

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ni-Cr-Mo系における /TCP/Ni ₂ Cr (oP6) 三相間の相平衡と組織設計指導原理に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	永島涼太
Author(English)	Ryota Nagashima
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11777号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,小林 覚,中村 吉男,藤居 俊之,木村 好里
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11777号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	永島涼太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 竹山雅夫
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) 小林寛

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Ni-Cr-Mo 系における γ /TCP/Ni₂Cr (*oP6*)三相間の相平衡と組織設計指導原理に関する研究」と題し、7章から構成されている。

第1章「緒論」では、脱炭素社会の実現に向けた複合発電プラント用材料としての Ni 基合金の現状と材料開発の重要性を述べ、高温側 (1073~1273 K) のガスタービンおよび低温側 (973~1073 K) の蒸気タービン両方に適用可能であり、且つ、有害相と見なされてきた TCP (Topologically Close-packed) 相と GCP (Geometrically Close-packed) 相を強化相に利用する新たな組織設計原理の必要性を指摘している。この原理の構築には、モデル合金として熱力学的に安定な TCP 相と母相に整合析出する GCP 相 (Ni₂Cr (*oP6*)) を有する Ni-Cr-Mo 三元系が適しており、この系の相平衡と金属間化合物相の析出の知見の重要性を述べ、本研究の意義および目的および構成を述べている。

第2章「Ni-Cr-Mo 三元系における γ /TCP/*oP6* 三相間の相平衡の実験による決定」では、モデル合金を用いて γ (fcc)/TCP/*oP6* 三相間の相平衡とその温度依存性を調べている。その結果、1473~1073 K において γ 相と平衡する主要な相は NiCrMo-P (TCP) 相であり、 γ 相と平衡する P 相の組成は温度低下に伴い殆ど変化しないことを見出している。一方、1073 K 以下では γ /P 相間に *oP6* 相がアイランド状に形成し、その相領域は温度低下に伴い拡大すること、また、Ni-Cr 二元系の 863 K 以下に存在する *oP6* 相は Mo の固溶により 200 K も上昇することを見出した。この *oP6* 相の相安定性の向上は、Mo の Cr サイトへの置換によるエンタルピーの負への増大に起因すると推察している。

第3章「Ni-Cr-Mo 三元系における γ /TCP/*oP6* 三相間の相平衡の計算による再現」では、前章にて実験的に決定した相平衡の計算による再現を試みている。高温側の γ /P 二相領域において、既存の熱力学データベース (DB) では γ 相中への Mo の固溶限が実験値より 2 at.% も大きいことを指摘し、 γ 相に対する P 相の相対的な相安定性を向上させる三元素 (Ni, Cr, Mo) 間の相互作用パラメータの最適化により、実験結果を再現している。一方、1073 K 以下において、*oP6* 相領域は、既存の DB では存在しないことを指摘し、前章にて示唆された Ni₂Cr の Cr サイトに Mo を占有させた Ni₂(Cr, Mo) 相の三元素間の相互作用パラメータを最適化することにより実験結果を再現している。得られた知見から、本三元系における γ /TCP/*oP6* 三相間の相平衡とその温度依存性を計算により再現可能な熱力学 DB を構築している。

第4章「 γ 相と平衡する P 相および *oP6* 相の析出挙動」では、前章までの知見に基づき γ /P および γ /*oP6* 二相域で Mo の過飽和度を制御した合金を用いて各相の析出挙動を調べている。その結果、高温側において P 相は時効に伴い粒界に優先的に析出し、過飽和度の増加に伴い P 相による粒界被覆率 ρ は 100 % まで増大するが、 $\rho > 85\%$ になると粒内析出も生じることを見出し、過飽和度は約 2.0 at.% にすべきであると述べている。また、低温側において *oP6* 相は過飽和度が高い場合 (>2.0 at. %) には粒内全面に高密度に形成し、長時間時効後も顕著な粗大化は生じないことを示している。以上の結果より、P 相の粒内析出を抑制して ρ を 85% 以上とし、且つ、*oP6* 相の粒内析出を促進するための最適な過飽和度はいずれも 2.0 at.% であると結論している。

第5章「TCP 相および *oP6* 相の相安定性に及ぼす M 元素 (M=W, V, Nb, Ta) の効果」では、*oP6* 相の相安定性の向上を目的に、Ni-15Cr-Mo-M (at.%) 四元系モデル合金を用いて γ /TCP/GCP 三相間の相平衡を調べている。その結果、高温側における γ 相は、P 相に加えて W 添加により W- α_2 相 (bcc) と、

V 添加により $\text{Ni}_7\text{Mo}_6\text{-}\mu$ 相および $\text{NiV-}\sigma$ 相 (TCP) と, Nb および Ta 添加により $\text{Ni}_3\text{Mo-}\delta$ 相 (GCP) と平衡することを明らかにしている. 一方, 低温側において, $oP6$ 相は, Nb および Ta 添加により消失し, γ 相と平衡する相は δ 相へと変化することを見出している. したがって $oP6$ 相の相安定性の向上には Ni_3M 型の GCP 相の形成能の低い元素 (W) の添加が望ましいと述べている.

第 6 章「Ni 基合金における TCP 相および $oP6$ 相を用いた組織設計」では, 前章までの知見から, 従来の $\text{Ni}_3\text{Al-}\gamma$ 相を用いる手法とは異なり, 高温側では固溶強化と TCP/bcc 相による粒界析出強化を利用し, 一方, 低温側ではさらに $oP6$ 相による粒内析出強化を利用し, 合金組成を変えずに使用温度によって複数の強化法を自在に利用できる全く新しい組織設計手法を提案している. すなわち, ガスタービン用としては固溶強化能に優れる W を添加し, P 相および α_2 相の粒界析出により ρ を 90% 以上とする高温側 (T_1) での熱処理手法, また, 蒸気タービン用としてはさらに粒内に $oP6$ 相を高密度に微細分散析出させる低温側 (T_2) での熱処理を組合せた二段熱処理法であり, いずれの温度においても各相の析出に対する過飽和度を 2.0 at.% に制御すべきであると述べている.

第 7 章「結論」では, 各章で得た知見を総括している.

以上を要するに, 本論文は, Ni 基合金における γ 相と平衡する TCP 相および $oP6$ 相の相平衡および析出挙動を明らかにし, TCP 相による粒界析出強化を利用した固溶強化型合金の組織制御指針, また, 2 段時効によりさらに $oP6$ 相による粒内析出強化を利用した組織制御の指針を提案したものであり, 工学上並びに工業上貢献するところが大きい. よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値のあるものと認められる.

備考: 論文要旨は, 和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか, もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意: 論文要旨は, 東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので, 公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	永島涼太		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	竹山雅夫
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	小林寛

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

For the realization of a carbon-neutral society by 2050 in Japan, Oxygen-Hydrogen combustion turbine combined cycle power generation system is needed to achieve both CO₂ zero emission and sustainable energy supply in our power sectors. In order to construct the system, novel materials applicable to both gas turbine (1073-1273 K) and steam turbine (973-1073 K) components are required. In this study, thus, Ni-Cr-Mo ternary alloy system was selected as a model case and the phase equilibria among γ (fcc)/TCP (Topologically Close-packed)/GCP (Geometrically Close-packed) phases and the precipitation behavior of the intermetallic phases were investigated, and a novel microstructure design principle using TCP phases at grain boundaries (GB) and GCP phases within grain interiors (GI) in Ni-based alloys was proposed. The matrix γ phase is equilibrium with NiCrMo-P (TCP) phase at 1473-1073 K and Ni₂Cr-*oP6* (GCP) phase below 1073 K. A thermodynamically stable *oP6* single-phase region exists as an island up to about 1073 K, which is approximately 200 K higher than that found in the binary Ni-Cr system. It is considered that the stabilization is caused by decreasing enthalpy by a part of Cr sites occupied by Mo atoms. Verified by thermodynamic calculation phase diagrams as reproducing the experimental results, then thermodynamical database is constructed in Ni-Cr-Mo ternary system. The P phase preferentially precipitates not only at GB, but also within GI in case of higher supersaturation ($\Delta X^P > 2$ at.%). On the other hand, *oP6* phase forms within GI with high density and the coarsening rate is quit slow ($\Delta X^{oP6} > 2$ at.%). The addition of M elements (M=W, V, Nb, Ta) to Ni-Cr-Mo ternary system affects phase equilibria. In order to stabilized *oP6* phase, it is preferable V and W elements which are unlikely to form Ni₃M type GCP phases. Based on these results, the novel Microstructure design by 2 step heat treatment can be proposed. GB are covered by P phase at 1st step (for a gas turbine application). Furthermore, *oP6* phase precipitates within GI (for a steam turbine application). The former takes advantage of grain boundary precipitation strengthening (GBPS) and solid solution strengthening, and the latter does GBPS and grain interior precipitation strengthening.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).