



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I568861 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103139053

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(51)Int. Cl. : C22C38/04 (2006.01) C22C38/08 (2006.01)
C22C38/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/10 日本 2014-045971

(71)申請人：日本鑄造股份有限公司 (日本) NIPPON CHUZO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：半田卓雄 HANDA, TAKUO (JP)；劉志民 RYU, SHIMIN (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 11-279707A

審查人員：李明達

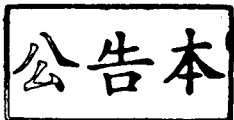
申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

低熱膨脹鑄造合金及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種低熱膨脹鑄造合金，其以質量%計含有 C：超過 0.02%、0.15%以下、Si：0.3%以下、Mn：0.25~0.6%、Ni：29~32.5%、Co：5~9.5%，且 C 含量(質量%)表示為[C]、Co 含量(質量%)表示為[Co]時，該等滿足(a)[Co] $\geq 40 \times [C] + 3$ 、(b)[C] ≤ 0.15 、(c)[Co] $\leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d)[C] > 0.02 、(e)[Co] $\geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，Ni 含量(質量%)表示為[Ni]，Co 含量(質量%)表示為[Co]時，能表示成[Ni] $+ 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5%之範圍，其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。



發明摘要

※申請案號：103139053

※申請日：103 年 11 月 11 日

※IPC 分類：C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/08 (2006.01)

C22C 38/10 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

低熱膨脹鑄造合金及其製造方法

【中文】

● 本發明提供一種低熱膨脹鑄造合金，其以質量%計含有 C：超過 0.02%、0.15% 以下、Si：0.3% 以下、Mn：0.25~0.6%、Ni：29~32.5%、Co：5~9.5%，且 C 含量(質量%)表示為 [C]、Co 含量(質量%)表示為 [Co] 時，該等滿足 (a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，Ni 含量(質量%)表示為 [Ni]，Co 含量(質量%)表示為 [Co] 時，能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5% 之範圍，其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

低熱膨脹鑄造合金及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於例如適於半導體製造裝置等超精密機器構件、熱膨脹極小之低熱膨脹鑄造合金及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 過去以來，為維持、提高超精密機器之精度，而使用低熱膨脹合金，其中，32%Ni-5%Co-其餘為Fe之合金(以下稱為超恆範鋼(super invar))之在室溫附近之熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，壓延材或鍛造材(以下稱為鋼材)已商品化且已有市售(例如非專利文獻1)。

[0003] 且，專利文獻1中提案以重量%計由含C：0.1%以下、Ni：30~34%、Co：4~6%之鐵基合金所成，含有Mn：0.1~1.0%與S：0.02~0.15%，並且 $\text{Mn}/54.94 > \text{S}/32.06$ 之快削性低熱膨脹鑄物用合金。

[0004] 另一方面，專利文獻2及專利文獻3中記載於微波導波管之共振器及半導體液浸曝光裝置之晶圓台中使用各熱膨脹係數為 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之超恆範鋼。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

專利文獻 1：日本特開 2002-206142 號公報

專利文獻 2：日本特開 2010-206615 號公報

專利文獻 3：日本特開 2005-183416 號公報

[非專利文獻]

[0006]

非專利文獻 1：不二越股份有限公司，技術資料，[平成 26 年 3 月 7 日檢索]，Internet 〈URL:HTTP://www.nachi-fujikoshi.co.jp/kou/fm_alloy/fm_alloy_exe0.pdf〉

【發明內容】

[0007] 不過，上述超恆範鋼鋼材為了確實獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數，需將 C 抑制在 0.02% 以下之雜質等級。依據本發明者之見解，如此低 C 的超恆範鋼進行大氣溶解而鑄造時，多會產生氣體缺陷，工業上製造非常困難，故必須進行真空溶解。對一般之鑄造業者而言，使用昂貴的設備進行複雜之操作並不現實，製造低 C 之超恆範鋼鑄造品事實上並不可能。

[0008] 另一方面，專利文獻 1 之低熱膨脹鑄物用合金，Ni 含量及 Co 含量與超恆範鋼相同，C 之含量雖容許至 0.1% 以下之大氣可鑄造之範圍，但實施例中僅揭示 C 含量為 0.008~0.011% 之極低合金，如此極低 C 含量不過是顯示熱膨脹係數為 $0.773 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。亦即，專利文獻

1 中亦教示為了獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數必須將 C 設為 0.01% 左右之極低值。因此，專利文獻 1 雖有記載可獲得適於製造薄壁大型鑄造物之合金，但實際上由於有必要降低 C 含量，故認為仍非常難進行大氣溶解・鑄造，一般之鑄造業者難以使用專利文獻 1 之技術工業上利用鑄造合金。

[0009] 且，非專利文獻 1 中所示之超恆範鋼鋼材僅適用於板材或棒材等單純形狀，精密裝置中使用之複雜形狀品或大型零件有必要藉切削加工或熔接組裝而製作，但超恆範鋼之被切削性及熔接性低，故亦有需要較多工數・費用之問題。

[0010] 專利文獻 1 中係藉由添加特定量之 S 及 Mn 之基質中之 MnS 以改善被切削性而解決該問題，但如上述，專利文獻 1 之合金為了成為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低熱膨脹係數亦有必要使 C 成為 0.01% 左右之極低值，由於大氣鑄造困難，故實際上無法適用於複雜形狀品或大型零件，並非可本質解決該問題者。

[0011] 因此，本發明之目的係提供一種一方面含有通常可大氣溶解及大氣鑄造之等級之 C，一方面具有與超恆範鋼同等之極小熱膨脹係數之低熱膨脹鑄造合金及其製造方法。

[0012] 又，本發明之另一目的係提供一種一方面含有一般可大氣溶解等級之 C，一方面具有與超恆範鋼同等之極小熱膨脹係數，且具有比超恆範鋼更優異被切削性之

低熱膨脹鑄造合金及其製造方法。

[0013] 亦即，本發明提供以下之(1)~(7)。

[0014] (1) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係

以質量%計含有

C：超過 0.02%、0.15%以下、

Si：0.3%以下、

Mn：0.25~0.6%、

Ni：29~32.5%、

Co：5~9.5%，

且 C 含量(質量%)表示為[C]、Co 含量(質量%)表示為[Co]時，該等滿足(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，

Ni 含量(質量%)表示為[Ni]，Co 含量(質量%)表示為[Co]時，能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5%之範圍，其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。

[0015] (2) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵為

以質量%計含有

C：超過 0.02%、0.15%以下、

Si：0.3%以下、

Mn：0.25~0.6%、

S：0.015~0.035%、

Ni：29~32.5%、

Co：5~9.5%，

且 C 含量(質量%)表示為 $[C]$ 、Co 含量(質量%)表示為 $[Co]$ 時，該等滿足 (a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，

且 Ni 含量(質量%)表示為 $[Ni]$ ，Co 含量(質量%)表示為 $[Co]$ 時，能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5%之範圍，

進而，Mn 含量(質量%)表示為 $[Mn]$ ，S 含量(質量%)表示為 $[S]$ ，鑄造品之最大厚度(mm) 表示為 t 時，滿足 $[Mn]/[S] \geq 46 - 1335/t + 13430/t^2$ ，且其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。

[0016] (3) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係具有如上述(1)或(2)之組成，且 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 之平均熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下。

[0017] (4) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係具有如上述(1)或(2)之組成，且 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 之平均熱膨脹係數為 $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下。

[0018] (5) 一種低熱膨脹鑄造合金之製造方法，其特徵係在 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ 之溫度範圍使具有如上述(1)或(2)之組成之合金加熱後，以 $5^\circ\text{C}/\text{sec.}$ 以上之冷卻速度冷卻至 450°C 以下。

[0019] (6) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係藉由如上述(5)之製造方法獲得之低熱膨脹鑄造合金，且 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 之平均熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下。

[0020] (7) 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係藉由如上述(5)之製造方法獲得之低熱膨脹鑄造合金，且 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 之平均熱膨脹係數為 $0.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0021] 依據本發明，係提供一種一方面含有通常可大氣溶解及大氣鑄造等級之 C，一方面具有與超恆範鋼同等之極小熱膨脹係數之低熱膨脹鑄造合金及其製造方法。

[0022] 此外，依據本發明，提供一種一方面含有一般可大氣溶解等級之 C，一方面具有與超恆範鋼同等之極小熱膨脹係數，且具有比超恆範鋼更優異被切削性之低熱膨脹鑄造合金及其製造方法。

【圖式簡單說明】

[0023]

圖 1 係顯示本發明之合金及先前技術之合金中之 C 含量與 Co 含量之範圍的圖。

圖 2 係顯示 C 含量對本發明之合金與先前超恆範鋼之熱膨脹係數造成之影響的圖。

圖 3 係顯示凝固破裂性評價試驗片之圖。

圖 4 係顯示造成凝固破裂之鑄造品之最大厚度與 Mn/S 之關係的圖。

【實施方式】

[0024] 本發明人等為解決上述課題而重複檢討之結果，發現即使將合金中之 C 含量設為可大氣溶解及大氣鑄

造之等級，但藉由下述 i)及 ii)仍可獲得與超恆範鋼同等之極小熱膨脹係數：

- i) 依據 C 含量調整 Co 含量，
- ii) 依據 Co 含量而規定 Ni 含量。

[0025] 先前，並未針對 C、Ni、Co 對熱膨脹係數造成之影響詳細檢討。例如，專利文獻 1 中雖記載 C、Ni 及 Co 之範圍之限定理由，但實施例之組成僅為 C 係 0.01% 左右之超恆範鋼組成(32%Ni-5%Co-Fe)，藉此獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數，但並未教示申請專利範圍之組成能獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數。

[0026] 總括先前之見解時，將超恆範鋼之 C 含量與 Co 含量之範圍設為以圖 1 之區域 A 所示之範圍。亦即，先前認為若將 C 抑制為雜質程度，則在 4~6%Co 之範圍可確實成為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數，但 C 增加時其範圍變狹窄，C 超過 0.05%時即使調整 Co 量仍無法獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數。

[0027] 先前之超恆範鋼組成(圖 1 之區域 A)中，於可獲得大氣溶解之鑄造品之 C 為超過 0.02%~0.05%以下之範圍(圖 1 之區域 B)，雖可獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數，但在大氣溶解下製造鑄造品時，由於除了 C 以外，基於脫氧或改善鑄造性的目的而添加能增加熱膨脹係數之 Si 或 Mn，故實際上產生熱膨脹係數超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 之區域。因此，欲獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數時，如專利文獻 1 所見，有必要將 C 限制為更低。其結果，在鑄造材料

中，圖 1 之區域 B 成為平行移動至低 C 側之形態，若未進行成分調整至極限之範圍，則認為難以確實製造適當之鑄造品。

[0028] 相對於此，本發明係以使 C 含量在可大氣溶解・大氣鑄造之超過 0.02% 之範圍為前提，檢討獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數之組成的結果，新發現藉由使 C 含量與 Co 含量之範圍滿足圖 1 之區域 C 之範圍，同時依據 Co 含量而規定 Ni 含量，能獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數。

[0029] 此外，發現藉由如上述般規定 C 含量、Co 含量、及 Ni 含量，進而將 S 含量、Mn 含量及該等之比規定在特定範圍，可使硫化物適當分佈在合金組織中而可促進工具潤滑，獲得具有 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低膨脹率且不產生凝固破裂之良好被切削性之鑄造合金。

[0030] 而且，亦發現為使上述組成之合金成為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低膨脹率，適當控制熱處理亦有效。

本發明係基於以上見解而完成者。

[0031] 以下，參照附屬圖式對本發明之實施形態加以說明。

[0032]

〈第 1 實施形態〉

第 1 實施形態係一方面含有通常可大氣溶解及大氣鑄造之等級的 C，一方面獲得與超恆範鋼同等之低熱膨脹係數之鑄造合金者。

[0033] 以下，針對本實施形態中之限制理由加以詳細說明。又，只要沒有特別指明則成分中之%表示為質量%，熱膨脹係數為 20~25℃ 之平均熱膨脹係數。

[0034]

[化學成分]

• C：超過 0.02%、0.15%以下

C 係使熱膨脹係數顯著增加之元素，先前之超恆範鋼組成(32%Ni-5%Co-其餘為 Fe)中，含有超過 0.02%之 C 時，難以獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低熱膨脹係數。然而，C 具有改善超恆範鋼組成之低熱膨脹合金鑄造品之鑄造性或健全性之效果，本發明係以即使於大氣溶解中仍可獲得健全之鑄造品之方式進行適當之鑄造設計，將 C 含量設為超過 0.02%。具體而言，如圖 1 所示(詳述於後)，依據 C 量調整 Co 量，藉此即使 C 含量超過 0.02%仍可獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低熱膨脹係數。然而，其含量超過 0.15%時，組織中之一部分中析出石墨，使固溶 C 之量產生變化，故即使調整 Co 量仍無法獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之熱膨脹係數。因此，將 C 含量設為超過 0.02%，且 0.15%以下之範圍。

[0035] 圖 2 顯示先前合金(超恆範鋼)及本發明之合金中之 C 含量與熱膨脹率之關係。如該圖所示，可知本發明中即使 C 含量較多仍可獲得低熱膨脹。

[0036]

• Si：0.3%以下

Si 係以脫氧及改善熱液流動性為目的而添加之元素。

然而，其含量超過 0.3%時，與 C 同樣無法忽略熱膨脹係數之增加。因此，將 Si 含量設為 0.3%以下。

[0037]

- Mn：0.25~0.6%

Mn 係對脫氧有效之元素。然而，其含量未達 0.25%時其效果較少，超過 0.6%時熱膨脹係數之增加變大。因此，將 Mn 含量設為 0.25~0.6%之範圍。

[0038]

- Co：5~9.5%

Co 係與後述之 Ni 一起決定熱膨脹係數之重要元素，而且係為了用於獲得比單獨添加 Ni 時更小之熱膨脹係數而不可或缺之元素。

未達 5%時熱膨脹係數超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，超過 9.5%時即使調整後述相對於 C 量之 Co 量熱膨脹係數仍超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。因此，將 Co 含量設為 5~9.5%之範圍。

[0039]

- Ni：29~32.5%

Ni 係與 Co 一起決定熱膨脹係數之重要元素，藉由依據 Co 量而調整成後述範圍可使熱膨脹係數成為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。然而，Ni 未達 29%，或超過 32.5%時，即使藉前述之調整，熱膨脹係數仍超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。因此，將 Ni 設為 29~32.5%之範圍。

[0040]

- Co 及 C 係滿足下述之範圍

(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、

(b) $[C] \leq 0.15$ 、

(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、

(d) $[C] > 0.02$ 、

(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 。

• $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 為 35.5~36.5% 之範圍。

本發明人等詳細檢討合金中之C含量與Co含量之結果，新發現先前從未檢討之若滿足圖1之區域C所示之(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，則能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之Ni等量為35.5~36.5%之範圍，且獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下之熱膨脹係數。但， $[C]$ 、 $[Co]$ 、 $[Ni]$ 為各元素之含量(質量%)。

[0041] 偏離圖1之區域C時，產生如下缺陷。亦即， $[Co] < 40 \times [C] + 3$ (區域C之下側)時熱膨脹係數超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ， $[Co] < -20 \times [C] + 6$ 之區域(區域C之下側)時在鑄造合金中難以確實獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下之熱膨脹係數， $[Co] > (70/3) \times [C] + 6$ 之區域(區域C之上側)時，組織之一部分因麻田散鐵體變態(Martensitic transformation)而引起膨脹，在 $[C] > 0.15$ 之區域(區域C之右側)時，C超過固溶極限，固溶成過飽和，成為石墨而析出，使熱膨脹係數變得不安定， $[C] \leq 0.02$ 之區域(區域C之左側)時鑄造品多發生缺陷。

[0042] 此外，Fe-Ni-Co合金之低熱膨脹性在表示成

[Ni]+0.8×[Co]之 Ni 等量為 35.5~36.5%之範圍內能顯著獲得，未達 35.5%，或超過 36.6%均難以獲得期望之低熱膨脹性。因此，將 Ni 等量設為 35.5~36.5%之範圍。

[0043] 其餘部分為 Fe 及不可避免之雜質。本實施形態中 S 係以雜質含有。

[0044]

[製造條件]

使該等組成範圍之合金在高溫加熱後急冷時，可減小熱膨脹係數。其理由認為係急冷時產生之內應力之作用使磁化狀態產生變化，對自發磁化應變造成影響之故。加熱溫度未達 700℃時，低熱膨脹效果不充分，且，超過 950℃時效果並未提高，反而有產生變形或破裂之危險。加熱後，達 450℃之平均冷卻速度未達 5℃/sec 時，內應力發生較小，熱膨脹係數之減低效果少。因此，在 700~950℃之溫度範圍加熱後，以 5℃/sec 以上之冷卻速度冷卻至 450℃以下。

[0045] 如以上之本實施形態之鑄造合金可獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低熱膨脹率，進而藉由使組成適度化，可獲得 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之極低熱膨脹率。

[0046] 第 1 實施形態中由於一方面具有與超恆範鋼同等之低熱膨脹係數，一方面含有一般可大氣溶解及大氣鑄造等級之 C，故可獲得低熱膨脹鑄造合金。因此，可不熔接而獲得低熱膨脹之複雜形狀品或大型零件。

[0047]

〈第 2 實施形態〉

第 2 實施形態係一方面含有一般可大氣溶解及大氣鑄造等級之 C，一方面獲得與超恆範鋼同等之熱膨脹係數，進而被切削性亦優異者。

[0048] 以下，針對本實施形態中之限制理由加以詳細說明。

本實施形態中，C、Si、Co、Ni 之含量、及 C 含量與 Co 含量之關係、Ni 當量之範圍、及製造條件係與第 1 實施形態相同。以下，針對第 2 實施形態特有之條件加以說明。

[0049]

• Mn：0.25~0.6%

Mn 係對脫氧有效之元素，且扮演如後述般與 S 形成硫化物而提高被切削性之重要角色。其含量未達 0.25%時其效果較少，超過 0.6%時熱膨脹係數之增加變大。因此，將 Mn 含量設為 0.25~0.6%之範圍。

[0050]

• S：0.015~0.035%

S 由於與 Mn 形成硫化物，而有助於提高被切削性，故在本實施形態中係積極添加。然而，合金中含較多量時，於結晶粒界生成低熔點之 FeS 而脆化，成為延展性降低或破裂之原因，超過 0.035%時容易於複雜形狀或大型鑄造品中產生凝固破裂。另一方面，其含量未達 0.015%時提高被切削性之效果小。因此，將 S 含量設為

0.015~0.035%之範圍。

[0051]

$$\bullet \quad [\text{Mn}]/[\text{S}] \geq 46 - 1335/t + 13430/t^2$$

(但，[Mn]、[S]表示該等之含量，t 表示鑄造品之最大厚度(mm))

[Mn]/[S]係左右硫化物之生成量或組成，決定凝固破裂傾向之重要參數。且凝固破裂傾向不僅受 Mn 與 S 之比影響，亦受 t 影響。前述之 Mn 及 S 之範圍中，[Mn]/[S]未達 $46 - 1335/t + 13430/t^2$ 時，Mn 相對於 S 為不足，過量之 S 形成上述之 FeS，成為凝固破裂等之原因。另一方面，[Mn]/[S]為 $46 - 1335/t + 13430/t^2$ 以上時，S 以高熔點之 MnS 存在，故不易引起凝固破裂。

[0052] 由於鑄造品之最大厚度 t(mm)對於凝固破裂之影響由於與圖 3 所示之凝固破裂試驗片之 R(mm)有關，故可使用破裂試驗片掌握 t 與凝固破裂之關係。依據本發明人之見解，R 與 t 之關係以 $t=500/R$ 表示。亦即，R 愈小愈可模擬厚壁之鑄造品。

[0053] 實際上圖 3 所示之凝固破裂試驗片之 R 之大小與因 [Mn]/[S]所致之凝固破裂有無係使用表 2 所示之實施例之 No.21~24 掌握，結果示於圖 4。圖 4 同時顯示 R 之大小以及相當之最大厚度 t(mm)。

[0054] 如圖 4 所示，R 愈小，亦即相當厚度愈大，則難以產生凝固破裂之 [Mn]/[S] 之值愈大，難以發生凝固破裂之邊界線以 $46 - 1335/t + 13430/t^2$ 表示。因此，規定為

$[Mn]/[S] \geq 46-1335/t+13430/t^2$ 。例如，對於最大厚度為 100mm 之鑄造品，若將 Mn/S 設為大約 34 左右則可有效地防止凝固破裂。

[0055] 本實施形態中，C、Si、Mn、S、Co、Ni 之其餘部分為 Fe 及不可避免之雜質。

[0056] 又，本實施形態為第 1 實施形態之合金中進一步含有 S 之組成，只要為本實施形態之範圍之 S 含量，則對熱膨脹不會造成影響。亦即，本實施形態之鑄造合金亦與第 1 實施形態之鑄造合金同樣，可獲得 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之低熱膨脹率，進而藉由使組成適度化，可獲得 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下之極低熱膨脹率。

[0057] 第 2 實施形態一方面具有與超恆範鋼同等之低熱膨脹係數，一方面含有一般可大氣溶解及大氣鑄造等級之 C，且不會產生凝固破裂而提高被切削性，可獲得快削性低熱膨脹鑄造合金。因此，可不熔接且以良好切削性製作低熱膨脹之複雜形狀品或大型零件。

實施例

[0058] 以下，針對本發明之實施例加以說明。

[0059]

〈第 1 實施例〉

第 1 實施例係對應於第 1 實施形態者。

此處，以高頻感應爐使表 1 所示之各化學組成之合金大氣溶解，依據 JIS G0307 之圖 1 b) 為準鑄造供試材。所

有鑄模均使用 CO_2 法矽砂模。

[0060] 對各供試材施以表 3 之條件 8 之熱處理後，採取 $\phi 6 \times 12\text{mm}$ 之熱膨脹試驗片，以雷射干涉式熱膨脹計測定 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 間之平均熱膨脹係數。

[0061] 其結果示於表 1。如表 1 所示，本發明合金的 No.1~7 在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 間之平均熱膨脹係數均為 $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下，其中 No.1 與 No.2 及 No.7 為 $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下，尤其 No.1 未達 $0.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，與先前之超恆範鋼同等，確認具有對應於最近嚴格要求之特性。且，該等完全無鑄造缺陷，獲得良好之鑄造性。

[0062] 另一方面，比較例中，No.8 之 C 由於未達下限，故發生氣體缺陷，鑄造性差。又，關於 No.9~15，No.9 之 Si 與 Ni 超過上限，Co 未達下限，No.10 之 Ni 未達下限，Co 超過上限，進而 C 含量與 Co 含量之關係偏離圖 1 之發明範圍，產生麻田散鐵體變態，No.11 及 No.12 之各元素雖在範圍內，但 C 含量與 Co 含量之關係偏離圖 1 之發明範圍，產生麻田散鐵體變態，No.13 及 No.14 均係各元素均在範圍內，但 Ni 等量於 No.13 未達下限，No.14 則超過上限，進而 No.15 之 C 超過上限而在組織中產生石墨，使組織變得不安定，均無法獲得期望之熱膨脹係數。

[0063]

[表 1]

第1實施例(單位:質量%)

種別	No.	C	Si	Mn	S	Ni	Co	Ni + 0.8 x Co	Mn/S	熱膨脹 係數 *
本發明例	1	0.022	0.22	0.38	0.008	31.33	5.63	35.83	47.50	0.17
	2	0.070	0.18	0.35	0.006	31.19	6.00	35.99	58.33	0.46
	3	0.113	0.22	0.42	0.009	29.77	7.72	35.95	46.67	0.71
	4	0.141	0.15	0.56	0.007	29.30	8.84	36.37	80.00	0.83
	5	0.146	0.19	0.43	0.008	29.21	9.04	36.44	53.75	0.89
	6	0.085	0.21	0.38	0.007	29.59	7.78	35.82	54.29	0.57
	7	0.032	0.19	0.43	0.010	30.37	6.62	35.66	43.00	0.27
比較例	8	0.015	0.22	0.32	0.010	31.32	5.25	35.52	32.00	0.25
	9	0.057	0.35	0.31	0.009	32.64	4.73	36.42	34.44	1.15
	10	0.139	0.20	0.49	0.008	28.60	9.61	36.29	61.25	2.46
	11	0.147	0.24	0.43	0.007	29.26	8.95	36.42	61.43	1.24
	12	0.034	0.25	0.35	0.008	30.28	6.90	35.80	43.75	1.88
	13	0.045	0.25	0.35	0.006	29.84	6.59	35.11	58.33	1.21
	14	0.119	0.28	0.37	0.008	30.50	7.94	36.85	46.25	1.23
	15	0.156	0.27	0.35	0.007	29.05	9.27	36.47	50.00	1.09

* 單位: $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20~25 $^{\circ}\text{C}$)

[0064]

〈第 2 實施例〉

第 2 實施例係對應於第 2 實施形態者。

此處，以高頻感應爐使表 2 所示之各化學組成之合金大氣溶解，依據 JIS G0307 之圖 1 b) 為準鑄造供試材及 60mm×250mm×25mm 之被切削性試驗片，且關於表 2 之 No.21~No.24 及 No.37 之合金，係鑄造圖 3 所示之凝固破裂試驗片。所有鑄模均使用 CO₂ 法矽砂模。

[0065] 與第 1 實施例同樣施以熱處理後，自供試材採取 $\phi 6 \times 12\text{mm}$ 之熱膨脹試驗片，以雷射干涉式熱膨脹計測定 20~25℃ 間之平均熱膨脹係數。

[0066] 破裂試驗片係以染色浸透探傷檢查法確認圖 3 中之 4 種之 R 部有無破裂。

[0067] 被削性試驗係以使 60mm×250mm 之 2 面成為平行之方式經平面研削後，使用安裝有 $\phi 5\text{mm}$ 之高速度鋼製工具之鑽孔機、以轉數 1274RPM、推進 0.2mm/轉、無潤滑進行深度 10mm 之孔洞加工，可穿孔 25 孔以上時判定為被切削性良好。

[0068] 該等結果示於表 2。如表 2 所示，本發明之合金的 No.21~28 在 20~25℃ 間之平均熱膨脹係數均為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，其中 No.21 與 No.27 及 No.28 為 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，尤其 No.28 為 $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 與過去之超恆範鋼為同等，確認具有對應於最近嚴格要求之特性。且，鑄造時不產生氣體缺陷，且凝固破裂試驗片之所有 R 部亦

未確認破裂，顯示良好的耐凝固破裂。進而，被切削性亦良好。

[0069] 另一方面，比較例中，No.29 由於 C 未達下限，故熱膨脹係數低，發生氣體缺陷，鑄造性差。且，關於 No.30~35，No.30 係 Si 超過上限，C 含量與 Co 含量之關係偏離圖 1 之發明範圍，No.31 係各元素在範圍內但 C 含量與 Co 含量之關係偏離圖 1 之發明範圍，No.32 係 Ni 未達下限，C 超過上限在組織中產生石墨，組織變不安定，No.33 係 Ni 未達下限而出現麻田散鐵變態，No.34 係 Ni 等量未達下限，No.35 係 Ni 等量超過上限，No.36 係 Co 未達下限，均無法獲得期望之熱膨脹係數。再者，比較例的 No.37 之 Mn/S 之值比在 R20 未產生破裂之 15 小，故破裂試驗片之所有 R 部均確認破裂。另外，比較例之 No.38 係 S 未達下限故被切削性不良。

[0070]

[表 2]

第2實施例(單位:質量%)

種別	No.	C	Si	Mn	S	Ni	Co	Ni + 0.8 × Co	Mn/S	熱膨脹 係數*
本發明例	21	0.055	0.21	0.28	0.019	31.61	5.29	35.84	14.5	0.35
	22	0.093	0.18	0.51	0.021	30.09	6.89	35.60	24.5	0.63
	23	0.132	0.23	0.57	0.017	29.31	8.43	36.05	33.5	0.75
	24	0.143	0.22	0.58	0.015	29.08	8.82	36.14	40.0	0.86
	25	0.138	0.24	0.35	0.021	29.15	9.00	36.35	16.7	0.80
	26	0.092	0.20	0.42	0.023	29.22	7.97	35.59	18.3	0.59
	27	0.028	0.26	0.46	0.019	30.61	6.50	35.81	24.2	0.24
	28	0.023	0.25	0.38	0.020	30.97	5.74	35.56	19.0	0.20
	29	0.016	0.25	0.42	0.019	30.87	5.88	35.57	22.1	0.20
	30	0.087	0.36	0.31	0.022	31.25	6.31	36.30	14.1	1.15
比較例	31	0.135	0.23	0.42	0.025	29.18	8.05	35.62	16.8	1.12
	32	0.159	0.22	0.40	0.021	28.54	9.41	36.07	19.0	1.56
	33	0.141	0.24	0.33	0.022	28.17	9.12	35.47	15.0	2.46
	34	0.079	0.20	0.36	0.020	29.10	7.61	35.19	18.0	1.21
	35	0.029	0.28	0.37	0.021	31.53	6.59	36.80	17.6	1.07
	36	0.052	0.21	0.34	0.018	32.41	4.84	36.48	18.9	1.09
	37	0.071	0.24	0.22	0.018	31.01	6.00	35.81	12.2	0.56
	38	0.053	0.25	0.26	0.011	31.28	6.06	36.13	23.6	0.71

* 單位: $\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ (20~25 $^{\circ}\text{C}$)

[0071]

〈第 3 實施例〉

第 3 實施例係與製造條件有關者。

此處，首先準備具有表 1 之 No.5 之組成，以表 3 所示之條件 1~13 之各熱處理條件進行熱處理而準備複數試驗體，求出熱膨脹係數。其結果示於表 4。如表 4 所示，若為滿足在 700~950℃ 之溫度範圍加熱後，以 5℃ /sec. 以上之冷卻速度冷卻至 450℃ 以下之條件之條件 5、6、8、9、11，則確認熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，亦未發生破裂。相對於此，偏離該條件之條件 1、2、3、4、7、10、12 之熱膨脹係數超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，條件 13 之熱膨脹係數雖為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，但於試驗體見到微細破裂。

[0072] 接著，同樣以表 3 所示之條件 1~13 之各熱處理條件熱處理表 2 之 No.25 之組成合金而準備複數試驗體，求出熱膨脹係數。其結果示於表 5。如表 5 所示，若為與 No.5 之組成同樣，滿足在 700~950℃ 之溫度範圍加熱後，以 5℃ /sec. 以上之冷卻速度冷卻至 450℃ 以下之條件之條件 5、6、8、9、11，則確認熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，亦未發生破裂。相對於此，偏離該條件之條件 1、2、3、4、7、10、12 之熱膨脹係數超過 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，條件 13 之熱膨脹係數雖為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，但於試驗體見到微細破裂。

[0073]

[表 3]

熱處理條件(第3實施例)

急冷處理			
加熱溫度 (°C)	自加熱溫度至450°C之平均冷卻速度(°C/sec)		
	2. 5	5	7. 5
6 5 0	條件 1	條件 2	條件 3
7 0 0	條件 4	條件 5	條件 6
8 5 0	條件 7	條件 8	條件 9
9 5 0	條件 1 0	條件 1 1	
1 0 5 0	條件 1 2	條件 1 3	

[0074]

[表 4]

表1合金No.5之熱處理條件與熱膨脹係數之測定值(20~25°C之熱膨脹係數 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$))

條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
測定值	1.72	1.17	1.09	1.53	0.93	0.91	1.40	0.89	0.87	1.38	0.86	1.39	0.87

[0075]

[表 5]

表2合金No.25之熱處理條件與熱膨脹係數之測定值(20~25°C之熱膨脹係數 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$))

條件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
測定值	1.74	1.21	1.13	1.55	0.95	0.93	1.44	0.80	0.90	1.41	0.89	1.41	0.88

申請專利範圍

1. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係

以質量%計含有

C：超過 0.02%、0.15%以下、

Si：0.3%以下、

Mn：0.25~0.6%、

Ni：29~32.5%、

Co：5~9.5%，

且 C 含量(質量%)表示為 [C]、Co 含量(質量%)表示為 [Co]時，該等滿足 (a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，

Ni 含量(質量%)表示為 [Ni]，Co 含量(質量%)表示為 [Co]時，能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5% 之範圍，其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。

2. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵為

以質量%計含有

C：超過 0.02%、0.15%以下、

Si：0.3%以下、

Mn：0.25~0.6%、

S：0.015~0.035%、

Ni：29~32.5%、

Co：5~9.5%，

且 C 含量(質量%)表示為 [C]、Co 含量(質量%)表示為

[Co]時，該等滿足(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ 之範圍，

且 Ni 含量(質量%)表示為[Ni]，Co 含量(質量%)表示為[Co]時，能表示成 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ 之 Ni 等量為 35.5~36.5%之範圍，

進而，Mn 含量(質量%)表示為[Mn]，S 含量(質量%)表示為[S]，鑄造品之最大厚度(mm)表示為 t 時，滿足 $[Mn]/[S] \geq 46 - 1335/t + 13430/t^2$ ，且其餘部分由 Fe 及不可避免之雜質所成。

3. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係具有如請求項 1 或 2 之組成，且 20~25℃之平均熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

4. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係具有如請求項 1 或 2 之組成，且 20~25℃之平均熱膨脹係數為 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

5. 一種低熱膨脹鑄造合金之製造方法，其特徵係在 700~950℃之溫度範圍使具有如請求項 1 或 2 之組成之合金加熱後，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{sec.}$ 以上之冷卻速度冷卻至 450℃以下。

6. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係藉由如請求項 5 之製造方法獲得之低熱膨脹鑄造合金，且 20~25℃之平均熱膨脹係數為 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

7. 一種低熱膨脹鑄造合金，其特徵係藉由如請求項

5 之製造方法獲得之低熱膨脹鑄造合金，且 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 之平均熱膨脹係數為 $0.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

圖式

圖 1

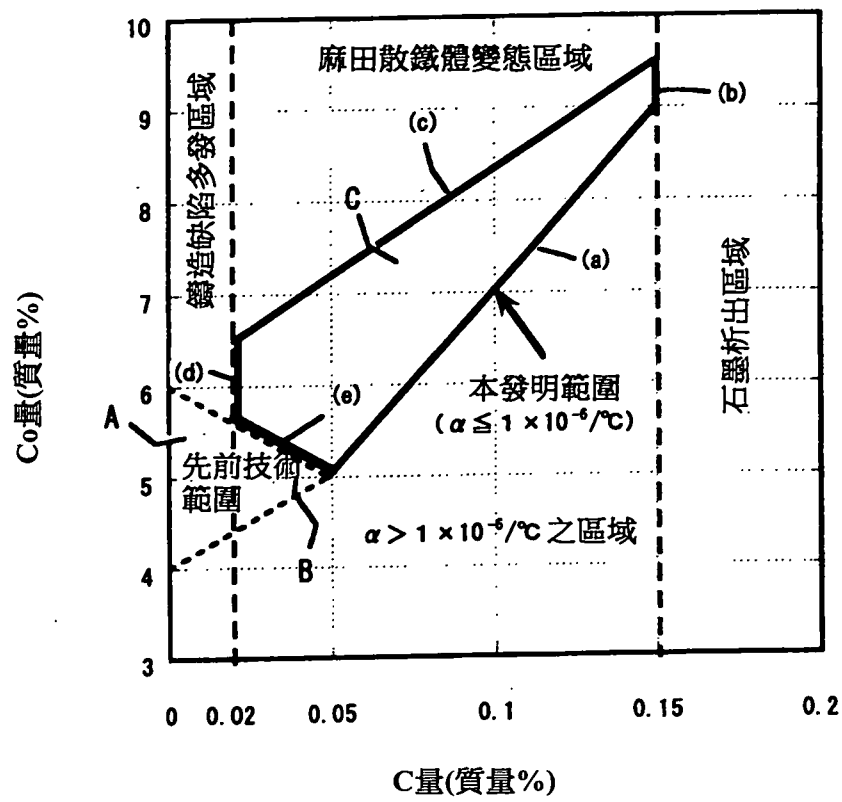


圖 2

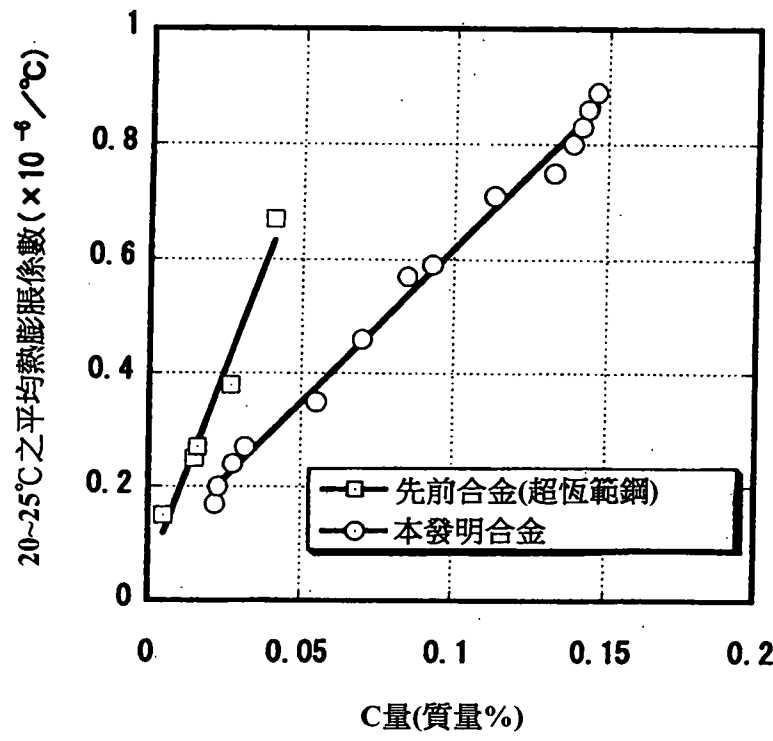


圖 3

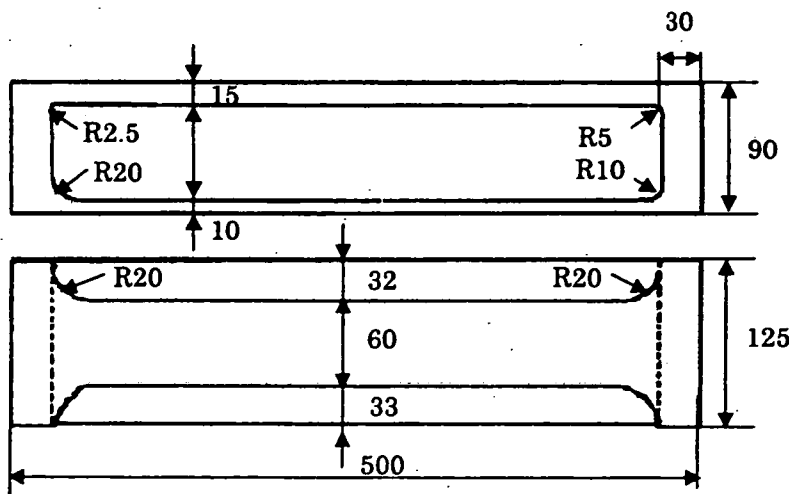


圖 4

