



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199253
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 22 C 38/02

(22) Přihlášeno 18 06 74
(21) (PV 4296-74)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 19 06 73
(P 23 31 098.7)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 17 09 79

(45) Vydáno 15 06 83

(72)
Autor vynálezu

BÄUMEL ANTON dr., MEERBUSCH (NSR)

(73)
Majitel patentu

GEBR. BÖHLER & Co. AKTIENGESELLSCHAFT, VÍDEŇ (Rakousko)

(54) Použití austenitických železochromniklových slitin s vysokým obsahem křemíku, určené pro namáhání při teplotách nad 800 °C

1

Vynález se týká použití austenitických železo-chromniklových slitin s vysokým obsahem křemíku, jež jsou svým složením vhodné k výrobě předmětů, jako strojových nebo konstrukčních součástí, jež musí být při vysokých teplotách odolné proti nauhličování.

Při teplotách nad 700 °C jsou obvyklé austenitické chromniklové a slévárenské litiny v atmosféře vydávající uhlík znatelně náchylné k nauhličování.

Rozsah nauhličování se všeobecně zvětšuje se stoupající teplotou. Uhlík, difundující do oceli, se při překračování meze rozpustnosti vylučuje ve formě chromkarbidů, obzvláště na hranicích zrn. Tím je základní hmotě oceli odnímán chrom a její odolnost pro okysličování se zeslabuje. S přibývajícím vylučováním chromkarbidů klesá duktilita materiálu. Především při namáhání za teplotních změn, jemuž je vystavováno mnoho vysokotepečně zpracovaných konstrukčních součástí, dochází po poměrně krátkém čase používání k tvoření trhlin a tím i k vysazování těchto součástí.

Tyto procesy jsou u válcovaných a kovaných ocelí, jakož i u litých materiálů kvalitivně stejné.

Aby se zabránilo předčasnému selhávání austenitických chromniklových mate-

2

riálů při nasazování v nauhličující atmosféře, bylo dosud používáno materiálů s vyšším obsahem niklu, jež se odvozují z obou základních druhů složení podle hmotnosti 25 procent chromu a 20 % niklu, resp. 35 % niklu a 20 % chromu. Obsah chromu 20 % a více zaručuje pro většinu účelů dostatečnou odolnost proti okysličování, zatímco zvýšeným obsahem niklu 20 % a více se značně zlepšuje odolnost proti nauhličování.

Toto působení niklu spočívá v tom, že se s jeho stoupajícími podíly snižuje rozpustnost uhlíku. Tím se může vytvářet pouze nepatrná krajová koncentrace uhlíku. Aby však mohl uhlík difundovat z kraje dovnitř materiálu, musí být koncentrační spád mezi krajem a vnitřkem materiálu. Jestliže je tento koncentrační spád malý, jako u materiálů s vyšším obsahem niklu, je difúzní rychlost nepatrná a tím i nauhličování přiměřeně pomalé.

Odolnost proti nauhličování u žáruvzdorných ocelí s vysokým obsahem niklu se tedy zakládá na tom, že nikl snižuje rozpustnost uhlíku, nebo, což je souznačné, zvyšuje aktivitu uhlíku. Logicky by tedy musely všechny legující prvky, jež jsou účinné stejným způsobem, zvyšovat také odolnost pro-

ti nauhličování. Toto se týká především křemíku, jak je to již v zásadě známo.

Dnes obvyklé žáruvzdorné válcované a kovované oceli a žárudovzdorné slévárenské slitiny mají zvýšený obsah křemíku, jenž však nepřesahuje 2,5 % hmot. Tyto přísady křemíku slouží především k zlepšování odolnosti proti okysličování a jsou také k tomuto účelu opatřovány.

Austenitické chromoniklové slitiny s vyšším obsahem křemíku, například asi 4 % hmot. měly dosud význam pouze jako materiál odolný proti kyselinám.

Průzkumy, o nichž je dále v stručném výtahu referováno, měl být objasněn účinek obsahu křemíku do 6 % na odolnost proti okysličování a pro praktické účely zároveň velmi důležité chování při zkřehnutí austenitických chromoniklových ocelí. Přitom byly přibírány materiály v rozsahu dále uváděných složení v hmotnostních procentech.

1.	2.
0,01—0,40 % C	0,01—0,40 % C
0,20—6,00 % Si	0,20—6,00 % Si
max. 2,00 % Mn	max. 2,00 % Mn
~ 18,00 % Cr	~ 20,00 % Cr
~ 15,0 % Ni	~ 20,00 % Ni
0,03—0,30 % N	0,03—0,30 % N
0,00—3,00 % Nb	0,00—3,00 % Nb

3.
0,01—0,25 % C
0,20—6,00 % Si
max. 2,00 % Mn
~ 22,00 % Cr
~ 25,00 % Ni
0,03—0,30 % N
0,00—3,00 % Nb

Ocel č.	Si % hmotnostní		Celkový obsah uhlíku v % hmotnostních po týdnech			
			2	4	6	8
1	0,20	0,029	1,25	1,35	1,42	1,45
2	1,20	0,035	1,00	0,97	1,12	1,25
3	2,30	0,028	0,84	0,90	0,98	1,05
4	3,10	0,032	0,30	0,32	0,36	0,37
5	3,80	0,028	0,21	0,21	0,23	0,25
6	4,60	0,027	0,10	0,12	0,12	0,17
7	5,60	0,030	0,07	0,06	0,08	0,11

Složení podle hmotnosti ocelí č. 1 až 7 byla jednotlivě tato:

Leg. č.	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

Tyto tři materiálové skupiny se vyznačují vždy stálým obsahem chromu a niklu, v hmotnostních procentech, tedy 18 % Cr a 15 % Ni, 20 % Cr a 20 % Ni, 22 % Cr a 25 procent Ni.

V rámci každé materiálové skupiny byl nyní obměňován obsah křemíku, ale také uhlíku, dusíku a niobu v uvedených mezích.

Z výsledků pokusů lze celkem vzato vyvozovat, že:

1. při jinak konstantním rozboru známým způsobem se zvyšováním obsahu uhlíku, dusíku a niobu stoupá mez průtažnosti za tepla, jež je však také zvyšována spolupřibíráním obsahu křemíku,

2. při jinak konstantním rozboru nemají uhlík, dusík a niob vliv na odolnost proti okysličování, jež se však u všech materiálových skupin mžikově zlepšuje přísadami více než 2,5 % křemíku, a že

3. oproti všeobecnému pojetí je zvyšováním obsahu křemíku při zachování austenitického základního složení slaběji podporováno vysokoteplotní zkřehnutí než zvyšováním obsahu chromu třeba ve stejné míře.

Jako příklad mžikového zlepšení, jehož se dosahuje obsahy křemíku nad 2,5 % hmot. a zejména 3 % hmot. jsou dále reprodukovány výsledky průzkumů u sedmi ocelí z materiálové skupiny s obsahem asi 18 % hmot. chromu a 15 % hmot. niobu, od nichž byly kruhové vzorky o průměru 8 mm odleženy v atmosféře kyslíčnicku uhelnatého při teplotě 1050 °C až po dobu 8 týdnů. K posuzování odolnosti proti nauhličování byly přibírány celkové obsahy uhlíku ve vzorcích podle různých dob odležení.

Výsledky těchto průzkumů ukazuje tato tabulka:

Jak ukazují výsledky pokusů s nauhličováním, dostavuje se již v prvních dvou týdnech podle obsahu křemíku více nebo méně silné nauhličování, jež dalším odležením jen ještě přibývá. U slitin č. 4 až 7 doporučených podle tohoto vynálezu je však zachycování uhlíku přirovnáním silně bržděno.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje použití austenitických železo-chromoniklových slitin s vysokým obsahem křemíku o složení podle hmotnosti 0,01 až 0,40 % uhlíku, přes 2,5 až 6,0 % křemíku, max. 2,0 % manganu, 15,0 až 22,0 % chromu, 12,0 až 25,0 proc. niklu, max. 0,3 % dusíku, max. 3,0 % niobu, zbytku železa a nevyhnutelných nečistot k výrobě strojových a konstrukčních součástí, jež jsou opatřovány k používání v teplotním rozsahu nad 800 °C, zejména nad 850 °C, v atmosféře způsobující nauhličování.

Objev nové vlastnosti použití austenitických železochromoniklových slitin s vysokým obsahem křemíku spočívá v tom, že uvedené slitiny jsou odolné proti nauhličování v teplotním rozsahu nad 800 °C.

Zejména činí obsah uhlíku ve slitinách doporučených podle tohoto vynálezu maximálně 0,25 %. Vyšší obsahy uhlíku bývají mnohdy zajímavé u formovaných odlitků. Jako při obvyklém austenitickém lití chromoniklové oceli je účelné při používání slitin doporučených podle tohoto vynálezu sladovat podíly legovacích přísad tak, aby složení obsahovalo něco deltaferritu — maximálně 10 % — k zabránění tvoření trhlin za tepla. Tímto použitím je nevyhnutelná přeměna ferritu v křehkou sigmafázi bez škodlivého účinku na chování odlitků při používání.

U válcovaných a kovaných ocelí je naproti tomu účelné postupovat se zcela austenitickými slitinami.

Avšak i při zcela austenitickém složení je třeba počítat se stoupajícími obsahy křemíku také s určitým zvyšováním sklonu ke zkřehnutí. Dlouhodobá tepelná zpracování na předem obrobených tyčích pro rázovou zkoušku vrubovou ukazovala, že je tu oblast zkřehnutí při teplotě 750 °C, jež se rozprostírá až asi do 850 °C. Nad touto teplotou již ke zkřehnutí nedochází.

Poněvadž oblast použití slitin doporučených podle tohoto vynálezu spočívá v prvé řadě ve vysokoteplotním rozsahu, tedy nad 850 °C, nezpůsobuje s 850 °C vzhůru vymezený rozsah zkřehnutí omezení možnosti použití. Ke zkřehnutí při teplotě dochází nadto teprve po výdržích po dobu několika stovek hodin, takže ani potom tu není nebezpečí zkřehnutí, jestliže jsou konstrukční součásti pozvolna ohřívány nebo ochlazovány.

Ve srovnání s tím vykazuje známá záruvzdorná ocel X 15 CrNiSi 25 20 s obsahem asi 25 % hmot. chromu oblast zkřehnutí, jež se rozprostírá až asi do 1000 °C, čímž je

hmotnost použití této oceli značně omezena.

Srovnávací pokusy s takovou ocelí s obsahem 0,18 % uhlíku, 2,25 % křemíku, 1,85 proc. manganu, 25,3 % chromu, 20,63 % niklu a ocelí X 12 NiCrSi 36 16 s obsahem 0,12 % uhlíku, 1,95 % křemíku, 0,96 % manganu, 16,4 % chromu, 36,2 % niklu, přičemž uváděná procenta jsou hmotnostní, ukazovaly, že slitiny č. 4 až 7 doporučené podle tohoto vynálezu, tedy slitiny s obsahem 3,8 % hmot. křemíku a více, vykazují přes porovnání nepatrné obsahy niklu právě tak dobrou odolnost proti nauhličování jako typ normované oceli.

Aby se nyní na jedné straně dosahovalo účinné odolnosti proti nauhličování a na druhé straně se co možná zužovala oblast zkřehnutí, nalézá se přednostní obsah křemíku ve slitinách doporučených podle tohoto vynálezu mezi 3,5 až 5 % hmot. Při tomto obsahu křemíku se volí obsah chromu účelně mezi 17 až 20 % hmot. a obsah niklu mezi 14 až 18 % hmot. Tyto obsahy niklu jsou dostatečné k tomu, aby zaručovaly austenitická složení. Jestliže je požadována zvýšená odolnost proti vyšším teplotám, je přísada dusíku do 0,28 hmot. povšechně dostatečná. Také příměsí niobu — účelně mezi 1 až 2 % hmot. — může být odolnost proti vyšším teplotám pro většinu účelů dostatečným způsobem zvyšována.

Podle vynálezu doporučené ocelové slitiny se složením uváděným v hmotnostních procentech:

1. 0,035 % uhlíku, 4,2 % křemíku, 1,20 % manganu, 18,3 % chromu, 15,4 % niklu a 0,045 % dusíku,

2. 0,12 % uhlíku, 3,9 % křemíku, 0,87 % manganu, 17,9 % chromu, 14,8 % niklu a 0,18 % dusíku,

3. 0,029 % uhlíku, 5,20 % křemíku, 1,23 procent manganu, 18,9 % chromu, 15,6 % niklu, 0,037 % dusíku a 2,00 % niobu, se zbytkem ve všech případech železa a nevyhnutelných nečistot, byly vyzkoušeny v plynových cementačních zařízeních automobilového průmyslu. V takových zařízeních je zapotřebí ve velkých množstvích žhacích nístějí, žhavicích roštů a retort. Takové součásti jsou vyráběny převážně z materiálu s obsahem asi 35 % hmot. niklu a 20 % hmot. chromu. Pracovní teplota v takových zařízeních bývá všeobecně mezi 900 a 950 °C; uhlíkový potenciál způsobovaný snadno rozložitelnými organickými látkami bývá většinou mezi 1,2 až 1,5 % hmot. Jde tedy o velmi silně nauhličující atmosféru.

K vyzkoušení bylo použito žhacích nístějí a žhavicích roštů z ocelových slitin 1, 2, 3 ve srovnání se součástmi z dosud používané slitiny s obsahem asi 35 % hmot. niklu a asi 20 % hmot. chromu a ukazovaly při nejmenším právě tak dobré chování jako konstrukční součásti z této známé slitiny. Ve většině případů souběžných nasazení se dokonce ukázalo, že slitiny doporučené podle tohoto vynálezu vydržely porovnáním

tříkrát tak dlouhou trvanlivost až do vzníkaní prvních trhlin. Z dodatečných průzkumů vyplynulo, že konečný obsah uhlíku ve známé slitině s velkým obsahem niklu byl poněkud vyšší než ve slitinách s vysokým obsahem křemíku, doporučovaných podle tohoto vynálezu.

U slitiny s vysokým obsahem niklu klesá během nauhličování porovnáním silněji také odolnost proti okysličování. Tento úbytek se vysvětluje tím, že nauhličováním je chrom vázán ve formě chromkarbidů a není již tedy k dispozici pro odpor proti okysličování. U slitin s vysokým obsahem křemíku zůstává však křemík v plné výši zachován v matici, takže i při určitém úbytku chromu vylučováním chromkarbidů je odolnost proti okysličování přítomností vysokého podílu křemíku v matici dalekosáhle zachována. U známých slitin s vysokým obsahem niklu dochází s přibývajícím nauhličováním k zesílenému okysličování hranic zrn, jež ve spojení s křehkými chromkarbidy podporuje tvoření trhlin.

Jestliže žíhací nístěje a žhavicí rošty, jak je tomu při provozu tavby, nejsou vystavovány zvláštnímu mechanickému namáhání, je odolnost vyzkoušené slitiny 1 proti vyšším teplotám beze všeho postačující.

U novějších, nepřetržitě pracujících zařízení jsou žhavicí rošty vybavené žíhaným materiálem po narážce přepravovány zařízením. Při takovém normálním namáhání je zapotřebí porovnáním větší odolnosti proti vyšším teplotám. U žhavicích roštů ze slitiny 1 vznikly během doby lehké deformace. Naproti tomu u roštů ze slitin 2 a 3 k nim nedošlo.

Zkušební odřezek trubky ze slitiny 1 byl nadto nasazen k vyzkoušení v benzinovém krakovacím zařízení, kde se používá pro krakované trubky hlavně materiálu s obsahem 25 % hmot. chromu a 20 % hmot. niklu. Provozní teplota tu je asi kolem 950 °C. Tento odřezek trubky vykazoval po dvánáctiměsíčním nasazení bezvadné chování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Použití austenitických železochromniklových slitin s vysokým obsahem křemíku o složení 0,01 až 0,40 %, s výhodou 0,01 až 0,25 hmot. % uhlíku, 3,0 až 6,0, s výhodou 3,5 až 5,0 hmot. % křemíku, 2,0 hmot. % manganu, 15,0 až 22,0 s výhodou 17,0 až 20,0 hmot. % chromu, 12,0 až 25,0, s výhodou 14,0 až 18,0 hmot. % niklu, stopy až 0,3,

s výhodou 0,2 hmot. % dusíku, stopy až 3,0, s výhodou 1,0 až 2,0 hmot. % niobu, zbytek železo a nevyhnutelné nečistoty, pro výrobu strojových a konstrukčních součástí, jež jsou určeny k použití v teplotním rozsahu nad 800 °C, zejména nad 850 °C, v atmosféře způsobující nauhličování.