

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034408**(13) **B9**

**(12) ИСПРАВЛЕННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К
ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(15) Информация об исправлении
**Версия исправления: 1 (W1 B1)
исправления в формуле: п.13**

(48) Дата публикации исправления
2020.04.14, Бюллетень №4'2020

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.05

(21) Номер заявки
201692322

(22) Дата подачи заявки
2015.06.11

(51) Int. Cl. **C22C 38/42** (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

(54) ДВУХФАЗНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ

(31) **20145575**

(32) **2014.06.17**

(33) **FI**

(43) **2017.06.30**

(86) **PCT/FI2015/050415**

(87) **WO 2015/193542 2015.12.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОУТОКУМПУ ОЮЙ (FI)

(72) Изобретатель:
Оливер Джеймс, Йонссон Ян И. (SE)

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В. (RU)**

(56) EP-A1-2172574
JP-A-2009052115
EP-A1-1715073
JP-A-2008291282
Sandvik Duplex stainless steel webpage.
Internet-address: <http://smt.sandvik.com/en/products/tube-pipe-fittings-and-flanges/high-performance-materials/duplex-stainless-steel/> [retrieved 2.9.2015],
waybackmachine 29.3.2013

Handbook of Stainless steel Outokumpu,
October 2013, [retrieved 2.9.2015]. Internet
address: <http://www.outokumpu.com/SiteCollection/Documents/Outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf>
chapter: Physical Metallurgy

(57) Изобретение относится к двухфазной ферритно-аустенитной нержавеющей стали, которая обладает высокой способностью к деформации с использованием эффекта ПНП и высокой коррозионной стойкостью с высоким эквивалентом устойчивости к точечной коррозии. Двухфазная нержавеющая сталь содержит менее 0,04 мас.% углерода, 0,2-0,8 мас.% кремния, 0,3-2,0 мас.% марганца, 4,0-19,0 мас.% хрома, 2,0-5,0 мас.% никеля, 4,0-7,0 мас.% молибдена, менее 4,5 мас.% вольфрама, 0,1-1,5 мас.% меди, 0,14-0,23 мас.% азота, причем остальное составляет железо и неизбежные примеси, встречающиеся в нержавеющей сталях. Кроме того, содержания совместно действующих хрома, молибдена и вольфрама в мас.% составляет $20 < (Cr + Mo + 0,5W) < 23,5$, где отношение $Cr / (Mo + 0,5W)$ составляет 2-4,75.

B9**034408****034408****B9**

Область техники

Данное изобретение относится к двухфазной ферритно-аустенитной нержавеющей стали, которая обладает высокой способностью к деформации с эффектом ПНП (пластичности, наведенной превращением), высокой коррозионной стойкостью и оптимизированным эквивалентом устойчивости к точечной коррозии (PRE).

Эффект пластичности, наведенной превращением (ПНП), относится к превращению метастабильного остаточного аустенита в мартенсит в ходе пластической деформации в результате остаточного напряжения или деформации. Это свойство позволяет придать нержавеющей сталью, имеющим эффект ПНП, высокую способность к деформации при сохранении высокой прочности.

В EP 2172574 и JP 2009052115 описана ферритно-аустенитная нержавеющая сталь, которая содержит, в мас.%, 0,002-0,1% C, 0,05-2% Si, 0,05-5% Mn, 17-25% Cr, 0,01-0,15% N, возможно менее 5% Ni, возможно менее 5% Cu, возможно менее 5% Mo, возможно менее 0,5% Nb и возможно менее 0,5 % Ti. Температуру M_d рассчитывали, исходя из химического состава в аустенитной фазе, объемная доля которой в стали составляет 10-50% с использованием формулы

$$M_d = 551-462(C+N)-9,2Si-8,1 Mn-13,7Cr-29(Ni+Cu)-18,5Mo.$$

Температуру M_d ограничивают диапазоном $-10^\circ C \leq M_d \leq 110^\circ C$. Отмечено, что эквивалент устойчивости к точечной коррозии (PRE), который рассчитывают с использованием следующей формулы

$$PRE = \%Cr + 3,3*(\%Mo) + 10*\%N - \%Mn,$$

составляет 18.

В EP 2172574 и в JP 2009052115 присутствие Mo является только возможным, и расчет температуры M_d основан на химическом составе аустенитной фазы, составляющей только 10-50 об.% от всего объема микроструктуры.

В EP 1715073 описана ферритно-аустенитная нержавеющая сталь, содержащая, в мас.%, менее 0,2% C, менее 4% Si, менее 12% Mn, 15-35% Cr, менее 3% Ni, 0,05-0,6% N, возможно менее 4% Cu, возможно менее 4% Mo, возможно менее 0,5% V и возможно менее 0,1% Al. Объемная доля аустенитной фазы составляет от 10 до 85%, и количество (C+N) в аустенитной фазе составляет от 0,16 до 2 мас.%. В EP 1715073 молибден (Mo) также является возможным элементом.

Из WO 2011/135170 известен способ получения ферритно-аустенитной нержавеющей стали, обладающей хорошей способностью к деформации и большим относительным удлинением, причем указанная сталь содержит, в мас.%, менее 0,05% C, 0,2-0,7% Si, 2-5% Mn, 19-20,5% Cr, 0,8-1,35% Ni, менее 0,6% Mo, менее 1% Cu, 0,16-0,24% N, остальное составляет железо и неизбежные примеси. Нержавеющую сталь в WO 2011/135170 подвергают термообработке так, что микроструктура нержавеющей стали содержит 45-75% аустенита в условиях термообработки, оставшаяся часть микроструктуры представляет собой феррит. Кроме того, измеренная температура M_{d30} нержавеющей стали составляет от 0 до $50^\circ C$, чтобы использовать эффект ПНП для улучшения способности к деформации нержавеющей стали.

Более того, из WO 2013/034804 известна двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь, в которой используют эффект ПНП и которая содержит менее 0,04 мас.% C, менее 0,7 мас.% Si, менее 2,5 мас.% Mn, 18,5-22,5 мас.% Cr, 0,8-4,5 мас.% Ni, 0,6-1,4 мас.% Mo, менее 1 мас.% Cu, 0,10-0,24 мас.% N, остальное представляет собой железо и неизбежные примеси, встречающиеся в нержавеющих сталях. Сера ограничена содержанием менее 0,010 мас.% и предпочтительно менее 0,005 мас.%, содержание фосфора составляет менее 0,040 мас.%, и суммарное содержание серы и фосфора (S+P) составляет менее 0,04 мас.%, а общее содержание кислорода составляет менее 100 ppm (частей на миллион). Двухфазная нержавеющая сталь возможно содержит один или более следующих добавочных элементов: алюминий в максимальном количестве менее 0,04 мас.% и предпочтительно максимум составляет менее 0,03 мас.%. Кроме того, в небольших количествах могут быть добавлены бор, кальций и церий; предпочтительное содержание бора и кальция составляет менее 0,003 мас.%, а церия - менее 0,1 мас.%. Может быть добавлен кобальт в количестве вплоть до 1 мас.% для частичной замены никеля, и может быть добавлен вольфрам в количестве вплоть до 0,5 мас.% в качестве частичной замены молибдена. Также в двухфазную нержавеющую сталь по этому изобретению может быть добавлен один или более элемент из группы, содержащей ниобий, титан и ванадий, причем содержание ниобия и титана ограничено до 0,1 мас.%, а содержание ванадия ограничено до 0,2 мас.%.
 Согласно WO 2013/034804 эквивалент устойчивости к точечной коррозии (PRE) оптимизирован для получения хорошей коррозионной стойкости и составляет 27-29,5. Эффект ПНП (пластичности, наведенной превращением) в аустенитной фазе поддерживают в соответствии с измеренной температурой M_{d30} в диапазоне $0-90^\circ C$, предпочтительно в диапазоне $10-70^\circ C$, для обеспечения хорошей способности к деформации. Доля аустенитной фазы в микроструктуре двухфазной нержавеющей стали по этому изобретению в условиях термообработки составляет 45-75 об.%, преимущественно 55-65 об.%, остальное составляет феррит, чтобы создать благоприятные условия для эффекта ПНП. Термообработку можно выполнять с использованием различных способов термообработки, таких как отпуск на твердый раствор, индукционный отжиг на высоких частотах или местный отжиг, в диапазоне температур от 900 до $1200^\circ C$, предпочтительно от 950 до $1150^\circ C$.

Целью настоящего изобретения является улучшение свойств двухфазных нержавеющих сталей, описанных в известном уровне техники, и получение новой двухфазной ферритно-аустенитной нержавеющей стали, в которой используют эффект ПНП, обладающей высоким эквивалентом устойчивости к точечной коррозии (PRE) и, следовательно, превосходной коррозионной стойкостью. Существенные признаки изобретения включены в прилагаемую формулу изобретения.

В соответствии с изобретением, двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь содержит менее 0,04 мас.% С, 0,2-0,8 мас.% Si, 0,3-2,0 мас.% Mn, 14,0-19,0 мас.% Cr, 2,0-5,0 мас.% Ni, 4,0-7,0 мас.% Mo, менее 4,5 мас.% W, 0,1-1,5 мас.% Cu, 0,14-0,23 мас.% N, остальное составляет железо и неизбежные примеси, встречающиеся в нержавеющих сталях. Сера ограничена содержанием менее 0,010 мас.% и предпочтительно менее 0,005 мас.%, содержание фосфора составляет менее 0,040 мас.%, и суммарное содержание серы и фосфора (S+P) составляет менее 0,04 мас.%, а общее содержание кислорода составляет менее 100 ppm.

Двухфазная нержавеющая сталь по изобретению возможно содержит один или более добавленных элементов, а именно, максимальное содержание алюминия составляет менее 0,04 мас.% и, предпочтительно, максимум составляет менее 0,03 мас.%. Кроме того, могут быть добавлены бор, кальций, церий и магний в небольших количествах; предпочтительно содержание бора и кальция составляет менее 0,004 мас.%, церий менее 0,1 мас.% и магния менее 0,05 мас.%. Может быть добавлен кобальт в количестве вплоть до 1 мас.% для частичной замены никеля. Также в двухфазную нержавеющую сталь по изобретению может быть добавлен один или более элементов из группы, содержащей ниобий, титан и ванадий, причем содержание ниобия и титана ограничено до 0,1 мас.%, а содержание ванадия ограничено до 0,2 мас.%.

Следует отметить, что согласно изобретению, содержание молибдена увеличено до интервала 4,0-7,0 мас.%; это необходимо для снижения содержания хрома до интервала 14,0-19,0 мас.%. При этих условиях, суммарное содержание молибдена, хрома и, возможно, вольфрама в массовых процентах, рассчитываемое по формуле $Cr+Mo+0,5W$ составляет 20-23,5 мас.%, где отношение $Cr/(Mo+0,5W)$ составляет 2-4,75.

В нержавеющей стали по изобретению эквивалент устойчивости к точечной коррозии (PRE) оптимизирован, чтобы получить хорошую коррозионную стойкость и составляет 35-42. Эффект ПНП (пластичность, наведенная превращением) в аустенитной фазе поддерживают в соответствии с измеренной температурой M_{d30} в диапазоне -30-+90°C, предпочтительно в диапазоне 0-+60°C, чтобы обеспечить хорошую способность к деформации. Температуру M_{d30} , которая является мерой стабильности аустенита по отношению к эффекту ПНП, определяют как температуру, при которой истинная деформация 0,3 приводит к 50% превращению аустенита в мартенсит. Доля аустенитной фазы в микроструктуре двухфазной нержавеющей стали по изобретению в условиях термообработки составляет 50-80 об.%, преимущественно 55-70 об.%, остальное составляет феррит, чтобы создать благоприятные условия для эффекта ПНП. Термообработку можно выполнять с использованием различных способов термообработки, таких как отпуск на твердый раствор, высокочастотный индукционный отжиг, местный отжиг или любой другой тип термообработки в диапазоне температур от 900 до 1200°C, предпочтительно от 950 до 1150°C.

Согласно изобретению, суммарное содержание хрома, молибдена и, возможно, вольфрама, рассчитываемое по формуле $Cr+Mo+0,5W$, является ключевым фактором для поддержания температуры M_{d30} в заданном диапазоне, чтобы обеспечить хорошую способность к деформации.

Влияние различных элементов в микроструктуре описано ниже, причем содержание элементов выражено в мас.%

Углерод (С) вносит вклад в аустенитную фазу и оказывает значительное влияние на стабильность аустенита. Углерод добавляют в количестве вплоть до 0,04%, но более высокое содержание оказывает негативное влияние на коррозионную стойкость.

Азот (N) является важным стабилизатором аустенита в двухфазных нержавеющих сталях, и подобно углероду, он повышает стабильность по отношению к мартенситу. Азот также повышает прочность, деформационное упрочнение и коррозионную стойкость. Общие эмпирические выражения для расчета температуры M_{d30} показывают, что азот и углерод оказывают сильное влияние на стабильность аустенита. Поскольку азот может быть добавлен в нержавеющую сталь в большем количестве, чем углерод, без отрицательного воздействия на коррозионную стойкость, содержание азота от 0,14 до 0,23% является эффективным в настоящих нержавеющих сталях.

Кремний (Si) обычно добавляют в нержавеющие стали с целью раскисления в плавильном цеху, и его содержание не должно быть ниже 0,2%. Кремний стабилизирует фазу феррита в двухфазной нержавеющей стали, но обладает более сильным стабилизирующим эффектом на стабильность аустенита относительно образования мартенсита, что показано в используемых в настоящее время выражениях. По этой причине максимальное содержание кремния составляет 0,8%, предпочтительно 0,5%.

Марганец (Mn) является важной добавкой для стабилизации аустенитной фазы и повышения растворимости азота в нержавеющей стали. Марганец может частично заменить дорогостоящий никель и обеспечить правильный баланс фаз нержавеющей стали. Слишком высокое его содержание снижает коррозионную стойкость. Марганец оказывает более сильное влияние на стабильность аустенита относи-

тельно образования мартенсита, и следовательно, содержание марганца необходимо тщательно определять. Содержание марганца должно составлять 0,3-2,0%.

Хром (Cr) является основной добавкой для придания нержавеющей стали коррозионной стойкости. Будучи стабилизатором феррита, хром также является важной добавкой для создания надлежащего баланса между аустенитной и ферритной фазой. Кроме того, и совместно с молибденом, хром сильно повышает стойкость к образованию мартенсита. Чтобы обеспечить высокий PRE, при создании оптимального эффекта ПНП, содержание хрома ограничивают до 14,0-19,0%, благодаря увеличению содержания молибдена. Предпочтительно содержание хрома составляет 14,0-18,0%.

Никель (Ni) является основным легирующим элементом для стабилизации аустенитной фазы и для хорошей ковкости, и по меньшей мере 2,0% Ni необходимо добавлять в нержавеющую сталь по изобретению. Обладая большим влиянием на стабильность аустенита относительно образования мартенсита, никель должен присутствовать в узком диапазоне. Кроме того, из-за высокой стоимости никеля и колебания цен на него, максимальное содержание никеля в нержавеющей стали по изобретению должно составлять 5,0%.

Медь (Cu) обычно присутствует как остаток в количестве 0,1-0,5% в большинстве нержавеющих сталей, когда исходные материалы по большей части находятся в форме лома нержавеющей стали, содержащего данный элемент. Медь является слабым стабилизатором аустенитной фазы, но обладает сильным влиянием на стойкость к образованию мартенсита, и ее необходимо учитывать при оценке способности к деформации нержавеющей стали по настоящему изобретению. Добавление меди также может увеличить стойкость к образованию сигма фазы. Ее можно намеренно добавлять в количестве 0,1-1,5%, но предпочтительно содержание меди составляет 0,1-0,7%, более предпочтительно 0,1-0,5%.

Молибден (Mo) является стабилизатором феррита, который можно добавлять для существенного увеличения коррозионной стойкости, и следовательно, содержание молибдена должно составлять по меньшей мере 4,0%, чтобы достичь высокого PRE. Кроме того, молибден, подобно хрому, сильно повышает стойкость к образованию мартенсита и ослабляет эффект ПНП. Таким образом, молибден добавляют в нержавеющую сталь по изобретению для уравнивания влияние хрома в отношении ПНП и PRE. Для этой цели его максимальное содержание должно составлять 7,0%, предпочтительно 6,5%.

Вольфрам (W) обладает свойствами, подобными свойствам молибдена, и иногда может заменять молибден. Однако, вольфрам и молибден способствуют осаждению сигма фазы и суммарное содержание молибдена и вольфрама в соответствии с формулой $(Mo+0,5W)$ должно составлять менее 7,0%, предпочтительно 4,0-6,6%, где возможно управлять промотированием сигма и хи фаз в подходящих технических процессах. Наиболее важным влиянием вольфрама является неожиданно положительное воздействие на эффект ПНП, которое, в свою очередь, может быть связано с влиянием на энергию дефектов упаковки сплава, поскольку энергия дефектов упаковки регулирует деформационный отклик в показателях дислокационного скольжения, двойникования или образования мартенсита. Для этой цели вольфрам должен быть ограничен до 3,5%, но предпочтительно по меньшей мере 0,5%, когда вольфрам используют для замещения молибдена.

Чтобы обеспечить оптимальные условия для эффекта ПНП и заданную величину PRE в соответствии с изобретением, содержание совместно действующих хрома, молибдена и, возможно, вольфрама в мас.% составляет $20 < (Cr+Mo+0,5W) < 23,5$ где отношение $Cr/(Mo+0,5W)$ составляет 2-4,75.

Бор (B), кальций (Ca) и церий (Ce) добавляют в двухфазные стали в небольших количествах для улучшения обрабатываемости в горячем состоянии, и их содержание не должно быть слишком высоким, поскольку это может ухудшить другие свойства. Предпочтительно содержание бора и кальция в нержавеющей стали по изобретению составляет менее 0,004%, а церия - менее 0,1%.

Магний (Mg) является сильным оксидо- и сульфидообразующим элементом. Когда его добавляют на конечной сталеплавильной стадии, он образует сульфид магния (MgS) и преобразует потенциально низкоплавкую эвтектическую сульфидную фазу в более стабильную морфологию с высокой температурой плавления, таким образом улучшая ковкость сплава в горячем состоянии. Содержание магния ограничивают до менее 0,05%.

Сера (S) в двухфазных сталях ухудшает обрабатываемость в горячем состоянии и может образовывать сульфидные включения, которые отрицательно влияют на стойкость к точечной коррозии. Таким образом, содержание серы необходимо ограничить до менее 0,010% и предпочтительно менее 0,005%.

Фосфор (P) ухудшает обрабатываемость в горячем состоянии и может образовывать фосфидные частицы или пленки, которые отрицательно влияют на коррозионную стойкость. Следовательно, содержание фосфора необходимо ограничить до менее 0,040%, и, таким образом, суммарное содержание серы и фосфора (S+P) составляет менее 0,04 %.

Кислород (O), совместно с другими остаточными элементами, оказывает отрицательное влияние на ковкость в горячем состоянии. Присутствие оксидных включений может снизить коррозионную стойкость (к точечной коррозии), в зависимости от типа включения. Высокое содержание кислорода также снижает ударную вязкость. Аналогичным образом что и сера, кислород улучшает проплавление шва посредством изменения поверхностной энергии сварочной ванны. Для нержавеющей стали по изобретению целесообразное максимальное содержание кислорода составляет менее 100 ppm. В случае металлическо-

го порошка максимальное содержание кислорода может составлять до 250 ppm.

Алюминий (Al) в двухфазной нержавеющей стали по изобретению должен присутствовать в низком количестве при высоком содержании азота, поскольку эти два элемента могут взаимодействовать с образованием нитридов алюминия, что будет ухудшать ударную вязкость. Содержание алюминия ограничивают до менее 0,04% и предпочтительно до менее 0,03%.

Кобальт (Co) обладает металлургическими свойствами, подобными родственному ему элементу никелю, и кобальт можно использовать во многом таким же образом при получении сталей и сплавов. Кобальт подавляет рост зерен при повышенных температурах и значительно улучшает сохранение твердости и прочность в горячем состоянии. Кобальт увеличивает сопротивление кавитационному разрушению и деформационное упрочнение. Кобальт снижает риск образования сигма фазы в супердвухфазных нержавеющей сталях. Содержание кобальта ограничено до 1,0%.

"Микролегирующие элементы" титан (Ti), ванадий (V) и ниобий (Nb) принадлежат к группе добавок, которые так названы потому, что они значительно изменяют свойства стали при низких концентрациях, часто с положительным результатом в углеродистой стали, но в случае двухфазных нержавеющей сталей они также вносят вклад в нежелательные изменения свойств, такие как ухудшение ударных свойств, более высокие уровни поверхностных дефектов и пониженная пластичность при литье и горячей прокатке. Многие из этих эффектов зависят от их сильного сродства к углероду и, в частности, к азоту, в случае современных двухфазных нержавеющей сталей. В настоящем изобретении ниобий и титан должны быть ограничены максимум до 0,1%, в свою очередь ванадий является менее вредным, и его количество должно составлять менее 0,2%.

Далее настоящее изобретение описано более подробно со ссылками на чертежи, где

на фиг. 1 представлена зависимость значений минимальной и максимальной температуры M_{d30} и PRE между содержаниями элементов Si+Cr, Cu+Mo+0,5W и Cr+Mo+0,5W в исследуемых сплавах по изобретению;

на фиг. 2 представлен пример с постоянными значениями C+N и Mn+Ni для зависимости значений минимальной и максимальной температуры M_{d30} и PRE между содержаниями элементов Si+Cr и Cu+Mo+0,5W в исследуемых сплавах по изобретению в соответствии с фиг. 1;

на фиг. 3 представлена зависимость значений минимальной и максимальной температуры M_{d30} и PRE между содержаниями элементов C+N и Mn+Ni в исследуемых сплавах по изобретению, и

на фиг. 4 представлен пример с постоянными значениями Si+Cr и Cu+Mo+0,5W для зависимости значений минимальной и максимальной температуры M_{d30} и PRE между содержаниями элементов C+N и Mn+Ni в исследуемых сплавах по изобретению в соответствии с фиг. 3.

Исходя из влияния элементов, двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь в соответствии с изобретением представлена с химическими составами от A до P, как указано в табл. 1. В табл. 1 также указан химический состав для сравнительной двухфазной нержавеющей стали, широко известной как 2205 (Q), сравнительной двухфазной нержавеющей стали согласно WO 2011/135170, обозначенной R, и сравнительной двухфазной нержавеющей стали согласно WO 2013/034804, обозначенной S, все значения в табл. 1 приведены в мас. %.

Таблица 1

Сплав	C, %	Si, %	Mn, %	Cr, %	Ni, %	Cu, %	N, %	Mo, %	W, %
A	0,025	0,57	0,78	18,29	3,82	0,42	0,183	4,10	-
B	0,02	0,42	0,92	17,6	4,2	0,46	0,194	4,37	0,024
C	0,023	0,72	1,01	18,36	3,83	0,47	0,203	4,04	0,87
D	0,028	0,59	0,77	18,23	3,79	0,47	0,179	4,24	-
E	0,024	0,66	1,41	16,61	2,48	1,02	0,197	4,28	-
F	0,021	0,48	0,94	16,51	4,25	0,45	0,194	4,54	1,22
G	0,025	0,51	0,83	18,37	3,81	0,43	0,164	4,34	-
H	0,023	0,54	1,71	16,40	2,40	0,42	0,189	4,50	-
I	0,02	0,56	0,88	16,38	4,39	0,46	0,184	4,28	4,36
J	0,022	0,47	0,70	16,71	4,65	0,46	0,142	4,63	-
K	0,023	0,5	0,86	16,28	3,93	0,45	0,186	4,53	1,14
L	0,02	0,55	0,88	15,3	4,3	0,44	0,183	5,41	2,2
M	0,027	0,50	0,84	16,00	3,24	0,43	0,162	5,60	-
N	0,023	0,52	0,85	17,10	4,68	0,45	0,172	5,97	-
O	0,025	0,53	0,84	16,99	4,62	0,44	0,145	6,06	-
P	0,025	0,47	0,81	14,26	3,17	0,43	0,192	6,28	-
Q	0,021	0,45	1,25	22,25	5,60	0,45	0,180	3,10	-
R	0,040	0,40	3,00	20,20	1,20	0,40	0,220	0,40	-
S	0,026	0,46	0,99	20,08	3,03	0,36	0,178	1,19	-

Сплавы А-Р были получены в вакуумной индукционной печи партиями лабораторного масштаба массой 1 кг в виде небольших слябов, которые подвергали ковке и холодной прокатке до толщины 1,5 мм.

Сравнительные сплавы от Q до S были получены партиями промышленного масштаба массой 100 т с последующей горячей прокаткой и холодной прокаткой с получением рулонов, при этом конечные размеры варьировали.

Как видно из табл. 1, содержание хрома, никеля, молибдена и вольфрама в двухфазных нержавеющих сталях по изобретению значительно отличается от этих величин для сравнительных сталей Q, R и S.

Для сталей химических составов, указанных в табл. 1 определяли свойства, значения температуры M_{d30} и PRE, и результаты представлены в нижеследующей табл. 2.

Прогнозируемую температуру M_{d30} (M_{d30} Nohara) аустенитной фазы, указанную в табл. 2, рассчитывали с использованием выражения (1) Nohara, выведенного для аустенитных нержавеющих сталей

$$M_{d30} = 551 - 462(C+N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni+Cu) - 18,5Mo - 68Nb \quad (1)$$

когда отжиг проводят при температуре 1050°C.

Фактически измеренную температуру M_{d30} (измер. M_{d30}), указанную в табл. 2, определяли путем растяжения испытательного образца с получением истинной деформации 0,30 при различных температурах и измерения доли превращенного мартенсита с помощью оборудования Satmagan. Satmagan представляет собой магнитные весы, на которых долю ферромагнитной фазы определяют посредством размещения образца в насыщающем магнитном поле и сравнения магнитной и гравитационной сил, индуцированных образцом.

Расчетные температуры M_{d30} (M_{d30} расч.), указанные в табл. 2, получали в соответствии с математическим ограничивающим условием оптимизации.

Эквивалент устойчивости к точечной коррозии (PRE) рассчитывают с использованием формулы (2)

$$PRE = \%Cr + 3,3*(\%Mo+0,5\%W) + 30*\%N - \%Mn \quad (2)$$

Суммарные количества элементов C+N, Cr+Si, Cu+Mo+0,5W, Mn+Ni и Cr+Mo+0,5W в мас.% также рассчитаны для сплавов, указанных в табл. 1, и приведены в табл. 2. Суммы C+N и Mn+Ni представляют собой суммы стабилизаторов аустенита, тогда как сумма Si+Cr представляет собой сумму стабилизаторов феррита, а сумма Cu+Mo+0,5W является суммой элементов, обладающих стойкостью к образованию мартенсита. Сумма элементов согласно формуле Cr+Mo+0,5W является критической для поддержания температуры M_{d30} в оптимальном диапазоне, чтобы обеспечить хорошую способность к деформации.

Таблица 2

Сплав	C+N %	Si+Cr%	Mn+Ni%	Cu+Mo +0,5W%	Cr+Mo+ 0,5W%	Расч. M_{d30} °C	Nohara M_{d30} °C	Изм. M_{d30} C	PRE
A	0,208	18,86	4,60	4,52	22,39	-23	-6,0	-25	36,5
B	0,214	18,02	5,12	4,83	21,97	3	13,4	15	35,2
C	0,226	19,08	4,84	4,95	22,84	-67	19,9		36,1
D	0,207	18,82	4,56	4,71	22,47	-31	-8,0	-40	36,8
E	0,221	17,27	3,89	5,30	20,89	22	23,2	15	35,2
F	0,225	16,90	4,80	5,46	21,53	18	3,2	23	38,3
G	0,189	18,88	4,64	4,77	22,71	-32	-2,6		36,8
H	0,212	16,94	4,11	4,92	20,90	63	44,5	63,4	35,2
I	0,217	16,40	4,81	5,93	21,50	-48	15,1		39,1
J	0,164	17,18	5,35	5,09	21,34	53	2,5	43	35,5
K	0,190	16,80	4,64	5,63	21,50	36	18,9	28	37,7
L	0,225	15,40	4,80	6,71	21,28	13	5,2	20	40,9
M	0,189	16,50	4,08	6,03	21,60	36	23,1	60	38,5
N	0,195	17,62	5,53	6,42	23,07	-57	-44,2	-67	41,1
O	0,170	17,52	5,46	6,50	23,05	-46	-30,8		40,5
P	0,217	14,73	3,98	6,71	20,54	89	23,9	75	39,9
Q	0,201	22,70	6,85	3,55	25,35	-194	-94,0		36,6
R	0,260	20,60	4,20	0,80	20,60	24,9	23,0	27	25,0
S	0,204	20,54	4,02	1,55	21,27	29,6	5,0	19	28,4

Как видно из табл. 2, значение PRE в интервале 35-42 намного выше значений PRE для сравнительных двухфазных нержавеющих сталей R и S, и это означает, что коррозионная стойкость сплавов А-Р выше. Значение PRE находится на том же уровне или немного выше, чем эта величина для сравнительного сплава Q.

Как видно из табл. 2, прогнозируемые температуры M_{d30} , рассчитанные с использованием выражения (1) Nohara, существенно отличаются от измеренных температур M_{d30} для сплавов. Кроме того, из табл. 2 видно, что расчетные температуры M_{d30} хорошо согласуются с измеренными температурами M_{d30} , и таким образом, математическое ограничивающее условие оптимизации, использованное для расчета, очень подходит для двухфазных нержавеющих сталей по изобретению.

Расчетные температуры M_{d30} для сплавов А-Р значительно выше, чем эта величина для сравнительного сплава R.

Суммарные количества элементов C+N, Si+Cr, Mn+Ni, Cu+Mo+0,5W и Cr+Mo+0,5W в мас.% для двухфазных нержавеющих сталей по настоящему изобретению использовали в математическом ограничивающем условии оптимизации, чтобы установить зависимость, с одной стороны, между C+N и Mn+Ni, а с другой стороны, между Si+Cr и Cu+Mo+0,5W. В соответствии с этим математическим ограничивающим условием оптимизации, суммы Cu+Mo+0,5W и Si+Cr, и соответственно, суммы Mn+Ni и C+N, образуют координатные оси x и y на фиг. 1-4, где определены линейные зависимости для минимального и максимального значений PRE ($35 < PRE < 42$) и для минимального и максимального значений температуры M_{d30} ($-30 < M_{d30} < +90$).

В соответствии с фиг. 1, установлен диапазон химического состава для Si+Cr и Cu+Mo+0,5W, с предпочтительными интервалами 0,14-0,27 для C+N и 2,3-7,0 для Mn+Ni, когда отжиг двухфазной нержавеющей стали по изобретению проводят при температуре 1050°C. Также на фиг. 1 видно, что сумма Si+Cr ограничена $14,2 < (Si+Cr) < 19,80$ для нержавеющей стали по изобретению. На фиг. 1 также показан совместный эффект количества хрома, молибдена и, возможно, вольфрама в мас.%, определенного в диапазоне $20 < (Cr+Mo+0,5W) < 23,5$, чтобы обеспечить заданные значения температуры M_{d30} и PRE.

Диапазон химического состава, который находится в пределах области a', b', c', d', e' и f на фиг. 1, определен следующими отмеченными координатами, указанными в табл. 3.

Таблица 3

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a'	19,80	4,11	0,14	2,30
b'	19,8	4,29	0,14	2,30
c'	17,27	6,90	0,14	2,30
d'	14,20	7,86	0,27	7,00
e'	14,20	6,66	0,27	7,00
f	15,32	5,50	0,27	7,00

На фиг. 2 представлен один пример диапазона химического состава согласно фиг. 1, когда используют постоянные значения, 0,221 для C+N и 3,90 для Mn+Ni, во всех точках, вместо интервалов C+N и Mn+Ni, показанных на фиг. 1. На фиг. 2 даны такие же минимальные ограничения для суммы Si+Cr, как на фиг. 1. Диапазон химического состава, который находится в пределах области a, b, c, d и e на фиг. 2, определен следующими отмеченными координатами, указанными в табл. 4.

Таблица 4

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a	18,92	4,55	0,221	3,90
b	15,95	7,55	0,221	3,90
c	14,20	8,08	0,221	3,90
d	14,20	7,21	0,221	3,90
e	15,91	5,45	0,221	3,90

На фиг. 3 представлен диапазон химического состава для C+N и Mn+Ni с предпочтительными интервалами состава 0,14-0,27 для C+N и 2,3-7,0 для Mn+Ni, когда отжиг двухфазной нержавеющей стали проводят при температуре 1050°C. Кроме того, в соответствии с изобретением, сумма C+N ограничена $0,14 < (C+N) < 0,27$, а сумма Mn+Ni ограничена $2,3 < (Mn+Ni) < 7,0$. Диапазон химического состава, который находится в пределах области p', q' r' и s' на фиг. 3, определен следующими отмеченными координатами, указанными в табл. 5.

Таблица 5

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
p'	18,00	5,00	0,27	7,00
q'	16,00	5,30	0,14	7,00
r'	14,20	7,00	0,14	2,30
s'	17,30	6,80	0,27	2,30

Эффект ограничений для C+N and Mn+Ni с предпочтительными интервалами для содержания элементов по изобретению состоит в том, что диапазон химического состава на фиг. 3 ограничен исключительно ограничениями для минимальной и максимальной сумм C+N и Mn+Ni.

На фиг. 4 представлен один пример диапазона химического состава согласно фиг. 3 с постоянными значениями, 17,3 для Cr+Si и 5,3 для Cu+Mo, и кроме того, с ограничениями $(C+N) < 0,27$ и $(Mn+Ni) > 2,3$. Диапазон химического состава, который находится в пределах области p, q, r, s и t на фиг. 4, определен следующими отмеченными координатами, указанными в табл. 6.

Таблица 6

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
p	17,30	5,30	0,270	4,90
q	17,30	5,30	0,26	5,90
r	17,30	5,30	0,14	2,40
s	17,30	5,30	0,14	2,30
t	17,30	5,30	0,27	2,30

Сплавы А-Р по настоящему изобретению, а также сравнительные материалы Q, R и S, указанные выше, также исследовали посредством определения пределов текучести $R_{p0,2}$ и $R_{p1,0}$ и прочности на растяжение R_m , а также значения относительного удлинения для A_{50} , A_5 и A_g в продольном направлении, где A_g представляет собой однородное относительное удлинение или относительное удлинение до пластической неустойчивости. Скорость деформационного упрочнения сплава описывают значениями n , полученными из уравнения (3)

$$\delta = K\varepsilon^n \quad (3),$$

где δ представляет собой напряжение, K представляет собой показатель прочности, ε представляет собой пластическую деформацию и n представляет собой экспоненту деформационного упрочнения.

Благодаря эффекту ПНП сплавов по настоящему изобретению, значения n получают в пределах интервалов напряжений $\varepsilon=10-15\%$ ($n(10-15\%)$) и $\varepsilon=15-20\%$ ($n(15-20\%)$), поскольку невозможно подогнать уравнение (3) по всему интервалу деформации.

В табл. 7 представлены результаты испытаний для сплавов А-Р по изобретению, а также соответствующие значения для сравнительных двухфазных нержавеющей сталей Q, R и S.

Таблица 7

Сплав	$R_{p0,2}$ (МПа)	$R_{p1,0}$ (МПа)	R_m (МПа)	A_{50} (%)	A_5 (%)	A_g (%)	$n(10-15\%)$	$n(15-20\%)$
A	-	-	-	-	-	-	-	-
B	462	559	744	35,4	32,9	37,9	0,21	0,23
C	510	605	753	39,6	41,5	26,9	0,20	0,20
D	468	562	749	34,6	37,4	22,1	0,21	0,22
E	465	563	763	45,4	49,1	31,8	0,21	0,23
F	545	634	796	36,0	38,8	22,7	0,24	0,25
G	490	562	725	28,9	31,1	19,9	0,19	0,20
H	476	548	956	32,0	34,4	26,9	0,50	0,49
I	502	589	832	39,8	42,1	34,9	0,21	0,23
J	412	485	796	44,7	47,8	40,2	0,27	0,35
K	497	610	793	37,3	40,1	36,3	0,24	0,20
L	541	631	824	46,0	49,3	34,8	0,23	0,24
M	418	485,5	845	43,3	46,7	39,8	0,29	0,40
N	-	-	-	-	-	-	-	-
O	525	601	781	27,9	30,3	20,9	0,20	0,21
P	464	540	969	25,4	27,3	22,0	0,55	0,41
Q	634	715	845	26,0	28,1	16,0	0,15	0,18
R	498	544	787	45,2	49,0	40,0	0,16	0,23
S	562	626	801	40,4	44,3	35,5	0,17	0,27

Результаты в табл. 7 показывают, что значения пределов текучести $R_{p0,2}$ и $R_{p1,0}$ для сплавов А-Р меньше, чем соответствующие значения для сравнительных двухфазных нержавеющей сталей Q, R и S, а значение прочности на растяжение R_m сходно со значениями для сравнительных двухфазных нержавеющей сталей Q, R и S. Значения относительного удлинения A_{50} , A_5 и A_g для сплавов А-Р больше, чем значение для сравнительного сплава Q при сходном PRE. Поскольку сплавы А-Р в соответствии с изобретением получены в лабораторном масштабе, а сравнительные двухфазные нержавеющей стали Q, R и S получены в промышленном масштабе, значения прочности в табл. 7 невозможно сравнить друг с другом напрямую.

Все значения n для сплавов А-Р больше, чем это значение для сплава Q, что показывает важное значение эффекта ПНП для скорости деформационного упрочнения. По сравнению со сравнительными сплавами R и S, значения $n(10-15\%)$ несколько больше, тогда как значения $n(15-20\%)$ значительно больше, что показывает оптимизированную скорость деформационного упрочнения для сплавов А-Р по настоящему изобретению в которых используют эффект ПНП.

Для сплавов по настоящему изобретению значение n составляет более 0,2 при $\varepsilon=10-15\%$, а удлинение A_g составляет более 19, предпочтительно более 25.

Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по изобретению может быть получена в виде слитков, слябов, блюмов, биллетов и листового проката, такого как пластины, листы, полосы, рулоны, и длинномерного проката, такого как прутки, стержни, проволока, профили и формы, бесшовные и сварные трубы и/или трубки. Кроме того, могут быть получены дополнительные продукты, такие как металлический порошок, формованные формы и профили.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь, отличающаяся тем, что она содержит менее 0,04 мас.% углерода, 0,2-0,8 мас.% кремния, 0,3-2,0 мас.% марганца, 14,0-19,0 мас.% хрома, 2,0-5,0 мас.% никеля, 4,0-7,0 мас.% молибдена, менее 4,5 мас.% вольфрама, 0,1-1,5 мас.% меди, 0,14-0,23 мас.% азота, причем остальное составляет железо и неизбежные примеси, встречающиеся в нержавеющей стали, и содержание совместно действующих хрома, молибдена и вольфрама в мас.% составляет $20 < (Cr + Mo + 0,5W) < 23,5$, где отношение $Cr / (Mo + 0,5W)$ составляет 2-4,75, и эквивалент устойчивости к точечной коррозии (PRE) составляет 35-42.

2. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по п.1, отличающаяся тем, что доля аустенитной фазы в микроструктуре составляет 50-80 об.%, преимущественно 55-70 об.%, причем остальное составляет феррит, когда проведена термообработка в диапазоне температур 900-1200°C, предпочтительно 950-1150°C.

3. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по п.1 или 2 отличающаяся тем, что измеренная температура M_{d30} составляет (-30°C) - (+90°C), предпочтительно 0°C - (+60°C).

4. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что относительное удлинение A_g составляет более 19%, предпочтительно более 25%.

5. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что значение n экспоненты деформационного упрочнения составляет более 0,2 при $\epsilon = 10-15\%$.

6. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание хрома составляет 14,0-18,0 мас.%.

7. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание меди составляет 0,1-0,7 мас.%, предпочтительно 0,1-0,5 мас.%.

8. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание молибдена составляет 4,0-6,5 мас.%.

9. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что содержание вольфрама составляет менее 3,0 мас.%.

10. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что суммарное содержание молибдена (Mo) и вольфрама (W) согласно формуле $(Mo + 0,5W)$ составляет менее 7,0 мас.%, предпочтительно 4,0-6,6 мас.%.

11. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что нержавеющая сталь дополнительно содержит один или более добавленных элементов: менее 0,04 мас.% Al, предпочтительно менее 0,03 мас.% Al, менее 0,004 мас.% B, менее 0,004 мас.% Ca, менее 0,1 мас.% Ce, вплоть до 1 мас.% Co, вплоть до 0,1 мас.% Nb, вплоть до 0,1 мас.% Ti, вплоть до 0,2 мас.% V.

12. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что нержавеющая сталь содержит в качестве неизбежных примесей менее 0,010 мас.%, предпочтительно менее 0,005 мас.% S, менее 0,040 мас.% P, так что сумма (S+P) составляет менее 0,04 мас.% и общее содержание кислорода составляет менее 100 ppm.

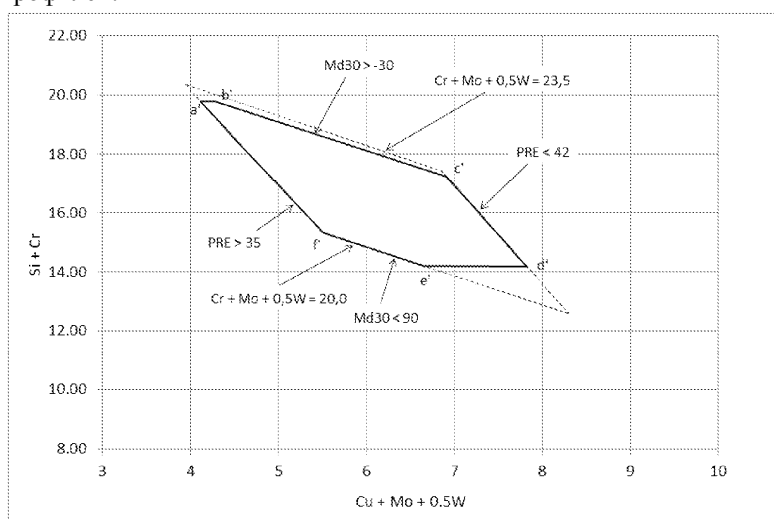
13. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по п.1, отличающаяся тем, что диапазон химического состава, который находится в пределах области a', b', c', d', e' и f' на фиг. 1, определен следующими отмеченными координатами, в мас.%:

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
a'	19,80	4,11	0,14	2,30
b'	19,8	4,29	0,14	2,30
c'	17,27	6,90	0,14	2,30
d'	14,20	7,86	0,27	7,00
e'	14,20	6,66	0,27	7,00
f'	15,32	5,50	0,27	7,00

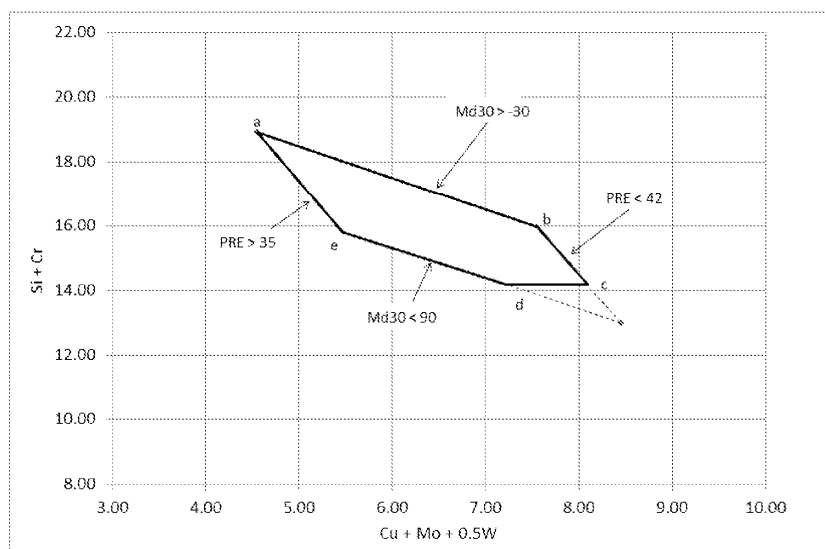
14. Двухфазная ферритно-аустенитная нержавеющая сталь по п.1, отличающаяся тем, что диапазон химического состава, который находится в пределах области p', q' r' и s' на фиг. 3, определен следующими отмеченными координатами, в мас.%:

	Si+Cr %	Cu+Mo+0,5W %	C+N %	Mn+Ni %
p'	18,00	5,00	0,27	7,00
q'	16,00	5,30	0,14	7,00
r'	14,20	7,00	0,14	2,30
s'	17,30	6,80	0,27	2,30

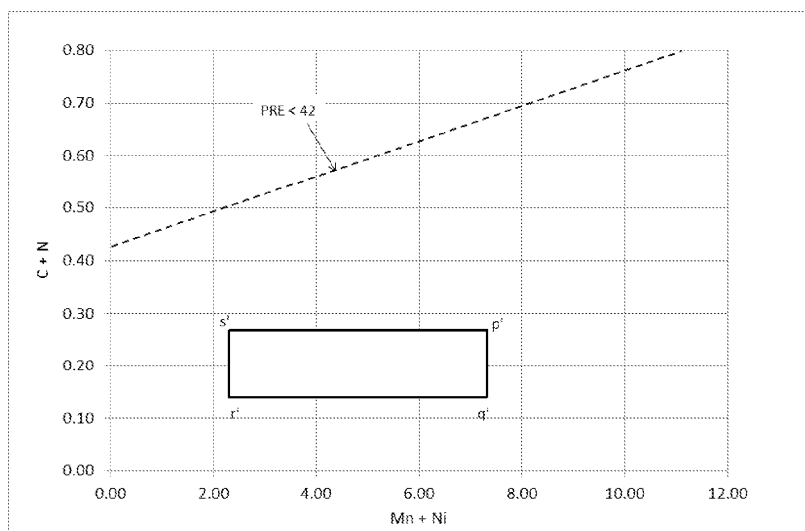
15. Применение двухфазной ферритно-аустенитной нержавеющей стали по любому из пп.1-14 для получения продуктов в виде слитков, слябов, блюмов, биллетов, пластин, листов, лент, рулонов, прутков, стержней, проволоки, профилей и форм, бесшовных и/или сварных труб, металлического порошка, формованных форм и профилей.



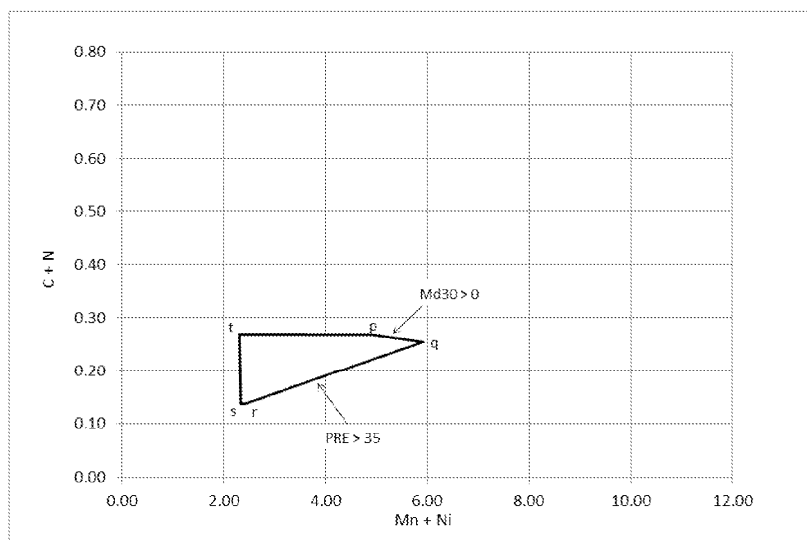
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

