

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5246745号
(P5246745)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 12/00 (2006. 01)

C 2 3 C 12/00

C 2 3 C 8/20 (2006. 01)

C 2 3 C 8/20

C 2 3 C 10/48 (2006. 01)

C 2 3 C 10/48

C 2 3 C 8/04 (2006. 01)

C 2 3 C 8/04

F O 1 D 5/28 (2006. 01)

F O 1 D 5/28

請求項の数 15 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-557125 (P2007-557125)
 (86) (22) 出願日 平成18年2月22日 (2006. 2. 22)
 (65) 公表番号 特表2008-531846 (P2008-531846A)
 (43) 公表日 平成20年8月14日 (2008. 8. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/006281
 (87) 国際公開番号 W02006/093759
 (87) 国際公開日 平成18年9月8日 (2006. 9. 8)
 審査請求日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)
 (31) 優先権主張番号 60/656, 691
 (32) 優先日 平成17年2月26日 (2005. 2. 26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタデイ、リバーロード、1 番
 (74) 代理人 100093908
 弁理士 松本 研一
 (74) 代理人 100105588
 弁理士 小倉 博
 (74) 代理人 100129779
 弁理士 黒川 俊久
 (74) 代理人 100137545
 弁理士 荒川 聡志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散アルミナイド被覆ニッケル基超合金の基材安定化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被覆物品の製造方法であって、
レニウム、クロム、タンタル、タングステン、ハフニウム、モリブデン、ルテニウム、
イリジウム、オスミウム、白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選択される 1 種
 以上の高融点金属元素を含有するニッケル基超合金基材を準備する工程、
 表面酸化物を除去することによってニッケル基超合金基材の表面を清浄化する工程、
 基材物品を炉の有効加熱域に入れる工程、
 炉の有効加熱域を非酸化性雰囲気に維持しながら基材物品を浸炭温度まで加熱する工程
 、
 浸炭温度に達したら、アルキン類、エチレン、プロパン及びこれらの組合せからなる群
 から選択される浸炭ガスを炉の有効加熱帯に導入する工程、
 超合金基材の表面近傍領域を最大深さ 1 0 0 μ m に浸炭する時間及び温度で炉の有効加
 熱帯中に十分な浸炭ガスを維持する工程、
 次いで、炉の有効加熱帯への浸炭ガスの流れを止め、ほぼ同時に炉の有効加熱帯に非反
 応性ガスを導入して、物品を最低浸炭温度未満に冷却する工程、及び
 物品の表面の少なくとも一部にアルミナイド皮膜を設ける工程
 を含んでなる方法。

【請求項 2】

ニッケル基超合金物品を準備する工程がタービン翼形部を準備することを含む、請求項

1 記載の方法。

【請求項 3】

タービン翼形部を準備する工程が、さらに、動翼及び静翼から選択される翼形部を準備することを含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

当該方法が、炉に物品を入れるのに先立って、基材表面の所定の部分をマスキングして基材表面の残りの部分を露出したままにしておく追加の工程を含んでおり、アルミナイド皮膜を設ける工程が、さらに、基材の浸炭部分に拡散アルミナイド皮膜を設けることを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

基材表面を清浄化する工程が、さらに、所定の粒径のグリットを用いて所定の圧力で基材表面をグリットブラストして表面酸化物を除去することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記所定の圧力が 20 ~ 90 p s i であり、前記所定のグリット粒径が 80 ~ 600 メッシュグリットである、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

炉の有効加熱帯を非酸化性雰囲気に維持しながら基材物品を加熱する工程が還元性雰囲気に維持することを含み、還元性雰囲気を与える還元性ガスが窒素、水素及び及びこれらの組合せから選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

炉の有効加熱帯を非酸化性雰囲気に維持しながら基材物品を加熱する工程が不活性雰囲気に維持することを含み、不活性雰囲気を与える不活性ガスがアルゴン、ヘリウム及びこれらの組合せから選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

炉の有効加熱帯を非酸化性雰囲気に維持しながら基材物品を加熱する工程が非酸化性雰囲気を 0 . 0005 ~ 10 トルの分圧に維持することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

炉の有効加熱帯を非酸化性雰囲気に維持しながら基材物品を加熱する工程が非酸化性雰囲気を 0 . 05 ~ 1 . 0 トルの分圧に維持することを含む、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

基材物品を浸炭温度まで加熱する工程が 1800 ~ 2250 ° F (982 ~ 1232) の範囲の温度に物品を加熱することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

基材物品を浸炭温度まで加熱する工程が 1900 ~ 2050 ° F (1038 ~ 1121) の範囲の温度に物品を加熱することを含む、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

炉の有効加熱帯に十分な浸炭ガスを維持する工程が、パルス法及び連続法からなる群から選択される方法で実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 14】

浸炭ガスを導入する工程がアセチレンを導入することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

炉の有効加熱帯に十分な浸炭ガスを維持する工程が、基材表面での煤の生成を防止しながら実施される、請求項 13 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル基超合金の浸炭、特に二次反応帯の形成を防止するための高融点元素を含むニッケル基超合金を浸炭する方法に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

航空機用途に用いられるようなガスタービンエンジンでは、空気をエンジン前方で吸排込んで圧縮機で圧縮し、燃料と混合する。圧縮混合気を燃焼器で燃焼し、高温燃焼ガスをタービンに流し、圧縮機を回転させる。高温ガスは次いでエンジン後方から流出する。

【0003】

タービンは、高温ガス流を横にそらせる固定タービン静翼と、タービンホイールに取り付けられたタービン動翼とを含んでおり、タービンホイールは高温ガス流が衝突して回転する。タービン静翼及び動翼は、高温の極限状態、エンジンの始動・停止の際の熱サイクルリング、酸化及び腐食、さらにタービン動翼の場合には高い応力及び疲労負荷を受ける。高温燃焼ガスの温度が高いほど、エンジンの効率は向上する。そのため、エンジンの材料の高温化及び高負荷化を推進することが奨励される。

10

【0004】

ニッケル基超合金はガスタービン動翼及び静翼の製造材料として広く利用されている。これらの超合金は、主成分のニッケルと、コバルト及びアルミニウムのような様々な合金元素、並びにタンタル、タングステン、クロム、レニウム、ハフニウムなどの高融点元素を、エンジンが遭遇する極限運転条件で良好な機械的及び物理的特性を与えるように注意深く選択された様々な量で含んでいる。こうした高融点元素はニッケル基超合金に優れた機械的特性を与えるが、ある種の状況下で超合金物品が二次反応帯 (SRZ; secondary reaction zone) の形成を起こし易くなってしまう。特に、上述のタービン動翼及び静翼のようなガスタービン合金翼形部では、遮熱コーティング系の一部として及び/又は環境から保護するためにアルミナイド皮膜処理が通例必要とされる。高融点元素を含有するニッケル基超合金は、アルミナイズング処理すると、特にSRZを形成し易くなり、"A New Type of Microstructural Instability in Superalloys - SRZ," Superalloys, 1996 by W.S. Walston, J.C. Schaeffer and W.H. Murphy, ed. R.D. Kissinger, et al. TMS pp. 9-18に記載されているような針状トポロジ最密充填 (TCP; topologically close-packed) 相が形成される。SRZ内で、TCP相は脆く、高融点元素を高い割合で含有している。特に、脆性相の存在、SRZと合金の間での大傾角粒界の形成、及び高融点元素の欠乏は、SRZを脆弱化し、SRZは本質的に非耐力性となる。物品のこの部分がその分担分の荷重を支えられないので、加えられた荷重が物品の残りの部分に移り、物品のその部分の応力が増して有効寿命を短くなる。

20

30

【0005】

ニッケル基超合金物品中の高融点元素がSRZを形成する問題は周知であり、"SUBSTRATE STABILIZATION OF DIFFUSION ALUMINIDE COATED NICKEL-BASE SUPERALLOYS"と題する1994年8月2日にSchaefferに付与され、本願出願人に譲渡された米国特許第5334263号で明らかにされている。この特許では、炭化物析出物の形成が基材中のTCP相形成の推進力を弱めることも確認されており、化学蒸着により基材表面に炭素の層を堆積し、この表面内部に炭素を拡散させることによって、SRZの形成を防止する方法が記載されている。炭素が存在すると、炭素と高融点元素が化合して安定な炭化物を形成し、TCP相の形成に与る高融点元素を実質的に低減する。なお、この米国特許第5334263号の開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

40

【0006】

炭素は、真空浸炭などの浸炭法によってニッケル基超合金物品に導入できる。鉄鋼の真空浸炭は周知の技術である。"Method of Gas Carburizing and Hardening"と題する1989年6月6日発行の米国特許第4836864号には、浸炭雰囲気中大気圧で鉄鋼物品をガス浸炭し、硬化し、物品を真空中で所定の時間加熱し、物品を硬化することが開示されている。"Vacuum Carburizing Method and Device, and Carburized Products"と題する1997年12月30日発行の米国特許第5702540号には、1kPa以下の真空中でチャンバにアセチレンガスを導入することによって真空炉内の鉄鋼加工品を真空浸炭し、鉄鋼物品中に硬化した均一な浸炭深さを得る方法が教示されている。"Vacuum Carburizing Method and Device, and Carburized Products"と題する1997年12月30日発行の米国特許第5702540号には、1kPa以下の真空中でチャンバにアセチレンガスを導入することによって真空炉内の鉄鋼加工品を真空浸炭し、鉄鋼物品中に硬化した均一な浸炭深さを得る方法が教示されている。

50

zing Method" と題する 2001 年 2 月 13 日発行の米国特許第 6187111 号には、鉄鋼材料を約 900 ~ 1100 に加熱し、次いで 1 ~ 10 kPa の真空を保ちながらエチレングスを導入することにより鉄鋼を真空浸炭する改良法が記載されており、これにより爆発の恐れがあるアセチレンを排除し、1 kPa 以下の真空を保つのに必要とされるコストの高い真空ポンプやメカニカルブースターポンプを置き換えることができる。

【0007】

当然、表面と炭素の接触を防いで、物品の選択部分の浸炭を防止することが望ましいこともある。物品表面のすべて又は選択部分をカバー又は皮膜でマスクして物品の浸炭を防止することが知られている。これらの皮膜又はカバーは、マスキング剤とも呼ばれ、代表的にはメッキであり通常非常に有効である。しかし、これらの皮膜は簡単に除去できるか、物品と合体可能でなければならない。代表的なマスキング剤はニッケルメッキと銅メッキである。しかし、このようなメッキは、精密な形状を有するか複雑な細部を含む物品には適当でないことがある。物品にダメージを与えることなく、浸炭後にこのようなメッキを除去するのが困難又は不可能であるからである。しかし、マスキング剤として用いるマグネシウムケイ素化合物を含有するホウ素ガラス皮膜は、タービン動翼などの複雑な物品に使用するのに妥当である。この材料が翼形部の選択した複雑な領域を浸炭から保護し、しかも翼形部にダメージを与えることなく除去できるからである。このマスキング剤系は米国特許出願公開第 2002 / 0020471 号に記載されており、その開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0008】

通常、皮膜を超合金物品の表面に形成し、厳しい高温環境での劣化から物品を保護する。このような皮膜の 1 種にアルミナイド皮膜がある。アルミニウムをニッケル基超合金物品の表面内部に拡散させてニッケルアルミナイド層を形成し、その後ニッケルアルミナイド層は処理中又は使用中に酸化して酸化アルミニウムの表面皮膜を形成する。(所望に応じて、白金のような貴金属も表面内部に拡散させることができる。)。酸化アルミニウム表面皮膜は、望ましくは機械的特性を損なうことなく、被覆物品の耐酸化性及び耐腐食性を高める。タービン動翼及び静翼のアルミナイド被覆は周知であり、当技術分野で広く実施されており、米国特許第 3415672 号及び第 3540878 号などに記載されている。

【0009】

近年、最先端のニッケル基超合金をアルミナイド皮膜で被覆し、その後使用条件又は模擬使用条件にさらした場合、下側の超合金に二次反応帯 (SRZ) が生成することが認められている。この SRZ 領域は、アルミナイド皮膜を施した元の超合金表面から約 50 ~ 約 250 μm (約 0.002 ~ 0.010 インチ) の深さで観察される。SRZ が存在するとその影響を受けた領域の機械的特性が低下する。これは、SRZ 構成材料が脆弱らしく、SRZ と合金間に大傾角粒界を形成するからである。

【0010】

SRZ の形成はある種のタービン部品では大きな問題となる。これは冷却通路が物品の表面下側約 750 μm (約 0.030 インチ) に位置しているからである。エンジン運転中、構造物を冷却するために冷却空気を冷却通路に圧送する。表面と冷却通路との間の領域に SRZ が生成すると、この領域が著しく弱くなり、物品の強度や耐疲労性の低下につながる恐れがある。

【特許文献 1】米国特許第 5334263 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4836864 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5702540 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 6187111 号明細書

【特許文献 5】米国特許出願公開第 2002 / 0020471 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 3415672 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 3540878 号明細書

【非特許文献 1】A New Type of Microstructural Instability in Superalloys - SRZ,

10

20

30

40

50

Superalloys, 1996 by W.S. Walston, J.C. Schaeffer and W.H. Murphy, ed. R.D. Kissinger, et al. TMS pp. 9-18.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従来技術はSRZを弱くするTCP相の形成を防止するが、その技術は超合金基材の表面に堆積した炭素を内部へ拡散させる拡散機構のみに頼っている。妥当な結果を得ることができるが、表面内部へ炭素を急速に吸収させながら浸炭深さを制御するように堆積法を改良することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、浸炭剤としてアルキン類又はエチレン(C_2H_4)を使用して、高融点元素を含有するニッケル基超合金を浸炭する方法を提供するものである。本発明によれば、浸炭剤としてアルキンガス、プロパン又はエチレン(C_2H_4)ガス又はこれらの組合せを用いて、制御した条件で高融点元素を含有するニッケル基超合金を浸炭し、表面内部へ表面から制御した所定の距離に安定な高融点炭化物を形成する。この安定な高融点炭化物は、通常なら基材表面及び基材表面内部へ表面から制御した所定の距離に弱いSRZを形成してしまうTCP相の形成の推進力を弱める。

【0013】

本発明は物品表面の清浄化を想定している。物品表面を清浄化することによって、基材表面からすべての酸化物を除去し、浸炭する表面での酸化物の再形成を防止することが必要である。浸炭する表面に酸化物がないことが肝要である。酸化物除去は基材表面にダメージを与えないか悪影響を及ぼさない機械的又は化学的な方法によって行うことができる。このような清浄化後、新たな酸化物の形成を防ぎながら適当な溶媒で表面を洗浄する。酸化物は避けるべきであるが、表面の一部にマスクをしてその部分が浸炭されるのを防ぐことが望ましいことがある。これは様々な理由のいずれか、例えば表面の一部がアルミナイジング処理に付されなかったり、表面の一部の応力が物品のその部分の部品寿命を決定しなかったりするという理由から望ましいことがある。この場合、浸炭すべきでない部分をマスクする。マスキングはマスク領域の浸炭を防ぎ、高温操作に安定であり、浸炭後簡単に除去できるか、そうでなければ物品に合体可能であることが必要である。

【0014】

その後、浸炭プロセスを行うのに適当でしかも酸化物の形成も防ぐ炉に清浄化物品を装填する。このような炉としては真空炉や、制御した雰囲気を維持できる炉が適当である。制御した雰囲気を維持する場合、浸炭温度まで加熱する間及び浸炭中に物品表面の酸化を防止する必要があるので、その雰囲気は非酸化性でなければならない。浸炭温度に近づいたら、浸炭ガス、即ちアルキン類、プロパン又はエチレンを炉に導入する。浸炭ガスを浸炭温度未満で水素とともに導入するか徐々に水素を置換しながら導入することができるが、過剰な煤の生成をもらたす温度や量で添加してはいけない。浸炭ガスは連続的に又はパルス法で供給する。供給方法にかかわらず、浸炭ガスは、炭化物が十分な厚さの層に形成されるような望ましい浸炭のために十分な炭素が表面に存在するように供給し、この十分な厚さの炭化物層はその後のアルミナイジング処理に伴うアルミニウムへの露呈後にTCP相を形成しない。したがって、物品はSRZを含まない。厚すぎる炭化物層も物品の機械的特性に悪影響を与えるので、浸炭プロセス自体の時間を制御して炭化物層の形成深さを限定する。厚すぎる層を形成する過剰浸炭は、高融点元素を安定な炭化物中に拘束してしまうので、基材が高融点元素の有益な効果をもたないという結果になることは明らかである。

【0015】

浸炭プロセスはチャンバから浸炭ガスを排除することにより完了する。これは浸炭ガスの流れを停止し、不活性ガス即ち窒素又は水素をチャンバに導入することによって行うことができる。これは物品を急速に冷却する作用もなす。ここで、塗工したマスキングを除

10

20

30

40

50

去してもよい。ここで、 γ' 及び γ'' 又は γ のような望ましい強化相が予め形成されていない場合、物品にエージングなどの何らかの熱処理を施しこれらの強化相の析出を起こすことができる。ここで、物品をアルミナイジングすることもできる。アルミナイジング処理は付加的なアルミナイド層を設けることによって行うことができる。或いは、アルミナイジングは外表面中にアルミナイド層を成長させる熱成長アルミナイジング法によって行ってもよい。アルミナイジング法は特に限定されないが、アルミナイジングプロセスからのアルミニウムが炭化物層下へ有意な距離（数 μm ）浸透しないことが重要である。

【0016】

本発明の利点は、プロセスを短時間で行うことができ、浸炭深さ、即ち高融点炭化物形成深さを厳密に制御できることである。これは、反応性のアルキンガス又はエチレンの制御した流れを用いて必要な量の炭素を物品の表面に供給しており、したがって従来の表面に炭素を導入する方法に比べて表面での炭素の化学的活性が高くなるためである。

【0017】

本発明の他の特徴及び利点は、具体例を挙げて本発明の原理を示した図面を参照した好ましい実施形態の詳細な説明から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の安定化法は、タービン静翼及び図1に示すガスタービン動翼10などのジェットエンジン翼形部のような用途でニッケル基超合金に使用される。動翼を構成するニッケル基超合金は、アルミナイジング処理中及び処理後に表面下に二次反応帯を形成する傾向がある。このような超合金は、代表的には反応性元素、例えばタンタル、タングステン、モリブデン、クロム、レニウム、ハフニウム、ルテニウム、イリジウム及びオスミウムを含有し、合金によっては、強度などの機械的特性を高めるために白金、パラジウム、ロジウムなどの元素を添加する。このようなニッケル基超合金の例には、René 162及び4EPM102Cとして知られる特許合金があり、後者の組成は米国特許第5151249号（本発明の先行技術として援用する）に開示されている。例えばRené 162の組成は、重量％で表して、約12.5％のコバルト、4.5％のクロム、6.25％のレニウム、7％のタンタル、5.74％のタングステン、6.25％のアルミニウム、0.15％のハフニウム、0.5％のイットリウム、少量の他の元素及び残部のニッケルである。

【0019】

動翼10は翼形部12を有し、エンジン運転時はこの部分に高温燃焼ガスが吹き付けられ、その表面は使用中に過酷な酸化及び腐食作用を受ける。翼形部12はタブテイル又は根元部14によってタービンディスク（図示せず）に植え込まれる。場合によっては、翼形部12に冷却通路16が存在し、冷却通路に低温抽出空気を圧送して動翼10から熱を除去する。動翼は、通常、インベストメント鑄造、方向性凝固又は単結晶成長などの当業者に周知の鑄造及び凝固法によって製造される。

【0020】

図2及び図3は、動翼10の断面図であり、本発明の浸炭処理のような浸炭処理の効果をもたない従来のアルミナイジング処理の結果を示す。含アルミニウム層20は基材24となる翼形部12の表面22に形成されている。場合によって、含アルミニウム層20を堆積する前にニッケル又は貴金属の薄層26、例えば含白金層を表面22に堆積してもよい。表面22に層20を設けた後、動翼10を高温に加熱し、層20（及び任意の層26）と基材24との間で矢印28で示す相互拡散が起こるようにする。相互拡散の種類、量及び程度は、時間、温度、基材合金及びアルミニウム源の活性などの多くの要因に依存する。この処理中又は処理後、上表面30は酸化し酸化アルミニウム層（図示せず）を形成する。所望に応じて、この外層上にセラミックのトップコートも設けてもよい。

【0021】

高融点元素の含有量や種類が合金によって異なるので、針状TCP相は合金によって異なる。合金René 162中のTCP相の組成は米国特許第5334263号に記載され

10

20

30

40

50

ている。TCP相が通常高融点元素を含有し、その周囲のマトリックスからこれらの元素を抜き出して脆い針状構造を形成し、図3の二次反応帯34内の材料マトリックスを弱くするので、実際の化学組成は重要でない。図3はアルミナizingした代表的な含高融点元素ニッケル基超合金タービン動翼に形成された金属学的微細組織を示す。2種類の拡散帯域が形成される。 β 又は γ' マトリックス中にTCP相、例えばシグマ(σ)相、ミュー(μ)相又は ρ -相を単独又は組合せて含む一次拡散帯域32が層20のすぐ下に形成される。二次反応帯(SRZ)34は一次拡散帯域32と基材24との間に形成される。SRZ34が動翼10の機械的特性を低下させ、特にSRZ34が表面22下の材料のかなりの部分を占める場合はそうであることが確認されている。表面下に冷却通路16(図2)が存在する場合、この状況はさらに悪くなり、冷却通路はほとんど必ず存在する。

10

【0022】

本発明の方法は、浸炭プロセスを用いて物品表面から所定の距離以内の表面近傍領域32及び34に安定な高融点炭化物化合物を形成することによって、表面近傍アルミニウム富化領域でTCP相の形成に与る高融点元素反応体の利用可能量を低減し、一方、表面から離れた他の領域の高融点元素濃度を低下させない。

【0023】

存在するとTCP相の形成に利用されてしまう高融点元素反応体の利用可能量を低減するのに好ましいプロセスを図4に示す。例えば、レニウム、クロム、タンタル、モリブデン、タングステン、ルテニウム、イリジウム、オスミウム及び合金によっては、白金、パラジウム及びロジウムからなる群から選択される1種以上の元素を含有する、Renel 62のような含高融点元素ニッケル基超合金物品を準備する。この合金はTCP相の形成を回避するように処理しなければ、アルミナizing処理後にTCP相を形成する。

20

【0024】

本発明に従って、物品表面を清浄化して酸化物を除去する。これは機械的又は化学的手段によって行うことができる。しかし、表面酸化物を除去するのに適切な圧力及びグリット粒径でグリットブラスト法を用いて表面を清浄化することが好ましい。酸化物除去以外に表面を変質させない粒径は、圧力20~90psi、好ましくは40psiで80~600メッシュグリット、好ましくは80~220メッシュグリットが妥当であることを確かめた。或いはペーパーホーニングを使用することもできる。化学エッチングも酸化物を除去するのに妥当な方法の1つである。

30

【0025】

表面を清浄化して酸化物を除去した後、酸化物の再形成を防止するために物品表面を慎重に保護しなければならない。これは、おそらく加工品を浸炭装置の有効加熱帯に素早く入れることによって行うのが最良である。

【0026】

しかし、浸炭すべきでない部分が物品にある場合、任意のマスキング工程を行うべきである。適当なマスキング剤を用いることができるが、ある種のマスキング剤は、浸炭後にこのマスキング剤を除去するのが困難になる恐れがあるので問題となる。例えばニッケルメッキ又は銅メッキは、どちらもマスキング剤として優れているが、タービン動翼のような精密な形状又は複雑な細部を有する物品表面から除去するのが困難又は不可能になることがある。しかし、本発明の先行技術として援用する米国特許出願公開第2002/0020471号(2002年2月21日公開)に記載されているようなマグネシウムケイ素を含有するホウ素ガラス化合物は、適当なマスキング剤として特に優れた性能を示す。このマスキング剤は高温で処理を行う真空浸炭プロセスでの使用に特に好ましい。このマスキング剤はマスキング剤としての2つの重要な性質を示す。それは、高い浸炭温度で安定であること、また水溶性で、非常に複雑な表面からも簡単に除去できることである。

40

【0027】

任意のマスキング剤を塗工した後、物品表面の清浄度を維持しながら物品を適当な炉の有効加熱帯に入れる。炉は、浸炭温度まで物品を加熱しながら、物品表面の酸化を防止できなければならない。したがって、真空炉又は保護雰囲気中に維持できる炉が好ましい。雰

50

囲気は不活性雰囲気又は還元性雰囲気とすることができ、このような雰囲気は不活性ガス又は水素を炉に導入すること、好ましくは1トル未満の圧力の真空を実現することによって維持する。しかし、炉に少なくともある分圧の水素を導入することによって得られる還元性雰囲気が最も好ましい。この段階で水素の分圧を約0.0005~10トルに維持するのが好ましいが、0.05~1.0トルの分圧がさらに好ましい。所望に応じて、浸炭を真空炉で行うことになっている場合でも、低い分圧の水素を真空炉に導入することができる。真空ポンプで真空に引かれているので水素は最終的に除去されるが、この還元性雰囲気は表面の酸化を防止するのに役立つ。真空を可能な限り低い値、例えば約1トル未満、好ましくは1ミリトル以下まで引く。この時、水素ガスを0.0005~10トルの分圧、最も好ましくは0.05~1.0トルの分圧で導入する。

10

【0028】

所定の浸炭温度に達した後、保護ガスの流れを停止することによって保護雰囲気を解除する。所望に応じて、浸炭ガスは、物品表面に煤を生成しないような温度と量(体積)で添加するという条件を満たせば、(上述したように)より低温で水素と共に導入するか水素分圧を下げながら水素を置換するように導入することもできる。浸炭温度は1800°~2250°Fの範囲、好ましくは1800°~2100°F、さらに好ましくは1900°~2050°F、最も好ましくは1925°~2000°Fの範囲である。その後、浸炭ガスを炉の有効加熱帯に導入する。一般にアルキンとして知られる三重結合した炭素原子を有する炭化水素(その最も単純なものは化学式 C_2H_2 又は $H-C\equiv C-H$ で示されるアセチレン(エチンともいう)である)、エチレン(C_2H_4)及びプロパンが好ましく、これらは、慎重に制御した本発明の条件で浸炭を行う場合、物品基材のアルミナ化後の基材の表面近傍でのTCP相形成を防止するために、含高融点元素ニッケル基超合金を浸炭するのに最も有効な浸炭剤であると考えられている。これらのガスは組合せて混合するか、浸炭ガスの化学反応性を制御するために、アルゴン、ヘリウム、水素のような非反応性ガスを添加してもよい。化学蒸着法(CVD)を使用する従来法は、時間がかかり、CVDプロセスに用いるチャンバの寸法によって大きく制限を受ける。大きなCVDチャンバの開発は可能であるが、この装置は非常に高価である。アルキン類及びエチレンは、他の炭素ガス、例えば広く利用されているメタン(CH_4)及びプロパン(C_2H_6)のようなガスなどの飽和炭化水素よりニッケル基超合金の浸炭温度で反応性が高く、化学的に不安定である。したがって、アルキン類、特にアセチレン及びエチレンは、飽和炭化水素より簡単にその構成元素に分解して、炉の有効加熱帯中の基材表面で遊離炭素を簡単に関与できるようにする。その高い反応性のために、酸素などの酸化剤が入ると爆発性の混合物を生じる恐れがあるので、浸炭プロセスに酸化剤が混入しないように注意しなければならない。上記のように、これらのガスは、化学的活性を制御するため又は安全対策として、水素又はアルゴン及びヘリウムのような不活性ガスで又はプロパンでも希釈することができる。

20

30

【0029】

浸炭ガスは酸素の導入を防止する任意の方法で浸炭装置中に導入することができる。好ましい方法には連続的に流す方法とパルスで流す方法がある。

【0030】

連続的に流す方法では、浸炭ガスを所定の高い浸炭温度にある炉の有効加熱帯に導入する。この方法では、浸炭ガスを約2~3トルの分圧で導入し、この分圧を浸炭操作時間の間維持する。浸炭時間は約1~約240分の範囲であるが、約10分が好ましい。浸炭ガスはアセチレンが好ましく、その場合浸炭時間は1~20分の範囲である。浸炭時間は浸炭ガス混合物の反応性に応じて変化する。

40

【0031】

パルス法は真空炉で最も有効な方法であり、以下の説明から明らかなようにパルス状の浸炭ガスを所定の流量で炉に導入するか、所定の分圧、例えば0.1~10トルの範囲に達するように炉に導入する。次いで、ガス供給部を閉じて浸炭ガスのそれ以上の流れを止める。有効加熱帯の寸法、作業負荷の大きさ、温度、真空圧力などの数多くの要因に依存

50

して変化するある時間の経過後、有効加熱帯は浸炭ガスが欠乏し、したがって炭素が欠乏した状態になる。この時点で、追加の浸炭ガスを炉に導入し、このプロセスを繰り返す。上記のように必要時間はどのような長さでもよいが、典型的な時間は約5分である。このプロセスを浸炭が完了するまで繰り返す。したがって、所望の深さに達するのに浸炭が10分かかる場合、2回のパルスサイクルが必要であると予想される。

【0032】

浸炭は所望の浸炭深さに達するまで続け、その時点で不活性ガスを約1800°Fで導入して物品を急冷することにより操作を停止する。物品が1800°F未満の臨界温度を下回ると浸炭が終了する。所望（目標）の浸炭深さは、アルミニウムがアルミナイジング処理中に基材に浸透する深さにおおよそ等しい。小さな偏差（数μm）、即ち目標深さより僅かに大きいか僅かに小さい偏差は、物品の性質に深刻な影響を与えない。浸炭処理はアルミナイジング処理の前に行われるので、アルミニウムの浸透深さを予測する必要がある。勿論、アルミニウムの浸透深さも数多くの要因、例えばアルミニウムの活性、そのプロセスが表面への熱成長であるか付加的な層であるか、処理温度、アルミナイジングプロセス自体などに依りて変化する。しかし、経験上、必要な浸炭深さは約10μm～約100μmである。

10

【0033】

当業者に明らかであるように、幾つかの運転パラメータを変えることができるので、これらのパラメータを制御して、所望の炭化物層厚を制御しなければならない。これらのパラメータには、ガス分圧を決定するガス流量、温度、炉の種類、有効加熱帯寸法、作業負荷及び作業時間があるが、これらに限らない。現行の炉にはアセチレンガス流量約100L/hが妥当であることを確かめたが、50L/h～100L/hのような低流量でも許容できそうである。勿論、流量は炉の種類、炉の寸法及び作業負荷によって変わる。

20

【0034】

処理し冷却した後、通常複数の物品を含む作業負荷を有効加熱帯から取り出すことができる。アルミナイジング処理の前又は後に任意のマスキングを除去することができる。これはマスクされた部分がアルミナイジングを必要とするかどうかによる。マスキングは、基材表面に悪影響を与えない適当な手段、例えば化学的ストリッピング、プラストのような機械的手段又はマスキング材料にふさわしい他の周知の方法で除去できる。物品はまた必要に応じて、アルミナイジング処理の前又は後に熱処理して時効させるか、別の方法で所望の最終微細組織を発現させることができる。このような時効処理は、ニッケル基超合金の析出強化メカニズムに関係し、安定な炭化物粒子にはほとんど又は全く影響を与えない。

30

【0035】

図5は、図4に関して説明した本発明の方法に従った場合の動翼10の表面近傍領域の微細組織を示す。この構造は図3の構造と類似しているが、TCP相は存在せず、そのため二次反応帯も存在しない。代わりに、炭素富化微細析出物（炭化物）36の分布が、堆積された炭素原子が炭化物を形成するのに十分な量で拡散した領域に存在する。これらの炭化物は、通常高融点元素、例えばレニウム、クロム、タンタル、タングステン、モリブデン、ルテニウム、イリジウム、オスミウム及び合金によっては、パラジウム、ロジウム及び白金を含有し、欠乏領域38にTCP相を形成する反応に利用される高融点元素の量を低減する。ここで欠乏領域38は炭化物析出領域と等価な表現である。炭化物は通常γ相チャンネル内に形成され、代表的には直径1μm未満であるγ'析出物の寸法以下である。用語「欠乏領域」は、TCP相を形成する反応に適した形態のTCP相形成元素の濃度が低減されていることを意味する。この用語は、これらの元素が欠乏領域38から完全に除去されたことを意味するものと解釈するべきではない。そうではなく、TCP相を形成する高融点元素は存在するが、TCP相を形成することができないような実質的に反応済みの形態にある。

40

【0036】

物品をアルミナイジングするにつれて、アルミニウムが層20から基材中にアルミナイ

50

ド深さ40で示した範囲まで拡散する。この拡散は、浸炭中の炭素の拡散と同様に時間及び温度に依存し、周知のフィックの拡散第2法則によって支配される。欠乏領域38は好ましくはアルミナイド深さ40におおよそ等しい深さまで延在するが、アルミナイド深さ40より僅かに大きくても僅かに小さくてもよい。欠乏領域38は基材表面から約10～約100 μm 、好ましくは25～100 μm の深さまで延在し、アルミナイド層40は基材表面から約25～約50 μm の深さまで延在する。欠乏領域38がアルミナイド深さ40より著しく大きい場合、過剰量の材料が、不必要に固溶体強化高融点元素の欠乏した状態になり、不必要な炭化物析出物を含む。欠乏領域38の深さが大きすぎる場合、炭化物析出物は超合金の早期破損を起こす恐れがある。欠乏領域38がアルミナイド深さ40より著しく小さい場合、TCP相が生成する小さい領域が存在する。その結果としての二次反応帯は欠乏領域がない場合に存在するものより小さいが、それでもその存在は有害である。

10

【0037】

ニッケル基超合金物品の表面近傍部分が炭化物、代表的にはタンタル炭化物を含有し、このため硬度が約40～45 Rcから55～60 Rcまで増加するが、これらの物品は依然として、ドリル加工、被覆、ショットピーニングなどの普通の製造プロセスを施すことができる。浸炭はこのような普通の製造プロセスを妨害しない。

【実施例】

【0038】

実施例 1

20

ガス導入用の複数のノズルを有する、Ipsen International製の水平式真空浸炭炉Turbotreater（登録商標）、型式H3636Avac（登録商標）で物品を浸炭した。このような炉はIpsen International（米国イリノイ州ロックフォード所在）から入手できる。炉の有効加熱帯は3フィート×2フィート×2フィート（長さ×幅×高さ）である。炉には導入するガスと反応しない炭素発熱体を使用する。その有効加熱帯に複数、即ち約10～50個の洗浄後のタービン動翼を装填した。これらのタービン動翼は、含高融点元素超合金で製造され、寸法（動翼の全長）が約1.5インチの市販の小さいエンジン動翼である。浸炭温度1975 $^{\circ}\text{F}$ に達するまで約0.150トルの圧力で水素を炉に導入しながら、動翼を還元性雰囲気下に維持した。1975 $^{\circ}\text{F}$ になったら、水素を炉の有効加熱帯から抜き、アセチレンガスを流量約100L/hで炉に導入し約10分間約2トルの圧力に維持した。10分間の浸炭後、アセチレンを炉の有効加熱帯から抜き、窒素ガスを導入し、装填物を約1800 $^{\circ}\text{F}$ 未満に急冷した。1 μm 未満の炭化物粒子の帯域が動翼の表面近傍領域に形成され、観察した動翼ではその深さは約66 μm であった。浸炭後の動翼を白金変性ベータニッケルアルミナイド皮膜で被覆し、次いで2000 $^{\circ}\text{F}$ に約400時間曝露した。熱曝露後のアルミナイド被覆動翼にはSRZの形成は見られなかったが、浸炭なしのアルミナイド被覆対照試料では深さ約0.004インチに表面積の50%より大きい領域を覆うSRZが形成された。

30

【0039】

実施例 2

40

実施例1と同様に、Ipsen International製の水平式真空浸炭炉Turbotreater（登録商標）、型式H3636Avac（登録商標）を使用した。浸炭温度1975 $^{\circ}\text{F}$ に達するまで直径1インチ×厚さ0.125インチの試料を0.001トル未満の真空雰囲気下に維持した。温度が1975 $^{\circ}\text{F}$ で安定になったら、アセチレンガスを流量約100L/hで炉に導入し約10分間約2トルの圧力に維持した。約10分間の浸炭後、アセチレンを炉の有効加熱帯から抜き、アルゴンガスを導入し、炉の装填物を約1800 $^{\circ}\text{F}$ 未満に急冷した。1 μm 未満の炭化物粒子の帯域が動翼の表面近傍領域に形成され、この試料ではその深さは約74 μm であった。試料を白金変性ベータニッケルアルミナイド皮膜で被覆し、次いで2000 $^{\circ}\text{F}$ に約400時間曝露した。熱曝露後アルミナイド被覆動翼ではSRZの形成は見られなかった。

50

【 0 0 4 0 】

本発明は、通常なら二次反応帯を形成しやすいニッケル基超合金に改良した構造を付与するものである。アルミナイド、白金アルミナイド（又は他の貴金属アルミナイド）及び米国特許第 6 2 6 1 0 8 4 号（本発明の先行技術として援用する）に開示されているような M C r A l Y オーバーレイ皮膜又はベータニッケルアルミナイドオーバーレイ皮膜などのオーバーレイ皮膜を有するこのような超合金は、本発明の方法を適用して効果がある。安定な炭化物の形成に用いるこの方法は、好ましい温度及び浸炭ガスを用いて、他の周知の方法より短時間で行うことができる。必要な時間が短いにもかかわらず、慎重に行えば炭化物形成深さを正確に制御することができる。

10

【 0 0 4 1 】

以上、本発明を好ましい実施形態について説明したが、本発明の要旨から逸脱することなく、種々の改変が可能であり、また構成要素を均等物に置き換え得ることが当業者に明らかである。さらに、本発明の要旨から逸脱することなく、個別の状況や材料を本発明に適合させる多くの変更が可能である。したがって、本発明はこの発明を実施するうえで考えられる最良の形態として上述した特定の実施形態に限定されず、本発明は全ての実施形態を包含する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】超合金物品の斜視図である。

20

【図 2】本発明の処理を適用しなかった場合の拡散白金アルミナイズング処理中の表面近傍領域を示す、図 1 の物品の 2 - 2 線に沿った断面図である。

【図 3】図 2 に示した領域の表面近傍の微細組織の拡大断面図である。

【図 4】本発明の処理のプロセス流れ図である。

【図 5】図 1 ~ 3 に示したのと同様の、図 4 の処理プロセスを適用した物品の表面近傍の微細組織の拡大断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 4 3 】

- 1 0 動翼
- 1 2 翼形部
- 1 4 根元部
- 1 6 冷却通路
- 2 0 含アルミニウム層
- 2 2 基材表面
- 2 4 基材
- 2 6 金属薄層
- 2 8 相互拡散
- 3 0 上表面
- 3 2 一次拡散帯域
- 3 4 S R Z
- 3 6 炭素富化析出物（炭化物）
- 3 8 欠乏領域
- 4 0 アルミナイド深さ

30

40

【図 1】

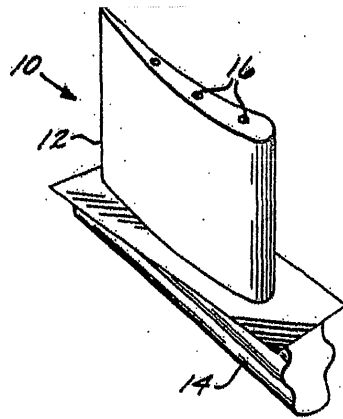


FIG. 1

【図 3】

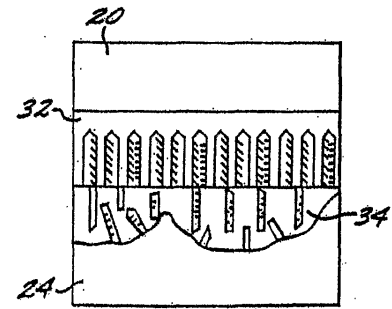


FIG. 3

【図 2】

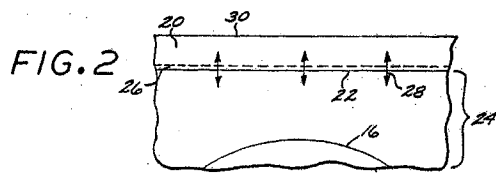
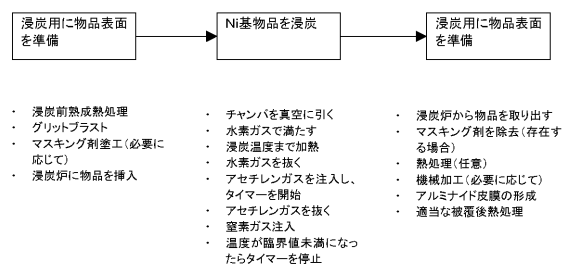


FIG. 2

【図 4】

A: 浸炭プロセスの流れ図



【図 5】

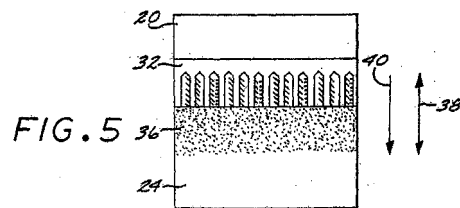


FIG. 5

B: 浸炭中の現象の流れ図

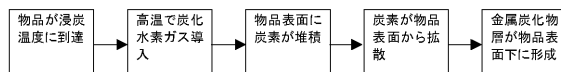


FIG. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 F 0 2 C 7/00 (2006.01) F 0 2 C 7/00 C
 F 0 2 C 7/00 D

(72)発明者 フィンク, ボール・ジェイ
 アメリカ合衆国、4 5 0 3 9、オハイオ州、メインヴィル、ワイルドウッド・ドライブ、3 3 4 5 番

(72)発明者 ヘイゼル, ブライアン・ティー
 アメリカ合衆国、4 5 0 6 9、オハイオ州、ウエスト・チェスター、コヨーテ・コート、6 4 5 0 番

(72)発明者 ガバン, クリスティーン
 アメリカ合衆国、4 5 2 4 1、オハイオ州、シンシナッティ、テムズ・パレス、1 2 0 5 5 番

(72)発明者 グリーン, ジョセフ・エム
 アメリカ合衆国、4 6 2 5 4、インディアナ州、インディアナポリス、ナイトホーク・ドライブ、5 4 6 6 番

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開2 0 0 0 - 1 1 9 8 6 8 (J P , A)
 特開2 0 0 4 - 0 5 9 9 5 9 (J P , A)
 特開2 0 0 3 - 1 9 3 1 3 7 (J P , A)
 特開2 0 0 3 - 1 7 1 7 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 8 / 0 0 ~ 1 2 / 0 2
 C 2 3 C 4 / 0 0 ~ 6 / 0 0
 C 2 3 C 2 4 / 0 0 ~ 3 0 / 0 0
 C 2 1 D 1 / 0 6
 F 0 1 D 5 / 2 8
 F 0 2 C 7 / 0 0