

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月24日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/034100 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 19/05 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065959
- (22) 国際出願日: 2010年9月15日(15.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-216702 2009年9月18日(18.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上山 正樹 (UEYAMA, Masaki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 照沼 正明 (TERUNUMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 杉岡 幹二, 外 (SUGIOKA, Kanji et al.); 〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎2丁目5番10号 杉岡特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: Ni-BASED ALLOY MATERIAL

(54) 発明の名称: Ni基合金材

(57) Abstract: Disclosed is an Ni-based alloy material which has a chemical composition containing 0.03% or less of C, 0.01-0.5% of Si, 0.01-1.0% of Mn, 0.03% or less of P, 0.01% or less of S, 20% or more but less than 30% of Cr, more than 40% but 50% or less of Ni, more than 2.0% but 5.0% or less of Cu, 4.0-10% of Mo, 0.005-0.5% of Al, 0.1-10% of W, more than 0.10% but 0.35% or less of N, and if necessary, either 0.01% or less of Ca and/or 0.01% or less of Mg, with the balance made up of Fe and unavoidable impurities, while satisfying the following formula: $0.5Cu + Mo \geq 6.5$. The Ni-based alloy material has a Vickers hardness at 500°C of 350 or more in the surface. The Ni-based alloy material has excellent erosion resistance and corrosion resistance as excellent as those of Ni-based alloys having a high Mo content such as Hastelloy C22 and Hastelloy C276 in a harsh environment in which erosion, hydrochloric acid corrosion and sulfuric acid corrosion occur at a temperature of 100-500°C.

(57) 要約: C ≤ 0.03%、Si : 0.01 ~ 0.5%、Mn : 0.01 ~ 1.0%、P ≤ 0.03%、S ≤ 0.01%、Cr : 20%以上 30%未満、Ni : 40%を超えて 50%以下、Cu : 2.0%を超えて 5.0%以下、Mo : 4.0 ~ 10%、Al : 0.005 ~ 0.5%、W : 0.1 ~ 10%および N : 0.10%を超えて 0.35%以下を含有し、必要に応じて、Ca ≤ 0.01%、Mg ≤ 0.01%のうちの1種以上を含み、かつ、 $[0.5Cu + Mo \geq 6.5]$ の式を満足し、残部が Fe および不純物からなる化学組成を有し、表面の 500°Cにおけるビッカース硬度が 350 以上である Ni 基合金材は、温度が 100 ~ 500°C で、エロージョン、塩酸腐食および硫酸腐食が発生する過酷な環境において、耐エロージョン性に優れるとともに、 Hastelloy C22 および Hastelloy C276 のような Mo 含有量の高い Ni 基合金と同等の優れた耐食性を有する。

WO 2011/034100 A1

明 細 書

発明の名称：Ni基合金材

技術分野

[0001] 本発明は、Ni基合金材に関する。詳しくは、100～500℃で、塩化物および硫化物を含む高硬度の物質が飛来するエロージョン環境ならびに、塩酸腐食および硫酸腐食が発生する環境において優れた耐食性を有するNi基合金材に関する。より詳しくは、本発明は、特に、石油精製および石油化学プラントなどで使用される重油焚きボイラのエコノマイザ、さらには、火力発電所の排煙脱硫装置、煙道および煙突など、各種構造部材の素材として用いるのに好適な高耐食Ni基合金材に関する。上記の「エロージョン」とは、機械的な作用による材料の劣化を指す。

背景技術

[0002] 石油精製および石油化学プラントなどで使用される重油焚きボイラのエコノマイザ、さらには、火力発電所などで使用される排煙脱硫装置においては、高硬度の燃焼灰などが発生し、使用材料のエロージョンによる減肉が問題となる。このため、このような環境では従来、表面硬度の観点から低合金鋼を用いて、そのスケールで耐エロージョン性を確保したり、あるいは、特許文献1および特許文献2に示されるように、材料表面に高硬度の合金を溶射させることで耐エロージョン性を確保することが行われていた。

[0003] 一方、高耐食合金として近年、Fe基合金に比べて格段に優れた耐硫酸腐食性を有するNi基合金が使用されている。具体的には、20%Cr-15%Mo-4%Wを基本の組成とするCr、MoおよびWを含有するハステロイC22およびハステロイC276など市販のNi基合金（「ハステロイ」は商標である。）あるいは、特許文献3に開示された16～27%のCr、16～25%のMoおよび1.1～3.5%のTaを含有するNi基合金などが使用されている。

[0004] 他には、例えば、特許文献4～6には、ごみ焼却炉などに用いられるオー

ステナイト系合金が、特許文献7には、耐すきま腐食性と熱間加工性に優れた排煙脱硫装置および海水用オーステナイト系ステンレス鋼が、特許文献8および特許文献9にも、海水や焼却炉の熱交換器に適した高温腐食性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。

[0005] さらに、特許文献10には、耐溶接割れ性と耐硫酸腐食性に優れたオーステナイト鋼溶接継手と溶接材料が、加えて、特許文献11には、硫酸および湿式処理リン酸に対する耐食性に優れたNi-Cr-Mo-Cu合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭61-170554号公報
特許文献2：特開平11-80902号公報
特許文献3：特開平8-3666号公報
特許文献4：特開平5-195126号公報
特許文献5：特開平6-128699号公報
特許文献6：特開平5-247597号公報
特許文献7：特開平10-60603号公報
特許文献8：特開2002-96111号公報
特許文献9：特開2002-96171号公報
特許文献10：特開2001-107196号公報
特許文献11：特開2004-19005号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 高硬度の燃焼灰が飛来し、かつ、燃焼灰に含まれる塩化物および硫化物から生成する塩酸および硫酸による腐食が発生する環境において使用される低合金鋼は、高硬度の表面スケールでエロージョンを防止できるものの、塩酸腐食および硫酸腐食に対しては、十分な耐食性を有するものではなかった。

- [0008] さらに、溶射で得られる表面皮膜は多孔質となりやすく、このため、上記環境での耐食性が十分ではなかった。
- [0009] 一方、高耐食合金であるハステロイC276などのNi基合金は、Cr、Moなどの不動態皮膜を安定化させる元素の添加により耐食性を向上させているため、表面には非常に緻密ではあるが薄い皮膜しか生成できず、耐エロージョン性は十分ではなかった。硬度を上昇させる方法としては、Cおよび/またはNの添加による固溶硬化が有効であるものの、Niの含有量が多い場合には、それらの元素の固溶度が低くなって組織が不安定になる、あるいは、加工性が低下するといった問題が生じる。このため、Cおよび/またはNの固溶硬化を用いる方法は適用できていなかった。
- [0010] 特許文献4～9で提案された合金および鋼は、いずれも塩化物を含む環境での腐食について考慮したものであり、エロージョン環境あるいは、塩酸腐食および硫酸腐食といった還元性の酸が発生する過酷な腐食環境への適用についての検討は行われていない。
- [0011] さらに、特許文献10および特許文献11で提案された材料の場合も、耐エロージョン性および耐塩酸腐食性も合わせた耐食性についての検討はなされていない。
- [0012] 本発明は、このような状況に鑑み、温度が100～500℃で、エロージョン、塩酸腐食および硫酸腐食が発生する過酷な環境において、ハステロイC22およびハステロイC276のようなMo含有量の高いNi基合金と同等の耐食性を確保でき、しかも、表面硬度が高いためにエロージョンの発生も防止できるNi基合金材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者らは、上記の課題を解決するために、種々の検討と実験を行った。その結果、先ず、次の(a)および(b)に示す知見を得た。
- [0014] (a) 塩酸および硫酸といった還元性の酸を含有する環境においては、通常、Ni基合金の表面には不動態皮膜が安定して形成されず、このため合金が全面腐食を受ける。しかしながら、ハステロイC22およびハステロイC

276のように、NiおよびMoの含有量を高めた場合には、合金自体の溶解抑制と表面への薄い緻密な不動態皮膜の形成により、耐食性が良好となる。

- [0015] (b) Ni基合金のNi含有量を高めることは、Nの固溶度を低下させ、Nを活用した固溶硬化を適用できない。一方、Mo含有量を高めることはコスト高になるだけでなく、Moの偏析によりシグマ相などの金属間化合物が生成する場合があります、溶接性および加工性が劣化する。
- [0016] そこで、本発明者らは、Nの固溶度を確保するための適正なNi含有量の調査を行い、加えて、Moの含有量を、質量%で、10%以下に抑えて加工性を高めたとうえで、他の元素との組合せによって、ハステロイC22およびハステロイC276のようなNiおよびMoの含有量の高いNi基合金と同等の耐食性と、100~500℃の温度域、なかでも500℃での高い硬度も確保できるNi基合金について検討した。その結果、次の(c)~(e)を知見するに至った。
- [0017] (c) Cuを含有させることによって、Ni基合金の表面に薄い緻密な不動態皮膜を形成させることができる。
- [0018] (d) Niの含有量を40%を超えて50%以下とすることによって、Nの含有量を高めることができるので、固溶硬化と加工硬化が促進される。
- [0019] (e) 適正量のWを含有させることによって、溶接性および加工性の劣化を招くことなく固溶硬化と加工硬化を促進させることができる。さらに、冷間加工を施すことによって500℃における表面でのビッカース硬度（以下、「HV硬度」ともいう。）350を容易に確保することができる。
- [0020] そこでさらに、コスト低減のために、質量%で、20%以上30%未満のCrならびに、CuおよびMoを含むNi-Cr-Cu-Moを基本の組成とする種々のNi基合金を用いて、耐硫酸腐食性および耐塩酸腐食性について検討した。その結果、次の重要な知見(f)を得た。
- [0021] (f) MoおよびCuの個々の含有量だけでなく、これら元素の含有量が

$$0.5Cu + Mo \geq 6.5 \dots (1)$$

を満足するようにすることで、硫酸および塩酸の両方を含有する環境に対して優れた耐食性を具備させることができる。ここで、上記(1)式中の元素記号は、その元素の質量%での含有量を表す。

[0022] 本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものである。

[0023] 本発明の要旨は、下記の[1]および[2]に示すNi基合金材にある。

[0024] [1] 質量%で、C：0.03%以下、Si：0.01~0.5%、Mn：0.01~1.0%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：20%以上30%未満、Ni：40%を超えて50%以下、Cu：2.0%を超えて5.0%以下、Mo：4.0~10%、Al：0.005~0.5%、W：0.1~10%およびN：0.10%を超えて0.35%以下を含有し、かつ、

$$0.5Cu + Mo \geq 6.5 \dots (1)$$

の式を満足し、残部がFeおよび不純物からなる化学組成を有し、

表面の500°Cにおけるビッカース硬度が350以上であること、を特徴とするNi基合金材。

ただし、(1)式中の元素記号は、その元素の質量%での含有量を表す。

[0025] [2] Feの一部に代えて、質量%で、さらに、Ca：0.01%以下およびMg：0.01%以下のうちの1種以上を含むことを特徴とする上記[1]に記載のNi基合金材。

[0026] 残部としての「Feおよび不純物」における「不純物」とは、Ni基合金材を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップなどの原料および製造工程の種々の要因により混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるものを指す。

[0027] 以下、上記[1]および[2]に示すNi基合金材に係る発明を、それぞれ、「本発明[1]」および「本発明[2]」という。また、総称して「本発明」ということがある。

発明の効果

[0028] 本発明のNi基合金材は、塩酸腐食および硫酸腐食が発生する過酷な環境において、ハステロイC22およびハステロイC276のようなMo含有量の高いNi基合金と同等の耐食性を有するとともに加工性も良好である。さらに、Nの固溶硬化と冷間加工により表面硬度も高いので耐エロージョン性にも優れている。このため、重油焚きボイラのエコノマイザ、さらには、火力発電所の排煙脱硫装置、煙道および煙突など、各種構造部材用の低コスト素材として好適である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下に、本発明のNi基合金材について詳しく説明する。以下の説明において、化学組成を表す「%」は、特に断らない限り、「質量%」を意味する。

[0030] (A) 化学組成

C: 0.03%以下

Cは、合金中のCrと結合し、結晶粒界にCr炭化物として析出して、100~500°Cの温度域、とりわけ500°Cでの硬度（以下、「高温硬度」ともいう。）の向上に寄与する。しかしながら、Cの含有量が0.03%を超えると、結晶粒界近傍にCr欠乏層を形成して耐粒界腐食性を劣化させてしまう。したがって、Cの含有量を0.03%以下とした。より好ましいCの含有量は0.02%以下である。

[0031] 前記したCの効果を確実に発現させるためには、Cの含有量は0.002%以上であることが好ましい。

[0032] Si: 0.01~0.5%

Siは、脱酸作用に加えて耐酸化性を高めるために必要な元素である。このため、Siを0.01%以上含有させる。しかしながら、Siは、結晶粒界に偏析して塩化物を含む燃焼スラグと反応して粒界腐食を招く原因となる。しかも、0.5%を超える過剰な量のSiは、延性など機械的性質の低下を招く。したがって、Siの含有量を0.01~0.5%とした。Siの含有量は0.1%以上であることが好ましく、0.4%以下であることが好ま

しい。

[0033] Mn : 0.01 ~ 1.0%

Mnは、オーステナイト形成元素であるとともに、脱酸作用を有する。Mnには、合金中に含まれるSと結合してMnSを形成し、熱間加工性を向上させる作用もある。これらの効果を確保するためには、0.01%以上の量のMnを含有させる必要がある。しかしながら、Mnの含有量が1.0%を超えると、却って加工性が低下し、さらに溶接性も損なわれる。したがって、Mnの含有量を0.01~1.0%とした。Mnの含有量は0.1%以上であることが好ましく、0.6%以下であることが好ましい。

[0034] P : 0.03%以下

Pは、不純物として合金中に混入してくる元素であり、多量に存在すると溶接性および加工性を損なう。特に、Pの含有量が0.03%を超えると、溶接性および加工性の低下が著しくなる。したがって、Pの含有量を0.03%以下とした。Pの含有量は0.015%以下であることが好ましい。

[0035] S : 0.01%以下

Sも不純物として合金中に混入してくる元素であり、多量に存在すると溶接性および加工性を損なう。特に、Sの含有量が0.01%を超えると、溶接性および加工性の低下が著しくなる。したがって、Sの含有量を0.01%以下とした。Sの含有量は0.002%以下であることが好ましい。

[0036] Cr : 20%以上30%未満

Crは、高温硬度および高温での耐食性を確保する作用を有する。これらの効果を得るためには、20%以上のCrを含有させる必要がある。しかしながら、塩酸環境などCrが不動態化しない環境の場合は、CrはFeおよびNiに比べて溶解しやすい。このため、Crの含有量が多くなって特に30%以上になると、却って耐食性を低下させることがあり、しかも、溶接性および加工性の低下も生じる。したがって、Crの含有量を20%以上30%未満とした。Crの含有量は20%以上であることが好ましく、25%未満であることが好ましい。

[0037] Ni : 40%を超えて50%以下

Niは、オーステナイト組織を安定にする元素であり、耐食性の確保に必要な元素である。しかしながら、Niの含有量が40%以下ではこの効果を十分に得ることができない。一方、Niは高価な元素であるから、多量に含有させるとコスト上昇が大きくなり、特に、Niの含有量が50%を超えると、合金コストの上昇に対して耐食性向上の効果が小さくなり「合金コストー耐食性」のバランスが極めて悪くなる。したがって、Niの含有量を40%を超えて50%以下とした。Niの含有量は42%以上であることが好ましく、48%未満であることが好ましい。

[0038] Cu : 2.0%を超えて5.0%以下

Cuは、本発明のNi基合金材の耐硫酸腐食性および耐塩酸腐食性を向上させるために必要不可欠な元素である。さらに、Cuは、高温硬度の向上にも寄与する。こうした効果を得るには、2.0%を超える量のCuを含有させる必要がある。しかしながら、5%を超える量のCuを含有させても前記の効果がそれほど大きくなり、逆に、溶接性および加工性の低下を生じてしまう。そのため、Cuの含有量を2.0%を超えて5.0%以下とした。Cuは、2.5%を超えて含有させることが好ましく、3.0%を超えて含有させれば一層好ましい。Cuの含有量の上限は、4.5%であることが好ましく、4.0%であれば一層好ましい。

[0039] Mo : 4.0~10%

Moは、Cuとともに本発明のNi基合金材の耐硫酸腐食性および耐塩酸腐食性を向上させるために必要不可欠な元素である。さらに、Moは、高温硬度の向上にも寄与する。こうした効果を得るには、4.0%以上のMo含有量が必要である。しかしながら、Moの過度の含有はシグマ相の析出を促進して溶接性および加工性の劣化をきたし、特に、その含有量が10%を超えると、溶接性および加工性の劣化が著しくなる。したがって、Moの含有量を4.0~10%とした。Moの含有量は4.5%以上であることが好ましく、8.0%以下であることが好ましい。Moの含有量は、5.0%以上

であることが一層好ましく、7.0%以下であることが一層好ましい。

[0040] Al : 0.005~0.5%

Alは、脱酸剤として0.005%以上含有させる必要がある。しかしながら、Alを0.5%を超えて含有させてもその効果は飽和してコストが嵩むうえに、熱間加工性の劣化を招く。したがって、Alの含有量を0.005~0.5%とした。Alの含有量は0.03%以上であることが好ましく、0.3%以下であることが好ましい。

[0041] W : 0.1~10%

Wは、溶接性および加工性の劣化を招くことなく固溶硬化と加工硬化を促進させる作用を有する。さらに、冷間加工を施すことによって高温硬度、特に、500°Cにおける表面でのHV硬度350を容易に確保することができる高温硬度向上作用を有する。これらの効果を得るためには、Wを0.1%以上含有させる必要がある。なお、CrおよびMoはシグマ相の生成を促進して溶接性および加工性を劣化させるため、Wを含有させることでCrおよびMoの含有量が多いことに起因したシグマ相の生成による溶接性および加工性の低下を防止することもできる。しかしながら、Wについてもその含有量が多くなり、特に、10%を超えると、溶接性および加工性の劣化を招く。したがって、Wの含有量を0.1~10%とした。

[0042] Wによる前記の効果の確実な発現のためには、Wの含有量は0.2%以上であることが好ましい。なお、Wの含有量は1.0%以上であることがより好ましく、8.0%以下であることがより好ましい。Wの含有量は6.0%以下であれば一層好ましい。

[0043] N : 0.10%を超えて0.35%以下

Nは、オーステナイト組織の安定化に寄与するとともに固溶硬化作用を有する元素の1つである。これらの効果を得るためには、Nを0.10%を超えて含有させる必要がある。しかしながら、Nの過度の含有は窒化物が増加して熱間加工性が低下し、特に、その含有量が0.35%を超えると、熱間加工性の低下が著しくなる。したがって、Nの含有量を0.10%を超えて

0.35%以下とした。Nの含有量は下限を0.15%超えとすることが好ましく、上限を0.30%とすることが好ましい。N含有量のより好ましい下限は0.20%超えである。

[0044] C、Si、Mn、P、S、Cr、Ni、Cu、Mo、Al、WおよびNの含有量が上述した範囲内にあっても、硫酸および塩酸の両方に対して優れた耐食性を具備させることができない場合がある。そのため、本発明[1]に係るNi基合金材は、前述した各元素の含有量範囲の規定に加えて、

$$0.5Cu + Mo \geq 6.5 \dots (1)$$

の式を満たす必要がある。

ここで、上記(1)式中の元素記号は、その元素の質量%での含有量を表す。

[0045] すなわち、CuおよびMoの含有量が、上述した範囲内でさらに上記(1)式を満たす場合に、硫酸および塩酸の環境において、Ni基合金材の表面に安定して不動態皮膜を形成させることができるので、硫酸および塩酸の両方に対して優れた耐食性を具備させることが可能となる。

[0046] 前記(1)式の左辺、すなわち $[0.5Cu + Mo]$ の値は7.0以上であることが好ましい。(1)式の左辺の値の上限は、CuおよびMoの含有量がそれぞれの上限となる5.0%および10%の場合の12.5であっても構わない。

[0047] 本発明[1]に係るNi基合金材の残部は、Feおよび不純物(Ni基合金材を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップなどの原料および製造工程の種々の要因により混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるもの)である。すなわち、本発明[1]の残部の主成分はFeで構成されるので、以下、このことについて説明する。

[0048] Feは、Ni合金の硬度を確保するとともに、Niの含有量を低減して合金コストを低減する効果を有する。このため、本発明に係るNi基合金材においては、残部がFeおよび不純物からなることとした。残部の主成分となるFeの含有量の上限は、Si、Mn、Cr、Ni、Cu、Al、Wおよ

びNの含有量がそれぞれ、前述した範囲の下限の値であり、C、PおよびSの含有量がいずれも、0に近い値であり、しかも、Moの含有量が、5.5%に近い値（つまり、前記の（1）式の右辺の値が6.5）である場合の、32.3%に近い値であってもよい。

[0049] 本発明 [1] に係るNi基合金材は、上述した範囲のCからNまでの元素を含有し、かつ、前記の（1）式を満足し、残部がFeおよび不純物からなる化学組成を有するものである。

[0050] 本発明のNi基合金材には、必要に応じて、Feの一部に代えて、さらに、CaおよびMgの中から選ばれた1種以上の元素を含有させることができる。

[0051] すなわち、CaおよびMgは、熱間加工性を改善する作用を有する。したがって、この効果を得るために、本発明のNi基合金材に、上記の元素を含有させてもよい。以下、上記のCaおよびMgについて説明する。

[0052] Ca : 0.01%以下

Caは、熱間加工性を改善する作用を有する。しかしながら、Caの含有量が0.01%を超えると、清浄性が大きく低下するので韌性などの機械的性質を損なってしまう。このため、含有させる場合のCaの量を0.01%以下とした。含有させる場合のCaの量は0.005%以下であることが好ましい。

[0053] 一方、Caによる前記の効果を確実に発現させるためには、含有させる場合のCaの量は0.0005%以上であることが好ましい。

[0054] Mg : 0.01%以下

Mgも、熱間加工性を改善する作用を有する。しかしながら、Mgの含有量が0.01%を超えると、清浄性が大きく低下するので韌性などの機械的性質を損なってしまう。このため、含有させる場合のMgの量を0.01%以下とした。含有させる場合のMgの量は0.005%以下であることが好ましい。

[0055] 一方、Mgによる前記の効果を確実に発現させるためには、含有させる場

合のMgの量は0.0005%以上であることが好ましい。

[0056] 上記のCaおよびMgは、そのうちのいずれか1種のみ、または2種の複合で含有させることができる。これらの元素の合計含有量は0.015%以下とすることが好ましい。

[0057] 上記の理由から、本発明[2]に係るNi基合金材は、本発明[1]のNi基合金材のFeの一部に代えて、さらに、Ca:0.01%以下およびMg:0.01%以下のうちの1種以上を含む化学組成を有するものとした。

[0058] (B) 表面の高温硬度

本発明のNi基合金材は、表面の500°CにおけるHV硬度が350以上でなければならない。これは、表面の500°CにおけるHV硬度を350以上とすることで、燃焼灰などのエロージョンによる減肉を抑制することができるからである。上記500°CにおけるHV硬度は380以上とすることが好ましい。一方、応力腐食割れの発生が懸念されるので上記500°CにおけるHV硬度は600以下とすることが好ましい。本発明のNi基合金材が、エロージョンによる減肉を抑制することができるためには、少なくとも燃焼灰などの作用を受ける表面の500°CにおけるHV硬度が350以上であればよく、内部のHV硬度は、必要とされる特性が得られるものであれば350を下回ってもよい。

[0059] 本発明[1]および本発明[2]に係るNi基合金材は、溶解、鋳造、熱間加工、冷間加工および溶接などの手段によって、板材だけではなく継目無管、溶接管などの管材、さらには棒材など所望の形状に成形して製造することができる。

[0060] すなわち、本発明のNi基合金材は、前記(A)項で述べた化学組成を有する合金を素材として、例えば、板材の場合は冷間圧延によって、管材の場合は冷間圧延、冷間引抜きなどによって製造することができる。また、ショットピーニング、曲がり取りなどの加工を行うことによっても製造することができる。

[0061] 前記(A)項で述べた化学組成を有する合金を素材として圧延、引抜きな

どの冷間加工を行う場合、断面減少率が1%以上であれば、表面の500°CにおけるHV硬度350以上を得ることができる。断面減少率が2%以上であれば、表面の500°CにおけるHV硬度350以上をより確実に安定して得ることができるので、好ましい断面減少率の下限は2%である。一方、断面減少率が大きすぎると応力腐食割れの発生が懸念されるので、断面減少率は5%以下とすることが好ましい。上記%単位での「断面減少率」は、

$$\left\{ \frac{\text{加工前の断面積} - \text{加工後の断面積}}{\text{加工前の断面積}} \right\} \times 100 \cdot \cdot \cdot (2)$$

で表される(2)式によって求めることができる。

[0062] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0063] 表1に示す化学組成を有する各種のNi基合金を高周波加熱真空炉で溶解し、通常の方法で熱間鍛造、熱間圧延および冷間圧延を行って厚さ15mmの板材とした。その後、1150°Cで固溶化熱処理を施し、さらに、表2に示す断面減少率となるよう冷間圧延を行い、その材料表面から一方の表面を残した状態で厚さ2mm、幅10mmで長さ50mmの試験片を切り出した。ただし、合金15は冷間圧延を行わなかった。

[0064] 表1中の合金1~5および合金15は、化学組成が本発明で規定する範囲内にあるNi基合金である。一方、合金6~14、合金16および合金17は、各元素のいずれかが本発明で規定する条件から外れるか(1)式を満たさない比較例のNi基合金である。比較例のNi基合金のうちで、合金6および合金7はそれぞれ、ハステロイC276およびハステロイC22に相当するNi基合金である。

[0065]

[表1]

表 1

合金 番号	化 学 組 成 (質量%)											残 部 : F e お よ び 不 純 物			
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	N	W	Ca	Mg	(1) 式の左辺
1	0.007	0.17	0.39	0.003	0.0007	2.12	42.30	23.00	9.02	0.045	0.332	0.30	-	-	10.08
2	0.005	0.19	0.23	0.003	0.0006	3.01	45.83	28.83	5.87	0.078	0.244	6.37	-	-	7.38
3	0.006	0.20	0.30	0.004	0.0007	3.52	48.79	22.73	5.02	0.080	0.212	2.59	-	-	6.78
4	0.008	0.18	0.23	0.003	0.0006	4.01	46.15	22.71	5.38	0.084	0.119	3.77	0.0005	0.0008	7.39
5	0.007	0.15	0.22	0.005	0.0004	4.87	46.35	21.35	4.45	0.085	0.143	2.87	0.0019	-	6.89
6	0.002	0.07	0.41	0.008	0.0002	*0.13	*57.95	*15.40	*15.65	0.210	*0.003	3.38	-	-	15.72
7	0.003	0.04	0.11	0.006	0.0002	*0.15	*58.35	21.00	*13.49	0.190	*0.010	2.71	-	-	13.57
8	0.008	0.11	0.41	0.008	0.0002	*1.29	43.21	24.39	5.53	0.210	0.231	0.87	-	-	* 6.18
9	0.005	0.08	0.11	0.006	0.0002	3.22	*38.21	21.39	5.12	0.190	0.192	1.53	-	-	6.73
10	0.009	0.23	0.41	0.001	0.0010	2.89	42.89	*18.93	5.39	0.061	0.213	0.35	0.0020	-	6.84
11	0.008	0.21	0.42	0.001	0.0010	2.34	44.75	27.52	* 3.82	0.064	0.226	0.50	0.0019	-	* 4.99
12	0.007	0.22	0.42	0.001	0.0010	4.02	48.21	26.98	6.12	0.057	0.110	*0.01	0.0021	-	8.13
13	0.006	0.18	0.23	0.003	0.0006	3.91	42.59	25.77	5.32	0.093	*0.078	0.40	-	-	7.28
14	0.005	0.17	0.39	0.003	0.0006	*1.52	43.22	27.82	4.79	0.046	0.188	0.39	-	0.0005	* 5.55
15	0.006	0.21	0.21	0.005	0.0007	3.29	43.59	27.03	5.99	0.082	0.194	0.12	0.0009	-	7.64
16	0.008	0.18	0.20	0.004	0.0009	2.41	46.03	22.81	5.09	0.079	*0.063	0.41	0.0008	-	* 6.30
17	0.007	0.17	0.22	0.016	0.0004	2.94	46.95	22.70	4.90	0.085	0.152	2.56	0.0043	-	* 6.37

(1) 式の左辺 : 0. 5Cu+Mo

*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。

[表2]

表 2

区分	試験番号	合金番号	冷間圧延の断面減少率 (%)	500℃におけるHV硬度	耐塩酸腐食性 [腐食速度] (mm/年)	耐硫酸腐食性 [腐食速度] (mm/年)
本発明例	1	1	3.2	401	0.02	0.01
	2	2	4.7	387	0.04	0.01
	3	3	2.8	361	0.05	0.03
	4	4	3.9	398	0.04	0.02
	5	5	4.2	403	0.03	0.02
比較例	6	* 6	3.9	# 298	0.03	0.06
	7	* 7	3.7	# 287	0.02	0.03
	8	* 8	4.3	368	1.21	0.66
	9	* 9	4.0	377	0.58	0.23
	10	*10	4.1	357	0.41	0.12
	11	*11	3.8	# 311	1.72	0.69
	12	*12	3.9	# 298	0.09	0.04
	13	*13	4.1	# 306	0.08	0.03
	14	*14	4.2	368	1.81	0.81
	15	15	-	# 210	0.05	0.01
	16	*16	3.2	# 312	1.47	0.02
	17	*17	3.9	356	1.63	0.03

冷間圧延の断面減少率欄における「-」は冷間圧延していないことを示す。

耐塩酸腐食性および耐硫酸腐食性の欄は、試験前後の質量差から腐食減量を測定して算出した腐食速度を示す。

*印は本発明で規定する化学組成条件から外れていることを、#印は本発明で規定するHV硬度条件から外れていることを示す。

[0067] このようにして得た各N_i基合金の厚さ2mmの試験片を用いて、500℃に3分間保持したのち、JIS Z 2252 (1991) およびその関連規格であるJIS Z 2244 (2009) に準じて500℃における表面のビッカース硬度を試験力98.07Nで測定した。さらに、80℃の10.5質量%塩酸中に6時間浸漬する試験および100℃の70質量%硫酸中に24時間浸漬する試験を行った。

[0068] 上記の塩酸中に浸漬した後の試験片表面の堆積物を除去して、試験前後の

質量差から腐食減量を測定し、腐食速度を算出して耐塩酸腐食性を評価した。

- [0069] 同様に、上記の硫酸中に浸漬した後の試験片表面の堆積物を除去して、試験前後の質量差から腐食減量を測定し、腐食速度を算出して耐硫酸腐食性を評価した。
- [0070] 500°Cにおける表面のHV硬度測定結果ならびに、耐塩酸腐食性および耐硫酸腐食性の調査結果を表2に併せて示した。
- [0071] 表2から、Ni基合金1～5を用いた、本発明で規定する条件を満たす本発明例の試験番号1～5の場合は、ハステロイC276およびハステロイC22を用いた試験番号6および試験番号7と同等の優れた耐食性（耐塩酸腐食性と耐硫酸腐食性）を有していることが明らかである。上記試験番号1～5の場合、500°CにおけるHV硬度が361～403であるので、耐エロージョン性にも優れることが明らかである。
- [0072] これに対して、試験番号8～11、試験番号14、試験番号16および試験番号17の場合は、耐塩酸腐食性および耐硫酸腐食性の少なくとも何れかの腐食速度が大きくなって耐食性に劣っていることが明らかである。
- [0073] すなわち、用いた合金8、合金11、合金14、合金16および合金17のCuおよびMoの含有量が(1)式を満たさない場合には、用いたNi基合金材の各元素の含有量の範囲が本発明で規定する範囲を満たさないもの（試験番号8、試験番号11、試験番号14および試験番号16）満たすもの（試験番号17）のいずれであっても、ハステロイC276およびハステロイC22を用いた試験番号6および試験番号7に比べて耐塩酸腐食性および耐硫酸腐食性の少なくとも何れかの腐食速度が大きくなって耐食性に劣っている。
- [0074] 用いた合金9のNi含有量が本発明の規定を下回る試験番号9の場合は、耐塩酸腐食性の腐食速度が大きくなって耐食性に劣っている。
- [0075] さらに、用いた合金10のCr含有量が本発明の規定を下回る試験番号10の場合も、耐塩酸腐食性の腐食速度が大きくなって耐食性に劣っている。

- [0076] 硬度向上の効果のあるMo、NおよびWのいずれかの含有量が本発明で規定する範囲を満たさない合金11～13および合金16を用いた試験番号11～13および試験番号16の場合は、ハステロイC276およびハステロイC22を用いた試験番号6および試験番号7の場合と同様に、500℃におけるHV硬度が350に達しておらず、耐エロージョン性に劣ることが明らかである。
- [0077] 試験番号15の場合は、用いた合金15の化学組成は本発明で規定する条件を満たすものの、500℃におけるHV硬度が210で、ハステロイC276およびハステロイC22を用いた試験番号6および試験番号7の場合よりも一層低い。このため、耐エロージョン性に劣ることが明らかである。
- [0078] 本発明で規定する条件を満たすNi基合金1～5については、別途サーモレスター試験機を用いた高温引張り試験を行って熱間加工性を調査した結果、良好であることを確認した。

産業上の利用可能性

- [0079] 本発明のNi基合金材は、塩酸腐食および硫酸腐食が発生する過酷な環境において、ハステロイC22およびハステロイC276のようなMo含有量の高いNi基合金と同等の耐食性を有するとともに加工性も良好である。さらに、Nの固溶硬化と冷間加工により表面硬度も高いので耐エロージョン性にも優れている。このため、重油焚きボイラのエコノマイザ、さらには、火力発電所の排煙脱硫装置、煙道および煙突など、各種構造部材用の低コスト素材として好適である。

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、C：0.03%以下、Si：0.01~0.5%、Mn：0.01~1.0%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：20%以上30%未満、Ni：40%を超えて50%以下、Cu：2.0%を超えて5.0%以下、Mo：4.0~10%、Al：0.005~0.5%、W：0.1~10%およびN：0.10%を超えて0.35%以下を含有し、かつ、

$$0.5Cu + Mo \geq 6.5 \dots (1)$$

の式を満足し、残部がFeおよび不純物からなる化学組成を有し、

表面の500°Cにおけるビッカース硬度が350以上であること、を特徴とするNi基合金材。

ただし、(1)式中の元素記号は、その元素の質量%での含有量を表す。

[請求項2] Feの一部に代えて、質量%で、さらに、Ca：0.01%以下およびMg：0.01%以下のうちの1種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載のNi基合金材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C19/05 (2006.01) i, *C22F1/00* (2006.01) n, *C22F1/10* (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C1/00-49/14, *C22F1/00-3/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2009/119630 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), & JP 4390089 B2	1-2
A	JP 5-247597 A (Nippon Steel Corp.), 24 September 1993 (24.09.1993), (Family: none)	1-2
A	JP 6-128699 A (Nippon Steel Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), (Family: none)	1-2
A	JP 8-252692 A (Nippon Steel Corp.), 01 October 1996 (01.10.1996), (Family: none)	1-2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 November, 2010 (26.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C19/05(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C1/00-49/14, C22F1/00-3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2009/119630 A1 (住友金属工業株式会社) 2009. 10. 01, & JP 4390089 B2	1 - 2
A	JP 5-247597 A (新日本製鐵株式会社) 1993. 09. 24, (ファミリーなし)	1 - 2
A	JP 6-128699 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 05. 10, (ファミリーなし)	1 - 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 26. 11. 2010	国際調査報告の発送日 07. 12. 2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-252692 A (新日本製鐵株式会社) 1996. 10. 01, (ファミリーなし)	1 - 2