

(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
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176802 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01) *C22C 38/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065733
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012)
- (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 2011-140283 2011 年 6 月 24 日(24.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上山 正樹 (UEYAMA, Masaki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 上羽 秀敏, 外(UEBA Hidetoshi et al.); 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 4 番 1 6 号 アクア堂島西館 インテリクス国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: METHOD FOR PRODUCING AUSTENITIC STAINLESS STEEL AND AUSTENITIC STAINLESS STEEL MATERIAL

(54) 発明の名称: オーステナイト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法

(57) Abstract: Provided is austenitic stainless steel having high-temperature strength and excellent nitric acid corrosion resistance. The austenitic stainless steel of this embodiment contains, by mass%, C: 0.050% or less, Si: 0.01-1.00%, Mn: 1.75-2.50%, P: 0.050% or less, S: 0.0100% or less, Ni: 20.00-24.00%, Cr: 23.00-27.00%, Mo: 1.80-3.20%, and N: 0.110-0.180%; the remainder comprises Fe and impurities; the grain size number of the crystal grains is 6.0 or higher based on JIS G0551(2005); and the area ratio of the σ phase is 0.1% or lower.

(57) 要約: 高温強度と、優れた耐硝酸腐食性とを有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供する。本実施形態によるオーステナイト系ステンレス鋼は、質量%で、C: 0.050%以下、Si: 0.01~1.00%、Mn: 1.75~2.50%、P: 0.050%以下、S: 0.0100%以下、Ni: 20.00~24.00%、Cr: 23.00~27.00%、Mo: 1.80~3.20%、及び、N: 0.110~0.180%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、JIS G0551(2005)に基づく結晶粒の粒度番号が6.0以上であり、 σ 相の面積率が0.1%以下である。



WO 2012/176802 A1

明 細 書

発明の名称：

オーステナイト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法に関し、さらに詳しくは、化学プラント等の腐食環境に利用されるオーステナイト系ステンレス鋼及びオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化学プラントに利用される鋼材は、強度とともに、優れた耐食性を求められる。化学プラントの一つである尿素プラントでは特に、高温強度及び耐硝酸腐食性が求められる。尿素プラントにおいて、尿素は一般的に、以下の方法で製造される。アンモニアと二酸化炭素を含む混合ガスを $160 \sim 230$ °C の高温域で 130 kg/cm^2 以上の高圧力により凝縮する。このとき、合成反応により尿素が生成される。上述のとおり、尿素は、高温高圧下で製造されるため、尿素プラントに利用される鋼材は、優れた高温強度を要求される。

[0003] 上述の尿素的製造工程ではさらに、アンモニアカーバメートと呼ばれる中間物質が生成される。アンモニアカーバメートの腐食性は非常に強い。アンモニアカーバメートによる腐食は、硝酸による腐食と相関することが一般的に知られている。したがって、尿素プラント用鋼材は、高温強度だけでなく、優れた耐硝酸腐食性も要求される。

[0004] JIS規格のSUS316、SUS317等に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有する。そのため、これらのオーステナイト系ステンレス鋼は、プラント用鋼材として利用される。

[0005] このようなオーステナイト系ステンレス鋼の強度及び耐食性をさらに改善

することを目的に、以下の技術が提案されている。

[0006] 特開平10-88289号公報（特許文献1）は、強度及び耐食性に優れた、Cr-Mn系オーステナイト鋼を提案する。特許文献1では、Cr-Mn系オーステナイト鋼の結晶粒を超微細化し、平均結晶粒径を1 μ m以下にする。これにより、高強度及び優れた耐食性を有するCr-Mn系オーステナイト鋼が得られると特許文献1には記載されている。

[0007] 特開平6-256911号公報（特許文献2）は、冷間加工後においても優れた耐硝酸腐食性を有するオーステナイトステンレス鋼を提案する。特許文献2では、鋼中のNi、Mn、C、N、Si及びCr含有量を制御する。これにより、冷間加工後の加工誘起変態によるマルテンサイト生成が抑制され、優れた耐硝酸腐食性が得られると特許文献2には記載されている。

[0008] 特表2005-509751号公報（特許文献3）は、優れた耐食性を有する超オーステナイトステンレス鋼を提案する。特許文献3では、Cr、Ni、Mo、Mnとともに、Cuを含有する。これらの元素を適量含有することにより、優れた耐食性が得られると特許文献3には記載されている。

[0009] しかしながら、特許文献1～3に開示されたオーステナイト系ステンレス鋼では、耐硝酸腐食性を維持しつつ、十分な高温強度を得ることができない場合がある。

発明の開示

[0010] 本発明の目的は、高い高温強度と、優れた耐硝酸腐食性とを有するオーステナイト系ステンレス鋼を提供することである。

[0011] 本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼は、質量%で、C：0.050%以下、Si：0.01～1.00%、Mn：1.75～2.50%、P：0.050%以下、S：0.0100%以下、Ni：20.00～24.00%、Cr：23.00～27.00%、Mo：1.80～3.20%、及び、N：0.110～0.180%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、JIS G0551（2005）に基づく結晶粒の粒度番号が6.0以上であり、鋼中の σ 相の面積率が0.1%以下である。

- [0012] 本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼は、高い高温強度と、優れた耐硝酸腐食性とを有する。
- [0013] 本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼はさらに、Feの一部に代えて、Ca：0.0100%以下、Mg：0.0100%以下、及び、希土類元素（REM）：0.200%以下からなる群から選択された1種又は2種を含有してもよい。
- [0014] 本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法は、質量%で、C：0.050%以下、Si：0.01～1.00%、Mn：1.75～2.50%、P：0.050%以下、S：0.0100%以下、Ni：20.00～24.00%、Cr：23.00～27.00%、Mo：1.80～3.20%、及び、N：0.110～0.180%を含有し、残部はFe及び不純物からなる素材を準備する工程と、素材を熱間加工して鋼材を製造する工程と、鋼材に対して、1050～1100℃の溶体化温度で溶体化処理を実施する工程とを備える。
- [0015] 本発明による製造方法により製造されたオーステナイト系ステンレス鋼材は、高い高温強度と、優れた耐硝酸腐食性とを有する。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。以下の説明において、元素の含有量の「%」は、質量%を意味する。
- [0017] 本発明者は、オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度及び耐硝酸腐食性に関する検討を行った。その結果、本発明者は、以下の知見を得た。
- [0018] （A）高い高温強度を得るために、Mnを1.75%以上含有する。Mnは鋼に固溶して、鋼の高温強度を高める。さらに、Mnが含有されても、鋼の耐硝酸腐食性は低下しにくい。したがって、高い高温強度及び優れた耐硝酸腐食性を得るために、Mnは有効である。
- [0019] （B）結晶粒が微細化すれば、オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度及び耐硝酸腐食性が高まる。具体的には、JIS G0551（2005）に基づく結晶粒の粒度番号が6.0以上であれば、優れた高温強度及び耐硝

酸腐食性が得られる。なお、本明細書において、JIS規格の末尾に記載される括弧内には、改訂年が記載される。

[0020] (C) シグマ相（以下、 σ 相という）は、耐硝酸腐食性を低下する。したがって、優れた耐硝酸腐食性を得るためには、 σ 相の生成を抑えなければならない。Cr及びMoは、Mnと同様に、鋼に固溶して鋼の高温強度を高める。しかしながら、Cr及びMoは σ 相の生成を促進する。したがって、本発明では、Cr含有量及びMo含有量を抑える。具体的には、Cr含有量の上限を27.00%とし、Mo含有量の上限を3.20%とする。

[0021] (D) σ 相の生成を抑制し、かつ、高い高温強度を得るために、溶体化処理における溶体化温度を1050～1100℃にする。溶体化温度が1050℃未満であれば、 σ 相が生成される。具体的には、鋼中における σ 相の面積率が0.1%を超える。その結果、耐硝酸腐食性が低下する。一方、溶体化温度が1100℃を超えれば、高温強度が低下する。上記(A)及び(C)に基づいて化学組成を調整し、かつ、溶体化温度を1050～1100℃とすれば、製造されたオーステナイト系ステンレス鋼の高温強度及び耐硝酸腐食性は高くなる。具体的には、230℃における降伏強度が220MPa以上になり、JIS G0573(1999)に準拠した65%硝酸腐食試験における腐食度が0.085g/m²/h以下になる。

[0022] 以上の知見に基づいて、本発明者は本発明を完成した。以下、本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼について説明する。

[0023] [化学組成]

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼は、以下の化学組成を有する。

[0024] C : 0.050%以下

炭素(C)は、Crと結合してCr炭化物を形成する。Cr炭化物は結晶粒界に析出し、鋼の高温強度を高める。一方、Cが過剰に含有されれば、結晶粒界近傍にCr欠乏層が形成される。Cr欠乏層は、鋼の耐硝酸腐食性を低下する。したがって、C含有量は、0.050%以下である。C含有量の

下限は特に設けないが、0.002%以上であれば、上記効果が顕著に得られる。好ましいC含有量の上限は、0.050%未満であり、さらに好ましくは0.030%である。さらに好ましいC含有量の下限は0.010%である。

[0025] Si : 0.01~1.00%

珪素 (Si) は、鋼を脱酸する。Si はさらに、鋼の耐酸化性を高める。一方、Si が過剰に含有されれば、Si は結晶粒界に偏析する。偏析したSi が、塩化物を含む燃焼スラグと反応することにより、粒界腐食が発生する。Si が過剰に含有されればさらに、延性等の鋼の機械的性質が低下する。したがって、Si 含有量は、0.01~1.00%である。好ましいSi 含有量の下限は、0.01%よりも高く、さらに好ましくは、0.10%であり、さらに好ましくは、0.20%である。好ましいSi 含有量の上限は、1.00%未満であり、さらに好ましくは、0.40%であり、さらに好ましくは、0.30%である。

[0026] Mn : 1.75~2.50%

マンガン (Mn) は、鋼に固溶して、鋼の高温強度を高める。さらに、Mn が含有されても、鋼の耐硝酸腐食性は低下しにくい。したがって、Mn は、鋼の耐硝酸腐食性を維持しつつ、高温強度を高めるのに有効である。Mn はさらに、鋼を脱酸する。Mn はさらに、オーステナイト形成元素であり、マトリックス中のオーステナイト相を安定化する。Mn はさらに、鋼中のS と結合してMnS を形成し、鋼の熱間加工性を高める。一方、Mn が過剰に含有されれば、鋼の加工性及び溶接性が低下する。したがって、Mn 含有量は、1.75~2.50%である。好ましいMn 含有量の下限は、1.75%よりも高く、さらに好ましくは、1.85%であり、さらに好ましくは1.90%である。好ましいMn 含有量の上限は、2.50%未満であり、さらに好ましくは、2.30%であり、さらに好ましくは2.00%である。

[0027] P : 0.050%以下

燐 (P) は不純物である。P は、鋼の溶接性及び加工性を低下する。した

がって、P含有量は少ない方が好ましい。P含有量は、0.050%以下である。好ましいP含有量の上限は、0.050%未満であり、さらに好ましくは、0.020%以下であり、さらに好ましくは、0.015%以下である。

[0028] S : 0.0100%以下

(硫黄) Sは、不純物である。Sは、鋼の溶接性及び加工性を低下する。したがって、S含有量は少ない方が好ましい。S含有量は、0.0100%以下である。好ましいS含有量の上限は、0.0100%よりも低く、さらに好ましくは、0.0020%であり、さらに好ましくは、0.0012%である。

[0029] Ni : 20.00~24.00%

ニッケル (Ni) は、オーステナイト形成元素であり、マトリックス中のオーステナイト相を安定化する。Niはさらに、鋼の高温強度及び耐硝酸腐食性を高める。一方、Niが過剰に含有されれば、Nの固溶限が減少し強度の低下及び窒化物析出により鋼の耐硝酸腐食性をかえって低下させる。したがって、Ni含有量は、20.00~24.00%である。好ましいNi含有量の下限は、20.00%よりも高く、さらに好ましくは、21.00%であり、さらに好ましくは、22.00%である。好ましいNi含有量の上限は、24.00%未満であり、さらに好ましくは、23.00%であり、さらに好ましくは、22.75%である。

[0030] Cr : 23.00~27.00%

クロム (Cr) は、鋼の耐硝酸腐食性を高める。Crはさらに、鋼に固溶して鋼の高温強度を高める。一方、Crが過剰に含有されれば、鋼中にσ相が析出し、鋼の耐硝酸腐食性が低下する。σ相はさらに、鋼の溶接性及び加工性を低下する。したがって、Cr含有量は、23.00~27.00%である。好ましいCr含有量の下限は、23.00%よりも高く、さらに好ましくは、24.00%であり、さらに好ましくは、24.50%である。好ましいCr含有量の上限は、27.00%未満であり、さらに好ましくは、

26.00%であり、さらに好ましくは、25.50%である。

[0031] Mo : 1.80~3.20%

モリブデン (Mo) は、鋼の耐硝酸腐食性を高める。Mo はさらに、鋼に固溶して鋼の高温強度を高める。一方、Mo が過剰に含有されれば、鋼中に σ 相が析出し、鋼の耐硝酸腐食性が低下する。 σ 相はさらに、鋼の溶接性及び加工性を低下する。したがって、Mo 含有量は、1.80~3.20%である。好ましい Mo 含有量の下限は、1.80% よりも高く、さらに好ましくは、1.90% であり、さらに好ましくは、2.00% である。好ましい Mo 含有量の上限は、3.20% 未満であり、さらに好ましくは、2.80% であり、さらに好ましくは、2.50% である。

[0032] N : 0.110~0.180%

窒素 (N) は、オーステナイト形成元素であり、マトリックス中のオーステナイト相を安定化する。窒素はさらに、微細な窒化物を形成して結晶粒を微細化し、鋼の高温強度を高める。また、表面皮膜を安定化させる効果もあり耐硝酸腐食性を高める。一方、N が過剰に含有されれば、窒化物が過剰に生成され、鋼の熱間加工性が低下し、さらに、耐硝酸腐食性が低下する。したがって、N 含有量は、0.110~0.180% である。好ましい N 含有量の下限は、0.110% よりも高く、さらに好ましくは、0.120% よりも高く、さらに好ましくは、0.130% である。好ましい N 含有量の上限は、0.180% 未満であり、さらに好ましくは、0.170% であり、さらに好ましくは、0.160% である。

[0033] 本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼の残部は、Fe 及び不純物である。不純物は、鋼の原料として利用される鉱石やスクラップ、あるいは製造過程の環境等から混入される元素をいう。

[0034] [結晶粒度]

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼における JIS G0551 (2005) に基づき約20%の硝酸水溶液を用いて腐食させて測定した結晶粒の粒度番号は、6.0 以上である。粒度番号が6.0 以上であれば、オ

ーステナイト系ステンレス鋼は、耐硝酸腐食性を維持しつつ、優れた高温強度を有する。

[0035] [シグマ相面積率]

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼ではさらに、鋼中のシグマ相（以下、 σ 相という）の面積率が0.1%以下である。ここで、 σ 相の面積率は、以下の方法により算出される。

[0036] オーステナイト系ステンレス鋼材の任意の箇所からミクロ観察用の試料を採取する。採取された試料の表面を機械研磨し、エッチングする。エッチングされた試料表面において、光学顕微鏡で20点×20点の計400点の格子の入った400倍のレンズを用いて任意の6視野を観察する。各視野の観察領域は225 μm^2 である。各視野における格子点上に存在する σ 相の数をカウントし、6視野の総格子点（2400点）で除した値を、 σ 相の面積率（単位は%）と定義する。

[0037] 本発明において、鋼中の σ 相の面積率は、0.1%以下である。そのため、本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐硝酸腐食性を有する。上述の化学組成を有する鋼を後述の製造方法により製造すれば、 σ 相の面積率が0.1%以下になる。好ましい σ 相の面積率は0.05%未満であり、さらに好ましくは、0.01%以下である。

[0038] 以上の構成を有する本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、優れた高温強度及び耐硝酸腐食性を有する。具体的には、本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼の230℃における高温強度は220MPa以上である。ここでいう降伏強度は、0.2%耐力で定義される。さらに、JIS G0573（1999）に準拠した65%硝酸腐食試験（ヒューイ試験）により得られる腐食度は0.085 g/m²/h以下である。

[0039] 好ましくは、上述の化学組成において、C及びNの総含有量は、0.145%以上である。この場合、オーステナイト系ステンレス鋼の高温強度がさらに高まる。

[0040] [選択元素]

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼はさらに、Ca、Mg、及び希土類元素（REM）からなる群から選択される１種以上を含有する。これらの元素はいずれも、鋼の熱間加工性を高める。

[0041] Ca 0.0100%以下

カルシウム（Ca）は、選択元素である。Caは、鋼の熱間加工性を高める。一方、Caが過剰に含有されれば、鋼の清浄度が低下する。そのため、鋼の耐硝酸腐食性及び靱性が低下し、鋼の機械的性質が低下する。したがって、Ca含有量は0.0100%以下である。Ca含有量が0.0005%以上であれば、上記効果が顕著に得られる。好ましいCa含有量の上限は、0.0100%未満であり、さらに好ましくは、0.0050%である。

[0042] Mg : 0.0100%以下

マグネシウム（Mg）は、選択元素である。Mgは、鋼の熱間加工性を高める。一方、Mgが過剰に含有されれば、鋼の清浄度が低下する。そのため、鋼の耐硝酸腐食性及び靱性が低下し、鋼の機械的性質が低下する。したがって、Mg含有量は0.0100%以下である。Mg含有量が0.0005%以上であれば、上記効果が顕著に得られる。好ましいMg含有量の上限は、0.0100%未満であり、さらに好ましくは、0.0050%である。

[0043] 希土類元素（REM） : 0.200%以下

希土類元素（REM）は選択元素である。REMは、Sとの親和力が高い。そのためREMは、鋼の熱間加工性を高める。しかしながら、REMが過剰に含有されれば、鋼の清浄度が低下する。そのため、鋼の耐硝酸腐食性及び靱性が低下し、鋼の機械的性質が低下する。したがって、REM含有量は0.200%以下である。REM含有量が0.001%以上であれば、上記効果が顕著に得られる。好ましいREM含有量の上限は、0.150%未満であり、さらに好ましくは、0.100%である。

[0044] REMは、周期律表中の原子番号57のランタン（La）から原子番号71のルテチウム（Lu）に、イットリウム（Y）及びスカンジウム（Sc）を加えた17元素の総称である。REMの含有量は、これらの１種又は２種

以上の元素の総含有量を意味する。

[0045] Ca、Mg、及びREMの2種以上が含有される場合、好ましくは、Ca、Mg、及びREMの総含有量は0.0150%以下である。この場合、鋼の耐硝酸腐食性を維持しつつ、優れた熱間加工性が得られる。

[0046] [製造方法]

本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法の一例を説明する。

[0047] 上述の化学組成を有する溶鋼を高炉又は電炉溶解により製造する。製造された溶鋼に対して必要に応じて周知の脱ガス処理を施す。

[0048] 次に、溶鋼から素材を製造する。具体的には、溶鋼を連続鑄造法により鑄造材にする。鑄造材とはたとえばスラブやブルームやビレットである。又は、溶鋼を造塊法によりインゴットにする。本明細書でいう素材とは、たとえば、上述の鑄造材又はインゴットである。次に、製造された素材（鑄造材又はインゴット）を周知の方法により熱間加工して、オーステナイト系ステンレス鋼材にする。オーステナイト系ステンレス鋼材はたとえば、鋼管（継目無管又は溶接鋼管）、鋼板、棒鋼、線材、鍛鋼等である。熱間加工はたとえば、穿孔圧延、熱間圧延、熱間鍛造等である。熱間加工後のオーステナイト系ステンレス鋼材に対して、冷間圧延、冷間抽伸等の冷間加工を実施してもよい。

[0049] 製造されたオーステナイト系ステンレス鋼材に対して溶体化処理を実施する。溶体化処理の温度（溶体化温度）は、1050～1100℃である。溶体化温度が1050℃未満であれば、 σ 相が生成され、鋼中の σ 相の面積率が0.1%を超える。一方、溶体化温度が1100℃を超えれば、結晶粒が粗大化して、粒度番号が6.0未満になる。溶体化温度が1050～1100℃であれば、結晶粒の粒度番号が6.0以上であり、かつ、 σ 相の面積率が0.1%以下になる。

[0050] 溶体化温度での好ましい保持（均熱）時間は、1分～10分である。さらに好ましくは、均熱時間の上限は5分である。溶体化処理では、鋼を溶体化

温度で所定時間保持した後、急冷する。

[0051] 以上の工程により、本発明によるオーステナイト系ステンレス鋼が製造される。

実施例

[0052] 複数種類のオーステナイト系ステンレス鋼材を製造し、各鋼材の高温強度及び耐硝酸腐食性を調査した。

[0053] [調査方法]

表 1 に示す化学組成を有するマーク 1 ～ 12 のオーステナイト系ステンレス鋼を高周波加熱真空炉で溶解し、インゴットを製造した。

[0054]

[表1]

TABLE1

マーク	化学組成(単位は質量%、残部はFe及び不純物)										溶体化温度 (°C)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Ca	REM(Nd)	
1	0.010	0.21	1.87	0.013	0.0010	22.30	24.72	2.09	0.155	—	—	1080
2	0.010	0.21	1.93	0.014	0.0009	22.64	24.52	2.17	0.158	0.0015	—	1080
3	0.012	0.29	1.99	0.019	0.0009	22.89	25.12	2.39	0.156	—	0.042	1090
4	0.010	0.20	1.74	0.014	0.0008	22.22	24.56	2.10	0.133	—	—	1120
5	0.006	0.24	1.53	0.019	0.0002	21.88	24.88	2.12	0.159	—	—	1080
6	0.010	0.23	1.86	0.017	0.0003	21.94	25.05	2.11	0.126	0.0018	—	1120
7	0.009	0.22	1.81	0.019	0.0011	21.96	24.95	2.11	0.151	0.0009	—	1030
8	0.011	0.20	1.81	0.018	0.0014	19.71	25.10	2.23	0.119	—	—	1050
9	0.013	0.19	1.78	0.018	0.0019	25.12	25.14	2.19	0.129	0.0009	—	1080
10	0.008	0.21	1.76	0.016	0.0012	23.12	25.03	2.09	0.098	0.0009	—	1080
11	0.015	0.18	1.83	0.018	0.0009	20.91	25.07	2.35	0.212	0.0017	—	1080
12	0.011	0.22	1.79	0.018	0.0007	21.89	24.87	2.09	0.144	0.0011	—	1000

[0055] 表1中の各元素記号欄(C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo、N、Ca、REM)には、各マークの鋼中の対応する元素の含有量(質量%)が記入されている。各マークの化学組成の表1に記載された元素以外の残部は、Fe及び不純物である。表中の「—」は、対応する元素含有量が不純物レベルであることを示す。

[0056] マーク 1 ～ 3、6、7 及び 12 の化学組成は、本発明の範囲内であった。一方、マーク 4 及び 5 の Mn 含有量は、本発明の Mn 含有量の下限未満であった。マーク 8 の Ni 含有量は本発明の Ni 含有量の下限未満であり、マーク 9 の Ni 含有量は本発明の Ni 含有量の上限を超えた。マーク 10 の N 含有量の下限は本発明の N 含有量の下限未満であり、マーク 11 の N 含有量は本発明の N 含有量の上限を超えた。

[0057] 製造された各インゴットを、熱間鍛造し、熱間圧延して中間材を製造した。さらに、中間材を冷間圧延して、厚さ 30 mm のオーステナイト系ステンレス鋼板を製造した。

[0058] 製造された鋼板に対して、表 1 に示す溶体化温度で溶体化処理を実施した。溶体化温度での保持時間は、いずれのマークも 3 分であった。保持時間経過後、鋼板を急冷（水冷）した。

[0059] [σ相面積率]

製造された各マークの鋼板の任意の箇所からミクロ試験観察用の試料を採取した。採取された試料の表面を機械研磨し、エッチングした。エッチングされた試料表面において、光学顕微鏡で 20 点 × 20 点の計 400 点の格子の入った 400 倍のレンズを用いて任意の 6 視野を観察した。各視野の領域は $225 \mu\text{m}^2$ であった。各視野における格子点上に存在する σ 相の数をカウントした。σ 相の総カウント数を 6 視野の総格子点数（2400 点）で除した値を、σ 相の面積率（単位は %）とした。

[0060] [結晶粒度の顕微鏡試験]

製造された各マークの鋼板から試験片を採取した。試験片を用いて、JIS G0551（2005）に準拠した結晶粒度の顕微鏡試験を実施し、各マークのオーステナイト結晶粒の結晶粒度番号を求めた。

[0061] [高温強度試験]

製造された各マークの鋼板から、平行部の外径が 6 mm の丸棒試験片を採取した。採取された丸棒試験片を用いて、JIS G0567（1998）に準拠した高温引張試験を実施し、各マークの降伏強度（MPa）を求めた。

。試験温度は230℃であった。また、0.2%耐力を降伏強度と定義した。

[0062] [65%硝酸腐食試験]

JIS G0573 (1999) に準拠した65%硝酸腐食試験（ヒューイ試験）を実施して、各マークの鋼板の耐硝酸腐食性を調査した。具体的には、各マークの鋼板から40mm×10mm×2mmの試験片を採取した。試験片の表面積は1000mm²であった。さらに、硝酸の濃度が65質量%である試験溶液を準備した。沸騰した試験溶液内に試験片を48時間浸漬した（1回目浸漬試験）。試験終了後、新しい試験溶液を準備し、2回目の浸漬試験を実施した。具体的には、1回目浸漬試験に利用した試験溶液から試験片を取り出し、試験片を2回目の浸漬試験用の試験溶液に48時間浸漬した。以上のような浸漬試験を5回（第1回目～第5回目まで）繰り返した。

[0063] 各浸漬試験（第1回目～第5回目）の前後で、試験片の質量を測定し、差分（質量減量）を求めた。質量減量に基づいて、各浸漬試験ごとに、試験片の単位面積当たり単位時間での質量減量（以下、単位質量減量という、単位はg/m²/h）を求めた。求めた5回（第1回目～第5回目）の単位質量減量の平均値を、腐食度（g/m²/h）と定義した。

[0064] [試験結果]

試験結果を表2に示す。

[0065]

[表2]

TABLE2

マーク	シグマ相面積率 (%)	粒度 番号	高温強度 (MPa)	腐食度 (g/m ² /h)
1	<0.01	6.3	225	0.057
2	<0.01	6.4	242	0.056
3	<0.01	6.9	245	0.059
4	<0.01	5.8	204	0.052
5	<0.01	6.2	203	0.057
6	<0.01	4.6	199	0.036
7	0.2	6.9	221	0.096
8	<0.01	6.3	201	0.091
9	<0.01	6.7	223	0.086
10	<0.01	5.9	191	0.089
11	<0.01	7.0	239	0.101
12	0.4	6.7	232	0.112

[0066] 表2を参照して、マーク1～3の化学組成は本発明の化学組成の範囲内であり、溶体化温度も1050～1100℃の範囲内であった。したがって、マーク1～3のオーステナイト系ステンレス鋼板の σ 相面積率は0.1%以下であり、かつ、粒度番号は6.0以上であった。そのため、マーク1～3の高温強度は220MPa以上であり、腐食度は0.085g/m²/h以下であった。

[0067] 一方、マーク4のMn含有量は、本発明のMn含有量の下限未満であり、かつ、溶体化温度が1100℃を超えた。そのため、マーク4の粒度番号は6.0未満であり、高温強度は220MPa未満であった。

[0068] マーク5のMn含有量は本発明のMn含有量の下限未満であった。そのため、マーク5の高温強度は220MPa未満であった。

[0069] マーク6の化学組成は本発明の化学組成の範囲内であったものの、溶体化温度が1100℃を超えた。そのため、マーク6の粒度番号は6.0未満であり、高温強度は220MPa未満であった。

- [0070] マーク 7 及び 12 の化学組成は本発明の化学組成の範囲内であったものの、溶体化温度が 1050℃未満であった。そのため、 σ 相面積率が 0.1%を超えた。その結果、腐食度が 0.085 g/m²/h を超えた。
- [0071] マーク 8 の Ni 含有量は、本発明の Ni 含有量の下限未満であった。そのため、高温強度が 220 MPa 未満であり、腐食度が 0.085 g/m²/h を超えた。
- [0072] マーク 9 の Ni 含有量は、本発明の Ni 含有量の上限を超えた。そのため、腐食度が 0.085 g/m²/h を超えた。
- [0073] マーク 10 の N 含有量は、本発明の N 含有量の下限未満であった。そのため、粒度番号が 6.0 未満であった。したがって、高温強度は 220 MPa 未満であり、腐食度が 0.085 g/m²/h を超えた。
- [0074] マーク 11 の N 含有量は、本発明の N 含有量の上限を超えた。そのため、腐食度が 0.085 g/m²/h を超えた。
- [0075] なお、マーク 1～3、7 及び 12 を参照して、 σ 相面積率は、溶体化温度が上昇するに従い、顕著に低下した。そして、溶体化温度が 1050℃以上の場合、 σ 相面積率は 0.1%以下となった。
- [0076] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。よって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変形して実施することが可能である。

産業上の利用可能性

- [0077] 本発明は、高温強度及び耐硝酸腐食性を求められる鋼材に広く適用でき、たとえば、化学プラント用鋼材に適用できる。本発明は特に、尿素プラント用鋼材に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、
C : 0.050%以下、
Si : 0.01~1.00%、
Mn : 1.75~2.50%、
P : 0.050%以下、
S : 0.0100%以下、
Ni : 20.00~24.00%、
Cr : 23.00~27.00%、
Mo : 1.80~3.20%、及び、
N : 0.110~0.180%、
を含有し、残部はFe及び不純物からなり、
JIS G0551(2005)に基づく結晶粒の粒度番号が6.0以上であり、
 σ 相の面積率が0.1%以下である、オーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項2] 請求項1に記載のオーステナイト系ステンレス鋼であってさらに、
前記Feの一部に代えて、
Ca : 0.0100%以下、
Mg : 0.0100%以下、及び、
希土類元素(REM) : 0.200%以下からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する、オーステナイト系ステンレス鋼。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のオーステナイト系ステンレス鋼であって、
230℃における降伏強度が220MPa以上であり、JIS G0573(1999)に準拠した65%硝酸腐食試験における腐食度が0.085g/m²/h以下である、オーステナイト系ステンレス鋼。

[請求項4] 質量%で、C : 0.050%以下、Si : 0.01~1.00%、Mn : 1.75~2.50%、P : 0.050%以下、S : 0.0100%以下、Ni : 20.00~24.00%、Cr : 23.00~27.00%、Mo : 1.80~3.20%、及び、N : 0.110~0.180%を含有し、残部はFe及び不純物からなる素材を準備する工程と、

前記素材を熱間加工して鋼材を製造する工程と、

前記鋼材に対して、1050~1100℃の溶体化温度で溶体化処理を実施する工程とを備える、オーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

[請求項5] 請求項4に記載のオーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法であって、

前記素材はさらに、前記Feの一部に代えて、Ca : 0.0100%以下、Mg : 0.0100%以下、及び、希土類元素(REM) : 0.200%以下からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する、オーステナイト系ステンレス鋼材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

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, C21D6/00, C22C30/00, C22C38/58

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X Y	JP 9-184013 A (Nippon Steel Corp.), 15 July 1997 (15.07.1997), claims (Family: none)	1, 3, 4 2, 5
Y A	JP 2009-68079 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraph [0054] (Family: none)	2, 5 1, 3, 4
Y A	JP 2008-19479 A (Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.), 31 January 2008 (31.01.2008), paragraph [0042] & EP 2042616 A1 & WO 2008/007572 A1 & KR 10-2008-0034951 A & CN 101341271 A	2, 5 1, 3, 4

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 August, 2012 (10.08.12)Date of mailing of the international search report
21 August, 2012 (21.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065733

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 60-224764 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 09 November 1985 (09.11.1985), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2004-339569 A (Nippon Steel Corp.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-23343 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00, C21D6/00, C22C30/00, C22C38/58

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y	JP 9-184013 A (新日本製鐵株式会社) 1997. 07. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5
Y A	JP 2009-68079 A (住友金属工業株式会社) 2009. 04. 02, 【0054】 (ファミリーなし)	2, 5 1, 3, 4
Y A	JP 2008-19479 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 2008. 01. 31, 【0042】 & EP 2042616 A1 & WO 2008/007572 A1 & KR 10-2008-0034951 A & CN 101341271 A	2, 5 1, 3, 4

☒ 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

1 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 60-224764 A (住友金属工業株式会社) 1985. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-339569 A (新日本製鐵株式会社) 2004. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-23343 A (住友金属工業株式会社) 2005. 01. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-5