

## Co 基超耐熱合金 L 605 の諸性質

On the Properties of Cobalt-base Super Alloy L 605

九 鬼 秀 勝\*  
Hidekatsu Kuki九 重 常 男\*  
Tsuneo Kunou

## 要 旨

Co 基超耐熱合金 L 605 の線材を作り、これについて熱処理特性、高温強度、熱間加工性および脆（ぜい）性などについて調査し、L 605 合金の材質特性を明らかにした。特に高温で短時間の加熱によって起こる脆化は常温の機械的性質を悪化させるが、高温での強度および延性などに悪影響のないことを確認した。

## 1. 緒 言

Co 基超耐熱合金は Ni 基超耐熱合金に比べ強度が劣るとはいえ、高温での耐食耐酸化性、あるいは熱衝撃などにすぐれているため多くの用途に使用されている。Co 基超耐熱合金の多くは鋳造合金であるが、鍛造および圧延用合金として S 816, L 605 などが有名である。なかでも L 605 は板、棒および線材などに加工でき、固溶化処理状態で高いクリープ破断強さと常温の展延性を有し、溶接や低温加工が可能のためタービンブレード、デスク、ジェットエンジンの燃焼室ライナや<sup>(1)</sup>、最近では高温バネ材<sup>(2)(3)</sup>および高温ボルト材などの多くの用途を有している。

この合金の板材の諸性質については詳しい報告があるが<sup>(4)</sup>、棒および線材についての報告は少ないため、本報では 10.5φ 線材を製造し、これについて固溶化処理とかたさ、強度およびマイクロ組織との関係、平滑および切欠クリープ破断強度、熱間加工性などについて調査したので、その結果を報告する。

## 2. 試験および実験方法

供試材の化学成分は表 1 に示すとおりである。供試材は真空高周波誘導炉で 150 kg 鋼塊を溶製し、ハンマーにて 90φ ビレットにし、これを熱間圧延で 10.5φ にしたものである。供試材の熱処理としてはすべて 1,230°C×30 min 水冷の固溶化処理を行なったものを使用した。常温および高温引張試験はオートグラフ万能試験機 (IS-10 T 形) で平行部 1/4 in.φ、標点距離 1 in. (4D) の試験片を用いて行ない、クリープ破断試験は平滑試験の場合は引張試験片と同一のもので、切欠クリープ破断試験は直径 1/4 in.、切欠底 0.176 R、応力集中係数 3.7 の試験片で行なった。また、高温かたさは 6×6×20 の試験片、鍛造試験は 10φ×10 l の試験片を用いて行なった。

## 3. 実 験 結 果

## 3.1 熱処理かたさ特性

固溶化温度とかたさとの関係を示したのが図 1 である。本合金は通常 1,200~1,250°C で固溶化処理して使用されるが、1,200°C 固溶化処理ではかたさの軟化が不じゅうぶんで未溶析物も相当残っているため、かたさおよび組織のうえから 1,230~1,250°C の高い温

度での固溶化処理が好ましい。図 2 は 1,230°C で固溶化処理したものを 700~850°C で 100 h まで時効したときのかたさ特性を示したものである。前述したようにこの合金は固溶化状態で使用されるが、時効による硬化は非常に大きく、特に 700°C および 750°C の低温時効による硬化が顕著である。この硬化の原因として、Ni 基超耐熱合金の硬化相である  $\gamma'$  相に相当する  $\text{Co}_3\text{W}$  が整合析出するためであるといわれている<sup>(5)</sup>。800°C および 850°C の高温時効の場合、100 h の時効後でもまだ硬化状態にあって過時効にはなっていない。時効によるかたさの増加は時効温度が高くなるほど少なく 850°C 時効では 1 h と 100 h の時効かたさの差は HRc で 2 程度である。図 3

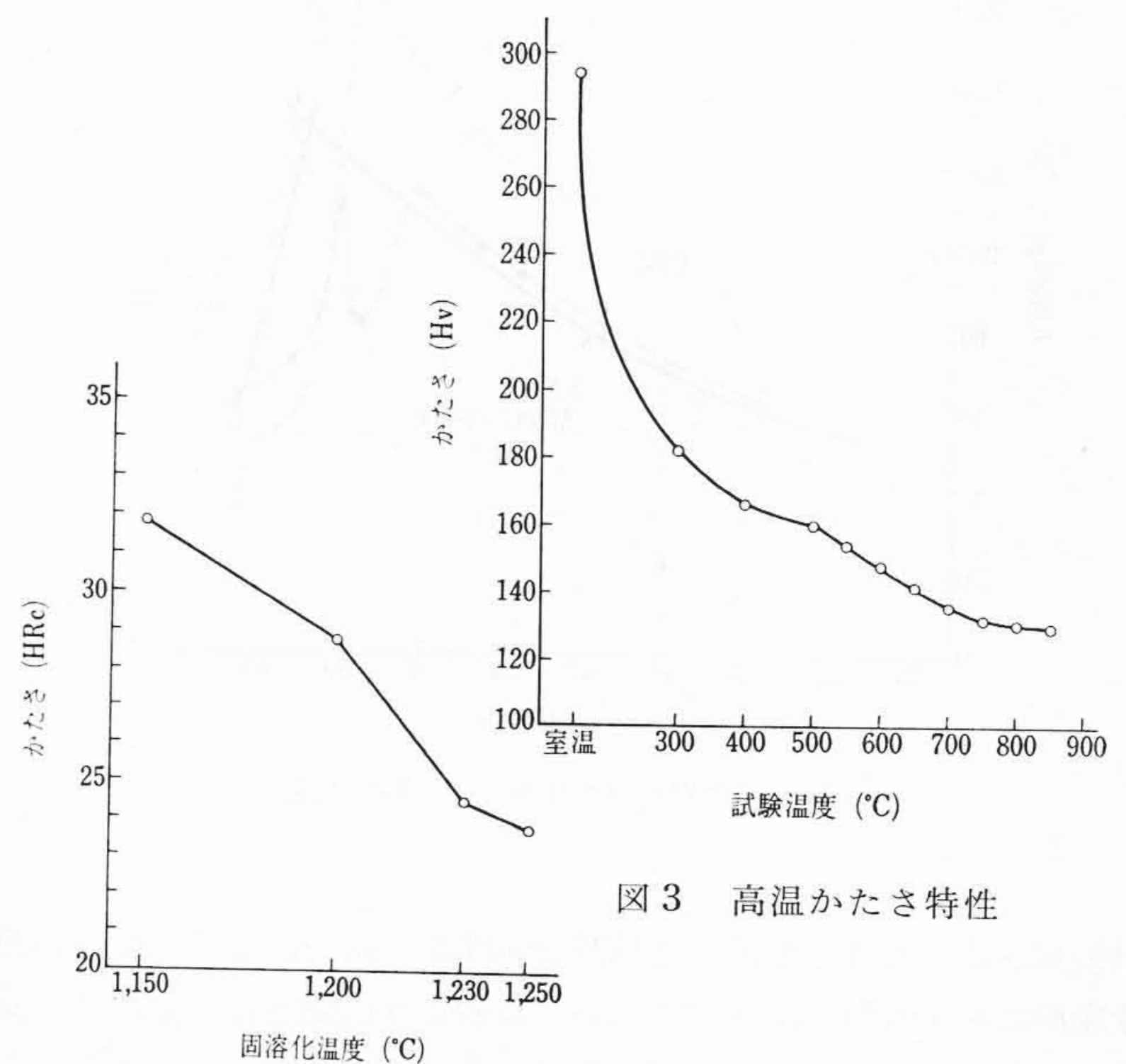


図 1 かたさと固溶化温度との関係

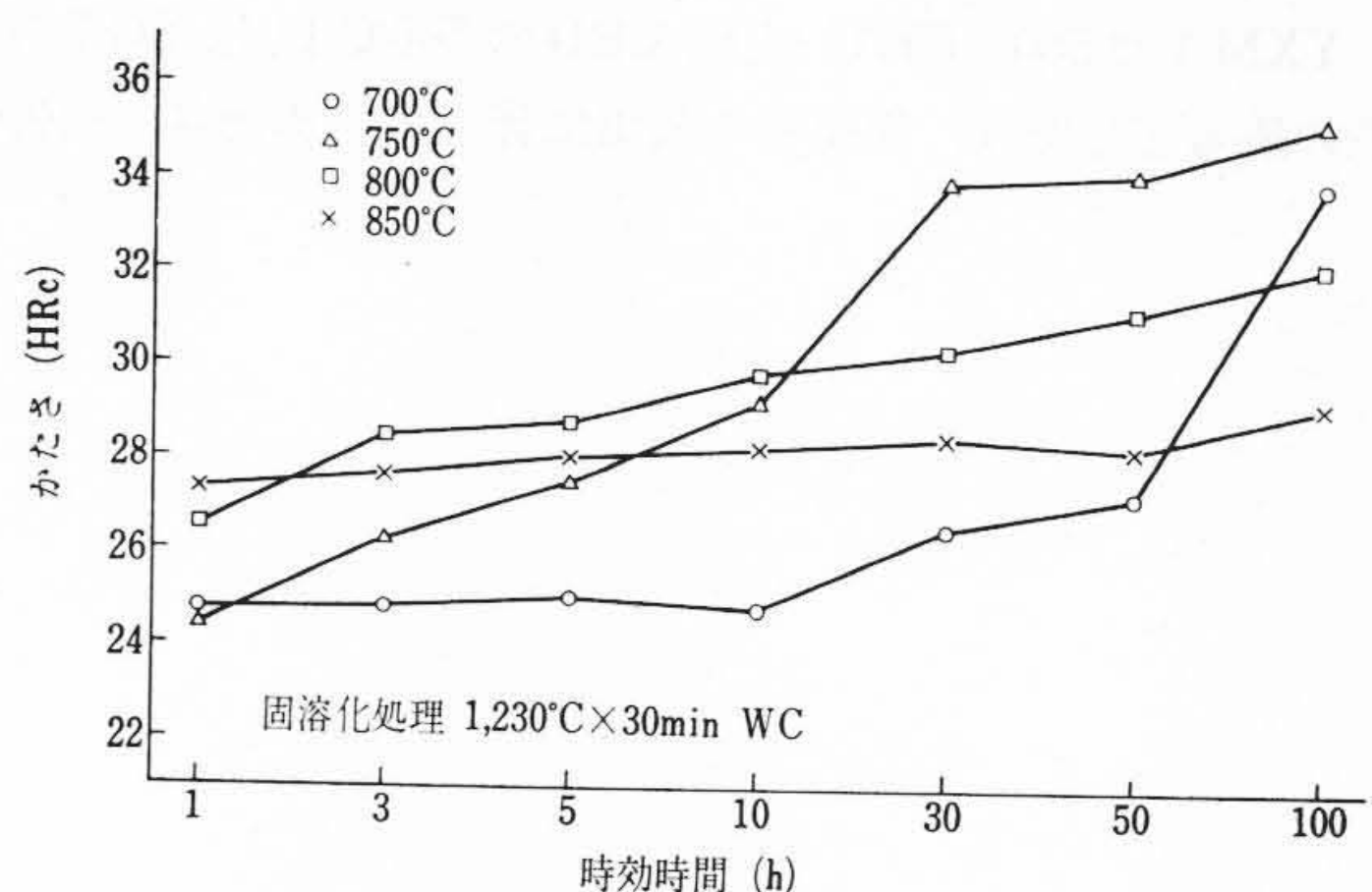


図 2 時効かたさ特性

表 1 供試材の化学成分 (%)

| 溶 番    | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Ni    | Cr    | W     | Fe   | Co |
|--------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|
| Y 1100 | 0.10 | 0.38 | 1.32 | 0.002 | 0.011 | 10.58 | 19.68 | 14.40 | 0.56 | 残  |

\* 日立金属株式会社安来工場冶金研究所

表 2 固溶化温度と常温機械的性質との関係

| T. P. No. | 引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> ) | 0.2% 耐力 (kg/mm <sup>2</sup> ) | 伸 び (%) | 絞 り (%) | 固 溶 化 処 理         |
|-----------|----------------------------|-------------------------------|---------|---------|-------------------|
| A         | 117.5                      | 58.1                          | 43.0    | 36.5    | 1, 150°C×30min WC |
|           | 116.9                      | 58.8                          | 40.7    | 32.7    |                   |
| B         | 109.1                      | 53.8                          | 53.0    | 44.9    | 1, 200°C×30min WC |
|           | 108.8                      | 52.9                          | 50.4    | 42.6    |                   |
| C         | 103.8                      | 51.9                          | 53.5    | 39.6    | 1, 230°C×30min WC |
|           | 103.5                      | 51.0                          | 50.4    | 39.6    |                   |

表 3 固溶化温度とクリープ破断強度との関係

| T. P. No. | 破断時間 (h) | 伸 び (%) | 絞 り (%) | 固 溶 化 処 理          |
|-----------|----------|---------|---------|--------------------|
| A         | 60.5     | 80.0    | 75.0    | 1, 150°C×30 min WC |
|           | 59.0     | 76.8    | 72.6    |                    |
| B         | 146.9    | 50.6    | 46.1    | 1, 200°C×30 min WC |
|           | 130.5    | 46.0    | 41.4    |                    |
| C         | 164.7    | 22.4    | 22.1    | 1, 230°C×30 min WC |
|           | 158.7    | 14.4    | 16.5    |                    |

試験条件 816°C, 16.9 kg/mm<sup>2</sup>

は高温かたさ特性を示したものである。室温で Hv 294 のものが 300°C になると Hv 182 と著しく軟化するが、300~850°C の範囲ではかたさの軟化は小さくなり、850°C で Hv 131 である。この合金の高温かたさは同じ鍛造用 Co 基の S 816 (1,175°C×1 hWC, 760°C×16 hAC) の高温かたさに比べると<sup>(6)</sup>800°C までは S 816 がかたく 850°C になると L 605 のほうがかたくなる。しかし、L 605 は固溶化処理のままであるのに対し S 816 は時効処理まで行なっているために、このような結果になったものと思われ、同じ処理状態では L 605 のほうがかたいだらう。

### 3.2 固溶化温度と機械的性質との関係

表 2 は固溶化温度と常温の引張特性との関係を示したものである。0.2% 耐力および引張強さは固溶化温度の低いものほど高く、固溶化温度の上昇とともに漸減する。しかし、伸びおよび絞りは逆に固溶化温度の低い 1,150°C のものがもっとも低く、1,200°C 以上になるとほとんど同程度になる。

固溶化温度とクリープ破断強度との関係を示したものが表 3 である。クリープ破断強度は固溶化温度の高いものほど強く、1,150°C の固溶化温度に比べ 1,200°C になると著しく強くなり、この温度以上では若干強化されるにすぎない。他方、破断伸びおよび絞りは逆に固溶化温度が高くなるほど小さく、1,230°C 固溶化処理のものの伸びおよび絞りの減少が著しい。これらのことは一般に、結晶粒の大きいものほどクリープ破断強度は強くなるが、逆に破断伸びは結晶粒の小さいものほど大きくなるといわれている結果と一致する。

### 3.3 機械的性質と時効との関係

L 605 は固溶化処理状態では常温の展延性に富んでいるが、760~1,000°C で短時間加熱すると Co<sub>2</sub>W の Laves 相を析出し非常にもろくなるといわれているので<sup>(7)</sup>、750~950°C で 100 h まで時効し、この試料について常温および高温の引張試験を行なった。その結果の一部を示したのが図 4 および図 5 である。図 4 は 800°C で 5~100 h の時効を行なった試料の常温引張試験結果を示したものであるが、固溶化状態で伸びおよび絞りがおのおの 52% および 39% あったものが、5 h 時効しただけでおのおの 16% 程度まで減少し、25 h 以上の時効ではほぼ同程度になり伸びおよび絞りはおのおの 5% 位になり、短時間の加熱によってきわめて脆化しやすいことがわかる。この脆化は加熱温度が高温になるほどより短時間加熱で起こる。また、引張強さも時効によって約 10 kg/mm<sup>2</sup> ほど低下する。しかし、0.2% 耐力は逆に時効によって数 kg/mm<sup>2</sup> 高くなる。800°C で 100 h

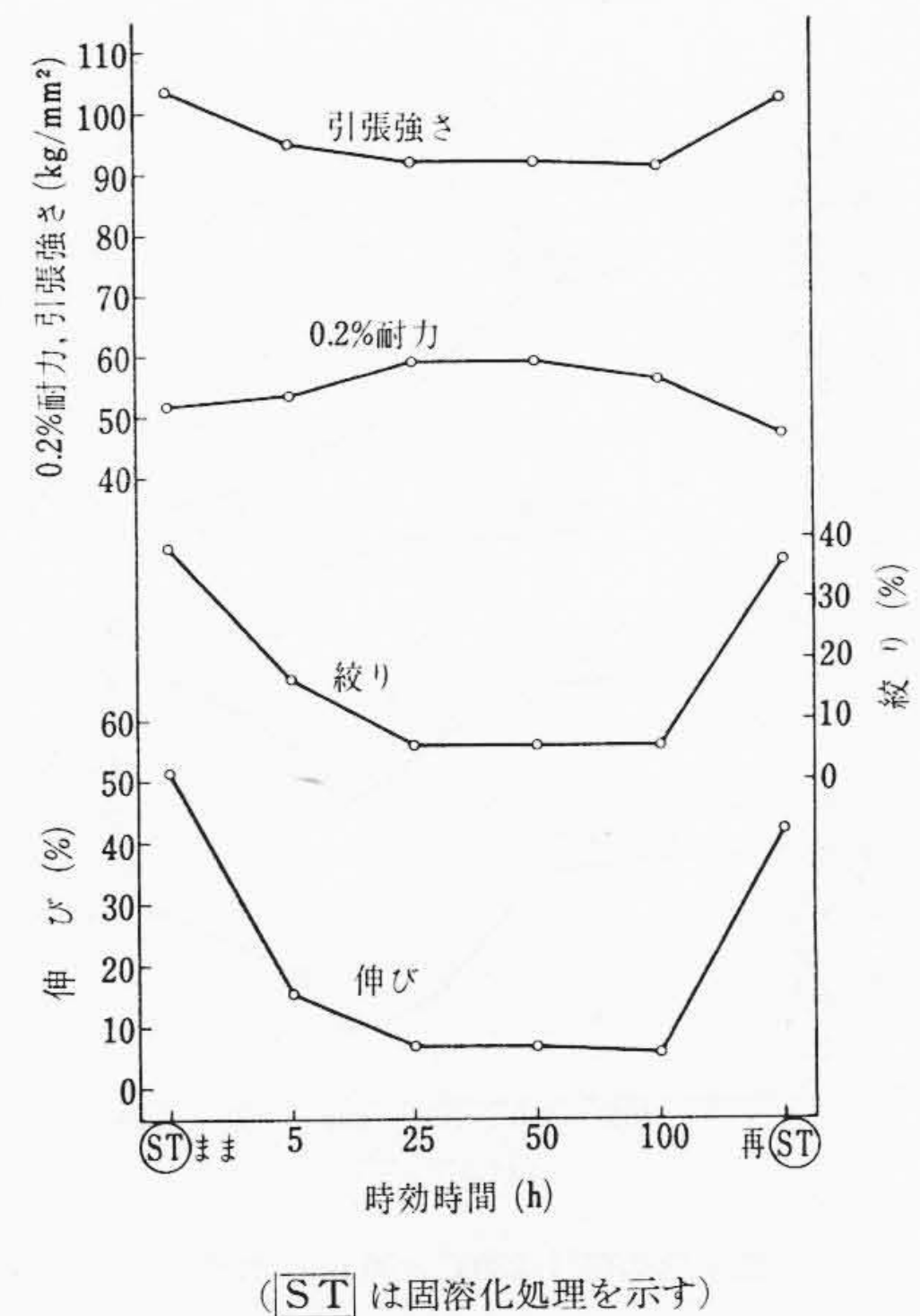


図 4 800°C の時効と常温引張性質との関係

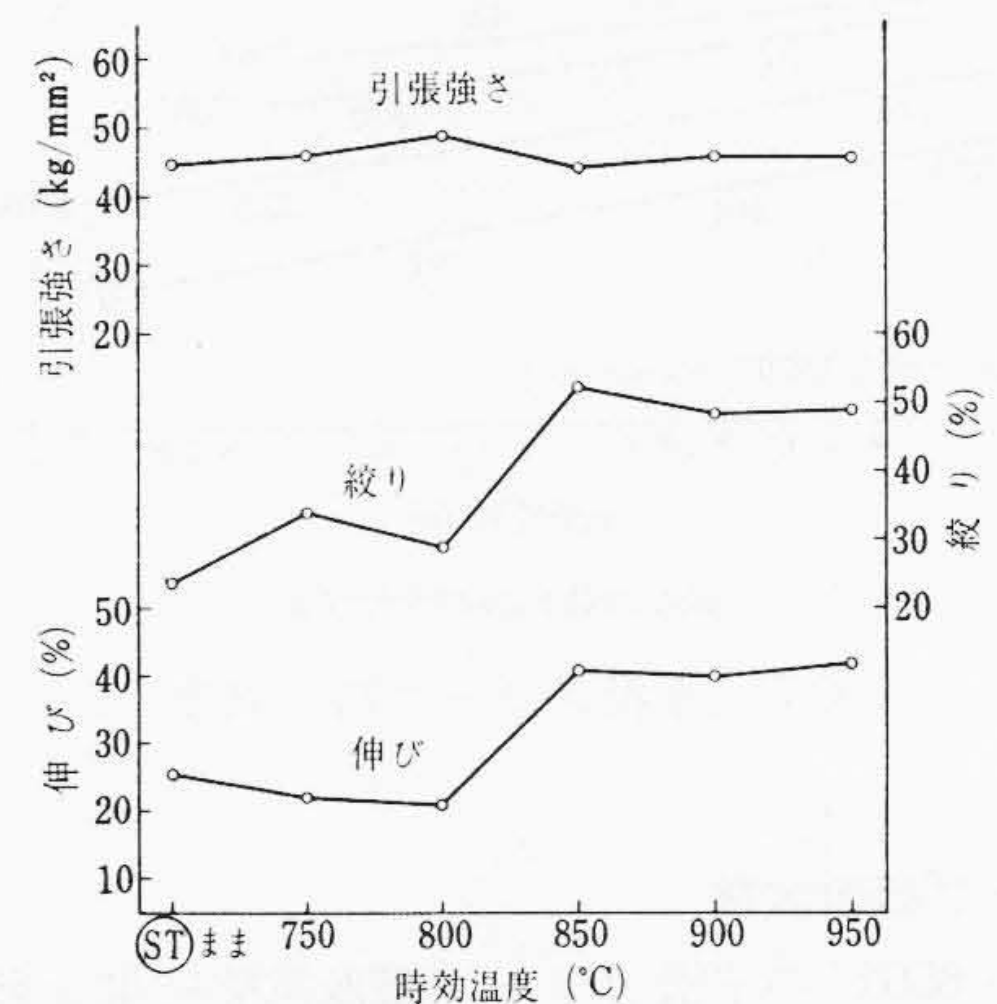


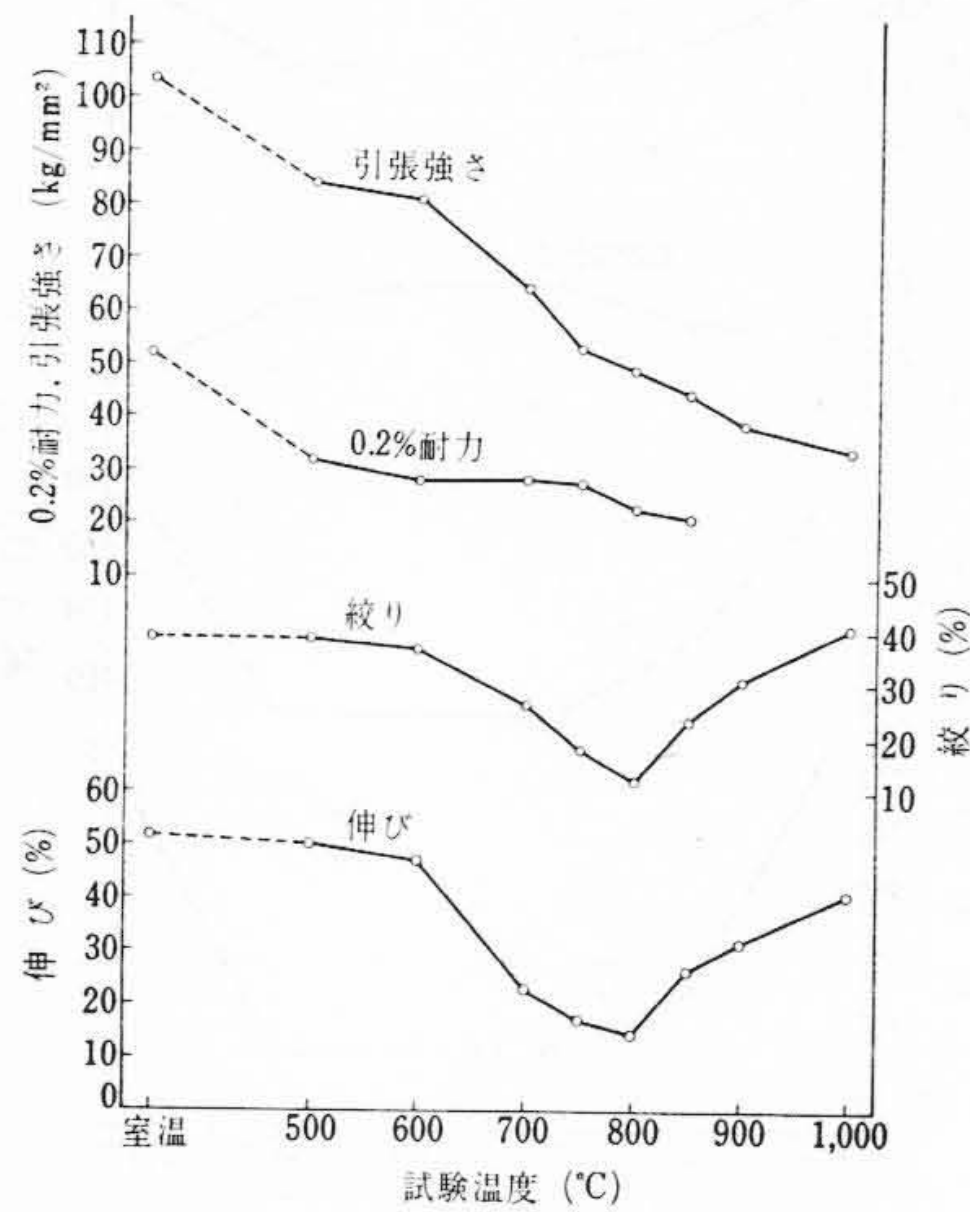
図 5 各温度で 100 h 時効したものの 850°C の高温引張性質

時効し脆化した試料を再度 1,230°C で固溶化処理を行なうと Co<sub>2</sub>W 相が固溶するため時効前の強さ、伸びおよび絞りに回復する。

図 5 は 750~950°C で 100 h 時効した試料を 850°C で引張試験を行なった結果である。常温の引張試験では著しく伸びおよび絞りが減少したが、高温引張試験では固溶化状態のものに比べ時効の影響は少なく、引張強さは時効後も固溶化状態のものと同程度程度の強さである。絞りは固溶化状態のものより大きく、特に試験温度と同温度以上で時効したものの絞りは著しく大きな値になる。伸びも時効が試験温度と同温度以上の場合には同じように非常に大きな値を示すが、試験温度より低い場合は固溶化状態に比べ数パーセント低い伸びになるだけで時効の影響は少ない。

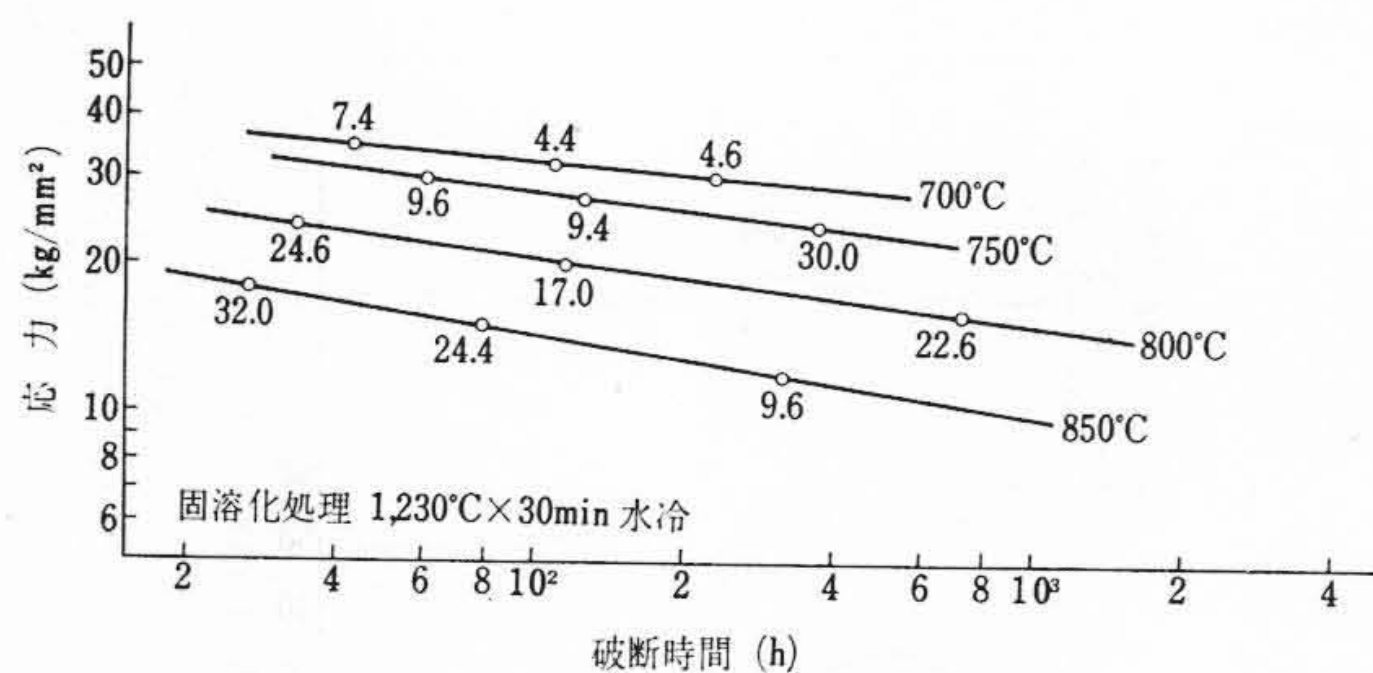
### 3.4 高温引張試験

高温引張試験結果を図 6 に示す。引張強さは試験温度の上昇とともに低下する。0.2% 耐力は通常のオーステナイト鋼と同じように引張強さに比べ低い強度を示している。500~750°C の温度範囲では、0.2% 耐力値は温度の上昇とともに若干低下する傾向を示すがほぼ同程度の強さである。750°C 以上になると低下するが引張強さに比べその低下はゆるやかである。伸びおよび絞りは試験温度の増加とともに減少し 800°C で最小値になる。この温度を過ぎると試験温度が高くなるほど伸びおよび絞りの増加する。



(固溶処理 1,230°C×30 min 水冷)

図6 高温引張強度



(数字は破断伸びを示す)

図7 平滑クリープ破断強度

### 3.5 クリープ破断試験

図7は700～850°Cの平滑クリープ破断試験結果を示したものである。このクリープ破断強度は同じ鍛造合金であるCo基のS816に比べ高い強度を示している。クリープ破断伸びは試験温度の低い700°Cの場合にもっとも低い伸びを示し、試験温度の高いほど大きな伸びを示す。これは高温引張試験の伸びの傾向と異なる。また、850°Cの場合を除くと、同一温度の試験で破断時間が長くなっても必ずしも伸びは低下しない。

700～850°Cの切欠クリープ破断試験の結果を平滑クリープ破断強度と比較して示したのが図8である。いずれの温度でも切欠クリープ破断強度が平滑クリープ破断強度より2～3kg/mm²ぐらい強く切欠強化を示している。最近、この合金がジェットエンジンの高温ボルトに使われたのは、この高い切欠クリープ破断強度と熱間加工性(後述)のよいことによると思われる。

### 3.6 鍛造試験

ボルトの頭部はヘッダー加工によって製作されるため、熱間加工の良否はボルトの製作にあたり非常に重要である。L605の熱間加工性を調べるため鍛造試験機を用いて1,000～1,200°Cの温度範囲で鍛造エネルギーをいろいろかえて鍛造率を求め割れの有無を調べた。鍛造率は次式によって求められた。

$$\text{鍛造率} = \Delta l / l \times 100$$

ここで

$l$ : 試験片の初めの長さ

$\Delta l$ : 試験片の初めの長さ－鍛造後の試験片の長さ

図9は試験の結果を示したものである。すべての鍛造条件で割れの発生は皆無であり、L605は広い温度範囲にわたり熱間加工性が

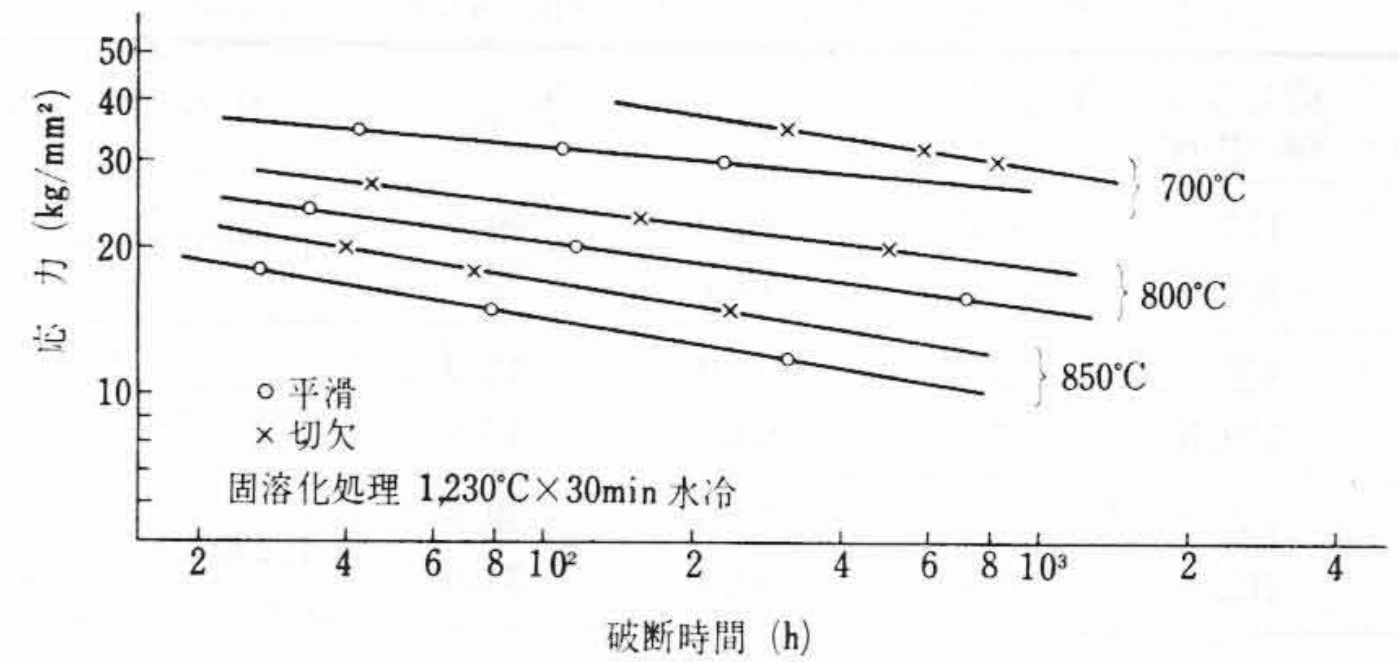


図8 平滑および切欠クリープ破断強度の比較

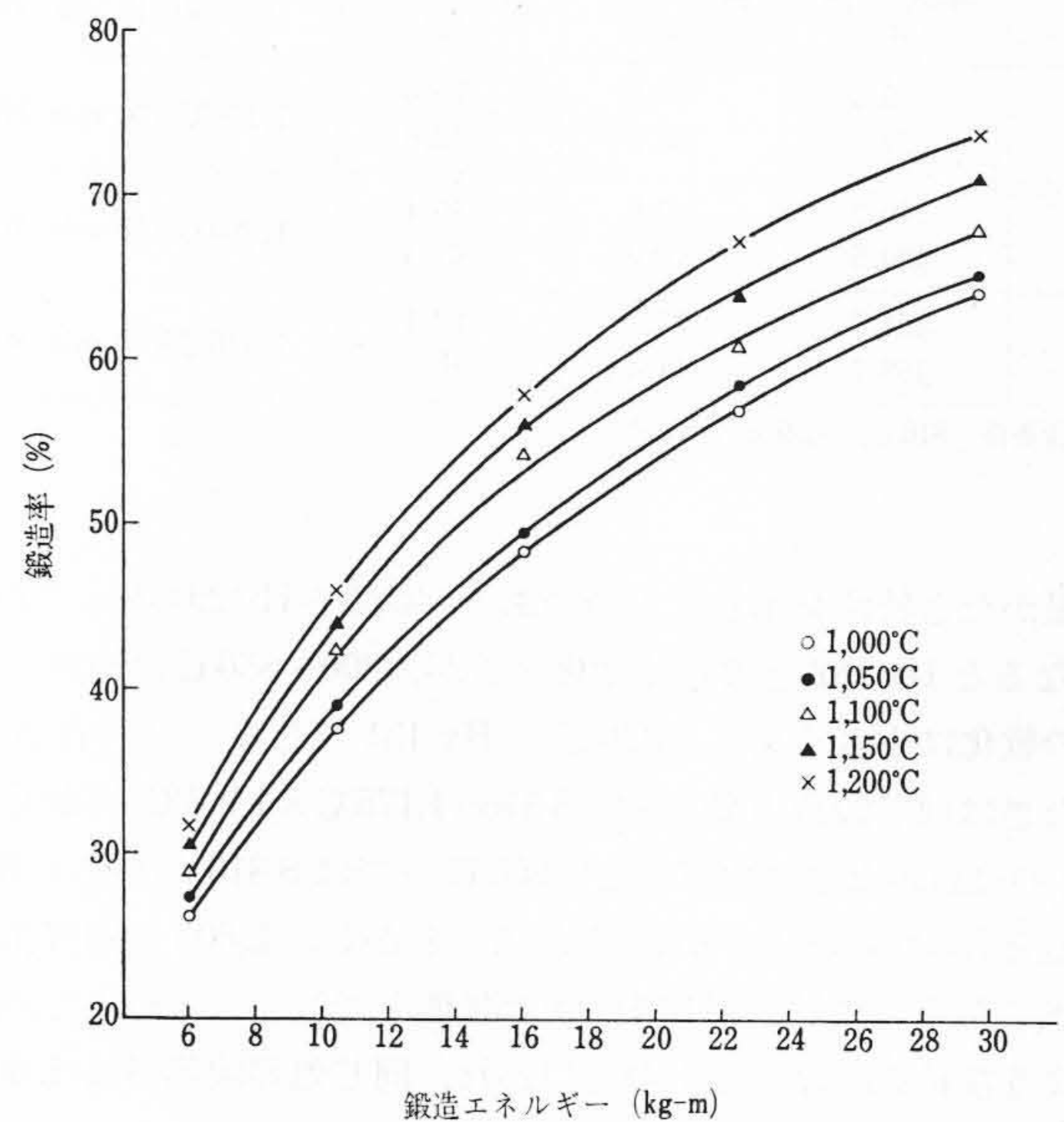


図9 鍛造試験結果

非常に良好であることが、この結果からも明らかである。

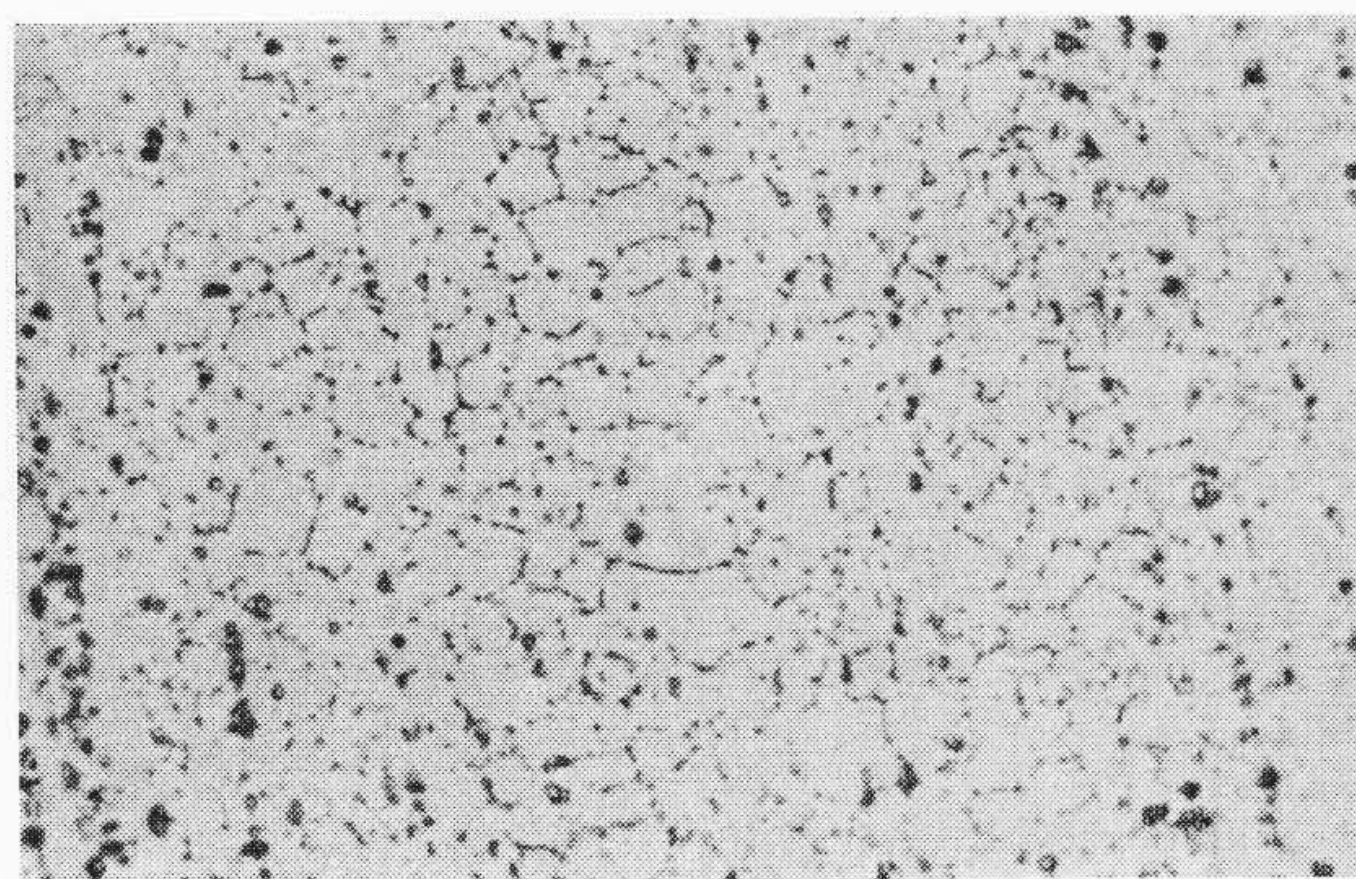
### 3.7 顕微鏡組織

図10は1,150～1,250°Cで固溶処理した状態の顕微鏡組織を示したものである。1,150°C固溶処理では多くの析出物が未固溶で残っている。1,200°Cになると析出物の固溶が進み結晶粒の成長も著しくなるが、まだ未固溶の析出物が相当残っている。1,230°C以上になると一部未固溶の析出物もあるが大部分固溶する。粒内には双晶が多く出ている。加工方向に並ぶ未固溶の析出物はE. P. M. Aの測定結果によるとWを主体とした炭化物である。

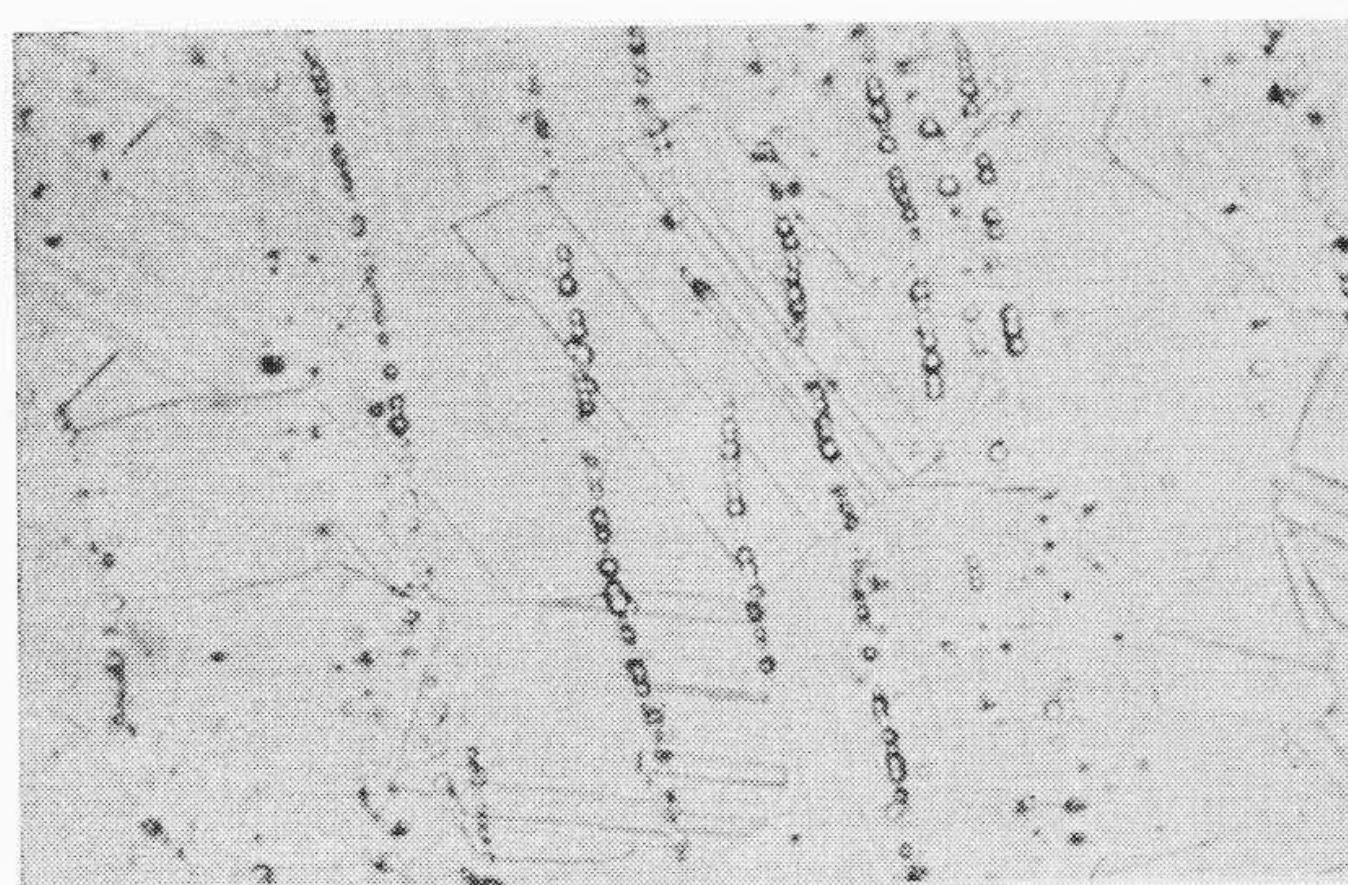
図11は700～850°Cで100h時効したときの顕微鏡組織である。粒界には $M_{23}C_6$ の炭化物が析出しているため、いずれも明りように粒界が現われている。金属間化合物である $Co_2W$ や $Co_3W$ はこの組織では判明できない。

## 4. 結果の検討

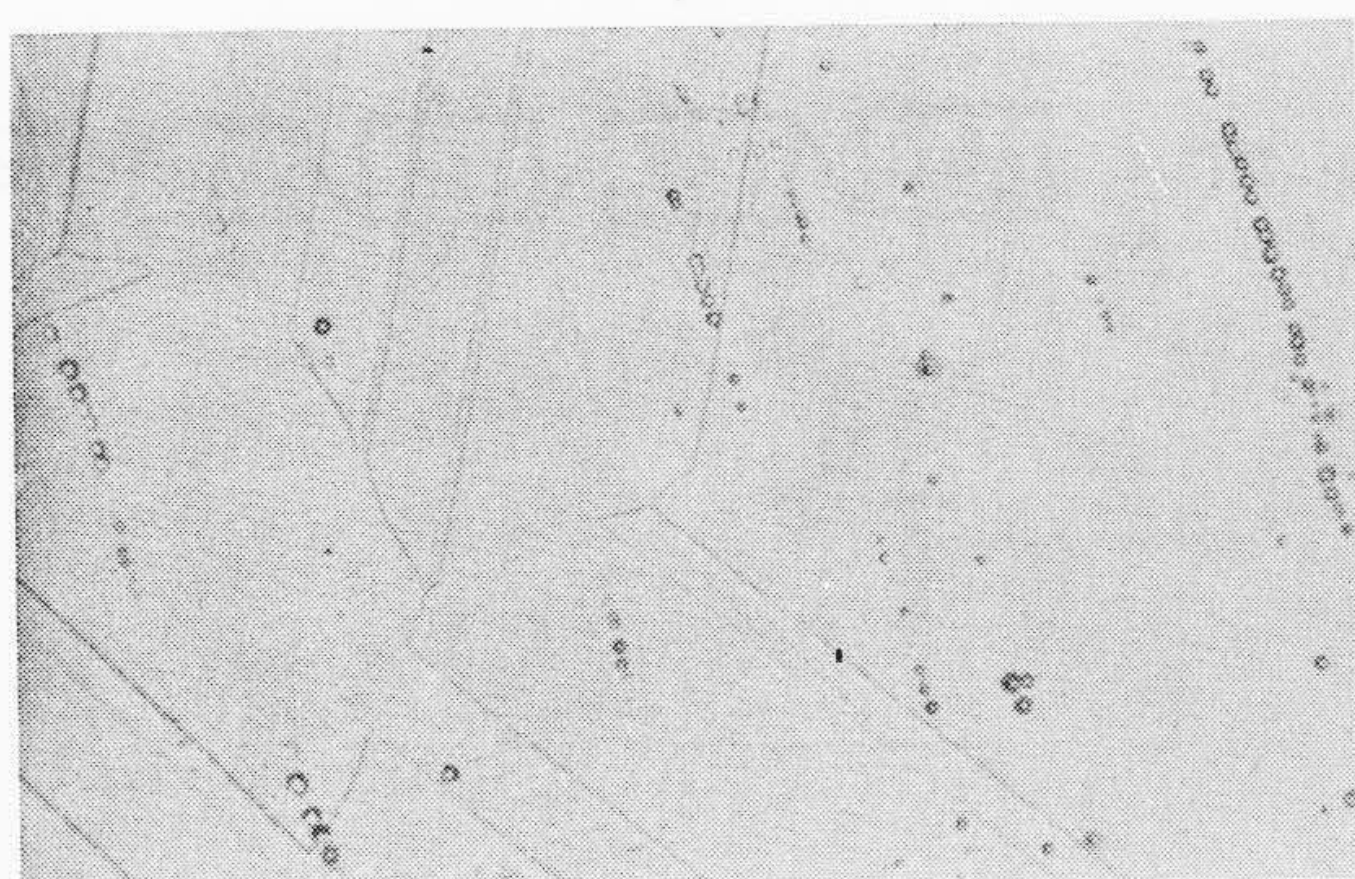
通常L605合金は1,200～1,250°Cで固溶処理して使うのが一般的であるが、固溶処理のかたさ、常温および高温強度、顕微鏡組織などから固溶化温度として1,200～1,250°Cが妥当なことが説明される。固溶化温度が1,200°C以下だと析出物の固溶が不じゅうぶんなうえに、クリープ破断強度が著しく低くなるため、最低1,200°Cの固溶化温度が必要になる。固溶化温度が1,200°C以上の場合、固溶化温度を高くするか、あるいは低くするかは用途の要求性能によって決めなければならない。すなわち、引張強さやクリープ破断後の高い伸びなどが要求される場合には低い固溶化温度(1,200°C)が望ましく、高いクリープ破断強度が要求される用途には伸びおよび絞りを犠牲にして高い固溶化温度(1,230～1,250°C)を適用すべきで



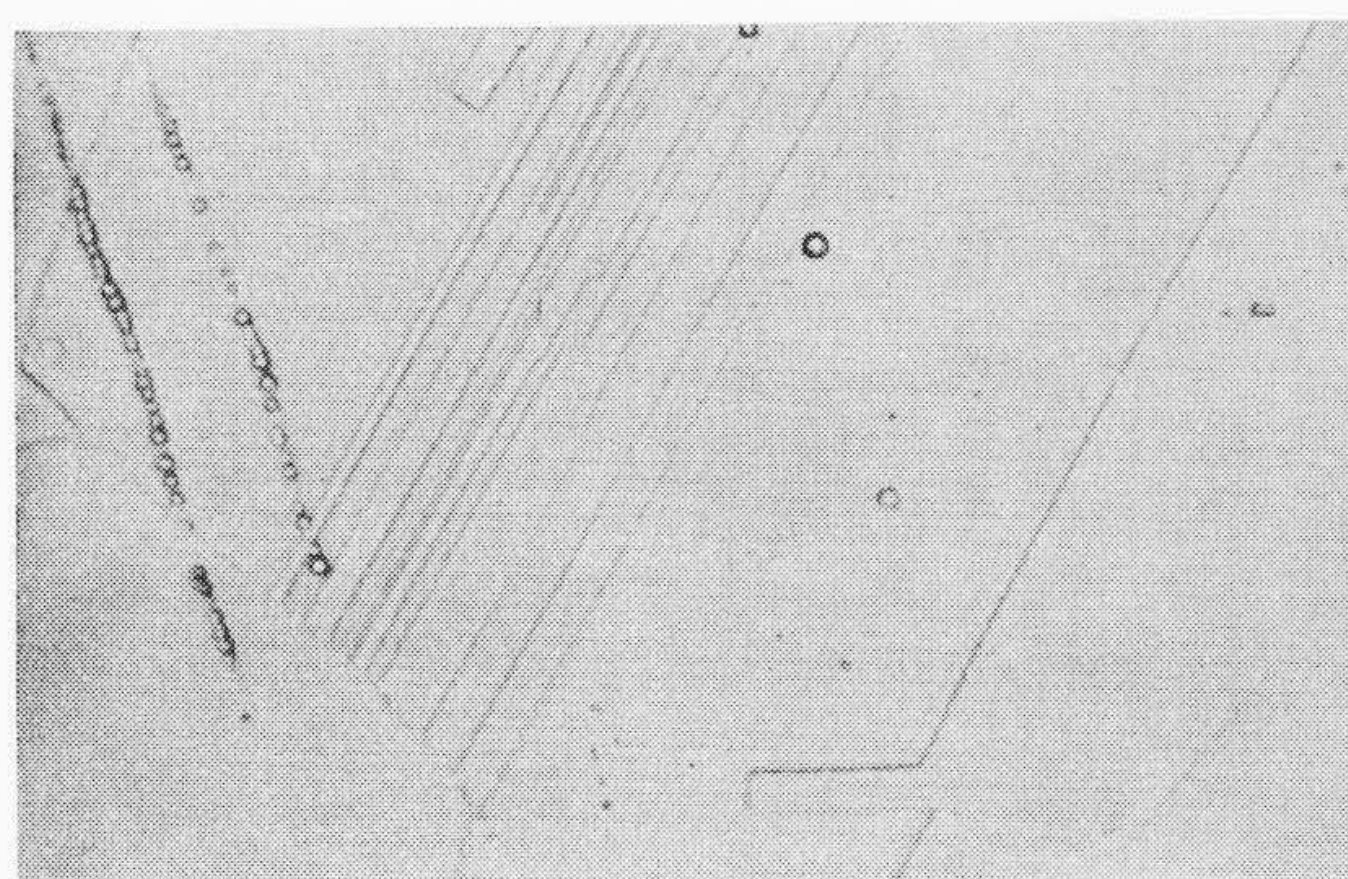
(a) 1,150°C



(b) 1,200°C

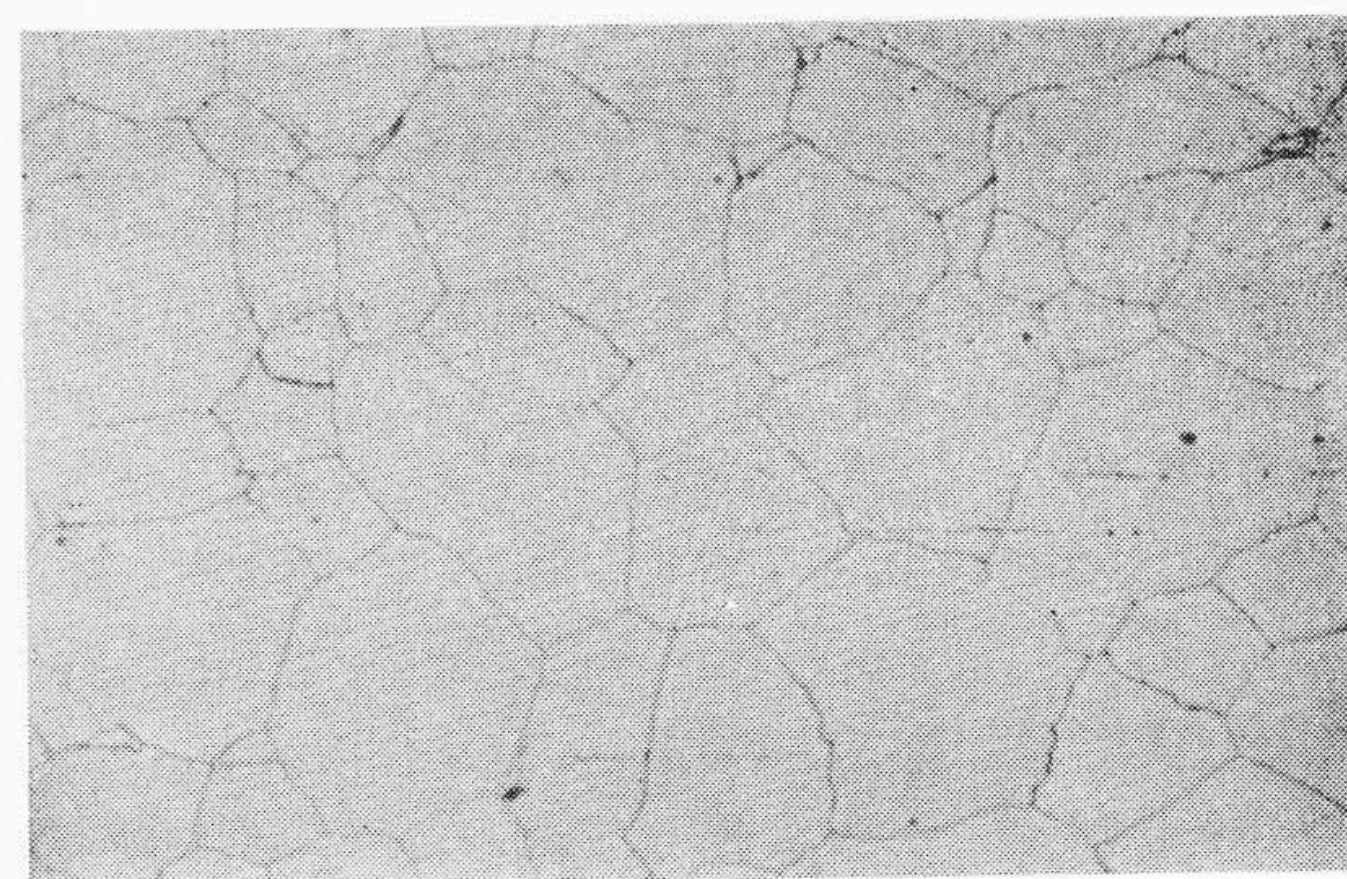


(c) 1,230°C



(d) 1,250°C

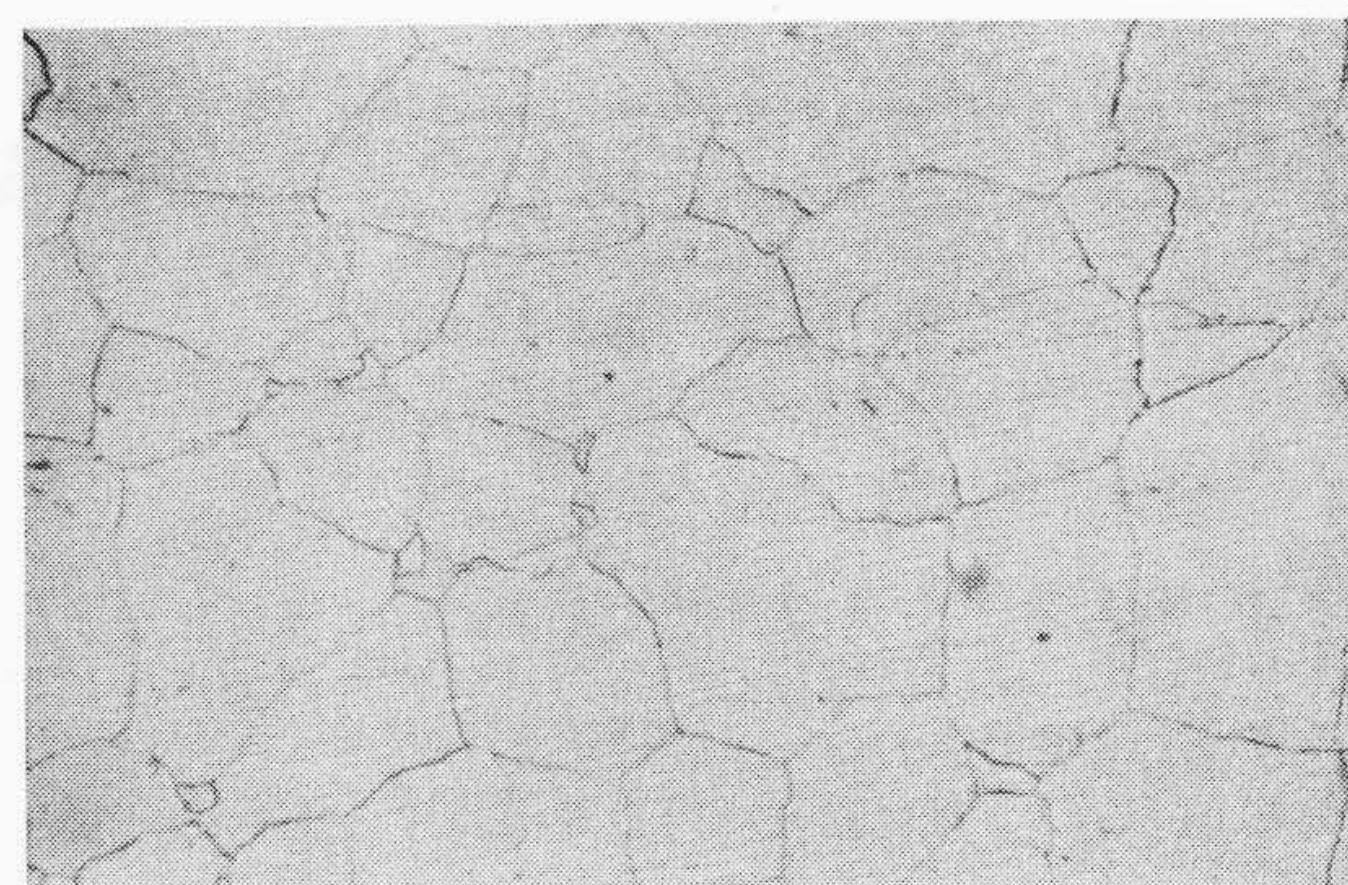
図 10 固溶化処理状態の顕微鏡組織 (×400)



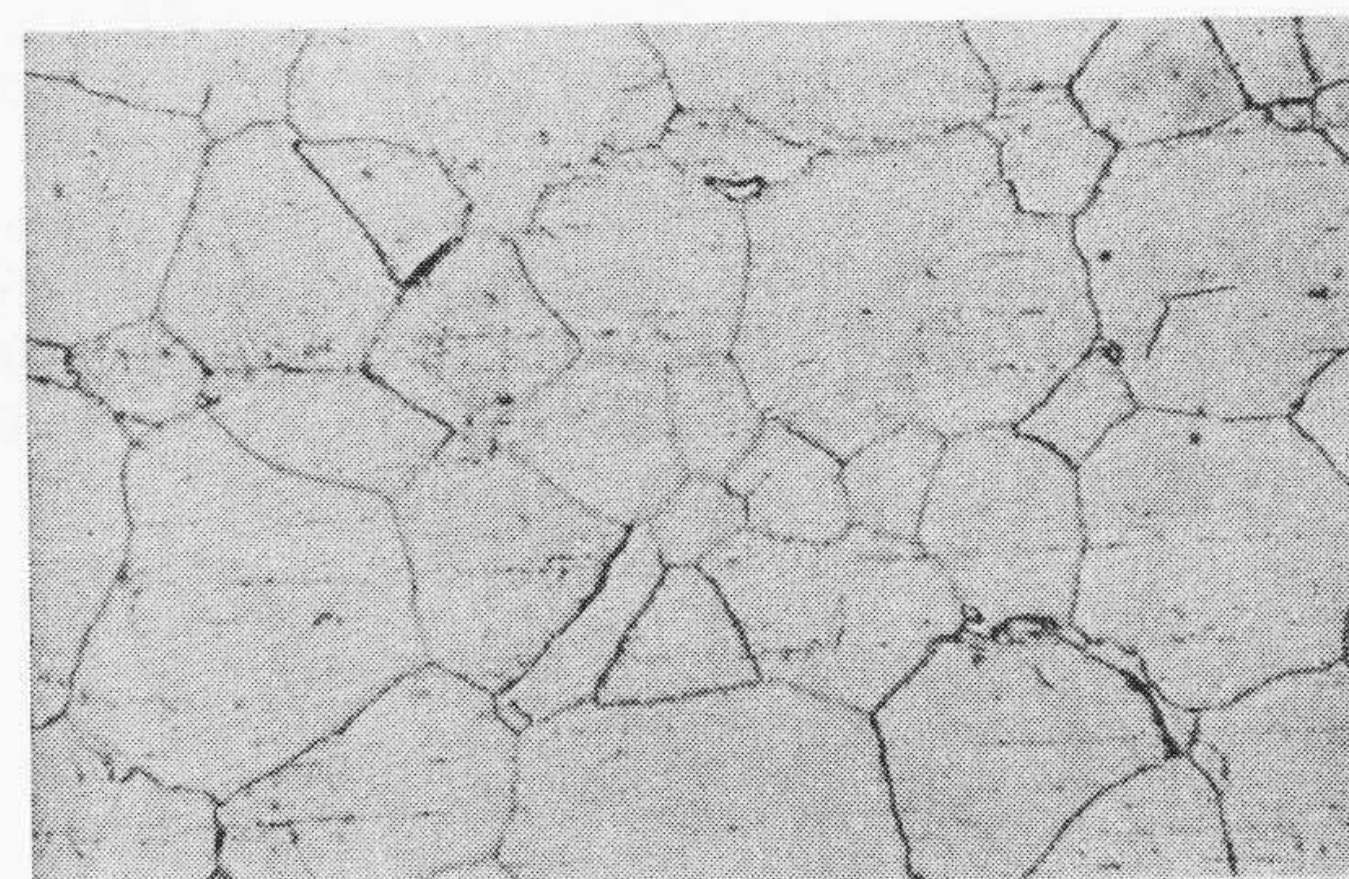
(a) 700°C×100 h



(b) 750°C×100 h



(c) 800°C×100 h



(d) 850°C×100 h

図 11 時効処理状態の顕微鏡組織 (×400)

あろう。一般に固溶化温度が高くなり結晶粒が粗大化すると切欠劣化になるといわれているが、本合金の場合、図8に示したように1,230°Cで固溶化処理したものは切欠強化であり、1,230~1,250°Cの固溶化温度の採用によっても切欠劣化の心配はないものとする。

次にL605は時効によって著しく硬化し、しかも強さ、伸びおよび絞り著しく減少するが、この原因として、L605の場合、時効によって三種の炭化物( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ )との四種の金属間化合物( $Co_2W$ ,  $\alpha-Co_3W$ ,  $\beta-Co_3W$ ,  $Co_7W_6$ )が析出するといわれているが<sup>(6)</sup>この中で750°C以下の時効で著しい硬化作用をするのは $Co_3W$ が整合析出するためであり、これがL605のクリープ破断強度を強くしている<sup>(6)</sup>。伸びおよび絞りの減少になる脆化は $Co_2W$ のLaves相が粒界に析出することによるものである<sup>(7)</sup>。E. P. M. Aの測定結果によると、時効した試料の粒界にはWが非常に濃化しており上述の結果を裏付けている。L605の合金組成では、この脆化の原因になる $Co_2W$ 相の析出を阻止できず、この合金の欠点となっている。しかし、この $Co_2W$ の析出による脆化は常温の性能を悪化させるが、高温は粒界を強化し強化因子として作用する。したがって、 $Co_2W$ の析出が起こっても高温で使用中のときには直接事故に結びつかないものと思われる。

## 5. 結 言

以上、L605の確性試験結果について述べたが、結果を要約すれば次のようである。

- (1) 固溶化温度は1,200~1,250°Cが望ましく、固溶化温度を高くするか、あるいは低くするかは用途の要求性能によって決める必要がある。
- (2) 750~950°Cで短時間加熱すると非常にもろくなり、常温の伸びおよび絞りを著しく減少させる。しかし、高温では脆化の原因である $Co_2W$ が粒界を強化させるため悪影響はない。
- (3) 切欠クリープ破断強度は平滑クリープ破断強度より強く切欠強化を示している。
- (4) 1,000~1,200°Cで非常により熱間加工性を示す。

終わりに臨み、本実験遂行にあたり終始懇切なご指導を賜った日立金属株式会社安来工場浅田副工場長に謝意を表する次第である。

## 参 考 文 献

- (1) 松永陽之助編：ステンレス鋼，耐熱合金，237 (昭38，誠文堂新光社)
- (2) A. M. Hall and F. R. Morall: Meter Design Eng, 63, 76 (Feb. 1960)
- (3) W. J. Besemer and V. A. Stanton: Met Progress, 87, 84 (Apr. 1965)
- (4) Haynes Stellite Data Sheet: Haynes Alloy No. 25 (Oct. 1957)
- (5) 九重，徳田：日立評論 46, 2063 (昭39-12)
- (6) 武田：学振123委研究報告 8, 166 (No. 2, 1967)
- (7) Union Carbido Data Sheet: Aging Characteristics of Haynes Developmental Alloy No. 188 (Aug. 1968)



## 特 許 の 紹 介



特許第515165号 (特公昭42-22855)

木村博一・田村一二三

## 電 子 線 蒸 着 装 置

電子線蒸着装置においては電子線の加速に直流高電圧を使用するのが普通であるが、直流高電圧を得るためには大形で高価な電源装置を必要とし、加熱効率もあまり良くなかった。

この発明は、このような従来の難点を改良するために、電子線の加速電圧として交流高電圧の半サイクル波を使用するようにした電子線蒸着装置に関するものである。

図は、この発明の一例を示すもので、陰極1から放出された電子線2は陽極3によって加速され蒸着材料4を衝撃して加熱する。蒸着材料4から発生する蒸着ビーム5は基板6の表面に到着して蒸着膜を形成する。この際、陽極3に電源7からの交流高電圧を整流器8によって整流し、得られる正の半サイクル波が電子線2の加速電圧として印加される。

この発明によれば高電圧電源を簡単にすることができるとともに、局部的にきわめて高温度を得ることができるので、加熱効率が向上し、難溶融材料あるいは高純度材料の蒸着にきわめて効果的である。(永田)

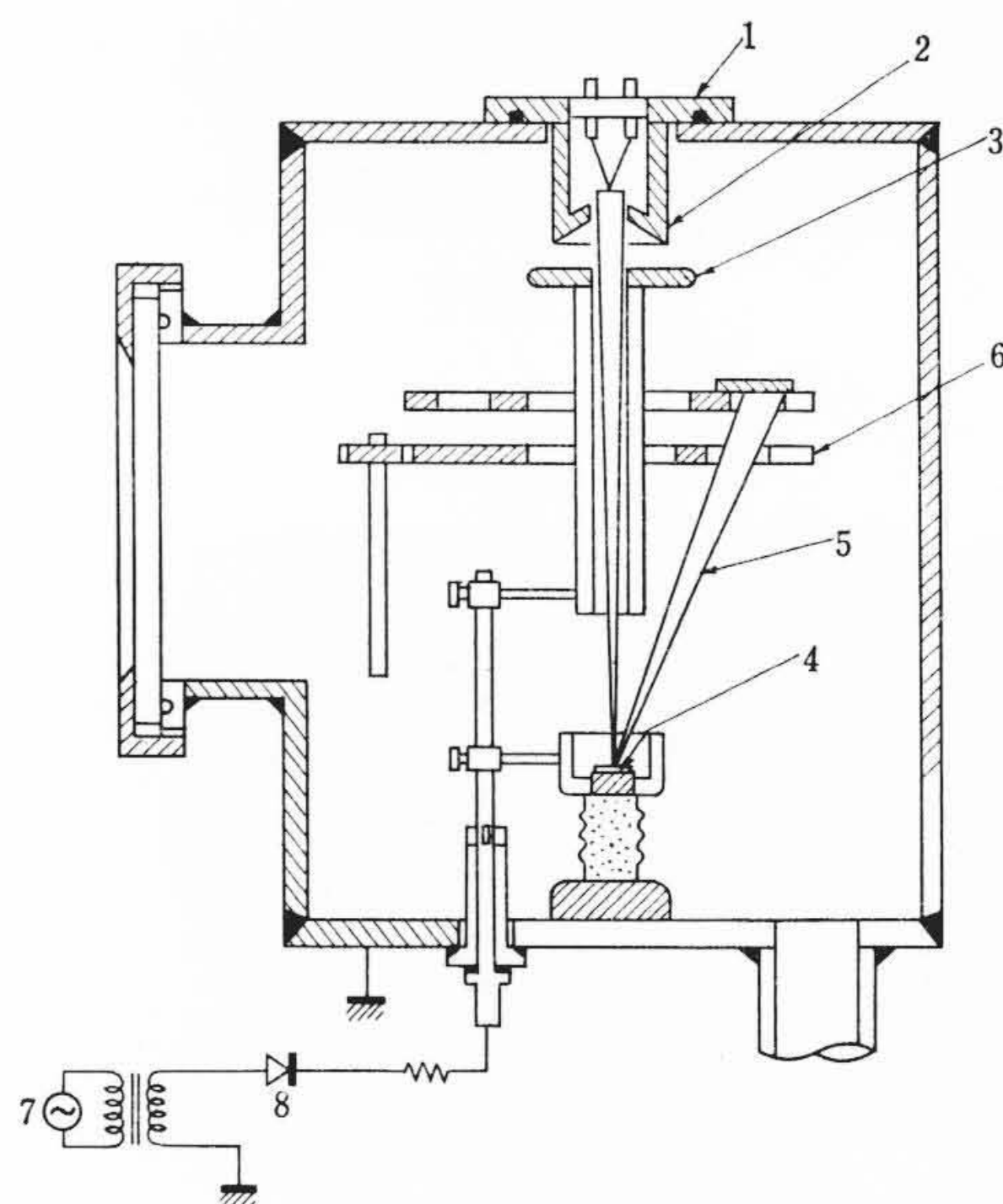


図 1