



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 02147197.5

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1173066C

[22] 申请日 2002.10.25 [21] 申请号 02147197.5

[30] 优先权

[32] 2001.10.25 [33] JP [31] 328149/2001

[71] 专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 鎌田政智 齐藤正洋 藤田明次

高野勇作

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥 张平元

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称 透平转子用的 12Cr 合金钢、其制造方法及透平转子

[57] 摘要

提供一种确保耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性和具有适当的强度·韧性平衡的透平转子材料及其制造方法。透平转子用的 12Cr 合金钢含有(重量%): C: 0.01~0.10%、Si: 0.01~0.50%、Mn: 0.1~1.0%、Cr: 9~13%、Ni: 2~7%、Mo: 0.3~3%、N: 0.01~0.10%, 其余为 Fe 及附随的杂质。

1. 一种透平转子用 12Cr 合金钢,其特征是,含有(重量%): C: 0.01 ~ 0.10%、Si: 0.01 ~ 0.50%、Mn: 0.1 ~ 1.0%、Cr: 9 ~ 13%、Ni: 2 ~ 7%、Mo: 0.3 ~ 3%、N: 0.01 ~ 0.10%,其余为 Fe 以及附随的杂质,用 $[Cr\%] + 2[Si\%] + 1.5[Mo\%] - 2[Ni\%] - [Mn\%] - 15[C\% + N\%]$ 表示的 Cr 当量在 -2.0 以上 ~ +8.0 以下。

2. 如权利要求 1 中所述的透平转子用 12Cr 合金钢,其特征是,还含有(重量%): 稀土类元素: 0.003 ~ 0.03%、Ca: 0.001 ~ 0.009%、B: 0.0005 ~ 0.005%中的任何一种以上。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 中所述的透平转子用 12Cr 合金钢,其特征是,附随的杂质中杂质元素的量(重量%)控制在: P: 0.012%或以下、S: 0.005%或以下、Al: 0.015%或以下、As: 0.008%或以下、Sn: 0.008%或以下、Sb: 0.005%或以下。

4. 一种透平转子用 12Cr 合金钢制造方法,其特征是,在上述合金钢制造工序中,在把调整至规定的含有(重量%): C: 0.01 ~ 0.10%、Si: 0.01 ~ 0.50%、Mn: 0.1 ~ 1.0%、Cr: 9 ~ 13%、Ni: 2 ~ 7%、Mo: 0.3 ~ 3%、N: 0.01 ~ 0.10%,其余为 Fe 以及附随的杂质化学成分的熔融金属浇入铸模进行铸锭时,在熔融金属的凝固过程中不进行化学成分的调整,另外,也不进行一次凝固的钢锭再熔解处理,在所述合金钢的热处理工序中,淬火处理后于 500 ~ 700°C 的温度区域内进行 2 次以上的回火。

5. 一种透平转子,其特征是,采用权利要求 1 或权利要求 2 的任何一种合金钢。

6. 一种透平转子,其特征是,采用权利要求 3 的合金钢。

7. 一种透平转子,其特征是,采用权利要求 4 的合金钢。

透平转子用的 12Cr 合金钢、其
制造方法及透平转子

5

技术领域

本发明涉及用于地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子等的透平转子的 12Cr 合金钢、其制造方法及透平转子。

10

现有技术

地热透平用转子材料，由于地热蒸汽温度通常在约 300℃ 以下使用，其高温强度特性不怎么有问题。一般使用 300℃ 以下的强度和韧性优良的 3.5Ni-Cr-Mo-V 钢的低压蒸汽透平转子材料，或韧性高的改良型 CrMoV 钢的转子材料。然而，由于这些材料耐腐蚀性差，特别是在腐蚀性严重的地热蒸汽环境中使用时，未必能说它们具有这种特性。而且，对地热透平用或低压蒸汽透平用转子材料来说，除一般的耐腐蚀性以外，耐应力腐蚀破裂性也是重要的材料因子。3.5Ni-Cr-Mo-V 钢以及改良型 CrMoV 钢，其耐应力腐蚀破裂性不能认为是充分的。

另一方面，例如，如特许第 002115837 号等记载的那样，12Cr 钢有时也用作蒸汽透平的高压转子材料、中压转子材料，但是，在这种情况下，使用的蒸汽温度为约 600℃ 左右或更高，特别是为确保蠕变强度，则把成分设计放在主要的位置。但是，由于对所用的蒸汽成分密切注意管理，所以，耐腐蚀性不会出现特别的问题。相反，在地热蒸汽及低压蒸汽中等室温-300℃ 的温度区域，韧性并不那么良好。特别是与高压转子不同，大型地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子，重要的是要确保韧性。

在用作高压转子材料、中压转子材料的 12Cr 钢制造时，由于在坯料的中心部位易发生合金成分偏析，所以，一般采用特殊溶解，一次制造的坯料或再溶解，或在熔融金属的凝固过程中，稀释合金元素的增稠成分。

30

本发明拟解决的课题

本发明鉴于上述技术水平，以提供一种在地热蒸汽环境中或低压蒸汽透

平的干湿交替环境中具有充分的耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性，同时具有适当的强度·韧性的透平转子用材料、及其制造方法作为需解决的课题。

用于解决本课题的办法

5 本发明的第1发明是提供一种以在严酷的腐蚀环境下使用的耐腐蚀性的12Cr%钢作为基本成分，使各种合金元素的添加量最佳化，在确保适当的材料强度和高的韧性的同时，具有格外高的耐腐蚀性及耐应力腐蚀破裂性，主要在300℃以下使用的地热发电用透平转子以及蒸汽发电用低压透平转子用的合适的合金钢。

10 具体的是，为了确保韧性和耐腐蚀性而降低C含量，因此，为了确保下降的淬火性，要添加比原来多的Ni。Ni的添加，使适当量的奥氏体相残留在金属基体中，也想借此提高韧性、耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性。另外，为了确保韧性，可以避免添加原来在高温用12%Cr转子材料中添加的V。

即，本发明的第1点是提供一种透平转子用的12Cr合金钢，其特征是，
15 含有(重量%)：C：0.01-0.10%、Si：0.01-0.50%、Mn：0.1-1.0%、Cr：9-13%、Ni：2-7%、Mo：0.3-3%、N：0.01-0.10%，其余为Fe和附随的杂质。

本发明涉及的12Cr合金钢是用电炉熔溶解铸锭后，加热至1000-1200℃进行加热锻造，在对原材料进行充分锻造的同时，成型为转子形状。然后，
20 加热至900-1100℃后，进行淬火，接着，于500-700℃进行回火，调整至规定的材料强度。下面介绍各合金成分的限定理由。在下面的说明中，成分比例是指重量%。

(1)C(碳)：

C可使材料强度及低温韧性发生显著变化，另外，对耐腐蚀性及耐应力
25 腐蚀破裂性也有很大影响。当C量超过0.1%时，由于耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性以及韧性大大降低，所以，上限值定在0.1%。另一方面，当低于0.01%时，由于难以确保强度，所以，下限值定在0.01%。优选0.03-0.08%。

(2)Si(硅)：

Si是作为脱氧剂的有用元素，然而，促进凝固时的柱状结晶的生长会助
30 长偏析，同时，由于其自身溶在基体金属中，引起韧性下降。因此，上限值定在0.5%。另外，当硅量极端下降时，脱氧不充分，并导致制造成本的增大，

所以，下限值定在 0.01%。优选 0.05-0.3%。

(3)Mn(锰):

Mn 作为脱氧剂而添加。另外，与钢中的有害的 S 结合，形成 MnS，具有防止高温破裂的作用。作为可以期待这种效果的最低量的下限值定在 5 0.1%。另外，大量添加由于引起韧性下降，所以，上限定在 1.0%。优选 0.3-0.8%。

(4)Cr(铬):

Cr 是用于提高机械性质、耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性的最重要元素。当低于 9%时，耐腐蚀性及耐应力腐蚀破裂性不良，当高于 13%时，偏析倾向加大，同时，制造时金属熔液的流动性及锻造性变差，所以，适当的添加范围定在 9-13%。优选 10-12%。

(5)Ni(镍):

Ni 在 12%Cr 钢中是抑制有害的 δ 铁素体的生成，同时，是提高淬火性的重要元素。另外，Ni 的添加，使适当的奥氏体相残留在金属基体中，对 15 韧性、耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性的提高也有效。为了得到这样的效果，添加量必须在 2%以上，另一方面，当超过 7%时，奥氏体量过分增加，0.2%耐力下降以及长时间使用时的尺寸发生变化，稳定性下降，所以，添加量定在 2-7%。优选 4-6%。

(6)Mo(钼):

20 Mo 是为了提高强度及耐腐蚀性、防止回火脆化而添加的元素。为了得到这些效果，必须添加 0.3%，然而，当超过 3%时，引起韧性下降，所以，定在 0.3-3%的范围。优选 0.8-1.8%。

(7)N(氮):

25 N 是不会使耐腐蚀性下降，且可以提高淬火性、确保强度的有用的元素。因此，必要的最低限度添加量为 0.01%，以此作为下限值。另一方面，当添加量超过 0.1%时，韧性受损，同时，在熔融金属凝固时，产生气孔性缺陷，所以，上限定在 0.1%。优选 0.03-0.8%。

(8)V(钒):

30 V 形成碳·氮化物，提高材料强度、特别是对蠕变强度有效，是高温透平转子用 12Cr 钢的必要元素。然而，在本发明中，特别是对高温强度不重视，只要添加量与其他元素平衡良好，而可以确保使用温度下的强度。另外，

由于V的添加也与韧性下降有关，所以，本发明中不添加。还有，作为不可避免的元素含有时也是可以允许的。

本发明的第2点是，除上述第1发明的成分外，还可以添加微量元素，进一步提高地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子的材料特性。

- 5 即，本发明的第2点提供的透平转子用12Cr合金钢，其特征是，除第1发明的成分外，添加(重量%)：稀土类元素：0.003-0.03%、Ca：0.001-0.009%、B：0.0005-0.005%中的1种以上元素。

下面对新添加的微量元素成分的限定理由加以说明。

(9)稀土类元素：

- 10 稀土类元素成为球状夹杂物而微细分散，同时，对在熔融金属凝固时抑制柱状结晶的生长，对防止有害杂质元素的大量偏析有效。如同高温透平用12Cr钢的制造那样，在进行电渣再溶解等特殊溶解时，清洁度高(夹杂物量少)，稀土元素的添加效果不怎么大，然而，存在某种程度夹杂物时，在通常的溶解·铸锭工序，这种添加是有用的。如添加量在0.003%以下时，该效果
15 不出现，反之，当添加量超过0.03%时，夹杂物的量反而增加，所以，适当的添加量定在0.003-0.03%。

(10)Ca(钙)：

- Ca的作用也与稀土类元素的作用同样。添加量在0.001%以下时，其效果不出现，反之，当添加量超过0.009%时，夹杂物的量反而增加，所以，
20 适当的添加量定在0.001-0.009%。

(11)B(硼)：

- 如果添加适当量，具有使结晶界面稳定的作用，并有防止晶粒边界的选择性腐蚀的作用。如其量在0.0005%以下，则无效，如在0.005%以上，晶粒边界的结合力反而变弱，所以，添加量定在0.0005-0.005%。优选0.001-
25 0.003%。

- 本发明的第3点规定了上述第1、第2发明的成分中有害杂质量的上限值。即，本发明的第3点提供的透平转子用12Cr合金钢，其特征是，在第1、第2发明的合金钢中所附随的杂质中，把下列杂质元素的量(重量%)控制在：
30 P：0.012%或以下、S：0.003或以下、Cu：0.08%或以下、Al：0.012%或以下、As：0.008%或以下、Sn：0.008%或以下、Sb：0.003%或以下。

对于钢材的机械特性、腐蚀特性来说，不能说这些杂质低的就是好的。

然而，一般情况下，作为钢材中的杂质允许含量只对P和S作了规定。因为磷(P)和硫(S)使钢材变脆，所以，在大多数钢种中规定了允许含量，然而，在重视材料特性时，要求低于上述范围，则将使精炼工序烦琐，引起材料的成本上升。

- 5 本发明人特别对地热发电用透平转子及蒸汽发电用低压透平转子使用的12Cr%钢的耐应力腐蚀破裂性进行悉心研究，结果发现，微量的杂质大大影响耐应力腐蚀破裂性。明确作为杂质不但有P、S，而且铝(Al)、砷(As)、锡(Sn)、锑(Sb)等也有不良影响。从来对微量杂质含混地认为低就好，具体的允许量不清楚。本发明者详细研究这些杂质，明确在实际地热蒸汽中的应力
- 10 腐蚀试验中是否产生龟裂，并具体表明可允许的杂质含量。

(12)P(磷):

- P是炼钢原料中含有的杂质，使钢材的韧性降低。而且，因为使晶粒边界偏析倾向加大、晶粒边界的结合力降低，也使耐应力腐蚀破裂性降低。另一方面，当降低至不可避免值以下时，则精炼工序烦琐，引起原材料的成本
- 15 上升。这里，如不引起成本的大幅度上升，并且不损失耐应力腐蚀破裂性，其值的上限定在0.012%。优选0.008%以下。

(13)S(硫):

- S是引起晶粒边界的偏析和热破裂的元素。为了防止这种现象出现，添加Mn使其以MnS而固定，然而，当大量MnS存在时，因为变成应力腐蚀
- 20 破裂的起点及龟裂的进展通路，所以，使应力腐蚀破裂性下降。另一方面，当其低于不可避免值以下时，精炼工序烦琐，引起原材料成本上升。这里，在不引起大幅度的成本上升并且不损害耐应力腐蚀破裂性的情况下，上限值定在0.005%。优选0.003%以下。

(14)Al(铝):

- 25 铝主要是炼钢工序的脱氧剂，在钢材中形成氧化物状的夹杂物，使韧性降低，同时，当大量存在时，有时作为应力腐蚀性破裂的起点。根据应力腐蚀破裂试验结果，上限值定在0.015%。优选0.01%以下。

(15)As(砷)、Sn(锡)、Sb(锑)

- 30 As、Sn、Sb是从炼钢原料混入的杂质，特别是在结晶晶粒边界偏析，使晶粒边界强度降低。结果是，在韧性降低的同时，耐应力腐蚀破裂性也降低。应力腐蚀破裂性试验结果，这些杂质含量的上限值是：As0.008%(优选

0.005%)、Sn0.008%(优选 0.005%)、Sb0.005%(优选 0.002%)。

5 本发明的第 4 点是，在上述第 1~第 3 发明的合金钢中，为了适当控制奥氏体相的量，使所用的 Cr(铬)当量，限定在下范围内，可以得到高的韧性及良好的耐应力腐蚀破裂特性。即，本发明的第 4 点的透平转子用 12Cr 合金钢，其特征是，在第 1~第 3 发明的合金钢中，以 $[Cr\%] + 2[Si\%] + 1.5[Mo\%] - 2[Ni\%] - [Mn\%] - 15[C\% + N\%]$ 表示的 Cr 当量为 -2.0 以上至 +8.0 以下。

10 第 1~第 3 发明的合金钢，任何一种是在马氏体组织中含有细微的奥氏体而呈现细微混合的 2 相组织，结果是，可以得到高的韧性及良好的耐应力腐蚀破裂特性。该奥氏体相是由在淬火时添加至未转变的残留奥氏体中，而回火时，再析出的逆转变奥氏体相构成的。奥氏体量依赖于奥氏体相的热稳定性，热稳定性由合金元素的量支配。这里适当控制奥氏体量的目的是使导入 Cr 当量，限定在更希望的成分范围内。

15 本发明的第 5 点是提供一种透平转子用 12Cr 合金钢制造方法，其特征是，在第 1~第 4 发明的合金钢制造工序中，把调整至规定化学组成的熔融金属浇注至铸模而进行铸锭时，在熔融金属的凝固过程中，不进行化学成分的调整，另外，不进行一次凝固的钢锭的再溶解处理。

20 在用作高压转子材料、中压转子材料的 12Cr 钢制造时，一般采用特殊的熔解，由于在坯料的中心部位易发生合金成分的偏析，所以，要使一次制成的坯料再熔解，或在熔融金属的凝固过程中使合金元素的增稠部分进行稀释。但是，采用这样的特殊熔解法的结果是，原材料的制造成本上升，这是个很大的问题。

25 进行特殊熔解的理由是，作为合金元素充分熔解时偏析少的原料，可提高韧性和高温强度(特别是蠕变强度)。另一方面，本发明的 12%Cr 钢的指标是在 300℃以下的低温下使用，所以不必对高温强度给以更大注意。另外，可以推测，由于添加了大量提高韧性的元素 Ni，所以，即使产生少量偏析仍可以确保韧性。

30 鉴于上述情况，本发明人不采用特殊熔解法，而采用通常的熔解·铸锭工序，制作成实施例相当尺寸的试验材料，研究易发生偏析的钢锭中心部位的机械特性、耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性。而且，与通过不用担心偏析的小型熔解试片所得到的结果相比，进行有效性判断。

5 本发明的第6点提出,在第1~第5发明的合金钢热处理工序中,进行热处理使奥氏体相稳定。即,本发明的第6点是提供一种使奥氏体相稳定的透平转子用12Cr合金钢制造方法,其特征是,在本发明1~5的合金钢热处理工序中,淬火处理后,在500℃~700℃(优选550℃~650℃)的温度区域进行2次以上回火。

10 因此,本发明的材料是在马氏体组织中含有细微的奥氏体而呈现细微混合的2相组织,其结果得到高的韧性及良好的耐应力腐蚀破裂特性。然而,当奥氏体相稳定度低时,在使用中,发生奥氏体相缓慢地转变成马氏体的现象。从奥氏体相向马氏体相的转变时伴随着体积膨胀,当其重迭时,尺寸发生变化,或产生局部应力。这将阻碍透平的稳定运行。

这里,对淬火后进行回火的热处理方法进行悉心研究,结果发现,在上述温度区域内,进行2次以上的反复淬火回火处理,奥氏体相的稳定度格外提高。

15 本发明的第7点的特征是提供一种采用第1~第6发明合金钢的透平转子,特别是明确表示在地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子中使用第1~第6发明的合金钢及其使用性。

附图的简单说明

20 图1是本发明的透平转子用12Cr合金钢的Cr当量和SCC龟裂长度的关系图。

实施例

下面举出实施例更具体的说明本发明,然而,下列实施例并不对本发明的内容加以限定。

25

实施例1

表 1
实施例 1 中所用的本发明材料以及比较例材料的化学成分

实施例 1	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	REM	Ca	B	P	S	Al	As	Sn	Sb	Fe
本发明	01	0.04	0.30	0.29	3.9	12.8	1.52	0.047				0.014	0.005	0.015	0.004	0.003	0.002	其余
本发明	02	0.04	0.26	0.55	5.0	11.8	1.15	0.061				0.007	0.003	0.009	0.005	0.003	0.001	其余
本发明	03	0.07	0.28	0.49	5.8	10.5	1.13	0.044				0.008	0.002	0.010	0.005	0.003	0.002	其余
本发明	04	0.07	0.28	0.47	4.8	9.8	0.74	0.070				0.010	0.002	0.009	0.006	0.004	0.001	其余
比较材料	05	0.04	1.02	0.51	1.5	12.4	1.14	0.007				0.010	0.001	0.008	0.006	0.003	0.001	其余
比较材料	06	0.15	0.30	0.52	4.5	7.9	0.04	0.008				0.008	0.006	0.014	0.005	0.004	0.002	其余
比较材料	07	0.05	0.31	1.95	7.5	10.4	0.74	0.056				0.010	0.001	0.008	0.005	0.003	0.002	其余

表 2
实施例 1 中所用的本发明材料以及比较材料的材料特性

实施例 1	No.	0.2%耐力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长 (%)	断面收缩率 (%)	室温冲击吸收能量 (J)	50 % FATT (°C)	腐蚀率 (m.m/年)	SCC 电裂长度 (μm)
本发明	01	719	840	26.3	68	106	-125	0.001	未龟裂
本发明	02	736	894	28.1	69.2	136	-164	0.0012	未龟裂
本发明	03	751	863	27.1	68.5	115	-148	0.0015	未龟裂
本发明	04	740	855	26.4	68.9	123	-136	0.0021	19
比较材料	05	725	832	18.4	55.7	102	-48	0.0017	62
比较材料	06	719	860	29	68.2	90	14	0.0058	106
比较材料	07	621	831	30.2	72	110	-121	0.0034	45

供给实施例1的本发明材料(试样编号01~04)以及比较材料(试样编号05~07)的化学成分示于表1。把各所供试验材料用50kg真空熔融炉进行熔炼,进行相当于实际转子机体的锻造,然后,对机体直径 ϕ 1600mm的实际转子的中心部位进行模拟的热处理。

- 5 回火是在500℃~700℃的温度范围进行2次,对每种钢设定适当的温度,使0.2%耐力达到730±25MPa。还有,对比较材料07即使在500℃回火也不能得到目标强度。

- 表2中示出供实施例1的试验材料的机械特性、腐蚀率、应力腐蚀破裂(SCC)龟裂长度。得到了达到目标的机械性质:0.2%耐力大于637MPa(优选700MPa以上)、拉伸强度大于740MPa(优选830MPa以上)、伸长大于16%、断面收缩率大于45%、室温冲击吸收能大于30J(优选80J以上)、摆锤式冲击试验破面的延展性-脆性迁移温度(FATT)小于40℃(优选-60℃以下)。

腐蚀试验,把试样于实际的地热蒸汽中暴露2年,求出腐蚀减重量,换算成年腐蚀量。腐蚀率是以0.003mm/年为目标。

- 15 在应力腐蚀破裂试验中,采用的试样是,在尺寸8×108×5mm的试样中央部位加工成深1.25mm、长8mm的V型切口(切口前端R:0.2mm),在切口部附近作用0.2%耐力的90~95%的拉伸张力,将其保持弯曲。把试样于实际的地热蒸汽中保持2年后,对切口的正下部分进行断面观察,检查有无龟裂及龟裂长度。在应力腐蚀破裂试验中,以2年的龟裂长度小于30
- 20 μ m为指标。

- 本发明的材料达到了机械强度、腐蚀率、应力腐蚀破裂长度等指标。另一方面,任何一种比较材料的SCC龟裂长度比指标值长,耐应力腐蚀破裂性差。另外,比较材料06的年腐蚀率、比较材料07的0.2%耐力和年腐蚀率未达到指标。因此,通过采用本发明权利要求1中所示的成分,可以得到作为
- 25 地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子所必要的机械特性、耐腐蚀性、耐应力腐蚀破裂性均具备的合金钢。

实施例2

表 3
实施例 2 中所用的本发明材料以及比较材料的化学成分

实施例 2	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	REM	Ca	B	P	S	Al	As	Sn	Sb	Fe
本发明	08	0.07	0.28	0.51	4.8	9.7	0.72	0.066	0.012			0.010	0.002	0.007	0.004	0.004	0.002	其余
本发明	09	0.07	0.30	0.49	4.9	9.7	0.72	0.071		0.014		0.010	0.001	0.007	0.004	0.003	0.001	其余
本发明	10	0.07	0.28	0.49	4.8	9.8	0.75	0.072	0.005		0.002	0.009	0.001	0.009	0.006	0.004	0.001	其余
本发明	11	0.07	0.31	0.50	4.8	9.7	0.74	0.069		0.016	0.003	0.008	0.002	0.009	0.005	0.004	0.002	其余

表 4
实施例 2 中所用的本发明材料以及比较材料的材料特性

实施例 2	No.	0.2%耐力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长 (%)	断面收缩率 (%)	室温冲击吸收能 (J)	50%FATT (°C)	腐蚀率 (mm/年)	SCC 龟裂长度 (μm)
本发明	08	736	860	27.7	70.5	136	-144	0.0011	未龟裂
本发明	09	741	859	26.3	67	139	-142	0.0009	未龟裂
本发明	10	748	843	25.8	65.7	120	-132	0.0015	未龟裂
本发明	11	739	841	26.4	67.6	115	-134	0.0012	未龟裂

供给实施例 2 的本发明材料(试样编号 08 ~ 11)的化学成分示于表 3。
提供的试验材料是以实施例 1 的本发明材料 04 的化学成分为基础,适当添加稀土类元素、Ca、B 中的 1 种或以上。把各种供试验的材料用 50kg 真空熔融炉熔炼,进行相当于实际转子机体部位的锻造,然后,对机体直径 ϕ 5 1600mm 的实际转子中心部位进行模拟热处理。

回火是在 500 °C ~ 700 °C 的温度范围进行 2 次,对每种钢设定适当的温度,使 0.2%耐力达到 730 ± 25MPa。

表 4 中示出供实施例 2 的试验材料的机械特性、腐蚀率、应力腐蚀破裂(SCC)龟裂长度。

10 腐蚀试验、应力腐蚀破裂试验采用实施例 1 中介绍的方法实施。

基材的机械特性(参照表 4)和本发明的材料(试样编号 08 ~ 11)的任何一种均显示良好的特性,添加稀土类元素、Ca、B 中的任何一种或以上均无不良影响,优良的机械特性被原样保持。当基材的腐蚀率(参照表 4)和本发明材料(试样编号 08 ~ 11)的腐蚀率比较时,本发明的材料显示腐蚀率低,耐腐蚀性高。特别是耐应力腐蚀破裂性提高。基材的 SCC 龟裂长度为 19 μ m,然而,通过适当添加稀土类元素、Ca、B 中的 1 种或以上,任何试验材料也未确认有龟裂。

因此,通过采用本发明的权利要求 2 中所示的成分,可以得到具有地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子所必要的机械特性、耐腐蚀性,并且具有特别优良的耐应力腐蚀破裂性的合金钢。

20 实施例 3

表 5
实施例 3 中所用的本发明材料以及比较材料的化学成分

实施例 3	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	REM	Ca	B	P	S	Al	As	Sn	Sb	Fe
本发明	12	0.07	0.30	0.49	4.9	9.9	0.75	0.069				0.009	0.002	0.008	0.005	0.004	0.001	其余
比较材料	13	0.08	0.28	0.45	4.9	9.9	0.72	0.068				0.020	0.001	0.009	0.005	0.010	0.001	其余
比较材料	14	0.07	0.29	0.45	4.9	9.8	0.74	0.071				0.008	0.007	0.016	0.005	0.010	0.001	其余
比较材料	15	0.07	0.30	0.48	4.9	9.8	0.71	0.066				0.007	0.001	0.010	0.012	0.003	0.006	其余
比较材料	16	0.07	0.28	0.51	4.8	9.8	0.73	0.069	0.005		0.002	0.018	0.008	0.009	0.006	0.004	0.001	其余

表 6
实施例 3 中所用的本发明材料以及比较材料的材料特性

实施例 3	No.	0.2 % 耐力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长 (%)	断面收缩率 (%)	室温冲击吸收能 (J)	50%FATT (°C)	腐蚀率 (mm/年)	SCC 龟裂长度 (μm)
本发明	12	735	859	27	66.7	130	-133	0.0022	21
比较材料	13	741	854	27.1	67	112	-104	0.0039	69
比较材料	14	733	853	26.5	66.5	109	-110	0.0025	51
比较材料	15	739	860	25.9	65.7	92	-77	0.0046	90
比较材料	16	742	866	25.3	63.1	116	-96	0.0045	42

供给实施例3的本发明材料(试样编号12)以及比较材料(试样编号13~16)的化学成分示于表5。本发明材料(试样编号12)以实施例1的本发明材料04的化学成分为基础,将其再熔化,比较材料的(试样编号13~15)的杂质含量的水平高于本发明材料(试样编号12)。另外,比较材料的(试样编号5 16)的杂质含量高于实施例2的本发明材料(试样编号10)。

把各供试验的材料用50kg真空熔融炉熔炼,进行相当于实际转子机体的锻造,然后,对机体直径 ϕ 1600mm的实际转子中心部位进行模拟热处理。

回火是在500℃~700℃的温度范围进行2次,对每种钢设定适当的温度,使0.2%耐力达到 $730 \pm 25\text{MPa}$ 。

10 表6示出实施例3的供试验材料的机械特性、腐蚀率、应力腐蚀破裂(SCC)龟裂长度。

腐蚀试验、应力腐蚀破裂试验采用实施例1中介绍的方法进行。

本发明材料(试样编号12)和比较材料(试样编号13~15)的机械特性均确保了指标值,然而,后者的室温冲击吸收能低,摆锤冲击试验破面的延展性-脆性迁移温度高,所以,韧性有下降的倾向。关于腐蚀率,比较材料(试样编号14)满足指标值,而比较材料(试样编号13、15)不满足指标值。另外, SCC 龟裂长度,比较材料(试样编号13~15)中任何一种也不满足目标值。

因此,把权利要求1中所示的本发明材料中的杂质含量控制在规定值以下,耐腐蚀性及耐应力腐蚀破裂性得到提高。

20 其次,着眼于本发明材料(试样编号10)和比较材料(试样编号16)的材料特性。在机械特性中,延展性-脆性迁移温度较比较材料(试样编号10)高,韧性明显下降。比较材料(试样编号16)的腐蚀率是本发明材料(试样编号10)的3倍,不满足指标值。另外,本发明材料(试样编号10)的SCC不发生龟裂,而比较材料(试样编号16)发生 $42\mu\text{m}$ 龟裂,不满足指标。

25 这样,由于权利要求2中所示的本发明材料中的杂质量被控制到规定值以下,所以,耐腐蚀性及耐应力腐蚀破裂性提高。

因此,通过对本发明的权利要求3中所示的杂质的控制,可以得到具有作为地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子必要的机械特性,并且耐腐蚀性及耐应力腐蚀破裂性高的合金钢。

30

实施例4

表 7

本发明材料的铬当量和 SCC 龟裂长度的关系(实施例 4)

Cr 当量	SCC 龟裂长度(μm)
6.29	0
1.98	0
-1.05	0
-0.7	19
11.94	62
-3.33	106
-5.66	45

关于实施例 1 中所用的本发明材料(试样编号 01~04)以及比较材料(试样编号 05~07), Cr 当量和 SCC 龟裂长度的关系示于表 7 及图 1。

- 5 表示 Cr 当量的公式已提出各种方案, 然而, 本发明人根据此前的多种大型钢锭的制造情况提出的下式来判断透平转子等大型钢锭制造是适当的。

$$\text{Cr 当量} = [\text{Cr}\%] + 2[\text{Si}\%] + 1.5[\text{Mo}\%] - 2[\text{Ni}\%] - [\text{Mn}\%] - 15[\text{C}\% + \text{N}\%]$$

- 10 从图 1 可知, 为了得到达指标的 SCC 龟裂长度在 30μm 以下, Cr 当量必须在 -2.0 以上 ~ +8.0 以下。

因此, 通过调整合金成分量使本发明材料的 Cr 当量纳入适当的范围, 可以得到作为地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子的重要材料因子的耐应力腐蚀破裂性高的合金钢。

15

实施例 5

表 8
 实施例 5 中所用的本发明材料以及比较材料的化学成分

实施例 5	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	REM	Ca	B	P	S	Al	As	Sn	Sb	Fe
本发明	中心	0.05	0.27	0.57	5.1	11.8	1.16	0.060				0.010	0.001	0.008	0.006	0.003	0.001	其余
本发明	外表	0.04	0.26	0.55	5.0	11.8	1.15	0.061				0.009	0.001	0.007	0.005	0.003	0.001	其余

表 9
实施例 5 中所用的本发明材料的材料特性

实施例 5	No.	0.2 % 耐力 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	伸长 (%)	断面收缩率 (%)	室温冲击吸收能 (J)	50%FATT (°C)	腐蚀率 (mm/年)	SCC 龟裂长度 (μm)
本发明	12	752	883	24.3	60.1	130	-156	0.0018	未龟裂
比较材料	13	722	879	26.1	63.7	138	-160	0.0014	未龟裂

5 实施例 5 中所用的本发明材料的化学成分示于表 8。试样是与地热用实际转子的大小相当，重量约 95 吨的钢锭，是将一次制造的坯料再溶解，或在熔融金属的凝固过程中使合金元素的增稠部分稀释，不采用特殊溶解·特殊铸锭法而用通常的铸锭法制造。钢锭按照实际转子制造工序进行锻造及热处理。从所得到的转子形状材料半径方向中心部分以及表层附近采取试样，用于化学成分分析(表 8)及各种材料试验。

10 材料试验结果示于表 9。腐蚀试验、应力腐蚀破裂试验采用实施例 1 的方法进行，试验时间为 6 个月。任何一种特性都满足指标值。这表明，在采用本发明材料制造透平转子等大型钢锭时，特别是把一次制造的坯料再溶解，或在熔融金属的凝固过程中稀释合金元素的增稠部分，不采用特殊溶解·特殊铸锭法而得到非常好的特性，如采用本发明材料，可低成本制造地热发电用透平转子、蒸汽发电用低压透平转子。

实施例 6

15

表 10

回火处理对本发明材料 No.2 的奥氏体量的影响(实施例 6)

回火数	回火后的奥氏体量(体积%)	低温处理后的奥氏体量(体积%)
1	34	20
2	36	35
3	35	35

回火温度：600 °C

用本发明材料 No.2 进行试验

表 11

20

回火处理对本发明材料 No.11 的奥氏体量的影响(实施例 6)

回火数	回火后的奥氏体量(体积%)	低温处理后的奥氏体量(体积%)
1	29	16
2	30	30
3	31	30

回火温度：575 °C

用本发明材料 No.11 进行试验

采用实施例 1 中所用的本发明材料 02，伴随着淬火后反复进行回火处

理而对奥氏体相稳定性进行探讨，结果示于表 10。试验是在淬火后于 600℃回火后，于室温进行第 1 次的奥氏体量测量。然后，把同一试样投入液氮中保持 1 小时(低温处理)后，回到室温，进行第 2 次奥氏体量测量。然后，把试样再次于 600℃回火，回到室温，进行第 3 次奥氏体量测量，同一试样于液氮中保持 1 小时后，回到室温，进行第 4 次奥氏体量测量。另外，用同样的次序，同一试样回火后于液氮中保持后分别进行第 5、第 6 次奥氏体量测量。奥氏体量是通过比较 X 线衍射峰大小而求出。

1 次回火后的奥氏体量为 34%，而将其进行低温处理时减至 20%。这表示奥氏体相对热不稳定，在低温处理时，转变为马氏体。从奥氏体相向马氏体的转变伴随着体积膨胀，这是因重迭时，产生尺寸变化或产生局部的应力所致。这样阻碍透平的稳定运行。2 次回火后的奥氏体量为 36%，即使对其进行低温处理，其量为 35%，几乎没有变化。即使进行第 3 次回火也是同样的结果。这表示通过 2 次以上的回火，奥氏体相达到热稳定。

采用实施例 2 中所用的本发明材料 11，淬火处理后伴随着反复回火处理对奥氏体相稳定度进行探讨，结果示于表 11。试验是在淬火后于 575℃回火后，于室温进行第 1 次奥氏体量测量。然后，把同一试样投入液氮中保持 1 小时(低温处理)后，回到室温，进行第 2 次奥氏体量测量。然后，把试样再次于 575℃回火，回到室温，进行第 3 次奥氏体量测量，同一试样于液氮中保持 1 小时后，回到室温，进行第 4 次奥氏体量测量。另外，用同样的次序，同一试样回火后于液氮中保持后分别进行第 5、第 6 次奥氏体量测量。奥氏体量是通过比较 X 线衍射峰大小而求出。

1 次回火后的奥氏体量为 29%，而将其进行低温处理时减至 16%。这表示奥氏体相对热不稳定，在低温处理时，转变为马氏体。2 次回火后的奥氏体量为 30%，即使对其进行低温处理，其量仍为 30%，没有变化。即使进行第 3 次回火也是同样的结果。这表示通过 2 次以上的回火，奥氏体相达到热稳定。

因此，在 500～700℃(优选 550～650℃)的温度区域进行 2 次以上的回火处理，本发明材料的奥氏体相稳定，可以防止透平运行中随时间的尺寸变化，保证稳定的透平运行。

30

发明的效果

本发明的 12Cr 合金钢具有作为大型转子材料所必要的材料强度和延展性·韧性，此外，具有良好的耐腐蚀性和极高的耐应力腐蚀破裂性。通过把该材料用于地热透平用转子，即使在恶劣的腐蚀环境的地热蒸汽中，可以进行稳定发电的地热发电厂的建设，二氧化碳排放量降低，可对地球环境无不良影响的供电。

另外，通过采用蒸汽透平的低压透平转子，可靠性提高，可以使定期检查等的次数减少而进行有效的发电。

图 1

