

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6300941号  
(P6300941)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C 2 2 C</b> 30/02 (2006.01)	C 2 2 C 30/02	
<b>C 2 2 F</b> 1/16 (2006.01)	C 2 2 F 1/16	A
<b>C 2 2 F</b> 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 2 3
	C 2 2 F 1/00	6 2 4
	C 2 2 F 1/00	6 2 6
請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-551821 (P2016-551821)	(73) 特許権者	516236078
(86) (22) 出願日	平成27年2月10日 (2015.2.10)		ファオデーエム メタルズ インターナシ ョナル ゲゼルシャフト ミット ベシュ レンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2017-510704 (P2017-510704A)		VDM Metals Internat ional GmbH
(43) 公表日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		ドイツ連邦共和国 ヴェルドール プレッ テンベルガーシュトラッセ 2
(86) 国際出願番号	PCT/DE2015/000053		Plettenberger Stras se 2, D-58791 Werdo hl, Germany
(87) 国際公開番号	W02015/120832		
(87) 国際公開日	平成27年8月20日 (2015.8.20)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成28年8月12日 (2016.8.12)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
(31) 優先権主張番号	102014002402.4		
(32) 優先日	平成26年2月13日 (2014.2.13)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102014002693.0		
(32) 優先日	平成26年2月28日 (2014.2.28)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 チタンを含まない合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C を最大 0 . 0 2 %

S を最大 0 . 0 1 %

N を最大 0 . 0 3 %

C r を 2 0 . 0 % から 2 3 . 0 % まで

N i を 3 9 . 0 % から 4 4 . 0 % まで

M n を 0 . 4 % から 1 . 0 % 未満まで

S i を 0 . 1 % から 0 . 5 % 未満まで

M o を 4 . 0 % 超から 7 . 0 % 未満まで

N b を最大 0 . 1 5 %

C u を 1 . 5 % 超から 2 . 5 % 未満まで

A l を 0 . 0 5 % から 0 . 3 % 未満まで

C o を最大 0 . 5 %

B を 0 . 0 0 1 % から 0 . 0 0 5 % 未満まで

M g を 0 . 0 0 5 % から 0 . 0 1 5 % 未満まで

鉄を残分として、ならびに溶融に伴う不純物

を含む (質量%)、高い耐孔食性および間隙腐食耐性、ならびに冷間硬化状態で高い弾性  
限度を有する、チタンを含まない合金。

【請求項 2】

Cを最大0.015%

Sを最大0.005%

Nを最大0.02%

Crを21.0%から23%未満まで

Niを39.0%超から43.0%未満まで

Mnを0.5%から0.9%まで

Siを0.2%から0.5%未満まで

Moを4.5%超から6.5%まで

Nbを最大0.15%

Cuを1.6%超から2.3%未満まで

10

Alを0.06%から0.25%未満まで

Coを最大0.5%

Bを0.002%から0.004%まで

Mgを0.006%から0.015%まで

Feを残分として、ならびに溶融に伴う不純物

を含む(質量%)、高い耐孔食性および間隙腐食耐性、ならびに冷間硬化状態で高い弾性限度を有する、チタンを含まない合金。

【請求項3】

Crを21.5%超から23%未満まで

Niを39.0%超から42%未満まで

20

Moを5%超から6.5%未満まで

Cuを1.6%超から2.0%未満まで

含む(質量%)、請求項1または2に記載の合金。

【請求項4】

必要に応じてVを0%超から1.0%まで含む(質量%)、請求項1から3までのいずれか1項に記載の合金。

【請求項5】

Vを0.2%から0.7%まで含む(質量%)、請求項4に記載の合金。

【請求項6】

請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成を有する合金を製造するための方法において、

30

a) 該合金を開放式に連続鋳造法または造塊法で溶融して、

b) モリブデン含有率の増加により引き起こされる偏析を阻止するために、作製したスラブ/鋼片の均質化焼きなましを1150 から1250 までで15時間から25時間までにわたって実施し、ここで、

c) 均質化焼きなましを最初の温間加工に続いて行う、前記方法。

【請求項7】

石油産業およびガス産業の構成部材としての、請求項1から5までのいずれか1項に記載の合金の使用。

【請求項8】

40

構成部材が、薄板、テープ、管(長手方向溶接および継目なし)、ロッドの製品形態としてまたは鍛造部材として存在している、請求項7に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い耐孔食性および間隙腐食耐性、ならびに冷間硬化状態で高い弾性限度および強度を有する、チタンを含まない合金に関する。

【0002】

高耐腐食性材料Alloy 825は、主に化学産業および海洋工学で使用されている。この材料は、材料番号2.4858で販売されており、以下の化学組成、Cが0.02

50

5 %以下、Sが0.015 %以下、Crが19.5 %から23.5 %まで、Niが28 %から46 %まで、Mnが1 %以下、Siが0.5 %以下、Moが2.5 %から3.5 %まで、Tiが0.6 %から1.2 %まで、Cuが1.5 %から3 %まで、Alが0.2 %以下、Coが1 %以下、Feが残分である化学組成を有している。

【0003】

石油産業およびガス産業において新たに使用する場合、耐孔食性および間隙腐食耐性（問題1）ならびに弾性限度および強度（問題2）は過度に低い。

【0004】

クロムおよびモリブデンの含有率が少ないことを考慮すると、Alloy 825は、比較的低い耐孔食性指数（Wirksumme）を有しているにすぎない（ $PRE = 1 \times \%Cr + 3.3 \times \%Mo$ ）。耐孔食性指数PREとは、当業者にPitting Resistance Equivalentと理解される。

10

【0005】

合金Alloy 825は、チタン安定化された材料である。しかし、チタンは、問題となることがあり、特に連続鋳造において問題となりうる、それというのは、チタンが鋳造用粉末のSiO<sub>2</sub>と反応するからである（問題3）。元素のチタンを回避するのが望ましいが、このことによって、エッジ亀裂傾向が著しく高くなる。

【0006】

JP 61288041 A1は、以下の組成、Cが0.045 %未満、Sが0.03 %未満、Nが0.005 %から0.2 %まで、Crが14 %から26 %まで、Mnが1 %未満、Siが1 %未満、Moが8 %未満、Cuが2 %未満、Feが25 %未満、Alが2 %未満、Bが0.001 %から0.1 %まで、Mgが0.005 %から0.5 %まで、残分はNiである組成の合金に関する。Nbの含有率は、1つの式によって提示される。さらに、元素のTi、Al、Zr、W、Ta、V、Hfの少なくとも1つが2以下の含有率で含まれていてよい。

20

【0007】

US 2,777,766は、以下の組成、Cが0.25 %未満、Crが18 %から25 %まで、Niが35 %から50 %まで、Moが2 %から12 %まで、Nbが0.1 %から5 %まで、Cuが2.5 %まで、Wが5 %まで、Feが残分（少なくとも15 %）である組成の合金を開示している。

30

【0008】

本発明の基礎をなす課題は、Alloy 825に代わる合金であって、冒頭で指摘した問題に対応しうる、かつ

- ・チタンを含まず、
- ・高められた耐孔食性および間隙腐食耐性を有し、
- ・冷間硬化状態で比較的高い弾性限度を有し、
- ・その温間加工性および溶接性が少なくとも同程度に優れている

合金を提供することである。

【0009】

さらに、前述の合金の製造方法が提示されるのが望ましい。

40

【0010】

前述の課題は、

Cを最大0.02 %

Sを最大0.01 %

Nを最大0.03 %

Crを20.0 %から23.0 %まで

Niを39.0 %から44.0 %まで

Mnを0.4 %から1.0 %未満まで

Siを0.1 %から0.5 %未満まで

Moを4.0 %超から7.0 %未満まで

50

Nbを最大0.15%

Cuを1.5%超から2.5%未満まで

Alを0.05%から0.3%未満まで

Coを最大0.5%

Bを0.001%から0.005%未満まで

Mgを0.005%から0.015%未満まで

Feを残分として、ならびに溶融に伴う不純物

含む(質量%)、チタンを含まない、高い耐孔食性の合金によって解決される。

#### 【0011】

本発明による合金の有利なさらなる実施態様は、従属する対象の下位請求項に記載する

10

#### 【0012】

本発明による合金の好適な実施態様は、以下の組成(質量%)

Cが最大0.015%

Sが最大0.005%

Nが最大0.02%

Crが21.0%から23%未満まで

Niが39.0%超から43.0%未満まで

Mnが0.5%から0.9%まで

Siが0.2%から0.5%未満まで

Moが4.5%超から6.5%まで

Nbが最大0.15%

Cuが1.6%超から2.3%未満まで

Alが0.06%から0.25%未満まで

Coが最大0.5%

Bが0.002%から0.004%まで

Mgが0.006%から0.015%まで

Feが残分、ならびに溶融に伴う不純物

である組成を有している。

20

#### 【0013】

クロムの含有率は、必要に応じてさらに以下の通り変更されてよい：

Crは21.5%超から23%未満まで

Crは22.0%から23%未満まで。

30

#### 【0014】

ニッケル含有率は、必要に応じてさらに以下の通り変更されてよい：

Niは39.0%超から42%未満まで

Niは39.0%超から41%未満まで。

#### 【0015】

モリブデン含有率は、必要に応じてさらに以下の通り変更されてよい：

Moは5%超から6.5%未満まで

Moは5%超から6.2%未満まで。

40

#### 【0016】

銅の含有率は、必要に応じてさらに以下の通り調節されてよい：

Cuは1.6%超から2.0%未満まで。

#### 【0017】

必要に応じて、前述の合金にさらに元素のVが以下の含有率(質量%)で添加されてよい：

Vは0%超から1.0%まで

Vは0.2%から0.7%まで。

#### 【0018】

50

鉄の含有率は、本発明による合金中で22%超であるのが望ましい。

【0019】

元素のチタンを省くことにより、(前述の通り)圧延時にエッジ亀裂が起こる。亀裂傾向は、50ppmから150ppmまでの範囲のマグネシウムによって好影響を及ぼすことができる。第1表には、それに関係するノ試験された実験用溶融物が記載されている。

【0020】

【表1】

元素 質量%	C	S	N	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	Nb	Cu	Fe	Al	B	Mg (ppm)	Ca (ppm)	エッジ亀裂
Ref825	0.002	0.0048	0.006	22.25	39.41	0.8	0.3	3.27	0.8	0.01	2	R	0.14	0	-	-	なし
LB2181	0.002	0.004	0.006	22.57	39.76	0.8	0.3	3.27	0.4	0.01	2.1	R	0.12	0	-	-	わずかな
LB2182	0.006	0.003	0.052>	22.46	39.71	0.8	0.3	3.27	-	0.01	2	R	0.11	0	-	-	あり
LB2183	0.002	0.004	0.094>	22.65	39.61	0.8	0.3	3.28	-	0.01	1.9	R	0.1	0	-	-	あり
LB2218	0.005	0.0031	0.048>	22.50	39.59	0.8	0.3	3.27	-	0.01	2	R	0.12	0.01	100	-	なし
LB2219	0.005	0.0021	0.043>	22.71	39.99	0.8	0.3	4.00>	-	0.01	2	R	0.10	0.01	100	-	なし
LB2220	0.004	0.00202	0.042>	22.56	39.84	0.8	0.33	4.93>	-	0.01	2	R	0.11	0	100	-	なし
LB2221	0.004	0.0022	0.038>	22.43	39.66	0.8	0.3	3.74>	-	0.01	1.9	R	0.11	0	10	-	あり
LB2222	0.003	0.0033	0.042>	22.5	39.62	0.8	0.3	3.66>	-	0.01	2	R	0.18	0	20	-	あり
LB2223	0.002	0.0036	0.041>	22.4	39.78	0.7	0.3	3.65>	-	0.01	2.00	R	0.27>	0	20	-	あり
LB2234	0.003	0.005	0.007	22.57	39.77	0.8	0.3	3.26	-	0.01	2.1	R	0.15	0	80	10	なし
LB2235	0.003	0.0034	0.006	22.56	39.67	0.8	0.3	3.28	-	0.01	2.1	R	0.12	0	150	12	なし
LB2236	0.002	0.004	0.006	22.34	39.46	0.8	0.3	3.27	-	0.01	2	R	0.11	0	30	42	わずかな
LB2317	0.001	0.0025	0.030	22.48	40.09	0.8	0.3	4.21	-	0.01(	2	R	0.16	0	100	5	なし
LB2318	0.002	0.0036	0.038>	22.76	39.77	0.8	0.3	5.20>	-	0.01	2.1	R	0.15	0	100	4	なし
LB2319	0.002(	0.0039	0.043>	22.93>	39.79	0.8	0.3	6.06	-	0.01	2.2	R	0.12	0	100	3	なし
LB2321	0.002	0.0051	0.040>	22.56	40.23>	0.7	0.3	6.23	-	0.01	2.1	R	0.10	0	100	4	なし

第1表：熱間圧延における脱酸元素のエッジ亀裂傾向への影響

【0021】

Alloy 825の耐腐食性に関する耐孔食性指数PREは、PRE33であり、別の合金と比べてきわめて低い。第2表には、先行技術による耐孔食性指数PREが記載されている。

【0022】

【表 2】

Alloy	Ni	Fe	Cr	Mo	その他	PRE
Duplex 2205	5,5	Rest	22	3	0,15 N	37
825	40	31	23	3,2		33
28	31	35	27	3,5	1,3 Cu	38
926	25	Rest	19	6	0,16 N	47

第 2 表: 先行技術に相応する種々の合金の耐孔食性指数 PRE

【 0 0 2 3 】

10

モリブデン含有率の増加によって、この耐孔食性指数、およびそれによって耐腐食性を高めることができる。  $PRE = 1 \times \%Cr + 3.3 \times \%Mo$  (Pitting Resistance Equivalent)。

【 0 0 2 4 】

第 3 表は、いくつかの孔食試験の結果を示している。チタン含有率の低下は、孔食温度に悪影響を及ぼしていない。モリブデン含有率の増加は、好影響を及ぼしている。

【 0 0 2 5 】

【表 3】

	T (°C)	Ni	Cr	Mo	N	Ti	PRE
LB 2316	35	39,2	22,4	3,1	0,04	< 0,04	33
LB 2317	40	40,1	22,5	4,2	0,03	< 0,04	36
LB 2318	50	39,8	22,8	5,2	0,04	< 0,04	40
LB 2319	55	38,8	22,9	6,1	0,04	< 0,04	43
LB 2320	50	39	22,1	6,2	0,1	< 0,03	43
LB 2321	50	40,2	22,6	6,2	0,04	0,4	43
LB 2322	40	40	23,1	6,3	0,1	0,4	44
Alloy 825 標準材料	30	40	23	3,2	< 0,02	0,8	33

20

第 3 表: 72 時間にわたる、6 % FeCl<sub>3</sub> + 1 % HCL における  
臨界孔食腐食温度 (ASTM G-48 方法 C)

30

【 0 0 2 6 】

同様に、別の腐食試験も Alloy 825 と比較した臨界間隙腐食温度の改善を示した。これについては第 4 表に示されている。

【 0 0 2 7 】

【表 4】

Alloy	CPT (°C)	CCT (°C)	Ni	Cr	Mo	V	Ti	PRE
825*	30	< 5						33
PV661	40	15	40	23	3,3	< 0,002	0,8	34
PV662	50	20	40	23	5,9	< 0,002	< 0,002	42
PV663	50	20	39	23	5,8	0,4	< 0,002	42

40

第 4 表: 臨界孔食腐食温度 (CPT) および臨界間隙腐食温度 (CCT)

【 0 0 2 8 】

15 % および 30 % の冷間加工によって、弾性限度および強度を高めることができる。以下の表には、いくつかの実験用合金のそれに関する試験結果が示されている。

【 0 0 2 9 】

【表 5】

状態	Alloy	Rp0,2	Rm	A (%)	Z (%)
溶体化処理	825 標準材料	304	646	-	51
	825 Plus (A)	389	754	39	59
		369	772	39,5	61
	825 Plus (B)	390	765	42,5	62
		383	755	40	63
15 % 冷間加工	825	670	775	22	71
		697	793	19,5	65
		685	779	23,5	69
	825 Plus (A)	903	973	14,5	51
		893	964	13,5	50
		943	987	13,5	54
	825 Plus (B)	929	974	12,5	56
		877	964	12,5	51
		887	962	9,5	49
30 % 冷間加工	825	852	923	14	63
		832	922	13,5	66
		842	920	17,5	64
	825 Plus (A)	979,0	1071,0	11,5	51,0
		970,0	1079,0	8,5	35,0
		996,0	1078,0	11,0	46,0
	825 Plus (B)	980,0	1078,0	11,5	47,0
		980,0	1071,0	11,0	48,0
		996,0	1083,0	10,5	48,0

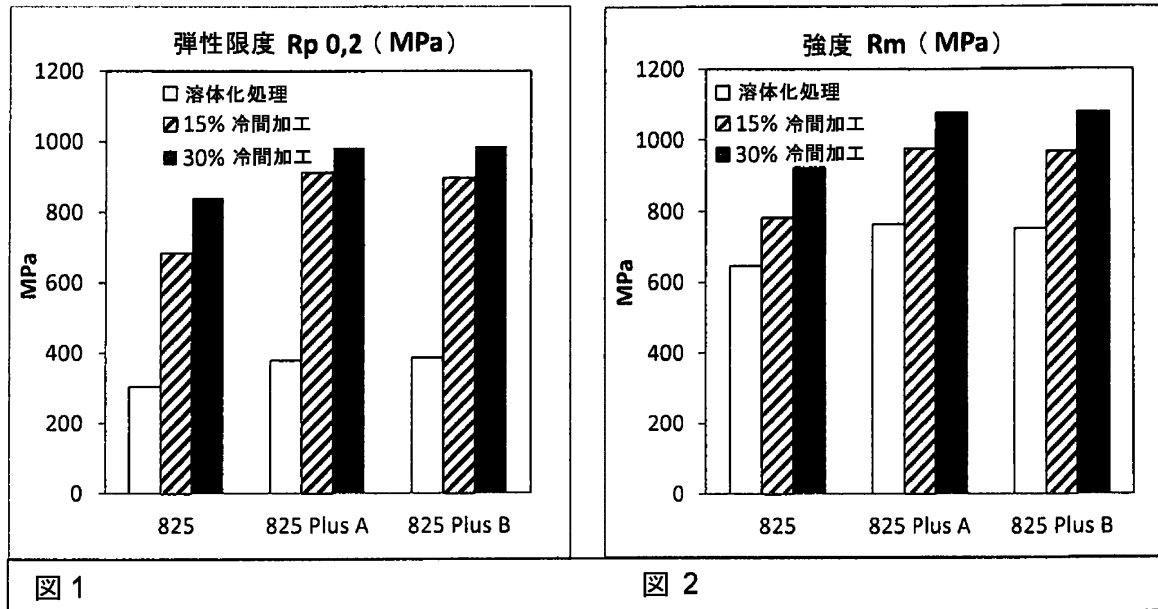
第 5 表: RTでの引張試験

【 0 0 3 0 】

以下の図 1 および図 2 には、一方では標準合金 Alloy 825、他方では 1 つ以上の代替的な合金の引張試験の結果が示されている。

【 0 0 3 1 】

【表 6】



状態に応じた室温での引張試験の結果（平均値）を示す図

【 0 0 3 2 】

モリブデンは、弾性限度および強度に好影響を及ぼしている。図 3 および図 4 では、モリブデンの好影響を明らかにしている。

【 0 0 3 3 】

【表 7】

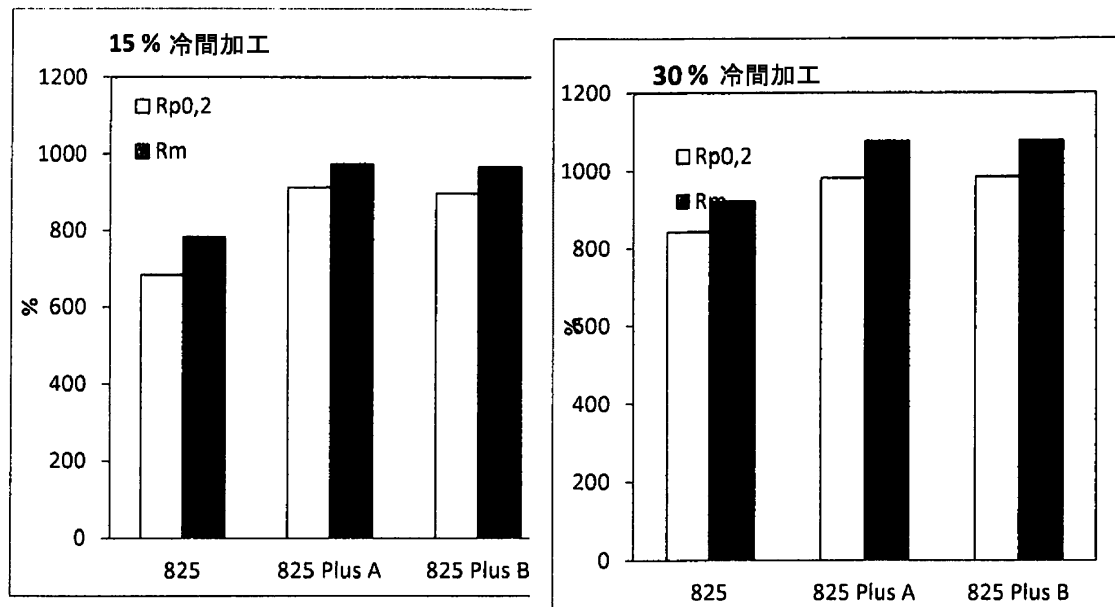


図 3

図 4

モリブデン含有率に応じた、室温での引張試験の結果（平均値）を示す図

【 0 0 3 4 】

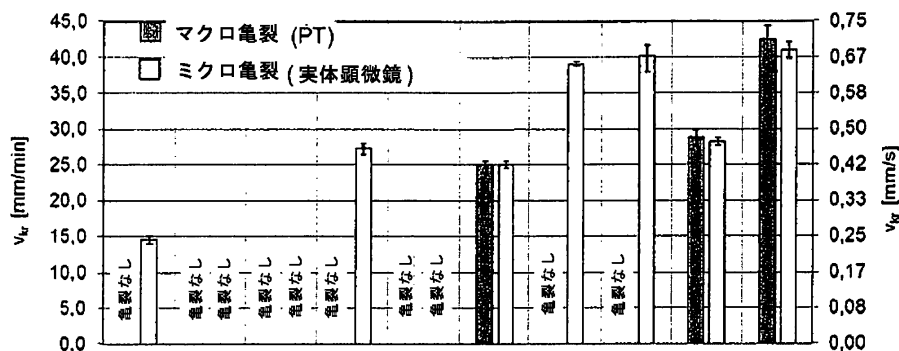
PVR試験（Programmierten - Verformungs - Riss - Test（プログラムによる加工・亀裂試験））を用いて、Niベース合金である Alloy 825 の高温亀裂感受性を試験した。TIG溶接の間、引張強度をコンスタントに上げることによって、臨界引張速度  $V_{Kr}$  を測定した。以下の図に試験結果が示されている。



引張強度が高ければ高いほど、および高温亀裂傾向が少なければ少ないほど、材料の溶接性はより優れている。チタンを含まず、モリブデンを高含有する別形（P V 5 0 6 および P V 5 0 7）は、標準合金（P V 9 4 2）よりも少ない亀裂を示した。

【 0 0 3 5 】

【表 8】



LG = 溶体化処理  
WG = 軟化熱処理

図5 亀裂の種類にかかわらず、Alloy 825での最初の高温亀裂（PT 試験および実体顕微鏡試験）の臨界加工速度

【 0 0 3 6 】

【表 9】

溶融物	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
942 (先行技術)	0,006	0,76	0,28	0,012	0,002	22,6 5	39,4 2	3,17	0,80
506 (本発明による)	0,01	0,86	0,31	0,005	0,005	23,2	39,0	4,9	0,06
507 (本発明による)	0,01	0,86	0,31	0,005	0,005	23,2	39,2	5,9	0,06

溶融物	V	Nb	Cu	Fe	Al	Co	B	N	W
942 (先行技術)			1,94	R30, 5	0,14	0,11			
506 (本発明による)	0,01	0,13	2,4	28,8	0,14	0,28	0,003	0,02	0,10
507 (本発明による)	0,01	0,13	2,4	28,7	0,14	0,28	0,003	0,02	0,11

第6表(化学組成(質量%))

【 0 0 3 7 】

前述の課題は、対象の請求項の1つに記載の組成を有する合金を製造するための方法において、

a) その合金を開放式(o f f e n)に連続鋳造法または造塊法で溶融し、

b) モリブデン含有率の増加により引き起こされる偏析を阻止するために、作製したスラブ(B r a m m e n) / 鋼片(K n u e p p e l)の均質化焼きなまし(H o m o g e

n i s i e r u n g s g l u e h u n g ) を、1 1 5 0 から 1 2 5 0 まです 1 5 時間から 2 5 時間にわたって実施し、ここで、

c) 均質化焼きなましを特に最初の温間加工に続いて実施する方法によっても解決される。

【0038】

任意に、前述の合金をESR法(electro-slag remelting process (エレクトロスラグ再溶解法)) / VAR法(vacuum arc remelting process (真空アーク再溶解法))により作製することもできる。

【0039】

本発明による合金は、石油産業およびガス産業において構成部材として使用されるのが好ましい。

【0040】

ここで、製品形態として、薄板、テープ、管(長手方向溶接および継目なし)、ロッドまたは鍛造部材が考えられる。

【0041】

第6表は、Alloy 825と2つの本発明による合金とを比較するものである。

【表10】

溶融物	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
PV 661 (先行技術)	0,006	0,75	0,28	0,003		22,9	39,9	3,32	0,79
PV 662 (本発明による)	0,0066	0,75	0,26	0,003	0,0011	22,9	39,7	5,86	0,002
PV 663 (本発明による)	0,0071	0,77	0,28	0,004	0,0013	22,7	39,4	5,76	< 0,002

溶融物	V	Nb	Cu	Fe	Al	Co	B	N	Mg
PV 661 (先行技術)	< 0,002	0,004	1,81	29,8	0,148	0,01	0,003	0,0011	0,012
PV 662 (本発明による)	< 0,002	< 0,002	1,80	28,4	0,142	0,009	0,003	0,0016	0,01
PV 663 (本発明による)	0,37	0,004	1,81	28,5	0,155	0,005	0,003	0,0015	0,01

第6表 (化学組成 (質量%))

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 M
C 2 2 F	1/00	6 3 1 A
C 2 2 F	1/00	6 4 0 A
C 2 2 F	1/00	6 4 1 A
C 2 2 F	1/00	6 4 1 B
C 2 2 F	1/00	6 8 5 A
C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ユリア ローゼンベルク

ドイツ連邦共和国 イーザーローン アム ビュルツグラーベン 3 1

(72)発明者 ユタ クレーヴァー

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ バイム ドルフ 1 7

審査官 川村 裕二

(56)参考文献 特開昭58-199851(JP,A)

国際公開第2006/003953(WO,A1)

特開昭58-199852(JP,A)

特開昭57-210940(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 3 0 / 0 0 - 3 0 / 0 6

C 2 2 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 0 7

C 2 2 F 1 / 0 0 - 1 / 1 8