

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12)特許公報 ( B 2 )

(11)特許番号

特許第3480698号

( P 3 4 8 0 6 9 8 )

(45)発行日 平成15年12月22日(2003.12.22)

(24)登録日 平成15年10月10日(2003.10.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C22C 27/06

C22C 27/06

請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11 - 148326

(22)出願日 平成11年 5 月27日(1999.5.27)

(65)公開番号 特開2000 - 336449( P 2000 - 336449 A )

(43)公開日 平成12年12月 5 日(2000.12.5)

審査請求日 平成12年 7 月 7 日(2000.7.7)

審判番号 不服2001 - 19113( P 2001 - 19113/ J 1 )

審判請求日 平成13年10月25日(2001.10.25)

(73)特許権者 594208536

安彦 兼次

宮城県仙台市泉区高森 6 丁目27番 9 号

(73)特許権者 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

(72)発明者 安彦 兼次

宮城県仙台市泉区高森 6 丁目27番 9 号

(74)代理人 100080687

弁理士 小川 順三 (外 1 名)

合議体

審判長 奥井 正樹

審判官 平塚 義三

審判官 綿谷 晶廣

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高温における強度 - 延性バランスに優れた C r 基合金

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】Cr : 60mass%以上、

C + N : 20mass ppm以下、

S : 20mass ppm以下、

O : 100mass ppm以下、かつ

酸化物としての O : 50mass ppm以下を含有し、残部は Fe および不可避免的不純物からなり、

1050 以上における強度 - 延性バランスが、R A × T S

10000 ( % ・ MPa ) であることを特徴とする高温における強度 - 延性バランスに優れた Cr 基合金。

【請求項 2】Cr : 65mass%以上、

C + N : 20mass ppm以下、

S : 20mass ppm以下、

O : 100mass ppm以下、かつ

酸化物としての O : 50mass ppm以下を含有し、残部は Fe

2

および不可避免的不純物からなり、

1050 以上における強度 - 延性バランスが、R A × T S

10000 ( % ・ MPa ) であることを特徴とする高温における強度 - 延性バランスに優れた Cr 基合金。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、高温 ( 1000 以上、とりわけ 1050 以上の超高温域 ) で優れた強度 - 延性バランスを有する Cr 基合金に関するものである。

10 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】最近の産業・工業の分野における技術進歩、また環境問題に対する関心の高まりなどから、高温、特に 1000 以上の高温域において、高強度でしかも高延性を具えた金属材料の出現が強く要請されるようになってきた。ところで、従来から用いられてきた高温材

料は、主としてNi基、Cr基、Co基の合金であった。例えば、特公昭64-7145号公報には、Cr : 20 ~ 35wt%、Si : 1 ~ 8wt%、C : 1.7 ~ 3.5wt%を含み、 $M_7C_3$ 型の炭化物を形成させたNi基合金が、また特開昭55-15454号公報には、Ni : 20 ~ 47wt%、Co : 6 ~ 35wt%、Cr : 18 ~ 36wt%、C : 0.6 ~ 2.5wt%、Si : 0.5 ~ 2.5wt%を含むNi - Co - Cr系合金がそれぞれ提案されている。しかしながら、これらの合金はいずれも実用的には500 程度の温度までしか使用できなかった。また、これらNiやCoを多量に含む合金は材料の価格自体が非常に高価になり、さらに熱膨張係数が大きいといった多くの問題も抱えていた。

【0003】Ni基やCo基の合金より安価で、熱膨張係数の小さい高温材料としては、Cr系の合金が有望である。例えば、特開平11 - 80902 号公報には、C : 0.5 ~ 1.5 wt%、Si : 1.0 ~ 4.0 wt%、Mn : 0.5 ~ 2.0 wt%、Cr : 35 ~ 60wt%を含有する、高温でのエロージョン・コロージョン性を高めた高Cr合金が提案されている。しかし、この高Cr合金も、高温域とくに1000 以上では、十分な強度を得ることは難しい。このようなCr系合金の強度をさらに高めるには、Cr量の一層の増加が必要である。ところが、従来の技術でCr量を60mass%以上にすると、延性がほとんどなくなってしまつたために、溶製後の加工が不可能になるという問題があった。このため、60mass%以上のCr基合金は実用化されるまでには至っていなかった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、超高温環境での使用に耐えうる材料への要請が益々高まりつつある状況にもかかわらず、高温で十分な強度を有し、加工性（延性）を具えた実用的な材料がこれまでは存在しなかった。そこで、本発明の目的は、従来技術が抱えている上記問題を解消することであり、1000 以上の高温、とりわけ1050 以上の高温において、従来合金では達成しえなかった優れた強度 - 延性バランスを具えたCr基合金を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、経済性や熱膨張係数の上から有利なCr基合金を対象にして、上記課題の解決に向けて鋭意研究した。その結果、60mass%以上のCrを含有するCr基合金であっても、合金中のC + N、S、Oの含有量および酸化物量を限界量以下に制御すれば、延性を付与することができ、高温強度と延性とを両立させうることを見だし、本発明を完成するにいたつた。

【0006】このようにして完成した本発明は、Cr : 60 mass%以上、C + N : 20mass ppm以下、S : 20mass ppm以下、O : 100mass ppm以下、かつ酸化物としてのO : 5 0mass ppm以下を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、1050 以上における強度 - 延性バランスが、 $RA \times TS = 10000$  (%・MPa)であることを特徴と

する高温における強度 - 延性バランスに優れるCr基合金である。また、この発明は、Cr : 65mass%以上、C + N : 20mass ppm以下、S : 20massppm以下、O : 100mass ppm以下、かつ酸化物としてのO : 50mass ppm以下を含有し、残部はFeおよび不可避的不純物からなり、1050 以上における強度 - 延性バランスが、 $RA \times TS = 10000$  (%・MPa)であることを特徴とする高温における強度 - 延性バランスに優れるCr基合金である。

#### 【0007】

10 【発明の実施の形態】まず、本発明を想到する契機となつた実験について説明する。原料の純度および溶解条件を変化させることにより、65mass%Crを含有するCr基合金を種々溶製し、熱間鍛造により25mmの棒状試片とした。ここで、加工性が劣り棒状への加工が困難な合金については、熱間鍛造 手入れ 再加熱 熱間鍛造を繰り返して加工した。これら棒状試片を1250 に加熱後水冷し、直径6.5 mm、長さ120 mmの丸棒試験片を切り出した。この丸棒試験片を用いて、直接通電方式の高温引張り試験機（グリーンブル試験機）により、1100 における強度（引張強さ）と延性（断面積の減少率）を測定した。

20 【0008】図1に、高温での強度 - 延性バランス（断面積の減少率RAと引張強さTSとの積）におよぼすC + N量の影響を示す。図1から、高温域における強度 - 延性バランスの良好域であるといえる $RA \times TS = 10000$  (%・MPa)とするためには、単にC + N量を低減するだけでなく、S量およびO量をも制御することが必要であることがわかつた。本発明はかかる知見をベースにして完成したものである。

30 【0009】次に、本発明の成分を上記範囲に限定した理由について説明する。

#### ・Cr : 60mass%以上

Crは、高温域における強度を確保するために必要な元素であり、その量が60mass%未満では、1050 以上での強度確保が困難となるので、60mass%以上含有させることが必要である。なお、十分な特性を発揮させるには65mass%以上含有させることが好ましい。また、Cr量の上限はとくに定める必要はないが、溶製上の理由から99.99mass%が限界である。

40 【0010】・C + N : 20 mass ppm 以下

CおよびNは、1000 以下でCr炭・窒化物を形成して、Cr基合金の脆化および耐食性の低下を招く。また、このCおよびNは、1000 以上の高温域では固溶状態で存在し延性を低下させる。これらの特性低下を招かないためには、C + Nとして20mass ppm以下とする必要がある。なお、延性の低下をより少なくするためにはC + Nを10 mass ppm以下にすることが好ましい。また、下限値は特に規定しないが、工業的には、溶製時間を考慮して、0.1mass ppm までとするのが望ましい。

50 【0011】・S : 20 mass ppm 以下

S は、Cr 基合金中にわずかに含まれる、Ti、Cu、Mn などの微量金属元素と硫化物を形成して存在するか、固溶状態で粒界に偏析して存在し、いずれの場合とも延性の低下を招く。このような延性の低下は、S 量が 20 mass ppm を超えると著しくなるので、その上限を 20 mass ppm とする。なお、延性低下をより少なくするためには、S 量を 10 mass ppm 以下に抑制するのが望ましい。また、S の下限量については特に定めないが、溶製コストを考えると 0.1 mass ppm までとするのが望ましい。

【 0 0 1 2 】・O (全 O) : 100 mass ppm 以下、かつ酸化物としての O : 50 mass ppm 以下

O は、Cr 基合金中にわずかに含まれる、Al、Si などの微量金属元素と酸化物を形成し、延性の低下を招く。このような悪影響を避けるには、O 量 (全 O 量) を 100 mass ppm 以下、かつ酸化物として存在する O 量を 50 mass ppm 以下に制限する必要がある。なお、より高い延性を維持するためには、O 量を 50 mass ppm 以下、かつ酸化物としての O 量を 30 mass ppm 以下とするのが好ましい。O 量および酸化物としての O 量の下限は定めないが、溶製コストを考えて、それぞれ 5 mass ppm、3 mass ppm とするのが好ましい。

【 0 0 1 3 】以上述べた成分元素以外は、Fe および不可避免的不純物とする。なお、残余の元素を Fe としたのは、Cr - Fe 合金が延性とコストの点からもっとも有利であるからである。本発明合金は、1050 以上の高温域におい

て優れた強度と延性を有しているが、かかる合金は、とくに高純度の原料を用いることと、溶解条件について留意する以外は常法にしたがって製造することができる。これらのうち、例えば、原料は 99.9mass% 以上のクロムを使用すること、溶解条件はルツボからの不純物の混入が少ないスカル溶解法を用い真空度を  $10^{-5}$  Torr 以上とすることなどが望ましい。

【 0 0 1 4 】

【実施例】表 1 に示す成分からなる各種 Cr 基合金を溶製した。溶製には高純度クロム (純度 99.95 mass%)、超高純度電解鉄 (純度 99.998mass%) を使用し、水冷銅るつぼを用いスカル溶解法を採用した。このインゴットを 950 ~ 1200 で熱間鍛造 (加工性が劣る合金については、もっとも延性のある温度域で、熱間鍛造 手入れ 再加熱 熱間鍛造を繰り返して鍛造) して 25mm の棒状試験片とした。これら棒状試験片を 1250 に加熱後水冷してから、直径 6.5 mm、長さ 120 mm の丸棒試験片を切り出した。この試験片を用いて、直接通電方式の高温引張り試験機 (グリーンブル試験機) により高温での延性 (断面積の減少率) を測定した。比較のために、同様の試験を商用の耐熱材料である 54Ni - 18Cr - 3Mo 合金 (インコネル 718) についても実施した。

【 0 0 1 5 】

【表 1】

合金	Cr /mass %	C+N /mass ppm	S /mass ppm	O /mass ppm	O as Oxide /mass ppm	備 考
A	50	0.9	0.6	9	4	比較例
B	50	31	18	17	9	比較例
C	65	1.2	0.9	5	3	発明例
D	65	7.5	8.1	20	13	発明例
E	65	8.2	7.7	80	40	発明例
F	65	25	9.3	80	30	比較例
G	65	9.1	32.2	60	25	比較例
H	65	8.2	7.6	110	70	比較例
I	70	9.1	9.5	31	26	発明例
J	80	2.6	3.8	31	22	発明例
K	90	5.4	6.2	32	22	発明例
L	≥ 99.9	9.8	7.5	44	29	発明例
M	54Ni-18Cr-3.0Mo-18.5Fe	—	—	—	—	従来例

【 0 0 1 6 】得られた高温引張り試験の測定結果を表 2 に示す。Cr 量が 60mass% 未満の合金 A および B は高温での強度が低下している。また、従来から耐熱材料として用いられている 54Ni - 18Cr - 3Mo 合金は、1000 を超えると急激に延性が低下し、1200 での R A は 0 % となる。これに対して、発明合金は 1050 以上の高温でい

れも強度 - 延性バランスを表す  $R A \times T S > 10000$  ( % ・ MPa) を示し、きわめて優れた強度 - 延性バランスを有していることが分かる。

【 0 0 1 7 】

【表 2】

合金	RA (%)					TS (MPa)					RA×TS (%・MPa)					摘要
	900℃	1000℃	1050℃	1100℃	1200℃	900℃	1000℃	1050℃	1100℃	1200℃	900℃	1000℃	1050℃	1100℃	1200℃	
A	82	78	81	89	92	195	160	121	100	75	15990	12480	9801	8900	6900	比較例
B	47	62	65	68	72	235	150	120	90	70	11045	9300	7800	6120	5040	比較例
C	79	87	93	98	100	339	243	210	176	131	26781	21141	19379	17248	13100	発明例
D	72	85	89	93	95	325	241	205	168	124	23400	20485	18201	15624	11780	発明例
E	65	80	84	87	91	291	233	197	160	115	18915	18640	16408	13920	10465	発明例
F	58	81	61	62	79	280	210	151	148	112	16240	12810	8211	9178	8848	比較例
G	45	53	54	59	67	276	228	156	152	107	12420	12084	8424	8968	7169	比較例
H	54	62	63	68	72	271	223	150	142	99	14634	13826	9450	9656	7128	比較例
I	72	84	69	93	98	335	242	210	177	128	24120	20328	18541	16461	12544	発明例
J	66	82	86	90	96	332	240	210	180	142	21912	19680	18060	16200	13632	発明例
K	68	80	85	89	96	331	236	209	182	146	22508	18880	17661	16198	14016	発明例
L	69	80	84	87	95	331	238	212	185	150	22839	19040	17660	16095	14260	発明例
M	84	86	21	8	0	462	315	264	212	49	38808	27090	5534	1696	0	従来例

【 0 0 1 8 】

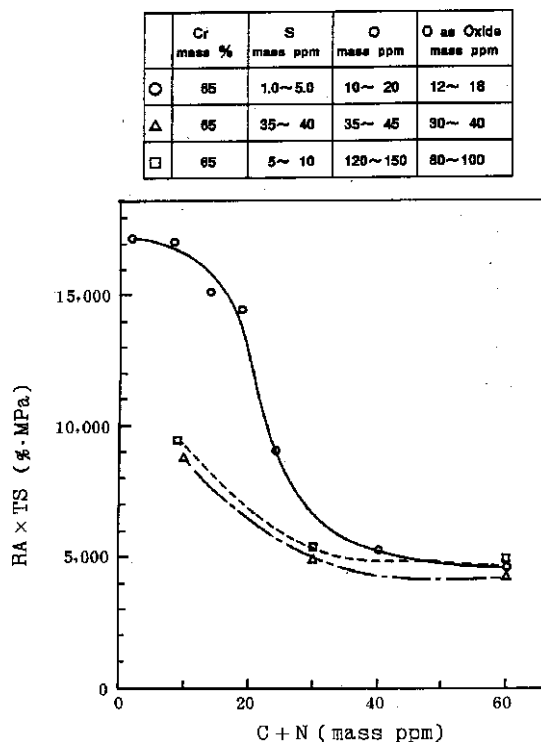
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、1000 以上、とりわけ1050 以上の高温域における強度 - 延性バランスに優れたCr基合金を提供することが可能になる。従って、本発明は、高温材料が必要とされる各

種の産業分野で貢献するとともに地球環境の改善にも寄与するところ大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】1100 における強度 - 延性バランスと C + N 量との関係を示すグラフである。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平 7 - 278718 ( J P , A )  
特開 平 3 - 162545 ( J P , A )  
特開 昭48 - 102023 ( J P , A )  
特開 平 8 - 225899 ( J P , A )  
特開 平 6 - 49604 ( J P , A )  
大工研ニュース VOL . 43 NO .  
3 ( 4 月 1999 ) 安彦兼次「超高純度金  
属を研究する」5 . 高 C r - F e 合金の  
超高純度化