



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111115** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

C22C 38/20 (2006.01)

C21C 5/00

C22C 38/22 (2006.01)

C22C 38/40 (2006.01)

C22C 38/50 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

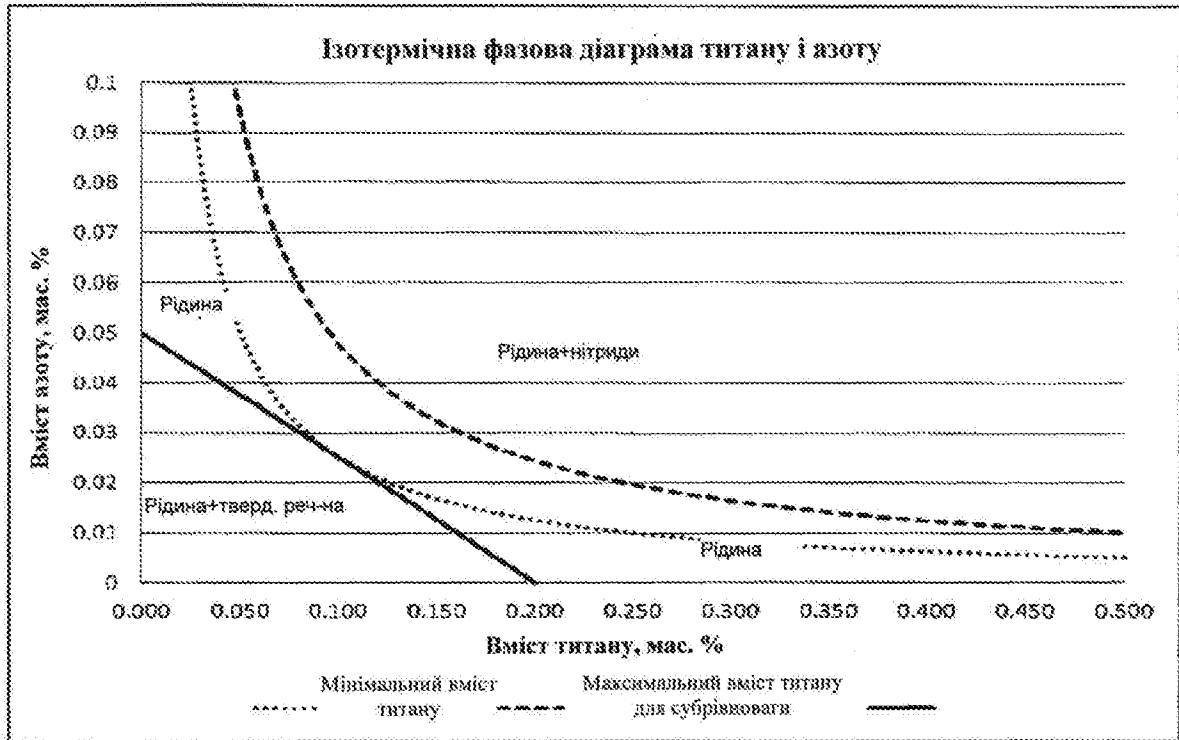
| | |
|---|--|
| <p>(21) Номер заявки: а 2014 10374</p> <p>(22) Дата подання заявки: 02.04.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.03.2016</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 61/619,048</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 02.04.2012</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.12.2014, Бюл.№ 23</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2016, Бюл.№ 6</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/US2013/034940, 02.04.2013</p> | <p>(72) Винахідник(и): Даутетт Джозеф А. (US), Крейкрафт Шеннон К. (US)</p> <p>(73) Власник(и): ЕЙКЕЙ СТІЛ ПРОПЕРТІС, ІНК., 9227 Centre Pointe Drive, West Chester, OH 45069, United States of America (US)</p> <p>(74) Представник: Ошарова Ірина Олександрівна, реєстр. №9</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: JP 08246105 A, 24.09.1996 JP 1081940 A, 31.03.1998 JP 09228002 A, 02.09.1997 JP 08311543 A, 26.11.1996 JP 09227999 A, 02.09.1997 US 5868875 A, 09.02.1999 EP 0547626 A1, 23.06.1993 EP 0638653 A1, 15.02.1995</p> |
|---|--|

(54) РЕНТАБЕЛЬНА ФЕРИТНА НЕРЖАВІЮЧА СТАЛЬ

(57) Реферат:

Рентабельна феритна нержавіюча сталь має поліпшену корозійну стійкість, порівнянну зі спостережуваною в сталі марки 304L. Феритна нержавіюча сталь є по суті безнікелевою, стабілізована титаном і ніобієм, і містить мідь і молібден.

UA 111115 C2



ФІГ. 1

[0001] Дана заявка являє собою заявку на патент, по якій заявляється пріоритет на підставі попередньої заявки на патент № 61/619048 за назвою "Феритна нержавіюча сталь із 21-процентним вмістом хрому" ("21 % Cr Ferritic Stainless Steel"), поданій 2 квітня 2012 року. Зміст заявки № 61/619048 включено в цю заявку шляхом посилання.

5 Короткий опис винаходу

[0002] Існує потреба в одержанні феритної нержавіючої сталі, що має корозійну стійкість, порівняну з такою у нержавіючої сталі марки 304L у системі ASTM, але при цьому що по суті не містить нікель, стабілізованої титаном і ніобієм для забезпечення захисту від міжкристалічної корозії і що містить хром, мідь і молібден для забезпечення опору точковій корозії без шкоди для опору корозійному розтріскуванню під напругою. Така сталь особливо прийнятна для товарних сталевих листів, які звичайно знаходять застосування на підприємствах громадського харчування, в архітектурних компонентах, і автомобільній промисловості, у тому числі, але не обмежуючись ними, у пристроях для відводу вихлопних газів і елементах селективного каталітичного відновлення (СКВ) комерційних і пасажирських транспортних засобів.

15 Докладний опис винаходу

[0003] У феритних нержавіючих сталях відносні кількості титану, ніобію, вуглецю і азоту регулюють для досягнення субрівноважної якості поверхні, по суті, рівновісної зернистої структури лиття і, по суті, повної стабілізації у відношенні міжкристалічної корозії. Крім того, регулюють відносний вміст хрому, міді і молібдену з метою оптимізувати корозійну стійкість.

20 [0004] Субрівноважні розплави, як правило, визначаються як композиції з вмістом титану і азоту, досить низьким для того, щоб вони не утворювали нітридів титану в розплаві сплаву. Такі опади можуть утворювати дефекти, такі як поверхнево-рядкові дефекти або розшарування під час гарячої або холодної прокатки. Такі дефекти можуть погіршувати формованість, корозійну стійкість і зовнішній вигляд. Фіг. 1 була отримана з фазової діаграми, що наводиться як приклад, побудованій для одного з варіантів реалізації феритної нержавіючої сталі за допомогою термодинамічного моделювання для елементів титану і азоту при температурі ліквідусу. Для того щоб, по суті, не містити нітридів титану і вважатися субрівноважним, рівні вмісту титану і азоту у феритній нержавіючій сталі повинні перебувати в лівій або нижній частині кривої розчинності, показаної на фіг. 1. Крива розчинності нітриду титану, показана на фіг. 1, може бути математично представлена в такий спосіб:

$$\text{Рівняння 1: } T_{i\max} = 0,0044(N^{-1,027})$$

де $T_{i\max}$ являє собою максимальну концентрацію титану у відсотках по масі і N являє собою концентрацію азоту у відсотках по масі. Усі концентрації тут будуть даватися у відсотках по масі, якщо спеціально не зазначено інше.

35 [0005] На підставі рівняння 1 можна дійти висновку, що якщо вміст азоту в одному з варіантів реалізації підтримують на рівні або нижче 0,020 %, то концентрацію титану в цьому варіанті реалізації слід підтримувати на рівні або нижче 0,25 %. Якщо дозволити концентрації титану перевищити 0,25 %, то це може привести до утворення опадів нітриду титану в розплавленому сплаві. Однак на фіг. 1 також показано, що концентрація титану вище 0,25 % можуть бути припустимі, якщо вміст азоту менше, ніж 0,02 %.

40 [0006] Варіанти реалізації феритної нержавіючої сталі демонструють рівноважну литу, відвальцьовану і відпалену зернисту структуру без великих стовпчастих зерен у слябах або стрічкових зерен у відвальцьованому листі. Ця витончена зерниста структура може поліпшити формованість і міцність. Для досягнення цієї зернистої структури повинні бути достатні вмісти титану, азоту і кисню, щоб забезпечити запал у слябах, що тверднуть, і забезпечувати центри для початку утворення рівноважних зерен. У таких варіантах мінімальні рівні титану і рівні азоту показані на фіг. 1 і виражаються наступним рівнянням:

$$\text{Рівняння 2: } T_{i\min} = 0,0025/N$$

45 де $T_{i\min}$ являє собою мінімальну концентрацію титану у відсотках по масі і N являє собою концентрацію азоту у відсотках по масі.

50 [0007] На підставі рівняння 2 можна зробити висновок, що якщо вміст азоту підтримують на рівні або нижче 0,02 % в одному з варіантів реалізації, то мінімальна концентрація титану становить 0,125 %. Параболічна крива, представлена на фіг. 1, показує, що рівноважна зерниста структура може бути досягнута при вмісті азоту вище 0,02 %, якщо загальна концентрація титану зменшена. При вмістах титану і азоту, що перебувають справа або вище графіка рівняння 2 очікується утворення структури з рівноважних зерен. Це співвідношення між субрівноважністю і вмістами титану і азоту, які привели до одержання рівновісної зернистої структури, презентовано на фіг. 1, на якій мінімальне рівняння титану (Рівняння 2), нанесене на фазову діаграму ліквідусу на фіг. 1. Область між двома параболічними лініями являє собою 55 60 діапазон вмістів титану і азоту у варіантах реалізації цього винаходу.

[0008] Повністю стабілізовані розплави феритної нержавіючої сталі повинні мати достатньо титану і ніобію для об'єднання з розчинними вуглецем і азотом, що присутні в сталі. Це допомагає запобігти утворенню карбїду хрому і нітридів і зниження міжкристалічної корозійної стійкості. Мінімальні вмісти титану і вуглецю, необхідні для повної стабілізації найкраще можуть

5 бути представлені наступним рівнянням:

$$\text{Рівняння 3: } \text{Ti} + \text{Cb}_{\text{min}} = 0,2 \% + 4(\text{C} + \text{N})$$

де Ti являє собою кількість титану у відсотках по масі, Cb_{min} являє собою мінімальну кількість ніобію у відсотках по масі, C являє собою кількість вуглецю у відсотках по масі і N являє собою кількість азоту у відсотках по масі.

10 [0009] В описаному вище варіанті реалізації рівень титану, необхідний для рівновісної зернистої структури і умов субрівноваги, був визначений, коли максимальний рівень азоту склав 0,02 %. Як описано вище, з відповідних рівнянь 1 і 2 був отриманий мінімальний вміст титану 0,125 % і максимальний вміст титану 0,25 %. У таких варіантах реалізації, використовуючи максимум 0,025 % вуглецю і застосовуючи рівняння 3, необхідним був мінімальний вміст ніобію

15 від 0,25 % до 0,13 % відповідно для мінімального і максимального рівнів титану. У деяких таких варіантах реалізації цільове значення для концентрації ніобію було б 0,25 %.

[0010] У деяких варіантах реалізації, підтримуючи вміст міді між 0,40-0,80 % у матриці, що складається приблизно з 21 % хрому і 0,25 % молібдену, можна досягти загальної корозійної стійкості, порівнянної, якщо не краще, ніж у марки 304L, що є в наявності. Єдине виключення

20 може бути в присутності сильнокислого відновлювального хлориду, подібного до соляної кислоти. Сплави з додаванням міді демонструють поліпшені робочі характеристики в сірчаній кислоті. Коли вміст міді підтримують між 0,4-0,8 %, швидкість анодного розчинення зменшується і електрохімічний потенціал пробою досягає максимуму в нейтральних хлоридних середовищах. У деяких варіантах реалізації оптимальні рівні вмісту хрому, молібдену і міді у вагових відсотках

25 задовольняють наступним двом рівнянням:

$$\text{Рівняння 4: } 20,5 \leq \text{Cr} + 3,3\text{Mo}$$

$$\text{Рівняння 5: } 0,6 \leq \text{Cu} + \text{Mo} \leq 1,4, \text{ де } \text{Cu}_{\text{max}} < 0,80$$

[0011] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити вуглець у кількості від приблизно 0,020 або менше відсотків по масі.

30 [0012] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити марганець у кількості від приблизно 0,40 або менше відсотків по масі.

[0013] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити фосфор у кількості від приблизно 0,030 або менше відсотків по масі.

35 [0014] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити сірку в кількості від приблизно 0,010 або менше відсотків по масі.

[0015] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити кремній у кількості від приблизно 0,30-0,50 відсотків по масі. Деякі варіанти можуть містити приблизно 0,40 % кремнію.

40 [0016] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити хром у кількості від приблизно 20,0-23,0 відсотків по масі. Деякі варіанти можуть містити приблизно 21,5-22 відсотків по масі хрому, і деякі варіанти можуть містити приблизно 21,75 % хрому.

[0017] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити нікель у кількості від приблизно 0,40 або менше відсотків по масі.

45 [0018] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити азот у кількості від приблизно 0,020 або менше відсотків по масі.

[0019] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити мідь у кількості від приблизно 0,40-0,80 відсотків по масі. Деякі варіанти реалізації можуть містити приблизно 0,45-0,75 відсотків по масі міді і деякі варіанти реалізації можуть містити від приблизно 0,60 % міді.

50 [0020] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити молібден у кількості від приблизно 0,20-0,60 відсотків по масі. Деякі варіанти реалізації можуть містити приблизно 0,30-0,5 відсотків по масі молібдену, і деякі варіанти реалізації можуть містити від приблизно 0,40 % молібдену.

55 [0021] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити титан у кількості від приблизно 0,10-0,25 відсотків по масі. Деякі варіанти реалізації можуть містити приблизно 0,17-0,25 відсотків по масі титану, і деякі варіанти реалізації можуть містити від приблизно 0,21 % титану.

60 [0022] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити ніобій у кількості від приблизно 0,20-0,30 відсотків по масі. Деякі варіанти реалізації можуть містити від приблизно 0,25 % ніобію.

[0023] У деяких варіантах реалізації феритна нержавіюча сталь може містити алюміній у кількості від приблизно 0,010 або менше відсотків по масі.

5 [0024] Феритні нержавіючі сталі одержують із застосуванням технологічних умов, відомих у даній галузі, для застосування в одержанні феритних нержавіючих сталей, таких, як способи, описані в патентах США № 6855213 і № 5868875.

[0025] У деяких варіантах реалізації феритні нержавіючі сталі можуть також містити інші елементи, відомі в сталеливарній галузі, які можуть бути або додані навмисно, або бути присутніми у вигляді залишкових елементів, тобто домішок зі способу одержання сталі.

10 [0026] Розплав заліза для феритної нержавіючої сталі одержують у плавильній печі, такий як електродугова піч. Цей розплав заліза може бути отриманий у плавильній печі із твердого залізовмісного лома, лома вуглецевої сталі, лома нержавіючої сталі, твердого заліза, що містить матеріали, що містять оксиди заліза, карбід заліза, заліза прямого відновлення, заліза гарячого брикетування, або розплав може бути отриманий вгору по потоку із плавильної печі в доменній печі або будь-якому іншому пристрої для виплавки чавуну, здатному забезпечувати
15 розплав заліза. Розплав заліза потім буде очищений у плавильній печі або переведений у очищувальну посудину, таку як аргон-кисень-зневуглецьовувана посудина або вакуум-кисень-зневуглецьовувана посудина, за якою іде ділянка обробки, така як металургійна піч-ківш або ділянка завантаження дроту.

20 [0027] У деяких варіантах реалізації сталь відливають із розплаву, що містить достатню кількість титану і азоту, але регульовану кількість алюмінію, для утворення невеликих включень оксиду титану, щоб забезпечити необхідні ядра для утворення рівновісної зернистої структури лиття таким чином, що відпалений лист, одержуваний із цієї сталі, також має поліпшені рифлені характеристики.

25 [0028] У деяких варіантах реалізації титан додають у розплав для розкислення перед литтям. Розкислення розплаву з титаном утворює дрібні включення оксиду титану, які забезпечують наявність ядер, що приводить до литої рівновісної дрібнозернистої структури. Щоб звести до мінімуму утворення включень глинозему, тобто оксиду алюмінію Al_2O_3 , у цей очищений розплав можна не додавати алюміній як розкислювача. У деяких варіантах реалізації титан і азот можуть бути присутні у розплаві перед литтям у такій кількості, що відношення
30 вмісту продукту взаємодії титану і азоту до залишкового алюмінію становить, щонайменше, 0,14.

[0029] Якщо сталь повинна бути стабілізована, то може бути додана достатня кількість титану крім того, що необхідно для розкислення, для об'єднання з вуглецем і азотом у розплаві, але краще менше, ніж потрібно для насичення азотом, тобто в субрівноважній кількості, тим самим уникаючи або, щонайменше, зводячи до мінімуму осадження великих включень нітриду титану до затвердіння.

35 [0030] Литва сталь піддається гарячій обробці в лист. У цьому описі термін "лист" припускає безперервну стрічку або мірні довжини листів, утворені з безперервної стрічки, а термін "піддається гарячій обробці" означає, що литва сталь буде підігріта, якщо це необхідно, а потім зменшена до заданої товщини, наприклад, за допомогою гарячої прокатки. У випадку гарячої прокатки сталевий сляб підігрівають до $2000^{\circ}\text{-}2350^{\circ}\text{F}$ ($1093^{\circ}\text{-}1288^{\circ}\text{C}$), застосовують гарячу прокатку при кінцевій температурі $1500\text{-}1800^{\circ}\text{F}$ ($816\text{-}982^{\circ}\text{C}$) і змотують у рулон при температурі $1000\text{-}1400^{\circ}\text{F}$ ($538\text{-}760^{\circ}\text{C}$). Гарячевальцьований лист також відомий як "гаряча стрічка". У деяких варіантах реалізації гаряча стрічка може бути відпалена при піковій температурі металу
45 $1700\text{-}2100^{\circ}\text{F}$ ($926\text{-}1149^{\circ}\text{C}$). У деяких варіантах реалізації гаряча стрічка може бути очищена від окалини і холодновальцьована, щонайменше, на 40 % до необхідної кінцевої товщини листа. В інших варіантах реалізації гаряча стрічка може бути очищена від окалини і холодновальцьована, щонайменше, на 50 % до необхідної кінцевої товщини листа. Після чого холодновальцьований лист може бути остаточно відпалений при піковій температурі металу
50 $1700\text{-}2100^{\circ}\text{F}$ ($927\text{-}1149^{\circ}\text{C}$).

[0031] Феритна нержавіюча сталь може бути отримана з листа гарячої обробки, зробленого декількома способами. Лист може бути отриманий зі слябів, утворених зі злитків або слябів безперервного лиття товщиною 50-200 мм, які нагрівають до $2000^{\circ}\text{-}2350^{\circ}\text{F}$ ($1093^{\circ}\text{-}1288^{\circ}\text{C}$), з наступною гарячою прокаткою, щоб одержати стартовий лист гарячої обробки товщиною 1-7
55 мм, або лист може бути підданий гарячій обробці зі смуги безперервного лиття в товщинах 2-26 мм. Цей спосіб застосовний до листа, отриманого за допомогою способів, у яких сляби безперервного лиття або сляби, отримані зі злитків, подають безпосередньо на стан гарячої прокатки з або без істотного підігріву, або злитки зазнають гарячій обробці в сляби достатньої температури для того, щоб бути гарячевальцьованими в лист із або без подальшого підігріву.

60 ПРИКЛАД 1

[0032] Для одержання композицій феритної нержавіючої сталі, що має в результаті загальну корозійну стійкість, порівнянню з аустенітною нержавіючою сталлю марки 304L, серія лабораторних плавок була розплавлена і проаналізована на стійкість до локальної корозії.

5 [0033] Перший набір плавок був розплавлений у лабораторії із застосуванням засобів для плавлення на відкритому повітрі. Ціль цих серій розплавів на відкритому повітрі полягала в тому, щоб краще зрозуміти роль хрому, молібдену і міді у феритній матриці, і в тому щоб визначити як зміни в складі вплинуть на корозійну поведінку в порівнянні зі сталлю марки 304L. Склади варіантів реалізації, використані в дослідженнях розплавів на відкритому повітрі, наведено в Таблиці 1:

10

Таблиця 1

| позн. | маркування | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Cu | Mo | N | Cb | Ti |
|-------|------------|-------|------|-------|--------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| A | 251 | 0.016 | 0.36 | 0.033 | 0.0016 | 0.4 | 20.36 | 0.25 | 0.5 | 0.002 | 0.024 | 0.2 | 0.15 |
| B | 302 | 0.013 | 0.33 | 0.033 | 0.0015 | 0.39 | 20.36 | 0.25 | 0.48 | 0.25 | 0.024 | 0.2 | 0.11 |
| C | 262 | 0.014 | 0.31 | 0.032 | 0.0015 | 0.37 | 20.28 | 0.25 | 0.48 | 0.49 | 0.032 | 0.19 | 0.13 |
| D | 301 | 0.012 | 0.34 | 0.032 | 0.0017 | 0.39 | 20.37 | 0.25 | 0.09 | 0.25 | 0.024 | 0.2 | 0.15 |
| E | 272 | 0.014 | 0.3 | 0.031 | 0.0016 | 0.36 | 20.22 | 0.24 | 1.01 | 0.28 | 0.026 | 0.19 | 0.12 |
| F | 271 | 0.014 | 0.31 | 0.032 | 0.0015 | 0.36 | 18.85 | 0.25 | 0.49 | 0.28 | 0.024 | 0.2 | 0.15 |
| G | 28 | 0.012 | 0.36 | 0.033 | 0.0016 | 0.41 | 21.66 | 0.25 | 0.49 | 0.25 | 0.026 | 0.2 | 0.12 |
| H | 29 | 0.014 | 0.35 | 0.033 | 0.0014 | 0.41 | 20.24 | 0.25 | 1 | 0.5 | 0.026 | 0.18 | 0.15 |

[0034] Як занурення в хлорид заліза, так і електрохімічні тести були використані для оцінки складів, наведених у Таблиці 1 і порівняння з робочими характеристиками сталі марки 304L.

15 [0035] Зразки були протестовані шляхом визначення втрати маси після 24-годинного впливу розчином хлориду заліза (до 6 %) при 50 °С, використовуючи методики, описані в ASTM G48-тестовому способі А точкової корозії хлоридом заліза. Цей тестовий вплив оцінює основну стійкість до точкової корозії під час впливу кислого, сильно окиснюючого, хлоридного середовища.

20 [0036] З попередніх тестів випливало, що більш високий вміст хрому у феритних сплавах, у яких є невелика добавка міді, привів би до найбільшої корозійної стійкості композиції в рамках серії. Композиція, що має найбільший вміст міді, рівний в 1 %, не показувала такі ж високі характеристики, як інші хімічні склади. Однак ця поведінка могла бути наслідком гіршої, у порівнянні з ідеальною, якості поверхні внаслідок способу плавлення.

25 [0037] Більш ретельне дослідження міцності пасивувальної плівки і репасивувальної поведінки проводили із застосуванням електрохімічних методів, які включали як діаграми корозійної поведінки (ДКП), так і циклічну поляризацію в деаерованому, розведеному, нейтральному хлоридному середовищі. Електрохімічна поведінка, що спостерігається для цього набору зразків, отриманих плавленням на відкритому повітрі, показала, що комбінація приблизно 21 % хрому в присутності приблизно 0,5 % міді і невеликої добавки молібдену, забезпечила три головні вдосконалення в порівнянні зі сталлю марки 304L. По-перше, добавка міді, привела до зменшення початкової швидкості анодного розчинення на поверхні; по-друге, присутність міді і присутність невеликої кількості молібдену в хімічному складі з 21-процентним вмістом хрому допомогло в утворенні міцної пасивувальної плівки; і, по-третє, молібден і високий вміст хрому допомогли в поліпшенні репасивувальної поведінки. Вміст міді в хімічному складі для розплаву, що включає 21-процентний хром із залишковим молібденом, здавалося, мав "оптимальний" рівень у тому відношенні, що додавання 1 % міді привело до зменшення віддачі. Це підтверджує поведінку, що спостерігається в тесті точкової корозії хлоридом заліза. Додаткові розтоплювальні хімічні склади були піддані вакуумній плавці в надії створити більш чисті зразки сталі і визначити оптимальну добавку міді з метою досягнення найкращої загальної корозійної стійкості.

40

ПРИКЛАД 2

Другий набір хімічних складів для розплаву, наведений у таблиці 2, був підданий плавленню. Склади в цьому дослідженні представлені нижче:

Таблиця 2

| ID | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Cu | Mo | N | Cb | Ti |
|----|-------|------|-------|--------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|
| 02 | 0.015 | 0.30 | 0.027 | 0.0026 | 0.36 | 20.82 | 0.25 | 0.24 | 0.25 | 0.014 | 0.20 | 0.15 |
| 51 | 0.014 | 0.30 | 0.026 | 0.0026 | 0.36 | 20.76 | 0.24 | 0.94 | 0.25 | 0.014 | 0.20 | 0.17 |
| 91 | 0.016 | 0.29 | 0.028 | 0.0026 | 0.35 | 20.72 | 0.25 | 0.48 | 0.25 | 0.014 | 0.20 | 0.17 |
| 92 | 0.016 | 0.29 | 0.028 | 0.0026 | 0.36 | 20.84 | 0.25 | 0.74 | 0.25 | 0.014 | 0.20 | 0.15 |

Зазначені вище плавки відрізняються, головним чином, вмістом міді. Додаткові вакуумні плавки, що мають склади, наведені в таблиці 3, також були виконані з метою порівняння. Зразок, використовуваний для порівняння, являв собою лист сталі марки 304L, наявний у продажі.

Таблиця 3

| ID | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Cu | Mo | N | Cb | Ti |
|-------------|-------|------|-------|----------------|------|-------|------|--------|---------------|--------|------|------|
| 31 | 0.016 | 0.33 | 0.028 | 0.0030 | 0.42 | 20.70 | 0.24 | <0.002 | <0.002 | 0.0057 | 0.21 | 0.15 |
| 41 | 0.016 | 0.32 | 0.027 | 0.0023 | 0.36 | 18.63 | 0.25 | 0.48 | 0.24 | 0.014 | 0.18 | 0.16 |
| 52 | 0.015 | 0.30 | 0.026 | 0.0026 | 0.36 | 20.78 | 0.24 | 0.94 | 0.25 | 0.014 | 0.20 | 0.16 |
| 304L AIM | 0.023 | 1.30 | 0.040 | 0.005 макс. | 0.35 | 18.25 | 8.10 | - | 0.50 макс. | 0.030 | - | - |

[0040] Хімічні склади з таблиці 3 були вакуумно розплавлені в злитки, гарячевальцьовані при температурі 2250 °F (1232 °C), очищені від окалини і холодновальцьовані на 60 %. Холодновальцьований матеріал мав остаточне відпалювання при 1825 °F (996 °C) з наступним остаточним видаленням окалини.

ПРИКЛАД 3

[0041] Порівняльні дослідження, проведені на згаданих вище вакуумних розплавах із прикладу 2 (визначених за їхніми ідентифікаційними номерами), були випробувані хімічно зануренням у соляну кислоту, сірчану кислоту, гіпохлорит натрію і оцтову кислоту.

[0042] 1 % розчин соляної кислоти. Як показано на фіг. 2, хімічний тест на занурення показав сприятливий вплив нікелю у відновлювальному кислому хлоридному середовищі, такому як соляна кислота. Сталь марки 304L перевершила всі хімічні склади, вивчені в цьому середовищі. Додавання хрому привело до зниження загальної швидкості корозії, і присутність міді і молібдену привела до подальшого зниження швидкості корозії, але вплив однієї лише міді був мінімальним, як показано на графіку лінією, позначеною як Fe21CrXCu0.25Mo, на фіг. 2. Така поведінка підтверджує переваги добавок нікелю для умов експлуатації, таких, як ті, що описані нижче.

[0043] 5 % розчин сірчаної кислоти. Як показано на фіг. 3, у тесті занурення, що складається з відновлювальної кислоти, яка є високопроцентним сульфатом, сплави з вмістом хрому між 18 і 21 % поведуться аналогічно. Додавання молібдену і міді суттєво знизило загальну швидкість корозії. При оцінці впливу однієї лише міді на швидкість корозії (як показано на фіг. 3 лінією, позначеною як Fe21CrXCu0,25Mo), виявилось що існує пряма взаємозалежність при якій більш високий вміст міді приводить до більш низької швидкості корозії. При вмісті міді 0,75 % загальна швидкість корозії стала вирівнюватися і була в межах 2 мм/рік що характерно для сталі марки 304L. Вміст молібдену на рівні 0,25 % має великий вплив на швидкість корозії в сірчаній кислоті. Однак різке зниження швидкості було також пояснене присутністю міді. Хоча сплави із прикладу 2 мають швидкість корозії не нижче ніж у сталі марки 304L, вони показали поліпшену і порівнянну корозійну стійкість в умовах сірчаної відновлювальної кислоти.

[0044] Оцтова кислота і гіпохлорит натрію. При зануренні в кисле середовище, що складається з оцтової кислоти і 5-процентного розчину гіпохлориту натрію, корозія була порівнянна з такою у сталі марки 304L. Швидкості корозії були дуже низькими, і при додаванні міді не вдалося виявити значимої тенденції відносно корозії. Усі досліджувані хімічні склади із прикладу 2, що мають рівень хрому вище 20 %, були в межах показника 1 мм/рік сталі марки 304L.

ПРИКЛАД 4

[0045] Електрохімічні оцінки, що включають діаграми корозійної поведінки (ДКП) і дослідження циклічної поляризації, були виконані і рівнялися з поведінкою сталі марки 304L.

[0046] Діаграми, що характеризують корозію минулого отримані для хімічних складів, отриманих в умовах вакуумної плавки в прикладі 2 і для сталі марки 304L в 3,5 % хлориді натрію з метою вивчення впливу міді на анодне розчинення. Анодний виступ являє собою електрохімічне розчинення, яке має місце на поверхні матеріалу до досягнення пасивованого стану. Як показано на фіг. 4, додавання щонайменше 0,25 % молібдену і мінімум приблизно 0,40 % міді зменшує щільність потоку під час анодного розчинення нижче виміряного значення для сталі марки 304L. Слід також зазначити, що максимальна добавка міді, яка дозволяє щільності анодного потоку залишатися нижче виміряної для сталі марки 304L, становить приблизно 0,85 %, як показано на графіку лінії, визначеної як Fe21CrXCu.25Mo на фіг. 4. Це показує, що невелика кількість регульованої добавки міді, що перебуває в присутності 21 % хрому і 0,25 % молібдену, дійсно сповільнює швидкість анодного розчинення в розведених хлоридах, але існує оптимальна кількість для того, щоб підтримувати швидкість повільніше показаної для сталі марки 304L.

[0047] Методом циклічної поляризації були отримані поляризаційні криві для експериментальних хімічних складів із прикладу 2 і для сталі марки 304L в 3,5 % розчині хлориду натрію. Ці криві характеризують властивості феритної нержавіючої сталі при анодній поляризації, включаючи область активного анодного розчинення, область пасивації, область транспасивації і область пробою пасивуючого шару. Крім того, зворотний хід цих поляризаційних кривих дозволяє визначити репасиваційний потенціал.

[0048] Потенціал пробою, показаний на вищезгаданих кривих циклічної поляризації, був задокументований, як показано на фіг. 5 і на фіг. 6, і оцінений для вимірювання впливу добавок міді, якщо такі є. Потенціал пробою був визначений як потенціал, при якому потік починає відтворено проходити через пробитий пасивуючий шар, і має місце активна ініціація точкової корозії.

[0049] Так само, як і у випадку зі швидкістю розчинення, додавання міді, як показано на фіг. 5 і 6 лінією, позначеною Fe21CrXCu.25Mo, очевидно, зміцнює пасивуючий шар і показує, що існує оптимальна кількість, необхідна для досягнення максимальної ефективності міді стосовно ініціації точкової корозії. Діапазон максимальної міцності пасивуючого шару, як було виявлено, склав 0,5-0,75 % міді в присутності 0,25 % молібдену і 21 % хрому. Ця тенденція поведінки була підтверджена ДКП, отриманими в ході вивчення анодного розчинення, про яке говорилося вище, хоча через відмінності у швидкості збору даних, значення зрушилися в більш низьку область.

[0050] При оцінці репасивувальної поведінки хімічних складів, розплавлених у вакуумі в прикладі 2 було показано, що вміст хрому, рівний 21 % і невелика добавка молібдену можуть максимізувати репасиваційну реакцію. Залежність репасивувального потенціалу від вмісту міді, очевидно, ставала несприятливою, у міру збільшення вмісту міді, як показано на фіг. 7 і фіг. 8 лінією, позначеною як Fe21CrXCu.25Mo. Доти, поки рівень хрому становив приблизно 21 %, і була присутня невелика кількість молібдену, досліджені хімічні склади із прикладів 2 могли досягти репасивувального потенціалу, який був вище, ніж у сталі марки 304L, як показано на фіг. 7 і фіг. 8.

ПРИКЛАД 5

Феритну нержавіючу сталь складу, наведеного нижче в таблиці 4 (ID 92, приклад 2), порівнювали зі сталлю марки 304L із складом, наведеним у таблиці 4:

Таблиця 4

| Сплав | C | Cr | Ni | Si | Ti | Cb(Nb) | Інші |
|-------|-------|-------|------|------|------|--------|------------------|
| ID 92 | 0.016 | 20.84 | 0.25 | 0.36 | 0.15 | 0.20 | 0.74 Cu, 0.25 Mo |
| 304 L | 0.02 | 18.25 | 8.50 | 0.50 | - | - | 1.50 Mn |

[0052] Два матеріали продемонстрували наступні механічні властивості, наведені в таблиці 5, коли тестувалися у відповідності зі стандартними ASTM-тестами:

Таблиця 5

| Механічні властивості | | | | |
|-----------------------|--------------------|---------------|-------------------|-------------------------|
| | 0,2 % YS ksi (МПа) | UTS ksi (МПа) | % подовження (2") | Міцність R _v |
| ID 92 | 54.5 (376) | 72.0 (496) | 31 | 83.5 |
| 304 | 40.0 (276) | 90.0 (621) | 57 | 81.0 |

Матеріал із прикладу 2, ID 92, демонструє більший електрохімічний опір, більш високий потенціал пробою і більш високий репасиваційний потенціал, ніж у порівнюваної сталі марки 304L, як показано на фіг. 9 і фіг. 10.

5 Слід розуміти, що в цьому винаході можуть бути зроблені різні модифікації без відхилення від його сутності і обсягу. Таким чином, рамки цього винаходу повинні бути визначені із прикладеної формули винаходу.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 10 1. Феритна нержавіюча сталь, що містить, мас. %:
приблизно 0,020 або менше вуглецю,
приблизно 20,0-23,0 хрому,
приблизно 0,020 або менше азоту,
приблизно 0,40-0,80 міді,
15 приблизно 0,20-0,60 молібдену,
приблизно 0,10-0,25 титану і
приблизно 0,20-0,30 ніобію.
2. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що хром присутній у кількості приблизно 21,5-22 мас. %.
- 20 3. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що мідь присутня в кількості приблизно 0,45-0,75 мас. %.
4. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що молібден присутній у кількості приблизно 0,30-0,50 мас. %.
5. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що титан присутній у кількості
25 приблизно 0,17-0,25 мас. %.
6. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що хром присутній у кількості приблизно 21,75 мас. %.
7. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що мідь присутня в кількості приблизно 0,60 мас. %.
- 30 8. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що молібден присутній у кількості приблизно 0,40 мас. %.
9. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що титан присутній у кількості приблизно 0,21 мас. %.
10. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, яка **відрізняється** тим, що ніобій присутній у кількості
35 приблизно 0,25 мас. %.
11. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,40 мас. % або менше марганцю.
12. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,030 мас. % або менше фосфору.
- 40 13. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,30-0,50 мас. % кремнію.
14. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,40 мас. % або менше нікелю.
15. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,30-0,50 мас. %
45 марганцю.
16. Феритна нержавіюча сталь за п. 1, що додатково містить приблизно 0,10 мас. % або менше алюмінію.
17. Спосіб одержання феритної нержавіючої сталі, що включає наступні стадії:
- забезпечення розплаву феритної сталі, що містить:
50 хром,
мідь,
молібден,
азот,
титан,
55 ніобій і
вуглець,
- визначення концентрації хрому, міді і молібдену, з рівнянь 1 і 2:
 $20,5 \leq Cr + 3,3Mo$, рівняння 1
де Cr являє собою концентрацію хрому у мас. % і Mo являє собою концентрацію молібдену у
60 мас. %,

$0,6 \leq C_{Cu} + C_{Mo} \leq 1,4$, де $C_{Cu_{max}} < 0,80$, рівняння 2

де C_{Cu} являє собою концентрацію міді у мас. %, C_{Mo} являє собою концентрацію молібдену у мас. % і $C_{Cu_{max}}$ являє собою максимальну кількість міді у мас. %, визначення концентрацій титану, ніобію і вуглецю з рівнянь 3, 4, і 5:

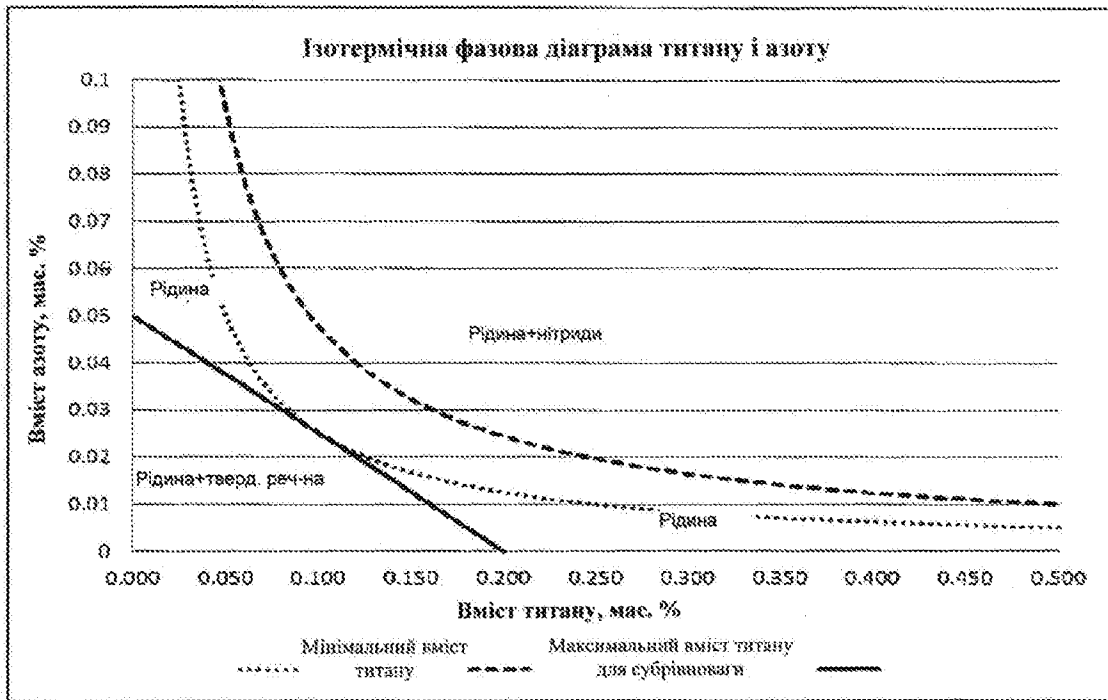
5 $T_{i_{max}} = 0,0044(N^{-1,027})$, рівняння 3

де $T_{i_{max}}$ являє собою максимальну концентрацію титану у мас. % і N являє собою концентрацію азоту у мас. %, $T_{i_{min}} = 0,0025/N$, рівняння 4

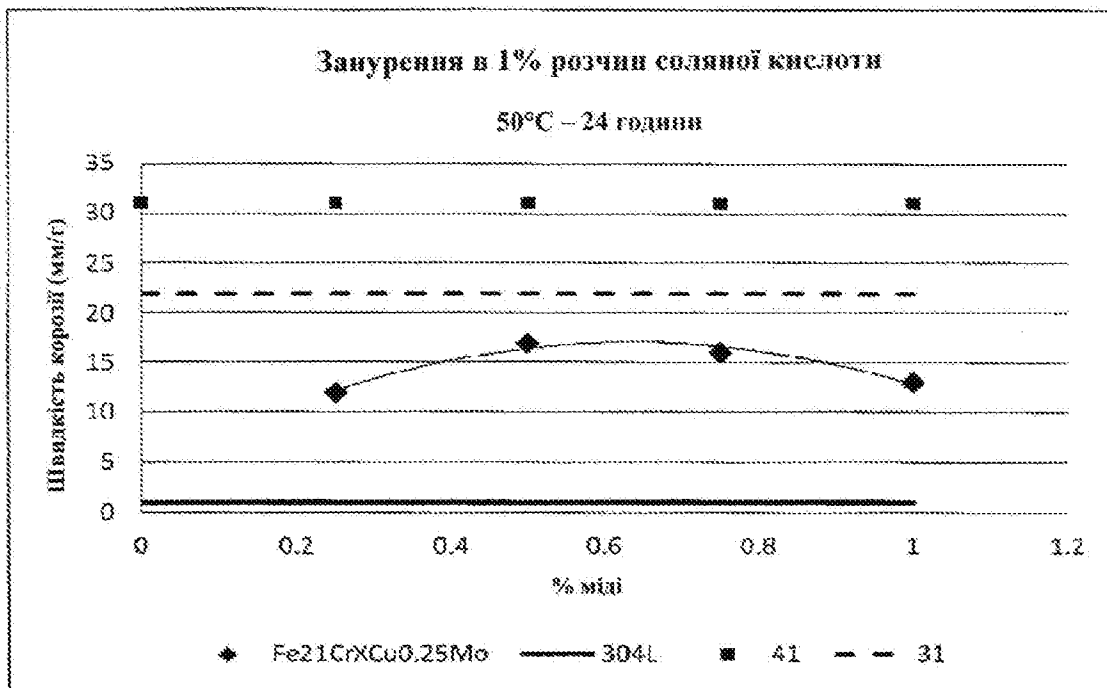
де $T_{i_{min}}$ являє собою мінімальну концентрацію титану у мас. % і N являє собою концентрацію азоту у мас. %, і

10 $T_i + C_{b_{min}} = 0,2 \% + 4(C + N)$, рівняння 5

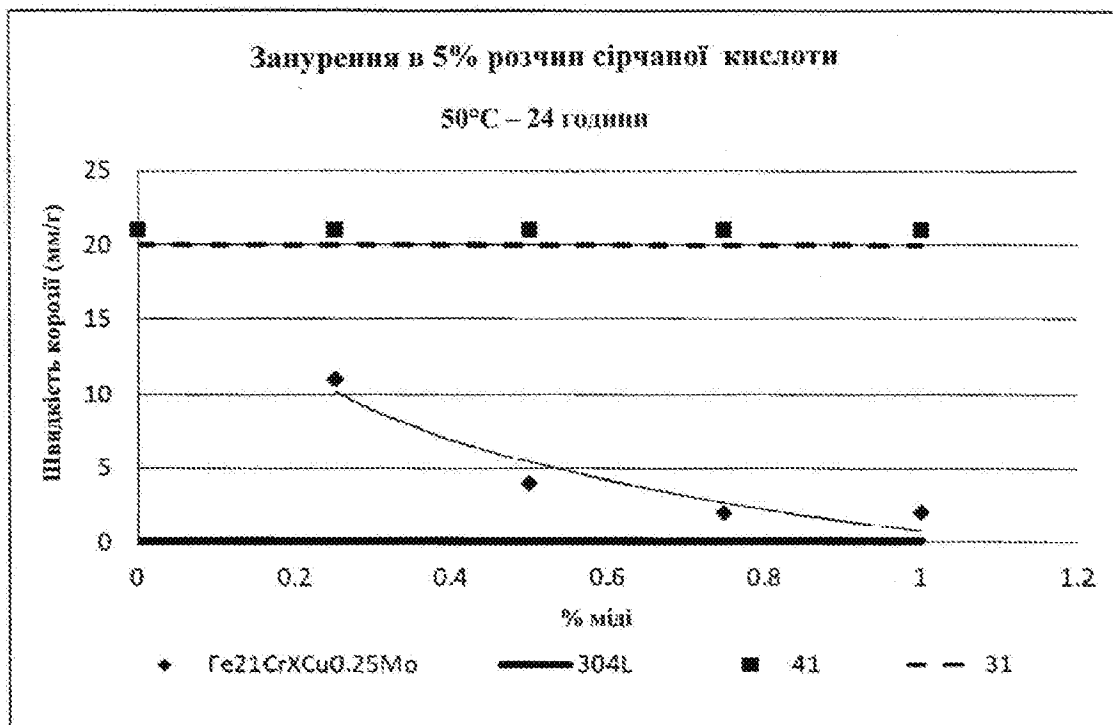
де T_i являє собою кількість титану у мас. %, $C_{b_{min}}$ являє собою мінімальну кількість ніобію у мас. %, C являє собою кількість вуглецю у мас. % і N являє собою кількість азоту у мас. %.



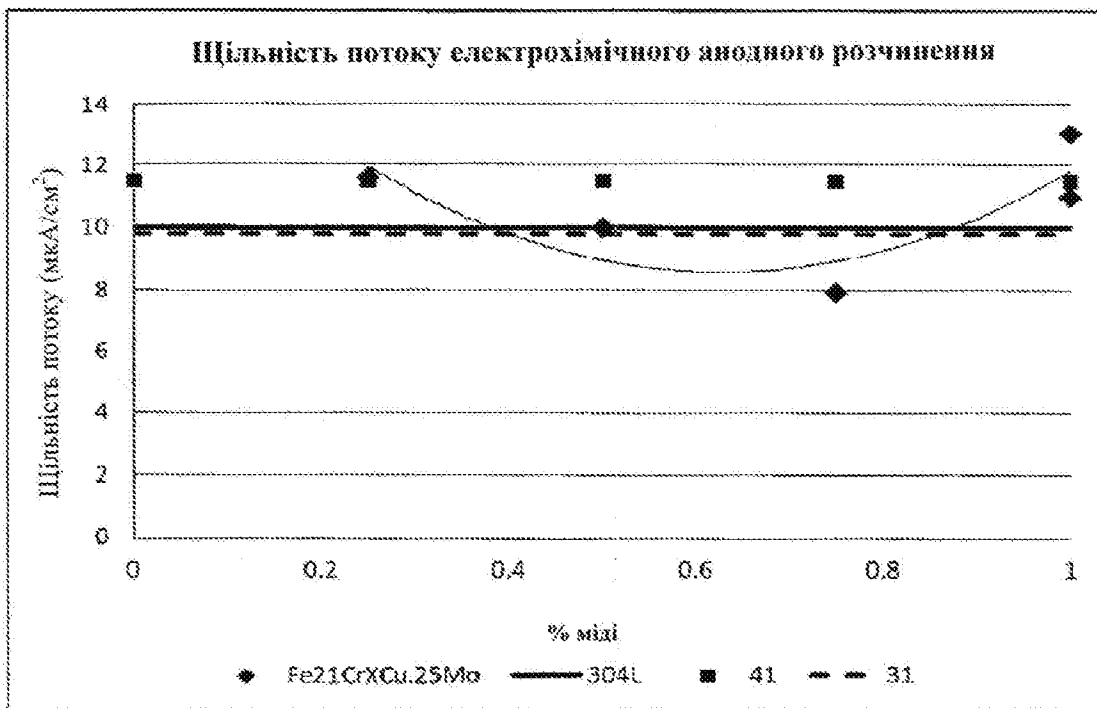
ФІГ. 1



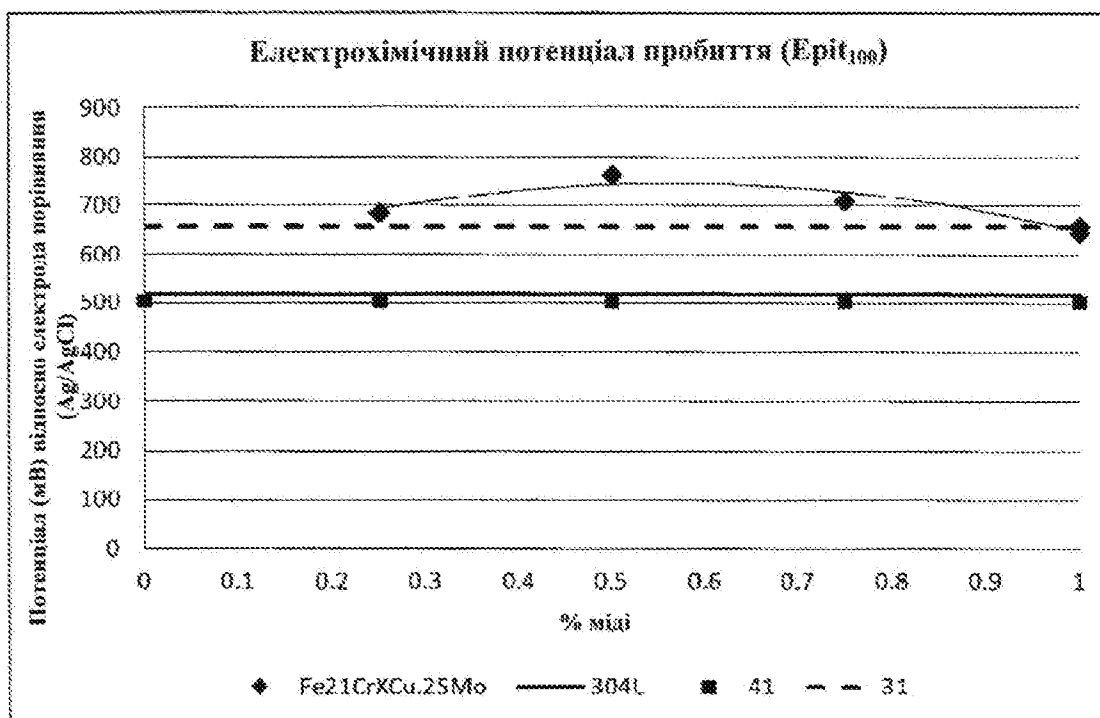
ФІГ.2



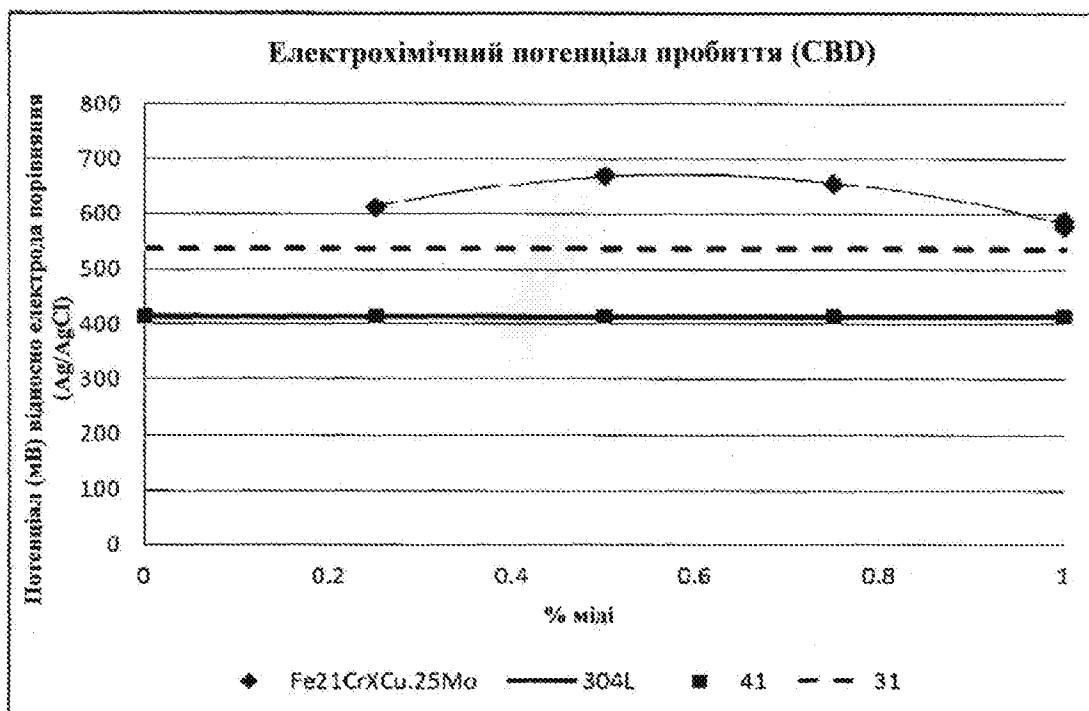
ФІГ.3



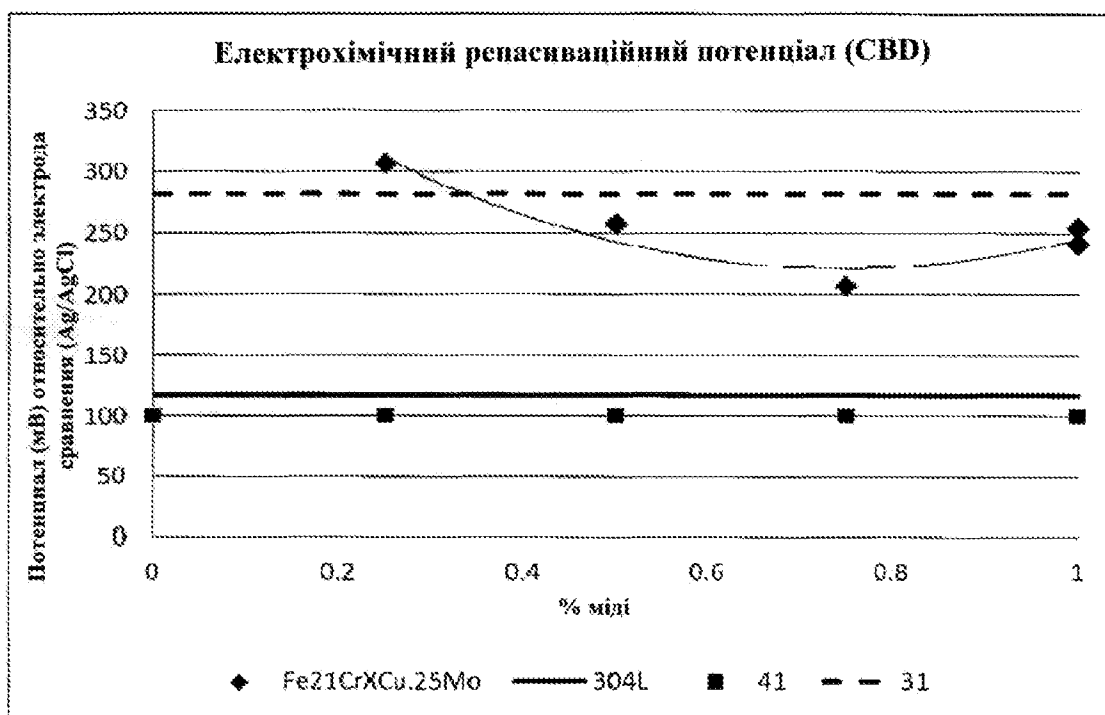
ФІГ.4



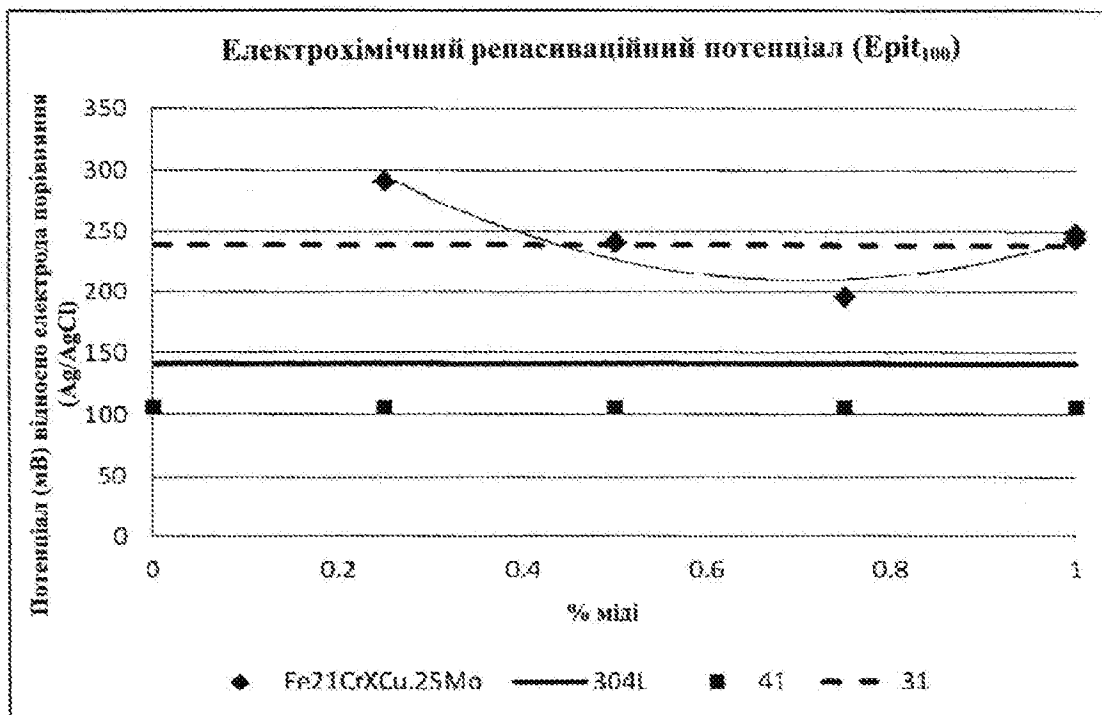
ФІГ.5



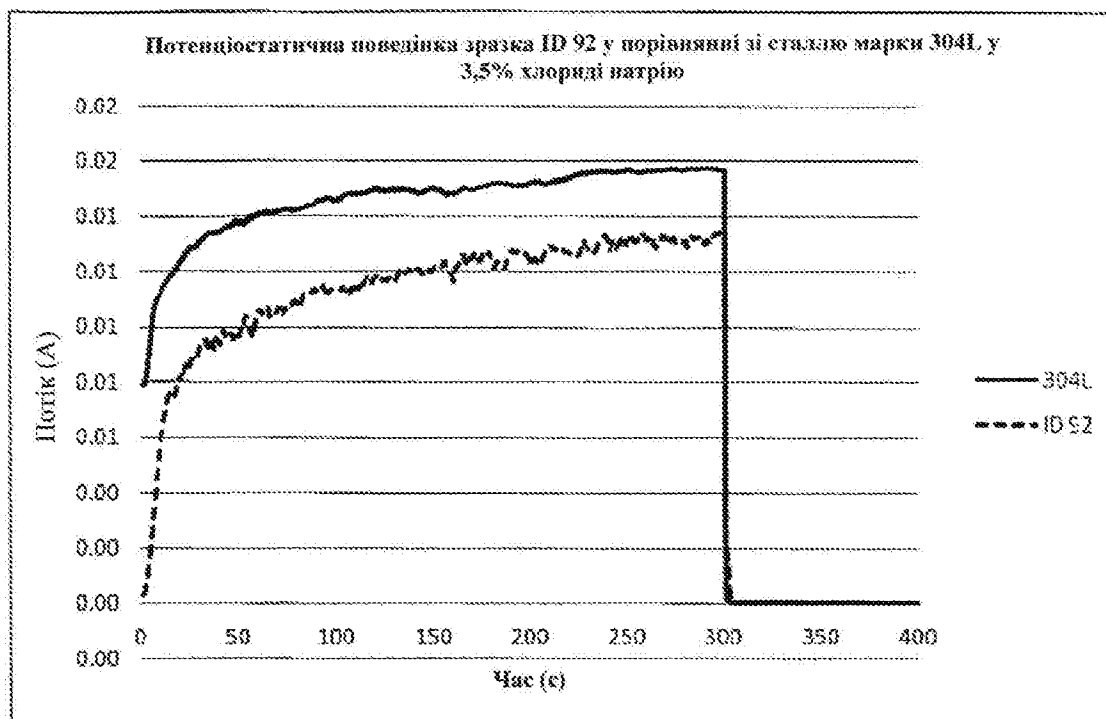
ФІГ.6



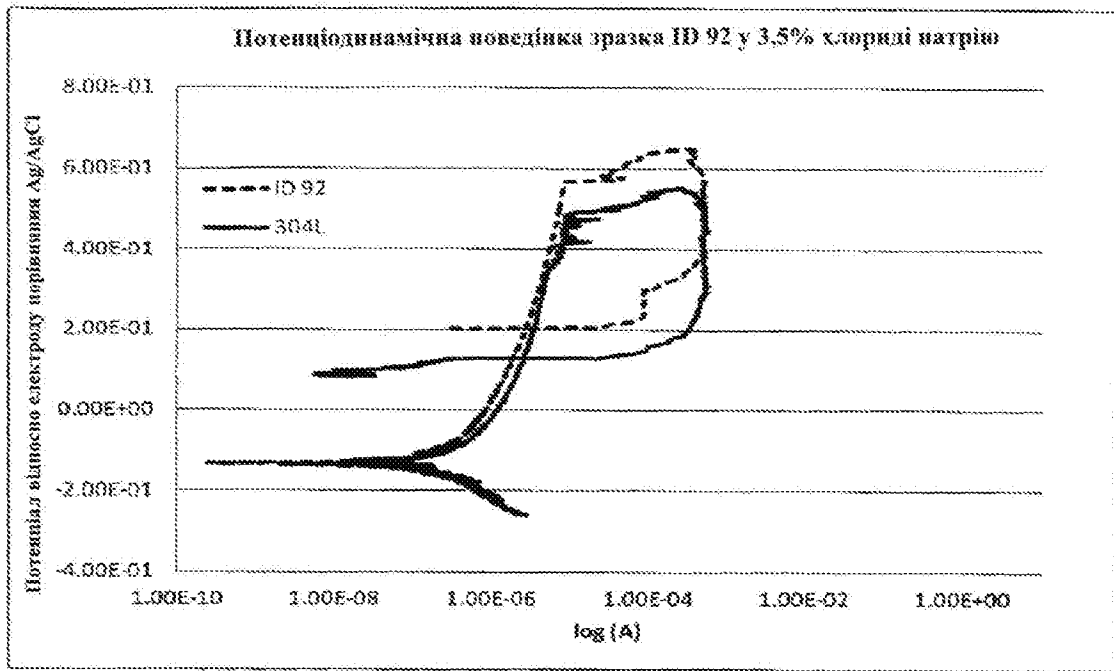
ФІГ.7



ФІГ.8



ФІГ.9



ФІГ.10

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601