

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4387331号  
(P4387331)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 2 C</b>	<b>38/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
<b>C 2 2 C</b>	<b>38/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 38/54
<b>C 2 2 C</b>	<b>19/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 19/05 F
<b>C 2 1 D</b>	<b>8/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 1 D 8/00 D
<b>C 2 2 F</b>	<b>1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 F 1/10 H

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-192064 (P2005-192064)  
 (22) 出願日 平成17年6月30日 (2005.6.30)  
 (65) 公開番号 特開2007-9279 (P2007-9279A)  
 (43) 公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18)  
 審査請求日 平成19年6月26日 (2007.6.26)

(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 広田 憲亮  
 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 高橋 達也  
 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 鈴木 毅

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、Ni : 24.0 ~ 55.0%、Cr : 13.0 ~ 21.0%、Al : 0.05 ~ 5.0%、Ti : 3.0%以下、Nb : 0.1 ~ 3.0%、V : 2.0 ~ 12.0%、C : 0.005 ~ 0.1%、B : 0.015%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする Ni - Fe 基合金。

【請求項2】

質量%で、Ni : 24.0 ~ 55.0%、Cr : 13.0 ~ 21.0%、Mo : 0.1 ~ 5.0%、Al : 0.05 ~ 5.0%、Ti : 3.0%以下、Nb : 0.1 ~ 3.0%、V : 2.0 ~ 12.0%、C : 0.005 ~ 0.1%、B : 0.015%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする Ni - Fe 基合金。

【請求項3】

前記V含有量が、質量%で2.0 ~ 10.0%であ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】

請求項1 ~ 3のいずれかに記載の組成を有する Ni - Fe 基合金を熱間鍛造した後、粒内析出相を固溶させる溶体化処理を行い、その後、時効処理を施すことを特徴とする Ni - Fe 基合金材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

## 【 0 0 0 1 】

この発明は、例えば発電機部材や航空機部材等の高温強度を必要とする素材に用いられ、特に良好な鍛造性と疲労特性を有するNi - Fe基合金および該合金を用いたNi - Fe基合金材の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

析出強化型のNi基合金は極低温から高温まで高い組織安定性と良好な機械的特性を有しているため、各種の発電機部材や航空機部材等に広く用いられている。

この析出強化型Ni基合金の特徴として、溶体化処理及び時効処理の組み合わせによって製造されるのが一般的である。溶体化処理とは、前段階までの製造工程、例えば鍛造工程で不可避免的に生じた析出物を一旦マトリックス中に固溶させる製造工程である。時効処理とは合金組成によって決定される所定温度で所定時間の熱処理を施して、所望の機械的性質が得られるように特定の析出物を出現させる製造工程である。この特定の析出物は合金組成及び時効処理条件によって決定される。

10

## 【 0 0 0 3 】

主としてオーステナイト（以下 と記す）のマトリックス中に出現する析出相の典型例としては、インコネル706（インコアロイズ社の商標、以下同じ）の場合にはNi<sub>3</sub>(Al, Ti)からなるガンマプライム相（以後 ' と記す）あるいは / および ' とNi<sub>3</sub>Nbからなるガンマダブルプライム相（以後 " と記す）との共析出相（以後 ' " と記す）と呼ばれる析出相を整合的に微細析出させる。一方インコネル718（インコアロイズ社の商標）の場合には、 " により合金の強化を成し遂げている。このように出現する析出相が異なる原因は、基本的には各合金の組成が異なるからであると言われている。

20

## 【 0 0 0 4 】

またこれら強化に寄与する '、 " に対して、主として粒界近傍に出現し、粒界をピンニングする析出相も存在する。インコネル706の場合にはNi<sub>3</sub>Tiからなるイータ相（以後 と記す）があり、インコネル718の場合にはNi<sub>3</sub>Nbからなるデルタ相（以後 と記す）があることが知られている。これら、 " といった異なる析出相が生じる原因は、強化に寄与する '、 " 同様、各合金の組成が異なることに起因している。例えば 相を析出させるために本願出願人は、Nbを積極的に添加する合金を提案している（特許文献1参照）。

30

【特許文献1】特開平10 - 237574号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

ところで近年は、発電効率の上昇に伴って発電用のガスタービン部材等は大型化、さらに部材のさらなる信頼性向上のため、低サイクル疲労特性向上が望まれている。近年ではこれら課題に対して、鍛造型Ni - Fe基合金のインコネル706、718では、種々の問題点があることが明らかになってきた。

## 【 0 0 0 6 】

40

すなわち、このような部材は一般的に鋼塊製造、鍛造、熱処理、機械加工といった工程を経て製造されるが、インコネル706においては、 が980 以上では固溶してしまうため、980 以上での鍛造中における粒界ピンニングによる結晶粒微細化が期待できない。

一方、インコネル718では、粒界ピンニング効果のある が析出する。 の固溶温度は1000 以上であり、鍛造中の結晶粒微細化を行うための加工熱処理に利用する事ができる。この を析出させるには、前記特許文献1に示すように、比重8.56であるNbを少なくとも1.5%以上添加する必要がある。しかしこのNbは強化元素の中では最も重い元素であるため、多量の添加は、鋼塊製造時、すなわち凝固時に液相下部に滞留しやすく、偏析性を著しく促進する。したがってNbの多量の添加は、発電用もしくはは

50

航空機用のブレードへの適用といった小型の部材であれば、比較的偏析性の問題もなく製造可能となるが、タービンロータやガスタービンディスクといったtonオーダーの大型部材製造に関しては不適である。

このような観点から、粒径をより高温にてピンニングでき、かつ偏析性の高いNbを低減した低偏析でかつ結晶粒微細化能に優れたNi - Fe基合金の開発が望まれる。

【0007】

本発明は、上記の実状に鑑みなされたものであり、あるいは $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Nbに代わる新たな金属間化合物を利用した低偏析でかつ結晶粒微細化能に優れたNi - Fe基合金および該合金を用いたNi - Fe基合金材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

Vは、Ni<sub>3</sub>Nb金属間化合物と複合添加されることにより、より高温安定なNi<sub>3</sub>V(Nb) - あるいは $\gamma$ を生成させることができる。このため本発明では、前述の課題を解決するため、比重8.56であるNbよりも、5.98と比重が低いVを利用することに着目した。すなわち、Ni - Fe基合金においてNb量を少量に抑え、その一方で、Vを添加することでNi<sub>3</sub>V(Nb)を生成させることにより、低偏析でかつ結晶粒微細化能に優れた新規Ni - Fe基合金を開発するに至った。

【0009】

すなわち、本発明のNi - Fe基合金の発明は、質量%で、Ni : 24.0 ~ 55.0 %、Cr : 13.0 ~ 21.0 %、Al : 0.05 ~ 5.0 %、Ti : 3.0 %以下、Nb : 0.1 ~ 3.0 %、V : 2.0 ~ 12.0 %、C : 0.005 ~ 0.1 %、B : 0.015 %以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

20

【0010】

請求項2記載のNi - Fe基合金の発明は、質量%で、Ni : 24.0 ~ 55.0 %、Cr : 13.0 ~ 21.0 %、Mo : 0.1 ~ 5.0 %、Al : 0.05 ~ 5.0 %、Ti : 3.0 %以下、Nb : 0.1 ~ 3.0 %、V : 2.0 ~ 12.0 %、C : 0.005 ~ 0.1 %、B : 0.015 %以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなることを特徴とする。

【0011】

請求項3記載のNi - Fe基合金の発明は、請求項1または2に記載の発明において、前記V含有量が、質量%で2.0 ~ 10.0 %であることを特徴とする。

30

【0012】

請求項4記載のNi - Fe基合金材の製造方法の発明は、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の組成を有するNi - Fe基合金を熱間鍛造した後、粒内析出相を固溶させる溶体化処理を行い、その後、時効処理を施すことを特徴とする。

【0013】

以下に、本発明で規定する成分の作用及び限定理由について説明する。なお、以下における含有量はいずれも質量%を意味している。

【0014】

Ni : 24.0 ~ 55.0 %

40

Niは合金のマトリックスである $\gamma$ を安定化させると共に、Al、Ti、Nbと結合して $\gamma'$ 、 $\gamma''$ 相を形成させる重要な元素である。その効果を発揮させるには、最低24.0 %以上の添加が必要であるが、過剰な添加は合金全体のコスト増を招いて従来合金よりも、高価格化してしまう。したがってその添加量は、24.0 ~ 55.0 %の範囲に限定する。なお、同様に理由により、下限を35.0 %、上限を45.0 %とするのが望ましい。

【0015】

Cr : 13.0 ~ 21.0 %

Crは耐酸化性、耐食性、強度を高める上で必須元素であると同時に、非磁性を維持する上でも必要になる。それらの効果を発揮するためには、最低13.0 %以上の添加量が

50

必要である。しかし過剰な添加は、マトリックスである の安定性を悪化させ、 相等の T C P 相を析出して延靱性を低下させる。したがって添加量は、13.0 ~ 21.0 % の範囲に限定する。なお、同様に理由により、下限を15.0 %、上限20.0 %とするのが望ましい。

【0016】

M o : 添加なし又は0.1 ~ 5.0 %

M o は比重が10.28と強偏析であるため、大型鋼塊製造には不適な元素である。したがって、今回の発明材では無添加とすることが望ましい。したがって、M o を積極的に添加しない場合、不純物量としてのM o 量は0.1 %未満となる。ただし、偏析防止の観点からは、未添加の場合0.05 %以下が望ましく、さらに0.02 %以下が望ましい。一方でM o は、マトリックス中に固溶してマトリックス自体を固溶強化する元素でもあり、0.1 %程度の添加であれば、鋼塊サイズによる偏析性を悪化させずに、強化にのみ寄与させることが可能となる。それでも過剰な添加はやはり偏析性を助長するため、M o を積極的に添加する場合には、その添加量は0.1 ~ 5.0 %とすることが望ましい。

10

【0017】

A l : 0.1 ~ 5.0 %

A l はN i と結合して ' を析出し、合金の強化に寄与する。またA l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 保護皮膜を形成することで、耐酸化性及び耐食性の向上、また鋼塊中の脱酸元素としても寄与するため、最低0.05 %以上添加する必要がある。但し、過剰な添加は ' 相の粗大化を招き、それにもなって延性が低下する。したがって、その添加量は、0.05 ~ 5.0 % の範囲に限定する。なお、同様の理由により、下限を0.05 %、上限を3.0 %とするのが望ましい。

20

【0018】

T i : 3.0 %以下

T i はA l と同様にN i と結合して ' を析出し、合金の強化に寄与する。また、耐食性、脱酸元素としても、寄与する。但し過剰な添加は、 を析出して、延靱性を低下させる。したがってその添加量は、3.0 %以下の範囲に限定する。なお、上記作用を得るためには0.1 %以上添加するのが望ましく、また、同様の理由により、下限を0.1 %、上限を1.5 %とするのがさらに望ましい。

30

【0019】

N b : 0.1 ~ 3.0 %

N b はN i と結合して " を析出し、合金の強化に寄与する。また高温側では を析出し、粒界ピンニングによる結晶粒微細化に寄与するので、0.1 %以上含有させる。但し、N b は強化元素の中で最も重い元素であるために、鋼塊製造時、すなわち凝固時には液相部下部に滞留しやすく、偏析しやすい元素である。したがって過剰な添加は " 相の粗大化を招くとともに、偏析性を助長させる。したがってその添加量は、0.1 ~ 3.0 %とする。なお、同様に理由により、下限を0.60 %、上限を2.5 %とするのが望ましい。

【0020】

V : 2.0 ~ 12.0 %

V はN i <sub>3</sub> N b と同様、N i と結合しN i <sub>3</sub> V - " を析出させ、合金の強化に寄与する。また高温側でも を析出し、粒界ピンニングによる結晶粒微細化に寄与する。特にN b とVを複合添加することにより、N i <sub>3</sub> N b より高温安定性に優れたN i <sub>3</sub> V ( N b ) が生成される。これによりN i <sub>3</sub> T i - 、N i <sub>3</sub> N b - の固溶温度領域で鍛造を行っても、粒界ピンニングによる結晶粒微細化が達成できる。したがってVの添加は、結晶粒微細化による延性、靱性、低サイクル疲労特性向上に寄与する。またN b は比重8.56であるのに対してVは比重5.98であるため、凝固時での偏析は生じにくい。しかしVの過剰な添加は、C r、Vからなる脆化相を生成させるとともに酸化しやすい元素であるため、鍛造加熱時に大量の酸化スケールを発生させ、粒界脆弱化、熱間加工性低下を招く。したがってその添加量は2.0 ~ 12.0 %とするが、望ましくは2.0 ~ 10.0

40

50

%とする。なお、同様の理由により、下限を7.0%、上限を10.0%とするのがさらに望ましい。

【0021】

C: 0.005 ~ 0.1%

CはTiとTiCを形成し、またCr、Moとは $M_6C$ 、 $M_7C_3$ 及び $M_{23}C_6$ タイプの炭化物を形成し、合金の粗大化を抑制する。特に $M_6C$ 、 $M_{23}C_6$ は結晶粒界に適量の炭化物を析出させることで粒界を強化する働きをもつ。これらの作用のために、Cを0.005%以上含有させる。しかし、炭素を過剰に含有させると、安定化処理時に粒界へ析出するCr炭化物が多くなりすぎて粒界を脆弱化させ、延性を低下させるので0.1%以下にする。したがってCの添加量は、0.005 ~ 0.1wt%の範囲に限定する。なお、同様の理由により、下限を0.005%、上限を0.01%とするのがさらに望ましい。

10

【0022】

B: 0.015%以下

Bは粒界に偏析してマトリックスを強化させ、高温強度及び延性向上を促す。しかし、多量の添加は硼化物を形成しやすくし、逆に粒界脆弱化を招く。したがって、Bの添加量は0.015wt%以下の範囲に限定する。なお、上記作用を得るために、0.001%以上を含有するのが望ましい。さらに、同様の理由により、下限を0.001%、上限を0.005%とするのが一層望ましい。

【発明の効果】

20

【0023】

以上、説明したように、本発明のNi-Fe基合金によれば、質量%で、Ni: 24.0 ~ 55.0%、Cr: 13.0 ~ 21.0%、Al: 0.05 ~ 5.0%、Ti: 3.0%以下、Nb: 0.1 ~ 3.0%、V: 2.0 ~ 12.0%、C: 0.005 ~ 0.1%、B: 0.015%以下を含有し、さらに所望によりMo: 0.1 ~ 5.0%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなるので、低偏析で製造が可能であり、さらに熱間鍛造に供する際にも粒界ピンニングによる結晶粒微細化が十分に得られる。

すなわち、本発明のNi-Fe基合金により、インコネル706、718に代表されるNbを含有したNi-Fe基合金よりも低偏析でかつ結晶粒微細化能に優れたNi-Fe基合金が製造可能となり、発電機部材や航空機部材等の大型化、低サイクル疲労特性向上による適用範囲拡大が期待される。

30

【0024】

また、本発明のNi-Fe基合金材の製造方法によれば、上記組成を有するNi-Fe基合金を熱間鍛造した後、粒内析出相を固溶させる溶体化処理を行い、その後、時効処理を施すので、低偏析でかつ結晶粒微細粒化を実現させた合金材が得られ、さらに、延性、韌性、低サイクル疲労特性に優れた材料が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に、本発明の一実施形態を説明する。

本発明のNi-Fe基合金は、規定された組成となるように合金成分を調整して溶製することができる。なお、本発明合金は常法により作製することができ、その製造方法が特に限定されるものではない。

40

上記Ni-Fe基合金は、必要に応じて拡散熱処理等の熱処理を施すことができる。拡散熱処理としては、例えば1150 ~ 1200の加熱温度、3 ~ 70時間の保持時間が例示される。その後、熱間鍛造に供する。

熱間鍛造は、例えば940 ~ 1150に加熱して鍛造を行うことができ、鍛造工程における条件について本発明は特に限定されない。

【0026】

熱間鍛造後には、溶体化処理を行う。溶体化処理では、再結晶温度以上に加熱して、'、"といった粒内析出相を固溶させる。ただし、この際に、結晶粒粗大化が開始する

50

温度以下が望ましい。すなわち、熱間鍛造後の溶体化処理では、該合金の再結晶温度以上で、かつ、 $\gamma$ 、 $\delta$ といった粒内析出相が固溶する温度であるとともに、結晶粒粗大化が開始する温度以下とするのが望ましい。この温度は、成分によって多少の違いがあるが、例えば940～1020の温度を例示することができる。また、溶体化処理は、1～3時間の保持によりおこなうことができる。上記加熱後には、0.5/分以上で急冷するのが望ましい。

【0027】

上記溶体化処理後には、時効処理を行って機械的性質を向上させる。該時効処理としては、700～800で24～100時間加熱する処理を例示することができる。

上記により得られるNi-Fe基合金材は、微細な結晶組織を有しており、例えば、結晶粒度番号5.5以上の組織が得られる。

【0028】

本発明のNi-Fe基合金は、タービンロータやタービンディスクのような高温に曝される析出強化型合金に好適であり、特に鍛造性に優れ、低偏析でかつ結晶粒微細化に伴う延性、靱性、低サイクル疲労特性向上が期待できる大型部材に好適なものである。ただし、本発明は、タービンロータやタービンディスクのようなタービン部材に用途が限定されるものではなく、その特性を利用して種々の用途に利用することができるものである。

【実施例1】

【0029】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。表1に示す組成(残部：不純物)を有する合金を真空誘導溶解炉により溶製した50kg鋼塊を得た。該鋼塊を、1175×70時間にて拡散処理後、熱間鍛造(加熱温度1020)により厚さ30mm×120mm×Lの板材とした。各供試材毎に粒内析出相の固溶化を成し遂げられる領域で、かつ結晶粒粗大化が生じない最適な溶体化処理温度領域を選定した。

なお各供試材の最適な溶体化処理温度領域把握には、各供試材を900～1100で1時間保持した後、水冷した試材を用いて、ミクロ組織観察と硬さ測定結果から求めた静的再結晶挙動、粒成長挙動に基づいて判断した。

【0030】

【表1】

		化学成分(質量%)									
		Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	V	C	B	Fe
発明材	1	42.2	16.1	0.01	0.06	0.01	2.26	9.55	0.007	0.005	29.2
	2	41.6	15.9	0.01	0.26	1.39	2.28	6.47	0.008	0.004	32.0
	3	41.4	16.2	0.01	0.30	1.36	0.75	2.11	0.006	0.004	37.8
	4	52.4	19.4	3.08	0.55	1.00	1.27	2.12	0.005	0.004	20.1
比較材	5	43.6	16.3	<0.01	0.25	1.78	2.87	—	0.003	0.001	34.8
	6	52.5	18.9	3.08	0.57	0.94	5.02	—	0.004	0.001	18.3

【0031】

図1に鍛造まま材及び鍛造後900～1100で1時間保持した各供試材の結晶粒度変化を示す。比較材No.5(インコネル706)、比較材No.6(インコネル718)では、再結晶と同時に粒内析出相が固溶し粒成長が開始するため、比較材No.5では960から比較材No.6では1000から粒成長が開始している。

しかしながら発明材は、粒成長開始温度が980～1020と高温側に移行していることから、比較材よりも高温側で結晶粒が微細な状態を維持できている。さらに発明材の中でもV添加量の増大に伴い、最適な溶体化処理温度領域での結晶粒サイズは微細化する。したがって発明材では、Ni<sub>3</sub>V(Nb)による相がより高温域で安定に存在する

10

20

30

40

50

ため、 粒界ピンニングによる結晶粒微細化が達成されている。結晶粒の微細化は、延性、韌性、疲労強度を大幅に向上させることから、最適溶体化処理温度は、再結晶温度以上、かつ粒成長開始温度以下であることが望ましい。

【0032】

図2に、鍛造材及び鍛造後900 ~ 1100 で1時間保持した各供試材の硬さ変化を示す。比較材No. 5 (インコネル706)、比較材No. 6 (インコネル718)における粒内析出相固溶温度は、比較材No. 5で960 から、比較材No. 6で1000 からである。しかしながら、発明材No. 1 ~ No. 4はいずれも940 で粒内析出相固溶が開始している。発明材の粒内析出相の固溶温度が比較材よりも低温側に存在するということは、より低温側での変形抵抗が低減され、高温域での鍛造性が良好となる。

10

【0033】

図3に比較材及び発明材の静的再結晶挙動、粒成長挙動、粒内析出相の固溶温度の比較を示す。比較材の結晶粒粗大化を抑制しつつ、粒内析出相の固溶化が成し遂げられる領域は比較材No. 6で960 及び比較材No. 7で1000 のみであるのに対して、発明材No. 1、4では900 ~ 980 、発明材No. 2、3では940 ~ 1020 とその範囲が大幅に拡大している。このことは、本発明材の鍛造でのプロセスウィンドウが比較材より大幅に拡大していることを意味し、より高温域での鍛造による結晶粒微細化が達成できる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

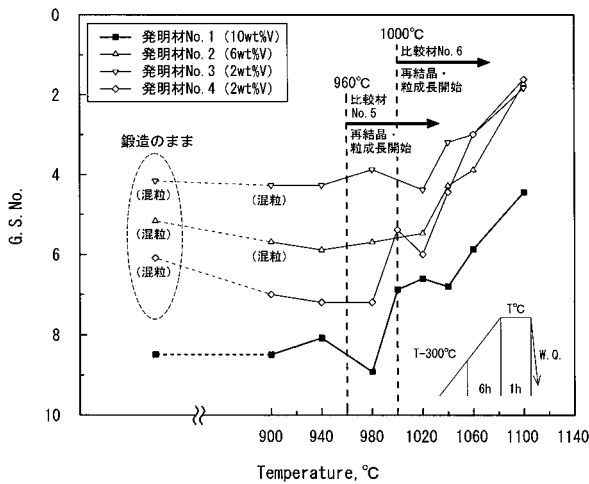
【図1】比較材及び発明材の溶体化温度上昇に伴う結晶粒度の変化を示す図である。

【図2】比較材及び発明材の溶体化温度上昇に伴う硬さの変化を示す図である。

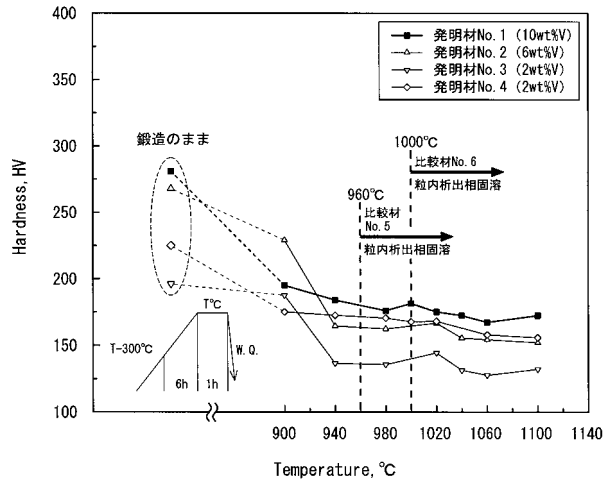
【図3】発明材及び比較材における静的再結晶挙動、粒成長挙動、粒内析出相固溶温度をまとめた模式図である。

20

【図1】



【図2】



【図3】

		溶体化試験温度 (°C)							
		900	940	980	1000	1020	1040	1060	1100
発明材	1								
	2	→							
	3								
	4								
比較材	5			→	→	→			
	6					→	→		

—— 粒内析出相固溶温度      ——— 粒成長開始温度

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 048051 (JP, A)  
特開昭50 - 035023 (JP, A)  
特開平07 - 109539 (JP, A)  
特開平06 - 017183 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C	3 8 / 0 0	-	3 8 / 6 0
C 2 2 C	1 9 / 0 0	-	1 9 / 0 5
C 2 1 D	8 / 0 0		
C 2 2 F	1 / 1 0		