

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4520118号
(P4520118)

(45) 発行日 平成22年8月4日 (2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日 (2010.5.28)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C 19/05 C
F 0 1 D	9/02	(2006.01)	F 0 1 D 9/02 1 O 1
F 0 2 C	7/00	(2006.01)	F 0 2 C 7/00 C

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-282300 (P2003-282300)	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成15年7月30日 (2003.7.30)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(65) 公開番号	特開2004-60057 (P2004-60057A)		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公開日	平成16年2月26日 (2004.2.26)		MPANY
審査請求日	平成18年7月28日 (2006.7.28)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(31) 優先権主張番号	10/064,607		クタデイ、リバーロード、1番
(32) 優先日	平成14年7月30日 (2002.7.30)	(74) 代理人	100137545
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 荒川 聡志
		(74) 代理人	100105588
			弁理士 小倉 博
		(74) 代理人	100106541
			弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル系合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

10質量%から25質量%のコバルト、20質量%から28質量%のクロム、1質量%から3質量%のタングステン、0.5質量%から1.5質量%のアルミニウム、1.5質量%から2.8質量%のチタン、0.8質量%から1.45質量%のニオブ (Nb)、0.5質量%未満のタンタル (Ta)、1.15質量%から1.45質量%のNb+0.508Ta、0.001質量%から0.025質量%のホウ素、0.4質量%までのジルコニウム、0.02質量%から0.15質量%の炭素、及びニッケル及び付随不純物から成る残部から構成されている鑄造可能且つ溶接可能なニッケル系合金。

【請求項 2】

ニオブの含有量は少なくとも1.25%である請求項1記載の合金。

【請求項 3】

タンタルの含有量は0.09質量%以下である請求項1記載の合金。

【請求項 4】

コバルトの含有量は18.5%から19.5%であり、クロムの含有量は22.2%から22.8%であり、タングステンの含有量は1.8%から2.2%であり、アルミニウムの含有量は1.1%から1.3%であり、チタンの含有量は2.2%から2.4%であり、ホウ素の含有量は0.002%から0.015%であり、ジルコニウムの含有量は0.005%から0.4%であり、炭素の含有量は0.08%から0.12%である請求項1記載の合金。

10

20

【請求項 5】

合金は少なくとも 18 体積%のガンマプライム相を含む請求項 1 記載の合金。

【請求項 6】

合金はガスタービンエンジンの铸造ノズルの形態である請求項 1 記載の合金。

【請求項 7】

前記ノズルはガスタービンエンジンの第 2 タービン段又は第 3 タービン段に設置されている請求項 6 記載の合金。

【請求項 8】

合金はタンタルを含有していない請求項 4 記載の合金。

【請求項 9】

合金は 25 から 38 体積%のガンマプライム相を含む請求項 4 記載の合金。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般にニッケル系合金に関する。特に、本発明は、ガスタービンエンジンに適用するのに適する所望の特性を示す铸造可能且つ溶接可能なニッケル系合金に関する。

【背景技術】

【0002】

超合金 GTD-222 (特許文献 1) は、タービン部分の後段 (第 2 段及び第 3 段) のノズル (ベーン) など、ガスタービンエンジンに適用する場合に望ましいいくつかの特性を有する。GTD-222 の公称組成は、約 19 重量%のコバルト、約 22.5 重量%のクロム、約 2 重量%のタングステン、約 1.2 重量%のアルミニウム、約 2.3 重量%のチタン、約 3.5 重量%の Al + Ti、約 0.8 重量%のコルンビウム (ニオブ)、約 1.0 重量%のタンタル、約 0.01 重量%のホウ素、約 0.01 重量%のジルコニウム、約 0.1 重量%の炭素、並びに実質的にはニッケル及び付随不純物である残部である。他のニッケル系合金の組成と同様に、GTD-222 の開発は、所望の特性の組み合わせを実現するためにいくつかの重要な合金元素の濃度を慎重に、制御下で調整することを含んでいた。タービンノズルに適用する場合、特に GTD-222 が使用される後段ノズルに使用するために、そのような特性は高い温度強さ、可塑性、溶接性、並びに低サイクル疲労耐性、耐食性及び酸化耐性を含む。タービン部分の第 2 段における熱環境は非常に苛酷であるため、GTD-222 合金から形成される酸化耐性被覆膜、熱障壁被覆膜 (TBC) 及び/又はノズルの内部冷却が必要になる。GTD-222 の特性は、第 3 段ノズルがそのような付加的措置を講じることなくノズルに要求される設計寿命を実現するのに十分である。

20

30

【特許文献 1】特許 2716065 号

【0003】

超合金の所望の特性のうちのいずれか 1 つを最適化しようとする、他の特性が悪影響を受ける場合が多い。特定の例は溶接性及びクリープ抵抗であり、それらは共にガスタービンエンジンノズルには極めて重要である。しかし、クリープ抵抗を大きくすると、溶接による修理が可能であることが必要であるにも関わらず、合金を溶接することがより困難になる。GTD-222 により示されるクリープ強さと溶接性の望ましい組み合わせは、合金中でアルミニウム、チタン、タンタル及びコルンビウムのレベルを慎重に定めて使用した結果であると考えられる。これらの元素は、それぞれ、ガンマプライム (γ') 沈殿補強相 ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$) に関与している。アルミニウムとチタンはガンマプライム相の形成において重大な元素であり、一方、タンタルとコルンビウムの主な役割は MC 炭化物相に関与することである。MC 炭化物形成後に残留するタンタルとコルンビウムはガンマプライム相の形成に以前よりは劣るが、決して小さいとは言えない役割を果たす。GTD-222 はガスタービンエンジンの後段ノズルに使用すべき合金として十分な性能を示すことが判明しているが、これに代わる合金が望ましいであろう。現在関心を集めて

40

50

いるのは、価格が高いという理由により使用されるタンタルの量を減少させることである。

【0004】

しかし、タンタルの含有量を減少させた合金の特性は、特に第2段ノズル及び第3段ノズル用の合金として使用するためのGTD-222の特性にごく近いのが好ましいであろう。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、ガスタービンエンジンの後段のノズル、特に第2段及び第3段のノズルとして適切である強さ（クリープ抵抗を含む）と、腐食及び酸化に対する耐性とを所望のバランスで示すニッケル系合金を提供する。合金は鋳造可能であり、GTD-222より溶接するのが相対的に容易であり、且つ許容しうる熱処理条件を有する。これらの所望の特性は、タンタルを排除するか、又は相対的に低いレベルで含有し、且つGTD-222合金に類似する特性を実現するためにコルンビウムを相対的に高いレベルで含有する合金によって実現される。

【0006】

本発明によれば、ニッケル系合金は、実質的には、10重量%から25重量%のコバルト、20重量%から28重量%のクロム、1重量%から3重量%のタングステン、0.5重量%から1.5重量%のアルミニウム、1.5重量%から2.8重量%のチタン、0.8重量%から1.45重量%のコルンビウム（ニオブともいう。）、コルンビウムより少ない量のタンタル、1.15重量%から1.45重量%のCb（すなわちNb）+0.508Ta、0.001重量%から0.025重量%のホウ素、0.4重量%までのジルコニウム、0.02重量%から0.15重量%の炭素、及び実質的にニッケル及び付随不純物から成る残部から構成されている。合金のコルンビウム含有量は少なくとも0.9%であるのが好ましく、少なくとも1.25%であるのが更に好ましい。一方、合金のタンタル含有量は0.5%未満であるのが好ましく、合金から全く排除されているのが更に好ましい。

【0007】

本発明の合金はGTD-222合金の特性に匹敵する特性を有し、延性及び溶接性が改善されている可能性があり且つ可鋳性は全く劣化していない。特に、クリープ抵抗を犠牲にせず合金の溶接性の改善が実現されている。タンタルとコルンビウムの相対的な量がGTD-222合金とは逆である、すなわち、合金中にタンタルより多くコルンビウムが存在しているにも関わらず、これらの特性及び利点は実現されているのである。尚、タンタルの好ましい最大レベルはGTD-222に要求されるタンタルの最小の量より少ない。所望の特性は、合金中のコルンビウムとタンタルの組み合わせ原子パーセントをほぼ一定に維持することにより実現されると考えられ、式Cb+0.508Taに従って組み合わせ量を指定した結果、コルンビウムは組み合わせ量にタンタルより大きく寄与することになっている。GTD-222（特許2716065号）とは逆に、第2段ノズル及び第3段ノズルは、タンタルが実質的に含まれていない、すなわち、不純物レベルしか存在していない合金から鋳造した場合に、すぐれた特性を示す。そのため、本発明の合金は、タンタルの必要を減少させた又は排除した結果としてGTD-222に代わる、すぐれた、より低価格になる可能性を持つ合金を提供する。

本発明のその他の目的及び利点は、以下の詳細な説明から更に良く理解されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、GTD-222として市販されており且つ本明細書に参考として取り入れられている特許2716065号に開示されたニッケル系合金に匹敵する特性を有するが、化学的組成はタンタルの量を減少させる又はタンタルを完全に排除できるように慎重に調整されているニッケル系合金を開発しようとする努力の結果であった。研究の結果、ガス

10

20

30

40

50

タービンエンジンの第2タービン段又は第3タービン段で使用されるノズルに特に望まれる特性を有するニッケル系合金が開発された。従って、関心ある特定の特性はクリープ強さ、溶接性、疲労寿命、可鍛性、金属安定性及び酸化耐性を含む。この研究方法は、タンタルを含有しない代わりとしてコルンビウムの量を増やすという結果をもたらし、その結果、ガンマプライム沈殿硬化相に影響を及ぼすことが知られているGTD-222の少量の合金元素のうちの2つを根本的に変化させた。

【0009】

ニッケル系超合金の高温強さはガンマプライム相の体積の割合に直接関連しており、ガンマプライム相の体積の割合は存在するガンマプライム形成元素（アルミニウム、チタン、タンタル及びコルンビウム）の総量に直接関連している。これらの関係に基づいて、所定の強さレベルを実現するために要求されるそれらの元素の量を推定することができる。ガンマプライム相と、炭化物及びホウ酸化物などの他の二次相の組成、並びにガンマプライム相の体積の割合も、合金の当初の化学的組成と、形成する相に関する何らかの基本的仮定に基づいて推定できる。このような手順により、第2段ノズル及び第3段ノズルに望まれるレベルのクリープ強さを有する合金は約18体積パーセント以上のガンマプライム相を含有すべきであるという結論を得た。しかし、溶接性、疲労寿命、可鍛性、金属安定性及び酸化耐性などの、ガスタービンエンジンノズルに重要である他の特性をこれらの元素及びその他の元素の量から予測することは不可能である。

【0010】

以下の表Iに記載した化学的組成を有する2種類の合金を研究中に調製し、鑄造した。19重量%のコバルト、約22.5重量%のクロム、約2重量%のタングステン、約1.2重量%のアルミニウム、約2.3重量%のチタン、約0.8重量%のコルンビウム、約1重量%のタンタル、約0.008重量%のホウ素、約0.022重量%のジルコニウム、約0.1重量%の炭素、及び実質的にニッケル及び付随不純物から成る残部という化学的組成を有するGTD-222合金の鑄造物も作成した。各合金の鑄造物に対して、約2時間にわたり約2100°F（約1150℃）での溶液処理を伴う熱処理サイクルを実行し、その後、約8時間にわたり約1475°F（約800℃）でエージングさせた。次に、鑄造物から従来の方法により試料を加工した。

【0011】

【表1】

表I

合金番号		
	B1	B2
Co	19.06	19.10
Cr	22.86	22.40
W	1.96	2.02
Al	1.17	1.21
Ti	2.29	2.32
Cb	1.28	1.32
Ta	0.01	0.09
B	0.003	0.003
Zr	0.007	0.007
C	0.09	0.10
Mo	<0.01	0.03
Hf	<0.01	0.00
Ni	残部	残部

【0012】

上記の合金レベルはタンタルの代わりにコルンビウムを使用することの効果进行评估する

ために選択されたが、その他の点ではGTD-222の組成をそのまま保持しようとした。規格のスムースバー試験を使用して合金の引っ張り特性を判定した。正規化データを図1、図2及び図3に要約した。図において、「222ベースライン、平均」は特定の特性に関するGTD-222の履歴平均を表し、「222Cb-サプライヤ1」はB1試料のデータを示し、「222Cb-サプライヤ2」はB2試料のデータを示す。また、B1試料と同じ合金から鋳造したガスタービンエンジンノズルを評価した。データは、B1試料及びB2試料の引っ張り強さはGTD-222ベースラインより約3%から約5%低い、延性はB1試料及びB2試料においてはるかに、約30%から40%高いことを示している。GTD-222と比較して、B1合金及びB2合金の延性が高く、引っ張り強さが類似していることは、実験した合金はGTD-222に代わる適切な材料となりうることを示している。

10

【0013】

図4及び図5は、B1合金、B2合金及びGTD-222の1400°F（約760°C）及び1600°F（約870°C）における低サイクル疲労（LCF）寿命をそれぞれ表すグラフである。2つの試験においては、亀裂の形成が始まるまで0.25インチ（約8.2mm）のバーを反復試験した。図4には、評価される合金（平均）並びにGTD-222について3σ（「3S」）も示されている。3σのグラフは、1400°FにおけるB1合金及びB2合金のLCF寿命が約0.5%以上のひずみレベルではGTD-222ベースラインとほぼ同じであるが、0.5%未満のひずみでは約15%から25%低くなったことを示している。図5においては、1600°FのLCF試験のデータは、B1合金及びB2合金はGTD-222とほぼ同じLCF寿命を示したことを明示している。

20

【0014】

図6は、約0.5%のひずみレベル、約1450°F（約790°C）及び約1600°F（約870°C）の温度におけるB1合金、B2合金及びGTD-222のクリープ寿命をそれぞれ示すグラフである。1450°Fの試験温度では、B1合金及びB2合金はGTD-222とほぼ同じクリープ寿命を示した。1600°Fの試験温度では、B1合金及びB2合金の短期間寿命は引っ張りデータにより予測されるようにGTD-222より低かった。しかし、図6は、B1合金及びB2合金の長期間クリープ寿命はGTD-222と実質的に同じであることを明示している。

【0015】

他の様々な特性をGTD-222と比較するために、B1合金及びB2合金に対して付加的な試験を実施した。試験は高サイクル疲労（HCF）試験及び低サイクル疲労（LCF）試験、酸化耐性、溶接性、可鋳性、拡散被覆特性及び物性を含んでいた。これらの研究の全てにおいて、驚くべきことに亀裂に対する耐性に関してB1合金及びB2合金がGTD-222よりわずかに良い溶接性を示すことが判明した溶接性を除いて、B1合金及びB2合金の特性は実質的にGTD-222ベースラインの特性と同一であった。更に、B1合金及びB2合金のTIG溶接継手のLCF寿命はGTD-222で形成されたTIG溶接継手のLCF寿命の約2倍の長さであることが判定しており、これは溶接性の研究の結果と一致していた。

30

【0016】

以上のことに基づいて、表IIに要約した広範囲の組成、好ましい組成及び公称組成（重量%）及びガンマプライム含有量（体積%）を有する合金はGTD-222に匹敵する特性を有し、従って、ガスタービンエンジンの後段ノズルとして、並びに同様の特性が要求される他の適用用途に使用するのに適していると考えられる。

40

【0017】

【表 2】

表II

	広範囲組成	好ましい組成	公称組成
Co	10から25	18.5から19.5	19
Cr	20から28	22.2から22.8	22.5
W	1から3	1.8から2.2	2
Al	0.5から1.5	1.1から1.3	1.2
Ti	1.5から2.8	2.2から2.4	2.3
Cb	0.8から1.45	1.25から1.45	1.3
Ta	Cbより少量	0.5未満	0.0
Cb+0.508Ta	1.15から1.45	1.25から1.45	1.3
B	0.001から0.025	0.002から0.015	0.01
Zr	0.4まで	0.005から0.02	0.01
C	0.02から0.15	0.08から0.12	0.1
Ni	残部	残部	残部
γ'	25から38体積%	33から38体積%	

【0018】

式Cb+0.508Taは、合金中のタンタルとコロンビウムの組み合わせの原子パーセントを一定に維持するために引き出されたものであるが、明らかにコロンビウムが優先される。タンタルはGTD-222で許容されていたレベル以下に保持されるのが好ましく、先に報告された研究を考慮すれば合金から完全に排除されるのが好ましい。コロンビウムについて確定された範囲は、合金に望まれ、研究中にB1合金及びB2合金により示された特性を維持するために、タンタルが含有されていない状態又はタンタルのレベルを低減させた状態を補償するために必要であると考えられる。上記の表IIに識別証明された合金は先に説明した処理を使用して十分に熱処理することが可能であるが、ニッケル系合金に適合する従来の熱処理も使用できると考えられる。

【0019】

本発明を好ましい一実施例によって説明したが、当業者により他の形態も採用可能であろうということは明白である。従って、本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】GTD-222ニッケル系合金及び本発明の範囲内にあるニッケル系合金に関して引っ張り強さと温度との関係を表すグラフ。

【図2】GTD-222ニッケル系合金及び本発明の範囲内にあるニッケル系合金に関して降伏強さと温度との関係を表すグラフ。

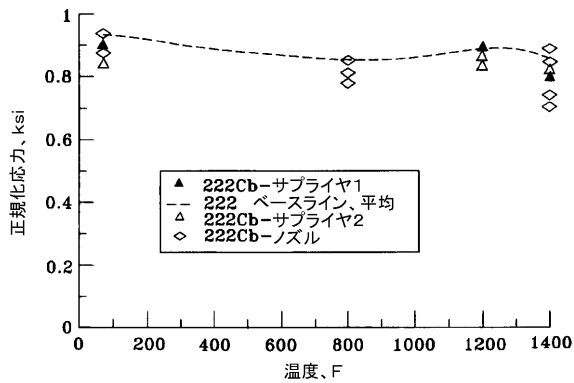
【図3】GTD-222ニッケル系合金及び本発明の範囲内にあるニッケル系合金に関してパーセント伸び率と温度との関係を表すグラフ。

【図4】GTD-222合金及び本発明の範囲内にある合金に関して1400°Fにおける低サイクル疲労寿命をそれぞれ表すグラフ。

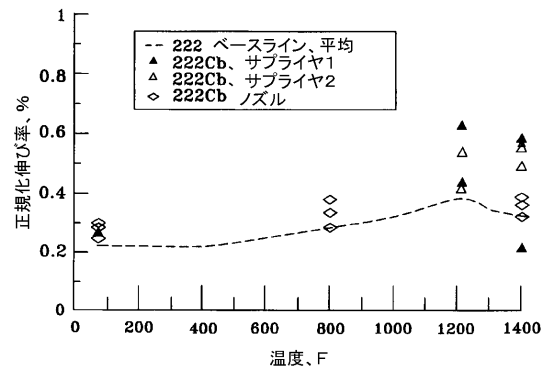
【図5】GTD-222合金及び本発明の範囲内にある合金に関して1600°Fにおける低サイクル疲労寿命をそれぞれ表すグラフ。

【図6】GTD-222合金及び本発明の範囲内にある合金に関して1450°Fと1600°Fにおけるクリープ寿命を表すグラフ。

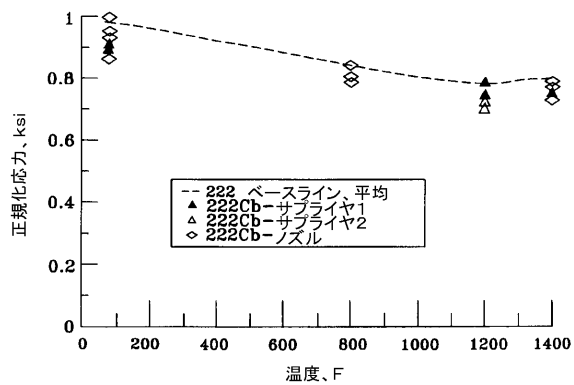
【図 1】



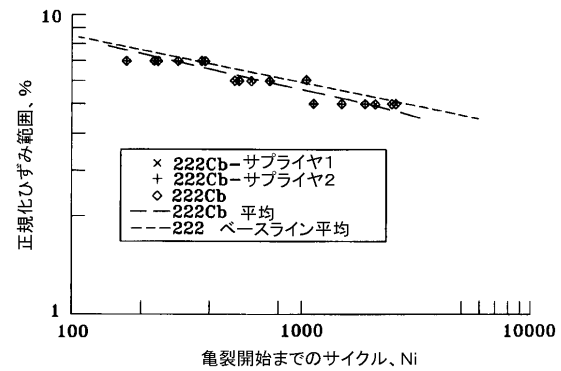
【図 3】



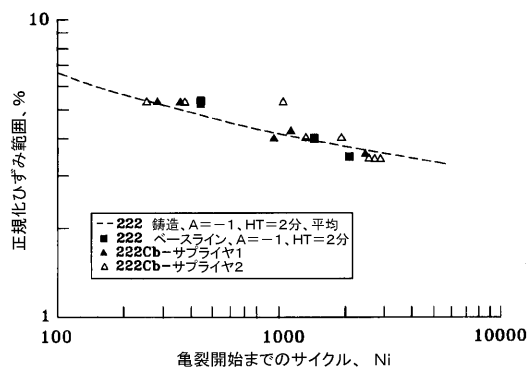
【図 2】



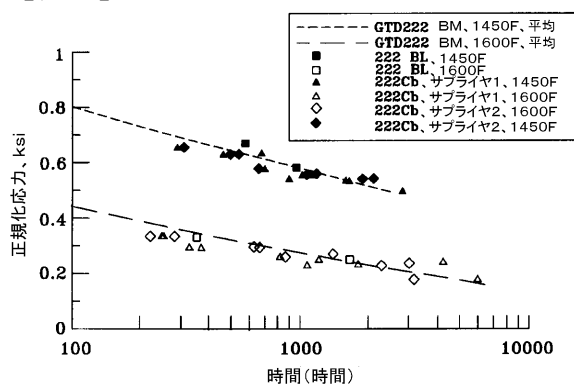
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョン・ハーバート・ウッド
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、エスティー・ジョンソンビル、ズモリク・ロード、170番
- (72)発明者 ガンザアン・フェン
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州、グリーンビル、ブレッケンリッジ・コート、19番
- (72)発明者 シリル・ジェラルド・ベック
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州、グリーンビル、ベルモント・ステイクス・ウェイ、200番

審査官 蛭田 敦

- (56)参考文献 特開平01-104738 (JP, A)
特開平09-170402 (JP, A)
特表2000-502405 (JP, A)
特開昭48-004331 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 19/00 ~ 19/05