



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C22c 39/54

Zgłoszono: 23.10.74 (P. 175038)

Pierwszeństwo: 28.11.73 dla zastrz. nr 1—6, 8,
10
01.05.74 dla zastrz. nr 7, 9
Stany Zjednoczone Ameryki

Int. Cl.²

C22C 38/54

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Allegheny Ludlum Industries, Inc., Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Stal nierdzewna oraz sposób wytwarzania stali nierdzewnej

1

Przedmiotem wynalazku jest stal nierdzewna o ulepszonej odporności na korozję oraz sposób wytwarzania takiej stali.

Stale odporne na korozję, nazywane stalami nierdzewnymi są znane od dawna i obecnie są dostępne stale o różnych właściwościach. Austenityczne stale nierdzewne, czyli takie, które składają się zasadniczo z pojedynczej fazy austenitu, mają najlepsze właściwości odporności na korozję i dobre właściwości mechaniczne, zwłaszcza w wysokiej temperaturze.

Dotychczas jako stale austenityczne stosowano takie, w których głównym składnikiem stopu były chrom i nikiel.

Stal według wynalazku jest stalą chromowo-manganowo-azotową, która zawiera małą, lecz istotną domieszkę jednego z pierwiastków: miedzi, niklu lub molibdenu. Stop według wynalazku zawiera 21—45% manganu, 10—30% chromu, 0,85—3% azotu, 0—2% krzemu, 0—1% węgla oraz przynajmniej jeden składnik spośród 1—3% miedzi, 1—4% niklu i 1—4% molibdenu, przy czym łącznie ilość miedzi, niklu i molibdenu nie przekracza 5%, a resztę stopu stanowi żelazo i substancje resztkowe. Wszystkie kompozycje podane w opisie i w zastrzeżeniach wyrażone są w procentach wagowych w przeliczeniu na cały skład, jeśli nie zaznaczono inaczej.

Poza tym, że występują w powyższych zakre-

2

sach, składniki stopów muszą być wyważone zgodnie z następującymi równaniami:

$$(1) \quad \%Cr + \%Mo + 0,8(\%Mn) - 11,8(\%N - 0,1) - 1,23(\%Ni) - (28,5 + \%Cu) \geq 0$$

$$(2) \quad \frac{30(\%C + \%N) + 0,5(\%Mn) + \%Ni}{\%Cr + \%Mo + 1,5(\%Si)} \geq 1,5$$

Stop jest nieporowaty, austenityczny i w wysokim stopniu odporny na działanie kwasu siarkowego.

W stopach według wynalazku musi być obecny chrom, by uzyskać takie samo działanie, jak w stopach znanych uprzednio. Stopy według wynalazku muszą zawierać 10—30% chromu. Co najmniej 10% chromu jest wymagane, aby nadać stali jej wyjątkową odporność na korozję. Chrom wywiera również działanie wtórne na wytrzymałość stali i jest głównym czynnikiem zwiększającym rozpuszczalność azotu w stali. Górna granica 30% jest narzucona, bowiem chrom jest ferryt-twórczym składnikiem stopowym i przy większej zawartości chromu mógłby się tworzyć nadmiar ferrytów, obniżających właściwości stali. Najkorzystniejsza zawartość chromu wynosi 15—27%, bowiem stale zawierające taką ilość chromu łatwo poddają się obróbce, a jednocześnie mają dobrą odporność na korozję i dobrą wytrzymałość.

Mangan występuje w stopach według wynalaz-

ku w ilości 21—45%. Ponieważ mangan jest czynnikiem powodującym austenityczność stopu i zwiększa rozpuszczalność azotu, wymagane są ilości przekraczające 21%. Górna granica 45%, a najkorzystniej górna granica 30% manganu wynika ze względów oszczędnościowych, a także ze względu na to, że mangan powoduje korozję ogniotrwałej wykładziny pieca.

Azot, silnie działający czynnik powodujący austenityczność występuje w stali w ilości 0,85—3%. Co najmniej 0,85% jest wymagane ze względu na działanie austenityzujące, jak również dlatego, że jest to główny składnik wzmacniający stal. Zawartość ponad 3% azotu powoduje porowatość wlewek, co jest niekorzystne. Zawartość azotu w stopie według wynalazku wynosi najkorzystniej 1,05—1,5%.

Zawartość miedzi w stopie według wynalazku, jeśli występuje, musi wynosić 1—3%. Mimo, iż miedź była znanym dodatkiem stopów, zwiększającym odporność na korozję powodowaną kwasem siarkowym, dotychczas stosowano ją w stopach zawierających nikiel i to w dużych ilościach. Zawartość miedzi w znanych stopach kwasoodpornych powodowała obniżenie innych właściwości.

Według wynalazku stosunkowo mała zawartość miedzi prowadzi do uzyskania stopu odpornego na działanie kwasu siarkowego, a stopy według wynalazku mają zasadniczo takie same właściwości mechaniczne jak inne stopy nie zawierające miedzi lub zawierające tylko ilości resztkowe miedzi. W istocie stwierdzono, że stopy według wynalazku, zawierające do 1,5% miedzi poddają się obróbce na gorąco, tak, że można je walcować, kuć i/lub kształtować w inny sposób, a ich właściwości można zmieniać dla konkretnych zastosowań, czego nie można było uzyskać w warunkach przez wykonanie odlewów.

Zawartość molibdenu w stopie według wynalazku, jeśli występuje, musi wynosić 1—5%. Choć molibden był znanym składnikiem stopów w przeszłości, według wynalazku molibden stosuje się do zmniejszenia ilości użytego chromu i manganu, do zwiększenia rozpuszczalności azotu, a co najważniejsze do zmniejszenia podatności uzyskanego stopu na korozję pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego i powstawaniu nadżerek pod wpływem chlorków. Stop według wynalazku zawierający molibden jest również wytrzymały lub bardziej wytrzymały niż wspomniane stopy chromowo-manganowo-azotowe.

Zawartość niklu w stopie według wynalazku, jeśli występuje, musi wynosić 1—4%. Mimo, iż nikiel od dawna był znany jako składnik stali nierdzewnych, używano go w znacznie większych ilościach i nie w stopach zawierających azot. Gdy we wspomnianych stopach występuje powyżej 4% niklu, gazowy azot wydziela się w czasie zestalania, wskutek czego uzyskuje się porowate wlewki, których nie można wykorzystać z pożytkiem. Jednakże stopy zawierające 1—4% niklu wykazują znaczne zwiększenie odporności na powstawanie nadżerek w środowisku chlorkowym a wytwarzane wlewki nie są porowate.

Zawartość miedzi, niklu i molibdenu w stopie

według wynalazku, jeśli występuje więcej niż jeden spośród tych składników, musi wynosić 2—5%; co najmniej dwa z trzech składników, miedź, nikiel lub molibden muszą występować w stopie; zaś gdy występują, zawartość tych składników musi zawierać się w granicach: 1—3% miedzi, 1—4% niklu i 1—4% molibdenu. Stwierdzono, że gdy w stopie występują przynajmniej dwa z powyższych trzech składników, uzyskuje się stop, który jest odporny zarówno na tworzenie się nadżerek pod wpływem chlorków, jak i na działanie rozcieńczonego kwasu siarkowego oraz, że do stopu można dodawać większe ilości składników bez powodowania tworzenia się porowatych wlewek i rozdzielenia faz. Gdy stosowano tylko jeden ze składników, miedź, nikiel lub molibden w celu ulepszenia tej, czy innej właściwości nierdzewnej stali chromowo-manganowo-azotowej, przy ulepszeniu jednej właściwości występowało pogorszenie innej. Na przykład, dodawanie miedzi do takiej stali nierdzewnej zwiększało odporność na korozję przy zetknięciu z rozcieńczonym kwasem siarkowym, lecz obecność miedzi zmniejszała rozpuszczalność azotu w stopie, a tym samym powodowała powstawanie porowatych wlewek, jeśli nie wprowadzono innych zmian składu.

Zgodnie z tym, ulepszanie odporności na korozję pod wpływem kwasu siarkowego przez dodanie samej miedzi, powodowało brak innej korzystnej właściwości. Podobnie, dodatek molibdenu do takich stopów zwiększa rozpuszczalność azotu, tak że można utworzyć stal silnie austenityczną, lecz obecność molibdenu sprzyja tworzeniu oddzielnej fazy ferrytycznej, wobec czego konieczne są pewne regulacje składu, aby uniknąć powstawania stopu dwufazowego wtedy, gdy pożądane jest uzyskanie jednofazowej stali austenitycznej. Obecność niklu w takich stopach zwiększa odporność na powstawanie nadżerek pod działaniem chloru. Jednakże obecność niklu zmniejsza rozpuszczalność azotu, wobec czego należy stosować ograniczone ilości niklu, bądź też trzeba dokonać innych modyfikacji składu stopu, aby można było wprowadzić więcej niklu.

Według wynalazku zastosowanie niklu łącznie z miedzią i molibdenem umożliwia dodawanie niklu do składu stopu oraz zabezpiecza przed jego ujemnym wpływem. Oczywiście, w zależności od oczekiwanych własności konieczne jest wyważenie ilości miedzi, niklu i molibdenu w celu uzyskania składu stopów, które będą odpowiednio odporne na nadżerki chlorowe i korozję pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego, a jednocześnie będą jednofazowymi stalami austenitycznymi, które można odlewać jako nieporowate wlewki.

Węgiel jest dobrze znanym czynnikiem austenityzującym i wzmacniającym i stosuje się go w stopach według wynalazku w ilości do 1%. Stężenie węgla należy utrzymywać poniżej tego poziomu, ponieważ większe ilości mogą powodować strącanie chromu z roztworu stałego, w drodze łączenia się z nim w węgiel chromu oraz ponieważ węgiel może zmniejszać rozpuszczalność azotu w stali w wyniku zajęcia miejsc międzywęzłowych, zwykle zajmowanych przez azot. Najkorzy-

stniej stop według wynalazku zawiera poniżej 0,15% węgla. Wyższa zawartość węgla wymaga stosowania wyższej temperatury wygrzewania w celu wprowadzenia węglików do roztworu.

Do stopów według wynalazku można wprowadzać do 2% krzemu, lecz najkorzystniej utrzymywać zawartość krzemu poniżej 2%. Większe ilości krzemu powodują strącanie manganu poprzez tworzenie krzemianów manganu i tworzą inkluzje w stali.

Aczkolwiek zanieczyszczenia żelaza nie wymagają identyfikacji i nieznacznie zmieniają właściwości stopu, stanowią one zwykle zanieczyszczenia takie jak fosfor, siarka, wolfram i kobalt.

Ponieważ skład stali nierdzewnej według wynalazku jest w najkorzystniejszej postaci jednofazowym materiałem austenitycznym, należy unikać obróbki cieplnej, która mogłaby wytworzyć inne fazy. Mimo, iż stopy według wynalazku nie są zbyt podatne na strącanie innych faz, przy wytwarzaniu stali powinno się unikać zbyt długiego przetrzymywania w temperaturze od 538 do 871°C. Długie okresy wygrzewania byłyby połączone z ochładzaniem pieca. W przypadku zwykłych grubości materiału chłodzenie lub wygrzewanie powietrzne jest wystarczające do przeprowadzenia stopu dostatecznie szybko przez zakres temperatur 538—871°C, przez co unika się wytrącania szkodliwych faz, takich jak faza sigma.

Wynalazek jest przedstawiony przykładowo na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia wykres przecięcia dla 1% zawartości azotu diagramu fazowego stopu żelaza-chromu-manganu-azotu, zawierającego również 1% miedzi, fig. 2 — przedstawia dwa wykresy przecięcia dla 1% zawartości azotu diagramu fazowego stopu żelaza-chromu-manganu-azotu. Jeden z wykresów sporządzono dla stopu zawierającego jedynie ślady molibdenu, podczas gdy drugi dla stopu zawierającego 3% molibdenu, fig. 3 — dwa wykresy dla przecięcia dla zawartości 1% azotu wykresu fazowego stopu żelaza-chromu-manganu-azotu. Jeden z wykresów sporządzono dla stopu zawierającego jedynie ślady niklu, podczas gdy drugi dla stopu zawierającego 4% niklu, fig. 4 — wykres dla przecięcia 1% azotu dla wykresu fazowego stopu żelaza-chromu-manganu, ilustrujący wpływ stężenia miedzi, niklu i molibdenu, zawartych w stopie.

Jak przedstawia fig. 1, miedź nie ma znacznego wpływu na austenityczność struktury i odpowiednio nie występuje jako czynnik w równaniu (2) wypisanym powyżej, które wyznacza linię 1-A na rysunku. Powierzchnia powyżej linii 1-A ogólnie reprezentuje składy, w których występuje dwufazowy stop austenitu i ferrytu. Jak wspomniano powyżej, taki stop dwufazowy jest niekorzystny, ponieważ nie ma dobrych właściwości mechanicznych i chemicznych wykazywanych przez jednofazowy stop austenityczny. Obszar poniżej linii 1-A przedstawia jednofazowy stop austenityczny.

Równanie (1) określa linię 2-B. Obszar poniżej linii 2-B reprezentuje kompozycje, w których azot wydobywa się z roztworu w czasie zestalania i powoduje powstanie porowatych wlewek. Obszar powyżej linii 2-B reprezentuje stopy, w których

azot pozostaje w roztworze w czasie zestalania i uzyskuje się wlewki nieporowate.

Obszar A-B-C reprezentuje więc powierzchnię, na której przypadają stopy według wynalazku dla wspomnianego szczególnego przekroju poczwórnego diagramu fazowego. Linie 1-A i 2-B są najlepszymi liniami reprezentującymi dość rozproszone dane uzyskane z analizy 26 wytopów, które przypadły w strefie wlewek porowatych, w strefie dwufazowej austenitu-ferrytu i w jednofazowej strefie nieporowatego austenitu.

Przykład I. W celu wykazania zalet wynalazku przygotowano cztery stopy o składzie podanym w tablicy 1.

Tablica 1

Pierwiastek	Stop (w % wagowych)			
	1	2	3	4
Mn	30,40	30,00	30,10	30,00
Cr	20,45	20,25	20,38	20,34
Cu	0,20	0,96	2,00	2,98
N	1,00	1,08	1,09	1,04
Si	1,48	0,52	0,50	0,51
C	0,092	0,062	0,062	0,063
Fe+resztki	reszta	reszta	reszta	reszta

Stop 1 nie jest stopem według wynalazku, ponieważ zawiera znacznie mniej miedzi niż 1%, w istocie zawartość ta jest na poziomie zanieczyszczeń. Wszystkie pozostałe stopy mają składy według wynalazku i zawierają nominalnie 1%, 2% i 3% miedzi.

Wszystkie wytopy przygotowywano w powietrznym piecu indukcyjnym i wlewano do form wlewek, przy czym nie występowała porowatość wlewek. Mikroskopowe badanie próbek pobranych z każdej wlewki wykazało, że wszystkie miały strukturę austenityczną. Stopy 3 i 4 wykazywały pewne strącenia miedzi w obszarach międzydendrytowych. Gdy stopy 3 i 4 poddawano walcowaniu na gorąco, pękały one w sposób wskazujący na kruchość przy obróbce na gorąco.

Wlewki stopów 1 i 2 poddano walcowaniu na gorąco, wyżarzono w temperaturze 1064°C w ciągu 60 minut na 2,54 cm grubości przekroju poprzecznego, następnie walcowano je na zimno do uzyskania 50% grubości i na koniec znów wygrzewano w temperaturze 1064°C w ciągu 60 minut na 2,54 cm grubości przekroju poprzecznego. Wygrzane taśmy nie były nigdy poddawane ochładzaniu w piecu w celu przeprowadzenia ich przez zakres temperatury 537—870°C powoli i w wyniku uzyskano austenityczne taśmy wyżarzone. Taśmy oczyszczano w zwykły sposób, pobrano z każdej szereg próbek i oznaczono ich właściwości. Właściwości mechaniczne próbek stopów 1 i 2 przedstawiono w tablicy 2.

Skrót KSI oznacza 70,307 atmosfery (ciśnienie).

Na podstawie danych zamieszczonych w tablicy 2 jest oczywiste, że stopy według wynalazku, zawierające 1% miedzi poddają się obróbce. Oczywiście jest również, że zawartość miedzi nie ma znaczącego wpływu na obrabiany stop.

Tablica 2

Właściwości	Stop 1	Stop 2
1	2	3
Wytrzymałość na rozciąganie próbki wygrzanej		
0,2% granica plastyczności (KSI)		
podłużna	97,5—99,2	108,3—108,9
poprzeczna	98,2—100,5	111,4—111,6
Ostateczna granica plastyczności (KSI)		
podłużna	146,1—146,4	152,8—152,9
poprzeczna	147,7—149,2	156,0—157,3
Wydłużenie (%)		
podłużne	50—52	44—46
poprzeczne	45—50	44,5—46
Twardość (Rockwella)	28	31
Wytrzymałość na rozciąganie po walcowaniu na zimno taśmy wyżarzanej		
Redukcja 10% (grubości)		
0,2% granica plastyczności (KSI)		
podłużna	158,2—162,0	121,9—126,9
poprzeczna	151,4—151,8	119,6—119,9
Ostateczna granica plastyczności (KSI)		
podłużna	186,6—187,9	163,6—163,7
poprzeczna	184,7—191,2	163,0—163,1
Wydłużenie (%)		
podłużne	28—30	36—38
poprzeczne	27,5—30	37,5—38
Twardość (Rockwella)	40	36,5
Redukcja 25%		
0,2% granica plastyczności (KSI)		
podłużna	201,9—204,4	191,9—192,6
poprzeczna	193,0—194,8	183,3—183,8
Ostateczna granica plastyczności (KSI)		
podłużna	218,8—219,4	215,9—217,0
poprzeczna	222,4—224,2	215,4—218,8
Wydłużenie (%)		
podłużne	18—19,5	18
poprzeczne	13—15,5	16
Twardość (Rockwella)	46	45,5
Redukcja 50%		
0,2% granica plastyczności (KSI)		
podłużna	256,5—263,8	254,0—256,5
poprzeczna	246,7—250,3	224,6—226,1
Ostateczna granica plastyczności		
podłużna	275,3—283,8	276,6—277,0
poprzeczna	288,6—289,6	262,7—264,6
Wydłużenie (%)		
podłużne	7—7,5	3—4
poprzeczne	8,0	7,5—8,0
Twardość (Rockwella)	49,8	49,5
Wykładnik utwardzenia	0,36	0,36

Próbki stopów 1 i 2 poddano standardowym próbom korozyjnym w celu zbadania ich odporności na działanie kwasu siarkowego. Odporność stopu na działanie kwasu siarkowego mierzy się zanurzając próbkę w kwasie siarkowym i badając zarówno polaryzację anodową, jak i katodową, a następnie wyznacza się ich punkt przecięcia na wykresie zależnościowo-napięciowo-prądowej. Wiadomo, że istnieje korelacja pomiędzy punktami

przecięcia wspomnianymi powyżej i odpornością próbki na działanie kwasu siarkowego. Gdy punkty przecięcia przypadają przy niższej wielkości prądu, odporność na działanie kwasu siarkowego jest lepsza.

W tablicy 3 zamieszczono dane uzyskane z powyższych pomiarów dla próbek stopu 1 i 2. Odporność na działanie kwasu siarkowego mierzono dla trzech różnych stężeń kwasu, a mianowicie: 1,0 n, 5,0 n oraz 10 n.

Tablica 3

Polaryzacja anodowo-katodowa	Stop 1	Stop 2
przecięcie przy mA/cm ²		
1,0 normalny H ₂ SO ₄	5,0	0,012
5,0 normalny H ₂ SO ₄	9,0	0,012
10,0 normalny H ₂ SO ₄	—	1,50

Dane zamieszczone w tablicy 3 wykazują, że stop według wynalazku o minimalnej zawartości 1% miedzi ma znacznie większą odporność na kwas siarkowy niż znane uprzednio stopy zawierające jedynie śladowe ilości miedzi. Różnica dwu rzędów wielkości pomiędzy punktami przecięcia wykazuje bardzo znaczną różnicę podatności na korozję pod wpływem kwasu siarkowego. Nie mierzono punktu przecięcia stopu 1 dla 10 n kwasu siarkowego, bowiem natężenie prądu, przy którym występowało przecięcie było zbyt wielkie, aby mogło dać znaczące wyniki.

Przy badaniu podatności na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków stwierdzono, że oba stopy 1 i 2 wykazywały wysoką odporność i są w przybliżeniu równoważne w tym względzie.

Stopy 3 i 4 są bardziej odporne na korozję pod wpływem kwasu siarkowego i chlorków niż stop 2. Jak przedstawia fig. 2, co wykazano w równaniach (1) i (2) zamieszczonych powyżej, molibden wywiera znaczny wpływ zarówno na tworzenie struktury austenicznej stopu, jak i na zdolność stopu do zatrzymywania w roztworze azotu i w fazie ciekłej. Molibden występujący w kompozycji w podanych powyżej granicach zastępuje chrom, bowiem łączna kompozycja molibdenowo-chromowa stopów wyznacza, gdzie zaczyna się dwufazowa struktura stopu austenityczno-ferrytowa, w odniesieniu do jednofazowej struktury austenicznej, jak również, gdzie strąca się z roztworu azot, powodując porowatość wlewek. Na rysunku obszar powyżej linii 1-A i 1'-A' ogólnie reprezentuje kompozycje, w których występuje dwufazowy stop austenitu i ferrytu. Jak wspomniano powyżej, ten układ dwufazowy jest niepożądany, bowiem nie wykazuje dobrych właściwości mechanicznych lub chemicznych jednofazowego stopu austenicznego. Obszar poniżej linii 1-A i 1'-A' zajmują jednofazowe stopy austeniczne.

Równanie (2) wyznacza linie 2-B i 2'-B'. Obszar poniżej tych linii reprezentuje kompozycje, w których azot wydobywa się z roztworu i tworzy porowate wlewkę. Obszary powyżej linii 2-B i

2'-B' reprezentują kompozycje, dla których azot pozostaje w roztworze w czasie jego zestalania i tworzą się wlewki nieporowate.

Powierzchnie A-C-B i A'-C'-B' reprezentują więc obszary, w których stopy według wynalazku i znane uprzednio przypadają dla wspomnianego szczególnego przecięcia przedstawionych diagramów fazowych. Stopy według wynalazku przypadają w obszarze A-C-B. Można zauważyć, że jednofazowe stopy nie wykazujące porowatości i uzyskuje się według wynalazku przy znacznie mniejszej zawartości chromu i manganu.

Przykład II. Przygotowano cztery stopy o składach podanych w tablicy 4.

Tablica 4

Pierwiaszek	% wagowy			
	Stop 1	Stop 2	Stop 3	Stop 4
Mn	30,40	29,98	30,39	30,39
Cr	20,45	20,34	19,97	20,02
Mo	0,033	1,02	1,96	2,95
N	1,00	1,18	1,18	1,18
Ni	0,26	0,23	0,24	0,24
Cu	0,20	0,16	0,16	0,16
Si	0,48	0,40	0,36	0,42
C	0,092	0,062	0,062	0,064
S	0,009	0,010	0,011	0,011
P	0,014	0,008	0,008	0,008

Tablica 5

Wytrzymałość na rozciąganie po wygrzaniu	Stop nr			
	1	2	3	4
0,2% granica plastyczności (KSI) podłużna	97,5	105,9	108,4	108,9
	99,2	109,1	109,6	109,3
poprzeczna	98,2	105,8	—	109,4
	100,5	107,7		
Ostateczna granica plastyczności (KSI) podłużna	146,1	151,6	156,5	154,9
	146,4	153,1	158,5	155,8
poprzeczna	147,7	155,2	—	157,8
	149,2	155,7		
Wydłużenie (%) podłużne	50—52	48—52	49—51	50—51
poprzeczne	45—50	49—50	—	50
Twardość (Rockwella)	28	29	28,5	29

Stopy wymienione w tablicy 4 są zasadniczo takie same, za wyjątkiem zawartości molibdenu. W istocie wszystkie stopy zawierają minimalnie 30% manganu, 20% chromu, 1% azotu i odpowiednio zawierają śladowe ilości 1%, 2% i 3% molibdenu.

Wszystkie stopy podane w tablicy 4 przygotowano w taki sam sposób, to znaczy z materiałów topionych w powietrznym piecu indukcyjnym, do którego zasypywano stopy żelaza i odpowiednie pierwiastki o czystości przemysłowej. Wytopy topiono w temperaturze około 1454°C i wlewano do form na wlewki o ciężarze 15,9 kg. Po zestaleniu wlewki badano na występowanie porowatości, ale nie zaobserwowano jej w żadnej z wlewów. Obróbka stopów na gorąco obejmowała szlifowanie

wlewów w celu usunięcia wad odlewu i wygrzewanie w temperaturze 1232°C przez odpowiedni czas, a następnie walcowanie na gorąco do pożądanej szerokości i grubości. Mimo iż wytrzymałość stopu na gorąco wzrastała wraz z dodatkiem molibdenu, wlewki walcowano bez przeszkód. Materiały walcowane na gorąco wyżarzano w temperaturze 1065°C w ciągu 120 minut na 2,54 cm grubości materiału, a następnie chłodzono i trawiono w mieszaninie 15% kwasu azotowego i 3% kwasu hydrofluorowego, walcowano na zimno do 50% grubości w celu dalszego ujednoludnienia struktury, wyżarzano ostatecznie w temperaturze 1065°C według takiego samego schematu i znów wytrawiano. W czasie różnych etapów procesu obróbki pobierano próbki w celu wyznaczenia właściwości mechanicznych metali. Właściwości te zebrano w tablicy 5. Dane wytrzymałościowe uzyskiwano po wyżarzaniu w temperaturze 1065°C w ciągu 7 minut, bowiem taka obróbka stwarza warunki najmniejszej wytrzymałości i maksymalnej plastyczności, tak że można uzyskać prawdziwie porównywalne dane. Należy zauważyć, że dodatek molibdenu nie ma znacznego wpływu na właściwości mechaniczne stali nierdzewnej o nominalnym składzie 20% chromu, 30% manganu i 1% azotu.

Stopy według wynalazku są odporne na tworzenie się nadżerek w środowisku chlorkowym. Odporność na powstawanie nadżerek badano w teś-

cie szczelinowym, w którym standardowe próbki różnych stopów zanurza się do 10% roztworu chlorku żelaza na 72 godziny. Rozmiary korozji bada się jako średnią stratę wagi szeregu próbek tego samego stopu. W tablicy 6 podano odporność stopów według wynalazku na tworzenie się nadżerek w środowisku chlorkowym.

Tablica 6

Stop nr	1	2	3	4
Zawartość Mo (%)	0,033	1,02	1,96	2,95
Średnia strata wagi w gramach	1,101	0,050	0,003	0

Technika potencjokinetyczna jest innym sposobem pomiaru odporności stopu na tworzenie nadżerek w roztworze chlorkowym. W technice tej próbkę stopu umieszcza się w kontakcie z odpowiednim roztworem chlorku i przykładą do niej potencjał elektryczny, zwiększając napięcie elektryczne aż do momentu gdy następuje przebiecie i przez roztwór zaczyna przepływać prąd elektryczny. Wyższy potencjał elektryczny przebiecia wskazuje na większą odporność stopu na nadżerki powodowane przez chlorek. Poważną zaletą techniki potencjokinetycznej jest to, że można wyznaczyć zdolność stopu samopasywacji, jeśli zmniejszy się potencjał w celu sprawdzenia, czy pojawia się wysoki opór elektryczny po osiągnięciu przebiecia. Stopy wykazujące tendencje samopasywacji charakteryzują się obniżeniem prądu przepływającego w pobliżu potencjału przebiecia. Stopy 2, 3 i 4 wykazywały w testach potencjokinetycznych lepszą odporność na tworzenie się nadżerek pod wpływem środowiska chlorkowego niż stop 1. Równie ważne jest to, że stopy 2, 3 i 4 wykazywały lepsze właściwości samopasywacji, gdy zmniejszono potencjał przykładany do próbek, niż stop 1.

zarówno na strukturę austeniczną stopu, jak i na zdolność stopu do zatrzymywania azotu w roztworze w stanie ciekłym i w uzyskiwanej fazie stałej. W podanych powyżej granicach składu kompozycji nikiel można stosować w celu zastąpienia manganu, węgla i azotu w równaniu (2), lecz dodawanie niklu wymaga dodawania chromu i manganu w równaniu (1). Na rysunku obszar powyżej linii 1-A i 1'-A' ogólnie reprezentuje stopy austeniczne, w których istnieje dwufazowy stop austenitu i ferrytu, zaś linie te są określone przez równanie (1). Jak wspomniano powyżej, taki układ dwufazowy jest niepożądany, ponieważ nie ma on dobrych właściwości mechanicznych i chemicznych jednofazowego stopu austenicznego. W obszarze poniżej linii 1-A i 1'-A' przypadają jednofazowe stopy austeniczne.

Równanie (2) wyznacza linie 2-B i 2'-B'. Powierzchnia poniżej tych linii reprezentuje stopy, w przypadku których azot ułatwia się z roztworu w czasie zestalania i powstają porowate wlewki. Obszary powyżej linii 2-B i 2'-B' reprezentują stopy, w których azot pozostaje w roztworze w czasie zestalania i tworzą się wlewki nieporowate.

Obszary A'-B'-C' i A-B-C reprezentują więc po-

Tablica 7

Polaryzacja anodowo-katodowa	Stop			
	1	2	3	4
Położenie punktu przecięcia (miliamperów/cm ²) 1,0 normalny H ₂ SO ₄ 5,0 normalny H ₂ SO ₄	4,0 —	0,002 —	0,002 —	0,002 0,0014

Próbki stopów 1 do 4 włącznie poddano również standardowym testom na korozję w celu wyznaczenia ich odporności na kwas siarkowy. Odporność stopu na działanie kwasu siarkowego wyznacza się poddając próbkę stopu działaniu kwasu siarkowego, mierząc wielkości polaryzacji anodowej i katodowej, a następnie wyznaczając punkt ich przecięcia na wykresie napięcia w funkcji prądu. Jak wiadomo istnieje korelacja położenia przecięcia tych linii i odporności próbki na korozję pod wpływem kwasu siarkowego. Przecięcie się linii przy niższym prądzie wskazuje na lepszą odporność na kwas siarkowy. W tablicy 7 zamieszczono wyniki uzyskane przy przeprowadzeniu powyższego testu dla próbek stopów od 1 do 4. Odporność na działanie korodujące kwasu siarkowego wyznaczono dla wszystkich próbek przy 1,0 normalnym stężeniu kwasu, zaś dla próbki stopu 4, zawierającego nominalnie 3% molibdenu dodatkowo zmierzono odporność na działanie 5,0 normalnego roztworu kwasu siarkowego.

Z porównania z danymi podanymi w tablicy 4 można zauważyć, że nawet najmniejsza domieszka molibdenu do stopu według wynalazku znacznie zwiększa odporność stopu na korozję pod działaniem kwasu siarkowego.

W związku z fig. 3, jak wynika z wypisanych powyżej równań (1) i (2), nikiel ma znaczny wpływ

wierzchnie, na których przypadają stopy według wynalazku i znane uprzednio dla tego szczególnego przekroju przedstawionych diagramów fazowych. Stopy według wynalazku przypadają w obszarze A'-B'-C'. Można zauważyć, że według wynalazku uzyskuje się jednofazowy stop nieporowaty przy niewielkich dodatkach chromu i manganu.

Przykład III. Przygotowano pięć stopów, których składy przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Pierwiastek	Procentowa zawartość w stopie				
	1	2	3	4	5
Mn	30,40	29,70	29,99	29,88	29,80
Cr	20,45	20,11	20,34	20,20	20,52
N	1,00	1,09	1,10	1,15	1,02
Ni	0,26	0,85	2,00	3,15	4,19
Cu	0,20	0,17	0,16	0,17	0,16
Si	0,48	0,50	0,50	0,41	0,44
C	0,092	0,065	0,064	0,064	0,065
Mo	0,033	0,015	0,015	0,010	0,012
S	0,009	0,011	0,010	0,009	0,010
P	0,014	0,008	0,006	0,007	0,008

Stopy wymienione w tablicy 8 są zasadniczo takie same, za wyjątkiem zawartości niklu. Wszystkie stopy zawierają nominalnie 30% manganu, 20% chromu, 1% azotu i odpowiednio śladową domieszkę 1%, 2%, 3% i 4% niklu.

Wszystkie stopy wymienione w tablicy 8 przygotowywano w taki sam sposób, to znaczy ze stopionych materiałów w powietrznym piecu indukcyjnym, przy czym zastosowano stopy żelaza i czyste pierwiastki o czystości handlowej. Wytopy wylewano z pieca o temperaturze około 1454°C do form dla wlewek o ciężarze 15,89 kg. Po zestaleniu zbadano porowatość wlewek, przy czym nie zaobserwowano porowatości w żadnym ze stopów za wyjątkiem stopu 5, który był zbyt porowaty, aby go można było poddawać walcowaniu. Obróbka na gorąco stopów od 1 do 4 włącznie obejmowała szlifowanie w celu usunięcia wad odlewu, ogrzewanie wlewek do temperatury 1232°C przez odpowiedni okres czasu oraz walcowanie na gorąco w celu uzyskania pożądanej szerokości i grubości. Wszystkie wlewki od stopu 1 do stopu 4 dały się walcować bez przeszkód. Materiały walcowane na gorąco wygrzewano w temperaturze 1064°C w czasie 120 minut na 2,54 cm grubości materiału, a następnie gwałtownie ochładzano i wytrawiano w mieszaninie 15% kwasu azotowego i 3% kwasu hydrofluorowego, walcowano na zimno do uzyskania 50% grubości w celu dalszego ujednorodnienia struktury i ponownie wyżarzano w temperaturze 1064°C w ciągu tak samo wyliczonego czasu, a na koniec znów wytrawiano.

W różnych etapach obróbki pobierano próbki w celu wyznaczenia właściwości mechanicznych metali. Właściwości te podano w tablicy 9. Dane dotyczące wytrzymałości uzyskano po wyżarzaniu w ciągu 7 minut w temperaturze 1064°C, bowiem taka obróbka wytwarza warunki najmniejszej wytrzymałości i maksymalnej plastyczności, dzięki czemu uzyskuje się dla wszystkich próbek porównywalne wyniki. Można zauważyć, że dodatek 1% niklu zwiększa wytrzymałość stopu, jak w stopie 1, lecz większe dodatki niklu, do 3% nie mają znaczącego wpływu na wytrzymałość.

Stopy według wynalazku są odporne na powstawanie nadżerek w środowisku chlorkowym. Odporność na korozję nadżerkową badano przy użyciu testu korozji szczelinowej, w którym standardyzowane próbki zanurzano w 10% roztworze chlorku żelaza na okres 72 godzin. Rozmiary korozji powodowanej przez nadżerki mierzono jako średnią stratę wagi szeregu próbek tego samego stopu. Odporność stopów według wynalazku na powstawanie nadżerek w środowisku chlorkowym podano w tablicy 10.

Technika potencjokinetyczna jest innym sposobem pomiaru odporności stopu na powstawanie nadżerek w roztworach chlorków. W technice tej próbkę stopu umieszcza się w kontakcie z odpowiednim roztworem chlorku i przykładą do niej potencjał elektryczny zwiększając napięcie, aż do punktu przebicia, w którym przez roztwór zaczyna przepływać prąd. Wyższy potencjał przebicia wskazuje największą odporność na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków. Znaczną zaletą techniki potencjokinetycznej jest możliwość wyznaczenia zdolności stopu do samopasywowania poprzez zmniejszanie potencjału elektrycznego w celu wyznaczenia punktu, w którym występuje wysoki opór elektryczny po przebiciu. Stopy wykazujące tendencje samopasywowania charakteryzują się zmniejszeniem wielkości prądu przy napięciu bliskim potencjału przebicia. Stopy 2, 3 i 4 wykazywały większą odporność na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków w testach potencjokinetycznych niż stop 1. Równie ważne jest to, że stopy 2, 3 i 4 również wykazywały lepsze właściwości samopasywacji, gdy obniżano potencjał przykładany do próbek niż stop 1.

W związku z fig. 4, jak wskazano w równaniach (1) i (2) wypisanych powyżej, nikiel ma znaczny wpływ zarówno na strukturę austenityczną stopu, jak i na zdolność stopu do zachowywa-

Tablica 9

Właściwości wytrzymałości po wyżarzaniu	Stop			
	1	2	3	4
0,2% granica plastyczności (KSI)	-			
podłużna	97,5—99,2	103,8—105,7	103,7—105,6	101,2
poprzeczna	98,2—100,5	106,8—107,0	105,2—105,8	103,7—106,0
Ostateczna granica plastyczności (KSI)				
podłużna	146,1—146,4	149,5—150,4	149,4—151,9	149,0
poprzeczna	147,7—149,2	153,5—153,6	153,9—154,1	153,5—153,9
Wydłużenie				
podłużne	50—52	46,5—47,0	46,5—50,0	50,0
poprzeczne	45—50	45,5—46,5	46,0—47,0	45,5—47,0
Twardość (Rockwella)	28	29	28—29	28,5

Tablica 10

	Stop 1	Stop 2	Stop 3	Stop 4
Zawartość niklu (%)	0,26	0,85	2,00	3,15
Średnia strata wagi (gram)	1,101	0,116	0,137	0,151

nia azotu w roztworze. Z równania (1), które jest wyrażeniem opisującym skład wymagany do utrzymania azotu w roztworze można zauważyć, że wzrost stężenia niklu w roztworze zmniejsza rozpuszczalność azotu. Jednakże z równania (2), które jest wyrażeniem wartości granicznych składu, koniecznych do uniknięcia tworzenia oddzielnej fazy ferrytowej, można zauważyć, że dodatek niklu do stopu tłumia tworzenie ferrytów. Na rysunku równanie (1) jest reprezentowane przez linię 2, podczas gdy równanie (2) jest reprezentowane przez linię 1. Jak wskazują strzałki, dodatki niklu do kompozycji stopu przesuwają obie linie 1 i 2 do góry.

Z równania (1) jest również oczywiste, że dodanie miedzi zmniejsza rozpuszczalność azotu w roztworze i będzie przesunąć linię 2 na rysunku do góry wraz ze wzrostem dodatku miedzi. Jednakże dodanie do stopu molibdenu zwiększa rozpuszczalność azotu i przesunęła linię 2 na dół, co wskazuje strzałka na rysunku. Jednakże dodatek molibdenu wymaga tworzenia ferrytów, tak że wraz z dodawaniem molibdenu do kompozycji, linia 1 przesunęła się na dół, co zaznaczono na rysunku strzałkami.

Tak więc według wynalazku dysponuje się dużą swobodą przy komponowaniu składu stopów, które mają mieć specyficzne właściwości. Gdy pożądane jest uzyskanie stopu odpornego na korozję pod wpływem rozcieńczonego kwasu siarkowego i który jest odporny na tworzenie nadżerek w środowisku chlorkowym, dodatki miedzi i niklu dadzą pożądane wyniki. Gdy stop zawiera i miedź i nikiel, zakres składu, dla którego uzyskuje się pojedynczą fazę austenitu, jest szeroki, chociaż granice mogą być inne niż w przypadku, gdy stop nie zawiera miedzi i niklu. Obszar A-C-B na rysunku jest obszarem, w którym uzyskuje się pojedynczą fazę austenitu i jak można zauważyć, gdy do stopu dodaje się i miedź i nikiel, obszar ten po prostu przesunął się do góry na wykresie, lecz nadal pozostanie w obrębie zakresów składów stopów według wynalazku.

Jeżeli pożądane jest uzyskanie nieporowatych wlewek o niższej zawartości manganu i chromu, dodatek molibdenu do roztworu zwiększy rozpuszczalność azotu, tak że obszar A-C-B na rysunku przesunął się na dół i na lewo. Jeśli pożądane jest zwiększenie zawartości azotu w stopie przy zachowaniu takiego samego stężenia miedzi i niklu, dodatek molibdenu do stopu zapewni wytworzenie wlewek nieporowatych. Według wynalazku właściwości stopu można wywodzić tak, aby zapewnić różny stopień odporności na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków i korozji pod wpływem kwasu siarkowego. Skład stopu można wywodzić tak, by uniknąć nadmiernego stosowania manganu lub chromu poprzez wybranie przynajmniej dwu z pierwiastków miedzi, niklu i molibdenu i dodanie wspomnianych pierwiastków do stopu w ilościach wyznaczonych przez pożądane wyniki.

Przykład IV. Przygotowano pięć stopów o składzie podanym w tablicy 11.

Tablica 11

Pierwiastek	Stop				
	1	2	3	4	5
Mn	30,40	29,95	29,90	29,90	30,25
Cr	20,45	20,03	19,84	20,03	19,98
N	1,00	1,07	1,06	1,06	1,01
Cu	0,20	1,00	0,01	1,00	1,00
Ni	0,26	1,10	1,05	0,19	1,14
Mo	0,033	1,00	0,95	1,00	0,05
C	0,092	0,104	0,110	0,100	0,100
Si	0,48	0,40	0,45	0,40	0,46
S	0,009	0,009	0,010	0,011	0,010
P	0,014	0,008	0,008	0,008	0,008

Stopy opisane w tablicy 11 są wszystkie stopami o nominalnym składzie 30% manganu, 20% chromu i 1% azotu. Stop 1 zawiera jedynie śladowe ilości miedzi, niklu i molibdenu; stop 2 zawiera nominalnie 1% każdego ze wspomnianych pierwiastków; stop 3 zawiera nominalnie 1% i niklu i molibdenu; zaś stop 5 zawiera nominalnie po 1% miedzi i niklu. Wszystkie stopy od 2 do 5 są stopami według wynalazku.

Wszystkie stopy opisane w tablicy 11 przygotowano w taki sam sposób, to znaczy z materiałów topionych w powietrznym piecu indukcyjnym, przy czym użyte stopy żelaza i czyste pierwiastki miały czystość handlową. Wytopy wylewano z pieca o temperaturze w przybliżeniu 1545°C do form na wlewkę o ciężarze 15,89 kg. Po zestaleniu badano porowatość wlewek, przy czym żaden ze stopów nie wskazywał porowatości. Obróbka wszystkich stopów na gorąco obejmowała szlifowanie w celu usunięcia wad odlewu, ogrzewanie wlewek do temperatury 1232°C przez odpowiedni okres czasu oraz walcowanie na gorąco do uzyskania pożądanej szerokości i grubości. Wszystkie wlewki można było walcować bez poważniejszych trudności. Materiały walcowane na gorąco wyżarzano w temperaturze 1232°C w ciągu 60 minut na 2,54 cm grubości, następnie szybko ochładzano i wytrawiano w mieszaninie 15% kwasu azotowego i 3% kwasu hydrofluorowego, walcowano na zimno w celu dalszego ujednorodnienia struktury i ostatecznie wyżarzano w temperaturze 1065°C w ciągu 120 minut na 2,54 cm grubości. Materiał walcowany następnie wytrawiano.

W różnych fazach obróbki pobierano próbki w celu wyznaczenia właściwości mechanicznych metali i obserwacji mikrostruktury metali. Nieodmiennie stwierdzono występowanie we wszystkich metalach struktury austenitycznej. Wytrzymałość na rozciąganie, granica plastyczności, wydłużenie i inne właściwości mechaniczne wszystkich ze stopów od 1 do 5 nie były się między sobą różniły, co wskazuje, że dodanie przynajmniej dwu spośród pierwiastków miedzi, niklu i molibdenu nie ma wpływu na właściwości mechaniczne stopu.

Stopy według wynalazku są odporne na powstawanie nadżerek w środowisku chlorkowym. Odporność na powstawanie nadżerek mierzy się przy użyciu techniki potencjokinetycznej. W technice

tej próbkę stopu umieszcza się w kontakcie z odpowiednim roztworem chlorku i przykładą do próbki potencjał elektryczny. Przy zwiększaniu napięcia osiąga się punkt przebicia, w którym przez roztwór zaczyna przepływać prąd elektryczny. Wyższy potencjał przebicia wskazuje na większą odporność na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków. Ważną zaletą tej techniki jest możliwość wyznaczenia zdolności stopu do samopasywacji przy zmniejszaniu napięcia po osiągnięciu przebicia i wyznaczaniu punktu, w którym pojawia się wysoki opór elektryczny. Stopy o zdolności do samopasywacji wykazują zmniejszenie prądu przy napięciu bliskim potencjału przebicia.

Wszystkie ze stopów opisanych w tablicy 11 wykazywały większą odporność na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków w testach potencjokinetycznych niż zwykle stale nierdzewne. Wszystkie ze stopów wykazywały bardzo dobrą odporność na tworzenie nadżerek pod wpływem chlorków, przy czym odporność ta była niemal jednakoowa dla wszystkich stopów. Jednakże stopy 2, 3, 4 i 5 wykazywały lepsze właściwości samopasywacji niż stop 1. Tak więc testy potencjokinetyczne wykazały, że można się spodziewać odpowiedniej odporności na powstawanie nadżerek pod wpływem chlorków dla wszystkich stopów, lecz stopy według wynalazku wykazują dodatkowo dobre właściwości samopasywacji.

Próbki stopów od 1 do 5 włącznie poddano także standardowym testom w celu zbadania ich odporności na kwas siarkowy. Odporność stopu na kwas siarkowy zmierzono poddając próbkę działaniu kwasu siarkowego i uzyskując dane dotyczące polaryzacji anodowej i katodowej oraz wyznaczając punkt ich przecięcia na wykresie napięcia w funkcji prądu. Jak wiadomo istnieje korelacja pomiędzy położeniem punktu przecięcia tych linii i odpornością próbki na korozję pod wpływem kwasu siarkowego. Przecięcie tych linii przy niższej wielkości prądu wskazuje na większą odporność dla kwasu siarkowego. W czasie badania stopów opisanych w tablicy 11 stwierdzono przy zastosowaniu standaryzowanych testów dających w wyniku polaryzację anodową w 1,0 normalnym roztworze kwasu siarkowego, że prąd korozyjny na przecięciu krzywych opisujących polaryzację anodową i katodową dla stopu 1 wynosi 5,0

mA/cm², podczas gdy odpowiednio dla stopów od 2 do 5 punkty przecięcia przypadają przy 0,012, 0,0013, 0,012 i 0,0014 mA/cm², co wskazuje, że stopy od 2 do 5 mają znacznie lepszą odporność na korozję pod wpływem kwasu siarkowego niż stop 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stal nierdzewna o składzie 21—45% manganu, 10—30% chromu, 0,85—3% azotu, 0—1% węgla, 0—2% krzemu przy czym resztę stanowi żelazo i materiały śladowe, **znamienna tym**, że zawiera również co najmniej jeden z pierwiastków miedź, nikiel lub molibden w ilości 1—3% miedzi, 1—4% niklu, oraz 1—4% molibdenu, przy czym łączna ilość miedzi niklu i molibdenu nie przekracza 5%, a skład spełnia warunki równania $\%Cr + \%Mo + 0,8(\%Mn) - 11,8(\%N - 0,1) - 1,23(\%Ni)(28,5 + \%Cu) \geq 0$ i

$$\frac{30(\%C + \%N) + 0,5(\%Mn) + \%Ni}{\%Cr + \%Mo + 1,5(\%Si)} \geq 1,5.$$

2. Stal według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 21—30% manganu.

3. Stal według zastrz. 1 lub 2, **znamienna tym**, że zawiera 15—27% chromu.

4. Stal według zastrz. 1 lub 2 lub 3, **znamienna tym**, że zawiera 1,05—1,5% azotu.

5. Stal według zastrz. 1 lub 2 lub 3 lub 4, **znamienna tym**, że zawiera 0—0,15% węgla.

6. Stal według zastrz. 1 lub 2, lub 3, lub 4, lub 5, **znamienna tym**, że zawiera 0—1% krzemu.

7. Stal według zastrz. 1 lub 2, lub 3, lub 4, lub 5, lub 6, **znamienna tym**, że zawiera 1—1,5% miedzi.

8. Sposób wytwarzania stali nierdzewnej zasadniczo nieporowatej austenitycznej przez topienie składników w celu uzyskania jednorodnej fazy ciekłej i zestalenie uzyskanej fazy ciekłej, **znamienny tym**, że zestalenie fazy ciekłej przeprowadza się z pominięciem wygrzewania w zakresie temperatury od 538 do 871°C.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stal nierdzewna zawierająca od 1 do 1,5% miedzi, zestaloną w fazę ciekłą podaje się obróbce cieplnej i wyżarza w temperaturze wyższej niż 871°C.

10. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stop poddaje się odlewaniu.

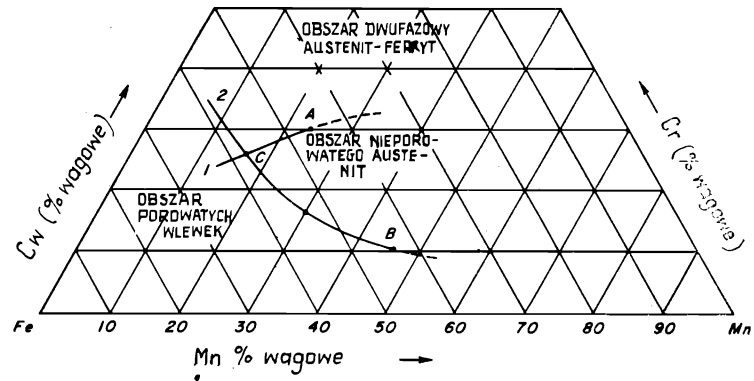


Fig. 1

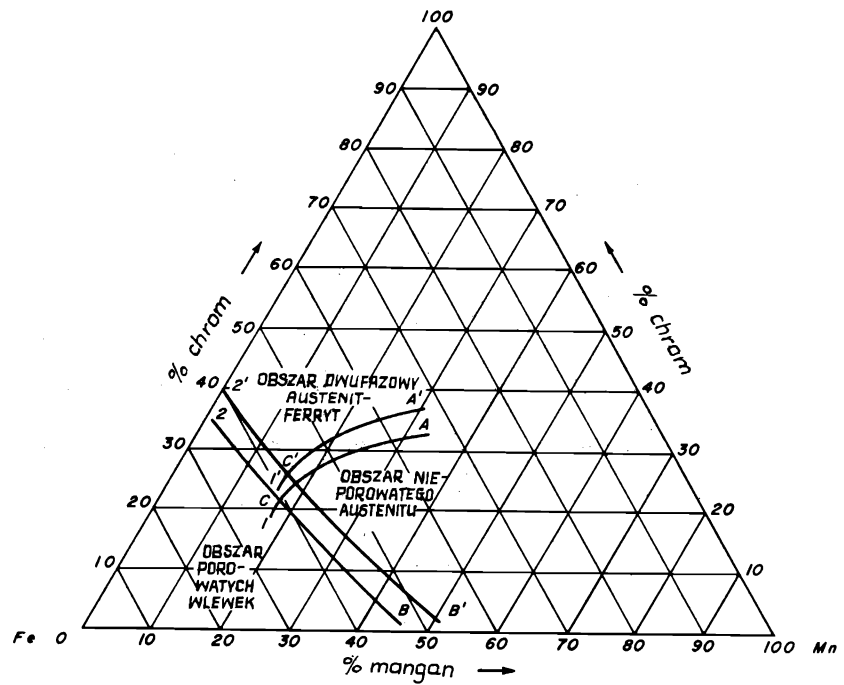


Fig. 2

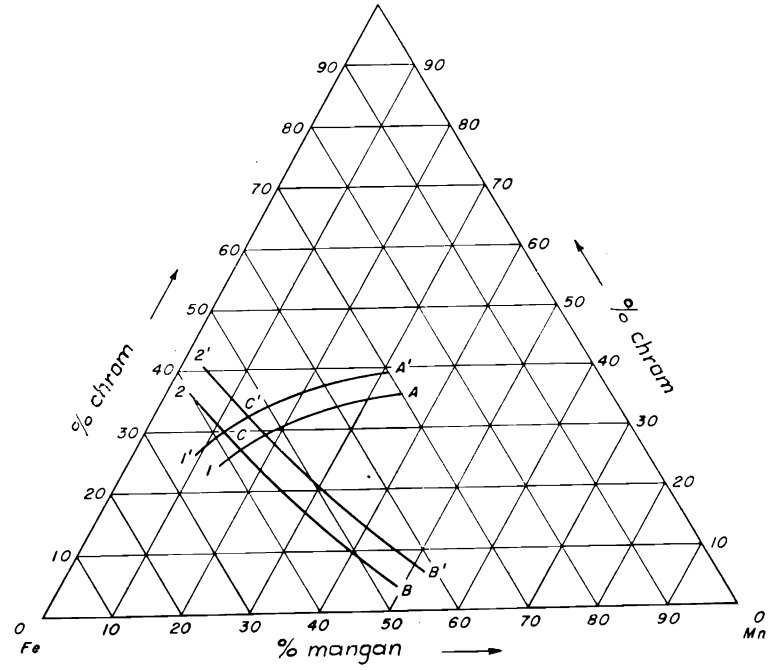


Fig. 3

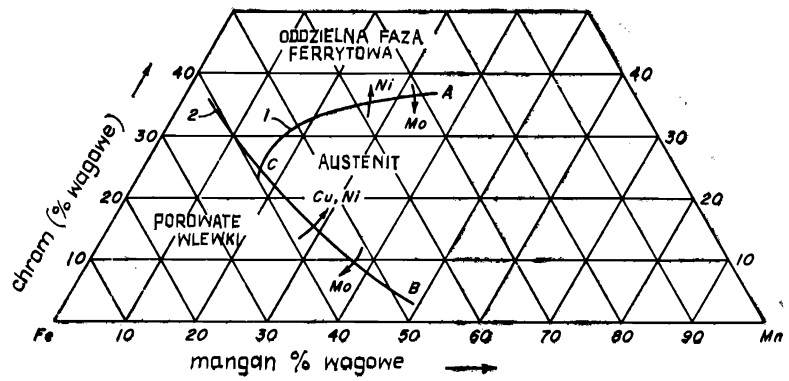


Fig. 4