

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000 - 336449

(P 2 0 0 0 - 3 3 6 4 4 9 A)

(43)公開日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(51)Int.Cl.⁷
C22C 27/06

識別記号

F I
C22C 27/06

テ-マコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全4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)

(71)出願人 594208536

安彦 兼次

宮城県仙台市泉区高森6丁目27番9号

(71)出願人 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)

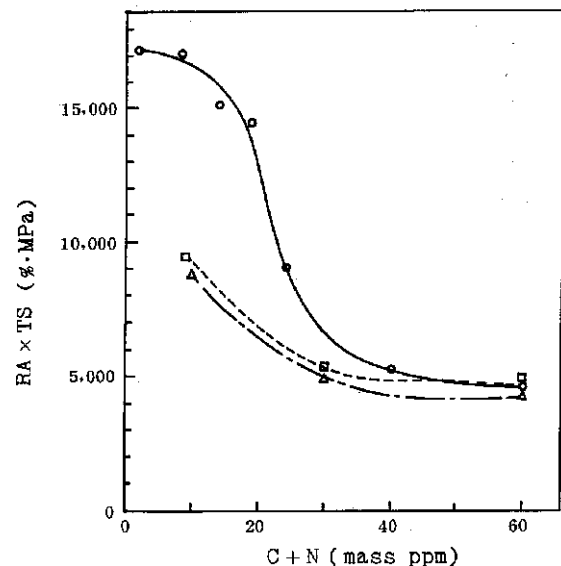
(54)【発明の名称】高温における強度 - 延性バランスに優れるCr基合金

(57)【要約】

【課題】 1000 以上の高温、とくに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。

【解決手段】 Cr : 60 mass %以上、C + N : 20 mass ppm 以下、S : 20 mass ppm 以下、O : 100 mass ppm以下、かつ酸化物としてのO : 50 massppm以下を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物とする。

	Cr mass %	S mass ppm	O mass ppm	O as Oxide mass ppm
○	65	1.0~5.0	10~20	12~18
△	65	35~40	35~45	30~40
□	65	5~10	120~150	80~100



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cr : 60 mass % 以上、

C + N : 20 mass ppm 以下、

S : 20 mass ppm 以下、

O : 100 mass ppm 以下、かつ

酸化物としての O : 50 massppm 以下

を含有し、残部は Fe および不可避的不純物からな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。

【 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、特開昭 55 - 154542 号公報には、Cr : 20 ~ 35wt%、Si : 1 ~ 8wt%、C : 1.7 ~ 3.5 wt% を含み、M₇C₃ 型の炭化物を形成させた Ni 基合金が、また特開昭 55 - 154542 号公報には、Ni : 20 ~ 47wt%、Co : 6 ~ 35wt%、Cr : 18 ~ 36wt%、C : 0.6 ~ 2.5 wt%、Si : 0.5 ~ 2.5 wt% 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。

【 0 0 0 3 】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% 以上にとると、延性がほとんどなくなってしまうために、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。

【 0 0 0 4 】

【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には存在しなかった。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。

【 0 0 0 5 】

【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ようことを見だし、本発明を完成するにいたった。

【 0 0 0 6 】このようにして完成した本発明は、Cr : 60 mass % 以上、C + N : 20 mass ppm 以下、S : 20 mass ppm 以下、O : 100 mass ppm 以下、かつ酸化物としての O : 50 massppm 以下を含有し、残部は Fe および不可避的不純物からな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 基合金である。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】まず、本発明を想到する契機となっ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。

【 0 0 0 8 】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った。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。

【 0 0 0 9 】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、1000 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がないが、溶製上の理由から99.99 mass%が限界である。

【 0 0 1 0 】・ 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。
【 0 0 1 1 】・ S : 20 mass ppm 以下
Sは、Cr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、1000 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1000 以上の高温でいずれも強度 - 延性バランスを表す R A × T S 10000 (% ・ M P a) 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 】

10

20

30

50

【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】

20 【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】

