(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-526866
(P2004-526866A)
(43)公表日　平成16年9月2日(2004.9.2)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
C21D	8/00	C21D	8/00	E	4K001
C21D	1/34	C21D	1/34	H	4K032
C22B	9/16	C22B	9/16		
C22B	9/18	C22B	9/20		
C22B	9/20	C22B	9/22		

審査請求 有　予備審査請求 有　（全 68 頁）　最終頁に続く

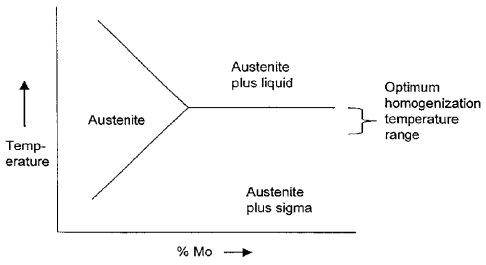
(21)出願番号　特願2002-583685(P2002-583685)
(86)(22)出願日　平成14年4月18日(2002.4.18)
(85)翻訳文提出日　平成15年10月24日(2003.10.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/012115
(87)国際公開番号　WO2002/086172
(87)国際公開日　平成14年10月31日(2002.10.31)
(31)優先権主張番号　09/841,330
(32)優先日　平成13年4月24日(2001.4.24)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　501187033
エイティーアイ・プロパティーズ・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国オレゴン州９７３２１－０５８０，アルバニー，ノース・イースト・オールド・セーレム・ロード　１６００
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改良された耐食性を有するステンレス鋼を製造する方法

(57)【要約】
改良された耐食性を有するステンレス鋼の製造方法であって、クロム、ニッケル、およびモリブデンを含み、そして計算式：PRE_N＝Ｃｒ＋（３．３×Ｍｏ）＋（３０×Ｎ）によって計算される少なくとも５０のPRE_Nを有するステンレス鋼の製品の少なくとも一部を均質化する工程を含み、ここで、前記ステンレス鋼中において、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素である。この方法の一つの態様において、前記製品の少なくとも一部が再溶解されて、前記一部が均質化される。この方法の他の態様において、前記製品は、この製品の少なくとも表面領域を均質化するのに十分な条件下で焼鈍される。この発明の方法はステンレス鋼の臨界すき間腐食温度で示されるようなステンレス鋼の耐食性を向上させる。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ステンレス鋼の耐食性を改良する方法であって、
クロム、ニッケル、およびモリブデンを含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の製品を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、そして
前記製品の少なくとも一部を再溶解して、前記一部を均質化する工程を含む方法。
【請求項２】
製品を用意する工程は、前記ステンレス鋼の溶融物を用意し、そして
前記溶融物を鋳造して前記製品を形成する工程を含む、請求項１記載の方法。
【請求項３】
再溶解する工程は、前記ステンレス鋼の少なくとも一部をエレクトロスラグ再溶解する工程、真空アーク再溶解する工程、および電子ビーム再溶解する工程の少なくとも１つを含む、請求項１記載の方法。
【請求項４】
前記再溶解工程は前記製品の少なくとも表面領域をレーザ表面再溶解する工程を含む、請求項１記載の方法。
【請求項５】
前記製品はインゴット、スラブ、および板の中の１種である、請求項１記載の方法。
【請求項６】
前記製品の少なくとも一部を再溶解する工程は、前記製品の一部の中のモリブデンの偏析の程度を低減させる、請求項１記載の方法。
【請求項７】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
１４～２２重量パーセントのクロム、
１７～４０重量パーセントのニッケル、
６～１２重量パーセントのモリブデン、および
０．１５～０．５０重量パーセントの窒素、
を含む、請求項１記載の方法。
【請求項８】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
１９～２２重量パーセントのクロム、
１７．５～２６重量パーセントのニッケル、
６～７重量パーセントのモリブデン、および
０．１～０．２５重量パーセントの窒素、
を含む、請求項７記載の方法。
【請求項９】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
２０～２２重量パーセントのクロム、
２３．５～２５．５重量パーセントのニッケル、
６．０～７．０重量パーセントのモリブデン、および
０．１８～０．２５重量パーセントの窒素、
を含む、請求項８記載の方法。
【請求項１０】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
約２１．８重量パーセントのクロム、
約２５．２重量パーセントのニッケル、
約６．７重量パーセントのモリブデン、および

約０．２４重量パーセントの窒素、
を含む、請求項７記載の方法。
【請求項１１】
前記ステンレス鋼は、６重量％以下のマンガンを更に含む、請求項７記載の方法。
【請求項１２】
前記製品の一部を再溶解した後に、前記ステンレス鋼を熱間圧延する工程を更に含む、請求項１記載の方法。
【請求項１３】
前記製品の一部を再溶解した後に、前記ステンレス鋼を焼鈍して、前記ステンレス鋼の少なくとも一部を均質化する工程を更に含む、請求項１記載の方法。
【請求項１４】
前記ステンレス鋼を焼鈍する工程は、前記ステンレス鋼を２０００°Ｆ（１１４９℃）より高い温度に加熱し、そして前記ステンレス鋼を均質化するのに十分な時間、前記ステンレス鋼を前記加熱温度で維持する工程を含む、請求項１２記載の方法。
【請求項１５】
焼鈍工程は、前記ステンレス鋼を２０５０～２３５０°Ｆ（１１２１～１２８８℃）の範囲の温度に加熱し、そして前記加熱温度で前記ステンレス鋼を１時間より長い時間維持する工程を含む、請求項１４記載の方法。
【請求項１６】
焼鈍工程は、前記ステンレス鋼を少なくとも２１５０°Ｆ（１１７７℃）の温度に加熱し、そして前記ステンレス鋼を前記加熱温度で少なくとも約２時間維持する工程を含む、請求項１５記載の方法。
【請求項１７】
ステンレス鋼の耐食性を改良する方法であって、
クロム、ニッケル、およびモリブデンを含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の製品を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、そして
前記製品の少なくとも一部を焼鈍して、前記一部を均質化する工程を含む方法。
【請求項１８】
製品を用意する工程は、前記ステンレス鋼の溶融物を用意し、
前記溶融物を鋳造して前記製品を形成する工程を含む、請求項１７記載の方法。
【請求項１９】
前記製品はインゴットおよびスラブの中の１種である、請求項１８記載の方法。
【請求項２０】
製品を用意する工程は、前記ステンレス鋼の溶融物を用意し、
前記溶融物を前記ステンレス鋼のインゴットおよびスラブの中の１種に鋳造し、そして更に前記ステンレス鋼を加工して、前記製品を形成する工程を含む、請求項１７記載の方法。
【請求項２１】
前記ステンレス鋼を更に加工する工程は、前記ステンレス鋼を、熱間圧延する工程、鍛造する工程、および冷間圧延する工程の少なくとも１種を含む、請求項２０記載の方法。
【請求項２２】
前記製品は板およびシートの中の１種である、請求項２１記載の方法。
【請求項２３】
前記製品の少なくとも一部を焼鈍する工程は、前記製品の一部の中のモリブデンの偏析の程度を低減させる、請求項１７記載の方法。
【請求項２４】
前記製品の少なくとも一部を焼鈍する工程は、バッチ焼鈍する工程および前記製品をライ

ン焼鈍する工程の少なくとも１種を含む、請求項１７記載の方法。
【請求項２５】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
１４～２２重量パーセントのクロム、
１７～４０重量パーセントのニッケル、
６～１２重量パーセントのモリブデン、および
０．１５～０．５０重量パーセントの窒素、
を含む、請求項１７記載の方法。
【請求項２６】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
１９～２２重量パーセントのクロム、
１７．５～２６重量パーセントのニッケル、
６～７重量パーセントのモリブデン、および
０．１～０．２５重量パーセントの窒素、
を含む、請求項２５記載の方法。
【請求項２７】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
２０～２２重量パーセントのクロム、
２３．５～２５．５重量パーセントのニッケル、
６．０～７．０重量パーセントのモリブデン、および
０．１８～０．２５重量パーセントの窒素、
を含む、請求項２６記載の方法。
【請求項２８】
前記ステンレス鋼は、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、
約２１．８重量パーセントのクロム、
約２５．２重量パーセントのニッケル、
約６．７重量パーセントのモリブデン、および
約０．２４重量パーセントの窒素、
を含む、請求項２７記載の方法。
【請求項２９】
前記ステンレス鋼は、６重量％以下のマンガンを更に含む、請求項２５記載の方法。
【請求項３０】
前記製品の少なくとも一部を焼鈍する工程は、前記製品の少なくとも一部を２０００°Ｆ（１１４９℃）より高い温度に加熱し、そして前記一部を前記加熱温度で前記一部を均質化するのに十分な時間維持する工程を含む、請求項１７記載の方法。
【請求項３１】
前記製品の少なくとも一部を焼鈍する工程は、前記製品の少なくとも一部を２０５０～２３５０°Ｆ（１１２１～１２８８℃）の範囲の温度に加熱し、そして前記加熱温度で前記一部を１時間より長い時間維持する工程を含む、請求項３０記載の方法。
【請求項３２】
前記製品の少なくとも一部を焼鈍する工程は、前記製品の少なくとも一部を少なくとも２１５０°Ｆ（１１７７℃）の温度に加熱し、そして前記加熱温度で前記ステンレス鋼を少なくとも約２時間維持する工程を含む、請求項３１記載の方法。
【請求項３３】
前記溶融物をインゴットおよびスラブの中の１種に鋳造した後に、前記インゴットまたはスラブの少なくとも一部を再溶解して、前記一部を均質化する工程を更に含む、請求項２０記載の方法。
【請求項３４】
ステンレス鋼の耐食性を改良する方法であって、
２０～２２重量パーセントのクロム、２３．５～２５．５重量パーセントのニッケル、６

．０～７．０重量パーセントのモリブデン、および０．１８～０．２５重量パーセントの窒素を含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の溶融物を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、
前記溶融物を鋳造して前記ステンレス鋼の製品を形成し、
エレクトロスラグ再溶解、真空アーク再溶解、および電子ビーム再溶解の少なくとも１種によって前記製品の少なくとも一部を再溶解して、前記部分の耐食性を改善するモリブデンおよび他の主要な合金化元素の一部の偏析を低減し、そして
前記ステンレス鋼を最終標準寸法まで更に加工する工程を含む、方法。
【請求項３５】
ステンレス鋼の耐食性を改良する方法であって、
２０～２２重量パーセントのクロム、２３．５～２５．５重量パーセントのニッケル、６．０～７．０重量パーセントのモリブデン、および０．１８～０．２５重量パーセントの窒素を含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の溶融物を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、
前記溶融物を鋳造して前記ステンレス鋼の製品を形成し、そして
前記ステンレス鋼の少なくとも一部を、少なくとも２０００°Ｆ（１０９３℃）の温度で、モリブデンの偏析および前記部分の耐食性を改善する他の主要な合金化元素の偏析を低減するのに十分な時間、焼鈍する工程を含む、方法。
【請求項３６】
クロム、ニッケル、およびモリブデンを含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の製品を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、
前記製品の少なくとも一部を再溶解して、前記一部を均質化し、そして
前記ステンレス鋼を最終標準寸法まで更に加工する工程を含む方法によって製造されたステンレス鋼。
【請求項３７】
クロム、ニッケル、およびモリブデンを含み、そして計算式
$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$
において、PRE_Nが少なくとも５０であるステンレス鋼の製品を用意し、ここで、前記ステンレス鋼の合計重量に基づいて、Ｃｒが重量パーセントのクロムであり、Ｍｏが重量パーセントのモリブデンであり、そしてＮが重量パーセントの窒素であり、そして
前記製品の少なくとも一部を焼鈍して前記一部を均質化する工程を含む方法によって製造されたステンレス鋼。
【請求項３８】
請求項３６および３７のいずれかに記載の前記ステンレス鋼を含む、製造品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は局部的腐食に対する高度の抵抗性を有するＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼を製造する方法に関する。特に、本発明の方法によって製造されたステンレス鋼は、ピッチング、すき間腐食および応力腐食割れに対する抵抗性が強化され、その結果、このステンレス鋼を、例えば、塩化物イオンを含む環境のような種々の用途に適用できる。これらの用途

としては、限定はされないが、復水器管類、海上作業台船装備品，熱交換器、パルプおよび紙工業用の外板およびタンク構造物、化学処理装置、醸造所装置、給水加熱器、排煙脱硫の用途、およびステンレス鋼が海洋大気状態に曝される海または海岸領域における用途がある。

【背景技術】

【０００２】

ステンレス鋼合金は一般的な耐食性を有し、腐食性環境下において種々の用途に有用である。耐食性ステンレス鋼合金の例は、米国特許番号の４，５４５，８２６（McCunn）および４，９１１，８８６（Pitler）に開示される。ステンレス鋼合金の一般的な耐食性にもかかわらず、海水および特定の化学処理環境のような、塩素イオン含有環境は、これらの合金を腐食する場合に極めて攻撃的になるであろう。腐食は通常、ピッチングおよびすき間腐食として発生し、両方とも腐食の厳しい形態になるであろう。ピッチングは腐食によって金属表面上に局部的な小さな空洞を形成するプロセスである。これらの空洞は局部的な腐食の結果であり、そして典型的に点または小領域に制限される。ピッチングの厳しい形態と考えられるすき間腐食は、全面露出から他の物質の表面の周囲まで遮蔽される領域またはその近傍における金属表面の局部的な腐食である。

【０００３】

この種の合金を試験および開発する場合、合金の耐食性は、その臨界すき間腐食温度（“ＣＣＣＴ”）によって予測できる。合金のＣＣＣＴは、すき間腐食が特定の環境下で合金のサンプルに生じる最低の温度である。このＣＣＣＴは一般にＡＳＴＭ標準Ｇ‐４８に従って測定される。ＣＣＣＴが高くなればなるほど、合金の耐食性は増大する。従って、合金が過酷な腐食性環境に曝される場合、合金はできるだけ高いＣＣＣＴを保有することが望ましい。クロムおよびモリブデンを含有する超オーステナイト系ステンレス鋼合金は、従来技術の合金に比べて、ピッチングおよびすき間腐食に対して改良された抵抗性を与える。クロムは合金の酸化および一般的な耐食性に寄与する。またクロムは、合金のＣＣＣＴを増大させ、そして窒素の溶解度を促進する所望の効果を有し、その重要性は以下に説明される。

【０００４】

ニッケルは、ステンレス鋼合金に使用される一般的な元素であり、合金をオーステナイトに変化させ、そして応力腐食割れ（“ＳＣＣ”）に対する抵抗性に寄与する目的のために典型的に添加される。ＳＣＣは腐食のメカニズムであって、ここで、感受性合金、持続した引張応力、および特定の環境を組み合わせると、金属の割れが生じる。典型的には、ニッケルおよびモリブデンをステンレス鋼に添加すると、標準のオーステナイトステンレス鋼に比べて、ＳＣＣに対する抵抗性が増大する。しかしながら、ニッケルおよびモリブデン含有合金の全てがＳＣＣから免れるわけではない。

【０００５】

モリブデンは、塩素イオンによって生じるピッチングおよびすき間腐食に対する合金の抵抗性を増大させるために、ステンレス鋼合金に添加できる。残念ながら、モリブデンは凝固中に偏析して、デンドライトコア中の合金の平均モリブデン含量の３分の２のみの濃度になる。金属鋳造を通じて、凝固フロントの前に、液体金属中に偏析して、合金中に１種またはそれ以上の共晶相を生成する。連続鋳造製品において、例えば、この共晶相は多くの場合、スラブの中心線またはその近傍に形成される。多くのオーステナイト耐食性合金において、共晶はオーステナイト（面心立方（ＦＣＣ）Ｆｅ‐Ｎｉ‐Ｃｒ溶液）相に加えてフェライト（体心立方（ＢＣＣ）Ｆｅ‐Ｃｒ溶液）から構成される。本発明に有用な特定の合金組成物を得るために、オーステナイト相に加えて金属間相から構成される共晶が観察された。この金属間相は典型的にシグマ相、カイ相またはラーベス相である。シグマ相およびカイ相は異なる構造を有するが、これらは金属間相の形成の状態に依存して、類似の組成を示すであろう。これらの金属間相ならびに他の共晶相は、合金の耐食性を弱める可能性がある。

【０００６】

窒素がシグマ相およびカイ層の発生を抑えるために合金に添加されてもよく、これによって合金のオーステナイト微細構造が生じ、そしてＣＣＣＴ値の増大が促進される。しかしながら、窒素含量は、合金の多孔度を回避し、そして熱間加工中の問題を回避するために、少なく維持されることが必要である。また、窒素は合金の強度を高め、そしてピッチングおよびすき間腐食に対する抵抗性を高めることに寄与する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

典型的に、局部腐食に抵抗する合金の能力は多くの工業的用途において重要である。従って、ピッチングおよびすき間腐食に対して改良された抵抗性を与えるステンレス鋼を製造する方法に対する必要性が存在する。特に、例えば、ＣＣＣＴで示されるように、高温においてピッチングおよびすき間腐食に対して改良された抵抗性を与えるステンレス鋼を製造する方法に対する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明は、改良された耐食性を有するＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼を製造する方法を提供することによって、上述の必要性に対処する。一つの態様において、本発明の方法は、クロム、ニッケル、およびモリブデンを含有し、そして５０以上のＰＲＥ$_N$を有するステンレス鋼の製品を用意し、そしてこの製品の少なくとも一部を再溶解して、この一部を均質化する工程を含む。実施態様として、ステンレス鋼製品の表面領域のような一部が再溶解されてもよく、またはこの製品全体が再溶解されてもよく、これによって製品全体または再溶解された部分が均質化される。本発明で使用される場合、ＰＲＥ$_N$は、計算式のＰＲＥ$_N$＝Ｃｒ＋（３．３×Ｍｏ）＋（３０×Ｎ）によって、計算され、ここで、Ｃｒは前記合金中のクロムの重量パーセントを示し、Ｍｏは前記合金中のモリブデンの重量パーセントを示し、そしてＮは前記合金中の窒素の重量パーセントを示す。本発明の方法の一つの態様において、前記Ｃｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼は、１７～４０重量パーセントのニッケル、１４～２２重量パーセントのクロム、６～１２重量パーセントのモリブデン、および０．１５～０．５０重量パーセントの窒素を含む。

【０００９】

本発明は、耐食性のステンレス鋼を製造する方法であって、クロム、ニッケル、およびモリブデンを含有し、そして５０以上のＰＲＥ$_N$（前記計算式で計算された）を有するステンレス鋼の溶融物がインゴット、スラブ、または他の製品に鋳造され、次いで長期間、焼鈍される方法を提供することによって、上述の必要性に更に対処する。この焼鈍処理は、熱間加工の前または後で実施されてもよく、そして前記ステンレス鋼の均質性（即ち、“均質化”）を高めるのに十分な温度と時間で実施される。本発明の方法の一つの態様において、前記ステンレス鋼は、１７～４０重量パーセントのニッケル、１４～２２重量パーセントのクロム、６～１２重量パーセントのモリブデン、および０．１５～０．５０重量パーセントの窒素を含む。

【００１０】

本発明者は、本発明の方法がこの方法で製造されたＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼の臨界すき間腐食温度（ＣＣＣＴ）を、合金の添加コストを増大させることなく著しく増大させることを確認した。また、本発明の方法は、高度に合金化された物質の処理に伴う製造作業に影響を与えることなく、耐食性を高める。

【００１１】

更に、本発明は、本発明の方法により製造された耐食性のＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼に関し、またこれらのステンレス鋼から形成された、またはこれらのステンレス鋼を含む製品に関する。これらの製品は、例えば、板およびシートを含む。

【００１２】

読者は、以下の本発明の実施態様の詳細な説明を考慮することにより、本発明の上述の詳細および利点を理解できるであろう。また、読者は、本発明の方法および／またはステン

レス鋼を実施し、および／または利用することにより、本発明のその他の詳細および利点を理解できるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

ピッチングおよびすき間腐食に対する抵抗性を示す耐食性の製品を製造する方法は、極めて有利であろう。本発明は高度の耐食性を有する均質なＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼から製品を製造する方法に関する。本発明で開示される優れた耐食性は、（ｉ）耐孔食性相当数（Pitting Resistance Equivalent number：PRE_N）が５０以上（PRE_N＝Ｃｒ＋（３．３×Ｍｏ）＋（３０×Ｎ）によって、計算された場合であって、ここで、Ｃｒは前記合金中のクロムの重量パーセントを示し、Ｍｏは前記合金中のモリブデンの重量パーセントを示し、そしてＮは前記合金中の窒素の重量パーセントを示す）であるＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼の溶融物を用意する工程、および（ｉｉ）前記溶融物から形成されたスラブ、インゴットまたは他の製品を加工して、Ｍｏおよび他の合金化成分の偏析を低減し、および／または既に偏析した物質を均質化する工程を組み合せることによって、得られる。合金が均質化されると、合金化成分の偏析が低減する。しかしながら、合金は、耐食性を増大させるために製品の全体に渡って完全に均一な組成に均質化される必要はない。一つの態様において、Ｃｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼は、１７～４０重量％のニッケル、１４～２２重量％のクロム、６～１２重量％のモリブデン、および０．１５～０．５０重量％の窒素を含有できる。合金の残余は、付随の不純物を有する鉄、およびステンレス鋼の製造で公知のように、補助的目的のために添加されるその他の成分を含有できる。

【００１４】

また、随意的に、合金は６重量パーセント以下の、そしてより好ましくは２重量パーセント以下のマンガンを含有できる。マンガンは窒素の溶解度を増大させる傾向がある。上述したように、窒素は一般的に、シグマ相およびカイ相の発生を抑制するために合金に添加されてもよく、これによって合金のオーステナイト微細構造が与えられ、そしてＣＣＣＴ値が高くなる。また、窒素は合金の強度を高めることに貢献し、またすき間腐食に対する抵抗性を高める。

【００１５】

ステンレス鋼の相対ピッチング抵抗は、前記PRE_Nの計算式を使用することによって合金の組成に相関づけることが可能である。業界関係者はPRE_Nを決定するための種々の計算式を提案している。このような計算式の一つが、上述したように、本発明で使用される。PRE_Nは、耐食性の直接の測定基準ではないが、合金組成に基づいて、塩化物で誘発される局部的腐食作用に対するステンレス鋼合金の相対的抵抗の有益な予測を与える。

【００１６】

PRE_Nが５０以上である場合、本発明の方法から得られる合金は、ピッチングおよびすき間腐食のような局部的な塩化物腐食に対して優れた抵抗性を示すことが判明した。しかしながら、金属の耐食性を決定するものは、合金の平均的全体組成よりもむしろ、腐食状態に曝される局部的領域の合金の組成である。本発明の開発において、非均質ステンレス鋼合金は、より均質な超オーステナイト系合金よりも腐食され易いことが判明した。製造を通じて、特定の合金化成分が二次相中に偏析または濃縮されてもよい。これらの場合、合金を含むそれぞれの成分は合金中に均等に分散しない。従って、設計された組成の耐食性が有効であるとしても、合金の特定の局部的領域は所望の組成を包含しない。その結果、これらの領域は塩素イオンによって腐食され易くなり、ピッチングおよびすき間腐食を生じるであろう。これは前述したモリブデンの偏析に関連する問題によって立証される。モリブデンは優れた耐食性に寄与するが、これは、いくつかの金属間相中に偏析するであろう。従って、モリブデン濃度が低い合金の領域は、より腐食され易くなる。

【００１７】

一般的に、従来の方法においては、所望の合金の成分組成を有するヒート（heat）が調製される。このヒートは、限定はされないが、アルゴン‐酸素‐脱炭（“ＡＯＤ”）を含む、ステンレス鋼の製造で公知の方法によって調製できる。ＡＯＤの方法において、高炭素

フェロクロム、フェロシリコン、ステンレス鋼スクラップ、焼成石灰、およびホタル石を装入し、そしてこの装入物を従来の方法で所望の温度で溶解することによって、プレ溶融物（premelt）を電弧炉中で調製できる。次いで、このヒートは、出湯され、脱スラグされ、秤量され、そして最終的な所望の合金成分まで精錬するために、ＡＯＤ容器の中に移送される。

【００１８】

次いで、このヒートは、インゴット、スラブ、または他の製品に鋳造されてもよい。製品の鋳造は、限定はされないが、連続スラブ鋳造、インゴット鋳造、または薄いスラブ鋳造を含むこの技術分野で公知の従来方法で達成できる。

【００１９】

次に、この鋳造製品は再加熱され、そして熱間加工（saddened）される。再加熱は、典型的に、２０００°Ｆ（１０９３℃）より高い温度で実施され、そして２２５０～２３００°Ｆ（１２３２～１２６０℃）で実施されてもよい。再加熱の持続時間は、厚さによって変化するが、加工物を通じて実質的に均一な温度を達成するのに十分に長いことが必要である。典型的に、厚さのインチ当り約３０分の時間が使用される。熱不足または初期の溶融は上方温度を抑制するが、最小の再加熱温度は低温で物質の強度を増大させることによって制限される。製品は最初に、所望の最終製品の形状に基づいて、１またはそれ以上の段階で、熱間圧延または鍛造により、スラブまたはインゴットの形状から熱間加工（saddened）されてもよい。

【００２０】

随意的に、表面処理が最初の熱間加工の工程の後に実施されてもよい。この表面処理は、一般に、表面欠陥を除去するために実施される。これらの欠陥としては、インゴット鋳型スパッタ（ingot mold spatter）、シーム（seams）、スリバー（slivers）、および浅い亀裂が挙げられる。

【００２１】

鋼板を得るために、前記熱間加工されたスラブは、これが所望の最終厚さまで圧延されるとすぐに、この時点において所望の板寸法を与える断片に切断されてもよい。次いで、各断片は、例えば、上述したように、２２００～２２５０°Ｆ（１２０４～１２３２℃）まで再加熱されることによって、更に熱間加工され、そして所望の厚さまで熱間圧延されてもよい。

【００２２】

薄鋼板を得るために、前記熱間加工されたスラブは、２２５０～２３００°Ｆ（１２３２～１２６０℃）まで再加熱され、そしてその厚さが約１～１．５インチ厚（２５．４～３８．１ｍｍ）に減少するまで圧延されることにより、典型的に更に熱間加工される。この圧延は典型的に双方向（逆転ミルまたはステッケルミル上の前進後退を通じての減少）であるが、しかし一部の例では、単一方向（前進の場合にのみ減少）で実施される。所望の厚さになると直ちに、多くの場合、移動バーと呼ばれる減少したスラブがマルチスタンドホットミル中に供給され、ここで、多くの場合、約０．１８０インチ厚の、コイル巻き可能な厚さまで縮小され、次いで熱間コイル巻きされる。

【００２３】

熱間加工の後、この製品は焼鈍されてもよい。シートおよび板製品を得るために、焼鈍は通常約２０００°Ｆ（１０９３℃）を超える温度で実施され、次いで急速冷却される。最低の焼鈍温度（ＡＳＴＭ　Ａ－４８０のような製品規格により決定される）は、金属間相の沈殿が生じないこと、および既存の金属間相の沈殿物が溶解すること、を保証する必要性によって決定される。焼鈍は約２３５０°Ｆ（１２８８℃）以下の高温で実施できる。前記最低の必要温度よりも高い温度における焼鈍は、エネルギーコストが増大し、装置のコストが増大し、装置の入手可能性が低下し、製品の強度が低下し（おそらく、規格の最低以下）、粒子成長が過剰になり、そして酸化が過度になる、ような理由のために、好ましくない。

【００２４】

焼鈍が２３００°Ｆ（１２６０℃）を超えると、製品が溶融する危険性が増大する。正確な溶融温度は、合金組成、残留成分の量、および偏析の程度によって変化する。
焼鈍の後に、ステンレス鋼の表面は従来の方法を用いた清浄化により前処理されてもよい。最初の工程は、通常、前記表面からの酸化物スケールの除去である。熱間圧延された物質に対して、このスケール除去工程は、一般に、機械的に実施される。焼鈍された物質は、通常、スチールショット、スチールグリット、砂、ガラスビーズ、またはその他の硬い耐久性のある材料を噴射されて、前記酸化物スケールが除去される。あるいは、前記スケールは研削または化学的方法によって除去されてもよい。スケールを除去する化学的方法としては、溶融塩および酸洗いの方法がある。酸洗いの方法は、単独の清浄化方法として使用する他に、通常、機械的（噴射）スケール除去処理および溶融塩処理の後に実施される。酸洗いは、残留酸化物粒子を全面的に除去し、そして前記表面酸化物スケールの下に横たわる大幅にクロムが減少した表層を除去する。この表層の清浄化の目的は、製品の後の使用法に依存する。

【００２５】
板製品を得るために、表面清浄化は、製造過程において、最後の冶金的に重要な工程である。表面清浄化工程の目的は、清潔で、良好な耐食性を示す表面を提供することである。

【００２６】
シートを得るために、表面清浄化は、最終製品の品質に関してあまり重要ではない（何故ならば、製品は後に再度清浄化されるからである）。シート表面の清浄化工程の目的は、清潔であり、そして後の冷間圧延の操作および装置を遊離した破片で汚染しない表面を提供することである。

【００２７】
上述の工程の後に、随意的に、製品は、冷間圧延され、最終時に、ステンレス鋼の製造で公知の従来方法を用いて焼鈍されてもよい。次いで、この製品は再度清浄化される。材料の厚さに応じて、このスケール除去処理は機械的または化学的に実施されてもよい。酸洗いは、残留酸化物粒子を全面的に除去し、そして前記表面酸化物スケールの下に横たわる大幅にクロムが減少した表層を除去する。この表層の清浄化の目的は、清潔で、良好な耐食性を示す表面を提供することである。

【００２８】
一つの態様において、本発明は、１またはそれ以上の均質化工程を、再溶解および／または延長された焼鈍の形態で加えることによって、上述の方法を変更する。以下に述べる表１～５および実施例１および２は、本発明の利点を示す。表１および表２は、一般に上述されたような従来技術の方法（表１および２）によって製造された５０以上のPRE_Nを有するＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼に関するすき間腐食試験の結果を示す。表３は、本発明に従う処理を通じてエレクトロスラグ再溶解によって均質化された同じ組成（およびPRE_N）のステンレス鋼に関するすき間腐食試験の結果を示す。表４および５は、本発明に従う処理を通じて延長された焼鈍処理を実施されることによって均質化された同じ組成（およびPRE_N）のステンレス鋼に関するすき間腐食試験の結果を示す。

【００２９】
表１～５に含まれる腐食の結果は、修正ＡＳＴＭ　Ｇ‐４８プラクティスＢすき間腐食試験（表１、３、および４）または修正ＡＳＴＭ　Ｇ‐４８プラクティスＤすき間腐食試験（表２および５）を用いて得られた。それぞれの試験の種類において、“ブロック”として知られる装置が、試験サンプルの表面上の腐食のすき間の形成を促進するために使用される。これらのブロックは、フルオロカーボンプラスチックから成る円筒であって、規格化ゴムバンドによって試験サンプルの表面に押し付けられる。すき間形成ブロックに基づく腐食は、試験材料不良の意図された形態である。前記ゴムバンドが合金サンプルの端部に巻き付けられる場合、すき間領域が更に形成されるであろう。これもすき間腐食ではあるが、試験において、意図された不良の形態ではない。この種類の腐食を試験方法に合格または不合格として数えるかに関して、この分野で多少の論争がある。プラトー（Plateaus）は前記Ｇ‐４８Ｄ試験で使用されたすき間形成ブロックを意味し、ここで、多重のす

き間集成部品が使用される。この多重隙間集成部品は２種類のフルオロカーボンセグメント化座金（washers）から構成され、各座金は１２個のスロットと１２個のプラトーを有する。これにより、合金サンプル当り２４個のすき間部位（プラトー当りの部位）が与えられる。腐食された部位に比例して、すき間腐食の感受性が増大することが、標準的な判定である。

【００３０】

【表１】

表１

試験方法 － 修正ASTM G-48プラクティスB
試験溶液 － 酸性化塩化第二鉄
サンプル調製 － ミル表面，酸洗浄

サンプルコード	試験温度	減量 (gm/cm^2)	最も深いすき間	備考
19-B4A	104°F (40°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
19-B4-B	104°F (40°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
19-B5A	113°F (45°C)	0.0000	0.013"	端部上に腐食
19-B5B	113°F (45°C)	0.0000	0.003"	端部上に腐食
19-B1A	122°F (50°C)	0.0001	0.010"	端部上および１ブロックの下に腐食
19-B1B	122°F (50°C)	0.0001	0.004"	端部上に腐食
19-B2A	131°F (55°C)	0.0000	0.004"	端部上に腐食
19-B2B	131°F (55°C)	0.0002	0.012"	端部上および１ブロックの下に腐食
19-B3A	140°F (60°C)	0.0109	0.058"	端部上および１ブロックの下に腐食
19-B3B	140°F (60°C)	0.0017	0.050"	端部上および２ブロックの下に腐食

【００３１】

表１は一般に上述された従来技術の方法によって製造された５０以上のPRE_Nを有する既存の合金について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＢすき間腐食試験の結果を示す。この従来技術の合金は、２０．０～２２．０重量パーセントのクロム、２３．５～２５．５重量パーセントのニッケル、６．０～７．０重量パーセントのモリブデン、および０．１８～０．２５重量パーセントの窒素を含有し、ここで、クロム、モリブデン、および窒素の含有量は少なくとも５０のPRE_Nを与える、市販の超オーステナイト系ステンレス鋼である。この合金はAllegheny Ludlum会社からAL-6XN PLUS（商標）の名前で販売される。典型的なAL-6XN PLUS（商標）合金組成物は、２１．８重量パーセントのクロム、２５．２重量パーセントのニッケル、６．７重量パーセントのモリブデン、および０．２４重量パーセントの窒素を含有する。また、AL-6XN PLUS（商標）合金は、下記の他の成分の最大含量、即ち、０．０３重量パーセントの炭素、２．０重量パーセントのマンガン、０．０４０重量パーセントの硫黄、１．０重量パーセントのケイ素、および０

．７５重量パーセントの銅を、含有してもよい。
【００３２】
AL-6XN PLUS（商標）は、約６～約７重量パーセントのモリブデンを含有するオーステナイト系ステンレス鋼の群の中に分類できる。また、これらの合金は典型的に、約１９～約２２重量パーセントのクロム、約１７．５～約２６重量パーセントのモリブデン、および約０．１～約０．２５重量パーセントの窒素を含有する。
【００３３】
表１で示した試験で使用した標準ＡＳＴＭＧ‐４８プラクティスＢ試験はプラクティスＢで示したストレート溶液の代わりに酸性化塩化第二鉄試験溶液を採用した（このような表１～５の“修正”試験の表現は全て、ＡＳＴＭ標準で示されたストレート溶液よりも酸性化塩化第二鉄試験溶液の使用を言う）。高温（典型的に、約９５°Ｆ（３５℃）以上）において、Ｇ‐４８の方法ＡおよびＢのために示されたような塩化第二鉄溶液は、加水分解して、水酸化第二鉄および塩酸を生じる。この加水分解は前記溶液を変化させて、おそらく前記溶液の腐食性を変化させるであろう。Ｇ‐４８の方法ＣおよびＤで示されるように、塩酸を添加すると、この加水分解が抑制されて、より安定した結果が得られる。表１を参照すると、１０４°Ｆ（４０℃）において、この試験は、明確なすき間腐食および減量のない２種類の合金のサンプルを示す。
【００３４】
１１３°Ｆ（４５℃）以上）において、両方のサンプルは端面に腐食を示したが、減量は示さなかった。１９‐Ｂ５Ａのサンプルは０．０１３インチの深さのすき間を示したが、１９‐Ｂ５Ｂのサンプルのすき間の深さはわずかに０．００３インチであった。
【００３５】
１２２°Ｆ（５０℃）において、両方のサンプルはすき間腐食を示し、そして少なくとも０．０００１グラム／ｃｍ^{2}の減量を示した。１９‐Ｂ１Ａのサンプルは端面の上および一つのブロックの下にすき間の深さが０．０１０インチの腐食を示した。１９‐Ｂ１Ｂのサンプルは端面の上にすき間の深さが０．００４インチの腐食を示した。
【００３６】
１２２°Ｆ（５０℃）を超える温度において、全てのサンプルはすき間腐食を示し、そして１９‐Ｂ２Ａを除く全てのサンプルは減量を示した。表１の結果が示すように、従来技術の方法で調製された合金は１２２°Ｆ（５０℃）のＣＣＣＴによって特徴付けられる。
【００３７】
【表２】

表２

試験方法 － 修正ASTM G-48プラクティスD
試験溶液 － 酸性化塩化第二鉄
サンプル調製 － ミル表面，酸洗浄

サンプルコード	試験温度	減量 (gm/cm^2)	最も深いすき間	備考
19-D4A	104°F (40°C)	0.0000	—	エッチのみ
19-D4B	104°F (40°C)	0.0000	—	エッチのみ
19-D5A	113°F (45°C)	0.0000	0.013"	10～24個のプラトー上に腐食
19-D5B	113°F (45°C)	0.0001	0.003"	11～24個のプラトー上に腐食
19-D1A	122°F (50°C)	0.0002	0.011"	14～24個のプラトー上に腐食
19-D1B	122°F (50°C)	0.0023	0.034"	10～24個のプラトー上に腐食
19-D2A	131°F (55°C)	0.0031	0.041"	18～24個のプラトー上に腐食
19-D2B	131°F (55°C)	0.0029	0.033"	10～24個のプラトー上に腐食
19-D3A	140°F (60°C)	0.0105	>0.060"	21～24個のプラトー上に腐食
19-D3B	140°F (60°C)	0.0060	0.047"	11～24個のプラトー上に腐食

【００３８】
表２は上述された従来技術の方法によって製造されたAL-6XN PLUS（商標）合金について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＤすき間腐食試験の結果を示す。上述したように、AL-6XN PLUS（商標）は５０以上のＰＲＥ$_N$を有する。
【００３９】
表２を参照すると、１１３°Ｆ（４５℃）以上では、サンプルは、少なくとも１０～２４のプラトーの上に０．００３インチ～０．０６０インチの範囲のすき間深さを有する腐食を示し、そして０．００６０グラム／ｃｍ^{2}の減量を示した。１９－Ｄ５Ｂのサンプルは、１１～２４のプラトーの上に０．００３インチのすき間深さを有する腐食を示し、そして０．０００１グラム／ｃｍ^{2}の減量を示した。表２で実施された試験の下で、従来技術の方法で調製された合金は１１３°Ｆ（４５℃）～１２２°Ｆ（５０℃）のＣＣＣＴによって特徴付けられる。
【００４０】
本発明に従って、合金の含量またはＰＲＥ$_N$の値を増大させる必要なしに、ＣＣＣＴによって示されるような耐食性を増大させるために、Ｃｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼合金は１またはそれ以上の工程によって均質化できる。更に以下に説明するように、合金は、例えば、再溶解によって、または延長された時間の焼鈍によって均質化できる。本発明を説明する関連で使用する場合、“均質化”および“均質化すること”は、合金の耐食性に貢献する合金中の主要な合金化成分の偏析の程度を減じる工程を意味する。“均質化された”

合金または製品は、ここで定義された均質化を実施されたものである。本発明において、耐食性に寄与する主要な合金化成分はモリブデンを含み、これは上述のＰＲＥ$_N$の計算式によって計算されるような耐食性に直接に寄与する。均質化は、より均一な合金組成を生じる。また、均質化は、耐食性に寄与する成分が不足する局部領域であって、腐食され易い局部領域の生成を抑制する。本発明者は、５０以上のＰＲＥ$_N$を有する合金を均質化すると、予期できないほど改良された耐食性が合金に与えられることを、発見した。均質化処理は、処理された領域中の主要な合金化成分の偏析の程度を低減させるが、これらの成分を完全には軽減できないであろう。それにもかかわらず、本発明者は、腐食を増進する状態に曝された領域中のこれらの成分の偏析の程度を減少させると、ＣＣＣＴ値によって示されるように、耐食性が実質的に高められることを、発見した。

【００４１】

従って、鋳造の後に、この鋳造製品の少なくとも一部は、スラブ、インゴット、または他の形状物であっても、この部分を均質化するために再溶解されてもよい。本発明者は、鋳造後に、製品の全部または一部を再溶解すると、均質化が生じ、そして再溶解部分中の不純物の発生が低減することを発見した。これはステンレス鋼を製造する従来の方法からの決別を意味する。この再溶解工程は、エレクトロスラグ再溶解（“ＥＳＲ”）によって実施されてもよく、または、限定されないが、真空アーク再溶解（“ＶＡＲ”）、レーザ表面再溶解、そして電子ビーム（ＥＢ）再溶解を含むステンレス鋼の製造に公知の他の従来方法によって実施されてもよい。鋳造製品の全体が、その全体を均質化し、そして製品の全ての表面の耐食性を増大させるために、再溶解されてもよい。鋳造製品の全体を再溶解し、そして均質化するために適する技術としては、例えば、ＥＳＲ、ＶＡＲ、およびＥＢの再溶解がある。あるいは、製品の少なくとも表面領域が、その領域を均質化し、そして表面の耐食性を増大させるために、再溶解されてもよい。鋳造製品の表面領域を再溶解し、そして均質化するために適する技術としては、レーザ表面再溶解がある。

【００４２】

公知のＥＳＲプロセスは、制御された組成のスラグとの反応を通じて、合金中の硫黄のような不所望の不純物の濃度を低減するための方法として開発された。また、ＥＳＲは不純物を除去または変更するための方法として認識されている。モリブデンのような合金化元素の凝固が誘発される偏析を慎重に制御するためにＥＳＲを使用することは、極めてまれであり、そしてこの目的のためにＥＳＲを使用することは従来のステンレス製鋼の方法の一部ではない。

【００４３】

ＶＡＲは、合金７１８のようなニッケル基合金を均質化するために使用されることが多い。ＶＡＲは、インゴット‐鋳物またはＥＳＲ物質中に一般に含まれるニオブの偏析の程度を低減するために、合金７１８の製造において典型的に使用される。ＶＡＲ法は真空中で実施されるため、上述の表１および表２で検討された合金のような窒素含有合金のＶＡＲ処理は困難である。この困難にもかかわらず、適切な配慮によって、これらの合金を均質化するためにＶＡＲを適合できる。

【００４４】

レーザ表面再溶解は、レーザビームを製品の表面全体に電子走査することによって実施される。再凝固速度を高くすると、極めて微細なデンドライト間隔が生じ、その結果、製品の表面上に急速な、そして実質的に完全な均質化が生じる。

【００４５】

本発明者は、製品を延長された時間、焼鈍することによって、５０以上のＰＲＥ$_N$を有するＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼合金の製品の全部または一部を均質化すると、製品の耐食性が改良されることを更に発見した。“延長された焼鈍”処理と呼ばれる、焼鈍処理は、上述した従来技術の方法における熱間加工の後のミル焼鈍（mill annealing）工程の後、または、その代わりに実施されてもよい。焼鈍は、製品を所定の時間、高温に曝し、その後適当な速度で冷却することを含む処理である。焼鈍は、主に金属物質を軟化させるために使用されるが、しかし、また同時に他の特性または微細構造を適切に変化させるため

に使用できる。焼鈍は、通常、シグマ相、カイ相、およびミュー相のような好ましくない相が溶解する温度で実施される。本発明において、製品の少なくとも一部は、２０００°Ｆ（１０７９℃）より高い温度で、前記製品を均質化する（即ち、主要な合金化成分の偏析を減少させる）のに十分な時間、焼鈍される。例えば、延長された焼鈍処理は、前記製品を２０５０～２３５０°Ｆ（１１２１～１２８８℃）で、１時間より長い時間、加熱することにより実施されてもよいが、好ましくは２１５０°Ｆ（１１７７℃）で、約２時間、加熱することにより実施される。

【００４６】

米国特許番号５,０１９,１８４は、Ｃｒを１９～２３重量パーセントおよびＭｏを１４～１７パーセント含有するニッケル基合金の耐食性を向上させるための熱均質化の使用方法を開示する。この均質化は、ミュー相、$(Ni、Cr、Fe、Co)_3(Mo、W)_2$の形成を低減するための方法として記述される。ミュー相は、この米国特許の主要な材料であるＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏ合金の耐食性に対して有害であると認定された。

【００４７】

前記‘１８４特許の方法は、この従来技術の方法の目的が好ましくない相の除去であるという理由に関して少なくとも本発明と相違する。これに対して、本発明の目的は、オーステナイト相内に溶質（モリブデン）の不足する領域を除去することであり、前記オーステナイト相はAL-6XN PLUS（商標）合金のためのマトリックス相であって、名目上この合金の全てを含む。図１は、最大固体溶解度の温度をほんの少し下回る最適の均質化温度で延長された時間、合金を保持することによって、合金が均質化される方法を一般的に示す。その際に、モリブデンの拡散によって、合金内の組成勾配は低下するであろう。

【００４８】

本発明の方法の一つの態様において、再溶解工程および延長された焼鈍工程の両方が、Ｃｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏ合金を均質化するために実施される。別の態様において、再溶解工程または延長された焼鈍工程が単独で実施される。選択される方法は、所望の耐食性の程度および別の処理工程のコストに依存するであろう。

【００４９】

前に述べたように、合金のＣＣＣＴは、すき間腐食が特定の環境下において合金のサンプルに生じる最低温度である。このＣＣＣＴはＡＳＴＭ規格Ｇ‐４８に従って典型的に決定される。ＣＣＣＴが高くなればなるほど、合金の耐食性は大きくなる。従って、合金が腐食性環境に曝される場合、合金はできるだけ高いＣＣＣＴを有することが望ましい。後述する実施例１および２は、５０以上のPRE_Nを有し、そして本発明に従って少なくとも部分的に均質化される合金の組合わせが、前記ＣＣＣＴおよび合金の耐食性に基づくというプラスの効果を示す。下記の実施例で示される合金組成を用いて、上述のように、再溶解工程および／または延長された焼鈍工程を従来技術の方法に組み込むと、優れた耐食性を有する超オーステナイトステンレス鋼が得られる。増大したPRE_Nは、改良された耐食性を示すが、５０以上のPRE_Nを有する合金を均質化させると、耐食性が更に増大することは、従来知られていなかったことを考慮すると、これらの効果は驚くべき効果である。

【００５０】

実施例１

【００５１】

【表３】

表３
試験方法 － 修正ASTM G-48プラクティスB
試験溶液 － 酸性化塩化第二鉄
サンプル調製 － ミル表面，酸洗浄

サンプルコード	試験温度	減量 (gm/cm^2)	最も深いすき間	備考
120B 451	113°F (45°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 452	113°F (45°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 501	122°F (50°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 502	122°F (50°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 551	131°F (55°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 552	131°F (55°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 651	149°F (65°C)	0.0000	---	明確なすき間腐食なし
120B 652	149°F (65°C)	0.0000	---	１つの端部上にわずかな腐食

【００５２】
表３は、従来技術で調製され、そして鋳造後にＥＳＲ工程を更に実施されたAL6-XNPLUS（商標）合金について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＢすき間腐食試験の結果を示す。１１３～１４９°Ｆ（４５～６５℃）の温度範囲においてサンプルは、測定可能なすき間腐食または減量を生じなかった。サンプル１２０Ｂ６５１は端面の上にわずかな腐食を示したが、測定可能なすき間腐食または減量を示さなかった。本発明によって製造された合金のＣＣＣＴは１４９°Ｆ（６５℃）より高い。表３で示すように、ＥＳＲ処理された合金で得た腐食結果は、同じ方法で製造されるが、しかしＥＳＲ工程を更にされないで得た表１の合金の結果よりも優れている。以下の機構によって限定されることを望まないが、ＣＣＣＴが高くなることは、ＥＳＲ処理が、ミル焼鈍を単独で実施した場合よりも表面領域中の主要な合金化成分の均質化を更に高めるという事実に基づくためであると考えられる。これらの結果は、５０以上のPRE_Nを有するＣｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼の耐食性を更に高めるために、均質化処理が重要であることを示す。
【００５３】
実施例２
【００５４】
【表４】

表４
試験方法 － 修正ASTM G-48プラクティスB
試験溶液 － 酸性化塩化第二鉄
サンプル調製 － 全表面を十分に研削した後、酸洗浄

サンプルコード	試験温度	減量 (gm/cm^2)	最も深いすき間	備考
19-CBE1	131°F (55°C)	0.0001	---	端部上に極めて浅い腐食
19-CBE2	131°F (55°C)	0.0001	---	端部上に極めて浅い腐食

【００５５】
表４は、上述の従来技術で調製され、そして２１５０°Ｆ（１１７７℃）で２時間の延長された焼鈍均質化処理を更に実施されたAL6-XNPLUS（商標）合金について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＢすき間腐食試験の結果を示す。１３１°Ｆ（５５℃）において、両方のサンプルは端面上に浅い腐食を示したが、そのすき間の深さは測定できなかった。また、各サンプルは０．０００１グラム／ｃｍ^{2}の減量を示した。表４のデータは、延長された焼鈍により達成された均質化によって、１３１°Ｆ（５５℃）より高いＣＣＣＴを有する合金が製造されたことを示す。これらの特性は、１２２°Ｆ（５０℃）のＣＣＣＴを生じた表１の従来方法によって製造された同じ合金で示される特性よりも実質的に優れている。表４は、より好ましい耐食性を得るためには、５０以上のPRE_Nを有する合金を均質化することが重要であることを再度確認する。
【００５６】
【表５】

表５
試験方法 － 修正ASTM G-48プラクティスD
試験溶液 － 酸性化塩化第二鉄
サンプル調製 － 全表面を十分に研削した後、酸洗浄

サンプルコード	試験温度	減量 (gm/cm^2)	最も深いすき間	備考
19-CBE1	131°F (55°C)	0.0000	0.001"	1～24個のプラトー上に腐食
19-CBE2	131°F (55°C)	0.0000	0.0005"	1～24個のプラトー上に腐食

【００５７】
表５は、上述の従来技術で調製され、そして２１５０°Ｆ（１１７７℃）で２時間の延長された焼鈍均質化処理を実施されたAL6-XNPLUS（商標）合金について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＤすき間腐食試験の結果を示す。表５の１９－ＣＢＥ１のサンプルは、１～２４のプラトーの上に０．００１インチのすき間深さを有する腐食を示し、そして減量を示さなかった。１９－ＣＢＥ２のサンプルは、１～２４のプラトーの上に０．０００５インチのすき間深さを有する腐食を示し、そして減量を示さなかった。
【００５８】
表５の合金は、均質化のために延長された焼鈍を実施されたものであって、１３１°Ｆ（５５℃）において最小の腐食を示した。上述の結果によって示されるように、表５の合金は少なくとも１３１°Ｆ（５５℃）のＣＣＣＴを有する。これらの結果は、従来技術の方法で製造された合金と同じ試験条件下で１１３°Ｆ（４５℃）のＣＣＣＴを生じた表２の

合金が示す結果よりも優れている。

【００５９】

当業者は本発明の延長された焼鈍均質化処理を含む適切な時点を容易に決定できる。実行できる延長された焼鈍技術としては、例えば、箱焼鈍（box anneal）およびライン焼鈍（line anneal）がある。技術の最も適切な選択は費用および加工の問題を含む要素に依存するであろう。例えば、合金が板に加工される場合、延長された焼鈍は、多数の板を箱焼鈍炉中でバッチ焼鈍することによって実施されてもよい。合金がシートに加工される場合、スラブが、延長された焼鈍処理をバッチ操作で実施され、次いでこの加熱されたスラブが熱間圧延されてもよい。あるいは、シート製品のような最終厚さまで加工されたスラブが、２０００°Ｆ（１０７９℃）より高い温度で、前記合金を均質化するのに十分な時間、線状焼鈍されてもよい。上述の表４および表５において、サンプルは、延長された焼鈍によって処理される前に最終標準寸法まで加工された。腐食を促進する状態に曝された表面の均質性が最も重大であるため、延長された焼鈍処理によって所定の表面領域を均質化させるのに適合する技術は、耐食性を著しく向上させると考えられる。

【００６０】

上述の実施例は、本発明の方法によって処理されたＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏ合金が、従来技術の方法で処理された同じ組成の合金と比較した場合、ＣＣＣＴによって測定されたように、優れた耐食性を保有することを示す。表１および表２は、AL-6XN PLUS（商標）合金のＣＣＣＴが、修正ＡＳＴＭＧ‐４８プラクティスＢすき間腐食試験を使用して、約１２２°Ｆ（５０℃）であり、そして修正ＡＳＴＭＧ‐４８プラクティスＤ試験を使用して、約１３°Ｆ（４５℃）であることを示す。これらのＣＣＣＴの値は、典型的に約４７のＰＲＥ$_N$を有するAL-6XN（商標）（Allegheny Ludlum会社から入手可能）として知られる他の従来技術のＣｒ‐Ｎｉ‐Ｍｏステンレス鋼のＣＣＣＴの値よりも大きい。この従来技術の合金は、修正Ｇ‐４８プラクティスＢすき間腐食試験において、約１１０°Ｆ（４３℃）のＣＣＣＴによって特徴づけられ、そして標準（修正されない）Ｇ‐４８プラクティスＤすき間腐食試験において、９５°Ｆ（３５℃）のＣＣＣＴによって特徴づけられる。AL-6XN PLUS（商標）合金を本発明の方法を用いて処理することにより得られたＣＣＣＴの更なる増加は、著しく、そして予期できなかった。本発明の使用によって耐食性の更なる増加が達成されるため、ＰＲＥ$_N$を増大させるために合金化を更に増やす必要はなくなり、また高合金化物質の取扱いに関連する加工の困難性が回避された。

【００６１】

図２および図３は、合金のＣＣＣＴ値に基づく本発明の効果をグラフで示す。図２は、従来技術の方法によって製造された５０以上のＰＲＥ$_N$を有する非均質化合金（“市販の合金”）、従来技術の方法によって製造され、次いで２１５０°Ｆ（１１７７℃）で少なくとも２時間の延長された焼鈍によって均質化された５０以上のＰＲＥ$_N$を有する合金（“延長された焼鈍化合金”）、および従来技術の方法によって製造され、そしてＥＳＲによって均質化された５０以上のＰＲＥ$_N$を有する合金（“ＥＳＲ合金”）、について実施された修正ＡＳＴＭＧ‐４８プラクティスＢすき間腐食試験の結果から得られたＣＣＣＴ値を比較する棒グラフである。前記市販の合金は１２２°Ｆ（５０℃）のＣＣＣＴを示した。前記延長された焼鈍化合金は少なくとも１３１°Ｆ（５５℃）のＣＣＣＴを示したが、一方、前記ＥＳＲ合金は少なくとも１４９°Ｆ（６５℃）のＣＣＣＴを示した。

【００６２】

図３は、従来技術の方法によって製造された５０以上のＰＲＥ$_N$を有する非均質化合金（“市販の合金”）、および従来技術の方法によって製造され、次いで２１５０°Ｆ（１１７７℃）で少なくとも２時間の延長された焼鈍によって均質化された５０以上のＰＲＥ$_N$を有する合金（“延長された焼鈍化合金”）、について実施された修正ＡＳＴＭＧ‐４８プラクティスＤすき間腐食試験の結果から得られたＣＣＣＴ値を比較する棒グラフである。前記市販の合金は１１３°Ｆ（４５℃）のＣＣＣＴを示したが、前記延長された焼鈍化合金は少なくとも１３１°Ｆ（５５℃）のＣＣＣＴを示した。

【００６３】

上述の説明は本発明の明確な理解に適切な本発明の態様を示すことを理解すべきである。当業者に明らかであり、従って本発明のよりよい理解を促進しないであろう本発明の特定の態様は記述を簡略化するために記述されない。本発明は特定の態様に関して記述されているが、当業者は上述の記載を考慮して、本発明の多くの修正と変更が採用できることを理解するであろう。上述の記載及び特許請求の範囲は本発明のこのような変更と修正を包含するものである。

【図面の簡単な説明】

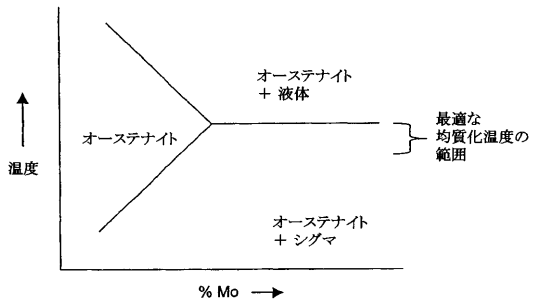
【００６４】

【図１】モリブデンの最大溶解度の温度に基づいて、合金の均質性に対する温度の効果を示す合金中の高温相の線図である。

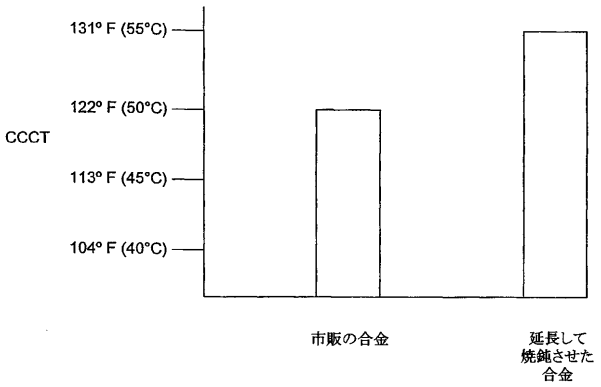
【図２】（ｉ）従来技術の方法によって製造された５０以上のＰＲＥ$_N$を有す非均質化ステンレス鋼、（ii）従来技術の方法によって製造され、そしてＥＳＲ処理された５０以上のＰＲＥ$_N$を有するＣｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼、および（iii）従来技術の方法によって製造され、そして２１５０°Ｆ（１１７７℃）で約２時間焼鈍された５０以上のＰＲＥ$_N$を有するＣｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼、について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＢすき間腐食試験の結果から得られたＣＣＣＴ値を比較する棒グラフである。

【図３】（ｉ）従来技術の方法によって製造された５０以上のＰＲＥ$_N$を有す非均質化Ｃｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼、（ii）従来技術の方法によって製造され、そして２１５０°Ｆ（１１７７℃）で約２時間焼鈍された５０以上のＰＲＥ$_N$を有するＣｒ－Ｎｉ－Ｍｏステンレス鋼、について実施された修正ＡＳＴＭＧ－４８プラクティスＤすき間腐食試験の結果から得られたＣＣＣＴ値を比較する棒グラフである。

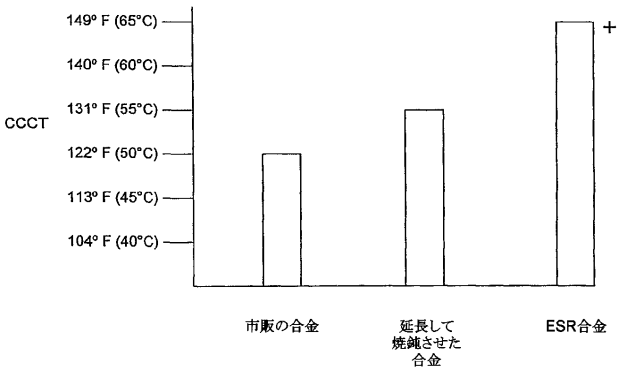
【図１】



【図３】



【図２】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
31 October 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/086172 A1

(51) International Patent Classification[7]: C21D 8/00, 9/00, 1/09, 1/26, C22C 38/44, 28/00, 19/05

(21) International Application Number: PCT/US02/12115

(22) International Filing Date: 18 April 2002 (18.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/841,330 24 April 2001 (24.04.2001) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **ATI PROPERTIES, INC.** [US/US]; 1600 N.E. Old Salem Road, Albany, OR 97321 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **GRUBB, John, F.** [US/US]; 3114 Wentworth Drive, Lower Burrell, PA 15068 (US). **FRITZ, James, D.** [US/US]; 606 Bear Creek Road, Cabot, PA 16023 (US).

(74) Agents: **VICCARO, Patrick, J.**; Allegheny Technologies Incorporated, 1000 Six PPG Place, Pittsburgh, PA 15222 et al. (US).

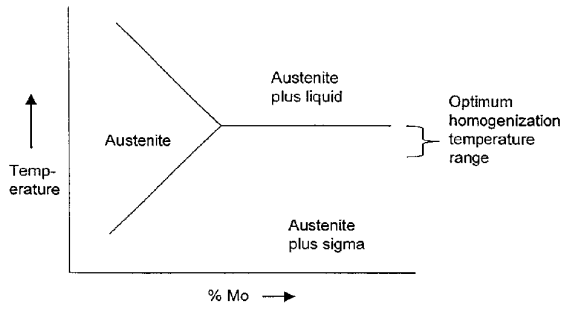
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

[Continued on next page]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING STAINLESS STEELS HAVING IMPROVED CORROSION RESISTANCE



(57) Abstract: A method for producing a stainless steel with improved corrosion resistance includes homogenizing at least a portion of an article of a stainless steel including chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N of at least 50, as calculated by the equation: $PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$, where Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen in the steel. In one form of the method, at least a portion of the article is remelted to homogenize the portion. In another form of the method, the article is annealed under conditions sufficient to homogenize at least a surface region of the article. The method of the invention enhances corrosion resistance of the stainless steel as reflected by the steel's critical crevice corrosion temperature.

WO 02/086172 A1

WO 02/086172 A1

before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Method of Producing Stainless Steels Having Improved Corrosion Resistance

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

Not applicable.

STATEMENT REGARDING FEDERALLY SPONSORED RESEARCH OR DEVELOPMENT

Not applicable.

TECHNICAL FIELD AND INDUSTRIAL APPLICABILITY OF THE INVENTION

The present invention relates to a method for producing Cr-Ni-Mo stainless steels having a high degree of resistance to localized corrosion. More particularly, stainless steels produced by the method of the present invention may demonstrate enhanced resistance to pitting, crevice corrosion, and stress corrosion cracking, making the steels suitable for a variety of uses such as, for example, in chloride ion-containing environments. These uses include, but are not limited to, condenser tubing, offshore platform equipment, heat exchangers, shell and tank construction for the pulp and paper industries, chemical process equipment, brewery equipment, feed-water

heaters, flue gas desulfurization applications and use in the sea or coastal regions where the alloy may be exposed to marine atmospheric conditions.

DESCRIPTION OF THE INVENTION BACKGROUND

Stainless steel alloys possess general corrosion resistance properties, making them useful for a variety of applications in corrosive environments. Examples of corrosion resistant stainless steel alloys are seen in United States Patent No. 4,545,826 to McCunn and No. 4,911,886 to Pitler. Despite the general corrosion resistance of stainless steel alloys, chloride ion-containing environments, such as seawater and certain chemical processing environments, may be extremely aggressive in corroding these alloys. The corrosive attack most commonly appears as pitting and crevice corrosion, both of which may become severe forms of corrosion. Pitting is a process of forming localized, small cavities on a metallic surface by corrosion. These cavities are the result of localized corrosion and typically are confined to a point or small area. Crevice corrosion, which can be considered a severe form of pitting, is a localized corrosion of a metal surface at, or immediately adjacent to, an area that is shielded from full exposure to the environment by the surface of another material.

In testing and development of alloys of this kind, the corrosion resistance of an alloy may be predicted by its Critical Crevice Corrosion Temperature ("CCCT"). The CCCT of an alloy is the lowest temperature at which crevice corrosion occurs on samples of the alloy in a specific environment. The CCCT is typically determined in accordance with ASTM

Standard G-48. The higher the CCCT, the greater the corrosion resistance of the alloy. Thus, for alloys exposed to harsher corrosive environments it is desirable for an alloy to possess as high a CCCT as possible.

Superaustenitic stainless steel alloys containing chromium and molybdenum provide improved resistance to pitting and crevice corrosion in comparison to prior art alloys. Chromium contributes to the oxidation and general corrosion resistance of the alloy. It also has the desired effects of raising the CCCT of an alloy and promoting the solubility of nitrogen, the significance of which is discussed below.

Nickel, a common element used in stainless steel alloys, is typically added for purposes of making the alloy austenitic, as well as contributing to the resistance of stress corrosion cracking ("SCC"). SCC is a corrosion mechanism in which the combination of a susceptible alloy, sustained tensile stress, and a particular environment leads to cracking of the metal. Typically, addition of nickel and molybdenum to a stainless steel increases its resistance to SCC as compared to standard austenitic stainless steels. However, the nickel and molybdenum-containing alloys are not totally immune from SCC.

Molybdenum may be added to a stainless steel alloy to increase the alloy's resistance to pitting and crevice corrosion caused by chloride ions. Unfortunately, molybdenum may segregate during solidification, resulting in concentration of only two-thirds of the average molybdenum content of the alloy in dendrite cores. During metal casting, excess molybdenum is segregated into liquid metal ahead of the solidification front, resulting in

formation of one or more eutectic phases within the alloy. In a continuous cast product, for example, this eutectic phase is frequently formed at or near the slab centerline. In many austenitic corrosion resistant alloys, the eutectic is composed of ferrite (body-centered cubic (BCC) Fe-Cr solution) in addition to austenite (face-centered cubic (FCC) Fe-Ni-Cr solution) phases. For certain alloys compositions useful in connection with the present invention, the eutectic has been observed to be composed of austenite plus intermetallic phases. The intermetallic phase is typically sigma, chi, or Laves phase. Although sigma and chi phases have different structures, they may have similar compositions depending upon the conditions of intermetallic phase formation. These intermetallic phases, as well as other eutectic phases, may compromise the corrosion resistance of the alloy.

Nitrogen may typically be added to an alloy to suppress the development of sigma and chi phases, thereby contributing to the austenitic microstructure of the alloy and promoting higher CCCT values. However, nitrogen content must be kept low to avoid porosity in the alloy and problems during hot working. Nitrogen also contributes to increased strength of the alloy, as well as enhanced resistance to pitting and crevice corrosion.

Typically, the ability of an alloy to resist localized corrosive attack is critical in many industrial applications. Thus, there exists a need for a method of producing stainless steels that provide improved resistance to pitting and crevice corrosion. More particularly, there exists a need for a method of producing stainless steels that provide improved resistance to

pitting and crevice corrosion at higher temperatures, as indicated by, for example, the CCCT.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention addresses the above-described needs by providing a method for producing Cr-Ni-Mo stainless steels having improved corrosion resistance. In one form, the method includes providing an article of a stainless steel including chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N greater than or equal to 50, and remelting at least a portion of the article to homogenize the portion. As examples, a portion, such as a surface region of the article, may be remelted, or the entire article may be remelted to homogenize the article or remelted portion. As used herein, PRE_N is calculated by the equation $PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$, where Cr represents the weight percentage of chromium in the alloy, Mo represents the weight percentage of molybdenum in the alloy, and N represents the weight percentage of nitrogen in the alloy. In one embodiment of the method, the Cr-Ni-Mo stainless steel comprises, by weight, 17 to 40% nickel, 14 to 22% chromium, 6 to 12% molybdenum, and 0.15 to 0.50% nitrogen.

The present invention further addresses the above-described needs by providing a method for producing such corrosion resistant stainless steels, wherein a melt of stainless steel including chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N greater than or equal to 50 (calculated by the equation above) is cast to an ingot, slab, or other article, and is subsequently annealed for an extended period. The annealing treatment may be conducted prior or subsequent to hot working and is performed at a

temperature and for a time sufficient to increase the homogeneity of (*i.e.* "homogenize") the stainless steel. In one embodiment of the method, the stainless steel comprises,

by weight, 17 to 40% nickel, 14 to 22% chromium, 6 to 12% molybdenum, and 0.15 to 0.50% nitrogen.

The inventors have determined that the method of the present invention significantly increases the Critical Crevice Corrosion Temperature (CCCT) of Cr-Ni-Mo stainless steels produced by the method without the increased costs of alloy additions. In addition, the method of the present invention enhances corrosion resistance without the effect on manufacturing operations associated with processing higher alloyed materials.

The present invention also is directed to corrosion resistant Cr-Ni-Mo stainless steels produced by the method of the present invention, and to articles formed of or including those steels. Such articles include, for example, plates and sheet.

The reader will appreciate the foregoing details and advantages of the present invention, as well as others, upon consideration of the following detailed description of embodiments of the invention. The reader also may comprehend additional details and advantages of the present invention upon making and/or using the method and/or the stainless steels of the present invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 is a diagram of the high temperature phases in an alloy showing the effect of temperature on the homogeneity of the alloy, based on the temperature of maximum solubility of molybdenum;

Figure 2 is a bar graph comparing the CCCT values obtained from the results of a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test performed on (i) a non-homogenized stainless steel with a PRE_N equal to or greater than 50 produced by a prior art method, (ii) a Cr-Ni-Mo stainless steel with a PRE_N equal to or greater than 50 produced by a prior art method and ESR-processed, and (iii) a Cr-Ni-Mo stainless steel with a PRE_N equal to or greater than 50 produced by a prior art method and annealed at 2150°F (1177°C) for about two hours; and

Figure 3 is a bar graph comparing the CCCT values obtained from the results of a modified ASTM G-48 Practice D crevice corrosion test performed on (i) a non-homogenized Cr-Ni-Mo stainless steel with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior art method, and (ii) a Cr-Ni-Mo stainless steel with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior art method and annealed at 2150°F (1177°C) for about two hours.

DETAILED DESCRIPTION OF EMBODIMENTS OF THE INVENTION

A process for producing a corrosion resistant article exhibiting resistance to pitting and crevice corrosion would be highly advantageous. The present invention is directed toward a method of producing an article from a homogenous Cr-Ni-Mo stainless steel alloy having a high degree of

corrosion resistance. The unique corrosion resistance properties seen in the present disclosure may be produced by the combination of (i) preparing a melt of Cr-Ni-Mo stainless steel with a Pitting Resistance Equivalent number (PRE_N) greater than or equal to 50.0 (as calculated from $PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N)$, where Cr represents the weight percentage of chromium in the alloy, Mo represents the weight percentage of molybdenum in the alloy, and N represents the weight percentage of nitrogen in the alloy) and (ii) processing a slab, or ingot or other article formed from the melt to reduce the segregation of Mo and other alloying elements and/or to homogenize previously segregated material. To homogenize an alloy is to reduce segregation of alloying elements. However, the alloy need not be homogenized to a completely uniform composition throughout the article in order to benefit with increased corrosion resistance. In one embodiment, the Cr-Ni-Mo stainless steel may comprise, by weight, 17 to 40% nickel, 14 to 22% chromium, 6 to 12% molybdenum, and 0.15 to 0.50% nitrogen. The balance of the alloy may comprise iron along with incidental impurities and other elements added for some auxiliary purpose as is well known in stainless steel production.

Optionally, the alloy may also contain up to 6 weight percent, and more preferably up to 2 weight percent, manganese. Manganese tends to increase the solubility of nitrogen. As stated previously, nitrogen may typically be added to an alloy to suppress the development of sigma and chi phases, thereby contributing to the austenitic microstructure of the alloy and

promoting higher CCCT values. Nitrogen also contributes to increased strength of the alloy, as well as enhanced resistance to crevice corrosion.

The relative pitting resistance of a stainless steel can be correlated to alloy composition using the PRE_N formula. Commentators have suggested various formulas for determining PRE_N. One such formula is used here, as set forth above. The PRE_N, while not a direct measure of corrosion resistance, does provide a useful prediction, based upon alloy composition, of the relative resistance of a stainless steel alloy to chloride-induced localized corrosion attack.

With a PRE_N equal to or greater than 50, the alloy resulting from the method of the present invention has been found to demonstrate outstanding resistance to localized chloride attack such as pitting and crevice corrosion. However, it is the composition of the alloy in the local region exposed to corrosive conditions, rather than the average overall composition of the alloy, that is determinate of the corrosion resistance of the metal. In developing the present invention, it was discovered that non-homogenous stainless steel alloys are more susceptible to corrosion than are more homogenous superaustenitic alloys. During production, certain alloying elements may segregate or concentrate into secondary phases. In these cases, the individual elements comprising the alloy are not evenly dispersed throughout the alloy. Thus, while the composition as designed may be effective in resisting corrosion, certain localized areas of the alloy do not comprise the desired composition. These areas may then be more susceptible to corrosive attack by chloride ion, resulting in pitting and crevice

corrosion. This is demonstrated by the problems associated with molybdenum segregation discussed previously. While molybdenum contributes superior corrosion resistant properties, it may segregate into several intermetallic phases. Accordingly, those areas of the alloy having lower molybdenum concentrations are more susceptible to corrosive attack.

Typically, in a prior art method a heat is prepared having the elemental composition of the desired alloy. The heat may be prepared by any conventional means known in the production of stainless steel, including, but not limited to, argon-oxygen-decarburization ("AOD"). In an AOD process, a premelt may be prepared in an electric-arc furnace by charging high-carbon ferrochrome, ferrosilicon, stainless steel scrap, burned lime, and fluorspar and melting the charge to the desired temperature in a conventional manner. The heat is then tapped, deslagged, weighed, and transferred into an AOD vessel for refining to final desired alloy chemistry.

The heat may then be cast into an ingot, slab, or other article. Casting the article may be achieved by any conventional manner known in the art, including, but not limited to, continuous slab casting, ingot casting, or thin slab casting.

Next, the cast article is reheated and saddened. Reheating typically is conducted at a temperature greater than 2000°F (1093°C) and may be performed at 2250-2300°F (1232-1260°C). Duration of reheating varies with thickness, but must be long enough to achieve essentially uniform temperature throughout the work piece. Typically, times of about 30 minutes per inch of thickness are used. The minimum reheat temperature is limited by

the increasing strength of the material at lower temperatures, while hot shortness or incipient melting controls the upper temperature. The article may be initially hot worked (saddened) from a slab or ingot form by hot rolling or forging, depending on the final product form desired, in one or more stages.

Optionally, surface preparation may be performed following the initial hot working step. This surface preparation is typically done to remove surface defects. These defects may include ingot mold spatter, seams, slivers, and shallow cracks.

For plate steel, the saddened slab may at this time be cut into pieces that will provide the desired plate size once it has been rolled to the desired final thickness. Each piece may then be further hot worked by being reheated to, for example, 2200-2250°F (1204-1232°C) as described previously and hot rolled to the desired thickness.

For sheet steel, the saddened slab is typically further hot worked by being reheated to 2250-2300°F (1232-1260°C) and rolled until its thickness is reduced to about 1 to 1.5 inches thick (25.4 to 38.1 mm). This rolling is typically bi-directional (reduction during both forward and reverse passes on a reversing mill or Steckel mill), but may in some cases be done uni-directionally (reduction only on forward passes). As soon as the desired thickness is achieved, the reduced slab, often called a transfer bar, immediately is fed into a multi-stand hot mill where it is reduced to a coilable thickness, often about 0.180 inches thick, and subsequently hot coiled.

After hot working, the article may be annealed. For sheet and plate products, annealing is usually done above about 2000°F (1093°C), followed by rapid cooling. The minimum annealing temperature (defined by product specifications such as ASTM A-480) is determined by the need to ensure that intermetallic phase precipitation does not occur and that pre-existing intermetallic phase precipitates are dissolved. Annealing can be performed at higher temperatures, up to about 2350°F (1288°C). Annealing at higher than the minimum necessary temperature may be undesirable for the following reasons: increased energy cost; increased equipment cost; reduced equipment availability; reduced product strength (possibly below specification minima); excessive grain growth; and excessive oxidation.

Annealing above 2300°F (1260°C) increases the risk of melting of the article. The exact temperature of melting will vary with alloy composition, content of residual elements, and degree of segregation.

Following annealing, the surface of the steel may be prepared by cleaning using any conventional means. The first step typically is removal of oxide scale from the surface. For hot rolled material, this descaling process is usually done mechanically. Typically, the annealed material is blasted with steel shot, steel grit, sand, glass beads, or other hard, durable particulate material to remove the oxide scale. Alternatively, the scale may be removed by grinding or via chemical processes. Chemical processes for scale

removal include molten salts and acid pickling. In addition to its use as the sole method of cleaning, acid pickling usually follows mechanical (blast) descaling and molten salt treatments. Acid pickling completes removal of residual oxide particles and removes the most severely chromium depleted surface that underlies the surface oxide scale. The goal of this surface cleaning depends upon the subsequent use of the article in question.

For plate product, surface cleaning is often the last metallurgically significant procedure in the production sequence. The goal of the surface cleaning step is the production of a surface that is clean and exhibits good corrosion resistance. For sheet product, surface cleaning is less important for the end product quality (since the product will be cleaned again later). The goal of surface cleaning sheet is to provide a surface that is clean and will not contaminate subsequent cold rolling operations and equipment with lose detritus.

Following the above steps, optionally, the article may then be cold rolled and annealed a final time using conventional methods known in the production of stainless steel. The product is then cleaned once again. Depending upon the thickness of the material, this descaling process may be done mechanically or chemically. Acid pickling completes removal of residual oxide particles and removes the most severely chromium depleted surface that underlies the surface oxide scale. The goal of this cleaning step is the production of a surface that is clean and exhibits good corrosion resistance.

In one form, the present invention modifies the above process by adding one or more homogenization steps in the form of remelting and/or extended annealing. Tables 1-5 and Examples 1 and 2, set forth below, demonstrate the advantages of the present invention. Tables 1 and 2 provide crevice corrosion test results for a Cr-Ni-Mo stainless steel having a PRE_N of 50 or greater produced by prior art methods (Tables 1 and 2) as generally described above. Table 3 provides crevice corrosion test results for a stainless steel of the same composition (and PRE_N) that has been homogenized by electroslag remelting during processing according to the present invention. Tables 4 and 5 provide crevice corrosion test results for a stainless steel of the same composition (and PRE_N) that has been homogenized by being subjected to an extended annealing treatment during processing according to the present invention.

The corrosion results included in Tables 1-5 were derived using either a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test (Tables 1, 3, and 4) or a modified ASTM G-48 Practice D crevice corrosion test (Tables 2 and 5). In each test type, devices known as "blocks" are used to promote the formation of corrosion crevices on a surface of test samples. These blocks, which are cylinders of fluorocarbon plastic, are pressed against the surface of the test samples by standardized rubber bands. Attack under the crevice-forming blocks is the intended mode of material failure in the tests. Where the rubber bands wrap around the edges of the alloy samples,

additional crevice areas may be created. While that is also crevice corrosion attack, it is not the intended mode of failure in the tests. There is some controversy in the art about whether to count corrosion of this type as passing or failing the test procedure. Plateaus refer to the crevice former block used in the G-48-D test, in which a multiple crevice assembly is used. This multiple crevice assembly consists of two fluorocarbon segmented washers, each having 12 slots and 12 plateaus. This provides 24 possible crevice sites (one per plateau) per alloy sample. The standard judgment is that the more sites attacked, the greater the susceptibility of crevice corrosion.

Table 1
Test Method – Modified ASTM G-48 Practice B
Test Solution – Acidified Ferric Chloride
Sample Preparation – Mill surface, Acid Cleaning

Sample Code	Test Temp.	Weight Loss (gm/cm^2)	Deepest Crevice	Remarks
19-B4A	104°F (40°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
19-B4-B	104°F (40°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
19-B5A	113°F (45°C)	0.0000	0.013"	Attack on edges
19-B5B	113°F (45°C)	0.0000	0.003"	Attack on edges
19-B1A	122°F (50°C)	0.0001	0.010"	Attack on edges and under one block
19-B1B	122°F (50°C)	0.0001	0.004"	Attack on edges
19-B2A	131°F (55°C)	0.0000	0.004"	Attack on edges
19-B2B	131°F (55°C)	0.0002	0.012"	Attack on edges and under one block
19-B3A	140°F (60°C)	0.0109	0.058"	Attack on edges and under one block
19-B3B	140°F (60°C)	0.0017	0.050"	Attack on edges and under two blocks

Table 1 shows the results of a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test performed on an existing alloy having a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by the prior art method generally described above. The prior art alloy is a commercially available superaustenitic stainless steel including 20.0-22.0 weight percent chromium, 23.5-25.5 weight percent nickel, 6.0-7.0 molybdenum, and 0.18-0.25 nitrogen, wherein the chromium,

molybdenum, and nitrogen contents provide a PRE_N of at least 50. This alloy is sold under the name AL-6XN PLUS™ from Allegheny Ludlum Corporation. A typical AL-6XN PLUS™ alloy composition includes 21.8 weight percent chromium, 25.2 weight percent nickel, 6.7 weight percent molybdenum, and 0.24 weight percent nitrogen. AL-6XN PLUS™ alloy also may include the following maximum contents of other elements: 0.03 weight percent carbon; 2.0 weight percent manganese; 0.040 weight percent sulfur; 1.0 weight percent silicon; and 0.75 weight percent copper.

AL-6XN PLUS™ may be classified within a group of austenitic stainless steels including about 6 to about 7 weight percent molybdenum. Such alloys typically also include about 19 to about 22 weight percent chromium, about 17.5 to about 26 weight, and about 0.1 to about 0.25 weight percent nitrogen.

The Standard ASTM G-48 Practice B test used in the trials shown in Table 1 employed an acidified ferric chloride test solution instead of the straight solution specified in Practice B (all such references to "modified" tests in Tables 1-5 will refer to the use of acidified ferric chloride test solution rather than the straight solution specified by the ASTM standard). At elevated temperature (typically over about 95°F (35°C)), ferric chloride solution as specified for G-48 procedures A and B, begins to hydrolyze to ferric hydroxide and hydrochloric acid. This hydrolysis changes the solution and may possibly change the corrosivity of the solution. The addition of hydrochloric acid, as specified for G-48 procedures C and D, helps to suppress this hydrolysis and produce more consistent results. Referring to Table 1, at 104°F (40°C), this

test shows two samples of the alloy having no apparent crevice attack and no weight loss.

At 113°F (45°C), both samples showed attack on the edges, but no weight loss. The 19-B5A sample experienced a crevice 0.013" deep, while the 19-B5B sample had a crevice depth of only 0.003". Neither sample experienced weight loss.

At 122°F (50°C), both samples experienced crevice corrosion and a weight loss of at least 0.0001gm/cm^2. The 19-B1A sample experienced attack on the edges and under one block with a crevice depth of 0.010". The 19-B1B sample experienced attack on the edges with a crevice depth of 0.004".

At temperatures above 122°F (50°C), all samples experienced crevice corrosion, and all samples, except for 19-B2A, experienced weight loss. As the results of Table 1 indicate, the alloy prepared by prior art methods is characterized by a CCCT of 122°F (50°C).

Table 2

Test Method – Modified ASTM G-48 Practice D
Test Solution – Acidified Ferric Chloride
Sample Preparation – Mill surface, Acid Cleaning

Sample Code	Test Temp.	Weight Loss (gm/cm^2)	Deepest Crevice	Remarks
19-D4A	104°F (40°C)	0.0000	----	Etch only
19-D4B	104°F (40°C)	0.0000	----	Etch only
19-D5A	113°F (45°C)	0.0000	0.013"	Attack on 10 of 24 plateaus
19-D5B	113°F (45°C)	0.0001	0.003"	Attack on 11 of 24 plateaus
19-D1A	122°F (50°C)	0.0002	0.011"	Attack on 14 of 24 plateaus
19-D1B	122°F (50°C)	0.0023	0.034"	Attack on 10 of 24 plateaus
19-D2A	131°F (55°C)	0.0031	0.041"	Attack on 18 of 24 plateaus
19-D2B	131°F (55°C)	0.0029	0.033"	Attack on 10 of 24 plateaus
19-D3A	140°F (60°C)	0.0105	>0.060"	Attack on 21 of 24 plateaus
19-D3B	140°F (60°C)	0.0060	0.047"	Attack on 11 of 24 plateaus

Table 2 shows the results of a modified ASTM G-48 Practice D crevice corrosion test on AL6-XN PLUS™ alloy that has been produced by a prior art method as described above. As noted above, AL6-XN PLUS™ has a PRE_N equal to or greater than 50.

Referring to Table 2, at 113°F (45°C) and above, the samples showed attack on at least 10 of 24 plateaus with a crevice depth in the range of 0.003" to greater than 0.060" and weight loss up to 0.0060 gm/cm^2. The

19-D5B sample showed attack on 11 of 24 plateaus with a crevice depth of 0.003" and a weight loss of 0.0001gm/cm^2. Under the test performed in Table 2, the alloy prepared by prior art methods is characterized by a CCCT of 113° (45°C) to 122°F (50°C).

According to the present invention, to provide increased corrosion resistance as indicated by the CCCT without the need to increase the alloy content or PRE_N value, a Cr-Ni-Mo stainless steel alloy may be homogenized by one or more operations. As described further below, the alloy may be homogenized by, for example, remelting or annealing for an extended time period. As used in the context of the present description of the invention, "homogenization" and "homogenize" refer to the process of reducing the extent of segregation of the major alloying elements in an alloy that contribute to the corrosion resistance of the alloy. A "homogenized" alloy or article is one that has been subjected to a homogenization as defined herein. In the present invention, the major alloying elements that contribute to corrosion resistance include molybdenum, which directly contributes to corrosion resistance as calculated by the above PRE_N equation. Homogenization results in a more uniform alloy composition and prevents localized areas that are deficient in elements that contribute to corrosion resistance and which may be more susceptible to corrosion. The inventors have discovered that homogenizing an alloy having a PRE_N equal to or greater than 50 imparts unexpectedly improved corrosion resistance to the alloy. The homogenization treatment contemplated herein will reduce the extent of segregation of major alloying elements in treated regions, but may

not entirely alleviate segregation of such elements. Nevertheless, the inventors have discovered that reducing the extent of segregation of such elements in regions subjected to conditions promoting corrosion substantially enhances corrosion resistance as reflected by CCCT values.

Accordingly, following casting, at least a portion of the cast article, whether in slab, ingot, or other form, may be remelted to homogenize the portion. The inventors have discovered that remelting all or a portion of the article after casting homogenizes and reduces the occurrence of inclusions in the remelted portion. This represents a departure from conventional methods of making stainless steel. The remelting step may be carried out by electroslag remelting ("ESR") or other conventional methods known in the making of stainless steel, including, but not limited to, vacuum arc remelting (VAR), laser surface remelting, and electron beam (EB) remelting. The entire cast article may be remelted to homogenize the entire article and enhance corrosion resistance of all the surfaces of the article. Suitable techniques for remelting and homogenizing an entire cast article include, for example, ESR, VAR, and EB remelting. Alternatively, at least a surface region of the article may be remelted to homogenize the region and enhance the corrosion resistance of the surface. Suitable techniques for remelting and homogenizing a surface region of a cast article include laser surface remelting.

The known ESR process was developed as a means for reducing the concentration of undesirable impurities such as sulfur in an alloy through reaction with a controlled composition slag. ESR also has been

recognized as a method for removing or altering inclusions. Use of ESR to deliberately control solidification-induced segregation of alloying elements like molybdenum is less common, and its use for this purpose is not a part of conventional stainless steelmaking practice.

VAR is often used to homogenize nickel base alloys such as alloy 718. VAR is typically used in the production of alloy 718 to reduce the degree of niobium segregation commonly present in ingot-cast or ESR material. Since the VAR process is conducted in a vacuum, VAR processing of a nitrogen-containing alloy – such as the alloy considered in Tables 1 and 2 above – is difficult. Notwithstanding this difficulty, with proper care, VAR might be adapted to homogenize such alloys.

Laser surface remelting is performed by rastering a laser beam over the entire surface of the article. The high rate of resolidification should yield a very fine dendrite spacing and thus allow rapid and essentially complete homogenization over the surface of the article.

The inventors have further discovered that homogenizing all or a portion of an article of a Cr-Ni-Mo stainless steel alloy having a PRE_N equal to or greater than 50 by annealing the article for an extended time substantially improves the corrosion resistance of the article. The annealing treatment, referred to herein as an "extended annealing" treatment, may be performed either following, or in place of, the mill annealing step following hot working in the prior art process described above. Annealing is a treatment comprising exposing an article to elevated temperature for a period of time, followed by cooling at a suitable rate. Annealing is used primarily to soften

metallic materials, but also may be used to simultaneously produce desired changes in other properties or in microstructure. Annealing usually is performed at a temperature at which undesirable phases, such as sigma, chi, and mu phases, are dissolved. In the present invention, at least a portion of the article is annealed at a temperature greater than 2000°F (1079°C) for a time period sufficient to homogenize (*i.e.*, decrease segregation of major alloying elements within) the portion. For example, the extended annealing treatment may be performed by heating the article at 2050 to 2350°F (1121 to 1288°C) for a period longer than one hour, but is preferably performed by heating at about 2150°F (1177°C) for about two hours.

United States Patent No. 5,019,184 describes the use of thermal homogenization for enhancing the corrosion resistance of nickel base alloys containing 19-23 weight percent Cr and 14-17 weight percent Mo. This homogenization is described as a method for reducing the formation of mu phase, $(Ni,Cr,Fe,Co)_3(Mo,W)_2$. Mu phase was identified as being detrimental to the corrosion resistance of the Ni-Cr-Mo alloy that was the subject material for that patent.

The '184 patent's process differs from the present invention for at least the reason that the goal of the prior art process was the elimination of an undesirable phase. In contrast, an aim of the present invention is the elimination of solute (molybdenum) poor regions within the austenite phase, which is the matrix phase for AL-6XN PLUS™ alloy and comprises nominally all of the alloy. Figure 1 illustrates generally how an alloy may be homogenized by holding the alloy at an optimum homogenization temperature

range just below the temperature of maximum solid solubility for an extended period of time. In doing so, diffusion of molybdenum will reduce composition gradients within the alloy.

In one embodiment of the method of the present invention, both the remelting and extended annealing steps are carried out to homogenize the Cr-Ni-Mo alloy. In an alternate embodiment, either the remelting step or extended annealing step is carried out alone. The chosen method may depend on the level of corrosion resistance desired and the cost of the additional processing steps.

As stated earlier, the CCCT of an alloy is the lowest temperature at which crevice corrosion occurs on samples of the alloy in a specific environment. The CCCT is typically determined in accordance with ASTM Standard G-48. The higher the CCCT, the greater the corrosion resistance of the alloy. Thus, for alloys exposed to corrosive environments, it is desirable for an alloy to possess as high a CCCT as possible. Examples 1 and 2, set forth below, illustrate the positive effect that the combination of an alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 subjected to at least partial homogenization according to the present invention has on the CCCT and corrosion resistance of the alloy. Incorporating the remelting and/or extended annealing steps into the prior art process, as set forth above, using the alloy composition investigated in the examples below, results in a superaustenitic stainless steel having superior corrosion resistance properties. These results are surprising insofar as while an increased PRE_N has shown improved corrosion resistance properties, it was not previously known that

homogenizing an alloy with a PRE_N greater than 50 would provide further increased corrosion resistance.

Example 1

Table 3
Test Method – Modified ASTM G-48 Practice B
Test Solution – Acidified Ferric Chloride
Sample Preparation – Mill surface, Acid Cleaning

Sample Code	Test Temp.	Weight Loss (gm/cm^2)	Deepest Crevice	Remarks
120B 451	113°F (45°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 452	113°F (45°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 501	122°F (50°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 502	122°F (50°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 551	131°F (55°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 552	131°F (55°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 651	149°F (65°C)	0.0000	----	No apparent crevice attack
120B 652	149°F (65°C)	0.0000	----	Slight attack on one edge

Table 3 shows the results of a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test performed on AL6-XN PLUS™ alloy that has been prepared by the prior art method as described above, and with the additional step of ESR after casting. No measurable crevice attack or weight loss occurred for any sample at temperatures ranging from 113-149°F (45-65°C).

Sample 120B 651 showed evidence of a slight attack on one edge, but had no measurable crevice depth or weight loss. The CCCT of an alloy produced by the present invention is greater than 149°F (65°C). As Table 3 indicates, the corrosion results obtained with the ESR-processed alloy are superior to those of the alloy in Table 1, which was prepared by the same method, but without the additional ESR step. Without wishing to be limited by the following mechanism, it is believed that the higher CCCT is due to the fact that ESR processing provides greater homogenization of the major alloying elements in the surface region than does mill annealing alone. These results demonstrate the importance of a homogenizing treatment to obtain more desirable corrosion resistance in Cr-Ni-Mo stainless steels having a PRE_N equal to or greater than 50.

Example 2

Table 4
Test Method – Modified ASTM G-48 Practice B
Test Solution – Acidified Ferric Chloride
Sample Preparation – All surfaces heavily ground followed by Acid Cleaning

Sample Code	Test Temp.	Weight Loss (gm/cm^2)	Deepest Crevice	Remarks
19-CBE1	131°F (55°C)	0.0001	----	Very shallow attack on edges
19-CBE2	131°F (55°C)	0.0001	----	Very shallow attack on edges

Table 4 shows the results of a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test performed on AL6-XN PLUS™ alloy prepared by the prior art method described above, and with an additional two-hour extended annealing homogenization treatment at 2150°F (1177°C). At 131°F (55°C),

both samples experienced a very shallow attack on the edges, but the crevice depth was not measurable. In addition, each sample experienced a weight loss of 0.0001 gm/cm^2. The data of Table 4 demonstrates that the homogenization performed by extended annealing produced an alloy having a CCCT greater than 131°F (55°C). These properties are substantially superior to those seen with the same alloy produced by conventional methods in Table 1, which produced a CCCT of 122°F (50°C). Table 4 again confirms the importance of homogenizing an alloy having a PRE_N equal to or greater than 50 in order to obtain more desirable corrosion resistance properties.

Table 5
Test Method – Modified ASTM G-48 Practice D
Test Solution – Acidified Ferric Chloride
Sample Preparation – All surfaces heavily ground followed by Acid Cleaning

Sample Code	Test Temp.	Weight Loss (gm/cm^2)	Deepest Crevice	Remarks
19-CBE1	131°F (55°C)	0.0000	0.001"	Attack on 1 of 24 plateaus
19-CBE2	131°F (55°C)	0.0000	0.0005"	Attack on 1 of 24 plateaus

Table 5 shows the results of a modified ASTM G-48 Practice D crevice corrosion test performed on AL6-XN PLUS™ alloy prepared by the prior art method described above, and with an additional two-hour extended anneal homogenization treatment at 2150°F (1177°C). The 19-CBE1 sample of Example 5 showed attack on 1 of 24 plateaus, a crevice depth of 0.001", and no weight loss. The 19-CBE2 sample showed attack on 1 of 24 plateaus, a crevice depth of 0.0005", and no weight loss.

The alloy of Table 5, which underwent extended annealing for purposes of homogenization, showed only minimal attack at 131°F (55°C). As indicated by the above results, the alloy of Table 5 has a CCCT of at least 131°F (55°C). These results are superior to those seen with the alloy in Table 2, which produced a CCCT of 113°F (45°C) under the same test conditions for an alloy produced by the prior art methods.

One of ordinary skill in the art may readily determine an appropriate point at which to include the extended annealing homogenization treatment of the present invention. Possible extended annealing techniques include, for example, a box anneal and a line anneal. The most suitable choice of technique will depend on factors including cost and processing concerns. If, for example, the alloy is to be processed into plate, the extended anneal may be carried out by batch annealing a number of the plates in a box anneal furnace. If the alloy is to be processed to sheet, slabs may be subjected to the extended annealing treatment in a batch operation, and then the heated slabs may be hot rolled. Alternatively, slabs processed to final thickness as sheet product may be line annealed at a temperature greater than 2000°F (1079°C) for a period sufficient to homogenize the alloy. In the above Tables 4 and 5, the samples were processed to final gauge before being treated by extended annealing. Because the homogeneity of the surfaces exposed to conditions promoting corrosion is of primary importance, it is believed that techniques adapted to homogenize the surface regions of interest by an extended annealing treatment also will significantly enhance corrosion resistance.

The above examples indicate that the Cr-Ni-Mo alloys processed by the method of the present invention possess superior corrosion resistance, as measured by CCCT, when compared with an alloy of the same composition processed by prior art methods. Tables 1 and 2 indicate that the CCCT of AL-6XN PLUS™ alloy is about 122°F (50°C) using the modified G-48 Practice B crevice corrosion test and about 113°F (45°C) using the modified ASTM G-48 Practice D test. These CCCT values are greater than those for another prior art Cr-Ni-Mo stainless steel known as AL-6XN® (available from Allegheny Ludlum Corp.), which typically has a PRE_N of approximately 47. That prior art alloy can be characterized by a CCCT of about 110°F (43°C) in the modified G-48 Practice B crevice corrosion test, and 95°F (35°C) in the standard (unmodified) G-48 Practice D crevice corrosion test. The additional increase in CCCT achieved by processing AL-6XN PLUS™ alloy using the method of the present invention was significant and unexpected. The additional gains in corrosion resistance achieved through use of the invention did not require further alloying additions to increase PRE_N, and processing difficulties associated with handling higher alloyed material were avoided.

Figures 2 and 3 graphically illustrate the effect of the present invention on an alloy's CCCT value. Figure 2 is a bar graph comparing CCCT values obtained from the results of a modified ASTM G-48 Practice B crevice corrosion test performed on a non-homogenized alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 produced by a prior art method ("commercially available alloy"), an alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior

art method and then homogenized by an extended annealing at 2150°F (1177°C) for at least two hours ("extended annealed alloy"), and an alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior art method and homogenized by ESR ("ESR alloy"). The commercially available alloy displayed a CCCT of 122°F (50°C). The extended annealed alloy showed a CCCT of at least 131°F (55°C), while the ESR alloy had a CCCT of at least 149°F (65°C).

Figure 3 is a bar graph comparing the CCCT values obtained from the results of a modified ASTM G-48 Practice D crevice corrosion test performed on a non-homogenized alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior art method ("commercially available alloy"), and an alloy with a PRE_N equal to or greater than 50 prepared by a prior art method and homogenized by an extended annealing at 2150°F (1177°C) for at least two hours ("extended annealed alloy"). The commercially available alloy displayed a CCCT of 113°F (45°C), while the extended annealed alloy had a CCCT of at least 131°F (55°C).

It is to be understood that the present description illustrates those aspects of the invention relevant to a clear understanding of the invention. Certain aspects of the invention that would be apparent to those of ordinary skill in the art and that, therefore, would not facilitate a better understanding of the invention have not been presented in order to simplify the present description. Although the present invention has been described in connection with certain embodiments, those of ordinary skill in the art will, upon considering the foregoing description, recognize that many modifications

and variations of the invention may be employed. It is intended that all such variations and modifications of the inventions are covered by the foregoing description and following claims.

CLAIMS

We claim:

1. A method for improving corrosion resistance of a stainless steel, the method comprising:

providing an article of a stainless steel comprising chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all based on total weight of the steel; and

remelting at least a portion of the article to homogenize the portion.

2. The method of claim 1, wherein providing an article comprises:

providing a melt of the stainless steel; and

casting the melt to form the article.

3. The method of claim 1, wherein remelting comprises at least one of electroslag remelting, vacuum arc remelting, and electron beam remelting at least a portion of the article.

4. The method of claim 1, wherein remelting comprises laser surface remelting at least a surface region of the article.

5. The method of claim 1, wherein the article is one of an ingot, a slab, and a plate.

6. The method of claim 1, wherein remelting at least a portion of the article reduces the extent of segregation of molybdenum in the portion.

7. The method of claim 1, wherein the stainless steel comprises:

14 to 22 weight percent chromium;

17 to 40 weight percent nickel;

6 to 12 weight percent molybdenum; and

0.15 to 0.50% nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

8. The method of claim 7, wherein the stainless steel comprises:

19 to 22 weight percent chromium,

17.5 to 26 weight percent nickel;

6 to 7 weight percent molybdenum; and

0.1 to 0.25 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel

9. The method of claim 8, wherein the stainless steel comprises:

20 to 22 weight percent chromium;

23.5 to 25.5 weight percent nickel;

6.0 to 7.0 weight percent molybdenum;

and 0.18 to 0.25 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

10. The method of claim 7, wherein the stainless steel comprises:

about 21.8 weight percent chromium;

about 25.2 weight percent nickel;

about 6.7 weight percent molybdenum; and

about 0.24 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

11. The method of claim 7, wherein the stainless steel further comprises up to 6% manganese by weight.

12. The method of claim 1, further comprising, subsequent to remelting a portion of the article, hot rolling the stainless steel.

13. The method of claim 1, further comprising, subsequent to remelting a portion of the article, annealing the stainless steel to homogenize at least a portion of the stainless steel.

14. The method of claim 12, wherein annealing the stainless steel comprises heating the stainless steel to a temperature greater than 2000°F (1149°C) and

maintaining the stainless steel at the heating temperature for a time period sufficient to homogenize the stainless steel.

15. The method of claim 14, wherein annealing comprises heating the stainless steel to a temperature in the range of 2050 to 2350°F (1121 to 1288°C) and maintaining the stainless steel at the heating temperature for longer than 1 hour.

16. The method of claim 15, wherein annealing the stainless steel comprises heating the stainless steel to a temperature of at least 2150°F (1177°C) and maintaining the stainless steel at the heating temperature for at least about 2 hours.

17. A method for improving corrosion resistance of a stainless steel, the method comprising:

providing an article of a stainless steel comprising chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all based on total weight of the steel; and

annealing at least a portion of the article to homogenize the portion.

18. The method of claim 17, wherein providing an article comprises:
providing a melt of the stainless steel;
casting the melt to form the article.

19. The method of claim 18, wherein the article is one of an ingot and a slab.

20. The method of claim 17, wherein providing an article comprises;
providing a melt of the stainless steel;
casting the melt to one of an ingot and a slab of the stainless steel; and
further processing the stainless steel to form the article.

21. The method of claim 20, wherein further processing the stainless steel comprises at least one of hot rolling, forging, and cold rolling the stainless steel.

22. The method of claim 21, wherein the article is one of a plate and a sheet.

23. The method of claim 17 wherein annealing at least a portion of the article reduces the extent of segregation of molybdenum in the portion.

24. The method of claim 17, wherein annealing at least a portion of the article comprises at least one of a batch annealing and line annealing the article.

25. The method of claim 17, wherein the stainless steel comprises:

14 to 22 weight percent chromium;

17 to 40 weight percent nickel;

6 to 12 weight percent molybdenum;

and 0.15 to 0.50% nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

26. The method of claim 25, wherein the stainless steel comprises:

19 to 22 weight percent chromium,

17.5 to 26 weight percent nickel;

6 to 7 weight percent molybdenum; and

0.1 to 0.25 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel

27. The method of claim 26, wherein the stainless steel comprises:

20 to 22 weight percent chromium;

23.5 to 25.5 weight percent nickel;

6.0 to 7.0 weight percent molybdenum;

and 0.18 to 0.25 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

28. The method of claim 27, wherein the stainless steel comprises:

about 21.8 weight percent chromium;

about 25.2 weight percent nickel;

about 6.7 weight percent molybdenum; and

about 0.24 weight percent nitrogen, all based on the total weight of the stainless steel.

29. The method of claim 25, wherein the stainless steel further comprises up to 6% manganese by weight.

30. The method of claim 17, wherein annealing at least a portion of the article comprises heating at least a portion of the article to a temperature greater than 2000°F (1149°C) and maintaining the portion at the heating temperature for a time period sufficient to homogenize the portion.

31. The method of claim 30, wherein annealing at least a portion of the article comprises heating at least a portion of the article to a temperature in the range of 2050 to 2350°F (1121 to 1288°C) and maintaining the portion at the heating temperature for longer than 1 hour.

32. The method of claim 31, wherein annealing at least a portion of the article comprises heating at least a portion of the article to a temperature of at least 2150°F (1177°C) and maintaining the stainless steel at the heating temperature for at least about 2 hours.

33. The method of claim 20, further comprising, subsequent to casting the melt to one of an ingot and a slab, remelting at least a portion of the ingot or slab to homogenize the portion.

34. A method for improving corrosion resistance of a stainless steel, the method comprising:

providing a melt of a stainless steel comprising 20 to 22 weight percent chromium, 23.5 to 25.5 weight percent nickel, 6.0 to 7.0 weight percent molybdenum, and 0.18 to 0.25 weight percent nitrogen, and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all weight percentages based on total weight of the steel;

casting the melt to form an article of the stainless steel;

remelting at least a portion of the article by at least one of electroslag remelting, vacuum arc remelting, and electron beam remelting, to reduce

segregation in the portion of molybdenum and other major alloying elements enhancing corrosion resistance of the portion; and

further processing the stainless steel to a final gauge.

35. A method for improving corrosion resistance of a stainless steel, the method comprising:

providing a melt of a stainless steel comprising 20 to 22 weight percent chromium, 23.5 to 25.5 weight percent nickel, 6.0 to 7.0 weight percent molybdenum, and 0.18 to 0.25 weight percent nitrogen, and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all weight percentages based on total weight of the steel;

casting the melt to form an article of the stainless steel; and

annealing at least a portion of the stainless steel at a temperature of at least 2000°F (1093°C) for a period of time sufficient to reduce segregation of molybdenum and other major alloying elements enhancing corrosion resistance of the portion.

36. A stainless steel produced by a method comprising:

providing an article of a stainless steel comprising chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all based on total weight of the steel; and

remelting at least a portion of the article to homogenize the portion; and

further processing the stainless steel to a final gauge.

37. A stainless steel produced by a method comprising:

providing an article of a stainless steel comprising chromium, nickel, and molybdenum and having a PRE_N of at least 50 as determined by the equation

$$PRE_N = Cr + (3.3 \times Mo) + (30 \times N),$$

wherein Cr is weight percent chromium, Mo is weight percent molybdenum, and N is weight percent nitrogen, all based on total weight of the steel; and

annealing at least a portion of the article to homogenize the portion.

38. An article of manufacture comprising the stainless steel of any of claims 36 and 37.

Figure 1

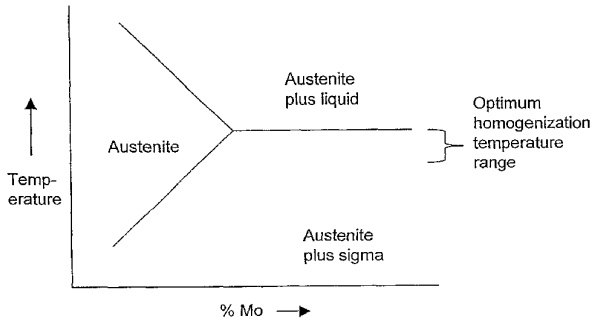

Austenite
plus liquid
Optimum
homogenization
temperature
range
Austenite
Temp-
erature
Austenite
plus sigma
% Mo

Figure 2

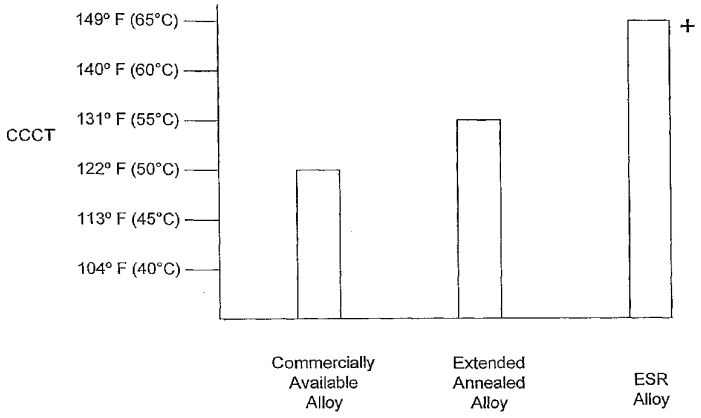
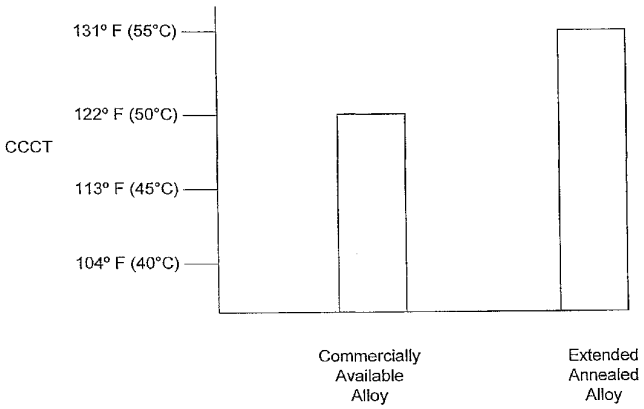

149° F (65°C)
140° F (60°C)
131° F (55°C)
122° F (50°C)
113° F (45°C)
104° F (40°C)
CCCT
+
Commercially Available Alloy
Extended Annealed Alloy
ESR Alloy

Figure 3


131° F (55°C)
122° F (50°C)
CCCT
113° F (45°C)
104° F (40°C)
Commercially Available Alloy
Extended Annealed Alloy

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US02/12115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) :C21D 8/00, 9/00, 1/09, 1/26; C22C 38/44, 28/00, 19/05
US CL :Please See Extra Sheet.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 148/442, 512, 542, 547, 548, 555, 557, 565, 607, 608, 639, 643, 675, 676, 677; 420/ 52, 586.1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
APS
search terms: steel, nickel, chromium, molybdenum, nitrogen, homogenizing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4,554,028 A (DeBold et al) 19 November 1985, lines 50 to 60, column 1 and lines 20 to 27, column 5.	1-3 and 5-39
X	US 4,911,886 A (PITLER et al) 27 March 1990, col.4, Table I, and col.5, lines 1 to 6, and 32 to 64.	17-33,36, 38 and 39
A	US 4,545,826 A (McCUNN et al) 08 October 1985.	1-39
A	US 4,788,036 A (EISELSTEIN et al) 29 November 1988.	1-39
A	US 5,945,067 A (HIBNER et al) 31 August 1997.	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

*	Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E"	earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 10 JULY 2002	Date of mailing of the international search report 20 AUG 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer DEBORAH YEE Telephone No. (703) 308-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)★

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US02/12115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

148/442, 512, 542, 547, 548, 555, 557, 565, 607, 608, 639, 643, 675, 676, 677; 420/ 52, 586.1

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (July 1998)★

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	テーマコード（参考）
Ｃ２２Ｂ 9/22	Ｃ２２Ｃ 38/00 ３０２Ｚ	
Ｃ２２Ｃ 38/00	Ｃ２２Ｃ 38/44	
Ｃ２２Ｃ 38/44	Ｃ２２Ｃ 38/58	
Ｃ２２Ｃ 38/58	Ｃ２２Ｂ 9/18 Ｚ	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(74)代理人 100077506
弁理士 戸水 辰男
(72)発明者 グラブ，ジョン・エフ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１５０６８，ローワー・ビュレル，ウェントウォース・ドライブ ３１１４
(72)発明者 フリッツ，ジェイムス・ディー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１６０２３，カボット，ベアー・クリーク・ロード ６０６

Ｆターム(参考) 4K001 AA42 FA06 FA10 FA13
4K032 AA04 AA13 AA14 AA16 AA20 AA21 AA25 AA29 AA31 AA32
BA01 CA02 CA03 CB02 CF03