

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5137934号
(P5137934)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 Z
C 2 2 C 38/54 (2006.01)	C 2 2 C 38/54
F 2 2 B 37/04 (2006.01)	F 2 2 B 37/04
C 2 1 D 6/00 (2006.01)	C 2 1 D 6/00 1 O 1 K

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2009-276249 (P2009-276249)	(73) 特許権者	000005441
(22) 出願日	平成21年12月4日(2009.12.4)		バブコック日立株式会社
(62) 分割の表示	特願2000-382261 (P2000-382261) の分割		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
原出願日	平成12年12月15日(2000.12.15)	(74) 代理人	100096541
(65) 公開番号	特開2010-65322 (P2010-65322A)		弁理士 松永 孝義
(43) 公開日	平成22年3月25日(2010.3.25)	(74) 代理人	100133318
審査請求日	平成21年12月4日(2009.12.4)		弁理士 飯塚 向日子
		(72) 発明者	藤田 利夫
			東京都文京区向丘1丁目14番4号
		(72) 発明者	阿部 吉輝
			広島県呉市宝町5番3号
			バブコック日立株式 会社 呉研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェライト系耐熱鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量％で、炭素（C）0.05％以上、0.08％未満、ケイ素（Si）0.20～1.0％、マンガン（Mn）0.05～1.5％、ニッケル（Ni）0.02～0.5％、クロム（Cr）9.0～13.0％、モリブデン（Mo）0.05～0.5％、タングステン（W）0.5％～3.0％、バナジウム（V）0.10～0.30％、ニオブ（Nb）0.04～0.2％、コバルト（Co）0.5～5.0％、窒素（N）0.01～0.1％、ホウ素（B）0.001～0.030％、銅（Cu）0.01％以下及びアルミニウム（Al）0.002％以下に成分が制限され、調質熱処理により得られる焼戻しマルテンサイト単相組織からなることを特徴とするフェライト系耐熱鋼。

【請求項2】

質量％で、炭素（C）0.05％以上、0.08％未満、ケイ素（Si）0.20～1.0％、マンガン（Mn）0.05～1.5％、ニッケル（Ni）0.02～0.5％、クロム（Cr）9.0～13.0％、モリブデン（Mo）0.05～0.5％、タングステン（W）0.5％～3.0％、バナジウム（V）0.10～0.30％、ニオブ（Nb）0.04～0.2％、コバルト（Co）0.5～5.0％、窒素（N）0.01～0.1％、ホウ素（B）0.001～0.030％、銅（Cu）0.01％以下及びアルミニウム（Al）0.002％以下に成分が制限され、 $Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb + 12Al - 40C - 30N - 4Ni - 2Mn - Cu - 2Co$ で求められるCr当量が10％超14％以下になるように成分が調整された、焼戻しマルテンサイト組織及び体積率で1～15％のフェライト組織からなる2相組織であることを特徴とするフェライト系耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフェライト系耐熱鋼に係り、特に超々臨界圧火力プラントに好適なボイラ鋼管用高強度鋼に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、火力発電プラントではCO₂排出量削減等、地球規模の環境問題を背景としてプラント効率向上のために蒸気条件の高温高压化が進められており、現在得られる最高の蒸気温度である600程度の蒸気温度から、さらに究極的には650程度の蒸気温度を達成できるプラントの開発研究が種々進められている。このような蒸気温度の上昇に伴い、ボイラ高温耐圧部の伝熱管には従来使用されてきたフェライト系耐熱鋼より耐食性と高温強度の優れたオーステナイト系耐熱鋼が多く使われるようになってきた。しかし、これらオーステナイト系耐熱鋼はフェライト系耐熱鋼に比べて線膨張係数が高く、熱伝達率が小さいことから、伝熱管の管寄せや配管等大径厚肉管の場合は大きな熱応力が発生して熱疲労による損傷を受けやすいという問題があり、また材料費や加工費の上昇による経済性の問題もあった。このため高温強度が高く、耐食性も良好な新しいフェライト系耐熱鋼の開発が望まれていた。

10

【0003】

このようなフェライト系耐熱鋼の例としては、従来の9%Cr1%MoNbV鋼をベースにCrを増加し、WとCo等の合金元素を添加して高温強度の改善を図った特許第2528767号の発明がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第2528767号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、650付近の蒸気温度となるボイラで使用することを考えた場合、フェライト系耐熱鋼は多くのWを含有するため、長時間使用していると脆弱な金属間化合物を形成し、長時間クリープ破断強度を低下させる。そのため、前記提案された合金ではまだ不十分であり、さらに高温強度が高く、しかも高温長時間にわたって強度の安定したフェライト系耐熱鋼が必要である。

30

【0006】

本発明の課題は、従来よりさらに長時間クリープ破断強度の優れた高強度フェライト系耐熱鋼を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の上記課題は次の構成により解決される。

すなわち、一つの発明は、質量%で、炭素(C)0.05%以上、0.08%未満、ケイ素(Si)0.20~1.0%、マンガン(Mn)0.05~1.5%、ニッケル(Ni)0.02~0.5%、クロム(Cr)9.0~13.0%、モリブデン(Mo)0.05~0.5%、タングステン(W)0.5%~3.0%、バナジウム(V)0.10~0.30%、ニオブ(Nb)0.04~0.2%、コバルト(Co)0.5~5.0%、窒素(N)0.01~0.1%、ホウ素(B)0.001~0.030%、銅(Cu)0.01%以下及びアルミニウム(Al)0.002%以下に成分が制限され、調質熱処理により得られる焼戻しマルテンサイト単相組織からなることを特徴とするフェライト系耐熱鋼である。

40

【0008】

また、もう一つの発明は、質量%で、炭素(C)0.05%以上、0.08%未満、ケイ素(Si)0.20~1.0%、マンガン(Mn)0.05~1.5%、ニッケル(Ni)0.02~0.5%、クロム(Cr)9.0~13.0%、モリブデン(Mo)0.05~0.5%、タングステン(W)0.5%~3

50

.0%、バナジウム (V) 0.10 ~ 0.30%、ニオブ (N b) 0.04 ~ 0.2%、コバルト (C o) 0.5 ~ 5.0%、窒素 (N) 0.01 ~ 0.1%、ホウ素 (B) 0.001 ~ 0.030%、銅 (C u) 0.01%以下及びアルミニウム (A l) 0.002%以下に成分が制限され、 $C r + 6 S i + 4 M o + 1.5 W + 1.1 V + 5 N b + 1.2 A l - 40 C - 30 N - 4 N i - 2 M n - C u - 2 C o$ で求められる C r 当量が10%超14%以下になるように成分が調整された、焼戻しマルテンサイト組織及び体積率で1~15%の フェライト組織 からなる2相組織 であることを特徴とするフェライト系耐熱鋼である。

【0009】

(作用)

以下、本発明におけるフェライト系耐熱鋼の各成分の含有率の限定理由について説明する。

10

A l は本発明では最も重要なフェライト系耐熱鋼の構成元素であり、脱酸剤及び結晶粒微細化剤として添加される。しかし、A l は強窒化物形成元素であり、余剰の A l はクリープ強度に有効に働く窒素を固着させることにより、フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度を低下させる作用がある。特に A l の含有率が 0.002 wt % を超えると 650

付近の高温域での 104 時間以上のフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度を低下させる作用がある。また、A l の含有率が高くなると、W を主体とする脆弱な金属間化合物であるラーベス相の析出を促進し、結晶粒界への析出を招いてフェライト系耐熱鋼の長時間側のクリープ破断強度を低下させる。特に極度に結晶粒を微細化することにより粒界にラーベス相が連続的に析出する。

20

【0010】

したがって、A l の含有率の上限を 0.002 wt % とする。A l の含有率をこのように極低レベルに抑えることは脱酸材としての効果が不足して介在物生成の原因となりやすいため従来は避けられてきた。しかし本発明ではフェライト系耐熱鋼の耐食性向上のため S i を多めに添加することにより、S i の脱酸作用も利用できることから、前記介在物生成の懸念は回避できる。

【0011】

S i は A l と同様に脱酸材としての効果を有し、介在物の生成を回避し、耐水蒸気酸化性を確保するために最低 0.20 wt % は必要であるが、S i を多量に添加するとラーベス相の生成が促され、また粒界偏析等によって延性を低下させるために、上限を 1.0 wt % とするが、望ましい含有率は 0.25 ~ 0.55 wt % である。

30

【0012】

C o は本発明のフェライト系耐熱鋼を特徴づける重要な構成元素である。C o はオーステナイト形成元素であって、フェライトの生成を抑制するとともに、析出物を安定化させるので、本発明においては 0.5 wt % 以上の C o を添加することで合金の高温強度が著しく改善される。これは W との相互作用によるものと考えられ、W を 0.5 wt % 以上含む本発明の合金において特徴的な現象である。一方、5.0 wt % を超える過度の C o を添加すると、得られる合金の延性が低下する等の悪影響が生じるので 0.5 ~ 5.0 wt % とするが、望ましくは 0.5 ~ 3.0 wt % の含有率とする。

【0013】

C は焼入れ性を確保し、また焼戻し過程で $M_{23}C_6$ 型炭化物を過度に析出させて高温強度を高めるために不可欠の構成元素であり、最低 0.05 wt % の含有率にする必要があるが、0.20 wt % を超えると $M_{23}C_6$ 型炭化物を過度に析出させ、マトリックスの強度を低下させて、かえってフェライト系耐熱鋼の長時間側の高温強度を損なうので、実用上 0.05 wt % 以上、0.08 wt % 未満に含有率を限定する。

40

【0014】

M n は フェライトの生成を抑制し、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出を促進する構成元素であり、最低 0.05 wt % の含有率にする必要があるが、1.5 wt % を超えると耐酸化性を劣化させるので、0.05 ~ 1.5 wt % に含有率を限定する。

【0015】

50

Niはフェライトの生成を抑制して靱性を付与する構成元素であり、最低0.02wt%必要であるが、0.5wt%を超えて添加すると600以上のクリープ破断強度を低下させるので、0.02~0.5wt%に含有率を限定する。

【0016】

Crは耐酸化性を付与し、 $M_{23}C_6$ 型炭化物を析出させて高温強度を高めるために不可欠の構成元素であり、最低9.0wt%を必要とするが、13.0wt%を超えるとフェライトを生成し、高温強度および靱性を低下させるので9.0~13.0%に含有率を限定する。

【0017】

Moは $M_{23}C_6$ 型炭化物の微細析出を促進して凝集を妨げる作用があり、このため高温強度を長時間保持するのに有効であり、最低0.05wt%の添加を必要とするが、2.0wt%以上になるとフェライトを生成しやすくなるので0.05~2.0wt%に含有率を限定する。望ましい含有率は0.05~0.5wt%で、より好ましくは0.1~0.3wt%である。

【0018】

WはMo以上に $M_{23}C_6$ 型炭化物の凝集粗大化を抑制する作用が強く、またマトリックスを固溶強化するので高温強度の向上に有効であり、最低0.5wt%の添加を必要とするが、3.0wt%を超えるとフェライトやラーベス相を生成しやすくなり、逆に高温強度を低下させるので、0.5~3.0wt%の含有率で使用する。

【0019】

Vは、Vの炭窒化物を析出して高温強度を高めるのに有効であり、最低0.05wt%の添加を必要とするが、0.3wt%を超えると炭素を過度に固定し、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出量を減じて逆に高温強度を低下させるので、実用上0.1~0.3wt%に含有率を限定する。

【0020】

Nbは、NbCを生成して結晶粒の微細化に役立ち、また一部は焼入れの際に固溶して焼戻し過程でNbCを析出し、高温強度を高める作用があり、最低0.01wt%必要であるが、0.20wt%を超えるとVと同様に炭素を過度に固定して $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出量を減少させ、高温強度の低下を招くので、0.04~0.20wt%の含有率で使用する。またNbは、実用上、望ましくは0.04~0.13wt%の含有率で使用される。

【0021】

NはVの窒化物を析出したり、また固溶した状態でMoやWと共同で侵入型固溶元素と置換型固溶元素の相互作用によって高温強度を高める作用があり、最低0.01wt%は必要であるが、0.1wt%を超えると延性を低下させるので、0.01~0.1wt%に含有率を限定する。

【0022】

CuはCoと同様にフェライトの生成を抑制する作用を有するが、600以上で長時間クリープ破断強度を低下させる場合があるので、含有率を0.01wt%以下に制限する。

【0023】

Bは粒界強化作用と $M_{23}C_6$ 中に固溶し、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の凝集粗大化を妨ぐ作用により高温強度を高める効果があり、最低0.001wt%添加すると有効であるが、0.030wt%を超えると溶接性や鍛造性を阻害するので、0.001~0.030wt%に含有率を限定する。

【0024】

本発明のフェライト系耐熱鋼は溶解、鍛造後に1030~1050の温度での焼きならし及び780~800での焼戻しを行い、焼戻しマルテンサイト組織として使用する。靱性確保の観点からは焼戻しマルテンサイト組織単相とすることが望ましいが、高温用ボイラ部材として用いる際にある程度の靱性低下が許容される場合は、CrやSi等のフ

10

20

30

40

50

フェライト形成元素を上記制限範囲内で多めに設定して フェライトを析出させてもよい。この場合、靱性とクリープ破断強度の点からも フェライトは体積率で 15 % 以下になるようにその使用量を限定する。

【0025】

本発明はクリープ破断強度の高いフェライト系耐熱鋼を提供するものであって、本発明の鋼の使用目的に応じて種々の製造方法を採用することが可能であり、鋼管のみならず鋼板としても使用できる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によるフェライト系耐熱鋼は従来のフェライト系耐熱鋼に比べて著しく高温強度を高め、かつ長時間の使用においても安定した強度を有することから、超々臨界圧ボイラの高温耐圧部に適用すれば蒸気温度を 650 前後に高めることが可能となって火力発電のプラント効率を向上でき、石炭焚火力発電プラントの石炭消費量低減及びCO₂排出量削減に顕著な効果が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明の実施の形態を説明する。表1に示す化学組成を有する本発明の実施の形態の鋼を真空誘導溶解炉にて溶製し、各々20kgのインゴットに鑄造した。熱間鑄造によって厚さ20mmの板とした後、1050 × 60分の焼きならし及び800 × 60分の焼戻しを施し、クリープ破断試験を実施した。

【表1】

	(wt%)							
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V
A 鋼	0.10	0.40	0.5	0.08	9.98	0.15	2.5	0.20
B 鋼	0.08	0.50	0.5	0.09	11.01	0.16	2.4	0.19
	Nb	Co	N	B	Al	Cu	Cr 当量	
A 鋼	0.06	1.2	0.049	0.004	0.002	0.002	9.96	
B 鋼	0.07	1.1	0.045	0.005	0.002	0.003	12.60	

A 鋼：焼戻しマルテンサイト組織単相

B 鋼：焼戻しマルテンサイト組織 + 12%δフェライト組織

クリープ破断試験の結果から推定した650における10万時間クリープ破断強度を表2に示す。本発明の実施の形態のフェライト系耐熱鋼はW、Co、Niほか合金元素の含有率の最適化に加え、Alの含有率を極低レベルに制限している結果、既存のW及びCo添加鋼（Al量40ppm以上）に比して著しくクリープ破断強度が改善されている。

【表 2】

650°C 10 万時間クリープ破断強度外挿値		
A 鋼	B 鋼	既存 W, Co 添加 11%Cr 鋼
100MPa	105Mpa	87Mpa

10

本実施の形態におけるフェライト系耐熱鋼は、小径の伝熱管材のみならず厚肉大径管材としても用いることができ、特に蒸気温度が 650 前後の超々臨界圧ボイラの過熱器管寄せや主蒸気管材に好適である。

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 恭
広島県呉市宝町5番3号
所内 バブコック日立株式会社 呉研究
- (72)発明者 田村 広治
広島県呉市宝町5番3号
所内 バブコック日立株式会社 呉研究

審査官 長谷山 健

- (56)参考文献 特開平10-088291(JP,A)
特開平11-092881(JP,A)
特開平03-020410(JP,A)
特開2000-080448(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 5 4 |
| F 2 2 B | 3 7 / 0 4 |
| C 2 1 D | 6 / 0 0 |