

明 細 書

発明の名称：低熱膨張鑄造合金およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば半導体製造装置などの超精密機器部材に適した、熱膨張が極めて小さい低熱膨張鑄造合金およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、超精密機器の精度維持、向上を目的として、低熱膨張合金が使用されており、中でも、 $32\%Ni - 5\%Co$ - 残部 Fe の合金（以下、スーパーインバー）は、室温付近の熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 以下であり、圧延材や鍛造材（以下、鋼材）が商品化され、市販されている（例えば非特許文献1）。

[0003] また、特許文献1には、重量％で、 $C: 0.1\%$ 以下、 $Ni: 30 \sim 34\%$ 、 $Co: 4 \sim 6\%$ を含む鉄基合金からなり、 $Mn: 0.1 \sim 1.0\%$ と $S: 0.02 \sim 0.15\%$ を含有するとともに、 $Mn/54.94 > S/32.06$ とした快削性低熱膨張鑄物用合金が提案されている。

[0004] 一方、特許文献2および特許文献3には、それぞれ熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であるスーパーインバーを、マイクロ波導波管の共振器および半導体液浸露光装置のウエハーステージに用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-206142号公報

特許文献2：特開2010-206615号公報

特許文献3：特開2005-183416号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：株式会社不二越、技術資料、[平成26年3月7日検索]、インターネット<URL:HTTP://www.nachi-fujikoshi.co.jp/kou/fm_alloy/fm_alloy_exe0.pdf>

発明の概要

[0007] ところで、上述のスーパーインバー鋼材は、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を確実に得るためには、Cを0.02%以下の不純物レベルに抑えなければならいとされていた。本発明者の知見によれば、このような低Cのスーパーインバーを大気溶解して鑄造する場合、ガス欠陥が多発し、工業的な製造は非常に困難であるため、真空溶解を行う必要がある。通常の鑄造業者にとって高価な設備を用いて複雑な操業を行うことは非現実的であり、低Cのスーパーインバー鑄造品を製造することは事実上不可能である。

[0008] 一方、特許文献1の低熱膨張鑄物用合金は、Ni含有量およびCo含有量はスーパーインバーと同等であり、Cの含有量を0.1%以下と大気鑄造可能な範囲まで許容しているが、実施例ではC含有量が0.008~0.011%と極めて低い合金しか開示されておらず、そのような極めて低いC含有量において熱膨張係数が $0.773 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが示されているにすぎない。すなわち、特許文献1においても、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を得るためにはCを0.01%程度の極めて低い値とする必要があることを示唆している。このため、特許文献1に、薄肉大型鑄物の製造に適した合金を提供し得るとの記載があるものの、実際にはC含有量を低くする必要があるため、やはり大気溶解・鑄造することは非常に難しく、通常の鑄造業者が特許文献1の技術を用いて鑄造合金を工業的に利用することは困難であると考えられる。

[0009] また、非特許文献1に示されているスーパーインバー鋼材は、板材や棒材などの単純形状にしか適用できず、精密装置に用いる複雑形状品や大型部品は、切削加工や溶接組立てによって製作する必要があるが、スーパーインバーの被削性および溶接性が低いため、多大の工数・費用を要するという問題もある。

[0010] 特許文献1では、このような問題を、所定量のSおよびMnを添加してマトリックス中のMnSにより被削性を改善させることにより解決するとしているが、上述したように、特許文献1の合金も $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張

係数とするためにはCを0.01%程度の極めて低い値とする必要があり、大気鑄造が困難であることから、実際には複雑形状品や大型部品に適用することはできず、このような問題を本質的に解決できるものではない。

[0011] したがって、本発明の目的は、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の極めて小さい熱膨張係数を有する低熱膨張鑄造合金およびその製造方法を提供することにある。

[0012] また、本発明の他の目的は、通常の大気溶解が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の極めて小さな熱膨張係数を有し、かつスーパーインバーよりも優れた被削性を有する低熱膨張鑄造合金およびその製造方法を提供することにある。

[0013] すなわち、本発明は、以下の(1)～(7)を提供する。

[0014] (1) 質量%で、

C : 0.02%超、0.15%以下、

Si : 0.3%以下、

Mn : 0.25～0.6%、

Ni : 29～32.5%、

Co : 5～9.5%

を含有し、

かつC含有量(質量%)を[C]、Co含有量(質量%)を[Co]と表した場合に、これらが(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ を満たす範囲であり、

Ni含有量(質量%)を[Ni]、Co含有量(質量%)を[Co]で表した場合に、 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ と表されるNi等量が、35.5～36.5%の範囲であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0015] (2) 質量%で、

C : 0.02%超、0.15%以下、

$\text{Si} : 0.3\% \text{以下、}$
 $\text{Mn} : 0.25 \sim 0.6\%、$
 $\text{S} : 0.015 \sim 0.035\%$
 $\text{Ni} : 29 \sim 32.5\%、$
 $\text{Co} : 5 \sim 9.5\%$

を含有し、

かつC含有量(質量%)を $[\text{C}]$ 、Co含有量(質量%)を $[\text{Co}]$ と表した場合に、これらが(a) $[\text{Co}] \geq 40 \times [\text{C}] + 3$ 、(b) $[\text{C}] \leq 0.15$ 、(c) $[\text{Co}] \leq (70/3) \times [\text{C}] + 6$ 、(d) $[\text{C}] > 0.02$ 、(e) $[\text{Co}] \geq -20 \times [\text{C}] + 6$ を満たす範囲であり、

かつNi含有量(質量%)を $[\text{Ni}]$ 、Co含有量(質量%)を $[\text{Co}]$ で表した場合に、 $[\text{Ni}] + 0.8 \times [\text{Co}]$ と表されるNi等量が、 $35.5 \sim 36.5\%$ の範囲であり、

さらに、Mn含有量(質量%)を $[\text{Mn}]$ 、S含有量(質量%)を $[\text{S}]$ 、
 鑄造品の最大肉厚(mm)を t で表した場合に、 $[\text{Mn}] / [\text{S}] \geq 46 - 1335/t + 13430/t^2$ を満たし、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0016] (3) 上記(1)または(2)に記載の組成を有し、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0017] (4) 上記(1)または(2)に記載の組成を有し、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0018] (5) 上記(1)または(2)に記載の組成を有する合金を、 $700 \sim 950^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱後、 $5^\circ\text{C}/\text{sec.}$ 以上の冷却速度で、 450°C 以下まで冷却することを特徴とする低熱膨張鑄造合金の製造方法。

[0019] (6) 上記(5)の製造方法によって得られた低熱膨張鑄造合金であって、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0020] (7) 上記(5)の製造方法によって得られた低熱膨張鑄造合金であって、 $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[0021] 本発明によれば、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の極めて小さい熱膨張係数を有する低熱膨張鑄造合金およびその製造方法が提供される。

[0022] また、本発明によれば、通常の大気溶解が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の極めて小さな熱膨張係数を有し、かつスーパーインバーよりも優れた被削性を有する低熱膨張鑄造合金およびその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の合金および従来技術の合金におけるC含有量とC_o含有量の範囲を示す図である。

[図2]本発明の合金と従来のスーパーインバーにおける熱膨張係数に及ぼすC含有量の影響を示す図である。

[図3]凝固割れ性評価試験片を示す図である。

[図4]凝固割れに及ぼす鑄造品の最大肉厚とMn/Sとの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明者らは、上記課題を解決すべく検討を重ねた結果、合金中のC含有量を大気溶解および大気鑄造が可能なレベルにしても、

i) C_o含有量をC含有量に応じて調整し、

ii) C_o含有量に応じてNi含有量を規定する

ことにより、スーパーインバーと同等の極めて小さい熱膨張係数を得られることを見出した。

[0025] 従来は、C、Ni、C_oが熱膨張係数に及ぼす影響について詳細には検討されていなかった。例えば、特許文献1では、C、NiおよびC_oの範囲の限定理由が記載されているものの、実施例の組成はCが0.01%程度のス

ーパーインバー組成（32%Ni-5%Co-Fe）のみであり、それにより $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られているものの、特許請求範囲の組成において $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られることは示されていない。

[0026] 従来の知見を総括すると、スーパーインバーのC含有量とCo含有量の範囲は図1の領域Aで示す範囲になる。すなわち、従来は、Cを不純物程度に抑えれば、4～6%Coの範囲で確実に $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数にできるが、Cが増加するとその範囲は狭くなり、Cが0.05%超ではCo量を調整しても $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を得ることは不可能であると考えられていた。

[0027] 従来のスーパーインバー組成（図1の領域A）のうち、大気溶解の casting 品を得ることが可能なCが0.02%超～0.05%以下の範囲（図1の領域B）では、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られることになるが、大気溶解で casting 品を製造する場合、Cに加えて、熱膨張係数を増加させるSiやMnを脱酸や casting 性改善の目的で添加するため、実際には熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 超となる領域を生ずる。したがって、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を得るには、特許文献1に見られるように、Cをより低く制限する必要がある。その結果、 casting 材料においては、図1の領域Bが低C側に平行移動した形になり、極限られた範囲に成分調整しなければならず、適正 casting 品を確実に製造することは難しいと考えられていた。

[0028] これに対して、本発明では、C含有量を大気溶解・大気 casting が可能な0.02%超の範囲を前提に、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られる組成を検討した結果、C含有量とCo含有量の範囲が図1の領域Cの範囲を満たすとともに、Co含有量に応じてNi含有量を規定することにより、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られることを新たに見出したのである。

[0029] また、C含有量、Co含有量、およびNi含有量を上記のように規定した上で、さらに、S含有量、Mn含有量およびこれらの比を所定範囲に規定することにより、合金組織中に硫化物を適切に分布させて工具潤滑を促進することができ、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低膨張率でかつ凝固割れを生じさせずに良

好な被削性を有する鑄造合金が得られることを見出した。

[0030] そして、上記組成の合金を $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低膨張率とするためには、熱処理を適切に制御することが有効であることも見出した。

本発明は以上の知見に基づいて完成されたものである。

[0031] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

[0032] <第1の実施形態>

第1の実施形態は、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の低熱膨張係数の鑄造合金を得るものである。

[0033] 以下、本実施形態における限定理由について詳細に説明する。なお、特に断わらない限り成分における%表示は質量%、熱膨張係数は $20 \sim 25^{\circ}\text{C}$ の平均熱膨張係数である。

[0034] [化学成分]

・ C : 0.02%超、0.15%以下

Cは熱膨張係数を著しく増加させる元素であり、従来のスーパーインバー組成(32%Ni-5%Co-残Fe)においては、Cを0.02%を超えて含有させると、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張係数が得難いとされていた。しかし、Cはスーパーインバー組成の低熱膨張合金鑄造品の鑄造性や健全性を改善する効果があり、本発明では大気溶解においても健全な鑄造品が得られるように、適正な鑄造設計を行って、C含有量を0.02%超とする。具体的には、図1に示すように(詳細は後述)、Co量をC量に応じて調整することにより、C含有量が0.02%を超えても $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張係数を得ることを可能にした。しかし、その含有量が0.15%を超えると、組織中の一部に黒鉛を析出するようになり、固溶Cの量が変化するため、Co量の調整によっても $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られなくなる。したがって、C含有量を0.02%超、0.15%以下の範囲とする。

[0035] 図2に従来合金(スーパーインバー)および本発明合金におけるC含有量と熱膨張率との関係を示す。この図に示すように、本発明においてはC含有

量が多くても低熱膨張が得られることがわかる。

[0036] ・ S i : 0.3%以下

S i は脱酸および湯流れ性改善を目的として添加する元素である。しかし、その含有量が0.3%超ではCと同様に熱膨張係数の増加が無視できなくなる。したがって、S i 含有量を0.3%以下とする。

[0037] ・ M n : 0.25~0.6%

M n は脱酸に有効な元素である。しかし、その含有量が0.25%未満ではその効果が少なく、0.6%を超えると熱膨張係数の増加が大きくなる。したがって、M n 含有量を0.25~0.6%の範囲とする。

[0038] ・ C o : 5~9.5%

C o は後述のN i とともに熱膨張係数を決定する重要な元素であり、しかもN i 単独添加の場合より小さな熱膨張係数を得るためには不可欠な元素である。

5%未満では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 超となり、9.5%超では後述のC量に対してC o 量を調整してもやはり熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超える。したがって、C o 含有量を5~9.5%の範囲とする。

[0039] N i : 29~32.5%

N i はC o とともに熱膨張係数を決定する重要な元素であり、C o 量に応じて後述の範囲に調整することによって熱膨張係数を $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下にできる。しかし、N i が29%未満、または32.5%超では、前記の調整によっても熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 超になる。したがって、N i を29~32.5%の範囲とする。

[0040] ・ C o およびCが

(a) $[C o] \geq 40 \times [C] + 3$ 、

(b) $[C] \leq 0.15$ 、

(c) $[C o] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、

(d) $[C] > 0.02$ 、

(e) $[C o] \geq -20 \times [C] + 6$

を満たす範囲

- ・ $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ が 35.5 ~ 36.5 % の範囲

本発明者らが、合金中のC含有量とCo含有量とを詳細に検討した結果、従来検討されてこなかった、図1の領域Cに示す (a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ を満たす範囲とすれば、 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ と表されるNi等量が、35.5 ~ 36.5 % の範囲で、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数が得られることが新たに見出された。ただし、 $[C]$ 、 $[Co]$ 、 $[Ni]$ は、各元素の含有量（質量%）である。

[0041] 図1の領域Cを外れる場合には、以下のような不都合が生じる。すなわち、 $[Co] < 40 \times [C] + 3$ （領域Cの下側）では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超え、 $[Co] < -20 \times [C] + 6$ の領域（領域Cの下側）では、鑄造合金において $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の熱膨張係数を確実に得ることが難しく、 $[Co] > (70/3) \times [C] + 6$ の領域（領域Cの上側）では、組織の一部にマルテンサイト変態による膨張が起こり、 $[C] > 0.15$ の領域（領域Cの右側）ではCが固溶限を超え、過飽和に固溶したり、黒鉛として析出したりして、熱膨張係数が不安定となり、 $[C] \leq 0.02$ の領域（領域Cの左側）では鑄造品に欠陥が多発するようになる。

[0042] また、Fe-Ni-Co合金の低熱膨張性は、 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ で表されるNi等量が35.5 ~ 36.5 % の範囲で顕著に得られ、35.5 % 未満でも、36.6 % 超でも所望の低熱膨張性が得難くなる。したがって、Ni等量を35.5 ~ 36.5 % の範囲とする。

[0043] 残部は、Feおよび不可避免の不純物である。本実施形態ではSは不純物として含まれる。

[0044] [製造条件]

これらの組成範囲の合金を高温加熱後に急冷すると、熱膨張係数を小さくできる。その理由として、急冷時に発生する内応力の作用で磁化状態が変化

し、自発磁化ひずみに影響するためであると考えられる。加熱温度が700℃未満では、低熱膨張効果が不十分となり、また、950℃超では効果の向上がなく、かえって変形や割れを生ずる危険がある。加熱後、450℃までの平均冷却速度が5℃/sec. 未満では、内応力発生が小さく、熱膨張係数の低減効果が少ない。したがって、700～950℃の温度範囲で加熱した後、5℃/sec. 以上の冷却速度で、450℃以下まで冷却する。

[0045] 以上のような本実施形態の鑄造合金は、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張率を得ることができ、さらに組成を適正化することにより、 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下という極めて低い熱膨張率を得ることができる。

[0046] 第1の実施形態では、スーパーインバーと同等の低熱膨張係数を有しつつ、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有するので、低熱膨張鑄造合金を得ることができる。このため、低熱膨張の複雑形状品や大型部品を溶接することなく得ることができる。

[0047] <第2の実施形態>

第2の実施形態は、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有しながら、スーパーインバーと同等の熱膨張係数を得ることができ、さらに被削性も優れたものである。

[0048] 以下、本実施形態における限定理由について詳細に説明する。

本実施形態では、C、Si、Co、Niの含有量、およびC含有量とCo含有量との関係、Ni当量の範囲、ならびに製造条件については第1の実施形態と同様である。以下、第2の実施形態に特有な条件について説明する。

[0049] ・Mn : 0.25～0.6%

Mnは脱酸に有効な元素であり、また、後述のようにSと硫化物を形成して被削性の向上に重要な役割を果たす。その含有量が0.25%未満ではその効果が少なく、0.6%を超えると熱膨張係数の増加が大きくなる。したがって、Mn含有量を0.25～0.6%の範囲とする。

[0050] ・S : 0.015～0.035%

SはMnと硫化物を形成し、被削性向上に寄与するため、本実施形態では

積極的に添加する。しかし、合金中に多量に含まれると、低融点のFeSが結晶粒界に生成して脆化し、延性の低下や割れの原因となり、0.035%を超えると複雑形状や大型の鋳造品に凝固割れを生じやすくなる。一方、その含有量が0.015%未満では被削性向上効果が小さい。したがって、S含有量を0.015～0.035%の範囲とする。

[0051] $\cdot [Mn] / [S] \geq 46 - 1335 / t + 13430 / t^2$

(ただし、[Mn]、[S]はこれらの含有量、tは鋳造品の最大肉厚(mm)を表す)

$[Mn] / [S]$ は、硫化物の生成量や組成を左右し、凝固割れの傾向を決定する重要なパラメータとなる。また凝固割れの傾向は、MnとSの比のみならず、tにも影響される。前述のMnおよびSの範囲において、 $[Mn] / [S]$ が $46 - 1335 / t + 13430 / t^2$ 未満では、Sに対しMnが不足し、過剰なSが上述のFeSを形成し、凝固割れ等の原因となる。一方、 $[Mn] / [S]$ が $46 - 1335 / t + 13430 / t^2$ 以上では、Sは高融点のMnSとして存在するため凝固割れを起こしにくくなる。

[0052] 凝固割れに対する鋳造品の最大肉厚t(mm)の影響は、図3に示す凝固割れ試験片のR(mm)と関係があるため、割れ試験片を用いてtと凝固割れの関係を把握することができる。本発明者の知見によれば、Rとtの関係は、ほぼ $t = 500 / R$ で表される。すなわち、Rが小さいほど厚肉の鋳造品を模擬することとなる。

[0053] 実際に図3に示す凝固割れ試験片のRの大きさと $[Mn] / [S]$ による凝固割れの有無を、表2に示す実施例のNo. 21～24を用いて把握した結果を図4に示す。図4には、Rの大きさとともに相当する最大肉厚t(mm)も示している。

[0054] 図4に示すように、Rが小さいほど、すなわち相当肉厚が大きいほど、凝固割れが発生し難い $[Mn] / [S]$ の値が大きくなり、凝固割れが発生し難くなる境界線は $46 - 1335 / t + 13430 / t^2$ で表される。したがって、 $[Mn] / [S] \geq 46 - 1335 / t + 13430 / t^2$ と規定する

。例えば、最大肉厚が100mmの鑄造品に対してはMn/Sをおよそ34程度にすれば効果的に凝固割れを防止することができる。

[0055] 本実施形態においては、C、Si、Mn、S、Co、Niの残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

[0056] なお、本実施形態では、第1の実施形態の合金にさらにSを含有した組成であるが、本実施形態の範囲のS含有量であれば、熱膨張に影響を与えない。すなわち、本実施形態の鑄造合金も第1の実施形態の鑄造合金と同様、 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張率を得ることができ、さらに組成を適正化することにより、 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下という極めて低い熱膨張率を得ることができる。

[0057] 第2の実施形態では、スーパーインバーと同等の低熱膨張係数を有しつつ、通常の大気溶解および大気鑄造が可能なレベルのCを含有し、しかも凝固割れを生じさせずに被削性を向上させた、快削性低熱膨張鑄造合金を得ることができる。このため、低熱膨張の複雑形状品や大型部品を、溶接することなく、かつ良好な切削性で製作することができる。

実施例

[0058] 以下、本発明の実施例について説明する。

[0059] <第1の実施例>

第1の実施例は、第1の実施形態に対応するものである。

ここでは、表1に示す各化学組成の合金を高周波誘導炉で大気溶解し、JIS G0307の図1 b)に準拠した供試材を鑄造した。いずれも鑄型にはCO₂法珪砂型を用いた。

[0060] 各供試材に表3の条件8の熱処理を施した後、 $\phi 6 \times 12 \text{ mm}$ の熱膨張試験片を採取し、20～25℃間の平均熱膨張係数をレーザー干渉式熱膨張計によって測定した。

[0061] その結果を表1に示す。表1に示すように、本発明合金であるNo. 1～7はいずれも20～25℃間の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、そのうちNo. 1とNo. 2およびNo. 7は $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、特

にNo. 1では $0.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 未満であり、従来のスーパーインバーと同等であって、最近の厳しい要求にも応えられる特性を持っていることが確認された。また、これらは全て鑄造欠陥がなく、良好な鑄造性が得られた。

[0062] 一方、比較例では、No. 8はCが下限未満であったため、ガス欠陥が発生し、鑄造性が悪かった。また、No. 9～15については、No. 9はSiとNiが上限を超え、Coが下限未満であり、No. 10はNiが下限未満、Coが上限超で、さらにC含有量とCo含有量との関係が図1の発明範囲から外れており、マルテンサイト変態を生じ、No. 11およびNo. 12は個々の元素は範囲内であるが、C含有量とCo含有量との関係が図1の発明範囲から外れており、マルテンサイト変態を生じ、No. 13およびNo. 14は共に個々の元素は範囲内であるが、Ni等量がNo. 13は下限未満であり、No. 14は上限を超えており、さらにNo. 15はCが上限を超え組織中に黒鉛を生じ、組織が不安定になり、いずれも所望の熱膨張係数が得られなかった。

[0063]

[表1]

第1の実施例 (単位: 質量%)

種別	No.	C	Si	Mn	S	Ni	Co	Ni + 0.8×Co	Mn/S	熱膨張 係数*
本発明例	1	0.022	0.22	0.38	0.008	31.33	5.63	35.83	47.50	0.17
	2	0.070	0.18	0.35	0.006	31.19	6.00	35.99	58.33	0.46
	3	0.113	0.22	0.42	0.009	29.77	7.72	35.95	46.67	0.71
	4	0.141	0.15	0.56	0.007	29.30	8.84	36.37	80.00	0.83
	5	0.146	0.19	0.43	0.008	29.21	9.04	36.44	53.75	0.89
	6	0.085	0.21	0.38	0.007	29.59	7.78	35.82	54.29	0.57
	7	0.032	0.19	0.43	0.010	30.37	6.62	35.66	43.00	0.27
比較例	8	0.015	0.22	0.32	0.010	31.32	5.25	35.52	32.00	0.25
	9	0.057	0.35	0.31	0.009	32.64	4.73	36.42	34.44	1.15
	10	0.139	0.20	0.49	0.008	28.60	9.61	36.29	61.25	2.46
	11	0.147	0.24	0.43	0.007	29.26	8.95	36.42	61.43	1.24
	12	0.034	0.25	0.35	0.008	30.28	6.90	35.80	43.75	1.88
	13	0.045	0.25	0.35	0.006	29.84	6.59	35.11	58.33	1.21
	14	0.119	0.28	0.37	0.008	30.50	7.94	36.85	46.25	1.23
	15	0.156	0.27	0.35	0.007	29.05	9.27	36.47	50.00	1.09

* 単位: $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20~25 $^{\circ}\text{C}$)

[0064] <第2の実施例>

第2の実施例は、第2の実施形態に対応するものである。

ここでは、表2に示す各化学組成の合金を高周波誘導炉で大気溶解し、JIS G0307の図1 b)に準拠した供試材および60 mm×250 mm×25 mmの被削性試験片を、また表2のNo. 21～No. 24とNo. 37の合金については図3に示す凝固割れ試験片を鑄造した。いずれも鑄型にはCO₂法珪砂型を用いた。

[0065] 第1の実施例と同じ熱処理を施した後、φ6×12 mmの熱膨張試験片を供試材から採取し、20～25℃間の平均熱膨張係数をレーザー干渉式熱膨張計によって測定した。

[0066] 割れ試験片は、図3中の4種類のR部の割れの有無を染色浸透探傷検査法にて確認した。

[0067] 被削性試験は、60 mm×250 mmの2面が平行となるよう平面研削した後、φ5 mmの高速度鋼製工具を装着したドリル用い、回転数1274 RPM、送り0.2 mm/回転、潤滑無しで深さ10 mmの穴加工を行い、25穴以上穿孔できた場合を被削性良好と判定した。

[0068] これらの結果を表2に示す。表2に示すように、本発明合金はであるNo. 21～28は、いずれも20～25℃間の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、そのうちNo. 21とNo. 27およびNo. 28は $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下で、特にNo. 28は $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と従来のスーパーインバーと同等であって、最近の厳しい要求にも応えられる特性を持っていることが確認された。また、鑄造の際にガス欠陥が生じず、また凝固割れ試験片のいずれのR部にも割れは確認できず、良好な耐凝固割れ性を示した。さらに、被削性も良好であった。

[0069] 一方、比較例では、No. 29はCが下限未満であったため、熱膨張係数は低いが、ガス欠陥が発生し、鑄造性が悪かった。また、No. 30～35については、No. 30はSiが上限を超え、C含有量とCo含有量との関係が図1の発明範囲から外れており、No. 31は個々の元素は範囲内であるがC含有量とCo含有量との関係が図1の発明範囲から外れており、No.

． 32 は Ni が下限未満で、C が上限超で組織中に黒鉛を生じ、組織が不安定になり、No. 33 は Ni が下限未満でマルテンサイト変態を生じ、No. 34 は Ni 等量が下限未満であり、No. 35 は Ni 等量が上限超であり、No. 36 は Co が下限未満であり、いずれも所望の熱膨張係数が得られなかった。さらに、比較例の No. 37 は Mn / S の値が、R20 で割れが発生しない 15 より小さかったため、割れ試験片のすべての R 部に割れが認められた。さらにまた、比較例の No. 38 は、S が下限未満であったため、被削性は良くなかった。

[0070]

[表2]

第2の実施例 (単位: 質量%)										
種 別	N o.	C	Si	Mn	S	Ni	Co	Ni + 0.8 × Co	Mn/S	熱膨張 係数*
本 発 明 例	21	0.055	0.21	0.28	0.019	31.61	5.29	35.84	14.5	0.35
	22	0.093	0.18	0.51	0.021	30.09	6.89	35.60	24.5	0.63
	23	0.132	0.23	0.57	0.017	29.31	8.43	36.05	33.5	0.75
	24	0.143	0.22	0.58	0.015	29.08	8.82	36.14	40.0	0.86
	25	0.138	0.24	0.35	0.021	29.15	9.00	36.35	16.7	0.80
	26	0.092	0.20	0.42	0.023	29.22	7.97	35.59	18.3	0.59
	27	0.028	0.26	0.46	0.019	30.61	6.50	35.81	24.2	0.24
	28	0.023	0.25	0.38	0.020	30.97	5.74	35.56	19.0	0.20
比 較 例	29	0.016	0.25	0.42	0.019	30.87	5.88	35.57	22.1	0.20
	30	0.087	0.36	0.31	0.022	31.25	6.31	36.30	14.1	1.15
	31	0.135	0.23	0.42	0.025	29.18	8.05	35.62	16.8	1.12
	32	0.159	0.22	0.40	0.021	28.54	9.41	36.07	19.0	1.56
	33	0.141	0.24	0.33	0.022	28.17	9.12	35.47	15.0	2.46
	34	0.079	0.20	0.36	0.020	29.10	7.61	35.19	18.0	1.21
	35	0.029	0.28	0.37	0.021	31.53	6.59	36.80	17.6	1.07
	36	0.052	0.21	0.34	0.018	32.41	4.84	36.48	18.9	1.09
	37	0.071	0.24	0.22	0.018	31.01	6.00	35.81	12.2	0.56
	38	0.053	0.25	0.26	0.011	31.28	6.06	36.13	23.6	0.71

* 単位: $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20~25℃)

* 単位: $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20~25 $^{\circ}\text{C}$)

[0071] <第3の実施例>

第3の実施例は、製造条件に関するものである。

ここでは、まず、表1のNo. 5の組成を有し、表3に示す条件1～13の各熱処理条件で熱処理した複数の試験体を準備し、熱膨張係数を求めた。その結果を表4に示す。表4に示すように、700～950℃の温度範囲で加熱後、5℃/sec.以上の冷却速度で、450℃以下まで冷却する条件を満たす条件5、6、8、9、11であれば、熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となり、割れも発生しないことが確認された。これに対し、これを外れる条件1、2、3、4、7、10、12では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超え、条件13では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、試験体に微細な割れが認められた。

[0072] 次に、表2のNo. 25の組成合金を、同様に、表3に示す条件1～13の各熱処理条件で熱処理した複数の試験体を準備し、熱膨張係数を求めた。その結果を表5に示す。表5に示すように、No. 5の組成と同様に、700～950℃の温度範囲で加熱後、5℃/sec.以上の冷却速度で、450℃以下まで冷却する条件を満たす条件5、6、8、9、11であれば、熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下となり、割れも発生しないことが確認された。これに対し、これを外れる条件1、2、3、4、7、10、12では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超え、条件13では熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、試験体に微細な割れが認められた。

[0073] [表3]

熱処理試験条件（第3の実施例）			
急 冷 処 理			
加熱温度 (℃)	加熱温度から450℃までの 平均冷却速度 (℃/sec.)		
	2.5	5	7.5
650	条件1	条件2	条件3
700	条件4	条件5	条件6
850	条件7	条件8	条件9
950	条件10	条件11	
1050	条件12	条件13	

[0074] [表4]

表1 合金No. 5の熱処理条件と熱膨張係数の測定値 (20~25℃の熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$))

条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
測定値	1.72	1.17	1.09	1.53	0.93	0.91	1.40	0.89	0.87	1.38	0.86	1.39	0.87

[0075] [表5]

表2 合金No. 25の熱処理条件と熱膨張係数の測定値 (20~25℃の熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$))

条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
測定値	1.74	1.21	1.13	1.55	0.95	0.93	1.44	0.80	0.90	1.41	0.89	1.41	0.88

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.02%超、0.15%以下、

Si : 0.3%以下、

Mn : 0.25~0.6%、

Ni : 29~32.5%、

Co : 5~9.5%

を含有し、

かつC含有量(質量%)を[C]、Co含有量(質量%)を[Co]と表した場合に、これらが(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$ 、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ を満たす範囲であり、

Ni含有量(質量%)を[Ni]、Co含有量(質量%)を[Co]で表した場合に、 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ と表されるNi等量が、35.5~36.5%の範囲であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[請求項2]

質量%で、

C : 0.02%超、0.15%以下、

Si : 0.3%以下、

Mn : 0.25~0.6%、

S : 0.015~0.035%

Ni : 29~32.5%、

Co : 5~9.5%

を含有し、

かつC含有量(質量%)を[C]、Co含有量(質量%)を[Co]と表した場合に、これらが(a) $[Co] \geq 40 \times [C] + 3$ 、(b) $[C] \leq 0.15$ 、(c) $[Co] \leq (70/3) \times [C] + 6$

、(d) $[C] > 0.02$ 、(e) $[Co] \geq -20 \times [C] + 6$ を満たす範囲であり、

かつNi含有量(質量%)を $[Ni]$ 、Co含有量(質量%)を $[Co]$ で表した場合に、 $[Ni] + 0.8 \times [Co]$ と表されるNi等量が、35.5～36.5%の範囲であり、

さらに、Mn含有量(質量%)を $[Mn]$ 、S含有量(質量%)を $[S]$ 、鑄造品の最大肉厚(mm)を t で表した場合に、 $[Mn] / [S] \geq 46 - 1335 / t + 13430 / t^2$ を満たし、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[請求項3] 請求項1または請求項2に記載の組成を有し、20～25℃の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

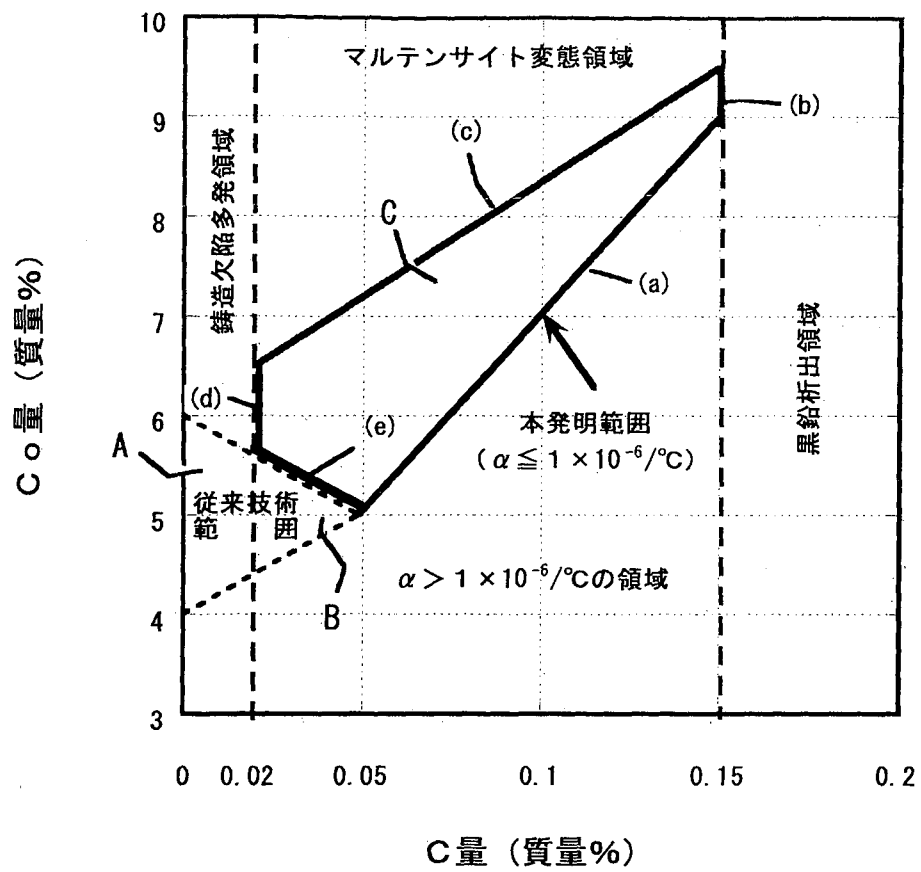
[請求項4] 請求項1または請求項2に記載の組成を有し、20～25℃の平均熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[請求項5] 請求項1または請求項2に記載の組成を有する合金を、700～950℃の温度範囲で加熱後、5℃/sec.以上の冷却速度で、450℃以下まで冷却することを特徴とする低熱膨張鑄造合金の製造方法。

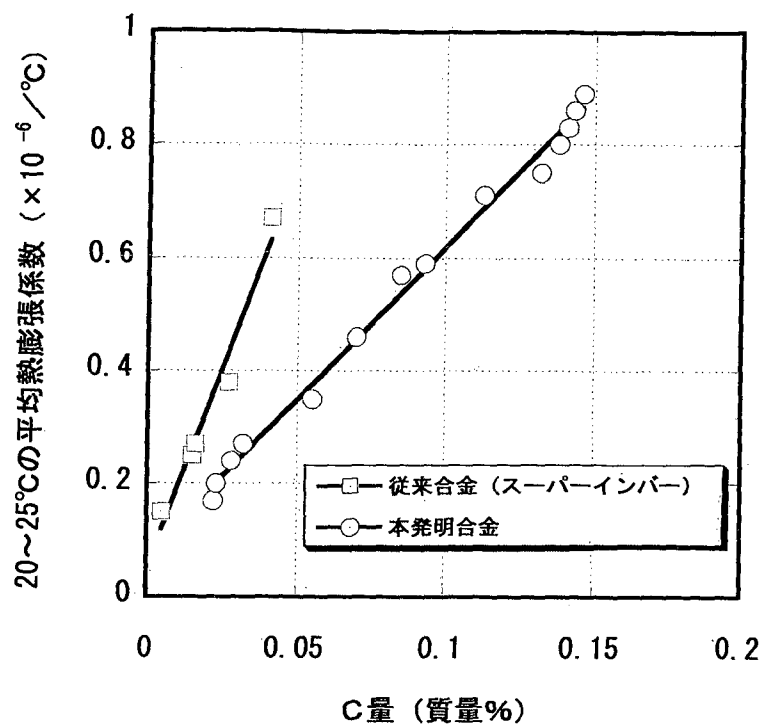
[請求項6] 請求項5の製造方法によって得られた低熱膨張鑄造合金であって、20～25℃の平均熱膨張係数が $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

[請求項7] 請求項5の製造方法によって得られた低熱膨張鑄造合金であって、20～25℃の平均熱膨張係数が $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張鑄造合金。

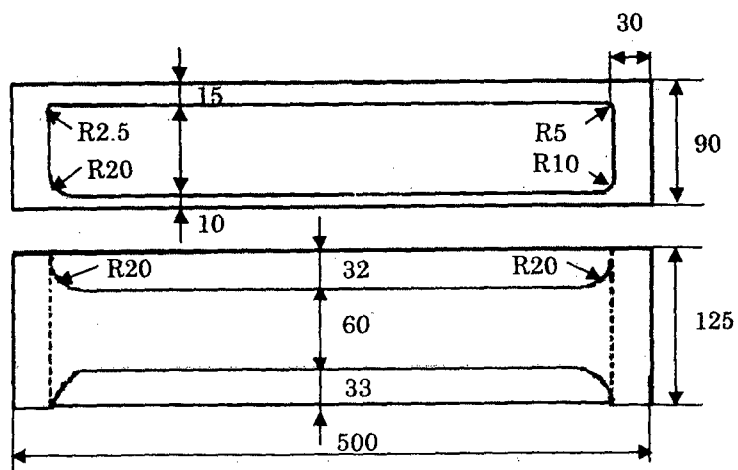
[図1]



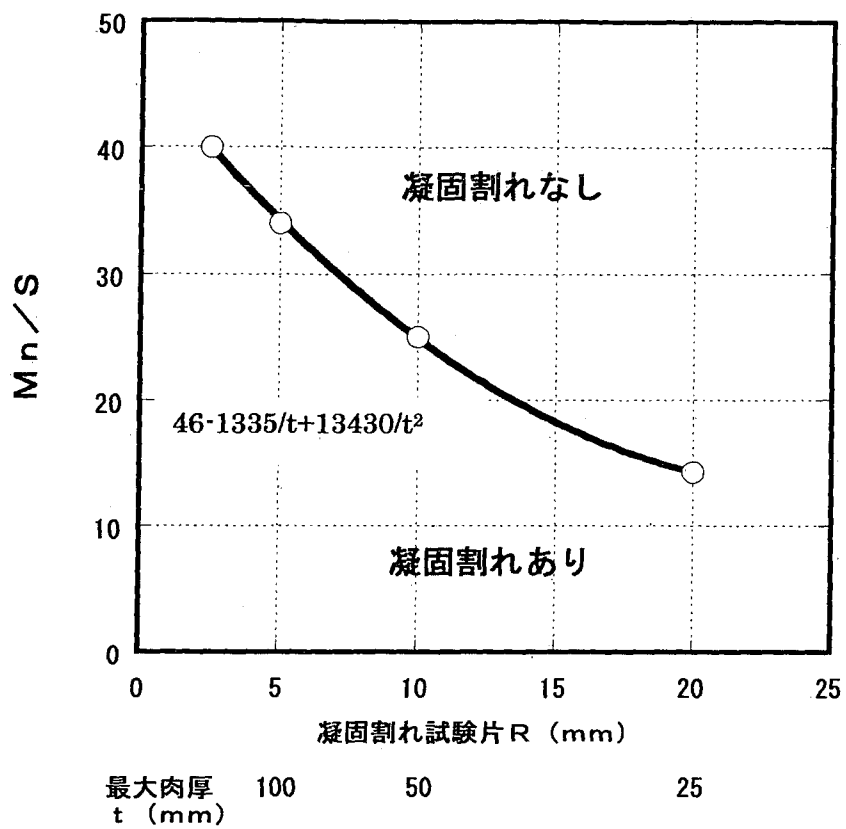
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/079097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C38/10(2006.01)i

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, C21D6/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-50446 A (Hitachi Metal Precision, Ltd.), 03 March 1988 (03.03.1988), examples & US 4832908 A	1, 3, 4 2, 5-7
A	JP 2001-192776 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), table 1 & US 6633115 B1 & KR 2001-40206 A & CN 1294405 A & DE 10052540 A1	1-7
A	JP 2001-11580 A (Shinhokoku Steel Corp.), 16 January 2001 (16.01.2001), tables 2, 3 (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
14 January 2015 (14.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

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（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C38/10(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C22C38/00-38/60, C21D6/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

WPI

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
X A	JP 63-50446 A（株式会社日立メタルプレシジョン）1988.03.03, （実施例） & US 4832908 A	1, 3, 4 2, 5-7
A	JP 2001-192776 A（大日本印刷株式会社）2001.07.17, 【表 1】 & US 6633115 B1 & KR 2001-40206 A & CN 1294405 A & DE 10052540 A1	1-7
A	JP 2001-11580 A（新報国製鉄株式会社）2001.01.16, 【表 2】、【表 3】（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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

蛭田 敦

4 K

3 2 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5