

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 2 月 28 日 (28.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/023410 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 8/10 (2006.01) C21D 7/06 (2006.01)
B21B 45/04 (2006.01) C23G 3/04 (2006.01)
B24C 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316453
- (22) 国際出願日: 2006 年 8 月 23 日 (23.08.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エヌケー
ケーシームレス鋼管株式会社 (NKK TUBES) [JP/JP];
〒2100864 神奈川県川崎市川崎区池上町 2 番 1 号
Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南 雄介 (MI-
NAMI, Yusuke). 飯島 斉 (IIJIMA, Hitoshi). 吉田 素
久 (YOSHIDA, Motohisa). 福井 俊彦 (FUKUI, Toshi-
hiko). 小野 達雄 (ONO, Tatsuo).
- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門 1 丁目 2 2 番 1 2 号 S V A X T S ビ
ル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: AUSTENITE-BASE STAINLESS STEEL PIPE, FOR BOILER, HAVING EXCELLENT HIGH-TEMPERATURE STEAM OXIDATION RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐高温水蒸気酸化性に優れたボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管

(57) Abstract: This invention provides an austenite-base stainless steel pipe, for a boiler, having excellent high-temperature steam oxidation resistance, which austenite-base stainless steel pipe is used in a superheater and a reheater in a heat power plant. In particular, the austenite-base stainless steel pipe for a boiler has a Cr content of 16 to 20% by weight and has a cold worked inner face. The content of Cr at a position near the inner surface of the steel pipe is not less than 14% by weight, and the hardness of a 100 μ m position in the inner surface of the steel pipe is at least 1.5 times the average hardness of a parent metal, or a Hv hardness of not less than 300.

(57) 要約: 本発明は、火力発電の過熱器、再熱器に使用される耐高温水蒸気酸化性に優れたボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管に関し、特に、16～20重量%のCr量を含有し、鋼管内面が冷間加工されたオーステナイト系ステンレス鋼管であって、鋼管内表面近傍位置でのCr濃度が14重量%以上であり、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有する、ボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管に関する。

明 細 書

耐高温水蒸気酸化性に優れたボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管 技術分野

[0001] 本発明は、火力発電の過熱器、再熱器に使用される耐高温水蒸気酸化性に優れたボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管に関する。

背景技術

[0002] 火力発電の過熱器、再熱器には、高温強度の観点から、一般に、18Cr－8Ni鋼に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼が使用されている。蒸気温度が高くなるに従い、オーステナイト系ステンレス鋼においても、水蒸気により鋼管内面に酸化スケールが生成する。オーステナイト系ステンレス鋼は一般に熱膨張係数が大きいため、ボイラの停止、起動に伴う温度変化により、生成した酸化スケールは剥離し、ボイラ鋼管の曲がり部に堆積して管の閉塞を引き起こす。あるいは、剥離したスケールがタービン部へ飛散することによりタービン翼のエロージョンの原因となる。

[0003] 近年、CO₂の排出削減の観点から、火力発電の高効率化を実現すべく蒸気温度のより高温化が図られており、これらの用途に使用される鋼管内面の耐高温水蒸気酸化性の向上、特に酸化スケールの生成抑制と剥離防止は、ますます重要な技術課題となっている。

[0004] オーステナイト系ステンレス鋼の耐水蒸気酸化性の向上対策として、これまで、(1)高Cr鋼管、例えば25%Cr鋼管の使用、(2)細粒鋼管の使用が実施されてきた。高Cr鋼管の場合、オーステナイト一相とするためにNi量を必然的に増加する必要があり、高価な鋼管にならざるを得ない。また、オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒を細粒化して耐水蒸気酸化性を改善する細粒鋼管の使用は、蒸気温度の上昇に対しては効果が十分でなく、酸化スケールが生成し、生成したスケールの剥離によるトラブルが起こる。

[0005] また、特開昭53－114722号公報、特開昭54－138814号公報、特開昭55－58329号公報、特開昭58－39733号公報には、冷間加工と熱処理とを組み合わせた耐水蒸気酸化性の向上策が提案されている。これらは、冷間加工後に熱処理するこ

とにより、冷間加工部の再結晶に伴う結晶粒の細粒化、または熱処理時に生成する酸化皮膜の効果により、耐水蒸気酸化性を向上させる方法である。しかし、上述した細粒鋼管と同様に、酸化スケールが生成し、長期間にわたり耐水蒸気酸化性を維持することは期待できない。

[0006] これらに対して、オーステナイト系ステンレス鋼管の内表面のみを冷間加工して、耐水蒸気酸化性を向上させる方法が提案されている。特開昭49-135822号公報：「オーステナイトステンレス鋼からなるボイラ用および熱交換器用鋼管の高温水蒸気による酸化の防止法」および特開昭52-8930号公報：「オーステナイトステンレス鋼の高温水蒸気による酸化防止方法」には、鋼管内面にショットブラスト加工して加工硬化することにより、実際のプラントで使用しても良好な耐水蒸気酸化性が得られたことが開示されている。この方法で製造した鋼管は、実施例に示されるように、蒸気温度569℃においては、十分な耐水蒸気酸化性を示した。

[0007] この方法で製造した鋼管については、鋼管内面にショットブラスト加工したとき生成する硬化層の深さおよびショットブラスト加工なしの場合と比較した機械的性質が報告されている(加根魯和宏、南雄介：「ショット加工管の機械的特性」、火力原子力発電、Vol.30、No.4、pp99-xx.(Apr.1979))。

[0008] しかしながら、近年の超々臨界圧の蒸気温度593℃以上の蒸気条件においては、上記の鋼管内面をショットブラスト加工により加工硬化層を形成した鋼管であっても、必ずしも十分な耐高温水蒸気酸化性を有していないことが確認された。このため、より優れた耐高温水蒸気酸化性を有するオーステナイト系ステンレス鋼管が望まれている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、593℃以上の高温蒸気に対して優れた耐高温水蒸気酸化性を有するボイラ用オーステナイトステンレス鋼管を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、小径、長尺鋼管の内表面に冷間加工を与える方法について鋭意研究した結果、火力発電プラントにおいて高温蒸気に接する過程で鋼管内面に形成

されるCr濃化内層スケールが高温蒸気に対する耐水蒸気酸化性を向上させることを知見した。すなわち、従来技術のボイラ用鋼管は、鋼管内面を加工硬化したにもかかわらず、蒸気温度569℃における耐水蒸気酸化性は十分であるものの、蒸気温度593℃以上においては必ずしも十分ではないのは、鋼管内表面へのCr濃化内層スケールの生成が十分ではなかったこと、およびこのCr濃化内層スケールの生成は冷間加工量のみならず鋼管内表面近傍位置のCr量に依存し、鋼管内表面への冷間加工量が十分であること、および鋼管内表面近傍位置のCr量が所定量以上にあること、のいずれもが満たされるときに耐水蒸気酸化性を向上するCr濃化内層スケールが生成できること、を知見して本発明を完成するに至った。

- [0011] すなわち本発明は、16～20重量%のCr量を含有し、鋼管内面が冷間加工されたボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管であって、鋼管内表面近傍位置でのCr量が14重量%以上であり、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有するボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管である。また、鋼管内面に施す冷間加工は、ショットブラスト加工であることが好ましい。
- [0012] 本発明はさらに、(a) 16～20重量%のCr量を含有するオーステナイト系ステンレス鋼の熱間圧延素管または熱間押出素管を準備する工程、(b) 熱間圧延素管または熱間押出素管を溶体化熱処理する工程、(c) 溶体化熱処理した鋼管の内面に生成した酸化スケールおよび鋼管内面側の母材部の一部を除去し、鋼管内表面近傍位置でのCr量を14重量%以上になるように脱スケールする工程、および(d) 脱スケールした鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有するように、脱スケールした鋼管の内面に冷間加工を行う工程、を含むボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法である。また、工程(a)と(b)との間に、(b2) 熱間圧延素管または熱間押出素管を冷間圧延加工または冷間引抜加工する工程を含むことができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]最終溶体化処理後のオーステナイト系ステンレス鋼管内表面からのCr量を示す図である。

[図2]ショットブラスト加工により鋼管内面が冷間加工されたボイラ用オーステナイト系

ステンレス鋼管の鋼管内表面からの硬さ分布を、未加工の鋼管と比較して示す図である。

[図3]本発明鋼である鋼管No. Aの700℃、3000h水蒸気酸化試験後の内表面スケールの生成を示す写真である。

[図4]比較鋼である鋼管No. Gの650℃、3000h水蒸気酸化試験後の内表面スケールの生成を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、Cr含有量が16～20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼において、高温蒸気に接する過程で鋼管内面に形成されるCr濃化内層スケールが耐高温水蒸気酸化性を向上させる点に特徴がある。このCr濃化内層スケールは、鋼管内面に加えられる冷間加工量および鋼管内表面近傍のCr量に依存し、鋼管内表面への冷間加工量が十分でないか、鋼管内表面近傍位置のCr量が所定量に満たないか、のいずれか場合に、Cr濃化内層スケール生成が十分でなくなることを最初に説明する。

[0015] Crが濃化した薄い内層スケールは、ボイラ用鋼管の実際の使用温度である600～650℃の水蒸気に鋼管が曝され酸化される初期段階に、冷間加工を受けた鋼管の内表面に生成する。冷間加工量に依存したこのCr濃化内層スケールの形成が耐水蒸気酸化性を向上させる主因である。このCr濃化内層スケールは、鋼管の内表面近傍の母材部から内表面へCrが供給されるCrの拡散現象によって生成し、しかもCrの拡散は鋼管内面の冷間加工量に依存して促進される。生成するスケール厚さは、650℃で1000時間保持した後においても1 μ m以下と極めて薄い。しかし、十分に冷間加工した鋼管であっても、水蒸気酸化により、局所的に数十 μ mの球状のスケールが生成する場合がある。このような粗大な球状スケールは耐水蒸気酸化性の向上には効果が認められない。本発明者らは、粗大な球状スケールの生成原因を検討した結果、冷間加工量のみならず鋼管内表面近傍のCr量が大きな影響を与えることを知見した。

[0016] 実際のオーステナイト系ステンレス鋼管では、1000℃以上、あるいは高温強度の高

い鋼管では1100℃以上の温度で最終溶体化処理が実施される。この溶体化処理時に鋼管内表面には、酸化スケールが生成する。酸化スケールの生成により、鋼管の最表面からの厚さ方向のCr量の分布は、図1に示すように、酸化スケール近傍の母材部のCr量が著しく低下する。この酸化スケールは、その後の酸等による脱スケール処理により除去されるが、脱スケール処理の程度により、酸化スケールが除去されてもCr量が著しく低下した領域が鋼管内表面部に残存する場合がある。本発明者らは、鋼管内面に加える冷間加工量が十分であっても、所定のCr量に達しないCr量低下領域が鋼管内表面に残存した場合には、高温蒸気による酸化時に、耐高温水蒸気酸化性の向上には効果が十分ではないCr濃化内層スケールが形成されることを見出した。

[0017] そこで、所定のCr量に達しないCr量低下領域を明らかにすべく、最終溶体化処理後、溶体化処理で生成した酸化スケール及び鋼管内面のCr量低下領域の一部を除去する脱スケール条件を変えて脱スケール処理した小径、長尺鋼管をショットブラスト加工した。次いで、ショットブラスト加工した鋼管の長手方向中央部から解析用試験片を採取し、鋼管内表面近傍のCr量を、電子線マイクロアナライザーを用いて測定するとともに、水蒸気酸化試験を実施し、鋼管内表面近傍のCr量と水蒸気酸化試験との相関を詳細に検討した。なお鋼管内表面近傍とは、鋼管内面の最表面から4～6 μm 位置(以下、「鋼管内表面5 μm 位置」という)である。その結果、Cr含有量が16～20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼において、鋼管内表面5 μm 位置のCr量が14重量%以上となるように脱スケール処理を行えば、その後に冷間加工を十分に付与することにより、593℃以上の高温水蒸気に対して優れた耐水蒸気酸化性が得られることを知見した。

[0018] 次に、耐高温水蒸気酸化性に及ぼす冷間加工量の影響について検討した。冷間加工は、ボイラ用鋼管の使用温度で、表面近傍のCrの拡散を促進する作用があり、耐水蒸気酸化性を向上させる。冷間加工が十分でない場合、Crの拡散が十分に行われず、その結果、Cr濃化内層スケールが形成されずに厚いスケールが生成し、これがスケール剥離の原因になる。ショットブラスト加工による冷間加工を受けたオーステナイト系ステンレス鋼管は、図2に示すように、鋼管内面の最表面から鋼管の厚さ

方向に向けて硬さが徐々に減少し、その化学成分と熱処理条件に応じた母材の平均硬度に到達する。一方、冷間加工を受けていない未加工の鋼管は、鋼管内面の最表面から鋼管の厚さ方向に向けてほぼ一定の硬度を有する。

[0019] 593℃以上の高温水蒸気に対する冷間加工量の影響を検討した結果、冷間加工量は、加工層深さから定められる硬化領域の大きさよりも、絶対的な硬化度、すなわち鋼管内表面から所定位置で所定値以上の硬度を有することが、耐水蒸気酸化性を制御できる因子であることを知見した。具体的には、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上であることが必要である。なお、鋼管内表面100 μ m位置とは、鋼管の内面の最表面から95～105 μ mの範囲の位置をいい、加工層深さのほぼ1/2の位置に相当する。

[0020] 次に、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼管およびその製造方法について、より詳細に説明する。

[0021] 本発明は、Cr含有量が16～20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼を対象とする。火力発電の過熱器、再熱器には、使用温度に応じて、高温強度と経済性の観点から、炭素鋼、合金鋼、高Crフェライト鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼の中から材質とグレードが選択される。この中で、Cr含有量が16～20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼は、高温強度が高いことおよびコスト的な有利であるため、過熱器、再熱器の最も高い温度の部位に使用される。比較的温度の低い部位に使用される炭素鋼、合金鋼、高Crフェライト鋼は、熱膨張係数がオーステナイト系ステンレス鋼に比べて小さいことから、水蒸気による酸化スケールが鋼管内面に成長しても剥離等の問題は軽微である。使用される温度が高くかつ熱膨張係数が大きいオーステナイト系ステンレス鋼でのスケール剥離対策が緊急な課題であることから、本発明では上記のオーステナイト系ステンレス鋼を対象とした。

[0022] Cr含有量が16～20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼としては、JISで一般的に規定される18-8系のステンレス鋼、例えば、304(Cr:18～20重量%)、316(Cr:16～18重量%)、321(Cr:17～20重量%)、347(Cr:17～20重量%)グレードのステンレス鋼が含まれる。このほか、火力技術基準に登録されたステンレス鋼およびASMEに登録されているステンレス鋼として、304J1(Cr:17～19重量%)、321J

1 (Cr:17.5~19.5重量%)、321J2 (Cr:17.5~19.5重量%)、347J1 (Cr:17~20重量%)グレードも本発明の対象として含まれる。

[0023] 本発明においては、まず、工程(a):16~20重量%のCr量を含有するオーステナイト系ステンレス鋼の熱間圧延素管または熱間押出素管を準備する。この素管を製造する工程は当業者に公知のシームレス鋼管の製造方法が適用される。次に、工程(b):熱間圧延素管または熱間押出素管素管を溶体化熱処理する。溶体化熱処理は、一般的には、1000℃の以上で行うが、高温強度の高い鋼管では1100℃以上の温度で行う場合もある。素管は、このように、直接溶体化熱処理しても良いが、素管を冷間加工した後、溶体化加熱処理することもできる。すなわち工程(a)と(b)との間に、(b2)として、熱間圧延素管または熱間押出素管を冷間圧延加工または冷間引抜加工する工程をさらに含むことができる。

[0024] 溶体化熱処理を終えた鋼管は、次に、工程(c):鋼管内面に生成した酸化スケールおよび鋼管内面側の母材部の一部を除去し、鋼管内表面近傍位置でのCr量を14重量%以上になるように脱スケールする。脱スケール方法は、小径、長尺鋼管の管内面の酸化スケールおよびCr量低下領域の一部、すなわちCr量が14重量%未満の領域が除去できれば、酸等による酸洗除去または機械的に除去する方法のいずれでも良い。

[0025] 既に説明したように、Cr含有量が16~20重量%のオーステナイト系ステンレス鋼では、母材のCr量が18重量%であっても、最終溶体化処理時に生成する酸化スケール中にCrが濃化するため、母材部のCr量が低下し、特にスケール界面近傍の母材部では、Cr量は10%近くまで減少する場合がある(図1)。その後の酸等を使用する脱スケール処理により、表面酸化スケールとともに鋼管内面側の母材部の一部も除去されるが、一般的には、鋼管内面側にCr量低下領域が残存する。このCr量低下領域におけるCr量が14重量%未満であると、その後、鋼管内表面に冷間加工を十分加えても、高温水蒸気に接することで生じるCrの拡散量が十分ではなく、したがってCr濃化内層スケールの形成も十分ではない。本発明においては、Crの拡散量を確保できるCr量低下領域の最小値は、鋼管内表面近傍、すなわち鋼管内表面5 μ m位置でのCr量が14重量%であることを知見した。

- [0026] 脱スケール処理を終えた鋼管は、次に、工程(d):鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有するように、脱スケールした鋼管の内面に冷間加工を行う。鋼管内面に行う冷間加工としては、例えば、ショットブラスト加工のほか、鋼管を冷間で引き抜き加工する方法、内面にプラグを挿入して鋼管内表面をこする方法、内面をグラnder加工する方法、管内に挿入したリングを偏芯させて回転させる方法等があげられる。
- [0027] これらの鋼管内面に行う冷間加工は、いずれも、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有する硬化領域を形成することができる。とりわけ、装置の簡便性および鋼管内面に所望の加工硬化量を付与できる硬化度の制御性の点から、ショットブラスト加工が好ましい。ショットブラスト加工の場合の加工条件は、鋼管内表面側に上記した硬化度が得られるように、ショットブラスト加工に使用する粒子、粒子吹付け圧力および粒子吹付け量を適宜選択することができる。
- [0028] 本発明において耐水蒸気酸化性が向上するのは、実際の使用温度である600～650℃の蒸気条件に鋼管が曝されることによって生じる酸化の初期段階に、母材側のCrが加工硬化度の大きい鋼管内表面側に拡散し、Crが濃化した内層スケールを形成することに起因する。そして、このようなCr濃化内層スケールを形成するためには、鋼管内表面近傍位置のCr量が所定量、すなわち14重量%以上であり、かつCrの拡散を促進させる所定の冷間加工量、すなわち、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有する硬化領域を形成する加工量により、十分な耐水蒸気酸化性を得ることができる。そして、結晶粒の細粒化や冷間加工後に熱処理する従来技術の方法、あるいは、鋼管内面にショットブラスト加工した従来技術の方法によるオーステナイト系ステンレス鋼管が、高温、長時間での耐水蒸気酸化性が十分でなく、実際のプラントでスケール剥離を生じているのは、耐水蒸気酸化性の点で必須である本発明の2つの要件の何れか一方を満たしていないからである。

実施例

- [0029] 以下に実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例

に限定されるものではない。

[0030] 熱間押出素管を用い、冷間引抜加工、溶体化熱処理、常温の10%硝酸+2%フッ酸溶液による脱スケール処理を経る公知の工程の後、鋼管内面をショットブラスト加工して、過熱器、再熱器用の18-8オーステナイト系ステンレス鋼管(No. A~G)を製造した。グレードは、SUS321H、SUS347H、SUS316Hおよび火力基準材のSUS321J1Hである。鋼管の寸法は、外径、肉厚は表1に示すとおりであり、長さはいずれも6000mmであった。脱スケール処理条件は、上記の酸洗溶液中で、鋼管No. A~DおよびGは15分間、鋼管No. E、Fは5分間行った。また、ショットブラスト加工条件は、粒子吹付け圧力4.0kg/cm²以上、粒子吹付け量0.023kg/cm²/min以上の条件で、粒子吹付け圧力を変えることで、鋼管No. A~Fと鋼管No. Gの硬化度を変えた。

[0031] ショットブラスト加工を施した鋼管の長手中央部から、分析用試料を採取し母材のCr量および鋼管内表面5μm位置のCr量を、日本電子株式会社製の電子線マイクロアナライザーEPMA(JXA8900RL)を用いて測定した。併せて、硬さ測定用および水蒸気酸化試験用試料も採取した。硬さの測定位置は、鋼管肉厚方向の中心部および鋼管内表面100μm位置である。硬さの測定は、ビッカース硬度計を用いて、鋼管肉厚方向の中心部は荷重10kg、鋼管内表面100μm位置は荷重100gで、各々5点測定し平均を求めた。水蒸気酸化試験は、JIS Z2287-2003に従って実施した。試験温度、時間は、600℃、650℃および700℃で3000時間である。水蒸気酸化試験後、円周方向面を研磨し、鋼管内表面に生成した酸化スケール厚さを光学顕微鏡で測定し、酸化スケール厚さが、5μm未満を「○」、5~10μmを「△」、10μm超えを「×」と判定し、表1中に示した。

[0032] 鋼管内表面近傍位置でのCr濃度が14重量%以上であり、鋼管内表面100μm位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有する、本発明例である鋼管No. A~Dは、いずれも、600℃、650℃および700℃で3000hの水蒸気酸化試験においても酸化スケール厚さが5μm未満であり、優れた耐高温水蒸気酸化性を示す。一方、鋼管No. E、Fは、鋼管内表面5μm位置のCr量が14重量%未満であることから、酸化スケール厚さが5μm以上となった。また鋼管内表面1

00 μm 位置の硬さが、母材の平均硬度の1.5倍未満であり同時にHv300以上を満たさない鋼管No. Gは、大きさ10 μm 以上の球状の酸化スケールが生成した。

[0033] 図3に、鋼管No. Aの700°C、3000h時間水蒸気酸化試験後の鋼管内表面の断面写真を示す。酸化スケールは、光学顕微鏡では観察されないほど薄い。一方、図4に示す鋼管No. Gの650°C、3000h水蒸気酸化試験後は、数十 μm の大きさの球状酸化スケールが生成している。このような球状酸化スケールは、その外層が剥離し、種々のトラブルの原因となることから、スケールがほとんど生成しない本発明鋼の優れる点は明らかである。

[0034]

表 1

鋼管 No.	鋼種	寸法 (外径×管厚) (mm)	母材 Cr 量 (%)	内表面 5μ m の位置の Cr 量(%)	母材の硬さ (HV)	内表面 100μm の位置の硬さ (HV)	HV/100μm /HV 母材	600℃、3000 h の水蒸気酸化 スケール	650℃、3000h の水蒸気酸化 スケール	700℃、3000 h の水蒸気酸化 スケール	備考
A	SUS321H	φ45 x 8.0	17.9	16.5	168	310	1.85	○	○	○	本発明鋼
B	SUS321H	φ57 x 4.5	17.4	15.8	175	305	1.74	○	○	○	本発明鋼
C	SUS347H	φ51 x 8.0	17.5	15.5	155	240	1.55	○	○	○	本発明鋼
D	SUS321J1	φ51 x 3.2	18.2	16.3	195	330	1.69	○	○	○	本発明鋼
E	SUS316H	φ45 x 6.0	16.4	12.5	167	314	1.88	×	×	×	比較鋼
F	SUS321H	φ64 x 4.2	18.0	13.4	180	310	1.72	△	△	×	比較鋼
G	SUS321J1	φ51 x 4.0	17.6	15.8	177	253	1.43	×	×	×	比較鋼

産業上の利用可能性

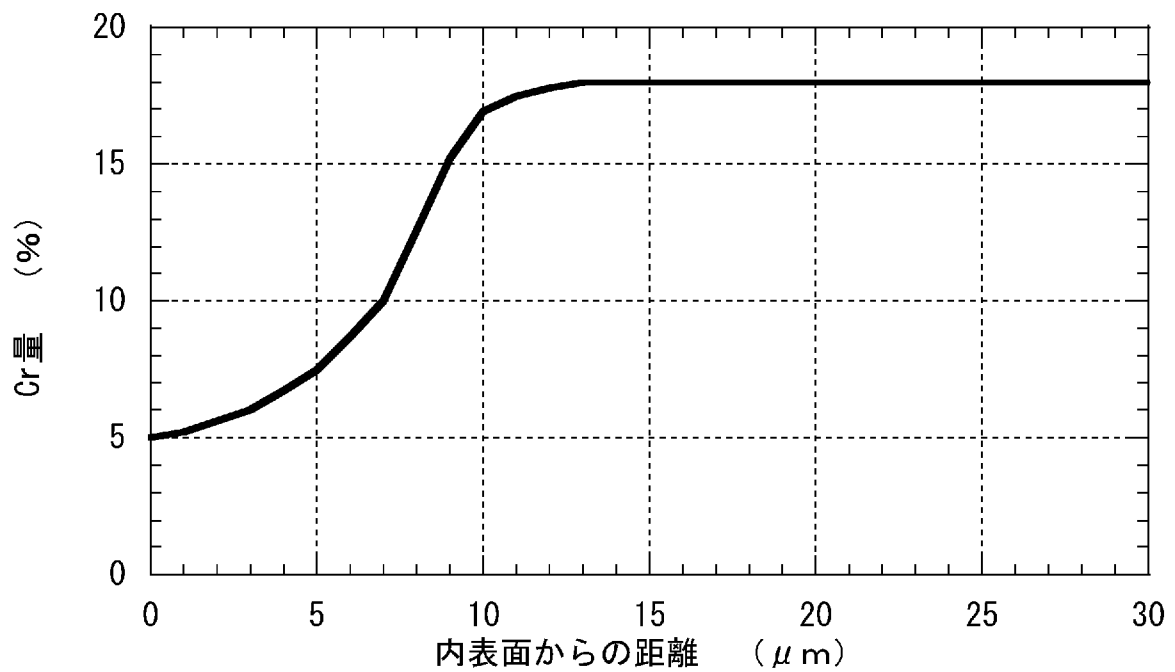
[0035] 本発明により、今後の高効率発電プラントに採用される593℃以上の蒸気条件で

使用される過熱器、再熱器用オーステナイト系ステンレス鋼管の鋼管内面の水蒸気酸化性を向上することができ、発電プラントの長期安定稼動に寄与するところが大きい。

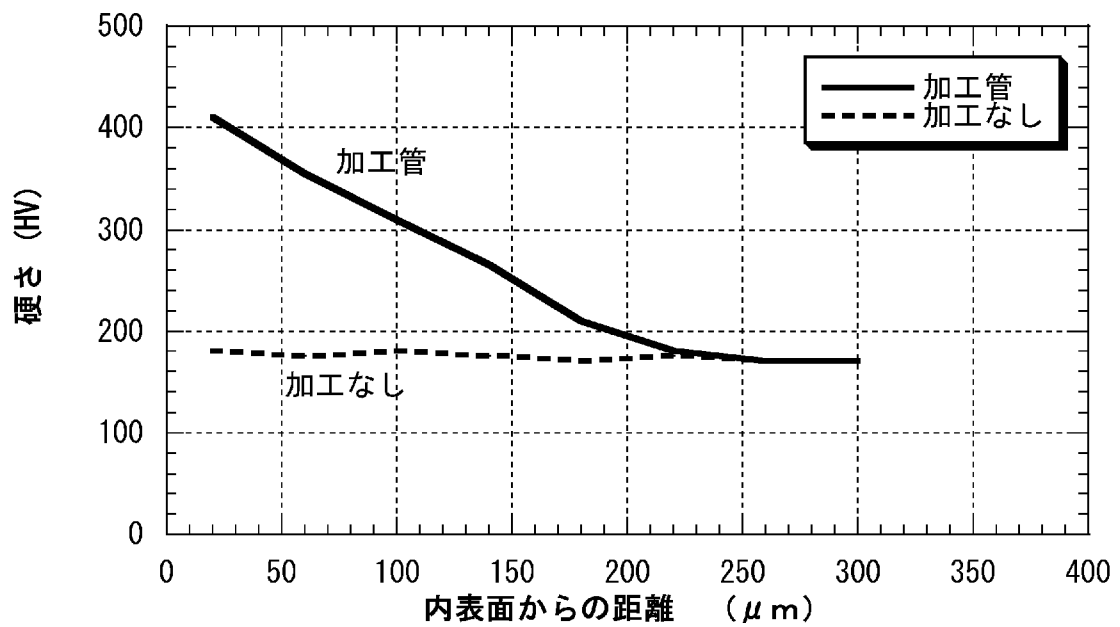
請求の範囲

- [1] 16～20重量%のCr量を含有し、鋼管内面が冷間加工されたオーステナイト系ステンレス鋼管であつて、鋼管内表面近傍位置でのCr濃度が14重量%以上であり、鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有する、ボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管。
- [2] 冷間加工がショットブラスト加工である、請求項1記載のボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管。
- [3] (a) 16～20重量%のCr量を含有するオーステナイト系ステンレス鋼の熱間圧延素管または熱間押出素管を準備する工程、
(b) 熱間圧延素管または熱間押出素管を溶体化熱処理する工程、
(c) 溶体化熱処理した鋼管の内面に生成した酸化スケールおよび鋼管内面側の母材部の一部を除去し、鋼管内表面近傍位置でのCr量を14重量%以上になるように脱スケールする工程、および
(d) 脱スケールした鋼管内表面100 μ m位置の硬さが母材の平均硬度の1.5倍以上またはHv300以上の硬度を有するように、脱スケールした鋼管の内面に冷間加工を行う工程、
を含むボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法。
- [4] 工程(a)と(b)との間に、(b2)熱間圧延素管または熱間押出素管を冷間圧延加工または冷間引抜加工する工程をさらに含む、
請求項3記載のボイラ用オーステナイト系ステンレス鋼管の製造方法。

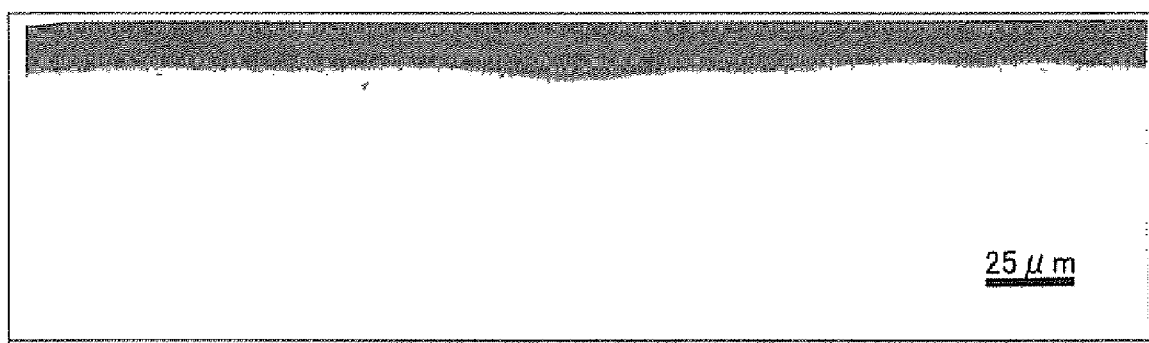
[図1]



[図2]

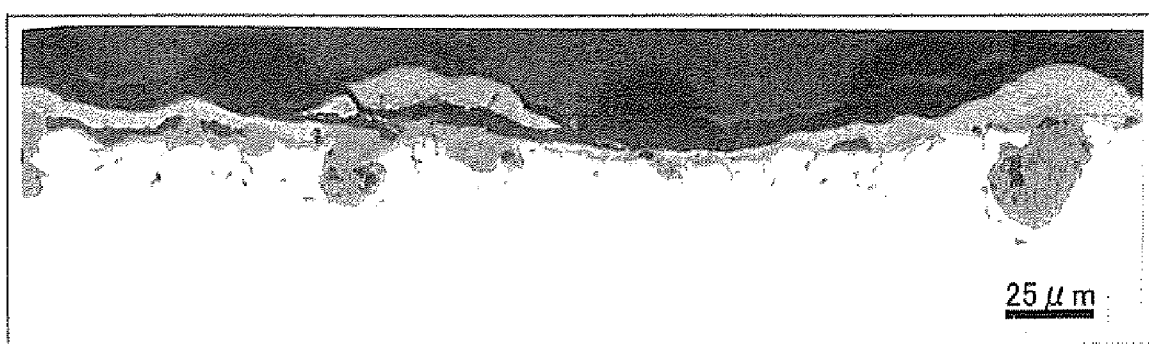


[図3]



銅管 No.A

[図4]



銅管 No.G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D8/10(2006.01)i, B21B45/04(2006.01)i, B24C1/10(2006.01)i, C21D7/06(2006.01)i, C23G3/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D8/10, B21B45/04, B24C1/10, C21D7/06, C23G3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-39733 A (NKK Corp.), 08 March, 1983 (08.03.83), Claims; page 1, lower right column, lines 1 to 5; page 2, lower left column, line 7 to page 4, upper right column, line 6 (Family: none)	1-4
Y	JP 2-228468 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 11 September, 1990 (11.09.90), Claims; page 1, lower right column, line 1 to page 2, upper left column, line 19; page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2006 (26.09.06)

Date of mailing of the international search report
03 October, 2006 (03.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316453

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-322489 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. Nos. [0033], [0036] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C21D8/10(2006.01)i, B21B45/04(2006.01)i, B24C1/10(2006.01)i, C21D7/06(2006.01)i, C23G3/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C21D8/10, B21B45/04, B24C1/10, C21D7/06, C23G3/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 58-39733 A（日本鋼管株式会社）1983.03.08, 特許請求の範囲、第1頁右下欄第1-5行、第2頁左下欄第7行-第4頁右上欄第6行（ファミリーなし）	1-4	
Y	JP 2-228468 A（石川島播磨工業株式会社）1990.09.11, 特許請求の範囲、第1頁右下欄第1行-第2頁左上欄第19行、第3頁右上欄第13行-左下欄第1行（ファミリーなし）	1-4	
Y	JP 6-322489 A（住友金属工業株式会社）1994.11.22, 特許請求の範囲、【0033】、【0036】（ファミリーなし）	1-4	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26.09.2006		国際調査報告の発送日 03.10.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 小川 武	4 K 9 2 7 0
		電話番号 03-3581-1101	内線 3435