

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4447247号

(P4447247)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月29日(2010.1.29)

(51) Int.Cl.

C 2 2 C 19/05 (2006.01)

F 1

C 2 2 C 19/05

Z

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2003-167455 (P2003-167455)	(73) 特許権者	595104529
(22) 出願日	平成15年6月12日 (2003. 6. 12)		ヘインズ インターナショナル, インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2004-19005 (P2004-19005A)		アメリカ合衆国 インディアナ州, ココモ
(43) 公開日	平成16年1月22日 (2004. 1. 22)		, ウェスト パーク アベニュー 1020
審査請求日	平成18年1月12日 (2006. 1. 12)		
(31) 優先権主張番号	170945	(74) 代理人	100066692
(32) 優先日	平成14年6月13日 (2002. 6. 13)		弁理士 浅村 皓
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100087217
			弁理士 吉田 裕
		(74) 代理人	100080263
			弁理士 岩本 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸およびリン酸に対する耐食性を有するニッケル-クロム-モリブデン-銅合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

クロム：30.0～35.0%、

モリブデン：5.0～7.6%、

銅：1.6～2.9%、

マンガン：最大1.0%、

アルミニウム：最大0.4%、

シリコン：最大0.6%、

炭素：最大0.06%、

窒素：最大0.13%、

鉄：最大5.1%、

コバルト：最大5.0%、および残部：ニッケルおよび偶然含まれる不純物、以上の成分から成る、硫酸とリン酸に対する耐食性を有するニッケル-クロム-モリブデン-銅合金。

【請求項2】

質量%で、

クロム：32.3～35.0%、

モリブデン：5.0～6.6%、

銅：1.6～2.9%、
マンガン：0.22～0.29%、
アルミニウム：0.20～0.32%、
シリコン：最大0.6%、
炭素：最大0.06%、
窒素：最大0.13%、
鉄：最大5.1%、および

残部：ニッケルおよび偶然含まれる不純物、
以上の成分から成る、請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金。

【請求項3】

最大1.75質量%（ゼロを含まず）のコバルトを含む請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金。

【請求項4】

前記偶然含まれる不純物が、ニオブ、チタン、バナジウム、タンタル、硫黄、リン、酸素、マグネシウムおよびカルシウムのうちの少なくとも1種である請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金。

【請求項5】

薄板、板、棒、線、管、パイプおよび鍛造品からなる群から選択された加工形態である請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金。

【請求項6】

鑄造形態である請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金。

【請求項7】

粉末冶金成品形態である請求項1に記載されたニッケルクロムモリブデン銅合金

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、広い意味で言えば、非鉄金属合金組成に係り、より詳しくは硫酸に対する耐食性と、通称「湿式合成法」によって得られるリン酸（以下、湿式合成法リン酸と称する）に対する耐食性との有用な組合せを提供するニッケルクロムモリブデン銅合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

肥料製造における複数処理工程中の一処理工程として、湿式合成法リン酸を製造するために、リン鉱岩と硫酸とを反応させる工程が含まれる。この反応段階において、硫酸と湿式合成法リン酸の両方に対して耐食性のある材料が必要である。このような用途に利用できると現在考えられる合金には、オーステナイト系ステンレス鋼および約28～30質量%の範囲の高クロムを含有するニッケル鉄合金等がある。これらの合金には、G-30合金（米国特許第4410489号）、合金31（米国特許第4876065号）、および合金28がある。しかし、これらの2つの酸に対してさらに高い複合された耐食性を有する合金が求められている。

【0003】

湿式合成法リン酸に対する鉄-ニッケルおよびニッケル鉄合金の耐食性には、クロムが有効であることが知られている。同様に、これらの合金系の硫酸に対する耐食性に銅が有効であること、およびニッケル合金の耐食性にモリブデンが一般に有効であることが知られている。しかし、これらの合金添加物の使用は、熱的安定性を考慮すると制約される。言い換えれば、これらの元素が相当量余分に溶解された場合、微細組織内の有害な金属間化合物相の析出を避けることは困難である。これらは鍛造製品の製造に影響を及ぼすことがあり、溶接物の特性を損なう可能性がある。

【0004】

10

20

30

40

50

クロム、モリブデンおよび銅が、鉄よりもニッケルに、より多く固溶できることを前提とすると、これらの元素の含有量をより大きくすることは、鉄含有量の低いニッケル合金において可能となる。したがって、クロム含有量が大きく、かつモリブデンを含有するニッケル合金が存在することは驚くべきことではない。米国特許第5424029号は、このような一連の合金を開示しているが、これらの合金は1～4質量%の範囲のタングステンの添加を必要とし、銅を必要としない。米国特許第5424029号には、このような合金が様々な媒体に対し優れた耐食性を有すると記載されているが、これらの合金は純粋な硫酸中でも、湿式合成法リン酸中でも試験されなかった。注目すべきことに、米国特許第5424029号には、タングステンが含まれないと腐食速度が相当大きくなると記載されている。同様に注目すべきことに、この特許には、銅の含有量が1.5%以上になると耐食性が相当悪化すると記載されている。

10

【0005】

クロム含有量が高くかつモリブデンを含有する高耐食性のニッケル合金を開示している他の特許は、米国特許第5529642号であるが、好適なクロム範囲は17～22質量%であり、またすべての組成物は1.1～8質量%の範囲のタンタル添加を必要とする。米国特許第5529642号の合金では、銅の添加は任意であり、最大4質量%である。

【0006】

さらに2つの米国特許第4778576号および第4789449号は、広範囲のクロム(5～30質量%)およびモリブデン(3～25質量%)の成分を有しており、電気化学的電池の陽極として使用するためのニッケル合金を開示している。両方の特許の特許請求の範囲には、16質量%のクロムおよび16質量%のモリブデンを含むが、銅を含まない、好ましくはC-276合金から製造される陽極が記載されている。

20

【0007】

【特許文献1】

米国特許第4410489号

【特許文献2】

米国特許第4876065号

【特許文献3】

米国特許第5424029号

【特許文献4】

米国特許第5529642号

【特許文献5】

米国特許第4778576号

【特許文献6】

米国特許第4789449号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主たる目的は、硫酸および湿式合成法リン酸に対し従来の合金よりも高い複合された耐食性を有する加工可能な新しい合金を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記目的は、ある好適な範囲内で、溶解時に硫黄および酸素を制御するために必要とされる元素および不可避不純物と共に、クロム、モリブデンおよび銅をニッケルに加えることによって達成可能であることが確認された。とりわけ、好適な範囲は、質量%で、クロム：30.0～35.0%、モリブデン：5.0～7.6%および銅：1.6～2.9%である。最も好適な範囲は、質量%で、クロム：32.3～35.0%、モリブデン：5.0～6.6%および銅：1.6～2.9%である。

【0010】

アルゴン・酸素脱炭の間の硫黄および酸素の制御のために、最大1.0質量%のマンガンおよび最大0.4質量%のアルミニウムが好ましい。前記目的のために最も好適な範囲

50

は、0.22～0.29%のマンガンおよび0.20～0.32%のアルミニウムである。シリコンと炭素も同様に、アルゴン・酸素脱炭の間に必要な成分であり、それぞれ最大0.6質量%および最大0.06質量%の含有量が好ましい。窒素と鉄は必須成分でないが、望ましい少量の添加物である。最大0.13質量%の窒素の含有が好ましく、最大5.1質量%の鉄の含有が好ましい。可能性のある不純物に関して、最大0.6質量%のタングステンを許容できる。最大5質量%のコバルトをニッケルの代わりに使用できる。ニオブ、バナジウムおよびチタンのような少量の他の不純物は、これらの材料の一般的な特性に殆どまたは全く影響しないと予想される。

【0011】

【発明の実施の形態】

以上に規定した組成範囲の発見は、広範囲の組成、すなわち、クロム、モリブデンおよび銅の様々な含有量の研究を含んでいた。これらの組成を表1に示す。表1には、クロム含有量が増加する順序で組成物を示しているが、モリブデン含有量の高い合金EN7101は最終行に示す。比較のため、この表には銅を含まない合金EN2101を含んでいる。試験の結果分かったことは、5.0～7.6質量%の範囲のモリブデン含有量では、湿式合成法リン酸に対して既存の最善の合金を改良するために、29.9質量%を超えるクロム含有量が必要であることである。驚いたことに、32.3質量%以上のクロム含有量では、クロムの増加による効果は無視できる。また、試験結果から分かったことは、硫酸に対する既存の最善の合金の耐食性を改良するために、32.3質量%以上のクロムおよび5.0～7.3質量%の範囲のモリブデンでは、1.6質量%の銅の添加で十分であることであった。硫酸に対する許容可能な耐食性は7.6質量%のモリブデンで獲得された。驚いたことに、それ以上の銅添加量の増加による効果の増大は僅かであった。

【0012】

【表1】

10

20

表 1

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	W	Co
EN4200	残部	27.5	5.1	1.1	0.28	0.26	0.06	0.02	N/A	3	N/A	N/A
EN4300	残部	27.6	7.3	1.1	0.28	0.26	0.06	0.01	N/A	3.1	N/A	N/A
EN6800	残部	29.9	5.2	1.1	0.29	0.29	0.06	0.02	N/A	1.72	N/A	N/A
EN295*	残部	32.3	6.4	1.2	0.23	0.26	0.05	<0.0 1	<0.0 1	2.9	0.06	0.05
EN7000*	残部	32.5	5	1.2	0.25	0.32	0.2	0.02	N/A	1.6	N/A	N/A
EN2101	残部	32.9	5.1	1	0.28	0.26	0.33	0.04	N/A	<0.0 1	N/A	N/A
EN495*	残部	33.2	6.5	5	0.28	0.24	0.05	0.01	<0.0 1	2	0.01	<0.0 1
EN7001*	残部	34.5	7.6	1.1	0.27	0.24	0.25	0.03	<0.0 1	1.72	0.04	N/A
EN395*	残部	34.7	6.5	1	0.29	0.23	0.06	<0.0 1	<0.0 1	2.1	0.02	<0.0 1
EN502*	残部	34.8	6.6	1.1	0.26	0.21	0.29	0.03	<0.0 1	2	0.09	N/A
EN595*	残部	35	6.6	5.1	0.28	0.24	0.06	<0.0 1	<0.0 1	1.9	0.02	<0.0 1
EN1402*	残部	35	6.6	1	0.22	0.2	0.3	0.03	0.06	1.8	N/A	N/A
EN602	残部	35.3	8.2	1.6	2.2	0.4	0.65	0.07	0.15	2.5	0.76	2
EN7101	残部	34.7	10.2	3	1.1	0.43	0.81	0.14	0.22	1.2	1.17	-

N/A : 分析されず。 * は、本発明合金

【0013】

比較のため、G-30合金、合金31、合金28およびC-276合金についても試験を行った。米国特許第5424029号（合金A）と第5529642号（合金13）の好適な合金および米国特許第5529642号に最も近い合金（合金37）を溶解し、可能な範囲で試験に供した。これらの従来合金の組成を表2に示す。

【0014】

【表2】

10

20

30

表 2

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	その他
G-30	残部	29.9	4.9	14	1.1	0.16	0.32	0.01	-	1.5	Co:0.6 W:2.7 Nb:0.6
31	32	27	6.5	残部	1.5	-	0.09	<0.01	0.19	1.3	-
28	30.7	26.8	3.5	残部	1.5	-	0.3	0.01	-	1.2	-
C-276	残部	15.6	15.4	6	0.5	0.23	0.04	<0.01	0.02	0.07	Co:1.5 W:4 V:0.15
A	残部	31	10.1	0.1	<0.01	0.25	0.02	0.03	<0.01	0.01	W:2.3 Nb:0.44 Ti:0.26
13	残部	20.5	22.1	0.07	0.52	0.02	0.11	0.02	<0.01	<0.01	Ta:1.9
37	残部	34.8	8.3	0.1	0.73	0.02	0.21	0.03	<0.01	<0.01	Ta:4.9 W:3.9

【0015】

実験用合金および米国特許第5424029号と第5529642号の従来合金を、22.65kg（50ポンド）の分量で真空誘導溶解し、次に、エレクトロ・スラグ再溶解した。このように製造されたインゴットを均熱処理し、次に1204℃で鍛造および圧延を行った。驚くべきことに、米国特許第5529642号の合金13と合金37は鍛造および圧延中にそれぞれ厚さ50.8mm（2インチ）と厚さ30.48mm（1.2インチ）でひどく割れたので、それらを廃棄しなければならなかった。同様に、EN602とEN7101も鍛造中にひどく割れたので、それぞれ25.4mm（1インチ）と50.8mm（2インチ）の厚さで廃棄しなければならなかった。必要な供試厚さ3.175mm（0.125インチ）まで首尾よく圧延された合金について、最適な焼鈍処理条件を決定するために、焼鈍試験を行った。すべての合金で、最適な焼鈍条件は、1149℃で15分間行い、その後水冷するものであった。G-30合金、合金31、合金28およびC-276合金の全ては、製造業者によって販売されている条件、いわゆる“ミル焼鈍”条件で試験を行った。

【0016】

実験用の合金と従来合金を試験する前に、54質量%の濃度が、135℃において、湿式合成法リン酸（ P_2O_5 ）の腐食性が強くなる濃度であることを確かめた。したがって、厚さ3.175mm（0.125インチ）の薄板にまで首尾よく圧延された全ての合金は、同じ厚さの市販合金の薄板と共にこの環境で試験を行った。これらの試験は、中断なしに連続96時間オートクレープで実施された。硫酸に対する合金の耐食性を評価するために、93℃で50質量%の濃度の硫酸溶液中で、同様に中断なしに連続96時間の試験を行った。すべての試料の表面を試験前に手研磨してミル仕上の影響を除去した。

【0017】

試験結果を表3に示す。本質的に、本発明合金は、最も耐食性の高い従来材料であるC-276合金よりも、硫酸に対して同等以上の耐食性を有し、また最も耐食性の高い従来材料である米国特許第5424029号の合金Aよりも、湿式合成法リン酸に対してより高い耐食性を有する。湿式合成法リン酸に対するC-276合金の耐食性は比較的劣っており、また硫酸に対する合金Aの耐食性は比較的劣っているので、硫酸および湿式合成法リン酸に対する耐食性を有するという本発明合金の特性は、顕著で驚くべき改良である。さらに、この特性は、米国特許第5424029号と第5529642において必須の添加と見なされるタングステンおよびタンタルを使用することなく達成された。同様に、米国特許第5424029号に耐食性に悪影響を与えると記載されている銅含有量で達成された。モリブデンは、全面腐食に対するニッケル合金の耐食性に寄与することが知られているが、試験結果は、この系において、モリブデンが6.6質量%から7.6質量%に増加すると、硫酸に対する耐食性が減少することを示している。8%を超えるモリブデンを有する合金は試験片を作製できなかった。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明合金の多くは、2.7よりも大きな電子空孔数を有しており、それによってホットバンディング、すなわち効率的に冷間圧延可能な6.35mm(0.25インチ)厚さのコイルを製造するように設計された圧延工程に適応しにくい可能性があることが示唆される。それにもかかわらず、実験作業の過程で、米国特許第5529642の合金13と合金37とは異なり、本発明合金が、従来の熱間鍛造および熱間圧延に適応できることが示されている。

【0019】

【表3】

表 3

	54% P ₂ O ₅ 、135°Cでの 腐食速度 (mm/年)	50% H ₂ SO ₄ 、93°Cでの 腐食速度 (mm/年)
EN4200	0.43	0.25
EN4300	0.4	0.27
EN6800	0.34	0.29
EN295*	0.26	0.3
EN7000*	0.26	0.31
EN2101	0.28	113.7
EN495*	0.25	0.34
EN7001*	0.29	0.46
EN395*	0.22	0.38
EN502*	0.29	0.32
EN595*	0.24	0.41
EN1402*	0.27	0.32
EN602	処 理 不 能	
EN7101	処 理 不 能	
G-30	0.43	0.45
31	0.53	2.51
28	0.64	0.67
C-276	1.53	0.42
A (特 許 5 424 029)	0.34	1.91
13 (特 許 5 529 642)	処 理 不 能	
37 (特 許 5 529 642)	処 理 不 能	

* は、本発明合金。

合金元素の一般的な影響について、複数の観察を以下に示す。

【0020】

クロム (Cr) は主要な合金元素である。クロムは湿式合成法リン酸に対して高耐食性を付与する。好適なクロムの範囲は30.0～35.0質量%である。30.0質量%未満では、合金は湿式合成法リン酸に対して十分な耐食性を持たず、35.0質量%を超えると、合金は、従来手段の熱間鍛造および熱間圧延により加工製品を製造することができない。最も好適なクロムの範囲は32.3～35.0質量%である。

【0021】

モリブデン (Mo) も主要な合金元素である。モリブデンは、ニッケル合金の一般的な耐食性を高めることが知られている。好適なモリブデンの範囲は5.0～7.6質量%である。5.0質量%未満では、合金は全面腐食に対して十分な耐食性を持たず、7.6質量%を超えると、合金は硫酸に対して十分な耐食性を持たない。最も好適なモリブデンの範囲は、5.0～6.6質量%である。

【0022】

銅（Cu）も主要な合金元素である。銅は硫酸に対する合金の耐食性を著しく強める。好適な銅の範囲は、1.6～2.9質量%である。1.6質量%未満では、合金は硫酸に対して十分な耐食性を持たず、2.9質量%を超えると、合金は熱的不安定性を生じ、したがって加工が制限され、溶接物の特性が損われる。

【0023】

マンガン（Mn）は硫黄の制御に使用される。その好適な含有量は最大1.0質量%である。より好ましくは、電気アーク溶解し、その後アルゴン・酸素脱炭して、0.22～0.29質量%にすることである。1.0質量%を超えると、マンガンは熱的不安定性を生じさせる。マンガン含有量が非常に低い許容可能な合金は、真空溶解により製造可能である。

10

【0024】

アルミニウム（Al）は、アルゴン・酸素脱炭中の酸素、溶解金属浴の温度、およびクロム含有量の制御のために使用される。好適な範囲は最大0.4質量%であり、より好ましくは、電気アーク溶解し、その後アルゴン・酸素脱炭して0.20～0.32質量%にすることである。0.4質量%を超えると、アルミニウムは熱的安定性の問題を生じる。アルミニウム含有量が非常に低い許容可能な合金は、真空溶解により製造可能である。

【0025】

シリコン（Si）は、アルゴン・酸素脱炭中の基本的な制御に必要である。好適な範囲は最大0.6質量%である。シリコン含有量が0.6質量%を超えると、熱的不安定性となり鍛造ができなくなる。シリコン含有量が非常に低い許容可能な合金は、真空溶解により製造可能である。

20

【0026】

炭素（C）も基本的な制御に必要であるが、アルゴン・酸素脱炭中に可能な限り低減される。好適な炭素の範囲は最大0.06質量%であり、これを超えると、微細組織中の炭化物の形成が促進され熱的不安定性を生じる。炭素含有量が非常に低い許容可能な合金は、真空溶解と高純度の投入材料により製造可能である。

【0027】

窒素（N）は必須成分ではないが、少量の添加が望ましい。クロム含有量の高い合金への溶解度が大きいため、大気溶解材料内に通常存在する。好適な窒素の範囲は最大0.13質量%であり、これを超えると、熱的不安定性を生じる。

30

【0028】

鉄（Fe）は必須成分ではないが、少量の添加が望ましい。これは、回収材料の大部分が残留した鉄を含有しているので、鉄の添加を許容していると回収材料の使用が可能となり、経済的であるからである。最大5.1質量%の鉄が本発明合金に許容でき、これを超えると、熱的不安定性を生じさせる。特に真空溶解技術を使用する場合、炉の新しい内張りおよび高純度の投入材料を使用して、鉄を含有しない許容可能な合金が製造可能である。

【0029】

前記に、普通の不純物を許容できることを示した。とりわけ、最大0.6質量%のタングステン（W）を許容できることを示した。ニッケルの代わりに、最大5.0質量%のコバルト（Co）を使用できるが、好適な含有量は最大1.75質量%である。ニオブ、チタン、バナジウムおよびタンタルのような元素は、窒化物および他の第2相の形成を促進するので、例えば0.2質量%未満の低含有量に保持すべきである。低含有量で存在し得る他の不純物としては、硫黄、リン、酸素、マグネシウムおよびカルシウムが含まれる（最後の2つは脱酸と関係している）。

40

【0030】

試験した試料は、すべて加工された薄板であったが、合金は、他の加工形態（例えば、板、棒、管、パイプおよび線）および鋳造形態と粉末冶金成品形態において同様の特性を示すはずである。したがって、本発明は、合金組成のすべての形態を包含している。

【0031】

50

本発明合金のある好適な実施形態を開示してきたが、本発明はそれらに限定されず、特許請求の範囲内で様々な具体化し得ることを明確に理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ポール クルーク

アメリカ合衆国 インディアナ、ハワード カウンティ、 ココモ、グリーン エイカーズ ドラ
イブ 1409

(72)発明者 マーティン エル、カルーソ

アメリカ合衆国 ルイジアナ、パリッシュ オブ リンカン、ラストン、 オーリンズ ドライブ
905

審査官 蛭田 敦

(56)参考文献 特開昭62-013558 (JP, A)

特開平09-194973 (JP, A)

特開昭57-203737 (JP, A)

特開昭57-210941 (JP, A)

特公昭37-007604 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00 ~ 19/05