

(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
2017年5月26日(26.05.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/086169 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/00 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01) C21D 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082652
- (22) 国際出願日: 2016年11月2日(02.11.2016)
- (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 2015-225214 2015年11月17日(17.11.2015) JP
特願 2016-170298 2016年8月31日(31.08.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 福田 祐子(FUKUTA, Yuuko). 島本 正樹(SHIMAMOTO, Masaki). 杉村 朋子(SUGIMURA, Tomoko). 河盛 誠(KAWAMORI, Makoto). 香月 裕太郎(KATSUKI, Yuutarou). 米永 洋介(YONENAGA, Yosuke). 衣笠 潤一郎(KINUGASA, Junichiro).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: DUPLEX STAINLESS STEEL MATERIAL AND DUPLEX STAINLESS STEEL TUBE

(54) 発明の名称: 二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管

(57) Abstract: The present invention pertains to a duplex stainless steel material comprising a ferrite phase and an austenite phase. The present invention is characterized in that: the steel material contains, as a metal component composition, at least one X-group element selected from 0.01-0.50 mass% of V, 0.0001-0.0500 mass% of Ti, 0.0005-0.0500 mass% of Nb, and 0.01-0.50 mass% of Ta; the steel material has composite inclusions, or composite inclusions and inclusions; the inclusions include at least one of oxides, sulfides, and oxysulfides; the composite inclusions include inclusions as nuclei, and an outer shell existing around the nucleus and containing Cr and a carbide or nitride containing at least one of the X-group elements; and the proportion of the number of the composite inclusions with respect to the total number of the inclusions is 30% or more.

(57) 要約: 本発明は、フェライト相とオーステナイト相とからなる二相ステンレス鋼材に関する。本発明は、前記鋼材の金属成分組成として、V: 0.01~0.50質量%、Ti: 0.0001~0.0500質量%、Nb: 0.0005~0.0500質量%、Ta: 0.01~0.50質量%から選択される少なくとも一種のX群元素を含有し、前記鋼材中に、複合介在物、または、複合介在物および介在物を有し、前記介在物は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種を備え、前記複合介在物は、前記介在物を核とし、前記核の周囲に、Crと、少なくとも一種の前記X群元素を含む炭化物または窒化物との外殻を備え、前記複合介在物の個数の割合が、前記介在物の個数の合計の30%以上であることを特徴とする。

WO 2017/086169 A1

明 細 書

発明の名称：二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管に関するものである。

背景技術

[0002] ステンレス鋼材は、腐食環境において不働態皮膜と呼ばれるCrの酸化物を主体とする安定な表面皮膜を自然に形成し、耐食性を発現する材料である。特に、フェライト相とオーステナイト相からなる二相ステンレス鋼材は、強度特性がオーステナイト系ステンレス鋼やフェライト系ステンレス鋼に対して優れ、耐孔食性と応力腐食割れ性が良好である。このような特徴のため、二相ステンレス鋼材は、アンピリカルチューブ、海水淡水化プラント、LNG (Liquefied Natural Gas) 気化器などの海水環境の構造材料をはじめとして、油井管や各種化学プラントなどの構造材料として広く使用されている。

[0003] しかしながら、使用環境に塩化物、硫化水素、炭酸ガスなどの腐食性物質が多量に含有される場合には、二相ステンレス鋼材中の介在物や不働態皮膜の欠陥などを起点として、二相ステンレス鋼材に局部腐食、いわゆる孔食が発生する場合がある。また、二相ステンレス鋼材の配管やフランジ等の構造的にすきまを形成する部分においては、すきま内部に塩化物イオンなどの腐食性物質が濃縮してより厳しい腐食環境となる。さらに、すきま外部と内部との間で酸素濃淡電池を形成して、すきま内部の局部腐食がより促進され、いわゆるすきま腐食が発生する場合がある。さらに、孔食やすきま腐食などの局部腐食は、応力腐食割れの起点となる場合がある。

[0004] このような問題の対策として、例えば、特許文献1には、Cr、Mo、N、Wの含有量の制御によりPREW値が40以上とすることで耐食性を改善した二相ステンレス鋼が開示されている。また、特許文献2にはCr、Mo

、W、Nの含有量の制御に加え、BやT等の含有量を制御することによって、耐食性および熱間加工性に優れる二相ステンレス鋼が開示されている。

[0005] また、非特許文献1では、ステンレス鋼において鋼中介在物のMnSが局部腐食（孔食）の起点になっていることを実験的に示している。また、特許文献3記載の技術では、熱間加工性や耐食性に悪影響を及ぼす鋼中の硫化物系介在物を低減するため、真空溶解炉でCaOをつぼとCaO-CaF₂-Al₂O₃系のスラグを用いて、S量を3ppm以下まで低減させている。

[0006] また、特許文献4には、任意の断面において鑄片表層から10mm深さまで、Ti系窒化物とMg系酸化物の複合非金属介在物を微細分散させることによってフェライト相の形態を制御した、熱間加工性に優れたオーステナイト-フェライト二相を有するステンレス鋼鑄片の製造方法が開示されている。

[0007] また、特許文献5には、Mg系介在物を核としてTi系酸化物あるいは窒化物を生成させた複合非金属介在物を微細分散させることによって、介在物起点の孔食を防止し、かつ鑄片の組織を微細化することで、耐食性を向上させたフェライト系ステンレス鋼の製造方法が開示されている。

[0008] また、特許文献6には、Al-Ca系酸硫化物の核の周囲にTiおよび/またはNbの炭窒化物の外殻を有する介在物を微細分散させることによって、介在物を起点とする孔食を防止し、孔食を起点とする硫化物応力割れの誘発をすることがない、耐孔食性に優れた低合金鋼の製造方法が開示されている。

[0009] また、特許文献7には、長径が1μm以上であるTaを含有する硫・酸化物系複合介在物が、加工方向に垂直な断面1mm²あたり500個以下であり、前記の硫・酸化物系複合介在物中のTa含有量が5原子%以上とすることによって、通常のステンレス鋼に含有される硫化物系介在物を、Taを含有する硫・酸化物系複合介在物に改質し、耐局部腐食性に優れた二相ステンレス鋼の製造方法が開示されている。

[0010] しかしながら、特許文献1～特許文献7で報告されている技術では、フェ

ライト相とオーステナイト相との界面、また鋼中に不可避免的に形成される酸化物、硫化物といった介在物と母材金属との界面においては不働態皮膜の連続性が低下することで、不働態皮膜が不安定になる傾向が強い。そのため、局部腐食の原因となる介在物に対する検討の余地が残されていた。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平5－132741号公報
- 特許文献2：特開平8－170153号公報
- 特許文献3：特開平3－291358号公報
- 特許文献4：特開2002－69592号公報
- 特許文献5：特開2000－212704号公報
- 特許文献6：特許第3864921号公報
- 特許文献7：特開2015－110828号公報

非特許文献

- [0012] 非特許文献1：武藤泉ら、ふえらむVol. 17 (2012), No. 12, pp. 858－863

発明の概要

- [0013] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、その主な課題は、優れた耐食性を発現する二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管を提供することにある。
- [0014] 本願明細書において開示される発明のうち代表的なものの概要を簡単に説明すれば、下記のとおりである。すなわち、本発明の一局面に係る二相ステンレス鋼材は、フェライト相とオーステナイト相とからなる二相ステンレス鋼材であって、前記鋼材の金属成分組成として、V：0.01～0.50質量%、Ti：0.0001～0.0500質量%、Nb：0.00050.0500質量%、Ta：0.01～0.50質量%から選択される少なくとも一種のX群元素を含有し、前記鋼材中に、複合介在物、または、複合介在

物および介在物を有し、前記介在物は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種を備え、前記複合介在物は、前記介在物を核とし、前記核の周囲に、Crと、少なくとも1種の前記X群元素を含む炭化物または窒化物との外殻を備え、前記複合介在物の個数の割合が、前記介在物の個数の合計の30%以上であることを特徴とする。

[0015] また、本発明の他の局面に係る二相ステンレス銅管は、上記二相ステンレス鋼材からなることを特徴とする。

[0016] 本発明に係る二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管によれば、優れた耐食性を発現することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、本発明に係る二相ステンレス鋼材の複合介在物および介在物を拡大して模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、本発明に係る二相ステンレス鋼材において図1のA領域での複合介在物を拡大して模式的に示す説明図である。

[図3]図3は、本発明に係る二相ステンレス鋼材において図1のB領域での介在物を拡大して模式的に示す説明図である。

[図4]図4は、本発明に係る二相ステンレス鋼材の複合介在物の形態を拡大して模式的に示す説明図である。

[図5]図5は、本発明における好ましい二相ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスと、従来の二相系ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスと、の相違を示す説明図である。

[図6]図6は、孔食電位と介在物が外殻により被覆される介在物被覆率との関係を示すグラフ図である。

[図7]図7は、本発明に係る二相ステンレス鋼材についてPREの値により2つに判断を分けて、孔食電位と外殻の金属成分中のTa含有量との関係を示すグラフ図である。

[図8]図8は、本発明に係る二相ステンレス鋼材についてPREの値により2つに判断を分けて、孔食電位とTa/Ti比の関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0018] <二相ステンレス鋼材>

本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材および二相ステンレス鋼管について説明する。なお、複合介在物20および中核の介在物10については、適宜図1から図3を参照して説明する。

[0019] 本実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、フェライト相とオーステナイト相からなる二相ステンレス鋼材である。この二相ステンレス鋼材は、基本的な金属成分組成を含有すると共に、Crと、V、Ti、NbおよびTaより選択される少なくとも1種とを所定量含有している。なお、本実施形態では、V、Ti、NbおよびTaを「X群元素」と総称する。そして、二相ステンレス鋼材は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物10を核とし、この核の周囲に、Crと、少なくとも1種の前記X群元素との炭化物または窒化物の外殻15を有する複合介在物20の個数の割合が、酸化物、硫化物または酸硫化物を含む介在物10の個数の合計の30%以上となるように制御されている。

[0020] なお、二相ステンレス鋼材は、前記X群元素のうち所定量のTaを含む場合、外殻15の炭化物または窒化物の金属成分中におけるTa含有量が5原子%以上であることが好ましい。また、TaおよびTiを含有する場合、TaはTiの2.5倍以上の質量%であることが好ましい。また、二相ステンレス鋼材の基本的な金属成分組成の一例として、所定量のC、Si、Mn、S、Ni、Mo、N、Cr、Oを含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなっていることが好ましい。そして、二相ステンレス鋼材は、所定量のMg、Alの1種または2種をさらに含有することが好ましい。さらに、二相ステンレス鋼材においては、前記金属成分組成が、さらにCaを所定量で含有することや、また、前記金属成分組成が、さらにCo、Cuの一方または両方を所定量で含有することや、あるいは、前記金属成分組成が、さらにBを所定量で含有することとしても構わない。

以下、二相ステンレス鋼材の各構成について説明する。

[0021] (鋼材組織)

本実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、フェライト相とオーステナイト相の二相からなるものである。フェライト相とオーステナイト相からなる二相ステンレス鋼材においては、CrやMoなどのフェライト相安定化元素はフェライト相に濃縮し、NiやNなどのオーステナイト相安定化元素はオーステナイト相に濃縮する傾向にある。このとき、フェライト相の面積率が30%未満または70%を超える場合には、Cr、Mo、Ni、Nなどの耐食性に寄与する元素のフェライト相とオーステナイト相における濃度差異が大きくなりすぎる。そのため、二相ステンレス鋼材では、フェライト相の面積率が前記した範囲内でないと、フェライト相とオーステナイト相のいずれか耐食性に劣る側が選択腐食されて耐食性が劣化する傾向が大きくなる。したがって、二相ステンレス鋼材では、フェライト相とオーステナイト相との比率も最適化することが推奨され、フェライト相の面積率は、耐食性の観点から30~70%が好ましく、40~60%がさらに好ましい。このようなフェライト相の面積率は、フェライト相安定化元素とオーステナイト相安定化元素の含有量を調整することによって適正化することが可能である。

[0022] また、本実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、フェライト相とオーステナイト相以外に σ 相などの異相も耐食性や機械特性などの諸特性を害さない程度に許容できる。フェライト相とオーステナイト相との面積率の合計は、鋼材の全相に対して95%以上とすることが好ましく、97%以上とすることがさらに好ましい。

[0023] (鋼材中の介在物)

本実施形態の二相ステンレス鋼材は、基本的な金属成分組成と併せてV、Ti、Nb、TaよりなるX群から選択される少なくとも一種のX群元素と、Crと、を所定量含有する。そして、二相ステンレス鋼材は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる中核の介在物10の周囲に、Crと少なくとも一種のX群元素との炭化物または窒化物の外殻15を有する複合介在物20の個数の割合が、酸化物、硫化物または酸硫化物を含む介

在物10の個数の合計の30%以上に制御されている。そのため、前記の複合介在物20においては、酸化物、硫化物、および酸硫化物にて孔食が発生する場合にも、耐食性に優れるCrとX群元素とからなる炭化物または窒化物の外殻15によって、孔食の進展が抑制される。二相ステンレス鋼材において、複合介在物20の個数の割合を、介在物10の個数の合計の30%以上とするため、つまり、 $[\text{複合介在物20}] / [\text{介在物10}] \times 100$ を30%以上にするためには、後記するように、金属成分組成が本実施形態で示す構成に調整された後の鋳塊を、所定時間の所定温度で熱間加工（熱間鍛造）および固溶化熱処理をすることで調整できる。

[0024]（酸化物・硫化物）

本実施形態の二相ステンレス鋼においては、耐食性や外殻15による介在物10の被覆率の観点から、酸化物を可能な限りAl-Mg系酸化物に制御するのが好ましい。Mgの添加量が不足すれば、酸化雰囲気中で溶解する可能性があるAl-Ca系酸化物となる。その一方で、Mg添加量が過剰であれば、耐食性に劣るMg酸化物が大量に析出するため、鋼材の耐食性が低下する。Mg添加量を本発明が規定する範囲内とすることによって耐食性に優れたAl-Mg酸化物に制御すると共に、窒化物による外殻15を有することで介在物10を起点とする孔食を低減することができる。

[0025] また、介在物10としてMnの硫化物が析出した場合、加工時にMnの硫化物に変形することで、窒化物による外殻15を壊し、窒化物の外殻15による耐食性の向上が見込めない。そのため、Caを添加することで可能な限りCaの硫化物に制御するのが好ましい。

[0026] 次に、二相ステンレス鋼材の一例となる金属成分組成の数値範囲とその限定理由について説明する。はじめに、X群元素およびCrについて説明し、その後で基本的な金属成分組成の説明をする。

[0027] （X群元素：V：0.01～0.50質量%、Ti：0.0001～0.0500質量%、Nb：0.0005～0.0500質量%、Ta：0.01～0.50質量%）

V、Ti、Nb、Taから選択される少なくとも一種であるX群元素は、Crと同様に、CおよびNと結合して、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物10である核の周囲に、X群元素の炭化物または窒化物の外殻15を有する複合介在物20を形成する効果がある。さらに、X群元素の中でもTaは、耐食性に悪影響を及ぼす酸化物、硫化物または酸硫化物の介在物10を、より耐食性の高い、Taを含有する炭窒化物層、つまり外殻15で被覆することができる。よって、Taは耐食性を向上させる元素である。

[0028] 前記した理由によりX群元素は、上限および下限を次のようにする。すなわち、V含有量は、0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上とする。また、Ti含有量は、0.0001質量%以上、好ましくは0.0003質量%以上、より好ましくは0.0010質量%以上とする。さらに、Nb含有量は、0.0005質量%以上、好ましくは0.0010質量%以上とする。そして、Ta含有量は、0.01質量%以上、好ましくは0.02質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上とする。

[0029] また、V含有量、Ta含有量はそれぞれ0.50質量%以下とし、好ましくは0.40質量%以下、より好ましくは0.30質量%以下とする。さらに、Ti含有量、Nb含有量はそれぞれ0.0500質量%以下とし、好ましくは0.0400質量%以下、より好ましくは0.0300質量%以下、さらに好ましくは0.0200質量%以下、さらにより好ましくは0.0050質量%以下とする。また、V、Ti、Nb、Taの含有量の合計は、耐食性および熱間加工性を考慮して、0.02~1.00質量%が好ましい。

[0030] また、X群元素としてTaを0.01~0.50質量%の範囲で含む場合、外殻15において、下記(1)式を満足する量のTaを含む構成としてもよい。

$$([\text{Ta}] / [\text{M}]_{\text{total}}) \times 100 \geq 5 \dots \dots (1) \text{式}$$

ただし、[Ta]は前記外殻15に含まれるTa原子の個数を、[M]totalは前記外殻15に含まれる金属元素の原子の個数の合計を、それぞれ

れ表す。

[0031] Ta含有量（原子％）が（１）式を満足する場合、炭化物または窒化物の外殻１５の耐食性が向上するため、孔食進展を抑制する効果が高くなり、鋼材の耐食性が向上する。なお、外殻１５のTaの含有量を式（１）に満足するようにするには、Taを0.01～0.50質量％の範囲で添加し、後述する所定の製造条件を満たすことが必要である。

[0032] また、本実施形態においては介在物１０として、耐食性に優れるMg－Al系酸化物に制御されることがより望ましい。

[0033] また、X群元素として、Ta：0.01～0.50質量％およびTi：0.0001～0.0500質量％を含有する場合、下記（２）式を満たすTa質量％／Ti質量％比としてもよい。

$$\text{Ta質量％} / \text{Ti質量％} \geq 25 \dots \dots (2) \text{式}$$

Ta質量％／Ti質量％比が（２）式を満足する場合、外殻１５であるTaを含む炭化物や窒化物が、介在物１０を被覆しやすくなるため、孔食進展を抑制する効果が高くなり、鋼材の耐食性が向上する。

[0034] 次に、鋼材中における基本的な金属成分組成の一例について説明する。なお、製品となるために必要な加工性などの性能と、金属組織を二相組織とするための条件、製造コストなどを考慮し、基本的な金属成分組成は、以下の範囲とすることが好ましい。

[0035] (C：0.100質量％以下)

Cは、過剰であると熱間加工性が低下する。また、Cは、所定値以下とすることによって、不要な炭化物が形成せず、耐食性の低下を抑制する効果がある。そのために、C含有量は、0.100質量％以下とする。なお、C含有量は、できる限り少ない方が良いため、好ましくは0.080質量％以下、より好ましくは0.060質量％以下とする。また、Cは鋼材中に含有されていない、すなわち、0質量％であってもよい。

[0036] (Si：0.10～2.00質量％)

Siは、脱酸とフェライト相の安定化のために必要な元素である。このよ

うな効果を得るために、S i含有量は、0.10質量%以上、好ましくは0.15質量%以上、より好ましくは0.20質量%以上とする。しかし、過剰にS iを含有させると加工性が劣化することから、S i含有量は、2.00質量%以下、好ましくは1.50質量%以下、より好ましくは1.00質量%以下とする。

[0037] (Mn : 0.10~3.00質量%)

Mnは、S iと同様に脱酸効果があり、さらに強度確保のために必要な元素である。このような効果を得るために、Mn含有量は、0.10質量%以上、好ましくは0.15質量%以上、より好ましくは0.20質量%以上とする。しかし、過剰にMnを含有させると、靱性劣化や耐食性の劣化を招くため、Mn含有量は、3.00質量%以下、好ましくは2.50質量%以下、より好ましくは2.00質量%以下とする。

[0038] (S : 0.0100質量%以下)

Sは、Pと同様に不純物として不可避免的に混入し、Mn等と結合して硫化物の介在物10を形成して、耐食性や熱間加工性を劣化させる元素である。そして、Sを過剰に含有させると、硫化物の介在物10へのX群元素を含む外殻15による被覆が不十分となり、耐食性が低下する。そのために、S含有量は、0.0100質量%以下、好ましくは0.0050質量%以下、より好ましくは0.0030質量%以下とする。なお、Sは、背景技術に記載のように、その含有量が低ければ低いほど好ましく、鋼材中に含有されていない、すなわち、0質量%であってもよい。ただし、S含有量の過度の低減、例えば、3ppm以下の低減は、製造コストの上昇をもたらすので、その下限は、おおよそ0.0004質量%程度である。

[0039] (Ni : 1.0~10.0質量%)

Niは、耐食性向上に必要な元素であり、特に、塩化物環境における局部腐食抑制に効果が大きい。また、Niは、低温靱性を向上させるのにも有効であり、さらにオーステナイト相を安定化させるためにも必要な元素である。こうした効果を得るためには、Ni含有量を1.0質量%以上、好ましく

は2.0質量%以上、より好ましくは3.0質量%以上とする。しかし、過剰にNiを含有させると、オーステナイト相が多くなりすぎて、強度が低下する。したがって、Ni含有量は、10.0質量%以下、好ましくは9.5質量%以下、より好ましくは9.0質量%以下とする。

[0040] (Mo : 0.05~6.00質量%)

Moは、溶解時にモリブデン酸を生成して、インヒビター作用により耐局部腐食性を向上させる効果を発揮し、耐食性を向上させる元素である。また、Moは、フェライト相を安定化させる元素であり、鋼材の耐孔食性・耐割れ性を改善させる効果がある。このような効果を得るためには、Mo含有量を0.05質量%以上、好ましくは0.50質量%以上、より好ましくは1.00質量%以上とする。しかし、過剰にMoを含有させると、 σ 相等の金属間化合物の生成を助長し、耐食性および熱間加工性が低下することから、Mo含有量は、6.00質量%以下、好ましくは5.50質量%以下、より好ましくは5.00質量%以下とする。

[0041] (N : 0.10~0.50質量%)

Nは、強力なオーステナイト相を安定化させる元素であり、 σ 相の生成感受性を増加させずに耐食性を向上させる効果がある。さらに、Nは、鋼の高強度化にも有効な元素であるため、本実施形態では積極的に活用する。なお、Nの含有量が少ないと、オーステナイト相の安定化に重要なNの役割が果たせず、耐食性が低下する懸念がある。このような効果を得るためには、N含有量を0.10質量%以上、好ましくは0.15質量%以上、より好ましくは0.20質量%以上とする。しかし、過剰にNを含有させると、粗大な窒化物が形成され靱性が低下する。また、過剰にNを含有させると、熱間加工性を劣化させ、鍛造・圧延時に耳割れや表面欠陥を生じさせる。そのため、N含有量は、0.50質量%以下、好ましくは0.45質量%以下、より好ましくは0.40質量%以下とする。

[0042] (Cr : 20.0~28.0質量%)

Crは、CおよびNと結合して、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なく

とも一種よりなる介在物10である核の周囲に、前記したV、Ti、Nb、Taの少なくとも1種からなるX群元素とともに炭化物または窒化物の外殻15を形成し、介在物10に外殻15を有する複合介在物20を形成する効果がある。そのため、Crには、耐孔食性を向上させる効果がある。また、Crは、不働態皮膜の主要成分であり、ステンレス鋼材の耐食性発現の基本元素である。さらに、Crは、フェライト相を安定化させる元素である。このような効果を得るため、Cr含有量は、20.0質量%以上、好ましくは21.0質量%以上、より好ましくは21.5質量%以上とする。しかし、過剰にCrを含有させると、粗大な炭化物や窒化物を形成し靱性を劣化させる。そのため、Cr含有量は、28.0質量%以下、好ましくは27.5質量%以下、より好ましくは27.0質量%以下とする。

[0043] また、基本的な金属成分組成と併せて選択的な以下のような金属成分組成を含有していても構わず、以下に、その一例について説明する。

[0044] (Al : 0.001~0.050質量%)

Alは、脱酸元素であり、溶製時のO量およびS量の低減に必要な元素である。また、酸化物の介在物の中でも、比較的耐食性に優れるMg-Al酸化物の形成にMgとともに必要な元素である。このような効果を得るために、Al含有量を0.001質量%以上、好ましくは0.003質量%以上、より好ましくは0.005質量%以上とする。しかし、過剰にAlを含有させると粗大な酸化物の介在物10を生成して耐孔食性に悪影響を及ぼすことから、Al含有量は0.050質量%以下、好ましくは0.040質量%以下、より好ましくは0.030質量%以下とする。

[0045] (Mg : 0.0001~0.0200質量%)

Mgは、酸化物の介在物の中でも、比較的耐食性に優れるMg-Al酸化物の形成にAlとともに必要な元素である。さらに、Mgは、鋼中のSやOと結合して、これらの介在物が粒界に偏析するのを抑制して熱間加工性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、Mg含有量を0.0001質量%以上、好ましくは0.0003質量%以上とする。しかし、M

gを過剰に含有させると、耐食性に劣るMg系酸化物が安定となり、耐食性が劣化する。そのため、Mg含有量は、0.0200質量%以下、好ましくは0.0150質量%以下、より好ましくは0.0100質量%以下とする。

[0046] (Ca : 0.0001~0.0200質量%)

Caは、鋼中に不純物として含まれるSと結合して局部腐食の起点となりやすいMnSの形成を抑制してCaSとなり、耐局部腐食性を向上させる元素である。また、Caは、鋼中のSやOと結合して、これらの介在物が粒界に偏析するのを抑制して熱間加工性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、Ca含有量を0.0001質量%以上、好ましくは0.0003質量%以上とする。しかし、Caを過剰に含有させると、酸化物の介在物の増加を招き、耐食性、加工性が劣化する。そのため、Ca含有量は、0.0200質量%以下、好ましくは0.0100質量%以下とする。

[0047] (Co : 0.1~2.0質量%、Cu : 0.1~2.0質量%)

CoおよびCuは、耐食性の向上およびオーステナイト相を安定化させる元素である。このような効果を得るために、CoやCuを含有させるときは、Co含有量、Cu含有量をそれぞれ0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上とする。しかし、これらの元素を過剰に含有させると、熱間加工性を劣化させることから、Cu含有量、Co含有量は、それぞれ2.0質量%以下、好ましくは1.5質量%以下とする。なお、CoおよびCuは、その一方または両方が前記した所定量の範囲で含有されることで耐食性の向上およびオーステナイト相を安定化させることができる効果を奏する。

[0048] (B : 0.0005~0.0100質量%)

Bは、耐食性および熱間加工性の向上に効果がある。このような効果を得るために、Bを含有させるときは、B含有量を0.0005質量%以上、好ましくは、0.0010質量%以上とする。Bは任意成分であるので、0質量%とすることもできる。その一方で、Bを過剰に含有させると熱間加工時の割れを発生させたり、鋼中のNと結合してBNを生成させたりすることで

、耐食性に寄与するN濃度を低下させ、耐食性が低下してしまうおそれがある。そのため、B含有量は、0.0100質量%以下、好ましくは0.0050質量%以下、さらに好ましくは0.0020質量%以下とする。

[0049] (Feおよび不可避免的不純物)

二相ステンレス鋼材を構成する成分組成の基本成分は前記のとおりであり、残部成分はFeおよび不可避免的不純物である。なお、不可避免的不純物として、例えば、PおよびOが挙げられる。

[0050] (P : 0.05質量%以下)

Pは、不純物として不可避免的に混入し、耐食性に有害な元素であり、溶接性や加工性も劣化させる元素である。そのため、P含有量は、0.05質量%以下とする。なお、P含有量は、できる限り少ない方がよく、好ましくは0.04質量%以下、より好ましくは0.03質量%以下とする。なお、Pは、鋼材中に含有されていない、すなわち、0質量%であってもよいが、P含有量の過度の低減は、製造コストの上昇をもたらすので、P含有量の実作業上の下限は、0.01質量%程度である。

[0051] (O : 0.030質量%以下)

Oは、溶製時に混入する不純物であり、SiやAl等の脱酸元素と結合することで鋼中に酸化物として析出し、二相ステンレス鋼材の加工性および耐食性を低下させる元素である。そして、Oを過剰に含有させると、酸化物や酸硫化物が多数析出するため、耐食性および熱間加工性が低下する。そのため、O含有量は、0.030質量%以下、好ましくは0.028質量%以下、より好ましくは0.024質量%以下とする。なお、O含有量は、低ければ低いほど好ましいが、過剰にOを低減するのはコストアップに繋がるため、その下限は、おおよそ0.0005質量%程度である。

[0052] 不可避免的不純物は、溶製時に不可避免的に混入する不純物であり、鋼材の諸特性を害さない範囲で含有される。また、鋼材の成分組成は、本発明に係る鋼材の効果に悪影響を与えない範囲で、前記成分に加えて、さらに他の元素を積極的に含有させてもよい。なお、本願に係る二相ステンレス鋼材は、従

来と比較してWを添加する必要がないため、コスト上昇を抑制して経済的に有利となる。

[0053] 以上は、 $PRE = [Cr] + 3.3 [Mo] + 16 [N]$ の算出結果が40以上のスーパー二相ステンレス鋼材、および30以上40未満のスタンダード二相ステンレス鋼材に好適な、基本的な金属成分組成の一例を説明したものである。

[0054] PREが30未満のリーン二相ステンレス鋼材に好適な、基本的な金属成分組成の一例は次のようなものである。

[0055] すなわち、リーン二相ステンレス鋼材は、金属成分組成が、C：0.100質量%以下、Si：0.10～2.00質量%、Mn：0.10～3.00質量%、S：0.0100質量%以下、Ni：3.0～7.0質量%、Mo：0.05～1.00質量%、N：0.05～0.20質量%、Cr：20.0～25.0質量%、O：0.030質量%以下であって、残部がFeおよび不可避的不純物である。

[0056] リーン二相ステンレス鋼材では、Ni：3.0～7.0質量%、Mo：0.05～1.00質量%、N：0.05～0.20質量%、Cr：20.0～25.0質量%としている点で、スーパー二相ステンレス鋼材およびスタンダード二相ステンレス鋼材と相違しているが、各成分の効果や含有量を規定する意義などは同様であり、説明が重複するためこれらの説明は省略する。なお、リーン二相ステンレス鋼材では、Ni含有量は、3.5質量%以上とするのが好ましく、6.5質量%以下とするのが好ましい。Mo含有量は、0.10質量%以上とするのが好ましく、0.95質量%以下とするのが好ましい。N含有量は、0.10質量%以上とするのが好ましく、0.15質量%以下とするのが好ましい。Cr含有量は20.5質量%以上とするのが好ましく、24.5質量%以下とするのが好ましい。

[0057] 以上のような構成を備える二相ステンレス鋼材、すなわち、スーパー二相ステンレス鋼材、スタンダード二相ステンレス鋼材およびリーン二相ステンレス鋼材では、図1から図4に示すように、介在物10の周りに外殻15が

形成される複合介在物 20 が、介在物 10 の個数の 30% 以上であることで、孔食の進展することを防ぐことができる。図 4 に示すように、介在物 10 の一部に孔食 hole が進展しようとする状態を、外殻 15 が形成されることで孔食 hole の進展を防いでいる状態が分かる。つまり、二相ステンレス鋼材は、介在物 10 の周りに外殻 15 を備える複合介在物 20 が多いほど孔食 hole の進展を防ぐことができ、厳しい腐食環境であっても優れた耐食性を発現することができる。なお、外殻 15 は、核である介在物 10 の周囲全体を完全に覆うことが最も好ましいが、30% 以上の範囲で形成されていれば足り、40% 以上の範囲で形成されることが好ましく、60% 以上の範囲で形成されることがより好ましく、80% 以上の範囲で形成されることがさらに好ましく、100% 形成されているのが最も好ましい。外殻 15 は単層であってもよいし、複数層であってもよい。

[0058] <二相ステンレス鋼材の製造方法>

次に、本実施形態に係る二相ステンレス鋼材の製造方法について説明する。

[0059] 本実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、通常のスチレンス鋼の量産に用いられている製造設備および製造方法によって製造することができる。鋼中の不純物としての O を低減するためには、Si や Al 等の O との親和力の大きい元素を多めに添加して脱酸を行い、さらに、真空脱ガスやアルゴンガス攪拌などの二次精錬の時間を長時間化したり、複数回行ったことにより酸化物の介在物 10 を除去する。

[0060] 例えば、転炉あるいは電気炉にて溶解した溶鋼に対して、AOD (Argon Oxygen Decarburization) 法や VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) 法などによる精錬を行って成分調整した後、連続鋳造法や造塊法などの鋳造方法で鋼塊とする。得られた鋼塊を 900~1300℃ 程度の温度域にて熱間加工を行い、次いで冷間加工を行って所望の寸法形状にすることができる。また、元の鋼塊の断面積 / 加工後の断面積の総加工比は、通常通り 10~50 程度とす

る。

[0061] 本実施形態では、熱間加工における温度の制御と、熱間加工直前の熱処理、および熱間加工時の熱処理の合計の熱処理時間の制御を行うことで複合介在物20と介在物10との個数を調整している。すなわち、二相ステンレス鋼材では、介在物10の周囲に外殻15を有する複合介在物20の個数の割合が、介在物10の個数の合計の30%以上とするために、900~1300℃程度の温度域における熱処理を3時間以上、好ましくは5時間以上、さらに好ましくは10時間以上にわたって行う。なお、熱処理時間は長いほど良い。ただし、熱処理時間が過度に長い場合、生産性が悪くなることから、100時間以下が望ましい。

[0062] なお、従来の二相系ステンレス鋼材の製造においては、熱間加工直前、および熱間加工時の熱処理の時間は、生産性の点で短い方がよいため、概ね一時間以下で制御されていた。本実施形態では、あえて熱処理時間を前記した範囲として、通常より大幅に長い時間の熱処理時間にするにより、複合介在物20の個数の割合が、介在物10の個数の合計の30%以上存在している状態を得ている。

[0063] なお、図5に、本実施形態における好ましい二相ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスと、従来の二相系ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスと、の相違が分かるように図示した。図5に示すように、本実施形態における好ましい二相ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスでは、熱間鍛造を3時間以上としているのに対し、従来の二相系ステンレス鋼材の製造方法の熱処理のプロセスでは、熱間鍛造を1時間としている。

[0064] 本実施形態の二相ステンレス鋼材においては、機械特性に有害な析出物をなくすため、必要に応じて固溶化熱処理を施して急冷することが好ましい。固溶化熱処理の温度の下限値は1000℃以上が好ましく、上限値については1200℃以下が好ましく、1100℃以下がより好ましく、1080℃以下がさらに好ましい。保持時間は1~30分が好ましい。熱処理温度を1000℃以上1200℃以下にすることで、介在物10の周囲に外殻15を

有する複合介在物 20 の個数の割合が、介在物 10 の個数の合計の 30% 以上となる。さらに、1000℃以上1080℃以下とすることで、前記割合が70%以上となる。

[0065] 急冷は10℃/秒以上の冷却速度で冷却することが好ましい。また、必要に応じてスケール除去などの表面調整のための酸洗を行うことができる。

[0066] <二相ステンレス鋼管>

本実施形態に係る二相ステンレス鋼管の実施形態について説明する。二相ステンレス鋼管は、前記二相ステンレス鋼材からなる。したがって、前記したように、本実施形態に係る二相ステンレス鋼管は、優れた耐食性を発現する。そのため、本実施形態に係る二相ステンレス鋼管は、アンビリカルチューブ、海水淡水化プラント、LNG気化器などの海水環境の構造材料をはじめとして、油井管や各種化学プラントなどの構造材料として使用できる。本実施形態に係る二相ステンレス鋼管は、通常のスチレンス鋼管の量産に用いられる製造設備および製造方法によって製造することができる。例えば、丸棒を素材とした押出製管やマンネスマン製管、板材を素材として成形後に継ぎ目を溶接する溶接製管などによって、所望の寸法にすることができる。二相ステンレス鋼管は、鋼管が使用される油井管、化学プラント、アンビリカルチューブ等に応じて適宜の寸法に設定することができる。また、二相ステンレス鋼管は、海水淡水化プラント、LNG気化器などの構造材として適宜の寸法に設定することができる。

[0067] なお、溶接製管を製造する場合や、2つ以上の二相ステンレス鋼管を溶接にて接合する場合の溶接法については一般的にステンレス鋼に用いられる手法、例えば、TIG、MIG、SAW、被覆アークなどの各種アーク溶接をはじめ電子ビーム溶接、レーザー溶接、電気抵抗溶接など適した方法を用いればよい。

[0068] 本明細書は、上述したように様々な態様の技術を開示しているが、そのうち主な技術を以下に纏める。

[0069] 本発明の一局面に係る二相ステンレス鋼材は、フェライト相とオーステナ

イト相とからなる二相ステンレス鋼材であって、前記鋼材の金属成分組成として、V：0.01～0.50質量%、Ti：0.0001～0.0500質量%、Nb：0.00050.0500質量%、Ta：0.01～0.50質量%から選択される少なくとも一種のX群元素を含有し、前記鋼材中に、複合介在物、または、複合介在物および介在物を有し、前記介在物は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種を備え、前記複合介在物は、前記介在物を核とし、前記核の周囲に、Crと、少なくとも1種の前記X群元素を含む炭化物または窒化物との外殻を備え、前記複合介在物の個数の割合が、前記介在物の個数の合計の30%以上であることを特徴とする。

[0070] 前記した構成により、二相ステンレス鋼材は、介在物の周囲に形成される外殻に所定量のX群元素であるV、Ti、Nb、Taより選ばれる1種以上と、Crと、を含有することによって、耐食性が向上する。V、Ti、Nb、Taは、CおよびNと結合して、酸化物、硫化物または酸硫化物の介在物と鋼との界面に炭化物または窒化物を形成する効果がある。さらに、Taは、より耐食性に優れた炭窒化物の被覆層を形成する効果がある。

[0071] また、前記二相ステンレス鋼材において、前記金属成分組成として、Ta：0.01～0.50質量%を含有し、前記外殻中に下記(1)式を満足する量のTaを含む構成としてもよい。

$$([\text{Ta}] / [\text{M}]_{\text{total}}) \times 100 \geq 5 \dots \dots (1) \text{ 式}$$

ただし[Ta]は前記外殻に含まれるTa原子の個数を、[M]_{total}は前記外殻に含まれる金属元素の原子の個数の合計を、それぞれ表す。

[0072] 前記した構成により、二相ステンレス鋼材は、炭化物または窒化物の外殻の耐食性が向上するため、孔食進展を抑制する効果が高くなり、鋼材の耐食性が向上する。

[0073] また、前記二相ステンレス鋼材において、前記鋼材の金属成分組成として、Ta：0.01～0.50質量%およびTi：0.0001～0.0500質量%を含有し、下記(2)式を満たすTa質量%/Ti質量%比である構成としてもよい。

Ta 質量%/Ti質量% ≥ 25 (2)式

前記した構成により、二相ステンレス鋼材は、Taを含む炭化物や窒化物が介在物を被覆しやすくなるため、孔食進展を抑制する効果が高くなり、鋼材の耐食性が向上する。

[0074] さらに、前記二相ステンレス鋼材において、前記鋼材の金属成分組成として、Mg : 0.0001~0.0200質量%、Al : 0.001~0.050質量%を含有し、前記複合介在物の核が、MgおよびAlよりなる酸化物を含む構成としてもよい。

[0075] 前記した構成により、二相ステンレス鋼材は、複合介在物の核および介在物が、耐食性に影響するMgおよびAlを含有することで、耐食性がより向上される。

[0076] また、前記二相ステンレス鋼材において、前記鋼材の金属成分組成として、C : 0.100質量%以下、Si : 0.10~2.00質量%、Mn : 0.10~3.00質量%、S : 0.0100質量%以下、Ni : 1.0~10.0質量%、Mo : 0.05~6.00質量%、N : 0.10~0.50質量%、Cr : 20.0~28.0質量%、O : 0.030質量%以下であって、残部がFeおよび不可避的不純物であることが好ましい。

[0077] また、前記二相ステンレス鋼材において、前記金属成分組成として、C : 0.100質量%以下、Si : 0.10~2.00質量%、Mn : 0.10~3.00質量%、S : 0.0100質量%以下、Ni : 3.0~7.0質量%、Mo : 0.05~1.00質量%、N : 0.05~0.20質量%、Cr : 20.0~25.0質量%、O : 0.030質量%以下であって、残部がFeおよび不可避的不純物であることも好ましい。

[0078] これらの構成により、二相ステンレス鋼材は、所定量のC、Si、Mn、S、Ni、Mo、N、Cr、Oといった金属成分組成を含有することによって、オーステナイト相とフェライト相からなる二相組織を得ることができる。Cは、所定値以下とすることによって、不要な炭化物が形成せず、耐食性の低下を抑制する効果がある。Si、Mnは、脱酸のために効果がある。S

は、所定値以下とすることによって、耐食性および熱間加工性の低下を抑制する効果がある。また、Sは、耐食性、靱性を損なうMnSを形成する原因となる。Cr、Mo、Nは、耐孔食性の向上に効果がある。Niは、耐食性の向上とオーステナイト相安定化に効果がある。また、Oを所定値以下としているので、耐食性および熱間加工性が低下しにくい。

[0079] 前記二相ステンレス鋼材において、前記鋼材の金属成分組成が、さらにCa：0.0001～0.0200質量%を含有することや、また、前記鋼材の金属成分組成が、さらにCo：0.1～2.0質量%、Cu：0.1～2.0質量%よりなる群から選ばれる1種以上を含有することや、あるいは、前記鋼材の金属成分組成が、さらにB：0.0005～0.0100質量%を含有することとしても構わない。

[0080] 前記した構成により、二相ステンレス鋼材は、所定量のCa、Co、Cu、Bのいずれかをさらに含有することによって、耐食性がさらに向上する。Caは、鋼中のSやOと結合して粒界に偏析することを抑制して耐食性および熱間加工性を向上させる。Co、Cuは、耐食性の向上、およびオーステナイト相の安定化に効果がある。二相ステンレス鋼材において、Bは、熱間加工性の向上に効果がある。

[0081] 本発明の他の局面に係る二相ステンレス鋼管は、前記の二相ステンレス鋼材からなる構成である。

[0082] 前記した構成により、二相ステンレス鋼管は、鋼管を二相ステンレス鋼材で構成することによって、局部腐食の起点となる介在物が改質され、耐食性が向上すると共に溶接部における耐応力腐食割れ性が向上する。

実施例

[0083] 以下、本発明に係る二相ステンレス鋼材を実施例によって、さらに詳細に説明する。なお、本発明に係る二相ステンレス鋼材は下記の実施例に限定されるものではない。以下の実施例では、表1から表6に、二相ステンレス鋼材の金属成分組成や、評価結果を示す。

[0084] (スーパー二相ステンレス鋼材およびスタンダード二相ステンレス鋼材の作

製)

容量53kgの小型溶解炉によって、表2、表4に示す成分組成の鋼を溶製し、約120角×約350mmの角鋳型を用いて鋳造した。なお、表2、表4の成分組成欄において、空欄(ー)は該当成分が含有されていないことを示し、残部はFeおよび不可避免的不純物である。表2、表4の「Ta/Ti」に関して「ー」で示されているものは、TaおよびTiのうちの少なくとも一方が含有されていないため、本実施形態では算出することが適切でなかったことを示す。また、各鋼について、 $PRE = [Cr] + 3.3 [Mo] + 16 [N]$ の算出結果を表1、表3に示す。表1、表3における空欄(ー)は、複合介在物の外殻をEDX分析した結果、分析対象元素が検出されなかったことを示している。

[0085] 鋼材として、ここでは凝固した鋼塊を900~1300℃まで加熱し、同温度で熱間鍛造を施し、その後切断した。熱間鍛造直前、および、熱間鍛造時において、900~1300℃程度の温度域における熱処理を3時間以上行った。次に、1100℃で3分保持の固溶化熱処理を施し、冷速12℃/秒で水冷後に切断し、300×120×50mmの鋼材に仕上げた。前記したように作製した鋼材を鋼材No. A1~6、A9~20、B2、B5~8とした。

[0086] また、前記鋳造した鋼材を凝固させ、加えて、凝固した鋼塊を900~1300℃まで加熱し、同温度で熱間鍛造を施し、熱間鍛造直前、および、熱間鍛造時において、900~1300℃程度の温度域における熱処理を3時間以上行った。次に、1050℃で3分保持の固溶化熱処理を施し、冷速12℃/秒で水冷後に切断し、300×120×50mmの鋼材に仕上げた。前記したように作製した鋼材を鋼材No. A7、A8、A21、A22とした。

[0087] また、前記鋳造した鋼材を凝固させ、加えて、凝固した鋼塊を900~1300℃まで加熱し、同温度で熱間鍛造を施し、熱間鍛造直前、および、熱間鍛造時において、900~1300℃程度の温度域における熱処理を1時

間行った。次に、 1100°C で3分保持の固溶化熱処理を施し、冷速 $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で水冷後に切断し、 $300 \times 120 \times 50 \text{ mm}$ の鋼材に仕上げた。このようにして、鋼材No. B1、B3、B4を作製した。

[0088] (リーニ二相ステンレス鋼材の作製)

さらに、小型溶解炉(容量 $20 \text{ kg}/1 \text{ ch}$)によって、表6に示す成分組成の鋼を溶製し、円柱鋳型(本体： $\phi 110 \times$ 約 200 mm)を用いて鋳造した(鋼材No. A23~A27、B9~B11)。なお、表6の成分組成欄において、空欄(ー)は該当成分が含有されていないことを示し、残部はFeおよび不可避免的不純物である。また、各鋼について、 $\text{PRE} = [\text{Cr}] + 3.3[\text{Mo}] + 16[\text{N}]$ の算出結果を表5に示す。表5における空欄(ー)は、複合介在物の外殻をEDX分析した結果、分析対象元素が検出されなかったことを示している。

[0089] なお、リーニ二相ステンレス鋼材と、スーパー二相ステンレス鋼材およびスタンダード二相ステンレス鋼材とは、溶解炉の容積、鋳造物の形状・寸法が相違しているが、これらの相違は鋼材としての性能に影響しない。

[0090] 鋼材として、ここでは凝固した鋼塊を 1300°C まで加熱し、同温度で熱間鍛造(鍛造温度： $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$)を施し、その後切断した。このとき、 $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 程度の温度域における熱処理を3時間以上行った。次に、 1100°C で30分保持の固溶化熱処理を施し、冷速 $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で水冷後に切断し、 $20 \times 50 \times 150 \text{ mm}$ の鋼材とした後、冷間圧延を行い、ひずみや析出物の除去を目的に 1100°C で5分間保持を行い、冷速 $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で水冷し、評価試料とした(鋼材No. A23~A27、B10、B11)。

[0091] また、凝固した鋼塊を 1300°C まで加熱し、同温度で熱間鍛造(鍛造温度： $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$)を施し、その後切断した。前述のものと異なり長時間の熱処理は行わず、 1100°C で30分保持する固溶化熱処理を施し、冷速 $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で水冷後に切断し、 $20 \times 50 \times 150 \text{ mm}$ の鋼材とした後、冷間圧延と 1100°C で5分保持し、その後、冷速 $12^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ で水冷す

る仕上げの熱処理を施し、評価試料とした。(鋼材No. B9)

[0092] (試料の採取および組織観察)

次に、前記鋼材から加工方向に平行に採取した20mm×30mm×2mmの試料を用いて、以下に示す手順で、介在物および耐孔食性を評価した。その結果を表1、3、5に示す。

[0093] また、前記試料を樹脂に埋め込み、試料の加工方向と垂直な断面が露出するように加工し、鏡面研磨を行った。そして、鋼材No. A1~A22、B1~B8についてはシュウ酸水溶液中で電解エッチングを行った後、倍率100倍の光学顕微鏡観察を行い、各試料の組織を観察した。鋼材No. A23~A27、B9~B11についてはKOH水溶液中で電解エッチングを行った後、倍率100倍の光学顕微鏡観察を行い、各試料の組織を観察した。その結果、いずれの試料もフェライト相とオーステナイト相の二相からなるものであった。

[0094] (介在物および複合介在物の評価)

(中核の介在物の評価)

前記試料を樹脂に埋め込み、試料の加工方向と垂直な断面が露出するように加工し、鏡面研磨を行った。鏡面研磨を行った面を日本電子データム社製の電子線マイクロプローブX線分析計(Electron Probe X-ray Micro Analyzer: EPMA、商品名「JXA-8500F」)を用いて観察し、短径が1μm以上の酸化物の介在物について成分組成を定量分析した。

[0095] このとき、鋼材No. A1~A22、B1~B8については観察面積を100mm²とし、酸化物の介在物の中央部での成分組成を特性X線の波長分散分光により定量分析した。

[0096] また、鋼材No. A23~A27、B9~B11については観察面積を600mm²とし、酸化物の介在物の中央部での成分組成を特性X線の波長分散分光により定量分析した。

[0097] 分析対象元素は、Ca、Al、Si、Ti、Mg、Mn、Na、K、Cr

、S、Oとし、既知物質を用いて各元素のX線強度と元素濃度の関係を予め検量線として求めた。そして、分析対象とする上記酸化物の介在物から得られたX線強度と上記検量線から、各試料に含まれる元素量を定量し、その結果を算術平均することで介在物の平均組成を求めた。

[0098] このようにして得られた定量結果のうち、O含量が5質量%以上の介在物を「酸化物」、S含有量が0.5質量%以上の介在物を「硫化物」と判断した。また、S含有量が0.5質量%以上の介在物のうち、Ca含有量が1.0質量%以上の介在物を「Ca系硫化物」と判断した。

[0099] このとき、一つの介在物から複数の元素が観測された場合には、それらの元素の存在を示すX線強度の比から各元素の単独酸化物に換算して酸化物の組成を算出した。本実施形態では、上記単独酸化物として質量換算したものを平均して、酸化物の平均組成とした。

[0100] 上記のように求められた酸化物の平均組成について、MgO含有量が20質量%以上である介在物を「Mg系酸化物」とし、MgOとAl₂O₃の各含有量が20質量%以上である介在物を「Mg, Al系酸化物」とし、Al₂O₃とCaOの各含有量が20質量%以上である介在物を「Ca, Al系酸化物」とした。なお、「Ca系硫化物」かつ「Ca, Al系酸化物」の場合は、「Ca, Al系酸硫化物」とした。

[0101] また、上記のように求められた酸化物の平均組成が、O含有量が5質量%以上、S含有量が0.5質量%以上、Ca含有量が1.0質量%以上、かつ、MgOとAl₂O₃の各含有量が20質量%以上の介在物は「Mg, Ca, Al系酸硫化物」とした。

[0102] さらに、上記のように求められた酸化物の平均組成が、O含有量が5質量%以上、S含有量が0.5質量%以上、Ca含有量が1.0質量%以上、かつ、MgOの含有量が20質量%以上の介在物は「Mg, Ca系酸硫化物」とした。

[0103] (複合介在物の評価)

鋼材No. A1~A22、B1~B8については観察面積100mm²の中

に存在する酸化物、硫化物または酸硫化物（すなわち、介在物）のうち、そのサイズが最も大きいものから順番に5個を選び、分析した。

[0104] また、鋼材No. A23～A27、B9～B11については観察面積を600mm²の中に存在する酸化物、硫化物または酸硫化物（すなわち、介在物）のうち、そのサイズが最も大きいものから順番に5個を選び、分析した。

[0105] 全ての介在物を分析したわけではないが、上記の選定した介在物よりサイズの小さい介在物も、選定したサイズの大きい介在物と同様の機構により生成していると考えられ、さらにこれらが同様の組成および形状の分布を有していることを確認している。

[0106] すなわち、全てのサイズの酸化物、硫化物または酸硫化物において、所定の組成および形状の分布を有する介在物が生成されているものと考えられる。なお、酸化物、硫化物または酸硫化物のサイズは、上記観察面に現れている酸化物、硫化物または酸硫化物の面積で大小を比較した。

[0107] その後、対象の酸化物、硫化物または酸硫化物について、FIB法（Focused Ion Beam、集束イオンビーム加工法）により酸化物、硫化物または酸硫化物がTEM観察可能な厚さまで薄片化した。装置は、日立製作所製の集束イオンビーム加工観察装置FB2000Aを用い、加速電圧30kV、イオン源にはGaを用いた。

[0108] その後、薄片化した介在物をTEM観察した。装置は、日本電子製の電界放出形透過電子顕微鏡JEM-2010Fを用い、Noran製EDX（Energy Dispersive X-ray spectrometry）分析装置Vantageにて、酸化物、硫化物または酸硫化物と鋼との界面に対してEDX分析を実施した。

[0109] EDX分析の分析対象元素は、Ca、Al、Ti、V、Mg、Mn、Na、K、Cr、Nb、Ta、S、Oとし、Cr、V、Ti、Nb、Taのうちのいずれか1種以上が検出され、かつ、Cr、V、Ti、Nb、Taの合計濃度が30質量%以上の相を選定した。

[0110] そして、選定した相に対して電子線回折による同定解析を行い、立方晶の

結晶構造を示すものを炭化物または窒化物と判断した。このとき、対象の酸化物、硫化物または酸硫化物と鋼との界面、すなわち上記の円周上の周囲60%以上の範囲で炭化物または窒化物が生成している場合、酸化物、硫化物または酸硫化物の介在物を核とし、この核の周囲に、炭化物または窒化物との外殻を備える複合介在物であると判断した。

[0111] そして、測定した5個の酸化物、硫化物または酸硫化物中に存在する、上記炭化物または窒化物が生成している酸化物、硫化物または酸硫化物の個数割合を測定した。

その結果を介在物被覆率(%)として、表1、3、5に示した。

[0112] (耐食性の評価)

耐食性の評価は、JIS G 0577:2014「ステンレス鋼の孔食電位測定方法」に記載の方法を参考にして評価を行った。試料表面をSiC #600研磨紙で湿式研磨し、超音波洗浄した後、スポット溶接で試料に導線の取り付けを行い、試料表面の試験面(10mm×10mm)の部分以外をエポキシ樹脂またはシリコン樹脂で被覆した。

[0113] PREが40以上のスーパー二相ステンレス鋼材に対しては、その試料を80℃に保持した20%NaCl水溶液中に10分間浸漬した後、20mV/minの掃引速度でアノード分極を行い、電流密度が0.1mA/cm²を超えた時点の電位を孔食電位(V_C'100)とした(鋼材No. A9~A22、B3~B8)。

[0114] また、PREが30以上40未満のスタンダード二相ステンレス鋼材、およびPREが30未満のリーン二相ステンレス鋼材に対しては、試料を80℃に保持した人工海水溶液中に10分間浸漬した後、20mV/minの掃引速度でアノード分極を行い、電流密度が0.1mA/cm²を超えた時点の電位を孔食電位(V_C'100)とした(鋼材No. A1~A8、A23~A27、B1、B2、B9~B11)。

[0115] 耐孔食性の評価は、スーパー二相ステンレス鋼材およびスタンダード二相ステンレス鋼材については、孔食電位が900mV(vs. SCE(飽和カ

ロメル電極)) 以上のものをAAAAと表示した。また、孔食電位が750 mV (vs. SCE) 以上900 mV (vs. SCE) 未満のものをAAAと表示した。また、600 mV (vs. SCE) 以上750 mV (vs. SCE) 未満のものをAAと表示した。孔食電位が550 mV (vs. SCE) 以上600 mV (vs. SCE) 未満のものをAと表示した。また、孔食電位が550 mV (vs. SCE) 未満のものをBと表示した。

[0116] リーン二相ステンレス鋼材については、孔食電位が250 mV (vs. SCE) 以上のものをAと表示した。また、孔食電位が250 mV (vs. SCE) 未満のものをBと表示した。

その結果を孔食電位とともに表1、3、5に示した。

[0117] なお、各評価では、PREが40以上のスーパー二相ステンレス鋼材と、PREが30以上40未満のスタンダード二相ステンレス鋼材と、PREが30未満のリーン二相ステンレス鋼材とでは、評価基準が異なるため、評価結果を分けて示している。そのため、表1と表2は、PREが30以上40未満のスタンダード二相ステンレスとし、表3と表4は、PREが40以上のスーパー二相ステンレス鋼材とし、表5と表6は、PREが30未満のリーン二相ステンレス鋼材として示している。

[0118] また、図6に、介在物が外殻により被覆される介在物被覆率、つまり、介在物の個数の合計に対する複合介在物の個数の割合(%)を横軸とし、孔食電位(mV)を縦軸とするグラフを示す。また、図7に、外殻における金属成分中のTa含有量、すなわち被覆介在物中のTa含有量(原子%)を横軸とし、孔食電位(mV)を縦軸とするグラフを示す。また、図8に、Ta質量%/Ti質量%を横軸とし、孔食電位(mV)を縦軸とするグラフを示す。なお、図6から図8における「mV」は、「mV (vs. SCE)」のことである。また、図6から図8における「super」は、スーパー二相ステンレス鋼材を表し、「Std.」および「standard」は、スタンダード二相ステンレス鋼材を表す。

[0119] 図6に示すように、PREの値が40以上であっても、二相ステンレス鋼

材は、介在物被覆率が30%未満であると、孔食電位の値が550mVを超えることがない。

[0120] また、図7に示すように、X群元素であるTaが、前記した(1)式において、被覆介在物中に5原子%以上含まれると、PREの値が40以上のスーパー二相ステンレス鋼材は900mV超となり、PREの値が30以上40未満のスタンダード二相ステンレス鋼材は700mV超となることが分かる。

[0121] さらに、図8に示すように、TaとTiの含有量が前記した(2)式において25以上であれば、PREの値が40以上のスーパー二相ステンレス鋼材は900mV超となり、PREの値が30以上40未満のスタンダード二相ステンレス鋼材は700mV超となることが分かる。

[0122]

[表1]

鋼材 No.	PRE	熱処理 時間 (H)	固溶化 熱処理 温度(°C)	核(介在物)中の 元素の種類	外殻中 元素の種類	介在物 被覆率(%)	外殻における金 属成分中のTa 含有量(原子%)	孔食電位 (mV(vs. SCE))	耐食性評価
A1	36.1	3	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,Ti,Nb,Cr	40	0.2	615	AA
A2	36.4	8.5	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	V,Ti,Nb,Cr	40	0	620	AA
A3	35.8	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Nb,Cr	60	3.1	695	AA
A4	36.1	73	1100	Ca,Al系酸硫化物	Ta,Ti,Nb,Cr	40	0.2	580	A
A5	35.4	73	1100	Mg,Ca系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	0.1	673	AA
A6	35.6	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	6.5	750	AAA
A7	35.7	73	1050	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	80	0.1	681	AA
A8	35.4	73	1050	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	100	6.6	786	AAA
B1	35.8	1	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Nb,Cr	20	1.9	362	B
B2	38.2	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	—	0	0	65	B

[0123] [表2]

鋼材 No.	成分組成 (質量%) 残部: Feおよび不可避免的不純物 下線は本発明の規定から外れていることを示す。																				
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	N	Mg	Ca	O	Co	Cu	Ta	V	Ti	Nb	B	Ta/Ti
A1	0.020	0.40	1.71	0.021	0.0010	0.013	5.2	22.7	3.21	0.17	0.0005	0.0007	0.003	0.4	-	0.08	-	0.0320	0.0210	-	2.5
A2	0.020	0.41	1.69	0.021	0.0011	0.002	5.2	22.8	3.21	0.19	0.0003	0.0008	0.004	-	0.5	-	0.12	0.0290	0.0320	0.0010	-
A3	0.020	0.40	1.67	0.022	0.0012	0.002	5.2	22.8	3.22	0.15	0.0003	0.0008	0.003	0.2	0.2	0.05	0.11	0.0400	0.0040	0.0011	1.3
A4	0.020	0.40	1.71	0.021	0.0010	0.025	5.2	22.7	3.21	0.17	0.0001	0.0007	0.003	0.4	-	0.08	-	0.0320	0.0180	-	2.5
A5	0.019	0.40	0.51	0.007	0.0017	0.002	5.1	22.3	3.20	0.16	0.0018	0.0006	0.002	-	0.7	0.09	0.30	0.0430	-	-	2.1
A6	0.018	0.41	1.52	0.030	0.0011	0.015	5.3	22.2	3.19	0.18	0.0006	0.0005	0.003	-	-	0.10	0.10	0.0010	-	0.0010	100.0
A7	0.020	0.42	0.55	0.011	0.0016	0.005	5.0	22.6	3.20	0.16	0.0008	0.0006	0.002	0.4	0.6	0.09	0.23	0.0390	0.0050	0.0010	2.3
A8	0.021	0.44	1.86	0.023	0.0015	0.016	5.4	22.2	3.26	0.15	0.0009	0.0004	0.004	-	-	0.11	0.16	0.0009	-	0.0011	122.2
B1	0.020	0.41	0.55	0.019	0.0013	0.010	5.1	22.4	3.22	0.17	0.0010	0.0010	0.003	0.2	0.7	0.06	0.12	0.0020	0.1230	0.0020	30.0
B2	0.026	0.31	0.50	0.018	0.0007	0.013	6.6	24.7	3.90	0.04	0.0006	0.0007	0.006	-	0.3	0.01	0.09	0.0020	0.0010	0.0009	5.0

[0124] [表3]

鋼材 No.	PRE	熱処理 時間 (H)	固溶化 熱処理 温度(°C)	核(介在物)中の 元素の種類	外殻中 元素の種類	介在物 被覆率(%)	外殻における金 属成分中のTa 含有量(原子%)	孔食電位 (mV(vs. SCE))	耐食性評価
A9	40.1	3	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Nb,Cr	40	0.2	683	AA
A10	42.4	8.5	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,Ti,Nb,Cr	60	1.5	749	AA
A11	41.4	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Nb,Cr	60	3.2	812	AAA
A12	41.0	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta, Cr	60	6.8	920	AAAA
A13	40.5	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	V, Cr	40	0	686	AA
A14	40.5	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ti, Cr	40	0	697	AA
A15	42.4	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Nb, Cr	40	0	673	AA
A16	41.8	73	1100	Ca,Al系酸硫化物	Ti,V,Cr	40	0	590	A
A17	42.0	73	1100	Mg,Ca系酸硫化物	V,Ti,Nb,Cr	60	0	695	AA
A18	42.6	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	7	942	AAAA
A19	42.5	73	1100	Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	6	921	AAAA
A20	42.1	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	5.1	915	AAAA
A21	41.1	73	1050	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	80	3.4	831	AAA
A22	40.8	73	1050	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	100	6.3	958	AAAA
B3	42.7	1	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Nb,Cr	20	1.8	500	B
B4	41.8	1	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	V,Ti,Nb,Cr	20	0	437	B
B5	42.2	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	=	0	0	93	B
B6	42.7	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	=	0	0	96	B
B7	44.1	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	20	0.1	167	B
B8	42.6	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	20	0.6	251	B

[0125] [表4]

鋼材 No.	成分組成 (質量%) 残部: Feおよび不可避的不純物																下線は本発明の規定から外れていることを示す。				
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	N	Mg	Ca	O	Co	Cu	Ta	V	Ti	Nb	B	Ta/Ti
A9	0.022	0.29	0.50	0.021	0.0024	0.017	6.5	25.2	3.21	0.27	0.0003	0.0006	0.001	-	0.2	0.09	0.11	-	0.0320	-	-
A10	0.019	0.33	0.49	0.017	0.0008	0.011	6.7	24.5	4.10	0.27	0.0008	0.0012	0.005	-	0.6	0.07	-	0.0030	0.0014	0.0020	23.3
A11	0.027	0.32	0.52	0.013	0.0006	0.013	6.5	24.4	3.90	0.26	0.0003	0.0006	0.004	0.2	0.2	0.06	0.11	0.0290	0.0040	0.0010	2.1
A12	0.024	0.31	0.69	0.025	0.0005	0.015	6.0	24.6	3.77	0.25	0.0003	0.0008	0.003	-	0.2	0.11	-	-	-	-	-
A13	0.023	0.38	0.90	0.026	0.0010	0.016	6.1	24.5	3.60	0.26	0.0005	0.0013	0.004	-	0.3	-	0.12	-	-	-	-
A14	0.019	0.40	0.87	0.030	0.0012	0.013	6.3	25.0	3.10	0.33	0.0006	0.0011	0.005	0.2	-	-	-	0.0350	-	0.0015	-
A15	0.021	0.37	0.86	0.016	0.0020	0.012	6.2	24.6	3.90	0.31	0.0010	0.0001	0.003	0.2	-	-	-	-	0.0310	0.0023	-
A16	0.014	0.31	0.69	0.024	0.0005	0.028	6.6	25.0	3.77	0.27	0.0001	0.0016	0.003	-	0.3	-	0.10	0.0080	-	0.0022	-
A17	0.020	0.34	0.47	0.021	0.0006	0.001	6.3	24.5	3.90	0.29	0.0019	0.0010	0.007	0.2	0.2	-	0.16	0.0300	0.0240	0.0012	-
A18	0.029	0.36	0.51	0.022	0.0004	0.015	7.0	24.4	4.02	0.31	0.0006	0.0006	0.003	-	0.2	0.11	0.11	0.0010	-	0.0025	110.0
A19	0.025	0.37	0.50	0.020	0.0005	0.014	6.9	24.5	4.06	0.30	0.0001	0.0015	0.003	-	-	0.10	0.10	0.0010	-	0.0020	100.0
A20	0.015	0.39	0.53	0.023	0.0008	0.002	7.0	25.1	3.90	0.26	0.0005	0.0005	0.006	-	0.3	0.11	0.11	0.0040	-	-	27.5
A21	0.026	0.33	0.65	0.028	0.0011	0.016	6.3	24.1	3.80	0.28	0.0008	0.0005	0.003	-	0.2	0.06	0.11	0.0380	-	0.0018	1.6
A22	0.028	0.31	0.82	0.023	0.0008	0.023	6.9	24.3	3.62	0.29	0.0007	0.0006	0.002	-	0.3	0.11	0.12	0.0003	0.0032	0.0019	366.7
B3	0.021	0.31	0.51	0.013	0.0008	0.012	6.2	24.4	4.20	0.28	0.0003	0.0006	0.008	0.4	0.2	0.03	0.16	0.0010	0.0018	0.0019	30.0
B4	0.023	0.33	0.52	0.016	0.0009	0.011	7.5	24.3	4.01	0.27	0.0009	0.0007	0.008	0.2	0.2	-	0.11	0.0040	0.0013	-	-
B5	0.028	0.34	0.49	0.017	0.0011	0.016	7.4	24.9	3.80	0.30	0.0007	0.0007	0.008	0.2	-	-	-	-	-	-	-
B6	0.021	0.35	0.47	0.021	0.0023	0.012	6.4	24.5	4.29	0.27	0.0006	0.0008	0.006	0.4	-	-	-	-	-	0.0010	-
B7	0.025	0.36	0.48	0.021	0.0120	0.016	6.1	24.3	4.50	0.31	0.0003	0.0013	0.007	-	0.3	0.05	0.12	0.0280	-	-	1.8
B8	0.018	0.34	0.52	0.018	0.0009	0.015	7.2	25.1	4.05	0.27	0.0004	0.0006	0.031	0.2	-	0.05	0.11	0.0050	-	0.0013	10.0

[0126]

[表5]

鋼材 No.	PRE	熱処理 時間 (H)	固溶化 熱処理 温度(°C)	核(介在物)中の 元素の種類	外殻中 元素の種類	介在物 被覆率(%)	外殻における金 属成分中のTa 含有量(原子%)	孔食電位 (mV(vs. SCE))	耐食性評価
A23	25.7	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ti,Cr	60	0	264	A
A24	26.4	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,Ti,Nb,Cr	40	4.1	271	A
A25	26.3	8	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Cr	40	3.2	261	A
A26	26.4	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ta,V,Ti,Cr	60	6.9	312	A
A27	26.4	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	V,Nb,Cr	60	4.2	272	A
B9	25.9	1	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	=	20	0	98	B
B10	25.0	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	Ti,Nb,Cr	20	0	88	B
B11	26.6	73	1100	Mg,Ca,Al系酸硫化物	=	0	0	115	B

[0127] [表6]

鋼材 No.	成分組成 (質量%) 残部: Feおよび不可避免的不純物																下線は本発明の規定から外れていることを示す。					
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	N	Mg	Ca	O	Co	Cu	Ta	V	Ti	Nb	B	Ta/Ti	
A23	0.018	0.50	1.29	0.020	0.0009	0.013	4.8	23.2	0.18	0.12	0.0012	0.0004	0.003	-	0.5	-	-	0.0034	-	0.0022	-	
A24	0.021	0.52	1.43	0.019	0.0007	0.010	4.3	22.9	0.45	0.13	0.0009	0.0007	0.003	-	-	0.04	-	0.0019	0.0015	-	21.1	
A25	0.020	0.37	1.67	0.022	0.0011	0.009	4.5	23.4	0.33	0.11	0.0007	0.0006	0.003	-	0.2	0.05	0.09	-	-	0.0018	-	
A26	0.020	0.48	1.51	0.017	0.0009	0.015	4.8	23.1	0.37	0.13	0.0005	0.0008	0.004	-	-	0.06	0.11	0.0015	-	0.0019	40.0	
A27	0.022	0.47	1.49	0.020	0.0006	0.011	4.6	23.4	0.34	0.12	0.0011	0.0006	0.004	0.1	-	-	0.03	-	0.0024	-	-	
B9	0.019	0.51	1.72	0.019	0.0008	0.012	4.6	23.4	0.24	0.11	0.0009	0.0006	0.003	-	-	0.05	0.08	0.0011	-	-	45.5	
B10	0.022	0.52	1.27	0.019	0.0006	0.014	4.3	23.3	0.45	0.01	0.0007	0.0009	0.002	-	-	-	-	0.0031	0.0013	-	-	
B11	0.016	0.50	1.47	0.022	0.0009	0.008	4.2	23.5	0.37	0.12	0.0007	0.0006	0.004	0.1	0.3	-	-	-	-	-	0.0015	-

- [0128] また、表1および表2と、表3および表4と、表5および表6との結果から、本発明の要件を満たす実施例、すなわち鋼材No. A1～A8と、A9～A22と、A23～A27とについては、いずれも優れた耐孔食性を有していることが分かる。
- [0129] それに対して、本発明の要件を満たさない比較例、すなわち鋼材No. B1、B2と、B3～B8と、B9～B11とについては、以下の不具合を有している。
- [0130] 比較例（鋼材No. B1、B3、B4、B9）は、1000～1300℃程度の温度域における熱処理を3時間以上実施しなかった。そのため、Crと、少なくとも一種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物である核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（表1、3、5における「介在物被覆率」）が30%未満となり、耐食性の基準を満たさなかった。また、鋼材No. B1は、Nbの値が所定範囲を超えているため、孔食電位の値も鋼材No. B3、B4と比較しても小さくなった。
- [0131] 比較例（鋼材No. B5、B6、B11）は、Ta、V、Nb、TiのX群元素の含有量が、本発明の下限未満である。また、比較例（鋼材No. B5、B6、B11）は、Crと、少なくとも一種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物である核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（介在物被覆率）が30%未満であったため、耐食性の基準を満たさなかった。
- [0132] 比較例（鋼材No. B2）は、Nの含有量が少なく、Crと、少なくとも一種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物である核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（介在物被覆率）が30%未満となったため、耐食性の基準を満たさなかった。
- [0133] 比較例（鋼材No. B7）は、Sの含有量が多く、Crと、少なくとも一

種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物の核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（介在物被覆率）が30%未満となったため、耐食性の基準を満たさなかった。

[0134] 比較例（鋼材No. B8）は、Oの含有量が多く、Crと、少なくとも一種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物の核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（介在物被覆率）が30%未満となったため、耐食性の基準を満たさなかった。

[0135] 比較例（鋼材No. B10）は、Nの含有量が少なく、Crと、少なくとも一種のX群元素と、を含有し、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種よりなる介在物である核の周囲に、少なくとも1種のX群元素の炭化物または窒化物の外殻を有する複合介在物の個数の割合（介在物被覆率）が30%未満であったため、耐食性の基準を満たさなかった。

[0136] この出願は、2015年11月17日に出願された日本国特許出願特願2015-225214および2016年8月31日に出願された日本国特許出願特願2016-170298を基礎とするものであり、その内容は、本願に含まれるものである。

[0137] 本発明を表現するために、前述において図面等を参照しながら実施形態を通して本発明を適切かつ十分に説明したが、当業者であれば前述の実施形態を変更及び／又は改良することは容易になし得ることであると認識すべきである。したがって、当業者が実施する変更形態又は改良形態が、請求の範囲に記載された請求項の権利範囲を離脱するレベルのものでない限り、当該変更形態又は当該改良形態は、当該請求項の権利範囲に包括されると解釈される。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明は、二相ステンレス鋼材および二相ステンレス銅管の技術分野において、広範な産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] フェライト相とオーステナイト相とからなる二相ステンレス鋼材であって、
- 前記鋼材の金属成分組成として、V：0.01～0.50質量%、Ti：0.0001～0.0500質量%、Nb：0.0005～0.0500質量%、Ta：0.01～0.50質量%から選択される少なくとも一種のX群元素を含有し、
- 前記鋼材中に、複合介在物、または、複合介在物および介在物を有し、
- 前記介在物は、酸化物、硫化物および酸硫化物の少なくとも一種を備え、
- 前記複合介在物は、前記介在物を核とし、前記核の周囲に、Crと、少なくとも1種の前記X群元素を含む炭化物または窒化物との外殻を備え、
- 前記複合介在物の個数の割合が、前記介在物の個数の合計の30%以上であることを特徴とする二相ステンレス鋼材。
- [請求項2] 前記鋼材の金属成分組成として、Ta：0.01～0.50質量%を含有し、前記外殻中に下記(1)式を満足する量のTaを含むことを特徴とする請求項1に記載の二相ステンレス鋼材。
- $$([\text{Ta}] / [\text{M}]_{\text{total}}) \times 100 \geq 5 \dots \dots (1) \text{式}$$
- ただし、[Ta]は前記外殻に含まれるTa原子の個数を、[M]_{total}は前記外殻に含まれる金属元素の原子の個数の合計を、それぞれ表す。
- [請求項3] 前記鋼材の金属成分組成として、Ta：0.01～0.50質量%およびTi：0.0001～0.0500質量%を含有し、下記(2)式を満たすTa質量%/Ti質量%比であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の二相ステンレス鋼材。

$T a \text{ 質量\%} / T i \text{ 質量\%} \geq 25 \dots \dots (2) \text{ 式}$

[請求項4] 前記鋼材の金属成分組成に、Mg : 0.0001~0.0200質量%、Al : 0.001~0.050質量%を含有し、前記複合介在物の核が、MgおよびAlよりなる酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の二相ステンレス鋼材。

[請求項5] 前記鋼材の金属成分組成が、
C : 0.100質量%以下、
Si : 0.10~2.00質量%、
Mn : 0.10~3.00質量%、
S : 0.0100質量%以下、
Ni : 1.0~10.0質量%、
Mo : 0.05~6.00質量%、
N : 0.10~0.50質量%、
Cr : 20.0~28.0質量%、
O : 0.030質量%以下であって、
残部がFeおよび不可避免的不純物であることを特徴とする請求項1に記載の二相ステンレス鋼材。

[請求項6] 前記鋼材の金属成分組成が、
C : 0.100質量%以下、
Si : 0.10~2.00質量%、
Mn : 0.10~3.00質量%、
S : 0.0100質量%以下、
Ni : 3.0~7.0質量%、
Mo : 0.05~1.00質量%、
N : 0.05~0.20質量%、
Cr : 20.0~25.0質量%、
O : 0.030質量%以下であって、
残部がFeおよび不可避免的不純物であることを特徴とする請求項1

に記載の二相ステンレス鋼材。

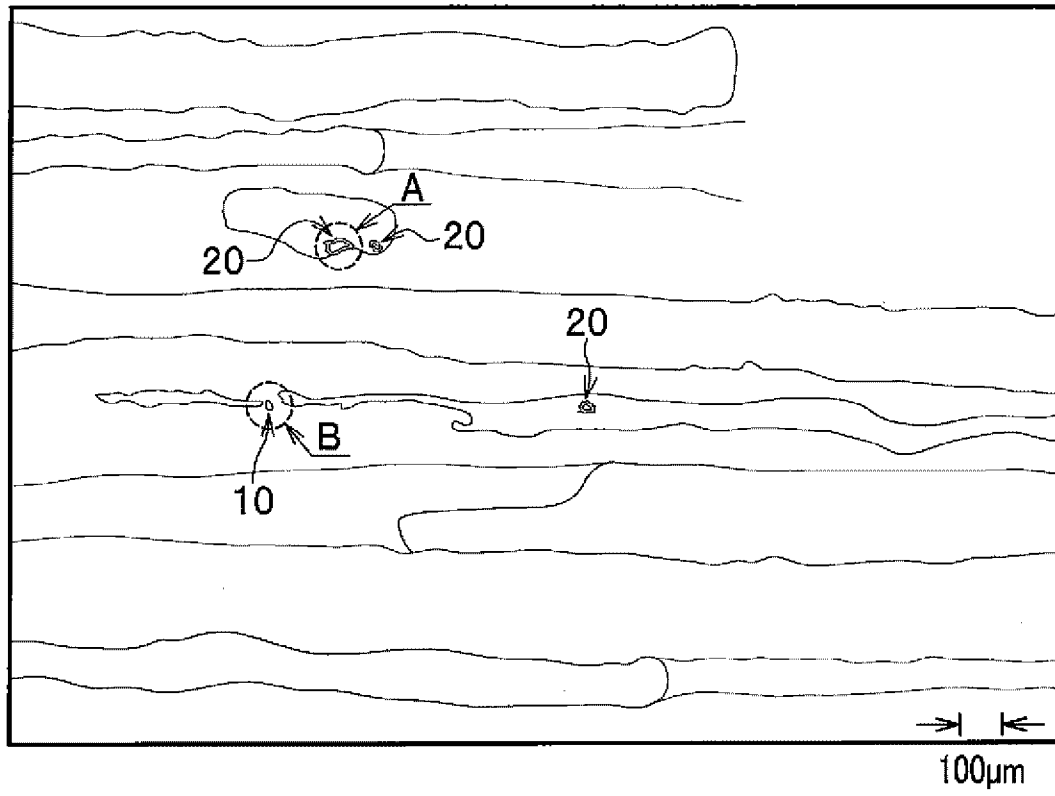
[請求項7] 前記鋼材の金属成分組成が、さらにCa : 0.0001~0.0200質量%を含有することを特徴とする請求項5または請求項6に記載の二相ステンレス鋼材。

[請求項8] 前記鋼材の金属成分組成が、さらにCo : 0.1~2.0質量%、Cu : 0.1~2.0質量%よりなる群から選ばれる1種以上を含有することを特徴とする請求項5または請求項6に記載の二相ステンレス鋼材。

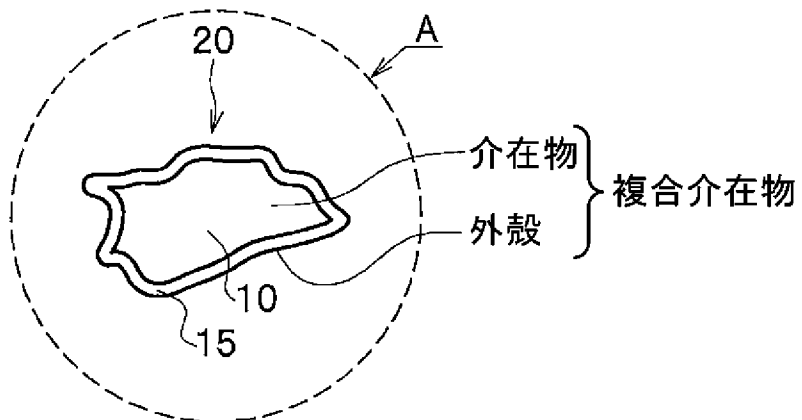
[請求項9] 前記鋼材の金属成分組成が、さらにB : 0.0005~0.0100質量%を含有することを特徴とする請求項5または請求項6に記載の二相ステンレス鋼材。

[請求項10] 請求項1に記載の二相ステンレス鋼材からなることを特徴とする二相ステンレス鋼管。

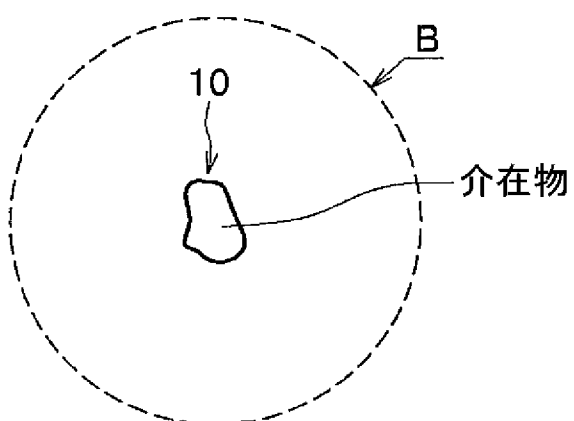
[図1]



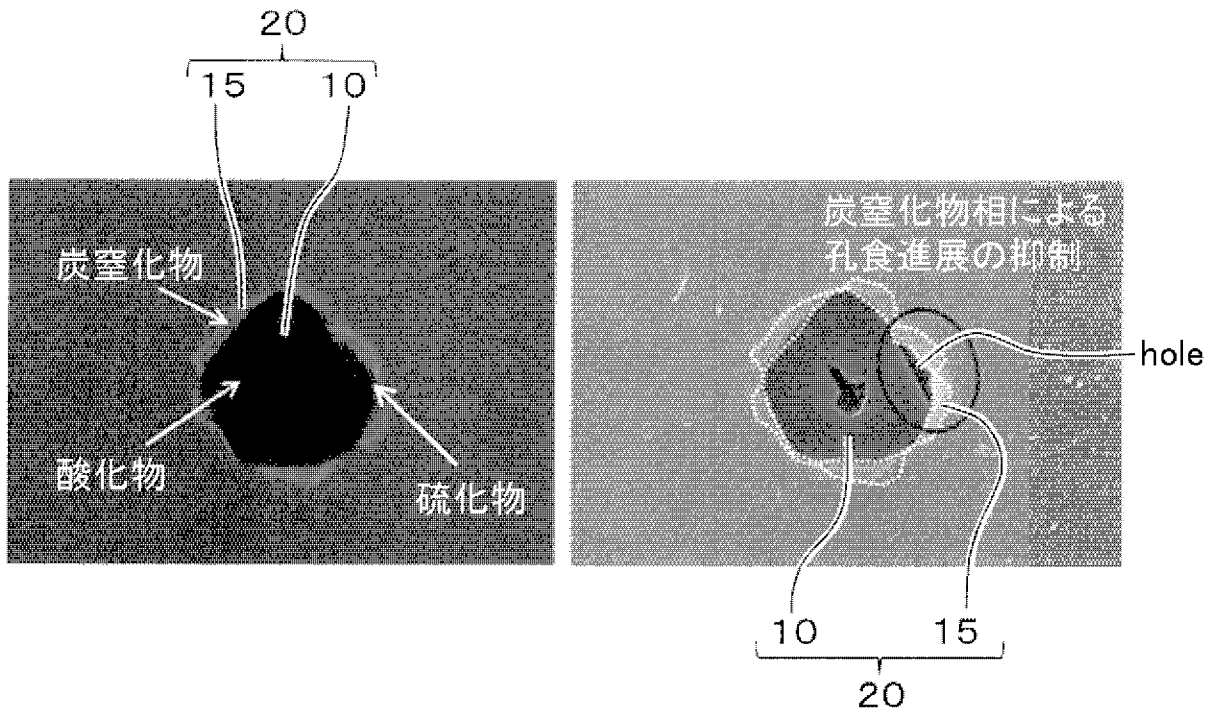
[図2]



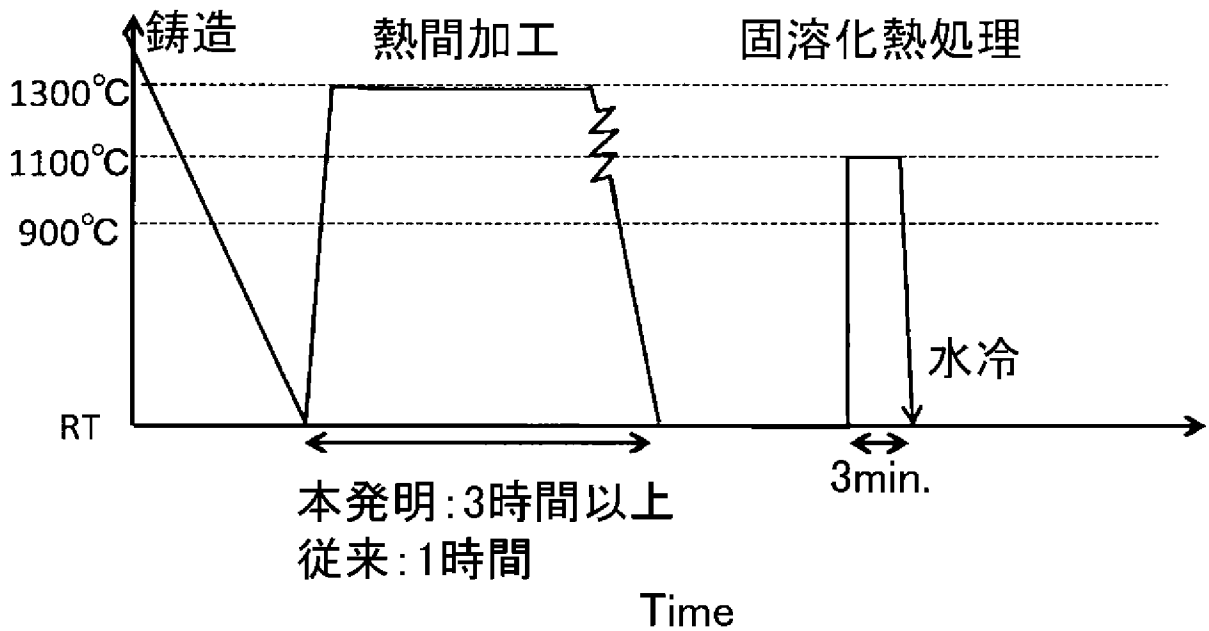
[図3]



[図4]

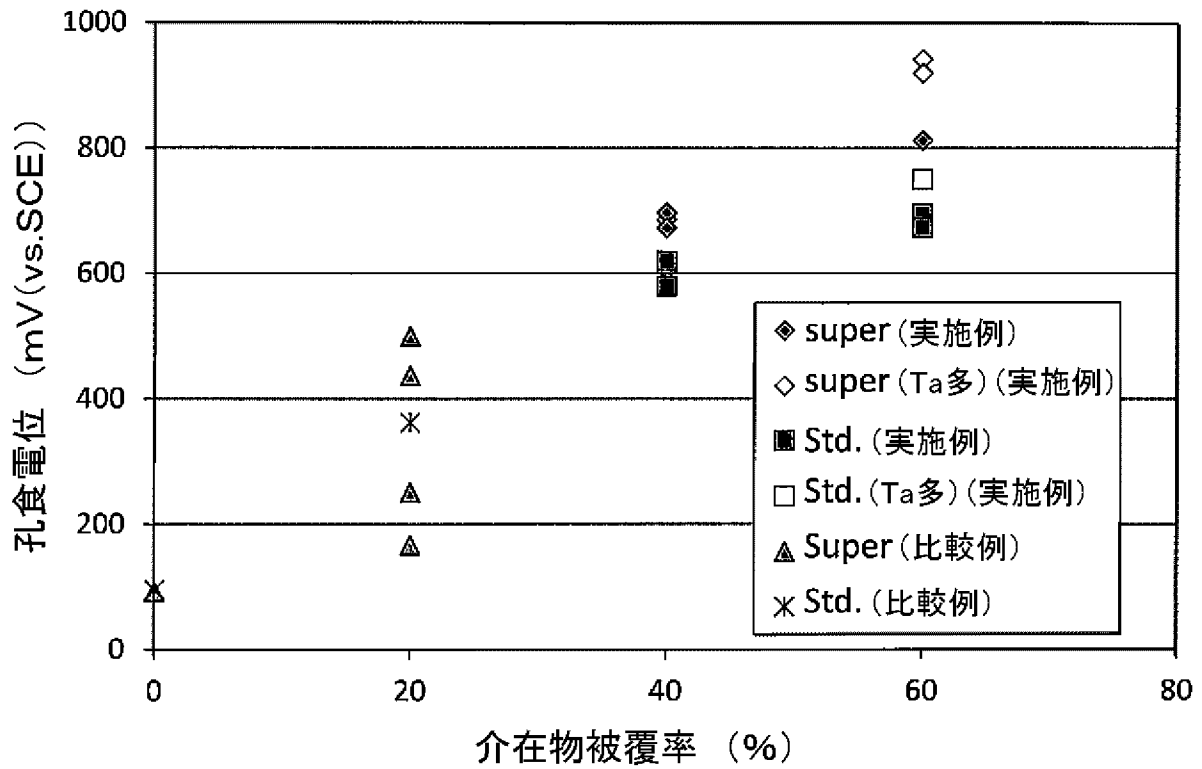


[図5]



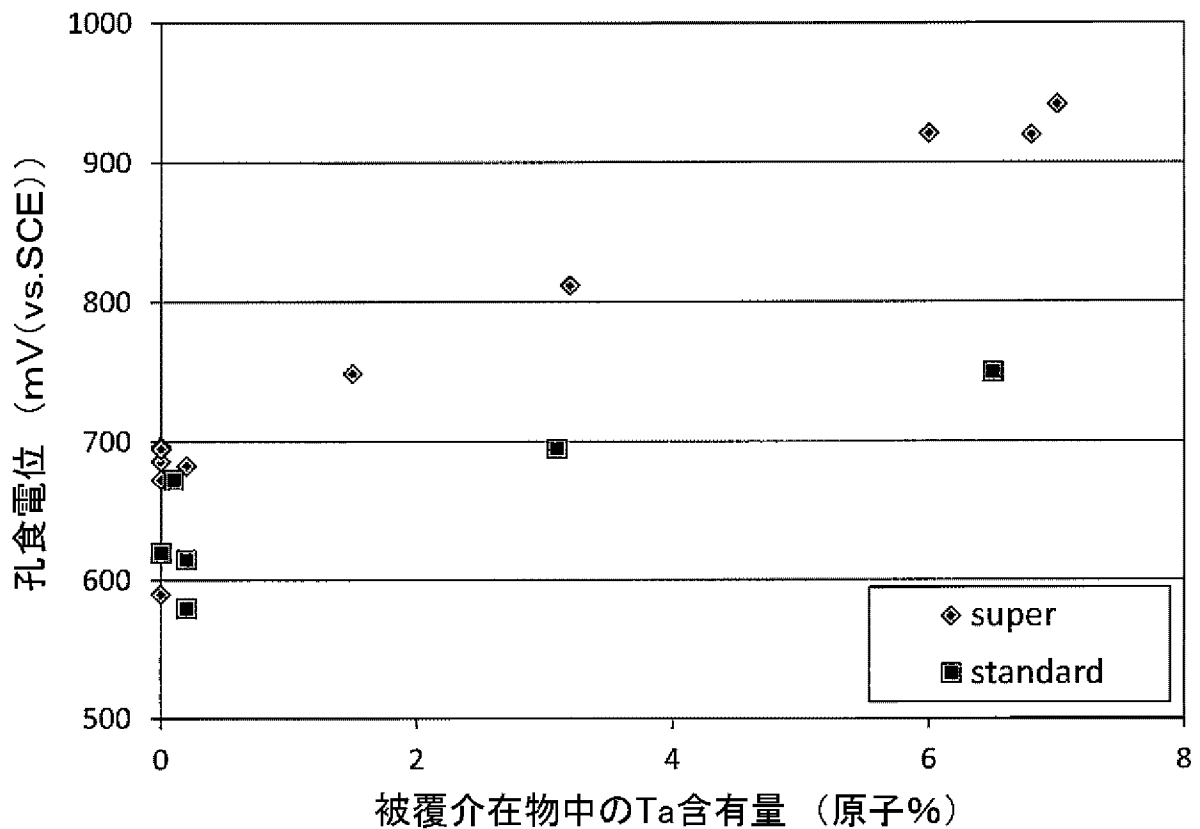
[図6]

介在物被覆率と孔食電位の関係

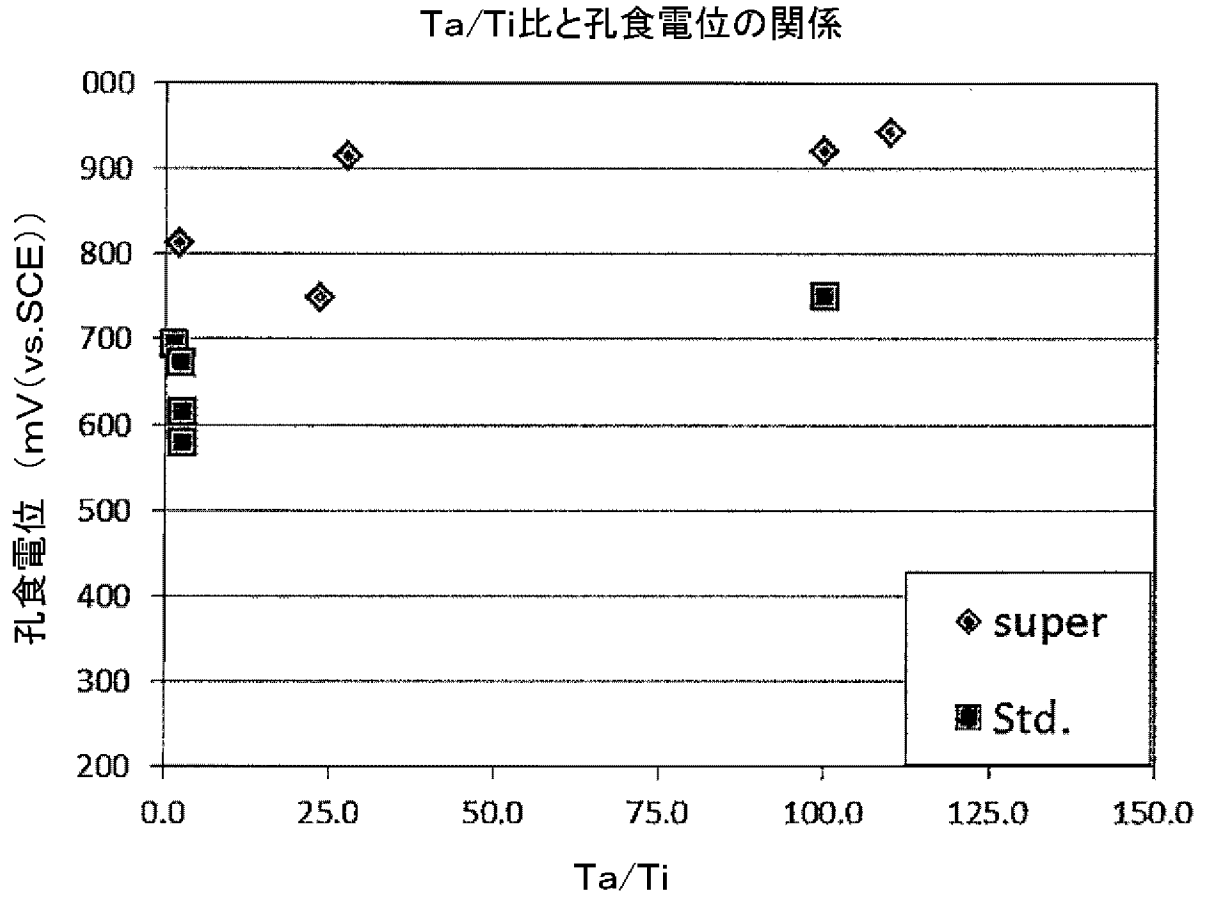


[図7]

被覆介在物中のTa含有量と孔食電位の関係



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D8/00(2006.01)n, C21D8/10(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)
C22C38/00-C22C38/60, C21D8/00-C21D8/10

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2015-78429 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 April 2015 (23.04.2015), claims; 0001 to 0003, 0013 to 0017, 0049 to 0057; tables 1 to 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2015-110828 A (Kobe Steel, Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; 0001 to 0004, 0045 to 0053; examples & US 2015/0354038 A1 claims; 0001 to 0004, 0069 to 0081; example 3 & WO 2014/112445 A1 & EP 2947169 A1 & KR 10-2015-0087430 A & CN 104919072 A	1-10
A	JP 2013-253315 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 January 2017 (19.01.17)	Date of mailing of the international search report 31 January 2017 (31.01.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/082652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-38214 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), & US 2009/0098007 A1 & WO 2008/018242 A1 & EP 2050832 A1 & KR 10-2008-0038217 A & CN 101346486 A	1-10
A	JP 2005-105346 A (Nippon Steel Corp.), 21 April 2005 (21.04.2005), claims; 0023; tables 1 to 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-241838 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), claims; 0050, 0067 (Family: none)	1-10
A	JP 4-165019 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 June 1992 (10.06.1992), claims; page 2, lower right column, line 3 to page 3, lower left column, line 10; page 4, lower right column, line 9 to page 5, lower right column, line 13 (Family: none)	1-10
A	JP 2013-234344 A (Kobe Steel, Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D8/00(2006.01)n, C21D8/10(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. C22C38/00-C22C38/60, C21D8/00-C21D8/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 2015-78429 A (株式会社神戸製鋼所) 2015.04.23, 特許請求の範囲,0001-0003,0013-0017,0049-0057,表1-表2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2015-110828 A (株式会社神戸製鋼所) 2015.06.18, 特許請求の範囲,0001-0004,0045-0053,実施例 & US 2015/0354038 A1 ,Claims,0001-0004,0069-0081,Example 3 & WO 2014/112445 A1 & EP 2947169 A1 & KR 10-2015-0087430 A & CN 104919072 A	1-10

☑ 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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「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

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

国際調査を完了した日

19.01.2017

国際調査報告の発送日

31.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

鈴木 葉子

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

3557

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 2013-253315 A (株式会社神戸製鋼所) 2013. 12. 19, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2008-38214 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2008. 02. 21, & US 2009/0098007 A1 & WO 2008/018242 A1 & EP 2050832 A1 & KR 10-2008-0038217 A & CN 101346486 A	1-10
A	JP 2005-105346 A (新日本製鐵株式会社) 2005. 04. 21, 特許請求の範囲, 0023, 表 1-表 2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-241838 A (住友金属工業株式会社) 2002. 08. 28, 特許請求の範囲, 0050, 0067, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 4-165019 A (住友金属工業株式会社) 1992. 06. 10, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄第 3 行-第 3 頁左下欄第 10 行, 第 4 頁 右下欄第 9 行-第 5 頁右下欄第 13 行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-234344 A (株式会社神戸製鋼所) 2013. 11. 21, (ファミリーなし)	1-10