

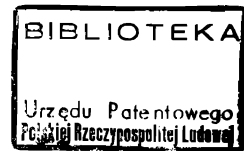
Warszawa, 30 stycznia 1933 r.

2

URZĄD PATENTOWY



C21d 1/78



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 17382.

Kl. 18 c 8.

The Babcock & Wilcox Tube Company
(Beaver Falls, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób traktowania austenitowych stopów żelazochromowych o małej zawartości węgla.

Zgłoszono 28 maja 1931 r.

Udzielono 3 listopada 1932 r.

Pierwszeństwo: 29 maja 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy austenitowych stopów żelaza i przedmiotów z nich wyrobionych, zwłaszcza austenitowych stopów żelazochromowych, odpornych na nagryzanie, służących do użytku przy wyższych temperaturach. Celem wynalazku jest utworzenie z takich stopów przedmiotów, które mogą wytrzymać znaczne wpływy nagryzające i zachować stale swe fizyczne własności przy użyciu w wysokich temperaturach, będąc narażone na działanie substancyj nagryzających. Wynalazek obejmuje sposób traktowania stopów i wyrobionych z nich przedmiotów.

Austenitowe stopy żelazochromowe, a zwłaszcza stopy z żelaza, chromu i niklu, zawierające do 22% chromu i 7 do 15% ni-

klu i małą ilość węgla, zwykle nie większą niż 0,15% i mniej, przeważnie około 0,07%, a nieraz także inne małe ilości dodatkowych metali, jak molibden, krzem, wanad, wolfram i tytan, są używane w dużej mierze do różnych celów, gdy jest wymagana odporność na nagryzanie w połączeniu z stosunkowo wielką wytrzymałością i dużą ciągliwością i zwięzłością. Wynalazek polega zwłaszcza na ulepszaniu stopów tego rodzaju, lecz może być oczywiście zastosowany i do innych austenitowych stopów żelaza, w których chrom stanowi składnik nadający stopowi odporność na nagryzanie.

Ogólnie uważano, że w celu osiągnięcia największej odporności na nagryzanie w

połączeniu z względnie wielką ciągliwością i zwięzłością, należy stopy traktować przez ogrzanie do temperatury wystarczającej do zupełnego rozpuszczenia węgla, poczem należy je odpowiednio szybko chłodzić, aby zachować węgiel w stałym roztworze.

Jako najodpowiedniejsze granice temperatury do tego traktowania na gorąco, uważano temperatury pomiędzy 1100 — 1200°C, poczem przedmioty chłodzono nagle w wodzie. Odporność na nagryzanie, ciągliwość i zwięzłość tych stopów jest po takiej obróbce najlepsza, przyczem stopy te zachowują te własności również przy niższych temperaturach. Stwierdzono, że przy użyciu w ten sposób obrabianych stopów przy wyższych temperaturach, np. powyżej 480°C, ciągliwość metalu zmniejsza się do pewnego stopnia, nawet gdy metal nie jest narażony na działanie nagryzające i, że odporność na nagryzanie metalu również zmniejsza się znacznie, przez co przy działaniu nagryzającym następuje pogorszenie się fizycznej struktury, wskutek czego metal staje się nieużyteczny i niebezpiecznie jest używać go w przypadku, gdy jest on narażony na znaczne ciśnienia i nagłe uderzenia. Rury z metalu obrobionego na gorąco i nagle ochłodzonego w wodzie z temperatury 1100 — 1200°C, pękają przy użyciu w temperaturze powyżej 480°C i pod ciśnieniem niższym od ciśnienia jakie rury zwykle wytrzymują. Pękanie następuje bez wstępnych objawów, czyli bez uprzedniego wygięcia się rury, które w zwykłych rurach ze stali węglistej oznaczają, że rura jest osłabiona i wymaga wymiany. W miejscu, w którym w rurze utworzyła się mała szczelinka, jak to się czasem zdarza w rurach z materiału ciągliwego, pękanie było bardzo gwałtowne i powodowało niszczenie rury.

Stwierdzono, iż przez obróbkę tych stopów w taki sposób, aby posiadały one małe ziarna, oraz przez późniejsze chłodzenie szybko lub powoli z temperatury, która

znajduje się nieco nad podaną granicą lub nawet w tych granicach, w których powstaje wytrącanie węgla, metal chociaż nie jest tak bardzo odporny na nagryzanie i możliwie nie tak ciągliwy przy temperaturze pokojowej, jakgdyby był ochłodzony z temperatury 1100—1200°C, posiada on jednak względnie wysoki stopień odporności na nagryzanie i jest tylko nieco mniej ciągliwy przy temperaturze pokojowej, niż gdyby był chłodzony z wyższej temperatury. Oprócz tego traci on stosunkowo mniej ze swej odporności na nagryzanie, ciągliwość i zwięzłość gdy jest wystawiony na działanie wyższych temperatur, nawet przez dłuższy okres czasu. Wysokie temperatury mają zwykle wielki wpływ na ciągliwość i zmniejszają odporność stopów na nagryzanie, gdy są chłodzone z wspomnianych wysokich temperatur zapomocą wody. Na pozór nie ulegają one wewnętrznej korrozji.

Gdy wyrabia się przedmioty z trzech stopów zapomocą walcowania lub innej obróbki na gorąco, można żądany stan metalu spowodować przez regulowanie temperatury końcowej, w celu osiągnięcia drobnoziarnistej struktury metalu. Temperatura końcowa do każdej obróbki metalu, która w istocie powoduje odkształcanie, winna być wyższa od temperatury, przy której zmniejsza się znacznie ciągliwość, jest jednak dosyć niska, aby osiągnąć pożądaną strukturę drobnoziarnistą. Pożądane jest obrabiać zwykłe stopy z chromu, niklu, żelaza i węgla, o ile możliwości przy około 980°C, przyczem obróbka przy nieco niższej temperaturze jest wskazana dla stopów zawierających dodatki, jak krzem i molibden. Zwykle temperatura końcowa nie powinna przekraczać 1010°C. Gdy wielkość ziarn została zmniejszona przez obróbkę na zimno, a metal stał się wskutek tego za twardy i niepodatny tak, że wymaga obróbki w celu zmiękczenia, reguluje się temperaturę ponownego ogrzania i czas trwania ogrzewania w ten sposób, że ziar-

no istotnie się nie powiększa. Zwykle zachowuje się w tych stopach pożądane własności metalu przez szybkie lub powolne chłodzenie z temperatury nieco wyższej od temperatury ponownej krystalizacji, czyli z temperatury około 980°C , a najlepiej nie wiele wyższej od 1010°C .

Gorsze własności takich stopów żelaza z chromem i niklem, chłodzonych z temperatury obróbki na gorąco, przy użyciu w wysokich temperaturach, jest powodem wytrącania karbidu pomiędzy ziarnami. Wytrącanie karbidu powstaje w tych stopach bez względu na poprzednią obróbkę na gorąco, gdy w ciągu dostatecznego okresu czasu zostały one ogrzane do temperatury pomiędzy najmniej 480°C , a najwięcej 980°C . Przy temperaturze około 980°C rozpoczyna węgiel rozpuszczać się ponownie jako cząstki karbidowe. Te granice temperatury zmieniają się nieco odpowiednio do zmian w składzie stopu. Przy większej zawartości węgla lub znaczniejszej zawartości krzemu, granica ogrzania dochodzi do powyżej 980°C i może się przesunąć nieco poniżej 480°C .

Gdy wielkość ziarn jest mała, a zawartość węgla niska, wytrącanie karbidu nie pogarsza odporności na nagryzanie ani ciągliwości stopów w znaczniejszym stopniu, lecz gdy ziarna są duże, to nawet przy względnie niskiej zawartości węgla, wytrącanie karbidu wywiera znaczne działanie na metal i zmniejsza jego ciągliwość i odporność na nagryzanie. Stosowana temperatura obróbki na gorąco, nim metal zostanie użyty, określa wielkość ziarn i oznacza trwałe fizyczne własności metalu, wtedy gdy jest on użyty przy wysokich temperaturach. Granice temperatury, w której stop tej klasy uważany bywa za zdolny do użytku w zakresie wytrącania węgla, leżą pomiędzy 480°C do około 730°C i w tych granicach otrzymuje się największą stratę w odporności na nagryzanie podczas użycia lub też po użyciu.

Przy temperaturze powyżej 730°C i aż do najwyższej granicy wytrącania węgla nie używa się stopów naogół w warunkach wymagających zachowania wytrzymałości i ciągliwości. Ponowne ogrzanie w granicach od 480°C do 730°C , a nawet znacznie powyżej 730°C nie wpływa na wielkość ziarn i wskutek tego nie zmienia się stosunek początkowej temperatury traktowania na gorąco pod względem działania na fizyczne własności.

Starannie przeprowadzone doświadczenia wykazały, że gdy taki stop, ochłodzony z temperatury wystarczająco wysokiej do zupełnego absorbowania węgla i posiadający wskutek tego strukturę gruboziarnistą, zostaje wystawiony na działanie nagryzające, przy temperaturze od około 480° do 730°C , to zachodzi w nim wewnętrzne nagryzanie, które jest bardzo szkodliwe, gdyż przenikając mniej lub więcej głęboko wewnątrz stopu, zależnie od warunków, powoduje kruchość metalu. Drobnoziarnisty materiał nie traci natomiast zwięzłości, chociaż wykazuje małą stratę na odporności na nagryzanie pod temi samymi warunkami przy użyciu go w wysokich temperaturach, jak to zachodzi przy stopach o gruboziarnistej strukturze. Nagryzanie jest względnie nikłe i ogranicza się na powierzchni metalu, przyczem charakterystyczne własności metalu pozostają zasadniczo niezmienione.

Doświadczenia dokonywane z różnemi austenitowemi stopami żelaza z chromem i niklem wymienionej klasy przy różnych warunkach wykazują niewątpliwie, że użytkowa wartość stopów w temperaturach zawartych w granicach strącania karbidu i poddawanych działaniu nagryzającemu, zmniejsza się z wielkością ziarn i z wzrastającą zawartością węgla. Aby uniknąć wytwarzania się struktury gruboziarnistej w stopach, nie należy je traktować na gorąco przy wysokich temperaturach, gdyż

wielkość ziarn wzrasta znacznie, gdy stop zostaje ogrzany powyżej 1035°C.

Badania w związku z niniejszym wynalazkiem przeprowadzano przeważnie ze stopami zawierającymi w przybliżeniu 0,96% węgla, 18% chromu i 9% niklu, z małymi ilościami do około 0,38% manganu i krzemu, jednak podobne wyniki osiąga się i z innymi stopami tej klasy oraz ze stopami żelaza, chromu i niklu, zawierającymi większe ilości chromu i niklu i innymi stopami chromożelazowymi, odpornymi na nagryzanie.

Ulepszenie odporności na nagryzanie i zachowanie fizycznych właściwości drobnodziarnistych stopów przy wyższych temperaturach, używanych w granicach wytrącania węgla, a zwłaszcza pomiędzy temperaturą 480°C do 730°C, polega prawdopodobnie na tem, że pewna zawartość węgla w stopie strąca określoną ilość cząstek karbidowych, gdy temperatury są dosyć wysokie. Cząstki karbidowe stanowią przeważnie karbid chromu, a wytrącanie tych cząstek karbidu chromowego usuwa taką samą ilość chromu ze stałego roztworu blisko styków ziarn, przez co miejsca te nie są odporne na działanie nagryzające. Przy grubodziarnistej strukturze metalu stosunek rozmiaru styków tych ziarn do ziarn drobnych jest mały i nawet przy bardzo małej zawartości węgla, tworzenie się karbidu w stykach ziarn, otacza zasadniczo zupełnie ziarna, a usuwanie chromu ze stałego roztworu nie wpływa szkodliwie na odporność na nagryzanie powierzchni otaczających zupełnie ziarna. Metal podlega nie tylko nagryzaniu na powierzchni, lecz również wewnętrznemu nagryzaniu, które może tak postępować, że metal staje się zupełnie nieużyteczny. Gdy wielkość ziarn jest mała, strącanie karbidu przy temperaturze użycia metalu daje ziarna, otoczone całkowicie cząsteczkami karbidowymi, lecz cząstki karbidowe są przeważnie oddzielone i od siebie oddalo-

ne, wskutek czego odporność na nagryzanie jest zmniejszona tylko miejscami, a ogólne nagryzanie nie następuje. Gdy ziarna są małe — odporność na nagryzanie zmniejsza się nieco, jak wspomniano, wskutek wytrącania karbidu, lecz nagryzanie jest stosunkowo nieznaczne na powierzchni metalu, a właściwości odporne metalu na nagryzanie nie pogarszają się, wskutek wewnętrznego nagryzania, ani też nie zmienia się istotnie ciągliwość metalu. Gdy jednak ziarna są duże, zmniejsza się znacznie ciągliwość, nawet przy podobnej zawartości węgla, przyczem nie następuje zmniejszenie odporności na nagryzanie.

Gdy zawartość węgla w stopie wzrasta, zmniejsza się pożądana wielkość ziarn, czyli stosunek wymiaru styków do ilości cząstek karbidowych musi być zachowany, gdyż w przeciwnym razie, nawet bardzo drobnodziarniste stopy, nie zachowują swych właściwości przy podwyższonych temperaturach i swego stanu przy nagryzaniu. Zawartość węgla nie powinna zatem być tak wielka, aby przy małej wielkości ziarn, jaką można w praktyce osiągnąć, przez obróbkę stopu w sposób wyżej opisany, styki ziarn były w ten sposób wypełnione cząstkami karbidowymi, aby odporność na nagryzanie stopu przy użyciu przy wyższych temperaturach była usunięta. Naogół zawartość węgla nie powinna przekraczać 0,15%. W niektórych przypadkach jest jednak pożądanie przekroczyć tę ilość. Gdy stopy zawierają znaczniejsze ilości, np. krzemu, to składnik ten skłania do tworzenia się żelaza „Delta”, co powoduje znaczną stratę w odporności na nagryzanie; zawartość zaś węgla, nieco wyższa, niż 0,15% może być nieraz pożądana w celu zachowania struktury austenitowej.

Sposób według niniejszego wynalazku nie ogranicza się do wytwarzania drobnodziarnistej struktury stopu przez obróbkę metalu i zachowania tej struktury przez

unikanie obróbki w wysokich temperaturach. Można np. regulować wielkość ziarn stopu zapomocą odpowiednich dodatków jak wanad, molibden lub tytan. Pierwiastki te jak wiadomo dodane w odpowiedniej ilości do austenitowych stopów żelaza, zapobiegają powiększeniu ziarn w stopach wystawionych na działanie wysokich temperatur.

Określenie „podwyższona temperatura” oznacza temperaturę w granicach od 480°C do 730°C. Określenie „mała zawartość węgla” oznacza zawartość poniżej 0,20%. Określenie „małe ziarno” i „drobne ziarno” wynikają jasno z opisu, lecz należy zaznaczyć, że te określenia używa się w związku ze stopami austenitowymi, których ziarno pod wszystkimi odpowiednimi warunkami jest większe od ziarna stali narzędziowej, przyczem stop o strukturze ziarn o średnicy 0,0025 należy uważać za drobnoziarnisty.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania austenitowych stopów żelazochromowych z małą zawartością węgla w celu zachowania ich odporności na nagryzanie i ciągliwości przy podwyższonych temperaturach, znamieny tem, że w stopach tych wytwarza się drobnoziarnistą strukturę przez obróbkę na gorąco lub na zimno, a następnie ochładza się z tem-

peratury, przy której stop jest ciągliwy a struktura drobnoziarnista, czyli z temperatury bliskiej lub wyższej niż temperatura ponownej krystalizacji stopu, np. temperatury pomiędzy 900° do 1040°C bądź 925 do 980°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stop obrabia się na gorąco do temperatury, przy której wielkość ziarn jest mała, lecz jeszcze dosyć duża, aby metal był ciągliwy, poczem stop się ochładza.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że obrabia się stop na gorąco do temperatury pomiędzy 900 — 1040°C, ochładza go z temperatury końcowej i używa przy podwyższonej temperaturze, nie ogrzewając ponownie do temperatury końcowej.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że zmniejsza się wielkość ziarna stopu przez obróbkę na zimno, następnie ogrzewa stop i ochładza go z temperatury powyżej temperatury ponownej krystalizacji, lecz nie z tak wysokiej temperatury i nie tak długo, aby spowodować istotny wzrost ziarna, lecz zachowując drobną strukturę.

The Babcock
& Wilcox Tube Company.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.