



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214787
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 C 38/18

(22) Přihlášeno 03 06 70
(21) (PV 159-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 06 69
(6918142) Francie

(40) Zveřejněno 10 09 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

GUEUSSIER ANDRÉ, TRICOT ROLAND, LEFEVRE JEAN, ALBERTVILLE
(Francie)

(54) Poloferitická nerezavějící ocel a způsob jejího tepelného zpracování

1

Vynález řeší poloferitickou nerezavějící ocel a způsob jejího tepelného zpracování.

Znamé nerezavějící poloferitické oceli, obsahující v podstatě 16 až 18 % hmotnosti chromu, mají celkem jedno z následujících složení:

První ocel má hmotnostní složení:

C stopy až 0,1 %,
Mn 1,0 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,04 %,
S 0,03 %,
Ni stopy až 0,5 %,
Cr 16 až 18 %;

jiná ocel má hmotnostní složení:

C stopy až 0,1 %,
Mn 1,0 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,04 %,
S stopy až 0,03 %,
Ni stopy až 0,5 %,
Cr 16 až 18 %, Mo 0,9 až 1,3 %;

a další ocel má hmotnostní složení:

C stopy až 0,12 %, Mo 0,9 až 1,3 %;

2

Mn stopy až 1,5 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,06 %,
S nejméně 0,15 %,
Ni stopy až 0,5 %, Cr 16 až 18 %.

Tyto slitiny se vyznačují smíšenou strukturou feritu δ + austenitu γ v oblasti teplot obvykle používaných pro jejich tváření za tepla (kování, válcování). V této oblasti teplot přibližně mezi 1300 °C (teplota A 5) a 850 °C (teplota A 1) prochází procento austenitu maximem při teplotě blízké 1100 °C a činí normálně 10 až 40 %. Rychlým ochlazením se tento austenit přemění na martensit. Žihání na teplotu pod A 1 dovolí rozložit takto vzniklý martensit a získat homogenní strukturu, tvořenou feritem a karbidy podle tohoto přehledu:

struktura za tepla: ferit δ + austenit γ
struktura po ochlazení: ferit δ + martensit M
struktura po žihání: ferit δ + ferit α + karbidy C.

Poslední struktura odpovídá klasickým podmínkám používání těchto druhů ve formě tyčí, plechů nebo drátů.

Rychlé ochlazení struktury poloferitické ocele za tepla, což bude zejména v případě svařovaného pásma, způsobí jednak zvětšení zrna feritu δ , jednak přeměnu vytvořeného austenitu na martensit. Existence této přeměny je příčinou křehkosti svarů, protože zanechává v místech styku zrn feritické struktury křehkou martensitickou fázi.

Jediné přijatelné řešení, které bylo navrženo pro zlepšení svařitelnosti poloferitických ocelí, záleží v užití plně feritické struktury. Nejčastěji se používá přidání titanu:

C $\leq$ 0,10 %,
Si $\leq$ 1 %,
Mn $\leq$ 1 %,
Cr 17 %,
Ti % > 70 % — nebo niobu,
C $\leq$ 0,10 %,
Si $\leq$ 1,5 %,
Mn $\leq$ 1 %,
Cr 17,5 %,
Nb > 20 %.

Tento způsob neumožňuje odstranit potíže spojené s růstem zrna struktur plně feritických. Je například známo, že plně feritická struktura činí problémy při válcování za tepla na průběžné trati, při opětovém ohřevu ingotů a při broušení bram pro křehkost struktury.

Poloferitické oceli mají konečně výhodu, že se mohou lehce přetvářet na plechy nebo dráty, že odolávají korozi pod napětím v chlorovaných roztocích, jsou levné, avšak mají tu nevýhodu, že po sváření jsou křehké a někdy jsou nedostatečně odolné proti korozi.

Přidání niklu, manganu nebo vhodné kombinace těchto dvou prvků dovolí přeměnit strukturu poloferitických ocelí obsahujících hmotnostně 17 % chromu na strukturu zcela austenitickou při každé teplotě a zejména při podmínkách použití. Tato nová skupina ocelí odpovídá nerezavějícím austenitickým ocelím, jejichž některá klasická hmotnostní složení jsou uvedena v dalším. Jedna taková ocel má hmotnostní složení:

C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Cu	Mo
0,05	0,5	10	2,0	18	0,4	—	—
0,05	0,5	0,5	8	20	—	1,5	2,5
0,05	0,5	0,5	6,5	26	0,2	—	—

Normální tepelné zpracování před použitím je kalení ve vodě při 1050 až 1150 °C.

Tyto oceli mají výhodu zlepšené svařitelnosti v porovnání s poloferitickými ocelmi, nicméně si zachovávají jejich citlivost na růst zrn, mají lepší odolnost proti korozi pod napětím v porovnání s austenitickými ocelmi.

Nevýhodou těchto ocelí je to, že se dají

C stopy až 0,12 %,
Mn stopy až 2,0 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,04 %,
S stopy až 0,03 %,
Ni 8 až 10 %, Cr 17 až 19 %;

jiná ocel má hmotnostní složení:

C stopy až 0,7 %,
Mn stopy až 2,0 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,04 %,
S stopy až 0,03 %,
Ni 10 až 12 %,
Cr 16 až 18 %,
Mo 2 až 2,5 %;

a další ocel má hmotnostní složení:

C stopy až 0,15 %,
Mn 5,5 až 7,5 %,
Si stopy až 1,0 %,
P stopy až 0,06 %,
S stopy až 0,03 %,
Ni 3,5 až 5,5 %,
Cr 16 až 18 %.

Tyto oceli se používají buď ve stavu překaleném, nebo ve stavu mechanicky zpevněném.

Mají výhodu dobré svařitelnosti a dobré odolnosti proti korozi, nevýhodu, že cena ocele se značně zvyšuje v důsledku přidání niklu nebo kombinace niklu a molybdenu, že jsou zvláště citlivé na korozi pod napětím, což omezuje jejich použití pro jisté aplikace (ohříváče vody), a že mají nízkou mez pružnosti.

Tak zvané austeniticko-feritické oceli tvoří přechodovou skupinu mezi poloferitickými a austenitickými ocelmi. Jejich složení je zvoleno tak, aby vznikla dvoufázová struktura: austenit + ferit. Základní rozdíl mezi touto skupinou ocelí a mezi poloferitickými ocelmi, které také obsahují za tepla poměrně značné množství austenitu, je ve zvláštní stabilitě této dvoufázové struktury na rozdíl od ocelí poloferitických, jejichž struktura po žhání se rozpadne na ferit + karbidy tak, jak bylo uvedeno výše. Některá hmotnostní složení ocelí této skupiny jsou uvedena v následující tabulce:

obtížně válcovat za tepla a že v důsledku svého složení mají značně větší cenu.

Oceli podle vynálezu patří ke skupině nerezavějících poloferitických ocelí se zlepšenou svařitelností a odolností proti korozi v porovnání s jinými ocelmi této skupiny. Uvedené tepelné zpracování dává u oceli podle vynálezu zvýšenou produktivitu zařízení pro výrobu plechů, tyčí a drátů v dů-

sledku značného snížení celkové doby využití peci pro zpracování.

V dalším textu bude uváděn jako chromový ekvivalent oceli $(\% \text{Cr}) + (\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) + 4 (\% \text{Ti}) + (\% \text{Nb})$ a jako niklový ekvivalent: $(\% \text{Ni}) + 0,5 (\% \text{Mn}) + 0,5 (\% \text{Cu}) + (\% \text{Co}) + 20 (\% \text{C}) + (\% \text{N}_2)$ a ocel bude znázorněna jako bod v pravoúhlé souřadnicové soustavě podle přiloženého vyobrazení, kde na úsečku je nanesen chromový ekvivalent a na pořadnici ekvivalent niklový. Jak jsou výše definovány.

Tyto oceli mají za tepla strukturu stejnou jako poloferitické oceli (ferit + austenit), ale zachovávají tuto dvoufázovou strukturu při ochlazení, bez tvorby křehké martensitické fáze. V důsledku toho jsou lépe svařitelné než obvyklé poloferitické oceli.

Jejich odolnost proti korozi je také lepší než odolnost obvyklých poloferitických ocelí. Kromě toho se uspoří drahé legovací kovy.

Podstata poloferitické nerezavějící ocele, podle vynálezu spočívá v tom, že obsahuje v hmotnostní koncentraci stopy až 0,1 % uhlíku, 3 až 6 % manganu, stopy až 1 % křemíku, stopy až 1 % niklu, 15 až 18 % chromu, 1,5 až 3 % molybdenu, stopy až 1 % mědi, stopy až 0,1 % dusíku, zbytek železo a nevyhnutelné nečistoty.

Od ní odvozená skupina, v níž je část molybdenu nahrazena křemíkem, má srovnatelné vlastnosti. Obsahuje v hmotnostní koncentraci 1 až 2 % Si a 0,5 až 2 % Mo, ostatní je nezměněné.

Chce-li se zlepšit obrobiteľnost ocelí podle vynálezu, může se známým způsobem přidat síra a/nebo selen a/nebo telur v celkovém hmotnostním množství nepřekračujícím 0,4 %.

Oceli podle vynálezu, které se dodávají ve formě plechů, tyčí nebo drátů, mohou být podrobeny obvyklým výrobním operacím jako známé poloferitické oceli, tj. válcování na blokové stolici, válcování za tepla, ží-

hání a dekapování, válcování za studena nebo tažení, koncové žíhání. Žíhání po posledním průpichu válců za tepla je normálně žíhání prodloužené, při teplotě řádově 800 °C, které vede k maximálnímu změkčení, příznivému pro další operace tváření za studena.

Podstata způsobu tepelného zpracování ocele podle vynálezu spočívá v tom, že po posledním válcování nebo tažení za tepla při tváření na plechy, tyče, dráty následuje tepelné zpracování ve dvou etapách, z nichž první přemění austenit, zachovaný při okolní teplotě, na martensit a druhá je popouštění na teplotu nejvýše 850 °C, přičemž se martensit přemění na ferit a karbidy.

První etapa záleží podle jednoho provedení vynálezu v tom, že je žíhání při teplotě mezi 700 a 900 °C, po kterém následuje pomalé ochlazování na 650 °C a pak ochlazení na vzduchu.

Žíhání se s výhodou provádí při teplotě mezi 750 a 800 °C, například po 4 hodiny, následované pomalým ochlazováním, řádově 25 °C za hodinu až na 650 °C, pak ochlazení na vzduchu.

Podle dalšího provedení je první etapou zpracování mrazení, např. udržování při -80 °C po 3 hodiny. Podle jiného provedení vynálezu je první etapou mechanické zpevňování při teplotě okolí.

Podle ještě dalšího provedení vynálezu je první etapou pomalé ochlazování z teploty výstupu z poslední operace válcování za tepla na 650 °C a pak ochlazení na vzduchu.

Druhou etapou je propouštění na teplotu pod 850 °C až po zmizení martensitu. Jeho trvání, které může být hodina i méně, je značně menší než jediné žíhání, trvajících obvykle 10 až 20 hodin, což umožňuje zlepšit rentabilitu pecí.

Za účelem příkladu se uskutečnilo 5 tabevek ocelí podle vynálezu. Jejich rozbor byly:

Tavba

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	hmotnostní koncentrace v %		
							S	P	N ₂
(1)	0,058	0,4	4,7	0,5	20	0,02	0,005	0,019	0,051
(2)	0,063	0,4	9,2	0,2	23,1	0,01	0,005	0,019	0,052
(3)	0,044	0,3	4,4	0,1	17,4	1,98	0,016	0,023	0,024
(4)	0,045	1,3	7,6	0,8	17,1	0,98	0,014	0,023	0,023
(5)	0,064	1,9	5,2	0,1	16,8	0,96	0,025	0,025	0,050

Stanovily se jejich mechanické vlastnosti po žíhání ve dvou etapách podle způsobu podle vynálezu. Zkušební válcové tyčinky o průměru 10 mm, hrubě kované, se žíhaly při 785 °C po 4 hodiny, pak se chladily po 25 °C/

/h na 650 °C, poté se chladily na vzduchu, načež přišlo popouštění na 750 °C po dobu 15 minut, sledované chlazením vzduchem. Výsledky jsou v následující tabulce:

Tavba	R (MPa)	E (MPa)	A% ($L_0 = 50 \text{ mm}$)	$\epsilon \%$
(1)	560	330	30	56
(2)	580	340	29	58
(3)	590	350	26	58
(4)	630	390	25	58
(5)	680	440	31	77

Schopnost ohýbání, bez jakéhokoliv tepelného zpracování, svarů ocelí podle vynálezu je vyšší než u obvyklých poloferitických ocelí. Porovnání mikrotvrdosti různých slo-

žek ve svaru obvyklých poloferitických ocelí a ocelí podle vynálezu dává následující výsledky:

	Mikrotvrdost uvnitř feritových zrn	Vickers/zatížení 50 g na styku feritových zrn	
obvyklá poloferitická ocel	220	530	(martensitová fáze)
ocel podle vynálezu	260	320	(austenitická fáze)

Malá houževnatost tavného zrna je charakteristická pro nerezavějící poloferitické oceli.

Tato houževnatost se značně zvýší u ocelí podle vynálezu, jak to ukazuje tabulka:

Ocel	Houževnatost podle Charpyho v J/cm ²
poloferitická	< 0,5
feritická	0,5 až 1,5
austeniticko-feritická	1,5 až 3
austenitická podle vynálezu	> 4

Z hlediska koroze jsou dva hlavní druhy nepříznivého působení na nerezavějící oceli — jamková koroze za přítomnosti chlorových iontů a celková (plošná) koroze ve zředěném, nechlorovaném kyselém prostředí.

Následující pokusy byly provedeny na plechách o tloušťce 10 mm. Plechy z ocelí podle vynálezu se po válcování za tepla podrobily žíhání ve dvou etapách podle vynálezu.

1. Jamková koroze za přítomnosti iontů chloru v neokysličujícím, ale provzdušněném roztoku

Tato koroze se týká koroze atmosférické, protože ionty chloru jsou vždy přítomné i daleko od moře, solných roztoků (potravinářské výrobky atd.).

Odolnost proti korozi v této oblasti se hodnotila podle potenciálu jamek v roztocích chloridu sodného pomocí křivky anodické polarizace. Dokázalo se, že katodová reakce redukce kyslíku byla necitlivá na druh jamek, takže stanovení potenciálu jamek (anodová charakteristika) tvoří dobré měřítko pro klasifikaci.

Na následující tabulce jsou udána rozmezí výsledků porovnávacích pokusů u různých ocelí.

potenciál jamek
(v mV) v prostředí
NaCl 0,02 M

oceli poloferitické	530 až 580
oceli feritické	540 až 590
oceli austeniticko-feritické	650 až 730
austenitické manganové oceli	610 až 660
austenitické	640 až 700
niklové oceli	
ocel podle vynálezu	620 až 680

2. Plošná koroze ve zředěném, nechlorovaném prostředí

Ve velké většině případů bude nerezavějící ocel v pasivním stavu, aby odolávala korozi v kyselém prostředí, jinak bude kordovat v aktivním stavu.

V určitém kyselém roztoku daná nerezavějící ocel bude pasivní, když katodová reakce redukce oxidantu v roztoku — rozpuštěný kyslík, ionty Fe^{3+} , Cu^{2+} atd. — přivede potenciál kovu do oblasti pasivity. To se uskuteční, když rychlost redukce oxidantu, vyjádřená v A/cm², je vyšší, než kritická intenzita pasivace i_c na cm², měřená na křivce anodové polarizace kovu vytýčené bez okysličovadla. Naopak pro danou rychlost redukce okysličovadla budou pasivní oceli, které mají i_c menší, než je tato rychlost, a aktivní budou oceli, které mají i_c větší. Zkušenosť ukázala, že alespoň ve velmi velkém rozsahu je i_c rozhodujícím parametrem: ocel bude tím „lepší“, čím bude i_c menší.

ocel	kritický pasivační proud ($10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) v prostředí H_2SO_4 2M
poloferitická	11 až 15
feritická	10 až 15
austeniticko-feritická	0,5 až 4
manganová austenitická	5 až 9
niklová austenitická	0,7 až 1,5
ocel podle vynálezu	2 až 6

Předcházející výsledky vcelku umožňují umístit ocel podle vynálezu na úroveň mezi niklové austenitické oceli a klasické oceli poloferitické.

Možnost použití ocelí podle vynálezu ve formě tyčí, plechů a drátů je velmi rozmanitá. Kromě obvyklého použití poloferitických, austenitických ocelí manganových nebo s nízkým obsahem niklu, jako je stavba kotlů, stavebnictví, jímky, kryty kol, nárazníky, ozdobné kroužky pro automobily, se prosadily oceli podle vynálezu v dalších od-

větvích pro svou nižší cenu, než je cena austenitických a austeniticko-feritických ocelí, a pro svou lepší jakost než je jakost poloferitických ocelí. Tak se hodí zejména pro výrobu nádrží na teplou vodu, automobilových radiátorů (pro jejich odolnost proti korozi pod napětím, pro jejich svařitelnost a cenu), Papinových hrnců, svařovaných trub, kuchyňských roštů (pro jejich svařitelnost), háků pro upevnění střešních břidelic (pro jejich odolnost proti korozi).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Poloferitická nerezavějící ocel, vyznačující se tím, že obsahuje v hmotnostní koncentraci stopy až 0,1 % uhlíku, 3 až 6 % manganu, stopy až 1 % křemíku, stopy až 1 % niklu, 15 až 18 % chromu, 1,5 až 3 % molybdenu, stopy až 1 % mědi, stopy až 0,1 % dusíku, zbytek železo a nevyhnutelné nečistoty.

2. Způsob tepelného zpracování oceli podle bodu 1, vyznačující se tím, že po posledním válcování nebo tažení za tepla při tváření na plechy, tyče, dráty následuje tepelné zpracování ve dvou etapách, z nichž první přemění austenit, zachovaný při okolní teplotě, na martensit a druhá je popouštění na teplotu nejvýše 850 °C, přičemž se martensit přemění na ferit a karbidy.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že první etapou je žíhání při teplotě mezi 700 a 900 °C, po kterém následuje pomalé ochlazování na 650 °C a pak ochlazení na vzduchu.

4. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že první etapou je zpracování mrazem.

5. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že první etapou je mechanické zpevnění při teplotě okolí.

6. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že první etapou je pomalé ochlazování z teploty výstupu z poslední operace válcování za tepla na 650 °C a pak ochlazení na vzduchu.