

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月5日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/029484 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 19/03 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059406
- (22) 国際出願日: 2014年3月31日(31.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-175389 2013年8月27日(27.08.2013) JP
特願 2013-175390 2013年8月27日(27.08.2013) JP
- (71) 出願人: MMC スーパーアロイ株式会社(MMC SUPERALLOY CORPORATION) [JP/JP]; 〒3638510 埼玉県桶川市上日出谷 1 2 3 0 番地 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 坂井 広和(SAKAI Hirokazu); 〒3638510 埼玉県桶川市上日出谷 1 2 3 0 番地 MMC スーパーアロイ株式会社内 Saitama (JP). 菅原 克生(SUGAHARA Katsuo); 〒3638510 埼玉県桶川市上日出谷 1 2 3 0 番地 MMC スーパーアロイ株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NI-BASED ALLOY WITH EXCELLENT HOT FORGEABILITY, RESISTANCE TO HIGH-TEMPERATURE OXIDATION, AND RESISTANCE TO HIGH-TEMPERATURE HALOGEN-GAS CORROSION, AND MEMBER COMPRISING SAID NI-BASED ALLOY

(54) 発明の名称: 熱間鍛造性、耐高温酸化性および高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金およびこのNi基合金を用いた部材

(57) Abstract: Provided is an Ni-based alloy which is excellent in terms of hot forgeability, resistance to high-temperature oxidation, and resistance to high-temperature halogen-gas corrosion and which is suitable for use as a constituent material for, for example, a baking tray for chip capacitors, a baking tray for lithium-battery positive-electrode materials, a member for CVD devices, a member for PVD devices, a member for LCD devices, and a member for semiconductor-production devices. This Ni-based alloy contains, in terms of wt%, 2.0-5.0% Al, 0.1-2.5% Si, 0.1-1.5% Mn, 0.001-0.01% B, and 0.001-0.1% Zr, with the remainder comprising Ni and unavoidable impurities, and is excellent in terms of hot forgeability, resistance to high-temperature oxidation, and resistance to high-temperature halogen-gas corrosion. This Ni-based alloy may further contain 0.8-4.0% Cr.

(57) 要約: チップコンデンサの焼成トレイ、リチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材等の構成材料として好適な、熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金を提供する。このNi基合金は、重量%で、Al: 2.0~5.0%、Si: 0.1~2.5%、Mn: 0.1~1.5%、B: 0.001~0.01%、Zr: 0.001~0.1%を含有し、残りがNiおよび不可避不純物からなり、熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れる。このNi基合金は、さらにCr: 0.8~4.0%を含有しても良い。

WO 2015/029484 A1

明 細 書

発明の名称：

熱間鍛造性、耐高温酸化性および高温ハロゲンガス腐食性に優れたN i 基合金およびこのN i 基合金を用いた部材

技術分野

[0001] この発明は、熱間鍛造性、耐高温酸化性および高温ハロゲンガス腐食性に優れたN i 基合金、さらに、このN i 基合金を用いた部材、特に、チップコンデンサの焼成トレイ、リチウム電池正極物質の焼成トレイ、C V D装置部材、P V D装置部材、L C D装置部材および半導体製造装置部材に関するものである。

本願は、2013年8月27日に、日本に出願された特願2013-175389号および特願2013-175390号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般に、酸化炉や焼成炉で使用するトレイなどの部材には、部材から発生する酸化スケールの製品への混入を防ぐために、耐高温酸化性に優れたN i 基合金が使用されている。

このような耐高温酸化性に優れたN i 基合金としては、例えば、特許文献1に示すように、質量%で（以下、%は質量%を示す）A l : 3.6~4.4%を含有し、さらに必要に応じて、S i : 0.1~2.5%、C r : 0.8~4.0%、M n : 0.1~1.5%の内の1種または2種以上を含有し、残部がN i および不可避不純物からなり、高温熱交換機用のフィン、チューブとして用いられる耐高温酸化性に優れたN i 基合金が提案されている。

[0003] また、特許文献2には、A l : 0.05~2.5%、S i : 0.3~2.5%、C r : 0.5~3.0%、M n : 0.5~1.8%を含有し、かつ、 $S i / C r < 1.1$ 以下とし、残部がN i および不可避不純物からなる耐熱性と耐食性に優れたN i 基合金が提案されている。

[0004] さらに、特許文献3には、Al : 3.1 ~ 4.3 %、Si : 0.5 ~ 1.5 %、Cr : 1 ~ 2 %、Mn : 0.45 ~ 0.65 %、MgとCaの一種又は二種を0.005 ~ 0.05 %含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなる高温強度および耐火花消耗性に優れた点火プラグ電極材用のNi基合金が提案されている。

[0005] また、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材には、ハロゲン系ガスによる耐プラズマ反応性や成膜・クリーニングに対する耐食性にすぐれたNi-AI層を表面に形成した純ニッケルまたはNi基合金部材が使用されている。このような高温ハロゲンガス腐食性に優れた部材としては、例えば、特許文献4に示すように、基材の材質が純ニッケルまたはNi-Cr-Fe合金で、その表面にNi-AI合金層を形成した皮膜形成処理装置用部材が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3814822号公報

特許文献2：特開平2-163336号公報

特許文献3：特許第3206119号公報

特許文献4：特開2012-219369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、半導体製品の製造用治具などの用途では、耐高温酸化性に優れ、かつ、大型の治具部材が求められている。しかし、上記特許文献1~3として示したNi基合金は熱間鍛造性あるいは耐高温酸化性が十分とはいえないため、熱間鍛造性及び耐高温酸化性が要請される用途のNi基合金としては満足できる特性を備えるものではなかった。さらに、半導体製造装置部材などの用途では、高い寸法精度が求められる部位や可動部でも更なるハロゲンガスに対する耐食性が求められるようになった。しかし、上記特許文献4とし

て示した皮膜形成処理装置用部材は、基材を機械加工した後に、皮膜形成処理を施すため、高い寸法精度を出すことが困難であり、可動部では皮膜がミクロ的に破壊されパーティクルを発生させる源になってしまうことから、こうした部位で満足できる特性を備えるものではなかった。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、本発明者は、かかる課題を解決し、従来よりも一層優れた熱間鍛造性を有し、かつ、すぐれた耐高温酸化性・耐高温ハロゲンガス腐食性を有するNi基合金を開発すべく鋭意研究を行ったところ、重量%で、Al : 2.0 ~ 5.0%、Si : 0.1 ~ 2.5%、Mn : 0.1 ~ 1.5%を含有する前記特許文献1に記載されるような成分組成のNi基合金に対して、B : 0.001 ~ 0.01%及びZr : 0.001 ~ 0.1%を含有せしめることによって、このNi基合金は、前記特許文献1に記載されるNi基合金と同等の耐高温酸化性を示すばかりか、より一段とすぐれた熱間鍛造性を備え、かつ高温ハロゲンガスにも優れた耐腐食性を示すという研究結果が得られた。

さらに、重量%で、Al : 2.0 ~ 5.0%、Si : 0.1 ~ 2.5%、Cr : 0.8 ~ 4.0%、Mn : 0.1 ~ 1.5%、残部がNiおよび不可避不純物からなる前記特許文献1に記載されるような成分組成のNi基合金に対して、B : 0.001 ~ 0.01%及びZr : 0.001 ~ 0.1%を含有せしめることによって、このNi基合金は、前記特許文献1に記載されるNi基合金と同等の耐高温酸化性を示すばかりか、より一段とすぐれた熱間鍛造性を備え、かつ高温ハロゲンガスにも優れた耐腐食性を示すという研究結果が得られた。

[0009] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、以下の態様を有する。

(1) 重量%で

Al : 2.0 ~ 5.0%、

Si : 0.1 ~ 2.5%、

Mn : 0.1 ~ 1.5 %、

B : 0.001 ~ 0.01 %、

Zr : 0.001 ~ 0.1 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

(2) 重量%で

Al : 3.6 ~ 4.2 %、

Si : 1.1 ~ 1.7 %、

Mn : 0.2 ~ 0.7 %、

B : 0.001 ~ 0.007 %、

Zr : 0.001 ~ 0.06 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる前記(1)に記載の熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

(3) 前記(1)または(2)に記載のNi基合金から構成されたチップコンデンサやリチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材。

(4) 重量%で

Al : 2.0 ~ 5.0 %、

Si : 0.1 ~ 2.5 %、

Cr : 0.8 ~ 4.0 %、

Mn : 0.1 ~ 1.5 %、

B : 0.001 ~ 0.01 %、

Zr : 0.001 ~ 0.1 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

(5) 重量%で

Al : 3.6 ~ 4.2 %、

Si : 1.1 ~ 1.7 %、

Cr : 1.6 ~ 2.3 %、

Mn : 0.2 ~ 0.7 %、

B : 0.001 ~ 0.007 %、

Zr : 0.001 ~ 0.06 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる前記(4)に記載の熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

(6) 前記(4)または(5)に記載のNi基合金から構成されたチップコンデンサやリチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材。

[0010] 次に、この発明のNi基合金について、その合金組成における各成分元素の数値限定理由について詳述する。

[0011] Al :

Alは、Ni基合金の表面にアルミナ被膜を形成し、耐高温酸化性を向上させ、酸化スケールの発生を低減する作用があり、また特に高温フッ素系ガス環境では保護性の高いフッ化アルミニウムを形成し、腐食性生物の発生を抑制することでパーティクルの発生を低減する作用があるので添加するが、その含有量が2.0%未満では十分なアルミナ被膜やフッ化アルミニウム皮膜が形成されないので所望の効果が得られず、一方、その含有量が5.0%を超えると、素地中に γ' 相(Ni₃Al金属間化合物)が析出することにより熱間加工性が低下し、加工することが困難となるので好ましくない。したがって、Alの含有量は2.0~5.0%と定めた。より好ましいAlの含有量は3.6~4.2%である。

[0012] Si :

Siは、耐高温酸化性を向上させる作用があるので添加するが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方、その含有量が2.5%を超えると、熱間加工時に割れが発生し易くなることから、その含有量を0.1~2.5%と定めた。より好ましいSiの含有量は、1.1~1.7%である。

[0013] Cr :

Crは、耐熱性を向上させる作用があるので添加するが、その含有量が0.8%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方、その含有量が4.0%を超えると、高温強度が低下傾向を示すようになることから、その含有量を0.8~4.0%と定めた。より好ましいCrの含有量は、1.6~2.3%である。

[0014] Mn :

Mnは、高温強度を向上させる作用があるので添加するが、その含有量が0.1%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方、その含有量が1.5%を超えると、耐高温酸化性が低下することから、その含有量を0.1~1.5%と定めた。より好ましいMnの含有量は、0.2~0.7%である。

[0015] BおよびZr :

BとZrは、これらを共存させて添加することにより、Ni基合金の熱間鍛造性を向上させる作用がある。

BとZr、それぞれの含有量について言えば、Bの含有量が0.001%未満では前記作用に所望の向上効果が得られず、一方、その含有量が0.01%を超えると、逆に熱間鍛造性を低下させることから、Bの含有量は、0.001~0.01%と定めた。より好ましいBの含有量は、0.001~0.007%である。

また、Zrも、Ni基合金の熱間鍛造性を向上させるが、Zrの含有量が0.001%未満では、熱間鍛造性向上に所望の効果が得られず、一方、その含有量が0.1%を超えると、B添加の場合と同様、逆に熱間鍛造性を低下させることから、Zrの含有量は、0.001~0.1%と定めた。より好ましいZrの含有量は、0.001~0.06%である。

[0016] 本発明では、BとZrを、それぞれ、0.001~0.01%、0.001~0.1%（好ましくは、それぞれを、0.001~0.007%、0.001~0.06%）の範囲内で、両者を同時に添加含有せしめるが、いず

れか一方のみを添加する場合、あるいは、いずれか一方でも本発明範囲外の添加量となった場合には、熱間鍛造性の向上効果を期待することはできない。これは、BとZrの同時添加によって、Ni基合金の結晶粒界が強化されるために、熱間鍛造における粒界破断発生が抑制されることによるものと推測される。

[0017] 前記した合金成分組成からなる本発明のNi基合金は、耐高温酸化性・耐高温ハロゲンガス腐食性に優れるとともに、すぐれた熱間鍛造性を有することから、好適には、チップコンデンサの焼成トレイ、リチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材等の構成部材として用いることができる。

また、本発明のNi基合金は、上記のほか、Ni基合金の板材、管材、線材、鋳造材、鍛造材、およびこれらから加工形成される治具や部材のうち、酸化炉用部材、焼成炉用部材、銀錫焼成工程のマッフル、超硬合金製造用工程用治具、特殊粉末（LED原料等）焼成工程用レトルト等、耐高温酸化性と熱間鍛造性を必要とする各種用途に使用することが勿論可能である。

発明の効果

[0018] 上述のように、この発明のNi基合金は極めて優れた熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性を有することから、本発明のNi基合金から作製したチップコンデンサの焼成トレイ、リチウム電池正極物質の焼成トレイは、酸化スケールの発生も少なく手入れが不要であり、長寿命でコストの低減を図ることができ、また本発明のNi基合金から作製したCVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材はハロゲンガス系のプロセス環境でも腐食によるパーティクルの発生が抑制されることから、製造物である半導体やFPDの歩留まり向上に寄与し、産業上優れた効果を発揮するものである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、本発明の実施例について説明する。

実施例

[0020] 実施例 1

原料を所定の割合に配合し、これらを高周波溶解炉にて真空溶解、真空鋳造し、表 1 に示す合金成分組成を有し、直径：300 mm の寸法をもった本発明 Ni 基合金 1 ～ 10 からなるインゴットを作製した。

ついで、このインゴットを 1200℃ の温度に加熱した状態で熱間鍛造を施して、厚さ：25 mm、幅：300 mm の寸法を有する板状体を作製した。

この熱間鍛造した板状体をさらに 1200℃ の温度で熱間圧延し、幅：300 mm の寸法を有する熱延板に加工し、さらにこの熱延板を、900℃ から急冷する熱処理を施したのち、表面の酸化スケールを除去し、最終的に厚さ：3 mm の板材を作製した。

[0021] 比較のために、原料を所定の割合に配合し、これらを高周波溶解炉にて真空溶解、真空鋳造し、表 2、表 3 に示す合金成分組成を有し、直径：300 mm の寸法をもった比較 Ni 基合金 1 ～ 10 及び従来 Ni 基合金 1 からなるインゴットを作製した。

なお、表 3 に示す従来 Ni 基合金 1 は、前記特許文献 1 に記載された合金成分組成からなる Ni 基合金である。また、同じく表 3 に示す従来 Ni 基合金 2 は、半導体製造装置等に多くの使用実績のある重量％で、Cr：15.5％、Fe：9％、残部 Ni および不可避不純物の化学組成をもつ、いわゆる 600 合金（UNS N06600）と言われる合金である。

上記の比較 Ni 基合金 1 ～ 10 及び従来 Ni 基合金 1 からなるインゴットについて、本発明 Ni 基合金 1 ～ 11 と同様な熱間鍛造、熱間圧延、熱処理および酸化スケール除去処理を施した。従来 Ni 基合金 2 は市販の 3 mm 板を購入した。

なお、熱間鍛造中に鍛造割れを発生したものについては、表 2、表 3 に「熱間鍛造中割れ発生」と記した。

[0022] 次いで、本発明 Ni 基合金 1 ～ 11、比較 Ni 基合金 1 ～ 10 及び従来 Ni 基合金 1 のうち、熱間鍛造中に鍛造割れを発生せず、厚さ：3 mm の板材

を作製することができたもの、および、従来Ni基合金2について、次のようにして、耐高温酸化性の評価試験を実施した。

まず、上記で作製した厚さ：3mmの板材から、それぞれ、50×25×3mmの腐食試験片を作製した。

次いで、これら試験片の表面を研磨し最終的に耐水エメリー紙#400仕上げとした。

次いで、研磨後の試料をアセトン中超音波振動状態に5分間保持し脱脂した。

次いで、前記本発明Ni基合金1～11、比較Ni基合金1～10および従来Ni基合金1、2からなるそれぞれの腐食試験片について、750℃×30時間の暴露試験を10回繰り返し実施し、試験後の腐食試験片の断面を光学顕微鏡により観察して酸化被膜の厚さを測定した。

[0023] さらに、別途同様の方法で作成した前記本発明Ni基合金1～11、比較Ni基合金1～10および従来Ni基合金1、2からなるそれぞれの試験片について、プラズマCVDチャンバー内のガス排気口付近に取り付け、高温のフッ素系ガスに曝したときのパーティクル量を比較した。試験条件は、次の通りである。チャンバー内圧力：5torr、クリーニングガス： C_2F_6 、電極間に750Wの高周波電力を印加することで60秒間プラズマを発生させた。試験片近傍のガス排気口に取り付けたパーティクルカウンターによりパーティクル数を測定した。この時、チャンバー内温度を500℃に保持した。評価は従来Ni基合金2を100%として比較した。

表1～表3に、その測定結果を示す。

[0024]

[表1]

本発明Ni基合金(単位:重量%)

	成分組成						耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	Al	Si	Mn	B	Zr	Ni+ 不可避不純物	酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(B)
1	2.1	1.2	0.4	0.007	0.012	残	6	15
2	4.9	1.4	0.7	0.005	0.060	残	4	4
3	3.9	0.1	0.2	0.006	0.055	残	5	6
4	4.0	2.5	0.5	0.003	0.041	残	5	4
5	4.1	1.5	0.1	0.002	0.038	残	4	4
6	4.2	1.7	1.5	0.003	0.031	残	5	4
7	3.9	1.6	0.6	0.001	0.025	残	5	5
8	4.0	1.4	0.4	0.009	0.028	残	4	6
9	3.8	1.4	0.5	0.004	0.001	残	5	7
10	3.9	1.3	0.6	0.005	0.099	残	5	6
11	4.0	1.4	0.5	0.004	0.032	残	4	5

(注)「パーティクル発生率」は、表3の従来Ni基合金2の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0025] [表2]

比較Ni基合金(単位:重量%)

	成分組成						耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	Al	Si	Mn	B	Zr	Ni+ 不可避不純物	酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(B)
1	1.8*	1.4	0.3	0.007	0.055	残	8	21
2	5.2*	1.3	0.3	0.003	0.049	残	熱間鍛造中割れ発生	
3	3.8	0.07*	0.2	0.005	0.037	残	7	15
4	3.9	2.7*	0.4	0.006	0.041	残	熱間鍛造中割れ発生	
5	4.0	1.1	0.07*	0.004	0.053	残	熱間鍛造後に微細な割れ確認	
6	3.9	1.2	1.8*	0.005	0.048	残	5	55
7	4.1	1.5	0.5	—*	0.040	残	熱間鍛造中割れ発生	
8	3.9	1.4	0.4	0.015*	0.052	残	熱間鍛造中割れ発生	
9	3.7	1.3	0.6	0.004	—*	残	熱間鍛造中割れ発生	
10	3.6	1.4	0.5	0.003	0.115*	残	熱間鍛造中割れ発生	

(注)*印は、本発明から外れた組成であることを示す。

(注)「パーティクル発生率」は、表3の従来Ni基合金2の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0026]

[表3]

従来Ni基合金(単位:重量%)									
	成分組成							耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	Al	Si	Cr	Mn	B	Zr	Ni+ 不溶不純物	酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(B)
1	4.2	1.5	1.9	0.5	—	—	残	熱間鍛造中割れ発生	熱間鍛造中割れ発生
2	0.1	0.1	15.5	0.4	—	—	Fe:9%, 残	40	100

(注)「パーティクル発生率」は、表3の従来Ni基合金2の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0027] 表1と表2に示される結果から、この発明から外れた合金成分組成を有する比較Ni基合金1～10の内、比較Ni基合金2、4、7～10については、熱間鍛造中に割れを発生したため、耐高温酸化性評価試験・耐高温ハロゲンガス腐食性評価試験にまで至らなかった。同様に比較Ni基合金5については、熱間鍛造後に微細な割れ発生を確認したため、耐高温酸化性評価試験・耐高温ハロゲンガス腐食性評価試験にまで至らなかった。

特に、Zrを単独添加した比較Ni基合金7、Bを単独添加した比較Ni基合金9、また、ZrとBのいずれかが本発明範囲外である比較Ni基合金8、10については、いずれも熱間鍛造中に割れを発生し、熱間鍛造性が劣るものであった。

また、熱間鍛造が可能であった比較Ni基合金1、3についても、いずれも酸化被膜の厚さが厚く形成されており、本発明Ni基合金1～11と比較すると、耐高温酸化性に劣るものであった。また、熱間鍛造が可能であった比較Ni基合金6についても、いずれもパーティクル発生率が高く、本発明Ni基合金1～11と比較すると、耐高温ハロゲンガス腐食性に劣るものであった。

また、表1、表3に示される結果から、本発明Ni基合金1～11は、従来材料である従来Ni基合金1に比べ熱間鍛造性に優れていることがわかる。なお、従来Ni基合金1についても、熱間鍛造中に割れを発生したため、耐高温酸化性評価試験にまで至らなかった。さらに、従来材料である従来Ni基合金2に比べ耐高温ハロゲンガス腐食性に優れていることがわかる。

上記表1～表3の結果から、本発明のNi基合金は、特に、合金成分であ

るBとZrをそれぞれ所定量、同時添加しているため、熱間鍛造性に優れ、しかも、耐高温酸化性・耐高温ハロゲン腐食性に優れるものであることが分かる。

実施例2

[0028] 原料を所定の割合に配合し、これらを高周波溶解炉にて真空溶解、真空鋳造し、表1に示す合金成分組成を有し、直径：300mmの寸法をもった本発明Ni基合金12～26からなるインゴットを作製した。

ついで、このインゴットを1200℃の温度に加熱した状態で熱間鍛造を施して、厚さ：25mm、幅：300mmの寸法を有する板状体を作製した。

この熱間鍛造した板状体をさらに1200℃の温度で熱間圧延し、幅：300mmの寸法を有する熱延板に加工し、さらにこの熱延板を、900℃から急冷する熱処理を施したのち、表面の酸化スケールを除去し、最終的に厚さ：3mmの板材を作製した。

[0029] 比較のために、原料を所定の割合に配合し、これらを高周波溶解炉にて真空溶解、真空鋳造し、表5、表6に示す合金成分組成を有し、直径：300mmの寸法をもった比較Ni基合金11～22及び従来Ni基合金3からなるインゴットを作製した。

なお、表6に示す従来Ni基合金3は、前記特許文献1に記載された合金成分組成からなるNi基合金である。また、同じく表6に示す従来Ni基合金4は、半導体製造装置等に多くの使用実績のある重量%で、Cr：15.5%、Fe：9%、残部Niおよび不可避不純物の化学組成をもつ、いわゆる600合金（UNS N06600）と言われる合金である。

上記の比較Ni基合金11～12及び従来Ni基合金3からなるインゴットについて、本発明Ni基合金12～26と同様な熱間鍛造、熱間圧延、熱処理および酸化スケール除去処理を施した。従来Ni基合金4は市販の3mm板を購入した。

なお、熱間鍛造中に鍛造割れを発生したものについては、表5、表6に「

熱間鍛造中割れ発生」と記した。

[0030] 次いで、本発明Ni基合金12～26、比較Ni基合金11～22及び従来Ni基合金3のうち、熱間鍛造中に鍛造割れを発生せず、厚さ：3mmの板材を作製することができたもの、および、従来Ni基合金4について、次のようにして、耐高温酸化性の評価試験を実施した。

まず、上記で作製した厚さ：3mmの板材から、それぞれ、50×25×3mmの腐食試験片を作製した。

次いで、これら試験片の表面を研磨し最終的に耐水エメリー紙#400仕上げとした。次いで、研磨後の試料をアセトン中超音波振動状態に5分間保持し脱脂した。次いで、前記本発明Ni基合金12～26、比較Ni基合金11～22および従来Ni基合金3、4からなるそれぞれの腐食試験片について、750℃×30時間の暴露試験を10回繰り返し実施し、試験後の腐食試験片の断面を光学顕微鏡により観察して酸化被膜の厚さを測定した。

[0031] さらに、別途同様の方法で作成した前記本発明Ni基合金12～26、比較Ni基合金11～22および従来Ni基合金3、4からなるそれぞれの試験片について、プラズマCVDチャンバー内のガス排気口付近に取り付け、高温のフッ素系ガスに曝したときのパーティクル量を比較した。試験条件は、次の通りである。チャンバー内圧力：5torr、クリーニングガス：C₂F₆、電極間に750Wの高周波電力を印加することで60秒間プラズマを発生させた。試験片近傍のガス排気口に取り付けたパーティクルカウンターによりパーティクル数を測定した。この時、チャンバー内温度を500℃に保持した。評価は従来Ni基合金4を100%として比較した。

表4～表6に、その測定結果を示す。

[0032]

[表4]

本発明Ni基合金(単位:重量%)

	成分組成							耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	Al	Si	Cr	Mn	B	Zr	Ni+ 不可溶不純物	酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(注)
12	2.1	1.5	1.9	0.5	0.003	0.012	残	4	24
13	3.7	1.4	2.0	0.4	0.004	0.011	残	1	25
14	5.0	2.1	2.2	0.4	0.004	0.035	残	2	26
15	3.8	0.2	3.5	0.5	0.003	0.020	残	4	33
16	4.0	2.4	1.8	1.1	0.003	0.064	残	2	20
17	3.9	1.6	0.9	0.5	0.004	0.011	残	3	11
18	4.0	1.3	3.8	0.8	0.004	0.015	残	3	37
19	3.8	1.4	2.1	0.2	0.003	0.016	残	2	22
20	3.9	0.5	1.2	1.4	0.003	0.041	残	3	13
21	3.8	1.6	2.0	0.4	0.002	0.020	残	2	23
22	4.0	0.9	1.8	0.5	0.009	0.013	残	3	20
23	3.8	1.5	1.9	0.4	0.004	0.003	残	2	23
24	3.9	1.6	1.9	0.4	0.004	0.097	残	3	21
25	4.0	1.4	2.0	0.4	0.003	0.011	残	1	23
26	3.8	1.5	2.0	0.5	0.005	0.047	残	2	24

(注)「パーティクル発生率」は、表6の従来Ni基合金4の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0033] [表5]

比較Ni基合金(単位:重量%)

	成分組成							耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	Al	Si	Cr	Mn	B	Zr	Ni+ 不可溶不純物	酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(注)
11	1.7*	1.3	1.8	0.5	0.003	0.023	残	8	54
12	5.3*	1.4	1.8	0.4	0.004	0.015	残	熱間鍛造中割れ発生	
13	3.6	0.07*	1.9	0.5	0.004	0.035	残	6	48
14	3.9	2.7*	1.8	0.4	0.002	0.019	残	熱間鍛造中割れ発生	
15	3.8	1.3	0.6*	0.6	0.003	0.020	残	5	29
16	3.6	1.4	4.3*	0.4	0.006	0.012	残	5	73
17	3.7	1.3	2.0	0.08*	0.004	0.019	残	熱間鍛造後に微細な割れ確認	
18	3.6	1.2	2.0	1.8*	0.007	0.021	残	7	69
19	3.8	1.4	2.1	0.3	—*	0.014	残	熱間鍛造中割れ発生	
20	3.8	1.4	1.9	0.4	0.022*	0.015	残	熱間鍛造中割れ発生	
21	3.9	1.3	2.0	0.3	0.005	—*	残	熱間鍛造中割れ発生	
22	3.9	1.5	2.1	0.4	0.003	0.118*	残	熱間鍛造中割れ発生	

(注)*印は、本発明から外れた組成であることを示す。

(注)「パーティクル発生率」は、表6の従来Ni基合金4の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0034] [表6]

従来Ni基合金(単位:重量%)								耐高温酸化性 評価	耐高温ハロゲンガス 腐食性
	成分組成							酸化被膜厚さ (μm)	パーティクル発生率 ^(注)
	Al	Si	Cr	Mn	B	Zr	Ni+ 不可溶不純物		
3	4.2	1.5	1.9	0.5	—	—	残	熱間鍛造中割れ発生	熱間鍛造中割れ発生
4	0.1	0.1	15.5	0.4	—	—	Fe:9%, 残	40	100

(注)「パーティクル発生率」は、表6の従来Ni基合金4の値を100とした場合の、相対比率を示す。

[0035] 表4と表5に示される結果から、この発明から外れた合金成分組成を有する比較Ni基合金11～22の内、比較Ni基合金12、14、19～22については、熱間鍛造中に割れを発生したため、耐高温酸化性評価試験・耐高温ハロゲンガス腐食性評価試験にまで至らなかった。同様に比較Ni基合金17については、熱間鍛造後に微細な割れ発生を確認したため、耐高温酸化性評価試験・耐高温ハロゲンガス腐食性評価試験にまで至らなかった。

特に、Zrを単独添加した比較Ni基合金19、Bを単独添加した比較Ni基合金21、また、ZrとBのいずれかが本発明範囲外である比較Ni基合金20、22については、いずれも熱間鍛造中に割れを発生し、熱間鍛造性が劣るものであった。

また、熱間鍛造が可能であった比較Ni基合金11、13についても、いずれも酸化被膜の厚さが厚く形成されており、本発明Ni基合金12～26と比較すると、耐高温酸化性に劣るものであった。また、熱間鍛造が可能であった比較Ni基合金15、16、18についても、いずれもパーティクル発生率が高く、本発明Ni基合金12～26と比較すると、耐高温ハロゲンガス腐食性に劣るものであった。

また、表4、表6に示される結果から、本発明Ni基合金12～26は、従来材料である従来Ni基合金3に比べ熱間鍛造性に優れていることがわかる。なお、従来Ni基合金3についても、熱間鍛造中に割れを発生したため、耐高温酸化性評価試験にまで至らなかった。さらに、従来材料である従来Ni基合金4に比べ耐高温ハロゲンガス腐食性に優れていることがわかる。

上記表 4 ～表 6 の結果から、本発明の N i 基合金は、特に、合金成分である B と Z r をそれぞれ所定量、同時添加しているため、熱間鍛造性に優れ、しかも、耐高温酸化性・耐高温ハロゲン腐食性に優れるものであることが分かる。

産業上の利用可能性

[0036] この発明の N i 基合金は、熱間鍛造性に優れ、また、耐高温酸化性・耐高温ハロゲンガス腐食性にも優れることから、チップコンデンサの焼成トレイ、リチウム電池正極物質の焼成トレイ、C V D 装置部材、P V D 装置部材、L C D 装置部材および半導体製造装置部材を構成する部材として好適である。

さらに、これ以外にも、N i 基合金の板材、管材、線材、鑄造材、鍛造材、およびこれらから加工形成される治具や部材のうち、酸化炉用部材、焼成炉用部材、銀錫焼成工程のマッフル、超硬合金製造用工程用治具、特殊粉末（L E D 原料等）焼成工程用レトルト等、耐高温酸化性と熱間鍛造性を必要とする各種用途の構成部材として適用することが可能である。

請求の範囲

[請求項1]

重量%で

Al : 2.0 ~ 5.0 %、

Si : 0.1 ~ 2.5 %、

Mn : 0.1 ~ 1.5 %、

B : 0.001 ~ 0.01 %、

Zr : 0.001 ~ 0.1 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

[請求項2]

重量%で

Al : 3.6 ~ 4.2 %、

Si : 1.1 ~ 1.7 %、

Mn : 0.2 ~ 0.7 %、

B : 0.001 ~ 0.007 %、

Zr : 0.001 ~ 0.06 %を含有し、

残りがNiおよび不可避不純物からなる請求項1に記載の熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

[請求項3]

重量%で

Cr : 0.8 ~ 4.0 %をさらに含有する、請求項1に記載の熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

[請求項4]

重量%で

Cr : 1.6 ~ 2.3 %をさらに含有する、請求項2に記載の熱間鍛造性、耐高温酸化性および耐高温ハロゲンガス腐食性に優れたNi基合金。

[請求項5]

請求項1または2に記載のNi基合金から構成された、チップコンデンサやリチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PV

D装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材。

[請求項6] 請求項3または4に記載のNi基合金から構成された、チップコンデンサやリチウム電池正極物質の焼成トレイ、CVD装置部材、PVD装置部材、LCD装置部材および半導体製造装置部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C19/03(2006.01) i, C22C19/05(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C1/00-49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-120221 A (Olin Corp.), 08 October 1977 (08.10.1977), & US 4019900 A & DE 2714712 A	1-6
A	JP 63-96235 A (Mitsubishi Metal Corp.), 27 April 1988 (27.04.1988), (Family: none)	1-6
A	JP 8-53729 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 February 1996 (27.02.1996), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 May, 2014 (30.05.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C19/03(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C1/00-49/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 52-120221 A（オンリー・コーポレーション）1977. 10. 08, & US 4019900 A & DE 2714712 A	1 - 6
A	JP 63-96235 A（三菱金属株式会社）1988. 04. 27,（ファミリーなし）	1 - 6
A	JP 8-53729 A（三菱マテリアル株式会社）1996. 02. 27, （ファミリーなし）	1 - 6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

4 K

9 8 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5