

明 細 書

発明の名称：

オーステナイト鋼焼結材、オーステナイト鋼粉末およびタービン部材
技術分野

[0001] 本発明は、オーステナイト鋼焼結材、オーステナイト鋼粉末およびタービン部材に関する。

背景技術

[0002] 昨今、石炭火力発電プラントの高効率化を目指して、蒸気温度の高温化が進んでいる。現在運転されている石炭火力発電プラントのうち、蒸気温度 620℃級が最も蒸気温度の高い蒸気タービン（USC: Ultra Super Critical（超々臨界圧発電））として運転されているが、CO₂排出を抑制すべく、今後さらに高温化が進むと考えられる。これまで蒸気タービンの高温部材として 9Cr 系および 12Cr 系の耐熱フェライト鋼等が用いられてきたが、蒸気温度の高温化に伴い、これらの適用が難しくなると考えられている。

[0003] 高温部材に適用する合金として、フェライト鋼よりも耐用温度の高い Ni 基合金が候補となりうる。Ni 基合金は、Al や Ti を析出強化元素とし、高温で安定相となる γ' 相を生成して高温で優れた強度を示す。しかしながら、タービンバルブケーシングやタービンディスク等については、一般的には鋳造法で製造されるが、鋳造法では溶解中の空気との遮断が十分でなく、活性な元素（Al や Ti）が多いとこれらの元素が酸化してしまう。

[0004] Ni 基合金に代えて、優れた強度と鋳造性を両立するオーステナイト鋼およびそれを用いたオーステナイト鋼鋳造品をタービン部材に適用する技術が特許文献 1 に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2017-88963 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述した特許文献1は、大型の鋳造品におけるマクロ欠陥を低減したオーステナイト鋼の組成を提案するものであるが、鋳造品に使用される金型の製造は、比較的手間がかかるものである。特に、大型で複雑な形状を有する鋳造品用の型になると、プロセスコストが増加する。したがって、鋳造ではなく、焼結によって部材を得ることができれば、タービン部材の製造性をさらに高めることができる。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑み、Ni基合金と同等以上の強度を有し、かつ、酸素の影響を受けにくいオーステナイト鋼焼結材、オーステナイト鋼粉末およびタービン部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための本発明の第1の態様は、質量%で、Ni：25～50%、Cr：12～25%、Nb：3～6%、B：0.001～0.05%、Ti：1.6%以下、W：6%以下、Mo：4.8%以下、Zr：0.5%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼焼結材である。

[0009] 上記課題を解決するための第2の態様は、質量%で、Ni：30～45%、Cr：12～20%、Nb：3～5%、B：0.001～0.02%、Ti：0.3～1.3%、W：5.5%以下、Mo：2%以下、Zr：0.3%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼焼結材である。

[0010] 上記課題を解決するための第3の態様は、質量%で、Ni：30～40%、Cr：15～20%、Nb：3.5～4.5%、B：0.001～0.02%、Ti：0.5～1.1%以下、W：5.5%以下、Zr：0.3%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼焼結材である。

[0011] 上記課題を解決するための第4の態様は、オーステナイト鋼焼結材を用い

たタービン部材である。

[0012] 上記課題を解決するための本発明の第5の態様は、質量%で、Ni : 25 ~ 50%、Cr : 12 ~ 25%、Nb : 3 ~ 6%、B : 0.001 ~ 0.05%、Ti : 1.6%以下、W : 6%以下、Mo : 4.8%以下、Zr : 0.5%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼粉末である。

[0013] 上記課題を解決するための第6の態様は、質量%で、Ni : 30 ~ 45%、Cr : 12 ~ 20%、Nb : 3 ~ 5%、B : 0.001 ~ 0.02%、Ti : 0.3 ~ 1.3%、W : 5.5%以下、Mo : 2%以下、Zr : 0.3%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼粉末である。

[0014] 上記課題を解決するための第7の態様は、質量%で、Ni : 30 ~ 40%、Cr : 15 ~ 20%、Nb : 3.5 ~ 4.5%、B : 0.001 ~ 0.02%、Ti : 0.5 ~ 1.1%以下、W : 5.5%以下、Zr : 0.3%以下を含み、残部がFeおよび不可避の不純物からなるオーステナイト鋼粉末である。

[0015] 本発明のより具体的な構成は、特許請求の範囲に記載される。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、Ni基合金と同等以上の強度を有し、かつ、酸素の影響を受けにくいオーステナイト鋼焼結材、オーステナイト鋼粉末およびタービン部材を提供することができる。

[0017] 上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1A]本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材の組織の一例の模式図

[図1B]本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材の組織の一例のSEM観察写真

[図2]特許文献1のオーステナイト鋼鑄造材の組織の一例の模式図

[図3]従来のNi基合金鍛造材の組織の一例の模式図

[図4]本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材が適用されるタービンバルブケーシングの一例を示す模式図

[図5]本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材が適用されるタービンディスクの一例を示す模式図

[図6]実施例1～3および比較例1～4の0.2%耐力比（比較例4基準）を示すグラフ

[図7]実施例1～3および比較例1～4のクリープ耐用温度比（比較例3基準）を示すグラフ

[図8]実施例1、3および比較例1、3、4の0.2%耐力比およびクリープ耐用温度比を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を用いながら、本発明について詳細に説明する。

[0020] [オーステナイト鋼粉末およびオーステナイト鋼焼結材]

図1Aは本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材の組織の一例の模式図であり、図1Bは本発明のオーステナイト鋼粉末を焼結したオーステナイト鋼焼結材の組織の一例のSEM観察写真である。図1Aおよび図1Bに示すように、本発明のオーステナイト鋼焼結材は、オーステナイト鋼粉末結晶1と、隣り合うオーステナイト鋼結晶の境界に存在する結晶粒界2と、結晶粒界2上に析出したラーベス相3を有する。

[0021] オーステナイト鋼粉末結晶1の平均粒径は、10～300 μm が好ましい。10 μm よりも小さいと、クリープ強度が十分ではなくなる恐れがある。300 μm よりも大きいと、引張強さおよび疲労強度が十分ではなくなる恐れがある。また、粒界の総量が変化することで、ラーベス相の粒界被覆率が変化し、強度（クリープ強度、引張強さおよび疲労強度等）が低下する恐れがある。上記「粒径」は、電子顕微鏡等の観察手段で観察した場合に平面像で測定することができる。また、「平均粒径」は、所定の倍率の観察写真に

において表示される所定の個数のオーステナイト鋼粉末結晶 1 の粒径を平均した値とすることができる。

[0022] 上記本発明のオーステナイト鋼焼結材の組織との比較として、特許文献 1 の鑄造組織と、従来の Ni 基合金 (Alloy 718) の組織についても説明する。図 2 は特許文献 1 のオーステナイト鋼鑄造材の組織の一例の模式図である。図 2 に示すように、オーステナイト鋼鑄造材は、オーステナイト鋼粉末結晶 4 と、隣り合うオーステナイト鋼結晶の境界に存在する結晶粒界 5 と、結晶粒界 5 上に析出したラーベス相 6 を有する。鑄造組織は、結晶粒界が少なく、結晶の粒径や形状が均質ではない。また、鑄造組織は焼結材の組織よりもミクロ偏析が大きくなる。部材が大きくなればなるほどミクロ偏析が大きくなると考えられ、ミクロ偏析に起因する欠陥の発生や強度の低下が生じやすくなる恐れがある。一方、焼結材は、部材の大きさによらず均質な組織が形成されるため、ミクロ偏析は生じにくくなる。

[0023] 図 3 は従来の Ni 基合金鍛造材 (Alloy 718) の組織の一例の模式図である。図 3 に示すように、Ni 基合金鍛造材は、Ni 基合金結晶 7 と、隣り合う Ni 基合金結晶の境界に存在する旧粒子境界 (PPB) 8 と、旧粒子境界 (PPB) 8 上に析出したデルタ相 9 を有する。

[0024] 図 1 ～図 3 を比較してわかるように、本発明のオーステナイト鋼焼結材の組織と、従来のオーステナイト鋼鑄造材および Ni 基合金の組織は、明確に区別されるものである。

[0025] 以下に、本発明のオーステナイト鋼焼結材の組成について説明する。以下の組成の説明において、「%」は、特に断りが無ければ「質量%」を意味するものとする。

[0026] Ni (ニッケル) : 25 ～ 50 %

Ni はオーステナイト相安定化元素として添加される。また、後述する Nb と金属間化合物 (δ 相、 Ni_3Nb) を生成し、粒内に析出することで、粒内強化に寄与する。相安定の観点から、Ni は 25 ～ 50 % (25 % 以上 50 % 以下) が好ましく、30 ～ 45 % がより好ましく、30 ～ 40 % がさら

に好ましい。

[0027] Cr（クロム）：12～25%

Crは耐酸化性および耐水蒸気酸化性を向上させる元素である。蒸気タービンの運転温度を考慮し、12%以上添加することで十分な耐酸化性を得ることができる。また、25%より多く添加すると、 σ 相などの金属間化合物が析出し、高温延性や靱性の低下を招く。これらのバランスを考慮すると、Cr量は12～25%が好ましく、12～20%がより好ましく、15～20%がさらに好ましい。

[0028] Nb（ニオブ）：3～6%

Nbは、ラーベス相（ Fe_2Nb ）及び δ 相（ Ni_3Nb ）の安定化のために添加される。ラーベス相6は、図2に示すように主に粒界2に析出し、粒界強化に寄与する。 δ 相は主に粒内に析出し、強化に寄与する。3%以上添加することで、十分な高温クリープ強度を得ることができる。6%より多く添加すると、 δ 相等の有害相が析出しやすくなる可能性がある。より十分な強度を得るためには、Nb量は3～6%が好ましく、3～5%がより好ましく、3.5～4.5%がさらに好ましい。

[0029] B（ホウ素）：0.001～0.05%

Bは粒界におけるラーベス相の析出に寄与する。Bが添加されない場合、粒界のラーベス相が析出しにくくなり、クリープ強度やクリープ延性が低下する。0.001%以上の添加で粒界析出の効果が得られる。一方、添加量が多すぎると、局所的に融点が下がり、例えば溶接性の低下が懸念される。このことを考慮すると、B量は0.001～0.05%が好ましく、0.001～0.02%がより好ましい。

[0030] Ti（チタン）：0～1.6%

Tiは、 γ' 相や δ 相といった、粒内析出強化に寄与する元素である。適度に添加することで、初期におけるクリープ変形を大幅に下げることができる。しかし、過剰に添加しすぎると、製造中の酸化の影響を受け、機械的特性に悪影響を及ぼす。このことを考慮すると、Tiは1.6%以下が好ま

しく、0.3～1.3%がより好ましく、0.5～1.1%がさらに好ましい。

[0031] W（タングステン）：0～6%

Wは固溶強化の他に、ラーベス相の安定化に寄与する。Wの添加により、粒界に析出するラーベス相の析出量が増量し、長時間におけるクリープ特性において、破断強度や延性の向上に寄与できる。6%を超えると、 δ 相等の有害相が析出しやすくなる可能性がある。このことを考慮すると、Wは6%以下が好ましく、5.3～6%以下がより好ましく、5.5～5.5%がさらに好ましい。

[0032] Mo（モリブデン）：0～4.8%

Moは固溶強化の他に、ラーベス相の安定化に寄与する。Moの添加により、粒界に析出するラーベス相の析出量が増量し、長時間におけるクリープ特性において、破断強度や延性に寄与できる。このことを考慮すると、Moは0～4.8%が好ましく、0～2%以下がより好ましい。

[0033] Zr（ジルコニウム）：0～0.5%

Zrの添加はBと同様、粒界のラーベス相の析出に寄与するほか、 γ' 相（ Ni_3Nb ）の析出に寄与する。短時間もしくは低温（750℃未満、望ましくは700℃以下）では特に効果的である。しかし、 γ' 相は準安定相であるため、長時間高温（特に750℃以上）で保持することで δ 相に変化してしまう。したがって、添加しなくてもよい。添加量が多すぎると、 δ 相の安定性が向上し、 γ' 相が δ 相に早く変化してしまう。また、溶接性が悪化する。このことを考慮すると、Zrは0～0.5%が好ましく、0～0.3%以下がより好ましい。

[0034] 本発明のオーステナイト鋼焼結材は、上述した通り、NbおよびTiを主な強化元素として含み、Alを強化元素として含まない。このため、酸素による酸化等の影響を受けにくく、強度（クリープ強度、引張強さ、疲労強度等）を向上することができる。

[0035] また、焼結材は鍛造組織であり、熱処理等で結晶粒径を制御することで、

製品の要求強度に合わせて強度特性を容易に制御することができる。

[0036] さらに、焼結材の型は鋳造材の鋳型よりも製造が容易なため、複雑な製品形状でも歩留まり良く製造することができる。

[0037] [オーステナイト鋼焼結材の製造方法]

次に、本発明のオーステナイト鋼焼結材の製造方法を説明する。本発明のオーステナイト鋼焼結材は、例えば以下の工程によって製造することができる。

(1) 上述した組成を有する原料粉末または原料合金をガスアトマイズ法や水アトマイズ法を用いて平均粒径 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下の合金粉末（オーステナイト鋼粉末）とする。

(2) 上記(1)で得られた合金粉末を、熱間等方圧加圧法（HIP）によって焼結する。焼結条件は、例えば焼結温度： $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 、等方圧： 50MPa 以上とする。

[0038] 焼結は、HIPに代えて、異方圧力下でのホットプレスや、金属粉末射出成型法（MIM）を用いても良い。また、焼結後に溶体化熱処理（熱処理温度： $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ）、時効熱処理（熱処理温度： 1000°C 以下）を施しても良い。

[0039] [オーステナイト鋼焼結材を用いたタービン部材]

図4は本発明のオーステナイト鋼焼結材が適用されるタービンバルブケーシングの一例を示す模式図であり、図5は本発明のオーステナイト鋼焼結材が適用されるタービンディスクの一例を示す模式図である。図4に示すように、本発明のオーステナイト鋼焼結材は、優れた強度を有するため、タービンバルブケーシング10やタービンディスク11に好適である。

実施例

[0040] 以下、実施例に基づいて、本発明についてより詳細に説明する。

[0041] [オーステナイト鋼焼結材の作製および評価]

実施例1～3および比較例1～2の焼結材を作製し、評価を行った。実施例1～3および比較例1～2の組成を、後述する表1に示す。表1に示す組

成を有するマスターインゴットまたは原料を準備し、ガスアトマイズ法によって粒径 $250\mu\text{m}$ 以下の合金粉末を作製した。得られた合金粉末を、HIP（焼結温度： 1160°C 、等方圧： 100MPa ）によって焼結し、実施例1～3および比較例1～2の焼結材を作製した。比較例1はCr量が本発明の範囲外であり、比較例2はNi量が本発明の範囲外の組成を有している。

[0042] 比較例3としてNi基合金であるAlloy（INCONEL）718（鍛造材）と、比較例4としてNi基合金であるAlloy（INCONEL）625（鋳造材）も準備し、評価を行った。比較例3および比較例4の組成も表1に併記する。「INCONEL」は、ハントントンアロイズコーポレーションの登録商標である。

[0043] [表1]

表 1

	Fe	Ni	Cr	Nb	B	Ti	W	Mo	Zr	C	Al	製造方法
実施例1	Bal.	35.4	18.3	4.2	0.006	0.76	-	-	0.014	-	-	HIP
実施例2	Bal.	38.0	15.9	4.0	0.008	0.93	-	-	0.016	-	-	HIP
実施例3	Bal.	36.1	18.3	4.1	0.006	0.84	5.0	-	0.016	-	-	HIP
比較例1	Bal.	35.6	10.8	3.8	0.006	0.78	-	-	0.018	-	-	HIP
比較例2	Bal.	24.4	19.2	4.3	0.006	0.81	-	-	0.015	-	-	HIP
比較例3	Bal.	52.3	19.0	5.1	0.004	0.97	-	3.1	-	0.03	0.59	鍛造
比較例4	4.0	Bal.	21.8	3.5	-	0.22	-	8.9	-	0.03	0.26	鋳造

[0044] 実施例1～3および比較例1～4について、0.2%耐力およびクリープ耐用温度を評価した。0.2%耐力はJIS G 0567に基づき、クリープ試験はJIS Z 22761に基づき試験を行った。

[0045] 図6は実施例1～3および比較例1～4の0.2%耐力比（比較例4基準）を示すグラフである。図6に示すように、実施例1および3のいずれもの焼結材も、比較例1、2および4よりも高い値を示し、従来の比較例3（Alloy 718）と同等以上の0.2%耐力比を示した。

[0046] 図7は実施例1～3および比較例1～4のクリープ耐用温度比（比較例3基準）を示すグラフである。図7に示すように、実施例1～2のいずれもの

焼結材も、比較例 1～3 よりも高い値を示し、従来の比較例 4 (A l l o y 6 2 5) と同等以上の 0. 2 %耐力比を示した。

[0047] 図 6 および図 7 より、実施例 2 は、0. 2 %耐力比は比較例 2～4 よりもやや低いが、クリープ耐用温度は比較例 2～4 よりも大きくなっており、0. 2 %耐力比およびクリープ耐用温度の両方を総合して判断すると、比較例よりも優れていると言える。

[0048] また、図 6 および図 7 より、実施例 3 は、クリープ耐用温度は比較例 4 よりもやや低いが、0. 2 %耐力比は比較例 4 よりもはるかに大きくなっており、0. 2 %耐力比およびクリープ耐用温度の両方を総合して判断すると、比較例よりも優れていると言える。

[0049] 図 8 は実施例 3 および比較例 1、3、4 の 0. 2 %耐力比およびクリープ耐用温度比を示すグラフである。図 8 に示すように、実施例 1 および 3 は、0. 2 %耐力比およびクリープ耐用温度比のいずれも比較例 1 よりも大きい値を示している。また、0. 2 %耐力比に関して、実施例 1 および 3 は、比較例 4 (A l l o y 6 2 5) より大きく、比較例 3 (A l l o y 7 1 8) と同等のレベルを達成している。さらに、クリープ耐用温度比に関して、実施例 1 および 3 は比較例 3 (A l l o y 7 1 8) よりも大きい。特に、実施例 1 に関しては、比較例 4 (A l l o y 6 2 5) と同等のレベルを達成している。

[0050] 一般的に 0. 2 %耐力とクリープ耐用温度はトレードオフの関係、すなわち、0. 2 %耐力が高くなるとクリープ耐用温度は低くなり、クリープ耐用温度が高くなると、0. 2 %耐力は低くなるという挙動を示す。実施例 1 および実施例 3 は、いずれも、比較例 3 および比較例 4 を結ぶ直線よりも右上に位置することから、0. 2 %耐力比およびクリープ耐用温度の両方を総合して判断すると、比較例 3 および比較例 4 よりも優れていると言える。

[0051] 以上、説明したように、本発明によれば、N i 基合金と同等以上の強度を有し、かつ、酸素の影響を受けにくいオーステナイト鋼焼結材およびタービン部材を提供できることが示された。

[0052] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かり易く説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

[0053] 1, 4…オーステナイト鋼粉末結晶、2, 5…結晶粒界、3, 6…ラーベス相、7…Ni基合金結晶、8…旧粒子境界（PPB）、9…デルタ相、10…タービンバルブケーシング、11…タービンディスク。