

学位論文題名

Solidification Characteristics of Ni and Ni-base Binary Alloys

(ニッケルおよびニッケル基二元合金の凝固特性)

学位論文内容の要旨

Ni 基耐熱合金は高温強度あるいは耐腐食性の特性からジェットエンジンあるいはガスタービンの部材として使われている。これらにおける入口ガス温度は 1945 年の 1070K から近年は 1870K 位まで上昇し、より高温の耐熱材料が求められている。一方、結晶組織としては、使用目的に応じた組織の設計、例えば単結晶化あるいは超微細化などが必要とされている。これまでの Ni 基合金の凝固に関する検討は、その合金が多元合金であることから、多元系に関する実験がほとんどであり、Ni そのものに関する研究は少ない。今後新たな観点から Ni 基合金の開発を進めるための基礎として、Ni そのものの凝固特性を把握することも重要である。本研究は、Ni の核生成に及ぼするつぼ材質および酸化物の影響と、Ni 基合金に多く用いられる Co、Al、Nb などの二元合金による核生成とデンドライト成長について検討した。

第 1 章では、Ni の使用の進展、現在の用途、Ni 合金の casting 方法、組織、および本研究の目的について述べている。

第 2 章では、アルけるつぼを用いて、Ni および Ni - Co 二元合金の大気およびアルゴン雰囲気中で溶解凝固させたときの過冷挙動について検討している。その結果、Ni および Ni - Co 合金の過冷度は酸素濃度の増加で減少した。酸素濃度が高くなると NiAl_2O_4 および CoAl_2O_4 が生成することを X 線マイクロアナライザ-および X 線回折で同定した。この二つの NiAl_2O_4 の原子構造は、Ni の原子構造と二次元的な非整合度が低く、そのため異質核生成しやすいことが示される。これらはるつぼと Ni 溶湯と溶湯中に溶解している高い酸素量で生成することを、熱力学的に証明した。さらなるるつぼの影響を考慮して、過冷凝固したときの過冷度と固相率と凝固時間との関係を、冷却速度、るつぼ及び溶湯の熱物性値の因子で構成される非断熱系の式を求めた。この式の妥当性を検討するために、固相率を 1 として、過冷度と凝固時間との関係を求め、実験と比較した結果、良い一致を示した。凝固組織の微細化は、過冷度の増加と酸素濃度の増加によって図られるが、本実験では高い過冷度が得られず、酸素濃度の増加によって凝固組織が微細化した。

第 3 章では、アルけるつぼとシカるつぼを用いて、アルゴン雰囲気での Ni 溶湯に酸化物を添

加した場合の過冷度と凝固組織への影響を調査している。測るつぼを用いると、過冷度は 192K にも達したが、測るつぼでは平均 55K 程度の過冷度であった。アルミパウダーの添加は、過冷度をより低下させた。アルミとニッケルとの原子構造の二次元的非整合度は大きくなっており、実験結果の過冷度減少を説明できないことから、修正二次元整合度を考えアルミによる異質核生成挙動を説明した。一方、アルミパウダーの添加では結晶組織は必ずしも微細化せず、むしろ NiO および Co_3O_4 パウダーの添加の方が微細化した。これは低酸素溶湯ではこれらのパウダーが溶解し、Ni 溶湯中の酸素濃度を高めたためであることを明らかにした。

第 4 章では、一方向凝固した Ni 基二元合金のデンドライト主軸間隔を平衡状態図因子から評価することを試みている。ここで平衡状態図因子とは凝固温度区間 (ΔT) と平衡分配係数 (k_0) である。また初期溶質濃度によるデンドライト主軸間隔への影響も調査した。実験は Ni-Al および Ni-Nb 二元合金を用いた。これらの元素はそれぞれ平衡分配係数が初期溶質濃度とともに増加する関係と減少する関係にある。デンドライト主軸間隔は Hunt および Kurz & Fisher の理論式によると、温度勾配の 1/2 乗および凝固速度の 1/4 乗に逆比例するが、平衡状態図因子では Hunt が $(\Delta T \cdot k_0)^{1/4}$ 、Kurz & Fisher は $(\Delta T / k_0)^{1/4}$ と一致しない。デンドライト主軸間隔を平衡分配係数、凝固温度区間で整理すると、凝固温度区間で両系は直線関係で整理できるが、平衡分配係数では Ni-Nb 系が増加、Ni-Al 系が減少の関係を示す。また Hunt と Kurz & Fisher の平衡状態図因子で整理すると、Hunt の方がばらつきの少ない関係が得られる。さらに初期溶質濃度でも両系は直線的な関係が得られた。

第 5 章は、本論文の研究成果を総括している。

以上を纏めると Ni の核生成挙動に及ぼす酸化物およびるつぼ材質の影響を明確にして、修正二次元整合度の新しい考えを導入することによってアルミによる異質核生成挙動を説明した。また凝固組織の微細化は酸素濃度による影響の大きいことを明らかにした。さらに Ni 基二元合金のデンドライト主軸間隔に及ぼす平衡状態図因子の影響を明確にした。要するに本研究では、Ni の凝固組織設計に必要な異質核生成挙動およびデンドライト成長挙動に関する基礎的データを求めた。

学位論文審査の要旨

主査	教授	工藤昌行
副査	教授	石井邦宜
副査	教授	大貫惣明
副査	教授	毛利哲夫
副査	助教授	伊藤洋一

学位論文題名

Solidification Characteristics of Ni and Ni-base Binary Alloys

(ニッケルおよびニッケル基二元合金の凝固特性)

近年、ニッケル基耐熱合金は高温強度あるいは耐腐食性の特性からジェットエンジン部材として使われており、ガスタービン部材としても使われることが多くなっている。またより高温強度を高める方向での組成開発も行われている。一方、使用目的に応じた組織の設計、例えば単結晶化あるいは超微細化などが必要とされている。これまでのニッケル基合金の凝固に関する報告は、多元系に関するものがほとんどであり、ニッケルそのものに関する研究は少ない。したがって今後ニッケル基合金の開発を進めるための基礎として、ニッケルそのものの凝固特性を把握することが重要である。本研究は、ニッケルおよびニッケル-コバルト合金の核生成に及ぼす酸素の影響、ニッケルの核生成におよぼすつぼ材質および酸化物の影響と、ニッケル-アルミニウムおよびニッケル-ニオブ二元合金におけるデンドライト成長について検討している。

第1章は、緒言であり、本研究の目的について述べている。

第2章では、アルミナるつぼを用いて、ニッケルおよびニッケル-コバルト二元合金の大気およびアルゴン雰囲気中で溶解凝固させたときの核生成挙動について検討している。その結果、ニッケルおよびニッケル-コバルト合金の過冷度は酸素濃度の増加で減少した。酸素濃度が高くなるとスピネル構造のニッケルアルミネート(NiAl_2O_4)およびコバルトアルミネート(CoAl_2O_4)が生成することを X 線マイクロアナライザーおよび X 線回折で同定した。この二つのスピネルの原子構造は、ニッケルの原子構造と二次元的な非整合度が低く、そのため異質核生成しやすいことが示される。さらなるつぼの影響を考慮して、非断熱系で凝固したときの過冷度および固相率と凝固時間との関係を、冷却速度、

るつぼ及び溶湯の熱物性値の因子で表す式を求めた。この式に固相率を1として過冷度と凝固時間との関係を求めると、実験と良い一致を示した。凝固組織は、酸素濃度の増加によって微細化した。

第3章では、アルミナるつぼと熔融シリカるつぼを用いて、アルゴン雰囲気でのニッケル溶湯に酸化物を添加した場合の過冷度と凝固組織への影響を調査している。シリカるつぼを用いると、過冷度はアルミナるつぼよりも高くなった。アルミナ粉末の添加は、過冷度をより低下させた。アルミナとニッケルとの結晶学的整合度は、これまでの二次元的整合度では大きくなり、実験結果の過冷度減少を説明できないことから、新たに修正二次元整合度を考え、アルミナによる異質核生成挙動を説明した。結晶組織はアルミナ粉末では必ずしも微細化せず、むしろニッケル酸化物(NiO)およびコバルト酸化物(Co₃O₄)粉末の添加の方が微細化した。これは低酸素溶湯中でこれらの粉末が分解し、ニッケル溶湯中の酸素濃度を高めたためであることを明らかにした。

第4章では、一方向凝固したニッケル-アルミニウムおよびニッケル-ニオブ二元合金のデンドライト主軸間隔が、これまで温度勾配および凝固速度などの操業因子で評価されているのに対して、より基本的な因子である平衡分配係数(k_0)、凝固区間(ΔT)で評価することを試みた。また初期溶質濃度によっても評価した。その結果、両合金のデンドライト主軸間隔は、凝固区間の増加あるいは初期溶質濃度の増加に伴って増加し、凝固区間あるいは初期溶質濃度で二つの合金のデンドライト主軸間隔を統一的に評価できた。

第5章は、本論文の研究成果を総括している。

本論文は、ニッケル基耐熱合金の基本組成であるニッケルおよびよく使われる溶質元素コバルト、アルミニウム、ニオブを用い、核生成挙動に及ぼす酸素、酸化物およびるつぼ材質の影響を明確にして、異質核生成に新たな二次元整合度の考えを提示した。また凝固組織の微細化は酸素濃度による影響の大きいことを明らかにした。さらにニッケル基二元合金のデンドライト主軸間隔に及ぼす平衡状態因子の影響を明確にし、組織設計に一つの指針を与えた。

これを要するに、著者は、ニッケルおよびニッケル基合金の凝固組織設計に必要な異質核生成およびデンドライト形態に関する基礎的検討を行い、金属材料工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。