

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3820430号
(P3820430)

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月30日(2006.6.30)

(51) Int. Cl.			F I		
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C	19/05	C
C 2 2 F	1/10	(2006.01)	C 2 2 F	1/10	H
F O 1 D	25/00	(2006.01)	F O 1 D	25/00	L
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 O 7
F O 2 C	7/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 5 O A

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-67671	(73) 特許権者	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年3月4日(1998.3.4)	(73) 特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開平11-246924	(74) 代理人	100078765 弁理士 波多野 久
(43) 公開日	平成11年9月14日(1999.9.14)	(74) 代理人	100078802 弁理士 関口 俊三
審査請求日	平成16年9月1日(2004.9.1)	(72) 発明者	小泉 裕 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学 技術庁 金属材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ni 基単結晶超合金、その製造方法およびガスタービン部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、Co : 5 ~ 10 %、Cr : 4 . 7 ~ 6 %、Mo : 2 . 0 % を超え 3 . 5 % 以下、W : 7 . 5 ~ 10 %、Al : 5 ~ 6 %、Ti : 0 . 1 ~ 0 . 5 %、Ta : 4 ~ 5 . 5 %、Re 1 ~ 4 %、Hf : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 % を含有し、残部が Ni および不可避免的不純物からなることを特徴とする Ni 基単結晶超合金。

【請求項2】

重量%で、Co : 6 ~ 9 %、Cr : 4 . 9 ~ 5 . 5 %、Mo : 2 . 5 ~ 3 . 5 %、W : 8 ~ 9 . 5 %、Al : 5 . 1 ~ 5 . 5 %、Ti : 0 . 1 ~ 0 . 5 %、Ta : 4 ~ 5 %、Re 2 ~ 3 . 5 %、Hf : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 % を含有し、残部が Ni および不可避免的不純物からなることを特徴とする Ni 基単結晶超合金。

【請求項3】

請求項1あるいは2記載の成分組成を有する Ni 基単結晶超合金を製造する方法であって、

Ni、Co、Cr、Mo、W、Al、Ti、Ta、Re および Hf を含む材料を、溶融および冷却して Ni 基単結晶超合金素体を形成し、その Ni 基単結晶超合金素体を真空または不活性雰囲気内の環境下、溶体化熱処理温度よりも 20 から 60 までの低温にて予備熱処理を施し、1 2 1 0 から 1 3 5 0 までの温度範囲において溶体化熱処理した後急冷し、その後、1 1 0 0 から 1 2 0 0 までの温度範囲において1 段時効熱処理した後、1 段時効熱処理よりも低温で 2 段時効熱処理を施すことを特徴とする Ni 基単結晶

10

20

超合金の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の Ni 基単結晶超合金の製造方法において、溶体化熱処理は 10 時間以内とし、時効熱処理は 30 時間以内とすることを特徴とする Ni 基単結晶超合金の製造方法。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載の Ni 基単結晶超合金の製造方法において、前記溶体化熱処理前に施す予備熱処理は 2 時間以内であることを特徴とする Ni 基単結晶超合金の製造方法。

【請求項 6】

構成材料が請求項 1 あるいは 2 記載の Ni 基単結晶超合金により構成されたガスタービン部品。

【請求項 7】

請求項 3 から 5 までに記載の製造方法で作成された Ni 基単結晶超合金により構成されたガスタービン部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、産業用ガスタービンなどのタービン動翼および静翼等の高温で使用される部品として適用される Ni 基単結晶超合金、その製造方法およびガスタービン部品に関するものであり、高温強度および耐高温腐食性に優れ、さらに長時間の使用においても組織安定性に優れる Ni 基単結晶超合金に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガスタービンの高効率化にともない燃焼温度が上昇し、タービン動静翼は、普通鑄造翼から応力軸方向の結晶粒界を無くし、高温でのクリープ強度を向上させた一方向凝固翼、さらには、結晶粒界を消失させることにより、熱処理特性低下の原因であった粒界強化元素を除去し、最適な熱処理により析出率を高めることで、高温でのクリープ強度を更に向上させた単結晶翼へと変化してきた。

【0003】

単結晶翼材料についても、より一層のクリープ強度の向上を目指し、開発が進められてきた。

【0004】

第 1 世代単結晶合金は、Re 未添加の合金であり、この合金には、例えば、特開昭 59 - 19032 号公報に記載されている CMSX - 2、米国特許第 5,399,313 号に記載されている Rene N4 および特開昭 53 - 146223 号公報に記載されている PWA - 1480 などがある。

【0005】

また第 2 世代単結晶合金では、Re を 3% 程度添加して第 1 世代単結晶合金より約 30% クリープ破断強度が優れている。第 2 世代単結晶合金には、例えば、米国特許第 4,643,782 号に記載されている CMSX - 4、米国特許第 4,719,080 号に記載されている PWA - 1484 および特開平 5 - 59474 号公報に記載されている Rene N5 などがある。

【0006】

さらに、第 3 世代単結晶合金では、Re を 5 ~ 6% 程度含む合金が開発されており、例えば、特開平 7 - 138683 号公報に記載されている CMSX - 10 が挙げられる。

【0007】

これらの単結晶合金は、主として航空機用ジェットエンジン、小型ガスタービンの分野でめざましく進歩してきた技術であるが、産業用の大型ガスタービンにおいても燃焼効率の向上を目的とした高温化により、技術の転用が図られてきている。

10

20

30

40

50

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、産業用の大型ガスタービンとして、第3世代の単結晶合金を適用すると、高温強度を得ることができるが、一方において、組織安定性が良くないという欠点を有する。

【0009】

特に、産業用の大型ガスタービンでは、航空機用ジェットエンジンや小型ガスタービンと比較して、設計寿命が長いため、翼材料にはTCP (Topologically Close-Packed phase) 相が生成しないこと、すなわち良好な組織安定性が求められる。

【0010】

しかし、第3世代の単結晶合金ではReを5~6%添加することにより、第2世代の単結晶合金より優れた高強度化を得ることができたが、一方、Reを5~6%添加しているために、長時間の使用により、低サイクル破壊の起点となるTCP相が生成して、クリープ破壊を生じてしまう。

【0011】

また、Reは製造時に鑄型との反応により鑄造歩留まりを低下させ、偏析により熱処理特性も悪化させる。航空機用ガスタービンと比較して翼寸法が大型となる産業用ガスタービンでは、鑄型との反応面積、熱処理が長時間となってしまう。

【0012】

これらの点からも第3世代の単結晶合金を大型ガスタービンとして適用するのは、困難である。

【0013】

このため、現在、大型の発電用ガスタービン動翼および静翼材として、Ni基超合金に3%程度のReを含む第2世代の単結晶合金が検討されている。しかし、現在開発が進められているガスタービンでは、燃焼温度の更なる上昇により、クリープ強度の向上が求められている。

【0014】

次世代ガスタービン動静翼に要求される特性と比較し、第2世代単結晶合金は、一般に900以下の温度かつ200MPa以上の応力では十分なクリープ強度を示すが、900以上の高温かつ200MPa以下の応力でのクリープ強度は十分ではないという問題を有していた。

【0015】

本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであり、900以下の温度かつ200MPa以上の応力では、第2世代の単結晶合金と同等以上のクリープ強度を有し、900以上の高温かつ200MPa以下の応力では、第2世代の単結晶合金を上回るクリープ強度を有し、かつ組織安定性の優れた単結晶合金、その製造方法およびガスタービン部品を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載のNi基単結晶超合金は、重量%で、Co: 5~10%、Cr: 4.7~6%、Mo: 2.0%を超え3.5%以下、W: 7.5~10%、Al: 5~6%、Ti: 0.1~0.5%、Ta: 4~5.5%、Re: 1~4%、Hf: 0.01~0.2%を含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする。

【0017】

請求項2記載のNi基単結晶超合金は、重量%で、Co: 6~9%、Cr: 4.9~5.5%、Mo: 2.5~3.5%、W: 8~9.5%、Al: 5.1~5.5%、Ti: 0.1~0.5%、Ta: 4~5%、Re: 2~3.5%、Hf: 0.01~0.2%を含有し、残部がNiおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする。

【0018】

請求項1および2記載の発明において、合金組成における各元素の効果および組成限定理

10

20

30

40

50

由を述べる。

【0019】

Co (コバルト) は 相のNiと置換し、マトリックスを固溶強化する元素である。また、ソルバス温度を下げることにより溶体化温度幅を広げ、熱処理特性を向上させる効果のある元素である。本発明において、Coの含有量を5~10%と規定したのは、含有量が5%未満では溶体化温度の幅を狭くし、また10%を超える添加は量を低減させ、クリープ強度を低下させるためである。さらに、好ましいCoの含有量は6~9%である。

【0020】

Cr (クロム) は高温耐食性を向上させる元素である。Crの添加量を4.7~6%と規定したのは、添加量が4.7%未満では所望の耐高温腐食性を確保できず、また6%を超えて添加すると、Re-Cr-W、Cr-WおよびCr-Mo等のTCP相を生成してしまうためである。さらに、好ましいCrの添加量は、4.9~5.5%である。

10

【0021】

Mo (モリブデン) は、相を固溶強化する元素である。また、ミズフィットを負とし高温での強化メカニズムの一つであるラフト効果を促進させる元素である。本発明において、Moの添加量を2.0%を超え3.5%以下と規定したのは、要求されるクリープ強度を得るためには最低2%を超える量が必要であり、添加量が3.5%を超えて添加すると、-Mo、Re-Mo等のTCP相生成を促進させるためである。さらに、好ましいMoの添加量は2.5%~3.5%である。

20

【0022】

W (タングステン) は 相を固溶強化する元素である。本発明において、Wの含有量を7.5~10%と規定したのは、要求されるクリープ強度を得るためには最低7.5%は必要なためである。一方、10%を超える添加は-W、Cr-Re-WおよびRe-W等のTCP相を生成させ、強度低下を招くためである。さらに、好ましいWの含有量は8~9.5%である。

【0023】

Al (アルミニウム) は、Ni基析出強化型合金の主強化因子である 相の形成元素であり、また表面にAl酸化物を生成することにより耐酸化性の向上にも寄与する元素である。本発明において、Alの添加量を5~6%と規定したのは、要求されるクリープ特性を得るためには、最低5%必要であり、一方、6%を超える添加は共晶を多量に生成させ、溶体化熱処理が困難になるためである。さらに、好ましいAlの添加量は5.1~5.5%である。

30

【0024】

Ti (チタン) は、相中のAlと置換し、Ni₃(Al, Ti)となり、相の固溶強化に役立つ元素である。本発明において、Tiの含有量を0.1~0.5%と規定したのは、Tiの過度添加は共晶相の生成またはNi₃Ti相(相)の析出を促し、クリープ破断強度を低下させるためである。また合金を長時間裸使用すると、合金表面直下に生成するTiの窒化物は、低サイクル疲労特性に対しても悪影響を及ぼすためである。

40

【0025】

Ta (タンタル) は、主として 相に固溶して 相を強化するとともに耐酸化性に寄与する元素である。本発明において、Taの添加量を4~5.5%と規定したのは、要求されるクリープ強度を得るためには、最低4%の添加が必要であり、一方、5.5%を超える添加は共晶生成を促し、溶体化熱処理における熱処理を困難にさせるためである。さらに、好ましいTaの添加量は4~5%である。

【0026】

Re (レニウム) は、相を固溶強化する元素である。本発明において、Reの添加量を1~4%と規定したのは、要求されるクリープ強度を得るためには最低1%の添加が必要であり、4%を超える添加はRe-Mo、Re-WおよびRe-Cr-W等のTCP相を

50

生成を促進させ、さらに溶体化温度幅を狭くするためである。さらに、好ましいReの添加量は2～3.5%である。

【0027】

Hf（ハフニウム）は、単結晶タービン動静翼鑄造時に生成する異結晶や、その後の熱処理と加工により生じる再結晶の粒界を強化する元素であり、またタービン動翼および静翼の歩留りを向上させる元素である。本発明において、Hfの添加量を0.01～0.2%と規定したのは、0.2%を超える添加は、合金の融点を下げ、熱処理特性を悪化させるためである。一方、添加量が0.01未満であると、上記効果が得られないためである。

【0028】

なお、その他、微量添加元素のV（バナジウム）およびNb（ニオブ）は強度向上のため、単独あるいは複合添加で各0.5%まで添加できる。

【0029】

請求項3記載のNi基単結晶超合金の製造方法は、請求項1あるいは2記載の成分組成を有するNi基単結晶超合金を製造する方法であって、Ni、Co、Cr、Mo、W、Al、Ti、Ta、ReおよびHfを含む材料を、溶融および冷却してNi基単結晶超合金素体を形成し、そのNi基単結晶超合金素体を真空または不活性雰囲気内の環境下、溶体化熱処理温度よりも20から60までの低温にて予備熱処理を施し、1210から1350までの温度範囲において溶体化熱処理した後急冷し、その後、1100から1200までの温度範囲において1段時効熱処理した後、1段時効熱処理よりも低温で2段時効熱処理を施すことを特徴とする。

【0030】

本発明における合金では、主にNiマトリックス中に相を析出させることにより強化している。さらに具体的には、高温でのクリープ強度は、Niマトリックス中に立方体形状かつ0.2～0.6μm程度で相が均一分散している場合、最も強くなる。このため、鑄造時に析出した不均一形状の相を、一旦、Niマトリックス中に固溶させた後、相を立方体形状かつ0.2～0.6μm程度に再析出させる必要がある。このことを実現するために、相の溶解温度以上に加熱し、相をNiマトリックス中に溶解させる溶体化熱処理を行うが、その温度は、Niマトリックスの溶解温度直下が固溶および組成の均一化にかかる時間が少ないから工業的に有効となる。一方、タービン動静翼に加工する際、翼植込部の機械加工、コーティング施工の際に翼表面部をクリーニングするブラスト加工時に入る機械歪みは、高温の熱処理にて再結晶を生成させ、クリープ強度を低下させる。そのため、再結晶を生成しない最高温度にて熱処理を施す必要がある。しかしながら使用するコーティングの種類、施工方法により導入される機械歪みの大きさが異なることから、溶体化温度の下限を第2世代単結晶合金のクリープ強度以上となる1210と規定した。また、本発明における合金では、温度が1350を超えるとNiマトリックスが溶解し始めるため、溶体化熱処理の温度範囲を1210～1350と規定した。

【0031】

本発明において、1段時効熱処理の温度としては、一般にコーティングの拡散熱処理を兼ねる場合が多い。そのため、本発明においては、コーティング施工性を考慮して、1段時効熱処理の温度を1100～1200と規定した。さらに、好ましい1段時効熱処理としては、温度を1150とすると良い。

また、本発明において、溶体化熱処理を施す前に、溶体化熱処理の温度よりも20から60までの低温において予備熱処理を施すことにより、急激な温度上昇による局部溶解を防止し、これにより、優れたクリープ強度を有するNi基単結晶超合金を得ることができる。

【0034】

請求項4記載のNi基単結晶超合金の製造方法は、請求項3記載のNi基単結晶超合金の製造方法において、溶体化熱処理は10時間以内とし、時効熱処理は30時間以内とすることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0037】

請求項5記載のNi基単結晶超合金の製造方法は、請求項3または4に記載のNi基単結晶超合金の製造方法において、前記溶体化熱処理前に施す予備熱処理は2時間以内であることを特徴とする。

【0039】

請求項6記載のガスタービン部品は、構成材料が請求項1あるいは2記載のNi基単結晶超合金により構成される。

【0040】

請求項7記載のガスタービン部品は、請求項3から5までに記載の製造方法で作成されたNi基単結晶超合金により構成される。

10

【0041】

【発明の実施形態】

以下、本発明の実施形態について、図1～5および表1～8を用いて、具体的に説明する。

【0042】

第1実施形態（図1～3；表1～4）

本実施形態においては、本発明の合金組成範囲にあるNi基単結晶超合金が優れたクリープ強度、耐高温腐食および組織安定性を有することを確認した。

【0043】

実施例（表1）

20

本実施例では、表1に示す試料No. 1～No. 9の成分組成範囲のNi基単結晶合金を用いた。

【0044】

【表1】

試料	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	従来例 (CMSX-4)
	7.70	8.00	9.80	8.00	8.50	9.90	8.00	5.00	5.00	8.00	9.80	4.20	4.30	11.50	4.80	9.00	
	4.90	4.70	5.90	4.80	4.70	5.90	5.90	5.90	5.90	6.10	11.90	2.00	2.90	13.60	8.20	6.50	
	3.30	3.40	2.10	3.40	2.70	3.40	3.40	2.40	3.20	1.90	6.10	1.80	1.90	2.10	4.30	0.60	
	8.80	7.60	7.60	9.80	7.60	9.90	7.50	8.10	7.60	5.00	7.80	7.40	3.00	8.30	8.10	6.00	
	5.20	5.30	5.00	5.10	5.20	5.40	5.00	5.20	5.90	6.20	5.30	3.20	2.10	5.20	7.20	5.60	
	0.50	0.40	0.10	0.10	0.50	0.40	1.90	0.30	0.30	-	2.40	0.10	0.40	1.80	2.40	1.00	
	4.50	4.50	4.90	4.00	4.30	4.90	4.10	4.10	5.40	7.20	4.20	3.40	3.20	4.30	5.80	6.50	
	2.50	2.00	2.10	2.30	3.90	1.00	2.70	3.90	1.60	5.10	3.00	0.50	1.80	3.20	3.20	3.00	
	0.10	0.20	0.01	0.10	0.02	0.20	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10	0.20	-	0.20	0.10	0.10	
	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.										

10

20

30

40

【0045】

表1に示すように、試料No.1~No.9の合金は、重量%で、Co:5~10%、Cr:4.7~6%、Mo:2.0%を超え3.5%以下、W:7.5~10%、Al:5~6%、Ti:0.1~2%、Ta:4~5.5%、Re:1~4%、Hf:0.01~0.2%を含有し、残部がNiおよび不可避的不純物から構成されている。

50

【 0 0 4 6 】

比較例 (表 1)

本比較例では、表 1 に示す試料 No. 10 ~ No. 15 の成分組成範囲の Ni 基単結晶合金を用いた。

【 0 0 4 7 】

表 1 に示すように、試料 No. 10 ~ No. 15 の合金は、本発明の成分組成範囲にない組成を有するものである。

【 0 0 4 8 】

従来例 (表 1)

本従来例では、第 2 世代単結晶合金である CMSX - 4 を用い、この CMSX - 4 の成分組成は表 1 に示す試料 No. 16 である。

【 0 0 4 9 】

具体的には、試料 No. 16 の合金は、重量%で、Co : 9.0%、Cr : 6.5%、Mo : 0.6%、W : 6.0%、Al : 5.6%、Ti : 1.0%、Ta : 6.5%、Re 3.0%、Hf : 0.1% を含有し、残部が Ni および不可避的不純物から構成されている。

【 0 0 5 0 】

実施例、比較例および従来例の成分組成を有する合金について、各試験片を作成するために、あらかじめ表 1 に示す組成になるように、原材料を適切な割合として真空溶解により精練後、再溶解用インゴットを作り、これを直径 100 × 1000 mm 程度のメルティングストックに鑄造した。このメルティングストックを必要量に小割りし、その後、引き抜き法により直径 9 × 100 mm の丸棒形状の単結晶試験片を作製した。

【 0 0 5 1 】

この試験片に対して、塩酸および過酸化水素水の混合液にてエッチングを行い、試験片全体が単結晶化していることならびに成長方向が引き抜き方向に対して 10° 以内になっていることを目視により確認した。

【 0 0 5 2 】

図 1 は、実施例および比較例の熱処理シーケンスを示す図である。

【 0 0 5 3 】

図 1 に示すように、実施例および比較例である試料 No. 1 から No. 15 までの 15 種類の合金は、各合金の溶解温度以上かつ融点以下の温度域である 1300 ~ 1320 の温度で 5 時間、溶体化処理を実施した。また、局部溶解を防止するため、溶体化熱処理を施す前に、溶体化熱処理温度より 20 低温である 1280 ~ 1300 の温度範囲で予備熱処理を 1 時間実施した。

【 0 0 5 4 】

溶体化熱処理後、室温まで試験片を空冷し、析出を目的とした 1 段時効熱処理を 1100 ~ 1150 の温度域で 4 時間行い、つづいて安定化を目的とした 2 段時効熱処理を 780 の温度で 20 時間実施した。

【 0 0 5 5 】

上記の熱処理後、直径 6 × 4.5 mm の腐食 / 組織安定性評価試験片および平行部 4 mm × 20 mm、全長 60 mm のクリーブ試験片に加工した。

【 0 0 5 6 】

このようにして得られた試験片に対して、クリーブ破断試験、耐高温腐食試験および高温時効試験を行った。なお、クリーブ破断試験では、大気中にて温度 1100、応力 138 MPa の条件で試験を行い、破断寿命を測定した。耐高温腐食試験では、75% Na₂SO₄ + 2.5% NaCl の組成を有する温度 900 に加熱した熔融塩中に試験片を 20 時間浸漬した後、脱スケールを行い、腐食による質量減少量を測定した。なお結果は質量減少量を腐食浸食量に換算した。また高温時効試験では、1000 の温度で 800 時間試験片を保持した後、TCP 相析出の有無を調査して、合金の組織安定性について評価を行った。これらの結果を表 2 ~ 4 および図 2 および図 3 に示す。

10

20

30

40

50

【0057】

表2に、実施例、比較例および従来例についての合金のクリープ試験結果を示す。

【0058】

【表2】

試料	クリープ破断寿命(h)	伸び(%)	絞り(%)	
実施例	No.1	378.2	23.1	48.6
	No.2	331.3	27.1	41.9
	No.3	318.5	28.4	44.4
	No.4	309.2	24.2	58.1
	No.5	317.4	28.3	53.3
	No.6	302.9	22.4	48.9
	No.7	244.1	23.1	39.1
	No.8	295.4	24.2	32.4
	No.9	356.4	23.2	47.2
比較例	No.10	42.6	16.4	31.2
	No.11	70.8	8.9	11.8
	No.12	65.3	24.2	48.1
	No.13	56.7	28.1	51.2
	No.14	79.1	9.1	11.5
従来例 (CMSX-4)	No.15	64	7.4	12.3
	No.16	42.6	35.4	34.5

10

【0059】

表2に示すように、本発明の合金組成の範囲内にある実施例の試料No.1～No.9では、1100、138MPaでのクリープ破断寿命が244～378時間となり、従来例であるCMSX-4に比べて良好な特性を示した。

【0060】

ところが、本発明の組成範囲にない比較例の試料No.10～No.15では、AlおよびReの過剰添加により、クリープ強度が低下した。これは、Niマトリックスの固溶限を超えて元素を添加すると、Re、CrおよびWなどの固溶強化元素が針状あるいは板状になって析出し、クリープ特性に悪影響を及ぼすためである。また同様に、試料No.11の合金ではCrおよびTiを過剰に添加し、試料No.14の合金ではCrおよびCoを過剰添加しているため、添加元素がNiマトリックス中の固溶限を超えて、Re-W、Re-Mo、Re-Cr-W、-W、-Mo等のTCP相が析出することにより、クリープ破断寿命を低下させていた。さらに、試料No.15の合金においても、Taを過剰添加しているため、クリープ破断寿命が低下した。

20

30

【0061】

一方、本発明の合金組成範囲よりも添加元素量が少ない場合には、試料No.12および試料No.13の合金に見られるように、の析出強化、あるいはRe、MoおよびWなどの固溶強化が有効に作用せず、従来合金のクリープ強度もしくはそれ以下の強度となった。

【0062】

表3には、実施例、比較例および従来例についての合金の高温腐食試験結果を示す。

40

【0063】

【表3】

試料	腐食浸食量(mm)	
実施例	No.1	0.0009
	No.2	0.0008
	No.3	0.0004
	No.4	0.0003
	No.5	0.0002
	No.6	0.0008
	No.7	0.0002
	No.8	0.0001
	No.9	0.0009
比較例	No.10	0.0001
	No.11	0.0001
	No.12	4.1000
	No.13	0.8000
	No.14	0.0004
従来例 (CMSX-4)	No.15	0.0004
	No.16	0.2000

10

【0064】

表3に示すように、本発明の組成範囲内にある実施例の合金は良好な耐食性を示すのに対し、Crの添加量が4.7%以下の試料No.12および試料No.13の合金については、腐食浸食量が4.7%以上のCr添加合金に比較し、多くなっており、耐高温腐食性の劣る結果となった。

20

【0065】

表4には、実施例、比較例および従来例についての合金の組織安定性評価試験結果を示す。

【0066】

また図2には、実施例の成分組成を有する合金の1000、196MPaクリープ試験後の合金組織の写真を示す。

【0067】

図3には、比較例の成分組成を有する合金の1000、196MPaクリープ試験後の合金組織の写真を示す。

30

【0068】

【表4】

試料	TCP相析出の有無	
実施例	No.1	無析出
	No.2	無析出
	No.3	無析出
	No.4	無析出
	No.5	無析出
	No.6	無析出
	No.7	無析出
	No.8	無析出
	No.9	無析出
比較例	No.10	析出
	No.11	析出
	No.12	無析出
	No.13	無析出
	No.14	析出
従来例 (CMSX-4)	No.15	析出
	No.16	無析出

40

【0069】

表4に示すように、本発明の組成範囲内にある実施例の合金では、1000時間保持後も

50

図2に示すようなNiマトリックス中に矩形の相のみが析出した良好な組織となるのに対し、本発明の組成範囲内には、過剰に元素を添加した比較例の合金では、図3に代表的に示されるように、板状あるいは針状のTCP相が生成し、組織安定性を悪化させていることが判明した。

【0070】

本実施形態によれば、合金組成を本発明の組成範囲内にすることにより、優れた高温強度、耐高温腐食性および組織安定性を有するNi基単結晶超合金を得ることができる。

【0071】

第2実施形態(図4;表5~7)

本実施形態においては、本発明の熱処理範囲にあるNi基単結晶超合金が優れたクリープ強度を有することを確認した。 10

【0072】

表1に示す試料No.1の合金組成を目標として、40kgのメルティングストックを作製した。表5にその合金組成分析結果を示す。

【0073】

【表5】

	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Re	Hf	Ni
メルティングストック	7.8	5.0	3.4	8.7	5.2	0.5	4.4	2.4	0.1	Bal.

【0074】

表5に示すように、メルティングストックは、重量%で、Co:7.8%、Cr:5.0%、Mo:3.4%、W:8.7%、Al:5.2%、Ti:0.5%、Ta:4.4%、Re:2.4%、Hf:0.1%を含有し、残部をNiおよび不可避免的不純物とした。 20

【0075】

次に、このメルティングストックを使用して、引抜き法により直径9mm×100mmの単結晶丸棒試験片を作製した。

【0076】

この試験片に対して、塩酸および過酸化水素水の混合液にてエッチングを行い、試験片全体が単結晶化していることならびに成長方向が引き抜き方向に対して10°以内になっていることを目視により確認した。 30

【0077】

実施例(図4;表6)

本実施例では、熱処理条件を本発明の温度範囲とした。

【0078】

図4は、本実施例において熱処理条件を変化させた場合の熱処理シーケンスを示す図である。

【0079】

図4に示すように、本実施例においては、熱処理条件である予備熱処理I、溶体化熱処理IIおよび1段時効熱処理IIIを本発明の温度範囲とした。

【0080】

溶体化熱処理Iは1210から1350までの温度範囲とし、1段時効熱処理IIIは1100から1200までの温度範囲とした。また溶体化熱処理III前には、溶体化熱処理IIの温度よりも20から60までの低温で、予備熱処理Iを施した。具体的には、表6に示す熱処理温度として、試験片No.1~No.7を得た。 40

【0081】

【表6】

試験片	予備熱処理 I	溶体化熱処理 II	1段時効熱処理 III	
実施例	No.1	1300°C	1320°C	1150°C
	No.2	1300°C	1320°C	1100°C
	No.3	1300°C	1320°C	1180°C
	No.4	1330°C	1350°C	1150°C
	No.5	1330°C	1350°C	1100°C
	No.6	1190°C	1210°C	1100°C
	No.7	1190°C	1210°C	1150°C
比較例	No.8	1170°C	1190°C	1150°C
	No.9	1170°C	1190°C	1100°C
	No.10	1340°C	1360°C	1100°C
	No.11	1340°C	1360°C	1150°C
	No.12	1300°C	1320°C	900°C
	No.13	1300°C	1320°C	1250°C

10

【0082】

表6に示す熱処理条件により得られた試験片No.1~No.7を、平行部4mm×20mm、全長60mmのクリープ試験片に加工した。

【0083】

比較例(図4;表6)

本比較例では、熱処理条件を本発明の温度範囲以外とし、熱処理条件である予備熱処理I、溶体化熱処理IIおよび1段時効熱処理IIIを表6に示す熱処理温度として、試験片No.8~No.13を得た。

20

【0084】

試験片No.8~No.13はそれぞれの熱処理を実施した後、平行部4mm×20mm、全長60mmのクリープ試験片に加工した。

【0085】

このようにして得られたクリープ試験片No.1~No.13を用いて、クリープ破断試験を行った。なお、クリープ破断試験では、大気中にて温度1100、応力138MPaの条件でクリープ破断試験を行い、破断寿命を測定した。その試験結果を表7に示す。

【0086】

【表7】

30

試験片	クリープ破断寿命(h)	
実施例	No.1	360.3
	No.2	252.4
	No.3	353.1
	No.4	180.1
	No.5	162.1
	No.6	148.7
	No.7	156.8
比較例	No.8	78.4
	No.9	76.0
	No.10	27.3
	No.11	32.0
	No.12	121.0
	No.13	118.9

40

【0087】

表7に示すように、1210~1320にて溶体化処理を実施した実施例における試験片No.1~No.7は、比較例における試験片No.8~No.13に対し、良好なクリープ強度を示す。特に、1210以下の溶体化熱処理を施した場合には、合金中の元素の偏析ならびに相のNiマトリックスへの溶解が十分でなく、強度向上に有効な形状となり得なかったため、クリープ強度が低下していた。一方、溶体化熱処理の

50

温度が、1350 以上では融点の低い - 共晶が局部溶解して穴となり、クリープ破壊の起点となったため、クリープ強度が低下した。

【0088】

さらに、溶体化温度を1320 として1段時効温度を1100 ~ 1180 とした試験片No. 1 ~ No. 3は、実施例のなかでも特に、優れたクリープ破断特性を示した。しかし、溶体化温度を1320 として1段時効温度を900 とした試験片No. 12は、析出 量が少なく、また1250 とした試験片No. 13では、 の粗大化が生じてしまいクリープ強度が低下していた。

【0089】

本実施形態によれば、予備熱処理、溶体化熱処理および時効熱処理における温度条件を本発明の範囲内とすることにより、クリープ強度が優れるNi基単結晶超合金を得ることができる。

10

【0090】

第3実施形態(図5;表8)

本実施形態においては、熱処理として、多段階による温度変化を与えることにより、900 以上の温度かつ200MPa以下の応力域においても優れたクリープ強度を有することを確認した。

【0091】

実施例(図5;表8)

本実施例においては、第2実施形態における実施例のメルティングストックを使用して、引抜き法により直径9mm×100mmの単結晶丸棒試験片を作製した。試験片は塩酸および過酸化水素水の混合液にてエッチングを行い、試験片全体が単結晶化していることならびに成長方向が引き抜き方向に対して10°以内になっていることを目視により確認した。

20

【0092】

その後、真空炉にて熱処理を実施した。熱処理条件として、まず 10^{-4} Torrまで真空に引いた後、1300 まで10 /minにて昇温を行った。1300 の温度で1時間保持した後、1320 まで1 /minの速度で昇温し、1320 の温度で5時間保持した後、Arガスを試験片に吹き付け強制冷却を行うArガスファンクーリングを行った。

30

【0093】

続いて10 /minにて1150 まで昇温し、1150 の温度で4時間保持した後、Arガスファンクーリングにて室温まで冷却した。その後、10 /minにて870 まで昇温し、870 の温度で20時間保持した後、Arガスファンクーリングにより室温まで冷却した。

【0094】

熱処理後、丸棒試験片4本を使用し、平行部直径4mm、標点間距離20mm、全長60mmのつば付きクリープ試験片No. 14 ~ No. 17を作製した。

【0095】

このようにして得られた試験片No. 14 ~ No. 17に対してクリープ試験を行った。なお、クリープ試験条件として、試験片No. 14は900 の温度で392MPaとし、試験片No. 15は1000 の温度で196MPaとした。また、試験片No. 16は、1100 の温度で138MPaとし、試験片No. 17は、1100 の温度で96MPaという条件によりクリープ試験を実施した。これらの結果を表8および図5に示す。

40

【0096】

【表8】

試験片	処理条件	クリープ破断寿命(h)	伸び(%)	絞り(%)
No. 14	900°C, 392MPa	390	22.9	48.2
No. 15	1000°C, 196MPa	660	25.8	43.2
No. 16	1100°C, 138MPa	379	32.1	40.1
No. 17	1100°C, 96MPa	2833	35.1	50.1

【0097】

従来例(図5)

本従来例においては、実施例の試験片No. 14~No. 17と比較するために、従来例としてのCMSX-4についてのデータを用いた。なお、CMSX-4のデータは、"DS AND SX SUPERALLOYS FOR INDUSTRIAL GASTURBINES"; G.L. Erickson and K.Harris: Materials for Advanced Power Engineering 1994に記載する表4および図12より読みとった値を使用した。そのデータを図5に併記した。

10

【0098】

図5は、試験片No. 14~No. 17およびCMSX-4のクリープ特性を比較する図である。なお、横軸は温度と時間のパラメータであるラーソンミラパラメータ(LMP)とし、縦軸を応力(Stress)として結果を示している。

【0099】

表8および図5に示すように、処理条件が900以上の温度で、200MPa以下の応力域である試験片No. 15~No. 17においては、従来例であるCMSX-4よりもクリープ破断寿命が向上している。

20

【0100】

本実施形態によれば、900以下の温度、200MPa以上の応力においてはCMSX-4とほぼ同等のクリープ強度を示すが、900以上の温度かつ200MPa以下の応力域においては、第2世代の単結晶合金よりもクリープ破断寿命が向上していることが判明した。

【0101】

従って、本実施形態によれば、温度を多段階として熱処理を施すことにより、優れた高温強度、耐高温腐食性および組織安定性を有するNi基単結晶超合金を得ることができる。

【0102】

【発明の効果】

以上のように本発明に係るNi基単結晶超合金およびその製造方法によれば、優れた高温強度、耐高温腐食性および組織安定性が得られる。また、本発明に係るガスタービン部品によれば、このNi基単結晶超合金をガスタービン動翼および静翼などに適用することにより、ガスタービンの効率向上に大きく寄与することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態における、実施例および比較例の熱処理シーケンスを示す図。

【図2】第1実施形態における、実施例の1000、196MPaクリープ試験後の合金組織を示す写真。

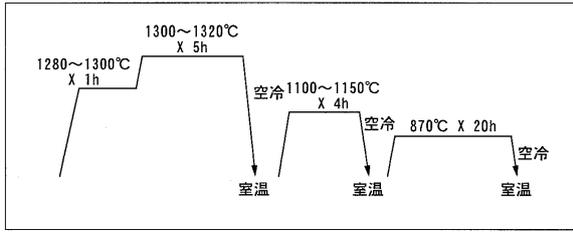
【図3】第1実施形態における、比較例の1000、196MPaクリープ試験後の合金組織を示す写真。

40

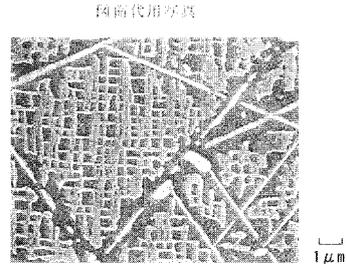
【図4】第2実施形態における、熱処理条件を変化させた場合の熱処理シーケンスを示す図。

【図5】第3実施形態における、試験片および従来例のクリープ特性を比較する図。

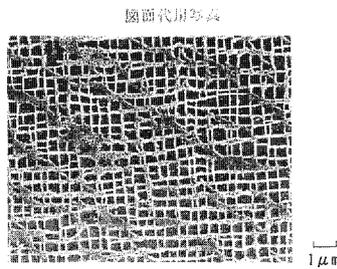
【 図 1 】



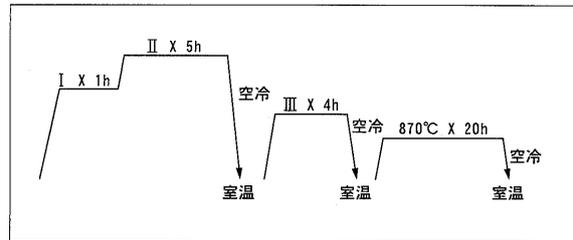
【 図 3 】



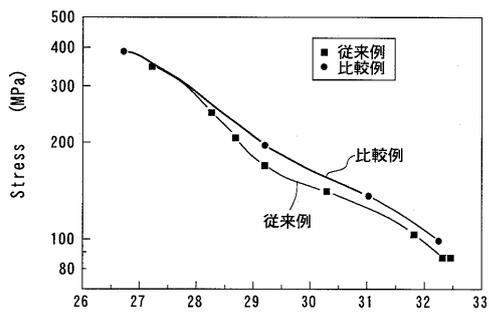
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



$$LMP = T(20 + \log(tr)) \times 10^{-3}$$

T: Temperature, K
tr: Rupture life, h

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
 C 2 2 F 1/00 6 5 1 B
 C 2 2 F 1/00 6 9 1 B
 C 2 2 F 1/00 6 9 1 C
 F 0 2 C 7/00 C

- (72)発明者 小林 敏治
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁 金属材料技術研究所内
- (72)発明者 中澤 静夫
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁 金属材料技術研究所内
- (72)発明者 原田 広史
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁 金属材料技術研究所内
- (72)発明者 山縣 敏博
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁 金属材料技術研究所内
- (72)発明者 日野 武久
 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内
- (72)発明者 吉岡 洋明
 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開平07-145703(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/05
 C22F 1/00 - 3/02
 F01D 25/00
 F02C 7/00