(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6826879号
(P6826879)

(45)発行日　令和3年2月10日(2021.2.10)　(24)登録日　令和3年1月20日(2021.1.20)

(51)Int.Cl.			F I		
C22F	1/10	(2006.01)	C22F	1/10	H
C22C	19/05	(2006.01)	C22C	19/05	L
C22F	1/00	(2006.01)	C22F	1/00	602
			C22F	1/00	604
			C22F	1/00	624

請求項の数 2　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-246102(P2016-246102)
(22)出願日　平成28年12月20日(2016.12.20)
(65)公開番号　特開2017-179592(P2017-179592A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)
審査請求日　令和1年11月11日(2019.11.11)
(31)優先権主張番号　特願2016-57947(P2016-57947)
(32)優先日　平成28年3月23日(2016.3.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000005083
日立金属株式会社
東京都港区港南一丁目２番７０号
(73)特許権者　504157024
国立大学法人東北大学
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
(72)発明者　韓　剛
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社　冶金研究所内
(72)発明者　佐藤　光司
島根県安来市安来町２１０７番地２　日立金属株式会社　安来工場内
(72)発明者　千葉　晶彦
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】Ｎｉ基超耐熱合金の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
質量％で、Ｃ：０．１２％以下、Ｃｒ：８．０～２２．０％、Ｍｏ：２．０～７．０％、Ａｌ：４．５～８．０％、Ｔｉ：０．５～７．０％を含有し、さらに、Ｃｏ：２８．０％以下、Ｗ：６．０％以下、Ｎｂ：４．０％以下、Ｔａ：３．０％以下、Ｆｅ：１０．０％以下、Ｖ：１．２％以下、Ｈｆ：１．０％以下、Ｂ：０．３００％以下、Ｚｒ：０．３００％以下のうちから選択される１種または２種以上の元素種を含有し、残部はＮｉおよび不純物からなり、７００℃におけるガンマプライムの平衡析出量が４０モル％以上のＮｉ基超耐熱合金の素材に、該素材のガンマプライム固溶温度をＴｓとしたとき、（Ｔｓ－２００℃）≦Ｔｐ≦（Ｔｓ－２０℃）の温度Ｔｐで、１．０／秒を超えるひずみ速度Ｖｓの塑性加工を行うことを特徴とするＮｉ基超耐熱合金の製造方法。
【請求項２】
前記塑性加工を行う前のＮｉ基超耐熱合金の素材を、前記Ｔｓ以上の温度Ｔｈに加熱し、この温度Ｔｈに加熱したＮｉ基超耐熱合金の素材を、５℃／分未満の冷却速度で、少なくとも（Ｔｓ－３００℃）まで冷却する熱処理を行うことを特徴とする請求項１に記載のＮｉ基超耐熱合金の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、Ｎｉ基超耐熱合金の製造方法、特にガンマプライムのモル率が高い難加工性

のＮｉ基超耐熱合金の製造方法を提供するものである。
【背景技術】
【０００２】
航空機エンジンや発電用のガスタービンに用いられる耐熱部品として、例えば、７１８合金のようなＮｉ基超耐熱合金が多く用いられている。ガスタービンの高性能化と低燃費化に伴って、高い耐熱温度を有する耐熱部品が求められている。Ｎｉ基超耐熱合金の耐熱性を向上させるためには、析出強化相であるガンマプライム（以下、「γ’」とも記す。）量を増やすことが最も有効である。今後、高耐熱性・高強度を満足させるために、Ｎｉ基超耐熱合金のγ’モル率がますます高く求められる。「γ’モル率」とは、そのＮｉ基超耐熱合金が、７００℃の平衡状態で析出できるγ’の量である。
しかし、γ’が増加すると、熱間加工時の変形抵抗が高くなる。よって、インゴット等の素材に熱間鍛造といった塑性加工を行うとき、この熱間鍛造が困難になる。また、γ’モル率が高いほど、鋳造凝固時の偏析傾向が強くなり、素材での高温不安定相や鋳造欠陥が多くなり、素材の熱間鍛造性が低下する。その上、γ’生成元素であるＡｌ、Ｔｉの大量添加は合金の固相線温度低下、再結晶温度上昇も起こして、熱間鍛造温度領域を狭くさせる（一般に熱間鍛造は固相線温度以下再結晶温度以上で行われる）。従来γ’モル率が４０％以上では事実上鍛造できる温度範囲がゼロに近く、熱間鍛造が困難とされている。そのため、γ’モル率が高いＮｉ基超耐熱合金の製造には、鍛造加工の困難を避けて、鋳造ままで使用する鋳物や、初期インゴットを粉末焼結で製造する粉末冶金法などの提案がある（例えば、特開平１０－４６２７８号公報（特許文献１））。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開平１０－４６２７８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
前述した特許文献１の方法のように、鋳造のままで部品として使用する鋳造材は、粗大鋳造組織や合金元素の鋳造偏析、鋳造欠陥が存在するため、力学性能や信頼性が限られる。例えば、タービンディスクのような高い信頼性が求められる部品には適用できない。粉末冶金法は高いγ’モル率の合金を焼成材として製造可能であるが、溶解・鍛造法に比べて、工程プロセスが複雑、製造工程における不純物の混入防止のために高度な管理が不可欠であり、製造コストが高い課題がある。そのため、鋳造材や焼成材は一部の特別用途に限定されている。
本発明の目的は、高γ’モル率を有するＮｉ基超耐熱合金の熱間加工を容易とするＮｉ基超耐熱合金の製造方法を提供するものである。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明者らは、高γ’含有のＮｉ基超耐熱合金を用いて、加工延性に及ぼす加工条件を系統的に研究した結果、γ’固溶温度より低い温度域において、高いひずみ速度（単位は「１／秒」である。）で加工すると塑性加工延性が飛躍的に改善できることを見いだし、本発明に至った。
すなわち、本発明は、Ｃ量が０．１２質量％以下、７００℃におけるガンマプライムの平衡析出量が４０モル％以上のＮｉ基超耐熱合金の素材に、この素材のガンマプライム固溶温度をＴｓとしたとき、（Ｔｓ－２００℃）≦Ｔｐ≦（Ｔｓ－２０℃）の温度Ｔｐで、１．０／秒を超えるひずみ速度Ｖｓの塑性加工を行うＮｉ基超耐熱合金の製造方法である。
【０００６】
上記した本発明のＮｉ基超耐熱合金の製造方法において、好ましくは、上記の塑性加工を行う前のＮｉ基超耐熱合金の素材を、Ｔｓ以上の温度Ｔｈに加熱し、この温度Ｔｈに加

熱したＮｉ基超耐熱合金の素材を、５℃／分未満の冷却速度で、少なくとも（Ｔｓ－３００℃）まで冷却する熱処理を行うＮｉ基超耐熱合金の製造方法である。

【０００７】

また、上記した本発明のＮｉ基超耐熱合金の製造方法において、好ましくは、上記のＮｉ基超耐熱合金の素材の成分組成が、質量％で、Ｃ：０．１２％以下、Ｃｒ：８．０～２２．０％、Ｍｏ：２．０～７．０％、Ａｌ：２．０～８．０％、Ｔｉ：０．５～７．０％、残部はＮｉおよび不純物からなるＮｉ基超耐熱合金の製造方法である。より好ましくは、上記のＮｉ基超耐熱合金の素材の成分組成が、質量％で、さらに、Ｃｏ：２８．０％以下、Ｗ：６．０％以下、Ｎｂ：４．０％以下、Ｔａ：３．０％以下、Ｆｅ：１０．０％以下、Ｖ：１．２％以下、Ｈｆ：１．０％以下、Ｂ：０．３００％以下、Ｚｒ：０．３００％以下のうちから選択される１種または２種以上の元素種を含有するものである。

【発明の効果】

【０００８】

本発明により、従来、熱間鍛造等の熱間での塑性加工が困難とされていたγ’モル率４０％以上の難加工性のＮｉ基超耐熱合金の塑性加工を容易に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】実施例で評価した製品Ｎｏ．２のＮｉ基超耐熱合金（本発明例）の外観を示す図面代用写真である。

【図２】実施例で評価した製品Ｎｏ．１１のＮｉ基超耐熱合金（比較例）の外観を示す図面代用写真である。

【図３】実施例で評価した製品Ｎｏ．１２のＮｉ基超耐熱合金（比較例）の外観を示す図面代用写真である。

【図４】実施例で評価した製品Ｎｏ．２のＮｉ基超耐熱合金（本発明例）の断面組織から得られた結晶方位図である。

【図５】実施例で評価した製品Ｎｏ．１１のＮｉ基超耐熱合金（比較例）の断面組織から得られた結晶方位図である。

【図６】実施例で行った圧縮試験の要領を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下に、本発明のＮｉ基超耐熱合金の製造方法に係る各工程と、その条件の限定理由を述べる。

Ｎｉ基超耐熱合金は、その成分組成によって決定される「γ’モル率」が高いほど塑性加工が難しくなる傾向にある。この場合、本発明は、低γ’モル率のＮｉ基合金の塑性加工にも有効であるが、敢えて従来の加工技術で塑性加工が困難であったγ’モル率が「４０％以上」の難加工性のＮｉ基超耐熱合金を対象とする。本発明の対象となるＮｉ基超耐熱合金の素材は、インゴット、ビレット、あるいはその他の出発形態でもよい。また、本発明の対象となるＮｉ基超耐熱合金の素材は、溶湯を鋳型に注湯して鋳塊を作製する溶製法によって得られたものであることが好ましい。この場合、インゴットの製造は、例えば、真空溶解と、真空アーク再溶解やエレクトロスラグ再溶解等の常法を、組合せる等して適用すれば良い。

【００１１】

本発明の塑性加工を行うとき、塑性加工温度Ｔｐを「（Ｔｓ－２００℃）≦Ｔｐ≦（Ｔｓ－２０℃）」とし、塑性加工ひずみ速度Ｖｓを「１．０／秒超」とする理由は下記の通りである。

塑性加工温度Ｔｐは、まず、γ’固溶温度Ｔｓより２０℃低い温度以下とする。このγ’固溶温度Ｔｓは、通常、「ソルバス（Ｓｏｌｖｕｓ）温度」と呼ばれる。そして、このソルバス温度を上回る温度域では、γ’が固溶して、γのみの単相組織となる。また、このソルバス温度を下回る温度域では、γ’とγの二相が共存した組織となる。

本発明の場合、上記したソルバス温度を下回る温度域において、γのマトリックスに少

量かつ適量のγ’を分散させた二相組織が、γのみの単相組織と比べて、延性に優れることを突きとめた。そして、この延性に優れた二相組織を生じる温度域が、「（Ｔｓ－２０℃）以下」の温度域である。よって、塑性加工温度Ｔｐは、その上限を（Ｔｓ－２０℃）とする。この上限について、好ましくは（Ｔｓ－３０℃）である。より好ましくは（Ｔｓ－５０℃）である。

一方、上記した「（Ｔｓ－２０℃）以下」の温度域において、さらに温度が低下していくと、その温度低下と共にマトリックスからのγ’の析出量が増えて、γの量が減ることとなる。そして、γ’の量が増加すると、変形抵抗が増大して、素材の塑性加工が困難となる。また、小量のγ’の付与は素材の延性向上に効果的であるが、γ’の量が増えすぎると、延性は低下する。よって、塑性加工温度Ｔｐは、その下限を（Ｔｓ－２００℃）とする。この下限について、好ましくは（Ｔｓ－１５０℃）である。より好ましくは（Ｔｓ－１００℃）である。

【００１２】

そして、上述したＮｉ基超耐熱合金の素材の延性について、上記の温度域で塑性加工中の素材の延性は、このときの「ひずみ速度」に影響され、このひずみ速度が大きいほど延性が高くなることを、本発明者らは突きとめた。つまり、このソルバス温度を下回る温度域での塑性加工中において、ひずみ速度を大きくすると、素材の組織中で「動的再結晶」が促進されることがわかった。そして、具体的には、この塑性加工中のひずみ速度Ｖｓを「１．０／秒を超える」大きな値とすることで、動的再結晶が十分に生じて、微細な再結晶組織の生成により塑性加工中の延性が飛躍的に上昇することを見いだした。これによって、ガンマプライムが４０モル％以上の難加工性のＮｉ基超耐熱合金の素材を、例えば、ワイヤ細線等の形状に加工することも可能である。上記のひずみ速度Ｖｓが「０．１／秒以下」だと、もはや、塑性変形中の組織で動的再結晶が生じ難い。

なお、上記のひずみ速度Ｖｓについて、好ましくは、２．０／秒以上である。より好ましくは、３．０／秒以上である。さらに好ましくは、５．０／秒以上である。特に好ましくは、８．０／秒以上である。ひずみ速度を大きくすることで、これがＮｉ基超耐熱合金の“全体としての”製造速度の向上（つまり、製造時間の短縮）にもつながり、生産効率を高めることにも効果的である。

一方、ひずみ速度Ｖｓの上限を設ける必要はないが、熱間塑性加工の設備能力を考えると、３００．０／秒程度が現実的である。好ましくは、２００．０／秒以下である。より好ましくは、１００．０／秒以下である。さらに好ましくは、７０．０／秒以下である。特に好ましくは、３０．０／秒以下である。

本発明の塑性加工温度Ｔｐ、および、ひずみ速度Ｖｓを達成できる塑性加工方法としては、プレス、押出し、鍛伸、スエジング、ロール圧延、ダイス伸線等を適用することができる。

【００１３】

また、本発明のＮｉ基超耐熱合金の製造方法においては、その塑性加工を行う前の素材を、上記した温度Ｔｓ以上の温度Ｔｈに加熱し、この温度Ｔｈに加熱した素材を、５℃／分未満の冷却速度で、少なくとも（Ｔｓ－３００℃）まで冷却する熱処理を行うことが好ましい。

塑性加工を行う前の素材を、そのγ’固溶温度Ｔｓ以上の温度Ｔｈで保持することにより、組織中のγ’を一旦固溶させて、その加熱保持中の組織をγの単相にする。次に、この加熱保持後の素材を、後述する緩慢冷却の条件で冷却することで、組織中にγ’を析出させて、γ’が均一に粗大化した組織とする。そして、メカニズムは不明であるが、このγ’が均一に粗大化したＮｉ基超耐熱合金の素材は、その粗大化の程度が著しいほど、次の塑性加工で、上述した大きなひずみ速度による動的再結晶が促進され、塑性加工性の向上効果が顕著である。

そして、このγ’が均一に粗大化した組織を得るために、加熱保持でγ’を完全に固溶させることが効果的である。よって、加熱保持温度Ｔｈは、Ｔｓ以上が好ましい。より好ましくは、Ｔｓより１０℃以上高い温度である。なお、加熱保持温度Ｔｈの上限を設ける

必要はなく、加熱保持温度Ｔｈは、理論上、Ｎｉ基超耐熱合金の素材が溶融し始める温度（固相線温度）未満となる。この熱処理において、加熱保持温度Ｔｈに達してからの素材の保持時間は、２時間以上とすることが好ましい。そして、１０時間以下が現実的である。好ましくは、７時間以下である。より好ましくは、４時間以下である。これにより、γ’の粗大化に加えて、成分組成の均一化にも効果（ソーキング効果）がある。

【００１４】

上記の熱処理において、Ｎｉ基超耐熱合金の素材を「温度Ｔｈ」で加熱保持した後の冷却は、「５℃／分未満」の冷却速度で、少なくとも（Ｔｓ－３００℃）まで冷却することが好ましい。つまり、冷却過程における“高温域”を“緩慢冷却”することで、Ｎｉ、Ａｌなどのγ’生成元素の拡散が盛んになり、析出するγ’の核生成および粒成長を促進することができる。そして、γ’（ガンマプライム）が４０モル％以上のＮｉ基超耐熱合金の冷却過程において、加熱保持温度Ｔｈから（Ｔｓ－３００℃）までの高温域が、専らγ’の粗大化が起こる温度域であり、この温度域の冷却速度が遅いほど、γ’が粗大になるからである。この冷却速度を調整する温度域について、より好ましくは（Ｔｓ－３５０℃）までであり、さらに好ましくは（Ｔｓ－４００℃）までである。

そして、本発明の場合、少なくとも上記の温度域の冷却を「５℃／分未満」の遅い冷却速度とすることが、本発明の塑性加工性の向上により効果的である。より好ましくは３℃／分以下、さらに好ましくは１℃／分以下である。

なお、この冷却速度には、特段の下限を要しない。但し、この冷却速度が極端に遅くなると、冷却時間が長くなり製造効率の面で不利である。また、この冷却速度が０．１℃／分付近にまで遅くなると、γ’の粗大化効果が飽和する傾向がある。よって、上記の冷却速度の下限は、例えば、０．１℃／分とすることができる。

【００１５】

次に、本発明に用いるＮｉ基超耐熱合金の好ましい成分組成について説明する。本発明では、γ’モル率が４０％以上になる成分組成のものであれば、広く適用できる。但し、本発明に用いるＮｉ基超耐熱合金に含まれ得るＣ（炭素）は、０．１２質量％以下に規制する必要がある。

＜Ｃ：０．１２質量％以下＞

Ｃは、Ｎｉ基超耐熱合金の鋳造性を高め、結晶粒界の強度を高める効果がある。しかし、Ｃが高くなると、鋳造インゴットの最終凝固部で粗大な共晶炭化物として析出する。Ｃ量の増加と共に共晶炭化物の数が増えると同時に、炭化物のサイズも大きくなる。そして、Ｃが約０．１２質量％を超えると、粗大な共晶炭化物が棒状で互いに繋がる形になる。炭化物は脆性的であり、塑性加工のき裂の起点となるため、繋がった炭化物は塑性加工の延性を大きく損なう。そのため、Ｃは０．１２質量％を上限とする。好ましくは０．０５質量％以下、より好ましくは０．０３質量％以下とする。さらに好ましくは０．０２５質量％以下とする。特に好ましくは０．０２質量％以下とする。本発明にとって、Ｃは規制元素であり、より低く管理されることが好ましい。なお、Ｃを無添加（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｃの下限を０質量％とする。

【００１６】

そして、Ｃを除いた元素種について、以下に示す成分組成が特に好適である。なお、成分組成の単位は「質量％」である。

＜Ｃｒ：８．０～２２．０％＞

Ｃｒは、耐酸化性、耐食性を向上させる元素である。その効果を得るには、８．０％以上が必要である。Ｃｒを過剰に含有すると、σ相などの脆化相を形成し、強度、熱間加工性を低下させるので、上限は２２．０％とする。好ましい下限は９．０％であり、より好ましくは９．５％である。さらに好ましくは１０．０％である。また、好ましい上限は１８．０％であり、より好ましくは１６．０％である。さらに好ましくは１４．０％である。

【００１７】

＜Ｍｏ：２．０～７．０％＞

Ｍｏは、マトリックスの固溶強化に寄与し、高温強度を向上させる効果がある。この効果を得るためには、２．０％以上が必要である。但し、Ｍｏが過剰となると金属間化合物相が形成されて高温強度を損なうため、上限を７．０％とする。好ましい下限は２．５％であり、より好ましくは３．０％である。さらに好ましくは３．５％である。また、好ましい上限は６．０％であり、より好ましくは５．０％である。

【００１８】

＜Ａｌ：２．０～８．０％＞

Ａｌは、強化相であるγ’（Ni_3Al）相を形成し、高温強度を向上させる元素である。その効果を得るためには最低２．０％が必要である。しかし、過度の添加は熱間加工性を低下させ、加工中の割れなどの材料欠陥の原因となるので、８．０％以下に限定する。好ましい下限は２．５％であり、より好ましくは３．０％である。さらに好ましくは４．０％であり、特に好ましくは４．５％である。また、好ましい上限は７．５％であり、より好ましくは７．０％である。さらに好ましくは６．５％である。

【００１９】

＜Ｔｉ：０．５～７．０％＞

ＴｉもＡｌと同様にγ’を形成し、γ’を固溶強化して高温強度を高める元素である。その効果を得るためには最低０．５％が必要である。しかし、過度の添加はガンマプライム相が高温で不安定となって高温での粗大化を招くとともに、有害なη（イータ）相を形成し、熱間加工性を損なう。よって、Ｔｉの上限を７．０％とする。他のγ’形成元素やマトリックスのバランスを考慮すると、Ｔｉの好ましい下限は０．６％であり、より好ましくは０．７％である。さらに好ましくは０．８％である。また、好ましい上限は６．５％であり、より好ましくは６．０％である。さらに好ましくは４．０％であり、特に好ましくは２．０％である。

【００２０】

本発明が素材に用いるＮｉ基超耐熱合金の好ましい成分組成は、Ｃが０．１２％以下に規制されて、かつ、上記の元素種を含み、残部がＮｉおよび不純物からなるＮｉ基超耐熱合金の成分組成とすることができる。そして、上記の元素種の他には、下記の元素種を含有することも可能である。

＜Ｃｏ：２８．０％以下＞

Ｃｏは、組織の安定性を改善し、強化元素であるＴｉを多く含有しても熱間加工性を維持することを可能とする。他元素との組み合わせにより、２８．０％以下の範囲で含有することができる選択元素の一つである。Ｃｏ含有量を高めると熱間加工性は向上し、特に難加工性のＮｉ基超耐熱合金においては、Ｃｏの添加は有効である。一方で、Ｃｏは高価なものであるため、コストが上昇する。熱間加工性を向上させる目的でＣｏを添加する場合の好ましい下限は８．０％とすると良い。より好ましくは１０．０％である。また、Ｃｏの好ましい上限は１８．０％とする。より好ましくは１６．０％である。なお、γ’生成元素やＮｉマトリックス生成のバランスにより、Ｃｏを無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｃｏの下限を０％とする。

【００２１】

＜Ｗ：６．０％以下＞

Ｗは、Ｍｏと同様に、マトリックスの固溶強化に寄与する選択元素の一つである。Ｗが過剰となると有害な金属間化合物相が形成されて高温強度を損なうため、上限を６．０％とする。好ましい上限は５．５％であり、より好ましくは５．０％である。上記のＷの効果をより確実に発揮させるには、Ｗの下限を１．０％とすると良い。また、ＷとＭｏとを複合添加することにより、より固溶強化効果が発揮できる。複合添加の場合のＷは０．８％以上の添加が好ましい。なお、Ｍｏの十分な添加により、Ｗを無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｗの下限を０％とする。

【００２２】

＜Ｎｂ：４．０％以下＞

Ｎｂは、ＡｌやＴｉと同様にγ’を形成し、γ’を固溶強化して高温強度を高める選択

元素の一つである。上記のＮｂの効果をより確実に発揮させるには、Ｎｂの下限を１．０％とすると良い。好ましくは２．０％とすると良い。ただし、Ｎｂの過度の添加は有害なδ（デルタ）相を形成し、熱間加工性を損なうのでＮｂの上限を４．０％とする。好ましい上限は３．５％であり、より好ましくは２．５％である。他のγ’形成元素の添加により、Ｎｂを無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｎｂの下限を０％とする。

【００２３】

＜Ｔａ：３．０％以下＞

Ｔａは、ＡｌやＴｉと同様にγ’を形成し、γ’を固溶強化して高温強度を高める選択元素の一つである。上記のＴａの効果をより確実に発揮させるには、Ｔａの下限を０．３％とすると良い。ただし、Ｔａの過度の添加は、ガンマプライム相が高温で不安定となって高温での粗大化を招くとともに、有害なη（イータ）相を形成し、熱間加工性を損なう。よって、Ｔａの上限を３．０％とする。好ましくは２．５％以下である。一方、ＴｉやＮｂなどのγ’形成元素添加やマトリックスのバランスにより、Ｔａは無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｔａの下限を０％とする。

【００２４】

＜Ｆｅ：１０．０％以下＞

Ｆｅは、高価なＮｉ、Ｃｏの代替として用いる選択元素の一つであり、合金コストの低減に有効である。この効果を得るには、他元素の組み合わせで添加するかどうかを決定すると良い。ただし、Ｆｅを過剰に含有するとσ相などの脆化相を形成し、強度、熱間加工性を低下させるので、Ｆｅの上限は１０．０％とする。好ましい上限は９．０％であり、より好ましくは８．０％である。一方、γ’生成元素やＮｉマトリックス生成のバランスにより、Ｆｅを無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｆｅの下限を０％とする。

【００２５】

＜Ｖ：１．２％以下＞

Ｖは、マトリックスの固溶強化、炭化物生成による粒界強化に有用な選択元素の一つである。上記のＶの効果をより確実に発揮させるには、Ｖの下限を０．５％とすると良い。ただし、Ｖの過度の添加は製造過程の高温不安定相の生成を招き、製造性および高温力学性能に悪影響を招くので、Ｖの上限を１．２％とする。好ましい上限は１．０％であり、より好ましくは０．８％である。なお、合金中の他合金元素とのバランスにより、Ｖを無添加レベル（原料の不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｖの下限を０％とする。

【００２６】

＜Ｈｆ：１．０％以下＞

Ｈｆは、合金の耐酸化性向上、炭化物生成による粒界強化に有用な選択元素の一つである。上記のＨｆの効果をより確実に発揮させるには、Ｈｆの下限を０．１％とすると良い。ただし、Ｈｆの過度の添加は、製造過程の酸化物生成、高温不安定相の生成を招き、製造性および高温力学性能に悪影響を招くので、Ｈｆの上限を１．０％とする。なお、合金中の他合金元素とのバランスにより、Ｈｆは無添加レベルの原料（不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｈｆの下限を０％とする。

【００２７】

＜Ｂ：０．３００％以下＞

Ｂは、粒界強度を向上させ、クリープ強度、延性を改善する元素である。この効果を得るには最低０．００１％の含有が好ましい。一方で、Ｂは融点を低下させる効果が大きいこと、また、粗大なホウ化物が形成されると加工性が阻害されることから、０．３００％を超えないように制御すると良い。より好ましい下限は０．００３％であり、さらに好ましくは０．００５％である。特に好ましくは０．０１０％である。また、好ましい上限は０．２００％であり、より好ましくは０．１００％である。さらに好ましくは０．０５０％であり、特に好ましくは０．０２０％である。なお、合金中の他合金元素とのバランスにより、Ｂは無添加レベルの原料（不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｂの下限

を０％とする。

【００２８】

＜Ｚｒ：０．３００％以下＞

Ｚｒは、Ｂと同様に粒界強度を向上させる効果を有しており、この効果を得るには最低０．００１％の含有が好ましい。一方でＺｒが過剰となると、やはり融点の低下を招き、高温強度、熱間加工性が阻害されるため、上限は０．３００％とする。より好ましい下限は０．００５％であり、さらに好ましくは０．０１０％である。また、好ましい上限は０．２５０％であり、より好ましくは０．２００％である。さらに好ましくは０．１００％であり、特に好ましくは０．０５０％である。なお、合金中の他合金元素とのバランスにより、Ｚｒは無添加レベルの原料（不可避不純物レベル）としても良い場合は、Ｚｒの下限を０％とする。

以上、説明する元素以外の残部はＮｉとするが、当然、不可避的な不純物は含まれる。

【００２９】

本発明に係る「γ’モル率」とは、７００℃におけるガンマプライム（γ’）の平衡析出量のことである。そして、本発明の場合、γ’モル率が４０モル％以上という難加工性のＮｉ基超耐熱合金の素材を、例えば、ワイヤ細線等の形状に加工することが可能である。好ましくは、５０モル％以上である。より好ましくは、６０モル％以上である。このγ’モル率の値の上限を設けることは、特に要しない。但し、７５モル％程度が現実的である。

上記の「モル％」で表したγ’モル率の値は、Ｎｉ基超耐熱合金が有する成分組成で決めることができる値である。この平衡析出量の「モル％」の値は、熱力学平衡計算による解析で求めることができる。そして、熱力学平衡計算による解析の場合、熱力学平衡計算ソフトを用いることで、精度よく、かつ、容易に求めることができる。

【００３０】

本発明により、高γ’含有Ｎｉ基超耐熱合金を用いて、例えば、航空機用や発電用の高性能タービンディスクの製造を可能とすることができる。さらに、本発明により、γ’モル率４０％以上の難加工性のＮｉ基超耐熱合金を、ワイヤ細線等の形状に加工できるようになり、肉盛溶接や３Ｄ造形の用途に提供することが可能となる。

【実施例】

【００３１】

真空溶解によって準備した所定の成分組成の溶湯を鋳造して、直径１００ｍｍ×長さ１１０ｍｍの円柱状のＮｉ基超耐熱合金のインゴットＡ、Ｂを作製した。インゴットＡ、Ｂの成分組成を表１に示す。なお、表１に示す以外の元素種について、Ｃｏ：２８．０％以下、Ｗ：６．０％以下、Ｔａ：３．０％以下、Ｖ：１．２％以下、Ｈｆ：１．０％以下であった。

表１には、これらインゴットＡ、Ｂの「γ’モル率」および「γ’固溶温度（ソルバス温度）Ｔｓ」も示す。これらの値は、市販の熱力学平衡計算ソフト「ＪＭａｔＰｒｏ(Ｖｅｒｓｉｏｎ　８．０．１，Ｓｅｎｔｅ　Ｓｏｆｔｗａｒｅ　Ｌｔｄ．社製品)」を用いて計算した。この熱力学平衡計算ソフトに、表１に列挙された各元素の含有量を入力して、上記の「γ’モル率」および「γ’固溶温度Ｔｓ」を求めた。

【００３２】

【表１】

ｲﾝｺﾞｯﾄ	成分組成（mass%）										γ’ ﾓﾙ率 (%)	Ts (℃)
	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Fe	B	Zr	残部※		
A	0.019	12.92	4.21	6.04	0.86	2.09	0.05	0.019	0.014	Ni	69	1187
B	0.130	13.10	4.45	5.95	0.85	2.17	1.12	0.012	0.060	Ni	69	1185

※不純物を含む。

【００３３】

作製したＮｉ基超耐熱合金のインゴットＡ、Ｂから、このインゴットの長さ方向と平行の方向に直径１０ｍｍ×長さ１４ｍｍのサイズのインゴット片を採取した。そして、このインゴット片に、表２に示す熱処理（保持温度Ｔｈ×保持時間、および、保持温度Ｔｈから（Ｔｓ－３００℃）までの冷却速度）を施した後、機械加工によって直径８ｍｍ×長さ１２ｍｍの寸法の円柱に仕上げて、圧縮試験用の素材を得た。そして、この素材に、以下の圧縮試験による塑性加工を行って、Ｎｉ基超耐熱合金の製品を作製した。

圧縮試験は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４１０に準じ、熱間加工再現試験装置で行った。圧縮試験の要領は、上記の素材を、その長さ（軸）方向に、以下の式（１）で算出される６０％の圧縮率で圧縮したものである（図６）。そして、このとき、圧縮試験中の「塑性加工温度Ｔｐ」と、以下の式（２）で算出される「ひずみ速度Ｖｓ」とを変化させたものである。そして、圧縮後の素材（つまり、製品）の外観における「き裂」の有無で、塑性加工性の良否を判断した。これらの数値および結果を、表２に示す。

・圧縮率（％）＝［（Ｌ０－Ｌ１）／Ｌ０］×１００　　・・・（１）

・ひずみ速度Ｖｓ（s^{-1}）＝（Ｌ０－Ｌ１）／（ｔ×Ｌ０）・・・（２）

ただし、ｔ：圧縮時間（ｓ）である。

【００３４】

【表２】

製品No.	ｲﾝｺﾞｯﾄ	熱処理条件		Tp (℃)	Vs (s^{-1})	き裂有無	備考
		Th (℃) ×保持時間	冷却速度 (℃/分)				
1	A	熱処理なし		1100	10.0	無	本発明例
2	A	(Ts+13℃)×2h	1	1100	10.0	無	
3	A	(Ts+13℃)×2h	1	1050	10.0	無	
4	A	(Ts+13℃)×2h	3	1100	10.0	無	
5	A	(Ts+13℃)×2h	3	1000	10.0	無	
11	A	(Ts+13℃)×2h	1	1100	0.1	有	比較例
12	A	(Ts+13℃)×2h	1	1100	1.0	有	
13	B	熱処理なし		1100	10.0	有	
14	B	(Ts+15℃)×2h	1	1100	10.0	有	
15	B	(Ts+15℃)×2h	1	1100	0.1	有	
16	B	(Ts+15℃)×2h	1	1100	1.0	有	
17	B	(Ts+15℃)×2h	1	1200	10.0	有	

【００３５】

製品Ｎｏ．１～５は、素材が有する「γ’固溶温度Ｔｓ」に対して、（Ｔｓ－２００℃）≦Ｔｐ≦（Ｔｓ－２０℃）を満たす温度Ｔｐで、１．０／秒を超えるひずみ速度Ｖｓの塑性加工を行って得たものである。製品Ｎｏ．１～５では、その外観に「き裂」が確認されず、優れた塑性加工性を達成した。そして、製品Ｎｏ．１～５の中でも、圧縮試験前の素材に熱処理を行った製品Ｎｏ．２～５は、その表面が、製品Ｎｏ．１に比べて、凹凸が少なく、滑らかであった。

図１は、製品Ｎｏ．２の外観を示したものである。図１において、左側の図は、製品を、その圧縮荷重を負荷した面（つまり、圧縮試験前の円柱素材の上面に相当）から観察したものである。右側の図は、製品を、その側面（つまり、圧縮試験前の円柱素材の側面に相当）から観察したものである。そして、図１より、製品Ｎｏ．２の外観には、き裂がなく、また、その表面が滑らかであることがわかる。

また、図４は、製品Ｎｏ．２の断面組織を観察して、ＥＢＳＤ（電子線後方散乱回折分析）で得られた回折パターンを解析して得られた結晶方位図である。観察した断面の位置は、製品をその圧縮軸（中心線）で切断したときの切断面の中心位置である。切断面は、ミクロ観察用に研磨仕上げした上で、ＯＰＳ研磨した。図４より、製品Ｎｏ．２には、微

細な完全再結晶組織が観察された。

【００３６】

一方、製品Ｎｏ．１１、１２は、素材が有する「γ’固溶温度Ｔｓ」に対して、（Ｔｓ－２００℃）≦Ｔｐ≦（Ｔｓ－２０℃）を満たす温度Ｔｐで塑性加工を行ったものの、そのときのひずみ速度Ｖｓが小さかったものである。そして、製品Ｎｏ．１１、１２では、その外観に「き裂」が確認された。

図２は、製品Ｎｏ．１１の外観を示したものである。また、図３は、製品Ｎｏ．１２の外観を示したものである。なお、図２、３において、その右側および左側の図が示す製品の形態は、図１と同じである。図２と図３との比較より、ひずみ速度Ｖｓが小さかった製品Ｎｏ．１１（図２）の外観に発生したき裂が顕著であることがわかる。

また、図５は、製品Ｎｏ．１１の断面組織を観察して、ＥＢＳＤで得られた回折パターンを解析して得られた結晶方位図である。観察の要領は、図４のときと同じである。図５より、製品Ｎｏ．１１は、未再結晶組織であった。

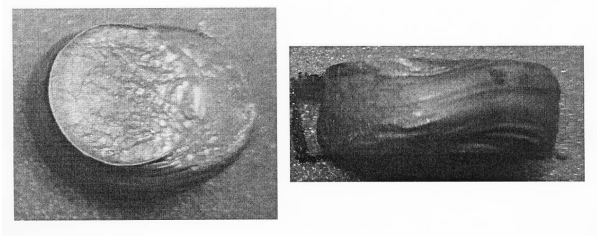
【００３７】

製品Ｎｏ．１３、１４は、塑性加工を行う前の素材の時点で、その素材が含むＣ量が多かったものである。このような素材の場合、塑性加工温度ＴｐおよびひずみＶｓを適切に調整しても、さらには、塑性加工前に熱処理を行っても、塑性加工後の製品にはき裂が発生した。

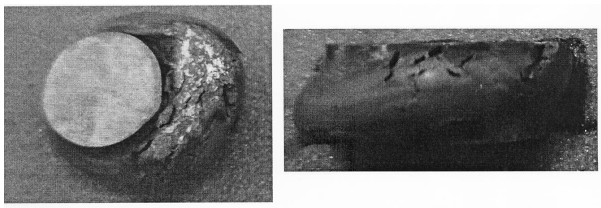
そして、このような素材に対して、製品Ｎｏ．１５、１６は、さらに、上記のひずみ速度Ｖｓを小さくしたものである。そして、製品Ｎｏ．１４に比べて、製品Ｎｏ．１５、１６には、顕著なき裂が生じた。

また、このような素材に対して、製品Ｎｏ．１７は、さらに、上記の塑性加工温度Ｔｐを、「γ’固溶温度Ｔｓ」より高くしたものである。この場合、素材自体が多くのＣを含むことに加えて、塑性加工時の延性も少なからず低下して、製品Ｎｏ．１４に比べて、やはり、顕著なき裂が生じた。

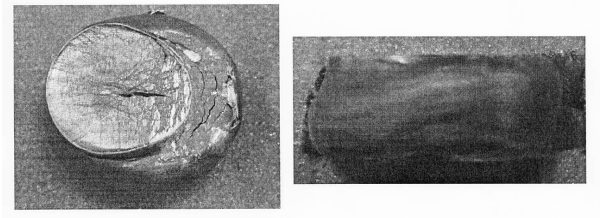
【図１】



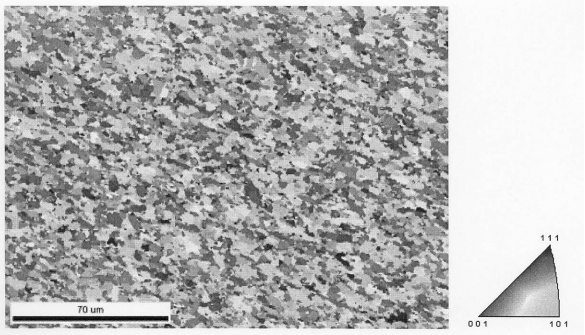
【図２】



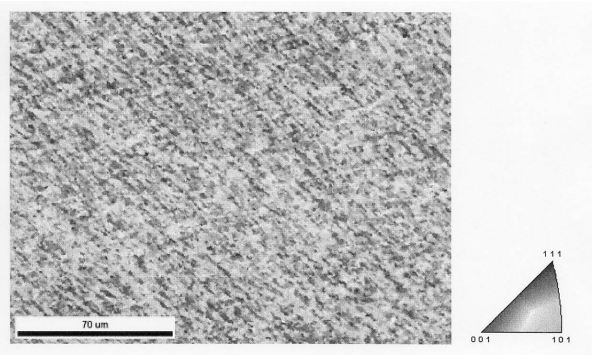
【図３】



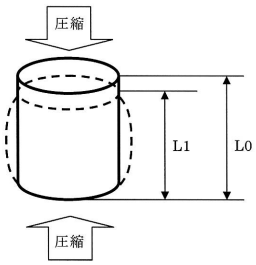
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６３０Ｋ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６５０Ａ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６５１Ｂ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６８２
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６８３
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９１Ｂ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９１Ｃ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９２Ａ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９２Ｂ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９４Ｂ
	Ｃ２２Ｆ	1/00	６９４Ｚ

審査官　川口　由紀子

(56)参考文献　国際公開第２０１６／１５８７０５（WO，Ａ１）
特表平０４－５０５７７７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－００３３７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０４１５６１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／１５１８０８（WO，Ａ１）
特開平１０－０４６２７８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５０８０７５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／０３８８２６（WO，Ａ１）
特開平１１－３１０８３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１６１８２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２２Ｆ　　１／１０
Ｃ２２Ｃ　１９／０５
Ｃ２２Ｆ　　１／００