

技術論文

Technical Paper

γ' 析出強化型 Co-Ni-Al-W 合金の高温域における 長時間組織安定性

大崎元嗣*¹, 高林宏之*¹, 大森俊洋*², 石田清仁*²

Long Term Phase Stability of γ' Precipitation Strengthened Co-Ni-Al-W Alloy under Exposure at High-Temperature Range

Mototsugu Osaki, Hiroyuki Takabayashi, Toshihiro Omori, and Kiyohito Ishida

Synopsis

Recently, Co-Al-W alloys with a new stable γ' phase consisting of $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ have been found. Furthermore, in Co-Ni-Al-W system, γ - γ' region is broadened with increasing Ni content. In our study, it was found that the Co-Ni-Al-W alloys with addition of Cr and C has high mechanical properties at elevated temperature. However, while the alloys are concerned about long term phase stability since it is expected that μ phase generates in calculated phase diagram, there is no knowledge about long-term phase stability at high temperature.

In this study, a relationship between amount of Cr and long term phase stability of developed Co-Ni-Al-W superalloy is examined. The following results are obtained.

- (1) $M_{23}C_6$ and M_6C type carbides were observed in state of ST-AG and heat treated at 750 °C and 850 °C after ST-AG in 12.6 mass% Cr addition materials. In addition, generation of $M_{12}C$ type carbide was also identified in long-term heat treatment at 850 °C.
- (2) In 15 mass% Cr addition materials, above three types of carbides and μ phase were observed in states of ST-AG and heat treatment at 750 °C and 850 °C.
- (3) The μ phase formation is suppressed due to increase in the phase stability of the γ phase because W content decrease in the matrix by consumption for γ' generation. Precipitation behavior of carbides and μ phase was different between Thermo-Calc and in this study.

1. 緒 言

近年、火力発電プラントにおける蒸気温度および圧力は 700 °C 級超々臨界圧発電 (A-USC: Advanced Ultra-Supercritical) 技術のように、熱効率向上の観点から上昇傾向にある。そのため、高温環境に曝される部材については、従来の耐熱鋼から Fe-Ni 基もしくは Ni 基超合金に置きかえられている。これらの超合金は高温における

機械的特性だけでなく、長時間の使用に耐えられる組織安定性も要求される。

Fe-Ni 基、Ni 基および Co 基といった超合金を高温部材として使用する際、これらの超合金は長時間の高温環境に曝されると μ 相や σ 相、Laves 相などといった TCP 相 (Topologically Close-Packed phase) を生成する。TCP 相は高温機械特性、特にクリープ特性の低下原因となるため、設計上の予想寿命を逸脱し、使用中に予想し得なかった

2015年5月28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)

トラブルの原因となるため、高温部材として適用するためには長時間の組織安定性を評価する必要がある。

Co基超合金は元来Ni基超合金のような高温で高強度を有するL1₂- γ' 相がないため、高温の機械特性ではNi基超合金に比較し低位であった。しかし、SatoらはCo-Al-W合金においてL1₂構造を有する γ' -Co₃(Al, W)が安定相として存在し、同じL1₂構造の γ' -Ni₃(Al, Ti)によって高い高温機械特性を示すNi基超合金と比較し、同等以上の特性を有するCo基超合金の可能性を見出した^{1)~3)}。また、ShinagawaらはCo-Al-W合金にNiを添加したCo-Ni-Al-W合金において γ' 相の組織安定性が改善し、 γ - γ' 2相領域が拡大することを見出した⁴⁾。これによって、 γ' 相析出型Co基超合金に関する研究が各国で開始され、現在までに様々な知見が得られている^{5)~9)}。BauerらはCo₃(Al, W)多結晶合金における機械特性の温度依存性やCo-Al-W-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などを系統的に検討している¹⁰⁾。また、Titus, Pollockらは単結晶合金を作製し高温強度特性の検討を行っている^{11), 12)}。これらの報告は主に鋳造合金用の素材についての報告がほとんどであり鍛造用合金に関する研究報告は少ない。鍛造合金としては、KnopらはNi, Cr, Taなどを添加したCo-Ni-Al-W-Cr-Ta-C合金にてP&W法で鍛造素材を作製し、MM247レベルの高温引張特性を有する合金を見出している¹³⁾。

これまでの研究において、我々は優れた鍛造用合金開発のため γ' 形成元素量を変化させ熱間加工性および高温強度特性を両立する成分系を検討し、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およびCrの添加が必要であることを見出してきた¹⁴⁾。また、CrおよびTa添加の高温特性への影響について調査を行い、Alloy520同等以上の機械特性と耐酸化性を有する成分について検討を行った¹⁵⁾。従来、Ni基鍛造用超合金は製造および使用時に必要となる耐酸化性を確保させるためCrを添加することが一般的であるが、CrはTCP相の1つである σ 相の生成を促進¹⁶⁾し高温機械特性、特にクリープ特性のような長時間特性への影響が懸念されるた

め、長時間の組織安定性を確認することは高温部材に適用するNi基およびCo基鍛造用超合金では重要である。しかし、これまで本合金で長時間組織安定性を評価した知見はないことから、本研究では耐酸化性の改善に有効なCr添加量を変化させた2種類のCo-Ni-Al-W合金を用いて長時間の組織安定性について調査を行った。

2. 実験方法

供試材の化学組成をTable 1に示す。供試材に用いるCo-Ni-Al-W合金は既報¹⁵⁾で熱間加工性と高温機械特性を最適化した成分をベースにCr量の異なる2合金とした。各供試材は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、熱間鍛造によって ϕ 16 mmの棒材に加工した。

それぞれの鍛造材は1150 °C, 1 h, 空冷の固溶化処理(ST)を施した後、900 °C, 24 h, 空冷, 更に800 °C, 24 h, 空冷の2段階の時効処理(AG)を施した(以降、ST-AG材と表記する)。Fig. 1に状態図計算ソフトThermo-Calc (Ver. 5 Ni-Ver. 8 使用)で作成した状態図を示すが、ST温度はいずれの供試材においても μ 相の生成が認められない領域である。長時間熱処理はST-AGした素材をそれぞれ750, 850 °Cで最長1000 hの処理を行った。

熱処理後の材料はビッカース硬さ試験と光学顕微鏡および電界放大型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による組織観察を実施した。また、組織の同定を行うため電解抽出を行った。電解抽出は一辺10 mmの立方体状サンプルを作製し、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2 A/m²で4 hの抽出を実施した。抽出残渣の濾過には径0.1 μ mのフィルターを使用した。抽出残渣は重量測定を行った後、XRD(X-Ray Diffraction)による相同定とFE-SEMによる観察を行った。また、Table 1にはDSCによる γ' solvusの実測値を併記する。

Table 1. Nominal chemical composition and γ' solvus temperature measured by DSC.

Alloy		C	Ni	Cr	Co	W	Al	γ' solvus
Alloy C3	mass%	0.01	47.5	12.6	Bal.(19.8)	16.0	3.7	1009 °C
	mol%	0.05	50.0	15.0	Bal.(21.1)	5.4	8.5	
Alloy C4	mass%	0.01	47.5	15.0	Bal.(17.8)	16.0	3.7	1004 °C
	mol%	0.05	49.8	17.8	Bal.(18.6)	5.4	8.4	

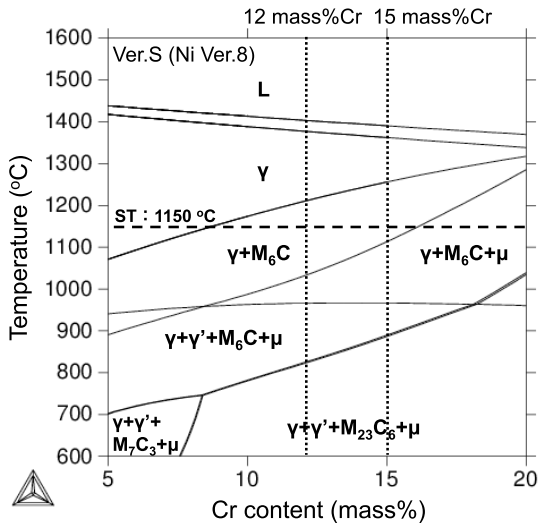


Fig. 1. Calculated phase diagram of Co-Ni-Al-W-Cr-C alloy.

3. 実験結果および考察

3. 1 長時間熱処理後の組織変化

Fig. 2 に ST 状態, ST-AG 状態および ST-AG 処理後 750 °C, 850 °C で 1000 h 長時間処理した供試材のマイクロ組織写真を示す。

光学顕微鏡による組織観察では, Alloy C3 は ST 状態, ST-AG 状態と 1000 h 長時間処理後の材料で組織変化は殆ど認められない。それに対し, Alloy C4 は ST 状態で

は Alloy C3 と差異は少ないものの, ST-AG 状態において化合物の生成が多い。また, エッチングの状態から化合物は結晶粒内だけでなく, 結晶粒界にも生成していることが分かる。長時間処理材において, 850 °C 長時間処理材では明確に化合物の増加が認められる。

Fig. 3 に 750 °C と 850 °C 長時間処理材における結晶粒界および結晶粒内の FE-SEM の反射電子像 (BSE: Back-Scattered Electron Image) を示す。また, Fig. 4 に各供試材の 850 °C, 1000 h 長時間処理したものについて EPMA を用いた面分析の結果を示す。Alloy C3 の 750 °C 長時間処理材では結晶粒境界部に灰色系化合物の被覆が認められる。一方, 850 °C 長時間処理材では灰色系の他に白色系の化合物が複合状態で被覆していることが分かる。結晶粒内ではいずれの処理温度においても白色系の化合物のみが認められる。850 °C 長時間処理材の EPMA をみると, 結晶粒界および結晶粒内の化合物は Cr, W, C の高濃度ピークと一致しており, これらの化合物はいずれも炭化物である。

Alloy C4 はいずれの処理温度においても, 結晶粒界に複数の化合物と結晶粒内に白色系の化合物が反射電子像のコントラストから認められる。Fig. 4 の EPMA のマッピングをみると, 結晶粒界には主に Cr, W 系の炭化物が分布しているのに対し, 結晶粒内には C は存在せず W の強いピークが得られることから, 粒内に生成するのは W 系の金属間化合物の可能性が高い。なお, いずれの素材とも Fig. 3 においてマトリックス中に認められる粒状の微細組織は γ' 相である。

	ST	ST-AG	ST-AG + 750 °C x 1000 h	ST-AG + 850 °C x 1000 h
Alloy C3				
Alloy C4				

Fig. 2. Typical microstructure of several heat treated specimens.

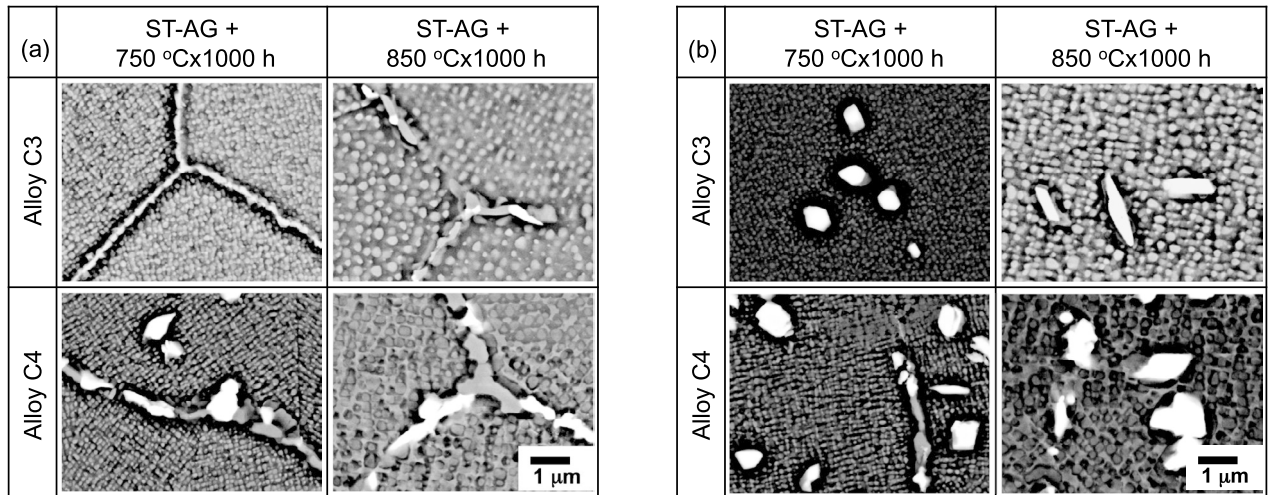
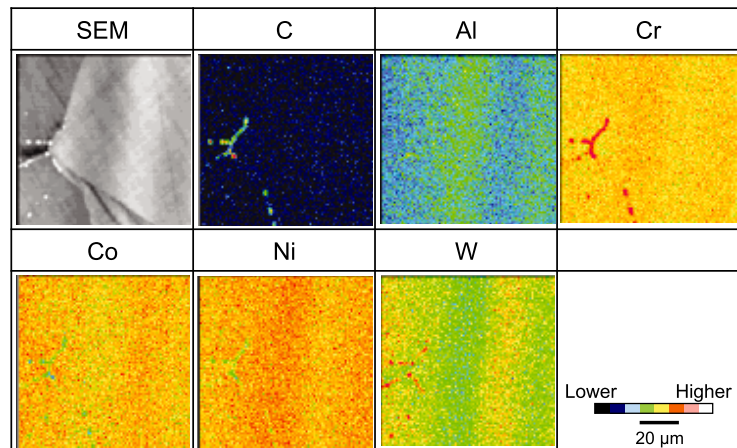
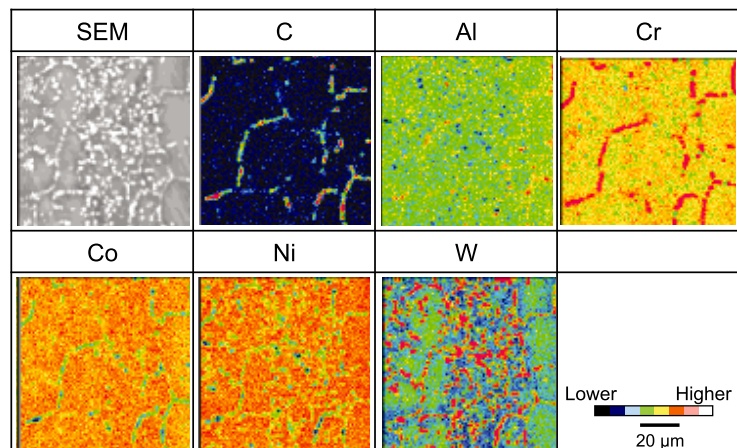


Fig. 3. BSE images of specimens with long term heat treatment after ST-AG at grain boundary (a) and transgranular (b).



(a)



(b)

Fig. 4. Cross sectional EPMA of Alloy C3 (a) and Alloy C4 (b) treated for 1000 h at 850 °C after ST-AG.

3. 2 電解抽出による相同定

Alloy C3, C4 で生成が確認された炭化物および W 系の化合物について、電解抽出による抽出率の測定および XRD による抽出物の相同定をおこなった。Fig. 5 に電解抽出によって得られた抽出率、Fig. 6 に電解抽出で得られた抽出物の XRD による回折パターンと相同定した結果を示す。Fig. 5 は Fig. 6 で得られる各炭化物および W 系化合物の回折ピーク強度比から抽出率の内訳を推定したものである。抽出率を比較すると Alloy C4 は Alloy C3 に比較し、ST-AG および長時間熱処理材で抽出率の増加が認められる。

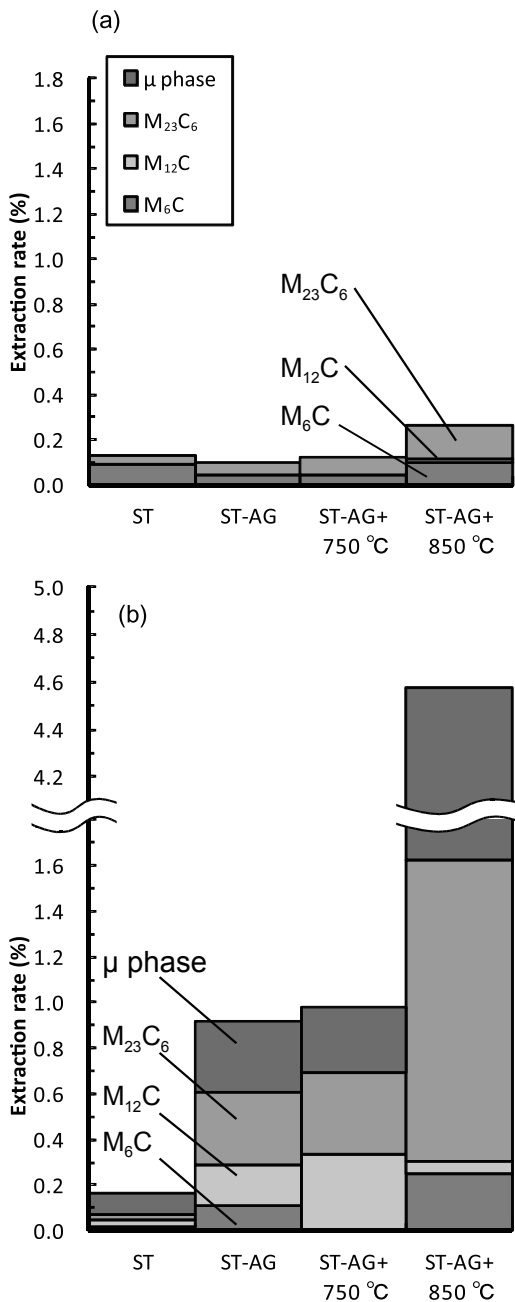


Fig. 5. Extraction rate of each heat treated specimens in Alloy C3 (a) and Alloy C4 (b).

まず、Alloy C3 は ST, ST-AG, および 750 °C 長時間処理材で抽出率の変化はなく、850 °C 長時間処理材で僅かに増加する。XRD で得られた回折パターンの解析によって抽出残渣は $M_{23}C_6$ 型、 M_6C 型、 $M_{12}C$ 型の 3 種類の炭化物であり、特に $M_{12}C$ 型炭化物は 850 °C 長時間処理材でのみ認められ、その他の炭化物についても 850 °C 長時間処理材では ST-AG 材に対し増加傾向が認められる。Alloy C3 について、電解抽出で得られた残渣の SEM-EDX 結果を Fig. 7 に示す。炭化物の形態は塊状の W 系炭化物と Cr 系および W 系炭化物の網目状の複合炭化物に大別され、いずれも ST-AG 状態では主に塊状炭化物、長時間熱処理材では塊状と網目状炭化物の両方が認められる。Cr 系は SEM-EDX の Cr, Mo 比と XRD の結果より $M_{23}C_6$ 型であり、一方 W 系は M_6C 型、 $M_{12}C$ 型の可能性があるものの、いずれも W を主体とした炭化物であることから SEM-EDX, XRD からの判別は出来なかった。

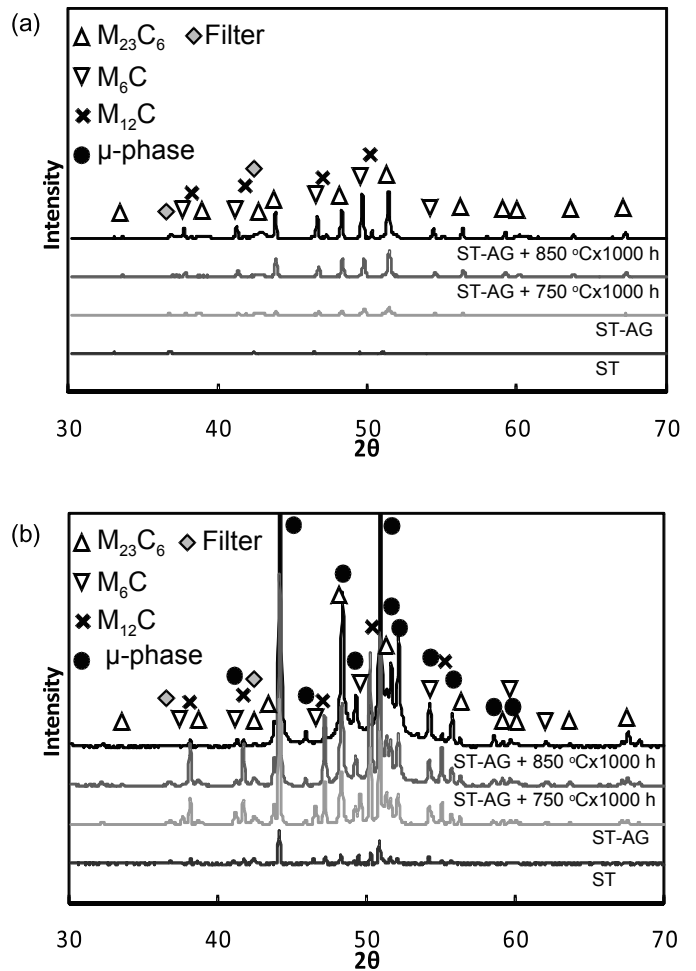


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of extraction residue of Alloy C3 (a) and Alloy C4 (b).

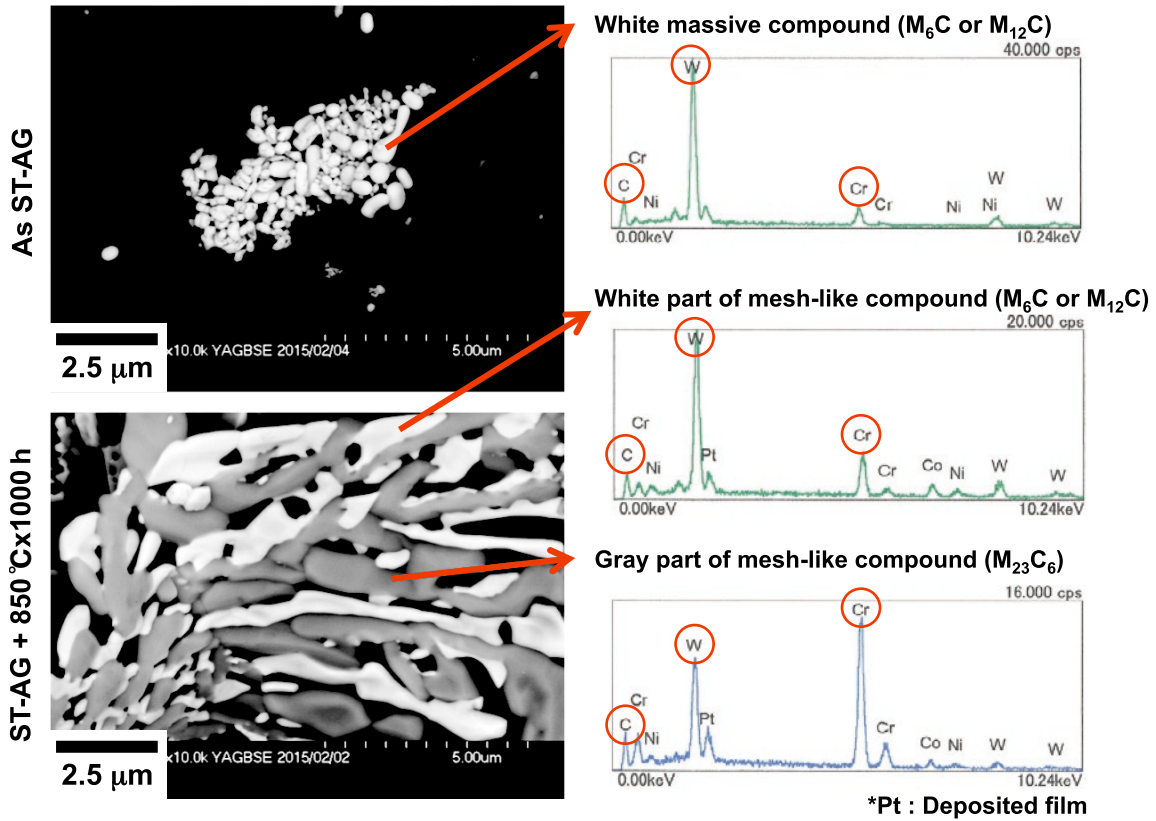


Fig. 7. SEM-EDX results of extraction residues in Alloy C3.

次に Alloy C4 では XRD の結果から全ての熱処理条件において、 $M_{23}C_6$ 型、 M_6C 型、 $M_{12}C$ 型の炭化物と μ 相の生成が明らかである。ST および ST-AG 状態を比較すると、全ての炭化物、 μ 相で増加傾向が認められる。ST-AG 状態と 750 °C、850 °C 長時間処理材を比較すると、750 °C 長時間処理材では μ 相および $M_{23}C_6$ 型炭化物の抽出率の変化は小さく、 $M_{12}C$ 炭化物の増加および M_6C 炭化物の減少が認められる。850 °C 長時間処理材では $M_{12}C$ 炭化物は減少するものの、それ以外の炭化物および μ 相は増加傾向である。Fig. 8 に Alloy C4 の電解抽出で得られた残渣の SEM-EDX 結果を示す。ST-AG 材では、Alloy C3 と同じく塊状の化合物が多いが、形状が角状を有しており EDX の回折ピークより W のピークが高いものの C は低いことから、 μ 相と判定した。850 °C 長時間処理状態では、EDX と XRD の結果から Alloy C3 と同じく網目状の $M_{23}C_6$ 型と M_6C もしくは $M_{12}C$ 型の複

合炭化物が認められる。この Alloy C4 の 850 °C 長時間処理材について、電解抽出を行った後のサンプル表面を SEM-EDX 観察した結果を Fig. 9 に示す。結晶粒界部はコントラストの異なる 2 種類の化合物の複合組織で被覆されており、Fig. 8 の観察結果も考慮すると結晶粒界に生成しているのは複合炭化物であることが明確である。また、結晶粒内には塊状の化合物が認められ、EDX から μ 相と判定した。このことから、Alloy C3 や Alloy C4 の他の水準においても複合炭化物は主に結晶粒界、塊状の炭化物および μ 相は結晶粒内に生成していると考えられる。各熱処理水準で同定された化合物相について整理したものを Table 2 に示す。いずれの合金とも $M_{23}C_6$ は M_6C もしくは $M_{12}C$ 炭化物との複合炭化物として結晶粒界に生成し、また M_6C および $M_{12}C$ は単体の塊状炭化物として結晶粒内にも生成する。 μ 相は単体の塊状で結晶粒内に生成することが明らかとなった。

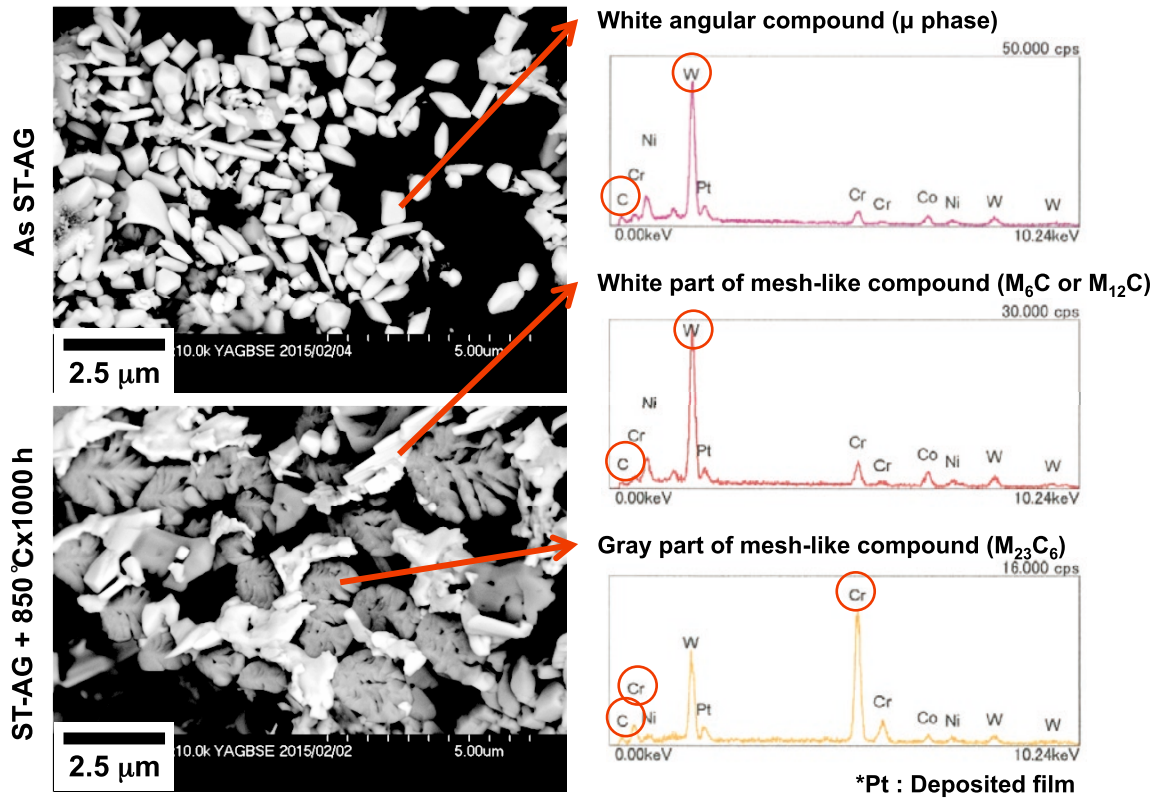


Fig. 8. SEM-EDX results of extraction residues in Alloy C4.

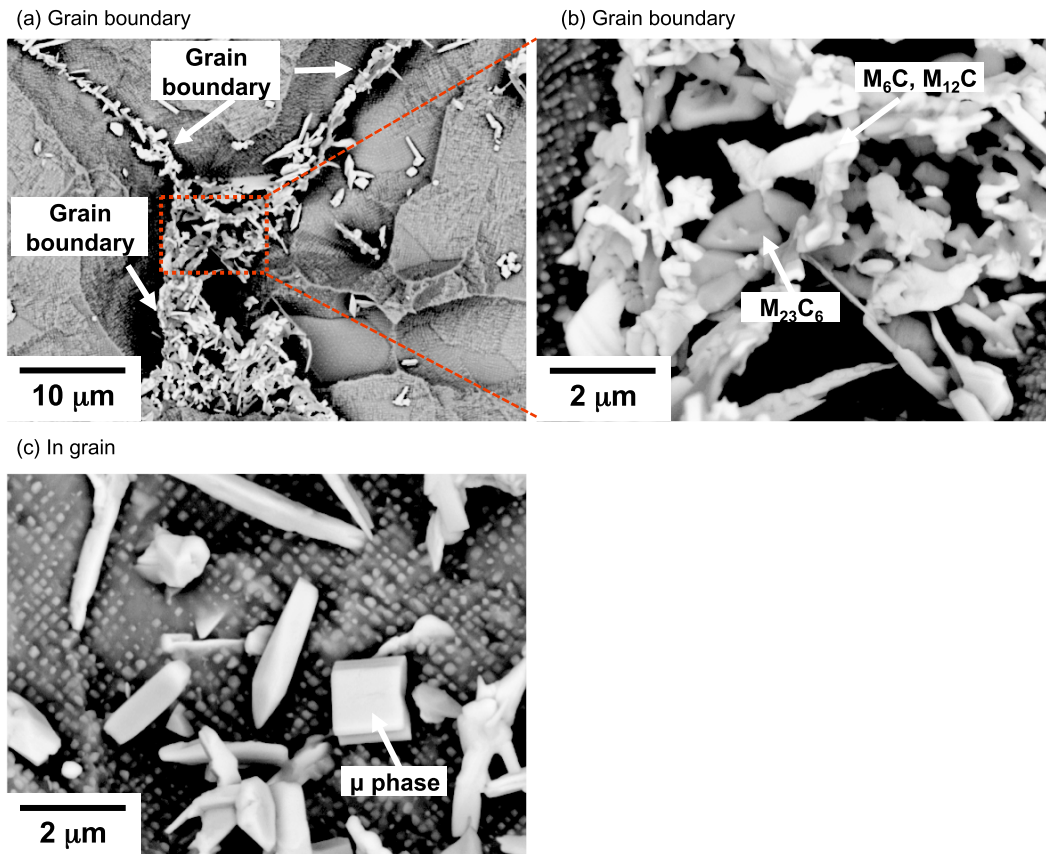


Fig. 9. SEM-EDX results of specimen heat-treated at 850 °C for 1000 h after electrolytic extraction.

Table 2. Identified statements in each heat treatment condition by XRD.

Alloy		Heat treatment state			
		ST	ST-AG	ST-AG+ 750 °C×1000 h	ST-AG+ 850 °C×1000 h
Alloy C3	In grain	M ₆ C	←	←	M ₆ C, M ₁₂ C
	Grain boundary	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C	←	←	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C, M ₁₂ C
Alloy C4	In grain	M ₆ C, M ₁₂ C, μ phase	←	←	←
	Grain boundary	M ₂₃ C ₆ , M ₆ C, M ₁₂ C	←	←	←

3. 3 Co-Ni-Al-W-Cr-C状態図との比較

Fig. 10 に Thermo-Calc で作成した Co-Ni-Al-W-Cr-C 合金状態図に XRD による相同定の結果を追加したものを示す。Thermo-Calc 計算状態図上は 750 °C, 850 °C のいずれの温度域においても Alloy C3, C4 は μ 相の生成領域であるが, 今回の調査結果から Alloy C3 では μ 相の析出は認められなかった。Shinagawa ら⁴⁾ によると Co-Ni-Al-W 合金において, 5 mol%W 材では, W は γ' 形成元素として働くことが知られており, W が γ' 相の生成に消費されたことでマトリックス中の W 量が減少し, マトリックスの組織安定性が改善したことで μ 相の生成が抑制されたと考えられる。しかしながら, 1000 h より長時間域および応力負荷状態での組織安定性は確認できていないことから, 今後はクリープ試験を使用した応力負荷による加速試験を行って確認する必要がある。また, Alloy C4 は Cr の増量で組織安定性が低下したことで μ 相の生成が促進されたと考えられる。

一部の供試材では M₁₂C 型炭化物の生成が認められるが, Fig. 10 に示す状態図においては M₁₂C 型の炭化物生成はないことから, この炭化物に関しては生成挙動および高温機械的特性への影響について更に調査・検討する必要がある。

Fig. 10 には DSC による各供試材の γ' solvus 実測値から想定される γ' solvus ラインを示す。計算状態図に対し実測値はこれより高温側にシフトすることが分かる。Shinagawa らによると Co-Ni-Al-W 系において W は γ' 形成元素として働き, かつ W 添加量の増加によって γ' solvus が上昇することを見出している⁴⁾。また, 著者らは電界抽出した γ' 相の SEM-EDX にて定量分析を行い, W が γ' 相に含有することを確認している¹⁵⁾ ことから,

本供試材においても W が γ' 形成元素として消費されたことで, 従来の Ni 基超合金データベースで計算される γ' solvus に対し高温側にシフトしたと考えられる。W は従来の Ni 基および Co 基超合金では γ 形成元素として扱われていたが, Al を添加することで γ'-Co₃ (Al, W) が安定相となり W も γ' 形成元素として働く。そのため, 特に γ' solvus は熱間加工性への影響が大きく, W, Al を含有する成分系については合金設計段階で γ' への元素分配について検討する必要がある。

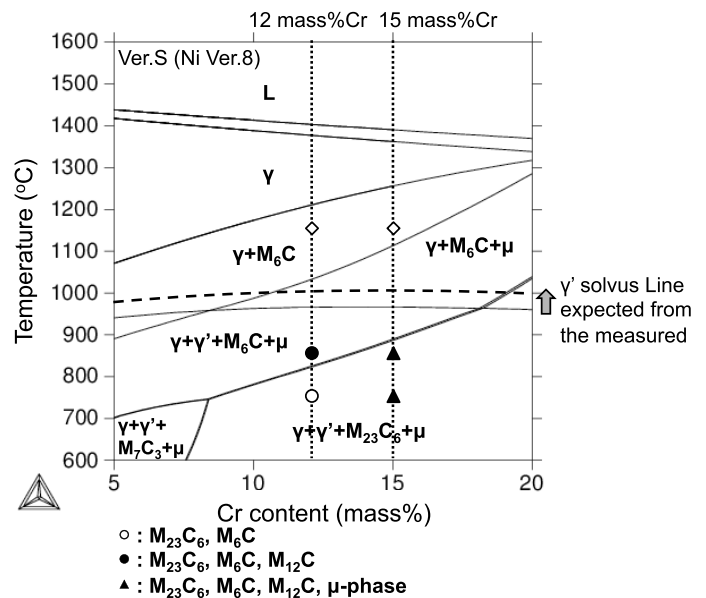


Fig. 10. Calculated phase diagram of Co-Ni-Al-W-Cr-C alloy and identification results of forming carbides and μ phase at each experimental temperature.

4. 結 論

Cr 量の異なる Co-Ni-Al-W-Cr 合金の 750 °C, 850 °C における長時間組織安定性を調査し, 以下の結論を得た.

- (1) Alloy C3 (12.6 mass%Cr) では ST-AG状態および 750 °C, 850 °C 長時間処理において γ' 相の他 $M_{23}C_6$ 型, M_6C 型の炭化物が得られる. また, 850 °C 長時間処理では前述の炭化物に加え $M_{12}C$ 型の炭化物も認められる.
- (2) Alloy C4 (15 mass%Cr) は Cr 量の増加によって組織安定性が低下し ST-AG状態, および 750 °C, 850 °C 長時間処理において前述の 3 種の炭化物の他に μ 相が生成する.
- (3) $M_{12}C$ 型炭化物および μ 相の生成挙動は計算状態図と一致しない. また, γ' solvus は高温側へシフトする.
これらは W が γ' 形成元素として働くことによる影響と考えられる.

(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: まてりあ, 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) K. Shinagawa, T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Materials Transactions, 49(2008), 6, 1474.
- 5) S. Miura, K. Ohkubo and T. Mohri: Material 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, 980(2007) .
- 8) A. Suzuki and T. M. Pollock: Acta Materialia, 56(2008), 6, 1288.
- 9) A. Bauer, S. Neumeier, F. pyczak and M. Goken: Scripta Materialia, 63(2010), 1197.
- 10) A. Bauer, S. Neumeier, F. pyczak, R. F. Singer and M. Goken: Materials Science and Engineering A, 550(2012), 333.
- 11) M. S. Titus, A. Suzuki and T. M. Pollock: Scripta Materialia, 66(2012), 574.
- 12) T. M. Pollock, J. Dibbern, M. Tsunekane, J. Zhu and A. Suzuki: JOM, 62(2010), 1, 58.
- 13) M. Knop, P. Mulvey, F. Ismail, A. Radecka, K. M. Rahman, T. C. Lindley, B. A. Shollock, M. C. Hardy, M. P. Moody, T. L. Martin, P. A. J. Bagot and D. Dye: The Minerals, Metals & Materials Society, 66, No.12, 2014.
- 14) 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.
- 15) 大崎元嗣, 植田茂紀, 今野晋也, 塩田智紀, 林祐宏, 西田浩明, 大森俊洋, 石田清仁: 電気製鋼, 83(2008), 1, 15.
- 16) R. C. Reed: Cambridge University Press, The Superalloys Fundamentals and Application, 2006, p51.