



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C22C 38/32</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/03050</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月20日(20.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03231</p> <p>(22) 国際出願日 1999年6月16日(16.06.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/193084 1998年7月8日(08.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべ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) 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 榎木義淳(SAWARAGI, Atsushi)(JP/JP) 〒663-8104 兵庫県西宮市天道町26-2 Hyogo, (JP) 仙波潤之(SENNBA, Hiroyuki)(JP/JP) 〒663-8152 兵庫県西宮市甲子園町21-5-406 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 森 道雄, 外(MORI, Michio et al.) 〒660-0892 兵庫県尼崎市東難波町5丁目17番23号 住友生命尼崎ビル 穂上特許事務所 Hyogo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HIGH Cr FERRITIC HEAT RESISTANCE STEEL</p> <p>(54)発明の名称 高Crフェライト系耐熱鋼</p> <p>(57) Abstract A Cr ferritic heat resistance steel containing 0.02 to 0.15 % of C, 0.05 to 1.5 % of Mn, 0.03 % or less of P, 0.015 % or less of S, 8 to 13 % of Cr, 1.5 to 4 % of W, 2 to 6 % of Co, 0.1 to 0.5 % of V, 0.01 to 0.15 % of Ta, 0.01 to 0.15 % of Nb, 0.001 to 0.2 % of Nd, less than 0.02 % of N, 0.0005 to 0.02 % of B, 0.001 to 0.05 % of Al, with the proviso that the contents of Nb and N satisfy the formula, which is excellent in the creep strength under a condition of a high temperature and long duration and in toughness, and can be used under an extra supercritical pressure condition of 650 °C or higher and 300 atm.</p>		

(57)要約

質量%で、C：0.02~0.15%、Mn：0.05~1.5%P：0.03%以下、S：0.015%以下、Cr：8~13%、W：1.5~4%、Co：2~6%、V：0.1~0.5%、Ta：0.01~0.15%、Nb：0.01~0.15、Nd：0.001~0.2%、N：0.02%未満、B：0.0005~0.02%、Al：0.001~0.05%を含有し、かつNdおよびN含有量は下記式を満足している650℃以上、300気圧という超々臨界圧条件下での使用に耐える高温長時間クリープ強度と靱性に優れたCr系フェライト系耐熱鋼。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## 高Crフェライト系耐熱鋼

## 5 技術分野

本発明は、高Crフェライト系耐熱鋼に係わり、さらに詳しくはボイラ、原子力発電設備および化学工業設備などの高温、高圧環境下で使用される熱交換用鋼管、圧力容器用鋼板、タービン用材料等に適した高温長時間クリープ強度と靱性に優れた高Crフェライト系耐熱鋼に関する

10 。

## 背景技術

ボイラ、原子力発電設備および化学工業設備等の高温、高圧環境で使用される耐熱鋼には、一般に高温における強度、耐食性、耐酸化性および靱性等が要求される。

これらの用途には、従来JISのSUS321H（AISIのTP321H相当）、SUS347H鋼（AISIのTP347H相当）などのオーステナイト系ステンレス鋼、2・1/4Cr-1Mo鋼などの低合金鋼、さらには9~12Cr系の高Crフェライト鋼が用いられてきた。なかでも、高Crフェライト鋼は500℃~650℃の温度において、強度および耐食性の点で低合金鋼よりも優れている。また、高Crフェライト鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼に比べて安価であること、熱伝導率が高く、かつ熱膨張率が小さいことから耐熱疲労特性やスケール剥離が起こりにくいこと、さらには応力腐食割れを起こさないことなど数々の利点がある。

25

近年、火力発電において熱効率の一層の向上を図るため、ボイラーの蒸気条件の高温高圧化が進められている。すなわち、超臨界圧条件であ

る538℃、246気圧から、将来は625℃以上、300気圧以上と  
いうような超々臨界圧条件での操業が計画されている。このような蒸気  
条件の変化に伴い、ボイラ用鋼管等に対する要求性能は、ますます過酷  
化してきている。そのため、従来の高Crフェライト鋼では、上記のよ  
5 うな高温における長時間クリープ強度に対して十分に応えることができ  
ない状況に至っている。

オーステナイト系ステンレス鋼は上記のような過酷な条件に応えるこ  
とのできる性能を備えているが高価である。そのため、オーステナイト  
系ステンレス鋼に比べて安価な高Crフェライト鋼を使用すべく、その  
10 特性改善の試みがなされている。

本発明者らは、高温、高圧の超々臨界圧条件下において長時間経過し  
てもクリープ強度および靱性に優れた安価な高Crフェライト系耐熱鋼  
を開発した（特開平8-85850号、特開平9-71845号、特開  
平9-71846号各公報）。

15 火力発電ボイラ等の蒸気条件が前記した超々臨界圧条件のより厳しい  
条件で高Crフェライト鋼を使用する場合は、さらなるクリープ強度の  
改善が必要である。

#### 発明の開示

20 本発明の課題は、625℃以上、300気圧以上の高温高圧蒸気下の  
使用に耐える高温長時間クリープ強度と靱性に極めて優れた高Crフェ  
ライト系耐熱鋼を提供することにある。

高Crフェライト系耐熱鋼に係わる本発明の要旨は、以下の通りであ  
る。

25 質量%で、

C : 0.02~0.15%、 Mn : 0.05~1.5%、

P : 0.03%以下、 S : 0.015%以下、

- Cr : 8 ~ 13%、 W : 1.5 ~ 4%、  
 Co : 2 ~ 6%、 V : 0.1 ~ 0.5%、  
 Ta : 0.01 ~ 0.15%、 Nb : 0.01 ~ 0.15%、  
 Nd : 0.001 ~ 0.2%、 N : 0.02%未満、  
 5 B : 0.0005 ~ 0.02%、 Al : 0.001 ~ 0.05%、  
 Mo : 0 ~ 1%、 Si : 0 ~ 1%、  
 Ca : 0 ~ 0.02%、 La : 0 ~ 0.2%、  
 Ce : 0 ~ 0.2%、 Y : 0 ~ 0.2%、  
 Hf : 0 ~ 0.2%

- 10 を含有し、かつNdおよびN含有量は下記式を満足しており、残部がFe及び不可避的不純物からなる高温長時間クリープ強度と韌性に優れた高Crフェライト系耐熱鋼。

$$\text{Nd}(\%) \leq 5 \times \text{N}(\%) + 0.1$$

- 15 本発明者らは、先に開発したNdを含有する高Crフェライト系耐熱鋼について、さらなる特性の改善をおこなうため高温長時間クリープ特性および韌性におよぼす各元素の影響について詳細に検討した。その結果、下記の知見を得て本発明を完成させた。

- 20 a) Ndは、Nd酸化物として鋼中の酸素を固定し、クリープ強度に寄与する微細な炭化物を析出させる析出強化元素としてのNbやVの一部が酸化物になるのを抑制する効果がある。また、NdはNdC<sub>2</sub>等の炭化物を生成する作用がある。これらの炭化物は高温で長時間経過しても微細かつ安定して析出するため高温長時間クリープ強度の向上に寄与する。ところが、N(窒素)との親和力も大きく、Nを多く含有する鋼においては粗大なNdNが介在物となるため、NbやVの酸化物の生成を  
 25 抑制する効果やNdC<sub>2</sub>等の微細な炭化物を析出させることによる析出強化効果が不十分となり、クリープ強度改善効果が十分に発揮できない。

b) Ndを含有する高Crフェライト系耐熱鋼においては、鋼中のN量を0.02%未満に抑制することにより、粗大なNdNの生成を防止することができる。その結果、NbやVの微細な炭化物やNdC<sub>2</sub>等の微細な炭化物が高温で長時間経過しても安定して析出し、その結果マルテンサイト組織の回復軟化現象が高温長時間側まで抑制され、クリープ強度が大幅に向上する。

c) Ndを含有する高Crフェライト系耐熱鋼の靱性を確保するには、Nd含有量とN含有量とのバランスが重要であり、前記式を満足していなければならない。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の耐熱鋼の化学組成を限定した理由について説明する（以下、%は質量%を示す）。

C : 0.02 ~ 0.15%

15 Cは、MC（Mは合金元素）型炭化物、すなわちM<sub>7</sub>C<sub>3</sub>およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型炭化物を形成する。この炭化物は、クリープ強度の向上に寄与するとともに、C自身がオーステナイト安定化元素として組織を安定化する。0.02%未満では炭化物の析出が不十分であり、かつ、δフェライト量も多くなり十分なクリープ強度、靱性が得られない。しかし、0.20 15%を超えて多量に含有すると、使用時の初期から炭化物の凝集粗大化が起こるので、逆に長時間クリープ強度の低下を招き、加工性や溶接性も劣化させるので上限は0.15%とした。好ましくは0.05 ~ 0.13%である。

Mn : 0.05 ~ 1.5%

25 Mnは、脱酸およびSを固定する元素として有効で、オーステナイト安定化元素としても寄与する。それらの効果を得るためには0.05%以上必要であるが、1.5%を超えると靱性を劣化させるので0.05

%～1.5%とした。好ましくは0.05～0.7%である。

P：0.03%以下、S：0.015%以下

不純物PおよびSは、熱間加工性、溶接性および靱性の観点からは低い方が望ましいが、それぞれ0.03%、0.015%までであれば本  
5 発明鋼の特性に直接影響しないため、上限をそれぞれ0.03%および  
0.015%とした。

Cr：8～13%

Crは、本発明鋼の高温における耐食性や耐酸化性、特に耐水蒸気酸  
10 化特性を確保するために不可欠な元素である。さらには炭化物を形成し  
てクリープ強度を向上させる。その他、Cr主体の緻密な酸化皮膜を形  
成して耐食性および耐酸化性を向上させる作用があり、それらの効果  
を得るためには8%以上とする必要がある。しかし多量に含有させるとδ  
-フェライトの生成を促進して靱性の劣化をもたらすため、上限を13  
%とした。好ましくは9～12%である。

15 W：1.5～4

Wは、本発明鋼の主要な強化元素の一つである。Wは高温使用中にF  
e<sub>7</sub>W<sub>6</sub>型のμ相やFe<sub>2</sub>W型のラーベス相等の金属間化合物として微細  
に分散析出し、長時間クリープ強度の向上に寄与する。さらには、Cr  
炭化物中にも一部固溶して、炭化物の凝集、粗大化を抑制して強度の維  
20 持に寄与する。しかしながら、多量に含有させるとδ-フェライトの生  
成を促進するため、含有量を1.5%～4%とした。好ましくは2～3  
.5%である。

Co：2～6%

Coは、オーステナイト安定化元素であり、Wを積極的に添加する本  
25 発明鋼においては必須の元素である。Coは同じオーステナイト安定化  
元素のNiと異なり、クリープ強度の低下をもたらすことなく、むしろ  
クリープ強度を向上させる効果がある。これらの効果を発揮させるため

には2%以上の添加が必要であるが、6%を超えて過剰添加すると鋼のAc<sub>1</sub>変態点の低下が著しくなり、逆にクリープ強度が低下する。好ましくは2~4%である。

V: 0.1~0.5%

5 Vは、本発明鋼においては重要な元素で微細な炭窒化物を形成して、クリープ強度の向上に寄与する。その効果を発揮させるためには0.1%以上とする必要があり、0.5%を超えて含有させてもその効果は飽和するので、0.1%~0.5%とした。好ましくは0.15~0.35%である。

10 Ta、Nb: 0.01~0.15%

Ta、Nbは、Vと同様、微細な炭窒化物を形成して、クリープ強度の向上に寄与する元素である。その効果を発揮させるためには、それぞれ0.01%以上必要であるが、0.15%を超えて含有させてもその効果は飽和するので0.01%~0.15%とした。好ましくは0.01~0.1%である。

15 Nd: 0.001~0.2%

Ndは、NdC<sub>2</sub>等の炭化物が高温長時間側でも微細かつ安定に析出するためマルテンサイト組織の回復軟化の抑制に大きく寄与し、クリープ強度を大きく向上させる。その効果を発揮させるためには0.001%以上を含有させる必要があるが、0.2%を超えて過剰に含有させると靱性が劣化するので0.001%~0.2%とした。好ましくは0.005~0.15%である。

N: 0.02%未満

25 Nは、Cと同様オーステナイト安定化元素として有効であるが、Ndを含有する鋼においては、N量が高くなると粗大なNdNが介在物として鋼中に残存するため、クリープ強度の向上効果が十分に発揮されず、かつ靱性も劣化する。したがって、Ndの効果を十分に発揮させるため

には、鋼中のN量の上限は0.02%未満とする必要がある。そして、特に靱性を重視する場合には、NdとN量とのバランスを下式を満足する範囲で調整することが望ましい。好ましくは0.017%以下である。

$$5 \quad Nd(\%) \leq 5 \times N(\%) + 0.10(\%)$$

$$B : 0.0005 \sim 0.02\%$$

Bは、微量添加された場合に $M_{23}C_6$ 型炭化物を微細に分散析出させる効果があり、高温長時間クリープ特性の向上に寄与する。また、厚肉材などで熱処理後の冷却が遅い場合には焼入れ性を高め、やはり高温強度の確保に重要な役割を果たす。その効果は、0.0005%以上で顕著となるが、0.02%を超えて含有させると粗大な析出物を形成し靱性を劣化させる。したがって、B含有量は0.0005~0.02%とした。好ましくは0.002~0.01%である。

$$Al : 0.001 \sim 0.05\%$$

15 Alは、溶鋼の脱酸剤として0.001%以上必要である。一方、0.05%を超えて多量に含有させるとクリープ強度の低下を招くので0.001~0.05%とした。好ましくは0.001~0.03%である。

$$Si : 0 \sim 1\%$$

20 Siは、必要により溶鋼の脱酸剤として用いる。Siは、高温における耐水蒸気酸化特性の向上に対して有効であるが、1%を超えて多量に含有させると靱性の劣化を引き起こすため、本発明では0~1%とした。特に耐水蒸気酸化を重視する場合にはSi含有量は、0.1%以上とするのが望ましい。

$$25 \quad Mo : 0 \sim 1\%$$

Moは、必要により含有させる元素で、固溶強化元素としてクリープ強度の向上に寄与するが、1%を超えて含有させると、ラーベス相等の

金属間化合物が析出する。Mo含有鋼では、このような金属間化合物は極めて粗大に析出するためクリープ強度の向上には寄与せず、かつ、時効後の靱性も低下させる。したがって、Moの含有量は0～1%とした。

- 5 Ca、La、Ce、Y、Hf：Caは0～0.02%、その他は0～0.2%

Ca、La、Ce、YおよびHfのうちの1種以上を必要により含有させる。これらの元素は、ごく微量の含有量でも結晶粒界を強化させてクリープ強度を向上させるとともに、熱間加工性の向上にも寄与する。

- 10 しかし、過剰に添加すると熱間加工性が低下するため、これら元素の上限はCaは0.02%、La、Ce、YおよびHfは0.2%とした。

(実施例)

- 15 次に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

真空誘導溶解炉にて、表1および表2に示す化学組成の直径144mmの50kgインゴットを溶製した。記号1～23が本発明鋼、記号A～Qが比較鋼である。

(残部：Fe、質量%)

表 1

記号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	W	Mo	Nd	V	Ta	Nb	N	B	Al	その他	Nd-5N-0.10 値
1	0.082	0.18	0.20	0.015	0.003	10.95	2.90	3.05	-	0.05	0.20	0.05	0.06	0.005	0.0025	0.008		-0.065
2	0.083	0.17	0.18	0.015	0.003	10.90	2.87	3.07	-	0.05	0.21	0.05	0.05	0.012	0.0027	0.006		-0.110
3	0.079	0.16	0.22	0.016	0.003	10.98	2.93	3.10	-	0.05	0.21	0.06	0.06	0.018	0.0025	0.006		-0.140
A	0.080	0.18	0.25	0.015	0.002	10.90	2.90	3.05	-	0.05	0.21	0.05	0.06	0.045*	0.0030	0.007		-0.275
4	0.091	0.25	0.23	0.017	0.003	10.45	2.33	2.85	-	0.10	0.19	0.05	0.06	0.004	0.0045	0.005		-0.020
5	0.093	0.25	0.26	0.016	0.002	10.40	2.36	2.86	-	0.11	0.21	0.05	0.05	0.012	0.0043	0.006		-0.050
6	0.090	0.23	0.24	0.015	0.002	10.45	2.30	2.90	-	0.12	0.20	0.06	0.06	0.017	0.0040	0.006		-0.065
B	0.093	0.26	0.25	0.016	0.001	10.48	2.35	2.90	-	0.12	0.20	0.05	0.06	0.043*	0.0042	0.005		-0.195
C	0.103	0.37	0.48	0.013	0.001	10.80	3.52	3.27	-	0.18	0.17	0.08	0.05	0.038*	0.0027	0.008		-0.110
8	0.100	0.23	0.25	0.015	0.001	10.40	3.50	2.52	0.15	0.05	0.22	0.05	0.06	0.013	0.0038	0.010		-0.115
D	0.098	0.23	0.24	0.014	0.001	10.35	3.52	2.54	0.17	0.05	0.21	0.05	0.06	0.043*	0.0040	0.008		-0.265
9	0.050	0.11	0.27	0.018	0.003	8.63	2.30	1.75	-	0.08	0.15	0.05	0.06	0.015	0.0018	0.007		-0.095
E	0.053	0.10	0.24	0.019	0.003	8.58	2.32	1.79	-	0.08	0.15	0.05	0.06	0.055*	0.0018	0.006		-0.295
10	0.135	0.55	0.27	0.013	0.001	12.13	5.38	3.50	-	0.08	0.22	0.10	0.07	0.007	0.0070	0.013		-0.055
F	0.137	0.57	0.24	0.010	0.001	12.15	5.36	3.55	-	0.08	0.21	0.11	0.07	0.042*	0.0073	0.015		-0.230
11	0.090	0.26	1.35	0.013	0.002	10.85	3.20	3.03	-	0.05	0.22	0.02	0.05	0.007	0.0030	0.010		-0.085
G	0.088	0.26	1.38	0.010	0.001	10.90	3.16	3.05	-	0.04	0.23	0.02	0.06	0.028*	0.0033	0.009		-0.200
12	0.090	0.26	0.35	0.013	0.001	10.45	3.25	3.15	-	0.05	0.22	0.05	0.06	0.010	0.0028	0.008	Ca:0.0045	-0.100
H	0.093	0.23	0.32	0.015	0.001	10.35	3.28	3.10	-	0.05	0.22	0.06	0.06	0.045*	0.0030	0.011	Ca:0.0048	-0.275

\* :本発明で規定する範囲外を示す 1~12 :本発明鋼 A~H :比較鋼

(残部：Fe、質量%)

表2

記号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Co	W	Mo	Nd	V	Ta	Nb	N	B	Al	その他	Nd-5N-0.10 値
13	0.078	0.20	0.35	0.017	0.003	10.30	3.02	2.86	-	0.10	0.20	0.10	0.05	0.006	0.0052	0.004	La:0.050	-0.030
I	0.081	0.19	0.35	0.016	0.003	10.32	3.05	2.83	-	0.11	0.20	0.09	0.06	0.054*	0.0053	0.006	La:0.053	-0.260
14	0.105	0.28	0.37	0.012	0.002	10.78	3.26	3.12	-	0.07	0.22	0.03	0.05	0.008	0.0042	0.014	Ce:0.034	-0.070
J	0.105	0.26	0.40	0.012	0.001	10.73	3.34	3.12	-	0.08	0.20	0.02	0.06	0.038*	0.0043	0.012	Ce:0.036	-0.210
15	0.110	0.20	0.23	0.015	0.001	10.23	3.13	3.50	-	0.07	0.18	0.05	0.07	0.013	0.0040	0.011	Y:0.017	-0.095
K	0.113	0.19	0.20	0.013	0.001	10.20	3.17	3.62	-	0.08	0.19	0.04	0.07	0.058*	0.0044	0.008	Y:0.020	-0.310
16	0.090	0.20	0.25	0.010	0.001	9.80	2.98	2.87	-	0.09	0.25	0.07	0.05	0.010	0.0022	0.004	Hf:0.025	-0.060
L	0.093	0.20	0.28	0.010	0.001	9.78	2.95	2.83	-	0.09	0.24	0.07	0.04	0.046*	0.0020	0.006	Hf:0.028	-0.240
17	0.097	0.28	0.46	0.015	0.001	10.60	3.26	3.03	-	0.11	0.22	0.05	0.06	0.006	0.0032	0.007		-0.020
N	0.100	0.29	0.45	0.015	0.001	10.55	3.28	3.08	-	0.18	0.21	0.04	0.06	0.006	0.0032	0.009		0.050*
19	0.088	0.25	0.40	0.014	0.001	10.85	2.75	2.53	-	0.15	0.20	0.03	0.06	0.014	0.0054	0.013		-0.020
O	0.091	0.26	0.44	0.016	0.001	10.81	2.70	2.47	-	0.19	0.20	0.03	0.06	0.014	0.0056	0.014		0.020*
21	0.078	0.38	0.34	0.013	0.001	10.38	3.10	1.80	0.45	0.13	0.24	0.07	0.07	0.010	0.0032	0.027		-0.020
P	0.080	0.40	0.43	0.015	0.001	10.41	3.14	1.76	0.43	0.17	0.24	0.07	0.06	0.010	0.0032	0.029		0.020*
23	0.062	0.25	0.41	0.008	0.001	10.12	5.23	3.78	-	0.10	0.22	0.10	0.05	0.004	0.0010	0.005	Ca:0.0075, Y:0.0087	-0.020
Q	0.065	0.26	0.36	0.009	0.001	10.10	5.20	3.78	-	0.15	0.23	0.11	0.07	0.004	0.0009	0.007	Ca:0.0073, Y:0.0090	0.030*

\* :本発明で規定する範囲外を示す 13~23 :本発明鋼 I~Q :比較鋼

これらのインゴットを熱間鍛造後、熱間圧延によって20mm厚の鋼板とした。次いで、1050℃で1時間保持した後空冷(AC)し、さらに780℃で1時間保持して空冷(AC)する焼戻し処理をおこなった。これらの鋼板から、クリープ破断試験片およびシャルピー衝撃試験片を作製し、下記する条件でクリープ破断試験およびシャルピー衝撃試験を実施した。

(1) クリープ破断試験

試験片 : 直径 6.0 mm  
標点間距離 30 mm  
10 保持温度 : 650℃  
負荷応力 : 98 MPa

(2) シャルピー衝撃試験

試験片 : 10 mm × 10 mm × 5.5 mm  
2 mm V ノッチ  
15 試験温度 : 0℃

これらの試験で測定したクリープ破断時間およびシャルピー衝撃値 ( $J/cm^2$ ) を表3および表4に示す。

20

25

表4 (比較例)

記号	650°Cでのクリンニング時間 (時間)	98MPaでの破断時間 (時間)	焼きなまし衝撃値	焼きなまし衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )
A	15172.0	0	180	
B	16123.5	5	170	
C	16547.7	7	143	
D	15120.3	3	183	
E	13489.3	3	200	
F	16362.0	0	150	
G	13896.7	7	175	
H	16501.3	3	187	
I	15141.4	4	195	
J	15859.7	7	187	
K	16724.0	0	165	
L	15879.5	5	173	
N	19023.0	0	150	
O	18552.5	5	148	
P	17022.0	0	165	
Q	23105.3	3	150	

表3 (本発明例)

記号	650°Cでのクリンニング時間 (時間)	98MPaでの破断時間 (時間)	焼きなまし衝撃値	焼きなまし衝撃値 (J/cm <sup>2</sup> )
1	18788.5	3	188	
3	17482.3	3	198	
4	19711.2	2	178	
6	19398.6	6	173	
8	17690.0	0	185	
9	16683.7	7	205	
10	21475.5	5	160	
11	17180.3	3	178	
12	19334.0	0	195	
13	18863.7	7	202	
14	20181.5	5	195	
15	22430.0	0	170	
16	20003.7	7	175	
17	19499.0	0	183	
19	18753.7	7	178	
21	17263.5	5	195	
23	23176.3	3	170	

N量が0.02%未満の本発明鋼の記号1、2、3鋼および4、5、6鋼のクリープ破断時間は、それぞれの比較鋼であるN含有量が本発明で規定する範囲を超える記号A鋼および記号B鋼に比べて明らかに改善されていることがわかる。N低減によるクリープ破断寿命の改善効果は、本発明鋼の記号7～17鋼とそれぞれの比較鋼である記号C～M鋼との比較においても明瞭である。

また、比較鋼の記号N、O、P、Q鋼は、NdとNの含有量が下式を満足しない場合である。この場合には下式を満足する本発明の記号17、19、21、23鋼に比べてクリープ破断寿命の差はほとんどないが、衝撃値が低めになることがわかる。したがって、靱性を重視する場合には下式を満足する範囲内でNd、N含有量を調整することが望ましい。

$$Nd(\%) \leq 5 \times N(\%) + 0.1(\%)$$

#### 15 産業上の利用可能性

本発明の高Crフェライト耐熱鋼は、625℃以上の高温下で高温長時間クリープ強度と常温における靱性に優れており、原子力発電や化学工業等の分野で用いられる熱交換用鋼管、圧力容器用鋼板、タービン用材料として使用して優れた効果を発揮し、産業上極めて有益である。

20

## 請求の範囲

1. 質量%で、

- 5 C : 0.02~0.15%、 Mn : 0.05~1.5%、  
 P : 0.03%以下、 S : 0.015%以下、  
 Cr : 8~13%、 W : 1.5~4%、  
 Co : 2~6%、 V : 0.1~0.5%、  
 Ta : 0.01~0.15%、 Nb : 0.01~0.15%、  
 Nd : 0.001~0.2%、 N : 0.02%未満、  
 10 B : 0.0005~0.02%、 Al : 0.001~0.05%、  
 Mo : 0~1%、 Si : 0~1%、  
 Ca : 0~0.02%、 La : 0~0.2%、  
 Ce : 0~0.2%、 Y : 0~0.2%、  
 Hf : 0~0.2%

- 15 を含有し、かつNdおよびN含有量は下記式を満足しており、残部がFe及び不可避的不純物からなることを特徴とする高温長時間クリープ強度と靱性に優れた高Crフェライト系耐熱鋼。

$$\text{Nd}(\%) \leq 5 \times \text{N}(\%) + 0.1$$

- 20 2. Wが、2~3.5質量%であるクレーム1記載の高Crフェライト系耐熱鋼。

3. Vが、0.15~0.35質量%、Ndが0.005~0.15重量%であるクレーム1または2記載の高Crフェライト系耐熱鋼。

25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP99/03231

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C22C38/32

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)  
Int.Cl<sup>6</sup> C22C38/00-38/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-1999

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, 8-85849, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 2 June, 1996 (02. 06. 96), Page 2, column 1 & EP, 703301, A	1-3
A	JP, 7-331389, A (Kawasaki Steel Corp.), 19 December, 1995 (19. 12. 95), Page 2, column 1 (Family: none)	1-3
A	JP, 9-71845, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Page 2, column 1 (Family: none)	1-3
A	JP, 9-71846, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 March, 1997 (18. 03. 97), Page 2, column 1 (Family: none)	1-3
A	JP, 8-85850, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 2 April, 1996 (02. 04. 96), Page 2, column 1 (Family: none)	1-3

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 document 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 September, 1999 (14. 09. 99)	Date of mailing of the international search report 28 September, 1999 (28. 09. 99)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>6</sup> C22C 38/32

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<sup>6</sup> C22C 38/00-38/32

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 1926-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999  
 日本国実用新案登録公報 1994-1999


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 請求の範囲の番号
A	J P, 8-85849, A (住友金属工業株式会社), 2. 6月. 1996 (02. 04. 96), 第2頁, 第1欄&E P, 703301, A	1-3
A	J P, 7-331389, A (川崎製鉄株式会社), 19. 12月. 1995 (19. 12. 95), 第2頁, 第1欄 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 9-71845, A (住友金属工業株式会社), 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 第2頁, 第1欄 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 9-71846, A (住友金属工業株式会社), 18. 3月. 1997 (18. 03. 97), 第2頁, 第1欄 (ファミリーなし)	1-3

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 14. 09. 99  
 国際調査報告の発送日 28.09.99

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) 小柳健悟 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 8417 
---	---	--

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 請求の範囲の番号
A	JP, 8-85850, A (住友金属工業株式会社), 2. 4月. 1996 (02. 04. 96), 第2頁, 第1欄 (ファミリーなし)	1-3