

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月6日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/122342 A1

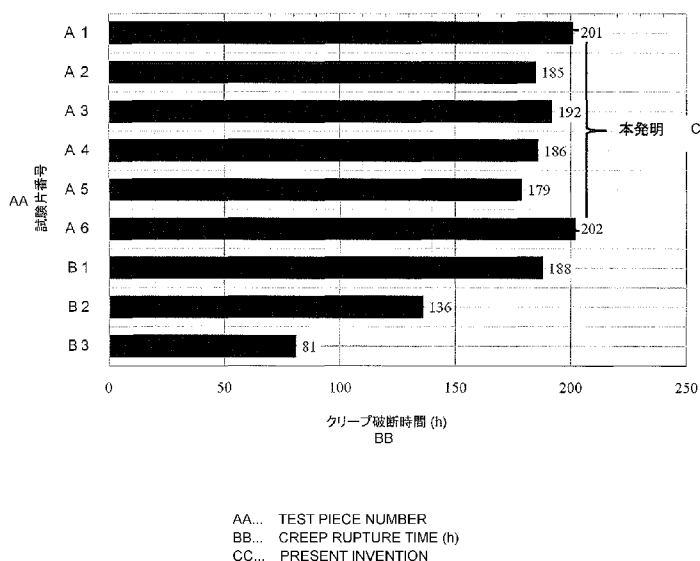
- (51) 国際特許分類:
C22C 19/05 (2006.01) F01D 25/00 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01) F02C 7/00 (2006.01)
F01D 5/28 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056212
- (22) 国際出願日: 2011年3月16日(16.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-075964 2010年3月29日(29.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 王玉艇(WANG Yuting) [CN/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP); 吉成明(YOSHINARI Akira) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 平木祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門4丁目3番20号 神谷町MTビル19階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NI-BASED ALLOY, AND GAS TURBINE ROTOR BLADE AND STATOR BLADE EACH USING SAME

(54) 発明の名称: Ni基合金、並びにそれを用いたガスタービン動翼及び静翼

図 1



(57) Abstract: Disclosed is an Ni-based alloy, particularly an Ni-based alloy for conventional casting, which has a more excellent balance among high-temperature strength, corrosion resistance and oxidation resistance than conventional ones. Specifically disclosed is an Ni-based alloy which contains Cr, Co, Al, Ti, Ta, W, Mo, Nb, C, B and unavoidable impurities with the balance made up of Ni. The Ni-based alloy is characterized by having an alloy composition that contains, in mass ratio, 13.1-15.0% of Cr, 1.0-15.0% of Co, 2.3-3.3% of Al, 4.55-6.0% of Ti, 3.05-4.0% of Ta, 4.35-4.9% of W, 0.1-2.0% of Mo, 0.05-0.5% of Nb, less than 0.05% of Zr, 0.05-0.2% of C and 0.01-0.03% of B.

(57) 要約: 本発明の目的は、従来材より高温強度、耐食性及び耐酸化性のバランスに優れた、特に普通製造用のNi基合金を提供することである。Cr、Co、Al、Ti、Ta、W、Mo、Nb、C、B及び不可避免不純物を含み、残部がNiよりなるNi基合金であって、質量比で、Cr: 13.1~15.0%、Co: 1.0~15.0%、Al:

2.3~3.3%、Ti: 4.55~6.0%、Ta: 3.05~4.0%、W: 4.35~4.9%、Mo: 0.1~2.0%、Nb: 0.05~0.5%、Zr: 0.05%未満、C: 0.05~0.2%、及びB: 0.01~0.03%の合金組成を有することを特徴とする。

WO 2011/122342 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

N i 基合金、並びにそれを用いたガスタービン動翼及び静翼

技術分野

[0001] 本発明は、高温におけるクリープ強度、耐酸化性及び耐食性のバランスに優れたN i 基合金に関し、特に、ガスタービン動翼及び静翼等に用いられるN i 基合金に関する。

背景技術

[0002] 近年、化石燃料の節約、二酸化炭素の排出量削減、地球温暖化防止等、環境意識の高まりから、内燃機関に対しては熱効率の向上が図られている。ガスタービンやジェットエンジン等の熱機関は、カルノーサイクルの高温側をより高温で運転することによって、熱効率を最も有効に向上できることが知られている。タービン入口温度の高温化に伴い、ガスタービンの高温部品、すなわち燃焼器やタービン動翼及び静翼に使用される材料の開発・改良の重要性が高まっている。この高温化に対処するために、材料面ではより高温強度に優れるN i 基耐熱合金が適用され、現在多くのN i 超合金が使用されている。N i 基合金には、等軸晶からなる普通鑄造合金、柱状晶からなる一方向凝固合金、及び一つの結晶からなる単結晶合金がある。N i 基合金を高強度化するためには、固溶強化元素であるW、Mo、Ta及びCo等を多く添加するとともに、Al及びTiを添加して強化相である γ' Ni₃(Al, Ti)相を多く析出させることが必要である。

[0003] 一方、燃料価格の高騰により、腐食の原因となる不純物を多く含む低品質の燃料を、ランド用ガスタービンの燃料に使用する動きがあり、高温強度と耐食性を兼ね備えた材料の開発も必要となっている。このような材料では、保護性の皮膜を形成するCrを多く添加することが望ましい。耐食性を重視した合金として、例えば、(特許文献1)や(特許文献2)に示される普通鑄造合金がある。

[0004] しかし、これらの合金元素を多く含むほど、材料の組織の安定性が低下し、長時間の使用に際して σ 相等の硬質で脆い有害相が析出するという問題がある。

[0005] すなわち、優れた高温クリープ強度と耐食性及び耐酸化性とを併せ持つ合金材料を開発することは従来困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-197131号公報

特許文献2：特開昭51-34819号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、従来材に比べて高温強度、耐食性及び耐酸化性のバランスに優れた、特に普通鑄造用のNi基合金を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための本発明の要旨は以下の通りである。

[0009] (1) Cr、Co、Al、Ti、Ta、W、Mo、Nb、C、B及び不可避不純物を含み、残部がNiよりなるNi基合金であって、質量比で、Cr：13.1～15.0%、Co：1.0～15.0%、Al：2.3～3.3%、Ti：4.55～6.0%、Ta：3.05～4.0%、W：4.35～4.9%、Mo：0.1～2.5%、Nb：0.05～0.5%、Zr：0.05%未満、C：0.05～0.2%、及びB：0.01～0.03%の合金組成を有する前記Ni基合金。

[0010] (2) Cr：13.1～15.0%、Co：1.0～7.9%、Al：2.3～3.3%、Ti：4.55～6.0%、Ta：3.05～4.0%、W：4.35～4.9%、Mo：0.1～0.9%、Nb：0.05～0.5%、Zr：0.05%未満、C：0.05～0.2%、及びB：0.01～0.03%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。

- [0011] (3) Cr : 13.1~15.0%、Co : 10.1~15.0%、Al : 2.3~3.3%、Ti : 4.55~6.0%、Ta : 3.05~4.0%、W : 4.35~4.9%、Mo : 1.05~2.0%、Nb : 0.05~0.5%、Zr : 0.05%未満、C : 0.05~0.2%、及びB : 0.01~0.02%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。
- [0012] (4) Cr : 13.6~14.1%、Co : 2.0~6.9%、Al : 2.6~3.3%、Ti : 4.55~5.5%、Ta : 3.05~3.4%、W : 4.55~4.9%、Mo : 0.6~0.9%、Nb : 0.05~0.25%、Zr : 0.05%未満、C : 0.10~0.18%、及びB : 0.01~0.02%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。
- [0013] (5) Cr : 13.8~14.1%、Co : 5.0~6.9%、Al : 3.0~3.3%、Ti : 4.7~5.1%、Ta : 3.1~3.4%、W : 4.55~4.85%、Mo : 0.7~0.9%、Nb : 0.15~0.25%、Zr : 0.05%未満、C : 0.12~0.16%、及びB : 0.01~0.03%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。
- [0014] (6) Cr : 13.3~14.3%、Co : 10.1~12.0%、Al : 2.9~3.3%、Ti : 4.65~5.5%、Ta : 3.05~4.0%、W : 4.55~4.9%、Mo : 1.1~1.6%、Nb : 0.15~0.25%、Zr : 0.05%未満、C : 0.10~0.18%、及びB : 0.01~0.02%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。
- [0015] (7) Cr : 13.5~14.1%、Co : 10.1~11.0%、Al : 3.0~3.3%、Ti : 4.7~5.1%、Ta : 3.1~3.4%、W : 4.55~4.85%、Mo : 1.2~1.5%、Nb : 0.15~0.25%、Zr : 0.05%未満、C : 0.12~0.16%、及びB : 0.01~0.02%の合金組成を有する前記(1)に記載のNi基合金。
- [0016] (8) さらに、Hf : 0.01~0.05%を含む前記(1)~(7)のいずれかに記載のNi基合金。
- [0017] (9) 前記(1)~(8)のいずれかに記載のNi基合金からなる casting product。

- [0018] (10) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のNi基合金からなるガスタービン動翼。
- [0019] (11) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のNi基合金からなるガスタービン静翼。
- [0020] (12) 前記(10)に記載のガスタービン動翼及び／又は前記(11)に記載のガスタービン静翼を備えたガスタービン。
- [0021] 本明細書は本願の優先権の基礎である日本国特許出願2010-075964号の明細書及び／又は図面に記載される内容を包含する。

発明の効果

- [0022] 本発明により、従来材に比べて高温強度、耐食性及び耐酸化性等の特性のバランスに優れたNi基合金が提供される。この合金は、特に普通鑄造用として最適である。さらに、本発明のNi基合金は、結晶粒界強化に効果のあるC、B、及び鑄造時の結晶粒界割れの抑制に効果のあるHfが含まれていることから、一方向凝固合金の材料としても適した合金組成となっている。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]合金試験片のクリープ破断時間を示すグラフである。
[図2]合金試験片に対する高温酸化試験での酸化減量を示すグラフである。
[図3]合金試験片に対する溶融塩浸漬腐食試験での腐食減量を示すグラフである。
[図4]ガスタービンの動翼形状の一例を示す図である。
[図5]ガスタービンの断面を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

- [0024] 図4に、ランド用発電ガスタービンの動翼形状の一例を示す。ガスタービン動翼は、内部に複雑な冷却構造を持つ回転部品であり、回転中の遠心力及び起動停止に伴う熱応力の負荷が繰り返し加わる厳しい環境に曝される。基本的な材料特性として、優れた高温クリープ強度、高温燃焼ガス雰囲気に対する耐酸化性、及び耐食性が要求される。したがって、いずれかの特性が著しく劣ることのない、バランスの取れた特性を持つ鑄造用合金組成を開発す

ることが重視される。

[0025] また、通常、ガスタービン翼の作製手法としては、普通鑄造、一方向凝固鑄造、及び単結晶鑄造が知られている。一方向凝固合金や単結晶合金は、主に小型で軽量のジェットエンジン（航空用ガスタービン）の動静翼に使用されている。しかし、一方向凝固合金や単結晶合金を用いた翼は、鑄造プロセスが複雑であるため、翼を鑄造する際の鑄造歩留りが悪くなる。特に、ランド用ガスタービンの翼では、サイズが大きく形状も複雑であることから、鑄造歩留りが非常に低く、そのため非常に高価な製品になってしまうという欠点がある。

[0026] そこで本発明者らは、合金中のそれぞれの元素の添加量を調整し、特に普通鑄造合金として最適な、従来材より高温強度、耐食性及び耐酸化性等の特性のバランスに優れた合金を検討した。以下、本発明のNi基合金の各成分の働き、及び好ましい組成範囲について説明する。

[0027] Cr : 13.1 ~ 15.0 質量%

Crは、高温における合金の耐食性を改善するのに有効な元素であり、特に熔融塩腐食に対する耐食性を向上させるためには、Cr含有量を増加させるほど効果は大きくなる。そして、その効果がより顕著に現れるのは13.1質量%を超えてからである。しかし、本発明の合金では、Ti、W、Ta等が多く添加されるため、Cr量が多くなり過ぎると、脆いTCP相が析出して高温強度が低下する。そのため、他の合金元素とのバランスを考慮して、その上限を15.0質量%とすることが望ましい。この組成範囲において、高強度と高耐食性が得られる。上記範囲の中でも、好ましくは13.3質量%以上、より好ましくは13.5質量%以上、さらに好ましくは13.6質量%以上、特に13.8質量%以上であり、14.3質量%以下、特に14.1質量%以下の範囲とすることが好ましい。

[0028] Co : 1.0 ~ 15.0 質量%

Coは、 γ' 相(NiとAlの金属間化合物Ni₃Al)の固溶温度を低下させて溶体化処理を容易にする他、 γ 相を固溶強化するとともに高温耐食性

を向上させ、さらに積層欠陥エネルギーを小さくすることで室温延性を良好にする効果をもたらす。そして、そのような効果が現れるのは、C_oの含有量が1.0質量%以上である。

[0029] 一方で、C_oの含有量が増えるにつれて γ' 相の固溶温度は徐々に低下するため、それに伴って γ' 相の析出量も減少し、クリープ強度が低下してしまうため、15.0質量%以下にすることが必要である。

[0030] したがって、本発明の組成範囲の中でも、C_oによる固溶強化の効果が大きい中温度領域のクリープ強度と室温延性を重視する場合、10.1~15.0質量%の範囲とするのが好ましく、より好ましくは10.1~12.0質量%、さらに好ましくは10.1~11.0質量%の範囲である。

[0031] また、中温領域のクリープ強度よりも、 γ' 相の析出強化による高温でのクリープ強度を重視する場合は、C_oの含有量を少なくすることが望ましく、好ましくは1.0~7.9質量%の範囲であり、より好ましくは2.0~6.9質量%、さらに好ましくは5.0~6.9質量%の範囲である。

[0032] W : 4.35~4.9質量%

Wは、マトリックスである γ 相と析出相である γ' 相に固溶し、固溶強化によりクリープ強度を高める効果がある。そして、このような効果を十分に得るためには含有量を4.35質量%以上とすることが必要である。しかし、Wは比重が大きく、合金の密度を増大させるとともに、合金の高温における耐食性を低下させる。さらに、本発明の合金のようにTi及びCr添加量の多い合金では、4.9質量%を超えると針状の α -Wが析出し、クリープ強度、高温耐食性及び靱性が低下するため、その上限を4.9質量%にすることが望ましい。また、高温における強度、耐食性及び高温での組織安定性のバランスを考慮した場合、好ましくは4.55~4.9質量%の範囲であり、より好ましくは4.55~4.85質量%の範囲である。

[0033] T_a : 3.05~4.0質量%

T_aは、 γ' 相に[Ni₃(Al, Ta)]の形で固溶し、固溶強化によりクリープ強度を向上させる効果がある。この効果を十分に得るためには、3

． 0 5 質量%以上の含有量が必要である。一方、4. 0 質量%を超えると過飽和になって針状の δ 相 [Ni, Ta] が析出し、クリープ強度が低下するため、上限は4. 0 質量%とする必要がある。特に、高温における強度と組織安定性のバランスを考慮した場合、好ましくは3. 0 5 ~ 3. 5 質量%の範囲、より好ましくは3. 1 ~ 3. 4 質量%の範囲である。

[0034] Mo : 0. 1 ~ 2. 5 質量%

Moは、Wと同様の効果を有するため、必要に応じてWの一部と置き換えることが可能である。また、 γ' 相の固溶温度を上げるため、Wと同様にクリープ強度を向上させる効果がある。そして、このような効果を得るためには0. 1 質量%以上の含有量が必要であり、Moの含有量が増えるにつれてクリープ強度も向上する。また、MoはWに比べて比重が小さいため、合金の軽量化が図れる。

[0035] 一方、Moは合金の耐酸化特性及び耐食性を低下させる。特に、Moの含有量が増えるにつれて耐酸化特性が大幅に悪くなることから、その上限を2. 5 質量%、好ましくは2. 0 質量%とする必要がある。したがって、高温での耐酸化性を従来合金とほぼ同等とし、クリープ強度を重要視する場合は、1. 0 5 ~ 2. 5 質量%、特に1. 1 ~ 2. 0 質量%の範囲とすることが好ましく、より好ましくは1. 1 ~ 1. 6 質量%、特に1. 2 ~ 1. 5 質量%の範囲である。一方、クリープ強度は従来合金とほぼ同等とし、耐食性や高温での耐酸化特性を重要視する場合は、好ましくは0. 1 ~ 0. 9 質量%の範囲であり、より好ましくは0. 6 ~ 0. 9 質量%、さらに好ましくは0. 7 ~ 0. 9 質量%の範囲である。

[0036] Ti : 4. 5 5 ~ 6. 0 質量%

Tiは、Taと同様に γ' 相に [Ni₃(Al, Ta, Ti)] の形で固溶するが、固溶強化の効果はTaほどではない。むしろ、Tiは合金の高温における耐食性を著しく改善する効果がある。溶融塩腐食に対する耐食性に顕著な効果が現れるためには、4. 5 5 質量%以上の含有量が必要である。しかし、6. 0 質量%を超えて添加すると、耐酸化特性が著しく劣化し、さら

に脆化相の η 相が析出してくるため、上限を6.0質量%とする必要がある。本発明の合金のようにCrを13.1~15.0質量%含む合金において、高温における強度と耐食性、耐酸化特性とのバランスを考慮した場合、Tiは好ましくは4.55~5.5質量%、より好ましくは4.65~5.5質量%の範囲であり、特に好ましくは4.7~5.1質量%の範囲である。

[0037] Al : 2.3~3.3質量%

Alは、析出強化相である γ' 相 $[\text{Ni}_3\text{Al}]$ の主構成元素であり、これによりクリープ強度が向上する。また、高温耐酸化特性の向上にも大きく寄与する。それらの効果を十分得るためには、2.3質量%以上の含有量が必要である。一方、本発明の合金では、Cr、Ti及びTaの含有量が高いことから、3.3質量%を超えると、 γ' 相 $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})]$ が過大に析出し、かえって強度を低下させるとともに、クロムと複合酸化物を形成し、耐食性を低下させることから、2.3~3.3質量%の範囲とすることが望ましい。この組成範囲において、高温における強度と耐酸化特性、耐食性とのバランスを考慮した場合、好ましくは2.6~3.3質量%、より好ましくは2.9~3.3質量%の範囲であり、特に好ましくは3.0~3.3質量%の範囲である。

[0038] Nb : 0.05~0.5質量%

Nbは、Tiと同様に γ' 相に $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb}, \text{Ti})]$ の形で固溶し、固溶強化の効果はTiより大きい。また、Tiほどの著しい効果は無いが、高温における耐食性を改善する効果がある。添加により高温での固溶強化の効果を得るためには、0.05質量%以上の含有量が必要である。しかし、本発明の合金のようにTi量の多い合金では、0.5質量%を超えると、脆化相の η 相が析出し、強度を著しく低下させることから、Nbの上限は0.5質量%とすることが望ましい。特に、高温における強度と耐食性、耐酸化特性とのバランスを考慮した場合、好ましくは0.05~0.25質量%の範囲であり、より好ましくは0.15~0.25質量%の範囲である。

[0039] C : 0.05~0.2質量%

Cは、結晶粒界に偏析し、結晶粒界の強度を向上させるとともに、一部は炭化物（TiC、TaC等）を形成し塊状に析出する。結晶粒界に偏析させて粒界強度を上げるには、0.05質量%以上の添加が必要であるが、0.2質量%を超えて添加すると過剰の炭化物を形成し、高温でのクリープ強度や延性を低下させ、耐食性も低下させるので、上限を0.2質量%とする必要がある。この組成範囲において、強度、延性及び耐食性のバランスを考慮した場合、好ましくは0.10～0.18質量%の範囲であり、より好ましくは0.12～0.16質量%の範囲である。

[0040] B：0.01～0.03質量%

Bは、結晶粒界に偏析し、結晶粒界の強度を向上させるとともに、一部は硼化物 $[(Cr, Ni, Ti, Mo)_3B_2]$ を形成し、合金の粒界に析出する。結晶粒界に偏析させ粒界強度を上げるには、0.01質量%以上の添加が必要であるが、この硼化物は合金の融点に比べ低融点であるため、添加量が多過ぎると合金の溶融温度を著しく低下させ、溶体化処理を困難にすることから、上限を0.03質量%とすることが望ましい。この組成範囲において、強度及び溶体化熱処理性のバランスを考慮した場合、好ましくは0.01～0.02質量%の範囲である。

[0041] Zr：0.05質量%未満

Zrは、結晶粒界に偏析して結晶粒界の強度を若干向上させる。しかし、大部分は結晶粒界にニッケルとの金属間化合物すなわちNi₃Zrを形成する。この金属間化合物は合金の延性を低下させ、また低融点であるため、合金の溶融温度を低下させ、溶体化処理の温度範囲を狭くする等、有効な作用が少ない。したがって、Zrの含有量は0であって良く、その上限は0.05重量%とする。

[0042] Hf：0.01～0.05質量%

Hfは、鑄造時の結晶粒界割れの抑制に効果的であることから、本発明の合金中に添加することが好ましい。添加量は、0.01～0.05質量%とすることが好ましい。

[0043] Re : 0.5質量%以下

Reは、必要に応じてWの一部と置き換えることが可能であり、マトリックスである γ 相に固溶し、固溶強化によってクリープ強度を高めるとともに、合金の耐食性を改善するのに有効な元素である。しかし、Reは高価であるとともに、比重が大きく、合金の比重を増大させる。また、Crを13.1~15.0質量%含む合金では、Reが0.5質量%を超えると針状の α -W又は α -Re (Mo)の析出を助長し、クリープ強度及び靱性を低下させるため、その上限を0.5質量%とする必要がある。本発明の合金においては、好ましくは0.1質量%以下であり、より好ましくは実質的に添加しないことである。

[0044] O : 0.005質量%未満、N : 0.005質量%未満、S : 0.005質量%未満、P : 0.005質量%未満

酸素と窒素は不可避不純物であり、いずれも合金原料から持ち込まれることが多く、Oはるつぼからも混入し、合金中には酸化物 (Al_2O_3) や窒化物 (TiNあるいはAlN) として塊状に存在する。鋳物中にこれらが存在すると、クリープ変形中のクラックの起点となり、クリープ破断寿命を低下させたり、疲労亀裂発生の起点となって疲労寿命を低下させたりする。特に酸素は、鋳物表面に酸化物として現れることで、鋳物の表面欠陥となり、鋳造品の歩留まりを低下させる原因となる。そのため、これら元素の含有量は少ないほど良いが、実際のインゴットを作る場合には酸素が含まれることは避けられないことから、特性を大きく劣化させない範囲として、両元素はいずれも0.005質量%未満とすることが望ましい。また、硫黄とリンも不可避不純物であり、いずれも合金原料から持ち込まれる。S、PとNiとの共晶反応により、低融点物質 (Ni-P、Ni-S等) が結晶粒界でフィルム状に形成されるので、高温割れが起こりやすく、翼のクリープ破断寿命を低下させやすい。耐高温割れ性を考慮して、特性を大きく劣化させない範囲として、両元素はいずれも0.005質量%未満とすることが好ましい。

[0045] なお、ここで不可避不純物とは、合金の出発原料中に存在したり、製造工

程において不可避に混入するもので、本来は不要なものであるが、微量であり、本発明合金の特性に影響を及ぼさない程度の成分を意味する。

[0046] 上記の各成分と、不可避不純物及び残部のNiよりなるNi基合金は、高温強度、耐酸化性及び耐食性のバランスに優れ、ガスタービン動翼及び静翼等の鋳造品用の合金として好適に用いられる。

[0047] 上記のNi基合金からなるガスタービン動翼の一実施形態について図4に基づき説明するが、以下の構成に限定されるものではない。図4は、ガスタービン動翼の全体構成を表す斜視図である。このガスタービン動翼は、内部を空気で冷却しながら、1300℃以上の高温ガス中で使用されるものであり、例えば3段の動翼を備えたガスタービン回転部分の初段の動翼として用いられる。図4に示すように、ガスタービン動翼は、翼部21、プラットフォーム部22、シャンク23、シールフィン24及びチップポケット25を有し、ダブテイルを介してディスクに取り付けられる。また、このガスタービン動翼は、例えば、翼部長さが100mm、プラットフォーム部22以降の長さが120mmであり、ガスタービン動翼は内部から冷却できるように冷却媒体、特に空気又は水蒸気を通るように冷却孔（図示せず）がダブテイルから翼部21を通して設けられている。ガスタービン動翼において、燃焼ガスに曝される翼部21及びプラットフォーム部22には遮熱コーティングを形成しても良い。

[0048] 本発明のNi基合金はクリープ破断強度、耐酸化性及び耐食性の全ての点でバランスがとれており、既存合金より実用性に優れている。したがって、本発明のNi基合金は上記のようなガスタービン動翼として好適に用いられるが、ガスタービン静翼として用いることもできる。

[0049] 次に、本発明のNi基合金からなる動静翼を備えたガスタービンの一実施形態について図5に基づき説明する。図5は発電用ガスタービンの主要部の断面を模式的に示した図である。このガスタービンは、タービンケーシング48の内部に、中心にロータ（回転軸）49と、ロータ49の周囲に設置されるガスタービン動翼46と、ケーシング48側に支持されるガスタービン

静翼 45 と、タービンシュラウド 47 とを有するタービン部 44 を備える。また、このタービン部 44 に連結されて、大気を吸い込み、燃焼用及び冷却媒体用の圧縮空気を得るための圧縮機 50 と、燃焼器 40 とを備える。燃焼器 40 は、圧縮機 50 から供給される圧縮空気と、供給される燃料（図示せず）とを混合して噴射するための燃焼器ノズル 41 を有し、この混合気を燃焼器ライナ 42 内で燃焼させて高温高圧の燃焼ガスを発生させ、トランジションピース（尾筒） 43 を介して、この燃焼ガスをタービン部 44 に供給することで、ロータ 49 が高速で回転する。圧縮機 50 より吐出された圧縮空気の一部は、燃焼器 40 における燃焼器ライナ 42、トランジションピース 43、ガスタービン静翼 45、ガスタービン動翼 46 等の内部冷却用空気として用いられる。燃焼器 40 で発生した高温高圧の燃焼ガスは、トランジションピース 43 を経てガスタービン静翼 45 で整流され、ガスタービン動翼 46 に噴射されてタービン部 44 を回転駆動する。そして、図示はしていないが、一般的にはロータ 49 の端部に結合されている発電機により発電するように構成されている。

[0050] なお、ガスタービンは、ガスから液体までの幅広い燃料に対応して運転できることが大きな特徴である。例えば、ガス燃料として LNG やオフガスが適用可能である。LNG を使うようなガスタービンでは、耐酸化性に優れた合金が適しているが、不純物の多いオフガスを使用するガスタービンでは、耐酸化性と共耐食性にも優れていることが必要である。一方、液体燃料としては軽油や重油等があり、これらは腐食成分である S や Na 等を含んでいることから、これらの液体燃料を使用するガスタービンでは、耐酸化性ととも耐食性に優れていることが必要である。また、ガスタービンは、設置場所や運転条件、使用する燃料等が一台毎に異なることから、それらの種々の条件に対応するために、ガスタービン動静翼の材料としては、クリープ強度とともに耐食・耐酸化特性に優れていることが必要である。

[0051] 本発明の Ni 基合金は、クリープ強度、耐食性、耐酸化特性のいずれにも優れているため、上記のような、ガスから液体までの幅広い燃料に対応して

運転されるガスタービンの動静翼の材料として好適である。

実施例

- [0052] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。
- [0053] 試験に供したNi基合金の組成（質量%）を表1に示す。表1中、試験片番号A1～A6は実施例に相当し、B1～B3は既存の合金（比較例）に相当する。各試験片は、マスターインゴットと秤量した合金元素をアルミナるつぽで溶解し、厚さ14mmの平板に鑄造した。鑄造加熱温度は1373K、鑄込み温度は1713K、鑄型はアルミナのセラミック鑄型を用いた。鑄造後、試験片に対し、表2に示す条件で溶体化熱処理及び時効熱処理を行った。A1～A6については、まず、合金組成を均一化するために1480Kで2h溶体化熱処理を行った。溶体化熱処理後は空冷とし、これに続く時効熱処理の条件は、全てのA1～A6試験片で1366K/4時間/空冷+1325K/4時間/空冷+1116K/16時間/空冷とした。その後、以下の通り試験片加工を行い、クリープ破断試験、腐食及び酸化試験を実施した。
- [0054] 具体的には、熱処理した試験片から、機械加工によって平行部直径6.0mm、平行部長さ30mmのクリープ試験片と、長さ25mm、幅10mm、厚さ1.5mmの高温酸化試験片、及び15mm×15mm×15mmの立方体形状の高温腐食試験片を切り出すとともに、走査型電子顕微鏡HITACHI 3200でマイクロ組織を観察し、合金の組織安定性を評価した。
- [0055] 表3に、各試験片に対して行った特性評価試験の試験条件を示す。クリープ破断試験は、1255K-138MPaの条件で行った。高温酸化試験は、1313K-600時間保持の酸化試験を3回繰り返して行い、重量の変化を測定した。また、高温腐食試験は、1123Kの溶融塩（組成は、Na₂SO₄:75%、NaCl:25%）中に25時間浸漬する試験を4回（計100時間）行い、重量の変化を測定した。試験結果を表4、及び図1～3に示す。表4は試験結果の一覧である。図1は1255K-138MPaでの

クリープ破断時間、図 2 は高温酸化試験による酸化減量、図 3 は熔融塩浸漬腐食試験による腐食減量を棒グラフにしたものである。

[表2]

表2. 溶体化熱処理及び時効熱処理の条件

種別	No.	溶体化条件	時効条件		
			第一段時効	第二段時効	第三段時効
実施例	A1~A6	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
既存合金 (比較例)	B1	1480K/2h AC	1366K/4h AC	-	-
	B2	1395K/2h	1116K/K	-	-
	B3	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC

[表3]

表3. 特性評価試験条件

評価試験	試験内容
クリープ破断試験	試験温度及び応力 1255K-138MPa
酸化試験	繰返し酸化試験 1313K-600h×3
耐食性試験	熔融塩中浸漬試験1123K NaSO ₄ (75%) + NaCl (25%)

[表4]

表4. 特性評価試験結果

項目	試験片 番号	クリープ破断時間 1255K-138MPa (h)	重量変化量 (酸化減量) (mg/cm ²)	重量変化量 (腐食減量) (mg/cm ²)
本発明	A1	201	-11.44	-116.59
	A2	185	-12.52	-126.45
	A3	192	-10.79	-118.55
	A4	186	-7.36	-109.70
	A5	179	-10.45	-67.38
	A6	202	-10.93	-86.99
既存合金 (比較例)	B1	188	-43.56	-130.39
	B2	136	-14.79	-162.48
	B3	81	-13.21	-104.82

[0056] 表4に示す結果から明らかなように、本発明の合金A1~A6では、クリ

クリープ破断時間は既存合金B1（René80相当）とほぼ同じ強度を有しながら、腐食による重量変化量はほぼ同等であり、酸化による重量変化量は大幅に低減され、耐酸化特性が向上していることが分かった。別の既存合金B2（GTD111相当）と比較すると、耐酸化性、耐食性はほぼ同等でありながら、クリープ破断時間は1.5倍以上に向上していた。また、別の既存合金B3（IN738LC）と比較すると、耐酸化性、耐食性はほぼ同等であり、クリープ破断時間は2倍以上に向上していた。

[0057] すなわち、本発明により、高温クリープ破断寿命を犠牲にすることなく、高温での耐食性、耐酸化特性を著しく向上させることができ、クリープ強度、耐酸化特性、及び耐食性のバランスに優れた合金が得られることが明らかとなった。

[0058] 上記の実施例においては、普通鑄造材としての効果を説明したが、本発明の合金は、結晶粒界の強化に効果的なC、B、及び鑄造時の結晶粒界割れの抑制に効果的なHfを含むことから、一方向凝固材としての使用にも適した合金組成となっている。

[0059] 以上述べたように、本発明によれば、優れた高温クリープ強度と耐食性及び耐酸化性とを併せ持つ、普通鑄造可能なニッケル基超合金を得ることができ、この合金は、特にランド用ガスタービンの動翼及び静翼を形成するために好適に用いられる。

[0060] 本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

符号の説明

- [0061] 21 翼部
22 プラットフォーム部
23 シャンク
24 シールフィン
25 チップポケット
40 燃焼器

- 4 1 燃焼器ノズル
- 4 2 燃焼器ライナ
- 4 3 トランジションピース
- 4 4 タービン部
- 4 5 ガスタービン静翼
- 4 6 ガスタービン動翼
- 4 7 タービンシュラウド
- 4 8 タービンケーシング
- 4 9 ロータ
- 5 0 圧縮機

請求の範囲

- [請求項1] Cr、Co、Al、Ti、Ta、W、Mo、Nb、C、B及び不可避不純物を含み、残部がNiよりなるNi基合金であって、質量比で、Cr：13.1～15.0%、Co：1.0～15.0%、Al：2.3～3.3%、Ti：4.55～6.0%、Ta：3.05～4.0%、W：4.35～4.9%、Mo：0.1～2.5%、Nb：0.05～0.5%、Zr：0.05%未満、C：0.05～0.2%、及びB：0.01～0.03%の合金組成を有する前記Ni基合金。
- [請求項2] Cr：13.1～15.0%、Co：1.0～7.9%、Al：2.3～3.3%、Ti：4.55～6.0%、Ta：3.05～4.0%、W：4.35～4.9%、Mo：0.1～0.9%、Nb：0.05～0.5%、Zr：0.05%未満、C：0.05～0.2%、及びB：0.01～0.03%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。
- [請求項3] Cr：13.1～15.0%、Co：10.1～15.0%、Al：2.3～3.3%、Ti：4.55～6.0%、Ta：3.05～4.0%、W：4.35～4.9%、Mo：1.05～2.0%、Nb：0.05～0.5%、Zr：0.05%未満、C：0.05～0.2%、及びB：0.01～0.02%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。
- [請求項4] Cr：13.6～14.1%、Co：2.0～6.9%、Al：2.6～3.3%、Ti：4.55～5.5%、Ta：3.05～3.4%、W：4.55～4.9%、Mo：0.6～0.9%、Nb：0.05～0.25%、Zr：0.05%未満、C：0.10～0.18%、及びB：0.01～0.02%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。
- [請求項5] Cr：13.8～14.1%、Co：5.0～6.9%、Al：3

. 0~3. 3%、Ti : 4. 7~5. 1%、Ta : 3. 1~3. 4%、W : 4. 55~4. 85%、Mo : 0. 7~0. 9%、Nb : 0. 15~0. 25%、Zr : 0. 05%未満、C : 0. 12~0. 16%、及びB : 0. 01~0. 03%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。

[請求項6] Cr : 13. 3~14. 3%、Co : 10. 1~12. 0%、Al : 2. 9~3. 3%、Ti : 4. 65~5. 5%、Ta : 3. 05~4. 0%、W : 4. 55~4. 9%、Mo : 1. 1~1. 6%、Nb : 0. 15~0. 25%、Zr : 0. 05%未満、C : 0. 10~0. 18%、及びB : 0. 01~0. 02%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。

[請求項7] Cr : 13. 5~14. 1%、Co : 10. 1~11. 0%、Al : 3. 0~3. 3%、Ti : 4. 7~5. 1%、Ta : 3. 1~3. 4%、W : 4. 55~4. 85%、Mo : 1. 2~1. 5%、Nb : 0. 15~0. 25%、Zr : 0. 05%未満、C : 0. 12~0. 16%、及びB : 0. 01~0. 02%の合金組成を有する請求項1に記載のNi基合金。

[請求項8] さらに、Hf : 0. 01~0. 05%を含む請求項1~7のいずれかに記載のNi基合金。

[請求項9] 請求項1~8のいずれかに記載のNi基合金からなる鋳造品。

[請求項10] 請求項1~8のいずれかに記載のNi基合金からなるガスタービン動翼。

[請求項11] 請求項1~8のいずれかに記載のNi基合金からなるガスタービン静翼。

[請求項12] 請求項10に記載のガスタービン動翼及び/又は請求項11に記載のガスタービン静翼を備えたガスタービン。

図 1

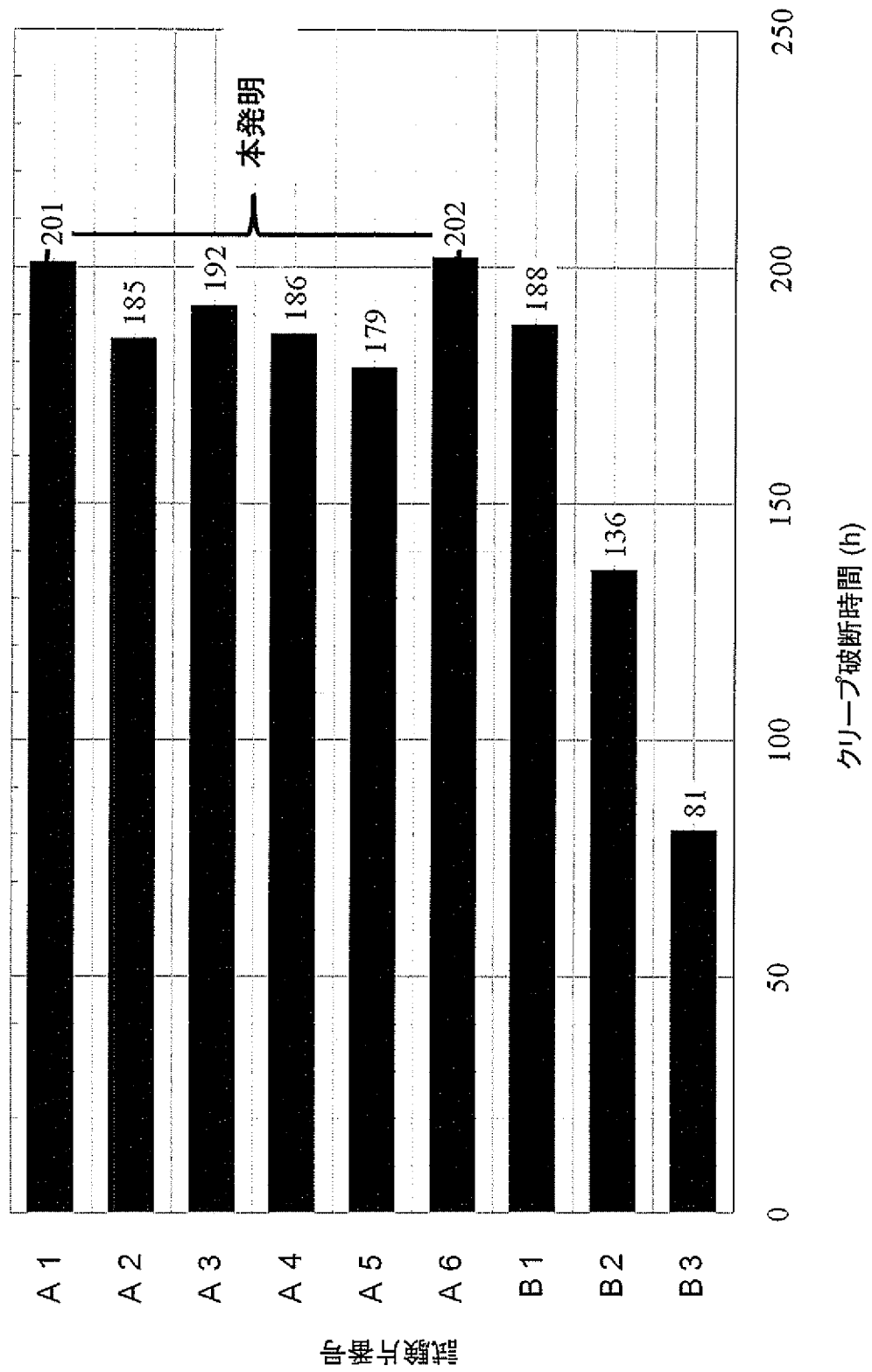


図 2

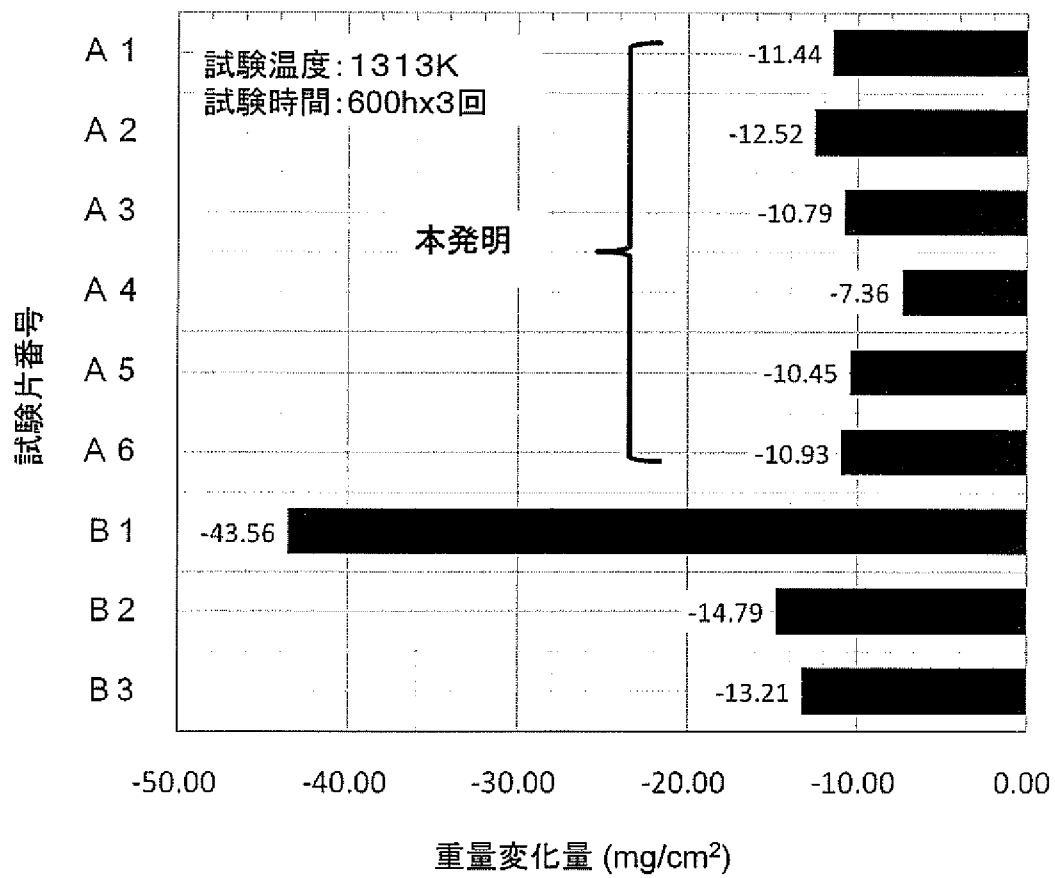


図 3

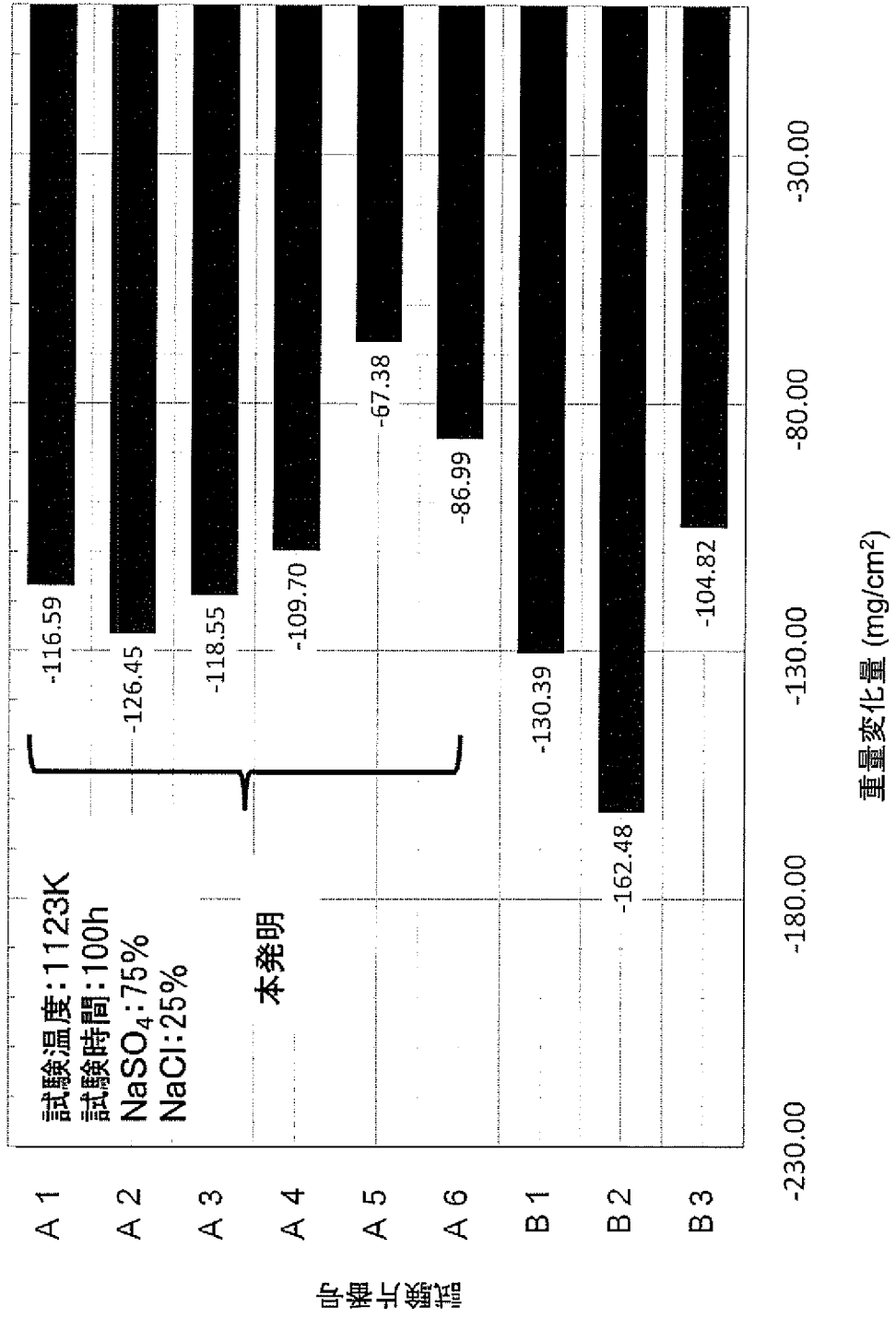


図 4

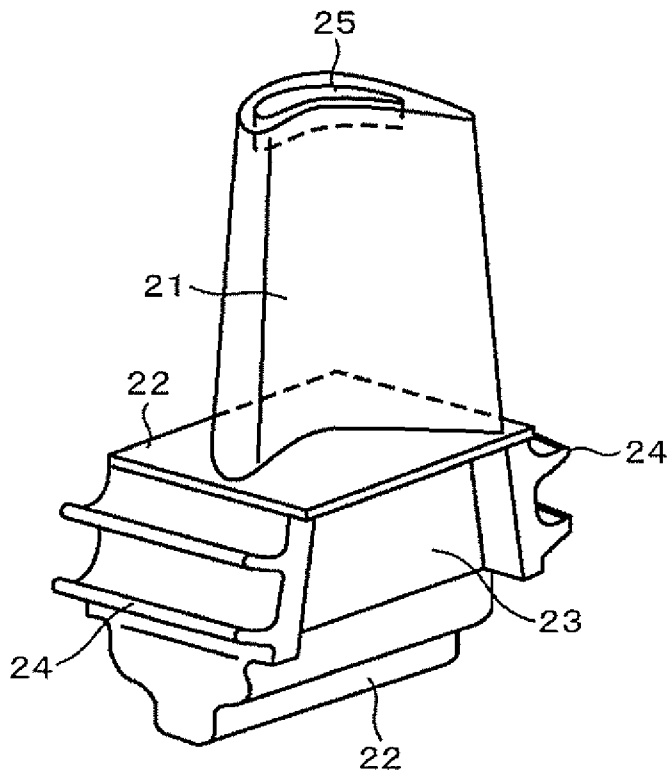
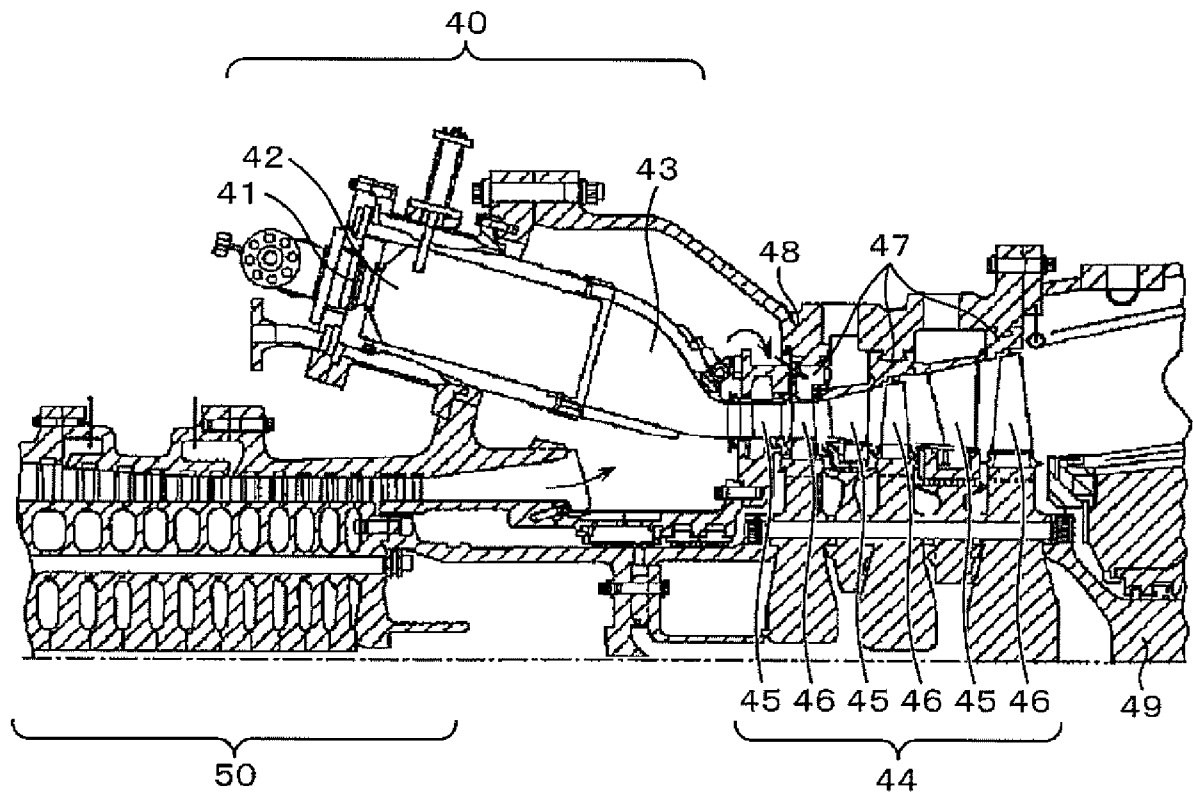


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C19/05(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, F01D5/28(2006.01)i, F01D25/00(2006.01)i, F02C7/00(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)

C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
P, X A	JP 2010-84166 A (Hitachi, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraph [0008]; table 1 & US 2010/0080730 A & EP 2169087 A2	1, 2, 4, 5, 8-12 3, 6, 7
X A	JP 7-286503 A (Hitachi, Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), claims; paragraph [0002] & US 5740668 A	1, 9-12 2-8
A	WO 1999/031365 A1 (Hitachi, Ltd.), 24 June 1999 (24.06.1999), & EP 1041261 A1	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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
03 June, 2011 (03.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C19/05(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, F01D5/28(2006.01)i, F01D25/00(2006.01)i, F02C7/00(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. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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 請求項の番号
P, X A	JP 2010-84166 A (株式会社日立製作所) 2010.04.15, 特許請求の範囲、【0008】、【表1】 & US 2010/0080730 A & EP 2169087 A2	1, 2, 4, 5, 8-12 3, 6, 7
X A	JP 7-286503 A (株式会社日立製作所) 1995.10.31, 特許請求の範囲、【0002】 & US 5740668 A	1, 9-12 2-8
A	WO 1999/031365 A1 (株式会社日立製作所) 1999.06.24, & EP 1041261 A1	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「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
 「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)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「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
 「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
 「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
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03.06.2011	国際調査報告の発送日 14.06.2011
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) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435