

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4287191号
(P4287191)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int. Cl. F I
C 2 2 C 19/05 (2006.01) C 2 2 C 19/05 Z
C 2 2 C 1/04 (2006.01) C 2 2 C 1/04 B

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-135318 (P2003-135318)	(73) 特許権者	595104529
(22) 出願日	平成15年5月14日 (2003.5.14)		ヘインズ インターナショナル, インコーポレーテッド
(65) 公開番号	特開2004-3021 (P2004-3021A)		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 1020
(43) 公開日	平成16年1月8日 (2004.1.8)		
審査請求日	平成17年12月28日 (2005.12.28)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	146343		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成14年5月15日 (2002.5.15)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100087217
			弁理士 吉田 裕
		(74) 代理人	100080263
			弁理士 岩本 行夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式処理されたリン酸および塩化物に起因する局部腐食に対する耐食性を有するニッケル-クロム-モリブデン合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

- クロム：31.0～34.5%、
- モリブデン：7.0～10.0%、
- 窒素：最大0.2%、
- 鉄：最大3.0%、
- マンガン：最大1.0%、
- アルミニウム：最大0.4%、
- シリコン：最大0.75%、
- 炭素：最大0.1%、および
- 残部としてのニッケルおよび不純物

からなる、湿式処理されたリン酸および塩化物に起因する局部腐食に対する耐食性を有するニッケル-クロム-モリブデン合金。

【請求項2】

質量%で、

- クロム：32.5～34.0%、
- モリブデン：7.5～8.6%、
- 窒素：最大0.15%、
- 鉄：最大1.5%、

マンガン：0.1～0.4%、
 アルミニウム：0.2～0.4%、
 シリコン：最大0.5%、
 炭素：最大0.02%、および
 残部としてのニッケルおよび不純物

からなる請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項3】

不純物として、銅が最大0.3質量%、タングステンが最大0.65質量%含まれる請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項4】

ニッケルの代わりに最大5質量%のコバルトが使用されている請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項5】

薄板、板、棒、線、管および鍛造品からなる群から選ばれた加工形態である請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項6】

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

【請求項7】

粉末冶金成品形態である請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項8】

質量%で、

クロム：31.7～33.9%、
 モリブデン：8.1～8.5%、
 窒素：最大0.18%、
 鉄：1.0～1.1%、
 マンガン：0.24～0.29%、
 アルミニウム：0.21～0.24%、
 シリコン：0.26～0.34%、
 炭素：最大0.04%、
 銅：最大0.02%、
 タングステン：最大0.04%、および
 残部としてのニッケルおよび不純物

からなる請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【請求項9】

質量%で、

クロム：31.7～32.8%、
 モリブデン：8.1%、
 窒素：最大0.18%、
 鉄：1.0%、
 マンガン：0.24～0.29%、
 アルミニウム：0.21～0.24%、
 シリコン：0.29～0.34%、
 炭素：最大0.04%、
 銅：最大0.02%、
 タングステン：最大0.04%、および
 残部としてのニッケルおよび不純物

からなる請求項1に記載されたニッケル - クロム - モリブデン合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

30

40

50

本発明は、広い意味で言えば、非鉄合金組成に係り、特に、加工性のよいニッケル合金であって、有効な量のクロムとモリブデンと必須の微量元素を含有し、首尾よく溶解と加工ができて、湿式処理されたリン酸に対する高い耐食性および塩化物に起因する局部腐食（孔食および隙間腐食）に対する高い耐食性を有し、窒素を意図的に添加して強化したニッケル合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

肥料の製造で重要な段階は、リン酸の生産と濃縮である。このリン酸は、典型的には、リン鉱岩を硫酸と反応させて、通称“湿式処理された”リン酸を製造することによって得られる。この様にしてできた“湿式処理された”リン酸は、微量の硫酸と、リン鉱岩に由来する、塩化物のような腐食性を助長するその他の不純物を含有する。

10

【0003】

この“湿式処理された”リン酸を濃縮するために、数段の蒸発工程が使用される。蒸発管は、通常、オーステナイトステンレス鋼、またはクロムを約28～30重量%の範囲で含有するニッケル鉄合金、例えば、G-30合金（米国特許No. 4419489）、合金31（米国特許No. 4876065）、および合金28で作製される。これらの合金において、銅は必須成分である。これらの市販材料は、全ての段階の蒸発工程で使用するには、“湿式処理された”リン酸または塩化物に起因する局部腐食に対して耐食性が不十分なので、非金属材料の使用が必要となっているが、そのため強度が犠牲になっている。

【0004】

クロムがオーステナイトステンレス鋼およびニッケル鉄合金の“湿式処理された”リン酸耐食性に効果があることが知られているので、クロムの含有量が高い材料が検討されてきた。しかし、熱的な安定性が制約要因となっている。簡単に言えば、そのような材料で面心立方の結晶構造を維持するのが望ましく、過剰な合金化は有害な第二相を形成することになり、この第二相は加工工程や溶接での延性と耐食性を阻害することになる。従って、クロム含有量を大きくすることは、これまで“湿式処理された”リン酸での使用のために設計された加工用合金では実現不可能であり、局部腐食に対する耐食性を高めるためには、クロム以外の合金元素を含むことが必要と考えられてきた。

20

【0005】

熱的安定性については、クロムやモリブデンのような、“湿式処理された”リン酸や塩化物に起因する局部腐食に対する耐食性に強く影響する元素が、オーステナイトステンレス鋼よりもニッケルにより固溶することはよく知られている。その結果、鉄の含有量が低い場合には、高合金化がニッケル合金において可能となる。従って、鉄含有率が低いニッケル合金であって、クロム含有量が30重量%を超え、モリブデンがかなり添加されているニッケル合金が存在することは驚くべきことではない。

30

【0006】

米国特許No. 5424029にはそのような一連の合金が開示されているが、これらの合金には1～4重量%の範囲でタングステンを添加する必要がある。米国特許No. 5424029の記述によると、そのような合金は種々の媒剤に対して優れた耐食性を有するが、“湿式処理された”リン酸に対する耐食性について述べられていない。特に、この特許の記載では、タングステンを含まないと腐食速度が非常に大きくなると述べられている。この特許では、窒素の添加については述べられていない。

40

【0007】

クロムを30重量%を超える範囲で含有する耐食性のニッケル合金を開示するもう1の文献は、米国特許No. 5529642であるが、望ましいクロムの範囲は17～22重量%であり、いづれの組成でも、タンタルを1.1～8重量%添加することが必要である。米国特許No. 5529642は、0.0001～0.1重量%の範囲で窒素の添加を必要とする。

【0008】

これらの先行技術の合金は全て有用な耐食性合金であるけれども、銅、タングステンまた

50

はタンタルの添加が熱的安定性を低下させ、従って、加工工程や溶接を困難にする。しかも、この先行技術は、これらの元素が最適な耐食性に必要であるとみなしている。事実、銅はG-30合金、合金31および合金28の必須成分であるとみなされている

【0009】

更に、2つの米国特許No. 4778576とNo. 4789449は、広範囲のクロム(5~30重量%)とモリブデン(3~25重量%)を含有し、電気化学的電池の陽極として使用されるニッケル合金を開示している。両特許の請求の範囲では、陽極を、クロム16重量%とモリブデン16重量%を含有するC-276合金で製作されるのが望ましいとされている。窒素の含有量については、これらの特許では記載がない。これらの特許では、この合金から製作した電極は、塩素イオンを含むアルカリ水溶液および濃縮された塩酸溶液での耐食性を有すると報告されている。しかし、米国特許No. 4410489で報告されたデータは、この合金はリン酸に対する十分な耐食性を持たないことを示している。

10

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の主たる目的は、“湿式処理された”リン酸および塩化物に起因する局部腐食に対して、従来の合金よりもより高い複合された耐食性を有し、熱的安定性を低下させるタングステン、タンタルまたは銅を意図的に添加する必要がない新しい合金を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

前記の目的は、ニッケルに所定の好適な範囲内でクロム、モリブデンおよび必要な微量元素を添加することによって達成できることが見出された。窒素もまた好ましい添加剤であるが、この元素は大気中での溶解中に合金内に吸収されると思われる。特に、好ましい範囲は、重量%で、クロム：31.0~34.5%、モリブデン：7.0~10.0%、窒素：最大0.2%、鉄：最大3.0%、マンガン：最大1.0%、アルミニウム：最大0.4%、シリコン：最大0.75%、および炭素：最大0.1%である。最も好ましい範囲は、クロム：32.5~34.0%、モリブデン：7.5~8.6%、窒素：最大0.15%、鉄：最大1.5%、マンガン：0.1~0.4%、アルミニウム：0.2~0.4%、シリコン：最大0.5%および炭素：最大0.02%である。

20

30

【0012】

これらの合金は、他の耐食性ニッケル合金の溶解から生じる可能性のある不純物、特に銅(最大0.3重量%)およびタングステン(最大0.65重量%)を許容できることも見出された。コバルトは、最大5重量%まで、ニッケルに代わって使用できる。ニオブ、バナジウムおよびチタンなどのその他の不純物は、少量であればこれらの材料の一般的な特性に殆ど影響しないかまたは全く影響しないと思われる。

【0013】

【発明の実施の形態】

上記の成分範囲を見出すには、数段階を要した。まず、クロム、モリブデンおよび銅の含有量を変化させた実験用の銅含有合金を幾つか溶解し試験を行った。その結果分かったことは、クロムが“湿式処理された”リン酸に対する耐食性について最も有効な元素であり、この環境で現在の材料の性能を向上させるには30重量%を超えるクロム含有が必要であることであった。

40

【0014】

第2段階では、銅を含有しない合金を溶解し試験を行った。驚いたことに、この試験結果から分かったことは、クロムが約33重量%含有されると、銅は“湿式処理された”リン酸に対する高い耐食性には必須でないことであった。更に、銅を添加せずに鉄を約1重量%だけ含有すれば、熱的安定性を維持しながらモリブデンを約8重量%添加することができることが分かった。この結果、塩化物に起因する局部腐食に対して高い耐食性を持つこととなった。第3段階では、この合金成分の上下限値を決め、窒素および予想される不純

50

物の影響を調べるために実験を行った。合金を大気中で溶解すれば、窒素が自然に溶け込むので窒素が存在すると思われる。不純物の混入は、種々の合金を溶解するのに使用する炉では普通に起こることである。

【 0 0 1 5 】

本発明に関する実験合金の成分分析値を、重量%で、クロムの増加する順に表1に示す。クロム、モリブデンおよび窒素は主要な合金成分とみなされる。鉄、マンガン、アルミニウム、シリコンおよび炭素は、溶解と再溶解に重要な必要成分であるが、必須成分ではないとみなされる。銅とタングステンは不純物とみなされる。

【 0 0 1 6 】

EN2201は、本発明の基本成分を表しており、EN5301はクロムの範囲の下限値を調べるために、EN2101はモリブデンの範囲の下限値を調べるために、EN7101はモリブデンの範囲の上限値を調べるために溶解を行った。EN5601は基本成分における窒素の影響を調べるために溶解した。EN5501は基本成分における高い鉄含有率の影響と、不純物として存在する可能性のある銅及びタングステンの影響を調べるために溶解した。EN5401は、高いクロムおよびモリブデン含有の影響を調べるために、必要成分と不純物の含有量を高くせずに溶解した。EN5301、EN2201、EN5601、EN2101またはEN5401には、銅またはタングステンは添加しなかった。従って、検出された値は不純物としての含有量である。

【表1】

表1

	N i	C r	M o	F e	M n	A l	S i	C	N	C u	W
EN5301*	残部	31.7	7.6	1.1	0.2	0.24	0.27	0.04	<0.01	0.02	0.04
EN2201*	残部	32.7	8.1	1	0.29	0.24	0.34	0.04	<0.01	<0.01	N/A
EN5601*	残部	32.8	8.1	1	0.24	0.21	0.29	0.04	0.18	0.02	0.04
EN2101	残部	32.9	5.1	1	0.28	0.26	0.33	0.04	N/A	<0.01	N/A
EN5501*	残部	32.9	8.1	2	0.22	0.23	0.3	0.04	<0.01	0.34	0.65
EN5401*	残部	33.9	8.5	1.1	0.25	0.24	0.26	0.04	<0.01	0.02	0.04
EN7101	残部	34.7	10.2	3	1.1	0.43	0.81	0.14	0.22	1.2	1.17

N / A = 分析されず

* は、本発明合金

【 0 0 1 7 】

比較のために、G - 3 0 合金、合金 3 1、合金 2 8 および C - 2 7 6 合金も試験を行った。米国特許 No. 5 4 2 4 0 2 9 (合金 A) および No. 5 5 2 9 6 4 2 (合金 1 3) で推奨された合金、および米国特許 No. 5 5 2 9 6 4 2 に近い合金 (合金 3 7) も溶解し、可能な範囲で試験を行った。これらの先行技術の合金成分を表2に示す。

【表2】

10

20

30

表 2

	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Al	Si	C	N	Cu	その他
G-30	残部	29.9	4.9	14	1.1	0.16	0.32	0.01	—	1.5	Co:0.6 W:2.7 Nb:0.8
31	32	27	6.5	残部	1.5	—	0.09	<0.01	0.19	1.3	—
28	30.7	26.8	3.5	残部	1.5	—	0.3	0.01	—	1.2	—
C-276	残部	15.6	15.4	6	0.5	0.23	0.04	<0.01	0.02	0.07	Co:1.5 W:4 V:0.15
A	残部	31	10.1	0.1	<0.01	0.25	0.02	0.03	<0.01	0.01	W:2.3 Nb:0.44 Ti:0.28
13	残部	20.5	22.1	0.07	0.52	0.02	0.11	0.02	<0.01	<0.01	Ta:1.9
37	残部	34.8	8.3	0.1	0.73	0.02	0.21	0.03	<0.01	<0.01	Ta:4.9 W:3.9

10

【0018】

これらの実験用合金と先行技術の合金である米国特許No. 5424029およびNo. 5529642の合金を、1回に22.65kgを真空誘導溶解し、その後、エレクトロ・スラグ再溶解した。このようにして製作したインゴットの均熱処理を行い、その後1204で鍛造および圧延を行った。米国特許No. 5529642の合金13と37は鍛造および圧延中にひどく割れたので、それぞれ厚さが50.8mmと30.5mmで廃棄しなければならなかった。また、EN7101も鍛造中にひどく割れたので、厚さが50.8mmで廃棄しなければならなかった。供試厚さ3.175mmまで首尾よく圧延できた合金は、最適の焼鈍処理条件を決めるために焼鈍試験を行った。全ての合金で、最適焼鈍条件は、1149で15分間行い、その後水冷するものであった。G-30合金、合金31、合金28およびC-276合金は全て製造業者によって販売されている条件、いわゆる、“ミル焼鈍”条件で試験を行った。

20

【0019】

実験合金と先行技術の合金を試験する前に、135で、54重量%の濃度が、“湿式処理された”リン酸(P_2O_5)が特に腐食性が強くなる濃度であることを確かめた。従って、厚さ3.175mmの薄板にまで首尾よく圧延できた全ての合金を、市販の合金の同様な薄板と一緒に、この環境で試験を行った。これらの試験は、中断なしに連続96時間オートクレーブで行った。塩化物に起因する局部腐食に関しては、ASTM標準G48-00方法Cに定められた試験を行った。この試験は、6重量%の塩化鉄($FeCl_3$)および1重量%の塩酸(HCl)中における異なる温度での試験であるが、これは限界孔食温度、即ち、連続72時間で孔食が発生する最低温度を決めるためのものである。全ての試料の表面を試験前に手研磨してミル仕上げの影響を除去した。

30

【0020】

試験結果を、熱的安定性の尺度、即ち、電子空孔数 N_v とともに表3に示す。本質的には、本発明合金は、“湿式処理された”リン酸に対する高い耐食性、即ち、135、54重量%の P_2O_5 中で0.35mm/年以下の腐食速度と、塩化物に起因する局部腐食に対する高い耐食性、即ち、ASTM標準G48-00方法Cによる試験において65より高い限界孔食温度、および容易に加工可能な十分な熱的安定性、即ち、 N_v 値が2.7以下を提供する。合金A以外の先行技術の合金は、“湿式処理された”リン酸中でより腐食速度が大きかった。しかし、合金Aは2.3%のタングステンを含み、このタングステンが、2.76の N_v 値が示すように、合金の加工を困難にしている。更に、米国特許No. 5424029は、この種の合金では満足な耐食性を達成するためにはタングステンの含有量は1~4%でなければならないと記載されている。しかし、驚くべきことに、本発明の合金は、タングステンなしで優れた耐食性を達成している。更に、合金EN5501によって、0.65%までのタングステンが、加工性に悪影響を与えずに許容されるこ

40

50

とが示される。本発明合金の腐食速度は、また、米国特許No. 4410489の表3で報告された、116の46重量%の P_2O_5 中でのC-276の腐食速度0.44mm/年よりも著しく小さい。

【表3】

表3

	54% P_2O_5 、135℃での 腐食速度 (mm/年)	6% $FeCl_3$ +1% HCl での 限界孔食温度 (℃)	Nv
EN5301*	0.35	75	2.55
EN2201*	0.29	75	2.63
EN5601*	0.28	>95	2.63
EN2101	0.28	45	2.45
EN5501*	0.33	85	2.7
EN5401*	0.3	85	2.7
EN7101	処理不能		3.13
G-30	0.43	60	2.85
31	0.53	75	2.98
28	0.64	45	2.88
C-276	1.53	>95	2.63
A (特許5424029)	0.34	>95	2.76
13 (特許5529642)	処理不能		3.01
37 (特許5529642)	処理不能		3.02

* は、本発明合金

【0021】

合金元素の一般的な影響について、幾つかの観察結果を以下に示す。

【0022】

クロム (Cr) は主要な合金元素である。クロムは“湿式処理された”リン酸に対して高耐食性を付与する。好適なクロムの範囲は31.0~34.5重量%である。31.0重量%未満では、合金は“湿式処理された”リン酸に対して十分な耐食性を持たず、34.5重量%を超えると、合金の熱的安定性が悪化する。一番好適なクロムの範囲は32.5~34.0重量%である。

【0023】

モリブデン (Mo) も主要な合金元素である。モリブデンは、隙間腐食や孔食のような塩化物に起因する局部腐食に対して高耐食性を付与する。好ましいモリブデンの範囲は7.0~10.0重量%である。7.0重量%未満では、合金は塩化物に起因する局部腐食に対して十分な耐食性を持たず、10.0重量%を超えると、合金の熱的安定性の問題が生じる。一番好適なモリブデンの範囲は7.5~8.6重量%である。

【0024】

窒素 (N) は必須成分ではないが、主要な合金成分であって、これは塩化物に起因する局部腐食に対する耐食性を大きく向上させる。大気溶解では、少なくとも0.03重量%が吸収されると予想される。添加量は、最大0.2重量%の好適な範囲、より好ましくは最大0.15重量%の範囲で添加できる。窒素を含有しない条件を満たした合金は、本発明に至るまで行われていたように、真空溶解すれば製造が可能である。窒素が0.2重量%を超えると、鍛造が困難になる。

【0025】

鉄 (Fe) は必要成分であり、最大3.0重量%の含有量が好ましく、より好ましくは最大2.0重量%である。これは回収された材料の経済的な使用を可能とする。回収材料の大部分は残留した鉄を含有しているからである。鉄を含有しない条件を満たした合金は、炉の内張りを新しくして高純度の投入材料を使用すれば、製造が可能である。3.0重量%を超えると、鉄は熱的不安定を生じさせる。

【0026】

マンガン (Mn) もまた、硫黄の制御に使用される必要成分である。その好適な含有量は最大 1.0 重量% であり、より好ましくは、電気アーク溶解しその後アルゴン - 酸素脱炭して 0.1 ~ 0.4 重量% にすることである。1.0 重量% を超えると、マンガンは熱的不安定を生じさせる。マンガン含有量が非常に低い条件を満たした合金は、真空溶解すれば製造が可能である。

【0027】

アルミニウム (Al) は必要成分であり、アルゴン - 酸素脱炭中の酸素量、溶解金属浴の温度およびクロム含有量の制御のために使用される。好適な範囲は最大 0.4 重量% であり、より好ましくは、電気アーク溶解しその後アルゴン - 酸素脱炭して 0.2 ~ 0.4 重量% にすることである。0.4 重量% を超えると、アルミニウムは熱的不安定を生じさせる。アルミニウム含有量が非常に低い条件を満たした合金は、真空溶解すれば製造が可能である。

10

【0028】

シリコン (Si) もまた、酸素とクロムの含有量の制御に使用する必要成分である。好ましい範囲は最大 0.75 重量% であり、より好ましい範囲は、最大 0.5 重量% までである。鍛造における熱的不安定性の問題は、シリコン含有量が 0.75 重量% を超えると生じる。シリコン含有量が非常に低い条件を満たした合金は、真空溶解すれば製造が可能である。

【0029】

炭素 (C) は電気アーク溶解工程に必要であるが、アルゴン - 酸素脱炭中に、できる限り低下させる。好ましい炭素の範囲は最大 0.1 重量% であり、これを越えると、微細組織中の炭化物の形成を促進して熱的不安定性を生じる。より好ましい範囲は最大 0.02 重量% までである。炭素含有量が非常に低い条件を満たした合金は、真空溶解と高純度の投入材料で製造が可能である。

20

【0030】

普通の不純物は許容されることを示した。とりわけ、銅は最大 0.3 重量% まで、また、タングステンは最大 0.65 重量% まで許容できることを示した。一方、ニオブ、チタン、バナジウムおよびタンタルなどの元素は、窒化物および第 2 相の形成を促進するので、低含有量に、例えば、0.2 重量% 未満に保持すべきである。低含有量のその他不純物としては、硫黄 (最大 0.015 重量%)、リン (最大 0.03 重量%)、酸素 (最大 0.05 重量%)、マグネシウム (最大 0.05 重量%) およびカルシウム (最大 0.05 重量%) がある。これらのうちの最後の 2 つは脱酸と関係している。本発明の合金に、ニッケルの代わりに少量のコバルトを、合金の特性を大きく変えないで意図的に添加することが可能である。何故なら、コバルトはニッケルの熱的安定性に僅かな影響を及ぼすに留まり、しかも耐食性を低下させることはないとされているからである。従って、コバルトは最大 5 重量% まで含まれてもよい。

30

【0031】

試験した試料は、全て圧延薄板であったが、合金は、その他の加工形態 (板、棒、管および線など)、鑄造形態および粉末冶金品形態において同様な特性を示すはずである。従って、本発明は本合金組成のすべての形態を網羅している。

40

【0032】

合金のいくつかの現在の好ましい実施の形態を開示してきたが、本発明はこれらに限定されるべきではなく、特許の請求範囲の記載範囲内で各種形態があり得ることを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ポール クルーク

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

審査官 河野 一夫

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C22C 1/00 - 49/14