



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104220631 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201380017139. 0 *G21D 1/10* (2006. 01)
(22) 申请日 2013. 02. 27 *G21D 1/76* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *G22C 19/05* (2006. 01)
2012-074539 2012. 03. 28 JP *G22C 38/00* (2006. 01)
G22C 38/50 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *G23C 8/18* (2006. 01)
2014. 09. 26 *G21D 1/00* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 *G22F 1/00* (2006. 01)
PCT/JP2013/055087 2013. 02. 27
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/146034 JA 2013. 10. 03
(71) 申请人 新日铁住金株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 正木康浩 神崎学 日高康善
上平明弘 宫原整
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51) Int. Cl.
G23C 8/16 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

含 Cr 奥氏体合金及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及含 Cr 奥氏体合金, 其为在表面形成有铬氧化物覆膜的含 Cr 奥氏体合金, 母材的 Mn 含量以质量%计不足 0. 1%。母材的化学组成理想的是以质量%计包含 C : 0. 15% 以下、Si : 1. 00% 以下、Mn : 不足 0. 1%、P : 0. 030% 以下、S : 0. 030% 以下、Cr : 10. 0 ~ 40. 0%、Ni : 8. 0 ~ 80. 0%、Ti : 0. 5% 以下、Cu : 0. 6% 以下、Al : 0. 5% 以下以及 N : 0. 20% 以下、和余量 Fe 以及杂质。

1. 一种含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,其为在表面形成有厚度为 5nm 以上的铬氧化物覆膜的含 Cr 奥氏体合金,母材的 Mn 含量以质量%计不足 0.1%。

2. 根据权利要求 1 所述的含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,母材的化学组成以质量%计包含 C :0.15%以下、Si :1.00%以下、Mn :不足 0.1%、P :0.030%以下、S :0.030%以下、Cr :10.0 ~ 40.0%、Ni :8.0 ~ 80.0%、Ti :0.5%以下、Cu :0.6%以下、Al :0.5%以下以及 N :0.20%以下、和余量 Fe 以及杂质。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,铬氧化物覆膜的厚度不足 180nm。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,铬氧化物覆膜的厚度为 50nm 以下。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,铬氧化物覆膜中的表层中的 Mn/Cr 比以原子比计为 0.00001 以上且不足 0.05。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金,其特征在于,含 Cr 奥氏体合金用作原子能设备用构件。

7. 一种含 Cr 奥氏体合金的制造方法,其为制造权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金的方法,其特征在于,在使非氧化性气体中含有水蒸气的混合气体气氛中将母材的 Mn 含量以质量%计不足 0.1%的含 Cr 奥氏体合金的表面加热至 600 ~ 1200℃的温度域,在含 Cr 奥氏体合金的表面形成铬氧化物覆膜。

8. 根据权利要求 7 所述的含 Cr 奥氏体合金的制造方法,其特征在于,水蒸气浓度为 1000ppm 以下。

含 Cr 奥氏体合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及即便在高温水环境下持续长时间使用, Ni 的溶出也少的含 Cr 奥氏体合金及其制造方法, 尤其涉及适宜于原子能设备用构件等用途的含 Cr 奥氏体合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 含 Cr 奥氏体合金由于机械性质优异, 因此用作各种构件。尤其是反应堆的构件由于暴露于高温水中, 因此使用耐腐蚀性优异的含 Cr 奥氏体合金。例如, 压水堆 (PWR) 的蒸汽发生器的构件使用 60% Ni-30% Cr-10% Fe 合金等。

[0003] 这些构件可以在反应堆水环境的 300°C 左右的高温水的环境下使用数年至数十年。用作原子能设备用的蒸汽发生器用传热管的含 Cr 奥氏体合金含有大量的 Ni、耐腐蚀性优异而腐蚀速度慢, 但长时间的使用导致微量的 Ni 从母材中溶出。

[0004] 在反应堆水循环的过程中, 溶出的 Ni 被运输至堆芯部分, 并在燃料的附近受到中子的照射。Ni 受到中子照射时, 会因核反应而变换为放射性 Co。该放射性 Co 的半衰期非常长, 因此长时间连续放出放射线。因此, Ni 的溶出量增多时, 由于直至所放出的放射线量降低至适当值之前不能着手定期检查, 因此定期检查的周期延长, 蒙受经济损失。

[0005] 减少 Ni 的溶出量在长期持续使用轻水堆的方面是非常重要的课题。因此, 目前为止采用通过改善材料方面的耐腐蚀性、控制反应堆水的水质来防止含 Cr 奥氏体合金中的 Ni 的溶出的对策。

[0006] 专利文献 1 中公开了在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 托的真空度气氛中、在 400 ~ 750°C 的温度域对 Ni 基合金传热管进行退火, 形成以铬氧化物为主体的氧化物覆膜, 从而改善耐整面腐蚀性的方法。

[0007] 专利文献 2 中公开了如下的原子能设备用构件的制造方法, 在 Ni 基析出强化型合金的溶体化处理后, 在 10^{-3} 托 ~ 大气压空气下的氧化气氛中实施用来时效硬化处理并兼顾至少部分的氧化物覆膜形成处理所进行的加热处理。

[0008] 专利文献 3 中公开了在露点为 -60°C ~ +20°C 的氢气或氢气与氩气的混合气氛中对 Ni 基合金制品进行热处理的 Ni 基合金制品的制造方法。

[0009] 专利文献 4 中公开了将含有镍和铬的合金工件暴露于水蒸气与至少 1 种的非氧化性气体的气体混合物中, 形成铬富集层的方法。

[0010] 专利文献 5 以及 6 中公开了在由含有氧化性气体的非氧化性气体构成的气氛中对含 Cr 镍基合金管进行处理, 从而在管内表面形成具有规定厚度的铬氧化物覆膜的制造方法。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献 1 : 日本特开昭 64-55366 号公报

[0014] 专利文献 2 : 日本特开平 8-29571 号公报

- [0015] 专利文献 3 :日本特开 2002-121630 号公报
[0016] 专利文献 4 :日本特开 2002-322553 号公报
[0017] 专利文献 5 :国际公开第 2012/026344 号
[0018] 专利文献 6 :日本特开 2007-284704 号公报

发明内容

[0019] 发明要解决的问题

[0020] 根据专利文献 1 中所述的方法而形成的覆膜通过利用氧化电位高的氧的氧化而形成覆膜。因此,如后所述,覆膜内大量生成包含 Mn 的氧化物,不能得到足够的溶出防止效果。专利文献 2 中所述的方法存在氧化的 Ni 容易进入到覆膜中,在使用中该 Ni 溶出的问题。

[0021] 作为将管氧化的氧化性气体,可以列举出水蒸气、氧气等,从安全性、成本等方面出发认为水蒸气是最合适的。专利文献 3 ~ 5 所述的方法中通过使用水蒸气而形成覆膜,从而得到较高的溶出防止效果。然而,由于形成厚的覆膜,因此担心产生覆膜的开裂、剥离等。

[0022] 专利文献 6 中,使用二氧化碳作为氧化气体使铬氧化覆膜形成于 Ni 基合金上。然而,二氧化碳在金属氧化后产生有害的一氧化碳。此外,由于生成的一氧化碳根据条件而有可能使 Ni 基合金渗碳,因此称不上提供安全且高品质的制品的方法。

[0023] 具有铬氧化物覆膜的含 Cr 奥氏体合金的制品中,覆膜厚时,担心产生开裂、剥离等问题,此外损坏外观,因此覆膜厚度优选尽量小。然而,通常减薄覆膜时,存在耐腐蚀性降低的倾向。

[0024] 本发明人等对于具有铬氧化物覆膜的含 Cr 奥氏体合金,深入研究虽然进一步减小覆膜的厚度却可提高金属溶出防止效果的方法,结果得到以下的见解。

[0025] 对含有锰的含 Cr 奥氏体合金进行热处理时,锰容易扩散,因此扩散到表层。而且,锰为与铬相比容易氧化的元素,因此在铬氧化物覆膜内以 $MnCr_2O_4$ 等氧化物颗粒的形式存在。

[0026] 可知形成有铬氧化物覆膜的合金暴露于高温水中时,覆膜中存在的包含锰的氧化物颗粒越多, Ni 的流出量越增加。究其原因,在包含锰的氧化物颗粒界面形成金属离子的路径(path),使溶出到溶液中的合金母材中的金属离子量加速。

[0027] 若抑制含 Cr 奥氏体合金母材中包含的锰量,则降低热处理中扩散到覆膜的锰量,形成纯度更高的铬氧化物的覆膜,因此即便为薄的覆膜也可以得到高的溶出防止效果。

[0028] 用于解决问题的方案

[0029] 本发明是基于上述的见解而完成的,主要内容是下述的(1)~(6)所示的含 Cr 奥氏体合金以及下述的(7)和(8)所示的含 Cr 奥氏体合金的制造方法。

[0030] (1) 一种含 Cr 奥氏体合金的特征在于,其为在表面形成有厚度为 5nm 以上的铬氧化物覆膜的含 Cr 奥氏体合金,母材的 Mn 含量以质量%计不足 0.1%。

[0031] (2) 根据上述(1)所述的含 Cr 奥氏体合金的特征在于,母材的化学组成以质量%计包含 C :0.15%以下、Si :1.00%以下、Mn :不足 0.1%、P :0.030%以下、S :0.030%以下、Cr :10.0 ~ 40.0%、Ni :8.0 ~ 80.0%、Ti :0.5%以下、Cu :0.6%以下、Al :0.5%以下以及

N :0.20%以下、和余量 Fe 以及杂质。

[0032] (3) 根据上述 (1) 或 (2) 所述的含 Cr 奥氏体合金的特征在于,铬氧化物覆膜的厚度不足 180nm。

[0033] (4) 根据上述 (1) ~ (3) 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金的特征在于,铬氧化物覆膜的厚度为 50nm 以下。

[0034] (5) 根据上述 (1) ~ (4) 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金的特征在于,铬氧化物覆膜中的表层中的 Mn/Cr 比以原子比计为 0.00001 以上且不足 0.05。

[0035] (6) 根据上述 (1) ~ (5) 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金的特征在于,含 Cr 奥氏体合金用作原子能设备用构件。

[0036] (7) 一种含 Cr 奥氏体合金的制造方法,其为制造上述 (1) ~ (6) 中任一项所述的含 Cr 奥氏体合金的方法,特征在于在使非氧化性气体中含有水蒸气的混合气体气氛中将母材的 Mn 含量以质量%计不足 0.1%的含 Cr 奥氏体合金的表面加热至 600 ~ 1200°C 的温度域,在含 Cr 奥氏体合金的表面形成铬氧化物覆膜。

[0037] (8) 根据上述 (7) 所述的含 Cr 奥氏体合金的制造方法的特征在于,水蒸气浓度为 1000ppm 以下。

[0038] 需要说明的是,“铬氧化物覆膜”意味着以 Cr_2O_3 为主体的氧化物覆膜,也可以含有 Cr_2O_3 以外的氧化物,例如 MnCr_2O_4 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等氧化物。此外,只要在含 Cr 奥氏体合金的表面具有包含铬氧化物的氧化物覆膜,则也可以在铬氧化物层的上层(外侧的层)和/或下层(内侧的层)形成其它的氧化物层。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,可以在含 Cr 奥氏体合金的表面廉价且均匀地形成铬氧化物覆膜。根据本发明方法而制造的含 Cr 奥氏体合金即便在高温水环境、例如原子能发电设备中的高温水环境中持续长时间使用, Ni 的溶出也极少,因此适宜于蒸汽发生器用传热管等的在高温水中使用的构件、特别是原子能设备用构件。

具体实施方式

[0041] 1. 化学组成

[0042] 本发明的含 Cr 奥氏体合金的母材中含有的 Mn 量以质量%计有必要不足 0.1%。

[0043] Mn :不足 0.1%

[0044] 通过抑制 Mn 的含量,从而减少覆膜内的 Mn 量,得到高的溶出防止效果。因此, Mn 含量有必要不足 0.1%。Mn 从原料混入,但通过选择 Mn 含量少的原料,从而可以使合金母材中的 Mn 含量不足 0.1%。Mn 含量期望为 0.05% 以下。此外, Mn 含量越低越好,因此没有特别存在下限,为了使 Mn 含量不足 0.0001%,从而需要另外的去除不可避免地含有的 Mn 的工序,因此在成本方面不优选。因此, Mn 含量期望设为 0.0001% 以上、更期望设为 0.001% 以上。

[0045] 此外,母材的化学组成理想的是以质量%计包含 C :0.15% 以下、Si :1.00% 以下、Mn :不足 0.1%、P :0.030% 以下、S :0.030% 以下、Cr :10.0 ~ 40.0%、Ni :8.0 ~ 80.0%、Ti :0.5% 以下、Cu :0.6% 以下、Al :0.5% 以下以及 N :0.20% 以下、和余量 Fe 以及杂质。

[0046] 在此,“杂质”意味着工业上地制造合金时由于矿石、废料等原料、制造工序的各种

因素而混入的成分,在不对本发明产生不良影响的范围内是允许的。

[0047] 各元素的限定理由如下所述。需要说明的是,以下的说明中含量的“%”意味着“质量%”。

[0048] C:0.15%以下

[0049] C具有提高合金的晶界强度的效果,因此可以含有。但是,含有超过0.15%时,担心应力腐蚀开裂耐性劣化。因此,含有C时,期望将其含量设为0.15%以下。C含量更期望设为0.06%以下。另外,为了得到上述的效果,C的含量期望设为0.01%以上。

[0050] Si:1.00%以下

[0051] Si用作冶炼时的脱氧材料,合金中作为杂质残留。其含量过量时,存在合金的纯度降低的情况,因此Si的含量期望设为1.00%以下、更期望设为0.50%以下。需要说明的是,Si的含量为0.05%以上时Si作为脱氧剂的效果显著。

[0052] P:0.030%以下

[0053] P为在合金中作为杂质存在的元素。其含量超过0.030%时,存在对耐腐蚀性产生不良影响的情况。因此,P含量期望设为0.030%以下。

[0054] S:0.030%以下

[0055] S为在合金中作为杂质存在的元素。其含量超过0.030%时,存在对耐腐蚀性产生不良影响的情况。因此,S含量期望设为0.030%以下。

[0056] Cr:10.0~40.0%

[0057] Cr为用于生成包含铬氧化物的氧化物覆膜的必要元素。为了在合金表面生成这种氧化物覆膜,期望含有10.0%以上。然而,超过40.0%时,担心加工性劣化。因此,Cr的含量期望设为10.0~40.0%。

[0058] Ni:8.0~80.0%

[0059] Ni是用于确保奥氏体合金的耐腐蚀性的必要元素,期望含有8.0%以上。另一方面,Ni是昂贵的,因此根据用途含有必要最小限量即可,期望设为80.0%以下。Ni的含量更期望设为45.0%以上。

[0060] Ti:0.5%以下

[0061] Ti对于提高合金的加工性、抑制焊接时的颗粒生长来说是有效的元素。然而,其含量超过0.5%时,担心使合金的纯净性劣化。因此,Ti的含量期望设为0.5%以下、更期望设为0.4%以下。另外,为了得到上述的效果,Ti含量期望设为0.1%以上。

[0062] Cu:0.6%以下

[0063] Cu为在合金中作为杂质存在的元素。其含量超过0.6%时,存在合金的耐腐蚀性降低的情况。因此,Cu含量期望设为0.6%以下。

[0064] Al:0.5%以下

[0065] Al用作制钢时的脱氧材料,在合金中作为杂质残留。残留的Al在合金中成为氧化物系夹杂物,担心使合金的纯度劣化、对合金的耐腐蚀性以及机械性质产生不良影响。因此,Al含量期望设为0.5%以下。

[0066] N:0.20%以下

[0067] N也可以不含有,作为本发明对象的含Cr奥氏体合金中通常以杂质形式含有0.01%左右的N。然而,如果积极地含有N,则可以提高强度但不使耐腐蚀性劣化。但是,含

有超过 0.20% 时,耐腐蚀性降低,因此含有时的上限设为 0.20%。

[0068] 作为上述含 Cr 奥氏体合金的组成,代表性的有以下两种。

[0069] (a) 含有 C :0.15% 以下、Si :1.00% 以下、Mn :不足 0.1%、P :0.030% 以下、S :0.030% 以下、Cr :14.0 ~ 17.0%、Fe :6.0 ~ 10.0%、Ti :0.5% 以下、Cu :0.5% 以下以及 Al :0.5% 以下、和余量 Ni 以及杂质的 Ni 基合金。

[0070] (b) 含有 C :0.06% 以下、Si :1.00% 以下、Mn :不足 0.1%、P :0.030% 以下、S :0.030% 以下、Cr :27.0 ~ 31.0%、Fe :7.0 ~ 11.0%、Ti :0.5% 以下、Cu :0.5% 以下以及 Al :0.5% 以下、和余量 Ni 以及杂质的 Ni 基合金。

[0071] 上述 (a) 的合金含有 14.0 ~ 17.0% 的 Cr、含有 70 ~ 80% 的 Ni,因此在包含氯化物的环境下的耐腐蚀性优异的合金。该合金中,从 Ni 含量与 Cr 含量的平衡的观点出发,Fe 的含量期望设为 6.0 ~ 10.0%。

[0072] 上述 (b) 的合金含有 27.0 ~ 31.0% 的 Cr、含有 55 ~ 65% 的 Ni,因此为除在包含氯化物的环境之外、在高温的纯水以及碱性环境下的耐腐蚀性也优异的合金。该合金中,也从 Ni 含量与 Cr 含量的平衡的观点出发,Fe 的含量期望设为 7.0 ~ 11.0%。

[0073] 2. 氧化物覆膜

[0074] 为了得到良好的 Ni 溶出防止效果,氧化物覆膜的厚度需要设为 5nm 以上。覆膜厚度期望设为 10nm 以上。另一方面,考虑覆膜的开裂、剥离等的问题时,覆膜越薄越优选,期望为 1500nm(1.5 μ m) 以下。这是因为为其以上时,覆膜的开裂变得显著,加速金属离子透过开裂部的溶出。此外,热处理中,由于母材氧化而形成的铬氧化物覆膜的形成中,覆膜厚度过量时,容易引起母材中缺铬,晶界开裂的可能性增加。

[0075] 本发明的含 Cr 奥氏体合金通过抑制母材中的 Mn 含量,即便由热处理形成的铬氧化物覆膜薄,也可以得到足够的 Ni 溶出防止效果。具体而言,为了兼具覆膜开裂减少及溶出防止效果,期望覆膜厚度不足 180nm、更期望为 170nm 以下。此外,覆膜厚度若为 50nm 以下,则覆膜开裂、剥离或母材中缺铬的可能性低,另外热处理自身也可以在温和的条件下实施,因此覆膜厚度更期望为 50nm 以下。需要说明的是,覆膜的厚度也可以通过扫描电子显微镜 (SEM) 或透射电子显微镜 (TEM) 直接测定,也可以利用 X 射线光电子能谱 (XPS)、俄歇电子能谱 (AES)、辉光放电光谱法 (GDS) 等深度方向分析来测定。

[0076] 形成于本发明的含 Cr 奥氏体合金表面的铬氧化物覆膜为一定的 (氧化物) 组成时,显示出更显著的 Ni 溶出防止效果。由含 Cr 奥氏体合金的氧化生成铬氧化物覆膜时,根据热处理的条件,覆膜厚度产生变化,扩散到母材表层、在铬氧化物膜内以氧化物形式生成的 Mn 量同样也产生变化。覆膜中的 Mn 量越低越优选,铬氧化物覆膜中的 Mn/Cr 比以原子比计为 0.00001 以上且不足 0.05 时,得到更高的 Ni 溶出防止效果,因此是理想的。需要说明的是,Mn/Cr 比的测定在覆膜的表层中进行,具体而言,是指自覆膜表层至深度 50nm 的范围。利用 XPS、AES、GDS 等深度方向分析,测定 50nm 以内的范围中的氧化物覆膜内的 Cr 以及 Mn 量,设为 Mn/Cr 比。铬氧化物覆膜自身不足 50nm 时,对于该覆膜的总深度来确定 Mn/Cr 比。

[0077] 3. 制造方法

[0078] 关于本发明的含 Cr 奥氏体合金,在非氧化性气体中含有一定的水蒸气作为氧化剂的混合气体气氛下对于规定了 Mn 含量的母材进行热处理从而形成铬氧化物覆膜。

[0079] <气氛气体>

[0080] 即便含有微量的水蒸气,也可形成铬氧化物覆膜,因此没有设置水蒸气浓度的下限,但含有 5ppm 以上时其效果显著。水蒸气浓度超过 15000ppm 时,覆膜变得过厚、而且不经济,因此期望设为 15000ppm 以下、更期望设为 10000ppm 以下、进一步期望设为 1000ppm 以下。水蒸气浓度若为 1000ppm 以下,则在 600 ~ 1200℃ 的温度域的适当的热处理温度条件下,容易使覆膜厚度不足 180nm,容易得到由于 Mn 的减少产生的 Ni 溶出防止效果。

[0081] 本发明中,作为氧化剂除水蒸气之外还可以添加氧气、或单独使用氧气。氧气与水蒸气同样可以形成铬氧化物。使用氧气时的含量期望为 10000ppm 以下。这是由于大量地含有氧气时,促进铬氧化物覆膜的形成,使母材中的 Cr 浓度降低,使耐腐蚀性劣化。即便含有微量的氧气,也可发挥上述的效果,因此没有特别规定下限,但含有 1ppm 以上时其效果变得显著。

[0082] 作为非氧化性气体,例如,可以列举出氢气、稀有气体 (Ar、He 等)、一氧化碳气体、氮气、烃气体等。这些非氧化性气体之中,使用一氧化碳气体、氮气、烃气体时,担心渗碳、氮化,因此期望使用选自氢气以及稀有气体中的 1 种以上。

[0083] 需要说明的是,氢气在工业上经常作为热处理的气氛气体利用,若将其用于水蒸气气体的稀释,则可以降低制造成本。因而,最期望以由水蒸气气体和氢气组成的气氛作为气氛气体进行热处理。

[0084] 至少一部分使用氢气时,可以通过供给氧气作为氧化气体,从而使氢气与氧气反应生成水,用于氧化。此时需要注意爆炸。

[0085] 含有水蒸气时的气氛气体的浓度可以通过基于露点管理调整水蒸气浓度来管理。此外,使用非氧化性气体调整露点之后,可以添加水蒸气气体或进一步添加氧气。

[0086] <供给的气氛气体的流量>

[0087] 用来形成铬氧化物覆膜的合金为管时,向内表面供给的气氛气体与管内表面接触即可,但以一定的流量流动时容易在管内表面均匀地形成覆膜,因此优选。流量期望设为 1.0 ~ 50L/ 分钟。这是由于不足 1.0L/ 分钟时,难以调整水蒸气浓度、加热条件等以保证在整个管长均匀地形成覆膜。另一方面,超过 50L/ 分钟时,氧化物覆膜变得过厚。

[0088] <加热处理温度以及加热处理时间>

[0089] 对于加热处理温度,若为可以得到适当的铬氧化物覆膜的厚度和组成以及合金的强度特性的范围即可。加热处理温度期望设为 600 ~ 1200℃ 的温度域。

[0090] 加热温度不足 600℃ 时,存在铬的氧化变得不充分的情况。期望为 600℃ 以上以保证以恰当时间得到具有恰当的膜厚的覆膜。加热温度更期望为 700℃ 以上。另一方面,超过 1200℃ 时,担心不能确保含 Cr 奥氏体合金的强度。因此,加热温度期望设为 1200℃ 以下。

[0091] 对于加热时间,若设定在可以得到适当的氧化物覆膜的厚度及组成的范围即可。即,为了形成以铬氧化物为主体的氧化物覆膜,期望加热 1 分钟以上。上限没有特别限定,尽管在至少是本发明期望的温度范围的 600 ~ 1200℃ 的温度域加热超过 24 小时,氧化物覆膜却基本不生长,而且从制造成本方面来看也变得不利。因此,加热时间可以设为 1 分钟 ~ 24 小时的范围。

[0092] <含 Cr 奥氏体合金的原材料的制造方法>

[0093] 作为本发明对象的含 Cr 奥氏体合金可以以各种形状来利用。将具有规定的化学

组成的含 Cr 奥氏体合金熔炼制成铸锭之后,通常采用热加工-退火的工序、或热加工-冷加工-退火的工序来制造。此外,为了使母材的耐腐蚀性提高,也可以实施被称为 TT 处理的特殊热处理。

[0094] 本发明的热处理方法可以在上述的退火之后进行,此外也可以同时进行退火。若同时进行退火,则不需要在以往的制造工序的基础上追加用于形成氧化物覆膜的热处理工序,制造成本不增加。此外,如前所述,在退火后进行 TT 处理时,也可以使其与形成氧化物覆膜的热处理同时进行。进而,也可以将退火及 TT 处理这两者作为形成氧化物覆膜的处理。

[0095] 以下,根据实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0096] 实施例 1

[0097] (1) 对含 Cr 奥氏体合金的氧化物覆膜的形成

[0098] 供于实验的原材料通过下述的制造方法来制造。首先,在真空中将表 1 所示的化学组成的合金熔化,得到铸锭。按照以下的工序将该铸锭制成板材。首先,对铸锭进行热锻之后,加热至 1250℃、轧制至 10mm 厚。然后,在大气中、1100℃ 下实施热处理,机械性地去除表面的氧化物覆膜之后,余下的部分进一步进行冷轧,制成 2.5mm 厚的板材。

[0099] 表 1

[0100] 表 1

[0101]

合金	化学组成(质量%、余量 Fe 以及杂质)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Cu	Al	N
A	0.021	0.37	0.010	0.001	<0.001	29.71	59.80	0.26	0.25	0.16	0.0042
B	0.020	0.36	0.095	0.001	<0.001	29.74	59.62	0.26	0.24	0.16	0.0042
C	0.021	0.37	0.122 *	0.002	<0.001	29.75	59.74	0.26	0.25	0.16	0.0044
D	0.021	0.35	0.330 *	0.001	<0.001	29.75	59.63	0.26	0.25	0.16	0.0044

[0102] * 表示偏离本发明中规定的范围

[0103] 从上述的板材中截取需要的长度之后,在氢气中少量含有水蒸气的气氛下进行热处理(退火)。在加热条件为 600 ~ 1250℃、加热时间为 0.5 ~ 60 分钟的范围内,水蒸气浓度在 17 ~ 6000ppm 的范围内变化。进而,部分试样在 725℃ (10 小时) 下实施 TT 处理。在表 2 中示出各处理条件。需要说明的是,对于覆膜厚度,测定任意 5 个位置的 SEM 图像(倍率 10 万倍),将它们的平均值作为覆膜厚度。

[0104] 表 2

[0105] 表 2

[0106]

试验 No.	合金	水蒸汽浓度 (ppm)	加热温度 (°C)	加热时间 (分钟)	有无 TT 处理	覆膜厚度 (nm)	Ni 溶出量 (g/m ²)	Mn/Cr	备注
1	A	1000	725	60	无	48	0.0003	0.0074	本发明例
2	B	1000	725	60	无	54	0.0021	0.0132	本发明例
3	C *	1000	725	60	无	56	0.0066	0.0265	比较例
4	A	1000	725	60	有	70	0.0004	0.0125	本发明例
5	A	17	600	5	有	5	0.0060	0.0203	本发明例
6	A	1000	700	20	有	35	0.0005	0.0073	本发明例
7	A	1000	900	20	有	170	0.0019	0.0103	本发明例
8	A	500	1100	10	有	178	0.0035	0.0145	本发明例
9	A	1000	1100	5	无	454	0.0056	0.0055	本发明例
10	A	1000	1100	5	有	465	0.0045	0.0090	本发明例
11	B	1000	1100	5	有	480	0.0055	0.0240	本发明例
12	D *	1000	1100	5	无	477	0.0102	0.1080	比较例
13	B	3000	1200	20	有	1450	0.0050	0.0680	本发明例
14	A	0	1100	2	无	4 *	0.06	0.012	比较例

[0107] * 表示偏离本发明中规定的范围

[0108] 对于由上述得到的试样,用碱性脱脂液以及冲洗水清洗外表面、进而通过进行丙酮清洗而制成试验片。

[0109] (2)Ni 溶出性评价

[0110] 试验材的 Ni 溶出性的评价如下所述来实施。将试验片放入纯钛管中,将模拟了反应堆一次系统的溶液一定量注满之后,使用钛制的锁进行密封,在高压釜中进行溶出试验。需要说明的是,模拟溶液为包含 500ppm 的 B 以及 2ppm 的 Li 的蒸馏水,进行充分地脱气之后,用氢气和氩气的混合气体进行加压,使得溶解氢为 30cc-STP/kgH₂O。试验温度设为 325°C、试验时间设为 500 小时。试验终止后,立刻使用感应耦合等离子分析装置 (ICP-MS) 对溶液进行分析,调查试验片的每单位表面积的 Ni 离子溶出量 (g/m²)。在表 2 中一并示出以上的结果。

[0111] 可知试验 No. 1 ~ 3 形成了 50nm 左右的平均膜厚,而母材的 Mn 含量落入本发明中规定的范围内的试验 No. 1 以及 2 与试验 No. 3 相比 Ni 溶出量低。明确发现有母材的 Mn 含量越低、Ni 溶出量越低的倾向。此外,试验 No. 4 为施加用于提高应力腐蚀开裂耐性的 TT 处理的样品,基本未见对 Ni 溶出性有影响。

[0112] 试验 No. 5 ~ 14 改变加热条件来调整覆膜厚度,调查对 Ni 溶出性的影响。试验 No. 9 ~ 12 形成了 500nm 左右的平均膜厚,即便为这种程度的覆膜厚度,也是母材的 Mn 含量落入本发明中规定的范围内的试验 No. 9 ~ 11 与试验 No. 12 相比 Ni 溶出量低。

[0113] 此外,比较同样使用合金 A 的试验 No. 1、4 以及 6 ~ 10 时,确认在不足 180nm 的范围内有覆膜越薄、Ni 溶出量越低的倾向。尤其是覆膜厚度为 170nm 以下时,该倾向显著。对于产生覆膜开裂、剥离等的担忧少,即便作为制品期望厚度为 50nm 以下,也可维持溶出抑制效果。这些具有薄的覆膜的合金可以通过将加热条件的水蒸气浓度设置在 1000ppm 以下而比较容易地制造。

[0114] 对于表 2 所示的氧化物覆膜中的 Mn/Cr 比,利用 GDS 分析测定自覆膜表面至深度 50nm 的范围内各深度下的浓度,对其值进行积分,以原子比形式算出。覆膜厚度不足 50nm 时,在其总厚度范围内同样地操作而算出 Mn/Cr 比。

[0115] 由表 2 可知,尽管覆膜的厚度相同,仍可通过压低 Mn/Cr 比而得到更高的溶出抑制效果。通过使母材的 Mn 含量不足 0.1% 并调整加热条件,可以使氧化物覆膜中的 Mn/Cr 比为 0.00001 以上且不足 0.05,由此可以制造耐 Ni 溶出性优异的本发明的含 Cr 奥氏体合金。

[0116] 产业上的可利用性

[0117] 根据本发明,通过抑制母材中的 Mn 含量,从而可以减少加热时铬氧化物覆膜中存在的 Mn 量,由此可以得到耐金属溶出性优异的含 Cr 奥氏体合金。进而通过调整加热条件将覆膜中的 Mn/Cr 比抑制在规定范围,使该效果变得可靠。本发明的含 Cr 奥氏体合金即便对于金属材料来说严酷的高温水环境、例如原子能发电设备的高温水环境下持续长时间使用,Ni 的溶出也极少,适于蒸汽发生器管等的在高温水中使用的构件、特别是原子能设备用构件。