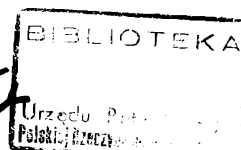


10 lipca 1932 r.

2

C22c 39/20

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16224.

Kl. ~~18 b~~

Société Anonyme de Commentry, Fourchambault et Decazeville^{40 6 39/20}
(Paryż, Francja).

**Sposób cieplnego traktowania stopów o dużej zawartości niklu i chromu
(z dodatkiem glinu, miedzi i krzemu).**

Zgłoszono 10 października 1930 r.

Udzielono 11 kwietnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 11 października 1929 r. (Francja).

Wynalazek dotyczy cieplnego traktowania nieutleniających się stopów o dużej zawartości niklu lub o dużej zawartości niklu i chromu, dającego nowe wyniki przemysłowe.

Znane są oddawna wyjątkowe własności niestałych stopów żelazoniklowych o dużej zawartości niklu oraz stopów żelazo-niklowych chromowanych, które, a zwłaszcza te ostatnie, posiadają liczne znamienne zalety, dzięki którym są one szczególnie cenne w całym szeregu przypadków, w których kładzie się nacisk na niektóre pożądane własności fizyczne lub naogół na nieutlenialność, na odporność na nagryzanie kwasami lub roztworami soli (takie własności posiadają niektóre chromowane stopy

żelazo-niklowe), na wpływy temperatury, na działanie czynników utleniających w wysokiej temperaturze, na parę wodną, przyczem te własności muszą być połączone z dużą wytrzymałością mechaniczną na gorąco, a mianowicie w przypadku stosowania owych stopów do wyrobu łopatek do turbin parowych, kłap w silnikach spalinyowych i o spalaniu wewnętrznym, do wyrobu części zaworów i rur parowych i t. d. Takie stopy są przedmiotami wynalazków, podanych w następujących patentach: polskim Nr 826, francuskim Nr 496.928 oraz dodatkowym doń Nr 22790, polskich NrNr 1310 i 1398, francuskim Nr 586.225 oraz polskim Nr 13356.

Te niestałe stopy żelazo-niklowe z do-

datkiem chromu i zawierające ewentualnie, oprócz stałego obecnego manganu, małe ilości krzemu, tungstenu, molibdenu, wanadu, tytanu, cyrkonu, są znamienne z punktu widzenia fizyko-chemicznego nieprzemiennością przy zmianie fazy. Skutkiem tego we wszystkich zazwyczaj stosowanych temperaturach można stwierdzić trwałość stanu γ w jakim znajduje się żelazo, jak również trwałość struktury wielopostaciowej (poliedrycznej), czyli tak zwanej austenicznej. Ta struktura, nie ulegająca zmianom przy twardzeniu, utrzymuje się przez cały czas trwania rozmaitego rodzaju cieplnych traktowań, dokonywanych w granicach od temperatury otoczenia do temperatury topienia przy jednoczesnej zmianie wielkości ziarna.

Ponieważ do tych stopów nie można zastosować rodzaju utwardzania fizyko-chemicznego, jakiemu poddaje się zwykłe gatunki stali, gdyż w stopach tych żelazo nie może już powrócić do stanu α w jakim znajduje się w zwykłych gatunkach utwardzonej stali, więc należy przyjąć, że jedynie mechaniczne traktowanie może utwardzać te stopy; jedyne stosowane traktowanie polegało na zwykłym ponownym wyżarzeniu, które miało głównie na celu uniknięcie późniejszego utwardzenia, usunięcie wewnętrznych napięć, to znaczy mechaniczne ujednorodnienie metalu, a przez to samo uszlachetnienie. Ograniczano się więc jedynie do utwardzania, jako do jedyne go środka, zwiększającego twardość stopu, która bez tego zabiegu była stosunkowo nieznaczna.

Doświadczenia wykazały możliwość wywoływania większych i zupełniejszych zmian twardości stopów, co stanowi przedmiot niniejszego wynalazku, a mianowicie przy pomocy odpowiednich traktowań cieplnych oraz obecności takich dodatków, jak glin i krzem.

W surowym metalu, nadającym się do walcowania lub do kucia, a nawet do odle-

wania, węgiel znajduje się częściowo pod postacią stałego roztworu, a częściowo jest połączony z niektórymi obecnymi w nim metalami pod postacią złożonych węglików, zawierających żelazo, chrom, jak również tungsten lub pierwiastki z grupy tungstenu, obecne w stopie, o ile takie pierwiastki w ogóle istnieją. Te węgliki mają formę ziarn o małych wymiarach, widzialnych pod mikroskopem, np. pod powiększeniem linjowem, wynoszącym kilkaset jednostek, które są rozproszone wewnątrz lub rozmieszczone na narożach wielościannów stałego roztworu, będącego materiałem podstawowym. Ilościowa zawartość węglików zmniejsza się w miarę wzrostu temperatury, gdyż rozpuszczalność węgla w materiale podstawowym wzrasta. Dzięki traktowaniu, polegającemu na rozpuszczeniu węglików oraz na następnym ich strąceniu w odpowiednich warunkach cieplnych, można według wynalazku spowodować zmiany strukturalne, analogiczne do tych, które tłumaczą obecnie (naskutek doświadczeń, do których bardzo się przyczyniły laboratorja Towarzystwa zgłaszającego niniejszy patent, stosujące metodę dilatometryczną) utwardzanie lekkich stopów w rodzaju „duraluminium” lub też analogiczne do tych, które zostały zbadane w niektórych stopach ołów-siarka, krzemek niklu, miedź-glucynjum i t. d.

Przez dostatecznie długie ogrzewanie w dość wysokiej temperaturze uzyskuje się rozpuszczenie węgla w stałym roztworze, tworzącym metaliczny materiał podstawowy, oraz przynajmniej częściowy zanik ziarn węgla, o którym uprzednio wspomniano, przyczem zarówno temperatura, jak i czas ogrzewania są zmienne i zależą od składu chemicznego i struktury zarówno wytwarzanego stopu, jak i surowego metalu, nadającego się do walcowania, kucia albo nawet do odlewania. Następnie stop zostaje nagle ochłodzony w ten sposób, by w zwykłej temperaturze utrzymać trwale

stały roztwór, uzyskany na gorąco przez ogrzewanie. Sposób oziębiania musi być dostosowany do składu stopu oraz do wymiaru wytwarzanych kawałków tworzywa: w zależności od potrzeby stosuje się bądź zanurzanie do wody, bądź do oleju lub też zwykłe oziębianie na powietrzu. Najważniejsze jest to, by uzyskać dostateczną szybkość, umożliwiającą podczas ochładzania strącenie węglików, to znaczy wystarczającą do wykonania procesu „nadtwardzania”, przyczem ta ostatnia nazwa oznacza traktowanie utrwalające stan, który na gorąco jest stały.

Następujące potem ogrzewanie, którego temperatura i czas trwania zmieniają się wraz ze składem chemicznym, ze strukturą stopu oraz z warunkami nadtwardzania, pozwala dzięki ponownemu strąceniu się węgla pod postacią małych ziarenek węglika skutecznie wyrażnie utwardzenie stopu nie wywołując jego kruchości.

Ten sposób stosuje się do niestałych stopów żelazo-niklowych oraz do stopów żelaza, niklu i chromu, znamienych pod względem fizyko-chemicznym brakiem przemiany przy zmianie faz, a więc tem samą trwałością we wszystkich zazwyczaj stosowanych temperaturach stanu γ w jakim znajduje się żelazo w danym przypadku, a ogólnie powiedziawszy trwałością struktury wielościennej, tak zwanej austenicznej; skład takich stopów jest następujący:

węgiel	1%
nikiel	6 do 80%
chrom	0 do 40%
mangan	0,3 do 4%
krzem	0 do 3%
tungsten	0 do 10%
molibden	0 do 10%
wanad	0 do 2%
tytan	0 do 0,5%
żelazo	dopełnienie do 100%

Stosunki ilościowe poszczególnych

składników dobiera się w ten sposób, że żelazo znajduje się w stopie w stanie γ . Nikiel można częściowo zastąpić kobaltem, przyczem zawartość procentowa tego ostatniego może osiągnąć połowę zawartości niklu.

Przykład. Pręt o średnicy 10 mm ze stopu, zawierającego 0,35% węgla, 35% niklu i 11% chromu i będący w stanie surowym, nadającym się do walcowania:

granice sprężystości	52 kg/mm ²
obciążenie rozrywające	74,5 kg/mm ²
wydłużenie	27,9%

po ogrzaniu do 1150° i po następującem oziębieniu posiada on:

granice sprężystości	28,1 kg/mm ²
obciążenie rozrywające	62,8 kg/mm ²
wydłużenie	44,2%

zaś po ogrzewaniu w ciągu pół godziny w temperaturze 800° metalu uprzednio uszlachetnionego uzyskuje się:

granice sprężystości	47,6 kg/mm ²
obciążenie rozrywające	82,3 kg/mm ²
wydłużenie	18,2%

Obciążenie rozrywające próbki o wymiarach 10 x 10 i o przekroju 10 x 8 (nacięcie posiada okrągłe dno o promieniu 1 mm) jest rzędu 12 kg/cm² w przypadku surowego metalu do walcowania, jak również w przypadku metalu całkowicie obrobionego. To obciążenie rozrywające może przekroczyć 35 kg/cm² w przypadku metalu uszlachetnionego w temperaturze 1150°.

Analogiczny wynik utwardzania można uzyskać przez ogrzewanie metalu w stanie surowym, nadającym się do walcowania, kucia a nawet odlewania, pomimo, że to ogrzewanie naogół obniża ostateczne wyniki utwardzania. Powyżej wzmiankowany stop, np. poddany w stanie surowym odpuszczaniu w ciągu 12 godzin w temperaturze 600°, posiada następujące charakterystyki:

granica sprężystości 52 kg/mm²
 obciążenie rozrywające 93 kg/mm²
 wydłużenie 15%

Wynik tego traktowania jest spotęgowany dzięki obecności glinu oraz dzięki zwiększeniu zawartości krzemu, naogół ten wynik można powiększyć przez dowolny dodatek, bardziej rozpuszczalny na gorąco, niż na zimno, w stopach żelazo-niklowych czystych lub chromowanych, który to dodatek daje się strącić przez izotermiczne ogrzewanie po uprzednim utrzymaniu go w stałym roztworze przez nadtwardzenie, lub przez inny dodatek, tworzący ze składnikami stopu połączenie bardziej rozpuszczalne na gorąco, niż na zimno. Jest to właśnie przypadek miedzi w obecności glinu lub krzemu, przyczem ten ostatni składnik może być zastąpiony przez składnik o własnościach analogicznych, np. przez beryl.

Działanie tych dodatków zostało zbadane przy pomocy znanej metody dilatometrycznej. Metoda ta została sprawdzona przy pomocy zwykłych doświadczeń mechanicznych.

Ciepłe traktowanie według opisanego sposobu, polegające na utwardzaniu w wysokiej temperaturze, po którym następuje dłuższe izotermiczne ogrzewanie, stosuje się do stopów o poniższym składzie:

węgiel	1%
nikiel	6 do 80%
chrom	0 do 40%
mangan	0,3 do 4%
tungsten	0 do 10%
molibden	0 do 10%
wanad	0 do 2%
tytan	0 do 0,5%
glin	1 do 7%
miedź	0 do 20%
krzem	0 do 5%
żelazo	dopełnienie do 100%

Stosunki ilościowe poszczególnych składników są takie, iż żelazo znajduje się w

stanie γ , nikiel można częściowo zastąpić kobaltom.

Temperatury utwardzania wahają się w granicach 800° a 1150°, a temperatury ogrzewania —400 a 900°. Czas trwania ogrzewania waha się od 2 do 200 godzin.

Glin tworzy określone stałe roztwory ze stopami żelazo-niklowymi czystymi lub chromowanymi. Przy dostatecznej zawartości glinu stop jest właściwie skupieniem dwóch stałych roztworów. Jeden z nich, zasobny w nikiel i glin, jest twardy i odgrywa względem drugiego, tworzącego materiał podstawowy, rolę węglików żelazo-niklowych z dodatkiem węgla.

Przez nadtwardzanie, po którym następuje trwające pewien okres czasu izotermiczne ogrzewanie, uzyskuje się znaczne stwardnienie strukturalne, a to dzięki zbadaniu reakcji, której mechanizm fizykochemiczny jest następujący:

1. stop doprowadza się przez ogrzewanie do stanu stałego roztworu,

2. stan ten utrzymuje się na zimno przez nagłe ochłodzenie,

3. rozkład tego „nadtwardzonego” stałego roztworu odbywa się podczas izotermicznego odpuszczania, trwającego dość długo i przebiegającego w odpowiedniej temperaturze. Powrót do stanu skupienia dwóch stałych roztworów na zimno, który odbywa się w temperaturze niższej od temperatury równowagi, zachodzi przy jednoczesnym utwardnieniu. Mechanizm tego utwardnienia jest jak widać zupełnie inny od utwardnienia, które zachodzi przy utwardzaniu stali, której twardość jest wywołana obecnością składnika bardzo twardego, martenzytu.

Stop żelazo-nikłowy np. o 45% niklu, zawierający poza tem oprócz 2% manganu 4% glinu, ogrzany do 1000°, ochłodzony w wodzie, następnie ponownie ogrzewany w ciągu 7 godzin w 550°, podlega zmianie, wskutek której twardość w skali Brinella zmienia się ze 135 na 180 kg/mm².

Identyczne traktowanie podobnego stopu, zawierającego 60% niklu zamiast 45%, powoduje zmianę twardości w skali Brinella ze 135 na 185 kg/mm².

Skutki takiego traktowania są jeszcze bardziej widoczne w stopach żelazo-niklowych, zawierających chrom. Tak więc w stopie, zawierającym:

niklu	60%
chromu	10%
manganu	2%
glinu	3%
żelaza	dopełnienie do 100%

odpuszczanie w ciągu 7 godzin w temperaturze 650°, następujące po utwardzeniu w wodzie po ogrzaniu do 1000°, podnosi twardość w skali Brinella ze 170 do 240 kg/mm².

W tym przypadku, jeśli stopy, zawierające glin, poddaje się długotrwałemu ogrzewaniu w stanie surowym, nadającym się do walcowania, kucia a nawet odlewania, występuje również zjawisko utwardzenia. Przy pomocy tego sposobu uzyskuje się znaczne twardości według skali Brinella, które mogą przekroczyć 230 kg/mm² dla stopów żelazo-niklowych, zawierających glin oraz 300 kg/mm² dla stopów żelazo-niklowych chromowanych, zawierających glin.

Poniżej podano wyniki uzyskane dla stopu, zawierającego:

niklu	30%
chromu	10%
manganu	2%
glinu	4%
żelaza	dopełnienie do 100%

S t a n	Granica sprężystości kg/mm ² E	Wytrzymałość na wyciąganie kg/mm ² R	Wydłużenie w % A	Przewężenie w % Σ	Twardość w skali Brinella kg/mm ² Δ	Obciążenie rozrywające kg/cm ² p
uszlachetnienie przez nadtwardzanie w 1100°	27—30	58—60	25—42	48—55	140—150	32—35
surowy stan, nadający się do walcowania	50—55	75—86	12—15	45—50	200—225	8—12
nadtwardzanie w 1100° i ogrzewanie w ciągu 12 godzin w 600°	32—34	70—76	35—40	55—58	175—190	24—27
nadtwardzanie w 1000° i ogrzewanie w ciągu 12 godzin w 600°	44—47	75—80	25—28	50—55	190—210	16—22
surowy stan, nadający się do walcowania, ogrzewanie w ciągu 12 godz. w 600°	47—55	95—105	15—17	40—45	250—290	5—8

W niektórych przypadkach stosowanie krzemu, który ułatwia fabrykację, może zastąpić całkowicie lub częściowo stosowanie glinu. Poniżej podano wyniki, uzyskane np. w przypadku stopu, zawierającego:

niklu	30%
chromu	11%
manganu	2%
glinu	5%
krzemu	1%
żelaza	dopełnienie do 100%

S t a n	E	R	A	Σ	Δ	p
uszlachetnienie przez nadtwardzanie w 1100°	25—30	55—60	40—45	55—65	140—160	32—35
surowy stan, nadający się do walcowania	47—53	77—80	18—22	50—55	200—210	8—12
nadtwardzanie w 1100° i ogrzewanie w ciągu 12 godzin w 600°	40—45	73—77	35—40	55—60	190—200	25—30
nadtwardzanie w 1100° i ogrzewanie w ciągu 12 godzin w 600°	45—48	80—85	28—33	50—55	205—220	17—23
surowy stan, nadający się do walcowania, ogrzewanie w ciągu 12 godz. w 600°	50—55	95—100	15—18	50—60	260—270	6—9

Otrzymywanie takich stopów odbywa się bez żadnych trudności, najkorzystniej w piecu elektrycznym o wysokiej częstotliwości. Otrzymywanie to jest ułatwione przez wprowadzenie glinu pod postacią stopu glinu i niklu (np. o zawartości 20% glinu), przez dodanie żużla, zawierającego krzem, wapno, szpat fluorowy i kryolit.

Miedź można dodawać w obecności glinu, np. jako stop glinu i miedzi (np. o zawartości 25% glinu).

W niektórych przypadkach ogrzewanie, mające na celu przeprowadzenie stopu w roztwór, jako zapewniające strącenie, można przeprowadzić i w innych warunkach, np. nie w jednej temperaturze, lecz bez

całkowitego, pośredniego ochładzania, w wielu stopniowych temperaturach.

O ile ogrzewanie to okaże się niedostateczne, wówczas te zabiegi rozpoczyna się ponownie lub też powtarza się je kilkakrotnie, przyczem nie przekracza się oczywiście ram niniejszego wynalazku. Stopniowanie temperatur znacznie wpływa na strukturę i utwardnienie.

Wielokrotne ogrzewanie, służące do strącania, może naruszyć metal wraz z mechanicznym traktowaniem, które wywołuje odkształcenia, spowodowane przez wyciąganie, stłaczanie, skręcanie, walcowanie lub podobne, a wywołane bądź w temperaturze zwykłej, bądź w podwyższonej, niższej jednak od temperatury ostatniego ogrzewania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób cieplnego traktowania przedmiotów ze stopów, zawierających od 6 do 80% niklu (lub niklu i kobaltu), od 0 do 40% chromu, od 0,3 do 4% manganu, od 0 do 10% tungstenu, od 0 do 10% molibdenu, od 0 do 2% wanadu, od 0 do 0,5% tytanu, od 0 do 3% krzemu i resztę jako dopełnienie do 100% żelazo, przyczem stosunki ilościowe dobrane są tak, iż żelazo istnieje w stanie γ , znamienny tem, że stop poddaje się przedewszystkiem ogrzewaniu w temperaturach od 800 — 1200°, następnie gwałtownemu ochładzaniu, i wreszcie — ponownemu ogrzewaniu w ciągu 2 — 200 godzin w temperaturach zawartych pomiędzy 400 — 900°, w zależności od struktury metalu i zamierzonego stopnia jego utwardzenia.

2. Odmiana wykonania sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że stosuje się to samo ogrzewanie pomiędzy 400 a 900° i do przedmiotów w stanie surowym, nadających się do walcowania, kucia, a nawet do odlewania bez przedwstępnego zmiękczenia.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tem, że stosuje się kolejno wskazane powyżej ogrzewania w temperaturze pomiędzy 400 i 900° oraz obróbkę mechaniczną zapomocą walcowania, kucia i t. d.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że stosuje się dodatek materiałów, które strącają się przy nagrzewaniu izotermicznym, po uprzednim wprowadzeniu ich w stan roztworu stałego w drodze ogrzewania do wysokich temperatur i gwałtownego chłodzenia, albo też wytwarzających związki, strącające się pod wpływem wzmiankowanej powyżej obróbki.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że do stopów, zawierających od 6 do 80% niklu (nikiel można częściowo zastąpić kobaltem), od 0 do 40% chromu, od 0,3 do 4% manganu, od 0 do 10% tungstenu, od 0 do 10% molibdenu, od 0 do 2% wanadu, od 0 do 0,5% tytanu, i resztę jako dopełnienie do 100% żelazo, w stanie γ dodaje się 1 do 7% glinu, przyczem dodatek ten potęguje znacznie skutki traktowań, wyszczególnionych w zastrz. 1 do 3.

6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że dodaje się jednocześnie 1 do 5% glinu z krzemem w ilości do 5%, co pozwala jeszcze bardziej zwiększyć granicę sprężystości, uzyskaną przy pomocy wyżej wzmiankowanych traktowań, przyczem krzem można ewentualnie zastąpić przez pierwiastek o własnościach analogicznych, np. przez beryl.

7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że dodaje się od 0 do 20% miedzi w obecności od 1 do 5% glinu i prawie 3% krzemu, co również pozwala zwiększyć granicę sprężystości, uzyskane przy pomocy jednego z powyższych traktowań.

Société Anonyme
de Commentry,
Fourchambault et Decazeville.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.