

技術論文



Technical Paper

γ' 析出強化型 Co-W-Al 合金の高温特性に及ぼす Cr, Ta の影響

大崎 元嗣*¹, 植田 茂紀*¹, 今野 晋也*², 塩田 智紀*³, 林 祐宏*³, 西田 浩明*³,
大森 俊洋*⁴, 石田 清仁*⁴

Influences of Cr and Ta on High Temperature Properties of γ' Strengthened Co-W-Al Alloys

Mototsugu Osaki, Shigeki Ueta, Shinya Imano, Tomoki Shiota, Masahiro Hayashi,
Hiroaki Nishida, Toshihiro Omori, and Kiyohito Ishida

Synopsis

Co-W-Al based superalloys are being investigated all over the world as new alloys which may surpass high temperature strength of Ni-based superalloys, since γ' -Co₃(W,Al) phase was found in a Co-W-Al ternary alloy in 2006. So far, it has been recognized that not only Co-W-Al but also Ni and Cr are necessary to realize the Co based alloys as practical use due to the lack of γ' phase stability and oxidation resistance at high temperature. Additionally amount of γ' phase affects on hot forgeability to apply the alloys to wrought commodities.

In this work, amount of Cr is optimized from view of improving the high temperature properties and effect of Ta addition which might contribute to enhance the strength such as in Ni based superalloys is examined. The following results are obtained.

(1) Cr is an effective element to increase the high temperature tensile strength and improve creep rupture life by precipitation of carbide on the grain boundaries. And also ductility at both of the tensile fracture and the creep rupture is improved.

(2) Addition of Ta makes hardness increase indeed, but tensile and creep rupture strength are not enhanced at all due to obvious deterioration of the ductility by relative weakness of the grain boundary.

2012 年 7 月 5 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 (株)日立製作所 材料研究所, 工博 (Dr., Eng., Hitachi Reserach Laboratory, Hitachi, LTD.)

* 3 (株)本田技術研究所 航空機エンジン R&D センター (Air craft Engine R&D Center, Honda R&D Co., LTD.)

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

1. 緒言

Co-W-Al 合金は2006年に石田ら^{1)~3)}によってCo₃(W,Al)の γ' 相が発見されたことで、高温強度特性でNi基超合金を超える次世代の新合金として可能性を有することから、世界各国で研究が開始されている^{4)~11)}。これまでに、Co-W-Al合金を実用鍛造用合金として商用化するには高温における組織安定性および耐酸化性の改善のためNiやCrの添加が必要であることが分かっている¹²⁾。また、Co₃(W,Al)多結晶合金における機械特性の温度依存性やCo-W-Al-X合金による第4元素添加が組織形態やクリープ特性に与える影響等が系統的に検討されている¹⁰⁾。これらは主に鑄造合金用の素材についての報告がほとんどであり、特にPollockらは単結晶合金の作製まで実施し高温強度特性の検討を行っている^{8), 9)}。

前回の報告¹²⁾では γ' 強化型Co基合金の鍛造合金としての適用可能性の指針を得ることを主目的とし、 γ' 相生成元素量を変化させた合金で、熱間加工性、時効特性の調査を行い、熱間加工性と高い時効硬さを有する成分系を見出した。本研究ではCo-Al-W合金の組織形成と高温での引張特性およびクリープラプチャー特性に及ぼすCr量の影響とNi基超合金と同様に強度の上昇に寄与すると考えられるTa添加の影響について調査した。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材の化学組成をTable 1に示す。また、各合金のCr量とTa量の関係をFig. 1に示す。

本研究ではC1 (Co-50.2 Ni-5.3 W-8.4 Al-9.8 Cr-0.12 C (mol%)) をベース合金とし、TではTa添加の影響を見るためTaを1 mol% 添加し、C2ではCr添加の影響を調べるため14.7 mol% まで増加させた。Fig. 2¹³⁾に示すようにCo-Al-W合金ではNi添加することで1173 Kにおける $\gamma - \gamma'$ の2相安定領域が広がる。また、Fig. 3¹³⁾はCo-Al-W合金中のNi添加量と γ' 固溶温度と固相線温度の関係を示すが、Ni添加によって γ' 固溶温度が上昇することから、高温で安定した γ' 相を有する高Ni材の方が高温強度特性で優れた特性を示す可能性がある。以上の理由から、実用において組織制御が容易で、かつ高温強度特性に優れた合金設計を目指し、本研究では供試材のNi量を50 mol%とし強度特性への影響を評価することとした。

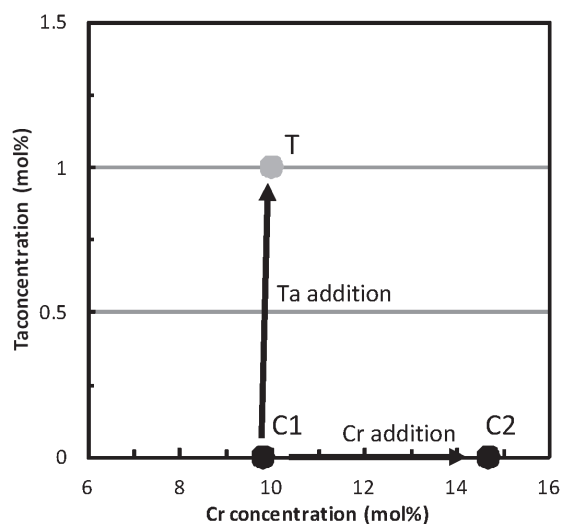


Fig. 1. Relations between Cr and Ta of experimental alloys.

Table 1. Chemical compositions of experimental alloys.

Alloy	Co	Ni	W	Al	Ta	Cr	C	Mo	Ti	
T	mol%	Bal.	50.0	5.5	8.5	1.0	10.0	0.12	-	-
	mass%	Bal.	46.3	15.9	3.6	2.9	8.2	0.02	-	-
C1	mol%	Bal.	50.2	5.3	8.4	-	9.8	0.12	-	-
	mass%	Bal.	47.5	15.8	3.6	-	8.2	0.02	-	-
C2	mol%	Bal.	50.0	5.4	8.5	-	14.7	0.11	-	-
	mass%	Bal.	47.5	16.1	3.7	-	12.4	0.02	-	-
Udimet520	mol%	12.1	Bal.	0.4	4.8	-	23.6	0.27	4.0	4.1
	mass%	12.0	Bal.	1.0	2.0	-	19.0	0.05	6.0	3.0
Waspaloy	mol%	14.8	Bal.	-	3.1	-	24.2	0.43	2.9	2.7
	mass%	13.5	Bal.	-	1.3	-	19.5	0.08	4.3	2.0

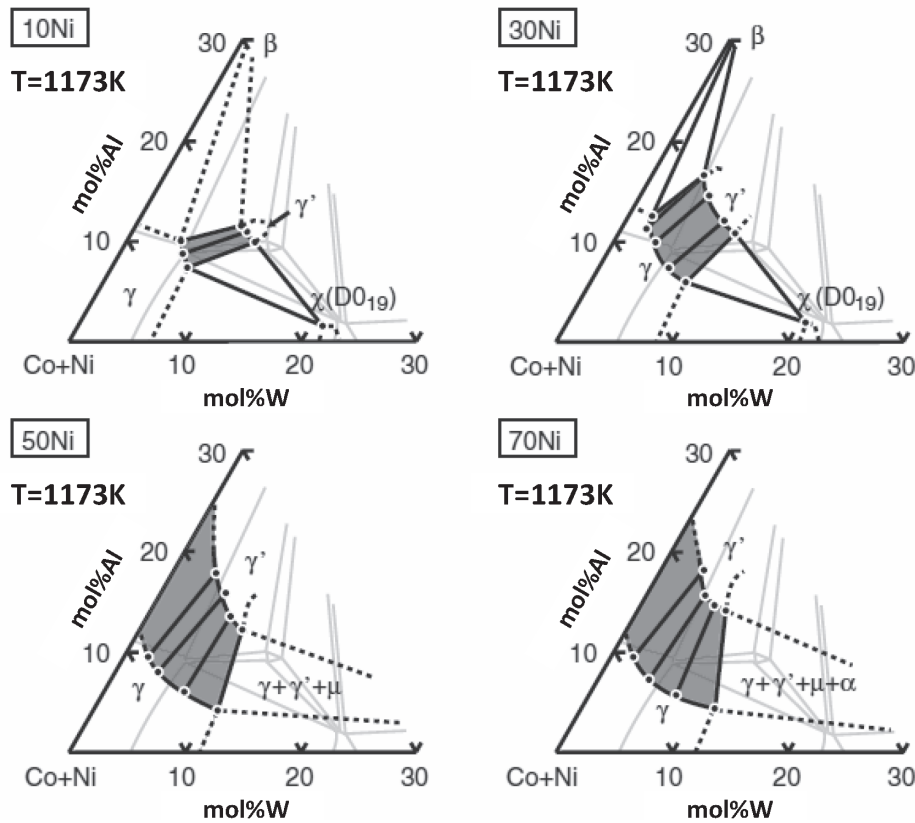


Fig. 2. Isothermal section diagram of Co-10Ni-Al-W, Co-30Ni-Al-W, Co-50Ni-Al-W and Co-70Ni-Al-W systems at 1173 K.

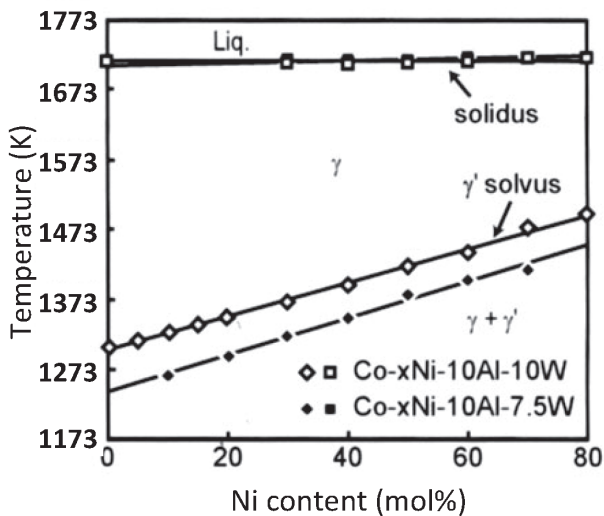


Fig. 3. γ' solvus and solidus temperatures of Co-xNi-10Al-7.5W and Co-xNi-10Al-10W alloys.

2. 2 試験方法

各供試材は高周波真空溶解炉にて下部径 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 の均質化熱処理を施した後, 熱間鍛造によって ϕ 16 mm の棒材に加工した.

鍛造材は 1473 K で 3.6 ks 水冷の条件で固溶化熱処理 (ST) した. T については固溶化処理後, 1023 ~ 1173 K で 172.8 ks 空冷の時効処理 (AG) を行った. また, C1 および C2 については固溶化処理後, 1173 ~ 1273 K で 86.4 ks 空冷の時効処理を施した後, 1073 K で 86.4 ks 空冷の 2 段階時効処理を行った. 近年の γ' 析出強化型 Ni 基超合金では組織安定性 (γ' 相および炭化物) や強度特性の最適化のため多段階時効処理を行うことが標準であり, 本研究の成分系でも強度特性の改善を目的に 2 段階時効処理とした.

時効材はピ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 γ' 相の組織観察を実施した.

また、供試材の γ' 相および炭化物の形態を調査するため電界抽出を行った。 γ' 相の電界抽出には酒石酸溶液（1%酒石酸および1%硫酸アンモニウム、純水の混合液）を使用し、電位1000 mVの定電位にて実施した。一方、炭化物の電界抽出は10%AA溶液（アセチルアセトンおよびメタノール、TMACの混合溶液）を用い電流密度20 mA/cm²で実施した。抽出時間は14.4 ksとし、抽出残渣の濾過のためフィルター径は0.1 μ mのものを使用した。また、抽出残渣はXRDによる相同定、FE-SEMによる組織観察を行った。

強度特性の調査には高温引張試験、およびクリープチャータ試験を行った。引張試験は時効処理後の材料を全長100 mm、平行部 ϕ 8 mmの引張試験片に加工し室温、973 ~ 1373 Kの各温度にて行った。クリープチャータ試験についても時効処理材を全長92.6 mm、平行部 ϕ 6 mmの試験片に加工し、クリープチャータ試験機を用いて1073 K-235 ~ 410 MPaの試験を行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 時効硬化特性

実験方法において示した成分の各鍛造材について高温材料としての基礎特性である時効硬さの調査を行った。Fig. 4にTおよびC1, C2のビッカース硬さ試験の結果を示す。ここでTは各温度で172.8 ksの時効熱処理を施した時効材、C1, C2については1173 ~ 1273 Kで86.4 ks空冷の時効処理を施した後、1073 Kで86.4 ks空冷の時効処理を行う2段時効処理材の試験結果である。C1およびC2については横軸を1段目の時効温度で整理した。

供試材の時効硬さはTで最も高く、HV 430程度を示しTaを無添加としたC1, C2のHV 380 ~ 400に対し高い値を示す。TがC1およびC2に対し高い時効硬さを示すのはTaによるマトリックスの固溶強化および γ' 生成元素として γ' 相の強化に影響していることが原因と考えられる。Cr量の異なるC1, C2ではCr添加量の多いC2の方で時効硬さがやや高い傾向が認められる。

Fig. 5に1073 Kで172.8 ks、空冷の時効処理を施したTおよび1173 Kで86.4 ks、空冷の時効処理後、1073 Kで86.4 ks、空冷の2段時効処理を施したC1およびC2の光学顕微鏡組織を示す。TではC1およびC2に比較し微細な結晶粒を有しているが、これはTa添加の影響によってTaCがピン止め効果として働き、結晶粒が微細化したと考えられる。Cr添加の影響は光学顕微鏡レベルでは殆ど認められない。

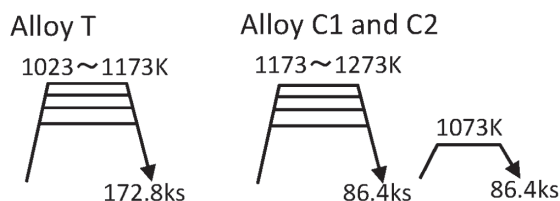
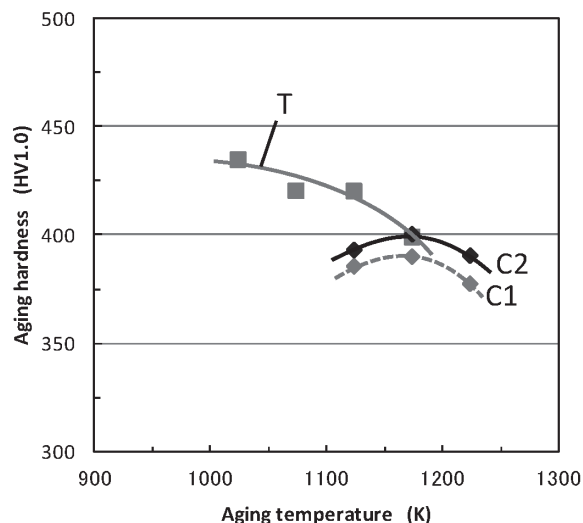


Fig. 4. Age hardening behavior of T, C1 and C2.

Fig. 6に10%シュウ酸溶液で電界腐食を行ったサンプルを用いてFE-SEMによる γ' 相の組織観察を行った結果を示す。ここでC1およびC2はFig. 5に示したマイクロ組織と同条件の時効処理材、Tは γ' 相の形態を観察するため1173 Kで172.8 ksの過時効処理を行った時効材で観察を行った。前回の報告では20 mol%材の供試材では立方体形状であった γ' 相は、Ni添加量を50 mol%としたTおよびC1, C2では球状形態に変化している。Co-W-Al合金中の γ' 相の形態変化についてはShinagawaらによって調査されており、Ni添加量を増加することによって γ および γ' の格子定数ミスフィットが減少傾向にある¹²⁾ことが明らかになっている。また、Ni基超合金における γ' の形態については格子定数ミ

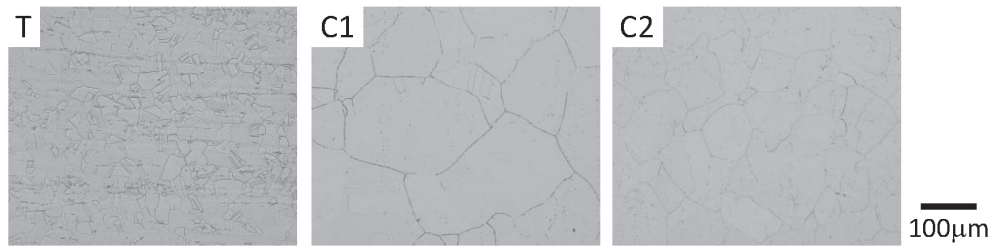


Fig. 5. Cross sectional microstructure of T after aging for 172.8 ks at 1073 K and C1 and C2 after secondary aging for 86.4 ks at 1173 K.

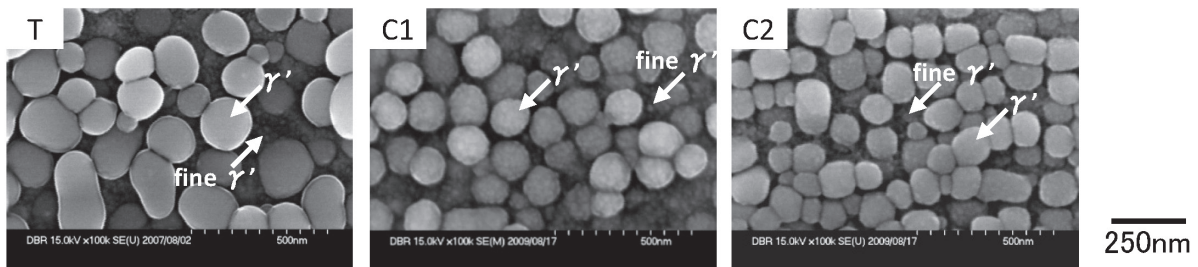


Fig. 6. SEM image of T after aging for 172.8 ks at 1173 K and C1 and C2 after secondary aging for 86.4 ks at 1173 K.

スフィットが 0 ~ 0.2 % では球状, 0.5 ~ 1.0 % では立方体形状, 1.25 % 以上では板状になることが知られている¹⁴⁾ ことから, 本研究における γ' の形態変化は Ni 添加量の増加による格子定数ミスフィットの減少によるものと考えられる. また, 50 mol% の Ni 添加材では 1 mol% までの Ta および 10 ~ 15 mol% の Cr 量では γ' 相の形態に殆ど差異は認められない. また, 各供試材の組織中には 100 ~ 200 ナノ程度の γ' 相の他, 数ナノ ~ 数十ナノレベルの非常に微細な γ' 相の析出が認められる.

C1 および C2 について γ' 相および γ'' の析出率を調査するため, 電界抽出による抽出率の結果を Fig. 7 に示す. Fig. 8 にはそれぞれ 2 段階時効処理を行った後の抽出残渣の XRD 結果を示す. 調査結果から抽出残渣で得られたものは当初の目的通り γ' 相および炭化物である. C1, C2 とも γ' 相および炭化物は固溶化処理材では最も抽出率が小さく, 時効処理によって増加する. γ' 相の抽出率は C1, C2 とも約 30 % であり, 狙いとしていた 40 % より小さいが, Fig. 6 で示した通り, 時効析出によってナノレベルの微細 γ' 相の析出が認められていることから, フィルター径よりも微細な γ' 相があっ

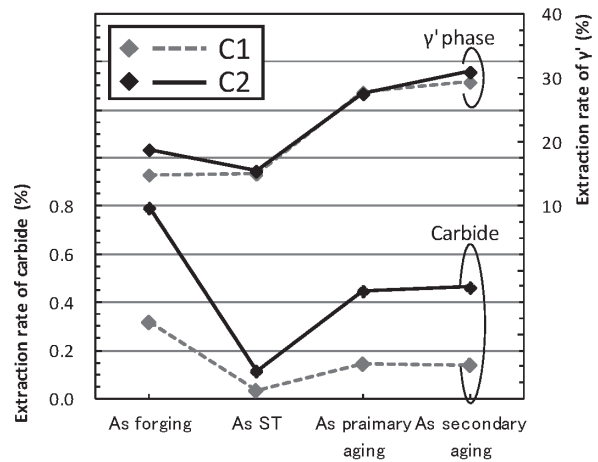


Fig. 7. Extraction rate of γ' and carbide of C1 and C2 in each state.

たものと考えられる. しかし, 鍛造用高強度 Ni 基合金である Waspaloy の体積率が約 20 % であることと比較すると, C1 および C2 は鍛造用合金でありながら高い γ' 体積率を有している. Fig. 9 に抽出残渣によって得

られた γ' 相についてFE-SEMの2次電子像とEDXの結果を示す。抽出した γ' 相の形状は球状で粒径は約150 nmであり、これはFig. 6にてFE-SEMで観察した γ' 相と同サイズのものであることがわかる。観察で見られる γ' 相はEDXの結果からCo,Ni,Cr:W, Al = 3:1の比率で各成分を含有しており、 γ' 相は $(\text{Co,Ni,Cr})_3(\text{W,Al})$ であると考えられる。

炭化物についてはFig. 7で示すように、C1およびC2において時効処理材の体積率に約0.3%の差異が認められるが、それぞれの合金で1段時効処理後および2段時効処理後で変化がないことから、炭化物析出は主に1段時効処理で起こる現象であることがわかる。析出炭化物の種類はXRDの結果から、WおよびCoを含有する M_6C 型の炭化物とCrを含有する M_{23}C_6 型であり、XRD

のピーク情報からC2はC1に比較し M_{23}C_6 型の炭化物が顕著に認められる。これはCr添加量の増加によって、 M_{23}C_6 型炭化物の析出が促進されたものと考えられる。時効処理材の硬さにおいてCr添加量の高いC2で時効硬さがやや高いのはCr添加による M_{23}C_6 型炭化物の析出による影響と考えられる。Fig. 10にFE-SEMで観察した炭化物抽出残渣の反射電子像を示す。抽出物は反射電子像において白色および灰色の2種類の炭化物が認められ、EDXとXRDの結果より白色炭化物は主にWを含有した M_6C 型炭化物、灰色炭化物は主にW, Crを含有した M_{23}C_6 型炭化物である。 M_6C 型炭化物はC1では塊状、板状のものが認められるが、C2では塊状のみが認められる。また、C2では M_6C 型、 M_{23}C_6 型が混在した網目状炭化物が認められる。

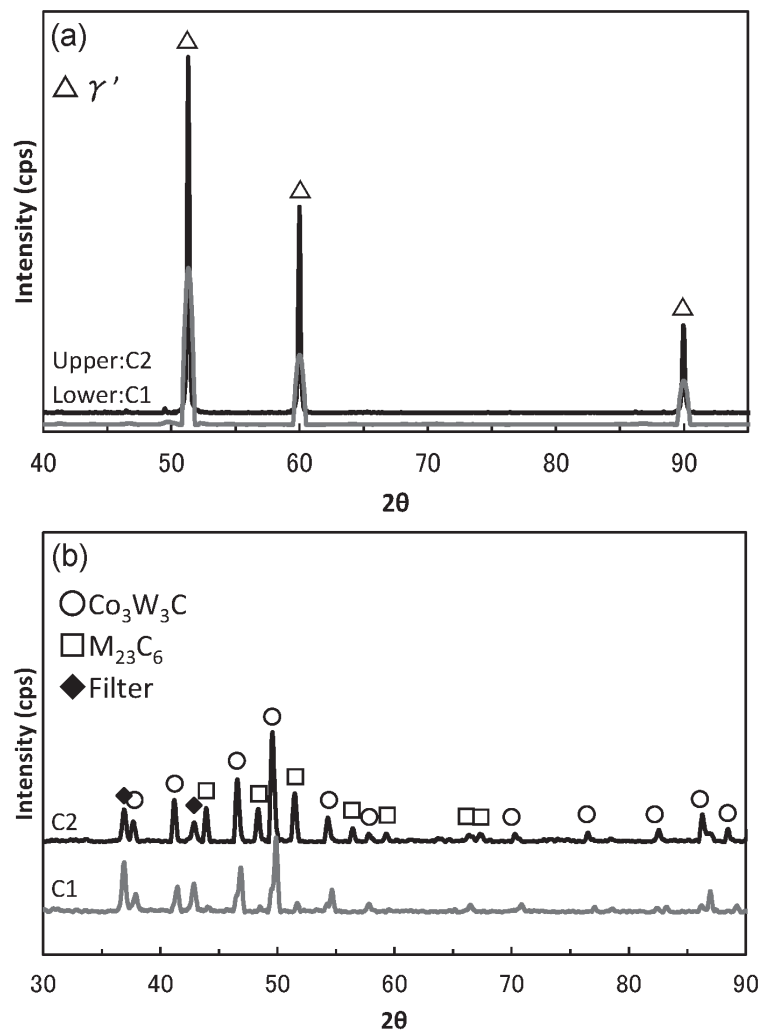


Fig. 8. X ray diffraction chart of (a) γ' phase and (b)carbide of C1 and C2 after secondary aging.

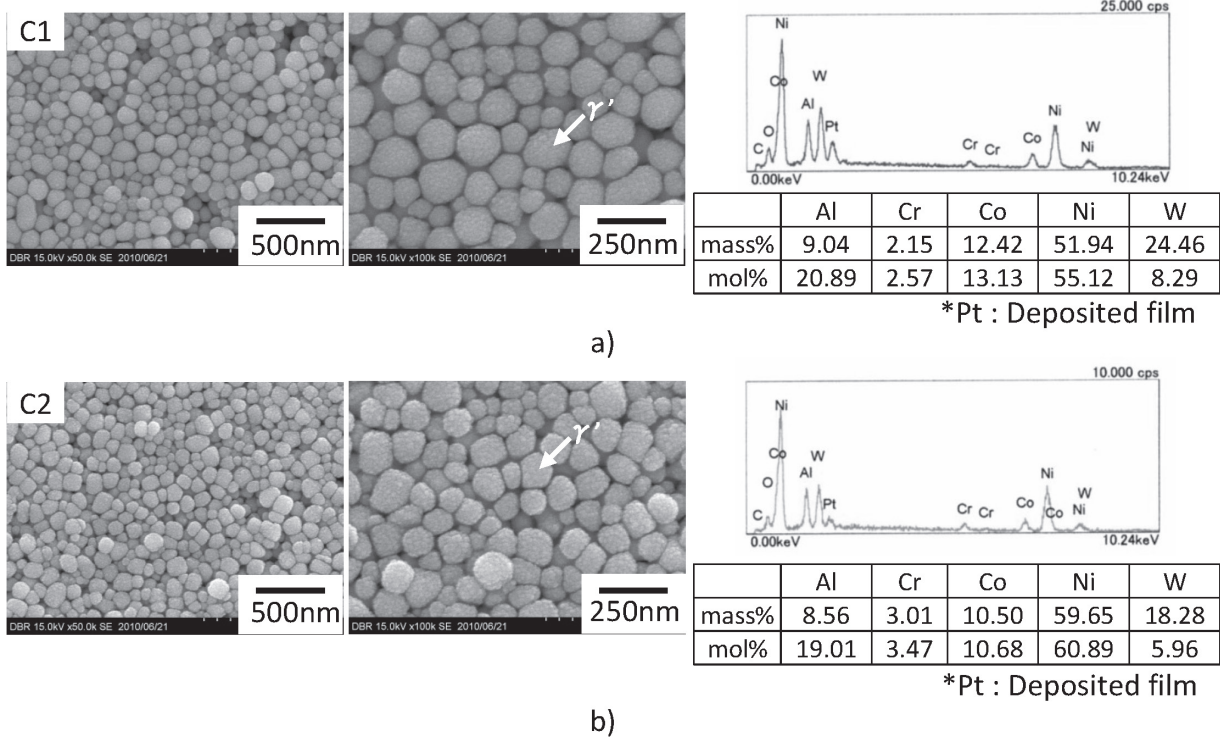


Fig. 9. γ' SEM image and EDX of a)C1 and b)C2 after electric extraction residue for secondary aging.

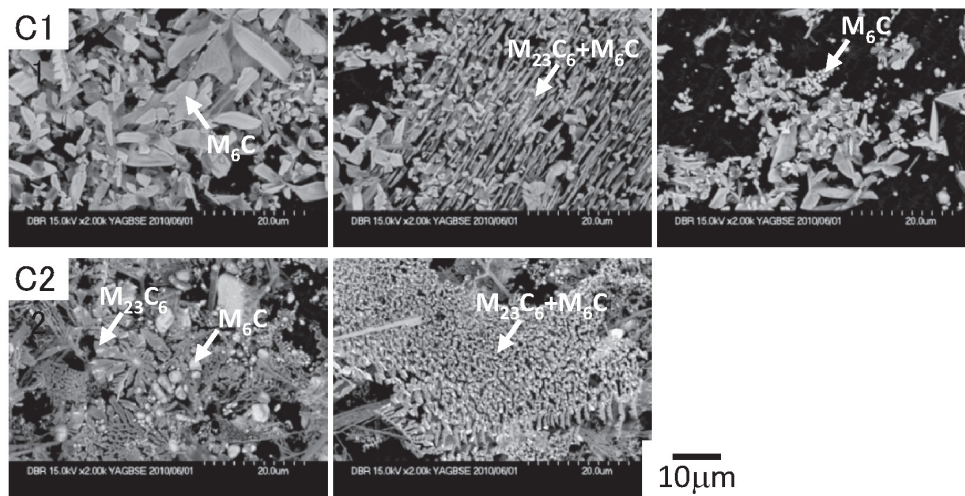


Fig. 10. Carbide SEM image of C1 and C2 after electric extraction residue for secondary aging.

3. 2 高温引張特性

Fig. 11 に T および C1, C2 の高温引張試験結果を示す。また、室温および 973 K について Cr 量と特性値の変化を見た図をそれぞれ Fig. 12 および Fig. 13 に示す。Ta 添加した T は C1 に比較し室温～高温域で高い特性を示しているものの、973 ~ 1173 K での高温延性は低位である。また、Cr を増加した C2 は C1 に比較し高温域で高い引張強度を示し、室温で高い強度特性を示す T と比較すると 973 K 付近の引張強度では逆転する。高温延性についても C2 は T および C1 に比較し高い値を示す。

T が C1 対比で Ta 添加によって強度の上昇が認められるのは、時効特性で述べたのと同様、Ta によるマトリックスの固溶強化と γ' 生成元素としての γ' 相強化影響によるもので、時効硬さの上昇と相関が認められ

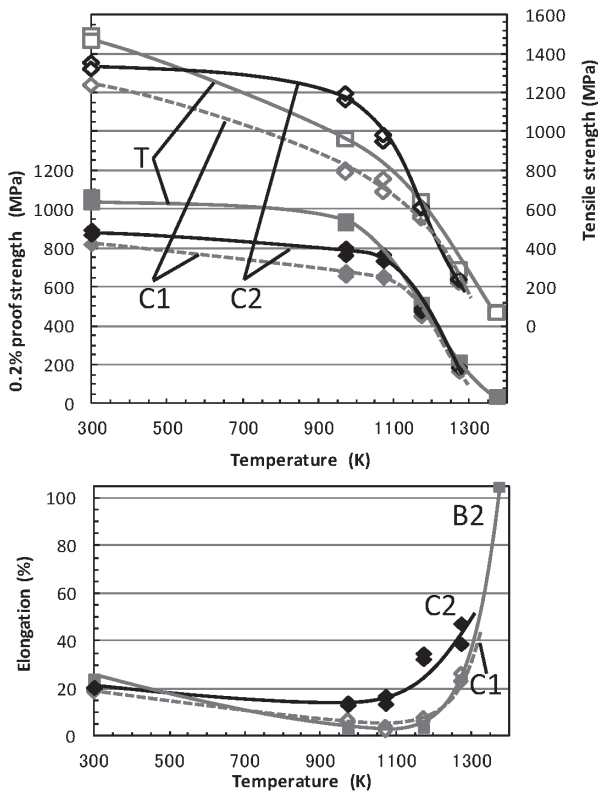


Fig. 11. Tensile properties of B2, C1 and C2.

る。しかし、延性については Ta 添加の影響は認められず改善傾向はない。

一方、Cr 添加に関しても強度特性では、前述した $M_{23}C_6$ 型炭化物析出の影響による強度特性と考えられる上昇が認められ、Ta 添加の影響同様、時効特性との相関が認められる。しかし、973 ~ 1073 K 付近における引張強度を見ると、Cr 添加量の増加によって大幅な改善傾向が認められ、同時に同温度域における延性の改善が認められることから、高温延性の改善が引張強度の上昇に影響していると考えられる。

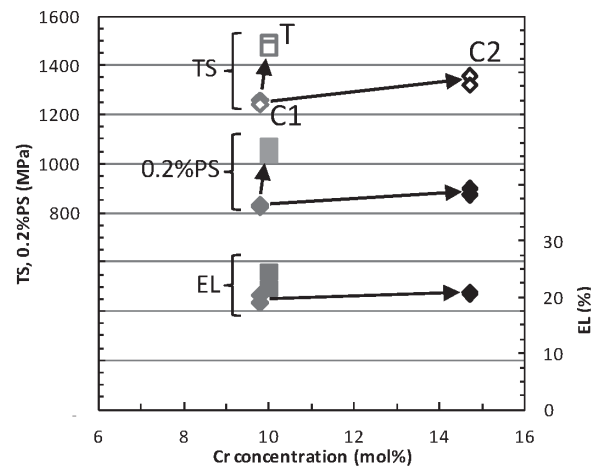


Fig. 12. Relations between tensile properties and Cr concentration at RT.

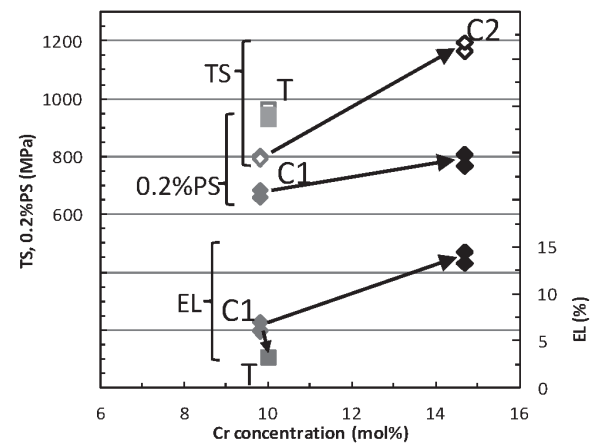


Fig. 13. Relations between tensile properties and Cr concentration at 973 K.

Fig. 14 に T および C1, C2 の引張試験後破面の断面組織写真を示す. 下段の組織写真は上段の破断部の拡大写真である. ここで, C1 および C2 は延性の極小値を示す 1073 K の試験片, T は同温度域で試験部外破断しデータ採取ができなかったため, 1073 K 前後の試験温度である 973 K および 1173 K の試験片で組織観察を

行った.

T および C1 の破面は粒界破壊の形態を呈しているのに対し, C2 では粒界破壊も認められるものの, 部分的に粒内破断の部位も認められ, 延性的な破壊を示している部位が認められる. また結晶粒は応力方向にやや延伸した形態を有する.

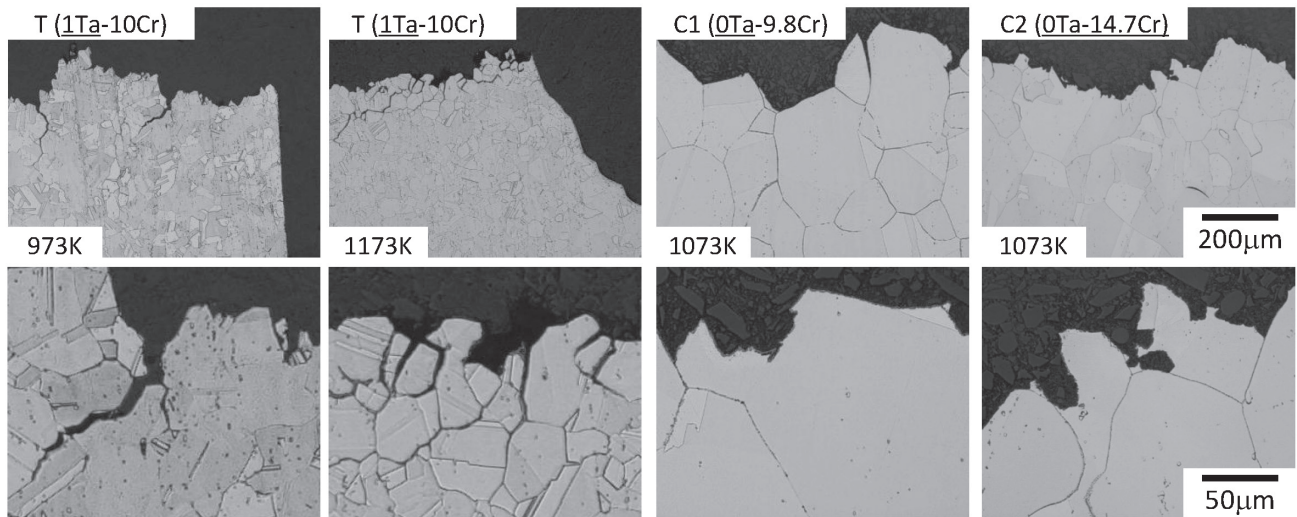


Fig. 14. Cross sectional microstructure T, C1 and C2 after high temperature tensile test.

3. 3 クリープラプチャー特性

Fig. 15 に T および C1, C2 について 1073 K で行ったクリープラプチャー試験の結果を示す. グラフの横軸はラーソンミラーパラメータ (LMP, $C=20$) とし, 縦軸をクリープラプチャー強度とした. Udimet520 および Waspaloy は鍛造用 Ni 基超合金で高温高強度特性の高い比較材として示した. Udimet520 および Waspaloy の熱処理については Special Metals Corporation (SMC) の推奨条件とした. それぞれのクリープラプチャー特性をみると, T は Waspaloy, C1 は Udimet520 相当の特性であるのに対し, C2 は Udimet520 を上回る高い特性を有している. T および C1, C2 の 1073 K-294 MPa におけるクリープラプチャー時間および LMP, 伸びを Table 2 に示す. また, 1073 K-294 MPa におけるクリープラプチャー時間と Cr 添加量との関係を示したものを Fig. 16 に示す. T および C1 の結果から Ta 添加によってクリープラプチャー寿命はやや低下傾向が認められる. また, C1 および C2 の結果より Cr 量の増加によってクリープラプチャー時間は長くなり, かつ破断時の伸びも上昇傾

向が認められる.

1073 K-294 MPa で破断させた C1 および C2 のクリープラプチャー試験片について破面部の光学顕微鏡組織を Fig. 17 に示す. 下段の組織写真は上段の破断部の拡大写真である.

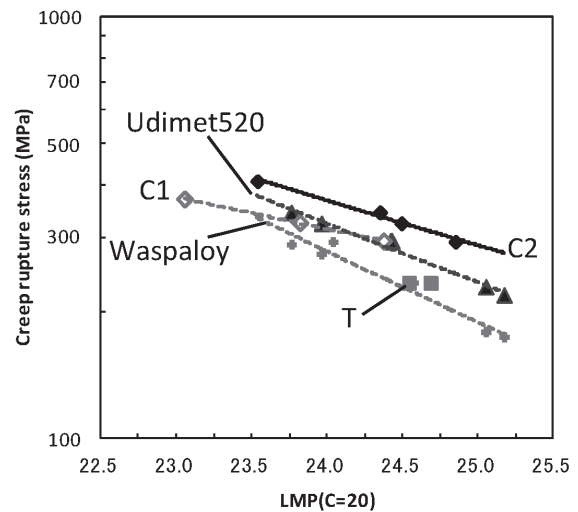


Fig. 15. Creep rupture strength of T, C1 and C2 at 1073 K.

Table 2. Creep rupture properties of T, C1 and C2 at 1073 K-294 MPa.

Alloy	Initial hardness (HV)	Rupture time (ks)	LMP	Elongation (%)
T	420	2660.4	24.54	16.1
C1	390	1873.1	24.37	2.9
C2	400	5146.2	24.84	13.6

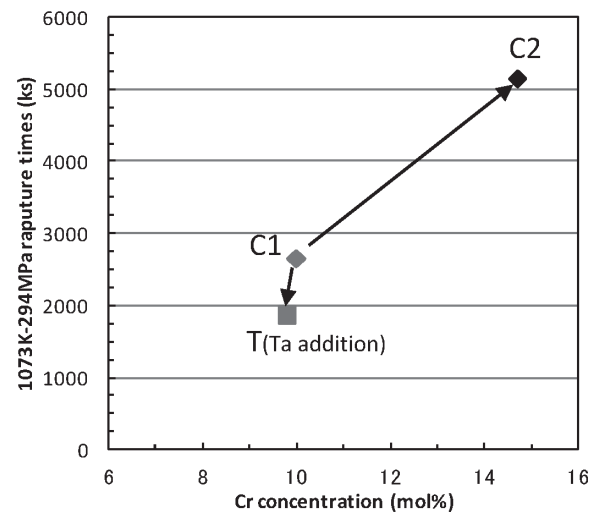


Fig. 16. Relations between creep rupture times and Cr concentration at 1073 K-294 MPa.

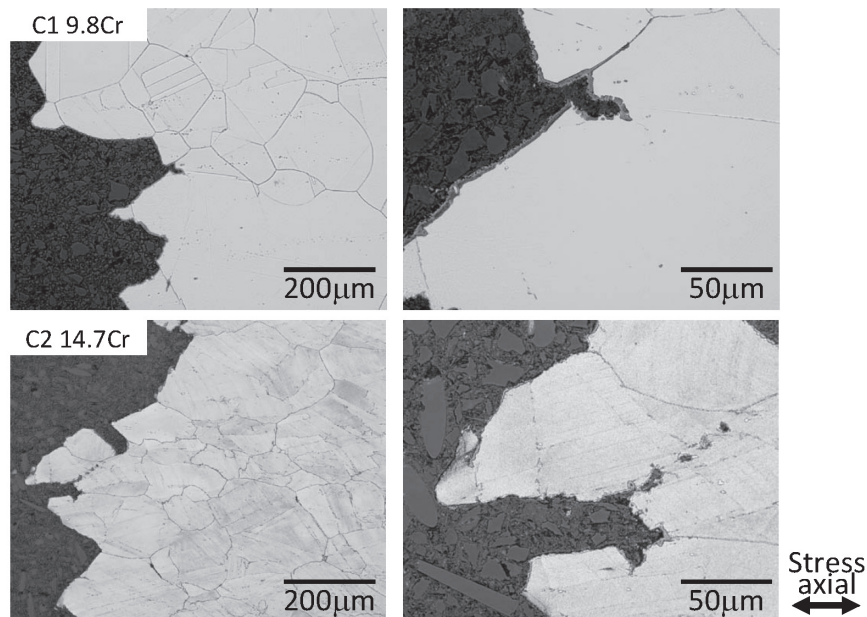


Fig. 17. Cross sectional microstructure of C1 and C2 after creep rupture test at 1073 K - 294 MPa.

いずれも破断面は粒界破断であるものの、Crを増加したC2では引張試験と同様、応力方向に対し結晶粒の延伸が認められる。また、高倍の組織写真ではC2の粒内および粒界に炭化物と思われる析出物が認められ、粒内の炭化物界面にはボイドの発生が認められる。同一の試験片を電界腐食し、析出した γ' 相の観察をFE-SEMにて行った結果をFig. 18に示す。C2合金はそれぞれの粒内において γ' 相に方向性が認められ、高倍の組織写真を見ると、 γ' 相同士が結合したラフト構造の形成が認められる。C1合金では γ' 相のラフト構造は認められ

ないことから、Cr添加量を増加したC2合金特有の現象であることがわかる。

これまでの調査結果より、Cr量の増加は $M_{23}C_6$ 型の炭化物による粒界強度の改善によって高温延性が改善し、高温引張強度が上昇したと考えられる。また、クリープラプチャー寿命についても同様に高温延性の改善によって上昇したと考えられ、 γ' 相のラフト構造化は高温延性改善影響によるクリープラプチャー時間の改善によって得られたものであると考えられる。C2で認められる γ' 相のラフト構造化は通常 γ' 相の多いNi基

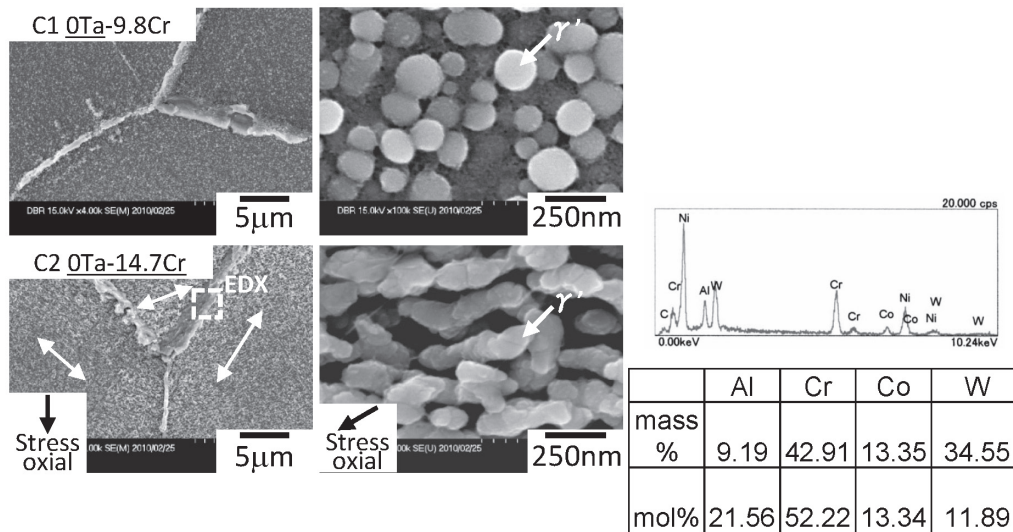


Fig. 18. SEM image and EDX of C1 and C2 after creep rupture test at 1073 K - 294 MPa.

鑄造合金において応力方向に対し垂直方向に形成されるが、本合金は鍛造用合金で認められたことから、他の鍛造用 Ni 基超合金には見られない現象である。通常の鍛造用 Ni 基超合金に比較し γ' 体積率が多いことも要因と考えられるが、今後詳細な調査を必要とする。

4. 結 論

本研究では Co-W-Al 合金において Ni を 50 mol% まで添加した合金の Ta および Cr の添加影響について調査し以下の結論を得た。

- (1) Cr は粒界への炭化物析出によって高温引張強度およびクリープラプチャー時間の上昇に効果のある元素である。また、引張破断時およびクリープラプチャー時の延性が改善する。
- (2) Ta 添加は時効硬さを増加させるが、高温域における引張およびクリープラプチャー寿命への寄与は認められない。これは、粒界の相対的な弱化による延性の低下によるものと考えられる。

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

(文 献)

- 1) J.Sato, T.Omori, K.Oikawa, I.Onuma and K.Ishida : SCIENCE, 312(2006), 90.
- 2) 佐藤 順, 大森 俊洋, 及川 勝成, 大沼 郁雄, 貝沼 亮介, 石田 清仁 : までりあ, 46(2007), 2, 88.

- 3) 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.
- 4) S.Miura, K.Ohkubo and T.Mohri : Materials Transactions, 48(2007), 9, 2403.
- 5) A.Suzuki, G.C.DeNolf and T.M.Pollock : Scripta Materialia, 56(2007), 385.
- 6) A.Suzuki, G.C.DeNolf and T.M.Pollock : Materials Research Society, 980(2007).
- 7) A.Suzuki and T.M.Pollock : Acta Materialia, 56(2008), 6, 1288.
- 8) M.S.Titus, A.Suzuki and T.M.Pollock : Scripta Materialia, 66(2012), 574.
- 9) T.M.Pollock, J.Dibbern, M.Tsunekane, J.Zhu and A.Suzuki : JOM, 62(2010), 1, 58.
- 10) A.Bauer, S.Neumeier, F.pyczak and M.Goken : Scripta Materialia, 63(2010), 1197.
- 11) A.Bauer, S.Neumeier, F.pyczak, R.F.Singer and M.Goken : Materials Science and Engineering A, 550(2012), 333
- 12) 大崎 元嗣, 植田 茂紀, 清水 哲也, 大森 俊洋, 石田 清仁 : 電気製鋼, Vol.79(2008), 3, 197.
- 13) K.Shinagawa, T.Omori, J.Sato, K.Oikawa, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Materials Transactions, 49(2008), 6, 1474.
- 14) C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel : Superalloys II .(A Wiley-Interscience Publication, New York, 1987), pp.104