

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4615196号

(P4615196)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z

C 2 2 C 38/54 (2006.01)

C 2 2 C 38/54

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-190757 (P2003-190757)
 (22) 出願日 平成15年7月3日(2003.7.3)
 (65) 公開番号 特開2005-23378 (P2005-23378A)
 (43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)
 審査請求日 平成18年6月27日(2006.6.27)
 審判番号 不服2008-26990 (P2008-26990/J1)
 審判請求日 平成20年10月23日(2008.10.23)

(73) 特許権者 000005441
 バブコック日立株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (73) 特許権者 594066442
 藤田 利夫
 東京都文京区向丘1丁目14の4
 (74) 代理人 100096541
 弁理士 松永 孝義
 (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 田村 広治
 広島県呉市宝町3番36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】 高Crフェライト系耐熱鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、炭素(C) 0.01~0.035%、ケイ素(Si) 0.20~1.0%、マンガン(Mn) 0.05~1.5%、ニッケル(Ni) 0.01~0.5%、クロム(Cr) 8.5~13.0%、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) 0.01~0.1%、コバルト(Co) 0.5~5.0%、窒素(N) 0.005~0.1%、ホウ素(B) 0.001~0.01%、銅(Cu) 0.01%以下及びアルミニウム(Al) 0.002%以下、さらにMo%+1/2W%の量を1.3以上、かつ以下の式

$$Cr\% + 6Si\% + 4Mo\% + 1.5W\% + 11V\% + 5Nb\% + 12Al\%$$

$$- 40C\% - 30N\% - 4Ni\% - 2Mn\% - Cu\% - 2Co\%$$

により計算されたCr当量が10%以下に制限され、残部がFeである成分で、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高Crフェライト系耐熱鋼。

【請求項2】

重量%で、炭素(C) 0.01~0.035%、ケイ素(Si) 0.20~1.0%、マンガン(Mn) 0.05~1.5%、ニッケル(Ni) 0.01~0.5%、クロム(Cr) 8.5~13.0%、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) 0.01~0.1%、コバルト(Co) 0.5~5.0%、窒素(N) 0.005~0.1%、ホウ

10

20

素 (B) 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 % 、 銅 (C u) 0 . 0 1 % 以下及びアルミニウム (A l) 0 . 0 0 2 % 以下、さらに $M o \% + 1 / 2 W \%$ の量を 1 . 3 以上で、以下の式

$$C r \% + 6 S i \% + 4 M o \% + 1.5 W \% + 11 V \% + 5 N b \% + 12 A l \% - 40 C \% - 30 N \% - 4 N i \% - 2 M n \% - C u \% - 2 C o \%$$

により計算された C r 当量が 1 0 % 超 1 3 % 以下になるように成分が制限され、残部が F e である焼戻しマルテンサイト組織及び体積率で 1 5 % 以下の フェライト組織を含む 2 相組織からなることを特徴とする高 C r フェライト系耐熱鋼。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はフェライト系耐熱鋼に係り、特に発電効率を向上させた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。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、火力発電プラントでは二酸化炭素の排出量削減等、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 6 0 0 程度の蒸気温度から、さらに究極的には 6 5 0 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に比較して、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、管寄せや配管のような大径厚肉管に使用すると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的な問題もあった。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。このようなフェライト系耐熱鋼の例としては、従来の 9 % C r 1 % M o N b V 鋼をベースにクロム (C r) を増加し、タングステン (W) とコバルト (C o) 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 2 5 2 8 7 6 7 号の発明がある。

また、本発明者らは、先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発明して特許出願した (特開 2 0 0 2 - 1 8 0 2 0 8 号公報) 。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1 】

特許第 2 5 2 8 7 6 7 号

【 0 0 0 4 】

【特許文献 2 】

特開 2 0 0 2 - 1 8 0 2 0 8 号公報

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、6 5 0 付近の蒸気温度となるボイラでを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。

【 0 0 0 6 】

また、先に特許出願した本発明者の耐熱鋼は、9 . 0 ~ 1 3 . 0 % C r のフェライト系耐熱鋼であるが、そのクリープ破断強度から 6 3 0 が使用上限温度であり、6 5 0 まで使用可能なフェライト系耐熱鋼に改良することが求められている。

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、従来材に比べて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。

10

20

30

40

50

また、本発明の課題は、先に特許出願した本発明者の耐熱鋼と同等又はそれ以上の性能を発揮する高強度フェライト系耐熱鋼を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

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、請求項1記載の発明は、重量%で、炭素(C) 0.01 ~ 0.035%、ケイ素(Si) 0.20 ~ 1.0%、マンガン(Mn) 0.05 ~ 1.5%、ニッケル(Ni) 0.01 ~ 0.5%、クロム(Cr) 8.5% ~ 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) 0.01 ~ 0.1%、コバルト(Co) 0.5 ~ 5.0%、窒素(N) 0.005 ~ 0.1%、ホウ素(B) 0.001 ~ 0.01%、銅(Cu) 0.01%以下及びアルミニウム(Al) 0.002%以下、さらに $Mo\% + 1/2W\%$ の量を1.3以上、かつ以下の式

$$Cr\% + 6Si\% + 4Mo\% + 1.5W\% + 11V\% + 5Nb\% + 12Al\% - 40C\% - 30N\% - 4Ni\% - 2Mn\% - Cu\% - 2Co\%$$

により計算されたCr当量が10%以下に制限され、残部がFeである成分で、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高Crフェライト系耐熱鋼である。

【0009】

また、請求項2記載の発明は、重量%で、炭素(C) 0.01 ~ 0.035%、ケイ素(Si) 0.20 ~ 1.0%、マンガン(Mn) 0.05 ~ 1.5%、ニッケル(Ni) 0.01 ~ 0.5%、クロム(Cr) 8.5 ~ 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) 0.01 ~ 0.1%、コバルト(Co) 0.5 ~ 5.0%、窒素(N) 0.005 ~ 0.1%、ホウ素(B) 0.001 ~ 0.01%、銅(Cu) 0.01%以下及びアルミニウム(Al) 0.002%以下、さらに $Mo\% + 1/2W\%$ の量を1.3以上で、以下の式

$$Cr\% + 6Si\% + 4Mo\% + 1.5W\% + 11V\% + 5Nb\% + 12Al\% - 40C\% - 30N\% - 4Ni\% - 2Mn\% - Cu\% - 2Co\%$$

により計算されたCr当量が10%超13%以下になるように成分が制限され、残部がFeである焼戻しマルテンサイト組織及び体積率で15%以下のフェライト組織を含む2相組織からなることを特徴とする高Crフェライト系耐熱鋼である。

【0010】

【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。

Alは本発明では最も重要なフェライト系耐熱鋼の添加元素であり、脱酸剤及び結晶粒微細化剤として添加される。しかし、Alは強窒化物形成元素であり、余剰のAl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。また、Alは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Alの含有率が0.002wt%を超えると650付近の高温域での1万時間以上のフェライト系耐熱鋼のクリープ強度及びクリープ破断延性を著しく低下させることが判明した。

【0011】

したがって、Alの含有率の上限を0.002%とする。Alの含有率をこのように極低レベルに抑えることは非常に困難であったが、近年真空炭素脱酸法で極低Alの鋼を製造することが可能になった。

【0012】

SiはAl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、さらにボイラ材

10

20

30

40

50

として必要な耐水蒸気酸化性を確保するために最低 0.20% は必要であるが、Si 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 ~ 0.6% である。

【0013】

Co は本発明のフェライト系耐熱鋼を特徴づける重要な添加元素である。Co 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% 以上の Co 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% 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% を超える過度の Co を添加すると、析出物の凝集粗大化を促進し、得られる鋼の延性が低下する等の悪影響が生じるので 0.5 ~ 5.0% とするが、望ましくは 0.5 ~ 3.0% の含有率とする。

10

【0014】

C は焼入れ性を確保し、また焼戻し過程で $M_{23}C_6$ 型炭化物を析出させて高温強度を高めるために不可欠の添加元素とされていたが、高 Cr フェライト系耐熱鋼において C を多く添加すると $M_{23}C_6$ 型炭化物を過度に析出させてマトリックスの強度を低下させて、特に 650 °C でのクリープ破断強度を低下させることが分かった。図 1 に温度 650 °C で 1000 時間のクリープ破断強度（内挿値）に及ぼす炭素（C）含有量の影響を調べた結果を示すが、C 量を 0.10% 以下にすると 650 °C でのクリープ破断強度は高くなる。このため、C の含有率の上限は 0.10% とする。しかし、焼ならし熱処理においてオーステナイト相を安定化させて焼入れ性を確保するためには、0.01% の含有量が必要であり、実用上 0.01 ~ 0.08% に含有率を限定する。

20

【0015】

Mn 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% の含有率にする必要があるが、1.5% を超えると耐酸化性を劣化させるので、0.05 ~ 1.5% に含有率を限定する。

【0016】

Ni は フェライトの生成を抑制して靱性を付与する添加元素であり、最低 0.01% 必要であるが、0.5% を超えて添加すると 600 °C 以上のクリープ破断強度を低下させるので、0.01 ~ 0.5% に含有率を限定する。

【0017】

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添加元素であり、最低 8.5% を必要とするが、13.0% を超えると、他の添加元素の量によっては、フェライト相の生成量が多くなり、高温強度および靱性を低下させるので 8.5 ~ 13.0% に含有率を限定する。

30

【0018】

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、最低 0.05% の添加を必要とするが、1.0 wt% 以上になると フェライトを生成しやすくなるので 0.05 ~ 1.0% に含有率を限定する。望ましい含有率は 0.05 ~ 0.5% で、より好ましくは 0.1 ~ 0.3% である。

【0019】

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 0.5% の添加を必要とするが、3.0% 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 ~ 3.0% の含有率で使用する。W と Mo は複合してクリープ破断強度に影響することから、単独の含有率とともに、 $Mo\% + 1/2 W\%$ の値を制限する。 $Mo\% + 1/2 W\%$ の値を 1.3 以上にすると、クリープ破断強度の向上に有効であることから、 $Mo\% + 1/2 W\%$ の値は 1.3 以上とする。

40

【0020】

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 0.1 wt% の添加を必要とするが、0.3% 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

50

を減じて逆に高温強度を低下させるので、実用上 0.1 ~ 0.3 % に含有率を限定する。

【0021】

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 0.01 % 必要であるが、0.1 % 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、0.01 ~ 0.1 % の含有率に制限する。

【0022】

N は V の窒化物を析出させたり、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 0.005 % は必要であるが、0.1 % を超えると延性を低下させるので、0.005 ~ 0.1 % に含有率を限定する。

10

【0023】

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 0.01 % 以下に制限する。

【0024】

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抑制する作用により高温強度を高める効果があり、最低 0.001 % 添加すると有効であるが、0.010 % を超えると溶接性や鍛造性を阻害するので、0.001 ~ 0.010 % に含有率を限定する。

【0025】

20

本発明のフェライト系耐熱鋼は溶解、鍛造後に 1030 ~ 1080 の温度での焼きならし及び 750 ~ 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請求項 1 記載の発明の耐熱鋼である焼戻しマルテンサイト組織単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、請求項 2 記載の発明の耐熱鋼である Cr や Si 等の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 % 以下になるように限定する。

【0026】

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。

30

【0027】

【発明の実施の形態】

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になるフェライト形耐熱鋼と比較鋼を真空誘導溶解炉にて溶製し、各々 50 kg のインゴットに鑄造した。熱間鑄造によって厚さ 20 mm の板とした後、1050 × 60 分の焼きならし及び 780 × 60 分の焼戻しを施し、クリープ破断試験を実施した。

【0028】

【表 1】

		(wt%)									
材 料		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	Co	Ni
本発明鋼	a鋼	0.035	0.36	0.49	0.001	0.001	9.06	0.16	2.44	1.80	0.03
	b鋼	0.028	0.40	0.51	0.002	0.002	9.50	0.15	2.50	1.16	0.06
比較鋼	c鋼	0.018	0.40	0.50	0.002	0.001	8.70	0.25	1.75	2.04	0.03
	d鋼	0.025	0.40	0.51	0.002	0.002	9.50	0.23	2.00	1.16	0.06
	e鋼	0.087	0.23	0.50	0.008	0.002	10.87	0.16	2.60	2.61	0.10
材 料		Nb	V	N	B	Al	Mo+0.5W	Cr当量			
本発明鋼	a鋼	0.07	0.19	0.070	0.0060	0.001	1.38	9.77			
	b鋼	0.07	0.19	0.0698	0.0042	0.001	1.40	11.91			
比較鋼	c鋼	0.05	0.20	0.071	0.0047	0.0009	1.13	9.14			
	d鋼	0.07	0.19	0.067	0.0056	0.001	1.23	11.68			
	e鋼	0.073	0.20	0.0460	0.0047	0.006	1.46	7.95			

a鋼, c鋼, e鋼: 焼戻しマルテンサイト単相組織

b鋼, d鋼: 焼戻しマルテンサイト組織+5~8% δフェライト組織

【0029】

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。本発明になるフェライト系耐熱鋼(a鋼、b鋼)はC、Mo、W、Ni他の合金元素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、比較鋼(c鋼、d鋼)および既存フェライト系耐熱鋼(e鋼)に比べて著しくクリープ破断強度が改善されている。

【0030】

なお、a鋼については1080℃×60分の焼きならし及び780℃×60分の焼戻しを施し、クリープ破断試験を実施したが、その結果650℃10万時間のクリープ破断強度の外挿値は105MPaであり、焼ならし温度の上昇によって更に高いクリープ破断強度を得られる。

【0031】

【表2】

材 料		650℃ 10万時間 クリープ破断強度外挿値
本発明鋼	a鋼	100MPa
	b鋼	97MPa
比較鋼	c鋼	85MPa
	d鋼	80MPa
	e鋼	75MPa

【0032】

以上のように、本実施の形態におけるフェライト系耐熱鋼は、厚肉大径管材のみならず小径の伝熱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。

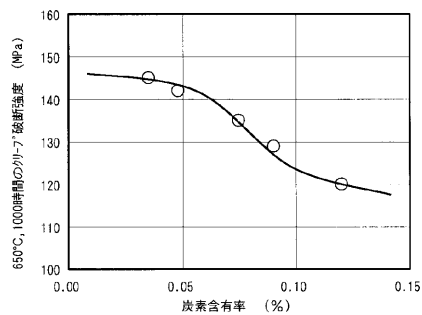
【0033】

【発明の効果】

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。

【図面の簡単な説明】

【図1】 フェライト系耐熱鋼における温度650 で1000時間のクリープ破断強度（内挿値）に及ぼす炭素（C）含有量の影響を調べた結果を示す。

【図1】

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 恭
広島県呉市宝町3番36号

パブコック日立株式会社 呉研究所内

合議体

審判長 長者 義久

審判官 志水 裕司

審判官 山本 一正

(56)参考文献 特開2002-180208(JP,A)
特開平10-88291(JP,A)
特開2002-235154(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 38/00
C22C 38/54