

11章 Webにリンク解説

p. 214 コバルト合金の開発の歴史

授業に入る前に、以下に記載のコバルト合金の開発経緯を読んで、実用レベルのコバルト合金特性を知ること、予備知識を得られたい。

Elwood Haynes(現 Haynes International Inc.の創業者)は錆びない刃物を開発するため、1887年からCo-Cr系合金に着眼して研究を開始し、1900年の初頭にCo-CrおよびCo-Cr-Wがパテント化され、現在のコバルト基超合金(Co-base superalloys)へと繋がっていく。このことは、刃物、機械工具、耐摩耗被覆等の産業用合金として利用されたステライト合金の開発に物語られている。さらに1930年代にCo-Cr-Mo 鋳造合金のバイタリウムが歯科材料として開発された。超耐熱合金発達に深いかかわりを持つジェットエンジンは1940年頃に開発され、同年代にはHS-21合金として発展しターボチャージャーやガスタービン材料として使用された。同時期、Co-Ni-Cr系の鍛造合金S-816は、初期の航空機用ガスタービンの動・静翼材料として使用された。なお1943年に開発されたCo-Ni-Cr-W系の鋳造合金X-40は炭化物析出強化型として特に有名であり、現在でもガスタービンの静翼として一部に使用され、さらなる発展も期待が持てる。耐熱合金としては、ニッケル基超合金が合金性能上首位であり、NASAのコバルトを戦略金属としたプログラム [W1](#)が有るのも関わらず、コバルト合金はガスタービン産業でニッケル合金に次ぐ使用量であり、第2ポジションを保っている。コバルト合金はその特長上、ガスタービンの燃焼器や静翼などの比較的低負荷の条件下で耐酸化性や耐高温腐食特性が要求される部品に適用されている。

[W1](#))J.R.Stephens et al., NASA Technical Memorandum 83006, NASA Lewis Flight Center, Cleveland, OH. October, 1982.

p. 222 d 電子合金設計理論による相安定性評価

ここで、使用簡便性が特長である d 電子合金設計理論による相安定性評価を例にとり解説する。分子軌道計算の中でも第 1 原理 (first-principles, 実験データや経験パラメータを使用しない理論計算法) に近い電子状態計算法である DV-X α クラスタ法 W2) を使用して、合金元素の周りの局所的な電子状態をシミュレートしている。例えばニッケル基超合金の場合、Ni₃Al 相の結晶構造に準じ同相中に合金元素 M を想定することで、MNi₁₂Al₆ 組成の原子集合体モデルを提案した。本クラスタモデルを用いて、電子状態密度、合金元素 M の d 軌道エネルギー準位 (Md), M とニッケル間の共有結合を示す結合次数 (Bo) を求めた。Md (合金の場合は各合金元素の組成平均とする) を用いて相安定性を評価した。Co-Ni-Cr および Co-Ni-Mo より成る 3 元系の 1477 および 1473K でのこれまでに報告した等温状態図を図 W11-1 に示す。Co-Ni-Cr 状態図では Md 値が 0.925 を示す等 Md 線が、単相 (γ) と複相 ($\gamma + \sigma$) の境界線に良く一致している。ここで σ 相は TCP (Topologically Close Packed) 相と呼ばれる脆化相である。なお、同図には Pauling によって報告された電子空孔濃度の組成平均値である平均 Nv 線 W3) も併せて示す。等 Md 線の方が相境界を正確に表している。また単位胞中に存在する最近接原子の個数である配位数が 12 の場合の金属半径の組成平均値をとった平均 R 線も示す。コバルト、ニッケル、クロムの 3 元素の金属半径はほぼ等しいので相境界はこれらの平均 R 線と平行になる。Co-Ni-Mo より成る系では δ および μ 相が生成する場合である。 δ 相については 0.925 の等 Md 線が、 μ 相については 0.900 の等 Md 線が相境界を正確に表現している。図 W11-2 は各種コバルト合金の単相 (γ) と複相 (γ と μ の二相) 間の相境界を示す Md 線の温度変化 W4) である。このことは、等 Md 線で単相と脆化相よりなる複相の相境界を明確に示す事が出来る。さらに Md は温度低下と共に減少し、相境界の温度変化を正確に表現できる。

図 W11-3 は多元系 Co 基合金 6 種の Md 値を求め、長時間加熱後でさえ相安定性の良好な合金を○印で、長時間加熱後に σ や μ 相などが析出する相安定性の悪い合金を●印でプロットした。Co-Ni-Cr および Co-Ni-Mo より成る 3 元系における単相と複相 (母相 + 脆化相) の相境界を示す等 Md 値が 0.900 と同図における臨界 Md 値がほぼ一致する。つまり均一固溶体を呈する相安定性の良好なもの、脆い金属間化合物相の析出したものが、臨界 Md 値によって区別することができるといえる。コバルト母相の固溶強化を考えた時、最大固溶限まで合金元素を添加する必要があり d 電子合金設計理論が役立つ。還元すれば、本臨界 Md 値を目標にコバルト基超合金の合金元素種の選択と添加量の選定が可能となる。DV-X α クラスタ法を用いて算出した電子パラメータを用い、合金の相

安定性を評価することで、電子パラメータと機械的特性の相関も検討し、ニッケル、チタン、アルミニウム、マグネシウム、鉄等を基とする高性能金属開発が行われてきた事 **W5-W10** は、合金設計の成功例でもある。

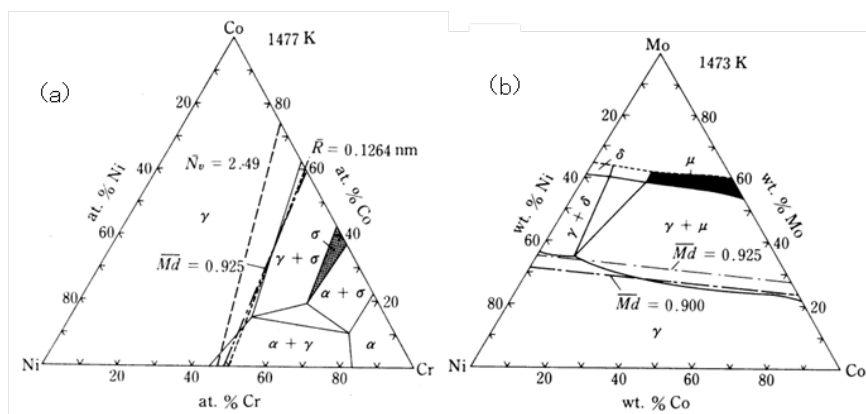


図 W11-1 (a)Co-Ni-Cr, (b)Co-Ni-Mo 合金状態図における γ 相境界と等 Md 線の関係 **W4**

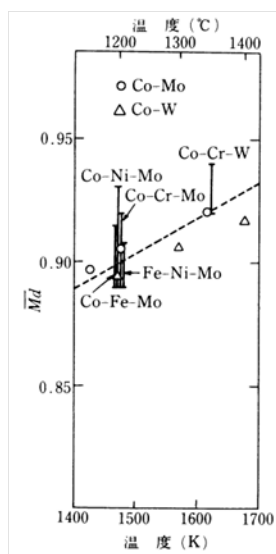


図 W11-2 各種合金の γ と $\gamma + \mu$ 相境界を示す Md 線の温度変化 **W4**

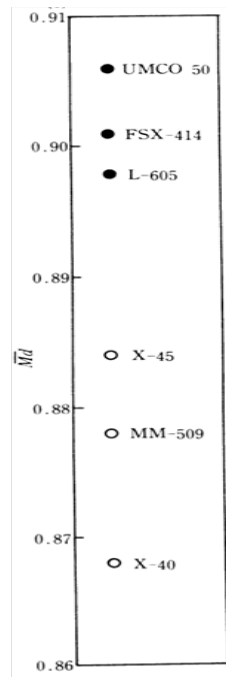


図 W11-3 Md 値による Co 基合金の脆化相生成予測 W4)

W2) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn, 56(1978)875

W3) L. Pauling: Phys. Rev. 54(1938)899.

W4) 湯川夏夫, 「新材料開発と材料設計学」, 三島良績, 岩田修一編, ソフトサイエンス社(1985), pp.79-103.

W5) K. Matsugi, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa: Mater. Sci. Eng. A172(1993)101-110.

W6) M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone and H. Adachi: Proc. 6th World Conf. on Titanium, (1988) pp.1601-1606.

W7) M. Morinaga, Y. Murata and H. Ezaki: Proc. Int. Symp. 'Material Chemistry in Nuclear Environment, (Tsukuba, March 1992), pp.241-252.

W8) R. Ninomiya, H. Yukawa and M. Morinaga: J. Japan Institute of Light Metals, 44(1994)171-177.

W9) K. Matsugi, H. Mamiya, Y. B. Choi, G. Sasaki, O. Yanagisawa and H. Kuramoto, Int J Cast Metals Research, 21 (2008) 156-161.

W10) K. Matsugi, T. Endo, Y-B. Choi and G. Sasaki : J. Japan Inst. Metals 12 (2008)935-941.