

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104755 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
B21D 53/84 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) F16J 15/08 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087410
- (22) 国際出願日: 2016年12月15日(15.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-247307 2015年12月18日(18.12.2015) JP
特願 2016-190741 2016年9月29日(29.09.2016) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上原 利弘(UEHARA, Toshihiro); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 冶金研究所内 Shimane (JP).
西田 純一(NISHIDA, Junichi); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 冶金研究所内 Shimane (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL GASKET AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 金属ガスケット及びその製造方法

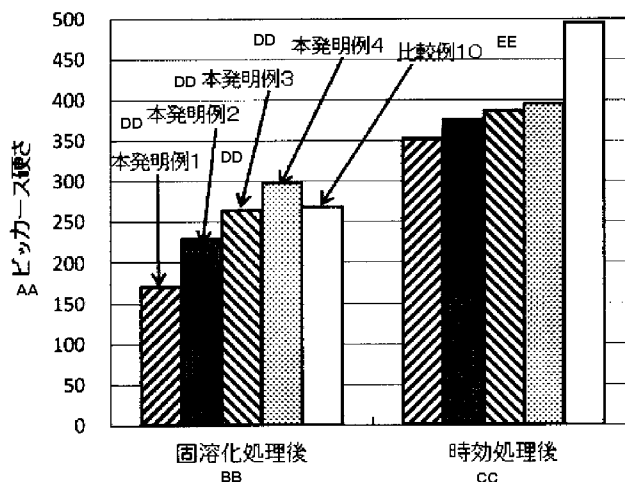


FIG. 1:
AA Vickers hardness
BB After solution treatment
CC After aging treatment
DD Present invention example
EE Comparative example

(57) Abstract: Provided are: a metal gasket that is easily worked into a metal gasket and endowed with high high-temperature strength when used at high temperature; and a method for producing the same. The metal gasket comprises, expressed in mass%, C: 0.10% or less, Si: 1.0% or less, Mn: 2.0% or less, P: 0.04% or less (including 0%), S: 0.01% or less (including 0%), Ni: 25.0-60.0%, Cr: 10.0-20.0%, either Mo or W alone, or both Mo + W/2: 0.05-5.0%, Al: more than 0.8% to 3.0% or less, Ti: 1.5-4.0%, Nb: 0.05-2.5%, V: 1.0% or less (including 0%), B: 0.001-0.015%, Mg: 0.0005-0.01%, S/Mg: 1.0 or less, N: 0.01% or less (including 0%), and O: 0.005% or less (including 0%), with the remainder being Fe and unavoidable impurities. The metal gasket has a metal structure in which a precipitate γ' phase having an average equivalent circle diameter of 25 nm or larger is not present within the austenite base.

(57) 要約: 金属ガスケットへの加工が容易で、かつ高温で使用したときに高い高温強度をもたらす金属ガスケットおよびその製造方法を提供する。質量%でC: 0.10%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 2.0%以下、P: 0.04%以下(0%を含む)、S: 0.01%以下(0%を含む)、Ni: 25.0~60.0%、Cr: 10.0~20.0%、MoとWの1種または2種がMo+W/2: 0.05~5.0%、Al: 0.8%を超え3.0%以下、Ti: 1.5~4.0%、Nb: 0.05~2.5%、V: 1.0%以下(0%を含む)、B: 0.001~0.015%、Mg: 0.0005~0.01%、S/Mg: 1.0以下、N: 0.01%以下(0%を含む)、O: 0.005%以下(0%を含む)、残部Fe及び不可避不純物からなり、オーステナイト基地中に平均円相当径で25nm以上の析出 γ' 相が存在しない金属組織を有する金属ガスケット。

WO 2017/104755 A1

明 細 書

発明の名称： 金属ガスケット及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、加工が容易で、かつ高温で使用したときに高い高温強度をもたらす金属ガスケットおよびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車エンジン等の内燃機関においては、高温の燃焼ガス、冷却水等の漏れを無くし、気密性を保つために種々接合部分に金属製のガスケットを間に挟んで接合されている。近年、自動車の燃費向上、排ガス規制強化などにより、エンジンの燃焼温度が高温化する傾向にある。また、高温の排ガスを利用するターボチャージャーやEGRを装着するエンジンも増加している。自動車エンジンの燃焼温度の高温化により、エンジン部材の耐熱性の向上が要求されており、排気エンジンバルブ、点火プラグ、ターボチャージャー用ホイールなどに使用される金属材料として、より高温強度や耐酸化性の高い耐熱材料の適用が進んでいる。ターボチャージャー、EGR等を含むエンジンの接合部分に使用される排気系の金属ガスケット、ボルト等も例外ではなく、高い高温強度が要求されている。

従来より、自動車エンジンのシリンダーヘッド用の金属ガスケットにはSUS301系のオーステナイト系ステンレス鋼が多く用いられる。しかし、エンジンの高性能化に伴い、さらに強度、高温強度、耐酸化性などを改良した、Nを多く含む金属ガスケット用オーステナイト系ステンレス鋼が開発されている（特許文献1）。また、冷間圧延、析出硬化の組み合わせによって強化されたFe-Ni-Cr合金からなるメタルガスケットおよびその製造方法が開示されている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9-279315号公報

特許文献2：特開2011-80598号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 特許文献1に示されるステンレス鋼は、Nを多く添加することによって耐熱強度を向上させたオーステナイト系ステンレス鋼である。しかし、より高い温度にさらされる排気系の金属ガスケットに使用するには、N添加による高温強度改善には限界がある。また、特許文献2には、種々のFe-Ni-Cr合金の金属ガスケットについて合金および製造方法が開示されている。特に析出硬化可能なFe-Ni-Cr合金については、使用前に析出硬化処理を行うことによって金属ガスケットの硬さを高めている。つまり、高温での使用に耐える十分な強度を付与するため、使用前に析出硬化熱処理を行うことが推奨されている。しかし、Al、Ti、Nb等を含む析出硬化型Fe-Ni-Cr合金の析出硬化熱処理は、一般に長時間を要するため、析出硬化熱処理のコスト、熱処理時の変形、表面酸化、着色などの課題があった。
- [0005] 本発明の目的は、自動車エンジン等の高温にさらされる排気系の接合部に適した金属ガスケットであって、冷間加工により容易に成形が可能で、積極的な時効処理を行わない状態で使用し、使用中に高温にさらされることにより析出硬化して強化する高温強度の優れた金属ガスケットおよびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者は、かかる問題点を解決すべく、特定の合金組成の析出硬化型Fe基超耐熱合金（析出強化型Fe基超耐熱合金ともいう）について鋭意検討を行った。その結果、固溶化処理ままの析出硬化型Fe基超耐熱合金は、冷間加工が可能であり、金属ガスケットのような薄板への冷間圧延が可能であり、ガスケット形状へのプレス加工も可能であること、また、固溶化処理まま、および固溶化処理後に冷間加工したままで、排気系の金属ガスケットがさらされる600～850℃程度の高温にさらされると、時効硬化処理を行った状態と同様な時効析出強化が起こり、次第に強化（硬化）されることを

見出した。また、このような冷間加工性と使用中の時効析出強化を両立させるための金属組織を見出し、本発明に至った。

[0007] すなわち、本発明は、質量%でC：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.04%以下（0%を含む）、S：0.01%以下（0%を含む）、Ni：25.0～60.0%、Cr：10.0～20.0%、MoとWの1種または2種が $Mo+W/2$ ：0.05～5.0%、Al：0.8%を超え3.0%以下、Ti：1.5～4.0%、Nb：0.05～2.5%、V：1.0%以下（0%を含む）、B：0.001～0.015%、Mg：0.0005～0.01%、S/Mg：1.0以下、N：0.01%以下（0%を含む）、O：0.005%以下（0%を含む）、残部Fe及び不可避不純物からなり、オーステナイト基地中に平均円相当径で25nm以上の析出 γ' 相が存在しない金属組織を有する金属ガスケットである。

前記析出 γ' 相の大きさは平均円相当径で20nm未満であることが好ましい。

[0008] また、前記組成を有する冷間圧延用素材に冷間圧延を行って薄板形状に塑性加工した後、金属ガスケット形状に成形加工してオーステナイト基地中に円相当径で25nm以上の析出 γ' 相が存在しない金属組織とする金属ガスケットの製造方法である。

前記析出 γ' 相の大きさは平均円相当径で20nm未満であることが好ましい。

更に前記薄板形状に塑性加工した冷間圧延材に900～1150℃で固溶化処理を行うことが好ましい。

また、更に金属ガスケット形状に成形加工した金属ガスケットに900～1150℃で固溶化処理を行う金属ガスケットの製造方法であり、さらに成形加工した金属ガスケットまたは固溶化処理した金属ガスケットに700～850℃で0.5～5時間の時効処理を行うことが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、自動車エンジンの排気系のような高温にさらされる接合部品に使用される金属ガスケットとして、ガスケット形状への良好な冷間加工性と高温での使用中における高い強度とを兼ね備えることができ、より高い信頼性を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]固溶化処理後および時効処理後のビッカース硬さの比較を示す図である。

[図2]固溶化処理後および時効処理後の熱へたり量の比較を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 先ず、本発明で規定した各元素とその含有量について説明する。なお、特に記載のない限り含有量は質量％として記す。

＜C：0.10％以下＞

Cは、Ti、Nb、VとMC型炭化物を形成し、結晶粒を微細化することで常温および高温での強度と延性をバランスよく向上させる効果を有するため、少量添加する必要がある。しかし、0.10％を超えて添加すると粗大なMC型炭化物を生じて延性を低下させたり、使用中の時効硬化に必要なTi、Nb量を減少させることから、Cは0.10％以下とした。Cは好ましくは0.08％以下、更に好ましくは0.05％以下がよい。また、上記のC添加による効果を確実に得るには、Cの下限を0.01％とすると良い。

[0012] ＜Si：1.0％以下、Mn：2.0％以下＞

SiおよびMnは、脱酸元素として添加されるが、過度の添加は高温強度を低下させるおそれがあることから、Siは1.0％以下、Mnは2.0％以下に制限する。より好ましくは、Siは0.5％以下、Mnは1.5％以下がよい。Siの下限は0.2％以上であることが好ましく、Mnの下限は0％であっても良い。

[0013] ＜P：0.04％以下（0％を含む）、S：0.01％以下（0％を含む）＞

PおよびSは不純物元素であり少ない方が好ましく、それぞれ0％であっ

てもよい。PおよびSは積極的に添加はしないが、原料等から混入する場合がある。混入した場合、Pは0.04%以下、Sは0.01%以下であれば、本発明金属ガスケットの特性に有害な影響を与えないことから、PとSは、Pが0.04%以下、Sが0.01%以下とした。なお、Pは好ましくは0.03%以下、さらに好ましくは0.01%以下がよい。また、Sは好ましくは0.005%以下、さらに好ましくは0.003%以下がよい。

[0014] <Ni : 25.0~60.0%>

Niは、基地のオーステナイト相を安定化するのに必須の元素である。また、使用中に析出する時効析出相である γ' （ガンマプライム）相の構成元素でもあるので、常温および高温強度を高める重要な元素である。Niは25.0%より少ないとオーステナイト相が不安定となるだけでなく、 γ' 相の析出が不十分となり、常温および高温強度が低下するため、Niの下限を25.0%とした。一方、Niが60.0%を超えると本発明の金属ガスケットの特性のより一層の向上効果が得られにくだけでなく、価格が大幅に高くなることから、Niの上限を60.0%とした。

なお、Niの含有量については、価格や特性を考慮して25.0~60.0%の範囲内で適切な範囲に限定して含有させることもできる。具体的には、例えば、価格と特性のバランスから高温での強度を得ようとするのであれば25.0~30.0%の範囲が好ましい。また、強度を向上させることができる範囲として、30.0~49.0%の範囲が良い。また、より高温側での強度を得ようとするのであれば、50.0~60.0%の範囲が好ましい。

[0015] <Cr : 10.0~20.0%>

Crは、金属ガスケットの耐酸化性を維持するのに必要な元素である。Crが10.0%より少ないと金属ガスケットに必要な耐酸化性が得られない。一方、20.0%を超えて添加すると基地のオーステナイト相が不安定となり、長時間使用中に α' 相や σ （シグマ）相などの有害脆化相を生成して金属ガスケットの強度や延性を低下させる。このことから、Crは10.0

～20.0%とした。好ましくはCrは18.0%以下が良く、さらに好ましくは、17.0%以下が良い。

[0016] <MoとWの1種または2種が $Mo+W/2$: 0.05～5.0%>

MoとWは、同族の元素であり、本発明の金属ガスケットにおいては、ともにオーステナイト相に固溶強化して常温および高温強度を高めるのに有効な元素である。特に、本発明の金属ガスケットでは、使用中に、転位との相互作用によって高温での変形を抑制する作用をもたらすため、必要かつ重要な元素である。MoとWは単独で添加しても複合添加してもよい。複合添加する場合には、両者の原子量比に換算して、 $Mo+W/2$ で添加量を表すことができる（いずれかを0%とすれば単独添加の場合にも適用可能）。

MoとWは、 $Mo+W/2$ が0.05%より少ないと高温強度向上効果が少なく、一方、5.0%を超えて添加するとLaves相等の脆化相が生成するおそれがあることから、MoとWは、1種または2種で $Mo+W/2$ が0.05～5.0%とした。MoとWの好ましい上限は、価格と特性のバランスを考慮して0.05～5.0%の範囲内で適切に含有させることが好ましい。具体的には、例えば、高温での強度を得ようとするのであれば、 $Mo+W/2$ で1.0%以下とするのが好ましい。また、高い高温強度を得ようとするのであれば、 $Mo+W/2$ で3.0%以下がよい。また、さらに高い高温強度を得ようとするのであれば、MoとWは好ましくは、 $Mo+W/2$ で3.5%以上である。

[0017] <Al : 0.8%を超え3.0%以下>

Alは、Ti、Nbと共に使用中に時効析出する金属間化合物である γ' 相の主要な構成元素の一つであり、使用中の常温および高温強度を高めるのに必要な元素である。 γ' 相を析出させて強化に寄与するには、0.8%より多くの添加が必要であり、一方、3.0%を超えて添加すると熱間加工性が低下することから、Alは0.8%を超え3.0%以下とした。なお、Alは他の γ' 相を構成する主要元素であるTi、Nb量との兼ね合いで、上記範囲内の好ましい範囲を適宜選択することができる。

[0018] <Ti : 1.5 ~ 4.0%>

Tiは、Al、Nbと共に使用中に時効析出する金属間化合物である γ' 相の主要な構成元素の一つであり、使用中の常温および高温強度を高めるのに必要な元素である。 γ' 相を析出させて強化に寄与するには、1.5%以上の添加が必要であり、一方、4.0%を超えて添加すると高温加熱時に粗大な金属間化合物である η （イータ）相が生成しやすくなり、高温での強度や延性が低下することから、Tiは1.5 ~ 4.0%とした。なお、Tiは他の γ' 相を構成する主要元素であるAl、Nb量との兼ね合いで、上記範囲内の好ましい範囲を適宜選択することができる。

[0019] <Nb : 0.05 ~ 2.5%>

Nbは、Al、Tiと共に使用中に時効析出する金属間化合物である γ' 相の構成元素の一つであり、使用中の常温および高温強度を高めるのに有効な元素である。Nbは、0.05%より少ないと強度を高める効果が不十分であり、一方、2.5%を超えると Fe_2Nb からなる粗大なLaves相を生成して高温での強度や延性が低下することから、Nbは0.05 ~ 2.5%とした。なお、Nbの好ましい範囲も、Al、Tiとの兼ね合いで、上記範囲内の好ましい範囲を適宜選択することができる。

なお、Nbと同族のTaは、高価な元素であり、本発明の金属ガasketには添加する必要はない。しかし、強度面ではNbと同様な効果を有するため、Taの添加を考慮する場合は $Nb = Ta / 2$ の関係を満たすようにNbと置換することができる。

[0020] なお、Al、Ti、Nbの好ましい組合せは、適宜選択することができ、その一つは、Al : 0.8を超え2.0%以下、Ti : 2.5 ~ 4.0%、Nb : 0.05 ~ 1.0%であり、二つ目はAl : 1.6 ~ 3.0%、Ti : 1.5 ~ 3.0%、Nb : 0.3 ~ 2.5%であり、三つ目はAl : 1.6 ~ 2.5%、Ti : 1.5 ~ 3.0%、Nb : 0.5 ~ 2.0%である。

[0021] <V : 1.0%以下（0%を含む）>

Vは、MC型炭化物を生成することでオーステナイト結晶粒を微細化し、

常温および高温での強度と延性を向上させる効果を有するため、必要に応じて添加する。添加する場合には、1.0%を超えると粗大な炭化物を形成して延性を低下させたり、高温で不安定な酸化被膜を形成して耐酸化性を害する可能性があることから、Vは1.0%以下（0%を含む）とした。添加する場合の好ましい範囲は0.10～1.0%である。好ましいVの上限は、0.5%である。

[0022] <B : 0.001～0.015%>

Bは、少量添加すると粒界強化作用により高温での強度と延性を高めるのに有効な元素である。しかし、0.001%より少ないと粒界への偏析量が少ないため効果が十分でなく、一方、0.015%を超えて添加すると加熱時の初期溶融温度が低下して熱間加工性が低下することから、Bは0.001～0.015%とした。好ましい範囲は0.001～0.010%である。

[0023] <Mg : 0.0005～0.01%>

Mgは、脱酸剤として酸素を低減する作用を有するだけでなく、粒界偏析したSと結合してSを固定して、熱間加工性を改善するために添加する。Mgは0.0005%より少ないと効果が十分でなく、一方0.01%を超えて添加すると酸化物や硫化物が多くなり、介在物として清浄度を低下させたり、低融点のNiとの化合物が多くなり、熱間加工性を低下させることから、Mgは0.0005～0.01%に限定する。好ましいMgの下限は0.001%であり、好ましいMgの上限は0.007%である。更に好ましいMgの上限は0.005%である。なお、Mgの一部をCaに置換してもよく、その場合は $(Mg + 0.6 \times Ca)$ をMg単独の範囲に限定すればよい。

[0024] <S/Mg : 1.0以下>

Mgの添加の目的は、粒界偏析するSの固定により熱間加工性を向上させることであるため、S量に応じて添加量が規定される。Sの熱間加工性に対する有害作用を抑制するためには、S/Mgの値を1.0以下に限定するこ

とが有効である。Mgの一部または全てをCaに置換した場合は、 $S / (Mg + 0.6 \times Ca)$ を1.0以下に限定するのが好ましい。 S / Mg と $S / (Mg + 0.6 \times Ca)$ の関係については0.5以下が好ましい。

[0025] <N : 0.01%以下(0%を含む)、O : 0.005%以下(0%を含む)>

OおよびNは、Al、Ti、Nb等と結合して酸化物系、窒化物系の介在物を形成して清浄度を低下させ、疲労強度を劣化させるだけでなく、 γ' 相を形成するAl、Ti、Nb量を低減して使用中の析出強化による強度上昇を阻害するおそれがあることから、できるだけ低く抑えることが好ましく、0%であってもよい。好ましくは、Oを0.005%以下、Nを0.01%以下とすることがよく、更に好ましくは、Oを0.004%以下、Nを0.005%以下とすることがよい。

[0026] <残部Fe及び不可避免的不純物>

Feは、本発明の金属ガスケット用合金を得るために、基地を構成するオーステナイト相の安価な主要元素として必要であり、残部は実質的にFeとする。残部には、不可避免的不純物の他、以下に示す元素は以下に示す範囲であれば、実質的な影響は少ないため、以下の範囲で許容することができる。

Zr : $\leq 0.4\%$ 、REM : $\leq 0.1\%$

また、Ag、Sn、Pb、As、Biもオーステナイト粒界に偏析して高温強度の低下を招く不純物元素であり、Ag、Sn、Pb、As、Biは合計で0.01%以下に制限することが好ましい。

[0027] <金属組織>

次に金属ガスケットの組織の限定理由を述べる。

先ず、本発明で規定する組成の合金の析出強化相は γ' 相であり、基本的に γ'' (ガンマダブルプライム)相は析出しない。 γ' 相は、 γ'' 相に比べて高温まで安定な相であるため、700℃を超えるような高温での強度が必要な場合は、析出強化相が γ' 相となる組成を選択する。 γ'' 相が主要な析出強化相となると、700℃を超える高温では強度が大きく低下する

ので、本発明では、析出強化相として γ' 相のサイズを規定する。なお、本発明で規定する析出 γ' 相の「円相当径」とは平均円相当径を言い、「25 nm以上の析出 γ' 相が存在しない」とは、換言すると、 γ' 相が存在しないか、或いは、存在していても γ' 相の大きさが平均円相当径で25 μ m未満と言うものである。別な規定をすると、「オーステナイト基地中の γ' 相の平均円相当径が25 nm未満（0を含む）」というものである。

本発明合金において、金属ガスケットの形状に冷間加工するには、形状加工前の状態は十分冷間塑性加工できる程度に軟らかいことが必要である。軟らかい金属組織を得るには、固溶化処理を行った状態、あるいは金属ガスケット形状に冷間成形できる程度に小さい加工度で冷間圧延等の冷間加工を行った状態とする必要があり、積極的な析出硬化をもたらす時効処理をしない状態が好ましい。

このような状態の金属組織とは、基地がオーステナイト組織からなる組織であり、オーステナイト基地中には時効析出強化相である γ' 相が析出していないか、あるいは析出していても、析出強化作用が十分でない程度にそのサイズが小さい状態である。この状態で金属ガスケットを使用すると、使用中の高温にさらされることによって、自然にオーステナイト基地中に γ' 相が時効析出し、金属ガスケットが析出強化されて強度を高めることができる。

使用前のオーステナイト基地中に析出する γ' 相の平均円相当径が25 nm以上となると析出強化作用が大きくなり、金属ガスケット形状への冷間成形加工が困難になることから、オーステナイト基地中に γ' 相が析出する場合、その γ' 相は平均円相当径で25 nm未満とする。好ましくは20 nm未満が良く、さらに好ましくは15 nm以下がよい。なお、固溶化処理状態のように γ' 相が析出していない状態でも差し支えない。また、オーステナイト基地は歪のない状態でもよいし、冷間加工による歪を加えられた状態でもよいが、冷間加工による歪は小さい方が好ましい。

なお、金属ガスケット形状に成形後の使用前に簡易的な短時間の時効処理

を行うことによって、使用前においてオーステナイト基地中に平均円相当径で25 nm未満、好ましくは20 nm未満の γ' 相が析出している組織とすれば、使用前の強度を適度に上昇させることができ、初期の変形を抑えることが可能となる。

[0028] 析出 γ' 相粒子のサイズは透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察することで測定することができる。析出 γ' 相はオーステナイト基地中にほぼ均一に析出することが知られており、時効析出の初期には、ほぼ球状の形状で析出する。そこで、高倍率のTEMで観察できる限られた視野においても平均的な組織形態を観察することは十分可能である。例えば、約150 nm角の視野での γ' 相の電子線回折スポットに合わせた暗視野像を1視野選び、観察像から析出 γ' 相粒子の平均円相当径を求めるか、または約150～200 nm角の視野を1視野選び、Fe、Ni、Al、Ti等のEDX（エネルギー分散型エックス線）分析によるマッピングにより析出 γ' 相粒子の平均円相当径を求めるか、のいずれかの方法で求められる平均直径を γ' 相の平均円相当径を求めることができる。 γ' 相粒子の直径を求める際、表面に見えている以外の試料の奥側（深さ方向側）に存在する γ' 相粒子も透過または検出される可能性があるため、重なって楕円状に見える粒子は測定対象からはずして、30個以上の γ' 相粒子を任意に選び測定し、その平均を求めると良い。

[0029] <製造方法>

次に金属ガasketの製造方法について述べる。

本発明の金属ガasketは、冷間圧延用素材（例えば、熱間圧延板または熱間圧延コイル）から冷間圧延によって、1 mm以下の必要な厚さに塑性加工される。その後、金属ガasketの形状に切断、冷間成形される。冷間での塑性加工の過程において、熱間加工時に析出する可能性のある析出強化相である γ' 相を固溶させるための固溶化処理を行う。

固溶化処理は、冷間圧延工程の途中で行ってもよいし、冷間圧延後に行ってもよい。固溶化処理は γ' 相の固溶温度以上で行うことが望ましいことか

ら900℃以上とし、また、固溶化処理は1150℃より高いと結晶粒が粗大化して延性が低下することから、固溶化処理温度は900～1150℃とする。なお、固溶化処理後の冷却中に γ' 相がわずかに析出する場合もあるが、その場合も γ' 相のサイズは平均円相当径で25nm未満、好ましくは20nm未満となる速い冷却条件を選ぶ必要がある。

[0030] なお、本発明において、金属ガスケット形状に成形後の使用前に700～850℃で0.5～5時間の簡易的な短時間の時効処理を行うことによって、使用前においてオーステナイト基地中に平均円相当径で25nm未満（好ましくは20nm未満）の γ' 相が析出している組織とすれば、使用前の強度を適度に上昇させることができ、初期の変形を抑えることが可能となる。時効処理温度は、700℃より低いと短時間での処理で硬さを適度に上昇させることができず、一方、850℃以上では短時間で γ' 相が粗大化して使用中の硬化作用が期待できず、時効処理時間は0.5時間より短いと硬化がみられず、一方、5時間より長いと γ' 相が粗大化し、また処理コストがかかることから、短時間時効処理条件は、700～850℃で0.5～5時間とする。なお、好ましい時効処理温度の下限は735℃であり、好ましい時効処理温度の上限は780℃である。また、好ましい時効処理時間の下限は1時間である。

実施例

[0031] 表1に本発明の実施形態（本発明例1～4）および比較例実施形態（比較例10）の金属ガスケットの合金組成を示す。これらの合金組成を有する熱間圧延用素材を用いて、冷間圧延を行い、厚さ0.2mmの薄板に塑性加工した。その後、1050℃で0.5時間保持の固溶化処理を行い、空冷した（これを固溶化処理材とする）。また、本発明例の薄板については、固溶化処理の後、750℃で4時間の短時間時効処理を行い、比較例の薄板については、720℃で8時間保持後、620℃まで2時間かけて冷却し、そのまま620℃で8時間保持後、空冷する長時間の時効処理を行った（これを時効処理材とする）。固溶化処理材および時効処理材について、ミクロ組織観察、

ビッカース硬さ測定、熱へたり試験を行った。熱へたり試験は、幅 10 mm × 長さ 100 mm の板状試験片の長さ方向の中央部を 80 mm 長さに対して 5 mm だけたわませた状態で 800 °C で 4 時間加熱し、冷却後のたわみ変形量(ここでは熱へたり量と呼ぶ)を測定することで評価した。

[0032] [表1]

(mass%)														備考
合金	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Mg	
1	0.04	0.15	0.31	0.002	0.001	27.4	13.1	0.53	1.13	2.80	0.40	0.004	0.002	本発明例
2	0.03	0.14	0.06	0.006	0.002	31.2	14.3	0.74	1.90	2.70	0.60	0.005	0.002	本発明例
3	0.03	0.16	0.14	0.012	0.002	41.8	14.9	0.70	1.90	2.30	1.20	0.004	0.002	本発明例
4	0.03	0.10	0.10	0.008	0.001	55.0	16.3	3.70	1.80	2.10	1.10	0.004	0.004	本発明例
10	0.02	0.10	0.06	0.007	0.001	52.6	18.4	3.00	0.58	0.95	5.16	0.005	0.001	比較例

注1. いずれも N ≤ 0.005%, O ≤ 0.003%

注2. 残部は Fe 及び不可避免的不純物

[0033] 本発明例の合金について固溶化処理後の状態で光学顕微鏡によるミクロ組織観察を行った結果、基地組織は何れもオーステナイト相単相であった。また、TEMによるミクロ組織観察を行った結果、何れもオーステナイト結晶粒内に γ' 相は観察されなかった。また、本発明例の合金について短時間時効処理後の TEMによるミクロ組織観察を行った結果、オーステナイト結晶粒内に析出した γ' 相粒子が観察されたので、 γ' 相の平均円相当径を測定した結果を表2に示す。表2示す通り、その平均円相当径は 20 nm 未満であった。一方、時効処理後の比較例の合金 10 においては、少量の γ' 相粒子以外に、700 °C を超える高温では不安定な相である板状の γ'' 相が多く析出していた。

[0034] [表2]

合金	時効処理	γ' 相粒子の平均円相当径(nm)
1	750°C×4時間	10.0
2	750°C×4時間	11.4
3	750°C×4時間	12.0
4	750°C×4時間	14.2

[0035] 図1に固溶化処理後および時効処理後の室温でのビッカース硬さを示す。

固溶化処理後の硬さはいずれも、ビッカース硬さで150～300HV程度であり、金属ガスケット形状へ問題なく成形加工できる硬さであった。また、本発明例1～4の時効処理後の硬さは、350～400HV程度であり、固溶化処理後よりやや硬くなっているが、比較例10に比べると低い硬さとなっている。

[0036] 図2に固溶化処理後および時効処理後の熱へたり量を示す。図2に示すように、本発明例1～4の合金は、比較例10の合金に比べて、固溶化処理後および時効処理後のいずれにおいても熱へたり量が小さく、耐熱へたり性が良好である。また、固溶化処理後の熱へたり量に関しては、本発明例1～4の合金は、比較例10の合金の時効処理後よりも小さく、良好な耐熱へたり性を示している。また、本発明例1～4に示す合金の時効処理はいずれも750℃で4時間の短時間時効処理であるにもかかわらず、長時間の時効処理を行った比較例10の合金より熱へたり量が小さく、固溶化処理後の熱へたり量との差が比較例10の合金に比べて同等以下であることから、短時間時効処理においても良好な耐熱へたり性を示すことがわかる。これは、本発明例1～4の合金は、高温で安定な比較的微細な γ' 相が析出しているためであり、高温保持により γ' 相による析出強化が有効に作用して小さい熱へたり量を示す。一方、比較例10の合金は高温で不安定な γ'' 相が主に析出しているので高温保持により強度が低下し、大きな熱へたり量を示す。

このように、本発明例1～4の合金は固溶化処理後および時効処理後の硬さが時効処理後の比較例10の合金に比べて低いにもかかわらず、良好な耐熱へたり性を示すことがわかり、本発明例1～4は固溶化処理のみ、および短時間時効処理によって比較例10に比べて十分良好な耐熱へたり性を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0037] 以上のように、本発明の金属ガスケットおよびその製造方法は、自動車エンジンの排気系のような高温にさらされる接合部品に使用すると、ガスケット形状への冷間成形性と高温での使用中における高い強度を兼ね備えること

ができ使用中の熱へたりを抑制できることから、より高い信頼性を奏するものである。

請求の範囲

[請求項1] 質量%でC：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.04%以下（0%を含む）、S：0.01%以下（0%を含む）、Ni：25.0～60.0%、Cr：10.0～20.0%、MoとWの1種または2種が $Mo+W/2$ ：0.05～5.0%、Al：0.8%を超え3.0%以下、Ti：1.5～4.0%、Nb：0.05～2.5%、V：1.0%以下（0%を含む）、B：0.001～0.015%、Mg：0.0005～0.01%、 S/Mg ：1.0以下、N：0.01%以下（0%を含む）、O：0.005%以下（0%を含む）、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、オーステナイト基地中に平均円相当径で25nm以上の析出 γ' 相が存在しない金属組織を有することを特徴とする金属ガスケット。

[請求項2] 前記析出 γ' 相の大きさは平均円相当径で20nm未満であることを特徴とする請求項1に記載の金属ガスケット。

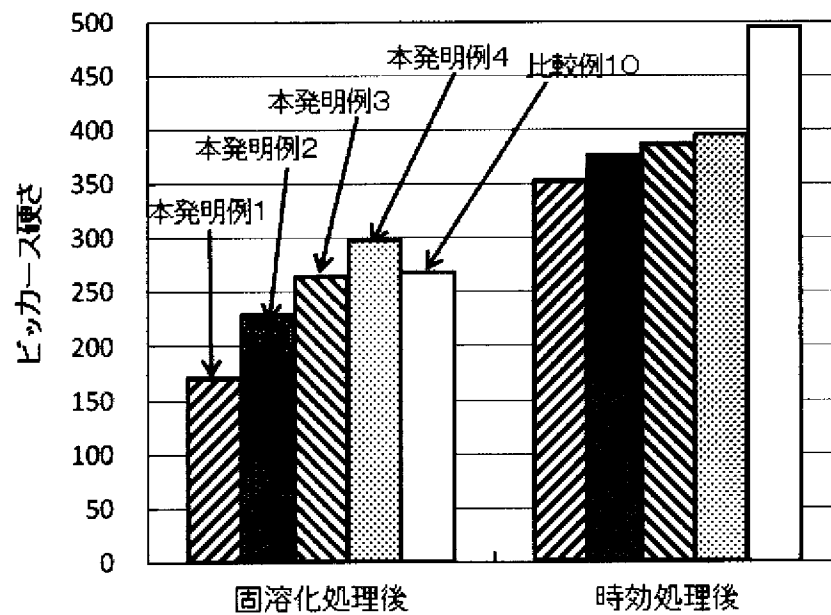
[請求項3] 質量%でC：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：2.0%以下、P：0.04%以下（0%を含む）、S：0.01%以下（0%を含む）、Ni：25.0～60.0%、Cr：10.0～20.0%、MoとWの1種または2種が $Mo+W/2$ ：0.05～5.0%、Al：0.8%を超え3.0%以下、Ti：1.5～4.0%、Nb：0.05～2.5%、V：1.0%以下（0%を含む）、B：0.001～0.015%、Mg：0.0005～0.01%、 S/Mg ：1.0以下、N：0.01%以下（0%を含む）、O：0.005%以下（0%を含む）、残部Fe及び不可避免不純物からなる組成を有する金属ガスケットの製造方法であって、

前記組成を有する冷間圧延用素材に冷間圧延を行って薄板形状に塑性加工した後、金属ガスケット形状に成形加工してオーステナイト基地中に平均円相当径で25nm以上の析出 γ' 相が存在しない金属組織を有する金属ガスケットを得ることを特徴とする金属ガスケットの

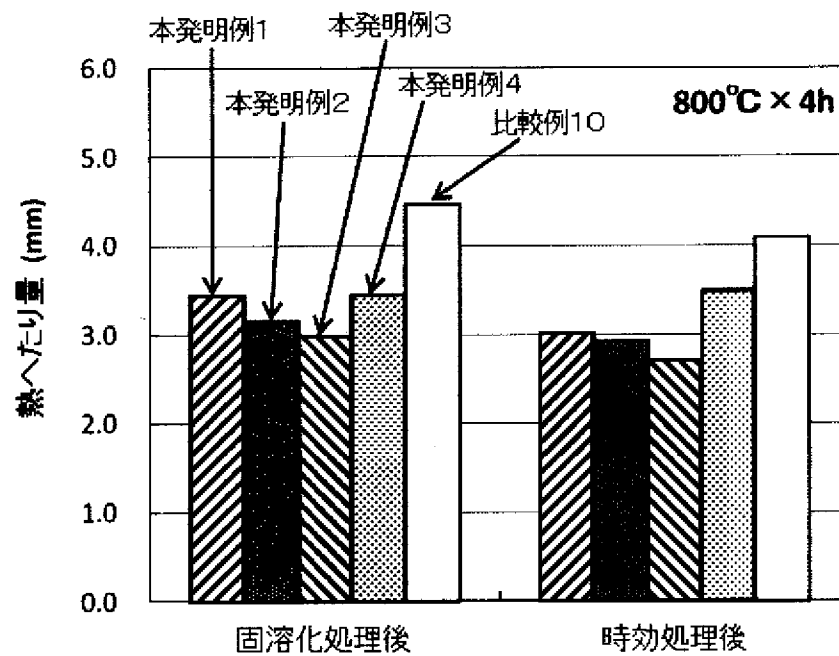
製造方法。

- [請求項4] 前記析出 γ' 相の大きさは平均円相当径で20nm未満であることを特徴とする請求項3に記載の金属ガasketの製造方法。
- [請求項5] 前記薄板形状に塑性加工した冷間圧延材に900～1150℃で固溶化処理を行うことを特徴とする請求項3または4に記載の金属ガasketの製造方法。
- [請求項6] 金属ガasket形状に成形加工した前記金属ガasketに900～1150℃で固溶化処理を行うことを特徴とする請求項3乃至5の何れかに記載の金属ガasketの製造方法。
- [請求項7] 金属ガasket形状に成形加工した前記金属ガasketに700～850℃で0.5～5時間の時効処理を行うことを特徴とする請求項3乃至6の何れかに記載の金属ガasketの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, B21D53/84(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, F16J15/08(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00-38/60, B21D53/84, C21D9/46, C22C19/05, C22C30/00, C22F1/10, F16J15/08, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-11376 A (Aichi Steel Works Ltd.), 13 January 1995 (13.01.1995), (Family: none)	1-7
A	JP 2004-277860 A (Honda Motor Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), & US 2004/0184946 A1 & EP 1464718 A1	1-7
A	JP 11-229059 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 August 1999 (24.08.1999), (Family: none)	1-7
A	JP 2011-127204 A (Hitachi Metals, Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 March 2017 (06.03.17)

Date of mailing of the international search report
14 March 2017 (14.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, B21D53/84(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)i,
C22C30/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, F16J15/08(2006.01)i,
C22C38/60(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00-38/60, B21D53/84, C21D9/46, C22C19/05, C22C30/00, C22F1/10, F16J15/08, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-11376 A (愛知製鋼株式会社) 1995.01.13 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-277860 A (本田技研工業株式会社) 2004.10.07 & US 2004/0184946 A1 & EP 1464718 A1	1-7
A	JP 11-229059 A (日立金属株式会社) 1999.08.24 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06.03.2017	国際調査報告の発送日 14.03.2017		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 相澤 啓祐 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K	4037

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-127204 A (日立金属株式会社) 2011. 06. 30 (ファミリーなし)	1-7