

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22C 38/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380100178.3

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329543C

[22] 申请日 2003.11.4

[21] 申请号 200380100178.3

[30] 优先权

[32] 2002.11.1 [33] JP [31] 320568/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014066 2003.11.4

[87] 国际公布 WO2004/040031 日 2004.5.13

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.30

[73] 专利权人 独立行政法人物质材料研究机构
地址 日本茨城县

[72] 发明人 板垣孟彦 鸟塚史郎 九津见启之

[56] 参考文献

JP 7-268554A 1995.10.17

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 陈 昕

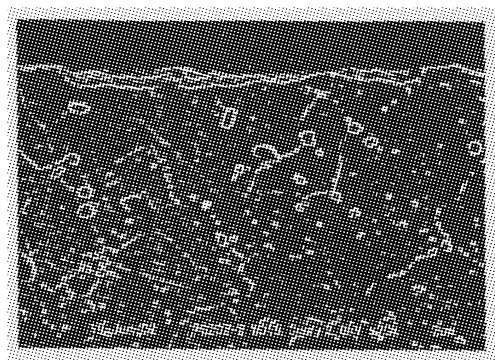
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

抗氧化性的高铬铁素体类耐热钢的制造方法

[57] 摘要

高 Cr 铁素体类耐热钢 (Cr 的含量在 15 质量% 以下), 具有至少在表面深度 $10\ \mu\text{m}$ 的范围是由伸长了的铁素体晶粒构成的加工组织或者铁素体的粒径在 $3\ \mu\text{m}$ 以下的微细组织, 在表面有保护膜, 不发生高温下的强度降低或者韧性降低的抗氧化性得到改良的高 Cr 铁素体类耐热钢。



1. 钢，其特征是 Cr 的含量在 15 质量% 以下的铁素体类耐热钢，至少在表面深度 $10\mu\text{m}$ 的范围是由伸长了的铁素体晶粒构成的加工组织或者铁素体的粒径在 $3\mu\text{m}$ 以下的微细组织，在表面有保护膜，伸长了的铁素体晶粒的短径在 $5\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的钢，其中，伸长了的铁素体晶粒的短径在 $3\mu\text{m}$ 以下或者铁素体的粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下。

3. 权利要求 1 或 2 所述的钢的制造方法，其特征在于在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 的范围进行加工，至少表面 $10\mu\text{m}$ 的范围形成加工组织或者微细铁素体晶粒组织，进行预氧化处理，形成保护膜，所述预氧化处理是指在大气环境中或者含有氧气的惰性气体的环境中在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 进行 $30\sim 90$ 分钟的加热处理。

4. 根据权利要求 3 所述的制造方法，其特征在于进行加工时的加工度真实应变在 0.7 以上。

5. 根据权利要求 3 所述的制造方法，其特征在于进行预氧化处理是在大气环境气中在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度保持 30 分钟~90 分钟。

6. 根据权利要求 4 所述的制造方法，其特征在于进行预氧化处理是在大气环境气中在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 的温度保持 30 分钟~90 分钟。

耐氧化性的高铬铁素体类耐热钢的制造方法

技术领域

本申请发明涉及在火力发电炉或者化学工业装置等的高温和低氧分压环境气氛下使用的铁素体类耐热钢（ferritic heat-resistant steel）的制造方法。

背景技术

在日本全部电力需要的约 60% 是由使用化石燃料的火力发电所供给，化石燃料燃烧会排出大量的二氧化碳。

另一方面，从为防止地球变暖而限制二氧化碳的排出和资源能量的有效利用的观点出发，强烈要求发电厂的发电效率提高。作为火力发电厂这样的耐高温、高压的材料，使用耐热钢或者耐热合金，这样的耐热钢或者耐热合金在大气环境中使用时，在表面所形成的致密的氧化物膜发挥作为保护膜的功能。

然而，在火力发电炉这样的高温水蒸汽中，低氧分压环境下，氧的供给不充分，不能形成氧化物的保护膜，所以与在大气环境中使用的装置相比氧化损伤变大。

一般，Cr 的含量在 25 质量% 以上的含 Cr 耐热钢或者耐热合金即使在高温水蒸汽环境下，由于可以形成耐氧化性的保护膜，具有优良的耐氧化性。

另外，Cr 的含量在 20 质量% 左右的含耐热钢或者耐热合金，可以或者通过喷丸硬化这样的机械处理使基材表面改良，或者通过结晶粒微细化等方法形成耐氧化性的保护膜。

然而 Cr 的含量在 15 质量% 以下的高 Cr 铁素体类耐热钢，由于 Cr 的量少，不能充分供给形成耐氧化性的保护膜所必要的 Cr 氧化物。因此，到目前为止作为改良 Cr 的含量在 15 质量% 以下的高 Cr 铁素体类耐热钢的耐氧化性的方法，尝试了或者增加铬（Cr）或硅（Si），

或者添加钯 (Pd) 或白金 (Pt) 等 (例如, 参见文献 1-4), 但是不能避免或者引起材质的降低, 或者由于添加钯 (Pd) 或白金 (Pt) 等元素导致的高价格。使 Cr 的含量在 15 质量% 以下, 例如使在 9~12 质量% 的高 Cr 铁素体类耐热钢的耐氧化性改良的有效方法还没有实现。

文献 1: 特开 2002-69531 号公报

文献 2: 特开 2001-192730 号公报

文献 3: 特开平 11-61342 号公报

文献 4: 特开平 10-287960 号公报

本申请发明是鉴于以上事实完成的, 解决了现有技术的问题点, 以提供即使在高温水蒸汽中的低氧分压环境下形成了耐氧化性的保护膜的高 Cr 铁素体耐热钢为课题。

发明内容

本申请发明, 为了解决上述课题, 提供如下所述的发明。

即, 本申请发明, 第 1, 提供 Cr 的含量在 15 质量% 以下的铁素体类耐热钢, 至少在表面深度 10 μm 的范围是由伸长了的铁素体晶粒 (ferritic grains) 构成的加工组织或者铁素体的粒径在 3 μm 以下的微细组织, 在表面有保护膜的钢。而且, 第 2, 提供其特征在于伸长了的铁素体晶粒的短径在 5 μm 以下的钢, 第 3, 提供伸长了的铁素体晶粒的短径在 3 μm 以下、铁素体晶粒的粒径在 1 μm 以下的钢。

本申请发明, 第 4, 提供权利要求 1~3 的钢的制造方法, 在 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 的范围进行加工, 至少表面 10 μm 的范围形成加工组织或者微细铁素体晶粒组织, 进行预氧化处理, 形成保护膜。第 5, 进行加工时的加工度真实应变在 0.7 以上的制造方法。第 6, 提供在大气环境气中在 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度保持 30 分钟~90 分钟进行预氧化处理的制造方法。

附图的简要说明

图 1: 在温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 的压缩加工后, 在大气中进行 640 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 的预氧化处理后, 进行 650 $^{\circ}\text{C}/100\text{h}$ 的水蒸汽氧化后的强加工部的断面

SEM 照片

图 2: 在温度为 500℃ 的压缩加工后, 在大气中进行 640℃/1h 的预氧化处理后, 进行 650℃/100h 的水蒸汽氧化后的弱加工部的断面 SEM 照片

图 3 在温度为 500℃ 的压缩加工后不进行预氧化处理进行 650℃/3h 的水蒸汽氧化后的强加工部的断面 SEM 照片

具体实施方式

本申请发明, 具有如上所述的特征, 以下对其实施方式进行说明。

最显著的特征是本申请发明在高温水蒸汽中或者低氧分压环境空气中, 在改良 Cr 的含量在 15 质量% 以下的高 Cr 铁素体类耐热钢的耐氧化性时, 不增加铬 (Cr) 或硅 (Si) 的组成, 或者不添加钯 (Pd) 或白金 (Pt) 这样的元素, 通过特定的加工或者热处理改良耐氧化性。因此, 用本申请发明的耐氧化性改良法得到的高 Cr 铁素体耐热钢具有不影响组成本来的物理特性或者化学特性的优点。

一般, Cr 的含量超过 15 质量% 时, 如前所述, 通过进行喷丸硬化等机械处理使钢材的表面层改质, 或者通过进行粒径 10~50 μm 左右的比较大的结晶粒微细化处理, 可以生成耐氧化性的保护膜, 但 Cr 的含量在 15 质量% 以下的高 Cr 铁素体类耐热钢, 即使进行上述处理也不能形成耐氧化性的保护膜。之所以这样说是因为 Cr 的含量在 15 质量% 以下的量, 即使进行粒径 10~50 μm 左右的结晶粒微细化处理, 形成以 Cr_2O_3 为主成分的保护膜所必要的 Cr 不能充分并且均等地扩散。因此, 在高温水蒸汽中不能形成耐氧化性的保护膜。

因此, 本申请发明首要的是对高 Cr 铁素体类耐热钢进行高温强加工, 使应变能高度蓄积, 或者使结晶粒径 2 μm 以下的微细组织形成。作为本申请发明的应变能高度蓄积或者使结晶粒径 3 μm 以下的微细组织形成的理由, 应变能高度蓄积了的钢材容易重结晶形成超微细粒组织。并且, 随着该超微细粒组织的形成, 粒界面积增大, 其对促进铬 (Cr) 扩散有用。并且, 由于该铬 (Cr) 均等扩散, 形成了铬氧化物 (Cr_2O_3), 作为耐氧化性的保护膜发挥功能。这样本申请发明是

使应变能高度蓄积。另外，形成铁素体晶粒的粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的超微细粒组织可以说是高度蓄积了的应变能的一种方式。

使本申请发明中的应变能高度蓄积、或者使铁素体结晶粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的微细组织形成，用通常采用的轧钢或者锻造等加工热处理不能形成。为了使应变能高度蓄积、或者形成结晶粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的微细结晶粒组织，期望进行应变速度 0.1sec^{-1} 以上、加工率（断面减少率）70%以上的高温加工处理。加工率不满70%的情况下，所要的应变能的蓄积不充分，即使进行预氧化处理也不能期待保护膜的生成和其使用。

另外，关于高温强加工优选在 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度范围进行。并且，在这样的条件下形成应变可以使伸长的铁素体晶粒或者微粒的生成成为可能。

伸长了的铁素体晶粒的形态，短径在 $5\mu\text{m}$ 以下，特别优选短径在 $3\mu\text{m}$ 以下。或者铁素体晶粒的粒径在 $3\mu\text{m}$ 以下，特别优选粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下的微粒。

本申请发明是通过这样对高 Cr 铁素体类耐热钢进行高温强加工使应变能高度蓄积，或者使结晶粒径 $3\mu\text{m}$ 以下的微细组织形成，即使进行高温强加工使应变能蓄积或者形成微细结晶组织，仅此在高温水蒸汽中也不能形成保护膜。接着通过预氧化处理使保护膜生成是必要的。预氧化处理优选在大气环境中或者含有氧气的惰性气体（惰性气体或者氮气）环境中进行，在大气环境中进行是更实际的。并且，预氧化处理优选在该大气环境中在 $400\sim 800^{\circ}\text{C}$ 进行 30~90 分钟左右的加热处理。

通过组合该热处理，使铬（Cr）氧化，形成作为耐氧化性保护膜发挥功能的 Cr_2O_3 。

预氧化处理中加热温度和平均结晶粒径的关系，确认在大气环境空气中的 660°C 以下的加热保持试料在 $0.8\mu\text{m}$ 以下， $680\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的加热保持试料在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。

通过本申请发明，使到现在为止不能形成耐氧化性的保护膜的

Cr 的含量在 15 质量% 以下的高 Cr 铁素体类耐热钢可以形成耐氧化性的保护膜，大幅扩大了高 Cr 铁素体类耐热钢的用途。并且，本申请发明利用了热处理，具有使高 Cr 铁素体类耐热钢的组成不发生任何变化的优点。而且，所形成的保护膜薄粘合力高，难以剥离，所以具有剥离的垢使管路阻塞，或者涡轮浆磨损的危险性大幅降低的效果。

另外，本申请发明的对象高 Cr 铁素体类耐热钢中含有所含的 Cr 在 15 质量% 以下的各种组成的物质。例如，含有 Cr 为 7~15 质量%。

含有钢，例如 ASME SA335 P91 或者 ASME SA 213 T91 中规定的高 Cr 铁素体耐热钢。将其总称，本申请发明中规定为高铁素体“类”。

实施例

<实施例>

将 Mod.9Cr-1Mo 钢在 500℃ 进行 70% 的压缩加工后，进行切断、研磨，使微细组织区域和加工组织区域露出到表面，在大气环境气中在 650℃ 下进行 1h 的预氧化处理后，该试验片进行 650℃/100h 的水蒸汽氧化后的强加工部的断面 SEM 照片为图 1。确认在表面生成了三氧化铬 (Cr_2O_3) 的保护膜 (厚度 0.1 μm 以下)。另外，保护膜下的微细组织区域的铁素体晶粒的结晶粒径在 1.0 μm 以下。另外，保护膜下的加工组织区域的伸长铁素体短径为 3 μm 。

<比较例 1>

将 Mod.9Cr-1Mo 钢在大气中在 680℃ 下进行 1h 的预氧化处理后进行 650℃/100h 的水蒸汽氧化。图 2 是其断面的 SEM 照相，发生了加速氧化，氧化铁的 2 层垢 (厚度约 60 μm) 长得厚。铁素体晶粒的平均结晶粒径为 7 μm 。

由该例与实施例的对比，确认对于形成具有耐水蒸汽氧化性的保护膜高度的应变能蓄积或者微细结晶组织的形成是必要的。

<比较例 2>

用与实施例 1 同样的方法，将 Mod.9Cr-1Mo 钢在 500℃ 进行 70% 的压缩加工后，不进行预氧化处理，对试验片进行在 650℃/3h 的水蒸汽氧化进行观察。图 3 是此时的强加工部的断面 SEM 照相。确认

形成了2层垢(厚约 $10\mu\text{m}$)。

如以上详细说明,根据本申请发明,使过去不可能的Cr含量在15%以下的高Cr铁素体钢可以形成薄的粘合性好的防氧化膜。

图1

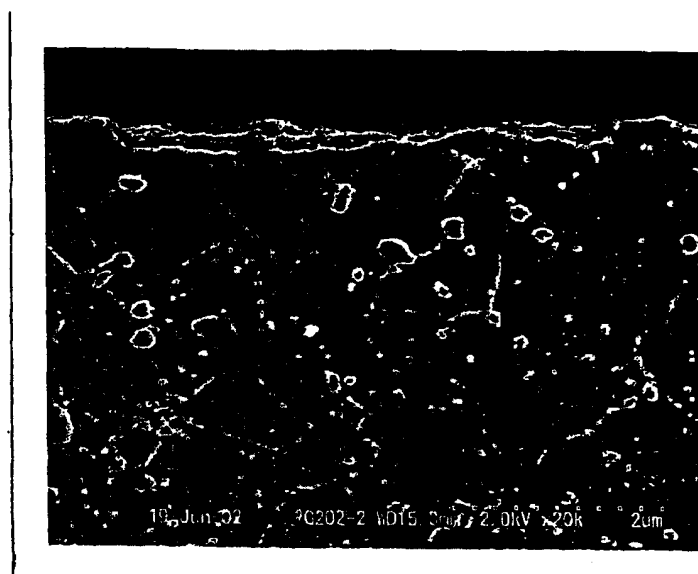


图 2

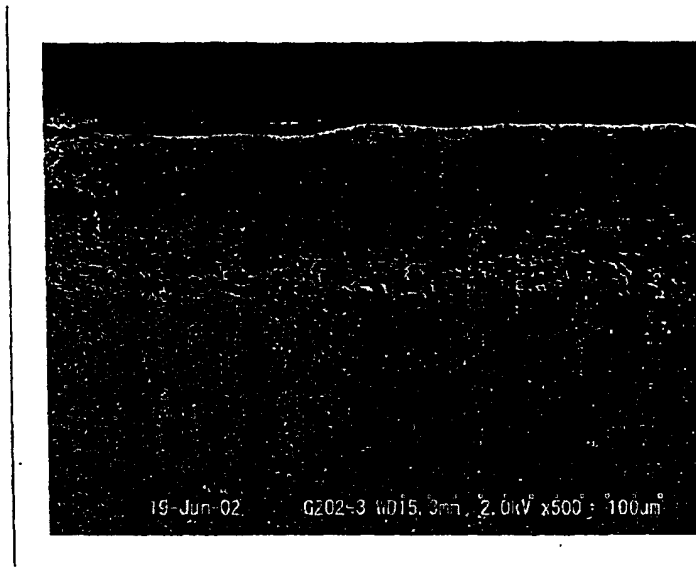


图3

