

平成 21 年 4 月 23 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19860013

研究課題名（和文）最密充填(GCP)金属間化合物 Co_3X の相安定性に関する研究研究課題名（英文）Study on Phase Stability of GCP Intermetallic Compound Co_3X

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：本研究では、Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-Al-Ta 系に特に着目し、 Co_3X 型最密充填構造の相安定性を調査した。これらの合金において 800°C または 900°C で L_{12} 構造の γ' 相が観察された。調査温度においてはいずれも準安定であった。また、Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta 各 3 元系状態図を決定した。Co-W-Ta、Co-Mo-Ta 合金で室温においてそれぞれ 584Hv、589Hv の高い硬さが得られた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,360,000	0	1,360,000
2008年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：金属材料学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：相安定性、金属間化合物、コバルト合金、状態図、最密充填構造

1. 研究開始当初の背景

Co 基合金は耐熱材料、耐食材料、耐摩耗材料、医療材料や磁性材料などに用いられており、構造及び機能材料として実用的にも重要な合金系である。しかし、耐熱材料としての利用を見てみると、高温強度の点において Ni 基超合金に劣っており、これは材料の強化法に起因するものであると言える。すなわち、Ni 基では L_{12} 構造の γ' 相 Ni_3Al の析出により強化されているのに対し、Co 基耐熱材料では固溶強化や炭化物により強化されているからである。この Ni 基で強化相として利用されている γ' 相に相当する金属間化合物

は Co 基では Co_3Ti 相のみが報告されている。高温材料の観点からみれば、 Co_3Ti 相は融点が低いことに加え、母相との整合性が低いために組織粗大化が起りやすく、添加元素を加えた合金では相安定性が低いことがわかっている。これらの理由により Co_3Ti 相は高温材料として用いられていない。また、準安定相としては Co_3Ta 、 Co_3Al 、 Co_3W が L_{12} 相として報告があるが、これらの相の安定性は決して高くなく、高温環境下では安定相へと容易に変態してしまう。このような現状から、Co 基耐熱材料では γ' 相による強化ができなかった。しかし最近、Co-Al 2 元系におい

て極めて限られた温度、組成範囲ではあるが準安定 γ' 相 Co_3Al を透過型電子顕微鏡により観察し (T. Omori et al. Mater. Sci. Eng. A A438-440 (2006) 1045)、さらに、Co-Al-W3 元系 (J. Sato, T. Omori et al. Science 312 (2006) 90) 及び Co-W-Ge3 元系 (H. Chinen, J. Sato, T. Omori et al. Scripta Mater. 56 (2007) 141) において安定な L_{12} 構造の 3 元化合物が出現することが確認された。これは、Co 中の Al と W、W と Ge の組み合わせにより L_{12} 構造が安定化された結果と言える。この事は、Co-Al-W、Co-W-Ge 系以外の Co 基合金においても、種々元素の組み合わせにより、高温での強化相として重要な Geometrically Close Packing (GCP) 相である Co_3X 型の金属間化合物が出現する可能性を示唆しており、工業的にも利用できることが期待される。

2. 研究の目的

Co-W、Co-Mo 各二元系には Co_3W 、 Co_3Mo といった D_{019} 相が安定相として存在する。しかし、Co-W には L_{12} 構造の Co_3W が準安定で存在するという報告があり、また、Co-Cr にも準安定的に D_{019} 型 Co_3Cr が出現するという報告もある。このように、これらの合金系の L_{12} 相や D_{019} 相の相安定性は大変拮抗しており、準安定相が観察されるケースがある。しかし、これまでにこれら相安定性に関する系統的な研究はなく、さらに、3 元系におけるデータは極めて少ない。このような同じ 3:1 の化合物である D_{019} 、 L_{12} 構造の相安定性の相対的評価は大変興味深い。そこで、本研究は、Co 基合金 2 元系や 3 元系における Co_3X 型の GCP 金属間化合物、 L_{12} 相や D_{019} 相の相安定性を明らかにすることを目的として行った。さらに、Ni 基超合金同様、 L_{12} 構造の γ' を析出させた組織を利用した新しい耐熱材料などの工業材料に利用可能な合金系が現れる可能性を有していることから、組織や機械的性質の調査を行った。

3. 研究の方法

本研究では、Co-X2 元系合金や Co-X-Y3 元系合金を作製し、 L_{12} 相や D_{019} 相を中心にその GCP 相の相安定性を調査した。本研究で行った合金系は Co-Ta2 元系および Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-Al-Ta の 3 元系である。

(1) Co-Ta2 元系合金に関する研究

Co-Ta2 元系合金は準安定相として L_{12} 構造の γ' 相が出現することが確認されているが、その状態図は不明確な点を含んでいる。そこで、Co-Ta 合金の 2 元系状態図を、合金法及び拡散対法により決定することを行った。所定の熱処理を行い、EPMA を用いて組成分析を行った。

(2) Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-Al-Ta

各 3 元系合金における γ' 相の安定性の調査

各 3 元系合金を準備し、 $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ までの温度で熱処理して光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察、X 線回折を行い、 γ' 相の存在や D_{019} 相との相安定性、組織の時間変化を明らかにする。また、示差走査熱量系 (DSC) を用いて変態温度 (γ' 相固溶温度、固相線温度等) を調査した。

(3) Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta、Co-Al-Ta 各 3 元系合金の $900^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ における相平衡の決定

各 3 元系合金の、Co 側における 2 相合金、あるいは 3 相合金を作製して $900^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ における平衡化熱処理を施し、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて組成分析を行い、相平衡の実験的決定を行い、3 元系状態図を作成した。

(4) 機械的性質の調査

γ' 相が出現した合金系における機械的性質を調査する。ビッカース硬度計を用いて時効時間及び時効温度と硬さの関係を明らかにし、従来の Ni 基または Co 基の γ/γ' 型合金と比較して耐熱材料への可能性を検討した。

4. 研究成果

(1) Co-Ta2 元系合金に関する研究

従来の Co-Ta2 元系の相平衡データは不確実な部分を含んでいるが、基礎的にも工業的にも重要な系であることから、合金法と拡散対法により相平衡を決定した。さらに、CALPHAD 法による熱力学解析を行い、計算により状態図を再現した。

(2) Co-W-Ga3 元系合金における γ' 相の安定性の調査

Co-W 系 3 元系合金では、Co-W-Ga 合金において L_{12} 相が出現することを初めて明らかにした。この Co-W-Ga 系において L_{12} 相 (γ' 相) が比較的安定に出現したことは Co-W-Al 合金と類似した相安定性に基づくものと考えられる。

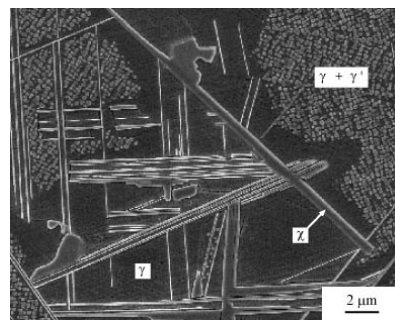


図 1 Co-9.3W-9.5Ga 合金の 900°C 72 時間熱処理したときの SEM 像

Co-9.3W-9.5Ga合金を用いて800°C、900°C、1000°Cにおける組織の時間変化を観察した。Co-9.3W-9.5Ga合金をそれぞれの温度で72時間熱処理したところ、1000°CにおいてはD0₁₉相(χ相)とμ相が観察された。900°Cと800°CではD0₁₉相のほか立方体形状のγ'相が観察されていた。図1に900°Cで熱処理したサンプルのSEM像を、図2にTEMで観察した暗視野像と制限視野回折図形を示す。

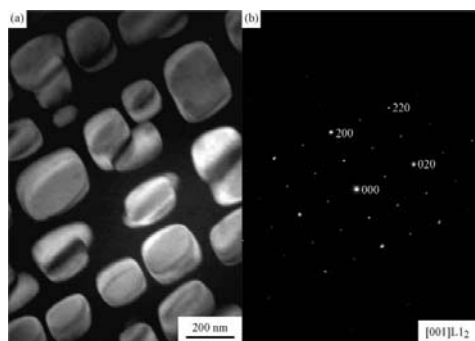


図2 Co-9.3W-9.5Ga合金の900°C72時間熱処理したときのTEM像

この合金を900°Cで672時間熱処理したところ、γ、γ'、D0₁₉相に加え、μ相が観察された。熱処理前に冷間圧延を施したサンプルでは、900°C96時間、672時間の熱処理でγ相とD0₁₉相のみが観察され、γ'相は消失していた。このことから、γ'相は900°Cで準安定であることがわかった。同サンプルを冷間圧延後、800°Cで1008時間熱処理した試料ではγ、γ'、D0₁₉相の3相組織を有していたが、γ'相が800°Cで安定相であるかどうかはより長時間の熱処理により確認する必要がある。

Co-7.4W-12.0Ga合金とCo-9.3W-9.5Ga合金における相安定性を調査するために、示差走査熱量計(DSC)による熱量測定を行った。加熱過程のDSC曲線を図3に示す。γ'相固溶温度はそれぞれ926°C、939°Cであった。

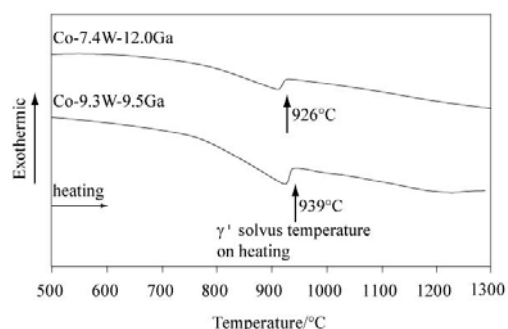


図3 Co-7.4W-12.0Ga、Co-9.3W-9.5Ga合金のDSC曲線

(3) Co-W-TaおよびCo-Mo-Ta3元系合金におけるγ'相の安定性の調査

Co-5W-2.5Ta、Co-4Mo-4.5Ta合金を800°Cで2時間熱処理すると、粒界反応によるラメラ組織と粒内のγ/γ'2相組織が観察された。図4にCo-5W-2.5Ta、Co-4Mo-4.5Ta合金のTEM像を示した。γ'相のサイズはCo-W-Ga系では10-20nm、Co-Mo-Ta系では約20nmであった。

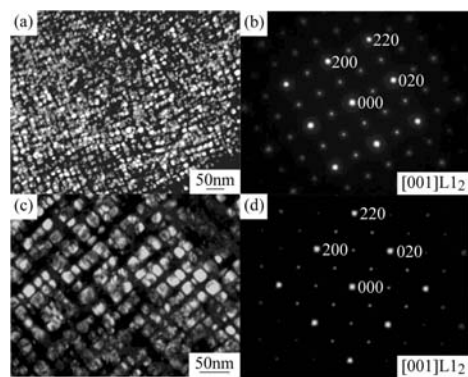


図4 (a)Co-5W-2.5Ta合金800°C1hの暗視野像 (b)同制限視野回折図形、(c)Co-4Mo-4.5Ta合金の暗視野像(d)同制限視野回折図形

Co-5W-2.5Ta合金を800°Cで400時間熱処理したところ、全面がγ相とD0₁₉相の2相になっており、γ'相は消失していた。Co-4Mo-4.5Ta合金でも800°C8時間の熱処理でγ相とD0₁₉相がほぼ全面を覆っており、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta系におけるγ'相は800°Cで準安定であることが明らかになった。

DSCによりγ'相の安定性を調査したところ、γ'相固溶温度はCo-5W-2.5Ta合金において884°Cであった。また、Co-W系で存在するD0₁₉相もTa添加することでより高温まで安定化され、D0₁₉相、γ'相はいずれもCo₃X型の3:1の比で表される金属間化合物であり、両相の相安定性に関して大変興味深い結果が得られたと言える。

(4) Co-Al-Ta元系合金におけるγ'相の安定性の調査

Co-Al、Co-Ta各2元系にはγ'相が存在するが準安定であり、容易に平衡相へと変化してしまう。そこで、Co-Al-Ta3元系におけるγ'相の安定性を評価した。Co₃Taの準安定γ'相はAl添加により安定性が高くなることがわかったが、いずれも準安定相であった。

(5) Co-W-Ga、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta系の相平衡

Co-W-Ga3元系の900、1000、1100、1200°CにおけるCo側の相平衡を決定した。それぞれの等温断面を図5に示す。

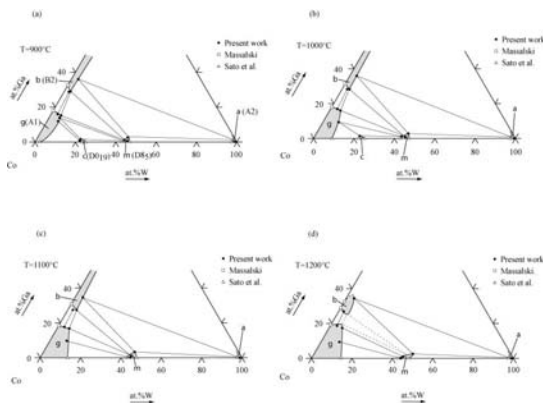


図 5 Co-W-Ga₃ 元系の 900～1200°C における等温断面

900°C、1000°Cは γ 相、B2相、D0₁₉相、 μ 相から構成されており、1100°C、1200°CではD0₁₉相は存在していなかった。また、B2相に対するWの固溶度、D0₁₉相、 μ 相に対するAlの固溶度は小さく、三元化合物も存在しないことから2相域、3相域が広く存在するような状態図になっていた。また、Co-7.4W-12.0Ga合金の900°Cにおける準安定平衡を決定し、 γ' 相の組成はCo-6.5W-13.0Gaであった。

また、Co-W-Ta系における900°Cから1300°Cまでの等温断面図を作成した。本合金系ではCo-W2元系で存在するD0₁₉相がTaを添加することにより高温まで存在するようになることが明らかとなった。D0₁₉相は1100°Cにおいても存在が確認された。

(6) 機械的性質の調査

Co-W-Ta、Co-Mo-Ta合金のビッカース硬度を調査した結果を図6に示す。それぞれの合金系での最高硬度は584Hv、589Hvであった。この硬度上昇は γ' 相の析出によるものである。またこれらの硬度はCo-W-Al合金やCo-Cr-Ta系合金、Ni基超合金Waspaloyよりも100Hv以上高い硬度である。

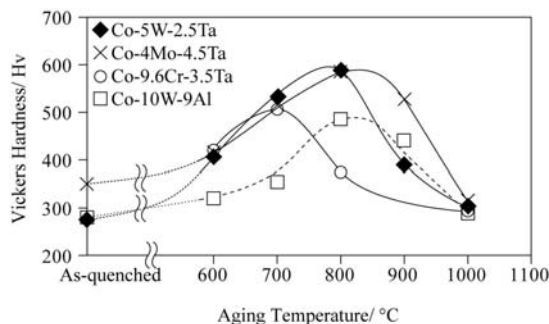


図 6 Co-5W-2.5Ta、Co-4Mo-4.5Ta 合金を各時効温度で熱処理した時の室温硬さ

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 1 件)

- ① H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Phase Stability of the L₁₂ Compound and Microstructural Changes in Co-(W or Mo)-Ta Ternary Alloys, Proceedings of 2008 MRS Fall Meeting, 1128, 印刷中, 2009 年, 査読あり

[学会発表] (計 5 件)

- ① H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Phase stability of L₁₂ compound and microstructural change in Co-(W or Mo)-Ta ternary alloys, 2009 Fall Meeting of Materials Research Society, 2008 年 12 月 3 日, Boston, USA
- ② 知念響、大森俊洋、及川勝成、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、Co-W-Ga₃ 元系の L₁₂ 化合物の相安定性と Co 側における相平衡、第 143 回日本金属学会、2008 年 9 月 24 日、熊本市
- ③ 柴入紘介、知念響、大森俊洋、及川勝成、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、Co-Al-Ta合金における相平衡ならびに L₁₂ 化合物相の相安定性、第 143 回日本金属学会、2008 年 9 月 24 日、熊本市
- ④ 知念響、大森俊洋、及川勝成、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、Co-W-Ga 合金における L₁₂ 化合物相の析出、第 142 回日本金属学会、2008 年 3 月 28 日、東京
- ⑤ 知念響、佐藤順、大森俊洋、及川勝成、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、Co-W-Ta合金における相平衡と L₁₂ 化合物の相安定性、日本金属学会、2007 年 9 月 19 日、岐阜市

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