

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6032354号
(P6032354)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年11月4日 (2016.11.4)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 2 C 19/05 (2006.01)
C 2 1 D 9/00 (2006.01)
C 2 2 F 1/10 (2006.01)
B 2 1 B 1/38 (2006.01)
B 2 3 K 20/04 (2006.01)

C 2 2 C 19/05 B
 C 2 1 D 9/00 Z
 C 2 2 F 1/10 H
 B 2 1 B 1/38 L
 B 2 3 K 20/04 B

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-515661 (P2015-515661)
 (86) (22) 出願日 平成25年11月29日 (2013.11.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/007027
 (87) 国際公開番号 W02014/181385
 (87) 国際公開日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 審査請求日 平成27年4月3日 (2015.4.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-99057 (P2013-99057)
 (32) 優先日 平成25年5月9日 (2013.5.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-228096 (P2013-228096)
 (32) 優先日 平成25年11月1日 (2013.11.1)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100126701
 弁理士 井上 茂
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 黒沼 洋太
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 矢沢 好弘
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.030%以下であり、前記合せ材は、質量%で、C:0.030%以下、Si:0.02~0.20%、Mn:0.02~0.50%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:20.0~23.0%、Mo:8.0~10.0%、Fe:5.0%以下、Al:0.02~0.40%、Ti:0.10~0.40%を含有し、さらに、Nb+Taを3.15~4.15%含有し、残部がNi及び不可避免的な不純物からなることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【請求項2】

Ni合金からなる合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上であり、前記合せ材は、質量%で、C:0.030%以下、Si:0.02~0.20%、Mn:0.02~0.50%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:20.0~23.0%、Mo:8.0~10.0%、Fe:5.0%以下、Al:0.02~0.40%、Ti:0.10~0.40%を含有し、さらに、Nb+Taを3.15~4.15%含有し、残部がNi及び不可避免的な不純物からなることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【請求項3】

Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.030%以下であり、前記合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上であり、前記合せ材は、質

10

20

量%で、C：0.030%以下、Si：0.02～0.20%、Mn：0.02～0.50%、P：0.015%以下、S：0.015%以下、Cr：20.0～23.0%、Mo：8.0～10.0%、Fe：5.0%以下、Al：0.02～0.40%、Ti：0.10～0.40%を含有し、さらに、Nb+Taを3.15～4.15%含有し、残部がNi及び不可避免的不純物からなることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【請求項4】

請求項1に記載のNi合金クラッド鋼の素材を用いて、1050℃以上1200℃以下に加熱後、1000℃以上での圧下比を2以上とし、950℃以下の温度域における制御圧延の圧下比を1.5以上4以下、圧延仕上温度を700℃以上とする熱間圧延を行った後、直ちに冷却速度1℃/s以上、冷却停止温度500℃以下とする加速冷却を行った後に放冷することを特徴とする、Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.030%以下である耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼の製造方法。

10

【請求項5】

請求項2に記載のNi合金クラッド鋼の素材を用いて、1050℃以上1200℃以下に加熱後、1000℃以上での圧下比を2以上とし、950℃以下の温度域における制御圧延の圧下比を1.5以上4以下、圧延仕上温度を700℃以上とする熱間圧延を行った後、直ちに冷却速度1℃/s以上、冷却停止温度500℃以下とする加速冷却を行った後に放冷することを特徴とする、Ni合金からなる合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上である耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼の製造方法。

20

【請求項6】

請求項3に記載のNi合金クラッド鋼の素材を用いて、1050℃以上1200℃以下に加熱後、1000℃以上での圧下比を2以上とし、950℃以下の温度域における制御圧延の圧下比を1.5以上4以下、圧延仕上温度を700℃以上とする熱間圧延を行った後、直ちに冷却速度1℃/s以上、冷却停止温度500℃以下とする加速冷却を行った後に放冷することを特徴とする、Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.030%以下であり、前記合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上である耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐粒界腐食(intergranular corrosion)特性に優れたNi合金クラッド鋼(nickel-base alloy-clad steel plate)およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー問題から従来採掘が困難であった難採掘環境においてもエネルギー資源開発が進んでいる。このような難採掘環境は特に腐食環境も厳しく、より耐食性に優れた高合金クラッド鋼(CRA (Corrosion Resistant Alloy) clad steel)のニーズが高まっている。さらに難採掘環境下で使用される産業設備や構造物では耐久性及び長寿命化並びにメンテナンスフリー化が指向されており、Alloy 625、825に代表されるNi合金はこれらニーズに適合した材料として注目を集めている。

40

【0003】

一方で、Ni合金の主原料であるNiやMo、Crに代表される合金元素の価格は、時に高騰したり、大きく変動することがある。そのため、無垢材(solid metal全厚が合わせ材(alloy-cladding metal)の金属組成のような場合を云う。)としての使用よりも、高合金鋼の優れた防錆性能をより経済的に利用できるクラッド鋼が、最近、注目されている。

【0004】

高合金クラッド鋼とは合せ材にNi合金、母材に普通鋼材(low-alloy steel)と、二種

50

類の性質の異なる金属を張り合わせた鋼材である。クラッド鋼は、異種金属を金属学的に接合させたもので、めっきとは異なり剥離する心配がなく、単一金属及び合金では達し得ない新たな特性を持たせることができる。

【0005】

クラッド鋼は、使用環境毎の目的に合った機能を有する合せ材を選択することにより、無垢材と同等の機能を発揮させることができる。さらに、クラッド鋼の母材には、耐食性以外の高靱性、高強度といった厳しい環境に適した炭素鋼や低合金鋼を適用することができる。

【0006】

このように、クラッド鋼は、無垢材よりも合金元素の使用量が少なく、かつ、無垢材と同等の防錆性能を確保でき、さらに炭素鋼や低合金鋼と同等の強度や靱性を確保できるため、経済性と機能性が両立できるという利点を有する。

【0007】

以上から、高合金の合せ材を用いたクラッド鋼は非常に有益な機能性鋼材であると考えられており、近年そのニーズが各種産業分野で益々高まっている。

【0008】

しかし、クラッド鋼には複合材料であるが故の問題点が存在する。ステンレス鋼をはじめとする耐食性材料では、金属間化合物や炭化物、窒化物などの析出を生じると、析出物周辺部のC r濃度が低くなる。通常、これらの析出物は結晶粒界に優先的に析出するため、脱C r領域が粒界に沿って連続的に形成される。この現象を鋭敏化という。鋭敏化の著しい材料は、腐食環境下に曝されると、脱C r領域が優先腐食し結晶粒の脱落が生じるため、耐粒界腐食特性に劣る。

【0009】

そのため、通常、無垢材では圧延後に溶体化処理を施して析出物を固溶させる。しかし、クラッド鋼の場合には析出物が溶け込むような高温に加熱保持すると、母材の低合金鋼の結晶粒が粗大化し、機械的特性が著しく劣化するという問題がある。このような背景から、溶体化処理が不要な耐食性に優れたクラッド鋼の製造方法が検討されている。

【0010】

特許文献1および特許文献2には溶体化処理なしで、耐食性と母材の強度、低温靱性を同時に達成する製造方法が開示されている。

【0011】

特許文献3および特許文献4ではクラッド材の化学成分を規定するとともに圧延、冷却条件を規制し、クラッド材の耐食性と母材の靱性を確保する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特公平8-25041号公報

【特許文献2】特公平8-25040号公報

【特許文献3】特開平5-154672号公報

【特許文献4】特開平5-214499号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかし、析出物が耐食性劣化の原因であるにも関わらず、Ni合金クラッド鋼の耐食性の観点から合せ材の析出物に関する規定を行っている報告は存在しない。

【0014】

本発明は、Ni合金中の析出物の析出状態を調整するもので、析出物として存在するCr量を制限して、炭化物の析出量を調整することで耐粒界腐食特性の向上を図るとともに、炭化物の析出サイトとなる合せ材の結晶粒のアスペクト比を調整して粒界上に炭化物を

10

20

30

40

50

微細分散して、耐粒界腐食特性の向上を図ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

クラッド鋼には複合材料であるが故の問題点が存在する。ステンレス鋼をはじめとする耐食性材料では金属間化合物や炭化物、窒化物などの析出を生じると耐食性が劣化するため、通常、無垢材であれば圧延後に溶体化処理を施し析出物を固溶させる。しかし、クラッド鋼の場合には析出物が溶け込むような高温に加熱保持すると、母材の低合金鋼の結晶粒が粗大化し、機械的特性が著しく悪化するという問題がある。

【0016】

発明者らは、上述したように、クラッド鋼を析出物が固溶するような高温に加熱保持すると、母材の低合金鋼の結晶粒が粗大化し、機械的特性が著しく悪化するという事情に鑑み、Ni合金クラッド鋼板の合せ材において、析出物が耐食性劣化の原因である点に留意し、Ni合金の析出物と耐食性との関係を検討した。その結果、Ni合金クラッド鋼製造において金属間化合物の析出が生じることは稀であり、耐食性の劣化は炭化物の析出によって引き起こされていることを突き止めた。更に、析出物中に含まれる各耐食性元素の量と合せ材の耐食性の関係を明確化し、析出物として存在するCr量と耐粒界腐食特性に相関があることを明らかにした。また、粒界長が長いほど析出物は微細分散され、鋭敏化が生じにくくなることから合せ材の結晶粒アスペクト比と耐粒界腐食特性に相関があることも明らかにした。

本発明の要旨は、以下の通りである。

【0017】

[1] Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.03%以下であることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【0018】

[2] Ni合金からなる合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上であることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【0019】

[3] Ni合金からなる合せ材中に炭化物として存在するCr量が、質量%で、0.030%以下であり、前記合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上であることを特徴とする耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【0020】

[4] 合せ材として、さらに、質量%で、C:0.030%以下、Si:0.02~0.50%、Mn:0.02~0.50%、P:0.015%以下、S:0.015%以下、Cr:20.0~23.0%、Mo:8.0~10.0%、Fe:5.0%以下、Al:0.02~0.40%、Ti:0.10~0.40%を含有し、さらに、Nb+Taを3.15~4.15%含有し、残部がNi及び不可避免の不純物からなることを特徴とする前記[1]乃至[3]の何れかに記載の耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼。

【0021】

[5] 前記[4]に記載のNi合金クラッド鋼の素材を用いて、1050℃以上1200℃以下に加熱後、1000℃以上での圧下比を2以上とし、950℃以下の温度域における制御圧延の圧下比を1.5以上4以下、圧延仕上温度を700℃以上とする熱間圧延を行った後、直ちに冷却速度1℃/s以上、冷却停止温度500℃以下とする加速冷却を行った後に放冷することを特徴とする母材靱性および耐粒界腐食特性に優れたNi合金クラッド鋼の製造方法。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、優れた耐粒界腐食特性を有するNi合金クラッド鋼を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

1. 析出C r量について

析出C r量とは析出物として存在するC r量である。C rは不動態皮膜を形成する元素として一般的に広く知られている。粒界に沿った析出物にN i合金マトリックス中のC rが集まると、析出物周辺部のC r濃度が低くなる。この現象を鋭敏化という。鋭敏化した材料が腐食環境下に置かれると、この低C r領域が優先的に腐食される。析出C r量が質量%で0.030%を超えると鋭敏化が進み、結晶粒の脱落が生じる。そのため、析出C r量は0.030%以下とする。

【0024】

ここで、N i合金に析出する炭化物としては、MC、M₆C、M₂₃C₆（Mは金属元素を表す）などがあり、金属間化合物としては、Laves相、δ相、γ'相がある。このうち、MCは主としてNbCであり、MCの析出は耐食性に大きな影響を与えない。また、N i合金中では金属間化合物の析出は炭化物の析出よりも遅く、耐食性劣化の原因となりにくい。従って、N i合金の耐食性劣化を引き起こすのはM₆CおよびM₂₃C₆である。実際にこれらM₆C、M₂₃C₆は多量のC rを含有し、N i合金の粒界に沿って析出するため、鋭敏化の原因となる。

【0025】

ここで、本願におけるN i合金とは、合金成分のうちでN iの含有量が最も多い合金をいう。

【0026】

2. 結晶粒のアスペクト比について

前述のように、N i合金における鋭敏化は炭化物が粒界に沿って析出することにより生じる。結晶粒のアスペクト比が大きくなると、粒界長が長くなり、炭化物の析出サイトが分散されるので、鋭敏化が生じにくくなる。アスペクト比が1.5以上であれば鋭敏化が生じにくくなるため、N i合金の結晶粒のアスペクト比を1.5以上とする。

【0027】

なお、N i合金における腐食において、結晶粒のアスペクト比が関係するのは、上記した低C r領域が優先的に腐食される鋭敏化の他に、結晶粒界に偏析して耐食性を劣化させるP、Sの単位粒界長さあたりの偏析量が、アスペクト比が大きいほど、低下することなどがある。

【0028】

3. 合せ材の成分組成について

以下、本発明における合せ材は、炭化物として存在するC r量が質量%で、0.030%以下のN i合金、および/または、合せ材の結晶粒のアスペクト比が1.5以上であるN i合金であれば良い。更に好適な成分組成として以下のように規定した。なお、成分%は、特に記載がない限り質量%を意味する。

【0029】

C：0.030%以下

Cはクラッド鋼の製造において、圧延および熱処理工程の熱履歴で炭化物として粒界に析出し、耐食性を阻害するため多量の含有は避けるべき元素である。0.030%を超えて含有すると、炭化物の析出が促進され、析出C r量が増大することで耐食性が劣化するため、C量は0.030%以下とする。好ましくは0.010%以下である。

【0030】

Si：0.02～0.50%

Siは製鋼時の脱酸に有効な元素のため、0.02%以上添加する。しかし、SiはM₆Cの析出を促進する元素であり、0.50%を超えて含有すると、析出C r量の増大を引き起こし、鋭敏化が生じ易くなる。そのため、Si量は0.02～0.50%の範囲とする。好ましくは0.02～0.20%の範囲である。

【0031】

Mn：0.02～0.50%

Mnも脱酸に有効な元素であり、0.02%以上添加する。しかし、0.50%を超え

10

20

30

40

50

て含有すると、非金属介在物が残存し、耐食性が劣化し、また熱間加工性も劣化するため、Mn量は0.02～0.50%の範囲とする。好ましくは0.02～0.15%の範囲である。

【0032】

P：0.015%以下

Pは不純物元素であり、クラッド鋼板の接合性確保のため、1000℃以上で圧延する際に、粒界に偏析し、耐食性を劣化させる元素である。したがって、P量は0.015%以下とする。好ましくは0.005%以下である。

【0033】

S：0.015%以下

SはPと同様に不純物元素であり、クラッド鋼板の接合性確保のため、1000℃以上で圧延する際に、粒界に偏析し、耐食性を劣化させる元素である。したがって、S量は0.015%以下とする。好ましくは0.001%以下である。

【0034】

Cr：20.0～23.0%

Crは、金属の表面に保護性の高い酸化物皮膜を形成し、耐孔食性や耐粒界腐食特性を向上させる元素である。しかし、Crを過剰に含有すると析出Cr量の増大を引き起こし、鋭敏化を生じ易くなる。従って、Niやその他の合金とのバランスも考え、Cr量は20.0～23.0%の範囲とする。好ましくは、21.0～22.0%の範囲である。

【0035】

Mo：8.0～10.0%

Moは、耐孔食性、耐隙間腐食性を向上させる。また、Niとの複合添加によって、サワーガス環境中での耐応力腐食割れ感受性も改善するため、Niやその他の合金元素との添加量を考慮して8.0～10.0%の範囲とする。好ましくは、9.0～10.0%の範囲である。

【0036】

Fe：5.0%以下

Feは、原料としてフェロクロム、フェロモリブデン等を用いた場合、不可避免的に混入する不純物であり、5.0%を超えるとNi量が低下して耐食性が低下するため、Fe量は5.0%以下とする。好ましくは3.5%以下である。

【0037】

Al：0.02～0.40%

Alは脱酸に有効な元素として0.02%以上添加する。しかし、0.40%を超えて含有すると耐応力腐食割れ性が劣化するため、Al量は0.02～0.40%の範囲とする。好ましくは0.02～0.20%の範囲である。より好ましくは、0.02～0.15%の範囲である。

【0038】

Ti：0.10～0.40%

TiはCの固定化元素として有効であるため、0.10%以上添加する。しかし、多量に含有するとクラッド鋼板の接合界面で金属間化合物として析出し、接合性を阻害するため、Ti量は0.10～0.40%の範囲とする。好ましくは0.10～0.30%の範囲である。

【0039】

Nb+Ta：3.15～4.15%

Nb、TaもCの固定化に寄与する元素である。しかし、多量に含有するとクラッド鋼の接合界面で金属間化合物として析出し、接合性を阻害するため、Nb+Ta量は3.15～4.15%の範囲とする。好ましいNb+Ta量は3.50～4.00%の範囲である。

【0040】

残部

10

20

30

40

50

上記した合せ材の成分の残部はN i および不可避免の不純物である。N i は耐食性を向上させる元素であり、特に、サワー環境での耐応力腐食割れ性を著しく改善する。前述したように、C r とM o との複合添加効果でさらに耐食性は向上する。また、不可避免の不純物としては、N、O、V、B、Wが挙げられ、それぞれN：0.01%以下、O：0.001%以下、V：0.04%以下、B：0.0005%以下、W：0.3%以下の範囲内で含有しても耐食性に何ら影響を与えるものではない。

【0041】

4. N i 合金クラッド鋼の製造方法について

本発明のN i 合金クラッド鋼の製造方法について以下に述べる。

【0042】

本発明のクラッド鋼の合せ材は、前記した成分範囲に調整され、常法等により溶製することができる。クラッド鋼の母材はクラッド鋼の用途などにより選定されるが、炭素鋼や天然ガス等のパイプラインに使用される用途では、例えば母材として、質量%で、C：0.26%以下、Mn：1.65%以下、P：0.030%以下、S：0.030%以下、Nb+V+Ti：0.15%以下の低合金鋼を用いることができる。これら合せ材と母材とを組み合わせることでクラッド圧延用組立スラブを作成して、クラッド圧延によりクラッド鋼板とする。本願において、N i 合金クラッド鋼の素材とは合せ材と母材とを組み合わせることでクラッド圧延用組立スラブのことをいう。

【0043】

加熱温度：1050℃以上、1200℃以下

加熱時に合せ材を十分溶体化するために1050℃以上に加熱する。しかし、高温に加熱しすぎると合せ材の熱間加工性が劣化し、母材の結晶粒粗大化による靱性劣化を招く。そのため加熱温度は1050℃以上1200℃以下の範囲とする。好ましくは1050℃以上1150℃以下の範囲である。

【0044】

1000℃以上での圧下比：2以上

十分な合せ材／母材界面接合を得るためには、1000℃以上での圧下比が2以上である必要がある。N i 合金は低合金鋼に比較して変形抵抗が大きく、クラッド材を製造する場合、良好な接合性が得られにくいという難点がある。しかし、1000℃以上の高温域ではN i 合金と低合金鋼の変形抵抗差は小さくなる。そのため、1000℃以上での圧下比(=(圧延前の板厚)÷(圧延後の板厚))を2以上とすることで良好な合せ材／母材界面の接合強度が得られる。従って、1000℃以上の圧下比を2以上とする。好ましい圧下比は3以上である。

【0045】

制御圧延：950℃以下の圧下比1.5以上4以下

制御圧延は700℃以上で仕上げ圧延を終了することを前提とし、さらに母材の強度、靱性を確保するために、制御圧延開始温度は950℃以下、圧下比は1.5以上4以下とする。合せ材の結晶粒アスペクト比を1.5以上とするには、950℃以下の圧下比を1.5以上とする必要があり、圧下比が4を超えると高温域での十分な圧下を確保出来ず、接合性が劣化する。

【0046】

なお、仕上げ板厚との関係にもよるが、好ましい圧下比は2以上3.5以下、さらに好ましい圧下比は2.5以上3以下である。

【0047】

圧延仕上げ温度：700℃以上

圧延仕上げ温度が700℃未満となると、母材の靱性が劣化するため圧延仕上げ温度は700℃以上とする。

【0048】

冷却速度：1℃/s以上、冷却停止温度：500℃以下

圧延終了後に冷却速度1℃/s以上で、500℃以下まで冷却するのは、母材の強度、

10

20

30

40

50

靱性を担保するためである。700℃以上の圧延終了温度から500℃の温度範囲における冷却速度が1℃/s未満では母材の結晶粒粗大化が著しく、靱性が劣化する。また、冷却停止温度を500℃よりも高温にした場合、十分な強度が得られない。そのため、圧延終了後に冷却速度1℃/s以上で500℃以下まで冷却を行う。

【0049】

5. 材質の評価方法について

析出物の抽出には10vol.%アセチルアセトン(acetylacetone)－1mass%塩化テトラメチルアンモニウム(tetramethylammonium chloride)－メタノール混合液(methanol mixture 通称10%AA液と呼ぶ)中での電解抽出((Electrolytic extraction)通称SPED法と呼ぶ)を適用した。ろ過によりフィルター上に捕集した抽出残渣(extraction residue)のXRD(X-ray diffraction)より、析出物の種類を特定した。また、抽出残渣を混酸溶解(混酸成分比 硫酸10ml:硝酸10ml:過塩素酸5ml:水10ml)し、ICP発光分光分析(inductively-coupled plasma emission spectrometry誘導結合プラズマ発光分光分析)することで析出Cr量を求めた。

10

【0050】

次に合せ材であるNi合金の耐粒界腐食特性の評価方法について説明する。

【0051】

耐粒界腐食特性はJIS G0573 ステンレス鋼の65%硝酸腐食試験(nitric acid test ヒューイ試験)により評価した。

【0052】

試験方法は沸騰させた65%硝酸溶液中に試験片を48時間浸漬させ、試験前後の重量変化から腐食速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)を算出し、新たな沸騰65%硝酸溶液中に同一試験片を再び浸漬させる。この48時間浸漬試験を5回繰り返し、5回の腐食速度の平均値から耐粒界腐食特性を評価した。評価基準は $0.75 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 以下のものを耐粒界腐食特性が良好であると判断した。

20

【0053】

合せ材と母材の接合性評価はJIS G0601 剪断強さ試験によった。

【0054】

剪断強さ試験は合せ材を母材から接合面と平行に剥離し、その剥離に要した最大剪断強度から接合性を評価する方法である。評価基準は剪断応力が300MPa以上のものを接合性が良好であると判断した。

30

【0055】

また、母材の靱性は、-20℃におけるDWT試験(Drop Weight Tear Test)で評価した。本発明では、-20℃におけるDWT試験で、延性破面率(Shear Area ratio)85%以上を母材の靱性に優れているものとした。

【0056】

合せ材の結晶粒のアスペクト比について

合せ材の結晶粒アスペクト比はエッチング処理を施した合せ材(L面、1/4t位置)の組織写真を撮影した後、一定長さの線分を圧延方向と板厚方向にそれぞれ引き、結晶粒の圧延方向長さおよび板厚方向長さの平均値を求め、アスペクト比=(結晶粒の圧延方向長さ)/(結晶粒の板厚方向長さ)として算出した。

40

【実施例1】

【0057】

以下に本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0058】

表1に示す合せ材13鋼種(発明鋼10鋼種、比較鋼3鋼種)、母材2鋼種を用いて合せ材と母材を作製した。この合せ材と母材を使ってクラッド鋼を作製し、析出Cr量と耐粒界腐食特性を調査した。各合せ材を使ったクラッド鋼のスラブを加熱温度1100℃で加熱後、圧延を開始し、1000℃以上での圧下比を2.5、950℃以下での圧下比を2.5として、750℃で圧延を終了し、直ちに、冷却速度5℃/sで加速冷却を開始し

50

、350℃で加速冷却を終了した。その結果を表2に示す。

【0059】

【表1】

表1

合せ材 No.	化学成分 (単位: 質量%)												備考
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	Al	Ti	Nb+Ta	
1	0.022	0.16	0.12	0.005	0.001	bal.	21.0	10.0	3.3	0.15	0.20	3.99	発明鋼
2	0.010	0.12	0.07	0.003	0.001	bal.	21.9	9.1	3.2	0.19	0.30	3.72	発明鋼
3	0.030	0.20	0.10	0.004	0.001	bal.	20.0	9.8	3.3	0.18	0.27	4.10	発明鋼
4	0.016	0.15	0.13	0.003	0.001	bal.	23.0	8.6	3.1	0.18	0.25	3.15	発明鋼
5	0.030	0.13	0.10	0.004	0.001	bal.	21.5	8.0	3.0	0.13	0.26	4.11	発明鋼
6	0.014	0.16	0.13	0.003	0.001	bal.	22.1	9.2	2.9	0.20	0.22	4.09	発明鋼
7	0.013	0.18	0.15	0.003	0.001	bal.	22.3	8.4	3.2	0.16	0.25	3.89	発明鋼
8	0.009	0.16	0.14	0.004	0.001	bal.	21.6	8.9	3.3	0.18	0.22	4.15	発明鋼
9	0.019	0.18	0.10	0.004	0.001	bal.	20.9	9.3	3.5	0.17	0.26	3.76	発明鋼
10	0.016	0.17	0.13	0.003	0.001	bal.	21.6	9.7	3.1	0.19	0.28	3.15	発明鋼
11	0.038	0.16	0.14	0.003	0.001	bal.	21.5	9.2	3.3	0.16	0.28	3.68	比較鋼
12	0.023	0.51	0.12	0.003	0.001	bal.	22.5	9.3	3.1	0.17	0.28	3.75	比較鋼
13	0.029	0.18	0.11	0.003	0.001	bal.	23.5	9.8	3.2	0.19	0.22	3.22	比較鋼

註: 下線付は請求項4の範囲外であることを示す。

母材 No.	化学成分 (単位: 質量%)												
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ti	B
A A	0.043	0.13	1.46	0.007	0.0006	0.20	0.17	0.28	0.15	0.035	-	0.013	-
B B	0.035	0.13	1.52	0.006	0.0005	0.02	0.05	0.26	0.17	0.029	0.052	0.014	-

【0060】

【表 2】

合せ材 No.	母材 No.	C r 析出物		耐粒界腐食特性 腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)	備考
		種類	析出C r 量 (質量%)		
1	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	0.62	発明例
2	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.011	0.60	発明例
3	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.026	0.67	発明例
4	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	0.61	発明例
5	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.029	0.69	発明例
6	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.019	0.61	発明例
7	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.013	0.58	発明例
8	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.009	0.58	発明例
9	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.014	0.63	発明例
10	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.015	0.64	発明例
11	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.038	0.91	比較例
12	BB	M_6C 、 M_{23}C_6	0.034	0.78	比較例
13	AA	M_6C 、 M_{23}C_6	0.032	0.77	比較例

註：下線付は請求項1の範囲外であることを表す。

表2

発明鋼である合せ材No. 1～10は析出Cr量が0.030%以下であり、良好な耐粒界腐食特性を示した。一方、本発明と比較してC量が上限値を超えている合せ材No. 11、Si量が上限値を超えている合せ材No. 12およびCr量が上限値を超えている合せ材No. 13は多量の析出Cr量に起因して耐粒界腐食特性に劣っていた。

【0061】

次に製造条件によるNi合金クラッド鋼の特性変化を示す。
合せ材は表1に示す合せ材No. 1～13のNi合金を使用した。母材の化学成分は、同じく表1の母材No. AA、BBに示すAPI規格X65グレード相当の成分系を有する低炭素鋼を使用した。

【0062】

クラッド鋼の製造条件を表3に、試験結果を表4-1、表4-2、表5、表6に示す。

【0063】

10

20

30

40

【表 3】

製造方法 No.	加熱温度 (°C)	1000°C以上 での圧下比	950°C以下の 圧下比	圧延仕上温度 (°C)	冷却速度 (°C/sec)	冷却停止温度 (°C)	備考
A	1100	2.5	2.5	750	5	350	発明例
B	1100	2.0	3.5	750	5	500	発明例
C	1100	2.5	2.5	700	5	400	発明例
D	1150	2.5	2.5	750	5	400	発明例
E	1100	<u>1.5</u>	3.5	750	5	450	比較例
F	1100	2.0	<u>1.4</u>	750	5	400	比較例
G	1100	2.5	2.5	<u>650</u>	5	400	比較例
H	1100	2.5	2.5	750	<u>0.5 (放冷のみ)</u>	-	比較例
I	1100	2.5	<u>1.2</u>	900	5	400	比較例

註：下線付は請求項5の範囲外であることを示す。

表3

【0064】

10

20

30

40

【表 4 - 1】

水準	合せ材 No.	母材No.	製造方法 No.	C r 析出物		耐粒界腐食特性 腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)	接合性 せん断強度 (MPa)	母材落重特性 DWTT -20°C S A (%)	備考
				種類	析出C r 量 (質量%)				
1	1	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	0.62	385	94	発明例
2	2	BB	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.011	0.60	410	91	発明例
3	3	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.026	0.67	396	96	発明例
4	4	BB	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	0.61	376	89	発明例
5	5	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.029	0.69	416	97	発明例
7	1	BB	F	M_6C 、 M_{23}C_6	0.023	0.68	385	70	比較例
8	1	AA	G	M_6C 、 M_{23}C_6	0.029	0.74	402	72	比較例
9	1	BB	H	M_6C 、 M_{23}C_6	0.029	0.72	389	68	比較例

註: SA:延性破面率

【0065】

10

20

30

40

【表 4 - 2】

水準	合せ材 No.	母材 No.	製造方法 No.	C r 析出物		耐粒界腐食特性	接合性	母材落重特性	備考
				種類	析出 C r 量 (質量%)				
10	<u>11</u>	AA	A	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.036</u>	0.91	398	DWTT -20℃SA (%) 95	比較例
11	<u>11</u>	BB	B	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.032</u>	0.80	371	90	比較例
12	<u>11</u>	AA	C	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.041</u>	0.95	413	92	比較例
13	<u>11</u>	BB	D	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.039</u>	0.87	391	91	比較例
14	<u>11</u>	AA	<u>E</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.042</u>	0.94	198	95	比較例
15	<u>11</u>	BB	<u>F</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.041</u>	0.93	367	76	比較例
16	<u>12</u>	AA	<u>F</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.035</u>	0.85	390	65	比較例
17	<u>13</u>	BB	<u>F</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.034</u>	0.81	394	63	比較例
18	<u>11</u>	AA	<u>G</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.039</u>	0.88	422	74	比較例
19	<u>11</u>	BB	<u>H</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.041</u>	1.01	408	63	比較例
19	<u>11</u>	BB	<u>H</u>	M ₆ C、M ₂₃ C ₆	<u>0.041</u>	1.01	408	63	比較例

註：下線付は、合せ材は請求項4、製造方法は請求項5、析出Cr量は請求項1の範囲外であることを示す。

SA: 延性破面率

【表 5】

水準	合せ材 No.	母材 No.	製造方法 No.	C r 析出物		合せ材の結晶 粒の γ ス $^{\circ}$ 外比	耐粒界腐食特性		備考
				種類			腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)		
21	6	BB	A	M_6C 、 M_{23}C_6		2.2	0.61		発明例
22	7	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6		2.5	0.58		発明例
23	8	BB	A	M_6C 、 M_{23}C_6		2.4	0.58		発明例
24	9	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6		2.2	0.63		発明例
25	10	BB	A	M_6C 、 M_{23}C_6		2.0	0.64		発明例
26	<u>11</u>	BB	<u>F</u>	M_6C 、 M_{23}C_6		<u>1.3</u>	0.93		比較例
27	<u>12</u>	AA	<u>F</u>	M_6C 、 M_{23}C_6		<u>1.3</u>	0.85		比較例
28	<u>13</u>	BB	<u>F</u>	M_6C 、 M_{23}C_6		<u>1.4</u>	0.77		比較例

註： 下線付は、合せ材は請求項4、製造方法は請求項5、 γ スベ'外比は請求項2の範囲外であることを示す。

【0067】

10

20

30

40

【表 6】

水準	合せ材 No.	母材 No.	製造方法 No.	C r 析出物		合せ材の結晶 粒の Δs° 外比	耐粒界腐食特性		備考
				種類	析出C r 量 (質量%)		腐食速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)		
29	1	AA	A	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	2.0	0.62	発明例	
30	2	BB	B	M_6C 、 M_{23}C_6	0.013	2.8	0.61	発明例	
31	3	AA	C	M_6C 、 M_{23}C_6	0.028	2.2	0.71	発明例	
32	4	BB	D	M_6C 、 M_{23}C_6	0.016	2.2	0.66	発明例	
33	<u>11</u>	AA	<u>I</u>	M_6C 、 M_{23}C_6	<u>0.038</u>	<u>1.2</u>	0.86	比較例	
34	<u>12</u>	BB	<u>I</u>	M_6C 、 M_{23}C_6	<u>0.036</u>	<u>1.1</u>	0.89	比較例	
35	<u>13</u>	AA	<u>I</u>	M_6C 、 M_{23}C_6	<u>0.034</u>	<u>1.2</u>	0.83	比較例	

注：下線付は、合せ材は請求項4、製造方法は請求項5、析出Cr量は請求項1、7
s[°]外比は請求項2の範囲外であることを示す。

表 3 において、発明例である製造方法 A ～ D は圧下比、圧延仕上温度、冷却速度、冷却停止温度が全て発明の範囲内である。一方、比較例である製造方法 E ～ H は圧下比など、いずれかの製造条件が発明の範囲をはずれている。

【0068】

試験結果を表4-1、表4-2に示す。表4-1に示す、合せ材成分が発明の範囲内である水準1～9では析出Cr量が小さく、良好な耐粒界腐食特性を示した。特に、合せ材成分および製造方法が発明の範囲内である水準1～5は耐食性、接合性及び母材落重特性の全てが良好であった。

【0069】

一方、表4-2に示す、水準10～19は析出Cr量がいずれも上限値の0.030%を超えており、耐粒界腐食特性に劣る。1000℃以上での圧下比が下限値を下回る製造方法No. E（水準14）ではせん断強度が低く、接合性に劣っている。950℃以下での圧下比が下限値を下回っている製造方法No. F（水準15～17）、圧延仕上終了温度が下限値を下回る製造方法No. G（水準18）および冷却速度が下限値を下回る製造方法No. H（水準19）ではいずれも-20℃でのDWT T試験（落重特性）では延性破面率が85%未満となり母材落重特性に劣っていた。

10

【0070】

アスペクト比の試験結果を表5に示す。本発明例である水準21～25は結晶粒アスペクト比が大きく、耐粒界腐食特性に優れていた。一方、アスペクト比が下限値未満である水準26～28は腐食速度が0.75 g/m²・hrを超えており、耐粒界腐食特性に劣っていた。

【0071】

析出Cr量とアスペクト比の結果を表6に示す。析出Cr量およびアスペクト比が本発明の範囲内である水準29～32は耐粒界腐食特性に優れていた。一方、水準33～35は析出Cr量が0.030より大きく、アスペクト比が1.5未満であり、腐食速度は0.75 g/m²・hrを超えており、耐粒界腐食特性に劣っていた。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00 6 2 7
			C 2 2 F	1/00 6 3 0 A
			C 2 2 F	1/00 6 3 0 B
			C 2 2 F	1/00 6 4 0 A
			C 2 2 F	1/00 6 4 1 B
			C 2 2 F	1/00 6 8 2
			C 2 2 F	1/00 6 8 3
			C 2 2 F	1/00 6 8 4 A
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00 6 9 2 A
			C 2 2 F	1/00 6 9 2 B

(72)発明者 岸 慶一郎
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 橘 俊一
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 三田尾 眞司
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 横田 智之
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 田口 裕健

(56)参考文献 特開平02-296088 (JP, A)
特開平06-142950 (JP, A)
特開昭63-213633 (JP, A)
特開平07-090440 (JP, A)
特開2004-068134 (JP, A)
特開2014-101568 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 2 C 19/00-19/05