

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257639 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020240

(22) 国際出願日: 2024年6月3日(03.06.2024)

(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 2023-098642 2023年6月15日(15.06.2023) JP

(71) 出願人: 日鉄ステンレス株式会社
(NIPPON STEEL STAINLESS STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中 辻 慧 (NAKATSUJI, Satoshi);
〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 日鉄ステンレス株式会社内 Tokyo (JP).
河野 明訓(KAWANO, Akinori); 〒1000005 東京

都千代田区丸の内一丁目8番2号 日鉄ステンレス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: アクシス国際弁理士法人 (AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: FERRITIC-AUSTENITIC DUPLEX STAINLESS STEEL MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND STRUCTURE FOR CRUDE PHOSPHORIC ACID

(54) 発明の名称: フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法、並びに粗製リン酸用構造物

(57) Abstract: This ferritic-austenitic duplex stainless steel material has a composition containing, in terms of mass, at most 0.100% of C, 0.05-1.50% of Si, 0.05-2.00% of Mn, 4.00-9.00% of Ni, at most 0.050% of P, at most 0.0040% of S, 23.0-30.0% of Cr, 0.100-0.250% of N, 0.01-2.00% of Cu, 0.50-2.50% of Mo, at most 0.100% of Al, and at most 0.200% of Nb, with the remainder consisting of Fe and impurities, wherein: a DF value represented by expression (1) of $DF=7.2(Cr+0.8Mo+0.78Si)-8.9(Ni+0.03Mn+0.72Cu+22C+21N)-44.9$ (in the expression, the element symbols represent the contents (mass%) of the respective elements) is 45.0-70.0; and an austenite phase satisfies relational expression (2) of $(0.8Cr)^2+2Ni+7Mo+30Cu+30N \geq 340$ (in the expression, the element symbols represent the contents (mass%) of the respective elements).

(57) 要約: 質量基準で、C: 0.100%以下、Si: 0.05~1.50%、Mn: 0.05~2.00%、Ni: 4.00~9.00%、P: 0.050%以下、S: 0.0040%以下、Cr: 23.0~30.0%、N: 0.100~0.250%、Cu: 0.01~2.00%、Mo: 0.50~2.50%、Al: 0.100%以下、Nb: 0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる組成を有し、下記式(1): $DF=7.2(Cr+0.8Mo+0.78Si)-8.9(Ni+0.03Mn+0.72Cu+22C+21N)-44.9$ (式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)で示されるDFの値が45.0~70.0であり、オーステナイト相が、下記式(2): $(0.8Cr)^2+2Ni+7Mo+30Cu+30N \geq 340$ (式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)の関係式を満たすフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材である。

MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法、並びに粗製リン酸用構造物

技術分野

[0001] 本発明は、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法、並びに粗製リン酸用構造物に関する。

背景技術

[0002] 国際物流に係る物品は多岐にわたり、中には腐食性物質、例えば酸などを含む液体や気体などの化学品が含まれている。こうした化学品の輸送は、一般にケミカルタンカーなどの特殊仕様の船舶により行われ、その貯槽タンクなどには耐食性を有する鋼材、とりわけステンレス鋼材が用いられている。例えば、特許文献1には、貯槽鋼材として従来使用されていたオーステナイト系ステンレス鋼材に代わり、所定の組成を有するフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を用いることが提案されている。また、特許文献2には、粗製硫酸を取り扱う硫酸プラントや硫酸貯蔵用タンクなどに、所定の組成を有するフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を用いることが提案されている。

[0003] また、石油・天然ガスの輸送に用いられるラインパイプに適用されるステンレス鋼材として、特許文献3には、微量硫化水素環境における耐食性に優れるフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材が提案されている。

[0004] ところで、ケミカルタンカーで輸送されるものとして粗製リン酸がある。粗製リン酸は肥料、洗剤、飼料、医薬品などの基礎原料となるものであるが、我国にはリン資源が少なく、ほとんどのものを海上輸送による輸入に頼っている。粗製リン酸には、リン鉱石由来のF⁻やCl⁻などの腐食性物質が含まれているため、粗製リン酸を運搬すると、タンカーの貯槽内面に腐食（黒変などの変色を含む）が生じることが知られている。そのため、粗製リン酸の

運搬後、コンタミを防止する観点から、貯槽内面に対して補修や清掃などのメンテナンスを行い、新たな化学品を積載している。このようなメンテナンスの手間は非常に大きく、頻度も多いことから、化学品輸送においてコスト及び時間の観点から問題となっている。

[0005] 粗製リン酸を運搬するケミカルタンカーの貯槽内面には、従来、SUS316Lや329J3Lなどの耐食性が良好なオーステナイト系ステンレス鋼材が適用されている。しかし、粗製リン酸を貯蔵した際には、SUS316Lといえども腐食が発生しており、この代替材を求める声が日増しに大きくなっている。

そこで、粗製リン酸を運搬するケミカルタンカーの貯槽内面に対しても、特許文献1～3に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を適用することが考えられる。

しかしながら、特許文献1～3に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材は、Niの多いオーステナイト系ステンレス鋼より、コスト的には有意であるものの、硫化物や粗製リン酸などに対する耐食性がSUS316Lよりも劣る。

[0006] そこで、特許文献4には、粗製リン酸に対する耐食性に影響を与えるCr、Ni、Mo、Cuの含有量を調整したオーステナイト系ステンレス鋼材が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2009／119895号

特許文献2：特開平11－269612号公報

特許文献3：特開2018－59157号公報

特許文献4：特開2002－121655号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献4に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材は、粗製リン酸に対する腐食には一定の効果があるものの、実際の粗製リン酸を輸送したケミカルタンカーの貯槽内面に腐食（特に、黒変）が発生することが確認されている。そのため、粗製リン酸に対する耐食性の更なる改善と、Niなどの高価な元素の含有量を低減することによる経済的な観点からの改善とが求められている。

[0009] 本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼材よりも経済的な観点から優れるフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を対象とし、粗製リン酸に対する耐食性に優れるフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、粗製リン酸に対する耐食性に優れ、メンテナンスのコスト及び時間を削減することが可能な粗製リン酸用構造物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

[0010] 本発明者らは、上記のような問題を解決すべくフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材について鋭意研究を続けた結果、以下の知見を得た。

粗製リン酸はリン鉱石を硫酸で溶解して製造し、液体としてケミカルタンカーに積載されて輸送される。粗製リン酸中には、 F^- （フッ素イオン）や Cl^- （塩素イオン）が低濃度で含まれており、これらのイオンが腐食性物質としてオーステナイト相を優先溶解させるため、粗製リン酸に対する耐食性が低下する原因となる。

上記の知見から、粗製リン酸に対するオーステナイト相の優先溶解と関係する元素について検討した結果、オーステナイト相に含まれる5つの元素（Cr、Ni、Mo、Cu及びN）の量がオーステナイト相の優先溶解と密接に関係していることが分かった。

そこで、本発明者らは、オーステナイト相に含まれる上記の各元素の量をバランス良く制御することにより、オーステナイト相の優先溶解を抑制し得

ることを見出した。また、本発明者らは、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材自体の組成についてもバランス良く制御することにより、粗製リン酸に対する耐食性を向上させ得ることを見出した。本発明は、このような背景に基づいて完成されたものである。

[0011] すなわち、本発明は、質量基準で、C：0.100%以下、Si：0.05～1.50%、Mn：0.05～2.00%、Ni：4.00～9.00%、P：0.050%以下、S：0.0040%以下、Cr：23.0～30.0%、N：0.100～0.250%、Cu：0.01～2.00%、Mo：0.50～2.50%、Al：0.100%以下、Nb：0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる組成を有し、

下記式（1）：

$$DF = 7.2(Cr + 0.8Mo + 0.78Si) - 8.9(Ni + 0.03Mn + 0.72Cu + 22C + 21N) - 44.9 \quad \dots \quad (1)$$

（式中、元素記号は各元素の含有量（質量%）を表す）で示されるDFの値が45.0～70.0であり、

オーステナイト相が、下記式（2）：

$$(0.8Cr)^2 + 2Ni + 7Mo + 30Cu + 30N \geq 340 \quad \dots$$

（2）

（式中、元素記号は各元素の含有量（質量%）を表す）の関係式を満たすフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材に関する。

[0012] また、本発明は、質量基準で、C：0.100%以下、Si：0.05～1.50%、Mn：0.05～2.00%、Ni：4.00～9.00%、P：0.050%以下、S：0.0040%以下、Cr：23.0～30.0%、N：0.100～0.250%、Cu：0.01～2.00%、Mo：0.50～2.50%、Al：0.100%以下、Nb：0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる圧延材を950～1150℃の均熱温度で1分超均熱する均熱工程と、

前記均熱工程で得られた前記圧延材を5℃/秒以上10℃/秒未満の冷却

速度で急冷開始温度まで緩冷却する第1冷却工程と、

前記第1冷却工程で得られた前記圧延材を前記急冷開始温度から急冷却する第2冷却工程と

を含み、

前記急冷開始温度が、950～990℃の温度であり、且つ前記均熱温度よりも低い温度である、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材の製造方法に関する。

[0013] さらに、本発明は、前記フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を備える粗製リン酸用構造物に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、粗製リン酸に対する耐食性に優れるフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、粗製リン酸に対する耐食性に優れ、メンテナンスのコスト及び時間を削減することが可能な粗製リン酸用構造物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について具体的に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施形態に対し変更、改良などが適宜加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

なお、本明細書において成分に関する「%」表示は、特に断らない限り「質量%」を意味する。

[0016] 本発明の実施形態に係るフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材（以下、単に「二相ステンレス鋼材」と略す）は、C：0.100%以下、Si：0.05～1.50%、Mn：0.05～2.00%、Ni：4.00～9.00%、P：0.050%以下、S：0.0040%以下、Cr：23.0～30.0%、N：0.100～0.250%、Cu：0.01～2.00%、Mo：0.50～2.50%、Al：0.100%以下、N

b : 0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる組成を有する。

[0017] ここで、本明細書において「ステンレス鋼材」とは、ステンレス鋼から形成された材料のことを意味し、その材形は特に限定されない。材形の例としては、板状（帯状を含む）、棒状、管状などが挙げられる。また、断面形状がT形、I形などの各種形鋼であってもよい。

また、本明細書において「フェライト・オーステナイト系」とは、常温で金属組織が主にフェライト相及びオーステナイト相の二相であるものを意味する。したがって、「フェライト・オーステナイト系」にはフェライト相及びオーステナイト相以外の相（例えば、マルテンサイト相など）が僅かに含まれるものも包含される。

さらに、本明細書において「不純物」とは、ステンレス鋼材を工業的に製造する際に、鉱石、スクラップなどの原料、製造工程の種々の要因によって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意味する。例えば、不純物には、不可避免の不純物も含まれる。

なお、各元素の含有量に関して、「xx%以下」を含むとは、xx%以下であるが、0%超（特に、不純物レベル超）の量を含むことを意味する。

[0018] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、必要に応じて、Ti : 0.050%以下、B : 0.0050%以下、Ca : 0.0010~0.0100%、Mg : 0.0001~0.0020%、Zr : 0.090%以下、Co : 3.00%以下、V : 1.000%以下、Ta : 0.200%以下、Sn : 0.100%以下、O : 0.0050%以下、W : 1.000%以下、REM : 0.100%以下から選択される1種以上を更に含むことができる。

以下、各成分について詳細に説明する。

[0019] <C : 0.100%以下>

Cは可能な限り減らすことが望ましい。C含有量の下限は、特に限定されないが、特に二相ステンレス鋼材のように比較的多い含有量のCrを含む鋼

種の脱炭には精錬コストが高額になるため、例えば0.001%まで減らせれば十分である。一方、CはCr炭化物の析出を促進するため、C含有量が多すぎると、粒界腐食が発生して耐食性が低下する。したがって、耐食性の低下を抑制する観点から、C含有量を0.100%以下とする。また、C含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.095%以下、0.090%以下、0.085%以下又は0.080%以下であることが好ましい。

[0020] <Si : 0.05 ~ 1.50%>

Siは、脱酸元素として使われたり、耐酸化性向上のために添加されたりする元素である。これらの効果を得る観点から、Si含有量を0.05%以上とする。また、Si含有量は、これらの効果を安定して確保する観点から、0.10%以上、0.20%以上又は0.30%以上であることが好ましい。一方、Si含有量が多すぎると、二相ステンレス鋼材が硬質化し、靱性及び加工性が低下する。したがって、靱性及び加工性の低下を抑制する観点から、Si含有量を1.50%以下とする。また、Si含有量は、この効果を安定して確保する観点から、1.45%以下、1.40%以下、1.35%以下又は1.30%以下であることが好ましい。

[0021] <Mn : 0.05 ~ 2.00%>

Mnは、オーステナイト相を増加させ、また、窒素の固溶度を上げて製造時の気泡欠陥などを抑制する効果を有する。この効果を得る観点から、Mn含有量を0.05%以上とする。また、Mn含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.10%以上又は0.20%以上が好ましい。一方、Mn含有量が多すぎると、耐食性及び熱間加工性が低下する。したがって、耐食性及び熱間加工性の低下を抑制する観点から、Mn含有量を2.00%以下とする。Mn含有量は、この効果を安定して確保する観点から、1.90%以下、1.80%以下、1.70%以下又は1.60%以下であることが好ましい。

[0022] <Ni : 4.00 ~ 9.00%>

Niは、オーステナイト安定化元素であり、腐食進展を抑制することによって耐食性を向上させる効果を有する。二相ステンレス鋼材としてオーステナイト相を一定量確保するため、Ni含有量を4.00%以上とする。また、Ni含有量は、この効果を安定して確保する観点から、4.10%以上、4.20%以上、4.30%以上、4.40%以上又は4.50%以上であることが好ましい。一方、Niは、高価な元素でもあるので、できるだけ含有量は少ない方が好ましい。そのため、Ni含有量を9.00%以下とする。Ni含有量は、コスト低減の観点から、8.50%以下、8.00%以下又は7.80%以下であることが好ましい。

[0023] <P : 0.050%以下>

Pは、二相ステンレス鋼材中に不可避免的に混入する元素であり、また、Crなどの原料にも含有されている。P含有量は、多すぎると成形性が低下するため、少ないほどよく、0.050%以下とする。また、P含有量は、成形性の低下を安定して抑制する観点から、0.045%以下又は0.040%以下であることが好ましい。一方、P含有量の下限は、特に限定されないが、Pを除去することは精錬に非常に大きなコストが必要となる。そのため、P含有量は、経済性を考慮すると、0.001%以上としてもよい。

[0024] <S : 0.0040%以下>

Sは、二相ステンレス鋼材中に不可避免的に混入する元素であり、Mnと結合して介在物を作り、発錆の基点となる場合がある。また、S含有量は少ないほど耐食性が向上する。そのため、S含有量を0.0040%以下とする。また、S含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.0035%以下又は0.0030%以下であることが好ましい。一方、S含有量の下限は、特に限定されないが、Sを除去することは精錬に非常に大きなコストが必要となる。そのため、S含有量は、経済性を考慮すると、0.0001%以上としてもよい。

[0025] <Cr : 23.0~30.0%>

Crは、不働態皮膜を強化することにより、粗製リン酸に対する耐食性を

向上させることができる。また、C rは、F eが溶解した後の不働態皮膜の修復効果も有する。これらの効果を得る観点から、C r含有量を23.0%以上とする。また、C r含有量は、これらの効果を安定して確保する観点から、23.5%以上、24.0%以上、24.5%以上、25.0%以上又は25.5%以上であることが好ましい。一方、C r含有量が多すぎると、クロム窒化物の析出量が多くなり、また、熱間加工割れの危険性も高まって靱性が低下する。これらを抑制する観点から、C r含有量を30.0%以下とする。また、C r含有量は、これらを安定して抑制する観点から、29.8%以下、29.6%以下、29.4%以下、29.2%以下又は29.0%以下であることが好ましい。

[0026] <N : 0.100~0.250%>

Nは溶出すると NH_4^+ （アンモニウムイオン）となり、酸性の結露水のpHを上昇させてF eの溶解を抑制する効果がある。また、オーステナイト相に固溶して強度及び耐食性を高めて省合金化に寄与する元素でもある。これらの効果を得る観点から、N含有量を0.100%以上とする。N含有量は、これらの効果を安定して確保する観点から、0.120%以上、0.130%以上又は0.140%以上であることが好ましい。一方、Nはクロム窒化物の析出に大きく影響する元素でもあり、多量に含有すると、クロム窒化物の析出量が多くなって靱性や耐食性が低下する。これらを抑制する観点から、N含有量を0.250%以下とする。また、N含有量は、これらを安定して抑制する観点から、0.230%以下又は0.220%以下であることが好ましい。

[0027] <Cu : 0.01~2.00%>

Cuは耐酸性、特に、硫酸を含む粗製リン酸に対する耐食性を向上させる元素であり、酸性の結露水が付着した時に、二相ステンレス鋼材の表面からF eの溶解を抑制する効果を有する。この効果を得る観点から、Cu含有量を0.01%以上とする。また、Cu含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.05%以上、0.10%以上、0.20%以上又は0.2

5%以上であることが好ましい。一方、Cu含有量が多くなると原料コストの増加をもたらす、また、熱間加工性が低下する。これらを抑制する観点から、Cu含有量を2.00%以下とする。Cu含有量は、これらを安定して抑制する観点から、1.80%以下、1.50%以下、1.00%以下又は0.80%以下であることが好ましい。

[0028] <Mo : 0.50~2.50%>

Moは、耐食性を向上させる効果があり、Feが溶解した後の不動態皮膜の修復効果も有する。特に、二相ステンレス鋼材の表面のFeが溶出して腐食（特に、黒変）することを抑制する効果がある。この効果を得る観点から、Mo含有量を0.50%以上とする。Mo含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.80%以上、0.90%以上又は1.00%以上であることが好ましい。一方、Moは高価な元素でもあるので、できるだけ含有量を少なくすることが望ましい。そのため、Mo含有量を2.50%以下とする。また、Mo含有量は、コストを低減する観点から、2.30%以下又は2.20%以下であることが好ましい。

[0029] <Al : 0.100%以下>

Alは、脱硫、脱酸のために含まれる元素である。しかし、Alを多量に含有すると、原料コストや製造コストの増加を招くため、Al含有量を0.100%以下とする。また、Al含有量は、原料コストや製造コストの増加を安定して低減する観点から、0.090%以下又は0.080%以下であることが好ましい。一方、Al含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を得る観点から、Al含有量は0.001%以上であることが好ましい。

[0030] <Nb : 0.200%以下>

Nbは、Nと化合物を作ることによってクロム窒化物の析出を抑制する効果を有する。しかし、Nb含有量が多すぎると、二相ステンレス鋼材の加工性が低下する。加工性の低下を抑制する観点から、Nb含有量を0.200%以下とする。また、Nb含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.

190%以下又は0.180%以下であることが好ましい。一方、Nb含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を得る観点から、Nb含有量は0.001%以上であることが好ましい。

[0031] <Ti : 0.050%以下>

Tiは、二相ステンレス鋼材を溶接する場合に、溶接熱影響部の粗大化を防止し、また、凝固組織を微細等軸晶化する効果を有するため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Ti含有量が多くなりすぎると、均一伸び及び局部伸びが低下する。均一伸び及び局部伸びの低下を抑制する観点から、Ti含有量を0.050%以下とする。Ti含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.045%以下又は0.040%以下であることが好ましい。一方、Ti含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を確認する観点から、Ti含有量は0.001%以上であることが好ましい。

[0032] <B : 0.0050%以下>

Bは、熱間加工性を向上させる効果を有するため、必要に応じて含有させることができる。しかし、B含有量が多すぎると、耐食性が著しく低下する。耐食性の低下を抑制する観点から、B含有量を0.0050%以下とする。また、B含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.0040%以下又は0.0030%以下であることが好ましい。一方、B含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を得る観点から、B含有量は0.0003%以上であることが好ましい。

[0033] <Ca : 0.0010~0.0100%>

Caは耐食性を高める元素であり、Caは粗製リン酸が存在する環境で腐食の起点となる介在物を低減し、Feの溶出を抑制しているものと推定されるため、必要に応じて含有させることができる。この効果を確保する観点から、Ca含有量を0.0010%以上とする。また、Ca含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.0015%以上又は0.0020%以上であることが好ましい。一方、Ca含有量が多くなると、熱間加工割れが

生じ易くなり、また耐食性も低下する。これらを抑制する観点から、Ca含有量を0.0100%以下とする。また、Ca含有量は、これらを安定して抑制する観点から、0.0090%以下、0.0080%以下又は0.0070%以下であることが好ましい。

[0034] <Mg : 0.0001~0.0020%>

Mgは、脱酸だけでなく、凝固組織を微細化する効果を有するため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Mg含有量が多くなると、製鋼工程でのコスト増加をもたらすため、Mg含有量を0.0020%以下とする。また、Mg含有量は、コストを低減する観点から、0.0019%以下又は0.0018%以下であることが好ましい。一方、上記の効果を得る観点から、Mg含有量を0.0001%以上とする。

[0035] <Zr : 0.090%以下>

Zrは、二相ステンレス鋼材中で炭化物、窒化物を形成して結晶粒を微細化する効果があるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Zr含有量が多くなると、過剰に形成された炭化物、窒化物によって靱性が低下する。したがって、靱性の低下を抑制する観点から、Zr含有量を0.090%以下とする。また、Zr含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.085%以下であることが好ましい。一方、Zr含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を得る観点から、Zr含有量は0.001%以上又は0.005%以上であることが好ましい。

[0036] <Co : 3.00%以下>

CoはNと同様、オーステナイト安定化元素であるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Coは、高価な元素であるので、Co含有量を3.00%以下とする。また、Co含有量は、コストを低減する観点から、2.80%以下又は2.60%以下であることが好ましい。一方、Co含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果を得る観点から、Co含有量は0.01%以上であることが好ましい。

[0037] <V : 1.000%以下>

Vは、耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、V含有量が多くなると、圧延時の負荷を増大させて製造疵が生成され易くなるため、V含有量を1.000%以下とする。また、V含有量は、製造疵の生成を安定して抑制する観点から、0.950%以下であることが好ましい。一方、V含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果をj得る観点から、V含有量は0.010%以上又は0.050%以上であることが好ましい。

[0038] <Ta : 0.200%以下>

Taは、二相ステンレス鋼材中で炭化物、窒化物を形成し、耐食性を付加的に高める効果があるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Ta含有量が多くなると、過剰に形成された炭化物、窒化物によって靱性が低下するため、Ta含有量を0.200%以下とする。Ta含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.170%以下又は0.150%以下であることが好ましい。一方、Ta含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果をj得る観点から、Ta含有量は0.001%以上又は0.005%以上であることが好ましい。

[0039] <Sn : 0.100%以下>

Snは、耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、Sn含有量が多くなると、熱間加工性が低下するため、Sn含有量を0.100%以下とする。また、Sn含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.050%以下、0.030%以下又は0.010%以下であることが好ましい。一方、Sn含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果をj得る観点から、Sn含有量は0.0001%以上又は0.0003%以上であることが好ましい。

[0040] <O : 0.0050%以下>

Oは、Sと同様に熱間加工性に影響を与える元素であるため、できるだけ少ない方が望ましい。そのため、O含有量を0.0050%以下とする。また、O含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.0048%以

下であることが好ましい。一方、O含有量の下限は特に限定されないが、O含有量を低減することは製造コストの上昇につながる。そのため、O含有量は、0.0001%以上であることが好ましい。

[0041] <W：1.000%以下>

Wは、耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有させることができる。しかし、W含有量が多くなると、圧延時の負荷を増大させて製造疵が生成され易くなるため、W含有量を1.000%以下とする。また、W含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.900%以下又は0.800%以下であることが好ましい。一方、W含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果をj得る観点から、W含有量は0.005%以上又は0.010%以上であることが好ましい。

[0042] <REM：0.100%以下>

REM（希土類元素）は、熱間加工性を向上させる効果を有するため、必要に応じて含有させることができる。しかし、REM含有量が多くなると、製造性が損なわれるとともにコスト増加をもたらすため、REM含有量を0.100%以下とする。また、REM含有量は、この効果を安定して確保する観点から、0.095%以下又は0.090%以下であることが好ましい。一方、REM含有量の下限は特に限定されないが、上記の効果をj得る観点から、REM含有量は0.001%以上、0.005%以上又は0.010%以上であることが好ましい。

なお、REMは、Sc、Y及びLa～Luまでの15元素（ランタノイド）の計17元素の総称であり、REM含有量はこれらの元素の合計含有量を意味する。これらの元素は単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、ランタノイドは、工業的には、ミッシュメタルの形で添加される。

[0043] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、下記式（1）で示されるDFの値が、45.0～70.0、好ましくは48.0～69.5、より好ましくは50.0～69.0である。

$$DF = 7.2 (Cr + 0.8Mo + 0.78Si) - 8.9 (Ni + 0.03Mn + 0.72Cu + 2.2C + 2.1N) - 44.9 \dots (1)$$

式(1)中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す。

ここで、DFは、フェライト相の量を表す指標である。そのため、100-DFは、オーステナイト相の量を意味する。ただし、DFは元素の含有量に基づいて決定される指標であるため、実際に測定されるオーステナイト相の量とは一致しない可能性があることに留意すべきである。DFの値が45.0未満であると、過度に高強度化してしまい、製造性が低下してしまう。一方、DFの値が70.0を超えると、オーステナイト相の割合が少なくなるため、オーステナイト相におけるNの固溶量が減少する。その結果、クロム窒化物の析出量が多くなってしまい、靱性や耐食性が低下してしまう。

[0044] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、オーステナイト相が、下記式(2)の関係式を満たすことが好ましい。

$$(0.8Cr)^2 + 2Ni + 7Mo + 30Cu + 30N \geq 340 \dots (2)$$

式(2)中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す。

ここで、式(2)は、粗製リン酸に対するオーステナイト相の優先溶解に影響を与える5つの元素(Cr、Ni、Mo、Cu及びN)の含有量の間係を表す式である。式(2)の間係を満たすようにオーステナイト相における当該元素の含有量を制御することにより、粗製リン酸に対するオーステナイト相の優先溶解を抑制し、二相ステンレス鋼材の腐食を抑制することができる。この効果を安定して確保する観点から、式(2)中の左辺の値は、345以上であることが好ましく、350以上であることがより好ましく、355以上であることが更に好ましい。なお、式(2)中の左辺の値の上限は、特に限定されないが、例えば、800又は700である。

[0045] ここで、式(2)の間係式の算出に用いられるオーステナイト相中の各元素の含有量は、EPMA(電子線プローブマイクロアナライザー)によって測定することができる。具体的には、圧延方向に平行な二相ステンレス鋼材

の厚み方向断面を鏡面研磨した試料を用い、E P M Aによって定性分析を行う。断面全体についてN iの定性マッピングによって、N iの含有量から明らかにオーステナイト相であると判断できる部分を特定する。そして、特定されたオーステナイト相のほぼ中心部において、C r、N i、M o、C u及びNを定量分析する。定量分析は10点以上で行い、その平均値を各元素の含有量の結果とする。

[0046] オーステナイト相は、21.0～30.0%のC r、7.5～12.0%のN i、0.30～2.00%のM o、0.3～2.1%のC u、0.10～0.35%のNを含むことが好ましい。このような範囲に各元素の含有量を制御することにより、式(2)の関係が満たされ易くなる。オーステナイト相において、C r含有量は22.0～25.5%、N i含有量は8.0～12.0%、M o含有量は1.20～1.80%、C u含有量は0.4～0.9%、N含有量は0.25～0.33%であることが好ましい。

[0047] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、下記式(3)の関係式を満たすことが好ましい。

$$\text{期待CPT} - \text{実測CPT} \leq 10^{\circ}\text{C} \quad \cdots \quad (3)$$

式中、期待CPTは、 $2.5\text{Cr} + 7.6\text{Mo} + 3.19\text{N} - 26$ （ここで、C r、M o及びNは、二相ステンレス鋼材中のC r、M o及びNの含有量（質量%）をそれぞれ表す）によって算出される孔食発生温度（℃）であり、実測CPTは、A S T M G 4 8 Eに準拠する耐孔食性試験によって測定される孔食発生温度（℃）である。

実測CPTは、クロム窒化物が析出すると低下する傾向があるため、CPT差（期待CPT－実測CPT）が10℃以下であれば、クロム窒化物の析出量が少ないとみなすことができる。すなわち、式(3)の関係式を満たす場合、クロム窒化物の析出が抑制されるため、耐食性を十分確保することができる。一方、式(3)の関係式を満たさない場合、クロム窒化物の析出によって耐食性が低下する恐れがある。

[0048] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、熱延材であっても冷延材

であってもよいが、ケミカルタンカーの貯槽タンクなどに用いる場合には熱延材であることが好ましい。

[0049] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材の厚みは、用途に応じて適宜調整すればよく特に限定されないが、一般的に20.0mm以下、好ましくは15.0mm以下、より好ましくは10.0mm以下である。なお、二相ステンレス鋼材が棒状の場合、厚みは断面の円相当径を意味する。また、二相ステンレス鋼材が形鋼の場合、厚みは断面の任意の箇所の厚みのことを意味する。

[0050] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は、粗製リン酸に対する耐食性に優れているため、粗製リン酸と接触する可能性のある各種部材に用いることができる。その中でも、本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材は粗製リン酸用構造物に用いるのに好適である。

ここで、本明細書において「粗製リン酸用構造物」とは、粗製リン酸を扱う各種設備のことを意味する。粗製リン酸用構造物の例としては、リン酸製造プラント、リン酸貯蔵用タンク（船舶の貯蔵槽などを含む）、リン酸輸送用パイプなどが挙げられる。

[0051] 本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材の製造方法は、上記の特徴を有する二相ステンレス鋼材を製造可能な方法であれば特に限定されない。

以下、本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材の製造方法の一例について説明する。

本発明の実施形態に係る二相ステンレス鋼材の製造方法は、均熱工程、第1冷却工程及び第2冷却工程を含む。

[0052] 均熱工程は、上記の組成を有する圧延材を950～1150℃の均熱温度で1分超均熱する工程である。

均熱温度が950℃未満であると、クロム窒化物の固溶化を十分に行うことができない。また、均熱温度が1150℃を超えると、フェライト相の量が多くなるとともに、オーステナイト相の組成を所定の範囲に制御することが難しくなる。これらの問題を安定して抑制する観点から、均熱温度は10

00～1100℃であることが好ましい。

均熱時間は1分超過であればよいが、製造効率や製造コストを考慮すると、10分未満であることが好ましい。

なお、圧延材は、常法によって製造することができる。例えば、上記の組成を有するステンレス鋼を真空溶解で溶製して鋼スラブとした後、熱間圧延すればよい。

[0053] 第1冷却工程は、均熱工程で得られた圧延材を5℃/秒以上10℃/秒未満の冷却速度で急冷開始温度まで緩冷却する工程である。

第1冷却工程の冷却速度が10℃/秒以上であると、オーステナイト相の組成を所定の範囲に制御することが難しくなる。この問題を安定して抑制する観点から、第1冷却工程の冷却速度は9℃/秒以下であることが好ましく、8℃/秒以下であることがより好ましく、7℃/秒以下であることが更に好ましい。また、第1冷却工程の冷却速度が5℃/秒未満であると、クロム窒化物の析出量が多くなり、場合によってはσ相が析出するため、耐食性が低下する。

第1冷却工程の冷却方法としては、特に限定されないが、例えば、空冷を用いればよい。

[0054] 第2冷却工程は、第1冷却工程で得られた圧延材を急冷開始温度から急冷却（冷却速度10℃/秒以上）する工程である。

急冷開始温度は、950～990℃の温度であり、且つ上記の均熱温度よりも低い温度である。急冷開始温度が950℃未満であると、フェライト相の生成量が多くなり、耐食性が低下してしまう。また、急冷開始温度が990℃を超えると、オーステナイト相の組成を所定の範囲に制御することが難しくなる。これらの問題を安定して抑制する観点から、急冷開始温度は、960～980℃であることが好ましい。なお、急冷終了温度は、特に限定されず、例えば、室温とすればよい。

第2冷却工程の冷却方法としては、特に限定されないが、例えば、水冷を用いればよい。

[0055] 本発明の実施形態に係る粗製リン酸用構造物は、上記の二相ステンレス鋼材を備える。この粗製リン酸用構造物は、上記の二相ステンレス鋼材以外の部材を更に備えていてもよい。

本発明の実施形態に係る粗製リン酸用構造物は、上記の二相ステンレス鋼材を所定の形状に加工した後、溶接などによって組み立てることで製造することができる。

粗製リン酸用構造物としては、特に限定されないが、リン酸製造プラント、リン酸貯蔵用タンク又はリン酸輸送用パイプであることが好ましい。

実施例

[0056] 以下に、実施例を挙げて本発明の内容を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるものではない。

[0057] 表 1-1 及び 1-2 に示す成分のステンレス鋼を実験室の 50 kg 真空誘導炉により MgO るつぼ中で溶製し、厚さが約 100 mm の扁平鋼塊に鑄造した。扁平鋼塊の本体部分を熱間圧延用素材に加工し、1180℃に加熱した後、その温度で 1 時間保持後、熱間圧延により、板厚 12 mm の熱延板とした。なお、表 1-1 及び 1-2 において、DF 及び期待 CPT の値は、各元素の含有量に基づいて算出した。

次に、表 2 に示す条件で均熱工程、第 1 冷却工程及び第 2 冷却工程を実施し、二相ステンレス鋼板を得た。なお、第 1 冷却工程の冷却は空冷により行い、冷却ガスの流量を制御することによって冷却速度を制御した。また、第 2 冷却工程は、水冷により室温まで急冷却した。

[0058]

[0059] [表1-2]

No.	組成 (質量%)																							DF	期待CPT (°C)	
	C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr	N	Cu	Mo	Al	Nb	Ti	B	Ca	Mg	Zr	Co	V	Ta	Sn	O	W			REM
27	0.078	1.35	1.09	6.10	0.042	0.0010	24.1	0.107	0.99	2.20	0.040	0.144	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	58.5	51
28	0.046	0.64	0.29	5.37	0.026	0.0019	23.3	0.126	0.41	0.73	0.006	0.074	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	47.6	38
29	0.082	0.51	0.72	4.10	0.024	0.0014	24.7	0.113	0.10	0.50	0.031	0.042	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	64.2	40
30	0.047	0.73	0.38	6.67	0.042	0.0027	26.7	0.139	0.31	2.25	0.029	0.131	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	67.8	58
31	0.063	0.29	0.59	5.94	0.028	0.0038	27.1	0.204	0.38	2.14	0.059	0.058	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	58.3	59
32	0.017	0.41	1.26	7.41	0.035	0.0015	29.2	0.143	1.28	1.51	0.056	0.150	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	71.6	59
33	0.060	0.37	2.63	4.01	0.021	0.0039	24.9	0.156	1.45	0.76	0.045	0.115	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	54.3	43
34	0.090	0.59	1.27	4.37	0.031	0.0010	28.9	0.250	--	0.86	0.039	0.050	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	67.8	54
35	0.094	1.00	0.44	7.54	0.007	0.0008	27.3	0.130	0.51	1.80	0.076	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	54.4	56
36	0.090	0.59	1.27	4.37	0.031	0.0010	26.3	0.250	1.10	0.86	0.039	0.050	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42.2	47
37	0.094	1.00	0.44	8.68	0.007	0.0008	30.5	0.130	0.51	1.80	0.076	0.061	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	67.4	64
38	0.090	0.59	0.61	4.37	0.031	0.0010	22.1	0.113	0.89	1.89	0.039	0.050	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	46.2	44
39	0.094	1.00	0.44	7.54	0.007	0.0008	27.8	0.120	0.51	0.41	0.076	0.053	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	51.9	47
40	0.090	0.59	1.27	4.37	0.031	0.0010	28.9	0.273	0.93	0.86	0.039	0.050	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	63.2	54
41	0.094	1.00	0.44	7.54	0.007	0.0008	25.4	0.074	0.51	1.80	0.076	0.072	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	51.0	51

線は、本発明の範囲外であることを示す。

[0060] [表2]

No.	均熱工程		第 1 冷却工程	第 2 冷却工程
	温度 (°C)	時間 (分)	冷却速度 (°C/秒)	急冷開始温度 (°C)
1	1050	4	5	960
2	1050	5	7	960
3	990	3	6	970
4	970	6	6	960
5	1000	7	5	970
6	980	5	6	980
7	960	2	6	960
8	970	4	7	970
9	1040	6	7	950
10	1060	7	5	960
11	1040	5	5	960
12	1120	8	6	960
13	1030	3	5	990
14	1070	6	5	960
15	970	7	7	990
16	980	8	6	980
17	1010	7	5	950
18	1050	5	6	970
19	980	6	6	960
20	1040	5	6	980
21	960	5	5	960
22	1050	4	6	980
23	1070	4	6	990
24	1050	4	7	960
25	1050	4	6	950
26	1050	4	7	960
27	<u>1200</u>	4	6	960
28	1050	4	<u>13</u>	960
29	1050	4	5	<u>1030</u>
30	1050	4	<u>3</u>	980
31	1050	4	<u>4</u>	980
32	1050	4	6	960
33	1050	6	6	960
34	1050	4	6	960
35	1050	4	6	960
36	1050	4	6	960
37	1050	4	6	960
38	1050	4	6	960
39	1050	4	6	960
40	1050	4	6	960
41	1050	4	6	960

下線は、本発明の範囲外であることを表す。

[0061] <オーステナイト相中の各元素の含有量>

オーステナイト相中の各元素の含有量は、E P M A（電子線プローブマイクロアナライザー）によって測定した。具体的には、圧延方向に平行な二相ステンレス鋼材の厚み方向断面を鏡面研磨した試料を用い、E P M Aによって定性分析を行った。E P M Aは、加速電圧を15 k Vとし、 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の領域を $0.76\mu\text{m}$ の間隔で格子状に測定し、合計で140625点のデータを得た。定性分析では、断面全体についてN iの定性マッピングによって、N iの含有量から明らかにオーステナイト相であると判断できる部分を特定した。そして、特定されたオーステナイト相のほぼ中心部において、C r、N i、M o、C u及びNを定量分析した。定量分析は10点以上で行い、その平均値を各元素の含有量の結果とした。また、得られた各元素の含有量を用いて、式（2）の関係式の左辺の値を算出した。

[0062] <腐食試験>

二相ステンレス鋼板から、 $10\text{mm} \times 80\text{mm} \times 2\text{mm}$ の試験片を採取し、600番の砥石を用いて全面湿式研磨した。次に、70質量%のリン酸、0.4質量%のF⁻イオン及び0.04質量%のC l⁻イオンを含む、粗製リン酸を模擬した水溶液を準備した。次に、この水溶液を入れた容器を50℃に保持し、そこに試験片の半分を6時間浸漬させた。そして、浸漬前後の質量変化（腐食減量）から腐食速度（mm/y）を算出した。腐食速度は、 0.15mm/y 以下であれば耐食性に優れると判断することができる。腐食箇所は気相部及び液相部の両方であるため、腐食速度は試験片全面積を用いて算出した。

また、上記の試験後の試験片について、目視により変色（黒変）の有無も評価した。

[0063] <実測C P T及びC P T差>

実測C P Tは、A S T M G 4 8 Eに準拠し、二相ステンレス鋼板から $50\text{mm} \times 25\text{mm} \times 2\text{mm}$ 厚（最表面から深さ1mmの位置からの厚み）の試験片を採取した後、この試験片に対して30℃の水溶液温度で孔食試験を

実施し、CPT（孔食発生温度、Critical Pitting Temperature）を測定することにより求めた。なお、CPTの測定に際して、試験片の端面（厚み方向断面）に発生した孔食はカウントせず、50mm×25mmの面に発生した孔食のみをカウントした。

このようにして得られた実測CPT及び上記で算出された期待CPTを用いてCPT差（期待CPT－実測CPT）を算出した。CPT差は、10℃以下であったものを○、10℃超であったものを×と表す。

[0064] 上記の各評価結果を表3に示す。

[0065]

[表3]

No.	オーステナイト相の組成 (質量%)						式(2)	腐食速度 (mm/y)	変色	CPT差 (°C)	区分
	Fe	Cr	Ni	Mn	Cu	N					
1	64.3	24.0	9.3	1.44	0.6	0.30	424	0.09	無	○	本発明例
2	65.3	23.5	8.6	1.73	0.6	0.30	409	0.11	無	○	本発明例
3	68.5	21.4	7.5	1.45	0.9	0.28	353	0.14	無	○	本発明例
4	63.4	24.8	9.2	1.39	0.9	0.36	459	0.07	無	○	本発明例
5	70.7	22.0	5.8	0.88	0.3	0.26	346	0.12	無	○	本発明例
6	61.7	26.1	9.7	0.68	1.6	0.23	515	0.07	無	○	本発明例
7	65.1	24.6	7.8	1.30	0.9	0.41	449	0.11	無	○	本発明例
8	63.4	25.5	8.8	0.44	1.6	0.24	493	0.08	無	○	本発明例
9	61.1	25.8	11.1	1.29	0.4	0.23	478	0.08	無	○	本発明例
10	63.0	25.5	9.7	0.53	1.0	0.28	478	0.09	無	○	本発明例
11	61.6	24.6	11.4	1.42	0.6	0.31	448	0.10	無	○	本発明例
12	67.7	23.7	7.2	0.94	0.1	0.36	394	0.11	無	○	本発明例
13	67.4	23.6	7.2	0.91	0.6	0.26	403	0.10	無	○	本発明例
14	63.9	25.4	6.9	1.12	2.2	0.44	515	0.07	無	○	本発明例
15	62.6	24.6	9.6	1.25	1.7	0.33	474	0.10	無	○	本発明例
16	62.5	26.3	7.6	0.94	2.2	0.42	543	0.07	無	○	本発明例
17	69.0	22.4	7.2	0.88	0.3	0.21	357	0.14	無	○	本発明例
18	63.3	24.5	11.2	0.53	0.3	0.19	424	0.12	無	○	本発明例
19	67.2	23.0	7.7	1.15	0.7	0.35	393	0.10	無	○	本発明例
20	64.5	24.6	8.8	1.42	0.4	0.29	435	0.09	無	○	本発明例
21	61.3	25.0	10.7	1.29	1.4	0.33	482	0.08	無	○	本発明例
22	67.7	22.7	7.6	1.40	1.2	0.29	399	0.10	無	○	本発明例
23	66.8	22.7	7.9	0.44	1.9	0.27	413	0.08	無	○	本発明例
24	62.0	25.9	11.1	0.52	0.3	0.24	470	0.05	無	○	本発明例
25	70.5	21.8	7.5	0.44	0.6	0.29	348	0.13	無	○	本発明例
26	63.1	25.6	9.0	0.49	1.5	0.28	494	0.06	無	○	本発明例
27	68.7	21.6	7.8	1.62	0.1	0.19	334	0.28	有	○	比較例
28	71.0	20.1	6.8	0.54	0.5	0.23	317	0.68	有	○	比較例
29	72.0	22.1	5.2	0.37	0.1	0.20	336	0.34	有	○	比較例
30	68.3	21.1	8.00	1.84	0.4	0.24	332	0.23	有	×	比較例
31	69.2	21.2	7.09	1.55	0.4	0.36	337	0.21	有	×	比較例
32	61.6	26.1	9.4	1.11	1.5	0.26	516	0.50	有	×	比較例
33	70.0	22.3	5.1	0.56	1.7	0.28	392	0.59	有	○	比較例
34	67.5	25.9	5.6	0.64	0.0	0.45	457	0.73	有	○	比較例
35	63.8	24.5	9.6	1.33	0.6	0.23	436	0.69	有	○	比較例
36	68.5	23.6	5.6	0.64	1.3	0.45	423	0.42	有	○	比較例
37	59.5	27.3	11.1	1.33	0.6	0.23	534	0.42	有	○	比較例
38	72.2	19.8	5.6	1.39	0.8	0.20	302	0.47	有	○	比較例
39	64.4	24.9	9.6	0.30	0.6	0.21	443	0.58	有	○	比較例
40	67.4	25.9	5.6	0.64	0.0	0.49	460	0.47	有	○	比較例
41	65.6	22.7	9.6	1.33	0.6	0.13	381	0.28	有	○	比較例

下線は、本発明の範囲外であることを表す。

[0066] 表3に示されるように、N o. 1～26（本発明例）は、二相ステンレス鋼板が所定の組成及びDFを有し、且つオーステナイト相が式（2）の関係式を満たしているため、腐食速度が遅く、粗製リン酸に対する耐食性に優れることが確認できた。

これに対してN o. 27（比較例）は、均熱温度が高すぎたため、オーステナイト相の元素濃度を制御できず、式（2）の関係式を満たさなかった。その結果、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 28（比較例）は、第1冷却工程の冷却速度が速すぎたため、オーステナイト相の元素濃度を制御できず、式（2）の関係式を満たさなかった。その結果、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 29（比較例）は、第2冷却工程の急冷開始温度が高すぎたため、オーステナイト相の元素濃度を制御できず、式（2）の関係式を満たさなかった。その結果、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 30及び31（比較例）は、第1冷却工程の冷却速度が遅すぎたため、オーステナイト相の元素濃度を制御できず、式（2）の関係式を満たさなかった。また、クロム窒化物や σ 相などが析出したため、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 32（比較例）は、DF値が高くフェライト相が過多であるため、クロム窒化物の析出量が多く、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 33（比較例）は、Mnを多量に含有したため、耐酸性が低下した結果として粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 34（比較例）は、Cuを含んでいないため、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 35（比較例）は、Nbを含んでいないため、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 36（比較例）は、DF値が低くオーステナイト相が過多となり、優先腐食するオーステナイト相の量が増加したため、粗製リン酸に対する耐

食性が十分でなかった。

N o. 37 (比較例) は、C r の含有量が多いため、クロム窒化物の析出が多く、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 38 (比較例) は、C r の含有量が少なすぎたため、粗製リン酸環境での不働態皮膜を維持できず、その結果粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 39 (比較例) は、M o 含有量が少なすぎたため、粗製リン酸環境での不働態皮膜を維持できず、その結果粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 40 (比較例) は、N 含有量が多すぎた結果、フェライト相中で多量のクロム窒化物を析出したため、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

N o. 41 (比較例) は、N 含有量が少なすぎたため、粗製リン酸環境での NH^{4+} の生成による F e 溶出抑制の効果が十分に得られず、その結果、粗製リン酸に対する耐食性が十分でなかった。

[0067] 以上の結果からわかるように、本発明によれば、粗製リン酸に対する耐食性に優れるフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材及びその製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、粗製リン酸に対する耐食性に優れ、メンテナンスのコスト及び時間を削減することが可能な粗製リン酸用構造物を提供することができる。

[0068] また、以上の結果に基づき、本発明は、以下の態様とすることができる。

[0069] (態様1) 質量基準で、C : 0.100%以下、S i : 0.05~1.50%、M n : 0.05~2.00%、N i : 4.00~9.00%、P : 0.050%以下、S : 0.0040%以下、C r : 23.0~30.0%、N : 0.100~0.250%、C u : 0.01~2.00%、M o : 0.50~2.50%、A l : 0.100%以下、N b : 0.200%以下を含み、残部がF e 及び不純物からなる組成を有し、

下記式(1) :

$$DF = 7.2 (Cr + 0.8Mo + 0.78Si) - 8.9 (Ni + 0.03Mn + 0.72Cu + 2.2C + 2.1N) - 44.9 \dots (1)$$

(式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)で示されるDFの値が45.0~70.0であり、

オーステナイト相が、下記式(2)：

$$(0.8Cr)^2 + 2Ni + 7Mo + 30Cu + 30N \geq 340 \dots (2)$$

(式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)の関係式を満たすフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[0070] (態様2) 質量基準で、Ti: 0.050%以下、B: 0.0050%以下、Ca: 0.0010~0.0100%、Mg: 0.0001~0.0020%、Zr: 0.090%以下、Co: 3.00%以下、V: 1.000%以下、Ta: 0.200%以下、Sn: 0.100%以下、O: 0.0050%以下、W: 1.000%以下、REM: 0.100%以下から選択される1種以上を更に含む、態様1に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[0071] (態様3) 以下の式(3)の関係式を満たす、態様1又は態様2に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

$$\text{期待CPT} - \text{実測CPT} \leq 10^\circ\text{C} \dots (3)$$

式中、期待CPTは、 $2.5Cr + 7.6Mo + 3.19N - 26$ (ここで、Cr、Mo及びNは、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材中のCr、Mo及びNの含有量(質量%)をそれぞれ表す)によって算出される孔食発生温度(°C)であり、実測CPTは、ASTM G48Eに準拠する耐孔食性試験によって測定される孔食発生温度(°C)である。

[0072] (態様4) 前記オーステナイト相は、質量基準で、21.0~30.0%のCr、7.5~12.0%のNi、0.30~2.00%のMo、0.3~2.1%のCu、0.10~0.35%のNを含む、態様1~態様3のいずれか一つに記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[0073] (態様5) 粗製リン酸用構造物に用いられる、態様1～態様4のいずれか一つに記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[0074] (態様6) 質量基準で、C : 0.100%以下、Si : 0.05～1.50%、Mn : 0.05～2.00%、Ni : 4.00～9.00%、P : 0.050%以下、S : 0.0040%以下、Cr : 23.0～30.0%、N : 0.100～0.250%、Cu : 0.01～2.00%、Mo : 0.50～2.50%、Al : 0.100%以下、Nb : 0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる圧延材を950～1150℃の均熱温度で1分超均熱する均熱工程と、

前記均熱工程で得られた前記圧延材を5℃/秒以上10℃/秒未満の冷却速度で急冷開始温度まで緩冷却する第1冷却工程と、

前記第1冷却工程で得られた前記圧延材を前記急冷開始温度から急冷却する第2冷却工程と

を含み、

前記急冷開始温度が、950～990℃の温度であり、且つ前記均熱温度よりも低い温度である、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材の製造方法。

[0075] (態様7) 前記圧延材が、質量基準で、Ti : 0.050%以下、B : 0.0050%以下、Ca : 0.0010～0.0100%、Mg : 0.0001～0.0020%、Zr : 0.090%以下、Co : 3.00%以下、V : 1.000%以下、Ta : 0.200%以下、Sn : 0.100%以下、O : 0.0050%以下、W : 1.000%以下、REM : 0.100%以下から選択される1種以上を更に含む、態様6に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材の製造方法。

[0076] (態様8) 態様1～態様5のいずれか一つに記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を備える粗製リン酸用構造物。

[0077] (態様9) 前記粗製リン酸用構造物が、リン酸製造プラント、リン酸貯蔵用タンク又はリン酸輸送用パイプである、態様8に記載の粗製リン酸用構造物

o

請求の範囲

[請求項1] 質量基準で、C : 0.100%以下、Si : 0.05~1.50%、Mn : 0.05~2.00%、Ni : 4.00~9.00%、P : 0.050%以下、S : 0.0040%以下、Cr : 23.0~30.0%、N : 0.100~0.250%、Cu : 0.01~2.00%、Mo : 0.50~2.50%、Al : 0.100%以下、Nb : 0.200%以下を含み、残部がFe及び不純物からなる組成を有し、

下記式(1) :

$$DF = 7.2(Cr + 0.8Mo + 0.78Si) - 8.9(Ni + 0.03Mn + 0.72Cu + 22C + 21N) - 44.9 \dots \quad (1)$$

(式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)で示されるDFの値が45.0~70.0であり、

オーステナイト相が、下記式(2) :

$$(0.8Cr)^2 + 2Ni + 7Mo + 30Cu + 30N \geq 340 \dots \quad (2)$$

(式中、元素記号は各元素の含有量(質量%)を表す)の関係式を満たすフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[請求項2] 質量基準で、Ti : 0.050%以下、B : 0.0050%以下、Ca : 0.0010~0.0100%、Mg : 0.0001~0.0020%、Zr : 0.090%以下、Co : 3.00%以下、V : 1.000%以下、Ta : 0.200%以下、Sn : 0.100%以下、O : 0.0050%以下、W : 1.000%以下、REM : 0.100%以下から選択される1種以上を更に含む、請求項1に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[請求項3] 以下の式(3)の関係式を満たす、請求項1又は2に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

期待CPT－実測CPT $\leq 10^{\circ}\text{C}$. . . (3)

式中、期待CPTは、 $2.5C_r + 7.6Mo + 3.19N - 26$
(ここで、 C_r 、 Mo 及び N は、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材中の C_r 、 Mo 及び N の含有量(質量%)をそれぞれ表す)によって算出される孔食発生温度($^{\circ}\text{C}$)であり、実測CPTは、ASTM G48Eに準拠する耐孔食性試験によって測定される孔食発生温度($^{\circ}\text{C}$)である。

[請求項4] 前記オーステナイト相は、質量基準で、21.0～30.0%の C_r 、7.5～12.0%の Ni 、0.30～2.00%の Mo 、0.3～2.1%の Cu 、0.10～0.35%の N を含む、請求項1又は2に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[請求項5] 粗製リン酸用構造物に用いられる、請求項1又は2に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材。

[請求項6] 質量基準で、 C : 0.100%以下、 Si : 0.05～1.50%、 Mn : 0.05～2.00%、 Ni : 4.00～9.00%、 P : 0.050%以下、 S : 0.0040%以下、 C_r : 23.0～30.0%、 N : 0.100～0.250%、 Cu : 0.01～2.00%、 Mo : 0.50～2.50%、 Al : 0.100%以下、 Nb : 0.200%以下を含み、残部が Fe 及び不純物からなる圧延材を950～1150 $^{\circ}\text{C}$ の均熱温度で1分超均熱する均熱工程と、

前記均熱工程で得られた前記圧延材を5 $^{\circ}\text{C}$ /秒以上10 $^{\circ}\text{C}$ /秒未満の冷却速度で急冷開始温度まで緩冷却する第1冷却工程と、

前記第1冷却工程で得られた前記圧延材を前記急冷開始温度から急冷却する第2冷却工程と

を含み、

前記急冷開始温度が、950～990 $^{\circ}\text{C}$ の温度であり、且つ前記均熱温度よりも低い温度である、フェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材の製造方法。

- [請求項7] 前記圧延材が、質量基準で、Ti : 0.050%以下、B : 0.0050%以下、Ca : 0.0010~0.0100%、Mg : 0.0001~0.0020%、Zr : 0.090%以下、Co : 3.00%以下、V : 1.000%以下、Ta : 0.200%以下、Sn : 0.100%以下、O : 0.0050%以下、W : 1.000%以下、REM : 0.100%以下から選択される1種以上を更に含む、請求項6に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材の製造方法。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載のフェライト・オーステナイト系二相ステンレス鋼材を備える粗製リン酸用構造物。
- [請求項9] 前記粗製リン酸用構造物が、リン酸製造プラント、リン酸貯蔵用タンク又はリン酸輸送用パイプである、請求項8に記載の粗製リン酸用構造物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020240

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C22C 38/00**(2006.01)i; **C21D 6/00**(2006.01)i; **C21D 8/02**(2006.01)i; **C22C 38/58**(2006.01)i

FI: C22C38/00 302H; C22C38/58; C21D6/00 102L; C21D8/02 D

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)

C22C38/00-38/60; C21D6/00; C21D8/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2018/181990 A1 (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text, in particular, claims, examples, table 1	1-9
A	JP 2018-59157 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 12 April 2018 (2018-04-12) claims	1-9
A	JP 2016-53213 A (NIPPON YAKIN KOGYO CO., LTD.) 14 April 2016 (2016-04-14) claims, table 1, steel symbol G, table 2-1, no. 25-28	1-9



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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 July 2024

Date of mailing of the international search report

06 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020240

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/181990	A1	04 October 2018	US 2021/0108297 A1 entire text, in particular, claims, examples, table 1 EP 3604593 A1 CN 110475895 A KR 10-2019-0121809 A	
JP	2018-59157	A	12 April 2018	(Family: none)	
JP	2016-53213	A	14 April 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C22C 38/00(2006.01)i; C21D 6/00(2006.01)i; C21D 8/02(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i

FI: C22C38/00 302H; C22C38/58; C21D6/00 102L; C21D8/02 D

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））

C22C38/00-38/60; C21D6/00; C21D8/02

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

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024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	WO 2018/181990 A1（新日鐵住金ステンレス株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 全文、特に請求の範囲、実施例、表1	1-9
A	JP 2018-59157 A（新日鐵住金株式会社）12.04.2018（2018-04-12） 特許請求の範囲	1-9
A	JP 2016-53213 A（日本冶金工業株式会社）14.04.2016（2016-04-14） 特許請求の範囲、表1の鋼符号G、表2-1のNo. 25-28	1-9

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

26.07.2024

国際調査報告の発送日

06.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

河口 展明 4K 3770

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020240

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/181990	A1	04.10.2018	US 2021/0108297 A1 全文、特に請求の範囲、実施例、表1 EP 3604593 A1 CN 110475895 A KR 10-2019-0121809 A	
JP	2018-59157	A	12.04.2018	(ファミリーなし)	
JP	2016-53213	A	14.04.2016	(ファミリーなし)	