

京都大学	博士 (工学)	氏名	南 澈熙
論文題目	Quantitative investigation of solidification in Ni-based superalloys by in-situ X-ray imaging techniques (X線イメージング技術によるNi基超合金の凝固現象の定量評価)		

(論文内容の要旨)

本論文は、放射光を利用した蛍光 X 線のその場測定および時間分解トモグラフィーを用いて、Ni 基超合金の凝固機構の解明や casting defects の低減に必要不可欠であるにもかかわらず従来手法では獲得できなかった、系統的な溶質分配係数の測定、ランダムサンプリング法による溶質分配係数の評価の妥当性、凝固過程の dendrite 形状の定量化をまとめたものである。本論文は 5 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、Ni 基超合金をはじめ高融点の金属材料におけるこれまでの研究や最近の X 線イメージング技術について述べている。凝固時の固液平衡を規定する固液界面での溶質分配は凝固現象を定量的に解析するために必須であるが、効率的な測定手法がないために系統的データが整備されていないこと、偏析などの casting defects 予測において凝固組織の三次元の定量解析が有益であることを述べ、Ni 基超合金の凝固現象を理解するための課題を整理するとともに、本研究の位置づけと目的の設定を行っている。

第 2 章では、透過 X 線イメージングと蛍光 X 線イメージングを組み合わせたその場測定手法を用いて、Ni 基超合金の溶質分配係数の測定結果を報告している。

1400°C 付近の高温において Ni 基超合金の凝固界面を保持するための実験条件、蛍光 X 線分析の条件、蛍光 X 線スペクトルから組成を決定する手法について検討し、軽元素である Al と低濃度である Ti を除いた構成元素 (Ni, Co, Cr, Ta, W, Re, Mo) の濃度のその場測定を実現している。その測定技術を用いて、CMSX-4 相当の Ni 基超合金における Cr, Co, Ta, W, Re, Mo の溶質分配係数を決定している。また、その場測定した試料をクエンチし、Al と Ti の溶質分配係数を評価している。さらに、各構成元素の濃度を変化させた試料について X 線イメージングにより液相線温度を測定し、液相線温度の濃度依存性も明らかにしている。

30 以上の液相濃度での Cr, Co, Ta, W, Re, Mo の溶質分配係数の測定結果にこれまでに測定されたデータも加えて、これらの元素の溶質分配係数を予測する関係式とそのパラメータを決定している。実験値と予測値を比較することで、第 2 世代から第 4 世代と呼ばれる Ni 基超合金における溶質分配係数を誤差 10% 以内で予測できることを明らかにしている。

以上より、液相線、分配係数の濃度依存性を含んだ測定データはこれまでに報告さ

れておらず、Ni 基超合金の casting・凝固シミュレーションに汎用的に利用できる貴重な知見を得ている。

第3章では、溶質分配係数を簡便に評価できる手法として提案されているランダムサンプリング法について検討している。まず、データの信頼性、再現性を向上させるため、示差熱分析装置を利用して冷却速度と凝固組織の関係を調査している。冷却条件を正確に制御することにより、デンドライト1次・2次アーム間隔、部分凝固時間、固相率の時間変化が異なった試料を準備している。その上で、各試料の凝固組織において SEM/EDS によりおよそ 300 点の組成分析を行い、マイクロ偏析の濃度プロファイルを獲得している。第2章で測定した溶質分配係数を用いてランダムサンプリング法により得られた濃度プロファイルを解析し、析出相の影響を適切に考慮した上で低固相率領域へプロファイルを外挿する手順により、簡便に溶質分配係数を評価できることを実証した。さらに、ランダムサンプリング法により評価誤差を検討し、本手法の適用範囲についても示している。

また、冷却条件を制御した複数の試料についてランダムサンプリング法により求めた濃度プロファイルは、後述する第4章の成果と合わせて、新たなマイクロ偏析モデルの構築からその妥当性の検証に利用できる有益なデータであることも示している。

第4章では、時間分解トモグラフィー (4D-CT) を利用した Ni 基超合金のデンドライト成長のその場観察を実施している。X 線吸収係数が比較的高い Ni 基超合金を対象にした 4D-CT はこれまで実現していなかったが、試料形状や X 線エネルギーなどの実験条件の最適化により 4D-CT を実現している。X 線吸収係数が高く、時間分解能を優先させる必要があるため、再構成像に含まれるノイズがデンドライト組織の定量的測定を困難にする課題があった。そこで、フェーズフィールド法を用いた画像処理手法を試行し、デンドライトの定量評価が可能な水準の再構成像を獲得している。その結果、従来手法では不可能であった、固相率の時間変化、固液界面積や固液界面の曲率と固相率の関係、2次デンドライトアームの発達・粗大化の定量データの獲得に成功している。第2章の成果と合わせて、凝固現象の実証的な解析手法への展開に寄与する先導的研究になっている。

第5章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	南 澈熙
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、放射光を利用した蛍光 X 線スペクトルのその場測定および時間分解トモグラフィー (4D-CT) を Ni 基超合金に適用し、固液平衡関係である溶質分配係数の系統的測定、従来法であるランダムサンプリング法の妥当性の評価、凝固過程のデンドライト組織の定量的観察を行った論文であり、得られた主な成果は、次の通りである。

1. 透過 X 線イメージングと蛍光 X 線イメージングを組み合わせたその場測定手法を実現し、第 2 世代の Ni 基超合金の固液平衡関係を表す Co, Cr, Ta, W, Re, Mo の分配係数を測定している。この手法では測定できない Ti と Al についても別手法で評価している。さらに、凝固パスに沿って溶質分配係数の液相濃度依存性を測定し、液相濃度を変数とした分配係数の関数とそのパラメータを決定している。液相線温度の濃度依存性の測定結果と合わせて、Ni 基超合金の casting・凝固プロセスに利用できる汎用性の高い有益なデータを獲得している。
2. 溶質分配係数の測定手法の一つとして提案されているランダムサンプリング法の妥当性を検証している。冷却条件を制御し、凝固組織を定量的に測定した試料に対してランダムサンプリング法を実施し、凝固組織の濃度プロファイルを測定している。その場測定手法で求めた分配係数を用いて濃度プロファイルを解析し、析出相の影響などを考慮した上でプロファイルを外挿する手順で分配係数が評価できること、さらにその測定誤差も明らかにしている。また、ランダムサンプリング法により得られた濃度プロファイルのデータは、マイクロ偏析モデルの検証データに利用できることを見出している。
3. 4D-CT による Ni 基超合金のデンドライト成長の観察を実現し、デンドライトの三次元組織変化を明らかにしている。さらに、フェーズフィールド法を用いた画像処理を試行し、三次元像の質的向上を実現した。得られた三次元イメージから固相率の時間変化、固液界面積や固液界面の曲率と固相率の関係、2 次デンドライトアームの発達・粗大化などの従来手法では不可能であったデータの獲得に成功している。これらのデータは Ni 基超合金の凝固現象を把握する貴重な知見である。

以上のように本論文は、Ni 基超合金の凝固組織形成のモデル化や casting 欠陥抑制に寄与する成果であり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年 10 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。