

明 細 書

発明の名称：耐浸炭性金属材料

技術分野

[0001] 本発明は、高温強度が高く、耐食性に優れ、特に炭化水素ガスやCOガスなどを含有する浸炭性ガス雰囲気で使用される金属材料、特に、石油・ガス精製や化学プラントなどにおける分解炉や改質炉、加熱炉もしくは熱交換器などの素材として好適な溶接性及び耐メタルダスティング性に優れた金属材料に関する。

背景技術

[0002] 水素、メタノール、液体燃料（GTL：Gas to Liquids）やジメチルエーテル（DME）といったクリーンエネルギーの燃料は、今後の大幅な需要増が予想される。したがって、このような合成ガスを製造するための改質装置は大型化し、より一層熱効率が高く量産に適した装置が要求される。また、従来の石油精製や石油化学プラントなどにおける改質装置、あるいは石油などを原料とするアンモニア製造装置、水素製造装置などにおいても、よりエネルギー効率を高めるために、排熱回収のための熱交換が多用されるようになってきている。

[0003] このような高温ガスの熱を有効活用するためには、従来対象とされてきたよりも低い、400～800℃の温度域における熱交換が重要となっており、この温度域において反応管や熱交換器等に使用する高Cr-高Ni-Fe合金系金属材料の浸炭現象に伴う腐食が問題となっている。

[0004] 通常、上述のような反応装置にて製造される合成ガス、すなわちH₂、CO、CO₂、H₂O及びメタンなどの炭化水素を含むガスは、反応管などの金属材料と1000℃前後ないしはそれ以上の温度で接している。この温度域において金属材料の表面では、FeやNiなどよりも酸化傾向の大きいCrやSiなどの元素が選択的に酸化され、酸化Crや酸化Siなどの緻密な皮膜が形成されることによって、腐食が抑止される。ところが、熱交換部分など

相対的に温度の低い部分においては、金属材料の内部から表面への元素の拡散が不十分となるために腐食抑止効果のある酸化皮膜の形成が遅れることに加え、このような炭化水素を含む組成のガスは浸炭性へと変化するために金属材料表面からCが浸入して浸炭が生じてくる。

[0005] エチレン分解炉管等においては、浸炭が進みC rやF eなどの炭化物からなる浸炭層が形成されるとその部分の体積が膨張する。その結果、微細な割れが生じやすくなり、最悪の場合には使用中の管が破断する。また、金属表面が露出すると、表面で金属を触媒とした炭素析出（コーキング）が発生し、管内流路面積の減少や伝熱特性の低下を伴う。

[0006] 原油の蒸留より得られたナフサのオクタン価を高める接触分解炉の加熱炉管等においても炭化水素と水素からなる浸炭性の厳しい環境となり、浸炭やメタルダスティングが発生する。

[0007] 一方、改質炉管や熱交換器等におけるガスの浸炭性がより厳しい環境下では、炭化物が過飽和となり、その後グラファイトが直接析出するために、母材金属が剥離脱落し、母材が減肉する、すなわちメタルダスティングといわれる腐食消耗が進行する。さらに、剥離した金属粉末が触媒となり、コーキングを発生させる。

[0008] このような亀裂、損耗や管内閉塞が拡大すると、装置故障等が発生して、その結果、操業中断に至る恐れがあり、装置部材としての材料選定に十分な配慮が必要である。

[0009] このような浸炭やメタルダスティングによる腐食を防止するために、従来から、種々の対策が検討されてきた。

[0010] たとえば、特許文献1には、 H_2 、CO、 CO_2 、 H_2O を含む400～700℃の雰囲気ガス中での耐メタルダスティング性に関して、Crを11～60%（質量%、以下同じ。）含むFe基合金またはNi基合金が提案されている。具体的には、Crを24%以上かつNiを35%以上含むFe基合金、Crを20%以上かつNiを60%以上含むNi基合金、及びこれらの合金にさらにNbを添加した合金材料の発明が優れていることが示されている

。しかし、Fe基合金又はNi基合金のCrやNiの含有量を増しただけでは、十分な浸炭抑制効果が得られず、より一層の耐メタルダスティング性を有する金属材料が求められている。

[0011] また、特許文献2に開示されている方法は、鉄、ニッケル及びクロムを含む高温合金のメタルダスティングによる腐食に対し、元素周期表の第VIII族、第IB族、第IV族及び第V族のうち的一种以上の金属及びそれらの混合物を、通常の物理的あるいは化学的手段で表面に付着させ、不活性雰囲気中でアニーリングして、0.01～10 μ mの厚さの薄層を形成させることで合金表面を保護しようとするものである。この場合、Sn、Pb、Bi等がとくに有効であるとしている。しかしこの方法は、初期には効果があっても長期にわたる使用により薄層が剥離して効果がなくなるおそれがある。

[0012] 特許文献3には、H₂、CO、CO₂、H₂Oを含む400～700℃の雰囲気ガス中での金属材料の耐メタルダスティング性に関して、鉄中の溶質元素の観点からCとの相互作用について調査がされた結果、酸化皮膜の保護性を高めることに加えて、Ti、Nb、V、Moなど金属材料中で安定な炭化物を作る元素の添加又はSi、Al、Ni、Cu、Coなどの相互作用助係数 Ω が正の値を示す合金元素がメタルダスティング抑制に有効であることが開示されている。ただし、Si、Al等を高めることは熱間加工性や溶接性の低下につながる場合があり、製造安定性やプラント施工面を考えると改善の余地がある。

[0013] 次に、金属表面への浸炭性ガスの接触を遮断するために、金属材料に予め酸化処理を施す方法や表面処理を行う方法が開示されている。

[0014] 例えば、特許文献4及び特許文献5には、低Si系25Cr-20Ni（HK40）耐熱鋼や低Si系25Cr-35Ni耐熱鋼を1000℃の近傍の温度で100時間以上の条件で大気中予酸化を行う方法が開示されており、そして、特許文献6には20～35%Crを含有するオーステナイト系耐熱鋼に大気中予備酸化を行う方法が開示されている。さらに、特許文献7には高Ni-Cr合金を真空中で加熱しスケールの皮膜を生成させて耐浸炭性

を向上させる方法が提案されている。

[0015] 特許文献8には、 Si 、 Cr 及び Ni の含有量が、 $Si < (Cr + 0.15Ni - 18) / 10$ を満足させることによって、加熱・冷却サイクルを受ける環境下でも密着性の高い Cr 系酸化皮膜を形成させて、高温下で腐食性のガスに曝される環境であっても耐浸炭性に優れるオーステナイト系合金が提案されている。特許文献9には、 Cu や希土類元素（ Y 及び Ln 族）を含有させることによって、皮膜中の Cr 濃度が高い均一な酸化皮膜を形成させて、加熱・冷却サイクルを受ける環境下であってもスケールの耐剥離性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が提案されている。しかしながら、 Cu 添加による溶接性もしくはクリープ延性について検討されていない。特許文献10には、表面処理により Si や Cr の濃化層を形成させることによって耐浸炭性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これらの従来技術は、いずれも特殊な熱処理や表面処理を必要とするものであって、経済性に劣る。また、予酸化スケールや表面処理層が剥離した後のスケールの修復（スケール再生）を考慮していないため、一度損傷が発生するとその後の効果は期待できない。

[0016] 特許文献11には、 Cr 濃度が10%以上で母材の Cr 濃度よりも低濃度の Cr 欠乏層を鋼管表面に形成してなる、 Cr 含有量が20～55%の耐浸炭性に優れたステンレス鋼管が提案されている。しかし、 Cr 含有や Si 添加による溶接性の低下について何ら改善が図られていない。また、特許文献12には、 Si 及び Cu 含有鋼に対し、 C を高めることで溶接性のひとつ HAZ 割れ感受性低減を図った金属材料が提案されている。しかしながら、高 C 添加は溶接凝固割れ感受性を高めるほか、クリープ延性の低下も招くため、抜本的解決には至っていない。

[0017] その他、雰囲気ガス中に H_2S を添加する方法も考えられているが、 H_2S は改質に用いられる触媒の活性を著しく低下させる恐れがあるので、その適用は限定される。

[0018] 特許文献13及び特許文献14には、 P 、 S 、 Sb 及び Bi の1種もしくは

は2種以上を適正量含有させることによって、ガス解離性吸着（ガス／金属表面反応）を抑制することが提案されている。これらの元素は金属表面に偏析するので、過剰に添加しなくても、浸炭やメタルダスティング腐食を大幅に抑制することができる。しかしながら、これらの元素は金属表面のみならず金属結晶粒の粒界にも偏析するため、熱間加工性や溶接性に課題が残る。

[0019] Cuを添加することによって、耐食性や耐すきま腐食性を高めることも提案されている。特許文献15には、Cuを含有させることによって耐食性を高める一方で、S及びOを極力低減して、Bによる熱間加工性改善効果を高めることが記載され、特許文献16には、「 $-Cr + 3.6Ni + 4.7Mo + 11.5Cu$ 」で示されるG.I.値（General Corrosion Index：耐全面腐食性指数）を60～90とするとともに、「 $Cr + 0.4Ni + 2.7Mo + Cu + 18.7N$ 」で示されるC.I.値（Crevice Corrosion Index；耐隙間腐食性指数）を35～50とすることによって、硫酸及び硫酸塩環境で優れた耐食性と耐隙間腐食性を向上させることが記載されている。特許文献17には、Cu含有量を高める一方で、Bを0.0015%を超えて添加し、酸素含有量を低く抑えることによって熱間加工性を改善している。これらはいずれも、耐食性の低下を避けるためにC含有量の上限を低く制限している。そのため、Cの固溶強化が期待できず、十分な高温強度が得られない。そのため、高温に使用する金属材料として不適である。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：特開平9－78204号公報

特許文献2：特開平11－172473号公報

特許文献3：特開2003－73763号公報

特許文献4：特開昭53－66832号公報

特許文献5：特開昭53－66835号公報

特許文献6：特開昭57－43989号公報

特許文献7：特開平11－29776号公報

特許文献8：特開2002-256398号公報

特許文献9：特開2006-291290号公報

特許文献10：特表2000-509105号公報

特許文献11：特開2005-48284号公報

特許文献12：WO2009/107585

特許文献13：特開2007-186727号公報

特許文献14：特開2007-186728号公報

特許文献15：特開平1-21038号公報

特許文献16：特開平2-170946号公報

特許文献17：特開平4-346638号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] このように、金属材料の耐メタルダスティング性、耐浸炭性及び耐コーキング性を高める技術が、従来から種々提案されているが、いずれも特殊な熱処理や表面処理を必要とするものであって、コストと手間を必要とする。また、予酸化スケールや表面処理層が剥離した後のスケールの修復（スケール再生）機能がないため、一度損傷が発生するとその後のメタルダスティングを抑制することはできない。また、金属材料の溶接性、クリープ強度及びクリープ延性にも問題がある。
- [0022] また、金属材料自体の改善ではなく、前述のように、合成ガスの改質装置や製造装置の管内の雰囲気ガス中に H_2S を添加してメタルダスティングを抑制する方法もあるが、 H_2S は炭化水素の改質に用いられる触媒の活性を著しく低下させる恐れがあるので、雰囲気ガスの成分調整によるメタルダスティング抑制技術は、限定的に適用されているだけである。
- [0023] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたもので、その目的は、エチレンプラント用分解炉管、接触改質炉の加熱炉管や合成ガスの改質炉管等において、浸炭性ガスと金属の表面反応を抑制することで、耐メタルダスティング性、耐浸炭性及び耐コーキング性を有し、さらに溶接性、クリープ特性を改善し

た金属材料を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0024] 本発明者らは、Cが金属中に侵入する現象を分子状態で解析した結果、次の(a)～(c)からなる素過程において進展することが判明した。
- [0025] (a)炭化水素やCOなど、C化合物からなるガス分子が金属表面に近づく。
- [0026] (b)近づいたガス分子が金属表面に解離吸着する。
- [0027] (c)解離した原子状Cが金属中に侵入し、拡散する。
- [0028] そして、上記の現象を抑制する手法を種々検討した結果、次の手法(d)と(e)が有効であることを見出した。
- [0029] (d)金属材料の使用中に金属表面に積極的に酸化スケールを形成することによって、C化合物からなるガス分子と金属の接触を遮断する。
- [0030] (e)金属表面において、C化合物からなるガス分子の解離性吸着を抑制する。
- [0031] そして、(d)の遮断効果を有する酸化スケールについて検討を進めた結果、CrとSiからなる酸化スケールが有効に働くことが明らかになった。特に、エチレンプラント用分解炉管、接触改質炉の加熱炉管や合成ガスの改質炉管等のような浸炭性のガス環境では、ガス中の酸素分圧が低いため、CrとSiを適正量含有させることで、ガス側にはCrを主体とした酸化スケールを形成させ、そして、金属側にはSiを主体とした酸化スケールを形成させることができることがわかった。
- [0032] 一方、(e)の解離性吸着の観点からも検討を進めた結果、Cu、Ag及びPt等の貴金属元素や周期律表の第VA族及びVIA族の元素を適量添加すると、C化合物からなるガス分子の解離性吸着を抑制する効果を発揮することが明らかになった。特に、Cuは貴金属元素の中で安価であることに加えて、Fe-Ni-Cr系の金属材料に含有させる際に溶製上あるいは凝固上の問題点も低い。したがって、Cuを用いるのが好ましい。
- [0033] そして、これらの手法(d)及び(e)によれば、それぞれが、上記素過程(a)～(c)においてCが金属中に侵入することを効果的に抑制することができるが、

これらの手法(d)及び(e)を同時に適用することで、飛躍的な耐メタルダスティング性、耐浸炭性及び耐コーキング性の向上が発現し得ることがわかった。

[0034] ただし、S i やC uなどの元素を添加すると、上記耐食性を向上させることができるが、反面、溶接性を劣化させる。特に、溶接による急熱・急冷の熱サイクルの影響を受けた領域、すなわち、溶接熱影響部（以下、「H A Z」という。）での粒界溶融による割れの発生が生じやすくなる。というのは、母材結晶粒界にS i やC u等が偏析すると、粒界が低融点化し延性が弱化する結果、溶接時の熱応力によって引き裂かれて割れが生じる。これがH A Z割れである。したがって、溶接構造体として使用する場合には、この種の溶接割れを抑制する必要がある。特許文献12で本発明者らは、Cを多く含有して高融点のC r炭化物を析出させた。その結果、結晶粒粗大化を抑制することによって、粒界表面積を増加させ、もってS i やC u等が粒界に偏析することを減少させることでH A Z割れを低減することに成功した。しかしながら、一方でCを多く含有することにより溶接金属中の凝固組織デンドライト樹間にCが偏析し、凝固割れ感受性を高めることが判明した。さらに、C r炭化物が母材粒内及び粒界に析出することでクリープ強度が高くなりすぎ、クリープ延性に乏しくなることが判明した。

[0035] そこで、本発明者らは、S i やC uを相当量添加して耐食性を向上させても、溶接時のH A Z割れを抑制することができる手法を改めて種々検討した。その結果、次の(f)～(h)の手法によって、凝固割れやクリープ延性を損なうことなく、H A Z割れを抑制できるとの知見に至った。

[0036] (f)Cの多量含有は凝固割れ感受性及びクリープ延性を著しく損なうことから、含有量を制限する。

[0037] (g)H A Z割れ感受性は、母材粒内と粒界の強度不均衡に起因するものである。そこで、粒内の強度を下げることで、相対的に粒内との強度不均衡が解消され、H A Z割れ感受性が改善する。

[0038] (h)粒内は、A l やT iの金属間化合物、もしくはT i Cが析出することで

強化されることが判明し、これら元素を可能な範囲で制限することが有効となる。

[0039] これらの知見に基づき、C_rを15.0～30.0%含有する金属材料において、C、Si、Cu、Ti及びAlの含有量を種々に変化させて、溶接性（HAZ割れ感受性、凝固割れ感受性）ならびにクリープ特性を検討した結果、C含有量を0.075%以下に制限し、Ti及びAlをそれぞれ0.15%以下に制限することで、溶接性ならびにクリープ延性ともに改善するに至った。さらに、C、Ti及びAlを、それぞれ0.07%以下、0.05%以下および0.12%以下まで制限すれば、溶接性ならびにクリープ延性が格段に改善するに至った。

[0040] しかしながら、粒内強度を下げた結果、クリープ強度も低下することが新たに判明した。そこで、上述の性能改善を維持したまま、クリープ強度をあげることを目指した結果、次の(i)の手法によって解決するとの知見を得た。

[0041] (i) C_rは耐メタルダスティング性に有効である一方、含有に伴いクリープ強度を低下させる。そのため、クリープ強度を高めるために、C_rを制限することが有効である。C_r制限は母材のオーステナイト組織自体を強化するため、析出強化のようにクリープ延性を低下させることがない。

[0042] C_rの含有量を種々に変化させて、耐メタルダスティング性及びクリープ特性を調べた結果、C_rを16.0%を超え22.0%未満の範囲に制限すれば所望の特性を確保できるとの知見を得た。

[0043] (j) さらにクリープ延性やHAZ割れ感受性を高めるには、オーステナイト組織の結晶粒径を細かくすることが有効であると判明した。すなわち、結晶粒の粗大化を抑制することによって、粒界表面積を増加させ、もってSi、P及びCu等が粒界に偏析することを減少させることができる。

[0044] 本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものであり、その要旨は、次の(1)～(4)に示す通りである。

[0045] (1) 質量%で、C：0.03～0.075%、Si：0.6～2.0%、Mn：0.05～2.5%、P：0.04%以下、S：0.015%以下、

C r : 1 6 . 0 % 超 え 2 0 . 0 % 未 満、 N i : 2 0 . 0 % 以 上 3 0 . 0 % 未 満、 C u : 0 . 5 ~ 1 0 . 0 %、 A l : 0 . 1 5 % 以 下、 T i : 0 . 1 5 % 以 下、 N : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 0 %、 O (酸 素) : 0 . 0 2 % 以 下 を 含 有 し、 残 部 は F e 及 び 不 純 物 か ら な る こ と を 特 徴 と す る 耐 浸 炭 性 金 属 材 料。

[0046] (2) 質量%で、 C : 0 . 0 4 ~ 0 . 0 7 %、 S i : 0 . 8 ~ 1 . 5 %、 M n : 0 . 0 5 ~ 2 . 5 %、 P : 0 . 0 4 % 以 下、 S : 0 . 0 1 5 % 以 下、 C r : 1 8 . 0 % 以 上 2 0 . 0 % 未 満、 N i : 2 2 . 0 ~ 2 8 . 0 %、 C u : 1 . 5 ~ 6 . 0 %、 A l : 0 . 1 2 % 以 下、 T i : 0 . 0 5 % 以 下、 N : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 0 %、 O (酸 素) : 0 . 0 2 % 以 下 を 含 有 し、 残 部 は F e 及 び 不 純 物 か ら な る こ と を 特 徴 と す る 耐 浸 炭 性 金 属 材 料。

[0047] (3) 次に示す第1グループから第5グループまでのうちの少なくとも1つのグループの中から選択される成分のうちの少なくとも1種をさらに含有することを特徴とする、上記(1)または(2)の耐浸炭性金属材料。

第1グループ：質量%で、 C o : 1 0 % 以 下、

第2グループ：質量%で、 M o : 2 . 5 % 以 下、 W : 5 % 以 下 及 び T a : 5 % 以 下、

第3グループ：質量%で、 B : 0 . 1 % 以 下、 V : 0 . 5 % 以 下、 Z r : 0 . 5 % 以 下、 N b : 2 % 以 下 及 び H f : 0 . 5 % 以 下、

第4グループ：質量%で、 M g : 0 . 1 % 以 下 及 び C a : 0 . 1 % 以 下、

第5グループ：質量%で、 Y : 0 . 1 5 % 以 下、 L a : 0 . 1 5 % 以 下、 C e : 0 . 1 5 % 以 下 及 び N d : 0 . 1 5 % 以 下。

[0048] (4) オーステナイト結晶粒度番号が6以上の細粒組織であることを特徴とする、上記(1)~(3)のいずれかの耐浸炭性金属材料。

発明の効果

[0049] 本発明の金属材料は浸炭性ガスと金属の表面反応を抑制する効果を有しており、耐メタルガスティング性、耐浸炭性及び耐コーキング性に優れている。さらに、溶接性及びクリープ延性を改善しているので、石油精製や石油化学プラントなどにおける分解炉、改質炉、加熱炉、熱交換器などの溶接構造

部材に利用することができ、装置の耐久性や作業効率を大幅に向上させることができる。

[0050] 特に、従来対象とされてきたよりも低い温度域（４００～８００℃）における熱交換で使用される反応管や熱交換器に使用される金属材料として好適であるので、この温度域で問題となるメタルダスティングを効果的に抑制することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0051] （Ａ）金属材料の化学組成について

本発明において、金属材料の組成範囲を限定する理由は次のとおりである。なお、以下の説明において、各元素の含有量の「％」表示は「質量％」を意味する。

[0052] C：０．０３～０．０７５％

Cは、本発明においてもっとも重要な元素のひとつである。CはCrなどと結合して炭化物を形成することによって、高温での強度を高める。このため、Cの０．０３％以上の含有が必要である。一方、Cを含有することで溶接時の凝固割れ感受性を高めるとともに、高温でのクリープ延性低下を招く。そのため、上限を０．０７５％に制限する。好ましくは、０．０３％～０．０７％であり、より好ましい範囲は０．０４％～０．０７％である。

[0053] Si：０．６～２．０％

Siは、本発明において重要な元素のひとつである。酸素との親和力が強いので、 Cr_2O_3 等の保護性酸化スケール層の下層にSi系酸化スケールを形成し、浸炭性ガスを遮断する。この作用は、０．６％以上含有することで発揮される。ただし、２．０％を超えると溶接性が著しく低下するので、上限を２．０％とする。好ましい範囲は、０．８～１．５％であり、より好ましい範囲は、０．９～１．３％である。

[0054] Mn：０．０５～２．５％

Mnは脱酸能力を有するほか、加工性や溶接性を改善するので、０．０５％以上添加する。また、Mnはオーステナイト生成元素であることから、N

iの一部をMnで置換することも可能である。ただし、過剰の添加は保護性酸化スケール層の浸炭性ガス遮断性能を阻害することから、Mnの含有量上限を2.5%とする。好ましい範囲は、0.1~2.0%である。より好ましい範囲は、0.6~1.5%である。

[0055] P : 0.04%以下

Pは熱間加工性や溶接性を低下させるので、Pの上限を0.04%とする。特にSiやCuの含有量が高い場合にその効果が重要となる。Pの好ましい上限は0.03%であり、より好ましい上限は0.025%である。ただし、浸炭性ガスの金属表面における解離性吸着反応を抑制する働きを有するため、溶接性の低下を許容できる場合にはPを含有させてもよい。

[0056] S : 0.015%以下

Sは、Pと同様に、熱間加工性や溶接性を低下させるので、Sの上限を0.015%とする。特にSiやCuの含有量が高い場合にその効果が重要となる。Sの好ましい上限は0.005%であり、より好ましい上限は0.002%である。ただし、Pと同様に、浸炭性ガスの金属表面における解離性吸着反応を抑制する働きを有するため、溶接性の低下を許容できる場合にはSを含有させてもよい。

[0057] Cr : 16.0%を超えて20.0%未満

Crは本発明においてもっとも重要な元素のひとつである。Cr₂O₃等の酸化スケールを安定に形成し、浸炭性ガスを遮断する効果があるので、特に苛酷な浸炭性ガス環境においても十分な耐浸炭性、耐メタルダスティング性及び耐コーキング性を付与する。この効果を十分に発揮するには、16.0%を超えて含有することが必要である。一方、CrはCと結合し炭化物を形成することでクリープ延性を低下させる。また、Crを含有することでオーステナイト組織のクリープ強度を低下させる。特に、SiやCuの含有量が高い場合にその影響が大きい。この悪影響を抑制するためには、Cr含有量を20.0%未満に制限する必要がある。Cr含有量の好ましい範囲は、18.0%以上20.0%未満である。より好ましい範囲は、18.0%以上

19. 5%未満である。

[0058] Ni : 20.0%以上30.0%未満

Niは、Cr含有量に応じて安定したオーステナイト組織を得るために必要な元素であり、20.0%以上の含有量が必要である。また、Cが鋼中に浸入した場合、浸入速度を低下する機能を有する。さらに、金属組織の高温強度を確保する働きがある。しかしながら、必要以上の含有は、コスト高と製造難を招くほか、特に炭化水素を含有するガス環境ではコーキングやメタルダスティングを促進する場合もあるため、Niの含有量を30.0%未満に制限する。Niの含有量の好ましい範囲は22.0~28.0%であり、より好ましい範囲は23.0~27.0%である。

[0059] Cu : 0.5~10.0%

Cuは本発明において重要な元素のひとつである。Cuは浸炭性ガスと金属の表面反応を抑制し、耐メタルダスティング性等を大きく向上させる。また、オーステナイト生成元素であるためNiの一部をCuで置換することも可能である。耐メタルダスティング性の向上効果を発揮するためには、Cuを0.5%以上含有させる必要がある。ただし、10.0%を超えて含有させると溶接性を低下させるので、含有量の上限を10.0%とする。Cuの好ましい含有量は1.5~6.0%である。より好ましい含有量は2.1~4.0%である。

[0060] Al : 0.15%以下

Alは析出強化によるクリープ強度向上に有効な元素であるが、共存するSiやCuの含有量が高い場合にHAZ割れ感受性を高め、さらにクリープ延性も低下させる。また、HAZ割れ感受性を低下するには、前述のようにAlの含有量を可能な範囲で制限して粒内への金属化合物の析出を少なくすることが有効である。そのため、本発明では、その含有量を0.15%以下に制限する。好ましくは0.12%以下、より好ましくは0.10%以下である。なお、Alは溶製時の脱酸元素として有効に働くため、その効果を得たい場合は0.005%以上含有させるのが好ましい。

[0061] Ti : 0.15%以下

Tiは析出強化によるクリープ強度向上に有効な元素であるが、共存するSiやCuの含有量が高い場合にHAZ割れ感受性を高め、さらにクリープ延性も低下させる。また、HAZ割れ感受性を低下するには、前述のようにAlの含有量を可能な範囲で制限して粒内への金属化合物や炭化物の析出を少なくすることが有効である。そのため、本発明では、Ti含有量を0.15%以下に制限する。好ましくは0.08%以下、より好ましくは0.05%以下である。なお、Tiによるクリープ強度向上効果を得たい場合は0.005%以上含有させるのが好ましい。

[0062] N : 0.005~0.20%

Nは金属材料の高温強度を高める作用を有する。さらに、Nb及びTa等の元素と結合しZ相を形成することで、HAZ割れ感受性を低減する。これらの効果は0.005%以上含有させることで発揮される。しかしながら、Nの含有量が0.20%を超えると加工性を阻害する。したがって、Nの含有量は0.20%を上限とする。Nの好ましい含有量の範囲は、0.015~0.15%である。AlおよびTiを制限することによるクリープ破断強度の低下を改善したい場合は、窒素の固溶強化もしくは析出強化を活用してもよい。その場合の好ましい含有量の範囲は、0.05~0.12%であり、さらに好ましい含有量の範囲は0.07~0.12%である。

[0063] O（酸素） : 0.02%以下

O（酸素）は、金属材料を溶製する際に原料などから混入してくる不純物元素である。O（酸素）の含有量が0.02%を超えると、鋼中に酸化物系介在物が多量存在し、加工性が低下するほか、金属材料表面の疵の原因になる。したがって、O（酸素）の上限を0.02%とする。

[0064] 本発明に係る金属材料は、上記の元素あるいはさらに後述する任意含有元素を含有し、残部がFeおよび不純物からなるものである。

[0065] ここで、「不純物」とは、金属材料を工業的に製造する際に、鉱石あるいはスクラップ等のような原料を始めとして、製造過程の種々の要因によって

混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるものを指す。

[0066] 本発明に係る金属材料は、必要に応じて、さらにその強度や延性、靱性を改善するために、上記の合金元素に加えて、次に示す第1グループから第5グループまでのうちの少なくとも1つのグループの中から選択される成分のうちの少なくとも1種を含有させてもよい。

第1グループ：質量%で、C o：10%以下、

第2グループ：質量%で、M o：2.5%以下、W：5%以下及びT a：5%以下

第3グループ：質量%で、B：0.1%以下、V：0.5%以下、Z r：0.5%以下、N b：2%以下及びH f：0.5%以下、

第4グループ：質量%で、M g：0.1%以下及びC a：0.1%以下、

第5グループ：質量%で、Y：0.15%以下、L a：0.15%以下、C e：0.15%以下及びN d：0.15%以下。

[0067] 以下、これらの任意含有元素に関して、順に説明する。

[0068] 第1グループ（質量%で、C o：10%以下）

C oは、オーステナイト相を安定にする作用を有するため、N i成分の一部を置換することができるので、必要に応じて含有させてもよい。ただし、含有量が10%を超えると熱間加工性を低下させるので、C oを含有させる場合は、その含有量は10%以下とする。熱間加工性の観点から、C o含有量は好ましくは5%以下であり、より好ましくは3%以下である。なお、C oの含有効果を得たい場合には0.01%以上含有させるのが好ましい。

[0069] 第2グループ（質量%で、M o：5%以下、W：5%以下、T a：5%以下）

M o、W及びT aは、いずれも固溶強化元素であるため、その1種または2種以上を、必要に応じて含有させてもよい。但し、これらの含有量がそれぞれ5%を超えると加工性を低下させるとともに組織安定性を阻害するので、その含有量は5%以下とする。好ましい含有量は、それぞれ3.5%以下

である。これらの元素のうちの2種以上を含有させる場合には、合計で10%以下の含有量とするのが好ましい。なお、Mo、WまたはTaの含有効果を得たい場合には、0.01%以上含有させるのが好ましい。

[0070] 上記のMo、WおよびTaは、そのうちのいずれか1種のための単独で、または、2種以上を複合して含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、15%以下とする。10%以下とすることが好ましい。

[0071] 第3グループ（質量%で、B：0.1%以下、V：0.5%以下、Zr：0.5%以下、Nb：2%以下、Hf：0.5%以下）

B、V、Zr、Nb及びHfは、いずれも高温強度特性を改善するのに有効な元素であるため、これらのうちの1種又は2種以上を必要に応じて含有させてもよい。ただし、Bを含有させる場合には、その含有量が0.1%を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は0.1%以下とする。好ましくは0.05%以下である。Vを含有させる場合は、その含有量が0.5%を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は0.5%以下とする。好ましくは0.1%以下である。Zrを含有させる場合には、その含有量が0.5%を超えると溶接性を著しく低下させるので、その含有量は0.5%以下とする。好ましくは0.1%以下である。Nbを含有させる場合には、その含有量が2%を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は2%以下とする。好ましくは0.8%以下である。また、Hfを含有させる場合には、その含有量が0.5%を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は0.5%以下とする。好ましくは0.1%である。なお、B、V、Zr、NbまたはHfの含有効果を得たい場合には、BまたはHfは0.0005%以上、V、ZrまたはNbは0.005%以上含有させるのが好ましい。

[0072] 上記のB、V、Zr、NbおよびHfは、そのうちのいずれか1種のための単独で、または、2種以上を複合して含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、3.6%以下とする。1.8%以下とすることが好ましい。

[0073] 第4グループ（質量％で、Mg：0.1％以下、Ca：0.1％以下）

Mg及びCaは、いずれも熱間加工性を向上させる作用を有するため、これらのうちの1種又は2種を必要に応じて含有させてもよい。ただし、Mgを含有させる場合には、その含有量が0.1％を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は0.1％以下とする。また、Caを含有させる場合には、その含有量が0.1％を超えると溶接性を低下させるので、その含有量は0.1％以下とする。なお、MgまたはCaの含有効果を得たい場合には、0.0005％以上含有させるのが好ましい。

[0074] 上記のMgおよびCaは、そのうちのいずれか1種のための単独で、または、2種を複合して含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、0.2％以下とする。0.1％以下とすることが好ましい。

[0075] 第5グループ（質量％で、Y：0.15％以下、La：0.15％以下、Ce：0.15％以下及びNd：0.15％以下）

Y、La、Ce及びNdは、いずれも耐酸化性を向上させる作用を有するため、これらのうちの1種又は2種以上を必要に応じて含有させてもよい。ただし、これらの元素を含有させる場合には、それぞれ、その含有量が0.15％を超えると加工性を低下させるので、その含有量は0.15％以下とする。好ましくは0.07％以下である。なお、Y、La、CeまたはNdの含有効果を得たい場合には、0.0005％以上含有させるのが好ましい。

[0076] 上記のY、La、CeおよびNdは、そのうちのいずれか1種のための単独で、または、2種以上を複合して含有させることができる。これらの元素を複合して含有させる場合の合計量は、0.6％以下とする。0.1％以下とすることが好ましい。

[0077] （B）金属材料の結晶粒度について

金属材料の結晶粒度としては、オーステナイト結晶粒度番号が6以上の細粒とするのが好ましい。好ましい結晶粒度は、7以上である。より好ましい

結晶粒度は、7.5以上である。母材であるオーステナイト組織の結晶粒径が小さいほど、クリープ延性に優れ、またHAZ割れ感受性を低減することができるからである。なお、オーステナイト結晶粒度番号はASTM (American Society for Testing and Material: アメリカ材料試験協会)の規定に基づく。

[0078] 結晶粒径を小さくするには、たとえば、中間熱処理時と最終熱処理時の熱処理条件を適切に調整したり、熱間や冷間加工時の加工度を大きくしたりしてひずみを付与して熱処理すればよい。この場合、中間熱処理温度を最終熱処理温度より高めて析出物を固溶させた後、次いで熱間もしくは冷間に加工ひずみを導入することで、最終熱処理時に再結晶の核生成サイトが増大し、さらに固溶していた化合物が微細に析出するため再結晶粒の成長を抑制する結果、所望の細粒組織を形成することができる。

[0079] この発明に係る金属材料は、溶解、鑄造、熱間加工、冷間加工、溶接等の手段によって、厚板、薄板、継目無管、溶接管、鍛工品、線材等の所要の形状に成形することができる。また、粉末冶金や遠心鑄造等の手法によって所要の形状に成形することもできる。最終熱処理を施した後の金属材料表面に対しては、酸洗、ショットブラスト、ショットピーニング、機械切削、グラインダ研磨及び電解研磨等の表面加工処理を施すことができる。また、本発明に係る金属材料は表面にひとつないし2つ以上の突起形状等の不規則形状に成形することができる。また、本発明に係る金属材料は、各種炭素鋼、ステンレス鋼、Ni基合金、Co基合金、Cu合金等と組み合わせて、所要の形状に成形することができる。この場合、本発明に係る金属材料と各種鋼もしくは合金との接合法に制約はなく、たとえば圧接や“かしめ”などの機械的接合や、溶接、拡散処理などの熱的接合等を施した形状とすることも可能である。

[0080] 次に実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0081] 表 1 に示す化学組成の金属材料を、高周波加熱真空炉を用いて溶製し、熱間鍛造及び熱間圧延を行って、板厚 6 mm の金属板を作製した。金属板は、熱処理温度 1140～1230℃、熱処理時間 4 分の条件で固溶化熱処理を行い、金属板の一部を切断して試験片を製作した。表 1 に記載の金属材料の番号 1 については、熱処理条件を調整して ASTM 粒度番号を種々に変化させた（子番号 a～e）。表 1 に記載の金属材料から、板厚 3 mm×幅 15 mm×長さ 20 mm の試験片を切り出した。この試験片を、体積比で 45%CO-42.5%H₂-6.5%CO₂-6%H₂O ガス雰囲気中、650℃で等温保持し、200 時間経過後に取り出して試験片表面に発生するピット（pit）の有無を、目視及び光学顕微鏡観察の両面から判断した。pit 発生が無い場合を、本発明の性能を満足すると判断した。この結果を表 2 にまとめて示す。

[0082] 表 2 から、化学組成が本発明で規定する条件から外れる番号 25～36 の金属材料のうち、Si 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 28、Cr 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 29 及び Cu 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 33 の金属材料は、200 時間経過後に pit が発生した。したがって、CO を含む合成ガス環境において耐メタルダスティング性に劣っている。一方、本発明で規定する金属材料（番号 1～24）は、いずれも pit は発生しておらず、耐メタルダスティング性に優れる。なお、Cu 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 24 および 25 の金属材料については、後述する。

[0083]

[表1]

表1

No.	子番号	化学組成 (質量%、残部Fe及び不純物)													ASTM 結晶粒度
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N	O	その他	
1	a	0.063	0.97	0.81	0.018	0.0004	19.9	24.9	2.99	0.03	0.01	0.012	<0.01	0.005Ca	9.5
1	b	0.063	0.97	0.81	0.012	0.0004	19.9	24.9	2.99	0.03	0.01	0.012	<0.01	0.005Ca	8.4
1	c	0.063	0.97	0.81	0.012	0.0004	19.9	24.9	2.99	0.03	0.01	0.012	<0.01	0.005Ca	7.2
1	d	0.063	0.97	0.81	0.012	0.0004	19.9	24.9	2.99	0.03	0.01	0.012	<0.01	0.005Ca	6.3
1	e	0.063	0.97	0.81	0.012	0.0004	19.9	24.9	2.99	0.03	0.01	0.012	<0.01	0.005Ca	5.5
2	-	0.065	0.97	0.82	0.023	0.0006	19.7	25.2	3.00	0.09	0.01	0.095	<0.01	0.48Nb, 0.002B, 0.018Ce, 0.008La	7.8
3	-	0.063	0.96	0.83	0.016	0.0004	19.9	25.1	3.01	0.03	0.006	0.112	<0.01	0.98Ta	8.5
4	-	0.032	0.91	0.72	0.025	0.0008	19.5	24.2	2.84	0.04	0.02	0.008	0.01	-	8.2
5	-	0.058	0.93	0.83	0.015	0.0009	19.4	25.6	3.05	0.03	0.01	0.092	0.01	1.1Mo	6.4
6	-	0.055	0.95	0.85	0.006	0.0024	19.8	24.3	0.72	0.04	0.02	0.015	0.01	0.002B, 0.06V	8.6
7	-	0.054	1.67	1.05	0.023	0.0007	19.7	24.2	2.97	0.03	0.01	0.024	<0.01	0.003Mg	9.4
8	-	0.062	0.90	1.12	0.024	0.0001	19.1	29.6	2.55	0.02	0.01	0.048	<0.01	0.49Nb	9.2
9	-	0.063	0.92	1.15	0.021	0.0006	16.2	26.3	2.24	0.03	0.01	0.055	0.01	-	8.4
10	-	0.068	1.34	1.32	0.021	0.0004	18.5	25.0	2.68	0.05	0.02	0.090	0.02	0.8Co, 0.41Nb	7.7
11	-	0.064	1.03	0.94	0.018	0.0008	18.2	25.4	4.25	0.04	0.05	0.025	<0.01	3.4W, 0.04Hf, 0.002Mg	7.6
12	-	0.062	1.19	0.83	0.019	0.0005	18.8	21.7	2.98	0.05	0.03	0.019	0.01	-	7.8
13	-	0.054	1.25	0.80	0.035	0.0002	19.2	24.9	3.11	0.04	0.02	0.140	0.01	1.3Mo, 2.1W	8.5
14	-	0.059	1.12	0.78	0.020	0.0001	19.0	25.3	3.04	0.11	0.12	0.086	<0.01	0.002B, 0.03Nd	8.2
15	-	0.062	0.98	0.75	0.020	0.0005	19.7	25.3	3.05	0.02	0.01	0.102	<0.01	0.48Nb, 0.003B	7.7
16	-	0.062	0.98	0.18	0.022	0.0006	19.6	25.4	2.78	0.07	0.01	0.065	0.01	-	8.4
17	-	0.050	0.95	0.67	0.017	0.0006	19.8	26.8	2.46	0.15	0.02	0.082	0.01	-	9.2
18	-	0.061	1.05	0.60	0.026	0.0004	19.2	24.9	2.52	0.02	0.08	0.072	0.01	0.0015B	8.8
19	-	0.043	0.63	0.85	0.020	0.0002	19.4	25.7	2.95	0.03	0.01	0.075	<0.01	0.004Mg, 0.01La, 0.52Ta, 0.03Zr, 1.2Co	9.0
20	-	0.062	0.82	0.67	0.024	0.0002	19.8	25.0	2.68	0.006	0.01	0.034	<0.01	0.03Y, 0.002B, 1.8Mo, 0.003Ca	8.4
21	-	0.075	0.97	0.84	0.024	0.0006	19.6	25.3	3.22	0.02	0.01	0.088	0.01	0.05Zr, 2.2Mo	7.2
22	-	0.060	1.01	0.68	0.017	0.0120	19.2	24.3	2.87	0.05	0.05	0.075	0.01	2.5Co	7.8
23	-	0.070	1.05	0.70	0.014	0.0001	18.2	24.9	2.99	0.07	0.03	0.017	<0.01	0.04La	8.2
24	-	0.061	1.02	0.78	0.018	0.0004	19.7	25.3	3.01	0.03	0.008	0.016	<0.01	-	8.5
25	-	0.066	1.11	0.85	0.024	0.0007	21.7*	25.2	2.88	0.01	0.03	0.005	0.01	-	9.1
26	-	0.049	0.97	0.82	0.022	0.0006	20.4*	25.2	3.05	0.04	0.01	0.008	0.01	-	8.8
27	-	0.085*	0.92	0.84	0.022	0.0005	18.9	25.8	3.16	0.05	0.01	0.015	<0.01	-	8.4
28	-	0.065	0.45*	0.76	0.019	0.0006	18.7	26.2	3.08	0.04	0.02	0.072	<0.01	-	8.2
29	-	0.068	0.87	0.75	0.024	0.0004	16.0*	26.4	3.06	0.03	0.01	0.085	<0.01	0.12Nb	8.5
30	-	0.054	0.89	0.68	0.024	0.0005	19.2	24.2	2.87	0.18*	0.01	0.010	<0.01	-	7.7
31	-	0.058	0.82	0.95	0.021	0.0002	19.0	24.1	2.88	0.03	0.21*	0.012	<0.01	-	8.1
32	-	0.051	0.83	1.25	0.019	0.0008	22.5*	23.5	2.69	0.03	0.04	0.016	<0.01	1.54Mo	8.5
33	-	0.049	0.95	0.65	0.019	0.0005	19.8	23.9	0.34*	0.04	0.01	0.085	<0.01	0.003Mg, 0.002B	7.6
34	-	0.012*	1.09	0.78	0.020	0.0006	18.3	22.9	3.22	0.03	0.01	0.072	<0.01	0.005Ca, 0.03Nd	7.8
35	-	0.072	2.14*	0.85	0.021	0.0004	18.6	24.3	3.04	0.02	0.02	0.085	<0.01	0.5Co, 0.35Nb	7.5
36	-	0.17*	0.97	0.50	0.021	0.0007	19.9	24.8	3.00	0.52*	0.54*	0.010	0.01	0.004Ca	8.6

注) * は本発明の規定範囲から外れることを示す。

[0084]

[表2]

表2						
No.	子 番 号	650℃, 200h 45%CO-42.5%H ₂ -6.5%CO ₂ -6%H ₂ Oガス中	800℃, 40MPa下 クリープ破断時 間	800℃, 40MPa下 クリープ破断伸び	拘束溶接割れ試験	トランスバレストレイン試験
		Pit発生有無	(hr)	(%)	HAZ割れ発生数 / 観察断面数	溶接金属内最大割れ長さ(mm)
1	a	無	1430.7	31.4	0 / 10	0.6
1	b	無	1530.5	31.0	0 / 10	0.6
1	c	無	1605.7	29.2	0 / 10	0.6
1	d	無	1789.7	25.9	0 / 10	0.6
1	e	無	2001.0	23.4	0 / 10	0.6
2	-	無	2234.5	24.6	0 / 10	0.6
3	-	無	2632.5	19.5	0 / 10	0.6
4	-	無	1340.3	36.8	0 / 10	0.6
5	-	無	2320.5	24.7	0 / 10	0.6
6	-	無	1760.0	30.3	0 / 10	0.6
7	-	無	1630.0	33.5	1 / 10	1.0
8	-	無	1963.5	27.9	0 / 10	0.6
9	-	無	1643.8	28.9	0 / 10	0.6
10	-	無	2309.7	21.5	0 / 10	0.9
11	-	無	2105.3	17.0	0 / 10	0.8
12	-	無	1621.0	33.3	0 / 10	0.6
13	-	無	3250.5	18.7	0 / 10	0.8
14	-	無	2210.5	16.9	1 / 10	0.6
15	-	無	2650.4	24.6	0 / 10	0.6
16	-	無	2001.2	17.5	0 / 10	0.6
17	-	無	2450.9	16.1	1 / 10	0.6
18	-	無	2180.8	18.5	0 / 10	0.6
19	-	無	1980.6	36.7	0 / 10	0.3
20	-	無	1810.5	34.2	0 / 10	0.4
21	-	無	2880.5	15.3	0 / 10	0.9
22	-	無	2450.6	24.6	0 / 10	0.6
23	-	無	1730.2	33.3	0 / 10	0.6
24	-	無	1650.3	28.7	0 / 10	0.6
25	-	無	1130.1	32.5	0 / 10	0.6
26	-	無	1310.5	27.5	0 / 10	0.6
27	-	無	3105.8	9.7	0 / 10	1.4
28	-	有	1980.4	21.3	0 / 10	0.3
29	-	有	2320.5	27.9	0 / 10	0.7
30	-	無	2890.0	10.8	5 / 10	1.3
31	-	無	2760.5	11.1	6 / 10	1.3
32	-	無	863.0	33.3	0 / 10	0.5
33	-	有	2124.3	30.6	0 / 10	0.5
34	-	無	565.3	35.3	0 / 10	0.2
35	-	無	2345.2	8.7	10 / 10	2.3
36	-	無	6922.8	6.7	0 / 10	1.5

実施例 2

[0085] 表1に示す化学組成の金属材料を、高周波加熱真空炉を用いて溶製し、熱間鍛造及び冷間圧延を行って、板厚12mmの金属板を作製した。金属板は、熱処理温度1140～1230℃、熱処理時間5分の条件で固溶化熱処理を行い、金属板の一部を切断して試験片を製作した。表1に記載の金属材料から、平行部6mm径、長さ70mm（平行部30mm）の丸棒試験片を切り出した。また、金属板から、板厚12mm×幅15mm×長さ15mmの試験片を切断した。試験片を樹脂に埋め込み、板厚圧延方向と垂直の断面組織に対して母材の結晶粒径を測定し、ASTMに規定されるオーステナイト結晶粒度を求めた。結晶粒度を表1にまとめて示す。この試験片を、保持温

度 800℃において 40 MPa の応力下で保持し、破断までの時間（クリープ破断時間）を求めた。さらに、破断までの試験片伸び（クリープ破断伸び）を測定した。破断時間が 1320 h 以上を本発明の性能を満足すると判断した。また、破断伸びが 15 % 以上を本発明の性能を満足すると判断した。これらの結果を表 2 にまとめて示す。

[0086] 表 2 から、化学組成が本発明で規定する条件から外れる番号 25～36 の金属材料のうち、Cr 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 25、26、32 及び C 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 34 の金属材料は、クリープ破断時間が短く、クリープ破断強度に劣ることがわかる。さらに、C 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 27、Al 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 30、Ti 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 31、Si 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 35、及び C、Al、Ti のいずれの含有量も本発明で規定する条件から外れる番号 36 の金属材料は、クリープ破断伸びが低く、クリープ延性に劣ることがわかる。一方、本発明の金属材料（番号 1～24）は、いずれもクリープ破断強度およびクリープ延性ともに規定を満足しており、クリープ特性に優れる。

実施例 3

[0087] 表 1 に示す化学組成の金属材料を、高周波加熱真空炉を用いて溶製し、熱間鍛造及び冷間圧延を行って、板厚 14 mm の金属板を作製した。金属板は、熱処理温度 1140～1230℃、熱処理時間 5 分の条件で固溶化熱処理を行い、金属板の一部を切断して試験片を製作した。表 1 に記載の金属材料から、板厚 12 mm、幅 50 mm、長さ 100 mm の試験片を各 2 個ずつ作製した。次いで、上記試験片の長手方向の片側に角度 30°、ルート厚さ 1.0 mm の V 開先加工を施した後、被覆アーク溶接棒として JIS Z3224(1999) に規定の「D NiCrMo-3」を用いて、厚さ 25 mm、幅 150 mm で長さ 150 mm の JIS G 3106(2004) に規定の「SM400C」の市販金属板上に四周を拘束溶

接した。その後、JIS Z3334(1999)に規定の「YNiCrMo-3」 T I G溶接ワイヤを用いて、T I G溶接により入熱量を 6 kJ/cm の条件にて開先内に多層溶接を実施した。上記の溶接施工後、各試験体から継手の断面ミクロ組織観察用試験片を10個ずつ採取し、断面を鏡面研磨した後に腐食し、HAZ部における割れの発生有無を、光学顕微鏡を用いて倍率を500倍として観察した。HAZ部の割れ発生数が10個の観察断面数のうち1個以下の場合を本発明の性能を満足すると判断した。この結果を表2にまとめて示す。

[0088] 表2から、化学組成が本発明で規定する条件から外れる番号25～36の金属材料のうち、Al含有量が本発明で規定する条件から外れる番号30、Ti含有量が本発明で規定する条件から外れる番号31、及びSi含有量が本発明で既定する条件から外れる番号35の金属材料は、HAZ割れが認められ、HAZ割れ感受性が高いことがわかる。一方、本発明の金属材料（番号1～26）のうち、Si含有量が高い番号7、Ti含有量が高い番号14、及びAl含有量が高い番号17の金属材料については、それぞれ観察断面10箇所のうち1個でHAZ割れが発生したものの、本発明の規定の性能を満足している。そして、これらを除く本発明の金属材料は、いずれもHAZ割れは発生しておらず、HAZ割れ感受性に関する溶接性に優れる。

実施例 4

[0089] 表1に示す化学組成の金属材料を、高周波加熱真空炉を用いて溶製し、熱間鍛造および熱間圧延を行って、板厚6mmの金属板を作製した。金属板は、熱処理温度 $1140 \sim 1230^{\circ}\text{C}$ 、熱処理時間4分の条件で固溶化熱処理を行い、金属板の一部を切断して試験片を製作した。表1に記載の金属材料から、厚さ4mm、幅100mm、長さ100mmのトランスバレストレイン用試験片を作製した。その後、溶接電流100A、アーク長2mm、溶接速度 15 cm/min の条件にてGTAWによりビードオンプレート溶接を行い、溶融池が試験片長手方向の中央部に到達したとき、試験片に曲げ変形を加え、溶接金属に付加歪みを与えて割れを発生させた。付加歪みは、最大割れ長さが飽和する2%とした。評価は、溶接金属内に生じた最大割れ長さを

測定し、溶接材料が有する凝固割れ感受性評価指標とした。最大割れ長さが 1 mm 以下を本発明の性能を満足すると判断した。この結果を表 2 にまとめて示す。

[0090] 表 2 から、化学組成が本発明で規定する条件から外れる番号 25～36 の金属材料のうち、C 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 27、Al 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 30、Ti 含有量が本発明で規定する条件から外れる番号 31、Si 含有量が本発明で既定する条件から外れる番号 35、及び C、Al、Ti のいずれの含有量も本発明で規定する条件から外れる番号 36 の金属材料は、溶接金属内の最大割れ長さが 1 mm を超えており、溶接凝固割れ感受性が高いことがわかる。一方、本発明の金属材料（番号 1～24）は、いずれも最大割れ長さが 1 mm 以下であり、溶接凝固割れ感受性に関する溶接性に優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0091] 浸炭性ガスと金属の表面反応を抑制する効果を有し、耐メタルダスティング性、耐浸炭性及び耐コーキング性に優れ、溶接性とクリープ特性を改善してなる金属材料を提供する。石油精製や石油化学プラントなどにおける分解炉、改質炉、加熱炉、熱交換器などの溶接構造部材に利用することができ、装置の耐久性や操業効率を大幅に向上させることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、C : 0.03~0.075%、Si : 0.6~2.0%、Mn : 0.05~2.5%、P : 0.04%以下、S : 0.015%以下、Cr : 16.0%を超えて20.0%未満、Ni : 20.0%以上30.0%未満、Cu : 0.5~10.0%、Al : 0.15%以下、Ti : 0.15%以下、N : 0.005~0.20%、O (酸素) : 0.02%以下を含有し、残部はFe及び不純物からなることを特徴とする耐浸炭性金属材料。
- [請求項2] 質量%で、C : 0.04~0.07%、Si : 0.8~1.5%、Mn : 0.05~2.5%、P : 0.04%以下、S : 0.015%以下、Cr : 18.0%以上20.0%未満、Ni : 22.0~28.0%、Cu : 1.5~6.0%、Al : 0.12%以下、Ti : 0.05%以下、N : 0.005~0.20%、O (酸素) : 0.02%以下を含有し、残部はFe及び不純物からなることを特徴とする耐浸炭性金属材料。
- [請求項3] 次に示す第1グループから第5グループまでのうちの少なくとも1つのグループの中から選択される成分のうちの少なくとも1種をさらに含有することを特徴とする、請求項1または2に記載の耐浸炭性金属材料。
- 第1グループ：質量%で、Co : 10%以下、
- 第2グループ：質量%で、Mo : 5%以下、W : 5%以下及びTa : 5%以下
- 第3グループ：質量%で、B : 0.1%以下、V : 0.5%以下、Zr : 0.5%以下、Nb : 2%以下及びHf : 0.5%以下、
- 第4グループ：質量%で、Mg : 0.1%以下及びCa : 0.1%以下、
- 第5グループ：質量%で、Y : 0.15%以下、La : 0.15%以下、Ce : 0.15%以下及びNd : 0.15%以下。

[請求項4] オーステナイト結晶粒度番号が6以上の細粒組織であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれかに記載の耐浸炭性金属材料。