

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C22C 38/54 (2006.01)

专利号 ZL 200480018803.4

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100497704C

[22] 申请日 2004.6.29

[21] 申请号 200480018803.4

[30] 优先权

[32] 2003.6.30 [33] JP [31] 188045/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/009511 2004.6.29

[87] 国际公布 WO2005/001151 日 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.30

[73] 专利权人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 小川和博 大村朋彦

[56] 参考文献

CN1316019A 2001.10.3

US5298093A 1994.3.29

JP9-241746A 1997.9.16

A New Tungsten Alloyed Super Duplex Stainless Steel DP3W. Hiroshi Okamoto 等. the Sumitomo Search, No. 第54期. 1993

Effects of tungsten on pitting corrosion resistance and impact toughness in the HAZ of duplex stainless steel - study of weldability of high-tungsten duplex stainless steel (1st Report). K OGAWA 等. Welding International, Vol. 第10卷 No. 第6期. 1996

审查员 王晓燕

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

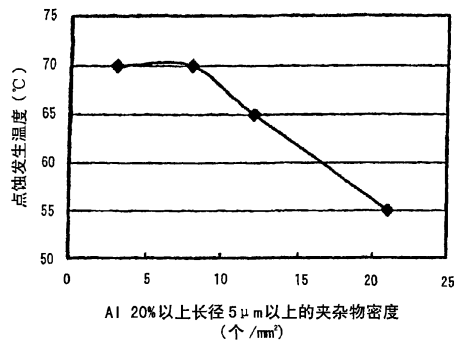
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

[54] 发明名称

两相不锈钢

[57] 摘要

提供一种两相不锈钢，其具有优异的耐点蚀性和焊接性，特别是在焊接热影响部位也不生成细微的金属间化合物。其具有如下的化学组成：C：0.03%以下、Si：1.0%以下、Mn：1.5%以下、P：0.040%以下、S：0.008%以下、Cr：23.0~27.0%、Mo：2.0~4.0%、Ni：5.0~9.0%、W：超过1.5%~5.0%、N：0.24~0.35%、Fe及杂质为残渣，满足如下关系： $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$ 为40以上； $Mo + 1.1Ni \leq 12.5$ ； $Mo - 0.8Ni \leq -1.6$ ，下述定义的粗大夹杂物以剖面观察为每1平方mm10个以下。在此，粗大夹杂物，定义为含20质量%的Al的长径为5μm以上的夹杂物。



1—Al 20%以上长径 5 μm 以上的夹杂物密度 (个/mm²)
2—点蚀发生温度 (°C)

1、一种两相不锈钢，其特征在于，

具有满足如下关系的化学组成，以质量%计，C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、Ni:5.0~9.0%、W:超过1.5%且在5.0%以下、N:0.24~0.35%、sol.Al: 0.040%以下、Fe及杂质为剩余部，

并且， $PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$ 为40以上

$Mo+1.1Ni \leq 12.5$

$Mo-0.8Ni \leq -1.6$;

被定义为含有20质量%以上的Al的长径为 $5\mu m$ 以上的夹杂物的粗大夹杂物，以截面观察每1平方mm为10个以下。

2、一种两相不锈钢，其特征在于，

具有满足如下关系的化学组成，以质量%计，C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、Ni:5.0~9.0%、W:超过1.5%且在5.0%以下、N:0.24~0.35%、sol.Al: 0.040%以下、还含有0.2~2.0%的Cu和0.05~1.5%的V的一种或两种、Fe及杂质为剩余部，

并且， $PREW=Cr+3.3(Mo+0.5W)+16N$ 为40以上

$Mo+1.1Ni \leq 12.5$

$Mo-0.8Ni \leq -1.6$;

被定义为含有20质量%以上的Al的长径为 $5\mu m$ 以上的夹杂物的粗大夹杂物，以截面观察每1平方mm为10个以下。

3、一种两相不锈钢，其特征在于，

具有满足如下关系的化学组成，以质量%计，C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、Ni:5.0~9.0%、W:超过1.5%且在5.0%以下、N:0.24~0.35%、sol.Al: 0.040%以下、还含有0.0005~0.005%的B及/或0.0005~0.2%的稀土族元素中的1种或2种以上、Fe及杂质为剩余部，

并且, $PREW = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N$ 为 40 以上

$Mo + 1.1 Ni \leq 12.5$

$Mo - 0.8 Ni \leq -1.6$;

被定义为含有 20 质量%以上的 Al 的长径为 $5\mu m$ 以上的夹杂物的粗大夹杂物, 以截面观察每 1 平方 mm 为 10 个以下。

4、一种两相不锈钢, 其特征在于,

具有满足如下关系的化学组成, 以质量%计, C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、Ni:5.0~9.0%、W:超过 1.5%且在 5.0%以下、N:0.24~0.35%、sol.Al: 0.040%以下、还含有 0.2~2.0%的 Cu 和 0.05~1.5%的 V 的一种或两种、还含有 0.0005~0.005%的 B 及/或 0.0005~0.2%的稀土族元素中的 1 种或 2 种以上、Fe 及杂质为剩余部,

并且, $PREW = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N$ 为 40 以上

$Mo + 1.1 Ni \leq 12.5$

$Mo - 0.8 Ni \leq -1.6$;

被定义为含有 20 质量%以上的 Al 的长径为 $5\mu m$ 以上的夹杂物的粗大夹杂物, 以截面观察每 1 平方 mm 为 10 个以下。

两相不锈钢

技术领域

本发明是一种两相不锈钢，特别是涉及具有优异的焊接性和耐点蚀性的两相不锈钢。

背景技术

两相不锈钢，因其强度及耐腐蚀性，特别是耐海水腐蚀性优异而作为热交换器用钢管等，长久以来在广泛的技术领域中使用。以前，在改善耐腐蚀性、强度、加工性等的两相不锈钢中，也已经提出过很多的组成例。

例如，在特開平 5-132741 号公报中，公示了一种含有 W 为 1.5 质量%~5 质量%的 PREW [$PREW = Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N$] 为 40 以上的高强度两相不锈钢，其通过 W 的大量添加飞跃性地提高了耐腐蚀性，而且显示出由金属间化合物 (σ 相等) 的析出所致的机械性能、耐腐蚀性的劣化减小。

然而，如今各种焊接结构物广泛地利用，例如，对在温度高的海水环境下所使用的热交换器、泵等施行焊接，在采用两相不锈钢时，耐腐蚀性，特别是耐点蚀性成为了问题。因为已知焊接热影响部生成的细微的 σ 相为点蚀的起点和金属疲劳的起点，由此而意识到，在两相不锈钢中防止如此的 σ 相的生成的必要性。

为了抑制如此的细微的 σ 相的生成，首先，考虑以降低焊接输入热量等而改善焊接施工方法。不过，虽然焊接输入热量的降低确实有效，但是若降低输入热量，则因为使焊接施工效率降低，所以从如今强烈追求成本压缩的状况下出发，不能说是所谓优选的解决方法。

发明内容

因此，要求两相不锈钢其自身进行改善。

在此，本发明的课题，是提出一种具有优异的耐点蚀性和焊接性的两

相不锈钢，具有优异的耐点蚀性和焊接性的两相不锈钢，特别是在焊接热量影响部中，也不会生成细微的 σ 相的金属间化合物。

本发明者，为了达成如上所述的课题，反复各种研究的结果，而获得如下的认识。

即在焊接影响部分中也得到优异的耐腐蚀性，特别是耐点蚀性的要点，为以下的2点

- 1) 抑制被称为在焊接热影响部的 σ 相的金属间化合物的生成，以及
- 2) 抑制作为在焊接影响部的粗大的析出物的氮化物的生成。

在此，在进行如焊接的短时间的急速加热·急速冷却而得到的组织（以下，仅称为“急热急冷组织”）中， σ 相的生成依靠 σ 相的核生成和核的生长。本发明者们认识到， σ 相的核生成，通过添加2%左右的W而能够得到抑制，并在此条件下也依赖于Ni、Mo的量。另一方面，Ni、Mo还是确保耐间隙腐蚀性、耐点蚀性等的一般性的耐腐蚀性所必须的元素。

此外本发明者们，考虑如下述式（1）所示的各元素的影响度而定量地明确了 σ 相的核生成抑制条件。

$$\text{Mo} + 1.1 \text{ Ni} \leq 12.5 \quad (1)$$

上式（1）的冶金学意义如下。

即，因为 σ 相是Cr与Fe大约1:1的组成的金属间化合物，所以为了以焊接等的加热生成 σ 相的核，Cr的浓化十分必要。Mo未必是 σ 相的主要构成元素。不过，由于Mo的存在降低了用于核生成的活化性能，即不使更小的胚芽（核的萌芽）消失，成为稳定的核。另一方面，Ni在 σ 相析出温度下，因为使铁素体相不稳定，作为其结果，提高了铁素体相分解为 σ 相与奥氏体的反应的驱动力。

如此，Mo、Ni可以提高 σ 相的核生成潜力，其贡献度根据本发明者们研究，Ni是Mo的1.1倍。通过所述认识，求出（1）式的左边。（1）式的左边，是所述的核生成频率的相对大小的参数。

根据本发明，通过规定Ni、Mo含量，而将此参数设在12.5以下，从而能够抑制 σ 相的生成，不使其影响到耐点蚀性。

可是，另一方面，由于在母材中的氧化物系夹杂物的存在， σ 相的核生成也受到了很大的影响。 σ 相，在被加热到比钢的熔点低400℃以上温

度范围的 $700^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的低温 HAZ 中容易析出。这里，被加热到接近于钢的熔点的部分称为高温 HAZ，与之相对的被加热到相对的低温的 HAZ 为低温 HAZ。在低温 HAZ 的温度域中，因为奥氏体相的形态本身不变化，所以 σ 相的核生成很大地受到在母材中的夹杂物的存在的影响。也就是说，在夹杂物与钢材的边界中，因为自由能高，所以容易产生由于析出而能量下降的核生成。

综合地研究这些结果发现，含有 Al、Mg、Ca 的氧化物系夹杂物，特别是含 Al 夹杂物，特别是界面能高，一定大小以上的这些粗大夹物，是促使 σ 相析出的有害夹杂物，降低其密度对抑制在 HAZ 的 σ 相的析出有效。

图 1 是表示，在 HAZ 中的含有 20 质量%以上的 Al 的长径为 $5\mu\text{m}$ 以上的粗大夹杂物的密度与点蚀发生温度的关系。这里，因为点蚀发生温度比较高，意味着具有与通常的使用环境下的温度（即常温）的温度差，所以可以说具有高的点蚀发生温度的钢的耐点蚀性高。在现有的两相不锈钢中，如此氧化铝系粗大夹杂物每 1 平方 mm 存在 20 个以上。

根据图 1 所示的结果，氧化铝系粗大夹杂物的密度为 $10\text{个}/\text{mm}^2$ 的钢显示出高的耐腐蚀性，但是若超过 $10\text{个}/\text{mm}^2$ 则点蚀发生温度急剧下降。

另一方面，如果从式 (1) 减少 Mo、Ni 的量，则在 HAZ 的 σ 相的核生成被抑制，由于 σ 相的不存在应该能够得到良好的耐点蚀性，但是过度的 Ni 量的减少，助长了加热至接近于熔点的高温 HAZ 中的氮化物的生成。如此氮化物的生成与 σ 相的生成同样地导致点蚀的发生。

根据本发明，对其抑制的必要条件以式 (2) 所示的定量式表示。

$$\text{Mo} - 0.8 \text{Ni} \leq -1.6 \quad (2)$$

氮化物的析出驱动力，依靠 N 在以短时间扩散的 500°C 以上的温度区域的母材中 N 的固溶度与扩散速度。Ni 的添加，提高了在从被加热至接近于仅形成铁素体相的熔点的状态开始的过程中析出的奥氏体相的析出开始温度。在高温析出奥氏体相，意味着过饱和存在的铁素体相中的 N，以更短的时间移动至 N 的固溶度的高的奥氏体相侧。如此，进一步促进了奥氏体相的成长，有助于有效地缓和与冷却的进行一起升高的铁素体相中的 N 的过饱和度。作为其结果，抑制了氮化物的析出。

但是，若 Mo 存在则相反，Mo 使奥氏体相的析出开始温度降低。根据

本发明者们的研究结果，Mo 对此的贡献度是 Ni 的 0.8 倍，基于如此认知而求出式 (2) 的左边。式 (2) 的左边，成为根据奥氏体相生成温度的变化而记述铁素体相中的 N 过饱和度的相对的大小的参数。

根据本发明，如果将此参数设为-1.6 以下，从而抑制氮化物的生成，则能够基本完全地抑制由此引起的点蚀的发生。

基于以上的各认知发现，成分设计为满足上述式 (1)、(2)，而进行氧化物系夹杂物的控制，从而能够不降低焊接效率，而在 HAZ 中不使细微 σ 相、氮化物生成，在 HAZ 也得到耐腐蚀性、特别是耐点蚀性的优异的两相不锈钢。

为了控制如此的母材中的氧化物系的夹杂物，需要与以往不同的新的方法，通过对熔炼时的毛坯 (slug) 的碱度以及脱硫次数、浇包的脱氧温度与时间、铸造后的总的加工度进行最佳组合，从而可以对其进行抑制。

并且，在本发明中的 PREW 为 40 以上。

这里本发明如下所述。

(1) 一种两相不锈钢，其特征在于，具有满足如下关系的化学组成：以质量%计，C:0.03%以下、Si:1.0%以下、Mn:1.5%以下、P:0.040%以下、S:0.008%以下、Cr:23.0~27.0%、Mo:2.0~4.0%、Ni:5.0~9.0%、W:超过 1.5%且在 5.0%以下、N:0.24~0.35%、sol.Al: 0.040%以下、Fe 及杂质为剩余部，并且， $PREW = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N$ 为 40 以上， $Mo + 1.1Ni \leq 12.5$ ， $Mo - 0.8Ni \leq -1.6$ ；被定义为含有 20 质量%以上的 Al 的长径为 $5\mu\text{m}$ 以上的夹杂物的粗大夹杂物，以截面观察每 1 平方 mm 为 10 个以下。

(2) 根据上述 (1) 记载的两相不锈钢，所述化学组成，还可含有 0.2~2.0 质量%的 Cu 和 0.05~1.5 质量%的 V 的一种或两种，以及 0.040%以下的 sol.Al。

(3) 根据上述 (1) 记载的两相不锈钢，所述化学组成，还可含有 0.0005~0.005 质量%的 B 以及 0.0005~0.2 质量%的稀土族元素中的 1 种或 2 种以上，以及 0.040%以下的 sol.Al。

(4) 根据上述 (1) 记载的两相不锈钢，所述化学组成，还可含有 0.2~2.0 质量%的 Cu 和 0.05~1.5 质量%的 V 的一种或两种，还含有 0.0005~0.005 质量%的 B 以及 0.0005~0.2 质量%的稀土族元素中的 1 种或 2 种以上，以及 0.040%以下的 sol.Al。

附图说明

图 1, 是表示含有 20%以上的 Al 的长径 $5\mu\text{m}$ 以上的氧化物系夹杂物的密度与点蚀发生温度的关系的曲线图

图 2, 是定义为氧化物系夹杂物的长径以及组成的测定位置的氧化物系夹杂物的模式图。

具体实施方式

接下来, 对在本发明中的两相不锈钢的化学组成如上所述而限定的理由进行说明, 但是在本说明书中, 表示钢和夹杂物的化学组成的“%”, 只要没有特别限定就意味着“质量%”。

本发明的两相不锈钢, 通过上述的多种类的合金成分的综合性的效果与组织形态的抑制, 而发挥着优异的焊接性(不使焊接效率降低而确保耐点蚀性)及其他的特性, 但其最大的特征在于, Ni、Mo 量的组合的适当化和氧化铝系粗大夹杂物的抑制。

C: C 与后述的 N 相同, 对使奥氏体稳定化有效, 但其含量若超过 0.03% 则碳化物变得易于析出, 因此耐腐蚀性劣化, 所以其设为 0.03% 以下。优选为 0.002% 以下。也包含在本发明中的 C 作为杂质含有的情况。

Si: Si 作为钢的脱氧成分有效, 但是, 因为是促进金属间化合物(σ 相等)的生成的元素, 所以在本发明中限定在 1.0% 以下。优选为 0.5% 以下。也包括在本发明中 Si 作为杂质含有的情况。

Mn: Mn 由于两相不锈钢的熔炼时的脱硫和脱氧效果而提高热加工性。并且, 也具有增大 N 的溶解度的作用。为了这样的效果通常多使其含量达到 20%。不过, 因为 Mn 也是使耐腐蚀性劣化的元素, 所以在本发明中定为 1.5% 以下。优选为 1.0% 以下。也包含在本发明中 Mn 作为杂质含有的情况。

P: P 是不可避免地混入钢中的杂质元素, 但是若其含量超过 0.040% 则耐腐蚀性、韧性的劣化变得显著, 从而将 0.040% 作为其上限。

S: S 也是不可避免地混入钢中的杂质元素, 并使钢的热加工性劣化。并且, 硫化物作为点蚀的发生起点而有损耐点蚀性。为了规避此不利影响, 其含量抑制在 0.008% 以下。在此以下越少越好, 特别优选在 0.005% 以下。

Cr: Cr 是对维持耐腐蚀性有效的成分。在其含量低于 23.0% 时, 在母材中无法得到可被称为所谓超级两相不锈钢具有的耐腐蚀性。另一方面, 若 Cr 的含量超过 27%, 则金属间化合物 (σ 相等) 的析出变得显著, 导致热加工性的低下和焊接性的劣化。

Mo: Mo 与 Cr 同样, 有助于 PREW 的提高, 是使耐腐蚀性提高的非常有效的成分。特别是为了提高耐点蚀性和耐间隙腐蚀性, 在本发明中其含量设为 2.0% 以上。另一方面, Mo 的过剩添加成为制造中的原料的脆化的原因, 与 Cr 同样容易加强对金属间化合物的析出作用。因此, Mo 的含量限为 4.0%。

Ni: Ni 是为了使奥氏体稳定化所必须的成分, 但是若其含量超过 9.0%, 则由于铁素体量的减少而难以确保两相不锈钢的基本的性质, 并且容易致使 σ 相等的析出。另一方面, 若 Ni 的含量比 5.0% 少则铁素体的量增多, 过多同样会丧失两相不锈钢的特征。并且因为向铁素体中的 N 的固溶度小, 所以氮化物析出使耐腐蚀性劣化。

但是, 在 Ni、Mo 的范围中, 仅对其进行规定还不充分, 限制使其满足如前述的本发明的特征的下列式 (1)、(2)。

$$\text{Mo} + 1.1 \text{ Ni} \leq 12.5 \quad (1)$$

$$\text{Mo} - 0.8 \text{ Ni} \leq -1.6 \quad (2)$$

在此上述式中的“Mo”和“Ni”表示各自的含量(质量%)。

若 $(\text{Mo} + 1.1 \text{ Ni})$ 的值超过 12.5, 则在低温 HAZ 的微量 σ 相析出, 而 $(\text{Mo} - 0.8 \text{ Ni})$ 的值若超过 -1.6 则在高温 HAZ 的氮化物析出, 为了让其分别产生而将其抑制在上述的范围。

作为表示两相不锈钢的耐腐蚀性、特别是耐海水腐蚀性的参数的下述的耐点蚀性指数 (PREW) 设为 40 以上。

$$\text{PREW (Pitting Resistance Equivalent Welding)}$$

$$= \text{Cr} + 3.3 (\text{Mo} + 0.5\text{W}) + 16\text{N}$$

一般来说, 设此 PREW 为 35 以上而调整 Cr、Mo、N 的含量, 但在本发明的超级两相锈钢中, 因为进一步提高 Cr、Mo、N 使 PREW 为 40 以上, 所以显示出显著优异的耐海水腐蚀性。因为 Cr、Mo、N 的增加也有助于钢的高强度化, 由此能得到与原来的铁素体或奥氏体单相的钢相比高强度的两

相不锈钢，还能得到更高强度化的超级两相不锈钢。

W 与 Mo 相同，是使耐腐蚀性、特别是使点蚀和间隙腐蚀的抵抗力提高的元素，尤其，是在 pH 的低的环境下形成使耐腐蚀性提高的稳定的氧化物的元素。因此，使超过 1.5% 的 W 含有。在 1.5% 以下时，为了使 PREW 为 40 以上，而不得不增加 Cr、Mo、N 的添加，利用 W 的效果变小。若增加 W 含量可以减少用于使 PREW 为 40 以上的 Cr、Mo 的含量，可以减小这些元素的促进生成 σ 相等得损害。优选 W 的含量为超过 2.0% 的量。不过，添加超过 5.0% 的量的 W 也不会使与之相应的效果增大，只是徒劳地增加成本，由此上限设为 5.0%。

N (氮)：N 是强力的奥氏体的生成元素，对两相不锈钢的热稳定性和耐腐蚀性的提高有效。作为如本发明钢的铁素体的生成元素的 Cr、Mo 在大量地添加时，为了适当地达到铁素体与奥氏体的两相的均衡，而含有 0.24% 以上的 N。

此外，N 有助于 PREW 的提高，与 Cr、Mo 和 W 同样，能够使合金的耐腐蚀性提高。可是，在如本发明钢的 25%Cr 系的两相不锈钢中，若使 N 超过 0.35% 含有则由气泡的发生所致的缺陷，或者由焊接时的热影响所致的氮化物生成等，使钢的韧性、耐腐蚀性劣化。因此 N 的上限为 0.35%。

sol. Al:Al 作为钢的脱氧剂有效，但是在钢中的 N 含量高时，其作为 AlN (氮化铝) 析出，使韧性和耐腐蚀性劣化。此外，形成氧化物，成为 σ 相的晶核生成点。因此，在本发明中作为 sol. Al 的 Al 含量抑制在 0.040% 以下。在本发明中因为要避免 Si 的大量添加，所以多使用作为脱氧剂的 Al，但在进行真空熔解时未必需要 Al 的添加。

本发明的两相不锈钢，除如以上的成分之外，还能够根据需要而含有此外下述的第 1 群和第 2 群的元素之内的 1 种以上。

第 1 群元素 (Cu、V)：Cu 和 V 在本发明的两相不锈钢中至少含有一种，在提高耐腐蚀性、特别是在提高对于硫酸等的酸的耐酸性方面具有均等的作用效果。

Cu 对在还原性的低 pH 环境，对例如 H_2SO_4 或硫化氢环境下的耐酸性的提高特别有效，为了得到此效果设其含量为 0.2% 以上。不过，Cu 的大量添加使钢的热加工性劣化，由此其上限设为 2.0%。

V 通过 0.05%以上添加, 使对于硫酸等的酸的耐酸性提高, 特别是在与 W 复合添加时, 也能使耐间隙腐蚀性提高。不过若 V 的添加过多则铁素体量过量地增加, 从而产生韧性和耐腐蚀性的降低, 故此其上限设为 1.5%。

第 2 群元素 (B 和稀土族元素): 任一个均是使固定 S 或者 O (氧) 的热加工性提高的元素。

在本发明钢中, 因为很低地抑制 S, 大量添加 W, 但并未进 σ 相的生成, 所以原本的热加工性良好。

并且, 本发明的两相不锈钢, 可以作为铸件使用, 此外, 也可以对粉末进行冲压、烧结等的粉末冶金法制成管等的制品。

在采取如此制造方法时, 热加工性并不是问题。因此, 第 2 群元素的添加不一定必要。不过, 因为在产品要经过锻造、压延、挤压等的工序形成制品时, 希望热加工性优异, 所以在此情况下, 根据需要, 可以添加 B: 0.0005%以上, La、Ce 等的稀土族: 分别为 0.0005%以上的 1 种或者 2 种以上。但是, 若这些元素都被大量地添加则其氧化物、硫化物的非金属夹杂物增加, 成为 σ 相的晶核成形点, 作为点蚀的起点而招致耐腐蚀性的劣化。因此, 作为含量, B 为 0.005%以下, 稀土族 (主要是 La、Ce) 可以分别设为 0.2%以下。

还有, 该 B 和稀土族元素的下限值的合计量, 推荐为任一个均在作为杂质元素的 S 和 O 的算术和 $(S+1/2 \cdot O)$ 的值以上。

其次, 本发明通过剖面观察, 将下述所定义的粗大夹杂物, 特别是氧化铝系粗大夹杂物限制在以每 1 平方 mm 10 个以下。

在此, 粗大夹杂物定义为: “在该夹杂物中, 若 Al 和 Ca 及/或 Mg 一起作为杂质含有时, 含有包含 Ca 与 Mg 的质量%的和的 20%以上且长径为 5 μm 以上的夹杂物”。其理由是, 含有 Al、Ca 和 Mg 的质量%的和为 20%以上的夹杂物, 和晶格的母相 (铁素体相) 的偏移变大, 而提高界面能。并且, 在本说明书中上述的粗大夹杂物为方便起见而记述为 “含 20 质量%以上的铝的长径为 5 μm 以上的夹杂物”

在本发明的两相不锈钢中的粗大夹杂物, 因为主要是氧化物系夹杂物, 特别是氧化铝系夹杂物, 所以在本说明书中, 为方便起见也将粗大夹杂物称为氧化铝系粗大夹杂物。

在长径低于 $5\mu\text{m}$ 时，因为母相与夹杂物的界面的面积很大，所以界面作为 σ 相的析出点的概率变小。

所谓夹杂物的长径，如图 2 (a)、(b) 所示，意味着系结母材和夹杂物的界面上的不同的两点的直线中，最长的直线的长度。在图 2 (a)、(b) 中分别为 a_1 或 a_2 。并且，氧化物系夹杂物的组成，在夹杂物 1 的中心部附近（在图 2 (a)、(b) 所示的例子中分别为 b_1 及 b_2 ），即夹杂物 1 的剖面形状的重心部附近采用 EDX（能量分散型 X 射线分析），求得 O（氧）以外的合金元素的含量，据此而决定。因此，在本说明中，所谓“含有 20 质量%以上的 Al”，意味着占 O 以外的合金元素的 Al（+Ca+Mg）含有率。

实用上此氧化铝系粗大夹杂物的密度的影响很大，以剖面观察，若每 1 平方 mm 超过 10 个，则不仅在粗大夹杂物和母相的界面中，而且在自由能的高的铁素体/奥氏体界面上都存在粗大夹杂物，从而助长 σ 相的析出的概率变高。因此，如此粗大夹杂物的存在有损于在 HAZ 部的 σ 相析出，所以使密度在此以下对在 HAZ 部的 σ 相析出的抑制有效。

将本发明中的氧化铝系粗大夹杂物的密度，限定于如上所述的每 1 平方 mm 10 个以下。

为了制造本发明的如此的两相不锈钢，例如进行通过真空精炼的二次精炼，此时的毛坯碱度调整至例如 0.3~3.0，可以进行充分的钢液搅拌和毛坯改质。

在本发明的钢组成中，作为夹杂物主要是生成氧化铝系夹杂物，一部分 Ca、Mg 作为杂质混合时，有可能存在包含 Ca 及 Mg 的夹杂物。

这里，在本发明中的氧化铝系粗大夹杂物的 Al 含量为 20%以上，在 Ca、Mg 系夹杂物混入时，与氧化铝系粗大夹杂物相加，Ca 系粗大夹杂物及 Mg 系粗大夹杂物的 (Al+Ca+Mg) 的合计量限定于 20%以上的理由，是因为通过使腐蚀环境下的洗脱难以生成而确保耐点蚀性。还有，如此 Mg 系、Ca 系夹杂物在形态上也有氧化物，与氧化铝系夹杂物复合化。

接下来通过实施例进一步具体地说明本发明的作用效果。

实施例

通过电炉溶解表 1 所示的化学组成的钢，移至 AOD 炉实施二次精炼。

但是,代码 B6 的情况,未进行二次精炼。在二次精炼中,以毛坯中的(CaO +MgO)重量/毛坯中的($Al_2O_3+SiO_2$)重量而定义的毛坯碱度为从-1 到 3 的范围的不同的值,以此制作成夹杂物的组成、形态、密度的不同的钢液。铸造后,加热至 1200℃,通过锻造制成厚 40mm 的板材。

所得到的板材,加热至 1250℃,通过轧制,厚度成为 10mm。切割所得到的钢板的一部分,将与压延面正交的截面向上填入树脂中,之后镜面研磨此截面。其后,以 200 倍的倍率对粗大夹杂物进行 5 视野的 SEM 观察,评价其尺寸。

氧化铝系粗大夹杂物的长径,根据图 2 的定义而测定,对粗大夹杂物的中心部附近(图 2 的 b1 及 b2)通过 EPMA 进行组成分析,鉴定所述的粗大夹杂物,测定其密度。对密度为每 $1mm^2$ 的粗大夹杂物的个数的 5 视野的平均值进行了评价。

通过机械加工,将供试钢板作为厚度 8mm×宽度 100mm×长度 200mm,在长边的端部设置坡口角度 30 度的 V 坡口的试验材。共同使用由编号 A1 的钢制作的外径 2mm 的焊接棒材,使供试材之间相对,通过以下的两个条件,即在比一般的不锈钢等级都高的高耐腐蚀不锈钢所用的输入热量 10kJ/cm(焊接条件 1),以及作为一般性的不锈钢的焊接施工、特别是不产生特别的效率上的问题的输入热量 20kJ/cm(焊接条件 2),从单侧通过 TIG 焊接进行多层焊接制作成两种的焊接接头。

从得到的焊接接头,使与焊接线的垂直方向在 40mm 的边的 $3\times 10mm$ 的面与压延面平行,采取厚 3mm、宽 10mm、长 40mm 的腐蚀试验片,在 10% $FeCl_3\cdot 6H_2O(65^\circ C)$ 的溶液中浸泡 24 小时,以 500 倍的视野评价在 HAZ 部的点蚀发生的有无。

并且,对与焊接线垂直的压延面的截面做镜检腐蚀,以 500 倍的视野,进行图像分析测定 HAZ 部的细微 σ 相的面积率。若 σ 相的面积率为 1%则判定为有微量的 σ 相。

由表 2 集中表示这些结果。从表 2 所示的结果可知,在化学组成与粗大夹杂物的密度满足本发明的范围的试验体中,作为一般性的不锈钢的焊接施工,不管不产生特别的效率上的问题的高输入热量的评价,均未确认到有微量的 σ 相的析出,显示了优异的耐点蚀性。另一方面,如编号 B1、

B2, 即使该元素也满足化学组成范围, 但若 Ni、Mo 的组合范围不满足本发明的必要条件, 则如编号 B1 生成了微量的 σ 相, 如编号 B2 没有生成 σ 相而产生了氮化物, 耐点蚀性劣化。并且, 仅使如编号 B3~B5 的钢组成, 其分别与 A1、A3 相同, 但粗大夹杂物的密度不在本发明的范围内, 生成了微量的 σ 相, 耐点蚀性劣化。

根据本发明, 因为能够防止焊接热影响部的 σ 相的生成, 还有能够大幅降低粗大夹杂物的生成量, 所以所得的两相不锈钢, 显示出优异的耐点蚀性, 从能提供一种适用于当今用途所要求的优异的两相不锈钢。

表1

编号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	N	sol.Al	PREW	第1群元素	第2群元素
A1	0.020	0.30	0.51	0.016	0.001	7.02	25.20	2.97	2.16	0.30	0.005	43.365		
A2	0.020	0.31	0.49	0.016	0.001	6.32	25.47	2.92	2.17	0.26	0.006	42.8305		
A3	0.021	0.31	0.51	0.015	0.001	7.12	24.20	3.64	2.10	0.31	0.005	44.669		
A4	0.020	0.31	0.50	0.016	0.001	6.99	26.10	2.21	2.19	0.26	0.007	41.2305		
A5	0.019	0.12	0.49	0.016	0.001	7.06	25.26	2.34	3.15	0.27	0.006	42.5315	Cu=0.56	
A6	0.021	0.28	0.50	0.022	0.001	7.35	24.98	3.12	2.15	0.31	0.007	43.7995	V=0.65	
A7	0.021	0.45	0.50	0.016	0.001	6.85	24.98	2.87	2.32	0.31	0.008	43.255		B=0.006
A8	0.019	0.35	0.47	0.015	0.001	7.12	25.26	2.98	2.24	0.27	0.005	43.142		REM =0.01
A9	0.019	0.37	0.49	0.016	0.001	8.15	24.87	3.25	2.26	0.27	0.006	43.676		
A10	0.021	0.30	0.58	0.017	0.001	6.95	25.98	2.95	2.15	0.31	0.005	44.2385		
A11	0.021	0.30	0.50	0.016	0.001	7.23	24.98	3.12	2.64	0.31	0.007	44.608	Cu=0.46	B=0.006
A12	0.022	0.30	0.49	0.017	0.001	7.74	24.78	3.14	2.17	0.28	0.005	43.1865	Cu=1.25 V=0.87	
A13	0.021	0.30	0.50	0.016	0.001	6.58	25.12	3.30	2.37	0.27	0.006	44.2085	Cu=1.31 V=0.77	B=0.007
A14	0.021	0.32	0.50	0.014	0.001	7.11	25.17	2.99	3.16	0.26	0.005	44.411	Cu=1.31 V=0.77	REM =0.01
A15	0.021	0.29	0.10	0.015	0.001	7.00	25.25	2.98	2.18	0.27	0.005	43.049	Cu=1.31 V=0.77	
A16	-	0.32	0.49	0.015	0.001	7.01	25.1	2.97	2.17	0.37	0.004	44.4015		
A17	0.021	-	0.48	0.018	0.001	7.04	25.17	3.01	2.37	0.31	0.003	43.9735		
A18	0.022	0.3	-	0.017	0.001	6.89	24.87	3.11	2.26	0.28	0.005	43.342		
A19	0.022	0.32	0.49	0.018	0.001	7.1	24.89	3.08	2.26	0.26	-	42.943		
B1	0.021	0.30	0.30	0.016	0.001	8.56	24.88	3.61	2.16	0.28	0.005	44.805		
B2	0.021	0.30	0.50	0.015	0.001	6.12	24.95	3.52	2.15	0.28	0.006	44.5615		
B3	0.020	0.30	0.51	0.016	0.001	7.02	25.20	2.97	2.16	0.30	0.008	43.365		
B4	0.020	0.31	0.49	0.016	0.001	6.32	25.47	2.92	2.17	0.26	0.007	42.8305		
B5	0.021	0.31	0.51	0.015	0.001	7.12	24.20	3.64	2.10	0.31	0.007	44.669		
B6	0.020	0.30	0.51	0.016	0.001	7.02	25.20	2.97	2.16	0.30	0.005	43.365		

表 2

编号	有害夹杂物密度	Mo+1.1 Ni-12.5	Mo-0.8 Ni+1.6	焊接条件 1		焊接条件 2		备考
				微量 σ 相	点蚀的有无	微量 σ 相	点蚀的有无	
A1	5	- 1.808	- 1.046	○	○	○	无	本发 明例
A2	7	- 2.628	- 0.536	○	○	○	无	
A3	4	- 1.028	- 0.456	○	○	○	无	
A4	8	- 2.601	- 1.782	○	○	○	无	
A5	4	- 2.394	- 1.708	○	○	○	无	
A6	6	- 1.295	- 1.16	○	○	○	无	
A7	7	- 2.095	- 1.01	○	○	○	无	
A8	6	- 1.688	- 1.116	○	○	○	无	
A9	5	- 0.285	- 1.67	○	○	○	无	
A10	5	- 1.905	- 1.01	○	○	○	无	
A11	3	- 1.427	- 1.064	○	○	○	无	
A12	6	- 0.846	- 1.452	○	○	○	无	
A13	6	- 1.962	- 0.364	○	○	○	无	
A14	5	- 1.689	- 1.098	○	○	○	无	
A15	3	- 1.82	- 1.02	○	○	○	无	
A16	4	- 1.819	- 1.038	○	○	○	无	
A17	5	- 1.746	- 1.022	○	○	○	无	
A18	5	- 1.811	- 0.802	○	○	○	无	
A19	3	- 1.61	- 1	○	○	○	无	
B1	6	0.526	- 1.638	○	○	×	有	比 较 例
B2	7	- 2.248	0.224	○	○	×	有	
B3	13	- 1.808	- 1.046	○	○	×	有	
B4	12	- 2.628	- 0.536	○	○	×	有	
B5	15	- 1.028	- 0.456	○	○	×	有	
B6	30	- 1.808	- 1.046	○	○	×	*有	

○: σ 相的面积率 1%以下×: σ 相的面积率超过 1%

*: 未 2 次精炼

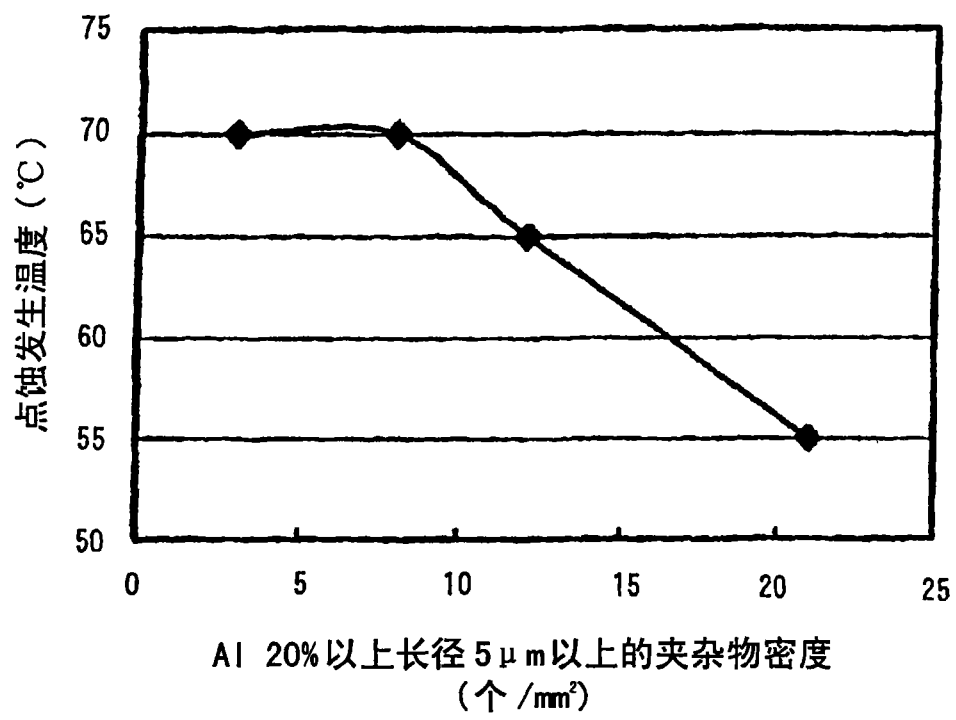


图 1

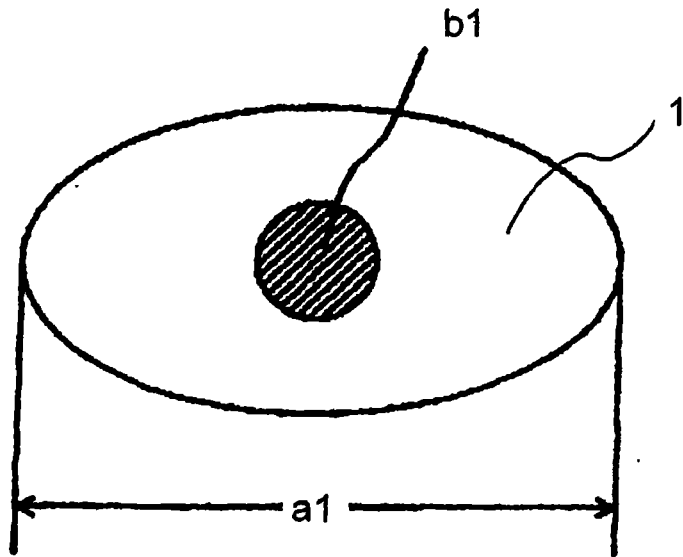


图 2a

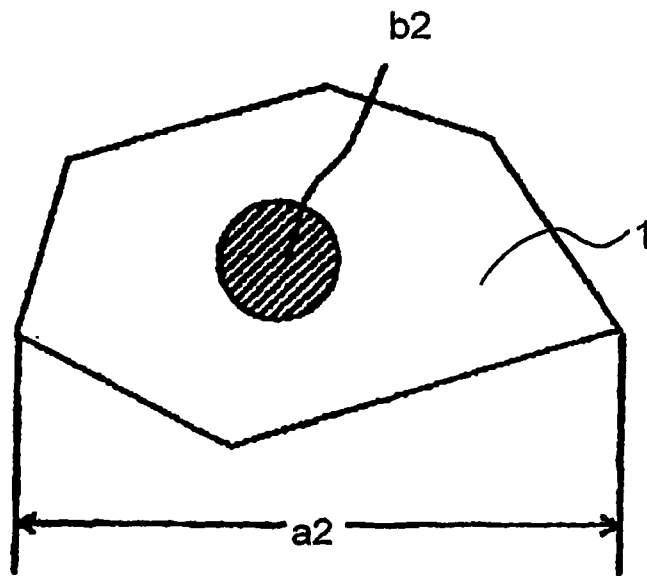


图 2b