

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4662685号
(P4662685)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.

C23G 1/08 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

F 1

C23G 1/08
C22C 38/00 302Z

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-517868 (P2002-517868)
 (86) (22) 出願日 平成13年8月2日 (2001.8.2)
 (65) 公表番号 特表2004-514052 (P2004-514052A)
 (43) 公表日 平成16年5月13日 (2004.5.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2001/024367
 (87) 國際公開番号 WO2002/012592
 (87) 國際公開日 平成14年2月14日 (2002.2.14)
 審査請求日 平成19年7月24日 (2007.7.24)
 (31) 優先権主張番号 09/633,508
 (32) 優先日 平成12年8月7日 (2000.8.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 501187033
 エイティーアイ・プロパティーズ・インコ
 ーポレーテッド
 アメリカ合衆国オレゴン州97321-0
 580, アルバニー, ノース・イースト・
 オールド・セーレム・ロード 1600
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を改善する表面処理

(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の耐食性を高める方法であつて、前記鋼はUNS N08367の組成を有していて x より 5 以下高い第一の臨界すき間腐食温度を有していて、 x は前記鋼の組成に基づいていて、 $x = 3.2 \text{ (重量\%Cr)} + 7.6 \text{ (重量\%Mo)} + 10.5 \text{ (重量\%Ni)} - 88.5$ であり、この方法は前記鋼の表面の少なくとも一部を酸洗いする工程を含み、この酸洗いを行う間に前記鋼の表面の部分から十分な物質を除去して、それによって酸洗いの後に、前記表面の酸洗いした部分が x よりも 1.6 以上高い第二の臨界すき間腐食温度を有し、前記酸洗いは硝酸とフッ化水素酸を含む水溶液中で実施され、前記水溶液と前記オーステナイト系ステンレス鋼との間の接触の持続時間は $55 \text{ (R)}^{-1.0443}$ 分以上であり、ここで R は前記水溶液中の硝酸に対するフッ化水素酸の重量比であり、そして前記水溶液の温度は少なくとも 60 (140°F) である、前記方法。

【請求項2】

前記第二の臨界すき間腐食温度は 4.6 以上である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記鋼はストリップ、棒材、板材、シート、铸物、及び管材から成る群から選ばれる物品の形状である、請求項1記載の方法。

【請求項4】

前記鋼の表面の少なくとも一部を酸洗いすることによって腐食開始部位の数を減少させ

る、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記酸洗い工程の持続時間は 60 分以下である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記水溶液と前記鋼との間の接触の持続時間は 30 分以下であり、前記第二の臨界すき間腐食温度は 43 以上である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記第二の臨界すき間腐食温度は x よりも 19 以上高い、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記第二の臨界すき間腐食温度は 43 以上である、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 9】

R は 0.1 ~ 2 の範囲である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

オーステナイト系ステンレス鋼の物品の耐食性を改善する方法であって、

UNS N08367 の組成を有していて x より 5 以下高い第一の臨界すき間腐食温度を有するオーステナイト系ステンレス鋼を含む物品を製造する工程であって、ここで x は前記鋼の組成に基づいていて、 $x = 3.2$ (重量% Cr) + 7.6 (重量% Mo) + 10.5 (重量% N) - 88.5 であり、そして、

前記鋼の表面の少なくとも一部を酸洗いする工程であって、この酸洗いを行う間に前記鋼の表面の部分から十分な物質を除去して、それによって前記表面の酸洗いした部分が x よりも 16 以上高い第二の臨界すき間腐食温度を有し、前記酸洗いは硝酸とフッ化水素酸を含む水溶液中で実施され、前記水溶液と前記オーステナイト系ステンレス鋼との間の接触の持続時間は $55 (R)^{-1.0443}$ 分以上であり、ここで R は前記水溶液中の硝酸に対するフッ化水素酸の重量比であり、そして前記水溶液の温度は少なくとも 60 (140 °F) である。

20

以上の工程を含む方法。

【請求項 11】

前記第二の臨界すき間腐食温度は 46 以上である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記第二の臨界すき間腐食温度は x よりも 19 以上高い、請求項 10 記載の方法。

30

【請求項 13】

前記第二の臨界すき間腐食温度は 43 以上である、請求項 10 記載の方法。

【請求項 14】

オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を高める方法であって、

UNS N08367 の組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼を用意する工程、および、

前記オーステナイト系ステンレス鋼の表面の少なくとも一部を酸洗いする工程であって、この酸洗いを行う間に前記鋼の表面の部分から十分な物質を除去して、それによって酸洗いの後に、前記表面の酸洗いした部分が酸洗いの直前の表面の前記部分の臨界すき間腐食温度よりも 10 以上高い臨界すき間腐食温度を有し、前記酸洗いは硝酸とフッ化水素酸を含む水溶液中で実施され、前記水溶液と前記オーステナイト系ステンレス鋼との間の接触の持続時間は $55 (R)^{-1.0443}$ 分以上であり、ここで R は前記水溶液中の硝酸に対するフッ化水素酸の重量比であり、そして前記水溶液の温度は少なくとも 60 (140 °F) である。

40

以上の工程を含む方法。

【請求項 15】

前記表面の酸洗いした部分が酸洗いの直前の表面の前記部分の臨界すき間腐食温度よりも 16 以上高い臨界すき間腐食温度を有する、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記表面の酸洗いした部分の臨界すき間腐食温度は 46 以上である、請求項 14 記載

50

の方法。

【請求項 1 7】

前記鋼の表面の部分を酸洗いする工程は单一の酸洗い処理を含む、請求項1 4記載の方法。

【請求項 1 8】

前記水溶液と前記鋼との間の接触の持続時間は 30 分以下であり、前記表面の酸洗いした部分の臨界すき間腐食温度は 43 以上である、請求項1 4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

発明の背景

10

発明の分野

本発明はオーステナイト系ステンレス鋼を処理する方法及びこの鋼から造られた製品に関する。本発明は特にオーステナイト系ステンレス鋼及びこの鋼から造られた製品の表面の少なくとも一部を処理して、これらの耐食性を向上させる方法に関する。また本発明はオーステナイト系ステンレス鋼及び本発明の方法を用いて製造されるこの鋼から造られる製品に関する。本発明は、例えばオーステナイト系ステンレス鋼から造られる耐食性のストリップ、棒材、シート、铸物、板材、管材、及びその他の製品にその用途がある。

【0 0 0 2】

発明の背景の記述

20

高い耐食性を有する金属の必要性は種々の組成の鋼を開発することによって解決されてきた。塩化物孔食 (chloride pitting) 及びすき間腐食 (crevice corrosion) に対して抵抗力のある鋼から造られた製品は海水のような実用環境及び特定の化学的処理産業のために特に重要である。一般に超オーステナイト系合金と呼ばれる約 6 重量 % モリブデンを含有する Cr-Mo ステンレス鋼がこれら及び他の攻撃的な環境で使用するために開発された。

【0 0 0 3】

一般にステンレス鋼の耐食性は環境に曝される表面の化学的組成によって制御される。ステンレス鋼の製造に通常用いられる熱処理操作である大気焼なましによって、金属表面近傍のクロムに富んだ酸化物スケールの下側にクロムが減少した層を生じることが知られている。これらの表面の両方を除去できないと、ステンレス鋼の腐食性能が損なわれることが知られている。グリットブラスト又は研削のような機械的処理がクロムに富んだスケールを除去するために採用されている。

30

【0 0 0 4】

クロムが減少した層は一般に化学的手段、即ち酸洗いによって除去される。通常、酸洗いは酸性溶液、一般的には硝酸 (HNO₃) とフッ化水素酸 (HF) の水溶液中に鋼を一定の時間、好ましくは 60 分未満浸漬することを含む。酸洗い処理を急ぐために、酸性溶液は高温、好ましくは酸性溶液が高度に揮発性にはならない温度に維持されてもよい。高耐食性ステンレス鋼の酸洗いは、この材料の酸洗いには長時間を要し、従ってクロムが減少した層の除去が困難であるため、特別な注意と配慮が必要であることが一般的に知られている。

40

【0 0 0 5】

今まで、比較的希薄な酸溶液を用いてステンレス鋼を酸洗いすることが望ましいと考えられてきた。その理由としては、鋼製造施設は一般に種々の合金を製造し、そして多くのステンレス鋼はより攻撃的な酸洗い溶液を用いた酸洗いに耐えることができないか、又はクロムが減少した層を除去する攻撃的な酸洗い溶液を必要としないからである。更に、強酸性溶液を取り扱い、そして処理するためには大きな努力を要する産業安全と環境制御が求められる。従って、比較的希薄で、非攻撃的な酸洗い溶液を用いた酸洗いがステンレス鋼の耐食性を高めるために実施された。特別に酸洗いされたステンレス鋼よりも腐食特性が更に向上したステンレス鋼を提供するためには合金組成を変更することが必要であると考えられてきた。従って、例えば、鋼の耐食性を高めるために特定のステンレス鋼のクロ

50

ム及び／又はモリブデンの含量を増大させることが採用された。しかしながら、ステンレス鋼中のクロム、モリブデン、及び他の腐食を抑制する合金化添加物の含量を増大させると、合金化コストが増大し、そして製造工程の変更が必要となるであろう。従って、鋼の化学的組成を修正することなくステンレス鋼の耐食性を高める方法を提供することが望まれる。

【0006】

発明の要約

本発明はオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を高める方法及びこの鋼から造られた製品を提供する。この方法は前記鋼表面上に存在する腐食開始部位が除去されるか、又はその部位の数が従来のオーステナイト系ステンレス鋼処理で得られる場合よりも減少するよう前記鋼表面の少なくとも一部から十分な物質を除去することを含む。前記鋼の表面から物質を除去することは鋼表面から物質を除去するのに適した公知の方法によって達成されてもよい。このような方法としては、例えばグリットblast、研削、及び／又は酸洗いがある。酸洗いは、例えば、同じ鋼に対する従来の酸洗い条件に比べて攻撃的（例えば、強い酸洗い溶液及び／又は長い酸洗い時間）である条件下で起こる。本発明の方法を特定のオーステナイト系ステンレス鋼の製造に適用すると、従来の方法で処理された同じ化学組成の鋼を製造する場合よりも優れた耐食性が得られる。

10

【0007】

本発明の方法は、従来の方法で酸洗いや他の処理を行った同じ組成の鋼よりも少なくとも約13.5高い、本明細書中に定義されたような、臨界すき間腐食温度（“CCT”）を有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供できる。UNS N08367のような6%モリブデンオーステナイト系ステンレス鋼（ペンシルベニア州、ピッツバーグのAllegheny Ludlum会社からAL-6XN（商標）及びAL-6XNPLUS（商品名）として商業的に入手可能）に関して、CCTの13.5の増大はクロム含量の少なくとも約4重量%の増大に相当するか、又はモリブデン含量の1.2重量%の増大に相当する。本発明の方法はこのような合金化添加物含量の増大に関連すると考えられるコストの著しい増加と相対性に対する心配を回避する。

20

【0008】

従って、本発明は鋼の化学的組成を変えることなくオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を著しく改善する経済的な方法を提供する。

30

発明の詳細な記述

本発明はオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を高める方法及びこの鋼から造られた製品を提供する。この方法は前記鋼表面上に存在する腐食開始部位が除去されるか、又はその部位の数が従来のオーステナイト系ステンレス鋼処理で得られる場合よりも減少するよう前記鋼表面の少なくとも一部から十分な物質を除去することを含む。前記鋼の表面から物質を除去することはグリットblast、研削、及び／又は酸洗いを含む種々の方法によって実施されてもよい。本発明の方法は鋼の化学的組成を変更することなく鋼の耐食性を改善できる。この方法はストリップ、棒材、シート、鋳物、板材、管材、及びその他の形態を含む任意の形状のオーステナイト系ステンレス鋼に適用できる。

40

【0009】

本発明をUNS N08367ステンレス鋼、すなわち約6重量%モリブデン含有オーステナイト系ステンレス鋼に適用した下記の試験結果は本発明によって与えられた効果を十分に示す。しかしながら、本発明はこれに限定されない。特定のオペレーション理論によって束縛されることなく、本発明者等は本発明の方法が腐食の生じている鋼の表面上の部位を除去するか、又は部位の数を減少させることによって耐食性が増大すると確信する。オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性の増大は本発明の方法をその鋼の製造又は製造後の処理に適用することによって達成できるであろう。従って、本発明の特定の態様のみが記述されている事実は決して本発明を限定するものではなく、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲に示された通りである。

【0010】

50

本発明は極めて腐食性の環境下で使用されるオーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を向上させるのに特に有益である。このような用途に使用されるオーステナイト系ステンレス鋼は一般的に20～40重量%ニッケル、14～24重量%クロム、そして4～12重量%モリブデンから成る。このような鋼の1つであるUNS N08367は表1に示され、そして以下の試験で考察される。

【0011】

【表1】

表1：UNS N08367の化学組成

化学元素	代表的な量(重量%)	ASTM/ASME(重量%)
C	0.02	最大 0.03
Mn	0.40	最大 2.00
P	0.02	最大 0.04
S	<0.001	最大 0.03
Si	0.40	最大 1.00
Cr	20.5	20.00～22.00
Ni	24.0	23.50～25.50
Mo	6.20	6.00～7.00
N	0.22	0.18～0.25
Cu	0.20	最大 0.75
Fe	残部	残部

10

20

【0012】

ステンレス鋼の相対的な耐孔食性は耐孔食性等価数 (Pitting Resistance Equivalent number) (PRE_N) を用いて合金組成に相関できる。このPRE_Nは、組成に基づいて、塩化物で誘起される局部腐食に対するステンレス合金の抵抗性の予測を与える。PRE_Nを計算するためのいくつかの方程式が記述されているが、広く認められた方程式は以下の方程式1である。

方程式1：

$$(PRE_N) = (重量\% Cr) + 3.3 (重量\% Mo) + 30 (重量\% N)$$

30

従って、表1に示された典型的なUNS N08367の組成は47.5のPRE_Nを有し、一方UNS N08367合金の最大PRE_Nは52.6である。

【0013】

従来の方法で処理されたUNS N08367合金の耐食性能力の差異を本発明の方法で処理した同じ合金と比較するために、合金サンプルをTCCor2すき間試験を用いてCCTを測定するために試験した。この試験は鋼製品が厳しい腐食用途に使用される場合によく指定される。このTCCor2試験は当業者に広く知られているボルト締め複合すき間試験である。このTCCor2試験は、特に、鋼サンプルを10%FeCl₃・6H₂O溶液に72時間曝すことを含む。ASTM G78の規格に従って、デルリン座金 (Delrin washers) を前記試験サンプルにボルト締めして、サンプルの表面に人工的なすき間 (割れ目) を形成する。ここで用いられる全てのTCCor2試験は58インチ ポンドのトルクを加えて前記座金を前記サンプル表面に締め付けた後に実施された。すき間腐食のための閾値温度を決定するために、サンプルを一定の温度範囲で試験した。板のサンプルに関しては、すき間腐食はサンプルの重量損失が0.0002グラム/cm²より大きいか、又はすき間腐食の深さが0.0015インチより大きい場合に存在すると判断される。

40

【0014】

従来より、オーステナイト系ステンレス鋼に対するTCCor2の予期される結果は合金組成に基づいて予測可能である。下記に示される方程式2は合金組成に基づくTCCor2試験のCCT結果を予測するための1つの方程式である。

50

方程式 2 :

$$C C C T () = 3.2 (\text{重量 \% Cr}) + 7.6 (\text{重量 \% Mo}) + 10.5 (\text{重量 \% N}) - 88.5$$

この方程式は A S T M G 4 8 規格に記述された方程式に類似するが、しかし T C C o r 2 試験が A S T M 法 D 規格に記述されたすき間試験よりも僅かに攻撃的であるという事実を説明するために修正されている。従って、方程式 2 によれば、47.5 の P R E_N を有する U N S N 0 8 3 6 7 合金は 27 (80.6 °F) の C C C T を有することが予想される。

【 0 0 1 5 】

典型的な処理条件下でミルアニール (mill anneal) 及び酸洗浄を含む従来の方法で処理された U N S N 0 8 3 6 7 鋼のサンプルについて T C C o r 2 すき間試験を実施した。32.2 (90 °F) ~ 46 (115 °F) の範囲の温度における T C C o r 2 試験の結果を図 1 (a) ~ 図 1 (d) に示す。予想通り、32.2 (90 °F) のような低い温度で実施されたものを含んで、全ての温度測定において破損が認められた。これらの結果は上述の方程式 2 の結果から予想される結果と一致する。

【 0 0 1 6 】

図 2 は従来の方法で処理された U N S N 0 8 3 6 7 鋼の表面を示す。従来法で製造されたサンプルの表面の腐食の発生は A S T M G 1 5 0 試験を実施した後に、図 5 の S E M で見られる。図 5 に示す典型的な与えられたままのミル表面は鋼の表面が極めて活性な表面状態を有するように見える。この腐食の形態は、このより活性な表面状態が合金の耐食性において弱い連結部分として作用する可能性があることを示唆する。

【 0 0 1 7 】

図 3 (a) ~ 図 3 (d) は本発明の方法の 1 つの態様に基づいて得られる改良された耐食性を示す。この態様に従って、典型的な与えられたままのミル表面をサンドブラストし、次いで比較的弱い酸を用いて短時間軽く酸洗いする。酸洗い溶液は 10.02% H N O₃ / 1.16% H F (ここで、%酸 = [酸のグラム / 100 ml 溶液]) であり、酸洗い溶液の温度は 140 °F であり、そしてこの鋼はこの溶液に 3 分間曝された。明らかに、この表面処理は酸洗浄のみを実施された試験片の腐食性能を実質的に改善した。このサンドブラストされ、そして酸洗いされた試験片は、評価された最高の温度であって、27 (80.6 °F) を優に越える 48.8 (120 °F) の T C C o r 2 すき間試験に合格した。この C C C T の結果は U N S N 0 8 3 6 7 鋼の組成を有する鋼に関する方程式 2 によって予測された。

【 0 0 1 8 】

図 4 で明らかなように、サンドブラストされ、そして酸洗いされた表面は元のミルの酸洗いされた表面の形跡を有することなく完全に研磨される。本発明者等は、本発明が耐食性を高めることを説明する特定の理論によって拘束されることを望まない。しかしながら、図 4 に示された結果は、グリッドブラストによって生じた改善された耐食性が元のミル表面上に存在する腐食開始部位の除去に関係するであろうことを示唆する。

【 0 0 1 9 】

本発明によって得られる改善された耐食性の別の試験を、電気化学的臨界孔食温度 ("E C P T") を測定するための A S T M G 1 5 0 試験方法を用いて実施した。この E C P T は塩化物孔食 (chloride pitting) に対する合金の抵抗性を評価する高感度の方法である。この試験は、試験片及び試験溶液の温度を毎分 1 の速度で増大させながら鋼サンプルを 700 mV (S C E に対して) の一定電位で保持することを含む。ここに報告された測定は Gamry CMS 110 臨界孔食試験装置を用いて Gamry Flex Cell II 中で実施された。試験に用いられた電解質は 1 M の N a C l から構成され、そしてこのセルは試験を通じて 99.9% の窒素ガスでバージされた。前記 E C P T は、電流が 100 μA / cm² 以上に増加し、そしてこの閾値電流密度以上に 60 秒間持続する温度として定義される。

【 0 0 2 0 】

U N S N 0 8 3 6 7 合金のサンプルの E C P T を (1) 典型的な酸洗浄、(2) サンド

10

20

30

40

50

プラスト及び酸洗い (10.02% HNO₃ / 1.16% HF 溶液を使用し、140°F で、3分間)、又は (3) 研削 (240グリット) 及び酸洗浄、を実施した後に試験した。結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

表2: ECPTの試験結果

表面処理	ECPT
酸洗浄	173°F (78.5°C)
サンドブラスト及び酸洗い	184°F (84.5°C)
研削及び酸洗浄	191°F (88.2°C)

10

【0022】

これらの結果は T C Cor 2 すき間腐食の結果に匹敵する。この酸洗浄されたミル表面は最小の抵抗性 (最低の ECPT) を示す。これに対して、ミル表面がグリットブラストと酸洗いを実施されるか、又は研削と酸洗浄を実施された場合には、耐食性が改善される。ECPTの結果を得るのに使用したサンプルを、腐食開始部位の有無を確認するために走査型電子顕微鏡写真によって試験した。酸洗浄されたサンプルの表面上の腐食を図5に示す。ここで、前記開始部位は優先的に腐食される領域から構成され、その結果極めて異常なエッチパターンが生じる。この腐食の形態は鋼の耐食性において弱い連結部分として作用する極めて活性な表面状態の存在を示唆する。

20

【0023】

本発明の1つの態様に従って処理された鋼の表面であって、この表面がサンドブラスト及び酸洗い処理された表面の腐食部位を図6に示す。図示のように、これらの部位は角のある分離したピット状の空洞から構成される。本発明の別の態様に従って処理された鋼の表面のSEMを図7に示す。図7に示すように、研削され、そして酸洗浄された試験片の表面は試験片表面を横断して広く分布した球形の孔食を有する。この孔食が試験片上に広く分布する理由は、このサンプルが高温に曝され、この高温がより多くの腐食部位を核にするためである。

30

【0024】

これらの結果は腐食の形態が鋼の表面処理に依存することを示す。典型的に製造された鋼の表面は、鋼の耐食性において弱い連結部分になるとと思われる極めて活性な表面状態を有するように見える。この状態の表面が腐食されると、連続する同心リングに類似する極めて異常なエッチパターンを生じる。サンドブラスト及び研削はこの表面状態を除去する2つの方法である。本発明の方法によって前記表面状態の発生を除去又は減少させると、従来の方法で鋼を処理して得られた処理表面に比べて耐食性が向上した処理表面が得られることを本発明者等は示した。

【0025】

上述したように、サンドブラスト及び/又は研削は鋼の耐食性を高めるために使用することができるけれども、これらの操作は製造コストと納期に相当な影響を与える。従って、耐食性の向上を達成できるかどうかを決定するために比較的攻撃的な酸洗い操作の使用が検討された。いくつかの実験が種々の酸洗い溶液及び暴露時間を用いて実施された。このような全ての試験は HNO₃ 及び HF を含む酸性水溶液を用いて実施されたが、例えば H₂SO₄ 及び HCl のような別の酸が本発明の酸洗い溶液に使用できると考えられる。下記の表3に示す T C Cor 2 試験の結果から明らかのように、穏やかな溶液 (10.02% HNO₃ / 1.16% HF 溶液、140°F で 3 分間) 中での短時間の酸洗いは耐食性を改善するとは言えない。

40

【0026】

【表3】

50

表3 : TC Cor 2試験－短時間／穏やかな酸洗い

試験温度 = 46°C (115°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0149*	~0.048**	40プラトーの中で37未満の腐食
2	0.0215*	~0.074**	40プラトーの中で39未満の腐食
3	0.0085*	~0.030**	40プラトーの中で36未満の腐食
4	0.0132*	~0.038**	40プラトーの中で31未満の腐食
5	0.0078*	~0.035**	40プラトーの中で33未満の腐食
6	0.0124*	~0.050**	40プラトーの中で38未満の腐食
7	0.0097*	~0.039**	40プラトーの中で40未満の腐食
8	0.0200*	~0.063**	40プラトーの中で39未満の腐食

*は不合格を示す。

【0027】

表3に載せられた各サンプルは46(115°F)の温度においてTC Cor 2試験に不合格であった。これはUNS N08367合金に関して僅かに27(80.6°F)のCCCTを予測する方程式2から予期される。

【0028】

次に、TC Cor 2試験を、従来の方法で材料を処理する場合に使用する条件よりも更に攻撃的な酸洗い条件で実施した。実験結果を表4に要約する。

【0029】

【表4】

表4 : TC Cor 2の試験の結果 : 種々の酸洗い条件

サンプル	酸洗い溶液*	酸洗い温度	酸洗い時間	CCCTの結果
1	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	20分	CCCT < 43°C
2	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	40分	CCCT < 43°C
3	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	120分	CCCT = 43°C
4	7.2% HNO ₃ /3.4% HF	140°F	420分	CCCT = 46°C
5	4% HNO ₃ /5.5% HF	143°F	30分	CCCT = 40.5°C
6	4% HNO ₃ /7.1% HF	147°F	30分	CCCT = 38°C
7	4% HNO ₃ /7.1% HF	150°F	30分	CCCT = 43°C
8	14% HNO ₃ /2.3% HF	140°F	60分	CCCT = 40.5°C
9	14% HNO ₃ /2.3% HF	140°F	360分	CCCT = 46°C
10	10% HNO ₃ /6% HF	140°F	15分	CCCT < 46°C
11	10% HNO ₃ /6% HF	140°F	30分	CCCT < 46°C
12	10% HNO ₃ /8% HF	140°F	15分	CCCT < 46°C
13	10% HNO ₃ /8% HF	140°F	30分	CCCT < 46°C
14	10% HNO ₃ /10% HF	140°F	15分	CCCT < 46°C
15	10% HNO ₃ /10% HF	140°F	30分	CCCT < 46°C

*%酸=[酸のグラム/100ml溶液]×100

【0030】

攻撃的な酸洗いに起因する耐食性の向上が明らかである。表4に示した酸洗いの時間、温度、及び浴の成分の種々の組合せにより、典型的なPRE_Nの47.5を有するUNS N08367合金の方程式2(方程式2はCr、Mo及びNの最大組成範囲においてUNS N08367合金に関し37.7のCCCTを予測する)から予測される27の結果を優に上回るCCCT値を有する酸洗いされたサンプルが得られた。いくつかのサンプルは38、40.5、43(110°F)及び46(115°F)のように高いCCCT値を達成し、耐孔食性は期待値よりも実質的に増大した。上述の方程式に基づく

10

20

40

50

いて、予測される 13.5 ~ 20 の C C C T の増大は、クロムを更に 4 重量 % 含有させるか、或いはモリブデンを更に 1.2 重量 % 含有させるように UNS N 08367 合金の組成を修正することにより達成されるであろう。このような合金化添加による価格に対する影響を超越して、この合金化添加によって UNS N 08367 合金の耐食性を高めることは、相の不安定性が生じるため実用的ではない。

【0031】

本発明を更に研究するために、少なくとも 43 (110 °F) の C C C T を達成するのに必要な酸洗い時間を、酸洗い溶液中の HNO_3 に対する HF の重量 % の比の関数としてプロットした。得られたプロットを図 8 に示す。このプロットは耐食性を高めるのに必要な酸洗い時間が酸洗い浴中の HNO_3 の重量 % に対する HF の重量 % の比に二次的に比例することを示す。特に、少なくとも 43 (110 °F) の C C C T を達成するのに必要な最小の酸洗い時間 (分) は約 $55 (X)^{-1.0443}$ に等しく、ここで (X) は酸洗い溶液中の HNO_3 に対する HF の重量比である。同様のプロットが異なる浴成分を用いる場合について作成できると予想される。

10

【0032】

本発明は従来の方法で鋼を処理することにより達成される耐食性に比べて任意のオーステナイト系ステンレス鋼を用いてその耐食性を高めることができる。例えば、本発明の方法で処理されたオーステナイト系ステンレス鋼のサンプルの実際の耐食性は従来の酸処理を用いて処理された同じ鋼のそれよりも極めて大きいことを上述のデータは示す。従って、同じ化学組成の鋼において以前には達成できなかった耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼及びこれらの鋼から作製された製品を提供するために本発明の方法を使用できる。本発明の方法はオーステナイト系ステンレス鋼から作製されるいかなる形式の製品に対しても使用できる。このような製品としては、例えば、ストリップ、棒材、板材、シート、鋳物、及び管材がある。

20

【0033】

上述の説明は本発明の明確な理解に適切な本発明の態様を示すことを理解すべきである。当業者に明らかであり、従って本発明のよりよい理解を促進しないであろう本発明の特定の態様は記述を簡略化するために記述されない。本発明は特定の態様に関して記述されているが、当業者は上述の記載を考慮して、本発明の多くの修正と変更が採用できることを理解するであろう。上述の記載及び特許請求の範囲は本発明のこのような変更と修正を包含するものである。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】 従来の方法で製造され、そして酸洗浄された UNS N 08367 合金に対して種々の温度で実施されたボルト締め複合すき間試験であって、本明細書において T C C o r 2 すき間試験と定義された試験の結果を示す。

【図 2】 従来の方法で製造され、そして酸洗浄された UNS N 08367 合金表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 3】 本発明の方法の 1 つの態様である耐食性を高める処理を実施された後の、UNS N 08367 合金に対して種々の温度で実施されたボルト締め複合すき間試験であって、本明細書において T C C o r 2 すき間試験と定義された試験の結果を示す。

40

【図 4】 本発明の方法の 1 つの態様である耐食性を高める処理を実施された後の UNS N 08367 合金表面の走査型電子顕微鏡写真 (SEM) である。

【図 5】 従来の方法で製造され、そして酸洗浄された UNS N 08367 合金であって、ASTM G 150 試験の実施後の合金の表面の SEM である。

【図 6】 本発明の方法の 1 つの態様である耐食性を高める処理を実施され、そして ASTM G 150 試験を実施された後の UNS N 08367 合金表面の SEM である。

【図 7】 本発明の方法の 1 つの態様である耐食性を高める処理を実施され、そして ASTM G 150 試験を実施された後の UNS N 08367 合金表面の SEM である。

【図 8】 酸洗い溶液の HNO_3 に対する HF の重量 % の比率に対して、少なくとも 43 (110 °F) の C C C T を得るのに必要な酸洗い時間 (分) をプロットしたグラフで

50

ある。

【図1】

試験温度 = 32.2°C (90°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	"0.001"	40プラターの中で9未満の腐食
2	0.0001	"0.007"*	40プラターの中で11未満の腐食
3	0.0000	エッヂ	40プラターの中で2未満の腐食
4	0.0000	エッヂ	40プラターの中で2未満の腐食
5	0.0000	—	明確な腐食なし
6	0.0000	—	明確な腐食なし
7	0.0000	"0.004"**	40プラターの中で4未満の腐食
8	0.0000	エッヂ	40プラターの中で1未満のエッヂ
9	0.0000	"0.003"**	40プラターの中で11未満の腐食
10	0.0000	"0.007"**	40プラターの中で3未満の腐食
11	0.0000	—	明確な腐食なし
12	0.0000	—	明確な腐食なし
13	0.0000	エッヂ	40プラターの中で1未満のエッヂ
14	0.0000	"0.001"	40プラターの中で8未満の腐食
15	0.0000	エッヂ	40プラターの中で1未満のエッヂ
16	0.0000	"0.001"	40プラターの中で4未満の腐食
17	0.0000	—	明確な腐食なし
18	0.0000	エッヂ	40プラターの中で3未満のエッヂ

* は不合格を示す。

図1(a)

試験温度 = 35°C (95°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	"0.003"**	40プラターの中で7未満の腐食
2	0.0001	"0.006"**	40プラターの中で10未満の腐食
3	0.0000	"0.003"**	40プラターの中で8未満の腐食
4	0.0000	"0.005"**	40プラターの中で6未満の腐食
5	0.0000	"0.002"**	40プラターの中で10未満の腐食
6	0.0000	エッヂ	40プラターの中で2未満のエッヂ
7	0.0000	"0.001"	40プラターの中で9未満の腐食
8	0.0000	"0.002"**	40プラターの中で9未満の腐食
9	0.0028*	"0.022"**	40プラターの中で38未満の腐食
10	0.0001	"0.011"**	40プラターの中で14未満の腐食
11	0.0000	—	明確な腐食なし
12	0.0000	"0.001"	40プラターの中で3未満の腐食
13	0.0000	"0.002"**	40プラターの中で8未満の腐食
14	0.0000	エッヂ	40プラターの中で1未満のエッヂ
15	0.0000	"0.002"**	40プラターの中で8未満の腐食
16	0.0000	エッヂ	40プラターの中で3未満のエッヂ
17	0.0000	エッヂ	40プラターの中で10未満のエッヂ
18	0.0000	エッヂ	40プラターの中で4未満のエッヂ

* は不合格を示す。

図1(b)

試験温度 = 38°C (100°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0007*	"0.026**	40プラターの中で7未満の腐食
2	0.0008*	"0.023**	40プラターの中で11未満の腐食
3	0.0001	"0.009**	40プラターの中で15未満の腐食
4	0.0000	"0.005**	40プラターの中で4未満の腐食
5	0.0000	エッチ	40プラターの中で2未満のエッチ
6	0.0000	"0.003**	40プラターの中で3未満の腐食
7	0.0000	"0.004"	40プラターの中で3未満の腐食
8	0.0000	"0.005**	40プラターの中で6未満の腐食
9	0.0037*	"0.029**	40プラターの中で22未満の腐食
10	0.0007*	"0.023**	40プラターの中で10未満の腐食
11	0.0000	<0.001"	40プラターの中で1未満の腐食
12	0.0000	"0.002"	40プラターの中で2未満の腐食
13	0.0000	—	明確な腐食なし
14	0.0000	—	明確な腐食なし
15	0.0000	"0.005**	40プラターの中で6未満の腐食
16	0.0000	—	明確な腐食なし
17	0.0000	"0.003"	40プラターの中で2未満の腐食
18	0.0000	"0.002"	40プラターの中で6未満の腐食

* は不合格を示す。

図 1 (c)

試験温度 = 46°C (115°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0240*	"0.055**	40プラターの中で39未満の腐食
2	0.0152*	"0.061**	40プラターの中で40未満の腐食
3	0.0097*	"0.033**	40プラターの中で20未満の腐食
4	0.0103*	"0.052**	40プラターの中で40未満の腐食
5	0.0086*	"0.043**	40プラターの中で31未満の腐食
6	0.0120*	"0.042**	40プラターの中で34未満の腐食
7	0.0117*	"0.053**	40プラターの中で40未満の腐食
8	0.0240*	"0.048**	40プラターの中で40未満の腐食
9	0.0207*	"0.045**	40プラターの中で40未満の腐食
10	0.0152*	"0.048**	40プラターの中で40未満の腐食
11	0.0089*	"0.041**	40プラターの中で23未満の腐食
12	0.0115*	"0.034**	40プラターの中で38未満の腐食
13	0.0045*	"0.045**	40プラターの中で11未満の腐食
14	0.0058*	"0.058**	40プラターの中で18未満の腐食
15	0.0077*	"0.032**	40プラターの中で23未満の腐食
16	0.0087*	"0.045**	40プラターの中で23未満の腐食
17	0.0274*	"0.047**	40プラターの中で36未満の腐食
18	0.0172*	"0.043**	40プラターの中で40未満の腐食

* は不合格を示す。

図 1 (d)

【図 2】

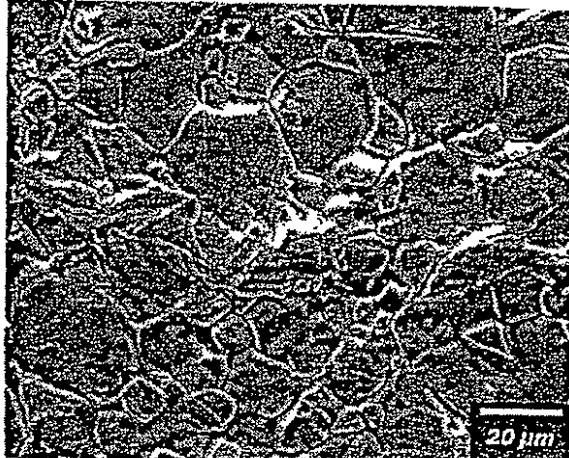


FIGURE 2

【図 3】

試験温度 = 38°C (100°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	—	明確な腐食なし
2	0.0000	Ltエッチ	40プラターの中で1未満のエッチ
3	0.0000	—	明確な腐食なし
4	0.0000	—	明確な腐食なし
5	0.0000	—	明確な腐食なし
6	0.0000	—	明確な腐食なし
7	0.0000	—	明確な腐食なし
8	0.0000	—	明確な腐食なし
9	0.0000	Ltエッチ	40プラターの中で1未満のエッチ
10	0.0000	—	明確な腐食なし
11	0.0000	—	明確な腐食なし
12	0.0000	—	明確な腐食なし
13	0.0000	—	明確な腐食なし
14	0.0000	—	明確な腐食なし
15	0.0000	—	明確な腐食なし
16	0.0000	—	明確な腐食なし
17	0.0000	—	明確な腐食なし
18	0.0000	—	明確な腐食なし

* は不合格を示す。

図 3 (a)

試験温度 = 43°C (110°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	--	明確な腐食なし
2	0.0000	--	明確な腐食なし
3	0.0000	--	明確な腐食なし
4	0.0000	--	明確な腐食なし
5	0.0000	--	明確な腐食なし
6	0.0000	--	明確な腐食なし
7	0.0000	--	明確な腐食なし
8	0.0000	--	明確な腐食なし
9	0.0000	--	明確な腐食なし
10	0.0000	--	明確な腐食なし
11	0.0000	--	明確な腐食なし
12	0.0000	--	明確な腐食なし
13	0.0000	--	明確な腐食なし
14	0.0000	--	明確な腐食なし
15	0.0000	--	明確な腐食なし
16	0.0000	--	明確な腐食なし
17	0.0000	--	明確な腐食なし
18	0.0000	--	明確な腐食なし

* は不合格を示す。

図 3 (b)

試験温度 = 46°C (115°F)			
サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	--	明確な腐食なし
2	0.0000	--	明確な腐食なし
3	0.0000	--	明確な腐食なし
4	0.0000	--	明確な腐食なし
5	0.0000	--	明確な腐食なし
6	0.0000	--	明確な腐食なし
7	0.0000	--	明確な腐食なし
8	0.0000	--	明確な腐食なし
9	0.0000	--	明確な腐食なし
10	0.0000	--	明確な腐食なし
11	0.0000	--	明確な腐食なし
12	0.0000	--	明確な腐食なし
13	0.0000	--	明確な腐食なし
14	0.0000	--	明確な腐食なし
15	0.0000	--	明確な腐食なし
16	0.0000	--	明確な腐食なし
17	0.0000	--	明確な腐食なし
18	0.0000	--	明確な腐食なし

* は不合格を示す。

図 3 (c)

試験温度 = 48.8°C (120°F)

サンプル	減量 (グラム/cm ²)	最も深い すき間	備考
1	0.0000	--	明確な腐食なし
2	0.0000	--	明確な腐食なし
3	0.0000	--	明確な腐食なし
4	0.0000	--	明確な腐食なし
5	0.0000	--	明確な腐食なし
6	0.0000	--	明確な腐食なし
7	0.0000	--	明確な腐食なし
8	0.0000	--	明確な腐食なし
9	0.0000	--	明確な腐食なし
10	0.0000	--	明確な腐食なし
11	0.0000	--	明確な腐食なし
12	0.0000	--	明確な腐食なし
13	0.0000	--	明確な腐食なし
14	0.0000	--	明確な腐食なし
15	0.0000	--	明確な腐食なし
16	0.0000	--	明確な腐食なし
17	0.0000	--	明確な腐食なし
18	0.0000	--	明確な腐食なし

* は不合格を示す。

図 3 (d)

【図 4】

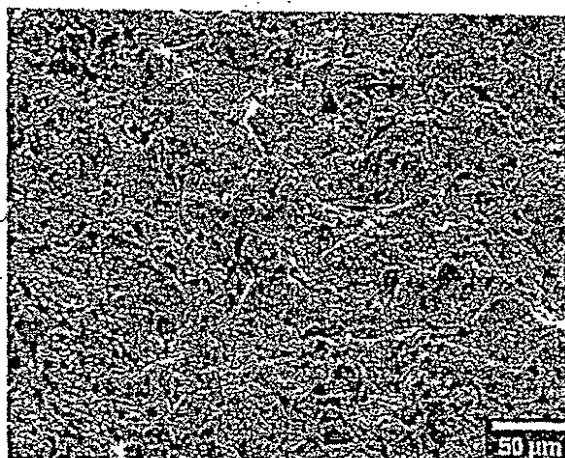


FIGURE 4

【図5】

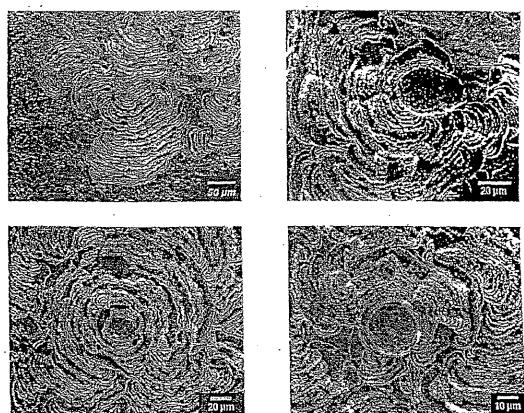


FIGURE 5

【図6】

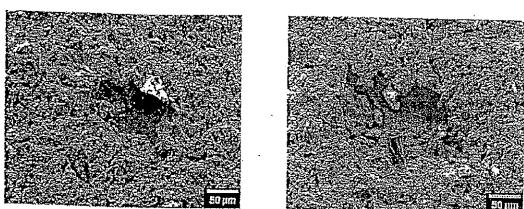


FIGURE 6

【図7】

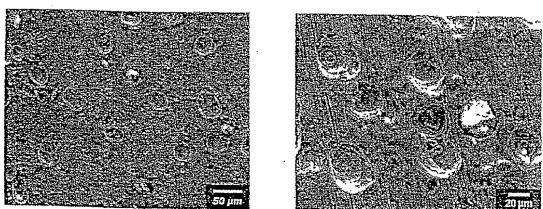
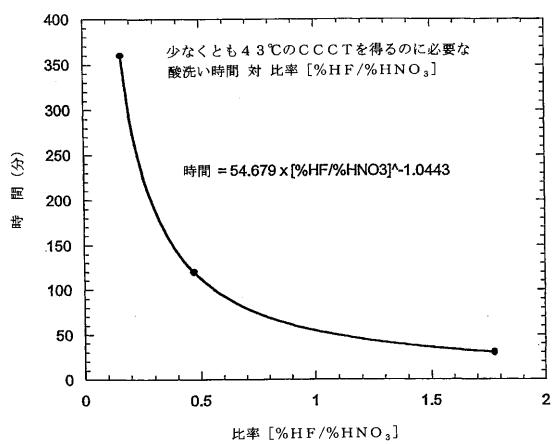


FIGURE 7

【図8】



フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100083747
弁理士 狩野 剛志
(72)発明者 グラブ, ジョン・エフ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 15068, ローワー・バーレル, ウェントウォース・ドライブ
3114
(72)発明者 フリッツ, ジェイムス・ディー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 16023, カボット, ベアー・クリーク・ロード 606
(72)発明者 ポリンスキー, ロナルド・イー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 15668, マーレイスビル, シェイディー・ドライブ 331
5

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開平01-195294 (JP, A)
特開平08-158078 (JP, A)
特開平09-296257 (JP, A)
特開平01-068450 (JP, A)
特開平02-098586 (JP, A)
特開平01-025936 (JP, A)
特開昭61-019738 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23G 1/00-5/06