



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133902

(51) Int. Cl.² C 22 C 38/40

(21) Patentsøknad nr. 742199
(22) Inngitt 17.06.74
(23) Løpedag 17.06.74

(41) Alment tilgjengelig fra 20.12.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.04.76
(30) Prioritet begjært 19.06.73, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 23 31 098

(54) Oppfinnelsens benevnelse Oppkullingsbestandige stål av høysilisiumholdige,
austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer.

(71)(73) Søker/Patenthaver GEBR. BÖHLER & CO. AKTIENGESELLSCHAFT,
Elisabethstrasse 12,
A-1010 Wien,
Østerrike.

(72) Oppfinner ANTON BAÜMEL,
Meerbusch,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.



Utlegningskrift nr. 133902

Int. Cl. C 22 C 38/40

GEBR. BÖHLER & CO. AKTIENGESELLSCHAFT

ENDRING

Ifølge melding innkommet til Styret 10.02.76 er ovennevnte firma sammensluttet med
VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE AKTIENGESELLSCHAFT (VEW),
Elisabethstr. 12, A-1101 Wien, Østerrike.

742199

20.4.-1976

Oppfinnelsen angår stål som egner seg for fremstilling av maskindeler og som ved høye temperaturer må være bestandige mot oppkulling.

Ved temperaturer over 700°C har de vanlige austenitiske krom-nikkel-stål og støpelegeringer en tendens til oppkulling i karbonavgivende atmosfære.

Oppkullingsgraden tiltar i almindelighet med økende temperatur. Det karbon som diffunderer inn i stålet utskilles ved overskridelse av kulletts oppløselighetsgrense i form av krom-karbid, fortrinnsvis på korngrensene. Ved dette trekkes krom bort fra stålets grunnmasse og stålets oksydasjonsbestandighet nedsettes. Med tiltagende utskilling av de sprøharde krom-karbidene nedsettes materialets duktilitet sterkt. Særlig ved sterke vekslinger i temperaturen, som mange høytemperaturdeler er utsatt for, kommer det etter relativt kort bruk til rissdannelser i maskindelen og følgende utbytning av denne delen.

Disse prosesser gjelder valsestål, smistål og støpestål på kvalitativt samme måte.

For å hindre denne tidlige forringelse av austenitiske krom-nikkel-stål ved bruk i oppkullende atmosfære har man hittil benyttet høyere nikkelholdige stål som avledes av de to grunntyper: 25 % Cr og 20 % Ni, henholdsvis 35 % Ni og 20 % Cr. Et krominnhold på 20 % og over garanterer for de fleste formål tilstrekkelig oksydasjonsbestandighet, mens man ved et øket nikkelinnhold på 20 % og derover i sterk grad forbedrer oppkullingsbestandigheten.

Denne virkning hos nikkelet beror på at kullstoffoppløseligheten i stålet nedsettes med økende nikkelinnhold. På grunn av dette kan det bare oppbygges en liten rand karbonkonsen-

trasjon. For at karbonet kan diffundere fra randen og inn i materialets indre, må det imidlertid bestå et konsentrasjonsfall mellom rand og material-indre. Når dette konsentrasjonsfall er lite, som for høyere nikkelholdige materialer, er diffusjonshastigheten liten og oppkullingen foregår tilsvarende langsomt.

Oppkullingsbestandigheten for høynikkelholdige varmebestandige stål beror således på at nikkelet nedsetter karbonoppløseligheten eller, som betyr det samme, øker kullstoffaktiviteten. Følgelig burde alle legeringselementer som er virksom på samme måte øke oppkullingsbestandigheten. Dette er også særlig tilfelle for silisium, hvilket i prinsippet er kjent.

De vanlige varmebestandige valse- og smistål og varmebestandige støpelegeringer har øket silisiuminnhold, som imidlertid ikke overstiger 2,5 %. Disse silisiumtilsetninger tjener frem for alt til forbedring av oksydasjonsbestandigheten og brukes også for dette formål.

Austenitiske krom-nikkel-legeringer med høyere silisiuminnhold, f.eks. med opptil 4 %, har hittil bare fått betydning som syrebestandige materialer.

Gjennom de undersøkelser som skal belyses nærmere i det følgende, ville man finne virkningen av silisiuminnhold på opptil 6 % på oppkullingsbestandigheten, og samtidig de viktige sprøhetsforhold hos austenitiske krom-nikkel-stål under disse forhold. Man undersøkte da stål med sammensetninger som følger:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| a) 0,01 - 0,40 % C | b) 0,01 - 0,40 % C |
| 0,20 - 6,00 % Si | 0,20 - 6,00 % Si |
| maks. 2,00 % Mn | maks. 2,00 % Mn |
| ~ 18,00 % Cr | ~ 20,00 % Cr |
| ~ 15,00 % Ni | ~ 20,00 % Ni |
| 0,03 - 0,3 % N | 0,03 - 0,3 % N |
| 0,0 - 3,00 % Nb | 0,0 - 3,00 % Nb |
| c) 0,01 - 0,25 % C | |
| 0,2 - 6,00 % Si | |
| maks. 2,00 % Mn | |
| ~ 22,00 % Cr | |
| ~ 25,00 % Ni | |
| 0,03 - 0,3 % N | |
| 0,0 - 3,00 % Nb | |

Disse tre materialgrupper karakteriseres av konstante krom- og nikkelinnhold, altså av 18 % krom og 15 % nikkel, 20 % Cr og 20 % Ni og 22 % Cr og 25 % Ni, respektivt.

Innen hver stålgruppe varierte man under forsøkene silisiuminnholdet, men også karbon-, nitrogen- og niob-innholdet innenfor de oppførte grenser.

Av forsøksresultatene kunne man sammenfattende konstatere:

1. ved forøvrig samme analyseverdier fikk man på kjent måte øket varm-flytegrense med øket innhold av karbon, nitrogen og niob i stålet, det samme gjelder for øket silisiuminnhold,

2. ved forøvrig konstant sammensetning hadde karbon, nitrogen og niob ingen innvirkning på oppkullingsbestandigheten, som forøvrig innen alle stålgrupper øket sprangvis ved tilsetning av mer enn 2,5 % Si, og at

3. at man i motsetning til vanlig oppfatning fikk en mindre kraftig sprøhets-dannelse under øket silisiuminnhold ved samtidig opprettholdelse av den austenitiske struktur, enn ved å øke krominnholdet i omtrent samme grad.

Som eksempel på den trinnvise forbedring som ble oppnådd ved silisiuminnhold over 2,5 og fortrinnsvis over 3,0 %, oppføres i det følgende undersøkelsesresultatene på 7 stål fra materialgruppen inneholdende ca. 18 % Cr og 15 % Ni, hvorav rundprøver med 8 mm diameter ble lagret i CO-atmosfære ved 1050°C i opptil 8 uker. For bedømmelse av oppkullingsbestandigheten ble total-karboninnholdet i prøvene målt etter forskjellige lagringstider ved de angitte betingelser.

Resultatene fremgår av følgende tabeller.

Stål nr.	Si %	C %	Totalt karboninnhold i % etter antall uker			
			2	4	6	8
1	0,2	0,029	1,25	1,35	1,42	1,45
2	1,2	0,035	1,00	0,97	1,12	1,25
3	2,3	0,028	0,84	0,90	0,98	1,05
4	3,10	0,032	0,30	0,32	0,36	0,37
5	3,80	0,028	0,21	0,21	0,23	0,25
6	4,60	0,027	0,10	0,12	0,12	0,17
7	5,60	0,030	0,070	0,060	0,080	0,11

133902

4

Sammensetningen for stål nr. 1 til 7 var følgende:

Leg. nr.	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	N %	Nb %
1	0,029	0,20	0,58	18,5	15,4	0,038	0,06
2	0,035	1,20	0,75	18,3	15,1	0,041	0,03
3	0,028	2,30	0,70	18,0	15,2	0,045	0,04
4	0,032	3,10	0,64	17,7	14,9	0,035	0,03
5	0,028	3,80	0,64	18,1	14,5	0,037	0,04
6	0,027	4,60	0,78	18,3	14,5	0,040	0,05
7	0,030	5,60	0,81	17,9	14,9	0,038	0,06

Som resultatene av disse oppkullingsforsøk viser får man alt etter silisiuminnhold allerede under de to første uker en mer eller mindre kraftig oppkulling som ved lengere tids behandling under de angitte forhold bare tiltar langsomt videre. Ved legeringene 4 til 7 i henhold til oppfinnelsen er imidlertid kulloptaket sammenlikningsvis kraftig redusert.

Oppfinnelsens gjenstand er således bruk av høysilisiumholdige austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer, bestående av 0,01-0,40% C, over 2,5 og inntil 6,0 % Si, 0 - 2,0 % Mn, 15,0 - 22,0 % Cr, 12,0 - 25,0 % Ni, 0 - 0,3 % N, 0 - 3,0% Nb, resten jern og uunngåelige forurensninger, for fremstilling av maskindeler og liknende som skal brukes innen et temperaturområde over 800°C, fortrinnsvis over 850°C i oppkullende atmosfære.

Fortrinnsvis er C-innholdet i de legeringer som anbefales ifølge oppfinnelsen maks. 0,25 %. Høyere C-innhold er ofte av interesse ved formstøpestykker. Som ved vanlige austenitiske Cr-Ni-støpestål er det hensiktsmessig å avstemme legerings-komponentene slik til hverandre innenfor de anbefalte legeringer at stålstrukturen inneholder noe deltaferrit - maks. 10 % - for å unngå varmrissdannelse. Den derved uunngåelige omdannelse av ferriten til en sprø sigmafase er uten uheldig virkning på de støpte delenes bruksforhold.

For valse- og smistål er det derimot gunstig å bruke full-austenitiske legeringer.

Også for full-austenitiske strukturer må man imidlertid regne med en viss økning av sprøheten med stigende Si-innhold. Langtids-varmebehandlinger på forarbeidede skårslagprøver viser at det finnes et sprødannelses-område ved 750°C , opptil ca. 850°C . Over denne temperatur inntreier ikke lenger slik sprødannelse.

Siden bruksområdet for de legeringer som anbefales ifølge oppfinnelsen i første rekke ligger innenfor høytemperaturområdet, altså over 850°C , forårsaker denne begrensede sprødannelse over 850°C ingen innskrenking i bruksområdet. Sprødannelsen ved 750°C opptrer dessuten først etter oppholdstider ved disse temperaturer på flere hundre timer, slik at det heller ikke oppstår sprøhetsfare om delene oppvarmes langsomt eller avkjøles langsomt gjennom disse temperaturområder.

Til sammenlikning oppviser de kjente varmebestandige stål X 15 CrNiSi 25 20 (W. nr. 1.4841) med ca. 25 % Cr et sprøhetsområde som strekker seg til ca. 1000°C , hvorved bruksområdet for slike stål er betraktelig innskrenket.

Sammenliknende undersøkelser på et slikt stål med 0,8 % C, 2,25 % Si, 1,85 % Mn, 25,3 % Cr, 20,63 % Ni og på stålet X 12 NiCrSi 36 16 (W. nr. 1.4864) med 0,12 % C, 1,95 % Si, 0,96 % Mn, 16,4 % Cr, 36,2 % Ni viste at legeringene 5 til 7, som anbefales ifølge oppfinnelsen, altså legeringer som inneholder 3,8 % Si og mere, har en like god oppkullingsbestandighet som de normerte stål, til tross for sammenlikningsvis lavere Ni-innhold.

For nå å oppnå på den ene side en virkningsfull oppkullingsbestandighet og på den annen side et så lite sprøhetsområde som mulig, ligger Si-innholdet hos de foretrukne legeringer ifølge oppfinnelsen mellom 3,5 og 5 %. For disse Si-innhold velges Cr-innholdet fortrinnsvis mellom 17,0 og 20,0 % og Ni-innholdet mellom 14,0 og 18,0 %. Disse Ni-innhold er tilstrekkelige til å danne en austenitisk struktur. Når det forlanges øket varmebestandighet er en nitrogentilsetning på 0,2 % generelt tilstrekkelig. Man kan også øke varmebestandigheten for de fleste formål i tilstrekkelig grad ved å tilsette niob, fortrinnsvis i mengder på 1,0 til 2,0 %.

Anbefalte stållegeringer ifølge oppfinnelsen har sammensetningen:

- a) 0,035 % C, 4,2 % Si, 1,20 % Mn, 18,3 % Cr, 15,4 % Ni og 0,045 % N
- b) 0,12 % C, 3,9 % Si, 0,87 % Mn, 17,9 % Cr, 14,8 % Ni og 0,18 % N
- c) 0,029 % C, 5,20 % Si, 1,23 % Mn, 18,9 % Cr, 15,6 % Ni, 0,037 % N og 2,00 % Nb.

Resten er i alle tilfelle jern og uunnngåelige forurensninger. De ovenfor nevnte stål er prøvet i gassoppkullingsanlegg tilhørende bilindustrien. Til slike anlegg kreves store mengder varme- og oppkullings-bestandige glødesteder, -rister og retorter. Slike deler lages for det meste av et materiale inneholdende ca. 35 % Ni og ca. 20 % Cr. Arbeidstemperaturen for slike anlegg ligger generelt på mellom 900 og 950°C, karbon-potensialet som forårsakes av lett dekomponerbare organiske stoffer, ligger for det meste på 1,2 til 1,5 % og danner således en sterkt oppkullende atmosfære.

For prøving av materialet ble gløde-opsatser og -rister av stållegeringene a) b) og c) sammenliknet med deler av den hittil anvendte legering inneholdende ca. 35 % Ni og ca. 20 % Cr, og førstnevnte viste da en minst like god ydelse som de samme deler av den kjente legering. I de fleste tilfelle hvor man anvendte parallelle forsøk som ovenfor viste det seg sogar at legeringer ifølge oppfinnelsen holdt inntil tre ganger så lenge før det dannet seg de første riss. Påfølgende undersøkelser viste at slutt-karboninnholdet i den kjente legering med høyt nikkelinnhold lå noe høyere enn kullstoffinnholdet i høysilisiumholdige legeringer ifølge oppfinnelsen.

For høynikkelholdige legeringer avtar også oksydasjonsbestandigheten forholdsvis hurtigere under oppkullingen. Denne nedsatte oksydasjonsbestandighet forklares ved at krommet bindes under oppkullingen i form av kromkarbider og derfor ikke lenger står til disposisjon mot oksydasjon. Hos høysilisiumholdige legeringer opprettholdes silisiumet i full mengde i stålmassen slik at man også ved et visst krom-tap ved karbid-utskillinger kan opprettholde oksydasjonsbestandigheten ved den stadig høye silisiumandel i strukturen. Hos de kjente høynikkelholdige legeringer

opptrer det med økende oppkulling en kraftig korn grense-oksydasjon som i forbindelse med sprøharde kromkarbider befordrer rissdannelse.

Når glødeoppsatser og gløderister ikke er utsatt for særlige mekaniske påkjenninger, som ved charge-drift, er varmfastheten for den prøvede legering a) uten videre tilstrekkelig.

For nyere kontinuerlige anlegg beskikkes gløderistene med glødegods ifølge støtprosessen gjennom anlegget. For slike belastninger kreves forholdsvis høyere varmfastheter. For gløderister av legering a) opptrer det i løpet av en viss tid svake deformasjoner. Dette er imidlertid ikke tilfellet for legeringer b) og c).

Et forsøks-røravsnitt av legering a) ble dessuten prøvet ved innsats i et lettbensin-crackinganlegg, hvortil man i crackrørene hovedsakelig benyttet et materiale med 25 % Cr og 20 % Ni. Driftstemperaturen ligger på ca. 950°C.

Dette røravsnittet er fremdeles i drift og viser etter 12 måneders drift feilfri konstruksjon og ydelse.

P a t e n t k r a v .

1. Anvendelse av høysilisiumholdige, austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer bestående av 0,01 - 0,40 % C, over 2,5 og inntil 6,0 % Si, 0 - 2,0 % Mn, 15,0 - 22,0 % Cr, 12,0 - 25,0 % Ni, 0 - 0,3 % N, 0 - 3,0 % Nb, resten jern og uunngåelige forurensninger, for fremstilling av byggelementer og maskindeler som skal benyttes ved et temperaturområde over 800°C, fortrinnsvis ved ca. 850°C, i oppkullende atmosfære.

2. Anvendelse av høysilisiumholdige, austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer bestående av 0,01 - 0,25 % C, 3,5 - 5,0 % Si, 0 - 2,0 % Mn, 17,0 - 20,0 % Cr, 14,0 - 18,0 % Ni, 0 - 0,2 % N, eventuelt 1,0 - 2,0 % Nb, resten jern og uunngåelige forurensninger, for fremstilling av byggeelementer og maskindeler for formål som angitt i krav 1.