

## 学位論文題名

## Study on the Oxide Particle Refinement in Ni-based ODS Superalloys

(Ni基ODS超合金における酸化物粒子の微細化に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

Ni-based oxide-dispersion-strengthened (ODS) alloys are considered to be able to meet the requirements for working at critical high temperature, such as hot section of gas turbine. This research is to improve the strength of Ni-based ODS alloys by oxide particle refinement, in two types of Ni-based ODS alloys: solid solution strengthening and precipitation strengthening. The model alloys, Ni-0.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-4.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were designed, respectively. The specimens were produced from their powders by mechanical alloying (MA), in which various minor elements were added to achieve the oxide particle refinement. Then the MAed powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS) method.

The oxide particles were imaged by TEM and their compositions were identified by XRD and confirmed by Inverse Fast Fourier Transformation (IFFT). The effect of oxide particle refinement on the alloy strength was assessed by micro hardness measurements. Coherency of oxide particle was carefully evaluated with TEM by adopting Ashby-Brown contrast and free energy of oxide particle was calculated based on the lattice image.

Among the elements investigated (Ti, Mg, Zr, Ca and Hf), Hf is proved to be the most effective at refining the particles and reducing their separation. Optimum Hf addition on oxide particle refinement in Ni-0.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.8 mass%, while in Ni-4.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 2 mass%. Oxide particle refinement in both Ni-0.3Al-20Cr-3Fe-0.5Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, similar to PM1000 and Ni-4.5Al-1.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Cr-2.5Ti-2Co-2Mo-4W-2Ta-0.2Zr-0.01B, similar to MA6000 can be achieved by proper Hf concentration. XRD results show that the formation of Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is responsible for the oxide particle refinement. Hardness is measured to be a function of the separation that shorter separation makes the highest hardness, which means that the increment of strength is due to the oxide particle refinement. For Ni-4.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, by the comparison of yield stress between the calculated stress from Orowan mechanism

and the stress derived from hardness, it can be described that the increment of yield stress is caused by the dispersion strengthening of oxide particles.

After proper heat treatment, MA6000 and its Hf addition specimen have the matrix of  $\gamma$  phase, which is precipitation strengthened by spherical  $\gamma'$  phase, Cr-rich carbide and oxide particles.

Coherency of oxide particle in Ni-based ODS alloys is found to be size-dependent, which means that the particles smaller than 5 nm are coherent, particles size from 5 nm to 15 nm are semi-coherent, and particles bigger than 15 nm usually correspond to incoherent particles. Orientation relationship between  $Y_2Hf_2O_7$  and Ni-matrix is indexed as: Matrix [011] ||  $Y_2Hf_2O_7$  [011], Matrix (-200) ||  $Y_2Hf_2O_7$ (-31-1), from which lattice misfit is calculated to be -12.3%. Thus, free energy of coherent oxide particles is then found to be much lower than that of incoherent ones. Therefore, it is clarified that the mechanism of oxide particle refinement is due to low free energy, which is caused by coherent oxide particles.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鵜 飼 重 治  
副 査 教 授 大 貫 惣 明  
副 査 准教授 林 重 成

## 学 位 論 文 題 名

# Study on the Oxide Particle Refinement in Ni-based ODS Superalloys

(Ni基ODS超合金における酸化物粒子の微細化に関する研究)

Ni 基の酸化物分散強化型 (Oxide Dispersion Strengthened) 超合金は、ガスタービン動翼などの高温材料としての適用が期待されているが、実用合金系では予想されるほどの高温強度が達成されておらず、その適用例は限定的である。この原因は耐高温酸化性を確保するために添加されたアルミニウムがイットリア酸化物粒子と反応し Y-Al 複合酸化物粒子を形成して、酸化物粒子径の増加をもたらしているためである。これによる粒子分散間隔の増大は分散強化応力の低下を招くことになる。そこで本研究では、Ni 基 ODS 超合金においてアルミニウム存在下でも酸化物粒子の微細化を促進し、分散強化応力を向上させるために有効な添加元素を見出すとともに、元素添加に伴う酸化物粒子の微細化機構を明らかにした結果を述べている。

以下に本論文で得られた知見を要約する。

第 1 章は諸言であり、本研究の背景と位置付けを記した。

第 2 章では本研究の目的を記した。

第 3 章では実験方法を記した。Ni 基 ODS 超合金の作製は遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングと合金粉末の放電プラズマによる焼結・固化成形により行った。評価は主として硬さ測定、X 線回折、高分解能電子顕微鏡を用いた解析により行ったことを述べている。

第 4 章では Al が 0.5 質量パーセントの固溶強化型 Ni 基 ODS 超合金を対象として、酸化物粒子の微細化を行った結果を述べている。まず、Ni-0.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をベースに酸化物生成自由エネルギーの低い Ti、Mg、Zr、Ca、Hf を選定し、その内 Hf 添加が酸化物粒子の微細化に最も効果的であることを発見した。これを踏まえて最適濃度の Hf 添加 (0.8 質量パーセント) により、酸化物粒子を微細化し分散間隔を 205nm から 53nm まで減少させることに成功した。さらに Hf の添加は固溶強化型 Ni 基 ODS 超合金の実用材 (Ni-20Cr-3Fe-0.3Al-0.5Ti-0.6Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) における酸化物粒子の微細化にも有効であることを述べている。

第 5 章では、Al を 4.5 質量パーセント含有する  $\gamma'$  析出強化型 Ni 基 ODS 超合金を対象として、Ni-4.5Al-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をベースに 2 質量パーセントの Hf 添加で酸化物粒子の分散間隔を 90 nm から 35 nm に減少させることができ、 $\gamma'$  析出強化型 Ni 基 ODS 超合金の実用材 (Ni-15Cr-4.5Al-2.5Ti-2Co-2Mo-4W-0.2Zr-0.05C-0.01B-1.1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に対しても Hf 添加は有効であることを確認した。また、酸化物粒子の分散間隔の減少に伴い、ビッカー

ス硬さが増加し、その増加量は酸化物粒子の分散間隔から導出した降伏応力の増加と良い相関を得たことを述べている。

第6章では Hf 添加により酸化物粒子が微細化するメカニズムを評価した結果を述べている。X 線回析測定により、Hf 添加材では欠陥ホタル石型構造を有する Y と Hf の複合酸化物  $Y_2Hf_2O_7$  が形成されていることを見出した。 $Y_2Hf_2O_7$  と Ni マトリックスの間には、 $Y_2Hf_2O_7$  の (-31-1) 面と Ni の (-200) 面が平行で  $Y_2Hf_2O_7$  の [011] 方位が Ni の [011] 方位と平行になる方位関係が存在すること、さらにその界面は半整合で格子ミスフィットは 12.3 パーセントであることが示された。これに対し Hf を添加していない従来材では、Al と Y の複合酸化物  $YAlO_3$  が存在することが X 線回析測定で確認され、高分解能 TEM による観察より  $YAlO_3$  と Ni マトリックスとの界面は非整合であることが示された。格子ミスフィットから導出した界面エネルギーは半整合界面を有する  $Y_2Hf_2O_7$  と Ni マトリックスの間で低いことが  $Y_2Hf_2O_7$  酸化物粒子の微細化要因であることが定量的に示された。このように、酸化物粒子の微細化機構を粒子とマトリックス界面の整合性に着目して定量的に解析した点が評価される。

第7章ではこれらの成果を総括した。

これを要するに、著者は高温材料として期待される Ni 基 ODS 超合金において、酸化物分散強化を効果的に発現させるための新たな合金設計を提案するものであり、材料工学の発展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があるものと認める。