

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 157

(21) PV 6319-86.N
(22) Přihlášeno 01 09 86

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 25/02

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 13 07 90

(75)
Autor vynálezu

WALDER VENANC ing. CSC., OSTRAVA

(54) **Způsob stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností
precipitačně zpevněných ocelí**

(57) Řešení se týká způsobu stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevněných ocelí přímo úměrně růstu střední velikosti částic karbidické fáze v závislosti na teplotě. Podstata spočívá v tom, že se nejprve stanoví rychlost růstu střední velikosti částic karbidické fáze při libovolné teplotě z intervalu provozních teplot oceli, provede se chemická izolace karbidické fáze a stanoví její podíl v oceli, poté se difrakční analýzou určí typ karbidické fáze, stechiometrické koeficienty a karbidotvorný kov, chemickou analýzou se určí koncentrace karbidotvorného kovu v oceli, podíl karbidotvorného kovu v izolátu a jeho koncentrace v tuhém roztoku, jakož i koncentrace uhlíku v tuhém roztoku. Poté se stanoví rychlost růstu střední velikosti částic pro určitou teplotu.

Vynález se týká způsobu stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevněných ocelí v závislosti na teplotě, přímo úměrné růstu střední velikosti částic karbidické fáze.

Při použití ocelí při zvýšených teplotách dochází ke ztrátě plasticity, houževnatosti a k růstu jejich křehkosti. Nejvýznamnějším důvodem ke změně těchto materiálových vlastností a tím ke zhoršení užitečných parametrů, je růst střední velikosti částic precipitačně zpevňující karbidické fáze, neboť tento růst je spojen se zmenšováním počtu částic, zvětšováním jejich střední vzdálenosti, a tím se snížením pevnostních vlastností. Nejprokazatelněji se zvětšení vzdálenosti částic l projeví na snížení precipitačního zpevnění δ_p , a to ve zjednodušení podle vztahu $\delta_p = k_1/l$, kde k_1 je konstanta úměrnosti. Vzájemná střední vzdálenost částic l je dána množstvím částic N_v v jednotce objemu a středním poloměrem částic r podle zjednodušeného vztahu $l = (2N_v r)^{-1/2}$. Jestliže se uváží, že při zhrubnutí karbidické fáze, kdy střední poloměr roste na úkor zmenšujících se malých částic, platí $N_v = k_2 r^{-3}$, kde k_2 je konstanta úměrnosti, pak vzájemným dosazením lze prokázat, že příspěvek precipitačního zpevnění, jež tvoří v případě precipitačně zpevněných ocelí významnou část meze kluzu, je nepřímo úměrný střední velikosti částice r podle vztahu $\delta_p = k_2 \sqrt{2} k_1 / r$. Snížování pevnostních vlastností i dalších mechanických vlastností v souvislosti s růstem střední velikosti částic precipitačně zpevňující karbidické fáze bylo již mnohokrát prokázáno. Rychlost růstu střední velikosti karbidů a tedy zprostředkovaně i relativní rychlost degradace mechanických vlastností je závislá především na typu karbidické fáze, na difuzní rychlosti a koncentraci karbidotvorného kovu precipitačně zpevňující karbidické fáze a na koncentraci uhlíku v oceli.

Dosavadní praxe při stanovování rychlosti růstu střední velikosti karbidických částic při rozdílných teplotách a tím i relativní rychlost degradace mechanických vlastností je založena na rozsáhlém opakovaném proměřování částic před a po dlouhodobém žíhání minimálně při dvou teplotách T_1 a T_2 , přičemž pro zvýšení přesnosti je toto proměřování částic včetně dlouhodobého žíhání zapotřebí provést pro větší počet teplot. Rychlost růstu střední velikosti částic a tím i relativní rychlost degradace mechanických vlastností pro libovolnou teplotu T_x se stanoví podle vztahu

$$\dot{r}_x = \dot{r}_1 \cdot \exp \frac{-Q_{ef}(T_1 - T_x)}{R \cdot T_1 \cdot T_x}$$

kde $\dot{r}_x$ je rychlost růstu střední velikosti částic při libovolné teplotě T_x

$\dot{r}_1$ je rychlost růstu střední velikosti částic při teplotě dlouhodobého žíhání T_1

T_1 je teplota dlouhodobého žíhání

T_x je libovolná zvolená teplota, pro níž je stanovována relativní rychlost degradace mechanických vlastností

R je plynová konstanta $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$

Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu střední velikosti částic

kde pro Q_{ef} platí vztah

$$Q_{ef} = \frac{R T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{\dot{r}_2}{\dot{r}_1}$$

kde Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu velikosti částic

R je plynová konstanta $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$

T_1 je jedna teplota dlouhodobého žíhání

T_2 je druhá teplota dlouhodobého žíhání

$\dot{f}_2$ je rychlost růstu střední velikosti částic při teplotě dlouhodobého žíhání T_2

$\dot{f}_1$ je rychlost růstu střední velikosti částic při teplotě dlouhodobého žíhání T_1

Nevýhodou tohoto postupu je zejména nezbytnost měření velikosti částic před a po dlouhodobém žíhání pro dvě a více teplot, což je velmi pracné a časově náročné. Navíc dlouhodobé žíhání při dvou a více teplotách je náročné na elektrickou energii a obsluhu zařízení. Dosavadní způsob nerespektuje skutečnost, že rychlost růstu střední velikosti částic je významně závislá na koncentraci karbidotvorného kovu a uhlíku v oceli, neboli teplotní závislost rychlosti růstu stanovena dosavadním způsobem vyhovuje pouze pro jednu studovanou tavbu daného chemického složení a pro jiné tavby téhož typu oceli i s nepatrně změněnou koncentrací uhlíku a karbidotvorného kovu precipitačně zpevňující karbidické fáze tato teplotní závislost nevyhovuje a musí se stanovit znovu. Další nevýhodou je, že dosavadní způsob je téměř nepoužitelný pro případ, kdy při provozním využívání oceli dochází ke změně koncentrace uhlíku nebo karbidotvorného kovu v této oceli.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevněných ocelí v závislosti na teplotě, přímo úměrné růstu střední velikosti částic karbidické fáze, podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se nejprve stanoví rychlost růstu střední velikosti částic $\dot{f}_1$ dané precipitačně zpevňující karbidické fáze, a to pouze pro jednu teplotu T_1 , jež se volí v intervalu provozních teplot dané oceli s respektováním charakteru karbidické reakce, která se uplatňuje při hrubnutí této fáze při provozním použití. Dále se provede chemická izolace karbidické fáze oceli a vážením stanoví její podíl v oceli. Difrakční analýzou se určí typ precipitačně zpevňující fáze, stechiometrické koeficienty ν_M a ν_C a karbidotvorný kov, čímž i jeho molekulová hmotnost M_M . Chemickou analýzou oceli se určí celková koncentrace karbidotvorného kovu v oceli $\widehat{C}_M$. Mimoto se chemickou analýzou izolátu stanoví podíl daného karbidotvorného kovu v izolátu s odečtením odpovídající koncentrace daného kovu v izolátu od celkové koncentrace tohoto kovu v oceli se stanoví jeho koncentrace v tuhém roztoku C_M . Z této hodnoty C_M se pomocí známé hodnoty součinu rozpustnosti stanoví koncentrace uhlíku v tuhém roztoku, která pak v součtu s koncentrací uhlíku v dané precipitačně zpevňující fázi vstupuje do závěrečného vztahu pro aktivační energii jako součtová koncentrace uhlíku $\widehat{C}_C$. Poté se podle vztahu

$$\dot{f}_x = \dot{f}_1 \cdot \exp \frac{-Q_{ef}(T_1 - T_x)}{R \cdot T_1 \cdot T_x} \quad (1)$$

kde $\dot{f}_x$ je rychlost růstu střední velikosti částic při teplotě T_x

$\dot{f}_1$ je rychlost růstu střední velikosti částic při libovolné teplotě dlouhodobého žíhání T_1 z intervalu provozních teplot

Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu střední velikosti částic

T_1 je teplota dlouhodobého žíhání v intervalu provozních teplot

T_x je libovolná teplota z intervalu provozních teplot, pro níž je stanovována relativní rychlost degradace mechanických vlastností

R je plynová konstanta $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$

určí rychlost růstu střední velikosti částic $\dot{r}_x$ pro libovolnou teplotu T_x , přičemž pro efektivní aktivační energii rychlosti růstu střední velikosti částic platí

$$Q_{ef} = Q_D + \frac{P \cdot \Delta H_K}{\sum_{i=0}^{\sqrt{C}} \binom{\sqrt{C}}{i} \cdot \binom{\sqrt{M}}{M-i} \cdot \binom{\sqrt{C}}{C-i} \cdot \binom{\sqrt{M}}{M-i} \cdot \left(\frac{\sqrt{C}^M}{\sqrt{M}^M} \cdot \frac{\sqrt{C}^{C-i}}{\sqrt{C}^C} - \frac{\sqrt{C}^M}{\sqrt{M}^M} \cdot \frac{\sqrt{C}^C}{\sqrt{C}^C} \right)} \quad (2)$$

kde Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu střední velikosti částic

Q_D je známá hodnota aktivační energie difuze karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

P je známá hodnota rovnovážného součinu rozpustnosti dané karbidické fáze

ΔH_K je známá hodnota entalpie tvorby dané karbidické fáze z tuhého roztoku hodnocené oceli

$\sqrt{C}$ je stechiometrický koeficient uhlíku dané karbidické fáze

$\binom{\sqrt{C}}{i}$ je symbol pro binomické koeficienty

$\sqrt{M}$ je stechiometrický koeficient karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

M_C je molekulová hmotnost uhlíku

M_M je molekulová hmotnost karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

C_M je koncentrace karbidotvorného kovu v tuhém roztoku hodnocené oceli

$\hat{C}_M$ je součet koncentrace kovu v tuhém roztoku a kovu v dané karbidické fázi

$\hat{C}_C$ je součet koncentrace uhlíku v tuhém roztoku a v dané karbidické fázi

i je přirozené číslo vzrůstající od 0 až po horní hranici $\sqrt{C}$

Pro skupinu taveb téhož typu oceli s rozdílnými koncentracemi karbidotvorného kovu precipitačně zpevňující karbidické fáze a uhlíku se stanoví jak výchozí hodnota rychlosti růstu střední velikosti částic tak difrakční analýza izolátu pouze pro jedinou tavbu z této skupiny.

K výhodám způsobu stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevněných ocelí podle vynálezu pro libovolnou teplotu patří podstatně menší pracnost při vyhodnocování velikosti částic, úspora energie, neboť postačí jediné dlouhodobé žíhání při jediné teplotě. Další významná přednost způsobu dle vynálezu spočívá v možnosti stanovit rychlost růstu středních velikostí částic nejen pro různé teploty, ale i pro tavby sice téhož typu oceli, avšak s rozdílnými koncentracemi uhlíku a karbidotvorného kovu dané precipitačně zpevňující karbidické fáze. V takovém případě postačí pomocí chemické analýzy stanovit koncentraci uhlíku a karbidotvorného kovu precipitačně zpevňující karbidické fáze v oceli a v dané fázi. Způsob dle vynálezu s výhodou použít i pro případy, kdy ke změně koncentrace uhlíku a karbidotvorného kovu dochází v průběhu pracovního využívání oceli, což jinými způsoby nelze provést. Ke změně koncentrace těchto prvků může dojít zejména působením okolního pracovního prostředí jako například v tekutém sodíku. Způsob i ve velmi zjednodušeném provedení poskytuje citlivě obraz o relativní rychlosti degradace mechanických vlastností ocelí při rozdílných pracovních teplotách.

Dále uvádíme konkrétně příklad provedení způsobu dle vynálezu.

Ocel obsahující v hmotnostním množství 0,13 % uhlíku, 0,59 % manganu, 0,29 % křemíku, 0,017 % fosforu, 0,029 % síry, 0,65 % chromu, 0,53 % molybdenu, 0,33 % vanadu, 0,02 % niobu a zbytek železo byla po provozním tepelném zpracování ve výchozím stavu krátkodobě žháná 100 hodin při teplotě 650 °C. V tomto stavu vzorku oceli byly proměřeny velikosti částic vyskytující se precipitačně zpevňující karbidické fáze, a to karbidu vanadu typu V_4C_3 , a aritmetickým průměrováním byla stanovena střední velikost částic před dlouhodobým žháním. Poté byl vzorek - z praktických důvodů uchování dokladu o karbidické fázi před dlouhodobým žháním jen část vzorku, nebo jiný vzorek téže tavby, téhož chemického složení a po stejném tepelném zpracování - dlouhodobě žhán při teplotě shodné s teplotou krátkodobého žhání, to jest 650 °C po dobu 2 000 hodin. Obdobně jako u vzorku před dlouhodobým žháním byly poté proměřeny velikosti částic a stanovena jejich střední velikost. Z takto získaných dvou středních velikostí částic byla určena rychlost růstu střední velikosti částic karbidické fáze dané oceli při teplotě 650 °C, a to $\dot{r}_{650^\circ C} = 0,003 \text{ nm h}^{-1}$. Dále bylo rentgenografickou analýzou potvrzeno, že se jedná o karbidickou fázi V_4C_3 , čímž byly dány následující hodnoty. Stechiometrické koeficienty se rovnají $V_M = 4$, $V_C = 3$, molekulové hmotnosti jsou $M_M = 51$, $M_C = 12$, entalpie tvorby dané karbidické fáze $\Delta H_K = 539,736 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rovnovážný součin rozpustnosti pro danou karbidickou fázi činí podle literatury a experimentálního ověření pro teplotu 650 °C $P = 2,62 \cdot 10^{-14}$ a aktivační energie difuze vanadu $Q_D = 259,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Z chemické analýzy oceli a izolátu z této oceli ze vzorku před dlouhodobým žháním byly získány tyto výsledky a závěry. Koncentrace vanadu v oceli je $\hat{C}_M = 0,33$ hmotnostních %, koncentrace vanadu v dané karbidické fázi je 0,30 hmotnostních %. Toto množství vanadu váže v karbidické fázi 0,052 9 hmotnostních % uhlíku a koncentrace vanadu v tuhém roztoku této oceli je $C_M = 0,33 - 0,30 = 0,03$ hmotnostních %. Jelikož pro rovnovážný součin rozpustnosti dané fáze platí $P = C_M^4 \cdot C_C^3$, pak z toho vyplývá, že koncentrace uhlíku v tuhém roztoku této oceli v daném stavu je $C_C = 3,18 \cdot 10^{-3}$ hmotnostních %. Součet koncentrace uhlíku v dané karbidické fázi a v tuhém roztoku této oceli je $\hat{C}_C = 5,29 \cdot 10^{-2} + 3,18 \cdot 10^{-3} = 5,6 \cdot 10^{-2}$ hmotnostních %, ostatní uhlík je obsažen v jiných fázích a na růst dané precipitačně zpevňující fáze nemá významný vliv. Binomický koeficient pro $i = 0$ je $\binom{3}{0}$ roven 1, pro $i = 1$ je $\binom{3}{1}$ roven 3, pro $i = 2$ je $\binom{3}{2}$ roven 3 a pro $i = 3$ je $\binom{3}{3}$ roven 1. S uplatněním uvedených hodnot a vztahu (2) se určí hodnota efektivní aktivační energie střední velikosti karbidické fáze $Q_{ef} = 324,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Rychlost růstu střední velikosti částice dané precipitačně zpevňující karbidické fáze při libovolné teplotě z intervalu provozních teplot této oceli T_x , a tím i relativní rychlost degradace mechanických vlastností se stanoví podle vztahu (1).

a) Pro případ $T_x = 700^\circ C$ a $\dot{r}_{650^\circ C} = 0,003 \text{ nm h}^{-1}$, jak bylo stanoveno, $\dot{r}_{700^\circ C} = 0,026 \cdot 3 \text{ nm h}^{-1}$

b) Pro případ $T_x = 600^\circ C$ a $\dot{r}_{650^\circ C} = 0,003 \text{ nm h}^{-1}$, jak bylo stanoveno, $\dot{r}_{600^\circ C} = 0,000 \cdot 3 \text{ nm h}^{-1}$

Rychlosti růstu střední velikosti částic pro obě teploty stanovené způsobem podle vynálezu nevykazují rozdílu proti hodnotám určeným experimentálně. Relativní rychlost degradace mechanických vlastností při teplotě 700 °C vzhledem k rychlosti degradace při teplotě 650 °C je 8,76, relativní rychlost degradace mechanických vlastností při teplotě 600 °C vzhledem k rychlosti degradace při teplotě 650 °C je 0,1.

Široké použití způsobu stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevňených ocelí podle vynálezu je v energetickém a chemickém strojírenství, při vývoji ocelí, predikci dlouhodobých vlastností, zejména pak v případech, kdy dochází ke změně koncentrace uhlíku a karbidotvorných kovů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností precipitačně zpevněných ocelí přímo úměrné růstu střední velikosti částic karbidické fáze v závislosti na teplotě, vyznačující se tím, že se u vzorku studovaného typu oceli nejprve stanoví rychlost růstu střední velikosti částic f_1 dané karbidické fáze při libovolné teplotě T_1 z intervalu provozních teplot této oceli, dále se provede chemická izolace karbidické fáze oceli a vážením stanoví její podíl v oceli, poté se difrakční analýzou určí typ precipitačně zpevňující karbidické fáze, stechiometrické koeficienty uhlíku a karbidotvorného kovu ν_M, ν_C a karbidotvorný kov, čímž i molekulová hmotnost tohoto kovu M_M , a chemickou analýzou oceli určí koncentrace daného karbidotvorného kovu v oceli $\hat{C}_M$, načež se chemickou analýzou izolátu stanoví podíl daného karbidotvorného kovu v izolátu a odečtením odpovídající koncentrace daného kovu v izolátu od celkové koncentrace tohoto kovu v oceli se stanoví koncentrace daného karbidotvorného kovu v tuhém roztoku C_M , z této hodnoty se pak pomocí známé hodnoty součinu rozpustnosti stanoví i koncentrace uhlíku v tuhém roztoku, poté se podle vztahu

$$f_x = f_1 \cdot \exp \frac{-Q_{ef}(T_1 - T_x)}{R \cdot T_1 \cdot T_x}$$

kde f_x je rychlost růstu střední velikosti částic při teplotě T_x

f_1 je rychlost růstu střední velikosti částic při libovolné teplotě dlouhodobého žíhání T_1 z intervalu provozních teplot

Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu střední velikosti částic

T_1 je teplota dlouhodobého žíhání v intervalu provozních teplot

T_x je libovolná teplota z intervalu provozních teplot, pro níž je stanovována relativní rychlost degradace mechanických vlastností

R je plynová konstanta $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ určí rychlost růstu střední velikosti částic f_x pro libovolnou teplotu T_x , přičemž pro efektivní aktivační energii rychlosti růstu střední velikosti částic platí

$$Q_{ef} = Q_D + \frac{P \cdot \Delta H_K}{\sum_{i=0}^{\nu_C} \binom{\nu_C}{i} \cdot C_M^{\nu_M} (\nu_C - i) \cdot (\nu_M + \nu_C - i) \cdot \left(\frac{\nu_C^{\nu_C}}{\nu_M^{\nu_M}} \right)^{-i} \left(\frac{\nu_C}{\nu_M} - \frac{\nu_C^{\nu_C}}{M^{\nu_M}} \cdot \hat{C}_M \right)^i}$$

kde Q_{ef} je efektivní aktivační energie rychlosti růstu střední velikosti částic

Q_D je známá hodnota aktivační energie difuze karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

P je známá hodnota rovnovážného součinu rozpustnosti dané karbidické fáze

ΔH_K je známá hodnota entalpie tvorby dané karbidické fáze z tuhého roztoku hodnocené oceli

ν_C je stechiometrický koeficient uhlíku dané karbidické fáze

$\binom{\nu_C}{i}$ je symbol pro binomické koeficienty

ν_M je stechiometrický koeficient karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

M_C je molekulová hmotnost uhlíku

M_M je molekulová hmotnost karbidotvorného kovu dané karbidické fáze

C_M je koncentrace karbidotvorného kovu v tuhém roztoku hodnocené oceli

$\widehat{C}_M$ je součet koncentrace kovu v tuhém roztoku a kovu v dané karbidické fázi

$\widehat{C}_C$ je součet koncentrace uhlíku v tuhém roztoku a v dané karbidické fázi

i je přirozené číslo vzrůstající od 0 až po horní hranici $\sqrt{C}$.

2. Způsob stanovení relativní rychlosti degradace mechanických vlastností podle bodu 1 vyznačený tím, že pro skupinu taveb téhož typu oceli s rozdílnými koncentracemi karbidotvorného kovu precipitačně zpevňující karbidické fáze a uhlíku se stanoví výchozí hodnota rychlosti růstu střední velikosti částic a provede difrakční analýza izolátu pouze pro jedinou tavbu z této skupiny.