

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5846076号

(P5846076)

(45) 発行日 平成28年1月20日(2016.1.20)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int.Cl.

C 2 2 C 30/00 (2006.01)

F 1

C 2 2 C 30/00

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-182907 (P2012-182907)	(73) 特許権者	000006655 新日鐵住金株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成24年8月22日(2012.8.22)	(74) 代理人	110002044 特許業務法人ブライタス
(65) 公開番号	特開2013-227644 (P2013-227644A)	(74) 代理人	100093469 弁理士 杉岡 幹二
(43) 公開日	平成25年11月7日(2013.11.7)	(74) 代理人	100134980 弁理士 千原 清誠
審査請求日	平成26年8月11日(2014.8.11)	(72) 発明者	石川 茂浩 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-73080 (P2012-73080)	(72) 発明者	仙波 潤之 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
(32) 優先日	平成24年3月28日(2012.3.28)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系耐熱合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C：0.02%未満、Si：0.15～2%、Mn：2%以下、Cr：20%以上28%未満、Ni：35%を超えて50%以下、W：2.0～7.0%、Mo：2.5%未満(0%を含む)、Nb：2.5%未満(0%を含む)、Ti：3.0%未満(0%を含む)、Al：0.3%以下、P：0.04%以下、S：0.01%以下およびN：0.05%以下を含有し、残部はFeおよび不純物からなり、さらに、下記の(1)式で表されるf1が1.0～5.0、下記の(2)式で表されるf2が2.0～8.0および下記の(3)式で表されるf3が0.5～5.0であることを特徴とする、オーステナイト系耐熱合金。

$$f1 = (1/2)W + Mo \cdots (1)$$

$$f2 = (1/2)W + Mo + Nb + 2Ti \cdots (2)$$

$$f3 = Nb + 2Ti \cdots (3)$$

上記の式における元素記号は、各元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項2】

Feの一部に代えて、質量%で、下記の(a)から(d)までに示される元素から選択される1種以上を含有することを特徴とする、請求項1に記載のオーステナイト系耐熱合金。

(a)：Co：5%以下、

(b)：Ca：0.05%以下、Mg：0.05%以下および希土類元素：0.2%以

下、

(c) : Zr : 0.1%以下、Hf : 0.2%以下およびB : 0.01%以下、ならびに、

(d) : V : 1.5%以下、Ta : 3%以下およびRe : 3%以下。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オーステナイト系耐熱合金に関する。詳しくは、本発明は、発電用ボイラ、化学工業用プラント等において管材、耐熱・耐圧部材の板材、棒材、鍛造品等として用いられる高温強度に優れた低炭素の高Crオーステナイト系耐熱合金に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、高温環境下で使用されるボイラ、化学プラント等においては、装置用材料としてSUS304H、SUS316H、SUS321H、SUS347H等いわゆる「18-8系」のオーステナイト系ステンレス鋼が使用されてきた。

【0003】

しかし、近年、高温環境下における装置の使用条件が著しく過酷化し、それに伴って使用材料に対する要求性能が厳しくなり、従来用いられてきた18-8系のオーステナイト系ステンレス鋼では、高温強度、特にクリープ強度が著しく不足する状況となっている。

【0004】

20

そこで、各種元素の含有量を最適化することにより、クリープ強度を改善したオーステナイト系ステンレス鋼が開発されてきた。

【0005】

しかし、最近、火力発電用ボイラの分野で、高々600程度であった従来の蒸気温度を700以上に高める先進的超々臨界圧発電計画が推進されており、このような環境では、上記の新たに改良されたオーステナイト系ステンレス鋼でもクリープ強度および耐食性が不十分となってきた。

【0006】

そこでさらに、例えば、次の1~3に示すような手法で強化することによって、18-8系のオーステナイト系ステンレス鋼に比べて一層耐食性およびクリープ強度を向上させた耐熱合金またはオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。

30

【0007】

1 多量のNi、または、多量のNiおよびCoを含み、さらに積極的にAlを含むことで、金属間化合物である $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al相を強化相とする合金（例えば、特許文献1および2）。

【0008】

2 Crを28%以上含有し、 $\sigma$ -Cr相を強化相とする合金（例えば、特許文献3）。

【0009】

3 固溶強化作用を有する元素として、例えばWを、積極的に含有するとともに、20%以上28%未満のCrを含むオーステナイト系ステンレス鋼（例えば、特許文献4）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第99/67436号

【特許文献2】国際公開第2010/038826号

【特許文献3】国際公開第2009/154161号

【特許文献4】特開2004-3000号公報

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

特許文献1で提案された合金は、高いクリープ強度を有するものの、金属間化合物である $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )が多量に析出するため、延性および韌性に乏しく、また多量のNi、Coを含むため、製造コストが著しく増加する。

## 【0012】

特許文献2で提案された合金は、金属間化合物である $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )が多量に析出するため、高いクリープ強度を有するが、多量のNi、Coを含むため、製造コストが増加する。

## 【0013】

特許文献3で提案された合金は、多量の $\delta$ -Cr相を強化相とするため、高いクリープ強度を有するが、韌性がやや不十分である傾向にある。

## 【0014】

特許文献4で提案されたオーステナイト系ステンレス鋼は、炭化物による析出強化に加えて、強化元素としてWを含有し、固溶強化によって高いクリープ強度および良好な延性・韌性を有している。しかし、近年の火力発電プラントにおける蒸気の超高温・超高压化による材料の高強度化の要求に対して十分な強度を有しているとはいえない状況となっている。その原因として、析出強化相の問題が挙げられる。すなわち、上記オーステナイト系ステンレス鋼では、主に結晶粒内・粒界を $\text{M}_{23}\text{C}_6$ などの炭化物によって析出強化しているが、これら析出相は蒸気温度が700℃以上となる条件下では、クリープ強度への寄与はあまり大きくないことが挙げられる。

## 【0015】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたもので、700℃以上の温度で、長時間にわたって高い組織安定性を有して高温強度および韌性に優れる、低炭素のオーステナイト系耐熱合金を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0016】

本発明者らは、700℃以上の高温において、18-8系のオーステナイト系ステンレス鋼よりも良好な耐食性を確保することができるオーステナイト系耐熱合金、具体的には、20%以上28%未満のCrおよび35%を超えて50%以下のNiを含有するオーステナイト系耐熱合金を用いて、高温強度を高めるための検討を行った。その結果、先ず[a]の知見を得た。

## 【0017】

[a] 700℃以上の高温においては、炭化物に比べて金属間化合物の方が相安定性に優れる。このため、金属間化合物によって組織安定性を改善すれば、クリープ強度を向上させることができる。

## 【0018】

そこでさらに詳細な検討を行った結果、下記[b]～[f]の知見を得た。

## 【0019】

[b] Cの含有量を、従来のオーステナイト系ステンレス鋼および耐熱合金（以下、簡単のために単に「オーステナイト系耐熱合金」ということがある。）に比べて大幅に低下させて、0.02%未満とすれば、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ など従来のオーステナイト系耐熱合金において析出強化相として用いられる炭化物の析出量が大幅に減少する。

## 【0020】

[c] Cの含有量が0.02%未満で析出強化相として炭化物を用い難い場合でも、NbおよびTiのうちの1種以上とWとを複合して含有させれば、または上記Wの一部をMoで置換すれば、ラーベス相、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 相、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 相、 $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相などの金属間化合物が容易に析出して、結晶粒界および結晶粒内を強化することができる。

## 【0021】

[d] WとMoはいずれも、上記結晶粒界および結晶粒内にラーベス相の析出を促進さ

10

20

30

40

50

せることに加えて、固溶強化による高強度化にも効果を有する元素である。しかし、これらの元素を多量に含有すると、金属間化合物として過剰の相が析出して、靱性が低下するので、含有量は適正化する必要がある。なお、高強度化を達成するとともに、相の析出を抑制し、さらに相が安定化することを防ぐために、特にWの一部をMoによって置換する場合には、「 $(1/2)W + Mo$ 」で表される量を1.0～5.0%にする必要がある。

#### 【0022】

[e] NbとTiは、金属間化合物であるラーベス相、 $Ni_3Nb$ 相、 $Ni_3Ti$ 相、 $Ni_3(Nb, Ti)$ 相の析出を強力に促進する元素である。このため、NbおよびTiのうちの1種以上を適正量含有させれば、結晶粒界および結晶粒内を上記の金属間化合物によって析出強化して、高温長時間での高い組織安定性を確保できるので、クリープ強度が向上する。しかし、これらの元素を多量に含有すると、上述した金属間化合物の体積率が過剰となって、脆化が生じる。

10

#### 【0023】

[f] 高強度化を達成するとともに、良好なクリープ延性ならびに、長時間時効後の優れた延性および靱性を確保するためには、金属間化合物であるラーベス相、 $Ni_3Nb$ 相、 $Ni_3Ti$ 相、 $Ni_3(Nb, Ti)$ 相および相の析出を促進する元素であるW、Mo、NbおよびTiの含有量について、「 $(1/2)W + Mo + Nb + 2Ti$ 」で表される量を2.0～8.0%にするとともに、「 $Nb + 2Ti$ 」で表される量を0.5～5.0%にする必要がある。

20

#### 【0024】

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、下記のオーステナイト系耐熱合金にある。

#### 【0025】

(1) 質量%で、C：0.02%未満、Si：0.15～2%、Mn：2%以下、Cr：20%以上28%未満、Ni：35%を超えて50%以下、W：2.0～7.0%、Mo：2.5%未満(0%を含む)、Nb：2.5%未満(0%を含む)、Ti：3.0%未満(0%を含む)、Al：0.3%以下、P：0.04%以下、S：0.01%以下およびN：0.05%以下を含有し、残部はFeおよび不純物からなり、さらに、下記の(1)式で表されるf1が1.0～5.0、下記の(2)式で表されるf2が2.0～8.0および下記の(3)式で表されるf3が0.5～5.0であることを特徴とする、オーステナイト系耐熱合金。

30

$$f1 = (1/2)W + Mo \cdots (1)$$

$$f2 = (1/2)W + Mo + Nb + 2Ti \cdots (2)$$

$$f3 = Nb + 2Ti \cdots (3)$$

上記の式における元素記号は、各元素の含有量(質量%)を意味する。

#### 【0026】

(2) Feの一部に代えて、質量%で、下記の(a)から(d)までに示される元素から選択される1種以上を含有することを特徴とする、上記(1)に記載のオーステナイト系耐熱合金。

40

(a)：Co：5%以下、

(b)：Ca：0.05%以下、Mg：0.05%以下および希土類元素：0.2%以下、

(c)：Zr：0.1%以下、Hf：0.2%以下およびB：0.01%以下、ならびに、

(d)：V：1.5%以下、Ta：3%以下およびRe：3%以下。

#### 【発明の効果】

#### 【0027】

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、700以上の温度で、長時間にわたって高い組織安定性を有するため、クリープ強度および靱性に優れている。このため、700以

50

上の高温に曝される発電用ボイラ、化学工業用プラント等において管材、耐熱・耐圧部材の板材、棒材、鍛造品等として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の各要件について詳しく説明する。なお、以下の説明における各元素の含有量の「%」表示は「質量%」を意味する。

【0029】

C : 0.02%未満

Cは、従来の高温で使用されるオーステナイト系ステンレス鋼および耐熱合金において、炭化物を形成してクリープ強度を確保するための有効かつ重要な元素とされていた。しかし、本発明では、高温において炭化物に比べて安定な金属間化合物であるラーベス相、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$ 相、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 相、 $\text{Ni}_3(\text{Nb}, \text{Ti})$ 相によって高強度化を実現する。Cの含有量が多くなると、上述した金属間化合物の析出量が減少して高強度化が困難になり、また炭化物が過剰に析出して靱性などの機械的性質が劣化する。さらに、Cの含有量が多い場合には、溶接性も低下する。したがって、Cの含有量は少なくする必要があるため、0.02%未満とした。Cの含有量は、0.015%以下とすることが好ましい。

【0030】

なお、Cの含有量には、特に下限は設けないが、極端な低減は製造コストの増大を招く。このため、C含有量の下限は0.003%とすることが好ましく、0.005%とすればさらに好ましい。

【0031】

Si : 2%以下

Siは、脱酸ならびに合金の耐酸化性および耐水蒸気酸化性を高めるために必要な元素である。しかし、その含有量が過剰になると合金の熱間加工性が低下する。そのため、上限を設けて、Siの含有量を2%以下とした。Siの含有量は、好ましくは1%以下である。他の元素で脱酸作用が十分確保されている場合、特にSiの含有量について下限を設ける必要はない。なお、脱酸作用、耐酸化性および耐水蒸気酸化性等の効果を安定して得るためには、Si含有量は0.03%以上とするのが好ましく、0.06%以上とすればさらに好ましい。

【0032】

Mn : 2%以下

Mnは、合金中に含まれる不純物のSと結合してMnSを形成し、熱間加工性を向上させる。一方、その含有量が過剰になると、合金が硬くなって脆くなり、かえって熱間加工性および溶接性を損なう。そのため、上限を設けて、Mnの含有量を2%以下とした。Mnの含有量は、好ましくは1.2%以下である。なお、熱間加工性改善作用を安定して得るためには、Mn含有量は、0.1%以上とすることが好ましく、0.2%以上とすればさらに好ましい。

【0033】

Cr : 20%以上28%未満

Crは、耐酸化性、耐水蒸気酸化性および耐食性を確保するために重要な元素である。700以上の高温環境下での耐食性を18-8系のオーステナイト系ステンレス鋼以上にするためには、20%以上のCr含有量が必要である。前記の耐食性はCr含有量が多いほど向上するが、28%以上になると、組織安定性が低下してクリープ強度を損なう。また、オーステナイト組織を安定にするために高価なNiの含有量増加を余儀なくされるだけでなく、溶接性も低下する。したがって、Crの含有量を20%以上28%未満とした。Crの含有量は、22%以上とすることが好ましく、また26%以下とすることが好ましい。

【0034】

Ni : 35%を超えて50%以下

Niは、オーステナイト組織を安定にする元素であり、耐食性の確保にも重要な元素で

10

20

30

40

50

ある。上記のCr含有量とのバランスから、Niは35%を超える含有量とする必要がある。一方、過剰なNiはコスト上昇を招くだけでなく、クリープ強度の低下を招く。そのため、上限を設けて、Niの含有量を35%を超えて50%以下とした。Niの含有量は、40%を超えることが好ましく、42%以上であればさらに好ましい。また、Niの含有量は、48%以下とすることが好ましく、47%以下とすればさらに好ましい。

【0035】

W：2.0～7.0%

Wは、母相、すなわちマトリックスであるオーステナイト相に固溶して、固溶強化によるクリープ強度の向上に寄与し、またラーベス相などの金属間化合物の形成による結晶粒界および結晶粒内での析出強化によるクリープ強度の向上にも有効に作用する極めて重要な元素である。しかし、Wの含有量が多量になると、過剰な金属間化合物（ラーベス相あるいは相）の析出を生じさせるため、高温延性および/または熱間加工性を損なう。したがって、上限を設けて、Wの含有量を2.0～7.0%とした。なお、Wの含有量は、3.0を超えることが好ましい。また、Wの含有量は、5.0%以下とすることが好ましく、5.0%未満とすることが一層好ましい。

【0036】

Mo：2.5%未満（0%を含む）

Moは、母相、すなわちマトリックスであるオーステナイト相に固溶し、固溶強化によるクリープ強度の向上に寄与し、またラーベス相の析出を促進する元素であり、Wと類似した性質を有する。このため、上記したWの一部に代えてMoを含有してもよい。しかし、Moの含有量が多量になると、靱性を低下させる相の析出が促進し、特に2.5%以上になると、靱性の低下が著しくなる。このため、Moの含有量を2.5%未満（0%を含む）とした。Mo含有量の上限は、好ましくは2.0%である。なお、Moを含有させる場合、その含有量の下限は、0.5%とすることが好ましい。上記のMo含有量が0%とは、Moを含有させない場合である。

【0037】

Nb：2.5%未満（0%を含む）

Nbは、金属間化合物（ラーベス相、 $Ni_3Nb$ 相および $Ni_3(Nb, Ti)$ 相）の形成を促進して、結晶粒界および結晶粒内での析出強化に寄与し、クリープ強度の向上に有用な元素である。なお、後述のTiもNbと同様の作用を有する。このため、NbおよびTiのうちの1種以上を含有させる。しかし、Nbの含有量が多量になると、金属間化合物（ラーベス相、 $Ni_3Nb$ 相および $Ni_3(Nb, Ti)$ 相）の体積率が過剰となって、脆化が生じ、特にNbの含有量が2.5%以上になると、長時間時効後の靱性の低下が著しくなる。このため、Nbの含有量を2.5%未満（0%を含む）とした。Nb含有量の上限は、好ましくは2.0%であり、より好ましくは1.8%である。なお、Nbを含有させる場合、その含有量の下限は、0.2%とすることが好ましく、0.5%とすればより好ましい。また、1.1%とすればさらに一層好ましい。上記のNb含有量が0%とは、Nbを含有させない場合である。

【0038】

Ti：3.0%未満（0%を含む）

Tiは、析出強化相となる金属間化合物（ラーベス相、 $Ni_3Ti$ 相および $Ni_3(Nb, Ti)$ 相）を形成して、結晶粒界および結晶粒内での析出強化に寄与し、クリープ強度を向上させる元素である。なお、前述のNbもTiと同様の作用を有する。このため、NbおよびTiのうちの1種以上を含有させる。しかし、Tiの含有量が多量になると、金属間化合物（ラーベス相、 $Ni_3Ti$ 相および $Ni_3(Nb, Ti)$ 相）の体積率が過剰となって、高温延性および/または熱間加工性を損なう。また、長時間時効後の靱性も低下する。このため、Tiの含有量を3.0%未満（0%を含む）とした。Ti含有量の上限は、好ましくは2.5%であり、より好ましくは2.2%である。なお、Tiを含有させる場合、その含有量の下限は、0.005%とすることが好ましく、0.5%とすればより好ましい。また、0.8%とすればさらに一層好ましい。上記のTi含有量が0%とは

10

20

30

40

50

、Tiを含有させない場合である。

【0039】

Al：0.3%以下

Alは、脱酸作用を有するが、多量に含まれると、組織安定性が低下する。そのため、上限を設けてAlの含有量を0.3%以下とした。なお、Alの含有量は、0.0005%以上とすることが好ましい。また、Alの含有量は、0.25%以下とすることが好ましく、0.20%以下とすればさらに好ましい。

【0040】

P：0.04%以下

Pは、不純物として合金中に不可避免的に混入するが、過剰なPは溶接性および熱間加工性を害する。そのため、上限を設けて、Pの含有量を0.04%以下とした。Pの含有量は、0.03%以下とすることが好ましく、少なければ少ないほどよい。

【0041】

S：0.01%以下

Sも上記のPと同様に不純物として合金中に不可避免的に混入するが、過剰なSは溶接性および熱間加工性を害する。そのため、上限を設けて、Sの含有量を0.01%以下とした。Sの含有量は、0.008%以下とすることが好ましく、少なければ少ないほどよい。

【0042】

N：0.05%以下

Nは、オーステナイト組織を安定化する作用を有し、通常の溶解法では不可避免的に含まれる元素である。しかし、多量のNは、CとともにTiなどと未固溶で残る炭窒化物を形成して靱性を損なう。したがって、上限を設けて、Nの含有量を0.05%以下とした。なお、Nの含有量は、0.04%以下とすることが好ましい。

【0043】

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、上記のCからNまでの元素を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、さらに、後述するf1～f3についての条件を満足するものである。

【0044】

なお、「不純物」とは、耐熱合金を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、または製造環境などから混入するものを指す。

【0045】

本発明のオーステナイト系耐熱合金には、上述のFeの一部に代えて、Co、Ca、Mg、希土類元素、Zr、Hf、B、V、TaおよびReから選択される1種以上の元素を含有させてもよい。

【0046】

以下、任意元素である上記Co、Ca、Mg、希土類元素、Zr、Hf、B、V、TaおよびReの作用効果と、含有量の限定理由について説明する。

【0047】

Co：5%以下

(a)のCoは、Niと同様オーステナイト組織を安定化させる元素で、オーステナイト組織の安定性を高めてクリープ強度の向上に寄与する。このため、必要に応じてCoを含有させてもよい。しかしながら、Coの含有量が5%を超えると、コストの増加を招く。したがって、Coを含有させる場合には、その含有量を5%以下とした。Co含有量の上限は、好ましくは3.0%である。

【0048】

一方、前記したCoの効果は、Coの含有量が0.5%以上の場合に安定して得られる。Co含有量の下限は、好ましくは1.0%である。

【0049】

(b)群の元素であるCa、Mgおよび希土類元素は、いずれもSを硫化物として固定

10

20

30

40

50

して熱間加工性を向上させる作用を有する。このため、必要に応じて下記の範囲で含有させてもよい。

【0050】

Ca : 0.05%以下

Caは、Sを硫化物として固定し、熱間加工性を向上させる作用を有する。このため、必要に応じてCaを含有させてもよい。しかしながら、Caの含有量が0.05%を超えると、靱性、延性および清浄性を損なう。したがって、Caを含有させる場合には、その含有量を0.05%以下とした。Ca含有量の上限は、好ましくは0.01%である。

【0051】

一方、前記したCaの効果は、Caの含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。Ca含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

10

【0052】

Mg : 0.05%以下

Mgは、Sを硫化物として固定し、熱間加工性を向上させる作用を有する。このため、必要に応じてMgを含有させてもよい。しかしながら、Mgの含有量が0.05%を超えると、靱性、延性および清浄性を損なう。したがって、Mgを含有させる場合には、その含有量を0.05%以下とした。Mg含有量の上限は、好ましくは0.01%である。

【0053】

一方、前記したMgの効果は、Mgの含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。Mg含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

20

【0054】

希土類元素 : 0.2%以下

希土類元素は、Sを硫化物として固定し、熱間加工性を向上させる作用を有する。また、希土類元素は、無害で安定な酸化物を形成して、O(酸素)の好ましくない影響を小さくし、耐食性、クリープ強度およびクリープ延性を向上させる作用も有する。このため、必要に応じて希土類元素を含有させてもよい。しかしながら、希土類元素の含有量が0.2%を超えると、酸化物等の介在物が多くなり、熱間加工性および溶接性を損なうだけでなく、コストの上昇を招く。したがって、希土類元素を含有させる場合には、その含有量を0.2%以下とした。希土類元素含有量の上限は、好ましくは0.1%である。

【0055】

一方、前記した希土類元素の効果は、希土類元素の含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。希土類元素含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

30

【0056】

「希土類元素」とは、Sc、Yおよびランタノイドの合計17元素の総称であり、希土類元素の含有量は、上記希土類元素のうちの1種または2種以上の元素の合計含有量を指す。

【0057】

なお、希土類元素については、一般的にミッシュメタルに含有される。このため、例えば、ミッシュメタルの形で添加して、希土類元素の量が上記の範囲となるように含有させてもよい。

40

【0058】

上記のCa、Mgおよび希土類元素は、そのうちのいずれか1種のみ、または、2種以上の複合で含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、0.3%であってもよいが、0.2%以下とすることが好ましい。

【0059】

(c)群の元素であるZr、HfおよびBは、いずれもクリープ強度を向上させる作用を有する。このため、必要に応じて下記の範囲で含有させてもよい。

【0060】

Zr : 0.1%以下

Zrは、主として粒界強化に寄与し、クリープ強度を向上させる作用を有する。このた

50



め、必要に応じてZrを含有させてもよい。しかしながら、Zrの含有量が0.1%を超えると、溶接性および熱間加工性を損なう。したがって、Zrを含有させる場合には、その含有量を0.1%以下とした。Zr含有量の上限は、好ましくは0.06%である。

【0061】

一方、前記したZrの効果は、Zrの含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。Zr含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

【0062】

Hf：0.2%以下

Hfは、主として粒界強化に寄与し、クリープ強度を向上させる作用を有する。このため、必要に応じてHfを含有させてもよい。しかしながら、Hfの含有量が0.2%を超えると、溶接性および熱間加工性を損なう。したがって、Hfを含有させる場合には、その含有量を0.2%以下とした。Hf含有量の上限は、好ましくは0.06%である。

10

【0063】

一方、前記したHfの効果は、Hfの含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。Hf含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

【0064】

B：0.01%以下

Bは、粒界強化元素としてクリープ強度を向上させる作用を有する。このため、必要に応じてBを含有させてもよい。しかしながら、Bの含有量が0.01%を超えると、溶接性を損なう。したがって、Bを含有させる場合には、その含有量を0.01%以下とした。B含有量の上限は、好ましくは0.005%である。

20

【0065】

一方、前記したBの効果は、Bの含有量が0.0005%以上の場合に安定して得られる。B含有量の下限は、好ましくは0.001%である。

【0066】

上記のZr、HfおよびBは、そのうちのいずれか1種のみ、または、2種以上の複合で含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、0.31%であってもよいが、0.2%以下とすることが好ましい。

【0067】

(d)群の元素であるV、TaおよびReは、いずれも高温強度およびクリープ強度を向上させる作用を有する。このため、必要に応じて下記の範囲で含有させてもよい。

30

【0068】

V：1.5%以下

Vは、炭窒化物を形成して、高温強度およびクリープ強度を向上させる。このため、必要に応じてVを含有させてもよい。しかしながら、Vの含有量が1.5%を超えると、高温耐食性が低下し、さらに脆化相である相の析出を促進する。したがって、Vを含有させる場合には、その含有量を1.5%以下とした。V含有量の上限は、好ましくは1.0%である。

【0069】

一方、前記したVの効果は、Vの含有量が0.02%以上の場合に安定して得られる。V含有量の下限は、好ましくは0.04%である。

40

【0070】

Ta：3%以下

Taは、Nb、Tiと同様に金属間化合物を形成する元素であり、高温強度およびクリープ強度を向上させる。このため、必要に応じてTaを含有させてもよい。しかしながら、Taの含有量が3%を超えると、金属間化合物(ラーベス相)の析出量が過剰となり、熱間加工性および靱性を損なう。したがって、Taを含有させる場合には、その含有量を3%以下とした。Ta含有量の上限は、好ましくは2%である。

【0071】

一方、前記したTaの効果は、Taの含有量が0.1%以上の場合に安定して得られる

50

。T a含有量の下限は、好ましくは0.5%である。

【0072】

Re: 3%以下

Reは、主として固溶強化元素として高温強度およびクリープ強度を向上させる。このため、必要に応じてReを含有させてもよい。しかしながら、Reの含有量が3%を超えると、熱間加工性および靱性を損なう。したがって、Reを含有させる場合には、その含有量を3%以下とした。Re含有量の上限は、好ましくは2%である。

【0073】

一方、前記したReの効果は、Reの含有量が0.1%以上の場合に安定して得られる。Re含有量の下限は、好ましくは0.5%である。

10

【0074】

上記のV、T aおよびReは、そのうちのいずれか1種のみ、または、2種以上の複合で含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、7.5%であってもよいが、5.0%以下とすることが好ましい。

【0075】

f1: 1.0 ~ 5.0

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、

$f1 = (1/2)W + Mo \cdots (1)$

で表されるf1が1.0 ~ 5.0でなければならない。

【0076】

ただし、(1)式中の元素記号は、各元素の含有量(質量%)を意味する。

20

【0077】

上記のf1が1.0未満では、固溶強化および金属間化合物(ラーベス相)の形成によるクリープ強度の向上が達成されない。一方、f1が5.0を超えると、過剰なラーベス相が析出し、また有害な相が安定化して、熱間加工性および靱性の劣化が著しくなる。

【0078】

f1は、3.0を超えて好ましい。なお、既に述べたように、Moを含有させない場合、Mo含有量が0%のため、(1)式におけるMoを「0(ゼロ)」とする。

【0079】

f2: 2.0 ~ 8.0

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、

$f2 = (1/2)W + Mo + Nb + 2Ti \cdots (2)$

で表されるf2が2.0 ~ 8.0でなければならない。

【0080】

ただし、(2)式中の元素記号は、各元素の含有量(質量%)を意味する。

【0081】

上記のf2が2.0未満では、固溶強化および金属間化合物であるラーベス相、Ni<sub>3</sub>Nb相、Ni<sub>3</sub>Ti相、Ni<sub>3</sub>(Nb、Ti)相の形成によるクリープ強度の向上が達成されない。一方、f2が8.0を超えると、良好なクリープ延性ならびに、長時間時効後の優れた延性および靱性を確保できない。

30

40

【0082】

f2は、3.0以上であることが好ましい。f2は、3.0を超えればより好ましく、3.5以上であればさらに一層好ましい。また、f2の上限は、7.0であることが好ましく、6.0であればより好ましい。

【0083】

Moを含有させない場合、Mo含有量が0%のため、(2)式におけるMoを「0(ゼロ)」とする。

【0084】

同様に、NbとTiについていずれか一方しか含有させない場合には、含有させない方の元素の含有量は0%であるため、(2)式におけるその元素を「0(ゼロ)」とする。

50

## 【 0 0 8 5 】

$f_3 : 0.5 \sim 5.0$

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、

$f_3 = Nb + 2Ti \cdots (3)$

で表される  $f_3$  が  $0.5 \sim 5.0$  でなければならない。

## 【 0 0 8 6 】

ただし、(3)式中の元素記号は、各元素の含有量（質量％）を意味する。

## 【 0 0 8 7 】

上記  $f_3$  が  $0.5$  未満では、金属間化合物であるラーベス相、 $Ni_3Nb$  相、 $Ni_3Ti$  相、 $Ni_3(Nb, Ti)$  相の形成によるクリープ強度の向上が達成されない。一方、 $f_3$  が  $5.0$  を超えると、良好なクリープ延性ならびに、長時間時効後の良好な延性および靱性を確保できない。

10

## 【 0 0 8 8 】

$f_3$  は、 $0.7$  以上であることが好ましく、 $1.0$  以上であればより好ましい。また、 $f_3$  は、 $4.5$  以下であることが好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

$Nb$  と  $Ti$  についていずれか一方しか含有させない場合には、含有させない方の元素の含有量は  $0\%$  であるため、(3)式におけるその元素を「 $0$ （ゼロ）」とする。

## 【 0 0 9 0 】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

## 【実施例】

## 【 0 0 9 1 】

表 1 および表 2 に示す化学組成を有するオーステナイト系の合金 1 ~ 30 および A ~ L を高周波真空溶解炉を用いて溶製し、外径  $100\text{ mm}$  の  $17\text{ kg}$  インゴットとした。

## 【 0 0 9 2 】

表 1 および表 2 中の合金 1 ~ 30 は、化学組成が本発明で規定する範囲内にある合金である。一方、表 2 中の合金 A ~ L は、化学組成が本発明で規定する条件から外れた比較例の合金である。

## 【 0 0 9 3 】

30

【表 1】

表 1

合金	化学組成										残部：Feおよび不純物			
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Ti	Nb	Al	N	その他
1	0.011	0.20	1.02	0.010	0.004	44.71	23.17	4.07	0.99	0.10	0.99	0.007	0.0020	-
2	0.014	0.22	1.16	0.011	0.004	45.22	22.89	4.94	1.87	0.08	1.47	0.008	0.0033	-
3	0.012	0.15	1.18	0.018	0.006	45.28	23.98	3.66	1.62	0.08	0.90	0.011	0.0017	-
4	0.013	0.26	1.15	0.014	0.005	45.02	24.25	4.42	1.55	0.06	1.24	0.016	0.0022	-
5	0.012	0.21	0.99	0.010	0.003	44.93	23.12	4.97	0.44	0.10	0.91	0.008	0.0019	-
6	0.009	0.19	1.02	0.009	0.003	45.13	23.35	4.12	2.41	0.10	0.82	0.008	0.0016	-
7	0.008	0.26	1.18	0.014	0.008	44.88	23.46	4.87	-	0.14	1.33	0.014	0.0024	-
8	0.014	0.30	1.11	0.018	0.007	44.22	23.00	4.25	0.88	0.03	1.58	0.007	0.0018	B:0.0045
9	0.009	0.18	1.06	0.015	0.004	45.22	23.45	4.56	1.52	0.11	0.88	0.018	0.0030	Ta:1.80, Ca:0.0088
10	0.012	0.20	1.05	0.008	0.008	44.66	23.15	2.58	0.25	0.01	1.98	0.010	0.0022	Co:2.28, Re:1.89
11	0.015	0.22	1.17	0.011	0.006	45.45	23.28	4.98	1.42	0.76	1.34	0.008	0.0030	Zr:0.012
12	0.006	0.28	1.12	0.010	0.007	45.96	24.11	3.56	1.46	0.09	1.63	0.006	0.0029	Hf:0.019
13	0.013	0.26	1.09	0.014	0.003	44.27	23.99	4.42	1.39	0.02	0.68	0.005	0.0017	希土類元素:0.05
14	0.014	0.15	1.06	0.017	0.006	44.58	23.35	3.65	1.55	0.08	1.25	0.009	0.0016	Mg:0.0048, V:0.34
15	0.012	0.21	1.03	0.010	0.003	44.66	23.19	4.11	0.98	1.52	0.86	0.007	0.0020	-
16	0.014	0.22	1.17	0.012	0.004	45.55	22.85	4.05	1.56	1.04	1.02	0.008	0.0035	-
17	0.011	0.15	1.16	0.016	0.006	45.36	23.98	3.29	1.21	2.14	0.68	0.011	0.0016	-
18	0.013	0.27	1.18	0.014	0.004	45.12	24.32	3.56	1.02	2.01	0.56	0.017	0.0022	-
19	0.014	0.21	1.05	0.008	0.007	44.65	23.24	3.02	1.22	1.58	0.74	0.012	0.0022	-
20	0.013	0.21	1.00	0.012	0.003	44.84	23.15	4.89	0.45	1.33	0.36	0.007	0.0019	-
21	0.007	0.18	1.02	0.007	0.004	45.01	23.47	4.15	2.22	1.28	0.65	0.008	0.0015	-
f 1 = (1/2) W + Mo														
f 2 = (1/2) W + Mo + Nb + 2 Ti														
f 3 = Nb + 2 Ti														
*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。														

【表 2】

表 2

合金	化 学 組 成 (質量%)										残 部 : F e お よ び 不 純 物						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	W	Mo	Ti	Nb	Al	N	その他	f1	f2	f3
2 2	0.007	0.24	1.18	0.013	0.008	44.88	23.48	4.69	-	1.56	0.85	0.017	0.0023	-	2.35	6.32	3.97
2 3	0.014	0.15	1.18	0.014	0.006	45.32	23.94	3.72	1.58	-	1.11	0.011	0.0017	-	3.44	4.55	1.11
2 4	0.014	0.31	1.11	0.016	0.007	44.22	23.02	4.25	0.88	1.46	0.22	0.006	0.0018	B:0.0035	3.01	6.15	3.14
2 5	0.008	0.18	1.08	0.012	0.004	45.36	23.44	3.86	0.44	1.23	0.79	0.018	0.0029	Ta:0.5, Ca:0.0086	2.37	5.62	3.25
2 6	0.013	0.20	1.15	0.006	0.008	44.68	23.15	3.25	0.42	1.36	0.69	0.011	0.0022	Co:1.68, Re:0.89	2.05	5.46	3.41
2 7	0.014	0.23	1.17	0.012	0.006	45.56	23.44	4.82	1.40	1.69	-	0.008	0.0032	Zr:0.018	3.81	7.19	3.38
2 8	0.006	0.28	1.13	0.010	0.007	45.96	24.55	3.66	1.48	1.45	1.11	0.004	0.0029	Hf:0.012	3.31	7.32	4.01
2 9	0.014	0.25	1.09	0.014	0.003	44.27	23.88	3.55	1.24	1.34	0.68	0.005	0.0017	希土類元素:0.03	3.02	6.38	3.36
3 0	0.013	0.15	1.08	0.017	0.006	44.52	23.38	3.27	1.35	1.33	0.77	0.009	0.0016	Mg:0.0051, V:0.52	2.99	6.42	3.43
A	*0.078	0.20	1.02	0.012	0.002	45.17	23.28	4.09	1.00	0.12	0.99	0.014	0.0030	-	3.05	4.28	1.23
B	0.009	0.18	1.14	0.015	0.004	45.22	23.45	4.88	*5.30	0.10	1.33	0.012	0.0030	-	*7.74	*9.27	1.53
C	0.013	0.11	1.07	0.017	0.008	45.62	24.48	*8.89	1.55	0.08	0.92	0.015	0.0019	-	*6.00	7.07	1.08
D	0.011	0.14	1.11	0.016	0.005	45.23	24.99	4.15	1.45	0.05	*3.72	0.018	0.0022	-	3.53	7.35	3.82
E	0.015	0.10	1.07	0.014	0.007	44.32	23.88	*1.14	0.36	0.08	0.89	0.018	0.0017	-	*0.93	*1.98	1.05
F	0.009	0.19	1.04	0.010	0.008	44.87	23.65	*	2.38	0.11	0.79	0.013	0.0032	-	2.38	3.39	1.01
G	0.008	0.21	1.04	0.010	0.006	44.58	22.97	4.18	0.94	0.01	-	0.007	0.0028	-	3.03	3.05	*0.02
H	0.013	0.22	1.18	0.011	0.005	45.38	22.99	5.15	2.46	0.08	1.35	0.008	0.0035	-	*5.04	6.54	1.51
I	0.015	0.22	1.07	0.008	0.006	44.85	23.22	3.12	1.36	*3.26	0.69	0.014	0.0025	-	2.92	*10.13	*7.21
J	0.013	0.22	1.18	0.011	0.005	45.38	22.99	6.21	2.04	0.94	0.95	0.009	0.0032	-	*5.15	7.98	2.83
K	0.014	0.20	1.06	0.012	0.005	45.66	22.92	4.42	2.46	2.12	0.72	0.014	0.0025	-	4.67	*9.63	4.96
L	0.012	0.28	1.12	0.010	0.007	45.22	23.79	3.42	0.98	1.91	1.44	0.013	0.0028	-	2.69	7.95	*5.26
f 1 = ( 1 / 2 ) W + M o																	
f 2 = ( 1 / 2 ) W + M o + N b + 2 T i																	
f 3 = N b + 2 T i																	
*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。																	

【0095】

このように得して得たインゴットを、熱間鍛造、熱間圧延および冷間圧延して、厚さ1

10

20

30

40

50

0.5 mmの板材とした。次いで、上記の板材を1200 で10分保持した後、水冷した。

【0096】

水冷後の厚さ10.5 mmの各板材の一部を用いて、厚さ方向中心部から、長手方向（圧延方向）に平行に、直径が6 mmで標点間距離が30 mmの丸棒試験片を機械加工によって作製し、クリープ破断試験に供した。

【0097】

クリープ破断試験は700～800 の大気中において実施し、得られた破断強度を基にラーソン・ミラーパラメータ法によって、700 、10000時間でのクリープ破断強度を求めた。

10

【0098】

また、上記1200 で10分保持した後に水冷した厚さ10.5 mmの各板材の残りをを用いて、700 で5000時間保持する時効処理を施した後、水冷した。

【0099】

上記の時効処理後水冷した厚さ10.5 mmの各板材の厚さ方向中心部から、長手方向に平行に、JIS Z 2242（2005）に記載の、幅が5 mm、高さが10 mmで長さが55 mmのVノッチ試験片を作製し、0 でシャルピー衝撃試験を行い、衝撃値を測定して長時間加熱後（時効処理後）の靱性を評価した。

【0100】

表3に、上記の試験結果を示す。

20

【0101】

【表 3】

表 3

試験 番号	合金	700℃、10000時間での クリープ破断強度 (MPa)	700℃、5000時間の時効処理 後のシャルピー衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )	備 考
1	1	120.1	73.2	本 発 明 例
2	2	138.6	60.6	
3	3	123.3	64.3	
4	4	128.4	67.6	
5	5	135.9	63.5	
6	6	127.5	70.2	
7	7	122.8	61.6	
8	8	142.7	58.6	
9	9	139.2	54.3	
10	10	128.9	52.6	
11	11	135.3	62.5	
12	12	142.2	55.4	
13	13	120.9	63.8	
14	14	125.1	61.3	
15	15	134.1	70.3	
16	16	140.6	65.3	
17	17	142.3	64.5	
18	18	141.5	64.2	
19	19	134.9	68.9	
20	20	136.8	66.3	
21	21	135.9	66.7	
22	22	128.6	77.3	
23	23	123.3	64.3	
24	24	132.6	70.6	
25	25	136.9	65.3	
26	26	136.2	66.4	
27	27	139.3	64.7	
28	28	145.6	61.6	
29	29	133.9	67.3	
30	30	133.4	68.2	
31	* A	141.3	33.6	比 較 例
32	* B	150.4	20.1	
33	* C	148.6	25.7	
34	* D	148.9	22.6	
35	* E	80.6	84.6	
36	* F	91.6	70.3	
37	* G	86.7	78.4	
38	* H	142.5	34.4	
39	* I	145.6	30.8	
40	* J	143.4	34.9	
41	* K	143.6	38.6	
42	* L	144.3	39.6	
*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。				

## 【0102】

表 3 から、化学組成が本発明で規定する条件を満たす合金 1 ~ 30 を用いた試験番号 1 ~ 30 の場合、クリープ破断強度および 700℃ で 5000 時間の時効処理後の靱性は、

10

20

30

40

50

ともに良好であることが明らかである。

【 0 1 0 3 】

これに対して、化学組成が本発明で規定する条件から外れた比較例の合金 A ~ L を用いた試験番号 3 1 ~ 4 2 の場合、上記の試験番号 1 ~ 3 0 の本発明例の場合と比べて、クリープ破断強度または 7 0 0 で 5 0 0 0 時間の時効処理後の靱性（衝撃値）が劣っている。

【 0 1 0 4 】

試験番号 3 1 の場合、合金 A は C（炭素）の含有量が高く本発明で規定する範囲外であること以外は、試験番号 1 で用いた合金 1 とほぼ同等の化学組成を有しており、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が低い。

10

【 0 1 0 5 】

試験番号 3 2 の場合、合金 B は Mo の含有量、ならびに f 1 および f 2 が、本発明で規定する範囲外で高いこと以外は、試験番号 2 で用いた合金 2 とほぼ同等の化学組成を有しており、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が著しく低い。

【 0 1 0 6 】

試験番号 3 3 の場合、合金 C は W の含有量および f 1 が、本発明で規定する範囲外で高いこと以外は、試験番号 3 で用いた合金 3 とほぼ同等の化学組成を有しており、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が極めて低い。

【 0 1 0 7 】

試験番号 3 4 の場合、合金 D は Nb の含有量が、本発明で規定する範囲外で高いこと以外は、試験番号 4 で用いた合金 4 とほぼ同等の化学組成を有しており、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が著しく低い。

20

【 0 1 0 8 】

試験番号 3 5 場合、合金 E は W の含有量、ならびに f 1 および f 2 が、本発明で規定する範囲外で低いこと以外は、試験番号 5 で用いた合金 5 とほぼ同等の化学組成を有しており、時効処理後の衝撃値は非常に高いものの、クリープ破断強度が極めて低い。

【 0 1 0 9 】

試験番号 3 6 の場合、合金 F は、W を含有していないこと以外は、試験番号 6 で用いた合金 6 とほぼ同等の化学組成を有しており、時効処理後の衝撃値は高いものの、クリープ破断強度が著しく低い。

30

【 0 1 1 0 】

試験番号 3 7 の場合、合金 G は、Nb を含まず Ti 含有量も少ないために f 3 が本発明で規定する範囲外で低いこと以外は、試験番号 1 で用いた合金 1 とほぼ同等の化学組成を有しており、時効処理後の衝撃値は高いものの、クリープ破断強度は非常に低い。

【 0 1 1 1 】

試験番号 3 8 の場合、合金 H は、個別の元素の含有量に関しては、Mo の含有量が多いこと以外は、試験番号 2 で用いた合金 2 とほぼ同等で、しかも各元素の含有量自体も本発明の範囲内であるが、f 1 が、本発明で規定する範囲外で高い。このため、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値は低い。

【 0 1 1 2 】

試験番号 3 9 の場合、合金 I は、Ti の含有量、ならびに f 2 および f 3 が、本発明で規定する範囲外で高いこと以外は、試験番号 1 9 で用いた合金 1 9 とほぼ同等の化学組成を有しており、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が低い。

40

【 0 1 1 3 】

試験番号 4 0 の場合、合金 J は、個別の元素の含有量に関しては、W および Mo の含有量が多いこと以外は、試験番号 1 6 で用いた合金 1 6 とほぼ同等で、しかも各元素の含有量自体も本発明の範囲内であるが、f 1 が、本発明で規定する範囲外で高い。このため、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が低い。

【 0 1 1 4 】

試験番号 4 1 の場合、合金 K は、個別の元素の含有量に関しては、W および Mo の含有

50



量が多いこと以外は、試験番号 17 で用いた合金 17 とほぼ同等で、しかも各元素の含有量自体も本発明の範囲内であるが、f 2 が、本発明で規定する範囲外で高い。このため、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が低い。

【0115】

試験番号 42 の場合、合金 L は、個別の元素の含有量に関しては、Nb の含有量が多いこと以外は、試験番号 18 で用いた合金 18 とほぼ同等で、しかも各元素の含有量自体も本発明の範囲内であるが、f 3 が、本発明で規定する範囲外で高い。このため、クリープ破断強度は高いものの、時効処理後の衝撃値が低い。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明のオーステナイト系耐熱合金は、700 以上の温度で、長時間にわたって高い組織安定性を有するため、クリープ強度および韌性に優れている。このため、700 以上の高温に曝される発電用ボイラ、化学工業用プラント等において管材、耐熱・耐圧部材の板材、棒材、鍛造品等として好適に用いることができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 浩一

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

審査官 蛭田 敦

(56)参考文献 特開昭57-203738(JP,A)

特開平09-272956(JP,A)

特開平09-256114(JP,A)

特開平09-263898(JP,A)

特開昭60-100640(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 30/00

C22C 38/00 ~ 38/60

C22C 19/00 ~ 19/05