



FI0000931268

(B) (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLAGGNINGSSKRIFT 93126
C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 27 02 1995

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 22C 38/42

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

| | |
|---|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning | 891783 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 14.04.89 |
| (24) Alkuperäpäivä - Löpdag | 14.04.89 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 16.10.89 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 15.11.94 |
| (32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet | |
| 15.04.88 FR 8805045 P | |

(71) Hakija - Sökande

1. **Creusot-Loire Industrie**, Immeuble Ile-de-France, 4 Place de la Pyramide, La Défense 9,
92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. **Charles, Jacques**, 13 Pavillon de Morambeau, 71260 Le Breuil, France, (FR)
2. **Soulinac, Pierre**, 26 Boulevard Saint Antoine, 71200 Le Creusot, France, (FR)
3. **Catelin, Daniel**, 166 Résidence du Lac, 71210 Torcy, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Austenittis-ferriittinen ruostumaton teräs
Rostfritt austenit-ferrit-stål

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI B 62346 (C 22C 38/40), FI C 86747 (C 22C 38/42), SE B 451465 (C 22C 38/42)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee austenittis-ferriittistä ruostumatonta terässeosta, jolla on hyvä korroosionkestävyys ja työstökerroin, ja jonka molybdeenipitoisuus on pieni ja kuparipitoisuus suuri. Kupari on lisätty seokseen lämpökäsittelyllä lämpötilan ollessa yli 900 °C. Seoksen koostumus on seuraava: C < 0,06 paino-%, Si < 1,2 paino-%, Mn < 3 paino-%, 21 paino-% < Cr < 25 paino-%, 3 paino-% < Ni < 6 paino-%, Mo < 1 paino-% ja 1 paino-% < Cu < 3,5 paino-%, -jäännöksen ollessa rautaa. Seos on tasapainoitettu niin, että se sisältää 30 - 70 paino-% austenittiferriittiä.

Uppfinningen avser en av austenit-ferrit bestående rostfri stållegering, vilken har god korrosionsbeständighet och högt bearbetningsindex och vars molybdenhalt är liten och kopparhalt hög. Koppars har tillsatts i legeringen genom värmebehandling vid en temperatur över 900°C. Legeringen har sammansättningen: C < 0,06 vikt%, Si < 1,2 vikt%, Mn < 3 vikt%, 21 vikt% < Cr < 25 vikt%, 3 vikt% < Ni < 6 vikt%, 0,06 vikt% > N > 0,3 vikt%, Mo < 1 vikt%, och 1 vikt% > Cu < 3,5 vikt%, och återstoden järn. Legeringen har utbalansrats så, att den innehåller 30 - 70 vikt% austenitferrit.

Austeniittis-ferriittinen ruostumaton teräs

Esillä oleva keksintö koskee austeniittis-ferriittistä ruostumatonta terästä.

5 Tunnetaan austeniittis-ferriittisiä ruostumattomia teräksiä, jotka omaavat hyvät mekaaniset ominaisuudet, hyvän korroosionkestävyyden sekä hyvän hitsattavuuden.

Tällaiset seokset sisältävät paitsi rautaa, joka muodostaa jäännöksen,

10 kromia ja molybdeenia siten, että parannetaan korroosionkestävyyttä;

nikkeliä ja typpeä siten, että parannetaan austeniittisen faasin stabiiliutta;

15 hiiltä alhaisena prosenttimääränä, sillä se heikentää korroosionkestävyyttä, ottaen huomioon sen heikon liukenevuuden ferriittiin;

piitä;

mangaania.

20 EP-patentti O 156 778 kuvaa siten austeniittis-ferriittisen ruostumattoman terässeoksen, jonka austeniittinen faasi pysyy vakaana mahdollistaen kylmämuokkaukset välillä 10 - 30 %, hyvän hitsattavuuden sekä hyvän korroosionkestävyyden.

Tällaisen seoksen koostumus on seuraava:

| | | | |
|----|------|-----------|-------------------|
| 25 | | | C < 0,06 paino-% |
| | | | Si < 1,5 paino-% |
| | | | Mn < 4,0 paino-% |
| | 21 | paino-% < | Cr < 24,5 paino-% |
| | 2 | paino-% < | Ni < 5,5 paino-% |
| 30 | 0,01 | paino-% < | Mo < 1,0 paino-% |
| ∴ | 0,05 | paino-% < | N < 0,3 paino-% |
| | 0,01 | paino-% < | Cu < 1,0 paino-% |

35 jäännöksen ollessa rautaa (Fe), jolloin yllä mainittujen aineiden täyttyessä lisäksi täyttää seuraavat ehdot:

∴

ferritiprosentti α välillä 35 - 65

ferritiprosentti $\alpha < 0,20 (Cr \% / N \%) + 23$

$(Cr \% + Mn \%) / N \% < 120.$

5 $22,4 \times Cr \% + 30 \times Mn \% + 22 \times Mo \% + 26 \times Cu \% +$
 $110 \times N \% > 540.$

$Mo \% + Cu \% > 0,15,$ jossa kuparia vähintään
 0,005 %.

10 Tällaisilla metalliseoksilla on vakaa austeniit-
 tinen faasi, jolla ei ole taipumusta muuttua martensiitiki-
 si, mutta ne ovat vaikeasti työstettäviä ja niiden mekaaniset ominaisuudet ovat heikot.

15 Esillä olevan keksinnön tavoitteena on aikaansaada
 austeniittis-ferritinen seoste, jonka korroosionkestä-
 vyys on parempi kuin nykyisten seosten korroosionkestä-
 vyys, ja jolla on korkea työstökerroin.

20 Tällaisen seoksen molybdeeniprosentti on alhainen
 mutta kuparipitoisuus korkea, ja se on liuotettu lämpökä-
 sittelyllä yli 900 °C:ssa ja sen jälkeen jäähdytetty nopeasti ympäristön lämpötilassa, tämän seoksen koostumuksen
 ollessa seuraava painoprosentteina ilmaistuna:

| | | | | |
|----|------|------|--------|---------|
| | | C | < 0,06 | paino-% |
| | | Si | < 1,2 | " |
| | | Mn | < 3 | " |
| | 21 | < Cr | < 25 | " |
| 25 | 3 | < Ni | < 6 | " |
| | 0,06 | N | < 0,30 | " |
| | | Mo | < 1 | " |
| | 1 | < Cu | < 3,5 | " |

30 jäännöksen ollessa rautaa (Fe). Koostumus tasapainotetaan
 siten, että saadaan 38 - 70 % ferrittiä 300 °K:ssa.

35 Muita etuja ja tunnusmerkkejä tulee esiin luettaessa selitys, jota seuraavat keksinnön mukaisen seoksen erityiset suoritusmuodot, ainoan liitteenä olevan kuvion esittäessä seoksen kovettumisalueet aika- ja lämpötiladiagrammina.

Kahta erillistä seosta A ja B analysoidaan verrattuna yleisesti tunnetun koostumuksen omaaviin seoksiin, erityisesti koostumukseen UNS 32304, joka vastaa EP-patentissa 0 156 778 kuvattua seosta.

5

| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Cu | N |
|--------------|-------|------|-----|------|------|------|-------|-------|
| 10 A | 0,02 | 0,06 | 1,9 | 4,1 | 23,5 | 0,13 | 1,60 | 0,1 |
| B | 0,02 | 0,5 | 2 | 3,9 | 24,3 | 0,14 | 2,8 | 0,09 |
| AISI 304L | 0,02 | 0,6 | 1,3 | 10 | 18,2 | 0,03 | 0,02 | 0,05 |
| AISI 316 | 0,025 | 0,5 | 1,5 | 11,5 | 17,5 | 2,3 | 0,03 | 0,05 |
| 15 UNS 32304 | 0,02 | 0,5 | 1,8 | 4,2 | 23 | 0,13 | 0,127 | 0,123 |
| UNS 31803 | 0,02 | 0,5 | 1,7 | 5,7 | 21,9 | 2,75 | 0,135 | 0,120 |

20 Ylläolevassa taulukossa on tehty yhteenveto raudan lisäaineiden seossuhteista keksinnön mukaisissa seoksissa A ja B sekä yleisesti tunnetuissa seoksissa.

25 Keksinnön mukaiset seokset aikaansaadaan sulatuksella vähintään 1 600 °C:ssa ja ne kuumennetaan uudelleen jähmettymisen jälkeen noin 1 180 °C:ssa. Ne valssataan levyiksi. Suoritetaan näytteiden otot, jotta voitaisiin määrittää rakenteenkestävyys suhteessa lämpökäsittelyihin ja vielä erityisemmin kovettuminen, mekaaniset ja fyysiset ominaisuudet, korroosionkestävyys sekä työstettävyys.

30 Etukäteen on välttämätöntä tutkia eri lisäaineiden vaikutus. Hiili redusoidaan alhaisiin pitoisuuksiin, jotka ovat alle 0,06 %, jotta vähennettäisiin karbidien muodostumisriskit lämpökäsittelyjen kuluessa, mikä olisi haitallista tiettyjen korroosionmuotojen kestävyydelle.

Pii redusoidaan alhaisiin pitoisuuksiin, jotka ovat alle 1,2 %, jotta vähennettäisiin metalliyhdisteiden muodostumisriskit, jotka metalliyhdisteet haurastavat seosta.

5 Manganin avulla lisätään typen saattamista jähmeäksi liuokseksi seokseen, mutta typpipitoisuus on rajattava 3 %:iin, jottei se haittaa paikallisen ja yleisen korroosion kestävyyttä joissakin tapauksissa.

10 Kromi kontrolloidaan siten, että ferriittisten ja austeniittisten faasien tilavuusosuudet ovat lähellä toisiaan. Liian alhainen pitoisuus ei mahdollista riittävän ferriittitilavuusosuuden saamista.

15 Liian korkea pitoisuus saattaa vaatia huomattavia nikkelin ja typen lisäyksiä, mitä, nikkelin hinnan huomioon ottaen, on vältettävä. Lisäksi seoksella on lisääntynyt taipumus saostua haurastaviin metalliyhdistefaaseihin lämpökäsittelyjen aikana.

20 Niinpä käytetään totuttuun tapaan kromipitoisuuksia, jotka ovat välillä 21 - 25 %, tarkemmin sanoen pitoisuutta 23,5 %. Tuolla prosenttimäärällä seoksella on erinomainen korroosionkestävyys.

25 Tällaisella kromipitoisuudella yhtyneenä alhaiseen nikkeli- ja molybdeenipitoisuuteen estetään, jopa muutamien tuntien lämpökäsittelyn ollessa kyseessä, faasin α^1 muodostuminen, erotuksena faasista α , joka α^1 on kovettava ja haurastava. Faasi α^1 muodostuu välillä 300 - 500 °C tapahtuvien lämpökäsittelyjen aikana.

30 Nikkeli on alkuaine, joka stabiloi austeniittisen faasin optimoiden austeniitti/ferriitti -tasapainon. Kun otetaan huomioon nikkelin hinta, rajoitetaan sen lisääminen välille 3 - 6 %, vielä erityisemmin 4,2 %:iin.

35 Typpi on mukana ylläpitämässä austeniitti/ferriitti -tasapainoa ja lisäksi sen lisääminen mahdollistaa mekaanisten ominaisuuksien sekä pistekorroosion kestävyuden parantamisen. Typen lisääminen rajoitetaan arvoon 0,30 ja useimmiten lähelle 0,13 %.

Molybdeeni rajoitetaan prosenttimäärään, joka on korkeintaan 1 %, jotta vähennetään seoksen valmistuskustannuksia sekä supistetaan metalliyhdistefaasien muodostumista. Molybdeeni parantaa seoksen korroosionkestävyyttä.

5

Kupari, päinvastoin kuin yleisesti tunnetuissa seoksissa, on läsnä verrattain suurina prosenttimäärinä välillä 1 - 3,5 %. Tämä alkuaine on tavallisesti mukana vähäisenä määränä yleisesti tunnetuissa seoksissa, sillä sen liukenevuus austeniittis-ferriittisiin seoksiin jäädytyksen aikana on rajallinen.

10

Sen sijaan keksinnön mukainen liuotus korkeassa lämpötilassa yli 950 °C:ssa tapahtuvalla lämpökäsittelyllä on mahdollinen. Tätä vaihetta täytyy seurata nopea jäädytys huoneenlämpötilaan siten, että austeniittis-ferriittinen rakenne ei saostu ja pysyy ylikyllästettynä kuparilla. Kupari lisää seoksen kestävyyttä tiettyihin happoympäristöihin, varsinkin rikkiympäristöihin nähden ja parantaa työstettävyyttä.

15

Seoksen B rakenteen kestävyyttä on tutkittu aikaan ja lämpötilaan nähden, kuten liitteenä olevassa kuviossa esitetään.

20

Välillä 300 - 600 °C tapahtuu seoksen huomattava kovettuminen kuparilla rikastettujen hiukkasten saostumisella seoksen ferriittisessä faasissa.

25

Tämä kovettuminen on verrannollinen kuparipitoisuudelle annettuun lämpökäsittelyyn.

Sen sijaan tapahtuu saostumisviive, kun ylläpidetään lämpötilaa 700 - 900 °C:ssa, mikä johtuu ferriittisen faasin stabiiliudesta metalliyhdistefaasiin nähden, joka jälkimmäinen saadaan erittäin alhaisella molybdeenipitoisuudella.

30

Mekaanisista ominaisuuksista tehdään yhteenveto allaolevassa taulukossa:

| | | Veto-ominaisuudet | | | | |
|--------|-----------------------------|-------------------|--------|-----|-----|-----------|
| Kovuus | | Re 0,2 % | Re 1 % | Rm | A | Z |
| | HV5 | | | | | |
| 5 | AISI 304 | 148 | 205 | 260 | 520 | 51 75 |
| | Seos A | 223 | 449 | 514 | 660 | 30,5 50,6 |
| | Seos B | 270 | 566 | 639 | 735 | 17,5 48,7 |
| 10 | Seos B kovettu- neena | 350 | 647 | 788 | 900 | 18,5 39 |

15 Mitä tulee kovettuneeseen seokseen B, kyseessä on seos B, jota on lämpökäsitelty 5 tunnin ajan 400 °C:ssa.

20 Keksinnön mukaiset seokset omaavat paremmat mekaaniset ominaisuudet, varsinkin tavallisen kimmorajan (Re 0,2 %) sekä 1 % kimmorajan arvot samalla kun ne säilyttävät iskusitkeyden arvon V-uralliseen koesauvaan (KCV) sekä venyvyyden (Venymä A) riittävinä.

Mitä tulee kovuuteen, lisääntyy se selvästi varsinkin lämpökäsittelyn jälkeen.

25 Keksinnön mukaisten seosten työstökerrointa parannetaan huomattavasti yleisesti tunnettuihin seoksiin ja varsinkin EP-patentin O 156 778 seokseen nähden.

Tuloksista tehdään yhteenveto seuraavassa taulukossa:

| | HB | V 0,500 m/min | Kolojen määrä per 500 mm |
|----|-----------|------------------|-----------------------------|
| 30 | Seos A | 223 | 26 72 |
| | AISI 304L | 148 | 8 33 |
| 35 | UNS 31803 | 241 | 16 56 |
| | UNS 32304 | 234 | 11 33 |

Kolme tutkittua parametria ovat Brinell-kovuus (HB), työstökerroin leikkuunopeudella 0,5 m/mn sekä porauskoestus kolojen määränä, joka vastaa kumuloitua pituutta 500 mm (0,5 m).

5 Yleisesti tunnetut seokset omaavat kovuusarvoja, jotka sijaitsevat keksinnön mukaisen seoksen näytekapalleen A kovuusarvon molemmiin puolin ja molemmat työstettävyyскоestukset yhdessä osoittavat seoksen A selvästi paremmat suoritusarvot.

10 Korroosiokokeet osoittavat, että saavutettuja etuja ei ole saatu korroosionkestävyyden kustannuksella.

Allaolevaan taulukkoon yhteenvetona kootut mitat on saatu happamissa ympäristöissä (H_2SO_4 , 50 °C:ssa).

15

| | E korroosion mV/ecs | I a $\mu A/cm^2$ | I p $\mu A/cm^2$ | E murtuma mV/ecs |
|-----------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| UNS 32304 | -430 | 1250 | 14 | 250 |
| 20 Seos A | -460 | 1270 | 3 | 480 |
| Seos B | -460 | 2000 | 3,8 | 400 |

25

Näihin tuloksiin johtaneiden polarointikäyrien saamiseksi on lähtöpotentiaali -600 mV yhteen ylikyllästettyyn kalomelielektrodiin (ecs) nähden ja pyyhkäisy nopeudelle 0,25 mV/sek. Takaisinvirtaus on toteutettu virralle 100 μA aina arvoon -1 100 mV/ecs saakka.

30

Passivoitumisvirtaa I_p supistetaan samalla kun murtopotentiaalia lisätään, mikä mahdollistaa keksinnön mukaisen seoksen käyttöalan laajentamisen redokspotentiaalialueelle.

35

Tämä johtuu myös kuparista, mikä vahvistetaan seoksen B sitkeydellä lämpökäsittelyn jälkeen happamassa ympäristössä hiovien hiukkasten läsnäollessa, jotka hiukkaset

ovat läpimitaltaan 0,5, 1,9 ja 2,38 mm (katso allaolevaa taulukkoa):

Painohäviötulos (mg) 8 h H₂SO₄ (2N)

| | UNS 32304 | Seos B kovettuneena | AISI 304 | |
|----|---|------------------------|----------|-----|
| 5 | | | | |
| | Staattinen koestus | 25 | 4 | 28 |
| 10 | Dynaaminen koestus ilman hiukkasia | 8 | 0 | 8 |
| | Dynaaminen koestus hiukkaset 0,5 mm | 34 | 35 | 58 |
| 15 | Dynaaminen koestus hiukkaset 1,19 mm | 97 | 73 | 110 |
| | Dynaaminen koestus hiukkaset 2,38 mm | 130 | 99 | 136 |

20 Keksinnön mukainen seos ratkaisee asetetun ongelman parantamalla mekaanisia ominaisuuksia ja työstettävyyttä ilman, että nämä parannukset olisivat haitallisia korroosionkestävyysominaisuuksille.

25 Tämän seoksen ominaisuuksien parannukset saavutetaan kuparin prosenttimäärän lisäämisellä sekä viime mainitun liuottamisella tai osittaisella saostuksella.

30 Nämä tulokset ovat merkittäviä ottaen huomioon sen, että yleisesti tunnetut seokset, varsinkin UNS 32304, edellyttävät edullisimpana suoritusmuotona prosenttimääriä Cu + Mo = 1 %.

Keksinnön mukaisessa seoksessa kuparipitoisuus on kuitenkin rajoitettava arvoon 3,5 %, jotta vältettäisiin suuret tuotteiden repeämrisriskit toimeenpanon aikana.

35 Tässä välillä 1 - 3,5 % olevassa haarukassa osaava ammattimies soveltaa prosenttimäärän seoksen hyväksikäytön mukaan.

Samaten mahdollistavat yleisesti tunnetut täydentävät lisäaineet kuten rikki ja vismutti työstettävyyden parantamisen.

Patenttivaatimukset

1. Austeniittis-ferriittinen ruostumaton terässeos, tunnettu siitä, että sillä on erittäin hyvä korroosionkestävyys sekä hyvä työstökerroin, sen molybdeenipitoisuus on alhainen ja sen kuparipitoisuus korkea, joka on liuotettu lämpökäsittelyllä yli 900 °C:n lämpötilassa ja sen jälkeen jäähdytetty nopeasti ympäristön lämpötilassa, terässeoksen koostumuksen ollessa seuraava:

| | |
|----|-------------------|
| 10 | C < 0,06 paino-% |
| | Si < 1,2 " |
| | Mn < 3 " |
| | 21 < Cr < 25 " |
| | 3 < Ni < 6 " |
| 15 | 0,06 < N < 0,30 " |
| | Mo < 1 " |
| | 1 < Cu < 3,5 " |

lopun ollessa rautaa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ruostumaton terässeos, tunnettu siitä, että sillä on seuraava koostumus:

| | |
|----|------------------|
| | C = 0,02 paino-% |
| | Si = 0,6 " |
| | Mn = 1,9 " |
| 25 | Ni = 4,1 " |
| | Cr = 23,5 " |
| | Mo = 0,13 " |
| | N = 0,1 " |
| | Cu = 1,6 " . |

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen ruostumaton terässeos, tunnettu siitä, että sillä on seuraava koostumus:

| | |
|----|------------------|
| | C = 0,02 paino-% |
| | Si = 0,5 " |
| 35 | Mn = 2 " |

Ni = 3,9 "

Cr = 24,3 "

Mo = 0,14 "

N = 0,09 "

5 Cu = 2,8 " .

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen ruostumaton terässeos, t u n n e t t u siitä, että kupari on liuotettu lämpökäsittelyllä vähintään 1 600 °C:ssa, jota lämpökäsittelyä seuraa uudelleen käsittely 1 180 °C:ssa jähmettymisen jälkeen.

10 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen terässeos, t u n n e t t u siitä, että saostamalla osittain liuotettu kupari, seokselle suoritetaan lämpökäsittely välillä 300 - 500 °C olevassa lämpötilassa.

15 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen ruostumaton terässeos, t u n n e t t u siitä, että lämpökäsittelyn kesto on 5 tuntia 400 °C:ssa.

Patentkrav

1. Austenitisk-ferritisk rostfri stållegering,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den har ytterst god
5 korrosionsbeständighet samt ett högt bearbetningsindex, en
låg molybdenhalt och en hög kopparhalt, vilken legering
lösts medelst värmebehandling vid en temperatur över
900 °C och därefter snabbt avkylts vid omgivningens tempe-
ratur, varvid legeringen har följande komposition:

10 C < 0,06 vikt-%
Si < 1,2 "
Mn < 3 "
21 < Cr < 25 "
3 < Ni < 6 "
15 0,06 < N < 0,30 "
Mo < 1 "
1 < Cu < 3,5 "

och resten utgörs av järn.

2. Rostfri stållegering enligt patentkravet 1,
20 k ä n n e t e c k n a d därav, att den har följande kom-
position:

C = 0,02 vikt -%
Si = 0,6 "
Mn = 1,9 "
25 Ni = 4,1 "
Cr = 23,5 "
Mo = 0,13 "
N = 0,1 "
Cu = 1,6 " .

30 3. Rostfri stållegering enligt patentkravet 1,
k ä n n e t e c k n a d därav, att den har följande kom-
position:

C = 0,02 vikt-%
Si = 0,5 "
35 Mn = 2 "

Ni = 3,9 "

Cr = 24,3 "

Mo = 0,14 "

N = 0,09 "

5 Cu = 2,8 " .

4. Rostfri stållegering enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att kopparn lösts medelst värmebehandling vid en temperatur av minst 1 600 °C, med efterföljande återbehandling vid 1 180 °C
10 efter stelningen.

5. Stållegering enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att legeringen underkastas värmebehandling, genom utfällning av den delvis lösta kopparn, vid en temperatur av 300 - 500 °C.

15 6. Rostfri stållegering enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att värmebehandlingen utförs i 5 timmar vid en temperatur av 400 °C.

