

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15054

研究課題名（和文）組成傾斜単結晶を用いたガスタービン部材用Ni-Co基合金の探索

研究課題名（英文）Exploration of Ni-Co based alloys for gas turbines using composition-graded single-crystal specimens

研究代表者

池田 亜矢子（IKEDA, Ayako）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・研究員

研究者番号：40746666

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：組成傾斜試料を利用して広大な組成領域における相境界組成を極めて高効率に決定する手法を開発した。Ni-Co-Al-Ti四元系をモデルケースとして、一つの組成傾斜試料から + 領域をほぼ網羅する組成範囲の2300組成の微細組織・相情報を従来法の100倍程度の高効率で取得することに成功した。Ni-14at.%Al & Ni-20at.%Al拡散対を2h温度傾斜熱処理することによって、一つの試料片に14-20at%Alの組成範囲、1000-1300 の時効温度範囲における微細組織を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実用合金はその高性能化を目的として10以上の元素から構成されることも少なくない。構成元素の増加に伴い、組成の組み合わせは指数関数的に増加する。その最適化において従来の手法では膨大な数の試料と試験を要する。材料開発に際し、近年著しく発達している機械学習の手法の恩恵を受けるには質の高いビックデータが欠かせない。本研究で開発された手法を用いることにより、従来の100倍以上の効率で質の高い実験データを得ることができ、材料探索および最適化が驚異的に効率化することができる。

研究成果の概要（英文）：A highly efficient method has been developed to determine phase boundary compositions over a wide range of compositions using composition graded samples. The Ni-Co-Al-Ti quaternary system is chosen as a model case, and the method succeeded in obtaining microstructure and phase information for 2300 compositions, covering almost the + region, from a single composition-graded sample with an efficiency about 100 times higher than that of conventional methods.

By applying temperature gradient heat treatment to diffusion pairs of Ni-14at.%Al and Ni-20at.%Al, microstructures in the composition range of 14-20at%Al and aging temperature range of 1000-1300 °C were successfully obtained from a single sample.

研究分野：材料工学

キーワード：ハイスループット ビックデータ 状態図 Ni基超合金 EPMA

## 1. 研究開始当初の背景

近年、コンピューターの性能が格段に進歩したことにより、第一原理計算のような特性を直接計算する試みや、ディープラーニングのような今まで蓄積された雑多なビックデータを用いて特性を予測する試みが盛んに実践されている。しかしながら、TMW-4M3 材を始めとした 10 を超えるような構成元素からなる高性能材料の開発に必要な実験データ群は量的質的に不足していることは否めず、最新の情報科学の手法を適応することによる恩恵を受けることはまだまだ難しい状態である。そのため、現状では Ni 基超合金などの高温構造材料の開発は従来の大きな労力を伴う単結晶試料を用いた試験により得られた信頼性の高いデータをもとに熟練した研究者の知識に基づいて進められている。

コンビナトリアル手法は連続する異なる組成の大量の試料を系統的に合成し、微小領域における簡易試験によって特性スクリーニングを実施し、最適組成を見出す手法である。光学材料や磁性材料の開発では組成傾斜薄膜を用いた手法が実績を上げている[1]。一方、構造材料では最も重要な特性の一つである機械特性が微細構造の影響を大きく受けるため、薄膜試料では評価が困難であり、多結晶の拡散対を用いて合成された組成傾斜バルク試料を用いて機械特性をマッピングする手法が報告された[2]。しかしながら、多結晶試料では粒界や結晶方位の影響を受けるため、異なる試料間での整合性が懸念される。そこで、いかに信頼性の高い微小特性試験ができるかが、構造材料へのコンビナトリアル手法適用への鍵となる。

Ni 基超合金は長年研究が続けられており、様々な合金が開発されてきた。TMW-4M3 材はタービンディスク材として最も実用化が有望な鋳鍛造材の一つであるが、多くのタービンブレード材とは異なり、Co の添加量が多い Ni-Co 合金に属する[3]。この組成域における合金の研究例は多くはなく、熱力学データベースと特性データベースともに貧弱な状況である。このような未開発の組成領域で他の研究グループに先駆けて優れた合金組成を見出すためには、これらのデータベースを迅速に拡充させなければならない。そして戦略的に試験すべき組成を選択する必要がある。

[1] W. Wong-Ng, J RES NATL INST STAN., 117, 304, (2012) 304-327

[2] J. C. Zhao, J. Mater. Res., 16 (2001) 1565-1578,

[3] T. Osada, et al., Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys 2012, 121-128

## 2. 研究の目的

高温構造材料の探索では耐食性、使用温度や下降温度における機械特性、相の安定性(状態図)を明らかにする必要がある。本研究ではこれらの特性について粒界や結晶方位の影響がない一つの組成傾斜単結晶を用いて網羅的に各特性の微小領域試験を実施する手法を開発することにより、質の高いデータベースを迅速に構築すること目的とする。また機械特性に大きく影響する微細組織の制御のために  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相を中心とした多元系状態図構築に必要な相境界組成データを高効率で取得する手法を開発する。

## 3. 研究の方法

### (1) TMW-4M3 近傍組成の Ni-Co-Al-Ti 四元状態図の作成

Ni-Co 合金の析出強化や相安定性といった最も基本的な情報を得るために熱力学データが必須であるものの、現状では TMW-4M3 合金の近傍組成ではデータが不足しており、相境界が明らかになっておらず、合金設計が困難な状況である。本研究では拡散対同士を組み合わせることで複拡散対とすることによって、Ni-Co-Al-Ti 四元状態図空間の  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相二相領域を網羅する組成分布を持つバルク試料を作製し(図 1)、さらに 800~1200 °C の温度範囲で  $\gamma$  相を析出させることによって連続する異なる平均組成における  $\gamma$ ,  $\gamma'$  相境界を導入した。また、EPMA を用いて局所平衡が成り立っていると見なされる 10×10 $\mu$ m の微小領域の面分析データを自動で大量に取得、解析することによって、数千組成における安定相の情報および相境界組成を得た。

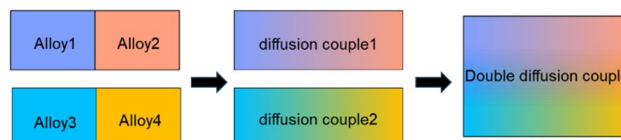


図 1 拡散対の作製手順

(2) Ni-Al 合金を用いた熱処理温度傾斜試料の作製

Ni 基合金鑄造材の微細組織の形成に際し、偏析を解消と鑄造時に形成された粗大  $\gamma'$  相粒を消失させるために多くの場合  $\gamma'$  相のソルバス温度以上で実施される均質化熱処理と適切な大きさの  $\gamma'$  相粒を得るための時効熱処理の最適化が必要である。本研究では直径 6mm 長さ 100mm 程度の Ni-Al 合金丸棒試料を 600~1300 °C 程度の温度範囲で保持し、その後速やかに水冷する熱処理装置 ( 図 2 ) を用いて、熱処理温度傾斜試料を作製し、 $\gamma'$  相のソルバス温度と各時効温度における  $\gamma'$  相の相分率を得た。また、カマボコ型の合金材を組み合わせた円柱状の Ni-14at.%Al & Ni-20at.%Al 拡散対を温度傾斜熱処理することによって、一つの試料片に 14-20at%Al の組成範囲、1000-1300°C の時効温度範囲における微細組織の形成を試みた。( 図 3 )

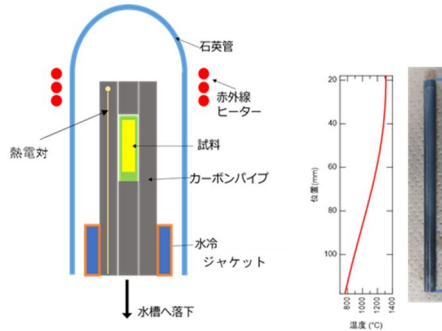


図 2 温度傾斜熱処理装置の概要

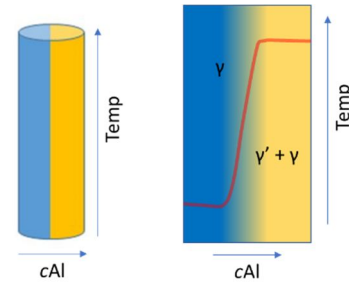


図 3 温度傾斜拡散対の概要

4 . 研究成果

(1) TMW-4M3 近傍組成の Ni-Co-Al-Ti 四元状態図の作成

Ni-14at.%Al & Co-14at.%Al および Ni-13at.%Ti & Co-13at.%Ti 拡散対を組み合わせて複拡散対とすることによって、Ni-Co-Al-Ti 四元状態図空間の  $\gamma$ 、 $\gamma'$  相二相領域を網羅する組成分布を持つバルク試料の作製に成功した。図 4(a,b) は試料内の平均組成を Ni-Co-Al-Ti 四元状態図空間にプロットし、それぞれ異なる視点から示したものである。cAl + cTi = 12.5 at.% 近傍の広い組成域を網羅する組成分布が導入されていることが確認できた。

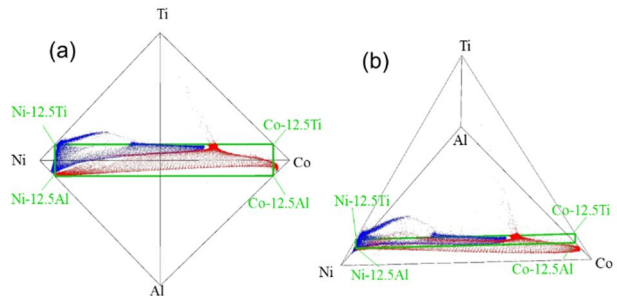


図 4 複拡散対試料の微小領域の平均組成プロット

さらに 800~1200 °C の温度範囲で  $\gamma'$  相を析出させることによって連続する異なる平均組成における  $\gamma$ 、 $\gamma'$  相境界を形成した。図 5 に時効温度 900 °C で得られた 2300 箇所微小領域における微細組織と EPMA 元素マップのうち代表的なものを示す。図 5 の上部のマップは Ni-Co-Al-Ti 四元状態図空間のプロットの投影図であり、それぞれの微小領域の平均組成を示している。析出相の形状から  $\gamma + \gamma'$ 、 $\gamma + \gamma' + \eta$ 、 $\gamma + \eta$  および単相領域が存在することが推定された。このうち Co-rich な領域では析出相の粒径が EPMA の空間分解能である 1.0 $\mu$ m を大幅に下回る 0.5 $\mu$ m 以下であるケースが多数確認された。

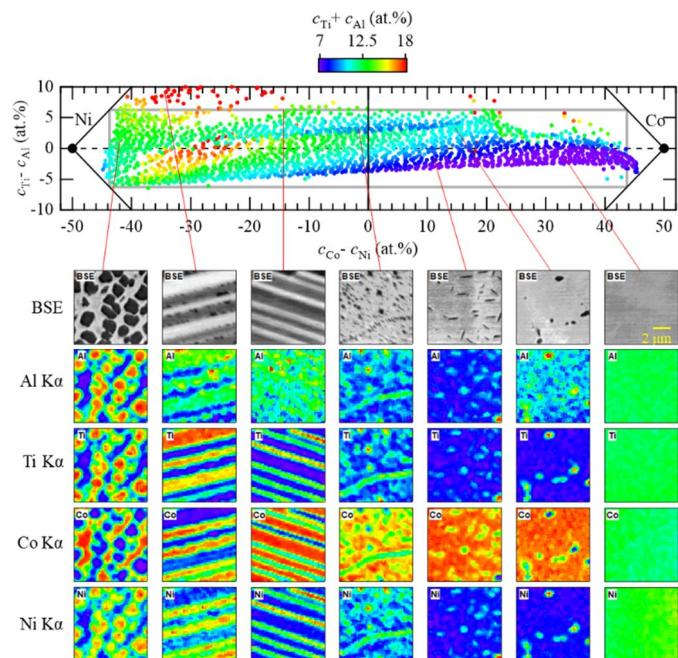


図 5 代表的な微小領域の微細組織と元素マップ ( 900 )

通常、析出相の組成は粒径 5 $\mu$ m 以上の析出物を複数個 EPMA の点分析にて測定し決定する。しかしながら、

広い組成域においてすべての組成で十分大きな析出相粒が得られるような熱処理条件を見出すことは困難であるため、統計的な手法を用いて EPMA の空間分解能である  $1.0\mu\text{m}$  より小さな析出物の組成を決定できないか検討した。指定した平均粒径、析出相の相分率になるように球状析出物を配置した場合の SEM 像と EPMA 特性 x 線強度マップをシミュレートし、実際の組成、析出相の平均粒径、相分率と EPMA 特性 x 線強度マップの強度ヒストグラムとの相関を明らかにした。図 6 にシミュレーションとヒストグラムの例を示す。これにより、SEM 像から得られる析出相の平均粒径、相分率と EPMA 特性 x 線強度マップから得られる平均組成とヒストグラムの形状から  $0.4\mu\text{m}$  以上であれば母相および析出相の組成を決定できる場合があることが確認できた。(図 7)

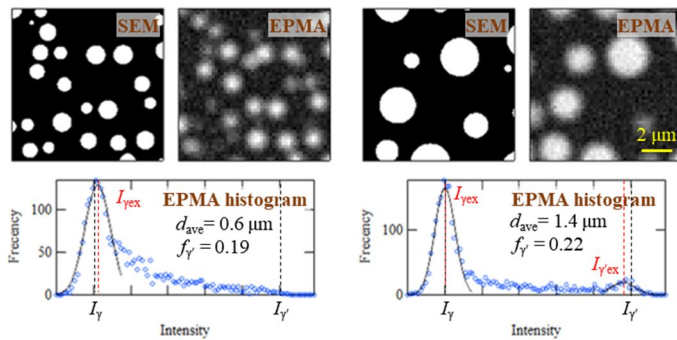


図 6 シミュレーションで得られた SEM 像、EPMA 元素マップおよび EPMA 強度ヒストグラム

この手法で試料作製および分析に要した時間は 60 日程度である。従来の単一組成の試料を使った試験では 1 ロット (10 セット) あたり 30 日程度が必要なため、100 倍程度の高効率でデータの取得ができることを実証した。

(2) Ni-Al 合金を用いた熱処理温度傾斜試料の作製

$1200^\circ\text{C}$  で 24 時間保持し、水冷することによって完全溶体化した直径 6mm 長さ 100mm の Ni-14at.% Al 合金丸棒試料を  $600\sim 1200^\circ\text{C}$  程度の温度範囲で 2h 保持し、その後速やかに水冷することによって、熱処理温度傾斜試料を作製した。組織観察からソルバス温度は  $824^\circ\text{C}$  であり、報告されている値とよく一致することから、この試験の妥当性を確認できた。

また、カマボコ型の合金材を組み合わせた円柱状の Ni-14at.% Al & Ni-20at.% Al 拡散対を 2h 温度傾斜熱処理することによって、一つの試料片に 14-20at% Al の組成範囲、 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$  の時効温度範囲における微細組織を得ることに成功した。

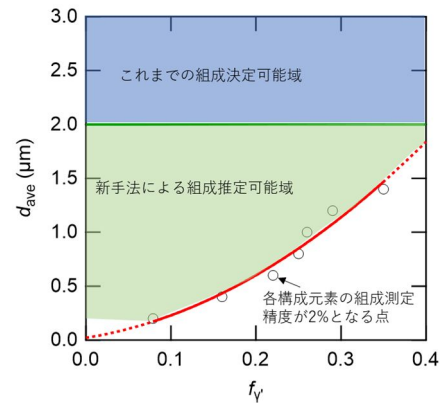


図 7 析出相粒の組成決定可能範囲

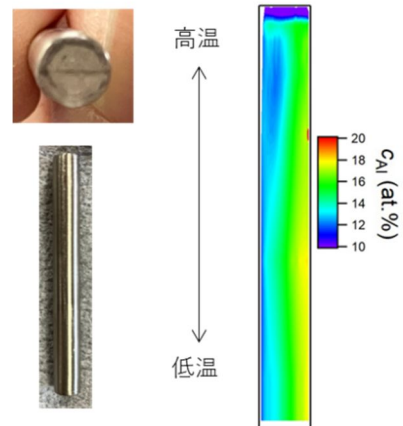


図 8 温度傾斜拡散対の外観と試料断面の組マップ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 池田輝之, 池田 亜矢子	4. 巻 1
2. 論文標題 多元素組成空間における環境親和型熱電材料のハイスループット探索	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 5-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Ikeda, R. Yurishima, A. Ikeda
2. 発表標題 High-throughput exploration of multicomponent material systems using composition graded materials
3. 学会等名 The 6th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science and Spintronics（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Ikeda, R. Yurishima, A. Ikeda
2. 発表標題 High-throughput phase diagram examinations on multicomponent systems using sintered diffusion multiples
3. 学会等名 The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM11)（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Yurishima, A. Ikeda, T. Ikeda
2. 発表標題 Determination of the existence composition range of CrMnFeCoNi high-entropy alloys using multiple diffusion method
3. 学会等名 The 11th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Yurishima, A. Ikeda, T. Ikeda
2. 発表標題 High-throughput search for high-performance materials using composition-graded bulk specimens
3. 学会等名 NIMS Award Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 池田 垂矢子, 長田 俊郎, 阿部 太一, 川岸 京子, 大村 孝仁
2. 発表標題 バルク組成傾斜試料を用いた多元実験状態図のハイスループット構築手法
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期(第171回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 池田 垂矢子, 富元 誠, 徳 千恵子, 阿部 太一
2. 発表標題 温度傾斜熱処理による効率的な相安定性評価手法
3. 学会等名 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会. 2022
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------