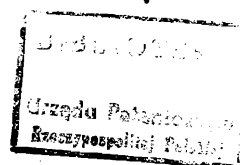


Warszawa, 31 października 1947 r.

URZĄD PATENTOWY



C 22c 39/16



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 33300

Aktiebolaget Kanthal
(Hallstahammar, Szwecja)

Kl. 40 b, 21

39/16

Stop odporny na działanie ciepła w wysokich temperaturach oraz sposób wytwarzania go.

Zgłoszono 9 kwietnia 1946 r.

Udzielono 27 maja 1947 r.

Pierwszeństwo: 10 marca 1945 r. (Szwecja)

Do wyrobu elementów oporowych i części konstrukcyj, narażonych na działanie ciepła w wysokich temperaturach, stosowano dotychczas głównie stopy dwóch rodzajów.

Do stopów pierwszego rodzaju należy np. stop austenitowy niklowo-chromowy, wykazujący przy dłuższym użyciu trwałość w wysokiej temperaturze. Jednakże odporność takiego stopu na działanie płomienia jest ograniczona. Ponadto podlega on szkodliwemu działaniu siarki i połączeń siarkowych.

Do drugiego rodzaju stopów należą stopy ferrytyczne np. stop żelazo-chromowy, niekiedy z domieszką aluminium, kobaltu i niklu. Ponadto mógł on zawierać w mniejszej ilości krzem, mangan i inne domieszki, które zwykle

występują w stali jako zanieczyszczenia. Odporność na działanie ciepła stopu ferrytycznego, zwłaszcza zawierającego kobalt, przewyższa znacznie odporność stopów austenitowych. Stopy ferrytyczne posiadają jednak tę wadę, że wykazują skłonność do przybierania struktury ziarnistej pod działaniem ciepła w wysokich temperaturach, wskutek czego stop po dłuższym ogrzewaniu staje się kruchy, co daje się szczególnie zauważyć po ochłodzeniu go do temperatury pokojowej.

W celu zmniejszenia skłonności stopu do przybierania struktury ziarnistej, podaje się go obróbkę cieplnej, polegającej na ogrzewaniu i ochładzaniu go, wskutek czego następuje regeneracja struktury ziarnistej.

Doświadczenia wykazały, że jeśli do wspomnianych wyżej stopów typu ferrytycznego doda się silnie rozdrobniony składnik, który nie rozpuszcza się w stopie nawet w wysokich temperaturach, to wówczas skłonność stopu do przybierania struktury ziarnistej zmniejsza się albo zupełnie znika. Konieczne jest przy tym zastosowanie tego składnika w znacznej ilości i równomierne rozmieszczenie go w całej masie stopu. Częstki tego składnika winny stanowić tlenki, węgliki i siarczki.

Jako cząstki wyżej wspomnianego składnika rozumieć należy takie cząstki, które przy ogrzaniu do wysokich temperatur nie podlegają żadnym zmianom i które nie rozpuszczają się w masie podstawowej. Uzyskanie zamierzonego wyniku jest warunkowane obecnością cząstek w stanie niezmiennym w stopie także w najwyższych temperaturach, gdy skłonność do przybierania struktury ziarnistej najbardziej wzrasta.

Dodawanie rozdrobnione składniki można bądź do roztopionego stopu lub też wprowadzać je w stanie sproszkowanym przez obróbkę cieplną przy otrzymywaniu stopów przez spiekanie. W obydwóch przypadkach należy dodawać powyższe składniki w stanie drobno rozdrobnionym.

Przy otrzymywaniu stopu przez topienie można rozmieścić w masie podstawowej stopu cząstki tych składników w formie wydzielonej także i przez to, że materiały podstawowe, z których się one składają, dodaje się do topliwa w ilościach dokładnie odmierzonych, przy zachowaniu ścisłych proporcji wzajemnych.

Jeśli jako składniki stosuje się np. sproszkowane tlenki, to można wprowadzać do roztopionego stopu dokładnie odmierzoną ilość tlenu oraz silnie utleniającego się metalu, przy czym otrzymuje się produkty reakcji w formie rozdrobnionych tlenków. Wzmoczenie zawartości tlenu w stopie można osiągnąć np. przez zasto-

sowanie obfitujących w tlen żużli, przez wdmuchiwanie tlenu, przez dodanie materiałów wydzielających tlen lub też w ten sposób, że zwiększa się ciśnienie otaczającej atmosfery, zawierającej tlen.

Obydwa te sposoby, mianowicie dodawanie gotowych składników do stopu lub tworzenie tych składników w samym stopie, mogą być stosowane łącznie.

Jako materiały do wytwarzania tlenków okazały się szczególnie odpowiednie Li, Be, Mg, Ca, V, Sr, Zr, Ba, Ce, Ta, Ti, Th, oraz inne metale znane jako silnie tlenkotwórcze.

Jako ciała wytwarzające węgliki okazały się szczególnie odpowiednie V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Ti, Th.

Jako zaś ciała wytwarzające siarczki okazały się szczególnie korzystne Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce.

Niektóre z pośród powyższych metali, w razie rozpuszczenia ich w masie podstawowej stopu, oddziałują ujemnie na odporność stopu na działanie ciepła w wysokiej temperaturze. Należy zatem zważać, aby w przypadkach użycia tych metali, cała dodana ich ilość została zużyta na wytworzenie tlenków, siarczków lub węglików.

Ilość dodawanych lub wytwarzanych w stopie składników może wahać się w szerokich granicach. Celowe jest użycie ich w ilości 0,05% — 10%, do wytwarzania tlenków, około 0,075% — 10% przy wytwarzaniu siarczków, przy wytwarzaniu zaś węglików około 0,2% — 10%.

Zasadniczy skład chemiczny stopu jest następujący.

Chrom 10% — 40%, krzem 0,2% — 2,5%, oraz jeden lub więcej metali z grupy żelaza w ilości do 80%, przy czym kobaltu lub niklu może stop zawierać tylko tyle, aby zachował swój charakter ferrytyczny.

Poniżej podano skład chemiczny stopów, posiadających zamierzone przez wynalazek właściwości. Stopy te wykazują strukturę zwięzłą po studniowym ogrzewaniu ich w temperaturze 1200°C.

Tablica 1.

Nr	C	Si	Cr	Al	Co	Ni	O ₂	S	poza tym	Fe
1a	0,05	1	22	4,5	0	—	0,103	—	0,45 Ce	re-
2a	0,35	1	10	5,5	—	—	—	—	0,5 Nb + 1, ITi	szte
3a	0,15	0,5	30	6,0	—	—	0,100	—	0,25 Ca + 2,4 Ta	sto-
4a	0,90	1,5	20	5,0	—	—	—	—	3,75 V	pu
5a	0,20	2,5	25	—	—	—	—	0,15	0,113 Mg + 1,5 Nb	sta-
6a	0,15	2,5	28	—	—	—	0,05	—	0,43 Ba + 2,4 Ta	no-
7a	0,15	2,0	30	—	—	2,0	0,10	—	0,25 Ca + 0,65 V	wi
8a	0,23	1,5	20	8,5	50	—	—	—	3,5 W	że-
9a	0,50	2,5	40	9,0	—	21	—	—	3,8 Zr	la-
10a	0,30	1,4	20	5,5	1,2	—	—	—	2,25 Nb + 0,4 Ti	zo

W celu porównania podano w tablicy 2 stopy, które po dwugodzinnym ogrzewaniu w tej samej temperaturze stały się kruche.

Tablica 2.

Nr	C	Si	Cr	Al	Co	Ni	O ₂	S	poza tym	
1b	0,05	1	22	4,5	—	—	—	—	—	re-
2b	0,35	1	10	5,5	—	—	—	—	—	szte
3b	0,15	0,5	30	6,0	—	—	—	—	—	sto-
4b	0,90	1,5	20	5,0	—	—	—	—	—	pu
5b	0,20	2,5	25	—	—	—	—	—	—	sta-
6b	0,03	2,5	28	—	—	—	—	—	—	no-
7b	0,15	2,0	30	—	—	2,0	—	—	—	wi
8b	0,23	1,5	20	8,5	50	—	—	—	—	że-
9b	0,50	2,5	40	9,0	—	21	—	—	—	la-
10b	0,30	1,4	20	5,5	1,2	—	—	—	—	zo

Związłość stopu została zbadana za pomocą prób na zginanie według norm DIN DVM 1211. Próby według tych norm polegają na tym, iż badany drut o średnicy 3 mm zaciska się między dwoma walcami o średnicy 20 mm i zgina się go tam i z powrotem o 180°, aż do złamania go.

W tablicy 3 podano wyniki niektórych prób na zginanie, przeprowadzonych we-

dług tablic 1 i 2. Próby te wykazują duże różnice w związłości, uzyskane przez wprowadzenie do stopu wyżej wspomnianych składników. Wszystkie próby przeprowadzone były na stopach w postaci drutów, które uprzednio były wyżarzane przez 100 dni w temperaturze 1200°C, w warunkach jednakowych.

Tablica 3

Stop	wielkość ziarna w mikronach kwadr. μ^2	kąt zginania	Stop	wielkość ziarna w mikronach kwadr. μ^2	kąt zginania
1a	16.300	30°	1b	1.049.000	0°
3a	1.000	> 180°*)	3b	2.097.000	0°
6a	500	> 180°*)	6b	131.000	15°
10a	1.400	> 180°*)	10b	728.000	< 10°

*) Końce drutu były zginane o 180° i oba zgięte ramiona były do siebie na całej długości dociskane; mimo to drut nie łamał się.

Proponowano już dodawanie azotu do stopów w celu wytwarzania azotków, stanowiących zarodki do tworzenia się kryształów. Okazało się jednak, że działanie tych zarodków przy odlewaniu, zanika znowu podczas dalszej obróbki stopu. Gotowy stop nie wykazuje zatem tej samej struktury ziarnistej, co odlew. Zostało stwierdzone, że azotki nie dają tego korzystnego efektu, co tlenki, węgliki i siarczki.

Wiadomo również, że do stopu dodaje się w małych ilościach potasowców w celu zwiększenia odporności stopów na działanie płomienia. Przez wprowadzanie do stopu potasowców tworzy się warstwa ochronna, składająca się z mieszaniny kryształów o wysokiej temperaturze topliwości. W podobnych stopach nie chodzi jednak o zmniejszenie zdolności przybierania przez stop struktury ziarnistej pod działaniem ciepła w wysokiej temperaturze, gdyż wytworzone tlenki potasowców nie mogą wywołać podobnego działania.

W celu osiągnięcia zamierzonego przez wynalazek wyniku, trzeba przy stosowaniu tlenków albo wprowadzić do stopu gotowe tlenki w ilości wystarczającej, albo też zwiększyć w sposób sztuczny zawartość tlenu w stopie, aby przez dodanie metali mogły się wytworzyć tlenki w wystarczającej ilości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Stop odporny na działanie ciepła w wysokiej temperaturze, składający się z 10% — 40% Cr, 0,2% — 2,5% Si i jednego lub kilku metali grupy żelaza w ilości do 80%, oraz zawierający Co, Ni w takiej ilości, aby stop zachował budowę ferrytyczną, jak również ewentualnie 0,1% — 9% Al, znamienny tym, że zawiera rozdrobnione i równomiernie rozmieszczone w masie ferrytycznej cząstki tlenków, węglików lub siarczków w ilości wystarczającej do zapobieżenia tworzeniu się ziarnistej struktury stopu w wysokiej temperaturze.

2. Stop według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera rozdrobnione tlenki jednego lub kilku następujących metali: Li, Be, Mg, Ca, Ti, V, Sr, Zr, Ba, Ce, Ta, Th w łącznej ilości najwyżej 10%.

3. Stop według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera rozdrobnione węgliki jednego lub kilku następujących metali: Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Th w łącznej ilości najwyżej 10%.

4. Stop według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera rozdrobnione siarczki jednego lub kilku następujących metali: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, w łącznej ilości najwyżej 10%.

5. Stop według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera rozdrobnione tlenki, węgliki i siarczki jednego lub dwóch rodzajów pierwiastków wymienionych w zastrz. 2 — 4 w łącznej ilości najwyżej około 10%.

6. Sposób wyrobu stopu według zastrz. 1 — 5, znamienny tym, że rozdrobnione tlenki, węgliki lub siarczki wprowadza się w stanie gotowym do roztopionego stopu podczas wytwarzania go lub też do mieszaniny przy wytwarzaniu stopu przez spiekanie.

7. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że zamiast gotowych tlenków, węglików lub siarczków wprowadza się do roztopionego stopu w ilości ściśle odmierzonych rozdrobnionych pierwiastków, służących do wytwarzania powyższych związków.

8. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że do roztopionego stopu dodaje się metalu silnie utleniającego oraz doprowadza się odpowiednią ilość tlenu.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że potrzebną ilość tlenu doprowadza się do roztopionego stopu w postaci żużli bogatych w tlen, przez wdmuchiwanie tlenu lub przez zwiększenie ciśnienia otaczającej atmosfery.

Aktiebolaget Kanthal

Zastępca: dr S. Bolland

Adwokat

