(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
2011 年 5 月 26 日(26.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/062231 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 19/05 (2006.01) *F01D 25/00* (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) *F02C 7/00* (2006.01)
F01D 5/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070583

(22) 国際出願日: 2010 年 11 月 18 日(18.11.2010)

(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 2009-263703 2009 年 11 月 19 日(19.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷 月峰 (GU Yuefeng) [CN/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 原田 広史(HARADA Hiroshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 小林 敏治 (KOBAYASHI Toshiharu) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北４丁目３番１４号 九段堀江ビル６Ｆ Tokyo (JP).

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

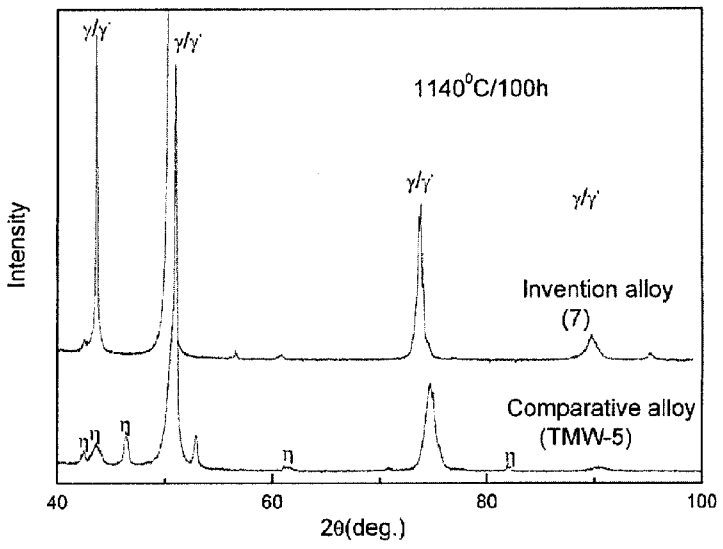
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) **Title**: HEAT-RESISTANT SUPERALLOY

(54) 発明の名称 : 耐熱超合金

[図2]



(57) **Abstract**: Disclosed is a heat-resistant superalloy into which chromium, aluminum, cobalt, titanium and ruthenium are added as main components and auxiliary components may be added, with the balance that excludes the main components and the auxiliary components being made up of nickel and unavoidable impurities. The added amount of chromium is 2-25 mass% (inclusive); the added amount of aluminum is 0.2-7 mass% (inclusive); the added amount of cobalt is 19.5-55 mass% (inclusive); the added amount of titanium is not less than [0.17 × (the percentage by mass of cobalt - 23) + 3] mass% but not more than [0.17 × (the percentage by mass of cobalt - 20) + 7] mass% (provided that the added amount of titanium is not less than 5.1 mass%); and the added amount of ruthenium is 0.1-10 mass% (inclusive).

(57) 要約: クロム、アルミニウム、コバルト、チタンおよびルテニウムが、主成分として添加され、副成分の添加が許容され、主成分と副成分を除く残余がニッケルと不可避的不純物からなり、 クロムの添加量が、２質量%以上２５質量%以下、 アルミニウムの添加量が、０．２質量%以上７質量%以下、 コバルトの添加量が、１９．５質量%以上５５質量%以下、 チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．１質量%以上）、および ルテニウムの添加量が、０．１質量%以上１０質量%以下、 である。

WO 2011/062231 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 ： 耐熱超合金

技術分野

[0001] 本発明は、航空エンジンや発電用ガスタービンなどの耐熱部材、特に、タービンディスクやタービン翼などに用いられる耐熱超合金に関する。

背景技術

[0002] 航空エンジンや発電ガスタービンなどの耐熱部材であるタービンディスクは、動翼を保持し、高速回転する部品である。このため、タービンディスクには、非常に大きな遠心応力に耐え、かつ疲労強度、クリープ強度および破壊靱性に優れる材料が必要とされる。一方、燃費および性能の向上にともない、エンジンガス温度の向上とタービンディスクの軽量化が求められており、材料にはより高い耐熱性と強度が必要とされている。

[0003] 一般に、タービンディスクにはＮｉ基鍛造合金が用いられており、たとえば、γ″（ガンマダブルプライム）相を強化相として利用したInconel718や、γ″相よりも安定なγ′（ガンマプライム）相を２５vol%程度析出させ、強化相として利用したWaspaloyが多用されている。また、高温化の観点から、１９８６年からはスペシャル・メタルズ(Special Metals)が開発したUdimet720が導入されている。このUdimet720は、γ′相を４５vol%程度析出させ、かつγ相の固溶強化のためにタングステンが添加されたものであり、優れた耐熱特性を示す。一方、Udimet720は、組織安定性が悪く、有害なＴＣＰ（Topologically close packed）相が使用中に形成されるため、クロム量を減少させるなどの改良を施したUdimit720Li(U720Li/U720LI)が開発された。しかし、Udimit720Liにおいても、依然ＴＣＰ相は発生は避けられず、長時間や高温での使用が制限されている。また、Udimit720およびUdimit720Liは、γ′固相線（solvus）温度と初期溶融温度の差が小さいため、熱間加工や熱処理などのプロセスウィンドウが狭いことが指摘されている。このことから、鋳造・鍛造プロセスにより均質なタービンディスクを製造することが難しく

、実用上の問題となっている。

[0004] また、高強度が求められる高圧タービンディスクには、AF115、N18、Rene88DTなどに代表される粉末冶金合金が使用される場合がある。粉末冶金合金は、強化元素を多く含むにも関わらず、偏析のほとんどない均質なディスクが得られるメリットがある。一方、介在物の混入を防止するために、清浄度の高い真空溶解や粉末分級時のメッシュサイズの適正化などの高度な製造工程管理が要求され、コストアップという問題がある。

[0005] ところで、従来のＮｉ基耐熱超合金についての化学組成については数多くの改良提案がなされている。これらは、いずれも主成分としてコバルト、クロム、モリブデンまたはモリブデンとタングステン、アルミニウム、そしてチタンを添加するというものであり、代表的なものとして、ニオブ、タンタルまたはその両方を必須の成分とするものが挙げられる。しかし、このような化学組成は、粉末治金には適しているが、鋳造・鍛造を難しくする要因となる。また、コバルトは、比較的その添加割合が高いが、特定の場合を除き、コストなどとの兼ね合いから添加量は２３質量%以下に限定されていた。

[0006] また、チタンは、γ′相を強化させる機能を有し、引張強度や亀裂伝播抵抗を向上させるのに有効であることから添加されている。しかし、チタンの過剰添加は、γ′固相線温度を高めるとともに、有害相を生成させ、健全なγ’組織を得ることが難しいとの観点から、チタンの添加量は５質量%程度までに制限されていた。

[0007] 本発明者らは、コバルトを５５質量%まで積極的に添加することにより、有害なＴＣＰ相の抑制が可能であること、また、コバルトと同時にチタンを所定の比率で増加させることにより、γ/γ′の２相組織を安定化させることが可能であることを見出し、より高い温度域においても長時間耐え得る耐熱超合金を提案している。

[0008] 特許文献1：特許第２６６６９１１号公報

特許文献2：特許第３１４５０９１号公報

特許文献3：特許第３２３３３６１号公報

特許文献4：特許第４０２６８８３号公報

特許文献5：ＷＯ２００６／０５９８０５号のパンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らが既に提案している上記耐熱超合金は、コバルトと同時にチタンを所定の比率で増加させた新規な合金として優れた耐熱性を有している。その一方、チタンの添加量を多くし過ぎると、η相（Ni_3Ti）が生成しやすくなることが新たに確認された。η相は、板状であり、室温付近の延性を損なう要因となり、また、η相は、細胞状でもあり、notched stress rupture strengthを低下させる要因にもなる。このため、優れた耐熱性と加工容易性のバランスが取れた信頼性の高い耐熱超合金の開発が強く望まれる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記η相の生成を制御する技術的手段について鋭意検討を積み重ね、その結果、本発明者が提案している耐熱超合金にルテニウムを添加することが、η相の生成の抑制に顕著な効果を示すことを新たに見出し、この知見に基づいて本発明を完成した。

[0011] 上記の課題を解決するために、本発明の耐熱超合金は、クロム、アルミニウム、コバルト、チタンおよびルテニウムが、主成分として添加され、副成分の添加が許容され、主成分と副成分を除く残余がニッケルと不可避的不純物からなる耐熱超合金であって、

クロムの添加量が、２質量%以上２５質量%以下、

アルミニウムの添加量が、０．２質量%以上７質量%以下、

コバルトの添加量が、１９．５質量%以上５５質量%以下、

チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．１質量%以上）、および

ルテニウムの添加量が、０．１質量%以上１０質量%以下、

であることを特徴としている。

[0012] この耐熱超合金においては、チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．３質量%以上１１質量%以下）であり、副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともいずれか一方が添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

であることが好ましい。

[0013] また、この耐熱超合金においては、副成分として、ジルコニウム、炭素、またはホウ素の少なくともいずれか一つが添加され、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることが好ましい。

[0014] また、この耐熱超合金においては、副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともいずれか一方と、ジルコニウム、炭素またはホウ素の少なくともいずれか一つとが添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることが好ましい。

[0015] また、この耐熱超合金においては、副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともいずれか一方と、タンタルまたはニオブの少なくともいずれか一方と、ジルコニウム、炭素またはホウ素の少なくともいずれか一つとが添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

タンタルの添加量が、２質量%以下、

ニオブの添加量が、２質量%以下、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることが好ましい。

[0016] また、この耐熱超合金においては、コバルトの添加量が、２３．１質量%以上５５質量%以下であることが好ましい。

[0017] また、この耐熱超合金においては、チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．１質量%以上１１質量%以下）であることが好ましい。

[0018] また、この耐熱超合金においては、ルテニウムの添加量が０．１質量%以上７質量%以下あることが好ましい。

[0019] また、この耐熱超合金においては、チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．３質量%以上１０質量%以下）であり、ルテニウムの添加量が０．１質量%以上５質量%以下あることが好ましい。

[0020] また、この耐熱超合金においては、ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１質量%以下、ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．０５質量%以下であることが好ましい。

[0021] また、この耐熱超合金においては、合金相にη相を含まないことが好ましい。本発明の耐熱超合金部材は、上記の耐熱超合金から、鋳造、鍛造または粉末冶金の少なくとも一つにより製造されたものであることを特徴としている。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、優れた耐熱性と加工容易性のバランスが取れた信頼性の高い耐熱超合金が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]比較合金２（Ａ）および比較合金２に４質量%のルテニウムを添加した発明合金４（Ｂ）の鋳造後のミクロ組織を観察した顕微鏡写真である。

[図2]発明合金４と比較合金２を１１４０℃、１００時間の時効処理後に測定したＸＲＤ回折パターンである。

[図3]発明合金４（Ｂ）（Ｄ）と比較合金２（Ａ）（Ｃ）を１２２０℃、１時間熱処理し、次いで１１４０℃で３２時間（Ａ）（Ｂ）および１００時間エージング（Ｃ）（Ｄ）した後のミクロ組織を観察した顕微鏡写真である。

[図4]以下の４種類の耐熱超合金について、η相生成に関するＴＴＴ曲線（Time-Temperature-transformation Curve）を示したものである。（Ａ）比較合金１、（Ｂ）発明合金３（比較合金１＋２．５質量%Ｒｕ）、（Ｃ）比較合金２および（Ｄ）発明合金４（比較合金２＋４質量%Ｒｕ）。

[図5]１１００℃、０．１s^{-1}で高温鍛造加工した後の比較合金２（Ａ）と発明合金４（Ｂ）の外見写真である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明は、既に提案している、耐熱超合金においてコバルトとチタンの含有量を適切に制御することによって優れた耐熱性を実現することに加え、加工性に問題が生じるη相の生成をルテニウムの添加により高度に抑制し、加工性を改善し、耐熱性と加工容易性のバランスの取れた耐熱超合金を提供する。

[0025] ルテニウム（Ｒｕ）は、ＴＣＰ相の生成を抑制することが可能な成分であり、高温におけるクリープ特性を改善することができる。この効果は、ルテニウムの添加量が０．１質量%から１０質量%の範囲内で優れる。ルテニウムは高価な金属であること、および耐熱性と加工容易性のバランスを考慮して、その添加量は、好ましくは０．１質量%以上７質量%以下、より好まし

くは０．１質量%以上５質量%以下の範囲内とする。

[0026] コバルト（Ｃｏ）は、γ′相の固相線(solvus)温度の制御に有効な成分であり、その添加量が多くなることにより、固相線温度が下がり、プロセスウィンドウが広くなって、鍛造性が向上するという効果も得られる。また、コバルトは、ＴＣＰ相を抑制して高温強度を向上させるために、１９．５質量%以上に積極的に添加される。この添加によって、チタン（Ｔｉ）の添加量が５．１質量%以上である組成領域においても、耐熱性と加工容易性のバランスが取れた実用的な耐熱超合金が実現される。

[0027] また、チタンと複合添加する場合、たとえば、Ｃｏ－Ｔｉ合金として添加する場合、コバルトとチタンの添加量は、チタンの添加量に関する後述の関係式に従って決めることが好ましい。コバルトを１９．５質量%以上添加する場合はもちろん、２３．１質量%以上、さらに５５質量%まで添加しても、上記のとおりの耐熱超合金が同様に得られる。ただし、高温圧縮試験結果に基づくと、コバルトが５５質量%を超えて添加された合金は、７５０℃までの強度が低下する傾向にあるので、一般的には、コバルトの添加量は、５５質量%までとするのが好ましい。より好ましくは、２２質量%以上３５質量%以下であり、さらに好ましくは、２３．１質量%以上３５質量%以下である。

[0028] チタンは、γ′を強化し、強度の向上を図るために、５．１質量%以上の添加が必要である。チタンは、コバルトとの複合的な添加によって、優れた相安定を実現し、高強度が実現される。チタンの添加は、基本的には、γ＋γ′２相組織を有する耐熱超合金である、たとえば、Ｃｏ＋Co_3Ti合金を選択することによって、高合金濃度まで組織が安定で、強度の高い耐熱超合金を実現する。チタンの添加量は、５．１質量%を下限値とするとともに、次式で表わされる範囲内とする。

０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３以上０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７以下。

[0029] 一方、チタンの添加量が１５質量%を超えると、有害相であるη相の生成

などが顕著になる場合もあり、好ましくは、チタンの添加量は１５質量%以下とする。より好ましくは、上記関係式を満たすことに加え、５．１質量%以上１５質量%以下であり、また、５．３質量%以上１１質量%以下、さらに、５．３質量%以上１０質量%以下である。

[0030] クロム（Ｃｒ）は、耐環境性や疲労亀裂伝播特性の改善のために添加される。その添加量は、２質量%以上２５質量%以下の範囲内とする。クロムの添加量が２質量%未満では、望ましい特性が得られなく、２５質量%を超えると、有害なＴＣＰ相が生成しやすくなる。好ましくは、５質量%以上２０質量%以下、より好ましくは、１０質量%以上１８質量%以下である。

[0031] アルミニウム（ＡＩ）は、γ′相を形成する元素であり、γ′相が適切な量となるように、その添加量は、０．２質量%以上７質量%以下の範囲内とする。チタンとアルミニウムの含有比率は、η相の生成に関係することから、有害相であるＴＣＰ相の生成を抑制するために、アルミニウムの添加量は、上記範囲内においてできる限り多くすることが好ましい。

[0032] タングステン（W）は、γ相およびγ′相に溶解し、両相を強化して高温強度を向上させるために有効な成分である。その添加量は、少ないとクリープ特性が不十分になることがあり、一方、余り多くなると、合金密度が増加し過ぎるので実用上好ましくない。通常、タングステンの添加量は、５質量%以下である。

[0033] モリブデン（Ｍｏ）は、主としてγ相を強化してクリープ特性を改善するのに有効な成分である。一方、モリブデンも、タングステンと同様に、密度の高い元素であり、その添加量が余り多くなると、合金密度が増加し過ぎるので実用上好ましくない。通常、モリブデンの添加量は、５質量%以下であり、好ましくは４質量%以下である。

[0034] 炭素（Ｃ）は、高温における延性およびクリープ特性の改善に有効な成分である。通常、炭素の添加量は、０．０１質量%以上０．１５質量%以下の範囲内、好ましくは、０．０１質量%以上０．１質量%以下の範囲内である。ホウ素（Ｂ）は、高温におけるクリープ特性、疲労特性などを改善するの

に有効な成分である。通常、ホウ素の添加量は、０．００５質量%以上０．１質量%以下の範囲内、好ましくは、０．００５質量%以上．０．０５質量%以下の範囲内である。なお、炭素およびホウ素はともに、その添加量が上記所定範囲を超えると、クリープ強度が低下したり、プロセスウィンドウが狭まったりしやすくなる。ジルコニウム（Ｚｒ）は、延性、疲労特性などの改善に有効な成分である。通常、ジルコニウムの添加量は、０．０１質量%以上０．２質量%以下の範囲内、好ましくは、０．０１質量%以上０．１５質量%以下の範囲内である。

[0035] その他の成分として、タンタル（Ｔａ）、ニオブ（Ｎｂ）、レニウム（Ｒｅ）、バナジウム（Ｖ）、ハフニウム（Ｈｆ）、マグネシウム（Ｍｇ）などが例示され、これらの成分は、耐熱超合金の特性を損なわない限り、添加量を適切に制御して添加することが可能である。

以下に実施例を示す。なお、本発明は、以下の実施例によって発明が限定されるものではない。

実施例

[0036] 真空誘導加熱方式により、４種の発明合金および２種の比較合金を溶製により作製した。これらの合金の化学組成は、表１に示したとおりである。

[0037] [表1]

合金名	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	C	B	Zr	Ru
比較合金1	Bal.	23.1	16.8	3.12	1.25	1.87	5.44	0.03	0.018	0.022	--
発明合金1	Bal.	23.0	16.7	3.1	1.24	1.86	5.41	0.03	0.018	0.022	0.5
発明合金２	Bal.	22.8	16.5	3.07	1.23	1.84	5.36	0.03	0.018	0.022	1.5
発明合金３	Bal.	22.5	16.4	3.04	1.22	1.82	5.30	0.03	0.018	0.022	2.5
比較合金2	Bal.	28.6	12.8	2.4	1.0	2.0	7.4	0.03	0.01	0.02	--
発明合金4	Bal.	27.5	12.3	2.3	0.96	1.92	7.1	0.03	0.01	0.02	4

＊各元素の組成は質量%である。

[0038] いずれの発明合金においても、有害相であるＴＣＰ相の生成、特にη相（Ni_3Ti）の生成が抑制され、ルテニウムの添加による微細構造の安定性の改善効果が認められた。たとえば図１に示したように、比較合金２の鋳造合

金（Ａ）では粒界上にη相の生成が見られるのに対して、比較合金２にルテニウムを４質量%添加した本発明合金４（Ｂ）ではη相の生成は認められなかった。これら２つの合金について熱処理による微細構造の安定性について評価した。すなわち、２つの合金を１２２０℃で１時間の加熱処理後、水冷し、次いで７００℃から１２００℃の温度域において１時間から１０００時間の時効処理を施した。図２に１１４０℃、１００時間の時効処理を施した２つの合金のＸ線回折パターンを示した。時効処理後の比較合金２では、γ相およびγ′相とともにη相に対応する回折ピークが観測されたが、ルテニウムを４質量%添加した発明合金４では、比較合金２とは対照的にη相に対応する回折ピークは観測されなかった。

[0039] 図３は、発明合金４と比較合金２を１２２０℃で１時間熱処理し、次いで１１４０℃で３２時間および１００時間の時効処理を行った後のミクロ組織を観察した顕微鏡写真である。この顕微鏡写真から明らかなように、比較合金２（Ａ）（Ｃ）では、発明合金４（Ｂ）（Ｄ）では全く観測されない数百ミクロンの大きさを持った板状のη相が数多く観測された。これらの結果は、本発明の耐熱超合金におけるルテニウムの添加による顕著な効果を明確に示している。

[0040] 表２は、表１に示した発明合金と比較合金について、７２５℃/６３０ＭＰａにおける圧縮降伏応力と圧縮クリープの測定結果を示したものである。

[0041] [表2]

合金名	圧縮降伏応力(MPa)					圧縮クリープ（s^{-1}）
	25°C	400°C	700°C	800°C	1000°C	725°C/630MPa
比較合金１	873	864	861	847	340	5.21×10^{-8}
発明合金１	890	886	881	859	344	3.27×10^{-8}
発明合金２	894	867	859	848	340	1.85×10^{-8}
発明合金３	868	861	842	828	335	1.71×10^{-8}
比較合金２	929	923	920	916	341	1.35×10^{-8}
発明合金４	917	915	911	911	358	1.19×10^{-8}

[0042] 表２に示した測定結果は、発明合金および比較合金について、１１００℃で４時間熱処理し、空冷後、６５０℃、２４時間および７６０℃、１６時間の時効処理を施した後の測定結果である。圧縮試験は、島津社製試験装置（SHIMAZU AG50KNI）を用い、室温から１０００℃の温度域において３×１０$^{-4}$ｓ$^{-1}$の見掛け歪み速度で実施した。発明合金の圧縮降伏応力は、比較合金とほぼ同等の大きさであり、これらの結果は、ルテニウムの添加が圧縮降伏応力に悪影響を与えるものではないことを示している。また、一部の発明合金では、ルテニウムの添加により性能が改善される効果も認められる。特に、比較合金１にルテニウムを２．５質量%添加した発明合金３では、圧縮クリープは５．２×１０$^{-8}$ｓ$^{-1}$から１．７１×１０$^{-8}$ｓ$^{-1}$まで大幅に改善されている。したがって、表２に示した測定結果は、本発明の耐熱超合金におけるルテニウムの添加により、耐熱性を損なうことなく、加工性を大幅に改善するという効果が得られることを示唆している。

[0043] 図４は、ルテニウムを添加した発明合金のη相生成の抑制効果について示したものである。図４（Ａ）、（Ｃ）は、それぞれ、比較合金１、２についてη相生成に関するＴＴＴ曲線（Time-Temperature-Transition Curve）を示したものである。比較合金１、２のＴＴＴ曲線はＣ型を示しており、そのノーズ温度（nose temperature）とη相の存在が認められる温度範囲は、比較合金１では、それぞれ、約１０００℃、１１００℃から１１５０℃、比較合金２では、約１１７０℃、８５０℃から１２００℃であった。すなわち、比較合金１、２においては、いずれも広い範囲においてη相が存在する（＊印の存在する領域）。これに対し、図４（Ｂ）、（Ｄ）に示すように、発明合金３、４では、すべての領域においてη相の生成は認められなかった。これらの結果は、本発明の耐熱超合金におけるルテニウムの添加が、相の安定性に関して顕著な改善をもたらすことを明確に示している。

[0044] U720LIなどの既存のディスク合金では、通常、１１００℃前後で高温鍛造が行われており、同様な温度域における変形能は、合金の加工時における作業性を推し量る上で重要な因子となる。そこで、発明合金４と比較合金２を

用い、両合金の高温圧縮試験による作業性を評価した。作業性の評価は、１１００℃、０．１s^{-1}のstrain rateで実施した。いずれの合金も、均質化のために測定温度に１０分間保持した後、０．６５のｓｔｒａｉｎを加え、変形後、水によって急冷した。図５に示したように、η相を含んでいる比較合金２は、大きな亀裂が生じ、作業性が非常に悪いことが確認される。これに対し、ルテニウムが添加された発明合金４は、小さな亀裂がわずかに最外殻に観察されるのみであり、添加されたルテニウムがη相の生成を抑制することによって、高温鍛造加工時の作業性が大幅に改善されたと考えることができる。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明の耐熱超合金は、優れた耐熱性と加工容易性のバランスが取れたものであり、航空エンジンや発電用ガスタービンなどの耐熱部材、特に、タービンディスクやタービン翼などに、信頼性の高いものとして用いられる。

請求の範囲

[請求項1] クロム、アルミニウム、コバルト、チタンおよびルテニウムが、主成分として添加され、副成分の添加が許容され、主成分と副成分を除く残余がニッケルと不可避的不純物からなる耐熱超合金であって、

クロムの添加量が、２質量%以上２５質量%以下、

アルミニウムの添加量が、０．２質量%以上７質量%以下、

コバルトの添加量が、１９．５質量%以上５５質量%以下、

チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．１質量%以上）、および

ルテニウムの添加量が、０．１質量%以上１０質量%以下、

であることを特徴とする耐熱超合金。

[請求項2] チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．３質量%以上１１質量%以下）であり、前記副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともいずれか一方が添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

であることを特徴とする請求項１に記載の耐熱超合金。

[請求項3] 前記副成分として、ジルコニウム、炭素、またはホウ素の少なくともいずれか一つが添加され、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることを特徴とする請求項１に記載の耐熱超合金。

[請求項4] 前記副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともい

ずれか一方と、ジルコニウム、炭素またはホウ素の少なくともいずれか一つとが添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることを特徴とする請求項１に記載の耐熱超合金。

[請求項5] 前記副成分として、モリブデンまたはタングステンの少なくともいずれか一方と、タンタルまたはニオブの少なくともいずれか一方と、ジルコニウム、炭素またはホウ素の少なくともいずれか一つとが添加され、

モリブデンの添加量が、５質量%以下、

タングステンの添加量が、５質量%以下、

タンタルの添加量が、２質量%以下、

ニオブの添加量が、２質量%以下、

ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．２質量%以下、

炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、

ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．１質量%以下、

であることを特徴とする請求項１に記載の耐熱超合金。

[請求項6] コバルトの添加量が、２３．１質量%以上５５質量%以下であることを特徴とする請求項１から５のいずれか一項に記載の耐熱超合金。

[請求項7] チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．１質量%以上１１質量%以下）であることを特徴とする請求項１、３、４、５または６に記載の耐熱超合金。

[請求項8] ルテニウムの添加量が０．１質量%以上７質量%以下あることを特徴とする請求項１から７のいずれか一項に記載の耐熱超合金。

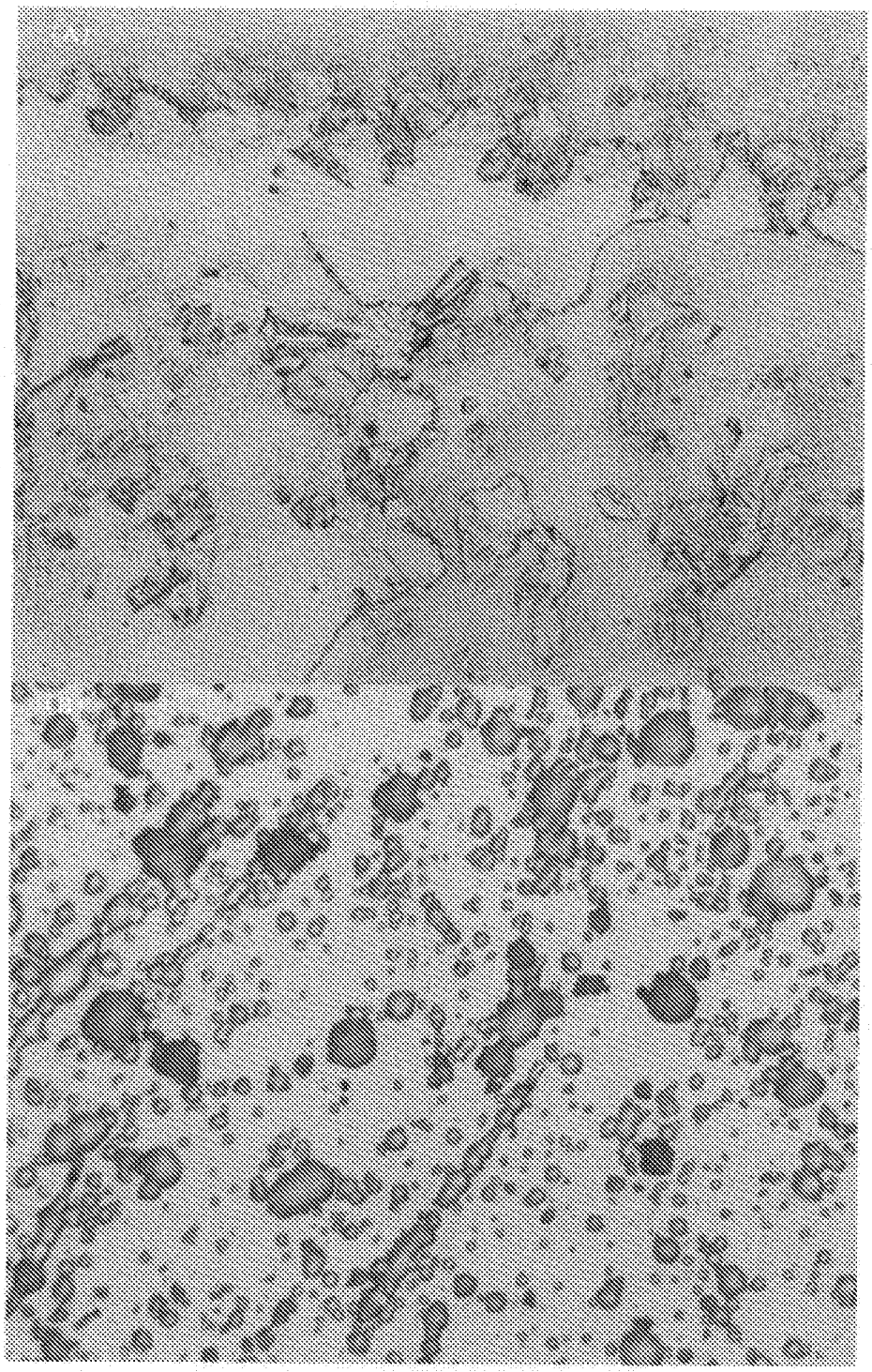
[請求項9] チタンの添加量が、［０．１７×（コバルトの質量%－２３）＋３］質量%以上［０．１７×（コバルトの質量%－２０）＋７］質量%以下（ただし、５．３質量%以上１０質量%以下）であり、ルテニウムの添加量が０．１質量%以上５質量%以下あることを特徴とする請求項１、３、４、５、６、７または８に記載の耐熱超合金。

[請求項10] ジルコニウムの添加量が、０．０１質量%以上０．１５質量%以下、炭素の添加量が、０．０１質量%以上０．１質量%以下、ホウ素の添加量が、０．００５質量%以上０．０５質量%以下であることを特徴とする請求項３から９のいずれか一項に記載の耐熱超合金。

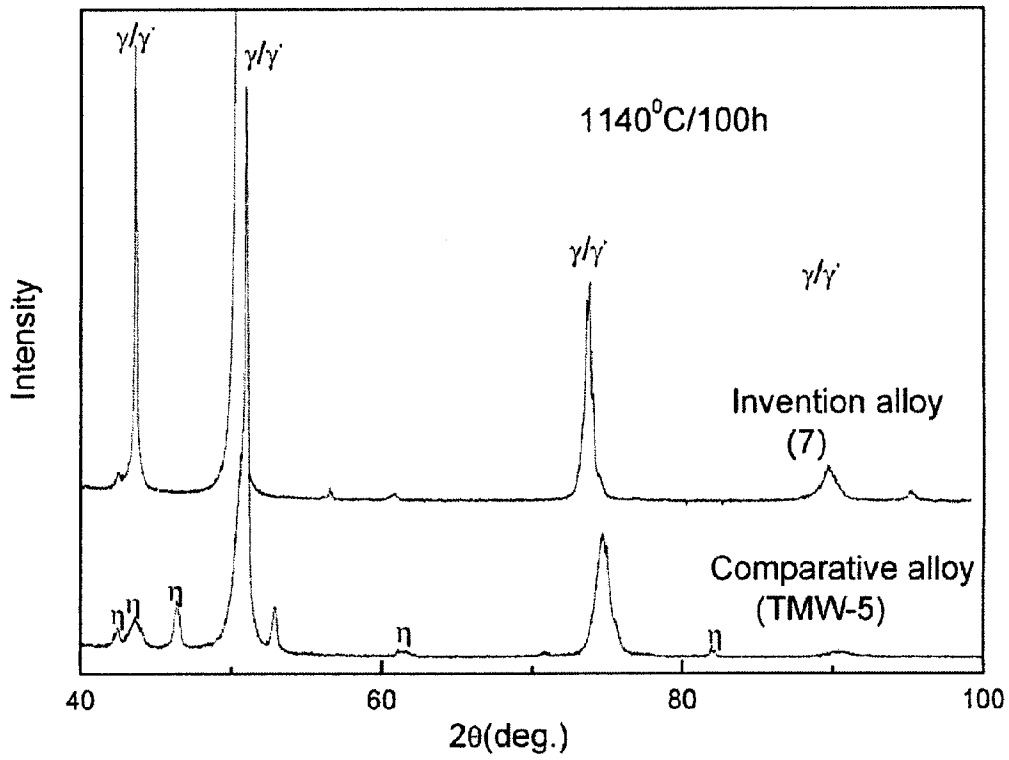
[請求項11] 請求項１から１０のいずれか一項に記載された耐熱超合金であって、合金相にη相を含まないことを特徴とする耐熱超合金。

[請求項12] 請求項１から１１のいずれか一項に記載された耐熱超合金から、鋳造、鍛造または粉末冶金の少なくとも一つにより製造されたものであることを特徴とする耐熱超合金部材。

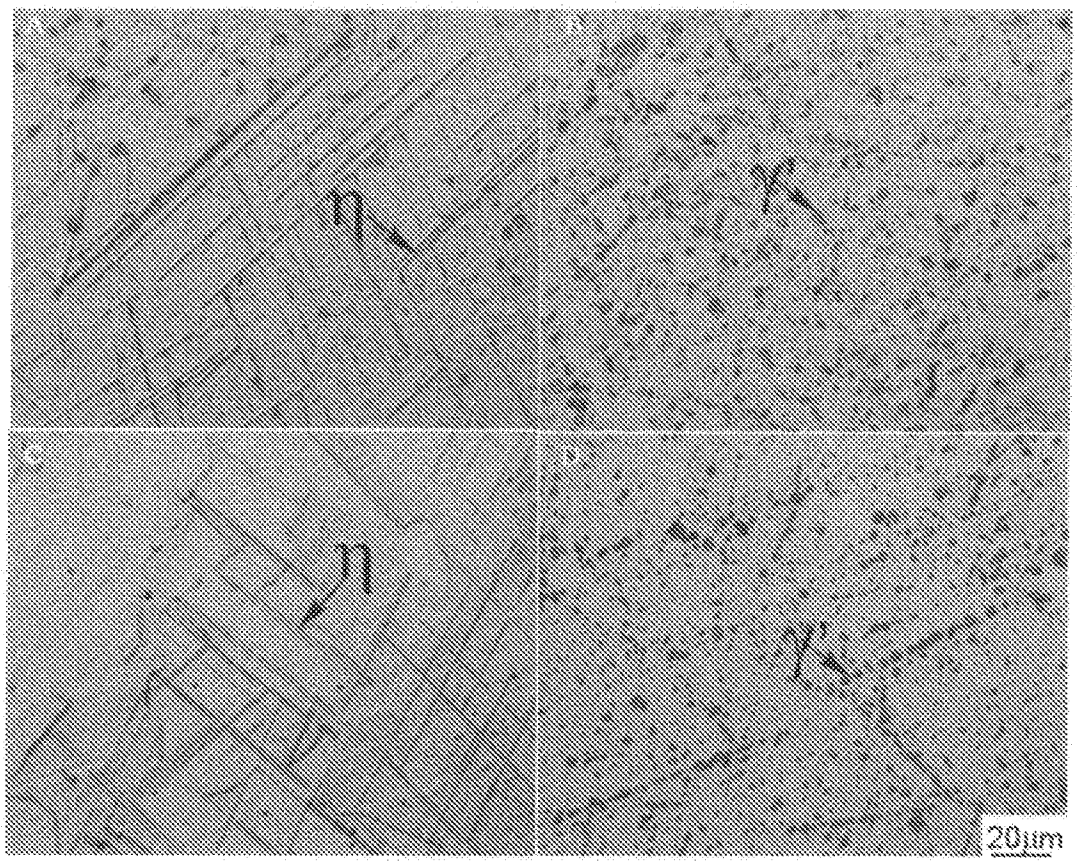
[図1]



[図2]

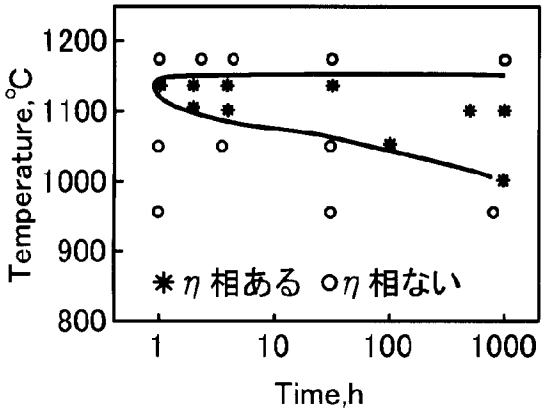

γ/γ'
γ/γ'
1140°C/100h
γ/γ'
γ/γ'
Intensity
Invention alloy
(7)
Comparative alloy
(TMW-5)
η
η
η
η
η
40
60
80
100
2θ(deg.)

[図3]

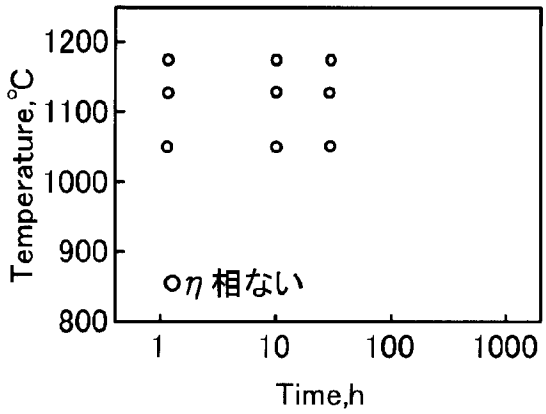

η
γ'
η
γ'
20μm

[図4]

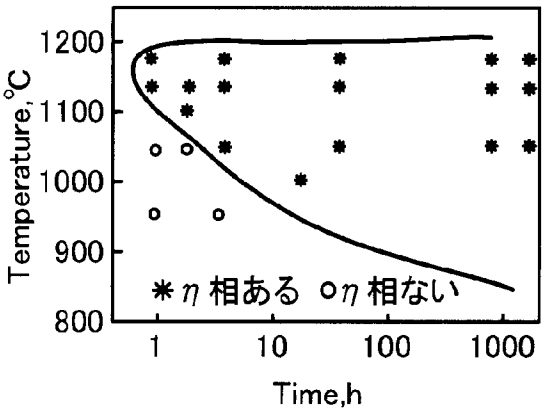
(A) 比較合金1のη相のTTT曲線



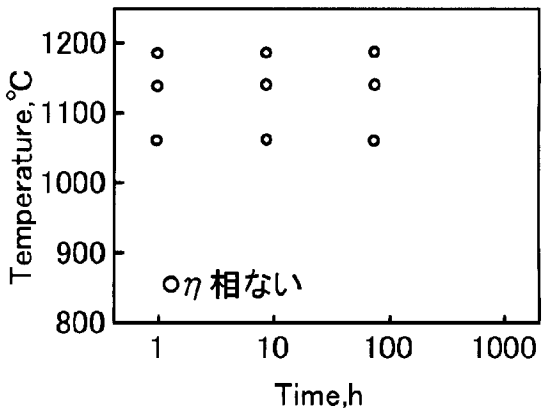
(B) 発明合金3のη相のTTT曲線



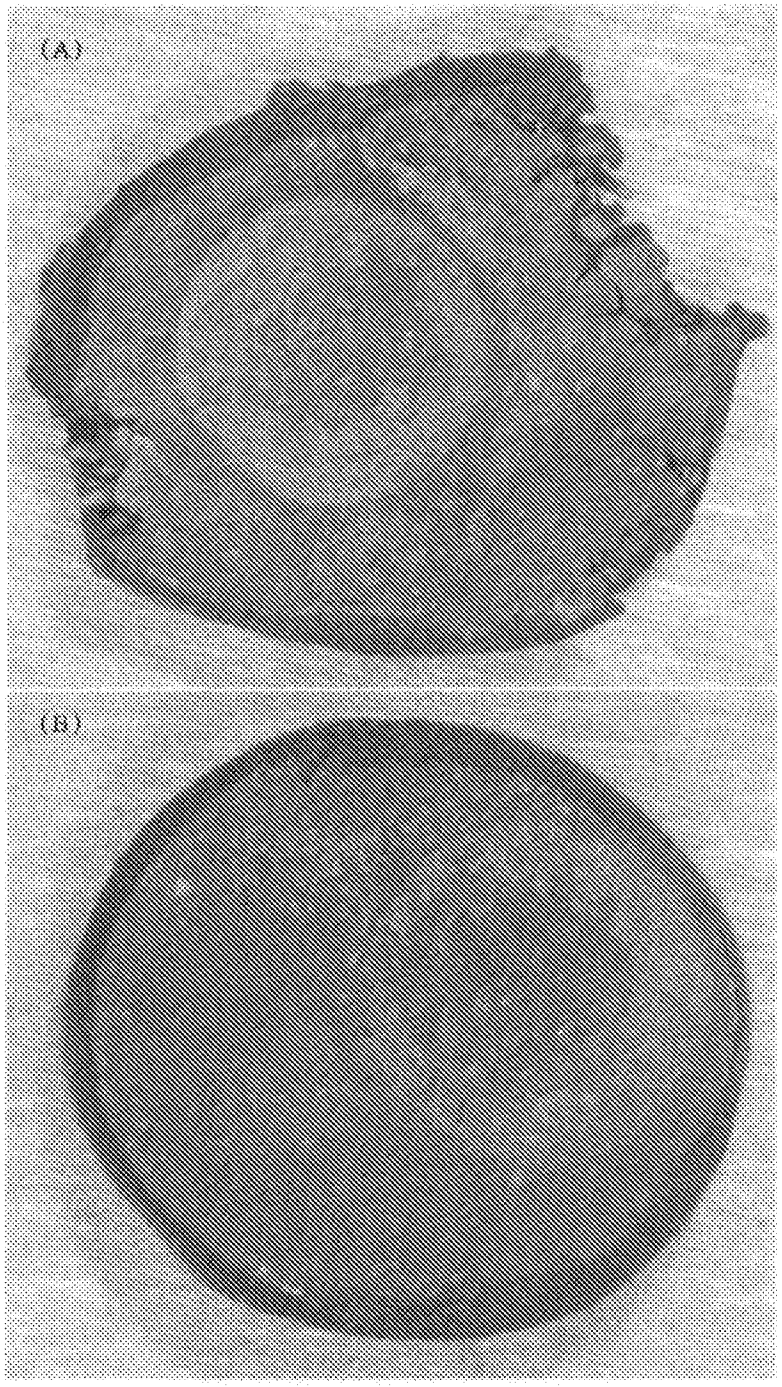
(C) 比較合金2のη相のTTT曲線



(D) 発明合金4のη相のTTT曲線



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/070583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C19/05(2006.01)i, *C22C19/07*(2006.01)i, *F01D5/28*(2006.01)i, *F01D25/00*(2006.01)i, *F02C7/00*(2006.01)i

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)
C22C1/00-49/14, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-097650 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 14 April 2005 (14.04.2005), (Family: none)	1-12
A	JP 2003-193161 A (Siemens AG.), 09 July 2003 (09.07.2003), & EP 1319729 A1	1-12
A	JP 2003-527480 A (Rolls-Royce Corp.), 16 September 2003 (16.09.2003), & US 6195864 B1 & US 6365285 B1 & US 5916518 A & EP 1207979 A & EP 973954 A & WO 2000/071764 A2 & WO 1998/045491 A1	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 January, 2011 (20.01.11)	01 February, 2011 (01.02.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/070583

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 56-35742 A (Special Metals Corp.), 08 April 1981 (08.04.1981), & US 4253885 A & EP 24911 A1	1-12
A	JP 56-35741 A (Special Metals Corp.), 08 April 1981 (08.04.1981), & US 4253884 A & EP 24912 A1	1-12
A	JP 53-79722 A (Special Metals Corp.), 14 July 1978 (14.07.1978), & US 4093476 A & GB 1565606 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７０５８３

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, C22C19/07(2006.01)i, F01D5/28(2006.01)i, F01D25/00(2006.01)i, F02C7/00(2006.01)i

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.　C22C1/00-49/14, F01D5/28, F01D25/00, F02C7/00

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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）

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 2005-097650 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005.04.14, (ファミリーなし)	１－１２
A	JP 2003-193161 A (シーメンス　アクチエンゲゼルシヤフト) 2003.07.09, & EP 1319729 A1	１－１２
A	JP 2003-527480 A (ロールスーロイス・コーポレーション) 2003.09.16, & US 6195864 B1 & US 6365285 B1 & US 5916518 A & EP 1207979 A & EP 973954 A & WO 2000/071764 A2	１－１２

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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の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	国際調査報告の発送日
２０．０１．２０１１	０１．０２．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｋ　９８３３
河野　一夫
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

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
	& WO 1998/045491 A1	
A	JP 56-35742 A (スペシヤル・メタルズ・コーポレーシヨン) 1981.04.08, & US 4253885 A & EP 24911 A1	１－１２
A	JP 56-35741 A (スペシヤル・メタルズ・コーポレーシヨン) 1981.04.08, & US 4253884 A & EP 24912 A1	１－１２
A	JP 53-79722 A (スペシヤル・メタルズ・コーポレーシヨン) 1978.07.14, & US 4093476 A & GB 1565606 A	１－１２