

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-280901

(P2009-280901A)

(43) 公開日 平成21年12月3日(2009.12.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C22C 38/00 (2006.01)	C22C 38/00 302Z	3G002
C22C 38/60 (2006.01)	C22C 38/60	
F01D 5/28 (2006.01)	F01D 5/28	
F01D 25/00 (2006.01)	F01D 25/00 L	
	F01D 25/00 F	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-40079 (P2009-40079)
 (22) 出願日 平成21年2月24日 (2009.2.24)
 (31) 優先権主張番号 00270/08
 (32) 優先日 平成20年2月25日 (2008.2.25)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(71) 出願人 503416353
 アルストム テクノロジー リミテッド
 ALSTOM Technology Ltd
 スイス国 バーデン ブラウン ボヴェリ
 シュトラーセ 7
 Brown Boveri Strasse 7, CH-5401 Baden, Switzerland

(74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

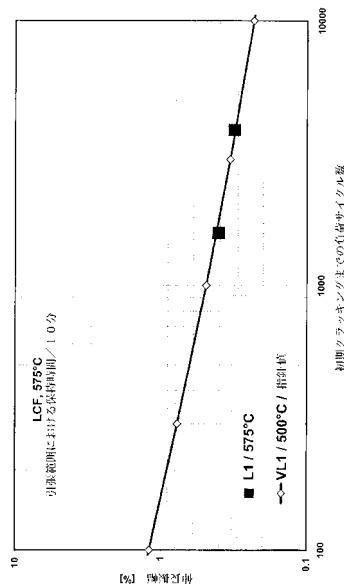
(54) 【発明の名称】 耐クリープ性鋼

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発電装置部門における回転子用に使用されるクロム8-13%をベースにした鋼を提供する。

【解決手段】 下記の化学組成(重量による%で表す値)を有する耐クリープ性鋼: C0.10~0.15, Cr8~13, Mn0.1~0.5, Ni2~3, Mo, Wの群からの元素の少なくとも一方または両方を各々の場合に0.5~2.0の範囲または、両方の元素が存在するならば、最大合計3.0, Nb0.02~0.2, Ta0.05~2, V0.1~0.4, Pd0.005~2, N0.02~0.08, Si0.03~0.15, B80~120ppm, Al最大100ppm, P最大150ppm, As最大250ppm, Sn最大120ppm, Sb最大30ppm, S最大50ppm, 残り鉄および不可避不純物。その鋼は、タービン回転子用材料として使用するのが有利である。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の化学組成(重量による%で表す値): C 0.10~0.15, Cr 8~13, Mn 0.1~0.5, Ni 2~3, Mo, Wの群からの元素の少なくとも一方または両方を各々の場合に0.5~2.0の範囲でまたは、両方の元素が存在するならば、最大合計3.0, Nb 0.02~0.2, Ta 0.05~2, V 0.1~0.4, Pd 0.005~2, N 0.02~0.08, Si 0.03~0.15, B 80~120 ppm, Al最大100 ppm, P最大150 ppm, As最大250 ppm, Sn最大120 ppm, Sb最大30 ppm, S最大50 ppm, 残り鉄および不可避不純物を特徴とする耐クリープ性鋼。

【請求項 2】

Ni 2.3~2.7%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

10

【請求項 3】

Ni 2.5%を特徴とする、請求項2記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 4】

Cr 11~12%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 5】

Cr 11.5%を特徴とする、請求項3記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 6】

C 0.10~0.14%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 7】

C 0.12%を特徴とする、請求項6記載の耐クリープ性鋼。

20

【請求項 8】

Mn 0.10~0.25%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 9】

Mn 0.20%を特徴とする、請求項8記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 10】

Mo 1.6~1.8%またはW 1.6~1.8%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 11】

Mo 1.7%またはW 1.7%を特徴とする、請求項10記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 12】

V 0.2~0.3%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

30

【請求項 13】

V 0.25%を特徴とする、請求項12記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 14】

Nb 0.02~0.04%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 15】

Nb 0.03%を特徴とする、請求項14記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 16】

N 0.025~0.055%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 17】

N 0.04%を特徴とする、請求項16記載の耐クリープ性鋼。

40

【請求項 18】

B 0.01%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 19】

Ta 0.05~0.1%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 20】

Ta 0.06%を特徴とする、請求項19記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 21】

Pd 0.005~0.1%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 22】

Pd 0.005~0.01%を特徴とする、請求項21記載の耐クリープ性鋼。

50

【請求項 2 3】

Pd 0.005%を特徴とする、請求項22記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 2 4】

Si <0.05%を特徴とする、請求項1記載の耐クリープ性鋼。

【請求項 2 5】

サーマルターボマシンの回転子用に使用されることを特徴とする、請求項1～24のいずれかーに記載の耐クリープ性鋼。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発電装置部門における回転子用に使用されるクロム8-13%をベースにした鋼に関する。本発明は、設定することを可能にするこの材料において温度550 以上で異常に高い耐クリープ性を設定することを可能にする特殊合金用元素の量分率 (quantity fractions) に関しての選択および調整に関する。その上に、本発明に従う鋼は、また、ガスタービンおよび蒸気タービンの両方で使用することができるように、低い数字の負荷サイクル(LCF=低サイクル疲労)下での高い耐疲労性およびまた、長期老化の後に高い靱性も持たなければならない。

【背景技術】

【0002】

クロム9-12%をベースにしたマルテンサイト的に硬化可能な鋼は、発電装置技術において広く用いられている材料である。それらは、発電装置の効率を増大させるために、作動温度が600 より高くそしてスチーム圧力が250バールより高いスチーム発電装置における用途に開発された。これらの作動条件下で、材料の耐クリープ性および耐酸化性は、特別な役割を果たす。

【0003】

クロムを上述した範囲で加えると、高い耐大気腐食性を可能にするばかりでなく、また、例えば、ガスタービンおよび蒸気タービンにおいて一体鑄造の回転子としてかまたは回転子ディスクとして採用されるような、厚肉の鍛造の十分な焼入性を有することも可能にすることが知られている。このタイプの証明されている合金は、炭素を約0.08～0.2%を含有するのが普通であり、これは、溶解状態で、硬質のマルテンサイト組織を設定することを可能にする。マルテンサイト系鋼の耐熱性と延性との良好な組合せは、炭素がカーバイドの形態で沈殿する結果として、粒子-安定化された顆粒下構造が形成され、その間に、同時に、転位下部構造が回復される、焼きなまし処理によって可能にされる。焼きなまし挙動およびこれから生じる性質は、特殊カーバイド成形体の、例えば、Mo, W, V, NbおよびTaのようなものの量分率に関して、選択および調整することによって有効に影響されることができる。

【0004】

スチーム発電装置において、特に回転子鋼として、広く用いられてきた典型的な代表は、DIN下でX20CrMoV12.1として知られているドイツ鋼である。

【0005】

その上に、ニッケルと合金化することによって、強度レベル850Mpaで、延性が著しく改良されることが知られている。従って、そのような合金は、強度および延性の両方が、典型的にはガスタービン回転子用ディスク材料として、著しく一層高い要求を満足しなければならないところで広く用いられている。ガスタービン技術において、特に回転子ディスク用材料として、広く用いられてきたそのような合金の典型的な代表は、DIN下でX12CrNiMo12として知られているドイツ鋼である。しかし、ニッケルは、高い温度で耐熱性を低下させる悪影響を与える傾向がある。このことは、ニッケル含有鋼におけるカーバイド安定性の低下に関係する。

【0006】

過去において、既知の9-12%Cr鋼の特殊な性質を改良するための種々の努力がなされて

10

20

30

40

50

きた。すなわち、例えば、蒸気タービン用の新規な回転子鋼の開発について記載された刊行物がある（非特許文献1を参照）。

【0007】

そのような合金では、600における用途用にクリープ強度および破壊強度を改良するために、N、Nbおよび/またはBを考慮に入れて、Cr、MoおよびWの含有量が最適化された。例えば、 $M_{23}C_6$ のような、カーバイドは、ホウ素を加えることによって、安定化されるはずである。ニッケルが長期特性に悪影響を与える理由により、これらの鋼では、Ni含有率は、0.25%より少ない値に制限された。これらの合金において、不利は、破壊靱性値が小さいことであり、そして、これは、蒸気タービン用途において重要な役割を果たさずおよび従って、無視し得るとは言え、ガスタービン用途において、それは避けなければならない。

10

【0008】

後の刊行物（非特許文献2と共に非特許文献3）では、この理由から、B 0.03%を10.5% Cr 鋼に加える場合に、Ni含有率を、値<0.002%にさえ制限した。

【0009】

特にガスタービン用途用に、9-12%Cr鋼において、450~500の範囲での破壊強度を高い延性レベルで改良しようとするかまたは温度425~500において脆化する傾向を低減させようとするかのいずれかの努力がなされた。すなわち、組成がドイツ鋼 X12CrNiMo12に類似しそして既知の鋼 X12CrNiMo12に比べて、元素、モリブデンが低減されたが、合金化するために、タングステンの含有量が増大して加えられたニッケル含有12%クロム鋼が記載されている（特許文献1参照）。

20

【0010】

X12CrNiMo12と同じタイプでありそして希土類元素またはホウ素を加えることによって、425~500の温度範囲での脆化する傾向が低減される、鋼の更なる最適化が開示されている（特許文献2参照）。

【0011】

不利は、強度、特に温度300~600における耐熱性が、上述した開発された鋼のいずれにおいても鋼X12CrNiMo12に匹敵し得る高い延性レベルで改良されることができなかったことである。

【0012】

耐熱性を、同時に高い延性を有しながら改良するための提案された一つの可能なアプローチは、窒素含有率を増大させた鋼を開発することであった。窒素含有率が0.12~0.25%の範囲の新しいクラスのマルテンサイト系クロム鋼が記載されており（特許文献3参照）、および窒素含有率が0.12~0.18%であり、V/N重量比が3.5~4.2の範囲に在る新しいクラスのマルテンサイト系クロム鋼が記載されている（特許文献4参照）。これらの鋼では、構造生成全体が特殊窒化物、特に窒化バナジウムの形成によって制御され、これらは、鍛造処理することにより、オーステナイト化することにより、制御された冷却処理することによりまたは焼きなまし処理することによって多様な方法で分散させることができる。強度は、窒化物の硬化作用によって達成されるが、その目的は、窒化物の分散および形態学によって高い延性を設定することであるが、とりわけ、鍛造する間および溶体化熱処理する間の粒状粗大化を制限することによって、高い延性を設定することである。

30

40

【0013】

タービン回転子として使用するための良好な靱性特性を有する耐熱鋼が知られており（特許文献5参照）そして下記の化学組成（重量による%）を有する：C 0.05-0.30, Si 0.20以下, Mn 0-1.0, Cr 8-14, Mo 0.5-3.0, V 0.10-0.50, Ni 1.5-5.0, Nb 0.01-0.5, N 0.01-0.08, B 0.001-0.020, 残り鉄および不可避不純物。ホウ素とのマイクロ合金化は、粒界において沈殿するに至りそしてカルボニトリドの高温における安定性を増大させるが、Bの含有率を一層多くすると、鋼の靱性を低減させる。この提案された組成の不利もまた、0.2%の量の比較的の高いSi許容値である。Siは、有利には融解時点において、脱酸素剤として働くとは言え、他方、これの部分は、鋼中に酸化物として残り、そしてこのことは、

50

靱性の低下において不利に反映される。

【 0 0 1 4 】

長期老化下で耐脆化性を増大させるために、化学組成において、とりわけ、ホウ素および希土類を有する、Crを重量により8-13%有するステンレス鋼が記載されている(特許文献6参照)。この文献に従えば、希土類、例えば Y, La, Ce, Erの最大含有率は、重量により0.5%になり、最適な分率は、重量により0.1%として与えられる。ホウ素含有率は、重量により0.001-0.04%として与えられる。その上に、鋼は、また、下記の元素も有する(重量による%で表す値): C 0.08-0.15, Ru, Rh, Os, Pt, Pd, Irのような、貴金属の群からの少なくとも一種の元素を0.01-2.00の範囲で、Si 0.01-0.1, WおよびMoの群からの少なくとも一種の元素を0.50-4.00の範囲で、少なくとも一種のオーステナイト安定剤(Ni, Co, Mn Cuのような)を0.001-6.00の範囲で、V 0.25-0.40, Al 0.001-0.025, P 最大 0.01, S 最大 0.004, N最大 0.060, H最大2 ppm, O最大50 ppm, As最大0.006, Sb最大0.003, Sn最大0.0050, 残りFe。特殊な実施態様では、鋼は、Nbを重量により0.50%まで加えて含有してよい。この場合に、オーステナイト安定剤に関して、鋼は、Coをできるだけ多く含有すべきであり、一方、同時に、Ni含有量は最少にすべきことが記載されている。特許文献6の記述に従えば、Ni含有量とCo含有量との間のこのバランスは、望ましくない脆化現象を抑制しおよび同時に、鋼の所望の靱性を確実にするために、重要である。これらの鋼により、高温用途における良好な性質、換言すると、バランスされた機械的性質および酸化性質が達成されるはずである。これにより、例えば、脆化、酸化およびクリープへの高い靱性を有する高温タービン部品用鋼が利用可能になるはずである。

10

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 5 】

【特許文献1】EP 0 931 845 A1

【特許文献2】DE 198 32 430 A1

【特許文献3】EP 0 866 145 A2

【特許文献4】EP 1 158 067 A1

【特許文献5】EP 0867 522 A2

【特許文献6】US 5906791

【非特許文献】

30

【 0 0 1 6 】

【非特許文献1】Kern et al.: High Temperature Forged Components for Advanced Steam Power Plants, in Materials for Advanced Power Engineering 1998, Proceedings of the 6th Liege Conference, ed. by J. Lecomte-Becker et al.

【非特許文献2】F. Kauffmann et al.: "Microstructural Investigation of Boron containing TAF Steel and the Correlation to the Creep Strength", 31st MPA Seminar

【非特許文献3】the specialist conference "Werkstoff- und Bauteilverhalten in der Energie- und Anlagentechnik" ["Material and component behavior in power and plant technology"], 13./14.10.2005, Stuttgart)

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

本発明がベースとする目的は、既知の従来技術と比べて、温度550 以上での耐クリープ性の増大によって区別され、そしてまた、改良されたLCF性質および比較的の高い靱性をも保有する8-13% Cr鋼を提供するにある。それは、サーマルターボマシンの回転子用を使用するのが好ましく、それで、これらの機械の効率および出力を、既知の従来技術と比べて、増大させることができる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

本発明の本質は、下記の化学組成(重量による%で表す値)を有する鋼である: C 0.10 ~ 0

50

.15, Cr 8~13, Mn 0.1~0.5, Ni 2~3, Mo, Wの群からの元素の少なくとも一方または両方を各々の場合に0.5~2.0の範囲でまたは、両方の元素が存在するならば、最大合計3.0, Nb 0.02~0.2, Ta 0.05~2, V 0.1~0.4, Pd 0.005~2, N 0.02~0.08, Si 0.03~0.15, B 80~120 ppm, Al最大100 ppm, P最大150 ppm, As最大250 ppm, Sn最大120 ppm, Sb最大30 ppm, S最大50 ppm, 残り鉄および不可避不純物。

【0019】

本発明に従う組成の個々の合金用元素についての好適な範囲をサブクレームに記載し、鋼は、本発明に従って、下記の化学組成(重量による%で表す値)を有するのが特に好ましい: C 0.12, Cr 11.5, Mn 0.2, Ni 2.5, Mo 1.7, V 0.25, Nb 0.03, Ta 0.06, Pd 50ppm, B 100ppm, N 0.04, Al <0.01, P <0.01, S <0.005, Si <0.05, Sn <0.012, As <0.025, Sb <0.0025, 残り鉄および不可避不純物。

10

【0020】

本発明の利点は、本発明に従う合金が、従来技術から知られている類似した組成の合金に比べて、温度550 以上で改良されたクリープ特性を有するが、Bを加え無いかまたはPdを加え無い場合には、良好な靱性特性および一層高い疲労強度(LCF)もまた、達成されることである。

【0021】

頑丈な基礎マトリックスによりおよび耐熱性をもたらす窒化物、ホウ化物およびカーバイドの存在によって区別される焼き戻しされた構造が設定される。基礎マトリックスの靱性は、置換元素の存在により、好ましくはニッケルによって設定される。これらの置換元素の含有量は、最も高い可能な耐熱性を設定するために、それらがマルテンサイト系硬化および特殊な窒化物、例えば窒化バナジウムまたは窒化ニオブの沈殿による粒子硬化の両方の最適な発現を可能にするように決める。

20

【0022】

基本的には、両方の硬化機構は、延性を低下させる。延性最小値は、この場合に、二次硬化の領域で特徴的に観測される。この延性最小値は、単に実際の沈殿硬化機構によるだけで引き起こされる必要はない。ある脆化への寄与は、また、不純物を粒界まで分離することによるかまたは恐らく、また、溶解された合金原子の秩序近傍(near-order)固化によってもなし得る。

【0023】

二次硬化範囲にわたる焼きなまし温度の上昇は、カーバイドの著しい成長によって、完全な沈殿に至る。結果として、強度が減少しそして延性が増大する。転位組織および粒子粗大化の同時の回復により、延性が大きな程度に増大し、それで、強度と延性との組合せが、総括的に、改良されるようになることが必須である。この改良は、粒子-安定化された顆粒下の構造の形成に起因する。この場合に、延性および粒子-安定化された顆粒下構造の強度の両方が、粒子顆粒下構造のトポロジーの不均一性によって低下されることが仮定されるはずである。顆粒下境界における沈殿は、促進粗大化を受けやすくそして付近の沈殿と凝固する傾向にある。粗大なかつ凝固された相は、破壊-開始応力ピークを発生し、延性を低下させる。しかし、とりわけ、高い温度で最も有効な硬化機構、正確に言うところ粒子硬化は、沈殿の不均一な分散によって大きく制限される。

30

40

【0024】

慣用のマルテンサイトの硬化可能な鋼において延性を増大させるための一つの尺度は、ニッケルとの合金化である。しかし、これの原因は、すべての点で知られているわけではなくそしてニッケル含有率に大きく依存するようと思われる。すなわち、ニッケルのわずかな分率でさえ、これにより、例えば、デルタフェライトの形成を完全に抑制することができるならば、延性を極めて助長し得る。それに反して、ニッケル含有率が重量により2%より高い場合には、ニッケルは、Ac1温度(これは、フェライトが、加熱する間にオーステナイトに転化され始める温度である)を低下させて700 より低い温度にすることが予想される。従って、焼きなまし温度を低下させて700 より低い温度にすることによって強度を増大させるつもりならば、その場合、増大されたニッケル含有率が存在するならば、焼

50

きなましする間のフェライトのオーステナイトへの部分転化を計算しなければならない。これは、ある延性-促進粒子改質と関連している。しかし、それに反して、オーステナイト-安定化元素である炭素の溶解度は、フェライトよりもオーステナイトにおいて一層高いので、カーバイド沈殿は、Ac1温度より高い温度では、単に不完全に起きるだけであることを思い起こさなければならない。更に、形成されるオーステナイトは、十分に安定化されておらず、そして従って、再形成されるオーステナイトの一層大きな容積分率に、焼きなましした後に再冷却する間に、更なるマルテンサイト系転化を施す。延性を増大させる効果を有するニッケルの上述した2つの寄与に加えて、ニッケルによる延性へのある寄与は、固溶体中で置換元素としてその作用においてなすことができる。このことは、元素であるニッケルが、更なる自由電子を鉄格子の中に供給しそしてこれにより鉄合金を更に一層“金属性”にするとする電子論によって説明することができる。

10

【0025】

基本的には、ニッケルと合金化させる慣用のマルテンサイトの硬化可能な鋼は、低-ニッケル合金に比べて特殊な耐熱性利点を何ら有しない。このことは、少なくとも、500より高い試験温度に当てはまりそして、ニッケル含有率を増大させる場合に、上述した焼きなましする間の再オーステナイト化と関連付けることができた。その上に、そのような鋼をニッケルと合金化すると、温度上昇での長期老化-硬化条件下で構造不安定性を著しく強化することが知られている。この長期構造不安定性は、この場合に、カーバイドの促進粗大化に関係する。

20

【0026】

マンガンは、元素の周期系において元素鉄の隣の左側に位置する。マンガンは、電子が少ない元素であり、および従って、固溶体でのその作用は、ニッケルの作用と著しく異なるはずである。それにもかかわらず、マンガンは、オーステナイト-安定化元素であり、Ac1温度を大きく低下させ、そして延性に対して特別にプラスの効果を与えず、代わりに、幾分不都合な影響を与える。炭素含有12%クロム鋼に関して、マンガンは、アニーリング脆化を認め得るほどに助成する汚染元素であると理解される。従って、マンガンの含有量は、非常に少ない量に制限されるのが普通である。

30

【0027】

各々の元素について重量によるパーセンテージで表す好適な量および本発明に従って選択する合金範囲についての理由を、それらから生じる熱処理可能性へのそれらの関係において、下記に掲記する。

30

【0028】

クロム:

クロムの重量分率が8-13%あると、肉厚部品の良い完全な焼入性を可能にしそして温度550 までの十分な耐酸化性を確実にする。重量分率が8%よりも少ないと、完全な硬化に悪影響をもたらす。含有率が13%よりも多いと、焼きなまし作業の間に、六方晶系窒化クロムを促進形成するに至り、これは、窒素に加えて、また、バナジウムも結合し、そして、その結果、窒化バナジウムによって硬化の有効性を低下させる。最適なクロム含有率は11~12%である。

40

【0029】

マンガンおよびケイ素:

これらの元素は、アニーリング脆化を助長しそして従って、非常に少ない含有率に制限されなければならない。冶金学の可能性を考慮に入れると、特定すべき範囲は、マンガンの場合、0.1~0.5重量%、好ましくは0.1~0.25重量%の範囲、特に0.2重量%に在るべきであり、そして、ケイ素について、0.03-0.15、好ましくは<0.05重量%に在るべきである。

【0030】

ニッケル:

ニッケルは、デルタフェライトを抑制するためのオーステナイト-安定化元素として使用される。その上に、フェライト系マトリックス中の溶解された元素として、それは延性を改良することである。ニッケル含有率 2~約3重量%が好都合である。ニッケル含有率が

50

4重量%より多いと、溶体化熱処理しそして焼きなましした後に、硬化されたマルテンサイト中に、残留オーステナイトまたは焼きなましオーステナイトが増大された分率で存在し得るようにしてオーステナイト安定性を強化する。ニッケル含有率は、好ましくは2.3~2.7、特に2.5重量%に在る。

【0031】

モリブデンおよびタングステン:

モリブデンおよびタングstenは、固溶体硬化によって部分的に溶解された元素としておよび長期の応力の間に沈殿硬化することによって、耐クリープ性を改良する。しかし、これらの元素の過度に高い分率は、長期老化硬化する間に脆化するに至り、これは、ラーベ(Laves)相(W, Mo)およびシグマ相(Mo)の沈殿および粗大化による。MoおよびWにつ

10

【0032】

バナジウムおよび窒素:

これらの2種の元素は、一緒に粒度形成および沈殿硬化を臨界的に制御する。化学量論的よりわずかに高いV/N比も、また時に、窒化クロムに対して窒化バナジウムの安定性を増大させる。窒素および窒化バナジウムの実際の含有率は、溶体化熱処理する間に不溶性の一次窒化物として残るはずの窒化バナジウムの最適な容積分率に依存する。バナジウムおよび窒素の総括的な分率が高くなる程、もはや溶解されない窒化バナジウムの分率が高くなり、そして細粒化作用が大きくなる。しかし、一次窒化物の容積分率が增大するにつれて、一次窒化物それら自体は延性を制限するので、延性に与える微粒化のプラスの影響は制限される。好適な窒素含有率は、N 0.02~0.08重量%、好ましくは0.025~0.055重量%の範囲、特に好ましくは0.04重量%に在り、そしてバナジウム含有率は、0.1~0.4重量%、好ましくは0.2~0.3重量%の範囲、および、特に、0.25重量%に在る。

20

【0033】

ニオブ:

ニオブは、細粒化作用を助成する強い窒化物形成体である。一次窒化物の容積分率を低く保つために、その総括的な分率を制限しなければならない。ニオブは、窒化バナジウムに少ない量で溶解しそしてその結果、窒化バナジウムの安定性を改良することができる。ニオブは、0.02~0.2重量%、好ましくは0.02~0.04重量%の範囲で、および、特に、0.03重量%で合金化するために加える。

30

【0034】

リン、スズ:

これらの元素は、ケイ素およびマンガンと一緒に、350~500 の範囲で長期老化硬化する間のアニーリング脆化を強化する。従って、これらの元素は、最大許容分率 (P 150 ppm, Sn 120 ppm) に制限すべきである。

【0035】

タンタル:

Taは、耐クリープ性に積極的に影響を与える。Ta 0.05~2重量%と合金化すると、カーバイドを形成する傾向がクロムに比べてタンタルの方が大きいことから、一方で、粒界での望ましくない炭化クロムの沈殿が減少されそして、他方で、クロム混合結晶の望ましくない減少もまた、低減されるという効果を有する。Taについての好適な範囲は、0.05~0.1重量%、および、特に、Ta 含有率0.06重量%を設定すべきである。

40

【0036】

炭素:

炭素は、焼きなましする間に、炭化クロムを形成し、炭化クロムは、耐クリープ性の改良を助長する。しかし、炭素含有率があまり高いと、これから生じるカーバイドの容積分率の増大は、延性低下に至り、このことは、特に、長期老化硬化する間に、カーバイド粗大化によって反映される。従って、炭素含有率は、上限0.15重量%を有すべきである。別

50

の不利は、炭素が、溶接する間に硬化を強化することである。好適な炭素含有率は、0.10～0.14重量%の範囲に、好ましくは0.12重量%に在る。

【0037】

ホウ素：

バナジウムカルボニトリドを犠牲にして窒化ホウ素を形成することは防がなければならないが、ホウ素は、 $M_{23}C_6$ 沈殿を安定にし、故に、鋼の耐クリープ性を改良しそしてアニーリング脆化を低減させる。しかし、その上に、マトリクス中に均一なホウ素を得るために、オーステナイト化温度を増大させなければならないが、このことは、立ち代わって、粒度を増大させおよびその結果、材料の性質の悪化に至ることを思い起こさなければならない。従って、ホウ素含有量は、80～120ppmに制限すべきである。B含有量は、好ましくは100 ppmに設定すべきである。

10

【0038】

パラジウム：

Pdは、鋼の鉄と共に、秩序金属間 Fe-Pd L_{10} 相である ” 相を形成する。この安定な ” 相は、高い温度において、例えば、 $M_{23}C_6$ のような粒界沈殿を安定にすることによって破壊強度を増大させ、そして従って、クリープ性質にプラス効果を有する。しかし、パラジウムは、値段が高いことの不利を有する。提案された鋼のPd含有率は、0.005～2、好ましくは0.005～0.01重量%の範囲、含有率0.005重量%に在るべきであり、換言するとPdは、50 ppmであるのが、特に適している。

20

【0039】

アルミニウム、アンチモン、ヒ素、イオウ：

これらの元素の少ない含有量(As最大250 ppm, Sb最大30 ppm, Al最大100 ppm, S最大50 ppm)は、制御された分離および二次相形成を引き起こし、それで、このタイプ非常にクリーンな鋼が、増大された靱性特性を有するようになる。

【0040】

本発明の典型的な実施態様を図面に例示する。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】選択した合金（従来技術に従うVL1および本発明に従うL1）の応力を、温度550において、材料の破壊までの時間に対してプロットし、合金L1について、2つの異なる熱処理方法（2つの異なる焼きなまし温度を用いて）を使用している図式説明図を示す。

30

【図2】伸長振幅を、本発明に従う合金L1について575 におけるおよび比較合金VL1について500 における初期クラッキングまでの負荷サイクルの数に対してプロットした図式説明図を示す。

【図3】室温における破壊靱性(左部分像)および切り欠き棒衝撃作用(右部分像)を、480 において熱処理しそして更に3000時間老化硬化した後の二種の合金L1およびVL1について比較した図式説明図を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

本発明を、典型的な実施態様および図1～3を参照して、下記に一層詳細に説明する。

40

【0043】

調べた本発明に従う合金L1は、下記の化学組成(重量による%で表す値)を有するものであった：C 0.12, Cr 11.5, Mn 0.2, Ni 2.5, Mo 1.7, V 0.25, Nb 0.03, Ta 0.06, N 0.04, Pd 0.005, B 0.01, Al<0.01, P<0.01, S<0.005, Si <0.05, Sn <0.012, As <0.025, Sb <0.0025, 残り鉄および不可避不純物。

【0044】

使用した比較合金VL1は、タイプX12CrNiMoV11-2-2の商用鋼であり、これは従来技術から知られておりそして下記の化学組成(重量による%で表す値)によって特性表示されるものであった：C 0.10-0.14, Cr 11.0-12.0, Mn 0.25, Ni 2.0-2.6, Mo 1.3-1.8, V 0.2-0.35, N 0.02-0.05, Si 0.15, P 0.026, S 0.015, 残りFeおよび不可避不純物。

50

【 0 0 4 5 】

従って、二種の合金は、ほぼ匹敵し得る組成を有し、相違は、本発明に従う合金L1に、加えてNb, B, TaおよびPdをマイクロ合金化させることである。

【 0 0 4 6 】

本発明に従う合金L1に、下記の2段熱処理プロセスを施した：

1. 1100 におけるおよび溶体化熱処理および、引き続いて、
2. “A”：670 における焼きなまし処理または
“B”：640 における焼きなまし処理。

【 0 0 4 7 】

比較合金VL1を、1065 において溶体化熱処理しそして引き続いて640 において焼きなまし処理を施した。

【 0 0 4 8 】

このようにして処理した材料から、機械的性質を求めるための試料を製造した。550 における長期老化硬化を、特定の機械的荷重下で実施し、そして室温における切り欠き棒衝撃靱性および破壊靱性ならびに500 および575 におけるLCF 疲労挙動を求めた。結果を図1~3に例示する。

【 0 0 4 9 】

図1は、二種の合金VL1およびL1について550 においてクリープする間の性質、換言すると破壊強度を示す。これより、このグラフは、550 における破壊までの平均時間を応力の関数として例示する。

【 0 0 5 0 】

所定の温度において、本発明に従う合金L1は、有利には、熱処理“A”の後および熱処理“B”の後の両方で、破壊までの同じ応力の作用下で、比較合金VL1に比べて一層長い時間を要することが示される。図1において矢印を付けた合金L1の試料は、まだ破壊さえされていない。従って、ここで、本発明に従う合金L1の場合に、一層長い時間への著しい転換が見られることができ、これは、ガスタービン回転子または蒸気タービン回転子としての計画された使用用に特に有利である。

【 0 0 5 1 】

図2に、本発明に従う合金L1について、引張範囲において滞留時間10分を用いて、伸長振幅を575 における初期クラッキングまでの負荷サイクルの数に対してプロットする。これらの結果を、500 においておよび同様に引張範囲において滞留時間10分を用いて、比較合金VL1についての平均値と比較する。575 における実験的に求めたL1の値が、500 におけるVL1の曲線上に在るのが見られることができる。このことは、改良されたLCF挙動が、本発明に従う合金によって達成されることができ、と意味する、と言うのは、同じ性質が、75 高い温度で達成されるからである。これは非常に相当な改良である。

【 0 0 5 2 】

図3に、上記した熱処理状態に引き続いて老化硬化(480 で3000時間)した後に調べた二種の合金について、室温における破壊靱性および切り欠き棒衝撃作用(impact work)を比較する。本発明に従う合金では、高い温度におけるクリープ性質が著しく一層良好であるにもかかわらず(図1を参照)、破壊靱性にほとんど障害がなくそして切り欠き棒衝撃作用は、わずかに増大される。従って、本発明に従う合金L1は、比較合金VL1に比べて大きい脆化傾向を有しない。

【 0 0 5 3 】

合金用元素を全体として、特に、B, TaおよびPdを特定した範囲で組み合わせることによって用いて、従来技術に比べて、この非常に良好な性質の組合せ(温度550 以上における非常に高い耐クリープ性、高い温度において長期老化硬化した後の良好な靱性特性、および、その上に、これらの高い温度における非常に高い疲労強度)が達成される。

【 0 0 5 4 】

要約すれば、本発明に従う合金は、一方で、温度550 以上における非常に高い耐クリープ性および高い耐低-サイクル疲労性によって区別されそしてその結果、慣用の12%Cr鋼

10

20

30

40

50

より優れていると言わなければならない。これは、特定の範囲で合金化するために加えるホウ素，タンタルおよびパラジウムの影響に主に起因する。ホウ素，タンタルおよびパラジウムは、クリープする間に実質的な強固にする役割を果たす $M_{23}C_6$ 沈殿を安定にさせ、Pdは、加えて鉄と安定な金属間相を形成し、これは、また、耐クリープ性を増大させるのにも寄与する。加えて、破壊までの転位密度が維持されそして従って、鋼の強度が改良される。他方、本発明に従う合金は、長期老化する間に改良された耐脆化性および比較的に高い靱性およびまた、高い耐疲労性を有する。

【0055】

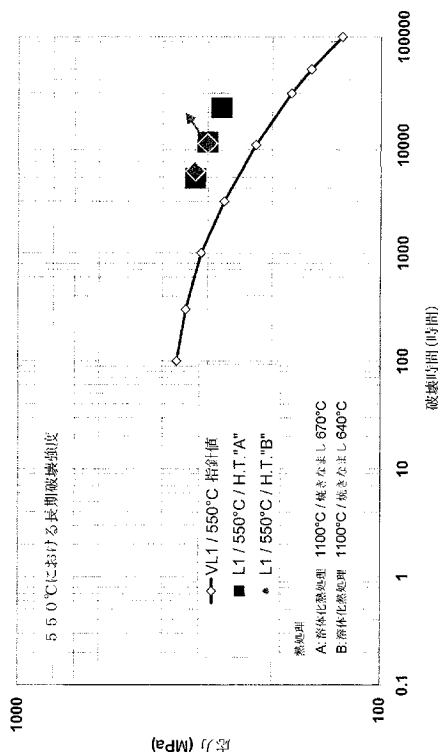
従って、本発明に従う合金は、有利には、特に、例えば、550 以上の高い入口温度に暴露されるガスタービンおよび蒸気タービンにおける回転子用を使用することができる。

10

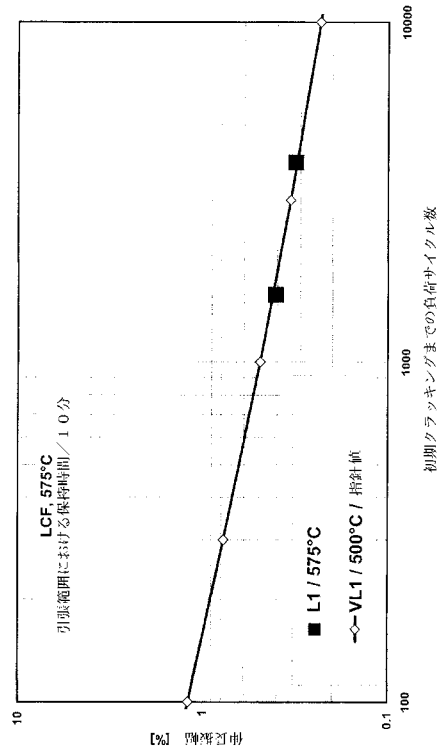
【0056】

本発明は、記載する典型的な実施態様に制限されないことはもちろんである。

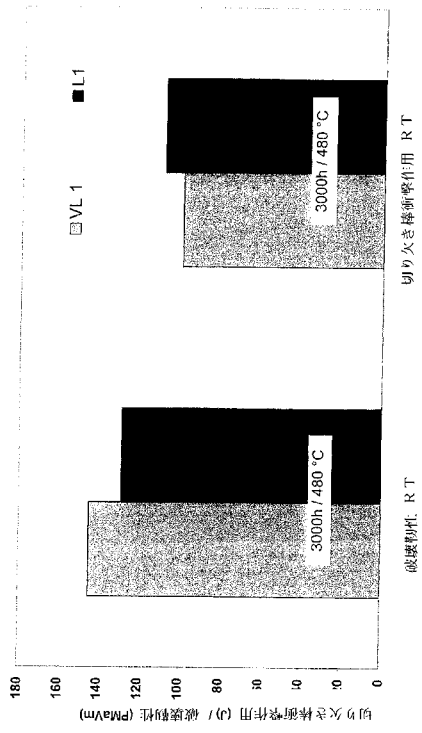
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 モハメト・ナツミ
スイス連邦、5 4 4 2 フィスリスバッハ、ツェルグリストラーセ、3 0
- (72)発明者 アンドレアス・キュンツラー
スイス連邦、5 4 0 0 バーデン、フェルゼンストラーセ、6
- (72)発明者 マルクス・シュタウブリ
スイス連邦、5 6 0 5 ドッティコン、ハウスハルデ、9
- Fターム(参考) 3G002 AA02 AA07 AA11 AB08 EA06

【外国語明細書】

2009280901000001.pdf