

WO 2017/195372 A1

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

composite inclusion comprising Al_2O_3 and an inclusion including Si and Nb. The total amount of Nb and Si contained in the composite inclusion is 18.0 at% or higher.

(57) 要約: 化学組成が、質量%で、C: 0.04%以下、Si: 2.5~7.0%、Mn: 10.0%以下、P: 0.03%以下、S: 0.03%以下、N: 0.035%以下、sol. Al: 0.030%以下、Cr: 7.0~20.0%、Ni: 10.0~22.0%、Nb: 0.05~0.70%、残部: Feおよび不純物であり、JIS G 0555(2003)に記載された方法により測定したB₁系介在物およびC系介在物の合計量が、それぞれ、0.030面積%以下および0.30面積%以下であり、前記C系介在物は、 Al_2O_3 と、SiおよびNbを含む介在物との複合介在物を含み、前記複合介在物中に含まれるNbおよびSiの合計含有量が18.0 at%以上である、オーステナイト系ステンレス鋼。

明 細 書

発明の名称： オーステナイト系ステンレス鋼

技術分野

[0001] 本発明は、オーステナイト系ステンレス鋼に係り、特に、高温、高濃度の硝酸環境中で使用するのに適したオーステナイト系ステンレス鋼に関する。

背景技術

[0002] ステンレス鋼は、硝酸中で安定な不働態皮膜を形成し、優れた耐食性を発揮する。しかし、例えば、温度が60～90℃で、かつ濃度が98質量%といった、高温、高濃度の硝酸は、極めて酸化性が強く、一般のステンレス鋼では過不働態腐食を生じる。過不働態腐食により、不働態皮膜を形成する Cr_2O_3 の溶出に伴う全面腐食が進行する。

[0003] この種の環境で耐食性を有する材料として、特許文献1および2により開示された高Siオーステナイト系ステンレス鋼がある。これらの高Siオーステナイト系ステンレス鋼は、過不働態領域において、シリケート(SiO_2)皮膜が形成されることにより優れた硝酸耐食性を示す。

[0004] しかし、耐酸性については、大きな問題とはなっていないものの、腐食が過度に進行する場合があります、その原因等は不明な点が多く、解決を図る必要があった。また、高Siオーステナイト系ステンレス鋼では、Si含有量が高いことから、鋼中に多くの介在物または金属間化合物が形成され、熱間加工性を低下させる原因となっていた。

[0005] この問題を解決するために、特許文献3では、化学組成をAl:0.05%以下およびO:0.003%以下に制限するとともに、1100～1250℃で長時間のソーキングおよび／または均熱を実施して金属間化合物を消滅させてから熱間圧延を行うことによって、熱間加工性を改善する技術が提案されている。

[0006] また、特許文献4には、加工フロー耐食性を損なう酸化物の生成を防ぐために、sol. Al量を規定することが開示されている。特許文献5には、

介在物が腐食の起点となるため、介在物を微細分散させて耐食性を向上させる発明が開示されている。

[0007] 特許文献6には、介在物の組成を制御することによって、クラスター形状を塊状化させ、非水溶性とすることにより孔食を防ぐ発明が開示されている。さらに、特許文献7には、B系介在物となるアルミナ介在物の面積率を所定の値以下に制限した、耐硝酸性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平5－17852号公報
特許文献2：特開昭55－91960号公報
特許文献3：特開平5－51633号公報
特許文献4：特開平6－306548号公報
特許文献5：特開平4－202628号公報
特許文献6：特開2004－149830号公報
特許文献7：国際公開第2013／18629号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献3では、介在物はトータル量で制限しているのみであり、種類別については制限しておらず、検討が十分とはいえない。また、特許文献4に記載の発明は、溶鋼中に生成する介在物について検討したものではなく、介在物起因の耐食性劣化に関する記載は全くない。一般的に、 Al_2O_3 等の介在物量と $sol. Al$ 量とは直接関係しないために、 $sol. Al$ 量を規定するだけでは、介在物起因の問題は十分に防止できない。

[0010] さらに、特許文献5は、Sの規制と熱間圧延条件の規制とにより、 MnS の微細分散を図っているだけであり、アルミナ介在物等については何も開示していない。また、特許文献6で開示される介在物は、高温高濃度硝酸化で

は耐食性確保に必要なシリケート皮膜の形成を阻害する。そのため、介在物自身も腐食の起点となり得る。

[0011] そして、特許文献7に記載される発明においては、B系介在物の面積率を制限することによって、耐硝酸性を大幅に改善することに成功している。しかしながら、特許文献7では、アルミナ介在物が他の介在物と複合化したC系介在物に関しては、具体的には検討がなされていない。また、Al含有量が0.1%程度である高価なFe-Si合金を使用するため、経済性の観点から改善の余地が残されている。

[0012] 本発明は、上記の課題を解決し、高Siオーステナイト系ステンレス鋼の耐酸性をさらに安定化させ、経済性に優れるとともに耐腐食性が良好なオーステナイト系ステンレス鋼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

[0013] 本発明者らは、オーステナイト鋼の耐酸性を低コストで向上させる方法について検討した結果、以下の知見を得るに至った。

[0014] 高温、高濃度の硝酸中では、よく知られているように、鋼表面は過不働態腐食となり、不働態皮膜の Cr_2O_3 が溶出し、母材の溶出が起こる。鋼中にSiを含有させることによって、鋼表面に再析出し、シリケート皮膜(SiO_2)を形成することにより硝酸耐食性が示される。

[0015] この時、鋼中に Al_2O_3 のように、圧延加工により変形しに難い介在物（後述するB₁系介在物）が存在すると、介在物と母相との界面が腐食起点となり、腐食が進行してしまう場合がある。

[0016] ここで、JIS G 0555（2003）付属書1「点算法による非金属介在物の顕微鏡試験方法」（以下、単にJIS G 0555（2003）に記載の方法という）には、鋼の非金属介在物の顕微鏡試験方法が規定されている。一般的に介在物の種類は、A系介在物、B系介在物およびC系介在物に分類される。

[0017] A系介在物は、熱間圧延のような加工によって粘性変形したものであり、硫化物のA₁系と、 SiO_2 などのケイ酸塩のA₂系とに細分化される。また、

B系介在物は、加工方向に集団をなして不連続に並んだ粒状のものであり、複合介在物を形成していないアルミナなど酸化物系の B_1 系と、炭窒化物系の B_2 系とに細分化される。さらに、C系介在物は、粘性変形せずに不規則に分散した CaO またはアルミナと他の介在物が複合化した複合介在物などである。

[0018] アルミナのような B_1 系介在物は、原料に不純物として含まれたり、炉壁から混入したりする等の理由で、溶鋼中に含まれる Al の酸化により生成する。アルミナは、融点が高いため、溶鋼精錬処理中も融解することなく、固体で存在する。また、アルミナは三方晶系の結晶構造を持ち、立方晶系の結晶構造を持つ γ 相マトリックスとの整合性に劣る。そのため、従来技術ではアルミナ／マトリックス界面が腐食起点となり耐食性が劣化する。

[0019] 従来、鋼中のアルミナを低減するために、精錬過程での Al の添加量を極力低減することが行われてきた。しかしながら、そのためには不純物としての Al 含有量が低い高価な原料を用いる必要があり、コストを上げる原因となっている。

[0020] ここで、アルミナは、溶鋼処理中に粒子同士の衝突時に互いに吸着して凝集し、クラスター状で成長するが、他の介在物と複合化することで、その形状は変化する場合がある。具体的には、アルミナは、 NbC および SiO_2 と複合介在物を形成する場合がある。 NbC および SiO_2 は、アルミナに比べて γ 相マトリックスとの整合性が高いため、これらの界面が腐食起点になることはない。

[0021] それだけでなく、アルミナ周囲を NbC および SiO_2 により取り囲んで保護することによって、これら複合介在物と γ 相マトリックスとの界面も腐食起点とならなくなる。すなわち、 NbC および SiO_2 によって複合化することによって、アルミナによる弊害を軽減することが可能になる。

[0022] したがって、高温高濃度硝酸中の耐食性を低コストで向上させるためには、アルミナのような B_1 系介在物の量を低減するだけでなく、アルミナを複合化させて、 $NbC-Al_2O_3-SiO_2$ のような Si および Nb を所定量以上

含有するC系介在物として形成させるのが有効である。

[0023] 本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、下記のオーステナイト系ステンレス鋼を要旨とする。

[0024] (1) 化学組成が、質量%で、

C : 0.04%以下、

Si : 2.5~7.0%、

Mn : 10.0%以下、

P : 0.03%以下、

S : 0.03%以下、

N : 0.035%以下、

sol. Al : 0.030%以下、

Cr : 7.0~20.0%、

Ni : 10.0~22.0%、

Nb : 0.05~0.70%、

残部 : Feおよび不純物であり、

JIS G 0555 (2003) 付随書1「点算法による非金属介在物の顕微鏡試験方法」に記載された方法により測定したB₁系介在物およびC系介在物の合計量が、それぞれ、0.030面積%以下および0.30面積%以下であり、

前記C系介在物は、Al₂O₃と、SiおよびNbを含む介在物との複合介在物を含み、

前記複合介在物中に含まれるNbおよびSiの合計含有量が18.0at%以上である、オーステナイト系ステンレス鋼。

発明の効果

[0025] 本発明に係る高Siオーステナイト系ステンレス鋼は、安定化した耐酸性を示し、高温、高濃度の硝酸環境中での耐腐食性に優れている。したがって、このステンレス鋼は硝酸製造プラントの構成素材として好適であり、さらに、耐酸性を求められる他の用途にも使用できる。

[0026] このように、本発明により、例えば特許文献7により開示された高S i オーステナイト系ステンレス鋼よりもさらに信頼性と経済性に優れた耐硝酸性ステンレス鋼を提供できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、耐硝酸性試験前のC系介在物のSEM像の一例を示す説明図である。

[図2]図2は、耐硝酸性試験前のC系介在物のEDX分析結果の一例を示すグラフであり、図2(a)は図1に示すSEM像における白色介在物の分析結果を示し、図2(b)は図1に示すSEM像における黒色介在物の分析結果を示す。

[図3]図3は、B₁系介在物の面積率とAl₂O₃を含有する介在物中のS i およびN bの合計含有量との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、C系介在物の面積率とAl₂O₃を含有する介在物中のS i およびN bの合計含有量との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、腐食速度とAl₂O₃を含有する介在物中のS i およびN bの合計含有量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼について、添付図面も参照しながらより詳しく説明する。

[0029] 1. 化学組成

各元素の限定理由は下記のとおりである。なお、以下の説明において含有量についての「%」は、「質量%」を意味する。

[0030] C : 0.04%以下

Cは、鋼の強度を高める元素ではあるが、溶接部の熱影響部において粒界にC r炭化物を形成させ、鋭敏化（粒界腐食の感受性増大）の原因となるなど、耐食性を劣化させる元素である。したがって、C含有量は0.04%以下とする。C含有量は、好ましくは0.03%以下であり、より好ましくは0.02%以下である。なお、上記の効果を得たい場合は、C含有量は0.

0.1%以上とするのが好ましい。

[0031] Si : 2.5 ~ 7.0%

鋼中でのSiは、脱酸剤やスラグの還元剤として用いられ、固溶しているSi (sol. Si) と介在物として存在するSi (insol. Si) とが存在する。以下に記載するSiはsol. Siを意味する。なお、insol. SiはA系介在物として存在するが、腐食発生の起点とならないため、本発明ではその量を特に規定しない。

[0032] Siは、濃硝酸中での耐食性を高める効果を有する元素である。硝酸中での耐食性を確保するシリケート皮膜を形成するために、Si含有量は2.5%以上とする。一方、Siを過剰に含有させるとステンレス鋼のゼロ延性温度が低下し、熱間圧延を困難にして操業阻害を生じるとともに、コストアップになるだけでなく、溶接性の低下も招く。したがって、Si含有量は2.5 ~ 7.0%とする。Si含有量は、好ましくは2.7%以上であり、より好ましくは2.8%以上である。また、Si含有量は、好ましくは6.8%以下であり、より好ましくは6.6%である。

[0033] Mn : 10.0%以下

Mnは、オーステナイト相安定化元素であり、脱酸剤としても作用する。しかしながら、Mn含有量が10.0%を超えると耐食性の低下、溶接時の高温割れ、さらには加工性の低下を招く。したがって、Mn含有量は10.0%以下とする。Mn含有量は、5.0%以下であることが好ましく、2.0%以下であることがより好ましい。Mnの上記の効果を確実に得るためには、Mn含有量は、0.5%以上であることが好ましく、1.0%以上であることがより好ましい。

[0034] P : 0.03%以下

S : 0.03%以下

PおよびSは、ともに、耐食性および溶接性を劣化させる元素である。また、Sについては、特に熱間加工性に有害な元素である。そのため、これらの元素の含有量は低いほどよく、いずれも0.03%を超えるとその有害性

は顕著に現れる。そこで、P含有量は0.03%以下、S含有量は0.03%以下とする。

[0035] N : 0.035%以下

Nは、Nbとの親和力が高く、この元素によるCの固定を阻害するので、できるだけ低い方が好ましい。N含有量が0.035%を超えるとその有害性が顕著に現れる。そこで、N含有量は0.035%以下とする。N含有量は、0.020%以下であることが好ましく、0.015%以下であることがより好ましい。

[0036] sol. Al : 0.030%以下

鋼中のAlは、還元剤として用いるフェロシリコンに含まれ、素材中には固溶しているAl (sol. Al) と、介在物として存在するAl (insol. Al) とが存在する。本発明では、sol. Alおよびinsol. Alのどちらも重要である。なお、insol. Alは、B系またはC系介在物として存在するものであり、このような介在物については、量と組成とを後述するとおり規定する。

[0037] Alは、溶鋼中の溶存酸素と反応して Al_2O_3 を生成する。それ以外に、溶鋼中の SiO_2 介在物またはスラグ中の酸化物をAlが還元することでも Al_2O_3 が生成する。表層に露出した Al_2O_3 介在物は、非水溶性であり、硝酸中での耐食性発揮に必要なシリケート皮膜の欠陥となり、介在物を起点とした腐食発生の原因となる。それ以外にも、鋳込み中のノズル閉塞、外観不良、ならびに割れ起点および腐食起点となるへげ疵の発生原因となる。したがって、本発明では、 Al_2O_3 介在物が主成分であるB₁系およびC系介在物の量と組成を一定以下に規制する。そのために、sol. Al含有量を0.030%以下とする。sol. Al含有量は、好ましくは0.020%以下である。

[0038] Cr : 7.0~20.0%

Crは、ステンレス鋼の耐食性を確保するための基本元素である。Cr含有量が7.0%未満では十分な耐食性を得られない。一方、Cr含有量が過

剰になると、S i およびN b の共存により多量のフェライトが析出した二相組織となって、加工性および耐衝撃性の低下を招く。したがって、C r 含有量は7.0～20.0%とする。C r 含有量は、10.0%以上であることが好ましく、15.0%以上であることがより好ましい。

[0039] N i : 10.0～22.0%

N i は、オーステナイト相の安定化元素であり、ゼロ延性温度を高める効果もある。N i 含有量が10.0%未満では、オーステナイト単相とするには不十分である。一方、N i の過剰添加は、コストアップを招くだけであり、22.0%以下で十分にオーステナイト単相となる。したがって、N i 含有量は10.0～22.0%とする。N i 含有量は11.0%以上であることが好ましく、12.0%以上であることがより好ましい。また、N i 含有量は18.0%以下であることが好ましく、14.0%以下であることがより好ましい。

[0040] N b : 0.05～0.70%

N b は、Cを固定して鋭敏化による耐食性の低下を抑制する効果があり、特に溶接熱影響部の鋭敏化抑制にも有効な元素である。さらに、Cを固定してN b Cとなった場合、 Al_2O_3 と複合化して介在物起点の溶解を抑制する。しかしながら、N b 含有量が0.70%を超えると、加工性および耐食性を劣化させる。したがって、N b 含有量は0.05～0.70%とする。

[0041] 鋼の化学組成において、上記元素以外の残部はF e および不純物である。ここでいう不純物とは、本願の効果を発揮できる範囲で許容されるレベルの物をいい、例えば、C a、M g、M o、C u等が例示される。

[0042] 2. 介在物

本発明において規定するB₁系介在物、C系介在物の量は、いずれも、上述のJ I S G 0555 (2003)に記載の方法にしたがって測定した量である。また、介在物の量(%)はいずれも面積%である。測定は、上記規格に規定された方法に従い、60視野測定して、その平均値を介在物量として算出する。

[0043] (2-1) B₁系介在物

B₁系介在物の合計量：0.030%以下

本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼の場合、B₁系介在物はほとんどがアルミナ（ Al_2O_3 ）である。鋼材の表層に露出した Al_2O_3 系介在物は、非水溶性であり、硝酸中で耐食性を発揮するシリケート皮膜の生成を阻み、腐食起点となり得る。それ以外にも、溶鋼中の Al_2O_3 系介在物は、ノズル閉塞を引き起こし、鋳込み作業の阻害の原因となる。また、鋳片中に残存した介在物は、圧延により疵となり、見た目に悪いだけでなく、加工中または使用中に割れの起点となるために、疵除去の工程が必要となってくる。したがって、これらを改善するためには、B₁系介在物の量を0.030%以下とする。この量は好ましくは0.025%以下である。

[0044] (2-2) C系介在物

C系介在物の合計量：0.30%以下

本発明におけるC系介在物としては、CaO介在物に加えて、 $SiO_2-Al_2O_3-NbC$ 複合介在物が存在する。本発明では、C系介在物として検出される $SiO_2-Al_2O_3-NbC$ 複合介在物の金属元素中のSiおよびNbの合計含有量を規定することによって、C系介在物中の Al_2O_3 の溶解も抑制する。上記複合介在物は Al_2O_3 に比べて硬質であり圧延により変形しないため、その量が多すぎると熱間圧延時の疵発生を助長する。そのため、C系介在物の量は0.30%以下とする。この量はより好ましくは0.20%以下である。

[0045] 複合介在物中のSiおよびNbの合計含有量：18.0at%以上

本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼の場合、後述する実施例で示すように、アルミナとNbCおよび SiO_2 などの介在物とを複合化させることで、晶出挙動が変化し、従来はB系介在物であったアルミナがC系介在物となる。このアルミナとNbCおよび SiO_2 などの介在物とが複合化させた複合介在物中のSiおよびNbの合計含有量が18.0at%未満と少ない場合には、98%硝酸中で介在物自身が腐食起点となり、耐食性を劣化させ

る。したがって、本発明では、前記複合介在物中のS iおよびN bの合計含有量を18.0at%以上とする。

[0046] なお、本発明におけるC系介在物は、主にF e、S i、M n、C r、N i、A lおよびN bによって構成される。そのため、介在物中の各元素の含有量(at%)は、これらの元素の合計を100at%とした場合における各元素の原子比における割合を意味する。

[0047] 3. 製造方法

本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼を確実に製造することができる方法を以下に説明する。ただし、上記の化学組成および介在物により特定される本発明に係るステンレス鋼を製造することができる限り、他の製造方法を採用することも可能である。

[0048] 溶鋼中のA l₂O₃は、(1)式に示すように、溶存酸素が存在する状態において、炉壁等からA lが混入するか、不純物としてA lを含有するF e-S i合金を添加することにより生成する。



[0049] また、A lに比べて酸化性の弱い元素から生成された酸化物が存在する状態でA lが溶鋼中に存在する場合、(2)式に示すようにA lがそれを還元してA l₂O₃が生成する。



[0050] 高S i鋼の場合、大量にF e-S i合金を投入することにより溶鋼中にS iO₂介在物が大量に生成する。その際、A lが溶鋼中に存在すると、(3)式に示す反応が起こる。



[0051] そこで、高S i鋼では、A l量を規定することにより、上記(3)式の反応によるA l₂O₃介在物の生成を抑える。しかし、この手法と介在物浮上分離処理とを行うことでA l₂O₃介在物の素材中残存量をある程度抑えることは可能であるが、求められる耐食性を得るためには、高価な低A lのF e-S iを使用する必要がある。一方、安価なF e-S iを使用する場合にはA

Al量の制限を十分に行えないため、 Al_2O_3 介在物を、 Al_2O_3 を含む複合介在物として無害化し、 Al_2O_3 介在物の量を制限する必要がある。

[0052] 上記(3)式の反応による Al_2O_3 介在物の生成を抑える従来の手法としては、脱酸に用いるAlの添加量を規制または無添加とするだけでなく、Si源として使用するFe-Si合金などにもAlが含まれているため、Al含有量の少ない合金を選択して使用する必要があった。しかしながら、本発明では生成した Al_2O_3 介在物を SiO_2 、NbCと複合化させて無害化するので、Al含有量が1%程度のFe-Si合金を使用することができ、従来の手法よりも経済的に優位である。

[0053] 本発明に係る高Siオーステナイト系ステンレス鋼を製造する際の鋼精錬段階における操業上望ましい条件を以下に示す。

[0054] まず、電気炉においてスクラップや合金の溶解を行う。その後、精錬工程として、最初にAOD (argon oxygen decarburization) 炉、次にVOD (vacuum oxygen decarburization) 炉で脱炭処理する。

[0055] AODによる脱炭では、酸素ガスを用いて溶鋼中のCをCOガスとして系外除去する。その際、同時にクロムの酸化も進行するが、アルゴンガスを混合してCOガスの分圧を下げることにより、クロムの酸化を抑えつつ脱炭を行う。

[0056] それでも一部のクロムは酸化し、スラグ中へ Cr_2O_3 として移行する。クロムは高価な元素であるため、処理終了後、還元剤を用いて溶鋼へ還元する。一般に還元剤として、AlまたはFe-Si合金を用いて還元させている。しかし、本発明の場合、高温高濃度硝酸中の耐食性を劣化させるアルミナ介在物の生成を抑制するために、Alの添加を制限する必要がある。そこでAODにおいて、還元時にはAlを用いずFe-Si合金のみを用いて還元を実施する。

[0057] ここで用いるFe-Si合金は、低Alの高価な合金である必要はなく、Alが1%程混入している安価なFe-Si合金であってもよい。

[0058] さらに、還元後のスラグには炉壁等から混入した不純物が原因のアルミナが含まれている。このスラグ中のアルミナがFe-Si合金により還元されて鋼中にAlとして含まれると、SiO₂系介在物等を還元してAl₂O₃系介在物を多量に生成してしまう。このことを避けるため、AODでの還元終了後に除滓を入念に行うことにより、スラグ中のアルミナを物理的に系外に除外する。

[0059] Fe-Si合金による還元後、通常の操業では、発生スラグを地金表層が7割程度顔を出す状態まで除滓し、地金表層3割程度のスラグを残す。これは、除滓とともに系外へ排出される地金のロスによる歩留り悪化を防止するためである。しかし、本発明では、スラグ中のアルミナが溶鋼へAlとして還元され、これがSiO₂系介在物と反応してAl₂O₃系介在物を生成してしまうことを避けるため、地金が9割以上表層に顔を出すまで除滓を徹底して行う。

[0060] その後、VODにより、さらにCを系外除去するため酸素ガスを用いて溶鋼中のCをCOガスとして系外除去する。系の真空引きを行い、圧力を低減させることでCOガスの分圧を下げてクロムの酸化を抑えつつ脱炭を行う。その後、スラグ中に浮上分離されたクロム酸化物の還元を兼ねながら、高温高濃度硝酸中での耐食性を確保するために、所定値までSiを添加する目的で、Fe-Si合金の投入を行う。この際も同様に、低AlのFe-Si合金中を用いる必要はない。

[0061] VOD処理後、取鍋内にて最終成分と溶鋼温度との調整を行う（最終成分調整工程）。この取鍋精錬時に、所望の成分値に調整するために、Fe-Si合金を再度投入する。その時、スラグ中に少ないながらも残存していたアルミナが、Fe-Si合金により還元されて鋼中にAlとして溶存した後、このAlがSiO₂等の介在物またはスラグを還元することにより再酸化されてAl₂O₃介在物の生成が起こる。

[0062] それを防ぐため、シュノーケルを用いて滓切りを実施し、投入中のFe-Si合金がスラグに直接触れないような処置を行う。溶鋼に比べて、Fe-

Si合金中のSi濃度は10倍以上高く、Siによる還元性が高い。溶鋼中における2.5～7.0%程度のSiでは還元されないスラグ中の Al_2O_3 レベルでも、Siを数10%含有するFe-Si合金では還元してしまう。還元されたAlは、スラグまたは介在物により再酸化され、有害な Al_2O_3 系介在物を生成させてしまう。したがって、この再酸化を防止するには、Fe-Si合金投入時にスラグとの直接的な接触を避けることが有効である。

[0063] その後、CC（連続 casting 設備）にて casting する。取鍋精錬の終了後から casting 開始までの時間を長くすることによるB₁系およびC系介在物の浮上促進、 casting 速度の低減または電磁攪拌の活用により、介在物の凝集粗大化等による浮上分離を促進することが、B₁系およびC系介在物の低減に効果的である。C系介在物である $Al_2O_3-SiO_2-NbO_x$ よりもB₁系介在物である Al_2O_3 の方が軽いため、B₁系介在物よりもC系介在物の方が鋼中に残存しやすい。本発明ではC系介在物に新規改良を加えている。

[0064] 本発明においては、AlとSiまたはNbとの比を調整することで、SiおよびNbの合計含有量が多い $Al_2O_3-SiO_2-NbC$ を形成させている。すなわち、溶鋼中にAlを1%程度含有するFe-Si合金を添加することで（3）式の反応を進め、一時的に溶鋼中に Al_2O_3 を形成するが、Siは前述のとおり酸素との親和性の高い元素であるため、 Al_2O_3 中の酸素と結合し $Al_2O_3-SiO_2$ 複合介在物を形成する。同様の機構により、溶鋼中のNbも $Al_2O_3-SiO_2-NbO_x$ 複合介在物を形成する。Nbは酸素よりもCとの親和性が著しく強い元素であるので、最終的に $Al_2O_3-SiO_2-NbC$ となり、 Al_2O_3 の弊害を低減することが可能となる。

[0065] 図1および図2は、本発明に記載する方法で製造した鋼中の介在物をSEM-EDSで分析した結果の一例である。観察時に黒色を示す Al_2O_3 介在物を取り囲むように白色を示す SiO_2-NbC が形成し、 Al_2O_3 と母材界面の面積を減少させている。

[0066] このようなSiおよびNbを含む複合介在物を形成させることで、耐食性を劣化させる原因であるB₁系介在物の面積率を低下させ、併せてC系介在物

を無害化することができる。複合介在物の形成が十分になされ、 Al_2O_3 を含有する介在物中のSiおよびNbの合計含有量が18.0at%以上となると、 B_1 系介在物の面積率は急激に減少し、耐食性も劇的に向上する。

[0067] $Al_2O_3-SiO_2-NbC$ 介在物の形状は塊状であり、C系介在物として検出される。また、 Al_2O_3 とは異なり耐食性を劣化させることはないが、上述のように、硬質であるため面積率が多すぎると熱延時に疵が多発する原因となる。

[0068] このような複合介在物を得るためには、溶鋼中へのNb原料添加のタイミングが重要である。NbOおよびNbCは Al_2O_3 と同程度の分子量を持ち、スラグへの浮上分離速度も Al_2O_3 と同程度である。そのため、最終成分調整工程において、複合介在物が十分に形成されるように、Alを含有するFe-Si合金を投入する時間と、Nb原料を投入する時間との間隔は適切な時間に調整することが望ましく、200~600sとすることが望ましい。

[0069] この製造方法によって、sol. Alの含有量を0.030%以下、 B_1 系介在物の面積率を0.030%以下、C系介在物の面積率を0.30%以下とするとともに、C系介在物である $SiO_2-Al_2O_3-NbC$ 複合介在物中のSiおよびNbの合計含有量を18.0at%以上にすることが可能になる。そして、これまでには得られなかった、高温、高濃度硝酸中で安定した耐酸性と良好な耐腐食性を有する本発明に係るオーステナイト系ステンレス鋼が提供される。

[0070] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0071] 以上の製法で作製した本発明例および比較例に係る鋼の組成を表1に示し、製造条件を表2に示す。溶解原料の添加量を調整することで化学組成を、Fe-Si合金の投入とNb原料の投入との間隔を変化させることで B_1 系介在物の面積率、C系介在物の面積率、 Al_2O_3 を含有する介在物の化学組成

をそれぞれ調整した。

[0072] [表1]

表 1

鋼 No.	化学組成 (質量%、残部Feおよび不純物)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Nb	N	
1	0.011	4.11	0.99	0.015	0.001	17.29	14.40	<0.001	0.22	0.012	
2	0.010	4.15	1.01	0.011	0.001	17.53	14.50	<0.001	0.29	0.009	
3	0.012	4.09	0.95	0.015	0.001	17.44	14.37	<0.001	0.41	0.010	
4	0.011	4.20	0.91	0.009	0.001	17.02	14.04	0.011	0.44	0.009	
5	0.009	4.01	0.89	0.011	0.001	17.41	14.19	0.024	0.43	0.008	
6	0.009	4.27	0.98	0.027	0.001	17.31	14.30	0.007	0.45	0.014	
7	0.004	4.25	0.96	0.028	0.001	17.32	14.30	0.013	0.42	0.008	
8	0.008	4.27	0.98	0.028	0.001	17.33	14.27	0.009	0.42	0.011	
9	0.007	4.16	0.88	0.008	0.001	17.71	14.22	0.032 *	0.43	0.009	
10	0.012	4.32	0.99	0.007	0.001	17.19	14.62	0.021	0.44	0.012	

* 本発明の規定から外れることを意味する。

[0073]

[表2]

表2

試験 No.	鋼 No.	製造方法			
		FeSi合金品位	除滓有無	シュノーケル有無	FeSi合金の投入とNb原料の投入との間隔 (s)
1	1	高Al	有	有	600
2	2	高Al	有	有	600
3	3	高Al	有	有	600
4	4	高Al	有	有	400
5	5	高Al	有	有	200
6	5	高Al	有	有	500
7	6	高Al	有	有	700
8	7	高Al	無	有	600
9	8	高Al	有	無	100
10	8	高Al	有	有	100
11	9	高Al	有	無	700
12	10	低Al	無	無	700

[0074] これらの素材に熱間圧延（1150℃）および焼鈍（1130℃×10min）を施し、伸展材を作製し、そこから、清浄度の調査用、介在物のSEM観察用、および耐硝酸性試験用の試験片を切り出し、それぞれ試験に供した。

[0075] 各素材の清浄度、C系介在物の化学組成、熱延疵の程度、および腐食速度を表3に示す。清浄度はJIS G 0555（2003）に準じて調査した。介在物の組成は、金属元素の含有量（at%）は、SEM-EDXにより任意に10点以上分析した平均値である。なお、上述のように、介在物中の各元素の含有量（at%）は、Fe、Si、Mn、Cr、Ni、AlおよびNbの合計を100at%とした場合における各元素の原子比における割合である。

[0076] 熱延疵の程度は、目視観察して点状疵およびへげ疵が面積比で1%未満である場合を「○」、1%以上5%未満である場合を「△」、5%以上である場合を「×」として評価した。耐硝酸性試験は、N=2、60℃、98%硝酸水溶液中にて、24h浸漬する条件にて行い、腐食減量から腐食速度を算出することによって、耐硝酸性の評価を行った。

[0077]

[表3]

表 3

試験 No.	鋼 No.	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NbC複合介在物の化学組成 (at%)								清浄度 (面積%)		熱延疵	試験結果	
		Fe	Si	Mh	Cr	Ni	Al	Nb	Si+Nb	B ₁ 系介在物	C系介在物		腐食速度(g/m ² ・h)	
1	1	38.42	21.11	3.08	13.97	6.59	16.69	0.14	21.25	0.008	0.220	○	0.022	本発明
2	2	43.40	18.08	2.03	12.08	5.23	18.66	0.52	18.60	0.006	0.220	○	0.029	
3	3	37.41	23.47	2.99	13.25	5.92	16.21	0.75	24.22	0.008	0.210	○	0.024	
4	4	32.45	18.76	3.35	13.22	6.35	25.32	0.55	19.31	0.010	0.190	○	0.023	
5	5	34.39	18.32	2.35	13.24	6.21	24.94	0.55	18.87	0.021	0.060	○	0.025	
6	5	31.68	17.69	3.08	13.48	6.09	27.59	0.39	18.08	0.026	0.292	○	0.025	比較例
7	6	24.54	16.83	8.65	9.83	9.44	33.03	1.08	17.91 *	0.031 *	0.331 *	△	0.057	
8	7	32.26	17.38	0.87	11.09	6.32	45.21	0.78	18.16	0.133 *	0.239	○	0.051	
9	8	39.36	5.17	1.39	13.05	8.58	30.48	1.48	6.65 *	0.034 *	0.050	○	0.055	
10	8	21.81	16.55	1.28	12.53	7.79	39.26	0.78	17.33 *	0.024	0.046	○	0.051	
11	9	22.16	14.37	1.11	12.53	7.79	39.26	0.78	15.15 *	0.131 *	0.040	○	0.056	
12	10	20.55	13.12	0.93	13.59	7.07	41.95	0.79	13.91 *	0.238 *	0.012	○	0.052	

* 本発明の規定から外れることを意味する。

[0078] これらのC系介在物のSEM像の一例を図1に示すとともに、介在物のEDX分析結果を図2(a)および図2(b)に示す。図2(a)は図1に示すSEM像における白色介在物の分析結果を示し、図2(b)は図1に示すSEM像における黒色介在物の分析結果を示す。

[0079] 図2(a)および(b)に示す介在物のEDX分析結果から、図1のSEM像に示すように、黒色を示す Al_2O_3 を包み込むように白色を示すNbCおよび SiO_2 と複合介在物を形成していることが分かる。

[0080] 通常、 Al_2O_3 介在物は、圧延方向に平行に分布し、 B_1 系介在物として分類される。しかしながら、図1および2に示すように、SiおよびNbを多く含む白色の介在物と複合介在物を形成すると、Alを主な構成金属元素とし、SiおよびNbを多く含む塊状のC系介在物となる。

[0081] このような B_1 系介在物の割合、C系介在物の割合、C系介在物中のSiおよびNbの合計量、腐食速度の間には密接な関係がある。

[0082] 図3～5に、 Al_2O_3 を含有する介在物中のSiおよびNbの合計含有量と、 B_1 系介在物の面積率、C系介在物の面積率および腐食速度との関係をそれぞれ示す。表3および図3～5から分かるように、 Al_2O_3 を含有する介在物中のSiおよびNbの合計含有量が18.0at%を超えると耐食性に悪影響をもたらす B_1 系介在物の面積率が急激に減少する。

[0083] 一方、 Al_2O_3 を含有する介在物中のSiおよびNbの合計含有量が18.0at%を超えるとC系介在物の面積率は急激に増加する。その結果、腐食速度が大幅に低下し、耐食性は劇的に向上する。これはC系介在物自身の腐食挙動と対応しており、複合介在物中の Al_2O_3 は SiO_2 およびNbCに取り囲まれ保護されているため腐食起点とならず、耐硝酸性試験後も残存している。そのため腐食速度は小さい。これに対し、比較例では Al_2O_3 は溶解してしまい、腐食速度が大きくなる。

[0084] 本発明例である試験No. 1～6は、 B_1 系介在物の面積率、C系介在物の面積率、ならびに Al_2O_3 を含有する介在物中のSiおよびNbの合計含有量について、本発明の規定範囲を満足している。その結果、腐食速度が低く

耐食性は著しく改善されている。

[0085] 比較例である試験N o. 7は、B₁系介在物の面積率、C系介在物の面積率、ならびにA₁₂O₃を含有する介在物中のS iおよびN bの合計含有量が本発明の規定範囲外である。そのため、腐食速度が本発明例の2倍以上となり耐食性に劣るだけでなく、熱延疵も認められた。

[0086] また、試験N o. 8は、B₁系介在物の面積率が本発明の規定範囲外である。そのため、腐食速度が本発明の2倍以上となり、耐食性に劣る結果となった。

[0087] さらに、試験N o. 9、11および12は、B₁系介在物の面積率ならびにA₁₂O₃を含有する介在物中のS iおよびN bの合計含有量が本発明の規定範囲外である。そのため、腐食速度が本発明の2倍以上となり、耐食性に劣る結果となった。

[0088] そして、試験N o. 10は、A₁₂O₃を含有する介在物中のS iおよびN bの合計含有量が本発明の範囲外である。そのため、腐食速度が本発明の2倍以上となり、耐食性に劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明に係る高S i オーステナイト系ステンレス鋼は、安定化した耐酸性を示し、高温、高濃度の硝酸環境中での耐腐食性に優れている。したがって、このステンレス鋼は硝酸製造プラントの構成素材として好適であり、さらに、耐酸性を求められる他の用途にも使用できる。

請求の範囲

[請求項1]

化学組成が、質量％で、

C : 0.04 %以下、

Si : 2.5 ~ 7.0 %、

Mn : 10.0 %以下、

P : 0.03 %以下、

S : 0.03 %以下、

N : 0.035 %以下、

sol. Al : 0.030 %以下、

Cr : 7.0 ~ 20.0 %、

Ni : 10.0 ~ 22.0 %、

Nb : 0.05 ~ 0.70 %、

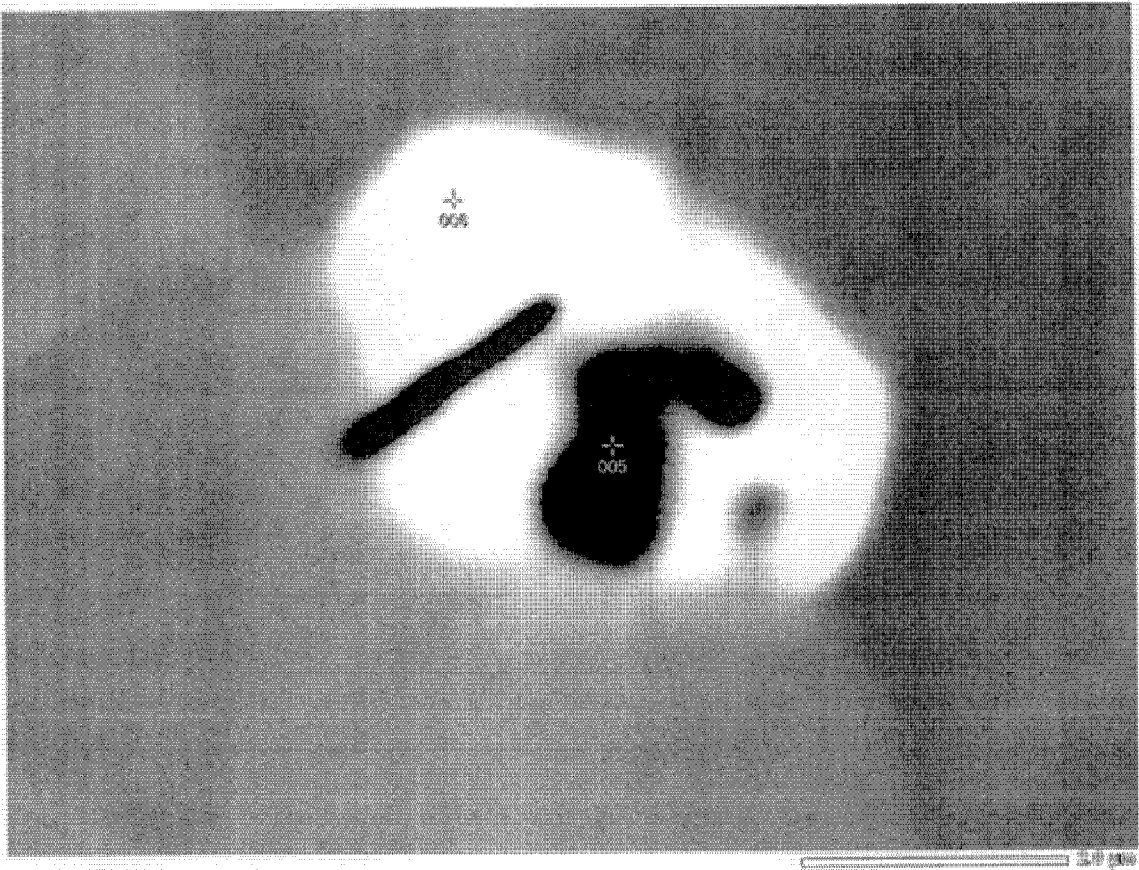
残部 : Fe および不純物であり、

JIS G 0555 (2003) 付随書1「点算法による非金属
介在物の顕微鏡試験方法」に記載された方法により測定したB₁系介
在物およびC系介在物の合計量が、それぞれ、0.030面積%以下
および0.30面積%以下であり、

前記C系介在物は、Al₂O₃と、Si およびNbを含む介在物と
の複合介在物を含み、

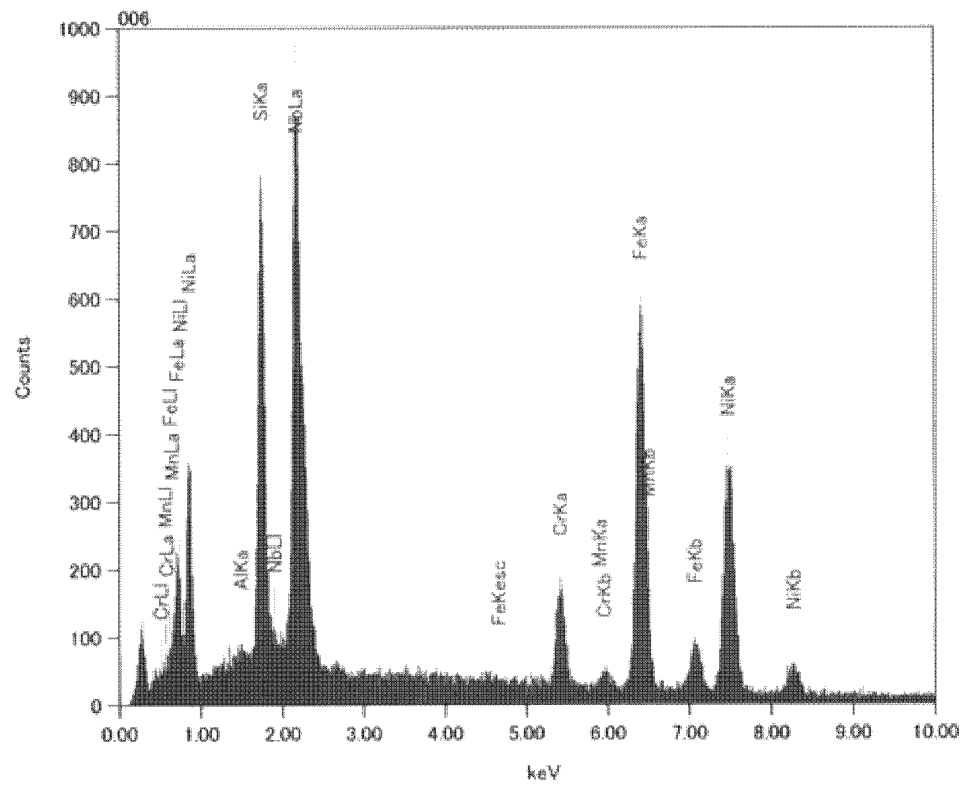
前記複合介在物中に含まれるNb およびSi の合計含有量が18.
0at %以上である、オーステナイト系ステンレス鋼。

[図1]

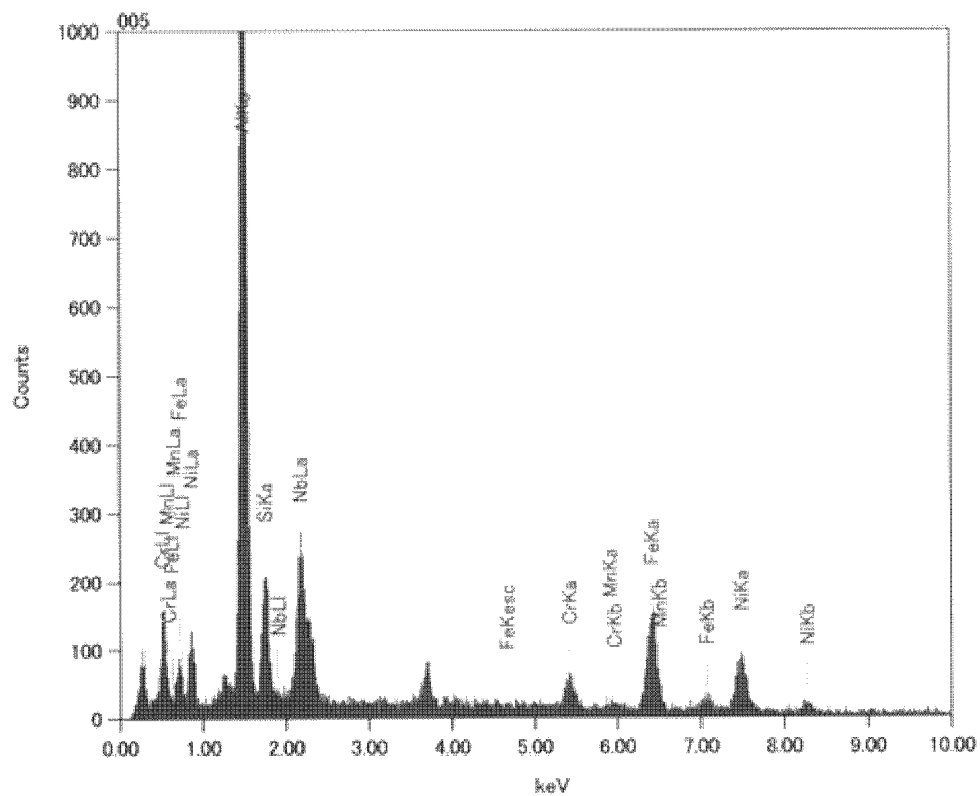


[図2]

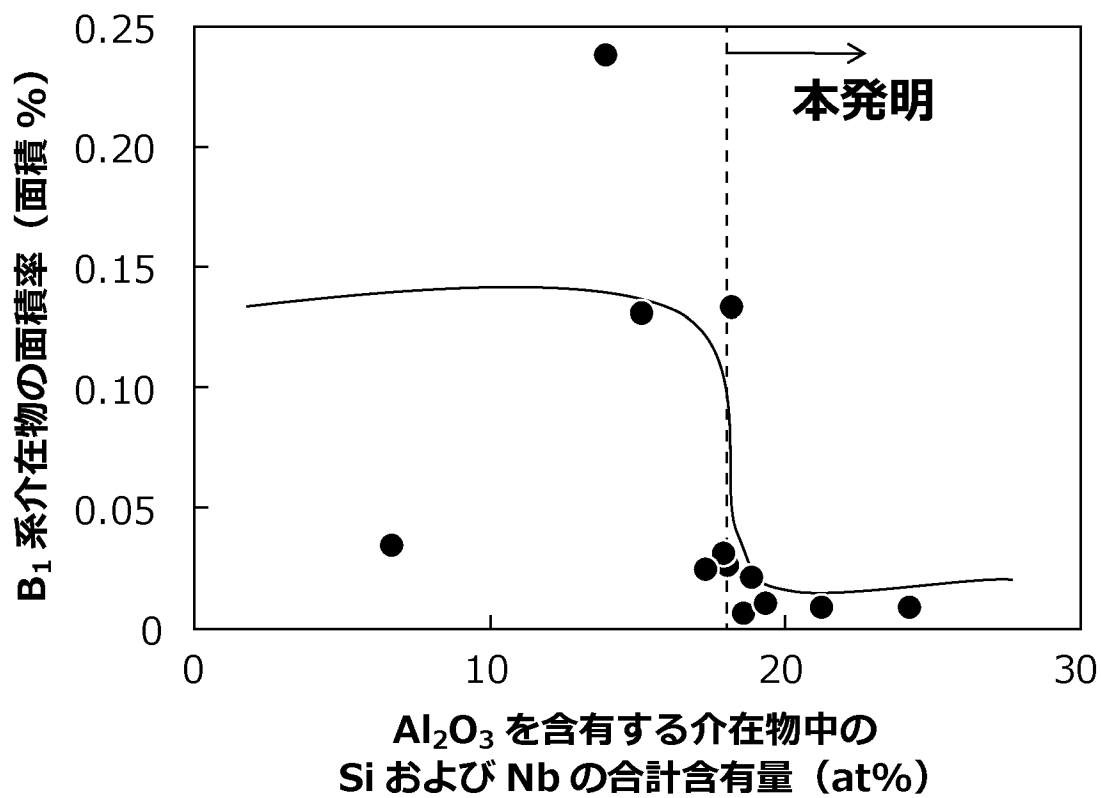
(a) 図1の白色介在物



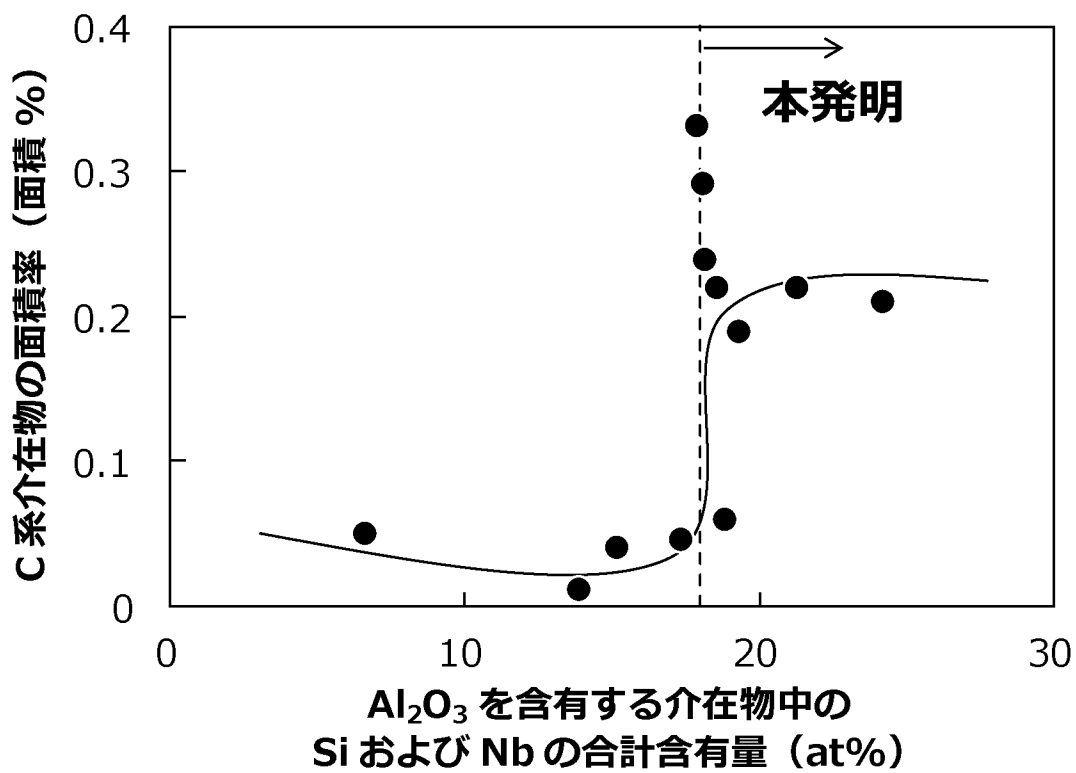
(b) 図1の黑色介在物



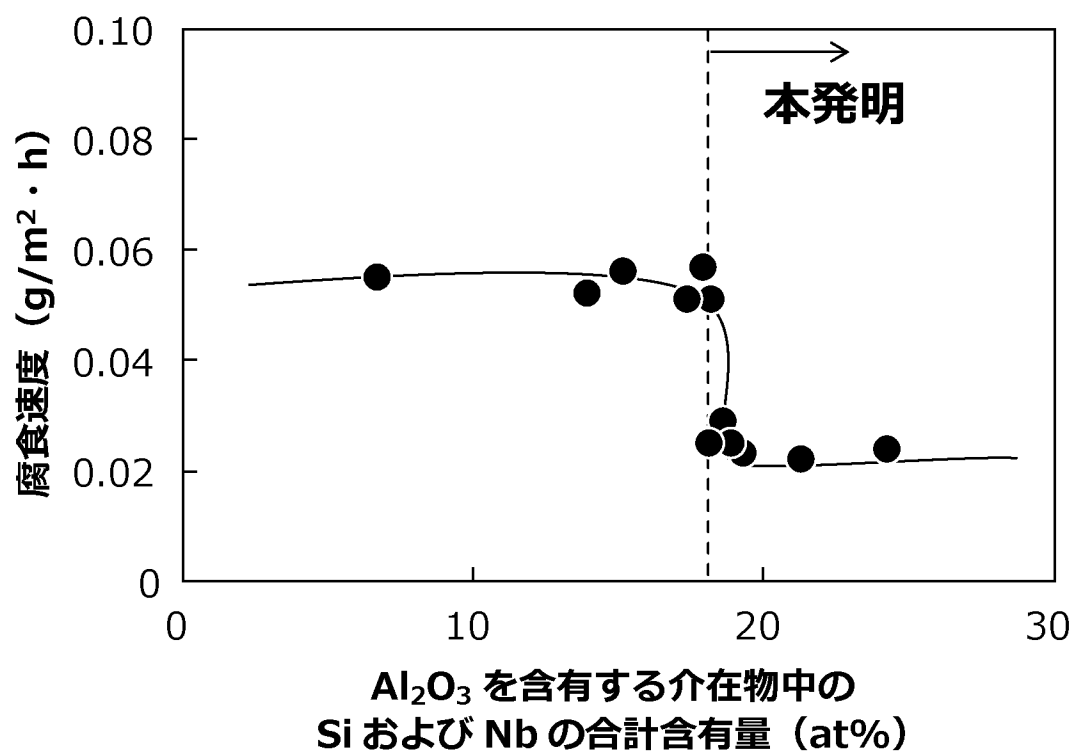
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(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, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2013/018629 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0042] to [0059]; examples & US 2014/0294659 A1 page 6, right column; paragraphs [0049] to [0066]; examples & EP 2738281 A1 & KR 10-2014-0040864 A & CN 103842547 A	1
A	JP 8-144020 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 04 June 1996 (04.06.1996), (Family: none)	1

☒ 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
04 July 2016 (04.07.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/064386

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 5-287460 A (NKK Corp.), 02 November 1993 (02.11.1993), (Family: none)	1
E,X	JP 2016-79481 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 16 May 2016 (16.05.2016), claims; paragraphs [0041] to [0056]; examples (Family: none)	1

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

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, C22C38/58

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	WO 2013/018629 A1（新日鐵住金株式会社）2013.02.07, 請求の範囲, [0042]-[0059], 実施例 & US 2014/0294659 A1, 第6頁右欄, [0049]-[0066], EXAMPLES & EP 2738281 A1 & KR 10-2014-0040864 A & CN 103842547 A	1
A	JP 8-144020 A（住友金属工業株式会社）1996.06.04,（ファミリーなし）	1
A	JP 5-287460 A（日本鋼管株式会社）1993.11.02,（ファミリーなし）	1

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

04.07.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

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）

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
E, X	JP 2016-79481 A (新日鐵住金株式会社) 2016.05.16, [特許請求の 範囲], [0041]-[0056], 実施例 (ファミリーなし)	1