

(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2000-248389
(P2000-248389A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 2 3 F 11/00		C 2 3 F 11/00	Z 4 K 0 6 2
15/00		15/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-52009	(71) 出願人	390002901 科学技術庁金属材料技術研究所長 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年2月26日 (1999.2.26)	(71) 出願人	396020800 科学技術振興事業団 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
		(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(74) 代理人	100093230 弁理士 西澤 利夫

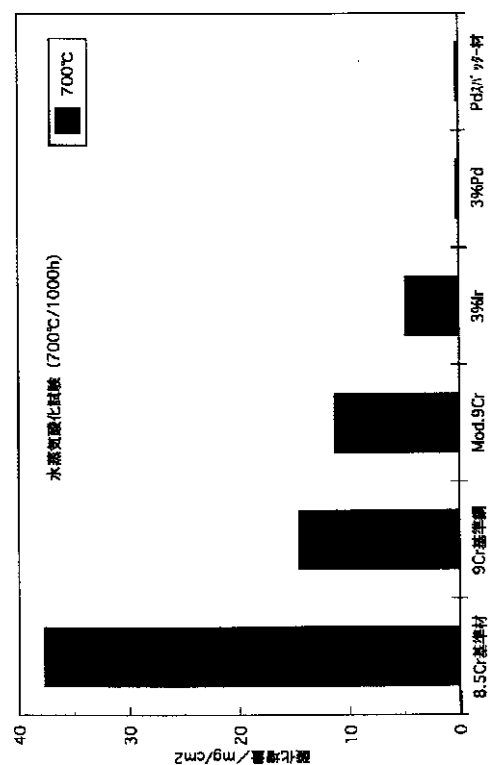
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱金属材料の耐酸化性の改善方法

(57) 【要約】

【課題】 高温・低酸素ポテンシャル雰囲気における耐熱金属材料の耐酸化性を改善する。

【解決手段】 耐熱金属材料に白金元素を存在させて、表面に保護性のある酸化皮膜を生成させる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱金属材料に白金元素を存在させ、耐熱金属材料の表面に保護性のある酸化皮膜を形成することにより、高温・低酸素ポテンシャル雰囲気での耐酸化性を改善することを特徴とする耐熱金属材料の耐酸化性の改善方法。

【請求項 2】 耐熱金属材料に白金元素の 1 種または 2 種以上のものをその総量原子%で 0.01 ~ 30% 添加する請求項 1 の耐酸化性の改善方法。

【請求項 3】 耐熱金属材料の表面部に白金元素の 1 種または 2 種以上のものを被覆ないし注入する請求項 1 の耐酸化性の改善方法。

【請求項 4】 表面に保護性のある酸化皮膜が形成されることにより高温・低酸素ポテンシャル雰囲気での耐酸化性を改善することのできる耐熱金属材料であって、酸化皮膜の形成を促進する白金元素が存在することを特徴とする耐酸化性の改善された耐熱金属材料。

【請求項 5】 耐熱金属材料には、白金元素の 1 種または 2 種以上のものがその総量原子%で 0.01 ~ 30% 添加されている請求項 4 の耐熱金属材料。

【請求項 6】 耐熱金属材料には、その表面部に、白金元素の 1 種または 2 種以上のものが被覆ないし注入されている請求項 4 の耐熱金属材料。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、耐熱金属材料の耐酸化性の改善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、火力発電所用ボイラ、化学工業装置などの高温で、低酸素ポテンシャル雰囲気で使用される耐熱金属材料の耐酸化性の改善のための新しい方法と、そのための耐熱金属材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】 耐熱鋼や耐熱合金等の耐熱金属材料の耐酸化性は、使用中に金属材料の表面に生成する緻密で保護性のある酸化皮膜に依存していることが知られている。たとえばクロム (Cr) 酸化皮膜等がこの保護性の皮膜として知られている。このため、従来より、耐熱鋼や耐熱合金の化学組成について、このような保護性のある酸化皮膜を構成するクロム (Cr) 等の元素の最適化等について検討が進められてきている。

【0003】 しかしながら、このような従来の検討にもかかわらず、火力発電所ボイラー等の高温で、かつ、酸素ポテンシャルの低い環境下では保護酸化皮膜の生成が充分でなく、逆に耐酸化性が低下するという問題が解消されなっていた。また、Al や Ti の酸化物のように、大気圧下での使用では緻密な皮膜を作りにくいものの、潜在的には保護性のある皮膜となる能力があると期待されながら十分に耐食性を発揮するに至っていない材料も少なくない。

【0004】 そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、高温・低酸素ポテンシャル雰囲気下においても保護性のある酸化皮膜の形成を促して耐熱金属材料等の耐酸化性を良好なものとすることができ、しかも、Al、Ti 等を主成分とする多様な酸化物による保護性のある皮膜を形成することもできる、耐熱金属材料の耐酸化性改善のための新しい方法と、そのことを可能とする新しい耐熱金属材料を提供することを課題としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第 1 には、耐熱金属材料に白金元素を存在させ、耐熱金属材料の表面に保護性のある酸化皮膜を形成することにより、高温・低酸素ポテンシャル雰囲気での耐酸化性を改善することを特徴とする耐熱金属材料の耐酸化性の改善方法を提供する。また、第 2 には、耐熱金属材料に白金元素の 1 種または 2 種以上のものをその総量原子%で 0.01 ~ 30% 添加する前記の耐酸化性の改善方法を、第 3 には、耐熱金属材料の表面部に白金元素の 1 種または 2 種以上のものを被覆ないし注入する耐酸化性の改善方法を提供する。さらにこの出願の発明は、第 4 には、表面に保護性のある酸化皮膜が形成されることにより高温・低酸素ポテンシャル雰囲気での耐酸化性を改善することのできる耐熱金属材料であって、酸化皮膜の形成を促進する白金元素が存在することを特徴とする耐酸化性の改善された耐熱金属材料を、第 5 には、耐熱金属材料には、白金元素の 1 種または 2 種以上のものがその総量原子%で 0.01 ~ 30% 添加されている耐熱金属材料を、第 6 には、耐熱金属材料には、その表面部に、白金元素の 1 種または 2 種以上のものが被覆ないし注入されている耐熱金属材料を提供する。

【0006】 この出願の発明は、以上のとおり、耐熱金属材料の表面に緻密な保護皮膜を形成する酸化物の構成元素とは異なる白金元素を耐熱金属材料に存在させることを本質的な特徴としている。これらの白金元素は、保護性のある酸化皮膜の生成を促す触媒的作用を果たすものと言ってよい。白金元素が高温酸化触媒として働くことは以前より知られていることであるが、耐熱金属材料表面に保護酸化皮膜を形成することを促すとの機能作用はこれまで全く知られておらず、報告もなされていないことである。保護性の酸化物の構成とは直接に関係のない元素としての白金元素によるこのような触媒的な作用は、これまで未知の機序に基づくものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下にこの発明の実施の形態について説明する。この発明の耐酸化性の改善方法においては、前記のとおり、耐熱金属材料に白金元素を存在させるが、この際の耐熱金属材料は、いわゆる耐熱鋼ある

いは耐熱合金と呼ばれる各種のものであってよい。耐熱金属間化合物も耐熱合金に含まれるものである。

【0008】白金元素については、Pd、Pt、Ir、Os、RuおよびRhの1種または2種以上のものがこの発明において用いられる。これらの白金元素は、耐熱金属材料に添加することによって存在させてもよいし、あるいは、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキ、さらにはイオン注入等の手段によって、耐熱金属材料の表面部に被覆ないし浸入して存在させてもよい。

【0009】添加によって存在させる場合には、当然に、耐熱金属材料の強度、靱性等の機械的特性も考慮してその割合を定めればよいが、一般的には、白金元素の総量としては、原子%で、0.01~30%の割合で存在させることが考慮される。より適当には、0.05~6%の範囲である。0.01原子%よりも少ない場合には、保護性のある酸化皮膜の生成効果が必ずしも充分でなく、また30原子%を超える場合には、その効果のさらなる向上は見込めないため経済的ではない。

【0010】表面部への被覆あるいはイオン注入による場合には、微量の白金元素の使用であってもその作用効果は充分に得られる。通常、たとえば水蒸気雰囲気下ではフェライト鋼の表面には鉄(Fe)を主成分とする保護性のない酸化皮膜が厚く形成される。このような保護性のない酸化皮膜は、耐熱金属の腐食を進行させて材料の劣化をもたらし、また厚く成長した酸化皮膜の剥離脱落は様々な不都合を生じさせる。しかし、この出願の発明によれば、フェライト鋼の使用中にCrを主成分とする緻密で保護性のある酸化皮膜の形成が促進されて、フェライト鋼の耐酸化性(耐食性)が大きく向上されることになる。耐酸化性と高温強度の特性の両立が容易となる。

【0011】白金元素の被覆あるいは注入を行う場合は、この処理によって耐熱金属材料の機械的性質が影響を受けることはほとんどない。また、耐熱金属材料の使用中に形成される保護酸化皮膜は極めて薄いので、皮膜の剥離の問題も生じない。また、この発明において

8.5Cr基準鋼：作成した実験用合金

Fe-0.15C-8.5Cr-2V-0.2V-0.05Nb

9Cr基準鋼：作成した実験用合金

Fe-0.08C-9Cr-3.3V-0.2V-0.05Nb-0.2Si-0.5Mn-0.05N-0.005B

Mod. 9Cr：改良9Cr1Mo鋼(市販されている耐熱鋼の1種)

Fe-0.1C-9Cr-1Mo-0.2V-0.06Nb-0.4Si-0.5Mn-0.1N

3% Ir：9Cr基準鋼にIrを3%添加した実験用合金

3% Pd：9Cr基準鋼にPdを3%添加した実験用合金

Pdスパッター材：9Cr基準鋼にPdをスパッター法によって被覆した実験用合金

【0018】3% Ir添加では、酸化増量は1/3にま

は、保護性の酸化皮膜がCr酸化物の場合だけでなく、Al酸化物、Ti酸化物等の各種のものであってよい。

【0012】そこで次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0013】

【実施例】(実施例1)9Cr-3.3W-0.08C-0.2V-0.05Nb-0.2Si-0.5Mn-0.05N-0.005B鋼(9Cr基準鋼)について、水蒸気中700-1000時間酸化における表面皮膜成長に及ぼすPd(パラジウム)添加の効果について評価した。

【0014】図1は、Pdを添加していない9Cr基準鋼について表面被膜の生成を示した破断面の顕微鏡写真であるが、母材料(9Cr基準鋼)の表面には130μm厚の皮膜が形成されており、最外表面には厚さ45μmの鉄酸化物(Fe₃O₄)膜が、またその下層には、85μmの(Fe·Cr)₃O₄の鉄・クロム混合酸化物膜が形成されている。

【0015】一方、図2は、合金添加元素として3原子%Pdを添加して溶製した9Cr耐熱鋼の破断面の顕微鏡写真であるが、母材料の表面には、0.5μm厚の保護性のあるクロム酸化物(Cr₂O₃)皮膜のみが生成されている。以上の結果から、Pdの添加が、耐熱鋼の表面での保護性のある酸化皮膜の形成を促し、鉄酸化物の生成を抑えて、耐酸化性を大きく向上させていることがわかる。しかも、クロムを主成分とする保護性のある酸化皮膜は薄いので、その剥離の問題は生じない。(実施例2)同様にして、合金元素として3原子%Irを添加した9Cr基準鋼、並びに、スパッタリングにより表面にPdスパッターを施した9Cr基準鋼についても、700-1000時間の水蒸気酸化試験を行った。その結果を図3に示した。

【0016】図3中の試料の略記号は次の表1のものを示している。

【0017】

【表1】

で低下しており、3%Pd添加、Pdスパッターの場合

には、1/20以下にまで低下していることがわかる。そして、いずれの場合も、クロムを主成分とする保護性のある酸化皮膜の生成のみが確認されている。この発明の場合の優れた耐酸化性がわかる。

【0019】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、高温・低酸素ポテンシャル雰囲気における耐熱金属材料の耐酸化性の改善が図られることにな

る。

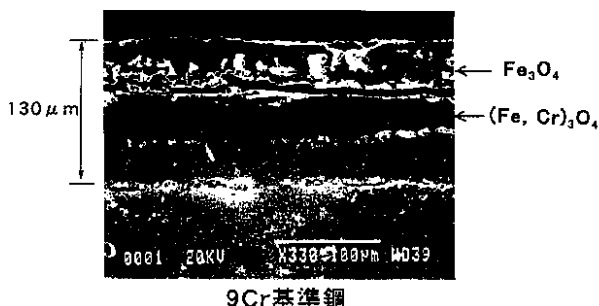
【図面の簡単な説明】

【図1】9Cr基準鋼の表面酸化膜を示した顕微鏡写真である。

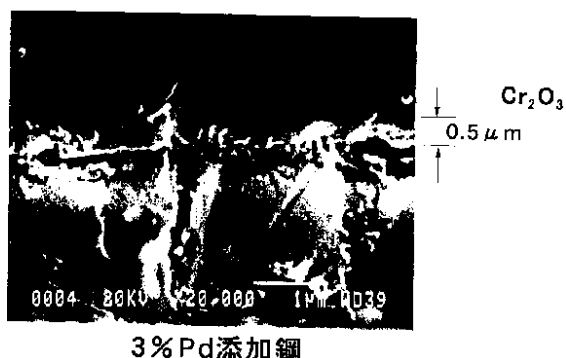
【図2】9Cr基準鋼に3%Pd添加した場合の表面酸化膜を示した顕微鏡写真である。

【図3】3%Ir添加、Pdスパッターの場合についても示した酸化増量の測定図である。

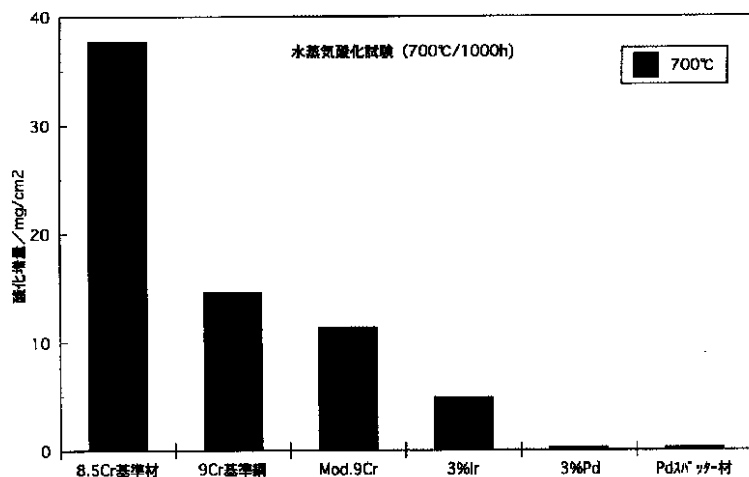
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 板垣 孟彦
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内
- (72)発明者 九津見 啓之
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内
- (72)発明者 藤綱 宣之
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内

- (72)発明者 五十嵐 正晃
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内
- (72)発明者 宗木 政一
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内
- (72)発明者 阿部 富士雄
茨城県つくば市千現1-2-1 科学技術
庁金属材料技術研究所内

Fターム(参考) 4K062 BA01 CA05 EA08 FA06 FA16
GA10