

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/032293

発行日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(43) 国際公開日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 19/07 (2006.01)	C 2 2 C 19/07 H	
C 2 2 F 1/10 (2006.01)	C 2 2 F 1/10 J	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 5 0 A	
	C 2 2 F 1/00 6 3 0 A	
	C 2 2 F 1/00 6 9 1 B	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2007-535454 (P2007-535454)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/317939	
(22) 国際出願日 平成18年9月5日(2006.9.5)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-267964 (P2005-267964)	(74) 代理人 100108121 弁理士 奥山 雄毅
(32) 優先日 平成17年9月15日(2005.9.15)	(72) 発明者 石田 清仁 宮城県仙台市青葉区上杉3丁-5-20
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 貝沼 亮介 宮城県名取市手倉田字堰根172-15
	(72) 発明者 及川 勝成 宮城県仙台市太白区三神峯1-3-4-5 03
	(72) 発明者 大沼 郁雄 宮城県柴田郡村田町字町146
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性、高強度Co基合金及びその製造方法

(57) 【要約】

質量比でAl : 0.1 ~ 10% , W : 3.0 ~ 45% , Co : 残部を基本組成とし、L1₂型の金属間化合物 [Co₃(Al, W)] が分散析出したCo基合金である。Coの一部をNi, Ir, Fe, Cr, Re, Ruで、Al, Wの一部をNi, Ti, Nb, Zr, V, Ta, Hfで置換しても良い。金属間化合物 [Co₃(Al, W)] は融点が高く、マトリックスに対する格子定数ミスマッチも小さいので、Ni基合金に匹敵する高温強度、優れた組織安定性が付与されたCo基合金となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量比で Al : 0.1 ~ 10% , W : 3.0 ~ 45% , 残部が不可避的不純物を除き Co の組成、及び

原子比で $Co_3 (Al, W)$ の L_{12} 型金属間化合物が析出した金属組織で特徴付けられる高耐熱性、高強度 Co 基合金。

【請求項2】

更に下記グループ (I) から選ばれた一種又は二種以上を合計で 0.001 ~ 2.0% 含む請求項1記載の高耐熱性、高強度 Co 基合金。

グループ (I) : 0.001 ~ 1% の B , 0.001 ~ 2.0% の C , 0.01 ~ 1.0% の Y , 0.01 ~ 1.0% の La 又はミッシュメタル

10

【請求項3】

更に下記グループ (II) から選ばれた一種又は二種以上を合計で 0.1 ~ 50% 含み、析出した L_{12} 型金属間化合物が原子比で $(Co, X)_3 (Al, W, Z)$ (ただし、X は Ir , Fe , Cr , Re 及び / 又は Ru , Z は Mo , Ti , Nb , Zr , V , Ta 及び / 又は Hf であり、Ni は X , Z の双方に入る) になっている請求項1記載の高耐熱性、高強度 Co 基合金。

グループ (II) : 50% 以下の Ni , 50% 以下の Ir , 10% 以下の Fe , 20% 以下の Cr , 15% 以下の Mo , 10% 以下の Re , 10% 以下の Ru , 10% 以下の Ti , 20% 以下の Nb , 10% 以下の Zr , 10% 以下の V , 20% 以下の Ta , 10% 以下の Hf

20

【請求項4】

更に下記グループ (I) から選ばれた一種又は二種以上を合計で 0.001 ~ 2.0% , グループ (II) から選ばれた一種又は二種以上を合計で 0.1 ~ 50% 含み、析出した L_{12} 型金属間化合物が原子比で $(Co, X)_3 (Al, W, Z)$ (ただし、X は Ir , Fe , Cr , Re 及び / 又は Ru , Z は Mo , Ti , Nb , Zr , V , Ta 及び / 又は Hf であり、Ni は X , Z の双方に入る) になっている請求項1記載の高耐熱性、高強度 Co 基合金。

グループ (I) : 0.001 ~ 1% の B , 0.001 ~ 2.0% の C , 0.01 ~ 1.0% の Y , 0.01 ~ 1.0% の La 又はミッシュメタル

30

グループ (II) : 50% 以下の Ni , 50% 以下の Ir , 10% 以下の Fe , 20% 以下の Cr , 15% 以下の Mo , 10% 以下の Re , 10% 以下の Ru , 10% 以下の Ti , 20% 以下の Nb , 10% 以下の Zr , 10% 以下の V , 20% 以下の Ta , 10% 以下の Hf

【請求項5】

請求項1 ~ 4 何れかに記載の組成をもつ Co 基合金を 1100 ~ 1400 の温度域で溶体化した後、温度域 : 500 ~ 1100 での時効処理を1回以上施し、 L_{12} 型金属間化合物 $[Co_3 (Al, W)]$ 又は $[(Co, X)_3 (Al, W, Z)]$ を析出させることを特徴とする高耐熱性、高強度 Co 基合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温強度が要求される用途や高強度、高弾性が要求される用途等に好適な Co 基合金及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスタービン部材、飛行機用エンジン部材、化学プラント部材、ターボチャージャーロータ等の自動車用エンジン部材、高温炉部材等では、高温環境下で強度が必要とされ、優れた耐酸化性が要求される場合もある。そのため、Ni 基合金や Co 基合金がこのような高温用途に使用されてきた。たとえば、タービンプレード等の代表的な耐熱材料に、L1

50

2 構造の γ 相: $Ni_3(Al, Ti)$ で強化された Ni ベースのスーパーアロイがある。 γ 相は、温度上昇に伴い強度も高くなる逆温度依存性を呈することから、耐熱材料の高強度化には好適である。

耐食性、延性が必要な高温用途では、 Ni 基合金よりも Co 基合金が使用されている。 Co 基合金は、 $M_{23}C_6$ 又は MC 型炭化物により高強度化される。 Ni 基合金の γ 相の結晶構造と同じ $L1_2$ 型構造を有する Co_3Ti 、 Co_3Ta 等が強化相として報告されているが、 Co_3Ti は融点が低く Co_3Ta は高温での安定性に乏しい。そのため、 Co_3Ti や Co_3Ta を強化相とする材料では、合金元素の添加によっても使用温度の上限が 750 程度に過ぎない。 Ni 、 Al 、 Ti 等を添加し γ 相 [$Ni_3(Al, Ti)$] により析出強化することも特開昭 $59-129746$ 号公報で報告されているが、 Ni 基合金ほど著しい強化が得られていない。 γ 相と類似の結晶構造である $E2_1$ 型金属間化合物を有する Co_3AlC 相を利用した析出強化 (特開平 $10-102175$ 号公報) も検討されているが、未だ実用化に至っていない。

【発明の開示】

【0003】

本発明者等は、 Co 基合金の強化に有効な析出物について種々調査・検討した。その結果、 $L1_2$ 構造の三元化合物 $Co_3(Al, W)$ を発見し、当該三元化合物が有効な強化因子であることを解明した。 $Co_3(Al, W)$ は、 Ni 基合金の主要な強化相である $Ni_3Al(\gamma)$ 相と同じ結晶構造を有し、マトリックスとの整合性が良く均一微細な析出が可能のため高強度化に寄与する。

本発明は、かかる知見をベースとし、高融点の $Co_3(Al, W)$ を析出分散させて高強度化することにより、従来の Ni 基合金に匹敵する耐熱性を呈し、組織安定性にも優れた Co 基合金を提供することを目的とする。

本発明の Co 基合金は、質量比で $Al: 0.1 \sim 10\%$ 、 $W: 3.0 \sim 45\%$ 、 Co : 実質的に残部を基本組成とし、必要に応じグループ (I) 及び / 又はグループ (II) から選ばれた一種又は二種以上の合金成分を含んでいる。なお、グループ (I) の合金成分を添加する場合には合計含有量を $0.001 \sim 2.0\%$ の範囲で、グループ (II) の合金成分を添加する場合には合計含有量を $0.1 \sim 50\%$ の範囲で選定する。

グループ (I): $0.001 \sim 1\%$ の B 、 $0.001 \sim 2.0\%$ の C 、 $0.01 \sim 1.0\%$ の Y 、 $0.01 \sim 1.0\%$ の La 又はミッシュメタル

グループ (II): 50% 以下の Ni 、 50% 以下の Ir 、 10% 以下の Fe 、 20% 以下の Cr 、 15% 以下の Mo 、 10% 以下の Re 、 10% 以下の Ru 、 10% 以下の Ti 、 20% 以下の Nb 、 10% 以下の Zr 、 10% 以下の V 、 20% 以下の Ta 、 10% 以下の Hf

Co 基合金は、マトリックスに $L1_2$ 型の金属間化合物 [$Co_3(Al, W)$] が析出した二相 ($\gamma + \beta$) 組織をもっている。グループ (II) の合金成分を添加した成分系では、 $L1_2$ 型の金属間化合物は、 $(Co, X)_3(Al, W, Z)$ として表される。式中、 X は Ir 、 Fe 、 Cr 、 Re 及び / 又は Ru 、 Z は Mo 、 Ti 、 Nb 、 Zr 、 V 、 Ta 及び / 又は Hf であり、 Ni は X 、 Z の双方に入る。また、添え字は各元素の原子比を示す。

金属間化合物 [$Co_3(Al, W)$] 又は [$(Co, X)_3(Al, W, Z)$] は、所定組成に調整された Co 基合金を $1100 \sim 1400$ で溶体化した後、 $500 \sim 1100$ の温度範囲で時効処理することにより析出する。時効処理は少なくとも一回、或いは複数回の時効処理が繰返し施される。

【図面の簡単な説明】

【0004】

図 1 は、マトリックス、 γ 相に対する各元素ごとの分配係数を示したグラフ

図 2 は、 $Co-3.6Al-27.3W$ 合金時効材の組織を示す SEM 像

図 3 は、 $Co-3.7Al-21.1W$ 合金時効材の二相組織を示す TEM 像

図 4 は、 $Co-3.7Al-21.1W$ 合金時効材の $L1_2$ 型構造を示す電子回折像

図5は、Co-3.7Al-24.6W合金時効材の応力-歪曲線を示すグラフ

図6は、ピッカース硬さの時効温度依存性を示すグラフ

図7は、ピッカース硬さの時効時間依存性を示すグラフ

図8は、Co-Al-W三元合金，Ta添加Co-Al-W合金，Co-Ni-Al-W合金，Waspaloyの相変化を表すDSC曲線のグラフ

図9は、Co-Al-W三元合金，Ta添加Co-Al-W合金，Co-Ni-Al-W合金，Waspaloyの硬さと温度との関係を示すグラフ

図10は、Mo添加で析出物が球状化したCo-Al-W合金の二相(+ ')組織を示すSEM像

図11は、Ta添加で析出物が立方体形状になったCo-Al-W合金の二相(+ ')組織を示すSEM像

図12は、Ni添加がCo-Al-W合金の変態温度に及ぼす影響を示したグラフ

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明Co基合金は、一般的に利用されているNi基合金に比較して融点が50~100程度高く、置換型元素の拡散係数がNi基よりも小さいので、高温での使用中に生じる組織変化が少ない。また、Ni基合金に比較して延性に富んでいるので鍛造、圧延、プレス等で塑性加工でき、Ni基合金よりも広い用途展開を期待できる。

従来から強化相に使用されてきた Co_3Ti や Co_3Ta の'相は、マトリックスに対する格子定数のミスマッチが1%以上であり、耐クリープ性の面から不利である。これに対し、本発明で強化相に使用している金属間化合物〔 $Co_3(Al, W)$ 〕は、マトリックスとのミスマッチが大きくても0.5%程度であり、'相で析出強化したNi基合金を凌駕する組織安定性を呈する。

更に、Ni基合金の200GPaと比較して220~230GPaと1割以上大きな弾性率を示すことから、ゼンマイ、パネ、ワイヤ、ベルト、ケーブルガイド等、高強度、高弾性が必要な用途にも使用でき、硬質で耐磨耗性、耐食性に優れていることから肉盛り材としても使用できる。

$L1_2$ 型の金属間化合物〔 $Co_3(Al, W)$ 〕又は〔 $(Co, X)_3(Al, W, Z)$ 〕は、析出物粒径：1 μm 以下、体積分率：40~85%程度で析出していることが好ましい。1 μm を超える粒径では、強度、硬さ等の機械的特性が劣化しやすい。析出量が40%未満では強化が不十分になり、逆に85%を超える析出量では延性劣化の傾向がみられる。

本発明のCo基合金では、 $L1_2$ 型金属間化合物〔 $Co_3(Al, W)$ 〕又は〔 $(Co, X)_3(Al, W, Z)$ 〕を適量分散させるため成分・組成を特定している。基本組成は質量比でAl：0.1~10%，W：3.0~45%，Co：残部である。

Alは、'相の主要な構成元素であり、耐酸化性の向上にも寄与する。0.1%未満のAlでは'相が析出せず、或いは析出しても高温強度に寄与しない。しかし、過剰添加は脆弱で硬質な相の生成を助長するので、0.1~10%（好ましくは、0.5~5.0%）の範囲に含有量を定めている。

Wは、'相の主要な構成元素であり、マトリックスを固溶強化する作用も呈する。3.0%未満のW添加では'相が析出せず、或いは析出しても高温強度に寄与しない。45%を超える過剰添加は、有害相の生成を助長する。そのため、3.0~45%（好ましくは、4.5~30%）の範囲でW含有量を定めている。

Co-W-Alの基本成分系にグループ(I)，グループ(II)から選ばれた一種又は二種以上の合金成分を必要に応じて添加する。グループ(I)から選ばれた複数の合金成分を添加する場合には合計含有量を0.001~2.0%の範囲で、グループ(II)から選ばれた複数の合金成分を添加する場合には合計含有量を0.1~50%の範囲で選定する。

グループ(I)は、B，C，Y，La，ミッシュメタルからなるグループである。

Bは、結晶粒界に偏析して粒界を強化する合金成分であり、高温強度の向上に寄与する

10

20

30

40

50

。Bの添加効果は0.001%以上で顕著になるが、過剰添加は加工性にとって好ましくないの上限を1%（好ましくは、0.5%）とする。Cは、Bと同様に粒界強化に有効であると共に炭化物となって析出し高温強度を向上させる。このような効果は0.001%以上のC添加でみられるが、過剰添加は加工性や靱性にとって好ましくないの2.0%（好ましくは、1.0%）をC含有量の上限とする。Y, La, ミッシュメタルは共に耐酸化性の向上に有効な成分であり、何れも0.01%以上で添加効果を発揮するが、過剰添加は組織安定性に悪影響を及ぼすので1.0%（好ましくは、0.5%）を上限とした。

グループ(II)は、Ni, Cr, Ti, Fe, V, Nb, Ta, Mo, Zr, Hf, Ir, Re, Ruからなるグループである。グループ(II)の合金成分は、分配係数の大きな元素ほど γ' 相の安定化に効果的である。分配係数 $K_x = C_x^{\gamma'} / C_x^{\gamma}$ は、 $K_x = C_x^{\gamma'} / C_x^{\gamma}$ （ただし、 $C_x^{\gamma'}$ ： γ' 相のx元素濃度（原子%）、 C_x^{γ} ：マトリックス（ γ ）相のx元素濃度（原子%））と表され、マトリックス相に含まれる所定元素に対する γ' 相に含まれる所定元素の濃度比を示す。分配係数 $K_x > 1$ は γ' 相安定化元素、分配係数 $K_x < 1$ はマトリックス相安定化元素である（図1）。Ti, V, Nb, Ta, Moは γ' 相安定化元素であり、なかでもTaの効果が大きい。

Ni, Irは、L1₂型金属間化合物のCoと置換し、耐熱性、耐食性を改善する成分であり、Ni：1.0%以上、Ir：1.0%以上で添加効果がみられるが、過剰添加は有害な化合物相を生成するのでNi：50%（好ましくは、40%）、Ir：50%（好ましくは、40%）を上限とした。NiはAl, Wとも置換し、 γ' 相の安定度を向上させ、より高温まで γ' 相の安定した存在を可能にする。

FeもCoと置換し、加工性を改善する作用があり、1.0%以上で添加効果が顕著になる。しかし、10%を超える過剰添加は、高温域における組織の不安定化をもたらす原因となるので、添加する場合には上限を10%（好ましくは、5.0%）とする。

Crは、Co基合金表面に緻密な酸化皮膜を作り、耐酸化性を向上させる合金成分であり、高温強度、耐食性の改善に寄与する。このような効果は1.0%以上のCrで顕著になるが、過剰添加は加工性劣化の原因になるので20%（好ましくは、15%）を上限とした。

Moは、 γ' 相の安定化、マトリックスの固溶強化に有効な合金成分であり、1.0%以上でMoの添加効果がみられる。しかし、過剰添加は加工性劣化の原因になるので15%（好ましくは、10%）を上限とした。

Re, Ruは耐酸化性の向上に有効な合金成分であり、何れも0.5%以上で添加効果が顕著になるが、過剰添加は有害相の生成を誘発させるので添加量上限を共に10%（好ましくは、5.0%）とした。

Ti, Nb, Zr, V, Ta, Hfは、何れも γ' 相の安定化、高温強度の向上に有効な合金成分であり、Ti：0.5%以上、Nb：1.0%以上、Zr：1.0%以上、V：0.5%以上、Ta：1.0%以上、Hf：1.0%以上で添加効果がみられる。しかし、過剰添加は有害相の生成や融点降下の原因となるので、Ti：10%、Nb：20%、Zr：10%、V：10%、Ta：20%、Hf：10%を上限とした。

所定組成に調整されたCo基合金は、鑄造品として使用する場合、普通鑄造、一方向凝固、溶湯鍛造、単結晶法の何れの方法でも作製される。溶体化温度での熱間加工が可能で、冷間加工性も比較的良好なため、板材、棒材、線材等への加工も可能である。

Co基合金を所定形状に成形した後、溶体化温度：1100～1400（好ましくは、1150～1300）に加熱し、加工等で導入された歪を除去すると共に析出物をマトリックスに固溶させ、材質の均質化を図る。1100に達しない加熱温度では歪除去や析出物の固溶が進行せず、或いは進行しても長時間を要するので生産的でない。逆に1400を超える加熱温度では、一部液相が出現したり、結晶粒界の荒れや結晶粒の粗大成長を促し、機械強度を低下させる原因になる。

溶体化されたCo基合金に時効処理が施される。時効処理では、500～1100（好ましくは、600～1000）の温度域にCo基合金を加熱し、Co₃(Al, W)

10

20

30

40

50

を析出させる。 $Co_3(A1, W)$ は、マトリックスとの格子定数ミスマッチが小さい $L1_2$ の金属間化合物であり、Ni基合金の γ' 相 $[Ni_3(A1, Ti)]$ よりも高温安定性に優れ、Co基合金の高温強度、耐熱性の向上に寄与する。グループ(II)の合金成分を添加した成分系における $(Co, X)_3(A1, W, Z)$ も同様にCo基合金の高温強度、耐熱性の向上に寄与する。

強化相となる $L1_2$ 構造の γ' 相は、Ni-Al二元系の平衡状態図では $\gamma'Ni_3Al$ 相が安定相となっている。そのため、これを基本系とするNi基合金では γ' 相が強化相として利用されてきたが、Co-Al系の平衡状態図には Co_3Al なる相が存在せず、 γ' 相は準安定相と報告されている。Co基合金の強化相として γ' 相を利用するためには、準安定 γ' 相を安定化する必要がある。本発明では準安定 γ' 相の安定化をW添加で達成しており、組成比： $Co_3(A1, W)$ 又は $(Co, X)_3(A1, W, Z)$ の $\gamma' L1_2$ 相が安定相として析出すると考えられる。

金属間化合物 $[Co_3(A1, W)]$ 又は $[(Co, X)_3(A1, W, Z)]$ は、粒径： $50\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、析出量： $40 \sim 85$ 体積%でマトリックスに析出していることが好ましい。析出強化作用は、粒径： 10 nm 以上の析出物で得られるが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒径では却って低下する。十分な析出強化作用を得るためには 40 体積%以上の析出量が必要であるが、 85 体積%を超える過剰析出量では延性低下の傾向がみられる。好適な粒径、析出量を得る上では、所定温度域において段階的な時効処理を行うことが好ましい。

金属素材そのものの価格はCoがNiよりも高価であるが、実価格の大部分を占めるのは製造・加工コストである場合が多く、たとえばNi基合金タービンブレードの場合、素材コストは全体の 5% 程度という試算もある。高価なCoを用いたとしても、材料コストの上乗せは全体の数%程度にすぎず、熱機関の運転温度の上昇や長寿命化といった利点を考慮すると、十分に実用に値すると考えられる。したがって、優れた高温特性を活かして、従来のCo基耐熱合金が使用されていた部材の高強度化が図られることはもとより、Ni基合金が利用されてきた部材を代替する用途も見込まれる。具体的には、ガスタービン部材、飛行機用エンジン部材、化学プラント部材、ターボチャージャーロータ等の自動車用エンジン部材、高温炉部材等に好適な素材として使用される。高強度、高弾性で耐食性にも良好なことから、表面肉盛り材、ゼンマイ、バネ、ワイヤ、ベルト、ケーブルガイド等の素材としても使用される。

【実施例1】

【0006】

表1の組成をもつCo基合金を不活性ガス雰囲気中で高周波誘導溶解により溶製し、インゴットに鑄造した後、 1200°C で板厚： 3 mm まで熱間圧延した。インゴット、熱延板から採取された試験片に表2の溶体化、時効処理を施した後、組織観察、組成分析、特性試験を行った。

各試験結果を表3に示す。表中、 $\gamma' / D0_{19}$ は析出物が γ' 相と $D0_{19}(Co_3W)$ 相の二種、 $D0_{19} / \mu$ は $D0_{19}$ 相と μ 相の二種、 $B2 / \mu$ は $B2(CoAl)$ 相と μ 相の二種が存在することを示す。

試験No. 1~13の試料では析出物として γ' 相の一種類が観察されたが、同じ組成の合金であっても試験No. 1, 2のように時効処理で γ' 相の析出量を変えることにより硬さ等の機械的性質を制御できることが判る。 γ' 量が極端に多くなると室温での延性が低下する傾向にあるが(試験No. 9~12)、 800°C でのビッカース硬さが約 300 と十分に高く、良好な高温特性が得られている。No. 3合金は、強度、延性の両立を重視した合金設計であり、後述の実施例2, 3はNo. 3合金を基本組成としている。

試験No. 14~19では、 $D0_{19}$ 相、 $B2$ 相等の析出物が γ' 相の他に検出された。 $D0_{19}$ 相、 $B2$ 相等の析出物は結晶粒界に優先的に析出しており、 γ' 相は粒内に析出している。粒界、粒内での析出形態に起因して、高温まで粒内が高硬度に維持されるが、室温での破断伸びが小さくなっている。

試験No. 13, 14は同じ組成のCo基合金であるが、試験No. 13では短時間熱処理のため $D0_{19}$ 相が析出しておらず、比較的大きな伸びを示している。そのため、短

10

20

30

40

50

時間の時効処理で γ' 相のみを析出させることができ、比較的低温で使用される部材への用途展開が図られる。

試験 No. 20, 21 は、それぞれ No. 12, 13 合金（比較材）の特性を示しているが、これらの合金では γ' 相が析出せず、非常に脆い μ 相が析出するため、硬さは得られるものの延性が極端に劣っていた。

【表 1】

表 1：溶製した Co 基合金（残部は不純物を除き Co）

区分	合金 No.	合金成分(質量%)		区分	合金 No.	合金成分(質量%)	
		Al	W			Al	W
本 発 明 例	1	3.7	21.1	本 発 明 例	8	1.5	30.3
	2	3.5	26.8		9	2.8	31.9
	3	3.7	24.6		10	4.4	14.8
	4	3.6	27.3		11	7.5	5.0
	5	3.5	30.0	比 較 例	12	3.1	52.8
	6	1.9	26.3		13	13.1	29.7
	7	0.5	40.9				

10

20

【表 2】

表 2：熱処理条件

熱処理 No.	溶体化処理		時効処理	
	(°C)	(時)	(°C)	(時)
1	1300	2	1000	168
2	1300	2	900	168
3	1300	2	900	1
4	1300	2	800	168
5	1300	2	800	96
6	1400	1	900	1
7	1400	1	800	96

30

40

【表 3】

表 3 : 合金成分、熱処理条件に応じた金属組織、物性

試験 No.	合金 No.	熱処理 No.	析出金属間化合物		引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	ビッカース硬さ		耐酸化性
			種類	析出量(体積%)				(25°C)	(800°C)	
1	1	4	γ	49	1310	975	23	467	290	△
2	1	2	γ	30	1044	668	25	327	225	△
3	2	4	γ	75	1335	951	12	484	331	○
4	3	1	γ	10	758	542	25	268	226	△
5	3	2	γ	50	1214	834	17	422	309	○
6	3	3	γ	65	1085	737	21	385	—	○
7	3	4	γ	65	1345	995	11	481	310	○
8	3	5	γ	65	1320	971	14	473	308	○
9	4	6	γ	75	660	650	0.5	360	—	○
10	4	7	γ	75	702	671	4	457	292	○
11	5	6	γ	80	590	520	4	336	—	△
12	5	7	γ	80	674	629	3	426	324	△
13	6	3	γ	40	940	676	16	305	—	△
14	6	4	γ/D019	70	1197	922	8	450	305	△
15	7	4	γ/D019	55	935	822	6	525	335	△
16	8	4	γ/D019	65	1026	862	8	483	301	△
17	9	4	γ/D019	85	765	716	4	432	278	○
18	10	4	γ/B2	25	658	619	4	305	197	○
19	11	4	γ/B2	10	652	631	2	412	220	○
20	12	2	D019/μ	—	421	—	<0.1	478	—	×
21	13	2	B2/μ	—	220	—	<0.1	671	—	○

10

20

30

40

50

図 2 は、1000 × 168 時間で時効処理した No. 4 合金の SEM 像である。図 2 にみられるように、立方体形状の微細な析出物が均一分散しており、従来から使用されている Ni 基超合金と同様な組織をもっていた。900 × 72 時間で時効処理した No. 1 合金の TEM 像 (図 3) でも立方体形状の微細な析出物が均一分散しており、電子回折像 (図 4) から L1₂ 型の結晶構造をもつ析出物であることが確認された。

時効処理で析出した析出物は、粗大化し難い特性を呈し、800 で 600 時間熱処理した後も平均粒径が 150 nm 以下であった。粗大化し難い特性は組織の安定性が良好

なことを意味し、このようなL1₂相の均一析出は比較例では検出されなかった。

No. 3合金の機械的特性は、応力-歪曲線(図5)にみられるように、引張強さ: 1085MPa, 0.2%耐力: 737MPa, 破断伸び: 21%であり、Waspaloy等のNi基合金と同程度、或いはそれ以上の機械的特性であった。ただし、'相分率が大きくなると延性の低下傾向がみられるので、'相分率は40~85体積%の範囲に調整することが好ましい。

ビッカース硬さの時効温度依存性(図6)、時効時間依存性(図7)にみられるように、No. 3合金の場合、168時間の時効による硬さの上昇は700~900で顕著であった。900を超える加熱温度では析出物の粗大化が、逆に600未満では不十分な析出が硬質化を妨げる原因と推察される。図6では、比較のためCo-Cr-Ta合金, Waspaloyの硬さも併せ示しているが、No. 3合金の方がより高温に硬さのピークがあることが判る。硬さの上昇, 換言すれば'相の析出は、およそ5時間までは非常に速やかに進行するが、5時間以降では緩やかに進行していることが図7から読み取れる。

【実施例2】

【0007】

表4は、Co-W-Al合金にグループ(I)の合金成分を添加した合金設計を示す。Al, W量は表1のNo. 3合金に基づき決定した。所定組成に調整したCo基合金を実施例1と同様に溶解, 鑄造し、熱間圧延後に熱処理した。得られた熱延板の特性を表5に示す。

【表4】

表4: 溶製したCo基合金 (残部は不純物を除きCo)

合金 No.	合金成分及び含有量 (質量%)					
	Al	W	B	C	Y	La
14	3.7	25.0	0.2	—	—	—
15	3.7	25.0	—	0.7	—	—
16	3.7	25.0	—	—	0.4	—
17	3.7	25.0	—	—	—	0.4
18	3.7	25.0	0.03	0.03	—	—

グループ(I)でC以外の成分は何れも微量添加元素であるため、大きな組織変化はC添加以外に観察されなかった。C添加で炭化物が析出するとCo基合金が硬質化する。C, Bは共に粒界偏析する傾向を示し、何れも高温クリープ強度の向上に寄与する。室温での機械的特性をみると、No. 3合金(三元合金)に比べて0.2%耐力は上昇しているが、破断伸びが小さくなっており、引張強さもほぼ同等の値を示している。Y, Laの添加はNi基合金の耐酸化性向上に有効なことが知られているが、本発明の成分系においても同様な効果がみられる。しかも、グループ(I)の元素は、'相の安定性, 機械的特性に実質的な悪影響を及ぼさないので、非常に有効な添加成分として期待できる。

【表 5】

表 5：合金成分，熱処理条件に応じた金属組織，物性

試験 No.	合金 No.	熱処理 No.	析出金属間化合物		引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	ビッカース硬さ		耐酸化性
			種類	析出量(体積%)				(25°C)	(800°C)	
22	14	4	γ	60	1366	1018	10	487	282	○
23	15	4	γ/炭化物	45	1228	1095	8	625	346	○
24	16	4	γ	60	1310	918	15	445	280	◎
25	17	4	γ	60	1339	934	15	461	277	◎
26	18	4	γ	60	1244	1035	7	488	296	○

【実施例 3】

【0008】

表 6 は、Co - W - Al 合金にグループ (II) の合金成分を添加した合金設計を示す

10

20

30

40

50

。所定組成に調整したCo基合金を実施例1と同様に溶解、鑄造し、熱間圧延後に熱処理した。得られた熱延板の特性を表7に示す。比較のため、Ni基超合金Waspaloy (Cr: 19.5%, Mo: 4.3%, Co: 13.5%, Al: 1.4%, Ti: 3%, C: 0.07%)の物性をNo. 33合金として表7に併せ示す。

【表6】

表6：溶製したCo基合金（残部は不純物を除きCo）

合金 No.	合金成分及び含有量(質量%)		
	Al	W	グループ(II)の合金成分
19	4.0	26.9	Ni: 4.3
20	3.4	25.4	Ir: 5.4
21	3.5	26.4	Fe: 1.6
22	3.5	26.4	Cr: 1.5
23	3.4	26.1	Mo: 2.8
24	3.4	25.4	Re: 5.3
25	3.5	26.4	Ti: 1.4
26	3.4	26.1	Zr: 2.6
27	3.4	25.5	Hf: 5.0
28	3.5	26.4	V: 1.5
29	3.4	26.1	Nb: 2.7
30	3.4	25.4	Ta: 5.1
31	3.6	23.9	Cr: 3.7, Ta: 5.2
32	3.8	26.0	Ni: 16.6, Ta: 5.1

10

20

30

【表 7】

表 7：合金成分，熱処理条件に応じた金属組織，物性

試験 No.	合金 No.	熱処理 No.	析出金属間化合物		引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	ビッカース硬さ		耐酸化性
			種類	析出量(体積%)				(25°C)	(800°C)	
27	19	4	γ	65	1307	874	24	460	320	○
28	20	4	γ	60	1395	920	18	510	345	◎
29	21	4	γ/B2	45	1180	772	12	406	287	○
30	22	4	γ/D019	35	1136	790	16	411	290	◎
31	23	4	γ/D019	40	1319	836	16	452	311	○
32	24	4	γ	60	1402	870	20	455	310	◎
33	25	4	γ	70	1221	756	24	442	309	△
34	26	4	γ/D019	75	1252	813	12	421	280	△
35	27	4	γ/D019	75	1240	922	9	488	338	○
36	28	4	γ	70	1203	790	18	415	282	△
37	29	4	γ/D019	70	1186	804	13	421	310	○
38	30	4	γ/D019	75	1365	955	14	531	390	○
39	31	4	γ/D019	65	1371	952	15	503	307	◎
40	32	4	γ	70	1410	920	20	385	335	◎
41	33	-	γ	48	1275	795	25	410	309	◎

10

20

30

40

No. 3 合金，No. 30 合金，No. 32 合金，No. 33 合金 (Waspaloy) の DSC 曲線を図 8 に示す。No. 30 合金は、黒矢印で示す 固溶温度が Ta 添加で三元系合金に比べて大きく上昇しており、Waspaloy より高温まで 相が安定に存在することが判る。白矢印で示す固相線温度 (液相が出現する温度) が高いことから、No. 33 合金よりも No. 3，No. 30 合金が耐熱性に優れていることが理解で

50

きる。No. 32合金は、No. 30合金のCoの一部Niで置換した組成の合金であるが、 γ' 固溶温度が更に上昇し、固相線温度はほとんど低下していない。

No. 3合金, No. 30合金, No. 32合金, No. 33合金の高温硬さを測定した結果を図9に示す。No. 3合金はNo. 33合金と同程度の硬さであったが、Ta添加のNo. 30合金は室温~1000の温度域でNo. 33合金よりも高硬度を示し、従来のNi基合金よりも優れた機械的特性を示すため非常に有望な耐熱材料といえる。No. 32合金は、時効直後の室温でNo. 3の三元系合金とほぼ同じ硬さであったが、 γ' 相が高温まで安定なため高温での硬さ低下が少なく、1000ではNo. 30合金に匹敵する値を示した。

1000 x 168時間で時効したNo. 23合金, No. 30合金の二相($\gamma + \gamma'$)組織を図10, 11にそれぞれ示す。Mo添加のNo. 23合金は γ' 相が球状化し、Ta添加のNo. 30合金では立方体形状に γ' 相が析出していた。析出形態の相違は、マトリックス(γ 相)と γ' 相の格子定数の差(格子ミスマッチ)に由来するが、材料の高温特性にも大きな影響を及ぼす。本成分系では、極少量の添加元素によって析出形態を大きく変えることができるので、用途に応じた多彩な合金設計, 組織制御が可能になる。

グループ(II)のうち、マトリックス(γ)安定化元素であるFe, Crは γ' 相の析出量減少, 固溶温度の低下をもたらすが、Crは耐酸化性・耐食性の向上に顕著な効果を奏するので実用上不可欠な元素といえる。Feは、時効処理で硬質脆弱なB2(CoAl)相の析出を促進させ延性低下の原因となるが、溶体化状態では逆に加工性向上に寄与するので用途に応じて添加量を調整する。

Niは分配係数がほぼ1であり、マトリックス, 析出物に当量分配される。しかし、本発明者等による研究結果は、Ni添加量を種々変化させたCo-4Al-26.9W三元系合金の γ' 相の固溶温度, 固相線温度(図12)にみられるように、Niの増量に伴い γ' 相の固溶温度が上昇するが固相線温度の低下はほとんどないことを示している。このことは、Ni添加によって高温での硬さ低下が緩やかで優れた高温特性を有するNo. 32合金の結果と良く一致している。

Irを添加したNo. 20合金は、耐酸化性に加え室温での硬さ, 引張強さも上昇していた。No. 24合金は、Re添加によって耐酸化性が向上していたが、機械的特性に関してはIrほどの効果が得られなかった。

Ti, Zr, Hf, V, Nb等の第4, 5族元素は、何れも γ' 相を安定化させ析出量も増加させるので、室温, 高温双方で良好な特性を付与する。しかし、D0₁₉(Co₃W)相の析出を促進させる作用がある。D0₁₉相は、B2相ほどの悪影響を延性に及ぼさないが、 γ' 相よりも粗大化しやすいため実際の合金設計では添加量の制御が必要である。

No. 31, 32合金は、それぞれCrとTa, NiとTaを複合添加したCo基合金であり、双方共に耐酸化性に優れ、Waspaloy合金と同レベルの高温硬さと十分な延性をもっていた。

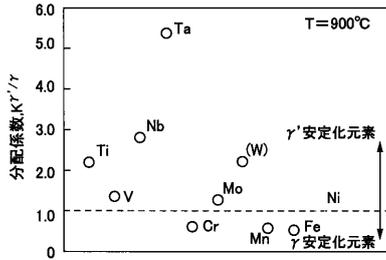
10

20

30

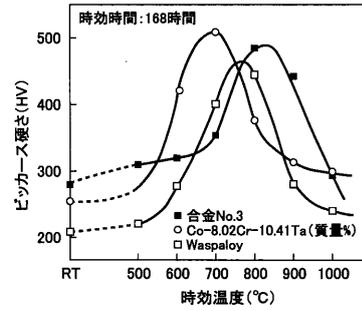
【 図 1 】

FIG.1



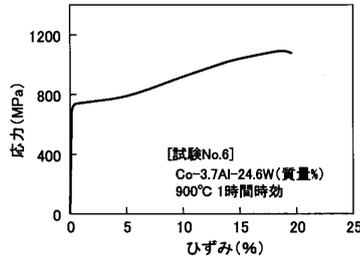
【 図 6 】

FIG.6



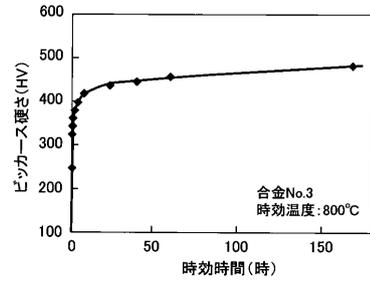
【 図 5 】

FIG.5



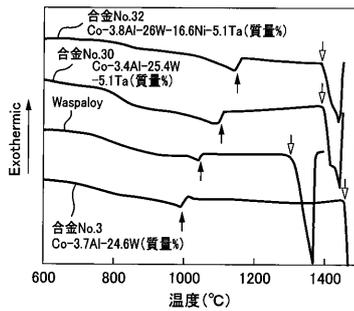
【 図 7 】

FIG.7



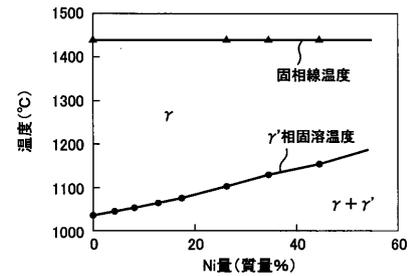
【 図 8 】

FIG.8



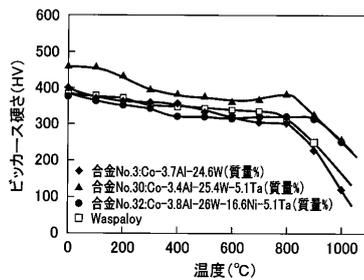
【 図 1 2 】

FIG.12



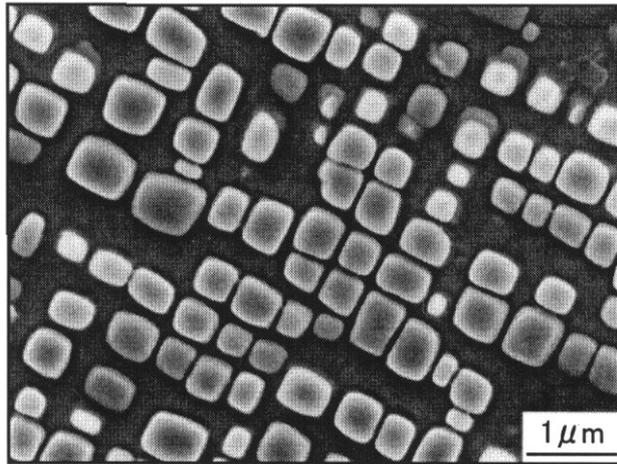
【 図 9 】

FIG.9



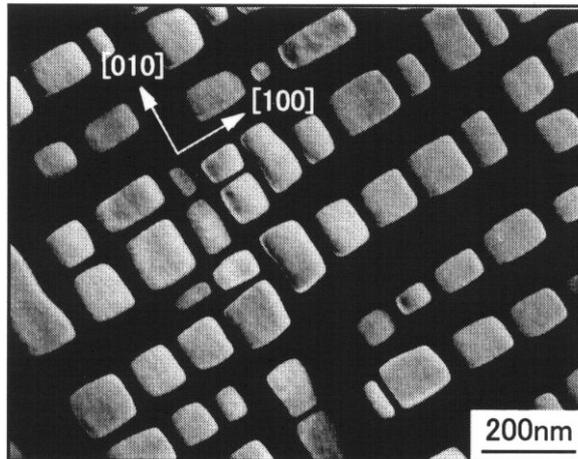
【 図 2 】

FIG.2



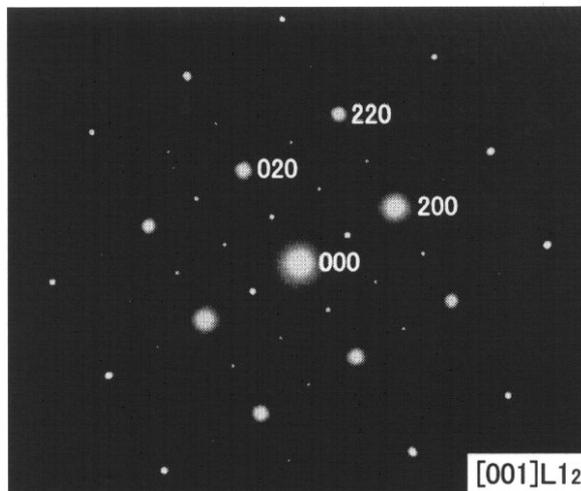
【 図 3 】

FIG.3



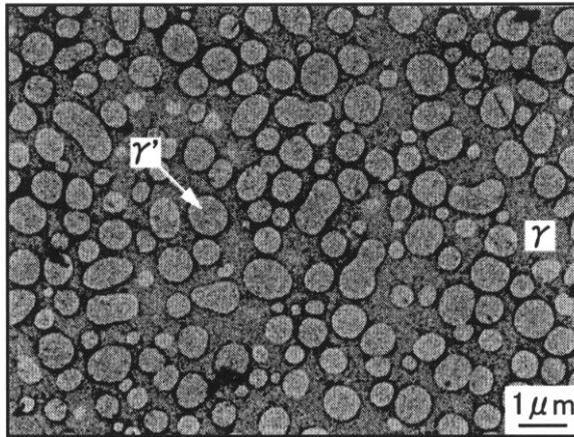
【 図 4 】

FIG.4



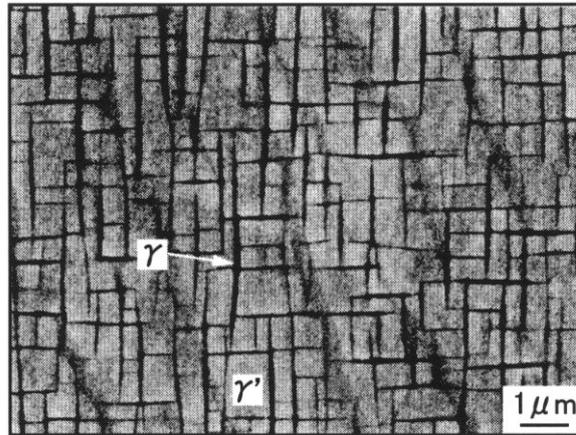
【 図 1 0 】

FIG.10



【 図 1 1 】

FIG.11



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/317939
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C19/07(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C19/07, C22F1/10, C22F1/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4765955 A (MITSUBISHI KINZOKU KABUSHIKI KAISYA), 23 August, 1988 (23.08.88), Claims & JP 59-129746 A	1-5
A	US 3960552 A (Michael J.WOULD), 01 June, 1976 (01.06.76), Claims & JP 51-64417 A	1-5
A	US 4606887 A (DEGUSSA AG.), 19 August, 1986 (19.08.86), Claims & JP 59-232248 A	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 October, 2006 (11.10.06)		Date of mailing of the international search report 17 October, 2006 (17.10.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4082548 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.), 04 April, 1978 (04.04.78), Claims & JP 52-11122 A	1-5
A	US 4152181 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP.), 01 May, 1979 (01.05.79), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/317939									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C19/07(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C19/07, C22F1/10, C22F1/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	US 4765955 A (MITSUBISHI KINZOKU KABUSHIKI KAISYA) 1988.08.23, クレーム & JP 59-129746 A	1-5									
A	US 3960552 A (Michael J. WOULD) 1976.06.01, クレーム & JP 51-64417 A	1-5									
A	US 4606887 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 1986.08.19, クレー ム & JP 59-232248 A	1-5									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 11.10.2006		国際調査報告の発送日 17.10.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 近野 光知	4K 9260								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3435								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/317939
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 4082548 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 1978.04.04, ク レーム & JP 52-11122 A	1-5
A	US 4152181 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 1979.05.01, ク レーム (フェミリーなし)	1-5

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 2 2 F 1/00	6 0 2
	C 2 2 F 1/00	6 5 1 Z
	C 2 2 F 1/00	6 5 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 B
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 K
	C 2 2 F 1/00	6 3 1 Z
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 C
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 D
	C 2 2 F 1/00	6 1 4
	C 2 2 F 1/00	6 1 1
	C 2 2 F 1/00	6 0 7
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 5
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 2 4
	C 2 2 F 1/00	6 2 5
	C 2 2 F 1/00	6 0 4
	C 2 2 F 1/00	6 4 1 Z
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 佐藤 順
宮城県仙台市青葉区子平町12-9-108

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。