



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0049350

(51)^{2020.01} C22C 38/00; C22C 38/06; C22C 38/50; (13) B
C22C 38/44; C22C 38/46; C22C 38/48;
C22C 38/04; C22C 38/42

(21) 1-2021-03525

(22) 17/12/2019

(86) PCT/EP2019/085663 17/12/2019

(87) WO 2020/127275 25/06/2020

(30) 18215480.7 21/12/2018 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/04/2022 409A

(73) OUTOKUMPU OYJ (FI)

Salmisaarenranta 11, 00180 HELSINKI, Finland

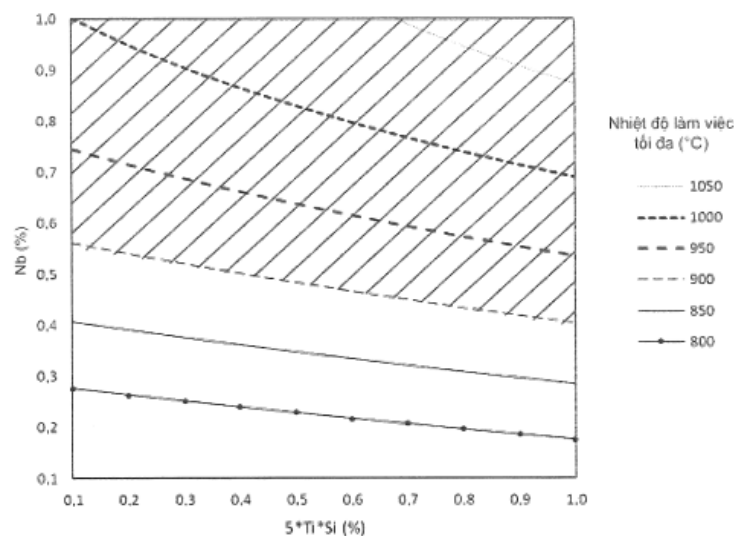
(72) MANNINEN, Timo (FI); KELA, Juha (FI); JUUTI, Timo (FI).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) THÉP FERIT KHÔNG GỈ

(21) 1-2021-03525

(57) Sáng chế đề cập đến thép ferit không gỉ có đặc tính tạo thành tấm và khả năng chống ăn mòn vượt trội. Thép này bao gồm, tính theo phần trăm khối lượng, 0,003 đến 0,035% cacbon, 0,05 đến 1,0% silic, 0,10 đến 0,8% mangan, 18 đến 24% crom, 0,05 đến 0,8% niken, 0,003 đến 2,5% molybden, 0,2 đến 0,8% đồng, 0,003 đến 0,05% nitơ, 0,05 đến 1,0% titan, 0,05 đến 1,0% niobi, 0,03 đến 0,5% vanadi, 0,010 đến 0,04% nhôm và tổng C+N nhỏ hơn 0,06%, phần còn lại là sắt và các tạp chất không thể tránh khỏi, trong đó tỷ lệ $(\text{Ti}+\text{Nb})/(\text{C}+\text{N})$ lớn hơn hoặc bằng 8 và nhỏ hơn 40, và tỷ lệ $\text{Ti}_{\text{eq}}/\text{C}_{\text{eq}} = (\text{Ti} + 0,515 \cdot \text{Nb} + 0,940 \cdot \text{V})/(\text{C} + 0,858 \cdot \text{N})$ là lớn hơn hoặc bằng 6 và nhỏ hơn 40, và $\text{L}_{\text{eq}} = 5,8 \cdot \text{Nb} + 5 \cdot \text{Ti} \cdot \text{Si}$ là lớn hơn hoặc bằng 3,3, và thép được sản xuất bằng cách sử dụng công nghệ AOD (Argon-Oxygen-Decarburization).



Hình 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến thép ferit không gỉ ổn định có khả năng chống ăn mòn tốt, tính chất hàn được tốt và độ bền ở nhiệt độ cao được tăng cường để sử dụng khi làm việc ở nhiệt độ cao dưới dạng các thành phần được dùng trong các ứng dụng như hệ thống xả ô tô, pin nhiên liệu và các ứng dụng khác trong lĩnh vực năng lượng, thiết bị, lò luyện và các hệ thống nhiệt độ cao công nghiệp khác.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Điểm quan trọng nhất khi phát triển thép ferit không gỉ là việc chú trọng đến nguyên tố cacbon và nitơ như thế nào. Các nguyên tố này phải liên kết với cacbua, nitrua hoặc cacbonitrua. Các nguyên tố được sử dụng trong loại liên kết này được gọi là nguyên tố làm ổn định. Các nguyên tố làm ổn định phổ biến là niobi và titan. Yêu cầu về việc làm ổn định cacbon và nitơ đối với thép ferit không gỉ có thể được giảm đi khi, ví dụ, hàm lượng cacbon rất thấp, dưới 0,01% khối lượng. Tuy nhiên, hàm lượng cacbon thấp này đặt ra yêu cầu cho quy trình sản xuất. Công nghệ sản xuất AOD (Argon-Oxygen-Decarburization) thông thường đối với thép không gỉ không còn thiết thực và vì vậy các phương pháp sản xuất tốn kém hơn sẽ được sử dụng như công nghệ sản xuất VOD (Vacuum-Oxygen-Decarburization).

Các hạt pha Laves liên kim loại, mà có thể hình thành trong thép ferit không gỉ, làm tăng độ bền ở nhiệt độ cao của thép miễn là các hạt này vẫn nhỏ và ổn định ở nhiệt độ hoạt động. Ngoài ra, các hạt pha Laves, kết tủa bên trong hạt và trên ranh giới hạt, cũng ức chế sự phát triển của hạt. Hợp kim của sự kết hợp cân bằng giữa niobi, silic và titan trong thép ferit không gỉ thúc đẩy sự kết tủa của pha Laves liên kim loại và làm ổn định pha này bằng cách tăng nhiệt độ hòa tan của chất kết tủa.

Vi cấu trúc hình thành trong mối hàn phụ thuộc vào thành phần hóa học của kim loại hàn. Khi lượng titan đủ được sử dụng để làm ổn định các nguyên tố xen kẽ cacbon và nitơ, các hợp chất được tạo thành trong quá trình làm ổn định, như TiN, tạo thành cấu trúc hạt mịn, đẳng trục trong mối hàn. Cấu trúc hạt mịn, đẳng trục này cải

thiện tính dễ kéo sợi và độ cứng của mối hàn. Hạt dạng cột không mong muốn có thể gây nứt nóng vì tạp chất có thể gây phân tách đến đường tâm mối hàn. Các hạt dạng cột lớn cũng làm giảm độ cứng của mối hàn.

Bảng sáng chế châu Âu số EP 2922978B mô tả thép ferit không gỉ có đặc tính tạo tấm và chống ăn mòn vượt trội, có đặc trưng ở chỗ thép có, tính theo phần trăm khối lượng, 0,003 đến 0,035% cacbon, 0,05 đến 1,0% silic, 0,1 đến 0,8% mangan, 20 đến 21,5% crom, 0,05 đến 0,8% niken, 0,003 đến 0,5% molypden, 0,2 đến 0,8% đồng, 0,003 đến 0,05% nitơ, 0,05 đến 0,15% titan, 0,25% đến 0,8% niobi, 0,03 đến 0,5% vanadi, 0,010 đến 0,04% nhôm, và tổng C+N nhỏ hơn 0,06%, phần còn lại là sắt và các tạp chất không thể tránh khỏi, trong đó tỷ lệ $(Ti+Nb)/(C+N)$ lớn hơn hoặc bằng 8, và nhỏ hơn 40, và tỷ lệ $Tieq/Ceq = (Ti + 0,515 \cdot Nb + 0,940 \cdot V)/(C + 0,858 \cdot N)$ lớn hơn hoặc bằng 6, và nhỏ hơn 40.

Bảng sáng chế châu Âu số EP 1818422 mô tả thép ferit không gỉ được ổn định hóa bằng niobi có, trong số những loại khác, có nhỏ hơn 0,03% khối lượng cacbon, 18 đến 22% khối lượng crom, dưới 0,03% khối lượng nitơ và 0,2 đến 1,0% khối lượng niobi. Theo bảng sáng chế châu Âu này, việc làm ổn định cacbon và nitơ được thực hiện bằng cách chỉ sử dụng niobi.

Đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế châu Âu số EP 2163658 mô tả thép ferit không gỉ có khả năng chống ăn mòn sulfat chứa nhỏ hơn 0,02% cacbon, 0,05 đến 0,8% silic, nhỏ hơn 0,5% mangan, 20 đến 24% crom, nhỏ hơn 0,5% niken, 0,3 đến 0,8% đồng, nhỏ hơn 0,02% nitơ, 0,20 đến 0,55% niobi, nhỏ hơn 0,1% nhôm và phần còn lại là sắt và các tạp chất không thể tránh khỏi. Trong thép ferit không gỉ này, chỉ có niobi được sử dụng để làm ổn định cacbon và nitơ.

Công bố WO 2012046879 đề cập đến thép ferit không gỉ được sử dụng cho bộ chia tách của pin nhiên liệu màng trao đổi proton. Lớp màng thụ động hóa được hình thành trên bề mặt của thép không gỉ bằng cách nhúng thép không gỉ vào dung dịch chứa chủ yếu là axit flohydric hoặc hỗn hợp axit flohydric và axit nitric lỏng. Ngoài sắt, thép ferit không gỉ còn chứa cacbon, silic, mangan, nhôm, nitơ, crom và molypden làm các nguyên tố hợp kim cần thiết. Tất cả các nguyên tố hợp kim khác được mô tả trong tài liệu WO 2012046879 là tùy chọn. Như được mô tả trong các ví dụ của công bố WO này, thép ferit không gỉ có hàm lượng cacbon thấp được sản xuất bằng phương pháp nấu luyện chân không, là phương pháp

sản xuất rất tốn kém.

EP1083241 mô tả dải thép crom ferit được làm ổn định bằng niobi, được sản xuất từ thép có hàm lượng molybden, silic và thiếc được xác định và chứa pha sắt-niobi khối là pha liên kim loại duy nhất ở nhiệt độ cao. Dải thép ferit crom 14% được làm ổn định bằng niobi này được sản xuất từ thép có thành phần (theo khối lượng) $\leq 0,02\%$ C, 0,002 đến 0,02% N, 0,05 đến 1% Si, lớn hơn 0 đến 1% Mn, 0,2 đến 0,6% Nb, 13,5 đến 16,5% Cr, 0,02 đến 1,5% Mo, lớn hơn 0 đến 1,5% Cu, lớn hơn 0 đến 0,2% Ni, lớn hơn 0 đến 0,020% P, lớn hơn 0 đến 0,003% S, lớn hơn 0,005 đến 0,04% Sn, phần còn lại là Fe và tạp chất, hàm lượng Nb, C và N thỏa mãn mối quan hệ $Nb/(C + N) \geq 9,5$, bằng cách: (a) gia nhiệt lại trước khi cán nóng ở 1150 đến 1250 (tốt hơn là 1175) độ C; (b) ủ tại 600 đến 800 (tốt hơn là 600) độ C; (c) cán nguội, tùy chọn sau khi tôi trước; và (d) bước tôi cuối cùng ở 800 đến 1100 (tốt hơn là 1050) độ C trong 1 đến 5 (tốt hơn là 2) phút. Điểm yêu cầu bảo hộ độc lập cũng được bao gồm đối với tấm thép ferit crom 14% được làm ổn định bằng niobi thu được bằng quy trình trên.

EP1170392 mô tả thép ferit không gỉ bao gồm cả ba Co, V và B, có hàm lượng Co là khoảng 0,01% khối lượng đến khoảng 0,3% khối lượng, hàm lượng V là khoảng 0,01% khối lượng đến khoảng 0,3% khối lượng và hàm lượng B là khoảng 0,0002% khối lượng đến khoảng 0,0050% khối lượng, và có khả năng chống hóa giòn làm việc thứ cấp vượt trội và các đặc tính môi nhiệt độ cao vượt trội. Các thành phần khác là (theo % khối lượng): 0,02% C hoặc ít hơn, 0,2 đến 1,0% Si, 0,1 đến 1,5% Mn, 0,04% P hoặc ít hơn, 0,01% S hoặc ít hơn, 11,0 đến 20,0% Cr, 0,1 đến 1,0% Ni, 1,0 đến 2,0% Mo, 1,0% Al hoặc ít hơn, 0,2 đến 0,8% Nb, 0,02% N hoặc ít hơn và tùy chọn 0,05 đến 0,5% Ti, Zr hoặc Ta, 0,1 đến 2,0% Cu, 0,05 đến 1,0% W, 0,001 đến 0,1% Mg và 0,0005 đến 0,005% Ca.

Bằng sáng chế Hoa Kỳ số US 4726853 đề cập đến dải hoặc tấm thép ferit không gỉ, thường ở trạng thái được tôi, bước gia công tôi cuối cùng sau đó được thực hiện trong hầu hết các trường hợp bằng cách hoàn thiện và gia công nguội hoặc "cán là" (skin pass), tạo ra mức độ giãn dài nhỏ hơn hơn 1%, đặc biệt được dự kiến để sản xuất ống xả và ống góp. Thành phần của dải hoặc tấm là như sau (% theo khối lượng):

$$(C+N) < 0,060 - Si < 0,9 - Mn < 1$$

Cr 15 đến 19-Mo<1-Ni<0,5-Ti<0,1-Cu<0,4-S<0,02-P<0,045

Zr=0,10 đến 0,50 với Zr từ 7 (C+N)-0,1 đến 7 (C+N)+0,2 Nb từ 0,25 đến 0,55 nếu $Zr \geq 7$ (C+N) và từ 0,25+7 (C+N)-Zr đến 0,55+7 (C+N)-Zr nếu $Zr < 7$ (C+N)

Al 0,020 đến 0,080; phần còn lại là các nguyên tố khác và Fe.

EP0478790 mô tả thép fefit không gỉ chịu nhiệt được cải thiện độ cứng ở nhiệt độ thấp, ngăn không để xảy ra tình trạng nứt mối hàn ở nhiệt độ cao và hữu dụng làm vật liệu của đường dẫn khí thải ô tô, cụ thể là đường dẫn tiếp xúc với nhiệt độ cao giữa động cơ và bộ chuyển đổi, thép này bao gồm lên đến 0,03% cacbon, 0,1 đến 0,8% silic, 0,6 đến 2,0% mangan, lên đến 0,006% lưu huỳnh, lên đến 4% nicken, 17,0 đến 25,0% crom, 0,2 đến 0,8% niobi, 1,0 đến 4,5 molypden, 0,1 đến 2,5% đồng, lên đến 0,03% nitơ, và tùy chọn là lượng cần thiết của ít nhất một trong số nhôm, titan, vanadi, ziricon, vonfram, bo và REM, trong đó tỷ lệ mangan và lưu huỳnh là 200 trở lên, $[Nb] = Nb\% - 8(C\% + N\%) \geq 0,2$,

và $Ni\% + Cu\% \leq 4$,

phần còn lại là sắt và tạp chất không thể tránh khỏi trong quá trình sản xuất.

EP2557189 mô tả tấm thép ferit không gỉ dùng cho bộ phận xả ít bị suy giảm độ bền ngay cả khi trải qua lịch sử chịu nhiệt dài hạn và có chi phí thấp, khả năng chịu nhiệt và khả năng làm việc vượt trội được đặc trưng ở chỗ chứa, theo % khối lượng, C: nhỏ hơn 0,010%, N: 0,020% hoặc nhỏ hơn, Si: trên 0,1% đến 2,0%, Mn: 2,0% hoặc nhỏ hơn, Cr: 12,0 đến 25,0%, Cu: trên 0,9 đến 2%, Ti: 0,05 đến 0,3%, Nb: 0,001 đến 0,1%, Al: 1,0% hoặc nhỏ hơn, và B: 0,0003 đến 0,003%, có Cu/(Ti+Nb) từ 5 trở lên, và có phần còn lại là Fe và các tạp chất không thể tránh khỏi.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là loại bỏ một số nhược điểm của kỹ thuật trước đây và để thu được thép ferit không gỉ có khả năng chống ăn mòn tốt, cải thiện tính chất hàn được và độ bền nhiệt độ cao được tăng cường, trong đó thép này được làm ổn định bằng niobi, titan và vanadi và được sản xuất bằng công nghệ AOD (Argon-Oxy-Decarburization). Các dấu hiệu quan trọng của sáng chế được đưa vào các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Thành phần hóa học của thép ferit không gỉ theo sáng chế được xác định trong

bộ yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Các tác dụng và hàm lượng của mỗi nguyên tố hợp kim, tính theo % khối lượng, nếu không được nêu theo cách khác, được bàn luận dưới đây:

Cacbon (C) làm giảm độ giãn dài và giá trị r và, tốt hơn là, cacbon được loại bỏ càng nhiều càng tốt trong suốt quá trình sản xuất thép. Cacbon ở dạng dung dịch rắn được cố định dưới dạng cacbua bằng titan, niobi và vanadi như mô tả dưới đây. Hàm lượng cacbon được giới hạn ở mức tối đa là 0,035%, tốt hơn là 0,03%, nhưng có ít nhất 0,003% cacbon.

Silic (Si) được sử dụng để khử crom từ xỉ trở lại phần nóng chảy. Một số silic còn lại trong thép là cần thiết để bảo đảm thực hiện tốt quá trình khử. Trong dung dịch rắn, silic thúc đẩy sự hình thành các pha Laves và làm ổn định các hạt pha Laves ở nhiệt độ cao hơn. Vì vậy, hàm lượng silic được giới hạn ở mức tối đa là 1,0%, nhưng ít nhất là 0,05%.

Mangan (Mn) làm suy giảm khả năng chống ăn mòn của thép ferit không gỉ bằng cách hình thành sulfua mangan. Với hàm lượng lưu huỳnh (S) thấp, hàm lượng mangan được giới hạn ở mức tối đa là 0,8%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,65%, nhưng ít nhất là 0,10%.

Crom (Cr) tăng cường khả năng chống oxy hóa và chống ăn mòn. Để đạt được khả năng chống ăn mòn tương đương với loại thép EN 1.4301, hàm lượng crom phải từ 18 đến 22%. Tốt hơn là hàm lượng crom là 20 đến 22%.

Niken (Ni) là một nguyên tố góp phần quan trọng đối với việc cải thiện độ cứng nhưng niken lại nhạy cảm với vết nứt do ứng suất trong quá trình ăn mòn (SCC - stress corrosion cracking). Xem xét đến các tác động này, hàm lượng niken được giới hạn ở mức tối đa là 0,8%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,5% sao cho hàm lượng niken ít nhất là 0,05%.

Molypden (Mo) tăng cường khả năng chống ăn mòn nhưng làm giảm độ giãn dài đến đứt gãy. Hàm lượng molypden được giới hạn ở mức tối đa là 2,5%, nhưng ít nhất là 0,003%. Đối với các ứng dụng trong môi trường có tính ăn mòn cao với giá trị pH có tính axit thấp ≤ 4 , hàm lượng molypden tốt hơn là tối đa là 2,5% nhưng ít nhất là 0,5%.

Đối với các ứng dụng trong môi trường ăn mòn thấp với giá trị pH trung tính hoặc cao > 4, phạm vi tốt hơn là 0,003% đến 0,5% molypden.

Đồng (Cu) cải thiện khả năng chống ăn mòn trong dung dịch axit, nhưng hàm lượng đồng cao có thể gây hại. Do đó, hàm lượng đồng được giới hạn ở mức tối đa là 0,8%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,5%, nhưng ít nhất là 0,2%.

Nitơ (N) giảm độ giãn dài đến đứt gãy. Hàm lượng nitơ được giới hạn ở mức tối đa là 0,05%, tốt hơn là nhỏ hơn 0,03%, nhưng ít nhất là 0,003%.

Nhôm (Al) được sử dụng để loại bỏ oxy khỏi phần nóng chảy. Hàm lượng nhôm là 0,010 đến 0,04%.

Titan (Ti) rất hữu dụng vì nó tạo thành titan nitrua với nitơ ở nhiệt độ rất cao. Titan nitrua ngăn chặn sự phát triển của hạt trong quá trình tôi và hàn. Trong mỗi hàn, hợp kim titan thúc đẩy sự hình thành cấu trúc hạt mịn, đồng trục. Titan là nguyên tố rẻ nhất trong số các nguyên tố làm ổn định được chọn là titan, vanadi và niobi. Do đó, sử dụng titan để làm ổn định là sự lựa chọn kinh tế. Hàm lượng titan nhỏ hơn 1,0%, nhưng ít nhất là 0,05%. Phạm vi tốt hơn là 0,07% đến 0,40% titan.

Niobi (Nb) được sử dụng đến một mức độ nhất định để liên kết cacbon với niobi cacbua. Với niobi, có thể kiểm soát nhiệt độ kết tinh lại. Niobi kích thích sự kết tủa của các hạt pha Laves và có tác dụng tích cực đối với độ ổn định của chúng ở nhiệt độ cao. Niobi là nguyên tố đắt nhất trong số các nguyên tố làm ổn định được chọn là titan, vanadi và niobi. Hàm lượng niobi được giới hạn ở mức tối đa là 1,0%, nhưng ít nhất là 0,05%.

Vanadi (V) tạo thành cacbua và nitrua ở nhiệt độ thấp hơn. Các chất kết tủa này nhỏ và phần lớn chúng thường là bên trong hạt. Lượng vanadi cần thiết để làm ổn định cacbon chỉ bằng khoảng một nửa lượng niobi cần thiết để làm ổn định cacbon. Điều này là do khối lượng nguyên tử vanadi chỉ bằng khoảng một nửa khối lượng nguyên tử niobi. Vanadi là sự lựa chọn kinh tế đối với nguyên tố làm ổn định vì vanadi rẻ hơn niobi. Vanadi cũng cải thiện độ cứng của thép. Hàm lượng vanadi được giới hạn ở mức tối đa là 0,5%, nhưng ít nhất là 0,03% tốt hơn là 0,03 đến 0,20%.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn dưới đây có tham khảo các hình vẽ đính kèm, trong đó:

Hình 1 là biểu đồ minh họa sự kết hợp của hàm lượng Ti, Nb và Si, dẫn đến các đặc tính cơ học ở nhiệt độ cao được tăng cường ở vật liệu theo sáng chế,

Hình 2 là ảnh hiển vi minh họa vi cấu trúc điển hình được sử dụng để xác định thành phần hóa học của các hạt pha Laves bằng phép đo phổ phân tán năng lượng (EDS - energy dispersive spectrometry),

Hình 3 là ảnh hiển vi minh họa cấu trúc dạng cột, hạt thô được hình thành trong mối hàn trong hàn xì khi thép không có đủ lượng titan, (a) mặt cắt ngang với mối hàn, và (b) mặt cắt trong mặt phẳng của tấm hàn, và

Hình 4 là ảnh hiển vi của cấu trúc hạt mịn, đẳng trục được hình thành trong mối hàn trong hàn xì khi thép có đủ lượng titan.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sử dụng cả ba nguyên tố làm ổn định, titan, niobi và vanadi trong thép ferit không gỉ theo sáng chế, có thể đạt được mạng nguyên tử mà thực tế không có xen kẽ. Điều đó có nghĩa là về cơ bản tất cả các nguyên tử cacbon và nitơ đều liên kết với các nguyên tố làm ổn định. Khi lượng titan đủ được sử dụng để làm ổn định các nguyên tố xen kẽ cacbon và nitơ, các hợp chất được tạo thành trong quá trình làm ổn định, như TiN, thúc đẩy sự tạo thành cấu trúc hạt mịn, đẳng trục trong mối hàn. Cấu trúc hạt mịn, đẳng trục này cải thiện tính dễ kéo sợi và độ cứng của mối hàn. Vì vậy hàm lượng titan đủ để ngăn ngừa việc hình thành cấu trúc dạng cột thô trong mối hàn. Các hạt dạng cột có thể gây nứt nóng vì các tạp chất có thể phân tách đến đường tâm mối hàn. Các hạt dạng cột lớn cũng có thể làm giảm độ cứng của mối hàn. Sử dụng hàm lượng Ti, Si và Nb đủ bổ sung có thể thu được thép ferit không gỉ có đặc tính cơ học được tăng cường ở nhiệt độ cao. Sự kết hợp của hàm lượng Ti, Nb và Si dẫn đến các đặc tính cơ học ở nhiệt độ cao được tăng cường theo sáng chế được minh họa ở hình 1. Vùng được xác định bằng cách có $5,8 \cdot \text{Nb} + 5 \cdot \text{Ti} \cdot \text{Si}$ lớn hơn hoặc bằng 3,3.

Một số hợp kim thép không gỉ được điều chế để thử nghiệm thép ferit không gỉ theo sáng chế. Trong quá trình điều chế, mọi hợp kim được nấu chảy, đúc và cán nóng. Tấm cán nóng còn được tôi thêm và ngâm trước khi cán nguội. Sau đó, tấm cán nguội ở độ dày cuối cùng được tôi và ngâm lần nữa. Bảng 1 cũng bao gồm các thành phần hóa học của vật liệu không theo sáng chế EN 1.4509 và EN 1.4622.

Hợp kim	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu	V	Al	N
A	0,018	0,41	0,34	0,03	0,001	20,9	0,2	0,0	0,22	0,62	0,41	0,05	0,03	0,02
B	0,021	0,43	0,33	0,03	0,001	20,9	0,2	0,0	0,25	0,78	0,38	0,05	0,03	0,02
C	0,021	0,59	0,32	0,03	0,001	20,7	0,2	0,0	0,27	0,78	0,38	0,06	0,04	0,02
D	0,020	0,75	0,33	0,03	0,001	20,8	0,2	0,0	0,27	0,78	0,38	0,06	0,03	0,02
E	0,024	0,71	0,32	0,03	0,001	21,0	0,2	0,0	0,20	0,81	0,41	0,05	0,03	0,02
F	0,020	0,58	0,32	0,03	0,001	20,9	0,2	0,0	0,19	0,96	0,39	0,06	0,03	0,02
G	0,019	0,59	0,31	0,03	0,001	20,8	0,2	1,0	0,22	0,81	0,39	0,06	0,03	0,02
H	0,020	0,59	0,30	0,03	0,001	20,9	0,2	2,0	0,20	0,79	0,38	0,06	0,03	0,02
EN 1.4509	0,015	0,5	0,5	0,03	0,001	18,0	0,2	0	0,12	0,4	0,2	0	0	0,02
EN 1.4622	0,015	0,5	0,4	0,03	0,001	20,8	0,2	0	0,17	0,4	0,4	0,07	0	0,02

Bảng 1: Thành phần hóa học

Từ bảng 1, thấy rằng hợp kim A có lượng niobi và silic nhỏ hơn so với các hợp kim khác từ B đến H. Hợp kim B, C và D có cùng lượng niobi, trong khi lượng silic tăng dần từ hợp kim B đến C và đến hợp kim D. Hợp kim E về cơ bản có cùng thành phần hóa học với hợp kim D ngoại trừ sự thay đổi nhỏ về lượng silic, titan và niobi. Hợp kim F về cơ bản có cùng lượng silic như hợp kim C, trong khi hàm lượng niobi của hợp kim F là cao nhất trong số tất cả các hợp kim từ A đến H. Các hợp kim G và H còn chứa molybden ngoài silic, titan và niobi. Tất cả các hợp kim từ A đến H đều được làm ổn định ba lần bằng titan, niobi và vanadi. Các hợp kim từ A đến F minh họa các ví dụ không theo sáng chế.

Khi sử dụng niobi, titan và vanadi để làm ổn định các nguyên tố xen kẽ cacbon và nitơ trong thép ferit không gỉ theo sáng chế, các hợp chất được tạo ra trong quá trình làm ổn định là, chẳng hạn như titan cacbua (TiC), titan nitrua (TiN), niobi cacbua (NbC), niobi nitrua (NbN), vanadi cacbua (VC) và vanadi nitrua (VN). Trong quá trình làm ổn định này, công thức đơn giản được sử dụng để đánh giá lượng và tác dụng của việc làm ổn định cũng như vai trò của các nguyên tố làm ổn định khác nhau.

Mối liên hệ giữa các nguyên tố ổn định titan, niobi và vanadi được xác định bằng công thức (1) đối với đương lượng làm ổn định (Ti_{eq}) trong đó hàm lượng của từng nguyên tố được tính theo % khối lượng:

$$Ti_{eq} = Ti + 0,515 * Nb + 0,940 * V \quad (1)$$

Tương ứng, mối liên hệ giữa các nguyên tố xen kẽ cacbon và nitơ được xác định bằng công thức (2) đối với đương lượng xen kẽ (C_{eq}) trong đó hàm lượng cacbon và nitơ tính theo % khối lượng:

$$C_{eq} = C + 0,858 * N \quad (2)$$

để tránh tình trạng nhảy hóa. Bằng sáng chế châu Âu số EP 292278B cung cấp thông tin bổ sung liên quan đến sự nhảy hóa đối với ăn mòn biên giới hạt. Trong tài liệu này, sự ổn định hóa chống lại sự ăn mòn giữa các hạt được thể hiện là thành công nếu Ti_{eq}/C_{eq} lớn hơn hoặc bằng 6 và $(Ti+Nb)/(C+N)$ lớn hơn hoặc bằng 8.

Độ bền ở nhiệt độ cao được tăng cường của thép theo sáng chế được bảo đảm

bằng sự phân tán mịn của các hạt pha Laves ổn định về mặt nhiệt động lực học. Hợp kim của Nb, Ti và Si phải được cân bằng cẩn thận để thu được vi cấu trúc tối ưu đối với nhiệt độ làm việc cao. Sự tạo hợp kim phù hợp thúc đẩy sự kết tủa của các hạt pha Laves và tăng nhiệt độ hòa tan của chúng. Các hạt pha Laves được hình thành nhanh chóng khi tiếp xúc với nhiệt độ trong khoảng từ 650°C đến 850°C. Hình 2 minh họa sự kết tủa giữa các hạt và trong các hạt được quan sát thấy trong các hợp kim từ A đến H khi vật liệu tiếp xúc với nhiệt độ 800°C trong 30 phút. Thành phần hóa học của các hạt kết tủa được xác định bằng phương pháp phổ phân tán năng lượng (EDS). Kết quả trong bảng 2 cho thấy các hạt được hình thành trong thép theo sáng chế là các kết tủa pha Laves. Theo bảng 2, thành phần hóa học của các hạt kết tủa trong thép theo sáng chế là theo mô hình A_2B , trong đó A là sự kết hợp của Fe và của Cr và B là sự kết hợp của Nb, Si và Ti. Theo các số đo EDS được nêu ở bảng 2, công thức hóa học của hạt pha Laves là $(Fe_{0,8}Cr_{0,2})_2(Nb_{0,70}Si_{0,25}Ti_{0,05})$. Số lượng nguyên tử Fe, Cr, Nb, Si và Ti trong phân tử phụ thuộc vào hợp kim và chu kỳ nhiệt của vật liệu.

Bảng 2: Thành phần hóa học của 10 hạt pha Laves trong thép theo sáng chế theo phương pháp phổ phân tán năng lượng (EDS).

Thành phần hóa học theo EDS (theo %)					
Điểm phân tích	Fe	Nb	Cr	Si	Ti
1	52,6	24,9	10,6	8,9	1,5
2	52,3	25,1	10,5	8,9	1,6
3	53,5	23,8	11,1	8,6	1,5
4	52,7	24,8	10,6	8,8	1,6
5	52,6	23,0	10,5	8,6	1,5
6	52,9	24,8	10,6	8,8	1,5
7	53,0	24,5	10,7	8,7	1,7
8	53,0	24,3	10,9	8,8	1,6
9	52,3	24,5	10,8	8,8	1,8
10	52,7	24,5	10,7	9,0	1,7
Trung bình	52,8	24,4	10,7	8,8	1,6

Sự kết hợp cân bằng giữa silic, niobi và titan bảo đảm rằng thép chứa đủ lượng hạt pha Laves ở nhiệt độ làm việc cao trên 900°C. Mỗi liên hệ giữa các nguyên tố hình

thành pha Laves titan, niobi và silic được xác định bằng công thức (3) đối với số đương lượng pha Laves L_{eq} trong đó hàm lượng của mỗi nguyên tố được tính theo % khối lượng:

$$L_{eq} = 5,8 \cdot Nb + 5 \cdot Ti \cdot Si \quad (3)$$

Số đương lượng pha Laves L_{eq} lớn hơn hoặc bằng 3,3 đối với thép ferit không gỉ theo sáng chế để bảo đảm các đặc tính độ bền ở nhiệt độ cao được tăng cường. Đương lượng pha Laves tương ứng với ranh giới dưới của vùng được chỉ định để bảo đảm các đặc tính độ bền ở nhiệt độ cao được tăng cường. Đối với nhiệt độ làm việc cao hơn trên 950°C, số đương lượng pha Laves L_{eq} là lớn hơn hoặc bằng 4,5.

Giá trị đối với tỷ lệ Ti_{eq}/C_{eq} , $(Ti+Nb)/(C+N)$ và giá trị đương lượng L_{eq} được tính toán theo bảng 3 đối với các hợp kim từ A đến H. Giá trị ở bảng 3 cho thấy các hợp kim từ G đến H và vật liệu không theo sáng chế có giá trị thuận lợi về cả tỷ lệ Ti_{eq}/C_{eq} và $(Ti+Nb)/(C+N)$. Thay vào đó, các hợp kim A đến H chỉ có giá trị thuận lợi về số đương lượng pha Laves L_{eq} .

Bảng 3: Giá trị về tỷ lệ Ti_{eq}/C_{eq} , $(Ti+Nb)/(C+N)$ và số đương lượng pha Laves L_{eq} .

	Hợp kim	Ti_{eq}/C_{eq}	$(Ti+Nb)/(C+N)$	L_{eq}
Không theo sáng chế	A	16,6	22,0	4,0
	B	18,6	25,6	5,1
	C	19,3	25,9	5,3
	D	20,2	27,1	5,5
	E	16,0	22,8	5,5
	F	20,0	28,9	6,1
Theo sáng chế	G	20,0	27,7	5,3
	H	19,3	27,0	5,2
Không theo sáng chế	EN 1.4509	10,1	14,9	<u>2,3</u>
	EN 1.4622	11,7	16,3	<u>2,3</u>

Sự hòa tan của pha Laves kết tủa xác định giới hạn trên của nhiệt độ làm việc đối với thép ferit không gỉ theo sáng chế. Nhiệt độ hòa tan được tính toán bằng phần mềm mô phỏng nhiệt động lực học Thermo-Calc phiên bản 2018b đối với các hợp kim nêu trong Bảng 1.

Kết quả được trình bày trong bảng 4. Các giá trị về nhiệt độ hòa tan là thuận lợi và cao hơn nhiệt độ làm việc mục tiêu là 900°C đối với hợp kim A – H. Nhiệt độ hòa tan không thuận lợi thấp hơn nhiệt độ mục tiêu là 900°C đối với vật liệu đối chứng.

Bảng 4: Nhiệt độ tại đó các hạt pha Laves tăng cường hòa tan trong điều kiện tiếp xúc bền vững. Giá trị lớn hơn T=900°C được xem là thỏa mãn.

	Hợp kim	Tsol (°C)
Không theo sáng chế	A	929
	B	986
	C	1003
	D	1013
	E	1009
	F	1039
Theo sáng chế	G	1009
	H	1009
Không theo sáng chế	EN 1.4509	<u>849</u>
	EN 1.4622	<u>839</u>

Độ bền kéo ở nhiệt độ cao của tất cả các hợp kim liệt kê trong bảng 1 được xác định theo tiêu chuẩn thử nghiệm độ bền kéo ở nhiệt độ cao EN ISO 10002-5. Kết quả thử nghiệm được thực hiện tại T=950°C và T=1000°C được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5: Độ bền kéo được đo theo EN ISO 12002-5. Giá trị Rm lớn hơn 30 MPa ở 950°C và lớn hơn 20 MPa ở 1000°C được xem là thỏa mãn.

	Hợp kim	Rm ở 950 °C (MPa)	Rm ở 1000 °C (MPa)
Không theo sáng chế	A	31	25
	B	34	26
	C	32	27
	D	33	26
	E	31	22
	F	31	28
Theo sáng chế	G	41	32
	H	47	36
Không theo sáng chế	EN 1.4509	<u>26</u>	<u>18</u>
	EN 1.4622	<u>24</u>	<u>18</u>

Độ bền cơ học R_m được xem là không đủ khi $R_m < 30$ MPa ở 950°C hoặc $R_m < 20$ MPa ở 1000°C . Kết quả trong bảng 5 cho thấy thép theo sáng chế thỏa mãn các yêu cầu này trong khi các vật liệu không theo sáng chế EN 1.4509 và EN 1.4622 không thỏa mãn các yêu cầu này.

Vì khả năng chống ăn mòn là đặc tính quan trọng nhất của thép không gỉ, nên điện thế ăn mòn rỉ của tất cả các hợp kim được liệt kê trong bảng 1 được xác định theo phương pháp thế điện động. Các hợp kim được mài ướt bằng lưới 320 và để tái thụ động hóa trong không khí ở nhiệt độ môi trường trong ít nhất 24 giờ. Các phép đo điện thế rỉ mòn được thực hiện trong dung dịch NaCl 1,2% khối lượng chứa nước được ngậm khí tự nhiên (0,7% khối lượng Cl^- , NaCl 0,2 M) ở nhiệt độ phòng khoảng 22°C . Các đường cong phân cực được ghi lại ở 20 mV/phút bằng cách sử dụng pin có cổng ngập không kẽ hở (crevice-free flushed-port cells) (Pin Avesta như được mô tả trong ASTM G150) với diện tích hoạt động điện hóa khoảng 1 cm^2 . Lá platin dùng làm điện cực đối lập. Điện cực calomel bão hòa KCl (SCE) được sử dụng làm điện cực đối chứng. Giá trị trung bình của sáu phép đo điện thế rỉ mòn thùng đối với mỗi hợp kim được tính toán và liệt kê trong bảng 2.

Kết quả trong bảng 6 cho thấy thép ferit không gỉ theo sáng chế có điện thế ăn mòn rỉ tốt hơn điện thế ăn mòn rỉ của thép đối chứng EN 1.4509. Điện thế ăn mòn rỉ của các hợp kim A đến F về cơ bản giống với điện thế ăn mòn rỉ của thép không theo sáng chế EN 1.4622, trong khi điện thế ăn mòn rỉ của hợp kim G và H có kim loại tạo hợp kim Mo là cao hơn so với điện thế ăn mòn rỉ của vật liệu không theo sáng chế EN 1.4622.

Bảng 6: Điện thế ăn mòn rỉ đối với các hợp kim A đến H và đối với các vật liệu không theo sáng chế.

	Hợp kim	Điện thế ăn mòn (mV)
Không theo sáng chế	A	428
	B	452
	C	465
	D	484
	E	465
	F	486
Theo sáng chế	G	659
	H	1000

Không theo sáng chế	EN 1.4509	303
	EN 1.4622	411

Cấu trúc hạt mịn, đẳng trục của mối hàn được đảm bảo nếu sử dụng đủ lượng titan để làm ổn định. Các hợp chất được tạo thành bởi titan trong kim loại mối hàn lỏng, như TiN, hoạt động như các vị trí tạo hạt nhân cho sự hóa rắn không đồng nhất dẫn đến cấu trúc hạt mịn, đẳng trục trong mối hàn. Các nguyên tố khác được sử dụng để làm ổn định, vanadi và niobi, không tạo thành các hợp chất mà sẽ hoạt động như các vị trí tạo hạt nhân trong kim loại lỏng. Vì vậy, thu được mối hàn hạt thô với cấu trúc hạt dạng cột nếu lượng titan không đủ cao. Cấu trúc dạng cột, hạt thô có thể gây nứt nóng vì các tạp chất có thể phân tách đến đường tâm mối hàn. Các hạt dạng cột lớn cũng làm giảm độ cứng của mối hàn. Vấn đề sẽ đặc biệt nghiêm trọng trong hàn xì, trong đó thành phần hóa học của kim loại mối hàn không thể bị thay đổi bởi các chất phụ gia hàn. Ảnh hưởng của phương pháp làm ổn định đối với cấu trúc mối hàn đã được biết đến và được trình bày chi tiết, ví dụ như trong bài báo được công bố của W. Gordon và A. Van Bennecom (W. Gordon & A. van Bennekom. Review of stabilisation of ferritic stainless steels. Materials Science and Technology, 1996. Vol. 12, no. 2, pp. 126-131).

Hình 3 thể hiện ví dụ minh họa về cấu trúc mối hàn dạng cột, hạt thô thu được trong hàn xì khi không đủ lượng titan được tạo hợp kim trong thép. Hình 4 thể hiện ví dụ về cấu trúc mối hàn hạt mịn, đẳng trục thu được trong hàn xì khi đủ lượng titan được tạo hợp kim trong thép. Các hợp kim G-H theo sáng chế và vật liệu không theo sáng chế EN 1.4509 và 1.4622 có lượng titan thuận lợi để tạo ra cấu trúc mối hàn hạt mịn, đẳng trục trong hàn xì.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thép ferit không gỉ có đặc tính tạo thành tấm và khả năng chống ăn mòn vượt trội, đặc trưng ở chỗ thép này bao gồm, tính theo phần trăm khối lượng, 0,003 đến 0,035% cacbon, 0,05 đến 1,0% silic, 0,10 đến 0,8% mangan, 18 đến 22% crom, 0,05 đến 0,8% niken, 0,5 đến 2,5% molypden, 0,2 đến 0,8% đồng, 0,003 đến 0,05% nitơ, 0,05 đến 1,0% titan, 0,05 đến 1,0% niobi, 0,03 đến 0,5% vanadi, 0,010 đến 0,04% nhôm, và tổng C+N nhỏ hơn 0,06%, phần còn lại là sắt và các tạp chất không thể tránh khỏi, trong đó tỷ lệ

$(\text{Ti}+\text{Nb})/(\text{C}+\text{N})$ là lớn hơn hoặc bằng 8 và nhỏ hơn 40,

và tỷ lệ

$\text{Ti}_{\text{eq}}/\text{C}_{\text{eq}}=(\text{Ti}+0,515*\text{Nb}+0,940*\text{V})/(\text{C}+0,858*\text{N})$ là lớn hơn hoặc bằng 6 và nhỏ hơn 40, và

$\text{L}_{\text{eq}}=5,8*\text{Nb}+5*\text{Ti}*\text{Si}$ là lớn hơn hoặc bằng 3,3, và thép được sản xuất bằng cách sử dụng công nghệ AOD (Argon-Oxygen-Decarburization).

2. Thép ferit không gỉ có đặc tính tạo thành tấm và khả năng chống ăn mòn vượt trội, đặc trưng ở chỗ thép này bao gồm, tính theo phần trăm khối lượng, 0,003 đến 0,035% cacbon, 0,05 đến 1,0% silic, 0,10 đến 0,8% mangan, 18 đến 22% crom, 0,05 đến 0,8% niken, 0,003 đến 0,5% molypden, 0,2 đến 0,8% đồng, 0,003 đến 0,05% nitơ, 0,05 đến 1,0% titan, 0,05 đến 1,0% niobi, 0,03 đến 0,5% vanadi, 0,010 đến 0,04% nhôm, và tổng C+N nhỏ hơn 0,06%, phần còn lại là sắt và các tạp chất không thể tránh khỏi, trong đó tỷ lệ

$(\text{Ti}+\text{Nb})/(\text{C}+\text{N})$ là lớn hơn hoặc bằng 8 và nhỏ hơn 40,

và tỷ lệ

$\text{Ti}_{\text{eq}}/\text{C}_{\text{eq}}=(\text{Ti}+0,515*\text{Nb}+0,940*\text{V})/(\text{C}+0,858*\text{N})$ là lớn hơn hoặc bằng 6 và nhỏ hơn 40, và

$\text{L}_{\text{eq}}=5,8*\text{Nb}+5*\text{Ti}*\text{Si}$ là lớn hơn hoặc bằng 3,3, và thép được sản xuất bằng cách sử dụng công nghệ AOD (Argon-Oxygen-Decarburization).

3. Thép ferit không gỉ theo điểm 1, đặc trưng ở chỗ hàm lượng cacbon nhỏ hơn 0,03%

khối lượng, nhưng ít nhất là 0,003%.

4. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng mangan là 0,10 đến 0,65%.

5. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng crom nhỏ hơn 22,0% khối lượng, nhưng ít nhất là 20,0%.

6. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng niken nhỏ hơn 0,5% khối lượng, nhưng ít nhất là 0,05%.

7. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng đồng nhỏ hơn 0,5% khối lượng, nhưng ít nhất là 0,2%.

8. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng nitơ nhỏ hơn 0,03% khối lượng, nhưng ít nhất là 0,003%.

9. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng titan là 0,07 đến 0,40% khối lượng.

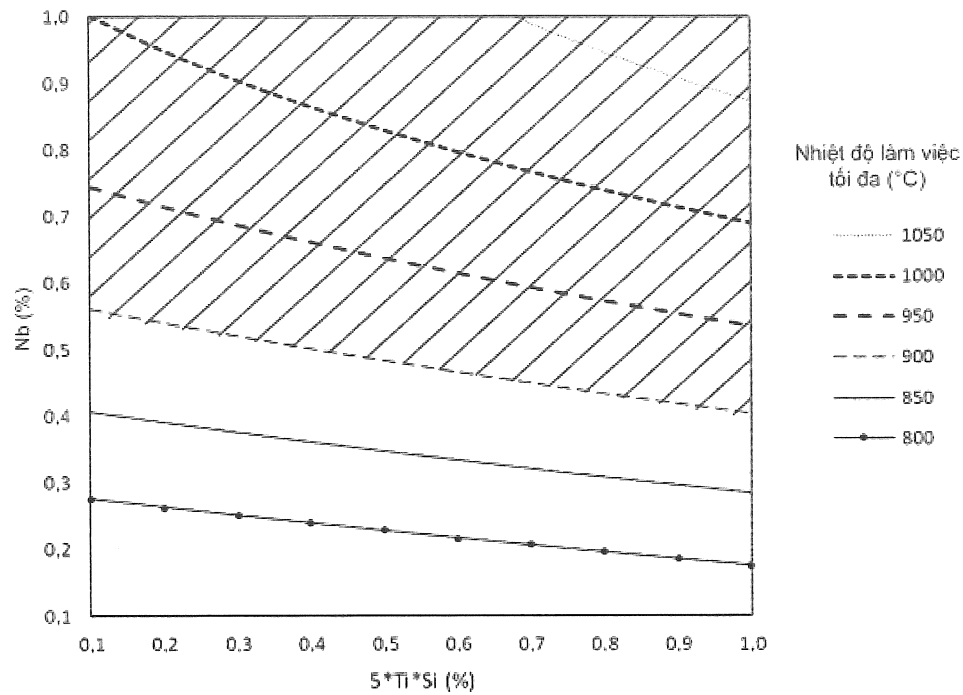
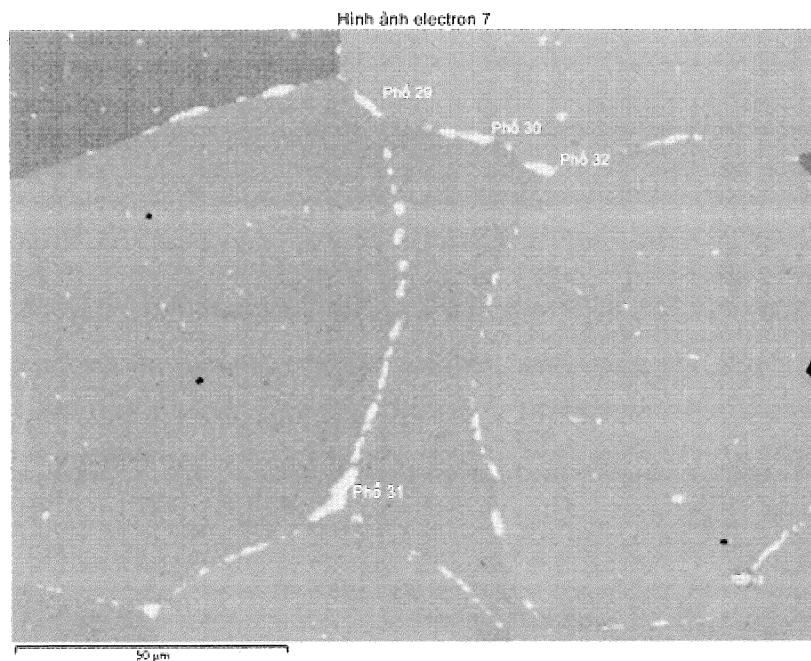
10. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ hàm lượng vanadi là 0,03 đến 0,20% khối lượng.

11. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ tỷ lệ $(Ti+Nb)/(C+N)$ là lớn hơn hoặc bằng 20 và nhỏ hơn 30.

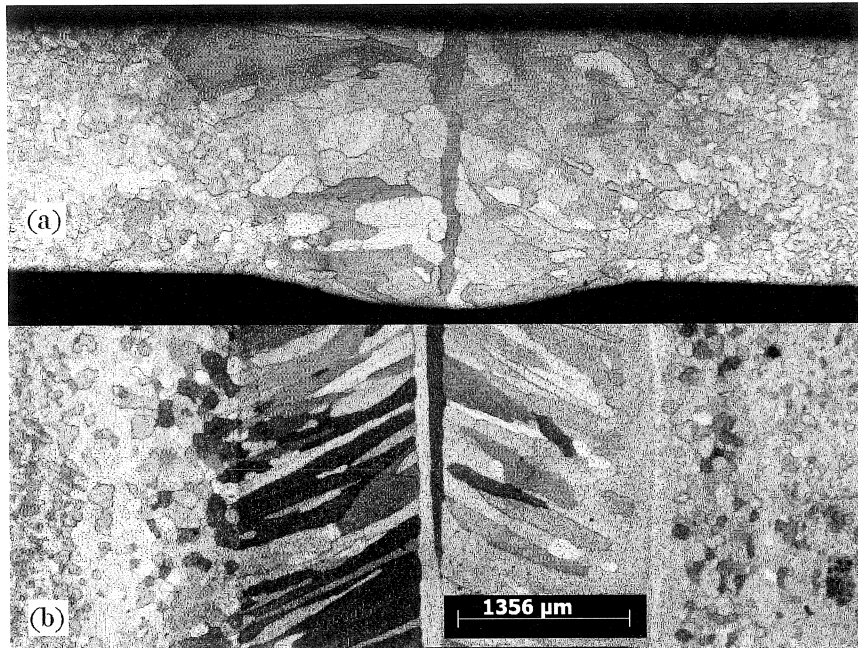
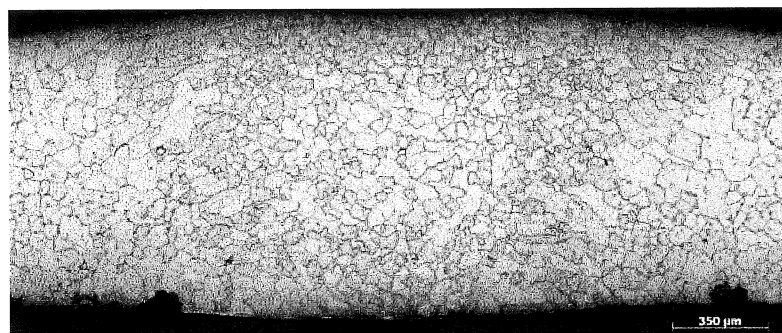
12. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ tỷ lệ $Ti_{eq}/C_{eq} = (Ti + 0,515 \cdot Nb + 0,940 \cdot V) / (C + 0,858 \cdot N)$ là lớn hơn hoặc bằng 15 và nhỏ hơn 30.

13. Thép ferit không gỉ theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, đặc trưng ở chỗ $L_{eq} = 5,8 \cdot Nb + 5 \cdot Ti \cdot Si$ là lớn hơn hoặc bằng 4,5.

1/2

**Hình 1****Hình 2**

2/2

**Hình 3****Hình 4**