

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982539号  
(P4982539)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 2 C</b> 19/05 (2006.01)		C 2 2 C	19/05 C
<b>C 2 2 F</b> 1/10 (2006.01)		C 2 2 F	1/10 H
<b>F O 1 D</b> 25/00 (2006.01)		F O 1 D	25/00 L
<b>F O 1 D</b> 25/24 (2006.01)		F O 1 D	25/24 N
<b>B 2 2 D</b> 21/00 (2006.01)		B 2 2 D	21/00 C

請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-204246 (P2009-204246)	(73) 特許権者	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(22) 出願日	平成21年9月4日(2009.9.4)	(74) 代理人	100100310 弁理士 井上 学
(65) 公開番号	特開2011-52303 (P2011-52303A)	(74) 代理人	100098660 弁理士 戸田 裕二
(43) 公開日	平成23年3月17日(2011.3.17)	(72) 発明者	佐藤 順 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
審査請求日	平成23年7月4日(2011.7.4)	(72) 発明者	今野 晋也 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】 Ni 基合金、Ni 基鑄造合金、蒸気タービン用高温部品及び蒸気タービン車室

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量で、C : 0.05 ~ 0.15 , Si : 1.0 ~ 3.5 % , Cr : 15 ~ 20 , Mo + W : 5.0 ~ 8.0 , B : 0.002 ~ 0.01 , Al : 0.1 ~ 0.4 % , Ti : 0.1 ~ 0.4 % , Nb : 1.0 ~ 4.0 % , Co : 1.0 ~ 5 % , Fe : 1.0 ~ 5 % を含み、残部が不可避免的不純物と Ni とからなることを特徴とする Ni 基合金。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の合金において、700 ~ 800 で熱処理することによって、Ni<sub>3</sub>Si 型金属間化合物が析出することを特徴とする Ni 基合金。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の合金において、大気中あるいは不活性ガス雰囲気中での溶解、鑄造で製造される Ni 基鑄造合金。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の合金からなる、蒸気タービン用高温部品。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の合金からなる、蒸気タービン車室。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蒸気タービン高温部品に好適な Ni 基鑄造合金と、それを用いた蒸気タービ

ン車室に関する。

【背景技術】

【0002】

蒸気タービンの発電効率を向上させるためには、蒸気温度を上昇させることが必要であり、高温高压に耐える材料として、従来、Cr-Mo-V鋼や12Cr鋼に代表されるフェライト系耐熱鋼が利用されてきた。フェライト系耐熱鋼は、高温強度と製造性に優れ、また低コストであることから、鍛造材としてタービンロータ、鑄造材としてタービン車室などへ利用されている（特許文献1, 2）。

【0003】

現在のフェライト系耐熱鋼よりも高強度な材料では、Ni基超合金がガスタービン等の高温部品として使用されている。Ni基超合金は、フェライト系耐熱鋼に比べて耐熱温度が高く、これを用いることで、より高い発電効率を実現することが期待できる。

10

【0004】

Ni基合金は、一般的にAlまたはTiを含み、相と称されるNi<sub>3</sub>(Al, Ti)型の金属間化合物相を析出させ、強度を上昇させる（例えば、特許文献3など）。相は、高温になるほど強度が上昇する特徴があり、耐熱材料の強化相として好適である。しかし、これらの元素は溶解中に酸化しやすいことが製造上の問題となる。Al, Tiが酸化すると、合金中の強化元素が不足して必要とする強度が得られないほか、酸化物が合金中に巻き込まれ鑄造欠陥となり、信頼性が大きく低下する。そのため、Ni基合金の溶解プロセスでは、エレクトロスラグ再溶解や真空アーク再溶解といった高度な溶解プロセスを適用することが必須である（特許文献4、Al, Tiを含むNi-Fe基合金に関する）。しかし、蒸気タービン車室のような大型、かつ複雑形状の部品には、このプロセスを適用できず、高強度で信頼性の高いNi基鑄造合金、および高温部品を得ることが困難であった。

20

【0005】

酸化を避けるためにAl, Tiを添加しない場合は、析出強化相の相が全く存在しないため、十分な強度が得られず、蒸気温度を上昇させ、発電効率を向上させることができない。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】特開2006-22343号公報

【特許文献2】特開2007-92123号公報

【特許文献3】特開2000-169924号公報

【特許文献4】特開2006-118016号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、従来のフェライト系耐熱鋼と同様の低コストな鑄造プロセスにより製造可能で、相析出により高強度なNi基鑄造合金を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のNi基鑄造合金は、質量で、C:0.01~0.2, Si:0.5~4.0%, Cr:1.4~2.2, Mo+W:4.0~10, B:0.001~0.02を含み、残部が不可避的不純物とNiとからなることを特徴とするNi基合金である。

【0009】

また、本発明のNi基鑄造合金は、質量で、C:0.01~0.2, Si:0.5~4.0%, Cr:1.4~2.2, Co:0.1~10, Al:0.1~0.5%, Ti:0.1~0.5, Nb:1.0~4.0, Mo+W:4.0~10, Fe:0.1~10, B:0.001~0.02を含み、残部が不可避的不純物とNiとからなることを特徴とするNi基合金

50

である。

【0010】

これらの合金では、所定の熱処理によって強化相の  $Ni_3Si$  相が析出し、また使用中も安定に存在するため、良好な高温強度が得られる。また、従来の溶解プロセスでも、強化元素の酸化ロスや酸化物の巻き込みがないため信頼性が高く、蒸気タービン車室などの高温部品として好適である。

【発明の効果】

【0011】

上記構成によれば、高度な雰囲気制御設備を必要とせず、低コストな従来溶解プロセスで製造可能な高強度  $Ni$  基鋳造合金が提供できる。また、信頼性の高い蒸気タービン鋳造部品が可能になる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】発明合金組織の模式図。

【図2】実施例合金のクリープ破断時間。

【図3】実施例合金のクリープ破断伸び。

【発明を実施するための形態】

【0013】

発明者らは、 $Ni$  基合金に及ぼす合金元素の影響を調査する中で、蒸気タービン用鋳造合金として有望な  $Ni$  基合金を開発した。以下に本発明合金における各元素の効果と、合金組成の限定理由を述べる。

20

(1)  $C$  (炭素) :  $C$  は母相に固溶して高温での引張強さを向上させると共に、 $MC$  ,  $M_{23}C_6$  などの炭化物を形成することで粒界強度を向上させる。これらの効果は  $0.01\%$  程度から顕著になるが、過剰な  $C$  の添加は粗大な共晶炭化物の原因となり、靱性の低下を招くため  $0.2\%$  を上限とする。  $0.05 \sim 0.15\%$  の添加量が好ましい。

(2)  $Si$  (ケイ素) :  $Si$  は、従来から脱酸材や鋳造性向上に有効であることが報告されているが、本発明では、強化元素として積極的に添加している。 $Si$  の過剰添加は、融点降下、有害相の析出の原因になるとされているが、本発明では、合金元素の影響を詳細に調査し、各元素のバランスを取ることで  $Si$  を従来よりも多く添加することを可能にしている。強化相である  $Ni_3Si$  を析出させるためには、 $0.5\%$  以上の添加が必要であるが、 $4\%$  を超えると、凝固時の偏析が大きくなり、粒界強度が低下する。好ましい範囲は  $1.0 \sim 3.5\%$  である。

30

(3)  $Cr$  (クロム) :  $Cr$  は、表面に  $Cr_2O_3$  からなる緻密な酸化皮膜を形成して耐酸化性、高温耐食性を向上させる元素である。本発明で対象とする高温部材に利用するためには少なくとも  $14\%$  を含有することが必要である。しかし  $22\%$  以上添加すると、相が析出して材料の延性、破壊靱性が悪化するため  $22\%$  を超えない範囲とする。特に好適な範囲は  $15 \sim 20\%$  である。

(4)  $Mo$  (モリブデン) ,  $W$  (タングステン) :  $Mo$  および  $W$  は、固溶強化によって母相を強化する効果がある。十分な強化を得るためには、両者の重量%の和が  $4.0\%$  以上の添加が必要であるが、 $10\%$  を超えると、硬質で脆い金属間化合物相の生成を助長したり、高温延性の悪化を招いたりする。より好ましい範囲は、 $6 \sim 9\%$  である。

40

(5)  $B$  (ホウ素) :  $B$  は微量の添加で粒界を強化し、クリープ強度を改善する効果を有する。しかし、過剰な添加は有害相の析出や融点の低下による部分溶解の原因となることから、その適正範囲は  $B : 0.001 \sim 0.02$  とした。

(6)  $Co$  (コバルト) :  $Co$  は  $Ni$  と置換して母相に固溶して高温強度を向上させる効果があり、高温耐食性にも寄与する。本発明の合金組成範囲では、これらの効果が顕著に認められるのは  $0.1\%$  以上であるが、過剰な添加は  $\beta$  相や  $\mu$  相といった有害相の析出を助長するため、上限は  $10\%$  とした。

(7)  $Al$  (アルミニウム) : 一般的な  $Ni$  基合金では、 $Ni_3Al$  相を形成し、強化する主要な強化元素として添加され、本発明でも、 $Ni_3Si$  相の強化に寄与する。しかし

50

、活性元素であり、大気中での鑄造プロセスでは酸化が著しく、製品の信頼性を損なう。そのため、本発明では上限を0.5%とした。

(8) Ti (チタン) : TiもAlと同様に強化相の相を安定化し、強化する効果がある。やはり活性元素であり、酸化により特性に及ぼす影響がない組成範囲として、0.1~0.5%とする。

(9) Nb (ニオブ) : Nbも、AlやTiと同様に相の強化に寄与することが知られている。しかし、AlやTiに比べて酸化しにくいいため、5.0%を上限として添加することが可能である。しかし、過剰になるとNi<sub>3</sub>Nbを形成し、長時間の組織安定性を害する。

(10) Fe (鉄) : FeはNiと置換し固溶強化に寄与する。また、廉価であることから、低コスト化の観点からは多く含有することが望ましいが、Niに比べて相の安定性に乏しく、過剰に添加すると相の析出量が減少する。そのため、上限は10%とした。

10

#### 【0014】

表1に、本発明の実施例合金1~8と比較例合金1~5の合金組成を示している。各合金10kgを大気中で溶解し、砂型鑄型に鑄込み100mmの円柱状の鑄塊を得た。得られた鑄塊に、1150×30分、720×24時間の熱処理を施した後に、組織観察、高温クリープ試験等により特性評価を行った。

#### 【0015】

【表 1】

表 1

No.	合金	合金組成											
		Ni	C	Si	Cr	Mo	W	B	Co	Al	Ti	Nb	Fe
1	実施例1	残部	0.05	1.6	18.0	2.0	4.0	0.005	—	—	—	—	—
2	実施例2	残部	0.04	2.7	16.0	4.0	2.5	0.005	—	—	—	—	—
3	実施例3	残部	0.05	3.6	16.0	—	5.0	0.004	—	—	—	—	—
4	実施例4	残部	0.05	3.0	18.0	8.0	—	0.004	2.0	0.2	0.2	—	2.5
5	実施例5	残部	0.05	3.0	18.0	5.0	2.5	0.004	2.0	0.2	0.2	3.0	2.5
6	実施例6	残部	0.05	2.5	20.0	5.0	2.5	0.004	—	0.2	0.1	5.0	5.0
7	実施例7	残部	0.1	1.6	18.0	5.0	—	0.002	5.0	0.4	—	4.0	5.0
8	実施例8	残部	0.1	3.0	20.0	3.0	3.0	0.002	8.0	—	0.2	—	5.0
9	比較例1	残部	0.05	0.5	18.0	8.0	—	0.004	5.0	—	—	—	—
10	比較例2	残部	0.05	4.5	20.0	8.0	—	0.004	—	—	—	5.0	10.0
11	比較例3	残部	0.05	2.5	16.0	2.0	4.0	0.004	10.0	0.5	2.0	4.0	2.0
12	比較例4	残部	0.05	2.5	18.0	8.0	—	0.004	2.0	1.5	—	2.0	—
13	比較例5	残部	0.05	0.1	22.0	9.0	—	0.004	0.5	0.2	0.2	4.0	2.5

## 【0016】

図1は、本発明合金1～8の組織の模式図を示している。発明合金では、強化相である相が分散析出し、粒界部に若干の炭化物が析出している。従来の析出強化型Ni基合金と同様の組織であり、Si添加の効果が表れている。一方、比較例1では、Si量が少なく、Al, Tiも添加されていないため、相は析出していなかった。比較例2では、Siが十分添加されているため、相が析出しているが、粒界およびデンドライト境界部で粗大に析出する傾向が見られた。比較例3ではSiに加えて、Al, Tiが添加されているが、鑄造時に発生した酸化物が材料内に混入していることが確認された。Alのみ添加した比較例4も同様である。実施例合金にもAl, Tiを添加した合金はあるが、添加量が適正な範囲内にあるため、このような酸化物の混入は確認できなかった。比較例5は、市販合金の625合金に相当する組成である。比較的Al, Tiの含有量が少なく、酸化物の混入は観察されなかったものの、クリープ試験後など、高温で長時間保持した合金では、Ni<sub>3</sub>Nb相の析出が認められた。析出物の種類と、組織の健全性判定結

10

20

30

40

50

果を表 2 に示した。

【 0 0 1 7 】

【表 2】

表 2

No.	合金	組織	組織健全性	クリープ破断時間 (h)	クリープ破断伸び (%)
1	実施例1	$\gamma'$ 、炭化物	○	468	35
2	実施例2	$\gamma'$ 、炭化物	○	553	33
3	実施例3	$\gamma'$ 、炭化物	○	701	25
4	実施例4	$\gamma'$ 、炭化物	○	635	27
5	実施例5	$\gamma'$ 、炭化物	○	820	26
6	実施例6	$\gamma'$ 、炭化物	○	612	32
7	実施例7	$\gamma'$ 、炭化物	○	605	32
8	実施例8	$\gamma'$ 、炭化物	○	688	31
9	比較例1	—	△	165	41
10	比較例2	$\gamma'$ 、炭化物	△	305	10
11	比較例3	$\gamma'$ 、炭化物、酸化物	×	184	8
12	比較例4	$\gamma'$ 、炭化物、酸化物	×	206	7
13	比較例5	$\gamma'$ 、炭化物、 $Ni_3Nb$ 相	△	410	27

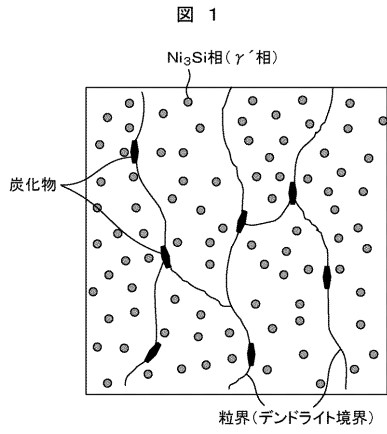
【 0 0 1 8 】

図 2 , 図 3 には、高温特性の評価結果として、各合金のクリープ破断時間とクリープ破断伸びをグラフとして示している。クリープ試験は 7 0 0 、 3 3 3 M P a の条件で試験を行った。いずれの実施例合金も、既存材である比較例 5 のクリープ破断時間を上回っており、S i 添加により  $\gamma'$  相が析出したことで、高温強度が改善している。また、高温延性についても 2 5 % 以上の伸びがあり、比較例 5 と同等以上の比較的良好な結果になっている。

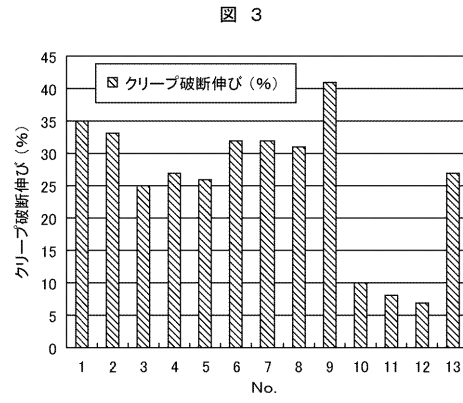
【 0 0 1 9 】

比較例 1 は、強化元素の添加量が少なく、 $\gamma'$  相が存在しないため、クリープ強度が低い。S i を多く添加した比較例 2 では、比較例 1 に比べてクリープ強度は向上しているが、クリープ伸びが低い。これは、前述にあるように、粒界、デンドライト境界に粗大な析出物が存在するためと考えられ、S i が過剰であったことを示唆している。比較例 3 , 4 は酸化物の混入があったため、これを起点として破断が進行し、破断時間、破断伸びとも小さい結果となっており、本実施例の溶解プロセスでは、活性元素である A l , T i を低減することが特性改善に不可欠となることが明らかである。既存材の実施例 5 では、A l , T i の添加量が低く抑えられているため、酸化による特性劣化は見受けられない。しかし、高温では時間と共に  $Ni_3Nb$  相が析出するため、S i の添加により  $\gamma'$  相を安定化した本発明合金の方が、より良い組織安定性を有している。

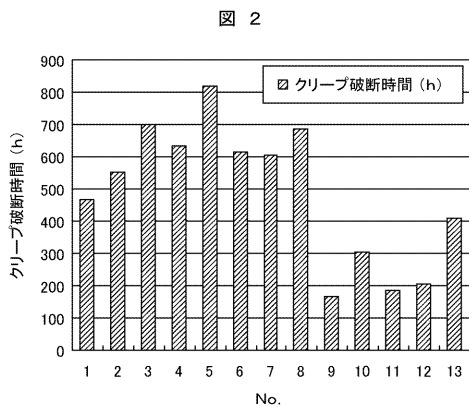
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 2 2 F 1/00 (2006.01) C 2 2 F 1/00 6 1 1  
C 2 2 F 1/00 6 8 1  
C 2 2 F 1/00 6 8 2  
C 2 2 F 1/00 6 9 1 B  
C 2 2 F 1/00 6 5 1 B  
C 2 2 F 1/00 6 0 2  
C 2 2 F 1/00 6 5 0 A  
C 2 2 F 1/00 6 4 0 B  
C 2 2 F 1/00 6 9 1 C

(72) 発明者 土井 裕之  
茨城県日立市幸町三丁目1番1号  
所内 株式会社 日立製作所 日立事業

審査官 浅井 雅弘

(56) 参考文献 特開2005-060826(JP,A)  
特開2008-304059(JP,A)  
特開2008-075171(JP,A)  
特開昭63-140055(JP,A)  
特開2009-191301(JP,A)  
特開2009-185352(JP,A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 2 2 C 1 9 / 0 5