

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5488762号
(P5488762)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 2 3 C	8/16	(2006.01)	C 2 3 C 8/16
C 2 2 C	19/05	(2006.01)	C 2 2 C 19/05 F
G 2 1 D	1/00	(2006.01)	G 2 1 D 1/00 Y
C 2 1 D	1/76	(2006.01)	G 2 1 D 1/00 S
C 2 2 F	1/10	(2006.01)	C 2 1 D 1/76 G

請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-509770 (P2013-509770)	(73) 特許権者	000006655 新日鐵住金株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(86) (22) 出願日	平成25年2月27日(2013.2.27)	(74) 代理人	100093469 弁理士 杉岡 幹二
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/055087	(74) 代理人	100134980 弁理士 千原 清誠
(87) 国際公開番号	W02013/146034	(72) 発明者	正木 康浩 日本国東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
(87) 国際公開日	平成25年10月3日(2013.10.3)	(72) 発明者	神崎 学 日本国東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
審査請求日	平成25年2月27日(2013.2.27)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-74539 (P2012-74539)		
(32) 優先日	平成24年3月28日(2012.3.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含Crオーステナイト合金およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に厚さが5nm以上のクロム酸化物皮膜を形成した含Crオーステナイト合金であって、母材の化学組成が、質量%で、C:0.15%以下、Si:1.00%以下、Mn:0.1%未満、P:0.030%以下、S:0.030%以下、Cr:10.0~40.0%、Ni:45.0~80.0%、Ti:0.1~0.5%、Cu:0.6%以下、Al:0.5%以下およびN:0.20%以下と、残部Feおよび不純物とからなり、
クロム酸化物皮膜の厚さが、48nm以下であり、
クロム酸化物皮膜中の表層におけるMn/Cr比が、原子比で、0.00001以上0.05未満であり、
含Crオーステナイト合金が、原子力プラント用部材として用いられることを特徴とする含Crオーステナイト合金。

【請求項2】

表面に厚さが5nm以上のクロム酸化物皮膜を形成した含Crオーステナイト合金であって、母材の化学組成が、質量%で、C:0.15%以下、Si:1.00%以下、Mn:0.1%未満、P:0.030%以下、S:0.030%以下、Cr:10.0~40.0%、Ni:45.0~80.0%、Ti:0.1~0.5%、Cu:0.6%以下、Al:0.5%以下およびN:0.20%以下と、残部Feおよび不純物とからなり、
クロム酸化物皮膜の厚さが、48nm以下であり、
含Crオーステナイト合金が、原子力プラント用部材として用いられることを特徴とす

る含Crオーステナイト合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温水環境で長期間にわたり使用しても、Niの溶出が少ない含Crオーステナイト合金およびその製造方法に係り、特に、原子力プラント用部材等の用途に好適な含Crオーステナイト合金およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

含Crオーステナイト合金は、機械的性質に優れているので種々の部材として使用されている。特に原子炉の部材は高温水に曝されるので、耐食性に優れた含Crオーステナイト合金が使用されている。例えば、加圧水型原子炉(PWR)の蒸気発生器の部材には60%Ni 30%Cr 10%Fe合金等が使用される。

【0003】

これらの部材は、数年から数10年の間、原子炉の炉水環境である300前後の高温水の環境で用いられることになる。原子力プラント用の蒸気発生器用伝熱管として用いられる含Crオーステナイト合金は、Niを多く含み耐食性に優れており腐食速度は遅いものの、長期間の使用により微量のNiが母材から溶出する。

【0004】

溶出したNiは、炉水が循環する過程で、炉心部に運ばれ燃料の近傍で中性子の照射を受ける。Niが中性子照射を受けると核反応により放射性Coに変換する。この放射性Coは、半減期が非常に長いため、放射線を長期間放出し続ける。したがって、Niの溶出量が多くなると、放出される放射線量が適正値に低下するまで定期検査に着手できないため、定期検査の期間が延び、経済的な損失を被る。

【0005】

Niの溶出量を少なくすることは、軽水炉を長期にわたり使用していく上で非常に重要な課題である。そのため、これまでも材料側の耐食性の改善や原子炉水の水質を制御することにより含Crオーステナイト合金中のNiの溶出を防止する対策が採られてきた。

【0006】

特許文献1には、Ni基合金伝熱管を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrという真空度の雰囲気、400~750の温度域で焼鈍してクロム酸化物を主体とする酸化物皮膜を形成させ、耐全面腐食性を改善する方法が開示されている。

【0007】

特許文献2には、Ni基析出強化型合金の溶体化処理後に、 10^{-3} Torr~大気圧空気下の酸化雰囲気中で時効硬化処理および酸化物皮膜形成処理の少なくとも一部を兼ねて行う加熱処理を施す原子力プラント用部材の製造方法が開示されている。

【0008】

特許文献3には、Ni基合金製品を露点が-60~+20である水素または水素とアルゴンの混合雰囲気中で熱処理するNi基合金製品の製造方法が開示されている。

【0009】

特許文献4には、ニッケルとクロムとを含有する合金ワークピースを、水蒸気と少なくとも1種の非酸化性ガスとのガス混合物に曝して、クロム富化層を形成させる方法が開示されている。

【0010】

特許文献5および6には、含Crニッケル基合金管を酸化性ガスを含んだ非酸化性ガスからなる雰囲気中で処理することによって、管内面に所定厚みを有したクロム酸化物皮膜を形成させる製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開昭 6 4 - 5 5 3 6 6 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 2 9 5 7 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 1 2 1 6 3 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 3 2 2 5 5 3 号公報

【特許文献 5】国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 6 3 4 4 号

【特許文献 6】特開 2 0 0 7 - 2 8 4 7 0 4 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 に記載の方法によって形成される皮膜は、酸化ポテンシャルの高い酸素による酸化で皮膜を形成させる。そのため、後述のように、皮膜内に Mn を含む酸化物が多く生成し、十分な溶出防止効果が得られない。特許文献 2 に記載の方法には、酸化した Ni が皮膜中に取り込まれやすく、使用中にこの Ni が溶出するという問題がある。

【 0 0 1 3 】

管を酸化する酸化性ガスとしては水蒸気、酸素等が挙げられるが、安全性、コスト等の面から水蒸気が最も適していると考えられる。特許文献 3 ~ 5 に記載の方法では、水蒸気を用いて皮膜を形成することによって、比較的高い溶出防止効果が得られるとしている。しかしながら、厚い皮膜を形成するため、皮膜の割れ、剥離等が生じるおそれがある。

【 0 0 1 4 】

特許文献 6 では、二酸化炭素を酸化ガスとして用いて Ni 基合金にクロム酸化皮膜を形成させている。しかしながら二酸化炭素は金属酸化後に有害な一酸化炭素を発生する。また条件によっては生成した一酸化炭素によって Ni 基合金が浸炭する場合があるので、安全で高品質な製品を提供する方法とはいえない。

【 0 0 1 5 】

クロム酸化物皮膜を有する含 Cr オーステナイト合金の製品において、皮膜が厚いと、割れ、剥離等の問題を生じるおそれがあり、また外観を損なうため、皮膜厚さはできるだけ小さくするのが好ましい。しかし、一般的には皮膜を薄くすると耐食性が低下する傾向にある。

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、クロム酸化物皮膜を有する含 Cr オーステナイト合金について、皮膜の厚さをより小さくしながら金属溶出防止効果を高める方法を鋭意検討した結果、以下の知見を得るに至った。

【 0 0 1 7 】

マンガンを含む含 Cr オーステナイト合金を熱処理すると、マンガンは拡散しやすいため、表層に拡散する。そして、マンガンはクロムより酸化されやすい元素であるので、クロム酸化物皮膜内で $MnCr_2O_4$ 等の酸化物粒子として存在するようになる。

【 0 0 1 8 】

クロム酸化物皮膜を形成した合金が高温水に曝される際、皮膜中に存在するマンガンを含む酸化物粒子が多いほど、Ni の流出量が増加することが分かった。その原因として、マンガンを含む酸化物粒子界面に金属イオンの経路（パス）が形成され、溶液中に溶出する合金母材中の金属イオン量が加速されることが考えられる。

【 0 0 1 9 】

含 Cr オーステナイト合金母材中に含まれるマンガン量を抑制すれば、熱処理中に皮膜に拡散するマンガン量が低減され、より純度の高いクロム酸化物の皮膜が形成されるため、薄い皮膜でも高い溶出防止効果が得られる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 0 】

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、下記の (1) および (2) に示す含 Cr オーステナイト合金を要旨とする。

10

20

30

40

50

【0021】

(1) 表面に厚さが5nm以上のクロム酸化物皮膜を形成した含Crオーステナイト合金であって、母材の化学組成が、質量%で、C:0.15%以下、Si:1.00%以下、Mn:0.1%未満、P:0.030%以下、S:0.030%以下、Cr:10.0~40.0%、Ni:45.0~80.0%、Ti:0.1~0.5%、Cu:0.6%以下、Al:0.5%以下およびN:0.20%以下と、残部Feおよび不純物とからなり、

クロム酸化物皮膜の厚さが、48nm以下であり、

クロム酸化物皮膜中の表層におけるMn/Cr比が、原子比で、0.00001以上0.05未満であり、

含Crオーステナイト合金が、原子力プラント用部材として用いられることを特徴とする含Crオーステナイト合金。

10

【0022】

(2) 表面に厚さが5nm以上のクロム酸化物皮膜を形成した含Crオーステナイト合金であって、母材の化学組成が、質量%で、C:0.15%以下、Si:1.00%以下、Mn:0.1%未満、P:0.030%以下、S:0.030%以下、Cr:10.0~40.0%、Ni:45.0~80.0%、Ti:0.1~0.5%、Cu:0.6%以下、Al:0.5%以下およびN:0.20%以下と、残部Feおよび不純物とからなり、

クロム酸化物皮膜の厚さが、48nm以下であり、

含Crオーステナイト合金が、原子力プラント用部材として用いられることを特徴とする含Crオーステナイト合金。

20

【0029】

なお、「クロム酸化物皮膜」とは、 Cr_2O_3 を主体とする酸化物皮膜を意味し、 Cr_2O_3 以外の酸化物、例えば、 $MnCr_2O_4$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の酸化物が含まれていても良い。また、含Crオーステナイト合金の表面にクロム酸化物からなる酸化物皮膜を有するのであれば、クロム酸化物層の上層(外側の層)および/または下層(内側の層)に他の酸化物層が形成されていても良い。

30

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、含Crオーステナイト合金の表面に、安価で、かつ均一にクロム酸化物皮膜を形成させることができる。本発明方法により製造された含Crオーステナイト合金は、高温水環境、例えば、原子力発電プラントにおける高温水環境で長時間にわたり使用してもNiの溶出が極めて少ないから、蒸気発生器用伝熱管等の高温水中で使用される部材、特に原子力プラント用部材に好適である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

1. 化学組成

【0032】

本発明に係る含Crオーステナイト合金の母材に含まれるMn量は、質量%で、0.1%未満である必要がある。

【0033】

Mn:0.1%未満

Mnの含有量を抑制することによって、皮膜内のMn量が低減し、高い溶出効果が得られるようになる。そのため、Mn含有量は、0.1%未満とする必要がある。Mnは、原料から混入してくるが、Mn含有量の少ない原料を選ぶことによって、合金母材中のMn含有量を0.1%未満とすることができる。Mn含有量は、0.05%以下とするのが望

40

50

ましい。また、Mn含有量は低ければ低いほど良いので下限は特に存在しないが、Mn含有量を0.0001%未満とするためには、不可避免的に含まれるMnを別途取り除く工程が必要となるのでコストの面で好ましくない。したがって、Mn含有量は0.0001%以上とするのが望ましく、0.001%以上とするのがより望ましい。

【0034】

また、母材の化学組成は、質量%で、C：0.15%以下、Si：1.00%以下、Mn：0.1%未満、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%以下およびN：0.20%以下と、残部Feおよび不純物とからなるものであることが望ましい。

10

【0035】

ここで「不純物」とは、合金を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップ等の原料、製造工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意味する。

【0036】

各元素の限定理由は下記のとおりである。なお、以下の説明において含有量についての「%」は、「質量%」を意味する。

【0037】

C：0.15%以下

Cは、合金の粒界強度を高める効果を有するため、含有させても良い。ただし、0.15%を超えて含有させると、耐応力腐食割れ性が劣化するおそれがある。したがって、Cを含有させる場合には、その含有量を0.15%以下とするのが望ましい。C含有量は、0.06%以下とするのがより望ましい。なお、上記の効果をj得るためには、Cの含有量は0.01%以上とするのが望ましい。

20

【0038】

Si：1.00%以下

Siは、製錬時の脱酸材として使用され、合金中に不純物として残存する。その含有量が過剰な場合、合金の清浄度が低下することがあるため、Siの含有量は1.00%以下とするのが望ましく、0.50%以下とするのがより望ましい。なお、Siの脱酸剤としての効果が顕著となるのは、Siの含有量が0.05%以上の場合である。

30

【0039】

P：0.030%以下

Pは、合金中に不純物として存在する元素である。その含有量が0.030%を超えると耐食性に悪影響を及ぼすことがある。したがって、P含有量は、0.030%以下とするのが望ましい。

【0040】

S：0.030%以下

Sは、合金中に不純物として存在する元素である。その含有量が0.030%を超えると耐食性に悪影響を及ぼすことがある。したがって、S含有量は、0.030%以下とするのが望ましい。

40

【0041】

Cr：10.0～40.0%

Crは、クロム酸化物からなる酸化物皮膜を生成させるために必要な元素である。合金表面にそのような酸化物皮膜を生成させるためには、10.0%以上含有させるのが望ましい。しかし、40.0%を超えると加工性が劣化するおそれがある。したがって、Crの含有量は10.0～40.0%とするのが望ましい。

【0042】

Ni：8.0～80.0%

Niは、オーステナイト合金の耐食性を確保するために必要な元素であり、8.0%以上含有させるのが望ましい。一方、Niは高価であるため、用途に応じて必要最小限含有

50

させれば良く、80.0%以下とするのが望ましい。Niの含有量は45.0%以上とするのがより望ましい。

【0043】

Ti：0.5%以下

Tiは、合金の加工性を向上させ、溶接時における粒成長を抑制するのに有効な元素である。しかし、その含有量が0.5%を超えると、合金の清浄性を劣化させるおそれがある。したがって、Tiの含有量は0.5%以下とするのが望ましく、0.4%以下とするのがより望ましい。なお、上記の効果を得るためには、Ti含有量は0.1%以上とするのが望ましい。

【0044】

Cu：0.6%以下

Cuは、合金中に不純物として存在する元素である。その含有量が0.6%を超えると合金の耐食性が低下することがある。したがって、Cu含有量は0.6%以下とするのが望ましい。

【0045】

Al：0.5%以下

Alは、製鋼時の脱酸材として使用され、合金中に不純物として残存する。残存したAlは、合金中で酸化物系介在物となり、合金の清浄度を劣化させ、合金の耐食性および機械的性質に悪影響を及ぼすおそれがある。したがって、Al含有量は、0.5%以下とするのが望ましい。

【0046】

N：0.20%以下

Nは、含有させなくても良いが、本発明が対象とする含Crオーステナイト合金中には、通常、0.01%程度のNが不純物として含有されている。しかし、Nを積極的に含有させれば、耐食性を劣化させることなく、強度を高めることができる。ただし、0.20%を超えて含有させると耐食性が低下するので、含有させる場合の上限は0.20%とする。

【0047】

上記含Crオーステナイト合金の組成として代表的なものは、以下の二種類である。

【0048】

(a) C：0.15%以下、Si：1.00%以下、Mn：0.1%未満、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%以下およびAl：0.5%以下と、残部Niおよび不純物とからなるNi基合金。

【0049】

(b) C：0.06%以下、Si：1.00%以下、Mn：0.1%未満、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%以下およびAl：0.5%以下と、残部Niおよび不純物とからなるNi基合金。

【0050】

上記(a)の合金は、Crを14.0～17.0%含み、Niを70～80%含むため、塩化物を含む環境での耐食性に優れる合金である。この合金においては、Ni含有量とCr含有量とのバランスの観点からFeの含有量は6.0～10.0%とするのが望ましい。

【0051】

上記(b)の合金は、Crを27.0～31.0%含み、Niを55～65%含むため、塩化物を含む環境のほか、高温における純水およびアルカリ環境での耐食性にも優れる合金である。この合金においてもNi含有量とCr含有量とのバランスの観点からFeの含有量は7.0～11.0%とするのが望ましい。

【0052】

10

20

30

40

50

2. 酸化物皮膜

良好なNi溶出防止効果を得るためには、酸化物皮膜の厚さは5nm以上である必要がある。皮膜厚さは10nm以上であるのが望ましい。一方、皮膜の割れ、剥離等の問題を考えると皮膜は薄い方が好ましく、1500nm(1.5μm)以下であることが望ましい。これ以上であると皮膜の割れが顕著となり、割れ部を通して金属イオンの溶出が加速されるためである。また熱処理で母材酸化により形成されるクロム酸化物皮膜の形成においては、皮膜厚さが過剰であると母材中のクロム欠乏が起こりやすく、粒界割れの可能性が高まる。

【0053】

本発明における含Crオーステナイト合金は、母材中のMn含有量を抑制することにより、熱処理で形成するクロム酸化物皮膜が薄くても十分なNi溶出防止効果が得られる。具体的には、皮膜割れ低減と溶出防止効果とを両立するためには、皮膜厚さが180nm未満であるのが望ましく、170nm以下であるのがより望ましい。また、皮膜厚さが50nm以下であれば皮膜割れ、剥離または母材中のクロム欠乏の可能性が低く、また熱処理自体もマイルドな条件で実施できるため、皮膜厚さは50nm以下であるのがより望ましい。なお、皮膜の厚さは、走査型電子顕微鏡(SEM)または透過型電子顕微鏡(TEM)により直接測定しても良いし、X線光電子分光法(XPS)、オージェ電子分光法(AES)、グロー放電発光分光法(GDS)等の深さ方向分析により測定しても良い。

【0054】

本発明に係る含Crオーステナイト合金表面に形成されるクロム酸化物皮膜は、一定の(酸化物)組成であるとき、より顕著なNi溶出防止効果を示す。含Crオーステナイト合金の酸化でクロム酸化物皮膜が生成する際、熱処理の条件に応じて、皮膜厚みが変わるが、同様に、母材表層に拡散しクロム酸化物膜内に酸化物として生成するMn量も変化する。皮膜中のMn量は低い方が好ましく、クロム酸化物皮膜中のMn/Cr比が、原子比で、0.00001以上0.05未満であるとき、より高いNi溶出防止効果が得られるので望ましい。なお、Mn/Cr比の測定は皮膜の表層において行い、具体的には、皮膜表層から深さ50nmまでの範囲とする。XPS、AES、GDS等の深さ方向分析により、50nm以内の範囲における酸化物皮膜内のCrおよびMn量を測定し、Mn/Cr比とする。クロム酸化物皮膜自体が50nm未満の場合は、その皮膜の全深さにおいてMn/Cr比を決定する。

【0055】

3. 製造方法

本発明に係る含Crオーステナイト合金は、規定のMn含有量とした母材を、非酸化性ガスに酸化剤として一定の水蒸気を含む混合ガス雰囲気中で熱処理することによってクロム酸化物皮膜を形成させる。

【0056】

<雰囲気ガス>

水蒸気は、微量でも含まれていれば、クロム酸化物皮膜を形成するため、水蒸気濃度の下限は設けないが、5ppm以上含まれる場合にその効果が顕著となる。水蒸気濃度は、15000ppmを超えると、皮膜が厚くなりすぎ、また経済的でないため、15000ppm以下とするのが望ましく、10000ppm以下とするのがより望ましく、1000ppm以下とするのがさらに望ましい。水蒸気濃度が1000ppm以下であれば、600~1200の温度域の適切な熱処理温度条件において、皮膜厚さを180nm未満としやすく、Mnの低減によるNi溶出防止効果が得られやすい。

【0057】

さらに本発明では、酸化剤として水蒸気の他に酸素を加えても、または酸素単独で用いても良い。酸素は水蒸気と同様にクロム酸化物を形成させることができる。酸素ガスを用いる場合の含有量は10000ppm以下が望ましい。酸素ガスを多量に含有させると、クロム酸化物皮膜の形成を促進して母材中のCr濃度を低下させ、耐食性を劣化させるからである。酸素は、微量でも含まれておれば上記の効果を発揮するため、特に下限を定め

10

20

30

40

50

ないが、その効果が顕著となるのは、1 ppm以上含まれる場合である。

【0058】

非酸化性ガスとしては、例えば、水素ガス、希ガス（Ar、He等）、一酸化炭素ガス、窒素ガス、炭化水素ガス等が挙げられる。これらの非酸化性ガスのうち、一酸化炭素ガス、窒素ガス、炭化水素ガスを用いた場合は、浸炭や窒化の懸念があるため、水素ガスおよび希ガスから選択される1種以上を用いるのが望ましい。

【0059】

なお、水素ガスは、工業的に熱処理の雰囲気ガスとしてよく利用されており、これを水蒸気ガスの希釈に用いれば、製造コストを下げる可以降低。よって、雰囲気ガスを水蒸気ガスおよび水素ガスからなるガス雰囲気として熱処理をすることが最も望ましい。

10

【0060】

水素ガスを少なくとも一部用いたときは、酸化ガスとして酸素を供給することにより、水素と酸素を反応させ水を生成し、酸化に用いても良い。その場合は爆発に注意する必要がある。

【0061】

水蒸気を含む場合の雰囲気ガスの濃度は、露点管理により水蒸気濃度を調整することにより管理できる。また、非酸化性ガスを用いて露点を調整した後、水蒸気ガスまたはさらに酸素ガスを添加しても良い。

【0062】

<供給する雰囲気ガスの流量>

20

クロム酸化物皮膜を形成する合金が管である場合、内面に供給する雰囲気ガスは、管内面に接触しているだけでも良いが、一定の流量で流す方が、管内面に均一に皮膜が形成されやすくなるので好ましい。流量は1.0～50L/分とするのが望ましい。1.0L/分未満では、管長尺全体に均一に皮膜を形成するには、水蒸気濃度、加熱条件等の調整が困難となるためである。一方、50L/分を超えると酸化物皮膜が過度に厚くなってしま

【0063】

<加熱処理温度および加熱処理時間>

加熱処理温度については、適切なクロム酸化物皮膜の厚さおよび組成ならびに合金の強度特性を得ることができる範囲であれば良い。加熱処理温度は600～1200の温度域とするのが望ましい。

30

【0064】

加熱温度が600未満の場合、クロムの酸化が不十分となる場合がある。適正な膜厚を持った皮膜を適正時間で得るには、600以上が望ましい。加熱温度は700以上がより望ましい。一方、1200を超えると、含Crオーステナイト合金の強度を確保できなくなるおそれがある。したがって、加熱温度は1200以下とするのが望ましい。

【0065】

加熱時間については、適切な酸化物皮膜の厚さと組成を得ることができる範囲で設定すれば良い。即ち、クロム酸化物を主体とする酸化物皮膜を形成するためには、1分以上加熱することが望ましい。上限は特に定めないが、少なくとも本発明で望ましい温度範囲である600～1200の温度域では24時間を超えて加熱しても、酸化物皮膜はほとんど成長せず、製造コスト面からも不利となる。したがって、加熱時間は1分～24時間の範囲とするのが良い。

40

【0066】

<含Crオーステナイト合金の素材の製造方法>

本発明が対象とする含Crオーステナイト合金は様々な形状で利用が可能である。所定の化学組成を有する含Crオーステナイト合金を溶製してインゴットとした後、通常、熱間加工-焼きなましの工程、または、熱間加工 冷間加工 焼きなましの工程で製造される。さらに、母材の耐食性を向上させるため、TT処理と呼ばれる特殊熱処理が施される

50

こともある。

【0067】

本発明の熱処理方法は、上記の焼きなましの後に行っても良く、また焼きなましを兼ねて行っても良い。焼きなましを兼ねて行えば、従来の製造工程に加えて酸化物皮膜形成のための熱処理工程を追加する必要がなくなり、製造コストが嵩まない。また、前述したように、焼きなまし後にTT処理を行う場合は、これを酸化物皮膜形成の熱処理と兼ねて行っても良い。さらには、焼きなましとTT処理の両者を酸化物皮膜形成の処理としても良い。

【0068】

以下、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】

【0069】

(1)含Crオーステナイト合金への酸化物皮膜の形成

実験に供する素材は、下記の製造方法により製造した。まず、表1に示す化学組成の合金を真空中で溶解、インゴットを得た。このインゴットを以下の工程で板材とした。まずインゴットを熱間鍛造した後、1250 に加熱し10mm厚さに圧延した。その後大気中において1100 で熱処理を施し、表面の酸化物皮膜を機械的に除去した後、残りはさらに冷間圧延し2.5mm厚さの板材とした。

【0070】

【表1】

表1

合金	化学組成(質量%、残部Feおよび不純物)										
	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

*は、本発明で規定する範囲から外れることを示す。

【0071】

上記の板材から必要な長さに切断した後、水素中にわずかに水蒸気を含む雰囲気中で熱処理(焼きなまし)を行った。加熱条件は600~1250、加熱時間は0.5~60分間の範囲で、水蒸気濃度は17~6000ppmの範囲で変化させた。さらに一部の試料は725(10時間)でTT処理を施した。各処理条件を表2に示した。なお、皮膜厚さについては、SEM画像(倍率10万倍)の任意の5カ所を測定し、それらの平均値を皮膜厚さとした。

【0072】

10

20

30

【表 2】

表2

試験 No.	合金	水蒸気濃度 (ppm)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (分)	TT処理の有無	皮膜厚さ (nm)	Ni溶出量 (g/m ²)	Mn/Cr	備考
1	A	1000	725	60	無	48	0.0003	0.0074	本発明例
2	B	1000	725	60	無	54	0.0021	0.0132	本発明例
3	C *	1000	725	60	無	56	0.0066	0.0265	比較例
4	A	1000	725	60	有	70	0.0004	0.0125	本発明例
5	A	17	600	5	有	5	0.0060	0.0203	本発明例
6	A	1000	700	20	有	35	0.0005	0.0073	本発明例
7	A	1000	900	20	有	170	0.0019	0.0103	本発明例
8	A	500	1100	10	有	178	0.0035	0.0145	本発明例
9	A	1000	1100	5	無	454	0.0056	0.0055	本発明例
10	A	1000	1100	5	有	465	0.0045	0.0090	本発明例
11	B	1000	1100	5	有	480	0.0055	0.0240	本発明例
12	D *	1000	1100	5	無	477	0.0102	0.1080	比較例
13	B	3000	1200	20	有	1450	0.0050	0.0680	本発明例
14	A	0	1100	2	無	4 *	0.06	0.012	比較例

* は、本発明で規定する範囲から外れることを示す。

【 0 0 7 3 】

上記で得られた試料は外面をアルカリ性脱脂液およびリンス水で洗い、さらにアセトン洗浄することで試験片とした。

【 0 0 7 4 】

(2) N i 溶出性評価

試験材の N i 溶出性の評価は下記のとおり実施した。試験片を純チタン管に入れ、原子炉一次系を模擬した溶液を一定量満たした後、チタン製のロックを用いて封をし、オートクレーブ中で溶出試験を行った。なお、模擬溶液は、500 ppm の B および 2 ppm の L i を含む蒸留水であり、十分に脱気した後、水素とアルゴンの混合ガスを加圧して溶存水素 30 cc - S T P / k g H ₂ O 相当にした。試験温度は 325 °C、試験時間は 500 時間とした。試験終了後、直ちに溶液を誘導結合プラズマ分析装置 (I C P - M S) により分析し、試験片の単位表面積当たりの N i イオン溶出量 (g / m ²) を調べた。以上の結果を表 2 に併せて示す。

【 0 0 7 5 】

試験 No . 1 ~ 3 は、平均膜厚を 50 nm 程度形成したものであるが、母材の M n 含有量が本発明で規定する範囲に入る試験 No . 1 および 2 は、試験 No . 3 と比較して、N i 溶出量が低いことが分かる。母材の M n 含有量が低いほど N i 溶出量が低くなる傾向が明瞭に見られた。また、試験 No . 4 は、耐応力腐食割れ性向上のための T T 処理を加えて物であるが、N i 溶出性に関して影響はほとんど見られなかった。

【 0 0 7 6 】

試験 No . 5 ~ 14 は、加熱条件を変えて皮膜厚さを調整し、N i 溶出性への影響を調査した。試験 No . 9 ~ 12 は、平均膜厚を 500 nm 程度形成したものであるが、この程度の皮膜厚さにおいても、母材の M n 含有量が本発明で規定する範囲に入る試験 No . 9 ~ 11 は、試験 No . 12 と比較して、N i 溶出量が低い。

【 0 0 7 7 】

また、同じ合金 A を用いた試験 No . 1、4 および 6 ~ 10 を比較すると、180 nm 未満の範囲では皮膜が薄いほど、N i 溶出量が低くなる傾向が認められる。特に皮膜厚さが 170 nm 以下の場合において、この傾向は顕著である。皮膜割れ、剥離等の発生のおそれが低く、製品として望ましい厚さ 50 nm 以下であっても、溶出抑制効果は維持されていた。これらの薄い皮膜を有する合金は、加熱条件の水蒸気濃度を 1000 ppm 以下とすることで比較的容易に製造することができる。

【 0 0 7 8 】

表 2 に示す酸化物皮膜中の M n / C r 比については、G D S 分析により皮膜表面から深

10

20

30

40

50

さ50nmまでの範囲において各深さでの濃度を測定し、その値を積分し、原子比として算出した。皮膜厚さが50nm未満の場合、その全厚さ範囲で同様にしてMn/Cr比を算出した。

【0079】

表2より、皮膜の厚さが同程度であっても、Mn/Cr比を低く抑えることでより高い溶出抑止効果が得られることが分かる。母材のMn含有量を0.1%未満とし、加熱条件を調整することで、酸化物皮膜中のMn/Cr比を0.00001以上0.05未満とすることができ、それにより耐Ni溶出性に優れる本発明に係る含Crオーステナイト合金を製造することが可能となる。

【産業上の利用可能性】

10

【0080】

本発明によれば、母材中のMn含有量を抑制することで、加熱の際、クロム酸化物皮膜に存在するMn量を低減でき、それにより耐金属溶出性に優れる含Crオーステナイト合金を得ることができる。さらに加熱条件を調整し皮膜中のMn/Cr比を所定範囲に抑えることにより、その効果は確実になる。本発明に係る含Crオーステナイト合金は、金属材料に過酷な高温水環境、例えば、原子力発電プラントの高温水環境で長時間にわたり使用してもNiの溶出が極めて少なく、蒸気発生器管等の高温水中で使用される部材、特に原子力プラント用部材に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 1 D 1/76 H
C 2 1 D 1/76 F
C 2 2 F 1/10 H

(72)発明者 日高 康善
日本国東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 上平 明弘
日本国東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 宮原 整
日本国東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 国際公開第2012/026344(WO, A1)
特開平08-060307(JP, A)
特開平07-197207(JP, A)
特開昭61-186467(JP, A)
特開2007-284704(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 8 / 0 0 - 8 / 8 0
C 2 1 D 1 / 1 0
C 2 1 D 1 / 7 6
C 2 2 C 1 9 / 0 5
C 2 2 C 3 8 / 0 0
C 2 2 C 3 8 / 5 0
C 2 2 F 1 / 1 0
G 2 1 D 1 / 0 0