

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4200207号
(P4200207)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008. 10. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 1 D 6/00 (2006. 01)

C 2 1 D 6/00 1 O 1 K

C 2 2 C 38/00 (2006. 01)

C 2 1 D 6/00 W

C 2 2 C 38/12 (2006. 01)

C 2 2 C 38/00 3 O 1 A

C 2 2 C 38/54 (2006. 01)

C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z

C 2 2 C 38/12

請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-260570 (P2001-260570)
 (22) 出願日 平成13年8月30日 (2001. 8. 30)
 (65) 公開番号 特開2003-73732 (P2003-73732A)
 (43) 公開日 平成15年3月12日 (2003. 3. 12)
 審査請求日 平成14年5月21日 (2002. 5. 21)
 審判番号 不服2006-13540 (P2006-13540/J1)
 審判請求日 平成18年6月28日 (2006. 6. 28)

(73) 特許権者 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 山田 克美
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 独立行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 岡田 浩一
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 独立行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 宗木 政一
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号
 独立行政法人物質・材料研究機構内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 MX型炭室化物析出強化型耐熱鋼の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

600～650 におけるMX型炭室化物の総析出量が重量%で0.1%以上となるMX型炭室化物析出強化型耐熱鋼の製造方法であり、化学成分としてFeを主成分とし、少なくともMX型炭室化物の構成元素として、重量%で、Cを0.06%以上0.15%以下、Nを0.01%以上0.06%以下、Nbを0.02%以上0.10%以下（または、Nbの代替としてTaを重量%で0.01%以上0.05%以下）、Vを0.10%以上0.50%以下、Crを8.0%以上13.0%以下とともに、4.0%以下のW又は2.0%以下のMoの少なくとも一方又は両方（ただし、両方の場合は、 $W + 2Mo < 4.0\%$ ）を含有するとともに、0.1%以下のSi、1.5%以下のMn、0.03%以下のP、0.015%以下のS、0.01%以下のB、0.010%以下のO、0.01%以下のsol. Al、5.0%以下のCo、0.5%以下のNi、及び1.0%以下のCuを含有し、さらに、その他不可避的不純物を含有する鋼を溶製し、成形後、MX型炭室化物が完全固溶する温度において熱平衡に達する時間で溶体化処理し、次いでMs点の直上まで10K/s以上の冷却速度で急冷して焼き入れ後のMX型炭室化物の存在率を重量%で0.1%以下とし、室温に徐冷後、700～800 において焼き戻し、NbC（または、TaC）とVNとからなる複合MX型炭室化物の全析出MX型炭室化物に対する重量%を30%未満とすることを特徴とする、600～650 における長時間クリープ破断強度が改善されたMX型炭室化物析出強化型耐熱鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

この出願の発明は、MX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、MX型炭窒化物の析出による強化機構を利用する耐熱鋼の、600～650 における高温クリープ強度の改善に有望であり、また、耐熱鋼の設計に普遍的な技術的指針を与える可能性のあるMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

省エネルギー及び環境への配慮の両面から、石炭焚き火力発電プラントの運転蒸気条件は、段階的に高温・高圧化してきた。これに対応して、ボイラーにおいて使用される蒸気配管などの部材用として多くの高強度耐熱鋼の開発がなされ、実証試験を経て規格化にまで至っており、その幾つかは、近年運転を開始した商用の超々臨界圧力火力発電プラントに適用されはじめている。

10

【 0 0 0 3 】

そして、より厳しい条件における耐熱鋼の長時間の性能維持を図るために、たとえば、Crを9-12重量%程度含有するいわゆる高Cr鋼については、もっぱら冶金的に600～650 における高温クリープ強度を改善する試みがなされている。代表的なものとして、Moよりも固溶強化能の高いWの使用、MX型炭窒化物の析出強化におけるMX型炭窒化物の構成元素であるV及びNbの量的バランスの最適化、Bの微量添加などが行われている。これらのアプローチは、それぞれにおいて多大な成果をもたらし、火力発電プラントの上限温度を、現在、630 にまで引き上げている。

20

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとしている課題 】

しかしながら、以上の試みは結果的に成功をおさめているが、複雑な金属組織を有するすべての耐熱鋼の設計にそれら強化機構の最適化が必ずしも行われているとはいえない状況にある。

【 0 0 0 5 】

たとえば、Crの含有量が数重量%未満の低Cr鋼は、溶体化処理後の冷却速度により変態組織が敏感に変化するため、450～550 でのクリープ特性に良不良が現れるが、600 を超える高温でのクリープ特性は、組織回復が急速に進行するため、溶体化処理後の冷却速度による違いは現れないことが知られている。

30

【 0 0 0 6 】

これに対して、前記高Cr鋼は、初期変態組織の冷却速度依存性が小さい。高温強度の設計という観点から溶体化処理温度及び焼き戻し条件、そして合金成分の最適化について検討されているが、溶体化処理後の冷却速度による析出形態の制御は行われていない。

【 0 0 0 7 】

ところで、600 を超える高温の使用温度域では、焼き戻しマルテンサイト組織が、転位や各種境界の移動によるサブグレイン化によって急速に回復し、変形が進行する。このとき、固溶強化能の大きな溶質原子や大量に析出する $M_{23}C_6$ 系炭化物が、クリープ変形過程での組織回復を遅延させ、クリープ抵抗としての効果を発揮する。だが、高温での析出物の粗大化及び固溶元素の枯渇により、上記効果は時間とともに薄れていく。これが、耐熱鋼の長時間クリープ強度を支配し、寿命に決定的な制限を与えているのである。

40

【 0 0 0 8 】

一方、析出物の中でもMX型炭窒化物は、他に比べ熱的安定性に優れていることから、600 を超える高温における耐熱鋼の長時間クリープ強度の向上に有効であり、より安定なMX型炭窒化物を構成する元素Mを模索するという試みがある。現在、コスト及び効果の確実性という観点から、V及びNbの複合添加が一般的とされている。そして、その含有量に関し、たとえば12%Cr-2%Mo鋼では、Vが0.2重量%、Nbが0.05重量%が最適であるとの報告がある。もちろん、Mばかりでなく、XであるC及びNについても検討がなされ、たとえば10%Cr-

50

Mo-Nb,V鋼では、高Cかつ低Nの複合含有が望ましいと報告されてもいる。

【0009】

しかしながら、以上の知見は、特定の耐熱鋼の化学組成と600～650における高温クリープ特性との関係のみから得られたものであり、長時間クリープ強度の向上に有効とされるMX型炭窒化物の時系列的な析出挙動についてはまったく調査されていない。したがって、これまで得られた知見は貴重ではあっても、耐熱鋼の設計に関して普遍的な技術的指針を与えるものとはいえない。

【0010】

この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、MX型炭窒化物の析出による強化機構を利用する耐熱鋼の、600～650における高温クリープ強度の改善に有望であり、また、耐熱鋼の設計に普遍的な技術的指針を与える可能性のあるMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明の発明者らは、前述の課題を解決するために、高温クリープ特性の長寿化に最も寄与してきたMX型炭窒化物の析出挙動に着目し、鋭意研究した結果、600～650という高温での長時間に及ぶMX型炭窒化物による強化機能が、MX型炭窒化物のマトリックス中における初期の分散形態に強く依存し、MX型炭窒化物を構成する元素の組成バランスでほぼ決定するMX型炭窒化物の析出量に対して、長時間クリープ強度を維持することのできるMX型炭窒化物の理想的析出挙動があることを見出し、この出願の発明を完成したのである。したがって、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法は、MX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼である限り、耐熱鋼の化学組成は問わずに、600～650における高温クリープ強度の改善に有望であり、また、耐熱鋼の設計に普遍的な技術的指針を与える可能性があると考えられる。

【0012】

すなわち、この出願の発明は、化学成分としてFeを主成分とし、少なくともMX型炭窒化物の構成元素として、重量%で、Cを0.06%以上0.15%以下、Nを0.01%以上0.06%以下、Nbを0.02%以上0.10%以下(Nbの代替としてTaを重量%で0.01%以上0.05%以下)、Vを0.10%以上0.50%以下、Crを8.0%以上13.0%以下とともに、0%以上4.0%以下のW又は0%以上2.0%以下のMoの少なくとも一方又は両方(ただし、両方の場合は、 $W + 2Mo < 4.0\%$)を含有するとともに、0.1%以下のSi、1.5%以下のMn、0.03%以下のP、0.015%以下のS、0.01%以下のB、0.010%以下のO、0.01%以下のsol、Al、5.0%以下のCo、0.5%以下のNi、及び1.0以下のCuのいずれか一種若しくは二種以上、さらに、その他不可避の不純物を含有する鋼を溶製し、成形後、MX型炭窒化物が完全固溶する温度において熱平衡に達する時間で溶体化処理し、次いでMs点の直上まで10K/s以上の冷却速度で急冷して焼き入れ後のMX型炭窒化物の存在率を重量%で0.1%以下とし、室温に徐冷後、700～800において焼き戻すことを特徴とするMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法を提供する。

【0013】

この出願の発明の方法により、NbC(TaC)とVNとからなる複合MX型炭窒化物の全析出MX型炭窒化物に対する重量%を30%未満とすることを特徴とするMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼を得ることができた。

【0014】

得られた鋼は、600～650における長時間クリープ破断強度が110MPaを超える特性を有するものである。

【0015】

以下、実施例を示しつつ、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法についてさらに詳しく説明する。

【0016】

【発明の実施の形態】

この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法は、600～650 におけるMX型炭窒化物の総析出量が重量%で0.1%以上となることを一つの特徴としているが、前述の通り、600～650 におけるMX型炭窒化物の総析出量は、MX型炭窒化物を構成する元素の組成バランスでほぼ決定される。そして、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法において、MX型炭窒化物の総析出量の下限値を0.1重量%とする規定は、650 × 1 0000hのクリープ破断強度で110MPaを超える長時間クリープ強度が実現されるための一条件である。

【0017】

なお、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法が対象とする鋼は、化学成分としてFeを主成分とし、少なくともMX型炭窒化物の構成元素として、重量%で、Cを0.06%以上0.15%以下、Nを0.01%以上0.06%以下、Nbを0.02%以上0.10%以下（Nbの代替としてTaを重量%で0.01%以上0.05%以下）、及びVを0.10%以上0.50%以下含有するMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼であり、その他の化学成分は特に必須成分とはしていない。部材が使用される時の使用条件、使用環境などを考慮し、適宜な化学成分を選択し、含有したものとすることができる。

【0018】

なお、前記MX型炭窒化物の構成元素は必須化学成分であり、その含有量の限定理由は以下に示す通りである。

[1] C

クリープ強化に必要なMX型炭窒化物の形成に必須な化学成分であり、有効な析出量を得るためには、0.06重量%以上必要である。過剰になると、未固溶MX型炭窒化物が増加し、また、溶体化処理温度からの冷却過程においてNbC(TaC)の析出を促進するため、0.15重量%を上限とする。

[2] N

クリープ強化に必要なMX型炭窒化物の形成に必須な化学成分であり、長時間クリープ抵抗として有効な析出量を得るためには、0.01重量%以上必要である。過剰になると、未固溶MX型炭窒化物の増加を促進し、また、焼き戻し時のMX型炭窒化物の複合・粗大化を招くため、0.06重量%を上限とする。

[3] Nb, Ta

クリープ強化に必要なMX型炭窒化物の形成に必須な化学成分であり、有効な析出量を得るためには、Nbについては、0.02重量%以上必要であり、過剰になると、未固溶MX型炭窒化物が増加し、また、溶体化温度からの冷却過程においてNbCの析出を促進するため、0.10重量%を上限とする。Taは、Nbの代替成分として用いることのできるものであり、含有量は、Nbの半分で同様の機能を果たす。

[4] V

クリープ強化に必要なMX型炭窒化物の形成に必須な化学成分であり、有効な析出量を得るためには、0.10重量%以上必要であり、過剰になると、焼き戻し時のMX型炭窒化物の複合・粗大化を招くため、0.50重量%を上限とする。

【0019】

そして、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法では、まず、以上の化学成分を含有する鋼を溶製し、板材、管材などの所定形状の部材に成形後、MX型炭窒化物が完全固溶する温度において熱平衡に達する時間で溶体化処理する。この溶体化処理が十分に行われないと、元来体積分率の小さいMX型炭窒化物の微細析出による強化機能が発揮されない。溶体化処理の温度は、前記の通り、MX型炭窒化物が完全固溶する温度と規定されるが、その温度は、鋼の化学成分により若干のばらつきがあり、また、溶体化処理の時間は、熱処理炉の大きさ、溶製する鋼の大きさなどによりばらつく。一般には、1100～1200 で1.0h以上が例示されるが、これは、決して限定的でなく、MX型炭窒化物が完全固溶する温度及び溶体化処理の時間は、鋼の化学組成、熱処理炉の大きさ、溶製する鋼の大きさなど考慮して適宜設計することができる。溶体化処理の温度は、具体的には、MX炭

10

20

30

40

50

窒化物が完全固溶する温度の ± 50 という幅を持たせることができる。下限は、鋼の化学成分のばらつきに基づく、MX型炭窒化物の完全固溶温度に変動が生ずることを考慮したものであり、上限は、溶体化処理時の γ 結晶粒の極端な粒成長及び δ -フェライトの生成を抑制するためである。 γ 結晶粒の極端な粒成長が起こると、その後の焼き戻し組織の靱性が低下する。

【0020】

以上の溶体化処理を行った鋼は、次いで、 M_s 点、すなわち、炭素鋼などにおいてオーステナイトの冷却中にマルテンサイト変態が始まる温度の直上まで10K/s以上の冷却速度で急冷する。この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法では、この急冷により、焼き入れ後のMX型炭窒化物の存在率を重量%で0.1%以下とする。 M_s 点未満に急冷すると、変態割れなどの重大な構造欠陥を起こす可能性が高くなる。冷媒としては、10k/s以上の冷却速度が得られる水を好ましく例示することができる。

10

【0021】

なお、通常の溶体化処理後の炉冷・空冷程度の冷却速度（10K/s未満）では、析出駆動力の大きなNb系炭化物が冷却途中で析出することを抑制することができず、引き続き行う焼き戻し時に、MX型炭窒化物の複合・粗大化が起こりやすくなる。このために、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法における前述のMX型炭窒化物の析出挙動の第1の条件、すなわち、焼き入れ後のMX型炭窒化物の存在率を重量%で0.1%以下を満たさなくなる。これは、その後の焼き戻し時においてMX型炭窒化物の複合・粗大化を招き、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法におけるMX型炭窒化物の析出挙動の後述する第2の条件を満たさないことにつながる。この意味において、焼き入れ後のMX型炭窒化物の存在率を重量%で0.1%以下というこの出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法におけるMX型炭窒化物の析出挙動の第1の条件は、きわめて重要な技術的意義を持つことが理解される。

20

【0022】

そして、室温に徐冷後、700~800 において焼き戻し、NbC(TaC)とVNとからなる複合MX型炭窒化物の全析出MX型炭窒化物に対する重量%を30%未満とする（MX型炭窒化物の析出挙動の第2の条件）。MX型炭窒化物は、焼き戻し時に複合・粗大化しやすい。このMX型炭窒化物の複合・粗大化が進行すると、焼き戻し温度（700~800 ）より低い温度、すなわち、600~650 の使用環境下において固溶強化、クラスター強化、及び微細析出強化という機能が著しく損なわれることとなり、鋼の長時間クリープ特性の低下を招き、もはや長時間クリープ特性に優れた耐熱鋼として機能しなくなる。焼き戻し温度は、使用環境下の温度の600~650 よりもやや高めに設定するが、その上限は、800 とする。これは、800 を超えると、オーステナイトへの逆変態が起こるためである。

30

【0023】

以上に示される、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法により製造されるMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼は、MX型炭窒化物を構成する元素の組成バランスでほぼ決定されるMX型炭窒化物の析出量に対して、600~650 という高温での長時間に及ぶMX型炭窒化物による強化機能が強く依存する、MX型炭窒化物のマトリックス中における初期の理想的な析出・分散形態を有するため、鋼の化学組成は、MX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼である限り、特に詳細には問わず、600~650 におけるMX型炭窒化物の総析出量が重量%で0.1%以上（MX型炭窒化物の析出挙動の第3の条件）を満たせば、650 ×10000hのクリープ破断強度で110MPaを超える長時間クリープ強度が実現される。したがって、600~650 における高温クリープ強度の改善に有望であると考えられ、耐熱鋼の設計に普遍的な技術的指針を与える可能性があると推測される。

40

【0024】

より具体的には、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法において、耐熱鋼が高Cr鋼の場合、以下のような化学組成が例示される。

【0025】

すなわち、鋼は、化学成分として、重量%で、Crを8.0%以上13.0%以下とともに、4.0%以

50

下のW又は2.0%以下のMoの少なくとも一方又は両方（ただし、両方の場合は、 $W+2Mo<4.0\%$ ）を含有するものを例示することができる。

【0026】

Crは、耐食性、耐酸化性、特に耐水蒸気酸化性を確保する。また、Crは、炭化物を形成してクリープ強度を向上させる機能を有する。これらの機能は、8.0重量%で顕著となり、13.0重量%を超えると、 δ -フェライトが生成し、靱性の低下が起こりやすくなる。

【0027】

Wは、クリープ強度を高める上で有効な化学成分であり、固溶状態においてはマルテンサイト相母相を強化し、鋼が高温下で使用される場合、 Fe_7W_6 型の μ 相、 Fe_2W 型のLaves相などを主体とする金属間化合物を形成し、長時間クリープ強度を向上させる。これに加え、Wは、 $M_{23}C_6$ 系炭化物中に一部固溶し、炭化物の複合・粗大化を抑制する機能も有する。これらの機能は、1.0重量%を超えると顕著となるが、他の化学成分によりすでに鋼の強化が十分行われている場合には、省略も可能である。一方、4.0重量%を超えると、 δ -フェライトが生成し、靱性の低下が起こりやすくなる。

【0028】

Moもその機能はWとほぼ同様である。Moを含む $M_{23}C_6$ 系炭化物又は M_7C_3 系炭化物は、高温で安定であり、長時間クリープ強度の確保に有効となる。一方、Moの析出強化する温度範囲は、Wに比べ低温側（600 以下）で顕著である。これらの機能は、1.0重量%を超えると顕著となるが、他の化学成分によりすでに鋼の強化が十分行われている場合には、省略も可能である。一方、2.0重量%を超えると、 δ -フェライトが生成し、靱性の低下が起こりやすくなる。

【0029】

なお、これらのWとMoとをともに鋼の化学成分とする場合には、上記機能が損なわれず、有効に発揮されるには、 $W+2Mo<4.0\%$ とするのが適当である。

【0030】

以上の高Cr鋼は、補助化学成分として、重量%で、0.1%以下のSi、1.5%以下のMn、0.03%以下のP、0.015%以下のS、0.01%以下のB、0.010%以下のO、0.01%以下のsol.Al、5.0%以下のCo、0.5%以下のNi、及び1.0%以下のCuのいずれか一種若しくは二種以上、さらに、その他不可避的不純物を含有することもできる。

【0031】

Siは、溶鋼の脱酸剤として用いられ、また、高温における耐水蒸気酸化性を向上させるのに有効である。ただ、0.1重量%を超えると、靱性の低下をきたす。また、溶鋼が十分なsol.Alにより脱酸される場合には、含有は省略することができる。

【0032】

Mnは、SをMnSとして固定し、鋼の熱間加工性を向上させる。したがって、十分脱硫されている場合には、含有は省略することができる。この他、Mnは、高応力下での短時間クリープ強度を向上させる機能を有する。ただ、1.5重量%を超えると、靱性の低下が起こりやすくなる。

【0033】

P及びSは、不可避的不純物であり、熱間加工性、溶接部の靱性などに悪影響を及ぼす。したがって、含有量はできる限り低いことが好ましく、Pは、0.03重量%以下、Sは、0.015重量%以下とする。

【0034】

Bは、鋼中に微量含まれると、 $M_{26}C_3$ 系炭化物が微細に分散析出し、複合・粗大化を抑制することができ、高温長時間クリープ強度が向上する。また、焼入性を高めて高温強度を向上させる機能をも有する。Bは、その含有を省略することができるが、含有する場合には、粗大な析出物の形成にともなう靱性の低下を防止するために、0.01重量%以下とする。

【0035】

Oもまた不可避的不純物であり、粗大な酸化物として鋼中に偏在すると、靱性などに悪影

10

20

30

40

50

響を及ぼすため、0.010重量%以下を上限とする。

【0036】

sol.Al（塩酸可溶性Al）は、Siと同じく溶鋼の脱酸剤として用いられる。したがって、Siにより溶鋼が脱酸されている場合には省略可能である。一方、含有する場合には、クリープ強度の低下を招くことないように、0.01重量%以下とする。

【0037】

Co、Ni、及びCuは、いずれもマルテンサイト母相を安定化させ、高温での耐酸化性に寄与する。それらの含有は省略可能とすることもできるが、含有する場合には、Coは5.0重量%以下、Niは0.5%重量以下、Cuは1.0重量%以下とするのが効果的である。

【0038】

以下、この出願の発明のMX型炭窒化物析出強化型耐熱鋼の製造方法の実施例を示す。

【0039】

【実施例】

【0040】

【表1】

鋼No.	C	Si	Mn	Cr	Co	W	V	Nb	sol. Al	N	B	Ni	Cu	P	S	O
1	0.08	0.30	0.50	8.99	2.96	3.00	0.20	0.05	0.003	0.050	0.0045	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.0020
2	0.10	0.30	0.50	8.96	2.95	3.00	0.20	0.05	0.005	0.026	0.0047	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.0015
3	0.10	0.30	0.50	8.94	2.98	3.00	0.20	0.05	0.003	0.010	0.0048	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.0015
4	0.12	0.30	0.50	8.97	2.99	3.00	0.20	0.05	0.004	0.001	0.0050	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.0018

【0041】

表1に示した4つの化学組成を有する鋼を25kgずつ実験用真空誘導溶解炉において溶製した後、1200℃に加熱後、熱間圧延及び鍛造により15mm径の丸棒を作製した。

【0042】

この丸棒に1100～1200℃で1.0h以上の溶体化処理を行った後、空冷、油冷、及び水冷の3つの操作で冷却した。なお、油冷と水冷は400℃付近までとし、その後空冷により徐冷した。冷却速度は、400℃付近までの平均速度で示すと、空冷が>5K/s、油冷が～10K/s、水冷が～30K/sに相当した。

【0043】

室温まで冷却した試料を、次いで、770℃で4hの焼き戻し処理を行った。

【0044】

焼き戻し処理後に得られた試料について、クリープ試験を650℃、100～140MPaの条件で行い、外挿により650℃×10000hの破断強度を求めた。

【0045】

また、溶体化処理及び焼き戻し処理にともなうMX型炭窒化物の析出挙動の変化は、各処理後の試料から採取した抽出レプリカ試料を用いて透過型電子顕微鏡により観察した。溶体化処理後のMX型炭窒化物の存在率は、電解抽出残さ分析の結果から重量比で示した。MX型炭窒化物の析出総量は、650℃×1000h時効材の電解抽出残さの定量値から重量比として示した。

【0046】

その結果を示したのが、表2である。

【0047】

【表2】

10

20

30

40

鋼No.	溶体化処理温度(°C)	冷却速度(K/s)	MX分率(%)	MX複合頻度(%)	MX最終分率(%)	650°C×10000hクリープ 破断強度(MPa)
1	1100	<5	0.15	60	0.285	105
	1200	<5	0.12	40	0.285	110
	1200	~10	0.05	15	0.300	115
	1200	~30	0.03	10	0.300	120
2	1100	<5	0.12	30	0.190	110
	1100	~30	0.1	10	0.195	115
	1200	<5	0.12	30	0.190	110
	1200	~10	0.1	10	0.200	115
	1200	~30	0	5	0.200	120
3	1100	~10	0.05	0	0.160	120
	1100	~30	0.05	0	0.165	120
	1200	~10	0	0	0.150	115
	1200	~30	0	0	0.160	120
4	1100	<5	0.15	0	0.085	100
	1100	~30	0.05	0	0.090	108
	1200	<5	0.15	0	0.080	100
	1200	~30	0.05	0	0.095	110

【 0 0 4 8 】

この表 2 から、焼き入れ後のMX型炭窒化物の存在率が重量%で0.1%以下であり、室温に徐冷後、700～800 において焼き戻し、NbCとVNとからなる複合MX型炭窒化物の全析出MX型炭窒化物に対する重量%が30%未満の時、600～650 におけるMX型炭窒化物の総析出量が重量%で0.1%以上であれば、650 × 10000hのクリープ破断強度で110MPaを超える長時間クリープ強度が実現されることが確認される。

【 0 0 4 9 】

鋼No.1～3は、C及びNを複合して配合しているため、MX型炭窒化物の絶対析出量が鋼No.4に比べ多い。鋼No.4は、Nをほとんど含有しないことからMX炭窒化物の複合化度は低いものの、絶対析出量に不足を生じ、クリープ特性が満足なものとはなっていない。

【 0 0 5 0 】

鋼No.1～3において比較すると、溶体化処理温度が高いと、未固溶のMX型炭窒化物が減り、その結果、焼き戻し時若しくはクリープ時に二次析出するMX型炭窒化物の量が増大するものと考えられる。しかしながら、溶体化処理後の冷却速度が遅いと、冷却中に主にNbC系のMX型炭窒化物が析出し、焼き戻し時のNbC-VN複合型MX型炭窒化物の析出を促進するようであり、この複合、そして粗大化によりMX型炭窒化物の理想的な微細分散密度が低下し、クリープ特性に反映している。一方、複合型MX型炭窒化物の核となるNbCが焼き戻し時に存在したとしても、Nの固溶量が低ければ、複合化は容易には起こらないようである。したがって、焼き戻し時の複合型MX型炭窒化物の成長、促進を防止するためには、過剰なNの含有は控えるべきであると結論される。

【 0 0 5 1 】

図 1 は、焼き戻し処理後の試料におけるMX型炭窒化物の複合頻度と650 × 10000hのクリープ破断強度の外挿値をプロットした図である。

【 0 0 5 2 】

この図 1 から確認されるように、焼き戻し処理後の試料におけるMX型炭窒化物の複合頻度が高いと、110MPaを超える長時間クリープ強度は得られない。Nの含有量が高くなる（鋼No.1）につれ、焼き戻し処理後のMX型炭窒化物の複合頻度は高くなりやすいが、その場合にもより高温の溶体化処理及び急冷により、焼き戻し処理後のMX型炭窒化物の複合頻度を抑制し、長時間クリープ強度の実現は可能であると理解される。

【 0 0 5 3 】

もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。耐熱鋼の化学組成、溶体化処理温度及び時間、冷却速度などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【 0 0 5 4 】

【発明の効果】

10

20

30

40

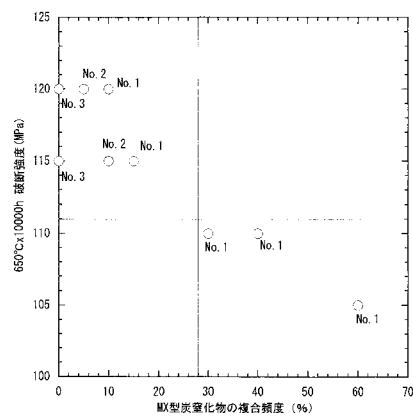
50

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、MX型炭窒化物の析出による強化機構を利用する耐熱鋼の、600～650℃における高温クリープ強度の改善を図ることができ、また、耐熱鋼の設計に普遍的な技術的指針を与える可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】焼き戻し処理後の試料におけるMX型炭窒化物の複合頻度と650℃×10000hのクリープ破断強度の外挿値をプロットした図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 C 38/54

(72)発明者 阿部 富士雄

茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号

独立行政

法人物質・材料研究機構内

合議体

審判長 長者 義久

審判官 山本 一正

審判官 守安 太郎