

## 技術資料



## Technical Data

# 超高耐熱合金 COWALLOY® の材料特性

横田恭平\*<sup>1</sup>, 大崎元嗣\*<sup>2</sup>, 小柳禎彦\*<sup>1</sup>, 高林宏之\*<sup>1</sup>

## Properties of Highly Heat-Resistant Alloy COWALLOY®

Kyohei YOKOTA, Mototsugu OSAKI, Yoshihiko KOYANAGI  
and Hiroyuki TAKABAYASHI

### Synopsis

Recently, a stable  $\gamma'$  phase- $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  in the Co-W-Al alloy system has been found, which has good high temperature strength compared to a  $\gamma'$  phase- $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  in conventional Ni base alloys.

Therefore, Co-W-Al alloys precipitation-strengthened with the  $\gamma'$  phase are expected to have as high strength at high temperature as Ni base superalloys; however, it is commonly known that the hot formability of these alloys can be difficult due to their lack of temperature range of ductility.

The authors have added Ni and Cr, and optimized the chemical composition of the Co-Ni-Cr-W-Al alloy to enhance hot forgeability and high temperature mechanical properties. In this review, the characters and properties of the developed "COWALLOY®" are summarized.

## 1. 緒言

近年、環境問題への意識の高まりから、自動車や火力発電プラントなどの内燃機関ではさらなる熱効率の向上が進められ、それに伴い材料の使用環境温度が高くなる傾向にある。従来このような高温環境にさらされる部材には、高温で高強度を有する  $\text{L1}_2$ - $\gamma'$  相や  $\text{DO}_{22}$ - $\gamma$  相による析出強化が可能な Ni 基超合金が使用されている。一方で、これまで Co 基超合金には高温で有効な析出強化に寄与する  $\text{L1}_2$ - $\gamma'$  相がないため、Ni 基超合金に比べて高温機械的特性は低位であるとされてきたが、Co-W-Al 合金において  $\text{L1}_2$  構造の  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  が安定相として存在することが発見された<sup>1)~3)</sup>。この  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$  は同じ  $\text{L1}_2$  構造の  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$  と高温で同等以上の強度となるため、 $\gamma'$  析出強化型 Co 基合金は、高温

域で Ni 基超合金以上の機械的特性を有することが可能となった。しかし、一般に、高い高温機械的特性が得られる合金は熱間加工性が低位であり、鍛造合金としての適用が困難であるという課題がある。またこれまでに、Co-W-Al 合金を鍛造用合金として適用するには Ni や Cr の添加により高温における組織安定性や耐酸化性を改善する必要があることが分かっている<sup>4)</sup>。

そこで、これら課題を解決するため Co-W-Al 合金に Ni や Cr を添加した、熱間加工性および高温機械的特性に優れた  $\gamma'$  析出強化型鍛造合金「COWALLOY®」を開発したので特性を紹介する。

## 2. 合金設計思想

開発合金の化学組成を Table 1 に示す。開発合金の基

2016年11月1日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)渋川工場 (Shibukawa Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

本成分は Co-47.5Ni-16W-15Cr-3.7Al (mass %) からなり、各添加元素は下記的设计思想に基づき添加している。

(1) Ni :

高温で  $\gamma'$  相を安定化させるため、Ni を添加することで  $\gamma$ - $\gamma'$  二相領域を拡大し、 $\gamma'$  固溶温度を上昇させた<sup>5)</sup>。

(2) C :

クリープ特性を向上させるため、低 C とすることで炭化物のピンニング効果による結晶粒の細粒化を抑制した。

(3) Cr :

耐酸化性を向上させるために Cr を添加した。ただし、多量の添加はクリープ特性のような長時間特性が低下する恐れのある TCP 相 (Topologically Close-Packed phase) の 1 つである  $\sigma$  相の生成を促すため<sup>6)</sup>、適量添加とした。

(4) Al, W :

Al, W の増加は強化相である  $\gamma$ -Co<sub>3</sub> (Al, W) の析出量を増加させ、高温機械的特性を向上させる。しかし、一方で  $\gamma'$  の増加で熱間加工性は低下するため、強度と加工性のバランスを考慮して、Al, W は適量添加とした。

Table 1. Nominal chemical composition (mass%) .

Alloy	C	Ni	Cr	Co	W	Al	Mo	Ti
COWALOY	0.01	47.5	15.0	Bal.	16.0	3.7	-	-
DSALOYU-520	0.05	Bal.	19.0	12.0	1.0	2.0	6.0	3.0
DSALOYWA	0.08	Bal.	19.5	13.5	-	1.3	4.3	2.0

### 3. 実験方法

Table 1 に記載の合金成分を真空溶解にて下部径 125 mm, 上部径 150 mm, 高さ 380 mm の 50 kg インゴットを溶製し、1200 °C で 16 h の均質化熱処理を施した後、インゴットのボトム側を一部切り出し、全長 55 mm, 平行部  $\phi 6$  mm の試験片に加工し、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 (900 ~ 1250 °C) における絞りおよび変形抵抗を測定した。

インゴットの残部は熱間鍛造によって  $\phi 16$  mm の棒材に加工後、Table 2 および Fig. 1 に示す固溶化処理 (ST : Solution Treatment) を行い、その後時効処理 (AG : Aging treatment) を施した。熱処理後の材料は、組織観察、引張試験、クリープラプチャー試験および長時間組織安定性評価を行った。組織観察は、ピッカース硬さ試験と光学顕微鏡および電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による観察を実施した。高温引張試験は JIS G 0567 に準拠し、室温、700, 800, 900 °C での試験

を行った。クリープラプチャー試験は JIS Z 2271 に準拠し、800 °C での試験を行った。長時間組織安定性評価は ST-AG 処理後の材料を 750 °C で最大 1000 h まで保持した後、ピッカース硬さ試験による硬さの経時変化の測定を行った。

Table 2. Heat treatment conditions .

Alloy	ST	AG①	AG②
COWALOY	1150 °C x 1 h/WQ	900 °C x 24 h/AC	800 °C x 24 h/AC
DSALOYU-520	1105 °C x 4 h/WQ	840 °C x 24 h/AC	760 °C x 16 h/AC
DSALOYWA	1080 °C x 4 h/WQ	840 °C x 24 h/AC	760 °C x 16 h/AC

WQ:Water Quench, AC:Air Cooling

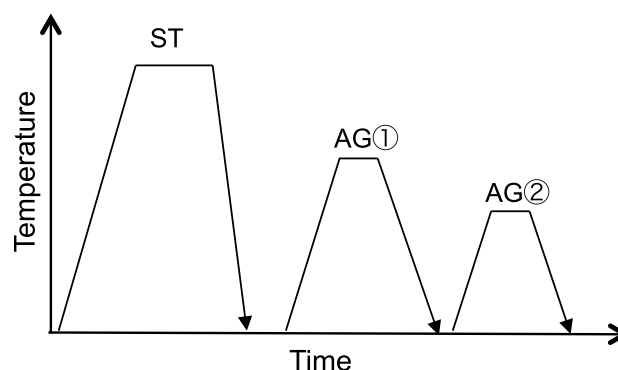


Fig. 1. Heat treatment conditions.

## 4. 開発合金の諸特性

### 4. 1 熱間加工性

1200 °C, 16 h 保持後の均質化熱処理材について行ったグリーンブル試験の各温度における絞りを Fig. 2(a) に、変形抵抗を Fig. 2(b) に示す。汎用の鍛造用 Ni 基合金の DSALOY<sup>®</sup>WA, DSALOY<sup>®</sup>U-520 と比較して COWALOY<sup>®</sup> は、延性がほぼ無くなる上限温度 (ゼロ延性温度) が高くなるため、鍛造可能温度域 (目安: 絞り  $\geq 40$  %) を考えた際に 900 ~ 1200 °C と広く取ることができる。また 1000 °C 以下の温度域の変形抵抗が比較的低いため、熱間加工性に優れる。

### 4. 2 組織観察結果

開発合金の ST 後、および ST-AG 後の光学顕微鏡ミクロ組織と FE-SEM による反射電子像 (BSE : Back-Scattered Electron Image) を Fig. 3 に示す。ST 状態では析出物は確認されないが、AG 処理を行うことで微細な  $\gamma'$  相が析出しており、硬さが上昇していることが確認できる。

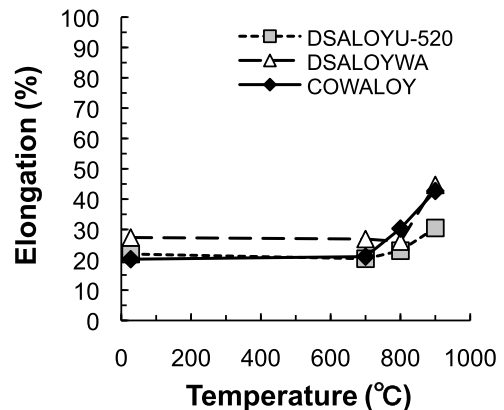
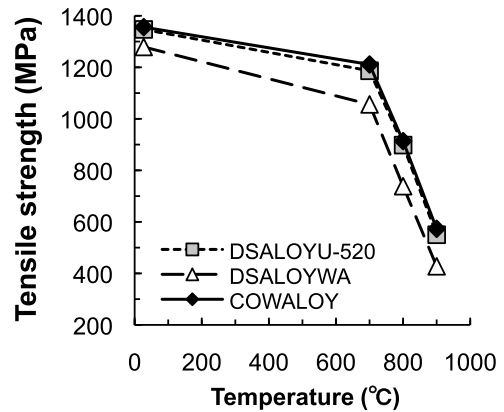
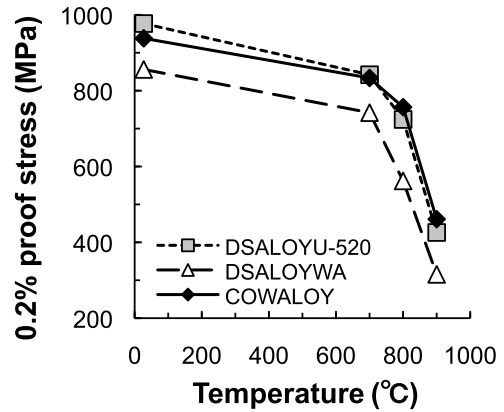
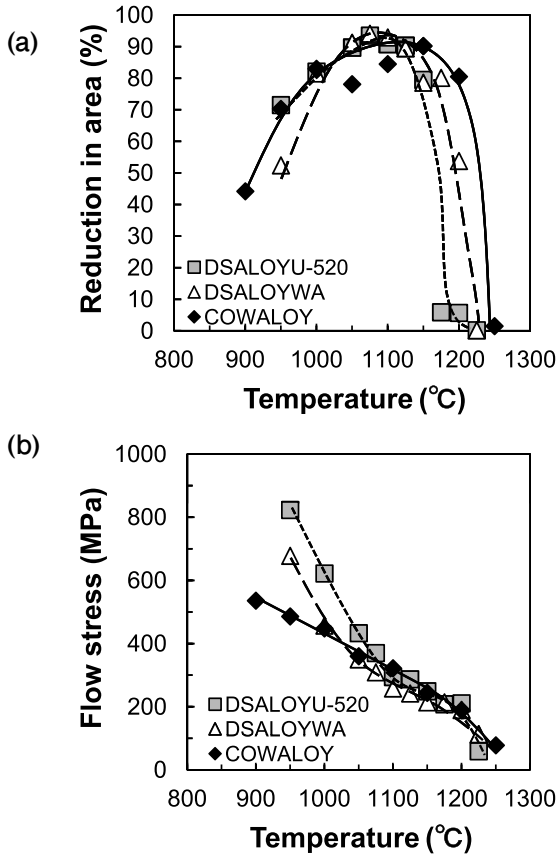


Fig. 2. (a)Reduction in area and (b)deformation on high speed tensile test of experimental alloys.

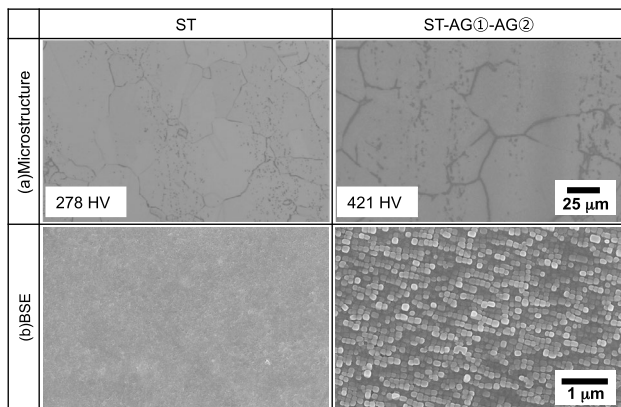


Fig. 3. Typical (a)microstructures and (b)Back-Scattered Electron Images (BSE) of after ST (left side) and ST-AG (right side).

### 4. 3 引張特性

COWALLOY®とDSALLOY®U-520およびDSALLOY®WAのST-AG後の0.2%耐力、引張強さ、破断伸びの測定結果をFig. 4に示す。COWALLOY®はDSALLOY®U-520と同等程度の強度特性を有し、いずれの温度域でもDSALLOY®WAより高い強度特性を示す。

Fig. 4. Tensile properties in ST-AG condition.

### 4. 4 クリープラプチャー特性

800℃で行ったクリープラプチャー試験の結果をFig. 5に示す。COWALLOY®のクリープラプチャー強度はDSALLOY®WAおよびDSALLOY®U-520よりも高く、優れた強度特性を示している。

### 4. 5 長時間組織安定性

ST-AG処理後、さらに750℃で1000h保持した開発合金のビッカース硬さの経時変化をFig. 6に示す。COWALLOY®およびDSALLOY®U-520ともに1000h保持後も硬さは低下せず、COWALLOY®はDSALLOY®U-520と同等程度の組織安定性を示す。

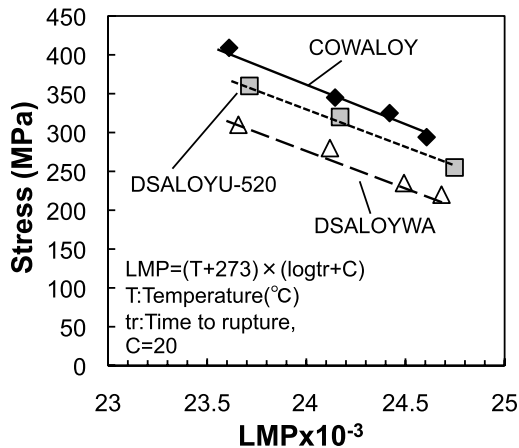


Fig. 5. Creep rupture strength at 800 °C in ST-AG condition.

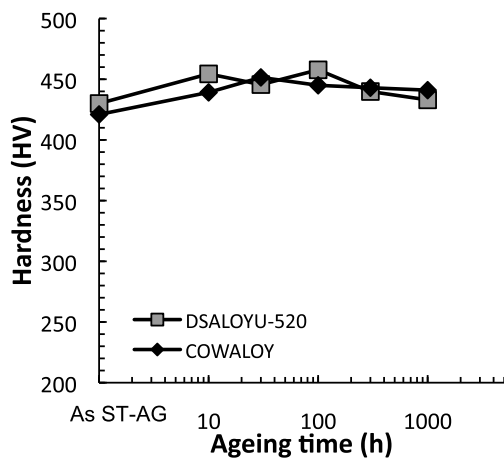


Fig. 6. Hardness changes of COWALOY and DSALLOYU-520 at 750 °C .

## 5. 結 言

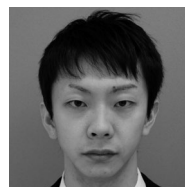
既存の耐熱合金 DSALLOY<sup>®</sup>WA および DSALLOY<sup>®</sup>U-520 以上の特性を有する超耐熱合金 COWALOY<sup>®</sup> の開発を行った。本合金は下記のような特徴を示す。

- (1) 熱間加工性は、ゼロ延性温度が高いため、鍛造可能温度域が広く、汎用鍛造用 Ni 基合金 (DSALLOY<sup>®</sup>WA, U-520) 対比で優れる。
- (2) 引張特性は DSALLOY<sup>®</sup>WA 対比優れ、DSALLOY<sup>®</sup>U-520 と同等である。
- (3) クリープラプチャー特性は DSALLOY<sup>®</sup>WA および DSALLOY<sup>®</sup>U-520 より優れた特性を示す。
- (4) 750 °C、1000 h の保持後でも硬さの低下を示さず、DSALLOY<sup>®</sup>U-520 同等の組織安定性を示す。

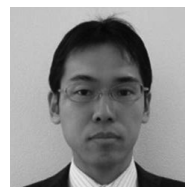
以上の特徴から、COWALOY<sup>®</sup> の適用用途としては汎用の高耐熱性を有する鍛造用 Ni 基合金が用いられている、自動車の排気バルブや耐熱ばねといった高温環境下での適用の他、従来 Ni 基鍛造合金の適用が困難とされた領域への展開が期待される。

(文 献)

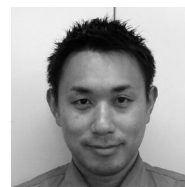
- 1) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Omura and K. Ishida: SCIENCE, 312(2006), 90.
- 2) 佐藤順, 大森俊洋, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: あたりあ, 46(2007), 2, 88.
- 3) 佐藤順, 大森俊洋, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁: Material Stage, 7(2007), 1, 94.
- 4) 大崎元嗣, 植田茂紀, 清水哲也, 大森俊洋, 石田清仁: 電気製鋼, 79(2008), 3, 197.
- 5) K. Shinagawa, T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Materials Transaction, 49(2008), 6, 1474.
- 6) R. C. Reed: Cambridge University Press, The Superalloys Fundamentals and Application, (2006), 51.



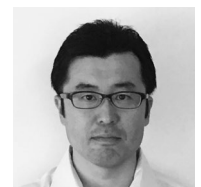
横田恭平



大崎元嗣



小柳禎彦



高林宏之