

## 論説



## Paper

# $\gamma'$ 形成元素量を変動させた $\gamma'$ 析出強化型 Co-W-Al 合金の特性

大崎元嗣<sup>\*1</sup>, 植田茂紀<sup>\*1</sup>, 清水哲也<sup>\*1</sup>, 大森俊洋<sup>\*2</sup>, 石田清仁<sup>\*2</sup>

## Properties of $\gamma'$ Strengthening Co-W-Al Alloys with Various Amounts of $\gamma'$ Phase Forming Elements

Mototsugu Osaki, Shigeki Ueta, Tetsuya Shimizu, Toshihiro Omori, and Kiyohito Ishida

### Synopsis

Co-base superalloy has been generally strengthened through solid solution hardening and/or carbide precipitation hardening because dominant  $L1_2$ - $\gamma'$  phase has not been found as like  $L1_2$ - $Ni_3Al$ , which has been major strengthening phase for Ni-base superalloy. However, recently,  $\gamma'$ - $Co_3(W,Al)$  was found in Co-W-Al ternary alloy. Thereby new  $\gamma'$  strengthening Co-base superalloy is expected.

In this work, properties of four kinds of  $\gamma'$  strengthening Co-W-Al alloys with the amount of  $\gamma'$  phase from 20 % to 50 % on calculation were investigated and the following results were obtained.

(1) High temperature ductility was decreased and flow stress was increased with increasing  $\gamma'$  phase forming elements which were W, Al and Ta. Excessive additions of  $\gamma'$  phase forming elements degraded the high temperature ductility drastically due to the precipitation of  $\mu$  phase.

(2)  $\gamma'$  solvus temperature and nose temperature of peak aging hardness shifted to higher temperature by increasing  $\gamma'$  phase forming elements. The alloy with 40 %  $\gamma'$  phase showed adequate hot workability possessed 360 HV as peak aging hardness around 1073 K.

(3) The oxidation resistance of alloys with 5 mol% Cr was improved by increasing Al content up to 9 mol%. However it is insufficient in order to form the homogeneous protective scale layer of  $Al_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  at 1273 K.

## 1. 緒 言

近年、二酸化炭素排出削減をはじめとする環境意識の高まりなどから、内燃機関に対しては熱効率の向上が積極的に図られている。例えば、ガスタービンにおけるタービン入口温度は上昇傾向を辿っており、航空機用では 1873 K 以上、発電用ガスタービンでは 1773 K に達する機種の開発がすすめられている。このような高温環境下では Co 基や Ni 基といった超合金が広く使用されている。特に Ni 基超合金では  $Ni_3Al$  に代表される  $L1_2$  構造を有する  $\gamma'$  相が高温で析出し、高温域で特に高い強度を発揮することから、多くの合金が開発され実用化されてきた。これに対し従来の Co 基超合金は、優れた溶接性、耐高温腐食性を有するという利点を生かした用途展開が

行われているものの、強化機構としては固溶強化型あるいは炭化物強化型しか実質的に選択肢がなく、高温強度の面では Ni 基超合金に対し劣っているのが現状である。

近年、石田らにより Co-W-Al 3 元系において、Fig.1 に示すように 1173 K 付近で  $L1_2$  構造を有する  $\gamma'$ - $Co_3(W,Al)$  が安定に存在することが発見され、従来の Ni 基超合金と同様の優れた機械的特性が得られる可能性を見出した<sup>2)~4)</sup>。これにより  $\gamma'$  強化型 Co 基超合金の研究が活発になり、 $Co_3(W,Al)$  多結晶合金における機械特性の温度依存性、また Ta および Re をそれぞれ 2 mol% 添加した 4 元系合金の多結晶、単結晶合金の機械特性などが報告されている<sup>5)~8)</sup>。一般に、高温で高強度が得られる合金は熱間加工が難しく、均質性が良好で信頼性の高い鍛造合金としての適用は困難となる。本研究では  $\gamma'$  強化型 Co 基合金の鍛造合金と

2008 年 6 月 27 日受付

\* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 東北大学大学院 工学研究科, 工博 (Dr., Eng., Graduate School of Engineering, Tohoku University)

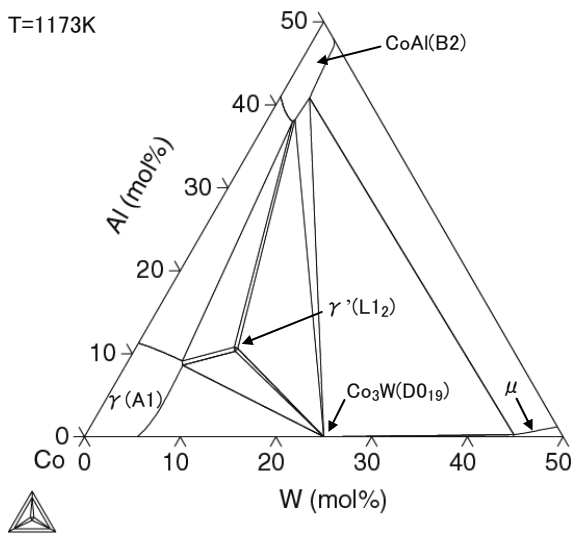


Fig.1. Calculated phase diagram of Co-W-Al ternary system at 1173 K.

しての適用可能性の指針を得ることを主目的とし、 $\gamma'$  相量を変化させた合金を設計し、熱間加工性、時効特性、耐酸化性について調査を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

供試材の化学組成を Table 1 に示す。石田らが実験的に明らかにした各合金成分の  $\gamma / \gamma'$  の分配係数に基づき Al および W, Ta 量を変動させることにより、合金中の  $\gamma'$  体積率を 20 ~ 50 % まで 10 % ずつ変化させ、熱間加工性などに及ぼす  $\gamma'$  相量の影響を調査した。なお、すべての合金について  $\gamma'$  相の安定化のため Ni を 20 mol% 添加するとともに、鍛造合金としては耐酸化性を求められる用途が少なからずあることから、耐酸化性を向上させる元素である Cr を、 $\gamma'$  相の安定性も考慮し 5 mol% 添加した。

### 2. 2 試験方法

各供試材は大気溶解にて下部径 125 mm、上部径 150 mm、高さ 380 mm の 50 kg インゴットを溶製し、1473 K で 57.6 ks の均質化熱処理(ソーキング)を施した。その後、

インゴットのボトム側を一部切出し、全長 55 mm、平行部  $\phi$  6 mm の試験片に加工して、高温高速引張試験(グリーンブル試験)により熱間加工性を評価した。試験は、Fig.2 に示すように昇温 100 s、保持 60 s 後加熱温度保持状態でクロスヘッドスピード 50.8 mm/s の条件で実施し、各温度における絞りおよび変形抵抗を測定した。なお、一部の合金については鑄造まま材でも試験を行い、ソーキング材と比較した。

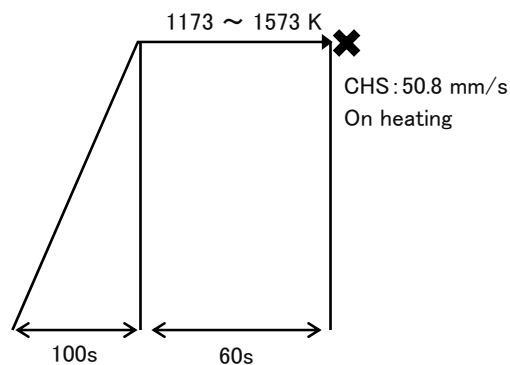


Fig.2. Conditions of high speed tensile test.

インゴットの残部は熱間鍛造により  $\phi$  16 mm の丸棒に加工後、1473 K で 3.6 ks 水冷の条件で固溶化熱処理(ST)し、続いて 823 ~ 1323 K で 28.8 ~ 172.8 ks の時効処理を行った。時効材はビッカース硬さ試験と電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)にて  $\gamma'$  相の組織観察を実施した。また、固溶化熱処理材と時効材について、バルク材を用い X 線回折(XRD, Co 管球)を実施し、析出物の同定を行った。

A1 および A2, A3 については耐酸化性の評価も行った。固溶化および時効処理した鍛造材から、幅 13 mm × 厚さ 3 mm × 長さ 25 mm、表面 # 320 で乾式研磨した短冊状試験片を用い、大気中、1273 K で 720 ks の条件で連続酸化試験を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 鑄造組織

A3, A4 の鑄造まま材および 1473 K, 57.6 ks のソーキ

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys.

Alloy		Ni	W	Al	Ta	Cr	Co	$\gamma'$ (%)
A1	mol%	19.9	3.2	4.8	0.6	5.0	Bal	20
	mass%	18.9	9.6	2.1	1.7	4.2		
A2	mol%	19.9	4.8	7.0	0.9	5.0	Bal	30
	mass%	18.5	13.8	3.0	2.6	4.1		
A3	mol%	19.9	6.4	9.1	1.2	5.0	Bal	40
	mass%	18.0	18.0	3.8	3.3	4.0		
A4	mol%	19.8	8.2	11.4	1.5	4.9	Bal	50
	mass%	17.4	22.5	4.6	4.0	3.8		

ング材のミクロ組織を Fig.3 に示す。いずれの合金においても鑄造まま材は組織にエッチングによる濃淡が確認でき、ソーキングによりこれらの濃淡は緩和される。それに対し A4 では濃淡だけでなくソーキング後に芯状化合物の粒内析出が認められる。Fig.4 に A3 および A4 の EPMA による面分析結果を示す。濃色部は特に  $\gamma'$  形成元素である W, Al, Ta の偏りが著しく、鑄造時における凝固偏析が大きい。ソーキングを施すとこれらの凝固偏析は緩和され A3 では炭化物と推定される Ta の濃化部を除き均質性の高い組織が得られる。A1, A2 についても同様にソーキング処理後は均質性の高い組織が得られた。A4 で確認された析出物について SEM を用いて反射電子像の観察および EDX で定性分析した結果を Fig.5 に示す。析出物は主として Co と W から構成され、その比率は 7:6 となっている。三浦らが 1473 K, 86.4 ks の熱処理をおこなった Co-10Al-13W: mol% 合金にて  $\text{Co}_7\text{W}_6$  から構成される  $\mu$  相を確認していることから、A4 で確認された析出物も  $\mu$  相と考えられる。

### 3. 2 熱間加工性

ソーキング材について行ったグリーブル試験の各温度における絞り値と変形抵抗を Fig.6 に示す。A1 から A4 と  $\gamma'$  形成元素量が多くなるに従い、全体的に絞りは低下し、変形抵抗は上昇する傾向にある。Fig.6 には、 $\gamma'$  析出強化型高強度 Ni 合金で、代表的な難加工鍛造材のひとつである Udimet520 の結果も併記しているが、40 % の  $\gamma'$  量を狙って設計した A3 までは、Udimet520 同等以上の熱間加工性を有しており、本試験から判断する限り鍛造加工が可能と判断する。一方、50 % の  $\gamma'$  量を狙った A4 は極端に絞り値が低くなっており、鍛造合金としての適用は困難である。変形抵抗に関しては、いずれの合金も 1273 K 以下では Udimet520 に比較し低いものの、高

温部で急激に低下する Udimet520 に対し、A1 から A4 はいずれも変形抵抗の減少は緩やかであり 1373 K 以上では Udimet520 を上回る。Fig.7 には示差走査熱量計 (DSC) による各合金の  $\gamma'$  固溶温度と融点の測定結果を示す。A1 は明確な  $\gamma'$  固溶温度が認められなかったものの、A2 から A4 と  $\gamma'$  量が多くなるに従い  $\gamma'$  固溶温度は上昇しており、A2 では 1200 K, A3 では 1300 K, A4 では 1350 K 程度まで上昇する。グリーブル試験の変形抵抗や絞りの値も各合金の  $\gamma'$  固溶温度近辺で大きく変化しており、Co 合金も Ni 合金と同様に  $\gamma'$  相が強度や熱間加工性に影響を及ぼしていることを確認した。

A4 は他の開発合金に比較し、 $\gamma'$  量が多くなったことを考慮しても熱間加工性の低下が著しい。A3 および A4 について鑄造まま材とソーキング材における絞り値の結果を Fig.8 に示す。A3 ではソーキングにより熱間加工性は良化するものの、A4 ではソーキングを施すことにより逆に絞り値が低下している。ミクロ組織観察結果と対比すると、A3 ではソーキングにより組織の均質化が図られているものの、A4 では  $\mu$  相の析出を確認している。すなわち、A4 のソーキング材で熱間加工性が著しく低下したのは TCP 相 (Topologically Close-Packed phases) の一種である  $\mu$  相が析出したためと考えられ、本合金系を鍛造合金として適用する場合には  $\mu$  相が析出しないように成分設計をする必要がある。

### 3. 3 時効硬化特性

前項のように  $\gamma'$  量の狙いが 40 % 以下の A1 から A3 は鍛造合金として必要な熱間加工性を有することを確認した。次にこれらの材料について高温材料としての基礎特性である時効特性の調査を行った。Fig.9 に、固溶化熱処理材と、各温度にて 28.8 ~ 172.8 ks の熱処理を施した時効材のビッカース硬さの等高線図を示す。ここで、縦

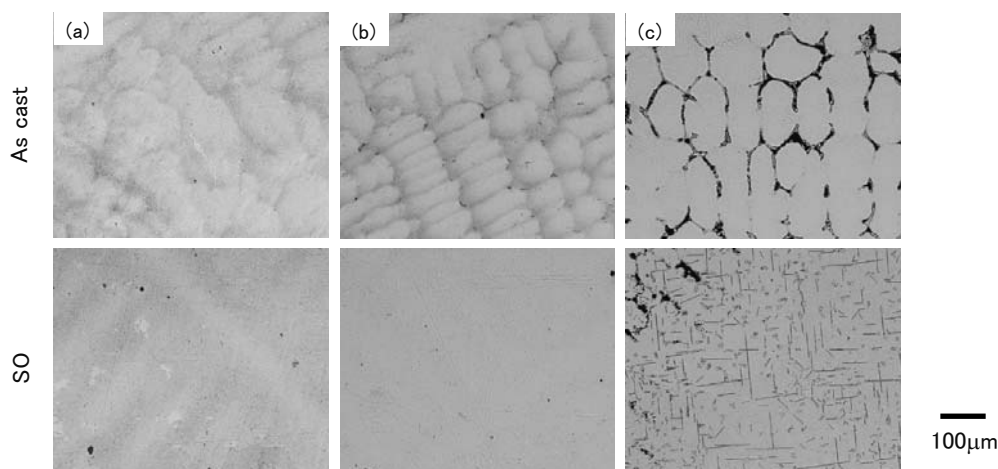


Fig.3. Cross sectional microstructure of (a)A2, (b)A3 and (c)A4 alloy as cast and after heat treatment at 1473 K for 57.6 ks.



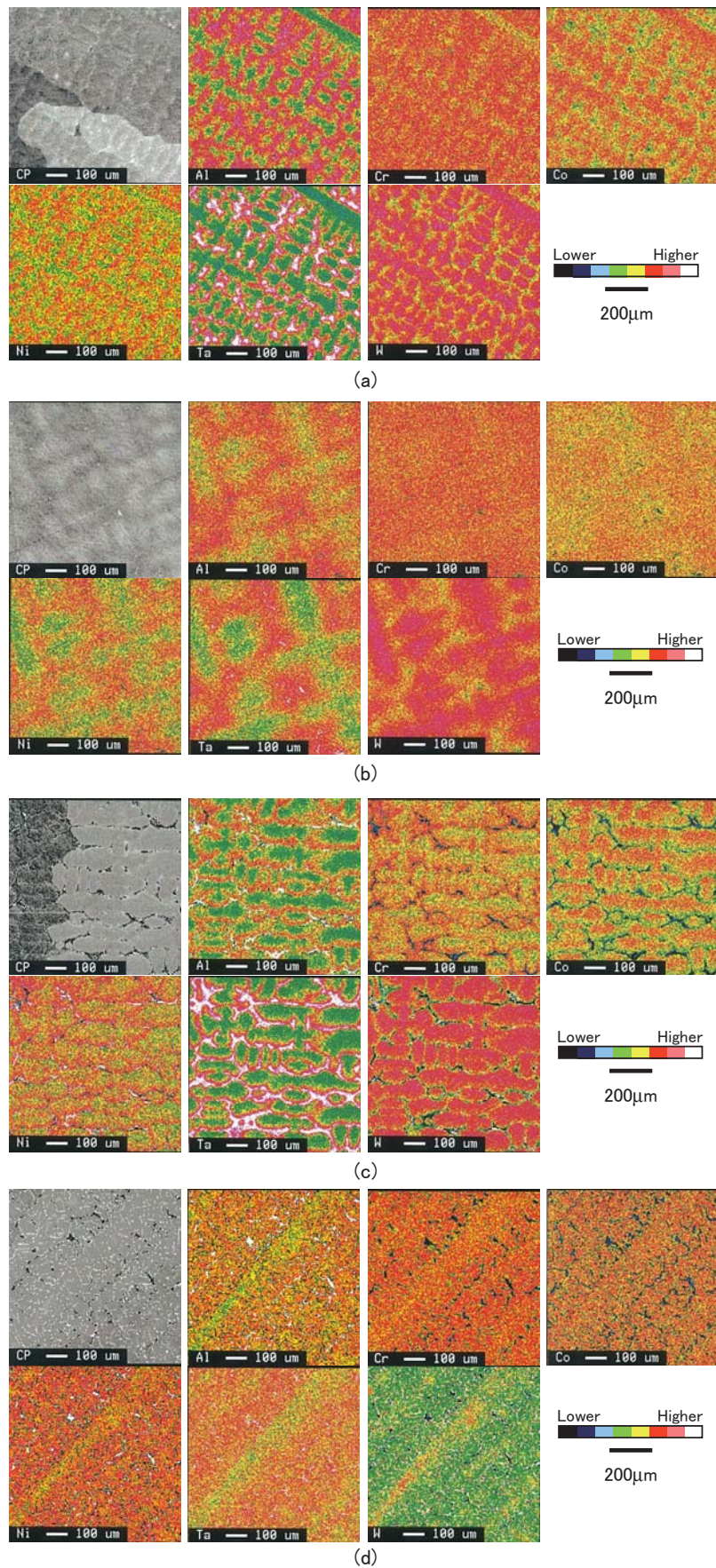


Fig.4. Cross sectional EPMA of (a)A3(as cast), (b)A3(SO), (c)A4(as cast) and (d)A4(SO).

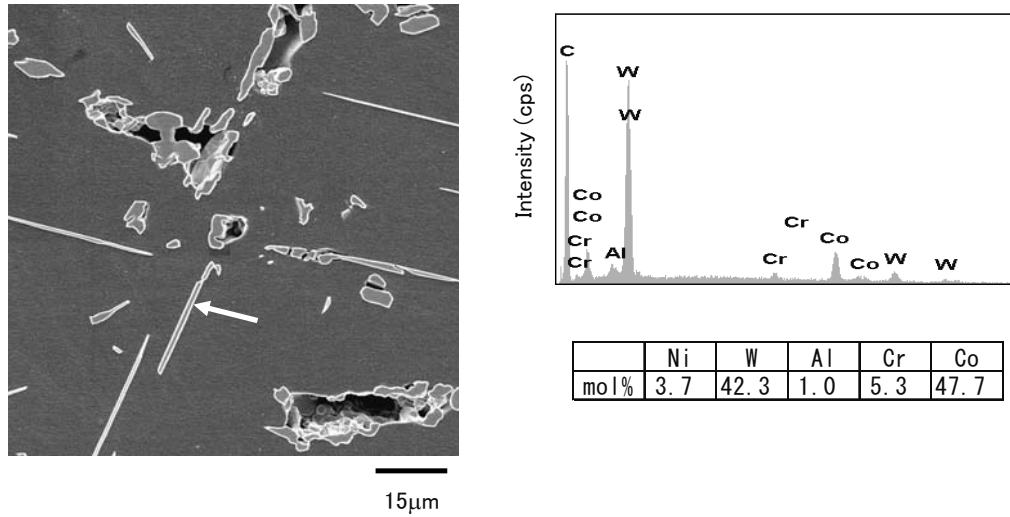


Fig.5. BEI and EDX chart of A4 after heat treatment at 1473K for 57.6ks.

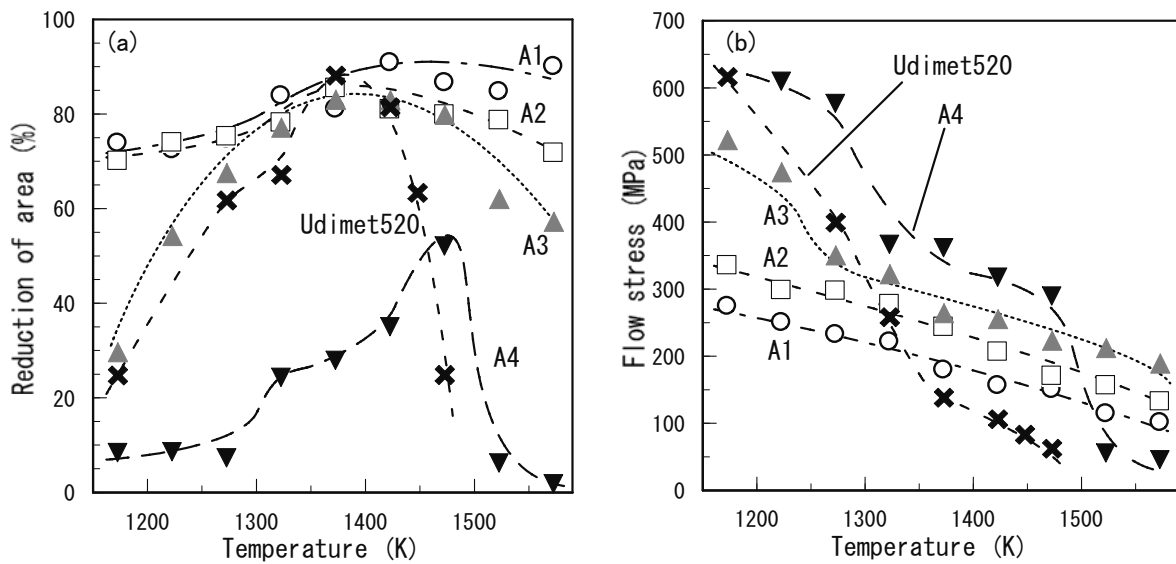


Fig.6. (a)Reduction of area and (b)deformation resistance on high speed tensile test of experimental alloys.

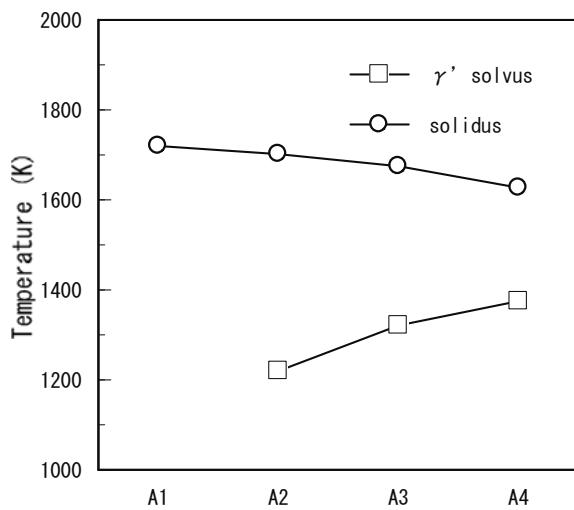


Fig.7. DSC heating curves of experimental alloys.

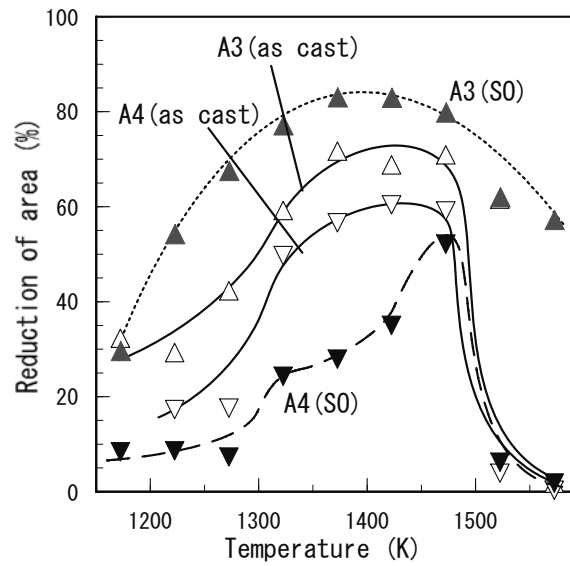


Fig.8. Reduction of area on high speed tensile test of A3 and A4.

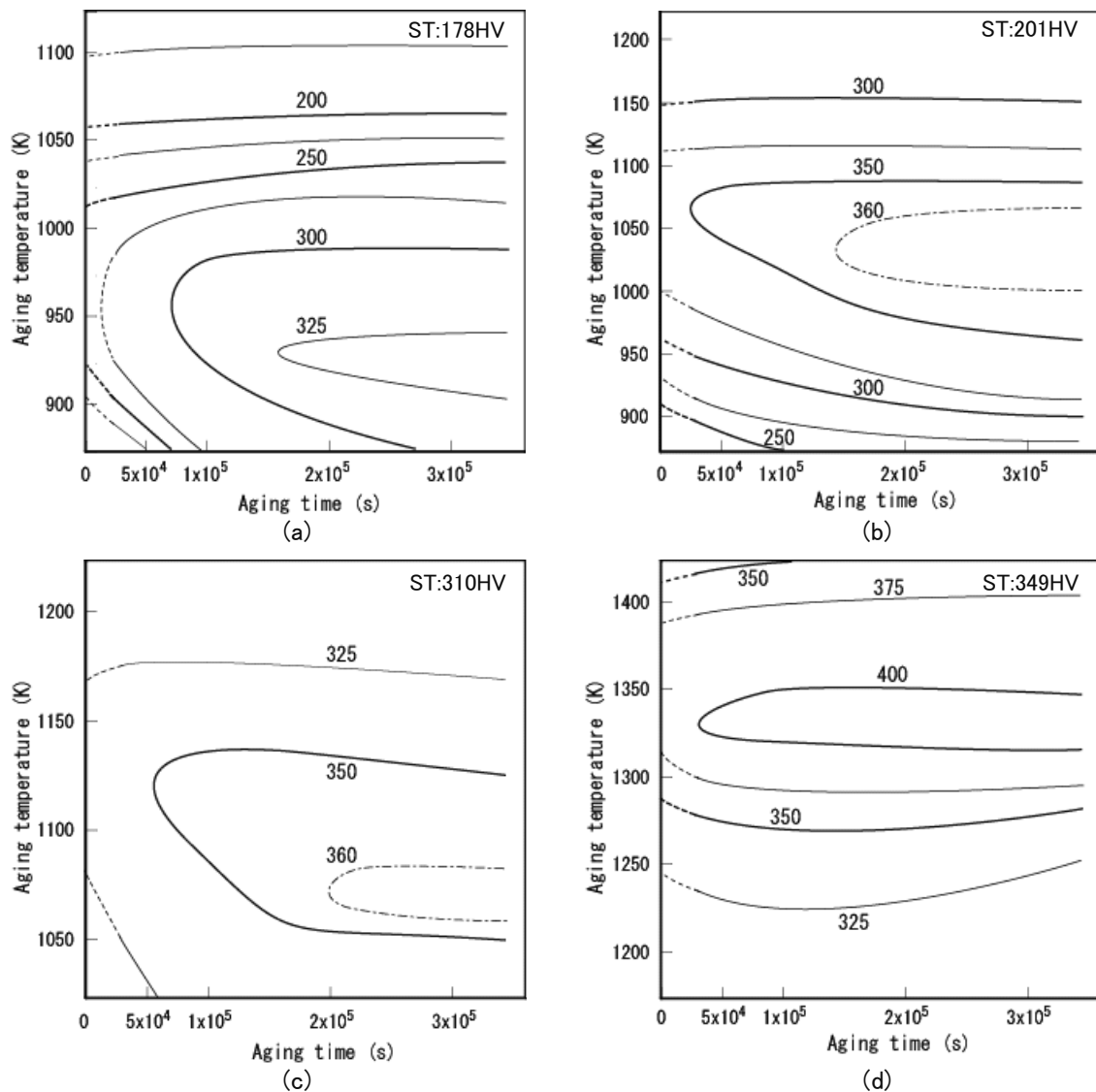


Fig.9. Age hardening behavior of (a)A1, (b)A2, (c)A3 and (d)A4.

の温度軸は各供試材の時効硬化挙動が大きく異なるため、それぞれの時効挙動が明確になるように異なる温度幅を設定している。固溶化熱処理材の硬さは、A1, A2が178, 201 HVと比較的低いものの、A3, A4では310, 349 HVと比較的高い。また時効硬さは、 $\gamma'$ 形成元素量が多くなるにつれ最大硬さが高くなるとともに、硬さのノーズが高温側にシフトする。 $\gamma'$ 量を20%に設定したA1では925 K付近で時効硬さのノーズが確認でき330 HV程度の最大硬さを示す。A2およびA3, A4になるに従い、最大硬さは高くなり、熱間加工性が比較的良好であったA3では1073 K近辺で360 HVの硬さが得られる。また、 $\mu$ 相が析出するA4では約1350 Kという非常に高い温度でノーズが確認でき約400 HVという硬さが確保できる。

A1およびA2, A3合金について、1473 Kの固溶化熱処理材と、それぞれの合金でピーク硬さが得られた923 K,

1023 K, 1073 Kの各温度で86.4 ks時効した材料のXRDによる相の同定結果をFig.10に示す。固溶化熱処理後では母相である $\gamma$ -Co相のピークが認められるほか、A3では $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(W,Al)のピークも確認できる。時効処理材では、A2, A3に $\gamma'$ 相の明瞭なピークが確認できる。Fig.11には、10%シュウ酸溶液にて電解腐食を行った、時効材のFE-SEMによる $\gamma'$ 相の組織観察の結果を示す。A2, A3では形態の違いはあるものの $\gamma'$ 相が均一に分散析出しているのが確認できる。

以上のことから、A2, A3で時効により硬さが上昇したのは、 $\gamma'$ 相が析出したことによるものであり、またA3は固溶化熱処理材の硬さが高かったのは、固溶化熱処理材の状態では、既に $\gamma'$ 相が存在していたためと考えられる。なおA1は、XRDとFE-SEMの結果からはA2, A3のような $\gamma'$ 相が明確には確認できなかったものの、各温



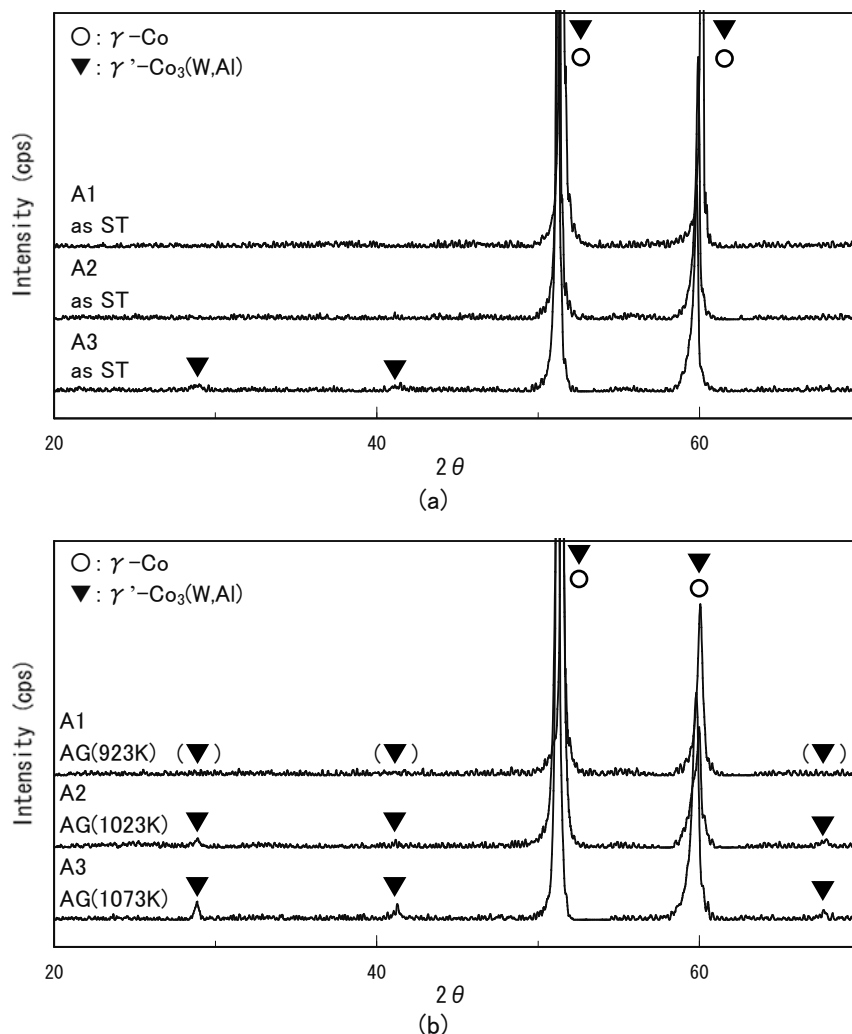


Fig.10. X ray diffraction chart of (a)ST and (b)aging alloy of A1, A2 and A3.

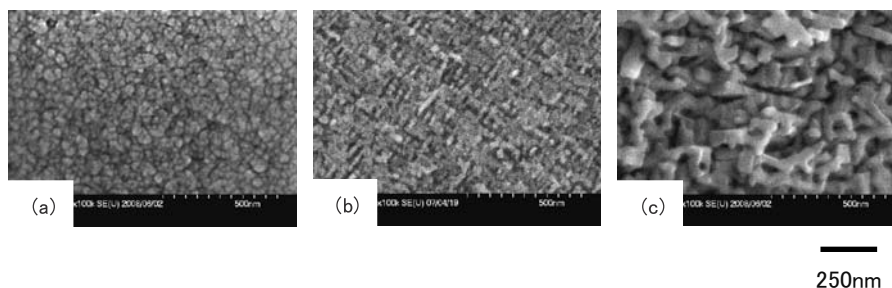


Fig.11. SEM image of (a)A1, (b)A2 and (c)A3 after aging for 172.8 ks at 923 K, 1023 K and 1073 K, respectively.

度条件における時効硬さの結果では、明瞭に硬さのノーズが得られていることから、量は多くないものの微細な  $\gamma'$  相が組織中に析出しているものと考えられる。

### 3. 4 耐酸化性におよぼす合金元素の影響

耐熱合金は実用上、使用環境で十分な耐酸化性を有することが求められことから、今回の実験合金についても耐酸化性の調査を実施した。試験条件は、1273 K の大気雰囲気、720 ks の連続酸化環境とし、酸化増量および酸

化減量により評価した。ここで酸化減量は、ナイロンブラシでスケールを落とした試験片の重量を用い、試験前の試験片重量との差から算出した。Fig.12 に A1 から A3 の 3 合金の酸化増量、酸化減量を示す。A1 から A3 の順に酸化スケール生成量を表す酸化増量、酸化スケールの耐剥離性を示す酸化減量が共に減少傾向を示し、酸化特性の改善が認められる。これらはおもに Al 添加量を 4.8 ~ 9.1 mol% に変化させた影響と考えられるが、最も良好

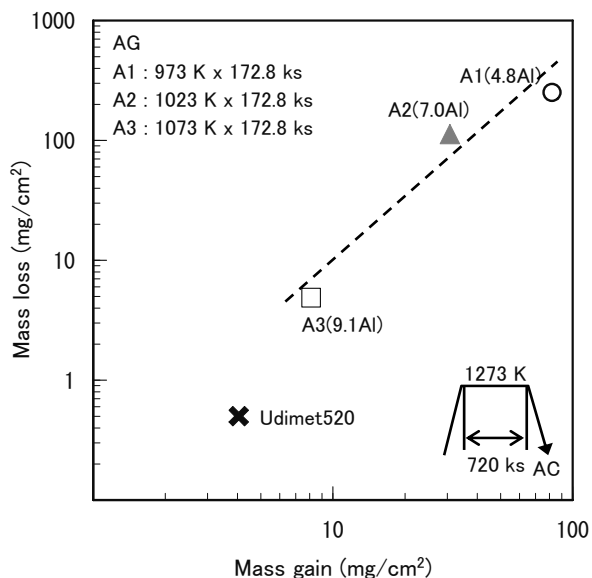


Fig.12. Mass change of specimens after continuous oxidation test at 1273 K.

であった A3 でも比較材として表示した Udimet520 には及ばない。

A2 および A3 の酸化試験後の試験片断面 EPMA 分析結果を Fig.13 に示す。どちらも表層付近に Al, Cr, W, Ni から構成される酸化物層が確認できる。また, A3 ではさらに表層に Co, Ni で形成される酸化物層も確認できる。この酸化物層は剥離層として試験片表面から剥離する酸化物であり, 耐剥離性が向上した A3 では比較的多く試験片表面に残存していた。

耐酸化性の良好な合金では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  といった酸化物が緻密なスケール層を形成することによって酸素の内方拡散を抑制し母材の酸化の進行を抑制する。本研究で設計した供試材は, 5 mol% の Cr と  $\gamma$  量に応じた Al が添加されているものの, 1273 K で緻密なスケール層を形成するのに十分な量ではなく, 耐酸化性が確保できなかったものと考えられる。耐熱合金の使用環境は千差万別であり, 環境に応じた成分の適正化が必要である。

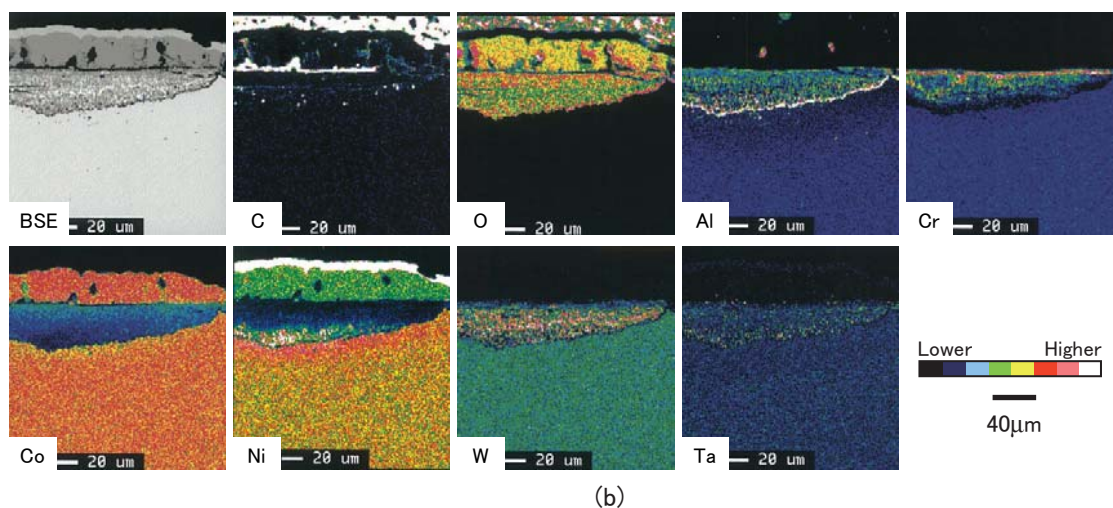
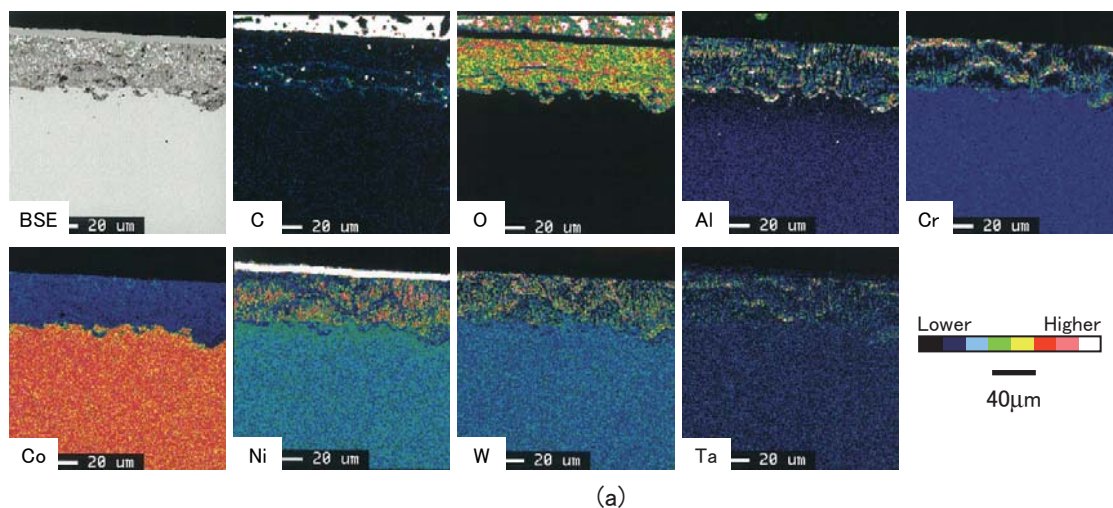


Fig.13. Cross sectional EPMA analysis of (a)A2 and (b)A3 alloy after continuous oxidation test at 1273 K.



## 4. 結 論

$\gamma'$  強化型 Co 基耐熱合金について分配係数に基づき 20 ~ 50 % の範囲で  $\gamma'$  量を変化させた 4 合金の熱間加工性、時効特性、耐酸化性を調査し、以下の結論を得た。

- (1)  $\gamma'$  強化型 Co 基耐熱合金は  $\gamma'$  生成元素である W および Al, Ta の増量により、高温変形能はやや低下するものの高温変形抵抗は上昇し強度特性は向上する。今回設計した合金では 40 % 以下の  $\gamma'$  量となる合金で代表的な Ni 基鍛造用耐熱合金 Udimet520 と同等以上の熱間加工性を有していた。一方、 $\gamma'$  生成元素量を増やし TCP 相である  $\mu$  相が生成した場合には、熱間加工性は著しく低下する。
- (2)  $\gamma'$  形成元素量の増加により  $\gamma'$  固溶温度および時効ノーズは高温側へシフトする。熱間加工性が比較的良好であった 40 % の  $\gamma'$  量となる合金では、1073 K 近辺で 360 HV の最大時効硬さを確保する。
- (3) Al 量の増加とともに耐酸化性は改善されるものの、1273 K で緻密な保護皮膜を形成するには十分ではなかった。使用環境に応じ Cr 量を含め適正化が必要である。

注) Udimet は Special Metals Corporation の登録商標である。

### (文 献)

- 1) 飯島活巳, 土井裕之: 日本ガスタービン学会誌, 31 (2003), 2, 11.
- 2) J.Sato, T.Omori, K.Oikawa, I.Onuma and K.Ishida : SCIENCE, 312(2006), 90.
- 3) 佐藤 順, 大森俊洋, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: まてりあ, 46 (2007), 88.
- 4) 佐藤 順, 大森俊洋, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: Material Stage, 7 (2007), 1, 94.
- 5) S.Miura, K.Ohkubo and T.Mohri : Materials Transactions, 48(2007), 9, 2403.
- 6) A.Suzuki, G.C.DeNolf and T.M.Pollock : Scripta Materialia, 56(2007), 385.
- 7) A.Suzuki, G.C.DeNolf and T.M.Pollock : Materials Research Society, Symposium Proceedings, 980(2007), 0980-II08-09.
- 8) A.Suzuki and T.M.Pollock : Acta Materialia, 56(2008), 6, 1288.
- 9) K.Shinagawa, T.Omori, J.Sato, K.Oikawa, I.Onuma, R.Kainuma and K.Ishida : Materials Transactions, 49(2008), 6, 1474.