



(12) PATENT

(11) 342461

(13) B1

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C23G 1/08 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

C22C 38/42 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

C23F 15/00 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20030586	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2001.08.02 PCT/US2001/24367
(22)	Inng.dag	2003.02.06	(85)	Videreføringsdag	2003.02.06
(24)	Løpedag	2001.08.02	(30)	Prioritet	2000.08.07, US, 633508
(41)	Alm.tilgj	2003.02.06			
(45)	Meddelt	2018.05.22			
(73)	Innehaver	ATI Properties LLC, 1600 N.E. Old Salem Road, US-OR97321 ALBANY, USA			
(72)	Oppfinner	John F Grubb, 3114 Wentworth Drive, US-PA15068 LOWER BURRELL, USA James D Fritz, 606 Bear Creek Road, Cabot, PA 16023, US-, USA Ronald E Polinski, 3315 Shady Drive, Murrysville, PA 15668, US-, USA			
(74)	Fullmektig	ZACCO NORWAY AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Overflatebehandlinger for å forbedre korrosjonsmotstanden til austenittiske rustfrie stål			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0333422 A1, WO 9535397 A, US 4876065 A, US 4545826 A, EP 0365884 A, Alloy Digest Sourcebook - Stainless Steels, ASM International, juni 2000, Allegheny Ludlum Technical Data Blue Sheet for Stainless Steel AL-6XN Alloy (UNS Designation NO8367, 1998			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for å øke korrosjonsbestandigheten til et austenittisk rustfritt stål innbefattende fjerning av materialet fra minst en del av en overflate av stålet slik at korrosjonsinitieringssteder elimineres eller reduseres i antall i forhold til antallet resulterende fra behandling på konvensjonell måte. Materialet kan fjernes fra delen ved en hvilken som helst egnet fremgangsmåte, innbefattende for eksempel stålsandblåsing, sliping og/eller syrebehandling under forhold som er mer aggressive enn de som brukes ved konvensjonell behandling av det samme stålet.

Testtemperatur = 32,2 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dybeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	0,0254 mm*	Angrep under 9 av 40 platter
2	0,0001	0,1778 mm*	Angrep under 11 av 40 platter
3	0,0000	Etsing	Angrep under 2 av 40 platter
4	0,0000	Etsing	Angrep under 2 av 40 platter
5	0,0000	--	Inet synlig angrep
6	0,0000	--	Inet synlig angrep
7	0,0000	0,1016 mm*	Angrep under 4 av 40 platter
8	0,0000	Et etsing	Etsing under 1 av 40 platter
9	0,0000	0,0762 mm*	Angrep under 11 av 40 platter
10	0,0000	0,1778 mm*	Angrep under 3 av 40 platter
11	0,0000	--	Inet synlig angrep
12	0,0000	--	Inet synlig angrep
13	0,0000	Etsing	Etsing under 1 av 40 platter
14	0,0000	0,0254 mm*	Angrep under 8 av 40 platter
15	0,0000	Etsing	Etsing under 1 av 40 platter
16	0,0000	0,0254 mm*	Angrep under 4 av 40 platter
17	0,0000	--	Inet synlig angrep
18	0,0000	Etsing	Etsing under 3 av 40 platter

* Betegner et angrep/teil

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for behandling av austenittiske rustfrie stål og gjenstander fremstilt fra slikt stål. Den foreliggende oppfinnelsen vedrører mer spesifikt en fremgangsmåte for behandling av minst en del av en overflate av austenittiske rustfrie stål og artikler fremstilt fra slikt stål for å fremme deres korrosjonsbestandighet. Den foreliggende oppfinnelsen er også rettet mot austenittiske rustfrie stål og artikler fremstilt fra slikt stål og som produseres ved anvendelse av fremgangsmåten til oppfinnelsen. Oppfinnelsen finner anvendelse i for eksempel produksjon av korrosjonsbestandighetsdyktige remser, stenger, ark, støpninger/ støpegods, plater, rør og andre artikler av austenittiske rustfrie stål.

10

Behovet for metall med høy korrosjonsbestandighet har ført til utviklingen av stål med forskjellige sammensetninger. Artikler fremstilt fra stål som er bestandighetsdyktige mot kloridpitting/groptæring og spaltekorrosjon er spesielt viktige i miljøer slik som sjøvann og visse kjemiske prosessindustrier. Cr-Mo rustfrie stål innbefattende omtrent 6 vekt % molybden, vanligvis referert til som supraustenittiske legeringer, bli utviklet for anvendelse i disse og andre aggressive miljøer.

15

Tidligere kjent teknikk, EP 0333422 A1, omhandler austenittisk stål inneholdende jern, krom, nikkel, molybden og nitrogen, der stålet kan være en remse, stang, plate, ark eller støpning.

20

Generelt styres korrosjonsbestandigheten av rustfrie stål av den kjemiske sammensetningen av overflaten presentert mot miljøet. Åpen-luftgløding, en varmebehandlingsoperasjon som ofte anvendes i produksjonen av rustfritt stål, er kjent for å produsere et krom utarmet/reduert sjikt nær metalloverflaten, under et kromanrikt oksidskall. Det er kjent at det å ikke fjerne begge disse overflatene skader korrosjonsytelsen til det rustfrie stålet. Mekaniske prosesser, slik som stålsandblåsing eller sliping, har vært anvendt for å fjerne det kromanrikede skallet.

25

Det kromutarmede laget/sjiktet fjernes generelt ved kjemiske midler, det vil si syrebeising/pickling. Generelt involverer syrebeising neddykking av stålet i en syreløsning, vanligvis en vannholdig løsning av salpetersyre (HNO_3) og hydrogenfluorsyre (HF), i en tidsperiode, fortrinnsvis mye mindre enn 60 minutter. For å øke hastigheten på syrebehandlingsprosessen kan syreløsningen være ved en forhøyet temperatur, fortrinnsvis en temperatur der syreløsningen ikke er svært flyktig. Det er generelt kjent at syrebehandling av høykorrosjonsbestandige rustfrie stål krever spesiell omtanke og oppmerk-

35

somhet fordi disse materialene er kjent for å "pickles" sakte, og derved gjøre fjerningen av det kromutarmede laget vanskelig.

Hittil har man antatt at det har vært ønskelig å syrevaske/-beise rustfritt stål ved anvendelse av relativt fortynnede syreløsninger. Det har vært slik fordi stålproduksjonsanlegg typisk produserer en lang rekke forskjellige legeringer, og mange rustfrie legeringer kan ikke motstå syrebeising med mer aggressive syreløsninger eller krever ikke mer aggressive syrevaskingsløsninger for å fjerne det kromutarmede laget. Dessuten krever håndtering og kassering av sterke syreløsninger strengere industrisikkerhets- og miljøkontroller. Følgelig har syrevasking og anvendelse av en relativt fortynnet, ikke-aggressiv syrevaskingsløsning blitt brukt for å fremme korrosjonsbestandigheten til det rustfrie stål. Når antatt at frembringning av et rustfritt stål med korrosjonsegenskaper som er ytterligere forsterket i forhold til et bestemt syrevasket rustfritt stål krever modifisering av legeringssammensetningen. Således har for eksempel økning av krom- og/eller molibdeninnholdet i et bestemt rustfritt stål blitt brukt til å forbedre stålets korrosjonsbestandighet. Imidlertid fører økningen av innholdet av krom, molibden og andre korrosjonsbestandige legeringstilsetninger i et rustfritt stål til økning av legeringskostnadene og kan kreve endringer i fremstillingsprosessen. Således vil det være ønskelig å frembringe en fremgangsmåte for fremming av korrosjonsbestandigheten til det rustfrie stål uten å modifisere den kjemiske sammensetningen til stålene.

Den foreliggende oppfinnelsen frembringer en fremgangsmåte for å forbedre korrosjonsbestandigheten til austenittiske rustfrie stål og artikler produsert av disse stålene. Fremgangsmåten innbefatter fjerning av tilstrekkelig material fra minst en del av en overflate til stålet slik at korrosjonsinitieringssteder som er til stede på overflaten, elimineres eller reduseres i antall i en langt større grad enn man hittil har oppnådd ved konvensjonell austenittisk rustfri stålbehandling. Fjerning av materialet fra ståloverflaten kan oppnås ved en hvilken som helst slags kjent fremgangsmåte egnet for fjerning av material fra en ståloverflate. Slike metoder innbefatter for eksempel stålsandblåsing, sliping og/eller syrebehandling (pickling). Syrebehandling/-vasking skjer for eksempel under forhold som er aggressive (sterkere syrevaskingsløsning og/eller lengre syrevasketid for eksempel) i forhold til konvensjonelle syrevaskings-forhold for det samme stålet. Anvendelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ved produksjonen av et bestemt austenittisk rustfritt stål frembringer korrosjonsbestandighet som er langt bedre enn for et stål med den samme kjemiske sammensetningen som har blitt behandlet på konvensjonell måte.

3

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen kan frembringe austenittiske rustfrie stål som har en kritisk spaltekorrosjonstemperatur ("critical crevice corrosion temperature", CCCT), som definert her på minst rundt 13,5 °C høyere enn for stål med samme sammensetning som har blitt syrevasket/-beiset eller ellers behandlet på en konvensjonell/vanlig måte.

5 For et 6 % molybden austenittisk rustfritt stål slik som UNS NO8367 (kommersielt tilgjengelig som AL-6XN® og AL-6XN PLUS™ fra Allegheny Ludlum Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania), er en 13,5 % økning i CCCT ekvivalent med minst omtrent en økning i krominnholdet på 4 vekt % eller en økning i molybdeninnholdet på 1,2 vekt %.

10 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen unngår den betydelige økningen i kostnad, og også bekymringene med fasestabilitet som ellers forbindes med slik økning i legerings-tilsetningsinnhold.

Den foreliggende oppfinnelsen frembringer derfor en økonomisk måte for betydelig å øke korrosjonsbestandighetsegenskapene til austenittiske rustfrie stål, uten å ender den

15 kjemiske sammensetningen til stålene.

Fordelene med den foreliggende oppfinnelsen kan bedre forstås med en henvisning til de medfølgende figurene der:

- Figur 1a-d viser resultatene av en boltet multippel spaltettest (TC Cor 2 spalttest definert her, utført ved forskjellige temperaturer på en UNS NO8367 legering fremstilt og syrevasket på konvensjonell måte;
- 20 figur 2 er et scanning elektronmikrograf av en overflate av en UNS NO8367-legering fremstilt og syrevasket på konvensjonell måte;
- figurene 3a til 3d viser resultatene fra en boltet multippel spaltettest, TC Cor 2 spaltettesten definert her, utført ved forskjellige temperaturer på en UNS NO8367-legering etter gjennomgåelse av en behandling som øker korrosjonsbestandigheten og som er en utførelsesform av fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen;
- 25 figur 4 er et scanning elektronmikrobilde (SEM) av en overflate til en UNS NO8367-legering etter gjennomgåelse av en behandling som fremmer korrosjonsbestandigheten og som er en utførelsesform av fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen;
- 30 figur 5 er en SEM av en overflate til en UNS NO8367-legering fremstilt og syrevasket på konvensjonell måte etter gjennomgåelse av ASTM G 150-testen;
- 35 figur 6 er en SEM av en overflate til en UNS NO8367-legering etter gjennomgåelse av en behandling som fremmer korrosjonsbestandigheten og som er

en utførelsesform av fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen, og etter å ha vært utsatt for ASTM G 150-testen;

figur 7 er et SEM-bilde av en overflate av en UNS NO8367-legering etter gjennomgåelse av en behandling som fremmer korrosjonsbestandigheten og som er en utførelsesform av fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen, etter å ha blitt utsatt for ASTM G 150-testen; og

figur 8 er et plot av syrevasketiden, i minutter, som kreves for å oppnå en CCCT på minst 43 °C i forhold til vekt %-forholdet av HF til HNO₃ i syrevaskeløsningen.

10

Den foreliggende oppfinnelsen frembringer en fremgangsmåte for å øke korrosjonsbestandigheten til austenittiske rustfrie stål og artikler fremstilt av stålene. Fremgangsmåten innbefatter fjerning av tilstrekkelig material fra minst en del av en overflate av stålet slik at korrosjonsinitieringssteder som er til stede på overflaten elimineres eller

15 reduseres i antall i en grad som er større enn det som hittil har blitt oppnådd ved vanlig austenittisk rustfri stålbehandling. Fjerning av materialet fra ståloverflaten kan oppnås ved en lang rekke forskjellige fremgangsmåter, innbefattende stålsandblåsing, sliping og/eller syrebeising/-vasking. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen frembringer forbedring av korrosjonsbestandigheten av stål uten å behøve å modifisere stålets kjemiske

20 sammensetning. Fremgangsmåten kan anvendes på austenittiske rustfrie stål i en hvilken som helst slags form, innbefattende remse, stang, plate, ark, støt, rør eller andre former.

De nevnte og andre hensikter oppfylles ved at foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en

25 fremgangsmåte for å fremme korrosjonsmotstanden til et austenittisk rustfritt stål, kjennetegnet ved de trekk som fremgår av det vedfølgende selvstendige patentkrav 1. Ytterligere fordelaktige trekk ved foreliggende oppfinnelles fremgangsmåte fremgår av de vedfølgende uselvstendige patentkravene 2-8.

30

De følgende testresultatene anvender oppfinnelsen på UNS NO8367-rustfritt stål, et austenittisk rustfritt stål inneholdende omtrent 6 vekt % molybden, testresultatene illustrerer rikelig fordelene frembragt ved den foreliggende oppfinnelsen. Oppfinnelsen er imidlertid ikke slik begrenset. Uten å skulle bli bundet av en bestemt operasjons-teori,

35 antar oppfinnerne at fremgangsmåten ved den foreliggende oppfinnelsen fremmer korrosjonsbestandighet ved å eliminere eller reduserer antall steder/seter på en ståloverflate der korrosjon kan initieres. Det antas at fremmingen av korrosjonsbestandighet til et

hvilket som helst slags austenittisk rustfritt stål kan oppnås ved å anvende den foreliggende fremgangsmåten i produksjonen eller etter-produksjonsbehandling av stålet. Således skal ikke det faktum at kun visse utførelses-former av den foreliggende oppfinnelsen beskrives her, betraktes på noen måte å begrense oppfinnelsen, og det samme omfanget av oppfinnelsen er som frembragt i de medfølgende kravene.

Den foreliggende oppfinnelsen er spesielt fordelaktig for fremming av korrosjonsbestandigheten til austenittiske rustfrie stål som skal anvendes i bestemte korrosive miljø. Austenittiske rustfrie stål brukt i slike anvendelsesområder består typisk av 20 til 40 vekt % nikkel, 14 til 24 vekt % krom og 4 til 12 vekt % molybden. Sammensetningen av et slikt stål, UNS NO8367, som betraktes i de følgende testene, beskrives i tabell 1.

TABELL 1: UNS NO8367 kjemisk sammensetning

Kjemisk element	Typisk (Vekt %)	ASTM/ASME (Vekt %)
C	0,02	0,03 maks
Mn	1,40	2,00 maks
P	0,02	0,04 maks
S	<0,001	0,03 maks
Si	0,40	1,00 maks
Cr	20,5	20,00-22,00
Ni	24,0	23,50-25,50
Mo	6,20	6,00-7,00
N	0,22	0,18-0,25
Cu	0,20	0,75 maks
Fe	Balanse	Balanse

Den relative pitting/groptæringsbestandigheten til et rustfritt stål kan korreleres med legeringssammensetning ved anvendelse av pittingbestandighetsekvivalenttallet, "pitting resistance ekvivalent number" (PRE_N). PRE_N gir en prediksjon basert på sammensetning når det gjelder bestandigheten til et rustfritt stål ovenfor kloridindusert lokalisert korrosjonsangrep. Selv om mange ligninger for å beregne PRE_N har blitt beskrevet, er en utstrakt akseptert likning likningen 1 nedenfor:

$$\text{Likning 1: } (PRE_N) = \text{vekt \% Cr} + 3,3 (\text{vekt \% Mo}) + 30 (\text{vekt \% N})$$

Således har den typiske UNS NO8367-sammensetningen vist i tabell 1 en PRE_N på 47,5 mens den maksimale PRE_N til en UNS NO8367-legering er 52,6.

For å sammenligne forskjellen i korrosjonsbestandighetsevner til en UNS NO8367-legering behandlet på en konvensjonell måte med den samme legeringen som har gjennomgått en behandling som er innenfor fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen, ble legeringsprøver testet for å måle CCCT ved anvendelse av en TC Cor 2-spalttest. Denne testen spesifiseres ofte når stålprodukter kvalifiseres for svært korrosive anvendelser. TC Cor 2-testen er en boltet multippel spalttest som er godt kjent for fagfolk på feltet. TC Cor 2-testen medfører nærmere bestemt eksponering av en stålprøve for en 10 % $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ -løsning med en eksponeringstid på 72 timer. Delrinpakkninger, i samsvar med ASTM G 78 spesifikasjonen, boltes til testprøvene for å danne kunstige spalter på prøveoverflaten. Alle TC Cor 2-testene som anvendes her ble utført etter anvendelse av et kraftmoment på 58 tommer-lbs for å feste pakkningene/skivene til prøveoverflatene. For å bestemme terskeltemperaturene for spaltekorrosjonsangrep, ble prøvene testet over et område av temperaturer. Når det gjelder spalteprøver betrakter man spaltekorrosjonsangrep å være tilstede hvis vekttapet av prøven er mer enn 0,0002 g/cm² eller hvis dybden til korrosjonsangrepet er større enn 0,0381 mm.

Historisk sett kunne de forventede resultatene av TC Cor 2 for austenittiske rustfrie stål predikeres basert på legeringssammensetning. Ligning 2, beskrevet nedenfor, er en ligning for å predikere CCCT-resultatene av TC Cor 2-tester basert på legeringssammensetninger.

$$\text{Ligning 2: CCCT (}^{\circ}\text{C)} = 3,2 (\text{vekt \% Cr}) + 7,6 (\text{vekt \% Mo}) + 10,5 (\text{vekt \% N}) - 88,5$$

Denne ligningen er lignende ligningen beskrevet i ASTM G48-spesifikasjonen, men den er modifisert for å ta med i betraktningen det faktum at TC Cor 2-testen er noe mer aggressiv enn spaltekorrosjonstesten beskrevet i ASTM metode D-spesifikasjonen. Således, ifølge ligning 2, vil en UNS NO8367-legering som har en PRE_N på 47,5 forventes å ha en CCCT på 27 °C.

TC Cor 2 spaltekorrosjonstesten ble utført på prøver av UNS NO 8367-stål behandlet på vanlig måte, innbefattende gløding og en syrevasking under typiske behandlingsforhold. Resultatene av TC Cor 2-testen, ved temperaturer som varierte fra 32,2 °C til 46°C er vist i figur 1a til 1d. Som forventet ble det feil/svikt ved alle temperaturmålinger, innbefattende de som ble utført ved temperaturer så lave som 32,2 °C. Disse resultatene er konsistent med det som forventes ut fra resultatene i ligning 2 ovenfor.

Figur 2 viser overflaten til et UNS NO8367-stål behandlet på konvensjonell måte. Det korrosive angrepet på overflaten på en konvensjonelt fremstilt prøve, etter gjennomgåelse av ASTM G 150-testen, er vist i SEM-bildet i figur 5. Den typiske "as-received"/"som-mottatt" valsede overflaten vist i figur 5 ser ut til å ha et svært aktivt overflateforhold tilstede på overflaten av stålet. Morfologien til dette angrepet antyder at dette aktive overflateforholdet kan være det svake leddet i korrosjonsbestandigheten til legeringen.

Figurene 3a til 3d viser den forbedrede korrosjonsbestandighetene som oppnås ifølge en utførelsesform av fremgangsmåten til den foreliggende oppfinnelsen. Ifølge utførelsesformen ble den typiske "som-mottatt" valsede ståloverflaten sandblåst og lett syrevasket/beiset med en relativt svak syre og kort eksponeringstid. Pickling-løsningen var 10,02 % HNO_3 /1,16 % HF (som brukt her, % syre = [gram syre/100 ml løsning]), beisevasketemperaturen var 60 °F og stålet ble eksponert for løsningen i 3 minutter. Det er tydelig at overflatebehandlingen produserte betydelig forbedring i korrosjonssytelsen sammenlignet med prøver som kun var syrevasket. De sandblåste og syrebeisete/picklede prøvene besto TC Cor 2-spaltekorrosjonstesten ved 48,8 °C, som var den høyeste temperaturen som ble vurdert og som er godt over 27°C, som er CCCT-resultatet predikert av ligning 2 for et stål som har sammensetningen til UNS NO8367-stålet.

Det fremgår tydelig av figur 4 at overflaten til den sandblåste og picklede prøven er fullstendig slipt uten noen bevis for den tidligere valse-picklede overflaten. Oppfinnerne ønsker ikke å være bundet av noen bestemt teori når det gjelder hvordan den foreliggende oppfinnelsen fremmer korrosjonsbestandigheten. Imidlertid antyder resultatene vist i figur 4 at den forbedrede korrosjonsbestandigheten produsert av stål-sandblåsing kan relateres til fjerning av korrosjonsinitieringssteder som er tilstede på den originale valseflaten.

Tilleggstester av den forbedrede korrosjonsbestandigheten oppnådd av den foreliggende oppfinnelsen ble utført ved anvendelse av ASTM G 150-testprosedyren for bestemmelse av den elektrokjemiske kritiske pitting/groptæringstemperaturen (electrochemical critical pitting temperature, "ECPT"). ECPT er en følsom metode for å rangere en legeringsbestandighet ovenfor kloridpitting/groptæring. Testen innbefatter holding av stålprøver ved et konstant potensial på 700 mV (vs. SCE) mens temperaturen til prøven og testløsningen økes med en hastighet på 1 °C pr minutt. Målingene rapportert her ble utført i en Gamry flex-celle ved anvendelse av Gamry CMS 110 Critical Pitting Test

System. Elektrolytten brukt i testen besto av 1 M NaCl og cellen ble luftet/skylt med 99,99 % nitrogengass under testingen. ECPT definert som den temperaturen der strømmen øker over $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ og forblir over denne terskelstrøm-tettheten i 60 sekunder.

5

Prøver av UNS NO8367-legeringen ble testet for ECPD etter mottak enten 1) typisk syrevasking 2) sandblåsing og pickling (med en 10,02 HNO₃/1,16 HF-løsning ved 60°F i 3 minutter) eller 3) sliping (240 grit) og syrevasking. Resultatene er vist i tabell 2.

10 Tabell 2: ECPT testresultater

Overflatebehandling	ECPT
Syrevasket	78,5 °C
Sandblåst og picklet	84,5 °C
Slipt og syrevasket	88,2 °C

Disse resultatene har paralleller med TC Cor 2-spaltekorrosjonsresultater. Den syrevaskede valseoverflaten viser minst bestandighet (lavest ECPT). På den annen side, hvis
 15 valseoverflaten stålsandblåses og pickles eller slipes og syrevaskes, forbedres korrosjonsbestandigheten. Prøvene brukt til å frembringe ECPT-resultatene ble undersøkt av et scanning elektronmikroskop for å se om initieringsstedene for korrosive angrep kunne identifiseres. Angrepet på overflaten til den syrevaskede prøven er vist i figur 5. Her består initieringsstedene av områder som fortrinnsvis angripes, derved resulterende i et
 20 svært uvanlig etsemønster. Morfologien til angrepet antyder tilstedeværelse av et mer aktivt overflateforhold som er det svake leddet i korrosjonsbestandigheten til stålet.

Setene/stedene for korrosjonsangrep på en ståloverflate behandlet ifølge en utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen, der overflaten ble sandblåst og beiset, er vist i
 25 figur 6. Som det tydelig fremgår består disse stedene av isolerte angulære groper. SEM-bildet av overflaten til et stål behandlet ifølge en annen utførelsesform av oppfinnelsen er vist i figur 7. Som figur 7 viser hadde overflaten til denne slipte og syrevaskede prøven sfæriske groper som var vidt fordelt over overflaten til prøven. Grunnen til denne store spredningen av groper på denne prøven er fordi prøven ble eksponert oven-
 30 for høyere temperaturer som dannet mange flere angrepssteder.

Disse testresultatene viser at morfologien til angrepet avhenger av stålets overflatebehandling. Den typisk produserte ståloverflaten ser ut til å ha en svært aktiv overflate

til stede som kan være et svakt ledd i korrosjonsbestandigheten til stålet. Når denne overflatetilstanden angripes produserer den svært uvanlige etsemønstre som ligner en rekke konsentriske ringer. Sandblåsing og sliping er to måter å fjerne denne overflatetilstanden. Oppfinnerne har vist at fjerning eller redusering av forekomsten av denne overflatetilstanden ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelsen, gir den behandlede overflaten korrosjonsbestandighet som økes i forhold til det som oppnås ved å behandle stålet på konvensjonell måte.

Selv om, som illustrert ovenfor, sandblåsing og/eller sliping (grounding) kan anvendes for å fremme korrosjonsegenskapene til stålet, som vist ovenfor, vil disse operasjonene ha en betydelig påvirkning på produksjonskostnad og leveringstid. Derfor ble anvendelsen av en relativt aggressiv beisebehandling undersøkt for å bestemme om det kunne oppnås forbedret kompresjonsbestandighet. Flere eksperimenter ble utført ved anvendelse av forskjellige beiseoppløsninger og eksponeringstider. Selv om alle slike ting ble utført ved anvendelse av en vannholdig syreløsning innbefattende HNO_3 og HF , forventes det at andre syrer, slik som for eksempel H_2SO_4 og HCl , kan anvendes i beiseløsningen i samsvar med den foreliggende oppfinnelsen. Som man kan se av resultatene av TC Cor 2-testen beskrevet i tabell 3 nedenfor, vil korttidsbeising i en mild løsning (10,02% HNO_3 / 1,16 % HF -løsning ved 140°F i 3 minutter) ikke i betydelig grad forbedre korrosjonsbestandigheten.

Tabell 3: TC Cor 2-test – kort tid/mild beising

Testtemperatur = 46 °C

Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte (mm)	Bemerkninger
1	0,0149*	1,22 mm**	Angrep under 37 av 40 plataer
2	0,0215*	1,88 mm**	Angrep under 39 av 40 plataer
3	0,0085*	0,762 mm**	Angrep under 36 av 40 plataer
4	0,0132*	0,965 mm**	Angrep under 31 av 40 plataer
5	0,0078*	0,889 mm**	Angrep under 33 av 40 plataer
6	0,0124*	1,27 mm**	Angrep under 38 av 40 plataer
7	0,0097*	0,991 mm**	Angrep under 40 av 40 plataer
8	0,0200*	1,60 mm**	Angrep under 39 av 40 plataer

* Betegner en feil/svikt

Hver prøve opplistet i tabell 3 sviktet TC Cor 2-testen ved en temperatur på 46 °C. Dette er forventet fra ligning 2 som for UNS NO8367-legeringen predikerer en CCCT på kun 27 °C.

- 5 TC Cor 2-testen ble så utført under beiseforhold som var mer aggressive enn de forholdene som ble brukt når materialet behandles på en konvensjonell måte. De eksperimentelle resultatene er oppsummert i tabell 4.

TABELL 4: TC Cor 2 testresultater: Varierende beiseforhold

10

Prøve	Syrebeiseløsning	Beisetempera- tur	Beisetid	CCCT-resultater
1	7,2% HNO ₃ /3,4% HF	60 °C	20 min	CCCT < 43 °C
2	7,2% HNO ₃ /3,4% HF	60 °C	40 min	CCCT < 43 °C
3	7,2% HNO ₃ /3,4% HF	60 °C	120 min	CCCT = 43 °C
4	7,2% HNO ₃ /3,4% HF	60 °C	420 min	CCCT = 46 °C
5	4% HNO ₃ /5,5% HF	61,7 °C	30 min	CCCT = 40,5 °C
6	4% HNO ₃ /7,1% HF	63,9 °C	30 min	CCCT = 38 °C
7	4% HNO ₃ /7,1% HF	65,6 °C	30 min	CCCT = 43 °C
8	14% HNO ₃ /2,3% HF	60 °C	60 min	CCCT = 40,5 °C
9	14% HNO ₃ /2,3% HF	60 °C	360 min	CCCT = 46 °C
10	10% HNO ₃ /6% HF	60 °C	15 min	CCCT = 46 °C
11	10% HNO ₃ /6% HF	60 °C	30 min	CCCT = 46 °C
12	10% HNO ₃ /8% HF	60 °C	15 min	CCCT = 46 °C
13	10% HNO ₃ /8% HF	60 °C	30 min	CCCT = 46 °C
14	10% HNO ₃ /10% HF	60 °C	15 min	CCCT = 46 °C
15	10% HNO ₃ /10% HF	60 °C	30 min	CCCT = 46 °C

* % syre = [(gram syre) / (100 ml løsning)] x 100

- Økning av korrosjonsbestandigheten som resulterer fra den aggressive beisingen er tydelig. De forskjellige kombinasjonene av syretid, temperatur og badkjemi innbefattet i tabell 4 ga de beisede (picklede) prøvene CCCT-verdier som var godt over 27 °C-
 15 resultatet predikert av ligning 2 for en UNS NO8367-legering som har en typisk PRE_N på 47,5 (ligning 2 predikerer en CCCT på 37,7 °C for NO8367-legeringen ved maksimums sammensetning for Cr, Mo og N). Noen prøver oppnådde CCCT-verdier så høye som 88 °C, 40,5 °C, 43 °C og 46 °C, og en betydelig økning i pittingbestandigheten i
 20 forhold til den forventede verdien. Basert på ligningene ovenfor, kunne den predikerte

13,5-20 °C økningen i CCCT oppnås ved å modifisere sammensetningen av UNS NO8367-legeringen til å innbefatte ekstra 4 vekt % krom eller alternativt et tillegg på 1,2 vekt % molybden. Ved siden av kostnadsimplikasjonene av slike legerings-tilsetninger, vil økningen av korrosjonsbestandigheten til UNS NO8367-legeringen ved
 5 hjelp av de nevnte legeringstilsetningene ikke være gjennomførbar i praksis på grunn av faseustabiliteten som ville oppstått.

For ytterligere å undersøke den foreliggende fremgangsmåten, ble beisetiden som var nødvendig for å oppnå minst en CCCT på 43 °C plottet som en funksjon av vekt %-forholdet av HF i forhold til HNO₃ i beise/pickling-løsningen. Det resulterende plottet er vist i figur 8. Dette plottet viser at den påkrevde beisetiden for å øke korrosjonsbestandigheten er indirekte proporsjonal med forholdet vekt % HF til vekt % HNO₃ i beise-badet. Spesielt, minimumstid i minutter som kreves for å oppnå en CCCT på minst 43 °C er omtrent lik $55(x)^{-1,0443}$, der (x) er vektforholdet av HF til HNO₃ i beise-
 15 løsningen. Det forventes at et lignende plot kan utvikles for anvendelse i forskjellige badkjemier.

Den foreliggende oppfinnelsen kan anvendes med et hvilket som helst slags austenittisk rustfritt stål for å øke korrosjonsbestandigheten til stålet i forhold til korrosjons-
 20 bestandigheten som oppnås ved å behandle stålet på en konvensjonell måte. For eksempel viser dataene ovenfor at den faktiske korrosjonsbestandigheten til en prøve av austenittisk rustfritt stål behandlet med fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelsen er betydelig større enn om det samme stålet behandles ved å bruke en konvensjonell syrebehandling. Således kan den foreliggende fremgangsmåten anvendes for å frem-
 25 bringe austenittiske rustfrie stål og artikler fremstilt av disse stålene, som har korrosjonsbestandighetsegenskaper som ikke tidligere har kunnet oppnås i stål med den samme kjemiske sammensetningen. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan brukes ved artikler av en hvilken som helst slags type fremstilt fra austenittiske rustfrie stål. Slike artikler innbefatter for eksempel remser, stenger, plater, ark, støpgods/støpninger
 30 og rør.

Det skal forstås at den foreliggende beskrivelsen viser aspekter ved oppfinnelsen som er relevant for å få en klar forståelse av oppfinnelsen. Visse aspekt ved oppfinnelsen som vil være opplagt for fagfolk på feltet og som derfor ikke letter forståelsen av oppfinnel-
 35 sen har ikke blitt presentert for å forenkle den foreliggende beskrivelsen. Selv om den foreliggende beskrivelsen har blitt beskrevet i forbindelse med visse utførelsesformer, vil fagfolk på feltet ved å betrakte den foregående beskrivelsen forstå at mange modifi-

kasjoner og variasjoner av oppfinnelsen kan gjøres. Den foregående beskrivelsen og de følgende krav har til hensikt å dekke alle slike variasjoner og modifikasjoner av oppfinnelsen.

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for å fremme korrosjonsmotstanden til et austenittisk rustfritt stål
 5 k a r a k t e r i s e r t v e d at, i vektprosent basert på totalvekt til
 legeringen: opptil 0,03 karbon, opptil 2 magan, opp til 0,04 fosfor, opptil 0,03 svovel,
 opptil 1 silisium, 20-22 krom, 23,5-25,5 nikkel, 6-7 molybden, 0,18-0,25 nitrogen, jern,
 der fremgangsmåten omfatter å fjerne materiale fra minst en del av en overflate av stålet
 ved en syrebeising for å tilveiebringe den beisede del av overflaten en kritisk spaltkor-
 10 rosjonstemperatur som er større enn x , der $x(^{\circ}\text{C}) = 3,2(\text{vekt \% Cr}) + 7,6(\text{vekt \% Mo}) +$
 $10,5(\text{vekt \% N}) - 88,5$, hvori syrebeisingen utføres i en vandig løsning omfattende salt-
 petersyre og hydrogenfluor-syre, hvori varigheten av kontakten mellom den vandige
 løsningen og det austenittiske rustfrie stålet er lik eller større enn $55(R)^{-1,0443}$ minutter,
 der R er vektforholdet av hydrogenfluorsyre i forholdet til salpetersyre i syreløsningen
 15 og R er i området 0,1 til 2, og hvori temperaturen til den vandige løsningen er minst 60
 $^{\circ}\text{C}$.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori den kritiske spaltkorrosjonstemperaturen til den
 20 beisede del av overflaten økes til minst 13,5 $^{\circ}\text{C}$ større enn x .

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori nevnte stål er i form av en artikkel valgt ut fra
 gruppen bestående av remse, stang, plate, ark, støping og rør.

25

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori fjerning av materialet fra minst en del av en over-
 flate av stål reduserer antallet korrosjonsinitieringssteder.

30 5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori varigheten av syrebeisingstrinnet ikke er mer enn
 60 minutter.

6.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori det austenittiske rustfrie stålet omfatter en sammen-
 setning som har en PRE_N som ikke er større enn 52,6 og den resulterende kritiske spalt-
 korrosjonstemperaturen til den beisede del av overflaten er minst 40,5 $^{\circ}\text{C}$.

7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori den kritiske spaltkorrosjonstemperaturen til den beisede del av overflaten til stålet er minst 43 °C.

5

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori varigheten til syrebeisingstrinnet ikke er mer enn 60 minutter og at den kritiske spaltekorrosjonstemperaturen er minst 40,5 °C.

Testtemperatur = 32,2 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 9 av 40 platåer
2	0,0001	~0,1778 mm*	Angrep under 11 av 40 platåer
3	0,0000	Etsing	Angrep under 2 av 40 platåer
4	0,0000	Etsing	Angrep under 2 av 40 platåer
5	0,0000	--	Intet synlig angrep
6	0,0000	--	Intet synlig angrep
7	0,0000	~0,1016 mm*	Angrep under 4 av 40 platåer
8	0,0000	Lt etsing	Etsing under 1 av 40 platåer
9	0,0000	~0,0762 mm*	Angrep under 11 av 40 platåer
10	0,0000	~0,1778 mm*	Angrep under 3 av 40 platåer
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	--	Intet synlig angrep
13	0,0000	Etsing	Etsing under 1 av 40 platåer
14	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 8 av 40 platåer
15	0,0000	Etsing	Etsing under 1 av 40 platåer
16	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 4 av 40 platåer
17	0,0000	--	Intet synlig angrep
18	0,0000	Etsing	Etsing under 3 av 40 platåer

* Betegner et angrep/feil

Figur 1a

Testtemperatur = 35 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 7 av 40 plataer
2	0,0001	~0,1778 mm*	Angrep under 10 av 40 plataer
3	0,0000	~0,0762 mm*	Angrep under 8 av 40 plataer
4	0,0000	~0,0127 mm*	Angrep under 6 av 40 plataer
5	0,0000	~0,0508 mm*	Angrep under 10 av 40 plataer
6	0,0000	Etsing	Etsing under 2 av 40 plataer
7	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 9 av 40 plataer
8	0,0000	~0,0508 mm*	Etsing under 9 av 40 plataer
9	0,0028*	~0,0588 mm*	Angrep under 38 av 40 plataer
10	0,0001	~0,0279 mm*	Angrep under 14 av 40 plataer
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	~0,0254 mm*	Angrep under 3 av 40 plataer
13	0,0000	~0,0508 mm*	Etsing under 1 av 40 plataer
14	0,0000	Etsing	Angrep under 8 av 40 plataer
15	0,0000	~0,0508 mm*	Etsing under 3 av 40 plataer
16	0,0000	Etsing	Etsing under 3 av 40 plataer
17	0,0000	Etsing	Etsing under 10 av 40 plataer
18	0,0000	Etsing	Etsing under 4 av 40 plataer

* Betegner et angrep/feil

Figur 1b

Testtemperatur = 38 °C

Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0007*	~0,6604 mm*	Angrep under 7 av 40 platåer
2	0,0008*	~0,5842 mm*	Angrep under 11 av 40 platåer
3	0,0001	~0,0229 mm*	Angrep under 15 av 40 platåer
4	0,0000	~0,0127 mm*	Angrep under 4 av 40 platåer
5	0,0000	Etsing	Angrep under 2 av 40 platåer
6	0,0000	~0,0762 mm*	Etsing under 3 av 40 platåer
7	0,0000	~0,1016 mm*	Angrep under 3 av 40 platåer
8	0,0000	~0,0127 mm*	Etsing under 6 av 40 platåer
9	0,0037*	~0,7366 mm*	Angrep under 22 av 40 platåer
10	0,0007*	~0,5842 mm*	Angrep under 10 av 40 platåer
11	0,0000	<0,0254 mm*	Angrep under 1 av 40 platåer
12	0,0000	~0,00508 mm*	Angrep under 2 av 40 platåer
13	0,0000	--	Intet synlig angrep
14	0,0000	--	Intet synlig angrep
15	0,0000	~0,0127 mm*	Etsing under 6 av 40 platåer
16	0,0000	--	Intet synlig angrep
17	0,0000	~0,00762 mm*	Etsing under 2 av 40 platåer
18	0,0000	~0,0508 mm*	Etsing under 6 av 40 platåer

* Betegner et angrep/feil

Figur 1c

Testtemperatur = 46 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0240*	~1,397 mm*	Angrep under 39 av 40 platåer
2	0,0152*	~1,545 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer
3	0,0097*	~0,838 mm*	Angrep under 20 av 40 platåer
4	0,0103*	~1,321 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer
5	0,0086*	~1,092 mm*	Angrep under 31 av 40 platåer
6	0,0120*	~1,067 mm*	Etsing under 34 av 40 platåer
7	0,0117*	~1,348 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer
8	0,0240*	~1,219 mm*	Etsing under 40 av 40 platåer
9	0,0207*	~1,143 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer
10	0,0152*	~1,219 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer
11	0,0089*	~1,041 mm*	Angrep under 23 av 40 platåer
12	0,0115*	~0,864 mm*	Angrep under 38 av 40 platåer
13	0,0045*	~1,143 mm*	Angrep under 11 av 40 platåer
14	0,0058*	~1,473 mm*	Angrep under 18 av 40 platåer
15	0,0077*	~0,813 mm*	Angrep under 23 av 40 platåer
16	0,0087*	~1,143 mm*	Angrep under 23 av 40 platåer
17	0,0274*	~1,194 mm*	Angrep under 36 av 40 platåer
18	0,0172*	~1,092 mm*	Angrep under 40 av 40 platåer

* Betegner et angrep/feil

Figur 1d

Testtemperatur = 38 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	--	Intet synlig angrep
2	0,0000	Lt etsing	Etsing under 1 av 40 platåer
3	0,0000	--	Intet synlig angrep
4	0,0000	--	Intet synlig angrep
5	0,0000	--	Intet synlig angrep
6	0,0000	--	Intet synlig angrep
7	0,0000	--	Intet synlig angrep
8	0,0000	--	Intet synlig angrep
9	0,0000	Lt etsing	Etsing under 1 av 40 platåer
10	0,0000	--	Intet synlig angrep
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	--	Intet synlig angrep
13	0,0000	--	Intet synlig angrep
14	0,0000	--	Intet synlig angrep
15	0,0000	--	Intet synlig angrep
16	0,0000	--	Intet synlig angrep
17	0,0000	--	Intet synlig angrep
18	0,0000	--	Intet synlig angrep

* Betegner et angrep/feil

Figur 3a

Testtemperatur = 43 °C			
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	--	Intet synlig angrep
2	0,0000	--	Intet synlig angrep
3	0,0000	--	Intet synlig angrep
4	0,0000	--	Intet synlig angrep
5	0,0000	--	Intet synlig angrep
6	0,0000	--	Intet synlig angrep
7	0,0000	--	Intet synlig angrep
8	0,0000	--	Intet synlig angrep
9	0,0000	--	Intet synlig angrep
10	0,0000	--	Intet synlig angrep
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	--	Intet synlig angrep
13	0,0000	--	Intet synlig angrep
14	0,0000	--	Intet synlig angrep
15	0,0000	--	Intet synlig angrep
16	0,0000	--	Intet synlig angrep
17	0,0000	--	Intet synlig angrep
18	0,0000	--	Intet synlig angrep

* Betegner et angrep/feil

Figur 3b

Testtemperatur = 46 °C

Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	--	Intet synlig angrep
2	0,0000	--	Intet synlig angrep
3	0,0000	--	Intet synlig angrep
4	0,0000	--	Intet synlig angrep
5	0,0000	--	Intet synlig angrep
6	0,0000	--	Intet synlig angrep
7	0,0000	--	Intet synlig angrep
8	0,0000	--	Intet synlig angrep
9	0,0000	--	Intet synlig angrep
10	0,0000	--	Intet synlig angrep
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	--	Intet synlig angrep
13	0,0000	--	Intet synlig angrep
14	0,0000	--	Intet synlig angrep
15	0,0000	--	Intet synlig angrep
16	0,0000	--	Intet synlig angrep
17	0,0000	--	Intet synlig angrep
18	0,0000	--	Intet synlig angrep

* Betegner et angrep/feil

Figur 3c

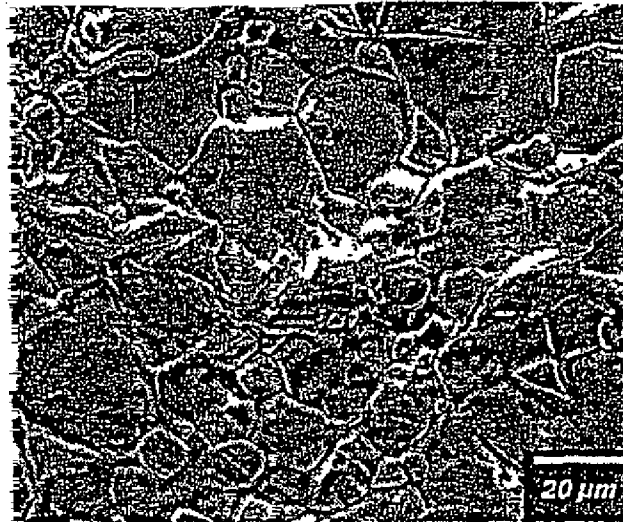
I

Testtemperatur = 48,8 °C

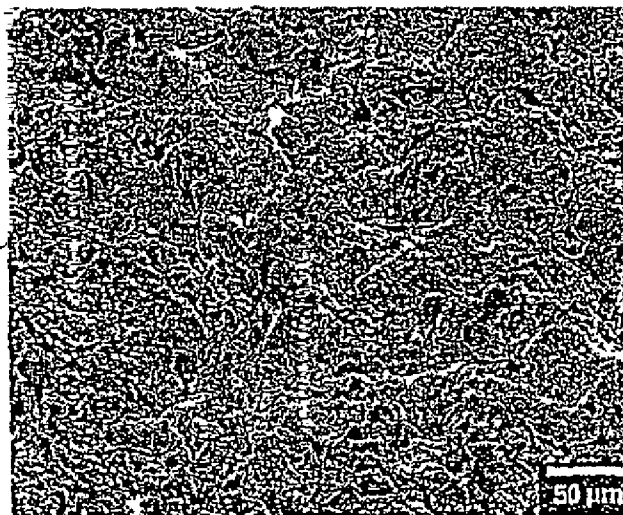
Prøve	Vekttap (gram/cm ²)	Dypeste spalte	Bemerkninger
1	0,0000	--	Intet synlig angrep
2	0,0000	--	Intet synlig angrep
3	0,0000	--	Intet synlig angrep
4	0,0000	--	Intet synlig angrep
5	0,0000	--	Intet synlig angrep
6	0,0000	--	Intet synlig angrep
7	0,0000	--	Intet synlig angrep
8	0,0000	--	Intet synlig angrep
9	0,0000	--	Intet synlig angrep
10	0,0000	--	Intet synlig angrep
11	0,0000	--	Intet synlig angrep
12	0,0000	--	Intet synlig angrep
13	0,0000	--	Intet synlig angrep
14	0,0000	--	Intet synlig angrep
15	0,0000	--	Intet synlig angrep
16	0,0000	--	Intet synlig angrep
17	0,0000	--	Intet synlig angrep
18	0,0000	--	Intet synlig angrep

* Betegner et angrep/feil

Figur 3d



FIGUR 2



FIGUR 4

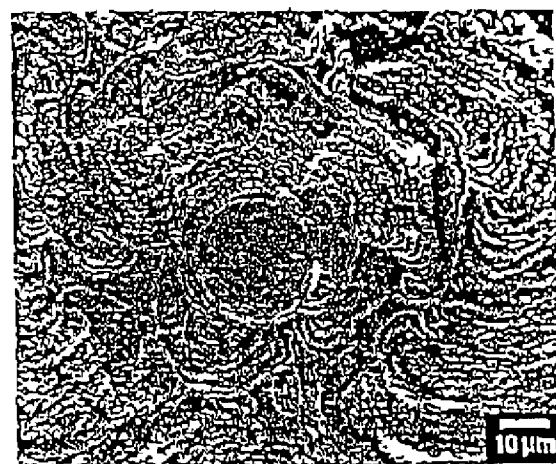
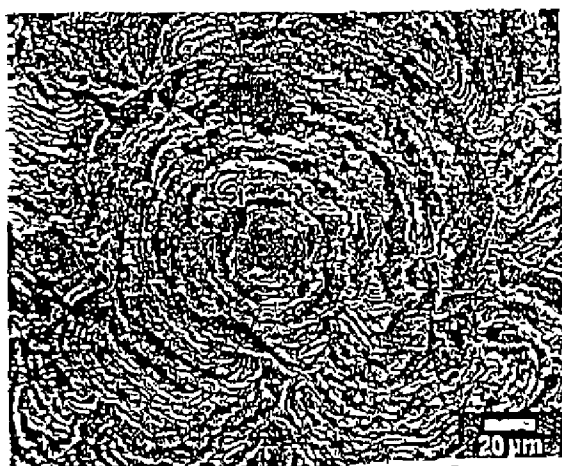
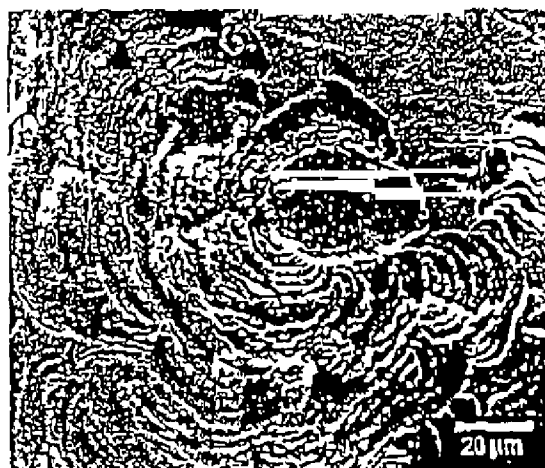
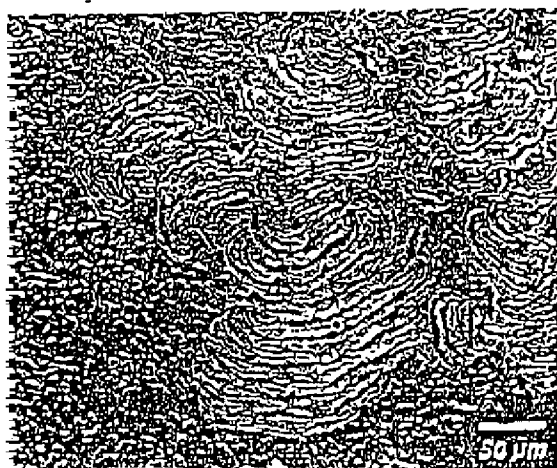


FIGURE 5

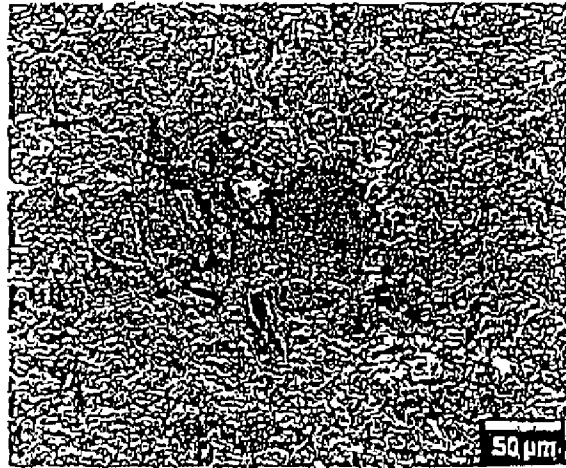
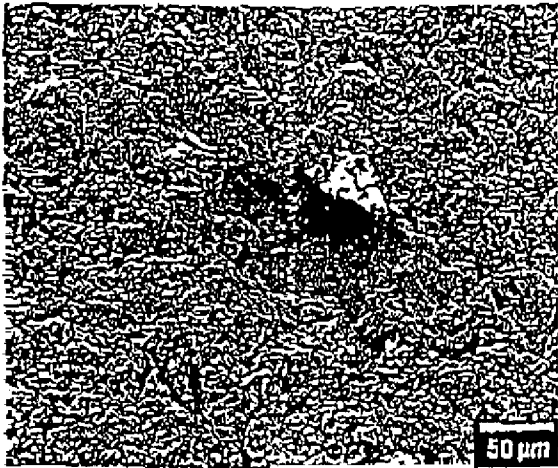


FIGURE 6

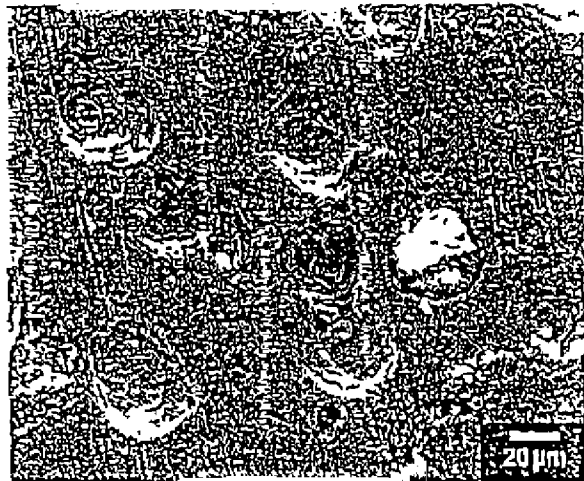
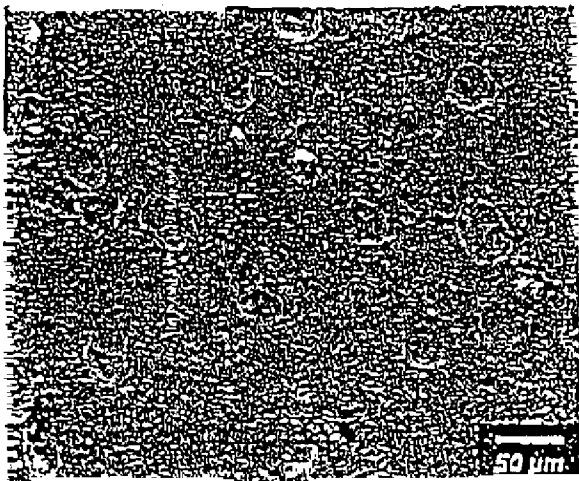


FIGURE 7

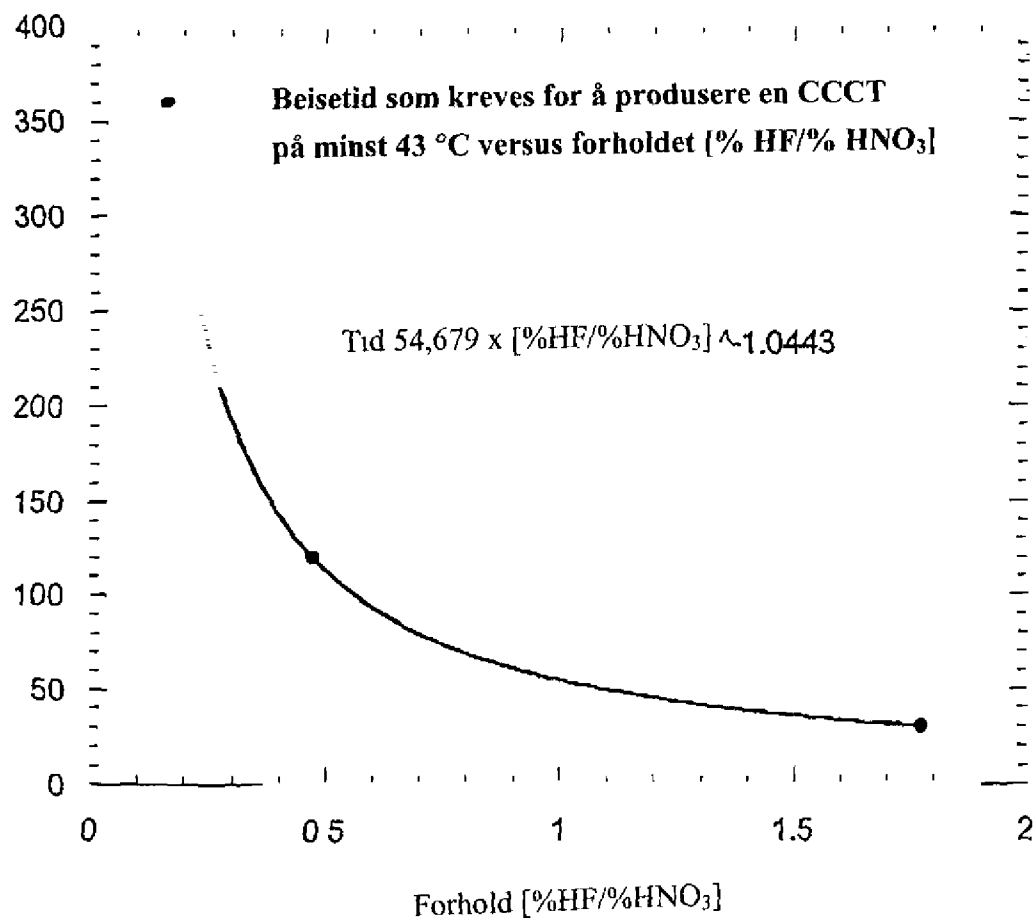


FIGURE 8