

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6176665号
(P6176665)

(45) 発行日 平成29年8月9日(2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C 19/05 C
C 2 2 F	1/10	(2006.01)	C 2 2 F 1/10 H
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 5 0 A
			C 2 2 F 1/00 6 5 1 B
			C 2 2 F 1/00 6 9 1 B
			請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-30600 (P2014-30600)
 (22) 出願日 平成26年2月20日 (2014.2.20)
 (65) 公開番号 特開2015-155561 (P2015-155561A)
 (43) 公開日 平成27年8月27日 (2015.8.27)
 審査請求日 平成28年3月25日 (2016.3.25)

(73) 特許権者 000004215
 株式会社日本製鋼所
 東京都品川区大崎一丁目11番1号
 (74) 代理人 100091926
 弁理士 横井 幸喜
 (72) 発明者 高澤 孝一
 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
 (72) 発明者 前田 榮二
 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内
 (72) 発明者 波多野 隆司
 北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ni - Fe 基合金および Ni - Fe 基合金材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、Fe : 30 ~ 40 %、Cr : 14 ~ 16 %、Ti : 1.2 ~ 1.7 %、Al : 1.1 ~ 1.5 %、Nb : 1.9 ~ 2.7 %、質量 ppm で、P : 150 ppm 超 ~ 500 ppm を含有し、残部が Ni および不可避不純物からなる組成を有し、

粒界に P を含む析出物が析出して粒界強化されており、粒界の長さに対して P を含む析出物で被覆された粒界の長さの割合で定義される粒界被覆率が 20 % 以上であることを特徴とする Ni - Fe 基合金。

【請求項2】

前記 P の含有量を、質量 ppm で 200 ~ 450 ppm とすることを特徴とする請求項 1 記載の Ni - Fe 基合金。 10

【請求項3】

前記組成に、さらに、質量%で、Mg : 0.01 % 以下、Zr : 0.1 % 以下の1種または2種を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の Ni - Fe 基合金。

【請求項4】

700 ・ 333 MPa におけるクリーブ破断時間が 1,200 時間以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の Ni - Fe 基合金。

【請求項5】

700 ・ 333 MPa における最小クリーブ速度が $5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の Ni - Fe 基合金。 20

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のNi - Fe基合金からなる合金材を製造する方法であって、

請求項1～3のいずれか1項に記載の組成の合金を溶体化処理後、825～855の温度と710～740の温度で2回時効処理を行うことを特徴とするNi - Fe基合金材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、最小クリープ速度が小さく、クリープ破断時間が長いNi - Fe基合金とNi - Fe基合金材の製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

従来におけるNi - Fe基合金は高温において優れた機械的特性を示し、ガスタービンをはじめとする各種機械装置の高温部材として広範に用いられている。Ni - Fe基合金は一般的にAlやTi、或いはNbやTaを少量添加することで、結晶粒内にNi₃(Al, Ti)からなるγ' (ガンマプライム)相、あるいはNi₃(Al, Ti, Nb)からなるγ'' (ガンマダブルプライム)相と呼ばれる析出相を微細析出させて優れた強度を発現させている。しかし、使用温度が高くなるのに伴い、合金内においては結晶粒内よりも結晶粒界(以下粒界と略記する)がクリープ変形における弱化因子となるため、より高温で使用するには粒界を適切に強化する必要がある。粒界を強化するためには、析出物など何らかの異相を粒界に生成させる必要がある。さらに、それらの異相が粒界を被覆している割合、すなわち粒界被覆率を相応の値以上にしなければ、所望の特性を確保することは出来ない。

20

【0003】

従来、粒界の強度を高めるための方法として、炭化物や硬質相を粒界に分散させる方法が提示されている。例えば、特許文献1では、粒界にMCあるいはM₂₃C₆型(M:金属元素, C:炭素)の炭化物を、粒界の炭化物の面積率を結晶粒内の炭化物の面積率で除した値として定義される炭化物面積比率が0.6～3.0を満たすように析出させ、火力発電タービンロータ用Ni基超合金の粒界強化を図っている。しかし該文献で扱う炭化物面積比率は結晶粒内の炭化物量に左右され、粒界のみを効果的に強化していない可能性がある。特許文献2でも炭化物を用いて粒界強化を図っているが、粒界被覆率が不明であり、最適な粒界強化が施されていない可能性がある。また、炭化物を塊状にするための特殊な熱処理工程を必要としており、製造コストを押し上げるおそれがある。特許文献3ではアルミナからなる硬質相を粒界に分散させて強化を図っているが、硬質相の粒界被覆率が明示されておらず、粒界強化が最適になされているか不明である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-219339号公報

40

【特許文献2】特開2005-314728号公報

【特許文献3】特開2008-179845号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

前記のように、これまで粒界強化によってクリープ特性の向上を図ったNi - Fe基合金はいくつか開発されているが、所望するクリープ特性、および製造コスト抑制の観点から最適な手法が確立されているとは言い難い。

【0006】

本発明はこれらの状況を解決するためになされたものであり、熱処理によって容易に粒

50

界に析出し、かつ粒界被覆率を高められる析出物であるPを含む析出物に着目した。本発明ではPを含む析出物を適切な粒界被覆率となるように粒界に析出させ、最小クリープ速度が小さく、クリープ破断時間が長いNi - Fe基合金を提供することを目的の一つとしている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち、本発明のNi - Fe基合金のうち、第1の本発明は、質量%で、Fe：30～40%、Cr：14～16%、Ti：1.2～1.7%、Al：1.1～1.5%、Nb：1.9～2.7%、質量ppmで、P：150ppm超～500ppmを含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなる組成を有し、

粒界にPを含む析出物が析出して粒界強化されており、粒界の長さに対してPを含む析出物で被覆された粒界の長さの割合で定義される粒界被覆率が20%以上であることを特徴とする。

【0008】

第2の本発明のNi - Fe基合金は、前記第1の本発明において、前記Pの含有量を、質量ppmで200～450ppmとすることを特徴とする。

【0009】

第3の本発明のNi - Fe基合金は、前記第1または第2の本発明において、前記組成に、さらに、質量%で、Mg：0.01%以下、Zr：0.1%以下の1種または2種を含有することを特徴とする。

【0012】

第4の本発明のNi - Fe基合金は、前記第1～第3の本発明のいずれかにおいて、 $700 \sim 333 \text{ MPa}$ におけるクリープ破断時間が1,200時間以上であることを特徴とする。

【0013】

第5の本発明のNi - Fe基合金は、前記第1～第4の本発明のいずれかにおいて、 $700 \sim 333 \text{ MPa}$ における最小クリープ速度が $5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 以下であることを特徴とする。

【0014】

第6の本発明のNi - Fe基合金材の製造方法は、第1～5のいずれか1項に記載のNi - Fe基合金からなる合金材を製造する方法であって、第1～3のいずれか1に記載の組成の合金を溶体化処理後、825～855の温度と710～740の温度で2回时效処理を行うことを特徴とする。

【0015】

以下に本発明の合金組成を決定した理由を説明する。以降、Pの含有量は質量ppmで示し、それ以外の各元素の含有量は質量%で示す。

【0016】

Fe：30～40%

Feは含有量を多くすると合金のコスト低減に効果があるが、Nb含有合金に過剰にFeを含有させるとLaves相が生成し、熱間延性低下など材料特性の悪化を招く。そのため、Feの含有量は30～40%とする。なお同様の理由で、下限は33%、上限は38%とすることが望ましい。

【0017】

Cr：14～16%

Crは合金の耐酸化性、耐食性、強度を高めるために必要な元素である。また、Cと結合して炭化物を生成し高温強度を高める。しかし、含有量が多すぎるとマトリクス不安定化を招き、相や σ -Crなどの有害なTCP相の生成を助長して延性や韌性に悪影響をもたらす。従って、Crの含有量は14～16%に限定する。

【0018】

Ti：1.2～1.7%

10

20

30

40

50

Tiは主にMC炭化物を形成して合金の結晶粒粗大化を抑制するとともに、Niと結合して δ 相を析出させ、合金の析出強化に寄与する。しかし過度に含有させると高温での δ 相の安定性を低下させ、さらに δ 相を生成し強度や延性、韌性、高温長時間での組織安定性を損ねる。従って、Tiの含有量は1.2~1.7%の範囲に限定する。

【0019】

Al: 1.1~1.5%

AlはNiと結合して δ 相を析出させ、合金の析出強化に寄与する。しかし含有量が多すぎると δ 相が粒界に凝集して粗大化し、高温での機械的特性を著しく損ねるほか、熱間加工性も低下させる。従って、Al含有量は1.1~1.5%に限定する。

【0020】

Nb: 1.9~2.7%

Nbは δ 相を安定化させ強度増大に寄与する元素であるが、過剰に含有させると有害相である δ 相、 δ 相およびLaves相の析出が助長され、組織安定性が著しく低下する。したがって、Nbの含有量は1.9~2.7%に限定する。

【0021】

P: 150ppm超~500ppm

Pはこれを含む析出物を粒界に析出させることにより、粒界近傍の局所的なひずみの蓄積を低減してクリープ変形を抑制し、最小クリープ速度を低下させてクリープ破断時間を長くする効果があると考えられる。上記の効果を得るには、Pを含む析出物による粒界被覆率が20%以上となるのが望ましく、そのためには40ppm以上のP含有量(望ましくは50ppm超)が必要である。しかし、Pの含有量を140ppmよりも少なくするには、高価なバージン材を合金原料として使用する必要があり、コスト増大の観点から望ましくない。そこで、P含有量の下限を150ppm超とする。またPを過剰に含有させるとPの粒界偏析が過多となり粒界の整合性を低下させ、延性低下などを引き起こす可能性がある。従って、Pの含有量の上限は500ppmに限定する。同様の理由から、下限は200ppm、上限を450ppmとすることが望ましい。

【0022】

Mg: 0.01%以下

Mgは主にSと結合して硫化物を形成し、熱間加工性を高めるので所望により含有させる。但し含有量が多すぎると逆に粒界が脆化して熱間加工性を低下させるので、Mgの含有量は0.01%以下にする。なお上記の効果をも十分に発現させるため、Mg含有量の下限は0.0005%以上とするのが望ましい。

【0023】

Zr: 0.1%以下

Zrは粒界に偏析して高温特性向上に寄与するので所望により含有させる。但し、過剰に含有させると合金の熱間加工性を低下させるので、所望により含有させるZrは0.1%以下とする。上記の効果を得るためには0.01%以上含有させるのが望ましい。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、主とする効果として、700において最小クリープ速度が小さく、クリープ破断時間が長いNi-Fe基合金が得られる効果がある。さらに従たる効果として、該発明合金をガスタービン等の高温機器の部材として適用することにより、機器の寿命延伸や信頼性の向上が図れるものと期待される。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明の実施例における発明合金と比較合金のクリープ破断時間とP含有量の関係を示したグラフである。

【図2】同じく、発明合金と比較合金の最小クリープ速度とP含有量の関係を示したグラフである。

【図3】同じく、発明合金と比較合金の粒界近傍のFE-SEM画像を示す図面代用写真

10

20

30

40

50

である。

【図4】同じく、発明合金と比較合金の粒界被覆率とP含有量の関係を示したグラフである。

【図5】同じく、発明合金と比較合金の粒界被覆率とクリープ破断時間および最小クリープ速度の関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明のNi-Fe基合金は、質量%で、Fe：30～40%、Cr：14～16%、Ti：1.2～1.7%、Al：1.1～1.5%、Nb：1.9～2.7%を含有し、質量ppmで、P：150ppm超～500ppmを含有し、さらに所望によりMg：0.01%以下、Zr：0.1%以下の1種または2種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなる成分に調製される。

10

本発明のNi-Fe基合金は、常法により溶製することができ、本発明としては特に溶製の方法が限定されるものではない。

【0027】

該Ni-Fe基合金は、所望により鍛造などの加工を行うことができ、また、溶体化処理および時効による熱処理を施すことができる。

溶体化は、例えば1040～1140で4～10時間の条件で行うことができる。また、時効処理は、少なくとも2段で行う処理が望ましく、825～855の温度と710～740の温度で2段で時効処理を行うことができる。これによりPを含む粒界析出物による粒界被覆率を20%以上とすることができる。

20

【0028】

当該条件を採用することで、室温および700における引張強度をそれぞれ1000および700MPaを確保することができる。

なお、前者の温度を825未満あるいは855超とすると、 γ 相が十分成長できず上記の強度を確保することができない。

また、後者の温度を710未満とすると $M_{23}C_6$ 型の炭化物が過剰に析出し、740超とするとMC型炭化物が粗大化することによって、いずれも高温延性の低下など悪影響をもたらすおそれがある。

【0029】

また、上記で得られるNi-Fe基合金は、700、333MPaにおけるクリープ破断時間が1,200時間以上となる高温クリープ特性を得ることが可能になる。

30

さらに、上記で得られるNi-Fe基合金は、700、333MPaにおける最小クリープ速度が $5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 以下となる高温クリープ特性を得ることが可能になる。

【0030】

上記Ni-Fe基合金を用いた材料は、塑性加工や機械加工などを経て所望の用途に使用することができ、低コスト化を実現することが可能となる。例えば、ガスタービンなどの高温機器（例えば、600以上で使用される）の部材として好適に使用することができる。

【実施例1】

40

【0031】

以下に本発明の実施例を図表に基づき説明する。

素材は表1に示す組成を有し、真空誘導溶解法で溶製した50kg丸型鋼塊であり、発明合金3種と比較合金3種を溶製した。これらの素材を鍛造して板とした。表1に発明材と比較材の化学成分を示す。鍛造板を適当な大きさに切り出し、1040×4hの溶体化処理と、840×10hおよび730×24時間の2段時効を行い試験材とした。続いて試験材を機械加工し、クリープ試験片とした。

なお、比較合金1～3は、発明合金1～3に対し、材料費がコスト高となった。

【0032】

【表 1】

No.	化学組成 (質量%, P, S, N, O は質量 ppm)												
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Fe	N	O
比較合金 1	0.011	0.01	0.01	8	3	残	15.40	1.24	1.41	2.08	38.24	7	16
比較合金 2	0.011	0.01	0.01	45	2	残	15.41	1.26	1.45	2.05	38.26	13	16
比較合金 3	0.012	0.01	0.01	130	2	残	15.40	1.26	1.44	2.06	38.30	12	15
発明合金 1	0.010	0.01	0.01	200	3	残	15.52	1.25	1.45	2.08	38.20	9	16
発明合金 2	0.012	0.01	0.01	260	3	残	15.51	1.25	1.45	2.09	38.24	9	18
発明合金 3	0.012	0.01	0.01	450	3	残	15.52	1.25	1.46	2.09	38.18	9	19

10

20

30

【0033】

前記クリープ試験片に対するクリープ特性はクリーププレート試験を行って評価した。試験温度は700とし、試験応力は333MPaとした。得られたクリープ速度 - 時間曲線から最小クリープ速度と破断時間を求めた。

40

【0034】

組織観察は電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて行い、各試料につき倍率3000倍で10視野撮影し、それぞれの視野内の全粒界長さに対して析出物で被覆された粒界長さの比を求め、これを平均して粒界被覆率とした。

【0035】

表2に各試験材の粒界被覆率、クリープ破断時間および最小クリープ速度を示す。

【0036】

【表 2】

No.	粒界被覆率, ρ (%)	クリープ破断時間, t_r / h (700°C · 333MPa)	最小クリープ速度, ε min / h ⁻¹ (700°C · 333MPa)
比較合金 1	0.0	139.6	1.4×10^{-4}
比較合金 2	17.8	1452.4	6.4×10^{-6}
比較合金 3	55.5	3789.1	3.6×10^{-7}
発明合金 1	29.7	1923.5	4.0×10^{-6}
発明合金 2	27.9	1985.4	1.5×10^{-6}
発明合金 3	28.6	1303.8	3.4×10^{-6}

10

【 0 0 3 7 】

図 1、図 2 にそれぞれ各試験材のクリープ破断時間と最小クリープ速度の P 含有量依存性を示す。同図より、発明合金 1 ~ 3 は比較合金 1 よりもクリープ破断時間が約 1 桁長く、最小クリープ速度は約 1 . 5 桁小さいことが判った。

【 0 0 3 8 】

図 3 に F E - S E M で観察した各試験材の粒界近傍の写真を示す。比較合金 1 を除き、各試験材ともに粒界に P を含む析出物が認められた。

【 0 0 3 9 】

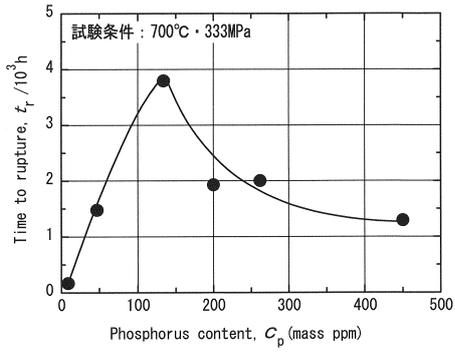
図 4 に P 含有量と粒界被覆率との関係を示す。粒界被覆率は P 含有量が増えるのに伴い増加し、P 含有量が 1 3 0 p p m において約 5 5 % の極大値を示した後は、P 含有量に関わらず約 3 0 % で一定となった。

20

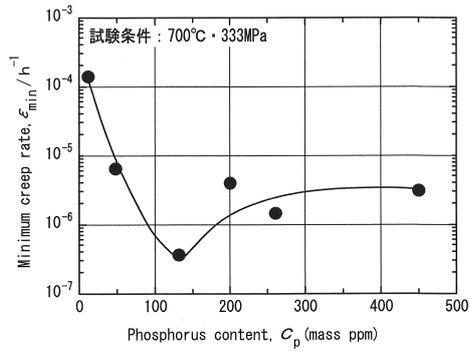
【 0 0 4 0 】

図 5 に粒界被覆率と最小クリープ速度およびクリープ破断時間の関係を示す。粒界被覆率と最小クリープ速度およびクリープ破断時間の間には良い相関が認められ、粒界被覆率が 2 0 % 以上ではクリープ破断時間が 1 , 2 0 0 時間以上かつ最小クリープ速度が $5 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 以下のクリープ特性を得られることが判った。

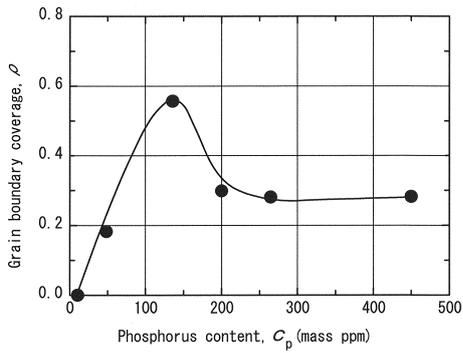
【図1】



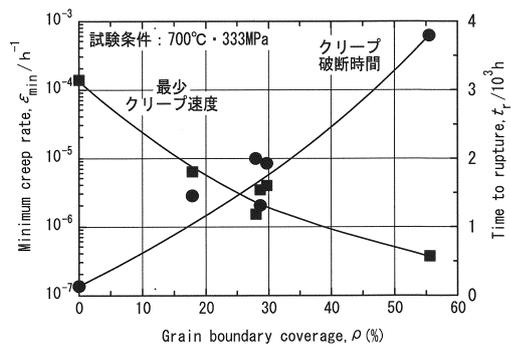
【図2】



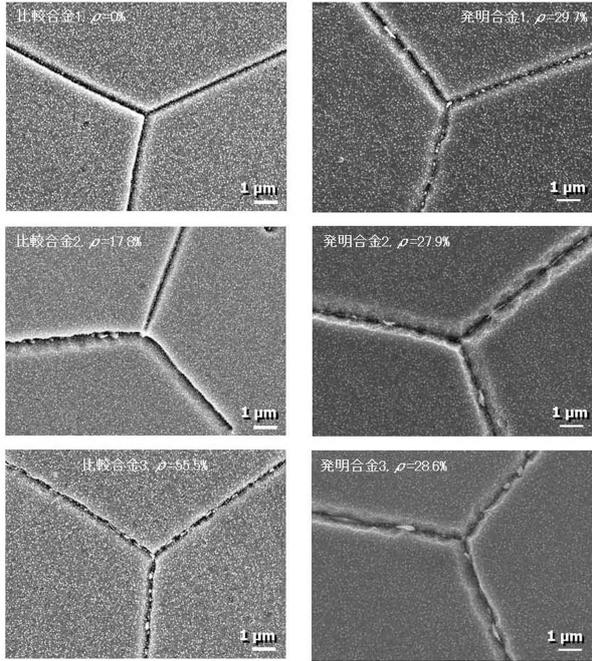
【図4】



【図5】



【図3】



図面代用写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 F 1/00 6 9 1 C
C 2 2 F 1/00 6 0 2

(72)発明者 大川 琢哉
北海道室蘭市茶津町4番地 株式会社日本製鋼所内

審査官 川口 由紀子

(56)参考文献 特開2008-050664(JP,A)
特開2011-063838(JP,A)
特開2002-003970(JP,A)
特開2014-043597(JP,A)
特開2005-002929(JP,A)
特開2006-118016(JP,A)

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