

氏名	ちねんひびき 知念 響		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成22年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻		
学位論文題目	Co-(W,Mo,Ta)基合金における相平衡と L1 ₂ 化合物の相安定性		
指導教員	東北大学教授 石田 清仁		
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田 清仁	東北大学教授 貝沼 亮介	
	東北大学教授 千葉 晶彦	東北大学教授 丸山 公一	

論文内容要旨

1. 緒言

Co 基合金は耐熱性、耐摩耗性に優れるため、耐熱合金として以前より使用されてきたが、主な強化機構は固溶強化および炭化物による析出強化であるため、使用用途はガスタービンの燃焼器やノズル等、比較的負荷の小さな部材に限られてきた。一方で、耐熱合金として知られる Ni 基超合金は L1₂ 構造を有する Ni₃Al 相 (γ'相) の整合析出による析出強化を主な強化法としている。γ'相の析出は、高温下における機械的特性の改善を可能とするため、耐熱合金の開発において、極めて重要な因子であると考えられており、Ni 基超合金はジェットエンジンや、発電用ガスタービンにおけるタービンブレード用材料として広く用いられている。そのため、Co 基合金に対してもγ'相析出強化を目指した研究が行われており、Co₃Ta 相および Co₃Ti 相等に関する報告があるが、いずれも強化相としての十分な成果が得られていない。しかしながら近年、Co-W-Al 合金において Co₃(W,Al)相 (γ'相) が存在し、γ'相析出により強化された Co 基合金は、良好な高温強度特性を示すことが見出された。このことより、その他の Co 基 3 元系合金系においても新規 L1₂ 化合物が存在し、更に良好な特性を示す可能性があるといえる。よって本研究では、Co-W、Co-Mo、Co-Ta 基 3 元系合金に着目し、その相平衡の調査を行い、加えてγ'相の探索およびその相安定性の調査を行うことを目的とした。また、相平衡の調査を行う際は実験データに基づいて熱力学的解析を行った。

2. Co-W 基、Co-Mo 基、Co-Ta 基合金における相平衡の実験的決定

本章では熱力学的解析を行うための基礎データとして、各合金系について相平衡の調査を行い、Co 基 3 元系状態図を実験的に決定した。図 1 はその一例であり、溶体化の後に冷間圧延を行い、900℃で 1 週間時効熱処理した Co-5.7W-11.0Ge 合金の組織を示している。図から母相中には粗大化したγ'相が分散析出していることが分かる。粗大化したγ'相のサイズは数μm に達しており、組成分析を行うには十分な析出サイズとなっていた。このように冷間圧延を用いてγ'相を粗大化させることにより決定した 900℃の等温断面状態図を図 2 に示す。図 2 では Co-W-Ge3 元系におけるγ'相の単相域およびγ'相と他の相との相境界を初めて決定している。また、Co-W-Ga3 元系合金に対しても同様に冷間圧延を用いてγ'相を粗大化させることで FE-EPMA による組成分析を可能としており、800℃においてγ'相を含む相境界を詳細に決定した。

本章ではその他に Co-Ta2 元系、Co-W-Ti、Co-Mo-Al、Co-Mo-Ti、Co-Nb-Ta、Co-Mo-Ta、Co-W-Ta3 元系について状態図を実験的に決定した。

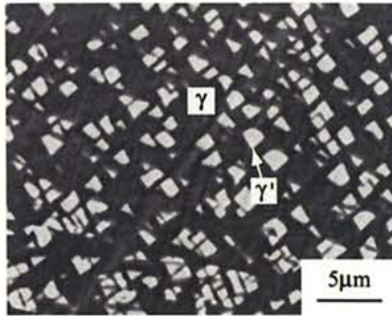


図1 Co-W-Ge合金における $\gamma+\gamma'$ 2相組織 (900°C)

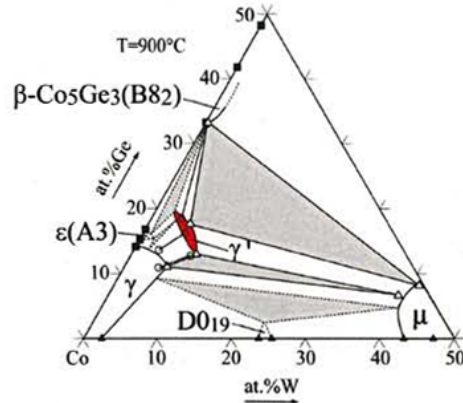


図2 Co-W-Ge3元系におけるCo側等温断面状態図 (900°C)

3. 熱力学的解析

本研究では相平衡の実験的調査に加えて、Co-Ta2元系およびCo-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta3元系合金に対してはCALPHAD法により実験データに基づいた熱力学的解析を行った。

- Co-Ta2元系

第2章で得られた結果を基にCo-Ta2元系の熱力学的解析を行い、修正された2元系状態図の計算を可能とした。特にCo-rich側の γ 、 Co_7Ta_2 、C36を含む相境界の正確な計算が可能となった。また第一原理計算によって、準安定 γ' 相の生成エンタルピーが求められていることから、本研究ではこの値を引用してCo-Ta2元系における準安定 γ/γ' に関する熱力学的解析を行い、準安定相境界の計算を可能とした。

- Co-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta3元系

相平衡に関する実験データに基づいてこれまでに報告の無いCo-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta各3元系のCo-rich側における状態図の熱力学的解析を行い、熱力学データベースを作成した。いずれの合金系においてもCo側の組成域で実験による相境界をうまく再現できており、これらの解析結果はCo-W-Al系を中心とするCo基合金の合金設計へと応用されることが期待される。

4. Co-W基合金における L_{12} 化合物の探索とその相安定性

本章ではCo-W基合金に着目し、2章で析出を確認したCo-W-GaおよびCo-W-Ge各3元系の γ' 相についてより詳細に安定性を調査し、同じくCo-W基であるCo-W-Ti、Co-W-Nb、Co-W-Si、Co-W-Sn各3元系について γ' 相の探索およびその相安定性の調査を行った。

- Co-W-Ti系

900°Cおよび1100°Cにおいて γ' 単相域の存在しないCo-W側の組成域で準安定 γ' 相の析出を確認した。特に1100°Cにおいては数 μm 程度の粗大化した γ' 相が得られたことから、FE-EPMAを用いて準安定 γ/γ' 2相の組成を決定した。

- Co-W-Ga系

800°C、900°Cにおいて熱処理を行った合金に対して組織観察を行い、両温度で γ' 相の析出が起ることを初めて確認した。また、冷間圧延の後に長時間熱処理を行った場合の組織変化から、 γ' 相は900°Cでは準安定であるが、800°Cでは安定であることが判明した。

- Co-W-Ge系

組織観察およびX線回折結果から、900°Cで γ' 相が析出することを初めて確認した。また、冷間圧延を行った後に長時間熱処理を行ったところ、900°Cでも粒界上に粗大化した γ' 相が確認され、 γ'

相は 900°Cでも安定であることが判明した。

本章ではこれらの合金系の他に、Co-W-Nb₃ 元系においても準安定 γ' 相の析出を確認している。Co-W-Si 合金および Co-W-Sn 各 3 元系では準安定の場合も含め、 γ' 相の析出は確認されなかった。

5. Co-Mo 基合金における L1₂ 化合物の探索とその相安定性

本章では、Co-W の W を同族元素である Mo に置き換えた Co-Mo 基合金に着目し、4 章同様に、これまでに報告の無い合金系について γ' 相の探索および γ' 相の相安定性に関する調査を行った。

・ Co-Mo-Nb 系

800°Cにおいて、 γ' 相の析出を確認した。しかしながら、Co-Mo-Nb 系における γ' 相は準安定であり、30 分間の熱処理でも γ' 相は消失することが判明した。また、Co-Mo-Nb 合金の時効による組織変化は Co-W-Nb 合金と類似しており、粒界上に析出するラメラ組織の成長とともに γ' 相は消失するものと考えられる。

・ Co-Mo-X (X=Al,Ga,Ge)系

Co-Mo-Ga 系および Co-Mo-Ge 系では 700°C、Co-Mo-Al 系では 800°Cにおいて γ' 相の析出が起こることを初めて確認した。また、冷間圧延の後に長時間熱処理を行った場合の組織変化から、いずれの合金系においても γ' 相は準安定であることが判明した。

これらの結果から、第 3 元素を Al,Ga,Ge とした Co-W-(Al,Ga,Ge)系および Co-Mo-(Al,Ga,Ge)系ではいずれも γ' 相の析出を示し、組織安定性も高いことが分かった。よって両合金の γ' 相安定性を比較したところ、Co-W-(Al,Ga,Ge)系ではいずれも γ' 相は高い安定性を示す一方で、Co-Mo-(Al,Ga,Ge)系ではいずれの合金系においても γ' 相は準安定であることが分かった。また γ' 析出を示す温度範囲も Co-W-(Al,Ga,Ge)系におけるそれより低いことから、相対的に γ' 相の安定性は低いものと考えられる。

6. Co-Ta 基合金における L1₂ 化合物の探索とその相安定性

本章では準安定 γ' 相が存在する Co-Ta 基合金に着目し、Mo、W に加えて Ta の同族元素である Nb を第 3 元素とした Co-Mo-Ta、Co-W-Ta、Co-Nb-Ta₃ 元系において γ' 相の探索を行い、その相安定性を調査した。

・ Co-Nb-Ta 系

Co-Nb-Ta₃ 元系において、 γ' 相析出の有無を調査した。しかしながら Co-Nb-Ta 系では準安定相も含め、 γ' 相の析出は確認されなかった。

・ Co-X-Ta (X=W,Mo)系

800°Cにおいて Co-Mo-Ta、Co-W-Ta₃ 元系における γ' 相の析出を初めて確認した。時効による組織変化から、これらの合金系における γ' 相はいずれも準安定であることが判明した。これらの合金系では時効とともに粒界上にラメラ組織が生成し、その成長に伴って γ' 相は消失することから、 γ' 相は準安定であるものと考えられる。また、これらの合金系における γ' 相は組織安定性が低く、冷間圧延をせずに熱処理を行った場合でも 100 時間未満の短時間熱処理で消失する。

7. Co-W、Co-Mo 基合金における Co₃X 化合物と安定性の傾向

Co-W-X および Co-Mo-X3 元系について、 γ' 相析出の有無、相安定性、組織変化などの結果を整理した。表1にCo-W-X系における γ' 相安定性の傾向を示す。VA族元素を第3元素とした合金系では粒界近傍で不連続析出したラメラ組織の成長に伴い γ' 相が消失するのに対し、IIIB・IVB族元素を第3元素とした合金系では γ' 相の安定性は高く、準安定の場合でも数週間の時効熱処理によって消失せず、組織中に残存する傾向を示した。Co-Mo-X系においても同様の傾向が見られた。

本研究では e/a およびメンデレーエフ数に基づいて合金系と結晶構造との関係を整理した。 γ' 相は過去の報告と概ね一致した傾向を示したが、全体の傾向に一致しない例も見られたことより、これらは簡便な結晶構造の予測の方法として用いるのが妥当であるものと考えられる。

表1 Co-W-X3系における γ' 相安定性の傾向

元素記号	4A Ti	5A V	3B Al[1]	4B Si
γ' 析出の有無	γ' 析出あり		γ' 析出あり	γ' 析出なし
安定/準安定	安定(Co-Ti2元系で安定)		準安定(安定に近い)	
γ' 析出が確認された最高温度	1100°C		1000°C	
長時間時効による組織変化(時効前の冷間圧延なし)	安定に析出		安定に析出	
	Zr	Nb	Ga	Ge
		γ' 析出あり	γ' 析出あり	γ' 析出あり
		準安定	安定	安定
		800°C	900°C	900°C(DSCでは1000°C)
		ラメラ組織の成長とともに γ' 相消失	安定に析出	安定に析出
	Hf	Ta	In	Sn
		γ' 析出あり		γ' 析出なし
		準安定		
		800°C		
		ラメラ組織の成長とともに γ' 相消失		

[1] J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Science 312 (2006) 90-91.

8. 結言

- Co-Ta2 元系および Co-W-Ga・Co-W-Ge・Co-W-Ti3 元系、Co-Mo-Al・Co-Mo-Ti3 元系、Co-Nb-Ta・Co-Mo-Ta・Co-W-Ta3 元系における相平衡を調査し、実験的に状態図を決定した。
- 相平衡に関する実験データを基に、Co-Ta2 元系、Co-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta3 元系の熱力学的解析を行った。
- Co-W-Ga および Co-W-Ge3 元系でそれぞれ 800°C および 900°C において安定 γ' 相が現れることを確認した。Co-W、Co-Ga、Co-Ge2 元系において γ' 相は析出しないことから、Co-W-Ga、Co-W-Ge3 元系における γ' 相の析出は各 2 元系で現れない γ' 相が安定化され、析出したことを意味する。また、同じく Co-W 基である Co-W-Ti、Co-W-Nb、Co-W-Si、Co-W-Sn 各 3 元系についても γ' 相析出の有無を調査し、Co-W-Ti、Co-W-Nb 各 3 元系において準安定 γ' 相の存在を確認した。
- Co-Mo-(Al,Ga,Ge)3 元系について γ' 相の探索を行い、Co-Mo、Co-Al、Co-Ga、Co-Ge 各 2 元系で現れない γ' 相の析出を確認した。しかしながら、時効による組織変化からこれらの合金系に現れる γ' 相はいずれも準安定であることが確認された。
- Co-(Mo,Nb,W)-Ta3 元系について γ' 相の探索を行い、Co-Mo-Ta、Co-W-Ta 両 3 元系で γ' 相の析出を確認した。時効による組織変化から、これらの合金系における γ' 相はいずれも準安定であり、粒界上に析出するラメラ組織の成長とともに γ' 相が消失することを確認した。
- Co-W-X および Co-Mo-X3 元系について、 γ' 相析出の有無、相安定性、組織変化などの結果を整理した。その結果、VA族元素を第3元素とした合金系では粒界近傍で生成したラメラ組織の成長に伴い γ' 相が消失するのに対し、IIIB・IVB族元素を第3元素とした合金系では γ' 相は準安定の場合でも組織中に残存する傾向を示し、数週間程度の長時間時効後も残存することが判明した。

論文審査結果の要旨

Co 基耐熱合金は、固溶強化および炭化物による析出強化を主な強化機構として使用されている。近年、Co-W-Al 合金において高温強度特性の改善に有効な $L1_2$ 相 (γ' 相) の $Co_3(W,Al)$ の存在が報告されており、他の Co 基 3 元系についても γ' 析出を示す可能性があることから、これらの合金系の相平衡および γ' 相安定性に関する調査が重要である。本論文は Co-W 基、Co-Mo 基、Co-Ta 基各 3 元系における相平衡および γ' 相の相安定性についてまとめたものであり、全編 8 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、本論文の背景と目的を述べている。

第 2 章では Co-Ta₂ 元系および Co-W 基の Co-W-Ga、Co-W-Ge、Co-W-Ti 各 3 元系、Co-Mo 基の Co-Mo-Al、Co-Mo-Ti 各 3 元系、および Co-Ta 基の Co-Nb-Ta、Co-Mo-Ta、Co-W-Ta 各 3 元系における相平衡を調査し、実験的に状態図を決定している。その結果、Co-W-Ga、Co-W-Ge₃ 元系では安定な γ' 相の存在を確認しており、 $Co_3(W,Al)$ の γ' 相と同様な $Co_3(W,Ga)$ 及び $Co_3(W,Ge)$ で示される 3 元化合物であることを明らかにしている。

第 3 章では相平衡に関する実験データを基に、CALPHAD 法によって Co-Ta₂ 元系、Co-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta 各 3 元系の熱力学的解析を行っている。この結果、Co-Ta₂ 元系は全組成域で、Co-W-Ti、Co-W-Ta、Co-Mo-Ta₃ 元系は Co 側の組成域で実験データを良く反映できる熱力学パラメータを得ている。

第 4 章では第 2 章で存在を確認した Co-W-Ga および Co-W-Ge 各 3 元系の γ' 相について時効に伴う組織変化の観察や γ' 相消失温度の決定等を行っており、より詳細に安定性を調査している。また、同じく Co-W 基である Co-W-Ti、Co-W-Nb、Co-W-Si、Co-W-Sn 各 3 元系についても γ' 相析出の有無を調査し、Co-W-Ti、Co-W-Nb 各 3 元系において準安定 γ' 相の存在を確認している。特に Co-W-Ti 系では安定 γ' 相に加えて、Co-W 側の組成域で準安定 γ' 相が析出することを明らかにしている。

第 5 章では Co-Mo-Nb、Co-Mo-Al、Co-Mo-Ga、Co-Mo-Ge 各 3 元系について γ' 相析出の有無を調査し、各合金系で γ' 相の析出を確認している。しかしながら、これらの合金系に出現する γ' 相はいずれも準安定であり、Co-Mo-(Al,Ga,Ge)₃ 元系における γ' 相の析出温度は Co-W-(Al,Ga,Ge)₃ 元系におけるそれより低くなる傾向があることを示している。

第 6 章では Co-Mo-Ta、Co-Nb-Ta、Co-W-Ta 各 3 元系について γ' 相析出の有無を調査し、Co-Mo-Ta、Co-W-Ta 両 3 元系で γ' 相の析出を確認している。また、これらの合金系における γ' 相はいずれも準安定であり、粒界上に析出するラメラ組織の成長とともに γ' 相が消失することを確認している。

第 7 章では Co-W-X および Co-Mo-X₃ 元系について、 γ' 相析出の有無、消失温度、組織変化などの結果を整理しており、VA 族元素を第 3 元素とした合金系では粒界近傍で生成したラメラ組織の成長に伴い γ' 相が消失するのに対し、IIIB・IVB 族元素を第 3 元素とした合金系では γ' 相は準安定の場合でも組織中に残存する傾向を示す知見を得ている。

第 8 章は結言である。

以上、本論文では Co-W 基、Co-Mo 基、Co-Ta 基 3 元系の相平衡と $L1_2$ 構造の γ' 相の相安定性について系統的に調査しており、Co 基合金の組織制御を行う上で重要な知見を得ている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。