

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146931 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22C 5/04 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058785
- (22) 国際出願日: 2015年3月23日(23.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-067445 2014年3月28日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 田中貴金属工業株式会社(TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石田 清仁(ISHIDA, Kiyohito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大森 俊洋(OMORI, Toshihiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学

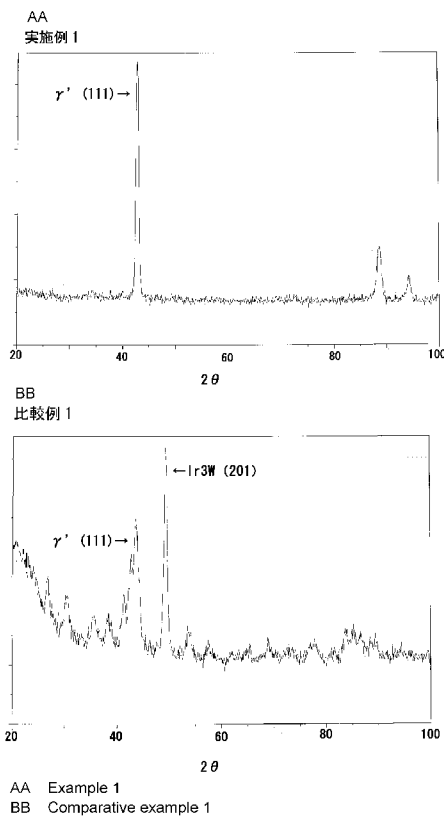
内 Miyagi (JP). 佐藤 裕(SATO, Yutaka); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 田中 邦弘(TANAKA, Kunihiro); 〒2540076 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 中村 宗樹(NAKAMURA, Muneki); 〒2540076 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 坂入 弘一(SAKAIRI, Koichi); 〒2540076 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 仲沢 達也(NAKAZAWA, Tatsuya); 〒2540076 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&Kビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: Ni-Ir-BASED HEAT-RESISTANT ALLOY AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: Ni I r 基耐熱合金及びその製造方法



(57) Abstract: This Ni-Ir-based heat-resistant alloy is constituted of an Ni-Ir-Al-W alloy comprising 5.0-50.0 mass% Ir, 1.0-8.0 mass% Al, 5.0-20.0 mass% W, and Ni as the remainder and contains, as an essential reinforcing phase, a γ' phase that has an $L1_2$ structure and has been precipitated and dispersed in the matrix. When the Ni-Ir-based heat-resistant alloy is analyzed by X-ray diffractometry, the ratio of the intensity (Y) of the peak for the (201) plane of an Ir_3W phase which is observed in the 2θ range of $48-50^\circ$ to the intensity (X) of the peak for the (111) plane of the γ' phase which is observed in the 2θ range of $43-45^\circ$, Y/X, is 0.5 or less. This alloy is a heat-resistant Ni-based alloy which stably exhibits satisfactory high-temperature properties.

(57) 要約: 本発明は、Ir: 5.0~50.0質量%、Al: 1.0~8.0質量%、W: 5.0~20.0質量%、残部NiのNi-Ir-Al-W系合金からなり、必須の強化相として、 $L1_2$ 構造を有する γ' 相がマトリックス中に析出・分散してなるNi I r 基耐熱合金であって、X線回折分析における、 $2\theta=43^\circ\sim 45^\circ$ の範囲で観察される γ' 相の(111)面のピーク強度(X)と、 $2\theta=48^\circ\sim 50^\circ$ の範囲で観察される Ir_3W 相の(201)面のピーク強度(Y)との比(Y/X)が、0.5以下であるNi I r 基耐熱合金である。本発明に係る合金は、安定的に良好な高温特性を発揮することができる耐熱性Ni基合金である。

WO 2015/146931 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：NiIr基耐熱合金及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Ni-Ir-Al-W系合金からなるNiIr基耐熱合金及びその製造方法に関する。詳しくは、過酷な使用環境に曝されても高強度、耐摩耗性を有するNiIr基耐熱合金、及び、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] ジェットエンジン、ガスタービン等の高温部材や、摩擦攪拌接合（FSW）のツール（工具）等の構成材料として、従来からNi基合金、Co基合金、Ir基合金等各種の高温耐熱合金が知られている。例えば、Ni基合金に替る新たな耐熱合金として、Ir基合金であるIr-Al-W系合金が開示されている（特許文献1）。

[0003] そして、本願出願人は、新規な組成を有する耐熱合金として、Ni-Ir-Al-W系合金を基本とする耐熱性合金を開発している。このNiIr基耐熱合金は、Niに必須の添加元素であるIr、Al、及び、Wを添加した合金であって、Ir：5.0～50.0質量%、Al：1.0～8.0質量%、W：5.0～20.0質量%、残部Niからなる組成を有する。

[0004] 上記の新規なNiIr基耐熱合金は、その強化機構として $L1_2$ 構造を有する金属間化合物である γ' 相（ $(Ni, Ir)_3(AI, W)$ ）の析出強化作用を利用するものである。 γ' 相は温度上昇に伴い強度も高くなる逆温度依存性を呈することから、優れた高温強度、高温クリープ特性を合金に付与することができる。そして、この γ' 相による強化作用の利用は、従来から知られているNi基耐熱合金の強化機構と同様であるが、本願出願人によるNiIr基耐熱合金は、 γ' 相の高温下における挙動が改善されておりNi基耐熱合金よりも高温安定性が良好である。

[0005] ところで、一般に合金の製造にあたっては、溶解鑄造法により目的組成の合金インゴットを製造する工程を主として有し、これに適宜の加工熱処理工

程を付加して合金製品を製造する。本願出願人によるNiIr基耐熱合金も一般的な溶解鑄造法により製造可能であり、更に、その主要な強化機構である γ' 相の析出のために時効熱処理を行うこととしている。この時効熱処理の加熱温度は、700～1300℃の温度域で0.5分～72時間加熱するのが好ましい。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4833227号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本願出願人によれば、上記NiIr基耐熱合金は、その組成範囲を適切なものとすることで脆化の要因となる第3相（B2相）の発生を抑制し、高温下において優れた強度、耐摩耗性を発揮することが確認されている。しかし、いくつかの合金試料により得られた製品について予測できないほどの磨耗が確認されている。NiIr基耐熱合金におけるこのような特性不良は、常に生じるわけではないが回避されなければならない。

[0008] そこで本発明は、本願出願人によるNiIr基耐熱合金において生じる偶発的な特性不良の要因を明らかにし、高温下での強度、硬度、及び耐摩耗性が確保された合金を提供する。そして、かかるNiIr基耐熱合金を安定的に製造可能とする方法も明示する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は上記課題を解決するため、まず、本発明者等のNiIr基耐熱合金に関し上記のような特性不良が生じる要因について検討した。その結果、高温消耗の生じる材料においては、問題の生じない材料と比較して合金の相構成に相違があることを見出した。この点について詳細に説明すると、NiIr基耐熱合金においては、上記の通り γ' 相（ $(Ni, Ir)_3(AI, W)$ ）が合金の高温強度確保のための主要な相であるが、合金の製造条件

によっては Ir_3W 相が析出する場合があります、そのような合金は高温特性に劣ることを見出した。そこで、本発明者等は、 Ir_3W 相の影響を考慮し、その析出量を制限することで好適な高温特性を有する $NiIr$ 基耐熱合金を得ることができるとして本発明に想到した。

[0010] 即ち、本発明は、 Ir : 5.0 ~ 50.0 質量%、 Al : 1.0 ~ 8.0 質量%、 W : 5.0 ~ 20.0 質量%、残部 Ni の $Ni-Ir-Al-W$ 系合金からなり、必須の強化相として、 $L1_2$ 構造を有する γ' 相がマトリックス中に析出・分散してなる $NiIr$ 基耐熱合金であって、X線回折分析における、 $2\theta = 43^\circ \sim 45^\circ$ の範囲で観察される γ' 相の (111)面のピーク強度 (X) と、 $2\theta = 48^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で観察される Ir_3W 相の (201)面のピーク強度 (Y) との比 (Y/X) が、0.5 以下である $NiIr$ 基耐熱合金である。

[0011] 上記の通り、本発明に係る耐熱合金は、 $Ni-Ir-Al-W$ 系合金からなる $NiIr$ 基耐熱合金を前提としつつ、特性低下の要因と推察される Ir_3W 相の量を規定するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

[0012] 本発明に係る耐熱合金は、 Ni 、 Ir 、 Al 、 W を必須の構成元素とする。添加元素である Al は、 γ' 相の主要な構成元素であり、その析出に必要な成分である。1.0 質量%未満の Al では γ' 相が析出しないか、析出しても高温強度向上に寄与し得る状態はならない。一方で、 Al 濃度の増加に伴い γ' 相の割合は増加するが、 Al を過剰に添加すると、B2型の金属間化合物 ($NiAl$ 、以下、B2相と称する場合がある。)の割合が増加して脆くなり合金の強度を低下させることとなることから、 Al 量の上限を8.0 質量%としている。尚、 Al は、合金の耐酸化性の向上にも寄与する。 Al は、好ましくは、1.9 ~ 6.1 質量%とする。

[0013] W は、 $NiIr$ 基合金における γ' 相の高温での安定化に寄与する成分であり、その主要な構成元素である。従来、 $NiIr$ 基合金において、 W の添加により γ' 相が安定化することは知られていないが、本発明者等によれば、 W 添加により γ' 相の固溶温度を上げることができ、高温での安定性が確

保することができる。このWは、5.0質量%未満の添加では γ' 相の高温安定性向上が十分でない。一方、20.0質量%を超える過剰添加は、比重の大きいWを主成分とする相の生成を助長し、偏析が生じやすくなる。尚、Wは合金のマトリックスを固溶強化する作用も有する。Wは、好ましくは、10.0~20.0質量%とする。

[0014] そして、I rは、マトリックス(γ 相)に固溶すると共に γ' 相のNiに部分置換することで、 γ 相と γ' 相に対してそれぞれ固相線温度、固溶温度を上昇させて耐熱性を向上させる添加元素である。I rは、5.0質量%以上で添加効果を呈するが、過剰添加すると合金の比重を大きくすることになり、また、合金の固相線温度が高温となるため、上限を50.0質量%とする。I rは、好ましくは、10.0~45.0質量%とする。

[0015] また、本発明に係るNi基耐熱合金は、その高温特性の更なる向上又は付加的な特性向上のために追加的な添加元素を添加しても良い。この追加的な添加元素としては、B、Co、Cr、Ta、Nb、Ti、V、Moが挙げられる。

[0016] Bは、結晶粒界に偏析して粒界を強化する合金成分であり、高温強度・延性の向上に寄与する。Bの添加効果は0.001質量%以上で顕著になるが、過剰添加は加工性にとって好ましくないので上限を0.1質量%とする。好ましいBの添加量は、0.005~0.02質量%とする。

[0017] Coは、 γ' 相の割合を増加させて強度を上昇させるのに有効である。Coは γ' 相のNiと部分置換して、その構成元素となる。このような効果は5.0質量%以上のCo添加でみられるが、過剰添加は γ' 相の固溶温度を低下させて高温特性が損なわれてしまう。そのため、20.0質量%をCo含有量の上限とすることが好ましい。尚、Coは耐摩耗性を向上させるという作用も有する。

[0018] Crも、粒界強化に有効である。また、Crは合金にCが添加されている場合、炭化物を形成して粒界近傍に析出することによって粒界を強化する。Crの添加量は1.0質量%以上で添加効果がみられる。但し、過剰に添加

すると合金の融点及び γ' 相の固溶温度が下がり高温特性が損なわれてしまう。そのため、Crの添加量は25.0質量%以下とすることが好ましい。尚、Crは、合金表面に緻密な酸化皮膜を作り、耐酸化性を向上させるという作用も有する。

[0019] Taは、 γ' 相を安定化させ、また、固溶強化により γ 相の高温強度の向上に有効な元素である。また、合金にCが添加されている場合に炭化物を形成・析出することができることから粒界強化に有効な添加元素である。Taは、1.0質量%以上を添加することで前記作用を発揮する。また、過剰添加は有害相の生成や融点降下の原因となるので10.0質量%を上限とするのが好ましい。

[0020] また、Nb、Ti、V、Moも、 γ' 相の安定化及びマトリックスを固溶強化して高温強度を向上するのに有効な添加元素である。Nb、Ti、V、Moは、1.0~5.0質量%添加するのが好ましい。

[0021] 以上のように、B、Co、Cr、Ta、Nb、Ti、V、Moの添加元素は、粒界近傍で偏析することで粒界の強度を向上させると同時に、 γ' 相を安定化して強度を向上させることができる。上記の通り、Co、Cr、Ta、Nb、Ti、V、Moは、 γ' 相の構成元素としても作用する。このときの γ' 相の結晶構造は、添加元素がないNi-Ir-Al-W4元系合金の γ' 相と同様のL1₂構造であり、(Ni, X)₃(Al, W, Z)で示される。ここで、XはIr、Coであり、ZはTa、Cr、Nb、Ti、V、Moである。

[0022] そして、更に有効な添加元素としてCが挙げられる。Cは、合金中の金属元素と共に炭化物を形成して析出することで高温強度と延性を向上させる。このような効果は0.001質量%以上のC添加でみられるが、過剰添加は加工性や靱性にとって好ましくないため0.5質量%をC含有量の上限とする。好ましいCの添加量は、0.01~0.2質量%とする。尚、Cは、上記のように炭化物形成において大きな意義があるが、これに加えてBと同様に偏析することで粒界強化にも有効な元素である。

- [0023] 尚、上記した各種添加元素の他、合金のIrを他の貴金属元素で置換したのものについても同様の特性を得ることができる。具体的には、合金中に5.0～50.0質量%含まれているIrに対して、30質量%以下のRh又はPtを部分置換しても γ' 相による強化機構が発揮される。
- [0024] 本発明は、各合金元素濃度を上記で説明した範囲内にして、高温下で強化相として機能する γ' 相を析出させるものである。ここで、本発明に係る合金の相構成について説明すると、主要な強化相である γ' 相は、(Ni, Ir)₃(Al, W)である。この γ' 相による析出強化作用は、従来のNi基合金やIr基合金と同様である、 γ' 相は、強度について逆温度依存性を有するため高温安定性も良好である。そして、本発明においては、 γ' 相の高温安定性が更に向上されており。これに加えて合金自体(γ 相)の高温強度も高いことから、従来のNi基耐熱合金に対して、一段と高い高温雰囲気にも曝されても優れた高温特性を維持する。尚、本発明に係るNi基耐熱合金における γ' 相の粒径は、10nm～1 μ mであることが好ましい。析出強化作用は、10nm以上の析出物で得られるが、1 μ mを超える粗大な析出物では却って低下する。
- [0025] そして、本発明では、合金の高温特性に影響を及ぼすと考えられるIr₃W相の析出量を制限する。具体的には、 γ' 相の(111)面のピーク強度(X)と、Ir₃W相の(201)面のピーク強度(Y)との比(Y/X)を0.5以下とする。本発明がX線回折分析の結果に基づくのは、この分析法が比較的簡便でありながら、相構成の規定に際して比較的適切な結果を示すからである。本発明に係るNiIr基合金において γ' 相は(111)面のピークが最も強く、 $2\theta = 43^\circ \sim 45^\circ$ の範囲で観察される。また、Ir₃W相のピークは(201)面のピークが最も強く、 $2\theta = 48^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で観察される。本発明者等によれば、これらの相のピーク強度比(Y/X)が0.5を超えると、強度の低い合金となることが確認されている。このピーク強度比(Y/X)については0.1以下のものが好ましく、0となるのが最も好ましい。

[0026] 本発明に係るNiIr基合金は、 γ' 相の適切な分散により高温強度を改善するものであるが、 Ir_3W 相を除き他の相の生成を排除するものではない。即ち、Al、W、Irを上記範囲で添加した場合、組成によっては γ' 相のみではなく、B2相が析出することがある。また、このNi-Al-W-Ir 4元系合金では、D019構造の ϵ' 相も析出する可能性がある。本発明に係るNiIr基合金は、これらの γ' 相以外の析出物が存在しても高温強度は確保されている。もっとも、本発明に係るNiIr基合金は、B2相の析出が比較的抑制されている。そして、本発明に係るNiIr基合金は、550~700HV（常温）と高い硬度を安定的に発揮することができる。

[0027] 次に、本発明に係るNiIr基合金の製造方法について説明する。本発明に係るNiIr基合金の製造方法は、基本的には一般的な合金の製造方法に準じるものであり、溶解鑄造法により上記組成の合金インゴットを製造する工程と、合金を時効熱処理する工程を主要な工程とする。

[0028] 但し、これまで述べたように本発明に係るNiIr基合金は、その材料組織において Ir_3W 相の析出量が一定量以下であることを要することから、これを考慮した製造条件の設定がなされる。ここで、 Ir_3W 相の発生原因について推察するに、本発明者等は、合金の製造過程、特に、溶解鑄造工程における冷却速度に関連する鑄造組織（デンドライト組織）の発達機構によると考えた。デンドライト組織は一般的な溶解鑄造工程では常に見られ樹枝状晶とも呼ばれる組織であり、主軸となる幹部分（1次アーム）と、そこから生成する枝部分（2次アーム、3次アーム）で構成される。かかる形態からデンドライト組織では、1次アームが生成しある程度成長した後に2次アームが生成・成長し、更に順次3次アームが生成する。そして、デンドライト組織のミクロ的形態は、冷却速度により相違する。即ち、冷却速度が速いと1次アームが急速に生成・成長するため、1次アームとほぼ同時に2次、3次アームが生成し。その結果、微細な1次アームと2次・3次アームが密集した組織を呈する。一方、冷却速度が遅い場合、1次アームの生成・成長に時間がかかり、2次アームの生成が不十分なまま鑄造（凝固）が完了してしま

い、太い1次アームと未発達な2次アームが生じる。このとき、デンドライト組織間の領域は、融液が時間差をもって凝固した結果形成されるものであり、組成的な不均衡が生じ易くなっている。

[0029] 本発明者等は、鑄造後の合金において、上記ような組成のばらつきの領域については、その後 γ' 相析出のための時効熱処理を行っても好適に γ' 相を十分に析出させることができず、 Ir_3W 相のような好ましくない析出相を生じさせるものと考えた。このようなデンドライト組織間の領域における組成のばらつきは、他の合金系でも生じる可能性は否定できないが、本願のNiIr基耐熱合金の場合、複数の合金元素を含む4元系以上の合金であること、また、Irという超高融点金属からAlという低融点金属を含むことから、凝固時の挙動を完全に制御することはできず、デンドライト一次アームの太さが及ぼす影響はより大きいものと推定される。

[0030] そこで、本発明に係る Ir_3W 相の少ないNiIr基合金を製造するためには、鑄造段階において微細な1次アームと2次・3次アームが密集した組織を得る必要がある。つまり、鑄造工程における冷却条件の適正化が特に重要である。具体的には、鑄造工程における冷却速度を $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上とする。 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 未満の冷却速度では、冷却が遅すぎて幹の太い1次アームの成長が主体となり2次・3次アームの生成を促進できず、組成ばらつきによる Ir_3W 相の析出量が増大する。尚、冷却速度の上限については、 Ir_3W 相の析出を抑制する観点では設定されない。但し、過度に高い冷却速度は不適切な凝固歪を与え、クラック発生の原因となることから $500^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下とするのが好ましい。尚、より好ましい冷却速度は $300^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上である。

[0031] 鑄造工程における冷却速度の制御は、鑄型の構成材料を熱伝導率の高い材料（銅、銀、アルミニウム等）とする他、鑄型を適宜に冷却する等の対応により可能となる。本発明に係るNiIr基合金は、鑄造性が良好であり凝固時の割れが生じ難いことから、鑄造工程の段階で製造目的となる製品の最終形状に近い状態で合金インゴットを製造することもできる（ニアネットシェ

イプ化)。従って、鋳型の構成材料の選定と鋳型形状・寸法の最適化により効率的な合金製品の製造が可能である。

[0032] また、本発明に係るNiIr基合金の製造方法は、溶解鋳造工程の後の時効熱処理工程を必須工程とする。時効熱処理により合金の強化因子である γ' 相を析出させるためである。この時効熱処理は、700~1300℃の温度域に加熱する。好ましくは、750~1200℃の温度域とする。また、このときの加熱時間は、30分~72時間とするのが好ましい。尚、この熱処理は、例えば1100℃で4時間加熱し、更に900℃で24時間加熱するといったように、複数回行ってよい。

[0033] ここで、時効熱処理工程においては、微細な γ' 相を析出させると共に材料割れを防止するため、上記温度で加熱保持後の冷却温度を制御することが好ましい。この冷却速度が速すぎると粗大な γ' 相が析出し合金の高温強度に影響を及ぼす可能性がある。また、 γ' 相は熱衝撃によるクラック発生の懸念があることから過度に速い冷却速度により合金に割れが生じるおそれがある。この時効熱処理後の冷却速度は、5~80℃/secとするのが好ましい。

[0034] 上記時効熱処理により γ 相に γ' 相が分散したNiIr基合金が製造される。尚、溶解鋳造工程から時効熱処理工程までの間で、適宜に鍛造等の加工処理、熱処理を行っても良い。特に、時効熱処理に先立って、均質化のための熱処理を行うこともできる。この均質化熱処理は、各種方法で製造される合金を1100~1800℃の温度域に加熱する。好ましくは、1200~1600℃の範囲で加熱する。このときの加熱時間は、30分~72時間とするのが好ましい。

[0035] また、時効熱処理後は製品形状に合わせて適宜に、圧延、切削等の加工処理を行うことができる。上記の通り、本発明に係るNiIr基合金は、ニアネットシェイプで鋳造することができることから、鋳造工程・時効熱処理工程後に軽微な加工で最終形状とすることができる。

発明の効果

[0036] 本発明に係るNiIr基合金は、高温強度、耐摩耗性等、本来有する特性を安定的に発揮することができる。このNiIr基合金は、溶解鑄造工程における冷却速度の適切な設定により製造可能であり、更に、時効熱処理後の冷却速度の調整も併せて行うことでより好適な高温特性を有する合金を製造できる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]実施例1、比較例1に係る合金で製造したFSWツールによる接合試験後のツール寸法の測定結果。

[図2]接合試験における接合距離に対する磨耗量の変化を示す図。

[図3]実施例1、比較例1の合金の溶解鑄造後の材料組織を示す写真。

[図4]時効熱処理後の実施例1、比較例1の材料組織を示す写真。

[図5]実施例1、比較例1の各合金についてのX線回折分析の結果。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の好適な実施例を説明する。

第1実施形態：本実施形態では、NiIr基耐熱合金として、37.77質量%Ni-25.0質量%Ir-4.38質量%Al-14.32質量%W-7.65質量%Co-4.67質量%Ta-6.1質量%Cr-0.1質量%C-0.01質量%B合金を製造し、これをFSWのツールに加工して接合試験を行い、合金の耐摩耗性を評価した。

[0039] NiIr基耐熱合金の製造は、溶解鑄造工程において不活性ガス雰囲気中でアーク溶解により合金の溶湯を溶製して、鑄型に鑄込み大気中で冷却・凝固させた。本実施形態では、鑄型として最終製品であるFSWツールの形状寸法の空間を有する銅製の鑄型と、ロストワックス法で使用したセラミック製の鑄型の2つを用意した。鑄型の寸法は同一である。これらの鑄型における冷却速度は、銅鑄型で450℃/minとなりセラミック鑄型で20℃/minとなる。

[0040] 溶解鑄造工程により製造した合金インゴットは、均質化の熱処理を1300℃4時間の条件で行い、所定時間加熱後冷却した。このときの冷却は空冷

としたが冷却速度は $30^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ となった。時効熱処理は、温度 800°C 、保持時間24時間の条件で行い、所定時間加熱後徐冷した。冷却後切削加工にて凸形状のFSWツール（寸法：ピン長 1.7mm 、ショルダー径 $\phi 1.5\text{mm}$ ）とした。

[0041] 作製したFSWツールによる接合試験は、所定形状に加工された一对の被接合部材（SUS304）を用意し、両者を突合せてFSWツールを当接し、ツールを回転させて被接合部を摩擦加熱して接合させた。このときの接合条件は以下の通りである。

- ・ ツール挿入角度： 3°
- ・ 挿入深さ： $1.80\text{mm}/\text{sec}$
- ・ ツール回転速度： 150rpm 又は 200rpm
- ・ 接合速度： $1.00\text{mm}/\text{sec}$
- ・ シールドガス：アルゴン
- ・ 1パス当りの接合距離： 250mm

[0042] 磨耗評価は、1パスの接合後ツールを回収しその断面寸法を測定し、最も磨耗した箇所の磨耗量（磨耗体積）を測定した。

[0043] この測定結果の例を図1に示すが、比較例1のツールは接合後にショルダー一部において激しい磨耗がみられる。これに対し、実施例1のツールは、比較例1と同様ショルダー一部でわずかな磨耗は見られるもののその量は、圧倒的に少ないといえる。図2は、接合距離に対する磨耗量の変化を示すものである。比較例1は、接合距離の増大に従い磨耗量が顕著に増加している。これに対し実施例1は、接合距離の増大による影響も少なく接合距離 1800mm （4パス目）には比較例の5分の1程度の磨耗量である。

[0044] ここで実施例1、比較例1の相違点について検討する。図3は、実施例1、比較例1の溶解鑄造後の材料組織を示す。この図から、実施例1の合金インゴットはデンドライトの1次アーム及び2次アームが微細に密集した組織を示す。これに対し比較例1は、幹の太い1次アームが見られるが、2次アームが成長不足であり、デンドライト間には他の凝固相が見られる。また、

図4は、時効熱処理後の実施例1、比較例1の材料組織であるが、両材料ともに γ' 相の析出は認められるが、比較例には析出不良の箇所が見られる。

[0045] そして、図5は、実施例1、比較例1の各合金についてのX線回折分析の結果である。このX線回折分析は、分析条件（45 kV、40 mA、Cu-K α 線）で行った。図から比較例1の合金では、 $2\theta = 48^\circ \sim 50^\circ$ の間で比較的強いピークが観察されており、これが Ir_3W 相の(201)面のピークと考えられる。このピーク強度(Y)に対して、 $2\theta = 43^\circ \sim 45^\circ$ の範囲で観察される γ' 相の(111)面のピーク強度(X)の比(Y/X)を算出すると1.4であった。これに対し、実施例1の合金では Ir_3W 相の(201)面のピークは極めて弱く、ノイズとの区別が困難である。そのため、実施例1のピーク強度比(Y/X)は、0.1以下であると思われる。このように、実施例1と比較例とは、大きく相違する相構成であり、比較例1は高温下での耐摩耗性は低い。

[0046] 第2実施形態：ここでは、鑄型の材料を変更しつつ冷却速度を変化させて第1実施形態と同組成のNi-Ir基耐熱合金を製造し、その相構成及び金属組織を比較した。本実施形態では、鑄型としてカーボン鑄型、鉄製鑄型（比較例2、比較例3）を使用した。これらの鑄型の形状・寸法は同一である。また、第1実施形態とは寸法の異なる銅製鑄型（実施例2、比較例4）も使用した。

[0047] 本実施形態での合金の製造工程は、第1実施形態と同様の条件とし、鑄型の種類による冷却速度のみ相違するようにした。合金製造後は、X線回折分析を行いピーク強度比の算出後、1000℃における圧縮強度試験を行った。また、算出されたピーク強度比(Y/X)、1000℃における圧縮強度試験の結果を表1に示す。尚、第1実施形態の実施例1、比較例1についても1000℃における圧縮強度試験を行っており、表1にはそれらの結果もあわせて示した。

[0048]

[表1]

| | 鑄型 | 冷却速度 | Y / X | 圧縮強度試験 |
|-------|-------|-----------|-------|---------|
| 実施例 1 | 銅 | 450°C/min | 0.1以下 | 863 MPa |
| 実施例 2 | 銅 | 300°C/min | 0.4 | 714 MPa |
| 比較例 1 | セラミック | 20°C/min | 1.4 | 629 MPa |
| 比較例 2 | カーボン | 80°C/min | 1.5 | 633 MPa |
| 比較例 3 | 鉄 | 100°C/min | 1.2 | 651 MPa |
| 比較例 4 | 銅 | 200°C/min | 0.8 | 682 MPa |

[0049] 冷却速度が低い比較例2～4についても、強弱の差はあるが Γ r₃W相によるピークが生じ、ピーク強度比が0.5を超える。そして、これらの合金は1000°Cにおける圧縮強度が劣っている。実施例1、2のように鑄造時の冷却速度を高くすることが必要であることが確認できる。尚、比較例4のように、銅鑄型を使用する場合であってもわずかながら Γ r₃W相が析出する場合もあることから、鑄型の材料選定に加えて適切な熱容量計算等による冷却速度の設定が必要である。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明は、高温強度、耐酸化性、耐摩耗性を安定的に発揮することができるNiIr基合金である。本発明は、ガスタービン、飛行機用エンジン、化学プラント、ターボチャージャーロータ等の自動車用エンジン、高温炉等の部材に好適である。また、耐熱合金の用途として、近年、摩擦攪拌接合(FSW)のツールへの適用が挙げられている。摩擦攪拌接合は、被接合材間にツールを押圧し、ツールを高速回転させながら接合方向に移動させる接合方法である。この接合方法は、ツールと被接合材との摩擦熱と固相攪拌により接合するものであり、ツールは相当高温となる。従来NiIr基合金はアルミニウム等の比較的融点の金属の接合には適用できるが、鉄鋼材料、チタン合金、ニッケル基合金、ジルコニウム基合金などの高融点材料に対しては高温強度の観点から使用できなかった。本発明に係るNiIr基合金は、

高温強度が改善されたことから上述の高融点材料を接合するための摩擦攪拌接合用ツールの構成材料として適用できる。

請求の範囲

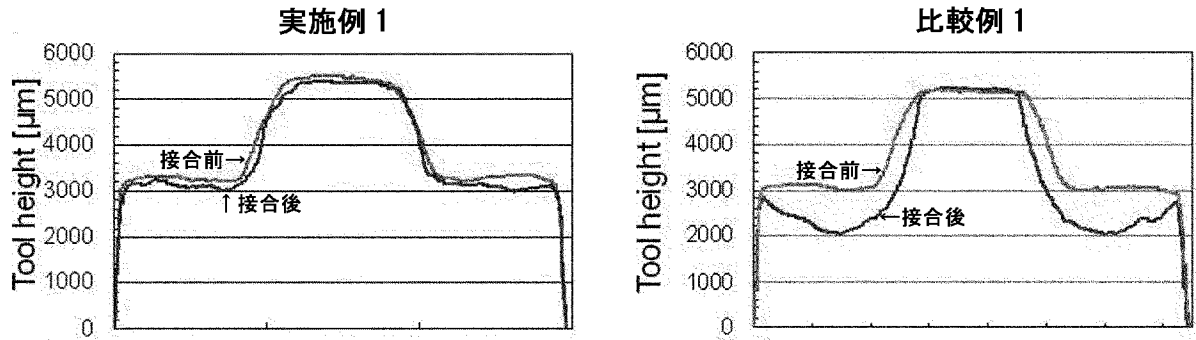
- [請求項1] Ir: 5.0~50.0質量%、Al: 1.0~8.0質量%、W: 5.0~20.0質量%、残部NiのNi-Ir-Al-W系合金からなり、必須の強化相として、L1₂構造を有するγ'相がマトリックス中に析出・分散してなるNi-Ir基耐熱合金であって、
X線回折分析における、2θ=43°~45°の範囲で観察されるγ'相の(111)面のピーク強度(X)と、2θ=48°~50°の範囲で観察されるIr₃W相の(201)面のピーク強度(Y)との比(Y/X)が、0.5以下であるNi-Ir基耐熱合金。
- [請求項2] 下記のグループIから選択される1種又は2種以上の添加元素を含む請求項1記載のNi-Ir基耐熱合金。
グループI:
B: 0.001~0.1質量%、
Co: 5.0~20.0質量%、
Cr: 1.0~25.0質量%、
Ta: 1.0~10.0質量%、
Nb: 1.0~5.0質量%、
Ti: 1.0~5.0質量%、
V: 1.0~5.0質量%、
Mo: 1.0~5.0質量%
- [請求項3] 更に、0.001~0.5質量%のCを含み、炭化物が析出・分散する請求項1又は請求項2記載のNi-Ir基耐熱合金。
- [請求項4] 合金中のIrに対して、30質量%以下のRh又はPtを置換してなる請求項1~請求項3のいずれかに記載のNi-Ir基耐熱合金。
- [請求項5] 溶解鑄造法により請求項1~請求項4のいずれかに記載の組成を有する合金インゴットを製造する溶解鑄造工程と、700~1300°Cの温度域で時効熱処理する工程、を有するNi-Ir基耐熱合金の製造方法であって、

溶解鑄造工程における冷却速度を $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上とするNi-Ir基耐熱合金の製造方法。

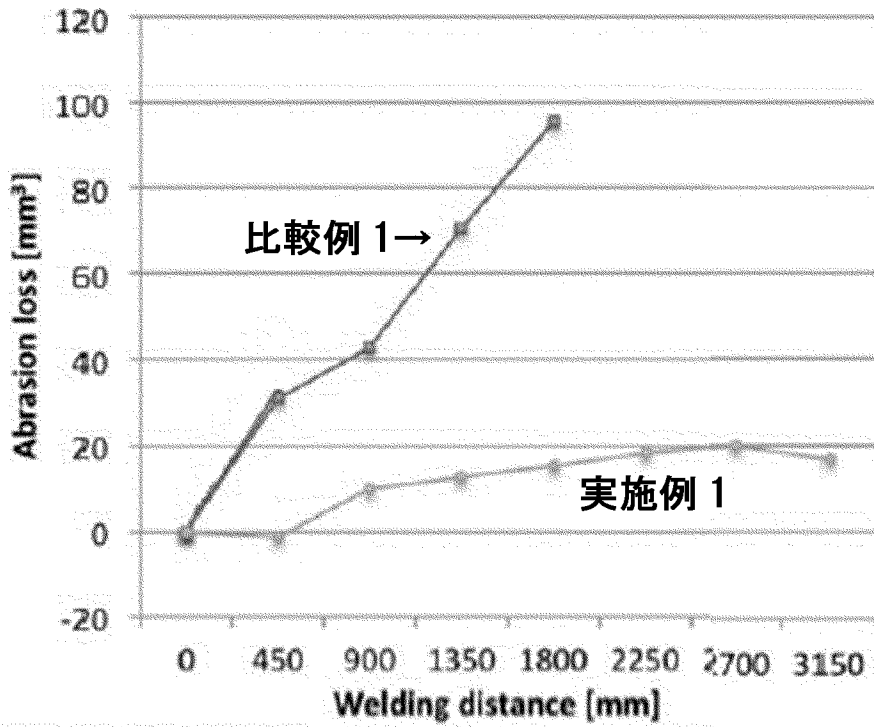
[請求項6] 時効熱処理工程は、合金を $700\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度域で加熱した後、 $5\sim 80^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度で冷却するものである請求項5記載のNi-Ir基耐熱合金の製造方法。

[請求項7] 時効熱処理前に、Ni-Ir基合金を $1100\sim 1800^{\circ}\text{C}$ の温度域で均質化熱処理する請求項5又は請求項6記載のNi-Ir基耐熱合金の製造方法。

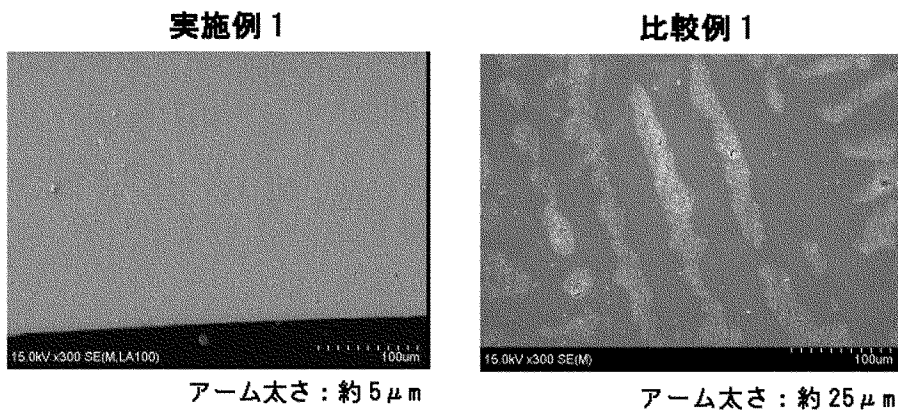
[図1]



[図2]

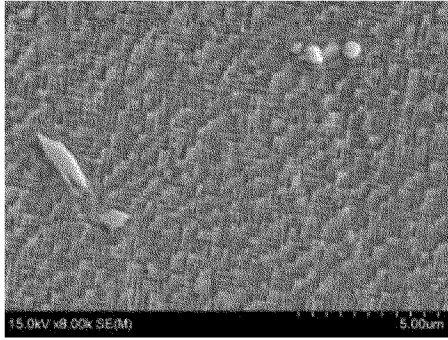


[図3]

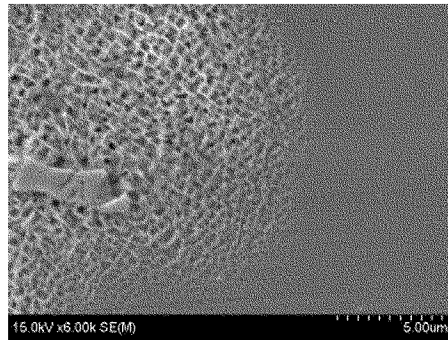


[図4]

実施例 1

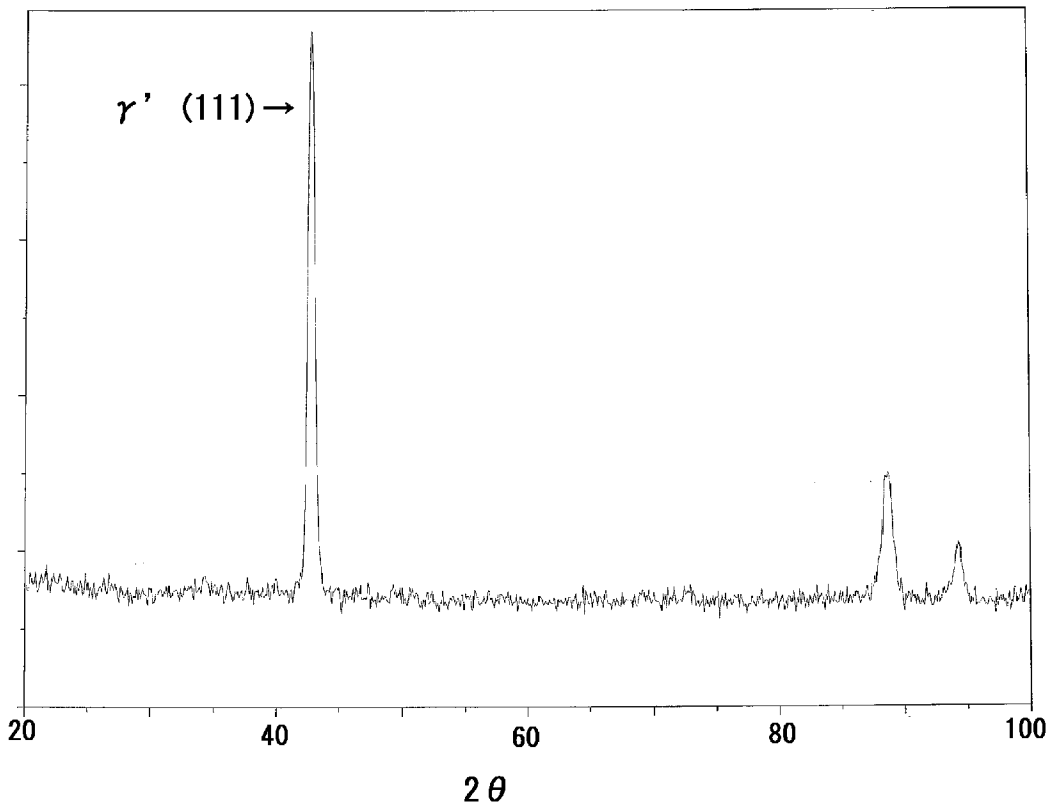


比較例 1

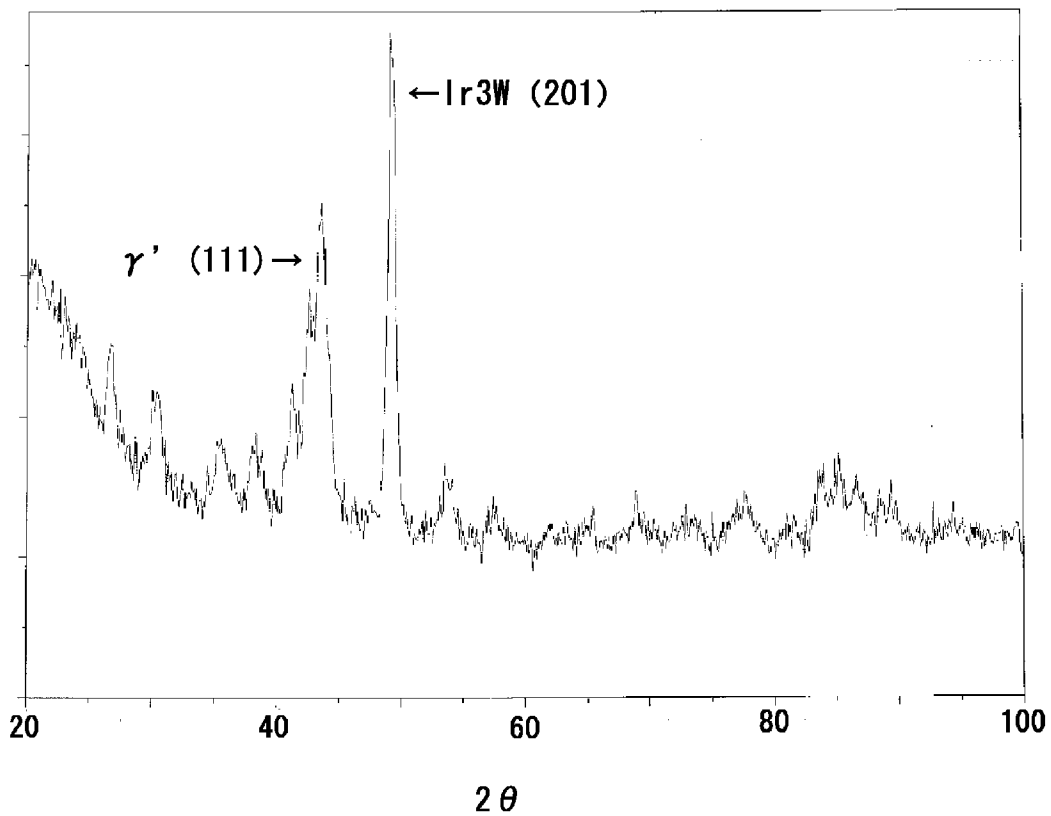


[図5]

実施例 1



比較例 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C19/05(2006.01)i, C22C5/04(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C19/05, C22C5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DWPI(Thomson Innovation), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2001-294959 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 October 2001 (26.10.2001), paragraph [0001]; table 1, no.10, 11, 13 (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2010-132966 A (Mitsubishi Materials Corp., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraph [0001]; table 2, Ni-based heat-resistant alloys 15, 16 (Family: none) | 1-7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 27 May 2015 (27.05.15) | Date of mailing of the international search report 09 June 2015 (09.06.15) |
|---|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2011-225930 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0001], [0032]; table 1, EQC-Ir coating material & WO 2011/132596 A1 & US 2013/0095346 A1 | 1-7 |
| A | C.Zhang et al., Modeling of phase stability of the fcc phases in the Ni-Ir-Al system using the cluster/site approximation method coupling with first-principles calculations, Acta MATERIALIA, 2008.03.14, vol.56, p.2576-2584 | 1-7 |
| P,X | JP 5721189 B2 (Tohoku Techno Arch Co., Ltd., Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 May 2015 (20.05.2015), entire text (Family: none) | 1-7 |

| | | |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C19/05(2006.01)i, C22C5/04(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C19/05, C22C5/04 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) DWPI (Thomson Innovation), Science Direct | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2001-294959 A (三菱重工業株式会社) 2001. 10. 26, 【0001】、【表1】No. 10、11、13 (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2010-132966 A (三菱マテリアル株式会社、三菱重工業株式会社) 2010.06.17, 【0001】、【表2】Ni基耐熱合金15、16 (ファミリーなし) | 1-7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 27.05.2015 | 国際調査報告の発送日 09.06.2015 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 蛭田 敦 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 | 4 K 5573 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2011-225930 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2011.11.10, 【0001】、【0032】、【表1】EQC-Irコート材 & WO 2011/132596 A1 & US 2013/0095346 A1 | 1-7 |
| A | C.Zhang et al., Modeling of phase stability of the fcc phases in the Ni-Ir-Al system using the cluster/site approximation method coupling with first-principles calculations, Acta MATERIALIA, 2008.03.14, vol.56, p.2576-2584 | 1-7 |
| P, X | JP 5721189 B2 (株式会社 東北テクノアーチ、田中貴金属工業株式 会社) 2015.05.20, 全文 (ファミリーなし) | 1-7 |