

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-199680

(P2013-199680A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 19/05 (2006.01)	C 2 2 C 19/05 C	3 G 2 0 2
F 0 2 C 7/00 (2006.01)	F 0 2 C 7/00 C	
F 0 2 C 7/22 (2006.01)	F 0 2 C 7/22 Z	
F 0 1 D 5/28 (2006.01)	F 0 1 D 5/28	
F 0 1 D 9/02 (2006.01)	F 0 1 D 9/02 1 O 1	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-68580 (P2012-68580)
(22) 出願日 平成24年3月26日 (2012. 3. 26)

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(74) 代理人 100100310
弁理士 井上 学
(74) 代理人 100098660
弁理士 戸田 裕二
(74) 代理人 100091720
弁理士 岩崎 重美
(72) 発明者 吉成 明
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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル基合金、鋳造品、ガスタービン翼及びガスタービン

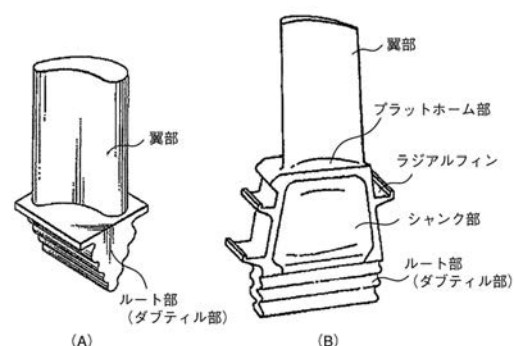
(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、耐食性、耐酸化性に優れ、かつ強度の高いNi基の普通鋳造合金、耐久性に優れたガスタービンを提供することにある。

【解決手段】Cr:13.1~15.0質量%、Co:1.0~6.8質量%、Al:3.4~4.6質量%、Ti:2.8~3.9質量%、Ta:1.5~3.0質量%、W:4.55~8.0質量%、Mo:0.5~2.5質量%、Nb:0.4質量%以下、C:0.01~0.20質量%、B:0.005~0.03質量%、残部Ni及びその他不可避免不純物からなるニッケル基合金である。また、上記合金を用いたガスタービン用高温部材にある。

【選択図】 図4

図 4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Cr : 12.1 ~ 15.0 質量%、Co : 1.0 ~ 6.8 質量%、Al : 3.4 ~ 4.6 質量%、Ti : 2.8 ~ 3.9 質量%、Ta : 1.5 ~ 3.0 質量%、W : 4.55 ~ 8.0 質量%、Mo : 0.5 ~ 2.5 質量%、Nb : 0.4 質量%以下、C : 0.01 ~ 0.20 質量%、B : 0.005 ~ 0.03 質量%及び不可避不純物を含み、残部がNiであることを特徴とするニッケル基合金。

【請求項 2】

請求項 1 において、Cr : 13.1 ~ 15.0 質量%、Ti : 3.05 ~ 3.9 質量%であることを特徴とするニッケル基合金。

10

【請求項 3】

請求項 1 において、Cr : 13.1 ~ 15.0 質量%、Ti : 3.05 ~ 3.9 質量%、Ta : 1.5 ~ 2.9 質量%、Mo : 1.5 ~ 2.0 質量%であることを特徴とするニッケル基合金。

【請求項 4】

請求項 1 において、Cr : 13.1 ~ 14.5 質量%、Co : 5.0 ~ 6.8 質量%、Al : 3.6 ~ 4.4 質量%、Ti : 3.05 ~ 3.6 質量%、Ta : 1.5 ~ 2.9 質量%、W : 4.55 ~ 7.0 質量%、Nb : 0.1 質量%未満、C : 0.05 ~ 0.12 質量%、B : 0.01 ~ 0.02 質量%であることを特徴とするニッケル基合金。

【請求項 5】

20

請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、さらに、Hf : 0 ~ 0.1 質量%以下、Re : 0 ~ 0.1 質量%以下、Zr : 0 ~ 0.03 質量%以下、O : 0 ~ 0.005 質量%以下、N : 0 ~ 0.005 質量%以下を含むことを特徴とするニッケル基合金。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のニッケル基合金から構成されることを特徴とする鋳造品。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載されたニッケル基合金から構成されることを特徴とするガスタービン翼。

【請求項 8】

30

請求項 7 記載のガスタービン翼を備えたことを特徴とするガスタービン。

【請求項 9】

請求項 8 において、前記ガスタービンの燃料が、腐食成分を含む軽油、重油もしくはオフガスであることを特徴とするガスタービン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温における強度、耐食性及び耐酸化特性に優れたニッケル基合金、このニッケル基合金を用いた鋳造品及びガスタービン用ブレードに関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、ジェットエンジンやガスタービンなどの動力機関においては、その高性能化および高効率化などのために、タービン入口温度の高温化が必要不可欠である。このような高温化に耐えうるタービンブレード材料では、高温での遠心力に耐えうる優れたクリープ破断強度、韌性、および高温燃焼ガス雰囲気に対する優れた耐酸化性、及び耐食性が要求される。この要求特性を満たすため、現在ではニッケル基合金が使用されている。Ni 基合金には、等軸晶からなる普通鋳造合金、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。

【0003】

不純物の多い燃料を使用するランド用ガスタービン（地面に固定されて発電用に使用さ

50

れるガスタービン)には、耐食性及びコストを考慮して、高Crの普通鑄造ニッケル基合金が用いられている。耐食性を重視した合金として例えば、特開昭51-34819号公報(特許文献1)や、特開2004-197131号公報(特許文献2)米国特許第3459545号(特許文献3)、特開2010-084166号公報(特許文献4)に示される普通鑄造合金がある。また、ラウンド用ガスタービンを対象とした普通鑄造合金でも、特公昭46-27144号公報(特許文献5)や、特開平6-57359号公報(特許文献6)に示される合金のように、耐食性を犠牲にして強度を高めた合金もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献1】特開昭51-34819号公報

【特許文献2】特開2004-197131号公報

【特許文献3】米国特許第3459545号

【特許文献4】特開2010-084166号公報

【特許文献5】特公昭46-27144号公報

【特許文献6】特開平6-57359号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ガスタービン用の普通鑄造合金では、一方向凝固合金及び単結晶合金に比べると強度が低いため、更なる強度特性の改善が求められている。また、ガスタービン用の翼では、ジェットエンジンの動静翼に比べて形状が大きいことから、鑄造での凝固速度が遅くなり、結晶粒の粗大化、炭化物の粗大化が起りやすくなる等の問題があった。

20

【0006】

また、一方向凝固合金や単結晶合金では、主にジェットエンジンの動静翼に使用されている。このようなジェットエンジン用の動静翼では、強度を重視してCr含有量を少なくし、固溶強化度の高いWやTaを多量に添加して、クリープ破断強度を高めている。その結果、クリープ破断強度は高いものの、高温での耐食性が十分でないため、不純物の多い燃料を使用するラウンド用ガスタービンに対しては不適である。

【0007】

30

一方、ガスタービン用の動翼においても強度向上の面から、一方向凝固鑄造して使用する必要があり、普通鑄造合金を一方向凝固鑄造して使用している。そのため、凝固速度が更に遅くなり、粗大な炭化物が生じることで、加工性や亀裂の原因になっていた。

【0008】

そこで、本発明の目的は、鑄造組織安定性、耐食性、耐酸化性に優れ、かつ強度の高いNi基の合金で、普通鑄造及び一方向凝固鑄造に適する合金を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

ニッケル基合金は、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よりなるニッケル基合金であって、Cr:12.1~15.0質量%、Co:1.0~6.8質量%、Al:3.4~4.6質量%、Ti:2.8~3.9質量%、Ta:1.5~3.0質量%、W:4.55~8.0質量%、Mo:0.5~2.5質量%、Nb:0.4質量%以下、C:0.01~0.20質量%、B:0.005~0.03質量%の合金組成であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0010】

上記構成によれば、鑄造時の炭化物の粗大化が抑制され、高温での耐食性、耐酸化性、及びクリープ破断強度が高く、バランスの取れたNi基合金を提供できる。また、Ni基合金をガスタービンの翼に適用することで、不純物の多い燃料を用いるガスタービンなどであって、耐久性の高い製品が提供できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】合金試験片に対する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。

【発明を実施するための形態】

【0012】

上記課題を解決する本願発明の特徴は、Cr、Tiの量を高くすることで高温耐食性を向上させていることである。更に、Tiを高くすると耐酸化性が著しく低下することから、耐酸化性の向上に効果の大きいAl量を、異相が析出しない限界まで高め、更には耐酸化性を低下させるMo量を少なくすることで、耐酸化性の向上を図っている。一方、Mo量を少なくすると高温でのクリープ強度が低下することから、Co量を少なくし、その分W、Taを添加し高めることで、高温でのクリープ強度を維持している。また、粗大な炭化物が生成しないようにするため、Nb量を少なくしている。

10

【0013】

具体的には、Cr：12.1～15.0質量%、Co：1.0～6.8質量%、Al：3.4～4.6質量%、Ti：2.8～3.9質量%、Ta：1.5～3.0質量%、W：4.55～8.0質量%、Mo：0.5～2.5質量%、Nb：0.4質量%以下、C：0.01～0.20質量%、B：0.005～0.03質量%を含み、残部がNi及びその他不可避不純物からなるニッケル基合金である。

20

【0014】

上記のように成分を調整することにより、鑄造組織安定性に優れ、強度が高く、耐食、耐酸化性に優れる合金を提供でき、ガスタービン翼などの高温下で使用する部材の材料として好適である。

【0015】

また、本発明に係わる強度および耐食・耐酸化特性に優れたニッケル基合金は、Cr：13.1～15.0質量%、Co：1.0～6.8質量%、Al：3.4～4.6質量%、Ti：3.05～3.9質量%、Ta：1.5～3.0質量%、W：4.55～8.0質量%、Mo：0.5～2.5質量%、Nb：0.4質量%以下、C：0.01～0.20質量%、B：0.005～0.03質量%残部Ni及びその他不可避不純物からなるものである。

30

【0016】

また、好ましい本発明に係わる強度および耐食・耐酸化特性に優れたニッケル基合金は、Cr：13.1～15.0質量%、Co：1.0～6.8質量%、Al：3.4～4.6質量%、Ti：3.05～3.9質量%、Ta：1.5～2.9質量%、W：4.55～8.0質量%、Mo：1.5～2.0質量%、Nb：0.4質量%以下、C：0.01～0.20質量%、B：0.005～0.03質量%、残部Ni及びその他不可避不純物からなるものである。

【0017】

また、更に好ましい本発明に係わる強度および耐食・耐酸化特性に優れたニッケル基合金は、Cr：13.1～14.5質量%、Co：5.0～6.8質量%、Al：3.6～4.4質量%、Ti：3.05～3.6質量%、Ta：1.5～2.9質量%、W：4.55～7.0質量%、Mo：0.5～2.5質量%、Nb：0.1質量%未満、C：0.05～0.12質量%、B：0.01～0.02質量%、残部Ni及びその他不可避不純物からなるものである。

40

【0018】

このような範囲とすることにより、鑄造組織に優れ、材料の引張り強度、クリープ強度、耐食・耐酸化性等での安定した特性が得られ、製品のバラツキが少なくなる。その結果、製品の信頼性が向上する。また、バラツキ範囲を小さく見積もることができるため、例えば許容応力を高くした設計が出来、製品の性能が向上する。

50

【0019】

上記の合金組成には、Hf、Re、Zr、を添加してもよい。その場合の添加量は、Hf：0～2.0質量%以下、Re：0～0.5質量%以下、Zr：0～0.05質量%以下である。更に不純物として、O、Nが不可避量以上に増加しても良く、その場合の増加量は、O：0～0.005質量%以下、N：0～0.005質量%以下である。添加物を加えた場合には、Ni及び不可避不純物の組成により合金の成分量を調整する。

【0020】

上記のNi基合金を鋳造品、特に動翼、静翼、シュラウド等、ガスタービン用高温部品に適用することができる。ガスタービン動翼または静翼は、特に高温における強度、耐食性、耐酸化性に優れている。従って、耐久性に優れたガスタービンを提供でき、特に不純物を含む燃料を使用するランド用ガスタービンに好適である。

10

【0021】

以下、図面を参照して説明する。

【0022】

図4(A)に航空機用ガスタービンの動翼形状、図4(B)にランド用発電ガスタービンの動翼形状の一例を示す。ランド用翼と航空機用翼とは、形状、大きさが異なる。ランド用は、翼部とシャंक部とルート部（ダブティル部）から成り、大きさは、10～100cm、重量で1～10kg程度である。一方、航空機用は、翼部とルート部（ダブティル部）よりなり、大きさは、3～20cm、重量で0.1～1kg程度と、ランド用に対し、小型、軽量で、細長い形状を有する。ガスタービンの動静翼材には、種々の特性が要求され、使用環境によっても重要性は異なっている。特に、基本的な材料特性として、室温引張り強度、高温引張り強度、クリープ強度、耐食性、耐酸化特性がある。これらの特性に著しく劣る特性のないバランスの取れた特性の鋳造用合金組成の開発は重要視されている。本願発明者らは、普通鋳造合金であって、クリープ強度を維持しながら、耐食性及び耐酸化性を同時に改善しうる合金を検討した結果、上記本発明に至ったものである。

20

【0023】

従来、強度向上の手段として、一方向凝固合金や単結晶合金とする手法がある。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。Cr含有量を少なくし、高温での耐食性を犠牲にして、固溶強化度の高いWやTaを多量に添加して、クリープ破断強度を高めるものである。そのため、高温での耐食・耐酸化特性が十分でなく、不純物の多い燃料を使用するランド用ガスタービンに対しては不適な材料となっている。

30

【0024】

更に一方向凝固合金や単結晶合金を用いた翼は、鋳造プロセスが複雑であるため、翼を鋳造した時の鋳造歩留まりが悪くなる。特にランド用ガスタービンの翼では形状が大きく形も複雑であることから、鋳造歩留まりが非常に低く、そのため非常に高価な製品になってしまうという欠点をもっている。

【0025】

ランド用ガスタービンは、軽量であることはそれほど重要ではないが、コストと信頼性が要求される。ジェットエンジンは、短期で点検、オーバーホールが実施されるのに対し、発電用ガスタービンでは、最低でも2、3年は連続使用される。

40

【0026】

従って、従来の普通鋳造のニッケル基合金では、耐食性を重視しているため高温での強度が十分でなく、また強度を重視した合金では耐食・耐酸化特性が十分でないという、相反する特性を持っていた。本発明は、上述した従来の実情に鑑みてなされたものであり、ニッケル基の普通鋳造合金の高温でのクリープ破断強度、及び耐酸化性を犠牲にすることなく、高温における耐食性を向上させている。

【0027】

本発明の合金組成は上述の通りであるが、以下、ニッケル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。

50

【0028】

Cr: 12.1 ~ 15.0 質量%

Crは合金の高温における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含有量をより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%以上からである。しかし本発明の合金では、Ti、W、Ta等が多く添加されているため、Cr量が多くなりすぎると、脆化相であるTCP相が析出して高温強度や高温耐食性を著しく害するようになるため、他の合金元素とのバランスをとって、その上限を15.0質量%とする必要がある。この組成範囲に於いて、強度と耐食性のバランスを考慮した場合、好ましくは13.1 ~ 14.5質量%の範囲である。

10

【0029】

Co: 1.0 ~ 6.8 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ほか、 γ 相を固溶強化すると共に高温耐食性を向上させる効果を有する。そのような効果が現れるのは、Coの含有量が1.0質量%以上である。一方、本発明の合金では、Ti、W、Ta等が添加されているため、Coの含有量が6.8質量%を越えると、他の合金元素とのバランスがくずれ、 γ' 相の析出を抑制し高温強度を低下させてしまうため、6.8質量%以下にする必要がある。本発明の組成範囲に於いて、溶体化熱処理の容易性と強度とのバランスを考慮した場合、好ましくは5.0 ~ 6.5質量%の範囲である。

20

【0030】

W: 4.55 ~ 8.0 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のに有効な元素である。そして、このような効果を十分に得るためには4.55質量%以上の含有量が必要である。しかし、Wは比重が大きく、合金の質量を増大するばかりでなく、合金の高温における耐食性を低下させる。また、本発明合金のようにTiとCr量の多い合金では、8.0質量%を越えると針状の α -Wが析出し、クリープ強度、高温耐食性および靱性を低下させるため、その上限を8.0質量%にする必要がある。

【0031】

30

本発明の組成範囲に於いて、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 ~ 7.0質量%の範囲である。

【0032】

Ta: 1.5 ~ 3.0 質量%

Taは γ' 相に[Ni₃(Al、Ta)]の形で固溶し、固溶強化する。これによりクリープ強度が向上する。この効果を十分に得るためには、1.0質量%以上の含有量が必要であり、3.0質量%以上になると過飽和になって針状の δ 相[Ni、Ta]が析出し、クリープ強度を低下させる。したがって、その上限を3.0質量%とする必要がある。この組成範囲に於いて、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、2.0 ~ 2.9質量%の範囲である。

40

【0033】

なお、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、一方、Taは析出相である γ' 相に固溶し、固溶強化によりクリープ強度を高める。従って、それぞれ単独の添加より、2つの元素を同時に添加するほうが相乗効果として、クリープ強度を高める効果が大きくなる。従って、TaとWについては、(Ta+W)の総量での組成範囲を規定するのが有効である。この相乗効果を十分に得るためには、(Ta+W)が、6.0質量%以上の含有量が必要である。しかし、(Ta+W)の添加量が10.0質量%以上になると過飽和になって、針状の α -Wが析出し、クリープ強度を低下させる。したがって、その上限を10.0質量%とする必要がある。この組成範囲に於いて、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

50

くは、7.0～9.0質量%の範囲より好ましくは、7.5～8.5質量%の範囲である。

【0034】

Mo：0.5～2.5質量%

MoはWと同様の効果を有するため、必要に応じてWの一部と代替えすることが可能である。また、 γ' 相の固溶温度をあげるため、Wほどでは無いが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0.5質量%以上の含有量が必要である。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。一方、Moは合金の耐酸化特性および耐食性を低下させるため、添加するとしてもその上限を2.5質量%とする必要がある。この組成範囲に於いて、高温における強度、耐食性及び高温での耐酸化特性のバランスを考慮した場合、好ましくは1.5～2.5質量%の範囲であり、より好ましくは1.58～2.0質量%の範囲である。

10

【0035】

Ti：2.8～3.9質量%

TiはTaと同様に γ' 相に $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ta}, \text{Ti})]$ の形で固溶強化するが、Taほどの効果はない。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。特に溶融塩腐食に対する耐食性に効果が現れるためには、2.8質量%以上の含有量が必要である。しかし、3.9質量%を越えて添加すると、耐酸化特性が著しく劣化し、更に脆化相の η 相が析出してくるため、その上限を3.9質量%とする必要がある。本発明合金のようにCrを13.1～16.0質量%含む合金に於いて、高温における強度と耐食性、耐酸化特性のバランスを考慮した場合、好ましくは3.05～3.9質量%の範囲であり、より好ましくは3.05～3.6質量%の範囲である。

20

【0036】

Al：3.4～4.6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、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、3.4質量%以上の含有量が必要である。本発明合金ではCr、Ti、及びTaの含有量が高いことから、4.6質量%を越えると、 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共に、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、3.4～4.6質量%の範囲とすることが必要である。この組成範囲に於いて、高温における強度と耐酸化特性、耐食性のバランスを考慮した場合、好ましくは3.6～4.4質量%の範囲である。

30

【0037】

Nb：0～0.4質量%

NbはTiと同様に γ' 相に $[\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Nb}, \text{Ti})]$ の形で固溶強化し、固溶強化はTiより効果が大きい。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。しかし、凝固速度が遅くなる発電用ガスタービンの動静翼では、Cと結合したNb炭化物が粗大化し、铸造性や加工性等の特性を悪くする。铸造性や加工性等を改善するには、粗大なNb炭化物の析出を押さえる事が必要であることから、本発明の合金では上限を0.4質量%とする必要がある。本発明合金に於いて、一方向凝固铸造で使用する場合には、0.01質量%未満とすることが望ましく、実質的には添加しないことである。

40

【0038】

従って、上記の各成分（Cr：12.1～15.0質量%、Co：1.0～6.8質量%、Al：3.4～4.6質量%、Ti：2.8～3.9質量%、Ta：1.5～3.0質量%、W：4.55～8.0質量%、Mo：0.2～2.5質量%、Nb：0.4質量%以下、C：0.05～0.20質量%、B：0.005～0.03質量%）と、不可避不純物および残部のNiよりなるNi基合金は、铸造組織、高温強度、耐酸化特性、耐食性に優れる。このNi基合金は、高温での耐食性、耐酸化性、及びクリープ破断強度においてバランスがとれた特性を有する。従って、不純物量の多い燃料を用いるガスタービンなどの動力機関において、それらの使用環境に十分対応しうるものであり、耐食性及び耐酸化性に優れた効果

50

がもたらされる。また、不純物の多い燃料を使用するランド用ガスタービンで、燃焼ガス温度の高温化による熱効率向上を達成できる。

【0039】

さらに、上記組成範囲の成分を含むNi基合金であって、Hf、Re、C、B、Zr、Oを適宜含有するものとすることも可能である。好ましい範囲は、上述の成分の他、各種の追加成分をHf：0～2.0質量%以下、Re：0～0.5質量%以下、Zr：0～0.05質量%以下、O：0～0.005質量%以下、N：0～0.005質量%以下の制限内において含み、残部をNi及びその他の不可避不純物からなる合金である。

【0040】

Hf：0～2.0質量%

Hfは強度の向上にはほとんど寄与しないが、合金表面に形成される保護皮膜（例えば、Cr₂O₃、Al₂O₃）の密着性を向上させることで、高温での耐食、耐酸化性を向上させ、Hfの添加量が多くなると保護皮膜の密着性は向上する。しかし、本発明合金においては、Hfの添加量が2.0質量%を越えると多量の[Ni₃(Hf、Ti)]の共晶を作り、ニッケル基合金の融点を著しく下げてしまい、溶体化熱処理を困難にするため、その上限を2.0質量%にすることが必要である。本発明合金において、好ましくは0.1質量%以下とし、実質的に添加しないことである。

【0041】

Re：0～0.5質量%

Reは必要に応じてWの一部と代替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は高価であると共に、比重が大きく合金の比重を増大する。また、本発明合金の様なCrを12.1～16.0質量%含む合金では、0.5質量%を越えると針状のα-Wまたはα-Re(Mo)の析出を助長し、クリープ強度およ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。本発明合金において、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。

【0042】

C：0.01～0.2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共に、一部は炭化物（TiC、TaC等）を形成し塊状に析出する。結晶粒界に偏析し、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、0.2質量%を越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、更に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。この組成範囲に於いて、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0.05～0.12質量%の範囲である。

【0043】

B：0.005～0.03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共に、一部は硼化物〔(Cr、Ni、Ti、Mo)₃B₂〕を形成し、合金の粒界に析出する。結晶粒界に偏析し粒界強度を上げるには、0.005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、合金の溶融温度を著しく低下させ、溶体化処理温度を困難にすることから、上限を0.03質量%とした。この組成範囲に於いて、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。

【0044】

Zr：0～0.05質量%

Zrは結晶粒界に偏析し結晶粒界の強度を向上させる効果があるが、ほとんどは合金の主成分であるニッケルと金属間化合物[Ni₃Zr]を結晶粒界に形成する。この金属間化合物は合金の延性を低下させ、また著しく低融点であるため、合金の溶融温度を低下させ、溶体化処理温度を困難にするなど、有害な作用が多いことから、上限を0.05質量%以下にする必要がある。本発明合金において、好ましくは0.03質量%以下であり、より好ましくは0.01質量%以下として実質的に添加しないことである。

【0045】

O：0～0.005質量%以下、N：0～0.005質量%以下

これらの元素は不純物であり、いずれも合金原料から持ち込まれることが多く、Oはるつぽからも入り、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O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。従って、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Oには出来ないことから、特性を大きく劣化させない範囲として、両元素の上限をいずれも0.005質量%とした。

10

【実施例1】

【0046】

表1に、本発明実施例合金（A1～A12）を、表2に比較例合金（H1～H8）、及び既存合金（C1～C5）の化学組成を示す。なお、既存合金C1は特開2004-197131号公報に、C2は特公昭46-27144号公報に、C3は特開2010-084166号公報に、C4は特開昭51-34819号公報に、C5は特開平6-57359号公報に示されている合金である。

【0047】

【表 1】

表 1

項目	合金番号	Cr	Co	Ti	Al	Mo	W	Ta	Nb	Hf	Re	P	S	C	B	O	N	Ni
本発明	A1	13.46	6.73	3.16	3.90	1.55	4.55	2.50	0.35	<0.01	<0.1	0.003	0.005	0.12	0.014	0.002	0.002	Bal.
	A2	14.27	6.59	3.29	3.86	1.98	4.60	2.99	0.20	<0.01	<0.1	0.003	0.003	0.10	0.014	0.003	0.002	Bal.
	A3	13.75	6.45	3.55	3.63	1.78	5.28	2.96	0.15	<0.01	<0.1	0.004	0.004	0.07	0.014	0.002	0.003	Bal.
	A4	14.13	5.99	3.40	3.81	1.95	6.27	2.00	0.00	<0.01	<0.1	0.004	0.004	0.07	0.016	0.002	0.003	Bal.
	A5	13.30	6.05	3.42	3.91	1.85	5.66	2.97	0.00	<0.01	<0.1	0.003	0.004	0.11	0.015	0.002	0.002	Bal.
	A6	13.66	5.21	3.18	3.78	1.80	4.88	2.82	0.08	<0.01	<0.1	0.004	0.004	0.05	0.015	0.003	0.003	Bal.
	A7	14.25	6.01	3.10	4.21	1.70	6.87	2.02	0.10	<0.01	<0.1	0.003	0.005	0.14	0.014	0.003	0.002	Bal.
	A8	13.55	6.02	3.23	3.90	1.75	5.15	2.71	0.06	<0.01	<0.1	0.004	0.004	0.12	0.015	0.002	0.002	Bal.
	A9	13.86	5.97	3.54	3.80	1.50	4.80	2.82	0.20	<0.01	<0.1	0.003	0.005	0.10	0.014	0.003	0.003	Bal.
	A10	13.96	6.71	3.56	4.35	1.66	5.11	2.47	0.10	<0.01	<0.1	0.004	0.004	0.09	0.015	0.002	0.002	Bal.
	A11	14.57	5.94	3.43	3.65	1.85	6.26	2.57	0.20	0.70	<0.1	0.004	0.004	0.09	0.015	0.002	0.002	Bal.
	A12	14.60	5.02	3.09	4.22	1.75	6.96	2.70	0.00	1.40	<0.1	0.004	0.004	0.09	0.015	0.002	0.002	Bal.

【表 2】

表 2

項目	合金番号	Cr	Co	Ti	Al	Mo	W	Ta	Nb	Hf	Re	P	S	C	B	O	N	Ni
比較合金	H1	11.21	5.83	4.43	3.14	0.80	4.40	3.21	0.35	<0.01	<0.01	0.003	0.004	0.10	0.014	0.002	0.002	Bal.
	H2	14.30	4.55	4.89	3.55	1.67	5.49	3.63	0.20	<0.01	<0.01	0.004	0.003	0.13	0.016	0.002	0.002	Bal.
	H3	12.97	6.42	2.50	3.14	0.66	4.47	2.87	0.73	<0.01	<0.01	0.002	0.005	0.10	0.013	0.002	0.003	Bal.
	H4	13.65	8.32	3.35	2.90	0.61	6.37	2.43	0.00	<0.01	<0.01	0.002	0.004	0.09	0.013	0.003	0.003	Bal.
	H5	14.26	6.17	5.13	4.26	2.24	5.42	1.53	0.05	<0.01	<0.01	0.002	0.005	0.10	0.017	0.003	0.002	Bal.
	H6	13.04	8.66	5.09	3.14	0.74	3.34	4.40	0.20	<0.01	<0.01	0.003	0.005	0.07	0.015	0.002	0.002	Bal.
	H7	14.10	5.77	4.82	3.80	0.35	4.30	4.50	0.20	<0.01	<0.01	0.003	0.004	0.14	0.015	0.003	0.002	Bal.
	H8	16.15	7.97	3.55	3.40	0.80	2.00	1.80	0.75	<0.01	<0.01	0.002	0.004	0.10	0.016	0.003	0.002	Bal.
既存合金	C1	13.80	6.83	3.30	4.00	1.85	4.00	2.80	1.00	<0.01	0.002	0.004	0.005	0.10	0.015	0.002	0.003	Bal.
	C2	14.07	9.20	5.03	3.03	3.96	3.92	0.00	0.00	0.00	0.006	0.004	0.005	0.12	0.015	0.001	0.003	Bal.
	C3	13.80	6.00	4.90	3.20	0.70	4.60	3.60	0.70	<0.01	<0.01	0.002	0.004	0.15	0.016	0.003	0.002	Bal.
	C4	14.18	9.50	4.86	3.05	1.55	3.84	2.82	0.00	0.09	0.008	0.004	0.004	0.08	0.010	0.001	0.002	Bal.
	C5	13.24	9.80	2.67	4.20	1.62	4.43	4.84	0.00	0.01	0.007	0.004	0.005	0.09	0.015	0.002	0.003	Bal.

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

各合金は、容量 1 2 kg の耐火るつばを用いた真空誘導炉を使用して溶製し、それぞれ直径 8 0 mm、長さ 3 0 0 mm のインゴットにした。次に溶製したインゴットをアルミナるつばで真空溶解し、1 0 0 0 °C に加熱したセラミック鑄型に鑄込み、直径 2 0 mm、長さ 1 5 0 mm の試験片を鑄造した。鑄造後、試験片には、表 3 に示す溶体化熱処理および時効熱処理を行った。

【 0 0 5 0 】

【表 3】

表 3

種別	No.	溶体化条件	時効条件		
			第 1 段時効	第 2 段時効	第 3 段時効
本発明 比較合金	A1～A12	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
	H1～H8	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
既存合金	C1	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
	C2	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
	C3	1480K/2h AC	1366K/4h AC	1325K/4h AC	1116K/16h AC
	C4	—	1395K/2h AC	1116K/24h AC	—
	C5	1480K/4h AC	1395K/2h AC	1116K/24h AC	—

【 0 0 5 1 】

熱処理した試験片から機械加工により、平行部直径 6 . 0 mm、平行部長さ 3 0 mm のクリ

10

20

30

40

50

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共に、走査型電子顕微鏡でミクロ組織を調査し、合金の組織安定性を評価した。

【0052】

表4に本発明合金試験片に行った特性評価試験条件を示す。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、1423K-20時間保持の酸化試験を10回繰返し行い、それぞれ質量の変化を測定した。また、高温腐食試験は、850℃の溶融塩（組成は、Na₂SO₄:75%、NaCl:25%）中に20時間浸漬する試験を3回（計60時間）行い質量変化を測定した。

【0053】

【表4】

表 4

評価試験	試験内容
クリープ 破断試験	試験温度および応力 (1) 1255K-138MPa
酸化試験	大気中繰返し酸化試験 (1) 1423K-200h (20h×10回)
耐食性試験	溶融塩中浸漬試験 (1) 1123K-20h *Na ₂ SO ₄ :75%、NaCl:25%

【0054】

表5、図1、図2、図3に本実施例に示した合金の特性評価試験結果を示す。表5は結果の一覧である。図1は1255K-138MPaでのクリープ破断時間、図2は高温酸化試験での酸化減量、図3は溶融塩浸漬腐食試験での腐食減量を棒グラフにしたものである。

【0055】

10

20

30

【表 5】

表 5

項目	合金番号	クリープ強度 1255K-137MPa	酸化量 (mg/cm ²)	腐食量 (mg/cm ²)
本発明	A1	250.1	-32.5	-38.7
	A2	277.8	-36.4	-39.2
	A3	300.4	-37.4	-38.9
	A4	320.7	-26.4	-45.7
	A5	360.3	-36.2	-37.8
	A6	287.8	-34.8	-50.6
	A7	340.8	-32.5	-40.8
	A8	330.5	-30.4	-47.7
	A9	308.1	-35.7	-36.0
	A10	290.1	-32.1	-56.6
	A11	350.1	-35.5	-47.1
	A12	400.1	-27.2	-57.0
比較合金	H1	158.7	-97.4	-54.1
	H2	400.5	-109.7	-31.7
	H3	194.8	-27.2	-110.1
	H4	391.6	-185.5	-218.6
	H5	207.2	-135.0	-17.2
	H6	181.2	-90.1	-17.4
	H7	360.5	-88.9	-28.7
	H8	80.4	-29.0	-28.3
既存合金	C1	221.1	-37.5	-195.8
	C2	188.3	-219.6	-35.7
	C3	220.0	-77.0	-20.0
	C4	146.3	-120.1	-25.1
	C5	350.0	-29.4	-360.0

【0056】

表5に示す結果より明らかなように、本発明実施例合金A1～A12では、耐酸化性がやや劣るが、クリープ破断時間は既存合金C1よりやや優れたクリープ破断強度を有し、更に腐食減量は大幅に低減し耐食性が大幅向上している。本発明合金の特徴は、先願のC1に対して、Nb量を低下させることで、鋳造性や加工性を改善し、更にNbを低下させた分Wを高めにするすることで、高温でのクリープ強度を高めている。また、Ti量とAl量をバランスさせることで、耐食性、耐酸化性を高めている。

別な既存合金C2と比較すると、本発明実施例合金A1～A12では、耐食性をほぼ同じとしながら、クリープ強度、耐酸化性を向上させている。特に耐酸化性の向上が著しい。本発明合金では、C2に対して、Mo量を大幅に少なくし更にTi量を少なくする事で、耐酸化性の大幅向上を図っている。一方、Mo量の低減により高温でのクリープ強度が著しく低下するため、WとTaの添加量を増加させ、更にCo量を少なくすることで高温でのクリープ強度を高めた。

【0057】

また、既存合金C3と比較すると、本発明実施例合金は、耐食性はやや劣るものの、ク

リープ強度、耐酸化性を向上させており、更にクリープ破断時間も大きく改善している。本発明合金では、C 3 に対して、T i 量、N b 量を少なくし、その分 M o の添加量を多くすることで高温でのクリープ強度を高めている。M o を多くすると耐酸化性が悪くなるが、本発明合金では、A l 量を限界まで高めることで、耐酸化性の向上も達成している。

【0058】

また、既存合金 C 4 と比較すると、本発明実施例合金は、耐食性はほぼ同じでありながらクリープ強度、耐酸化性を向上しており、特にクリープ破断時間は2倍以上になっている。本発明合金では、C 4 に対して、T i 量を少なくし、A l 量を高くすることで、耐酸化性を向上させている。更に、C o 量を少なくし、その分 W の添加量を多くすることで高温でのクリープ強度を高めている。

10

【0059】

また、別な既存合金 C 5 と比較すると、クリープ破断時間はほぼ同じで、耐酸化特性はほぼ同じでありながら、溶融塩に対する耐食性が著しく向上していることがわかる。本発明合金では、C 5 に対しては、T i 量を高め、溶融塩に対する耐食性を向上させた。C 5 の合金で T i 量を単純に高くすると合金のバランスが大きく崩れ、異相が著しく析出してしまう。そこで、T a、C o の量を少なくし、合金全体としてのバランスを取った。

【0060】

すなわち、本発明合金は、高温クリープ破断寿命を犠牲にすることなく、高温での溶融塩に対する耐食性、耐酸化特性を著しく向上させたものであり、クリープ強度、耐酸化特性、耐食性のバランスの取れた合金であることが認められた。

20

【0061】

これに対して、比較例合金 H 1 ～ H 8 は、本発明合金とほぼ同じ組成でありながら、成分範囲を満足していないため、クリープ破断強度、耐酸化特性、或いは耐食性のいずれかの特性が劣っており、すべての特性を満足していない。

【0062】

以上の事から、本発明合金はクリープ破断強度、耐酸化特性、耐食性の全ての点でバランスがとれており、特に既存合金より実用性に優れていることは明らかである。ガスタービンの動翼は、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。

【0063】

そのため、動翼には優れたクリープ強度、耐食性、耐酸化性が必要となる。動翼は、回転による遠心力を受けるため、それに耐えうるクリープ強度が必要となるが、クリープ強度が高いほど、内部冷却空気量を削減でき、熱効率の向上を図ることができる。

30

【0064】

一方、翼の寿命（使用期間）は、クリープ強度で決まる事は殆どなく、酸化や腐食による局部損傷で決まることが多い。動翼の平均メタル温度は、クリープ強度の面から800～900℃と抑えられているが、冷却の悪い部分、例えば翼の先端部分や、翼の表面では局所的に温度が上昇し、酸化による損傷を受け、翼の寿命を著しく短くしてしまうことから、翼を設計寿命まで使用するためには、優れた耐酸化特性が必要である。また、動翼のダブティル部は、ディスクに埋め込まれているが、ダブティル部の温度は、一般的には500℃以下である。そのため、翼はダブティル部に向かって温度が低くなり、溶融塩腐食が生じる温度（850～900℃）の翼表面が現れてくる。この場合、L N G のようなクリーンな燃料を使用するガスタービンでは溶融塩腐食を殆ど生じないが、不純物量の多い燃料を使用するガスタービンでは、腐食損傷を受け、翼の寿命を著しく短くしてしまう。極端な場合には、腐食損傷を受けた部分を起点に翼が破損する事故が起こることもあり、翼を設計寿命まで使用するためには、優れた耐食性が必要である。

40

【0065】

一方、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のが大きな特徴である。例えば、ガス燃料としてはL N G やオフガスがある。L N G 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、耐酸化性と共に耐食性にも優れていることが必要である。一方、

50

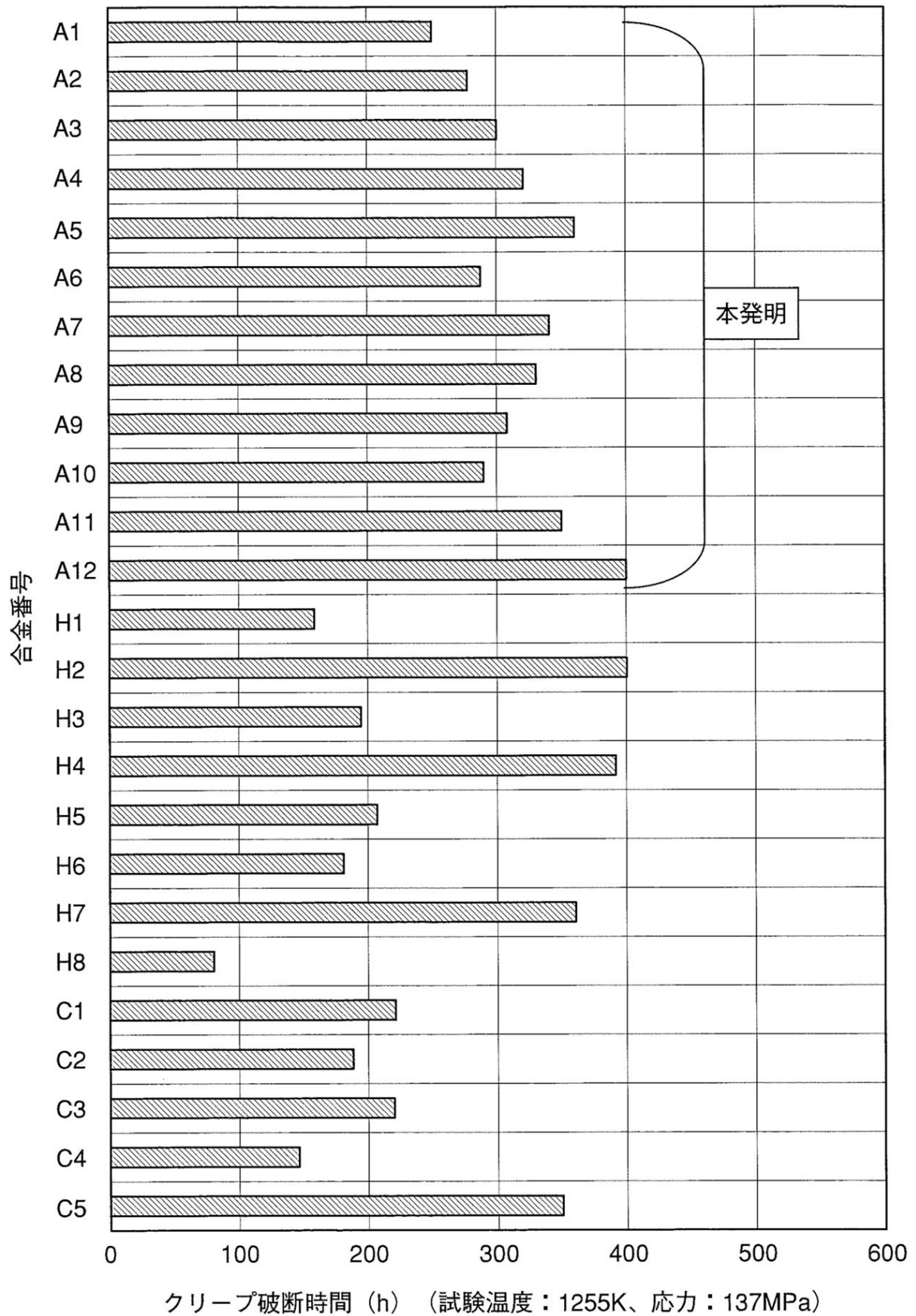
液体燃料には軽油や重油などがあり、これらは腐食成分であるSやNa等を含んでいることから、これらの燃料を使用するガスタービンでは、耐酸化性と共に耐食性に優れていることが必要である。また、ガスタービンは、設置場所や運転条件、燃料が一台毎に異なることから、それらに対応するためには、動静翼の材料には、クリープ強度共に、耐食・耐酸化特性に優れている事が必要である。このように、ガスタービンの動静翼に要求される特性から本発明の合金は、クリープ強度、耐食性、耐酸化特性のいずれにも優れており、ガスから液体までの幅広い燃料に対応して運転できるガスタービンに適した材料である。

【0066】

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、本発明の合金を一方向凝固させた一方向凝固翼として使用することも非常に有効である。特に本発明合金は、一方向凝固しても炭化物が粗大化しない組成としていることから、一方向凝固させることにより、耐食性、耐酸化特性を維持しながら、クリープ破断強度を大幅に向上できることが出来る。更に、本発明合金には結晶粒界強化に効果のあるC、Bを含み、更に必要に応じて、鑄造時の結晶粒界割れの抑制に効果のあるHfを添加することが可能であることから、一方向凝固材として使用するに当たっても適した合金組成となっている。

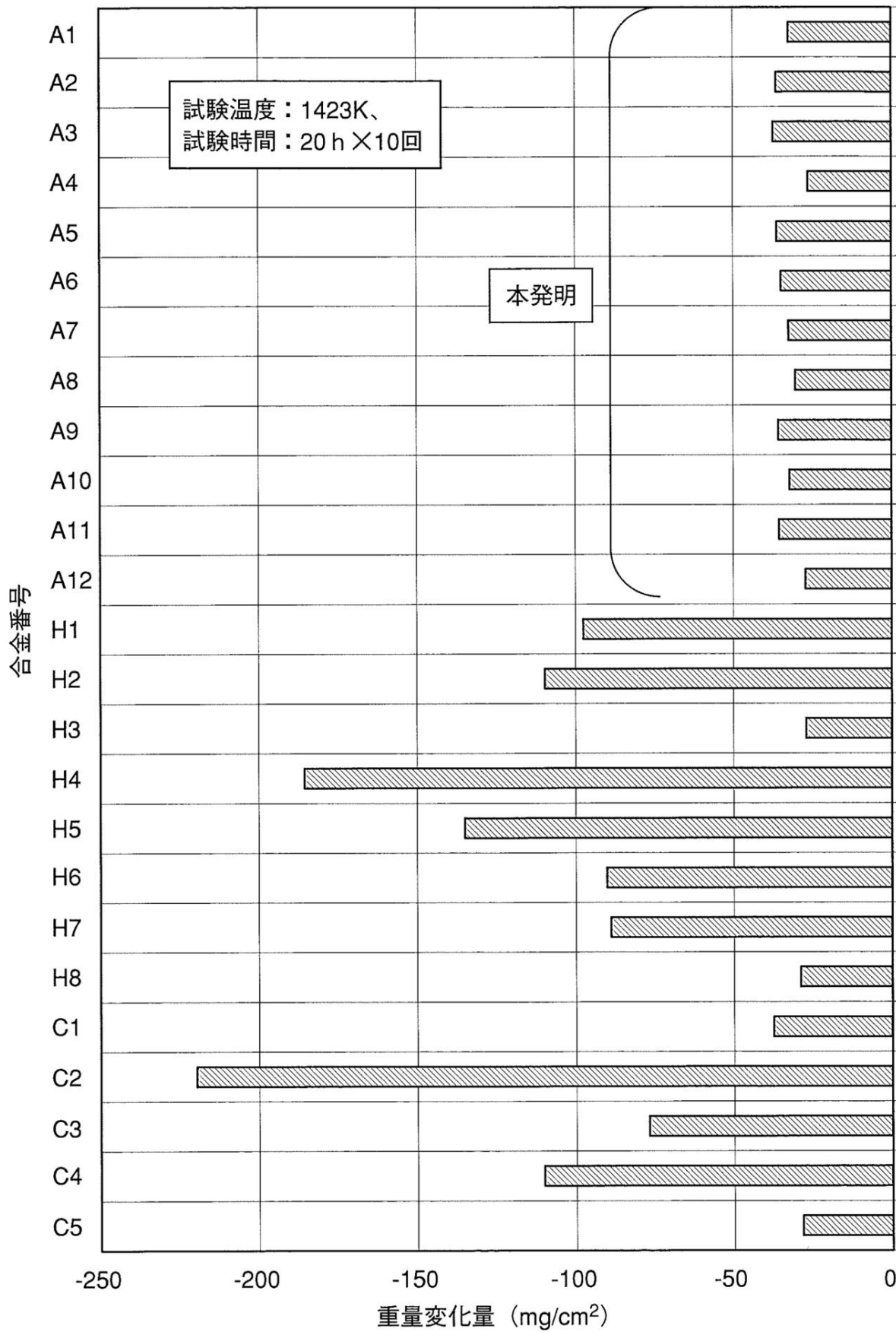
【図 1】

図 1



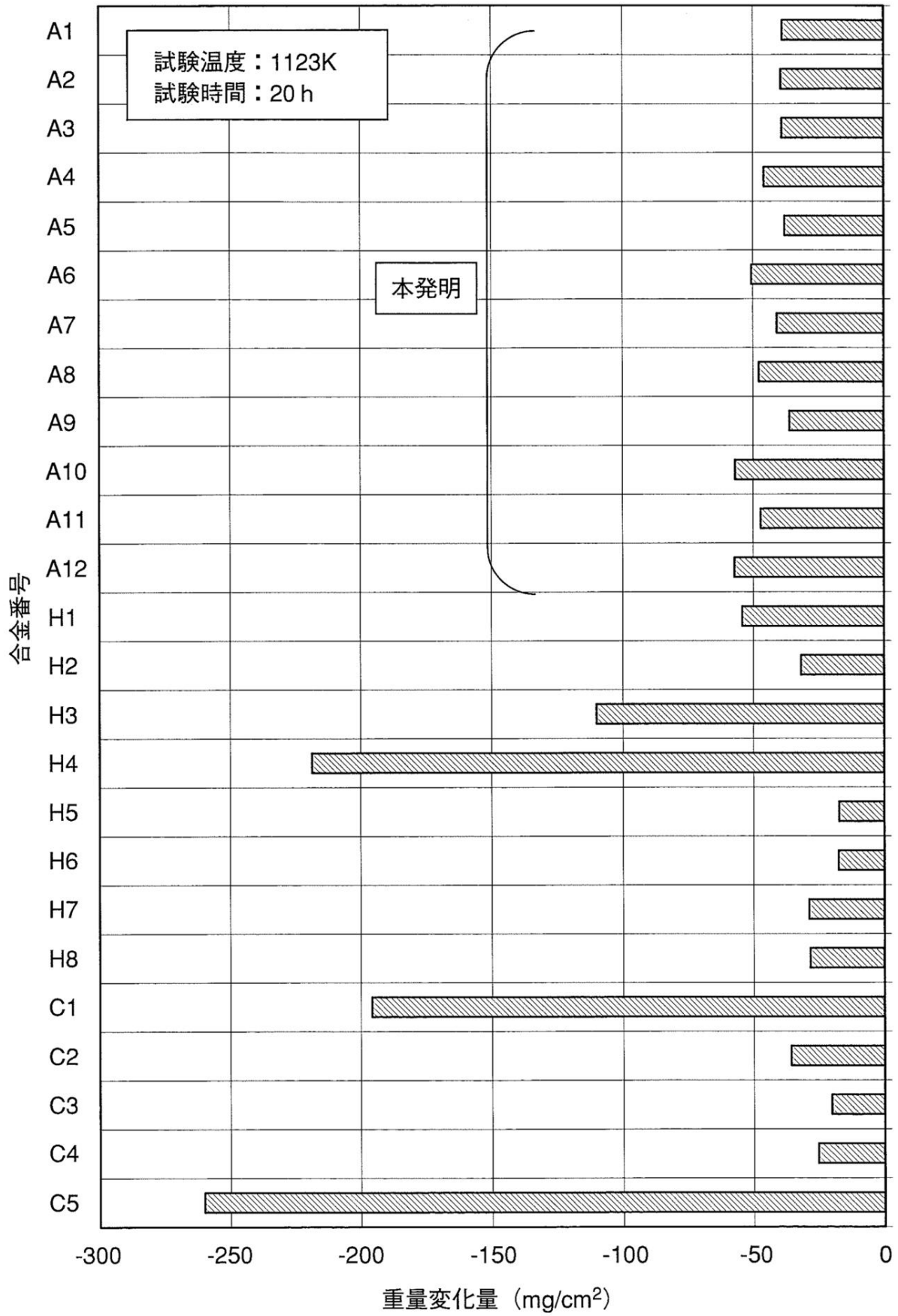
【図 2】

図 2



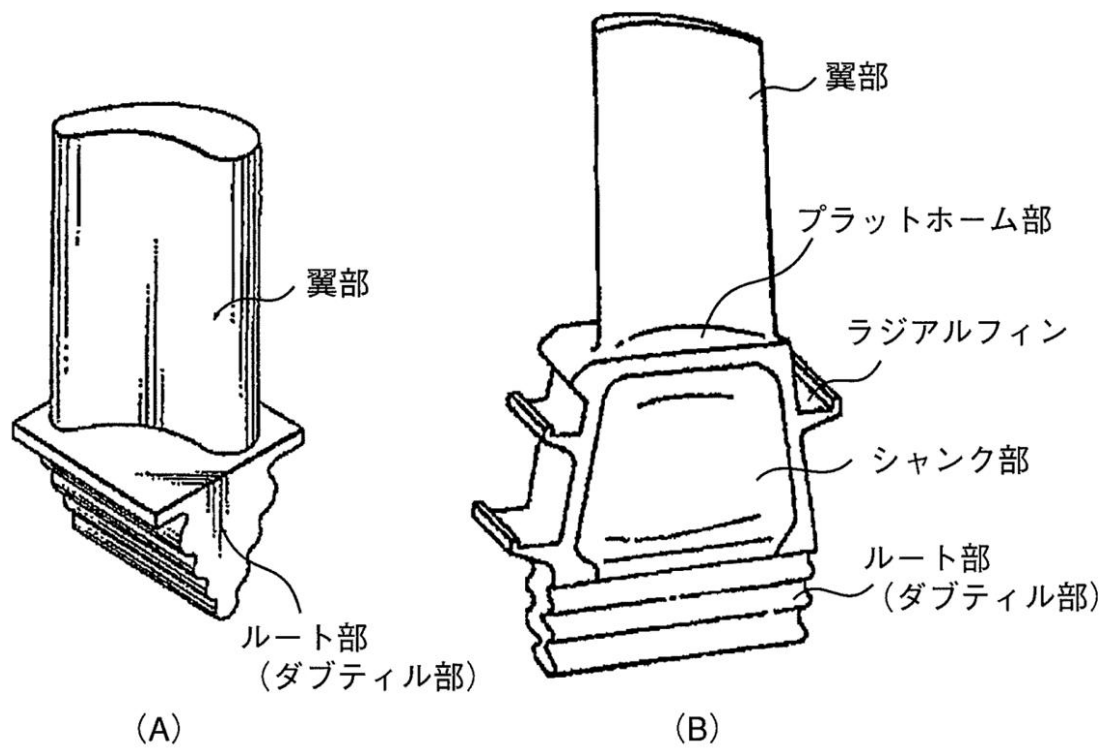
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)	
F 0 1 D	25/00	(2006.01)	F 0 1 D 25/00	L	
C 2 2 F	1/10	(2006.01)	C 2 2 F 1/10	H	
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 0 2	
			C 2 2 F 1/00	6 1 1	
			C 2 2 F 1/00	6 4 0 A	
			C 2 2 F 1/00	6 4 0 B	
			C 2 2 F 1/00	6 4 1 B	
			C 2 2 F 1/00	6 5 0 A	
			C 2 2 F 1/00	6 5 1 B	
			C 2 2 F 1/00	6 8 2	
			C 2 2 F 1/00	6 9 1 B	
			C 2 2 F 1/00	6 9 1 C	

(72)発明者 王 玉艇

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

Fターム(参考) 3G202 BA06 BA10 BB04 CA11 CA15 CB00 EA06 GA10 GB04