

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5357410号
(P5357410)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 19/05 (2006. 01)

C 2 2 C 19/05

Z

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2007-206020 (P2007-206020)
 (22) 出願日 平成19年8月8日 (2007. 8. 8)
 (65) 公開番号 特開2008-38253 (P2008-38253A)
 (43) 公開日 平成20年2月21日 (2008. 2. 21)
 審査請求日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)
 (31) 優先権主張番号 60/836, 609
 (32) 優先日 平成18年8月9日 (2006. 8. 9)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/803, 353
 (32) 優先日 平成19年5月14日 (2007. 5. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 595104529
 ヘインズ インターナショナル, インコー
 ポレーテッド
 アメリカ合衆国 インディアナ州, ココモ
 , ウェスト パーク アベニュー 102
 O
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100123180
 弁理士 白江 克則
 (74) 代理人 100087217
 弁理士 吉田 裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合型の耐食性ニッケル合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強酸化性酸および強還元性酸の両方の溶液に対する耐食性を有するニッケル - モリブデン - クロム合金において、該合金が、質量%で、

モリブデン	21.46 ~ 23.06 %
クロム	13.77 ~ 15.60 %
アルミニウム	0.25 ~ 0.5 %
マンガン	0.26 ~ 1 %
マグネシウム	最大で 0.05 %
希土類元素	最大で 0.05 %
鉄	最大で 2.0 %
ケイ素	最大で 0.08 %
炭素	最大で 0.013 %
タングステン	最大で 0.75 %
コバルト	最大で 1.0 %
銅	最大で 0.5 %
チタン	最大で 0.2 %
ニオブ	最大で 0.5 %
タンタル	最大で 0.2 %
バナジウム	最大で 0.2 %

10

20

ニッケル 残部
 からなる、ニッケル - モリブデン - クロム合金。

【請求項 2】

薄板、板、棒、管、パイプ、鍛造物及び線材からなる群から選択される加工形態である請求項 1 に記載されたニッケル - モリブデン - クロム合金。

【請求項 3】

鑄造された形態である請求項 1 に記載されたニッケル - モリブデン - クロム合金。

【請求項 4】

粉末冶金学的形態である請求項 1 に記載されたニッケル - モリブデン - クロム合金。

【請求項 5】

10

ニッケル - モリブデン - クロム合金において、該合金が、質量 % で、

モリブデン 21.46 ~ 23.06 %

クロム 13.77 ~ 15.60 %

マンガン 0.3 %

アルミニウム 0.3 %

残部が、ニッケル、不純物、並びに酸素及びイオウの制御のために用いられた元素の残留物

からなる、ニッケル - モリブデン - クロム合金。

【請求項 6】

前記不純物及び残留物が、質量 % で、

20

マグネシウム 最大で 0.05 %

希土類元素 最大で 0.05 %

鉄 最大で 2.0 %

ケイ素 最大で 0.08 %

炭素 最大で 0.013 %

タングステン 最大で 0.75 %

コバルト 最大で 1.0 %

銅 最大で 0.5 %

チタン 最大で 0.2 %

ニオブ 最大で 0.5 %

タンタル 最大で 0.2 %

バナジウム 最大で 0.2 %

30

からなる、請求項 5 に記載されたニッケル - モリブデン - クロム合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2006 年 8 月 9 日出願の米国仮出願番号第 60 / 836609 号に関する特典を請求するものである。

【0002】

本発明は、耐食性ニッケル基合金に関するものである。

40

【背景技術】

【0003】

1920 年代に、Beckett (米国特許第 1710445 号 (特許文献 1)) によって、15 ~ 40 重量 % のモリブデンをニッケルに加えると、非酸化性酸、特に工業化学分野で最も重要な 2 種類の酸である塩酸や硫酸に対して非常に耐食性の高い合金が得られることが発見された。モリブデンの最も安価な供給源はモリブデン鉄であったので、これらの合金中に相当量の鉄が含有された。ほぼ同じ頃、Franks (米国特許第 1836317 号 (特許文献 2)) によって、相当量のモリブデン、クロム及び鉄を含有するニッケル合金は、さらに広範囲の腐食性化学薬品に対処できることが発見された。これは、クロムが、高電位の陰極反応を誘発する、いわゆる (硝酸などの) 酸化性酸中で保護 (不動

50

態)被膜の形成を促進するためであることが知られている。これらの発明は、鑄造HASTELLOY A、B及びC合金の導入をもたらし、続いて展伸用B、C及びC-276合金の導入をもたらした。こうした合金の炭素及びケイ素含有量を最少化して、その熱的安定性を高める必要性(Schell、米国特許第3203792号(特許文献3))があり、その結果がHASTELLOY C-276合金の組成になっている。

【0004】

ニッケルに加えることのできるモリブデン及びクロムの量に関しては、これは熱的安定性に依存する。ニッケル自体は、その融点よりも低いすべての温度領域で面心立方構造を有する。そうした構造によって、優れた延性や耐応力腐食割れ性が得られる。したがって、耐腐食性を有するように設計されたニッケル合金が、この構造又は相をも有することが望まれる。しかし、合計添加量が、ニッケル中における溶解度の限界を超えると、望ましくない性質の第2相が生じる可能性がある。高温熱処理(望ましくない第2相を溶解させるため)に続き、急冷(高温での構造を固定するため)を行うと、準安定又は過飽和のニッケル合金を得ることが可能である。Ni-Mo合金及び大部分のNi-Cr-Mo合金はこの範疇に入る。そうした合金に対する主要な関心は、かなりの拡散が起こるようになる約500 超の温度まで再加熱すると、第2相析出物が、とりわけ粒界などのミクロ組織の欠陥位置に形成される傾向があることである。そうした高温になることは溶接の際には一般的に起こることである。熱的安定性という用語は、高温での第2相の析出傾向に係する。

【0005】

1950年代に、英国特許第869753号(特許文献4)(Junker及びScherrer)によって保護された、鉄含有量の低いNi-Mo合金及びNi-Cr-Mo合金が導入された。それは、より狭い組成範囲を有し、炭素およびケイ素に対するより厳密な制御を用いて、熱的不安定性を最小化しながら、耐食性を確実に改善した。ニッケル-モリブデン(Ni-Mo)合金のモリブデンの範囲は19~32重量%であり、ニッケル-クロム-モリブデン(Ni-Cr-Mo)合金のモリブデン及びクロムの範囲は、それぞれ10~19重量%及び10~18重量%であった。これらは、1970年代において、展伸用HASTELLOY B-2及びC-4合金の導入をもたらした。

【0006】

その後、HASTELLOY B-2合金は溶接の際に急速で有害な相変態を起こしやすいことが分かった。これを改善するため、Klarstrom(米国特許第6503345号(特許文献5))による発見の後、1990年代に、その相変態がずっと遅いHASTELLOY B-3合金が導入された。Ni-Cr-Mo合金の分野での最近の発展に関して、これらの合金には、HASTELLOY C-22合金(Asphahani、米国特許第4533414号(特許文献6))、HASTELLOY C-2000合金(Crook、米国特許第6280540号(特許文献7))、NICROFER5923hMo(Heebner、Kohler、Rockel及びWallis、米国特許第4906437号(特許文献8))及びINCONE686合金(Crum、Poole及びHibner、米国特許第5019184号(特許文献9))が含まれる。これらのより新しい合金は、約13~18重量%の範囲のモリブデン、および約19~24.5重量%の範囲のクロムを必要とする。

【0007】

Ni-Cr-Mo合金の耐食特性を向上させる観点から、(いわゆる反応性元素系の)タンタルを加えることが採用された。とりわけ、米国特許第5529642号(特許文献10)は、1.1~8重量%のタンタルを含有する合金を記載している。これはMAT-21合金として商品化されている。

【0008】

Ni-Mo合金は非酸化性酸(すなわち、陰極での水素の発生をもたらす)に対して優れた耐食性を有するが、これらは、より高電位の陰極反応をもたらす添加物、残留物又は不純物に対して耐食性を有していない。これらのいわゆる「酸化させる種」のうちの1つ

10

20

30

40

50

は酸素であり、それを避けることは困難である。Ni - Cr - Mo合金はそうした種に対して耐食性を有するが、これらは、多くの用途に用いられる非酸化性酸に対して十分な耐食性を有していない。したがって、Ni - Mo合金およびNi - Cr - Mo合金の両方の属性を有する材料が必要とされる。

【0009】

Ni - Mo合金とNi - Cr - Mo合金との間の組成を有する材料が存在する。例えば、約25重量%のモリブデンおよび8重量%のクロムを含有するNi - Mo - Cr合金(242合金、米国特許第4818486号(特許文献11))が、ガスタービンでの高温使用のために開発されたが、フッ酸を含む水性雰囲気中で耐えるために用いられている。また、B - 10合金、すなわち、約24重量%モリブデン、8重量%クロム及び6重量%鉄を含有するニッケル基材料も、強い非酸化性酸中で酸化させる種に耐食性があるとして奨励されている。しかし、以下に示すように、これら2種類のNi - Mo - Cr合金の特性はNi - Mo合金の特性とほぼ類似しており、所望の多用性をもたらさない。

【特許文献1】米国特許第1710445号明細書

【特許文献2】米国特許第1836317号明細書

【特許文献3】米国特許第3203792号明細書

【特許文献4】英国特許第869753号明細書

【特許文献5】米国特許第6503345号明細書

【特許文献6】米国特許第4533414号明細書

【特許文献7】米国特許第6280540号明細書

【特許文献8】米国特許第4906437号明細書

【特許文献9】米国特許第5019184号明細書

【特許文献10】米国特許第5529642号明細書

【特許文献11】米国特許第4818486号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の主な目的は、Ni - Mo合金およびNi - Cr - Mo合金の両方の特徴を示し、良好な熱的安定性を有しており、したがって、非常に多用性のある展伸用合金を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

これらの非常に望ましい特性は、意外にも、ニッケル基であり、かつ20.0~23.5重量%のモリブデン及び13.0~16.5重量%のクロムを用いることによって得られた。溶解過程での酸素及びイオウの除去を可能にするために、このような合金は、通常、少量のアルミニウム及びマンガン(Ni - Cr - Mo合金中に、それぞれ最大で約0.5重量%及び1重量%)、場合により、微量のマグネシウム及び希土類元素(最大で約0.05重量%)を含有する。

【0012】

こうした合金中では、同じ炉内で溶解した他のニッケル合金からの汚染に起因する鉄が最も可能性のある不純物であり、鉄の添加を必要としないNi - Cr - Mo合金において、通常、最大で2.0重量%又は3.0重量%の鉄が含有される。したがって、本発明の合金に対して、最大で2.0重量%の鉄を提案する。タングステン(最大で0.75重量%)、コバルト(最大で1.0重量%)、銅(最大で0.5重量%)、チタン(最大で0.2重量%)、ニオブ(最大で0.5重量%)、タンタル(最大で0.2重量%)及びバナジウム(最大で0.2重量%)を含む他の金属不純物も可能である。

【0013】

特殊な溶解技術、とりわけアルゴン - 酸素脱炭法を用いることにより、こうした合金中の炭素及びケイ素の含有量を非常に少なくすることを達成して、熱的安定性を高めることが可能である。しかし、これらの元素を完全に排除することは不可能である。

【 0 0 1 4 】

炭素含有量に関しては、この発見をもたらした研究での好ましい実験合金は 0 . 0 1 3 重量 % の炭素を含有していた（それは、本実験の合金の溶解の際にアルゴン - 酸素脱炭法を適用することが不可能であったためである）。したがって、本発明合金に、少なくとも 0 . 0 1 3 重量 % の炭素が許容されることは明らかである。したがって、この値が、本発明の合金中の炭素について提案する最大値である。

【 0 0 1 5 】

ケイ素に関しては、展伸用 Ni - Cr - Mo 合金では、最大で 0 . 0 8 重量 % が一般的であり、したがって本発明の合金に対して最大で 0 . 0 8 重量 % を提案する。

【実施例】

【 0 0 1 6 】

図 1 をみると、本発明合金の極めて高い多用性が最もよく示されていると思われる。図 1 は、強酸化性酸溶液中での腐食速度に対する、強非酸化性（還元性）酸溶液中での腐食速度をプロットしたものである。B - 3、B - 10、242、C - 22、C - 276 及び C - 2000 は市販されている展伸用の Ni - Mo 合金、Ni - Mo - Cr 合金及び Ni - Cr - Mo 合金であり、その組成を表 1 に示す。複合型（HYBRID）合金は本発明の好ましい組成物である。これらの材料のうち、複合型合金だけが、強酸化性酸および強非酸化性酸の両方の雰囲気に対して十分な耐食性を有し、有用である。他の市販されている展伸用 Ni - Cr - Mo 合金（C - 4、MAT - 21、59 及び 686 合金）は図 1 に示した C 型合金と同様の挙動を示しているが、目盛なし（オフスケール）であった（表 4 の結果を参照されたい）。

【 0 0 1 7 】

表 1：図 1 の合金の公称組成、重量 %

【表 1】

合金	Ni	Mo	Cr	Fe	W	Cu	Mn	Al	Si	C	その他
複合型	残部	22	15	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-
B-3	65**	28.5	1.5	1.5	3*	0.2*	3*	0.5*	0.1*	0.01*	-
B-10	62	24	8	6	-	0.5*	1*	-	0.1*	0.01*	-
242	65	25	8	2*	-	0.5*	0.8*	0.5*	0.8*	0.03*	Co 1*
C-22	56	13	22	3	3	0.5*	0.5*	-	0.08*	0.01*	V 0.35*
C-276	57	16	16	5	4	0.5*	1*	-	0.08*	0.01*	V 0.35*
C-2000	59	16	23	3*	-	1.6	0.5*	0.5*	0.08*	0.01*	-

* 最大，** 最小

【 0 0 1 8 】

これらの極めて多用性のある合金の発見では、小さな実験用材料（それぞれ約 22 . 7 k g 重量）を用いた。これらは、真空誘導溶解、エレクトロスラグ再溶解、インゴット均質化処理（1232 で 50 時間）、熱間鍛造、及び 1149 ~ 1177 での 3 . 2 m m 厚の薄板への熱間圧延によって作製した。それぞれの実験合金に対して、適切な溶体化処理（ほとんどの場合 1149 ）が炉試験により決定された。表 2 及び表 3（実験合金の公称組成及び化学分析）から推論されるように、すべての合金のイオウ及び酸素の含有量を最少化するために、マンガン及びアルミニウムを意図的に添加した。複合型合金の場合を除いて、イオウ及び酸素の制御を高めるために、実験材料には微量の希土類元素も含有させた。

【 0 0 1 9 】

EN1406 合金中に単相のミクロ組織を生じさせることが不可能であったので、腐食試験なしで組成の上限を決定した。したがって、23 . 67 重量 % のモリブデンおよび 16 . 85 重量 % のクロムは本発明の組成範囲外であるとみなす。

【 0 0 2 0 】

表 2：実験合金の公称組成、重量%

【表 2】

合金	Ni	Mo	Cr	Mn	Al
複合型	残部	22	15	0.3	0.3
EN1006	残部	20	15	0.3	0.3
EN1106	残部	23	15	0.3	0.3
EN1206	残部	22	14	0.3	0.3
EN1306	残部	22	16	0.3	0.3
EN1406	残部	24	17	0.3	0.3
EN5900*	残部	23	13	0.4	0.2

* 公称組成は 1 重量%の鉄も含む

10

【 0 0 2 1 】

表 3：実験合金の化学分析（エレクトロスラグ再溶解前）（重量%）

【表 3】

合金	Ni	Mo	Cr	Mn	Al	C	Si	Fe	Ce	La
複合型*	63.34	21.64	14.93	0.27	0.25	0.013	0.02	0.07	-	-
EN1006	64.82	19.82	14.56	0.22	0.26	0.008	0.04	0.22	0.012	0.011
EN1106*	61.21	23.06	14.86	0.27	0.27	0.005	0.05	0.06	0.023	0.019
EN1206*	63.73	21.63	13.77	0.27	0.31	0.005	0.04	0.05	0.017	0.012
EN1306*	62.01	21.46	15.60	0.26	0.27	0.004	0.05	0.06	0.013	0.010
EN1406	58.58	23.67	16.85	0.26	0.26	0.004	0.04	0.15	0.012	0.008
EN5900	62.29	22.60	12.67	0.35	0.23	0.010	0.03	1.19	0.022	-

* 本発明の合金

20

【 0 0 2 2 】

上記の強酸化性酸及び強還元性酸の媒体中における、他の実験合金（すなわち、溶体化処理および水中急冷によく応答し、単相のミクロ組織が得られたもの）および市販材料の腐食速度を表 4 に示す。約 23 重量%モリブデンを含有する合金（EN1106 対 EN5900）において、クロム含有量を 14.86 重量%から 12.67 重量%に低減させることに伴う、強酸化性溶液（121 で酸素を送り込んだ 2.5% HCl）に対する急激な耐食性の低下は、クロム含有量が少なくとも 13.0 重量%でなければならないことを示している。また、約 15 重量%クロムを含有する合金（複合型合金対 EN1006）において、モリブデン含有量を 21.64 から 19.82 重量%に低減させることに伴う、強還元性溶液（121 で窒素を送り込んだ 2.5% HCl）に対する急激な耐食性の低下は、モリブデン含量が少なくとも 20.0 重量%でなければならないことを示している。

30

40

【 0 0 2 3 】

表 4：強酸化性及び強還元性酸溶液中における実験合金および従来合金の腐食速度（mm/年）

【表 4】

合金	121℃で酸素を送り 込んだ 2.5% HCl	121℃で窒素を送り 込んだ 2.5% HCl
複合型*	0.37	0.27
EN1006	0.41	0.93
EN1106*	0.40	0.23
EN1206*	0.54	0.46
EN1306*	0.31	0.53
EN5900	1.22	0.13
B-3	4.58	<0.01
B-10	4.45	0.09
242	4.31	0.04
C-4	16.52	8.75
C-22	0.02	4.13
C-276	4.17	2.52
C-2000	0.02	3.99
59	0.08	5.65
686	8.93	8.23
MAT-21	1.27	5.98

*本発明合金

【 0 0 2 4 】

複合型合金の独特の挙動および多用性のさらなる証拠を提供するために、いくつかの他の酸化性雰囲気中及び還元性雰囲気中で、B-3合金(Ni-Mo系の代表例)及びC-276合金(Ni-Cr-Mo系の代表)と比較した。この比較試験結果を表5に示す。還元性である、塩酸(HCl)、フッ酸(HF)及び硫酸(H₂SO₄)中では、複合型合金はNi-Mo合金に近い耐食性を有する。酸化性である、硝酸(HNO₃)、並びに塩化第二鉄(FeCl₃)および塩酸の混合物中では、複合型合金はNi-Cr-Mo合金の性能に近接する。他方、Ni-Mo合金は、そうした雰囲気下で極めて大きな腐食速度を示す。

【 0 0 2 5 】

表5：他の雰囲気における複合型合金、B-3合金及びC-276合金の腐食速度(mm/年)

【表 5】

薬品	濃度、 重量%	温度、 ℃	複合型 合金	B-3 合金	C-276 合金
HCl	5	93	0.40	0.30	2.14
HCl	10	79	0.43	0.29	1.18
HCl	20	66	0.30	0.21	0.55
HF	20	66	0.58	0.66	0.84
H ₂ SO ₄	30	93	0.08	0.09	0.42
H ₂ SO ₄	50	93	0.06	0.04	0.62
H ₂ SO ₄	70	93	0.04	0.01	0.50
HNO ₃	10	93	0.10	1,440.57	0.07
FeCl ₃ + HCl	6 + 1	120	0.26	47.69	0.12

【 0 0 2 6 】

試験に供した試料はすべて加工された薄板であったが、本合金は、他の加工形態(板、

棒、管、パイプ、鍛造物及び線材など）並びに鑄造形態及び粉末冶金学的形態で同等の特性を示すはずである。したがって、本発明は、すべての形態の合金組成物を包含する。

【 0 0 2 7 】

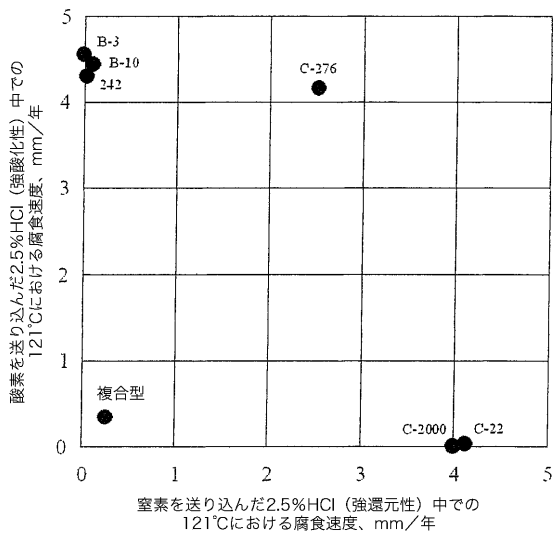
合金の本発明の特定の好ましい実施例を開示してきたが、本発明はこれらに限定されず、特許請求の範囲の範囲内で種々具体化できることをはっきり理解されるはずである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 8 】

【図 1】 従来技術の特定の合金と本発明合金の腐食特性を示す図。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 ポール クルック

アメリカ合衆国、インディアナ、ココモ、 グリーン エーカーズ ドライブ 1409

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開2003-064436(JP, A)

特開平11-022424(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 1/00 - 49/14