応が報告されているように、Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al 合金と Nb-35Pd-35Al 合金にもまた同様の固相変態が確認された。一方、Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al 合金には固相変態は見られないことから、この固相変態は一定以上の Rh の添加によって抑制される。Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al 合金は as-cast 材が bcc_{ss} 、B2 の二相よりなるが 1400 °C 熱処理材には Nb-bcc 相は現れないため、DTA によって示された融解温度は $Nb + B2 \rightarrow L$ 以外の反応によるものであると考えられる。

5-3-2 Nb-Pd-Ir-Al 四元系および Nb-Pd-Ni-Al 四元系

Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al 合金 as-cast 材は β' 、 σ 、unknown2、 τ_3 からなり、熱処理材は β' 、 σ 、 τ_3 からなる (ただし τ_3 は Nb-Ir-Al 状態図の τ_3 相組成と比較しての類推)。as-cast 材およ

び熱処理材はいずれも Nb_{ss} 相を含まず、Ir が B2 相にほとんど入らずに σ 相や τ_3 相に多く入ることから Nb_{ss}/B2 二相平衡を保つことができる Ir 添加の許容量は極めて少ない。平衡する B2 相中の Ir 量が少ないことに加えて、DTA 分析結果が B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態が起こっていることを示しており、多数のクラックの発生も見られることから、Ir の添加は B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態に起因するクラックの発生を抑制することに対してあまり効果がないと考えられる。

Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al 合金 as-cast 材は Nb_{ss} と β' の二相からなるが、1400 °C 熱処理材はわずかに unknown3 相が出現しており、Nb_{ss}、 β' 、unknown3 の三相を構成相とする。このとき、Ni は unknown3 相に多く分配され(20.1 at.%Ni in unknown3)、 β' 相にはほとんど Ni がはいらない(2.5 at.%Ni in β')。第二章ですでに述べたが、Ni 添加量が増えた Nb-21Pd-14Ni-35Al 合金の構成相が β' および unknown3 の二相であり、Nb_{ss} 相を含まないことから、Nb_{ss} 相との平衡を保つことができる B2 相に対する Ni 固溶量はあまり多くないといえる。Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al 合金、Nb-21Pd-14Ni-35Al 合金のいずれも DTA は B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態が生じることを示しているが、合金中には Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al 合金ほど明らかなクラックの発生は確認されていないことから、組織の違いによってクラックの発生傾向に差が生じると考えられる。B2 $\rightarrow\beta'$ 変態に伴うクラックの発生、進展と組織の関係については 5-3-3 で説明することとする。

5-3-3 Nb-Pd-Ru-Al 四元系

Nb-28Pd-7Ru-35Al 合金 as-cast 材の主構成相は Nb_{ss} および β' の二相であるが、体積率は少ないが Laves 相とみられる相(29.6Nb-28.5Pd-4.0Ru-37.9Al, at.%)も現れている。一方で、1400°C 熱処理材は Nb_{ss} および β' の二相を主構成相としているが、Nb_{ss} とほとんど同じコントラストを持つ σ 相がわずかに表れている。Nb-PdAl に Rh を添加した場合と同様に、Ru 添加した合金も共晶組成が Nb-35Pd-35Al 合金より高 Nb 側へシフトし、初晶 Nb_{ss} の体積率が減少することが明らかになった。DTA 結果から、Rh を添加した場合と同様に Ru の添加によって共晶温度の増加が確認された。また、B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態によるとみられるピークも現れており、 β' 相中に明らかなクラックが見られる事実と一致する。Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al 合金には B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態に伴う非常に多くのクラックが確認されたが、Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al 合金には B2 $\rightarrow\beta'$ 相変態に伴う明らかなクラック発生が見られず、Ni を添加した合金系にも Ir 添加合金程多くのクラックは生じていない。Nb-26.25Pd-8.75Ru-35Al 合金において確認されたクラックの頻度は Ni 添加系と Ir 添加系の間である。組織を比較すると、明らかなクラックの発生が見られない Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al 合金は微細なラメラ構造であるのに対し、最もクラックの頻度が高い Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al 合金組織は各相が粗大である。Rh 添加材は延性相 Nb_{ss} がクラック進展を抑制するために、明らかなクラックが見られなかったと考えられる。また、Ru 添加材の β' 相のように連続したネットワークを持っている場合にもクラックの進展を抑制する効果がそれほど大きくないことが考えられる。Nb-17.Pd-17.5Rh-35Al 合

金の as-cast 材、1400 °C 熱処理材ともに β' 相は現れずに B2 相が形成しており、 $B2 \rightarrow \beta'$ 相変態がないことからクラックの発生も抑制されている。Rh はほとんど B2 相に入るために B2 相中の Rh/Pd 組成比は合金組成の Rh/Pd 組成比と同程度であるが、Nb-17Pd-17.5Rh-35Al 合金の平衡相が $\sigma/B2/unknown$ ⁴ であり、Nb_{ss} 相を含まない。Ru の B2 相への固溶は共晶温度の増加や $B2 \rightarrow \beta'$ 相変態の抑制に効果的ではあるものの、高 Ru 組成の B2 相を bcc_{ss} 相に対する平衡相とするには、Nb_{ss} に Mo を固溶させること、PdAl-B2 に対して Ru および Rh を同時に固溶させること等が必要とされる。

5-3-4 正則溶体近似にもとづく熱力学計算と擬二元系共晶凝固

Dupin らは規則化した B2 相と規則化していない A2(bcc)相をいずれも一つのギブズの自由エネルギー曲線で表すことで、Cr-NiAl 擬二元系の A2/B2 共晶型状態図を作成できることを説明している^[10]。そこで、Nb-Pd-Al に元素 X(X; Rh, Ru)を添加した Nb-(Pd,X)Al 擬二元系において、Rh や Ru の添加量に応じた共晶温度増加や共晶組成の変化を説明するために、Nb-(Pd,Rh)Al や Nb-(Pd,Ru)Al 擬二元系について単純正則溶体近似でギブズの自由エネルギーを表すことを試みた。

$$G^{\alpha} = x_{Nb}^{\alpha}(1 - x_{Nb}^{\alpha})\Omega_{NbM}^{\alpha} \quad (5-1)$$

ここで、 x_{Nb}^{α} は Nb のモル分率、 Ω_{NbM}^{α} は相互作用パラメータである。Nb_{ss}/(Pd,X)Al (X; Rh, Ru) 二相合金系では、それぞれの相平衡を Nb-(Pd,X)Al 擬二元系で表すことができることに基つき、(Pd,Rh)Al や (Pd,Ru)Al がそれぞれ一種類の元素 M のように振る舞うと仮定して、Nb-M 間の相互作用パラメータ Ω_{NbM}^{α} が Nb と M の相互作用により決定されるものと仮定した。ここで、相互作用パラメータ Ω_{NbM}^{α} に対する組成や温度依存性が無視できるものとした。上記の過程に基づいた計算は現在状態図作成の主流となっている CALPHAD 法と比較してかなり単純化しているものの、共晶温度や共晶組成がどう変化するかに関する定性的な見解を得るには十分である。

Nb のエンタルピーやエントロピーは AMERICAN SOCIETY FOR METALS によるデータ集を引用した^[11]。M ((Pd,Rh)Al または (Pd,Ru)Al) の融解のエンタルピーやエントロピーはリチャードの法則より次のように概算した

$$\Delta H_m^M \approx RT_m \quad (5-2)$$

$$\Delta S_m^M \approx R \quad (5-3)$$

もしも共晶温度が M の融点と大きく変わらない場合、共晶温度における液相と固相のエン

タルピーやエントロピーの差はほとんど ΔH_m^M 、 ΔS_m^M であるため、 α 相とL相の自由エネルギー差 $\Delta G^{\alpha \rightarrow L}$ は以下のように表すことができる。

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow L} = (\Delta H_{T_e}^{\alpha, M} + \Delta H_m^M) - T_e(\Delta S_{T_e}^{\alpha, M} + \Delta S_m^M) \quad (5-4)$$

(5-2)、(5-3)、(5-4)式より、

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow L} = (\Delta H_{T_e}^{\alpha, M} + RT_m) - T_e(\Delta S_{T_e}^{\alpha, M} + R) \quad (5-5)$$

(5-5)式より、Nb-M の擬二元系において、M を構成する元素の組成の変化に応じて $\Delta H_{T_e}^{\alpha, M}$ および $\Delta S_{T_e}^{\alpha, M}$ がほとんど変化することがないと仮定すると、 $\Delta G^{\alpha \rightarrow L}$ はMの融点と共晶温度のみの関数として表すことができる。したがって、Mの融点が明らかになれば、共晶温度における液相の自由エネルギーが描ける。(5-5)式からも明らかなように、融点が増加すると固相と液相の自由エネルギー差は相対的に大きくなるので、共晶温度もまた増加する。ここで、Mの融点をそれぞれ1600 °C、1800 °C、2000 °Cと仮定したときの共晶温度における各Nb-M 擬二元系の自由エネルギー曲線を図示した (Fig. 5-6 (a-c))。Mの融点の増加に伴う共晶温度の増加と共晶組成の高Nb側へのシフトが確認できる。Fig. 5-7 に計算によって得られた共晶温度と共晶組成の関連性を実験値と共に整理した。RhAl および RuAl の融点はともに2000°C超であり、PdAlの融点1645°Cよりも高いことから、RhやRuの添加量の増加に伴ってM(B2)の融点が増加することが考えられるが、実験値としてRhやRuの置換に伴って共晶温度の増加や共晶組成の高Nb側へシフトする傾向が見られた。熱力学計算によって得られた計算値もまた、実験値のPdAl-B2に対する元素置換に伴う共晶温度や共晶組成の傾向をよく表している。なお、先述したように本研究で行った熱力学計算では、Mの融解エンタルピーやエントロピーとして概算値を用い、単純正則溶体近似によって相互作用パラメータを決定していることから、計算値についての議論は共晶温度、共晶組成の定性的な変化の傾向にとどめる。

5-4 結論

高融点かつB2 $\rightarrow\beta'$ 相変態を起こさないNb-bcc/B2 二相合金を目指して、Rh、Ru、IrをNb-PdAl系に添加したNb-Pd-X(Rh, Ru, Ir)-Al合金を作製し、相平衡および融点の調査を行った。Nb-Pd-Rh-Al系はNb-PdAl-XAl擬三元系状態図において最も広いbcc_{ss}/B2二相域を示し、さらにRh/Pd組成比が約1の高Rh組成のB2とNb-bccの二相合金においてB2 $\rightarrow\beta'$ 相変態が抑制されることが示された。一方で、Nb-PdAl-IrAl系のbcc_{ss}/B2二相域は最も狭く、添加したIrもB2相にほとんど入らなかった。Nb-PdAl-RuAl系のbcc_{ss}/B2二相域はNb-PdAl-RhAl系とNb-PdAl-IrAl系の間の広さであり、Ru/Pd組成比が約1の高Ru組成とすることでB2 $\rightarrow\beta'$

相変態を抑制できるが、 $\text{bcc}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 二相平衡と $\text{B2} \rightarrow \beta'$ 相変態の抑制を両立できないことが明らかになった。

$\text{Nb}_{\text{ss}}/\text{B2}$ 共晶を有する Nb-Pd-X-Al (X; Rh, Ru) 系について、Pd, X, Al が一種類の元素 M としてふるまうと仮定して、擬二元系 Nb-M の自由エネルギーと Pd に対する X の分率との関連性を熱力学的な計算により調べた。M を構成する元素 X の種類やそのモル分率の変化に伴う Nb-M 間の自由エネルギー曲線の変化が M(B2) の融点のみに依存すると仮定して、単純正則溶体近似を用いて定性的に計算した共晶温度や共晶組成の M 組成依存性の傾向は実験結果の傾向とよく一致するものであり、熱力学的な計算もまた B2 の融点を向上させる Rh や Ru の添加によって $\text{bcc}+\text{B2} \rightarrow \text{L}$ の共晶温度が向上することを示した。

Table 5-1 Nominal composition of alloys (at.%).

Alloy #	Nb	Pd	Rh	Ru	Ir	Ni	Al	y_{Pd}/y_X
1	30.0	26.25	8.75				35.0	3
2	30.0	17.5	17.5				35.0	1
3	30.0	8.75	26.25				35.0	1/3
4	30.0	28.0		7.0			35.0	4
5	30.0	17.5		17.5			35.0	1
6	30.0	26.25			8.75		35.0	3
7	28.0	32.7				3.3	36.0	≈ 10
8	30.0	21.0				14.0	35.0	3/2

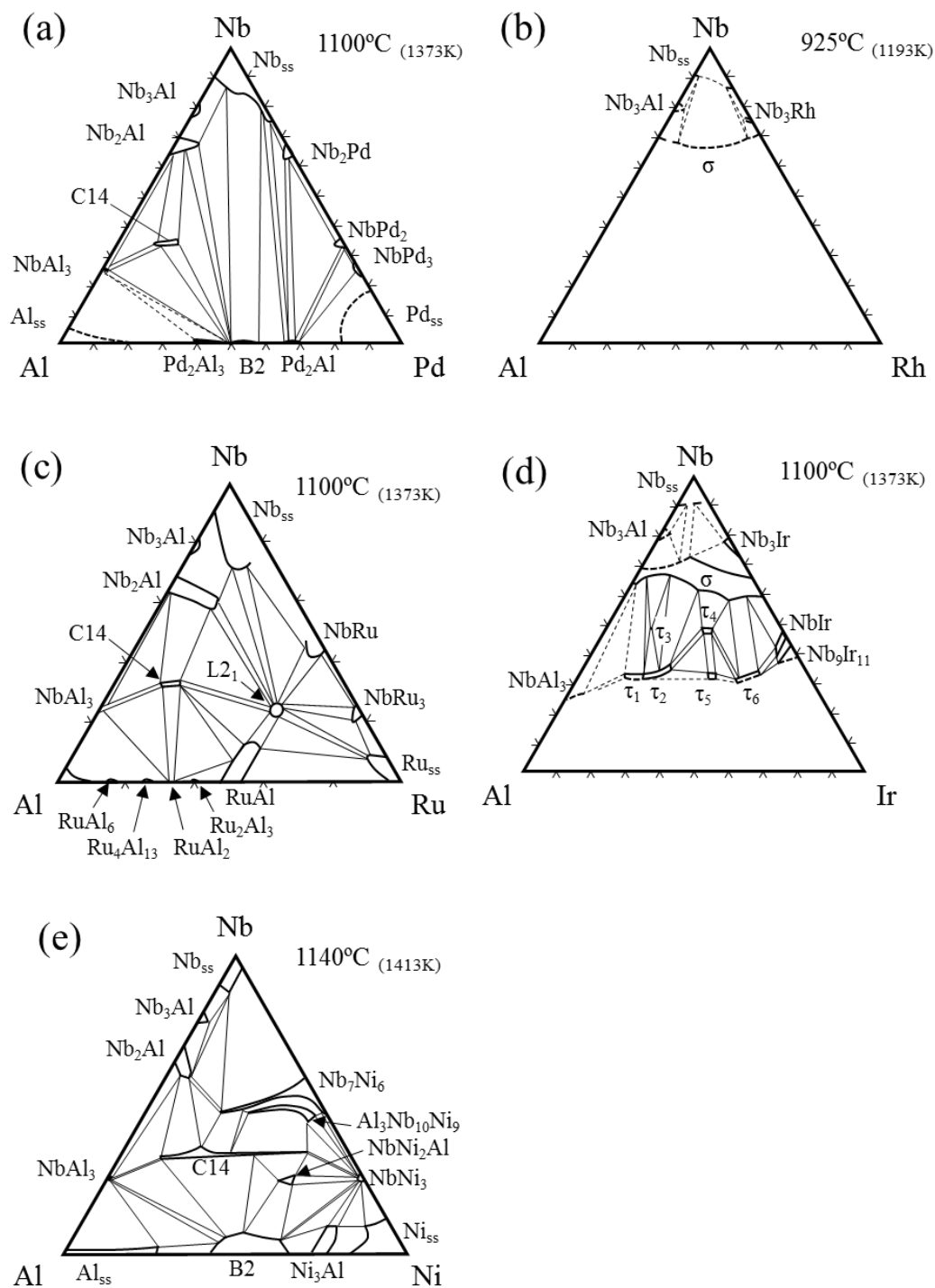


Fig. 5-1 Nb-X-Al ternary phase diagrams. (a) Nb-Pd-Al^[2], (b) Nb-Rh-Al^[8], (c) Nb-Ru-Al^[2], (d) Nb-Ir-Al^[12] and (e) Nb-Ni-Al^[13].

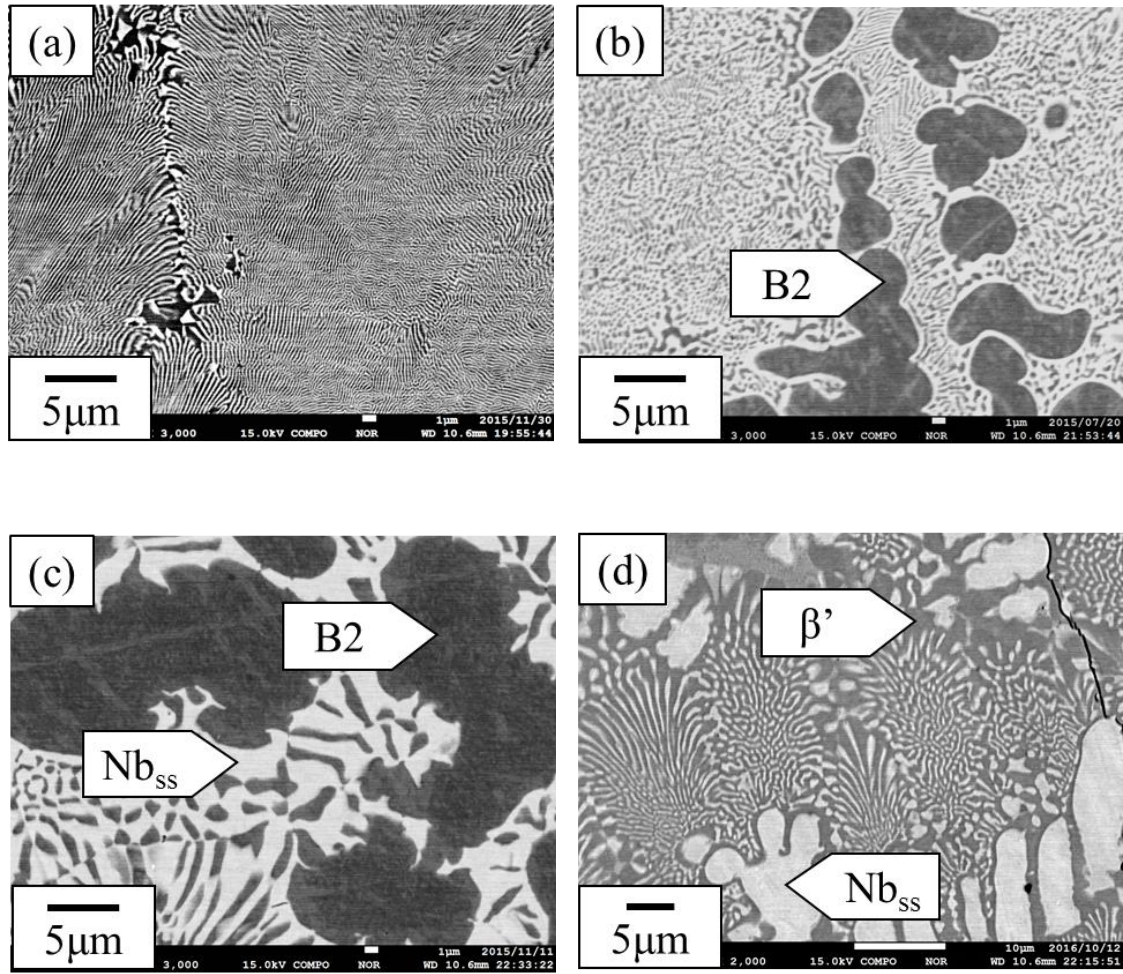


Fig. 5-2 Microstructures of as-cast alloys. (a) Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al, (b) Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al, (c) Nb-8.75Pd-26.25Rh-35Al, (d) Nb-28Pd-7Ru-35Al, (e) Nb-17.5Pd-17.5Ru-35Al, (f) Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al, (g) Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al, (h) Nb-21Pd-14Ni-35Al.

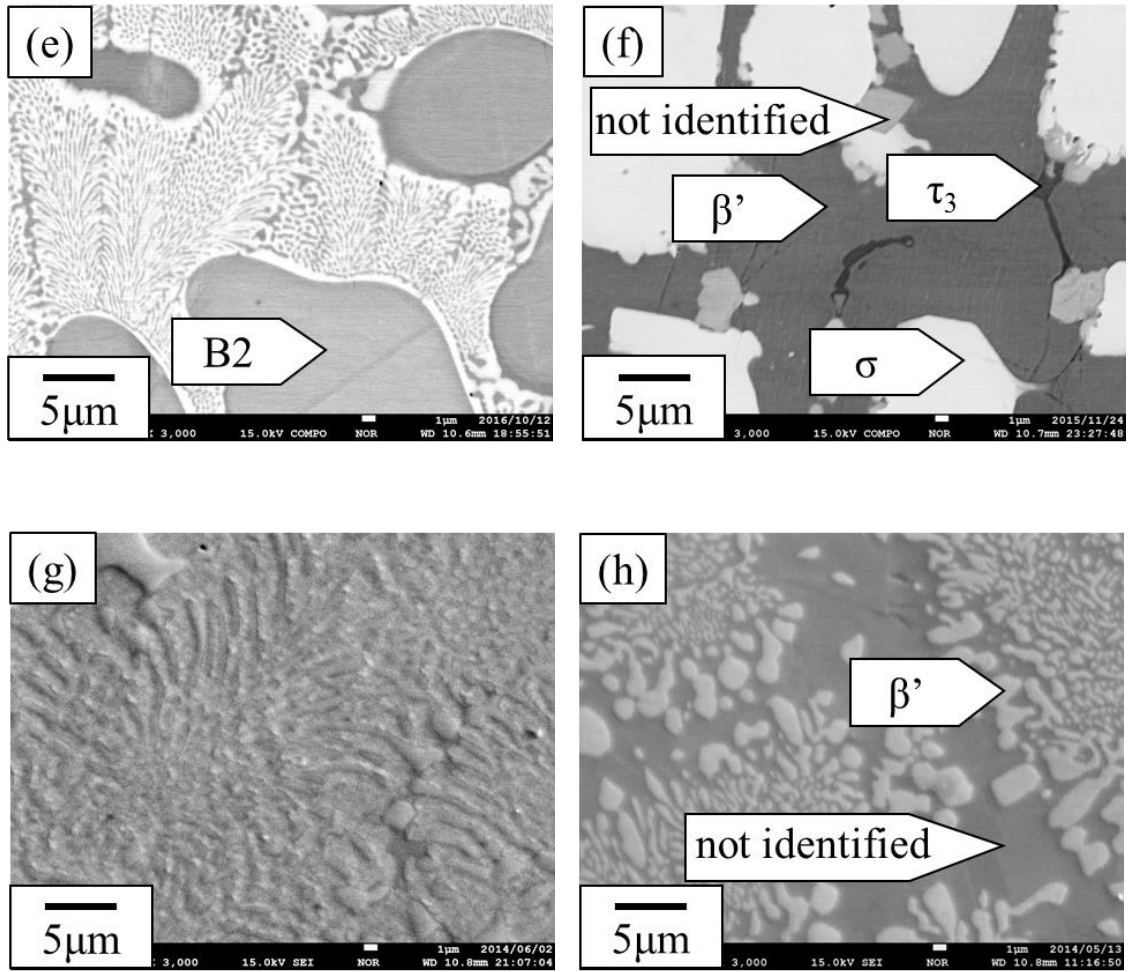


Fig. 5-2 Microstructures of as-cast alloys. (a) Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al, (b) Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al, (c) Nb-8.75Pd-26.25Rh-35Al, (d) Nb-28Pd-7Ru-35Al, (e) Nb-17.5Pd-17.5Ru-35Al, (f) Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al, (g) Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al, (h) Nb-21Pd-14Ni-35Al (Continued).

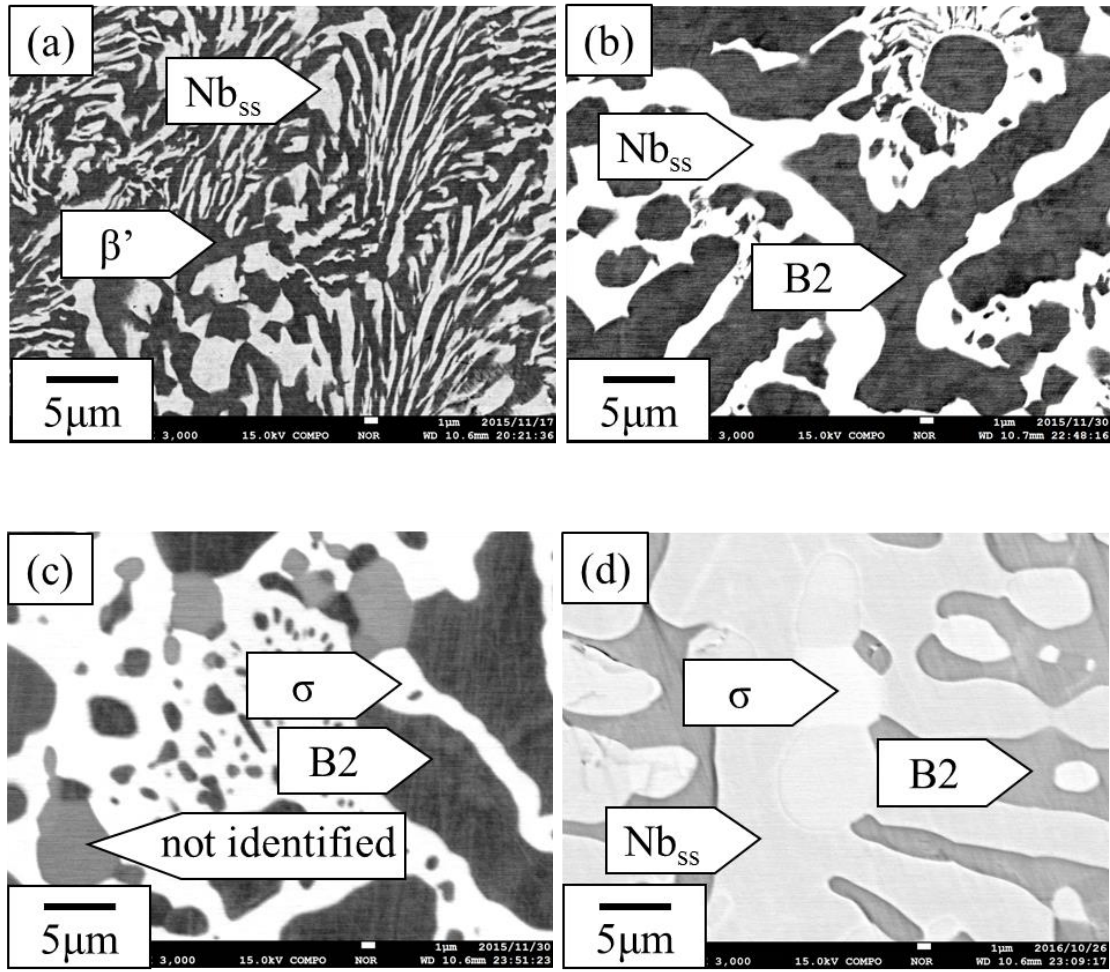


Fig. 5-3 Microstructures of alloys after heat-treatment at 1400 °C for 168 hours (a-f) and heat-treatment at 1000 °C for 168 hours (g-h). (a) Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al, (b) Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al^[14], (c) Nb-8.75Pd-26.25Rh-35Al^[14], (d) Nb-28Pd-7Ru-35Al^[14], (e) Nb-17.5Pd-17.5Ru-35Al, (f) Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al^[14], (g) Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al, (h) Nb-21Pd-14Ni-35Al.

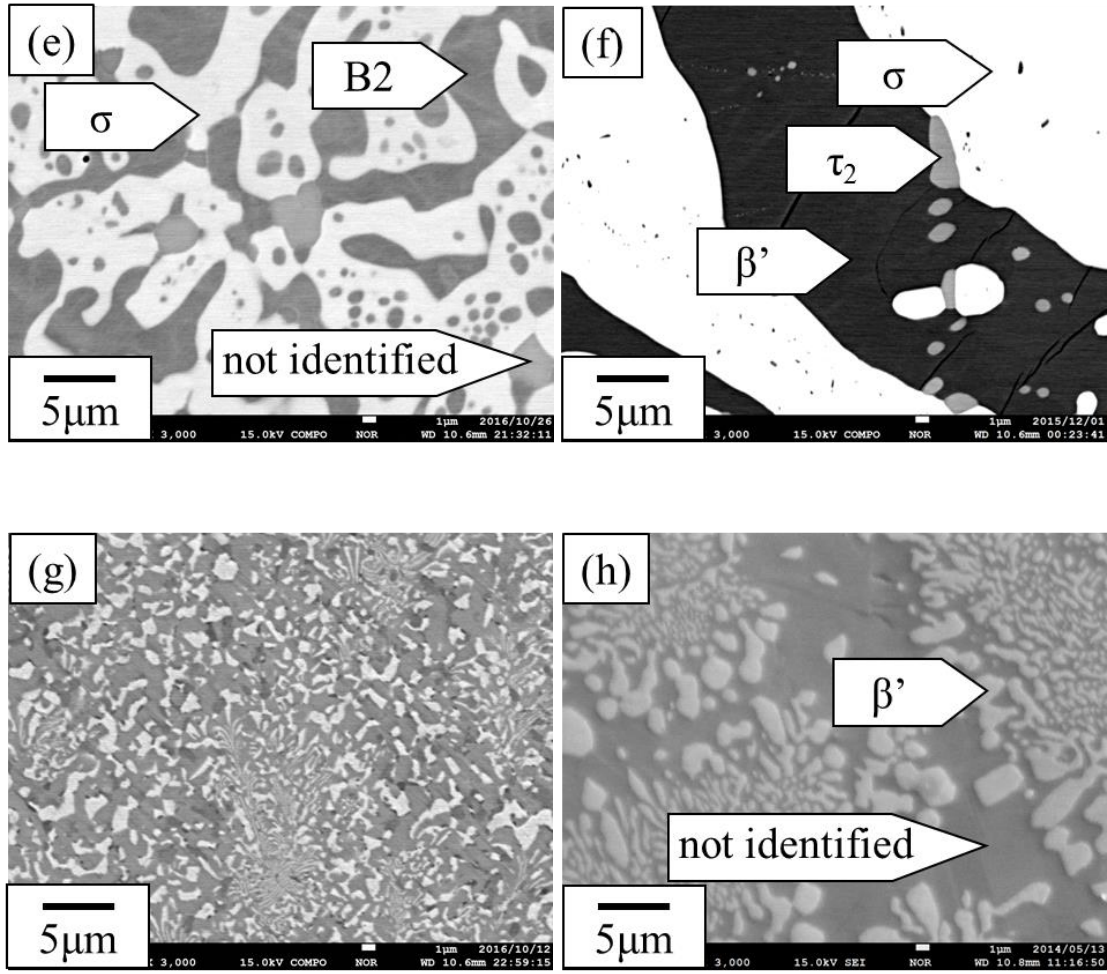


Fig. 5-3 Microstructures of alloys after heat-treatment at 1400 $^{\circ}\text{C}$ for 168 hours (a-f) and heat-treatment at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 168 hours (g-h). (a) Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al, (b) Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al^[14], (c) Nb-8.75Pd-26.25Rh-35Al^[14], (d) Nb-28Pd-7Ru-35Al^[14], (e) Nb-17.5Pd-17.5Ru-35Al, (f) Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al^[14], (g) Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al, (h) Nb-21Pd-14Ni-35Al (Continued).

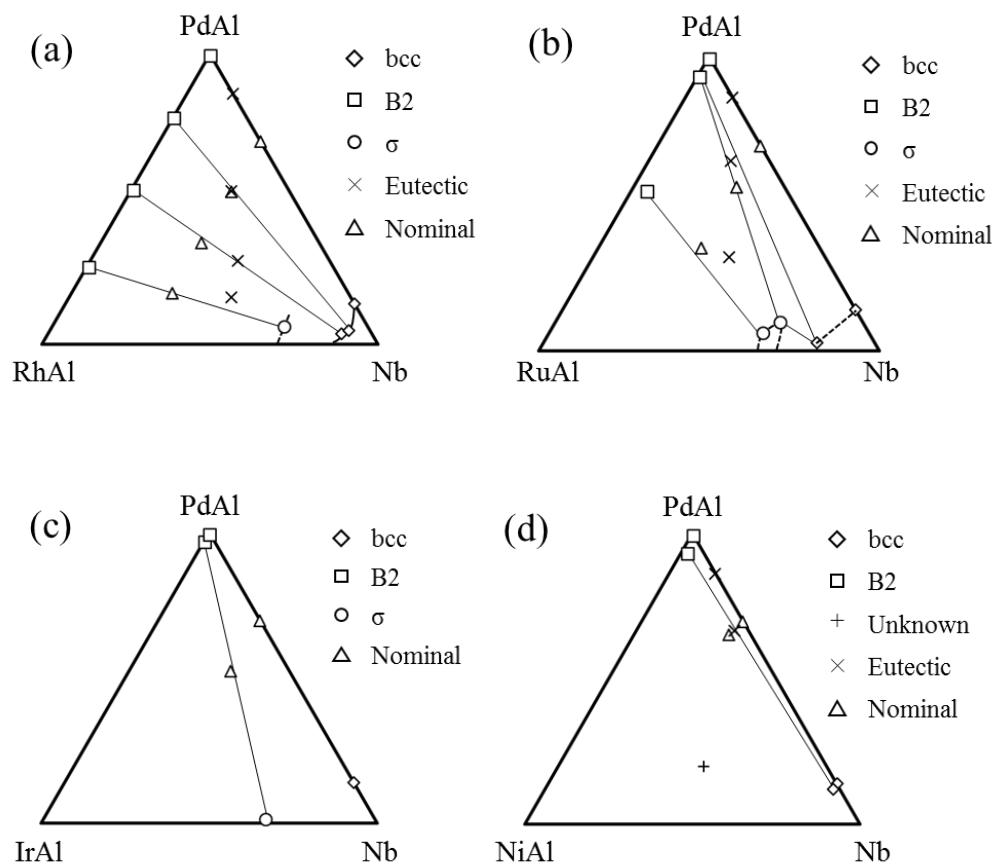


Fig. 5-4 Isothermal sections of (a) Nb-PdAl-RhAl^[14], (b) Nb-PdAl-RuAl and (c) Nb-PdAl-IrAl^[14] at 1400 °C and (d) Nb-PdAl-NiAl at 1000 °C. Note: plots along Nb-PdAl are data at 1000 °C^[15]. Plots of τ_1 and τ_2 are not here because composition of them are too far from these sections.

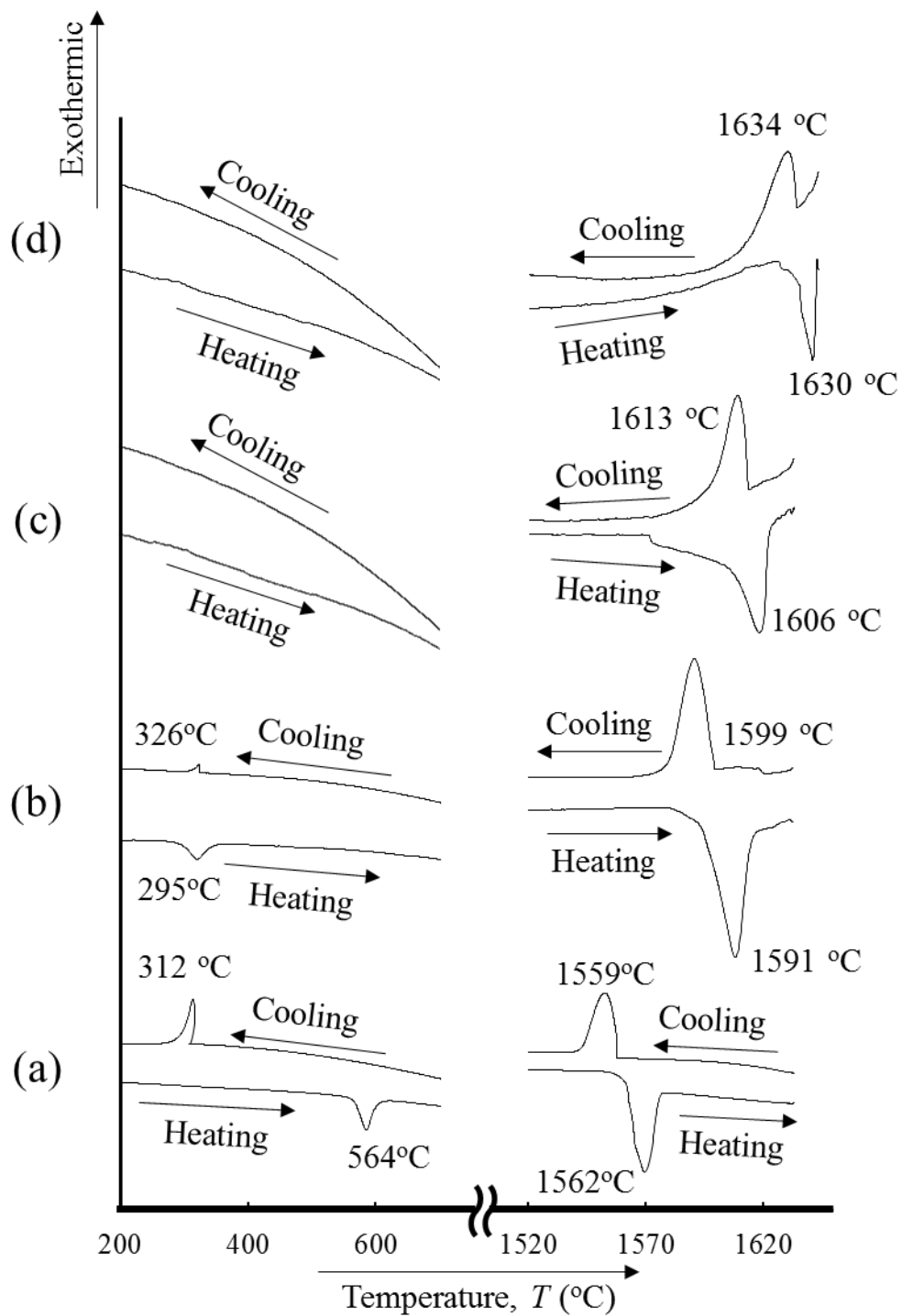


Fig. 5-5 DTA curves of Nb-Pd-Al alloy after heat-treatment at 1000 °C and Nb-Pd-Rh-Al alloys after heat-treatment at 1400 °C. (a) Nb-35Pd-35Al, (b) Nb-26.25Pd-8.75Rh-35Al, (c) Nb-17.5Pd-17.5Rh-35Al and (d) Nb-8.75Pd-26.25Rh-35Al.

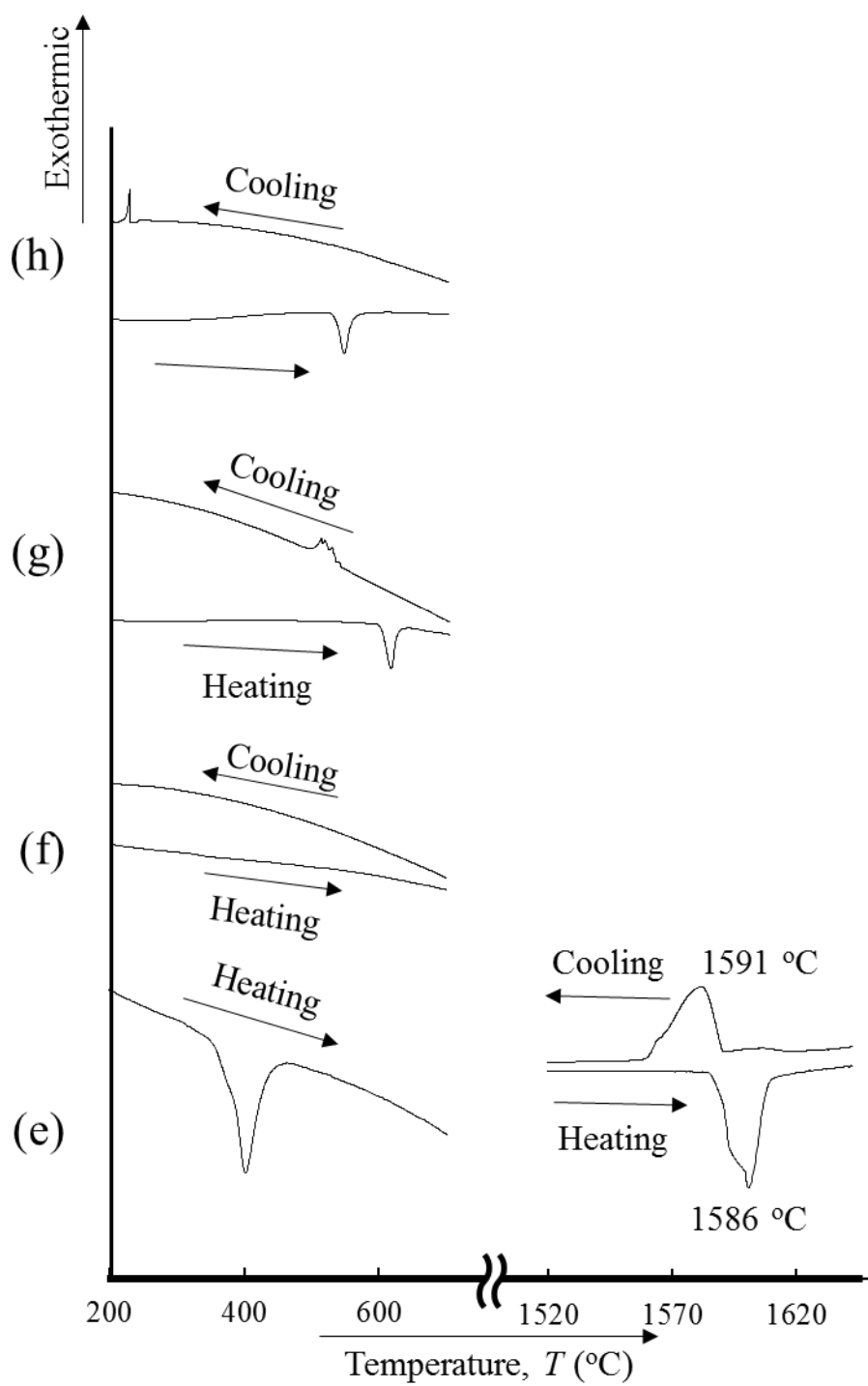


Fig. 5-5 DTA curves of Nb-Pd-Ru-Al and Nb-Pd-Ir-Al alloys after heat-treatment at 1400 °C and Nb-Pd-Ni-Al alloy after heat-treatment at 1000 °C. (e) Nb-28Pd-7Ru-35Al, (f) Nb-17.5Pd-17.5Ru-35Al, (g) Nb-26.25Pd-8.75Ir-35Al and (h) Nb-32.7Pd-3.3Ni-36Al (continued).

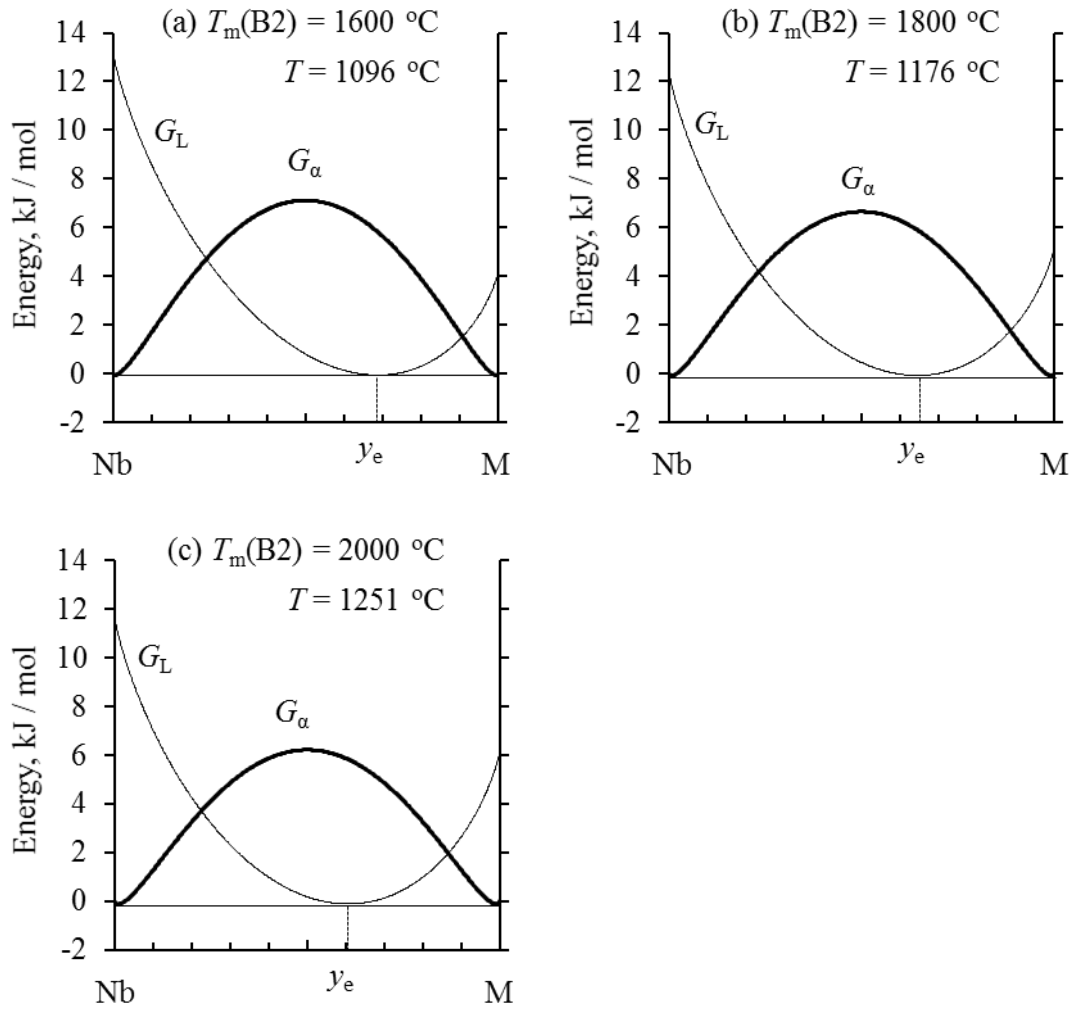


Fig. 5-6 Gibbs free energies of α and liquid phases with different assumed melting temperature of B2. Interaction parameters of liquid ($\Omega_{\text{NbM}}^{\text{L}}$) and solid ($\Omega_{\text{NbM}}^{\alpha}$) are 0 and 60 kJ/mol, respectively.

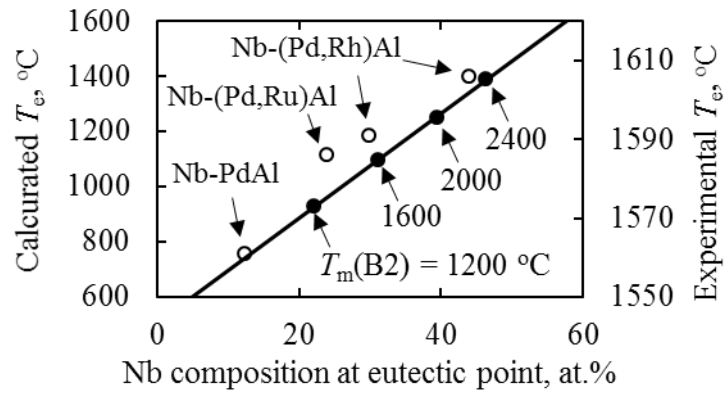


Fig. 5-7 Eutectic composition versus eutectic temperatures obtained by experiment^[14] and calculation. Open circle; experimental value, Closed circle; Calculation value at different $T_m(B2)$.

第六章 結言

本研究では、次世代耐熱材料である Nb 基合金の耐酸化性の改善課題に対し、B2 アルミナイド相平衡コーティングによる解決の可能性を調査した。本研究の調査は Nb 基合金基材と B2 アルミナイドコーティングの間の相平衡に重きを置いており、その目的は、合金の延性を保つための Nb 基 bcc 固溶体相(bcc_{ss})、合金に高温強度やクリープ強度を与えるための強化相シリサイド相、SRZ として形成されてコーティングの耐酸化性を劣化させ得る相、B2 アルミナイド相の間の相平衡を包括的に理解することであった。将来、本研究が B2 アルミナイドコーティングを施した Nb 基合金の実用化への基盤的な役割を果たせれば幸いである。以下に各章の要旨を記す。

第二章では、種々の基材組成とコーティング組成の組み合わせにおいて、SRZ として出現する Laves 相 C14 と bcc_{ss}/NiAl-B2 二相平衡域を調査し、Laves 相の相安定性に対する支配因子であるサイズ因子評価によって、多元系 C14 相の相安定性と Nb-bcc/NiAl-B2 二相平衡域を関連付けた。

サイズ因子に対する考察から、Mo および Pd の添加が Laves 相不安定化に有効であると推察されたため、第三章では、Nb-Mo-Ni-Pd-Al 五元系において bcc_{ss}/B2/C14 三相間の相平衡を調査した。Mo の添加および Pd の添加はいずれも C14 相の相安定性を減少させて bcc_{ss}/B2 二相平衡を達成するのに寄与したが、価電子濃度 e/a がある一定値を超えると C14 相の相安定性支配因子がサイズ因子から電気的因子に変わることが示唆された。

第四章では、包括的に調査された bcc_{ss}/B2 二相域および(Nb,Mo)-Si-B 擬三元系状態図を元に、bcc_{ss}、強化相(Nb,Mo)₅(Si,B)₃-T₂、B2 の三相間の相平衡を調査した。相平衡を調査した合金系は七元系であったが、各相組成がそれぞれ(Nb,Mo)-bcc_{ss}、(Nb,Mo)₅(Si,B)₃-T₂、(Ni,Pd)Al-B2 で表され、T₂ 相の主構成元素と B2 相の主構成元素が互いに相手の相にほとんど固溶しないことなどから、簡単な組成計算によって bcc_{ss}/T₂/B2 の三相平衡が達成されることが明らかになった。

第五章では高 Pd 組成の B2 アルミナイドが起こす相変態 B2→β'に伴うクラックの抑制および使用可能温度を向上させるための bcc_{ss}+B2→L の共晶温度増加のために、種々の貴金属元素(Rh, Ru, Ir)を Nb-Pd-Al 系に添加した B2 アルミナイドと Nb-bcc の間の相平衡および B2→β'相変態を調査した。Ir は B2 にほとんど固溶せずに Nb および Al と三元化合物を形成してしまうが、Ru や Rh は B2→β'相変態を抑制するのに効果的であり、特に Rh は Rh/Pd 組成比が 1 を超えるほど高濃度に固溶しても bcc_{ss}/B2 二相平衡を保つことが明らかになった。

参考文献

第一章

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2016.
- [2] 福泉靖史ほか, 火力原子力発電, No. 565 Vol. 54, 2003, p. 60-63.
- [3] P. Caron and T. Khan, Aerospace Science and Technology, Vol. 3(8), 1999, p. 513-523.
- [4] T. M. Pollock and S. Tin, Journal of propulsion and power, Vol. 22(2), 2006, p. 361-374.
- [5] 日本金属学会, 金属データブック, 丸善, 2004.
- [6] Y. Tan, H. Tanaka, C. L. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, Y. Mishima and S. Hanada, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 64(7), 2000, 559-565.
- [7] Y. Tan, H. Tanaka, C. L. Ma, A. Kasama, R. Tanaka, Y. Mishima and S. Hanada, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 64(7), 2000, p. 566-570.
- [8] Y. Tan, C. L. Ma, A. Kasama, R. Tanaka and J. M. Yang, Materials Science and Engineering A, Vol. 355, 2003, p. 260-266.
- [9] D. M. Dimiduk and J. H. Perepezko, MRS Bulletin, Vol. 28(9), 2003, p. 639-645.
- [10] M.G. Mendiratta, T.A. Parthasarathy, D.M. Dimiduk, Intermetallics, Vol. 10, 2002, p. 225-232.
- [11] S. Hanada, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 2(3) (1997), p. 279-283.
- [12] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J.-C. Zhao, P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta and J. J. Lewandowski, MRS Bulletin, Vol. 28(9), 2003, p. 646-653.
- [13] S. Miura, Y. Murasato, Y. Sekito, Y. Tsutsumi, K. Ohkubo, Y. Kimura, T. Mohri, Materials Science and Engineering A, Vol. 510, 2009, p. 317-321.
- [14] 村里有紀:「脆性第2相を球状化した Nb-Si-Zr 合金の力学的特性」修士論文, 北海道大学, 2008.
- [15] 堤之義:「脆性相 Nb₅Si₃ を含む Nb-Si 系合金の変形及び破壊挙動」修士論文, 北海道大学, 2010.
- [16] 鈴木詩織:「マイクロサイズ破壊試験法による Nb/ α Nb₅Si₃ 二相合金の破壊挙動の研究」修士論文, 北海道大学, 2015.
- [17] B. S. Murty, J. W. Yeh and S. Ranganathan, High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, 2014, p. 13-32.
- [18] Jien-Wei Yeh, Annales De Chimie – Science des Materiaux, Vol. 31(6), 2006, p. 633-648.
- [19] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott and D. B. Miracle, Intermetallics, Vol. 19(5), 2011, p. 698-706.
- [20] S. R. J. Saunders and J. R. Nicholls, R. W. Cahn, and P. Haasen, "Physical Metallurgy.", 1996, p. 1344.
- [21] 川岸京子, 佐藤彰洋, 原田広史, 日本金属学会誌, Vol. 70(2), 2006, p. 188-191.

- [22] N. P. Padture, Maurice Gell, Eric H. Jordan, *Science*, Vol. 296, 2002, p. 280-284.
- [23] M. J. Li, X. F. Sun, H. R. Guan, X. X. Jiang and Z. Q. Hu, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, 2003, p. 106-111.
- [24] P. Cerba, M. Vilasi, B. Malaman, and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 201, 1993, p. 57-60.

第二章

- [1] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk and M. A. Stucke, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 239, 1997, p. 1-13.
- [2] J. B. Berkowitz - Mattuck, R. R. Dils, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 112(6), 1965, p. 583-589.
- [3] R. W. Bartlett, J. W. McCamont, P. R. Gage, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 48(11), 1965, p. 551-558.
- [4] T. A. Kircher, E. L. Courtright, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 155(1), 1992, p. 67-74.
- [5] A. Mueller, G. Wang, R. A. Rapp, E. L. Courtright, T. A. Kircher, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 155(1), 1992, p. 199-207.
- [6] A. Mueller, G. Wang, R. A. Rapp, E. L. Courtright, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139(5), 1992, p. 1266-1275.
- [7] Meschter, Peter J., and Daniel S. Schwartz, *JOM*, Vol. 41(11), 1989, p. 52-55.
- [8] R. O. Suzuki, M. Ishikawa, and K. Ono, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 336 (1), 2002, p. 280-285.
- [9] X. Tian, and X. Guo, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203(9), 2009, p. 1161-1166.
- [10] Y. Qiao, Z. Shen, and X. Guo, *Corrosion Science*, Vol. 93, 2015, p. 126-137.
- [11] W. Wang, B. Yuan, and C. Zhou, *Corrosion Science*, Vol. 80, 2014, p. 164-168.
- [12] X. Tian, and X. Guo, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204(3), 2009, p. 313-318.
- [13] C. Chen, C. Zhou, S. Gong, S. Li, Y. Zhang, H. Xu, *Intermetallics*, Vol. 15(5), 2007, p. 805-809.
- [14] 福本倫久, 松井亮, 原基, 成田敏夫, *日本金屬學會誌*, Vol. 68(8), 2004, p. 548-551.
- [15] S. R. J. Saunders and J. R. Nicholls, R. W. Cahn, and P. Haasen. "Physical Metallurgy.", 1996, p. 1347-1357.
- [16] M. J. Pomeroy, *Materials & design* Vol. 26(3), 2005, p. 223-231.
- [17] Y. Zhang, J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley, and P. K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 3(7), 2001, p. 1727-1741.
- [18] F. Chu, D. J. Thoma, P. G. Kotula, S. Gerstl, T. E. Mitchell, I. M. Anderson and J. Bentley, *Acta Materialia*, Vol. 46(5), 1998, p. 1759-1769.

- [19] H. Okaniwa, D Shindo, M Yoshida and T Takasugi, *Acta materialia*, Vol. 47(6), 1999, p. 1987-1992.
- [20] J-C. Zhao, M. R. Jackson and L. A. Peluso, *Journal of phase equilibria and diffusion*, Vol. 25(2) 2004, p. 152-159.
- [21] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27, 2006, p. 381-388.
- [22] K. Huai, J. Guo, Q. Gao and R. Yang, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 97, 2006, p. 59-63.
- [23] B. Zeumer and G. Sauthoff, *Intermetallics*, Vol. 6, 1998, p. 451-460.
- [24] L. Tang, S. Li, S. Gong, *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 24, Nos. 15 & 16, 2010, p. 2898–2903.
- [25] L. Z. Tang, Z. G. Zhang, S. S. Li and S. K. Gong, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20(2), 2010, p. 212-216.
- [26] K.P. Gupta, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 19(2), 1998, p. 173-178.
- [27] F. Stein, M. Palm and G. Sauthoff, *Intermetallics*, Vol. 13(10), 2005, p. 1056-1074.
- [28] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, *Intermetallics*, Vol. 12(7), 2004, p. 713-720.
- [29] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27(4), 2006, p. 397-402.
- [30] M. Yoshida, and T. Takasugi, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 224(1), 1997, p. 69-76.
- [31] A. R. Edwards, *Metallurgical Transactions*, Vol. 3(6), 1972, p. 1365-1372.
- [32] M. Ellner, K. Kolatschek, and B. Predel, *Journal of the Less Common Metals*, Vol. 170(1), 1991, p. 171-184.
- [33] W. Hume-Rothery, and G. V. Raynor, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Vol. 177. No. 968. The Royal Society, 1940.
- [34] G. V. Raynor, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 36(262), 1945, p. 770-777.
- [35] H. J. Axon and W. Hume-Rothery, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 193. No. 1032. The Royal Society, 1948.
- [36] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, H. Schmidt, G. Giester, *Calphad*, Vol. 33(1), 2009, p. 11-16.
- [37] J. H. Zhu, C. T. Liu, L. M. Pike, P. K. Liaw, *Metallurgical and materials transactions A*, Vol. 30(5), 1999, p. 1449-1452.
- [38] J. Y. Zhao, W. Liu, and X. G. Lu, *Calphad*, Vol. 50, 2015, p. 82-91.
- [39] S. Miura, Y. Sekito, T. Okawa, T. Yamanouchi and T. Mohri, *Materials Science Forum*, Vol. 783, 2014, p. 1171-1175.
- [40] P. Villars and K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, Release 2014/15.
- [41] V. Raghavan: *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 32, 2011, p. 237-240.
- [42] G. Petzow and G. Effenberg (eds), *Ternary alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams.*, Vol. 6, 1993, p. 194-196.

- [43] G. Petzow and G. Effenberg (eds), Ternary alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams., Vol. 8, 1993, p. 187-190.
- [44] V. Raghavan, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, 2006, p. 413.
- [45] V. Raghavan, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, 2006, p. 417.
- [46] V. Raghavan, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27, 2006, p. 416.

第三章

- [1] M. W. Brumm and H. J. Grabke, Corrosion Science, Vol. 33(11), 1992, p. 1677-1690.
- [2] M. W. Brumm and H. J. Grabke, Corrosion Science, Vol. 34(4), 1993, p. 547-561.
- [3] M. W. Brumm, H. J. Grabke and B. Wagemann, Corrosion Science, Vol. 36(1), 1994, p. 37-53.
- [4] M. J. Pomeroy, Materials and design, Vol. 26(3), 2005, p. 223-231.
- [5] K. Kawagishi, A. Sato and H. Harada, JOM, Vol. 60(7), 2008, p. 31-35.
- [6] V. Raghavan, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 27(4), 2006, p. 397-402.
- [7] H. Okamoto, Phase Diagrams for Binary Alloys Second Edition, 2010.
- [8] V. Raghavan, Journal of phase equilibria and diffusion, Vol. 32(3), 2011, p. 237-240.
- [9] P. Cerba, M. Vilasi, B. Malaman and J. Steinmetz, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 201(1), 1993, p. 57-60.
- [10] G. Petzow and G. Effenberg (eds), Ternary Alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams., Vol. 7, 1993, p. 363-364.
- [11] G. Petzow and G. Effenberg (eds), Ternary Alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams., Vol. 6, 1993, p. 290-292.
- [12] S. Miura, Y. Sekito, T. Okawa, T. Yamanouchi and T. Mohri, Materials Science Forum, Vol. 783, 2014, p. 1171-1175.
- [13] T. Yamanouchi and S. Miura, MRS proceedings, 2015, mrsf14-1760-yy05-38
- [14] 須藤一, 田村今男, 西澤泰二 : 「金属組織学」, 2007, p. 98-104.
- [15] W. J. Boesch and J. S. Slaney, Metal Progress, Vol. 86(1), 1964, p. 109-111.
- [16] J. N. DuPont, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 29(5), 1998, p. 1449-1456.
- [17] A. K. Koul and W. Wallace, Metallurgical Transactions A, Vol. 14(1), 1983, p. 183-189.
- [18] B. F. Carpenter et al., Materials Science and Engineering A, Vol. 147(1), 1991, p. 1-8.
- [19] J. H. Zhu, C. T. Liu, L. M. Pike and P. K. Liaw, Metallurgical and materials transactions A, Vol. 30(5), 1999, p. 1449-1452.
- [20] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, Intermetallics, Vol. 12(7), 2004, p. 713-720.
- [21] K. Schubert, H.G. Meissner, A. Raman and W. Rossteutscher, Naturwissenschaften, Vol. 51, 1964, p. 287.

- [22] E. Ganglberger, H. Nowotny and F. Benesovsky, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, Vol. 96(5), 1965, p. 1658-1659.
- [23] Y. Tan, T Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 57(7) 1993, 840-847.
- [24] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, P. R. Subramanian and J. C. Zhao, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 34(10), 2003, p. 2043-2052.
- [25] B. P. Bewlay, J. J. Lewandowski, and M. R. Jackson, JOM, Vol. 49(8), 1997, p. 44-45.
- [26] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, J. C. Zhao, P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta and J. J. Lewandowski, MRS bulletin, Vol. 28(09), 2003, p. 646-653.
- [27] F. Stein, M. Palm and G. Sauthoff, Intermetallics, Vol. 13(10), 2005, p. 1056-1074.
- [28] T. Yamanouchi and S. Miura: Proceedings of the 1th International Conference on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT-2015), 2015, p. 361-364.
- [29] A. Taylor and N. J. Doyle, Journal of Applied Crystallography, Vol. 5(3), 1972, p. 201-209.
- [30] M. Ettenberg, K. L. Komarek, and E. Miller, Metallurgical Transactions, Vol. 2(4), 1971, p. 1173-1181.
- [31] O. Kubaschewski, in: G. Petzow and G. Effenberg (Eds.), Vol. 7, VCH, 1993, p. 199-218.
- [32] M. Ellner, K. Kolatschek, and B. Predel, Journal of the Less Common Metals, Vol. 170(1), 1991, p. 171-184.
- [33] X. Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, H. Schmidt and G. Giester, Calphad, Vol. 33(1), 2009, p. 11-16.

第四章

- [1] M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka, S. Hanada, Materials Transactions, Vol. 45(2), 2004, p. 493-501.
- [2] R. Sakidja, and J. H. Perepezko, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 36(3), 2005, p. 507-514.
- [3] N. Sekido, T. Kimura, S. Miura, F. G. Wei and Y. Mishima, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 425, 2006, p. 223-229.
- [4] M. K. Meyer and M. Akinc, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, 1996, p. 2763-2766.
- [5] M. K. Meyer and M. Akinc, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, 1996, p. 938-944.
- [6] M. K. Meyer, A. J. Thom and M. Akinc, Intermetallics, Vol. 7, 1999, p. 153-162.
- [7] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk and M. A. Stucke, Materials Science and Engineering A, Vol. 239, 1997, p. 1-13.
- [8] S. H. Ha, K. Yoshimi, K. Maruyama, R. Tu, T. Goto, Materials Science and Engineering A, Vol.

552, 2012, p. 179-188.

[9] D. Briggs, M. P. Seah 編, 志水隆一, 二瓶好正監訳, “表面分析：SIMS-二次イオン質量分析法の基礎と応用-”, 2003, p. 181-183.

[10] 山野内拓也：「高強度高耐酸化性を目指した Nb 基多元系合金の状態図の決定および機械的特性の評価」 修士論文, 北海道大学, 2014.

[11] C. A. Nunes, D. M. P. Júnior, G. C. Coelho, P. A. Suzuki, A. A. A. P. Da Silva and R. B. Tomasiello, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 32(2), 2011, p. 92-96.

[12] F. Stein, M. Palm and G. Sauthoff, *Intermetallics*, Vol. 13(10), 2005, p. 1056-1074.

第五章

[1] B. Grushko, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 557, 2013, p. 102-111.

[2] P. Cerba, M. Vilasi, B. Malaman and J. Steinmetz, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 201(1), 1993, p. 57-60.

[3] H. Meininger, T. Gödecke, and M. Ellner, *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 90(3), 1999, p. 207-215.

[4] B. Przepiórzyński, B. Grushko, and M. Surowiec, *Intermetallics*, Vol. 14(5), 2006, p. 498-504.

[5] D. Pavlyuchkov, B. Grushko, and T. Ya Velikanova, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 464(1), 2008, p. 101-106.

[6] M. Yurechko, B. Grushko, T. Y. Velikanova and K. Urban, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 367(1), 2004, p. 20-24.

[7] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 30(1), 2009, p. 67-68.

[8] G. Petzow and G. Effenberg (eds), *Ternary Alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams.*, Vol. 7, 1993, p. 363-364.

[9] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Materials Park, OH: ASM International, 2010.

[10] N. Dupin, I. Ansara and Bo Sundman, *Calphad*, Vol. 25(2), 2001, p. 279-298.

[11] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelley, *American Society for Metals*, Metals Park, Ohio, 1973, p. 336-341.

[12] G. Petzow and G. Effenberg (eds), *Ternary Alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams.*, Vol. 6, 1993, p. 290-292.

[13] V. Raghavan, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27(4), 2006, p. 397-402.

[14] T. Yamanouchi, S. Miura, M. Ohno and K. Ikeda: *MRS Adv.*, 2017, p. 1-6.

[15] T. Yamanouchi and S. Miura, *MRS proceedings*, 2015, mrsf14-1760-yy05-38.

謝辞

本博士論文を執筆するにあたり、三浦誠司教授、池田賢一准教授、滝沢聡助教授をはじめ、強度システム設計研究室の皆様にご支援いただきました。多くの方たちのご協力添えをいただき完成させることができたことをここに感謝いたします。

私の直接の指導教員である三浦誠司教授には実験や勉強に関することだけではなく、研究者としてのあるべき姿を教えてくださいました。特に、研究に対する誠実で熱心な先生の態度には、いつも良い刺激を受けていました。修士課程から五年間、時には厳しく、時には優しくご指導いただきまして誠に有難う御座いました。私自身、この研究室で大きく成長することができたと思います。この研究室で学んだことを活かして、会社で存分に活躍できるよう精進していきます。

池田賢一准教授には、実験やプレゼンテーション発表に関して多くの的確なアドバイスをいただきました。どのような内容の質問に対しても、いつも丁寧に説明してくださりましたことを感謝申し上げます。

滝沢聡助教授には、時々お部屋に伺って勉強を教えてくださいましたが、他の学生の研究指導や学生実験の準備などでご多忙であつたであろうにも関わらず、いつもお伺いしても私のために多くの時間を割いていただきました。有難う御座いました。

研究補助員の上杉宏之さんには、実験用の消耗品の購入、実験装置の予約、実験班ミーティングの取りまとめ等、いつもお世話になっておりました。また、時には私の実験に対しての補助もしていただきましたことを感謝申し上げます。実験以外の場面でも、飲み会へのお誘いや、修士論文、博士論文の追い込み時期に差し入れをしていただいたりと有難う御座いました。

本研究室を卒業された清兼直哉さん、伊勢谷健司さん、大川琢哉さん、岩本友也さん、山田泰徳さん、中西誠さんには、私が研究室に入って間もなく右も左も分からないような時に、気にかけていただきまして有難う御座いました。特に、大川琢哉さんにはご卒業後も頻繁にご連絡をくださり、ご懇意にいただきましたことを感謝申し上げます。

私の同期にあたる三村健志朗君、斎藤実穂さん、内山友裕君、峯田才寛君はすでに同期同士で仲良しの輪を形成していたにも関わらず、外部入学の私もその輪に加えてくださって有難う御座います。修士修了の際に皆で行った旅行は楽しかったです。

彭力君、松崎伸孔君、宮川太志君とは時に研究の議論を深め合ったり、時に他愛無い話で盛り上がったりと、公私共に良い関係性を持つことができたと思います。今までお世話になりました。M1の佐藤翔悟君、相馬智紀君、B4の長船裕樹君、伊藤佑太君、深川元喜君、森山弘啓君、安本尚人君、原口靖史君には研究室の先輩らしいところを見せられたかどうか分かりませんが、共に過ごした時間は楽しいものでした。有難う御座います。

ナノ・マイクロマテリアル分析研究室の宮崎宣幸様、遠堂敬史様、栗芝綾子様には EPMA や XRD、FE-SEM 装置の使用方法に関して多くのご助力をいただきましたことを感謝申し

上げます。

光電子分光分析研究室の鈴木啓太様には AES 装置の使用方法のみならず、分析前の試料調整の方法や応用的な分析データの取り扱い方に至るまでご教授いただきまして誠に有難う御座います。

創成研究機構研究部産業利用拡大支援室の阿部光太郎様、小林幸雄様には SIMS 分析において、大変お世話になりました。感謝申し上げます。

最後に経済的、精神的に支えてくださった両親、祖母に感謝いたします。有難う御座いました。