



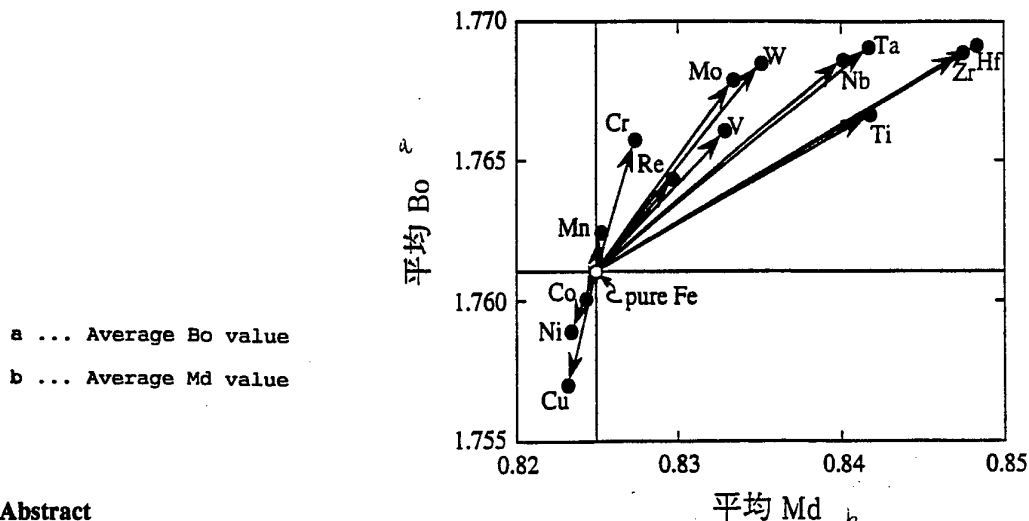
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C22C 38/00, 38/302, 38/30, 38/54		A1	(11) 国際公開番号 WO96/01334
			(43) 国際公開日 1996年1月18日(18.01.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01339 (22) 国際出願日 1995年7月5日(05.07.95) (30) 優先権データ 特願平6/155019 1994年7月6日(06.07.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.)[JP/JP] 〒530-70 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 Osaka, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 森永正彦(MORINAGA, Masahiko)[JP/JP] 〒461 愛知県名古屋市東区矢田町2丁目66番地 名大矢田町宿舎152 Aichi, (JP) 村田純教(MURATA, Yoshinori)[JP/JP] 〒440 愛知県豊橋市飯村北5丁目12番地の6 Aichi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 橋詰良吉(HASHIZUME, Ryokichi)[JP/JP] 〒530-70 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 穂上照忠, 外(HONOUE, Terutada et al.) 〒660 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 Hyogo, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING FERRITIC IRON-BASE ALLOY AND FERRITIC HEAT-RESISTANT STEEL

(54) 発明の名称 フェライト系鉄基合金の製造方法及びフェライト系耐熱鋼



(57) Abstract

A method of designing a ferritic iron-base alloy having excellent characteristics according not to the conventional trial-and-error technique but to a theoretical method, and a ferritic heat-resistant steel for use as the material of turbines and boilers usable even in an ultrasupercritical pressure power plant. Specifically, the d-electron orbital energy level (Md) and the bond order (Bo) with respect to iron (Fe) of each alloying element of a body-centered cubic iron-base alloy are determined by the DV-Xa cluster method, and the type and quantity of each element to be added to the alloy are determined in such a manner that the average Bo value and average Md value represented respectively by the following equations: (1) average Bo value = $\sum X_i (Bo)_i$ and (2) average Md value = $\sum X_i (Md)_i$, coincide with particular values conforming to the characteristics required of the alloy; wherein X_i represents the molar fraction of an alloying element i , and $(Bo)_i$ and $(Md)_i$ represent respectively the Bo value and Md value of the element i . Preferably, the average Bo value and average Md value are, respectively, in the ranges of 1.805 to 1.817 and 0.8520 to 0.8628.

(57) 要約

従来の試行錯誤法によらず理論的な手法で優れた特性のフェライト系鉄基合金を設計する方法、および超々臨界圧発電プラントにも使用できるタービン材料、ボイラ材料用フェライト系耐熱鋼を提供する。即ち、体心立方晶の鉄基合金中における各種合金元素について、d電子軌道エネルギーレベル(Md)および鉄(Fe)との結合次数(Bo)をDV-X α クラスター法によって求め、下記①式および②式でそれぞれ表される平均Bo値と平均Md値とが、合金に求められる特性に応じた所定の値になるように添加すべき合金元素の種類および含有量を定める。

$$\text{平均Bo値} = \sum X_i \cdot (Bo)_i \quad \dots \dots \text{①}$$

$$\text{平均Md値} = \sum X_i \cdot (Md)_i \quad \dots \dots \text{②}$$

ただし、 X_i は合金元素iのモル分率、 $(Bo)_i$ および $(Md)_i$ はそれぞれi元素のBo値およびMd値である。上記の平均Bo値を1.805~1.817の範囲、同じく平均Md値を0.8520~0.8628の範囲にするのが望ましい。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

発明の名称 フェライト系鉄基合金の製造方法
 及びフェライト系耐熱鋼

技術分野

- 5 本発明は、従来のように膨大な実験と試行錯誤の繰り返しを必要とせず、理論的な手法でフェライト系鉄基合金を製造する方法、および高強度のフェライト系耐熱鋼、に関する。このフェライト系耐熱鋼は、高い高温強度をはじめとして従来のフェライト系耐熱鋼を凌ぐ優れた特性を有し、例えばタービン材料、またはボイラ材料として好適なものである。
- 10

背景技術

- 耐熱鋼の用途はきわめて広汎であるが、中でもボイラ用およびタービン用の材料はその代表的なものである。以下、これらを例にして説明する。
- 15

- ボイラ材料およびタービン材料としてこれまでに開発されたフェライト系耐熱鋼は、9～12%のCrを含み、かつC、Si、Mn、Ni、Mo、W、V、Nb、Ti、B（ボロン）、N（窒素）、Cuをそれぞれ0.004～2.0%の範囲で選択し、組み合わせて含有させたものが殆どである。なお、この明細書では、特に断らない限り合金元素の含有量に関する%は質量%（mass%）を意味する。
- 20

- 図1および図2は、それぞれボイラ用とタービン用の主な耐熱鋼の組成を示すものである（「耐熱鋼の組成、組織とクリープ特性」日本金属学会、日本鉄鋼協会九州支部、第78回講演討論会資料、平成4年9月25日…文献1…参照）。これらの鋼種は各合金元素の添加量を少しずつ変化させた膨大な実験によって開発されてきた。そのような実験によって知られた各合金元素の作用効果は概ね下記の
- 25

ようにまとめることができる。

Cr : 耐食、耐酸化性を向上させる元素であり、鋼材の使用温度の上昇とともにその添加量を増加させる必要がある。

W、Mo : 固溶強化と析出強化により、高温強度を増大させる。

5 しかし、添加量が増大すると延性脆性遷移温度(DBTT)が上昇する。脆化を抑制するために、Mo当量 $[Mo + (1/2) W]$ を1.5 %以下にすることが必要である。この方針に従って、従来の多くの合金のMo当量は 1.5% 近傍にある。

10 V、Nb : 炭・窒化物による析出強化が期待できる。1050℃での焼なまし時の固溶限は、Vでは 0.2%、Nbでは0.03%である。これ以上添加量が増えると固溶できない元素が焼なまし時に、炭・窒化物として析出する。これまでの実験結果によれば、クリープ破断強度から判断してVは 0.2%、Nbは 0.05%が最適とされている。このNbの値は固溶限を超えているが、固溶できなかったNbは NbCとなり、焼なまし時のオーステナイト粒の粗大化を抑制するのに効果がある。

15 Cu : オーステナイト安定化元素であるため δ フェライト相および炭化物の析出を抑制する。また Ac_1 点を低下させる作用が小さく、焼入れ性改善の効果を持つ。この外、溶接熱影響部 (heat affected zone、以下、HAZ と記す) の軟化層の生成を抑制する。しかし、1 %以上入れるとクリープ破断絞りが減少する。

20 C、N : 鋼の組織および強度に影響する元素である。クリープ特性に関しては、V、Nb等の添加量により、クリープ破断強度に最適なC含有量、N含有量は変化する。

25 B : 0.005%程度の添加により鋼の焼入れ性が向上する。また組織が微細になり、強度と靱性の向上に効果があるといわ

れている。

- Si、P、S、Mn：鋼の脆性抑制のため、いわゆるスーパークリーン化が考えられており、これらの元素はできるだけ少ない方が良くとされている。ただし、Siには水蒸気酸化を抑制する効果があり、ボイラ材ではある程度の含有量を確保するのがよいと言われている。

- 上記のように、従来の合金開発の方法によって、各合金元素の効果はある程度明らかにされてきた。しかし、新たな鋼種を開発するためには、さらに膨大な実験が必要となる。例えば5種の合金元素からなる鋼の各元素の含有量を、それぞれ3種類ずつ変えて調べるとすれば、単純に計算して 3^5 (=243)もの鋼を溶製し、それぞれから各種の試験片を作製して実験を繰り返すことが必要となる。

- 図1および図2に示すように、最近の耐熱鋼は10種類に余る合金元素から成るものが多く、この種の新規な鋼を従来の手法で開発するとすれば多大な労力、時間および費用を必要とする。

- 本発明者らは、先に分子軌道理論に基づく新しい金属材料の設計方法を開発した。その方法の概要は、「日本金属学会会報」第31巻、第7号(1992) 599～603頁(文献2)および「アルトピア」1991.9, 23～31頁(文献3)等の開示している。また、本発明者らは、上記の方法を用いて、ニッケル基合金およびオーステナイト系鉄合金を製造する方法について特許出願を行った〔特許第1831647号(特公平5-40806号公報)および米国特許第4,824,637号明細書、参照)〕。

- 上記の文献および特許公報等に記載しているとおり、アルミニウム合金、チタン合金、ニッケル基合金等の非鉄金属合金、金属間化合物合金、およびオーステナイト系鉄基合金については、上記の新しい合金設計方法が実用合金の製造に利用できる目処がついている

。しかし、フェライト系の耐熱鋼に関しては、これまでのところ、この方法が実用材料の製造に役立つかどうかの確認はできていなかった。

5 本発明は、前述のような試行錯誤を繰り返す古典的な手法によらず、効率的に鉄基合金、特にフェライト系耐熱鋼、の合金設計を行い、これを実用化することを課題としてなされたものである。

本発明の一つの目的は、高強度フェライト系鉄基合金を理論的な予測によって効率的に製造する方法を提供することにある。

10 本発明のもう一つの目的は、耐熱材料に要求される高温強度をはじめとする各種の特性において、従来のフェライト系耐熱鋼よりはるかに優り、近年の厳しい使用条件、例えば 246～351 kgf/cm²g の圧力、538 ～649 °C の温度という過酷な蒸気条件で使用するタービン材料またはボイラ材料として好適なフェライト系耐熱鋼を提供することにある。

15

発明の開示

本発明は、下記(1) および(2) のフェライト系耐熱鋼の製造方法ならびに(3) から(5) までのフェライト系耐熱鋼を要旨とする。

(1) 体心立方晶の鉄基合金中における各種合金元素について、
20 d 電子軌道エネルギーレベル (M d) および鉄 (Fe) との結合次数 (B o) を DV-X α クラスタ法によって求め、下記①式および②式でそれぞれ表される平均 B o 値と平均 M d 値とが、合金に求められる特性に応じた所定の値になるように添加すべき合金元素の種類および含有量を定めることを特徴とするフェライト系鉄基合金の
25 製造方法。

$$\text{平均 B o 値} = \sum X_i \cdot (B o)_i \quad \dots \dots \text{①}$$

$$\text{平均 M d 値} = \sum X_i \cdot (M d)_i \quad \dots \dots \text{②}$$

ただし、 X_i は合金元素 i のモル分率、 $(B_o)_i$ および $(M_d)_i$ はそれぞれ i 元素の B_o 値および M_d 値である。

(2) 上記の平均 B_o 値が 1.805~1.817 の範囲、同じく平均 M_d 値が 0.8520~0.8628 の範囲となるように化学組成を決定することを

5 特徴とする高強度フェライト系耐熱鋼の製造方法。

(3) クロム (Cr) の含有量が 9.0~13.5 質量%、炭素 (C) の含有量が 0.02~0.14 質量%、コバルト (Co) の含有量が 0.5~4.3 質量%、タンゲステン (W) の含有量が 0.5~2.6 質量%であり、前記平均 B_o 値および平均 M_d 値が図 9 の点 A と B、B と C、C と D
10 、D と A を結ぶ直線で囲まれる領域 (線上を含む) にあるフェライト系耐熱鋼。

(4) 質量%で、

炭素 (C) : 0.07~0.14%、窒素 (N) : 0.01~0.10%

珪素 (Si) : 0.10% 以下、バナジウム (V) : 0.12~0.22%

15 クロム (Cr) : 10.0~13.5%、マンガン (Mn) : 0.45% 以下

コバルト (Co) : 0.5~4.3 %、ニオブ (Nb) : 0.02~0.10%

モリブデン (Mo) : 0.02~0.8 %

タンゲステン (W) : 0.5~2.6 %

硼素 (B) : 0~0.02%、レニウム (Re) : 0 ~ 3.0 %

20 を含み残部が鉄 (Fe) および不可避免的不純物からなるフェライト系耐熱鋼。

(5) 質量%で、

炭素 (C) : 0.02~0.12%、窒素 (N) : 0.01~0.10%

珪素 (Si) : 0.50% 以下、バナジウム (V) : 0.15~0.25%

25 クロム (Cr) : 9.0~13.5%、マンガン (Mn) : 0.45% 以下

コバルト (Co) : 0.5~4.3 %、ニオブ (Nb) : 0.02~0.10%

モリブデン (Mo) : 0.02~0.8 %

タングステン (W) : 0.5~2.6 %

硼素 (B) : 0~0.02%、 レニウム (Re): 0 ~3.0 %

を含み残部が鉄 (Fe) および不可避免の不純物からなるフェライト系耐熱鋼。

- 5 上記(4)の耐熱鋼は、特にタービン材料として好適なものであり、(5)の耐熱鋼はボイラ材料として好適なものである。(3)から(5)までの耐熱鋼に不可避免に混入する不純物元素の中で、特にNiは0.40質量%以下に抑えるのが望ましい。また、上記(4)の耐熱鋼ではPおよびSをそれぞれ0.01質量%以下に抑えるのが望ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は従来の代表的なボイラ用 9 ～12Cr 鋼の化学組成を示す図であり、図 2 は従来の代表的なタービン用 9 ～12Cr 鋼の化学組成を示す図である。

5 図 3 は、bcc Fe の M_d と B_o の計算に用いたクラスターモデルである。また、図 4 は元素の M_d 値と B_o 値を示す図である。

図 5 は Fe に 1 mol % の各種元素を添加した合金の平均 B_o と平均 M_d の位置と合金ベクトルを示す図であり、図 6 は Fe に各元素を 1 mol % を添加したときの平均 M_d と A_{c1} 点の変化を示す図である。

10 図 7 は平均 M_d と δ フェライト相の量との関係を示す図であり、図 8 はボイラ用 9 ～12Cr 鋼の発展過程を「平均 M_d - 平均 B_o マップ」に示した図である。さらに、図 9 は本発明の耐熱鋼の平均 M_d 値と平均 B_o 値の領域を示す図である。

図 10 はボイラ用 9 ～12Cr 鋼の許容応力と平均 B_o との関係を示す
15 図であり、図 11 はタービン用 9 ～12Cr 鋼の発展過程を「平均 M_d - 平均 B_o マップ」に示した図である。

図 12 は、従来の代表的なタービン用 9 ～12Cr 鋳鋼の化学組成を示す図である。

図 13 は、本発明のフェライト系耐熱鋼の化学組成の範囲を示す図
20 である。

図 14 は実施例で用いた試験材の化学組成を示す図であり、図 15 は実施例で用いた試験材の平均 M_d 値、平均 B_o 値、および変態点を示す図である。

図 16 は実施例の試験材中、T シリーズ材料の焼もどし温度と常温
25 引張特性との関係を示す図であり、図 17 は実施例の試験材中、B シリーズ材料の焼もどし温度と常温引張特性との関係を示す図である。

図18は、実施例の標準熱処理試験材の常温引張試験結果を示す図である。また、図19は、実施例の標準熱処理試験材の高温引張試験結果を示す図である。

図20は実施例の試験材中、Tシリーズのシャルピー衝撃試験結果を示す図であり、図21は実施例の試験材中、Bシリーズのシャルピー衝撃試験結果を示す図である。

図22は実施例の試験材中、Tシリーズのクリープ破断試験結果の一例を示す図であり、図23は実施例の試験材中、Bシリーズのクリープ破断試験結果の一例を示す図である。

10 図24は、実施例の試験材中、Tシリーズの各種温度における100,000時間のクリープ破断強度を示す図である。一方、図25は、実施例の試験材中、Bシリーズの各種温度における100,000時間のクリープ破断強度を示す図である。

図26は、実施例の試験材中、Bシリーズの溶接熱影響部の最高硬
15 さ試験結果を示す図である。

図27は、実施例の試験材中、Bシリーズのバレストレイン試験結果を示す図である。

発明を実施する最良の形態

20 本発明方法の最大の特徴は、分子軌道計算法の一つであるDV-X α クラスター法を用いて体心立方晶（以下、BCCと記す）の鉄基合金中の各種元素の合金パラメータを導出し、その合金パラメータにより、合金元素の特徴を解明して、所望の特性を持つフェライト系鉄基合金にふさわしい合金元素およびその含有量の選定を行うこ
25 とにある。また、上記の合金パラメータを用いれば、フェライト系耐熱鋼の相安定性と高温クリープ特性が評価できる。従って、フェライト系耐熱鋼の理論的な評価が可能であり、その評価結果を新し

い耐熱鋼の開発に役立てることができる。

上記の本発明方法によって設計された新しい化学組成のフェライト系耐熱鋼が前記 (3) から (5) までの本発明鋼である。

まず、本発明方法の基本原理について順次説明する。

5 [I] 分子軌道法による合金パラメータの導出について

図 3 は、bcc Fe合金の電子構造の計算に用いたクラスターモデルを示す図である。このモデルでは、中心にある合金元素Mがその第 1 および第 2 近接位置にある14個のFe原子に取り囲まれた構造になっている。クラスター内の原子間距離を純Feの格子定数 0.2866nm
10 を基に設定し、中心の原子を各種合金元素Mに置き換えたときの電子構造を、分子軌道計算法の一つであるDV-X α クラスター法 (Discrete-Variation-X α クラスター法、詳しくは、例えば、三共出版「量子材料化学入門」…文献4、および前掲の特公平5-40806号公報、参照) により計算した。

15 図4に計算によって得られた2つの合金パラメータの値を示す。その1つは、Fe-M原子間の電子雲の重なり度合を表す結合次数 (Bond Order、Boと略記する) である。このBoが大きいほど原子間の結合は強い。もう一つは、合金元素Mのd軌道エネルギーレベル (Mdと略記する) である。このMdは、電気陰性度や原子半
20 径と相関のあるパラメータである。Mdの単位はエレクトロン・ボルト (eV) であるが、簡単のため以下の説明では単位を省略する。

図4に示した非遷移金属元素の炭素 (C)、窒素 (N)、および珪素 (Si) のMdの値は、状態図や実験データを基にして決定した。d電子を持たないこれらの元素を遷移金属と同じ枠組みの中で議
25 論するために、このような取り扱いを行った。

合金においては次式のように各元素の組成平均をとり、平均のBoおよびMdを定義する。

$$\text{平均 } B_o \text{ 値} = \sum X_i \cdot (B_o)_i \quad \dots \dots \dots \textcircled{1}$$

$$\text{平均 } M_d \text{ 値} = \sum X_i \cdot (M_d)_i \quad \dots \dots \dots \textcircled{2}$$

ここで X_i は合金元素 i のモル分率、 $(B_o)_i$ および $(M_d)_i$ は、それぞれ i 元素の B_o 値および M_d 値であり、フェライト鋼では
 5 図 4 の値を使う。なお、図 4 中に記載されていない元素の M_d およ
 び B_o はともに 0 とする。

[II] 合金パラメータによる合金元素の特徴の解明と合金元素の 選択について

10 図 5 は、各元素 (M) の合金パラメータを「平均 B_o - 平均 M_d
 マップ」上にまとめたものである。ここでは Fe-1mol% M 合金の位
 置を●印で示した。このように、合金元素によってその位置は大き
 く変化する。○印で示す Fe の位置より右上方にある元素は Mn を除い
 てすべてフェライト形成元素である。一方、Mn と左下方にある元素
 15 はオーステナイト形成元素である。

フェライト系耐熱鋼の合金元素としては、 B_o は高く、 M_d は低
 い方がよい。 B_o が高ければ原子間の結合力が強くなるので、材料
 強化に有効である。一方、 M_d は、後述するように合金の相安定性
 と関係しており、合金の平均 M_d が高くなると第 2 相 (δ フェライ
 20 ト相など) が析出してくる (例えば、鉄と鋼、第 78 巻 (1992) p. 1377
 …文献 5 …参照)。高平均 B_o 、低平均 M_d という観点から図 5 を
 みると、Cr が最もこの条件に合致している。合金ベクトルの傾き、
 すなわち「平均 B_o / 平均 M_d 」比は、Cr が最も大きいからである
 。Cr 以下、この比は、Mo、W、Re、V、Nb、Ta、Zr、Hf、Ti の順に
 25 小さくなる。

一方、オーステナイト形成元素について注目すると、Mn を除き、
 「平均 B_o / 平均 M_d 」比は負になり、その大きさは Co、Ni、Cu の

順に小さくなる。図 1 および図 2 に見られるように、ボイラ用材料中にはNiを含まないものが多いが、タービン用材料にはNiを積極的に添加することが多い。Cuは、ボイラ用材料のHCM12Aに含まれている。しかし、Coはどの合金にも含まれていない。

- 5 上記の理論的な推定から、フェライト系耐熱鋼の添加元素として好ましいと思われる元素であるにもかかわらず、これまで積極的に使われていない元素としてCoの外にReがある。本発明のフェライト系耐熱鋼は、後述するように、CoまたはCoとReを必須成分として含むものである。
- 10 フェライト系耐熱鋼は、焼もどし処理をして焼もどしマルテンサイト単相の組織とする場合が多い。長時間の高温クリープ破断強度を上昇させるためには、できるだけ高い温度での焼もどしが必要である。従って、焼もどし温度の上限となる Ac_1 変態点を上昇させる必要がある。 Ac_1 変態点は経験的に次式で与えられている。

$$15 \quad Ac_1 \text{ 点 } (^{\circ}C) = 760.1 - 23.6 \text{ Mn} - 58.6 \text{ Ni} - 8.7 \text{ Co} - 6.0 \text{ Cu} \\ + 4.2 \text{ Cr} + 25.7 \text{ Mo} + 10.3 \text{ W} + 84 \text{ V}$$

..... ③

なお、③式の元素記号はそれぞれの元素の含有量（質量%）を示す。

- 20 図 6 に bcc Fe に各元素を 1 mol% 添加したときの平均 M_d と Ac_1 点の変化 (ΔAc_1) の関係を示す。上述のように平均 M_d が小さくて、 Ac_1 点を上昇させる元素が耐熱鋼の合金元素として最も適している。この視点から図 6 をみると、「 ΔAc_1 /平均 M_d 」の比が比較的大きな V は有効な元素であるといえる。また、Cr は ΔAc_1 の上
- 25 昇にはほとんど寄与しない元素である。一方、オーステナイト形成元素である Ni と Co を比べれば、Co の方が Ac_1 点をあまり低下させない元素である。この点から、Ni よりも Co の方が、合金元素としては

適していると言える。

Mnは A_{c1} 点を下げ、かつ B_o もあまり大きくないので、できればその含有量を減少させた方がよい元素である。また、Cuの A_{c1} 点を下げる作用は、Coとほぼ同程度なので、図1の HCM12A に見られるようにCu添加が実際に試みられている。

〔III〕 フェライト系耐熱鋼の相安定性の評価

フェライト系耐熱鋼ではクリープ特性および靱性向上のため、 δ フェライト相の生成を抑える必要がある。本発明方法ではかなりの精度で δ フェライト相の生成が予測できる。

図7は、1050℃で焼ならしをしたNi含有量の異なる材料中に残留する δ フェライト量を平均Mdパラメータによって整理した結果である。 δ フェライト相はNiが無添加の場合、平均Mdが0.852を超えたあたりから生成し始め、平均Mdが高くなるにしたがって、その量は比例的に増加する。またオーステナイト形成元素であるNiの添加によって、生成境界の平均Md値は若干高くなる傾向がある。

δ フェライト量を合金組成から予測し、その生成を抑えることができるため、この平均Mdによる予測は、フェライト系耐熱鋼の合金設計にきわめて有用である。また、Laves相 (Fe_2W 、 Fe_2Mo など)の生成もNiを含まない時は予測できる。Laves相はNi添加により生成しやすくなる。

〔IV〕 既存のフェライト系耐熱鋼の評価

(i) ボイラ材料

図8は、図1に示したボイラ用9～12Cr鋼の組成から平均 B_o と平均Mdの値を求め、それを「平均 B_o －平均Mdマップ」の上にプロットしたものである。なお、これらの鋼とよく比較される2・

1/4Cr-1Mo 鋼(JIS STBA24)の平均 B o の値は1.7567、平均 M d の値は0.8310であり、図 8 の中に示した材料の値に比べて遙に小さく、同図中には表示できない。

前掲の文献 1 に紹介されているように、9 Cr 鋼では T9 → T91 → NF616 の順に改良が進んでいる。T9 (9Cr-1Mo)に炭(窒)化物形成元素である V、Nb を添加し、かつ、その添加量を最適化することによって開発された材料が T91 (Mod. 9Cr-1Mo)である。NF616 は、T91 の Mo 量を減少させ、その代わりに W を添加して作られた材料で、これは現在、最高のクリープ破断強度を示す 9 Cr 鋼である。

10 上記の 9 Cr 鋼の発展経過は「平均 B o - 平均 M d マップ」の上では矢印で示すように高平均 M d、高平均 B o 化への変化として理解できる。NF616 の平均 M d 値は0.8519であり、上述の Ni を含まないときの δ フェライト相の生成の境界平均 M d 値に一致している。このように、NF616 は δ フェライト相が生成しないぎりぎりの範囲ま
15 で合金元素を添加して強化を図った材料であるといえる。Ni や Co のようなオーステナイト安定化元素を含まない合金系では、これ以上優れた鋼は今後も現れないと考えられる。

12Cr 鋼は、HT9 → HCM12 → HCM12A のように発展してきており、HCM12 は HT9 から C 量を減じ、W および Nb を添加してできた材料で
20 ある。HCM12A は HCM12 から Mo 量を減じ、代わりに W 量を増やした材料である。よく言われているように、Mo 当量 $[= Mo + (1/2) W]$ が 1.5% 以下になるように成分が調合されている。また前述のように Cu を 1% 加えて δ フェライト相の生成を抑えている。

上記の 12Cr 鋼の発展経過を図 8 の「平均 B o - 平均 M d マップ」
25 上で追ってみると、矢印で示すようにジグザグになっている。

HCM12A の平均 M d 値は 0.8536 であり、δ フェライト相の生成境界値にはほぼ一致しているが、若干高めである。前述の Ni や Co 同様にオ

ーステナイト生成元素のCuが1%入っているので境界平均Md値は若干高くなっている。1%のCuが入っている場合、境界平均Md値は、ほぼ0.853~0.854と予想される。従ってHCM12Aはδフェライト相の生成しない限界をぎりぎりに狙った材料といえる。熱処理を少し違えれば、δフェライト相が出現することも予想される。

平均Md値が0.8606と高く、オーステナイト生成元素を含んでいないHCM12中には、δフェライト相が体積率で約30%も出現する。TB12については不明であるが、この高い平均Md値(0.8594)から判断すると、δフェライト相が現れているものと思われる。9Cr系鋼でも平均Md値が高い材料であるEM12、Tempaloy F-9、HCM9Mなどでもδフェライト相が出現することは良く知られている。

以上をまとめてみると、NF616、HCM12A等の最近開発された材料はδフェライト相の無いマルテンサイト単相の組織をもち、かつ大きな結合次数をもつことが分かる。なお、図8中に□で示すB1~B5は、後述する実施例の本発明鋼であり、太字の平行四辺形で囲った領域が本発明のフェライト系耐熱鋼(前記(3)の耐熱鋼)の平均Md値と平均Bo値の範囲である。

上記の平行四辺形の領域を拡大して示したのが図9である。同図において、A、B、CおよびDの各点の座標点は下記のとおりである。

A点・・・平均Md値=0.8563、平均Bo値=1.817

B点・・・平均Md値=0.8520、平均Bo値=1.805

C点・・・平均Md値=0.8585、平均Bo値=1.805

D点・・・平均Md値=0.8628、平均Bo値=1.817

図10は、600℃での許容応力を縦軸にとり、横軸の平均Boとの関係を示したものである。図中の□印の合金はδフェライト相が現れる材料である。一方、●印で示した合金は、δフェライト相の現

れない材料である。 δ フェライト相が現れない材料の許容応力は、平均 B_o とともに直線的に増加していることがわかる。一方 δ フェライト相が現れる材料の許容応力はどれも小さく、直線より下にくる。 δ フェライト相の存在は溶接性を高めるために有効であるかも知れないが、許容応力を上げるには、その生成を抑制することが必要である。

(ii)タービン材料

ii-1 ロータ材

タービン用 9~12Cr鋼（図2参照）の発展過程も文献1に紹介されている。まず、ロータ材料に注目すれば、（小型部材用のH46）→GE→TMK1→TMK2のように推移している。GE材はH46を大形ロータ材として改良したもので、改善の要点は、凝固時の大型鑄塊中の異常偏析（ δ フェライト相、MnS、粗大NbCなどの偏析）を防止するために、Nb量を0.1%以下、Cr当量を10%以下にした点である。このGE材からC量を減じ、またMo当量を増やすことによってTMK1ができた。さらにTMK1よりMo量を減じ、W量を増やして、クリープ破断強度を高めた材料がTMK2である。

図11は、この12Cr鋼の発展過程を「平均 B_o —平均Mdマップ」上で整理したものである。なお、この図にも後述する実施例の本発明鋼（T1~T5）の位置を□で示し、本発明のフェライト系耐熱鋼（前記(3)の耐熱鋼）の平均Md値と平均 B_o 値の範囲を太字の平行四辺形で示した。

H46からGEの変化は大幅な低平均Md化、低平均 B_o 化への変化である。このことから、大型ロータを作るために、いかに偏析を恐れたかがわかる。しかし、GE→TMK1→TMK2への変化は、高平均Md化、高平均 B_o 化への変化であり、これはボイラ材のT9→T91→NF616の変化と同じ傾向である。徐々にではあるが、性能の向上を

目指して、結果的には平均M d 値を H46に近づけようとしていたと言える。

上記のようにして H46より平均B o 値が大きなTMK1、TMK2が開発された。TMK2の平均B o 値は1.8048、平均M d 値は0.8520であり、
5 これは図 8 の NF616の平均B o 値の1.8026、平均M d 値の0.8519と大変近い。すなわちボイラ材、タービン材にかかわらず、その平均B o、平均M d の位置はほぼ同じところに集まっている。TMK1およびTMK2にはNiが 0.5～0.6 %入っているので、 δ フェライト相の生成境界平均M d 値は約0.855 である（図 7 参照）。

- 10 現在、若松発電所で実施されている超高温タービン実証試験において593 °C用として開発された材料の 593°C、100,000 時間クリープ破断強度は 12.4kgf/mm²(122MPa)であり、TMK1のそれに近い。実際、その「平均B o－平均M d マップ」上の位置（Wakamatsu rotor と表示）もTMK1に極めて近い。これは TAFを基にしてC、N
15 を最適化して開発された材料である。また、最近 GE 材を基にして593°C用の12Cr系耐熱鋼が開発されている。この材料の593 °C、100,000 時間クリープ破断強度は15.3kgf/mm²（150MPa）であり、上記のWakamatsu rotor より若干上回っている。しかし、この耐熱鋼の「平均B o－平均M d マップ」の上の位置（記号Aで示す）は TMK
20 2 よりも低M d 側にある。

ii-2 鋳鋼材

- タービン部品において車室や翼環などには鋳鋼品が適しているが、従来の 2・1/4 Cr-1Mo鋼では高温強度が不十分であり、593 °C以上の蒸気条件では使用できない。図12に各メーカーで開発された 9～
25 12Cr鋳鋼材の組成を示す。これら鋳鋼の「平均B o－平均M d マップ」上の位置は、図11から明らかなように、ロータ材に比べて低平均B o、低平均M d 側にある。これは鋳鋼材であるため、偏析によ

り δ フェライト相が生成しないような安全サイドの成分調整が行われているからである。この中で TSB12Crは MJC12や T91鋳鋼の近くに位置している材料であり、すでに川越 1、2 号機で実用化されている。また MHI12Crは、前記の若松超高温タービン実証試験に使われている材料であるが、平均Mdが低く、偏析を避ける設計が行われていることがわかる。一方、HITACHI 12Crは鋳鋼の中では高平均Md、高平均Boの位置にある。

以上のように、「平均Boー平均Mdマップ」を用いることにより、材料の特徴がかなり明確に浮かび上がってくる。これまでの材料の開発過程をこのマップで整理できるのみならず、このマップを使用して、既存のものを凌ぐ特性を持つ新しいフェライト系耐熱鋼を開発することが可能であることがわかる。

〔V〕「平均Boー平均Mdマップ」上での最適範囲

図 8 および図 11 に示し、さらに拡大して図 9 に示した平行四辺形で囲まれる範囲が耐熱鋼の「平均Boー平均Mdマップ」上での最適範囲である。ここで、直線BCは平均Bo値が1.805 の直線であり、これより平均Bo値を下げるとクリープ特性が劣化する（図 10 参照）。直線ADは平均Bo値が1.817 の直線であり、相安定性を保ったままで、これより平均Bo値を上げることは実際上不可能である。

図 9 のD点は、平均Md値が 0.8628 の点であり、これは材料の実際の製造時に δ フェライトを生成させないための安全上限値である。B点（平均Bo値が1.805、平均Md値が0.8520）の値よりも更に平均Bo値と平均Md値を下げるのは、合金の高温特性上、好ましくない。

従って、高温クリープ特性に優れたフェライト系耐熱鋼の製造に

当たっては、平均 B o 値が 1.805 から 1.817 の範囲で、かつ平均 M d 値が 0.8520 から 0.8628 の範囲になるように成分設計を行えばよい。

図 9 の A B および C D の直線の方法は、図 5 に示したように、Cr、V、Mo、W、Nb、Ta、Re、Mn、Co の合金ベクトルの方向に近く、平均 B o 値を上げると平均 M d 値がこの方向に沿って上がることを示している。即ち、平均 B o 値と平均 M d 値が図 9 の直線 A B、B C、C D および D A で囲まれる範囲にある耐熱鋼（前記(3)の本発明の鋼）は、最も理想的なフェライト系耐熱鋼である。なお、この鋼における Cr と C の含有量の範囲は、高クロムフェライト系耐熱鋼の基本的な特性を確保する範囲である。Co の 0.5% は、 δ フェライト相の出現を避けるための最小限の量である。一方、Co を 4.3% を超えて含有させても、クリープ特性の大きな改善はない。Co は A_{c1} 変態点を低下させる元素であるから、その含有量は 4.3% までにとどめるべきである。また、W は B o 値の大きな元素であり、高温クリープ特性を改善するには必須の合金元素で、最少でも 0.5% は必要である。しかし、過剰に添加すれば耐酸化性を損ない、また、ラーベス相も出やすくなって脆化を招き、クリープ特性にも悪影響を及ぼすおそれがある。そのため、W 含有量の上限は 2.6% とした。

これらの基本成分の外の合金元素の種類およびそれらの含有量は、平均 B o と平均 M d とが、前記図 9 の最適範囲（平行四辺形で囲まれる範囲）に入るように選定すればよい。不可避免的な不純物である Ni はできるだけ少ないことが望ましいが、製造時にスクラップを使用することを考慮して、0.40% までは許容することとした。

25

〔VI〕本発明方法の具体的実施の指針

これまでに述べた理論および経験則を基にして、本発明方法では

、次のような指針に沿ってフェライト系耐熱鋼の成分設計を行う。

- 1) 高温クリープ特性に有害な δ フェライト相の析出を抑え、靱性ならびにクリープ特性を改善する。
- 2) Ac_1 変態点をできるだけ高温にしてクリープ特性を改善する。
- 5 Niはクリープ特性を劣化させるので、その使用を避け、不純物として混入する量も 0.40 %以下に抑える。
- 3) 上記 1) および2)の観点から平均M d 値の適正範囲を選ぶ。図7に示したように、 δ フェライトの生成を抑えるには、Niが0.40%以下の場合、平均M d 値を 0.8540 以下とすることが必要であるが、Coを4 %程度まで高めに含有させることにより、平均M d 値は 0.8628 まで高めることができる。
- 10 4) クリープ特性と結合次数（平均B o）との間には図10に示したような相関がある。結合次数が高くなるほど、材料の融点も上がるため、クリープ特性も向上すると考えてよい。そこで、 δ フェライト相が生成しない範囲、即ち、平均M d 値が0.8628以下である範囲で、できるだけ結合次数が高くなるように化学組成を選択する。
- 15 5) 上記の 1) ～4)から、平均B o 値が 1.805～1.817 の範囲、平均M d 値が0.8520～0.8628の範囲にそれぞれ収まるように、化学組成を選定することを基本的な成分設計指針とする。
- 20 さらに、タービン用またはボイラ用を主用途とする耐熱鋼の成分設計では、
- 6) オーステナイト安定化元素であるCoを必須成分とし、さらに高温強度と相安定性の向上が必要な場合にはReの添加を行う。
- 25 7) W、Mo、V、Nb、ReおよびCoの含有量については、平均B o 値と平均M d 値を基に最適化を図る。

上記の指針に沿って製造された鋼が、図13に示す本発明のNo.1およびNo.2の耐熱鋼である。No.1は、従来の材料に比べてはるかに高温強度が高く、特にタービン用材料として好適なものであり、ここではTシリーズと呼ぶ。No.2は高温クリープ強度が高く溶接性にすぐれ、特にボイラ用として好適なものであり、ここではBシリーズと呼ぶ。

〔Ⅶ〕本発明の高強度フェライト系耐熱鋼について

図13に、本発明のフェライト系耐熱鋼（上記のNo.1とNo.2の耐熱鋼）の組成を示す。タービン用材料およびボイラ用材料としてそれぞれ現在もっとも高性能なものである前記 TMK2 とNF616 を凌ぐ特性を得ることを目標として成分設計を行った。

タービン用の TMK2 はNiを含むが、本発明鋼ではNiの代わりにCoを添加している。そのため、Coの量が少なすぎると δ フェライト相が出やすくなる。そこで、先に〔Ⅴ〕で述べたように、Coの含有量を 0.5～4.3 %の範囲とした。

Reは、図5に示したように（平均Bo／平均Md）の比が大きく、相安定性を損なわずに、鋼の強度を向上させる元素である。0.01%程度の微量でも効果はあるが、上記の効果を確実にするには、その含有量は 0.1%以上とするのがよい。しかしながら、Reの含有量が 3.0%を超えると、合金の相安定性が悪くなる。また、Reは高価な元素であるから、3.0 %を超えて含有させるのは経済的にも好ましくない。

Cr量は、 δ フェライト相を出さない範囲で、鋼の平均Mdと平均Boの値をできるだけ高くするよう調整した。

以下、No.1の鋼（主用途はタービン用）およびNo.2の鋼（主用途はボイラ用）のそれぞれの具体的な合金組成について説明する。

(i) No.1の鋼 (Tシリーズ)

この鋼はタービン用材料 (ロータ材、ブレード材および鋳鋼部
品用材料。但し、鋳鋼として使用する場合には、平均 B_o と平均 M_d
5 がいずれも小さい値となるように成分調整を行うのが望ましい。) を
代表的な用途とするが、その外に自動車、航空機等のエンジンま
わりの部品等の材料としても好適である。

1) この鋼には 0.5~4.3 %のCoを含有させた。Niに比べて、Coの
オーステナイト安定化能は、約1/2 である。従って、 δ フェライ
10 ト相の出現境界の平均 M_d 値は、3.0 %Coの場合は約0.860 と推
定される。これらの平均 M_d 値は、図7において、1.5 %Niのと
きの δ 相出現境界値に対応している。

前記③式から明らかなように、CoはNiに較べて Ac_1 点を低下さ
せる作用がはるかに小さい。従って、Niに代えてCoを添加すれば
15 、 Ac_1 点を高く維持することができ、焼もどしを高温で行うこと
ができるという大きな利点がある。

前記のとおり、Niは鋼のクリープ特性を劣化させるので本発明
鋼ではNiをCoで置換することを原則とする。従って、Niの含有量
は低い程望ましいのであるが、この種の鋼の製造にはスクラップ
20 を使用するので、製造コストの面からある程度のNiの混入は許容
せざるを得ない。この実生産上の都合と図7に示した δ フェライ
トの生成条件を考慮して本発明ではNiの許容上限を0.40%とする
。

なお、Niは0.25%以下とするのが更に望ましい。

25 2) 平均 M_d 値を調整するために、 M_d 値が負であるN (窒素) の
含有量の範囲を0.01~0.10%とした。

3) Mnの含有量の許容上限値は0.45%とした。低Mn化は、低Si化と

ともに、不純物元素の粒界偏析に起因する脆化と炭化物の析出に起因する脆化を抑制する効果を持ち、鋼の脆化感受性を著しく小さくする。従って、Mnは可及的に少ない方がよい。即ち、Mn含有量の下限値は実質的に0である。

- 5 4) Reは、図5に示したとおり、フェライト系耐熱鋼の合金成分として好ましい元素である。ただし、高価な成分であるから、必要に応じて添加する。添加するときは、その破壊靱性改善の効果を確保するため、その含有量は0.01%以上、望ましくは0.1%以上とする。上限は前記の理由で3.0%とする。なお、後述する理由
10 によりReの添加による成分の調整はMoとWで行うのが望ましい。そこで、Moの下限値を0.02%とした。

Wの望ましい含有量は、1.0%から2.0%未満である。先に〔V〕で述べたように、Wが過剰になれば、鋼に種々の悪影響を及ぼすおそれがある。Wの一部をこのような弊害のないReで補う
15 のが望ましい。

- 5) Bは、前述のように、焼入れ性の向上と組織の微細化を狙ってフェライト系耐熱鋼にも添加することが多い。本発明鋼でも、強度と靱性を一層高めるために、必要に応じてBを添加することができる。高温クリープ強度の向上のためには0.001%以上の含有
20 量とするのが望ましい。但し、Bが0.02%を超えると加工性が損なわれるので、添加する場合でもその含有量は0.02%以下とする。

- 6) Crの含有量は、上述の方針に従って、合金の平均B₀値および平均M_d値ができるだけ高くなるように決定した。

- 25 7) 脱酸剤としては、Siを用いる。ただし、Siは鋼の靱性を劣化させるので、その鋼中残留量は少ない方がよく、実質的に0であってもよい。Siの含有量の許容上限は0.10%とする。Alも脱酸剤と

して使用されることがあるが、AlNを生成してNの効果を減じるので、その含有量はsol. Alとして0.02%以下にするのがよい。P（りん）及びS（硫黄）は不可避免の不純物であり、それぞれ0.01%以下とし、極力少なくして鋼を高纯净化するのが望ましい。

5

(ii) No.2の鋼（Bシリーズ）

この鋼の主たる用途は高温・高圧蒸気条件で使用されるボイラ用である。しかし、化学工業用その他の熱交換器管用としても広く使用できるものである。以下に、その設計思想を説明する。

- 10 1) オーステナイトを安定化させるために、Coを 0.5～4.3 %含有させた。δフェライト相の出現境界の平均M d値は、1.5 %Coの場合は約 0.856、2.5 %Coの場合は約 0.858、3.0 %Coの場合は約0.860（No.1 の鋼のときと同じ値）と想定される。これらの平均M d値は図7においてそれぞれ0.75%Ni、1.25%Ni、1.5 %Ni
- 15 のときの生成境界値に対応している。この鋼でも、Niの積極的な添加は行わない。不純物として混入する場合の許容上限値は、Tシリーズと同じく0.40%、望ましくは0.25%である。
- 2) Reを必要に応じて添加することもNo.1の鋼の場合と同じである。即ち、添加する場合は、同じ理由で 0.01 %以上の含有量とするのが望ましい。一層望ましいのは 0.1%以上である。含有量の
- 20 上限は 3.0%である。Reの添加による成分の調整もNo.1の鋼と同じくMoとWで行う。図5の「平均B oー平均M dマップ」上では、ReとMoとWの合金ベクトルはほぼ同じ向きをもつので、Reの添加の影響にはMoおよび／またはWの添加量の減少で対応できる。
- 25 Reの合金ベクトルの大きさはMoとWのそれよりも小さい。従って、平均B oと平均M dを元の値に保つ場合でも、Moまたは／およびWを少し減らして、Reを多く添加することができる。なお、W

の望ましい含有量はNo.1の鋼と同様である。

- 3) Crの含有量はタービン用鋼と同じく、平均B o 値と平均M d 値ができるだけ高くなるように決定した。Crの含有量が増えればAc₁点も高くなり、クリープ特性が向上する。
- 5 4) Bシリーズの耐熱鋼でもSiを脱酸剤として使用する。ボイラ材料では高温水蒸気酸化が大きな問題となるが、Siにはそれを防止する効果がある。この効果とSiが鋼の靱性および高温クリープ強度を劣化させることを考慮して、No.2の鋼ではSiの許容上限を0.50%とした。
- 10 5) Mn、Al、N、B等の元素および不可避免の不純物についての考え方もNo.1の鋼と同じである。ただし、Cは、溶接性向上を意図してNo.1の鋼よりも低めにした。

〔実施例〕

15 1. 試験材の製作

(1) Tシリーズについて

図14に示す化学組成の合計6チャージを真空高周波誘導溶解炉で溶解し、50kgのインゴットを製作した。このインゴットを1170℃に加熱し、厚さ130 × 巾35 (mm) に熱間鍛造して冷却した後、結晶粒調整のために1100℃×5 hr－空冷の焼準と、720℃×20hr－空冷の焼鈍を行った。

20

上記の処理の後、実機タービンロータの中心部を模擬した下記の熱処理を施した。

- ① 1070℃×5 hrの加熱－油冷（焼入れ）
- 25 ② 570℃×20hr－空冷（一次焼戻し）
- ③ T℃×20hr－空冷（二次焼戻し）

図14のT0は標準材として試験した前記の既存のタービンロータ用

耐熱鋼 TMK2 である。T1からT5までは、本発明方法で設計されたNo.1の耐熱鋼である。これらタービン材料を主用途とする鋼を前記のように「Tシリーズ」という。

図14に示すとおり、本発明鋼は、Coを約3%含有する。このうち
5 T1とT3はReを約0.9%、T5は約1.7%含む鋼である。これらの鋼の平均Mdと平均Boを図15に示す。また、図11の「平均Bo-平均Mdマップ」上にその位置を□で示した。T1~T5のすべてがTMK2より高平均Bo、高平均Md側にある。

図15には、TMK2 およびT1~T5のAc₁点およびAc₃点も併記した
10 。本発明のT1~T5のAc₁点はTMK2のそれより14~32℃高いため、優れた高温特性を持つことが予想される。

(2) Bシリーズ

図14に示す化学組成の合計6チャージを真空高周波誘導溶解炉で
15 溶解し、50kgのインゴットを製作した。このインゴットを1150℃に加熱し熱間鍛造して、厚さ50×巾110(mm)の厚板を製造した。この厚板を約300mm長さに切断した後、1150℃に加熱して熱間圧延により厚さ15×巾120(mm)の板を製作した。その後「1050℃×1Hr保持-空冷」の焼ならしを施して試験材とした。

20 図14のB0は標準材で、前記の既存のボイラ用鋼NF616である。B1からB5までが本発明方法で設計した本発明のNo.2の耐熱鋼である。これは主にボイラ用を意図したものであり、これらの材料を「Bシリーズ」という。

BシリーズではCoは約1.5% (B1、B2)、約2.5% (B3、B4) および約3% (B5) の3水準とした。B2、B4およびB5はReを含有する。
25 。これらの鋼の平均Md、平均Bo、Ac₁点およびAc₃点を図15に示す。

図 8 の「平均 B o - 平均 M d マップ」上に、本発明鋼の位置を□で示した。図示のとおり、B1～B5のすべてが NF616より高平均 B o、高平均 M d 側にあり、NF616 以上の高温特性をもつことが期待される。

- 5 図 10 の「許容応力 - 平均 B o 図」上に、本発明の No. 2 の鋼の平均 B o の位置を矢印で示した。前記の成分設計指針から、B1～B5中には δ フェライト相は生成しないと思われるので、図中に引かれた直線から、その許容応力が推定できる。B3、B4およびB5は 600℃において約 98MPa(10kgf/mm²) 程度の許容応力を有すると予想される。

10

2. 試験方法

上記の試験材を用いて各種の試験を行った。試験方法は下記のとおりである。

(1) 常温引張試験 (T シリーズ、B シリーズ共通)

- 15 T シリーズでは JIS 4 号試験片を使い、B シリーズでは JIS 14 号試験片を使用して引張試験を実施した。

(2) ミクロ組織観察 (T シリーズ、B シリーズ共通)

ビレラ液 (塩酸ピクリン酸アルコール) でエッチングし、100 倍と 500 倍の顕微鏡で観察した。

20 (3) 高温引張試験 (T シリーズ、B シリーズ共通)

JIS G 0567 I 形試験片を使い、JIS G 0567 に従って高温引張試験を実施した。

(4) シャルピー衝撃試験 (T シリーズ、B シリーズ共通)

- 25 JIS 4 号衝撃試験片を用い、シャルピー衝撃試験を実施した。

(5) クリープ破断試験 (T シリーズ、B シリーズ共通)

JIS Z 2272 に従って、 $\phi 6 \times 30$ GL (mm) の丸棒試験片にてク

リープ破断試験を実施した。

(6) 溶接熱影響部の最高硬さ試験 (Bシリーズのみ)

JIS Z 3101 (2号試験片による) に従い、試験片中央部に溶接ビードをおき溶接熱影響部の最高硬さを測定した。溶接条件は下記のとおりである。

溶接材料 : NF 616 (日鉄溶接機製) 4.0 mmφ

予熱温度 : 150 °C 溶接電流 : 170 A

溶接電圧 : 25 V 溶接速度 : 15 cm/min

入 熱 : 17 KJ/cm

10 (8) バレストレイン試験 (Bシリーズのみ)

厚さ15mm、巾50mm、長さ300 mmの試験片を用いてロンジ式バレストレイン試験を実施した。この試験は、TIG溶接によってビード溶接を行い、ビードの途中に衝撃的に曲げ荷重をかけ、高温割れを発生させる試験方法で、試験条件は下記のとおりである。

使用電極 : 3.2 mmφ Th-W電極 (TIG溶接)

溶接電圧 : 18~19V 溶接電流 : 300 A

溶接速度 : 100mm/min アルゴン流量 : 15リットル/min

表面ひずみ : $\varepsilon = 4 \%$

20

3. 試験結果

(1) 焼もどし試験および標準焼もどし条件の決定

(i) Tシリーズについて

前記 1 (1) ③の二次焼戻しの温度Tを 630°C、660 °C、690 °Cおよび720 °Cとする熱処理を施した後、常温引張試験を実施した。試験結果を図16に示す。

図16に示すとおり、Tシリーズにおいては焼もどし温度が 630~

660 °Cと低い場合、T3、T4、T5の 0.2%耐力とT4の引張強さはT0とほぼ同等であるが、690 °C以上の焼もどし温度ではT3、T4、T5の引張強さおよび 0.2%耐力は、ともに標準材のT0(TMK2)の値を大きく上回る。T1、T2の 0.2%耐力と引張強さは、いずれの焼もどし温度においてもT0(TMK2)の値より大きい。最も大きな 0.2%耐力を持つのはT1である。図16からも明らかなように、標準材であるT0より本発明のT1～T4は焼もどし軟化抵抗が大きく、CrとCoの効果が明白である。

(ii) Bシリーズについて

10 前記1の(2)の焼ならし材に 670°C、700 °C、730 °C、760 °C、780 °Cおよび800 °Cの各温度で3 hr加熱し、空冷する焼戻し処理を施し、常温引張試験に供した。試験結果を図17に示す。

図17に示すとおり、Bシリーズの引張強さおよび 0.2%耐力も、いずれの焼もどし温度においても標準材B0 (NF616)の値が最も低く、B1およびB2、B5、B3およびB4の順に大きくなる。ここでも、標準材(B0)に比べて本発明のB1～B5の鋼は焼もどし軟化抵抗が大きく、Cr、Coの効果が認められた。また、図17にはReの効果も現れている。

図16および図17の結果を考慮し、各種の調査を行うための試験材の標準焼もどし条件を次のように決定した。

標準焼もどし処理

Tシリーズ: 680 °C × 20hr - 空冷

Bシリーズ: 770 °C × 1 hr - 空冷

25 (2) 標準焼もどし処理材の調査

上記TシリーズおよびBシリーズそれぞれの上記の条件での標準焼もどし処理材について、前述の各種調査を行った。

(i) 常温引張試験

常温引張試験結果を図18に示す。Tシリーズ、Bシリーズとも、本発明鋼は標準材のT0、B0を上回る引張強さを持つ。破断伸びはいずれの材料も約20%であり、良好な性質を示した。

5 (ii) 高温引張試験

高温引張試験の結果を図19に示す。各材料間の 600℃での引張強さおよび0.2 %耐力は、常温でのそれと同一傾向を示し、Tシリーズ、Bシリーズとも本発明鋼は標準材のT0、B0以上の引張強さを示した。また、Tシリーズ、Bシリーズとも、破断伸び、破断絞りに
10 において良好な性質を示した。

Coを添加することにより、耐食性を向上させるCrの添加量を増やすことが可能になり、かつ、上記のように強度特性の改善効果が得られている。また、Reは、強度に関してMoおよびWと相互補完的な作用を有し、後述するように、靱性向上にも有効な元素であることが
15 が確認された。CoとReの複合添加により、標準材に較べて耐食性に優れ、かつ、強度、靱性でも勝る鋼が得られる。

(iii) シャルピー衝撃試験

Tシリーズの延性-脆性遷移温度(FATT)を図20に示す。後述する高温クリープ強度が高いものほどFATTの上昇が見られるが、実用上
20 は何ら問題のない範囲におさまっている。

Bシリーズについては0℃の吸収エネルギーを図21に示した。いずれも 10kgf・m 以上であり、ボイラ材としてまったく問題のない靱性である。

(iv) ミクロ組織観察

25 TシリーズおよびBシリーズとも、すべての試験材が焼もどしマルテンサイト組織であった。なお、どの試験材にも δ -フェライトは殆ど見られなかった。

(v) クリープ破断試験結果

TシリーズおよびBシリーズの650℃でのクリープ破断試験結果の一例を図22および図23にそれぞれ示す。両シリーズとも、標準材(T0、B0)と比較して、本発明鋼のクリープ破断特性が優れていることが明らかである。特に、Tシリーズの本発明鋼は、国内外でこれまでに開発された材料のいずれをも凌ぐ優れたクリープ破断特性を示した。

各鋼種について7条件のクリープ破断試験を実施し、それらの結果を基にして種々の温度での100,000時間のクリープ破断強度をラルソン-ミラー(Larson-Miller)パラメータを用いて内挿で求めた。温度は、Tシリーズについては580℃、600℃、625℃および650℃の4種、Bシリーズについては、600℃および625℃の2種とした。結果を図24と図25に示す。Tシリーズ、Bシリーズとも、本発明鋼の破断強度は、標準材(T01、B01)のそれに較べて著しく高い。

(vi) 溶接熱影響部の最高硬さ試験結果

Bシリーズについて、溶接時の低温割れ感受性を調べるためにこの試験を行った。結果を図26に示す。いずれも410~420 Hvで、通常の12Cr鋼なみの低温割れ感受性であると推定される。

(vii) バレストレイン試験結果

同じくBシリーズについて、溶接時の高温割れ感受性を調べるために、前述のロンジ式バレストレイン試験を行った。トータル割れ長さを図27に示す。本発明鋼のトータル割れ長さは、標準材B0と比較して同等かやや大きい値を示すが、参考として示したT91材よりは小さく、通常の12Cr鋼なみの高温割れ感受性であると推定される。

上記(vi)および(vii)の試験結果から、Bシリーズは、優れた溶

接性を必須とするボイラ材料として好適であると言える。

産業上の利用可能性

- 本発明方法によれば、従来のように膨大な時間、費用、労力を要する実験を行うことなく、理論的予測によりフェライト系鉄基合金の設計を行うことができ、優れた特性を持つフェライト系耐熱鋼をきわめて効率よく製造できる。すなわち、実施例に示したような既存の最高レベルの材料を凌ぐ優れた特性を有するフェライト系耐熱鋼を理論的に容易に設計し、製造することができる。
- 5
- 10 本発明のフェライト系耐熱鋼は、Crを主合金成分とする組成からも同えるように、優れた耐食、耐酸化性も備えている。従って、本発明の鋼は、耐熱材料、耐食材料として広汎な用途を有するが、特に苛酷な蒸気条件にさらされる火力発電等のエネルギープラント用材料としてきわめて有用である。近年、地球規模の環境問題に対応
- 15 するために高効率の超々臨界圧発電プラントの実用化が進められているが、本発明の耐熱鋼はそのようなプラントの機器材料として十分な特性を備えるものである。

請 求 の 範 囲

1. 体心立方晶の鉄基合金中における各種合金元素について、d 電子軌道エネルギーレベル (M d) および鉄 (Fe) との結合次数

- 5 (B o) を D V-X α クラスター法によって求め、下記①式および②式でそれぞれ表される平均 B o 値と平均 M d 値とが、合金に求められる特性に応じた所定の値になるように添加すべき合金元素の種類および含有量を定めることを特徴とするフェライト系鉄基合金の製造方法。

10 平均 B o 値 = $\sum X_i \cdot (B o)_i$ ①

平均 M d 値 = $\sum X_i \cdot (M d)_i$ ②

ただし、 X_i は合金元素 i のモル分率、 $(B o)_i$ および $(M d)_i$ はそれぞれ i 元素の B o 値および M d 値である。

2. 請求の範囲 1 項に記載の平均 B o 値が 1.805~1.817 の範囲、
15 同じく平均 M d 値が 0.8520~0.8628 の範囲となるように化学組成を決定することを特徴とするフェライト系耐熱鋼の製造方法。

3. クロム (Cr) の含有量が 9.0~13.5 質量%、炭素 (C) の含有量が 0.02~0.14 質量%、コバルト (Co) の含有量が 0.5~4.3 質量%、タングステン (W) の含有量が 0.5~2.6 質量%で、前記平均
20 B o 値および平均 M d 値が図 9 の点 A と B、B と C、C と D、D と A を結ぶ直線で囲まれる領域 (線上を含む) にあるフェライト系耐熱鋼。

4. 不純物であるニッケル (Ni) の含有量が 0.40 質量% 以下である
請求の範囲 3 項に記載のフェライト系耐熱鋼。
25 5. 質量%で、

炭素 (C) : 0.07~0.14%、窒素 (N) : 0.01~0.10%

珪素 (Si) : 0.10% 以下、バナジウム (V) : 0.12~0.22%

クロム (Cr) : 10.0~13.5%、 マンガン (Mn) : 0.45% 以下
コバルト (Co) : 0.5~4.3 %、 ニオブ (Nb) : 0.02~0.10%
モリブデン (Mo) : 0.02~0.8 %

タングステン (W) : 0.5~2.6 %

- 5 硼素 (B) : 0~0.02%、 レニウム (Re) : 0 ~ 3.0 %
を含み残部が鉄 (Fe) および不可避免の不純物からなるフェライト系耐熱鋼。

6. 不純物であるニッケル (Ni) の含有量が0.40質量%以下である
請求の範囲 5 項に記載のフェライト系耐熱鋼。

- 10 7. 質量%で、

炭素 (C) : 0.02~0.12%、 窒素 (N) : 0.01~0.10%

珪素 (Si) : 0.50% 以下、 バナジウム (V) : 0.15~0.25%

クロム (Cr) : 9.0~13.5%、 マンガン (Mn) : 0.45% 以下

コバルト (Co) : 0.5~4.3 %、 ニオブ (Nb) : 0.02~0.10%

- 15 モリブデン (Mo) : 0.02~0.8 %

タングステン (W) : 0.5~2.6 %

硼素 (B) : 0~0.02%、 レニウム (Re) : 0 ~ 3.0 %

を含み残部が鉄 (Fe) および不可避免の不純物からなるフェライト系耐熱鋼。

- 20 8. 不純物であるニッケル (Ni) の含有量が0.40質量%以下である
請求の範囲 7 項に記載のフェライト系耐熱鋼。

図 1

ポイラ用 9-12Cr 鋼の化学組成 (mass %, Fe: bal.)

	鋼 種	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B	その他
9Cr 鋼	T9	0.12	0.6	0.45	9.0	1.0	—	—	—	—	—
	HCM9M	0.07	0.3	0.45	9.0	2.0	—	—	—	—	—
	Tempaloy F-9	0.06	0.5	0.60	9.0	1.0	—	0.25	0.40	0.005	—
	EM12	0.10	0.4	0.10	9.0	2.0	—	0.30	0.40	—	—
	T91	0.10	0.4	0.45	9.0	1.0	—	0.20	0.08	—	0.04N
	NF616	0.07	0.06	0.45	9.0	0.5	1.8	0.20	0.05	0.004	0.06N
12Cr 鋼	HCM12	0.10	0.3	0.55	12.0	1.0	1.0	0.25	0.05	—	0.03N
	AMAX12Cr	0.07	0.3	0.60	12.0	1.5	1.0	0.20	0.05	—	—
	HT9	0.20	0.3	0.55	12.0	1.0	—	0.25	—	—	—
	HCM12A	0.11	0.1	0.60	11.0	0.4	2.0	0.20	0.05	0.003	0.06N, 1.0Cu
	TB12	0.11	0.6	0.50	12.0	0.5	1.8	0.20	0.05	0.004	0.06N

図 2

タービン用 9-12Cr鋼の化学組成 (mass %, Fe: bal.)

鋼 種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N
H46	0.15	0.40	0.60	—	12.0	0.5	—	0.30	0.25	—	0.050
GE	0.18	0.30	0.60	0.60	10.5	1.0	—	0.20	0.06	—	0.060
TAF	0.20	0.30	0.50	—	10.5	1.5	—	0.20	0.15	0.03	0.015
TMK1	0.14	0.05	0.50	0.60	10.3	1.5	—	0.17	0.06	—	0.040
TMK2	0.14	0.05	0.50	0.50	10.5	0.5	1.8	0.17	0.06	—	0.040
MJC12	0.10	0.70	0.70	0.50	9.5	1.0	—	0.15	0.06	—	0.040

図 3

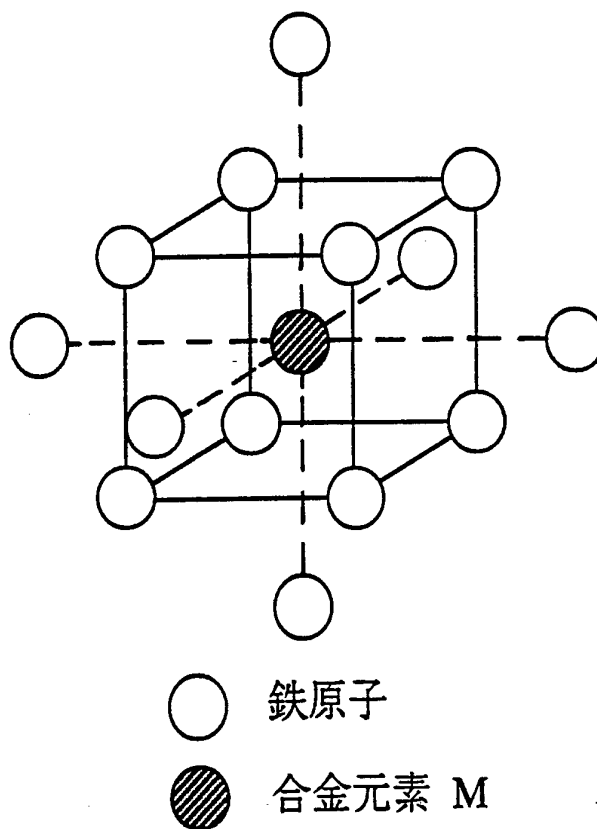


図 4

元 素	Md (eV)	B o
3 d	Ti	2.497
	V	1.610
	Cr	1.059
	Mn	0.854
	Fe	0.825
	Co	0.755
	Ni	0.661
	Cu	0.637
4 d	Zr	3.074
	Nb	2.335
	Mo	1.663
5 d	Hf	3.159
	Ta	2.486
	W	1.836
	Re	1.294
Others	C	-0.230
	N	-0.400
	Si	1.034

図 5

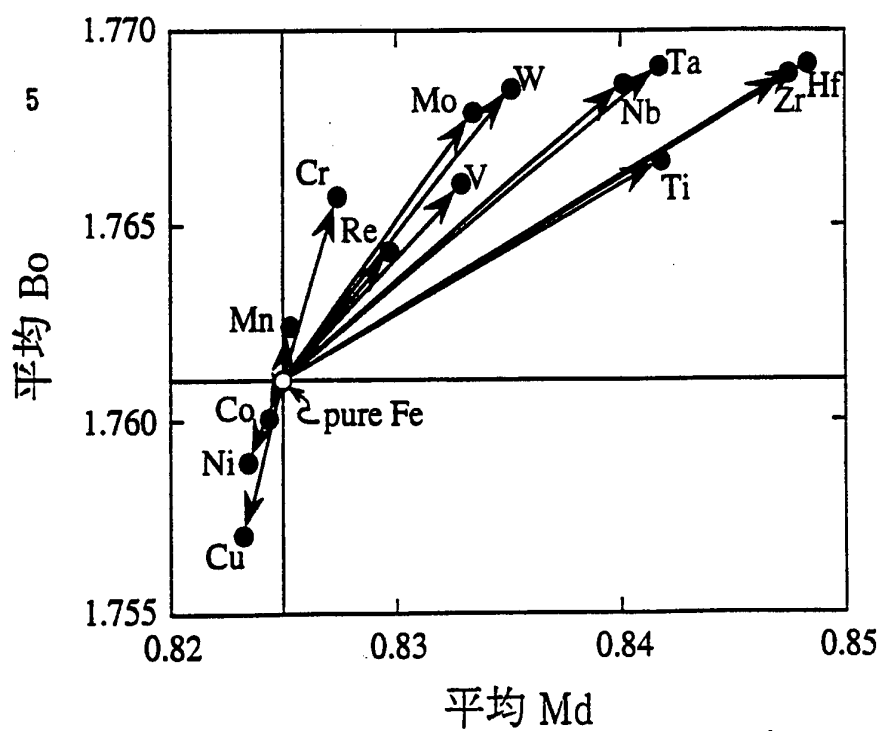


図 6

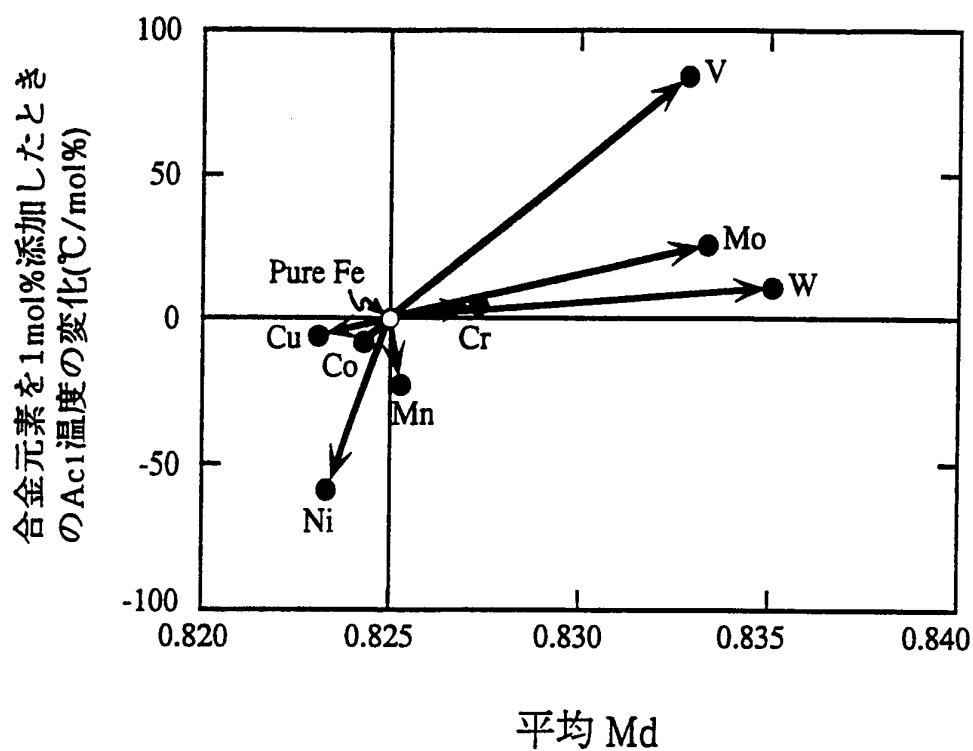


図 7

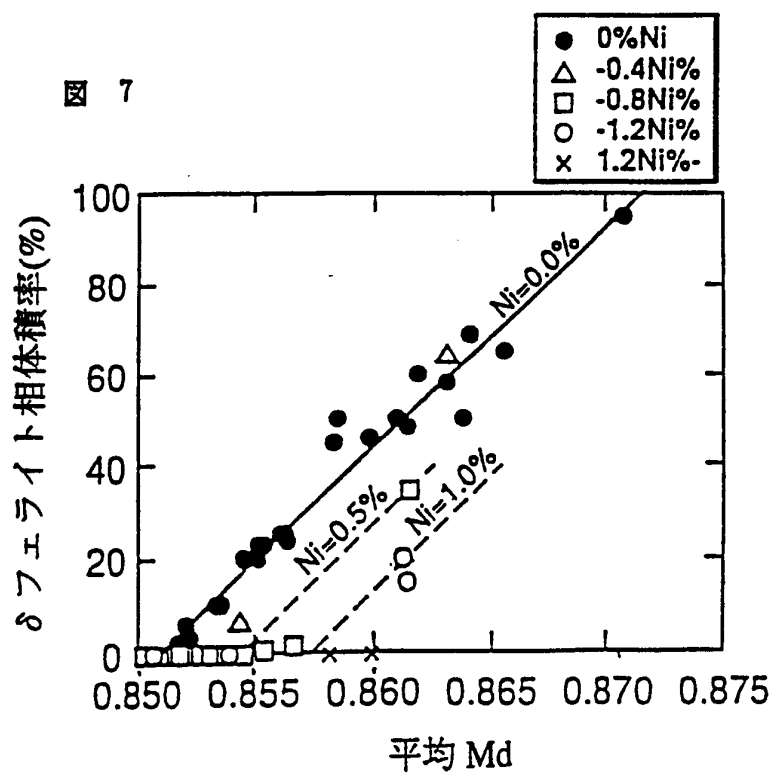


図 8

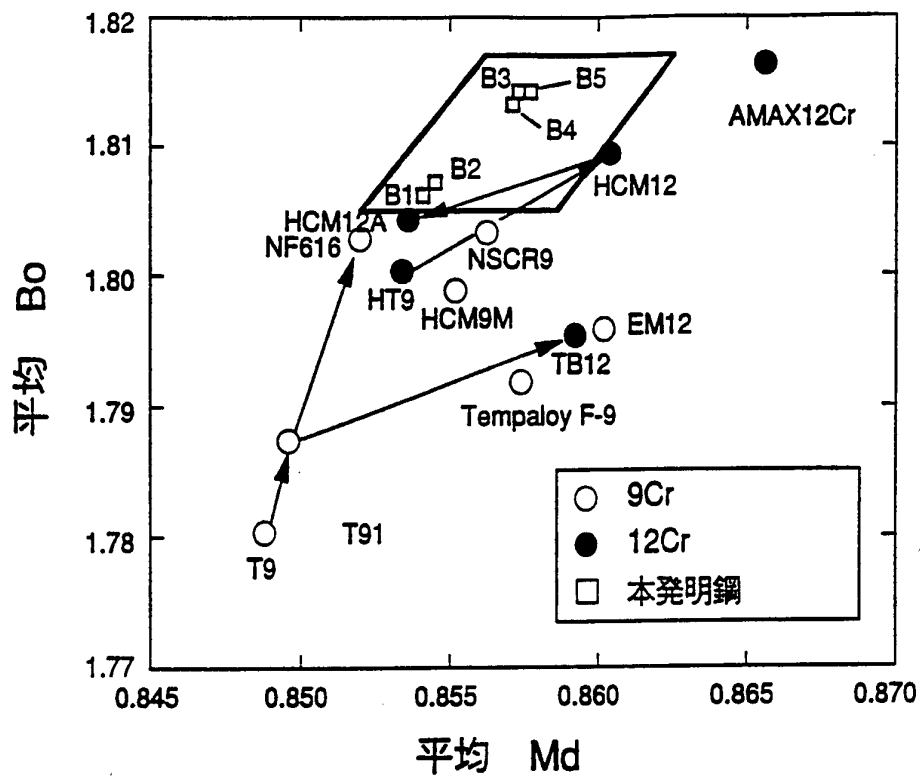
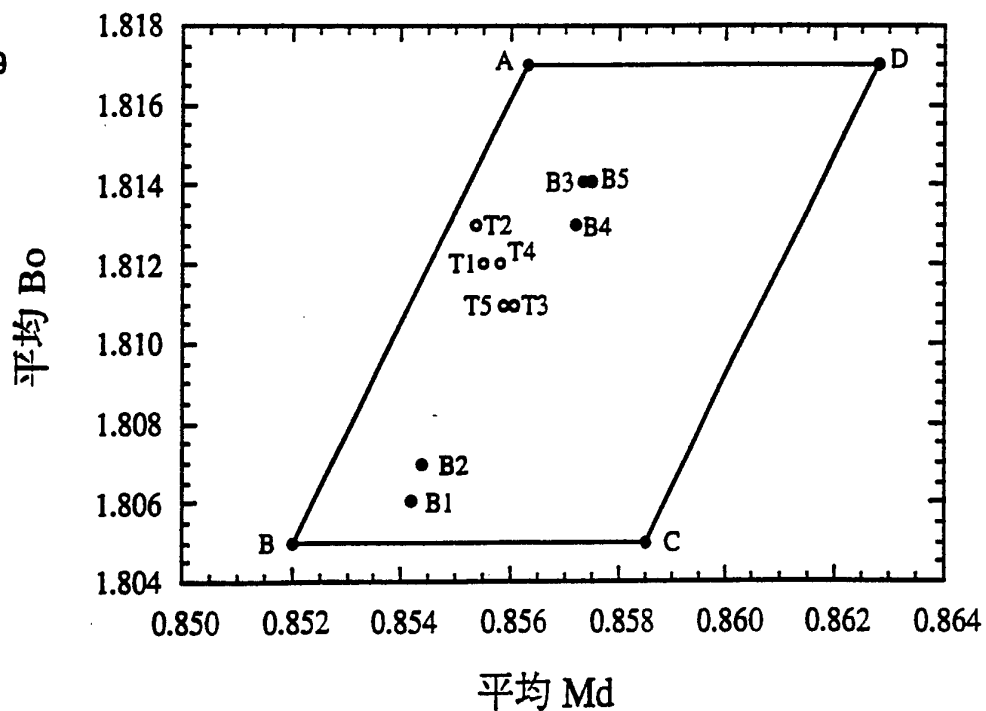


図 9



ABの式 $(\text{平均Bo}) = 2.7907(\text{平均Md}) - 0.5727$

DCの式 $(\text{平均Bo}) = 2.7907(\text{平均Md}) - 0.5908$

座標点(平均Md, 平均Bo)

A(0.8563, 1.817)

B(0.8520, 1.805)

C(0.8585, 1.805)

D(0.8628, 1.817)

図 10

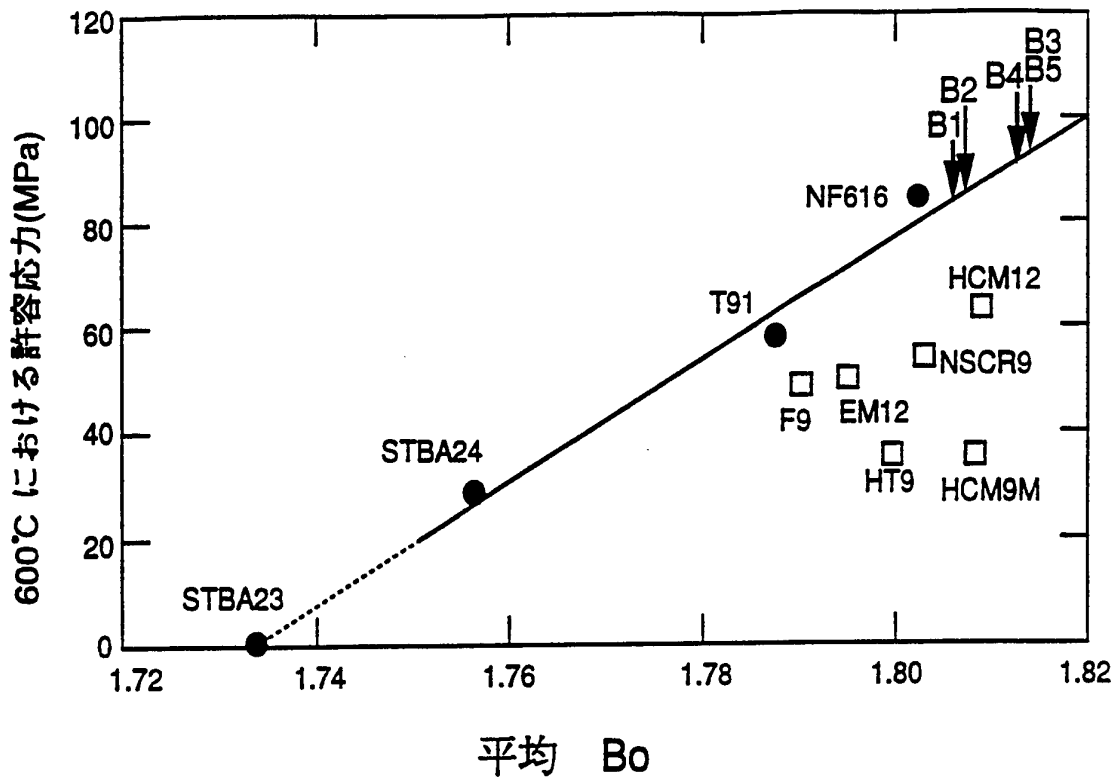


図 11

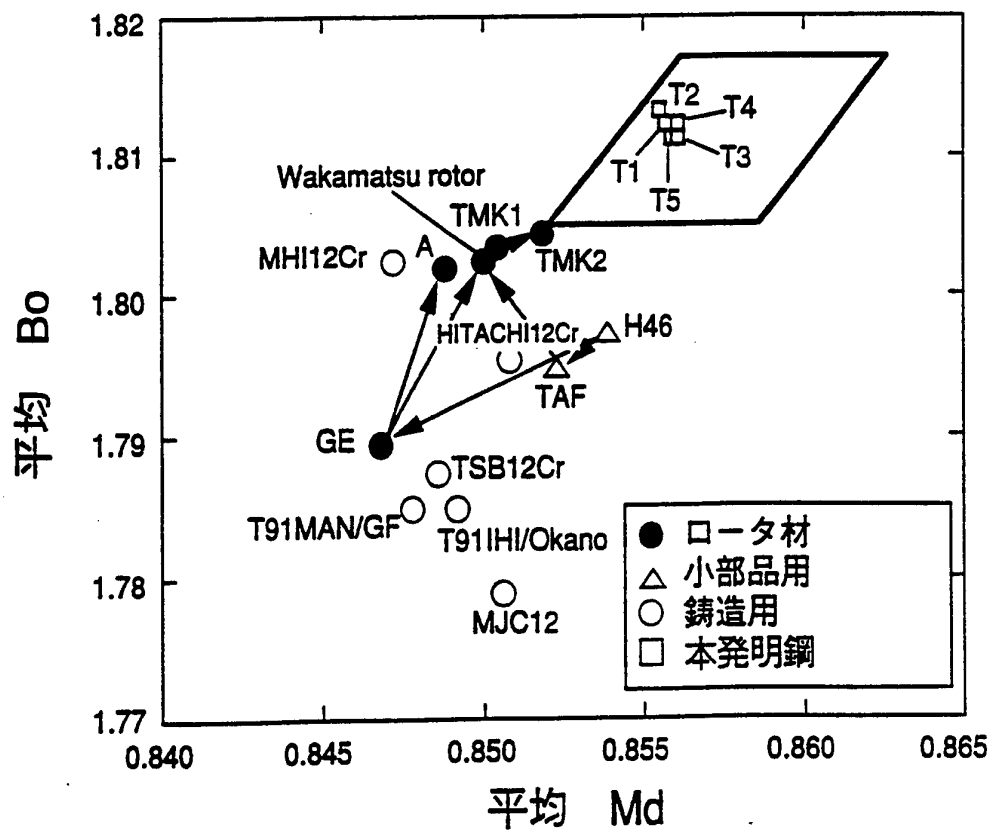


図 12

タービン用 9-12Cr 铸鋼の化学組成 (mass %, Fe: bal.)

鋼 種	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	W	Nb	N
T91 MAN/GF	0.11	0.4	0.4	0.2	9.0	0.9	0.21	—	0.08	0.05
T91 IHI/Okano	0.12	0.36	0.51	0.07	9.0	0.9	0.22	—	0.10	0.03
TSB 12Cr (Kawagoe)	0.12	0.50	0.48	0.66	10.0	0.8	0.27	—	0.06	0.05
MHI 12Cr (Wakamatsu)	0.12	—	—	0.5	10.0	0.8	0.25	—	0.06	0.05
Hitachi 12Cr	0.13	0.28	0.58	0.58	10.5	1.1	0.22	0.23	0.06	0.04

図 13

本発明のフェライト系耐熱鋼の組成範囲 (mass %, Fe: bal.)

	C	N	Si	V	Cr	Mn	Co	Nb	Mo	W	B	Re
No. 1 Tシリーズ	0.07 ~0.14	0.01 ~0.10	0.10 以下	0.12 ~0.22	10.0 ~13.5	0.45 以下	0.5 ~4.3	0.02 ~0.10	0.02 ~0.8	0.5 ~2.6	0 ~0.02	0 ~3.0
No. 2 Bシリーズ	0.02 ~0.12	0.01 ~0.10	0.50 以下	0.15 ~0.25	9.0 ~13.5	0.45 以下	0.5 ~4.3	0.02 ~0.10	0.02 ~0.8	0.5 ~2.6	0 ~0.02	0 ~3.0

図 14

試験材のフェライト系耐熱鋼の化学組成 (mass%, Fe: bal.)

鋼 No	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	W	Nb	Co	Re	sol.Al	B	N
TMK2 T0	0.14	0.05	0.53	0.003	0.002	0.54	10.42	0.51	0.18	1.83	0.06	— *	— *	— **	— ***	0.042
Tシリーズ	T1	0.14	0.02	0.01	0.002	— *	12.07	0.49	0.17	1.81	0.06	3.08	0.92	— **	0.008	0.042
	T2	0.14	0.02	0.01	0.002	— *	12.58	0.50	0.17	1.82	0.06	3.07	— *	— **	0.008	0.042
	T3	0.11	0.02	0.01	0.002	— *	11.05	0.39	0.20	1.95	0.08	3.09	0.92	— **	0.008	0.019
	T4	0.11	0.02	0.01	0.003	— *	11.56	0.41	0.20	1.91	0.08	3.09	— *	— **	0.008	0.018
	T5	0.11	0.02	0.01	0.002	— *	11.12	0.10	0.20	1.92	0.08	3.04	1.69	— **	0.008	0.020
NF616 B0	0.066	0.08	0.45	0.002	0.003	— *	9.00	0.51	0.19	1.89	0.050	— *	— *	0.008	0.003	0.049
Bシリーズ	B1	0.066	0.08	0.46	0.002	— *	10.04	0.50	0.19	1.89	0.050	1.49	— *	0.011	0.003	0.048
	B2	0.065	0.08	0.47	0.003	— *	10.17	0.53	0.19	1.60	0.055	1.54	0.59	0.013	0.003	0.053
	B3	0.066	0.08	0.48	0.003	— *	11.73	0.49	0.19	1.89	0.050	2.54	— *	0.011	0.003	0.053
	B4	0.063	0.08	0.48	0.004	— *	11.60	0.52	0.19	1.59	0.054	2.55	0.59	0.013	0.003	0.057
	B5	0.068	0.06	0.19	0.001	— *	11.65	0.10	0.23	1.66	0.046	2.83	1.58	0.003	0.003	0.046

注) — * は 0.01 未満、— ** は 0.005 未満、— *** は 0.0010 未満、をそれぞれ表す。

図 15

鋼 No		平均M d	平均B o	Ac ₁ (°C)	Ac ₃ (°C)
TMK2 T0		0.8519	1.804	788	886
T シ リ ー ズ	T1	0.8555	1.812	817	910
	T2	0.8554	1.813	820	890
	T3	0.8560	1.811	805	863
	T4	0.8558	1.812	815	882
	T5	0.8559	1.811	802	877
NF616 B0		0.8526	1.803	831	955
B シ リ ー ズ	B1	0.8542	1.806	819	947
	B2	0.8544	1.807	823	940
	B3	0.8574	1.814	812	940
	B4	0.8572	1.813	814	937
	B5	0.8575	1.814	799	917

図 16

引張り試験結果 (Tシリーズ)

鋼 種	焼戻温度 (°C)	0.2 % 耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
T0	630	84.4	98.9	19	56
	660	81.1	95.2	20	56
	690	76.1	89.9	21	61
	720	65.4	80.4	23	64
T1	630	87.8	105.8	18	45
	660	84.8	102.9	18	47
	690	82.2	99.4	19	49
	720	77.3	93.9	19	52
T2	630	86.7	104.5	18	45
	660	84.1	101.9	18	48
	690	82.0	98.9	18	48
	720	78.1	94.4	18	46
T3	630	84.2	100.3	19	57
	660	81.7	97.3	20	58
	690	79.3	94.4	21	60
	720	76.4	91.2	22	63
T4	630	82.5	98.1	18	50
	660	80.7	96.2	18	53
	690	79.2	93.8	19	57
	720	76.7	91.0	20	58
T5	630	84.0	100.1	19	55
	660	82.1	97.6	20	58
	690	80.2	94.9	20	56
	720	76.2	90.7	21	60

図 1 7

引張り試験結果 (Bシリーズ)

鋼 種	焼戻温度 (°C)	0.2 % 耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
B0	670	82.8	94.7	19	70
	700	79.7	91.7	21	73
	730	70.6	82.3	20	71
	760	54.5	69.6	23	75
	780	49.3	66.1	26	76
	800	46.2	63.2	27	77
B1	670	83.0	95.3	19	72
	700	80.1	92.3	21	72
	730	75.3	87.7	21	73
	760	61.1	74.7	23	72
	780	52.9	68.9	25	77
	800	47.3	64.9	28	77
B2	670	84.2	96.9	19	72
	700	81.2	93.9	20	72
	730	75.8	88.5	20	72
	760	63.2	76.8	22	73
	780	55.0	70.7	25	75
	800	48.4	66.1	27	77
B3	670	82.8	96.9	20	70
	700	80.6	94.3	19	70
	730	77.2	91.1	21	70
	760	68.4	82.6	21	68
	780	59.7	75.8	22	73
	800	52.8	69.8	25	73
B4	670	84.6	99.0	10	70
	700	82.2	96.0	20	72
	730	77.6	92.1	21	72
	760	70.2	84.1	20	72
	780	60.7	76.3	23	74
	800	54.0	71.4	25	75
B5	670	86.4	100.3	20	70
	700	83.5	97.1	20	70
	730	78.4	91.5	21	68
	760	62.0	82.1	20	72
	780	57.1	74.1	23	73
	800	52.3	70.5	27	73

図 18

常温引張試験結果 (T、Bシリーズ)

鋼 No.	0.2 % 耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
T0	77.5	91.4	21	59
T1	83.0	100.4	18	47
T2	81.5	99.2	17	48
T3	78.8	94.1	21	60
T4	78.7	93.4	20	57
T5	80.6	95.6	20	58
B0	57.8	72.1	22	77
B1	62.9	77.2	22	74
B2	63.5	78.1	24	74
B3	70.2	84.0	20	70
B4	72.0	86.1	19	73
B5	73.5	86.8	19	70

図 19

高温(600℃)引張試験結果 (T、Bシリーズ)

鋼 No.	0.2 % 耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
T0	45.0	53.0	26	87
T1	53.3	61.1	17	66
T2	51.5	59.9	16	63
T3	52.7	58.6	20	81
T4	49.7	58.4	20	80
T5	51.1	59.2	19	79
B0	32.7	39.8	25	85
B1	34.8	42.8	27	85
B2	35.0	42.9	33	85
B3	37.8	46.2	29	85
B4	38.5	46.9	26	84
B5	41.1	48.8	22	83

図 20

衝撃試験結果 (Tシリーズ)

試験片符号	延性-脆性遷移温度 (FATT)
T0	14 ~ 34 °C
T1	50 ~ 60 °C
T2	53 ~ 59 °C
T3	79 ~ 90 °C
T4	88 ~ 98 °C
T5	88 ~ 99 °C

図 21

衝撃試験結果 (Bシリーズ)

試験片符号	吸収エネルギー (0°C)
B0	17.5 kgf・m
B1	17.8 kgf・m
B2	17.1 kgf・m
B3	10.4 kgf・m
B4	11.8 kgf・m
B5	11.0 kgf・m

図 22

クリープ破断試験結果 (Tシリーズ)

鋼 No	試験温度 (°C)	試験応力 (kgf/mm ²)	試験時間 (H)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
T0	650	24.5	23.5	23	86
T1	650	24.5	305.3	19	60
T2	650	24.5	192.2	23	72
T3	650	24.5	459.4	16	68
T4	650	24.5	284.5	22	79
T5	650	24.5	578.3	18	58

図 23

クリープ破断試験結果 (Bシリーズ)

鋼 No	試験温度 (°C)	試験応力 (kgf/mm ²)	試験時間 (H)	破断伸び (%)	破断絞り (%)
B0	650	15.5	250.0	25	77
B1	650	15.5	1233.1	20	73
B2	650	15.5	1343.6	19	72
B3	650	15.5	1205.6	22	79
B4	650	15.5	1594.7	22	78
B5	650	15.5	(2277.3)		

注. () 付は試験継続中を示す。

図 2 4

クリープ破断強度 (Tシリーズ)

試験片符号	10 ⁵ Hr クリープ破断強度 (kgf/mm ²)			
	580 °C	600 °C	625 °C	650 °C
T0	21.8	17.2	12.3	8.4
T1	28.9	23.9	17.8	11.7
T2	28.1	22.8	17.0	10.6
T3	29.8	25.0	19.1	13.1
T4	28.5	23.8	18.5	12.9
T5	30.1	25.5	20.0	14.7

図 2 5

クリープ破断強度 (Bシリーズ)

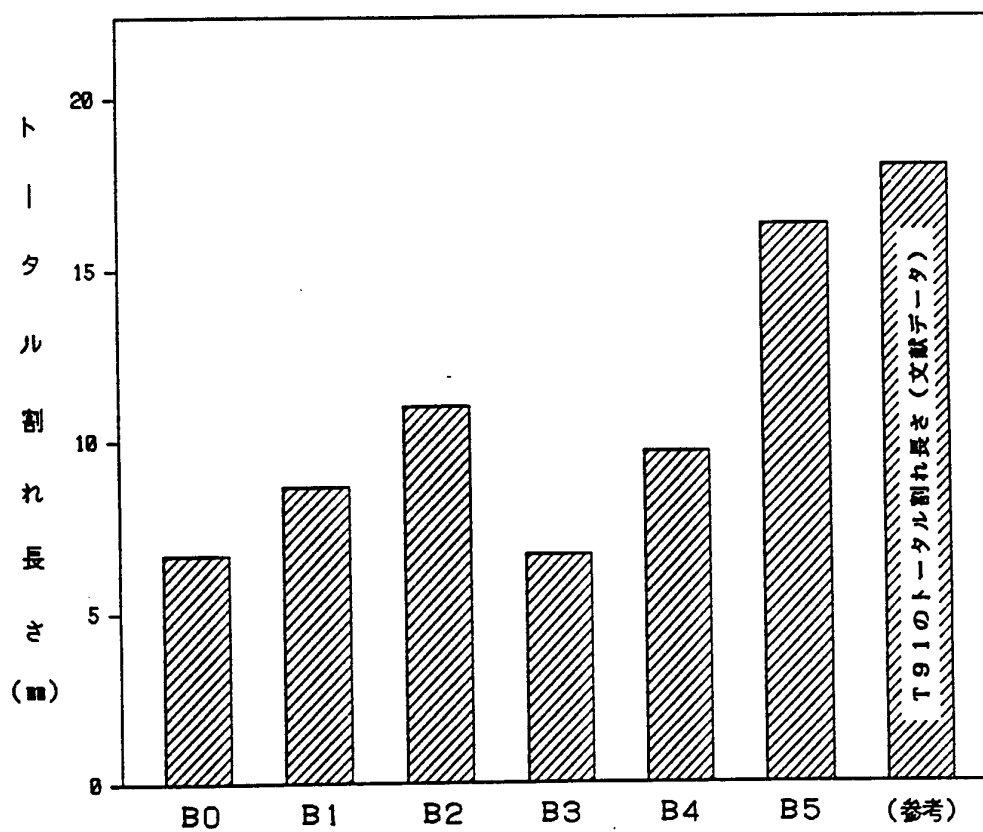
試験片符号	10 ⁵ Hr クリープ破断強度 (kgf/mm ²)	
	600°C	625 °C
B0	14.9	11.3
B1	17.2	13.3
B2	17.5	13.4
B3	18.4	14.2
B4	18.6	14.4
B5	21.9	15.1

図 26

溶接熱影響部最高硬さ試験結果 (Hv 10)

試験片 符 号	溶接熱影響部 最高硬さ(A)	母 材 の 硬 さ (B)	ΔH_v (A-B)
B0	402	227	175
B1	411	252	159
B2	417	260	157
B3	417	273	144
B4	422	274	148
B5	405	277	128

図 27



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C22C38/00, 302, 38/30, 38/54

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. Cl⁶ C22C38/00-38/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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

JICST File on Science and Technology

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Journal of Japan Metal Society 27(3) (1988) Morinaga, Yukawa, Adachi, P. 165-72	1 - 4
Y	Light Metal 42(11) (1992) Morinaga, Saito, Morishita, P. 614-621	1 - 4
Y	JP, 4-371552, A (Nippon Steel Corp.), December 24, 1992 (24. 12. 92), Table 1, lines 1 to 38, column 1, page 2 (Family: none)	5 - 8
Y	JP, 2-290950, A (Hitachi Metals, Ltd.), November 30, 1990 (30. 11. 90), Line 5, lower left column, page 1 to line 10, upper left column, page 2 (Family: none)	5 - 8
A	JP, 3-274223, A (Nippon Steel Corp.), December 5, 1991 (05. 12. 91), Line 5, lower left column to line 10, lower right column, page 1 (Family: none)	5 - 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 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

September 14, 1995 (14. 09. 95)

Date of mailing of the international search report

October 3, 1995 (03. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-212582, A (Nippon Steel Corp.), August 24, 1993 (24. 08. 93), Lines 2 to 26, column 1, page 2 (Family: none)	5 - 8
A	JP, 53-61514, A (Daido Steel Co., Ltd.), June 2, 1978 (02. 06. 78), Line 5, lower left column to line 6, lower right column, page 1 (Family: none)	5 - 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ C22C38/00, 302, 38/30, 38/54		
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 ⁶ C22C38/00-38/60		
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 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JICST 科学技術文献ファイル		
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
Y	日本金属学会会報 27 [3] (1988) 森永, 湯川, 足立, P. 165-172	1-4
Y	軽金属 42 [11] (1992) 森永, 斉藤, 森下, P. 614-621	1-4
Y	JP, 4-371552, A (新日本製鐵株式会社), 24. 12月. 1992 (24. 12. 92), 第2頁第1欄第1-38行, 表1 (ファミリーなし)	5-8
☒ 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」 先行文献ではあるが、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		国際調査報告の発送日
14. 09. 95		03. 10. 95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 瀬 良 聡 機 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
Y	JP, 2-290950, A (日立金属株式会社), 30. 11月. 1990 (30. 11. 90), 第1頁, 左下欄第5行—第2頁, 左上欄第10行 (ファミリーなし)	5-8
A	JP, 3-274223, A (新日本製鐵株式会社), 5. 12月. 1991 (05. 12. 91), 第1頁, 左下欄第5行—右下欄第10行 (ファミリーなし)	5-8
A	JP, 5-212582, A (新日本製鐵株式会社), 24. 8月. 1993 (24. 08. 93), 第2頁第1欄第2—26行 (ファミリーなし)	5-8
A	JP, 53-61514, A (大同特殊鋼株式会社), 2. 6月. 1978 (02. 06. 78), 第1頁, 左下欄第5行—右下欄第6行 (ファミリーなし)	5-8