

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-332061

(P2004-332061A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷

C22C 19/05

F01D 5/28

F02C 7/00

F I

C22C 19/05

F01D 5/28

F02C 7/00

テーマコード (参考)

3G002

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-130966 (P2003-130966)

(22) 出願日 平成15年5月9日(2003.5.9)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

(72) 発明者 玉置 英樹

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究

所内

(72) 発明者 吉成 明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号

株式会社日立製作所日立研究

所内

最終頁に続く

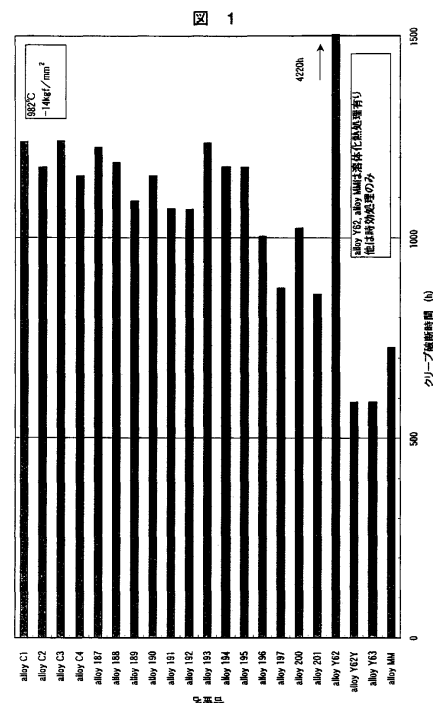
(54) 【発明の名称】 高耐酸化性Ni基超合金及びガスタービン部品

(57) 【要約】

【課題】 γ' 相により強化したNi基超合金において、Reを含有せず或いはRe量を減らしても、高い高温強度が得られ、しかも耐食性と高温耐酸化性を具備できるようにする。

【解決手段】 本発明のNi基超合金は、重量%で、C:0.01~0.5%, B:0.01~0.04%, Hf:0.1~2.5%, Co:0.8~15%, Ta:0%より多く8.5%未満, Cr:1.5~16%, Mo:0%より多く1.0%未満, W:5~14%, Ti:0.1~4.75%, Al:2.5~7%, Nb:0%より多く4%未満, V:0~1.0%未満, Zr:0~0.1%未満, Re:0~9%未満, 白金族元素の少なくとも1種を合計で0~0.5%未満, 希土類元素の少なくとも1種を合計で0~0.1%未満, 残部が不可避の不純物を除いてNiよりなる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

γ 相のマトリックス中に γ' 相を分散させることによって強化したNi基超合金において、重量%で、0.01~0.5%のC、0.01~0.04%のB、0.1~2.5%のHf、0.8~15%のCo、8.5%未満のTa、1.5~16%のCr、1.0%未満のMo、5~14%のW、0.1~4.75%のTi、2.5~7%のAl及び4%未満のNbを含み、Vが0~1.0%未満、Zrが0~0.1%未満、Reが0~9%未満、白金族元素の少なくとも1種が合計で0~0.5%未満、希土類元素の少なくとも1種が合計で0~0.1%未満であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項2】

請求項1において、重量%で、C:0.05~0.2%、B:0.01~0.03%、Hf:1.1~2.5%、Co:9.7~15%、Ta:0.1~4.5%、Cr:1.5~9%、Mo:0.01~0.9%、W:5~14%、Ti:0.1~4.75%、Al:4~7%、Nb:0.1~4%未満及びRe:0.01~9%未満を含み、希土類元素の少なくとも1種が合計で0~0.1%未満、VとZr及び白金族元素がいずれも0.005%以下であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項3】

請求項2において、Tiが重量%で0.1~0.45%であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項4】

請求項1において、重量%で、C:0.05~0.2%、B:0.01~0.03%、Hf:1.1~2.5%、Co:0.8~4.75%、Ta:0.1~4.5%、Cr:1.5~9%、Mo:0.01~0.9%、W:5~14%、Ti:0.1~4.75%、Al:4~7%、Nb:0.1~4%未満及びRe:0.01~9%未満を含み、希土類元素の少なくとも1種が合計で0~0.1%未満、VとZr及び白金族元素がいずれも0.005%以下であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項5】

請求項4において、Tiが重量%で0.1~0.45%であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項6】

請求項1において、重量%で、C:0.01~0.5%、B:0.01~0.03%、Hf:1.1~2.5%、Co:9.7~15%、Ta:8.5%未満、Cr:1.5~16%、Mo:1.0%未満、W:5~14%、Ti:0.1~4.75%、Al:4~7%、Nb:4%未満、Re:0.01~9%未満を含み、白金族元素の少なくとも1種が合計で0~0.5%未満、希土類元素の少なくとも1種が合計で0~0.1%未満、V及びZrがいずれも0.005%以下よりなり、かつ $(0.004 \times W \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times 2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times Re \text{量 (重量\%)}) / (0.003 \times 3 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times Ta \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times 2 \times Nb \text{量 (重量\%)})$ で求められる値が1.0~2.5の範囲内にあることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項7】

請求項6において、 $(0.004 \times W \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times 2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times Re \text{量 (重量\%)}) / (0.003 \times 3 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times Ta \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times 2 \times Nb \text{量 (重量\%)})$ で求められる値が1.5~2.0の範囲内であることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項8】

請求項1において、重量%で、C:0.05~0.2%、B:0.01~0.03%、Hf:0.1~2.5%、Co:0.8~15%、Ta:0.1~4.5%、Cr:9~16%、Mo:0.01~0.3%、W:5~14%、Ti:0.1~4.75%、Al:2.5~7%、Nb:0.1~4%未満を含み、Re:0~9%未満、希土類元素の少な

10

20

30

40

50

くとも1種が合計で0～0.1%未満、VとZr及び白金族元素がいずれも0.005%以下よりなることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項9】

請求項8において、Hfが重量%で1.1～2.5%、Alが重量%で2.5～4.5%よりなることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項10】

請求項1において、重量%で、C：0.05～0.2%、B：0.01～0.03%、Hf：0.1～2.5%、Co：0.8～1.5重量%、Ta：0.5%未満、Cr：9～16%、Mo：0.01～0.3%、W：5～14%、Ti：2～4.75重量%、Al：2.5～4%未満、Nb：0.75～4%未満、希土類元素の少なくとも1種が合計で0～0.1%未満、VとZr及び白金族元素がいずれも0.005%以下よりなることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。 10

【請求項11】

請求項10において、Crが重量%で13%を超え16%以下、Nbが重量%で2～4%未満よりなることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。

【請求項12】

請求項8において、Ti量が重量%で2～4.75%であり、 $(3.8 \times \text{Ti量 (重量\%)} + 2 \times \text{Nb量 (重量\%)} + \text{Ta量 (重量\%)}) / (2 \times \text{Mo量 (重量\%)} + \text{W量 (重量\%)} + \text{Re量 (重量\%)})$ で求められる値が1.6～2.8の範囲内であり、さらに、 $(3.8 \times \text{Ti量 (重量\%)} + 3.5 \times \text{Cr量 (重量\%)}) / (6.8 \times \text{Al量 (重量\%)})$ で求められる値が1.8～3.1の範囲内にあることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金。 20

【請求項13】

γ相のマトリクス中にγ'相が分散してなるNi基超合金鋳造物において、前記Ni基超合金は、重量%で、C：0.01～0.5%、B：0.01～0.04%、Hf：0.1～2.5%、Co：0.8～1.5%、Ta：8.5%未満、Cr：1.5～16%、Mo：1.0%未満、W：5～14%、Ti：0.1～4.75%、Al：2.5～7%、Nb：4%未満を含み、V：0～1.0%未満、Zr：0～0.1%未満、Re：0～9%未満、白金族元素の少なくとも1種が合計で0～0.5%未満、希土類元素の少なくとも1種が合計で0～0.1%未満よりなることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金鋳造物。 30

【請求項14】

請求項13に記載の合金が一方向凝固法で鋳造されていることを特徴とする高耐酸化性Ni基超合金鋳造物。

【請求項15】

γ相のマトリクス中にγ'相が分散してなるNi基超合金鋳造物により形成されたガスタービン部品において、前記Ni基超合金は、重量%で、C：0.01～0.5%、B：0.01～0.04%、Hf：0.1～2.5%、Co：0.8～1.5%、Ta：8.5%未満、Cr：1.5～16%、Mo：1.0%未満、W：5～14%、Ti：0.1～4.75%、Al：2.5～7%、Nb：4%未満を含み、V：0～1.0%未満、Zr：0～0.1%未満、Re：0～9%未満、白金族元素の少なくとも1種が合計で0～0.5%未満、希土類元素の少なくとも1種が合計で0～0.1%未満であることを特徴とするガスタービン部品。 40

【請求項16】

請求項15において、前記鋳造物は一方向凝固法で鋳造されていることを特徴とするガスタービン部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温で優れた耐酸化性を有するNi基超合金に係り、また該Ni基超合金によ 50

り形成されたガスタービン部品に関する。本発明のNi基超合金は、ガスタービンの動翼或いは静翼に使用するのに好適である。

【0002】

【従来の技術】

ガスタービンの燃焼ガス温度は、熱効率向上の観点から年々上昇する傾向にある。これに伴い、ガスタービン部材には、高温で高強度、耐食性及び耐酸化性を有することが求められるようになった。

【0003】

ガスタービンの動翼或いは静翼には、従来から γ' 析出強化型のNi基超合金が使用されている。そして、合金の化学成分と含有量或いは製造方法を工夫することで、材質改善が図られている（例えば、特許文献1から3参照）。 10

【0004】

【特許文献1】

特開平6-57359号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平6-184685号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】

特許第2905473号公報（特許請求の範囲）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

20

航空機エンジン用のガスタービン向けに開発されたNi基超合金は、一般に、高温強度を重視して高価なReを多量に含有し、耐食性に有効なCrの含有量を少なくしている。一方、産業ガスタービン用に開発されたNi基超合金は、耐食性を重視してCr及びTiの含有量を多くし、高価なReの含有量を少なくしている。

【0006】

しかし、産業ガスタービンにおいても、燃焼ガス温度の上昇による熱効率向上の観点から、高温強度が高く、かつ、高温耐酸化性及び耐食性に優れた合金が求められるようになっている。

【0007】

本発明の目的は、高温でのクリープ強度と、高温耐酸化性及び耐食性という、従来相反すると考えられていた特性を、高価なReを含有せずに或いは少ないRe量にて両立させたNi基超合金を提供することにある。 30

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、Ni基超合金の母相である γ 相を主に強化する元素であるCr, Mo, W及びRe、析出強化相である γ' 相を主に強化する元素であるTa, Ti及びNb、主に結晶粒界を強化する元素であるC, B, Hf及びZrのグループ毎に各々の元素バランスの最適化を検討し、さらに、 γ 相強化元素と γ' 相強化元素の総量のバランス等について詳細な検討を実施した結果、見出されたものである。

【0009】

40

本発明は、重量%で、C:0.01~0.5%, B:0.01~0.04%, Hf:0.1~2.5%, Co:0.8~15%, Ta:8.5%未満, Cr:1.5~16%, Mo:1.0%未満, W:5~14%, Ti:0.1~4.75%, Al:2.5~7%, Nb:4%未満を含み、V:0~1.0%未満, Zr:0~0.1%未満, Re:0~9%未満, 白金族元素の少なくとも1種が合計で0~0.5%未満, 希土類元素の少なくとも1種が合計で0~0.1%未満よりなることを特徴とするNi基超合金にある。これら以外の成分は、合金の製造段階で混入する不可避の不純物、例えばP, S等を除いて、Niである。

【0010】

なお、本発明において、白金族元素はRu, Rh, Pd, Os, Ir及びPtを意味する 50

。これらの中ではPtが最も望ましい。また、希土類元素はSc, Y及びランタノイドのLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luを意味する。これらの中では、Yが最も望ましい。

【0011】

本発明のNi基超合金において、高温強度を最も重視したい場合には、重量%で、C：0.05～0.2%，B：0.01～0.03%，Hf：1.1～2.5%，Co：9.7～15%，Ta：0.1～4.5%，Cr：1.5～9%，Mo：0.01～0.9%，W：5～14%，Ti：0.1～4.75%，Al：4～7%，Nb：0.1～4%未満，Re：0.01～9%未満とし、V及びZrを故意に添加せずに0.005%以下に抑え、残部はNi及び不可避の不純物とすることが望ましい。

10

【0012】

高温強度に加え、1000℃以上での高温耐酸化性を重視したい場合には、重量%で、C：0.05～0.2%，B：0.01～0.03%，Hf：1.1～2.5%，Co：9.7～15%，Ta：0.1～4.5%，Cr：1.5～9%，Mo：0.01～0.9%，W：5～14%，Ti：0.1～0.45%，Al：4～7%，Nb：0.1～4%未満，Re：0.01～9%未満，希土類元素の少なくとも1種の合計量は0～0.1%未満とし、V及びZrは故意に添加せずにいずれも0.005%以下に抑え、残部はNi及び不可避の不純物とすることが望ましい。

【0013】

高温強度をより重視しながら、耐食性も重視する場合には、重量%で、C：0.05～0.2%，B：0.01～0.03%，Hf：1.1～2.5%，Co：0.8～4.75%，Ta：0.1～4.5%，Cr：1.5～9%，Mo：0.01～0.9%，W：5～14%，Ti：0.1～4.75%，Al：4～7%，Nb：0.1～4%未満，Re：0.01～9%未満，希土類元素の少なくとも1種の合計量が0～0.1%未満，V及びZrはいずれも0.005%以下にし、残部はNi及び不可避の不純物とすることが望ましい。

20

【0014】

高温強度と耐食性に加え、1000℃以上での高温耐酸化性をも重視する場合には、重量%で、C：0.05～0.2%，B：0.01～0.03%，Hf：1.1～2.5%，Co：0.8～4.75%，Ta：0.1～4.5%，Cr：1.5～9%，Mo：0.01～0.9%，W：5～14%，Ti：0.1～0.45%，Al：4～7%，Nb：0.1～4%未満，Re：0.01～9%未満，希土類元素の少なくとも1種の合計量が0～0.1%未満，V及びZrは故意に添加せずにいずれも0.005%以下に抑え、残部はNi及び不可避の不純物とすることが望ましい。

30

【0015】

本発明のNi基超合金は、鑄造後、溶体化熱処理を施さずに時効熱処理のみを施すことによって、或いは鑄造後、溶体化熱処理を施し、更に時効熱処理を施すことによって使用される。

【0016】

溶体化熱処理は、 γ' 相を母相の γ 相中に固溶させるための熱処理であり、本発明では部分溶体化熱処理すなわち γ' 相の一部しか母相に戻さない熱処理でもよい。

40

【0017】

また、時効熱処理は、 γ' 相を析出させる熱処理であり、本発明では時効熱処理を複数回施してもよい。

【0018】

高温での溶体化熱処理は、高温強度を向上させる効果がある一方で、再結晶の発生或いは結晶粒界の移動による結晶粒界強度の低下、さらにはコストの上昇等を招きやすく、産業ガスタービン用の大型鑄造物にとってはマイナス要因が多い。したがって、溶体化熱処理無しで優れた高温強度を得る必要がある場合には、重量%で、C：0.01～0.5%，B：0.01～0.03%，Hf：1.1～2.5%，Co：9.7～15%，Ta：8

50

． 5 % 未満，Cr：1． 5 ～ 1 6 %，Mo：1． 0 % 未満，W：5 ～ 1 4 %，Ti：0． 1 ～ 4． 7 5 %，Al：4 ～ 7 %，Nb：4 % 未満，Re：0． 0 1 ～ 9 % 未満を含み、白金族元素の少なくとも 1 種を合計で 0 ～ 0． 5 % 未満，希土類元素の少なくとも 1 種を合計で 0 ～ 0． 1 % 未満，V 及び Zr を故意に添加せず、残部は Ni 及び不可避の不純物とし、かつ $(0． 0 0 4 \times W \text{量 (重量\%)} + 0． 0 0 4 \times 2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + 0． 0 0 4 \times Re \text{量 (重量\%)}) / (0． 0 0 3 \times 3 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 0． 0 0 6 \times Ta \text{量 (重量\%)} + 0． 0 0 6 \times 2 \times Nb \text{量 (重量\%)})$ で求められる値が 1． 0 ～ 2． 5 の範囲内、より好ましくは 1． 5 ～ 2． 0 の範囲内にすることが望ましい。

【0019】

高温強度よりも耐食性を重視する場合には、重量%で、C：0． 0 5 ～ 0． 2 %，B：0． 0 1 ～ 0． 0 3 %，Hf：0． 1 ～ 2． 5 %，Co：0． 8 ～ 1 5 %，Ta：0． 1 ～ 4． 5 %，Cr：9 ～ 1 6 %，Mo：0． 0 1 ～ 0． 3 %，W：5 ～ 1 4 %，Ti：0． 1 ～ 4． 7 5 %，Al：2． 5 ～ 7 %，Nb：0． 1 ～ 4 % 未満，Re：0 ～ 9 % 未満，希土類元素の少なくとも 1 種の合計が 0 ～ 0． 1 % 未満，V と Zr 及び白金族元素を含まず、残部は Ni 及び不可避の不純物とすることが望ましい。

【0020】

高温強度よりも耐食性を重視し、さらに延性を重視する場合には、重量%で、C：0． 0 5 ～ 0． 2 %，B：0． 0 1 ～ 0． 0 3 %，Hf：1． 1 ～ 2． 5 %，Co：0． 8 ～ 1 5 %，Ta：0． 1 ～ 4． 5 %，Cr：9 ～ 1 6 %，Mo：0． 0 1 ～ 0． 3 %，W：5 ～ 1 4 %，Ti：0． 1 ～ 4． 7 5 %，Al：2． 5 ～ 4． 5 %，Nb：0． 1 ～ 4 % 未満，Re：0 ～ 9 % 未満，希土類元素の少なくとも 1 種の合計が 0 ～ 0． 1 % 未満，V と Zr 及び白金族元素を含まず、残部は Ni 及び不可避の不純物とすることが望ましい。

【0021】

耐食性を重視し、かつコスト低減をはかるためには、重量%で、C：0． 0 5 ～ 0． 2 %，B：0． 0 1 ～ 0． 0 3 %，Hf：0． 1 ～ 2． 5 %，Co：0． 8 ～ 1 5 %，Ta：0． 5 % 未満，Cr：9 ～ 1 6 %，Mo：0． 0 1 ～ 0． 3 %，W：5 ～ 1 4 %，Ti：2 ～ 4． 7 5 %，Al：2． 5 ～ 4 % 未満，Nb：0． 7 5 ～ 4 % 未満，希土類元素の少なくとも 1 種の合計が 0 ～ 0． 1 % 未満，V 及び Zr は故意に添加せず、残部は Ni 及び不可避の不純物とすることが望ましい。

【0022】

耐食性を極めて重視するためには、重量%で、C：0． 0 5 ～ 0． 2 %，B：0． 0 1 ～ 0． 0 3 %，Hf：0． 1 ～ 2． 5 %，Co：0． 8 ～ 1 5 重量%，Ta：0． 5 % 未満，Cr：1 3 % を超え 1 6 % 以下、Mo：0． 0 1 ～ 0． 3 %，W：5 ～ 1 4 %，Ti：2 ～ 4． 7 5 重量%，Al：2． 5 ～ 4 % 未満，Nb：2 ～ 4 % 未満，V 及び Zr を故意に添加せず、残部は Ni 及び不可避の不純物とすることが望ましい。

【0023】

耐食性を重視し、かつ組織安定性及び高温耐酸化性とのバランスがとれた合金とするには、重量%で、C：0． 0 5 ～ 0． 2 %，B：0． 0 1 ～ 0． 0 3 %，Hf：0． 1 ～ 2． 5 %，Co：0． 8 ～ 1 5 %，Ta：0． 1 ～ 4． 5 %，Cr：9 ～ 1 6 %，Mo：0． 0 1 ～ 0． 3 %，W：5 ～ 1 4 %，Ti：2 ～ 4． 7 5 %，Al：2． 5 ～ 4． 5 % 未満，Nb：0． 1 ～ 4 % 未満，Re：0 ～ 9 % 未満，希土類元素の少なくとも 1 種の合計が 0 ～ 0． 1 % 未満，V 及び Zr を故意に添加せず、残部は Ni 及び不可避の不純物からなり、 $(3． 8 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 2 \times Nb \text{量 (重量\%)} + Ta \text{量 (重量\%)}) / (2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + W \text{量 (重量\%)} + Re \text{量 (重量\%)})$ で求められる値が 1． 6 ～ 2． 8 の範囲内であり、さらに、 $(3． 8 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 3． 5 \times Cr \text{量 (重量\%)}) / (6． 8 \times Al \text{量 (重量\%)})$ で求められる値が 1． 8 ～ 3． 1 の範囲内とすることが望ましい。

【0024】

本発明によれば、以上述べた Ni 基超合金よりなる鋳造物が提供される。特に、一方向凝固法で鋳造された一方向凝固鋳造物が提供される。本発明による Ni 基超合金鋳造物は、

10

20

30

40

50

ガスタービン用高温部材として好適であり、産業ガスタービン用の動翼或いは静翼に使用するのに適する。

【0025】

次に、個々の元素の効果及び含有量の適正範囲について述べる。

【0026】

Cは、Hf, Ta, Nb, Ti等とMC型炭化物、Cr, W, Mo等と $M_{23}C_6$ 及び M_6C 型炭化物を形成し、高温での結晶粒界の移動を阻害することで結晶粒界を強化する。この効果を得るためには最低でも0.01重量%以上、好適には0.05重量%以上含有する必要がある。Cの含有量が増えると、 γ 相及び γ' 相の固溶強化に有効な元素が炭化物にとられることで合金の高温強度は低下する。従って、Cの上限は0.5重量%に規制する必要がある、高温強度を重視する場合には、Cの上限は0.2重量%とすることが望ましい。

【0027】

Bは、結晶粒界の非整合部をうめ、結晶粒界の結合力を増加させる効果がある。本合金においては、最低でも0.01重量%の含有が必要である。しかし、BはNi基超合金の融点を著しく低下させるため、最大でも0.04重量%とする必要がある、高温強度を安定させるためには、B量の上限は0.03重量%とすることが望ましい。

【0028】

Hfは、結晶粒界に偏析し、結晶粒界の延性を向上させる効果がある。しかし、合金の強度が増大した場合には、相対的に結晶粒界の強度が低下し、合金の延性が著しく低下する場合がある。Hfの含有は、このような現象を防止するために有効であり、最低でも0.1重量%の含有が必要であり、特に1.1重量%以上含有することが望ましい。しかし、過度の添加はBと同様に合金の融点を低下させるため、上限は2.5重量%とする必要がある。

【0029】

Coは、 γ' 相の固溶温度を低下させ、溶体化熱処理を容易にさせる効果がある。特に部分溶体化で使用される場合には、低い熱処理温度でも溶体化率を大きくする効果がある。また、溶体化熱処理無しで使用される場合でも、Coの添加により γ' 相の析出温度が低下することで、形状の優れた γ' 相が析出する領域を増やす効果がある。これらの効果は、いずれも高温強度向上に寄与するものである。これらの効果を得るためには、最低でも0.8重量%以上の含有が必要である。高温強度を特に重視した合金を得たい場合には、9.7重量%以上含有するのがよい。しかし、Coの過度の添加は、 γ' 相を不安定化し、むしろ強度低下につながる。従って、Coは最大でも15重量%以下とする必要がある。なお、Coは耐食性を低下させるため、耐食性が要求される場合で、Cr量が9重量%未満の場合には、4.75重量%以下の範囲で含有することが好ましい。

【0030】

Taは、 γ' 相の固溶強化元素として非常に有効な元素である。溶体化熱処理無しでも優れた高温強度が得られるようにするためには、 γ' 相と γ 相の格子定数ミスマッチの絶対値を小さくする必要がある、Ta量を0%より多く8.5重量%未満とする必要がある。前記格子定数ミスマッチをより少なくするには、4.5重量%以下とすることが好ましい。Taは高価な元素であるので、コストを重視する場合には、Ta量を0.5%重量未満にして、Nb量を多くすることが望ましい。Taの一部をNbで置き換えた場合の方が、かえって耐食性は向上する。

【0031】

Wは、Taと反対に主に γ 相を固溶強化する。 γ' 相と γ 相の格子定数ミスマッチの絶対値を小さくするためには、最低でも5重量%以上含有する必要がある。しかし、Wの過度の添加は、合金の相安定性を悪化させTCP相等の有害相の析出につながり、かつ耐食性を著しくて低下させるため、最大でも14重量%に規制する必要がある。

【0032】

Moは、Wと同属であり、その効果もWとほぼ同様である。優れた高温強度を得るために

は、0.01 重量%以上含有するのが望ましい。しかし、本発明者らは、Moを含有した場合には、Wと比べ燃焼環境中の耐食性が著しく悪化することを確認した。従って、本発明合金ではMoの含有量は最大でも1.0 重量%未満とし、好ましくは0.9 重量%以下、耐食性を極めて重視する場合には0.3 重量%以下とすることが好ましい。

【0033】

Reは、W及びMoと同様に主に γ 相を固溶強化する。燃焼環境中の耐食性を低下させる元素でもあるが、その影響はMoやWに比べると少ないことから、耐食性と高温強度を両立させるために非常に有効な元素である。しかし、Reは γ' 相側への分配率が著しく低いため、相安定性に影響を及ぼしやすい。従って、最大でも9 重量%未満とする必要がある。また、Reは非常に高価な元素であるため、大型の産業ガスタービン用では、必要最低限で添加することが好ましい。コストを重視する場合には、Reを無添加にしてもよい。

10

【0034】

Crは Cr_2O_3 の保護皮膜を形成し、Ni基超合金の耐食性を維持するための必須元素である。従って、最低でも1.5 重量%の含有が必要である。耐食性を重視する場合には、9 重量%以上含有することが望ましく、さらに耐食性を重視する場合には13 重量%以上含有することが望ましい。しかし、過度の添加は、Wと同様に合金の相安定性を悪化させTCP相等の有害相の析出につながるため、上限は16 重量%に規制する必要がある。高温強度を向上させるためにWやReの添加量を増やす必要が有る場合には、Crの含有量を9 重量%以下にすることが好ましい。

20

【0035】

Alは γ' 相である Ni_3Al を形成するために必須の元素であり、最低でも2.5 重量%以上の含有が必要である。 γ' 相の体積率を高くし高温強度を重視する場合には、4 重量%以上含有させることが好ましい。また、Alは Al_2O_3 保護皮膜を形成することで、耐酸化性及び耐食性を向上させる。しかし、過度に添加すると γ' 相の固溶強化度が低下し、かえって高温強度が低下することから、最大でも7 重量%とする必要がある。耐食性重視のためにCr量を増やす場合には、Al量を2.5～4.5 重量%、より好ましくは2.5～4 重量%未満とするのがよい。

【0036】

TiはCrとAlの複合酸化物の形成を防止し、合金の耐食性を改善する効果がある。従って、最低でも0.1 重量%の含有が必要である。耐食性をより重視する場合には、2 重量%以上含有すると良い。しかし、過度に添加すると γ' 相の安定性を阻害し、かつ高温耐酸化性を低下させるため、最大でも4.75 重量%とする必要がある。Tiの添加量が増えると、相安定性を保つため、その分だけ同じ γ' 相強化元素のTaの添加量を減らす必要が生じ、合金の強度は低下する。従って、高温強度と1000℃以上の高温耐酸化性の両方を重視する場合には、Tiの含有量は0.45 重量%以下とすることが好ましい。

30

【0037】

NbはTiよりは効果は小さいが、CrとAlの複合酸化物の形成を防止し、合金の耐食性を改善する効果がある。一方、Taより効果は小さいが、 γ' 相を固溶強化する効果はTiより高い。従って、Nbは高温強度を落とさずに耐食性を改善できる有効な元素である。Nbの最小含有量は、含有が認められる程度でよいが、前述の効果を有効に発揮させるためには、少なくとも0.1 重量%以上含有するのがよい。耐食性とコストを重視し、Taの含有量を0.5 重量%以下とした場合には、Nb量を0.75 重量%以上、より好ましくは2 重量%以上含有するのがよい。一方で、 γ' 相の相安定性を保つためには、Nbの含有量の上限は4 重量%未満とする必要がある。

40

【0038】

ZrはHfと同様の効果を持つが、Ni基超合金の融点を著しく低下させるため、含有させる場合でも、0.1 重量%未満にする必要がある。しかし、この範囲内では、かえって、結晶粒界の延性を低下させることがわかったので、本発明合金では故意に添加せず、

50

できるだけ0.005重量%に抑えることが最も望ましい。

【0039】

Vを添加するとTa及びNbの固溶限度が低下し、高温強度の低下につながる。また、耐食性を著しく低下させることから、含有する場合は1.0重量%未満、なるべく0.005重量%以下に抑え、できるだけ無添加とすることが望ましい。

【0040】

希土類元素は、 Al_2O_3 保護皮膜の密着性を改善し、耐酸化性を大幅に改善する。しかし、Ni基超合金の融点を著しく低下させることから、0~0.1重量%未満とすることが好ましい。希土類元素は、周期律表の3A族に属する元素で、Yの他にSc、及びLa, Ce等のランタノイド、Ac等のアクチノイドが含まれる。

10

【0041】

白金族元素は、合金中のWあるいはRe等の高温強度に有効な元素の固溶限度を広げる作用があるが、非常に高価であるため、0.5重量%未満とする。できるだけ0.005重量%以下に抑えることが望ましく、無添加でも良い。

【0042】

$(0.004 \times W \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times 2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + 0.004 \times Re \text{量 (重量\%)}) / (0.003 \times 3.75 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times Ta \text{量 (重量\%)} + 0.006 \times 2 \times Nb \text{量 (重量\%)})$ で示す数式(以下、この数式で求められた数値をパラメータ1と記す)は、主に γ 相を強化する元素(W, Mo, Re)と主に γ' 相を強化する元素(Ti, Ta, Nb)が、各々 γ 相, γ' 相の格子定数をどれだけ大きくするかという指標の比である。各々の元素の前に示されている係数は、各々の元素が γ あるいは γ' 相の格子定数を1原子%当たりどれだけ大きくするかを示すものである(単位: $10^{-1} \text{ nm/at\%}$)。さらに、Ta, W, Reの質量数をほぼ同等と考えた係数であるため、各々Nb, Mo, TiにはWとの質量数の比に応じた係数が乗じられている。このパラメータ1により、 γ 相と γ' 相の格子定数ミスマッチを予測でき、高温で適正な格子定数ミスマッチが保てる範囲は、このパラメータ1が1.0~2.5の範囲である。1.0より小さいと γ' 相側の格子定数が大きすぎ、2.5よりも大きいと反対に γ 相側の格子定数が大きくなりすぎ、適正な格子定数ミスマッチが保てなくなる。格子定数ミスマッチが適正な範囲では、 γ' 相が安定であるため、鑄造のままの状態でも γ' 相が立方体形状を保っている。従って、溶体化熱処理無しでも優れた高温強度を示す。また、部分溶体化状態で用いる場合でも、鑄造状態での γ' 相の形状が影響を及ぼすため、上記係数を制御することは重要である。産業用ガスタービン(航空機エンジン用のガスタービンと比べ大型であるため、鑄造時に過大な残留応力が生じ、その後の溶体化熱処理で再結晶が発生しやすい。また、一方向凝固材の結晶粒界の強度は、結晶粒界の移動により、溶体化熱処理温度が高いほど、処理時間が長いほど低下する。従って、産業用ガスタービンの高温部材用には、溶体化熱処理無しで、あるいはできるだけ低い温度、短い時間の部分溶体化熱処理で優れた高温強度を発揮できる合金が望ましい。従って、上記パラメータ1を1.0~2.5の範囲としたNi基超合金は、産業用ガスタービンの高温部材用として好適である。高温強度を特に重視する場合には、上記パラメータ1を1.5~2.0の範囲とすることが好ましい。

20

30

40

【0043】

$(3.8 \times Ti \text{量 (重量\%)} + 2 \times Nb \text{量 (重量\%)} + Ta \text{量 (重量\%)}) / (2 \times Mo \text{量 (重量\%)} + W \text{量 (重量\%)} + Re \text{量 (重量\%)})$ で示す数式(以下、この数式で求められた数値をパラメータ2と記す)は、 γ' 相強化元素(Ti, Nb及びTa)と γ 相強化元素(Mo, W及びRe)の原子%比に相当する。このパラメータ2が小さい場合は、耐食性に悪影響を及ぼすMo及びWの割合が相対的に大きくなることを示し、耐食性が悪い方向になることを示す。一方、このパラメータ2が大きい場合、つまりTi, Nb及びTa量が多い場合は、これらの元素は η 相形成元素であるため、 γ' 相より η 相が安定となり、合金強度は低下する傾向になる。従って、優れた耐食性を得るためには、パラメータ2は1.6以上である必要があり、一方、 γ' 相を安定に保ち、優れた高温強度を得

50

るためにはパラメータ2を2.8以下とする必要がある。

【0044】

($3.8 \times \text{Ti 量 (重量\%)} + 3.5 \times \text{Cr 量 (重量\%)} \big) / (6.8 \times \text{Al 量 (重量\%)} \big)$ で示す数式 (以下、この数式で求められた数値をパラメータ3と記す) は、耐食性に有効な酸化皮膜の形成に及ぼす影響を示す。酸化皮膜は、これら3元素の複合酸化皮膜ができないように、最外層から Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 の順で形成することが望ましい。このパラメータ3が1.8を下回ると、Alに対するCr及びTiの割合が低下するため、Alを中心とした保護性の低い複合酸化物が形成されやすくなり、耐食性が低下する。一方、パラメータ3が3.1を超えると、反対にCr及びTiに対するAlの割合が低下するため、安定な Al_2O_3 の保護皮膜が形成され難くなり、やはり耐食性が低下する。従って、パラメータ3は1.8～3.1の範囲内とすることが望ましい。

10

【0045】

【発明の実施の形態】

表1に本発明合金及び本発明をなす過程で実験に供した比較合金の化学組成及び熱処理条件を示す。合金は、溶体化熱処理及びそれに続く時効熱処理を施したものと、溶体化熱処理を省略して時効熱処理のみを施したものの2種類に分けた。溶体化熱処理を施したものは、高温強度よりも耐食性を重視したタイプであり、溶体化熱処理を省略したものは、高温強度を重視したタイプである。溶体化熱処理無しで優れた高温強度が得られるように合金設計することで、溶体化熱処理中の再結晶を防止し、さらに溶体化熱処理のコストを削減する効果がある。

20

【0046】

表1に記載の合金は、各々の組成に予め調整されたマスターインゴットを用い、鋳型引出し式一方向凝固法で鋳造した。鋳造後、表1記載の条件で熱処理を施し、その後で各々の評価用試験片を機械加工で採取した。評価用試験片は、 $100\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 230\text{ mm}$ の一方向凝固平板とした。表2記載のクリープ破断時間は、 $850^\circ\text{C} - 40\text{ kgf/mm}^2$ 又は $982^\circ\text{C} - 14\text{ kgf/mm}^2$ の条件で評価した。耐食性は、 900°C のバーナリグ試験における、7時間×5サイクル後の重量変化量で評価した。バーナリグ試験の燃料には硫黄を $0.04\text{ mass\%}$ 含む軽油を用い、腐食を加速する目的で $1\text{ mass\% NaCl}$ 溶液を 30 cc/min で燃焼ガス中に噴霧した。また、耐酸化性は、大気中で試料を $1100^\circ\text{C} / 20\text{ h}$ 加熱し、これを15サイクル繰返した後の重量変化量で評価した。

30

【0047】

【表1】

表 1

[illegible]
$$\text{Parameters: } (0.004 \times w(w12) + 0.004 \times z \times w_0(w12) + 0.004 \times z \times e(w12)) / (0.003 \times 3.15 \times T_1(w12) + 0.005 \times T_2(w12) + 0.006 \times 2 \times \ln(w12))$$
[illegible]
$$\text{Parameter 2: } (3.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2) + (2 \times 10^{-12} \text{ m}^2) + (1 \times 10^{-12} \text{ m}^2) / ((3.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2) + (2 \times 10^{-12} \text{ m}^2) + (1 \times 10^{-12} \text{ m}^2)) = 1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2$$

10

20

30

40

表 2

alloy	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	クリープ破断時間(h)		バーナリグ試験結果 重量変化(mg/cm ²)	酸化試験結果 重量変化(mg/cm ²)
				982°C-14kgf/mm ²	850°C-40kgf/mm ²		
alloy C1	1.89	0.41	0.61	1239	-	20.15	-0.5
alloy C2	1.92	0.41	0.57	1176	-	11.29	-0.5
alloy C3	1.95	0.45	0.64	1240	-	19.85	-0.9
alloy C4	1.88	0.46	0.60	1153	-	10.50	-0.8
alloy 187	1.75	0.49	0.61	1224	-	25.47	-0.7
alloy 188	1.74	0.49	0.61	1186	-	21.17	-0.8
alloy 189	1.66	0.51	0.62	1091	-	13.06	-0.9
alloy 190	1.67	0.44	0.56	1164	-	28.20	-0.3
alloy 191	1.65	0.44	0.57	1072	-	28.04	-0.4
alloy 192	1.57	0.46	0.56	1070	-	15.61	-0.3
alloy 193	1.66	0.44	0.56	1236	-	23.18	-0.4
alloy 194	1.65	0.44	0.56	1177	-	23.61	-0.4
alloy 195	1.58	0.46	0.56	1176	-	14.71	-0.3
alloy 196	2.18	0.40	0.64	1004	-	35.09	-1.2
alloy 197	2.08	0.42	0.66	875	-	32.30	-1.3
alloy 200	1.30	0.62	0.62	1024	-	-	-
alloy 201	1.17	0.76	0.69	858	-	-	-
alloy 298	1.83	0.47	0.61	-	-	-	-
alloy 299	1.79	0.48	0.61	-	-	-	-
alloy 300	1.79	0.48	0.61	-	-	-	-
alloy 301	1.82	0.47	0.61	-	-	-	-
alloy 302	1.83	0.47	0.62	-	-	-	-
alloy 303	1.78	0.48	0.62	-	-	-	-
alloy 304	1.82	0.48	0.65	-	-	-	-
alloy 305	1.74	0.49	0.65	-	-	-	-
alloy 306	1.68	0.51	0.66	-	-	-	-
alloy 307	1.73	0.49	0.65	-	-	-	-
alloy 308	1.73	0.50	0.61	-	-	-	-
alloy 309	1.74	0.49	0.61	-	-	-	-
alloy 310	1.75	0.49	0.61	-	-	-	-
alloy Y62	0.73	0.93	0.73	4220	-	0.20	-4.7
alloy Y63	0.73	0.93	0.73	580	-	-	-
alloy MM	1.59	0.55	0.84	725	965	35.67	-18.0
alloy 241	0.43	1.56	0.86	-	793	37.80	-
alloy 242	0.45	1.79	0.99	-	731	35.20	-
alloy 245	0.47	1.99	1.23	-	688	20.22	-
alloy 246	0.49	2.18	1.56	-	654	10.36	-
alloy 247	0.51	2.37	1.97	-	633	0.33	-
alloy 248	0.51	2.37	1.97	-	615	0.21	-
alloy 251	0.37	1.82	0.95	-	677	33.80	-
alloy 252	0.39	2.08	1.09	-	675	28.50	-
alloy 255	0.41	2.29	1.35	-	653	16.60	-
alloy 256	0.43	2.52	1.68	-	648	10.50	-
alloy 257	0.45	2.73	2.12	-	620	0.35	-
alloy 258	0.40	2.30	1.35	-	637	10.30	-
alloy 259	0.42	2.52	1.68	-	645	11.30	-
alloy 260	0.44	2.75	2.12	-	625	0.33	-
alloy 281	0.86	1.54	3.20	-	680	18.30	-200.5
alloy 282	0.99	2.06	3.20	-	550	15.30	-120.8
alloy 283	0.40	2.85	3.20	-	280	0.65	-78.8
alloy 284	0.26	4.19	3.20	-	3	0.31	-38.7
alloy 285	0.45	2.46	2.64	-	320	0.32	-30.8
alloy 286	0.51	2.08	2.21	-	404	0.16	-25.7
alloy 287	0.60	1.69	1.88	-	409	0.21	-23.6
alloy 289	0.42	2.16	2.38	-	538	0.25	-25.5
alloy 290	0.52	2.07	2.21	-	541	0.18	-30.5
alloy 291	0.61	1.68	1.88	-	546	0.19	-24.8
alloy R	0.85	1.58	3.33	-	292	14.04	-137.8
alloy G	0.38	3.15	3.31	-	92	0.15	-53.3

Parameter1: $(0.004 \times W(wt\%) + 0.004 \times 2 \times Mo(wt\%) + 0.004 \times Re(wt\%)) / (0.003 \times 3.75 \times Ti(wt\%) + 0.006 \times Ta(wt\%) + 0.006 \times 2 \times Nb(wt\%))$

Parameter2: $(3.8 \times Ti(wt\%) + 2 \times Nb(wt\%) + Ta(wt\%)) / (2 \times Mo(wt\%) + W(wt\%) + Re(wt\%))$

Parameter3: $(3.5 \times Cr(wt\%) + 3.8 \times Ti(wt\%)) / (6.8 \times Al(wt\%))$

【0049】

図1は、溶体化熱処理無しで評価したグループのクリープ破断試験結果を示す。この場合、試験片は凝固方向と平行方向、つまり、結晶粒界と平行方向に採取した。図2は、パラメータ1とクリープ破断時間の関係を示す。これらの結果から、パラメータ1が1.0～2.5の範囲にある合金は、溶体化熱処理無しでも優れたクリープ破断強度を示し、パラメータ1が上記範囲を外れる合金は、溶体化熱処理状態では優れたクリープ破断強度を示すが、時効熱処理のみの場合は著しくクリープ破断強度が低下することがわかる。

【0050】

図3は、溶体化熱処理を施して評価したグループのクリープ破断試験結果を示す。この場合も、試験片は凝固方向と平行方向、つまり、結晶粒界と平行方向に採取した。図4は、パラメータ2とクリープ破断時間の関係を示す。パラメータ2が大きくなるに従って、クリープ破断時間が低下する。これは、パラメータ2が2.8を超えるとγ'相の安定性

がくずれ、 η 相の析出がはじまるためである。

【0051】

図5は、溶体化熱処理を施して評価したグループの900℃バーナリグ試験（7時間×5サイクル）による耐食性評価結果を示す。この結果をパラメータ2及びパラメータ3で整理したのが図6である。クリープ破断強度の面からは、パラメータ2が小さいほど好ましいが、図6の結果から、耐食性の面ではパラメータ2は大きいほど良く、優れた耐食性を有し、かつ良好なクリープ破断強度を得るためには、パラメータ2が1.6～2.8の範囲で、かつパラメータ3が1.8～3.2の範囲であることが好ましい。

【0052】

図7は、結晶粒界の延性に及ぼすZrの効果を検討した結果を示す。試料は前記一方向凝固平板より採取し、これに1250℃/4h/ACの溶体化熱処理及び1080℃/4h/AC+871℃/20h/ACの二段の時効熱処理を施した。この場合、試料は凝固方向と直角方向、つまり、結晶粒界と直角方向に採取し、この試料を800℃での引張試験に供し、この際の伸び率から、結晶粒界の延性に及ぼすZrの効果を検討した。図7から、Zr無添加とした場合が、最も延性があることがわかる。

【0053】

図8は、結晶粒界の延性に及ぼすHfの効果を検討した結果を示す。試料は上記Zrの影響を検討した場合と同様、前記一方向凝固平板より採取し、これに1250℃/4h/ACの溶体化熱処理及び1080℃/4h/AC+871℃/20h/ACの二段の時効熱処理を施した。試料は凝固方向と直角方向に採取し、この試料を800℃での引張試験に供し、この際の伸び率から、結晶粒界の延性に及ぼすHfの効果を検討した。図8から、Zrと異なり、Hfは結晶粒界の延性向上に著しい効果があることがわかる。

【0054】

図9は、結晶粒界の延性に及ぼすCの効果を検討した結果を示す。試料は前記一方向凝固平板より採取し、これに1250℃/4h/ACの溶体化熱処理及び1080℃/4h/AC+871℃/20h/ACの二段の時効熱処理を施した。試料は凝固方向と直角方向に採取し、この試料を800℃での引張試験に供し、この際の伸び率から、結晶粒界の延性に及ぼすCの効果を検討した。この結果から、Cは結晶粒界の延性向上に著しい効果があることがわかる。

【0055】

図10は、結晶粒界の延性に及ぼすBの効果を検討した結果を示す。試料は前記一方向凝固平板より採取し、これに1250℃/4h/ACの溶体化熱処理及び1080℃/4h/AC+871℃/20h/ACの二段の時効処理を施した。試料は凝固方向と直角方向に採取し、この試料を800℃での引張試験に供し、この際の伸び率から、結晶粒界の延性に及ぼすBの効果を検討した。図10から、Bは結晶粒界の延性向上に著しい効果があることがわかる。

【0056】

図11は、溶体化熱処理無しで評価したグループのバーナリグ試験による耐食性評価結果を示す。図12は、Mo量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す。これらの結果から、Mo量を減らすことで、耐食性が向上することがわかる。

【0057】

また、図13は、Co量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す。この結果から、Co量を減らすことで、耐食性が向上することがわかる。

【0058】

図14は、Nb量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す。この結果から、Nbは耐食性向上に効果があることがわかる。

【0059】

図15は、耐酸化性試験結果を示し、図16は、溶体化熱処理を施して評価したグループのTi量と酸化試験後の重量変化量の関係を示す。これらの結果から、Ti量を減らすことで、耐酸化性が改善できることがわかる。

10

20

30

40

50

【0060】

【発明の効果】

本発明により、高価なReを含有せず或いはRe量を減らしても、高温強度を高めることができ、しかも耐食性及び高温耐酸化性を兼ね備えたNi基超合金を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶体化熱処理を施さないグループのクリープ破断試験結果を示すグラフ。

【図2】パラメータ1とクリープ破断時間の関係を示す特性図。

【図3】溶体化熱処理を施したグループのクリープ破断試験結果を示すグラフ。

【図4】パラメータ2とクリープ破断時間の関係を示す特性図。

【図5】溶体化熱処理を施したグループのバーナリグ試験による耐食性評価結果を示すグラフ。 10

【図6】溶体化熱処理を施したグループのバーナリグ試験による耐食性評価結果をパラメータ2及びパラメータ3で整理した図。

【図7】結晶粒界の延性に及ぼすZr量の影響を示す特性図。

【図8】結晶粒界の延性に及ぼすHf量の影響を示す特性図。

【図9】結晶粒界の延性に及ぼすC量の影響を示す特性図。

【図10】結晶粒界の延性に及ぼすB量の影響を示す特性図。

【図11】溶体化熱処理無しで評価したグループのバーナリグ試験による耐食性評価結果を示すグラフ。 20

【図12】Mo量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す特性図。

【図13】Co量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す特性図。

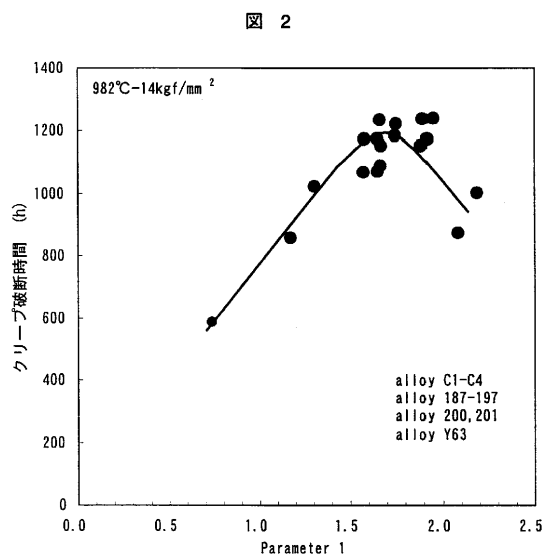
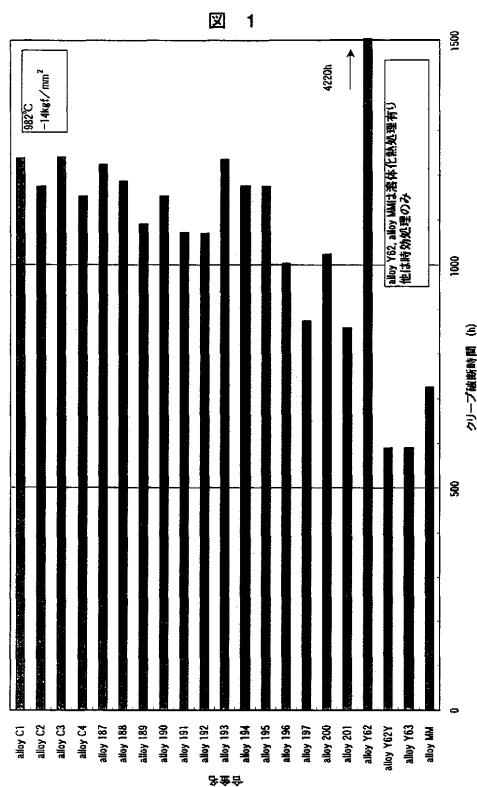
【図14】Nb量とバーナリグ試験後の重量変化量の関係を示す特性図。

【図15】耐酸化性試験結果を示すグラフ。

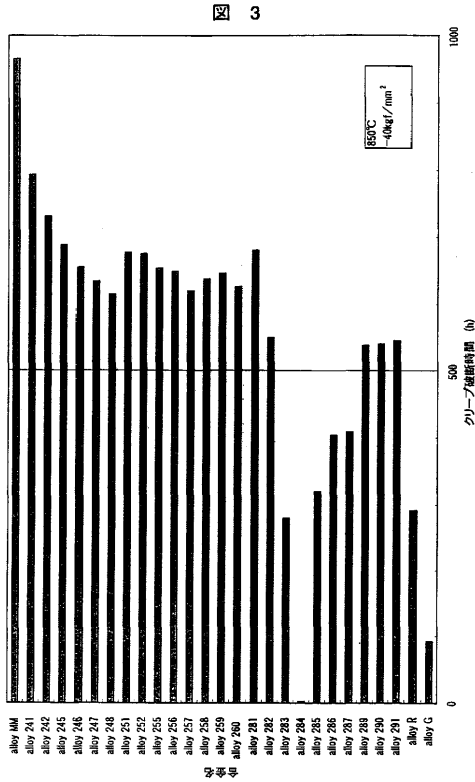
【図16】溶体化熱処理を施したグループのTi量と酸化試験後の重量変化量の関係を示す特性図。

【図1】

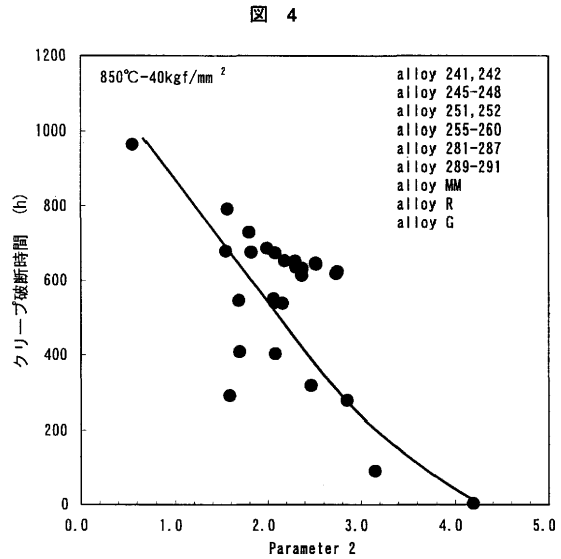
【図2】



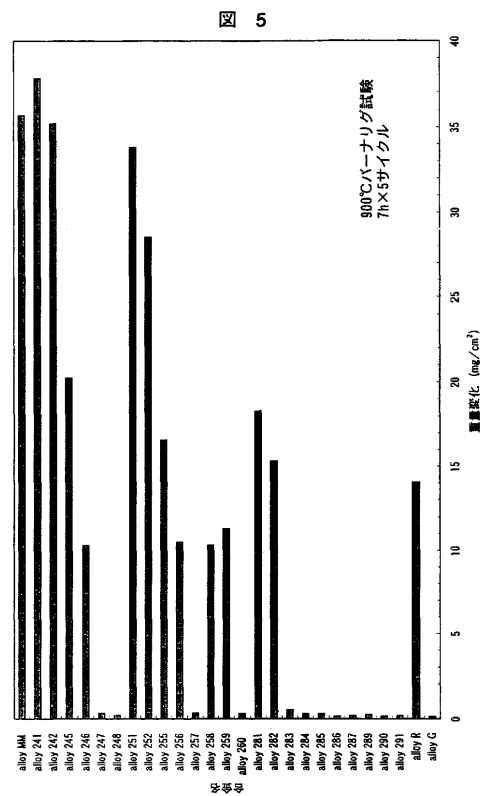
【図 3】



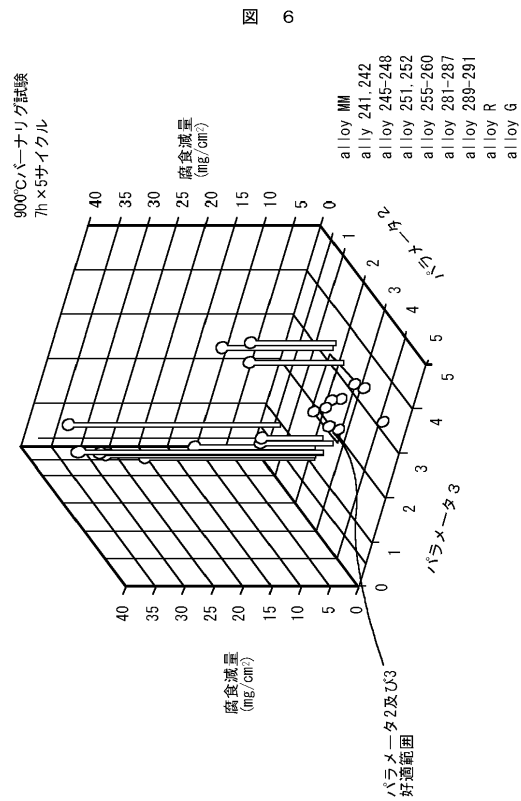
【図 4】



【図 5】

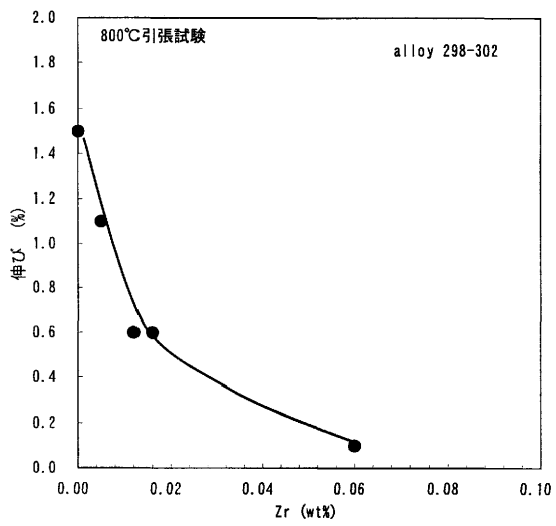


【図 6】



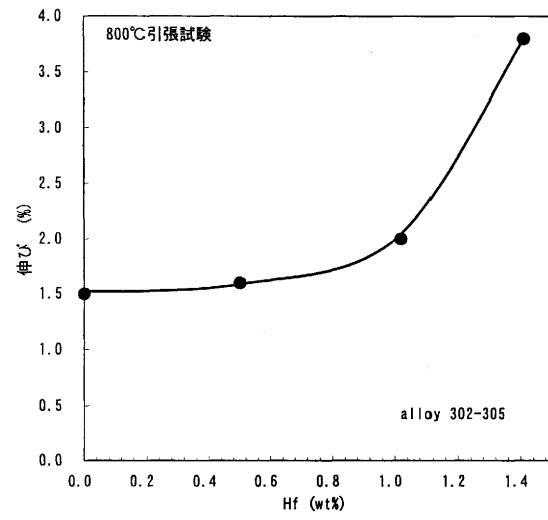
【図 7】

図 7



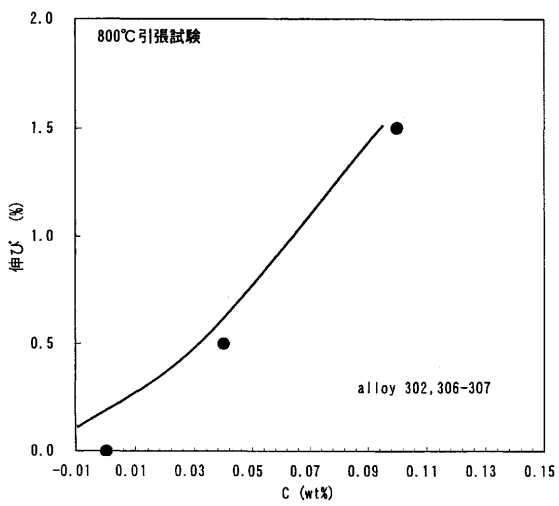
【図 8】

図 8



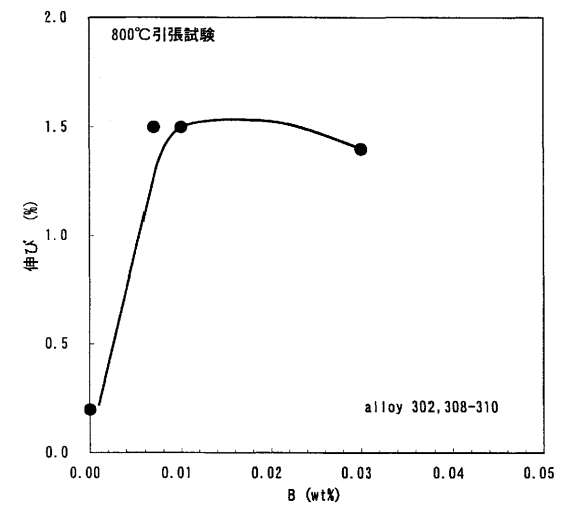
【図 9】

図 9

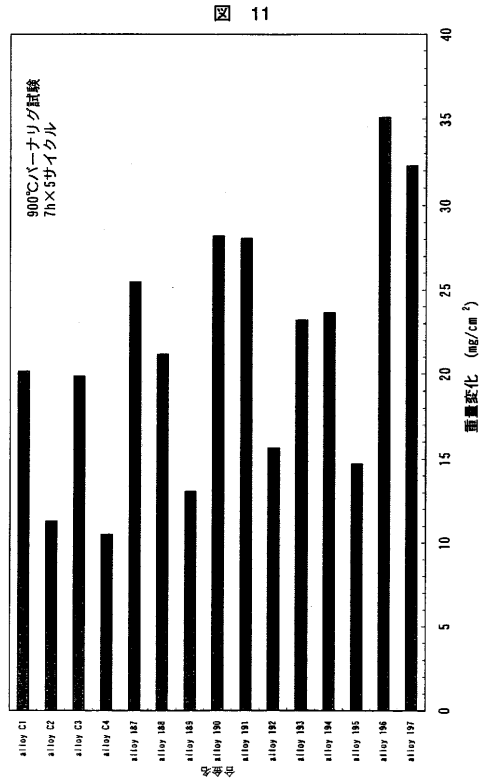


【図 10】

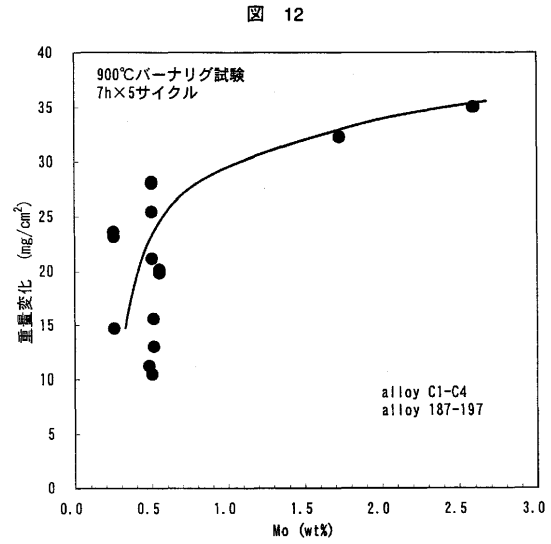
図 10



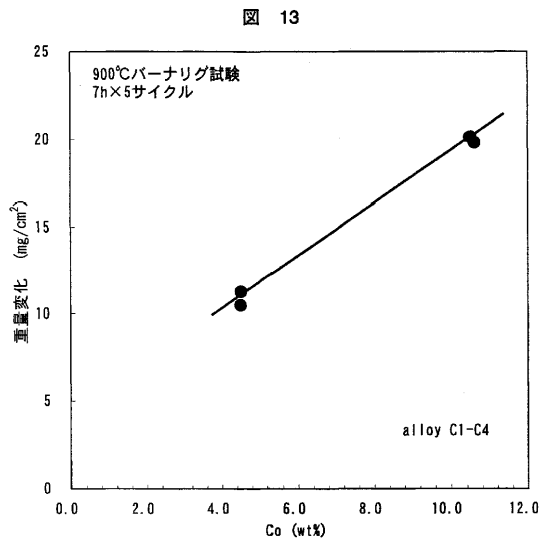
【図 1 1】



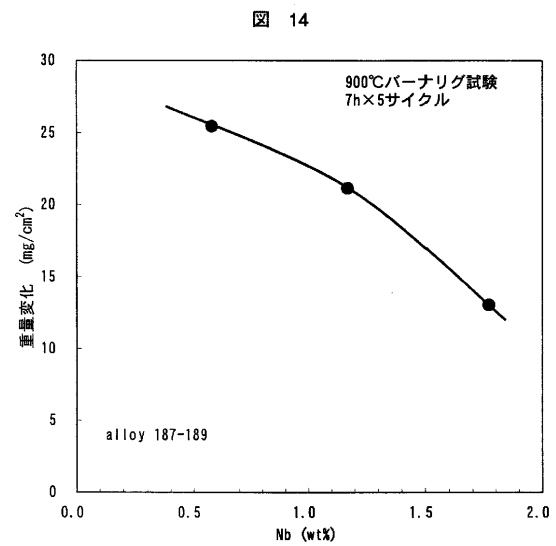
【図 1 2】



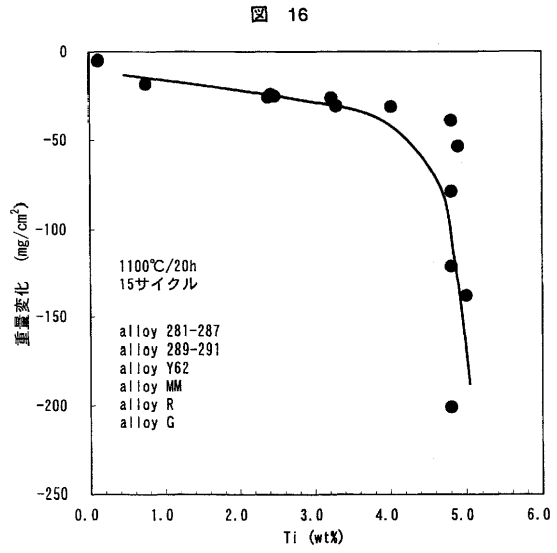
【図 1 3】



【図 1 4】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 岡山 昭
茨城県日立市弁天町三丁目10番2号 日立協和エンジニアリング株式会社内
- (72)発明者 高野 剛
茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所
内
- (72)発明者 土井 裕之
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
- Fターム(参考) 3G002 AA11 AB07 AB08 BA06 BB04 BB05 CA11 EA06 FA10 FB03
GA10 GB04