

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】令和 4 年 7 月 21 日 (2022.7.21)

【公開番号】特開 2018-59184 (P2018-59184A)

【公開日】平成 30 年 4 月 12 日 (2018.4.12)

【年通号数】公開・登録公報 2018-014

【出願番号】特願 2017-157295 (P2017-157295)

【国際特許分類】

C 2 2 F 1/10 (2006.01)

10

C 2 2 C 19/05 (2006.01)

C 2 2 C 30/00 (2006.01)

F 0 1 D 25/00 (2006.01)

F 0 2 C 7/00 (2006.01)

F 0 1 D 5/06 (2006.01)

C 2 2 F 1/00 (2006.01)

【F I】

C 2 2 F 1/10 H

C 2 2 C 19/05 C

C 2 2 C 30/00

20

F 0 1 D 25/00 L

F 0 1 D 25/00 X

F 0 2 C 7/00 C

F 0 2 C 7/00 D

F 0 1 D 5/06

C 2 2 F 1/00 6 0 4

C 2 2 F 1/00 6 0 2

C 2 2 F 1/00 6 1 2

C 2 2 F 1/00 6 5 1 B

C 2 2 F 1/00 6 8 2

30

C 2 2 F 1/00 6 8 3

C 2 2 F 1/00 6 8 4 A

C 2 2 F 1/00 6 9 1 B

C 2 2 F 1/00 6 9 2 B

C 2 2 F 1/00 6 9 2 A

【誤訳訂正書】

【提出日】令和 4 年 7 月 12 日 (2022.7.12)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

40

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、高効率ガスタービンエンジンのような極端な温度及び物理的応力の用途に用いられる寿命の向上した物品を製造するための合金並びに当該方法により製造される物品に関する。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

産業用ガスタービンエンジンを始めとする機械加工部品の長期にわたって一貫した性能は、高効率な構造及び部品の改良に伴って需要が増大している。例えば、数ある部品の中でも、ガスタービンエンジンのシャフト、ディスク及び大型ホイールのライフサイクルは、特に高温での長期機能性及び効率に関して、低サイクル疲労による制限を受けることが多い。ニッケル基合金及びニッケル基超合金は、一般に、様々な理由から、高温暴露及び極端な温度変化などの極端な条件下で長期間にわたって高い性能が要求される機械の部品を製造するための魅力的な構成材料である。超微細な結晶粒径を有する合金は、疲労特性及び強度特性を大きく向上させることができる。ある種の合金では、結晶粒径は、再結晶化前及び／又は結晶粒界移動前の特定の金属間ピンニング相の析出を利用して実質的に低減することができる。

10

## 【 0 0 0 3 】

さらに、結晶粒界ピンニング相の存在しないNi基超合金の大型鍛造品では、所要の機械的特性に望まれる粒径まで結晶粒の分解及び再結晶化を達成するために、特定の温度、歪み及び歪速度が必要とされる。産業用ガスタービンホイールのような非常に大型の部品では、所要の部品寸法／形状のため、これらの重要な加工条件が必ずしも可能なわけではない。現在の産業用ガスタービンホイールでは、この問題が起きており、肉厚部品では、薄肉部品よりも所要の加工条件を達成し得る結晶粒径が粗いために、低サイクル疲労寿命が短くなってしまう。ピンニング相の導入は、熱機械加工のみに依存しなくても、結晶粒径を制御するのに役立つ。このことは、結晶粒微細化及び再結晶化を推進する一様な高い歪みを達成することのできない非常に大型の部品では特に望ましい。低サイクル疲労が改良されると、産業用ガスタービンホイールのような肉厚部品を、微細な結晶粒径で加工することができるようになり、部品寿命を向上させることができる。

20

## 【 0 0 0 4 】

ニッケル基超合金は、第VII族元素（ニッケル、コバルト又は鉄）を主成分とし、複数種の合金元素が添加される合金であって、他のいかなる元素よりもニッケルの割合が高い合金である。超合金は、高温での比較的高い機械的強度と表面安定性とを兼ね備えることを特徴とする。インコネル合金706（IN706）は、多くのガスタービン部品及び同様の極端な温度その他の過酷な条件に暴露される他の部品に用いられるニッケル基超合金の一例として当業者に周知である。使用時の機械的特性は、化学組成のような合金固有の性質と、部品のミクロ組織、特に結晶粒径との両方に依存する。結晶粒径は、低サイクル疲労、強度及びクリープなどの性質を支配することがある。従来、IN706は、鍛造部品の溶体化後の結晶粒の平均直径が通常60μmよりも大きい、比較的粗い結晶粒を有する。これは、従来、IN706の加工では、結晶粒界のピンニングメカニズムなどによって最終熱処理中の結晶粒成長を制御できる第2相粒子が析出しないためである。対照的に、第2相粒子の形成を達成し得る微細結晶粒の合金では、第2相粒子は、結晶粒界を固定（ピンニング）するように機能して、鍛造中及び溶体化熱処理中の結晶粒界移動を低減する。

30

## 【 0 0 0 5 】

そこで、超合金のミクロ組織中に離散した第2相粒子を形成させることを含む、IN706部品のような超合金部品の製造方法が必要とされている。かかる方法は、好適には、従来の方法で達成されるよりも微細かつ均質な結晶粒組織を生じさせることができる。

40

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

## 【 特許文献 1 】 米国特許第 8 5 1 2 4 8 8 号 明細書

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 7 】

一態様では、ニッケル基超合金のインゴットを変形させて中間物品を形成する工程と、中間物品中に実質的に均質に分散したラーベス相析出物を形成する工程とを含む、物品の製

50

造方法であって、ラーベス相析出物が約 0.05 体積%以上の濃度で中間物品中に存在し、析出物が 1  $\mu\text{m}$  未満の平均直径を有する、方法が提供される。

【0008】

また、実質的に均質に分散したラーベス相析出物を含み、ラーベス相の粒間及び粒内析出物が約 0.1 体積%以上の濃度で存在し、析出物が 1  $\mu\text{m}$  未満の平均直径を有する、ニッケル基超合金も提供される。

【0009】

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点については、添付の図面を参照しながら以下の詳細な説明を参照することによって理解を深めることができるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】IN706合金のNb含有量と、同合金で製造された物品の低サイクル疲労との関係をプロットしたグラフである。

【図2】本発明に係る物品の製造方法の一例を示す。

【図3】本発明に係るラーベス相析出物を有するIN706超合金の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を、透過型電子顕微鏡写真(TEM)の挿入図と共に示す。

【図4】本発明に係るIN706超合金中の析出ラーベス相に関する回折パターンであり、六方晶結晶構造であることが分かる。

【図5A】比較的多量のNbと、微細なラーベス相粒子と、比較的小さい結晶粒径とを有する、本発明に係るIN706超合金のSEMである。

【図5B】図5Aに示すIN706超合金よりもNb量が少なく、微細なラーベス相粒子が存在せず、図5Aに示すIN706超合金よりも結晶粒径が大きいIN706超合金のSEMである。

【図6A】比較的多量のNbを有するIN706超合金を、鍛造後に毎分6で冷却して得られる、微細なラーベス相粒子及び比較的小さい結晶粒径を有する、本発明に係るIN706超合金のSEMである。

【図6B】図6Aに示すIN706超合金と同じく比較的多量のNbを有するIN706超合金を、鍛造後に毎分<6で冷却して得られる、図6Aに示すIN706超合金よりも微細なラーベス相粒子及び比較的小さい結晶粒径を有する、本発明に係るIN706超合金のSEMである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

ある態様では、ニッケル基超合金のインゴットを変形させて中間物品を形成する工程と、中間物品中に実質的に均質に分散したラーベス相析出物を形成する工程とを含む、物品の製造方法であって、ラーベス相析出物が約 0.05 体積%以上の濃度で中間物品中に存在し、析出物が 1  $\mu\text{m}$  未満の平均直径を有する、方法が提供される。

【0012】

一例では、ラーベス相析出物は、約 0.075 体積%以上の濃度で中間物品中に存在し得る。別の例では、ラーベス相析出物は、約 0.1 体積%以上の濃度で中間物品中に存在し得る。

【0013】

また別の例では、実質的に均質に分散したラーベス相析出物を形成する工程は、中間物品が暴露される温度範囲を、例えば 700 ~ 1000 の温度範囲に、1 時間以上にわたって維持することを含んでいてもよい。中間物品は、2 時間以上にわたって温度範囲に暴露してもよい。一実施形態では、中間物品が所定の温度範囲（例えば 1000 ~ 700）に 1 時間以上（例えば 2 時間以上）暴露されるように、中間部品を所定の冷却速度以下で冷却してもよい。

【0014】

中間物品を所定の冷却速度以下で冷却することは、例えば鍛造中にインゴットの表面を断熱材料と接触させること、鍛造後のインゴットを断熱材料と接触させること、鍛造後のイ

10

20

30

40

50

ンゴットを顆粒状固形断熱材料中に沈めること、鍛造後のインゴットを加熱物質と接触させること或いは鍛造後の中間物品を上記温度範囲内に加熱された環境に暴露することによって達成し得る。例えば、中間物品を所定の冷却速度以下で冷却することは、鍛造後の中間物品を所望の温度範囲内に加熱された環境に暴露することを含んでいてもよい。

【0015】

ある例では、形成工程は、中間物品を6時間以上にわたって所望の温度範囲に暴露することを含んでいてもよく、ある例では、中間物品を10時間以下にわたって所望の温度範囲に暴露することを含んでいてもよい。

【0016】

また他の例では、インゴットを変形させる工程は、鍛造、押出、圧延又は延伸を含んでいてもよい。例えば、変形は、インゴットを約1010未満の温度に暴露することを含む鍛造を含んでいてもよいし、或いはインゴットを約1010超の温度に暴露することを含む押出を含んでいてもよい。

【0017】

また他の例では、ニッケル基超合金は、2.0重量%以上の鉄、3.0重量%～3.5重量%のニオブ、0.20重量%未満のケイ素、0.02重量%未満の炭素、4.0重量%～4.3重量%のニッケル、15.5重量%～16.5重量%のクロム、1.5重量%～1.8重量%のチタン及び0.1重量%～0.3重量%のアルミニウムを含む組成を有していてもよい。

【0018】

さらなる例では、ニッケル基超合金は、5.2重量%以上のニッケル、4.9重量%～5.5重量%のニオブ、0.35重量%未満のケイ素、0.02重量%未満の炭素、17.0重量%～19.0重量%のクロム、16.0重量%～20.0重量%の鉄、0.75重量%～1.15重量%のチタン及び2.8重量%～3.3重量%のモリブデンを含む組成を有していてもよい。

【0019】

別の態様では、実質的に均質に分散したラーベス相析出物を有するニッケル基超合金を含む物品であって、ラーベス相の粒間及び粒内析出物が約0.1体積%以上の濃度で存在し、析出物が1μm未満の平均直径を有する、物品が提供される。

【0020】

ある実施例では、ニッケル基超合金は、2.0重量%以上の鉄、3.0重量%～3.5重量%のニオブ、0.20重量%未満のケイ素、0.02重量%未満の炭素、4.0重量%～4.3重量%のニッケル、15.5重量%～16.5重量%のクロム、1.5重量%～1.8重量%のチタン及び0.1重量%～0.3重量%のアルミニウムを含む組成を有していてもよい。

【0021】

さらなる例では、ニッケル基超合金は、5.2重量%以上のニッケル、4.9重量%～5.5重量%のニオブ、0.35重量%未満のケイ素、0.02重量%未満の炭素、17.0重量%～19.0重量%のクロム、16.0重量%～20.0重量%の鉄、0.75重量%～1.15重量%のチタン及び2.8重量%～3.3重量%のモリブデンを含む組成を有していてもよい。

【0022】

ある実施例では、物品は、タービンディスク又は他の部品などのガスタービンエンジン用の部品を含んでいてもよい。

【0023】

以下に示す各実施形態は、本発明の特定の態様の説明を容易にするためのものであり、本発明の技術的範囲を限定するものと解釈すべきではない。また、本明細書及び特許請求の範囲で用いる近似表現は、数量を修飾し、その数量が関係する基本機能に変化をもたらさない許容範囲内で変動し得る数量を表現する際に適用される。したがって、「約」のような用語で修飾された値はその厳密な数値に限定されない。場合によっては、近似表現は、

10

20

30

40

50

その値を測定する機器の精度に対応する。様々な実施形態の構成要素について紹介する際、単数形で記載したものは、その構成要素が1以上存在することを意味する。「含む」、「備える」及び「有する」という用語は内包的なものであり、記載した構成要素以外の追加の構成要素が存在していてもよいことを意味する。

本明細書では、「してもよい」及び「し得る」という用語は、一組の状況内で発生する可能性、特定の特性、性質又は機能を有すること、並びに/或いは動作を許容してその許容された動作に関連した能力、性能又は可能性のうちの1つ以上を表す。したがって、「してもよい」及び「し得る」という用語の使用は、修飾された用語が、記載された能力、機能又は使用に関して明らかに適当、可能又は適切であることを示すが、ある状況下では、適当でも、可能でも、適切でもないことがあることを考慮に入れる必要がある。動作パラメータの例は、開示した実施形態の他のパラメータを除外するものではない。ある特定の実施形態に関して本明細書で説明、例示その他の開示を行った部品、態様、特徴、構成、配置、使用などは、本明細書で開示する他の実施形態にも同様に適用し得る。

10

#### 【0024】

本発明は、超合金のミクロ組織中に球状の微細な( $< 1 \mu m$ )離散ラーベス相粒子を導入することによって、ガスタービンエンジンのような機械部品の製造中の粗大結晶粒の発生を制限することができる、ニッケル基超合金の製造方法を提供する。微細ラーベス相粒子を得るために、許容される化学組成枠を減らしてもよい。ニオブは3重量%以上で存在し得る。ケイ素は0.2重量%未満で存在し得る。例えば、ケイ素は、0.01~0.2重量%、0.03~0.2重量%又は0.05~0.2重量%で存在し得る。他の例では、ケイ素は0.35重量%未満で存在し得る。炭素レベルも、0.02重量%未満に保持してもよい。ある例では、ニッケル基インゴットを1010 未満の温度で鍛造するが、押出、圧延又は延伸のようなインゴットを変形させる他の周知のプロセスを用いてもよい。さらに、ラーベス相析出物が形成されるように、インゴットの変形後の冷却速度を遅くしてもよい。冷却速度は、例えば10 /分未満とし得る。こうして製造されたニッケル基超合金物品は、低減された結晶粒径を有する。

20

#### 【0025】

一例として、IN706は、産業用ガスタービンを始めとする高効率ガスタービン及び他の機械での使用に望ましい性質及び入手性を有する当業者に周知のニッケル基超合金である。Schilke & Schwant (1994) 著、Alloy 706 Metallurgy and Turbine Wheel Application (Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 所収, Loria 編, The Minerals, Metals & Materials Society, 1-12頁)並びに米国特許第3,663,213号参照。IN706合金は、依然としてIN706の特性とみなされる濃度範囲内で様々な化学成分を有していてもよい。例えば、IN706は、従来、特に、約2.0重量%以上の鉄、2.8重量%~3.5重量%のニオブ、0.1重量%未満のケイ素、0.02重量%未満の炭素、4.0重量%~4.3重量%のニッケル、15.5重量%~16.5重量%のクロム及び1.5重量%~1.8重量%のチタンを含むことができる。インコネル合金600、718及び625のような関連合金も当業者に周知であり、1種以上がIN706における重量%とは異なる重量%であるものの、上述の構成元素の一部又は全てを含んでおり、以下で説明するような合金の特性及び加工処理工程を有するそれらの修正形態も本発明に属する。

30

40

#### 【0026】

今回、ある種の金属合金及び超合金において、第2相析出物は結晶粒界移動を抑制し、それに伴って結晶粒径を抑制し、例えば亀裂抵抗、高温応力その他の物理的応力への繰返し暴露に対する耐性に関して、特に長期にわたり強い遠心力に付される大型部品において、向上した品質をもつ製品を与えることが判明した。しかし、IN706合金中の第2相粒子を用いて結晶粒径を抑制しようとする従来の試みは、従来の冶金プロセスでは困難であったことがよく知られている。従来、IN706その他幾つかの関連合金におけるラーベ

50

ス相の形成は、フレッケル偏析とも呼ばれ、ラーベス相析出物は欠陥とみなされ、得られるIN706合金のような合金に不利な特性をもたらすと考えられており、落胆させるものであった。従来、かかるラーベス相析出物は、粗大( $>1\mu\text{m}$ )で、直線的な辺をもつ立方体形状を有する。それらは、不均一に分布して主に結晶粒界に局在する傾向もある。このような結晶粒界に沿って不均一に分布した従来の粗大( $>1\mu\text{m}$ )なブロック状、球状、立方体状又は非湾曲ラーベス相粒子は不利であり、材料の脆化をもたらして、延性を低下させ亀裂感受性を高める。Thambo (1994) 著、Melt Related Defects In Alloy 706 And Their Effects on Mechanical Properties (Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives 所収, Loria 編, The Minerals, Metals & Materials Society, 137 - 152 頁) 参照。ラーベス相析出物は、合金の強度にはさほど寄与せず、実際、硬化性ガンマダブルプライム析出物を形成する元素と競合する。そのため、従来の文献は、ラーベス相形成は回避すべきであるという結論を支持している。

10

20

30

40

50

#### 【0027】

本明細書では、合金のミクロ組織中のラーベス相析出物を含む析出物によって達成される結晶粒径が望ましく低減された物品の製造をもたらすIN706のようなタイプの合金及びそれらの熱機械加工法、並びにかかる方法で製造される部品について開示する。本発明では、好適なラーベス相析出物は、均質に分布することがある、粒間及び粒内に分布することがあり、それらの形状は、湾曲した縁をもつ球状に近いことがあり、従来の析出物よりも粒径が微細( $<1\mu\text{m}$ )であることがある。本発明のある実施例では、ラーベス相粒子は、 $1\mu\text{m}$ 未満の平均直径を有し得る。例えば、ラーベス相粒子は、 $650\text{nm} \pm 200\text{nm}$ 標準誤差(SEM)又は $650\text{nm} \pm 500\text{nm}$ SEMの平均直径を有し得る。本発明にしたがって形成されたラーベス相析出物の有益な効果は、その形成は不利であるという従来の教示内容並びにIN706のようなある種の超合金において結晶粒界移動及び結晶粒径を抑制するのが困難であることが周知であったことを考慮すると、正に驚くべきことである。

#### 【0028】

IN706合金又は他の合金に存在し得る様々な構成元素の濃度が所与の範囲にあるとき、IN706合金及び該合金からできた物品の化学組成には、所与の供給元又はロットに応じて、概してある程度のバラツキがある。このことに対応して、様々な合金の抵抗性(レジリエンス)に差があること、例えば亀裂抵抗又は低サイクル疲労の差などがあることもある。図1に、IN706合金の様々なサンプルから製造された物品の低サイクル疲労を対比して示す。Y軸は、物品に亀裂が生じるまでに加えた応力のサイクル数を示す。亀裂までのサイクル数が少ないほど、物品のライフサイクルが短いことを示す。様々なサンプルの間に、亀裂形成まで約3000乃至16000サイクルのバラツキがあることが分かる。

#### 【0029】

続いて図1を参照すると、X軸は、各サンプルにおけるNbの重量濃度を示す。明らかな通り、サンプル間で、約2.91%~約3.03%のNb重量%組成範囲がある。(円形のプロット及び正方形のプロットは、異なる供給元から入手したサンプルを表す。) 明らかな通り、Nb重量%組成が高いと、高い亀裂抵抗に概ね対応する。別の実験(データは示さず)では、IN706合金中のNb濃度が高いと、肉厚サンプルでの亀裂抵抗(すなわち、低サイクル疲労)の増加にも概ね対応する。亀裂抵抗及び向上した低サイクル疲労は、一段と高い温度並びに長期の高い遠心力のような他の物理的応力にさらに長期間及び繰返し付されても耐えることができ、それに応じて耐用年数の増加した部品をもたらすことができるようになり、さらに効率的なエンジン及びそれらの部品を手頃にかつ向上したサービスプロファイルで構築することができるようになるので、概して望ましい。高濃度のNbで達成されるこのような望ましい効果に加えて、高重量%のSiもこのような効果を表した。ある非限定的な例では、約0.05%~0.1重量%のSiは、低サイクル

疲労の向上を示した。

【0030】

ニオブは、IN706において、炭素及びニッケルと自然に結びついて炭化物及びガンマダブルプライム相を形成する。ただし、Nbの量がこれら2つの相に溶解できる量を超えると、ガンマトリックス（母材相）は、Nbで過飽和となり、ラーベス相の形成に有利である。Nbは、結晶粒界で偏析する傾向もあり、回復速度を減少させる。その結果、向上した低サイクル疲労を導くために本明細書で開示したような高いNb濃度では、熱間加工時に蓄積される高いエネルギーによって、微細な球状ラーベス相の形成が加速される。本明細書で開示するように、特定の条件下では、高いNb濃度は、微細な球状ラーベス相の析出を促進して微細な結晶粒径の形成を促進することがある。同様に、Siも微細な球状ラーベス相の析出を促進する。これは、ガンマ相中でのNbの溶解性を低下させ、微細な球状ラーベス相の析出の標準自由エネルギーを低下させる。これらの理由により、微細な結晶粒径の促進は、本発明にしたがって、IN706及びその関連合金の典型的な範囲で、高レベルのNb及びSiに起因し得る。炭素濃度も低く保ってもよく、微細な球状ラーベス相の析出及び微細な結晶粒径を促進し得る。

10

20

【0031】

本明細書で開示するように、IN706において結晶粒径微細化が周知の通り達成困難であったこと並びにラーベス相の析出は不利であると広く信じられていたことに鑑みると予想外なことであるが、再結晶化前及び／又は熱間加工時の結晶粒界移動前の微細な球状ラーベス相の析出によって、結晶粒径の微細化を達成することができる。IN706中のラーベス相は、典型的には1010 未満の温度に長時間暴露した後に析出し得る六方晶（Fe, Ni, Si）<sub>2</sub>（Nb, Ti）相である。例えば、鍛造中にインゴットを700 ~ 1010 の温度に暴露してもよい。800 ~ 1000 又は850 ~ 950 の温度を用いてもよい。ある例では、871 ~ 927 の温度を用いてもよい。ラーベス相は溶体化温度（例えば約950 ~ 1000）で安定に保たれるので、ラーベス相は、変形後の結晶粒界の移動の低減によって再結晶化（動的及び静的）結晶粒径を低減するのに用いることができる。

【0032】

本明細書で開示するように、微細な球状ラーベス相は、本明細書に開示した元素構成で、熱間加工時に析出させると、マトリックス全体に均一に分散して生成し、金属組織学的には0.5 ~ 1 μmの粒径の略球形粒子として出現する。次いで、微細な球状ラーベス相の均質分散相が存在する状態で合金が再結晶化すると、新たに形成される結晶粒界は、ラーベス相を取り込んで、結晶粒成長を効果的に阻害する。その結果、従来の処理によって達成できたものよりも格段に微細で一段と均一な結晶粒径が得られる。

30

【0033】

本発明では、前述の鍛造条件及び合金化学組成の下で、ラーベス相析出は、熱機械加工後の冷却速度を下げることによって得られる。本明細書で開示するように、鍛造中及び鍛造後に或いは単に鍛造後にインゴットの表面を断熱材料（パラアラミド繊維ブランケットその他の熱保護カバーなど）に接触させる又はインゴットを断熱材料でカバーすること、鍛造後にインゴットを顆粒状固形断熱材料中に沈めること、鍛造後にインゴットを加熱素子のような加熱物質と接触させること、或いはインゴットを、炉その他の加熱環境のような加熱環境中に、温度制御下又は昇温下で所望の期間にわたって保持することなどによって、冷却を遅らせると、ラーベス相の形成を好適に促進する。熱機械加工（例えば、鍛造、押出、圧延、延伸又は超合金の熱間加工に用いられる温度条件下での他の変形手段）の後に、物品を700 ~ 1000 の温度に暴露すること、或いは熱間加工後に上記温度範囲内の温度に暴露されたまま残る期間が幾分延びるように物品の冷却を遅らせることによって、ラーベス相の形成が好適に促進される。例えば、上記のような温度に維持すること又は冷却速度を遅くすることによって、物品を上述の温度範囲内の温度に1時間以上、2時間以上、3時間以上、4時間以上、5時間以上、6時間以上、7時間以上、8時間以上、9時間以上又は10時間以上にわたって暴露し、それにより、本発明に係る微細な球状

40

50

ラーベス相の析出を好適に促進してもよい。

#### 【0034】

熱間加工後の遅延冷却期間又は熱間加工後の長期昇温暴露期間中、冷却速度は6 / 分未満まで下げてよい。例えば、冷却速度を毎分1 未満、2 未満、3 未満、4 未満、5 未満又は6 未満まで遅くし得る。冷却速度を遅くすることは、本明細書に開示した微細な球状ラーベス相の形成を促進する方法の一例である。毎分7 未満、8 未満、9 未満及び10 未満のように、上記よりも速いが依然として低減された冷却速度を用いてもよい。本明細書で開示する非限定的な例にしたがって、昇温（周囲温度又は室温よりも高く、上述の温度範囲内にあるものを意味する）を維持すること及び／又は冷却速度を遅くして昇温を維持することは、本明細書に記載した実施形態の様々な変形例を表す。

10

#### 【0035】

図2に、本発明に係る方法の一例を示す。方法200の非限定的な例が示してある。方法200は、鍛造、押出、圧延及び延伸を始めとする熱機械加工法のような、中間物品を形成するためのインゴットの変形工程210を含む。物品は、3～3.5重量%のNbレベル及び0.05～0.1重量%のSiを有するIN706を始めとするニッケル含有超合金とし得る。一例では、変形工程210は、約1010 未満の温度へのインゴットの暴露を含む鍛造、又は約1010 超の温度へのインゴットの暴露を含む押出を含んでもよい。変形工程210の後、方法200は、例えば中間物品の冷却工程220を含んでもよい。冷却工程220は、物品の変形工程210の際の温度よりも低い温度に物品を暴露する方法全般を意味する。例えば、冷却工程220は、変形工程210が行われる温度よりも低い温度の周囲環境へと物品から熱が失われることに起因するものでもよい。冷却工程220は、中間物品を温度範囲に暴露する工程230を含んでもよいし、或いは冷却工程220の後に暴露工程230を行ってもよい。かかる暴露工程230時の温度範囲は、一般に、ラーベス相の形成240を促進するための上述の温度範囲内であってもよい。ある例では、温度範囲への暴露工程230は、最初の物品の冷却工程20なしで行ってもよい。例えば、物品をまず、変形工程210時に物品が暴露された温度に短時間維持してもよい。或いは、冷却工程220は、交互期間中断続的に、或いは物品を冷却せずにある範囲内の所定の温度に維持する期間と交互に行ってもよい。冷却工程220は上述の冷却速度の範囲のような遅延速度で行ってもよく、所定温度への暴露工程230は、上述の温度範囲内及び時間内で行ってもよい。

20

30

#### 【0036】

図3に、本発明に係る方法でIN706合金を用いて製造した物品の一例を示す。図3はSEM画像であり、鍛造及び熱処理後のIN706のミクロ組織中に微細な球状ラーベス相がランダムに分散しているのが分かる。TEM画像（挿入図）は、ラーベス相析出物300の粒径が約0.5～1 μmであることを示している。図4に、析出物300の回折パターンが示してあり、ラーベス相に関連することが知られている回折パターンが認められ、六方晶結晶構造（c/a比＝1.58）であることが分かる。

#### 【0037】

図5A及び図5Bは、本発明にしたがうNbレベルのIN706物品中の結晶粒径（図5A、>3重量%のNb）と、低いNbレベルのIN706物品中の結晶粒径（図5B、<3重量%のNb）との差を示す。本例における高いNbレベル及びラーベス相析出は、ラーベス相析出物が観察されなかった低いNbレベルのもの（平均結晶粒直径125 μm）よりも小さい結晶粒径（平均直径53 μm）をもたらす。すなわち、本例では、本発明によるラーベス相析出は、結晶粒径の55%超の減少を伴っていた。

40

#### 【0038】

図6Aと図6Bの対比から、本発明にしたがって変形／熱機械加工後の冷却速度を下げたときの結晶粒径に及ぼす効果が明らかになる。両図は、高Nbレベル及び中乃至低SiレベルのIN706合金（3.2重量%のNb、0.08重量%のSi及び0.005重量%のC）を示す。図6Aは、熱機械加工後に物品を6 / 分の速度で冷却したものである。溶体化処理（982 / 1時間）後に、得られた平均結晶粒径は直径78 μmであった

50



。図 6 B に示すように冷却速度を 6 / 分よりも遅くすると、溶体化の際の結晶粒成長が抑制され、43  $\mu\text{m}$  の平均結晶粒径が得られた。微細な球状ラーベス相は、熱機械処理時に析出させると、マトリックス全体に均一に分散して生成し、金属組織学的には 0.5 ~ 1  $\mu\text{m}$  の粒径の略球形粒子として出現することがある。微細な球状ラーベス相の析出物は、物品全体に均質又は実質的に均質に形成することもある。例えば、物品のある部分で他の部分よりもラーベス相が少なかったり粒径が大きかったりすることなく、微細な球状ラーベス相の析出物は、試験した物品のあらゆる部分で約 0.05 体積% 以上を構成し、その物理構造全体における部品の性質の均質性を高める。他の例では、微細な球状ラーベス相の析出物は、試験した物品のあらゆる部分で約 0.075 体積% 以上、又は試験した物品のあらゆる部分で約 0.1 体積% 以上を構成してもよい。

10

#### 【0039】

本明細書には、前述の方法で製造される物品についても開示する。実質的に均質に分散したラーベス相の粒間及び粒内析出物を含むニッケル基超合金であって、ラーベス相の粒間及び粒内析出物が約 0.1 体積% 以上の濃度で存在し、析出物が 1  $\mu\text{m}$  未満の平均直径（非限定的な例として、650 nm  $\pm$  200 nm SEM の平均直径又は 650 nm  $\pm$  500 nm SEM の平均直径が挙げられる）を有するニッケル基超合金を形成することができる。ニッケル基超合金は、2.0 重量% 以上の鉄、3 重量% ~ 3.5 重量% のニオブ、0.2 重量% 未満のケイ素（非限定的な例として、0.01 重量% 以上、0.03 重量% 以上又は 0.05 重量% 以上、かつ 0.1 重量% 以下又は 0.2 重量% 以下のケイ素が挙げられる）、0.02 重量% 未満の炭素、4.0 重量% ~ 4.3 重量% のニッケル、15.5 重量% ~ 16.5 重量% のクロム、1.5 重量% ~ 1.8 重量% のチタンを含む組成を有し得る。

20

#### 【0040】

物品は、例えば、5.3 重量% 以上のニッケル、4.9 重量% ~ 5.2 重量% のニオブ、0.01 重量% ~ 0.1 重量% のケイ素、0.2 重量% 未満の炭素を含む組成を有するニッケル基超合金であってもよい。ある例では、物品はガスタービンエンジン用の部品である。さらなる例では、物品はタービンブレードとし得る。

#### 【0041】

以上の説明は例示のためのものであり、限定的なものではない。当業者であれば、以下の特許請求の範囲に記載された発明の技術的思想及び技術的範囲並びにその均等の範囲から逸脱せずに、様々な修正及び変形をなすことができる。例えば、上述の実施形態（及び/又はその態様）を互いに組合せて用いてもよい。さらに、特定の状況又は材料に適応させるために、様々な実施形態の教示内容について、それらの範囲から逸脱せずに、数多くの修正を行うことができる。本明細書に記載した材料の寸法及び種類は様々な実施形態のパラメーターを規定するものであるが、例示にすぎず、限定的なものではない。本明細書の記載に接した当業者には、その他数多くの実施形態が自明であろう。様々な実施形態の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載並びにそれらの均等の範囲に基づいて決定されるべきである。特許請求の範囲において、「第 1」、「第 2」及び「第 3」という用語は、区別のためのものであり、その語に続くものに数的要件を課すものではない。結合、接続、接合、シールなどの用語と共に用いられる「作動可能に」という用語は、別々の部品を直接又は間接的に結合することによって得られる接続と、複数の部品を一体に形成すること（つまりワンピース、一体、モノリシック）によって得られる接続との両方を意味する。以上の説明に記載されたすべての目的及び利点が、すべての実施形態で達成されるわけではない。例えば、本明細書に教示又は示唆された他の目的又は利点を必ずしも達成せずに、本明細書に教示された一つの利点又は一群の利点が達成されるように本明細書に記載されたシステム及び技術を具体化及び実施することができることは当業者には明らかであろう。

30

40

#### 【0042】

以上、限られた数の実施形態に関して本発明を説明してきたが、本発明がこれらの開示した実施形態に限られるものではないことは明らかであろう。本明細書には記載されてい

50

いが、本発明の技術的思想及び技術的範囲に則した数々の変更、修正、置換又は均等な構成を導入することができる。さらに、様々な実施形態を例示してきたが、本発明の態様は、記載した実施形態の一部しか含んでいないこともある。従って、本発明の技術的範囲は、本明細書の記載ではなく、専ら特許請求の範囲に基づいて規定される。

**【 0 0 4 3 】**

本明細書では、本発明を最良の形態を含めて開示するとともに、装置又はシステムの製造・使用及び方法の実施を始め、本発明を当業者が実施できるようにするため、例を用いて説明してきた。本発明の特許性を有する範囲は、特許請求の範囲によって規定され、当業者に自明な他の例も包含する。かかる他の例は、特許請求の範囲の文言上の差のない構成要素を有しているか、或いは特許請求の範囲の文言と実質的な差のない均等な構成要素を有していれば、特許請求の範囲に記載された技術的範囲に属する。

10

**【 符号の説明 】**

**【 0 0 4 4 】**

- 2 0 0 方法
- 2 1 0 インゴットの変形
- 2 2 0 中間物品の冷却
- 2 3 0 中間物品の暴露
- 2 4 0 ラーベス相の形成
- 3 0 0 ラーベス相析出物

20

30

40

50