

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Ni-Cr-Mo系における /TCP/Ni <sub>2</sub> 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)	要約
Type(English)	Outline

## 論文要約

### Ni-Cr-Mo 系における $\gamma$ /TCP/ $\text{Ni}_2\text{Cr}$ (*oP6*) 三相間の相平衡と組織設計指導原理に関する研究

永島涼太

我国は、2050年までにCO<sub>2</sub>排出量を実質ゼロにするカーボンニュートラルを宣言した。総排出量の4割を占める発電部門では、再生可能エネルギーを中心に様々な取組みが行われている。しかし、エネルギーの安定供給を踏まえると高効率な火力発電は必要である。その主流となるのが、燃料の水素を酸素にて燃焼させるガスタービンと生成する蒸気を利用する蒸気タービンを組合せたCO<sub>2</sub>無排出型の酸素水素燃焼コンバインドサイクル発電である。その高効率化にはガスタービンと蒸気タービンの高温化が必要であり、高温に耐え得る高強度な材料開発が鍵となる。本研究では、Ni基合金において、従来の強化手法とは全く異なるTCP相とGCP相を利用する新たな組織設計指導原理の構築を試み、上述した材料開発に資する組織設計指針を示した。

第1章「緒論」では、カーボンニュートラルに向けたコンバインドサイクル発電プラント用材料としてのNi基合金の現状と加工性に優れた新たな材料開発の重要性を述べ、従来のNi<sub>3</sub>Al- $\gamma$ 相に頼らず、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合金の組織設計原理の必要性を指摘した。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(Ni<sub>2</sub>Cr (*oP6*))を有するNi-Cr-Mo三元系が適しており、この系の広い温度範囲における相平衡とそれら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示した。

第2章「Ni-Cr-Mo三元系における $\gamma$ /TCP/*oP6*三相間の相平衡の実験による決定」では、Ni-Cr-Mo三元系モデル合金を用いて1473-973 Kにおける $\gamma$ (fcc)/TCP/*oP6*三相間の相平衡とその温度依存性を調べた。その結果、1473-1073 KにおいてNiCrMo-P (TCP)相が45 at.%Ni等濃度線に沿って5-30 at.%Crまで $\gamma$ 相と平衡し、温度低下に伴いP相のターミナル組成は殆ど変化しないことを見出した。一方、1073 KではNi<sub>2</sub>(Cr, Mo)-*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を明らかにした。アイランド状の相領域の出現は、1073 K直上のNi-6Cr-26Mo近傍で三元共析反応( $\gamma$ +Ni<sub>3</sub>Mo- $\delta$ +P $\rightarrow$ *oP6*)が生じるためと推察した。Ni-Cr-Mo三元系において熱力学的に安定に存在する*oP6*相の上限温度が、Ni-Cr二元系の863 Kから200 K向上するのは、MoがCrサイトを置換する際の三元素間の相互作用に起因すると推察した。

第3章「Ni-Cr-Mo三元系における $\gamma$ /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三相間の相平衡の計算による再現を試みた。まず、高温側の $\gamma$ /P二相領域において、既存の熱力学データベース(DB)では $\gamma$ 相中の溶質元素(Mo)の固溶限が実験結果と比較して2 at.%も大きい。したがって、 $\gamma$ 相に対するP相の相対的な相安定性を向上させるようにP相における三元素間の相互作用パラメータの最適化を行った。一方、1073 K以下にお

いて、既存の DB では  $oP6$  相領域が存在しない。そこで、 $Ni_2Cr$  の Cr サイトに Mo を占有させた  $Ni_2(Cr, Mo)-oP6$  相の三元素間の相互作用パラメータの組成依存項を最適化した。以上より、Ni-Cr-Mo 三元系における  $\gamma/TCP/oP6$  三相間の相平衡とその温度依存性を再現できる熱力学 DB を構築した。

第4章「 $\gamma$ 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、 $\gamma/P$  および  $\gamma/oP6$  二相域で過飽和度を制御した種々の合金を用いて、各相の析出挙動を調べた。その結果、高温側 ( $>1173K$ ) において、P 相は時効に伴いまず粒界に優先的に析出し、その後粒内にも生成し、過飽和度の増加に伴いその粒界被覆率は増大するものの、粒内析出も促進する。また、低温側 ( $<1123 K$ ) において、 $oP6$  相は、過飽和度が低い ( $<2.0 at. \%$ ) 場合は粒内のみ粗に析出するが、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され、長時間時効後も界面転位は発生せず、顕著な粗大化は生じない。この  $oP6$  相の生成は、前者では核生成・成長型、一方、後者ではスピノーダル型で生じる。以上の結果より、P 相の粒内析出を抑制して粒界被覆率を 90%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.%であることを明らかにした。

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、前章までの知見から、973 K においてほぼ  $oP6$  単相となる Ni-15Cr-15Mo の Mo を 5 at.% および 10at.% M 元素で置換した合金を用いて  $\gamma/TCP/GCP$  三相間の相平衡を調べた。その結果、高温側において、 $\gamma$  相は P 相に加えて W 添加により  $W-\alpha_2$  相、V 添加により  $Ni_6Mo_7-\mu$  (TCP) 相および  $NiV-\sigma$  (TCP) 相、Nb および Ta 添加により  $Ni_3Mo-\delta$  (GCP) 相と平衡する。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、 $\gamma$  相と平衡する相は  $\delta$  相へと変化する。この  $oP6$  相の消失は、両元素の  $\delta$  相中への著しい濃化により、 $oP6$  相に対する  $\delta$  相の相対的な相安定性の増大に起因する。したがって、 $oP6$  相の相安定性の向上には  $\delta$  相を不安定にする元素の添加が望ましく、高温側での P 相および低温側での  $oP6$  相の利用を考慮すると V および W が相応しいと推察される。

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、従来とは異なる全く新しい組織設計手法による合金設計が可能であることを提案した。すなわち、高温側（ガスタービン）では固溶強化と粒界析出強化、一方、低温側（蒸気タービン）ではさらに  $oP6$  相による粒内析出強化を利用し、組成を変化させずに広い温度域において目的に応じた組織制御を行う方法である。そのためには、固溶強化能に優れる W を添加し、高温側 ( $T_1$ ) での熱処理により、先ず P 相と  $\alpha_2$  相の析出により粒界被覆率 90%以上となり、且つ、低温側 ( $T_2$ ) での熱処理により  $oP6$  相を高密度に微細分散析出させるために  $\Delta T (= T_1 - T_2)$  における溶質元素過飽和度を 2.0 at.% 確保するよう  $T_1$  における過飽和度を制御するべきであることを述べた。

第7章「結論」では、各章で得た知見を総括した。