

# PATENTOVÝ SPIS

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1995-2669**  
(22) Přihlášeno: **12.10.1995**  
(30) Právo přednosti: **24.08.1994 US 1994/296047**  
(40) Zveřejněno: **17.04.1996**  
**(Věstník č: 04/1996)**  
(47) Uděleno: **11.03.04**  
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku:  
**12.05.2004**  
**(Věstník č: 5/2004)**

(11) Číslo dokumentu:

**293 486**

**B6**

(13) Druh dokumentu:

(51) Int. Cl. : **7**

**C 22 C 19/05**

(73) Majitel patentu:

Erickson Gary L., Muskegon, MI, US

(72) Původce:

Erickson Gary L., Muskegon, MI, US

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA, a.s., Jivenská 1/1273, Praha  
4, 14021

(54) Název vynálezu:

**Vysoce legovaná slitina na bázi niklu s vysokou  
odolností proti korozi za horka,  
monokrystalický výrobek a monokrystalický  
odlitek**

(57) Anotace:

Toto řešení se týká vysoce legované slitiny na bázi niklu s vysokou odolností proti korozi zahorka obsahující od 14,2 do 15,5 procent hmotnostních chromu, od 2,0 do 4,0 procent hmotnostních kobaltu, od 0,30 do 0,40 procent hmotnostních molybdenu, od 4,0 do 5,0 procent hmotnostních wolframu, od 4,5 do 5,8 procent hmotnostních tantalu, od 0,05 do 0,25 procent hmotnostních niobu, od 3,2 do 3,6 procent hmotnostních hliníku, od 4,0 do 4,4 procent hmotnostních titanu, od 0,01 do 0,06 procent hmotnostních hafnia a zbytek do 100 procent hmotnostních nikl a náhodné nečistoty, přičemž tato vysoce legovaná slitina má číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45. Z této vysoce legované slitiny je možné vyrábět monokrystalické výrobky, které mohou být součástkami pro stroj plynové turbíny. Zvláště výhodně touto součástkou může být lopatka plynové turbíny nebo lamela plynové turbíny.

**CZ 293486 B6**

**Vysoce legovaná slitina na bázi niklu s vysokou odolností proti korozi za horka, monokrystalický výrobek a monokrystalický odlitek**

5    Oblast vynálezu

Tento vynález se týká monokrystalických vysoce legovaných slitin na bázi niklu a obzvláště monokrystalických vysoce legovaných slitin na bázi niklu a výrobků z nich vyrobených se zvýšenou odolností nechráněného materiálu proti korozi za horka pro použití ve strojích plynových turbín.

Dosavadní stav techniky

15    Pokrok v minulých letech v odolnosti kovu vůči teplotě a namáhání u monokrystalických výrobků byl výsledkem pokračujícího vývoje monokrystalických vysoce legovaných slitin, jakož i výsledkem zlepšování slévárenských postupů a strojírenských technologií. Výrobky z těchto monokrystalických vysoce legovaných slitin zahrnují oběžné i rozváděcí turbinové lopatky a lamely, nacházející se v horkých sekčích plynových turbinových strojů. Konstrukční cíle strojů plynových turbín se v průběhu uplynulých desetiletí neměnily. Tyto cíle zahrnují požadavek zvýšení pracovní teploty strojů, zvýšení otáček, hospodárnějšího využití paliva a zvýšení trvanlivosti a spolehlivosti součástek stroje.

25    Předchozí technické pokusy o získání slitin, které by dosáhly těchto konstrukčních cílů pro použití ve strojích průmyslových plynových turbín, jsou obsaženy v americkém patentu US 4 677 035, autorů Fiedler a spolupracovníci, který popisuje monokrystalickou slitinu na bázi niklu, mající v podstatě složení, vyjádřeno v % hmotnostních:

30    8,0 až 14,0 % hmotn. chromu, 1,5 až 6,0 % hmotn. kobaltu, 0,5 až 2,0 % hmotn. molybdenu, 3,0 až 10,0 % hmotn. wolframu, 2,5 až 7,0 % hmotn. titanu, 2,5 až 7,0 % hmotn. hliníku, 3,0 až 6,0 % hmotn. tantalu a zbytek nikl do 100 % hmotnostních. Nicméně slitiny podle tohoto odkazu připravené, ačkoliv mají relativně vysokou pevnost při prodloužené nebo opakovane expozici vysokým teplotám, jsou náchylné k urychlené korozi v prostředí horkých plynů, přičemž tomuto prostředí jsou součástky, vyrobené z těchto slitin vystaveny, když jsou použity v plynových turbínách.

40    Rovněž přihláška vynálezu US 2 153 848 popisuje slitiny na bázi niklu, mající složení v rozmezí: 13 až 15,6 % hmotnostních chromu, 5 až 15 % hmotnostních kobaltu, 2,5 až 5 % hmotnostních molybdenu, 3 až 6 % hmotnostních wolframu, 4 až 6 % hmotnostních titanu, 2 až 4 % hmotnostních hliníku a zbytek do 100 % hmotnostních v podstatě nikl bez zámrnných přídavků uhlíku, boru nebo zirkonu, přičemž tyto slitiny jsou zpracovávány na monokrystaly. Ačkoliv slitiny, připravené podle tohoto odkazu, si činí nárok na zlepšení odolnosti proti korozi za horka, provázené zlepšením vlastnosti pevnosti při tečení, trvá nadále potřeba materiálů typu monokrystalických vysoce legovaných slitin pro použití v průmyslových plynových turbínách, majících lepší kombinaci zvýšené odolnosti proti korozi za horka, odolnosti proti oxidaci, mechanického namáhání, slévatelnosti velkých součástek a odpovídající odezvy na žíhání.

50    Monokrystalické výrobky jsou obecně vyráběny s nízkomodulovou (001) krystalografickou orientací rovnoběžnou se složkou dendritského růstového modelu nebo ukládací osy lopatek. Plošně středové kubické (FCC) monokrystaly vysoce legované slitiny, narostlé ve směru (001), mají ve srovnání s konvenčními slévárenskými polykrystalickými výrobky extrémně dobrou odolnost proti únavě teplem. Jelikož tyto monokrystalické výrobky nemají hranice zrn krystalů, je umožněna konstrukce slitin bez prvků zpevňující hranice krystalu, jako jsou uhlík, bor a zirkonium. Jelikož tyto prvky snižují teplotu tání slitiny, tak jejich podstatné vyloučení z konstrukce slitiny dává, následkem vyšší teploty počátku, větší možnost pro dosažení vysokoteplotní odol-

nosti při mechanické pevnosti, neboť je možno dosáhnout úplnějšího primárního gama tuhého roztoku a úplnější mikrostrukturální homogenizace ve srovnání se směrově ztuhlými (DS) sloupcovitými krystaly a konvenčními slévárenskými materiály.

- 5 Tyto zpracovatelské výhody nejsou nutně zjistitelné, pokud se nepřekročí k mnohostrannému návrhu slitiny. Slitina musí být navržena tak, aby neměla sklon k tvorbě slévárenských defektových útvarů jako jsou „pihy“, šupiny, nepravé krystaly a rekristalizace, zvláště je-li používána na velkorozměrové odlévané součástky. Navíc musí mít slitina odpovídající „okno“ zpracování za horka (číselný rozdíl mezi bodem rozpouštění v primární tuhé fázi slitiny a počáteční teplotou tání), aby bylo umožněno vytvoření téměř úplné rozpustnosti primární gama tuhé fáze. Současně by měla být bilance složení směsi navržena tak, aby poskytovala odpovídající souhrnné inženýrské vlastnosti, potřebných pro provozování strojů plynových turbín. Vybrané vlastnosti, všeobecně konstruktéry strojů plynových turbín považované za důležité, zahrnují: zvýšenou teplotní mez pevnosti při tečení, odolnost proti tepelně–mechanické únavě, rázovou houževnatost, odolnost proti korozi za horka a odolnost proti oxidaci plus proveditelnost povrchové úpravy. Konstruktéři průmyslových turbín zejména požadují jedinečný souhrnnou odolnost proti korozi za horka a odolnosti proti oxidaci, plus dobré dlouhodobé tepelně–mechanické vlastnosti.
- 10 15
- 20 Metalurg, který navrhuje slitinu, se může pokusit zlepšit jednu nebo dvě z těchto navrhovaných vlastností přizpůsobením vyváženosti složení známých vysoce legovaných slitin. Avšak zlepšit více než jednu nebo dvě z navrhovaných vlastností bez učinění významného nebo dokonce hrubého kompromisu v některých ze zbývajících vlastností je extrémně obtížné. Jedinečná vysoce legovaná slitina podle tohoto vynálezu poskytuje výtečný souhrnnou vlastností potřebných pro použití při výrobě monokrystalických výrobků pro montáž do horkých sekcí strojů průmyslových a lodních plynových turbín.
- 25

#### Podstata vynálezu

- 30 Tento vynález se týká vysoce legovaných slitin na bázi niklu odolných proti korozi za horka, obsahujících následující prvky ve složení od 14,2 do 15,5 procent hmotnostních chromu, od 2,0 do 4,0 procent hmotnostních kobaltu, od 0,30 do 0,45 procent hmotnostních molybdenu, od 4,0 do 5,0 procent hmotnostních wolframu, od 4,5 do 5,8 procent hmotnostních tantalu, od 0,05 do 0,25 procent hmotnostních niobu, od 3,2 do 3,6 procent hmotnostních hliníku, od 4,0 do 4,4 procent hmotnostních titanu, od 0,01 do 0,06 procent hmotnostních hafnia a zbytek do 100 procent hmotnostních nikl plus náhodné nečistoty, s číslem fázové stability  $N_{V3B}$  vysoce ligované slitiny menším než 2,45.
- 35

- 40 Ačkoliv náhodné nečistoty by měly být udržovány na nejmenším možném množství, tak vysoce legovaná slitina může rovněž obsahovat od 0 do 0,05 procent hmotnostních uhlíku, od 0 do 0,03 procent hmotnostních boru, od 0 do 0,03 procent hmotnostních zirkonia, od 0 do 0,25 procent hmotnostních rhenia, od 0 do 0,10 procent hmotnostních křemíku a od 0 do 0,10 procent hmotnostních mangantu. Ve všech případech je základním prvkem nikl. Tento vynález poskytuje monokrystalickou vysoce legovanou slitinu, mající zvýšenou odolnost proti korozi za horka, zvýšenou odolnost proti oxidaci a zvýšenou mez pevnosti při tečení.
- 45

Vysoce legovaná slitina podle tohoto vynálezu je vhodná pro výrobu monokrystalických výrobků. Výrobek může být součástkou pro stroj plynové turbíny a součástka zejména může být lopatkou plynové turbíny nebo lamelou plynové turbíny.

- 50 Vysoce legované slitiny podle tohoto vynálezu mají kriticky vyvážené chemické složení slitiny, čehož výsledkem je jedinečný souhrnnou požadovaných vlastností, včetně zvýšené odolnosti proti korozi za horka, přičemž tyto slitiny jsou obzvláště vhodné pro uplatnění v průmyslových a lodních plynových turbínách. Tyto vlastnosti zahrnují výtečnou odolnost nechráněného materiálu proti korozi za horka a výtečnou mez pevnosti při tečení; dobrou odolnost nechráněného materiá-
- 55

lu proti oxidaci; dobrou slévatelnost monokrystalických součástek, obzvláště pro velké součástky lopatek a lamel; dobrou odezvu na rozpouštěcí žíhání; odpovídající odolnost proti rekrytalizaci odlévaných součástek; odpovídající proveditelnost povrchové úpravy součástek a mikrostrukturní stabilitu, jako je dlouhodobá odolnost proti tvorbě nežádoucích křehkých fází, nazývaných 5 topologicky těsně uspořádané (close-packed) fáze (TCP).

Předmětem tohoto vynálezu je poskytnout vysoce legované slitiny a monokrystalické výrobky z nich vyráběné, mající jedinečný souhrn žádaných vlastností, včetně zvýšené odolnosti proti korozi za horka. Dále je předmětem tohoto vynálezu poskytnutí vysoce legovaných slitin a monokrystalických výrobků z nich vyráběných pro použití ve strojích průmyslových a lodních plynových turbín. Tyto a jiné předměty a výhody tohoto vynálezu budou zřejmě těm, kteří mají 10 zkušenosti v této oblasti techniky, z odkazů v následujících popisech výhodných provedení.

### 15 Přehled grafů

Obr. 1 je graf výsledků zkoušek koroze za horka prováděných při třech expozičních teplotách na jednom z provedení tohoto vynálezu a na čtyřech jiných slitinách.

20 Obr. 2 je grafické porovnání dat koroze za horka ze zkoušek prováděných při 732 °C (1350°F) na jednom provedení podle tohoto vynálezu a dvou jiných slitinách.

Obr. 3 je grafické porovnání dat koroze za horka ze zkoušek prováděných při 899 °C (1650°F) na 25 jednom provedení podle tohoto vynálezu a dvou jiných slitinách.

Obr. 4 je grafické porovnání dat namáhání slitiny a dat koroze za horka ze zkoušek prováděných na jednom provedení podle tohoto vynálezu a šesti jiných slitinách.

30 Obr. 5 je grafické porovnání dat oxidace ze zkoušek prováděných při 1000 °C (1832°F) na jednom provedení podle tohoto vynálezu a dvou jiných slitinách.

Obr. 6 je grafické porovnání dat oxidace ze zkoušek prováděných při 1010 °C (1850°F) na jednom provedení podle tohoto vynálezu a dvou jiných slitinách.

35 Obr. 7 je grafické porovnání dat namáhání slitiny a dat koroze za horka ze zkoušek prováděných na jednom provedení podle tohoto vynálezu a šesti jiných slitinách.

Za horka korozi odolná vysoce legovaná slitina na bázi niklu podle tohoto vynálezu obsahuje 40 následující prvky v procentech hmotnostních:

chrom	14,2 až 15,5 %
kobalt	2,0 až 4,0 %
molybden	0,30 až 0,45 %
wolfram	4,0 až 5,0 %
tantal	4,5 až 5,8 %
niob	0,05 až 0,25 %
hliník	3,2 až 3,6 %
titan	4,0 až 4,4 %
hafnium	0,01 až 0,06 %
nikl + náhodné nečistoty	zbytek do 100 % hmotnostních

Tato vysoce legovaná slitina má rovněž číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45. Dále, vynález má kriticky vyvážené chemické složení, jehož výsledkem je jedinečný souhrn požadovaných vlastností, užitečných pro použití ve strojích průmyslových a lodních plynových turbín. Tyto vlastnosti zahrnují lepší souhrn odolností nechráněného materiálu proti korozi za horka a meze pevnosti při tečení ve srovnání s dřívějšími monokrystalickými vysoce legovanými slitinami pro použití v průmyslových a lodních plynových turbínách, oxidační odolnost nechráněného materiálu, slévatelnost monokrystalických součástek, včetně odolnosti proti tvorbě fáze TCP při vysokém namáhání, v podmírkách vysokých teplot.

Obsah chromu ve vysoce legované slitině je primárním činitelem, který přispívá k získání odolnosti vysoce legované slitiny proti korozi za horka. Vysoce legované slitiny podle tohoto vynálezu mají relativně vysoký obsah chromu, neboť při vývoji těchto slitin byla odolnost slitiny proti korozi za horka jedním z primárních navrhovacích kritérií. Chrom je v množství 14,2 až 15,5 % hmotnostních. Výhodný je obsah chromu 14,3 až 15,0 % hmotnostních. Ačkoliv chrom dává odolnost proti korozi za horka, může rovněž přispět k oxidační způsobilosti slitiny. Navíc, obsah tantalu a titanu v této vysoce legované slitině, jakož i její poměr Ti:Al větší než 1, jsou přínosem pro dosažení odolnosti proti korozi za horka. Avšak kromě snížení primární gama tuhé fáze slitiny, přispívá chrom ke tvorbě TCP fáze bohaté na Cr a W a musí být v těchto slitinách podle toho vybilancován.

V jednom provedení podle tohoto vynálezu je obsah kobaltu 2,0 až 4,0 % hmotnostní. V jiném provedení podle tohoto vynálezu je obsah kobaltu od 2,5 do 3,5 % hmotnostních. Hladiny chromu a kobaltu v těchto vysoce legovaných slitinách pomáhají k zpracování vysoce legované slitiny žiháním tuhého roztoku, neboť oba prvky mají sklon snižovat primární gama tuhou fázi slitiny. Řádné vyvážení těchto chemických prvků v tomto vynálezu v souběhu s těmi chemickými prvky, které mají sklon ke zvyšování počáteční teploty tání slitiny, jako jsou wolfram a tantal, dávají výslednou vysoce legovanou slitinu, která má žádoucí okno pro zpracování (číselný rozdíl mezi počáteční teplotou tání a jeho primární gama tuhou fází, tímto umožňující úplnou tvorbu primárního gama tuhého roztoku. Obsah kobaltu je rovněž přínosem pro tuhý roztok vysoce legované slitiny.

Obsah wolframu je 4,0 až 5,0 % hmotnostních a výhodně je od 4,2 do 4,8 % hmotnostních. Wolfram se přidává do těchto slitin, neboť je to účinně zpevňuje tuhý roztok a může přispět ke zvýšení pevnosti gama primární fáze. Kromě toho je wolfram účinný při zvyšování počáteční teploty tání slitiny.

Podobně jako wolfram je i tantal v těchto slitinách významně zpevňuje tuhý roztok, když rovněž přispívá ke zvýšené pevnosti primární gama fáze a jejího objemového podílu. Obsah tantalu je 4,5 až 5,8 % hmotnostních a výhodný je obsah tantalu od 4,8 do 5,4 % hmotnostních. V těchto slitinách tantal je přínosem proto, protože pomáhá zlepšit odolnost proti korozi za horka a odolnost proti oxidaci u nechráněných materiálů, společně s trvanlivostí aluminiového povlaku. Navíc je tantal atraktivním aditivem monokrystalické slitiny, neboť pomáhá zabráňovat tvorbě „pihových“ defektů během procesu monokrystalického slévání, zejména je-li přítomen ve větším množství než wolfram (tzn. že poměr Ta:W je větší než 1). Dále je tantal atraktivním prostředkem pro uchování pevnosti v těchto slitinách, protože se předpokládá, že se přímo nepodílí na tvorbě fáze TCP.

Obsah molybdenu je 0,30 až 0,45 % hmotnostních. Výhodně je molybden přítomen v množství od 0,35 do 0,43 % hmotnostních. Molybden dobře zpevňuje tuhý roztok, ale není tak účinný jako wolfram a tantal a má sklon být negativním faktorem v odolnosti proti korozi za horka. Jelikož však hustota slitiny je vždy předmětem konstrukčních úvah a molybden je lehčí než ostatní zpevňující činidla tuhého roztoku, tak přídavek molybdenu je prostředkem pomocí řízení celkové hustoty slitiny ve slitinách tohoto vynálezu. Předpokládá se, že relativně nízký obsah molybdenu je ojedinělý v této třídě monokrystalických vysoce legovaných slitin na bázi niklu odolných korozi za horka.

Obsah hliníku je 3,2 až 3,6 % hmotnostních. Kromě toho je obsah hliníku, přítomného v těchto slitinách, výhodný od 3,3 do 3,5 % hmotnostních. Hliník a titan jsou primární prvky tvořící gama primární fázi a součet obsahu hliníku plus titanu v tomto vynálezu je od 7,2 do 8,0 procent hmotnostních. Tyto chemické prvky jsou přidávány do těchto slitin v množství a poměru ve shodě s tím, jaká má být dosažena odpovídají slévatelnosti slitiny, zpracovatelnosti tuhého roztoku žiháním, fázové stability a požadovaného souhrnu vysoké mechanické pevnosti a odolnosti proti korozi za horka. Hliník je také přidáván do těchto slitin v podílech, které jsou dostačné pro zajištění odolnosti proti oxidaci.

Obsah titanu je 4,0 až 4,4 procent hmotnostních. Výhodně je titan přítomný v této slitině v množství od 4,1 do 4,3 procent hmotnostních. Tento obsah titanu ve slitině je relativně vysoký a proto je přínosem pro odolnost slitiny proti korozi za horka. Avšak může mít i záporný vliv na oxidační odolnost, slévatelnost slitiny a odezvu slitiny na zpracování tuhého roztoku žiháním. Z toho vyplývá, že kritické je udržení obsahu titanu v uvedeném rozsahu a udržení správného využití shora zmíněných prvkových složek. Dále, udržení slitinového poměru Ti:Al většího než 1 je kritické v těchto slitinách pro dosažení požadované odolnosti nechráněného materiálu proti korozi za horka.

Obsah niobu je 0,05 až 0,25 procent hmotnostních a výhodný je obsah niobu od 0,05 do 0,12 procent hmotnostních. Niob je prvek tvořící primární gama fázi a účinně zvyšuje pevnost ve vysoce legovaných slitinách na bázi niklu podle tohoto vynálezu. Všeobecně je však niob ve slitinách na újmu oxidačním vlastnostem a odolnosti proti korozi za horka, takže jeho přídavek do této slitiny podle tohoto vynálezu je minimalizován. Kromě toho, niob je přidáván do slitiny podle tohoto vynálezu za účelem pohlcování uhlíku, který může být chemisorbován povrchy složek během neoptimalizovaných vakuových postupů žihání tuhého roztoku. Jakýkoliv vůněk uhlíku bude mít snahu vytvořit karbid niobu místo toho, aby vytvořil karbid titanu nebo tantalu a tím bude zachovávat největší podíl titanu a/nebo tantalu ke zvyšování pevnosti primární gama fáze a/nebo tuhého roztoku v těchto slitinách. Dále je rozhodující, aby součet obsahu niobu plus hafnia byl v těchto slitinách od 0,06 do 0,31 procent hmotnostních, aby se zvýšila pevnost těchto vysoce legovaných slitin.

Obsah hafnia je 0,01 až 0,06 procent hmotnostních a výhodně je přítomno hafnium v množství od 0,02 do 0,05 procent hmotnostních. Hafnium je přidáváno v malých podílech do těchto slitin za účelem podpory povrchové úpravy a přilnavost. Hafnium všeobecně se podílí na primární gama fázi.

Do bilance vysoce legovaných slitin podle tohoto vynálezu jsou zahrnutý nikl a malá množství náhodných nečistot. Všeobecně tyto náhodné nečistoty jsou zavlekány postupy průmyslové výroby a je třeba je udržovat ve slitině na nejmenším možném množství tak, aby neovlivnily výhodné stránky této vysoce legované slitiny. Například, tyto náhodné nečistoty mohou obsahovat až do 0,05 procent hmotnostních uhlíku, až do 0,03 procent hmotnostních boru, až do 0,03 procent hmotnostních zirkonia, až do 0,25 procent hmotnostních rhenia, až do 0,10 procent hmotnostních křemíku a až do 0,10 procent hmotnostních mangani. Množství těchto nečistot, která překročují množství shora uvedená, by mohla mít nepříznivý vliv na výsledné vlastnosti slitiny.

Vysoce legovaná slítnina podle tohoto vynálezu má nejenom složení ve shora specifikovaných mezech, ale rovněž má číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45. Jak mohou ocenit ti, kteří mají technické znalosti,  $N_{V3B}$  je definováno PWA N-35 metodou výpočtu řídicího faktoru elektronové vakance TCP fáze slitiny na bázi niklu. Výpočet se provádí následujícím způsobem:

ROVNICE 1: Konverze procent hmotnostních na procenta atomová:

$$5 \quad \text{Procenta atomová prvku } i = P_i = \frac{W_i/A_i}{\sum_i (W_i/A_i)} \times 100$$

kde:  $W_i$  = procento hmotnostní prvku  $i$   
 $A_i$  = atomová hmotnost prvku  $i$

10

ROVNICE 2: Výpočet množství každého z prvků přítomného v kontinuální maticové fázi:

Prvek Atomové množství  $R_i$  zbývajících

15

$$\text{Cr} \quad R_{\text{Cr}} = 0,97P_{\text{Cr}} - 0,375P_{\text{B}} - 1,75P_{\text{C}}$$

$$\text{Ni} \quad R_{\text{Ni}} = P_{\text{Ni}} + 0,52P_{\text{B}} - 3(P_{\text{Al}} + 0,03P_{\text{Cr}} + P_{\text{Ti}} - 0,5P_{\text{C}} + 0,5P_{\text{V}} + P_{\text{Ta}} + P_{\text{Nb}} + P_{\text{Hf}})$$

20

$$\text{Ti, Al, } R_i = 0$$

C, Ta,

Nb, Hf

$$\text{V} \quad R_{\text{V}} = 0,5P_{\text{V}}$$

25

$$\text{W} \quad R_{(\text{W})} = P_{\text{W}} - 0,167P_{\text{C}} \quad \frac{P_{\text{W}}}{P_{\text{Mo}} + P_{\text{W}}}$$

$$\text{Mo} \quad R_{(\text{Mo})} = P_{(\text{Mo})} - 0,75P_{\text{B}} - 0,167P_{\text{C}} \quad \frac{P_{\text{Mo}}}{P_{\text{Mo}} + P_{\text{W}}}$$

30

ROVNICE 3: Výpočet  $N_{V3B}$  s použitím atomových faktorů ze shora uvedených rovnic 1 a 2:

35

$$N_i^i = \frac{R_i}{\sum_i R_i} \quad \text{potom } N_{V3B} = \sum_i N_i (N_V)^i$$

kde:  $i$  = postupně každý jednotlivý prvek

40

$N_i^i$  = atomový faktor každého prvku v matici

$(N_V)^i$  = elektronová vakance každého příslušného chemického prvku

Tyto výpočty jsou podrobně doloženy příklady v technickém referátu nazvaném „PHACOMP Revisited“ autorů H. J. Murphyho, C. T. Simse a A. M. Beltrana, zveřejněném ve svazku 1 Mezinárodního sympozia o strukturální stabilitě vysoce legovaných slitin (1968), na jehož poznatky se zde odkazuje. Jak je odborníkům zřejmé, číslo fázové stability pro vysoce legované slitiny podle tohoto vynálezu je rozhodující a musí být menší než stanovené maximum, aby byla zajištěna stabilní mikrostruktura a schopnost uchovat si žádaných vlastností za podmínek vysoké teploty a vysokého namáhání. Číslo fázové stability může být stanoveno empiricky, jestliže odborník má k tomuto předmětu podklady.

Vysoce legované slitiny podle tohoto vynálezu mohou být vhodně použity pro výrobu monokrystalických výrobků, jako jsou součástky pro stroje průmyslových a lodních plynových turbín. Vyhodně jsou tyto vysoce legované slitiny používané pro výrobu monokrystalických odliatků,

nasazovaných v podmírkách vysokých namáhání a vysokých teplot, jsou charakterizované zvýšenou odolností proti korozi za horka (sulfidaci) za takovýchto podmínek, zejména za podmínek vysokých teplot v přítomnosti korozivních podmínek s obsahem sirných, sodíkových a vanadio-vých nečistot až do teploty 1050 °C (1922°F). Ačkoliv tyto vysoce legované slitiny mohou být použity pro jakýkoliv účel, kde jsou požadované vysoké namáhání odolné odlitky, vyrobené jako monokrystal, mají obzvláštní použití pro odlitky monokrystalických lopatek a lamel pro stroje průmyslových a lodních plynových turbín.

Monokrystalické součástky, vyrobené ze slitin podle tohoto vynálezu, mohou být vyráběné jakoukoliv technologií monokrystalického odlévání, kterou technika zná. Například mohou být použity postupy monokrystalického směrového tuhnutí.

Monokrystalické odlitky, vyrobené z vysoce legovaných slitin podle tohoto vynálezu, mohou být vytvrzovány stárnutím při teplotách od 982 °C (1800°F) do 1163 °C (2125°F) po dobu 1 až 15 50 hodin. Nicméně, jak mohou ocenit odborníci, optimální teplota stárnutí a doba stárnutí jsou závislé na přesném složení vysoce legované slitiny.

Tento vynález poskytuje složení vysoce legovaných slitin, které mají jedinečný souhrn požadovaných vlastností. Tyto vlastnosti zahrnují výbornou odolnost nechráněného materiálu proti korozi za horka a výbornou mez pevnosti při tečení; dobrou odolností proti oxidaci; dobrou slévatelnost monokrystalických součástek, zvláště pro velké součástky jako jsou velké lopatky a lamely; dobrou odezvu na zpracování žiháním; odpovídající odolnost proti rekrytalizaci odlévaných součástek; odpovídající povrchovou upravitelnost součástek a mikrostrukturopou stabilitu, jako je dlouhodobá odolnost proti vytváření nežádoucích křehkých fází nazývaných topologicky těsně uspořádané (TCP) fáze. Jak bylo shora poznamenáno, tyto vysoce legované slitiny mají přesné složení s jen malými přípustnými odchylkami množství kteréhokoliv z chemických prvků, pokud má být jedinečný souhrn vlastností zachován.

Aby byl tento vynález zřetelněji objasněn a aby bylo poskytnuto porovnání s reprezentativními vysoce legovanými sloučeninami, které jsou mimo rámec uplatňovaných patentových nároků vynálezu, je v dalším předkládán soubor příkladů. Následující příklady jsou uvedeny pro ilustraci vynálezu a jeho vztahu k jiným vysoce legovaným slitinám a výrobkům a nemají být interpretovány jako omezující rámec vynálezu.

35

### Příklady provedení vynálezu

40

Byly připraveny zkušební materiály pro zkoumání variací složení a mezi obsahů prvků vysoce legovaných slitin podle tohoto vynálezu. Jedna ze zkoušených slitin, která bude níže popsána, se dostává mimo rámec uplatňovaných patentových nároků vynálezu, ale je uvedena pro srovnávací účely, aby pomohla k pochopení vynálezu. Reprezentativní plánované chemické složení zkoušených materiálů je uvedeno dole v tabulce 1.

Tabulka 1

## Plánované chemické složení

5

prvek	CMSX-11C	CMSX-11C'	CMSX-11C''	CMSX-11B
C	stopy	stopy	stopy	stopy
Cr	14,5	14,5	14,4	12,5
Co	3,0	2,5	2,9	6,0
Mo	0,40	0,35	0,40	0,55
W	4,4	4,6	4,5	5,0
Ta	4,95	5,1	5,1	5,15
Nb	0,10	0,08	0,10	0,20
Al	3,40	3,40	3,4	3,60
Ti	4,20	4,15	4,2	4,20
Hf	0,04	0,03	0,04	0,040
Ni	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek
N <sub>V3B</sub>	2,41	2,40	2,42	2,42

Poznámka: chemické složení je uvedeno v % hmotnostních

Zkušební materiály, definované plánovaným chemickým složením CMSX®-11C a uvedené v tabulce 1, byly původně vyrobeny smísením 6803,886 gramů (15 liber) vsázkové slitiny R2D2 (viz tabulka 2) s 6803,886 gramy (8 librami) kovu prvého tavení a následným vylitím taveniny do keramické skořepinové formy. (CMSX je registrovaná obchodní známka firmy Cannon-Muskegon Corporation).

15 19 (slovy devatenáct) zkušebních tyčí, každá z nich o průměru 9,525 mm (3/8") a délce 152,4 mm (6") plus 3 (slovy tři) tuhé turbínové lopatky byly z výsledného namíšeného produktu odlity procesem lití na vytavitevní model. Kontrola vzorků odhalila uspokojující výtěžnost kryštalu s jedinou zkušební tyčí vyřaditelnou pře chybnou orientaci. Nebyly patrné žádné „píhy“. Dále bylo chemickou analýzou prokázáno, že bylo dosaženo plánované složení slitiny CMSX-11C.

20

Další zkušební materiály, byly získány se slitinovými produkty, které byly vyrobeny procesem VIM v množstvích 113–122 kg (250–270 liber). Tavby VIM, které byly vyrobeny a jejich chemická složení jsou uvedena v tabulce 2.

25

Tabulka 2

## Chemické složení pecní tavby VIM

30

čís. tavby / označení slitiny	chemický prvek							
	ppm ( $10^{-4}$ %)		% hmotnostní					
	C	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al
VF 952/R2D	10	11,0	4,9	0,49	2,5	5,0	<0,01	3,39
VF 998/CMSX-11C	14	14,6	3,0	0,41	4,4	4,95	0,10	3,4
VG 33/CMSX-11C	11	14,4	3,0	0,40	4,4	4,9	0,10	3,46
VG 110/CMSX-11C'	16	14,4	2,4	0,35	4,5	5,0	0,07	3,4
VG 113/CMSX-11C'	12	14,6	2,4	0,36	4,6	5,1	0,09	3,4
VG 148/CMSX-11C'	15	14,4	2,4	0,35	4,5	5,1	0,08	3,4
VG 175/CMSX-11C''	15	14,4	2,9	0,40	4,5	5,1	0,10	3,4

## Pokračování tabulky 2

čís. tavby / označení slitiny	chemický prvek			
	% hmotnostní			N <sub>V3B</sub>
	Ti	Hf	Ni	
VF 952/R2D2	3,76	0,05	zbytek	1,92
VF 998/CMSX-11C	4,18	0,03	zbytek	2,42
VG 33/CMSX-11C	4,15	0,03	zbytek	2,41
VG 110/CMSX-11C'	4,1	0,03	zbytek	2,37
VG 113/CMSX-11C'	4,1	0,04	zbytek	2,41
VG 148/CMSX-11C'	4,1	0,03	zbytek	2,38
VG 175/CMSX-11C''	4,2	0,04	zbytek	2,42

5 Poznámka: chemické složení je v % hmotnostních, pokud není uvedeno jinak

Malá množství těchto materiálů byla přetavena a odlita metodou lití na vytavitevní model jak do formy zkušebních tyčí, tak do formy lopatek.

10 Kontrola krystalů a orientace výrobků, které byly odlity procesem na vytavitevní model dala uspokojující výsledky. Obecně, cílová složení slitin uvedená v tabulce 1, ze kterých byly vyrobeny produkty uvedené v tabulce 2, dala odlité SX díly, které byly monokrystalické, nanesly známky rušivých krystalů a/nebo šupin, neměly patrné pihování, měly orientaci všeobecně v mezech 10° od požadované primární (001) krystalografické orientace a vyhovovaly požadavkům na složení.

15 Některé z vyrobených zkušebních vzorků byly použity pro vyvinutí vhodného procesu žíhání tuhého roztoku s výsledky, které jsou uvedeny v tabulce 3. Úplný surový gama' a eutektický gama-gama' tuhý roztok byl dosažen při aplikaci špičkové teploty 1265 °C (2309°F). Byly však pozorovány proměnné hladiny rekrytalizace zkušebních vzorků, k nimž docházelo během zpracování žíháním tuhého roztoku. Tento problém byl zmírněn omezením špičkové teploty slitiny CMSX-11C na 1254 °C (2289°F), kde ještě převažovalo plné gama' rozpouštění.

20 25 Obdobně i druhé dvě varianty složení uvedené v tabulce 1 (CMSX-11C' a CMSX-11C'') byly zpracovány žíháním tuhého roztoku při špičkové teplotě 1254 °C (2289°F) s obdobnými výsledky.

30 Všechny zkušební vzorky pak byly dále zpracovány tepelně stárnutím nejprve při 1121 °C (2050°F) pro podpoření žádané morfologie a distribuce gama' a potom následovalo sekundární stárnutí při 871 °C (1600°F) (viz tabulka 3).

Tabulka 3

## Žíhání

5

slitina	špičková rozpouštěcí teplota °C (°F)	% rozpouštění	teplota stárnutí
CMSX-11C	1265 (2309)	100	1121 °C/5 h/AC (2050°F/5 h/AC) 871 °C/24 h/AC (1600°F/24 h/AC) 760 °C/30 h/AC (1600°F/24 h/AC)
	<sup>a</sup> *1254 (2289)	100	1121 °C/5 h/AC 871 °C/24 h/AC 760 °C/30 h/AC
CMSX-11C'	1254 (2289)	100	1121 °C/5 h/AC 871 °C/24 h/AC 760 °C/30 h/AC
<sup>a</sup> CMSX-11C''			

AC = air cooled = vzduchem chlazené

Poznámka: \* Nižší teplota rozpouštění zvolena pro snížení tendenze k produktové rekristalizaci SX odlitku během žíhání tuhého roztoku.

10

Diferenciální termální analýza (DTA) taveb VIM (uvedených v tabulce 2) poskytla data pro tuhou a kapalnou fázi slitiny. Podrobnosti o DTA jsou v tabulce 4.

15

Tabulka 4

## Data DTA

tavba	tuhá fáze °C (°F)	kapalná fáze °C (°F)
VF 998	1258 (2296)	1318 (2404)
VG 33	1259 (2298)	1317 (2403)
VG 110	1263 (2305)	1320 (2408)
VG 113	1260 (2300)	1317 (2402)
VG 148	1261 (2302)	1323 (2414)
VG 175	1263 (2306)	1322 (2412)

20

Po žíhání byly zkušební tyče obrobeny a semlety nízkonámahovým mletím na rozměry ASTM standardních proporcionalních vzorků pro následné zkoušky namáhání a pevnosti při tečení za různých podmínek teploty a namáhání podle standardních postupů ASTM. Vzorky odebrané z tuhých turbínových listů byly připraveny obdobně.

25

Tabulka 5 ukazuje výsledky zkoušek namáhání a meze pevnosti při tečení, provedených se vzorky slitin CMSX-11C. Zkoušky byly prováděny za podmínek v oblasti teplot 760 až 1038 °C (1400–1900 °F).

Většina zkoušek, uvedených v tabulce 4, byla provedena se slitinou pocházející z dříve pojednávané směsi tavby R2D2/kov prvé tavby a současně s produktem z tavby VF 998. Výsledky zkoušek materiálů vyrobených z tavby VG 33 jsou zdůrazněny v tabulce 5. Žádné zkoušky meze pevnosti při tečení nebyly provedeny s produktem pocházejícím z ostatních taveb VIM, uvedených v tabulce 2.

Tabulka 5

## 10 Data zkoušek namáhání a pevnosti při tečení

Slitina CMSX-11C

zkušební podmínky	doba dosažení lomu	EL %	RA %	finální měření meze tečení		doba v hodin. pro dosažení	
				doba hodin	% deform	1,0%	2,0%
(1400°F/ 95,0 ksi)+	681,8	10,8	16,7	681,1	10,331	56,6	215,8
+ +	627,6	14,3	17,8	—	—	—	—
760 °C/++	677,4	14,4	17,8	—	—	—	—
655 MPa++	220,9	5,5	8,0	—	—	—	—
	321,6	5,5	7,8	—	—	—	—
	481,4	8,9	10,7	417,1	7,482	100,8	232,6
	317,7	11,3	17,0	316,5	10,405	97,8	182,2
(1600°F/ 50,0 ksi)	977,1	9,2	13,1	975,8	8,550	264,6	553,8
871 °C 345 MPa							
(1600°F/+ 55,0 ksi)+	294,7	10,6	12,5	—	—	—	—
+ +	621,3	15,9	16,2	—	—	—	—
871 °C/++	314,3	8,4	9,2	—	—	—	—
379 MPa	366,4	5,5	9,2	—	—	—	—
	251,6	7,4	10,8	251,3	6,278	116,6	198,7
	228,6	9,2	18,0	227,3	5,902	123,7	190,9
**	461,8	9,0	13,4	461,1	7,858	154,9	330,1
(1650°F/ 45,0 ksi) +	702,8	11,5	18,9	701,1	9,421	162,7	337,7
+ +	564,1	12,4	17,6	—	—	—	—
899 °C/ ++	645,9	12,7	11,6	—	—	—	—
310 MPa ++	481,9	11,2	12,6	—	—	—	—
	442,2	9,5	11,4	—	—	—	—
	295,2	5,9	10,6	295,1	4,918	186,9	262,7
	336,4	9,6	16,4	334,8	7,288	176,5	275,2
**	281,2	8,5	11,8	279,9	6,100	92,9	213,8
	524,5	9,1	13,8	523,9	6,779	203,2	405,5
(1652°F/ 21,76 ksi)	9921,2	7,5	14,8	9912,5	6,107	6329,2	8374,9
900 °C/ 150 MPa	12373,1	8,3	14,7	12366,0	6,474	8976,2	10855,9

(1700°F/ 36,0 ksi) +	871,4	11,2	16,1	869,2	9,409	179,6	451,4
+	696,6	16,7	32,3	—	—	—	—
+	745,1	15,6	23,1	—	—	—	—
927 °C/ ++	592,3	12,6	13,8	—	—	—	—
248 MPa ++	513,9	12,9	16,4	—	—	—	—
	302,3	11,4	22,1	301,3	7,376	203,5	260,4
	290,8	9,8	21,9	290,6	8,061	197,7	255,8
**	487,6	8,4	15,2	487,5	7,203	263,6	417,4
(1750°F/ +	473,6	11,8	23,4	—	—	—	—
30,0 ksi) +	770,6	18,1	30,8	—	—	—	—
++	419,3	—	13,8	—	—	—	—
954 °C/ ++	526,7	14,1	13,8	—	—	—	—
207 MPa	1124,8	10,4	11,0	1124,5	7,049	529,5	924,3
	279,5	10,6	23,6	278,1	7,173	190,0	246,5
**	615,8	5,8	8,9	615,3	5,000	301,1	539,9
	458,4	—	—	—	—	—	—
(1750°F/ *							
20,0/							
30,0 ksi)							
954 °C/	2057,9	13,1	26,7	2057,1	11,892	1748,1	1905,7
138/							
207 MPa							
(1800°F/	1082,1	12,1	32,2	1081,5	9,769	268,4	870,9
25,0 ksi) +	599,7	15,3	29,6	—	—	—	—
+	447,8	16,3	30,4	—	—	—	—
982 °C/ ++	367,3	10,7	13,1	—	—	—	—
172 MPa ++	366,6	10,3	14,5	—	—	—	—
	1511,6	4,3	11,6	1511,4	3,403	908,5	1449,1
	577,0	7,8	18,3	575,6	6,239	331,8	524,9
	479,2	6,4	14,5	477,7	5,057	266,2	438,1
	571,2	—	—	—	—	—	—
**	1060,8	7,0	19,7	1059,4	5,354	333,9	979,1
	891,4	—	—	—	—	—	—
tečení při 620 hod.							
(1850°F/ 15,0 ksi)	5381,8	7,2	24,8	5381,2	4,066	4671,9	5293,3
1010 °C/ **	tečení při 3798,8 hod.,				1,250%	deform.	2134,0
172 MPa							
(1850°F) 25,0 ksi)	510,5	6,1	31,3	509,1	4,770	88,3	442,4
	446,2	7,4	32,0	445,1	5,031	57,8	367,2
	518,1	8,1	36,1	579,6	6,184	109,0	457,5
1010 °C/ 172 MPa **	734,4	6,7	27,6	733,7	4,302	80,5	662,4
(1900°F/ 18,0 ksi)	1904,9	4,9	20,8	1904,6	2,877	1160,2	1888,0
	1981,0	5,9	18,1	1974,9	2,493	104,7	1946,4
	1714,0	4,0	9,4	1711,4	2,875	377,4	1633,7
1038 °C/ 124 MPa **	2097,7	5,0	16,4	2094,2	2,412	727,7	2087,0

+ obrobeno ze vzorku lopatky (z náběžné plochy)

++ obrobeno ze vzorku lopatky (z příčného kořenu)

\*\* výsledky testu tavby VG 33

5 EL prodloužení

RA zúžení plochy

Vybrané vzorky pro zkoušky meze pevnosti byly zkoumány metalograficky. Žádný z přetržených vzorků, které byly zkoumány, nejevil patrné znaky nežádoucí mikrostrukturální nestability, tj. tvorbu topologicky těsně uspořádaných fází (TCP) jako fáze sigma, nebo jiných.

5

Navíc byly dvě zkušební tyče vystaveny 200 hodin podmínkám 870 °C/270 MPa (1600°F-/39.2 ksi). Příslušné sekce měřené tyče potom byly zkoumány a nebyly pozorovány žádné známky tvorby škodlivé fáze.

10

Výsledky zkoušek počáteční nízkocyklové únavy (Initial Low Cycle Fatigue – LCF) jsou uvedeny v tabulce 6. Výsledky zkoušek řízeného namáhání, prováděné při 600 °C (1112°F), jsou porovnávány s typickými vlastnostmi vybraných jiných slitin, jako jsou monokrystalická slitina CMSX-2u, DS a rovnoosá slitina CM 247 LC® a slitina DS René 80 H.

15

Tabulka 6

Prostá nízkocyklová únavá	
600 °C (1112°F); námahově řízená ( $\epsilon_{TOTAL} = 1,106$ ); R = 0; 0,25 Hz	
slitina	cyklů do zlomu
CMSX-11C	12130; 7980
CMSX-2	10000
DS CM 247 LC	5000
DS RENÉ 80 H	1500
CC CM 247 LC	90

20

Souběžně s předchozím pcdrobným vyhodnocováním byly plné žíhané zpracované vzorky CMSX-11C podrobeny zkouškám oxidace nechráněného materiálu a zkouškám koroze za horka.

25

Výsledky provedených zkoušek koroze za horka jsou uvedeny v tabulce 7. Zkoušky byly prováděny při teplotách 700 °C (1292°F) a 800 °C (1472°F) v laboratorní peci s použitím umělého popela plus SO<sub>2</sub>. Data úbytku kovu jsou uvedena jako průměrné a jako maximální hodnoty, jakož i jako procentická ztráta použitych zkušebních kolíků. Data jsou zaznamenávána pro časové intervaly 100, 576 a 1056 hodin pro zkoušky při teplotě 700 °C (1292°F) a pro 100, 576, 1056 a 5000 hodin při teplotách 800 °C (1472°F).

30

Tabulka 7

Koroze za horka slitiny CMSX-11C (test v kelímku se syntetickou struskou)			
zkušební teplota 700 °C (1292°F)			
expoziční doba (hodiny)	úbytek kovu (μm)		úbytek kovu v procentech
	průměr	maximum	
100	34,5	39	2,70
576	90,5	102	7,05
1056	120,5	143,5	9,27
zkušební teplota 800 °C (1472°F)			
100	56,5	112,5	4,41
576	366,5	394,5	26,97
1056	2520	2520	100,00
5000	2520	2520	100,00

Podobně obr. 1 ukazuje výsledky dodatečných zkoušek koroze za horka, provedených se slitinou CMSX-11C a jinými slitinami při expozici 500 hodin v syntetické strusce typu GTV) plus 0,03 procent objemových SO<sub>x</sub> ve vzduchu. 500 hodinové zkoušky byly prováděny při teplotách 750, 850 a 900 °C (1382, 1562 a 1652°F). Výsledky ukazují, že slitina CMSX-11C má extrémně dobrou odolnost proti korozi za horka při všech třech zkoušebních teplotách.

Rovněž byly provedeny další zkoušky za použití alternativní strusky typu FVV při zkoušebních teplotách 800 °C a 900 °C (1472°F a 1652°F). Výsledky 500 hodinových zkoušek jsou uvedeny v tabulce 8 a ukazují zisk odolnosti, vyplývající z vyššího obsahu chromu ve slitině CMSX-11C ve srovnání s 12,5 % hmotnostními obsahy chromu ve slitině CMSX-11B.

Tabulka 8

Porovnání slitiny CMSX-11C se slitinami IN 738 LC a CMSX-11B v odolnosti proti korozi za horka		
Výsledky představují hloubku penetrace po 500 hodinách expoziče v syntetické strusce (typu FVV) plus 0,03 % SO <sub>x</sub> ve vzduchu.		
zkušební teplota 800 °C (1472°F)		
slitina	maximální penetrace	průměrná penetrace
CMSX-11C	160 µm	140 µm
CMSX-11B	350 µm	170 µm
zkušební teplota 900 °C (1652°F)		
slitina	maximální penetrace	průměrná penetrace
CMSX-11C	150 µm	130 µm
IN 738 LC	-----	190 µm
CMSX-11B	220 µm	150 µm

Dodatečné zkoušky koroze za horka byly provedeny v laboratorní peci kelímkového typu s umělým popelem. Výsledky těchto zkoušek, provedených při teplotách 732 °C (1350°F) a 899 °C (1650°F), jsou zachyceny na obr. 2 a obr. 3. V těchto zkouškách byly vzorky povlečeny 1 mg/cm<sup>2</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na každých 100 cyklů a cyklováno bylo 3 krát denně. Obě zkoušky běžely po 2400 hodin. Výsledky dále ukazují zlepšenou úroveň odolnosti proti korozi za horka slitiny CMSX-11C v porovnání s materiálem CMSX-11B.

Další zkoušky koroze za horka byly provedeny pro srovnávací účely se slitinou CMSX-11C souběžně z jinými materiály. Na rozdíl od dříve zmíněných zkoušek byly tyto zkoušky koroze za horka prováděny v hořákové aparatuře, což je obvykle preferovaná metoda zkoušení, neboť výsledky zkoušky v hořákové aparatuře obecně dávají reprezentativnější pohled na způsob, jakým se materiál bude chovat ve stroji plynové turbíny.

Zkoušky v hořákové aparatuře byly prováděny při teplotách 900 °C (1652°F) a 1050 °C (1922°F) a výsledky zkoušek jsou uvedeny v tabulkách 9 a 10. Zkušební kolíky o průměru 9 mm (0,35") a dlouhé 100 mm (3,9") byly upevněny na otáčející se válcový přípravek a vystaveny proudu plynu o velké rychlosti. Ostatní zkušební podmínky jsou uvedeny v příslušných tabulkách.

Tabulka 9

slitina	Ztráta hmotnosti v gramech jako frakce času				
	100	200	300 hodin	400	500
CMSX-11B **	0,05	0,15	0,1	-0,01	0,03
CMSX-11C **	-0,04	0,05	-0,015	-0,045	0,013
FSX 414 *	0,15	0,045	0,04	0,04	0,085
RENÉ 80 H *	0,075	0,275	0,365	0,46	0,495
IN 738 LC *	0,015	0,08	0,10	0,15	0,195
IN 939 *	-0,07	-0,09	-0,14	-0,15	-0,06
CM 175 LC *	0,08	0,195	0,30	0,395	0,44

5 \* DS sloupkovitá

\*\* monokrystal

Podmínky:

- 10 1 teplota, doba 900 °C – 500 hodin [max.]  
 2 průtoková rychlosť spalin 6 Nm<sup>3</sup>/min  
 3 průtoková rychlosť nafty 9 l/h  
 4 voda se solí 6 cm<sup>3</sup>/min.  
 15 5 sirný olej 6 cm<sup>3</sup>/min.

Tabulka 10

slitina	Ztráta hmotnosti v gramech jako frakce času				
	100	200	300 hodin	400	500
CMSX-11B **	0,1	0,7	1,15	5,5	--
CMSX-11C **	0,04	0,05	1,22	1,55	1,65
FSX 414 *	0,2	0,39	0,5	0,65	0,9
RENÉ 80 H *	0,18	0,38	0,47	1,45	1,68
IN 738 LC *	0,1	0,43	1,35	2,09	2,33
IN 939 *	0,1	0,22	0,26	0,45	0,65
CM 186 LC *	0,6	2,9	--	--	13,7

20 \* DS sloupkovitá

\*\* monokrystal

Podmínky:

- 25 1 teplota 1050 °C, doba 500 hodin (max.)  
 2 průtoková rychlosť spalin 6 Nm<sup>3</sup>/min  
 3 průtoková rychlosť nafty 18 l/h  
 4 voda se solí 6 cm<sup>3</sup>/min.  
 5 sirný olej 7 cm<sup>3</sup>/min.

$\text{SO}_x$ : 257 – 287 ppm ( $10^{-4}$  %)  
 $\text{NaCl}$ : 17,8 – 18,2 mg/m  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : <0,5 mg/m<sup>3</sup>

5

Výsledky zkoušek ukazují, že slitina CMSX–11C má mnohem lepší odolnost proti korozi za horka než slitina IN 738 LC při obou zkušebních teplotách a je rovněž lepší než slitina CMSX–11B. Dále obr. 4 ukazuje, že slitina CMSX–11C poskytuje přitažlivou kombinaci odolnosti proti namáhání a proti korozi za horka při teplotě 1050 °C (1922 °F) a zvláště pozoruhodně překonává komerčně široce používanou slitinu René 80 H. Předpokládá se, že podobné analýzy při 900 °C by prokázaly ještě lepší souhrn vlastností.

10

Zkoušky oxidace slitiny CMSX–11C byly prováděny souběžně se zkouškami koroze za horka. Tabulka 11 uvádí výsledky kelímkových zkoušek oxidace prováděných při teplotě 950 °C (1742 °F) po dobu 1000 hodin v laboratorní peci. Zaznamenány jsou hloubka střední a maximální oxidace plus měření přírůstku hmotnosti ve 100 a 500 hodinových intervalech, jakož i po dokončení zkoušek.

20

#### Tabulka 11

<b>Oxidace slitiny CMSX–11C za horka</b>			
Zkušební teplota: 950 °C (1742 °F)			
expoziční doba (h)	oxidační hloubka (μm)		přírůstek hmotn. (gramů)
	střední	maxim.	
100	3,6	14,7	$1,3 \cdot 10^{-3}$
500	5,6	11,9	$2,4 \cdot 10^{-3}$
1000	8,7	19,6	$3,1 \cdot 10^{-3}$
5000			

25

Výsledky zkoušek oxidace při poněkud vyšší teplotě jsou uvedeny na obr. 5. Uvedená data jsou výsledky zkoušek oxidace prováděných při teplotě 1000 °C (1832°F) a po dobu 3000 hodin. Zkoušky byly prováděny v atmosféře vzduchu a měřená změna hmotnosti vzorku je funkcí času. Zkušební teplota byla cyklicky jednou za hodinu měněna na teplotu místonosti. Výsledky zkoušek ukazují, že slitina CMSX–11C má mnohem lepší odolnost proti korozi za horka než IN 738 LC, to jest slitina, která je široce používána v průmyslu výroby turbín.

30

Další výsledky zkoušek oxidace jsou zobrazeny na obr. 6. V této speciální zkoušce byly kolíky ochlazovány na teplotu místonosti 3 krát za den z teploty 1010 °C (1850°F) a změny hmotnosti byly měřeny jako funkce času. Zkouška probíhala 2400 hodin a výsledky ukazují, že slitina CMSX–11C má mnohem lepší odolnost proti oxidaci než slitina IN 738 LC.

35

Zkoušky oxidace v hořákové aparatuře byly prováděny při 1200 °C (2192°F) s výsledky, které jsou uvedeny v tabulce 12. Na stejném otáčejícím se karuselu byly zkoušeny různé slitiny. Byl měřen úbytek hmotnosti v intervalech 100, 200, 300, 400 a 500 hodin. Další zkušební podmínky jsou uvedeny v tabulce.

40

Tabulka 12

slitina	Ztráta hmotnosti v gramech jako funkce času				
	100	200	300	400	500
CMSX-11B **	0,002	0,005	0,011	0,012	0,026
CMSX-11C **	0,002	0,005	0,009	0,01	0,022
FSX 414 *	0,02	0,077	0,085	0,12	0,125
RENÉ 80 H *	0,002	0,005	0,014	0,20	0,35
IN 738 LC *	0,005	0,034	0,049	0,064	0,095
IN 939 *	0,016	0,038	0,064	0,077	0,113
CM 186 LC *	0,002	0,01	0,01	0,015	0,013

5 \* DS sloupkovitá

\*\* monokrystal

Podmínky:

- 10 1 teplota 1200 °C, doba 500 hodin (max.)  
 2 průtoková rychlosť spalin 6 Nm<sup>3</sup>/min  
 3 průtoková rychlosť nafty 18 až 20 l/h  
 4 tlak na hořáku 1,079 MPa

15 Zkouška oxidace hořákovou aparaturou ukazuje, že materiál CMSX-11C má při teplotě 1200 °C (2192°F) ve srovnání s široce používanými průmyslovými materiály na turbínové lopatky a lamy extrémně dobrou odolnost proti oxidaci.

20 Porovnání pevnosti slitiny a oxidace při teplotě 1200 °C (2192°F) je ukázáno na obr. 7. Tento graf ukazuje, že slitina CMSX-11C má soubor vlastností lepší než směrově utuhlé slitiny jako jsou René 80 H, FSX 414, IN 939 a IN 738 LC.

Ačkoliv tento vynález byl popisován se zřetelem na speciální provedení téhož, tak je zřejmé, že tomu, kdo je zkušený v technice, budou zřejmé četné jiné formy a modifikace tohoto vynálezu. Připojené patentové nároky a tento vynález všeobecně, by měly pokrývat všechny takové zřejmé formy a modifikace, které jsou v dubnu a v rámci tohoto vynálezu.

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vysoko legovaná slitina na bázi niklu s vysokou odolností proti korozi za horka, **vyznačující se tím**, že obsahuje následující chemické prvky v procentech hmotnostních:

chrom	14,2 až 15,5 %
kobalt	2,0 až 4,0 %
molybden	0,30 až 0,45 %
wolfram	4,0 až 5,0 %
tantal	4,5 až 5,8 %
niob	0,05 až 0,25 %
hliník	3,2 až 3,6 %
titan	4,0 až 4,4 %
15 hafnium	0,01 až 0,06 %
nikl + náhodné nečistoty	zbytek do 100 % hmotnostních

přičemž tato vysoko legovaná slitina má číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45.

2. Vysoko legovaná slitina podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje následující chemické prvky v procentech hmotnostních:

uhlík	0 až 0,05 %
bor	0 až 0,03 %
zirkonium	0 až 0,03 %
rhenium	0 až 0,25 %
křemík	0 až 0,10 %
mangan	0 až 0,10 %.

3. Monokrystalický výrobek, **vyznačující se tím**, že je vyrobený z vysoko legované slitiny podle nároku 1.

4. Monokrystalický výrobek podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že výrobek je součástkou pro stroj turbín.

5. Výrobek podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že součástka je lopatkou plynové turbíny nebo lamelou plynové turbíny.

40 6. Monokrystalický odlitek, **vyznačující se tím**, že je vyroben z vysoko legované slitiny na bázi niklu obsahující následující chemické prvky v procentech hmotnostních:

chrom	14,3 až 15,0 %
kobalt	2,5 až 3,5 %
molybden	0,35 až 0,43 %
wolfram	4,2 až 4,8 %
tantal	4,8 až 5,4 %
niob	0,05 až 0,12 %
hliník	3,3 až 3,5 %
50 titan	4,1 až 4,3 %
hafnium	0,02 až 0,05 %

nikl + náhodné

nečistoty zbytek do 100 % hmotnostních,

přičemž tato vysoce legovaná slitina má číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45.

5

7. Monokrystalický odlitek podle nároku 6, vyznačující se tím, že dále obsahuje následující chemické prvky v procentech hmotnostních:

	uhlík	0 až 0,05 %
10	bor	0 až 0,03 %
	zirkonium	0 až 0,03 %
	rhenium	0 až 0,25 %
	křemík	0 až 0,10 %
	mangan	0 až 0,10 %.

15

8. Monokrystalický odlitek podle nároku 6, vyznačující se tím, že tento odlitek má zvýšenou odolnost proti oxidaci.

20

9. Monokrystalický odlitek podle nároku 6, vyznačující se tím, že tento odlitek má zvýšenou mez pevnosti při tečení.

10. Monokrystalický odlitek podle nároku 6, vyznačující se tím, že tento odlitek je lopatkou plynové turbíny nebo lamelou plynové turbíny.

25

11. Monokrystalický odlitek podle nároku 6, vyznačující se tím, že je vyroben z vysoce legované slitiny na bázi niklu obsahující následující chemické prvky v procentech hmotnostních:

	chrom	14,5 %
30	kobalt	3,0 %
	molybden	0,40 %
	wolfram	4,4 %
	tantal	4,95 %
	niob	0,10 %
35	hliník	3,40 %
	titan	4,2 %
	hafnium	0,04 %
	uhlík	0 až 0,05 %
	bor	0 až 0,03 %
40	zirkonium	0 až 0,03 %
	rhenium	0 až 0,10 %
	křemík	0 až 0,10 %
	mangan	0 až 0,10 %
	nikl	zbytek do 100 % hmotnostních,

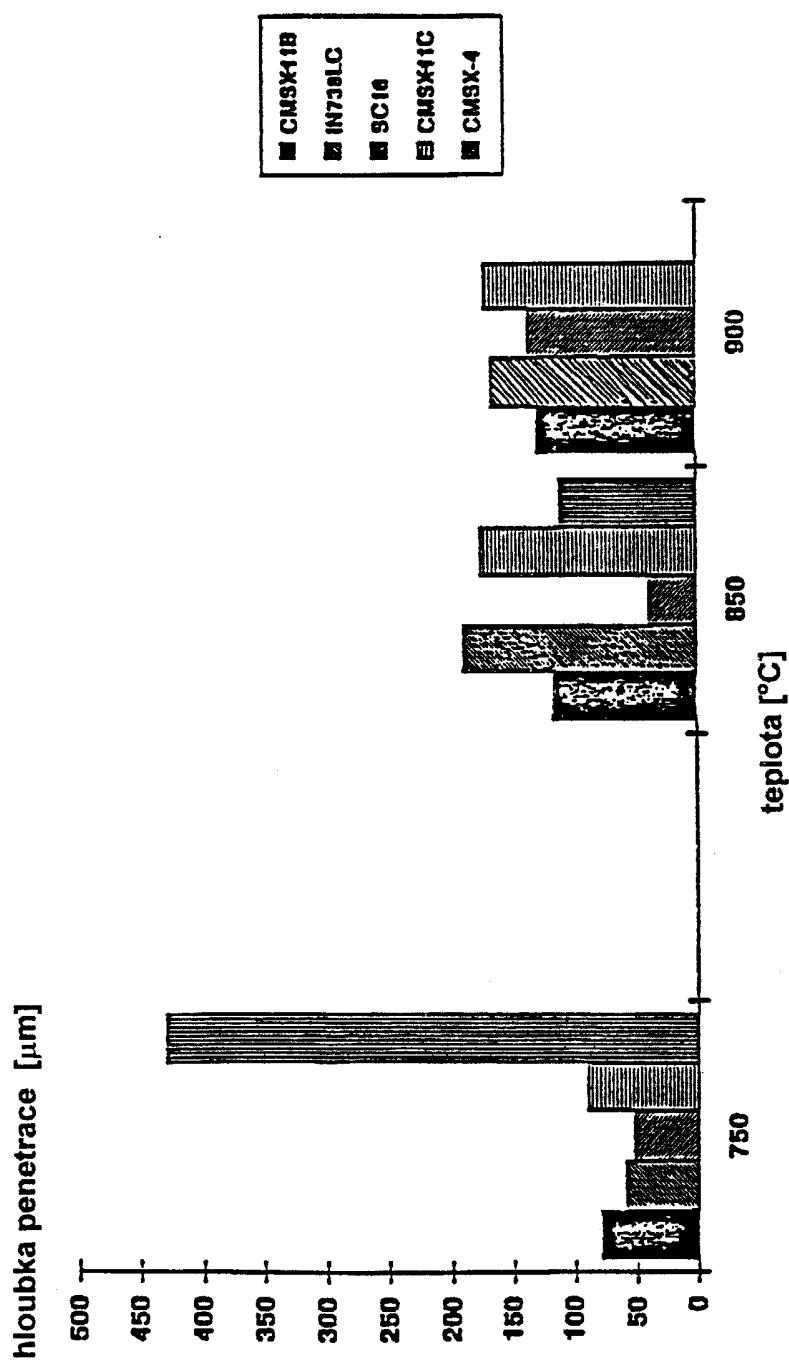
45

přičemž tato vysoce legovaná slitina má číslo fázové stability  $N_{V3B}$  menší než 2,45.

12. Monokrystalický odlitek podle nároku 11, vyznačující se tím, že tento odlitek je lopatkou plynové turbíny nebo lamelou plynové turbíny.

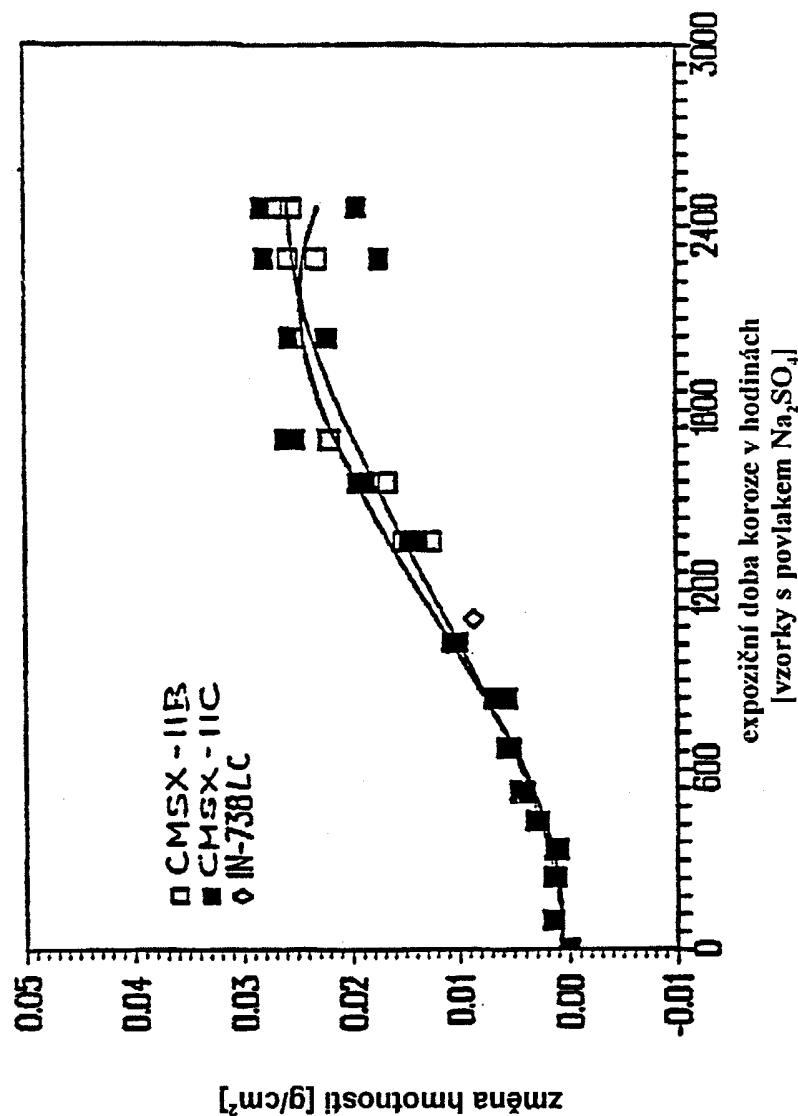
50

Obr. 1 Koroze různých slitin za horka  
při 750, 850 a 900°C (1382, 1562 a 1652°F)



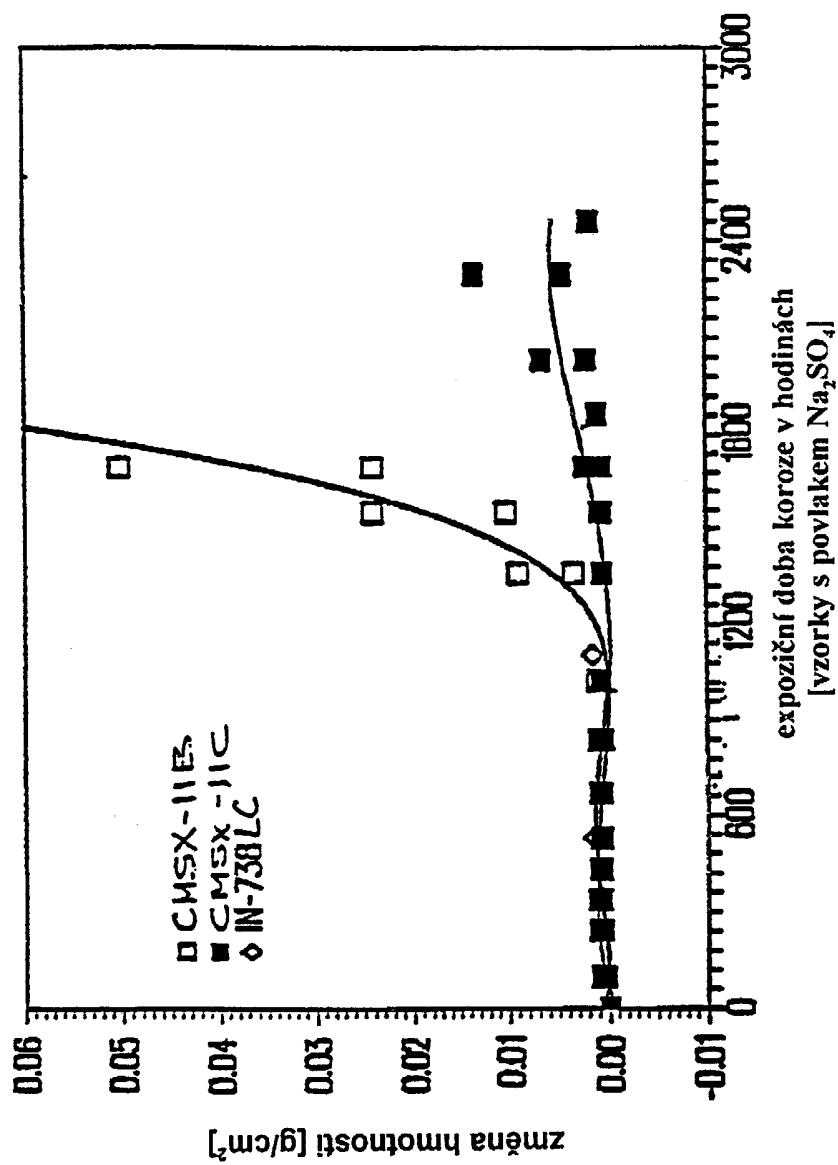
Koroze za horka v závislosti na expoziční teplotě slitin CMSX-11B, IN738LC, SC16, CMSX-11C a CMSX-4 po 500 hodinách v syntetické strusce (GTV) plus 0,03 % objemových  $SO_x$  ve vzduchu

Obr. 2 Koroze za horka \* při 732 °C(1350°F)



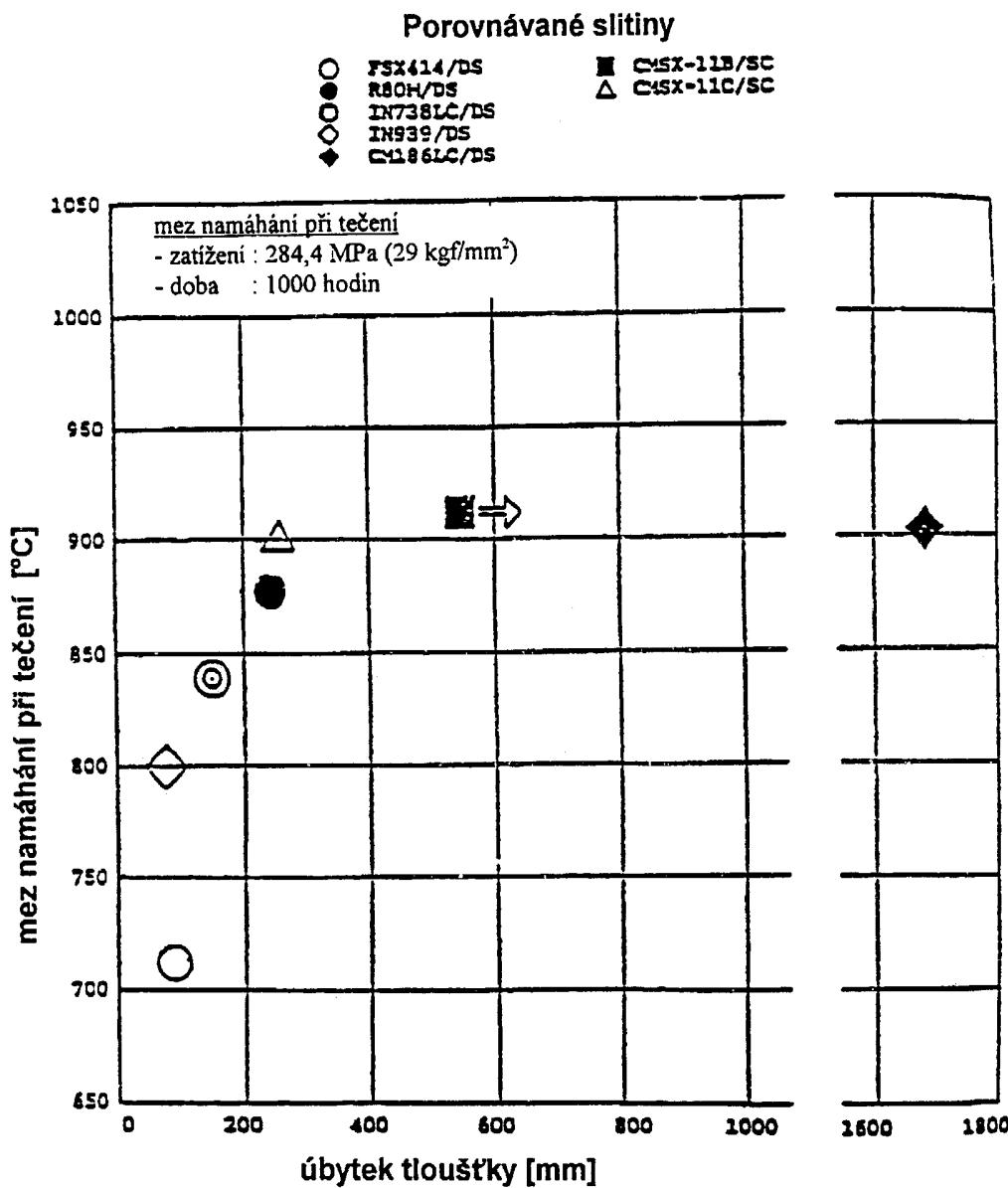
\* Kelímková zkouška - zkušební kolíky s povlakem 1 mg/cm<sup>2</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  po každých 100 cyklech

Obr. 3 Koroze za horka \* při 899 °C (1650 °F)



\* Kelmková zkouška -zkušební kolíky s povlakem 1 mg/cm<sup>2</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po každých 100 cyklech

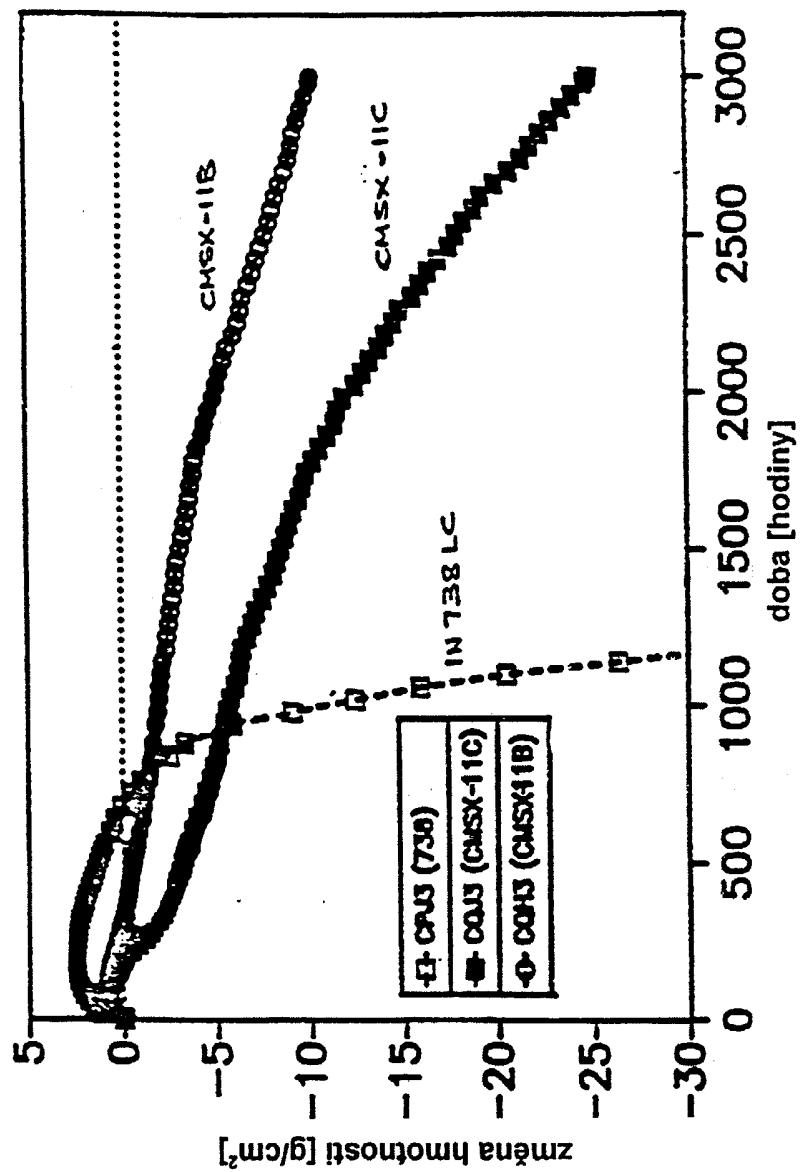
Obr. 4 Namáhání slitiny a koroze za horka  
při 1050°C (1922°F)



**Zkušební podmínky zkoušky koroze za horka**

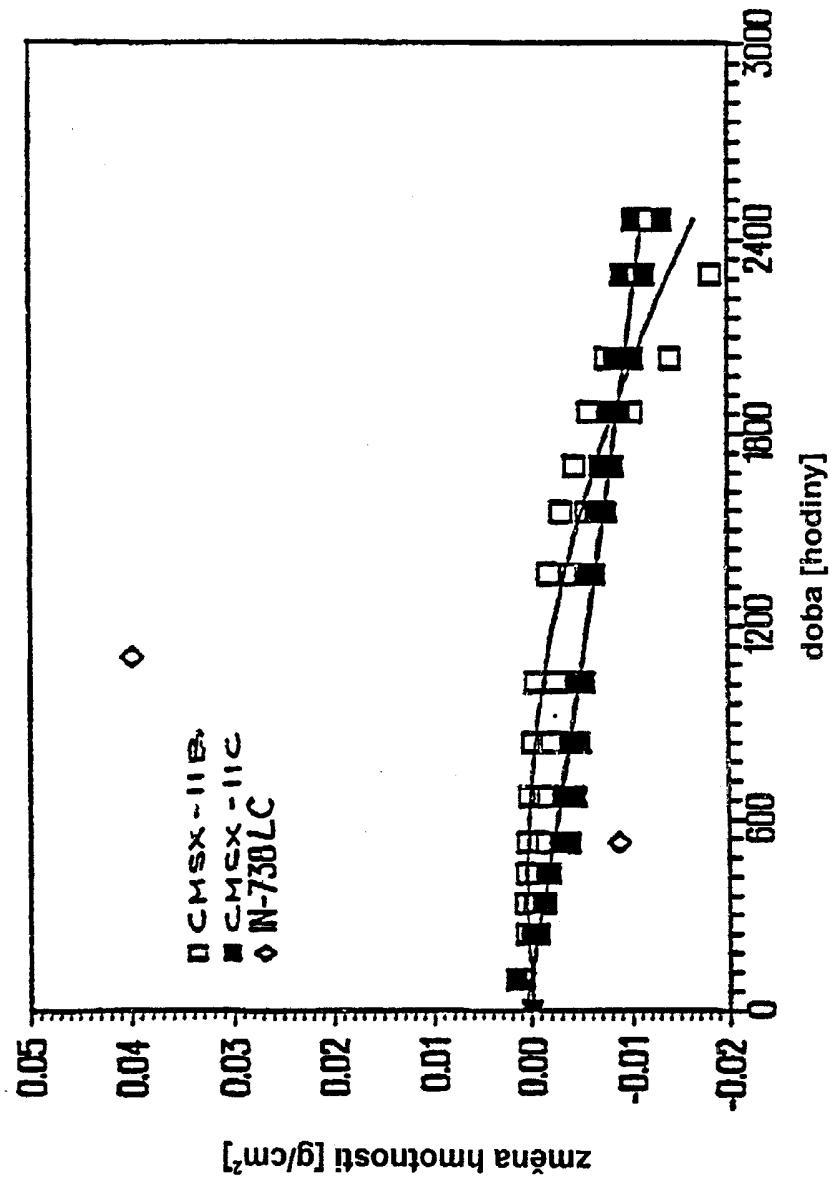
- 1) teplota 1050 °C, doba 500 hodin (max.)
- 2) rychlosť spalin 6 Nm<sup>3</sup>/min
- 3) průtok nafty 18 l/min SO<sub>x</sub> : 257 až 287 ppm
- 4) roztok NaCl 6 cm<sup>3</sup>/min NaCl : 17,8 až 19,2 mg/m<sup>3</sup>
- 5) sirný olej 7 cm<sup>3</sup>/min Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : <0,5 mg/m<sup>3</sup>

Obr. 5 Zkouška oxidace \* při 1000 °C(1832°F)



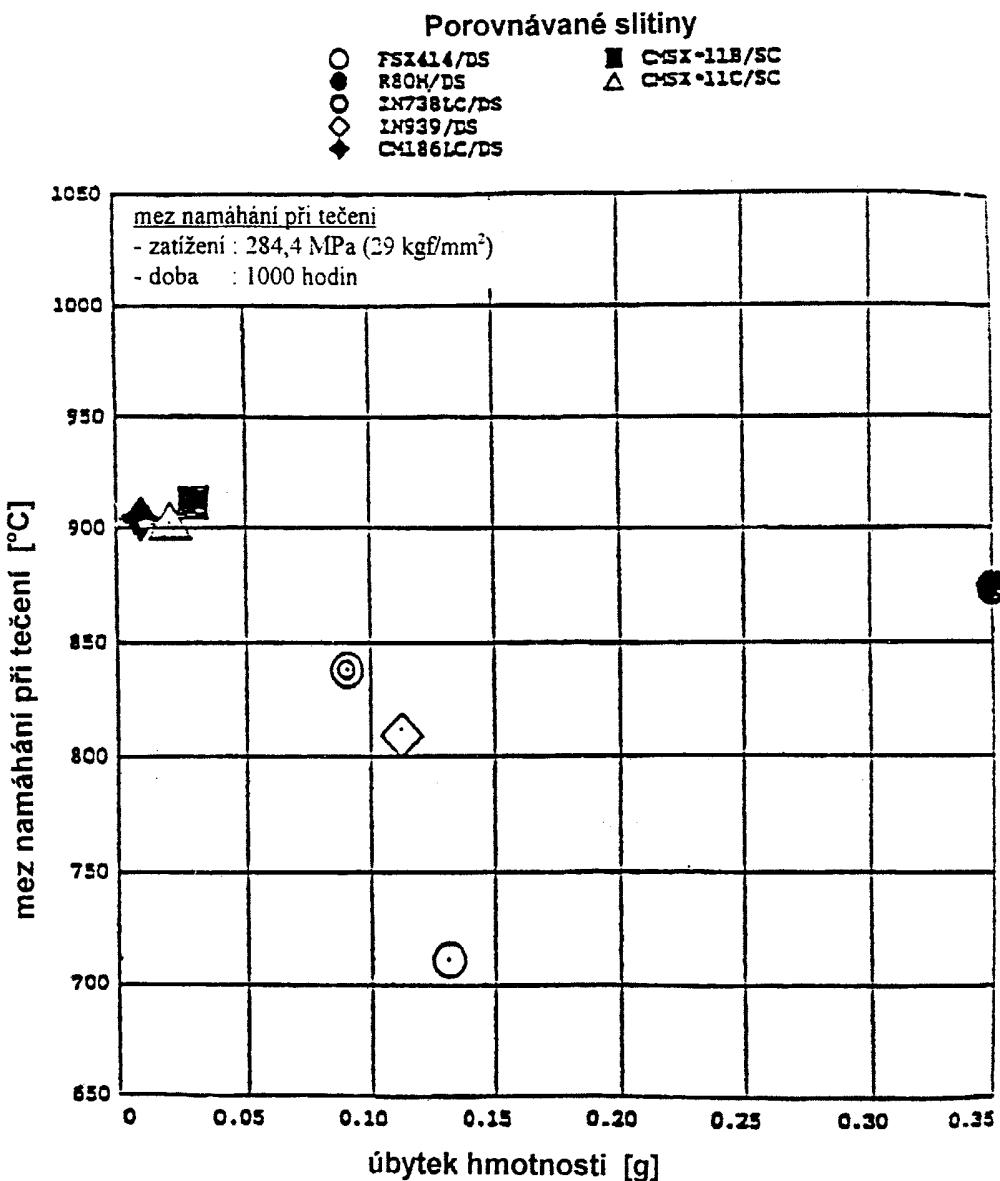
\* Kelímková zkouška, vzdušná atmosféra, cyklováno  
na teplotu měřnosti jednu za hodinu

Obr.6 Zkouška oxidace \* při 1010 °C(1850°F)



\* Kellímková zkouška, vzdušná atmosféra, cyklováno  
na teplotu místnosti 3 krát za den

Obr. 7 Namáhání slitiny a oxidace  
při 1200°C (2192°F)



**Zkušební podmínky zkoušky oxidace**

- |                    |                            |
|--------------------|----------------------------|
| 1) teplota, doba   | 1200 °C - 500 hodin (max.) |
| 2) rychlosť spalin | 6 Nm <sup>3</sup> /min     |
| 3) průtok nafty    | 18 až 20 l/min             |
| 4) tlak na hořákul | 1,079 MPa                  |

Konec dokumentu