

NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. 129097



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(51) Int. Cl. C 22 c 39/20

(52) Kl. 40b-39/20

(21) Patentsøknad nr. 2771/71

(22) Inngitt 20.7.1971

(23) Løpedag 20.7.1971

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 24.1.1972

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 25.2.1974

(30) Prioritet begjært fra: 21.7.1970 USA,
nr. 56977

(71)(73) HENRY WIGGIN AND COMPANY LIMITED,
Thames House, Millbank, London, S.W.1, England.

(72) Herbert Louis Eiselstein, 6, Elwood Avenue og
James Crombie Hosier, 101, Broadmoor Drive,
begge: Huntington, Cabell County, W.Va., USA.

(74) Bryn & Aarflot A/S

(54) Jern-nikkel-kromlegeringer med høy
oksydasjons- og korrosjonsmotstand.

Foreliggende oppfinnelse angår jernlegeringer med lav pris og høy oksydasjons- og korrosjonsmotstand, og som er særlig godt egnet til bruk som armering for elektriske hetelementer.

En type av elektriske hetelementer omfatter en motstandsleder som er omsluttet av en rørformet metallarmering, idet motstandslederen er innleiret i et tett sammenpresset lag av ildfast, varmeledende, elektrisk isolerende materiale. Motstandslederen kan være en spiralviklet tråd, og det ildfaste isolerende materiale kan være kornformet magnesiumoksyd (MgO). Slike elementer betegnes i det følgende som armerte elektriske hetelementer.

En kommersiell legering som ofte brukes som armerings-

129097

2

materiale er en jernlegering som inneholder 32,5 vekt% nikkel, 21 vekt% krom og små mengder av karbon, mangan, svovel, silicium, kobber, aluminium og titan. Skjønt denne kommersielle legering (legering A), virker tilfredsstillende som armering for elektriske hettelementer, vil en legering som oppviser større oksydasjonsmotstand ved lavere omkostninger representere en betydelig fordel. Det vil dessuten representere en betydelig kommersiell fordel hvis disse fordeler oppnås uten å virke skadelig på de andre egenskaper for hvilke slike kjente legeringer er kjent, særlig motstanden mot spenningskorrosjonsbrudd og god sveisbarhet. Foreliggende oppfinnelse har således som hovedformål å oppnå disse egenskaper.

Det er nå funnet at jern-nikkel-kromlegeringer som inneholder bestemte prosentmengder av krom, nikkel, silicium og fortrinnsvis cerium, oppviser en usedvanlig stor oksydasjonsmotstand ved høye temperaturer og er dessuten motstandsdyktige mot spenningskorrosjonsbrudd samt lett sveisbare.

Oppfinnelsen tilveiebringer således en legering inneholdende 15 til 23 vekt% nikkel, 17 til 23 vekt% krom, 0,3 til 1,1 vekt% silicium og 0 til 0,05 vekt% cerium, resten jern bortsett fra mulige forurensninger, hvorav mangan ikke skal overstige 2 vekt%, karbon ikke overstige 0,15 vekt%, aluminium ikke overstige 0,5 vekt%, titan ikke overstige 0,5 vekt%, kobber ikke overstige 0,5 vekt% og svovel ikke overstige 0,015 vekt%, og legeringen er hovedsakelig karakterisert ved at mengdene av bestanddeler er slik avpasset til hverandre at de er i samsvar med følgende formler:

- 1) $1178 - 9986 (\% \text{ Ce}) - 1085 (\% \text{ Si}) - 49,78 (\% \text{ Cr}) + 3965 (\% \text{ Si} \times \% \text{ Ce}) + 304,5 (\% \text{ Cr} \times \% \text{ Ce}) + 44,84 (\% \text{ Si} \times \% \text{ Cr}) + 16,65 [\% \text{ Mn} / (\% \text{ Si} + \% \text{ Ce})] \leq 60$
- 2) $-1156 + 109,1 (\% \text{ Ni}) + 2690 (\% \text{ Mn} \times \% \text{ Ce}) - 5,97 (\% \text{ Mn} \times \% \text{ Ni}) - 1,57 (\% \text{ Ni} \times \% \text{ Cr}) + 358,5 (\% \text{ Si})^2 \geq 500$

Det er viktig at mengden av de forskjellige bestanddeler er innenfor de angitte prosentområder, som er utvalgte områder innenfor teknikkens stand, og også at relasjonene 1) og 2) er oppfylt, da de sikrer en høy motstand mot cyklisk oksydasjon og en god motstand mot spenningskorrosjonsbrudd.

Legeringer ifølge oppfinnelsen har en motstand mot cyklisk oksydasjon ved 982°C som er like stor eller større enn hva den vanligvis anvendte armeringslegering (legering A) oppviser.

Krom og nikkel øker motstanden mot oksydasjon samt mot-

standen mot vanlig korrosjon og spenningskorrosjon. Krom i mengder over 23% virker nedsettende på bearbeidbarheten. Generelt gjelder at jo høyere krominnholdet er innenfor de angitte grenser, desto bedre er legeringen, særlig med hensyn til oksydasjonsmotstand. En nikkelmengde utover 23% er overflødig, og hvis den prosentvise mengde synker betydelig under 15%, virker det skadelig på forskjellige egenskaper. For oppnåelse av de beste kombinasjoner av egenskaper anvendes krom i mengder på 19-21 eller 22% og nikkel i mengder på 18-22,5%.

Både silicium og cerium skaffer den ønskede grad av oksydasjons- og korrosjonsmotstand. Silicium øker korrosjonsmotstanden, men for meget silicium leder til problemer ved sveising, særlig til varmrisse og overdreven fluiditet. Siliciuminnhold fra 0,6 til 1,1%, for eksempel 0,7-1%, er fordelaktig. Cerium i mengder opp til 0,05% øker oksydasjonsmotstanden og korrosjonsmotstanden betydelig, og fortrinnsvis bør minst 0,01% cerium foreligge i legeringen. Dette har den ytterligere fordel at legeringen hva korrosjonsmotstand angår blir mindre følsom mot variasjoner i mengdene av andre legeringsbestanddeler, særlig nikkel, krom, silicium og mangan. Mer enn 0,05% cerium fører til vanskeligheter ved smiing, valsing og sveising, og ceriummengder på 0,015-0,04% foretrekkes.

I de tilfeller hvor man ikke trenger optimale egenskaper, kan man sløyfe cerium, men til og med i disse tilfeller foretrekker man å bruke iallfall opp til 0,01%, for eksempel 0,005% cerium. Det er funnet at i forbindelse med silicium vil selv denne lille mengde av cerium motvirke manganets tilbøyelighet til å nedsette oksydasjonsmotstanden og motstanden mot spenningskorrosjonsbrudd. I legeringer som inneholder opp til 0,01% cerium bør derfor cerium-, silicium- og mangan-mengdene reguleres slik at forholdet $\% \text{Mn} / (\% \text{Si} + \% \text{Ce})$ har en verdi lavere enn 0,6. I disse legeringer har forholdet $\% \text{Ni} / \% \text{Cr}$ fortrinnsvis en verdi fra 0,9 til 1,2.

Cerium tilsettes vanligvis som mischmetall, som også inneholder lantan og andre sjeldne jordmetaller. Mischmetall inneholder vanligvis ca. 50 vekt% cerium og 20 vekt% lantan, idet resten er andre sjeldne jordmetaller. Det vil forstås at når cerium tilsettes til legeringer ifølge oppfinnelsen, vil disse legeringer også vanligvis inneholde noen få tusendels prosent av lantan.

Forholdsvise små mengder av andre elementer kan også være tilstede som forurensninger uten skadelig virkning. Slike elementer kan komme fra de anvendte råmaterialer, eller være en følge av deres

bruk for et eller annet formål under fremstillingen av legeringer. Således kan mangan i en mengde opp til 2 vekt% tåles, men større mengder virker skadelig på oksydasjonsmotstanden og på motstanden mot spenningskorrosjonsbrudd. Manganinnholdet overskrider fortrinnsvis ikke 1%.

Opp til ca. 0,15 vekt% av karbon kan tåles, men det er fordelaktig at legeringene inneholder mindre enn 0,1%. For store karbonmengder kan resultere i en utfelling av karbider og derfor forårsake sprøhet som gjør formingen av legeringen vanskelig. Det er temmelig vanskelig å oppnå en legering av denne art som er helt fri for svovel, og i dette tilfelle kan opp til 0,015% tåles. Kobber er også en vanlig forurensning og kan tåles i mengder opp til 0,5%. Kobbermengder som er større enn dette, nedsetter oksydasjonsmotstanden ved høye temperaturer. Aluminium, titan og kalsium brukes som desoksydasjonsmidler under smeltingen av legeringer ifølge oppfinnelsen, og restmengder av disse elementer kan være tilbake i sluttlegeringen. Således kan opp til ca. 0,5 vekt% av aluminium og av titan være tilstede, og i visse tilfeller har man påvist små mengder av kalsium.

Legeringen ifølge oppfinnelsen inneholder fortrinnsvis 20 vekt% nikkel, 20 vekt% krom, minst 0,6 vekt% silicium og minst 0,02 vekt% cerium, resten jern, bortsett fra forurensninger innbefattende ikke over 1% mangan.

Oppfinnelsen vil ytterligere forklares ved hjelp av følgende illustrerende eksempel:

EKSEMPEL

Seks smelter av legeringer ifølge oppfinnelsen med den i tabell 1 angitte sammensetning ble fremstilt ved innføring av passende mengder av jern, nikkel og krom i en luftinduksjonsovn og ved smelting av chargen. Like før man tappet av smelten tilsatte man de nødvendige silicium-, aluminium-, titan- og ceriumtilsetninger (sistnevnte som mischmetall), og helt til slutt kalsium. Smelten ble deretter støpt til ingots med 10 cm-diameter. Disse ble smidd til 6,35 mm tykke flate barrer, og de flate barrer ble deretter koldvalset til 3,175 mm tykke plater. Man kuttet ut seksjoner fra platen for bruk som prøver ved undersøkelsen av syklisk oksydasjon og ved standardundersøkelsen vedrørende spenningskorrosjonsbrudd

129097

ved U-bøyning, og de resterende seksjoner av platen ble deretter buttsveiset til en platerull som ble koldvalset til en 0,635 mm tykk plate, idet en slik tykkelse er vanlig ved fremstilling av armering for hetelementer.

TABELL 1
Kjemisk analyse av legeringer

Legering nr.	C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Ni	Cr	Al	Ti	Ce
1	0,05	0,41	rest	0,009	0,90	0,02	22,14	18,62	0,31	0,02	0,044
2	0,05	1,10	rest	0,005	0,71	0,02	20,27	20,37	0,11	0,12	0,022
3	0,04	0,08	rest	0,007	0,81	0,09	20,69	19,64	0,11	0,07	0,018
4	0,09	0,36	rest	0,008	0,93	0,02	18,02	17,63	0,38	0,22	-
5	0,11	1,63	rest	0,008	0,84	0,02	18,20	17,19	0,022	0,14	0,027
6	0,09	0,41	rest	0,008	1,03	0,02	22,06	22,72	0,004	0,19	-

rest = jern + forurensninger

Fasthetsegenskaper og hårdheten ved romtemperatur av legeringer av tabell 1 er angitt i den følgende tabell II.

TABELL II
Mekaniske egenskaper ved romtemperatur
Materiale: smidd 1,42 cm kvadratisk barre.
Varmebehandling: 982°C/1 time, luftavkjølt.

Legering nr.	0,2% flytegrense (kp/mm ²)	Strekkfasthet (kp/mm ²)	Forlengelse %	Red* %	Hårdhet R _B
1	28,6	64,0	45,0	68,0	75
2	27,1	58,2	46,0	68,5	74
3	30,4	66,0	49,0	72,0	79
4	26,0	61,3	49,0	72,6	73
5	27,1	63,8	44,0	68,5	76
6	24,4	63,5	45,0	68,0	76

*tverrsnittsreduksjon

129097

De i tabell II angitte mekaniske egenskaper vedrørende legeringer ifølge oppfinnelsen er helt sammenlignbare med egenskapene til legeringen A, som fremstilles med sikte på platespesifikasjoner hvor strekkfastheten er minst $52,7 \text{ kp/mm}^2$, flytegrensen (0,2-grensen) minst $21,1 \text{ kp/mm}^2$, forlengelsen minst 30% og hårdheten høyst $80 R_B$.

I den følgende tabell III er dybden av oksydasjonsangrepet på en legeringsplate med tykkelse 0,32 cm samt platens vekttap angitt for cykliske oksydasjonsbetingelser, hvor man benyttet en forsøksyklus i hvilken platene ble opphetet til en temperatur på 982°C i en ovn i luft i 15 minutter, etterfulgt av 5 minutters kjøling i luft utenfor ovnen, idet disse cykluser ble gjentatt over et tidsrom på 1000 timer.

Tabell III
Oksydasjonsangrep

Legering nr.	Dybden av angrepet (mm) ^x	Vekttap (mg/cm ²)
1	0,025	0
2	0,051	9
3	0,025	0
4	0,10	19
5	0,076	40
6	0,051	0

^xDybde av angrepet = $\frac{\text{Opprinnelig tykkelse} - \text{resterende godt metall}}{2}$

Det kan ses fra ovennevnte tabell at legeringer ifølge oppfinnelsen etter 1000 forsøkstimer bare var lite skadet av oksydasjonsangrepet. En kommersiell prøve av legeringen A undersøkt under de samme betingelser viste oksydasjonsskader til en dybde på ca. 0,20 mm og et vekttap på over 120 mg/cm^2 . Legeringer som oppviser et vekttap opp til 60 mg/cm^2 ved dette oksydasjonsforsøk, betraktes som legeringer med høy motstand mot cyklisk oksydasjon.

Legeringene i tabell I ble også undersøkt med hensyn til motstand mot spenningskorrosjonsbrudd. Standard U-bøyde prøveemner for spenningskorrosjonsbrudd-forsøk ble fremstilt med dimensjonene 154 mm x 12,7 mm x 3,2 mm. De innspente prøver ble nedsenket i en

kokende konsentrert (45%) magnesiumkloridoppløsning og ble perisk disk undersøkt på brudd. Forsøkene ble avsluttet etter 720 timer (30 dager), og alle de prøver som representerte legeringer ifølge tabell I, var da fremdeles intakt, mens den ovenfor nevnte kommersielle legering sviktet etter litt over 300 timer. Legeringer som ved dette forsøk er intakt etter 500 timer, betraktes som legeringer med god motstand mot spenningskorrosjonsbrudd. Hva denne motstand angår, er det mest fordelaktig at forholdet mellom nikkel og krom er minst 1, at siliciuminnholdet er minst 1%, og at manganinnholdet ikke overstiger 0,5%.

Legeringer ifølge tabell I ble videre undersøkt på sveisbarhet ved autogen TIG-sveising og undersøkelse med hensyn til brudd. Sveisbarheten av legeringene ble vurdert som god til utmerket.

En charge av kommersiell størrelse ble fremstilt med mekaniske egenskaper som kan sammenlignes med egenskapene i tabell II. Denne charge ble fremstilt i en ovn med kapasitet på 2268 kg. Den dannede smelte veide omtrent 2495 kg og hadde følgende sammensetning i vektprosent:

nikkel	: 20,32	fosfor	: 0,010
krom	: 19,94	aluminium	: 0,17
silicium	: 0,60	titan	: 0,17
cerium	: 0,022	kalsium	: 0,001
mangan	: 0,31	kobber	: 0,03
karbon	: 0,04	jern	: rest
svovel	: 0,007		

Etter smiing ble legeringen varmvalset til bånd med tykkelse på 6,4 mm og deretter koldvalset til den ønskede tykkelse på 2,3 mm. Det ble fremstilt prøver for cyklisk oksydasjons- og spenningskorrosjonsbrudd-forsøk. Legeringen viste et vekttap på bare 3 mg/cm² etter 1000 timer, og standard U-bøyede prøver for spenningskorrosjonsbrudd-forsøket ble utsatt for forsøksbetingelsene i 720 timer uten svikt. Legeringen er således klart motstandsdyktig mot cyklisk oksydasjon og viser god motstand mot spenningskorrosjonsbrudd.

Legeringer ifølge oppfinnelsen oppviser også en motstand mot vanlig korrosjon tilsvarende den man finner hos rustfritt stål av type 304. Denne egenskap er temmelig viktig da disse legeringer, ved normal bruk som armeringslegeringer for elektriske hetelementer, ofte kommer i kontakt med forskjellige oppløsninger ved forhøyede temperaturer.

Legeringene kan også med fordel brukes for varmevekslerrør, karbureringsutstyr og retorter og ovnskomponenter.

129097

P A T E N T K R A V

1. Jernbasert legering inneholdende 15-23 vekt% nikkel, 17-23 vekt% krom, 0,3-1,1 vekt% silicium og 0-0,05 vekt% cerium, resten jern bortsett fra mulige forurensninger, hvorav mangan ikke skal overskride 2 vekt%, karbon ikke overskride 0,15 vekt%, aluminium ikke overskride 0,5 vekt%, titan ikke overskride 0,5 vekt%, kobber ikke overskride 0,5 vekt% og svovel ikke overskride 0,015 vekt%, hvilken legering utmerker seg ved høy oksydasjons- og korrosjonsmotstand og er særlig godt egnet til bruk som armering for elektriske heteelementer, k a r a k t e r i s e r t ved at mengdene av bestanddeler er slik avpasset til hverandre at de er i samsvar med følgende form-
ler:

$$1) 1178 - 9986 (\% \text{ Ce}) - 1085 (\% \text{ Si}) - 49,78 (\% \text{ Cr}) + 3965 \\ (\% \text{ Si} \times \% \text{ Ce}) + 304,5 (\% \text{ Cr} \times \% \text{ Ce}) + 44,84 (\% \text{ Si} \times \% \text{ Cr}) \\ + 16,65 [\% \text{ Mn} / (\% \text{ Si} + \% \text{ Ce})] \leq 60$$

$$2) -1156 + 109,1 (\% \text{ Ni}) + 2690 (\% \text{ Mn} \times \% \text{ Ce}) - 5,97 (\% \text{ Mn} \times \% \text{ Ni}) \\ -1,57 (\% \text{ Ni} \times \% \text{ Cr}) + 358,5 (\% \text{ Si})^2 \geq 500.$$

2. Legering som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at den inneholder minst 0,01% cerium.

3. Legering som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at den inneholder 18 til 22,5% nikkel, 19 til 22% krom, 0,6 til 1,1% silicium og 0,015 til 0,04% cerium.

4. Legering som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at den inneholder 20% nikkel, 20% krom, minst 0,6% silicium, minst 0,02% cerium og i hvilken manganinnholdet ikke overskrider 1%.

5. Legering som angitt i et av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t ved at forholdet % Ni/% Cr er minst 1, silicium-innholdet er minst 1%, og manganinnholdet ikke overskrider 0,5%.

6. Legering som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at ceriuminnholdet er lavere enn 0,01%, forholdet % Mn/(% Si + % Ce) ikke er høyere enn 0,6, og forholdet % Ni/% Cr er innenfor området 0,9 til 1,2.

(56) Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 451601

BRD utl. skrift nr. 1224050 (40b-39/20)