

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7015397号

(P7015397)

(45)発行日 令和4年2月2日(2022.2.2)

(24)登録日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(51)国際特許分類

H 0 5 B 3/14 (2006.01)

F I

H 0 5 B 3/14

D

請求項の数 10 (全8頁)

(21)出願番号 特願2020-548907(P2020-548907)
 (86)(22)出願日 平成31年3月15日(2019.3.15)
 (65)公表番号 特表2021-510003(P2021-510003 A)
 (43)公表日 令和3年4月8日(2021.4.8)
 (86)国際出願番号 PCT/EP2019/056631
 (87)国際公開番号 WO2019/179904
 (87)国際公開日 令和1年9月26日(2019.9.26)
 審査請求日 令和3年1月29日(2021.1.29)
 (31)優先権主張番号 PCT/EP2018/056778
 (32)優先日 平成30年3月18日(2018.3.18)
 (33)優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁(EP)
 早期審査対象出願

(73)特許権者 507226695
 サンドビック インテレクチュアル プロ
 パティー アクティエボラーグ
 スウェーデン国, エスイー - 8 1 1 8 1
 サンドビッケン
 (74)代理人 110002077
 園田・小林特許業務法人
 (72)発明者 ストレーム, エリック
 スウェーデン国 7 2 5 9 1 ヴェステ
 ロース, ルンドビー 1
 (72)発明者 リンドブロム, ベッター
 スウェーデン国 7 3 4 4 0 ハルスタハ
 ンマー, ウスターシュタヴェーゲン 1
 2 2
 審査官 山本 崇昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 クロム合金化ニケイ化モリブデンを含む加熱素子及びその使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2つのニケイ化モリブデンをベースとした部品から構成される加熱素子であって、

少なくとも1つの部品が、90重量%超の $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ を含むニケイ化モリブデン組成物をベースとしており、ここで x は $0.16 \leq x \leq 0.19$ の範囲であり；かつ

少なくとも1つの部品が、

a) 90重量%以上の $MoSi_2$ と、アルミノケイ酸塩及び/又は SiO_2 である残部、又は

b) 90重量%以上の $(Mo, W)Si_2$ と、アルミノケイ酸塩及び/又は SiO_2 である残部、

を含む、ニケイ化モリブデン組成物をベースとしている、加熱素子。

【請求項 2】

x が $0.16 \leq x \leq 0.18$ の範囲である、請求項1に記載の加熱素子。

【請求項 3】

x が $0.165 \leq x \leq 0.175$ の範囲である、請求項1又は請求項2に記載の加熱素子。

【請求項 4】

ニケイ化モリブデンが、クロムで置き換えられており、95重量%からの $(Mo_{1-x}C$

$r_x) Si_2$ を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の加熱素子。

【請求項 5】

ニケイ化モリブデンの組成物がクロムで置き換えられており、残部がアルミノケイ酸塩及び/又は SiO_2 である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の加熱素子。

【請求項 6】

加熱素子全体が請求項 1 から 5 のいずれかに記載されるニケイ化モリブデン組成物からなる、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の加熱素子。

【請求項 7】

加熱素子が 2 つの部品からなる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載される加熱素子。

【請求項 8】

加熱素子が 3 つのニケイ化モリブデンをベースとした部品からなり、ここで、加熱素子の 2 つの部品は、同じニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づいており、加熱素子の 1 つの部品は、異なるニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づいている、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の加熱素子。

【請求項 9】

加熱炉内での請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の加熱素子の使用。

【請求項 10】

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の加熱素子を含む、加熱炉。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、異なるニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づく少なくとも 2 つの部品から構成される加熱素子に関し、ニケイ化モリブデンをベースとした部品の少なくとも 1 つは、ニケイ化モリブデン組成物をベースとしており、ここで、モリブデンの一部は $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ に従ってクロムで置き換えられており、 x は 0.16 $\leq x \leq$ 0.19 の範囲であり、加熱素子の少なくとも 1 つの部品は、別のニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づいている。本開示はまた、該加熱素子の使用、及び該加熱素子を含む加熱炉にも関する。

【背景技術】

【0002】

ニケイ化モリブデンをベースとした材料は、エンジン、タービン、及び加熱炉の部品など、多くの要求の厳しい高温用途で成功裏に使用されている。これらの材料は通常、1800 までの高温で優れた機械的特性を示し、また、主にニケイ化モリブデンを保護する連続的で付着性が良好な SiO_2 層の形成により、空気中での優れた耐食性と耐酸化性も示す。

【0003】

しかしながら、空気中でのニケイ化モリブデンをベースとした材料の加熱は、 MoO_3 の形成ももたらし、とりわけ 400 ~ 600 の温度範囲では、ニケイ化モリブデンをベースとした材料上での連続的で付着性が良好な SiO_2 層の形成を妨げることとなる。この現象は、1955 年に F i t z e r によって最初に説明され、「ペスティング」と呼ばれた。ペスティングは保護シリカ層の形成を妨害することから、酸化及び腐食に起因する材料の消費量は、ペスティングが発生した箇所では、いずれも高く、継続的になる。加熱炉などの高温用途では、そこで用いられる加熱素子の少なくとも一部はペスティング温度状況にある。

【0004】

例えば、S t r o e m らの "Low temperature oxidation of Cr-alloyed MoS_2 ", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007: 17(6) 1282-1286 には、 $(Mo_{0.90}Cr_{0.10})Si_2$ 及び $(Mo_{0.85}Cr_{0.15})Si_2$ などのクロム合金化ニケイ化モリブデン組成物が、純粋な $MoSi_2$ と比較してペスティングに対する耐性の向上を示すことが示されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

しかしながら、改善された耐酸化性を提供する、ニケイ化モリブデンをベースとした材料を含む新しい加熱素子が依然として必要とされている。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 6 】

本開示の一態様は、上記の問題及び / 又は必要性を解決するか、又は少なくとも低減する加熱素子を提供することである。

【 0 0 0 7 】

したがって、本開示は、少なくとも2つのニケイ化モリブデンをベースとした部品から構成される加熱素子に関し、ここで、

少なくとも1つの部品は、90重量%超の $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ を含むニケイ化モリブデン組成物をベースとしており、 x は $0.16 \leq x \leq 0.19$ の範囲であり；かつ

少なくとも1つの部品は、

a) 90重量%以上の MoSi_2 と、アルミノケイ酸塩及び / 又は SiO_2 である残部、又は

b) 90重量%以上の $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ と、アルミノケイ酸塩及び / 又は SiO_2 である残部

を含む、ニケイ化モリブデン組成物をベースとしている。

【 0 0 0 8 】

それにより、本発明に係る加熱素子は、良好な機械的特性と合わせて、ペスティングに対する改善された耐性を有するであろう。さらには、本発明に係る加熱素子は、高い耐酸化性及び耐食性、並びに良好かつ再現性のある機械的特性と、優れた高温性能とを有し、高温用途に適しているであろう。

【 0 0 0 9 】

加熱素子は、さまざまな形状及びサイズで容易に製造することができ、既存の加熱素子を有利に置き換えることができる。適切な用途には、900 °C を超える加熱のための加熱装置が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 1 0 】

加熱素子のさまざまな部品は、ロッド又は他の形態へと形成することができ、その後、接続することができる。さらには、部品は、U要素としてだけでなく、マルチシャンク、らせん、拡散カセット、フラットパネルなどとして成形することもできる。したがって、さまざまな部品はロッドの形態とすることができ、加熱素子の使用目的に応じて曲げて真っ直ぐにしてもよい。ロッドの断面は、通常、円形でありうるが、用途に応じて、楕円形又は長方形などの他の幾何学的形状も可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 450 °C での曝露時間の関数としてのさまざまなサンプルの重量増加を示すグラフ

【 図 2 】 450 °C での曝露時間の関数としての重量増加を示すグラフ

【 図 3 】 本開示の一実施形態による加熱素子

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本開示は、少なくとも2つのニケイ化モリブデンをベースとした部品から構成される加熱素子に関し、

少なくとも1つの部品は、90重量%超の $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ を含むニケイ化モリブデン組成物をベースとしており、 x は $0.16 \leq x \leq 0.19$ の範囲であり；かつ

少なくとも1つの部品は、

a) 90重量%以上の MoSi_2 と、アルミノケイ酸塩及び / 又は SiO_2 である残部、又は

b) 90重量%以上の $(\text{Mo}, \text{W})\text{Si}_2$ と、アルミノケイ酸塩及び / 又は SiO_2 である残部

10

20

30

40

50

を含む、ニケイ化モリブデン組成物をベースとしている：

【0013】

クロムの範囲は、 0.16×0.19 、例えば 0.16×0.18 、例えば 0.165×0.175 などである。Cr のこの特定の範囲は、加熱素子の耐酸化性をさらに向上させ、ペスティングに関連する問題を軽減することが判明した。

【0014】

本発明に係る加熱素子は、1つのニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づく少なくとも1つの部品と、別のニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づく少なくとも1つの部品とから構成される。部品は、それらが基づいている組成によって異なる特性を有することから、加熱素子はまた、異なる部分で異なる特性を有するであろう。

10

【0015】

加熱炉のコールドゾーン ($400 \sim 600$) にさらされる加熱素子の (一又は複数の) 部品は、90重量%以上の $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ を含む、ニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づいており、ここで、 x は 0.16 から 0.19 である。組成物の残部は、アルミノケイ酸塩粘土及び/又は SiO_2 などの1つ以上の無機酸化物でありうる。一実施形態によれば、アルミノケイ酸塩粘土は、例えばベントナイトなどのモンモリロナイト型のものである。クロム合金化ニケイ化モリブデンをベースとした組成物は、コールドゾーンで酸化モリブデンを形成しないことが示されており、これは、形成された二酸化ケイ素層が連続的であり、したがって腐食及び/又は摩耗による劣化にさらされないことを意味する。 $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ を含む組成物に基づく部品は、加熱素子の (一又は複数の) ホットゾーンに対し膨張する可能性があり、 $(\text{Mo}, \text{Al})\text{Si}_2$ を含む組成物に基づく部品は、加熱素子のコールドゾーンで膨張する可能性がある。

20

【0016】

本開示では、「 $(\text{Mo}, \text{Cr})\text{Si}_2$ をベースとした材料」及び「 $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ 」及び「クロム合金をベースとしたニケイ化モリブデン」及び「クロム合金化ニケイ化モリブデンをベースとした組成物」という用語は、同じ意味で用いられる。

【0017】

さらには、加熱ゾーン (すなわち 600 超) にさらされる加熱素子の (一又は複数の) 部品は、90重量%以上の組成物 a) 又は b) を含むニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づいている (該組成物から製造される)。

30

【0018】

一実施形態によれば、クロム合金化ニケイ化モリブデン組成物は、95重量%からの $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ を含む。別の実施形態によれば、クロム合金化ニケイ化モリブデン組成物の残部は、アルミノケイ酸塩粘土及び/又は SiO_2 などの1つ以上の無機酸化物でありうる。一実施形態によれば、アルミノケイ酸塩粘土は、例えばベントナイトなどのモンモリロナイト型のものであり、残部は10重量%以下のベントナイト及び/又は少なくとも1つの無機酸化物である。

【0019】

一実施形態によれば、組成物 a) 及び b) は、加熱素子の同じ部品に使用することができる、すなわち、加熱素子は、 $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ に基づく (一又は複数の) 部品に加えて、ニケイ化モリブデン組成物 a) 及び b) の両方に基づく1つ以上の部品も含むことができる。

40

【0020】

加熱素子の異なる部品は、互いに直接結合 (接続) することができ、あるいは、例えば、異なる部品の熱膨張係数の差を軽減することができる中間材料として機能する別の部品を使用して結合することができる。加熱素子の部品は、拡散溶接などの溶接を使用することによって、又は誘導加熱を使用し、その後に結合部に垂直に外圧を印加することによって、結合させることができる。別の方法は、結合部に電流を流し、同時に結合部に垂直に外圧を印加することである。

【0021】

50

典型的な加熱素子は、2つのシャンクのU字型要素であり、ある直径の加熱材料の加熱ゾーンが別の直径の端子に溶接されている。

【0022】

一実施形態によれば、本明細書で上記又は下記で定義される加熱素子は、異なるニケイ化モリブデンをベースとした組成物の2つの部品を含むか、又は該2つの部品からなる。別の実施形態によれば、本明細書で上記又は下記で定義される加熱素子は、3つの部品を含むか、又は該3つの部品からなり、ここで、該部品のうちの2つは、同じニケイ化モリブデンをベースとした組成物で構成される。別の実施形態によれば、本明細書で上記又は下記で定義される加熱素子は、4つのニケイ化モリブデンをベースとした部品を含むか、又は該部品からなり、ここで、2つの部品は、本明細書で上記又は下記で定義されるクロム合金化ニケイ化モリブデン組成物に基づいている。別の実施形態によれば、加熱素子は、 $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ ニケイ化モリブデンをベースとした組成物に基づく2つの部品と (Mo, Al) をベースとした組成物に基づく1つの部品とを含むか、又はそれらの部品からなる。

【0023】

図面を参照すると、加熱素子は、(一又は複数の)端子として知られるセクションを含む(図1を参照)。コールドゾーンは、このセクションに位置している。本開示によれば、端子は、クロム合金化ニケイ化モリブデンをベースとした組成物を含む部品に基づいているが、端子の小さいセクションは、ホットゾーンで用いられる材料から作製することもできる。加熱ゾーンセクションは、好ましくは、他のニケイ化モリブデン組成物から製造される。端子は、加熱ゾーンよりも大きい直径を有する。端子はまた、加熱炉壁を通して加熱炉の外側に延び、加熱炉の外側に電氣的に接続されるように適合させることができる。

【0024】

図1は、本開示による加熱素子の例を示している。図1は、加熱素子1を開示している。加熱素子1は端子2を有している。端子の部品3は、クロム合金化ニケイ化モリブデン組成物で構成されており、1つの部品は、ホットゾーン4に適したニケイ化モリブデンをベースとした組成物から構成される。

【0025】

一実施形態によれば、 $(Mo, Cr)Si_2$ をベースとした材料に基づく(一又は複数の)部品は、動作中、400~600の温度範囲を有する(一又は複数の)ゾーンを覆うのに十分に長い。一実施形態によれば、該(一又は複数の)部品は、1から30mmの直径及び1から40cmの長さを有するロッドの形態をしている。

【0026】

本明細書において、「部品は組成物に基づく」という表現は、部品の少なくとも70重量%がその組成物に基づくことを意味することが意図されている。

【0027】

本開示は、以下の非限定的な例によってさらに説明される。

【実施例】

【0028】

モリブデン、ケイ素、及びクロムの元素粉末を混合し、アルゴンガス中で加熱して、 $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ を形成した。Mo、Cr、及びSiの量は、xの値に応じて決まる。得られた生成物(ケーキと呼ばれうる) $(Mo_{1-x}Cr_x)Si_2$ を破碎し、平均粒子サイズ5 μm に粉碎した後、ゴム型内で2000barで冷間静水圧プレスして、円筒形の未焼成体を形成した。未焼成体を1550~1600で1時間、アルゴン中で焼結した。

【0029】

クロム含有量を変化させた幾つかのサンプルを上記の方法に従って調製し、それらの耐酸化性を空気中450で調査し、純粋な $MoSi_2$ の参照サンプル、並びにクロムの量が少ないサンプル及び多いサンプルを比較した。表1は、使用したサンプルをまとめたものである。

10

20

30

40

50

表1:調査サンプル

材料	図の表示	サンプルタイプ
MoSi ₂	MoSi ₂	参照サンプル
(Mo _{0.88} Cr _{0.12})Si ₂	Cr12	比較サンプル
(Mo _{0.87} Cr _{0.13})Si ₂	Cr13	
(Mo _{0.86} Cr _{0.14})Si ₂	Cr14	
(Mo _{0.85} Cr _{0.15})Si ₂	Cr15	
(Mo _{0.80} Cr _{0.20})Si ₂	Cr20	
(Mo _{0.84} Cr _{0.16})Si ₂	Cr16	本開示によるサンプル
(Mo _{0.83} Cr _{0.17})Si ₂	Cr17	
(Mo _{0.82} Cr _{0.18})Si ₂	Cr18	
(Mo _{0.81} Cr _{0.19})Si ₂	Cr19	

10

【0030】

図1及び2は、本開示による量で、モリブデンをクロムで置き換えることによる驚くべきプラスの効果を示している。図1及び2は、純粋なMoSi₂並びに本開示による組成物よりもクロムの量が多い組成物及び少ない組成物の両方と比較した、本開示に従って調製されたサンプルについての空気中、450の温度での曝露時間の関数としてのサンプルの重量変化のプロットである。驚くべきことに、本開示によるクロムの最適量は $x = 0.17$ であることが図1に示されている。図からわかるように、 $0.16 \leq x \leq 0.19$ の量のクロムでの置き換えは、耐酸化性にプラスの効果をもっている。したがって、Moを $0.16 \leq x \leq 0.19$ の範囲のCrで置き換えることのプラスの効果は、図1及び2に明確に示されている。

20

【0031】

実施例2

モリブデン、ケイ素、及びクロム粉末の混合物を調製し、Ar中で加熱して、それぞれ、MoSi₂及びMo_{0.85}Cr_{0.15}Si₂を形成した。反応生成物を5μmの平均粒子径へと粉砕した。その後、ケイ化物粉末を5重量%のベントナイト（ベントライトL）及び水と混合して、押し出しするためのペーストを形成した。それぞれの組成物を直径9mmのロッドに押し出し、その後、乾燥させ、水素中、1375で1時間予備焼結した。次に、完全な密度を達成するための最終焼結を、空気中、1500まで5分間抵抗加熱することによって実施した。

30

【0032】

各組成のサンプルを粉砕して、最終焼結中に形成されたSiO₂の保護スケールを除去した。サンプルをアルミナのサンプルホルダに個別に配置し、潜在的な酸化生成物を収集し、それらを重量測定に含めた。FeCrAl加熱素子を使用して450に加熱され、かつ、セラミックファイバ断熱材とともに使用された電気加熱炉内の実験室空気に、サンプルを入れた。曝露時間の関数として個々の重量変化を監視するために、サンプルとホルダに加重した。

40

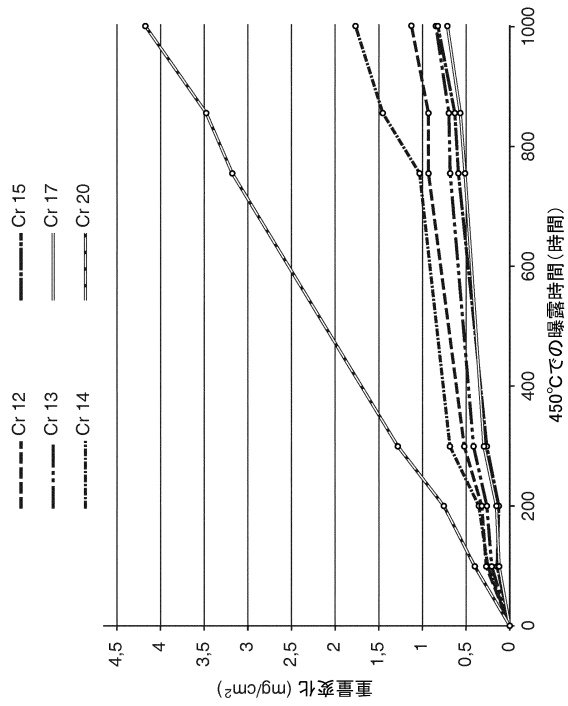
【0033】

MoSi₂をベースとした部分の(Mo, Cr)Si₂をベースとした端子部分と、MoSi₂をベースとした加熱ゾーン材料との組合せは、大幅に改善された抵抗を示した。

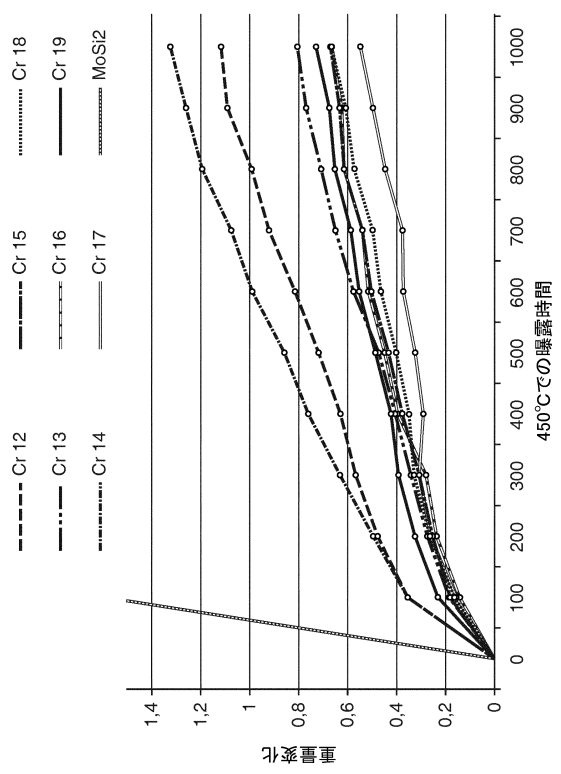
50

【図面】

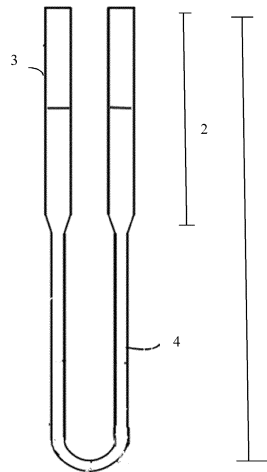
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 3 4 9 6 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 7 / 1 0 8 6 9 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 4 - 3 0 7 2 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 4 8 1 7 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 9 5 1 8 6 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 0 5 B 3 / 0 2 - 3 / 1 8
 H 0 5 B 3 / 4 0 - 3 / 8 2