

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298878

(P2005-298878A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C23C 24/04

C21D 7/06

F I

C 2 3 C 24/04

C 2 1 D 7/06

テーマコード (参考)

4 K O 4 4

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-114392 (P2004-114392)

(22) 出願日 平成16年4月8日(2004.4.8)

特許法第30条第1項適用申請有り 2003年10月  
11日 日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要(2003年秋期(第133回)大会)」に発表

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(71) 出願人 000154129

株式会社不二製作所

東京都江戸川区松江5丁目2番24号

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

(72) 発明者 春山 博司

茨城県日立市大甕町七丁目1番1号 株式

会社日立製作所内

最終頁に続く

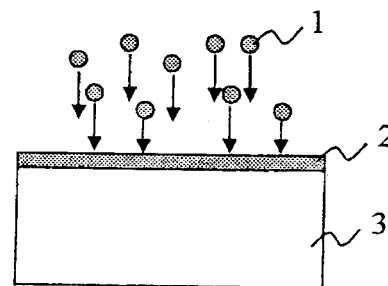
(54) 【発明の名称】 鋼の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で簡便な、耐水蒸気酸化性を向上することができる鋼の表面処理方法を提供する。

【解決手段】 鋼上に耐酸化性に優れた保護皮膜を形成する金属の粉末、またはこの金属を含む合金の粉末、またはこれらの混合体をショット材としてショットピーニング処理を行い、これらの粉末成分を鋼上に付着させた後に、空气中あるいは低酸素雰囲気中で予備酸化処理を行い、鋼表面に酸化物の保護皮膜を形成させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鋼上に耐酸化性に優れた保護皮膜を形成する金属の粉末、またはこの金属を含む合金の粉末、またはこれらの混合体をショット材としてショットピーニング処理を行い、これらの粉末成分を鋼上に付着させた後に、空气中あるいは低酸素雰囲気中で予備酸化処理を行い、鋼表面に酸化物の保護皮膜を形成させることを特徴とする鋼の表面処理方法。

## 【請求項 2】

ショット材が Cr であることを特徴とする請求項 1 に記載の鋼の表面処理方法。

## 【請求項 3】

処理される鋼が高 Cr フェライト系耐熱鋼であることを特徴とする請求項 2 に記載の鋼の表面処理方法。 10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この出願の発明は、高 Cr フェライト系耐熱鋼の表面処理方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、火力発電ボイラーや化学工業装置などの高温・高圧環境下でも使用できる高 Cr フェライト系耐熱鋼の表面処理方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、産業活動が活発になり、温室効果ガスが大量に排出された結果、気温が上昇する地球温暖化が環境問題として取り上げられている。そして、温室効果ガスは、石油や石炭などの化石燃料の燃焼などによって排出される二酸化炭素が最大の温暖化の原因とされている。このため、火力発電分野では、二酸化炭素の排出量を抑制し、化石エネルギー資源を有効利用するとともに、将来見込まれる電力需要の増大に対応するために、火力発電プラントの発電効率の向上が必要とされてきている。そして、発電効率を向上させるためには、蒸気温度と圧力の高温・高圧化が必要であるため、現在の超々臨界条件である 600、315 気圧よりさらに高い 650、350 気圧という環境で長時間使用できる耐熱鋼の開発が望まれている。 20

## 【0003】

火力発電プラントのボイラー等の高温・高圧で使用される耐熱鋼として、薄肉のチューブには高温強度に優れるオーステナイト系耐熱鋼が、また厚肉・大口径の主蒸気管や管寄せにはオーステナイト系耐熱鋼よりも低コストで熱伝導度が高く、かつ熱膨張率が小さいフェライト系耐熱鋼が使用されている。しかし、650 では従来の高 Cr フェライト鋼は長時間の使用に耐える強度と、特に耐酸化性の点で問題がある。そこで、高 Cr フェライト鋼の耐水蒸気酸化性の向上が重要な課題となっている。これまで、耐食性向上のため、たとえば、金属母材に鋼球でショットピーニング処理し、母材中の Cr を表面へ拡散促進させて、Cr 酸化膜を形成させる表面処理方法（特許文献 1、特許文献 2）や、亜鉛をショットピーニング処理によって、金属表面に付着させる処理方法（特許文献 3）が提案されている。 30

【特許文献 1】特開平 5 331670 号公報 40

【特許文献 2】特開平 11 351555 号公報

【特許文献 3】特開平 6 173032 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、上記のような従来の技術において、次のような問題点があった。すなわち、一般に高温水蒸気環境で耐酸化性の保護皮膜を形成するのに必要な Cr の含有量は、25 mass % 以上であるといわれている。このため、Cr の含有量が 9 ~ 12 % 程度のフェライト鋼については、鋼球のショットピーニング処理では緻密な保護皮膜を形成しないため、耐酸化性には効果がない。また、亜鉛をショットピーニング処理によって金属表 50

面に付着させる処理方法についても、耐酸化性を満足するものではなかった。

【0005】

この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、Cr含有量が十分でない高Crフェライト系耐熱鋼に対しても、安価で簡便な、耐水蒸気酸化性を向上することができる鋼の表面処理方法を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、鋼上に耐酸化性に優れた保護皮膜を形成する金属の粉末、またはこの金属を含む合金に粉末、またはこれらの混合体をショット材としてショットピーニング処理を行い、これらの粉末成分を鋼上に付着させた後に、空气中あるいは低酸素雰囲気中で予備酸化処理を行い、鋼表面に酸化物の保護皮膜を形成させることを特徴とする鋼の表面処理方法を提供する。第2には、ショット材がCrであることを特徴とする鋼の表面処理方法を提供する。第3には、処理される鋼が高Crフェライト系耐熱鋼であることを特徴とする鋼の表面処理方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0007】

上記のとおりこの出願の第1～3の発明によれば、安価で簡便な、耐水蒸気酸化性を向上することができる鋼の表面処理方法を提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下、さらに詳しく発明の実施の形態について説明する。

20

【0009】

この出願の発明は、鋼上に耐酸化性に優れた保護皮膜を形成する金属の粉末、またはこの金属を含む合金の粉末、またはこれらの混合体をショット材としてショットピーニング処理を行い、これらの粉末成分を鋼上に付着させた後に、空气中あるいは低酸素雰囲気中で予備酸化処理を行い、鋼表面に酸化物の保護皮膜を形成させることを特徴としている。ここで、予備酸化処理とは、たとえば、耐熱鋼を火力発電のボイラー等の水蒸気雰囲気中の酸化環境中で使用した際の水蒸気による耐熱鋼の酸化に対して、酸化環境中で使用する前に、耐熱鋼に耐酸化性の酸化物の保護皮膜を形成させるために、耐熱鋼を予め酸化処理することを意味している。

30

【0010】

図1は、ショットピーニング処理の態様を、図2は、予備酸化処理の態様をそれぞれ示した模式図である。ここでは、一例としてCrをショット材に用いた。図1に示されているように、Crショット材(1)が、母材(3)表面上に向けて噴射されて、母材(3)表面に衝突し、Cr付着層(2)が形成される。ショット材としては、耐酸化性に優れた保護皮膜を形成する金属なら何でも良く、Crの他にAlやSi等が考慮される。そして、これらの金属の粉末、またはこれらの金属を含む合金、またはこれらの混合体がショット材として使用される。このショット材の平均粒径は50～300 $\mu\text{m}$ が好適である。母材としては、たとえば、高Crフェライト系耐熱鋼を含むフェライト系耐熱鋼、オーステナイト系耐熱鋼等の耐熱鋼や、ステンレス鋼等が例示される。そして、ショットピーニング処理装置は、一般に使用されているものが利用可能である。このショットピーニング処理のショット材の噴射圧力は6.0～8.5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲が考慮される。噴射時間は、対象となる母材の大きさによって異なるが、たとえば、寸法10×20×2mmの試験片の場合には、一試験片あたり5秒以上が好適である。このように、母材上のCr付着層は、一般に使用されている装置で処理が可能で、ショット材も、ショットピーニングに必要な量だけ使用されるため、非常に低コストで形成される。

40

【0011】

次に、このCr付着層が形成された母材について、予備酸化処理を行う。この処理は、大気雰囲気中、あるいは、Ar、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>ガスなどの低酸素雰囲気中において、600～

50

800 で熱処理することで、図2に示したように母材(3)上にCr酸化物の保護皮膜(4)が形成される。熱処理時間は、大気雰囲気中では1時間程度、低酸素雰囲気中では20~100時間程度が考慮される。これによって、母材表面に0.3 $\mu$ m以下の厚さの酸化物の保護皮膜が形成される。

【0012】

以下に実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

【実施例】

【0013】

(実施例)

母材として、改良9Cr-1Mo鋼を使用した。この材料の組成は表1に示す。

【0014】

【表 1】

供試材	化学成分 (wt%)							
	C	Mn	Cr	V	Mo	Si	Ni	Fe
改良9Cr-1Mo鋼	0.08	0.49	8.34	0.23	0.89	0.34	0.09	bal.

10

20

30

40

この鋼から寸法 10 × 20 × 2 mm の試験片を切り出し、320 grit のエメリー紙で研磨した後、アセトン及びエタノールで洗浄し、平均粒径 50 μm の Cr を、噴射圧力 6.0 kg/cm<sup>2</sup> で、それぞれ 5, 10, 50 秒間噴射してショットピーニング処理を行った。その後、700 の大気雰囲気中で1時間の予備酸化処理を行った。そして、これらの鋼について、溶存酸素量が 10 ppb 以下、電気伝導度が 0.08 μS/cm<sup>2</sup> 以下の純水を供給し、650 の水蒸気雰囲気中で、100, 500, 1000 時間の水蒸気酸化試験を行った。この結果を図 3 に示す。

【0015】

また、ショットピーニング処理、予備酸化処理を行った後の改良 9Cr-1Mo 鋼の断

50

面SEM写真及びEDX線分析の結果をそれぞれ図4、図5に示す。この結果から、鋼表面には、厚さ0.3 $\mu$ m程度のCrとOの高いピークが見られ、Cr酸化物の保護皮膜の形成が確認された。

【0016】

さらに、650の水蒸気酸化試験を100時間実施した後の、改良9Cr-1Mo鋼の断面SEM写真及びEDX線分析の結果をそれぞれ図6、図7に示す。この結果から、鋼表面には、予備酸化処理後に生成した耐水蒸気酸化性のCr酸化物の保護皮膜が、健全に保たれていることが認められた。

(比較例)

未処理の改良9Cr-1Mo鋼について、実施例と同じ条件で水蒸気酸化試験を行った。この結果を図3に示す。

10

【0017】

この結果から、処理材の1000時間後の酸化増量は、未処理母材と比較して、1/2~1/4に低減していることが確認された。また、現在600で実用化されている改良9Cr-1Mo鋼の酸化増量と比較しても、650で1/2以下に低減可能であることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0018】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、低コストで、耐酸化性の保護皮膜の得られる処理方法が提供される。そして、この出願の発明によれば、超々臨界圧発電プラントで使用される主蒸気管や管寄せ等の厚肉高温構造部材への応用展開が期待でき、産業上においても有効に活用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】この出願の発明のショットピーニング処理の態様を示した模式図である。

【図2】この出願の発明の予備酸化処理の態様を示した模式図である。

【図3】改良9Cr-1Mo鋼の650水蒸気酸化に対する、Crのショットピーニング処理及び700の大気中で1時間の予備酸化処理による表面処理の影響を示した図である。

【図4】Crのショットピーニング処理の後、700の大気中で1時間の予備酸化処理を行った後の、改良9Cr-1Mo鋼の断面SEM写真を示した図である。

30

【図5】(a)~(d)は、図4のA-B間におけるFe, Cr, Oに対するEDX線分析の結果を示した図である。

【図6】Crのショットピーニング処理の後、700の大気中で1時間の予備酸化処理を行い、650の水蒸気酸化試験を100時間実施した後の、改良9Cr-1Mo鋼の断面SEM写真を示した図である。

【図7】(a)~(d)は、図6のA-B間におけるFe, Cr, Oに対するEDX線分析の結果を示した図である。

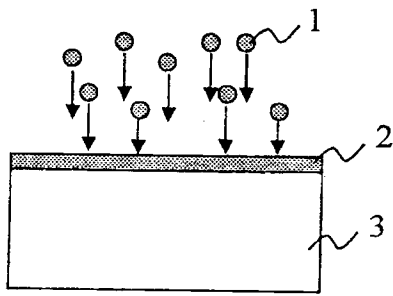
【符号の説明】

【0020】

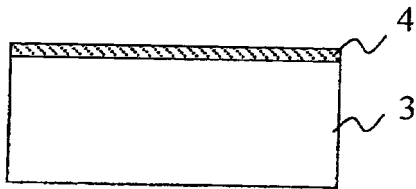
40

- 1 Crショット材
- 2 付着層
- 3 母材
- 4 保護皮膜

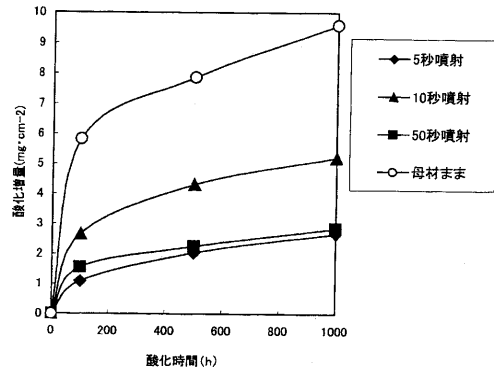
【 図 1 】



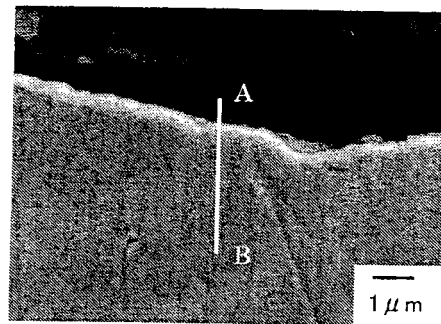
【 図 2 】



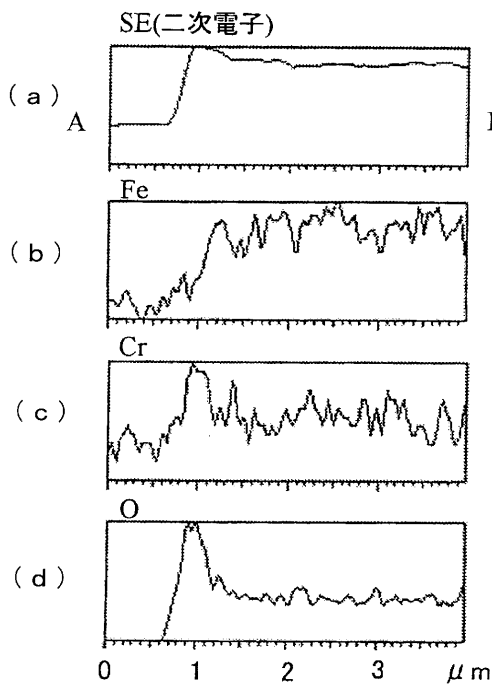
【 図 3 】



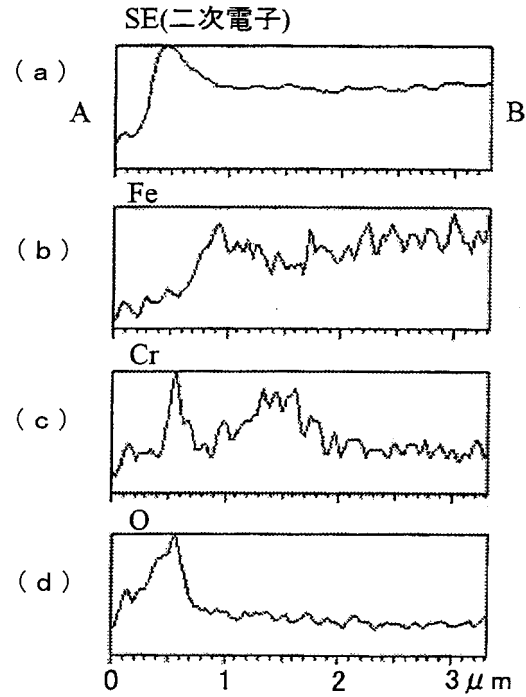
【 図 4 】



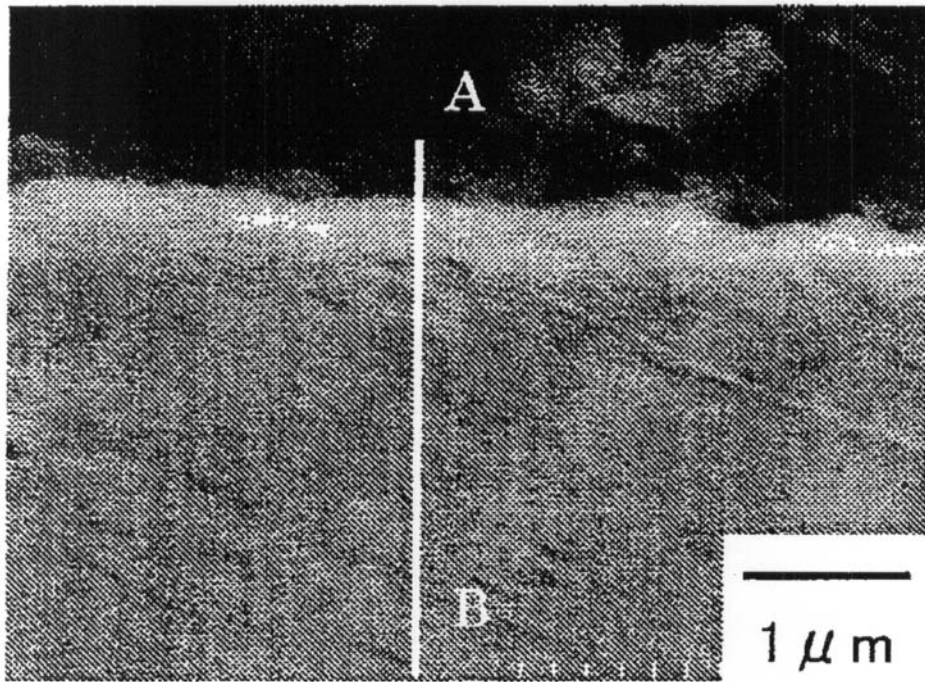
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 聖治

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 阿部 富士雄

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 石渡 正人

東京都江戸川区松江五丁目2番24号 株式会社不二製作所内

Fターム(参考) 4K044 AA02 BA02 BB01 BC02 BC11 CA12 CA23 CA62