(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7018537号
(P7018537)

(45)発行日　令和4年2月10日(2022.2.10)

(24)登録日　令和4年2月2日(2022.2.2)

| (51)国際特許分類 | | FI | | |
|---|---|---|---|---|
| *C22C 38/00 (2006.01)* | | C22C | 38/00 | 302Z |
| *C22C 38/54 (2006.01)* | | C22C | 38/54 | |
| *C22C 38/50 (2006.01)* | | C22C | 38/50 | |
| *C21D 8/02 (2006.01)* | | C21D | 8/02 | D |
| *C21C 7/00 (2006.01)* | | C21C | 7/00 | A |

請求項の数　5　（全19頁）

(21)出願番号　特願2021-134177(P2021-134177)
(22)出願日　令和3年8月19日(2021.8.19)
審査請求日　令和3年9月9日(2021.9.9)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000232793
日本冶金工業株式会社
東京都中央区京橋１丁目５番８号
(74)代理人　100096884
弁理士　末成 幹生
(72)発明者　冀 欣
神奈川県川崎市川崎区小島町４－２ 日本冶金工業株式会社 技術研究所内
(72)発明者　前田 大樹
神奈川県川崎市川崎区小島町４－２ 日本冶金工業株式会社 技術研究所内
(72)発明者　韋 富高
神奈川県川崎市川崎区小島町４－２ 日本冶金工業株式会社 技術研究所内
(72)発明者　轟 秀和
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　溶接性に優れる析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下質量％にて、Ｃ：０．０３０～０．０６５％、Ｓｉ：１．０～２．０％、Ｍｎ：０．５１～１．５０％、Ｐ：０．０４％以下、Ｓ：０．００２０％以下、Ｎｉ：４．０～１０．０％、Ｃｒ：１１．０～１８．０％、Ｍｏ：０．１～１．５０％、Ｃｕ：０．３０～６．０％、Ａｌ：０．００５～０．２％、Ｓｎ：０．００３～０．０３０％、Ｎ：０．００１～０．０１５％、Ｔｉ：０．１５～０．４５％、Ｎｂ：０．１５～０．５５％、Ｃａ：０．００２５％以下、Ｍｇ：０．０００１～０．０１５０％、Ｏ：０．０１％以下を含有し、残部Ｆｅ及び不可避的不純物からなるとともに、式（１）を満足し、式（２）のδｃａｌ．（％）が１．０～９．０であることを特徴とする析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼。
Ｓｎ＋０．００９Ｃｕ ≦ ０．０６ …（１）
δｃａｌ．（ｖｏｌ．％） ＝ ４．３×（１．３Ｓｉ＋Ｃｒ＋Ｍｏ＋２．２Ａｌ＋Ｔｉ＋Ｎｂ）－３．９（３０Ｃ＋３０Ｎ＋Ｎｉ＋０．８Ｍｎ+０．３Ｃｕ)－３１．５ …（２）
【請求項２】
Ｂ：０．００１０～０．００２０％を含有することを特徴する請求項１に記載の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼。
【請求項３】
式（３）を満足することを特徴とする請求項１または２に記載の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼。

Ｎｂ－Ｔｉ　＞　０　…（３）
【請求項４】
請求項１～３のいずれかに記載の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法であって、Ｎｉ合金屑、鉄屑やステンレス屑、フェロクロム、フェロニッケル、純ニッケル、メタリッククロムの原料を電気炉で溶解し、その後、耐火物にはマグクロやドロマイトをライニングしたＡＯＤ炉あるいはＶＯＤ炉において、酸素ガスおよびアルゴンガスを吹精して脱炭精錬すると共に、生石灰、蛍石、Ａｌ、Ｓｉを投入して、ＣａＯ：４０～７０％、$SiO_2$：１～２０％、$Al_2O_3$：５～２０％、ＭｇＯ：５～２０％、Ｆ：１～１０％で構成されるＣａＯ－$SiO_2$－$Al_2O_3$－ＭｇＯ－Ｆ系スラグを形成し、脱硫、脱酸処理した後、Ｔｉ源、Ｎｂ源を投入し、上記ＡＯＤ炉あるいはＶＯＤによる精錬後、ＬＦ工程で成分調整、温度調整を行った後、連続鋳造して矩形スラブを製造し、その後、熱間圧延し、必要に応じて冷間圧延し、固溶化熱処理することを特徴とする析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。
【請求項５】
前記固溶化熱処理は、９００～１１５０℃で行うことを特徴とする請求項４に記載の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、スチールベルト、高強度バルブ部材、溶接ベローズ等の高強度であることを求められる用途に好適な析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の溶接性改善に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、マルテンサイト組織に時効処理を施すことで容易に高い強度を得ることができるため、スチールベルトなどに広く用いられており、その代表的なものはＳＵＳ６３０である。この鋼は、ε－Ｃｕ相を時効熱処理により析出させ、強度を高めるもので、その到達強度は１５００ＭＰａ程度である。
【０００３】
この鋼以外では、例えば、特許文献１、２に、Ｔｉ、Ｓｉを添加したマルテンサイト系ステンレス鋼が提案されており、溶接部の軟化を抑制する組成、製造方法が提案されている。これは溶接時の入熱でマルテンサイト組織が逆変態し、結晶粒の粗大化とともに析出硬化元素の意図しない析出が生じ、結果として強度、靭性が母材や溶接金属部より劣ってしまうことを防止したものである。この面からの対策は十分であるが、実際に溶接部に生じる割れ、アンダーカットなどの溶接施工に直接的に関わる課題への対応は不十分である。
【０００４】
同じく特許文献３には、強化元素としてＴｉとＮｂを複合させた新たな強化機構に基づく鋼が開示してある。強度レベルは満足のいくレベルであるが、溶接性に関する対応は行われていない。
【０００５】
さらに、特許文献４では、Ａｌを添加し高強度化を図り、製造性を改善した鋼が提案されているが、Ａｌに起因する酸化物が溶接ビード上に生じやすく、スチールベルトの様に溶接部の特性が重視される用途への適用は進んでいない。
【０００６】
以上の様に高強度化の要求に対し種々の対策が提案され、さらに溶接部の軟化抑制についても対策が提案されている。しかしながら、大切な特性の一つである溶接性の確保に対する対応が十分ではない。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】

【文献】特開昭５９-４９３０３号公報
特開平５－２７１７６９号公報
特許第６７７６４６７号
特許第４８７０８４４号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼においては、高強度化の要求に対し強化元素を種々添加し高強度化を図っているものの、例えば、スチールベルト用途などで問題となる溶接性に対する検討が全くといっていいほど行われていない。そこで、本発明の目的は、優れた強度レベルの析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の溶接性を向上させることである。さらにその成分を有するステンレス鋼を造り込む製造方法を提案することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明は上記状況に鑑みてなされたものであり、本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、以下質量%にて、Ｃ：０．０３０～０．０６５%、Ｓｉ：１．０～２．０%、Ｍｎ：０．５１～１．５０%、Ｐ：０．０４%以下、Ｓ：０．００２０%以下、Ｎｉ：４．０～１０．０%、Ｃｒ：１１．０～１８．０%、Ｍｏ：０．１～１．５０%、Ｃｕ：０．３０～６．０%、Ａｌ：０．００５～０．２%、Ｓｎ：０．００３～０．０３０%、Ｎ：０．００１～０．０１５%、Ｔｉ：０．１５～０．４５%、Ｎｂ：０．１５～０．５５%、Ｃａ：０．００２５%以下、Ｍｇ：０．０００１～０．０１５０%、Ｏ：０．０１%以下を含有し、残部Ｆｅ及び不可避的不純物からなるとともに、式（１）を満足し、式（２）のδｃａｌ．（%）が１．０～９．０であることを特徴とする。
Ｓｎ＋０．００９Ｃｕ ≦ ０．０６ …（１）
δｃａｌ．（ｖｏｌ．%） ＝ ４．３×（１．３Ｓｉ＋Ｃｒ＋Ｍｏ＋２．２Ａｌ＋Ｔｉ＋Ｎｂ）－３．９（３０Ｃ＋３０Ｎ＋Ｎｉ＋０．８Ｍｎ+０．３Ｃｕ)－３１．５ …（２）
【００１０】
本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、Ｂ：０．００１０～０．００２０%を含有することを好ましい態様とする。
【００１１】
本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、式（３）を満足することを好ましい態様とする。
Ｎｂ－Ｔｉ ＞ ０ …（３）
【００１２】
また、本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法は、上記析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法であって、Ｎｉ合金屑、鉄屑やステンレス屑、フェロクロム、フェロニッケル、純ニッケル、メタリッククロムの原料を電気炉で溶解し、その後、耐火物にはマグクロやドロマイトをライニングしたＡＯＤ炉あるいはＶＯＤ炉において、酸素ガスおよびアルゴンガスを吹精して脱炭精錬すると共に、生石灰、蛍石、Ａｌ、Ｓｉを投入して、ＣａＯ：４０～７０%、$SiO_2$：１～２０%、$Al_2O_3$：５～２０%、ＭｇＯ：５～２０%、Ｆ：１～１０%で構成されるＣａＯ－$SiO_2$－$Al_2O_3$－ＭｇＯ－Ｆ系スラグを形成し、脱硫、脱酸処理した後、Ｔｉ源、Ｎｂ源を投入し、上記ＡＯＤ炉あるいはＶＯＤによる精錬後、ＬＦ工程で成分調整、温度調整を行った後、連続鋳造して矩形スラブを製造し、その後、熱間圧延し、必要に応じて冷間圧延し、固溶化熱処理することを特徴とする。
【００１３】
本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法は、固溶化熱処理は、９００～１１５０℃で行うことを好ましい態様とする。
【図面の簡単な説明】
【００１４】

【図１】（ａ）は溶け込み深さに及ぼすＳｉ量の影響を示すグラフ、（ｂ）は溶接ビード幅に及ぼすＳｉ量の影響を示すグラフである。
【図２】（ａ）は溶接ビード凹凸個数に及ぼすＡｌ量の影響を示すグラフ、（ｂ）は溶接ビード凹凸個数に及ぼすＴｉ量の影響を示すグラフである。
【図３】溶接ビード上の凹凸個数に及ぼすＴｉ、Ｎｂ添加量の影響を示すグラフである。
【図４】バレストレイン試験において溶接割れ発生におよぼすＣｕ量の影響を示すグラフである。
【図５】溶接割れ発生に及ぼすＣｕ、Ｓｎ量の影響を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
スチールベルトの溶接は、溶接棒を使わず、Ｉ開先を形成し１パス溶接で行われるのが一般的である。入熱を必要最小限として施工した後、溶接ビードは表裏ともに母材と同じ板厚まで除去する、いわゆるビードカットが適用される。しかしながら、最近は厚肉化の傾向が強く、１パス溶接では完了できない様な厚いベルト、例えば板厚３．５ｍｍｔを越えるスチールベルトが実用化されている。さらに広幅化に対する要求も強く、５ｆｔ．幅のベルトが実用化されている。このようになると、溶接性の考え方もより厳しいものへと変わってきている。溶接棒を使わないのは従来と同じであるが、溶接パス数は３ないし４パスとなることで、（１）従来よりも大きな入熱で施工しても、溶接時に割れなどの欠陥が発生しないこと、（２）パス間でビード表面の酸化スケール除去が行われるため、酸化スケールの発生が少なく、ビード表面が平滑で処理が容易であることが必要で、これを５ｆｔ．長さで行っても安定していることが求められている。特に、（２）の処理が不十分な場合、次パスで溶接欠陥を発生させるため良化が求められている。
【００１６】
発明者らは、上記課題の解決に向けて鋭意研究を行った。優れた溶接性を付与するために、従来よりも板厚の厚い素材に入熱の大きな溶接を行い、溶け込み性を確保しつつ、耐溶接割れ性、ビード形状が確保できる組成の検討を広く行った。
【００１７】
１４．２％Ｃｒ－６．８％Ｎｉ－１．５％Ｓｉ－０．７％Ｍｏ－０．７％Ｃｕ－０．３５％Ｔｉ－０．３５％Ｎｂをベース組成とし、注目する元素について表１の範囲で種々変化させ実験室溶解を行った。広い組成範囲で検討することが目的なので、ベース組成とした元素についても変化させた。溶解は高周波誘導炉を用い、それぞれ１０ｋｇで溶解した。その後、熱間鍛造を施すことで５．３ｍｍｔとした。さらに１０５０℃×５ｍｉｎの固溶化熱処理を施し、水冷した後、酸洗を施し、各種試験に供した。溶け込み性の評価には板厚を揃えることが必要なため、シェーパーにて両面から研削し５．０ｍｍｔとしたもので評価を行った。表面の仕上げは▽▽▽（ＪＩＳ記号）とした。板厚が厚いということは、抜熱が大きく溶け込みを確保するのはより難しくなる。この様な、実際の製造工程を起こり得る状況を想定し、５ｍｍｔという板厚を選択した。
【００１８】
この供試材を用い２つの試験を行った。一つは、ＴＩＧ溶接による１パスのビードオンプレート試験である。溶接条件は、溶接電流：１２５Ａ、溶接速度：８０ｍｍ／ｍｉｎ、シールガス：Ａｒ＋３％$H_2$、１５Ｌ／ｍｉｎと設定した。これら溶接を施したものについて、（１）断面観察を行うことで溶け込み深さ、幅、（２）外観（凹凸）を評価した。
【００１９】
【表１】

| C | Si | Mn | S | Ni | Cr | Mo | Cu |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ～0.065% | ～2.6% | ～2.0% | 0.0005～0.0015% | 5～7% | 12.5～16.0% | ～2.0% | ～6.6% |
| Al | Ti | Nb | Sn | B | Mg | Ca | |
| ～0.25% | ～0.55% | ～0.55% | ～0.045% | ～0.005% | ～0.025% | ～0.0030% | |

【００２０】
溶け込み性に及ぼすＳｉの影響を調べた結果を図１に示す。Ｓｉ量が増加するにしたがって、溶け込み深さが大きくなる。これに伴いビード幅も大きくなる傾向が確認された。ビード幅が大きくなることは凹形状となる傾向であり好ましくはない。そこで、種々の元素を変化させて溶け込み深さのみを効果的に深くする元素がないか検討した。その結果、Ｍｎ量を増加させると、溶け込み深さはやや浅くなるものの、ビード幅の広がりは抑制されること、同じくＳ量についても低減すると溶け込み深さはほとんど変化しないのに対し、ビード幅の広がりは抑制する効果が得られることが判った。時効硬化性を付与するためＳｉの添加は必須であるが、添加によるビード幅の広がりを抑制するためにＭｎ量の適正化、Ｓ量の低減が必要であることが判った。
【００２１】
次に、溶接後の溶接ビードが十分に安定した終了点付近の箇所を選び、ビードの長さ３０ｍｍ中にある高さが０．２ｍｍ以上の凹凸の個数をカラー３Ｄレーザー顕微鏡（キーエンス製、ＶＫ－９７１９）で測定し、評価した。ここで凹凸高さを０．２ｍｍで区切ったのは、例えば１パス溶接後、次パスを溶接するために行うグラインダー研磨に要する時間が長くなるためである。溶接ビード上の凹凸は、酸化物、窒化物、あるいはこれらが混在するものなど多様であったが、構成する元素としては、Ａｌ、Ｔｉ、Ｎ、Ｏが主であり、Ｍｇ、Ｃａが観察されるものもあった。これに対し、Ｎｂはほとんど観察されず、凹凸を悪化させる傾向はないと判断した。凹凸個数におよぼすＡｌ、Ｔｉ量の影響を図２に示す。いずれも添加量が増えるにしたがって凹凸個数が増えており、溶接ビード凹凸を良化させるにはできる限り少ない方がよい。Ｔｉは時効硬化をもたらす重要な元素であり低減が難しい。これよりＡｌ量を厳しく制限することが必要である。
【００２２】
時効硬化性を示すＮｂについては凹凸部に確認されなかったことから、Ｎｂを上手に活用すべきことが示唆された。これを確認した結果として、溶接ビード上の凹凸個数に及ぼすＴｉ、Ｎｂ添加量の影響を図３に示す。Ｔｉ、Ｎｂ量を種々変化させて評価したところ、Ｎｂ量が多くなっても凹凸個数はそれほど変化せず、Ｔｉ量の方を制御すべきことが判った。Ｔｉ、Ｎｂとも、これらを増加させるとより大きな硬化が得られる。Ｔｉ＋Ｎｂ量の和として、この図を見てみると、例えば、Ｔｉ＋Ｎｂ＝０．６％となる点線をみてみると、Ｎｂ量の割合が増えるに従って良化することが判る。これより、Ｔｉ、Ｎｂという硬化元素の添加量はＮｂ＞Ｔｉとした方がより凹凸が軽減されることが判った。また、Ｍｇ、Ｃａが観察されたことからも、これら元素の上限も制限すべきである。
【００２３】
もう一つは、トランスバレストレイン試験を行い、溶接に関する割れ発生の有無を比較した。試験片のサイズは、５．０ｔ×６５ｗ×１３０ｌとして上記の供試材で、試験装置は、都島製作所製、ＢＴＭ－３８０を用いた。ＴＩＧ溶接の条件は、溶接電流１２０Ａ、溶接速度１００ｍｍ／ｍｉｎ、シールガスはＡｒで流量は１５Ｌ／ｍｉｎとした。曲げ治具は５００Ｒを採用したので、０．５％の歪が表面に付与される計算となる。チールベルト製造時を想定し、非常に小さな歪を採用し、歪速度は１０ｍｍ／ｓｅｃとした。試験結果の評価は、割れの有無、割れがある場合は、５０倍で観察し割れの長さを全て測定、それらの和である総割れ長さにより行った。
【００２４】
Ｓｎ量を概ね一定としてＣｕ量の影響を評価した結果を図４に示す。これよりＣｕ量が増加すると割れは総割れ長さは大きくなり、Ｓｎ量が多いとＣｕ量が少ない領域でも割れが発生する様になることが判った。ビード処理を考えるとゼロであることが最適であるが、総長さが２ｍｍ程度の長さであれば、１つ１つの割れ深さは１ｍｍ以下であったためビード処理で問題なく除去できる。よって、閾値を２ｍｍとした。
【００２５】
この評価をもとに、Ｃｕ、Ｓｎ量と総割れ長さの関係を示したものを図５に示す。Ｃｕ、Ｓｎ量が多いと割れが酷く不適である範囲があることが判った。この図より境界を設定し

たものが式（１）であり、時効硬化性を付与するＣｕの添加量に対し、溶接で割れを抑制し添加可能な範囲を示すものである。

Ｓｎ＋０．００９Ｃｕ ≦ ０.０６ …（１）

【００２６】

同じ方法で評価した結果、Ｓ、Ｐの低減が有効であること、式（２）で示す計算式δｃａｌ．での制御も有効で、さらにＢの添加は割れを助長すること、特にＮｂが共存する場合に顕著であることを確認した。

【００２７】

次に、各成分の限定理由について説明する。

Ｃ：０．０３０～０．０６５％

Ｃはオーステナイト相を安定化する元素であり、δフェライト相の生成を抑制するために制御するべき元素である。含有することでマルテンサイト相の強化にも寄与し、本発明において強度を発現させる重要な元素である。よって、その下限を０．０３０％とする。しかしながら、過剰に含有すると残留オーステナイト相の増加を招き、逆に強度を低下させる。また、湯流れが過剰に良くなり、溶接ビード形状を理想の凸形状に制御し難くなる。よって、その上限を０．０６５％とする。好ましくは、０．０３２～０．０６０％、より好ましくは、０．０３５～０．０５０％とする。

【００２８】

Ｓｉ：１．０～２．０％

Ｓｉは脱酸のために添加される元素であるが、本発明においては、時効熱処理によりＧ相を析出させる役目を担っており、強度を得るのに必要な重要元素である。また、溶接時に溶け込みを良化させるため必要な元素であり、これら効果を得るには少なくとも１．０％以上の添加が必要である。しかしながら、過剰に添加するとδフェライト相の増加を招き熱間加工性が悪化、さらに溶け込みが過剰に良化すると溶接ビードを理想の凸形状に制御し難くなる。よって、その上限を２．０％とする。好ましくは、１．２０～１．８５％、より好ましくは、１．３０～１．８０％とする。

【００２９】

Ｍｎ：０．５１～１．５０％

Ｍｎはオーステナイト相を安定にする元素であり、δフェライト相の生成を抑制する効果がある。さらに、Ｓｉ添加を必須としている本発明鋼の場合、Ｓｉによる溶け込み性が過剰に良くなることを抑制する効果もある。このため、少なくとも０．５１％以上の添加は必要である。しかしながら、過剰に含有すると残留オーステナイト相の増加を招き、強度を低下させ、さらにＭｎＳを形成し耐食性も低下させる。このため上限を１．５０％とする。好ましくは、0.７０～１．３５％、より好ましくは０．７５～１．２５％とする。

【００３０】

Ｐ：０．０４％以下

Ｐは鋼中に不可避的に混入する元素であり、結晶粒界に偏析し、連続鋳造や溶接時の最終凝固部にも濃縮し、凝固割れを助長し、さらに熱間可能性の低下も招くためできる限り低減することが望ましい。しかしながら、極端に低減することは製造コストの上昇を招くため、その上限を０．０４％とする。好ましくは、０．０３５％以下、より好ましくは０．０３０％以下とする。

【００３１】

Ｓ：０．００２０％以下

ＳはＰと同様、鋼中に不可避的に混入してくる元素であり、Ｍｎと化合し介在物（ＭｎＳ）を形成し耐食性を低下させるため、できる限り低減することが望ましい。さらに、粒界に偏析し熱間加工性を低下させるため、この点からも低減する必要がある。よって、その上限を０．００２０％とする。好ましくは０．００１５％以下、より好ましくは０．００１０％以下とする。この範囲に制御するには、Ａｌ濃度とスラグ濃度を本願発明の範囲に制御することが重要である。

３（ＣａＯ）+２Ａｌ+３Ｓ＝２（$Al_2O_3$）＋３（ＣａＳ） …（Ａ）

括弧内はスラグ中の成分、下線は溶鋼中成分を表す。Ａｌを添加することで（Ａ）式が進行し、上記のＳ濃度に制御することが可能である。

【００３２】

Ｎｉ：４．０～１０．０％

Ｎｉはオーステナイト相を安定にする元素であり、δフェライト相の生成を抑制する効果がある。さらに時効熱処理によりＧ相を形成し、強度上昇に寄与する本発明における重要元素の１つである。これら効果を得るためには少なくとも４．０％以上の添加が必要である。しかしながら、過剰に添加すると残留オーステナイト相の増加を招き、強度を低下させてしまう。このため、上限は１０．０％とする。好ましくは、６．０～９．０％、より好ましくは６．５～８．５％とする。

【００３３】

Ｃｒ：１１．０～１８．０％

Ｃｒは耐食性を確保するために必要な元素であり、少なくとも１１．０％は必要である。しかしながら、過剰に添加すると、δフェライト相の生成を促進し熱間加工性の低下を招く。このため、上限を１８．０％とする。好ましくは、１２．０～１７．０％、より好ましくは、１３．０～１６．０％とする。

【００３４】

Ｍｏ：０．１～１．５０％

Ｍｏは耐食性を確保するために必要な元素であり、少なくとも０．１％の添加は必要である。しかしながら、過剰に添加すると、δフェライト相の生成を促進し熱間加工性の低下を招く。このため、上限を１．５０％とする。好ましくは、０．６～１．２０％、より好ましくは、０．７～１．００％とする。

【００３５】

Ｃｕ：０．３０～６．０％

ＣｕはオーステナイトＣｕ相を安定化させる元素であり、δフェライト相の生成を抑制する効果がある。さらに時効熱処理によりＣｕ相を形成し、強度上昇に寄与する本発明における重要元素の１つであり、少なくとも０．３０％の添加は必要である。しかしながら、過剰に添加をすると残留オーステナイト相の増加を招き、さらに熱間加工性も悪化させる。加えて、Ｓｎとの共存で溶接割れの発生を助長させるため、その上限を６．０％とする。好ましくは、０．４０～４．０％、より好ましくは０．５０％～２．０％とする。

【００３６】

Ａｌ：０．００５～０．２％

Ａｌは脱酸のために添加する元素であり、酸化が容易で溶湯中への添加歩留りが悪いＮｂ、Ｔｉを安定的に含有させるのに極めて重要な元素である。

$$3(NbO)+2\underline{Al}=(Al_2O_3)+3\underline{Nb} \quad \cdots(B)$$

$$3(TiO_2)+4\underline{Al}=2(Al_2O_3)+3\underline{Ti} \quad \cdots(C)$$

（Ｂ）、（Ｃ）式を十分右辺に進行させて、ＮｂとＴｉを溶鋼中に歩留まらせるには、最低０．００５％必要である。さらに、マルテンサイト変態開始温度を高くする元素であり、Ｍｓ点の制御へ使える有用な元素である。このため、少なくとも０．００５％以上の添加が必要である。しかしながら、過剰な添加は、δフェライト相の増加を招き、さらに熱間加工性を悪化させる。また、スラグ中のＣａＯとＭｇＯを過剰に還元してしまい、本願発明のＣａとＭｇの範囲を超えて高くしてしまう。

$$3(CaO)+2\underline{Al}=(Al_2O_3)+3\underline{Ca} \quad \cdots(D)$$

$$3(MgO)+2\underline{Al}=(Al_2O_3)+3\underline{Mg} \quad \cdots(E)$$

さらに、溶接ビード上に異物形成を促進、凹凸を増加させるため、その上限は０．２％と制御すべきである。好ましくは、０．００７～０．０１７％、より好ましくは０．００９～０．０１５％とする。

【００３７】

Ｓｎ：０．００３～０．０３０％

Ｓｎは微量添加でも耐食性を良化させる有用な元素であり、この効果を得るためには少な

くとも０．００３％の添加は必要である。しかしながら、過剰に添加する溶接割れの発生を招き、特にＣｕが必須添加元素となっている本発明鋼においては、その上限を０．０３０％と制限すべきである。好ましくは、０．００４～０．０２５％、より好ましくは０．００５～０．０２０％とする。

【００３８】

Ｎ：０．００１～０．０１５％

Ｎはオーステナイト相を安定化する元素であり、δフェライト相の生成を抑制するために制御するべき元素である。含有することでマルテンサイト相の強化にも寄与し、本発明において強度を発現させる重要な元素である。よって、その下限を０．００１％とする。しかしながら、過剰に含有すると残留オーステナイト相の増加を招き、逆に強度低下をさせる。また、主にＴｉと窒化物を形成し、延性低下の原因となる。よって、その上限を０．０１５％とする。好ましくは、０．００２～０．０１３％、より好ましくは、０．００３～０．０１０％とする。

【００３９】

Ｔｉ：０．１５～０．４５％

ＴｉはＳｉ、Ｎｉ、ＮｂとともにＧ相を形成し、時効熱処理により強度上昇に寄与する重要元素である。このためには、少なくとも０．１５％以上の添加が必要である。しかしながら、過剰に添加するとδフェライト相の増加を招き、熱間加工性を悪化させる。さらに、溶湯の粘性を高めるため溶接ビードの表面凹凸を大きくし、溶接の手間を著しく増加させてしまう。よって、その上限を０．４５％とする。好ましくは、０．２０～０．４０％、より好ましくは、０．２５～０．３５％とする。本願発明の範囲に効率良く添加するには、本願発明のＡｌ濃度に制御することが肝要である。

【００４０】

Ｎｂ：０．１５～０．５５％

ＮｂはＳｉ、Ｎｉ、ＮｂとともにＧ相を形成し、時効熱処理により強度上昇に寄与する重要元素である。同じ効果を有するＴｉは溶接ビード形状を悪くするが、Ｎｂにはその傾向は小さく優先的に添加すべき元素である。このためには、少なくとも０．１５％以上の添加が必要である。しかしながら、過剰に添加するとδフェライト相の増加を招き、熱間加工性を悪化させる。よって、その上限を０．５５％とする。好ましくは、０．２０～０．５０％、より好ましくは、０．２５～０．４５％とする。本願発明の範囲に効率良く添加するには、本願発明のＡｌ濃度に制御することが肝要である。

【００４１】

Ｓｎ－０．００９Ｃｕ ≦ ０．０６

溶接部の割れを抑制し、良好な溶接ビードを得るために必要な関係式であり、Ｃｕ、Ｓｎ量を制御することで効果的に割れを抑制できる。この関係式を満たす様にＣｕ、Ｓｎ添加量を制御するとよい。好ましくは、（１）’、より好ましくは（１）”とする。

Ｓｎ－０．００９Ｃｕ ≦ ０．０５５ …（１）’

Ｓｎ－０．００９Ｃｕ ≦ ０．０４５ …（１）”

【００４２】

δｃａｌ．（ｖｏｌ．％） １．０～９．０％

δｃａｌ．（ｖｏｌ．％） ＝ ４．３（１．３Ｓｉ＋Ｃｒ＋Ｍｏ＋２．２Ａｌ＋Ｔｉ＋Ｎｂ）－３．９（３０Ｃ＋３０Ｎ＋Ｎｉ＋０．８Ｍｎ＋０．３Ｃｕ）－３１．５

δｃａｌ．は連続鋳造にて製造したスラブに生成するδフェライト相の体積％を予測するもので、溶接ビードのδフェライト相も同じく予測できる計算式である。本発明で適用できるようにＴｉの項を加えたものである。式中の元素記号は、その成分の含有量（ｍａｓｓ％）を示す。この値が１．０％未満の場合、入熱の大きな溶接を適用した場合、凝固割れが発生する頻度が高くなる。一方、９．０％を越える場合、溶接部をそのまま時効熱処理した場合、十分な硬化が得られない。よって、１．０～９．０℃の範囲に制御する必要がある。好ましくは２．０～７．０％、より好ましくは２．５～６．５％とする。

【００４３】

Ｃａ：０．００２５％以下
Ｃａは（Ｄ）式に従ってスラグから混入する元素であり、溶接ビード表面の性状を悪くし、酸化物となり研磨性を悪くする。本願発明のＡｌ濃度範囲、スラグ組成に制御することでＣａ濃度は低く制御できる。このように、０．００２５％以下とする必要がある。好ましくは、０．００１５％以下、より好ましくは０．００１０％以下である。
【００４４】
Ｏ：０．０１％以下
Ｓｉ、Ａｌ、Ｍｇなどと酸化物を形成し介在物となり、耐食性、靭性を低下させる。さらに、溶接ビード上に浮上し除去の負荷を著しく高める。この範囲に制御するためにはＡｌ濃度を本願発明の範囲に制御すればよい。このように、できる限り低減し０．０１％以下とすることが必要である。好ましくは０．００７０％以下、より好ましくは０．００５０％以下である。
【００４５】
Ｂ：０．００１０～０．００２０％
Ｂは熱間加工性の改善のために添加され、その効果を得るにはすくなとも０．００１０％以上の添加は必要である。しかしながら、０．００２０％を越えると凝固割れ、溶接時の割れの発生を助長する。特にＮｂの添加量が多い場合に顕著である。よって、０．００１０～０．００２０％とする。好ましくは、０．００１１～０．００１９％、より好ましくは０．００１２～０．００１８％とする。
【００４６】
Ｍｇ：０．０００１～０．０１５０％
Ｍｇは、添加により熱間加工性を良化させる元素である。このため、０．０００１％以上添加される。しかしながら、Ｍｇを一定量以上に含有すると介在物が増加し、溶接ビードの外観を悪くする。さらに、熱間加工性を著しく劣化させてしまう。従って上限は０．０１５０％とする。好ましくは、０．０００５～０．０１３０％、より好ましくは０．００１～０．０１００％である。この範囲に制御するために（Ｅ）式に従い、スラグから供給する。
【００４７】
Ｎｂ－Ｔｉ＞０
本発明では、Ｇ相を形成するためにＴｉ、Ｎｂという２種の元素を複合添加し活用しているが、強化の主体をＴｉとした場合、溶湯の粘性を高める効果のため溶接部のビード上に凹凸を生じさせ手直しが多くなり好ましくない。このため、強化の主体をＮｂとし、高強度化を求められる場合、Ｎｂを増量するというのが本発明の指針である。よって、Ｎｂ－Ｔｉ＞０と規定する。好ましくはＮｂ－Ｔｉ≧０．０５、より好ましくはＮｂ－Ｔｉ≧０．１０とする。
【００４８】
本発明の析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼は、上記成分以外の残部は、Ｆｅおよび不可避的不純物からなる。ここで、上記不可避的不純物とは、ステンレス鋼を工業的に製造する際、種々の要因によって不可避的に混入してくる成分であり、かつ、本発明の作用効果に悪影響を及ぼさない範囲で含有を許容されるものを意味する。
【００４９】
次に、本発明に係る析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼の製造方法について説明する。まず、Ｎｉ合金屑、鉄屑やステンレス屑、フェロクロム、フェロニッケル、純ニッケル、メタリッククロムなどの原料を電気炉で溶解する。その後、ＡＯＤ炉あるいはＶＯＤ炉において、酸素ガスおよびアルゴンガスを吹精して脱炭精錬すると共に、生石灰、蛍石、Ａｌ、Ｓｉを投入して脱硫、脱酸処理する。ＡＯＤ炉、ＶＯＤ炉の煉瓦はドロマイト、マグクロが適している。その後、ＮｂとＴｉを添加していく。この処理におけるスラグ組成は、ＣａＯ：４０～７０％、$SiO_2$：１～２０％、$Al_2O_3$：５～２０％、ＭｇＯ：５～２０％、Ｆ：１～１０％で構成される$CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-F$系スラグを形成する必要がある。基本的には、上記した通り、脱酸、脱硫、Ｔｉ、Ｎｂの

歩留まり向上、すなわち的確な添加に寄与すること、ならびに、ＣａとＭｇを本願発明の範囲に制御するために本組成が必要である。スラグの組成を上記の通り限定した理由を説明する。

【００５０】

ＣａＯ：４０～７０％

ＣａＯは極めて重要な成分である。４０％以下になると、Ａｌによる脱酸の効果が低下し酸素濃度、硫黄濃度が増加する。しかし、７０％を超えて高いとＣａを溶鋼中に供給しすぎてしまい本願発明の範囲を超えて高くなってしまう。従って、４０～７０％と規定した。ＣａＯ濃度は気石灰で調整する。

【００５１】

$SiO_2$：１～２０％

$SiO_2$は溶融スラグの流動性に寄与する成分である。１％は最低限必要であり、２０％を超えると流動性が高くなりすぎて、煉瓦の溶損に繋がる。そのため、１～２０％と規定した。$SiO_2$濃度は脱酸時のＳｉ添加量で調整する。

【００５２】

$Al_2O_3$：５～２０％

$Al_2O_3$濃度は溶鋼中のＡｌ濃度を本願発明の範囲に制御するために必要な成分である。したがって、５～２０％と規定した。

【００５３】

ＭｇＯ：５～２０％

ＭｇＯは溶鋼中にＭｇを供給するため重要な成分である。そのため、５％は必要であるが、２０％を超えて高すぎると流動性を悪化させ、除滓が出来なくなってしまう。そのため、５～２０％と規定した。ＭｇＯの調整は廃煉瓦などのＭｇＯ源の添加にて行う。

【００５４】

Ｆ：１～１０％

Ｆはスラグの流動性を改善するために、必要な成分である。低すぎると流動性が悪化してしまう。高すぎると流動性が高くなりすぎて、煉瓦を溶損してしまう。そのため、１～１０％と規定した。さらに、Ｎｂ、Ｔｉの歩留まりを向上するために、スラグ中のＮｂＯと$TiO_2$を下記の通り制限する。

【００５５】

ＮｂＯ：１％以下

本願発明のＮｂ濃度に制御するためには、ＮｂＯを１％以下に制御する必要がある。これは、（Ｂ）式に従い、Ａｌを本願発明の範囲に制御することで達成できる。

【００５６】

$TiO_2$：１％以下

本願発明のＴｉ濃度に制御するには、$TiO_2$濃度を１％以下に制御する必要がある。これは、（Ｃ）式に従い、Ａｌを本願発明の範囲に制御することで達成できる。

【００５７】

上記ＡＯＤ炉等による精錬後、ＬＦ工程で成分調整、温度調整を行った後、連続鋳造して矩形スラブを製造し、その後、熱間圧延し、必要に応じて冷間圧延し、所定の板厚で固溶化熱処理を施した後、製品とするものである。固溶化熱処理は、９００～１１５０℃で行う必要がある。これは９００℃未満で行うと析出強化元素、炭化物などの再固溶が十分でなく、その後の時効処理で十分な強度アップが得られない、あるいは耐食性の低下が生じてしまうためである。これに対し１１５０℃を越える温度で熱処理を行った場合、結晶粒径の粗大化を招き、靭性の著しい低下を招き、スチールベルトとして十分な寿命を発揮できない。このため、９００～１１５０℃の範囲で熱処理を行う必要がある。好ましくは９５０～１１００℃であり、より好ましくは９８０～１０７５℃である。また、保持時間は少なくとも１５秒以上は確保することが望ましい。これは、製品全体の均熱を図り、部分的な強度、靭性の不均一を小さくするためであり、板厚を考慮し適時設定すべきである。好ましは、３０秒以上、より好ましくは１分以上である。

【実施例】
【００５８】
以下、実施例によってさらに本発明を詳細に説明する。但し本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。まず、Ｎｉ合金屑、鉄屑やステンレス屑、フェロクロム、フェロニッケル、純ニッケル、メタリッククロムなどの原料を電気炉で溶解した。その後、ＡＯＤ炉あるいはＶＯＤ炉において、酸素ガスおよびアルゴンガスを吹精して脱炭精錬すると共に、生石灰、蛍石、Ａｌ、Ｓｉ等を投入して脱硫、脱酸処理した。この処理にてＣａＯ－ＳｉＯ$_2$－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$－ＭｇＯ－Ｆ系スラグを形成しＮｂとＴｉを添加した。上記ＡＯＤ炉等による精錬後、ＬＦ工程で成分調整、温度調整を行った後、連続鋳造して矩形スラブを製造し、その幅は１６５０ｍｍと、それぞれの化学組成は表２に示す通りであった。
【００５９】

【表２】

| | | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Cu | Al | Ti | Nb | Sn | N | Sn+0.009Cu | δ cal | Ca | O | B | Mg | Nb−Ti | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $TiO_2$ | NbO | F | 計 | 備考 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例 | 1 | 0.063 | 1.04 | 1.48 | 0.039 | 0.0015 | 9.8 | 17.7 | 1.47 | 0.32 | 0.008 | 0.42 | 0.15 | 0.029 | 0.014 | 0.032 | 7.1 | 0.0005 | 0.0063 | | 0.008 | −0.27 | 8.3 | 62.0 | 12.5 | 12.0 | 0.3 | 0.2 | 3.7 | 99.0 | |
| | 2 | 0.064 | 1.97 | 0.68 | 0.038 | 0.0014 | 4.2 | 11.0 | 1.34 | 5.51 | 0.010 | 0.16 | 0.54 | 0.003 | 0.001 | 0.053 | 3.1 | 0.0004 | 0.002 | | 0.011 | 0.38 | 19.2 | 42.3 | 19.8 | 8.6 | 0.7 | 0.4 | 8.3 | 99.3 | |
| | 3 | 0.031 | 1.89 | 1.49 | 0.036 | 0.0014 | 5.0 | 11.9 | 0.13 | 3.80 | 0.081 | 0.44 | 0.51 | 0.028 | 0.015 | 0.060 | 1.9 | 0.0023 | 0.0002 | | 0.013 | 0.07 | 3.8 | 67.3 | 7.3 | 12.3 | 0.1 | 0.1 | 8.2 | 99.1 | |
| | 4 | 0.033 | 1.21 | 0.51 | 0.031 | 0.0012 | 8.6 | 16.1 | 0.65 | 0.43 | 0.012 | 0.21 | 0.19 | 0.004 | 0.011 | 0.008 | 8.3 | 0.0018 | 0.0008 | | 0.007 | −0.02 | 18.3 | 50.6 | 10.3 | 12.3 | 0.8 | 0.8 | 5.2 | 98.3 | |
| | 5 | 0.058 | 1.84 | 1.29 | 0.032 | 0.0013 | 8.9 | 16.7 | 0.25 | 0.49 | 0.006 | 0.35 | 0.48 | 0.004 | 0.002 | 0.008 | 9.0 | 0.0002 | 0.0054 | | 0.0003 | 0.13 | 19.3 | 43.9 | 15.3 | 18.3 | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 99.4 | |
| | 6 | 0.051 | 1.29 | 0.71 | 0.033 | 0.0012 | 6.3 | 12.3 | 1.19 | 2.1 | 0.183 | 0.39 | 0.47 | 0.021 | 0.002 | 0.040 | 3.7 | 0.0024 | 0.0001 | | 0.014 | 0.08 | 7.2 | 66.3 | 8.2 | 8.2 | 0.2 | 0.1 | 9.3 | 99.4 | |
| | 7 | 0.034 | 1.81 | 1.35 | 0.034 | 0.0011 | 6.0 | 12.8 | 1.03 | 3.8 | 0.006 | 0.24 | 0.24 | 0.024 | 0.013 | 0.058 | 2.7 | 0.0001 | 0.0078 | | 0.0005 | 0.00 | 13.3 | 56.7 | 6.9 | 15.9 | 0.8 | 0.7 | 5.6 | 99.9 | |
| | 8 | 0.049 | 1.54 | 1.11 | 0.015 | 0.0001 | 7.6 | 15.2 | 0.90 | 1.9 | 0.121 | 0.30 | 0.42 | 0.006 | 0.009 | 0.023 | 8.5 | 0.0020 | 0.0002 | | 0.009 | 0.12 | 4.2 | 68.7 | 6.3 | 13.5 | 0.2 | 0.1 | 6.3 | 99.3 | |
| | 9 | 0.046 | 1.78 | 1.24 | 0.025 | 0.0005 | 6.8 | 13.2 | 0.98 | 0.61 | 0.092 | 0.26 | 0.44 | 0.019 | 0.006 | 0.024 | 6.1 | 0.0019 | 0.0003 | | 0.0081 | 0.18 | 10.2 | 66.3 | 10.2 | 8.3 | 0.2 | 0.1 | 3.8 | 99.1 | |
| | 10 | 0.041 | 1.32 | 0.65 | 0.017 | 0.0007 | 6.6 | 13.6 | 0.81 | 0.77 | 0.007 | 0.31 | 0.39 | 0.012 | 0.004 | 0.019 | 6.4 | 0.0002 | 0.0083 | | 0.0001 | 0.08 | 17.3 | 46.3 | 12.3 | 15.8 | 0.5 | 0.7 | 6.3 | 99.2 | |
| | 11 | 0.038 | 1.44 | 0.93 | 0.030 | 0.0009 | 7.0 | 14.7 | 0.72 | 1.6 | 0.006 | 0.28 | 0.36 | 0.017 | 0.005 | 0.031 | 8.6 | 0.0001 | 0.0092 | | 0.0002 | 0.08 | 19.8 | 42.1 | 18.6 | 11.8 | 0.9 | 0.8 | 5.9 | 99.9 | |
| | 12 | 0.036 | 1.67 | 1.03 | 0.029 | 0.0004 | 8.4 | 13.9 | 0.86 | 0.85 | 0.052 | 0.30 | 0.29 | 0.009 | 0.007 | 0.017 | 2.3 | 0.0009 | 0.0003 | | 0.0009 | −0.01 | 19.8 | 43.1 | 16.3 | 12.8 | 0.8 | 0.8 | 5.3 | 98.9 | |
| | 13 | 0.040 | 1.71 | 0.77 | 0.020 | 0.0006 | 8.0 | 14.3 | 0.75 | 1.1 | 0.005 | 0.34 | 0.33 | 0.014 | 0.006 | 0.024 | 5.4 | 0.0000 | 0.0069 | | 0.0001 | −0.01 | 16.8 | 52.3 | 7.7 | 15.9 | 0.8 | 0.7 | 5.6 | 99.8 | |
| | 14 | 0.044 | 1.59 | 0.99 | 0.027 | 0.0005 | 8.2 | 15.7 | 0.74 | 1.9 | 0.101 | 0.33 | 0.27 | 0.007 | 0.009 | 0.024 | 8.1 | 0.0021 | 0.0002 | | 0.007 | −0.06 | 2.3 | 69.3 | 8.2 | 10.5 | 0.1 | 0.1 | 9.3 | 99.8 | |
| | 15 | 0.036 | 1.67 | 1.04 | 0.029 | 0.0008 | 8.4 | 13.9 | 0.86 | 0.85 | 0.008 | 0.29 | 0.30 | 0.009 | 0.007 | 0.017 | 1.9 | 0.0002 | 0.0053 | | 0.0120 | 0.01 | 18.9 | 42.9 | 14.3 | 18.1 | 0.5 | 0.5 | 4.2 | 99.4 | |
| | 16 | 0.038 | 1.42 | 0.93 | 0.020 | 0.0006 | 7.1 | 14.6 | 0.72 | 1.5 | 0.005 | 0.28 | 0.36 | 0.018 | 0.005 | 0.032 | 7.7 | 0.0001 | 0.0025 | 0.0015 | 0.0002 | 0.08 | 17.3 | 43.9 | 15.3 | 18.3 | 0.7 | 0.7 | 3.4 | 99.6 | |
| | 17 | 0.046 | 1.78 | 1.24 | 0.017 | 0.0003 | 6.8 | 13.2 | 0.98 | 0.61 | 0.007 | 0.26 | 0.44 | 0.018 | 0.006 | 0.023 | 5.3 | 0.0002 | 0.0057 | 0.0010 | 0.0003 | 0.18 | 18.4 | 42.3 | 16.3 | 16.3 | 0.5 | 0.6 | 3.8 | 98.2 | |
| | 18 | 0.040 | 1.72 | 0.78 | 0.030 | 0.0004 | 7.9 | 14.4 | 0.75 | 1.3 | 0.008 | 0.34 | 0.33 | 0.013 | 0.006 | 0.025 | 6.1 | 0.0000 | 0.0025 | 0.0013 | 0.0002 | −0.01 | 19.3 | 43.9 | 15.3 | 18.3 | 0.6 | 0.5 | 1.2 | 99.1 | |
| | 19 | 0.041 | 1.30 | 0.88 | 0.025 | 0.0007 | 6.5 | 13.5 | 0.81 | 0.77 | 0.006 | 0.39 | 0.31 | 0.013 | 0.004 | 0.020 | 6.1 | 0.0001 | 0.0042 | 0.0019 | 0.0003 | −0.08 | 19.8 | 42.6 | 16.3 | 18.3 | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 99.6 | |
| | 20 | 0.038 | 1.45 | 0.92 | 0.030 | 0.0009 | 7.2 | 14.8 | 0.72 | 1.5 | 0.006 | 0.36 | 0.28 | 0.017 | 0.005 | 0.031 | 8.4 | 0.0002 | 0.0053 | | 0.0002 | −0.08 | 19.8 | 40.6 | 16.2 | 18.3 | 0.5 | 0.5 | 3.2 | 99.1 | |
| 比較例 | 21 | 0.038 | 1.44 | 0.93 | 0.030 | (0.0025) | 7.0 | 14.7 | 0.72 | (6.2) | (0.002) | (0.13) | (0.12) | 0.003 | 0.005 | 0.059 | 1.5 | 0.0001 | (0.0152) | | (0.0000) | 0.08 | (24.3) | (38.2) | 16.3 | 16.3 | 1.8 | 1.6 | 1.2 | 99.7 | Cu上限 |
| | 22 | 0.041 | 1.32 | 0.85 | 0.017 | 0.0007 | 6.6 | 13.6 | 0.81 | 2.5 | (0.258) | 0.31 | 0.39 | (0.035) | 0.004 | 0.058 | 6.7 | (0.0035) | 0.0001 | | (0.0188) | −0.01 | 3.8 | 59.5 | 6.7 | (21.3) | 0.1 | 0.1 | 8.2 | 99.7 | Sn上限 |
| | 23 | (0.029) | 1.67 | 0.99 | 0.029 | 0.0008 | 7.9 | 13.9 | 0.86 | 3.6 | 0.005 | 0.30 | 0.29 | 0.029 | 0.011 | (0.061) | 1.1 | 0.0003 | 0.0025 | | 0.0012 | −0.01 | 19.3 | 43.9 | 15.3 | 18.3 | 0.6 | 0.5 | 1.2 | 99.1 | Cu,Sn外れ |
| | 24 | 0.049 | 1.71 | 1.13 | 0.020 | 0.0010 | 7.4 | 13.3 | 0.75 | 1.4 | 0.008 | 0.25 | 0.21 | 0.014 | 0.006 | 0.027 | (0.1) | 0.0002 | 0.0036 | | 0.0012 | −0.04 | 17.3 | 46.3 | 12.3 | 15.8 | 0.5 | 0.7 | 6.3 | 99.2 | δ cal外れ |
| | 25 | 0.044 | 1.59 | 0.99 | 0.027 | 0.0003 | 7.8 | 15.7 | 0.74 | 1.9 | (0.289) | 0.31 | 0.24 | 0.007 | 0.012 | 0.024 | (10.9) | (0.0050) | 0.0001 | | 0.0123 | −0.07 | (0.5) | (72.9) | 5.8 | 15.4 | 0.1 | 0.1 | 4.9 | 99.7 | Al外れ |
| | 26 | 0.036 | 1.67 | 1.04 | 0.029 | 0.0013 | 8.4 | 13.9 | 0.86 | 0.85 | 0.008 | (0.48) | 0.30 | 0.009 | 0.007 | 0.017 | 2.7 | 0.0003 | 0.0001 | | 0.0005 | −0.18 | 19.8 | 41.9 | 19.3 | 11.2 | 0.3 | 0.6 | 5.9 | 99.0 | Ti外れ |
| | 27 | 0.038 | (2.21) | 0.93 | 0.020 | 0.0006 | 7.3 | 14.0 | 0.72 | 1.9 | 0.006 | 0.28 | 0.36 | 0.018 | 0.012 | 0.035 | 7.5 | 0.0001 | 0.0056 | | 0.0002 | 0.08 | 19.8 | 41.9 | 19.3 | 11.2 | 0.3 | 0.6 | 5.9 | 99.0 | Si外れ |
| | 28 | 0.046 | (0.79) | 1.24 | 0.017 | 0.0009 | 8.4 | 13.2 | 0.98 | 0.61 | 0.007 | 0.26 | 0.44 | 0.018 | 0.014 | 0.023 | (0.4) | 0.0003 | 0.0025 | | 0.0001 | 0.18 | 17.3 | 46.3 | 12.3 | 15.8 | 0.5 | 0.7 | 6.3 | 99.2 | Si未満 |
| | 29 | 0.040 | 1.82 | 0.88 | 0.030 | (0.0031) | 7.9 | 14.4 | 0.75 | 1.3 | (0.004) | (0.12) | (0.14) | 0.013 | 0.006 | 0.025 | 4.5 | 0.0002 | (0.0124) | | 0.0001 | 0.02 | 19.3 | 43.2 | 15.1 | 17.8 | 1.3 | 1.4 | 1.2 | 99.3 | S外れ |
| | 30 | 0.038 | 1.90 | (0.45) | 0.030 | 0.0012 | 7.2 | 14.3 | 0.72 | 3.2 | 0.007 | 0.36 | 0.28 | 0.017 | 0.015 | 0.046 | 7.1 | 0.0001 | 0.0026 | | 0.0002 | −0.08 | 16.8 | 52.3 | 7.7 | 15.9 | 0.8 | 0.7 | 5.6 | 99.8 | Mn未満 |

【００６０】

なお、これらにおいてＣ、Ｓ、Ｎ以外の化学成分は、蛍光Ｘ線分析により分析を行った。またＮは不活性ガスーインパルス加熱溶融法、Ｃ、Ｓは酸素気流中燃焼－赤外線吸収法により分析した。なお、表中の空欄は意図的な添加を行っていないことを示すものである。

【００６１】

スラグ中の各成分は蛍光Ｘ線分析により行った。なお、スラグの各成分の合計が１００％未満であるのは、Ｍｎ、Ｐ、Ｓなどの微量成分を含むためである。

【００６２】

その後、上記スラブを９００～１２５０℃に加熱、熱間圧延し板厚６．５mmの熱延コイ

ルを得た。続いて、この熱延コイルを固溶化熱処理の後、酸洗し、さらに冷間圧延を施し、最終の固溶化熱処理、酸洗工程を経て、板厚が５．３mmの冷延コイルを得た。固溶化熱処理は１０５０℃で３ｍｉｎの保持の後、水冷を施す条件で行った。これより供試材を採取し評価を行った。

【００６３】

１．ビードオンプレート試験

供試材の板厚を揃えるためシェーパーにより５ｍｍｔにし▽▽▽の表面仕上げとした。ＴＩＧ溶接による１パスのビードオンプレート試験の条件は、溶接電流：１２５Ａ、溶接速度：８０mm／ｍｉｎ、シールガス：Ａｒ＋３％$H_2$、１５Ｌ／ｍｉｎとした。これら溶接を施したものについて、（１）断面観察による溶け込み深さ、幅、（２）外観（凹凸）を評価した。

評価（１）は埋没試料を作製し、光学顕微鏡で断面観察をすることで溶け込み深さ、幅を評価した。評価は溶け込みが深く、ビード幅が広がりすぎないことが望ましく、よって総合評価でとして次表の様に区分訳を行い、これを評価とした。

【００６４】

【表３】

| | ビード幅 | 8.5mm 以上 | 7.5～ 8.5mm | 6.5～ 7.5mm | 6.5mm 未満 |
|---|---|---|---|---|---|
| 溶け込み | 評価 | × | △ | ○ | ◎ |
| 3mm 未満 | × | × | × | × | × |
| ３～４mm 未満 | △ | × | △ | △ | ○ |
| ４～５mm 未満 | ○ | × | △ | ○ | ◎ |
| 5mm 以上 | ◎ | × | ○ | ◎ | ◎ |

【００６５】

評価（２）は溶接後の溶接ビードが十分に安定した終了点付近の箇所を選び、ビードの長さ３０mm中にある高さが０．２mm以上の凹凸の個数をカラー３Ｄレーザー顕微鏡(キーエンス製、ＶＫ－９７１９)で測定し、評価した。１５個未満のものが◎、１５～２５個のものが○、２６～２９個のものが△、３０個以上が×とした。

【００６６】

２．バレストレイン試験

トランスバレストレイン試験の試験片サイズは、５．０ｔ×６５ｗ×１３０ｌとし、試験装置は、都島製作所製ＢＴＭ－３８０を用いた。ＴＩＧ溶接の条件は、溶接電流：１２０Ａ、溶接速度：１００mm／ｍｉｎ、シールガスはＡｒで流量は１５Ｌ／ｍｉｎとした。曲げ治具は５００Ｒとし、０．５％の歪が表面に付与される計算となる。歪速度は１０mm／Ｓｅｃとした。試験結果の評価は、割れの有無、割れがある場合は、５０倍で観察し割れの長さを全て測定、それらの和である総割れ長さにより行った。割れ発生が無かったものが◎、割れ発生はあるものの総割れ長さが１mm以下のものを○、総割れ長さが１mmを越えて２mm以下であるものは△、２mmを越えるものは×とした。

【００６７】

３．熱間加工性

熱間圧延を施したコイル平面のスリーバーなど表面欠陥の有無を上下面について評価した。評価工程は焼鈍-酸洗を行った後のであり、目視で評価を行った。表面欠陥が２００mあたり３個以下であるものを◎、４個から１０個までのものを○、１１個から２０個までのものを△とした。２０個を越える欠陥が確認されたものは×と評価した。

【００６８】

【表４】

| | | ビードオン | | | | バレストトレイン試験 | 熱間加工性 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 総合 | 深さ | 幅 | 凹凸 | | |
| 実施例 | 1 | △ | △ | ○ | △ | ○ | △ |
| | 2 | ○ | ◎ | △ | △ | ○ | ○ |
| | 3 | ◎ | ◎ | ○ | △ | △ | ○ |
| | 4 | △ | △ | △ | ○ | ○ | △ |
| | 5 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | △ |
| | 6 | △ | △ | △ | △ | △ | ○ |
| | 7 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | △ | ○ |
| | 8 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 9 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 10 | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 11 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| | 12 | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| | 13 | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| | 14 | ◎ | ○ | ◎ | △ | ◎ | ○ |
| | 15 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| | 16 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 17 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| | 18 | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| | 19 | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ◎ |
| | 20 | ◎ | ○ | ◎ | △ | ◎ | ◎ |
| 比較例 | 21 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| | 22 | ○ | ○ | ○ | × | × | △ |
| | 23 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | × | △ |
| | 24 | ○ | ◎ | △ | ○ | × | × |
| | 25 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |
| | 26 | ◎ | ◎ | ○ | × | △ | × |
| | 27 | ○ | ○ | ○ | × | × | × |
| | 28 | × | × | △ | ○ | ○ | ○ |
| | 29 | × | ○ | × | △ | × | × |
| | 30 | × | ○ | × | △ | ○ | ○ |

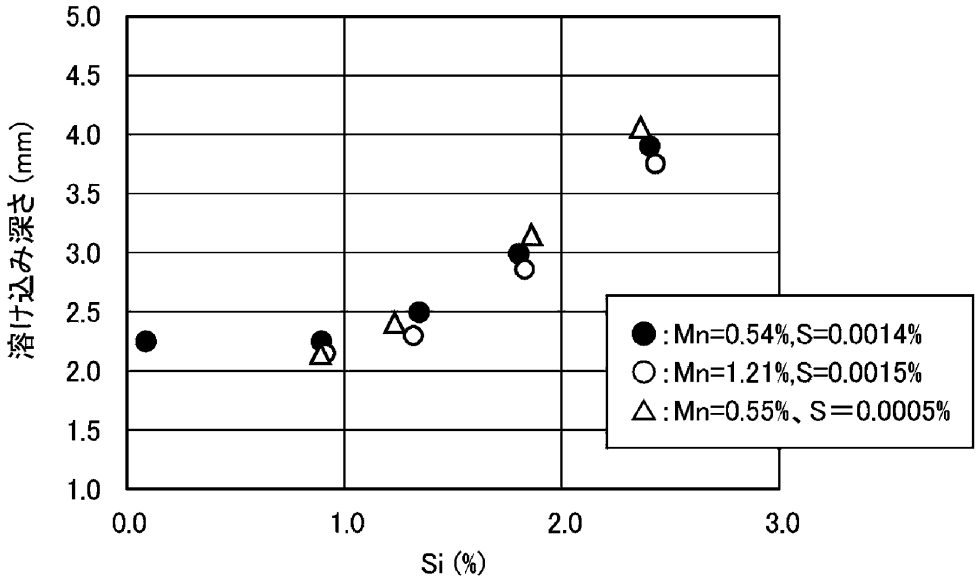
【００６９】
本発明の組成範囲、関係式を満足するＮｏ．１～２０については、いずれの特性も満足のいくレベルとなっている。特に、Ｂを含有する実施例１６～１９は熱間加工性に優れていた。また、Ｎｂ－Ｔｉ＞０を満たす実施例も、他成分の影響もあり必ずしも例と結果が一致しているわけではないものの、溶接ビードの凹凸が良好な傾向にあった（実施例８～２０を対比）。

【００７０】
これに対し、比較例Ｎｏ．２１はＣｕが発明範囲を外れているため、溶接部に割れ発生があり、熱間加工性も劣るとの評価となった。さらに、スラグ中のＣａＯ濃度が低く、かつＡｌが低く外れたため、Ｓ濃度、酸素濃度が高く外れた。そのため、スラグ中の$TiO_2$とＮｂＯも高くなり、ＴｉとＮｂ濃度が発明範囲を下回ってしまい所定の時効硬化を生じない。また、Ｍｇが０．０００１％を下回っていることも熱間加工性の劣化につながっている。
比較例Ｎｏ．２２はＳｎが発明範囲を外れているため、溶接部に割れ発生が発生した。さらに、Ａｌが高く外れ、Ｃａ、Ｍｇ濃度が高く外れた。そのため、溶接ビードの性状が悪

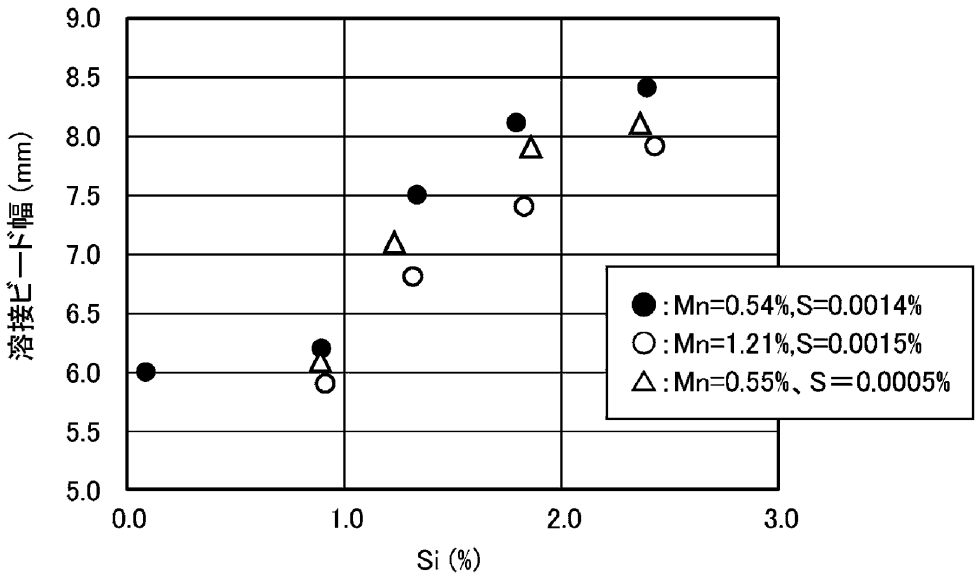
い評価となった。
比較例Ｎｏ．２３は、Ｓｎ、Ｃｕの関係式（１）を満足していないので、溶接部に割れが発生した。
比較例Ｎｏ．２４は組織を制御する関係式（２）を満足していないため、熱間加工性に劣り、溶接部にも割れが発生した。
比較例Ｎｏ．２５はＡｌ含有量が高く外れ、さらに、スラグ中のＣａＯ濃度が高く外れたため、溶鋼中にＣａ濃度が高く供給されてしまった。そのため、ビード品質が劣るものであった。
比較例Ｎｏ．２６はＴｉ含有量が本発明を越えており、ビード表面の凹凸が大きく、手直しが予想される悪いビード表面状態となった。これらは熱間加工性も良くなかった。
比較例Ｎｏ．２７はＳｉ含有量が本発明を越えているため、ビード表面の凹凸が大きく、割れも観察され、溶接性は悪いものであった。また、熱間加工性も良くない。
比較例Ｎｏ．２８はＳｉ含有量が本発明範囲よりも少ない。このため、溶け込みが少なく、板厚の厚いものを溶接するには不適なレベルであった。
比較例Ｎｏ．２９はＡｌ濃度が低くなってしまったため、硫黄濃度と酸素濃度が高く外れた。さらに、スラグ中の$TiO_2$とＮｂＯも高くなり、ＴｉとＮｂ濃度が下限を下回ってしまった。特にＳ量が本発明範囲外であり、溶接ビードの幅広がりの傾向が顕著であり、形状の悪い溶接ビードとなり不適なレベルであった。また、溶接ビードの割れも確認され、熱間加工性も良くなかった。
比較例Ｎｏ．３０はＭｎ量が本発明範囲より少ないため、溶接ビードの幅広がりの傾向が顕著であり、形状の悪い溶接ビードとなり不適なレベルであった。

【要約】　（修正有）
【課題】溶接性を向上させた、優れた強度レベルの析出硬化型マルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。
【解決手段】質量％で、Ｃ：０．０３０～０．０６５％、Ｓｉ：１．０～２．０％、Ｍｎ：０．５１～１．５０％、Ｎｉ：４．０～１０．０％、Ｃｒ：１１．０～１８．０％、Ｍｏ：０．１～１．５０％、Ｃｕ：０．３０～６．０％、Ａｌ：０．００５～０．２％、Ｓｎ：０．００３～０．０３０％、Ｎ：０．００１～０．０１５％、Ｔｉ：０．１５～０．４５％、Ｎｂ：０．１５～０．５５％、Ｍｇ：０．０００１～０．０１５０％と所定のＰ、Ｓ、Ｃａ、Ｏを含有し、式（１）を満足し、式（２）のδｃａｌ．（％）が１．０～９．０とする。
Ｓｎ＋０．００９Ｃｕ≦０．０６…（１）
δｃａｌ．（ｖｏｌ．％）＝４．３×（１．３Ｓｉ＋Ｃｒ＋Ｍｏ＋２．２Ａｌ＋Ｔｉ＋Ｎｂ）－３．９（３０Ｃ＋３０Ｎ＋Ｎｉ＋０．８Ｍｎ+０．３Ｃｕ)－３１．５…（２）
【選択図】図１

（ａ）

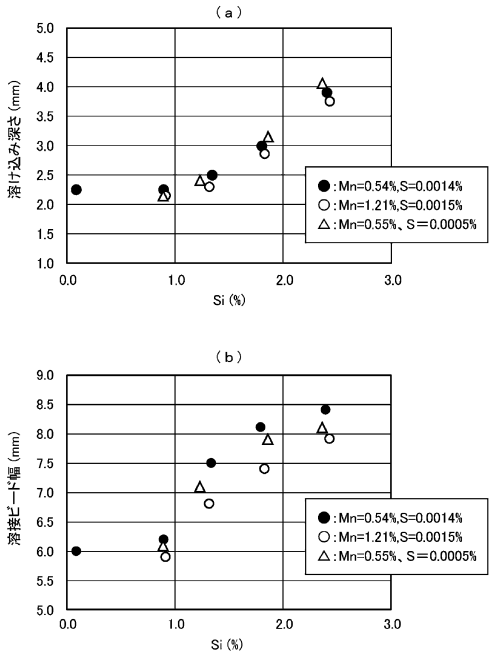

溶け込み深さ (mm)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.0
1.0
2.0
3.0
Si (%)
●:Mn=0.54%,S=0.0014%
○:Mn=1.21%,S=0.0015%
△:Mn=0.55%、S＝0.0005%

（ｂ）

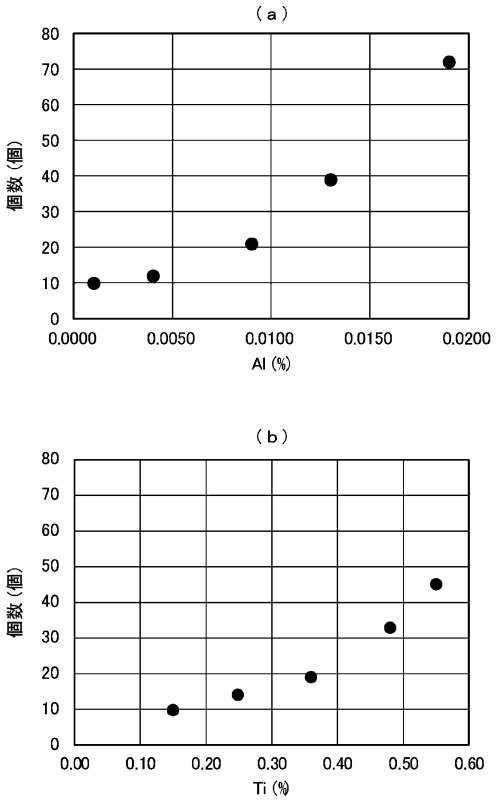

溶接ビード幅 (mm)
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
0.0
1.0
2.0
3.0
Si (%)
●:Mn=0.54%,S=0.0014%
○:Mn=1.21%,S=0.0015%
△:Mn=0.55%、S＝0.0005%

【図面】

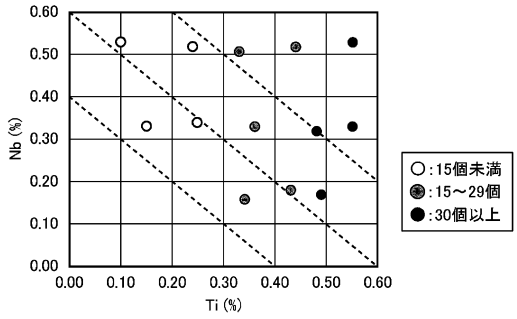
【図１】


（ａ）
溶け込み深さ（mm）
Si（%）
●：Mn=0.54%,S=0.0014%
○：Mn=1.21%,S=0.0015%
△：Mn=0.55%、S＝0.0005%
（ｂ）
溶接ビード幅（mm）
Si（%）
●：Mn=0.54%,S=0.0014%
○：Mn=1.21%,S=0.0015%
△：Mn=0.55%、S＝0.0005%

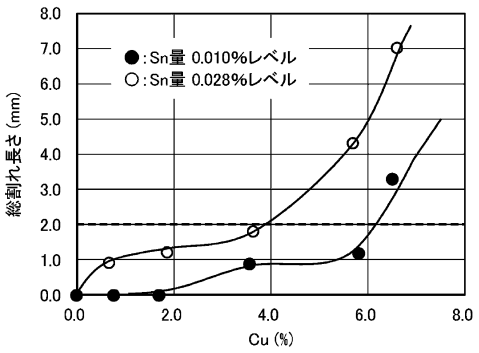
【図２】


（ａ）
個数（個）
Al（%）
（ｂ）
個数（個）
Ti（%）

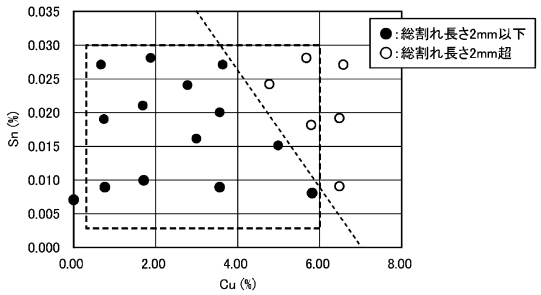
【図３】


Nb（%）
Ti（%）
○：15個未満
◉：15～29個
●：30個以上

【図４】


総割れ長さ（mm）
Cu（%）
●：Sn量 0.010%レベル
○：Sn量 0.028%レベル

【図５】


●：総割れ長さ2mm以下
○：総割れ長さ2mm超
Sn (%)
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
0.00
2.00
4.00
6.00
8.00
Cu (%)

フロントページの続き

神奈川県川崎市川崎区小島町４－２ 日本冶金工業株式会社 技術研究所内

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特表２０２１－５０３５４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ２２Ｃ ３８／００
Ｃ２２Ｃ ３８／５４
Ｃ２２Ｃ ３８／５０
Ｃ２１Ｄ ８／０２
Ｃ２１Ｃ ７／００