

(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
2013年5月23日(23.05.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/073055 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/40 (2006.01) C21D 7/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076701
- (22) 国際出願日: 2011年11月18日(18.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊勢田 敦朗(ISED, Atsuro) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 西山 佳孝(NISHIYAMA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区

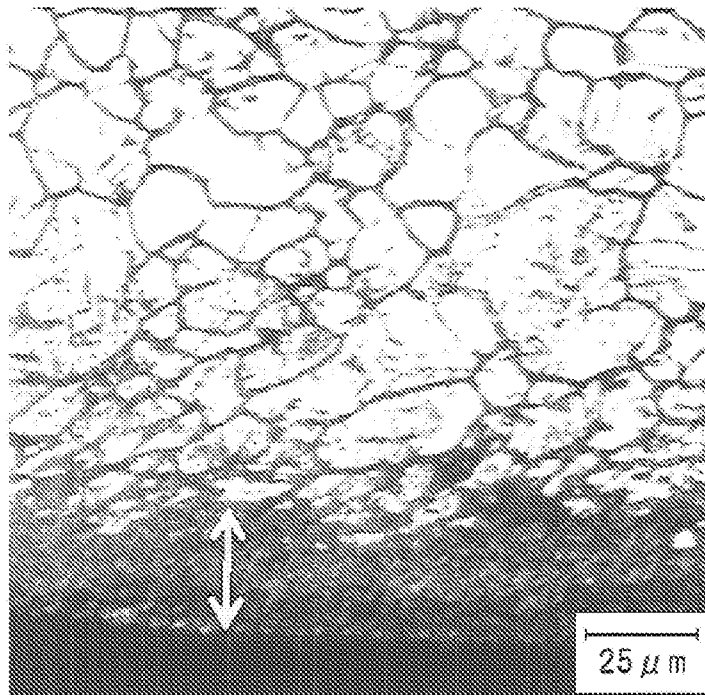
北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 瀬戸 雅浩(SETO, Masahiro) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 里己(YAMAMOTO, Satomi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 平田 弘征(HIRATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 野口 泰隆(NOGUCHI, Yasutaka) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 吉澤 満(YOSHIZAWA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 松尾 洋(MATSUO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: AUSTENITIC STAINLESS STEEL

(54) 発明の名称: オーステナイト系ステンレス鋼

[図1]



[続葉有]



(74) 代理人: 杉岡 幹二, 外 (SUGIOKA, Kanji et al.);
〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎2丁目5番
10号 杉岡特許事務所 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(57) **Abstract:** The present invention provides an austenitic stainless steel having excellent resistance to high-temperature corrosion and thermal fatigue cracking, which contains, in terms of mass%, 15.0-23.0% Cr and 6.0-20.0% Ni, and the surface layer part of which has been coated with a high-energy-density processed layer having an average thickness of 5-30 μm .

(57) 要約: 本発明は、質量%で、Cr: 15.0~23.0%、Ni: 6.0~20.0%を含有し、表層部が平均厚さ5~30 μm の高エネルギー密度の加工層で覆われている、優れた耐高温腐食熱疲労割れ性を有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供するものである。

明 細 書

発明の名称： オーステナイト系ステンレス鋼

技術分野

[0001] 本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、既存の石炭等を燃焼する火力発電ボイラ等に使用される、高温強度と耐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼管が開示されている。

[0003] 特許文献 2 には、管内表面にショットピーニングなどの冷間加工を施した材料の表面状態と硬さを規定し、加熱と冷却の繰り返しによる熱応力を受ける環境下の、水蒸気酸化によるスケール層の剥離を防止する方法が開示されている。

[0004] 特許文献 3 には、管内面のショットピーニングされた面積が、ビジュアルカバレッジで 70%以上として、耐水蒸気酸化性を向上させた発明が開示されている。

[0005] 特許文献 4 には、ショットピーニングにより管内面表層部の硬さおよび内部の硬さを特定の範囲にして、耐水蒸気酸化性を向上させた発明が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2003-268503 号公報

特許文献2：特開 2006-307313 号公報

特許文献3：国際公開第 2007/099949 号公報

特許文献4：特開 2009-68079 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 最近実用化されつつあるガスタービンコンバインド発電においては、ガス

タービンの排ガスの熱を回収して500℃以上の蒸気を流通する排熱回収ボイラ（Heat Recovery Steam Generator。以下、「HRSG」と呼ぶ。）が用いられる。また、ここに用いられる熱交換器管は、水蒸気酸化の腐食を受けるとともに、従来にはない大きな温度幅での繰り返し熱疲労を受ける。また、次世代太陽熱発電の熱交換器部材（管、板、鍛造品）では、天候に依存して集光熱が大きく変動するため、そこに用いられる材料も、大気酸化などの過酷な腐食を受けるとともに、大きな繰り返し熱疲労を受ける。

[0008] このように、HRSGまたは次世代太陽光発電の熱交換器部材の使用環境は、従来の火力発電ボイラとは大きく異なり、厳しい温度変動による熱膨張・熱収縮と高温腐食が重畳しており、熱疲労割れ（以下、これを「高温腐食熱疲労割れ」と呼ぶ。）が大きなネックとなっている。

[0009] この理由は、従来の高強度オーステナイト系ステンレス鋼が、炭素鋼または9Cr鋼に比べ熱膨張が1.3倍以上と大きいこと、さらに従来以上の高温において使用されることによる。すなわち、蒸気の高温化に伴って、使用環境における温度差が大きくなっており、部材に発生する熱膨張差が大きいと、それによって生じる熱疲労も大きくなる。また、高温中で熱交換チューブの腐食が生じると、熱膨張差による熱疲労割れが加速的に促進されることがある。この割れは、従来型発電ボイラでは全く問題にはならず、考慮すらされてこなかった現象である。

[0010] 広く一般には、疲労による割れ抑制防止として、ショットピーニングなどの表面冷間加工により材料の表層に圧縮残留応力を与える技術がある。しかし、この方法は軽度の圧縮残留応力（残留圧縮ひずみ）を付与することであり、上記の500℃以上の高温では容易にその効果が消失してしまい使用に耐えない。

[0011] 特許文献1の発明は、高温強度および耐食性（耐水蒸気酸化性を含む）を考慮しているものの、本発明に必要な高温腐食が重畳した熱疲労割れについては全く考慮されていない。高温強度および耐食性が高くとも、それだけで

は高温腐食が重畳した熱疲労割れには効果はない。

[0012] 特許文献2の発明は、スケールの剥離抑制が目的であって、それによって形成されるのは、結晶粒界と結晶粒とが識別できる程度の加工層にすぎない。特許文献3および4の発明によって得られる加工層も同様である。このような低いエネルギー密度の加工層では、高温腐食熱疲労による割れを防止することはできない。

[0013] 本発明は、500℃以上の高温腐食環境（酸化など）と、常温～高温の繰り返し熱疲労を伴う環境下で使用される鋼において問題となる高温腐食熱疲労の割れを防止することができるオーステナイト系ステンレス鋼および鋼管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

[0014] 本発明者らは、H R S Gまたは次世代太陽光発電などの新しいタイプのボイラにおいて発生する、高温腐食熱疲労の割れを防止する革新的な技術を開発するべく、高温腐食を伴う熱疲労割れを詳細に解析した結果、以下の新しい知見が判明した。

[0015] 1) 高温腐食を伴う熱疲労割れは、結晶粒界に生じる。これは、結晶粒内と結晶粒界とでは、変形のしやすさに相違があり、歪と応力集中する結晶粒界に割れ（微小クラック）が生ずるからである。

[0016] 2) 割れ（き裂）の進展は、単純な熱疲労ではなく、割れ先端で酸化等の腐食を伴いながら繰り返し温度変動による熱応力とひずみによるものである。

[0017] 3) その腐食熱疲労割れの発生およびき裂の進展は、前述の従来技術によるショット加工では到底止められない。

[0018] 本発明者らは、上記の知見を基本として研究を重ね、下記の知見を得た。

[0019] 4) 結晶粒界に生じる割れ（微小クラック）の先端でC r（クロム）酸化物皮膜を生成させることが可能な化学組成を有する鋼材とする必要がある。また、鋼材の組織は、細粒組織であることが有効である。

[0020] 5) 上記微小クラックの発生を防止するため、鋼材の表面に高エネルギー密度で加工したし、結晶粒界および結晶粒の組織をつぶし区別ができないよう

にした層（高エネルギー密度の加工層）を存在させることが必要である。これにより、熱疲労による塑性変形の差異を消失させることができるので、き裂の起点となる微小クラックの発生を防止することが可能となる。

[0021] 6) その高エネルギー密度の加工層により微小クラックが発生しき裂となった場合でも、き裂先端のひずみの解放を促進するとともに、割れ先端に生成するCr酸化物皮膜が腐食によるさらなる割れ進展を防止できる。

[0022] 7) 高エネルギー密度の加工層は、当該加工層を含む試材を650～750℃で10分～10時間の加熱後、加工層を含む断面を研磨し、研磨面を5～20%クロム酸溶液中で電解エッチングした後の顕微鏡観察により濃淡差として現れる。すなわち、高エネルギー密度の加工層は、加熱鋭敏化熱処理した後、電解エッチングを施すことにより可視化することができる。

[0023] 本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、下記のオーステナイト系ステンレス鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼管を要旨とする。

[0024] (1) 質量%で、Cr: 15.0～23.0%、Ni: 6.0～20.0%を含有し、

表層部が平均厚さ5～30μmの高エネルギー密度の加工層で覆われているオーステナイト系ステンレス鋼。

[0025] (2) 質量%で、C: 0.02～0.15%、Si: 0.1～1.0%、Mn: 0.1～2.0%、Cr: 15.0～23.0%、Ni: 6.0～20.0%およびN: 0.005～0.3%、ならびに、Co: 0.8%以下、Cu: 5.0%以下、V: 1.5%以下、Nb: 1.5%以下、sol. Al: 0.05%以下およびB: 0.03%以下から選択される1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物からなり、不純物であるPが0.04%以下であり、Sが0.03%以下である化学組成を有し、かつ表層部が平均厚さ5～30μmの高エネルギー密度の加工層で覆われているオーステナイト系ステンレス鋼。

[0026] (3) 質量%で、Feの一部に代えて、下記の第1群および第2群から選

択される１種以上の元素を含有する上記（１）または（２）のオーステナイト系ステンレス鋼。

第１群：Ｃａ：０．２％以下、Ｍｇ：０．２％以下、Ｚｒ：０．２％以下
およびＲＥＭ：０．２％以下

第２群：Ｔｉ：１．０％以下、Ｔａ：０．３５％以下、Ｍｏ：４．０％以下
およびＷ：８．０％以下

[0027] （４）７００℃で１００００時間の平均クリープ破断強度が８５ＭＰａ以上である上記（１）～（３）いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼。

[0028] （５）オーステナイト結晶粒度番号が７以上である上記（１）～（４）いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼。

[0029] （６）前記加工層の厚さが、オーステナイト系ステンレス鋼を６５０～７５０℃で１０分～１０時間の加熱後、加工層を含む断面を研磨し、研磨面を５～２０％クロム酸溶液中で電解エッチングした後の顕微鏡観察により濃淡差として現れる厚さである上記（１）～（５）いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼。

[0030] （７）耐熱部材として用いられる上記（１）～（６）いずれかのオーステナイト系ステンレス鋼。

[0031] （８）上記（１）～（７）いずれかの鋼を用いたオーステナイト系ステンレス鋼管。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、５００℃以上の高温腐食を受けるとともに、繰り返し熱疲労を受ける環境に耐えうる鋼、すなわち、優れた耐高温腐食熱疲労割れ性を有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供することができる。このため、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、ＨＲＳＧまたは次世代太陽光発電の熱交換器部材に用いるのに最適である。もちろん、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、一般の発電ボイラや化学工業、原子力用などの耐熱耐圧部材に使う管、板、棒および鍛造品等、特に耐熱性が求められる用途にも適している。さらに、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、通常

の火力発電ボイラや化学工業用や原子力用の熱交換器材料にも適用可能である。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]表面高エネルギー密度の加工層を有する鋼管の光学顕微鏡組織

[図2]表面高エネルギー密度の加工層を有しない鋼管の光学顕微鏡組織

発明を実施するための形態

[0034] 1. 化学組成

まず、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼の化学組成を定めた理由について詳細に説明する。以下、含有量についての「%」は「質量%」を意味する。

[0035] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、C r : 15.0～23.0%、N i : 6.0～20.0%を含有するものである。

[0036] C r : 15.0～23.0%

耐酸化性、耐食性を確保する重要元素である。また、本発明の主眼である腐食熱疲労割れのき裂進展を防止するためには、き裂先端部にC r 酸化物の皮膜を生成しなければならない。高温（500～800℃程度）の蒸気条件で、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性と腐食疲労割れ防止に最低限必要なC r 量は15.0%である。C r 量が多いほど上記耐食性、耐割れ性のき裂先端のC r 酸化物皮膜の生成は向上する。しかし、C r 含有量が23.0%を超えると、脆いシグマ相が生成して金属組織を劣化させ、強度、クリープ延性および溶接性が極端に低下する。したがって、C r 含有量は15.0～23.0%とする。C r 含有量の好ましい下限は、16.0%であり、より好ましいのは17.0%である。また、好ましい上限は、20.0%であり、より好ましいのは19.0%である。

[0037] N i : 6.0～20.0%

N i はオーステナイト組織を安定化させ、脆いシグマ相等の防止に役立つ。その含有量は、C r その他のフェライト生成元素量とのバランスによって決定すればよいが、高温使用における強度および耐食性を確保するためには

、Niを6.0%以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が20.0%を超えると、コストが上昇するとともに、むしろ、耐腐食熱疲労割れ性を損なう。したがって、Ni含有量は6.0～20.0%とする。Ni含有量の好ましい下限は、8.0%であり、より好ましいのは8.5%である。また、好ましい上限は、15.0%であり、より好ましいのは13.0%である。

[0038] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、特に、質量%で、C：0.02～0.15%、Si：0.1～1.0%、Mn：0.1～2.0%、Cr：15.0～23.0%、Ni：6.0～20.0%およびN：0.005～0.3%、ならびに、Co：0.8%以下、Cu：5.0%以下、V：1.5%以下、Nb：1.5%以下、sol. Al：0.05%以下およびB：0.3%以下から選択される1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物からなり、不純物であるPが0.04%以下であり、Sが0.03%以下である化学組成を有することが好ましい。

[0039] なお、不純物とは、鋼材を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップ等の原料その他の要因により混入する成分を意味する。

[0040] CrおよびNi以外の元素の好ましい含有量の範囲および限定理由は下記のとおりである。

[0041] C：0.02～0.15%

Cは、V、Ti、Nb、Crなどの炭化物を生成し、高温引張強さおよび高温クリープ強度を向上させるのに有効である。この効果を得るためにはCを0.02%以上含有させるのが好ましい。しかし、C含有量が0.15%を超えると、未固溶炭化物が生じたり、Crの炭化物が増えて溶接性が低下するおそれがある。よって、Cの含有量を0.02～0.15%とするのが好ましい。より好ましい下限は0.03%であり、より好ましい上限は0.12%である。

[0042] Si：0.1～1.0%

Siは、脱酸効果を有するとともに、耐酸化性および耐食性を高めること

ができる元素である。これらの効果を得るためには、0.1%以上含有させるのが好ましい。しかし、その含有量が1.0%を超えると、高温でシグマ相が生成して加工性を劣化させたり、金属組織の安定性が悪くなる。よって、Siの含有量は0.1~1.0%とするのが好ましい。金属組織の安定性の観点からは、0.5%以下とするのが好ましい。

[0043] Mn : 0.1~2.0%

Mnは、MnS（硫化物）を形成し、熱間加工性を改善するのに有効な元素である。この効果を得るためには、0.1%以上含有させるのが好ましい。しかし、2.0%を超えて含有させると、硬く脆くなり、かえって加工性および溶接性を損なうおそれがある。よって、Mnの含有量は0.1~2.0%とするのが好ましい。より好ましい下限は0.5%であり、より好ましい上限は1.5%である。

[0044] N : 0.005~0.3%

Nは、炭窒化物による析出強化等の高温強度と金属組織安定性を確保するのに有効である。この効果を得るためには、0.005%以上含有させるのが好ましい。しかし、0.3%以上含有させると、炭窒化物が増加し、高温加工中の割れおよびキズならびに溶接時の割れを誘発し、耐腐食熱疲労割れ性を損なうおそれがある。よって、Nの含有量は、0.005~0.3%とするのが好ましい。より好ましい下限は0.01%であり、より好ましい上限は0.2%である。

[0045] Co : 0.8%以下

Coは、オーステナイト組織の安定性に寄与する有効な元素である。しかし、製鋼上炉内汚染の問題などがあり、その含有量は0.8%以下とすることが好ましい。より好ましい上限は0.5%である。上記の効果を得るためには、0.01%以上含有させるのが好ましい。

[0046] Cu : 5.0%以下

Cuは、析出強化元素として高温強度に寄与する元素である。しかし、5%を超えるとクリープ延性を著しく阻害することがある。よって、その含有

量は５％以下とすることが好ましい。好ましい上限は４％である。上記の効果を得るためには、その含有量を０．０１％以上とするのが好ましい。より好ましい下限は１％である。

[0047] V : １．５％以下

Vは、自ら炭窒化物を生成し、また、Cr系炭化物中に固溶してその形態を安定に保ち、クリープ強度を向上させるのに有効な元素である。また、耐腐食熱疲労性を改善するのにも有効である。しかし、１．５％を超えると、製鋼中の介在物となって加工性および溶接性を劣化させるおそれがある。よって、その含有量は、１．５％以下とすることが好ましい。より好ましい上限は、１．０％であり、さらに好ましい上限は０．５％である。上記の効果を得るためには０．０１％以上含有させるのが好ましい。より好ましい下限は０．０２％である。

[0048] Nb : １．５％以下

Nbは、炭窒化物を生成し、クリープ強度を向上させるのに有効である。また、SCCを防止する炭化物を安定化する元素でもある。さらに、金属組織の細粒化にも寄与する。しかし、その含有量が過剰な場合、高温加工性および溶接性を劣化させるおそれがある。よって、その含有量は１．５％以下とすることが好ましい。より好ましい上限は、１．０％である。上記の効果を得るためには０．０５％以上含有させるのが好ましい。より好ましい下限は０．２％である。

[0049] sol. Al : ０．０５％以下

Alは、脱酸に有効な元素であり、非金属介在物を除去して鋼質を安定にするのに有効な元素である。しかし、過剰な含有は非金属介在物を増やし、クリープ強度が低下し、疲労特性および靱性を損なう。そのためにはsol. Al（可溶性Al）を０．０５％以下で含有させるのが好ましい。より好ましい上限は０．０３％以下である。上記の効果を得るためには０．００３％以上含有させるのが好ましい。

[0050] B : ０．０３％以下

Bは、高温クリープ強度を向上させる元素である。しかし、その含有量が過剰な場合、厚肉部材の製造時の割れ、溶接施工時の割れを誘発するおそれがある。よって、その含有量は0.03%以下とすることが好ましい。より好ましい上限は、0.008%である。上記の効果を得るためには0.0005%以上含有させるのが好ましい。より好ましい下限は0.001%である。

[0051] P : 0.04%以下

Pは、不純物として混入する元素であり、溶接性、加工性を害するので、その含有量はできるだけ少ないことが好ましい。よって、その上限は0.04%とするのが好ましい。より好ましい上限は0.03%である。

[0052] S : 0.03%以下

Sは、不純物として混入する元素であり、溶接性、加工性を害するので、その含有量はできるだけ少ないことが好ましい。よって、その上限は0.03%とするのが好ましい。より好ましい上限は0.01%である。

[0053] 本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、Feの一部に代えて、Ca : 0.2%以下、Mg : 0.2%以下、Zr : 0.2%以下、REM : 0.2%以下、Ti : 1.0%以下、Ta : 0.35%以下、Mo : 4.0%以下およびW : 8.0%以下から選択される一種以上の元素を含有させてもよい。

[0054] Ca : 0.2%以下

Mg : 0.2%以下

Zr : 0.2%以下

REM : 0.2%以下

これらの元素は、いずれも強度、加工性、および耐酸化性を向上させる元素である。また、PやSなど有害不純物と結合してその有害性を解消する作用もある。さらに、各種析出物を形態制御して微細に分散させたり、高温で長時間安定にさせたりする作用がある。よって、これらの元素の一種以上を含有させてもよい。しかし、過剰に含有させても、これらの効果は飽和し、

コストを上昇させ、また、製鋼時の介在物としてかえって靱性、加工性および溶接性を損なうおそれがある。よって、いずれの元素もその上限を0.2%とするのが好ましい。上記の効果を得るためには、いずれの元素も0.0001%以上含有させることが好ましい。これらの元素は、複数種類含有させても良いが、この場合の合計含有量は、0.3%以下とするのが好ましい。

[0055] なお、REMは、Sc、Yおよびランタノイドの合計17元素の総称であり、REMの含有量は上記元素の合計量を意味する。

[0056] Ti : 1.0%以下

Tiは、炭窒化物を形成し、析出強化により鋼の強度を向上させるのに有効な元素である。また、Nbと同様に、SCCを防止する炭化物を安定化する元素でもある。しかし、1.0%を超えて含有させると、製鋼時の介在物が増加して強度、靱性、溶接性および耐熱疲労性を損なうことがある。よって、Tiの上限は1.0%とするのが好ましい。より好ましい上限は0.8%である。上記の効果を得るためには0.001%以上含有させるのが好ましい。

[0057] Ta : 0.35%以下

Taは、炭化物を形成し、析出強化により鋼の強度を向上させる元素である。しかし、0.35%を超えて含有すると、高温加工性を損ない、溶接割れ感受性が高まるおそれがある。よって、Taの上限は0.35%とするのが好ましい。上記の効果を得るためには0.01%以上含有させるのが好ましい。

[0058] Mo : 4.0%以下

Moは、高温強度および耐食性を高める元素である。しかし、その含有量が4.0%を超えると、高温使用中の脆化相が多くなり、加工性、溶接性、強度および耐熱疲労性を損なうおそれがある。よって、Moの上限は4.0%とするのが好ましい。好ましい上限は、3.5%である。強度を付与するためには、0.1%以上含有するのが好ましい。より好ましい下限は、2.

0%である。MoおよびWの両方を含有させる場合には、 $Mo + 1/2 W$ を2.0~4.0%とするのが好ましい。

[0059] W: 8.0%以下

Wは、Moと同様に、高温強度および耐食性を高める元素である。しかし、その含有量が8.0%を超えると、高温使用中の脆化相が多くなり、加工性、溶接性、強度および耐熱疲労性を損なうおそれがある。よって、Wの上限は8.0%とするのが好ましい。好ましい上限は、7.0%である。強度を付与するためには、0.1%以上含有するのが好ましい。好ましい下限は、2.0%である。

[0060] 2. 高エネルギー密度の加工層

高エネルギー密度の加工層とは、前述のように、鋼材の表面に高エネルギー密度で加工した、結晶粒界および結晶粒の組織をつぶし区別ができないようにした層である。この層は、結晶粒界と粒内の塑性変形の差異を消失させた特殊な加工層であるため、高温腐食が重畳する熱疲労において、き裂の起点となる結晶粒界に発生する微小クラックを防止することが可能である。また、この層は、ひずみの集中を解放する効果があり、また、Crの拡散を促進する効果があるため、母材内部からCrが鋼材の表層に移動しやすく、き裂先端部にCr酸化物の皮膜が生成されやすい。このため、この層は、仮に微小き裂が生成した場合でもそのき裂の進展を防止することが可能である。このような効果は、従来の単純な高転位密度の加工層では得られない。

[0061] 高エネルギー密度の加工層の厚さは、平均で5~30 μm の範囲であることが必要である。5 μm 未満では、上記の効果が得られず、微細なクラックを生じやすい。一方、30 μm を超えると、硬くなりすぎて曲げ加工および溶接が困難となる。また、30 μm を超える厚さの高エネルギー密度の加工層を得ることは、通常の方法では工業的に困難である。

[0062] ここで、高エネルギー密度の加工層の平均厚さは、下記(1)~(5)を順に行って求めることができる。

[0063] (1) オーステナイト系ステンレス鋼を650~750℃で10分~10時

間加熱する、鋭敏化処理を実施する。

(2) 加工層を含む垂直断面を研磨する。

(3) 研磨した加工層を含む断面を5～20%クロム酸溶液中で、0.5～2 A/cm²で、10～300秒の電解エッチングをする。耐食性の高い材料の場合はエッチングされにくいため金属組織を見て繰り返しおこなうこともある。

(4) 顕微鏡によって、加工層を含む断面の濃淡差を観察する。この時、濃い部分を「高エネルギー密度の加工層」であるものとする。

(5) 高エネルギー密度の加工層の厚さを、10視野測定し、その平均を求める。

[0064] 図1(a)に示すように、観察断面において、濃い部分、すなわち、結晶粒内および結晶粒界の区別が付かない層(図中矢印で示す層)が高エネルギー密度の加工層である。また、高エネルギー密度の加工層の上部には、結晶粒界や結晶粒が明瞭で、双晶バンドや高い転位密度を有する通常の加工層が存在するが、この層は高エネルギー密度の加工層ではない。これに対して、図1(b)に示すように、所定の条件でのショット加工をしない材料には、高エネルギー密度の加工層が存在しない。

[0065] 3. 製造方法

高エネルギー密度の加工層は、ショットピーニング、冷間加工、ハンマー等による表面打撃法、超音波を照射する方法、レーザーショット法など手法は問わない。ただし、結晶粒界と結晶粒との区別を消失させるためには、極めてエネルギー密度の高い、精緻な表面加工を行う必要がある。具体的に、例えば、ショットピーニングの場合、ショット球を適正な硬い材質、大きさ、形状とすること、加工面に集中的にショット球を衝突させるため、噴出角度、流量、流速、ノズルの絞り込み条件を適正な条件とすることにより、高エネルギー密度の加工とすることが重要である。

[0066] 4. クリープ強度

本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼は、HRSGまたは次世代太

陽熱発電の熱交換チューブのほか、従来型の火力発電所ボイラに用いる熱交換チューブを対象としており、700℃で10000時間の平均クリープ破断強度が85MPa以上であることが好ましい。上記の環境下で用いられるオーステナイト系ステンレス鋼は、500℃以上の温度域に10万～40万時間もの長期期間曝される。このため、700℃で10000時間の平均クリープ破断強度が85MPa未満ではこの環境下で耐えることができない。

[0067] 5. 結晶粒度

耐腐食熱疲労割れ性を確保するためには、仮に割れが発生した場合でも、割れ先端部に直ちにCr酸化物皮膜が形成することが重要であり、そのためには、母材を細粒組織とすることが有効である。具体的には、JIS G 0551に従って測定した金属組織の結晶粒度番号が7番以上とするのが好ましい。

実施例 1

[0068] 180kg真空溶解炉にて表1に示す化学組成を有する鋼塊を作製し、熱間鍛造、熱間押出によりシームレス鋼管試験材とした。A、BおよびC鋼は、押出し後、軟化処理を1250℃で実施し、冷間引抜き加工し、さらに1200℃で最終固溶化処理を行い、外径45mm、肉厚8mmの鋼管とした。D、EおよびF鋼は、熱間仕上げとし1200℃で最終固溶化処理を行い、外径45mm、肉厚8mmの鋼管とした。

[0069]

[表1]

表 1

鋼 No.	化学組成(質量% 残部Feおよび不純物)											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Nb	sol.Al	B
A	0.08	0.45	1.45	0.028	0.002	18.52	9.17	2.95	0.04	0.53	0.008	0.0035
B	0.07	0.25	1.23	0.013	0.001	18.34	12.45	—	0.07	0.92	0.015	—
C	0.09	0.23	1.28	0.015	0.001	17.85	8.92	0.03	0.38	0.78	0.002	0.0037
D	0.03	0.42	1.67	0.031	0.003	18.79	14.73	—	0.02	—	0.007	0.0021
E	0.12	0.36	0.77	0.038	0.002	16.89	12.24	—	—	—	0.011	0.0015
F	0.12	0.45	0.56	0.035	0.007	13.74*	5.37*	—	—	0.45	0.025	—

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[0070] 得られた鋼管の内面にA、B二種類の条件でショットピーニング加工を施

した。「A」では、通常のショット球を管内面に一律に噴射させ、内表面から $40\text{ }\mu\text{m}$ 深さの硬さレベルを母材の平均硬さに比べビッカース硬さの差 (ΔHV) で 50 以上高い値に加工して、加工層を得た例である。「B」では、噴出口を絞り込んで噴出速度を高めたノズルを用い、A の 2 倍の噴出量のショット球を管内面に局所的に噴出させ、結晶粒界や結晶粒の区別がなくなるまで組織をつぶす加工を行って、高エネルギー密度の加工層を得た例である。

[0071] <高エネルギー密度の加工層の厚さ>

加工層を可視化するため、各試験片に下記 700°C 、1 時間の鋭敏化処理を施し、加工層を含む断面を研磨した後、10%クロム酸溶液中、 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ で 70 秒の電解エッチングを施した。顕微鏡によって、加工層を含む断面の濃淡差を観察し、濃い部分を「高エネルギー密度の加工層」であるものとして、その厚さを 5 視野測定した。その結果を表 2 に示す。

[0072] <母材の結晶粒度>

JIS G 0551 に従って管肉厚中央部の平均粒度番号を調べた。その結果を表 2 に併記する。

[0073] <クリープ破断強さ>

管肉厚中央部から外径 6 mm 、平行部 30 mm の丸棒引張試験片を採取して、 700°C で最長 1 万時間を超えるクリープ破断試験を含む応力を変えた各 3 本の試験結果から平均して 1 万時間破断の強度を求めた。その結果を表 2 に併記する。

[0074] <熱疲労試験>

まず、各試験材を管状ままで 60° の開先加工し、周溶接して余肉付き溶接継手（溶材は ER NiCr-3 を用いた。）とし、その溶接継手に高周波による急加熱と、空冷（急冷）を繰り返し行い、大気酸化と熱疲労を与えた。加熱－冷却は、 650°C と 100°C の間で繰り返し 5000 回実施した。得られた各試験材を光学顕微鏡で観察し、管縦断面、内表面ショット加工層の腐食熱疲労割れの有無を調査した。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のクラックがあれば『割れ

あり』とした。その結果を表2に併記する。また、試験材N o. 2 (本発明技術)およびN o. 1 (従来技術)の顕微鏡写真をそれぞれ図1および2に示す。

[0075] [表2]

表 2

試験材 No.	鋼 No.	ショット 加工法	高エネルギー密度の加工層厚さ 平均(μm)	結晶粒度 番号	クリープ 破断強さ (MPa)	熱疲労 割れ
1	A	A	0*	8.2	112	あり
2	A	B	25	8.2	112	なし
3	B	A	0*	9.3	90	あり
4	B	B	8	9.3	90	なし
5	C	B	15	7.5	105	なし
6	D	B	22	4.1	123	なし
7	E	B	22	4.5	87	なし
8	F*	B	27	3.7	65	あり

* 本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

[0076] 表2に示すように、試験材N o. 1および3は、高エネルギー密度の加工層を有しない(厚さ0 μm)ため、熱疲労割れが生じた。また、試験材N o. 8は、C r量が低いため、高エネルギー密度の加工層を形成しても、熱疲労割れを防ぐことができなかった。

[0077] 一方、試験材2、4、5、6および7は、本発明で規定される化学組成を満足し、かつ本発明で規定される厚さの高エネルギー密度の加工層を有しているため、熱疲労割れがなかった。

産業上の利用可能性

[0078] 本発明によれば、500℃以上の高温腐食を受けるとともに、繰り返し熱疲労を受ける環境に耐えうる鋼、すなわち、優れた耐高温腐食熱疲労割れ性

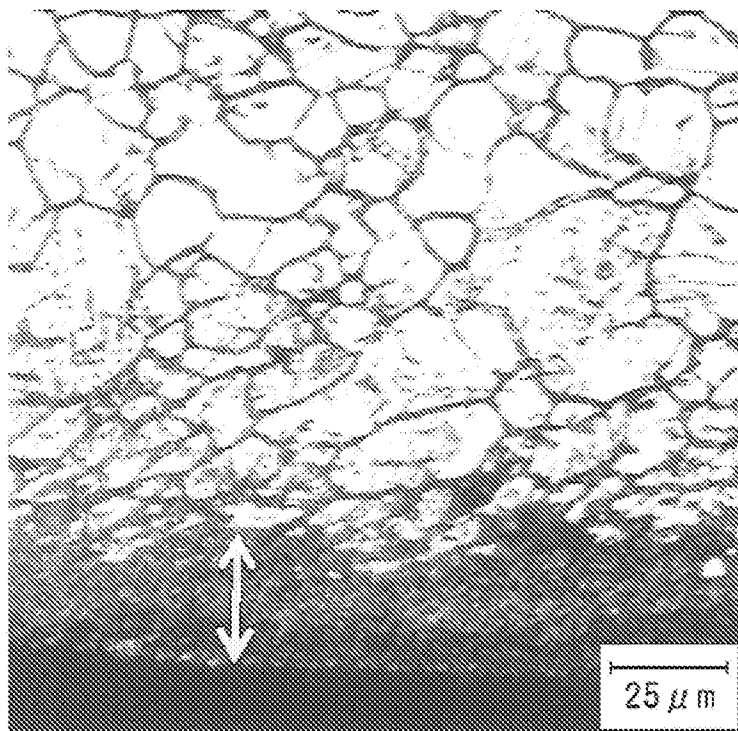
を有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供することができる。このため、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、H R S Gまたは次世代太陽光発電の熱交換器部材に用いるのに最適である。もちろん、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、一般の発電ボイラや化学工業、原子力用などの耐熱耐圧部材に使う管、板、棒および鍛造品等、特に耐熱性が求められる用途にも適している。さらに、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、通常の火力発電ボイラや化学工業用や原子力用の熱交換器材料にも適用可能である。

請求の範囲

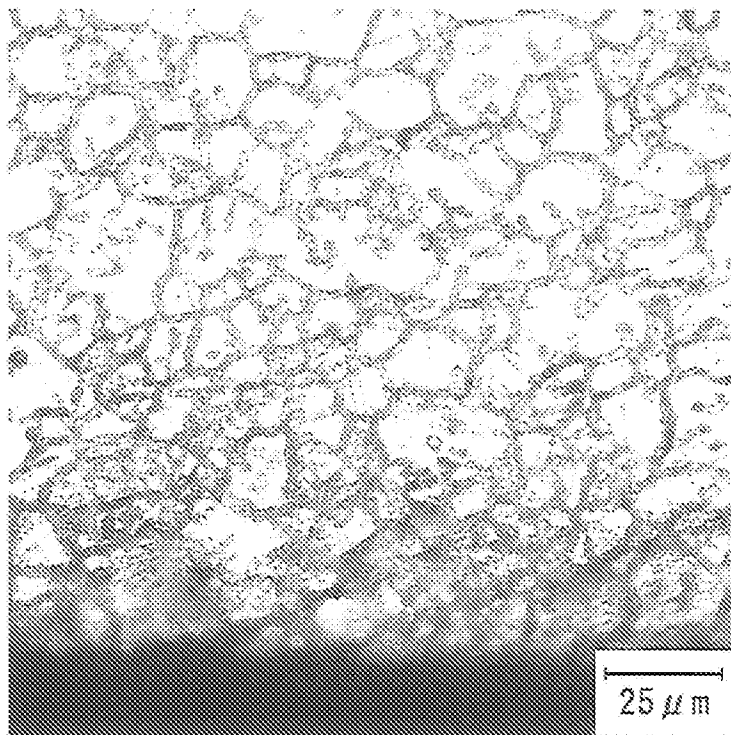
- [請求項1] 質量%で、Cr : 15.0 ~ 23.0%、Ni : 6.0 ~ 20.0%を含有し、
表層部が平均厚さ5 ~ 30 μ mの高エネルギー密度の加工層で覆われていることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項2] 質量%で、C : 0.02 ~ 0.15%、Si : 0.1 ~ 1.0%、Mn : 0.1 ~ 2.0%、Cr : 15.0 ~ 23.0%、Ni : 6.0 ~ 20.0%およびN : 0.005 ~ 0.3%、ならびに、Co : 0.8%以下、Cu : 5.0%以下、V : 1.5%以下、Nb : 1.5%以下、sol. Al : 0.05%以下およびB : 0.03%以下から選択される1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物からなり、
不純物であるPが0.04%以下であり、Sが0.03%以下である化学組成を有し、
かつ表層部が平均厚さ5 ~ 30 μ mの高エネルギー密度の加工層で覆われていることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項3] 質量%で、Feの一部に代えて、下記の第1群および第2群から選択される1種以上の元素を含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のオーステナイト系ステンレス鋼。
第1群 : Ca : 0.2%以下、Mg : 0.2%以下、Zr : 0.2%以下およびREM : 0.2%以下
第2群 : Ti : 1.0%以下、Ta : 0.35%以下、Mo : 4.0%以下およびW : 8.0%以下
- [請求項4] 700℃で10000時間の平均クリープ破断強度が85 MPa以上であることを特徴とする請求項1から3までのいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼。

- [請求項5] オーステナイト結晶粒度番号が7以上であることを特徴とする請求項1から4までのいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項6] 前記加工層の厚さが、オーステナイト系ステンレス鋼を650～750℃で10分～10時間の加熱後、加工層を含む断面を研磨し、研磨面を5～20%クロム酸溶液中で電解エッチングした後の顕微鏡観察により濃淡差として現れる厚さであることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項7] 耐熱部材として用いられることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれかに記載の鋼を用いたことを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼管。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/40(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D7/06(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, C21D7/00-7/12

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y A	JP 2004-132437 A (Nippon Steel Corp.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims 2, 3; paragraph [0015]; tables 3, 4 (Family: none)	1, 3, 4, 6-8 5 2
X	JP 62-181834 A (Hitachi, Ltd.), 10 August 1987 (10.08.1987), claims 1, 2; page 2, lower left column, line 13 to page 3, lower left column, line 18 (Family: none)	3, 4, 6-8
Y A	JP 2006-307313 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims; paragraphs [0008], [0022] & US 2006/0057414 A1 & EP 1637785 A1 & CA 2510987 A1 & CN 1912150 A	5 1-4, 6-8

☒ 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 February, 2012 (06.02.12)Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/023410 A1 (NKK Tubes), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text; all drawings & EP 2060641 A1 & US 2009/0246064 A1 & CN 101506393 A	1-8
A	JP 63-192844 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 August 1988 (10.08.1988), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

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, C22C38/40(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D7/06(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（I P C））

Int.Cl. C22C38/00-38/60, C21D7/00-7/12

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y A	JP 2004-132437 A（新日本製鐵株式会社）2004.04.30, 【請求項2】、 【請求項3】、【0015】、【表3】、【表4】（ファミリーなし）	1, 3, 4, 6-8 5 2
X	JP 62-181834 A（株式会社日立製作所）1987.08.10, 請求項1、請 求項2、第2頁左下欄第13行-第3頁左下欄第18行（ファミリー なし）	3, 4, 6-8

☒ 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

0 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

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

4 0 3 7

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
Y A	JP 2006-307313 A (住友金属工業株式会社) 2006. 11. 09, 【特許請求の範囲】、【0008】、【0022】 & US 2006/0057414 A1 & EP 1637785 A1 & CA 2510987 A1 & CN 1912150 A	5 1-4, 6-8
A	WO 2008/023410 A1 (エヌケーケーシームレス鋼管株式会社) 2008. 02. 28, 全文、全図 & EP 2060641 A1 & US 2009/0246064 A1 & CN 101506393 A	1-8
A	JP 63-192844 A (住友金属工業株式会社) 1988. 08. 10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8