

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6272723号
(P6272723)

(45) 発行日 平成30年1月31日 (2018. 1. 31)

(24) 登録日 平成30年1月12日 (2018. 1. 12)

(51) Int. Cl.

C 2 3 C 26/00 (2006. 01)

F 1

C 2 3 C 26/00

E

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2014-87609 (P2014-87609)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成26年4月21日 (2014. 4. 21)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2015-206083 (P2015-206083A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成27年11月19日 (2015. 11. 19)	(74) 代理人	110001807
審査請求日	平成29年1月26日 (2017. 1. 26)		特許業務法人磯野国際特許商標事務所
		(72) 発明者	宮崎 真理子
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	岩崎 富生
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		審査官	坂本 薫昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ステンレス鋼、流体機器およびステンレス鋼の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母材と、

前記母材の表面にステンレス鋼材の被覆層が複数積層されてなる被覆材と、を備え、
該被覆材の表面は、原子密度最大の結晶面に配向し、

1つの前記被覆層の膜厚が100nm～1μmの範囲内にある

ことを特徴とするステンレス鋼。

【請求項 2】

該ステンレス鋼は、オーステナイト系ステンレス鋼であり、

前記原子密度最大の結晶面は、(111)面である

ことを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼。

【請求項 3】

該ステンレス鋼は、フェライト系ステンレス鋼であり、

前記原子密度最大の結晶面は、(110)面である

ことを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼。

【請求項 4】

該ステンレス鋼は、マルテンサイト系ステンレス鋼であり、

前記原子密度最大の結晶面は、(011)面である

ことを特徴とする請求項1に記載のステンレス鋼。

【請求項 5】

10

20

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のステンレス鋼を用いられていることを特徴とする流体機器。

【請求項 6】

粉末溶融積層方式の 3 D プリントを用いて、母材の表面にステンレス鋼材の被覆層が複数積層し、かつ表面が原子密度最大の結晶面に配向する被覆材を形成するとともに、1 つの前記被覆層の膜厚を $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内で形成することを特徴とするステンレス鋼の製造方法。

【請求項 7】

前記 3 D プリントは、
熱源によりステンレス鋼材粉末を溶融させ、溶融したステンレス鋼材を緩冷し、凝固させることにより、被覆層を形成し、
該被覆層を積層して前記被覆材を形成することを特徴とする請求項 6 に記載のステンレス鋼の製造方法。

【請求項 8】

前記 3 D プリントは、
熱源として電子ビームを用いることを特徴とする請求項 7 に記載のステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ステンレス鋼、ステンレス鋼を用いる流体機器、および、ステンレス鋼の製造方法に関し、特に、耐キャビテーションエロージョン性に優れたステンレス鋼、流体機器およびステンレス鋼の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポンプや蒸気タービンなどの液体を取り扱う機器（以下、「流体機器」と称する。）では、機械的性質および耐食性に優れた材料である鉄を主成分とするステンレス鋼が使用されている。

【0003】

これらの流体機器では、液体の圧力差により短時間に泡の発生と消滅が起きるキャビテーション現象（空洞現象）が発生する場合がある。また、このキャビテーションが分裂消滅するときの衝撃により、流体機器の表面にエロージョン（壊食）が発生し、流体機器の表面が損傷を受ける場合がある。このキャビテーションエロージョンは、流体機器の寿命の低下に繋がるため、キャビテーションエロージョンの防止が求められている。

【0004】

キャビテーションエロージョンの防止の方法として、流体機器の構造変更によりキャビテーションの発生を防止する方法や、耐キャビテーションエロージョン性に優れた材料の適用による方法などが用いられている。

【0005】

特に、耐キャビテーションエロージョン性に優れた材料の適用による方法として、粒界壊食に着目し、結晶粒界で発生し得る粒界壊食に対する強度を向上させるために、値が低い対応粒界の粒界頻度を高めることで耐キャビテーションエロージョン性を向上させるステンレス鋼が開発されている。

【0006】

ここで、「対応粒界」とは、結晶粒界を挟んだ二つの結晶粒を結晶軸の周りに回転させたときに、双方の結晶格子点の位置が一致するような粒界をいう。また、この一致する格子点を「対応格子点」という。また、対応格子点の数密度と元の結晶格子点の数密度との比を「値」という。

【0007】

また、従来の研究では、低値の対応粒界は、粒界エネルギーが低く、かつ、格子構造

が比較的安定であるため、耐キャビテーションエロージョン性に優れているとされている。

【0008】

低 値の対応粒界の粒界頻度を高める技術として、例えば、特許文献1（特開2003-253401号公報）では、圧下率2～15%の冷間圧延を施した後、900以上1000以下の温度で5時間以上保持する加工熱処理を施すことにより（請求項3参照）、金属結晶粒間の相対方位関係において、全粒界長さに対する、 α 値が29以下の粒界長さの和の割合が75%以上であるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている（請求項1参照）。

【0009】

また、特許文献2（特開2011-168819号公報）には、元材を2～5%の圧延率で冷間圧延した後、1200K～1500Kの温度で1分～60分の熱処理を施すことにより（請求項6，7，8参照）、75%以上の低シグマ対応粒界頻度を有し、平均粒径が40～80 μ mであるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている（請求項1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2003-253401号公報

【特許文献2】特開2011-168819号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、特許文献1では、900以上1000以下の温度で5時間以上保持する加工熱処理を施す必要があるため、多大なエネルギーやコストを要する。また、熱処理により結晶が粗大化し、強度が低下するおそれがある。また、特許文献2では、熱処理の時間が短縮されているものの、母材の2倍程度の結晶の結晶粗大化は免れない。

【0012】

また、特許文献1および特許文献2では、耐キャビテーションエロージョン性の効果はオーステナイト系ステンレス鋼の場合に限定されているが、その他のステンレス鋼（例えば、フェライト系ステンレス鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼）についても耐キャビテーションエロージョン性の向上が求められている。

【0013】

そこで、本発明は、耐キャビテーションエロージョン性に優れるステンレス鋼、流体機器およびステンレス鋼の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

このような課題を解決するために、本発明に係るステンレス鋼は、母材と、前記母材の表面にステンレス鋼材の被覆層が複数積層されてなる被覆材と、を備え、該被覆材の表面は、原子密度最大の結晶面に配向し、1つの前記被覆層の膜厚が100nm～1 μ mの範囲内にあることを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る流体機器は、前記ステンレス鋼を用いることを特徴とする。

【0016】

また、本発明に係るステンレス鋼の製造方法は、粉末溶融積層方式の3Dプリンタを用いて、母材の表面にステンレス鋼材の被覆層が複数積層し、かつ表面が原子密度最大の結晶面に配向する被覆材を形成するとともに、1つの前記被覆層の膜厚を100nm～1 μ mの範囲内で形成することを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

10

20

30

40

50

本発明によれば、耐キャビテーションエロージョン性に優れるステンレス鋼、流体機器およびステンレス鋼の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本実施形態に係る耐キャビテーションエロージョン性ステンレス鋼の構造を示す断面模式図である。

【図2】(a)から(c)は、3Dプリンタを用いた粉末熔融積層方式による表面成形方法の手順を示す断面模式図である。

【図3】3Dプリンタを用いた粉末熔融積層方式による表面成形方法によって得られるステンレス鋼の表面におけるX線回折結果の一例を示す図である。

10

【図4】破壊エネルギーの計算方法を示す模式図である。

【図5】 - 鉄のモデルを用い、表面が(111)、(110)、(100)面の場合について破壊エネルギーを計算した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明を実施するための形態（以下「実施形態」という）について、適宜図面を参照しながら詳細に説明する。なお、各図において、共通する部分には同一の符号を付し重複した説明を省略する。

【0020】

ステンレス鋼の構成

20

図1を用いて、本実施形態に係る耐キャビテーションエロージョン性に優れるステンレス鋼1の構成について、図1を用いて説明する。図1は、本実施形態に係る耐キャビテーションエロージョン性ステンレス鋼1の構造を示す断面模式図である。

【0021】

図1に示すように、本実施形態に係る耐キャビテーションエロージョン性ステンレス鋼1は、ステンレス鋼材からなる母材2と、母材2の表面に形成されるステンレス鋼材からなる被覆材3と、を備えて構成されている。そして、被覆材3の表面は、実質的に原子密度最大の結晶面で構成されている。

【0022】

母材2は、キャビテーションエロージョンが発生する流体機器部材の母材であり、例えば、一般的な鋳造を用いて製造される。被覆材3は、母材2のキャビテーションエロージョンが発生する位置の表面に設けられている。なお、母材2の全面に被覆材3が設けられていてもよい。

30

【0023】

ここで、「原子密度最大の結晶面」とは、面心立方格子構造を取るオーステナイト系ステンレス鋼では(111)面であり、体心立方構造を取るフェライト系ステンレス鋼では(110)面であり、体心正方構造を取るマルテンサイト系ステンレス鋼では(011)面である。

【0024】

また、「実質的に」とは、被覆材3の表面が原子密度最大の結晶面のみで構成されることに限定するものではないことを示している。後述するX線回折測定において説明するように、原子密度最大の結晶面のピークと比較して、その他の結晶面のピークが、ノイズレベルとみなせるように十分小さければよい。

40

【0025】

3Dプリンタを用いた粉末熔融積層方式による表面成形方法

ここで、原子密度最大の結晶面は、粉末熔融積層方式の3Dプリンタを用いて形成することができる。図2の(a)から(c)は、3Dプリンタを用いた粉末熔融積層方式による表面成形方法の手順を示す断面模式図である。

【0026】

ここで、「粉末熔融積層方式」とは、従来の「粉末焼結造形(SLS: Selective Laser

50

r Sintering) 方式」の 3D プリントと基本的には同様の構成を有する。但し、本実施形態に係る粉末積層方式では材料を熔融させるため、熱源として、従来の粉末焼結造形方式ではレーザを用いるのに対し、本実施形態に係る粉末熔融積層方式では後述するように電子ビーム 4 を用いる点で異なっている。また、積層ピッチ (1 つの被覆層の膜厚) が、従来の粉末焼結造形方式では 0.02 mm ($20\text{ }\mu\text{m}$) 程度であるのに対し、本実施形態に係る粉末熔融積層方式では後述するように $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である点で異なっている。

【0027】

まず、図 2 (a) に示すように、母材 2 の表面に粉末状のステンレス鋼材をならし、電子ビーム 4 を照射してステンレス鋼材粉末を昇温し、熔融する。その後、熔融したステンレス鋼材を緩冷し、凝固させることにより、第 1 層目のステンレス鋼の被覆層 31 を形成する。なお、このステンレス鋼の被覆層 31 (後述する被覆層 32 ~ 35 についても同様。) の膜厚を $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ とする。このような膜厚とすることにより、このステンレス鋼の被覆層 31 (後述する被覆層 32 ~ 35 についても同様。) は、後述する原理から、自発的に原子密度最大の結晶面が表面配向として現れる。

【0028】

次に、図 2 (b) に示すように、被覆層 31 の上に粉末状のステンレス鋼材をならし、電子ビーム 4 を照射してステンレス鋼材粉末を昇温し、熔融する。その後、熔融したステンレス鋼材を緩冷し、凝固させることにより、第 2 層目のステンレス鋼の被覆層 32 を形成する。以下、この作業を最終層目のステンレス鋼の被覆層 (図 2 (c) では、第 5 層目のステンレス鋼の被覆層 35) の形成が終わるまで繰り返す。

【0029】

以上のような手順により、母材 2 の表面に、粉末熔融積層方式の 3D プリントを用いてステンレス鋼を積層していくことにより、原子密度最大の結晶面が表面配向として現れる被覆材 3 (被覆層 31 ~ 35) を設けることができる。換言すれば、ステンレス鋼 1 (図 1 参照) の表面を原子密度最大の結晶面に表面配向することができる。

【0030】

なお、図 2 では、被覆層が 5 層の場合を例にして説明したがこれに限られるものではない。積層する被覆層の数を増やして被覆材 3 の膜厚を厚くするほど強度が強く、耐キャビテーションエロージョン性も向上する。一方、積層する被覆層の数を増やすほど、消費するエネルギーやコストは上昇する。被覆材 3 の膜厚 (積層する被覆層の数) は、適用される流体機器の特性や所望する強度により決定する。

【0031】

原子密度最大の結晶面の配向原理

次に、本実施形態に係る表面成形方法 (図 2 参照) により、自発的に原子密度最大の結晶面が表面配向として現れる配向原理について説明する。

【0032】

一般的な鋳造を用いたステンレス鋼の製造方法では、圧延や急冷を行うため、表面が安定な結晶面に配向する時間がない。そのため、表面の結晶面方位を制御することが難しく、表面の結晶面方位はランダムになる。

【0033】

一方、本実施形態に係る 3D プリントを用いた粉末熔融積層方式による表面成形方法 (図 2 参照) では、ステンレス鋼材粉末を熔融し、その後、緩冷して徐々に凝固させることにより、被覆層 31 ~ 35 の表面を安定な原子密度最大の結晶面に配向させることができる。そして、このように形成された被覆層 31 ~ 35 を積層して被覆材 3 を形成するので、被覆材 3 の表面を安定な原子密度最大の結晶面に配向することができる。

【0034】

ここで、非特許文献 1 『奥田智久他: Al-Si-Cu 半導体超 LSI 電極スパッタリング膜の $\langle 111 \rangle$ 結晶軸配向性, 電子情報通信学会技術研究報告, CPM, 電子部品・材料, Volume 94 Number 39 (1994) 15-19』には、表面が原子密度最大の結晶面に配向する例として、DC マグネトロンスパッタ法を用いて 800 nm の Al-Si-Cu 半導体膜

10

20

30

40

50

を堆積した結果、X線回折測定において(111)配向のピークのみが検出された結果が開示されている。

【0035】

同様に、ステンレス鋼においても、粉末溶融積層方式の3Dプリンタを用いて100nm~1μmの厚さで粉末状のステンレス鋼材を堆積していくことで、被覆層31~35(被覆材3)の表面を自発的に原子密度最大の結晶面に配向させることができる。

【0036】

なお、積層ピッチが1μmより十分に大きくなると(例えば、粉末焼結造形方式の20μm)、表面の結晶面方位はランダムとなり、耐キャビテーションエロージョン性という効果は小さくなる。一方で、積層ピッチが100nmより小さくなると、被覆材3の膜厚を得るのに要する被覆層の積層回数が大きくなり、コストが上昇する。

【0037】

また、積層ピッチは、100nmから1μmとするものとして説明したが、これに限られるものではない。粉末溶融積層方式の3Dプリンタを用いて形成される被覆層の表面を原子密度最大の結晶面に配向させることができる積層ピッチ(被覆層の膜厚)であればよく、材料に応じて適宜設定してもよい。

【0038】

X線回折による結晶面方位の特定

ステンレス鋼1の表面の結晶面方位は、X線回折を利用して特定することができる。なお、X線回折とは、X線が原子の周りにある電子によって散乱、干渉した結果起こる回折現象である。X線を分析試料に照射することで得られる回折パターンから結晶面方位を特定することができる。

【0039】

図3は、3Dプリンタを用いた粉末溶融積層方式による表面成形方法(図2参照)によって得られるステンレス鋼1の表面におけるX線回折結果の一例を示す図である。なお、図3のグラフにおいて、縦軸はX線回折強度を示し、横軸は回折角2θを示す。

【0040】

図3は、オーステナイト系ステンレス鋼を用いた場合の結果である。図3に示すように、X線回折の測定のピークが(111)面のみに現れ、その他に現れるピークはノイズレベルとなる。このように、粉末溶融積層方式の3Dプリンタを用いて成形したオーステナイト系ステンレス鋼の表面は、実質的に原子密度最大の結晶面である(111)面に配向することがわかる。

【0041】

なお、図示および詳細な説明は省略するが、同様に、粉末溶融積層方式の3Dプリンタを用いて成形したフェライト系ステンレス鋼の表面は、実質的に原子密度最大の結晶面である(110)面に配向し、マルテンサイト系ステンレス鋼では、表面は実質的に原子密度最大の結晶面である(011)面に配向する。

【0042】

結晶面方位と強度との関係

ここで、原子密度最大の結晶面において強度が高くなることを説明するために、分子動力学シミュレーションによる解析を行った。なお、分子動力学とは、原子間ポテンシャルから計算される各原子に働く力を用いて、原子ごとにニュートンの運動方程式を解き、各時刻における各原子の位置を計算する方法である。分子動力学に関する解説は、例えば、非特許文献2『Benito deCelis, Ali S. Argon, and Sidney Yip: Molecular dynamics simulation of crack tip processes in alpha-iron and copper, Journal of Applied Physics, Volume 54 (1983) 4864-4878』に記載されている。

【0043】

以下のシミュレーションでは、 α -鉄、即ち、面心立方構造の鉄のモデルを、分子動力学シミュレーションにより系のエネルギーが十分安定になるまで構造の最適化を行った。系の安定構造を求めた後、破壊エネルギーを計算することで強度の検討を行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

図 4 は、破壊エネルギーの計算方法を示す模式図である。

【 0 0 4 5 】

破壊エネルギーは、計算したい破壊面 5 において、結合している結晶 6 , 7 (図 4 (a) 参照) から結晶 6 と結晶 7 を引き離す (図 4 (b) 参照) のに要するエネルギーである。ここで、結晶 6 , 7 が結合している (図 4 (a) 参照) ときのエネルギーを E_0 とし、破壊面 5 から結晶 6 と結晶 7 を引き離した後のそれぞれのエネルギーを E_a , E_b とすると、破壊エネルギーは、

$$(E_a + E_b) - E_0$$

で計算される。即ち、破壊エネルギーが大きいほど、結晶 6 と結晶 7 を引き離し難い、即ち、強度が高いことを表している。

10

【 0 0 4 6 】

図 5 は、 α -鉄のモデルを用い、表面が (1 1 1)、(1 1 0)、(1 0 0) 面の場合について破壊エネルギーを計算した結果を示すグラフである。

【 0 0 4 7 】

図 5 に示すように、 α -鉄のモデルにおいて、(1 1 1) 面の破壊エネルギーが最も高く、即ち、強度が高いことが分かる。ここで、(1 1 1) 面は、面心立方格子構造における原子密度最大の結晶面であり、最も安定な結晶面である。このため、(1 1 1) 面は破壊強度が高く、耐キャビテーションエロージョン性に優れたものになる。

【 0 0 4 8 】

20

なお、図示および詳細な説明は省略するが、同様に分子動力学シミュレーションを行うことにより、 α -鉄のモデル、即ち、体心立方構造の鉄においては、原子密度最大の結晶面である (1 1 0) 面が最も破壊エネルギーが高く、耐キャビテーションエロージョン性に優れたものになる。また、体心正方構造の鉄においては、原子密度最大の結晶面である (0 1 1) 面が最も破壊エネルギーが高く、耐キャビテーションエロージョン性に優れたものになる。

【 0 0 4 9 】

まとめ

以上のように、本実施形態に係るステンレス鋼 1 によれば、キャビテーションエロージョンが問題となる流体機器部材の表面を原子密度最大の結晶面に制御することで、耐キャビテーションエロージョン性を向上させることができる。また、本実施形態は、特許文献 1 および特許文献 2 の場合と比較して、母材の表面のみに処理を行えばよいため、エネルギーやコストを低く抑えることができる。また、本実施形態は、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系の全てのステンレス鋼において耐キャビテーションエロージョン性を向上させることができる。

30

【 0 0 5 0 】

また、従来の 3 D プリントは、ラピッドプロトタイピング (Rapid Prototyping) や、従来の鋳造などの工法では容易に成形できない形状を成形することを目的として用いられている。即ち、「形状」を目的として 3 D プリントを用いている。これに対し、本実施形態は、3 D プリントを用いて、母材の表面に有利な特性を有する被覆層を形成するものである。即ち、「組成 (結晶構造)」、ひいては、その結晶構造に起因する「物性」を目的として 3 D プリントを用いている点で、従来とは大きく異なっている。

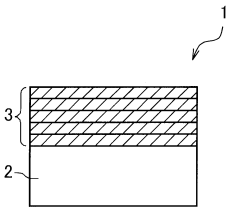
40

【 符号の説明 】

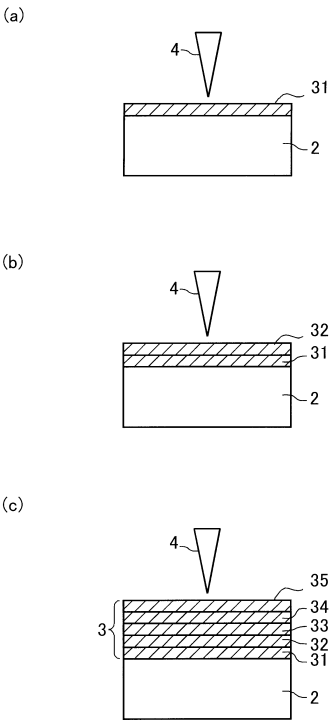
【 0 0 5 1 】

- 1 ステンレス鋼
- 2 母材
- 3 被覆材
- 3 1 ~ 3 5 被覆層
- 4 電子ビーム

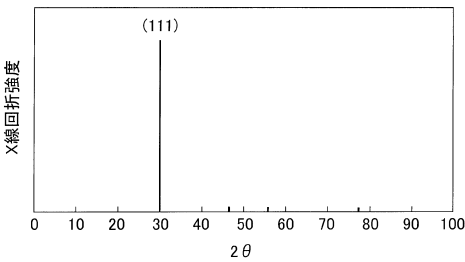
【図 1】



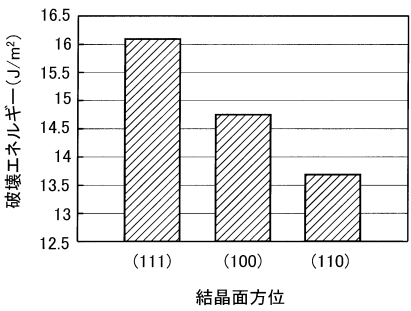
【図 2】



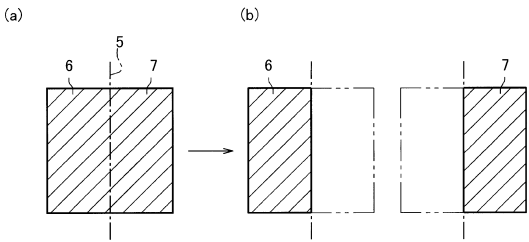
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0014039(US, A1)

特開2005-286152(JP, A)

特開2009-283783(JP, A)

特表2013-542867(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 26/00

B22F 9/00