

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3781402号
(P3781402)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int.C1.

F 1

C22C 19/05

(2006.01)

C22C 19/05

C

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-56059
 (22) 出願日 平成11年3月3日(1999.3.3)
 (65) 公開番号 特開2000-256770(P2000-256770A)
 (43) 公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)
 審査請求日 平成14年5月7日(2002.5.7)

(73) 特許権者 000006208
 三菱重工業株式会社
 東京都港区港南二丁目16番5号
 (73) 特許権者 000003713
 大同特殊鋼株式会社
 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番10号
 (74) 代理人 100104123
 弁理士 荒崎 勝美
 (72) 発明者 馬越 龍太郎
 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
 三菱重工業株式会社高砂製作所内
 (72) 発明者 河合 久孝
 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号
 三菱重工業株式会社高砂製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低熱膨張Ni基超合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で(以下、特定してないものは同じ)、C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):1.7超~2.5%、Al:0.2~2%、Ti:0.5~4.5%、Fe:1.0%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、Al+Tiの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。

【請求項2】

C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):1.7超~2.5%、Al:0.2~2%、Ti:0.5~4.5%、Fe:1.0%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、さらにNbおよびTaの1種または2種をNb+1/2Ta:1.5%以下を含有し、Al+Ti+Nb+Taの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。

【請求項3】

C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):1.0~2.5%、Al:0.2~0.4未満%、Ti:0.5~4.5%、Fe:1.0%以下、B:0.02%以下お

およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、Al+Tiの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。

【請求項4】

C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):10~25%、Al:0.2~0.4未満%、Ti:0.5~4.5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、さらにNbおよびTaの1種または2種をNb+1/2Ta:1.5%以下を含有し、Al+Ti+Nb+Taの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。 10

【請求項5】

C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):10~25%、Al:0.2~2.0%、Ti:3.5超~4.5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、Al+Tiの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。

【請求項6】

C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):10~25%、Al:0.2~2.0%、Ti:3.5超~4.5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、さらにNbおよびTaの1種または2種をNb+1/2Ta:1.5%以下を含有し、Al+Ti+Nb+Taの原子%が2.5~7.0%であり、残部Niと不可避的不純物からなることを特徴とする低熱膨張Ni基超合金。 20

【請求項7】

上記Niの一部を5%以下のCoで置換することを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。

【請求項8】

上記Mo+1/2(W+Re)が17超~25%であることを特徴とする請求項3ないし請求項7のういずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。 30

【請求項9】

上記Crが5~10未満%であることを特徴とする請求項1ないし請求項8のいずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。

【請求項10】

上記Alが0.2~0.4未満%であることを特徴とする請求項1、請求項2および請求項5ないし請求項9のいずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。

【請求項11】

上記Tiが3.5超~4.5%であることを特徴とする請求項1ないし請求項4および請求項7ないし請求項10のいずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。 40

【請求項12】

上記低熱膨張Ni基超合金の室温ないし700℃の平均膨張係数が、 14.0×10^{-6} /以下であることを特徴する請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の低熱膨張Ni基超合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低熱膨張Ni基超合金、詳細には高強度であるとともに耐食・耐酸化性に優れた低熱膨張Ni基超合金に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、蒸気タービンおよびガスタービン機器の車室などの高温に加熱される圧力容器部材に使用される高温用のボルト材には、フェライト系 12Cr 鋼 (C : 0.12%, Si : 0.04%, Mn : 0.7%, P : 0.1%, Ni : 0.4%, Cr : 10.5%, Mo : 0.5%, Cu : 0.03%, V : 0.2%, W : 1.7%, Nb : 0.1%, Fe : 残部) やオーステナイト系耐熱合金 (Cr : 10.5%, Mn : 0.4%, Al : 1.4%, Ti : 2.4%, Si : 0.3%, C : 0.06%, Zr : 0.06%, B : 0.003%, Ni : 残部の Nimonic alloy 80A、Cr : 18%, Co : 20%, Mo : 3%, Ti : 2.6%, Fe : 16%, C : 0.05%, Ni : 残部の Refractaloy 26) が使用されている。

【0003】

近年、蒸気タービンの熱効率を向上させるため、蒸気温度をさらに上昇させており、高温用ボルトはますます過酷な条件で使用されるようになっている。この様な過酷な条件のところに上記各材料を高温ボルトに使用する場合、フェライト系 12Cr 鋼は、コストが低く、製造性に優れているが、現在より蒸気温度等が高くなると高温強度が不足するという問題があり、またオーステナイト系耐熱合金は、フェライト系 12Cr 鋼より耐食・耐酸化性に優れ、かつ高い高温強度を有するが、線膨張係数が大きいため、ボルトの締め付け力の不足による蒸気漏れなどの問題が生じるとともに、熱疲労が発生するという問題があり、より高温で使用される部材に用いられるには問題が大きい。

【0004】

耐食・耐酸化性に優れた低熱膨張 Ni 基超耐熱合金として C : 0.2% 以下、 Si : 1% 以下、 Mn : 1% 以下、 Cr : 10 ~ 24%、 Mo および W の 1 種または 2 種を Mo + 1/2W : 5 ~ 17%、 Al : 0.5 ~ 2%、 Ti : 1 ~ 3%、 Fe : 10% 以下、 B : 0.02% 以下および Zr : 0.2% 以下の 1 種または 2 種を含有し、必要に応じて Co : 5% 以下、 Nb : 1.0% 以下を含有し、残部 Ni と不可避的不純物からなるものが特開平 9 157779 号公報に開示されており、同様なものが、特開平 8 85838 号公報に開示されている。

【0005】

また、線膨張係数の低い合金として、ジェットエンジン用部材として開発されたインバー合金のインコネル 783 (Cr : 3.21%、 Mn : 0.08%、 Al : 5.4%、 Ti : 0.2%、 Si : 0.07%、 C : 0.03%、 B : 0.003%、 Fe : 24.5%、 Ni : 28.2%、 Co : 35.3%、 比較例の No.2) が知られている。この合金は、 Fe - Ni - Co のバランスでキューリー点を調整し、強磁性体状態で低い線膨張係数を持つものであるが、この合金を蒸気タービンなどに使用するには耐食性が不足しているという問題がある。

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明は、 12Cr 鋼と同等の線膨張係数を持ち、かつ上記オーステナイト系耐熱合金と同様の高温強度と耐食・耐酸化性を持つ低熱膨張 Ni 基超合金を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者達は、低熱膨張 Ni 基超合金について鋭意研究していたところ、 Mo、W および Re について、 Mo + 1/2(W + Re) で表される値が 1.0 以上になると目標の熱膨張率が得られること、このとき、熱膨張率を大きくする Cr は 1.5% 以下 であることが必要であること、また Mo + 1/2(W + Re) を 1.7 を超える値とし、 Cr を 1.0% 未満にするとより熱膨張率が低下すること、 Cr は従来の Ni 基耐熱合金より低くても蒸気中の水蒸気酸化の問題がないことなどの知見を得て本発明をなしたものである。

【0008】

すなわち、本発明の低熱膨張 Ni 基超合金においては、 C : 0.15% 以下、 Si : 1% 以下、 Mn : 1% 以下、 Cr : 5 ~ 1.5%、 Mo、W および Re の 1 種または 2 種以上を Mo + 1/2(W + Re) : 1.7 超 ~ 2.5%、 Al : 0.2 ~ 2%、 Ti : 0.5 ~ 4% 。

10

20

30

40

50

5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、必要に応じてNbおよびTaのうちの1種または2種をNb+1/2Taで1.5%以下を含有し、さらに必要に応じて、Co:5%以下含有し、Nb、Taを含有しない場合にはAl+Tiの原子%を2.5~7.0%とし、Nb、Taを含有する場合にはAl+Ti+Nb+Taの原子%を2.5~7.0%とし、残部Niと不可避的不純物からなるものとすることである。

【0009】

なお、上記「Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):17超~25%」は、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re)の式で計算して17超~25%の範囲にすることを意味するものである。 10

また、上記「NbおよびTaの1種または2種をNb+1/2Ta:1.5%以下」は、NbおよびTaのうちの1種または2種をNb+1/2Ta:1.5%以下の式で計算して1.5%以下であることを意味するものである。

【0010】

さらに、本発明の低熱膨張Ni基超合金においては、C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):10~25%、Al:0.2~0.4未満%、Ti:0.5~4.5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、必要に応じてNbおよびTaのうちの1種または2種をNb+1/2Taで1.5%以下を含有し、さらに必要に応じて、Co:5%以下含有し、Nb、Taを含有しない場合にはAl+Tiの原子%を2.5~7.0%とし、Nb、Taを含有する場合にはAl+Ti+Nb+Taの原子%を2.5~7.0%とし、残部Niと不可避的不純物からなるものとすることである。 20

【0011】

また、本発明の低熱膨張Ni基超合金においては、C:0.15%以下、Si:1%以下、Mn:1%以下、Cr:5~15%、Mo、WおよびReの1種または2種以上をMo+1/2(W+Re):10~25%、Al:0.2~2.0%、Ti:3.5超~4.5%、Fe:10%以下、B:0.02%以下およびZr:0.2%以下の1種または2種を含有し、必要に応じてNbおよびTaのうちの1種または2種をNb+1/2Taで1.5%以下を含有し、さらに必要に応じて、Co:5%以下含有し、Nb、Taを含有しない場合にはAl+Tiの原子%を2.5~7.0%とし、Nb、Taを含有する場合にはAl+Ti+Nb+Taの原子%を2.5~7.0%とし、残部Niと不可避的不純物からなるものとすることである。 30

【0012】

また、本発明の低熱膨張Ni基超合金は、上記低熱膨張Ni基超合金の室温ないし700の平均膨張係数が、 $14.0 \times 10^{-6}/$ 以下のものとすることである。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に、本発明において、成分組成を上記のように特定した理由を説明する。

C:0.15%以下

Cは、Ti、Nb、CrおよびMoと結合して炭化物を形成し、高温強度を高めるとともに、結晶粒の粗大化を防止するために含有させる元素であるが、0.15%より多いと熱間加工性を低下するので、その含有量を0.15%以下とする。望ましくは、0.10%以下である。 40

【0014】

Si:1%以下

Siは、脱酸剤として添加されるばかりでなく、耐酸化性を改善させるために含有させる元素であるが、1%を超えて含有させると延性を低下するので、その含有量を1%以下とする。望ましくは0.5%以下である。

Mn:1%以下

10

20

30

40

50

Mnは、Siと同様に脱酸剤として添加されるが、1%を超えて添加すると高温酸化特性が悪くなるばかりでなく、延性を害する相(Ni₃Ti)の析出を助長するので、その含有量を1%以下とする。望ましくは0.5%以下である。

【0015】

Cr : 5 ~ 15 %

Crは、オーステナイト相に固溶し、高温酸化および腐食を改善するために含有させる元素である。十分な耐高温酸化および腐食特性を維持するためには多いほうが望ましいが、熱膨張係数を増加する元素であるので、熱膨張の観点からは少ないほうが望ましい。本発明が目的とした使用温度の650 ~ 700付近において、目的の熱膨張率を得るためにCr量は5 ~ 15 %にする必要がある。より低い熱膨張率を得るためにCr量を5 ~ 10未満%にするのが望ましい。

10

【0016】

Mo + 1/2(W + Re) : 10 ~ 25 %

Mo、WおよびReは、オーステナイト相に固溶し、固溶強化によって高温強度を高めるとともに熱膨張率を下げるために含有させる元素である。本発明の目的とする熱膨張率を得るためにには、これらの元素の1種または2種以上のMo + 1/2(W + Re)の総和が最低10%以上必要であり、また、この総和が25%を超えると、熱間加工性が低下するばかりでなく、脆化相が析出して延性が低下するので、Mo + 1/2(W + Re)の含有量を10 ~ 25%とする。さらに、より低い熱膨張率を得るためにMo + 1/2(W + Re)を17超 ~ 25%にするのが望ましい。

20

【0017】

Ti : 0.5 ~ 4.5 %

Tiは、Niと結合して相を形成し、相を強化するとともに熱膨張係数を低下させ、また相の時効析出硬化を促進させるために含有させる元素である。この効果を得るためにには0.8%以上含有させる必要があるが、4.5%以上含有させると脆化相(Ni₃Ti)を析出させる結果となり、延性の低下をまねくので、その含有量を0.5 ~ 4.5%とする。本発明が目的とする使用温度の700において十分な強度と低い熱膨張率をえるためには3.5%を超える、4.5%以下が望ましい。

【0018】

Al : 0.2 ~ 2.0 %

30

Alは、Niと結合して相を形成し析出強化する最も重要な元素であるので、そのために含有させるものである。この含有量が0.2%より少ないと相の析出が十分でなく、またTiやNbとTaが多量に存在する場合には、相が不安定に相や相が析出して脆化を起こし、2.0%より多いと熱間加工性が低下し、部品への鍛造成形が不可能になるので、その含有量を0.2 ~ 2.0%とする。望ましい範囲は0.2 ~ 0.4未満%である。

【0019】

Fe : 10%以下

Feは、合金のコストを低減するために原料として安価なスクラップやW、MoなどのFeを含む安価な母合金を用いることにより含まれる不純物であり、高温強度を低下させ、熱膨張率を高くする元素であるので、少ないほうが望ましいが、10%以下であれば、高温強度および熱膨張率に及ぼす影響がわずかであるので、その含有量を10%以下とする。望ましくは5%以下、より望ましくは2%以下である。

40

【0020】

B : 0.02%以下、Zr : 0.2%以下

BおよびZrは、結晶粒界に偏析してクリープ強度を高めるほか、BはTiの多い合金では相の析出を押さえる効果があるので、そのために含有させる元素であるが、過剰に含有させると熱間加工性が低下し、Zrはクリープ特性を害するので、Bの含有量を0.02%以下、Zrの含有量を0.2%以下とする。

Co : 5%以下

50

Coは、合金に固溶して、高温強度を高くするので、そのために含有させる元素であるが、その効果は他の元素に比較して小さく、また高価であるので、その含有量を5%以下とする。

【0021】

Nb + 1/2Ta : 1.5%以下

NbおよびTaは、Ni基超合金の析出強化相である相($Ni_3(Al, Nb, Ta)$)を形成する元素であり、相の強化を図るばかりでなく、相の巨大化を防ぐ効果があるので、そのために含有させる元素であるが、多く含有させ過ぎると相($Ni_3(Nb, Ta)$)が析出して延性を低下するので、その含有量をNb + 1/2Taで1.5%とする。また、望ましい範囲は1.0%以下である。

10

Ni : 残

Niは、マトリックスであるオーステナイトを形成する主元素であり、耐熱性および耐食性を向上させる元素である。また析出強化相である相を形成する元素でもある。

【0022】

Al + Ti : 原子%で2.5~7.0%、Al + Ti + Nb + Ta : 原子%で2.5~7.0%

Al、Ti、NbおよびTaは、相の構成元素であるので、十分なNiが存在している場合には、相の析出体積率はこれら元素の原子%の総和に比例する。また高温強度は、相の体積率に比例することから、これら元素の総和に比例して高温強度は増加する。そのため、本発明が目的とする十分な強度を発揮するには2.5%以上必要であるが、7.0%を超えると相の体積率が多くなり過ぎて熱間加工性を著しく低下するので、これらの含有量を原子%で2.5~7.0%とする。望ましくは原子%で3.5~6.0%である。

20

【0023】

その他の元素

Mg、Ca、P、SおよびCuは、Mg : 0.03%以下、Ca : 0.03%以下、P : 0.05%以下、S : 0.01%以下、Cu : 2%以下であれば、本発明の低熱膨張Ni基超合金の特性を低下することがない。

【0024】

本発明の低熱膨張Ni基超合金は、従来からあるNi基超合金と同様な方法で製造することができる。またその熱処理は、950以上の中溶化熱処理の後、1段時効(700~850)および2段時効(1段目: 800~900、2段目: 700~800)のいずれも有効である。

30

【0025】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

下記表1に示す組成の合金を容量50kgの真空誘導炉を用いて溶解し、50kgのインゴットを鋳造した。これらのインゴットの鋳肌部を旋削除去し、その後1150で15hr均質化熱処理した後、60mm角の棒に鍛造した。これらの鍛造した棒材を1100で2hr加熱したあと水冷する中溶化熱処理をした後、750で16hr加熱する時効処理を行った。これらの熱処理材から試験片を切り出して下記各種の試験を実施し、下記表2に示した。

40

【0026】

熱膨張率の測定は、理学電気製熱機械分析装置TMAで、標準試料に石英を用い、示差膨張方式によって、昇温速度5/minの条件で、室温から700までの平均熱膨張率を測定した。用いた試験片は5×L19である。

高温引張試験は、平行部6mmのツバ付き引張試験片を用い、JISの高温引張試験法に準拠して700で行った。

クリープ破断試験は、平行部6.4mmの試験片を用い、700で、負荷応力343MPaで実施した。

50

蒸気タービン部材で問題となる水蒸気酸化試験は、幅 10 mm、長さ 10 mm、厚さ 5 mm の試験片を用い、温度 600 °C で 100 時間の試験を行い、試験後の酸化增量を測定した。試験環境は、常圧で、蒸気濃度 83 %、水蒸気流量 7.43 ml/s であった。

【0027】

【表 1】

表 1

(w t %)

| No. | C | Si | Mn | Ni | Fe | Co | Cr | Re | W | Mo | Ta | Nb | Al | Ti | Zr | B | 備考 主な諸項番号 | | |
|--------|----|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|---------|---|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | Al+Ti+Nb +Ta (原子%) | (w t %) | |
| 実 施 | 1 | 0.06 | 0.11 | 0.12 | 0.61 | 6.93 | 5.11 | 11.93 | 11.25 | 0.26 | 2.88 | 0.06 | 0.011 | 14.49 | 4.3 | 3 | 9 | | |
| | 2 | 0.06 | 0.15 | 0.25 | 0.47 | 12.01 | | | 17.08 | 1.81 | 0.91 | 0.008 | 19.25 | 5.2 | 1 | | | | |
| | 3 | 0.02 | 0.31 | 0.21 | 0.96 | 14.11 | 4.92 | 17.51 | 0.70 | 2.40 | 0.04 | 0.004 | 17.08 | 4.6 | 1 | | | | |
| | 4 | 0.06 | 0.11 | 0.12 | 0.48 | 10.12 | | | 19.07 | 0.48 | 2.42 | 0.06 | 0.011 | 19.97 | 4.3 | 1 | | | |
| | 5 | 0.04 | 0.08 | 0.09 | 1.02 | 11.91 | | | | 0.61 | 3.21 | 0.03 | 0.005 | 19.07 | 5.5 | 1 | | | |
| 例 例 | 6 | 0.06 | 0.09 | 0.25 | 残 | 0.62 | 10.51 | 12.13 | 8.24 | | 0.39 | 2.48 | 0.008 | 14.31 | 4.3 | 3 | | | |
| | 7 | 0.03 | 0.06 | 0.06 | 残 | 0.54 | 7.16 | 4.96 | 15.04 | 1.11 | 1.65 | 0.03 | 0.005 | 17.52 | 4.7 | 7 | | | |
| | 8 | 0.05 | 0.06 | 0.11 | 残 | 0.36 | 2.14 | 10.12 | 4.12 | 19.18 | 1.10 | 1.61 | 0.03 | 0.004 | 21.24 | 5.2 | 7 | | |
| | 9 | 0.05 | 0.09 | 0.09 | 残 | 0.41 | 4.42 | 11.91 | 4.96 | 13.94 | 0.6 | 0.8 | 0.05 | 0.006 | 16.42 | 5.3 | 7 | | |
| | 10 | 0.04 | 0.21 | 0.42 | 残 | 0.97 | 7.82 | 4.21 | 19.11 | 1.20 | 1.60 | 0.05 | 0.003 | 21.22 | 4.9 | 1 | 9 | | |
| 比 較 | 11 | 0.04 | 0.05 | 0.08 | 残 | 0.51 | 9.03 | 1.11 | 3.90 | 18.67 | | 0.80 | 2.30 | 0.02 | 0.006 | 21.18 | 4.9 | 1 | 9 |
| | 12 | 0.03 | 0.07 | 0.10 | 残 | 0.34 | 7.11 | 4.08 | 20.12 | | 1.05 | 1.71 | 0.04 | 0.003 | 22.16 | 4.7 | 1 | 9 | |
| | 13 | 0.02 | 0.09 | 0.09 | 残 | 0.51 | 9.01 | 4.90 | 17.01 | 0.45 | 2.01 | 0.05 | 0.007 | 19.46 | 3.7 | 1 | 9 | | |
| | 14 | 0.04 | 0.09 | 0.08 | 残 | 0.84 | 8.17 | 4.01 | 14.06 | 0.75 | 3.51 | 0.04 | 0.004 | 16.07 | 6.3 | 5 | 9 | | |
| | 15 | 0.02 | 0.09 | 0.11 | 残 | 0.21 | 9.01 | 5.10 | 17.12 | 0.5 | 0.5 | 0.03 | 0.003 | 19.67 | 4.9 | 2 | | | |
| 例 例 | 16 | 0.03 | 0.10 | 0.08 | 残 | 0.32 | 9.10 | 4.95 | 16.51 | 0.5 | 0.49 | 2.51 | 0.03 | 0.002 | 18.99 | 4.8 | 2 | 8 | |
| | 17 | 0.02 | 0.12 | 0.13 | 残 | 0.24 | 12.13 | 12.13 | 19.13 | 0.5 | 0.38 | 2.49 | 0.03 | 0.003 | 19.13 | 4.4 | 2 | 8 | |
| | 18 | 0.03 | 0.11 | 0.21 | 残 | 0.12 | 9.13 | 5.01 | 16.91 | 0.38 | 3.61 | 0.03 | 0.002 | 19.42 | 5.7 | 1 | 10 | | |
| | 19 | 0.03 | 0.09 | 0.12 | 残 | 0.24 | 9.23 | | 17.12 | 0.5 | 0.35 | 3.54 | 0.03 | 0.002 | 17.12 | 5.7 | 4 | 11 | |
| | 20 | 0.12 | 0.04 | 0.72 | 残 | 10.51 | 1.72 | 0.51 | 0.1 | | | | | V-0.2 | 1.37 | | | | |
| 例 例 | 21 | 0.04 | 0.11 | 0.09 | 残 | 0.91 | 19.11 | | | 1.41 | 2.46 | 0.004 | 0.003 | 2.86 | 5.8 | | | | |
| | 22 | 0.04 | 0.21 | 0.32 | 残 | 0.41 | 18.92 | 18.12 | 2.86 | 0.21 | 2.81 | 0.003 | 0.003 | 3.8 | | | | | |
| | 23 | 0.03 | 0.07 | 0.08 | 残 | 24.51 | 35.30 | 3.21 | | 5.39 | 0.21 | 0.05 | 0.003 | 13.0 | | | | | |
| | 24 | 0.03 | 0.09 | 0.07 | 残 | 41.80 | 13.02 | | | 4.7 | 0.03 | 1.48 | 0.003 | 4.8 | | | | | |
| | 25 | 0.03 | 0.09 | 0.07 | 残 | | | | | | | | | | | | | | |
| 例 例 | 26 | 0.04 | 0.09 | 0.08 | 残 | 0.23 | 9.12 | 13.10 | 7.92 | | 2.41 | 2.51 | 0.04 | 0.003 | 14.47 | 9.0 | | | |
| | 27 | 0.03 | 0.09 | 0.12 | 残 | 0.35 | 11.23 | 13.70 | 7.50 | 1.51 | 3.24 | 0.05 | 0.004 | 14.35 | 7.9 | | | | |
| | 28 | 0.04 | 0.09 | 0.12 | 残 | 0.87 | 19.12 | 1.41 | 8.12 | 0.42 | 2.51 | 0.05 | 0.004 | 8.83 | 4.0 | | | | |
| | 29 | 0.03 | 0.08 | 0.11 | 残 | 0.41 | 14.12 | 8.20 | 23.5 | 0.56 | 2.51 | 0.04 | 0.003 | 27.62 | 4.8 | | | | |
| | 30 | 0.04 | 0.11 | 0.12 | 残 | 0.21 | 10.12 | 4.11 | 15.86 | 0.36 | 1.12 | 0.05 | 0.003 | 17.92 | 2.3 | | | | |

| | |
|---------------|------------|
| 12Cr鋼 | Nimonic80A |
| Refractory26 | INT83 |
| INT83 | Incoloy909 |
| Incoloy909 | |
| Al, Al+Ti外れ | |
| Al+Ti上限外れ | |
| Cr, Mo+W規定期外れ | |
| Mo+W上限外れ | |
| Al+Ti下限外れ | |

【表2】

表 2

| | No. | 室温—700 °C 平均熱膨張率 ($\times 10^{-6}$ / °C) | 700°C引張強さ (MPa) | 700°C/343 MPa クリープ破断時間 (hr) | 600°C×500hr 水蒸気酸化增量 (mg / cm ²) |
|---------|------|---|--------------------|-----------------------------------|---|
| 実 施 | 1 | 13.1 | 933 | 1012 | 0.16 |
| | 2 | 13.2 | 928 | 1131 | 0.09 |
| | 3 | 13.3 | 996 | 1025 | 0.08 |
| | 4 | 12.7 | 1001 | 1341 | 0.16 |
| | 5 | 13.0 | 1109 | 981 | 0.15 |
| | 6 | 12.9 | 896 | 1532 | 0.21 |
| | 7 | 12.9 | 890 | 1019 | 0.16 |
| | 8 | 12.8 | 996 | 1216 | 0.11 |
| | 9 | 12.7 | 1014 | 2531 | 0.11 |
| | 10 | 12.7 | 970 | 1083 | 0.12 |
| 例 | 11 | 12.7 | 1017 | 899 | 0.11 |
| | 12 | 12.5 | 980 | 1395 | 0.13 |
| | 13 | 12.8 | 930 | 791 | 0.14 |
| | 14 | 12.9 | 1069 | 2482 | 0.16 |
| | 15 | 12.4 | 1007 | 2780 | 0.13 |
| 16 | 12.8 | 999 | 1987 | 0.15 | |
| | 17 | 13.1 | 1014 | 2108 | 0.11 |
| | 18 | 12.5 | 1118 | 2880 | 0.16 |
| | 19 | 13.1 | 1078 | 2541 | 0.14 |
| 比較 例 | 1 | 12.4 | 178 | | 3.19 |
| | 2 | 14.5 | 771 | 1011 | 0.17 |
| | 3 | 16.1 | 774 | 1697 | 0.16 |
| | 4 | 13.0 | 922 | 422 | 1.90 |
| | 5 | 11.3 | 956 | 398 | 2.38 |
| 30 | 6 | | | | |
| | 7 | | | | |
| | 8 | 14.1 | 866 | 768 | 0.12 |
| | 9 | | | | |
| | 10 | 13.0 | 641 | 501 | 0.18 |

【0029】

これらの結果より、本発明例のものは、いずれも室温から700までの平均熱膨張率が 14.0×10^{-6} /以下であり、また700における引張強さは890~1118 MPaであった。また、クリープ破断寿命が791~2880hrであり、水蒸気酸化增量が0.05~0.21mg/cm²であった。

一方、比較例1は、フェライト系12Cr鋼であり、平均熱膨張率が 12.4×10^{-6} /と低いが、高温引張強度が本発明例のものに比べ著しく低かった。また比較例2,3は、高温ボルト材として知られているNimonic80AおよびRefractaloy26であるが、この合金の平均熱膨張率がそれぞれ 14.5×10^{-6} /および 16.1×10^{-6} /であり、本発明例のものより大きかった。比較例4および比較例5は、Inconel783およびIncoloy909であり、平均熱膨張率が本発明例のものと同等またはそれより低いが、水蒸気酸化特性が本発明例のものより悪かった。

【0030】

比較例6は、Al含有量が本発明の上限を超え、またAl+Tiの総量も本発明の上限を超えた合金であるが、熱処理の固溶化処理時の水冷において素材に割れが発生した。ま

10

20

30

40

50

た、比較例 7 は、Al + Ti の総量が本発明の上限を超えたものであるが、比較例 6 と同様に固溶化処理時の水冷において素材に割れが発生し、その後の評価ができなかった。

比較例 8 は、本発明より Cr が多く、また Mo + 1/2(W + Re) の値が小さい合金で、平均熱膨張率が $14.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ と大きかった。

比較例 9 は、本発明より Mo + 1/2(W + Re) が多く、この合金は鍛造性が悪く、鍛造時に割れが発生し、その後の評価ができなかった。

比較例 10 は、Al + Ti の総量が本発明より低く、α 相の析出量が十分でないため、高温強度が本発明のものに比較して小さくなっていた。

【0031】

【発明の効果】

本発明の低熱膨張 Ni 基超合金は、上記成分組成にしたことにより、平均熱膨張率が $14.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下で 12Cr 鋼とほぼ同等であり、またクリープ破断寿命が 791 ~ 2880 hr および水蒸気酸化增量が $0.05 \sim 0.21 \text{ mg/cm}^2$ で、上記オーステナイト系耐熱合金とほぼ同様の高温強度と耐食・耐酸化性を持っているという優れた効果を奏する。

また、本発明の低熱膨張 Ni 基超合金は、蒸気タービン、ガスタービンおよびジェットエンジンのボルト、翼ならびにディスク、加熱機器のボイラーチューブ、圧力機などへ適用することにより火力発電プラントの信頼性の向上につながるという優れた効果を奏する。

フロントページの続き

(72)発明者 角屋 好邦

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 山本 隆一

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目1番1号 三菱重工業株式会社高砂研究所内

(72)発明者 野田 俊治

岐阜県多治見市脇之島町4丁目26 11

(72)発明者 磯部 晋

愛知県名古屋市昭和区滝川町12ライオンズマンション松中ガーデン

(72)発明者 岡部 道生

愛知県知多市旭桃台137番地

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平09-157779 (JP, A)

特開平02-061019 (JP, A)

特開昭62-260033 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/05