(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7246187号
(P7246187)

(45)発行日　令和5年3月27日(2023.3.27)

(24)登録日　令和5年3月16日(2023.3.16)

(51)国際特許分類		FI		
C23C 28/00 (2006.01)		C23C	28/00	B
C23C 8/12 (2006.01)		C23C	8/12	
G21D 1/00 (2006.01)		G21D	1/00	W
C23C 10/08 (2006.01)		C23C	10/08	
C23C 10/14 (2006.01)		C23C	10/14	

請求項の数　9　（全14頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-521917(P2018-521917)
(86)(22)出願日　平成28年10月27日(2016.10.27)
(65)公表番号　特表2018-538435(P2018-538435A)
(43)公表日　平成30年12月27日(2018.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2016/059228
(87)国際公開番号　WO2017/075290
(87)国際公開日　平成29年5月4日(2017.5.4)
審査請求日　令和1年10月28日(2019.10.28)
(31)優先権主張番号　62/247,945
(32)優先日　平成27年10月29日(2015.10.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
前置審査

(73)特許権者　307026857
エレクトリック パワー リサーチ イン スチテュート インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９４３０４ パロ アルト ヒルヴィュー アベニュー ３４２０
(74)代理人　100078282
弁理士　山本 秀策
(74)代理人　100113413
弁理士　森下 夏樹
(74)代理人　100181674
弁理士　飯田 貴敏
(74)代理人　100181641
弁理士　石川 大輔
(74)代理人　230113332

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　腐食耐性のための金属構成要素に亜鉛－金属酸化物層を生成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

耐食層を有する完成金属製品を作製するための方法であって：

亜鉛を、半完成金属製品の金属本体の既存部分内に添加するステップであって、ここで、前記既存部分が、前記金属本体の金属表面から下に延在し、前記金属表面が前記半完成金属製品から生産される完成金属製品の使用の間に曝露される、ステップと；

前記添加後に、所定の形状の完成金属製品に半完成金属製品を形成させるステップと；

前記形成後に前記半完成金属製品を熱処理して、前記金属本体の部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップと

を含む方法。

【請求項２】

前記金属表面がクロムを含み、前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛－クロム酸化物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛混合金属酸化物を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項４】

第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面内に取り込むステップをさらに含む、請求項１に記載の方法。

【請求項５】

金属チューブの曝露内部表面と一体の耐食層を有する金属チューブを作製するための方

法であって：
亜鉛を、半完成金属製品の金属本体の既存部分内に添加するステップであって、前記既存部分が、前記金属本体の金属表面から前記金属本体内に延在するステップと；
前記添加の後に、前記半完成金属製品から金属チューブを形成させるステップであって、前記金属表面が、前記金属チューブの使用の間に曝露される前記金属チューブの内部表面であるステップと；
前記形成後に、前記金属チューブを熱処理して、前記金属チューブの既存部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップであって、前記亜鉛－金属酸化物層が前記金属表面に延在するステップと
を含む方法。
【請求項６】
前記添加後、前記形成後であって、冷間ピルガ圧延によるか、または冷間引き抜きプロセスを使用した前記熱処理前に、前記金属チューブを加工するステップをさらに含む、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記少なくとも１つの金属表面がクロムを含み、前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛－クロム酸化物を含む、請求項５に記載の方法。
【請求項８】
第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面内に取り込むステップをさらに含む、請求項５に記載の方法。
【請求項９】
耐食層を有する金属製品を作製するための方法であって：
金属物体の金属本体の一部分内に亜鉛を取り込むステップであって、ここで、前記部分が、対応する完成金属製品の使用の間に曝露される表面を有する、ステップと；
前記金属物体を完成金属製品に加工するステップと；
前記部分と一体である前記亜鉛を含む耐食層を形成するステップであって、ここで、前記耐食層が、前記部分の前記表面から前記対応する完成金属製品の前記本体へ延在するステップと
を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
発明の背景
発明の分野
本発明は、その種々の実施形態において、金属表面の腐食および金属種の放出を低減させるための、金属物体または製品の金属表面の最上部部分と一体の耐食層を製造する方法を提供する。特に、本発明は、金属の腐食および金属からの金属の放出を低減させるための、金属チューブの内部表面などの曝露表面と一体の安定化された亜鉛－金属酸化物または亜鉛混合金属酸化物層を有する完成金属物体または製品を製造するための方法を提供する。本発明は、その種々の実施形態において、一体型の耐食層を有する完成金属物体または製品も提供する。
【背景技術】
【０００２】
関連技術の記載
発電産業では、水冷システムにおける金属腐食は主要な信頼度因子である。水性腐食は、所与の条件下での金属種の溶解性により制御される、金属表面からの金属放出によって駆動される。金属、鋼または合金はいずれもそうした腐食に曝される。放出された物質は、しばしば、低流量域内または熱伝導表面上などのそのシステムのどこかに沈着して、汚れや効率損失を引き起こす。特に、原子力産業においては、金属の放出は、反応容器の外部での放射線場の発生源である。

【０００３】
金属表面を腐食から保護することによって金属腐食および金属の放出を低減させるための多くの技術が開発されている。例えば、原子力用途では、ｉｎ　ｓｉｔｕでの処理が、高温機能試験（ＨＦＴ）期間に、金属表面を「予備状態調節（ｐｒｅｃｏｎｄｉｔｉｏｎ）する」ために使用される。新型の加圧水型原子炉（ＰＷＲ）では、チュービングの内部表面を予備状態調節するために、蒸気発生器チュービングを、所与の期間、所与の化学で処理する。沸騰水型原子炉（ＢＷＲ）では、通常稼働の間に、原子炉冷却水を輸送するか、またはそれに曝露され得る給水チュービングおよび他の金属表面（例えば、給水加熱器）も予備状態調節することができる。そうした「予備状態調節」の期待は、稼働の間における後続する腐食および金属放出を制限する金属表面上の安定した腐食膜を提供し、それによって、プラント稼働の間における原子炉水中への放射性種の取り込みを低減させることである。残念ながら、そうした予備状態調節は、通常稼働の間の金属放出を回避させる安定した持続性のある耐食膜を提供しない。さらに、プラントは、そうした予備状態調節に利用できる時間を限られた量しか有していらず、別様に、大部分の金属表面上に安定な膜を樹立するのに必要である可能性がある多大な曝露時間を充てることもできない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００４】
したがって、曝露金属表面のためのより安定な耐食層、特にＰＷＲまたはＢＷＲ環境で使用される耐食層の必要性がある。特に、金属製品の曝露表面の最上部部分と一体のより安定な耐食層、例えば腐食および対応する金属の放出に耐性のある亜鉛－金属酸化物層を有する金属製品を創出するための製造方法の必要性がある。

【０００５】
発明の簡単な要旨
本発明は、使用されるとき少なくとも潜在的に腐食性の環境または腐食性環境に曝露され得る、その表面の少なくとも１つの最上部部分内に耐食層を有する完成金属物体または製品を製造するための方法を提供する。したがって、その耐食性酸化物層は、例えばｉｎ　ｓｉｔｕで保護層を作製することによって製造後に保護層を作製する（すなわち、そこでは、完成金属物体または製品は完全に製造されており、その目的とする使用のための準備ができていて、そうした使用のために導入されており、その後に、ただし使用前にその保護層が作製される）のとは対照的に、完成金属物体または製品を創出するために使用される製造方法の間に形成されると理解すべきである。一実施形態では、耐食層は、そこに亜鉛が取り込まれており、それが金属物体または製品中の金属と結合して亜鉛－金属酸化物層を形成する亜鉛－金属酸化物層である。一実施形態では、亜鉛－金属酸化物層は亜鉛－クロム酸化物層である。別の実施形態では、耐食層は、そこに亜鉛が取り込まれており、それが金属物体または製品中の１つより多い金属と結合して亜鉛混合金属酸化物層を形成する亜鉛混合金属酸化物層である。その亜鉛－金属酸化物層および亜鉛混合金属酸化物層は、ｉｎ　ｓｉｔｕで製造されている類似の層より安定であると理解すべきである。

【０００６】
一実施形態では、本発明は、耐食性酸化物層を有する完成金属製品を作製するための方法であって、亜鉛を、半完成金属製品から生産される完成金属製品の使用の間に曝露され得る半完成金属製品の少なくとも１つの表面中に取り込むステップであって、その半完成金属製品が金属を含むステップと；亜鉛の取り込み後に、所定の形状の完成金属製品に半完成金属製品を形成させるステップと；その形成後に、制御された環境中で半完成金属製品を熱処理して、その少なくとも１つの表面の最上部部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップとを含む方法を提供する。一実施形態では、半完成金属製品はクロムである金属を含み、形成される亜鉛－金属酸化物は、亜鉛－クロム酸化物層である。一実施形態では、その制御された環境は、水素および酸素の存在を含む。

【０００７】
別の実施形態では、本発明は、金属チューブの曝露内部表面の一部分内に耐食性酸化物

層を有する金属チューブを作製するための方法であって、亜鉛を、金属を含む半完成金属製品の少なくとも１つの表面内に取り込むステップと；半完成金属製品から金属チューブを形成させるステップであって、少なくとも１つの表面が金属チューブの内部表面であるステップと；その形成後に、制御された環境中で金属チューブを熱処理して、金属チューブの内部表面の最上部部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップとを含む方法を提供する。追加の実施形態では、熱処理後、その金属チューブを、冷間冷間ピルガ圧延によってまたは冷間引き抜きプロセスを使用してさらに処理する。別の実施形態では、亜鉛を、既に形成されている金属チューブに取り込み、続いて、熱処理し、その熱処理後、任意選択で、冷間ピルガ圧延によって、または冷間引き抜きプロセスを使用してさらに加工する。一実施形態では、半完成金属製品はクロムである金属を含み、形成される亜鉛－金属酸化物は、亜鉛－クロム酸化物層である。一実施形態では、その制御された環境は、水素および酸素の存在を含む。

【０００８】

別の実施形態では、本発明は、その金属をさらに処理することなく使用する準備ができている完成金属製品を含み、前記完成金属製品の少なくとも１つの表面内に耐食層を有し、前記耐食層が本明細書で説明する方法によって生産される、耐食性表面を有する金属製品を提供する。例えば、一実施形態では、プロセスは、亜鉛を、半完成金属製品から生産される完成金属製品の使用の間に曝露され得る半完成金属製品の少なくとも１つの表面中に取り込むステップであって、その半完成金属製品が金属を含むステップと；亜鉛の取り込み後に、所定の形状の完成金属製品に半完成金属製品を形成させるステップと；その形成後に、制御された環境中で半完成金属製品を熱処理して、その少なくとも１つの表面の最上部部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップとを含む。一実施形態では、半完成金属製品はクロムである金属を含み、形成される亜鉛－金属酸化物は、亜鉛－クロム酸化物層である。一実施形態では、その制御された環境は、水素および酸素の存在を含む。追加の実施形態では、金属製品はチューブを含み、その耐食層はチューブの内部表面内にあり、そのチューブおよび耐食層は本明細書で説明する方法によって創出されている。

【０００９】

本発明は、より安定であり、完成金属物体または製品の製造完了後にｉｎ　ｓｉｔｕで形成される耐食層より長期間の実行可能性を有しており、例えば、用役（ｓｅｒｖｉｃｅ）のために導入され連結されることによって、用役または使用の準備ができている、所与の完成金属物体または製品（例えば、そこで使用され得るプロセスにおいて連結されている完成金属チューブ）の製造方法の間に形成される安定な耐食層を提供することを理解すべきである。したがって、本発明は、亜鉛を、半完成金属物体または製品（すなわち、最後の構成要素の製造ステップの前）の所与の表面の最上部部分または上部部分に取り込んで、この製造方法において使用される後続する最終熱処理が、使用前に、亜鉛－金属酸化物または亜鉛混合金属酸化物層および安定した表面構造を生成することを確実にするために、このより安定な耐食層を提供する。結果として、下にある金属の腐食を低減させることができ、これは、資産信頼性ならびにプラントの稼働率および効率を大幅に増大させる可能性がある。そうしたことは、そうでない場合、そのような腐食の結果としてもたらされ得る任意の金属の放出の影響も低減させる。完成金属物体または製品が、加圧水型原子炉（ＰＷＲ）に付随する蒸気発生器チュービング、または沸騰水型原子炉（ＢＷＲ）からの原子炉冷却水に曝露され得る給水チュービングまたは他の金属表面（例えば、給水加熱器）として使用されるチューブを含み得る原子力用途では、流体中への金属の放出の低減は、そうでない場合これらのシステムの中のどこかで発生し得る放射線場を減少させることができる。

【００１０】

したがって、一部の実施形態では、本発明の結果は、ｉｎ　ｓｉｔｕでなされるような、最低限の腐食および金属放出を確実にするための任意の非常に長い予備状態調節期間を必要としない部品表面を提供することを理解すべきである。本発明は、任意のクロム含有鋼またはクロムなしの合金を含む任意の合金でできた電力プラントのため、特に、蒸気発

生器、熱交換器および湿分分離器のための、冷却剤循環部品の製造に広範に適用することができる。しかし、本発明は、配管および他の関連部品のために使用することもできる。新規の部品製造に重点は置かれるが、これらの原理は、寿命を延ばし、用役に戻して配置した際の金属放出を低減させることを目指して、既に使用されている化学的および／または物理的に清浄化された部品表面に適用することができる。

【００１１】

このプロセスを使用して製造された部品を設置することの利点には、部品の性能、信頼性および寿命の改善をもたらす腐食の低減；改善されたプラント衛生（ｐｌａｎｔ　ｈｅａｔｈ）、より少ない汚れ、低い活性化、改善されたコア性能および原子力プラントにおける燃料信頼性をもたらすより少ない金属放出；および、原子力プラントにおけるコア外放射線場を大幅に減少させ、それによってプラント人員への集積放射線被曝量（ＣＲＥ）を減少させる、特に、高ニッケル合金からのニッケルおよび鋼または他の任意の合金からのコバルトのより少ない金属放出が含まれる。

本発明の実施形態において、例えば以下の項目が提供される。

（項目１）

耐食層を有する金属物体を作製するための方法であって：

前記金属物体の使用の間に曝露され得る金属物体の少なくとも１つの金属表面の少なくとも一部分内に亜鉛を取り込むステップと；

前記少なくとも１つの金属表面の前記部分内に耐食層を形成させるステップと

を含む方法。

（項目２）

前記耐食層が亜鉛－金属酸化物層を含む、項目１に記載の方法。

（項目３）

前記金属表面がクロムを含み、前記亜鉛－金属酸化物層が亜鉛－クロム酸化物層を含む、項目１に記載の方法。

（項目４）

前記金属表面が、クロムを含む合金を含む、項目１に記載の方法。

（項目５）

前記金属表面が、ニッケル－鉄－クロムを含む鋼を含む、項目１に記載の方法。

（項目６）

第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面の前記部分内に取り込むステップをさらに含む、項目１に記載の方法。

（項目７）

前記第２の金属がクロムを含む、項目６に記載の方法。

（項目８）

耐食層を有する金属物体を作製するための方法であって：

前記金属物体の使用の間に曝露され得る金属物体の少なくとも１つの金属表面の少なくとも一部分内に亜鉛を取り込むステップと；

前記少なくとも１つの金属表面の前記部分内に亜鉛混合金属酸化物を含む耐食層を形成させるステップと

を含む方法。

（項目９）

前記金属表面が、クロムを含む合金を含む、項目８に記載の方法。

（項目１０）

前記金属表面が、ニッケル－鉄－クロムを含む鋼を含む、項目８に記載の方法。

（項目１１）

第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面の前記部分内に取り込むステップをさらに含む、項目８に記載の方法。

（項目１２）

前記第２の金属がクロムを含む、項目１１に記載の方法。

（項目１３）
耐食層を有する完成金属製品を作製するための方法であって：
亜鉛を、半完成金属製品から生産される完成金属製品の使用の間に曝露され得る前記半完成金属製品の少なくとも１つの金属表面内に取り込むステップと；
前記取り込み後に、所定の形状の完成金属製品に半完成金属製品を形成させるステップと；
前記形成後に前記半完成金属製品を熱処理して、前記少なくとも１つの表面の最上部部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップと
を含む方法。
（項目１４）
前記金属表面がクロムを含み、前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛－クロム酸化物を含む、項目１２に記載の方法。
（項目１５）
前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛混合金属酸化物を含む、項目１２に記載の方法。
（項目１６）
第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面の前記部分内に取り込むステップをさらに含む、項目１２に記載の方法。
（項目１７）
金属チューブの曝露内部表面と一体の耐食層を有する金属チューブを作製するための方法であって：
亜鉛を、半完成金属製品の少なくとも１つの金属表面内に取り込むステップと；
前記取り込みの前または後に、前記半完成金属製品から金属チューブを形成させるステップであって、前記少なくとも１つの金属表面が前記金属チューブの内部表面であるステップと；
前記形成後に、前記金属チューブを熱処理して、前記金属チューブの内部表面の最上部部分内に亜鉛－金属酸化物層を形成させるステップと
を含む方法。
（項目１８）
前記取り込み後、前記形成後であって、冷間ピルガ圧延によるか、または冷間引き抜きプロセスを使用した前記熱処理前に、前記金属チューブを加工するステップをさらに含む、項目１７に記載の方法。
（項目１９）
前記少なくとも１つの金属表面がクロムを含み、前記亜鉛－金属酸化物が亜鉛－クロム酸化物を含む、項目１７に記載の方法。
（項目２０）
第２の金属を、前記少なくとも１つの金属表面内に取り込むステップをさらに含む、項目１７に記載の方法。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】図１は、本発明の１つの実施形態による耐食層を有する金属製品を製造するための方法を示す図である。
【００１３】
【図２】図２は、本発明の１つの実施形態による耐食層を有する金属チューブを製造するための方法を示す図である。
【００１４】
【図３】図３は、金属表面の組成を示す理論計算の結果を、Ｉ６００ベース合金についての深さの関数として示す図である。
【００１５】
【図４】図４は、金属表面の組成を示す理論計算の結果を、ＳＳ３０４ベース鋼についての深さの関数として示す図である。

【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明は、付随の図面を参照して以下に説明される。本発明は、特定の実施形態と併せて説明されるが、本発明は、異なる実施形態を含み、多種多様な用途に適用され得ることを理解されたい。故に、以下の説明は、例示的であり、本発明の精神および範囲内の代替、修正、および均等物を網羅することが意図される。さらに、種々の実施形態が、用語「好ましくは」、「例えば」、または「一実施形態では」の使用によって説明され得るが、本発明は本説明に具体的に列挙され得ない他の実施形態も包含するため、この特徴付けは、本発明の実施形態のみに限定するものとして、またはそれを記載するものとして見なされるべきではない。さらに、本説明全体を通した用語「発明」、「本発明」、「実施形態」、および類似する用語の使用は、広く使用され、本発明が、一実施形態に結び付けて説明されている任意の特定の側面を要求する、もしくはそれに限定される、またはそのような説明が、本発明がなされ得るまたは使用され得る唯一の様式であると意味することは意図されない。
【００１７】
一般に、本発明は、金属物体または製品の曝露表面の最上部部分内に耐食層を有する完成金属物体または製品を製造するための方法を対象とする。言い換えれば、耐食層はその金属物体または製品と一体であり、金属物体または製品の表面からその金属物体または製品の内部へ延在している。したがって、耐食層は、所与の深さを有する金属の一体的な最上部部分であり、その表面は、潜在的に腐食性の環境または腐食性環境に曝露されているか、または曝露されるべき表面である。したがって、その金属のこの最上部部分の組成は、ここではそれが耐食層の組成を有しているので、金属物体のこの部分の初期の組成とは異なっている。
【００１８】
耐食層を持つように製造される金属物体または製品は、任意の金属または合金から構成され得ることを理解すべきである。例えば、Ｉｎｃｏｎｅｌ、Ｉｎｃｏｌｏｙ、ステンレス鋼、クロムモリブデン鋼、低合金鋼、Ｓｔｅｌｌｉｔｅ／Ｈａｙｎｅｓ合金、ハステロイ（Ｈａｓｔｅｌｏｙ）およびＵｌｔｉｍｅｔを使用することができる。一部の実施形態では、その金属または合金はクロムを含有する。他の実施形態では、金属または合金は、比較的低いレベルのクロムを含有するか、またはクロムを含有しない。
【００１９】
耐食層の表面が腐食性環境へ曝露され得る表面であるように、耐食層は、所与の金属または合金の一部分内に形成され得る。耐食層は、金属物体または製品の所与の表面の全体に沿って側方方向に延在する必要はないことを理解すべきである。しかし、一部の実施形態では、耐食層は、その表面が、金属物体または製品の特定の表面全体とともに延在する（ｃｏ－ｅｘｔｅｎｓｉｖｅ）ように形成され得る。他の実施形態では、金属物体または製品の所与の金属表面の一部分は耐食層をもたないが、その金属物体または製品の同じ表面の別の部分は耐食層を含有するように、耐食層の表面を、側方方向にだけ延在させることができる。
【００２０】
一実施形態では、本発明は、完成金属物体または製品の使用の間または流体の腐食性環境への曝露の間、長期的耐性を提供するのに十分安定な、亜鉛－金属酸化物または亜鉛混合金属酸化物から構成される耐食層を有する完成金属物体または製品の製造を対象とする。一実施形態では、本発明は、完成金属物体または製品の少なくとも１つの表面内に安定な亜鉛－金属酸化物層または亜鉛混合金属酸化物層から構成される耐食層を作製するために使用される。その亜鉛－金属酸化物層は、クロムなどのその金属中に内在的に存在する単一の金属と結合した亜鉛を含むことを理解すべきである。亜鉛混合金属酸化物層は、金属中に内在的に存在する１つより多い金属と結合した亜鉛を含むことを理解すべきである。一実施形態では、本発明は、例えばニッケル－鉄－クロムを含む鋼またはクロムを含有する任意の合金である完成金属物体または製品の表面内に安定な亜鉛－クロム酸化物層を

作製するために使用される。一部の実施形態では、安定な亜鉛－クロム酸化物層を作製するのに不十分な量のクロムしか存在しないことがあり得ることを理解すべきである。そうした場合、安定な亜鉛－クロム酸化物層を作製するために、以下で説明するように追加のクロムを添加することができる。

【００２１】

一部の実施形態では、他の金属を、耐食層を作製するために使用される金属と一緒に添加することができることを理解すべきである。例えば、耐食層を作製するために亜鉛が使用される一実施形態では、クロムなどの別の金属を、亜鉛と一緒に金属物体または製品中に取り込むことができる。この実施形態では、そうした添加の前に金属物体中に内在的に存在するクロムがあっても、また、金属物体または製品がクロムを含有しない場合でも、そのクロムは、金属物体または製品に添加されるか、または亜鉛と一緒に注入される。このようにして、例えば、金属物体または製品が所与の金属種を欠いていると考えられるような場合において、耐食層を作製するために添加されている金属に加えて、金属を添加することによって、金属物体または製品を向上させることができる。したがって、耐食層を作製するために使用される金属と組み合わせたそうした金属の添加を、金属物体または製品の最上層の所望の組成を確実にするために使用することができる。１つより多い金属を、耐食層を作製するために使用される金属と一緒に添加できることを理解すべきである。一部の実施形態では、取り込むことができる追加的な金属には、アルミニウム、モリブデン、チタン、ジルコニウム、白金および上記の混合物が含まれる。

【００２２】

より詳細には、耐食層を形成させるために組み合わせて使用される金属と一緒に、追加の１つもしくは複数の金属を取り込むまたは添加することによって、より良好な耐食層を形成させ得ることを理解すべきである。金属物体または製品の最上層の組成を調節することによって、耐食層を形成させるために特異的に使用される金属の取り込みと組み合わせて、耐食層自体のためにより望ましい組成をもたらす組成物が提供される。例えば、その金属物体または製品が、クロム不足であるかまたは比較的低いクロム濃度を有する場合、亜鉛などの耐食層を形成させるために特異的に取り込まれた金属と一緒でのクロムの取り込みまたは添加は、クロム濃度を増大させ、クロムが存在しない場合と比較してより良好な耐食層を提供する所望の亜鉛－クロム酸化物形成をもたらすように作用する。一部の実施形態では、取り込むことができる追加の金属には、アルミニウム、モリブデン、チタン、ジルコニウム、白金および上記の混合物が含まれる。

【００２３】

一実施形態では、本発明は、その金属チューブの使用の間にそれを通して腐食性流体が流れ得るその内側表面の最上部部分内に耐食層を有する金属チューブを製造する方法を対象とする。そうした金属チューブは、例えば、加圧水型原子炉（ＰＷＲ）に付随する蒸気発生器チュービング、または、沸騰水型原子炉（ＢＷＲ）からの原子炉冷却水を輸送するまたはそれに曝露され得る給水チュービングおよび他の金属表面（例えば、給水加熱器）として使用することができる。

【００２４】

本発明は、一般に、完成金属物体または製品の製造が完了した後に金属表面上に作られるまたは沈着される耐食層とは対照的に、製造方法の間に作られた耐食層を有する様々な完成金属物体または製品も対象とする。上述したように、耐食層は、その耐食層の表面が腐食性環境に曝露され得る表面であるように、所与の金属または合金の上部部分内または所与の金属または合金の表面内に形成される。ここでも、耐食層を持つように製造される金属物体または製品は、任意の金属または合金から構成され得ることを理解すべきである。

【００２５】

上記したように、一実施形態では、完成金属物体または製品は、腐食性流体を運ぶ金属チューブまたはチュービングであってよい。例えば、金属チュービングは、ＰＷＲに付随する蒸気発生器チュービング、またはＢＷＲからの原子炉冷却水に曝露され得る給水チュービングおよび他の金属表面として使用することができる。原子力環境でのそうしたチュ

ービングの使用は特に重要である。その理由は、チュービング自体への損傷に加えて、チュービングの任意の腐食は、金属が、チュービングからその流体中に放出され、しばしば、低流量域内または熱伝導表面上などのそのシステムのどこかに沈着し、汚れおよび効率損失を引き起こすようにするからである。特に原子力産業においては、これらの金属の放出は、そうでないように回避されるべきである原子炉容器の外部での放射線場の発生源である可能性がある。

【００２６】

一実施形態では、本発明は、潜在的に腐食性の環境もしくは腐食性環境または流体に曝露され得る、完成金属物体または製品の表面内に亜鉛－金属酸化物層または亜鉛混合金属酸化物層を有する完成金属物体または製品を作製するために使用され、そのような完成金属物体または製品を含む。一実施形態では、本発明は、潜在的に腐食性の環境もしくは腐食性環境または流体に曝露され得る、完成金属物体または製品の表面内に安定な亜鉛－クロム酸化物層を有するニッケル－鉄－クロムを含む鋼またはクロムを含有する任意の合金から、完成金属物体または製品を作製するために使用される。一実施形態では、本発明は、潜在的に腐食性の環境もしくは腐食性環境または流体に曝露され得る、完成金属物体または製品の表面内に安定な亜鉛－クロム酸化物層を有する、任意のクロムを含有しないか、あるいは、安定な亜鉛－クロム酸化物または十分な耐食層を形成させるのに必要なクロムを不十分な量でしか含有しない金属または合金を含む任意の金属または合金から創出される完成金属物体または製品を作製するのに使用される。

【００２７】

本発明の方法および製品の以下の種々の実施形態を図と関連して説明する。「金属」という用語の使用は、総称的であることが意図され、したがって、それは任意の金属または合金を含むことを理解すべきである。さらに、「半完成金属製品」という用語の使用は、使用の準備ができている完成金属物体または製品になる前に、さらなる加工をなお必要とするか、あるいは、そのために使用または販売の準備ができている完成金属物体または製品になる前に、アニーリングなどの完了しなければならない１つもしくは複数のステップまたはプロセスがなお存在する任意の金属物体を指すことを理解すべきである。例えば、半完成金属製品には、加熱金属（ｈｏｔ　ｍｅｔａｌ）から生産される製品、または、インゴット、ブルーム、鋼片、スラブ、ロッドおよびチューブラウンド（ｔｕｂｅ　ｒｏｕｎｄ）を含む加熱金属または溶鋼から鋳造される製品が含まれる。例えば、当業者に公知のような金属製造において一般に行われる焼なましまたは他のステップによって、これらの半完成金属製品がさらに加工されると、それらは完成金属製品となる。したがって、「完成」金属物体または製品は、標準的な金属製造方法においてさらなる加工ステップを必要としないものであり、その金属物体または製品は、そのために最終的に意図されるようにして使用する準備ができている。

【００２８】

本発明の方法によって作られる耐食層は、物理的に別個の層、例えば金属物体または製品の表面に取り付けられているクラッディング、あるいは金属物体または製品の既存の表面の最上部部分上に施用された追加的な別個のコーティングではないことも理解すべきである。むしろ、上述したように、耐食層は、その耐食層が、表面から金属物体または製品の内部へ延在するように、物体または製品自体の金属本体の最上部部分内で作られる。耐食層の深さは、その金属物体または製品の組成、およびその耐食層を形成させるために使用される金属、任意の追加の金属が添加されているかどうかということ、および、そのもとで耐食層が形成される条件に応じて変動し得る。したがって、この層の組成は、耐食層の下に存在するその金属の下にある部分の組成と異なり得、後者の組成は、出発金属または合金自体の組成または半完成金属製品の組成である。例えば、耐食層は、亜鉛をその金属に取り込み、続いて酸化して、金属物体の上部部分内に内在しており、かつ上記したようにその金属の曝露された外側表面から金属内の所与の深さまで延在する、亜鉛－金属酸化物層または亜鉛混合金属酸化物層を作り出すことによって作製することができる。

【００２９】

耐食層の組成は、その金属自体における深さとともに変化し得ることも理解すべきである。一例として亜鉛を使用すると、その金属中に拡散する亜鉛の量は、耐食層のその全体の深さまたは厚さに影響を及ぼし得る。さらに、耐食層内またはその金属自体の最上部部分内の亜鉛の濃度は、金属内の深さの関数として変化する可能性がある。したがって、耐食層の全体的な組成は、それ自体、金属自体内の深さとともに変化する可能性があり、その耐食層の深さは、例えば、製造の間に耐食層を作製するために使用される異なる方法および条件（例えば、金属を亜鉛と接触させるために使用される方法の種類、および接触の間の温度などのそうした方法のための操作条件、使用されるベース金属または合金の組成等）に応じて異なり得る。しかし、一実施形態では、耐食層の深さまたは厚さは、そのためにその組成が、耐食層の作製の前の金属自体の、下にある組成、または半完成金属製品の組成と異なる金属内の深さと定義することができる。一実施形態では、耐食層の深さまたは厚さは、亜鉛を含む組成を有する金属内の深さと定義することができ、そこでは、亜鉛は耐食層を形成させるために使用されており、その金属物体の初期組成は亜鉛を含有していない。一実施形態では、耐食層の深さまたは厚さは、亜鉛－金属（例えば、亜鉛－クロム）または亜鉛混合金属酸化物を含む組成を有する金属内の深さと定義することができる。

【００３０】

図１は、本発明の１つの実施形態による耐食層を有する金属製品を製造するための方法を例示する。このプロセス１００では、第１のステップ１０２において、亜鉛を、半完成金属物体または製品の少なくとも１つの表面内に取り込む。亜鉛を金属の表面中へ拡散させるために使用される具体的なプロセスに応じて、亜鉛を、その亜鉛に曝露されている１つまたは複数の表面内に取り込むことができる。例えば、亜鉛を、大きな金属部品ならびに熱交換器で使用されるチュービングを含む半完成金属物体または製品の任意の表面内に取り込むことができる。しかし、最低でも、亜鉛を、その完成金属物体または製品の使用の間に、腐食性環境、または潜在的に腐食性の環境に曝露され得る所定の金属表面内に取り込む。本発明のプロセスは、任意の完成金属物体または製品に適用し得ることを理解すべきである。一実施形態では、半完成金属物体または製品は、ニッケル－鉄－クロムを含む鋼、または例えばクロムを含有する任意の合金を含む任意の合金である。一部の実施形態では、半完成金属物体または製品は、任意のクロムを含有しない、あるいは安定な亜鉛－クロム酸化物または十分な耐食層を形成させるのに必要なクロムを不十分な量でしか含有しない金属または合金を含む任意の金属または合金から構成される。

【００３１】

亜鉛を、金属表面内に取り込むためのプロセスは、金属原子または化合物を当業界で公知の金属表面内に取り込むための任意のプロセスを使用して行うことができる。例えば、拡散型パック拡散処理（ｄｉｆｆｕｓｉｎｇ　ｐａｃｋ　ｄｉｆｆｕｓｉｏｎ）、拡散浸透処理（ｐａｃｋ　ｃｅｍｅｎｔａｔｉｏｎ）、化学沈着または蒸着プロセスを使用することができる。使用される亜鉛の形態は、金属表面内に拡散するか、または取り込まれ、最終的に亜鉛－クロム酸化物などの亜鉛－金属結合を形成し得る任意の形態の亜鉛であってよい。例えば、一実施形態では、ジエチル亜鉛またはジメチル亜鉛を使用し得る。一実施形態では、高度に反応性のジエチル亜鉛ガス（または他の亜鉛ガス）を、不活性ガスで希釈することができる。次いで、希釈されたジエチル亜鉛ガス（または他の亜鉛ガス）を、その中で亜鉛の拡散が望まれる所望の金属表面と接触させる。金属表面中への亜鉛の取り込みは、拡散などの任意の特定の化学的または物理的機構に限定されないことを理解すべきである。言い換えれば、金属表面中への拡散による金属原子または化合物の取り込みは、本発明を、拡散のプロセスによって特異的または排他的に、金属表面中への金属原子または化合物の取り込みに限定するものと解釈すべきではない。

【００３２】

ガス状のジエチル－亜鉛およびジメチル－亜鉛は、「枯渇（ｄｅｐｌｅｔｅｄ）」亜鉛、または活性化させ亜鉛－６５に転換できる亜鉛６４同位体を含まない亜鉛を有する金属物体または製品を製造するために使用できることを理解すべきである。前者の亜鉛－６５

は、原子力用途では最小限に抑えられるべきである。したがって、原子力環境で使用される場合、亜鉛－６４が枯渇した完成金属物体または製品を生成することが好ましい。しかし、原子力以外の用途で使用される完成金属物体または製品は、中性亜鉛を含む任意の亜鉛同位体組成で生成することもできることを理解すべきである。

【００３３】

ステップ１０４において、半完成金属物体または製品は、完成金属物体または製品に望ましい形状に成形される。亜鉛が半完成金属物体または製品中に取り込まれるので、次いでそれを、完成金属物体または製品に望ましい形状に成形しなければならない。したがって、ステップ１０４は、半完成金属物体または製品の完成金属製品に望ましい形状へ成形することである。例えば、完成金属製品が平らな金属パネルである場合、このステップ１０４で、金属スラブなどのどんな出発半完成金属物体または製品が使用されたとしても、その金属スラブは、所望の形状の平らな金属パネルへと成形され得る。ステップ１０４は、半完成金属物体または製品を取り、当業者に公知の金属製造方法で一般に行われるようにして、それを完成金属物体または製品に望ましい形状にするように成形するための当業界で公知の任意のプロセスを使用して実施することができる。

【００３４】

ステップ１０６では、完成金属物体または製品に望ましい形状を有する半完成金属物体または製品を熱処理する。この熱処理は、完成金属物体または製品の標準的な製造において使用される焼なましプロセスにおいて一般に行われるような半完成金属物体または製品の加熱を含む。この熱処理は、亜鉛－クロム酸化物層または亜鉛混合金属酸化物層などの安定な亜鉛－金属酸化物層の形成を促進するために、制御された環境において実施される。例えば、その制御された環境は、取り込まれた亜鉛が、半完成金属物体または製品の表面の最上部部分内に亜鉛－クロム酸化物層などの安定な亜鉛－金属酸化物層を形成するように、水素および酸素の存在を含み得る。この酸化物層の作製は、製造後の操作的な化学的曝露の間に実施される予備状態調節などの完成金属物体または製品を使用して作られる酸化物層より安定である、安定な酸化物層を提供する。理論に拘泥するわけではないが、熱処理の前に金属表面の一部分内に亜鉛を取り込むことによって、対応する亜鉛－金属酸化物層は、その場合亜鉛が混ぜ込まれるところまでの深さがより浅いｉｎ　ｓｉｔｕで形成される任意の亜鉛酸化物層と比較して、より深く延在する、または、より厚く、また、より安定で恒久的であると考えられる。

【００３５】

上述したように、１つまたは複数の追加の金属を、亜鉛と一緒に金属物体または製品中に取り込むことができることを理解すべきである。例えば、その中で、耐食層を作製するために亜鉛が使用される一実施形態では、クロムなどの別の金属を、亜鉛と一緒に金属物体または製品に添加することができる。一実施形態では、クロムを、亜鉛の取り込みと同様にして金属物体または製品中に取り込む。一実施形態では、クロムを、亜鉛の取り込みと同じ時間に金属物体または製品中に取り込む。任意の金属を、亜鉛と一緒に金属物体または製品中に取り込んで、金属物体または製品の最上部部分内に調整された金属組成物の作製を可能にすることができることを理解すべきである。例えば、その金属物体または製品が、所与の金属種が不足していると考えられるような場合では、そうした金属種を、耐食層を作製するのに使用される金属と一緒に最上部部分内を含む金属物体または製品中に取り込むことができる。１つより多い金属を、耐食層を作製するのに使用される金属と一緒に添加できることを理解すべきである。

【００３６】

上記に、金属物体または製品の製造、およびそうした製造の間に耐食層を形成させることの利益に関連して説明してきたが、他の実施形態では、製造後で、かつ、そうした金属物体または製品が使用または用役に供された後でも、なお、金属物体または製品のために耐食層を形成させることが可能である。一部の実施形態では、所定の位置またはｉｎ　ｓｉｔｕで、金属物体または製品と一緒に耐食層を形成させることが可能である。これらの状況では、耐食層を形成させるために使用される金属を、図１に関連して上記で説明した

のと同様にして、金属物体または製品中に取り込むことができる。追加の金属を、上記のようにして取り込むこともできることを理解すべきである。

【００３７】

図２は、本発明の１つの実施形態による耐食層を有する金属チューブを製造するための方法を例示する。製造する方法２００は、図２に示したプロセス２００が、特に、完成金属物体または製品として金属チュービングの製造を対象としていること以外は、図１に示したものと同様のものである。

【００３８】

第１のステップ２０２では、亜鉛は、この実施形態では、最終的に平らなストリップなどの金属チューブへと製造することができる半完成金属製品である、半完成金属製品の少なくとも１つの表面内に混ぜ込まれる。亜鉛の取り込みは、同様にして、図１に関連して上記した同じプロセスのいずれかを使用して実施することができる。しかし、この実施形態では、亜鉛を、最終的に金属チュービングの内部表面を形成し得る半完成金属製品の表面の最上部部分内に取り込むことが必要であることを理解すべきである。

【００３９】

第２のステップ２０４では、平らなストリップなどの半完成金属物体または製品を成形してチューブ（例えば、溶接チューブ）にする。このステップは、当業者に公知の金属製造方法で一般に行われるようにして実施される。しかし、金属チューブを形成させるのに使用されるプロセスに応じて、別の実施形態では、金属チューブが形成された後まで、亜鉛を、金属表面内に取り込むことができないことを理解すべきである。その場合、亜鉛を取り込む第１のステップ２０２は、金属チューブを形成させる第２のステップ２０４の後に行われ得る。この実施形態では、金属チューブ（例えば、シームレス金属チューブ）を、インゴットもしくはブルームまたは金属鋼片などの半完成金属物体または製品から形成させることができる。金属チューブが形成されたら、亜鉛を、図１に関連して上記したようにして金属チューブの内部表面内に取り込み得る。

【００４０】

次のステップ２０６では、金属チューブを、任意選択で（破線で表されるように）、さらに加工することができる。例えば、金属チューブの場合、冷間ピルガ圧延によって、または冷間引き抜きプロセスの使用によって、当業界で公知のようにしてそれをさらに加工することができる。

【００４１】

次のステップ２０８では、金属チューブを熱処理する。このプロセスは、図１に関連して説明したのと同様にして、同じ目的で実施することができる。

【００４２】

図３は、金属表面の組成の理論的計算例を、Ｉ６００ベース合金についての深さの関数として例示する。図４は、金属表面の組成の理論的計算例を、ＳＳ３０４ベースの鋼についての深さの関数として例示する。明確にするために、これらの図のそれぞれは、曝露表面（各グラフの左側）から金属内の所与の深さ（各グラフの右側）までの、金属の種々の成分の濃度を例示する。具体的には、ニッケル、鉄、クロムおよび亜鉛の相対濃度を、それぞれ、各グラフの底部から最上部部分まで個別的に示す。示したように、亜鉛（各グラフにおける最上部部分成分）の量の減少が、左から右へ、そこで亜鉛が存在せず、金属の組成が、亜鉛を取り込む前の出発半完成金属物体または製品の組成と同じである深さまで示されている。図３および図４は、これらの特定の金属についての理論計算の結果を例示するが、同様の金属は同様に挙動すると予測されることを理解すべきである。

【００４３】

本発明の種々の実施形態が、上記に説明された。しかしながら、代替実施形態が、可能であり、本発明は、上記に説明される具体的実施形態に限定されないことを理解されたい。

【図面】

【図１】

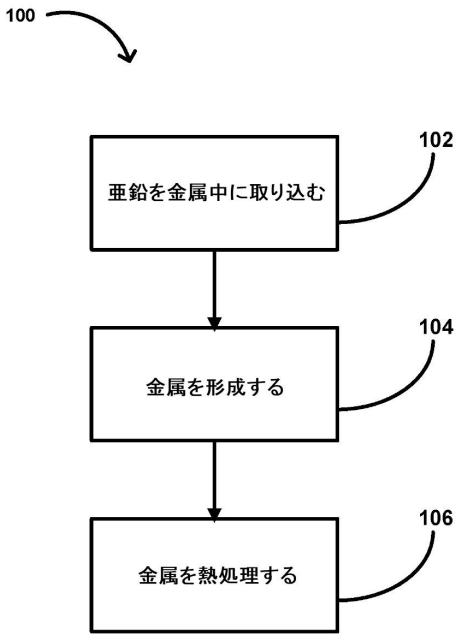

FIG. 1

【図２】

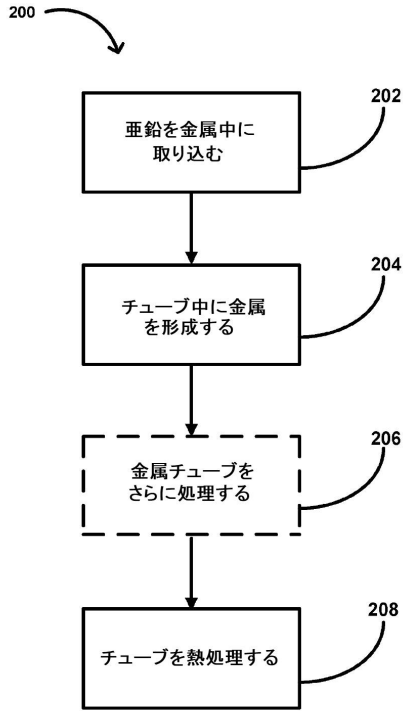

FIG. 2

【図３】

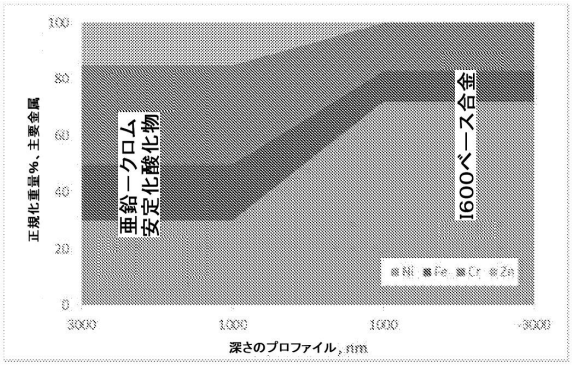

FIG. 3

【図４】

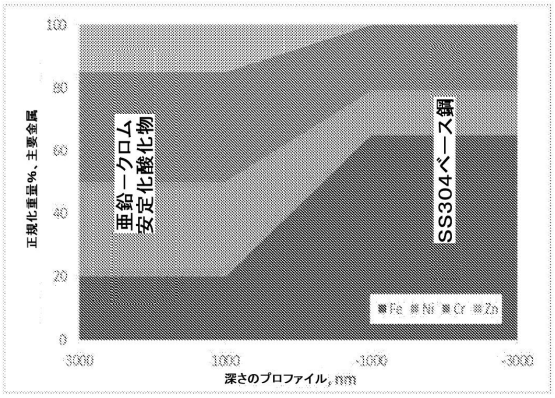

FIG. 4

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ２３Ｃ　10/60　(2006.01)　　Ｃ２３Ｃ　10/60

弁護士　山本 健策
(72)発明者　リドル， ジョン モリソン
アメリカ合衆国 バージニア ２４５５１， フォレスト， ウィンターベリー ドライブ １０５
(72)発明者　グレゴリッチ， カローラ アンマリー
アメリカ合衆国 カリフォルニア ９４５４６， カストロ バレー， ドミニク レーン １８４６６
(72)発明者　ウェルズ， ダニエル エム．
アメリカ合衆国 ノースカロライナ ２８２０５， シャーロット， スペンサー ストリート ３２０８

審査官　▲辻▼ 弘輔

(56)参考文献
特開２０００－３５２５９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２４９５２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２１０２８５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－００２９８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８１１２２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２８４７０４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－２０２４０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０７４２７２（ＪＰ，Ａ）
中国特許出願公開第１０３６６８０４３（ＣＮ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ　８／００－１２／０２
Ｃ２３Ｃ　２８／００－２８／０４
Ｇ２１Ｄ　１／００