

(19) DANMARK



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166090 B

(21) Patentansøgning nr.: 2026/85

(51) Int.Cl.5

C 22 C 38/12

(22) Indleveringsdag: 07 maj 1985

C 22 C 38/22

(41) Alm. tilgængelig: 05 dec 1985

C 22 C 38/44

(44) Fremlagt: 08 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 04 jun 1984 IL 72001

(71) Ansøger: *FERTILIZERS & CHEMICALS LTD.; Haifa Bay; Haifa, IL

(72) Opfinder: Edward *Cogan; IL, Gedaliahu *Engelberg; IL

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Austenitisk rustfri stållegering

(56) Fremdragne publikationer

DE pat.nr. 706878

NO pat.nr.127455

US pat.nr. 2200208

Andre publikationer: K. Offer Andersen: Metallurgi
for ingeniører. 5. udgave 1984

(57) Sammendrag:

2026-85

Et rustfrit austenitisk stål består af Fe og følgende
andre komponenter i vægt-%:

Cu: 0,25 - 0,35; Mo: 3 - 6; Si: max. 1,5; Mn: max. 1
og C: 0,12 - 0,30; med den begrænsning, at det relative
forhold imellem Mo og C er fastlagt ved udtrykket
 $\text{vægt-\% Mo} - (\text{vægt-\% C} \times 16) = 1 - 2,5\%$.

Stålet kan endvidere indeholde mindre mængder Ni, Cr,
Nb og Ta. Det egner sig især til fremstilling af værktøjer
og hjælpemidler til brug ved fremstilling af phosphorsyre
ved våd nedbrydning af phosphorholdige malme
med svovlsyre.

Stålet udmærker sig ved samtidigt at have en tilstrækkeligt
stor Brinell-hårdhed og en høj korrosionsbestandighed.

DK 166090 B

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt austenitisk rustfri stållegering med stor modstandsdygtighed imod korrosion og tæring. Legeringen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del

5 anførte.

Stål med en høj modstandsdygtighed imod korrosion og tæring er en nødvendighed inden for forskellige industrier. Et typisk eksempel på en sådan industri er produktionen

10 af phosphorsyre ved en vådproces, hvorved nogle af de bevægelige dele, som benyttes under nedbrydningen af den rå phosphatklippe med svovlsyre, såsom skovlhjul og pumper, skal kunne modstå såvel korrosion som tæring. Dette er i særdeleshed tilfældet for phosphatmalme, der hidrører fra

15 Israel, Jordan, Syrien, Spansk Sahara og Mexico, og i mindre grad for phosphatmalme fra North Carolina, Kola, Marokko, Tunesien og Togo. De korroderende og tærende betingelser, som man møder under nedbrydningen af disse phosphatmalme med svovlsyre, skyldes den relativt høje

20 fluorid-koncentration, som kan variere fra nogle få hundrededele til mere end en tiendedel procent. Sådanne betingelser kan også skyldes tilstedeværelsen af varierende mængder af meget hårde siliciumholdige materialer, såvel naturlige forbindelser som forbindelser, der tilsættes

25 for at undertrykke virkningen af indholdet af frit fluorid, og de kan skyldes en kraftig hulrumsdannelse, som forøges af dannelsen af skum og gasser under opløsningen, i særdeleshed når malmen ikke er blevet calcineret forud for nedbrydningen. Endelig kan de korroderende og tærende

30 betingelser skyldes et ofte reducerende eller i det mindste ikke-oxiderende medium. Som en konsekvens af de ovennævnte forhold er det en længe kendt erfaring, at de pumper og skovlhjul, som benyttes ved nedbrydning af denne type af phosphatmalme med svovlsyre, skal udskiftes regelmæssigt, eksempelvis hver anden eller hver tredje måned.

35 ned.

De fleste kendte austenitiske ståltyper har en Brinell-hårdhed på 140-180, som er utilstrækkelig til forskellige anvendelsesformål, eksempelvis til at kunne modstå de tærende betingelser, som hersker ved nedbrydning af phosphatmalme af de ovennævnte typer. De kendte ståltyper har heller ikke den fornødne modstandsdygtighed imod korrosion. Der findes visse ståltyper, såsom et stål, der kendes under betegnelsen CD-4, hvis Brinell-hårdhed er af størrelsesordenen 240-310, men disse ståltypers modstandsdygtighed imod korrosion er utilstrækkelig, således at de heller ikke egner sig til de ovennævnte formål.

Der kendes endvidere nogle specielle ståltyper, såsom Hastelloy C®, som udviser en god modstandsdygtighed imod korrosion, men som ikke er tilstrækkeligt modstandsdygtige over for tæring. Således er Brinell-hårdheden af Hastelloy C® kun omkring 180.

Fra NO patentskrift nr. 127 455 kendes en korrosionsbestandig austenitisk stållegering med en sammensætning, der minder om sammensætningen af legeringen ifølge opfindelsen, men som ikke har det nøje fastlagte forhold mellem indholdet af molybden og carbon, som nu har vist sig at være af afgørende betydning for legeringens egenskaber og en forudsætning for både at opnå hårdhed og korrosionsbestandighed.

Det er således et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en hidtil ukendt austenitisk stållegering, der både er hård (dvs. slidstærk) og har en høj modstandsdygtighed imod korrosion og tæring.

Nærmere bestemt angår den foreliggende opfindelse en austenitisk rustfri stållegering, som er ejendommelig ved, at den består af jern og følgende andre bestanddele efter vægt:

5
Ni 5-25 %
Cr 5-20 %
Mo 3-6 %
Cu 0,25-0,35 %
Si max. 1,5 %
Mn max. 1 %
C 0,12-0,30 %

10 med det forbehold, at det relative forhold imellem Mo og C er bestemt ved formlen

$$\text{vægt-\% Mo} - (\text{vægt-\% C} \times 16) = \text{mellem 1 og 2,5 \%},$$

15 idet resten udgøres af jern og uundgåelige urenheder.

Det foretrukne interval for indholdet af carbon er fra 0,15 til 0,27 vægt-%.

20 Endvidere kan legeringen ifølge opfindelsen om ønsket indeholde Nb og/eller Ta, hver især i en mængde på omkring 0,25-0,65 vægt-%.

25 I det følgende vil de hidtil ukendte legeringer ifølge opfindelsen blive betegnet under et som CED-9. En sådan CED-9-legering er karakteristisk ved et relativt lille Cu-indhold, som svarer til omkring 1/3 af indholdet af kobber i konventionelle austenitiske gennemsnitsstållegeringer af denne type, og ved et relativt højt carbonindhold kombineret med et relativt højt indhold af Mo. Der
30 er grund til at antage, at det er kombinationen af disse faktorer, som bibringer CED-9 den ønskede høje modstandsdugtlighed imod korrosion og tæring.

35 Støbte CED-9-legeringer ifølge opfindelsen fremstilles ved konventionel stålstøberi-teknik. Man fremstiller en smelte ved en høj temperatur, f.eks. omkring 1600 °C, og efter støbningen underkaster man det støbte emne en var-

mebehandling ved omkring 1000-1200 °C i mindst 1 time for hver 2,5 cm's tykkelse af emnet, og varmebehandlingen efterfølges af en bratkøling i vand.

- 5 CED-9-legeringernes Brinell-hårdhed ligger i intervallet fra 290 til 380, hvilket skal sammenlignes med intervallet 140-180 for de fleste konventionelle ståltyper med undtagelse af CD-4, som har en hårdhed på 265, men som imidlertid, som nævnt, ikke har en tilstrækkelig høj mod-
- 10 standsdygtighed imod korrosion.

- Modstandsdygtigheden imod korrosion udtrykkes ved en strømtæthed i_{corr} , og med hensyn til forklaringen på denne betegnelse kan henvises til Kirk & Othmer,
- 15 Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 7, pp 120-121. Man kan bestemme i_{corr} ved hjælp af en anordning, såsom et IMI-tærings-korrosionsapparat udviklet af IMI Institute for Research and Development, Haifa, Israel. Dette instrument måler korrosionen af metaller og
- 20 legeringer, som udsættes for en opslæmning, som er i bevægelse, og som indeholder suspenderede faste partikler. I et sådant system optræder en korrosionstype, som kendes som tæringskorrosion, og hvori korrosionseffekten forøges af mekaniske og hydrodynamiske faktorer, såsom strøm-
- 25 ningsform, lokal strømningshastighed, tæring, nedslidning, stød etc.

Et sådant testapparat er vist på tegningen, hvor

- 30 fig. 1 er en skematisk fremstilling af et IMI-testapparat, og

fig. 2 og 3 er detaljer deraf i større målestok.

- 35 Det på tegningen viste testapparat omfatter en beholder 1, som indeholder en opslæmning, og som er forsynet med en omrører 2. Delvis neddyppet i opslæmningen 2 findes en

perforeret celle 3, således at opslæmningen i beholderen 1 og opslæmningen inden i cellen 3 står i forbindelse med hinanden. Testapparatet omfatter desuden en prøveholder 4, hvorpå der er anbragt en nedsænket metalprøve 5, som skal testes. Modsat holderen 4 og prøven 5 er anbragt en
5 slibeanordning 6, som kan antage flere forskellige former, og som passer i indskæringen i prøven 5, således som det fremgår af fig. 2 og 3. Slibeanordningen 6 er monteret på en roterende aksel 7.

10

Cellen 3 er forsynet med en standard-calomelelektrode (SCE) 8 og en hjælpeelektrode 9 af platin, som begge befinder sig umiddelbart ved siden af prøven 5, som udgør den tredje elektrode i systemet.

15

Akslen 7 er forsynet med vægte 10, og akslen er fastspændt til en motor 11, som kan være elektrisk eller pneumatisk.

20

De tre elektroder 5, 8 og 9 er elektrisk forbundet til et digital-måleinstrument omfattende et potentiometer 12, et amperemeter 13, en hjælpeelektrodekontrol 14 og en generator 15 til frembringelse af polarisationspotentialer.

25

Det viste instrument gør brug af polarisationsresistans-teknikken til bestemmelse af den øjeblikkelige korrosionshastighed på emnets overflade. Potentiometeret 12 måler prøveemnets potential, og amperemeteret 13 måler den korrosionsstrøm, som løber imellem prøveemnet 5 og
30 hjælpeelektroden 9, når der påtrykkes et lille polarisationspotential ved hjælp af generatoren 15. Dette potential indstilles således i forhold til referenceelektroden, at det modsvarer korrosionspotentialet E_{corr} (se Kirk & Othmer, nævnt ovenfor).

35

Ved hjælp af dette testapparat har man bestemt i_{corr} og den årlige korrosionshastighed, udtrykt som prøveemnets

formindskede dimension i mm pr. år (mm/y), for en CED-9-legering ifølge opfindelsen i forhold til to konventionelle ståltyper, 316 Stst og Uranus B-6. Aflæsningerne blev foretaget under tre forskellige betingelser: lav vægt (49 kg/cm^2) ved 25 og ved 100 omdr./min. og høj vægt (78 kg/cm^2) ved 100 omdr./min. Resultaterne fremgår af den efterfølgende tabel:

TABEL 1

	<u>316 Stst</u>		<u>Uranus B-6</u>		<u>CED-9</u>	
Endeligt elektrodepotential i volt	0,05		0,10		0,19	
Korrosionshastighed	i_{corr}	mm/y*	i_{corr}	mm/y*	i_{corr}	mm/y*
25 rpm; lav vægt	0,78	8,2	0,02	0,22	0,003	0,03
100 rpm; lav vægt	0,48	5,1	0,05	0,53	0,04	0,44
100 rpm; høj vægt	0,59	6,2	0,07	0,74	0,04	0,40

*Beregnet ud fra i_{corr} .

Det fremgår af tabel 1, at CED-9 er den eneste ståltype, som udviser en lav korrosivitet, dvs. lave værdier af i_{corr} og en ringe tæringshastighed.

P a t e n t k r a v:

1. Austenitisk rustfri stållegering, k e n d e t e g-
n e t ved, at den består af følgende legeringselementer
(efter vægt):

Ni 5-25 %
Cr 5-20 %
Mo 3-6 %
Cu 0,25-0,35 %
Si max. 1,5 %
Mn max. 1 %
C 0,12-0,30 %

- med den begrænsning, at det relative forhold mellem Mo og
C er fastlagt af formlen

$$\text{vægt-\% Mo} - (\text{vægt-\% C} \times 16) = \text{mellem 1 og 2,5 \%},$$

- idet resten udgøres af jern og uundgåelige urenheder.

2. Legering ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
den tillige indeholder 0,25-0,65 vægt-% Nb på bekostning
af jern.

3. Legering ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
ved, at den tillige indeholder 0,25-0,65 % Ta på bekost-
ning af jern.

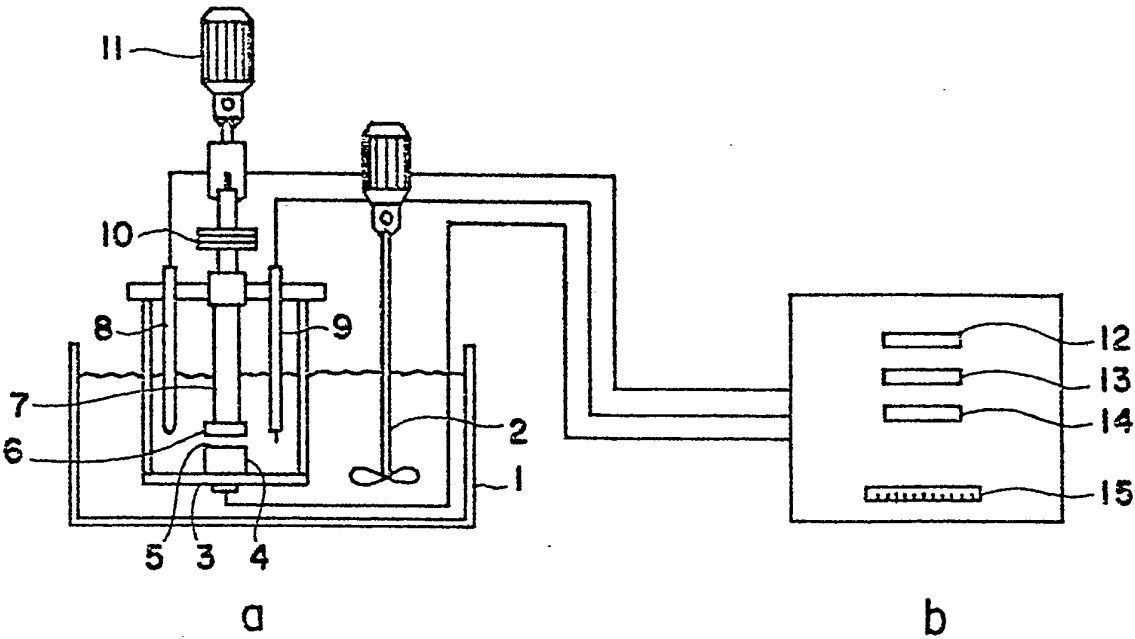


Fig. 1



Fig. 2

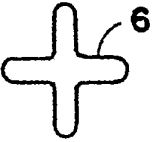


Fig. 3