



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu _____

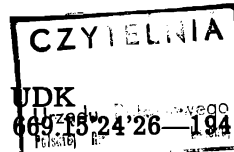
Zgłoszono: 16.V.1966 (P 114 595)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 28.II.1968

Kl. 40 b, 39/20

MKP C 22 c



Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Walenty Czyrski, mgr inż. Henryk Serwicki, mgr Andrzej Steiner

Właściciel patentu: Huta Baildon, Katowice (Polska)

**Austenityczna kwasoodporna stal o podwyższonej odporności
na korozję międzykrystaliczną oraz sposób jej wytwarzania**

1

Przedmiotem wynalazku jest austenityczna kwasoodporna stal stabilizowana tytanem o podwyższonej odporności na korozję międzykrystaliczną oraz sposób jej wytwarzania. Jest rzeczą ogólnie znaną, że austenityczne kwasoodporne stale posiadają największą odporność na korozję międzykrystaliczną w stanie jednorodnym, co uzyskuje się przez poddanie ich specjalnej obróbce cieplnej tak zwanej przesycaniem. Wszelkiego rodzaju zabiegi technologiczne, w czasie których stal po przesyceniu podlega nagrzewaniu do temperatur od około 450°C do około 850°C znacznie pogarszają odporność jej na korozję, ponieważ zabiegi te wywołują wydzielania, a w konsekwencji obniżenie jednorodności i odporności na korozję. Wydzielania w czasie przebywania stali w krytycznym zakresie temperatur mają miejsce przede wszystkim na granicach ziarn. Z tego też powodu granice ziarn stali kwasoodpornych po nagrzaniu stali do temperatur od około 450°C do około 850°C, czyli po tak zwanym „uczuleniu”, są specjalnie podatne na korozję i stąd usiłowania mające na celu zwiększenie odporności na korozję idą w pierwszym rzędzie w kierunku zabezpieczenia granic ziarn przed atakiem korozji. Składnikiem stali kwasoodpornych, który ma największą tendencję do wydzielania się jest węgiel, tworzący w temperaturach krytycznych węgliki chromu Cr₂₃C₆.

Jednym z dotychczas znanych sposobów zabez-

2

pieczenia stali przed tworzeniem się i wydzielaniem tych węglików jest wprowadzenie do stali kwasoodpornych tak zwanych stabilizatorów, to jest pierwiastków o większym powinowactwie do węgla niż chrom, dla związania węgla w węgliki bardziej trwałe w zakresie podwyższonych i wysokich temperatur aniżeli węgliki chromu.

Zasadniczo jako stabilizator stosuje się tytan. Węgliki tytanu do temperatury około 1100°C nie przechodzą do roztworu, a za tym wydawałoby się że w warunkach związania całego węgla znajdującego się w stali i nie będącego w roztworze stałym w postaci węglików tytanu nie mogą tworzyć się węgliki chromu, a więc nie powinno występować zjawisko wydzielania się węglików na granicach ziarn w zakresie temperatur „uczulenia”. W rzeczywistości tak jednak nie jest. Wynikiem tego jest zarówno duże pogorszenie plastyczności stali na gorąco, jak i zwiększenie straty na korozję wywołaną wzrostem dwufazowej struktury, które to zjawiska występują przy wyższych zawartościach tytanu. Dlatego zawartość tytanu w austenitycznych stabilizowanych stalach kwasoodpornych jest zależna od ilości węgla i nie może przekroczyć określonej maksymalnej granicy.

W wyniku tego ograniczenia oraz wobec dużej zawartości chromu w omawianych stalach, przy długotrwałym nagrzewaniu w krytycznym zakresie temperatur, mogą tworzyć się również węgli-

ki chromu wydzielające się na granicach ziarn, wpływając niekorzystnie na odporność na korozję. Ponadto sama obecność tytanu sprzyja tworzeniu się innych wydzielen (na przykład fazy sigma), powodujących wzrost straty na korozję międzykrystaliczną.

Wzrost ten jest bardzo różny dla poszczególnych wytopów stali i nie jest ściśle związany z zawartością węgla i tytanu, a za tym stopień wzrostu nie może być regulowany. Na przykład średnia strata na korozję międzykrystaliczną stali zawierającej wagowo maksimum 12% C, 17 do 2% Cr i 8—10% Ni, oznaczona metodą Huey'a dla dowolnie wybranych 10-ciu wytopów produkcyjnych, wynosiła w stanie przesyconym 0,492 mm/rok, a w stanie „uczulonym” wzrosła do 7,286 mm/rok, przy rozrzucie wartości dla poszczególnych wytopów od 1,352 do 17,270 mm/rok. Powyższe wyniki pokrywają się z danymi spotykanymi w literaturze technicznej.

Tak znaczne zmniejszenie odporności stali na korozję międzykrystaliczną jest szczególnie niebezpieczne dla urządzeń, konstrukcji i elementów stałe lub okresowo nagrzewanych do temperatur zakresu „uczulenia” względnie dla urządzeń spawanych i nieprzesyconych po spawaniu, a pracujących w agresywnych ośrodkach, gdyż prowadzi to do przedwczesnego ich zniszczenia.

Znane są również próby powiększenia odporności na korozję międzykrystaliczną austenitycznych kwasoodpornych niestabilizowanych stali przez wprowadzenie małych zawartości boru. Bor wprowadzony do tych stali w ilości kilku tysięcznych procentu znacznie powiększa ich odporność w stanie uczulonym na korozję międzykrystaliczną ale tylko przy niskich zawartościach węgla, nie przekraczających z reguły, 0,06% wagowych. Przy wyższych zawartościach węgla działanie boru jest znacznie słabsze i stale te w stanie uczulonym nie są odporne na korozję międzykrystaliczną, jak to wynika z następującego przykładu zaczerpniętego z własnych badań; dla austenitycznej kwasoodpornej niestabilizowanej stali zawierającej wagowo 0,055% C 17 do 20% Cr i 8 do 11% Ni bez boru strata na korozję międzykrystaliczną w stanie uczulonym, badana próbą Huey'a wynosiła 10,10 mm/rok, a po wprowadzeniu do tej stali 0,0023% boru strata spadła na 2,32 mm/rok. Natomiast dla stali zawierającej 0,075% wagowych C bez boru strata wynosiła 28,26 mm/rok, a po wprowadzeniu do tej stali 0,003% wagowych boru strata zmalała tylko do 11,96 mm/rok to jest do wartości znacznie przewyższającej wymagania odnośnie odporności na korozję międzykrystaliczną w stanie uczulonym.

Celem wynalazku jest otrzymanie stali austenitycznych kwasoodpornych stabilizowanych tytanem nie posiadających tych wad, o dużej odporności na korozję międzykrystaliczną w stanie uczulonym przy zawartości węgla powyżej 0,06% wagowych oraz małym rozrzucie wyników straty na korozję międzykrystaliczną dla poszczególnych wytopów. Wytyczone zadania uzyskuje się przez wprowadzenie do stali dodatku boru w ilościach

wagowych od 0,0005 do 0,010%, a najlepiej od 0,0015 do 0,0060%.

Stwierdzono, że bór, wprowadzony w wyżej podanych ilościach do austenitycznych kwasoodpornych stali stabilizowanych tytanem usuwa wady występujące zarówno przy stalach stabilizowanych tytanem ale bez dodatku boru, jak i wady występujące przy stalach niestabilizowanych lecz zawierających bor i kilkakrotnie podwyższa ich odporność na korozję międzykrystaliczną w stanie uczulonym, uzupełniając w ten sposób stabilizujące działanie tytanu.

Powodem tego jest zdolność boru do lokowania się w defektach sieci krystalicznej i hamowania w ten sposób procesów dyfuzji, zachodzącej w ziarnach stali. Ponieważ miejscami o największym nasileniu tego rodzaju wad są granice ziarn, to bor, lokując się w tych miejscach, zmniejsza możliwość wydzielania się tam węglików chromu i innych wydzielen i w ten sposób wybitnie zmniejsza wzrost straty na korozję międzykrystaliczną stali w stanie „uczulonym”.

Na przykład średnia strata na korozję międzykrystaliczną stali zawierających 17 do 20% Cr i 8 do 11% Ni oznaczona metodą Huey'a dla 14-tu badanych produkcyjnych wytopów zawierających wagowo węgiel powyżej 0,06% do 0,12% oraz bor w ilości 0,0020 do 0,0060%, wynosiła w stanie przesyconym 0,516 mm/rok, a w stanie „uczulonym” wzrosła tylko do 1,552 mm/rok, przy rozrzucie dla poszczególnych wytopów od 0,828 do 2,340 mm/rok.

Wymienione powyżej wyniki wskazują, że średnia strata na korozję międzykrystaliczną austenitycznych kwasoodpornych stali stabilizowanych tytanem zawierających bor po uczuleniu jest 4,7 razy wyższa w porównaniu do średniej straty dla tych samych stali lecz zawierających bor, a rozrzut wartości straty dla poszczególnych wytopów wynoszący przy stalach bez boru maleje dla stali z borem.

Dla uzyskania pełnego efektu stabilizującego, wprowadzony do stali bor należy ochronić przed tworzeniem niepożądanych związków z tlenem i azotem. W tym celu, przed wprowadzeniem do kąpieli żelazo-tytanu odtlenia się stal dodatkowo aluminium w ilości od 0,5 do 1,5 kg/tonę stali, następnie dodaje się do stali całą ilość żelazo-tytanu, który będąc w dużym nadmiarze całkowicie zwiąże azot i na samym końcu wprowadza się do pieca bezpośrednio przed spustem lub do kadzi bor.

Po zastąpieniu obecnie wytwarzanych austenitycznych kwasoodpornych stali stabilizowanych tytanem stalami według wynalazku, otrzymuje się przy znikomych nakładach bardzo duże efekty ekonomiczne w postaci znacznego przedłużenia czasokresu pracy urządzeń, konstrukcji i elementów wykonanych z tych stali, a narażonych w pracy na działanie ośrodków korodujących, a równocześnie stałe lub okresowo nagrzewanych do temperatur zakresu „uczulenia”. Dotyczy to przede wszystkim wszystkich urządzeń spawanych i nieprzesyconych po spawaniu, w których wobec

krótkiego czasu nagrzewania strefy przyspoinowej w czasie spawania do temperatur zakresu „uczulenia” przy równocześnie znacznie obniżonej skłonności stali z borem na korozję międzykrystaliczną strefa przyspoinowa tych stali nie wykazuje obniżonej odporności na tę korozję w porównaniu do spawanej stali. Na skutek powyższego następuje znaczne przedłużenie czasu pracy spawanych konstrukcji, urządzeń i elementów, gdyż obecnie ulegają one zniszczeniu przeważnie skutkiem występowania korozji w złączach spawanych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Austenityczna kwasoodporna stal o podwyższonej odporności na korozję międzykrystaliczną **znamienna tym**, że zawiera wagowo bor w ilości od 0,005 do 0,01% przy zawartości powyżej 0,06% wagowych C.
2. Sposób wytwarzania stali według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie wytopienia od-tlenia się ją za pomocą aluminium po czym, wprowadza się do kąpielii żelazo-tytan, a na końcu dodaje się bor.