

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5794537号
(P5794537)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月21日(2015.8.21)

(51) Int.Cl.

F 1

C 23 C	30/00	(2006.01)	C 23 C	30/00	A
C 23 C	10/38	(2006.01)	C 23 C	10/38	
C 22 C	38/00	(2006.01)	C 22 C	38/00	3 O 2 X
C 22 C	19/00	(2006.01)	C 22 C	19/00	L
C 22 C	27/04	(2006.01)	C 22 C	27/04	1 O 1

請求項の数 14 (全 54 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2012-109094 (P2012-109094)

(22) 出願日

平成24年5月11日(2012.5.11)

(65) 公開番号

特開2013-234378 (P2013-234378A)

(43) 公開日

平成25年11月21日(2013.11.21)

審査請求日

平成26年7月18日(2014.7.18)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 509326809

株式会社ディ・ビー・シー・システム研究所
北海道札幌市北区新琴似一条九丁目7番8号

(74) 代理人 100120640

弁理士 森 幸一

(72) 発明者 成田 敏夫

北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7-8
吉岡 隆幸

(72) 発明者 堀田 大介

北海道石狩市花川北4条5丁目28番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐熱合金部材およびその製造方法ならびに合金皮膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも表層部が 10 原子 % 以上の Cr を含有する合金基材と、上記合金基材の表面に形成された合金皮膜とを有し、上記合金皮膜は少なくとも一層の内層と少なくとも一層の外層とを有し、少なくとも一層の上記内層は Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr の総和で 100 原子 %)、または、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr と Mo と Ta の総和で 100 原子 %)、

少なくとも一層の上記外層は Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と Al と Cr とを含有するが、Re を含有しない耐熱合金部材。

【請求項 2】

少なくとも一層の上記内層が Fe - Cr - W 系合金または Fe - Cr - W - Ni - Ta - Mo 系合金からなり、少なくとも一層の上記外層が Fe - Cr - Al 系合金、Fe - Ni - Cr - Al 系合金または Ni - Fe - Cr - Al - Si 系合金からなり、または、少なくとも一層の上記内層が Co - Cr - W 系合金または Co - Cr - W - Ni - Ta - Mo 系合金からなり、少なくとも一層の上記外層が Ni - Al - Cr 系合金または Ni - Co - Al - Cr - Si 系合金からなり、または、少なくとも一層の上記内層が Ni - Cr - W 系合金または Ni - Cr - W - Fe - Ta - Mo 系合金からなり、少なくとも一層の

10

20

上記外層がNi - Cr - Al系合金、Ni - Co - Cr - Al系合金、Ni - Co - Cr - Al - Si系合金またはNi - Cr - Al系合金からなる請求項1記載の耐熱合金部材。

【請求項3】

少なくとも一層の上記内層は、Wを10原子%以上21原子%以下、Crを23原子%以上53原子%以下、Feを25原子%以上66原子%以下含有(WとCrとFeとの総和で100原子%)し、または、Wを30原子%以上45原子%以下、Crを10原子%以上40原子%以下、Feを30原子%以上59原子%以下含有(WとCrとFeとの総和で100原子%)し、または、Wを35原子%以上45原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Feを15原子%以上64原子%以下含有(WとCrとFeとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、Feを0.1原子%以上29原子%以下含有(WとCrとFeとの総和で100原子%)し、または、Wを77原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Feを0.1原子%以上2原子%以下含有(WとCrとFeとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上3原子%以下、Crを52原子%以上65原子%以下、Coを30原子%以上54原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを3原子%以上25原子%以下、Crを30原子%以上65原子%以下、Coを25原子%以上55原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを25原子%以上35原子%以下、Crを20原子%以上40原子%以下、Coを30原子%以上50原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを30原子%以上55原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Coを20原子%以上60原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上25原子%以下、Crを65原子%以上99原子%以下、Coを0.1原子%以上25原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを75原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上25原子%以下、Coを0.1原子%以上3原子%以下含有(WとCrとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを2原子%以上20原子%以下、Crを40原子%以上65原子%以下、Niを30原子%以上40原子%以下含有(WとCrとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、Niを0.1原子%以上30原子%以下含有(WとCrとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを80原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Niを0.1原子%以上3原子%以下含有(WとCrとNiとの総和で100原子%)する請求項1または2記載の耐熱合金部材。

【請求項4】

上記合金皮膜は、互いに組成が異なる少なくとも二層の上記内層を含む請求項1～3のいずれか一項記載の耐熱合金部材。

【請求項5】

少なくとも一層の上記外層は、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Alを0.1原子%以上22原子%以下、Niを51原子%以上99原子%以下含有(CrとAlとNiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上10原子%以下、Alを23原子%以上29原子%以下、Niを70原子%以上75原子%以下含有(CrとAlとNiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上14原子%以下、AlおよびSiを総和で30原子%以上55原子%以下、Ni、CoおよびFeを総和で45原子%以上65原子%以下含有(CrとAlとSiとNiとCoとFeとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Alを58原子%以上63原子%以下、Niを36原子%以上41原子%以下含有(CrとAlとNiとの総和で100原子%)し、または、Crを56原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上43原子%以下、Niを0.1原子%以上25原子%以下含有(CrとAlとNiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上15原子%以下、Alを0.1原子%以上10原子%以下、Feを86原子%以上99原子%以下含有(Cr

10

20

30

40

50

とA1とFeとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上99原子%以下、A1を0.1原子%以上50原子%以下、Feを0.1原子%以上99原子%以下含有(CrとA1とFeとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上50原子%以下、A1を55原子%以上65原子%以下、Feを0.1原子%以上44原子%以下含有(CrとA1とFeとの総和で100原子%)し、または、A1を25原子%以上50原子%以下、Crを0.1原子%以上10原子%以下、Siを0.1原子%以上10原子%以下、Niを19.9原子%以上74原子%以下含有(A1とCrとCoとSiとNiとの総和で100原子%)する請求項1～4のいずれか一項記載の耐熱合金部材。

【請求項6】

10

上記合金皮膜は、互いに組成が異なる少なくとも二層の上記外層を含む請求項1～5のいずれか一項記載の耐熱合金部材。

【請求項7】

少なくとも一層の上記内層は、Wを10原子%以上21原子%以下、Crを23原子%以上53原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で25原子%以上66原子%以下含有(WとCrとFeとCoとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを30原子%以上45原子%以下、Crを10原子%以上40原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上59原子%以下含有(WとCrとFeとCoとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを35原子%以上45原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で15原子%以上64原子%以下含有(WとCrとFeとCoとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上29原子%以下含有(WとCrとFeとCoとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを77原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上2原子%以下含有(WとCrとFeとCoとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上3原子%以下、Crを52原子%以上65原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上54原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを3原子%以上25原子%以下、Crを30原子%以上65原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で25原子%以上55原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを25原子%以上35原子%以下、Crを20原子%以上40原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上50原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを30原子%以上55原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で20原子%以上60原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上25原子%以下、Crを65原子%以上99原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上25原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを75原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上25原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上3原子%以下含有(WとCrとCoとFeとNiとの総和で100原子%)し、または、Wを2原子%以上20原子%以下、Crを40原子%以上65原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上40原子%以下含有(WとCrとNiとFeとCoとの総和で100原子%)し、または、Wを0.1原子%以上20原子%以下、C

20

30

40

50

r を 7 0 原子%以上 9 9 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 3 0 原子%以下含有 (W と Cr と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W を 8 0 原子%以上 9 9 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 3 原子%以下含有 (W と Cr と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) する請求項 1 または 2 記載の耐熱合金部材。

【請求項 8】

少なくとも一層の上記外層は、 Cr を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Al を 0 . 1 原子%以上 2 2 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 5 1 原子%以上 9 9 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 1 0 原子%以下、 Al を 2 3 原子%以上 2 9 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 7 0 原子%以上 7 5 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Al を 5 8 原子%以上 6 3 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 3 6 原子%以上 4 1 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 5 6 原子%以上 9 9 原子%以下、 Al を 0 . 1 原子%以上 4 3 原子%以下、 Ni と Fe および Co からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 2 5 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Fe と Co との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 1 5 原子%以下、 Al を 0 . 1 原子%以上 1 0 原子%以下、 Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 8 6 原子%以上 9 9 原子%以下含有 (Cr と Al と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 9 9 原子%以下、 Al を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 9 9 原子%以下含有 (Cr と Al と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Al を 5 5 原子%以上 6 5 原子%以下、 Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 4 4 原子%以下含有 (Cr と Al と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) する請求項 1 または 2 記載の耐熱合金部材。

【請求項 9】

少なくとも一層の上記内層は、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 1 0 原子%以上 2 1 原子%以下、 Cr を 2 3 原子%以上 5 3 原子%以下、 Fe を 2 5 原子%以上 6 6 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 3 0 原子%以上 4 5 原子%以下、 Cr を 1 0 原子%以上 4 0 原子%以下、 Fe を 3 0 原子%以上 5 9 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 3 5 原子%以上 4 5 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 1 5 原子%以上 6 4 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Cr を 7 0 原子%以上 9 9 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 1 原子%以上 2 9 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 7 7 原子%以上 9 9 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 1 原子%以上 2 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なく

10

20

30

40

50

とも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 3 原子%以下、 Cr を 5 2 原子%以上 6 5 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 3 0 原子%以上 5 4 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 3 原子%以上 2 5 原子%以下、 Cr を 3 0 原子%以上 6 5 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 2 5 原子%以上 5 5 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 2 5 原子%以上 3 5 原子%以下、 Cr を 2 0 原子%以上 4 0 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 3 0 原子%以上 5 0 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 3 0 原子%以上 5 5 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 2 0 原子%以上 6 0 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 2 5 原子%以下、 Cr を 6 5 原子%以上 9 9 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 1 原子%以上 2 5 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 7 5 原子%以上 9 9 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 5 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 1 原子%以上 3 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 2 原子%以上 2 0 原子%以下、 Cr を 4 0 原子%以上 6 5 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 3 0 原子%以上 4 0 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Cr を 7 0 原子%以上 9 9 原子%以下、 Fe 、 Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 1 原子%以上 3 0 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Fe と Co と Ni との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 W と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 8 0 原子%以上 9 0 原子%以下、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Ni を 0 . 1 原子%以上 3 原子%以下含有 (W と Mo と Ta と Cr と Ni との総和で 1 0 0 原子%) する請求項 1 または 2 記載の耐熱合金部材。
【請求項 10】

少なくとも一層の上記外層は、 Cr を 0 . 1 原子%以上 5 0 原子%以下、 Al を 0 . 1 原子%以上 2 2 原子%以下、 Ni を 5 1 原子%以上 9 9 原子%以下、 Y 、 Hf 、 Cs 、 Mg および Ti からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 0 1 原子%以上 2 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Y と Hf と Cs と Mg と Ti との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 1 0 原子%以下、 Al を 2 3 原子%以上 2 9 原子%以下、 Ni を 7 0 原子%以上 7 5 原子%以下、 Y 、 Hf 、 Cs 、 Mg および Ti からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 0 1 原子%以上 2 原子%以下含有 (Cr と Al と Ni と Y と Hf と Cs と Mg と Ti との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 1 4 原子%以下、 Al および Si を総和で 3 0 原子%以上 5 5 原子%以下、 Ni 、 Co および Fe を総和で 4 5 原子%以上 6 5 原子%以下、 Y 、 Hf 、 Cs 、 Mg および Ti からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 0 1 原子%以上 2 原子%以下含有 (Cr と Al と Si と Ni と Co と Fe と Y と Hf と Cs と Mg と Ti との総和で 1 0 0 原子%) し、または、 Cr を 0 . 1 原子%以上 2 0 原子%以下、 Al を 5 8 原子%以上 6 3 原子%以下、 Ni を 3 6 原子%以上 4 1 原子%以下

、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとNiとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを56原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上43原子%以下、Niを0.1原子%以上25原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとNiとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上15原子%以下、Alを0.1原子%以上10原子%以下、Feを86原子%以上99原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとFeとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上50原子%以下、Feを0.1原子%以上99原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとFeとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Alを55原子%以上65原子%以下、Feを0.1原子%以上44原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとFeとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Alを25原子%以上50原子%以下、Crを0.1原子%以上10原子%以下、Coを0.1原子%以上10原子%以下、Siを0.1原子%以上10原子%以下、Niを19.9原子%以上74原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(AlとCrとCoとSiとNiとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Alを0.1原子%以上22原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で51原子%以上99原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとNiとFeとCoとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Alを58原子%以上63原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で36原子%以上41原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとNiとFeとCoとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを56原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上43原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上25原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとNiとFeとCoとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上15原子%以下、Alを0.1原子%以上10原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で86原子%以上99原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で0.01原子%以上2原子%以下含有(CrとAlとFeとCoとNiとYとHfとCsとMgとTiとの総和で100原子%)し、または、Crを0.1原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上50原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上99原子%以下、Y、Hf、Cs、MgおよびTi

からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0.01 原子%以上 2 原子%以下含有 (Cr と Al と Fe と Co と Ni と Y と Hf と Cs と Mg と Ti の総和で 100 原子%) し、または、Cr を 0.1 原子%以上 50 原子%以下、Al を 55 原子%以上 65 原子%以下、Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 0.1 原子%以上 44 原子%以下、Y、Hf、Cs、Mg および Ti からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0.01 原子%以上 2 原子%以下含有 (Cr と Al と Fe と Co と Ni と Y と Hf と Cs と Mg と Ti の総和で 100 原子%) する請求項 1 または 2 記載の耐熱合金部材。

【請求項 1 1】

少なくとも表層部が 10 原子%以上の Cr を含有する合金基材の表面に、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr との総和で 100 原子%)、または、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなる (Fe と Co と Ni と W と Cr と Mo と Ta との総和で 100 原子%) 第 1 の層を形成する工程と、

上記第 1 の層が形成された上記合金基材を 800 以上 1300 以下の温度に加熱することにより、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr との総和で 100 原子%)、または、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなる (Fe と Co と Ni と W と Cr と Mo と Ta との総和で 100 原子%) 内層を形成する工程と、

上記内層上に、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と Al と Cr とを含有するが、Re を含有しない第 2 の層を形成する工程と、

上記第 2 の層が形成された上記合金基材を 800 以上 1300 以下の温度に加熱することにより、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と Al と Cr とを含有するが、Re を含有しない外層を形成する工程とを有する耐熱合金部材の製造方法。

【請求項 1 2】

上記第 1 の層および上記第 2 の層をスラリー法、スプレー法、めっき法、溶射法および電子ビーム蒸着法からなる群より選択された少なくとも一種の方法で形成する請求項 1 1 記載の耐熱合金部材の製造方法。

【請求項 1 3】

少なくとも表層部が 10 原子%以上の Cr を含有する合金基材の表面に形成された、少なくとも一層の内層と少なくとも一層の外層とを有し、

少なくとも一層の上記内層は、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr との総和で 100 原子%)、または、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr と Mo と Ta との総和で 100 原子%)、

少なくとも一層の上記外層はFe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と Al と Cr とを含有するが、Re を含有しない合金皮膜。

【請求項 1 4】

少なくとも表層部が 10 原子%以上の Cr を含有する合金基材の表面に、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とからなり (Fe と Co と Ni と W と Cr との総和で 100 原子%)、または、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr と Mo および Ta からなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなる (Fe と Co と Ni と W と Cr と Mo と Ta との総和で 100 原子%) 第 1 の層を形成する工程と、

上記第 1 の層が形成された上記合金基材を 800 以上 1300 以下の温度に加熱することにより、Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と

10

20

30

40

50

WとCrとからなり(FeとCoとNiとWとCrとの総和で100原子%)、または、Fe、CoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とWとCrとMoおよびTaからなる群より選択された少なくとも一種の元素とからなる(FeとCoとNiとWとCrとMoとTaとの総和で100原子%)内層を形成する工程と、

上記内層上に、Fe、CoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とAlとCrとを含有するが、Reを含有しない第2の層を形成する工程と、

上記第2の層が形成された上記合金基材を800以上1300以下の温度に加熱することにより、Fe、CoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とAlとCrとを含有するが、Reを含有しない外層を形成する工程とを有する合金皮膜の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐熱合金部材およびその製造方法ならびに合金皮膜およびその製造方法に關し、例えば、高温腐食雰囲気において使用されるガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などに用いて好適な耐熱合金部材に適用して好適なものである。

【背景技術】

【0002】

ガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などの高温装置部材においては、耐熱性および耐食性を向上させるために、耐熱部材の表面に耐熱および耐高温腐食性の合金皮膜を形成して使用する場合が多い。この耐熱および耐高温腐食性合金皮膜としては、例えば、拡散アルミニドコーティング、拡散クロムコーティング、拡散シリコンコーティング、Ni-Cr合金のオーバーレイコーティングなどがあり、アルミナ(Al_2O_3)、クロミア(Cr_2O_3)、シリカ(SiO_2)などからなる皮膜を形成して高温装置部材を保護している。例として、ターボチャージャーでは、拡散クロムコーティングを施工し、保護的 Cr_2O_3 スケールを形成して合金部材を保護している。ガスタービンでは、高温の燃焼ガスから合金部材を保護するため、MCrAlY合金(M=Ni, Co, Fe)のオーバーレイコーティングを施工し、 Al_2O_3 皮膜を形成して合金部材を保護している。ジェットエンジンでは、Ni-Al合金、Ptを添加したNi-Al-Pt合金などが使用されており、保護的 Al_2O_3 スケールを形成して合金部材を保護している。人工衛星スラスターでは、ニオブケイ化物のコーティングが施され、保護的 SiO_2 皮膜でNb基合金を高温の燃焼ガス雰囲気から保護している。

20

【0003】

最近のガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などにおいては、燃料の多様化と稼働温度の高温化が進められている。

【0004】

高温耐熱部材が使用される環境が800~1500程度の超高温であるとき、コーティング層に添加して保護的酸化物皮膜を形成する元素(Cr, Al, Si)の濃度は、高温酸化による酸化物皮膜の形成のため、低下する。稼働温度の上昇は、上記元素(Cr, Al, Si)の合金基材側への拡散移動を顕在化させ、さらに、高温装置部材を構成する合金基材に含まれる元素(例えば、Ni, Co, Fe, Ti, Mo, W, Re, Ru, C, Si, Al, Sなど)がコーティング層側に拡散移動して、コーティング層のCr, Al, Siなどの濃度が低下する。結果として、表面に形成された保護的酸化物皮膜(例えば、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 など)の亀裂、剥離が進行し、または非保護的な酸化物皮膜(例えば、 FeO , CoO , NiO , $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$ など)に変化して、コーティング層の保護性能を喪失することになる。

30

40

50

【0005】

タービン動翼、静止翼などの合金部材には、遮熱コーティング(Thermal Barrier Coating; TBC)が適用されている。このTBCはボンドコートとトップコートの少なくとも二層から構成されており、ボンドコートにはMCrAlY合金(M=Ni, Co)やNi-Al合金、Ni-Al-Pt合金などが用いられ、ボンドコートの表面には熱成長酸化物(Thermal Grown Oxide: TGO)を形成し、酸化性および腐食性の環境から基材を保護している。トップコートには熱伝導率が低い酸化物が用いられている。例として、イットリア部分安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia: YSZ)がある。トップコートのYSZは高温燃焼ガスに対する遮熱層として機能し、基材合金の内部を空気冷却することによって、基材合金とボンドコートを比較的低温に維持している。

10

【0006】

上記コーティング層およびTBCのボンドコートは、基材に比較して、より高濃度のAlを含有することから、高温での使用中に、Alはコーティング層またはボンドコートから基材へ拡散移動し、基材中に二次反応層(Secondary Reaction Zone: SRZ)を形成して基材の強度を低下させる。さらに、コーティング層またはボンドコートのAl濃度の低下は非保護的酸化物スケール(例えば、NiAl₂O₄, NiOなど)の形成とTGOの保護性能を喪失する。

【0007】

これらの問題を解決するため、本発明者らは、基材とコーティング層またはボンドコートとの間の元素の相互拡散を抑制する拡散障壁層を提案し、鋭意探索した結果、レニウム(Re)を含有する合金相(例えば、Re-Cr-Ni系相)が優れた拡散バリア特性を有することを見出し、拡散バリア層として用いることを開示している(特許文献1~10参照。)。

20

【0008】

非特許文献1、2によると、拡散バリア層(例えば、Re-Cr-Ni系相)は、基材のNi-Al-Cr系(+ ')相とコーティング層またはボンドコートを構成する結晶相Ni-Al-Cr系(, ' ,)相と共に組成の関係にあり、熱力学的に安定であると考えられることから、高温で長時間にわたって拡散バリア層としての機能を維持できるのである。本発明者は、拡散バリア層とAlリザバ層とを含めて拡散バリアコーティングと呼び、基材と拡散バリアコーティングとを含めて、拡散バリアコーティングシステム(Diffusion Barrier Coating System; DBCシステム)と命名している。

30

【0009】

上記DBCシステムは、非特許文献1、2によれば、基材(例として、第II世代Ni基単結晶超合金(TMS-82)、第III世代単結晶超合金(CMSX-4)、第四世代単結晶超合金(TMS-138)、ステンレス鋼(SUS310S)、Ni-Cr-Mo合金(ハステロイ-X))とAlリザバ(例として、Ni-Cr-Al合金、Ni-Cr-Al-Pt合金)に適用して、基材とAlリザバとの相互拡散を効果的に抑制するとともに保護的酸化物スケール(Al₂O₃)を形成、維持している。

【0010】

さらに、本発明者らは、Ni-Cr基合金基材の表面に拡散障壁層としてNi-Cr系の - Cr相の内層を介在させ、かつAl濃度の高い外層(例えば、Ni-Al-Cr系の - 相、' - 相)を形成することにより、基材のNi基合金の有する本来の優れた高温特性を持続させることができることを見出し、拡散バリアコーティングシステムとして、特許文献10および非特許文献3に開示している。

40

【0011】

非特許文献4には、Ni基単結晶超合金にNi-W合金をめっきした後、熱処理することによって形成したW(Ni)系のバリア層が提案されている。形成したW(Ni)合金相は88.18原子%Wと9.79原子%Niを主成分とし、1.49原子%Re、0.3原子%Crを含有している。非特許文献5には、ReとNi-W合金をそれぞれめっきした後、熱処理することによって形成したRe-W-Ni系バリア層が開示されている。

50

このRe-W-Ni合金の組成として、以下の三点が開示されている。すなわち、43.7原子%Re、30.7原子%W、13.6原子%Ni、3.49原子%Cr、3.21原子%A1、あるいは、43.5原子%Re、29.2原子%W、14.9原子%Ni、3.66原子%Cr、6.95原子%A1、あるいは、3.66原子%Re、62.9原子%W、18.0原子%Ni、0.20原子%Cr、11.9原子%A1、を含有している。

【0012】

上記非特許文献4、5では、Ni基単結晶超合金に対するバリア層を提案しているもので、W、Re、Niを主成分とし、Crの含有量は3.66原子%以下である。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特許第3857689号明細書

【特許文献2】特許第3857690号明細書

【特許文献3】特許第3910588号明細書

【特許文献4】特許第3942437号明細書

【特許文献5】特許第4271399号明細書

【特許文献6】特許第4323816号明細書

【特許文献7】特許第4753720号明細書

【特許文献8】国際公開2008/059971号パンフレット

20

【特許文献9】特許第4896702号明細書

【特許文献10】特許第3916484号明細書

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】T. Narita: Diffusion barrier coating system concept for high temperature applications, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.50, No.3(2011), pp. 278-290

【非特許文献2】T. Narita: Compatible Coating System to Provide Long-Life and High-Reliability, Materials Science Forum, Vol.696(2011), pp.12-27

【非特許文献3】T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K. Zaini Thosin, S. Hayashi; Advanced Coatings on High Temperature Applications, Materials Science Forum, Vols.525-523 (August 2006), pp.1-14

30

【非特許文献4】E. Cavaletti, S. Mercier, D. Boivin, M-. P. Bacos, P. Josso, D. Monceau; Development of a NiW in-situ diffusion barrier on a fourth generation nickel-base superalloy, Materials Science Forum, Vols. 595-598(2008), pp.23-32

【非特許文献5】S. Mercier, D. Boivin, M-. P. Bacos, P. Josso; A novel duplex Re-NiW based diffusion barrier on a nickel-based superalloy, Materials Science Forum, Vols. 595-598(2008), pp.127-134

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0015】

ガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材として、高温強度と成形性に優れた、鉄(Fe)基合金、コバルト(Co)基合金、ニッケル(Ni)基合金などの耐熱材料が使用されている。

【0016】

これらの耐熱材料に対して、上述の各種コーティング(拡散アルミナイトコーティング、拡散クロムコーティング、拡散シリコンコーティング、Ni-Cr合金オーバーレイコーティング、MCrAlY合金(M=Co, Ni)オーバーレイコーティング)が施される例が報告されている。しかし、高温腐食環境では、コーティングの保護機能を早期に喪

50

失し、さらに、基材とコーティング間の元素の相互拡散のため、基材強度も低下させるという欠点があった。

【0017】

一方、特許文献1～9で提案されたRe-Cr-Ni系相を拡散バリア層とする拡散バリア型コーティングは、Ni基超合金に適用して最適なコーティングであるが、高価なReを必要とする。また、特許文献10で提案されたコーティングでは、Ni-Cr系の-Cr相を拡散バリア層とするもので、Ni基合金に限定される、という問題がある。非特許文献4、5で提案されたW-Re-Ni系の拡散バリアとするコーティングでは、Ni基単結晶超合金に限定され、Cr濃度は数%以下に制限される。

【0018】

そこで、この発明が解決しようとする課題は、高温腐食雰囲気において優れた耐酸化性および長寿命を有する耐熱合金部材およびその製造方法ならびに合金皮膜およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らは、Fe基合金からなる合金基材の表面に適用して最適な、内層と外層との複層構造を有する拡散バリアコーティングについて詳細に検討した。その結果、内層としては、例えば、Fe-Cr-W系合金および元素X（例えば、ニッケル（Ni）、タンタル（Ta）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo））を添加したFe-Cr-W-Ni-Ta-Re-Mo系合金が候補となることを見出した。さらに、外層として、Fe-Al系合金、Fe-Cr-Al系合金、Fe-Ni-Cr-Al系合金、Ni-Fe-Cr-Al-Si系合金は保護的Al₂O₃皮膜の形成、Fe-Cr系合金、Fe-Ni-Cr系合金は、保護的Cr₂O₃皮膜の形成に有効であることを見出した。以上の結果から、Fe基合金に適用して最適な拡散バリアコーティングシステム（例えば、Fe基合金/内層/外層/保護的酸化物皮膜）が得られる。すなわち、Fe-Cr-W系合金の-Cr(W, Fe)相および-Cr(Cr, Fe)相、さらに、種々の(Fe, Cr)W相はAlの拡散に対して優れた拡散バリア特性を有することを見出し、これら合金相を内層とし、Alを含有する合金を外層とする、少なくとも複層構造の拡散バリア型コーティングシステムを見出した。さらに、上記内層を構成する各合金層はFeの外層への拡散を効果的に抑制できることを見出した。すなわち、Feは耐酸化性を劣化させる元素であることから、このFeの侵入を抑制することによって、外層のAlおよびCrの濃度の低下を抑制することによって、優れた耐酸化性を長期間に亘って維持できるのである。さらに、内層を構成する-Cr(W, Fe)相は合金元素（例えば、Fe）の外層への拡散を効果的に抑制できる効果を有するとともに、外層（例えば、Fe-Cr系合金、Fe-Ni-Cr系合金）へのCrの供給源としても作用する。この複層構造のコーティングをFe基合金からなる合金基材の表面に施工し、高温で酸化試験した結果、長期間に亘って複層構造を維持し、長寿命の保護的Al₂O₃皮膜および保護的Cr₂O₃皮膜の形成を実証したもので、本発明者はFe基合金に適用して優れた耐酸化性とコーティング組織・構造の安定性を有する新規な拡散バリア型コーティングを開発するに至った。

【0020】

また、本発明者らは、Co基合金からなる合金基材の表面に適用して最適な、内層と外層との複層構造を有する拡散バリアコーティングについて詳細に検討した。その結果、内層として、Co-Cr-W系合金および元素X（例えば、Ni、Ta、Re、Mo）を添加したCo-Cr-W-Ni-Ta-Re-Mo系合金が候補となることを見出した。さらに、外層として、Ni-Al系合金、Ni-Al-Cr系合金、Ni-Co-Al-Cr-Si系合金は保護的Al₂O₃皮膜の形成、Ni-Cr系合金、Ni-Co-Cr系合金は保護的Cr₂O₃皮膜の形成に有効であることを見出した。以上の結果から、Co基合金に適用して最適な拡散バリアコーティングシステム（例えば、Co基合金/内層/外層/保護的酸化物皮膜）を開発することができたのである。すなわち、Co-Cr-W系合金の-CO₂-Cr相と-Cr相と-C-W相、(Co, W)₂-Cr₃相とCo-C

10

20

30

30

40

50

r - W相を内層とし、Alを含有する合金を外層とする、少なくとも複層構造の拡散バリアコーティングシステムを見出した。さらに、上記内層を構成する - Cr (W, Co) 相は合金元素（例えば、Co）の外層への拡散を効果的に抑制できることを見出した。すなわち、Coは耐酸化性を劣化させる元素であることから、このCoの侵入を抑制することによって、外層（例えば、Ni-Al系合金、Ni-Al-Cr系合金、Ni-Co-Al-Cr-Si系合金、Ni-Cr系合金、Ni-Co-Cr系合金）の優れた耐酸化性を長期間に亘って維持できる。さらに、内層を構成する - Cr (W, Co) 相は合金元素（例えば、Co）の外層への拡散を効果的に抑制できる効果を有するとともに、外層（例えば、Ni-Cr系合金、Ni-Co-Cr系合金）へのCrの供給源としても作用するのである。この複層構造のコーティングをCo基合金の表面に施工し、高温で酸化試験した結果、長期間に亘って複層構造を維持し、長寿命の保護的 Al₂O₃ スケールまたは保護的 Cr₂O₃ スケールの形成を実証したもので、本発明者はCo基合金に適用して優れた耐酸化性とコーティング組織・構造の安定性を有する新規な拡散バリアコーティングを開発するに至った。

【0021】

また、本発明者らは、Ni基合金の表面に適用して最適な、内層と外層との複層構造を有する拡散バリアコーティングについて詳細に検討した。その結果、内層として、Ni-Cr-W系合金および元素X（例えば、Fe、Ta、Re、Mo）を添加したNi-Cr-W-Fe-Ta-Re-Mo系合金が候補となることを見出した。さらに、外層として、Ni-Al系合金、Ni-Cr-Al系合金、Ni-Co-Cr-Al系合金、Ni-Co-Cr-Al-Si系合金は保護的 Al₂O₃ 皮膜の形成、Ni-Cr系合金、Ni-Cr-Al系合金は保護的 Cr₂O₃ 皮膜の形成に有効であることを見出した。以上の結果から、Ni基合金に適用して最適な拡散バリアコーティングシステム（例えば、Ni基合金 / 内層 / 外層 / 保護的酸化物皮膜）を開発することができた。すなわち、Ni-Cr-W系合金の - Cr (W, Ni) 相および - W (Cr, Ni) 相、さらに、(Cr, W) Ni 相は Al の拡散に対して優れた拡散バリア特性を有することを見出し、これら合金相を内層とし、Alを含有する合金を外層とする、少なくとも複層構造の拡散バリアコーティングシステムを見出した。さらに、上記内層を構成する各合金層は Ni の外層への拡散を効果的に抑制できることを見出した。すなわち、このNiの侵入を抑制することによって、外層の Al および Cr の濃度の低下を抑制することによって、優れた耐酸化性を長期間に亘って維持できる。さらに、内層を構成する - Cr (W, Ni) 相は合金元素（例えば、Ni）の外層への拡散を効果的に抑制できる効果を有するとともに、外層（例えば、Ni-Cr系合金、Ni-Cr-Al系合金）へのCrの供給源としても作用するのである。この複層構造のコーティングをNi基合金の表面に施工し、高温での安定性の評価と酸化試験の結果から、長期間に亘って複層構造を維持し、長寿命の保護的 Al₂O₃ 皮膜および保護的 Cr₂O₃ 皮膜の形成を実証したもので、本発明者はNi基合金に適用して優れた耐酸化性とコーティング組織・構造の安定性を有する新規な拡散バリア型コーティングを見出した。

【0022】

この発明は、本発明者らが独自に得た上記の知見に基づいて鋭意検討を行った結果案出されたものである。

【0023】

すなわち、上記課題を解決するために、この発明は、
少なくとも表層部が 10 原子 % 以上の Cr を含有する合金基材と、
上記合金基材の表面に形成された合金皮膜とを有し、
上記合金皮膜は少なくとも一層の内層と少なくとも一層の外層とを有し、
少なくとも一層の上記内層は Fe、Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と Cr とを含有する耐熱合金部材である。

【0024】

ここで、内層は拡散バリア層、外層はリザバ層の役割を果たし、内層および外層の全体

10

20

30

40

50

が拡散バリアコーティングを構成する。ここで、典型的には、内層および外層を構成する結晶相が、合金基材と内層との間および内層と外層との間でそれぞれ共役組成の関係にある。合金基材を構成する材料は、例えば、Fe基合金、Co基合金、Ni基合金などであるが、これに限定されるものではない。

【0025】

内層と外層とは種々の組み合わせがある。例えば、内層がCr-W系合金層、外層がAlを含有する合金層である。また、内層がCr-W系合金層、Cr-W-Ta系合金層、Cr-W-Mo系合金層、Cr-W-Ta-Mo系合金層およびCr-W-Ta-Mo-Re系合金層からなる群より選択された少なくとも一種、外層がCrを含有する合金層である。内層が2層ある場合には、合金基材側から内層I、内層IIとすると、内層と外層との組み合わせは例えば次の通りである。内層IがCr-W系合金層、Cr-W-Ta系合金層、Cr-W-Mo系合金層、Cr-W-Ta-Mo系合金層およびCr-W-Ta-Mo-Re系合金層からなる群より選択された少なくとも一種、内層IIがCr-W系合金の-Cr層、外層がNi-Cr系合金層である。また、内層IがCr-W系合金層、Cr-W-Ta系合金層、Cr-W-Mo系合金層、Cr-W-Ta-Mo系合金層およびCr-W-Ta-Mo-Re系合金層からなる群より選択された少なくとも一種、内層IIがCr-W系合金の-Cr層、外層がNi-Cr-Al-Si系合金層である。

【0026】

図1はFe-Cr-W三元状態図を示す。図1において、領域A₁～A₅が好適な組成範囲であり、好適には、少なくとも一層の内層がこの組成範囲内の組成を有するようになる。領域A₁～A₅の組成は次の通りである。

領域A₁：Wを10原子%以上21原子%以下、Crを23原子%以上53%原子以下、Feを25原子%以上66原子%以下含有（総和で100原子%）

領域A₂：Wを30原子%以上45原子%以下、Crを10原子%以上40原子%以下、Feを30原子%以上59原子%以下含有（総和で100原子%）

領域A₃：Wを35原子%以上45原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Feを15原子%以上64原子%以下含有（総和で100原子%）

領域A₄：Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、Feを0.1原子%以上29原子%以下含有（総和で100原子%）

領域A₅：Wを77原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Feを0.1原子%以上2原子%以下含有（総和で100原子%）

【0027】

図2はCo-Cr-W三元状態図を示す。図2において、領域B₁～B₆が好適な組成範囲であり、好適には、少なくとも一層の内層がこの組成範囲内の組成を有するようになる。領域B₁～B₆の組成は次の通りである。

領域B₁：Wを0.1原子%以上3原子%以下、Crを52原子%以上65原子%以下、Coを30原子%以上54原子%以下含有（総和で100原子%）

領域B₂：Wを3原子%以上25原子%以下、Crを30原子%以上65原子%以下、Coを25原子%以上55原子%以下含有（総和で100原子%）

領域B₃：Wを25原子%以上35原子%以下、Crを20原子%以上40原子%以下、Coを30原子%以上50原子%以下含有（総和で100原子%）

領域B₄：Wを30原子%以上55原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Coを20原子%以上60原子%以下含有（総和で100原子%）

領域B₅：Wを0.1原子%以上25原子%以下、Crを65原子%以上99原子%以下、Coを0.1原子%以上25原子%以下含有（総和で100原子%）

領域B₆：Wを75原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上25原子%以下、Coを0.1原子%以上3原子%以下含有（総和で100原子%）

【0028】

図3はNi-Cr-W三元状態図を示す。図3において、領域C₁～C₃が好適な組成範囲であり、好適には、少なくとも一層の内層がこの組成範囲内の組成を有するようにな

10

20

30

40

50

る。領域 C₁ ~ C₃ の組成は次の通りである。

領域 C₁ : W を 2 原子%以上 20 原子%以下、Cr を 40 原子%以上 65 原子%以下、Ni を 30 原子%以上 40 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 C₂ : W を 0.1 原子%以上 20 原子%以下、Cr を 70 原子%以上 99 原子%以下、Ni を 0.1 原子%以上 30 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 C₃ : W を 80 原子%以上 99 原子%以下、Cr を 0.1 原子%以上 20 原子%以下、Ni を 0.1 原子%以上 3 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

【0029】

合金皮膜は、上記の種々の内層から選択された、互いに組成が異なる少なくとも二層の内層を含んでもよい。

10

【0030】

図4はNi - Cr - Al三元状態図を示す。図4において、領域 D₁ ~ D₅ が好適な組成範囲であり、好適には、少なくとも一層の外層がこの組成範囲内の組成を有するようとする。領域 D₁ ~ D₅ の組成は次の通りである。

領域 D₁ : Cr を 0.1 原子%以上 50 原子%以下、Al を 0.1 原子%以上 22 原子%以下、Ni を 51 原子%以上 99 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 D₂ : Cr を 0.1 原子%以上 10 原子%以下、Al を 23 原子%以上 29 原子%以下、Ni を 70 原子%以上 75 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 D₃ : Cr を 0.1 原子%以上 14 原子%以下、Al および Si を総和で 30 原子%以上 55 原子%以下、Ni、Co および Fe を総和で 45 原子%以上 65 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 D₄ : Cr を 0.1 原子%以上 20 原子%以下、Al を 58 原子%以上 63 原子%以下、Ni を 36 原子%以上 41 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 D₅ : Cr を 56 原子%以上 99 原子%以下、Al を 0.1 原子%以上 43 原子%以下、Ni を 0.1 原子%以上 25 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

20

【0031】

図5はFe - Cr - Al三元状態図を示す。図5において、領域 E₁ ~ E₃ が好適な組成範囲であり、好適には、少なくとも一層の外層がこの組成範囲内の組成を有するようとする。領域 E₁ ~ E₃ の組成は次の通りである。

領域 E₁ : Cr を 0.1 原子%以上 15 原子%以下、Al を 0.1 原子%以上 10 原子%以下、Fe を 86 原子%以上 99 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

30

領域 E₂ : Cr を 0.1 原子%以上 99 原子%以下、Al を 0.1 原子%以上 50 原子%以下、Fe を 0.1 原子%以上 99 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

領域 E₃ : Cr を 0.1 原子%以上 50 原子%以下、Al を 55 原子%以上 65 原子%以下、Fe を 0.1 原子%以上 44 原子%以下含有(総和で 100 原子%)

【0032】

少なくとも一層の外層は、Al を 25 原子%以上 50 原子%以下、Cr を 0.1 原子%以上 10 原子%以下、Co を 0.1 原子%以上 10 原子%以下、Si を 0.1 原子%以上 10 原子%以下、Ni を 19.9 原子%以上 74 原子%以下含有してもよい。

【0033】

40

合金皮膜は、上記の種々の外層から選択された、互いに組成が異なる少なくとも二層の外層を含んでもよい。

【0034】

少なくとも一層の内層は、W を 10 原子%以上 21 原子%以下、Cr を 23 原子%以上 53 原子%以下、Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 25 原子%以上 66 原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、W を 30 原子%以上 45 原子%以下、Cr を 10 原子%以上 40 原子%以下、Fe と Co および Ni からなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 30 原子%以上 59 原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、W を 35 原子%以上 45 原子%以下、Cr を 0.1 原子%以上 50 原子%以下、Fe と Co および Ni からな

50

る群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で 15 原子%以上 64 原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上29原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを77原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上2原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを0.1原子%以上3原子%以下、Crを52原子%以上65原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上54原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを3原子%以上25原子%以下、Crを30原子%以上65原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で25原子%以上55原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを25原子%以上35原子%以下、Crを20原子%以上40原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上50原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを30原子%以上55原子%以下、Crを0.1原子%以上50原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で20原子%以上60原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを0.1原子%以上25原子%以下、Crを65原子%以上99原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上25原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを75原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上25原子%以下、CoとFeおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上3原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを2原子%以上20原子%以下、Crを40原子%以上65原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で30原子%以上40原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを0.1原子%以上20原子%以下、Crを70原子%以上99原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上30原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の内層は、Wを80原子%以上99原子%以下、Crを0.1原子%以上20原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上3原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Alを0.1原子%以上22原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で51原子%以上99原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上10原子%以下、Alを23原子%以上29原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で70原子%以上75原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上20原子%以下、Alを58原子%以上63原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で36原子%以上41原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを56原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上43原子%以下、NiとFeおよびCoからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上25原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上15原子%以下、Alを0.1原子%以上10原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で86原子%以上99原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上99原子%以下、Alを0.1原子%以上50原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とを総和で0.1原子%以上99原子%以下含有してもよい。また、少なくとも一層の外層は、Crを0.1原子%以上50原子%以下、Alを55原子%以上65原子%以下、FeとCoおよびNiからなる群より選択された少

C s、M g および T i からなる群より選択された少なくとも一種の元素を総和で 0 . 0 1 原子%以上 2 原子%以下含有することもある。

【 0 0 3 5 】

また、この発明は、

少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に、 F e、 C o、 N i、 C r、 W、 R e、 M o および T a からなる群より選択された少なくとも一種の元素を含む第 1 の層を形成する工程と、

上記第 1 の層が形成された上記合金基材を 8 0 0 以上 1 3 0 0 以下の温度に加熱することにより少なくとも一層の内層を形成する工程と、

上記内層上に F e、 C o、 N i、 C r、 A l および S i からなる群より選択された少なくとも一種の元素を含む第 2 の層を形成する工程と、10

上記第 2 の層が形成された上記合金基材を 8 0 0 以上 1 3 0 0 以下の温度に加熱することにより少なくとも一層の外層を形成する工程とを有する耐熱合金部材の製造方法である。

【 0 0 3 6 】

第 1 の層および第 2 の層は、例えば、スラリー法、スプレー法、めっき法、溶射法および電子ビーム蒸着法からなる群より選択された少なくとも一種の方法で形成するが、これに限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

具体的には、耐熱合金部材の製造方法は、例えば、少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に、 C r と W とを含有する C r - W 系合金層の内層（バリア層）を形成する工程と、その表面に A l を含有する外層（リザバ層）を形成する工程とを有し、少なくとも内層と外層との複層構造のコーティング皮膜を形成する。また、耐熱合金部材の製造方法は、例えば、少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に、 C r - W 系合金層、 C r - W - T a 系合金層、 C r - W - M o 系合金層、 C r - W - T a - M o 系合金層および C r - W - T a - M o - R e 系合金層からなる群より選択される少なくとも一種の内層（バリア層）を形成する工程と、その表面に C r を含有する外層（リザバ層）を形成する工程とを有し、少なくとも内層と外層との複層構造のコーティング皮膜を形成する。また、耐熱合金部材の製造方法は、例えば、少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に、 C r - W 系合金層、 C r - W - T a 系合金層、 C r - W - M o 系合金層、 C r - W - T a - M o 系合金層および C r - W - T a - M o - R e 系合金層からなる群より選択される少なくとも一種の内層（バリア層）を形成する工程と、その表面に C r - W 系の - C r 層の内層をそれぞれ形成する工程とを有し、内層は C r - W 系合金層、 C r - W - T a 系合金層、 C r - W - M o 系合金層、 C r - W - T a - M o 系合金層および C r - W - T a - M o - R e 系合金層からなる群より選択される少なくとも一種の内層（バリア層）とその表面に形成された - C r 層との複層構造を有する。また、耐熱合金部材の製造方法は、例えば、少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に、 C r - W 系の - C r 層の内層をそれぞれ形成する工程とを有し、内層は C r - W 系合金層、 C r - W - T a 系合金層、 C r - W - M o 系合金層、 C r - W - T a - M o 系合金層および C r - W - T a - M o - R e 系合金層からなる群より選択される少なくとも一種の内層およびこの内層の表面の - C r 層の内層をそれぞれ形成した複層構造の内層（拡散バリア層）を形成する工程と、内層の表面に N i - C r 系合金の外層（リザバ層）を形成する工程とを有する。3040

【 0 0 3 8 】

また、この発明は、

少なくとも表層部が 1 0 原子%以上の C r を含有する合金基材の表面に形成された、少なくとも一層の内層と少なくとも一層の外層とを有し、

少なくとも一層の上記内層は F e、 C o および N i からなる群より選択された少なくとも一種の元素と W と C r とを含有する合金皮膜である。

【 0 0 3 9 】

また、この発明は、

少なくとも表層部が10原子%以上のCrを含有する合金基材の表面に、Fe、Co、Ni、Cr、W、Re、MoおよびTaからなる群より選択された少なくとも一種の元素を含む第1の層を形成する工程と、

上記第1の層が形成された上記合金基材を800以上1300以下の温度に加熱することにより内層を形成する工程と、

上記内層上にFe、Co、Ni、Cr、AlおよびSiからなる群より選択された少なくとも一種の元素を含む第2の層を形成する工程と、

上記第2の層が形成された上記合金基材を800以上1300以下の温度に加熱することにより外層を形成する工程とを有する合金皮膜の製造方法である。10

【0040】

上記の合金皮膜および合金皮膜の製造方法の発明においては、上記の耐熱合金部材および耐熱合金部材の製造方法の発明に関連して説明したことが成立する。

【0041】

耐熱合金部材は、特に限定されないが、具体的には、例えば、ガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などである。

【発明の効果】

【0042】

この発明によれば、内層は、合金基材から外層への基材成分の拡散や外層から合金基材へのAlまたはCrの拡散を防止する拡散障壁層として機能するため、基材成分の拡散で外層が希釈されることなく、保護作用のあるAl₂O₃皮膜の形成に必要なAl濃度または保護作用のあるCr₂O₃皮膜の形成に必要なCr濃度が外層に確保される。そのため、使用条件下でAl₂O₃皮膜またはCr₂O₃皮膜がダメージを受けた場合においても、外層から補給されるAlまたはCrによって皮膜欠陥部が自己修復される。従って、高温腐食や異常酸化が抑制され、Fe基合金、Co基合金、Ni基合金の有する本来の優れた高温特性が長期間に亘って維持される。このため、例えば、ガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などとして好適な耐熱合金部材が得られる。20

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】Fe-Cr-W三元状態図である。

【図2】Co-Cr-W三元状態図である。

【図3】Ni-Cr-W三元状態図である。

【図4】Ni-Cr-Al三元状態図である。

【図5】Fe-Cr-Al三元状態図である。

【図6】この発明の一実施の形態による耐熱合金部材の製造方法を示す断面図である。

【図7】実施例1の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図8】実施例1の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。40

【図9】実施例1の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図10】実施例2の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図11】実施例2の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図12】実施例2の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図13】実施例3の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図14】実施例3の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図15】実施例3の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図16】実施例4の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。50

【図17】実施例4の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図18】実施例4の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図19】実施例5の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図20】実施例5の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図21】実施例5の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図22】実施例6の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図23】実施例6の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。 10

【図24】実施例6の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図25】実施例7の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図26】実施例7の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図27】実施例7の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図28】実施例8の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図29】実施例8の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図30】実施例8の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図31】実施例9の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。 20

【図32】実施例9の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図33】実施例9の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図34】実施例10の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図35】実施例10の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図36】実施例10の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図37】実施例11の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図38】実施例11の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。 30

【図39】実施例11の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図40】実施例12の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図41】実施例12の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図42】実施例12の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図43】実施例13の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図44】実施例13の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図45】実施例13の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図46】実施例14の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。 40

【図47】実施例14の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図48】実施例14の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図49】実施例15の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図50】実施例15の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図51】実施例15の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図52】実施例16の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図53】実施例16の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。 50

【図54】実施例16の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【図55】実施例17の耐熱合金部材の断面構造を示す図面代用写真である。

【図56】実施例17の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度分布の測定結果を示す略線図である。

【図57】実施例17の耐熱合金部材の断面における各元素の濃度を示す略線図である。

【発明を実施するための形態】

【0044】

以下、発明を実施するための形態（以下、単に「実施の形態」と言う。）について説明する。

図6A～Dはこの発明の一実施の形態による耐熱合金部材の製造方法を示す。

10

【0045】

図6Aに示すように、まず、少なくとも表層部が10原子%以上のCrを含有する合金基材11上に、最終的に内層となるコーティング層12を形成する。このコーティング層12の形成方法としては、例えば、電気めっき、無電解めっき、スラリー塗布、スプレー、溶射、電子ビーム蒸着などの各種方法を用いることができる。このコーティング層12には、形成すべき内層の組成に応じた種類および量の金属が含まれるようにする。

【0046】

次に、例えば、コーティング層12を形成した合金基材11を800以上1300以下の温度で熱処理する。この熱処理は、真空、アルゴン、各種パック処理などの雰囲気で行うことができる。この熱処理時にCrの拡散処理を行うこともできる。この熱処理によって、図6Bに示すように、コーティング層12を出発物質として単層または多層の内層13が形成される。

20

【0047】

次に、図6Cに示すように、内層13上に、最終的に外層となるコーティング層14を形成する。このコーティング層14の形成方法としては、例えば、電気めっき、無電解めっき、スラリー塗布、スプレー、溶射、電子ビーム蒸着などの各種方法を用いることができる。このコーティング層14には、形成すべき外層の組成に応じた種類および量の金属が含まれるようにする。

【0048】

次に、例えば、コーティング層14を形成した合金基材11を800以上1300以下の温度で熱処理する。この熱処理は、真空、アルゴン、各種パック処理などの雰囲気で行うことができる。この熱処理によって、図6Dに示すように、コーティング層14を出発物質として単層または多層の外層15が形成される。

30

【0049】

外層15を形成した後には、必要に応じて、加熱処理を行うことによって、内層14および外層15の組織あるいは組成の調質を行う。

以上により、目的とする耐熱合金部材が製造される。

【0050】

実施例について説明する。

表1に、以下の実施例で合金基材として用いられるFe基合金A（商品名：SUS310S）、Fe基合金B（商品名：SCH22）、Co基合金A、Co基合金B、Co基合金C（商品名：FSX414）およびNi基合金（商品名：Hastelloy-X）の組成を示す。

40

【0051】

表1

合金名	公称組成(原子%)									
	Fe	Co	Ni	Cr	W	Mo	Mn	Al	Si	C
Fe基合金A	50.0	...	18.5	26.1	<2.0	...	<2.9	<0.3
Fe基合金B	52.4	...	20	25	1.2	...	1.4	0.4
Co基合金A	...	80	...	20

50

C o 基合金 B	...	70	...	30
C o 基合金 C	...	53	10	34	2.3
N i 基合金	18.7	2.3	48.6	24.7	0.2	5.5

【0052】

実施例1

合金基材としてFe基合金Aを用いた。この合金基材上に、W粉末とNi粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を施した。

【0053】

こうして作製された試験片を切断、研磨し、断面組織を観察するとともに、微小部元素分析装置(EPMA; Electron-Probe Micro Analyzer)を用いて合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図7に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図8に、EPMAを用いて測定した各元素の濃度分布(図7に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図9に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0054】

図7～図9に示すように、コーティング層[200]は少なくとも3層であり、表面側から、Cr濃度が高い層[280]、内層II、その下側にCr、W、Fe、Niなどを含む中間層[240]、内層I、さらに、基材と接して遷移層[220]が形成されている。

【0055】

実施例2

合金基材としてFe基合金Aを用いた。この合金基材上に、W粉末とNi粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を施した。次に、Niめっき($30\mu\text{m}$)を行った後、Arガス雰囲気中において1100で4時間、Crパック処理($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を施した。

【0056】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図10に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図11に各元素の濃度分布(図10に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図12に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0057】

図10～図12に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少なくとも2層であり、外層は表面側から、Cr濃度が高い外層II[380]とNi-Cr外層I[320]、さらに内層[200]はCr、W、Fe、Niなどを含む内層II[240]と内層II[220]が形成されている。

【0058】

実施例3

合金基材としてFe基合金Aを用いた。この合金基材上に、W粉末とNi粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を施した。次に、Niめっき($30\mu\text{m}$)を行った後、Arガス雰囲気中において700で90分、Alパック処理($\text{Al} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$)を施した。

【0059】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図13に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図14に各元素の濃度分布(図13に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図15に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0060】

図13～図15に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少

10

20

30

40

50

なくとも 2 層であり、外層は表面側から、Ni - Al の外層 II [340] と Ni の外層 I [310]、さらに内層 [200] は高 Cr 濃度の内層 II [280] と Cr、W、Fe、Niなどを含む内層 I [240] が形成されている。

【0061】

実施例 4

合金基材として Fe 基合金 B (ロール材) を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。

【0062】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 16 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 17 に各元素の濃度分布 (図 16 に示す写真の線 LG1 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 18 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0063】

図 16 ~ 図 18 に示すように、コーティング層は内層 [200] であり、表面側から、高 Cr 濃度の内層 II [280] と Cr、W、Mo、Fe、Niなどを含む内層 I [240] が形成されており、さらに両者が混在している。

【0064】

実施例 5

実施例 4 と同じ試験片について、実施例 4 と異なる部位の断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 19 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 20 に各元素の濃度分布 (図 19 に示す写真の線 LG1 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 21 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0065】

図 19 ~ 図 21 に示すように、実施例 4 と同様に、コーティング層は内層 [200] であり、表面側から、高 Cr 濃度の内層 II [280] と Cr、W、Mo、Fe、Niなどを含む内層 I [240] が形成されており、さらに両者が混在している。

【0066】

実施例 6

合金基材として Co 基合金 C を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。

【0067】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 22 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 23 に各元素の濃度分布 (図 22 に示す写真の線 LG1 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 24 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0068】

図 22 ~ 図 24 に示すように、コーティング層 [200] は少なくとも 4 層であり、表面側から、高 Cr 濃度の層 [280]、内層 II [260]、その下側に Cr、W、Fe、Niなどを含む中間層 [240]、内層 I、さらに、基材と接触して遷移層 [220] が形成されている。

【0069】

実施例 7

合金基材として Co 基合金 C を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。次に、Niめっき (20 μm) を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。

【0070】

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 25 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 26 に各元素の濃度分布（図 25 に示す写真の線 L G 1 に沿っての濃度分布）の測定結果を示す。図 27 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0071】

図 25～図 27 に示すように、コーティング層は内層 [200] と外層 [300] の少なくとも 2 層であり、外層は表面側から、高 Cr 濃度の外層 II [380] と Ni-Cr の外層 I [320]、さらに内層 [200] は高 Cr 濃度の内層 II [280] および Cr、W、Fe、Niなどを含む内層 I [240]、さらに、基材と接触して遷移層 [220] が形成されている。10

【0072】

実施例 8

合金基材として Co 基合金 C を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 ($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を施した。次に、Niめっき ($20 \mu\text{m}$) を行った後、Ar ガス雰囲気中において 700 で 90 分、Al パック処理 ($\text{Al} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を施した。その後、Ar ガス雰囲気中において 1100 で 2 時間、均質化熱処理を施した。10

【0073】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 28 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 29 に各元素の濃度分布（図 28 に示す写真の線 L G 2 に沿っての濃度分布）の測定結果を示す。図 30 に各元素の濃度の測定結果を示す。20

【0074】

図 28～図 30 に示すように、コーティング層は内層 [200] と外層 [300] の少なくとも 2 層であり、外層は表面側から、高 Cr 濃度の外層 II [380] と Ni-Al の外層 I [320]、さらに内層 [200] は Cr、W、Fe、Niなどを含む内層 I [240] + [220] が形成されている。

【0075】

実施例 9

合金基材として Co 基合金 C を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 ($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を施した。次に、Niめっき ($20 \mu\text{m}$) を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 ($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を施した。その後、Ar ガス雰囲気中において 1100 で 2 時間、均質化熱処理を施した。30

【0076】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 31 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 32 に各元素の濃度分布（図 31 に示す写真の線 L G 4 に沿っての濃度分布）の測定結果を示す。図 33 に各元素の濃度の測定結果を示す。40

【0077】

図 31～図 33 に示すように、コーティング層は Ni-Al の外層 [300] と内層 [200] であり、内層は高 Cr 濃度の内層 II [280] と Cr、W、Fe、Niなどを含む内層 I [240] + [220] が形成されている。

【0078】

実施例 10

合金基材として Co 基合金 A を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 で 4 時間、Cr パック処理 ($\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を施した。次に、Niめつ50

き(20μm)を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。その後、Arガス雰囲気中において1100で2時間、均質化熱処理を施した。

【0079】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図34に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図35に各元素の濃度分布(図34に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図36に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0080】

図34～図36に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少なくとも2層であり、外層は表面側から、高Cr濃度の外層II[380]とNi-Cr外層I[340]、さらに内層[200]はCr、W、Fe、Niなどを含む内層I[240]+[220]が形成されている。

【0081】

実施例11
合金基材としてCo基合金Aを用いた。この合金基材上に、W粉末とNi粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。次に、Niめっき(20μm)を行った後、Arガス雰囲気中において700で75分、Alパック処理(Al+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。その後、Arガス雰囲気中において1100で2時間、均質化熱処理を施した。

【0082】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図37に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図38に各元素の濃度分布(図37に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図39に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0083】

図37～図39に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少なくとも2層であり、外層は表面側から、Ni-Alの外層I[300]、さらに内層[200]は高Cr濃度の内層II[280]とCr、W、Fe、Niなどを含む内層I[240]+[220]が形成されている。

【0084】

実施例12
合金基材としてCo基合金Bを用いた。この合金基材上に、W粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。次に、Niめっき(20μm)を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。その後、Arガス雰囲気中において1100で2時間、均質化熱処理を施した。

【0085】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図40に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図41に各元素の濃度分布(図40に示す写真の線LG1に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図42に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0086】

図40～図42に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少なくとも2層であり、外層は表面側から、高Cr濃度の外層II[380]とNi-Cr外層I[340]、さらに内層[200]はCr、W、Fe、Niなどを含む内層I[240]+[220]が形成されている。

【0087】

10

20

30

40

50

実施例 1 3

合金基材として Co 基合金 B を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 度 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。次に、Ni めっき (20 μm) を行った後、Ar ガス雰囲気中において 700 度 75 分、Al パック処理 (Al + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。その後、Ar ガス雰囲気中において 1100 度 2 時間、均質化熱処理を施した。

【0088】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 4 3 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 4 4 に各元素の濃度分布 (図 4 3 に示す写真の線 LG 1 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 4 5 に各元素の濃度の測定結果を示す。

10

【0089】

図 4 3 ~ 図 4 5 に示すように、コーティング層は内層 [200] と外層 [300] の少なくとも 2 層であり、外層は表面側から、Ni - Al の外層 I [300]、さらに内層 [200] は高 Cr 濃度の内層 II [280] と Cr、W、Fe、Niなどを含む内層 I [240] + [220] が形成されている。

【0090】

実施例 1 4

合金基材として Ni 基合金を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 度 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。

20

【0091】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 4 7 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 4 8 に各元素の濃度分布 (図 4 7 に示す写真の線 LG 1 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 4 9 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0092】

図 4 7 ~ 図 4 9 に示すように、表面側から、高 Cr 濃度の層 [280]、内層 [200]、その下側に Cr、W、Mo、Fe、Niなどを含む中間層 [240] が形成されている。

30

【0093】

実施例 1 5

実施例 1 4 と同じ試験片について、実施例 1 4 と異なる部位の断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図 5 0 に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 5 1 に各元素の濃度分布 (図 5 0 に示す写真の線 LG 2 に沿っての濃度分布) の測定結果を示す。図 5 2 に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0094】

図 5 0 ~ 図 5 2 に示すように、実施例 1 4 と同様に、表面側から、高 Cr 濃度の層 [280]、内層 [200]、その下側に Cr、W、Mo、Fe、Niなどを含む中間層 [240] が形成されている。

40

【0095】

実施例 1 6

合金基材として Ni 基合金を用いた。この合金基材上に、W 粉末と Ni 粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Ar ガス雰囲気中において 1000 度 4 時間、Cr パック処理 (Cr + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。次に、Ni めっき (30 μm) を行った後、Ar ガス雰囲気中において 700 度 90 分、Al パック処理 (Al + NH₄Cl + Al₂O₃) を施した。

【0096】

実施例 1 と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に

50

含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図53に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図54に各元素の濃度分布(図53に示す写真の線L G 2に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図55に各元素の濃度の測定結果を示す。

【0097】

図53～図55に示すように、コーティング層は外層[300]と内層[200]の2層であり、外層は表面側から、Ni-A1の外層II[360]とNiの外層I[320]であり、内層[200]は高Cr濃度の内層II[280]とCr、W、Mo、Fe、Niなどを含む内層I[240]+[220]が形成されている。

【0098】

実施例17
10
合金基材としてNi基合金を用いた。この合金基材上に、W粉末とNi粉末との混合粉末をスラリー状にして塗布し、乾燥を行った後、Arガス雰囲気中において1000で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。次に、Niめっき(30μm)を行った後、Arガス雰囲気中において1100で4時間、Crパック処理(Cr+NH₄Cl+Al₂O₃)を施した。

【0099】

実施例1と同様にして試験片を切断、研磨し、断面組織の観察および合金基材表層部に含まれる各元素の厚さ方向の濃度分布を測定した。図56に試験片の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図57に各元素の濃度分布(図56に示す写真の線に沿っての濃度分布)の測定結果を示す。図58に各元素の濃度の測定結果を示す。

20

【0100】

図56～図58に示すように、コーティング層は内層[200]と外層[300]の少なくとも2層であり、外層は表面側から、高Cr濃度の外層II[380]とNi-Cr外層I[330]、さらに内層[200]はCr、W、Mo、Fe、Niなどを含む内層I[240]+[220]が形成されている。

【0101】

以上のように、この一実施の形態による耐熱合金部材によれば、耐熱合金部材は、少なくとも表層部が10原子%以上のCrを含有する合金基材と、この合金基材の表面に形成された合金皮膜とを有し、合金皮膜は少なくとも一層の内層と少なくとも一層の外層とを有し、少なくとも一層の内層はFe、CoおよびNiからなる群より選択された少なくとも一種の元素とWとCrとを含有することにより、高温腐食雰囲気において優れた耐酸化性および長寿命を有する耐熱合金部材を得ることができる。この耐熱合金部材は、例えば、ガスタービン用部材、ジェットエンジン用部材、ロケット用部材、工業炉用部材、化学プラント用部材、エネルギー変換機器の高温耐熱部材などに適用して好適なものである。

30

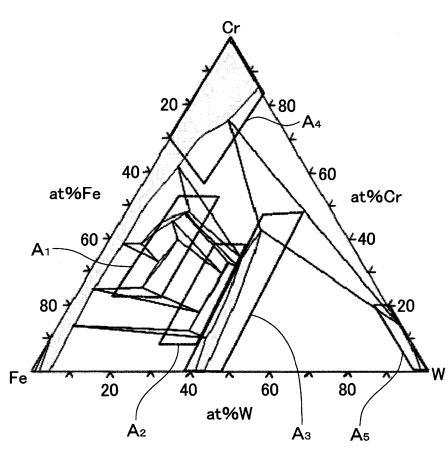
【0102】

以上、この発明の一実施の形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

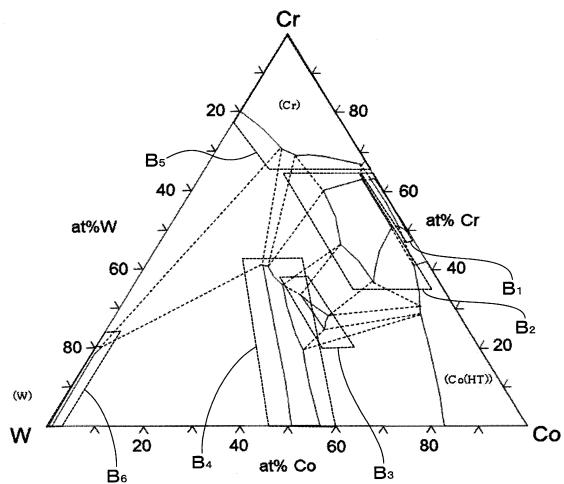
【符号の説明】

【0103】
40
11…合金基材、12…コーティング層、13…内層、14…コーティング層、15…外層

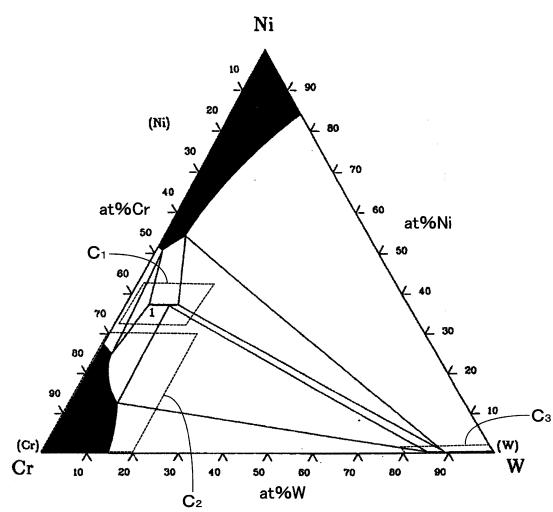
【図1】



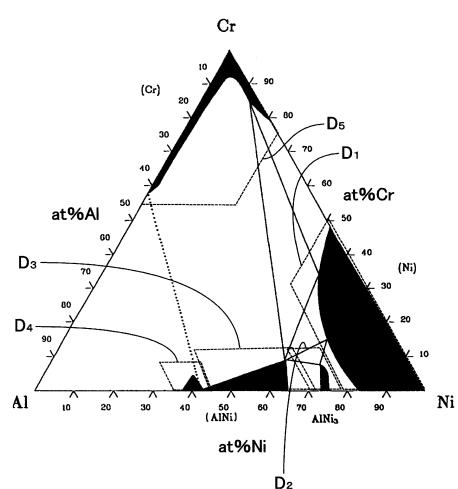
【図2】



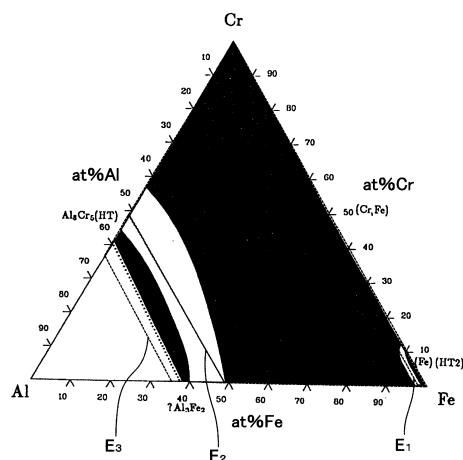
【図3】



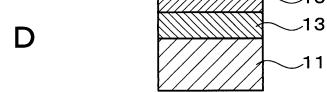
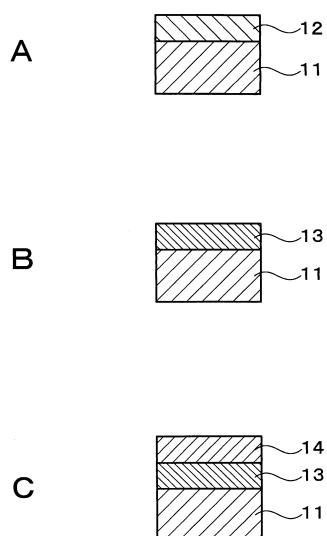
【図4】



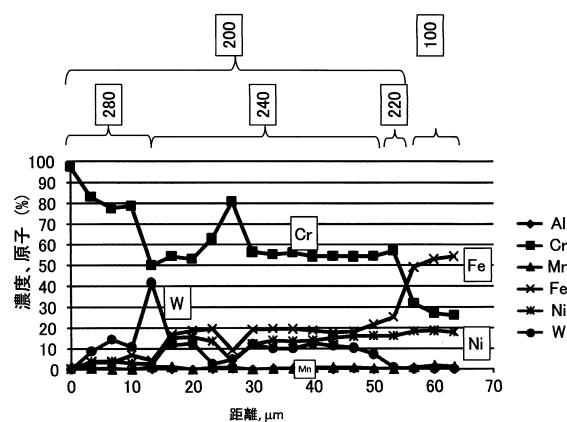
【図5】



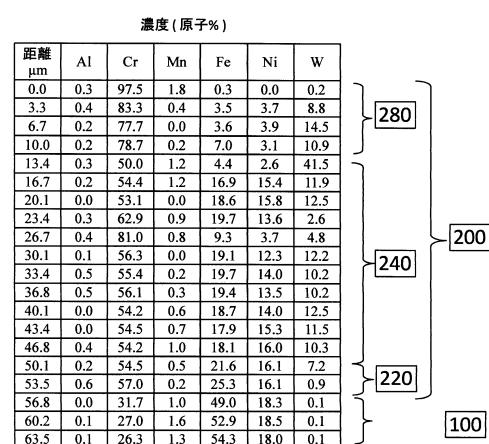
【図6】



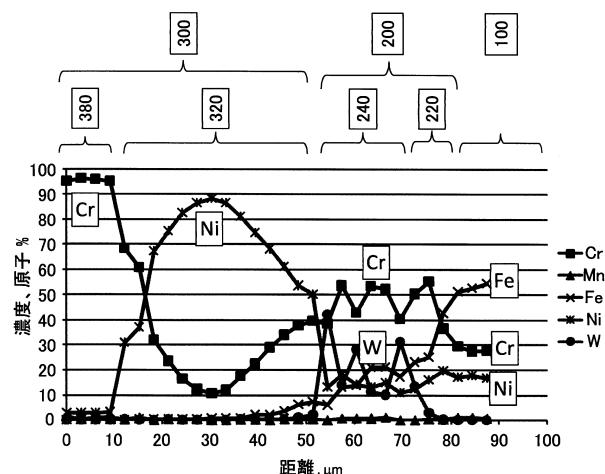
【図8】



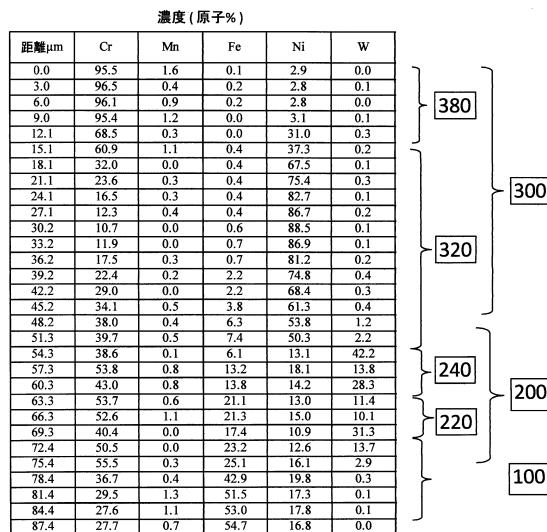
【図9】



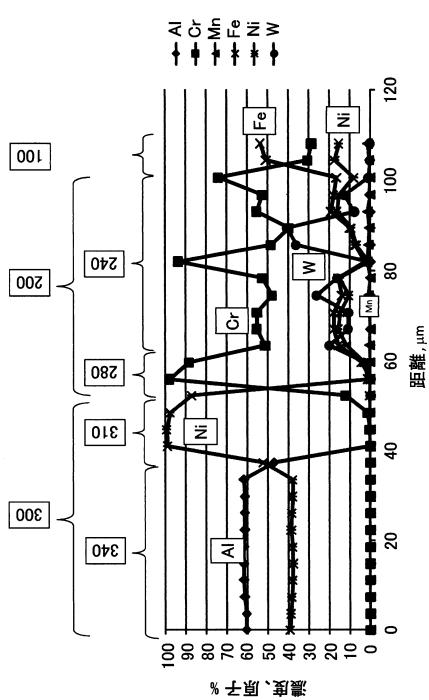
【図11】



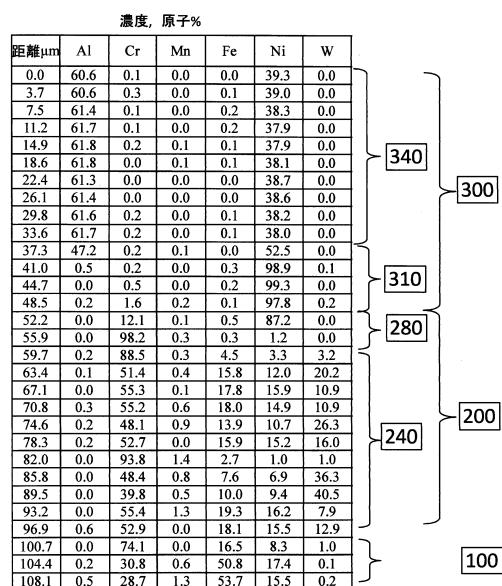
【図12】



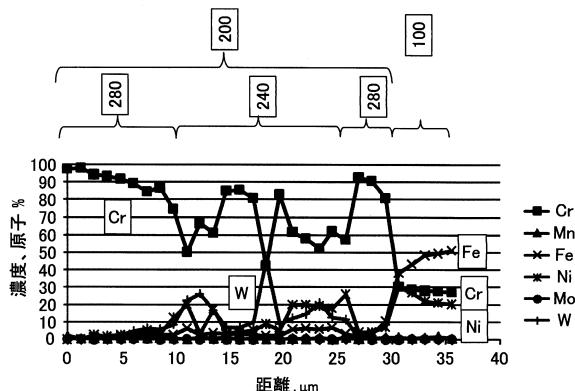
【図14】



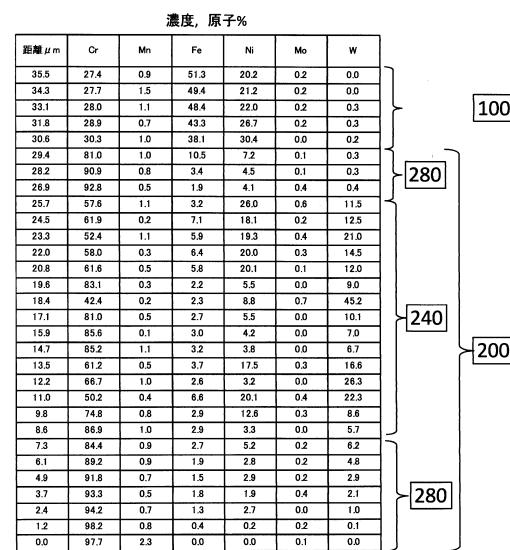
【図15】



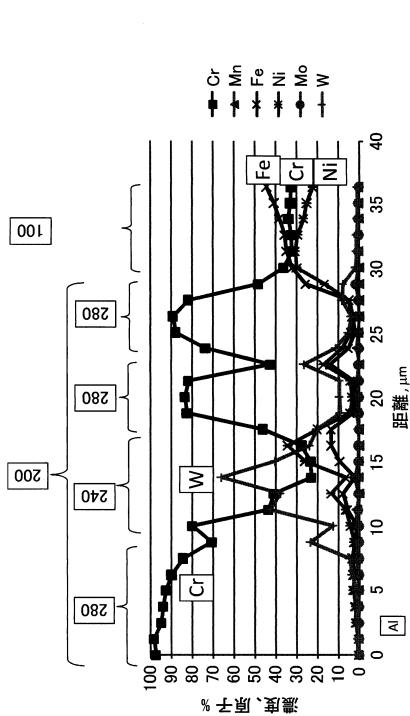
【図17】



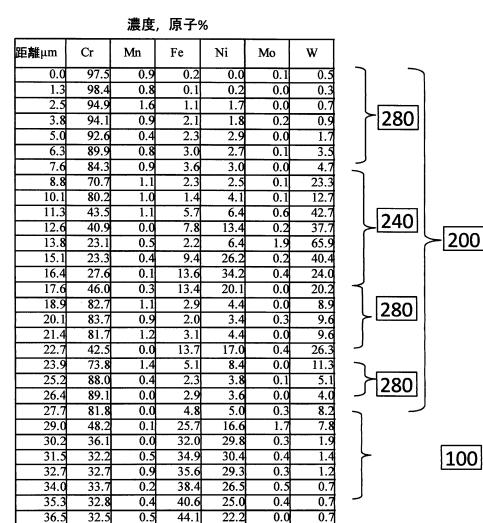
【 図 1 8 】



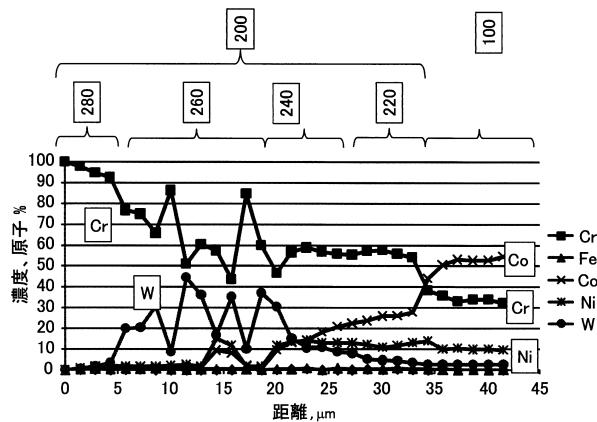
【 図 2 0 】



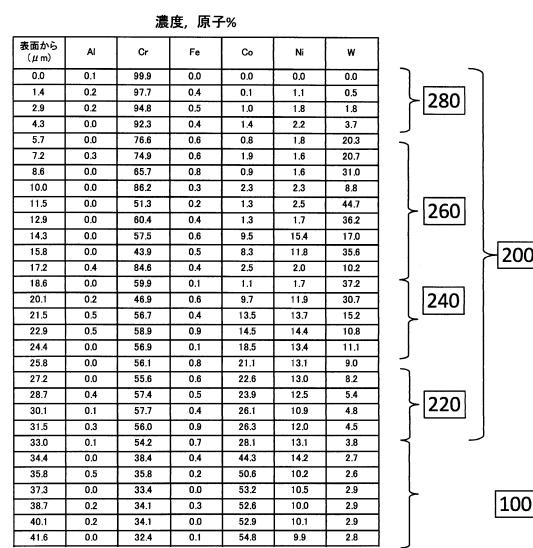
【 図 2 1 】



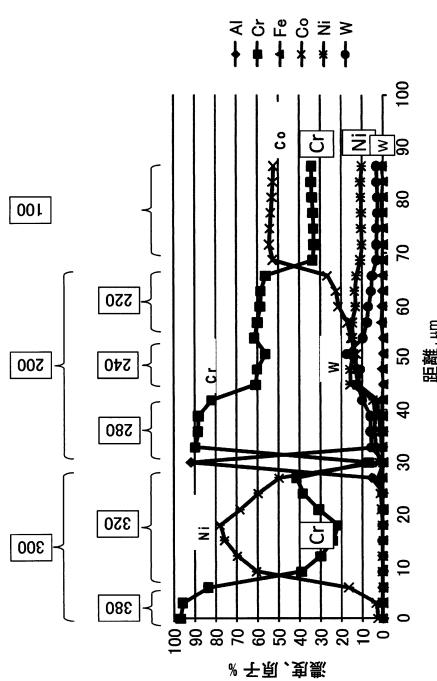
【図23】



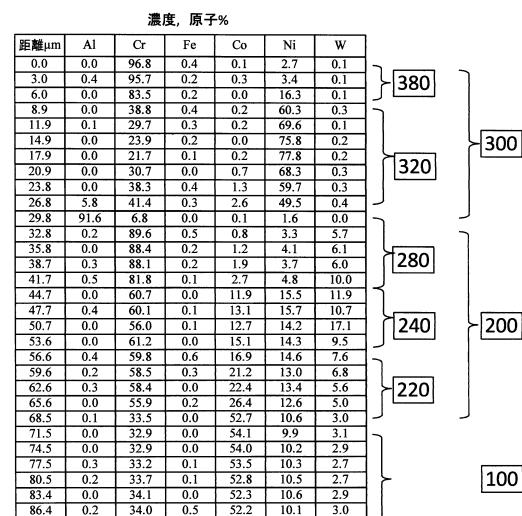
【図24】



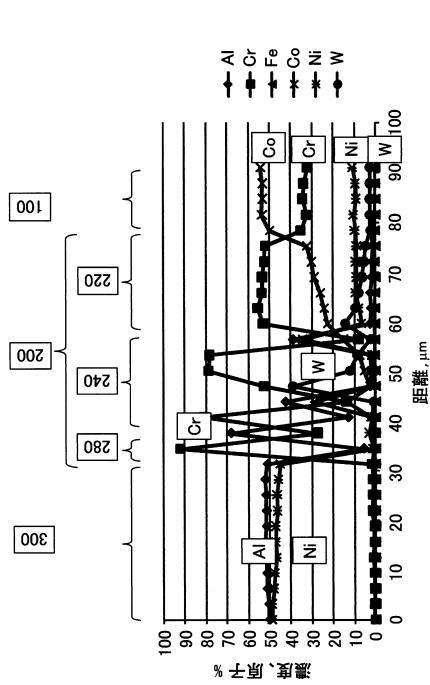
【図26】



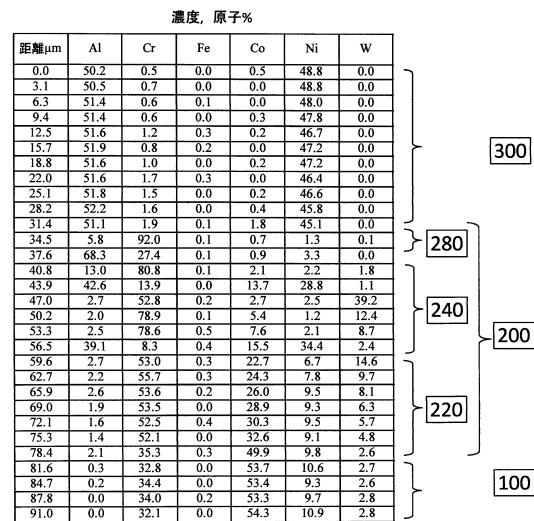
【図27】



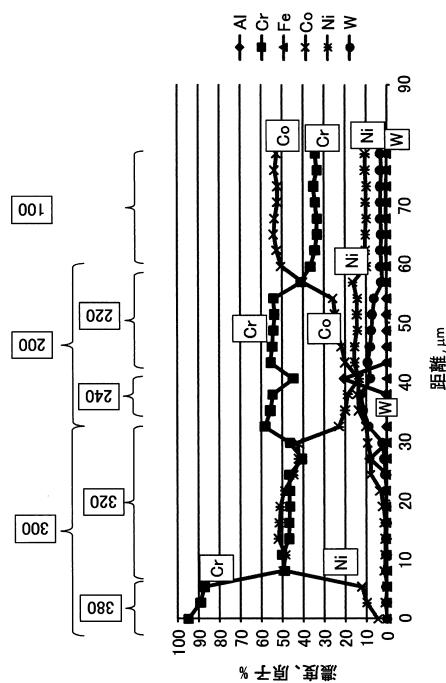
【図29】



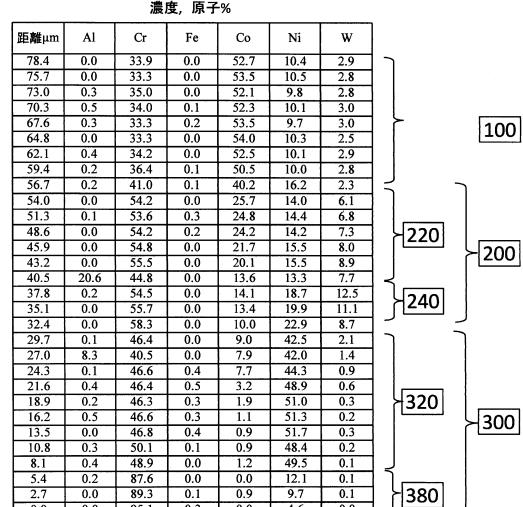
【図30】



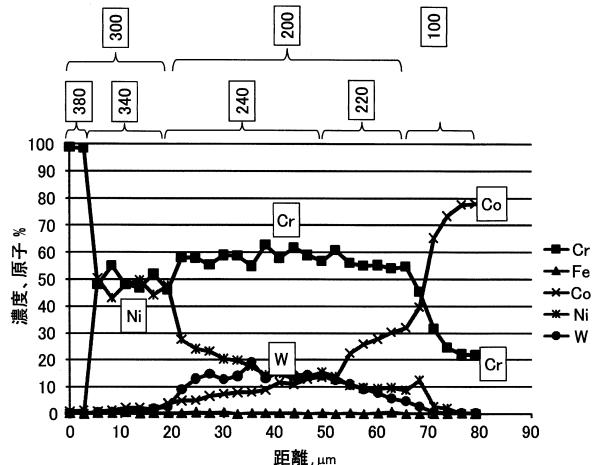
【図32】



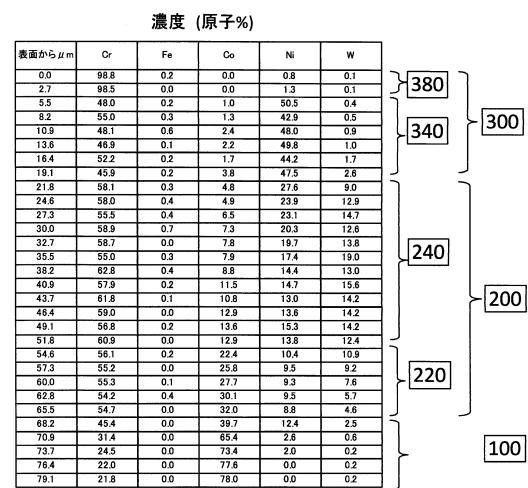
【図33】



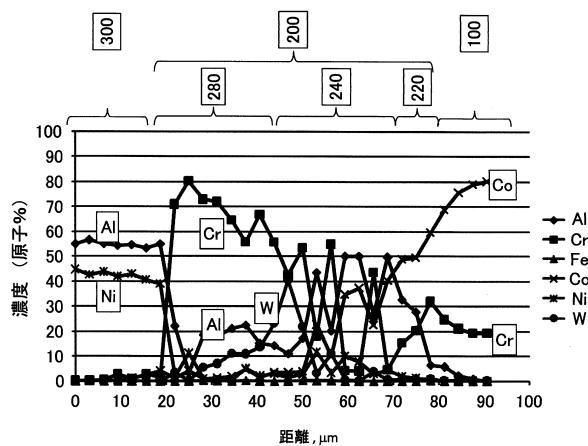
【図35】



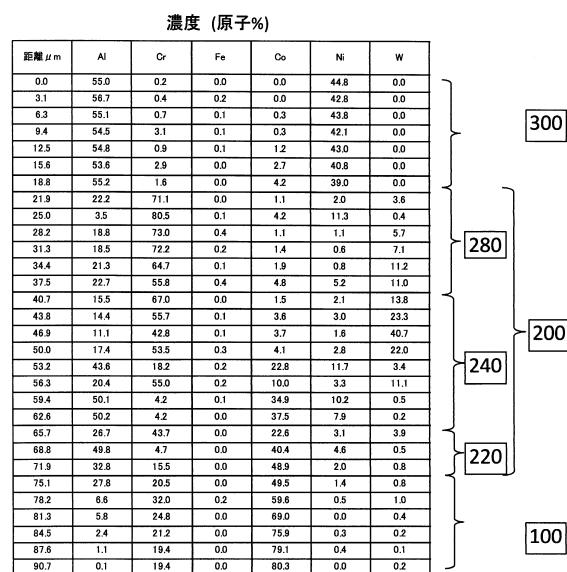
【図36】



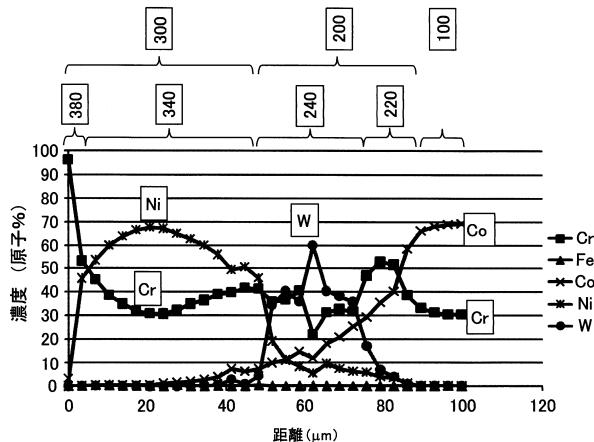
【図38】



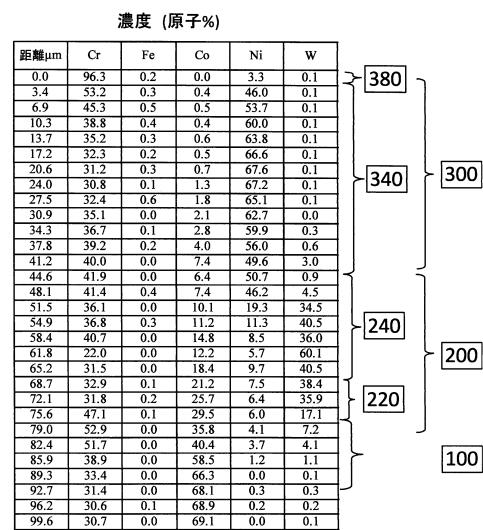
【図39】



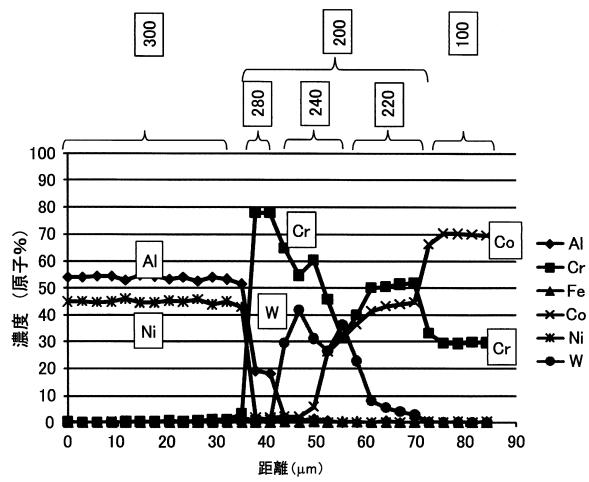
【図41】



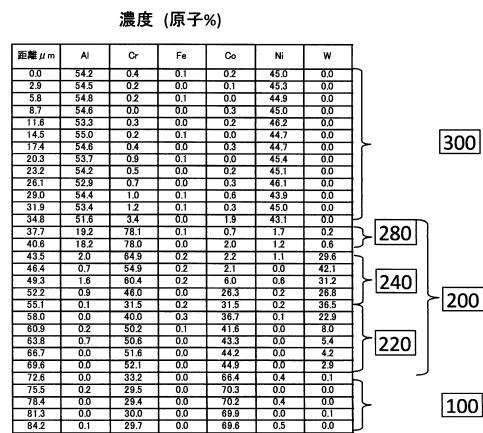
【図42】



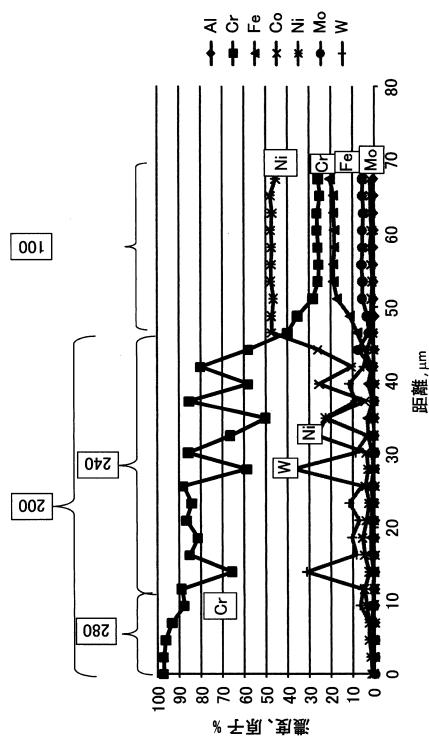
【図44】



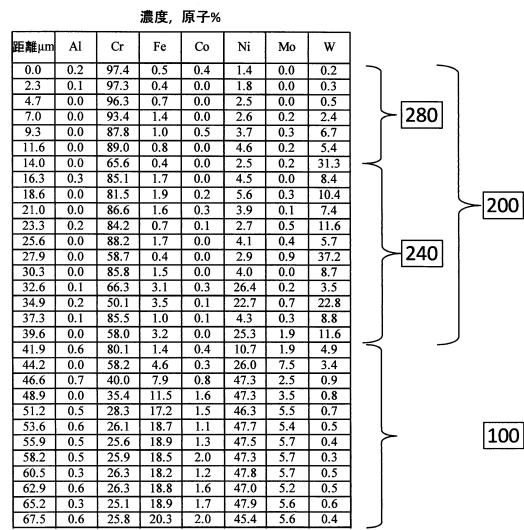
【図45】



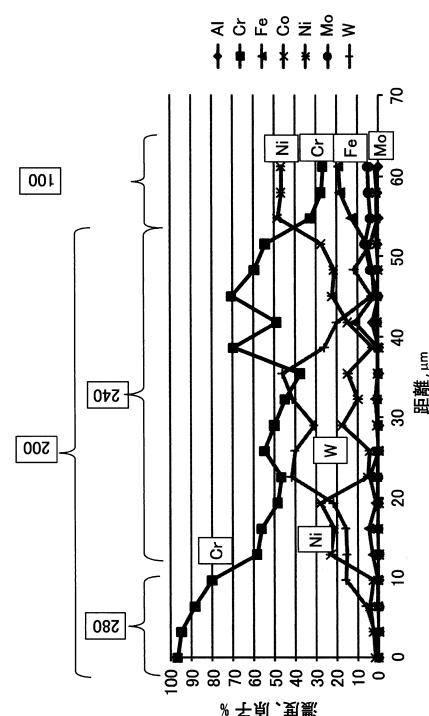
【図47】



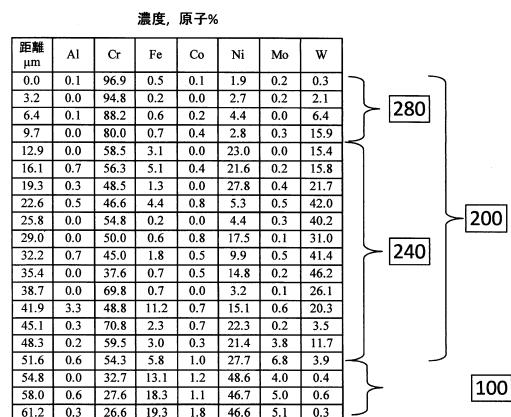
【図48】



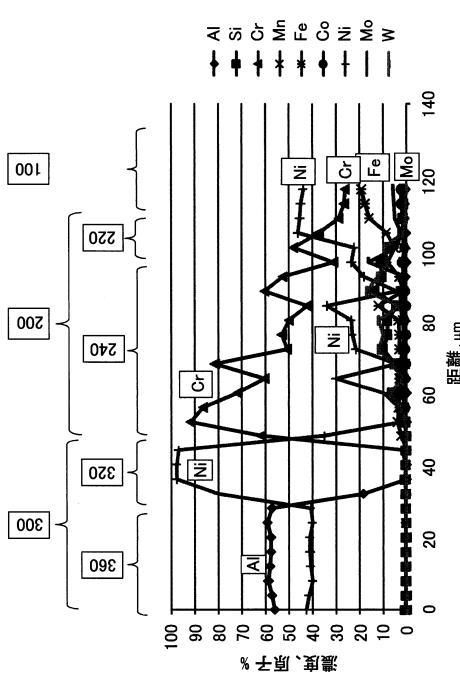
【図50】



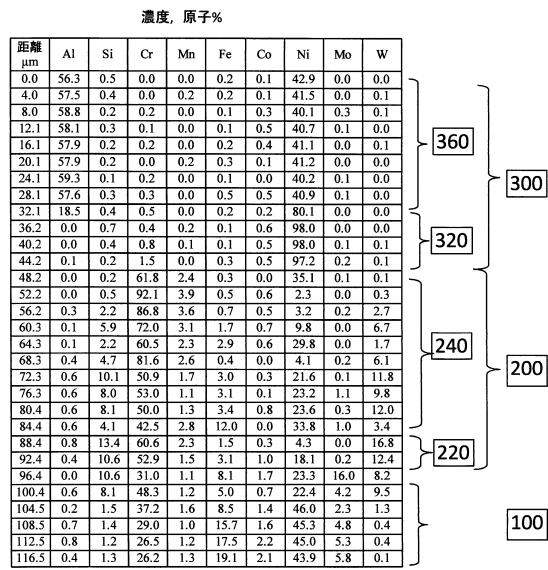
【図51】



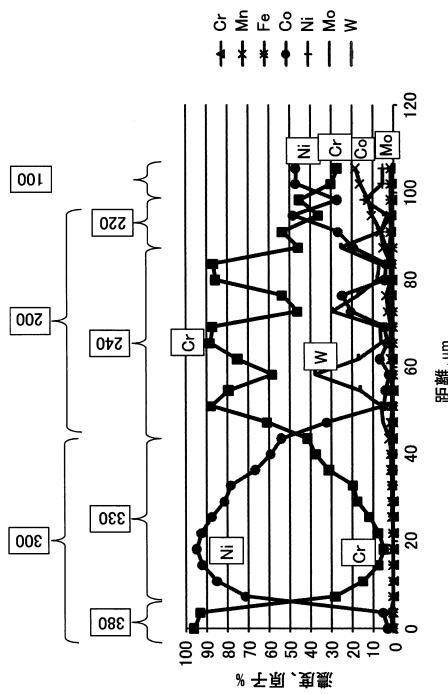
【図 5 3】



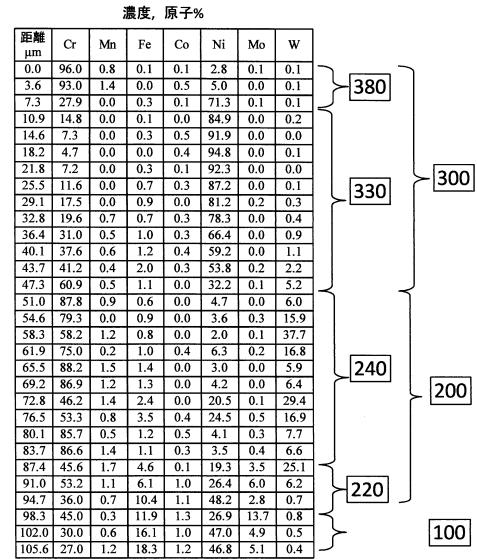
【図 5 4】



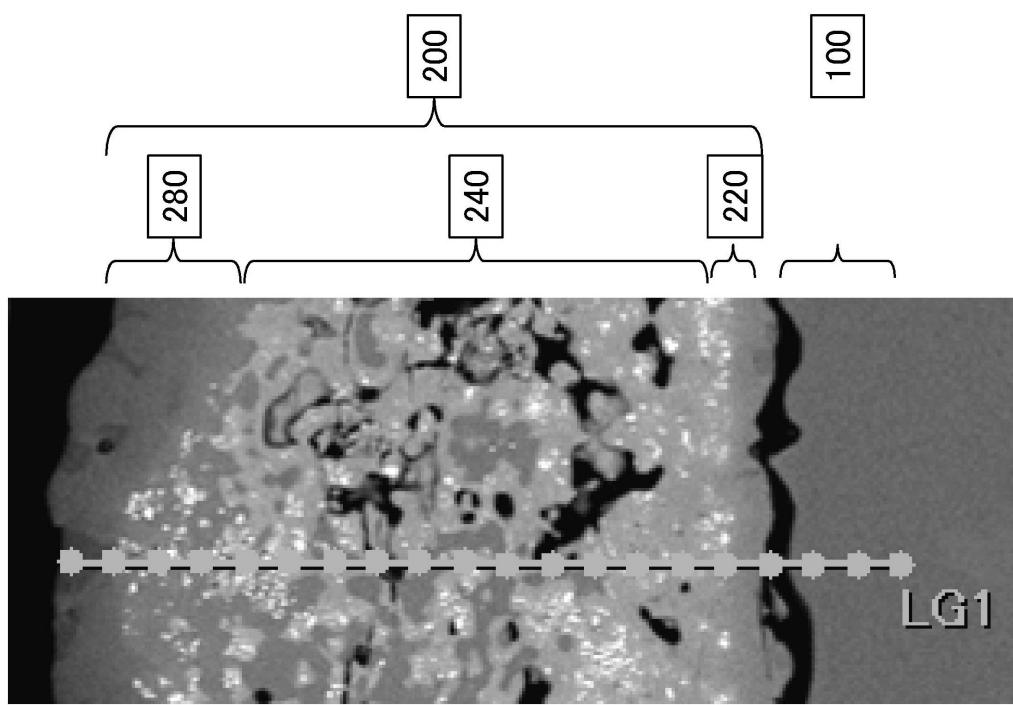
【図 5 6】



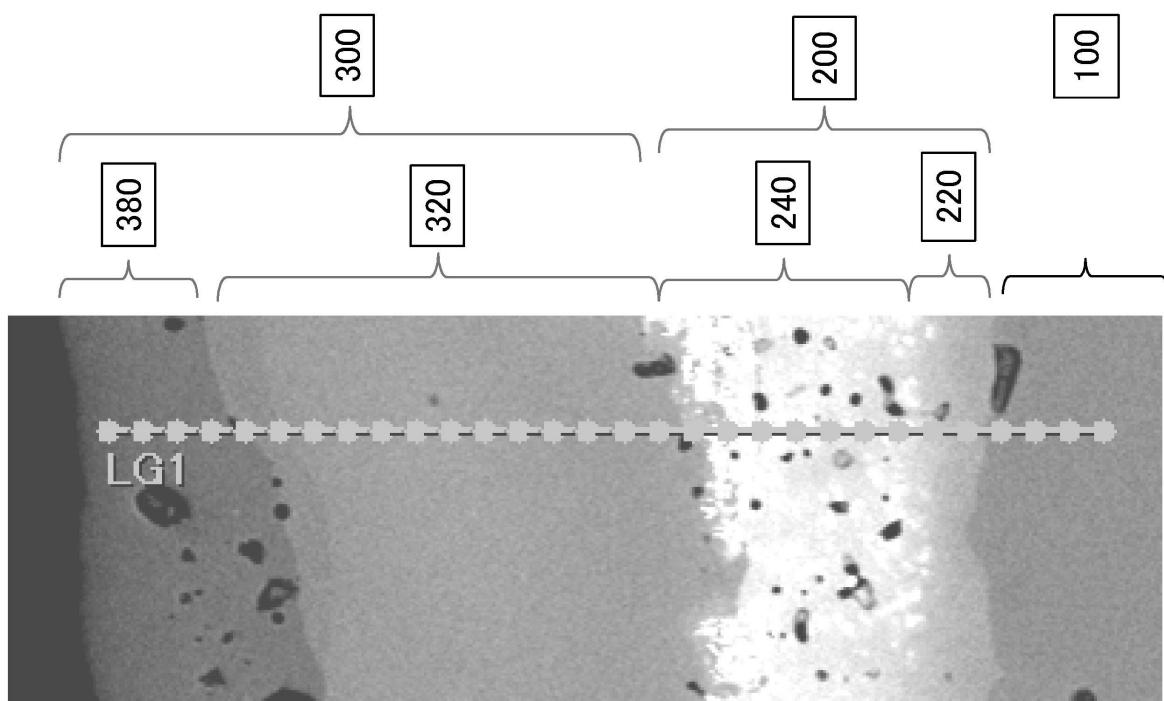
【図 5 7】



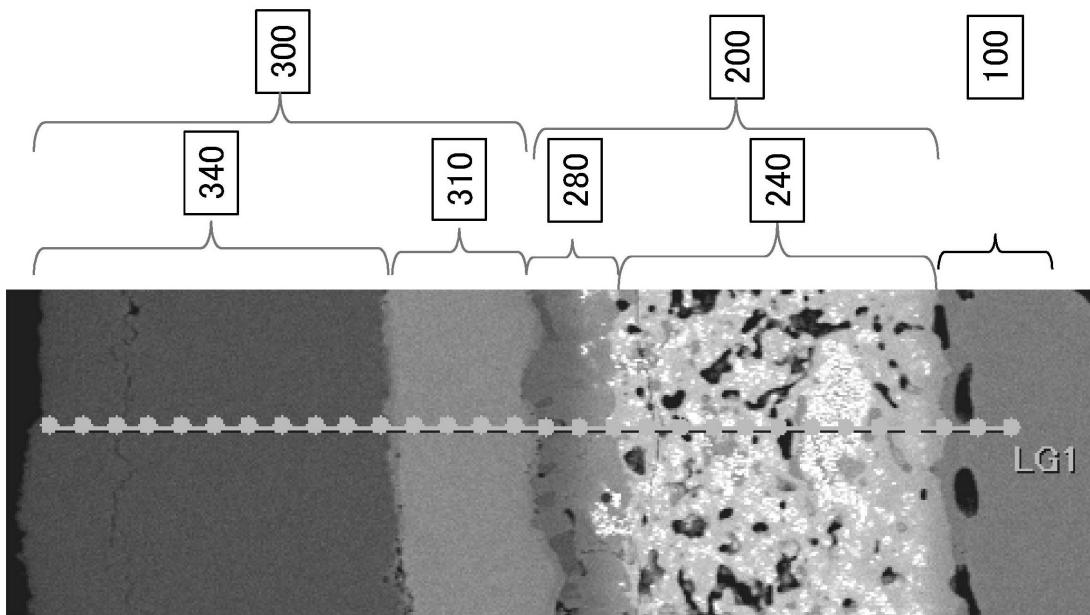
【図7】



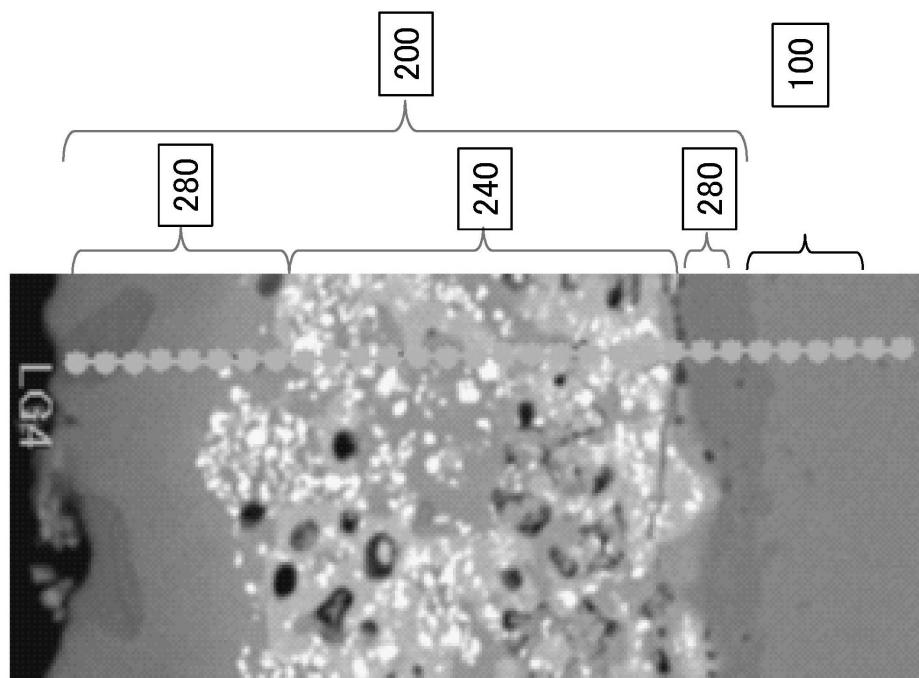
【図10】



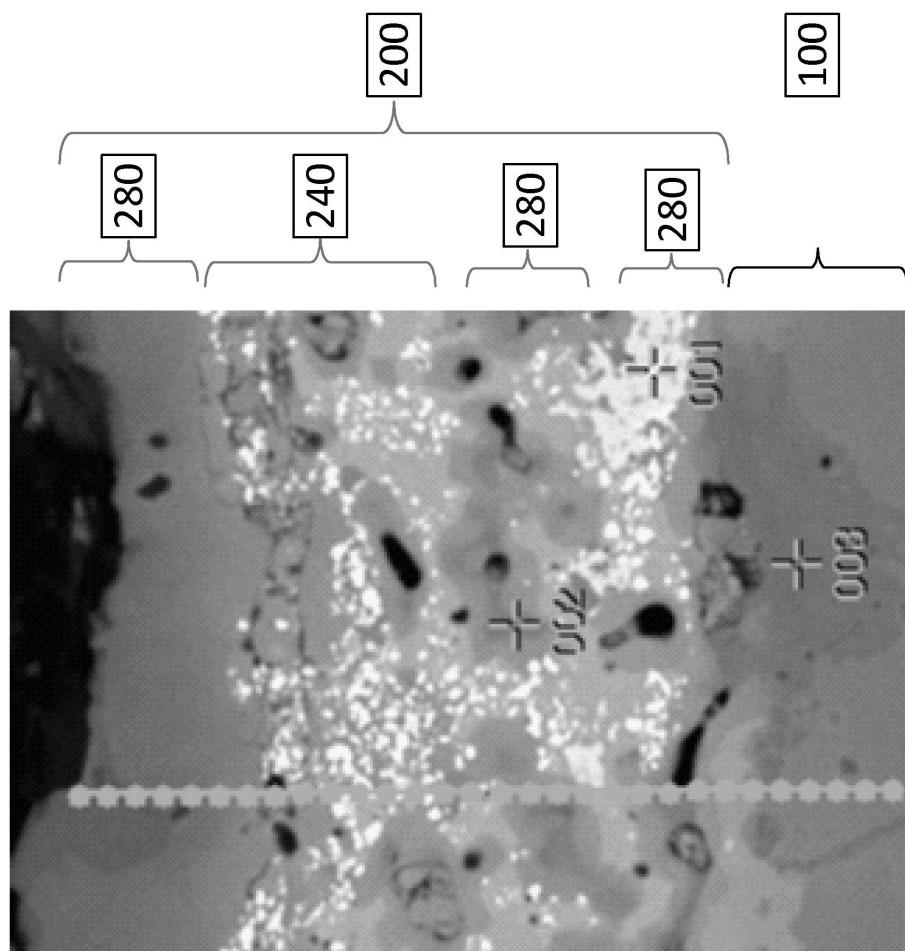
【図 1 3】



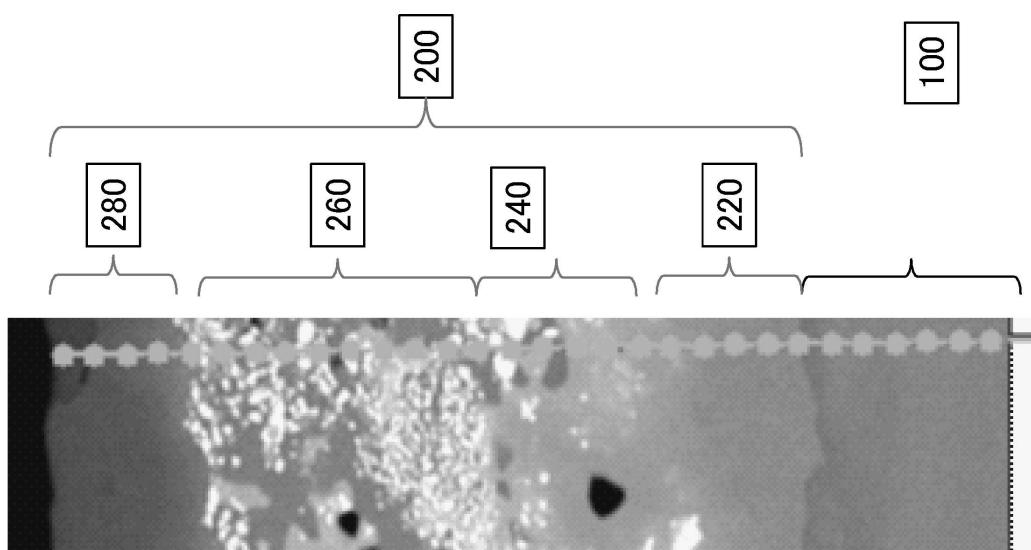
【図16】



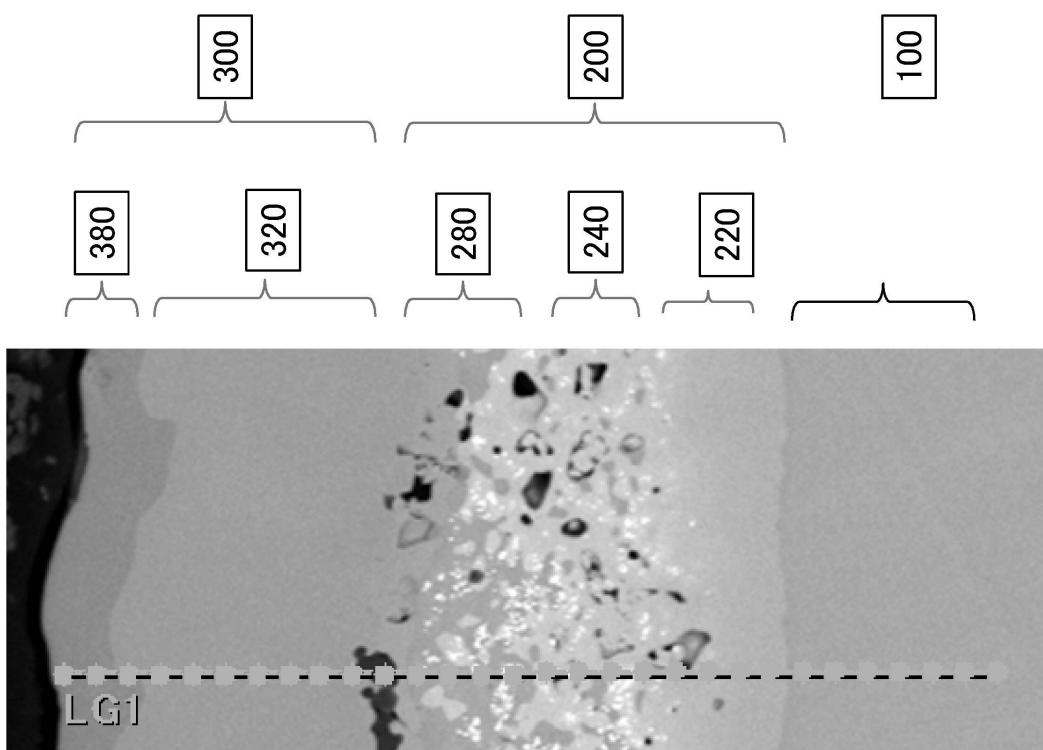
【図19】



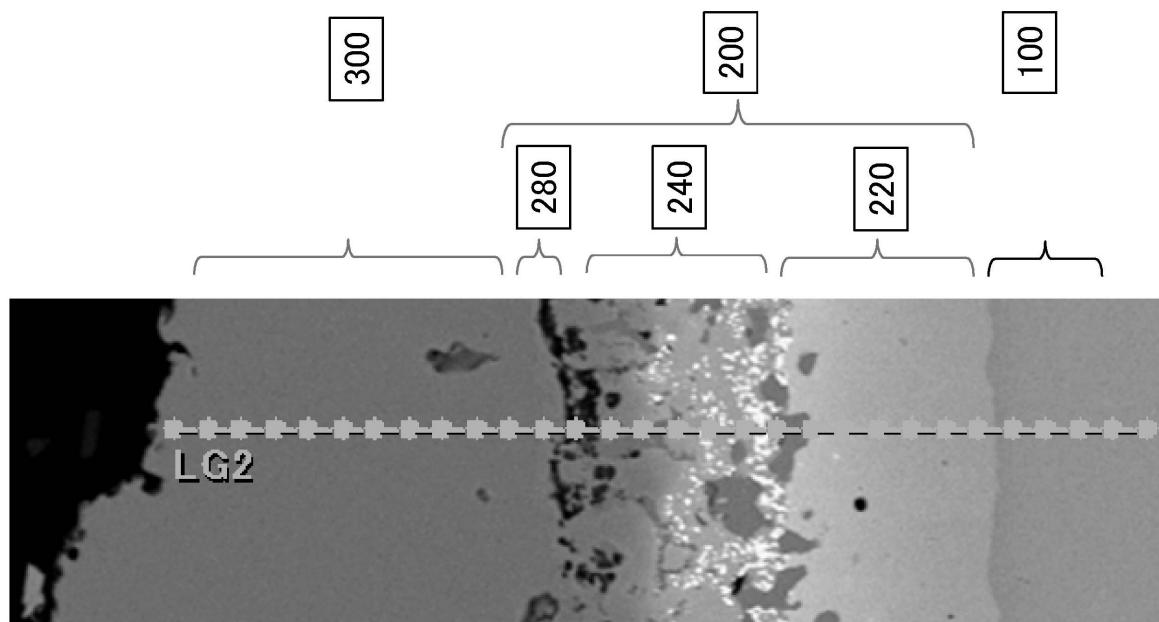
【図22】



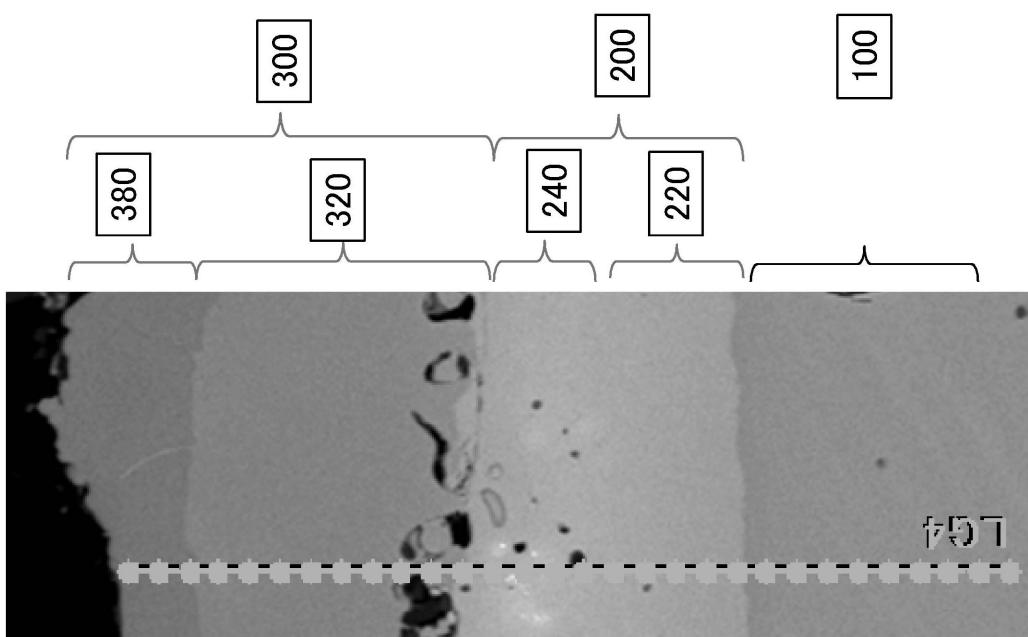
【図25】



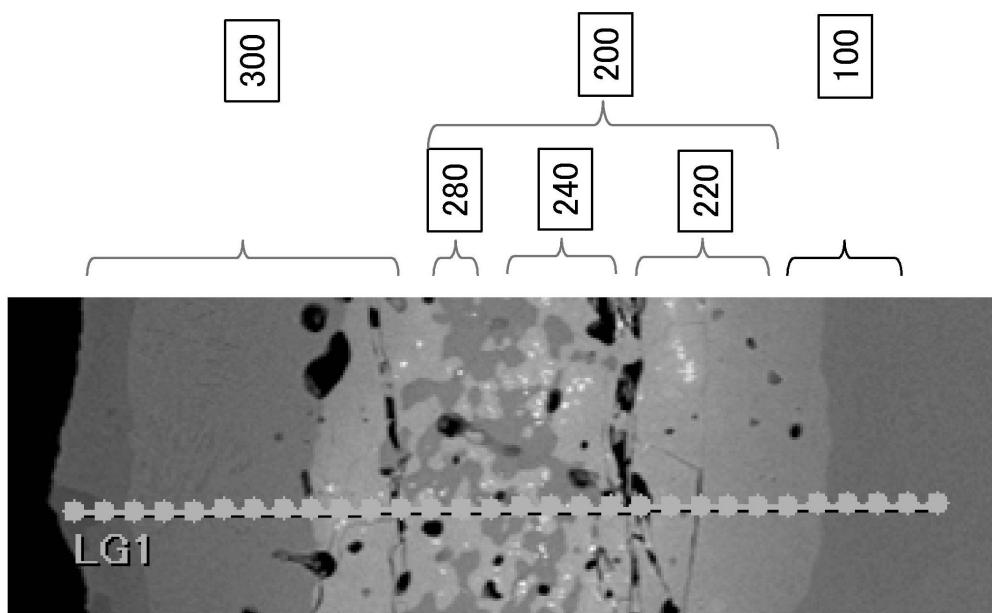
【図28】



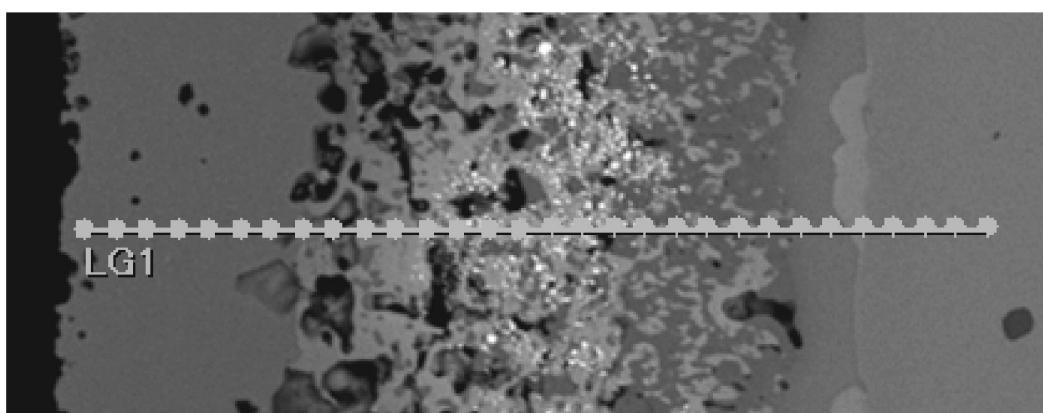
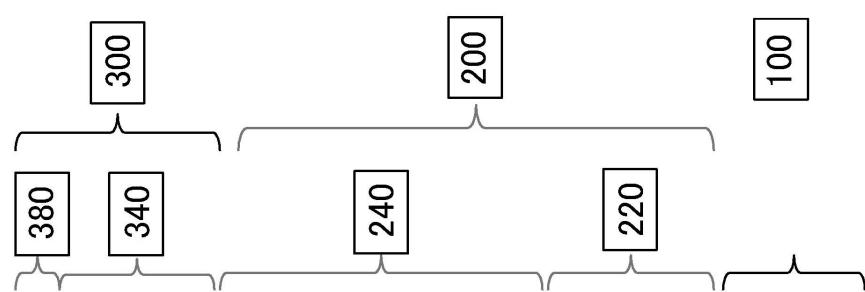
【図31】



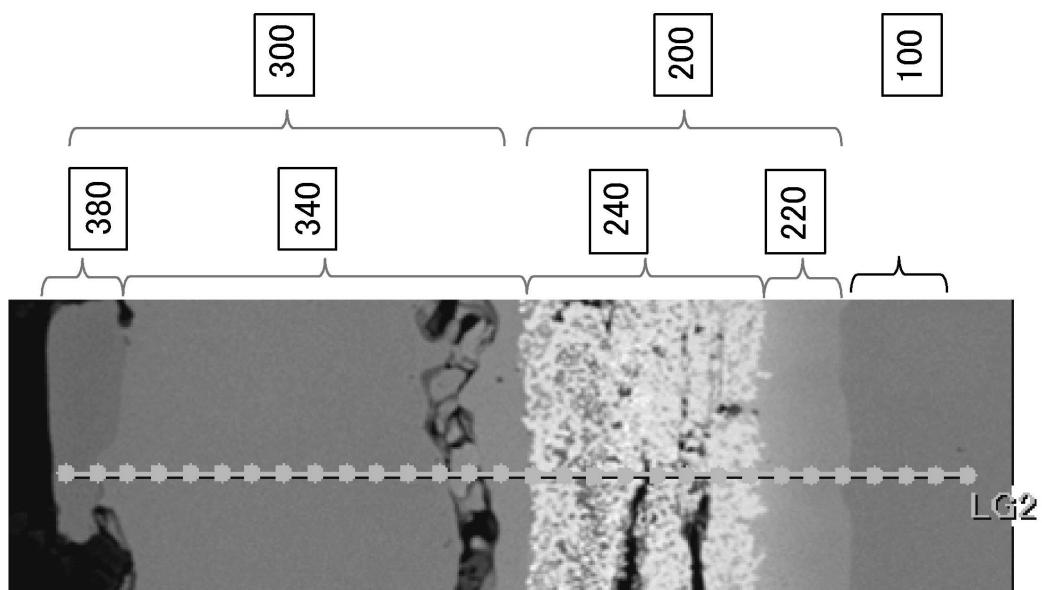
【図 3 4】



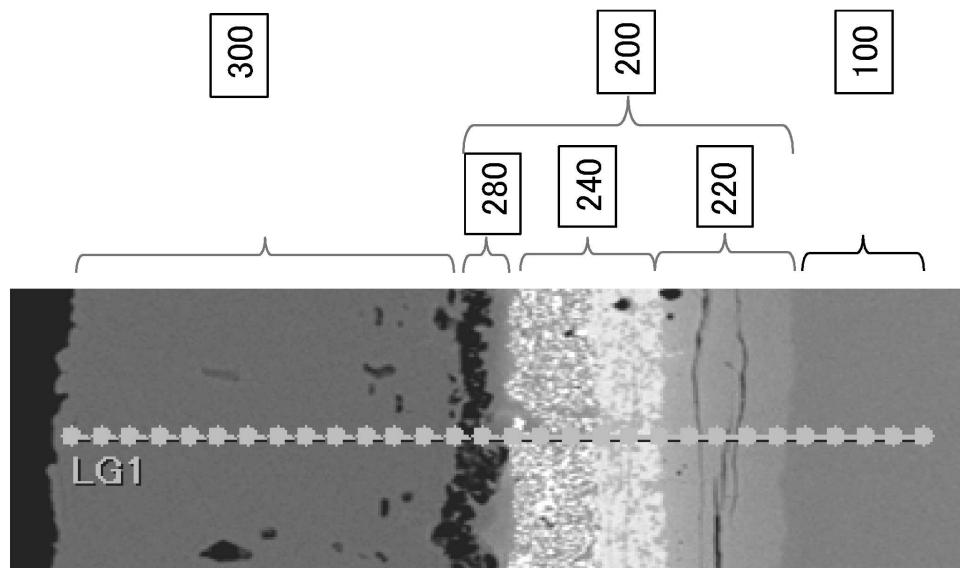
【図37】



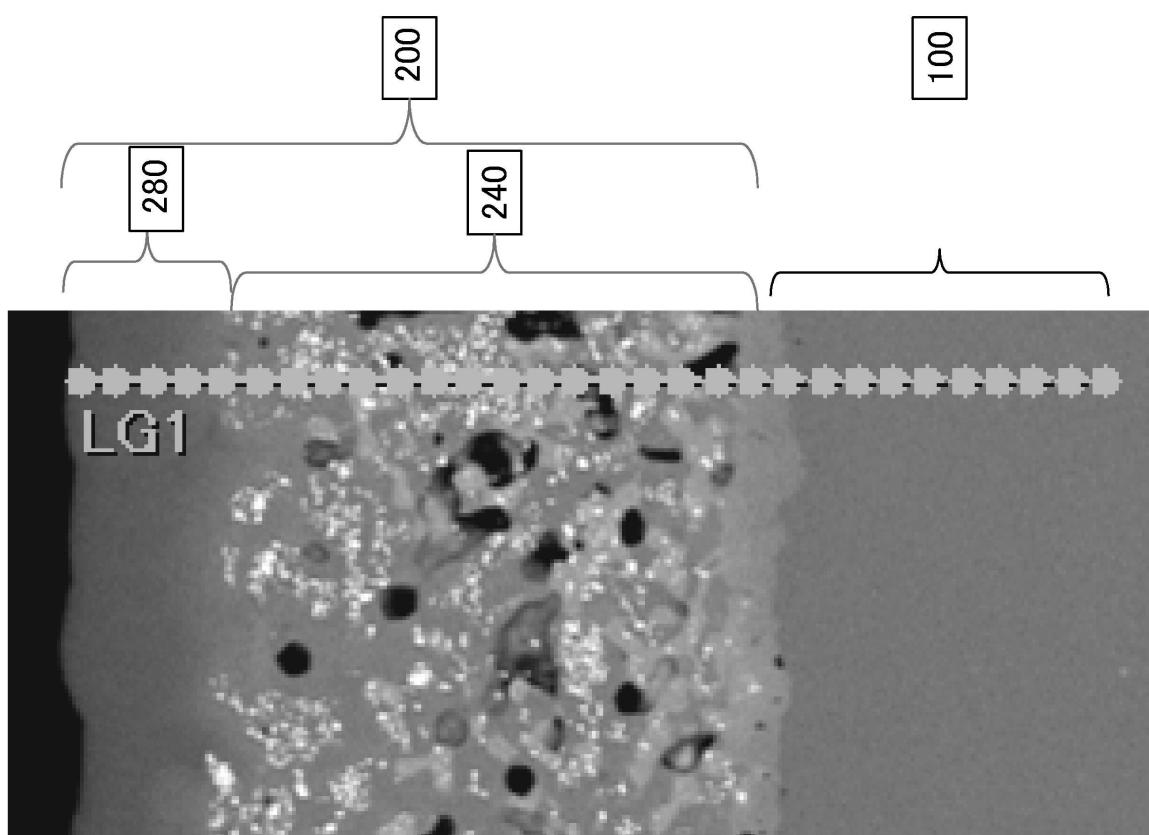
【図40】



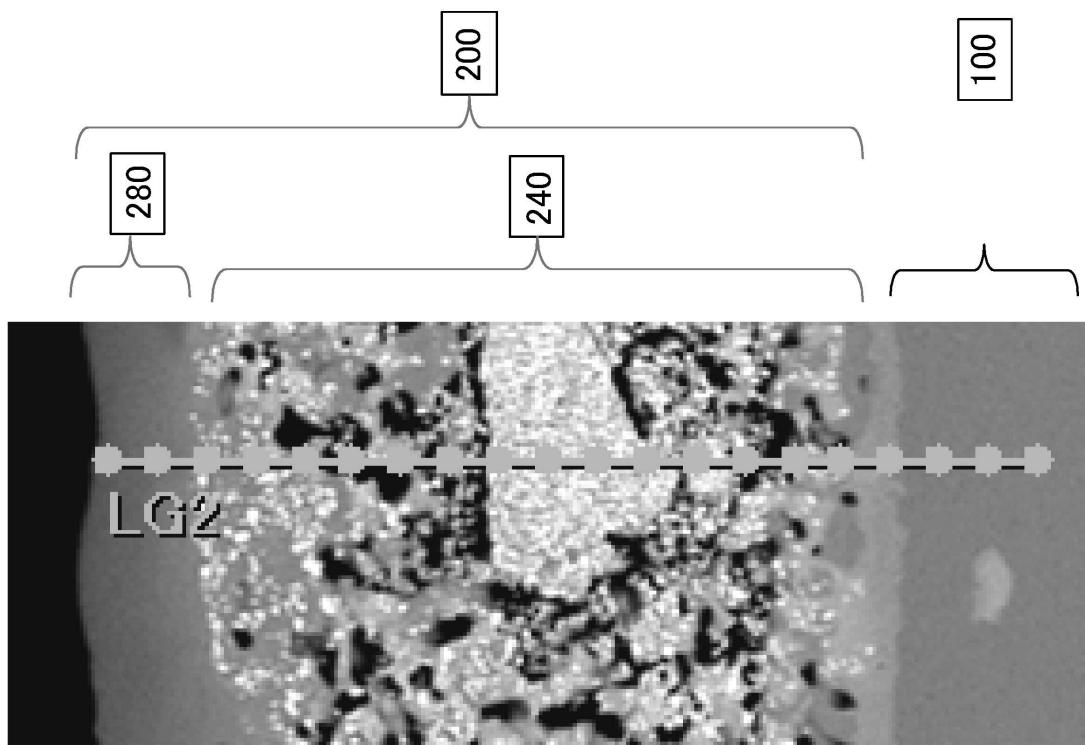
【図43】



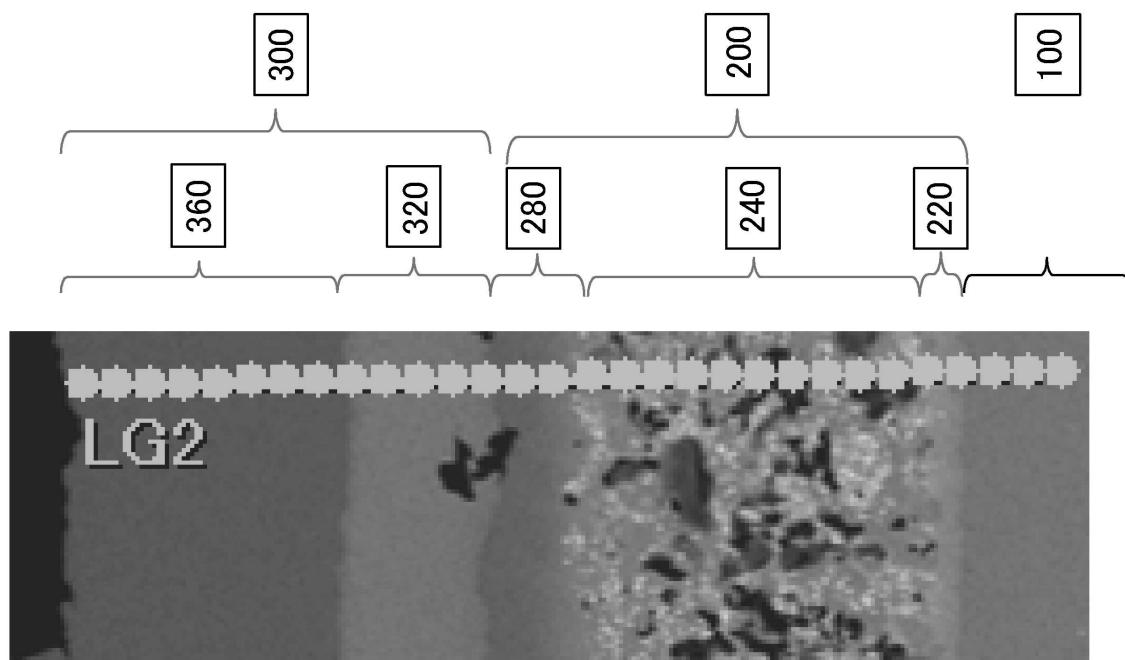
【図46】



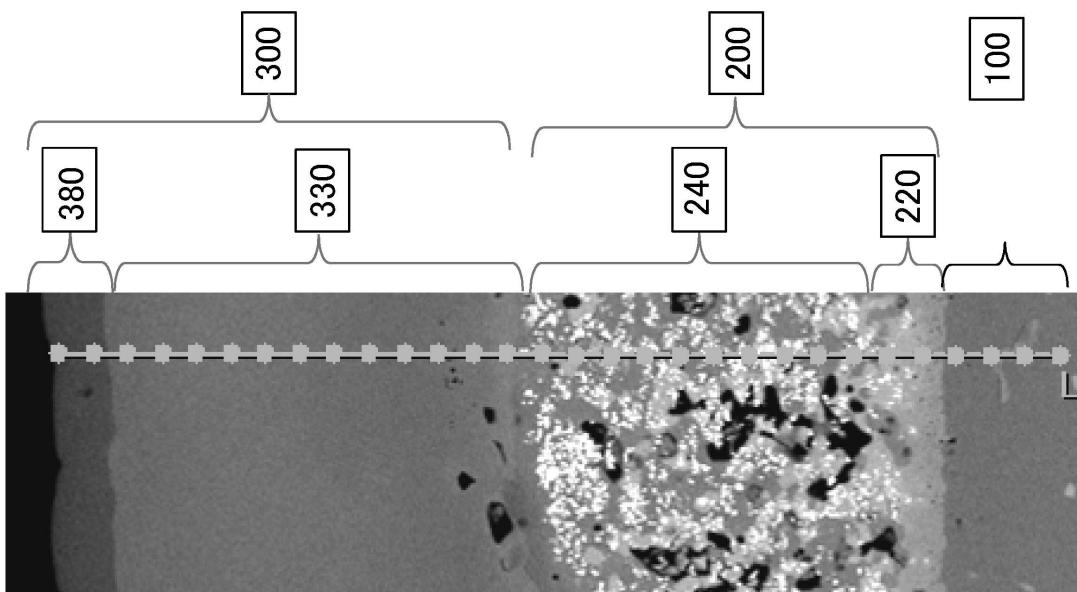
【図49】



【図 5 2】



【図 5 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 22 C 27/02 (2006.01)	C 22 C 27/02 103
C 22 C 27/00 (2006.01)	C 22 C 27/04 102
C 22 C 27/06 (2006.01)	C 22 C 27/00
C 22 C 21/00 (2006.01)	C 22 C 27/06
B 22 F 3/02 (2006.01)	C 22 C 21/00 E
F 01 D 5/28 (2006.01)	B 22 F 3/02 L
F 02 C 7/00 (2006.01)	F 01 D 5/28
	F 02 C 7/00 C
	F 02 C 7/00 D

(72)発明者 大塚 元博
北海道札幌市豊平区中の島1条4丁目9-11-211

審査官 桐屋 健太郎

(56)参考文献 特開平02-185961 (JP, A)
国際公開第2005/068685 (WO, A1)
国際公開第2008/059971 (WO, A1)
国際公開第2003/038151 (WO, A1)
国際公開第2003/038150 (WO, A1)
特開2008-156697 (JP, A)
特許第3916484 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 23 C 24 / 00 - 30 / 00