



(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 126574 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

28.02.2017

(51) Kv.lk. - Int.kl.

C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20110291

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

07.09.2011

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

07.09.2011

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

08.03.2013

(73) Haltija - Innehavare

1 • **Outokumpu Oyj**, Salmisaarenranta 11, 00180 HELSINKI, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • **Oliver, James**, Fjärdhundra, SVERIGE, (SE)
2 • **Jonsson, Jan Y.**, AVESTA, SVERIGE, (SE)
3 • **Thulin, Alexander**, LULEÅ, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud

Outokumpu Oyj, Teollisoikeudet, Salmisaarenranta 11, 00180 HELSINKI

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Dupleksinen ruostumaton teräs
Duplext rostfritt stål

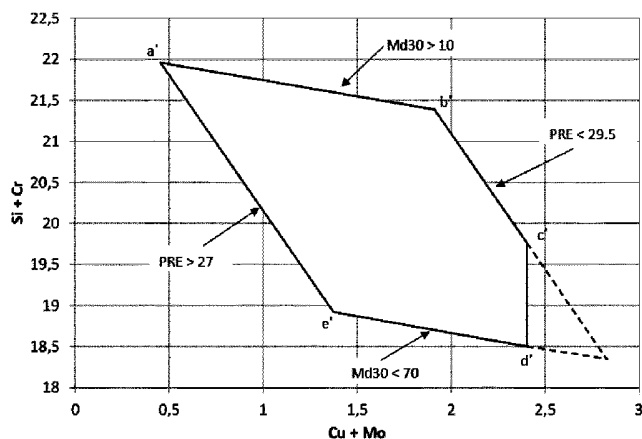
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 2258885 A1, EP 2172574 A1, JP 2006183129 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu dupleksiseen ferriittis-austeniittiseen ruostumattomaan teräkseen, jolla on TRIP-efektiä käyttäen hyvä muokattavuus ja tasapainotetun pistekorrosiokestävyyskvivalentin mukainen korkea korrosiokestävyys. Dupleksinen ruostumaton teräs sisältää vähemmän kuin 0,04 paino-% hiiltä, vähemmän kuin 0,7 paino-% piitä, vähemmän kuin 2,5 paino-% mangaania, 18,5-22,5 paino-% kromia, 0,8-4,5 paino-% nikkeliä, 0,6-1,4 paino-% molybdeenia, vähemmän kuin 1 paino-% kuparia, 0,10-0,24 paino-% typpeä, lopun ollessa rautaa ja ennalta arvattavia ruostumattomassa teräksessä esiintyviä epäpuhtauksia.

Uppfinningen inriktar sig på duplext ferritiskt-austeniskt rostfritt stål, vilket genom att utnyttja TRIP-effekten har en god formbarhet och enligt den balanserade ekvivalenten för beständighet av punktcorrosion en hög korrosionsbeständighet. Duplext rostfritt stål innehåller mindre än 0,04 vikt-% kol, mindre än 0,7 vikt-% kisel, mindre än 2,5 vikt-% mangan, 18,5-22,5 vikt-% krom, 0,8- 4,5 vikt-% nickel, 0,6-1,4 vikt-% molybden, mindre än 1 vikt-% koppar, 0,10-0,24 vikt-% kväve, där resten består av jäm och förutsebara orenheter i det rostfria stålet.



DUPLEKSINEN RUOSTUMATON TERÄS

Tämä keksintö kohdistuu dupleksiseen ferriittis-austeniittiseen ruostumattomaan teräkseen, jolla on hyvä muokattavuus TRIP-efektin
5 (Faasimuutoksen indusoima muokkautuvuus) avulla ja korkea korroosiokestävyys ja optimoitu pistekorroosiokestävyysekvivalentti (PRE).

Faasimuutoksen indusoima muokkautuvuus (TRIP)-efekti viittaa metastabiilin jäännösausteniitin faasimuutokseen martensiitiksi plastisen muodonmuutoksen
10 aikana asemoidun jännityksen tai kuormituksen tuloksena. Tämä ominaisuus sallii TRIP-efektin omaaville teräksille hyvän muokattavuuden samalla säilyttäen erinomaisen lujuuden.

FI-patenttihakemuksesta 20100178 on tunnettua ferriittis-austeniittisen
15 ruostumattoman teräksen valmistusmenetelmä, jolla teräksellä on hyvä muokattavuus ja hyvä venyvyys ja joka teräs sisältää paino- %:na vähemmän kuin 0,05 % C, 0,2-0,7 % Si, 2-5 % Mn, 19-20,5 % Cr, 0,8-1,35 % Ni, vähemmän kuin 0,6 % Mo, vähemmän kuin 1 % Cu, 0,16-0,24 % N, lopun ollessa rautaa ja väistämättömiä epäpuhtauksia. FI-patenttihakemuksen
20 20100178 ruostumaton teräs lämpökäsitellään niin, että ruostumattoman teräksen mikrorakenne sisältää 45 – 75 % austeniittia lämpökäsitelyssä tilassa, lopun mikrorakenteen ollessa ferriittiä. Edelleen ruostumattoman teräksen M_{d30} -lämpötila säädetään välille 0 – 50 °C hyödyntääkseen faasimuutoksen indusoimaa muokkautuvuutta (TRIP) parantamaan ruostumattoman teräksen
25 muokattavuutta. M_{d30} -lämpötila, joka on mitta austeniitin stabiilisuudesta TRIP-efektiin nähden, määritetään lämpötilana, jossa 0,3 todellisesta kuormituksesta antaa 50 %:n faasinmuutoksen austeniitista martensiitiksi.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on parantaa FI-patenttihakemuksessa
30 20100178 kuvatun dupleksisen ruostumattoman teräksen ominaisuuksia ja aikaansaada uusi dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, joka hyödyntää TRIP-efektiä uudella kemiallisella koostumuksella, jossa ainakin

nikkelin, molybdeenin ja mangaanin pitoisuutta muutetaan. Keksinnön olennaiset tunnusmerkit selviävät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön mukaisesti dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs
5 sisältää vähemmän kuin 0,04 paino- % C, vähemmän kuin 0,7 paino- % Si, vähemmän kuin 2,5 paino- % Mn, 18,5-22,5 paino-% Cr, 0,8-4,5 paino-% Ni, 0,6-1,4 paino-% Mo, vähemmän kuin 1 paino-% Cu, 0,10-0,24 paino-% N, lopun ollessa rautaa ja väistäjämetalleja epäpuhtauksia. Rikki rajataan vähempään kuin 0,010 paino- %:iin ja mielummin vähempään kuin 0,005
10 paino- %, fosforipitoisuus on vähemmän kuin 0,040 paino- % ja rikin ja fosforin (S+P) on vähemmän kuin 0,04 paino- %, ja hapen kokonaispitoisuus on alle 100 ppm.

Keksinnön dupleksinen ruostumaton teräs sisältää valinnaisesti yhtä tai
15 useampaa lisättyä alkuainetta seuraavasti: alumiinipitoisuus maksimoidaan vähempään kuin 0,04 paino- % ja mielummin maksimi on vähemmän kuin 0,03 paino- %. Edelleen booria, kalsiumia ja ceriumia lisätään valinnaisesti vähäisessä määrässä; boorin ja kalsiumin halutut pitoisuudet ovat vähemmän kuin 0,003 paino- % ja ceriumin vähemmän kuin 0,1 paino- %. Valinnaisesti
20 kobolttia voidaan lisätä 1 paino- %:iin asti nikkelin osittaiseksi korvaamiseksi, ja wolframia voidaan lisätä 0,5 paino- %:iin asti molybdeenin osittaiseksi korvaamiseksi. Myös yhtä tai useampaa niobin, titaanin ja vanadiinin sisältämästä ryhmästä voidaan valinnaisesti lisätä keksinnön dupleksiseen ruostumattomaan teräkseen, niobin ja titaanin pitoisuuksien ollessa rajattuna
25 0,1 paino- %:iin asti ja vanadiinin pitoisuuden ollessa rajattuna 0,2 paino- %:iin asti.

Keksinnön ruostumattoman teräksen mukaisesti pistekestävyyskivalentti (PRE) on optimoitu antamaan hyvä korroosiokestävyys. TRIP-efekti
30 (Faasimuutoksen indusoima muokkautuvuus) austeniittifaasissa ylläpidetään mitatun M_{d30} -lämpötilan mukaisesti alueella 0 - 90 °C, mielummin alueella 10 - 70 °C varmistamaan hyvä muokattavuus. Austeniittifaasin osuus keksinnön

dupleksisen ruostumattoman teräksen mikrorakenteessa on lämpökäsitellyssä tilassa 45 - 75 tilavuus-%, edullisesti 55 - 65 tilavuus-% lopun ollessa ferriittiä luomaan suotuisat olosuhteet TRIP-efektille. Lämpökäsittely voidaan suorittaa käyttäen erilaisia lämpökäsittelymenetelmiä, kuten liuoshehkus, korkeataajuus-induktiohehkus tai paikallishehkus, lämpötila-alueella 900 – 1200 °C, mieluummin 950 – 1150 °C.

Eri alkuaineiden vaikutuksia mikrorakenteeseen kuvataan seuraavassa alkuainepitoisuuksien ollessa kuvattuna paino-%:na:

10

Hiili (C) jakaantuu austeniittifaasiin ja sillä on voimakas vaikutus austeniitin stabiilisuuteen. Hiiltä voidaan lisätä 0,04 %:iin asti, mutta korkeammilla pitoisuuksilla on haitallinen vaikutus korroosiokestävyyteen.

15 Typpi (N) on tärkeä austeniitin stabiloija dupleksisissa ruostumattomissa teräksissä ja kuten hiili se kasvattaa stabiilisuutta martensiittia vastaan. Typpi myös kohottaa lujuutta, venymäkarkenevuutta ja korroosiokestävyyttä. Yleiset kokeelliset lausekkeet M_{d30} -lämpötilalle osoittavat, että tyypellä ja hiilellä on voimakas vaikutus austeniitin stabiilisuuteen. Koska typpeä voidaan lisätä ruostumattomiin teräksiin suuremmassa määrin kuin hiiltä ilman haitallisia vaikutuksia korroosiokestävyyteen typpipitoisuudet 0,10:stä 0,24 %:iin asti ovat tehokkaita esillä olevissa ruostumattomissa teräksissä. Optimiin ominaisuusprofiiliin typpipitoisuus 0,16 – 0,21 % on parempi.

25 Piitä (Si) lisätään tavallisesti ruostumattomiin teräksiin deoksidointitarkoituksissa sulatolla ja sen ei pidä olla alle 0,2 %. Pii stabilisoi ferriittifaasia dupleksisissa ruostumattomissa teräksissä, mutta sillä on voimakkaampi stabiloiva vaikutus austeniittistabiilisuuteen martensiitin muodostusta vastaan kuin on osoitettu nykyisillä lausekkeilla. Tämän vuoksi pii maksimoidaan 0,7 30 %:iin, mieluummin 0,5 %:iin.

Mangaani (Mn) on tärkeä lisäaine stabilisoimaan austeniittifaasi ja kasvattamaan typen liukoisuutta ruostumattomaan teräkseen. Mangaani voi osittain korvata kalliin nikkelin ja saattaa ruostumaton teräs oikeaan faasitasapainoon. Liian korkea taso pitoisuudessa vähentää korroosio-
5 kestävyyttä. Mangaanilla on voimakkaampi vaikutus austeniittistabiilisuuteen martensiittimuutosta vastaan, siksi mangaanipitoisuuteen täytyy huolellisesti keskittyä. Mangaanin pitoisuusalue on vähemmän kuin 2,5 %, mieluummin vähemmän kuin 2,0 %.

10 Kromi (Cr) on päälisäaine tekemään teräs kestäväksi korroosiota vastaan. Ferriitin stabiloijana kromi on myös päälisäaine luomaan varsinainen faasitasapaino austeniittifaasin ja ferriittifaasin välille. Näiden funktioiden aikaansaamiseksi kromitaso pitäisi olla ainakin 18,5 % ja rajoittaakseen ferriittifaasin tarkoituksenmukaisille tasoille varsinaiseen tarkoitukseen maksimi-
15 pitoisuuden pitäisi olla 22,5 %. Mieluummin kromipitoisuus on 19,0 – 22 %, mieluiten 19,5 – 21,0 %.

Nikkeli (Ni) on olennainen seostusalkuaine stabilisoimaan austeniittifaasi ja hyvään sitkeyteen ja ainakin 0,8 %, mieluummin ainakin 1,5 % täytyy lisätä
20 teräkseen. Omaamalla suuren vaikutuksen austeniittistabiilisuuteen martensiittimuodostusta vastaan nikkelin täytyy olla läsnä kapealla alueella. Edelleen nikkelin korkean kustannuksen ja hintavaihtelun vuoksi nikkeli pitäisi maksimoida läsnä olevissa ruostumattomissa 4,5 %:iin, mieluummin 3,5 %:iin ja vielä mieluummin 2,0 – 3,5 %:iin. Yhä vielä mieluummin nikkelpitoisuus
25 pitäisi olla 2,7 – 3,5 %.

Kupari (Cu) on tavallisesti läsnä 0,1 – 0,5 %:in jäänteinä useimmissa ruostumattomissa teräksissä, kun raaka-aineet suuressa määrin ovat tätä alkuainetta sisältävän ruostumattoman romun muodossa. Kupari on austeniittifaasin
30 heikko stabiloija, mutta sillä on voimakas vaikutus martensiittimuutoksen vastustuskykyyn ja se täytyy huomioida esillä olevien ruostumattomien terästen

muokattavuuden arvioinnissa. Tarkoituksellinen lisäys 1,0 %:iin voidaan tehdä, mutta mieluummin kuparipitoisuus on 0,7 %:iin asti, mieluiten 0,5 %:iin asti.

Molybdeeni (Mo) on ferriitin stabiloija, jota voidaan lisätä kohottamaan korroosiokestävyyttä ja siksi molybdeenilla pitää olla pitoisuus enemmän kuin 0,6 %. Edelleen molybdeeni kohottaa vastustuskykyä martensiittimuutosta kohtaa, ja yhdessä muiden lisäaineiden kanssa molybdeenia ei voi lisätä enempää kuin 1,4 %. Mieluummin molybdeenipitoisuus on 1,0 – 1,4 %.

10 Booria (B), kalsiumia (Ca) ja ceriumia (Ce) lisätään pienin määrin dupleksisiin teräksiin parantamaan kuumamuokattavuutta eikä liian korkeilla pitoisuuksilla kuten tämä voi huonontaa muita ominaisuuksia. Edulliset pitoisuudet boorille ja kalsiumille ovat vähemmän kuin 0,003 paino- % ja ceriumille vähemmän kuin 0,1 paino- %.

15

Rikki (S) dupleksisessa teräksissä huonontaa kuumamuokattavuutta ja voi muodostaa sulfidisulkeumia, jota vaikuttavat pistekorroosiokestävyyteen negatiivisesti. Rikkipitoisuuden pitäisi olla siksi rajoitettu vähempään kuin 0,010 paino- % ja mieluummin vähempään kuin 0,005 paino- %.

20

Fosfori (P) huonontaa kuumamuokattavuutta ja voi muodostaa fosfidipartikkeleita tai kalvoja, jotka vaikuttavat korroosiokestävyyteen negatiivisesti. Fosforipitoisuuden pitäisi siksi olla rajattu vähempään kuin 0,040 paino- %, ja niin, että rikki- ja fosforipitoisuuksien summa (S+P) on vähemmän 25 kuin 0,04 paino- %.

Hapella (O) yhdessä muiden jäänealkuaineiden kanssa on vahingollinen vaikutus kuumasikeyteen. Tämän vuoksi on tärkeää säätää sen läsnäolo alhaisiin pitoisuuksiin erityisesti runsasseosteisilla dupleksisilla laaduilla, jotka 30 ovat alttiita murtumaan. Oksidisulkeutumien läsnäolo voi alentaa korroosiokestävyyttä (pistekorrosio) riippuen sulkeutuman tyypistä. Korkea happipitoisuus alentaa myös iskusitkeyttä. Samalla tavoin kuin rikki happi

parantaa hitsaustunkeutuvuutta muuttamalla hitsausrengastuman pintaenergiaa. Esillä olevaan keksintöön järkevä maksimihappitaso on alle 100 ppm. Metallijauheen tapauksessa maksimihappipitoisuus voi olla 250 ppm asti.

5 Alumiini (Al) pitäisi pitää alhaisella tasolla keksinnön dupleksisessa ruostumattomassa teräksessä korkean typpipitoisuuden kanssa kun nämä kaksi alkuainetta voivat yhdistyä ja muodostaa alumiininitridejä, jotka huonontavat iskusitkeyttä. Alumiinipitoisuus on rajattu vähempään kuin 0,04 paino- % ja mieluummin vähempään kuin 0,03 paino- %.

10

Wolframilla (W) on samanlaisia ominaisuuksia kuin molybdeenilla ja se voi joskus korvata molybdeenia, kuitenkin wolframi voi edistää sigmafaasin erkautumista ja wolframipitoisuus pitäisi rajoittaa 0,5 paino- %:iin.

15 Koboltilla (Co) on samantapainen käyttäytyminen kuin sen sisaralkuaineella, nikkeliällä, ja kobolttia voidaan käsitellä paljossa samalla tavalla teräs- ja seos-
tuotannossa. Koboltti rajoittaa rakeenkasvua korotetuissa lämpötiloissa ja parantaa huomattavasti kovuuden ja kuumalujuuden pysyvyyttä. Koboltti kohottaa kavitaatioeroosiokestävyyttä ja venymäkarkenemistä. Koboltti
20 vähentää sigmafaasimuodostuksen riskiä superdupleksisissa ruostumattomissa teräksissä. Kobolttipitoisuus rajoitetaan 1,0 paino- %:iin.

”Mikroseosteiset” alkuaineet titaani (Ti), vanadiini (V) ja niobi (Nb) kuuluvat noin nimettyjen lisäaineiden ryhmään, koska ne merkittävästi muuttavat terästen
25 ominaisuuksia alhaisilla pitoisuuksilla, usein edullisin vaikutuksin hiiliteräksessä, mutta dupleksisten ruostumattomien terästen tapauksessa ne myös myötävaikuttavat ei-haluttuihin ominaisuusmuutoksiin, sellaisiin kuten alentuneet iskuominaisuudet, korkeammat pintavikatasot ja alentunut sitkeys valamisen ja kuumavalssauksen aikana. Monet näistä vaikutuksista riippuvat
30 niiden voimakkaasta yhdistymistäipumuksestaan hiileen ja erityisesti tyypeen uudenaikaisten dupleksisten ruostumattomien terästen tapauksessa. Esillä olevassa keksinnössä niobi ja titaani pitäisi rajoittaa maksimitasolle 0,1 %, kun

taas vanadiini on vähemmän haitallinen ja sitä pitäisi olla vähemmän kuin 0,2 %.

Esillä olevaa keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin viitaten piirustuksiin, 5 joissa

Kuvio 1 kuvaa minimi ja maksimi M_{d30} -lämpötilojen ja PRE-arvojen riippuvuutta alkuainepitoisuuksien Si+Cr ja Cu+Mo välillä keksinnön testatuissa seoksissa, Kuvio 2 kuvaa esimerkkiä C+N ja Mn+Ni vakioarvoilla minimi ja maksimi M_{d30} -lämpötilojen ja PRE-arvojen riippuvuudesta alkuainepitoisuuksien Si+Cr ja 10 Cu+Mo välillä keksinnön testatuissa seoksissa kuvion 1 mukaisesti,

Kuvio 3 kuvaa minimi ja maksimi M_{d30} -lämpötilojen ja PRE-arvojen riippuvuutta alkuainepitoisuuksien C+N ja Mn+Ni välillä keksinnön testatuissa seoksissa, ja Kuvio 4 kuvaa esimerkkiä Si+Cr ja Cu+Mo vakioarvoilla minimi ja maksimi M_{d30} -lämpötilojen ja PRE-arvojen riippuvuudesta alkuainepitoisuuksien C+N ja 15 Mn+Ni välillä keksinnön testatuissa seoksissa kuvion 3 mukaisesti.

Alkuaineiden vaikutusten perusteella keksinnön mukaista dupleksista ferriittis-austeniittista ruostumatonta terästä esitellään taulukossa 1 A – F nimetyillä kemiallisilla koostumuksilla. Taulukko 1 sisältää myös kemiallisen 20 koostumuksen FI-patenttihakemuksen 20100178 referenssin dupleksiselle ruostumattomalle teräkselle, joka on nimetty G:ksi, kaikkien taulukon 1 pitoisuuksien ollessa paino- %:na.

Seos	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Cu %	N %	Mo %
A	0,03	0,30	0,50	20,7	4,0	0,42	0,165	1,27
B	0,023	0,29	1,4	20,4	3,5	0,41	0,162	0,99
C	0,024	0,28	1,36	20,6	2,7	0,42	0,18	1,14
D	0,02	0,4	1,8	19,6	1,6	0,42	0,23	1,2
E	0,02	0,3	0,7	20,3	2,9	0,40	0,18	1,2
F	0,02	0,3	0,8	19,8	3,1	0,40	0,18	1,25
G	0,04	0,40	3,0	20,2	1,2	0,40	0,22	0,40

Taulukko 1

Kun verrataan taulukon 1 arvoja keksinnön dupleksisessa ruostumattomissa teräksissä hiili-, typpi-, mangaani-, nikkeli- ja molybdeenipitoisuudet ovat olennaisesti eroavia referenssin ruostumattomasta teräksestä G.

- 5 Ominaisuudet, arvot M_{d30} -lämpötilalle, kriittiselle pistekorrosiolämpötilalle (CPT) ja PRE määritettiin taulukon 1 kemiallisille koostumuksille ja tulokset esitetään seuraavassa taulukossa 2.

- 10 Ennustettavissa oleva austeniittifaasin M_{d30} -lämpötila (M_{d30} Nohara) taulukossa 2 laskettiin käyttäen austeniittisille ruostumattomille teräksille luotua Nohara-lauseketta (1)

$$M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb \quad (1)$$

- 15 hehkutettuna lämpötilassa 1050 °C.

- 20 Taulukon 2 todelliset mitatut M_{d30} -lämpötilat (M_{d30} mitattu) aikaansaatiin venyttämällä vetokoenäytteitä 0,3 todellisesta venymästä eri lämpötiloissa ja mittaamalla faasimuuttuneen martensiitin osuus Satmagan-laitteella. Stamagan on magneettinen tasapaino, jossa ferromagneettisen faasin osuus määritetään asettamalla näyte kyllästettyyn magneettikenttään ja vertaamalla näytteen indusoimia magneetti- ja gravitaatiovoimia.

- 25 Taulukon 2 lasketut M_{d30} -lämpötilat (M_{d30} laskettu) aikaansaatiin matemaattisen optimirajoitteen mukaisesti, mistä laskennasta lausekkeet (3) ja (4) on myös johdettu.

- 30 Kriittinen pistekorrosiolämpötila (CPT) mitataan 1M natriumkloridiliuoksesta (NaCl) ASTM G150-testin mukaisesti, ja tämän kriittisen pistekorrosiolämpötilan (CPT) alapuolella pistekorrosio ei ole mahdollinen ja vain passiivista käyttäytymistä on havaittavissa.

Pistekorrosiokestävyysekvivalentti (PRE) lasketaan lausekkeesta (2)

$$PRE = \%Cr + 3,3*\%Mo + 30*\%N - \%Mn \quad (2).$$

- 5 Alkuainepitoisuuksien summat C+N, Cr+Si, Cu+Mo ja Mn+Ni paino-%:na lasketaan myös taulukon 1 seoksille taulukossa 2. Summat C+N ja Mn+Ni edustavat austeniitin stabiloijia, kun taas summa Si+Cr edustaa ferriitin stabiloijia ja summa Cu+Mo alkuaineita, joilla on vastustuskykyä martensiitin muodostukseen.

10

Seos	C+N %	Si+Cr %	Mn+Ni %	Cu+Mo %	M _{d30} laskettu °C	M _{d30} Nohara °C	M _{d30} mitattu °C	CPT °C	PRE %
A	0.195	21	4,5	1,7	7.7	-18,4	12,5	29.2	29,3
B	0,185	20,7	4,9	1,4	19.9	6,5	22	22.5	27,1
C	0,204	20,9	4,1	1,6	17.2	-5,5	15,5	25.2	28,4
D	0,25	20,0	3,4	1,62	46,2	8,7	-	-	28,6
E	0,2	20,6	3,6	1,60	30,7	-0,6	-	-	29,4
F	0,2	20,1	3,9	1,65	46,0	15,0	-	-	28,5
G	0,26	20,7	4,3	1,0	19.4	-6	17	< 10	25

Taulukko 2.

- Kun verrataan taulukon 2 arvoja PRE-arvo välillä 27-29,5 on paljon korkeampi kuin referenssin dupleksisen ruostumattoman teräksen G PRE-arvo, mikä merkitsee, että seosten A - C korrosiokestävyys on korkeampi. Kriittinen pistekorrosiolämpötila CPT on alueella 20 – 31 °C, mieluummin 23 – 31 °C, mikä on paljon korkeampi kuin CPT austeniittisille ruostumattomille teräksille, sellaisille kuin EN 1.4401 ja samankaltaisille laaduille.

- 20 Ennustettavissa olevat M_{d30}-lämpötilat käyttäen Nohara-lauseketta (1) ovat olennaisesti eroavia taulukon 2 seoksille mitatuista M_{d30}-lämpötiloista. Edelleen taulukosta 2 huomataan, että lasketut M_{d30}-lämpötilat vastaavat hyvin mitattuja M_{d30}-lämpötiloja, ja laskennassa käytetty matemaattinen optimirajoite on täten hyvin sopiva keksinnön dupleksisille ruostumattomille teräksille.

Alkuainepitoisuuksien summia C+N, Si+Cr, Mn+Ni ja Cu+Mo paino- %:na esillä olevalle keksinnön dupleksiselle ruostumattomalle teräkselle käytettiin matemaattisessa optimirajoitteessa luomaan riippuvuus toisaalta C+N ja Mn+Ni välille, toisaalta Si+Cr ja Cu+Mo välille. Matemaattisen optimirajoitteen mukaisesti summat Cu+Mo ja Si+Cr, vastaavasti Mn+Ni ja C+N, muodostavat koordinaatiston x- ja y-akselin kuvioissa 1-4, joissa lineaarinen riippuvuus määritetään minimi- ja maksimi PRE-arvoille ($27 < PRE < 29,5$) ja minimi- ja maksimi M_{d30} -lämpötila-arvoille ($10 < M_{d30} < 70$).

10

Kuvion 1 mukaisesti kemiallisen koostumuksen ikkuna Si+Cr:lle ja Cu+Mo:lle aikaansaadaan edullisilla väleillä 0,175-0,215 C+N:lle ja 3,2–5,5 Mn+Ni:lle, kun keksinnön dupleksista ruostumatonta terästä hehkutettiin lämpötilassa 1050 °C. Kuvioista 1 huomataan myös rajoitus $Cu+Mo < 2,4$ kuparin ja molybdeenin maksimialueiden vuoksi.

Kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen a', b', c', d' ja e' kehyksessä kuviossa 1, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla taulukossa 3.

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
a'	22,0	0,45	0,175	3,2
b'	21,4	1,9	0,175	3,2
c'	19,75	2,4	0,21	3,3
d'	18,5	2,4	0,215	5,5
e'	18,9	1,34	0,215	5,5

20 Taulukko 3

Kuvio 2 esittää yhtä kuvion 1 kemiallisen koostumuksen esimerkki-ikkunaa, kun käytetään vakioarvoja 0,195 C+N:lle ja 4,1 Mn+Ni:lle kaikilla paikoilla kuvion 1 C+N ja Mn+Ni alueiden sijasta. Kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen a, b, c ja d kehyksessä kuviossa 2, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla taulukossa 4.

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
a	21,40	0,80	0,195	4,1
b	20,10	1,60	0,195	4,1
c	19,15	2,25	0,195	4,1
d	19,50	1,40	0,195	4,1

Taulukko 4

Kuvio 3 esittää kemiallisen koostumuksen ikkunaa C+N:lle ja Mn+Ni:lle edullisilla koostumusalueilla 19,7–21,45 Cr+Si:lle ja 1,3–1,9 Cu+Mo:lle, kun 5 dupleksista ruostumatonta terästä hehkutettiin lämpötilassa 1050 °C. Edelleen keksinnön mukaisesti summa C+N rajoitetaan $0,1 < C+N < 0,28$ ja summa Mn+Ni rajoitetaan $0,8 < Mn+Ni < 7,0$. Kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen p', q', r' s', t' ja u' kehyksessä kuviossa 3, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla taulukossa 5.

10

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
p'	20,4	1,8	0,28	4,3
q'	19,8	1,3	0,28	7,0
r'	20,2	1,7	0,17	7,0
s'	20,1	1,7	0,10	5,2
t'	20,9	1,9	0,10	1,5
u'	20,6	1,9	0,16	0,8

Taulukko 5

Rajoitusten C+N ja Mn+Ni vaikutus keksinnön alkuaineiden pitoisuuksien edullisilla alueilla on, että kuvion 3 kemiallisen koostumuksen ikkuna rajataan 15 osittain PRE:n maksimi- ja minimiarvoilla ja osittain rajoitetaan C+N:n ja Mn+Ni:n rajoituksilla.

Kuvio 4 esittää yhtä kuvion 3 kemiallisen koostumuksen esimerkki-ikkunaa vakioarvoille 20,5 Cr+Si:lle ja 1,6 Cu+Mo:lle ja edelleen rajoituksella $0,1 < C+N$. 20 Kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen p, q, r s, t ja u kehyksessä kuviossa 4, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla taulukossa 6.

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
p	20,5	1,6	0,24	5,1
q	20,5	1,6	0,19	6,0
r	20,5	1,6	0,10	3,2
s	20,5	1,6	0,10	2,4
t	20,5	1,6	0,13	1,8

Taulukko 6

Käyttäen taulukon 2 arvoja ja kuvioiden 1–4 arvoja aikaansaadaan minimi- ja 5 maksimi- M_{d30} -lämpötilojen lausekkeet

$$19,14-0,39(\text{Cu+Mo}) < (\text{Si+Cr}) < 22,45-0,39(\text{Cu+Mo}) \quad (3)$$

$$0,1 < (\text{C+N}) < 0,78-0,06(\text{Mn+Ni}) \quad (4)$$

10

kun keksinnön dupleksista ruostumatonta terästä hehkutetaan lämpötila-alueella 950 – 1150 °C.

Esillä olevan keksinnön seoksia A, B ja C samoin kuin yllä olevaa 15 referenssimateriaalia G jatkotestattiin määrittämällä myötölujuudet $R_{p0.2}$ ja $R_{p1.0}$ sekä murtolujuus R_m samoin kuin venymäarvot A_{50} , A_5 ja A_g sekä pitkittäissuunnassa (long) että poikittaissuunnassa (trans). Taulukko 7 sisältää testien tulokset keksinnön seoksille A, B ja C samoin kuin vastaavat arvot referenssin G ruostumattomalle teräkselle.

20

Seos	$R_{p0.2}$ (MPa)	$R_{p1.0}$ (MPa)	R_m (MPa)	A_{50} (%)	A_5 (%)	A_g (%)
A trans	549,0	594,0	777,0	37,9	41,4	33,4
A long	527,8	586,0	797,3	40,0	44,0	34,6
B long	479,7	552,0	766,7	40,8	44,5	36,9
C trans	550,3	594,0	757,5	38,3	42,1	31,0
C long	503,8	583,0	772,3	42,5	46,7	34,6

G trans	493,7	543,7	757,3	44,6	48,6	40
G long	498,0	544,0	787,0	45,2	49,0	40

Taulukko 7

Taulukon 7 tulokset osoittavat, että myötölujuudet $R_{p0.2}$ ja $R_{p1.0}$ seoksille A ja C ovat paljon korkeampia kuin referenssinä olevan dupleksisen ruostumattoman teräksen G vastaavat arvot, ja murtolujuus R_m on samanlainen referenssinä olevaan dupleksiseen ruostumattomaan teräkseen G nähden. Seosten A-C venymäarvot A_{50} , A_5 ja A_g ovat matalampia kuin referenssinä olevan ruostumattoman teräksen vastaavat arvot.

10 Keksinnön dupleksista ferriittis-austeniittista terästä voidaan valmistaa valanteina, laattoina, aihioina, putkiaihoina ja litteinä tuotteina kuten levyt, ohutlevyt, nauhat, rullat ja pitkinä tuotteina kuten palkit, tangot, langat, profiilit, saumattomat ja hitsatut putket ja/tai putkistot. Edelleen, lisätuotteita, sellaisia kuin metallijauhe, muotoillut muodot ja profiilit voidaan tuottaa.

15

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, jolla on TRIP-efektiä käyttäen hyvä muokattavuus ja tasapainotetun pistekorrosiokestävyys-ekvivalentin mukainen korkea korrosiokestävyys, **tunnettu** siitä, että dupleksinen ruostumaton teräs sisältää vähemmän kuin 0,04 paino- % hiiltä, vähemmän kuin 0,7 paino- % piitä, vähemmän kuin 2,5 paino- % mangaania, 18,5-22,5 paino-% kromia, 0,8-4,5 paino-% nikkeliä, 0,6-1,4 paino-% molybdeenia, vähemmän kuin 1 paino-% kuparia, 0,10-0,24 paino-% typpeä, lopun ollessa rautaa ja ennalta arvattavia ruostumattomissa teräksissä esiintyviä epäpuhtauksia ja että minimi- ja maksimi M_{d30} -lämpötila-arvot on määritetty $19,14-0,39(\text{Cu}+\text{Mo}) < (\text{Si}+\text{Cr}) < 22,45-0,39(\text{Cu}+\text{Mo})$:na ja $0,1 < (\text{C}+\text{N}) < 0,78-0,06(\text{Mn}+\text{Ni})$:na.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että austeniittifaasin osuus mikrorakenteessa on 45 – 75 tilavuus- %, edullisesti 55 – 65 tilavuus- %, lopun ollessa ferriittiä, kun lämpökäsitelty lämpötila-alueella 900 – 1200 °C, mieluummin 950 – 1150 °C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että pistekestävyyskvivalenssiarvo (PRE) on alueella 27 -29,5.

4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että mitattu M_{d30} -lämpötila on alueella 0–90 °C, mieluummin 10–70 °C.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että kromipitoisuus on mieluummin 19,0 – 22 paino- %, mieluiten 19,5 – 21,0 paino- %.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että nikkelpitoisuus on mieluummin 1,5 – 3,5 paino- %, mieluiten 2,0 – 3,5 paino- %, vielä enemmän mieluiten 2,7 – 3,5 paino- %.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että mangaanipitoisuus on mieluummin vähemmän kuin 2,0 paino- %.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että kuparipitoisuus on mieluummin 0,7 paino- %:iin asti, mieluiten 0,5 paino- %:iin asti.

9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että molybdeenipitoisuus on mieluummin 1,0–1,4 paino- %.

10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että typpipitoisuus on mieluummin 0,16–0,21 paino- %.

11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että ruostumaton teräs sisältää valinnaisesti yhtä tai useampaa alkuainetta: vähemmän kuin 0,04 paino- % Al, mieluummin vähemmän kuin 0,03 paino- % Al, vähemmän kuin 0,003 paino- % B, vähemmän kuin 0,003 paino- % Ca, vähemmän kuin 0,1 paino- % Ce, 1 paino- %:iin asti Co, 0,5 paino- %:iin asti W, 0,1 paino- %:iin asti Nb, 0,1 paino- %:iin asti Ti, 0,2 paino- %:iin asti V.

12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että ruostumaton teräs sisältää ennalta arvattavissa olevina epäpuhtauksina vähemmän kuin 0,010 paino- %, mieluummin vähemmän kuin 0,005 paino- % S, vähemmän kuin 0,040 paino- % P niin, että summa (S+P) on vähemmän kuin 0,04 paino- %, ja kokonaishappipitoisuus on alle 100 ppm.

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että kriittinen pistekorroosiolämpötila on alueella 20–31 °C, mieluummin 23–31 °C.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen a', b', c', d' ja e' kehyksessä kuviossa 1, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla paino- %:na

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
a'	22,0	0,45	0,175	3,2
b'	21,4	1,9	0,175	3,2
c'	19,75	2,4	0,21	3,3
d'	18,5	2,4	0,215	5,5
e'	18,9	1,34	0,215	5,5

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että kemiallisen koostumuksen ikkuna, joka on alueen p', q', r' s', t' ja u' kehyksessä kuviossa 3, rajataan seuraavilla koordinaation merkityillä asemilla paino- %:na

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
p'	20,4	1,8	0,28	4,3
q'	19,8	1,3	0,28	7,0

r'	20,2	1,7	0,17	7,0
s'	20,1	1,7	0,10	5,2
t'	20,9	1,9	0,10	1,5
u'	20,6	1,9	0,16	0,8

16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen dupleksinen ferriittis-austeniittinen ruostumaton teräs, **tunnettu** siitä, että teräs valmistetaan valanteina, laattoina, aihioina, putkiaihiaina, levyinä, ohutlevyinä, nauhoina, rullina, palkkeina, tankoina, lankoina, profiileina, saumattomina ja hitsattuina putkina ja/tai putkistoina. metallijauheena, muotoiltuina muotoina ja profiilein.

PATENTKRAV

1. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål, vilket genom att utnyttja TRIP-effekten har en god formbarhet och enligt den balanserade ekvivalenten för
5 punktskorrosionsbeständighet en hög korrosionsbeständighet, **kännetecknat** av, att duplext rostfritt stål innehåller mindre än 0,04 vikt-% kol, mindre än 0,7 vikt-% kisel, mindre än 2,5 vikt-% mangan, 18,5-22,5 vikt-% krom, 0,8-4,5 vikt-% nickel, 0,6-1,4 vikt-% molybden, mindre än 1 vikt-% koppar, 0,10-0,24 vikt-% kväve, där resten består av järn och förutsebara orenheter i det rostfria stålet
10 och att minimi och maximi temperaturvärden för M_{d30} är definierat som $19,14 - 0,39(Cu+Mo) < (Si+Cr) < 22,45 - 0,39(Cu+Mo)$ och som $0,1 < (C+N) < 0,78 - 0,06(Mn+Ni)$.
2. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, **kännetecknat**
15 av, att austenitfasens andel i mikrostrukturen är 45 – 75 volym-%, fördelaktigt 55 – 65 volym-%, då den resterande andelen är ferrit, när temperaturområdet under värmebehandlingen är 900 - 1200, hellre 950 – 1150 °C.
3. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1 eller 2,
20 **kännetecknat** av, att ekvivalentvärdet för beständigheten av punktkorrosion (PRE) är på området 27 -29,5.
4. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, 2 eller 3,
kännetecknat av, att uppmätt M_{d30} -temperatur ligger mellan 0 – 90 °C, hellre
25 10 – 70 °C.
5. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att kromhalten hellre är 19,0 – 22 vikt-%, helst 19,5 – 21,0 vikt-%.

6. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att nickelhalten hellre är 1,5 – 3,5 vikt-%, helst 2,0 – 3,5 vikt-%, allra helst 2,7 – 3,5 vikt-%.
- 5 7. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att manganhalten hellre är mindre än 2,0 vikt-%.
8. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att kopparhalten hellre är upptill 0,7 vikt-%, helst
10 upptill 0,5 vikt-%.
9. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att molybdenhalten hellre är 1,0 – 1,4 vikt-%.
- 15 10. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att kvävehalten hellre är 0,16 – 0,21 vikt-%.
11. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att rostfritt stål innehåller alternativt ett eller flera
20 grundämnen: mindre än 0,04 vikt-% Al, helst mindre än 0,03 vikt-% Al, mindre än 0,003 vikt-% B, mindre än 0,003 vikt-% Ca, mindre än 0,1 vikt-% Ce, upptill 1 vikt-% Co, upptill 0,5 vikt-% W, upptill 0,1 vikt-% Nb, upptill 0,1 vikt-% Ti, upptill 0,2 vikt-% V.
- 25 12. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt något av föregående patentkrav, **kännetecknat** av, att rostfritt stål innehåller förutsebara orenheter mindre än 0,010 vikt-%, hellre mindre än 0,005 vikt-% S, mindre än 0,040 vikt-% P sålunda, att summan (S+P) är mindre än 0,04 vikt-%, och den totala syrehalten är under 100 ppm.

13. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att den kritiska punktkorrosionstemperaturen ligger mellan 20 – 31 °C, hellre mellan 23 – 31 °C.

5

14. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att den kemiska sammansättningens fönster, som är det inrutade området a', b', c', d' och e' i figur 1, som avgränsas med följande markerade koordinatspositioner i vikt-%.

10

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
a'	22,0	0,45	0,175	3,2
b'	21,4	1,9	0,175	3,2
c'	19,75	2,4	0,21	3,3
d'	18,5	2,4	0,215	5,5
e'	18,9	1,34	0,215	5,5

15. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att den kemiska sammansättningens fönster, som är det inrutade området p', q', r' s', t' och u' i figur 3, som avgränsas med följande markerade koordinatspositioner i vikt-%.

	Si+Cr %	Cu+Mo %	C+N %	Mn+Ni %
p'	20,4	1,8	0,28	4,3
q'	19,8	1,3	0,28	7,0
r'	20,2	1,7	0,17	7,0
s'	20,1	1,7	0,10	5,2
t'	20,9	1,9	0,10	1,5
u'	20,6	1,9	0,16	0,8

16. Duplext austenitiskt-ferritiskt rostfritt stål enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att stålet framställs som gjutningar, plattor, halvfabrikat, rörämne, plåt,

tunnplåt, band, rullar, balkar, stångar, tråd, profiler, foglösa och hitsade rör och/eller rörsystem, metallpulver, formade former och profiler.

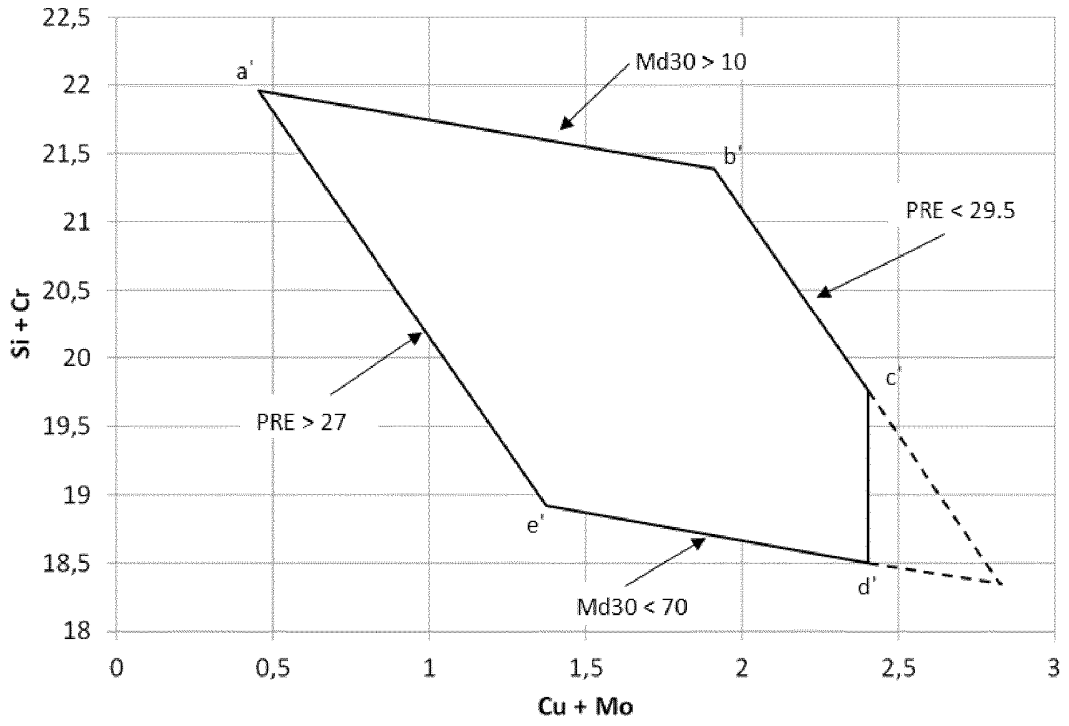


Fig. 1

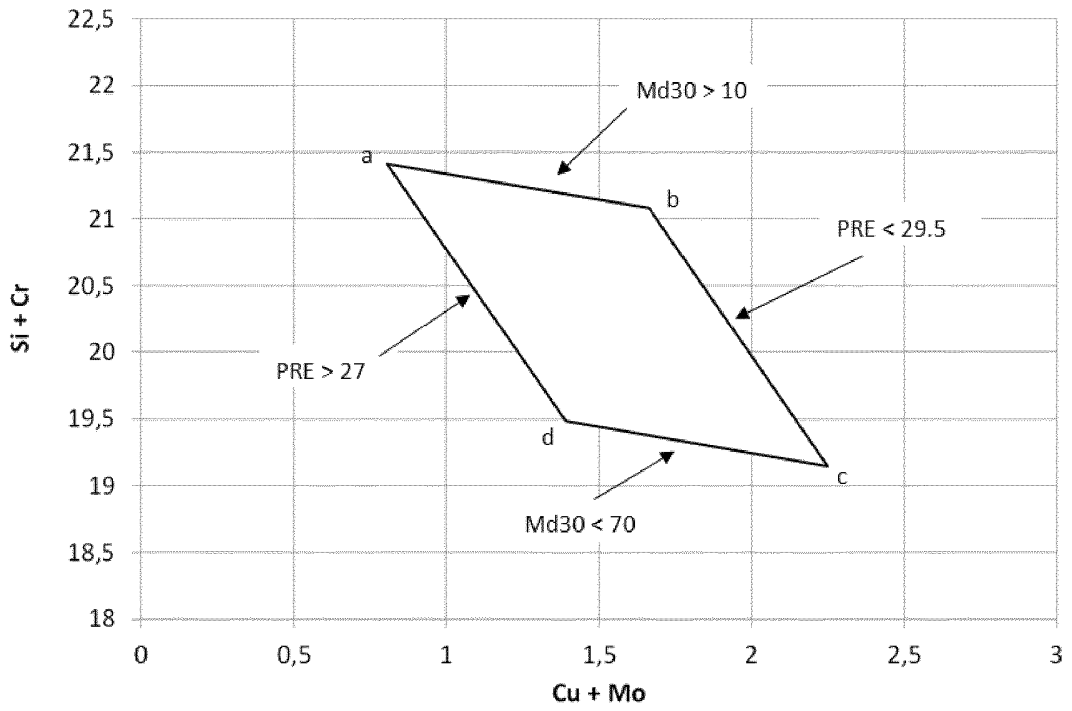


Fig. 2

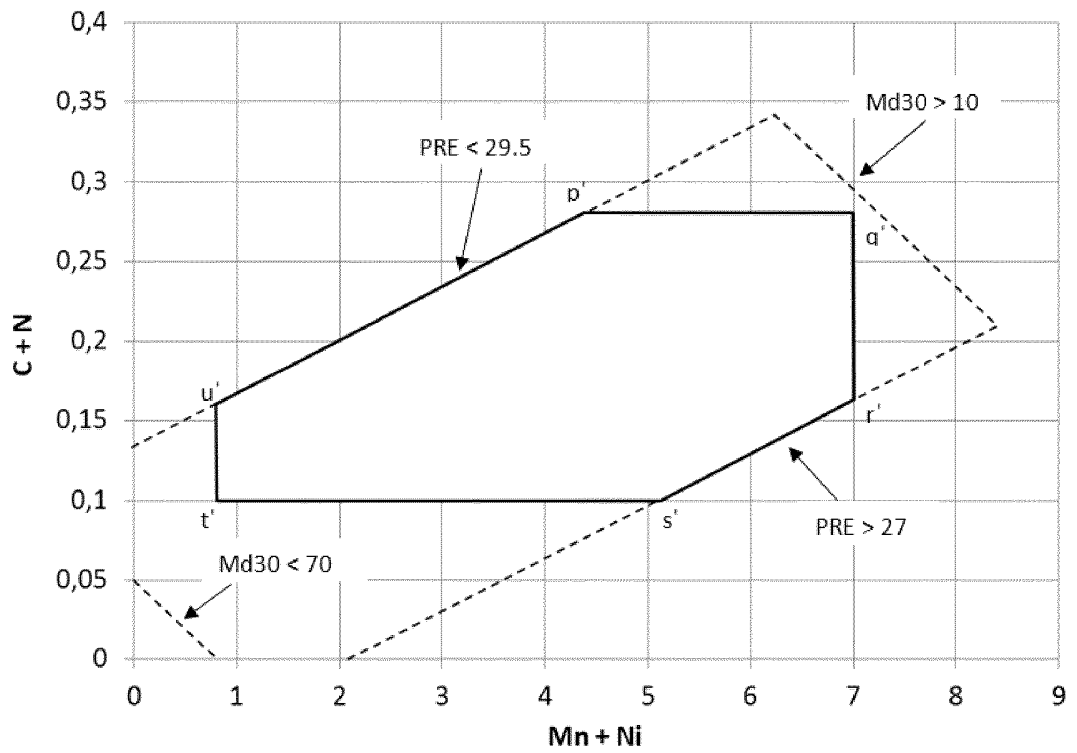


Fig. 3

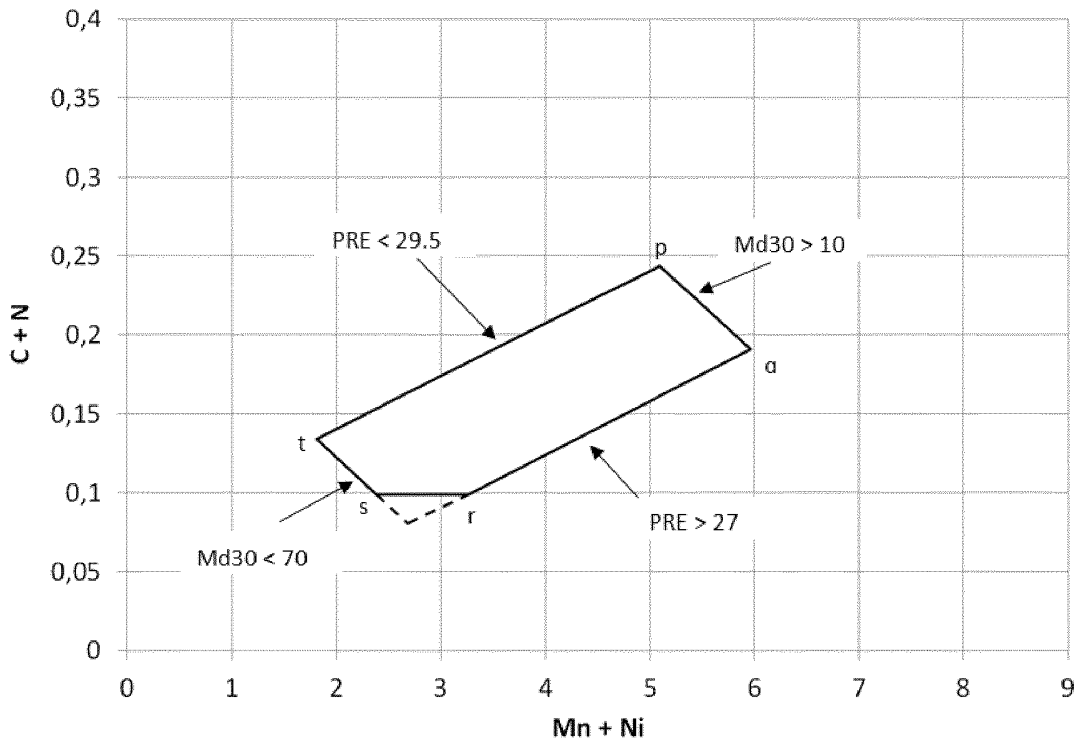


Fig. 4