



(12) PATENT

(19) NO

(11) 336117

(13) B1

NORGE

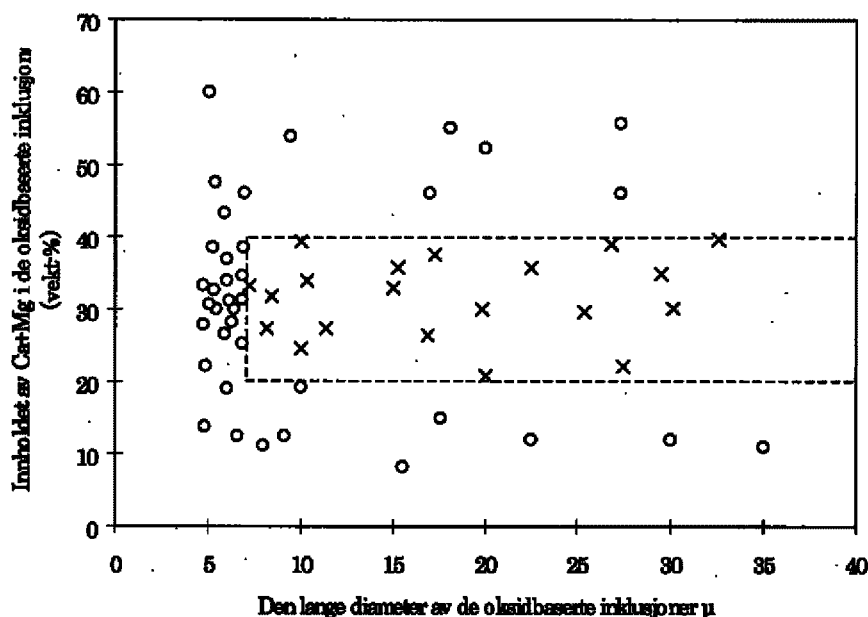
(51) Int Cl.

C21C 7/00 (2006.01)
C21C 7/06 (2006.01)
C21C 7/064 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20052266	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2004.08.03 PCT/JP2004/11070
(22)	Inng.dag	2005.05.10	(85)	Videreføringsdag	2005.05.10
(24)	Løpedag	2004.08.03	(30)	Prioritet	2003.08.07, JP, 2003-289418
(41)	Alm.tilgj	2005.07.06			
(45)	Meddelt	2015.05.18			
(73)	Innehaver	Sumitomo Metal Industries Ltd, 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, JP-541-0041 OSAKA-SHI, OSAKA, Japan			
(72)	Oppfinner	Tomohiko Omura, c/o Sumitomo Metal Industries Ltd, 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, JP-541-0041 OSAKA-SHI, OSAKA, Japan Satoshi Matsumoto, c/o Sumitomo Metal Industries Ltd, 533 Kitahama 4-chome Chuo-ku, JP-541-0041 OSAKA, Japan			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Dupleks rustfritt stål og fremstillingsmetode derav			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 03/044237 A EP 545753 A EP 757112 A			
(57)	Sammendrag				

Et dupleks rustfritt stål som inneholder C, Si, Mn, P, S, Al, Ni, Cr, Mo, N (nitrogen), O (oksygen), Ca, Mg, Cu, B, og W og balansen er Fe og forurensninger, hvor et antall oksidbaserte inklusjoner, som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm , ikke er mer enn 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, eller videre, antallet oksidbaserte inklusjoner, som har et innhold av S på ikke mindre enn 15 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm , er ikke mer enn 10 per 0,1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen. Spesielt er innholdene av Cu, B og W ønskelig henholdsvis 0,2 til 2%, 0,001 til 0,01%, og 0,1 til 4 vekt-%.



Foreliggende oppfinnelse omhandler dupleks rustfritt stål som har utmerket korrosjonsmotstand i sjøvann. Dette stålet anvendes for stålrør, stålplater eller lignende, slik som rørledninger for varmeveksling, rørledninger eller strukturer for et kjemisk anlegg, ledningsrør, oljebrønn- eller gassbrønnfôring eller røropplegg, og forbindelsesrør (kontrollrørledninger for et undersjøisk oljefelt).

OPPFINNELSENS BAKGRUNN

Konvensjonelt, selv om råolje og naturgass boret fra undersjøiske oljefelter og lignende har blitt unngått på grunn av harde arbeidsmiljøer, bringer de nye strenge energibetingelsene med seg en situasjon som råoljen og naturgassen må utnyttes i. Derfor øker kravet til rustfritt stål som har utmerket punkttæringsmotstand, spesielt dupleks rustfritt stål, som et materiale for stålrør eller andre strukturer anvendt i sjøvann.

Et såkalt super dupleks rustfritt stål som har forbedret punkttæringsmotstand fordi det inneholder W i tillegg til tilpasningen av innholdene av Cr, Mo og N (nitrogen), som generelt er effektive for å forbedre punkttæringsmotstanden av dupleks rustfritt stål, er vist i patentdokument 1. Det foreslår en indeks, som viser punkttæringsmotstanden av dupleks rustfritt stål, PREW ifølge den følgende ligningen (B) som inneholder W, i tillegg til PRE (punkttæringsmotstandsekvivalent) ifølge den følgende ligningen (A).

Punkttæringsmotstandsindeksen PRE eller PREW blir justert til ikke mindre enn 35 i det generelle dupleks rustfri stålet og til ikke mindre enn 40 i super dupleks rustfri stålet. Konvensjonelle teknikker for å forbedre punkttæringsmotstanden ble utført basert på hvor mye punkttæringsmotstandsindeksen PRE eller PREW kan økes.

$$\text{PRE} = \text{Cr} + 3,3\text{Mo} + 16\text{N (nitrogen)} \quad (\text{A})$$

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3,3(\text{Mo} + 0,5\text{W}) + 16\text{N (nitrogen)} \quad (\text{B})$$

I ligningene (A) og (B), viser hvert kjemisk symbol innholdet av hvert element (vekt-%).

Påvirkningen på punkttæringsmotstanden av ikke-metalliske inklusjoner har ikke blitt undersøkt i det dupleks rustfrie stålet. Imidlertid, med hensyn til punkttæringsmotstanden til austenittisk rustfritt stål, er det kjent at Mn-sulfider er mest skadelige for punkttæringsmotstanden, og oksider derav er harmløse som beskrevet i ikke-patent dokument 1.

Oksidbaserte inklusjoner inneholdt i rustfri ståltyper er generelt kompositte oksider sammensatt av oksider slik som Al-oksider (Al_2O_3), Si-oksider (SiO_2), Cr-oksider (Cr_2O_3). Disse oksidene ble antatt å ikke ha noen påvirkning på punkttæring fordi de nesten ikke løses opp i vandige oppløsninger eller såkalt uløselighet. På den andre siden, selv om Ca og Mg, og videre S som er forurensningselementer i stålprodukt, kan være inneholdt i oksidene, har påvirkningen av disse elementene på punkttæringsmotstanden aldri blitt undersøkt.

WO 03044237 beskriver et dupleks rustfri stål med høy motstand mot spenningskorrosjonssprekking og som er egnet for bruk i anlegg for fremstilling av næringsmidler.

EP 545753 A beskriver et dupleks rustfri stål med en PREW-verdi på minst 40, hvor PREW er definert som:

$$\text{PREW} = [\% \text{Cr}] + 3,3[\% \text{Mo}] + 0,5[\% \text{W}] + [\% \text{N}]$$

EP 757112 A beskriver et dupleks stål som har en punkttæringsmotstandsindex, PREW, større enn 40

[Patentdokument 1] Japansk Patent Publikasjon nr. H05-132741

[Ikke-patentdokument 1] J. E. Castle et al., "Studies by Auger Spectroscopy of Pit Initiation at the site of Inclusions in Stainless Steel", Corrosion Science, Volume 30, nr. 4/5, p. 409

20 OPPSUMMERING AV OPPFINNELSEN

De siste årene, har anvendelse av dupleks rustfritt stål til strengt korrosive miljøer slik som et høytemperatur sjøvannsmiljø øket. For eksempel i en korrosjonstest som simulerer en slik streng betingelse, en 80°C-treverdige jern klorid test, kan ikke nødvendigvis tilstrekkelig punkttæringsmotstand oppnås selv i tilfelle av super dupleks rustfritt. Bare tilpasningen av innholdene av Cr, Mo og N (nitrogen) og videre W eller lignende, er ofte utilstrekkelig for forbedringen i punkttæringsmotstand. Videre, selv om punkttæringsmotstanden kan forbedres noe ved å redusere Mn sulfidene i stålet, selv i dupleks rustfritt stål lignende det austenittiske rustfri stålet, kan punkttæringen ikke bli absolutt forhindret.

Foreliggende oppfinnelse løser disse problemene, og dens formål er å tilveiebringe et dupleks rustfritt stål som er i stand til å stabilt oppnå tilfredsstillende punkttæringsmotstand, og en fremgangsmåte for å fremstille dette.

Som et resultat av detaljerte undersøkelser for metallurgiske faktorer som påvirker punkttæringsmotstanden av dupleks rustfritt stål, fant de foreliggende

oppfinnere at, i tillegg til den ovennevnte konvensjonelle faktor som bidrar til punkttæring, kan selv de oksidbaserte inklusjoner generert i stålfremstillingsprosessen signifikant påvirke punkttæringsmotstanden, hvis de inneholder Ca og Mg, og også hvis de inneholder S. Kunnskapen oppnådd ved studiene av de foreliggende oppfinnere er som følger.

Oksidbaserte inklusjoner dannet i stål med et Ca-innhold på mindre enn 0,0005 vekt-% eller et Mg-innhold på mindre enn 0,0001 vekt-% er hovedsakelig sammensatt av uløselig Al_2O_3 , og forårsaker aldri punkttæring. Oksidbaserte inklusjoner dannet med et Ca eller Mg innhold som overstiger 0,005 vekt-% er hovedsakelig sammensatt av $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$, og punkttæring begynner nesten ikke i slike oksider.

Oksidbaserte inklusjoner dannet i stål med et Ca-innhold på 0,0005 til 0,005 vekt-% og et Mg-innhold på 0,0001 til 0,005 vekt-% produserer imidlertid en tilstand hvor Al_2O_3 og $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$ eksisterer samtidig, og når disse oksidbaserte inklusjonene blir dannet tilstøtende, er punkttæring tilbøyelig til å begynne i slike oksider.

Som et resultat av forskjellige studier for å avklare årsakene til punkttæring i duplex rustfritt stål som inneholder 0,0005 til 0,005 vekt-% av Ca og 0,0001 til 0,005 vekt-% av Mg, fant de foreliggende oppfinnere at forekomsten av punkttæring avhenger av størrelsen og antallet oksidinkludjoner dannet i stålet.

S er et element som uunngåelig er til stede i stål, og det er umulig å fullstendig fjerne innholdet i nåværende stålfremstillingsteknikker. Selv om S forringer punkttæringsmotstanden når det er inneholdt i de oksidbaserte inklusjoner dannet i stål i store mengder, ble det gjort klart av studiene av de foreliggende oppfinnere at punkttæringen kan undertrykkes, selv i slike oksidbaserte inklusjoner, ved å justere størrelsen og antallet derav.

Duplex rustfritt stål, av en ønsket oksidbasert inklusjonstilstand, kan ikke fremstilles ved stålfremstilling eller termisk behandling ved anvendelse av konvensjonelle metoder. Som et resultat av forskjellige undersøkelser, fant de foreliggende oppfinnere at (α) slaggbasegraden i reduksjon, (β) deoksideringstemperaturen og tiden i støpeskje, og (γ) det totale bearbeidelsesforhold etter støping blir kontrollert til en optimal kombinasjon, hvorved en ønsket oksidbasert inklusjonstilstand kan oppnås, som muliggjør produksjon av ukonvensjonelt høyrent stål.

Foreliggende oppfinnelse har blitt fullført basert på den kjemiske sammensetningen av et stålprodukt som er i stand til å sikre ytelsene av et duplex rustfritt stål; en oksidbasert inklusjonstilstand som er i stand til signifikant å forbedre punkttæringsmotstanden, og en produksjonsprosess for å oppnå øket renhet.

Foreliggende oppfinnelse involverer duplex rustfri ståltyper vist i den følgende beskrivelsen (a) , og en fremgangsmåte for fremstilling av duplex rustfritt stål vist i den følgende beskrivelse (b).

(a) Et duplex rustfritt stål som inneholder, i vekt-%, C: ikke mer enn 0,03%, Si: 0,01 til 2%, Mn: 0,1 til 2%, P: ikke mer enn 0,05%, S: ikke mer enn 0,001%, Al: 0,003 til 0,05%, Ni: 4 til 12%, Cr: 18 til 32%, Mo: 0,2 til 5%, N (nitrogen): 0,05 til 0,4%, O (oksygen): ikke mer enn 0,01%, Ca: 0,0005 til 0,005%, Mg: 0,0001 til 0,005%, Cu: 0 til 2%, B: 0 til 0,01%, og W: 0 til 4%, og balansen er Fe og forurensninger, hvor et antall oksidbaserte inklusjoner, som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm , ikke er mer enn 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, hvori antallet oksidbaserte inklusjoner, som har et innhold av S på ikke mindre enn 15 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm , ikke er mer enn 10 per 0,1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen og hvor punkttæringsmotstandsindeksen PREW, representert av den følgende ligning (1), ikke er mindre enn 40. I ligningen (1), viser hvert kjemiske symbol innholdet av hvert element (vekt-%).

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3,3(\text{Mo} + 0,5\text{W}) + 16\text{N} \quad (1)$$

I stålene beskrevet i (a) over, er innholdene av Cu, B og W ønskelig henholdsvis 0,2 til 2%, 0,001 til 0,01% og 0,1 til 4% på vektbasis.

(b) En fremgangsmåte for fremstilling av et duplex rustfritt stål, ifølge ovennevnte (a), kjennetegnet ved å redusere forutsetningen at en slaggbasegrad, representert ved den følgende ligning (2) er 0,5 til 3,0, deoksidering til tappet smeltet stål ved temperaturen ikke lavere enn 1500°C i ikke mindre enn 5 minutter fulgt av støping, og forming av den resulterende valseblokk ved forutsetning av at det totale bearbeidelsesforholdet R representert ved den følgende ligningen (3), ikke er mindre enn 10. I ligning (2), representerer hver forbindelse konsentrasjonen i slag (vekt-%) av hvert forbindelse. I ligning (3), representerer A_{0n} og A_n henholdsvis et tverrsnittsareal før deformeringen i den plastiske defor-

meringsprosessen og et tverrsnittsareal etter deformingen i den plastiske deformeringsprosessen, og hvert suffiks n (1, 2, ... i) representerer hver stillingsrekkefølge i den plastiske deformeringsprosessen.

$$[\text{Slaggbasegrad}] = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \quad (2)$$

$$5 \quad [\text{Totalt bearbeidelsesforhold } R] = \prod_{n=1}^i \left(\frac{A_{0n}}{A_n} \right) \quad (3)$$

Ifølge foreliggende oppfinnelse, kan dupleks rustfritt stål som har god punkttæringsmotstand bli stabilt oppnådd. Derfor kan det tilveiebringes dupleks rustfritt stål som er mest egnet for stålrør, stålplater eller lignende, slik som rørledninger for varmeveksling, rørledninger eller strukturer for kjemiske anlegg, ledningsrør-, oljebrønn- eller gassbrønnføring eller røropplegg, eller forbindelsesrør (kontrollrørledninger for undersjøiske oljefelt).

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGER

Figur 1 er et snitt som viser en observasjonsoverflate for oksidbaserte inklusjoner;

15 Figur 2 er snitt for å definere den lange diameter og måleposisjonen av sammensetningen av oksidbaserte inklusjoner;

Figur 3 er snitt som viser forholdet mellom lang diameter og totalinnhold av Ca og Mg i oksidbaserte inklusjoner; og

20 Figur 4 er snitt som viser forholdet mellom lang diameter og et innhold av S i oksidbaserte inklusjoner.

(Forklaring av nummer)

1: stålplate (eller stålrør)

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

1. Kjemisk sammensetning

25 Det er krevet å organisere den kjemiske sammensetningen av stålproduktet innen det følgende område for å sikre tilstrekkelig punkttæringsmotstand i et dupleks rustfritt stål. I de følgende beskrivelser, betyr "%" for innhold "vekt-%".

C: Ikke mer enn 0,03%

30 C er uunngåelig til stede i stål. Når innholdet overstiger 0,03%, er karbonet tilbøyelige til å felles ut, hvilket resulterer i forringelse av punkttæringsmotstand. Følgelig, er innholdet av C satt til ikke mer enn 0,03%.

Si: 0,01 til 2%

Si er et element som er effektivt for deoksidering av stål, og et innhold på ikke mindre enn 0,01% er derfor krevet. Imidlertid, fremmer et innhold som overstiger 2% dannelse av intermetalliske forbindelser, hvilket resulterer i forringelse av punkttæringsmotstand. Følgelig, er innholdet av Si satt til 0,01 til 2%.

5 Mn: 0,1 til 2%

Mn er effektivt for stabilisering av austenittiske faser lignende Ni, og et innhold på ikke mindre enn 0,1% er derfor krevet. På den andre siden, fører et innhold som overstiger 2% til forringelse av punkttæringsmotstand. Følgelig, er innholdet av Mn satt til 0,1 til 2%.

10 P: Ikke mer enn 0,05%

P er uunngåelig til stede i stål som forurensninger, og løses opp aktivt for å svekke punkttæringsmotstanden. Siden et innhold som overstiger 0,05% gjør denne effekten påfallende, må innholdet settes til ikke mer enn 0,05%. Innholdet av P er ønskelig så lavt som mulig.

15 S: Ikke mer enn 0,001%

S er uunngåelig til stede i stål på lignende måte som P, og forringer punkttæringsmotstanden ved å danne sulfider som enkelt løses opp. Et innhold som overstiger 0,001% gjør denne effekten påfallende. Siden selv et innhold på ikke mer enn 0,001% kan understøtte punkttæring når det er inneholdt i oksidbaserte inklusjoner, som beskrevet senere, er innholdet av S ønskelig så lavt som mulig innen dette området.

Al: 0,003 til 0,05%

Al er et element som er nødvendig for deoksidering av stål, og et innhold på ikke mindre enn 0,003% er derfor krevet. På den andre siden, forårsaker et urimelig stort innhold forringelse av punkttæringsmotstanden på grunn av utfelling av Al-nitrider, som absorberer N (nitrogen) som er et element som er effektivt for å forbedre punkttæringsmotstanden. Følgelig er innholdet av Al satt til 0,003 til 0,05%. Al betyr "sol. Al (syreløselig Al)".

Ni: 4 til 12%

30 Ni er et element som stabiliserer austenittiske faser, og dets effekt er utilstrekkelig innen et innhold på mindre enn 4%. På den andre siden, forårsaker et innhold som overstiger 12% overdrevne austenittiske faser, hvilket resulterer i et tap av mekaniske egenskaper i dupleks rustfritt stål. Følgelig, er innholdet satt til 4 til 12%.

Cr: 18 til 32%

Cr er effektivt for å forbedre punkttæringsmotstanden, og et innhold på mindre enn 18% resulterer i at punkttæringsmotstanden gjøres utilstrekkelig. På den andre siden, forårsaker et innhold som overstiger 32% overdrevne ferritiske faser, hvilket resulterer i et tap av mekaniske egenskaper i dupleks rustfritt stål. Følgelig, er innholdet av Cr satt til 18 til 32%.

Mo: 0,2 til 5%

Mo er også et element som kan forbedre punkttæringsmotstanden på lignende måte som Cr, og effekten er ikke tilstrekkelig med et innhold på mindre enn 0,2%. På den andre siden, forårsaker et innhold som overstiger 5% utfelling av intermetalliske forbindelser, og resulterer inverst i forringelse av punkttæringsmotstanden. Følgelig, er innholdet av Mo satt til 0,2 til 5%.

N (Nitrogen): 0,05 til 0,4%

N (Nitrogen) er et element som påvirker stabiliseringen av austenittiske faser på lignende måte som Ni. N (nitrogen) har også effekten av å forbedre punkttæringsmotstanden på lignende måte som Cr og Mo. Imidlertid, er disse effektene utilstrekkelige med et innhold på mindre enn 0,05%. På den andre siden, forårsaker et innhold som overstiger 0,4% forringelse av varm bearbeidbarhet. Følgelig, er innholdet av N (nitrogen) satt til 0,05 til 0,4%.

O (Oksygen): Ikke mer enn 0,01%

O (Oksygen) er uunngåelig til stede i stål på lignende måte som S; det er til stede i en oksidbasert inklusjonstilstand. Disse oksidene svekker punkttæringsmotstanden avhengig av deres sammensetninger, fordi disse oksidene er opphavet til punkttæring. Spesielt når innholdet overstiger 0,01%, øker grove oksider hvilket gjør denne tendensen påfallende. Følgelig, må O (oksygen) begrenses til ikke mer enn 0,01%. Innholdet av O (oksygen) er ønskelig så lavt som mulig.

Ca: 0,0005 til 0,005%, Mg: 0,0001 til 0,005%

Ca og Mg er elementer som har effekten av å forbedre varmbearbeidbarhet av stål ved å kontrollere S som sulfider. Imidlertid, som beskrevet over, i dupleks rustfritt stål som inneholder Ca: 0,0005 til 0,005% og Mg: 0,0001 til 0,005%, når Al_2O_3 og $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$ eksisterer samtidig og dannes nær hverandre, blir punkttæringsmotstanden ugunstig påvirket. Følgelig, er innholdene av Ca og Mg begrenset til områder på henholdsvis 0,0005 til 0,005% og 0,0001 til 0,005%, hvor punkttæringsmotstanden er tilbøyelig til å svekkes. Punkttæringsmotstanden av

dupleks rustfritt stålet ifølge foreliggende oppfinnelse kan forbedres ved å begrense den oksidbaserte inklusjonstilstanden som beskrevet senere.

Dupleks rustfritt stålet ifølge foreliggende oppfinnelse har den ovennevnte kjemiske sammensetningen, hvor balansen er Fe og forurensninger. Dupleks rustfritt stålet ifølge foreliggende oppfinnelse kan inkludere én eller flere av Cu, B og W som eventuelle additivelementer.

Cu: 0 til 2%

Cu stabiliserer den austenittiske fasen på lignende måte som Ni. Det stabiliserer også sulfidbelegg i et hydrogensulfidmiljø som forbedrer punkttæringsmotstanden. Derfor, kan Cu tilsettes etter behov. Selv om et innhold på ikke mindre enn 0,2% er ønskelig for å oppnå effekten over, forringer et innhold som overstiger 2% varmbearbeidbarheten. Følgelig, når Cu tilsettes, blir innholdet ønskelig satt til 0,2 til 2%.

B: 0 til 0,01%

B kan tilsettes etter behov siden det er et element som er effektivt for å forbedre varmbearbeidbarheten. Selv om innholdet ønskelig er satt til ikke mindre enn 0,001% for å oppnå denne effekten, tilfredsstilles effekten selv hvis innholdet overstiger 0,01%. Følgelig, når B tilsettes, er innholdet ønskelig satt til 0,001 til 0,01%.

W: 0 til 4%

W kan tilsettes etter behov siden det er et element som er effektivt for å forbedre punkttæringsmotstanden på lignende måte som Cr og Mo. Denne effekten blir påfallende når innholdet ikke er mindre enn 0,1%. Imidlertid, forårsaker et innhold som overstiger 4% utfelling av intermetalliske forbindelser, som forringer punkttæringsmotstanden noe. Følgelig, når W tilsettes, er innholdet ønskelig satt til 0,1 til 4%.

2. Punkttæringsmotstandsindeks

Dupleks rustfritt stålet ifølge foreliggende oppfinnelse er et super dupleks rustfritt stål, som har den ovennevnte kjemiske sammensetningen og punkttæringsmotstandsindeksen, som er definert som følger, er ikke mindre enn 40. I ligningen (1), representerer hvert kjemisk symbol innholdet (vekt-%) av hvert element.

$$PREW = Cr + 3,3(Mo + 0,5W) + 16N \quad (1)$$

3. Tilstand av oksidbaserte inklusjoner

De foreliggende oppfinnere undersøkte påvirkningen av oksidbaserte inklusjoner på punkttæringsmotstanden ved de følgende metoder.

Smeltede stål som har kjemiske sammensetninger vist i tabellene 3 og 4 ble bearbeidet ved forskjellige betingelser for å fremstille dupleks rustfri stålrør 1,4
5 ganger 16 (mm) tykt. Etter at disse stålrørene ble trykt flate, ble testbiter med
rørtykkelse $\times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ skåret ut derfra. Prøvestykkene ble montert i et
resin til tverrsnitt ("observasjonsoverflate" vist i Fig. 1) retningen loddrett på bear-
beidelsesretningen av hvert prøvestykke, og dette tverrsnittet ble fullført ved pole-
ring. Den polert-fullførte overflaten ble observert ved et scanning mikroskop
10 (SEM) for å måle en lang diameter og den kjemiske sammensetningen av oksid-
baserte inklusjoner.

Den lange diameter av oksidbaserte inklusjoner betyr lengden (a1 eller
a2) av den lengste rette linjen av linjene som forbinder to forskjellige punkter på
grenseflaten mellom et basemetall og hver inklusjon som vist i Fig. 2. For sam-
15 mensetningen av den oksidbaserte inklusjonen, ble nærheten av senterdelen av
inklusionen (b1 eller b2 i eksemplet vist i Fig. 2) eller nærheten av gravitasjons-
senterdelen av tverrsnittsformen av inklusjonen målt ved EDX (energispredende
røntgenspektroskopi) for å bestemme innholdene av legeringselementer andre
enn O (oksygen).

20 Etter observasjonen av de oksidbaserte inklusjoner, ble prøvestykkene
nedsenket i en 6% vandig oppløsning av treverdige jernklorid ved 80°C i 6 timer, og
den korrosive tilstanden av periferien av de oksidbaserte inklusjoner ble deretter
observert. Som et resultat, ble det observert punkttæring startet ved de oksidba-
serte inklusjoner i deler av prøvestykkene. De oksidbaserte inklusjoner som forårs-
25 saket punkttæringen er kompositt oksider av Al_2O_3 og $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$, i hvilke andelen
av $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$ fortrinnsvis elueres for å danne brudd med basemetallet, og brud-
dene utviklet seg til punkttæring.

Hver av de genererte oksidbaserte inklusjoner ble observert ved SEM for
å undersøke forholdene av de oksidbaserte inklusjoner med nærværet/fraværet av
30 punkttæring.

Forholdet mellom den lange diameter og totalinnholdet av Ca og Mg i ok-
sidbaserte inklusjoner er vist i Fig. 3, hvori "x" viser en oksidbasert inklusjon som
punkttæring startet opp ved, og "o" viser en oksidbasert inklusjon som ingen punkt-
tæring begynner ved.

Som vist i Fig. 3, begynte punkttæringen når oksidene hadde et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% og en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm . Imidlertid, begynte ikke punkttæringen når oksidene hadde et totalinnhold av Ca og Mg på mindre enn 20% fordi oksidene hovedsakelig er sammensatt av Al-oksider, som var vanskelig å eluere. Selv om oksider med et totalinnhold av Ca og Mg som overstiger 40% blir absolutt eluert, utviklet ikke bruddene seg til punkttæring fordi effekten av dannelsen av bruddene, med basemetallet, er lav. I oksidbaserte inklusjoner, med et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40%, men en lang diameter mindre enn 7 μm , utviklet bruddene seg ikke til punkttæring selv ved eluering av oksidene fordi størrelsen av bruddene ikke var tilstrekkelig.

Derfor, når en observerer oksidbaserte inklusjoner som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% og en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm , ble punkttæringsresistenstemperaturen undersøkt. Den kritiske punkttæringstemperaturen betyr den høyeste temperaturen hvor ingen punkttæring forårsakes, ved nedsenkning i en 6% vandig oppløsning av treverdige jernklorid ved 35 til 80°C med en endring i temperatur på 5°C i 24 timer. Det ble funnet at, når antallet oksidbaserte inklusjoner, som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% og en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm overstiger 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, blir den kritiske punkttæringstemperaturen merkbart redusert hvilket resulterer i at korrosjonsmotstanden, i det ovennevnte harde korrosive miljø, blir utilstrekkelig.

Følgelig, er antallet oksidbaserte inklusjoner, som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20-40% og en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm , satt til ikke mer enn 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen. For forskjellige oksidbaserte inklusjoner, ble forekomsttendensen av punkttæring organisert på lignende måte som tilfellet av Ca og Mg.

Forholdene mellom lang diameter og et innhold av S i de oksidbaserte inklusjoner er vist i Fig. 4, hvori "x" og "o" betyr det samme som de gjør i Fig. 3.

Som vist i Fig. 4, begynte punkttæringen med oksidbaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm . Selv om de oksidbaserte inklusjonene som inneholder S eluerte perfekt etter punkttæringstesten, på grunn av svært liten størrelse, fremmet hydrogensulfidet generert etter elusjon korrosjon og utviklet seg til punkttæring. På den

andre siden, oksidbaserte inklusjoner med en lang diameter på mindre enn 1 μm og oksidbaserte inklusjoner med et innhold av S på mindre enn 15%, forårsaker ikke punkttæring.

Derfor, når en observerer oksidbaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm , ble derfor den samme kritiske punkttæringstemperaturen som over undersøkt. Som et resultat, ble det funnet at når antallet av disse inklusjonene ikke er mer enn 10 per 0,1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, blir punkttæringsmotstanden forbedret.

Antallet av de oksidbaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm er følgelig ønskelig satt til ikke mer enn 10 per 0,1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen.

4. Fremgangsmåte for fremstilling av dupleks rustfritt stål ifølge foreliggende oppfinnelse

Fremstillingsfremgangsmåten for å kontrollere sammensetningen av oksidbaserte inklusjoner i dupleks rustfritt stål ble undersøkt i detalj. Som et resultat, ble det funnet at et enestående høyrenhets dupleks rustfritt stål kan oppnås, spesielt, ved å optimalisere respektive produksjonsprosesser av (α) reduktiv behandling, (β) deoksidering og (γ) bearbeidelse etter støping. De respektive produksjonsprosesser er beskrevet som følger.

(α) Reduktiv behandling

Den reduktive behandlingen utføres ved en betingelse som tilveiebringer en slaggbasegrad, representert ved den følgende ligning (2), på 0,5 til 3,0. I ligning (2), representerer hver forbindelse konsentrasjonen i slag (vekt-%) av hver forbindelse.

$$[\text{Slaggbasegrad}] = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \quad (2)$$

Rustfritt ubearbeidet smeltet stål, oppnådd ved smelting av et råmateriale i en elektrisk ovn eller lignende, blir avkullet mens en blåser oksygen til det smeltede stålet i en sekundær raffineringsovn slik som AOD eller VOD, og blir utført en behandling kalt reduksjon som anbringes et deoksidasjonsmiddel, slik som metallisk aluminium og et avsvovlingsmiddel, slik som kalkstein for å gjenvinne krom oksidert i avkullingen. I dette reduktive trinnet, blir oksygenet og svovelet bundet

til disse midlene fjernet fra det smeltede stålet ved overføring som Al_2O_3 , CaS eller lignende til slagget.

For å oppnå lavt oksygen og lavt svovel som er kjennetegnet ved foreliggende oppfinnelse, må slaggbasegraden representert ved ligningen (2) settes til
5 ikke mindre enn 0,5. Spesielt, for å minimere innholdet av S i oksidbaserte inklusjoner, blir slaggbasegraden satt til ikke mindre enn 1,0. På den andre siden, gjør en overdrevent høy slaggbasegrad det enkelt at oksidbaserte inklusjoner med et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% etterlates i stålet, hvilket resulterer i forringelse av punkttæringsmotstand av stålproduktet, og i tillegg til det, blir
10 strømningssegenskapen mangelfull, ifølge en stigning av smeltepunktet. Fra dette synspunktet, er det krevet å sette den øvre grenseverdien til 3,0. For å tilstrekkelig redusere Ca-innholdet og Mg-innholdet i de oksidbaserte inklusjoner, blir slaggbasegraden ønskelig satt til ikke mer enn 2,5.

Den reduktive behandlingen ved den ovennevnte slaggbasegraden blir
15 generelt utført én gang. For å videre redusere oksygen- og svovelinnholdene, blir det reduktive trinnet repetert to ganger eller mer. På dette tidspunkt, blir slagget generert ved den første reduktive behandlingen sluppet ut i den sekundære raffineringsovnene før utførelse av den andre reduksjonen ved å skråstille ovnen og skrape det ut av ovnen ved anvendelse av det riktige verktøy. Denne operasjonen
20 er viktig for å forbedre avsvovlingsytelsen i det andre reduktive trinnet ved å fjerne slagget som inneholder en stor mengde svovel generert i det første reduktive trinnet.

(β) Deoksidering

Deoksideringen etter reduktiv behandling utføres ved temperatur som ikke
25 er lavere enn 1500°C i 5 minutter eller mer.

Etter den reduktive behandling vist i (α), blir det smeltede stålet, som fullførte den sekundære raffinering ved en ørliten justering til en forutbestemt sammensetning, tappet til en støpeskje og støpt. Det tappede smeltede stålet blir holdt ved stasjonær stillstand eller flyttet til et støpested for å ikke blandes igjen
30 med slagget som flyter på det smeltede stålet før støping. Denne behandlingen kalles deoksidering. I løpet av deoksideringen, blir en del av oksidene suspendert i det smeltede stålet hevet av forskjellen i spesifikk gravitasjon og separat absorbert til slagget. For å gi en ønsket oksidbasert inklusjonstilstand til dupleks rustfritt stålet, er det krevet å heve og separere grove oksider. Derfor er det viktig å sikre

en deoksideringstemperatur som ikke er lavere enn 1500°C og en deoksideringstid som ikke er mindre enn 5 minutter. For å ytterligere fremme flotasjonen av oksidene, er en deoksideringstemperatur som ikke er lavere enn 1550°C og en deoksideringstid som ikke er mindre enn 10 minutter ønsket.

5 (γ) Bearbeidelse etter støping

Bearbeidelsen etter støping utføres i en betingelse som tilveiebringer et totalt bearbeidelsesforhold R, representert ved den følgende ligning (3), på ikke mindre enn 10. I ligning (3), representerer A_{0n} og A_n henholdsvis et tverrsnittsareal før deformering i en plastisk deformeringsprosess og et tverrsnittsareal etter deformering i den plastiske deformeringsprosessen, og hvert suffiks n (1, 2, ... i) representerer hver stillingsrekkefølge i den plastiske deformeringsprosessen.

$$[\text{Totalt bearbeidelsesforhold } R] = \prod_{n=1}^i \left(\frac{A_{0n}}{A_n} \right) \quad (3)$$

De støpte valseblokkene utsettes for en varm bearbeidelse slik som smiing eller varmrulling eller en kald bearbeidelse slik som kaldrulling, og formes deretter til en forutbestemt produktdimensjon. På dette tidspunkt, blir de oksidbaserte inklusjoner knust og renses, ifølge arbeidsretningsdeformeringen av materialet ved bearbeidelsen. For å gi en ønsket oksidbasert inklusjonstilstand til duplex rustfritt stålet, må det totale bearbeidelsesforholdet R fra valseblokk til ferdig produkt settes til ikke mindre enn 10.

Den plastiske deformeringsprosessen inkluderer ikke kutteprosessen og andre bearbeidelsesprosesser som ikke involverer rulling og trekking. Følgelig, selv hvis en kutteprosess er inneholdt i den plastiske deformeringsprosessen, blir beregningen ifølge ligning (3) utført uten å ta hensyn til endringen i tverrsnittsareal ved denne kutteprosessen.

25 EKSEMPLER

[Referanseeksempel 1]

Hvert duplex rustfritt stål som har en sammensetning vist i Tabell 1 (super duplex rustfritt stål med en punkttæringsmotstandsindeks PREW på ikke mindre enn 40) i hvilket 500 kg ble smeltet i en induksjonssmeltende ovn, overført til en AOD ovn, og deretter raffinert igjen deri. På dette tidspunkt, ble slaggbasegraden av det reduktive trinnet satt til 2,0. Det ble tatt prøve av henholdsvis slagget og det smeltede stålet etter fullføringen av det reduktive trinnet. Temperaturen

av det smeltede stålet tappet til en støpeskje ble umiddelbart målt ved et termoelement, og den totale medgåtte tiden opp til støpestart ble målt.

På dette tidspunkt, er støpeskjeen stasjonær og deoksidert i en gitt posisjon uten å produsere vibrasjon inntil den løftes opp av en støpeskjekecran for å

5 starte støping. Deoksideringsbetingelsen er vist i Tabell 2.

Tabell 1

Kjemisk sammensetning (vekt-%, balanse: Fe og forurensninger)																
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O	Ca	Mg	Cu	B	W	PREW*
0,011	0,03	0,35	0,023	0,0004	6,35	25,02	2,98	0,010	0,310	0,0030	0,0025	0,0021	-	-	2,01	43,13

* : PREW = Cr + 3,3 (Mo + 0,5W) + 16 N

Tabell 2

		Deoksideringsbetingelser		Antall		Totalt bearbeidelsesforhold	Kritisk punktårings-temperatur (°C)	Merking
		Start-temperatur (°C)	Behandlings-tid (min)	①	②			
Opptinnerisk eksempel	1	1550	5	4,3	4,4	105	80	⊙
	2	1500	10	4,7	6,1	100	80	⊙
	3	1500	5	7,3	10,1	105	75	○
Sammenlign. eksempel	1	1500	3	11,2	11,1	105	60	X
	2	1450	10	13,3	11,9	100	60	X
	3	1450	3	17,1	18,0	105	55	X

① : Antall oksidaserte inklusjoner som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20-40% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 µm per 1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

② : Antall oksidaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 µm per 0,1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

Det smeltede stålet ble støpt til stålblokk, 160 mm på en side ved gjennomsnittsdimensjon, ved støping fra bunnen eller til en rund valseblokk 180 mm i en ytre diameter ved kontinuerlig støping. Den resulterende valseblokken ble varierende bearbeidet ved smiing, varmekstrusjon, eller kaldrulling og formet til et heltrukket stålrør 16-280 mm i ytre diameter og 1,4 til 16 mm i tykkelse. Stålrøret ble holdt ved 1100°C i 3 minutter, og deretter utsatt for "oppløsningsvarmebehandling" med vannavkjøling.

Etter at rørmaterialet over ble kuttet og trykt flat, ble to prøvestykker, som har en dimensjon av rørtykkelse $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm hver, skåret ut. Prøvestykkene ble montert i et resin til rørets tverrsnittsretning, og dette tverrsnittet ble deretter fullført ved polering. Deretter ble de oksidbaserte inklusjoner på ikke mindre enn 7 μ m lang diameter observert ved SEM i 5 synsfelter, hvert ved $\times$ 50 forstørrelse, og de oksidbaserte inklusjoner på ikke mindre enn 1 μ m lang diameter i 5 synsfelter, hvert ved $\times$ 200 forstørrelse.

De lange diameterne av de oksidbaserte inklusjoner ble målt ifølge definisjonen ifølge Fig. 2, og nærheten av senterdelen av hver oksidbaserte inklusjon (b1 eller b2 i Fig. 2) ble sammensetningsanalysert ved EDX (energispredende røntgenspektrometri). I analysen, ble masseforhold av Al, Ca, Mg, S og Mn unntatt O (oksygen) målt fordi målingsverdien av O (oksygen) har lav presisjonspålitelighet.

Rørmaterialet ble seksjonsvis kuttet i en lengde på 10 mm, den kuttede endeoverflaten ble polert med et smergelpapir nr. 600, og tilveiebrakt for en punkttæringstest. Den kuttede delen ble nedsenket i en 6% vandig oppløsning av treverdlig jernklorid ved 35 til 80°C, endret i temperatur med 5°C i 24 timer, og den høyeste temperaturen hvor ingen punkttæring blir generert ble målt. Målingen ble utført ved anvendelse av fem prøvestykker for ett testrør, og den laveste verdien av dem ble tatt som den kritiske punkttæringstemperatur og anvendt som en indikasjon på punkttæringsmotstanden.

Som vist i tabell 2, i like ståltyper som har den same sammensetningen, blir punkttæringsmotstanden variert avhengig av deoksideringsbetingelsen. Nemlig, i oppfinneriske eksempler 1 til 3 med en deoksideringsutgangstemperatur på 1500°C og en oppholdstid på ikke mindre enn 5 minutter, var antallet oksidbaserte inklusjoner med et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% og en lang diameter på

ikke mindre enn 7 μm ikke mer enn 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, og tilfredsstillende punkttæringsmotstand kunne oppnås. Spesielt, i oppfinneriske eksempler 1 og 2, ble det observert ekstremt tilfredsstillende punkttæringsmotstand ved en kritisk punkttæringstemperatur på 80°C, siden

5 betingelsen at antallet oksidbaserte inklusjoner med et innhold av S på ikke mindre enn 15% og en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm var 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen også er tilfredsstillt.

På den andre siden, i sammenligningseksempler 1 til 3 hvor én eller begge av deoksideringstemperaturene og oppholdstiden er utenfor områdene be-

10 grenset av foreliggende oppfinnelse, ble antallet grove oksidbaserte inklusjoner øket for å svekke punkttæringsmotstanden.

[Eksempel 2]

Hvert duplex rustfritt stål, som har en sammensetning vist i tabellene 3 og 4 ble smeltet i en 500 kg induksjonssmelteovn, overført til en AOD ovn, og se-

15 kundært raffinert deri. På dette tidspunkt, ble slaggbasegraden i det reduktive trinnet endret på ulike måter. Det ble tatt prøve av henholdsvis slagget og det smeltede stålet etter slutten av reduktivt trinn og like etter den ørlille justeringen av sammensetningen etter reduksjon, og sammensetningsanalysert ved kjemisk analyse. Temperaturen av det smeltede stålet tappet til en støpeskje ble umiddel-

20 bart målt ved et termoelement, og tiden til støpestart ble deretter målt.

Tabell 3

Stål nr.	Kjemisk sammensetning (vekt-%, balanse: Fe og forurensninger)																
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O	Ca	Mg	Cu	B	W	③
1	0,020	0,35	0,72	0,021	0,0004	4,54	22,50	3,18	0,007	0,145	0,0031	0,0022	0,0011	-	-	-	35,31*
2	0,022	0,33	1,41	0,028	0,0002	4,89	23,12	3,22	0,012	0,158	0,0029	0,0005	0,0021	0,21	-	-	36,27*
3	0,017	0,19	0,51	0,024	0,0004	4,58	22,89	3,17	0,009	0,175	0,0030	0,0011	0,0018	-	0,0027	-	36,15*
4	0,018	0,39	0,56	0,005	0,0003	4,73	22,94	3,10	0,016	0,182	0,0028	0,0020	0,0004	0,52	0,0020	-	36,08*
5	0,021	0,09	0,22	0,033	0,0006	4,31	22,85	2,86	0,023	0,151	0,0036	0,0019	0,0009	-	-	-	34,70*
6	0,019	0,33	0,43	0,018	0,0006	4,61	22,64	3,08	0,026	0,120	0,0042	0,0018	0,0002	0,48	0,0019	-	34,72*
7	0,020	0,34	0,51	0,021	0,0007	4,69	22,81	3,12	0,039	0,138	0,0032	0,0005	0,0008	-	0,0025	-	35,31*
8	0,018	0,41	0,55	0,039	0,0009	4,52	23,01	3,11	0,046	0,164	0,0031	0,0048	0,0004	0,51	0,0019	-	35,90*
9	0,019	0,03	0,51	0,019	0,0003	6,66	27,11	3,14	0,022	0,381	0,0030	0,0019	0,0019	0,24	0,0021	-	43,57
10	0,022	0,31	0,53	0,021	0,0003	4,56	22,71	3,11	0,015	0,165	0,0031	0,0021	0,0017	0,20	-	0,40	36,27*
11	0,008	0,31	0,21	0,023	0,0002	6,71	25,31	3,08	0,018	0,311	0,0051	0,0022	0,0001	-	-	2,00	43,75
12	0,025	0,27	0,53	0,021	0,0003	6,60	25,50	3,18	0,007	0,291	0,0049	0,0021	0,0013	0,49	-	2,02	43,98
13	0,022	0,31	0,44	0,018	0,0003	6,67	25,81	2,86	0,014	0,281	0,0029	0,0019	0,0018	-	0,0018	2,23	43,42
14	0,018	0,43	0,21	0,014	0,0004	6,51	26,10	3,12	0,034	0,301	0,0028	0,0005	0,0011	0,82	0,0022	2,18	44,81
15	0,017	0,49	0,64	0,047	0,0009	6,97	25,51	3,12	0,038	0,321	0,0036	0,0022	0,0022	-	-	2,51	45,08
16	0,022	0,44	0,23	0,022	0,0008	6,78	25,11	3,09	0,022	0,313	0,0041	0,0023	0,0026	0,22	-	2,53	44,49
17	0,020	0,23	0,31	0,019	0,0007	6,85	25,36	3,46	0,009	0,324	0,0029	0,0019	0,0021	-	0,0017	2,31	45,77
18	0,009	0,29	0,34	0,009	0,0008	6,69	25,12	3,07	0,022	0,298	0,0030	0,0031	0,0023	0,51	0,0015	2,18	43,62
19	0,017	0,45	1,01	0,017	0,0003	10,71	30,51	3,01	0,017	0,321	0,0030	0,0022	0,0004	-	-	2,21	49,23
20	0,021	0,31	0,99	0,021	0,0004	11,98	31,94	3,13	0,022	0,318	0,0045	0,0021	0,0005	-	-	2,31	51,17
21	0,011	0,28	0,41	0,022	0,0003	4,61	22,81	3,06	0,019	0,151	0,0045	0,0043	0,0019	-	-	-	35,32*
22	0,008	0,37	0,75	0,012	0,0004	4,63	23,01	2,51	0,018	0,132	0,0039	0,0045	0,0017	0,53	-	-	33,41*
23	0,022	0,43	1,09	0,011	0,0003	4,45	23,11	3,21	0,023	0,148	0,0032	0,0027	0,0045	-	0,0020	-	36,07*
24	0,013	0,91	0,29	0,022	0,0004	4,84	22,51	3,09	0,031	0,144	0,0041	0,0031	0,0048	0,51	0,0021	-	35,01*
25	0,023	0,37	0,44	0,002	0,0002	6,69	23,50	2,96	0,019	0,344	0,0088	0,0022	0,0013	-	-	-	38,77*

③: PREW (= Cr + 3,3 (Mo + 0,5 W) + 16N)

*: utenfor området av oppfinnelsen

Tabell 4

Stål nr.	Kjemisk sammensetning (vekt-%, balanse: Fe og forurensninger)																
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	O	Ca	Mg	Cu	B	W	③
26	0,024	0,18	0,51	0,022	0,0003	6,89	23,34	3,14	0,022	0,305	0,0076	0,0018	0,0016	0,50	-	-	38,58*
27	0,018	0,12	0,34	0,019	0,0004	6,74	23,31	2,87	0,036	0,312	0,0068	0,0016	0,0008	-	0,0019	-	37,77*
28	0,022	0,43	0,39	0,030	0,0003	6,69	24,91	2,49	0,022	0,326	0,0093	0,0008	0,0004	0,48	0,0018	2,11	41,82
29	0,008	0,33	0,44	0,018	0,0006	6,69	25,01	3,18	0,024	0,330	0,0039	0,0045	0,0006	0,41	0,0022	2,12	44,28
30	0,007	0,21	0,23	0,012	0,0008	6,71	25,12	3,22	0,019	0,308	0,0033	0,0024	0,0048	0,52	0,0012	2,35	44,55
31	0,019	0,39	0,51	0,027	0,0007	7,01	25,34	3,08	0,017	0,317	0,0074	0,0025	0,0027	0,44	0,0023	2,24	44,27
32	0,020	0,31	0,53	0,020	0,0005	6,69	24,91	3,46	0,013	0,305	0,0088	0,0029	0,0015	0,41	0,0019	2,09	44,66
33	0,018	0,43	0,56	0,015	0,0007	6,98	25,10	3,09	0,014	0,312	0,0045	0,0041	0,0020	0,51	0,0021	2,11	43,77
34	0,020	0,44	0,41	0,017	0,0009	7,01	24,99	3,13	0,022	0,345	0,0039	0,0046	0,0009	0,52	0,0013	2,23	44,52
35	0,023	0,51	0,43	0,016	0,0008	6,74	25,08	3,51	0,025	0,311	0,0042	0,0012	0,0044	0,49	0,0017	2,09	45,09
36	0,017	0,50	0,41	0,020	0,0009	6,85	24,74	3,22	0,031	0,309	0,0048	0,0022	0,0046	0,48	0,0020	2,07	43,73
37	0,033*	0,43	0,49	0,019	0,0005	1,00*	25,11	3,21	0,015	0,316	0,0063	0,0031	0,0036	0,23	0,0021	2,11	44,24
38	0,022	2,52*	0,44	0,016	0,0005	6,63	25,43	3,41	0,025	0,322	0,0048	0,0022	0,0025	0,41	0,0019	2,09	45,28
39	0,024	0,23	2,05*	0,031	0,0003	6,87	26,01	3,08	0,029	0,314	0,0062	0,0033	0,0008	0,51	0,0017	1,91	44,35
40	0,021	0,36	0,54	0,052*	0,0005	6,59	25,22	3,16	0,047	0,380	0,0042	0,0041	0,0015	0,43	0,0009	2,22	45,39
41	0,018	0,24	0,49	0,021	0,0012*	6,53	26,41	3,09	0,036	0,304	0,0063	0,0013	0,0004	0,44	0,0021	2,24	45,17
42	0,010	0,22	0,43	0,018	0,0004	6,69	16,83*	2,97	0,026	0,312	0,0042	0,0018	0,0012	0,21	0,0017	2,20	35,25*
43	0,014	0,19	0,32	0,019	0,0003	6,81	25,54	0,11*	0,034	0,312	0,0033	0,0022	0,0016	0,36	0,0013	2,08	34,33*
44	0,013	0,23	0,31	0,021	0,0005	6,69	25,41	5,12*	0,022	0,306	0,0043	0,0022	0,0018	0,22	0,0010	1,98	50,47
45	0,020	0,24	0,48	0,018	0,0005	6,38	25,61	3,05	0,052*	0,309	0,0022	0,0036	0,0019	0,31	0,0014	2,20	44,25
46	0,019	0,21	0,45	0,033	0,0004	6,79	25,08	2,98	0,026	0,041*	0,0019	0,0019	0,0018	0,28	0,0015	2,24	39,91*
47	0,018	0,19	0,23	0,019	0,0003	7,03	24,98	3,06	0,031	0,312	0,0112*	0,0009	0,0017	0,36	0,0019	2,12	43,57
48	0,021	0,24	0,17	0,020	0,0004	6,87	25,64	3,07	0,025	0,307	0,0041	0,0018	0,0021	0,30	0,0021	4,08*	47,42

③: PREW (= Cr + 3,3 (Mo + 0,5 W) + 16N)

* : Den kjemiske sammensetningen er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse

På dette tidspunkt, holdes støpeskjeen stasjonært stående og deoksidert i en gitt posisjon uten å produsere vibrasjon inntil den blir løftet opp av en støpeskjeekran for å starte støping. Det smeltede stålet ble støpt til en stålblokk 160 mm på en side ved gjennomsnittsdimensjon, ved støping fra bunnen eller til en rund valseblokk 180 mm i ytre diameter, ved kontinuerlig støping. Den resulterende valseblokken ble bearbeidet på ulike måter ved smiing, varmekstrusjon, eller kaldrulling og formet til et heltrukket stålrør 16-280 mm i ytre diameter og 1,4 til 16 mm i tykkelse. Det resulterende røret ble opprettholdt ved 1100°C i 3 minutter, og utsatt for "oppløsningsvarmebehandling" med vannavkjøling. Slaggbasegraden av det reduktive trinnet, deoksideringsbetingelsen og det totale bearbeidelsesforholdet er vist i tabellene 5 og 6.

Etter at rørmaterialet over var kuttet og trykt flat, ble to prøvestykker, som har en dimensjon av rørtykkelse $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm hver, skåret ut. Prøvestykkene ble montert i et resin til rørets tverrsnittsretning, og dette tverrsnittet ble fullført ved polering. Deretter ble de oksidbaserte inklusjoner på ikke mindre enn 7 μ m lang diameter observert ved SEM i 5 synsfelter hvert ved $\times 50$ forstørrelse, og de oksidbaserte inklusjoner på ikke mindre enn 1 μ m lang diameter i 5 synsfelter hvert ved $\times 200$ forstørrelse. Den lange diameter av de oksidbaserte inklusjoner ble målt ifølge definisjonen av Fig. 2, og nærheten av senterdelen av hver oksidbaserte inklusjon (b1 eller b2 i Fig. 2) ble sammensetningsanalysert ved EDX (energispredende røntgenspektrometri). I analysen, ble masseforholdet av Al, Ca, Mg, S og Mn unntatt O (oksygen) målt fordi målingsverdien av O (oksygen) har lav presisjonspålitelighet. Resultatet er også vist i tabellene 5 og 6.

Rørmaterialet ble seksjonsvis kuttet i en lengde på 10 mm, den kuttete endeooverflaten ble polert med et smergelpapir nr. 600 og utsatt for en punkttærings-test. Den kuttete delen ble nedsenket i en 6% vandig oppløsning av treverdige jernklorid på 35 til 80°C, endret i temperatur med 5°C i 24 timer, og den høyeste temperaturen hvor ingen punkttæring ble generert, ble målt. Målingen ble utført ved anvendelse av fem prøvestykker for ett testrør, og den laveste verdien av dem ble tatt som den kritiske punkttæringstemperatur og anvendt som en indikasjon på punkttæringsmotstand.

Som målverdien for punkttæringsmotstand, er en kritisk punkttæringstemperatur på 35°C tatt for generelt duplex rustfritt stål (stål nr. 1 til 8, 10, 21 til 27, 42, 43 og 46 vist i tabellene 3 og 4) med en punkttæringsmotstandsindeks PRE

(eller PREW) på mindre enn 40, og en kritisk punkttæringstemperatur på 70°C for super dupleks rustfritt stål (stål nr. 9, 11 til 20, 28 til 41, 44, 45, 47 og 48 vist i Tabellene 3 og 4) med en punkttæringsmotstandsindeks PRE (eller PREW) på ikke mindre enn 40. Resultatet er også vist i tabellene 5 og 6.

Tabell 5

Klassifisering	Stål nr.	Slagg-basegrad i reduksjon	Frekvens av avsvovling	Deksideringsbetingelser		Totalt bearbeidelsesforhold	Antall oksidbaserte inklusjoner		Kritisk punktterings-temperatur (°C)
				Start-temperatur (°C)	Behandlings-tid (min)		① (stykke)	② (stykke)	
	12	1,0	2	1550	5	35	5,1	5,6	75
	15	1,6	2	1500	10	72	5,8	5,9	80
	16	1,0	2	1500	5	10	8,1	5,4	80
	17	2,4	2	1500	10	68	6,0	5,6	80
	18	1,8	2	1550	10	320	0,2	8,0	80
Oppfinnerisk eksempel	22	2,5	2	1500	5	50	3,4	3,1	80
	23	2,0	2	1550	5	120	4,2	4,2	80
	4a	2,5	2	1500	5	98	5,1	4,1	40
	5a	1,5	2	1550	5	64	4,3	0	40
	6a	2,0	2	1550	5	119	2,8	5,1	40
Sammenlignings-eksempel	7a	1,2	2	1500	5	51	4,3	3,4	40
	8a	0,5	2	1500	10	33	5,1	13,1**	35
	9a	2,0	1	1500	15	42	4,3	10,5**	35
	10a	2,2	1	1550	5	165	2,7	12,0**	35
	11a	2,0	1	1500	10	218	2,1	15,1**	35
	13a	2,3	2	1500	15	38	4,1	8,4	40
	14a	3,0	1	1500	5	15	8,1	14,3**	75
	19a	2,4	1	1500	10	23	7,0	13,4**	75
	20a	2,0	1	1550	5	146	2,5	12,0**	75
	21a	1,8	1	1500	10	105	6,1	13,1**	75
	4	3,1	2	1500	5	33	12,3*	1,4	25
	5	3,2	1	1500	5	64	13,0*	3,2	25
	6	2,0	2	1450	10	48	10,5*	1,9	30
	7	2,2	1	1500	3	35	13,9*	4,1	30
	8	2,3	1	1500	5	8	12,7*	5,0	25

①: Antall oksidbaserte inklusjoner som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20-40% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 µm per 1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

②: Antall oksidbaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 µm per 0,1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

*: Tallet i ① er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse.

** : Tallet i ② er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse.

Den kjemiske sammensetningen er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse

Tabell 6

Klassifisering	Stål nr.	Slagg- basegrad i reduksjon	Frekvens av avsvovling	Deoksideringsbetingelser		Totalt bearbeidelses- forhold	Antall oksidbaserte inklusjoner		Kritisk punkt- tærings- temperatur (°C)
				Start- temperatur (°C)	Behandlings- tid (min)		① (stykke)	② (stykke)	
Sammenlignende eksempel	9	26	3,0	2	5	7	11,5*	2,3	30
	10	27	1,8	1	5	8	10,9*	7,4	25
	11	28	3,2	1	5	68	15,1*	4,9	60
	12	29	0,3	1	5	45	12,4*	14,1**	60
	13	30	3,1	1	5	33	14,3*	11,9**	55
	14	31	2,0	1	5	45	11,9*	13,7**	50
	15	32	1,5	1	10	65	18,4*	13,1**	55
	16	33	2,0	1	3	77	12,5*	11,0**	60
	17	34	0,4	1	5	105	12,0*	15,1**	60
	18	35	2,0	1	5	8	11,4*	12,0**	55
	19	36	1,5	1	5	5	13,0*	15,6**	60
	20	37#	2,2	1	5	32	3,1	5,1	65
	21	38#	1,8	2	10	103	3,7	3,5	65
	22	39#	1,2	1	5	218	1,9	6,1	65
	23	40#	2,5	1	5	105	5,1	7,0	45
	24	41#	2,4	2	10	55	5,6	21,9**	45
	25	42#	1,4	1	5	35	3,1	4,1	30
	26	43#	2,4	1	10	28	4,3	5,3	30
	27	44#	1,0	1	5	55	6,9	7,4	55
	28	45#	1,5	1	10	68	6,1	2,9	65
	29	46#	1,0	1	5	97	4,7	5,2	60
	30	47#	1,6	1	5	68	23,1*	7,6	60
	31	48#	1,3	1	15	46	5,0	8,1	65

①: Antall oksidbaserte inklusjoner som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20-40% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 µm per 1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

②: Antall oksidbaserte inklusjoner som har et innhold av S på ikke mindre enn 15% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 µm per 0,1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen

Den kjemiske sammensetningen er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse

*: Tallet i ① er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse

**: Tallet i ② er utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse

I sammenlikningseksempler 4a til 11a, 13a, 14a og 19a-21a og oppfinneriske eksempler 12, 15 til 18, 22 og 23, var den kjemiske sammensetningen og antallet oksidbaserte inklusjoner med et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40% og en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm innen områdene begrenset av foreliggende oppfinnelse. Derfor, kan utmerket punkttæringsmotstand lik eller mer enn den ovennevnte målverdien oppnås i både de generelle rustfri ståltyper (sammenlikningseksempler) og de super rustfri ståltypene (oppfinneriske eksempler). Spesielt, i sammenlikningseksempler 4a til 7a og 13a og oppfinneriske eksempler 12, 15 til 18, 22 og 23 hvor antallet oksidbaserte inklusjoner med et innhold av S på ikke mindre enn 15% og en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm , ikke var mer enn 10 per 0,1 mm² av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, ble utmerket punkttæringsmotstand oppnådd i både de generelle rustfri ståltyper (sammenlikningseksempler) og de super rustfri ståltyper ((oppfinneriske eksempler).

På den andre siden, i sammenlikningseksempler 20 til 31 hvor den kjemiske sammensetningen var utenfor området begrenset av foreliggende oppfinnelse, kunne ikke tilstrekkelig anti-korrosjonsytelse som dupleks rustfritt stål sikres. I sammenlikningseksempler 4 til 19 hvor ståltyper har kjemiske sammensetninger innen området begrenset av foreliggende oppfinnelse, men produksjonsbetingelser ikke er egnet, er punkttæringsmotstand ikke god fordi det forble en stor mengde oksidbaserte inklusjoner som er skadelige for punkttæring.

Ifølge foreliggende oppfinnelse, kan dupleks rustfritt stål, som har tilfredsstillende punkttæringsmotstand, stabilt oppnås. Derfor, kan det tilveiebringes dupleks rustfritt stål, mest egnet for stålrør, stålplater eller lignende slik som rørledninger for varmeveksling, rørledninger eller strukturer for kjemiske anlegg, ledningsrør, oljebrønn- eller gassbrønnfôring eller røropplegg, eller forbindelsesrør (kontroll rørledninger av undersjøisk oljefelt).

P a t e n t k r a v

1. Dupleks rustfritt stål som inneholder, i vekt-%, C: ikke mer enn 0,03%, Si: 0,01 til 2%, Mn: 0,1 til 2%, P: ikke mer enn 0,05%, S: ikke mer enn 0,001%, Al: 0,003 til 0,05%, Ni: 4 til 12%, Cr: 18 til 32%, Mo: 0,2 til 5%, N (nitrogen): 0,05 til 0,4%, O (oksygen): ikke mer enn 0,01%, Ca: 0,0005 til 0,005%, Mg: 0,0001 til 0,005%, Cu: 0 til 2%, B: 0 til 0,01%, og W: 0 til 4%, og balansen er Fe og forurensninger, hvor et antall oksidbaserte inklusjoner, som har et totalinnhold av Ca og Mg på 20 til 40 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 7 μm , ikke er mer enn 10 per 1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen, og et antall av oksidbaserte inklusjoner, som har et innhold av S på ikke mindre enn 15 vekt-% og også har en lang diameter på ikke mindre enn 1 μm , ikke er mer enn 10 per 0,1 mm^2 av tverrsnittet loddrett på bearbeidelsesretningen og hvori en punkttæringsmotstandsindeks PREW representert ved den følgende ligning (1) ikke er mindre enn 40;

$$\text{PREW} = \text{Cr} + 3,3(\text{Mo} + 0,5\text{W}) + 16\text{N} \quad (1)$$

hvori hvert kjemisk symbol representerer innholdet av hvert element (vekt-%).

2 Dupleks rustfritt stål ifølge krav 1, som videre inneholder 0,2 til 2 vekt-% Cu.

3. Dupleks rustfritt stål ifølge ethvert av kravene 1 eller 2, som videre inneholder 0,001 til 0,01 vekt-% B.

4. Dupleks rustfritt stål ifølge ethvert av kravene 1 til 3, som videre inneholder 0,1 til 4 vekt-% W.

5. Fremgangsmåte for fremstilling av et dupleks rustfritt stål, ifølge ethvert av kravene 1 til 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d å redusere to ganger eller mer i betingelsen at en slaggbasegrad, representert ved den følgende ligning (2), er 1,0 til 3,0, deoksidering til tappet smeltet stål ved temperaturen ikke lavere enn 1500°C i ikke mindre enn 5 minutter fulgt av støping, og forming av den resulterende valseblokk under forutsetning av at det totale bearbeidelsesforholdet R, representert ved den følgende ligning (3), ikke er mindre enn 10;

$$[\text{Slaggbasegrad}] = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) \quad (2)$$

$$[\text{Totalt bearbeidelsesforhold } R] = \prod_{n=1}^i \left(\frac{A_{0n}}{A_n} \right) \quad (3)$$

hvor i hver forbindelse i ligning (2) representerer konsentrasjonen i slagg av hver forbindelse (vekt-%), A_{0n} og A_n i ligning (3) representerer henholdsvis et tverrsnittsareal før deformering i en plastisk deformeringsprosess og et tverrsnittsareal etter deformering i den plastiske deformeringsprosessen, og hvert suffiks n (1, 2, ... i) representerer hver stillingsrekkefølge i den plastiske deformeringsprosessen.

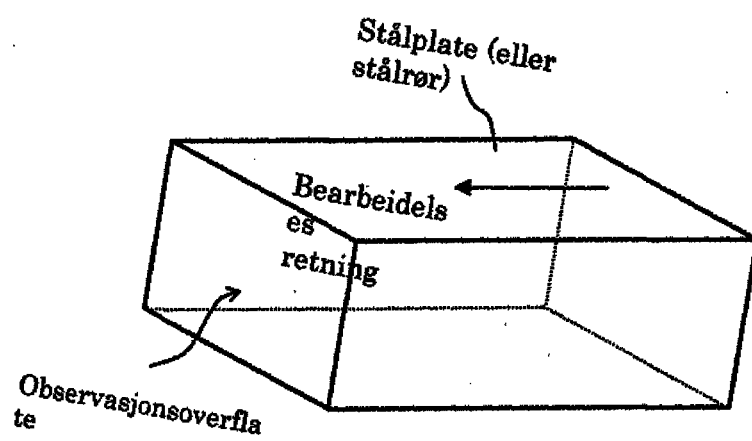
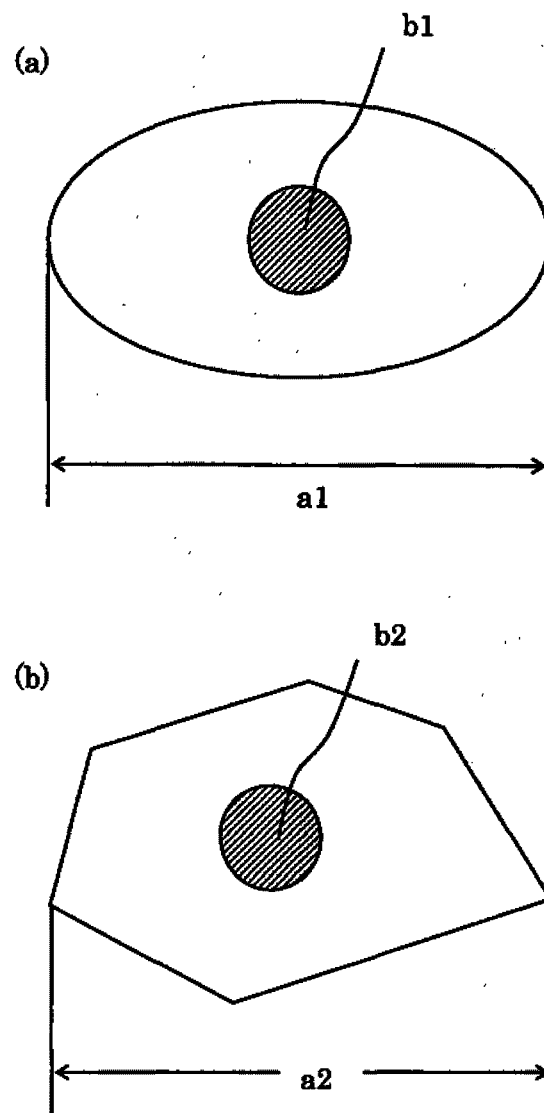


Fig. 1

**Fig. 2**

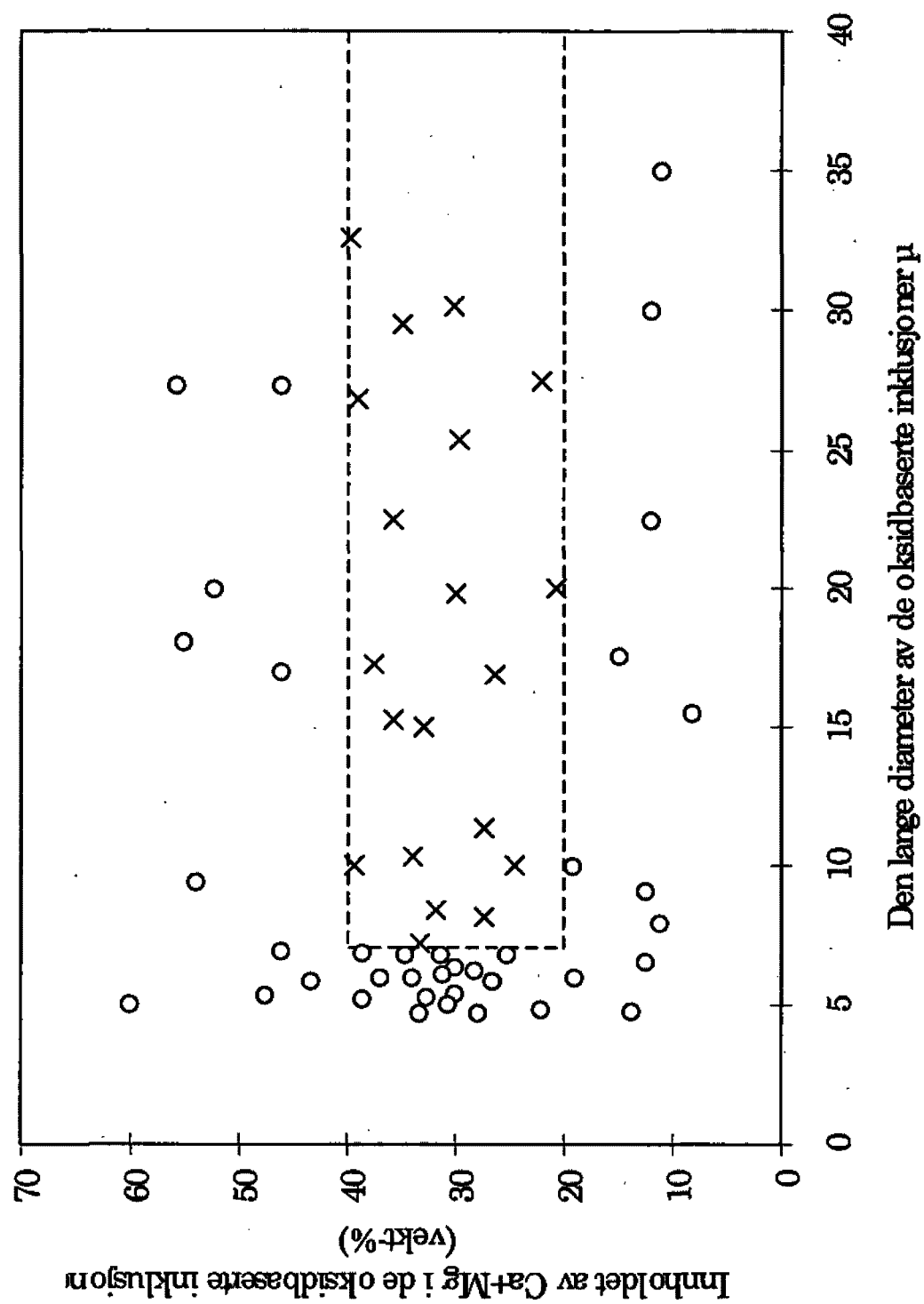


Fig. 3

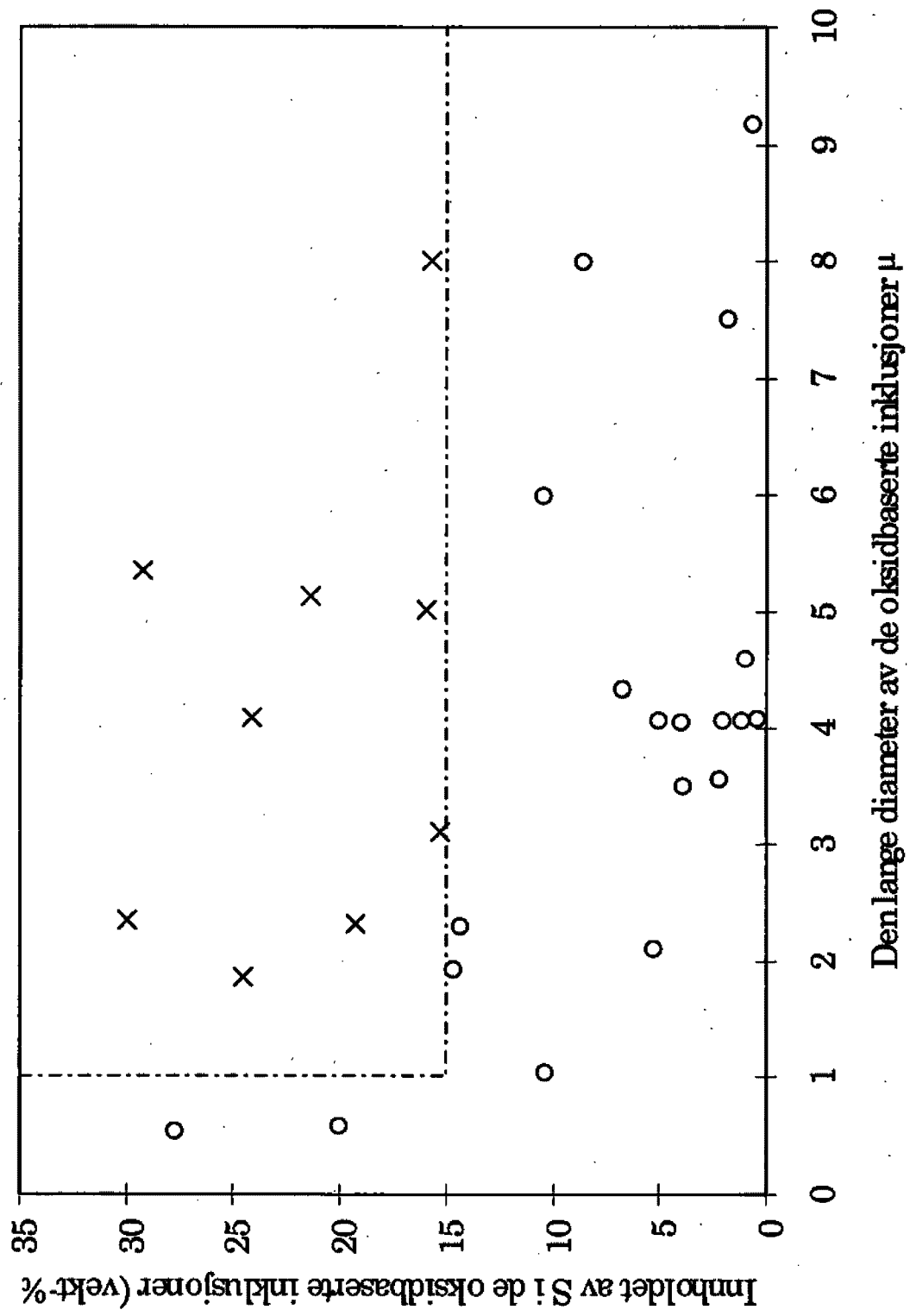


Fig. 4