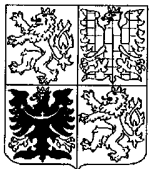


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **25.03.1997**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.04.1996**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1996/19614407**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.02.2000**
(Věstník č. 2/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/CH97/00123**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO97/39158**

(21) Číslo dokumentu:

1998 - 3220

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:
C 22 C 38/38

(71) Přihlašovatel:
ABB RESEARCH LTD., Zürich, CH;

(72) Původce:
Ernst Peter, Stadel, CH;
Uggowitz Peter, Ottenbach, CH;
Speidel Markus, Birmenstorf, CH;
Steins Reiner, Zürich, CH;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
110 00;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Martenzitická austenitická ocel

(57) Anotace:

Martenziticko-austenitická ocel obsahuje v % hmotnostních 8 až 15 % chromu, 0,5 až 2,5 % molybdenu, až 2 % wolframu, 4 až 10 % kobaltu, 0,5 až 6 % niklu, 2,5 až 8 % manganu, 0,1 až 1,0 % vanadu, 0,05 až 0,25 % dusíku, až 0,2 % uhlíku, zbytek tvoří železo s nečistotami. Tato martenziticko-austenitická ocel může být zejména použita jako materiál pro rotory nebo rotorové kotouče plynových turbín při teplotách nad 450 °C. Dvoufázové martenziticko-austenitické struktury je dosaženo tepelným zpracováním popouštěné vyžíhané a zakalené ocelové struktury v rozmezí teplot 550 °C až 650 °C.

CZ 1998 - 3220 A3

01-1998-98-Če

Martenziticko-austenitická ocel

Oblast techniky

Vynález se týká martenziticko-austenitické ocele, zejména pro použití jakožto materiálu pro deformačně namáhané konstrukční díly plynových turbín.

Dosavadní stav techniky

Dnešní stav techniky představuje použití zušlechtitelných chromových ocelí jakožto materiálu pro součásti tepelných elektráren, zejména jako materiálu pro rotory nebo rotorové kotouče. Oproti superslitinám na bázi niklu se vyznačují zušlechtitelné chromové ocele lepší možností zkoušení bez porušení materiálu. Nadto mají poměrně nízké koeficienty tepelné roztažnosti a vysokou tepelnou vodivost; toto zvyšuje odpor proti teplotní únavě. Zušlechtěné ocele nedosahují však při teplotách nad 450° C potřebných požadavků ohledně žárupevnosti, odolnosti proti tečení a houževnatosti.

Je známa zušlechtěná martenzitická ocel s označením X12CrNiMo12. Tato ocel obsahuje vedle železa 0,10-0,14 % C, 0,10-0,40 % Si, 0,5-0,9 % Mn, 11-12 % Cr, 2-2,6 % Ni, 1,3-1,8 % Mo, 0,2-0,35 % V, 0,02-0,05 % N a obvyklé nečistoty. Tato ocel vykazuje v teplotní oblasti pod 450° C poměrně vysokou mez průtažnosti za tepla a poměrně vysokou

odolnost proti tečení. Při teplotách nad 450° C je však mez průtažnosti za tepla a odolnost proti tečení nedostačující. Vzhledem k tomu vykazuje ocel při vyšších teplotách nezanedbatelný sklon ke zkřehnutí.

Z EP-A-481 377 je známa vysocepevná martenziticko-austenitická ocel se složením v % hmot a to 10 až 17 % chromu, méně než 4 % molybdenu, až 4 % kobaltu, až 8 % niklu, až 10 % manganu, až 1 % vanadu, až 0,3 % dusíku, až 0,15 % uhlíku, až 6 % křemíku, až 4 % mědi, zbytek železo a nečistoty.

Podstata vynálezu

Úloha vynálezu spočívá v tom, navrhnout martenziticko-austenitickou ocel k použití pro rotory nebo rotorové kotouče plynových turbín s postačující žárupevností a houževnatostí v teplotní oblasti od 450° C do nejméně 550° C.

Podle vynálezu je tato úloha vyřešena pomocí znaků prvního nároku.

Jádrem vynálezu je vytvoření velmi jemné dvoufázové mikrostruktury, sestávající z popuštěného martenzitu a termodynamicky stabilního austenitu. Ocel sestává v podstatě z 8 až 15 % chromu, 4 až 10 % kobaltu, 2,5 až 8 % manganu, 0,5 až 6 % niklu, 0,5 až 2,5 % molybdenu, až 2 % wolframu, 0,1 až 0,5 % vanadu, 0,05 až 0,2 % uhlíku, 0,05 až 0,25 % dusíku, zbytek železo a obvyklé tavením podmíněné nečistoty.

Výhody vynálezu spočívají zejména v tom, že ocel vytvořená s duplexní strukturou vykazuje také při teplotách

nad 450° C vysokou mez průtažnosti za tepla a vysokou odolnost proti tečení a na základě své vysoké strukturní stability vykazuje dále nepatrný sklon ke zkřehnutí.

Další výhodná provedení vyplývají ze závislých nároků.

Ocel navržená k použití podle vynálezu obsahuje v podstatě v % hmotnostních 8 až 15 % chromu, 4 až 10 % kobaltu, 2,5 až 8 % manganu, 0,5 až 6 % niklu, 0,5 až 2,5 % molybdenu, až 2 % wolframu, 0,1 až 1 % vanadu, 0,05 až 0,2 % uhlíku a 0,05 až 0,25 % dusíku a může být vyrobena odléváním nebo práškovou metalurgií.

Známé používané 9-12 % chromové ocele dosahují své žáruvzdornosti popřípadě odolnosti proti tečení stabilizačním působením nejjemnějších vyloučenin na dislokační síti v popuštěném martenzitu. U oceli navržené pro použití podle vynálezu přistupuje k jemným vyloučeninám pravidelná plošně centrovaná fáze (austenit), která na základě nepatrné samodifuze a tvorbou fázového rozhraní přispívá ke zvýšení žárupevnosti a odolnosti proti tečení. Martenzitické ocele s austenitem jakožto dvojfází zlepšující tečení jsou v technice známy. Oproti oceli podle vynálezu se však odlišují v tom, že podíl austenitu není termodynamicky stabilní a tím je dána vysoká náchylnost k tepelné únavě.

Následně jsou uvedena obzvláště výhodná množství pro každý prvek a důvody k volbě rozmezí jednotlivých složek slitiny podle vynálezu.

Prostřednictvím chromu rozpuštěného v tuhém roztoku je zvýšen oxidační odpor. Tvořením hexagonálních nitridů chromu

může chrom také přispívat ke zlepšení odolnosti proti tečení. Aby toho bylo dosaženo, je nutné nejmenší množství chromu od 8 % hmotnostních. Obsah chromu by však neměl být vyšší než 15 % hmotnostních, neboť jinak dochází k tvorbě δ -ferritů, což sebou přináší snížení houževnatosti a odolnosti proti vysokým teplotám. Účelné rozmezí obsahu chromu činí tedy od asi 8 do 18 % hmotnostních, s výhodou od 9 do 12 % hmotnostních, zejména asi 10 % hmotnostních.

Mangan v předkládané oceli obzvláště účinně zvyšuje rozpustnost dusíku v austenitu. Aby při popouštěcím žíhání došlo k rozpuštění stabilních nitridů hexagonálního typu $(Cr, V)_2N$ a kubického typu $(V, Cr)N$, je zapotřebí minimální obsah manganu od 2,5 % hmotnostních. Při popouštěcím procesu je mangan zkoncentrován v tvořícím se austenitu a snižuje v rozhodující míře svoji martenziticko-startovací teplotu, to znamená mangan stabilizuje austenit. Také z tohoto důvodu má obsah manganu činit nejméně 2,5 % hmotnostních. Množství manganu by však nemělo překročit 8 % hmotnostních, neboť slitina není zcela austenitická. Účelné rozmezí obsahu manganu činí tedy od asi 2,5 % do 8 % hmotnostních, výhodně od 3,5 do 6,5 % hmotnostních a zejména asi 5 % hmotnostních.

Nikl v martenzitických chromových ocelích zvyšuje houževnatost, neboť například účinně redukuje množství δ -ferritu. Podobně jako mangan stabilizuje nikl austenitickou fází v duplexní struktuře. Z tohoto důvodu by mělo být ve slitině minimálně 0,5 % hmotnostních niklu. Nad hodnotou obsahu niklu 6 % hmotnostních je výrazně snižován A_{C3} -bod. Účelné rozmezí obsahu niklu činí tedy od asi 0,5 do 6 % hmotnostních, výhodně od 2 do 5 % hmotnostních a zejména asi 3,7 % hmotnostních.

Kobalt zvyšuje ekvivalent niklu tak dalece, že slitina z taveniny austeniticky ztuhne. Tím je zabráněno efuzi dusíku a tím tvoření pórů. Obsah kobaltu by měl tedy obnášet nejméně 4 % hmotnostní. Obsah kobaltu by ale neměl překročit 10 % hmotnostních, aby slitina ještě vykazovala dostatečně vysokou teplotu A_{c3} . Účelné rozmezí obsahu kobaltu činí tedy od asi 4 do 10 % hmotnostních, výhodně od 5 do 8 % hmotnostních a zejména asi 6 % hmotnostních.

Molybden podporuje odolnost proti popouštění a žáruvzdornost, proto by jeho obsah měl činit nejméně 0,2 % hmotnostních. Obsah molybdenu by však neměl překročit 2,0 % hmotnostních, neboť jinak může dojít k masivnímu tvoření Lavesových fází. Účelné rozmezí obsahu molybdenu činí tedy od 0,5 do 2,5 % hmotnostních, výhodně od 1,0 do 2,0 % hmotnostních a zejména asi 1,5 % hmotnostních.

Wolfram působí podobným způsobem jako molybden. V důsledku nebezpečí tvoření Lavesových fází by neměl jeho obsah překročit 2 % hmotnostní. Proto leží rozmezí obsahu wolframu od 0 do 2 % hmotnostních, výhodně pod 1 % hmotnostní.

Vanad tvoří spolu s dusíkem a nepatrným podílem chromu hustou disperzi koherentních a částečně koherentních kubických nitridů, které rozhodujícím způsobem určují žáruvzdornost a odolnost proti tečení. Měl by být přidán v minimálním množství 0,1 % hmotnostní. Jelikož má ale vanad tendenci podporovat tvoření δ -ferritů, nemělo by být překročeno množství 1,0 % hmotnostních. S výhodou leží rozmezí obsahu vanadu od 0,15 do 0,65 % hmotnostních.

Dusík podporuje v atomárním rozpuštěném stavu bezdifuzní martenzitickou přeměnu z austenitické fáze při ochlazení. Tím je zaručena zušlechtitelnost. Mimoto se tvoří již zmíněné nitridy z vanadem a chromem, popřípadě také s niobem, titanem a tantalem. Dusík by měl být tedy přidán zhruba ve stechiometrických množstvích. Horní hranice 0,25 % hmotnostních by neměla být v důsledku možné efuze dusíku při tuhnutí překročena. Proto činí rozmezí obsahu dusíku od 0,05 do 0,25 % hmotnostních, s výhodou 0,07 až 0,15 % hmotnostních.

Uhlík podporuje spolu s chromem tvorbu karbidů typu $CR_{23}C_6$. Tento karbid odebírá ze základní fáze na základě své stechiometrie více chromu než CR_2N tvořící se v oceli podle vynálezu. Z toho důvodu by neměl obsah uhlíku překročit 0,2 % hmotnostních, s výhodou 0,1 % hmotnostní.

Niob, titan, zirkon a tantal jsou legující prvky, které mohou tvořit spolu s vanadem zvláštní nitridy typu MX. Jejich účinek se zakládá v první řadě na tom, že i v malých příměsích zvyšují stabilitu vyloučenin V(N, C). Při vyšších množstvích je však stabilita nitridů tak vysoká, že při popouštěcím žhání nemohou být rozpuštěny. Z tohoto důvodu je celkový obsah těchto prvků omezen na 0,5 % hmotnostních.

Bor zvyšuje odpor vyloučenin proti zhrubnutí. Jelikož má sklony k segregaci, musí být jeho množství omezeno na 0,02 % hmotnostních.

Co se týče obvyklých nečistot, podmíněných výrobním postupem, neměly by hodnoty obsahu prvků jako fosfor, síra, antimon, cín a arsen překročit hodnoty uvedené v níže uvedené

tabulce 2. Je to nutné z důvodu zamezení křehkosti při popouštění.

Ocel podle vynálezu má martenziticko-austenitickou strukturu, která je získána zušlechťovacím procesem. Zušlechťovací proces sestává z popouštěcího žíhání, kalení a následujícího popouštění.

Popouštěcí žíhání by mělo probíhat v rozmezí teplot $1050^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1250^{\circ}\text{C}$, s výhodou při $1100^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1230^{\circ}\text{C}$ a zejména při 1200°C , aby byly rozpuštěny všechny nitridy typu VN. Tímto popouštěcím zpracováním je dán obsah austenitu a stupeň vytvrzení martenzitické fáze. Aby byl získán požadovaný podíl austenitu od 15 do 45 %, je třeba volit popouštěcí teplotu v rozmezí $550^{\circ}\text{C} \leq T \leq 650^{\circ}\text{C}$, výhodně $580^{\circ}\text{C} \leq T \leq 630^{\circ}\text{C}$.

Příklady provedení vynálezu

V následujícím je příkladně blíže uvedeno jedno obzvláště výhodné provedení shora popsanych slitin, které je označeno jako slitina 817. Složení slitiny 817 je zřejmé z tabulky 1 a z tabulky 2. Tabulka 2 přitom představuje maximální množství možných nečistot.

Po popouštěcím žíhání a zakalení byla slitina při 600°C po dobu 4 hodin popouštěna. Po tomto tepelném zpracování bylo dosaženo dvoufázové martenziticko-austenitické struktury s fázovým podílem austenitu asi 37 % při velikosti fázové oblasti 200 až 300 nm.

Vlastnosti slitiny 817 podle vynálezu jsou v tabulce 3 srovnány s již dříve zmíněnou slitinou X12CrNiMo12.

Podle tabulky 3 se vyznačuje slitina 817 ve srovnání se slitinou X12CrNiMo12 průběžně lepšími vlastnostmi. Vysoká žáruvzdornost a odolnost proti tečení dovolují její použití jako materiálu pro rotory a rotorové kotouče plynových turbín při zvýšených teplotách do 550° C.

Tabulka 1

Prvek	Cr	Mo	W	Co	Ni	Mn	V
Hmot. %	10	0,5	1,5	6,0	3,7	5,0	0,5
Prvek	Nb	Ti	Ta	N	C	Fe	
Hmot. %	≤0,01	0,01	≤0,01	0,12	≤0,01	Zbytek	

Tabulka 2

Prvek	P	S	Sb	Sn	As
Hmot. %	≤0,005	≤0,002	≤0,003	≤0,005	≤0,005

Tabulka 3

Vlastnost	817	X12CrNiMo12
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(RT)$, [MPa]	970	800
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(200^\circ\text{C})$, [MPa]	920	730
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(300^\circ\text{C})$, [MPa]	860	690
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(400^\circ\text{C})$, [MPa]	850	650
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(500^\circ\text{C})$, [MPa]	800	520
Mez průtažnosti $R_{P0,2}(600^\circ\text{C})$, [MPa]	650	-
Tažnost (RT), A_5 [%]	20	12
Rázová vrubová práce, A_V (RT), [J]	80	30-50
FATT ₅₀ [°C]; $A_{V/Hochlage}$, [J]	-30;80	-
Odolnost proti tečení, $R_{m/100000h/500^\circ\text{C}}$, [MPa]	≥300	170

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Martenziticko-austenitická ocel, obsahující v % hmotnostních 8 až 15 % chromu, 0,5 až 2,5 % molybdenu, až 2 % wolframu, 4 až 10 % kobaltu, 0,5 až 6 % niklu, 2,5 až 8 % manganu, 0,1 až 1 % vanadu, 0,05 až 0,25 % dusíku, až 0,2 % uhlíku, zbytek železo s nečistotami a volitelně ještě maximálně 0,02 % baru a/nebo volitelně ještě niob, titan, zirkon a tantal v maximálním celkovém množství 0,5 %.

2. Martenziticko-austenitická ocel podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje v % hmotnostních 9 až 12 % chromu a/nebo 1,0 až 2,0 % molybdenu a/nebo 5 až 8 % kobaltu a/nebo 2 až 5 % niklu a/nebo 3,5 až 6,5 % manganu a/nebo 1 % wolframu a/nebo 0,15 až 0,65 % vanadu a/nebo 0,07 až 0,15 % dusíku a/nebo až 0,1 % uhlíku.

3. Použití martenziticko-austenitické ocele podle jednoho z nároků 1 až 2, jakožto žáruvzdorného materiálu a materiálu odolného proti tečení v tepelných elektrárnách.

4. Způsob tepelného zpracování martenziticko-austenitické ocele podle jednoho z nároků 1 až 2 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ocelová slitina je po popouštěcím žíhání a zakalení popouštěna v rozmezí teplot 550° C až 650° C tak, že vznikne složení s objemovým podílem 20 % až 50 % austenitu.

5. Způsob tepelného zpracování podle nároku 4 v y z n a č u j í c í s e t í m , že ocelová slitina je

podrobena popouštěcímu žíhání v rozmezí teplot
 $1050^{\circ} \text{C} \leq T \leq 1250^{\circ} \text{C}$.