

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144269号
(P5144269)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 2 C 19/07 (2006.01)	C 2 2 C 19/07 Z
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 1/10 K
	C 2 2 F 1/00 6 O 2
	C 2 2 F 1/00 6 1 1
請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2007-540224 (P2007-540224)	(73) 特許権者 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(86) (22) 出願日 平成18年10月11日(2006.10.11)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2006/320688	(74) 代理人 100108121 弁理士 奥山 雄毅
(87) 国際公開番号 W02007/043687	(72) 発明者 石田 清仁 宮城県仙台市青葉区上杉3-5-20
(87) 国際公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)	(72) 発明者 山内 清 宮城県仙台市泉区長命ヶ丘東3-3
審査請求日 平成20年4月10日(2008.4.10)	(72) 発明者 貝沼 亮介 宮城県名取市手倉田字堰根172-15
(31) 優先権主張番号 特願2005-296657 (P2005-296657)	(72) 発明者 須藤 裕司 宮城県仙台市青葉区国見4-4-1-205
(32) 優先日 平成17年10月11日(2005.10.11)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
前置審査	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工性を改善した高強度C o 基金金及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量比でA l : 3 ~ 1 3 % を含み、残部がC o 及び不可避免的不純物からなる組成を有し、さらに、N i : 5 ~ 2 1 . 6 %、F e : 2 ~ 1 0 . 7 %、M n : 2 ~ 5 . 2 % から選ばれた一種は二種以上の加工性改善元素 : 2 ~ 3 7 . 5 % からなる組成をもつC o - A l 合金であって、

f . c . c . 構造の 相中の結晶粒界に沿って、

f . c . c . 構造の 相とB 2 型の 相が層間隔 : 1 0 0 μ m 以下で繰り返されるラメラ組織が析出して、3 0 体積% 以上を占めるコロニーを形成する金属組織を有することを特徴とするC o - A l 合金。

【請求項2】

請求項1 に記載のC o - A l 合金において、

前記C o - A l 合金は、さらに、

C r : 5 ~ 1 9 . 4 %、

o : 1 ~ 1 6 . 2 %、

W : 1 ~ 2 7 %、

T a : 0 . 1 ~ 6 . 2 %、

T i : 0 . 1 ~ 7 . 0 %、

C : 0 . 0 5 ~ 0 . 7 %、

I r : 1 ~ 1 . 7 %、

B : 0.005 ~ 0.04%、
 P : 0.01 ~ 0.5%から選ばれた一種、
 またはC : 0.05 ~ 0.7%と、Cr及び/又はMoとの組み合わせで8.5%以下からなる組成で、
 前記ラメラ組織が、
 f.c.c.構造の相と、
 B2型の相とL1₂型の相、DO₁₉型の析出物、M₂₃C₆型の炭化物との群から選択される1以上とからなるものと、によって形成されていることを特徴とするCo-Al合金。

【請求項3】

Co-Al合金の製造方法において、
 請求項1又は2記載の組成をもつCo-Al合金を溶解した後、1500~600の温度域を平均冷却速度：500/分以下で冷却・凝固し、
f.c.c.構造の相中の結晶粒界に沿って、
f.c.c.構造の相とB2型の相、L1₂型の相、DO₁₉型の析出物、M₂₃C₆型の炭化物のいずれかの相とで層間隔：100μm以下で繰り返されるラメラ組織が析出して、30体積%以上を占めるコロニーを形成する金属組織を有する
 ことを特徴とするCo-Al合金の製造方法。

10

【請求項4】

Co-Al合金の製造方法において、
 請求項1又は2記載の組成をもつCo-Al合金を溶解した後、900~1400で溶体化処理した後、直接に500~900の時効処理により、
f.c.c.構造の相中の結晶粒界に沿って、
f.c.c.構造の相とB2型の相、L1₂型の相、DO₁₉型の析出物、M₂₃C₆型の炭化物のいずれかの相とで層間隔：100μm以下で繰り返されるラメラ組織が析出して、30体積%以上を占めるコロニーを形成する金属組織を有する
 ことを特徴とするCo-Al合金の製造方法。

20

【請求項5】

請求項3又は4に記載のCo-Al合金の製造方法において、
 ラメラ組織形成後に加工率：10%以上の冷間加工を施す
 ことを特徴とするCo-Al合金の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高強度用途，耐摩耗用途，耐熱用途，医療器具・工具，生体材料等の用途展開が期待されるCo基合金に係り、更には加工性を改善したCo基合金及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

耐熱材料，耐摩耗材料，生体材料，医療用器具・工具等に使用されているCo基合金は、耐食性，耐酸化性の向上，相の安定化，材料強化等のためCr，Ni，Fe，Mo，C等が添加され、必要強度を得るため種々の方法、たとえば固溶強化，析出強化，加工硬化等で強化されている。

40

従来の強化法や材質改善は、何れも単相又は第二相が相に連続析出した金属組織を前提にしている(文献1，2)。しかし、使用環境の過酷化に加え、一層の細線化，小型化を進めた用途への適用が要求されており、従来法で強化したCo合金よりも一段と高い強度が必要になってきた。

他の合金系ではラメラ組織による強化も採用されており、代表的な例が鉄鋼材料にみられるパーライト変態である。パーライト変態によりフェライト，セメンタイトのラメラ組織が形成されると、ピアノ線としての要求特性を満足するまでに高強度化される。

50

ラメラ組織を利用した材質強化は、本発明者等もCu-Mn-Al-Ni系合金を文献3で紹介しており、Co-Al二元合金のラメラ組織化も文献4に報告されている。

文献1：JP 7-179967 A

文献2：JP 10-140279 A

文献3：JP 5-25568 A

文献4：P. Zieba, Acta mater. Vol. 46, No. 1 (1998) pp. 369-377

ラメラ組織化したCo-Al二元合金は、軟質の相マトリックスに硬質の析出相が極めて微細な間隔で層状に積層された複相組織を有し、高レベルで強度、靱性の両立を期待できる。しかし、通常の金属材料と比較すると延性が極めて低く、加工度の高い冷間加工では析出相や相/析出相界面を起点とするクラックが発生しやすい。難加工性を克服し圧延、引抜き、スエージング等の冷間加工で目標形状への加工を可能にする方策としては、加工工程を多段階に分割し、各工程間で中間焼鈍により歪みを除去することが考えられる。しかし、中間焼鈍を伴う多段階冷間加工は、製造工程の複雑化、製造コストの上昇を招き、実効的な解決策とはいえない。中間焼鈍でラメラ組織が崩れ、ラメラ組織本来の特性が損なわれることも懸念される。

【発明の開示】

【0003】

ラメラ組織化したCo-Al二元合金を目標形状に冷間加工できると、ラメラ組織本来の優れた特性が活用され、Coの優れた耐食性と相俟ってCo-Al合金の広汎な用途への展開を期待できる。

そこで、Co-Al合金の加工性改善を第三成分の添加、熱処理条件・加工条件の改善等、種々の観点から調査・検討した。その結果、Ni, Fe, Mn等を添加するとCo-Al合金の延性が向上し、高加工率の冷間加工でもクラックの発生が抑えられることを見出した。

本発明は、かかる知見をベースに完成されたものであり、Ni, Fe, Mnの添加でCo-Al合金の延性、ひいては加工性を改善することにより、ラメラ組織の特性を損なうことなく種々の形状に冷間加工でき、各種部品・部材の素材として有用なCo基合金の提供を目的とする。

本発明のCo基合金は、Al:3~13質量%の他にNi:0.01~50質量%, Fe:0.01~40質量%, Mn:0.01~30質量%から選ばれた一種又は二種以上の加工性改善元素を合計含有量:0.01~60質量%で含む成分系を基本とし、f.c.c.構造の相と(B2)相が微小間隔で相互に重なり合ったラメラ組織になっている。Ni, Fe及び/又はMnの添加で加工性が改善されているので薄肉化、細線化でき、加工後にもラメラ組織に由来する優れた強度、耐摩耗性を呈する。

以下、合金成分の含有量については単に%で表示し、その他の割合に関しては体積%, 面積%等と表示する。

ラメラ組織は、凝固過程での制御冷却や溶体化処理後の時効処理によって生成する。本成分系では、f.c.c.構造の相と(B2)相が層間隔:100μm以下で相互に重なり合って繰り返される複相組織であり、金属組織全体に対する占有率が30体積%以上に調整されている。Ni, Fe, Mn添加で加工性が改善されているので、ラメラ組織化したCo基合金に10%以上の冷間加工を施すこともできる。

本発明のCo基合金は、Co-Al二元系にNi, Fe, Mn等の加工性改善元素を添加した基本組成を有するが、他の元素を任意成分として含むことができる。任意成分には、表1から選ばれた一種又は二種以上がある。任意成分は、合計:0.001~60%の範囲で一種又は二種以上が添加される。表1では、加工性改善元素、任意成分と主な析出物との関係を示す。

【表 1】

表 1：加工性改善元素，任意成分の種類に応じた添加量，生成する主な析出物

元素名	添加量	主な析出物	元素名	添加量	主な析出物
Ni	0.01~50%	B2	Fe	0.01~40%	B2
Mn	0.01~30%	B2	Cr	0.01~40%	B2, M ₂₃ C ₆
Mo	0.01~30%	B2, D0 ₁₉	Si	0.01~5%	B2, C23
W	0.01~30%	B2, L1 ₂ , D0 ₁₉	Zr	0.01~10%	B2
Ta	0.01~15%	B2	Hf	0.01~10%	B2
Ga	0.01~20%	B2	V	0.01~20%	B2, Co ₃ V
Ti	0.01~12%	B2, L1 ₂	Nb	0.01~20%	B2, C36
C	0.001~3%	B2, M ₂₃ C ₆ , E2 ₁	Rh	0.01~20%	B2
Pd	0.01~20%	B2	Ir	0.01~20%	B2
Pt	0.01~20%	B2	Au	0.01~10%	B2
B	0.001~1%	B2	P	0.001~1%	B2

B2：CsCl型β相

D0₁₉：Ni₃Sn型L1₂：AuCu₃型γ'相E2₁：CaO₃Ti型C23：Co₂Si型C36：MgNi₂型

f.c.c.構造の相と(B2)相が微小間隔で繰り返されるラメラ組織は、Co基合金を溶解した後、凝固過程での制御冷却や熱処理で生成する。凝固過程の制御冷却による場合、1500~600の温度域を平均冷却速度：500/分以下で凝固冷却する。熱処理による場合、900~1400の溶体化後に500~900で時効処理する。凝固冷却，熱処理の組合せでラメラ組織化，更には組織制御することも可能である。

制御冷却又は時効処理でラメラ組織が生成したCo基合金に圧延，引抜き，スエージング等の冷間加工を加工率：10%以上で施すと、ラメラ組織が加工方向に伸長し、一層の組織微細化，加工硬化が図られ強度，耐磨耗性が向上する。しかも、Ni, Fe, Mnの添加で加工性が改善されているので、加工率：10%以上でもクラック等の加工欠陥が発生せず、目標形状に冷間加工できる。

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は、Co-Al二元状態図

図2は、実施例1の試料No.5が有するラメラ組織のSEM像

図3は、スエージングしたCo-Al-Ni合金のラメラ組織を示す光学顕微鏡像

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

鉄鋼のパーライト組織に類似するラメラ組織をCo系で実現させるためには、不連続析出が生じるようにCoに対する固溶度が高温域で大きく、低温域で小さい合金元素が必要である。かかる観点からCo基合金のラメラ組織化には、Alが最も適している。具体的には、適量のAlを含むCo-Al二元合金を制御冷却又は時効処理することにより

、 f . c . c . 構造の 相と (B 2) 相が微小間隔で繰り返されたラメラ組織になる。

相は、 f . c . c . (面心立方) の結晶構造をもち、 C o - A l 二元状態図 (図 1) から判るように C o に A l が固溶した相であり、低温で h . c . p . 構造にマルテンサイト変態することもある。相中に生成する晶出相又は析出相は、 N i , F e , M n を含む C o - A l 系では結晶構造が B 2 型の 相であるが、任意成分を含む C o - A l 系では L 1₂ 構造の ' 相 , D 0₁₉ 型の相 , M₂₃C₆ 型炭化物等も析出物となる。これら析出物は、 X 線回折 , T E M 観察等で同定できる。以下、 L 1₂ 構造の ' 相 , D 0₁₉ 型の相 , M₂₃C₆ 型炭化物等を 相で適宜代表させる。

ラメラ組織は、 相と晶出相又は析出相が層状に繰り返される複相組織であり、 相と晶出相又は析出相との層間隔 (ラメラ間隔) が微細なほど優れた靱性を示す。

ラメラ組織は、 ' + で表される不連続析出により形成される。 ' 相と 相は同じ相であるが、界面に濃度ギャップが存在し、母相の溶質濃度は変化しない。図 1 の C o - A l 二元系では、 単相域で熱処理し、その後、所定の + 二相域で熱処理をすると不連続析出が生起する。

不連続析出では、ほとんどの場合は結晶粒界を起点として、二相がコロニーと呼ばれる集団を成して成長し、 相と 相が層状に繰り返されるラメラ組織を形成する。

ラメラ組織が生成するメカニズムは種々提案されている。たとえば、

- ・ 粒界に析出した析出物が粒界とは非整合で、母相とは整合又は半整合であるために、そのエネルギーの不均衡に基づいて粒界が析出物 / 粒界の界面方向に移動し、これが繰り返されてラメラ組織を形成する説

- ・ 粒界移動が起こり、その過程で粒界に生成した析出物が更なる粒界移動によりラメラ組織となる説

母相と析出相との界面エネルギー、歪エネルギー、融点の差や温度等の様々な要素がラメラ組織化反応に関係するためメカニズムの解明は複雑になるが、何れにしても粒界反応型の析出である。 0 . 7 5 ~ 0 . 8 T m (T m : 融点の絶対温度) 付近を境にして高温側では結晶格子又は結晶格子間位置を占めながら原子がジャンプして拡散する体拡散 (格子拡散) が支配的、低温側では粒界拡散が支配的になる一般則を前提にすると、粒界反応の結果であるラメラ組織を形成させるには比較的低温で熱処理する必要がある。しかし、析出の駆動力 (換言すれば、単相域からの過冷度) が小さいと析出反応が緩慢になるため、過冷度をある程度大きくする必要がある。

C o - A l 二元状態図 (図 1) は、磁気変態温度以下で 相の固溶度が大きく低下していることを示している。磁気変態温度を境とする 相の大幅な固溶度変化のため、 C o - A l 二元合金では固溶度の差が高温域と低温域で大きくなり、析出の駆動力増加をもたらす。その結果、低温での熱処理により十分にラメラ組織を形成できる。

ラメラ組織は共晶反応によっても生成することが知られている。共晶反応は L + で表され、 C o - A l 二元系 (図 1) では約 1 0 % の A l を含む合金を凝固させると共晶反応が起こる。共晶反応では、 相と 相が同時に晶出し、凝固面全域で溶質原子が拡散してお互いに隣接した二相が同時に成長するのでラメラ組織或いは棒状組織が形成される。両相の体積分率がほとんど等しい場合にはラメラ組織となり、体積分率に大きな差があるときは棒状組織になる傾向がある。 A l : 3 ~ 1 3 % の C o - A l 合金では、金属組織が形成される高温領域で 相と 相の体積分率に大きな差がないため、ラメラ組織が形成される。

C o - A l 二元系で、 相は室温で h . c . p . 構造のマルテンサイト相に変態している。 h . c . p . 構造は一般的に加工性が劣りがちであるが、 f . c . c . 構造の 相は加工性に優れる。 N i , F e , M n 等の加工性改善元素は、 h . c . p . 構造より f . c . c . 構造を安定化させる作用があり、 h . c . p . 構造のマルテンサイト相への変態を抑制して加工性を向上させる。一方、 C o - A l 基合金の 相は、 C o : N i , C o : F e , C o : M n の比が大きくなるほど軟質化する傾向を示す。したがって、 N i , F e , M n 等は、 両相の加工性改善に寄与し、 相、 相のラメラ組織を有する C o - A

10

20

30

40

50

l 基合金の加工性が改善される。しかも、Ni, Fe, Mn は磁気変態温度を大きくは低下させないため、ラメラ組織の形成をあまり阻害しない。

Co-Al 二元合金や Ni, Fe, Mn 等の加工性改善元素を添加した Co 基合金では生じないが、前掲の任意成分を含む系においては共析反応や連続析出でもラメラ組織が形成される。通常の連続析出ではラメラ組織は得られないが、方向性をもった析出反応が進行するとラメラ組織になりやすい。

本発明の Co 基合金は、Al : 3 ~ 13 % を含む Co-Al 二元系に Ni, Fe, Mn の一種又は二種以上を加工性改善元素として添加した成分系を基本とする。最適な合金設計では、加工率が 99.9 % に達する冷間加工も可能で、目標形状を得るために必要な冷間加工の工数を大幅に減少できる。

Al は、(B2) 相が層状に晶出又は析出したラメラ組織の形成に必須の成分であり、3 % 以上の Al 含有量でラメラ組織化がみられる。しかし、13 % を超える過剰量の Al が含まれると、マトリックスが相になりラメラ組織の占める割合が著しく低下する。好ましくは、4 ~ 10 % の範囲で Al 含有量を選定する。

Ni, Fe, Mn は、相の安定化に有効な成分であり、延性の向上に寄与する。しかし、過剰添加はラメラ組織の生成に悪影響を及ぼすので、Ni : 0.01 ~ 50 % (好ましくは、5 ~ 40 %), Fe : 0.01 ~ 40 % (好ましくは、2 ~ 30 %), Mn : 0.01 ~ 30 % (好ましくは、2 ~ 20 %) の範囲で Ni, Fe, Mn の含有量を定める。Ni, Fe, Mn の二種又は三種を同時添加する場合、同様な理由から合計添加量を 0.01 ~ 60 % (好ましくは、2 ~ 40 %, より好ましくは 5 ~ 25 %) の範囲で選定する。

Cr, Mo, Si は耐食性の向上に有効な成分であるが、過剰添加は延性の著しい劣化を招く。Cr, Mo, Si を添加する場合、Cr : 0.01 ~ 40 % (好ましくは、5 ~ 30 %), Mo : 0.01 ~ 30 % (好ましくは、1 ~ 20 %), Si : 0.01 ~ 5 % (好ましくは、1 ~ 3 %) の範囲で含有量を選定する。

W, Zr, Ta, Hf は強度向上に有効な成分であるが、過剰添加は延性の著しい劣化を招く。W, Zr, Ta, Hf を添加する場合、W : 0.01 ~ 30 % (好ましくは、1 ~ 20 %), Zr : 0.01 ~ 10 % (好ましくは、0.1 ~ 2 %), Ta : 0.01 ~ 15 % (好ましくは、0.1 ~ 10 %), Hf : 0.01 ~ 10 % (好ましくは、0.1 ~ 2 %) の範囲で含有量を選定する。

Ga, V, Ti, Nb, C は析出物、晶出物の生成を促進させる作用を呈するが、過剰添加すると金属組織全体に対するラメラ組織の占有割合が低下する傾向を示す。添加する場合、Ga : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、5 ~ 15 %), V : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、0.1 ~ 15 %), Ti : 0.01 ~ 12 % (好ましくは、0.1 ~ 10 %), Nb : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、0.1 ~ 7 %), C : 0.001 ~ 3 % (好ましくは、0.05 ~ 2 %) の範囲でそれぞれの含有量を選定する。

Rh, Pd, Ir, Pt, Au は、X線造影性、耐食性、耐酸化性の改善に有効な成分であるが、過剰添加するとラメラ組織の生成が抑制される傾向がみられる。添加する場合、Rh : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、1 ~ 15 %), Pd : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、1 ~ 15 %), Ir : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、1 ~ 15 %), Pt : 0.01 ~ 20 % (好ましくは、1 ~ 15 %), Au : 0.01 ~ 10 % (好ましくは、1 ~ 5 %) の範囲で含有量を選定する。

B は結晶粒微細化に有効な成分であるが、過剰量の B が含まれると延性が著しく低下する。そこで、添加する場合には 0.001 ~ 1 % (好ましくは、0.005 ~ 0.1 %) の範囲で B 含有量を選定する。

P は、脱酸に有効な成分であるが、過剰量の P が含まれると延性が著しく低下する。添加する場合には、0.001 ~ 1 % (好ましくは、0.01 ~ 0.5 %) の範囲で P 含有量を選定する。

所定組成に調整された Co 基合金を溶解した後、鑄造し冷却すると、凝固時に f.c.c. 構造の相と (B2) 相がラメラ組織を形成しながら晶出する。成長速度を V と

10

20

30

40

50

するとラメラ間隔は $V^{-1/2}$ に比例するため、冷却速度により成長速度 V 、ひいてはラメラ間隔を制御できる。冷却速度とラメラ間隔との関係から冷却速度が速いほどラメラ間隔が微細化されるといえるが、安定的にラメラ組織を形成するためには、1500～600の温度域を平均500/分以下(好ましくは、10～450/分)の冷却速度で凝固させることが好ましい。

鑄造材でも十分満足できる特性が得られるが、熱間加工、冷間加工、歪除去焼鈍等で特性を改善することも可能である。鑄造材は、必要に応じ鍛造、熱間圧延を経て、圧延、引抜き、スエーピング等の冷間加工によって目標サイズの板材、線材、管材等に成形される。

ラメラ組織を熱処理で生成させる場合、溶体化、時効処理の工程を経る。

10

先ず、冷間加工されたC_o基合金を温度：900～1400で溶体化処理する。溶体化処理により析出物がマトリックスに固溶し、冷間加工までの工程で導入された歪が除去され材質が均質化される。溶体化温度は再結晶温度より十分高く設定する必要があるので、900以上で融点(1400)以下とする。好ましくは、1000～1300の範囲に溶体化温度が設定される。

溶体化処理されたC_o基合金を温度：500～900で時効処理すると、相マトリックスに(B2)相等が層状析出したラメラ組織が形成される。層状析出を促進させるため時効温度を十分に拡散が起きる500以上とするが、900を超える高温加熱では体拡散支配となり結晶粒内を中心に析出物が形成され、粒界反応で生成する層状析出物と異なる形態の析出物が形成されやすくなる。そのため、500～900(好ましくは、550～750)の範囲で時効温度を選定する。時効処理に先立って、ラメラ組織形成を促進させるため冷間加工してもよい。一般的に、時効温度を下げると層間隔が微細になり、(B2)相を初めとする析出物の体積分率が增加する。層間隔の微細化は、時効時間の短縮によっても達成される。

20

更に、ラメラ組織が形成されたC_o基合金に圧延、引抜き、スエーピング等の冷間加工を施すと、ラメラ組織が加工方向に沿って伸長し、組織微細化、加工硬化が一層進行するので、高強度が付与される。強度向上に及ぼす冷間加工の影響は、加工率：10%以上でみられるが、過剰な加工率は加工設備にかかる負担が大きくなるので上限を99%程度に設定することが好ましい。

ラメラ組織化後の冷間加工により目標形状に成形できることがNi, Fe, Mn等の加工性改善元素を添加した効果であり、強度、耐磨耗性に優れたC_o基合金の用途展開にとって重要な性能付与となる。加工途中で焼鈍し、或いは焼鈍しながら加工することもあるが、最終形状は加工まま、熱処理ままの何れでも良い。具体的には、用途に応じて要求特性が異なるが、その要求特性に必要なラメラ組織の微細化度を冷間加工時の加工度やその前後の熱処理条件で調整できる。

30

鑄造時の制御冷却、時効処理の何れによる場合でも、加熱条件を制御して金属組織全体に占めるラメラ組織の割合を30体積%以上とすることにより、ラメラ組織に由来する高強度、高靱性等の特性が付与される。また、f.c.c.構造の相と(B2)相との層間隔を100 μ m以下にすると、ラメラ組織に起因する特性を有効活用できる。

凝固過程で生成するラメラ組織は比較的粗大であり、時効処理で生成するラメラ組織は比較的微細である。そこで、凝固及び時効によるラメラ組織の形成を組み合わせるとき、粗大ラメラ組織と微細ラメラ組織を併せ持つ複合組織化も可能である。しかし、層間隔が100 μ mを超える組織では、ラメラ組織特有の性能を十分発揮できなくなる虞がある。

40

優れた特性は微細なラメラ組織に拠るところが多く、C_o基合金全体にわたって均質化されている。しかも、オーステナイト系ステンレス鋼よりも優れたC_o基合金本来の耐食性も活用できる。そのため、細線化、小型化しても一定した特性が得られるので、ゼンマイ、パネ、ワイヤ、ケーブルガイド、スチールベルト、軸受、肉盛材料やガイドワイヤ、ステント、カテーテル等の医療用器具、人工歯根、人工骨等の生体材料等、品質信頼性の高い製品として使用される。

50

次いで、図面を参照しながら、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【実施例 1】

【0006】

種々の割合で Al を添加した Co - Al 二元合金を溶解し、鑄造した。試験 No. 7 ~ 9 では、凝固・冷却過程で生成する鑄造組織のままとした。試験 No. 1 ~ 6, 10 では、熱間圧延を経て板厚：1 mm まで冷間圧延し、溶体化：1200 × 15 分、時効：600 × 12 時間の熱処理で冷延板をラメラ組織化した。

時効処理された Co - Al 合金板を顕微鏡観察し、(B2) 相の析出状態を調査した。表 2 の調査結果にみられるように、Al 含有量を 3 ~ 13 % の範囲に維持した試験 No. 2 ~ 6 の Co - Al 合金では、f.c.c. 構造の相マトリックスに (B2) 相が層状析出した。その結果、試験 No. 5 の Co 基合金を SEM 観察した図 2 にみられるように、明確なラメラ組織が生成した。

試験 No. 7, 8 の Co - Al 合金では、凝固過程の冷却条件により晶出反応を制御しているので、f.c.c. 構造の相と (B2) 相が繰り返されるラメラ組織になっていた。試験 No. 7 に比較して冷却速度の遅い試験 No. 8 では、層間隔が広がっていた。

他方、Al 含有量が 3 % 未満の試験 No. 1 の Co - Al 合金では、(B2) 相の析出が不十分で実質的には単相の組織であった。逆に 13 % を超える過剰量の Al を含む No. 9, 10 の Co - Al 合金では、マトリックスが (B2) 相となり、鑄造凝固過程での制御冷却、時効処理の何れに拠る場合もラメラ組織の割合が極端に低下した。

SEM 像の画像処理で求めたラメラ組織の面積比率から換算された体積比率、層間隔を表 2 に併せ示す。

【表 2】

表 2：Al 含有量、作製条件が Co-Al 二元合金の金属組織に及ぼす影響

試験 No.	Al 含有量 (%)	ラメラ組織の作製条件	金属組織		
			析出状態	ラメラ組織の占有率(体積%)	層間隔 (nm)
1	1.9	熱処理	析出なし	0	—
2	3.8	"	層状	45	315
3	4.8	"	"	74	277
4	5.9	"	"	98	248
5	6.9	"	"	100	120
6	8.0	"	層状+塊状	85	123
7	9.5	凝固冷却 I	層状	100	2800
8	9.5	凝固冷却 II	"	100	12000
9	16.0	凝固冷却 I	β相+塊状α相	0	—
10	16.0	熱処理	β相+針状α相	0	—

熱処理は、溶体化：1200°C×15分→時効：600°C×12時間

凝固冷却 I は、1500~600°Cの温度域を平均冷却速度200°C/分で冷却

凝固冷却 II は、1500~600°Cの温度域を平均冷却速度50°C/分で冷却

ラメラ組織の占有率が100体積%に達した試験No. 5(熱処理によるラメラ組織化)、試験No. 7(凝固冷却の制御によるラメラ組織化)を基本系とし、Ni, Fe, Mn等が加工性改善に及ぼす影響を調査した。表3には、試験No. 5, 7のCo-Al二元合金に対する加工性改善元素の種類、添加量及び物性を示すが、試験No. 5, 7とAl含有量が異なるCo基合金でもNi, Fe, Mn添加による同様な傾向が確認された。

表3にみられるように、ラメラ組織がSEM像の視野全域に生成したCo-Al合金を冷間加工するとラメラ組織の層間隔が狭まり、強度、耐摩耗性の改善が図られた。強度、耐摩耗性向上に及ぼす加工性の影響は10%以上の加工率が必要であるが、所定量のNi, Fe, Mn添加によりクラック等の加工欠陥なく目標形状に加工できることが判る。これは、Ni, Fe, Mn等で相が軟質化されて加工時に必要なメタルフローが確保された結果と推察される。

10

表3中、強度に関してはJIS Z2241に準拠した引張試験で求めた。

耐摩耗性に関しては、SUJ-2を相手材とし大越式摩耗試験機で摩耗量を測定し、摩耗量の測定値から演算された比摩耗量を指標とした。比摩耗量： $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ 以下を○、 $(1.0 \sim 5.0) \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ を△、 $(5.0 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ を□、 $10 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ 以上を×として耐摩耗性を評価した。

冷間加工性試験では、冷間圧延、引抜き、据込み鍛造で試験片が破断するまで加工率を上げ、破断時の加工率を求めた。何れの加工法による場合も、圧下率、断面減少率、減厚率が20%未満を×、20%以上で40%未満を△、40%以上を○として加工性を評価した。

20

【表 3】

表 3 : Ni, Fe, Mn が Co 基合金の金属組織、物性に及ぼす影響

試験 No.	含有成分(質量%)		冷間加工 加工率(%)	加工後のラメラ組織		冷間加工性			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	耐摩耗性
	Al	加工性 改善元素		占有率 (体積%)	層間隔 (nm)	圧延	引抜き	鍛造				
11	6.9	-	5	100	115	×	×	×	-	735	0.6	◎
12	6.9	Ni : 21.6	40	88	88	○	○	○	1025	1640	3.2	◎
13	5.9	Fe : 10.2	40	100	89	○	○	○	1105	1557	2.6	◎
14	4.9	Mn : 9.9	40	72	100	○	○	○	1147	1505	2.3	◎
15	6.9	Ni : 21.6 Mn : 5.1	40	80	101	○	○	○	1075	1586	4.0	◎
16	9.5	-	3	100	2800	×	×	×	-	691	0.5	○
17	10.3	Ni : 18	25	95	1950	○	○	○	969	1358	1.9	○
18	10.3	Fe : 10.7	25	88	2120	△	○	○	1070	1259	1.5	○
19	9.7	Mn : 5.2	25	85	2380	△	○	○	1087	1150	1.2	○
20	10.3	Ni : 5.6 Mn : 5.2	25	90	2210	○	○	○	971	1217	1.7	○

【実施例 2】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

実施例 1 で最も緻密なラメラ組織が生成した試験 No. 12 の Co 基合金を例にとって、溶体化処理、時効処理の温度条件が (B 2) 相の層状析出に及ぼす影響を調査した。

表 4 の調査結果にみられるように、溶体化温度：900 ~ 1400、時効温度：500 ~ 900 を満足する条件下で (B 2) 相の層状析出が促進され、目標のラメラ組織が得られた。また、Ni の配合により延性に富む相が安定化し、(B 2) 相も軟化したため延性が大幅に改善され、加工率：40% で所定形状に冷間圧延した後でもマイクロクラックのないラメラ組織が観察された。

500 未満の時効温度では (B 2) 相の生成・成長が不十分でラメラ組織化せず、900 を超える時効温度では (B 2) 相の析出形態が層状析出でなくなった。また、溶体化温度に達していない試験 No. 21 では、析出物が十分に固溶されずに時効処理されたため、析出物の残渣でラメラ組織の生成が阻害されていた。しかし、1400 を超える高温で溶体化処理した場合、部分溶融して液相が出現したので液状由来の塊状が層状と混在する組織になっていた。

【表 4】

試験 No.	溶体化処理		時刻処理		金属組織			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	加工限界 (%)	耐摩耗性
	(°C)	(分)	(°C)	(時)	β相の析出状態	ラメラ組織の占有率(体積%)	層間隔 (mm)					
21	800	120	600	12	棒状+層状	12	220	-	714	0.3	25	△
22	950	120	600	12	層状+棒状	41	112	909	1121	1.9	42	◎
23	1200	15	400	48	析出なし	0	-	268	886	33.7	77	×
24	1200	15	600	48	層状	88	88	1125	1640	3.2	52	○
25	1200	15	700	12	"	100	90	1130	1655	2.9	48	◎
26	1200	15	900	6	層状+棒状	33	167	818	1085	5.5	53	○
27	1200	15	1000	12	棒状	0	-	756	873	7.1	61	△
28	1350	15	700	12	層状	100	95	1108	1634	2.8	48	◎
29	1440	15	600	12	液相+層状	5	205	-	588	0.3	7	×

加工限界は、クラックの発生なく冷間圧延できる最大圧下率で示す。

更に、ラメラ組織が形成された試験 No. 24、25、28 の熱処理ままの合金を種々の加工度でスエージングし、加工によるラメラ組織、物性の変化を調査した。

表 5 の調査結果にみられるように、ラメラ組織がスエージング方向に伸長し、ラメラ組織が一層微細化した(図 3)。ラメラ組織の微細化は加工硬化と相俟って、Co 基合金の物性向上にも有効であった。このような冷間加工の効果は、10%以上の断面減少率でみられ、断面減少率が大きくなるほど顕著になった。

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5 : スエージングが Co-6.9%Al-21.6%Ni 合金の金属組織, 物性に及ぼす影響

試験 No.	スエージング断面減少率 (%)	ラメラ組織		0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	耐摩耗性
		占有率 (体積%)	層間隔 (nm)				
24	10	88	112	625	1005	7.9	○
	19	88	94	744	1085	6.2	◎
	44	88	80	1151	1658	4.1	◎
	75	88	63	1238	1757	3.0	◎
25	10	100	114	655	1058	7.3	◎
	19	100	96	795	1108	6.0	◎
	44	100	83	1153	1681	4.0	◎
	75	100	67	1265	1780	2.9	◎
28	10	100	118	642	1049	7.0	◎
	19	100	100	783	1098	5.7	◎
	44	100	88	1118	1641	3.7	◎
	75	100	72	1260	1761	2.8	◎

10

20

30

【実施例 3】

【0008】

Co-6.9%Al-21.6%Ni 合金に任意成分を添加し、任意成分がラメラ組織, 機械的性質に及ぼす影響を調査した。腐食試験では、25 の PBS (-) 溶液を用いたアノード分極試験により 0 V vs SCE での不動態保持電流密度を測定し、不動態保持電流密度が 0.05 A/m^2 以下を , $0.05 \sim 0.1 \text{ A/m}^2$ を , $0.1 \sim 0.3 \text{ A/m}^2$ を , 0.3 A/m^2 以上を x とし耐食性を評価した。

また、実施例 1 と同じ基準で加工性を評価した。

表 6 の調査結果にみられるように、本発明例では何れの試験においてもラメラ組織が維持されており、任意成分の添加により耐食性, 強度, 伸び等が改善されていた。そのため、10% を超える加工率で冷間加工しても、クラック等の加工欠陥がなく目標形状に加工できた。

40

【 表 6 】

表 6：第三成分の添加がラメラ組織、物性に及ぼす影響 (溶体化：1200°C×15分→時効：600°C×24時間)

試験 No.	合金組成(%，残部はCo)		ラメラ組織			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	耐食性	加工性		
	Al	加工性改善元素	任意成分	析出形態	占有率 (体積%)					層間隔 (nm)	圧延	引抜き
30	6.0	Ni: 19.7	Cr: 19.4	層状	65	349	581	987	11.5	○	○	○
31	5.0	Fe: 10.3	Cr: 19.2	"	100	136	1190	1211	1.0	○	○	○
32	4.7	Ni: 20.5	Mo: 8.4 C: 0.1	層状+板状	49	181	1310	1387	1.0	△	○	○
33	7.2	Fe: 10.6	C: 0.7	"	44	180	948	1042	1.7	△	△	○
34	7.0	Ni: 21.6	B: 0.04	層状	100	268	622	965	13.3	○	○	○
35	4.0	Mn: 4.0	W: 27.0	層状+板状	65	155	1114	1186	1.0	△	△	○
36	4.6	Mn: 4.6	Mo: 16.2	"	71	180	1130	1196	1.0	△	△	○
37	4.7	Ni: 10.1 Fe: 4.8	Ta: 6.2	層状	46	338	689	752	5.6	△	△	△
38	4.9	Ni: 10.7 Mn: 5.0	Ti: 7.0	層状+板状	60	258	683	871	8.0	○	○	○
39	5.8	Fe: 5.0 Mn: 5.0	Ir: 1.7	層状	78	220	752	1041	3.8	○	○	○
40	5.9	Ni: 5.3 Fe: 2.0 Mn: 2.0	P: 0.01	層状	84	251	630	851	10.3	○	○	○

【 産業上の利用可能性 】

10

20

30

40

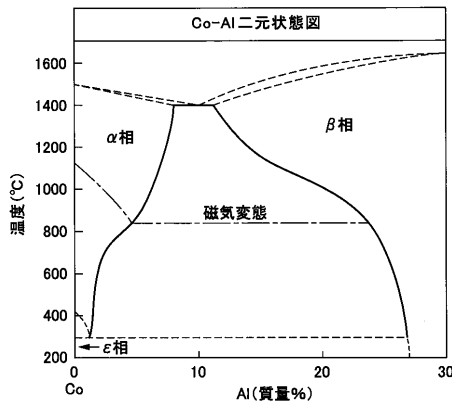
50

【 0 0 0 9 】

以上に説明したように、Al : 3 ~ 13 %のCo - Al二元系にNi, Fe, Mnを加工性改善元素として添加したCo基合金は、鑄造後の制御冷却又は溶体化処理後の時効でラメラ組織化しており、細線化、微細化しても十分な強度を示す素材となる。しかも、加工性が改善されているので圧延、引抜き、スエージング等の冷間加工を施しても、加工欠陥なく所定形状に成形できる。そのため、微細なラメラ組織に起因するCo - Al二元合金の特性を損なうことなく各種用途に必要な目標形状に加工でき、ゼンマイ、バネ、ワイヤ、ケーブルガイド、スチールベルト、軸受、肉盛材料、ガイドワイヤ、ステント、カテーテル、人工骨、人工歯根等、広汎な分野で使用される。

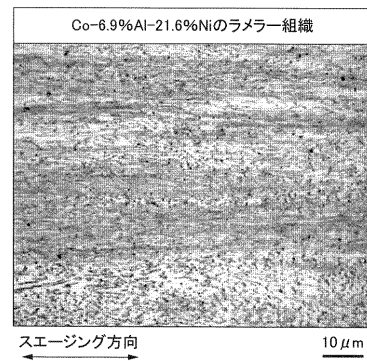
【 図 1 】

FIG.1



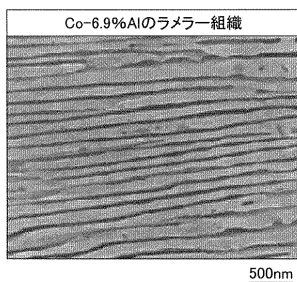
【 図 3 】

FIG.3



【 図 2 】

FIG.2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 2 3
C 2 2 F	1/00	6 2 5
C 2 2 F	1/00	6 2 6
C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 B
C 2 2 F	1/00	6 3 0 D
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 4 0 A
C 2 2 F	1/00	6 5 0 A
C 2 2 F	1/00	6 7 5
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 8 6
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
C 2 2 F	1/00	6 9 2 B
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A

(72)発明者 大森 俊洋

宮城県仙台市青葉区八幡3 - 2 - 9 - 208

審査官 田口 裕健

(56)参考文献 特開2004 - 238720 (JP, A)

特開2002 - 129273 (JP, A)

特開平07 - 331370 (JP, A)

特開平06 - 264195 (JP, A)

特開平03 - 130322 (JP, A)

特開昭59 - 232248 (JP, A)

米国特許第04491561 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00-19/07