



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Innovative Co-based Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Superalloys [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	余, 浩
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12759号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65424
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yu_Hao_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 余 浩

審査担当者 主 査 教 授 鵜飼 重治

副 査 教 授 三浦 誠司

副 査 准教授 坂口 紀史

学位論文題名

Development of Innovative Co-based Oxide Dispersion Strengthened (ODS) Superalloys

(革新的 Co 基酸化物分散強化 (ODS) 超合金の開発)

Co 基超合金は耐食性に優れ高温強度を有することから、ガスタービンの燃焼器等に利用されている。しかし、その主要な強化機構は炭化物析出強化であり、雰囲気ガスに対する耐酸化性はクロミア被膜に因るため、適用温度は 800 程度以下に制限される。これ以上の温度になると、炭化物の粗大化・溶解、 CrO_3 生成による被膜の剥離が問題となる。1000 以上で耐酸化性を確保するためにはアルミナ被膜形成が不可欠であるが、Al 添加は Co 基超合金の強度低下を招く。これに対し、酸化物分散強化 (ODS) を利用すると、1200 まで安定な Y_2O_3 酸化物粒子による強化と Al 添加によるアルミナ被膜形成が可能となる。しかし、Al 添加に伴い、粗大な Y-Al 複合酸化物粒子生成による酸化物分散強化作用の低下と、アルミナ被膜形成に必要な Al の高濃度化による脆化を引き起こす。本研究の目的は、これらの課題を解決して、1000 で適用可能な Co 基 ODS 超合金を開発することである。

本論文は全 7 章から構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の動機づけを記した。

第 2 章では、本研究の背景を記した。

第 3 章では、Al 添加 Co 基 ODS 超合金の成分設計と実験室での作製法について記した。成分設計では、粗大な Y-Al 複合酸化物粒子の代わりに微細な Y-Hf 複合酸化物粒子を生成させるため、Hf を複合添加すること、アルミナ被膜生成に必要な Al 濃度低減化のため、Cr を 20 質量パーセント添加することを述べた。基本組成は Co-20Cr-2.4Hf-1.5 Y_2O_3 (以下、全て質量パーセント) であり、5Al、10Al、15Al 濃度に設定して、実験室にてメカニカルアロイング、放電プラズマ焼結、熱間圧延により試料を作製した。

第 4 章では、作製した Al 添加 Co 基 ODS 超合金に生成する相と酸化物粒子の微細化機構を評価した結果を述べた。生成する相は Co 固溶体 (fcc 構造) と B2 相 (bcc 構造) である。B2 相の体積割合は Al 濃度の増加に伴い増加し、計算状態図による予測値に良く一致した。生成した Y-Hf 複合酸化物粒子 ($\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) の直径は B2 相では 11 nm であったが、Co 固溶体では 8 nm とさらに微細化した。この微細化機構を $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ と Co 固溶体との界面ミスフィット、界面エネルギーの観点から議論した。

第 5 章では、Al 添加 Co 基 ODS 超合金の 900 と 1000 での大気中酸化試験を行い、耐酸化性に及ぼす Al 濃度、Cr 濃度、及び Y_2O_3 添加の効果を評価した結果を述べた。5Al ではスケールは $\text{CoCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ で構成されるが、10Al に増加すると安定なアルミナ被膜が生成し、耐酸化性が大

幅に向上した。また、900 より 1000 の方が耐酸化性が向上するという奇妙な現象を見出した。この原因は遷移アルミナ (θ 相) から安定アルミナ (α 相) への変態速度が 900 に比べより高温の 1000 で促進されるためであることを明らかにした。20Cr の添加は被膜構造の $\text{CoO}/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ から安定アルミナへの遷移を促進することを見出した。この効果は特に高温 1000 で顕著である。また、 Y_2O_3 の添加はアルミナ被膜の密着性・剥離防止に有効であることを明らかにした。

第 6 章では、Al 添加 Co 基 ODS 超合金の引張試験の結果を述べた。5Al の室温での引張強さは 2.85 GPa に達した。この強度レベルは Fe 基 ODS 鋼、Ni 基 ODS 超合金の室温強度を遥かに凌駕し、最強の鉄鋼材料に匹敵するものであり、その強度発現機構を評価した。特筆すべき現象として、変形誘起ナノ双晶の形成を発見した。このナノ双晶形成に関し、Al 添加 Co 基 ODS 超合金の Co 固溶体は、前述の通り、室温では fcc 構造である。しかし、この組成の Co 固溶体は 1200 から室温への冷却中に fcc $\rightarrow$ hcp マルテンサイト変態が起こり、室温での熱力学的安定相は hcp 構造であることが知られている。本研究で作製した Al 添加 Co 基 ODS 超合金では冷却中にマルテンサイト変態が起こらず、fcc 相のままであった原因はサブミクロンの微細結晶粒に起因することを見出した。従って、Co 固溶体は準安定相であるため、引張変形によって導入された歪エネルギーを駆動力としてナノ双晶が誘起したと結論付けた。このナノ双晶による強化量の他、微細粒による粒界強化量、さらに酸化物粒子による分散強化量を定量化して、2.85 GPa に及ぶ強化の発現機構を定量的に明らかにした。

第 7 章は本論文の結論であり、得られた評価結果を総括するとともに、Al 添加 Co 基 ODS 超合金の最適成分設計について述べた。耐酸化性維持の点からアルミナ被膜形成は不可欠で、そのためには 5Al の添加では不十分である。一方、機械的強度確保の点から脆い B2 相の体積割合を抑える上で 10Al の添加は過剰である。最適成分として Co-20Cr をベースに 6-7Al とし、これに 2.4Hf-1.5Y₂O₃ を添加した革新的 Co 基 ODS 超合金を提案した。これをガスタービン燃焼器に適用することにより、ガスタービンの高温化が期待される。

これを要するに、著者は耐酸化性と機械的強度に優れた革新的 Co 基 ODS 超合金を開発するとともに、それらの機能発現機構を明らかにしたものであり、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。