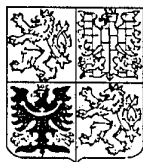


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **4371-90**

(22) Přihlášeno: 10. 09. 90

(40) Zveřejněno: 18. 03. 92

(47) Uděleno: 07. 02. 95

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12. 04. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 22 C 38/18

C 22 C 38/22

C 22 C 38/24

(73) Majitel patentu:

Vítkovice, a.s., Ostrava, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Foldyna Václav ing. DrSc., Ostrava-Poruba,
CZ;

Jakobová Anna ing., Ostrava-Poruba, CZ;

(54) Název vynálezu:

Modifikovaná chromová ocel

(57) Anotace:

Ocel, zejména pro tvářené součásti energetického a chemického průmyslu, obsahující kromě železa a obvyklých doprovodných prvků a nečistot v % hmot. 0,05 až 0,25 % uhlíku, stopy až 1 % manganu, stopy až 1 % křemíku, stopy až 0,8 % niklu, 8 až 12,5 % chromu, 0,8 až 1,2 % molybdenu a 0,05 až 0,4 % vanadu, dále obsahuje stopy až 0,030 % hliníku, stopy až 0,1 % titanu a stopy až 0,05 % dusíku při současné platnosti vztahu $N - (0,52 Al + 0,29 Ti) \geq 0,010$, kde značí: N, Al, Ti - celkové obsahy dusíku, hliníku a titanu v oceli (v % hmot.).

Modifikovaná chromová ocel

Vynález se týká modifikované chromové oceli pro tvářené součásti, jako jsou například trubky, výkovky a plechy, které se používají pro vysoce namáhané části energetických a chemických zařízení, pracujících za zvýšených teplot do 600 až 625 °C.

Pro vysoce namáhané části energetických a chemických zařízení, které jsou dlouhodobě vystaveny creepovému namáhání, se dosud používají modifikované chromové oceli typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo, 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo - V a typu 0,20 % C - 12 % Cr - 1 % Mo - V. Ocel typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo obsahuje stopy až 0,15 % uhlíku, 0,3 až 0,6 % manganu, 0,25 až 1 % křemíku, stopy až 0,030 % fosforu, stopy až 0,30 % síry, 8 až 10 % chromu a 0,9 až 1,1 % molybdenu, ocel typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo-V obsahuje 0,06 až 0,15 % uhlíku, 0,3 až 0,6 % manganu, 0,25 až 1 % křemíku, stopy až 0,030 % fosforu, stopy až 0,030 % síry, 8 až 10 % chromu, 0,9 až 1,1 % molybdenu a 0,09 až 0,20 % vanadu, přičemž ocel typu 0,20 % C - 12 % Cr - 1 % Mo-V obsahuje 0,177 až 0,23 % uhlíku, 0,5 až 1 % manganu, 0,25 až 0,60 % křemíku, stopy až 0,035 % fosforu, stopy až 0,035 % síry, 0,3 až 0,8 % niklu, 10 až 12,5 % chromu, 0,8 až 1,2 % molybdenu a 0,20 až 0,35 % vanadu. Tyto shora uvedené ocele, jejichž chemické složení je vyjádřeno v procentech hmot., zbytek železo a obvyklé doprovodné prvky a nečistoty, jsou charakterizované mechanickými vlastnostmi při 20 °C a středními a minimálními hodnotami meze pevnosti při tečení za 100 000 hodin, které jsou zřejmé z této tabulky, kde minimální hodnoty jsou uváděny v závorkách a jsou o 20 % nižší než střední hodnoty.

Ocel typu	R_m	R_e	A_5	KCU3	$R_{mT}/10^5$	[MPa]
	[MPa]		[%]	[J.cm ⁻²]	550 °C	600 °C
0,20% C - 12% Cr - - 1% Mo-V	686 až 883	min. 490	min. 16	min. 59	139 (111,2)	63 (50,4)
0,12% C - 9% Cr - - 1% Mo-V	540 až 740	min. 390	min. 18	min. 70	106 (84,8)	47 (37,6)
0,12% C - 9% Cr - - 1% Mo	490 až 740	min. 390	min. 18	min. 70	78 (62,4)	34 (27,2)

Modifikované chromové ocele pro tvářené součásti se vyznačují bainitickou, bainiticko-martenzitickou nebo martenzitickou strukturou s minimálním obsahem feritu - delta do 5 %, popřípadě lokálně do 10 %. Na precipitačním zpevnění oceli typu CrMoV se vedle částic karbidu $M_{23}C_6$ podílejí i velmi jemné částice karbonitridu vanadu, jejichž přítomnost ve struktuře je příčinou zlepšení žárupevných vlastností ocelí typů 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo-V a 0,20 % C - 12 % Cr - 1 % Mo-V ve srovnání s ocelmi typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo bez vanadu. Protože částice karbonitridu vanadu jsou svým složením velmi blízké nitridu vanadu, podmínkou pro precipitaci těchto částic při popouštění a zejména

v průběhu vysokoteplotní expozice je dostatečný obsah dusíku v tuhém roztoku.

Nevýhodou modifikovaných chromových ocelí je, že není určen vzájemný vztah mezi obsahy hliníku, titanu a dusíku v oceli, kde při vysokém obsahu hliníku a titanu a nízkém obsahu dusíku v oceli vznikají ve struktuře velké částice nitridů hliníku AlN , popřípadě nitridů titanu TiN , které zabraňují vzniku jemné fáze karbonitridu vanadu. Jestliže ve struktuře není přítomen karbonitrid vanadu, nedosáhne se očekávané žárupevnosti modifikovaných chromových ocelí. Přítomnost velkých částic nitridů hliníku AlN a nitridů titanu TiN nemá příznivý vliv na žárupevné vlastnosti, naopak má nepříznivý vliv na plastické vlastnosti za normálních i zvýšených teplot.

Také je nevýhodou, že rozptyl středních hodnot meze pevnosti při tečení převyšuje značně přípustný rozptyl $\pm 20\%$, přičemž v některých případech mohou být zjištěné střední hodnoty této meze pevnosti až o 50% nižší.

Uvedené nevýhody odstraňuje modifikovaná chromová ocel, zejména pro tvářené součásti energetického a chemického průmyslu, podle vynálezu, která obsahuje v procentech hmot. $0,05$ až $0,25\%$ uhlíku, stopy až 1% manganu, stopy až 1% křemíku, stopy až $0,8\%$ niklu, 8 až $12,5\%$ chromu, $0,8$ až $1,2\%$ molybdenu a $0,05$ až $0,4\%$ vanadu, zbytek železo a obvyklé doprovodné prvky a nečistoty.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že tato ocel dále obsahuje stopy až $0,030\%$ hliníku, stopy až $0,1\%$ titanu a stopy až $0,05\%$ dusíku při současné platnosti vztahu

$$N - (0,52 \text{ Al} + 0,29 \text{ Ti}) \geq 0,010,$$

kde značí:

N , Al , Ti - celkové obsahy dusíku, hliníku a titanu v oceli (v $\%$ hmot.).

Výhodou modifikované chromové oceli podle vynálezu je zamezení vzniku částic nitridu hliníku ve struktuře, které mají negativní účinek na mez pevnosti při tečení a na plasticitu materiálu za normálních i zvýšených teplot. Respektováním shora uvedeného vztahu se naopak podporuje vylučování jemných částic karbonitridu vanadu, jejichž přítomnost ve struktuře oceli je zárukou dosažení požadovaných žárupevných i plastických vlastností všech vyráběných taveb a snížení rozptylu středních hodnot meze pevnosti při tečení. Tyto uvedené skutečnosti přispívají ke zvýšení spolehlivosti tvářených součástí, používaných zejména pro tlaková zařízení, pracující za zvýšených teplot v energetickém a chemickém průmyslu.

K bližšímu objasnění vynálezu se dále uvádějí tyto dva příklady:

Příklad 1

V ocelárně byla vyrobena experimentální tavba modifikované chromové oceli typu $0,20\% \text{ C} - 12\% \text{ Cr} - 1\% \text{ Mo-V}$ o chemickém

složení 0,19 % uhlíku, 0,74 % manganu, 0,42 % křemíku, 0,029 % fosforu, 0,016 % síry, 12,5 % chromu, 0,45 % niklu, 1,08 % molybdenu, 0,21 % vanadu, 0,013 % hliníku, 0,004 % titanu a 0,031 % dusíku, vyjádřeno v procentech hmot., zbytek železo a obvyklé doprovodné prvky a nečistoty, z níž byly vyrobeny bezešvé trubky, u kterých po normalizačním žíhání a popouštění bylo dosaženo jak požadovaných základních mechanických vlastností při 20 °C, tak i očekávaných středních hodnot meze pevnosti při tečení za 100 000 hodin a minimální rychlost creepu, jak dokazuje tato tabulka.

R_m	R_e	KCU3	$R_{mT}/10^5$	[MPa]	Min. rychlost creepu [s^{-1}]	
[MPa]	[J/cm ²]		550 °C	600 °C	575 °C/100 MPa	600 °C/60 MPa
830	628	102	130	51	$2,49 \cdot 10^{-10}$	$0,96 \cdot 10^{-10}$

Podmínku pro dosažení očekávané žárupevnosti oceli zaručuje minimální obsah dusíku v tuhém roztoku, který podle vynálezu je dán vztahem

$$N - (0,52 Al + 0,29 Ti) \geq 0,010,$$

kde po dosazení celkových obsahů jednotlivých prvků do tohoto vzorce a provedeném výpočtu je pro shora uvedenou tavbu charakteristická hodnota 0,02308, která je vyšší než 0,010, čímž tato tavba splňuje podmínku pro dosažení očekávané žárupevnosti pro bezešvé trubky z oceli typu 0,20 % C - 12 % Cr - 1 % Mo-V.

Příklad 2

Pro srovnání byla vyrobena experimentální tavba modifikované chromové oceli stejného typu, ale o chemickém složení 0,20 % uhlíku, 0,84 % manganu, 0,41 % křemíku, 0,022 % fosforu, 0,014 % síry, 11,65 % chromu, 0,52 % niklu, 0,95 % molybdenu, 0,28 % vanadu, 0,048 % hliníku, 0,005 % titanu a 0,017 % dusíku, vyjádřeno v % hmot., zbytek železo a obvyklé doprovodné prvky a nečistoty, z níž byly také vyrobeny bezešvé trubky, u kterých po normalizačním žíhání a popouštění bylo sice dosaženo požadovaných mechanických vlastností při 20 °C při současném splnění dosavadních požadavků z hlediska chemického složení, ale zároveň byly experimentálně zjištěny i hodnoty meze pevnosti při tečení za 100 000 hodin, které byly hluboko pod minimálními středními hodnotami meze pevnosti při tečení, přičemž střední hodnota meze pevnosti při tečení při 550 °C za 10^5 hodin odpovídala očekávané mezi pevnosti při tečení oceli typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo, což je zřejmé i z této tabulky.

R_m	R_e	KCU3	$R_{mT}/10^5$	[MPa]	Min. rychlost creepu [s^{-1}]	
[MPa]	[J/cm ²]		550 °C	600 °C	575 °C/100 MPa	600 °C/60 MPa
772	571	80	82,8	42,6	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$

Pro tuto tavbu modifikované chromové oceli je po dosazení celkových obsahů jednotlivých prvků do shora uvedeného vzorce a provedeném výpočtu charakteristická hodnota - 0,009, která je nižší než 0,010. Tím tato tavba nesplňuje podmínku pro dosažení očekávané žárupevnosti pro bezešvé trubky z 12% chromové oceli modifikované molybdenem a vanadem (typ 0,20 % C - 12 % Cr - 1 % Mo-V), protože když při nízkém obsahu dusíku v oceli a relativně vysokém obsahu hliníku a titanu se změni uvedená nerovnost tak, že je menší nebo rovná číslu 0, klesne žárupevnost trubek na úroveň tvářených součástí, vyrobených z modifikované chromové oceli bez vanadu, a to typu 0,12 % C - 9 % Cr - 1 % Mo.

Modifikované chromové oceli podle vynálezu je možno použít zejména pro tlaková zařízení tepelných elektráren, jako například pro kotle fluidního spalování a dále pro zařízení jaderných elektráren.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Modifikovaná chromová ocel, zejména pro tvářené součásti energetického a chemického průmyslu, obsahující 0,05 až 0,25 % uhlíku, stopy až 1 % manganu, stopy až 1 % křemíku, stopy až 0,8 % niklu, 8 až 12,5 % chromu, 0,8 až 1,2 % molybdenu a 0,05 až 0,4 % vanadu, vyjádřeno v procentech hmot., zbytek železo a obvyklé doprovodné prvky a nečistoty, v y z n a č u j í c í s e t í m, že dále obsahuje stopy až 0,030 % hliníku, stopy až 0,1 % titanu a stopy až 0,05 % dusíku, při současné platnosti vztahu

$$N - (0,52 \text{ Al} + 0,29 \text{ Ti}) \geq 0,010,$$

kde značí:

N, Al, Ti - celkové obsahy dusíku, hliníku a titanu v oceli v % hmot.

Konec dokumentu
