

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028671 A1(51) 国際特許分類:
C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065547

(22) 国際出願日: 2008年8月29日 (29.08.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-225702 2007年8月31日 (31.08.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP). パブコック日立株式会社 (BABCOCK-HITACHI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目1番4号 Tokyo (JP). 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上原 利弘 (UEHARA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 冶金研究所内 Shimane (JP). 大野 丈博 (OHNO, Takehiro) [JP/JP]; 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 冶金研究所内 Shimane (JP). 都地 昭宏 (TOJI, Akihiro) [JP/JP]; 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内 Shimane (JP). 佐藤 恭 (SATO, Takashi) [JP/JP]; 〒7378508 広島県呉市宝町5番3号 パブコック日立株式会社 呉

研究所内 Hiroshima (JP). 包剛 (BAO, Gang) [CN/JP]; 〒7378508 広島県呉市宝町5番3号 パブコック日立株式会社 呉研究所内 Hiroshima (JP). 今野 晋也 (IMANO, Shinya) [JP/JP]; 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 土井 裕之 (DOI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒3178511 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立事業所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: LOW-THERMAL-EXPANSION NI-BASED SUPER-HEAT-RESISTANT ALLOY FOR BOILER AND HAVING EXCELLENT HIGH-TEMPERATURE STRENGTH, AND BOILER COMPONENT AND BOILER COMPONENT PRODUCTION METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金及びそれを用いたボイラ部品並びにボイラ部品の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a low-thermal-expansion Ni-based super-heat-resistant alloy for a boiler, which has excellent high-temperature strength. The alloy can be welded without the need of carrying out any aging treatment. The alloy has a Vickers hardness value of 240 or less. The alloy comprises (by mass) C in an amount of 0.2% or less, Si in an amount of 0.5% or less, Mn in an amount of 0.5% or less, Cr in an amount of 10 to 24%, one or both of Mo and W in such an amount satisfying the following formula: Mo + 0.5 W = 5 to 17%, Al in an amount of 0.5 to 2.0%, Ti in an amount of 1.0 to 3.0%, Fe in an amount of 10% or less, and one or both of B and Zr in an amount of 0.02% or less (excluding 0%) for B and in an amount of 0.2% or less (excluding 0%) for Zr, with the remainder being 48 to 78% of Ni and unavoidable impurities.

(57) 要約: 高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金が開示されている。本合金は、時効処理を行わないことによって溶接が可能である。本合金の硬度は、ピッカース硬さ240以下である。本合金は、質量%で、C: 0.2%以下、Si: 0.5%以下、Mn: 0.5%以下、Cr: 10~24%、MoとWの1種または2種をMo + 0.5W = 5~17%、Al: 0.5~2.0%、Ti: 1.0~3.0%、Fe: 10%以下、BとZrのうち1種または2種をB: 0.02%以下 (0%は含まず)、Zr: 0.2%以下 (0%は含まず)、および、残部である48~78%のNiと不可避免的な不純物を含む。



WO 2009/028671 A1

明 細 書

高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金及びそれを用いたボイラ部品並びにボイラ部品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、700℃以上の超々臨界圧火力発電プラントのボイラで使用される鋼管、鋼板、棒鋼、鍛鋼品等に好適な、高温強度と低熱膨張特性を有するボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金及びそれを用いたボイラ部品並びにボイラ部品の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年の化石燃料の節約、地球温暖化対策のための炭酸ガス排出量削減等の要求から、火力発電プラントの効率を上げることが要求されている。効率を上げるためには、蒸気温度を高温化してより高い温度で運転することが望まれる。

従来の発電用ボイラの主蒸気温度は、超々臨界圧発電プラントであってもせいぜい600℃前後であったが、今後、主蒸気温度を650℃、更には700℃を越える温度まで上げようとする計画が進められつつある。

従来の主蒸気温度600℃前後の場合、ボイラ管等や配管のような大径厚肉管の材料としてフェライト系耐熱鋼が使用されてきた。これはフェライト系耐熱鋼が600℃前後までの高い高温強度を有し、かつ熱膨張係数が小さく、比較的安価である等の利点をもっているからである。しかし、650℃以上ではフェライト系耐熱鋼では高温強度と耐酸化性が不足するため、より高い高温強度と耐酸化性を有するオーステナイト系ステンレス鋼が提案されている(特許文献1参照)。

特許文献1:特開2004-3000号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 上述のとおり、蒸気温度は高温化しつつあり、蒸気温度が700℃以上になると、オーステナイト系ステンレス鋼でも高温強度が不足する。そこで、700℃以上では、更に高温強度の高いNi基超耐熱合金が、管寄や配管、更には過熱器等の伝熱管

として必要となってくる。

このような材料を管寄や配管に用いる場合、高温強度だけでなく、起動や停止時の熱伸びが従来のフェライト系耐熱鋼に比べて増加するため、設計上の大きな課題となる。火炉内の過熱器伝熱管の場合は、高温の燃焼ガスに直接晒されることから、より高温での高い強度が要求される。

本発明の目的は、Ni基超耐熱合金の高温強度を向上させ、かつ熱膨張係数を低減し、更に溶接施工可能なボイラ用に適用可能な高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金及びそれを用いたボイラ部品並びにボイラ部品の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明者は、高温強度の高い析出強化型Ni基超耐熱合金の高温強度を低下させず、延性を向上させ、かつ熱膨張係数の低い合金組成を見出し、更にその合金の時効処理を省略しても本来の析出強化型Ni基合金に近い高い高温強度を有することができることを見出し本発明に到達した。

かくして、本発明の第一の観点によれば、以下の組成を有する高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金が提供される。

質量%で、C:0.2%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.5%以下、Cr:10~24%、式「Mo+0.5W」で規定される量で、Mo、Wの1種または2種を5~17%、Al:0.5~2.0%、Ti:1.0~3.0%、Fe:10%以下、及び、B:0.02%以下(0%は含まず)とZr:0.2%以下(0%は含まず)の1種または2種を含有し、残部はNi及び不可避免の不純物でなり、ビッカース硬さが240以下であるNi基超耐熱合金。

[0005] 好適実施形態としての前記ボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金は、質量%で、C:0.005~0.15%、Cr:15~24%、Ti:1.2~2.5%、Fe:5%以下、BとZrのうち1種または2種をB:0.002~0.02%、Zr:0.01~0.2%、および、残部である48~78%のNiと不可避免の不純物を含む。

さらに好適な実施形態としての前記ボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金は、質量%で、0.5~1.7%のAl、1.2~1.8%のTi、2%以下のFe、50~75%のNiを含む。

さらに好適な実施形態としての前記ボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金では、式Al / (Al + 0.56Ti) で規定される値が0.45～0.70である。

[0006] 本発明の第二の観点によれば、以下のボイラ部品が提供される。

前記高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金を用いたボイラ部品であって、溶接部及び溶接熱影響部を除く基材の金属組織に、20nm以上の析出 γ' 相が存在しないボイラ部品。

本発明の第三の観点によれば、以下の高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金を用いたボイラ部品の製造方法が提供される。

前記Ni基超耐熱合金を溶解し、これを鋳造して得たインゴットに、熱間加工と冷間加工のうち少なくとも一方の塑性加工を施した後、得られた加工品に温度980～1100℃で溶体化処理を施し、最終製品であるボイラ部品が、未時効状態であって、ビッカース硬さ240以下を有するボイラ部品の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明のボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金は、高温強度、高温延性が優れ、かつ低熱膨張であるため耐熱疲労特性が優れており、更に時効処理を行わないことによって溶接も可能であるため、ボイラ用途に施工が可能で、700℃以上の高温でのボイラ部品の強度を飛躍的に改善する効果を得ることができ、これを用いてなる700℃以上の超々臨界圧発電ボイラの実現性を高める効果を奏するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明のボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金は、未時効状態でボイラに用いる。これは、Ni基超耐熱合金が溶接性が悪いことに起因する。

通常、Ni基超耐熱合金は、溶解、鋳造、塑性加工、溶体化処理の後、高温強度を高めるために、時効熱処理を行って γ' と呼ばれる析出相を10～数10%析出させて硬化させる。そのため、時効処理後の硬さを高めたNi基超耐熱合金に溶接を行うと、高硬度化されたことにより、Ni基超耐熱合金の靱性や延性が低下し、高温割れや再熱割れが生じ易いという問題があった。

ボイラ部材の溶接は必須であるが、通常のNi基合金と同様に時効処理を施すと、硬さが高くなり過ぎてボイラ用の部品に供するには不向きとなる。

本発明者の検討によれば、溶接時に割れを生じやすい硬さはビッカース硬さで240以下の範囲である。更に好ましくは、ビッカース硬さで220以下であり、ビッカース硬さが205以下であると更に好ましい。この範囲であれば、溶接時の割れの問題を抑制する効果の他、ボイラ管とする場合の加工性も向上させることができる。

そのため、本発明では、未時効の状態でも溶接が可能で、且つ、未時効の状態でもボイラ用途に使用している最中に、蒸気温度を利用して時効処理と同様な効果を得るに最適な化学組成を提案するものである。

本発明のボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金において、以下の範囲で各化学組成を規定した理由は以下の通りである。なお、特に記載のない限り質量%として記す。

[0009] C:0.2%以下

Cは、炭化物形成により結晶粒粗大化を防止する効果を有する。しかし、多すぎると、炭化物がストリンガー状に析出しやすくなり、加工方向に対する直角方向の延性が低下し、更にTiと結合して炭化物を形成するため、本来Niと結び付いて析出強化相となる γ' を形成するTi量が確保できなくなり強度が低下するため、Cは0.2%以下に限定する。好ましくは、Cは0.005~0.15%であり、更に好ましいCの範囲は0.005~0.10%であり、より望ましくは0.005~0.08%であり、更に好ましくは0.005~0.05%がよい。

Si:0.5%以下、Mn:0.5%以下

SiとMnは、合金溶製時に脱酸剤として用いられるが、過度に含有すると熱間加工性の低下や使用時の靱性を損なうため、それぞれSi:0.5%以下、Mn:0.5%以下に限定する。好ましくは、Si、Mnそれぞれ0.3%以下、より0.1%以下が好ましく、0.01%以下が最も好ましい。

[0010] Cr:10~24%

Crは、マトリックスに固溶して、合金の耐酸化性を向上させる効果を有する。特に700℃を超える高温では、10%未満では上記効果が十分には得られず、また過度の添加は合金の塑性加工が困難となるため、Crは10~24%に限定する。好ましいCrは15~24%の範囲であり、好ましいCrの下限は18%以上であり、上限は22%以下である。より好ましい範囲は19~21%である。

Mo+0.5W:5~17%

Mo及びWは、合金の熱膨張係数を下げる効果がある重要な元素であり、1種または2種を必須添加する。Mo+W/2量で5%未満では上記効果が得られず、また17%を超えると、合金の塑性加工が困難となるため、MoとWの1種または2種を、式「Mo+0.5W」で規定される量=5~17%に限定する。

MoとWの好ましい範囲はMo+0.5W=5~15%であり、更に好ましくは5~12%である。更には、Wの比率が高いとLAVES相が形成されやすく延性や熱間加工性が低下するため、Mo単独添加が好ましく、8~12%がよい。より好ましくは9~11%である。

[0011] Al:0.5~2.0%

Alは、時効処理により γ' 相と呼ばれる金属間化合物(Ni_3Al)を形成し、合金の高温強度を高める効果を有する。本発明の場合、使用温度が700℃以上と高いため、使用中に時効処理と同様な効果が得られて γ' 相の析出強化が起こる。

そこで本発明では、700℃以上の超々臨界圧ボイラの使用中での時効析出強化を狙ってAlを添加する。上記効果を得るため0.5%以上が必要であるが、2%を越えると熱間加工が困難となるのでAlは0.5~2.0%に限定する。望ましいAlの範囲は0.5~1.7%である。

Ti:1.0~3.0%

Tiは、Alと共に γ' 相($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$)を形成する。Al単独の γ' 相よりもAl, Tiからなる γ' の方が、更に高い高温強度が得られる。そのためTiは、1%以上が必要であるが、3%を越えると γ' 相が不安定になり、高温において γ' 相から η 相への変態が起こり易くなって高温強度が低下するとともに、熱間加工性の面でも好ましくないので、1.0~3.0%に限定する。望ましいTiの範囲は、1.2~2.5%であり、更に望ましいTiの範囲は1.2~1.8%である。

[0012] Al/(Al+0.56Ti):0.45~0.70

前述のように、本合金においてAlとTiのバランスは重要である。 γ' 相中のAlの割合が多くなるほど、延性は向上するが、逆に強度は低下する。本発明合金においては、十分な延性を確保することが重要であり、 γ' 相中のAlの割合を原子量の比とし

て表わすため、 $Al / (Al + 0.56Ti)$ なる数値を設定した。この値が0.45より低いと十分な延性が得られない。逆に0.7を越えると強度が不足する。望ましくは、0.45～0.60である。

Fe:10%以下

Feは、必ずしも添加する必要はないが、合金の熱間加工性を改善する作用があるため、必要に応じて添加することができる。10%を越えると、合金の熱膨張係数が大きくなり、また耐酸化性が劣化するため、上限を10%に限定するのがよい。望ましくは5%以下がよく、更に望ましくは2%以下である。

- [0013] B:0.02%以下(0%は含まず)、Zr:0.2%以下(0%は含まず)の1種または2種
B及びZrは、粒界を強化し、合金の高温における延性を高める効果があるため、1種または2種を添加する。しかし過度に添加すると、かえって熱間加工性を劣化させるため、Bは0.02%以下、Zrは0.2%以下に限定した。望ましいBの範囲は、0.002～0.02%であり、望ましいZrの範囲は、0.01～0.2%である。

残部Ni

残部はNi及び不可避的不純物である。残部から不可避的不純物を除いたNiについて、Ni量は48%未満では高温強度が不足するので、48%以上とするのが良い。また、78%を超えると延性が低下するので、78%以下とする。好ましいNiの下限は50%以上であり、54%以上が更に好ましい。また、好ましいNiの上限は75%以下であり、72%以下が更に好ましい。

- [0014] なお、上記以外の元素に関して、少量であれば本発明合金の特性に基本的には影響しない以下の元素を下記の範囲内で本発明合金に含有しても良い。

P:0.05%以下、S:0.01%以下、Nb:0.8%以下、Co:5%以下、Cu:5%以下、Mg:0.01%以下、Ca:0.01%以下、O:0.02%以下、N:0.05%以下、REM:0.1%以下

- [0015] 次に製造方法の規定理由を述べる。

上記の発明合金を超々臨界圧ボイラ用途に使用する場合、溶解、鑄造後、熱間加工を行うか、熱間加工後に冷間加工を行い、所定の形状に塑性加工する。所定の形状とは、ほとんどの場合が管形状である。溶解、鑄造、熱間加工、冷間加工の各工程

の間には、必要に応じて溶体化処理や焼鈍等の熱処理工程が入る。

これらの製造工程は、ボイラ用途の部材、部品形状に加工するために必要な工程である。必要に応じ、更に機械加工により加工する場合もある。いずれにしても所定の形状に加工した後の熱処理状態は、最後の溶体化処理後の未時効状態である。

溶体化処理後の未時効状態とする理由は、ボイラを組み立てる場合に溶接施工を使う場合が多いため、溶接施工によって割れないように軟化状態にしておく必要があるためである。この時の硬さは、ビッカース硬さで240以下である。

また、700℃以上の超々臨界圧ボイラ用途に本発明合金を使用する場合には、使用中での微細な γ' 相粒子の時効析出強化が期待できるため、溶体化処理のままで使用開始しても、時効処理した状態で使用する場合に近い高いクリープ破断強度が得られるので、時効処理は必要なく、溶体化処理のままで使用することが可能である。

しかし、溶体化処理温度が980℃より低いと析出に寄与する元素の十分な固溶ができないため、十分な高温強度が得られず、一方1100℃を超えて溶体化処理を行うと結晶粒の粗大化により強度、延性が低下するため、溶体化処理温度は980～1100℃とした。

[0016] また、必要に応じて最後の溶体化処理の後に安定化処理を行うことは可能である。ここで、安定化処理とは、800～900℃程度の温度で数時間程度の熱処理を行うことによって、結晶粒界にCr炭化物等を析出させてクリープ破断延性を改善する処理である。この処理によって粒内に粗大な γ' 相粒子が形成されるが、粗大であるが故に析出強化は大きくないため、溶接施工に支障がない範囲で実施することもできる。なお、安定化処理の好ましい温度範囲は、830～880℃である。

また、本発明で言う未時効状態とは650℃以上800℃未満の温度で1時間以上保持する時効処理を実施しない状態を言う。すなわち、金属組織としては、時効処理によって大きな強度上昇を伴う20nm以上の粗大な γ' 相粒子が母相のオーステナイト相中に析出していない状態を指す。

20nm以上の粗大な γ' 相粒子が母相のオーステナイト相中に析出すると、母相の硬さが高くなって溶接性を阻害するおそれがある。

なお、本発明の低熱膨張Ni基超耐熱合金を用いて、例えば、低熱膨張Ni基超耐熱合金を適当な大きさに調整し、溶接を行い管形状のボイラ部品とした場合でも、溶接部及び溶接熱影響部を除く基材(母相)において、20nm以上の γ' 相が析出していない状態を維持している特徴が見て取れる。

実施例

[0017] 以下の実施例で本発明を更に詳しく説明する。

(実施例1)

本発明合金No. 1、No. 3～9、比較合金No. 11～12及び従来合金No. 13を真空誘導炉にて溶製し、10kgのインゴットを作製した。

表1に、作製した本発明合金、及び比較合金、従来合金の組成を示す。

[0018] [表1]

(mass%)															
No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Fe	Zr	B	Co	Al/(Al+0.56Ti)	備考
1	0.04	0.05	0.02	64.55	20.34	8.14	3.98	1.06	1.72	0.07	0.02	0.0062	—	0.52	本 発 明 合 金
2	0.03	0.03	0.01	67.29	19.87	9.89	—	1.19	1.58	0.05	0.05	0.0053	—	0.57	
3	0.02	0.02	0.01	66.11	20.69	9.71	—	1.23	1.47	0.69	0.04	0.0047	—	0.60	
4	0.03	0.02	0.01	67.49	19.07	10.30	—	1.57	1.39	0.06	0.05	0.0058	—	0.67	
5	0.05	0.04	0.03	66.20	22.36	7.29	0.4	1.26	1.63	0.73	—	0.0051	—	0.58	
6	0.03	0.03	0.02	66.40	19.21	11.50	—	0.94	1.74	0.12	—	0.0039	—	0.49	
7	0.02	0.05	0.05	62.39	19.27	15.41	—	1.18	1.53	0.09	—	0.0072	—	0.58	
8	0.04	0.01	0.02	65.17	21.06	9.39	—	1.73	1.41	1.13	0.03	0.0049	—	0.69	
9	0.03	0.02	0.01	66.21	20.60	10.81	—	1.11	1.12	0.08	—	0.0056	—	0.64	
11	0.04	0.04	0.02	67.78	19.47	9.86	—	0.47	1.54	0.77	—	0.0044	—	0.35	比 較 合 金
12	0.03	0.02	0.01	67.16	19.39	10.30	—	1.82	0.98	0.28	—	0.0048	—	0.77	
13	0.05	0.11	0.06	52.81	22.29	9.21	—	1.23	0.43	1.2	—	0.0046	12.6	0.84	従 来 合 金

注1：—印は無添加を示す。

注2：上記含有量以外の残部は、不可避的不純物である。

[0019] 続いて本発明合金、及び比較合金、従来合金を30mm角に熱間鍛造し、1066℃で4時間加熱後空冷の溶体化処理を実施した。

また、同じく表1に示す本発明合金No. 2については、真空誘導炉にて溶解後、更に真空アーク再溶解を実施して約1トンのインゴットを作製した。続いて1140℃にて均質化焼鈍を行い、熱間加工により75mm×130mmの断面形状に仕上げ、1066℃で4時間加熱後空冷の溶体化処理を実施した。

また、比較として、本発明合金No. 2について1066℃で4時間加熱後空冷の溶体

化処理後、安定化処理として850℃で4時間加熱後空冷し、更に時効処理として、760℃で16時間加熱後、空冷の熱処理を実施した。これらの素材から試験片を切り出し、硬さの測定及び、以下の各種試験を行った。

まず、直径5mm、長さ19.5mmの円柱試験片について、示差熱膨張測定装置を用い、Arガス中で昇温速度10℃/minで加熱し、30～750℃までの長さ方向の熱膨張係数を測定した。次に引張試験片、クリープ破断試験片を採取し、750℃で引張試験を、750℃、200MPaでクリープ破断試験を行った。溶体化処理状態でのこれらの特性評価結果を表2に、本発明合金No. 2の時効処理まで実施した後のこれらの特性評価結果を表3に示す。

[0020] [表2]

No.	熱膨張係数 (RT-750℃) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	硬さ (Hv)	高温引張特性 (750℃)				750℃クリープ破断特性 (200MPa)		備考
			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	破断時間 (h)	絞り (%)	
1	14.7	202	414	667	29.1	38.7	2921	49.6	本 発 明 合 金
2	14.8	196	396	653	30.3	42.4	2843	56.2	
3	14.8	193	393	649	31.6	43.6	2792	58.7	
4	14.9	197	421	665	29.6	39.3	3124	51.4	
5	15.0	191	364	636	32.8	44.1	2247	59.8	
6	14.6	199	432	678	28.9	38.2	3362	46.4	
7	14.1	208	419	672	27.4	37.6	3756	45.7	
8	14.9	192	394	647	31.1	42.9	2473	61.3	
9	14.8	191	367	638	33.4	44.2	2239	61.8	
11	14.7	193	381	641	25.6	35.3	2814	24.8	比 較 合 金
12	14.9	194	338	612	35.8	45.9	1822	57.4	
13	15.2	246	211	498	48.6	52.1	306	58.3	従 来 合 金

[0021] [表3]

No.	熱膨張係数 (RT-750℃) ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	硬さ (Hv)	高温引張特性 (750℃)				750℃クリープ破断特性 (200MPa)		備考
			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	破断時間 (h)	絞り (%)	
2	14.8	303	629	793	44.6	42.2	2937	43.5	時 効 処 理 後

[0022] 表2より、本発明合金No. 1～9は、何れもNi基超耐熱合金の中では低い熱膨張係数を有しているのが分る。また、従来合金No. 13に比べて750℃での高い高温引

張強度を示し、延性も良好なレベルにある。また、本発明合金のクリープ破断時間は比較合金No. 12、従来合金No. 13より長く、良好なクリープ破断強度を有している。

更に、本発明合金のビッカース硬さは、最大でも208Hvであり、溶接時の割れの発生を抑制することができる。

本発明合金のクリープ破断延性も比較合金No. 11より大きいことから、本発明合金は、比較合金、従来合金にない良好なクリープ破断強度とクリープ破断延性を兼備していることが分る。

また、表2、表3より、本発明合金No. 2は、時効処理後に比べて、溶体化処理状態で750°Cの引張強度はやや低いものの、同等の熱膨張係数及び同等のクリープ破断強度、延性を有していることがわかる。したがって、熱膨張係数、クリープ破断強度、延性が重視されるボイラ用途に本発明合金を溶体化処理のままで使用すると、時効処理材と遜色ない良好な特性が得られ、また従来合金より優れた特性を示すことがわかる。

[0023] (実施例2)

本発明合金No. 2について、外径30mm、肉厚8mmの管形状に加工したものを準備し、1066°Cで4時間加熱後空冷の溶体化処理を行った後、突合せ溶接試験を実施し、ボイラ部品とした。溶接熱影響部のビッカース硬さは239Hvであった。溶接材料には市販の高強度Ni基合金の溶接ワイヤを用い、自動TIG溶接によって溶接を行った。溶接材料の化学組成は表4に、実際の溶接条件は表5に示した。溶接後熱処理は行っていない。

[0024] [表4]

(mass%)						
C	Cr	Co	Mo	Ti	Al	残部
0.07	20.3	20.0	5.9	2.2	0.5	Ni及び不可避免的不純物

[0025] [表5]

シールドガス	アルゴン
溶接電流（ピーク／ベース）	160/55 ～ 195/90 A
溶接速度	53 ～ 94 mm/min
溶接ワイヤ供給速度	400 ～ 740 mm/min

[0026] 溶接後にJIS-Z3122に準拠して継手の側曲げ試験（曲げ半径：肉厚の2倍、曲げ角度：180度）を実施したが、割れは認められず、合格判定が得られた。

さらに溶接部断面の組織観察も行ったが、微小欠陥や割れは観察されず、良好な溶接施工ができたことが確認された。また、溶接部及び溶接熱影響部を除く基材（母相）において、20nm以上の γ' 相の析出を電子顕微鏡を用いて確認したが、20nm以上の粗大な γ' 相は確認できなかった。

次に、溶接継手部分をはさんで引張試験片、クリープ破断試験片を採取し、引張試験、クリープ破断試験を実施した。試験温度は、主蒸気温度700℃級のボイラの過熱器を想定し、750℃で行った。

引張試験結果を表6に示す。溶接継手試験片の破断位置は溶接金属で、その破断強度は表2に示した母材強度よりやや低めとなったが、実用上問題のない強度であり、溶接に起因した溶融境界部や熱影響部での割れは生じていないことから、溶接性は問題のないことが示された。

[0027] [表6]

試験温度	区 分	引張強さ	備 考
750℃	溶接継手	594 MPa	破断位置は溶接金属中央
	母 材	653 MPa	表 1 のNo. 2 合金

[0028] クリープ破断試験結果を表7に示す。

引張試験の場合と同様、溶接継手試験片の破断位置は溶接金属のもの（試験温度750℃、応力200MPa）、母材で破断したもの（試験温度750℃、応力140MPa及び試験温度800℃、応力100MPa）となった。

その破断時間は溶体化処理のままの母材強度よりやや短めとなったが、クリープの特性上、母材とほぼ同等の強度とみなせるものである。また、破断位置が母材で破断

した試験片もあることから、溶接部に機械的特性の劣化も見られず、健全な溶接が可能であることも分る。さらに、溶接に起因した溶融境界部や熱影響部での割れは生じておらず、クリープ強度の観点からも溶接性に問題のないことが示された。

[0029] [表7]

試験温度, 応力	区 分	破断時間	備 考
750°C, 200MPa	溶接継手	2079 h	破断位置は溶接金属中央
	母 材	2843 h	表 1 のNo. 2 合金
750°C, 140MPa	溶接継手	9733 h	破断位置は母材
	母 材	10021 h	表 1 のNo. 2 合金
800°C, 100MPa	溶接継手	2603 h	破断位置は母材
	母 材	2714 h	表 1 のNo. 2 合金

[0030] 本実施例では、一般に入手できる市販のNi基合金の溶接材料を用いて溶接試験を行ない、冶金学的、或いは引張強度及びクリープ破断強度、溶接位置の観点からも健全な溶接継手を製作できることを示した。継手の引張及びクリープ破断試験で溶接金属破断となり、溶接金属で破断した試験片には継手強度は母材強度をわずかに下回っているものもあるが、これは溶接材料自体の強度に関わる問題であり、より高強度の溶接材料で溶接を行えば、継手強度が改善されることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0031] 本発明合金は、未時効状態で700°C以上での低い熱膨張係数、高温引張特性、高温クリープ破断特性及び溶接性に優れているため、溶接施工が必須であり、かつ700°C以上で高い熱疲労強度、クリープ破断特性が不可欠な超々臨界圧ボイラ用途に適用できる。

請求の範囲

- [1] 質量%で、C:0.2%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.5%以下、Cr:10~24%、式「Mo+0.5W」で規定される量で、Mo、Wの1種または2種を5~17%、Al:0.5~2.0%、Ti:1.0~3.0%、Fe:10%以下、及び、B:0.02%以下(0%は含まず)とZr:0.2%以下(0%は含まず)の1種または2種を含有し、残部はNi及び不可避免的不純物でなり、ビッカース硬さが240以下である高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金。
- [2] 請求項1に記載のボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金において、質量%で、C:0.005~0.15%、Cr:15~24%、Ti:1.2~2.5%、Fe:5%以下、及びB:0.002~0.02%、Zr:0.01~0.2%の1種または2種を含有し、残部が48~78%のNi及び不可避免的不純物でなる高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金。
- [3] 質量%で、Al:0.5~1.7%、Ti:1.2~1.8%、Fe:2%以下、Niが50~75%を満たす請求項1または請求項2に記載の高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金。
- [4] $Al / (Al + 0.56Ti)$ で表される値が0.45~0.70である請求項1から請求項3までの何れか1項に記載の高温強度に優れたボイラ用低熱膨張Ni基超耐熱合金。
- [5] 請求項1から請求項4までの何れか1項に記載の高温強度に優れた低熱膨張Ni基超耐熱合金を用いたボイラ部品であって、溶接部及び溶接熱影響部を除く基材の金属組織に、20nm以上の析出 γ' 相が存在しないボイラ部品。
- [6] 請求項1から請求項4までの何れか1項に記載の高温強度に優れた低熱膨張Ni基超耐熱合金を用いたボイラ部品の製造方法であって、
前記Ni基超耐熱合金を溶解し、これを鑄造して得たインゴットに、熱間加工と冷間加工のうち少なくとも一方の塑性加工を施した後、得られた加工品に温度980~1100℃で溶体化処理を施し、最終製品であるボイラ部品が、未時効状態であって、ビッカース硬さ240以下を有するボイラ部品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C19/05(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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)

C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 9-157779 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 10-317079 A (Hitachi, Ltd.), 02 December, 1998 (02.12.98), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-176864 A (Hitachi Metals, Ltd.), 06 July, 2006 (06.07.06), Full text (Family: none)	1-6

☒ 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 application or patent 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
06 October, 2008 (06.10.08)Date of mailing of the international search report
14 October, 2008 (14.10.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065547

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 2006-124776 A (Toshiba Corp.), 18 May, 2006 (18.05.06), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 5-70895 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 23 March, 1993 (23.03.93), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-256770 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text & US 2002/0015656 A1 & US 2003/0155047 A1 & EP 1035225 A1	1-6
A	JP 2007-154213 A (Ebara Corp.), 21 June, 2007 (21.06.07), Full text & WO 2005/040439 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C19/05 (2006.01)i, C22F1/10 (2006.01)i, C22F1/00 (2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

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	JP 9-157779 A (日立金属株式会社) 1997.06.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 10-317079 A (株式会社日立製作所) 1998.12.02, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2006-176864 A (日立金属株式会社) 2006.07.06, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6

☒ 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

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

0 6 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

河野 一夫

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

9 8 3 3

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 2006-124776 A (株式会社東芝) 2006. 05. 18, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 5-70895 A (住友金属工業株式会社) 1993. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 2000-256770 A (三菱重工業株式会社) 2000. 09. 19, 全文 & US 2002/0015656 A1 & US 2003/0155047 A1 & EP 1035225 A1	1 - 6
A	JP 2007-154213 A (株式会社荏原製作所) 2007. 06. 21, 全文 & WO 2005/040439 A1	1 - 6