

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760514

研究課題名(和文) Co_3X 型 GCP 相と Co_2X 型ラーベス相の金属間化合物相安定性に関する研究研究課題名(英文) Phase Stability of Intermetallic Compounds of Co_3X Type GCP Phase and Co_2X Type Laves Phase

研究代表者

大森 俊洋 (OMORI TOSHIHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60451530

研究成果の概要(和文)：本研究では、Co-W 系、Co-Mo 系合金を中心にした Co 基 2 元系、3 元系の相平衡を実験的に決定し、CALPHAD 法による熱力学解析を行った。特に、 Co_3X や Co_2X で表わされる金属間化合物に着目した相安定性を評価した。 L1_2 構造、 D0_{19} 構造、ラーベス相などが多く出現し、それぞれの安定性を評価することができた。これにより、耐熱材料、耐摩耗材料、医療材料等の Co 合金における材料設計の指針として有用な知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Phase equilibria have been experimentally determined mainly in Co-W and Co-Mo base ternary systems, and assessed by using the computational thermodynamics called CALPHAD technique. The phase stability of the L1_2 , D0_{19} and Laves phases has particularly been investigated. These results are useful for alloy design of Co-based alloys such as heat resistant materials, wear resistant materials and medical materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：金属間化合物、GCP相、ラーベス相、相安定性、相平衡、状態図、Co合金

1. 研究開始当初の背景

Co合金は、医療材料、耐摩耗材料、耐熱材料、磁性材料などに利用されており、金属間化合物は材料の強化や機能にとって重要である。特に、最近、 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ で表わされる L1_2 構造の金属間化合物が Co-Al-W 3 元系において見出され、新しい耐熱材料として注目を浴びている。Ni-X 2 元系には L1_2 構造、 D0_{22} 構造、 D0_{24} 構造、 D0_{19} 構造等の Ni_3X で表わされる多く最密充填 (Geometrically Close

Packing : GCP) 構造が存在する。一方、Co-X 2 元系合金にも金属間化合物が多く出現し、GCP 相としては、 D0_{19} 構造の Co_3Mo 、 Co_3W 、 L1_2 構造の Co_3Ti が存在するが、Ni 系に比較し、明確に少ない。しかし、最近、 L1_2 構造の Co_3Al (準安定相) や $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 、 $\text{Co}_3(\text{Ge}, \text{W})$ 3 元化合物を相次いで見出しており、他の Co-X 系においても 3 元系の組み合わせを調査することで、 L1_2 構造をはじめとする Co_3X で表される GCP 構造の金属間化合物の出現が期待でき

る。また、 Co_2X で表わされるラーベス相との相安定性評価も興味深い。しかし、Co 合金の状態図研究は十分に進んでいないのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究は、Co と 3B 族 (Al, Ga)、4B 族 (Si, Ge, Sn)、4A 族 (Zr, Hf)、5A 族 (V, Nb, Ta)、6A 族 (Cr, Mo, W) の組み合わせの 3 元系合金における Co_3X 型 GCP 相及び Co_2X で表されるラーベス相を中心とした金属間化合物の相安定性の実験とそれに基づく解析を行うことを目的とした。特に、Co-Mo、Co-W 系合金は実用 Co 合金としても重要であり、本研究では、これら合金系を中心とした相平衡実験及び実験状態図に基づく CALPHAD 法による熱力学解析を行った。さらに機械的性質の評価を行った。

3. 研究の方法

種々組成を有する Co-Ta 2 元系及び Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-W-Ti、Co-Mo-Ti、Co-Nb-Ta 各 3 元系合金を高周波誘導溶解、アーク溶解またはレビテーション溶解により作製し、900~1300°C の各温度において平衡化熱処理を行った。拡散を促進するために、必要に応じて圧延を行ってから熱処理を行った。相平衡は、EPMA、FE-EPMA を用いた組成分析と X 線回折、TEM による構造解析により決定した。また、示差走査熱量計 (DSC) による熱分析も行った。さらに、CALPHAD 法による熱力学解析を行った。各相の熱力学モデルは後述する。また、種々熱処理を施した合金のビッカース硬度を測定した。

4. 研究成果

(1) 状態図の実験的決定と熱力学解析

Co-Ta2 元系は準安定 γ' 相が存在し、安定相として複数のラーベス相が出現する。しか

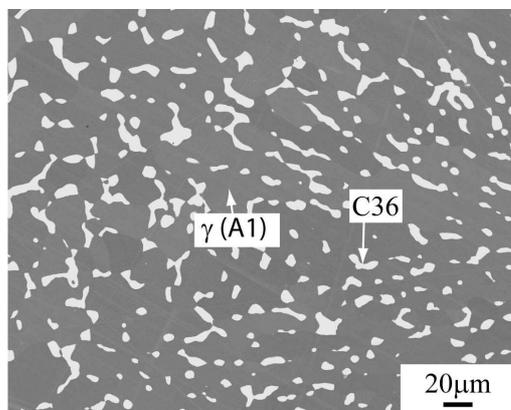


図 1 Co-10W-5Ta 合金の 1300°C 熱処理材の組織 (反射電子像)

し、従来の状態図は不確かな点が多く残されているため、相平衡を拡散対法、合金法、熱分析 (DSC) により実験的に再決定した。従来の相境界線を修正し、 Co_7Ta_2 、C36、C15、C14 ラーベス相を含む正確な状態図を再決定できた。実験的に決定した Co-Ta2 元系の相平衡に基づき、CALPHAD 法による熱力学解析を行った。実験状態図において、金属間化合物の相境界が過去の報告から修正されており、これらを反映させた解析を行って熱力学パラメータを決定した。また、準安定 γ' 相については第一原理計算により求めた生成エネルギーを用いて熱力学解析を行った。

さらに、3 元系合金について相平衡を決定した。特に、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-W-Ti、Co-Mo-Ti、Co-Nb-Ta の各 3 元系については詳細な相平衡を実験的に決定した。

1300°C で平衡熱処理を施した Co-10W-5Ta 合金の組織を図 1 に示した。 γ 相 (A1 構造) と C36 相の 2 相組織が観察されている。種々組成を有する Co-W-Ta 系合金も同様に熱処理を行い、組成分析を行った結果、900~1300°C における等温断面図を作成できた。また、同

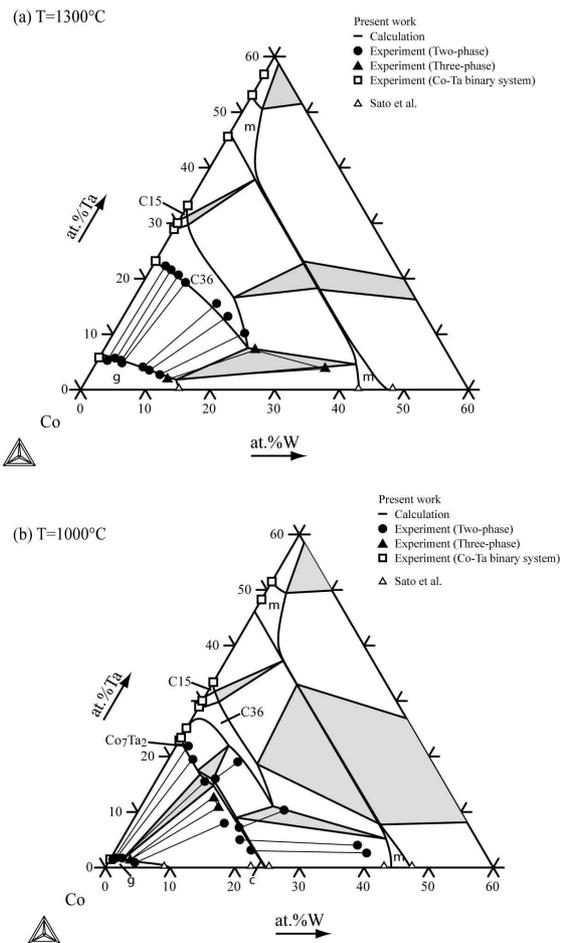


図 2 Co-W-Ta における (a) 1300 °C、(b) 1000°C の実験及び計算状態図

様にして Co-Mo-Ta 系合金の等温断面図も実験的に決定できた。Co-W-Ta、Co-Mo-Ta 系は類似した状態図の形をしており、高温では γ 相、 μ 相、C36 相、C15 相が平衡し、低温になるにつれ χ 相 ($D0_{19}$)、 Co_7Ta_2 相などが平衡相として出現していた。C15 は W をわずかしこ固溶しないのに対し、C36 は W を多量に固溶することがわかった。また、これら Co-Ta、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta 系では γ' 相が観察されたが、いずれも準安定相であった。

さらに、これらの熱力学解析を行った。図 2 に Co-W-Ta 系の実験及び計算状態図を示した。熱力学解析においては、液相、 γ 相、 ϵ 相、 α 相の Gibbs エネルギー記述には正則溶体モデルを、 μ 相は $(Co, X)_7X_2(Co, X)_4$ で表わされる 3 つの副格子、 χ 相は $Co_3(Co, X)$ で表わされる 2 つの副格子、 $CoTa_2$ 相は $(Co, X)(Co, X)_2$ で表わされる 2 つの副格子で記述した。 Co_7Ta_2 は化学量論化合物とみなし、 $CopXq$ で表わされるモデルを用いた。図 2 のように、 $1300^\circ C$ では γ 相、C36 相、C15 相、 μ 相、 $1000^\circ C$ ではさらに μ 相、 Co_7Ta_2 相を計算により再現することができた。

同様にして、Co-W-Ti、Co-Mo-Ti 各 3 元系状態図を実験的に決定し、CALPHAD 法による熱力学解析を行った。図 3 は $1200^\circ C$ で 24 時間熱処理した Co-14W-8Ti 合金の反射電子像である。 γ 相、 χ 相、 μ 相が存在している。Co-Ti 2 元系には $L1_2$ 構造の γ' 相が存在し、Co-W 及び Co-Mo 各 2 元系には $D0_{19}$ 構造の χ 相が存在する。両相は Co_3X で表わされる GCP 相であり、最密面の積層が異なるのみで類似した構造であることから、Co-W-Ti、Co-Mo-Ti 系における状態図は金属化合物相の相安定性の観点から興味深い。Co-Ti に存在する γ' 相には W、Mo は数%程度しか固溶しないのに対し、Co-W、Co-Mo に存在する χ 相には Ti が多量に固溶し、両者は Co-Ti 側で 2 相平

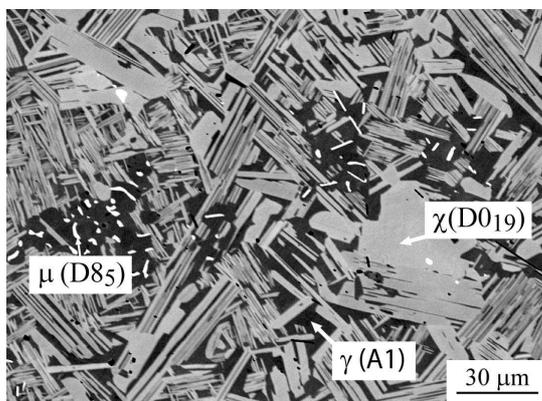


図3 $1200^\circ C$ で熱処理した Co-14W-8Ti 合金の反射電子像

衡することがわかった。Ti は χ 相よりも γ' 相に多く分配する傾向があった。図 4 に Co-W-Ti 3 元系の実験及び計算状態図を示した。熱力学モデルは前述のとおりで、 $B2$ 、 $L1_2$ 相は 2 つの副格子を仮定して S-CEF という手法により Gibbs エネルギーを記述した。計算により、実験状態図をほぼ正確に再現することができた。Co-Mo-Ti に関しても、Co-W-Ti に比較的類似した結果が得られた。すなわち、 χ 相には多量の Ti が固溶し、Co-Ti 側まで広く存在するのに対し、一方で γ' 相に固溶する Mo は数 at.% 以下であった。また、 μ 相、C15 相、C36 相の相平衡も決定することができた。

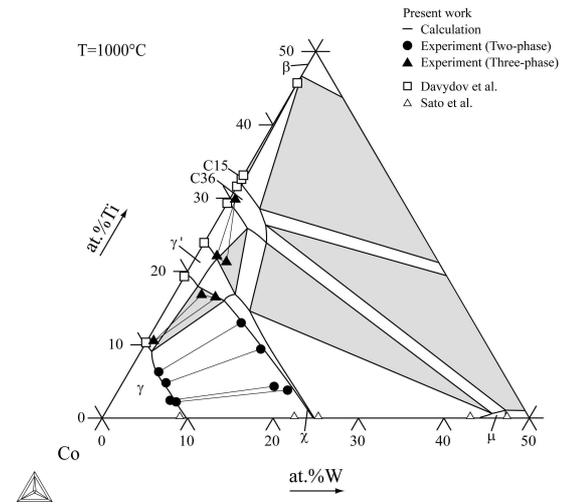


図4 Co-W-Ti 3 元系における $1000^\circ C$ の等温断面図 (実験値と計算)

また、Co-Nb-Ta 3 元系の相平衡を決定した。Nb と Ta は同族元素であり、Co-Nb、Co-Ta 各 2 元系は Co_7M_2 、C36、C15、C14、 μ 相が存在する、類似した形の状態図をとる。したがって、Co-Nb-Ta 3 元系においても、例えば $1300^\circ C$ では C15 及び μ 相が Co-Nb 側から Co-Ta 側まで連続して存在していた。

(2) 金属間化合物の相安定性評価

Co-Ti、Co-Ta、Co-Al、Co-Mo、Co-W の各 2 元系と、Co-Al-W、Co-W-Ge、Co-W-Ga、Co-W-Ti、Co-W-Ta、Co-W-Nb、Co-W-Si、Co-W-Sn、Co-Mo-Ti、Co-Mo-Ta の各 3 元系における金属間化合物相の相安定性の調査を行った。 $L1_2$ 構造は Co-Ti、Co-Al-W、Co-W-Ge 系に見られ、準安定では Co-Ta 系と Co-Al 2 元系に見られる。Co-Ta 系では組み合わせる元素により γ' 相の安定性が変化した。 $D0_{19}$ 構造は Co-Mo と Co-W に現れる。 $800^\circ C$ における安定性の結果を図 5 にまとめた。

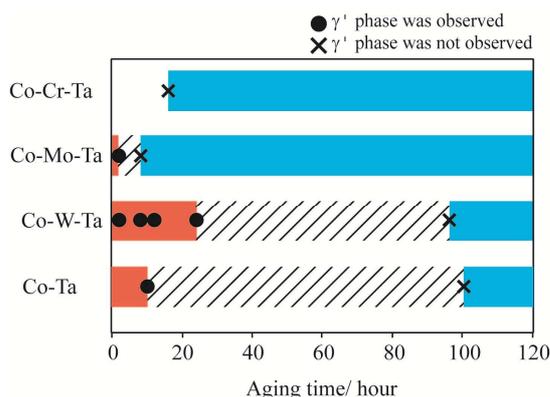


図5 Co-Ta系合金の800°Cにおける準安定 γ' 相の存在時間のまとめ

以上の知見を、Ni系における金属間化合物に関する報告と合わせて、 $L1_2$ 相、 $D0_{19}$ 相、 $D0_{22}$ 相、 Cu_3Ti 型構造とe/a、メンデレーエフ数の関係を考察した。これらのパラメータによりNi基、Co基の全ての化合物の相安定性が整理できる訳ではないが、化合物探索の指標として用いることができ、最も簡便な手法としてはe/aとのある程度の相間が見られた。

(3) 機械的性質

最後に、様々な合金系のCo基合金を熱処理し、ビッカース硬度計を用いて室温における硬度測定を行った。熱処理条件を変化させて硬さを測定した結果、特にCo-W-Ta、Co-Mo-Ta系において600Hv近い高い硬度を示すことがわかった。Co-5W-2.5Ta合金における時効条件と硬度の関係性を調査した結果を図6に示した。800°C時効において、最も硬度が高く、高い硬度を得るには1時間以上の時効時間が必要である。最高硬度は約600Hvであった。

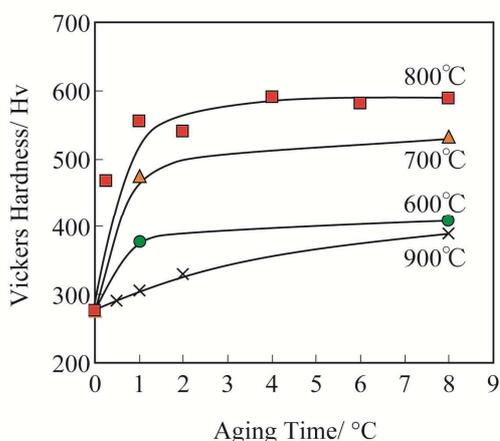


図6 Co-5W-2.5Ta合金の時効温度と時効時間に対するビッカース硬度の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. K. Niitsu, T. Omori, M. Nagasako, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Transformations in the B2 Phase of Co-rich Co-Al Binary Alloys" 査読有、Journal of Alloys and Compounds、509巻、2011年、2698-2702
2. H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Stability of the $L1_2$ Compound and Microstructural Changes in Co-(W or Mo)-Ta Ternary Alloys" 査読有、Materials Research Society Symposium Proceedings、1123巻、2010年、U06-U08
3. H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase Equilibria and Ternary Intermetallic Compound with $L1_2$ Structure in Co-W-Ga System" 査読有、Journal of Phase Equilibria and Diffusion、30巻、2009年、587-594

[学会発表] (計3件)

1. 品川一矢、高久佳和、大森俊洋、及川勝成、大沼郁雄、石田清仁、貝沼亮介、Co-Al、Co-W及びCo-Al-W系合金の相平衡の実験的決定と熱力学解析、2010年日本金属学会秋期大会、2010年9月25日、北海道
2. T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Partition of Alloying Elements in Co-Al-W-Base Systems, PRICM7、2010年8月5日、ケアンズ、オーストラリア
3. T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Effect of Alloying Elements on Phase Equilibria in New Co-based Superalloy, CIMTEC2010、2010年6月15日、モンデカティーニテルメ、イタリア

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大森 俊洋 (OMORI TOSHIHIRO)
東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60451530

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし