アーク溶解・傾角鑄造法で作製した Mo-Si-B-TiC 合金の微細組織の定量評価

上村宗二郎^{1,*1} 山室賢輝² 金正旭³
森園靖浩^{1,4} 連川貞弘^{1,4,*2} 吉見享祐³

¹熊本大学大学院自然科学研究科マテリアル工学専攻

²熊本大学工学部技術部

³東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料科学専攻

⁴熊本大学大学院先端科学研究部物質材料科学部門構造材料物性学分野

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 8 (2016), pp. 529–538
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Quantitative Evaluation of Microstructure in Mo-Si-B-TiC Alloy Produced by Melting and Tilt Casting Method

Sojiro Uemura^{1,*1}, Takateru Yamamuro², Joung Wook Kim³,
Yasuhiro Morizono^{1,4}, Sadahiro Tsurekawa^{1,4,*2} and Kyosuke Yoshimi³

¹Department of Materials and Sciences and Engineering, Graduate School of Science and Technology,
Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

²Faculty of Engineering, Kumamoto University, Kumamoto 860-8555

³Department of Metallurgy, Materials Science and Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Sendai 980-8579

⁴Structure Materials, Division of Materials Science, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University,
Kumamoto 860-8555

Mo-Si-B-TiC alloys have been produced as candidates for a ultrahigh-temperature materials to replace Ni-base superalloys. We have quantitatively investigated the microstructure of a Mo-Si-B-TiC alloy composition. Mo-5Si-10B-10TiC (65Mo alloy) (at%) produced via arc-melting and tilt casting techniques. The starting material was composed of four constituent phases: Mo solid solution (Mo_{ss}), Mo_5SiB_2 , $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$, and their eutectic (or peritecteutectic) phases. The compositions of these constituent phases were determined by EPMA. SEM-EBSD measurements revealed that T_2 and $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ phases have orientation relationships with Mo phase: $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}}//\{001\}_{\text{T}_2}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}//\langle 100 \rangle_{\text{T}_2}$ and $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}}//\{1\bar{1}1\}_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}//\langle 110 \rangle_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$. Furthermore, 3-dimensional SEM examination combined with the FIB serial sectioning technique demonstrated that the T_2 phase had a thin plate shape of orientation (001) for the plate surfaces and {100} for side ones. [doi:10.2320/jinstmet.J2016010]

(Received February 29, 2016; Accepted May 17, 2016; Published July 1, 2016)

Keywords: molybdenum-silicon-boron alloys, titanium carbide, molybdenum, microstructure, three-dimensional analysis

1. 緒 言

現代社会はエネルギーの大量消費によって支えられており、ガスタービンのような熱機関のエネルギー効率向上は、環境負荷低減に向けた重要な課題である。現在、航空機のタービン部には、主としてニッケル基超合金が用いられている。しかしながら、ニッケル基超合金の融点は 1720 K 程度であるため、民間航空機用ジェットエンジンの離陸時におけるタービンの入り口温度である約 1773 K を下回る。そのため、実際に使用する際には、圧縮空気による内部からの空気

冷却や翼表面に熱遮蔽のためのセラミックス・コーティングを施し、翼表面温度を低下させて使用している。このような冷却機構を用いたまま運転効率をさらに向上させることには限界があることから、遮蔽コーティングや冷却機構を必要としない新たな超高温材料の開発が強く求められている¹⁾。

ニッケル基超合金の代替材料としては、韌性の比較的高いモリブデンやニオブなどの高熔点金属や TiAl 金属間化合物を用いた金属基超高温材料が有望であり、特に MoSiB 基超高温材料は最有力候補の一つである。MoSiB 基超高温材料は、モリブデン固溶体(以下 Mo_{ss})、 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 (T_1 相)、 Mo_2B 、 MoB 、 Mo_5SiB_2 (T_2 相)などの相で構成されている。中でも、 Mo_5SiB_2 (T_2)は非常に硬質であり^{2,3)}、高熔点(約 2473 K)であることに加えて、モリブデン固溶体相と約

*1 熊本大学大学院生 (Graduate Student, Kumamoto University)

*2 Corresponding author, E-mail: turekawa@kumamoto-u.ac.jp

2373 K まで安定的に共存できることが知られており⁴⁾, MoSiB 基合金の主たる強化相である. また, $\text{Mo}_{\text{ss}}-\text{Mo}_5\text{SiB}_2-\text{Mo}_3\text{Si}$ 三相合金は, 耐熱モリブテン合金の中で優れた高温強度を有する TZM (Titan-Zirconium-Molybdenum) 合金やニッケル基合金である CMSX-10 よりも高い高温強度を示すことが報告されている⁵⁾. 一方, この合金は室温における破壊靱性値が約 $10 \text{ MPa}(\text{m})^{1/2}$ と低く, これを実用レベルの $15 \text{ MPa}(\text{m})^{1/2}$ 程度まで高めるためには, モリブデン固溶体相の体積分率を高めることが必要である⁶⁾. しかしながら, 破壊靱性を改善するためにモリブデン固溶体相(密度はおおよそ 10.2 Mg/m^3)の体積分率を高めると, 強化相である Mo_3Si 相や Mo_5SiB_2 相(密度はおおよそ 8.9 Mg/m^3)の体積分率が低下するために, 高温強度の低下を招く. さらに, 密度の高いモリブデン固溶体相の体積分率を高めると, 合金の重量が増加するため, ジェットエンジンのタービンブレードの様な回転体において遠心力の増加につながり, 材料のクリープ劣化につながる. したがって, 本合金の実用化に向けて, 低密度化を図りながら, 優れた高温強度と靱性を兼ね備えた合金設計が重要な課題である.

ところで, モリブデンと炭化チタン(TiC)は共晶反応を示し, 共晶点以下(2448 K)ではこれらの二相が安定的に共存することから, TiC が Mo-Si-B 合金の Mo_3Si や Mo_5SiB_2 (T_2) などのモリブデン固溶体以外の相とも共存する可能性がある. また, 炭化チタンは融点が 3433 K と非常に高く, 密度が 4.93 Mg/m^3 であるため, Mo-Si-B 合金の構成相と共存することができるならば高温強度の向上と低密度化が期待される. そこで, 著者の一人(吉見)は, Mo-Si-B 三元系合金に TiC を添加した新しい合金(以下 Mo-Si-B-TiC 合金)を開発した⁷⁻⁹⁾. Mo-Si-B-TiC 合金は, Mo_{ss} , TiC, Mo_5SiB_2 (T_2), Mo_2C を構成相とする合金であり, 合金密度はニッケル基超合金の密度である約 8.9 Mg/m^3 と同程度まで減少する. また, 高温強度は組成によって異なるが, 1673 K において MHC 合金の 2~3 倍, TZM 合金の 5 倍以上の高温強度を示すことが見出されており⁷⁾, 室温破壊靱性値はおおよそ $15 \text{ MPa}(\text{m})^{1/2}$ を示す¹⁰⁾. このように, Mo-Si-B-TiC 合金は超高温耐熱材料として優れたポテンシャルを有するが, 微細組織に関する理解が不十分であり, さらに, 既報⁸⁾における EDS 分析では, 定量分析に用いる Mo-Mz 線と B-K α 線が重複するためホウ素の定量分析が行われておらず, Mo-Si-B-TiC 合金の微細組織を構成する各相の化学組成の精度に問題がある. Mo-Si-B-TiC 合金の優れた高温強度と破壊靱性の発現機構を明らかにし, さらに優れた材料特性を発現させるためには, 構成相の化学組成を精度よく測定し, 微細組織と材料特性との関連を明らかにすることが不可欠である. そこで本研究では, アーク溶解・傾角鋳造された Mo-Si-B-TiC 合金の鋳造まま, および熱処理後の微細組織を構成する各相の化学組成をさらに精度よく測定するとともに, 微細組織の特徴について詳細な解析を行うことを目的とした.

2. 実験方法

用いた試料は, アーク溶解・傾角鋳造装置(日新技研機製

NEV-1CH200L)を用いて作製した Mo-Si-B-TiC 合金(65Mo-5Si-10B-10Ti-10C(at%))である. 以後, 65Mo 合金と表記する. 出発素材として, 純 Mo ロッド(純度 $\geq 99.99 \text{ mass}\%$), Si チップ($\geq 99.9999 \text{ mass}\%$), B チップ($\geq 99.5 \text{ mass}\%$), TiC 粉末($\geq 99.9 \text{ mass}\%$)を用いた. なお, TiC 粉末は, ハンドプレス機によって 20 kN の荷重をかけて圧粉体としたものを使用した. これらの出発素材を秤量した後, アルゴン雰囲気中でアーク溶解し, 傾角鋳造法¹¹⁾によって直径 10 mm , 長さ約 80 mm のインゴットを作製した(Fig. 1). また一部のインゴットについては, さらにアルゴン雰囲気中において 2073 K で 24 時間の熱処理を行った. 熱処理には, 超高温雰囲気制御熱処理炉(サーモニック機製 THT-M03)を用いた. 炉内は予め $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下まで真空に引いた後, アルゴンガス雰囲気($\geq 99.998\%$, 1 atm)とした. 毎分 1 L のアルゴンガスを流しながら 473 K まで 10 K/min , 2073 K まで 16 K/min の昇温速度で加熱し, 2073 K で 24 時間保持した後, 炉冷した.

微細組織観察のために, 65Mo 合金の鋳造ままおよび熱処理後のインゴットを Fig. 1(a), (b)に示すように, ワイヤ放電加工によって長手方向に約 10 mm の大きさに 4 等分した後, 半円柱状に切断し(Fig. 1(c)), 垂直方向と長手方向に厚さ約 1.5 mm の大きさの試験片を切り出した(Fig. 1(d)). 垂直方向の断面を初期凝固部から最終凝固部に向かって断面 C1~C5, 長手方向を断面 L1~L4 面とした. これらの試料を研磨治具に貼り付け, 精密平行研磨機を用いて

Fig. 1 Arc-melted and solidified Mo-Si-B-TiC alloy: (a) whole view showing the designation of the samples for microstructure observations, (b)-(d) illustration for the preparation of the samples cut from the ingot.

#3M, #1M, #0, #2/0, #4/0, #6/0 の乾式研磨を行った。さらに、粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ および $1\text{ }\mu\text{m}$ の油性ダイヤモンドスラリーを用いてバフ研磨を行い鏡面とした。

微細組織観察には、走査型電子顕微鏡(日本電子製 JEM-6510A)を用い、加速電圧 20 kV 、作動距離 $9\text{--}11\text{ mm}$ の条件で、反射電子モードで観察を行った。

Mo-Si-B-TiC 合金の構成相であるモリブデン固溶体 (Mo_{ss}), TiC, $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}_2)$, Mo_2C 各相の化学組成を定量的に評価するため、株式会社島津製作所製の電子線マイクロアナライザー (EPMA-1720H) を用いて、鋳造まま、および熱処理後の試料の定量分析を行った。なお、3.3 で述べる EPMA 定量分析の結果から、TiC 相は Mo を固溶した非化学量論組成を有する相であり、 Mo_2C 相は Ti を固溶している相であることが明らかとなっているので、以後、それぞれ、 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ と表記する。

測定は、加速電圧 15 kV 、ビーム電流 50 nA の条件で行い、分光結晶には Mo の $\text{L}\alpha$ 線, Si の $\text{K}\alpha$ 線に対しては PET, Ti の $\text{K}\alpha$ 線には LiF, B の $\text{K}\alpha$ 線と C の $\text{K}\alpha$ 線には LSA120 を用いた。標準試料には純 Mo, 純 Si, 純 B, TiC を用いた。B の定量評価に用いる B- $\text{K}\alpha$ 線は Mo の Mo-Mz 線と重なるため、下記のような手順で干渉補正法により処理を行い、各構成相に対する組成分析精度を高めた。まず、Mo の標準試料より Mo- $\text{L}\alpha$ の強度と B- $\text{K}\alpha$ ピーク波長位置での Mo-Mz ($\text{B-K}\alpha$) の強度を測定し、強度比 $R = I_{\text{Mo-Mz}(\text{B-K}\alpha)} / I_{\text{Mo-L}\alpha}$ を求めた。次に未知試料である Mo-Si-B-TiC 合金の各構成相の Mo- $\text{L}\alpha$ に強度比 R をかけて、B- $\text{K}\alpha$ に重なる Mo-Mz ($\text{B-K}\alpha$) の強度を求めた。これを定量分析した未知試料の B- $\text{K}\alpha$ 線強度値から差し引くことで補正を行った。なお B- $\text{K}\alpha$ ピーク波長の測定には B の標準試料を用いた。各構成相において異なる結晶粒を 5 点ずつ測定し、各成分の質量%の総計が 100 に近い 3 点の平均の値を各断面における定量分析値とした。なお、鋳造まま 65Mo 合金の $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 相および共晶相は、EPMA の空間分解能より微細であったことから測定を行うことはできなかった。

多相合金である Mo-Si-B-TiC 合金における構成相の結晶方位関係を調査するために、走査型電子顕微鏡-後方散乱電子回折 (SEM-EBSD) 観察を行った。上記の鏡面仕上げを行った試料に対して、振動式自動研磨機(ビューラー製 パイプロメット 2)を用いて、振動研磨を行った。振動研磨には、粒径 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ のコロイダルシリカ(OP-S)とエタノールを 50:50 で混合した液を用い、振動研磨時間は 3 時間とした。SEM-EBSD 観察には、電界放出型走査型電子顕微鏡 (HITACHI S-4200) に取り付けられた TSL 社製の EBSD-OIM システムを用いた。また、 Mo_{ss} , $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}_2)$, $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ の 4 相に対して多相解析を行い、指数付けを行った。加速電圧 20 kV 、ビーム電流 $10\text{ }\mu\text{A}$ 、作動距離 18 mm 、直接観察倍率 3000 倍、ステップサイズ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の条件で $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ の領域をスキャンした。

構成相の三次元形態を観察するために、集束イオンビーム装置 (FEI 製 Quanta 200 3D) を用いて断面のシリアルセクションニングを行い、セクションニングと観察を繰り返すことによって得たシリアルセクションニング像をコンピュータ上で位

置補正し、連続化することによって三次元像を得た。イオンビームによるシリアルセクションニングは加速電圧 30 kV 、ビーム電流 3 nA で行い、SEM 観察は加速電圧 15 kV 、ビーム電流 0.52 nA 、作動距離 15 mm 、直接観察倍率 2000 倍の条件で行った。イオン銃と SEM の傾斜角度は 52° であった。観察領域は $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$ 、セクションニング間隔は $1\text{ }\mu\text{m}$ の条件で解析を行った。構成相の 3 次元化にあたっては、NIH (National Institutes of Health) が開発したフリーソフトウェアである Image J を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 微細組織観察

3.1.1 鋳造まま試料の微細組織観察

Fig. 2 は鋳造まま 65Mo 合金試料の垂直断面の反射電子像である。写真の左が鋳壁面方向、右が中心方向である。初期

Fig. 2 BSE images showing the microstructures in the as-cast 65Mo alloy: (a) C1, (b) C3, (c) C4, (d) C5.

凝固部であるロッド下部の断面 C1 から最終凝固部であるロッド上部の断面 C5 を見ると (Fig. 2(a)~(d)), 黒色の相が均質に分散した領域がほとんどを占めている. これらの黒色の相は, 後述の EPMA 分析から, 初晶 (Ti, Mo) C_x 相であることが明らかになっている. 一方, 鋳壁面付近や中心付近の一部に (Ti, Mo) C_x 相が少ない領域が存在する. この領域は, 主に $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ および $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶組織が大部分を占めている領域である. ここで, 五元系合金である Mo-Si-B-TiC 合金においては, 液相 $\rightarrow Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$, 液相 $\rightarrow Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 反応は不変系反応とはならない. これらの反応は, 包共晶反応の可能性もあるが, 現時点では反応経路が明確ではないので, ここでは便宜上, 三相共晶と表記した.

本合金の微細組織は次の 2 種類の領域に大別することができる.

領域 A: 初晶 (Ti, Mo) C_x 相が均質に分散した領域

領域 B: $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 三相共晶と $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶が大部分を占める領域

鋳壁面付近に存在する領域 B は初期凝固部で最も多く, 最終凝固部であるロッド上部にいくにつれて減少する傾向にあり, 最終凝固部に近い断面 C4 や C5 (Fig. 2(c), (d)) は領域 A がほとんどを占める均一な組織であった.

Fig. 3(a) は断面 C3 中の領域 A の拡大像である. 後述の EPMA 分析結果より, 反射電子像において明るいコントラストを示す相はモリブデン固溶体 (Mo_{ss}), 暗いコントラストを示す相はモリブデンを固溶した炭化チタン固溶体 (Ti, Mo) C_x , 薄い灰色のコントラストを示す相がチタンと炭素を固溶した Mo_5SiB_2 (T_2), 濃い灰色のコントラストを示す相がチタンを固溶した (Mo, Ti) $_2C$ に対応することが明らかとなった. これらの結果より, 凝固まま 65Mo 合金は,

Mo_{ss} 相, T_2 相, (Ti, Mo) C_x 相, (Mo, Ti) $_2C$ 相, およびそれらの共晶相である $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 三相共晶と $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶から構成されていることが明らかとなった. Fig. 3(b) は Fig. 3(a) 中の四角で囲んだ領域の拡大像である. 2 種類の三相共晶はコロニー状の構造を形成しており, マイクロスケールの $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 三相共晶領域がサブマイクロスケールの $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶領域を囲むような微細組織となっている. 微細組織の観察から, $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 三相共晶反応が最終的な凝固反応である可能性が高い. このことを踏まえると, 上記のコロニー状組織は次のような凝固過程で形成されていると推察される. 凝固の最終段階に近い段階において, まず $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶 (あるいは包共晶) 反応が生じる. 五元系合金においては, この反応は二変系反応となるので, その後, 液相が温度と組成を変化させながら $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ の三相と共存し凝固が進行する. その過程において, 液相から Ti および炭素が吐き出されることにより, 液相 $\rightarrow Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 反応へ移行して凝固が完了する. したがって, $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ 三相共晶が $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶を囲むようなコロニー構造が形成されることが考えられる.

Fig. 3(c) は断面 C3 中の領域 B の拡大像である. 構成相は領域 A と同様に Mo_{ss} 相, (Ti, Mo) C_x 相, T_2 相および $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ と $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶, さらに $Mo_{ss} + (Ti, Mo)C_x$ 二相共晶が観察された. 微細組織は $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ と $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶で構成されるコロニー構造がほとんどを占め, 樹枝状に成長した (Ti, Mo) C_x 相が点在していた. 低融点相である $Mo_{ss} + T_2 + (Mo, Ti)_2C$ と $Mo_{ss} + T_2 + (Ti, Mo)C_x$ 三相共晶が中心部に偏在すると同時に初期凝固部である鋳壁面付近に

Fig. 3 BSE images showing the microstructures in the as-cast 65Mo alloy: (a) C3, (b) the enlargement of the area showing in Fig. 3 (a), (c) the eutectic-phases dominated area (designated as area B) in the section C3, (d) the area near the center in the section L3.

において初晶である $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ が晶出する間もなく三相共晶が晶出する温度まで急冷されたことが原因であると推察される。

Fig. 3(d)は断面 L3 の反射電子像であり、下が初期凝固部方向、上が最終凝固部方向に対応し、左が鋳壁面方向、右が中心方向である。T₂ 相に着目すると、鋳壁面方向から中心方向に向かうように成長するものと、初期凝固部から最終凝固部方向に沿って成長するものが存在する。このことから、T₂ 相は凝固方向に依存して異方的に成長する可能性が高い。

3.1.2 微細組織の熱処理による変化

Fig. 4 は 2073 K で 24 時間熱処理を行った 65Mo 合金の反射電子像である。Fig. 4(a)に示す断面 C4 の反射電子像では、左が鋳壁面方向、右が中心方向である。熱処理後の 65Mo 合金の微細組織は、Mo_{ss}、 $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相、T₂ 相、 $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相、Mo_{ss} + $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 二相共晶から構成されている。熱処理によりそれぞれの構成相は粗大化および球状化し、鋳造ままの 65Mo 合金試料において見られた Mo_{ss} + T₂ + $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ と Mo_{ss} + T₂ + $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 三相共晶により形成されていたコロニー組織は観察されなくなった。熱処理前にコロニー境界を形成していた Mo_{ss} + T₂ + $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 三相共晶は、Fig. 4(a)中の①に示すように Mo_{ss} と T₂ 相を母相として $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相や $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相が微細に分散した組織に変化し、コロニー内部を構成していた Mo_{ss} + T₂ + $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 三相共晶は、Fig. 4(a)中の②に示すように Mo_{ss} + $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 二相共晶と球状化した T₂ 相が存在する組織に変化した。また、Mo_{ss} 相および T₂ 相内には析出物が観察された。Mo_{ss} 内には板状の $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相が析出しており (Fig. 4(b))、T₂ 相内には、Mo_{ss} 相、 $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相、 $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相が析出していた。T₂ 相内の $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相は独立して存在する板状のものと Mo_{ss} 相と共析状態で存在する 2 種類の形態が観察された (Fig. 4(c))。さらに、 $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相を

注意深く観察すると、2073 K の熱処理により、一部の $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相が Mo_{ss} 相と $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相に相変態している様子が観察された (Fig. 4(d))。このような相変態が観察される $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相は Mo_{ss} 相と T₂ 相に接しており、多くの場合、T₂ 相と接している部分から優先的に相変態が生じていることが見出された。熱処理温度の 2073 K に近い 2023 K における Mo-Ti-C 三元系等温状態図¹²⁾には、Mo₂C 単相領域の Ti リッチ側に Mo_{ss} + TiC + Mo₂C 三相共存領域が存在し、さらに Ti リッチ側には Mo_{ss} + TiC 二相共存領域が存在する。後述するように、 $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相の組成は Mo 51.7 at%，Ti 14.0 at%，C 34.4 at%であり、2023 K における Mo-Ti-C 三元系等温状態図¹²⁾において、Mo₂C + Mo + TiC 三相共存領域内の組成に相当する。このことから、 $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相の Mo_{ss} 相と $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ 相への相変態は $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相近傍の T₂ 相から、T₂ 相中の過飽和な Ti が $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相へ拡散することによって起こるものと推察される。Yoshimi ら⁸⁾は TiC の組成がわずかに異なる Mo-5Si-10B-7.5TiC の合金において、1873 K における高温圧縮試験にともなって $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相が Mo_{ss} と $(\text{Ti, Mo})\text{C}_x$ に加工誘起相変態する可能性を報告しているが、本研究と同じ組成の合金を用いた既報⁷⁾においては、2073 K の熱処理において、このような相変態は見出されていない。

3.2 面積分率

鋳造ままおよび均質化熱処理後の 65Mo 合金について、断面 C1~C5 の均質な領域 A における構成相の面積分率を、SEM-BSE 画像からコントラスト解析により測定した (Fig. 5)。SEM-BSE 画像における T₂ 相と $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ 相のコントラスト差は非常に小さく分離して測定することが難しいため、T₂ + $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$ として評価した。鋳造まま 65Mo 合金において、各構成相の面積分率は凝固方向に沿って若干の変

Fig. 4 BSE images showing the 65Mo alloy after heat treatment at 2073 K for 24 h: (a) C3, (b)–(d) showing precipitations in (b) Mo_{ss}, (c) T₂ and (d) $(\text{Mo, Ti})_2\text{C}$.

Fig. 5 Area fraction of the individual phases measured in the section C1-C5: (a) as-cast, (b) post heat-treatment at 2073 K for 24 h.

Table 1 Chemical compositions of the constituent phases (at%).

Phase \ Element	As-cast						Heat-treatment					
	Mo	Si	B	Ti	C		Mo	Si	B	Ti	C	
Mo _{ss}	92.1 +0.7 -0.5	1.7 +0.0 -0.0	—	4.8 +0.1 -0.2	1.4 +0.7 -0.7		93.7 +1.0 -1.5	1.9 +0.1 -0.1	—	2.5 +0.3 -0.1	1.9 +1.7 -0.8	
(Ti, Mo)C _x	23.8 +1.0 -1.0	—	—	32.7 +0.7 -0.5	43.4 +0.8 -0.6		23.5 +1.3 -1.3	—	—	31.0 +0.5 -1.1	45.5 +0.9 -1.7	
Mo ₅ SiB ₂ (T ₂)	56.7 +1.6 -1.8	10.8 +0.2 -0.5	21.7 +1.9 -1.4	9.2 +0.4 -0.5	1.6 +0.4 -0.4		58.2 +1.8 -0.8	12.3 +0.3 -0.2	20.0 +0.9 -1.5	7.4 +0.3 -0.1	2.0 +0.8 -0.9	
(Mo, Ti) ₂ C	—	—	—	—	—		51.7 +0.9 -0.8	—	—	14.0 +1.5 -0.4	34.4 +1.0 -1.4	

化はあるもののほぼ均一な値を示しており、全ての断面の平均をとると Mo_{ss} が 16.3%，T₂ 相が 11.4%，(Ti, Mo)C_x 相が 10.2%，Mo_{ss} + T₂ + (Ti, Mo)C_x 三相共晶が 24.0%，Mo_{ss} + T₂ + (Mo, Ti)₂C 三相共晶が 38.1%であった (Fig. 5 (a)).

熱処理後 65Mo 合金において、鋳造まま材と同様に各構成相の体積分率は鋳造方向に沿って均一であり、全ての断面の平均をとると Mo_{ss} が約 45%，T₂ + (Mo, Ti)₂C が約 33.9%，(Ti, Mo)C_x が約 21.1%であった。これらのことから、本合金のほとんどを占める均質領域 A の微細組織は、熱処理前後において鋳造方向に沿って概ね均一であることがわかった (Fig. 5(b)).

3.3 構成相の組成分析

既報⁸⁾において、MoSiBTiC 合金の各構成相の組成分析が行われたが、軽元素であるホウ素や炭素の分析は行われていない。そこで、これらの元素も含めて EPMA を用いて各構成相の定量分析を行った。Table 1 に鋳造ままおよび 2073 K で 24 時間熱処理を行った 65Mo 合金における各構成相の組成分析結果を示す。インゴット各断面における各相の組成の相違は、測定誤差内でほとんどなかったため、それぞれの相の組成は全ての測定値の平均値として示した。

鋳造まま 65Mo 合金における各構成相の組成は次の通りである。Mo_{ss} 相は Mo に Si が 1.7 at%，Ti が 4.8 at%，C が 1.4 at% 固溶している。(Ti, Mo)C_x 相は、Ti 32.7 at% と C 43.4 at% に Mo が 23.8 at% 固溶しており、Ti と Mo の原子数比が約 11 : 8、(Ti+Mo) と C の原子数比が約 1 : 0.77

であることから、NaCl 構造である TiC の Ti 位置に Mo が置換した非化学量論組成の (Ti, Mo_{0.73})C_{0.77} であることが明らかになった。T₂ 相の組成は Mo 56.7 at%，Si 10.8 at%，B 21.7 at%，Ti 9.2 at%，C 1.6 at% である。Ti は Mo 位置に置換していると仮定すると、Si と B 量は定比よりも低濃度側にシフトしていると考えられる。

一方、2073 K で 24 時間の熱処理を行った 65Mo 合金では、Mo_{ss} 相には Si、Ti および C がそれぞれ 1.9 at%，2.5 at%，1.9 at% 固溶している。また、(Ti, Mo)C_x 相の組成は Ti 31.0 at%，Mo 23.5 at%，C 45.5 at%，Ti と Mo の原子数比が約 5 : 4、(Ti+Mo) と C の原子数比が約 1 : 0.83 であり、鋳造まま材と同様に非化学量論組成の (Ti, Mo_{0.76})C_{0.83} である。なお、鋳造まま組成の (Ti, Mo_{0.73})C_{0.77} や熱処理後組成の (Ti, Mo_{0.76})C_{0.83} における (Ti, Mo) : C の組成比は、Ti-C 二元系平衡状態図の非化学量論組成を有する TiC の融点が最大になる炭素濃度 (C が約 44 at%) に近い¹³⁾。さらに、T₂ 相の組成は、Mo 58.2 at%，Si 12.3 at%，B 20.0 at%，Ti 7.4 at%，C 2.0 at% であり、鋳造まま材同様に Si と B 量は定比よりも低濃度側にシフトしている可能性が高い。また、熱処理によって EPMA で分析可能な大きさまで粗大化した (Mo, Ti)₂C 相の組成は Mo 51.7 at%，Ti 14.0 at%，C 34.4 at% であった。この組成は、2023 K における Mo-Ti-C 三元系等温状態図¹¹⁾において、Mo₂C + Mo + TiC 三相共存領域内の組成に相当する。

3.4 SEM-EBSD 観察

鋳造ままおよび、2073 K で 24 時間の熱処理を行った

Fig. 6 SEM-EBSD micrographs taken from the section C4 (except Fig. 6(f)) in the as-cast 65 Mo alloy: (a) phase map, (b)–(f) IPF maps for (b) Mo_{ss} , (c) $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, (d) $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$, (e) T_2 and (f) T_2 (C5 section). The IPF maps are displayed as the orientation parallel to the growing direction.

Fig. 7 SEM-EBSD micrographs taken from the section C4 (except Fig. 7(e)) in the 65Mo alloy heat-treated at 2073 K for 24 h: (a) phase map, (b)–(f) IPF maps for (b) Mo_{ss} , (c) $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, (d) $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$, (e) T_2 (C5 section) and (f) T_2 (C4 section). The IPF maps are displayed as the orientation parallel to the longitudinal direction of the ingot.

65Mo 合金に対して EBSD 観察を行った．铸造まま 65Mo 合金の横断面(C 面)における Mo_{ss} 相, T_2 相, $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相, および $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 相の相マップおよび IPF マップを Fig. 6 に示す．相マップ(Fig. 6(a))は, 緑色が Mo_{ss} , 赤色が $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, 青色が $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$, 黄色が T_2 相に対応しており, IPF マップは, インゴット長手方向(図中に示した Z 方向)の結晶方位を表している． Mo_{ss} 相(Fig. 6(b))は Mo_{ss} 単相領域, 共晶領域いずれもインゴット長手方向に $\langle 111 \rangle$ 方位が配向しているが, 粒内において比較的大きな方位分散が観察されることから, Mo_{ss} 相は比較的多くの残留ひずみを蓄積していると推察される¹⁴⁾．また, $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相と $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 相には特に配向性は見られなかった(Fig. 6(c), (d))．正方晶系の T_2 相はインゴット長手方向に $\langle 100 \rangle$ 方位あるいは $[001]$ 近傍の方位が配向しており, 細長く観察される T_2 相は $\langle 100 \rangle$ 方位がインゴット長手方向に配向しているのに対し(Fig. 6(e)), 比較的幅が広く観察される T_2 相は $[001]$ 方位がインゴット長手方向に配向する傾向が見られる(Fig. 6(f))．Fig. 7 は熱処理を行った 65Mo 合金の横断面(C 面)における相マップおよび IPF マップである．上述したように, それぞれの構成相は铸造まま材に比べて粗大化しているが, 結晶方位分布には顕著な変化はみられない．

以上の結果より, Mo_{ss} 相と T_2 相には結晶学的な方位関係がある可能性が高い．Fig. 8(a)は $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}}$ と $(001)_{\text{T}_2}$ の極および $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}$ と $\langle 100 \rangle_{\text{T}_2}$ 方向との関係を示したものである．なお, Mo_{ss} 相, T_2 相とも比較的シャープに結晶配向していることから, Fig. 8(a)に示した極点は方位集積度の最も高い位置を代表点としてプロットしている．図中に点線で囲んだ極点同士がほぼ一致することから, $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}} // (001)_{\text{T}_2}$,

$\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 100 \rangle_{\text{T}_2}$ の方位関係を有することが明らかとなった．同様の方位関係があることは, Takata らも報告している¹⁵⁾．さらに, Mo_{ss} 相と $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相との方位関係について検討した結果を Fig. 8(b)に示す．ここで, Fig. 8(b)に示す $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ の極点は Fig. 6 において①で示した結晶粒から得られたものである．Kurishita ら¹⁶⁾は, Mo 粒界に析出した TiC 相が Mo 母相と $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}} // \{1\bar{1}1\}_{\text{TiC}}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{\text{TiC}}$ および $\langle 110 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{\text{TiC}}$ の方位関係を有することを報告しているが, Fig. 8(b)の結果より, 本合金においても, Mo_{ss} 相と $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相は, $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}} // \{1\bar{1}1\}_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$ の方位関係, すなわち Kurdjumov-Sachs(K-S)の関係の有する場合があることが見出された．Fig. 6 に示した①以外の $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相についても調査を行ったが, 必ずしも上記の K-S の関係を有するとは限らなかった．

Fig. 9 は, 熱処理後の Mo_{ss} 相と $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相の IPF マップを示している． $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相に囲まれた Mo_{ss} 相は, Fig. 7(a)に示した Mo_{ss} 相と比較して, 結晶粒内に大きな方位分散があり, 残留ひずみが存在することを示唆している．これは, $\text{TiC}_{0.8}$ の線熱膨張係数が純 Mo よりも約 60% 大きい^{17,18)}, 界面拘束された $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相と Mo_{ss} 相では, 熱処理温度から室温までの降温時に $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相の収縮を Mo_{ss} 相が拘束するため, $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相には引張応力, Mo_{ss} 相には圧縮応力が作用すると考えられる．しかしながら, 実際には, $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相よりも軟質な Mo_{ss} 相の方が界面拘束の影響を強く受けるために Mo_{ss} 相に圧縮の残留塑性ひずみが生じているものと推察される．一般に, 圧縮の残留応力は破壊靱性の向上に有効であることが知られており, Mo-Si-B-TiC 合金が MoSiB 合金に比べ高い破壊靱性値を示す^{6,10)}原因として, Mo_{ss} 相に存在する残留応力が関与している可能性も考えられる．

ところで, $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ の中心部に存在する粒界は EBSD 測定に基づいた方位解析より, $\{111\} \Sigma 3$ 対称傾角粒界, すなわち整合双晶境界であることが明らかとなった．Mo-Si-B-TiC 合金中の一部の $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相においては, このような双晶が比較的頻繁に観察される．铸造ままの 65Mo 合金においても観察されることから, この整合双晶境界は融液からの核生成-成長段階において形成された可能性が高い．しかしながら, TiC_x は積層欠陥エネルギーが $130 \sim 300 \text{ mJ/m}^2$ と非常に高く¹⁹⁾, 著者らの知る限り, TiC_x あるいは Mo を固溶した $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ において双晶の発生はこれまで報告されていない．EPMA の測定において Ti, Mo, C 以外の元素は検出されていないことから, Mo-Si-B-TiC 合金中の $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相に双晶が形成された理由については現在のところ不明である．

3.5 三次元組織観察

多相合金である本合金の構成相の形態が二次元画像からは不明瞭であったため, 収束イオンビーム-走査型電子顕微鏡法(FIB-SEM 法)を用いたシリアルセクションニングによる三次元解析を行った．観察用試料には铸造まま 65Mo 合金断面 L1 を用いた．得られた三次元空間像を Fig.10(a)に示

Fig. 8 Stereographic projections showing the orientation relationships (a) between Mo and T_2 phases, and (b) between Mo and $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ phases.

Fig. 9 IPF maps for (a) Mo_{ss} and (b) $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ including a coherent twin boundary in the 65Mo alloy heat-treated at 2073 K for 24 h. The IPF maps are displayed as the orientation parallel to the longitudinal direction of the ingot. The Mo_{ss} phase surrounded by $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ is likely to have residual strain in grains interior to certain extent.

す。 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相を赤色、 T_2 相を灰色で表した。Fig. 10 (b)および(c)は、それぞれ $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相、 T_2 相のみを抽出したものである。観察領域中において、 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相は球状の核を中心に四方八方に根元がくびれた枝を伸ばすような形態であった。枝の長さはそれぞれ異なり、長い枝の間を埋めるように小さい枝が核から伸びている。 T_2 相は厚さが約 $3\mu\text{m}$ の薄い板状の形態をしており、平行に並んでいるもの、あるいは T_2 相同士が互いにほぼ直行している様子が観察された。SEM-EBSD の解析結果より、比較的細長く観察される T_2 相はインゴット長手方向に対して $\langle 100 \rangle$ 方位、幅広く観察される T_2 相は $[001]$ 方向に配向していることから、板状の形状をもつ T_2 相は、板面が (001) 面、側面が $\{100\}$ 面となる表面方位を有する可能性が高く、 T_2 相の表面エネルギーには高い異方性があることが示唆される。また、Fig. 10(a)より T_2 相の成長が $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相によって阻害されていることから、65Mo 合金においては、既報で報告⁷⁾されているように $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相が初晶であることを示している。

4. 結 言

本研究では、アーク溶解・傾角鋳造法で作製した Mo-Si-B-TiC 合金の、鋳造まま組織と 2073 K で 24 時間熱処理を行った微細組織を定量的に評価した。得られた主な結果は以下の通りである。

(1) 鋳造まま 65Mo-5Si-10B-10Ti-10C 合金は、 Mo_{ss} 、 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 相、 $\text{T}_2(\text{Mo}_5\text{SiB}_2)$ 相、およびそれらの共晶反応相である $\text{Mo}_{ss} + (\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 二相共晶、 $\text{Mo}_{ss} + \text{T}_2 + (\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 三相共晶、 $\text{Mo}_{ss} + \text{T}_2 + (\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 三相共晶から構成されていることが明らかとなった。また、上記の三相共晶は、 $\text{Mo}_{ss} + \text{T}_2 + (\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 三相共晶が $\text{Mo}_{ss} + \text{T}_2 + (\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ 三相共晶を囲むような特徴的なコロニー組織を形成していた。

(2) 2073 K で 24 時間熱処理を行った試料においても、微細組織を構成する基本的な相の種類には変化はなかった。ただし、熱処理により、共晶組織を構成していたそれぞれの相の粗大化および球状化が起こり、上述のコロニー組織は消失した。また一部において、 $(\text{Mo}, \text{Ti})_2\text{C}$ 相が Mo_{ss} 相と $(\text{Ti},$

Fig. 10 Three-dimensional phase images reconstructed from serially-sectioned images: (a) $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$ and $\text{T}_2(\text{Mo}_5\text{SiB}_2)$, (b) $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x$, (c) T_2 .

Mo)C_x 相に相分離しているところが観察された。

(3) 傾角铸造ままおよび熱処理後の铸造方向に沿った各構成相の体積分率は、インゴットの場所によらずほぼ均一であった。

(4) EPMA 定量分析によって各構成相の組成を以下の通りに決定した。

铸造まま 65Mo 合金

- Mo_{ss} : 92.1 at% Mo-1.7 at% Si-4.8 at% Ti-1.4 at% C
- (Ti, Mo)C_x : 32.7 at% Ti-23.8 at% Mo-43.4 at% C
- T₂(Mo₅SiB₂) : 56.7 at% Mo-10.8 at% Si-21.7 at% B-9.2 at% Ti-1.6 at% C

2073 K で 24 時間の熱処理後の 65Mo 合金

- Mo_{ss} : 93.7 at% Mo-1.9 at% Si-2.5 at% Ti-1.9 at% C
- (Ti, Mo)C_x : 31.0 at% Ti-23.5 at% Mo-45.5 at% C
- T₂(Mo₅SiB₂) : 58.2 at% Mo-12.3 at% Si-20.0 at% B-7.4 at% Ti-2.0 at% C
- (Mo, Ti)₂C : 51.7 at% Mo-14.0 at% Ti-34.4 at% C

(5) SEM/EBSD 分析の結果、Mo_{ss} 相は单相および共晶領域いずれにおいても、 $\langle 111 \rangle$ 方向がロッド状インゴットの長手方向に配向していることが明らかとなった。また、正方晶系の T₂ 相は、ロッド中央付近においては $\langle 100 \rangle$ 方向が、鋳壁近傍の周辺領域においては $[001]$ 方向がインゴット長手方向に配向する傾向が強い。FIB-SEM シリアルセクションングによる三次元観察の結果、T₂ 相は厚さ 3 μm 程度の板状であり、EBSD の観察結果と総合すると、板面は $\{001\}$ 面、側面が $\{100\}$ である可能性が高い。ことから、T₂ 相は、 $\{001\}$ 板面がロッド中央付近においてインゴット長手方向に、鋳壁付近ではインゴット中心方向に平行になるように形成される傾向が強いことが明らかとなった。

(6) Mo_{ss} 相は T₂ 相との間に $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}} // \{001\}_{\text{T}_2}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 100 \rangle_{\text{T}_2}$ の結晶学的方位関係を有している。また、(Ti, Mo)C_x 相は Mo_{ss} 相と $\{1\bar{1}0\}_{\text{Mo}} // \{1\bar{1}1\}_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$, $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}} // \langle 110 \rangle_{(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_x}$ の方位関係、すなわち Kurdjumov-Sachs (K-S) の関係を有する場合があることが見出された。

終わりに、三次元解析に御協力頂きました、熊本大学の谷順教授、佐藤宇紘氏に感謝申し上げます。また、本論文の

執筆にあたり、有意義な議論を頂きました東京工業大学の木村好里准教授に感謝申し上げます。本研究は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業先端的低炭素化技術開発 (ALCA) 課題研究「MoSiB 基超高温材料の先進的デザインと铸造プロセスの確立」の支援により行われたものであることを付記し、関係各位に深甚な感謝の意を表します。

文 献

- 1) D. M. Dimiduk and J. H. Perepezko: MRS Bulletin **28**(2003) 639-645.
- 2) K. Ito, K. Ihara, K. Tanaka, M. Fujikura and M. Yamaguchi: Intermetallics **9**(2001) 591-602.
- 3) K. Ihara, K. Ito, K. Tanaka and M. Yamaguchi: Mater. Sci. Eng. A **329**(2002) 222-227.
- 4) C. A. Nunes, R. Sakidja and J. H. Perepezko: Structural Intermetallics, ed. by M. V. Nathal et al., TMS, Warrendale, TMS (1997) 831-839.
- 5) K. Yoshimi, S. Nakatani, N. Nomura and S. Hanada: Intermetallics **11**(2003) 787-794.
- 6) J. J. Kruzic, J. H. Schneibel and R. O. Ritchie: Metall. Mater. Trans. A **36A**(2005) 2393-2402.
- 7) S. Miyamoto, K. Yoshimi, S. -H. Ha, T. Kaneko, J. Nakamura, T. Sato, K. Maruyama, R. Tu and T. Goto: Metall. Mater. Trans. A **45A**(2014) 1112-1123.
- 8) K. Yoshimi, J. Nakamura, D. Kanekon, S. Yamamoto, K. Maruyama, H. Katsui and T. Goto: JOM **66**(2014) 1930-1938.
- 9) J. W. Kim, K. Yoshimi, H. Katsui and T. Goto: MRS Proc. **1760**(2015) mrsf14-1760-yy05-06 (doi:10.1557/opl.2015.8).
- 10) K. Yoshimi, T. Moriyama, T. Yokoyama and T. Masnou: Collected Abstracts of the 2015 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals No. 406 (DVD).
- 11) Y. Yokoyama and A. Inoue: J. Soc. Mater. Sci. Jpn. **58**, 3(2009) 193-198.
- 12) E. Rudy: "Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2 Part V", Wright Patterson (1969) 306.
- 13) S. Nagasaki and M. Hirabayashi: Nigengokinjyotaisusyu, (AGNE Gijutsu Center, 2001) p. 297.
- 14) M. Kamaya, A. J. Wilkinson and J. M. Titchmarsh: Nuclear Engineering and Design **235**(2005) 713-725.
- 15) N. Takata, N. Sekido, M. Takeyama and J. H. Perepezko: MRS Proc. **1760**(2015) mrsf14-1760-yy03-03 (doi:10.1557/opl.2015.53).
- 16) H. Kurishita, M. Asayama, O. Tokunaga and H. Yoshinaga: Mater. Trans. JIM. **30** 12(1989) 1009-1015.
- 17) G. V. Samsonov and V. Y. Nanmenko: Handbook of Refractory Compounds, (Russian by Kenneth Shaw, 1980) p. 201.
- 18) X. You-qing, D. Yong-ping and L. Xin-bi: Trans. Nonferrous Met. Soc. China **13**(2003) 1102-1107.
- 19) S. Tsurekawa and H. Yoshinaga: J. Japan Inst. Metals **58** 4 (1994) 390-396.