

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4996243号
(P4996243)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 2 C 38/00	(2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
C 2 2 C 38/50	(2006.01)	C 2 2 C 38/50	
F O 1 N 13/16	(2010.01)	F O 1 N 13/16	
F O 2 F 11/00	(2006.01)	F O 2 F 11/00	N

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-503284 (P2006-503284)	(73) 特許権者	501187033
(86) (22) 出願日	平成16年2月3日(2004.2.3)		エイティーアイ・プロパティーズ・インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2006-517261 (P2006-517261A)		アメリカ合衆国オレゴン州97321-0580, アルバニー, ノース・イースト・オールド・セーレム・ロード 1600
(43) 公表日	平成18年7月20日(2006.7.20)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/003045		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02004/072316	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成18年12月12日(2006.12.12)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	10/360,961		弁理士 増井 忠式
(32) 優先日	平成15年2月6日(2003.2.6)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モリブデンを含むオーステナイト系ステンレス鋼

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オーステナイト系ステンレス鋼を含む製造物品であって、前記オーステナイト系ステンレス鋼は、質量で、

- 19%～23%のクロム、
- 30%～35%のニッケル、
- 1%～6%のモリブデン、
- 0～0.03%のチタン、
- 0.15%～0.6%のアルミニウム、
- 0.1%以下の炭素、
- 1%～1.5%のマンガン、
- 0～0.8%未満のケイ素、
- 0.24%～0.6%のニオブ、
- 0～0.75%の銅、
- 0.05%以下のリン、
- 0.02%以下の硫黄、
- 0.1%以下の窒素、及び
- 鉄、並びに
- 不可避的不純物、

からなり、ここで、前記製造物品は、自動車、自動車排気装置の構成要素、自動車排気装

置のフレキシブルコネクタ、発熱体シース、及びガasketからなる群から選択される、前記製造物品。

【請求項 2】

クロムの量が 19% ~ 21.5% であり、ニオブの量が 0.25% ~ 0.6% である、請求項 1 に記載の製造物品。

【請求項 3】

前記製造物品は、自動車排気装置のフレキシブルコネクタである、請求項 1 に記載の製造物品。

【請求項 4】

製造物品の製造方法であって、質量で、

19% ~ 23% のクロム、

30% ~ 35% のニッケル、

1% ~ 6% のモリブデン、

0 ~ 0.03% のチタン、

0.15% ~ 0.6% のアルミニウム、

0.1% 以下の炭素、

1% ~ 1.5% のマンガン、

0 ~ 0.8% 未満のケイ素、

0.24% ~ 0.6% のニオブ、

0 ~ 0.75% の銅、

0.05% 以下のリン、

0.02% 以下の硫黄、

0.1% 以下の窒素、及び

鉄、並びに

不可避的不純物、

からなるオーステナイト系ステンレス鋼から前記製造物品の少なくとも一部分を形成することを含み、ここで、前記製造物品は、自動車、自動車排気装置の構成要素、自動車排気装置のフレキシブルコネクタ、発熱体シース、及びガasketからなる群から選択される、前記製造物品の製造方法。

【請求項 5】

クロムの量が 19% ~ 21.5% であり、ニオブの量が 0.25% ~ 0.6% である、請求項 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

前記製造物品は、自動車排気装置のフレキシブルコネクタである、請求項 4 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐酸化性及び耐食性のオーステナイト系ステンレス鋼に関する。より詳細には、本発明は、例えば、自動車排気装置の構成要素における使用のような、高温及び腐食性の環境における使用に適合したオーステナイト系ステンレス鋼に関する。本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、最高 1800 °F (982) までの温度及び腐食性環境の例えば塩化物含量の多い水にさらされる構成要素において特に利用される。

【背景技術】

【0002】

自動車排気装置の構成要素の製造においては、装置の健全性をも維持しながら、コスト及び重量の両方を共に最小にすることが求められる。一般に、こうした用途のための自動車構成要素は、構成要素の重量を最小にするために薄いステンレス鋼の素材から製造され、従って、穿孔または他の手段による破損を防ぐために、腐食性攻撃に対する構成要素の耐性は高くなければならない。特定の自動車排気装置の用途のために使用される構成要素

10

20

30

40

50

が高温で極めて腐食性の化学的環境にさらされるという事実によって、耐食性は複雑になる。特に、自動車排気装置の構成要素及び他の自動車エンジン構成要素は、高温の排気ガスによる高温の条件下で道路氷結防止塩（road deicing salt）からの汚染にさらされる。こうした条件にさらされるステンレス鋼及び他の金属の構成要素は、熱塩腐食（hot salt corrosion）として周知の複雑な形態の腐食性攻撃を受けやすい。

【 0 0 0 3 】

一般に、より高温では、ステンレス鋼構成要素は、空気にさらされた表面が酸化して、保護金属酸化物層を形成する。酸化物層は下側の金属を保護して、さらなる酸化及び他の形態の腐食を低減する。しかしながら、道路氷結防止塩の堆積物は、この保護酸化物層を攻撃し、劣化させることがある。保護酸化物層が劣化するにつれて、下側の金属が露出して、厳しい腐食を受けやすくなることがある。

10

【 0 0 0 4 】

従って、自動車排気装置の構成要素のために選択される金属合金は、一連の厳しい状態にさらされる。自動車排気装置の構成要素の耐久性は極めて重要であり、というのは、寿命の延長が、消費者によって、連邦法規によって、製造業者の保証要件の下でも要求されるからである。自動車排気装置の構成要素のための合金の選択をさらに複雑することには、2つの固定された排気装置の構成要素の間で自在継手（compliant joint）として働く金属フレキシブルコネクタを使用することがこうした用途において最近開発された。フレキシブルコネクタは、溶接継手、すべり継手、及び他の継手の使用に関連する問題を緩和するために使用できる。フレキシブルコネクタにおいて使用するために選択される材料は、高温腐食性環境にさらされ、成形可能でなければならず、熱塩腐食並びに様々な他の腐食タイプ、例えば、中間温度酸化、全面腐食、及び塩化物応力腐食割れに対する耐性を有しなければならない。

20

【 0 0 0 5 】

自動車排気装置のフレキシブルコネクタにおいて使用するための合金は、合金が道路氷結防止塩のような汚染物にさらされた後に高温に暴露されるような状態に、しばしば直面する。ハロゲン化物の塩は、融剤として働いて、通常高温でコネクタ表面に形成される保護酸化物のスケールを除去し得る。コネクタの劣化は、このような条件下でかなり急速に進むかもしれない。従って、簡易な空気酸化試験は、使用中の腐食性劣化に対する真の耐性を明らかにするためには不十分かもしれない。

30

【 0 0 0 6 】

自動車産業は、自動車排気装置の構成要素を製造するために数種の合金を使用する。これらの合金は、中程度の耐食性を有する低コスト材料から、はるかに高い耐食性を有する高コスト高度合金化材料までの範囲にわたる。中程度の耐食性を有する比較的lowコストの合金は、A I S Iタイプ3 1 6 T i（U N S呼称S 3 1 6 3 5）である。タイプ3 1 6 T iステンレス鋼は、高温にさらされた場合、より急速に腐食し、従って、温度が約1 2 0 0 °F（6 4 9 ）を超える場合、一般に自動車排気装置のフレキシブルコネクタにおいて使用されない。タイプ3 1 6 T iは一般に、高い排気温度を生じない自動車排気装置の構成要素のためにのみ使用される。

【 0 0 0 7 】

より高いコストのより高度に合金化された材料が、高温にさらされる自動車排気装置のためのフレキシブルコネクタを製造するために一般に使用される。高温腐食性環境にさらされるフレキシブルコネクタの製造において使用される典型的な合金は、U N S呼称N 0 6 6 2 5のオーステナイト系のニッケルをベースとする超合金であって、これは、例えば、アレガニー・ルディウムのアルテンプ（登録商標）6 2 5（Allegheny Ludlum ALTEMP（登録商標）625）（以後、“A L 6 2 5”）合金として市販されている。A L 6 2 5は、広範囲の腐食性条件において酸化及び腐食に対する優れた耐性を有するオーステナイト系のニッケルをベースとする超合金であって、優れた成形性及び強度を示す。U N S呼称N 0 6 6 2 5の合金は、一般に、重量で約2 0 ~ 2 5 %のクロム、約8 ~ 1 2 %のモリブデン、約3 . 5 %のニオブ、及び4 %の鉄を含む。このタイプの合金は、自動車排気装置

40

50

のフレキシブルコネクタのための優れた選択の対象であるが、こうした合金はタイプ 3 1 6 T i 合金と比較してかなり高価である。

【 0 0 0 8 】

自動車排気装置の構成要素の製造業者は、排気装置のフレキシブルコネクタを構成するために他の合金を使用できる。しかしながら、これらの合金のいずれも、特に高温及び道路氷結防止塩のような腐食性汚染物質にさらされた場合、高い耐食性を提供しない。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

従って、例えば、UNS 呼称 N 0 6 6 2 5 の合金程には高度に合金化されておらず、従って、このような超合金よりも高価でなく製造される、高温腐食性環境において使用するための耐食材料に対する必要が存在する。より詳細には、例えば、自動車排気装置用の軽量フレキシブルコネクタ及び他の構成要素へと成形でき、高温で塩堆積物及び他の道路氷結防止製品のような腐食性物質からの腐食に耐えるであろう、鉄をベースとする合金に対する必要が存在する。

10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、重量で 1 9 ~ 2 3 % のクロム、3 0 ~ 3 5 % のニッケル、1 ~ 6 % のモリブデン及び 0 . 8 % 未満のケイ素を含むオーステナイト系ステンレス鋼を提供することによって、上記に説明した必要に対処する。鉄をベースとする合金にモリブデンを加えると、高温での腐食に対する耐性が増大する。

20

【 0 0 1 1 】

特に断らない限り、本明細書における全ての組成のパーセントは、合金の総重量を基準とした重量%である。

本発明はまた、重量で、1 9 ~ 2 3 % のクロム、3 0 ~ 3 5 % のニッケル、1 ~ 6 % のモリブデン、0 ~ 0 . 1 % の炭素、0 ~ 1 . 5 % のマンガン、0 ~ 0 . 0 5 % のリン、0 ~ 0 . 0 2 % の硫黄、0 . 8 % 未満のケイ素、0 . 1 5 ~ 0 . 6 % のチタン、0 . 1 5 ~ 0 . 6 % のアルミニウム、0 ~ 0 . 7 5 % の銅、鉄、及び付随的な不純物から本質的になるオーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

【 0 0 1 2 】

30

本発明はさらに、重量で、9 ~ 2 3 % のクロム、3 0 ~ 3 5 % のニッケル、1 ~ 6 % のモリブデン、0 ~ 0 . 0 3 % のチタン、0 . 1 5 % ~ 0 . 6 % のアルミニウム、0 . 1 % 以下の炭素、1 ~ 1 . 5 % のマンガン、0 ~ 0 . 8 % 未満のケイ素、0 . 2 5 ~ 0 . 6 % のニオブ、鉄、及び付随的な不純物を含むオーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

【 0 0 1 3 】

本発明はさらに、重量で、1 9 ~ 2 3 % のクロム、3 0 ~ 3 5 % のニッケル、1 ~ 6 % のモリブデン、0 ~ 0 . 0 3 % のチタン、0 . 1 5 ~ 0 . 6 % のアルミニウム、0 . 1 % 以下の炭素、1 ~ 1 . 5 % のマンガン、0 ~ 0 . 8 % 未満のケイ素、0 . 2 5 ~ 0 . 6 % のニオブ、0 ~ 0 . 7 5 % の銅、0 . 0 5 % 以下のリン、0 . 0 2 % 以下の硫黄、0 . 1 % 以下の窒素、鉄、及び付随的な不純物から本質的になるオーステナイト系ステンレス鋼を提供する。

40

【 0 0 1 4 】

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼の特定の具体例は、少なくとも最高 1 5 0 0 ° F (8 1 6) までの広い温度範囲で塩による腐食に対する向上した耐性を示す。上記に説明したオーステナイト系ステンレス鋼の製造物品も、本発明によって提供される。従って、本発明のステンレス鋼は、例えば、自動車の構成要素として、より詳細には自動車排気装置の構成要素、及びフレキシブルコネクタとして、並びに耐食性が望ましい他の用途に、広く利用されると思われる。本発明の合金は、高温で優れた耐酸化性を示し、従って発熱体シースのような高温用途において広く利用される。

【 0 0 1 5 】

50

本発明はまた、重量で、19～23%のクロム、30～35%のニッケル、1～6%のモリブデン、及び0.8%未満のケイ素を含むオーステナイト系ステンレス鋼から製造物品を製造する方法を提供する。

【0016】

本発明はさらに、製造物品を製造する方法を提供し、ここで、本方法は、重量で、19～23%のクロム、30～35%のニッケル、1～6%のモリブデン、0～0.03%のチタン、0.15～0.6%のアルミニウム、0.1%以下の炭素、1～1.5%のマンガ、0～0.8%未満のケイ素、0.25～0.6%のニオブ、鉄、及び付随的な不純物を含むオーステナイト系ステンレス鋼から製造物品の少なくとも一部分を形成することを含む。本発明のこのような方法を使用して製造してよい製造物品の非限定的な例としては、自動車、自動車排気装置の構成要素、自動車排気装置のフレキシブルコネクタ、発熱体シース、及びガスケットが挙げられる。

10

【0017】

読者は以下の本発明の具体例の詳細な説明を検討することによって、前述の本発明の詳細及び利点並びに他のものを了解できよう。また、読者は本発明のステンレス鋼を製造及び/または使用することによって、本発明の上述の追加の詳細及び利点を理解できよう。

【0018】

本発明の特徴及び利点は、添付図を参照することによってより良く理解できよう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明は、高温で腐食に対する耐性があるオーステナイト系ステンレス鋼を提供する。本発明の耐食性オーステナイト系ステンレス鋼は、自動車産業において、より詳細には、自動車排気装置の構成要素において特に利用される。オーステナイト系ステンレス鋼は、鉄、クロム及びニッケルを含む合金である。典型的に、オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性を必要とする用途において使用され、16%を越えるクロム含量及び7%を越えるニッケル含量を特徴とする。

20

【0020】

一般に、腐食のプロセスは、金属または金属合金とこれらの環境との反応である。特定の環境における金属または合金の耐食性は一般に、他の要素のなかでもその組成によって少なくとも部分的に決定される。腐食の副産物は一般に、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化クロム等のような金属酸化物である。特定の酸化物、特に酸化クロムをステンレス鋼表面に形成することは有益であり、下側の金属のさらなる劣化を有効に防ぐ。腐食は熱または腐食剤の存在によって加速されることがある。

30

【0021】

自動車用途において使用されるステンレス鋼の耐食性は、高温の条件下で道路氷結防止塩からの汚染にさらされることによって複雑になる。このようにさらすことは、高温で形成される酸化物と汚染塩との間の相互作用による複雑な形態の腐食を生じる。高温酸化は、金属が空気中の酸素と直接に反応して保護酸化物を形成することを特徴とする。自動車の構成要素の表面に堆積する道路氷結防止塩は、保護酸化物層を攻撃し、劣化させることがある。保護層が劣化するにつれて、下側の金属はさらなる腐食にさらされる。ハロゲン化物の塩、特に塩化物塩は、ピッチングまたは粒界酸化のような攻撃の局部的形態を助長する傾向がある。

40

【0022】

本オーステナイト系ステンレス鋼は、1～6重量%のモリブデンを含む。モリブデンは、耐食性、靱性、強度、及び高温でのクリープに対する耐性を与えるために合金化剤として加えられる。また本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、19～23重量%のクロム、30～35重量%のニッケル及び0.8重量%未満のケイ素を含む。本オーステナイト系ステンレス鋼は、従来技術のタイプ316Ti合金よりも良好な高温耐食性を提供し、従って、自動車排気装置の構成要素としてより一般化された用途を享受すると思われる。しかしながら、本発明の範囲内の特定の合金は、USN呼称N06625合金よりも低

50

いコストでこの耐食性を提供する。というのは、例えば、本発明は鉄をベースとする合金であるが、N 0 6 6 2 5 合金はより高価なニッケルをベースとする超合金だからである。

【 0 0 2 3 】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、好ましくは2重量%を超えるモリブデンを含む。本発明の別の好適な具体例は、4重量%未満のモリブデンを含む。モリブデンのこの濃度は、妥当なコストで改良された耐食性を提供する。本発明の範囲内の合金の特定の具体例は、例えば、マンガン、リン、硫黄、及び銅のような追加の合金化成分を所望により含んでよい。本発明のステンレス鋼の特定の具体例はまた、例えば、0.15~0.6重量%のチタン、0.15~0.6重量%のアルミニウム、及び他の付随的な不純物を含んでよい。

10

【 0 0 2 4 】

電気発熱体シースは、典型的に、金属シースに包囲された抵抗導体を含む。抵抗導体は、耐熱性の熱伝導性材料を高密度に充填した層によってシース内部に支持され、シースから電氣的に絶縁されてよい。抵抗導体は一般にらせん巻きのワイヤ部材としてよく、一方、耐熱性の熱伝導性材料は粒状の酸化マグネシウムとしてよい。

【 0 0 2 5 】

本発明の範囲内の合金の実施例が以下に続く。

【実施例】

【 0 0 2 6 】

参考例 1

参考例のステンレス鋼の特定の具体例を製造し、高温腐食性環境における腐食に対する耐性を評価した。重量で、19~23%のクロム及び30~35%のニッケルを含む目標組成物を用いて、2種のヒートを溶解した。第1の合金は目標モリブデン濃度2%を有し、第2の合金は目標モリブデン濃度4%を有した。参考例のヒートの実際の組成を表1に試料1及び試料2として示す。試料1は1.81%のモリブデンを含み、試料2は3.54%のモリブデンを含んだ。合金試料1及び2を、従来の方法、具体的には、目標仕様に近い濃度の合金成分を真空溶解することによって作製した。次に、形成されたインゴットを粉碎し、約2000°F(1093)で厚さ約0.1インチ×幅7インチに熱間圧延した。得られた板材をグリットブラストし、酸中でスケール除去した。次いで、板を厚さ0.008インチに冷間圧延し、不活性ガス中で焼なましした。得られた板を、平らな切り取り試片(flat coupon)試料及び溶接された涙滴(welded teardrop)試料へと成形した。

20

30

【 0 0 2 7 】

比較のために、追加の市販の合金を得て、平らな切り取り試片試料及び溶接された涙滴試料へと成形した。試料3を市販のA I S Iタイプ332(UNS呼称N08800)合金の仕様に合わせて溶解した。タイプ332は試料1及び2の組成と同様の組成を特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼であるが、意図的に加えられたモリブデンは含まない。タイプ332は一般に、高温での酸化及び浸炭に耐えるように設計されたニッケル-クロムステンレス鋼である。試験されたタイプ332試料の分析を表1に示す。タイプ332は、典型的に、約32重量%のニッケル及び約20重量%のクロムを含む合金として特徴付けられる。タイプ332は、試料1及び2にモリブデンを加えることによって提供される、熱塩腐食試験における耐食性に対する改良を決定するための比較のために選択された。

40

【 0 0 2 8 】

また、A I S Iタイプ316Ti(UNS呼称S31635)(試料4)及びA L 6 2 5(UNS呼称N06625)(試料5)の試料を、比較のために試験した。こうした2種の合金は、これらが成形可能であり、中間温度酸化、全面腐食、特に氷結防止塩のような高レベルの道路汚染物の存在下での塩化物応力腐食割れに耐えるので、現在、自動車排気装置のためにフレキシブルコネクタにおいて用いられている。試料4及び5の組成を表1に示す。A I S Iタイプ316Tiは、低温用自動車排気装置のフレキシブルコネクタ

50

の用途において現在使用されている低コスト合金である。一方、AL625は、1500°F(816℃)を超える温度にさらされる自動車排気装置のフレキシブルコネクタとしての使用を含め、現在広く利用されるより高コストの材料である。

【0029】

【表1】

表1：試験試料の化学組成

	試料1 (参考例) T332+2Mo	試料2 (参考例) T332+4Mo	試料3 (参考例) T332	試料4 (参考例) T316Ti	試料5 (参考例) AL625合金
C	0.020	0.019	0.013	0.08 最大	0.05
N	-	0.0045	-	0.10 最大	-
Al	0.34	0.30	0.55		0.30
Si	0.37	0.40	0.41	0.75 最大	0.25
Ti	-	0.35	0.37	0.70	0.30
Cr	20.72	20.70	20.55	16-18	22.0
Mn	0.95	0.91	0.97	2 最大	0.30
Fe	残部	残部	残部	残部	4.0
Ni	31.07	30.74	31.19	10-14	残部
Nb+Ta	-	-	-	-	3.5
Mo	1.81	3.54	0.19	2-3	9.0

【0030】

堆積した腐食性固形物の存在下で上記の試料の耐高温腐食性及び耐酸化性を調べるための試験を考案した。こうした高温腐食性環境をシミュレートするために、特殊な腐食試験を開発した。現在、高温での塩からの腐食に対する合金の耐性の大部分の試験は、“カップ”試験または“浸漬”試験として分類できる。

【0031】

カップ試験においては、合金の試料を一般にスイフト(Swift)またはエリクセン(Erichsen)の幾何学的形状のカップ中に置く。次に、カップを既知の塩濃度を有する既知体積の水性試験溶液で満たす。オープンの中でカップ内の水を蒸発させ、試料表面に塩の被膜を残す。次いで、試料を周期的または等温条件下で高温にさらし、塩腐食に対する試料の耐性を評価する。浸漬試験においては、平らなまたはUバンド形状の試料を既知の塩濃

10

20

30

40

50

度を有する水溶液中に浸漬する。オープンの中で水を蒸発させて、試料表面に塩の被膜を残す。次に、塩腐食に対する耐性に関して試料の評価をしてよい。

【0032】

しかしながら、塩からの腐食に対する耐性を決定するための上記の試験の両方に問題がある。試験の結果は、試験される表面にわたって塩被膜が均一に分布しないので、一致せず、試験間の比較が容易ではないかもしれないし、または試料間で一致するかもしれない。カップまたは浸漬試験を使用することによって、塩は一般に、最後に乾燥する領域に最も多く堆積しよう。試料表面に塩をより均一に堆積させるために、簡易な塩施用方法が本願発明者によって利用された。この方法は、平らな試料表面に水性塩溶液を噴霧することを含んだ。この方法を使用して、脱イオン水に溶解させた塩化ナトリウムから本質的になるエアロゾルスプレーから塩の均一層を堆積できる。エアロゾルスプレーの堆積の最中に、水溶液から水を急速かつ均一に蒸発させることを確実にするために、試料を約300°F(149℃)に加熱する。堆積した塩の量を噴霧間で秤量することによって監視し、表面濃度(mgの塩/cm²の試料の表面積)として記録する。塩の堆積はこの方法を注意深く使用することによって約±0.01mg/cm²にまで制御できることが計算によって示される。噴霧後に、試料を、マッフル炉中、実験室の静止空気中、または希望に応じて任意の他の環境条件中で、高温で少なくとも1回の72時間の熱サイクルにさらしてよい。好ましくは、他の試験材料からの相互汚染を避けるために、専用試験炉及び実験器具をこの試験のために使用するべきである。さらした後に、試料及び任意の集められた非付着性腐食生成物を独立に秤量する。結果を、先に説明した最初の(被覆されていない)標本重量に対する比重量変化として報告する。

【0033】

平らな切り取り試片を最初に試験した。というのは、これが熱塩腐食を受けやすい合金をふるい分ける最も簡易な方法だからである。各試料の重量を試験前に決定した。各試験合金の2インチ×1インチの試験試料に塩の均一層を施用した。脱イオン水中に溶解した塩化物塩の希薄水溶液を各々のこのような試料表面に噴霧した。溶液から水を急速かつ均一に蒸発させることを確実にするために、試料をホットプレート上で約300°F(149℃)に予熱した。各試料表面に堆積した塩の量を、各噴霧の後に秤量することによって監視した。噴霧後に、試料を高成形アルミナ坩堝(high form alumina crucible)中に置き、マッフル炉内で高温にさらして1500°F(816℃)にした。典型的な暴露サイクルは、実験室の静止空気中、高温で72時間だった。暴露後に標本を秤量した。いかなる非付着性腐食生成物も集め、別々に秤量した。試料の任意の計算された重量増加及び重量損失は、金属種と雰囲気及び被膜からの全ての残存している塩との反応が理由となる。施用された塩の量は、環境との相互作用による重量変化よりも一般にはるかに少なく、従って一般に無視できる。

【0034】

成形または溶接から生じる残留応力の影響も調査した。この試験のために、試料を溶接された“涙滴”試料へと成形した。“涙滴”試料は、0.062インチ厚さの平らな試料をジグ上で涙滴形状に曲げ、次に接合端部を自生溶接する(autogenously welding)ことによって作製した。高温にさらす前に、試料を、平らな試料を被覆するために説明したものと同様の方法を使用して塩化物塩で被覆した。涙滴表面の被膜は定量的方法では施用しなかった。しかしながら、被膜の結果は平らで均一な塩の堆積物だった。涙滴試料の外部表面に堆積した塩の量は約0.05~0.10mg/cm²だったと推定される。被覆された標本を、自動化熱重量周期的酸化の実験室用セットアップ中で暴露した。24時間毎に、各試料表面の塩被膜を蒸発によって除去し、次に環境にさらすことによって生じた重量損失及び増加を決定するように試料を秤量した。秤量の後に、塩被膜を再度施用し、試験を続行した。

【0035】

表2は試料1~5の各々に関して実行した試験を要約する。

【0036】

【表 2】

表 2：試験用標本素材の識別行列

	等級	切り取り試片の試験	涙滴の試験
試料 1	参考例	—	—
試料 2	参考例	0.008" 厚さ	0.061" 厚さ
試料 3	T-332 (参考例)	0.008" 厚さ	0.058" 厚さ
試料 4	T-316Ti (参考例)	0.008" 厚さ	0.062" 厚さ
試料 5	AL625 (参考例)	0.008" 厚さ	0.059" 厚さ

10

【0037】

腐食試験の結果(参考例 1)

平らな切り取り試片の試験を使用して性能の最初の測定を提供し、次に溶接された涙滴の試験を実施して平らな切り取り試片の試験を裏付け、試験結果を発展させた。

【0038】

平らな切り取り試片の試験結果

増大した塩濃度及び上昇した温度が合金の耐食性に及ぼす影響を決定するために、4種の試験材料の平らな切り取り試片試料(表 1 に列記する試料 2 ~ 5)について試験を行った。表 1 に列記する試料 2 ~ 5 の各組成の切り取り試片を、塩が加えられていない被膜並びに 0.05 mg/cm^2 及び 0.10 mg/cm^2 の塩被膜を用いて試験した。切り取り試片を、2つの温度、 1200°F (649°C)及び 1500°F (816°C)で試験した。塩を被覆する前に試料を秤量して、初期重量を決定し、次に各試験につき適切な量の塩で被覆し、熱塩酸化腐食に対する各合金の耐性を決定するために 1200°F (649°C)の環境中に置いた。高温に72時間さらした後に、試料をオープンから除去し、室温に冷却した。試料表面に残存している塩を除去し、試料を秤量して、試料の最終重量を決定した。

20

【0039】

平らな切り取り試片試料の熱酸化腐食試験の結果を図 1 にします。図 1 は、 0.05 、 0.10 及び 0.10 mg/cm^2 の塩層で被覆され、 1200°F (649°C)に72時間さらされた参考例の合金(試料 2)及び従来技術の合金の平らな切り取り試片試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。重量の変化は、試料の最終重量から試料の初期重量を差し引き、次にこの結果を平らな切り取り試片試料の初期表面積で割ることによって決定した。

30

【0040】

全ての合金が 1200°F (649°C)でのこの試験において良好に機能した。各合金の各試料は、付着性酸化層の形成を示すわずかな重量増加を示した。金属酸化物層が形成されると、これが金属の表面に付着したままであるならば、試料の本体が保護される。一般に、試料は、塩被膜のレベルの増大と共に、より大きな重量増加を示した。この結果は、増大した塩濃度と共に、試料の表面の酸化のレベルが増大することを示す。T 3 1 6 T iである試料 4 は 1 mg/cm^2 を超える最大の重量増加を示し、一方、参考例の試験された合金である試料 2 及び T 3 3 2 である試料 3 は 0.5 mg/cm^2 未満の最小の重量増加を示した。

40

【0041】

同様の試験を同じ試料に関して 1500°F (816°C)で行い、結果を図 2 に示す。低温用途の合金 T - 3 1 6 T i は、予想通り、不満足に機能した。重大なスポーリングが認められ、 0.05 mg/cm^2 及び 0.10 mg/cm^2 の被覆をした切り取り試片は、初期表面積の平方センチメートル当たり 10 mg を超えて喪失した。この試験は、T - 3 1 6 T i は

50

、1200°F(649)を超える高温用途において使用するのに適していないことを確認し、また熱塩酸化(hot salt oxidation)に対する合金の耐性を比較するために開発された試験方法の信頼性を確認した。他の試験された全ての合金が良好に機能した。T-332である試料3は、試験条件下で約1.3mg/cm²の重量損失を示した。より高いコストのAL625超合金である試料5は、試験条件下で約1.7mg/cm²の重量増加を示した。この重量増加は、合金の表面の金属酸化物の保護層の形成及びこの保護層の最小のスポーリングと一致する。参考例の合金である試料2は、試験条件下でほとんど重量変化を示さなかった。試料2中に約4重量%のモリブデンが存在することは、従来技術のT-332合金である試料3と比較して、熱塩腐食に対する参考例の合金の耐食性を増大させた。試料3は、塩被膜がない場合または0.05mg/cm²の被膜を有する試料の場合に、ほとんど重量変化を示さなかった。しかしながら、0.10mg/cm²の塩濃度にさらされた場合、試料3は保護酸化層の劣化を示し、1.5mg/cm²を超える重量損失を示した。

10

【0042】

参考例の合金は、この試験において熱塩酸化腐食に対する強い耐性を示した。試料2中のモリブデン濃度は、T332合金である試料3の耐食性を超えて合金の耐食性を増大させた。

【0043】

溶接された涙滴の試験結果

溶接された涙滴の試験は、平らな切り取り試片の試験と一致した。溶接された涙滴の試験の結果を重量変化のパーセントで報告する。切り取り試片を最初に、及び200時間を超える長期間の試験の間定期的に秤量した。図3及び図4は、公称0.10mg/cm²の塩層で被覆され、それぞれ1200°F(649)及び1500°F(816)にさらされた参考例の合金(試料2)及び従来技術の合金の、溶接された涙滴試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。両方の図に基づいて、T316Tiは再度、非常に不満足に機能したことが容易に認識でき、高温腐食性環境に関して許容不可能な合金であることが分かる。全ての他の試験された試料は、図3及び図4の両方に示すように、性能が実質的に同等だった。参考例の試験された合金である試料2は、こうした条件下で腐食に対する最大の耐性を示し、重量損失は1%未満であり、試験の最初の約30時間の後にさらなる重量変化を生じなかった。これは、1500°F(816)での試験期間にわたって初期重量の約3%が失われたより高性能の従来技術の合金AL625である試料5の性能にひけをとらない。参考例の試験された合金は、他の試験された合金と比較して熱塩酸化に対しより良好な耐性を示した。

20

30

【0044】

重量変化の情報は、単独では、極めて攻撃的な環境中での劣化の総合的な影響を測定するためのパラメータとして一般的に不完全である。熱塩酸化腐食のような極めて攻撃的な環境中における攻撃は、しばしば事実上不規則であり、重量変化のデータのみの分析から影響されると思われるものよりも、合金構成要素の断面のかなり大きな部分を傷つける。従って、金属損失(残存している断面のパーセントとして)を、簡易な静的酸化試験のための標準的技法であるASTM-G54に従って測定した。図5は、この分析から誘導されるパラメータの定義を示す。試験試料30は、図5において距離32として示される初期厚さ(T₀)を有する。残存している金属のパーセントは、距離34として示される腐食試験にさらされた後の試験試料の厚さ(T_{m1})を初期厚さ32で割ることによって決定される。影響されない金属のパーセントは、図4において距離36として示される腐食の兆候を示さない試験試料の厚さ(T_m)を初期厚さ32で割ることによって決定される。こうした結果は、いつ腐食が完全に金属切り取り試片を劣化させるかに関して、単純な重量損失の測定よりも良好な指標を与える。

40

【0045】

金属組織学的調査の結果を図6及び図7に示す。低温合金であるT-316Ti(試料4)の分析は、1200°F(649)及び1500°F(816)の両方の試験条件下でかなりの腐食を示した。1500°F(816)での試験の後に、初期断面の25

50

%のみが T - 3 1 6 T i 切り取り試片中に残存した。

【 0 0 4 6 】

他の試験された合金は 1 2 0 0 ° F (6 4 9) で良好に機能し、試料 2、3 及び 5 の場合、その初期材料の 9 0 % を超えるものが影響されないままだった。1 5 0 0 ° F (8 1 6) にさらした後の切り取り試片の分析の結果は、より高コストのニッケルをベースとする A L 6 2 5 超合金である試料 5 は、初期厚さの低いパーセント損失を示したが、残存している断面積のパーセント (約 9 3 %) と影響されない金属のパーセント (約 8 2 %) との間の差によって示されるように、ピッチングの形成を示し始めた。A S T M G 5 4 手順に従う分析の結果によって示されるように、材料の局部ピッチングは、材料の局部破損の可能性を示すデータを提供する。T 3 3 2 合金で構成される切り取り試片も 1 5 0 0 ° F (8 1 6) にさらされた後にわずかなピッチングを示し、初期材料の 7 5 % 未満が影響されないままだった。

10

【 0 0 4 7 】

参考例の合金である試料 2 は、両方の温度での試験の後に、残存している影響されない領域が最大のパーセントであることを示した。この結果は、モリブデンが保護酸化層の劣化及び分離を遅らせることを示す。残存している断面及び試験後に残存している影響されない領域のパーセントはほぼ等しく、約 9 0 % である。これは、参考例の合金の熱塩腐食が試験切り取り試片の表面にわたって均一であることを示し、早期破損は局部破損によって起きるはずはないことを示す。これに対して、このタイプの局部腐食は従来技術の T 3 3 2 合金である試料 3 によって示された。試料 3 の分析は、局部破損の可能性であるわずかなピッチングを示した。

20

【 0 0 4 8 】

実施例 2

高温にさらされた場合に、オーステナイト系ステンレス鋼は鋭敏化 (sensitization) を受けることができる。当分野において周知のように、鋭敏化 (感受性化とも言う) は、鋼がほぼ 8 0 0 ~ 1 5 0 0 ° F (4 2 7 ~ 8 1 6) の範囲内の温度にさらされた場合の、オーステナイト系ステンレス鋼における炭化クロムの粒間析出である。鋭敏化の結果は、影響された結晶粒の領域はクロム含量が枯渇し、水性塩化物の存在下で粒界腐食されやすさが助長されるというものである。本発明の範囲内の合金の鋭敏化されやすさを調査するために、本願発明者は、表 3 に示す化学組成を有する 5 種の 5 0 l b . V I M ヒートを作製し、試験した。表 3 は、ヒートをヒート 6 ~ 1 0 として識別し、これによって、これらを上記の参考例 1 における試料 1 ~ 5 と区別する。これらのヒートにおいては、炭化物形成元素であるチタン及びニオブの添加量を変化させた。ヒート 6 を、ゼロチタン及びゼロニオブを目標に配合して、残留分レベルの 0 . 0 0 2 % のチタン及び 0 . 0 0 3 % のニオブを含むことが見い出された。ヒート 7 を、0 . 3 % のチタン及びゼロニオブを目標にチタン安定化ヒートとして配合して、0 . 3 2 0 % のチタン及び 0 . 0 0 3 % のニオブを含むことが見い出された。従って、ヒート 7 は、上記の参考例 1 における試料 2 と組成が同様である合金を表した。ヒート 8 ~ 1 0 は、様々なレベルのニオブを添加して、ゼロチタンを目標に配合して、0 . 2 4 ~ 0 . 4 6 % のニオブ及び付随レベルの 0 . 0 0 2 % のチタンを含むことが見い出された。従って、チタン及びニオブの両方を実質的に含まないヒート 6、並びにチタン安定化されてニオブを実質的に含まないヒート 7 の鋭敏化されやすさを、かなりのニオブを含み、チタンを実質的に含まないヒート 8 ~ 1 0 の鋭敏化されやすさと比較した。

30

40

【 0 0 4 9 】

【表 3】

表 3 : 試験試料の化学組成

	ヒート6 (参考例)	ヒート7 (参考例)	ヒート8 (実施例)	ヒート9 (実施例)	ヒート10 (実施例)
C	0.020	0.04	0.02	0.02	0.03
Mn	1.01	1.00	1.01	1.01	1.00
P	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Si	0.41	0.41	0.40	0.40	0.53
Cr	21.74	21.62	21.66	21.64	21.43
Ni	33.43	33.83	33.43	33.4	33.42
Al	0.28	0.32	0.32	0.32	0.24
Mo	2.40	2.39	2.39	2.39	2.39
Cu	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
Ti	0.002	0.320	0.002	0.002	0.002
N	0.016	0.020	0.020	0.021	0.026
Nb	0.003	0.003	0.24	0.36	0.46

【0050】

5種のヒートの各々を0.075インチ厚さに圧延し、2050°F(1121)で2分間、この時間と温度で溶体化焼なましした。試料を焼なまし済み完成パネルの各々から剪断し、2002年に改訂されたASTM A262(技法A)試験手順に従って鋭敏化に関して試験した。当分野において周知のように、ASTM A262(技法A)試験手順は、試料を鋭敏化熱処理(炉の温度1200°F(649)で1時間)に意図的にさらし、次に試料を取り付け、研磨及びエッチングして各試料の微細組織を明らかにすることを含む。次いで試料を参照顕微鏡写真と比較し、各試料の明らかになった微細組織を以下の3つのカテゴリーのうちの一つに入るとして分類する。

【0051】

“ステップ” - 粒界が明らかな標準組織、

“ディッチ” - 粒界が強くエッチングされ、鋭敏化を明らかにする、

“混合” - ある量のステップ及びディッチ構造の両方が存在する。

【0052】

10

20

30

40

50

鋭敏化試験の結果を表4において提供する。ヒート6及びヒート7から得た試料の観察された微細組織の代表的な顕微鏡写真をそれぞれ図8及び9に示す。図10～12はそれぞれ、ヒート8（最低レベルの意図的なニオブ添加）、9、及び10（最高レベルの意図的なニオブ添加）から得た試料の観察された組織の代表的な顕微鏡写真である。図10～12の顕微鏡写真は、ニオブ含量のかなりの変化にもかかわらず本質的に同じであるようである。

【0053】

【表4】

表4：鋭敏化試験結果

	ヒート6	ヒート7	ヒート8	ヒート9	ヒート10
観察された組織	ディッチ	混合、ディッチに偏る	ステップ	ステップ	ステップ

【0054】

A S T M A 2 6 2、技法Aによって測定して、ヒート8～10中にニオブを加えることは、たとえこれらのヒートが非常に低レベルのチタンを含むとしても鋭敏化を実質的に阻害したことは表4の結果から明白である。さらに、ヒート8～10中の全てのニオブレベルはステップ構造を示し、かなりのレベルの鋭敏化を示さなかった。それに反して、鋭敏化は、チタン及びニオブの両方を実質的に欠くヒート6の材料において起きた。ヒート7は上記の参考例1の試料2における0.34%のレベルと同様の量でチタンを含んだが、ヒート7はディッチ構造に偏った微細組織を示し、従って、観察可能なレベルの鋭敏化を有した。ヒート7の試料は粒界のかなりのディッチ形成を示し、重大ではあるが全体的ではない鋭敏化を示した。従って、試験の予想外のかつ驚くべき結果は、ヒート7の組成を修正して、ヒート7においてチタンの全てまたは実質的に全てをニオブの添加で置き換えることによって、ヒート8～10において具体化された得られた合金は、試験において観察可能なレベルで鋭敏化を受けなかったというものである。

【0055】

従って、試験されたタイプのオーステナイト系ステンレス鋼において、ニオブはチタンよりも有効に鋭敏化を防ぐことが確定した。過度に高いレベルのニオブを加えると、過度に安定化した材料を生じさせることがあり、過剰な安定化元素は、例えば、腐食、機械的性質、疲労寿命、表面仕上げ、及び成形性に有害な影響を及ぼすことがある介在物を生じさせる。一方、過度に少ないニオブを加えることは、低安定化材料を生じさせることがある。例えば、参考例1における試料2の全般的な組成を有する合金中に少なくとも0.25%及び最高0.6%までのニオブを提供することは、合金の他の重要な特性をかなり損なうことなく鋭敏化をかなり低減するだろうと考えられる。合金中にチタンを含むことは必要ではないように見えるが、0.25～0.6%のニオブを含む本発明の合金は、最高0.03%までのチタンの存在を許容することができ、改良された鋭敏化特性を示すと考えられる。また鋭敏化試験の結果から、約1：10の炭素対ニオブ比は十分な安定化を提供して、鋭敏化をかなり防止するようである。

【0056】

ヒート8～10の改良された鋭敏化性能は、高温で水性塩化物の存在下での改良された耐食性の形で明らかになるはずである。チタンの若干または全てをニオブで置き換えることのさらなる利点は、安定化焼なまし（安定化炭化物を予備形成するように企図される中間温度熱処理）を必要とせず、それによって標準的な溶体化焼なましまたはミル焼なましした材料を、使用中の鋭敏化の危険なしに使用することを可能にするかもしれないという点である。

【0057】

実施例2における上記の観察を考慮すると、本発明の一態様は、重量で、19%～23%のクロム、30%～35%のニッケル、1%～6%のモリブデン、0～0.03%のチ

10

20

30

40

50

タン、0.15%~0.6%のアルミニウム、0.1%以下の炭素、1%~1.5%のマンガン、0~0.8%未満のケイ素、0.25%~0.6%のニオブ、及び鉄を含むオーステナイト系ステンレス鋼に関する。参照を容易にするためにのみ、このような合金を以下で“本発明のニオブ含有ステンレス鋼”または、より簡単に“ニオブ含有ステンレス鋼”と呼ぶ。

【0058】

特定の具体例においては、本発明のニオブ含有ステンレス鋼は、0.3%~0.5%のニオブを含む。この範囲内のニオブ含量は、低安定化及び過安定化の可能性に対するさらなる緩和を提供し、同時に、改良された鋭敏化特性をさらに提供すると考えられている。

【0059】

少なくとも19%のクロムがニオブ含有ステンレス鋼中に存在して、基本的なレベルの耐食性及び高温耐酸化性を提供する。クロムが過度に高いレベルで存在する場合、炭素を所望のレベルに調節することは困難になるかもしれない、第2相形成の傾向が増大し、合金を製造するコスト及び困難が増大する。従って、特定の形式においては、本発明のニオブ含有ステンレス鋼は、19%~21.5%のクロムを含み、約21%のクロムを含んでよい。

【0060】

モリブデン含量を増大させることは、腐食、特に例えばピッチング及びすきま腐食のような局部腐食に対する耐性を向上させる。モリブデンを加えることは一般に、ピッチングまたはすきま腐食を改良する際にクロムを加えることよりも有効である。しかしながら、過度に高いレベルのモリブデンを加えることは、約1000°F(538°C)を超える温度でシグマ相形成を引き起こす。シグマ相は耐食性を低下させ、室温で合金を脆くし得る。加えて、モリブデンは比較的が高価である。従って、一般に、モリブデンのレベルを最小にして、同時に所望のレベルの耐食性を提供するべきである。従って、本発明のニオブ含有ステンレス鋼の特定の具体例は2%~4%のモリブデンを含んでよく、一方、他の具体例は1%~2.7%のモリブデンを含む。一形式においては、ステンレス鋼は約2.5%のモリブデンを含む。

【0061】

高レベルで存在する場合、チタンは表面欠陥を生じさせる。チタンはまた、炭素及び窒素の存在下で介在物を形成し、成形性及び疲れ抵抗に悪影響を及ぼす。従って、特定の具体例においては、本発明のニオブ含有ステンレス鋼のチタン含量は0~0.01%の範囲に制限され、一方、他の具体例においては、0~0.005%に制限される。

【0062】

炭素含量は、炭素溶解度を越えた場合に形成されるであろう炭化物の量を決定する。溶解限度を越えて炭素を加えることは一般に、チタンやニオブのような安定化元素のレベルの増大を伴い、それによって、高温クリープ強さを向上させる過剰の炭化物を形成する。しかしながら、このようなより高い炭素添加は、圧延して薄いゲージ(thin gauge)にする能力に悪影響を及ぼすことがあり、成形性を害し、疲労強度を低下させる。従って、ニオブ含有ステンレス鋼の特定の具体例は、0.03%を超えない炭素を含む。他の具体例は、0.025%を超えない炭素を含む。ニオブ含有ステンレス鋼の特定の具体例はまた、0.15%~0.4%のアルミニウム及び0.4%以下のケイ素の一方または両方を含んでよい。特定の形式においては、ニオブ含有ステンレス鋼は、約0.30%のアルミニウム、約0.020%の炭素、及び約0.30%のケイ素のうちの一つ以上を含む。

【0063】

銅は、希硫酸のような還元性環境における腐食のような特定のタイプの腐食に対する耐性を向上させる。しかしながら、高い銅レベルは、望ましくない第2相の形成をもたらし得る。従って、ニオブ含有ステンレス鋼は最高0.75%までの銅を含んでよく、一方、この鋼の特定の具体例は最高0.4%までの銅を含んでよい。一形式においては、ニオブ含有ステンレス鋼は約0.3%の銅を含む。

【0064】

硫黄分を好ましくは最小にして、熱間加工性に悪影響を及ぼすことを避ける。リンは、過度に高いレベルで特性に悪影響を及ぼし得る不純物である。従って、特定の形式においては、ニオブ含有ステンレス鋼は0.05%以下のリン及び/または0.02%以下の硫黄に制限される。

【0065】

窒素は一般に、強度、オーステナイト安定性（例えば、シグマ相形成に対する抵抗性）及び耐食性を増大させる。しかしながら、過度に高いレベルの窒素は、ニオブと結びつき、鋭敏化に対する耐性を低下させることがあり、また介在物を形成することがある。従って、特定の具体例においては、ニオブ含有ステンレス鋼は、0.1%を超えない窒素を含み、特定の他の具体例においては、0.025%を超えない窒素を含み、一形式においては、約0.020%の窒素を含む。

10

【0066】

ニオブ含有ステンレス鋼のための広い組成に対する前述の修正の幾つかから誘導されるかもしれない利点を考慮すると、本発明のさらなる態様は、重量で、19%~21.5%のクロム、30%~35%のニッケル、1%~2.7%のモリブデン、0~0.03%のチタン、0.15%~0.4%のアルミニウム、0.025%以下の炭素、1%~1.5%のマンガン、0~0.8%未満のケイ素、0~0.75%の銅、0.25%~0.6%のニオブ、及び鉄を含むオーステナイト系ステンレス鋼に関する。一形式においては、ニオブ含有ステンレス鋼は、重量で、21.5%のクロム、34.5%のニッケル、2.5%のモリブデン、0.02%の炭素、1.2%のマンガン、0.03%以下のチタン、0.5%のニオブ、0.05%以下のリン、0.02%以下の硫黄、0.30%のケイ素、0.30%のアルミニウム、0.30%の銅、0.020%の窒素、鉄及び付随的な不純物を含む。

20

【0067】

再度実施例2の結果を考慮に入れると、本発明のさらなる態様は、モリブデン及びニオブを含み、重量で、19%~23%のクロム、30%~35%のニッケル、1%~6%のモリブデン、0~0.03%のチタン、0.15%~0.6%のアルミニウム、0.1%以下の炭素、1%~1.5%のマンガン、0~0.8%未満のケイ素、0.25%~0.6%のニオブ、0~0.75%の銅、0.05%以下のリン、0.02%以下の硫黄、0.1%以下の窒素、鉄及び付随的な不純物から本質的になるオーステナイト系ステンレス鋼に関する。付随的な不純物は、例えば、スクラップ及び他の材料（これから合金を製造する）に由来する残留分レベルの不純物を含んでよい。ニオブ含有ステンレス鋼の組成に対する上記の可能な修正を考えると、本発明の別の形式は、モリブデン及びニオブを含み、重量で、19%~21.5%のクロム、30~35%のニッケル、1%~2.7%のモリブデン、0~0.03%までのチタン、0.15%~0.4%のアルミニウム、0.025%以下の炭素、1%~1.5%のマンガン、0~0.8%未満のケイ素、0.25%~0.6%のニオブ、0.05%以下のリン、0.02%以下の硫黄、0.1%以下の窒素、鉄及び付随的な不純物から本質的になるオーステナイト系ステンレス鋼に関する。

30

【0068】

本発明はまた、本開示において述べるように完全にまたは部分的にオーステナイト系ステンレス鋼から製造された製造物品を包含し、このような物品の製造方法をさらに包含することは理解できよう。このような製造物品の可能な具体例を限定することを意図するものではないが、本明細書において説明するオーステナイト系ステンレス鋼を含んでよく、このような方法によって製造してよい物品の例としては、自動車、自動車排気装置の構成要素（例えば、自動車排気装置のフレキシブルコネクタ）、発熱体シース、及びガスケットが挙げられる。当業者であれば、本発明のステンレス鋼を使用したこのような製造物品の適切な製造方法を容易に設計できよう。

40

【0069】

実施例2において説明されているオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性特性を考えると、鋼は自動車排気装置のフレキシブルコネクタとしての用途に特に適していると思われる

50

る。自動車排気用フレキシブルコネクタ及び他の軽ゲージ物品 (light gauge article) を製造する場合には、比較的に微細な結晶粒を有する材料が必要である。粗い結晶粒を有する材料は、自動車排気装置のフレキシブルコネクタを製造するために典型的に使用されるハイドロホーミング法において良好に成形されないと思われる。従って、ASTM 粒度番号 7 またはより大きなもの (例えば、8 ~ 10) を有する本発明のニオブ含有ステンレス鋼が、このようなフレキシブルコネクタを形成するために使用されられると思われる。

【0070】

ニオブ含有ステンレス鋼から自動車排気装置のフレキシブルコネクタを製造する場合、鋼を、電気炉/AOD溶解、鑄造、熱間圧延し、次にクラスタミル上で多段圧延して軽ゲージにすることによって製造してよい。軽ゲージ材料を光輝焼なましし、細長く切って、例えば 0.006 ~ 0.010 インチの厚さを有する比較的細かい条片にしてよい。自動化チューブミル上で材料の連続コイルを溶接して管にし、次にハイドロホーミングして波形フレキシブルコネクタペローズにする。これは、材料が、一致した端部、大きな欠陥が無く比較的きれいな安定化した微細組織、スケールの無い表面、並びに高い固有延性及び破壊靱性を有することを必要とする。当業者であれば、自動車排気装置のフレキシブルコネクタとして使用するための材料を処理する適切な方法に精通していよう。従って、このような方法のさらなる説明は不必要であると考えられる。

【0071】

本説明が、本発明の明確な理解に適した本発明の態様を示すことは理解できるはずである。当業者には明白であり、従って本発明のより良い理解を促進しないような本発明の特定の態様は、本説明を簡略化するために提出していない。本発明を特定の具体例に関連して説明してきたが、当業者であれば、前述の説明を検討することにより、本発明の多くの修正及び変形例を用いることができることを認識できよう。このような本発明の全ての変形例及び修正は、前述の説明及び特許請求の範囲によって包含されるものである。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】0.0、0.05及び0.10 mg/cm²の塩層で被覆され、1200 °F (649) に72時間さらされた参考例の合金 (試料2) 及び従来技術の合金の平らな切り取り試片試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。

【図2】0.0、0.05及び0.10 mg/cm²の塩層で被覆され、1500 °F (816) に72時間さらされた参考例の合金 (試料2) 及び従来技術の合金の平らな切り取り試片試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。

【図3】公称0.10 mg/cm²の塩層で被覆され、1200 °F (649) にさらされた参考例の合金 (試料2) 及び従来技術の合金の、溶接された涙滴試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。

【図4】公称0.10 mg/cm²の塩層で被覆され、1500 °F (816) にさらされた参考例の合金 (試料2) 及び従来技術の合金の、溶接された涙滴試料の熱塩腐食試験の結果を比較する重量変化のデータのグラフである。

【図5】簡易な静的酸化試験のための標準的技法であるASTMG54の分析手順の条件及び結果を説明するための、典型的な腐食された金属試料の断面図である。

【図6】参考例の合金の試料 (試料2) 及び従来技術の合金の試料の場合に、公称0.10 mg/cm²の塩被膜を被覆し、1200 °F (649) にさらした溶接された涙滴試料に対してASTMG54に従って実施された測定の結果を比較する侵入深さのグラフである。

【図7】参考例の合金の試料 (試料2) 及び従来技術の合金の試料の場合に、公称0.10 mg/cm²の塩被膜を被覆し、1500 °F (816) にさらした溶接された涙滴試料に対してASTMG54に従って実施された測定の結果を比較する侵入深さのグラフである。

【図8】様々なレベルのチタンとニオブを含み、実施例2において説明するように製造された合金標本の顕微鏡写真である。

10

20

30

40

50

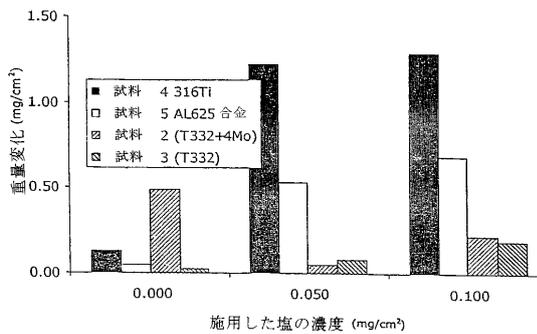
【図9】様々なレベルのチタンとニオブを含み、実施例2において説明するように製造された合金標本の顕微鏡写真である。

【図10】様々なレベルのチタンとニオブを含み、実施例2において説明するように製造された合金標本の顕微鏡写真である。

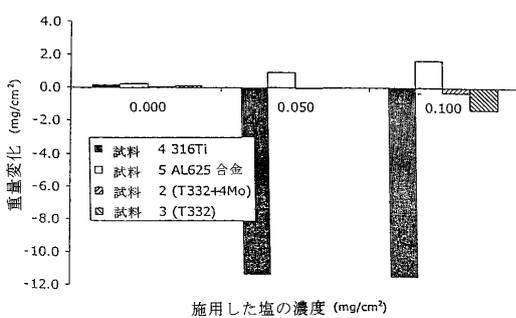
【図11】様々なレベルのチタンとニオブを含み、実施例2において説明するように製造された合金標本の顕微鏡写真である。

【図12】様々なレベルのチタンとニオブを含み、実施例2において説明するように製造された合金標本の顕微鏡写真である。

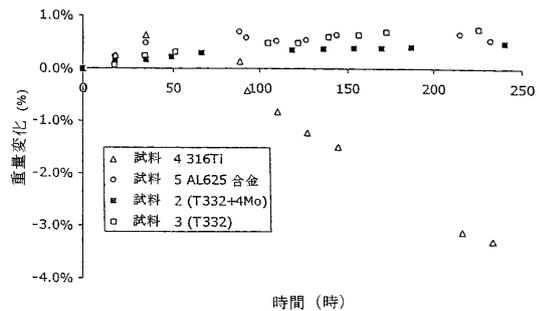
【図1】



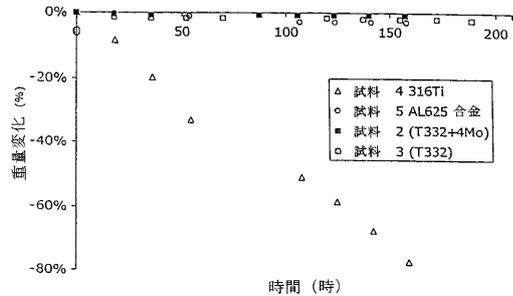
【図2】



【図3】

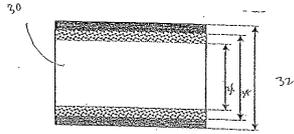


【図4】

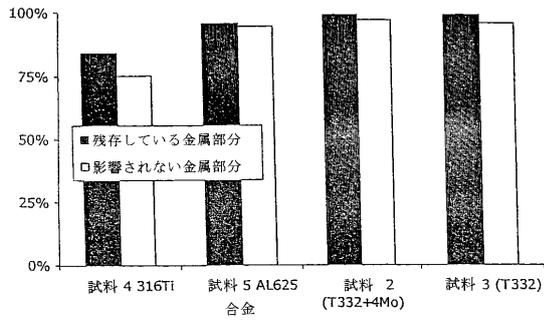


【図5】

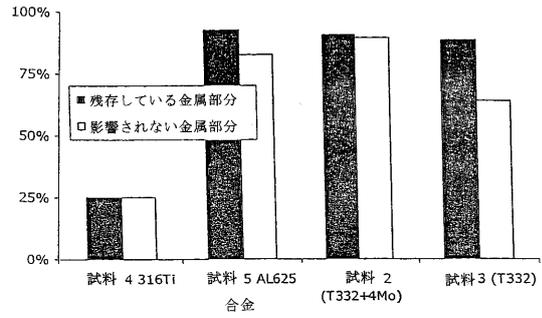
Fig. 5



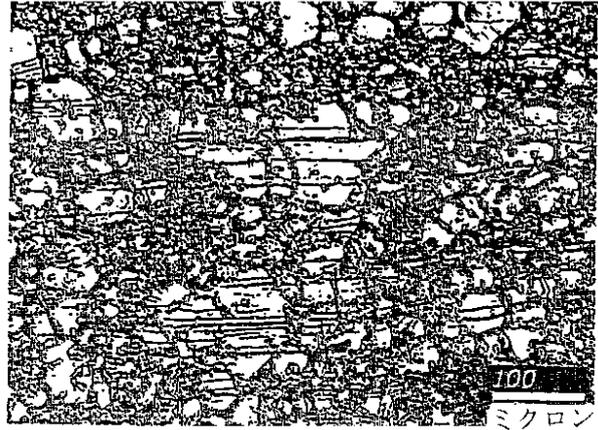
【図6】



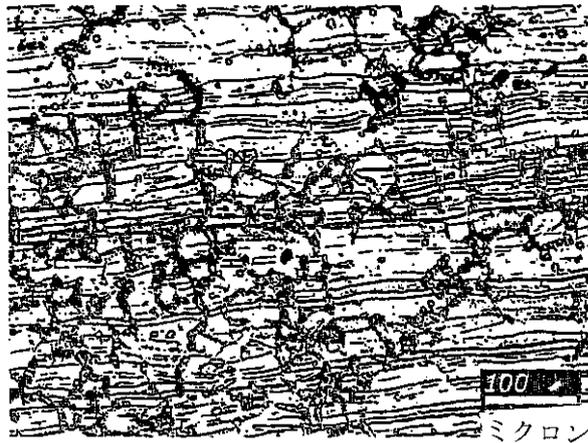
【図7】



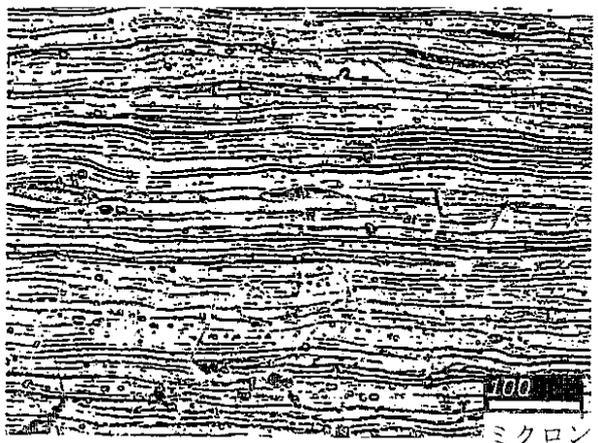
【図8】



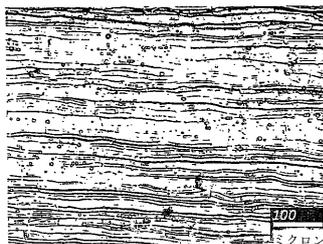
【図9】



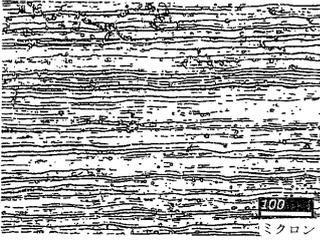
【図10】



【図11】



【図 12】



フロントページの続き

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100092015

弁理士 桜井 周矩

(72)発明者 ラコースキー, ジェームズ・エム

アメリカ合衆国ペンシルバニア州15212, ピッツバーグ, ワペロ・ストリート 3741

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 特開昭60-224763(JP, A)

特開2002-309352(JP, A)

特開昭62-020856(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00-38/60