

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4206229号  
(P4206229)

(45) 発行日 平成21年1月7日(2009.1.7)

(24) 登録日 平成20年10月24日(2008.10.24)

(51) Int.Cl.

F 1

**C22C 19/03 (2006.01)**  
**C22F 1/10 (2006.01)**  
**C22F 1/00 (2006.01)**

C 22 C 19/03 K  
 C 22 F 1/10 H  
 C 22 F 1/00 602  
 C 22 F 1/00 630A  
 C 22 F 1/00 630C

請求項の数 17 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-190729 (P2002-190729)  
 (22) 出願日 平成14年6月28日 (2002.6.28)  
 (65) 公開番号 特開2003-27163 (P2003-27163A)  
 (43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)  
 審査請求日 平成17年5月6日 (2005.5.6)  
 (31) 優先権主張番号 894179  
 (32) 優先日 平成13年6月28日 (2001.6.28)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 165650  
 (32) 優先日 平成14年6月7日 (2002.6.7)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 595104529  
 ヘインズ インターナショナル, インコーゴ  
 ポレーテッド  
 アメリカ合衆国 インディアナ州, ココモ  
 , ウエスト パーク アベニュー 102  
 O  
 (74) 代理人 100066692  
 弁理士 浅村 皓  
 (74) 代理人 100072040  
 弁理士 浅村 肇  
 (74) 代理人 100087217  
 弁理士 吉田 裕  
 (74) 代理人 100080263  
 弁理士 岩本 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ni-Cr-Mo合金の2段階時効処理

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

質量%で、

クロム: 12% ~ 23.5%、

モリブデン: 13% ~ 23%、

鉄: 最大3%、

アルミニウム、ほう素、炭素、コバルト、銅、ハフニウム、マンガン、ニオブ、けい素、タンタル、タングステン、バナジウムおよびジルコンから成る群から選ばれた少なくとも1種の合金元素、および

残部としてのニッケルと不純物から成り、

$$\begin{aligned}
 P = & 2.46Al + 0.19Co + 0.83Cr - 0.16Cu \\
 & + 0.39Fe + 0.59Mn + 1.0Mo + 0.81Zr \\
 & + 2.15Si + 1.06V + 0.39W + 0.68Nb \\
 & + 0.52Hf + 0.45Ta + 1.35Ti
 \end{aligned}$$

で定義されるP値が31.2 ~ 35.9であり、また

温度691°C ~ 760°C、少なくとも8時間の時効処理段階と、

温度538°C ~ 718°Cに合金を冷却する段階と、

その温度範囲内に少なくとも8時間保持する段階と、

室温まで冷却する段階とを含む2段階の熱処理によって処理されているNi-Cr-Mo合金。

10

20

## 【請求項 2】

前記 2 段階の熱処理が、

温度 704 °C ~ 760 °C、16 時間の時効処理を合金に施す段階と、

温度 593 °C ~ 621 °C に合金を冷却する段階と、

その温度に 32 時間、合金を保持する段階と、

室温まで合金を冷却する段階とを含む請求項 1 に記載された Ni - Cr - Mo 合金。

## 【請求項 3】

質量 % で、

希土類元素：最大 0 . 1%、

銅：最大 2 . 0%、

10

ニオブ：最大 1 . 25%、

燐：最大 0 . 04%、

けい素：最大 0 . 75%、

硫黄：最大 0 . 03%、

タンタル：最大 2 . 2%、

チタン：最大 0 . 7%、および

バナジウム：最大 0 . 035% を更に含む請求項 1 に記載された Ni - Cr - Mo 合金

。

## 【請求項 4】

ハフニウムまたはタンタルを含む請求項 1 に記載された Ni - Cr - Mo 合金。

20

## 【請求項 5】

質量 % で、

クロム：12% ~ 23.5%、

モリブデン：13% ~ 23%、

アルミニウム：0 . 12% ~ 0 . 2%、

炭素：0 . 002% ~ 0 . 006%、

マンガン：0 . 30% ~ 0 . 34%、

鉄：1 . 0% ~ 1 . 7%、

コバルト：0 . 05% ~ 0 . 8%、

タングステン：0 . 10% ~ 0 . 34%、および

30

ほう素：0 . 002% ~ 0 . 005% を含む請求項 1 に記載された Ni - Cr - Mo 合金。

## 【請求項 6】

質量 % で、

セリウム：0 . 005% ~ 0 . 009%、

銅：0 . 01% ~ 0 . 06%、

マグネシウム：0 . 001% ~ 0 . 004%、

燐：0 . 002% ~ 0 . 005%、

硫黄：0 . 001% ~ 0 . 004%、および

バナジウム：0 . 01% ~ 0 . 02% を更に含む請求項 5 に記載された Ni - Cr - Mo 合金。

40

## 【請求項 7】

前記合金元素の群が、質量 % で、

アルミニウム：最大 0 . 5%、

炭素：最大 0 . 02%、

マンガン：最大 1 . 5%、

鉄：最大 3 %、

コバルト：最大 2 . 5%、

タングステン：最大 4 . 5%、および

ほう素：最大 0 . 015% から成る請求項 1 に記載された Ni - Cr - Mo 合金。

50

## 【請求項 8】

質量%で、最大1.25%のニオブおよび最大0.015%のほう素を更に含む請求項1に記載されたNi-Cr-Mo合金。

## 【請求項 9】

温度538°C～718°Cに合金を冷却する段階が、合金を室温まで冷却した後に、温度538°C～718°Cに合金を加熱することにより行われる請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載されたNi-Cr-Mo合金。

## 【請求項 10】

前記2段階熱処理は50時間以内に行なわれる処理である請求項1に記載されたNi-Cr-Mo合金。

## 【請求項 11】

質量%で、クロム：12%～23.5%、モリブデン：13%～23%、アルミニウム：最大0.5%、炭素：最大0.02%、マンガン：最大1.5%、鉄：最大3%、コバルト：最大2.5%、タンゲステン：最大4.5%、ほう素：最大0.015%、ニオブ：最大1.25%、けい素：最大0.75%、タンタル：最大2.2%、チタン：最大0.7%、および残部としてのニッケルと不純物から成る組成を有し、

$$\begin{aligned}
 P = & 2.46Al + 0.19Co + 0.83Cr - 0.16Cu \\
 & + 0.39Fe + 0.59Mn + 1.0Mo + 0.81Zr \\
 & + 2.15Si + 1.06V + 0.39W + 0.68Nb \\
 & + 0.52Hf + 0.45Ta + 1.35Ti
 \end{aligned}$$

で定義されるP値が31.2～35.9であるNi-Cr-Mo合金の処理方法であって、

温度691°C～760°C、少なくとも8時間の時効処理を合金に施す段階と、

温度538°C～718°Cに合金を冷却する段階と、

その温度範囲内に少なくとも8時間、合金を保持する段階と、

室温まで合金を冷却する段階とを含むNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 12】

前記2段階の熱処理を50時間以下で終える請求項11に記載されたNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 13】

温度704°C～760°C、16時間の時効処理が合金に施され、温度593°C～621°Cに冷却され、その温度に32時間保持され、室温に冷却される請求項11に記載されたNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 14】

前記合金が温度538°C～718°Cに炉冷却される請求項11に記載されたNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 15】

少なくとも温度538°Cに前記合金を冷却する段階が、前記合金を室温に冷却した後、温度538°C～718°Cに前記合金を加熱することによって実行される請求項11に記載されたNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 16】

前記合金が、質量%で、ニオブ：最大1.25%、および、ほう素：最大0.015%を更に含む請求項11に記載されたNi-Cr-Mo合金の処理方法。

## 【請求項 17】

質量%で、

クロム：12%～23.5%、

モリブデン：13%～23%、

鉄：最大3%、

アルミニウム：最大0.05%、ほう素：0.015%、炭素：0.02%、コバルト：2.5%、銅：2.0%、マンガン：1.5%、ニオブ：1.25%、けい素：0.7

10

20

30

40

50

5%、タンタル：2.2%、タングステン：4.5%、および、バナジウム：0.35%  
から成る群から選ばれた少なくとも1種の合金元素、および

残部としてのニッケルと不純物から成り、

$$\begin{aligned}
 P = & 2.46 \text{Al} + 0.19 \text{Co} + 0.83 \text{Cr} - 0.16 \text{Cu} \\
 & + 0.39 \text{Fe} + 0.59 \text{Mn} + 1.0 \text{Mo} + 0.81 \text{Zr} \\
 & + 2.15 \text{Si} + 1.06 \text{V} + 0.39 \text{W} + 0.68 \text{Nb} \\
 & + 0.52 \text{Hf} + 0.45 \text{Ta} + 1.35 \text{Ti}
 \end{aligned}$$

で定義されるP値が31.2~35.9であり、また

温度691°C~760°C、少なくとも8時間の時効処理段階と、

温度538°C~718°Cに合金を冷却する段階と、

その温度範囲内に少なくとも8時間保持する段階と、

室温まで冷却する段階とを含む2段階の熱処理によって処理されているNi-Cr-Mo合金。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、12~23.5質量%のクロムを含むNi-Cr-Mo合金の熱処理方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

クロムがニッケル基合金に耐食性を与えることは周知である。したがって、Ni-Cr-Mo合金、特にクロム含有量15~24%のNi-Cr-Mo合金は化学および石油化学工業分野で遭遇するような腐食性環境で一般に使用されている。

##### 【0003】

時効硬化は、降伏強度、引張り強度、および冶金産業界において典型的に行なわれる切欠き応力破断試験による測定値として、高い強度を合金組成物に与えるために当業界で行なわれる処理である。各種分野において、大きな引張り強度と小さな熱膨張特性の組合せが要求される。そのような分野の1つが航空工業である。他の用途は地上使用型ガス・タービンに使用されるシール・リングである。高い引張り強度と延性の組合せもまた、ボルトでは、非常に有用である。それらの使用例における金属製品の使用条件および性能パラメータが要求されることにより、さまざまな時効硬化方法が使用されている。1つの一般的な技術は、選択した高温度に合金を加熱し、その温度に或る時間保持した後、室温まで冷却することである。或る合金組成については、合金が第1温度に加熱され、冷却され、第2温度に再加熱され、冷却される。そのような方法の例が米国特許第3871928号に記載されている。合金の時効硬化に適用される温度および時間は、合金組成で決まる。時効硬化性商用合金については、適用される時間および温度が確立しており、これは、所望の特性を与えるために周知であって、当業界で標準になっている。クロム含有量が大きな（すなわち、クロム含有量が12%を超える）Ni-Cr-Mo合金については、当該技術における一般的な見方は、機械的性質を改善するうえで初期焼鈍を超える熱処理が長時間（数百~数千時間）を必要とし、また、そのような処理を簡単に実施できないために、実用的でないというものである。

##### 【0004】

例えば化学工業分野における商用使用例として、固溶強化されたNi-Cr-Mo合金およびNi-Mo合金が広く使用されている。一般に、僅かな炭化物相の存在を斟酌すれば、単一相材料であるとみなされるので、そのような合金は通常は熱処理に応答するとは考えられず、したがって焼鈍状態で使用される。例外があり、或る特定の合金は商用に開発可能な時効硬化応答性を示す。しかしながら、それらの例では、観察される時効硬化応答性はその合金組成中に存在するニオブ、アルミニウムおよびチタンのような他の元素に原因する。これに対する例外はHAYNES（登録商標）242<sup>TM</sup>合金であり、この合金については後で述べる。Ni-Cr-MoおよびNi-Mo合金は商用的時効硬化を行え

10

20

30

40

50

ないという事実は、中間的温度の付与熱に対してもいかなる冶金的応答性も示さないということを意味するものではない。事実、この種の合金は約  $538^{\circ}\text{C}$  ~  $871^{\circ}\text{C}$  の温度範囲に暴露されると、複雑な二次的相反応を示す。不運なことに、形成される相は合金の延性および他の観点での使用性能の両方に対してしばしば有害となる。これは、モリブデン約 25 ~ 30 % を含む Ni - Mo 合金で特に観察される。そのような材料では、約  $538^{\circ}\text{C}$  ~  $871^{\circ}\text{C}$  の温度に対する暴露は、マイクロ組織に脆い  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  または  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相の迅速な形成を生じる。これは物品製造および物品性能の両方に対して問題となる。

#### 【 0 0 0 5 】

モリブデン：約 16 質量 %、クロム：約 16 質量 %のようなモリブデン含有量が少なくクロム含有量の多い Ni - Cr - Mo 合金では、短時間の熱暴露後の特別な金属間相の発生は、通常、認められない。温度約  $538^{\circ}\text{C}$  ~  $694^{\circ}\text{C}$  に対する長時間の暴露では、明らかに異なる冶金的応答が生じる。約 500 ~ 1000 時間後、 $\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$  相の存在がマイクロ組織で立証される。 $\text{Pt}_2\text{Mo}$  に似た組織を有する長範囲規則度相 (long-range-ordered phase) である  $\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$  相は、過度の延性損失を生じることなく、材料強度をかなり増大させる。1つの大きな欠点は、この相を生じるためには長い時効時間を必要とすることである。

#### 【 0 0 0 6 】

Ni - Cr - Mo 合金を開示する幾つかの米国特許が存在する。米国特許第 4818486 号は、クロム 5 % ~ 12 % およびモリブデン 10 % ~ 30 % を含む低熱膨張性ニッケル基合金を開示している。この特許は、形成される相を劣化させることなく所望の硬さを得るために典型的に要求される時効時間が、ほとんどの Ni - Mo - Cr 合金に関して温度  $649^{\circ}\text{C}$  ~  $816^{\circ}\text{C}$  では 1000 時間をゆうに超えることを教示している。しかしながら米国特許第 4818486 号に開示された合金組成を硬化させる時効時間は  $649^{\circ}\text{C}$  で 24 時間と短い。この特許の合金は、242 合金および HAYNES 242 合金という登録商標をもって販売されている。HAYNES 242 合金は大きな引張り強度と低熱膨張係数が要求される使用例のために販売されている。242 合金の他の有利な性質は、良好な熱安定性、良好な耐疲労性、およびその引張り強度および延性に基づく優れた遮蔽能力 (containment capabilities) を含む。HAYNES 242 合金は約 8 % (質量 パーセント) のクロム、約 20 ~ 30 % のモリブデン、約 0.35 % ~ 最大約 0.5 % のアルミニウム、最大 0.03 % の炭素、最大約 0.8 % のマンガン、最大約 0.8 % のけい素、最大約 2 % の鉄、最大約 1 % のコバルト、最大約 0.006 % のほう素を含み、残部質量 パーセントはニッケルである。

#### 【 0 0 0 7 】

有害な  $\text{Ni}_3\text{Mo}$  および  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  相ならびにミュー相 (mu-phase) の形成を回避する米国特許第 4818486 号に見られるよりも高い Cr レベル (Cr > 12 %) の Ni - Mo - Cr 合金に対し、短時間で、商用に活用できる時効硬化処理が要求されている。

#### 【 0 0 0 8 】

他の Ni - Cr - Mo 合金がクラム氏他に付与された米国特許第 5019184 号に開示されている。この合金は 19 % ~ 23 % のクロムおよび 14 ~ 17.5 % のモリブデンを含む。その特許は、5 ~ 50 時間に亘る  $1149^{\circ}\text{C}$  ~  $1260^{\circ}\text{C}$  の温度範囲での均質化熱処理を開示している。この処理の目的は、合金強化というよりも、望まれるマイクロ組織を有する耐食性合金を生み出すことである。その特許に開示されているいずれの試料に関しても引張り強度のデータは与えられていない。その特許の合金はインコネル (登録商標) 合金 686 として市販されている。

#### 【 0 0 0 9 】

さらに別の耐食性の Ni - Cr - Mo 合金がホイブナー氏他に付与された米国特許第 4906437 号に開示されている。その合金は 22 % ~ 24 % のクロムおよび 15 % ~ 16.5 % のモリブデンを含む。その合金の熱処理および時効硬化に関する開示も全くない。その特許に開示された合金は VDM ニクロファー 923 h Mo (登録商標) またはア

10

20

30

40

50

ロイ59(登録商標)の表記のもとに市販されている。

【0010】

高降伏強度のNi-Cr-Mo合金がマテウス氏他に付与された米国特許第4129464号に開示されている。この合金は13%~18%のクロムおよび13~18%のモリブデンを含む。その特許は、少なくとも50時間に亘る480°C~593°Cでの單一段階の時効処理を使用してその合金を時効可能であると述べているが、全ての例は168時間以上の時効を行われている。少なくとも50時間が必要であるという説明は、168時間の時効処理から得られた結果の推定にすぎない。その特許は1, 2, 3の番号を付けた3種の合金のデータを報告している。合金1はハステロイ(登録商標)C-276合金として市販されている。合金2はハステロイC-4合金として市販されている。合金3はハステロイS合金として市販されている。 10

【0011】

【課題を解決するための手段】

12%~23.5%のクロムを含み、当該分野で使用されている現在の時効硬化処理によって得られるものに対して、高い降伏強度、引張り強度、および、それに匹敵する他の機械的性質を得られるNi-Cr-Mo合金に関する改善された2段階時効硬化処理を提供する。そのような性質は、室温での降伏強度試験、引張り強度試験および引張り延性試験によって測定される。この処理は、

$$\begin{aligned}
 P = & 2.46\text{Al} + 0.19\text{Co} + 0.83\text{Cr} - 0.16\text{Cu} \\
 & + 0.39\text{Fe} + 0.59\text{Mn} + 1.0\text{Mo} + 0.81\text{Zr} \\
 & + 2.15\text{Si} + 1.06\text{V} + 0.39\text{W} + 0.68\text{Nb} \\
 & + 0.52\text{Hf} + 0.45\text{Ta} + 1.35\text{Ti}
 \end{aligned}$$

20

で定義されるP値が31.2~35.9の範囲になるような量のその他の合金元素が存在する合金についてのみ有効である。この改良された時効硬化処理は、前記P値を有し、温度約704°C、8時間(好ましくは、約12~20時間)の時効硬化処理と、温度約538°C~約718°Cへの炉冷却と、その温度での少なくとも8時間(好ましくは、約28~36時間)の保持と、これに続く室温への空冷とが施された合金を必要とする。12%~23.5%のクロムを含み、2段階の熱処理または時効硬化処理を施されたNi-Cr-Mo合金は、低クロム・レベルの242合金で用いられる標準的な時効処理に対して、改善された、または匹敵する引張り強度を示す。高降伏強度と延性との組み合わせにより、この合金および2段階の時効処理は、そのような特性を要求する用途に対する応用性を格段と高める。 30

【0012】

最近、合計で10~20時間を超えて行われる2段階の熱処理が満足できる機械的性質を与えることを見い出した。しかしながら、クロム含有量の高いNi-Cr-Mo合金に対して似たような2段階処理を試した時、幾つかの合金は満足できる性質を有していたが、他の合金はそうではなかった。高クロム含有量は、化学処理工業界において耐食性合金として使用する合金に望まれることである。したがって、比較的短時間の2段階時効処理を行なったときに、満足できる機械的性質を示すであろう高クロム含有合金が存在するか否かを確定する必要性を知った。 40

【0013】

【実施の形態】

耐食性、大きな引張り強度、および優れた引張り延性を必要とする用途のための合金を製造するために、クロム:12%~23.5%を含むNi-Cr-Mo合金のための2段階の時効処理を提供する。この時効硬化処理では、温度約691°C~約760°C、8~20時間の時効処理を合金に施し、温度約538°C~約718°Cに合金を冷却し、その温度範囲内で少なくとも8時間(好ましくは、24~36時間)合金を保持し、室温まで合金を冷却する作業を必要とする。しかしながら、この処理は、 50

$$\begin{aligned}
 P = & 2.46\text{Al} + 0.19\text{Co} + 0.83\text{Cr} - 0.16\text{Cu} \\
 & + 0.39\text{Fe} + 0.59\text{Mn} + 1.0\text{Mo} + 0.81\text{Zr} \\
 & + 2.15\text{Si} + 1.06\text{V} + 0.39\text{W} + 0.68\text{Nb} \\
 & + 0.52\text{Hf} + 0.45\text{Ta} + 1.35\text{Ti}
 \end{aligned}$$

で定義される P 値が 31.2 ~ 35.9 となるような量の合金元素を含む合金に対してのみ、満足できる機械的性質を与えるということを見い出した。

【0014】

表 1 に組成を示した 20 種類の試験ニッケル基合金と、5 種類の Ni - Cr - Mo 商用合金を試験した。それらの商用合金は、ハスティロイ S 薄板、ハスティロイ C - 276 板、ハスティロイ C - 4 板、アロイ 59 薄板（シート）、およびインコネル合金 686 薄板（シート）であった。表 1 の「n.m.」という表示は元素の存在が測定されなかったことを示す。表 1 は、各合金の P 値も示している。

10

【0015】

試験合金のクロム含有量は、合金 H の 11.56 % から合金 P の 22.06 % までの範囲であった。モリブデンは、合金 G の 9.91 % から合金 S の 23.89 % までの範囲であった。これらの合金の全ては類似量のアルミニウム、コバルト、鉄、およびマンガンを含有していた。タンクステンは、0.11 % ~ 0.34 % の範囲内で存在していた。これらの合金は、少量のほう素、炭素、セリウム、銅、マグネシウム、燐、硫黄、けい素およびバナジウムも含有していた。試験合金は、厚さ 12.7 mm の板に熱間圧延された後、1038 °C ~ 1093 °C の焼鈍温度で 30 分間焼鈍された。これらの商用合金は、製造元から購入できる薄板または板から裁断された。薄板の厚さは 3.2 mm、板の厚さは 9.5 mm であった。最初の一連の試験で、全ての合金が、初めに、704 °C、16 時間の時効処理が施される 2 段階の時効処理で処理された。最終的に、それらの試料は室温まで空冷された。

20

【0016】

【表 1】

## 試験した資料の組成

| 組成    |      |         |         |          |      |       |        |      |         |      |       |      |    |         |         |        |        |      |
|-------|------|---------|---------|----------|------|-------|--------|------|---------|------|-------|------|----|---------|---------|--------|--------|------|
| 合金    | Al   | B       | C       | Ce       | Ca   | Cr    | Cu     | Fe   | Mg      | Mn   | Nb    | P(磷) | S  | Si      | V       | W      | "P" 値  |      |
| A     | 0.15 | 0.002   | 0.003   | 0.008    | 0.05 | 12.79 | 0.04   | 1.11 | < 0.002 | 0.33 | 21.58 | n.m. | 残部 | < 0.004 | 0.001   | < 0.11 | 0.01   | 0.19 |
| B     | 0.15 | 0.002   | 0.002   | 0.007    | 0.04 | 15.26 | 0.01   | 1.13 | < 0.002 | 0.34 | 19.92 | n.m. | 残部 | < 0.004 | 0.002   | < 0.01 | 0.02   | 0.34 |
| C     | 0.12 | 0.003   | 0.006   | 0.008    | 0.05 | 14.99 | 0.03   | 1.05 | < 0.002 | 0.32 | 18.78 | n.m. | 残部 | 0.002   | 0.001   | 0.01   | < 0.01 | 0.15 |
| D     | 0.12 | 0.005   | < 0.005 | 0.08     | 0.03 | 17.36 | 0.03   | 1.08 | 0.003   | 0.32 | 17.21 | n.m. | 残部 | 0.003   | 0.001   | 0.02   | < 0.01 | 0.14 |
| E     | 0.17 | 0.003   | 0.002   | < 0.005  | 0.06 | 19.88 | 0.02   | 1.05 | < 0.002 | 0.32 | 15.40 | n.m. | 残部 | 0.005   | 0.001   | 0.03   | < 0.01 | 0.14 |
| F     | 0.14 | 0.002   | 0.003   | 0.007    | 0.06 | 22.18 | 0.02   | 1.09 | < 0.002 | 0.31 | 13.32 | n.m. | 残部 | 0.002   | 0.001   | 0.01   | < 0.01 | 0.14 |
| G     | 0.13 | 0.005   | 0.002   | 0.005    | 0.07 | 25.48 | 0.02   | 1.12 | 0.003   | 0.32 | 9.91  | n.m. | 残部 | 0.002   | 0.001   | 0.02   | < 0.01 | 0.18 |
| H     | 0.15 | < 0.002 | 0.003   | 0.007    | 0.05 | 11.56 | 0.06   | 1.17 | 0.003   | 0.34 | 19.75 | n.m. | 残部 | < 0.004 | 0.001   | 0.15   | 0.02   | 0.15 |
| I     | 0.14 | 0.002   | 0.004   | 0.005    | 0.06 | 16.57 | 0.04   | 1.08 | 0.004   | 0.31 | 15.60 | n.m. | 残部 | < 0.002 | 0.003   | 0.07   | 0.02   | 0.15 |
| J     | 0.14 | 0.002   | 0.005   | 0.004    | 0.06 | 21.28 | 0.04   | 1.07 | < 0.002 | 0.31 | 11.79 | n.m. | 残部 | < 0.002 | 0.004   | 0.07   | 0.02   | 0.14 |
| K     | 0.16 | 0.002   | 0.004   | 0.009    | 0.06 | 12.58 | 0.04   | 1.17 | 0.003   | 0.30 | 22.48 | n.m. | 残部 | < 0.004 | < 0.001 | 0.15   | 0.02   | 0.22 |
| L     | 0.13 | 0.002   | 0.003   | 0.004    | 0.06 | 17.53 | 0.04   | 1.11 | 0.002   | 0.31 | 18.63 | n.m. | 残部 | < 0.004 | 0.003   | 0.11   | 0.02   | 0.15 |
| M     | 0.17 | 0.002   | 0.006   | 0.005    | 0.06 | 22.28 | 0.01   | 1.17 | 0.002   | 0.30 | 14.73 | n.m. | 残部 | 0.005   | 0.001   | 0.16   | 0.02   | 0.18 |
| N     | 0.14 | < 0.002 | 0.007   | 0.004    | 0.05 | 18.92 | 0.01   | 0.98 | < 0.002 | 0.29 | 17.38 | 0.03 | 残部 | < 0.002 | 0.001   | 0.05   | 0.03   | 0.13 |
| O     | 0.13 | < 0.002 | 0.007   | 0.003    | 0.06 | 21.13 | 0.01   | 1.00 | < 0.002 | 0.30 | 15.62 | 0.03 | 残部 | < 0.002 | 0.002   | 0.04   | 0.03   | 0.13 |
| P     | 0.13 | < 0.002 | 0.006   | 0.003    | 0.07 | 26.06 | < 0.01 | 1.02 | < 0.002 | 0.29 | 11.82 | 0.03 | 残部 | 0.003   | 0.001   | 0.06   | 0.04   | 0.13 |
| Q     | 0.13 | < 0.002 | 0.009   | 0.002    | 0.07 | 23.03 | < 0.01 | 1.02 | < 0.002 | 0.28 | 16.66 | 0.03 | 残部 | 0.003   | 0.001   | 0.05   | 0.03   | 0.13 |
| R     | 0.13 | < 0.002 | 0.007   | 0.005    | 0.06 | 17.92 | 0.01   | 1.04 | 0.002   | 0.27 | 20.08 | 0.03 | 残部 | 0.005   | 0.001   | 0.04   | 0.03   | 0.14 |
| S     | 0.14 | < 0.002 | 0.006   | 0.006    | 0.06 | 13.45 | < 0.01 | 1.00 | 0.002   | 0.27 | 23.89 | 0.03 | 残部 | 0.002   | 0.001   | 0.04   | 0.03   | 0.15 |
| T     | 0.14 | < 0.002 | 0.009   | 0.002    | 0.06 | 23.97 | < 0.01 | 0.99 | < 0.002 | 0.30 | 13.60 | 0.03 | 残部 | 0.003   | 0.001   | 0.06   | 0.04   | 0.11 |
| ハセヨリ  | 0.22 | 0.008   | 0.010   | n.m.     | 0.09 | 15.35 | n.m.   | 1.12 | 0.03    | 0.59 | 14.80 | n.m. | 残部 | n.m.    | 0.005   | 0.48   | 0.23   | 30.0 |
| S     |      |         |         |          |      |       |        |      |         |      |       |      |    |         |         |        |        |      |
| C-276 | 0.30 | n.m.    | 0.003   | n.m.     | 0.76 | 15.76 | 0.06   | 5.48 | 0.05    | 0.51 | 15.43 | 0.09 | 残部 | 0.007   | 0.002   | n.m.   | 0.12   | 3.39 |
| C-4   | 0.34 | n.m.    | 0.002   | Ti 0.23. | n.m. | 15.54 | 0.02   | 1.01 | 0.05    | 0.18 | 15.41 | n.m. | 残部 | n.m.    | 0.04    | 0.02   | n.m.   | 33.3 |
| 59    | 0.30 | n.m.    | 0.002   | n.m.     | 0.08 | 22.75 | 0.01   | 0.65 | n.m.    | 0.17 | 15.45 | n.m. | 残部 | 0.002   | 0.002   | 0.05   | n.m.   | 35.6 |
| 686   | n.m. | n.m.    | 0.005   | Ti 0.07  | n.m. | 20.17 | n.m.   | 0.21 | n.m.    | 0.23 | 16.08 | n.m. | 残部 | 0.002   | 0.001   | 0.01   | n.m.   | 34.7 |

## 【0017】

試料の全てはそれらの引張り特性を決定するために試験された。この試験は、それらの合金に対して A S T M E - 8 の標準試験法に従って降伏強度、極限引張り強度、および伸び率を決定した。一連の第 1 の試験の結果を表 2 に示す。

## 【0018】

## 【表 2】

## 室温における引張り特性

| 合金              | 0.2% 降伏強度 |       | 極限引張り強度 |       | 伸び率  |
|-----------------|-----------|-------|---------|-------|------|
|                 | MPa       | ksi   | MPa     | ksi   |      |
| A               | 816       | 118.3 | 1306    | 189.4 | 40.1 |
| B               | 823       | 119.3 | 1300    | 188.5 | 40.7 |
| C               | 723       | 104.8 | 1229    | 178.3 | 43.4 |
| D               | 709       | 102.9 | 1222    | 177.3 | 43.5 |
| E               | 690       | 100.0 | 1198    | 173.7 | 44.1 |
| F               | 508       | 73.7  | 962     | 139.5 | 47.6 |
| G               | 324       | 47.0  | 738     | 107.1 | 61.8 |
| H               | 359       | 52.0  | 841     | 122.0 | 65.1 |
| I               | 341       | 49.5  | 806     | 116.9 | 64.3 |
| J               | 304       | 44.1  | 743     | 107.8 | 64.1 |
| K               | 822       | 119.2 | 1338    | 194.0 | 41.1 |
| L               | 659       | 95.6  | 1170    | 169.7 | 47.9 |
| M               | 663       | 96.1  | 1166    | 169.1 | 45.8 |
| N               | 644       | 93.4  | 1158    | 168.0 | 47.3 |
| O               | 629       | 91.2  | 1145    | 166.1 | 47.3 |
| P               | 343       | 49.8  | 761     | 110.4 | 60.7 |
| Q               | 747       | 108.4 | 1227    | 177.9 | 34.5 |
| R               | 809       | 117.4 | 1305    | 189.3 | 32.4 |
| S               | 962       | 139.5 | 1473    | 213.6 | 28.0 |
| T               | 409       | 59.3  | 825     | 119.7 | 57.8 |
| ハステロイ<br>S      | 465       | 67.5  | 918     | 133.1 | 47.1 |
| C-276           | 369       | 53.5  | 803     | 116.4 | 56.7 |
| C-4             | 497       | 72.1  | 947     | 137.4 | 47.6 |
| アロイ 59          | 594       | 86.2  | 1066    | 154.6 | 47.3 |
| インコネル<br>合金 686 | 682       | 98.9  | 1169    | 169.6 | 45.0 |

10

20

30

## 【 0 0 1 9 】

試験合金 A ~ F , K ~ O および商用合金であるインコネル合金 686 、アロイ 59 は満足できる引張り特性を有していた。合金 G , H , I , J , P および T 、およびインコネル合金 686 、アロイ 59 を除く全ての商用合金は、満足できない低い降伏強度を有する。満足できる合金は 40 % 超の伸び率値と、 500 MPa 超の降伏強度を有していた。合金 Q , R , S は伸び率の測定で十分な引張り延性を有していなかった。マイクロ組織の分析で、これは未確認相の望ましくない析出物が存在することによるものと確認された。商用合金および合金 H , I , J , Q , R のクロム含有量およびモリブデン含有量は満足できる合金のクロム含有量およびモリブデン含有量の範囲内にあるので、クロム含有量もモリブデン含有量もこの等級の合金における満足できる引張り特性に関する唯一の予測値ではないことが明白である。我々は、これらの特性の予測値となるのは、ほぼ全ての合金元素の相互作用であると結論づけた。事実、合金の P 値が 31.2 ~ 35.9 である時、満足できる引張り特性をこの 2 段階の時効処理で得られることを見い出した。この例外が、所望範囲の P 値を有するが十分な降伏強度を有しないハステロイ C - 276 合金で認められた。しかしながら、その合金中の 5.48 % という鉄の量は Ni - Cr - Mo - Fe 合金と呼ぶにふさわしい。したがって、前記関係式を維持するためには、鉄：約 3 % という制限が必要であることを提案する。

40

## 【 0 0 2 0 】

図 1 は合金の P 値およびクロム含有量に基づく試験合金のグラフである。許容できる引張

50

り特性を有する各合金はドット（点）でプロットされている。Xは、2段階の時効処理を施した後に引張り特性が満足できなかった合金をプロットするために使用されている。点線枠は満足できる合金の周囲にある。図1から、満足できる合金は、クロム量：12%～23.5%と、31.2～35.9のP値とを有することが明らかである。

#### 【0021】

クロムおよびモリブデンは試料が包含する範囲内で存在しなければならないが、他の合金元素はそのように制限されないことを当業者は認識するであろう。事実、本明細書で試験した合金、およびC-2000（登録商標）合金、C-22（登録商標）合金、SM2060（登録商標）Mo合金およびMAT-21（登録商標）合金のような合金を含む購入可能なNi-Cr-Mo合金に関する米国特許明細書（UNS）に記載された範囲内の量でそれらの元素が存在できる。具体的に言えば、アルミニウム：最大0.05%、ほう素：0.015%、炭素：0.02%、コバルト：2.5%、銅：2.0%、鉄：3.0%、マンガン：1.5%、ニオブ：1.25%、燐：0.04%、硫黄：0.03%、けい素：0.75%、タンタル：2.2%、チタン：0.7%、バナジウム：0.35%、およびタンゲステン：4.5%、および希土類元素：0.1%が存在できる。

#### 【0022】

この2段階時効硬化処理により利益を得られる合金を定義したので、許容できる時間および温度範囲について検討した。一連の時効処理が合金Mに与えられた。時効処理が遂行された後、試料が時効硬化したかどうかを決定するために硬度が測定された。その結果を表3に示す。試料は、ロックウェルC（Rc）で20.0超の硬度を有するならば、時効硬化されたと決定された。非時効状態の試料は、その材料が最初は20.0未満の硬度であったことの確認であった。合金Mの試験結果は、第1段階が温度約691°C～約760°C、少なくとも8時間で実行されるべきであるのに対し、第2段階は温度約538°C～約691°C、少なくとも24時間で実行されるべきことを示した。このデータは、第1段階でより高い温度が使用されたときには、第2段階でより低い温度を使用できることを示した。最高927°Cまでの第1段階の温度が合金の時効硬化に有効であると見い出される一方、マイクロ組織試験は、第1段階の温度が760°C以上であると、望ましくない粒界析出が生じることを明らかにした。この析出は耐食性を悪化させると予測される。

#### 【0023】

当業界で周知のように、Ni<sub>2</sub>（Mo, Cr）の時効硬化は局所で短範囲規則度（short-range-ordered）をもって始まり、硬化特性を与える析出物の形成がこれに続いて起きる。連続加熱により、析出物が溶体に戻るような溶体化（solvus）温度に達する。短範囲規則度（short range ordering）は時間および温度にも関係がある。この短範囲規則度および溶体化温度は合金組成によって変化する。時効硬化させるために、2段階の時効処理では、時間と温度の選択を行わなければならず、これが必要とされる短範囲規則度または第1段階での硬化相の初期析出を与え、また第2段階での溶体化温度を回避する。このことは、表3中の合金Mのデータに見ることができる。第1段階が温度704°C～732°C、16時間である場合、温度538°Cでの第2段階を支援するための十分な短範囲規則度は起こらず、溶体化温度は621°Cに達した。第1段階が温度760°C、16時間である場合、温度538°Cでの第2段階を支援するための十分な短範囲規則度が生じ、再び述べるが溶体化温度は温度621°Cに達した。

#### 【0024】

合金Mのデータを再調査した後、第1段階である温度704°C、16時間の時効に続いて、温度593°C、621°Cまたは649°Cでの第2の時効処理によって、合金NおよびOを処理した。また、第1の時効処理として、温度760°C、8時間または16時間、温度732°C、16時間または32時間、あるいは、温度704°C、16時間の処理と、第2の段階として、温度593°C～621°Cで8, 12, 16または32時間の処理とを、合金Kに施した。この試験の処理および結果を表4に示す。合金NおよびOに関しては、温度593°Cまたは621°Cでの第2段階の時効処理により硬化が

10

20

30

40

50

生じたが、温度 649°C では起きなかった。合金 N および O は温度 621°C で十分に硬化できたが、合金 M はその温度では硬化しなかったという事実は、合金 M に比較して合金 N および O のモリブデン含有量は高く、クロム含有量は低いということに帰する。

#### 【0025】

合金 K は、合金 M, N および O よりもモリブデン含有量が高く、クロム含有量は低い。合金 K は、表 4 に示すように温度 704°C, 732°C および 760°C, 8, 16 および 32 時間で処理された。これらのデータは第 2 段階が温度 704°C または 718°C、40 時間で実施されるときに、第 1 の処理が 760°C, 8 時間にすることができるが、温度 732°C では不可であることを示している。第 1 段階が温度 732°C、32 時間で実施される場合は、第 2 段階は 704°C、8 時間で実施できる。これらのデータから、モリブデン含有量がより高く、クロム含有量がより低い合金に対しては、第 2 段階で、より高い温度にすると結論づけた。さらに、いずれの段階も他方の段階が 32 ~ 40 時間である場合には、8 時間と短くすることができる。

#### 【0026】

他の Ni - Cr - Mo 合金に関しては、温度の組合せは相違するとしても同様な結果を見るものと予測できる。さらに、実際に作用するこの組合せは合金のクロムおよびモリブデンの含有レベルに関係する。さらに、12% ~ 23.5% のクロム含有量を含み、31.2 ~ 35.9 の P 値を有する合金に関して、満足できる時効硬化の応答性は、第 1 段階が温度約 691°C ~ 約 760°C、少なくとも約 8 時間であり、第 2 段階が温度約 538°C ~ 約 718°C、少なくとも 8 時間である時に得ることができる。

#### 【0027】

#### 【表 3】

10

20

## 合金Mの硬度に対する様々な時効処理の作用

| 第1段階の温度      | 第1段階の時間<br>(h) | 第2段階の温度      | 第2段階の時間<br>(h) | 硬度 (Rc) |
|--------------|----------------|--------------|----------------|---------|
| 未時効          | ---            | ---          | ---            | < 20.0  |
| 649°C/1200°F | 16             | 538°C/1000°F | 32             | < 20.0  |
| 649°C/1200°F | 16             | 566°C/1050°F | 32             | < 20.0  |
| 649°C/1200°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | < 20.0  |
| 649°C/1200°F | 16             | 621°C/1150°F | 32             | < 20.0  |
| 649°C/1200°F | 16             | 649°C/1200°F | 32             | < 20.0  |
| 677°C/1250°F | 16             | 538°C/1000°F | 32             | < 20.0  |
| 677°C/1250°F | 16             | 566°C/1050°F | 32             | < 20.0  |
| 677°C/1250°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | < 20.0  |
| 677°C/1250°F | 16             | 621°C/1150°F | 32             | < 20.0  |
| 677°C/1250°F | 16             | 649°C/1200°F | 32             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 538°C/1000°F | 32             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 566°C/1050°F | 32             | 20.7    |
| 704°C/1300°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 28.6    |
| 704°C/1300°F | 16             | 621°C/1150°F | 32             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 649°C/1200°F | 32             | < 20.0  |
| 732°C/1350°F | 16             | 538°C/1000°F | 32             | < 20.0  |
| 732°C/1350°F | 16             | 566°C/1050°F | 32             | 27.4    |
| 732°C/1350°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 31.2    |
| 732°C/1350°F | 16             | 621°C/1150°F | 32             | < 20.0  |
| 732°C/1350°F | 16             | 649°C/1200°F | 32             | < 20.0  |
| 760°C/1400°F | 16             | 538°C/1000°F | 32             | 24.9    |
| 760°C/1400°F | 16             | 566°C/1050°F | 32             | 26.6    |
| 760°C/1400°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 28.4    |
| 760°C/1400°F | 16             | 621°C/1150°F | 32             | < 20.0  |
| 760°C/1400°F | 16             | 649°C/1200°F | 32             | < 20.0  |
| 816°C/1500°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 31.0    |
| 871°C/1600°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 30.4    |
| 927°C/1700°F | 16             | 593°C/1100°F | 32             | 27.8    |
| 704°C/1300°F | 4              | 593°C/1100°F | 4              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 4              | 593°C/1100°F | 8              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 4              | 593°C/1100°F | 16             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 4              | 593°C/1100°F | 44             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 8              | 593°C/1100°F | 4              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 8              | 593°C/1100°F | 8              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 8              | 593°C/1100°F | 16             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 8              | 593°C/1100°F | 32             | 20.1    |
| 704°C/1300°F | 8              | 593°C/1100°F | 40             | 29.4    |
| 704°C/1300°F | 16             | 593°C/1100°F | 4              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 593°C/1100°F | 8              | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 593°C/1100°F | 16             | < 20.0  |
| 704°C/1300°F | 16             | 593°C/1100°F | 24             | 20.4    |

【0028】

【表4】

## 合金NおよびOの硬度に及ぼす異なる時効処理の影響

| 合金 | 第1段階の温度      | 第1段階の時間 (h) | 第2段階の温度      | 第2段階の時間 (h) | 硬度 (Rc) |
|----|--------------|-------------|--------------|-------------|---------|
| K  | 非時効          | ---         | ---          | ---         | < 20    |
| K  | 740°C/1300°F | 16          | 593°C/1100°F | 32          | 36.7    |
| K  | 740°C/1300°F | 16          | 649°C/1200°F | 32          | 40.3    |
| K  | 732°C/1350°F | 16          | 677°C/1250°F | 16          | 37.0    |
| K  | 732°C/1350°F | 32          | 704°C/1300°F | 8           | 37.0    |
| K  | 732°C/1350°F | 16          | 704°C/1300°F | 12          | 36.9    |
| K  | 760°C/1400°F | 16          | 704°C/1300°F | 32          | 37.9    |
| K  | 760°C/1400°F | 8           | 704°C/1300°F | 40          | 36.9    |
| K  | 760°C/1400°F | 16          | 718°C/1325°F | 32          | < 20    |
| K  | 760°C/1400°F | 8           | 718°C/1325°F | 40          | 30.7    |
| K  | 760°C/1400°F | 16          | 732°C/1350°F | 32          | < 20    |
| K  | 760°C/1400°F | 8           | 732°C/1350°F | 40          | < 20    |
| N  | 非時効          | ---         | ---          | ---         | < 20    |
| N  | 704°C/1300°F | 16          | 593°C/1100°F | 32          | 30.7    |
| N  | 704°C/1300°F | 16          | 621°C/1150°F | 32          | 32.7    |
| N  | 704°C/1300°F | 16          | 649°C/1200°F | 32          | < 20    |
| O  | 非時効          | ---         | ---          | ---         | < 20    |
| O  | 704°C/1300°F | 16          | 593°C/1100°F | 32          | 30.2    |
| O  | 704°C/1300°F | 16          | 621°C/1150°F | 32          | 23.9    |
| O  | 704°C/1300°F | 16          | 649°C/1200°F | 32          | < 20    |

## 【0029】

本発明の熱処理方法は画期的な進展である。本発明以前には、12%を超えるクロムを含むNi-Cr-Mo合金は時効硬化状態で製造することができなかった。何故なら、要求される時効時間があまりにも長すぎると考えられたからである。そのように長い処理に伴うエネルギー費用のために、高クロム時効硬化される合金の見込み価格は高過ぎ、そのような合金は商用に存在し得ないと考えられた。本明細書で開示した2段階の時効硬化処理は、合計時間が100時間未満（好ましくは50時間未満）で実施できる。実際のところ、我々は、40~48時間で処理を終えることを提案する。合計100時間未満（好ましくは、50時間以下）の熱処理により、所望引張り特性を有する低価格の高クロムNi-Cr-Mo合金を製造できる。本明細書で開示したこの処理は、時効時間が合計100時間を超える場合でも有効であるが、そのような処理に伴うエネルギー費用は、望ましい処理とは言えず、商業的に実施できない。

## 【0030】

この合金、およびその合金の製造方法の現在好ましいとされる具体例について述べたが、本発明はそれに限定されるものではなく、特許請求の範囲の定義範囲内で各種の変形が可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】合金のP値およびクロム含有量に基づく試験合金のグラフ。

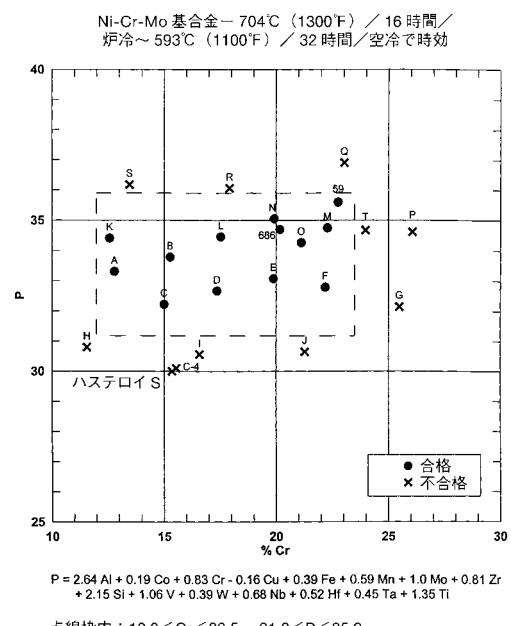
10

20

30

40

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

|         |      |         |
|---------|------|---------|
| C 2 2 F | 1/00 | 6 4 0 A |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 4 0 B |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 4 1 B |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 5 0 A |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 5 0 C |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 5 0 E |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 9 1 B |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 9 1 C |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 9 2 B |
| C 2 2 F | 1/00 | 6 9 3 A |

(72)発明者 リー エム、パイク、ジュニア

アメリカ合衆国 インディアナ、ココモ、ヒルズデイル ドライブ 901

(72)発明者 ドウェイン エル、クラーストロム

アメリカ合衆国 インディアナ、ココモ、バンカー コート 11300

(72)発明者 マイケル エフ、ロスマン

アメリカ合衆国 インディアナ、ココモ、キャンディ レイン 3500

審査官 前田 仁志

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/03-19/05

C22F 1/10