



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) **NR. 154585**

(51) Int. Cl.⁴ C 22 C 38/22, 38/44

(83)

(21) Patentsøknad nr. **800713**

(22) Inngivelsesdag 12.03.80

(24) Lopedag 12.03.80

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION,**
2000 Oliver Building,
Pittsburgh, PA 15222,
USA.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 06.07.81

(44) Utlegningsdag 28.07.86

(72) Oppfinner **THOMAS JOHN NICHOL,**
Cheshire, CT,
THOMAS HUMES MCCUNN,
Lower Burrell, PA,
USA.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor
Dr.ing. K. O. Berg, Oslo.

(30) Prioritet begjært 03.01.80, USA, nr. 109373.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FERRITISK RUSTFRITT STÅL OG
ANVENDELSE DERAV.**

(57) Sammendrag

Et ferrittisk, rustfritt stål med god sprekkesistens og intergranulær korrosjonsresistens består i det vesentlige av 0,08 vekt-% karbon, opptil 0,06 vekt-% nitrogen, 25,00 - 35,00 % krom, 3,60 - 5,60 vekt-% molybden, opptil 2,00 vekt-% mangan, opptil 2,00 vekt-% nikkel, opptil 2,00 vekt-% silisium, opptil 0,5 vekt-% aluminium, opptil 2,00 vekt-% av elementene bestående av titan, zirkonium og niob, og hvor resten utgjøres av jern. Summen av karbon + nitrogen overstiger 0,0275 vekt-%. Titan, zirkonium og niob er tilstede i henhold til følgende ligning:

(56) Anførte publikasjoner BRD (DL) patent nr. 2658678 (C22C 33/02).

Foreliggende oppfinnelse vedrører ferrittisk rustfritt stål.

I US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473 er beskrevet ferrittiske, rustfrie stål med utmerket sprekkdannelse-resistens og intergranulær korrosjonsresistens. De beskrevne stål inneholder 29 % krom og 4 % molybden, de har også et maksimalt karbon + nitrogeninnhold på 250 ppm. Karbon og nitrogeninnholdet er begrenset da korrosjonsresistensen for slike stål avtar ved stigende innhold av de nevnte elementer.

Det lave karbon- og nitrogenkrav for legeringene i henhold til US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473 er ufordelaktig ved at det nødvendiggjør kostbare smelteprosedyrer, så som vakuuminduksjonssmelting.

Ved hjelp av foreliggende oppfinnelse er det tilveiebrakt en legering med egenskaper som er sammenlignbare med legeringene i henhold til US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473, likevel er det ikke nødvendig med de omtalte kostbare smelteprosedyrer omtalt ovenfor. Legeringen i henhold til oppfinnelsen kan eksempelvis smeltes og raffineres under anvendelse av argon-oksygen dekarbonisering (AOD) prosedyrer.

Legeringen ifølge oppfinnelsen inneholder opptil 2 % av elementene bestående av titan, zirkon og niob i henhold til følgende ligning:

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 \geq \%C + \%N$$

og karbon + nitrogeninnholdet overstiger 275 ppm. Foreliggende stål utmerker seg med utmerket sprekkesistens og intergranulær korrosjonsresistens, god sveisbarhet og tilfredsstillende seighet både før og etter sveising. På grunn av det som ovenfor er angitt er legeringen i henhold til foreliggende oppfinnelse klart forskjellig fra de i henhold til US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473. Den er også forskjellig fra to andre legeringer, nemlig de i henhold til

US-patent nr. 3.957.544 og 4.119.765. Begge de sistnevnte legeringer har et maksimalt molybdeninnhold under det som er angitt for foreliggende oppfinnelse.

En annen referanse av interesse er en artikkel med tittelen "Ferritic Stainless Steel Corrosion Resistance and Economy", skrevet av Remus A. Lula i juli 1976 utgaven av Metal Progress, sidene 24 - 29. Heller ikke denne artikkel angir det ferrittiske stål ifølge foreliggende oppfinnelse.

Det er således en hensikt med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe et ferrittisk rustfritt stål.

Det ferrittiske rustfrie stål ifølge foreliggende oppfinnelse er særpreget ved utmerket sprekkresistens og intergranulær korrosjonsresistens, god sveisbarhet og tilfredstillende seighet både før og etter sveising. Legeringen består i det vesentlige av 0,005 til 0,08 vekt-% karbon, 0,010 til 0,06 vekt-% nitrogen, 28,50 til 30,50 vekt-% krom, 3,60 til 5,6 vekt-% molybden, 0 til 2,00 vekt-% mangan, 0 til 2,0 vekt-% nikkel, 0 til 2,0 vekt-% silisium, 0 til 0,5 vekt-% aluminium, 0 til 2,00 vekt-% av elementene fra gruppen bestående av titan, zirkon og niob og hvor resten i det vesentlige utgjøres av jern. Summen av karbon + nitrogen overstiger 0,0275 vekt-%. Titan, zirkonium og niob er tilstede i henhold til følgende ligning.

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 \geq \%C + \%N$$

Karbon og nitrogen er vanligvis tilstede i mengder på henholdsvis minst 0,005 vekt-% og 0,010 vekt-%, og hvor summen overstiger 0,0300 vekt-%. Molybden er fortrinnsvis tilstede i en mengde på 3,75 til 4,75 vekt-%. Mangan, nikkel og silisium er hver vanligvis tilstede i mengder på mindre enn 1,00 vekt-%. Aluminium som kan være tilstede på grunn av dens effekt som desoksyderingsmiddel er vanligvis tilstede i mengder på mindre enn 0,1 vekt-%.

Titan, niob og/eller zirkonium tilsettes for å forbedre sprekkresistensen og intergranulær korrosjonsresistens for legeringen, som kan sies å være en høy karbon + nitrogen-variant av legeringen beskrevet i US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473. Det er funnet at stabilisatorer kan tilsettes til høy karbon-og/eller nitrogen-variantene ifølge US-patentene nr. 3.932.174 og 3.929.473 uten å ødelegge seigheten og/eller sveisbarheten av legeringen. Selv om det er foretrukket å tilsette minst 0,15 % titan fordi tilstedeværelse av niob alene kan i uheldig grad påvirke legeringens sveisbarhet, det er innen foreliggende oppfinnelses ramme å tilsette den nødvendige mengde av stabilisator, enten i form av titan eller niob. Niob har en gunstig effekt sammenlignet med titan på legeringens seighet. En særlig utførelsesform av oppfinnelsen krever minst 0,15 vekt-% niob og minst 0,15 vekt-% titan. Titan, niob og zirkonium er fortrinnsvis tilstede i mengder på opptil 1,00 vekt-% i henhold til den følgende ligning:

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 = 1,0 - 4,0 (\%C + \%N)$$

Det ferrittiske rustfrie stål ifølge oppfinnelsen er særlig egnet for anvendelse i sveisede artikler med en tykkelse som ikke er større enn 1,8 mm (vanligvis ikke tykkere enn 1,2 mm), og særlig som sveisede kondensatorrør som typisk har en tykkelse i området 0,66 - 0,94 mm. De følgende eksempler viser forskjellige trekk ved oppfinnelsen.

Barrer fra 15 smelter (smelte A - O) ble oppvarmet til 1 120°C og varmevalset til en strimmel med en tykkelse på 3,2 mm og varmebehandlet ved 1 065°C eller 1 121°C, kaldvalset til strimler med tykkelse i området 1,57 - 1,65 mm og varmebehandlet igjen ved 1 065°C eller 1 121°C. Prøvestykkene ble deretter evaluert med hensyn til sprekk-korrosjonsresistens. Andre prøvestykker ble TIG-sveiset og evaluert med hensyn til sprekkresistens og intergranulær korrosjonsresistens.

Sammensetningen av smeltene er vist i den etterfølgende tabell I.

154585

4

TABELL I

5

SAMMENSETNING (vekt-%)

	<u>Smelte</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>Mn</u>	<u>Ni</u>	<u>Si</u>	<u>Al</u>	<u>Ti</u>	<u>Nb</u>	<u>Fe</u>
10	A	0.042	0.022	29.09	4.00	0.24	0.31	0.34	0.039	0.31	-	Bal.
	B	0.064	0.022	28.98	4.01	0.24	0.29	0.34	0.050	0.34	-	Bal.
	C	0.020	0.021	29.08	4.00	0.24	0.29	0.33	0.023	0.26	-	Bal.
	D	0.037	0.019	29.05	4.02	0.24	0.29	0.34	0.053	0.40	-	Bal.
15	E	0.039	0.014	28.88	4.02	0.24	0.30	0.33	0.055	0.61	-	Bal.
	F	0.064	0.013	28.91	4.01	0.24	0.29	0.32	0.055	0.66	-	Bal.
	G	0.015	0.015	29.10	4.02	0.35	0.41	0.38	0.010	-	0.38	Bal.
	H	0.030	0.016	29.10	4.04	0.36	0.45	0.40	0.014	-	0.53	Bal.
20	I	0.029	0.019	28.92	4.04	0.35	0.54	0.39	0.016	0.20	0.39	Bal.
	J	0.030	0.025	28.96	4.20	0.34	0.45	0.36	0.029	0.50	-	Bal.
	K	0.030	0.026	29.05	4.18	0.34	0.46	0.37	0.029	0.20	0.32	Bal.
25	L	0.031	0.025	28.96	4.06	0.36	0.45	0.29	0.027	0.09	0.45	Bal.
	M	0.034	0.027	28.95	4.20	0.43	0.46	0.37	0.040	0.19	0.41	Bal.
	N	0.035	0.026	28.75	4.20	0.40	0.47	0.45	0.025	0.20	0.42	Bal.
	O	0.032	0.024	29.52	4.10	0.37	0.51	0.28	0.030	0.31	0.44	Bal.

30

Ytterligere data vedrørende smeltene fremgår av den etterfølgende tabell II.

35

TABELL II

Smelte	%C + %N	%Ti/6 + %Zr/7 + %Nb/8
A	0.064	0.052
B	0.086	0.057
C	0.041	0.043
D	0.056	0.067
E	0.053	0.102
F	0.077	0.110
G	0.030	0.048
H	0.046	0.066
I	0.048	0.082
J	0.055	0.083
K	0.056	0.073
L	0.056	0.071
M	0.061	0.083
N	0.061	0.086
O	0.056	0.107

Bemerk at smelte A og B faller utenfor oppfinnelsens ramme idet de ikke tilfredsstiller ligningen:

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 \geq \%C + \%N$$

Sprekk-korrosjonsresistens ble bestemt ved å neddykke 2,5 x 5 cm overflateslepne prøvestykker i en 10 %'ig jern (III) kloridoppløsning i 72 h. Prøvene ble utført ved temperaturer på 35°C og 50°C. Sprekker ble dannet ved kantene og overflaten ved å anvende polytetrafluoretylenblokker på for- og baksiden holdt i stilling ved hjelp av gummibånd strukket til 90° til hverandre, både i lengde- og tverr-retningene. Denne

154585

6

prøve er beskrevet som "G48-76" (American Society For Testing And Materials).

Resultatene av forsøkene er vist i den etterfølgende tabell III.

TABELL III

10 % JERN (III) KLORIDSPREKK-KORROSJONSPRØVEVEKTTAP g

<u>Smelte</u>	<u>Basismetall 50 °C</u>	<u>Sveiset 35 °C</u>	<u>Sveiset 50 °C</u>
A	0.0	0.0	0.4195
B	0.8519	0.0198	0.5783
C	0.0	0.0001	0.0004
D	0.0	-	0.0
E	0.0	0.0	0.0
F	0.0	0.0001	0.0
G	-	-	0.0
H	-	-	-
I	-	-	0.0
J	-	-	0.0003
K	-	-	0.0
L	-	-	0.0
M	-	-	0.0
N	-	-	0.0
O	-	-	0.0013

Fra tabell III kan det bemerkes at sprekk-korrosjonsresistensen for smeltene C - G og I - O er overlegent bedre enn de for smeltene A og B. Basismetallet fra smelte B tapte så meget som 0,8519 g. Støpte metaller fra smeltene A og B tapte henholdsvis 0,4195 og 0,5783 g.

Det er viktig å bemerke at smeltene A og B ligger utenfor oppfinnelsens ramme, mens smeltene C - G og I - O faller innenfor oppfinnelsens ramme.

Intergranulær korrosjonsresistens ble bestemt ved å neddykke 2,5 x 5 cm overflateslepne prøvestykker i kokende kobber (II) sulfat - 50 % svovelsyreoppløsning i 120 h. Det vanlige godtagbare - ikke godtagbare kriterium for denne prøve er en korrosjonshastighet på 0,6 mm/år (0,05 mm/måned) og tilfredsstillende mikroskopiundersøkelse. Denne prøve er anbefalt for stabiliserte, høykromferrittiske rustfrie stål. Resultatene av prøven er vist i den etterfølgende tabell IV.

TABELL IV
KOBBER (II) SULFAT - 50 % SVOVELSYREKORROSJONSPRØVE
KORROSJONSHASTIGHET - SVEISET

<u>Smelte</u>	<u>mm/år</u>	<u>µm/måned</u>	<u>Mikroskopisk undersøkelse sveiset (30 X)</u>
A	0,20	17,3	-
B	3,58	299,3	-
C	0,17	14,4	-
D	0,25	21,0	-
E	0,14	11,8	-
F	0,28	23,2	-
G	0,15	11,4	NA ⁺
H	-	-	-
I	0,16	13,3	NA
J	0,18	14,0	NA
K	0,14	11,8	NA
L	0,13	11,1	NA
M	0,15	12,2	NA
N	0,13	11,2	NA
O	0,16	13,4	NA

⁺NA: Intet intergranulært angrep eller kornutfall.

Fra tabell IV kan det bemerkes at kun smelte B falt utenfor

154585

8

i denne prøve. Smelte B hadde en korrosjonshastighet på 3,58 mm/år. Som tidligere angitt er dette en av de to smelter som faller utenfor foreliggende oppfinnelses ramme. Den andre smelte som faller utenfor foreliggende oppfinnelses ramme er A. Imidlertid faller smelte B mere utenfor oppfinnelsesens ramme enn smelte A ved at den har et lavere titan til karbon + nitrogenforhold.

Seighet ble evaluert ved å bestemme omslagstemperaturen under anvendelse av "Charpy" prøvestykker med V-innhakk for varmevalsete og varmebehandlede materialer (3,2 x 10,0 mm prøvestykker), samt for sveiset materiale (1,57 - 0,165 x 10 mm prøvestykker). Omslagstemperaturen var basert på fremkomst av et 50 % duktilt - 50 % sprøtt brudd. De erholdte omslagstemperaturen er vist i den etterfølgende tabell V.

TABELL V

<u>Smelte</u>	<u>OMSLAGSTEMPERATUR (°C)</u>	
	<u>Sveiset</u>	<u>Varmevalset og Varmebehandlet</u>
A	-3,8 (1)	73,8 (3)
B	15,6 (1)	84,9 (3)
C	26,2 (1)	68,3 (3)
D	46,1 (1)	84,9 (3)
E	118,3 (1)	90,4 (3)
F	104,3 (1)	87,8 (3)
G	-37,2 (2)	35,0 (4)
H	--	48,9 (4)
I	33,3 (2)	71,0 (4)
J	43,2 (2)	54,4 (4)
K	15,6 (2)	48,9 (4)
L	32,2 (2)	43,2 (4)
M	40,5 (2)	57,2 (4)
N	65,5 (2)	60,6 (4)
O	54,4 (2)	98,8 (4)

(1) Strimmel varmebehandlet ved 1 121°C før sveising og deretter avkjølet

- (2) Strimmel varmebehandlet ved 1 065°C før sveising, vann-avkjølet
- (3) Varmebehandlet ved 1 121°C - vannkjølt, prøve i tverr-retning
- (4) Varmebehandlet ved 1 065°C - vannkjølt, prøve i tverr-retning

Omslagstemperaturen indikerer at stålet ifølge foreliggende oppfinnelse kan kaldvalses, formes og sveises, selv om forvarming til tider kan være ønskelig. De niobinneholdende prøver hadde lavere overgangstemperaturer enn de titaninneholdende prøver. Prøver inneholdende både titan og niob utviste omslagstemperaturer mellom de for niobinneholdende og titaninneholdende prøver.

154585

10

Patentkrav:

1. Ferritsk rustfritt stål, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det i det vesentlige består av 0,005 til 0,08
vekt-% karbon, 0,010 til 0,06 vekt-% nitrogen, 28,50 til
5 30,5 vekt-% krom, 3,60 til 5,60 vekt-% molybden, 0 til
2,0 vekt-% mangan, 0 til 2,00 vekt-% nikkel, 0 til 2,00
vekt-% silisium, 0 til 0,5 vekt-% aluminium og 0 til 2,0
vekt-% av elementene titan, zirkonium og niob og resten
i det vesentlige jern, hvorved titan, zirkonium og niob-
10 innholdene oppfyller formelen:

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 \geq \%C + \%N$$

og hvorved summen av karbon- og nitrogeninnholdene er over
0.0275 vekt-%.

15

2. Stål i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at summen av karbon- og nitrogeninnholdet er
over 0,03 vekt-%.

20

3. Stål i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at det inneholder 3.75 til 4.75 vekt-%
molybden.

25

4. Stål i henhold til krav 1, 2 eller 3, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det inneholder opptil 1.00 vekt-%
titan, zirkonium og/eller niob, hvorved innholdet av ti-
tan, zirkonium og niob oppfyller følgende formel:

30

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 = 1.0 - 4.0 (\%C + \%N)$$

5. Stål i henhold til et av kravene 1 - 4, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det inneholder minst 0.15 vekt-%
titan.

35

6. Stål i henhold til et av kravene 1 - 5, k a r a k t e -
r i s e r t v e d at det inneholder minst 0.15 vekt-%
niob.

154585

11

7. Stål i henhold til et av kravene 1 - 6,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det inneholder
3,75 til 4,75 vekt-% molybden og opptil 1,00 vekt-%
5 titan, zirkonium og/eller niob, hvorved titan-, zirkon-
ium- og niobinnholdene oppfyller formelen:

$$\%Ti/6 + \%Zr/7 + \%Nb/8 = 1.0 - 4.0 (\%C + \%N)$$

10 og hvorved summen av karbon- og nitrogeninnholdet er
over 0.03 vekt-%.

8. Anvendelse av stålet i henhold til et av kravene 1 -
7 for sveisede konstruksjoner, særlig sveisede kondensa-
15 torrør.

20

25

30

35