



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134625

(51) Int. Cl.² C 22 C 38/40

(21) Patentsøknad nr. 742200
(22) Inngitt 17.06.74
(23) Løpedag 17.06.74

(41) Alment tilgjengelig fra 20.12.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 09.08.76

(30) Prioritet begjært 19.06.73, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 23 31 100

(54) Oppfinnelsens benevnelse Anvendelse av høysiliciumholdige
austenitiske jern-krom-nikkel-
legeringer i luftforbrenningsatmosfærer.

(71)(73) Søker/Patenthaver GEBR. BÖHLER & CO. AKTIENGESELLSCHAFT,
Obere Donaustrasse 49-51,
A-1020 Wien,
Østerrike.

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

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

(56) Anførte publikasjoner Britisk patent nr. 952373

Foreliggende oppfinnelse angår anvendelse av austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer som brukes i stort omfang i form av valse- og smistål og som stålstøpegods ved høye temperaturer, f.eks. til industriovner.

De stålbyggedeler som brukes i slike ovner er utsett for luftens forbrenningsatmosfære, som dannes ved forbrenning av de forskjellige oppvarmingsgasser med forbrenningsluft. De nødvendige ovnstemperaturer kan være meget høye, for varmebehandling av jern- og stållegeringer kan det brukes temperaturer opptil 1350°C . Stålbyggeelementer til slike ovner, f.eks. avdekkingsplater, bærende oppsatser, transportruller, beskyttelsesrør for termoelementer og lignende, må derfor være varmebestandige, dvs. spesielt være oksydasjonsbestandige ved så høye temperaturer.

De varmebestandige stål som brukes ved driftstemperaturer over ca. 800°C kan for tiden være austenitiske krom-nikkel-stål med forhøyet siliciuminnhold, hvorved siliciumet skal understøtte virkningen av krom. Begge legeringselementer, altså både krom og silicium, har imidlertid den ulempe at for store innhold av disse fører til sprøhet og derfor må unngås. Av disse grunner begrenses krominnholdet oppad til ca. 25% og siliciuminnholdet til ca. 2,5%.

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

Nyere inngående undersøkelser av slike stål med siliciuminnhold på opptil 6%, med hensyn på oksydasjonsbestandighet og sprøhetsforhold, bragte imidlertid overraskende resultater. Samtidig iakttok man innvirkningen av legeringsdeltagere på varmestrekfastheten, som naturligvis er av interesse ved belastninger under høye temperaturer.

De gjennomførte undersøkelser omfattet følgende materialgrupper:

a)	0,01 - 0,40% C	b)	0,01 - 0,40% C
	0,20 - 0,60% 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 - 0,30% N		0,03 - 0,30% N
	0,0 - 3,00% Nb		0,0 - 3,00% Nb

c)	0,01 - 0,40% C
	0,20 - 6,00% Si
	maks. 2,00% Mn
	~22,00% Cr
	~25,00% Ni
	0,03 - 0,30% N
	0,0 - 3,00% Nb

Således benyttet man tre forskjellige krom- og nikkelinhold til undersøkelsene, nemlig med 18% Cr og 15% Ni, 20% Cr og 20% Ni og 22% Cr og 25% Ni. Innenfor disse tre stålgrupper ble karbon-, nitrogen- og niobinnholdene variert, med henblikk på varmflytegrensen henholdsvis varmefastheten og siliciuminnholdet ble variert fremforalt med henblikk på oksydasjonsbestandigheten, innenfor de angitte grenser. Resultatene kan sammenfattes slik:

- 1) Ved forøvrig konstant sammensetning fikk man på kjent måte med økende innhold av karbon, nitrogen og niob øket varmflytegrense og varmefasthet, som imidlertid også øker med økende siliciuminnhold,
- 2) ved konstant sammensetning forøvrig har karbon, nitrogen og niob innenfor de undersøkte konsentrasjonsområder ingen merkbar påvirkning på oksydasjonsbestandigheten som imidlertid øker trinnvis ved siliciuminnhold på over 2,5%, særlig over 3,0%,
- 3) i motsetning til hva man hittil har fryktet blir høytemperatursprøvhetsdannelsen mindre ved økning av siliciuminnholdet enn ved tilsvarende økning av krominnholdet, forutsatt at grunnstrukturen er austenitisk.

For å gi en forestilling om den trinnvise forbedring av oksydasjonsbestandigheten ved høye siliciuminnhold er det som eksempel sammensatt forsøksresultater målt med 7 forsøksstål fra gruppen inneholdende 18% Cr og 15% Ni, ved prøver på rundstål med 8 mm diameter. Man målte vekttapet i g/m² time i avhengighet av siliciuminnholdet, ved forsøkstemperaturer på 1050, 1100 og 1150°C. Resultatene var følgende:

Stål nr.	Si %	Vekttap g/m ² time ved		
		1050°C	1100°C	1150°C
1	0,20	15,0	25,0	40,0
2	1,20	12,0	18,0	27,0
3	2,30	8,0	13,0	19,0
4	3,10	2,0	3,5	5,0
5	3,80	0,9	1,5	2,0
6	4,60	0,5	0,7	1,0
7	5,60	0,3	0,5	0,7

Ved alle forsøkstemperaturer viser det seg således at ved å øke siliciuminnholdet fra 2,3-3,1% faller vekttapet trinnvis, således altså at oksydasjonsbestandigheten øker trinnvis.

Lignende resultater fikk man med stål av materialgruppene med 20% Cr og 20% Ni, henholdsvis 22% Cr og 25% Ni, hvorved vekttapene lå tilsvarende lavere, fremforalt hos legeringen med 22% Cr.

Den nøyaktige sammensetning for forsøksstål nr. 1 til 7 er angitt i følgende tabell:

Stål 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

Oppfinnelsens gjenstand er således anvendelsen av høysiliciumholdige austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer med 0,01-0,25% C, over 2,5 inntil 6,0% Si, 0-2,0% Mn, 15,0-22,0% Cr, 12,0-25,0% Ni, 0-0,3% Nb, resten jern og uunngåelige forurensninger, for fremstilling av maskindeler og byggeelementer som skal brukes ved temperaturer over 800°C, fortrinnsvis over 850°C i luftforbrenningsatmosfærer.

Sammenlignende undersøkelser med de to normerte varmebestandige stål X 15 CrNiSi 25 20 (W.nr. 1.4841) inneholdende 0,14% C, 2,1% Si, 1,08% Mn, 25,3% Cr og 20,6% Ni, samt X 12 NiCrSi 36 16 (W.nr. 1.4864) inneholdende 0,12% C, 1,95% Si, 1,36% Mn, 16,3% Cr og 35,2% Ni, viste at oksydasjonsbestandigheten for disse høylegerte stål er omtrent like god som for nevnte ståltyper nr. 5, 6 og 7 inneholdende mer enn 3,8% Si, i henhold til foreliggende oppfinnelse.

Ved utvalg av legeringssammensetninger for oppfinnelsens formål er det vesentlig å avstemme legeringselementene på en slik måte til hverandre at den austenitiske struktur opprettholdes. Når legeringene inneholder ferrit, er sprøhetstendensen så stor at stålene for mange formål er ubrukelige i praksis.

Ved formstøpedeler er det for å unngå varmriss imidlertid en fordel å tillate en deltaferritmengde på høyst 10%. Inntil denne prosentdel virker den uunngåelige omvandling av ferriten til den sprø sigmafasen ennå ikke uheldig på støpedelens bruksforhold.

Også ved fullaustenitiske strukturer hos de anbefalte ståltyper og legeringer må man imidlertid regne med økende sprøhetstendenser ved økende siliciuminnhold. Langtidsbehandlinger av forbehandlede skårslagprøver av de undersøkte stål viser at man har et sprøhetsområde (sprøhetsdannende område) ved 750°C opptil ca. 850°C. Over denne temperatur inntreffer ikke lenger noen sprøhetsdannelse.

Siden bruksområdet for de høyoksydasjonsbestandige stål med høye siliciuminnhold fremforalt ligger innenfor høytemperaturområdet, vil sprøhetsområdet opptil 850°C neppe innskrenke anvendelsesområdet for de aktuelle stål. Siden sprøhetsdannelsen fra 750°C først opptrer etter flere hundre timers oppholdstid ved disse temperaturer, er det heller ingen fare for sprøhetsdannelse ved ekstremt langsam oppvarming til brukstemperaturer eller ekstremt langsam avkjøling fra denne temperatur.

Til sammenligning har det kjente og nevnte varmebestandige Normstahl X 15 CrNiSi 25 20, som altså ved siden av ca. 25% Cr og 20% Ni dessuten inneholder 2% Si, et sprøhetsdannelsesområde som går opptil ca. 1000°C.

Fortrinnsvis er C-innholdet i anbefalte legeringer ifølge oppfinnelsen maks 0,25%. Høyere C-innhold er imidlertid ved formstøpedeler ofte av interesse. For å oppnå på den ene siden en virkningsfull oksydasjonsbestandighet og på den annen side å innskrenke det sprøhetsdannende området så mye som mulig, ligger det foretrukne Si-innhold hos legeringer ifølge oppfinnelsen mellom 3,5 og 5%. Ved disse Si-innhold holdes Cr-innholdet fortrinnsvis mellom 17,0 og 20% og Ni-innholdet mellom 14,0 og 18,0%. Disse Ni-innhold er tilstrekkelig til å sikre en austenitisk struktur. Når man forlanger øket varmefasthet, er en nitrogentilsetning på 0,2% vanligvis tilstrekkelig. Også ved en niobtilsetning på fortrinnsvis mellom 1,0 og 2,0%, kan man øke varmefastheten tilstrekkelig for de fleste formål.

Høysiliciumholdige legeringer i henhold til oppfinnelsen er utprøvet i form av gjenstander av valse- og smistål og i form av formstøpedeler, i stort omfang i varmebehandlingsbedrifter. Ovnstemperaturene lå mellom 900 og 1250°C. Stålet ble prøvet i form av avdekkingsplater som var direkte utsatt for brenneflammer, i form av bæreoppsatser som ble bråkjølt i vann eller luft ved satsvis varmebehandling, samt som termoelementbeskyttelseshylser og lignende. De anvendte stål tilsvarte grunntypene 18% Cr, 15% Ni og 4% Si; 20% Cr, 20% Ni og 4% Si samt 22% Cr, 25% Ni og 3% samt 5% Si.

I alle tilfelle oppnådde man ved disse forsøk en levetid som var flere ganger så stor som levetiden for tilsvarende deler av Normstahl X 15 CrNiSi 25 20, som hittil har vært anvendt generelt for fremstilling av slike elementer.

I varmebehandlingsovner i jernverk, søppelforbrenningsanlegg og i alle fyringsanlegg hvor man forbrenner svovelholdige brennstoffer kan det dannes luftforbrenningsatmosfærer som inneholder svovelforbindelser i større eller mindre mengder. I slike tilfelle kan den kjente sovelømfintlighet hos stål med høyt nikkelinhold være ubehagelig, og levetiden for byggelementer av slike stål blir nedsatt betraktelig. Ved å anvende stål i henhold til oppfinnelsen med høyt siliciuminnhold, kunne man

1
134625

6

overraskende konstatere at denne svovelømfintlighet ikke fantes. Dette skyldes åpenbart den store glødeskallbestandighet som oppnås ved høye siliciuminnhold.

P a t e n t k r a v

1. Anvendelse av høysiliciumholdige austenitiske jern-krom-nikkel-legeringer bestående av 0,01-0,25% C, over 2,5 og inn-til 6,0% Si, 0-2,0% Mn, 15,0-22,0% Cr, 12,0-25,0% Ni, 0-0,3% N og 0-3,0% Nb, resten jern og uunngåelige forurensninger, for fremstilling av bygge- og maskindeler, hvilke er beregnet til anvendelse i et temperaturområde over 800°C, fortrinnsvis ved 850°C, i luft-forbrenningsatmosfærer.
2. Anvendelse av høysiliciumholdige 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, til fremstilling av bygge- og maskindeler for det formål som er angitt i krav 1.