

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911T016 Materiálové inženýrství a strojírenská
metalurgie

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Optimalizace parametrů stabilizačního žíhání na oceli 08CH18N10T

Autor: **Bc. Tomáš Janda, DiS.**

Vedoucí práce: **Doc. Ludmila Kučerová, Ph.D.**

Akademický rok 2019/2020

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

| | |
|---------------------|--|
| Jméno a příjmení: | Bc. Tomáš JANDA, DiS. |
| Osobní číslo: | S17N0033K |
| Studijní program: | N2301 Strojní inženýrství |
| Studijní obor: | Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie |
| Téma práce: | Optimalizace parametrů stabilizačního žhánání na oceli 08Ch18N10T |
| Zadávající katedra: | Katedra materiálu a strojírenské metalurgie |

Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše
 - a) Austenitické korozivzdorné oceli
 - b) Tepelné zpracování austenitických ocelí
2. Experimentální program
 - a) Charakterizace výchozího stavu
 - b) Tepelné zpracování
 - c) Mechanické zkoušky
 - d) Mikrostrukturní rozbor
3. Diskuse výsledků
4. Závěr

Rozsah diplomové práce: **50-60 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

GUAN, Kaishu, Xiaodong XU, Hong XU a Zhiwen WANG. *Effect of aging at 700 °c on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds. Nuclear Engineering and Design* [online]. 2005, 235(23), 2485-2494. ISSN 00295493.

FEKETE, Balazs, Josef KASL, Dagmar JANDOVA, Bertalan JÓNI, Fanni MISJÁK a Peter TRAMPUS. *Low cycle thermomechanical fatigue of reactor steels: Microstructural and fractographic investigations. Materials Science and Engineering A* [online]. 2015, 640(May), 357-374. ISSN 09215093

MIN, Kyung Seon, Ki Jae KIM a Soo Woo NAM. *Investigation of the effect of the types and densities of grain boundary carbides on grain boundary cavitation resistance of AISI 321 stainless steel under creep-fatigue interaction. Journal of Alloys and Compounds*. 2004, 370(1-2), 223-229. ISSN 09258388.

KANEKO, Kenji, Tatsuya FUKUNAGA, Kazuhiro YAMADA, Nobuo NAKADA, Masao KIKUCHI, Zineb SAGHI, Jon S. BARNARD a Paul A. MIDGLEY. *Formation of M23C6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel. Scripta Materialia* [online]. 2011, 65(6), 509-512. ISSN 13596462.

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.**
Regionální technologický institut

Konzultant diplomové práce: **Dr. Ing. Hana Jirková**
Regionální technologický institut

Datum zadání diplomové práce: **5. října 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2020**



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.
děkan

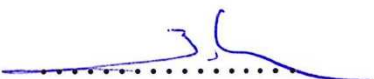
Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž, IWE
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne: 30.7.2020



.....
podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

| | | | |
|----------------------|---|------------------------------|---------------------------------|
| AUTOR | Příjmení Janda | Jméno Tomáš | |
| STUDIJNÍ OBOR | 3911T016 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“ | | |
| VEDOUCÍ PRÁCE | Příjmení (včetně titulů) Doc. Kučerová, Ph.D. | Jméno Ludmila | |
| PRACOVIŠTĚ | ZČU - FST - KMM | | |
| DRUH PRÁCE | DIPLOMOVÁ | BAKALÁŘSKÁ | Nehodící se škrtněte |
| NÁZEV PRÁCE | Optimalizace parametrů stabilizačního žhání na oceli 08CH18N10T | | |

| | | | | | |
|----------------|---------|----------------|---|--------------------|------|
| FAKULTA | strojní | KATEDRA | Materiálu a strojírenské metalurgie | ROK ODEVZD. | 2020 |
|----------------|---------|----------------|---|--------------------|------|

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

| | | | | | |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|----|
| CELKEM | 85 | TEXTOVÁ ČÁST | 71 | GRAFICKÁ ČÁST | 14 |
|---------------|----|---------------------|----|----------------------|----|

| | |
|---|--|
| <p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p> | <p>Práce se zabývá stabilizačním žháním austenitické oceli 08CH18N10T. Tato ocel je určena k výrobě dílů pro primární okruh jaderného reaktoru, z čehož vyplývají zvýšené požadavky především na mez kluzu při 350 °C. Požadovaných hodnot je dosahováno mimo jiné precipitačním zpevněním. Práce zahrnuje tepelné zpracování materiálu, tj. rozpouštěcí žhání a stabilizaci v rozsahu teplot 720 °C až 900 °C, mikrostrukturní rozborů pomocí SM, SEM a TEM a zkoušky tahem při pokojové teplotě a 350°C. Cílem je popis dějů probíhajících během tepelného zpracování a případně náhrada současného režimu zpracování používaného ve výrobě.</p> |
| <p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p> | <p>08CH18N10T; AISI 321; stabilizační žhání; precipitace; mikrostruktura; mechanické vlastnosti.</p> |

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

| | | | |
|--------------------------|--|------------------------|-----------------------------------|
| AUTHOR | Surname Janda | Name Tomáš | |
| FIELD OF STUDY | 3911T016 „Materials Engineering and Engineering Metallurgy“ | | |
| SUPERVISOR | Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Kučerová, Ph.D. | Name Ludmila | |
| INSTITUTION | ZČU - FST - KMM | | |
| TYPE OF WORK | DIPLOMA | BACHELOR | Delete when not applicable |
| TITLE OF THE WORK | Optimization of stabilization annealing parameters of 08CH18N10T steel | | |

| | | | | | |
|----------------|------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|------|
| FACULTY | Mechanical Engineering | DEPARTMENT | Material Science and Technology | SUBMITTED IN | 2020 |
|----------------|------------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------|------|

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

| | | | | | |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|
| TOTALLY | 85 | TEXT PART | 71 | GRAPHICAL PART | 14 |
|----------------|----|------------------|----|-----------------------|----|

| | |
|---|--|
| BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS | <p>The work deals with the stabilization annealing of austenitic steel 08CH18N10T. Parts for the primary circuit of a nuclear reactor are produced of this steel; therefore increased yield strength at 350 ° C is necessary. The required values are achieved, inter alia, by precipitation hardening. The work includes heat treatment of the material, i.e. solution and stabilization annealing in the temperature range from 720 ° C to 900 °C, microstructural analyses using SM, SEM and TEM and tensile tests at room temperature and 350 ° C. The aim is to describe the processes taking place during the heat treatment and, if necessary, to replace the current processing regime used in production.</p> |
| KEY WORDS | 08CH18N10T; AISI 321; stabilization annealing; precipitation microstructure; mechanical properties. |

Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu této diplomové práce paní Doc. Ludmile Kučerové, Ph.D. za odborné vedení, dále také konzultantce paní Dr. Ing. Haně Jirkové za konzultace. Pracovníkům z RTI děkuji za pomoc při tepelném zpracování a přípravě materiálu a pracovníkům NTC za pomoc při mikroanalýzách na SEM a TEM.

Poděkování patří také mé rodině za trpělivost a podporu po celou dobu mého studia.

Tato práce byla podpořena Technologickou agenturou České republiky v rámci projektu TJ02000274 „Stanovení principů a dějů probíhajících při stabilizačním žhání v korozivzdorné austenitické oceli používané v jaderné energetice“.

Obsah

| | |
|--|----|
| SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ: | 10 |
| 1. ÚVOD..... | 11 |
| 2. AUSTENITICKÉ KOROZIVZDORNÉ OCELI | 11 |
| 2.1. METALURGICKÁ CHARAKTERISTIKA | 13 |
| 2.2. VLIV LEGUJÍCÍCH PRVKŮ | 16 |
| 2.2.1. UHLÍK..... | 16 |
| 2.2.2. CHROM..... | 16 |
| 2.2.3. NIKL..... | 17 |
| 2.2.4. MANGAN | 17 |
| 2.2.5. DUSÍK | 17 |
| 2.2.6. KŘEMÍK..... | 17 |
| 2.2.7. MOLYBDEN | 18 |
| 2.2.8. MĚĎ..... | 19 |
| 2.2.9. TITAN..... | 19 |
| 2.2.10. NIOB A TANTAL | 19 |
| 2.2.11. DALŠÍ PRVKY | 19 |
| 2.3. MIKROSTRUKTURA KOROZIVZDORNÝCH AUSTENITICKÝCH OCELÍ | 19 |
| 2.3.1. VÝVOJ STRUKTURY V JEDNOTLIVÝCH STÁDIÍCH VÝROBY..... | 20 |
| 2.3.2. KARBIDY TYPU $M_{23}C_6$ | 22 |
| 2.3.3. KARBIDY TYPU M_6C | 22 |
| 2.3.4. KARBIDY TYPU MC | 22 |
| 2.3.5. NITRIDY A KARBONITRIDY | 23 |
| 2.3.6. SULFIDY A KARBOSULFIDY | 23 |
| 2.3.7. INTERMETALICKÉ FÁZE | 23 |
| 2.3.8. PRECIPITACE KARBIDŮ A MEZIKRYSTALOVÁ KOROZE | 24 |
| 2.3.9. PRECIPITACE INTERMETALICKÝCH FÁZÍ | 26 |
| 2.3.10. MARTENZITICKÁ PŘEMĚNA | 26 |
| 3. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ AUSTENITICKÝCH KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ | 27 |
| 3.1. STABILIZOVANÉ OCELI | 27 |
| 3.1.1. ROZPOUŠTĚCÍ ŽÍHÁNÍ | 27 |
| 3.1.2. ŽÍHÁNÍ NA UVOLNĚNÍ PNUTÍ | 28 |
| 3.1.3. STABILIZACE..... | 28 |
| 4. CHARAKTERISTIKA OCELI 08CH18N10T..... | 29 |
| 4.1. VLIV PROSTŘEDÍ A POŽADAVKY NA VLASTNOSTI OCELI | 30 |
| 4.2. TEPELNÉ ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍ OCELI | 31 |

| | |
|--|----|
| 4.3. VLIV TERMOMECHANICKÉHO ZPRACOVÁNÍ NA MEZ KLUZU | 33 |
| 5. EXPERIMENTÁLNÍ PROGRAM A CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE | 35 |
| 6. CHARAKTERIZACE VÝCHOZÍHO STAVU A PŘÍPRAVA MATERIÁLU | 35 |
| 6.1. ODBĚR VZORKŮ | 35 |
| 6.2. VÝCHOZÍ STAV EXPERIMENTÁLNÍHO MATERIÁLU | 36 |
| 6.3. NÁVRH REŽIMU ROZPOUŠTĚCÍHO ŽÍHÁNÍ | 36 |
| 6.4. METALOGRAFICKÁ ANALÝZA VÝCHOZÍHO STAVU | 37 |
| 6.5. MĚŘENÍ TVRDOSTI HV10 | 38 |
| 6.6. MIKROSTRUKTURNÍ ROZBOR..... | 39 |
| 6.7. ZKOUŠKY TAHEM | 46 |
| 7. STABILIZACE - VLIV TEPLoty OHŘEVU A DOBY PRODLEVY NA VÝSLEDNOU STRUKTURU A VLASTNOSTI | 49 |
| 7.1. MIKROSTRUKTURNÍ ROZBOR A MĚŘENÍ TVRDOSTI | 50 |
| 7.2. TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE | 52 |
| 7.3. MECHANICKÉ ZKOUŠKY | 58 |
| 7.3.1. ZKOUŠKY TAHEM ZA POKOJOVÉ TEPLoty | 59 |
| 7.3.2. ZKOUŠKY TAHEM PŘI 350 °C | 62 |
| 8. DISKUZE VÝSLEDKŮ | 65 |
| 8.1. POSOUZENÍ NAVRŽENÉ SEKVENCE TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ | 65 |
| 8.2. POSOUZENÍ VLIVU TEPLoty STABILIZACE A DOBY PRODLEVY | 65 |
| 8.3. POSOUZENÍ VLIVU OPAKOVANÉHO TEPELNÉHO ZPRACOVÁNÍ..... | 66 |
| 9. ZÁVĚR..... | 68 |
| POUŽITÁ LITERATURA..... | 69 |
| PŘÍLOHY:..... | 72 |

Seznam zkratk a symbolů:

| | | |
|----------------------------|-------|---|
| MKK | | mezikrystalová koroze |
| TZ | | tepelné zpracování |
| RT | | pokožová teplota |
| at. % | | atomární procento |
| bcc | | krychlová mřížka prostorově středěná (z angl.: body centred cubic) |
| fcc | | krychlová mřížka plošně středěná (z angl.: face centred cubic) |
| M_s | | teplota počátku martenzitické transformace |
| M_D | | nejvyšší teplota, při které se při vhodných podmínkách tvoří deformační martenzit |
| TT diagram | | diagram časové a teplotní závislosti precipitace (z angl.: time temperature diagram) |
| RŽ | | rozpuštěcí žíhání |
| VS | | výchozí stav |
| SM | | světelná mikroskopie |
| SEM | | řádkovací elektronová mikroskopie |
| TEM | | transmisní elektronová mikroskopie |
| EDX | | energieově–disperzní rentgenová mikroanalýza |
| TP | | označení tmavého pole v TEM |
| HV10 | | tvrdost dle Vickerse při zatížení 10 kg |
| $R_{P0,2}$ | [MPa] | smluvní mez kluzu za RT |
| $R_{P0,2}^{350\text{ °C}}$ | [MPa] | smluvní mez kluzu při 350 °C |
| R_m | [MPa] | mez pevnosti v tahu za RT |
| $R_m^{350\text{ °C}}$ | [MPa] | mez pevnosti při 350 °C |
| $A_{5,65}$ | [%] | tažnost při geometrii zkušební tyče \varnothing 10 mm, $l_0 = 50$ mm. |
| $A_{5,65}^{350\text{ °C}}$ | [%] | tažnost při geometrii zkušební tyče \varnothing 10 mm, $l_0 = 50$ mm, za teploty 350 °C |

1. Úvod

Tepelné zpracování (TZ) korozivzdorných austenitických ocelí představuje aktuální problematiku nejen ve výzkumu, ale i v průmyslové praxi. Tyto oceli mají díky svým vlastnostem široké uplatnění, které se týká jaderné energetiky i dalších oblastí, jako je například potravinářský a petrochemický průmysl. Konkrétní aplikace však často vyžadují specifický postup zpracování - žádným postupem není možné dosáhnout současně maximálních hodnot všech užitných vlastností (korozní odolnost vs. mechanické vlastnosti). Doposud využívané výrobní postupy jsou sice spolehlivé a praxí prověřené, avšak často značně časově a finančně náročné a je snaha o jejich zjednodušení a zefektivnění. Navíc pro náročnější aplikace, což je častý případ právě jaderného strojírenství, musí materiál dosahovat prakticky protichůdných vlastností, tzn. vysokou korozní odolnost i dobré mechanické vlastnosti za tepla. To činí problematiku TZ takového materiálu poměrně komplexní, vyžadující důkladnou znalost způsobů zpracování a probíhajících dějů.

O zpracování korozivzdorných austenitických stabilizovaných ocelí pojednává mnoho výzkumných prací. Kromě řady publikací věnovaných svařování, mnoho prací popisuje také vliv podmínek válcování nebo kování na deformační zpevnění, rozpouštěcí žíhání (RŽ) a stabilizační žíhání. Často uváděnou problematikou je i mezikrystalová koroze (MKK) a korozní praskání austenitických korozivzdorných ocelí, které jsou vystaveny agresivnímu prostředí, dlouhodobě zvýšeným teplotám, případně oběma těmito vlivům. Jednou z nejdůležitějších fází zpracování spojující všechny tyto výše uvedené aspekty je stabilizační žíhání, při kterém se díky precipitaci karbonitridů titanu dosahuje jak odolnosti vůči MKK, tak požadovaných hodnot meze kluzu za tepla. Ucelený a souhrnný popis a pochopení dějů probíhajících v jednotlivých etapách stabilizačního žíhání při zohlednění předchozí historie zpracování by mohlo přinést zlepšení současného know-how o chování této oceli během TZ a přispět ke snížení ekonomické náročnosti celého procesu zpracování.

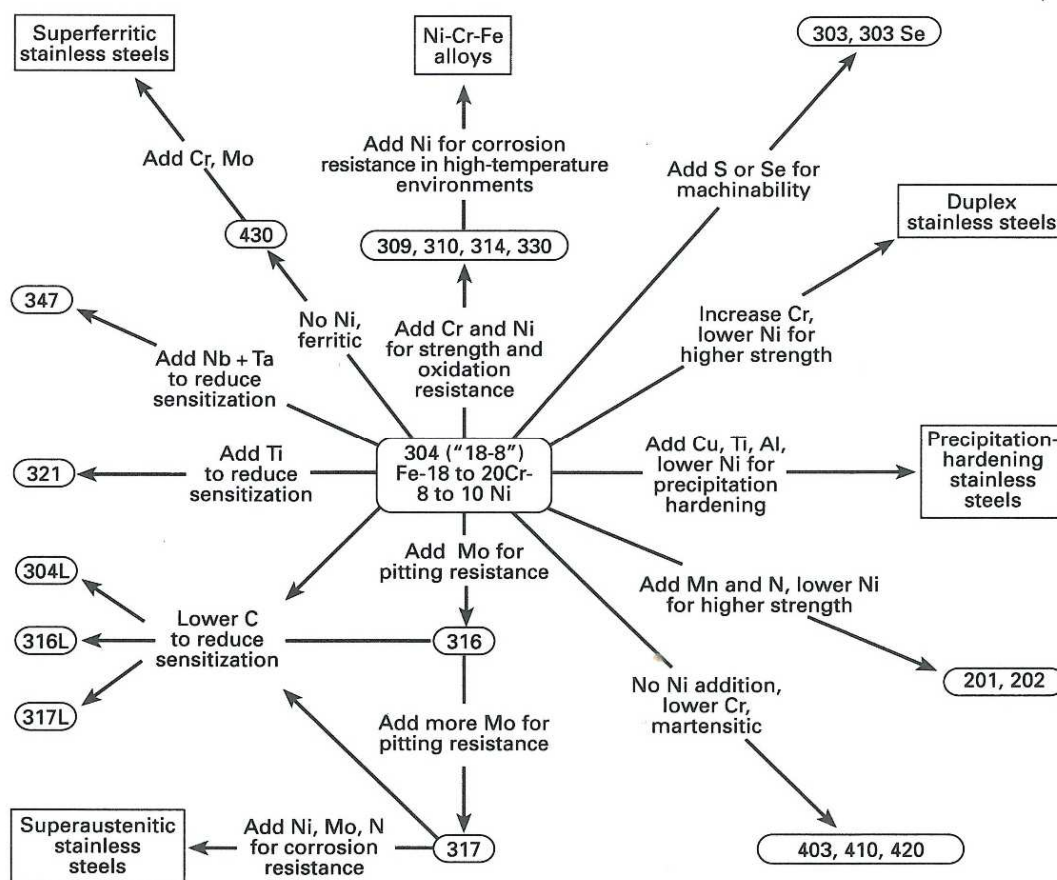
Tato práce se zabývá stanovením principů a dějů probíhajících při stabilizačním žíhání v oceli 08CH18N10T dle norem GOST využívané v jaderné energetice. Celá technologie výroby polotovarů z této oceli zahrnuje řadu technologických kroků, které mají vliv na průběh procesů finální stabilizace a ovlivňují tudíž i výsledné mechanické vlastnosti, zejména požadovanou hodnotu meze kluzu za tepla. Vzhledem k použití oceli 08Ch18N10T pro výrobu komponentů primárního okruhu jaderného reaktoru musí mít tato ocel dostatečně dobré mechanické vlastnosti za tepla (min. 177 MPa při 350 °C) i dobrou korozní odolnost (ta však není předmětem této práce).

2. Austenitické korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli jsou vysoce legované slitiny železa, jejichž korozní odolnost je zajištěna především přidávkou chromu. Korozní ochrana těchto ocelí nastává samovolnou pasivací materiálu vystaveného oxidačnímu prostředí, při níž se na povrchu kovu vytváří tenká na chrom bohatá oxidická vrstva. Aby byla ocel pasivovatelná, musí obsahovat min. přibližně 12 % chromu rozpuštěného v tuhém roztoku (někdy jsou uváděny různé hodnoty v rozsahu 11 - 12% [1; 2; 3]). Chrom v systému Fe-Cr-C má však značnou tendenci tvořit karbidy a proto musí být jeho celkový obsah v oceli zvýšen s ohledem na obsah uhlíku. Z tohoto důvodu je také u korozivzdorných ocelí charakteristický nízký obsah uhlíku [1].

Vedle chromu se často leguje i přísadou dalších prvků, jako je Mn, Ni, Mo, Ti, Cu, Al, Si, Nb, N, S, Se. Úpravou legování je pak možné dosáhnout potřebného zvýšení určitých vlastností (mechanických, korozních či jiných; viz. obr. 1). Poměr těchto prvků též ovlivňuje

krytalografickou strukturu matrice. V závislosti na fázovém složení lze pak korozivzdorné oceli rozdělit do čtyř skupin: feritické, martenzitické, austenitické, duplexní (ferit nebo martenzit + austenit). Speciální skupinou jsou pak nerezové precipitačně vytvrzitelné [3].



Obr. 1: Vliv chemického složení na vlastnosti jednotlivých druhů ocelí dle ASTM [3]

Pravděpodobně nejširší skupinu co do počtu i možností jejich využití tvoří austenitické korozivzdorné oceli. Tyto oceli jsou nemagnetické a jejich struktura je krychlová plošně centrovaná (tuhý roztok γ , tzv. austenit). Austenitické struktury je dosaženo různým množstvím austenitotvorných přísadových prvků, jako je nikl (nejčastěji 8 - 20% [1]), mangan nebo dusík, obsažených v oceli spolu s feritotvorným chromem (v rozsahu 16 - 22%) zajišťujícím korozní odolnost a dalšími prvky jako molybden (0 - 5%), měď, křemík, titan nebo niob pro další vylepšení korozních vlastností. Obsah uhlíku je obvykle menší než 0,10 % (rozpuštěnost uhlíku v austenitu u těchto ocelí je 0,03 %). [3; 4]

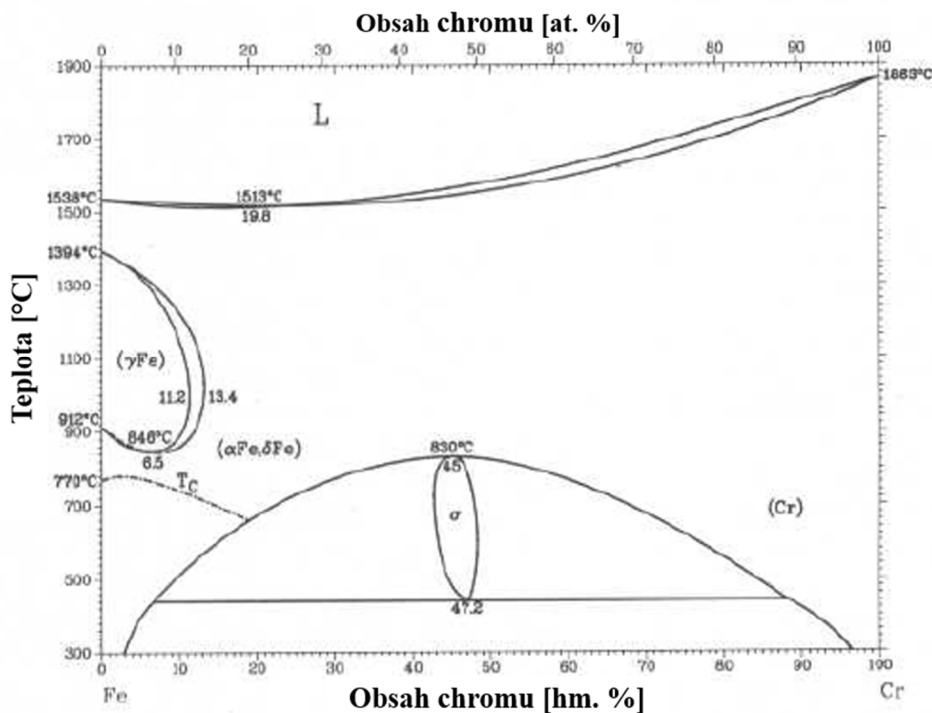
Austenitické oceli nelze zpevňovat a vytvrzovat tepelným zpracováním, protože vysokoteplotní fáze γ je zde stabilní i za pokojové teploty (RT) a nenastává tedy fázová přeměna. Mají značnou tažnost (přes 40%), tvařitelnost a houževnatost, ale poměrně nízkou mez kluzu (230 - 300 MPa), pevnost (550 - 650 MPa) a tvrdost [1; 4]. Mohou být však značně zpevněny tvářením za studena. Při odpovídajícím snížení tažnosti (25 - 8%) tak může být dosaženo meze kluzu 510 - 960 MPa. Tato vlastnost na druhou stranu způsobuje obtížnější obrábění.

Různým vyvážením austenitotvorných a feritotvorných prvků v těchto slitinách lze získat širokou škálu korozních odolností (např. vysokou odolnost vůči silným anorganickým i organickým kyselinám, resp. korozní odolnost za vyšších teplot). Specifickým korozním napadením těchto ocelí je koroze po hranicích zrn, často v důsledku zcitlivění materiálu i

korozní praskání pod napětím [3; 4]. Austenitické korozivzdorné oceli se hojně používají v potravinářství (18-8 nebo 18-10 Cr-Ni ocel), chemickém nebo jaderném průmyslu.

2.1. Metalurgická charakteristika

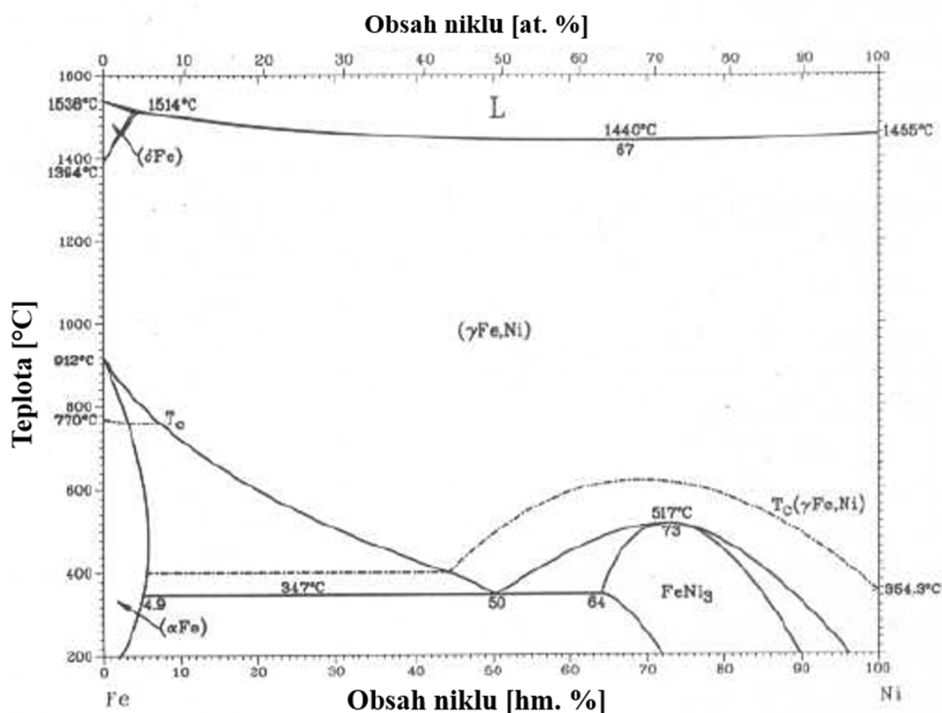
Z hlediska chemického složení je u korozivzdorných austenitických ocelí velmi důležitá rovnováha mezi přísadovými prvky stabilizujícími ferit, respektive austenit. Jako hlavní představitel feritotvorných prvků je často uváděn chrom, dalšími jsou např. molybden, vanad, wolfram, hliník, titan nebo niob. Prototypem austenitotvorných prvků je pak nikl, ale i dusík, uhlík mangan nebo měď [3].



Obr. 2: Binární diagram Fe-Cr, reprezentující stabilizaci feritu [5]

Stabilizaci feritu, resp. austenitu dobře popisuje systém Fe-Cr-Ni. Ačkoliv komerční slitiny často obsahují určitý podíl dalších prvků jako uhlík, křemík, mangan, molybden, síra atd., které mohou mít určitý vliv na fázové složení, výsledná struktura je z velké části určena právě poměrem prvků Fe, Cr a Ni [3]. Stabilizaci feritu lze dobře ukázat na rovnovážném fázovém diagramu systému Fe-Cr. Jak lze vidět na obr. 2, při teplotách pod křivkou solidu tvoří chrom, který má stejně jako čisté železo krychlovou prostorově centrovanou mřížku (bcc), v celém rozsahu koncentrací bcc tuhý roztok v Fe - δ . Ten při obsahu Cr do 11,2 % pak se snižující se teplotou transformuje na austenitickou strukturu s plošně středěnou krychlovou mřížkou (fcc) a dále opět na bcc tuhý roztok tentokrát v Fe - α . Slitiny Fe-Cr s obsahem chromu do 11,2 % jsou tudíž kalitelné. Společná nerozdělená oblast δ a α feritu pak názorně ukazuje, že se jedná prakticky o tytéž fáze. Při nižších teplotách se může objevit intermetalická fáze sigma (mezi ca 14 - 90 % Cr) – tvrdá, křehká fáze, v komerčních korozivzdorných ocelích nežádoucí jak z hlediska pevnosti, tak korozní odolnosti. Formování této fáze je ale časově závislé a vyžaduje dlouhé výdrže na zvýšených teplotách. [6]

Stabilizaci austenitu lze demonstrovat na systému Fe-Ni (obr. 3). Nikl zde tvoří tuhý roztok v plošně centrované krychlové mřížce Fe- γ , jež je dominantní fází diagramu, přestože zde při obsahu ca do 6 % Ni existuje i tuhý roztok v Fe- α s prostorově centrovanou krychlovou mřížkou.

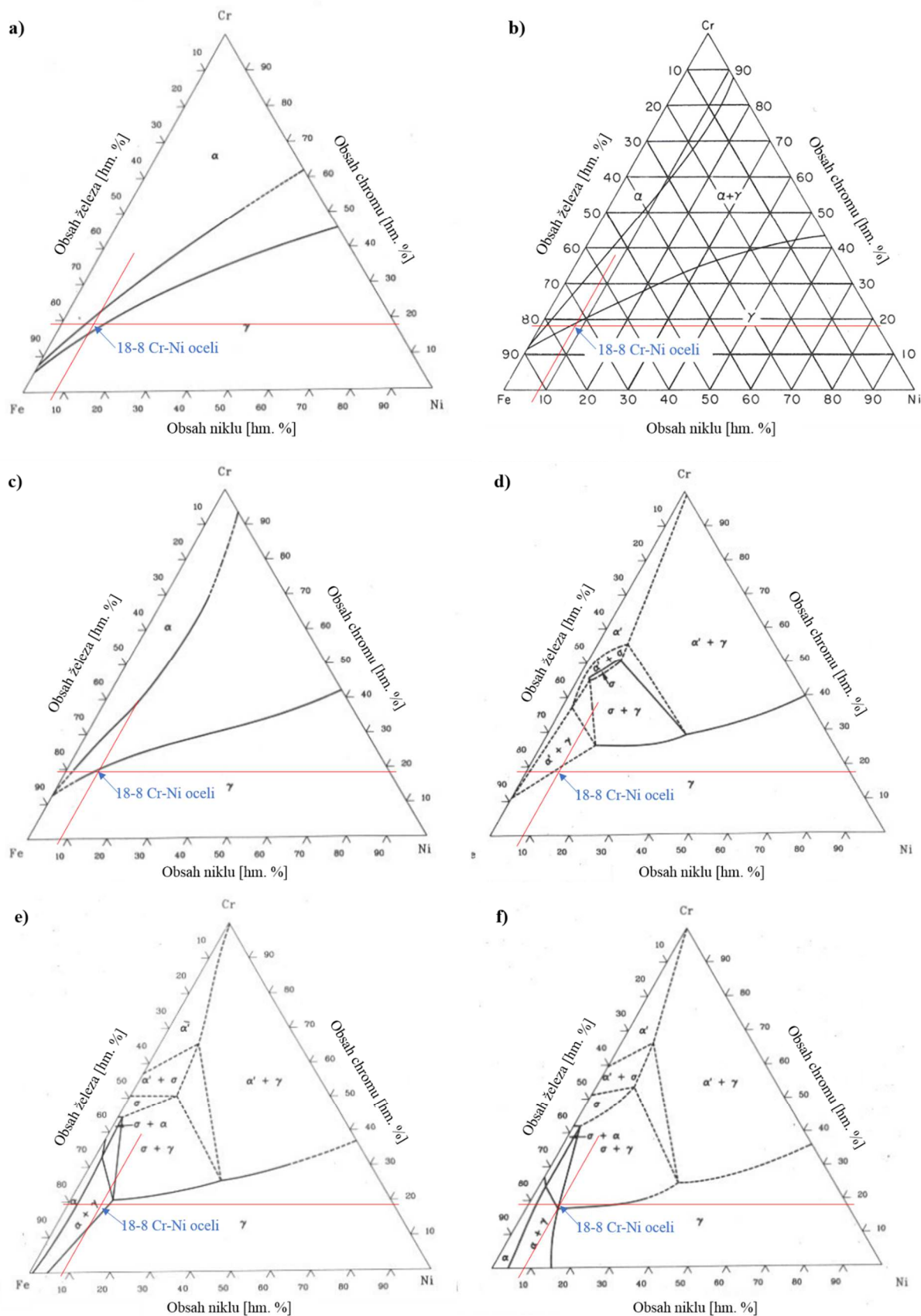


Obr. 3: Binární diagram Fe-Ni, reprezentující stabilizaci austenitu [5]

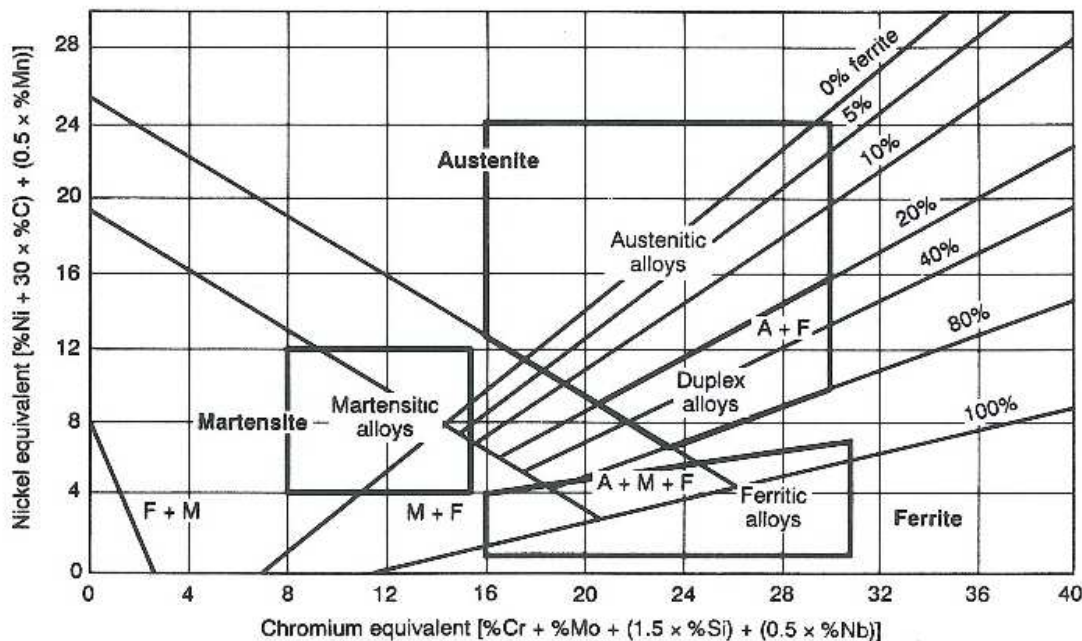
V isothermických řezech ternárním diagramem Fe-Cr-Ni (Obr. 4a - 4f) lze sledovat vzájemné prolnutí účinků stabilizace feritu i austenitu. Při srovnání ternárního diagramu s binárním diagramem Fe-Cr (obr. 2) je zřejmé, že nikl rozšiřuje oblast austenitu. Oblast korozivzdorných chromniklových ocelí 18-8 se v ternárním diagramu (resp. jeho isothermických řezech) nachází v levém spodním rohu téměř na hranici s dvoufázovou feriticko-austenitickou oblastí [6]. Největší podíl austenitické fáze lze pozorovat v isothermickém řezu ternárním diagramem při teplotě 1100 °C (Obr. 4b). Tato teplota je obecně považována za horní mez pro RŽ austenitických ocelí [3]. Při vyšších teplotách (kolem 1150 °C) již dochází k tvorbě nežádoucího delta feritu (stejně jako při vyšším obsahu chromu).

Nikl kromě toho, že rozšiřuje oblast austenitu, také snižuje teplotu M_s počátku martenzitické přeměny při ochlazení z teploty RŽ. Stejně působí i všechny další prvky běžně používané pro legování těchto ocelí, včetně chromu a molybdenu, které při vyšších teplotách podporují tvorbu feritu.

Vliv legujících prvků na fázové složení výsledné struktury lze přibližně predikovat také pomocí Schaefflerova diagramu (Obr. 5) [3]. Pro vyjádření současného účinku všech legujících prvků je zde zaveden tzv. ekvivalent (potenciál) chromu, respektive niklu, které lze vypočítat pomocí empirických vztahů. U austenitických korozivzdorných ocelí je z hlediska požadovaných vlastností nutné sledovat zejména podíl delta feritu ve struktuře.



Obr. 4: Isotermické řezy ternárním diagramem Fe-Cr-Ni při teplotě: a) 1300 °C [6], b) 1100 °C [3], c) 1000 °C, d) 900 °C, e) 800 °C a f) 650 °C [6]. V levém dolním rohu je vyznačena oblast 18-8 Cr-Ni ocelí



Obr. 5: Schaefflerův diagram pro korozivzdorné oceli [3]

2.2. Vliv legujících prvků

2.2.1. Uhlík

Uhlík je základním slitinovým prvkem všech ocelí. Se železem tvoří intersticiální tuhý roztok s omezenou rozpustností, která závisí na krystalové mřížce jednotlivých modifikací železa a ovlivňuje fázové transformace. Při překročení rozpustnosti se vylučuje jako samostatná fáze – karbid železa Fe_3C , ve vysoce legovaných ocelích tvoří karbidy s karbidotvornými slitinovými prvky (jednoduché či komplexní). Podobně jako dusík rozšiřuje oblast austenitu a výrazněji než ostatní slitinové prvky snižuje teplotu M_s . Zvýšení obsahu uhlíku u austenitických korozivzdorných ocelí může mít za následek jejich horší svařitelnost a náchylnost k MKK, neboť mohou precipitovat nežádoucí karbidy chromu. Na druhou stranu má uhlík zpevňující účinek; zpevňuje tuhý roztok a může způsobit precipitační zpevnění [7; 8]. Uhlík má sklon k makrosegregaci v průběhu tuhnutí roztoku (většinou více než jiné legující prvky) a silný sklon k segregaci na defektech vyskytujících se v mikrostruktuře (hranice zrn, dislokace) [9].

2.2.2. Chrom

Chrom je nutnou přísadou korozivzdorných ocelí pro zajištění schopnosti pasivace. S jeho rostoucím obsahem se zvyšuje korozní odolnost. Jelikož jde o středně karbidotvorný prvek u ternárních slitin železo-chrom-uhlík, je nutno počítat pouze s částečným rozpuštěním v tuhém roztoku. Určitá část chromu vytvoří s uhlíkem karbidy, proto musí být minimální obsah chromu v oceli vyšší. Optimální množství chromu pro oceli s nižším obsahem uhlíku se pohybuje mezi 12 až 14%. Při vyšším obsahu uhlíku nebo při vyšším požadavku na odolnost proti korozi 14 až 16%. Afinitu k uhlíku je nutné vzít na zřetel také v průběhu TZ, kdy za určitých teplot může docházet k precipitaci karbidů a s tím souvisejícímu lokálnímu ochuzení tuhého roztoku a snížení korozní odolnosti. Obzvláště problematická je precipitace karbidů typu $M_{23}C_6$. Při vyšším obsahu chromu a vhodných podmínkách může také docházet k vylučování intermediární fáze σ s proměnlivým složením a tvrdostí okolo 1000 HV, která má pak negativní dopad nejen na korozní odolnost, ale i na mechanické vlastnosti [1]. Chrom

stabilizuje ferit při vyšších teplotách. Tento efekt má však pouze chrom rozpuštěný v tuhém roztoku. U stabilizovaných slitin, kde je uhlík v karbidech vázán titanem nebo niobem, je nutno počítat s větším podílem chromu rozpuštěného v tuhém roztoku, a tak možným větším podílem feritu ve struktuře. [3]

2.2.3. Nikl

Nikl je druhým nejdůležitějším legujícím prvkem korozivzdorných austenitických ocelí. Maximální rozpustnost v Fe- α odpovídá $6,1 \pm 0,5$ % při 475 °C, v austenitu se při 300 °C rozpustí ca 4,6 % Ni. Patří mezi austenitotvorné prvky, zpomaluje fázovou transformaci Fe- γ \rightarrow Fe- α a v rovnovážném diagramu železo-uhlík posouvá eutektoidní bod doleva a k nižším teplotám. U niklových ocelí je třeba počítat s velkým odmíšením, které lze snížit dlouhou výdrží na vysokých teplotách, zcela odstranit však nelze. Tyto oceli mají díky niklu vysokou houževnatost i za nízkých teplot. V ternární soustavě Fe-C-Ni netvoří nikl samostatný karbid, takže je úplně rozpuštěn v základní matici. Nikl zvyšuje pevnost více než chrom, ale méně než mangan a křemík [2]. Dále zvyšuje korozní odolnost v redukčních kyselinách, zjemňuje krystalizaci a zvyšuje mez kluzu [1].

2.2.4. Mangan

Mangan je jedním ze základních prvků využívaných k dezoxidaci a odsíření oceli, v určitém obsahu se tudíž vyskytuje prakticky u všech ocelí. Je slabě karbidotvorný (rozpouští se pouze v cementitu). Mangan rozpuštěný v tuhém roztoku Fe- α způsobuje deformaci krystalické mřížky, čímž zvyšuje mez elasticity a omezuje tak pohyb dislokací. Následkem je nejen zpevnění feritické matrice, ale i snížená tažnost. V rovnovážném diagramu Fe-Fe₃C posouvá eutektický bod doprava, což znamená, že zvyšuje rozpustnost uhlíku v austenitu [2]. Podobně jako nikl je mangan austenitotvorný prvek. Přísada manganu snižuje teplotu martenzitické transformace, čímž stabilizuje austenit. Dále zvyšuje rozpustnost dusíku v austenitu, a tak umožňuje částečné nahrazení niklu dusíkem v nízkoniklových austenitických ocelích [3]. Může také nahradit dražší nikl. Při obsahu nad 3% snižuje sklon k praskání svarů, ale zhoršuje obrobiteľnosť [1].

2.2.5. Dusík

Dusík je stejně jako uhlík intersticiální prvek, který stabilizuje austenit. Jeho rozpustnost v austenitu činí až 2,4%, zatímco ve feritu je pouze 0,1% při 1100 °C. V ocelích často tvoří nitridy, resp. karbonitridy s některými slitinovými prvky a jeho výskyt významně ovlivňuje kinetiku precipitace karbidů, nitridů a karbonitridů. V austenitických a duplexních ocelích zvyšuje dusík odolnost vůči lokálním formám koroze, jako je bodová, štěrbinová nebo mezikrystalová koroze (obzvláště v kombinaci s molybdenem) [1; 10].

Obsah dusíku má také příznivý vliv na pevnostní vlastnosti, avšak ke zvýšení pevnosti dochází pouze v úzkém rozmezí koncentrací (u stabilizované oceli 08Ch18N10T pro jadernou energetiku byl pozorován nárůst pevnosti ca do 0,02%, s vyšším obsahem pak opět pokles). Zpevňujícího účinku dusíku je využíváno spíše u nízkouhlíkových austenitických ocelí, které obsahují max. 0,03% uhlíku (z důvodu zabránění zcitlivění při svařování), a tak mají i poměrně nízkou mez kluzu. Přídavek dusíku (max. do 0,2%) zde pak kompenzuje nedostatečný zpevňující efekt uhlíku. [8]

2.2.6. Křemík

Křemík je jedním z prvků používaných k desoxidaci oceli, proto se v určité koncentraci vyskytuje ve všech ocelích. Obecně však není považován za leguru, pokud je jeho obsah nižší

než 0,5%. Tento prvek je silně feritotvorný, netvoří karbidy a má vysokou rozpustnost ve feritu (až 14% za RT), jehož pevnost zvyšuje [11; 12]. V ternární soustavě Fe-C-Si zužuje oblast austenitu a posouvá eutektoidní bod doleva a k vyšším teplotám (zvyšuje transformační teploty).

Křemík se využívá v oblasti korozivzdorných ocelí, zejména u ocelí žárovzdorných (korozně odolné za vysokých teplot). U austenitických korozivzdorných ocelí přídavek křemíku zpomaluje nauhličování a podílí se na tvorbě ochranné vrstvy [10; 11; 12]. V austenitických ocelí legovaných molybdenem menší přísada křemíku společně s mědí zlepšuje korozní odolnost vůči kyselině sírové [10]. V koncentraci 3 - 4% odstraňuje náchylnost k mezikrystalické korozi a zvyšuje odolnost vůči korozi ve vroucí kyselině dusičné [1]. Křemík však může podporovat vylučování nežádoucí sigma fáze u austenitických chromniklových ocelí [3].

2.2.7. Molybden

Molybden obsažený v chromniklových ocelích zvyšuje odolnost proti korozi v aktivním i pasivním stavu (ve všech prostředích vyjma vroucích roztoků kyseliny dusičné [1]). Vysoký obsah molybdenu (běžně 2 - 4%, někdy až 8%) redukuje náchylnost k pittingu v případě korozivzdorných ocelí [10; 9]. Molybden zvyšuje podíl feritu ve struktuře austenitických korozivzdorných ocelí, a tak zajišťuje větší množství rozhraní feritu a austenitu. Na těchto rozhraních pak přednostně precipitují karbidy, což při běžných podmínkách zmírní precipitaci po hranicích austenitických zrn a tak sníží náchylnost k mezikrystalovému napadení [3]. Tyto oceli mohou být pro další zvýšení korozních vlastností také stabilizovány titanem (AISI 316Ti). Molybden je středně silně karbidotvorný. Částečně se tedy rozpouští v matici a část tvoří s uhlíkem karbidy. Ve směsných karbidech $(Fe,Cr,Mo)_23C_6$ se může rozpustit 3,5 až 10% Mo. Při nízkém obsahu molybdenu se tvoří podvojný cementit $(Fe,Mo)_3C$, ve kterém mohou být rozpuštěna až 4% molybdenu. Příměs molybdenu prodlužuje dobu, po kterou je tento karbid stabilní při vyšších teplotách. [1; 12]

Molybden je feritotvorný prvek, proto jím legované austenitické korozivzdorné oceli musí mít vyšší obsah niklu, aby nedocházelo k nadměrné tvorbě delta feritu a byla zachována austenitická struktura [3; 12]. Oceli s přísadou molybdenu se tepelně zpracovávají rozpouštěcím žíháním na teplotě 1100 až 1150 °C s následným ochlazením do vody. I po TZ však zůstávají v matici nerozpuštěné karbidy, které snižují vrubovou houževnatost oceli, na druhou stranu ale také zpomalují růst zrna, což poskytuje oceli jemnozrnnost. Molybden také snižuje začátek a konec martenzitické transformace, zvyšuje žárovevnost a pevnost za tepla [2; 12].

Podle experimentů provedených na ocelích AISI 321 a AISI 316Ti v práci [13] molybden v ocelích stabilizovaných titanem tvoří karbid typu MC společně s titanem a zvyšuje tak stabilizační účinek. Tyto komplexní karbidy titanu jsou díky molybdenu navíc údajně stabilnější než samotné TiC. Na druhou stranu má samotný molybden značný sklon tvořit intermetalické sloučeniny s chromem a může tak docházet k precipitaci intermetalických fází. Tyto intermetalické fáze však váží chrom v mnohem menším množství než je tomu v karbidech $M_{23}C_6$, tudíž lze předpokládat, že vliv na zcitlivění oceli zde bude pouze mírný, obzvláště přihlédne-li se k poměrně malému množství v již stabilizované struktuře. Nicméně výsledky tohoto výzkumu ukazují, že u oceli AISI 316Ti bylo dosaženo vyšší odolnosti vůči MKK, než je tomu u oceli AISI 321 a to právě díky přísadě molybdenu [13]. (V tomto srovnání je samozřejmě bráno v úvahu pouze hledisko korozní odolnosti, porovnání alternativních materiálů k 08CH18N10T není předmětem této práce).

2.2.8. Měď

Měď je slabě austenitotvorný prvek. Jako elektrochemicky ušlechtilý prvek zvyšuje pasivační schopnost, podporuje tak účinek molybdenu, zejména v neoxidačních kyselinách a v prostředích kyseliny sírové [1; 12]. Za účelem zvýšení korozní odolnosti austenitických chromniklových ocelí je legováno mědí spolu s přísadou molybdenu. Matrici po RŽ těchto ocelí pak tvoří austenit, ve kterém jsou vyloučeny komplexní karbidy chromu. Obsah mědi v těchto ocelích bývá 3 %, což je hodnota odpovídající maximální rozpustnosti mědi v austenitu [12]. Měď také zlepšuje obrobiteľnosť a vzhľadom ke sklonu k segregaci se využívá u precipitačně vytvrzitelných ocelí (obsah nad 0,30 % může způsobit precipitační zpevnění) [1; 12; 9].

2.2.9. Titan

Jde o prvek s nejvyšší afinitou k uhlíku i dusíku v ocelích, proto je často používán ke stabilizaci austenitických korozivzdorných ocelí. Titan tvoří v ocelích velmi stabilní karbidy, nitridy a karbonitridy. V průběhu TZ korozivzdorných austenitických ocelí tak dochází v podstatě k vyvázání uhlíku z tuhého roztoku titanem, a tak je zabráněno precipitaci karbidů chromu ($M_{23}C_6$), které mohou za určitých podmínek způsobovat mezikrystalové napadení těchto ocelí. Minimální obsah titanu se určuje s ohledem na obsah uhlíku v oceli, zároveň je ale nutné hlídat i horní mez (bývá okolo 0,8 %), jelikož titan jako feritotvorný prvek zvyšuje obsah delta feritu ve struktuře, který je nežádoucí z hlediska mechanických vlastností za tepla (stabilizací se navíc zamezí vylučování karbidů chromu, který pak zůstává větší měrou v tuhém roztoku a více také přispívá ke stabilizaci delta feritu). V důsledku precipitace sekundárních karbidů a karbonitridů titanu ocel zároveň vytvrzuje (podobně jako je tomu u niobu). Obsah titanu se pohybuje nejčastěji okolo 0,08 %. Při obsahu 0,02 % titanu se tvoří především nitrid, který zjemňuje zrna, jeho vytvrzovací účinek je však slabý. [1; 2]

2.2.10. Niob a tantal

Svémi vlastnostmi jsou niob a tantal velmi podobné prvky s vysokou afinitou k uhlíku i dusíku, čehož se využívá při stabilizaci austenitických korozivzdorných ocelí [1]. Niob tvoří s uhlíkem karbid NbC. Pokud je v oceli rozpuštěn současně i dusík, tvoří se karbonitrid $Nb_x(N,C)_y$. Rozpustnost karbonitridů v austenitu závisí na obsahu niobu, uhlíku a dusíku. Po precipitačním vytvrzování (mezi 500 - 600 °C) niob podstatně zvyšuje mez kluzu. Po TZ je vázán v karbonitridech a pouze jeho malá část zůstává rozpuštěna ve feritu, jehož pevnost nepatrně zvyšuje. Také zvyšuje pevnost za tepla a mez tečení. Optimální množství niobu se pohybuje mezi 0,02 až 0,06 %. [2]

2.2.11. Další prvky

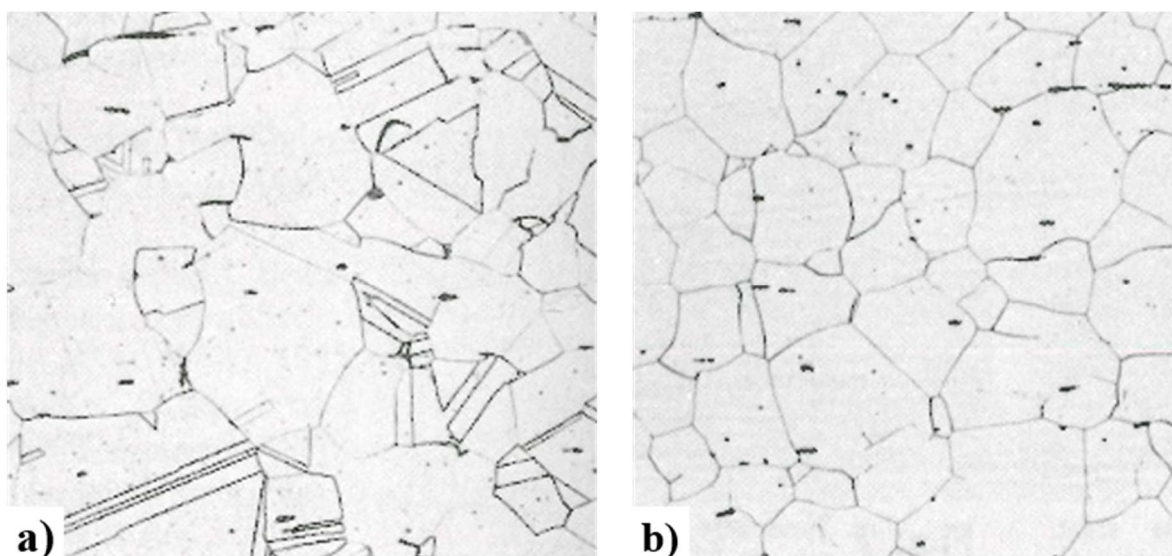
Některé druhy austenitických chromniklových ocelí mohou obsahovat prvky jako S, Se, P, Pb, pro zlepšení obrobiteľnosti. Tyto prvky však zároveň snižují korozní odolnost [1].

2.3. Mikrostruktura korozivzdorných austenitických ocelí

Mikrostruktura tvářených austenitických ocelí závisí na chemickém složení a dále je ovlivněna metalurgickými procesy (odléváním), při nichž se tvoří primární fáze, i následným tepelným zpracováním, při němž dochází k rozpouštění těchto fází a případně následné precipitaci. Chemické složení, resp. poměr feritotvorných a austenitotvorných prvků u běžných austenitických korozivzdorných ocelí (typicky AISI 304) je principiálně nastaven tak, aby struktura byla austenitická i za RT. Oceli, které jsou však navíc legovány dalšími prvky, jako je křemík, molybden, titan nebo niob (AISI 302B, 316, 317 321, 347), mohou již

vzhledem k většímu počtu těchto feritotvorných prvků obsahovat v matici určitý malý podíl delta feritu. Ke stabilizaci delta feritu bývají často náchylné také oceli s nízkým obsahem uhlíku (jako AISI 304L, 316L) [3]. Množství delta feritu ve struktuře je pak závislé na chemickém složení oceli, na jeho homogenitě, ale i na způsobu výroby a zpracování za tepla.

Mikrostruktura vyžíhané oceli je tvořena rovnoosými austenitickými zrnky často se značným počtem žíhacích dvojčat pozorovatelných světelnou mikroskopií. Speciálními leptadly lze na metalografickém výbrusu vyvolat hranice těchto austenitických zrn buď včetně, nebo bez žíhacích dvojčat (obr. 6a, 6b). Pokud je ocel deformačně zpevněná, zrna jsou deformovaná a je možné pozorovat také skluzové pásy. Ve stabilizovaných ocelích se dále vyskytuje i určitý podíl delta feritu. Ten lze nalézt většinou po hranicích austenitických zrn, případně v trojných bodech a často obsahuje nápadné množství precipitátů (karbidů titanu). Další mikrostrukturní objekty jako jemné precipitáty, deformační dvojčata nebo vrstevné chyby lze pak pozorovat pouze pomocí elektronové mikroskopie [3; 14; 15].



Obr. 6: Ocel AISI 316 po RŽ 1035 °C a zchlazení do vody; a) leptáno na hranice zrna, lze pozorovat viditelná žíhací dvojčata (leptadlo H₂O, HCl, HNO₃ 1:1:1) [3]; b) naleptána pouze hranice zrna (leptáno elektrolyticky: 60% vodný roztok HNO₃, 0,6V, 2min, platinová katoda) [3]

U méně legovaných austenitických ocelí se může za velmi nízkých teplot nebo následkem většího stupně plastické deformace za studena tvořit ve struktuře lokálně martenzit. Přítomnost martenzitu vede na jedné straně ke zvýšení meze kluzu, ale na druhé straně zároveň ke snížení plasticity a korozní odolnosti.

2.3.1. Vývoj struktury v jednotlivých stádiích výroby

Při ochlazování z taveniny vzniká primární krystalizací delta ferit, který následně transformuje na austenit. Transformace na austenit při ochlazování je však závislá na kinetice difuzních dějů. Lokální zvýšení obsahu feritotvorných prvků, resp. zvýšení poměru Cr:Ni, snižuje volnou entalpii delta feritu v těchto oblastech a ten se tak blíží svému stabilnímu stavu. Pokud se koncentrační rozdíly mezi austenitem a feritem při ochlazování nemohou difuzí vyrovnat, zůstává delta ferit zachován [16; 17]. Při delší prodlevě na teplotě dochází k homogenizaci tuhého roztoku, čímž podmínky pro vznik delta feritu zanikají, a ten transformuje na austenit (experimentálně dokázáno pro AISI 321 v práci [18; 17]). Pro tvorbu delta feritu mají tedy kromě chemického složení zásadní význam i technologické poměry při tváření a TZ, které určují strukturní stav materiálu a tím i kinetiku difuzních dějů. Delta ferit

ovlivňuje do značné míry jak mechanické a technologické vlastnosti, tak vlastnosti fyzikální a korozně chemické. Požadavky na jeho přítomnost v austenitických ocelích jsou protichůdné. Na jedné straně s vyšším obsahem delta feritu klesá tvařitelnost za tepla v důsledku vzniku trhlin na fázovém rozhraní δ - γ vyvolaných rozdílnou tvařitelností obou fází. Na druhé straně delta ferit zlepšuje svařitelnost, jelikož při svařování účinně potlačuje náchylnost ke vzniku trhlin za horka. [17; 19]

V průběhu ochlazování taveniny dochází zároveň k vylučování intermetaliálních fází (karbidických, nitridických, sulfidických, či intermetalických). U titanem stabilizovaných austenitických ocelí lze pak ve struktuře pozorovat především primární karbidy, nitridy a karbonitridy titanu, a sulfidické, případně karbosulfidické vměstky. Zejména nitridy a karbonitridy titanu jsou teplotně velmi stálé a odolávají RŽ prováděnému na horní mezi doporučených hodnot [13; 20]. Jak je popsáno v práci zabývající se tepelným zpracováním oceli 08CH18N10T, k tepelnému ovlivnění těchto částic dochází až během prodlevy na teplotě 1300 °C [20]. Tyto fáze se vylučují po hranicích primárních austenitických zrn, avšak v konečné struktuře je lze nalézt prakticky libovolně po hranicích i uvnitř rekrystalizovaných zrn austenitu díky rekrystalizačním pochodům v průběhu následujícího tváření či TZ. Nejvýznamnější intermetaliální fáze a jejich chemické složení jsou uvedeny v tab. 1 a podrobněji popsány v následujících podkapitolách.

Tabulka 1: Sekundární fáze pozorované v austenitických korozivzdorných ocelích [3]

| Fáze | Krystal. mřížka | Mřížkový parametr [nm] | Složení | Poznámky |
|--------------------------|---------------------|--|---|--|
| $M_{23}C_6$ | fcc | $a_0 = 1,057-1,068$ | $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ $(Cr_{17}Fe_{4,5}Mo_{1,5})C_6$ $(Fe,Cr)_{23}C_6$ | Nejčastěji sledovaný karbid v austenitických korozivzdorných ocelích. Precipituje mezi tepl. 500-950 °C; nejrychleji v rozmezí 650-700 °C. |
| M_6C | fcc | $a_0 = 1,085-1,111$ | $(Cr,Co,Mo,Ni)_6C$ $(Fe_3Mo_3)C$ $(Fe_3Nb_3)C$ $(FeCr_3)Nb_3C$ | Tvoří se v austenitických ocelích obsahujících molybden nebo niob při dlouhodobých teplotních expozicích. |
| MC | kubická | $a_0 = 0,430-0,470$ | TiC, NbC | Velmi stabilní karbid. Vyskytuje se v ocelích obsahujících titan nebo niob. Většinou váže i dusík. |
| Sigma (σ) | tetragonální | $a_0 = 0,8799-0,9188$ $c_0 = 0,4544-0,4599$ | FeCr FeMo Fe(Cr,Mo) $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$ | Může se tvořit při dlouhodobém vystavení teplotám 650 – 900 °C, výrazně rychleji z δ -feritu než austenitu. Způsobuje křehnutí oceli. |
| Chi (χ) | bcc (α -Mn) | $a_0 = 0,8862-0,892$ | $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ $(Fe,Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$ $M_{18}C$ | Pozorován ve slitinách s větším obsahem molybdenu. Chi precipituje při teplotách 730 – 1010 °C. |
| Lavesova fáze (η) | hexagonální | $a_0 = 0,470-0,4744$ $c_0 = 0,772-0,7725$ | Fe_2Mo $(Ti_{23}Mo_9)$ $(Fe_{30}Cr_5Si_5)$ | Tvoří se v austenitických slitinách s větším obsahem molybdenu, titanu nebo niobu při dlouhých expozicích na teplotách 600-1100 °C. |

Během následujících kroků zpracování materiálu (TZ a tváření) pak může docházet jednak k odpevňovacím pochodům, rekrystalizaci deformovaných zrn a rozpouštění karbidů a intermetalických fází (během tváření či tzv. RŽ), nebo naopak k precipitaci sekundárních karbidů v austenitické matici, pokud je aplikováno stabilizační žíhání. Struktura se určitým způsobem také dále vyvíjí, většinou dlouhodobě, v průběhu provozu součásti (tzv. stárnutí). U nestabilizovaných ocelí tak mohou v závislosti na podmínkách precipitovat nežádoucí karbidické, či intermetalické fáze ochuzující tuhý roztok o chrom a snižující korozní odolnost nebo i mechanické vlastnosti. Precipitace karbidů a intermetalických fází pak může probíhat

jak po hranicích zrn, tak uvnitř zrn, a to v závislosti na typu fáze a termodynamických podmínkách, potažmo kinetice precipitace (popsáno detailně v následujících kapitolách).

2.3.2. Karbidy typu $M_{23}C_6$

Jde o nejčastěji sledovaný karbid v austenitických korozivzdorných ocelích. Často je popisován jako $Cr_{23}C_6$ karbid, ve skutečnosti však jde o komplexní karbidy $M_{23}C_6$ kde M zastupuje různé kovové prvky (některá konkrétní složení jsou uvedena v tab. 1). Precipitace těchto karbidů po hranicích zrn během svařování nebo TZ způsobuje zcitlivění čili náchylnost k MKK. U některých druhů ocelí je pro zamezení zcitlivění snížen obsah uhlíku (AISI 304L, 316L) nebo přidávány silně karbidotvorné stabilizující prvky (AISI 321, 347).

Precipitace karbidů $M_{23}C_6$ nastává při vystavení austenitických ocelí ve stavu po RŽ teplotám 500 – 950 °C. Největší rychlost precipitace lze přitom pozorovat mezi 650 – 700 °C. Precipitace začíná nejprve na hranicích austenitických zrn s delta feritem. Následně se karbidy vylučují i na dalších nekoherentních rozhraních (hranicích zrn a dvojčatech) a až v poslední řadě dochází k precipitaci na rozhraních koherentních dvojčat. Tyto karbidy mohou navíc také vznikat na rozhraních matrice / inkluze. Morfologie těchto karbidů se může lišit v závislosti na teplotě a době precipitace. Nejlépe lze tyto částice studovat pomocí extrakčních replik. Při nižších teplotách precipitace má tento karbid tenký souvislý plochý tvar. Při precipitaci mezi teplotami 600 – 700 °C se pak vytvářejí dendritické vějířovité částice v trojných bodech hranic zrn, které časem zkompatňují a hrubnou. Při ještě vyšších teplotách tyto karbidy precipitují po hranicích zrn jako samostatné globulární částice, jejichž tvar je ovlivněn orientací hranice zrna, disorientací sousedních zrn (misfitem) a teplotou. Částice, které precipitují na nekoherentním rozhraní dvojčat, jsou lamelární nebo tyčinkovité. Ty, které precipitují na koherentních rozhraních, jsou naopak deskovité. Karbidy, které se tvoří při nižších teplotách, jsou pak z hlediska odolnosti proti MKK neškodlivější. [3; 6]

V práci [14] byl popsán vývoj těchto karbidů ve struktuře oceli AISI 304L na in situ zařízení pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Při tomto experimentu byl pozorován vznik ojedinělých zárodků na rozhraní zrn po dosažení teploty 650 °C, které s delší dobou výdrže rostly a agregovaly do formy souvislého filmu. Tento film pak vždy rostl z hranice směrem do jednoho zrna a na straně protilehlého zrna se tvořila zóna ochuzená o chrom.

2.3.3. Karbidy typu M_6C

Tyto karbidy jsou pozorovány u austenitických korozivzdorných ocelí legovaných molybdenem nebo niobem při dlouhodobých expozicích na vysokých teplotách (u AISI 316 obsahující 2 - 3 % Mo dojde k vyloučení těchto karbidů přibližně po 1500 h na teplotě 650 °C) a obvykle se vylučují po hranicích zrn. Některá častěji pozorovaná chemická složení jsou uvedena v tab. 1. [3]

2.3.4. Karbidy typu MC

Slitiny obsahující přísadu karbidotvorných prvků jako titan nebo niob tvoří přednostně karbidy těchto prvků. Aby bylo maximálně využito výhod takového složení, je zařazováno tzv. stabilizační žíhání, při kterém se veškerý volný uhlík naváže do formy karbidů titanu, případně niobu. Toto žíhání se provádí běžně u oceli AISI 321 ohřevem a několikahodinovou výdrží zpravidla na teplotách mezi 845 - 900 °C. Tyto karbidy precipitují uvnitř austenitických zrn na dislokacích nebo vrstevných chybách. Některé mohou také precipitovat na hranicích zrn. Karbidy titanu mají spíše nepravidelný tvar a při sledování na světelném

mikroskopu bývají zbarvené do šeda. Množství titanu či niobu v těchto slitinách musí být pečlivě nastaveno tak aby vyvázán všechny nadbytečný uhlík. [3]

Některé zdroje také uvádějí, že přítomnost karbidů typu MC (na úkor karbidů $M_{23}C_6$) zvyšuje životnost součástí při únavě nebo creepu, což je přisuzováno experimentálně zjištěné lepší odolnosti MC karbidů proti kavitaci [21].

2.3.5. Nitridy a karbonitridy

V praxi karbidy titanu i niobu vždy obsahují určitý podíl dusíku, přičemž tyto prvky raději vytvářejí čisté nitridy. Nitridy titanu mají obvykle jasně žlutou barvu až oranžovou a krychlovou morfologii. Morfologie a barva karbonitridů je pak proměnlivá v závislosti na podílu uhlíku a dusíku a přechází ze žluté do šedavé [3]. Nitridy a karbonitridy titanu (a resp. i niobu) jsou termodynamicky stabilnější než příslušné karbidy, neboť afinita dusíku k titanu nebo niobu je vyšší, než je tomu u uhlíku. Nitridy a karbonitridy obsažené ve struktuře jsou tudíž vesměs primární a následnými operacemi za tepla jsou ovlivněny jen minimálně [13].

Nitridy chromu nejsou u austenitických chromniklových ocelí běžně pozorovány, mohou se však vyskytovat v povrchových vrstvách dílů kontaminovaných dusíkem z provozních medií, nebo u ocelí, které mají zvýšený obsah dusíku za účelem zpevnění. [3]

2.3.6. Sulfidy a karbosulfidy

Nejběžnějším sulfidem v austenitických ocelích je MnS. Při nižším obsahu manganu v oceli však může být část manganu v sulfidech nahrazena chromem. Pokud je obsah manganu menší než přibližně 0,2 %, vytvářejí se sulfidy čistě chromové. Tyto sulfidy jsou však poměrně tvrdé a mají negativní vliv na obrobiteľnost (životnost nástroje). Do některých typů nerez ocelí se za účelem zlepšení obrobiteľnosti přidává určité množství selenu, který způsobí vyloučení selenidů manganu na úkor jeho sulfidů [3]. V typech obsahujících titan jsou často pozorovány také primární sulfidy a karbosulfidy titanu, jako např.: Ti_2S , Ti_2SC , $Ti_4C_2S_2$. [3; 22]

2.3.7. Intermetalické fáze

Během expozice na vysoké teplotě se mohou vytvořit některé druhy intermetalických fází. Tyto fáze jsou tvořené ze dvou nebo více různých kovů, principiálně složené z titanu, vanadu nebo chromu (složka A) a manganu, kobaltu, železa nebo niklu (složka B). Některé z těchto fází jsou stechiometrické sloučeniny. Patrně nejdůležitější z těchto fází je fáze sigma (σ). Méně legované typy austenitických korozivzdorných ocelí, u nichž se nevyskytuje delta ferit, jsou na vznik této fáze relativně málo náchylné. Opakem je tomu u výše-legovaných slitin a slitin obsahujících ve struktuře delta ferit. Sigma fáze je z hlediska chemického složení často popisována jako FeCr, přestože její chemické složení je mnohem komplexnější a poměrně proměnné (v rozsahu B_4A až BA_4) [3].

Fáze σ je intermetalická fáze bohatá na chrom a molybden, která se obecně vyskytuje u vysoce legovaných korozivzdorných ocelí obsahujících velké množství chromu nebo molybdenu (případně obojí). Vylučování této fáze však mohou také podpořit prvky jako např. křemík nebo tváření za studena. Běžně se vylučuje v rozsahu teplot 650 – 900 °C při dlouhodobé výdrži. Přičemž vylučování probíhá výrazně rychleji z delta feritu než z austenitu. Přítomnost sigma fáze ve struktuře způsobuje zkřehnutí oceli, které se projeví při teplotách pod ca 595 °C. Dále snižuje odolnost oceli vůči silným oxidačním činidlům a podobně jako karbidy $M_{23}C_6$ způsobuje zcitlivění oceli k mezikrystalové, důlkové a šterbinové korozi. Lze ji však opět rozpustit vhodně provedeným RŽ. Morfologie této fáze je velmi proměnlivá. Její přítomnost byla často ověřována leptacími technikami, spolehlivěji lze však určit pomocí

rentgenové difrakční fázové analýzy. Vzhledem ke své tetragonální struktuře lze fázi lépe pozorovat v polarizovaném světle [3].

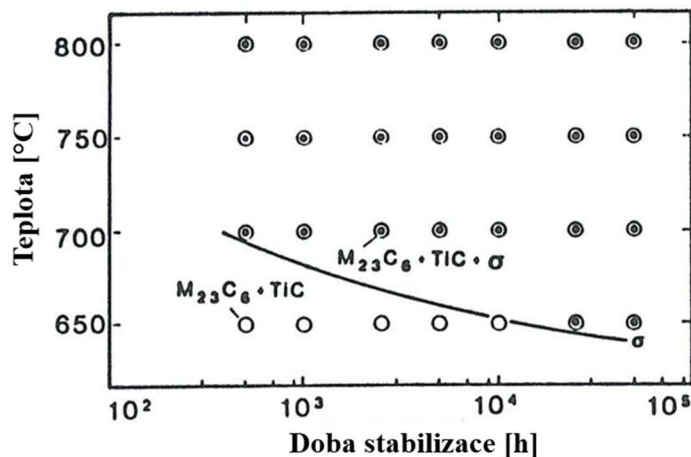
Fáze χ se může vyskytovat u slitin obsahujících vyšší procento molybdenu, pokud jsou vystaveny vysokým teplotám (v závislosti na složení ca 730 – 1010 °C). Tato fáze váže uhlík a může existovat ve formě intermetalických sloučenin i karbidů ($M_{18}C$). Chí je často pozorována u slitin náchylných k precipitaci sigma fáze, má krychlovou prostorově středěnou krystalovou mříž typu α -Mn. Chí se vylučuje nejprve na hranicích zrn, poté na nekoherentních hranicích dvojčat a v poslední řadě uvnitř austenitických zrn. Její morfologie se mění od tyčinkovité až po globulární. Stejně jako je tomu u sigma fáze, nukleaci a vylučování fáze χ podporuje tváření za studena. Některá pozorovaná složení fáze χ jsou uvedena v tab. 1 [3].

Lavesova fáze, tzv. η , se může vylučovat při dlouhodobé expozici austenitických ocelí na vysokých teplotách. Nejvíce náchylné na tvorbu Lavesovy fáze jsou přitom slitiny obsahující přídavek molybdenu, titanu nebo niobu. Tyto intermetalické sloučeniny jsou charakteristické svým obecným stechiometrickým složením AB_2 . Vylučování těchto fází probíhá po hranicích zrn při teplotách 650 – 950 °C a mají globulární morfologii. Některá pozorovaná složení těchto fází jsou uvedena v tab. 1. [3]

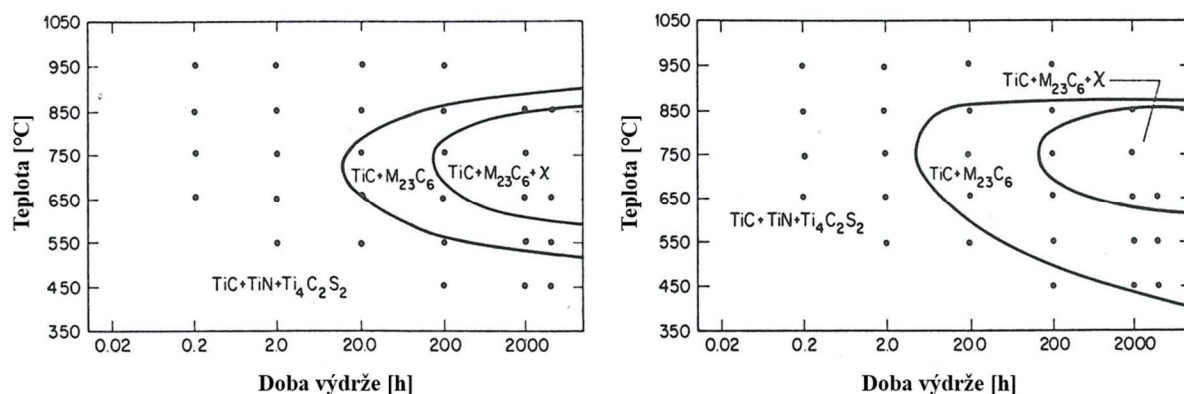
2.3.8. Precipitace karbidů a mezikrystalová koroze

Pokud jsou austenitické korozivzdorné oceli vystaveny po delší dobu teplotám mezi 425 - 870 °C, může docházet k precipitaci po hranicích zrn, tzv. zcitlivění oceli. Doba výdrže na dané teplotě ovlivňuje množství precipitátů. Vlivem precipitace karbidů chromu dochází zároveň k ochuzení tuhého roztoku v nejbližším okolí precipitátů o chrom. V běžných typech austenitických ocelí se vylučují převážně karbidy typu $M_{23}C_6$, tj. $(Fe,Cr)_{23}C_6$. Pokud probíhá precipitace relativně nepřetržitě, dojde k ochuzení tenké vrstvy podél hranic zrn o chrom (přičemž difuze chromu při těchto teplotách je příliš pomalá, aby mohlo dojít k vyrovnání místních koncentračních rozdílů), čímž je výrazně snížena korozní odolnost obálek zrn a ocel se může stát náchylnou k MKK. Zcitlivění také snižuje odolnost oceli vůči dalším korozním formám, jako je koroze důlková, šterbinová nebo pod napětím. [3]

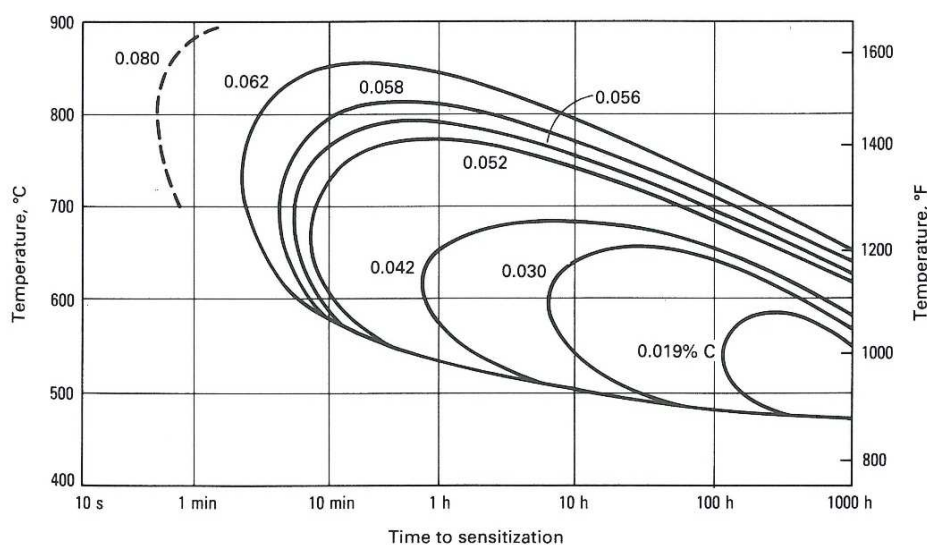
Zcitlivění může nastat jak během vysokých teplot při provozu součásti, tak např. v průběhu TZ při ochlazování z teploty RŽ. Pro lepší orientaci v problematice (a vyvarování zcitlivění oceli) slouží TT (time temperature) diagramy zobrazující průběh precipitace v závislosti na čase a teplotě pro konkrétní složení oceli (obr. 7 a 8). Velký vliv má i chemické složení oceli. Obr. 9 ukazuje vliv obsahu uhlíku 18Cr-8Ni oceli na průběh precipitačních dějů při různých teplotách. Křivka pro obsah uhlíku 0,062 % (odpovídající oceli AISI 304) ukazuje, že tato ocel, pokud má být zabráněno zcitlivění, musí být z rozpouštěcí teploty ochlazeno během přibližně 5 minut pod teplotu 595 °C. Oproti tomu ocel AISI 304L s obsahem uhlíku 0,03 % může chladnout daleko pomaleji – pod teplotu 480 °C musí být ochlazeno během ca 20 hodin. Tyto TT diagramy jsou vhodné pro prvotní návrh parametrů TZ, které je však vždy nutno na konkrétní oceli prověřit (nejsou naprosto přesně universální pro různé druhy austenitických korozivzdorných ocelí). [3]



Obr. 7: TT diagram oceli AISI 321 (0,05 % C - 1,76 % Mn - 0,59 % Si - 0,024 % P - 0,008 % S - 10,5 % Ni - 17,6 % Cr - 0,35 % Ti - 0,011 % N), po RŽ 1100 °C, ochlazení do vody zobrazující děje při stabilizaci na 600 – 800 °C po dobu až 50 000 h [23]



Obr. 8: TT diagram průběhu precipitace v oceli AISI 321 (0,06 % C – 1,69 % Mn – 0,54 % Si – 0,012 % P – 0,006 % S – 9,58 % Ni – 17,48 % Cr – 0,50 % Ti – 0,011 % N): a) ve stavu po RŽ; b) po tažení trubek – v místě s 20% redukcí materiálu [23]



Obr. 9: TT diagram zobrazující vliv obsahu uhlíku austenitické chromniklové oceli na precipitaci karbidů. Oblast precipitace se nachází v levé části grafu (uvnitř smyčky) [3]

Jiným způsobem, jak se vyvarovat zcitlivění je použití stabilizovaných ocelí. Tyto oceli obsahují titan nebo niob (prvky s velmi vysokou afinitou k uhlíku, vyšší než má chrom), které velmi rychle vážou uhlík do formy karbidů. Tak je z tuhého roztoku odstraněn přebytečný uhlík a zabráněno pozdější precipitaci karbidů chromu. Zachování nesníženého obsah chromu v oceli pak zaručuje dobrou korozní odolnost. Tyto oceli jsou vhodné i pro provoz s dlouhou výdrží za zvýšených teplot. Nízkouhlíkové oceli jako je 304L dokáží odolat pouze krátkodobým podmínkám zcitlivění, jako je tomu během svařování nebo TZ, avšak neodolají zcitlivění hrozcímu během dlouhých provozních časů. [3]

Pokud dojde ke zcitlivění materiálu, jediným způsobem, jak se ho zbavit, je opětovné RŽ na vysoké teplotě. Parametry tohoto žhání jsou pak závislé na konkrétním typu oceli a je nutno postupovat s ohledem na hodnoty doporučené v materiálových listech výrobce.

2.3.9. Precipitace intermetalických fází

Snížení korozní ochrany vyvolává nejen precipitace karbidů, ale i vylučování intermetalických fází. Takovou fází je v chromniklových ocelích fáze sigma. Tato fáze vzhledem ke své vysoké tvrdosti a křehkosti navíc negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti oceli [3]. Jak je popsáno v experimentu zaměřeném na svary na ocelích AISI 321 a AISI 347 [24], k vylučování σ fáze může docházet transformací již dříve vyloučených chromových karbidů $M_{23}C_6$. O této fázi je podrobněji pojednáno v kapitole 2.9 (intermetalické fáze).

2.3.10. Martenzitická přeměna

Martenzit v austenitických chromniklových ocelích se může tvořit dvěma způsoby - kryogenním zpracováním nebo během tváření v důsledku deformace za studena. Teplotu M_s martenzitické transformace lze vypočítat dle vzorce (1). Z tohoto vzorce je patrné, že substituční prvky chrom a nikl mají na teplotu začátku martenzitické přeměny pouze mírný vliv v porovnání s velmi silným vlivem uhlíku a dusíku. [3]

$$M_s[^\circ F] = 75 \cdot (14,6 - Cr) + 110 \cdot (8,9 - Ni) + 60 \cdot (1,33 - Mn) + 50 \cdot (0,47 - Si) + 3000 \cdot [0,068 - (C + N)] \quad (1)$$

Obvyklé zbytkové množství dusíku v austenitických ocelích je mezi 300 - 700 ppm (tj. 0,03 - 0,07 at.%), což v kombinaci s podílem uhlíku může mít velmi výrazný stabilizační účinek na austenit ve vztahu k martenzitické přeměně. V místech, kde však dojde k precipitaci karbidů $M_{23}C_6$, dochází k lokálnímu ovlivnění chemického složení matrice - ochuzení austenitu o chrom a uhlík, což způsobí lokální zvýšení teploty M_s , a v těchto místech pak může dojít k transformaci na martenzit (což je také jeden z postupů dosahování martenzitické struktury v částečně austenitických precipitačně vytvrzených korozivzdorných ocelí). [3]

Další možností vzniku martenzitu je deformačně vyvolaná martenzitická přeměna. Napětím způsobený martenzit se vytváří během vyšších teplot než martenzit vznikající během ochlazování. Pomocí parametru M_D lze z chemického složení vypočítat nejvyšší teplotu, při které se vytvoří dané množství martenzitu za určitých deformačních podmínek (2). [3]

$$M_{D30}[^\circ C] = 413 - 462 \cdot (C + N) - 9,2 \cdot (Si) - 8,1 \cdot (Mn) - 13,7 \cdot (Cr) - 9,5 \cdot (Ni) - 18,5 \cdot (Mo) \quad (2)$$

Kde M_D je teplota, při které se vytvoří martenzit v důsledku 30% skutečné tahové deformace. Uhlík a dusík mají opět velmi vysoký vliv na stabilitu austenitu. To koresponduje se značnou citlivostí nízkouhlíkových ocelí (např. typ 304L) ke vzniku deformačně indukovaného martenzitu ve struktuře. Tohoto mechanismu je sice využíváno pro zvýšení

pevnosti při tváření za studena u ocelí AISI 301 a AISI 302, které mají speciálně k tomuto účelu snížený obsah niklu a chromu, nicméně kýženého efektu zpevnění se zde dosahuje zpracováním při relativně malých deformacích za nízkých teplot. Vznik martenzitu tímto způsobem za RT je prakticky zanedbatelný. [3]

Obsah martenzitu v austenitické struktuře je z hlediska korozní odolnosti nežádoucí. Snižuje odolnost proti důlkové korozi a za určitých podmínek může způsobovat citlivost na vodíkovou křehkost.

3. Tepelné zpracování austenitických korozivzdorných ocelí

Tepelným zpracováním je dosahováno změny (optimálně zvýšení) mechanických vlastností materiálu, případně snížení úrovně vnitřního pnutí, i zajištění korozní odolnosti. Jelikož austenitické oceli lze zpevňovat pouze deformací za studena (a případně precipitačně), přichází v úvahu jen následující druhy TZ: RŽ, žíhání na snížení pnutí a nitridace. U stabilizovaných austenitických ocelí pak dále ještě stabilizační žíhání. [3; 25]

Austenitické oceli lze rozdělit do 3 skupin:

- a) Běžné nestabilizované (např. AISI 201 304, 310, 316 apod.).
- b) Stabilizované s přísadou titanu nebo niobu (AISI 321, 347, 348).
- c) Nízkouhlíkové (AISI 304L, 316L, 317L).

Bez ohledu na zvolený režim TZ musí být vždy přihlédnuto k vysoké teplotní roztažnosti vysoce legovaných austenitických ocelí (oproti běžným uhlíkovým vyšší ca o 50 %). Při ukládání materiálu do pece musí být na tento fakt brán ohled a v souladu s tím zvýšit i velikost mezer, aby nedošlo k deformaci součástí během TZ. [25]

3.1. Stabilizované oceli

Stabilizované oceli mají poměrně přísně kontrolovaný obsah titanu (AISI 321, či 08CH18N10T), respektive niobu a tantalu (v případě AISI 347 a 348), které způsobují téměř dokonalou odolnost proti precipitaci karbidů chromu po hranicích zrn, a tak zaručují dobrou korozní odolnost i za vyšších teplot. Nicméně tyto oceli mohou vyžadovat žíhání na uvolnění pnutí, zvýšení tažnosti případně dodatečnou stabilizaci. [25]

Pro dosažení maximální tažnosti, odstranění deformačního zpevnění, případně rozpuštění intermediálních fází je vhodné RŽ na vysoké teploty (ca 955 - 1020 °C). Na rozdíl od nestabilizovaných typů, které je nutné pro zamezení náchylnosti k MKK rychle chladit do vody, je pro stabilizované oceli dostačující volné chlazení na vzduchu. Nicméně silnější průřezy (ca 6,5 mm a více) je vhodné ochlazovat rychleji – tj. do oleje nebo vody. [3; 6; 25]

Při TZ ocelí stabilizovaných titanem je nutná kontrola pecní atmosféry. Obzvláště u plynových pecí musí být kontrolovány spaliny, aby nedocházelo k nauhličení nebo příliš intenzivní oxidaci. Vlastnosti těchto stabilizovaných ocelí jsou velkou mírou určeny jejich obsahem uhlíku, proto nelze tolerovat jakékoli nauhličení během TZ. Při silně oxidační atmosféře se vytvářejí okuje, které se následně obtížně odstraňují speciálními postupy. Také je nutné zamezit přímému působení plamene na vsázku a musí být udržován nízký obsah síry v pecní atmosféře (obzvláště u pecí spalujících olej). Neměl by být používán generátorový plyn pouze plyn zemní. [3]

3.1.1. Rozpouštěcí žíhání

Rozpouštěcí žíhání je typicky používané u austenitických nerezových ocelí za účelem zvýšení tažnosti, odstranění pnutí a deformačního zpevnění a především rozpuštění fází, které se v oceli vytvořily během termomechanického zpracování. U nestabilizovaných druhů jde

obzvláště o rozpuštění karbidu $M_{23}C_6$. Precipitace těchto karbidů se objevuje mezi teplotami 450 – 900 °C, proto teplota RŽ by měla být vyšší než 900 °C. Tyto karbidy se však rozpouštějí pomalu, přičemž je nutné jejich úplné rozpuštění v tuhém roztoku. Na druhou stranu nesmí dojít k přílišnému zhrubnutí zrna. Obzvláště nežádoucí je abnormální růst zrna, tzv. sekundární rekrytalizace. To znamená, že teplota RŽ je limitována také shora.

Teploty doporučené pro zpracování běžných austenitických ocelí (AISI 201 až 304, 305, 308) se pohybují v rozmezí 1010 °C – 1120 °C. Pro oceli obsahující více uhlíku nebo např. molybden (AISI 309, 310, 316, 316L, 317, 317L) jsou vhodné teploty v intervalu 1040 °C – 1120 °C. [25; 26]

Stabilizované austenitické oceli jsou náchylnější k sekundární rekrytalizaci a abnormálnímu růstu zrna, proto jsou doporučené teploty RŽ pro tyto oceli nižší. V případě AISI 321 je doporučeno žíhat v rozmezí teplot 955 °C – 1065 °C. Doporučená výdrž (pro tenčí průřezy) je přibližně 3 - 5 minut na 2,5 mm tloušťky [25; 5]. Jiné zdroje uvádějí užší rozsahy teplot: 955 °C – 1020 °C [26]. Pecní atmosféra musí být kontrolována, aby nedocházelo k prudké oxidaci nebo nauhličování (vlastnosti oceli jsou podmíněny nízkým obsahem uhlíku). Následující chlazení je možné provádět volně na vzduchu, až do průřezu ca 6,5 mm. Pro masivnější díly je doporučeno chladit do vody nebo oleje [25; 26].

3.1.2. Žíhání na uvolnění pnutí

Austenitické oceli mají velmi dobré creepové vlastnosti. S tím ovšem souvisí i to, že pro uvolnění pnutí je potřeba vysokých teplot - kolem 900 °C. Při teplotách pod 870 °C dojde pouze k částečnému uvolnění pnutí a někdy je vhodný ohřev až na teplotu RŽ. Neefektivnější uvolnění pnutí nastává při vyšší teplotě a s následujícím pomalým ochlazením na vzduchu. V případě nestabilizovaných ocelí však takto provedené žíhání může způsobit vyloučení karbidů $M_{23}C_6$ a následnou náchylnost k MKK. I přesto je v některých případech nutné takový postup použít, např. v případě součástí vystavených prostředí, které způsobují korozi pod napětím. Zde se obecně upřednostňuje řádné vyžíhání pnutí, kterým je odvráceno porušení vlivem koroze pod napětím, které by mohlo nastat v řádu týdnů, i za cenu mírně snížené odolnosti proti mezikrystalické korozi, která způsobuje pomalou, dlouhodobou degradaci materiálu. Lepším řešením je však použití nízkouhlíkových nebo stabilizovaných ocelí, kde žíhání v rozsahu teplot 925 °C – 1010 °C umožňuje poměrně dlouhou výdrž bez výrazného růstu zrna a během pomalého chlazení nedochází ke zcitlivění oceli. Další možností je žíhání v rozsahu teplot 425 °C – 550 °C, kde je precipitace $M_{23}C_6$ velmi pomalá a tudíž je možná několikahodinová výdrž, aniž by došlo k zcitlivění oceli. Tato varianta sice pnutí v materiálu zcela neodstraní, ale může mít dostatečný efekt k zabránění koroznímu praskání. [3; 26]

Správná volba žíhání na uvolnění pnutí je tedy celkem problematická. Neefektivnější režimy mohou zhoršit korozní odolnost a naopak, pokud je žíháno tak, aby byla zachována maximální korozní odolnost, nemusí dojít k efektivnímu uvolnění pnutí.

Žíhání na uvolnění pnutí za účelem zvýšení vrubové houževnatosti u těchto ocelí nemá význam jelikož, na rozdíl od uhlíkových a jiných legovaných ocelí austenitické oceli nejsou náchylné na vrubové porušení a mají obecně vysokou houževnatost. [5]

3.1.3. Stabilizace

Přestože u stabilizovaných ocelí je do značné míry eliminována precipitace karbidů chromu (většina uhlíku je vázána v termodynamicky velmi stabilních karbidech a karbonitridech titanu), je i u těchto ocelí doporučeno dodatečné stabilizační žíhání, pokud je požadována maximální odolnost vůči MKK. Před tím je zpravidla provedeno RŽ, během

kterého dojde k rozpuštění intermedieálních částic (primárních pouze částečně, sekundární by měli být rozpuštěny zcela). Po stabilizačním žhání je většina uhlíku vázána v těchto intermedieálních fázích, určitá část je však stále rozpuštěna v tuhém roztoku a umožňuje sekundární precipitaci karbidů MC a $M_{23}C_6$. Karbidy typu $M_{23}C_6$, jsou termodynamicky méně stabilní, avšak vylučují se při nižších teplotách. Oproti tomu stabilnější karbidy typu MC, které mají na strukturu stabilizační účinek, potřebují pro precipitaci teploty vyšší. Jsou-li oceli vystaveny teplotám, při kterých se provádí stabilizační žhání, je upřednostněna precipitace karbidů MC [25; 26].

Stabilizační žhání pro dosažení maximální korozní odolnosti se provádí výdrží na teplotě 845 °C - 900 °C po dobu až 5 hodin v závislosti na tloušťce průřezu dílu [25]. Dle [26] je doporučený rozsah teplot 845 °C – 955 °C. Teplotu 950 °C jako horní mez efektivního stabilizačního žhání uvádí také práce [27] zabývající se vlivem parametrů stabilizace na mikrostrukturu, její tvrdost a odolnost proti MKK. Zde byly po aplikaci vyšších teplot stabilizace a následující korozní zkoušce (100 h při 600 °C) odhaleny již známky mezikrystalového napadení struktury. Stabilizace může být provedena před nebo v průběhu zpracování materiálu a může být dále následována krátkodobým žháním na uvolnění pnutí na 705 °C, aniž by hrozilo zcitlivění materiálu [5].

Precipitací za teplot stabilizačního žhání lze ale také dosáhnout precipitačního zpevnění oceli. Za účelem zvýšení požadované hodnoty $R_{p0,2}^{350}$ (za teploty 350 °C) byly v [8] zkoumány možnosti precipitačního vytvrzení oceli. Pro tento účel byly voleny žhací teploty v intervalu 700 °C - 800 °C, kdy je rychlost precipitace TiC a Ti(C,N) nejvyšší. Bylo prokázáno zvýšení meze kluzu jak u vzorků v litém stavu, tak u vzorků tvářených, přičemž u tvářených vzorků byl přírůstek znatelně vyšší. To svědčí o pozitivním vlivu deformačního zpevnění předcházejícího následnému rozpouštěcímu a stabilizačnímu žhání. Pro kýžený efekt vytvrzení jsou pak uváděny optimální konečné tvářecí teploty v rozmezí 950 °C - 700 °C [8].

4. Charakteristika oceli 08CH18N10T

Ocel 08Ch18N10T je austenitická chromniklová korozivzdorná ocel stabilizovaná titanem (v tabulce 2 je uvedeno chemické složení konkrétní tavby i limity udávané výrobcem). Jejími často používanými ekvivalenty jsou např. ocel AISI 321 dle normy ASTM/ASME, či ocel X6CrNiTi18-10 (1.4541) dle normy EN. Podle normy ČSN pak nejbližší odpovídá ocel 41 7247 (chemické složení ocelí taktéž uvedeno v tab. 2). U těchto ocelí je vzhledem k chemickému složení výrazně omezena precipitace karbidů chromu po hranicích zrna, a tím riziko MKK, což umožňuje použití těchto ocelí pro práci za teplot 425 °C - 900 °C [25]. Chemické složení oceli 08CH18N10T by však mělo splňovat oproti výše uvedeným ocelím vyšší nároky na čistotu z důvodů ještě lepší stabilizace proti MKK.

Mikrostruktura této oceli je díky legování austenitická i za RT. V závislosti na zpracování však může obsahovat i různý podíl delta feritu, karbidů a intermetalických fází. Ty se tvoří jednak v průběhu primární krystalizace a jednak mohou být vylučovány během následujícího tváření a TZ. Ve struktuře lze pak pozorovat hrubé primární karbonitridy titanu nalézající se náhodně bez vazby na hranice zrn. Vylučují se sice vždy po hranicích zrn, avšak během rekrystalizace při tváření či TZ se vlivem migrace hranic zrn dostávají i dovnitř nových zrn.

Na jedné straně je přítomností delta feritu značně ovlivněna tvařitelnost za tepla - s vyšším obsahem δ -feritu klesá v důsledku vzniku trhlin na fázovém rozhraní δ - γ vyvolaného rozdílnou tvařitelností obou fází. Na druhé straně δ -ferit zlepšuje svařitelnost, jelikož účinně potlačuje obávanou náchylnost ke vzniku trhlin za horka při svařování. [17; 19]

Tabulka 2: Chemické složení experimentálního materiálu – tavba 476880 oceli 08CH18N10T, a předepsané limity pro tuto ocel. Pro porovnání jsou uvedena i složení ocelí AISI 321 a 1.4541

| | C % | Cr % | Ni % | Ti % | Mn % | Si % | P % | S % |
|---------------------|-------------|--------------|--------------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|
| Tavba 476880 | 0,05 | 17,75 | 10,05 | 0,43 | 1,8 | 0,52 | 0,024 | 0,014 |
| 08Ch18N10T | < 0,08 | 17 – 19 | 9 – 11 | 5x %C – 0,7 | 1 – 2 | < 0,8 | < 0,035 | < 0,02 |
| AISI 321 [25] | < 0,08 | 17 – 19 | 9 – 12 | min. 5x %C | < 2,0 | < 1,0 | < 0,045 | < 0,03 |
| 1.4541 [28] | < 0,08 | 17 - 19 | 9 - 12 | 5x %C – 0,7 | < 2,0 | < 1,0 | < 0,045 | < 0,015 |
| ČSN 417247 [29] | < 0,08 | 17 - 19 | 9,5 - 12 | min. 5x %C | < 2,0 | < 1,0 | < 0,045 | < 0,03 |

| | Cu % | Mo % | V % | N ppm | W % | Co % | H ppm |
|---------------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| Tavba 476880 | 0,1 | 0,08 | 0,11 | 120 | 0,03 | 0,02 | 2,4 |
| 08Ch18N10T | < 0,3 | < 0,3 | < 0,2 | < 500 | < 0,2 | < 0,05 | - |

4.1. Vliv prostředí a požadavky na vlastnosti oceli

Komponenty vyráběné z austenitické korozivzdorné oceli 08Ch18N10T jsou součástí primárního okruhu reaktoru VVER 440, resp. VVER 1000. Jde o tzv. lehkovodní reaktory odpovídající koncepci označované v západní Evropě a USA jako PWR (Water-Water Power Reactor). V reaktorech VVER je používán jako palivo mírně obohacený oxid uranu UO_2 a moderátorem a chladičem reaktorů je chemicky upravená lehká voda (demi voda s kyselinou boritou o koncentraci ca $12,2 \text{ g/dm}^3$) [4]. Toto prostředí není samo o sobě chemicky příliš agresivní, avšak působí zde zároveň teplota dosahující hodnot kolem $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lze zde také předpokládat určitou míru radioaktivního záření. V závislosti na povaze záření a interakce hrozí např. tepelné rázy (zvýšení teploty až na 1000 K po dobu 10^{-10} s) vedoucí i ke změnám mikrostruktury, změnám v uspořádání atomů v mřížce, případně i k transmutaci prvků v uzlových bodech mřížky [30]. Zkoumání vlivu radioaktivního záření však není předmětem této práce.

Vzhledem k určení a povaze prostředí jsou na materiály pro jadernou energetiku kladeny zvýšené nároky. Ocel 08Ch18N10T proto musí splňovat jak požadavky na mechanické vlastnosti (tab. 3, 4), tak dosahovat vyšší makro i mikročistoty (tab. 5). Oproti běžným korozivzdorným ocelím je v tomto případě zúžen povolený rozsah koncentrací legujících prvků a pro dokonalejší stabilizaci také zvýšena spodní mez obsahu titanu až na šestnásobek hodnoty obsahu uhlíku (oproti pětinasobku u běžně používaných stabilizovaných ocelí). Hlídán je pak zejména obsah sulfidů, oxidů, silikátů a karbonitridů titanu hodnocený metodikou dle normy GOST 1778-70, přičemž problematická je hlavně kontrola obsahu karbonitridů titanu.

Tyto karbonitridy se vytvářejí v tavenině při tuhnutí slitiny a mohou tvořit nežádoucí shluky, resp. při následném tváření řádkovitost. Množství a morfologie těchto inkluzí je ovlivňována závěrečnými operacemi při výrobě oceli včetně desoxidace. V průběhu let byly proto vyvíjeny a zdokonalovány technologie výroby tak, aby bylo dosahováno menšího množství inkluzí, pokud možno jemnějších a rovnoměrně rozmístěných [8]. Obsah karbonitridů nelze snadno snížit úpravou chemického složení, neboť přísada titanu je nutná pro stabilizaci oceli a obsah uhlíku zajišťuje mechanické vlastnosti, a to jak $R_{p0,2}$, tak R_m . Podobně má příznivý vliv na pevnostní vlastnosti i obsah dusíku, avšak jen při obsahu kolem $0,2 \text{ } \%$ a s vyšším obsahem pak opět klesá [8]. Obsah těchto prvků musí být tedy při výrobě poměrně přísně kontrolován. Tato poměrně složitá problematika zahrnuje i další etapy technologie výroby a zpracování materiálu.

Tabulka 3: Předepsané mechanické vlastnosti dle GOST 1497 – 84 – zkušební těleso typ IV-4, $l_0 = 50\text{mm}$; dle ISO 6892-1 tvar zkušebních těles dle EN ISO 6892-1, příloha D, zkušební tyč d 10 mm

| Hodnocená vlastnost | Rozměr (mm) | | |
|---------------------|-------------|----------|-----------|
| | 5 ÷ 60 | 61 ÷ 100 | 101 ÷ 250 |
| $R_{p0,2}$ (MPa) | min. 206 | | min. 196 |
| R_m (MPa) | 500 ÷ 750 | | |
| A (%) | min. 40 | min. 38 | |
| Z (%) | min. 50 | | |

Tabulka 4: Předepsané mechanické vlastnosti dle GOST 9651-84 – zkušební těleso typ 1-4; dle ISO 6892-2 tvar zkušebních těles dle EN ISO 6892-2, příloha A, zkušební tyč d 10 mm

| Hodnocená vlastnost | Hodnota |
|---------------------|----------|
| $R_{p0,2}$ (MPa) | min. 177 |
| R_m (MPa) | min. 353 |
| A (%) | min. 25 |
| Z (%) | min. 45 |

Tabulka 5: Předepsané hodnoty mikročistoty dle GOST 1778-70 - metoda Š1(III 1)

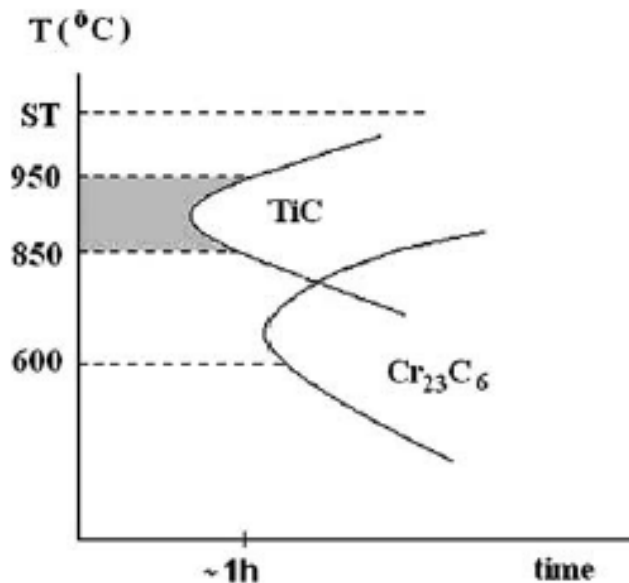
| Druh vměstku | Znečistění (ball) |
|---------------------------|-------------------|
| Řádkové oxidy (OS) | max. 2 |
| Bodové oxidy (OT) | max. 2 |
| Křehké silikáty (SCH) | max. 2 |
| Plastické silikáty (SP) | max. 2 |
| Neplastické silikáty (SN) | max. 2 |
| Sulfidy (S) | max. 2 |
| Řádkové nitridy (NS) | max. 2 |
| Bodové nitridy (NT) | max. 2 |

4.2. Tepelné zpracování experimentální oceli

Otázka TZ zaměřeného na stabilizaci a pozorování vyloučených precipitátů je řešena v řadě publikací. Z hlediska precipitačního zpevnění je často doporučována stabilizace v intervalu teplot 700 °C - 800 °C s výdržemi v řádu hodin, kde by měla precipitace probíhat nejintenzivněji [8]. Dobrý výsledek je při tom také podmíněn předchozím deformačním zpevněním (viz následující kapitola). Na druhou stranu struktura stabilizovaná za těchto teplot může vykazovat citlivost k MKK, která je způsobena karbidy $M_{23}C_6$ vyloučenými po hranicích zrn, což bylo prokázáno korozními zkouškami v práci [17], kde bylo pozorováno zcitlivění po stabilizaci na teplotě 700 °C po 1 h i po 100 h výdrži, a u teploty 800 °C po 1 h výdrži. Mechanické vlastnosti po dlouhodobé stabilizaci na 700 °C však dosahovaly nejvyšších hodnot. Při zvážení obou aspektů – zpevnění struktury i její korozní odolnosti, je v této práci vyhodnoceno jako optimální žhánání na teplotě 800 °C s výdrží 100h, po němž již zcitlivění pozorováno nebylo a $R_{p0,2}$ se pohybovala nad 250 MPa.

Pozitivní vliv vyšších teplot stabilizace na korozní vlastnosti oceli AISI 321 byl prokázán také výzkumem [27], ve kterém byly různě tepelně zpracované vzorky podrobeny korozní

zkoušce s výdrží 100 h na teplotě 600 °C a měření tvrdosti. Vzorky byly zpracovány RŽ na teplotě 1100 °C, ochlazené do vody a následně stabilizované v intervalu teplot 850 °C – 1025 °C po dobu 2 h. Tento výzkum dokazuje efektivní stabilizaci struktury mezi teplotami 850 °C a 950 °C. V případě teploty 950 °C byly však ve struktuře sledovány již poměrně hrubé precipitáty, které nezpůsobily vytvrzení materiálu. U vzorků po RŽ a následné dlouhodobé expozici na teplotě 600 °C byly pozorovány četné precipitáty vyloučené po hranicích zrn. Dle výsledků korozních zkoušek, prokazujících mezikrystalové napadení, lze usuzovat na významný podíl karbidů typu $M_{23}C_6$. Výše pozorované jevy názorně popisuje diagram na obr. 10, zobrazující oblasti teplot a potřebné výdrže, při nichž dochází k precipitaci karbidů typu MC a $M_{23}C_6$.



Obr. 10 – TT diagram zobrazující oblasti precipitace TiC a $Cr_{23}C_6$ [27]

Z tohoto grafu i výše uvedených informací lze usuzovat, že po stabilizaci na teplotách kolem 700 °C lze sice předpokládat výskyt jemného precipitátu MX, způsobujícího zpevnění, ale zároveň i nezanedbatelného množství karbidů $M_{23}C_6$, které budou do určité míry snižovat korozní odolnost. Vzhledem ke stabilizaci struktury titanem lze však předpokládat, že podíl karbidů chromu nebude převládat, a vzhledem k výše popsaným mírným korozním vlivům prostředí není vyloučeno, že i takto stabilizovaná struktura bude z hlediska korozních vlastností vyhovující.

Určitý podíl karbidů chromu v precipitátu vyloučeném po hranicích, byl pozorován i po vyšších teplotách stabilizace, jak ukazují výsledky výzkumu [21]. V této práci bylo provedeno v praxi často aplikované TZ sestávající z RŽ na teplotě 1100 °C s prodlevou 30 min s ochlazením do vody a následné stabilizace na teplotě 930 °C s prodlevou 2 h a ochlazením do vody. Tímto TZ mělo být údajně dosaženo precipitace jemných částic $Ti(C,N)$, metalografický rozbor však ukázal zhruba stejný podíl částic typu MX a $M_{23}C_6$, na hranicích zrn, přičemž oba typy částic měly srovnatelnou velikost.

Pro efektivní precipitační zpevnění jsou tedy optimální nižší teploty stabilizace, tzn. kolem 700 °C, které však vyžadují dlouhé výdrže a takto zpracovaný materiál obsahuje nezanedbatelné množství karbidů $M_{23}C_6$ vyloučených po hranicích zrn. Na druhou stranu výskyt určitého množství těchto chromových karbidů nemusí být nutně problematický a lze jej v materiálu očekávat i po stabilizaci na vyšších teplotách. S rostoucí teplotou stabilizace by se ale měl podíl těchto karbidů snižovat. V případě, že by dostatečného precipitačního zpevnění bylo dosaženo i stabilizací na teplotách kolem 800 °C, vyšší teplota žhání by mohla

být výhodná jak z hlediska vyšší korozní odolnosti, tak pro kýžené zkrácení doby TZ a snížení jeho energetické náročnosti.

4.3. Vliv termomechanického zpracování na mez kluzu

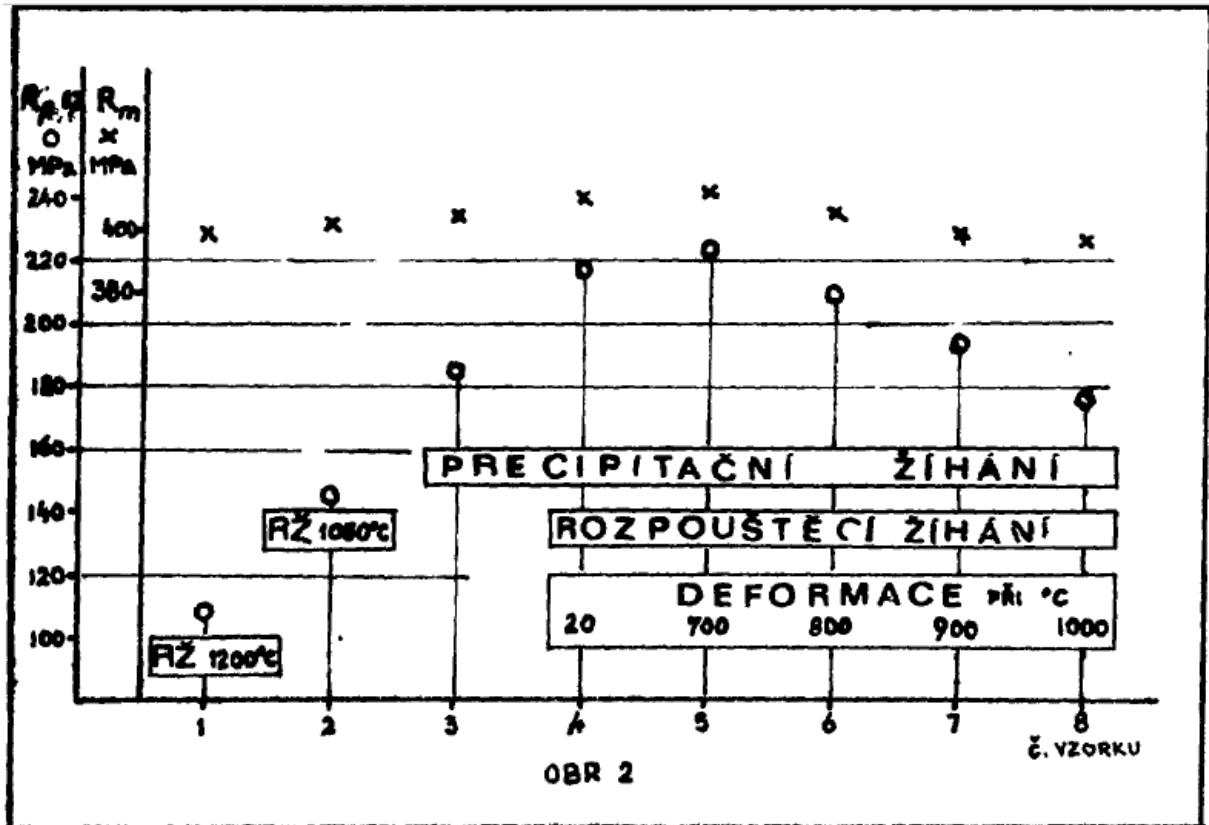
Na výslednou pevnost, či mez kluzu má vliv nejen správně provedené stabilizační žíhání, ale neméně důležité jsou i jemu předcházející procesy zpracování, jako RŽ a především tváření při vhodných teplotách. Četnými výzkumy bylo dokázáno, že hlavní podíl na zvýšení meze kluzu má dislokační zpevnění způsobené deformací za snížených teplot [17]. Z toho důvodu je doporučeno snížení dokovacích či doválcovacích teplot ca na teplotu 900 °C [8]. Během následujícího RŽ však rychle opět dojde ke snížení hustoty dislokací a s tím i meze kluzu. Pokles je tím větší, čím delší je doba výdrže na teplotě. Na druhou stranu se během RŽ obohacuje tuhý roztok o prvky z rozpouštěných karbidů Ti, C, N, Cr, což zajišťuje lepší termodynamické a kinetické podmínky pro následující precipitaci [17].

Druhým nejvýznamnějším příspěvkem ke zpevnění je precipitační zpevnění popsané v předchozích kapitolách. Hlavní podíl na zpevňujícím účinku mají přitom jemné částice o velikosti 20 - 30 nm, které se vylučují v poměrně širokém rozsahu teplot (680 °C - 850 °C) [31]. Při 800 °C přitom probíhá precipitace výrazně rychleji než při 700 °C, k čemuž musí být přihlédnuto u výdrže, aby precipitát na vyšší teplotě nezhrubl. Množství a morfologie precipitátů jsou pak určeny chemickým složením materiálu, předcházejícími výrobními operacemi a podmínkami precipitačního žíhání. Precipitáty vznikají přednostně na nukleačních centrech, jako např. dislokacích a vrstevných chybách [17]. Tak na jednu stranu deformační zpevnění předcházející TZ podporuje vylučování precipitátů, na druhou stranu precipitáty působí jako stabilizační prvek dislokační struktury. Precipitační zpevnění však nemůže vyrovnat pokles deformačního zpevnění způsobený zotavením dislokací při ohřevu na vysokou teplotu RŽ. [17]

O vlivu deformačního zpevnění na následnou stabilizaci pojednává i práce [8]. V této práci byl sledován vliv snížených doválcovacích teplot až pod 800 °C, kdy byl zaznamenán značný nárůst $R_{p0,2}^{350}$ za tepla (hodnoty přes 350 MPa). Po RŽ však hodnoty meze kluzu opět velmi rychle poklesly na 130 - 160 MPa během 10 minut na teplotě 1050 °C. Dále byly zkoumány možnosti precipitačního zpevnění v rozsahu teplot 700 °C - 800 °C, kde byl experimentálně potvrzen příznivý vliv předchozího deformačního zpevnění na průběh precipitace. Optimální doválcovací či dokovací teploty byly na základě laboratorních i provozních zkoušek stanoveny v intervalu 950 °C - 700 °C.

Tyto výsledky byly potvrzeny závěrečným souhrnným pokusem, při němž byly vyrobeny vzorky pro trhací zkoušky z tyče \varnothing 16 mm válcované po RŽ v běžných provozních podmínkách. Část vzorků byla deformována tahem o 5% délky při různých teplotách, načež následovalo rozpouštěcí a stabilizační žíhání. Tímto experimentem bylo dokázáno, že i malá deformace při teplotách pod 800 °C vytváří příznivé podmínky pro výrazné zvýšení $R_{p0,2}^{350}$ po následujícím TZ. Na obr. 11 lze porovnat jednotlivé režimy deformačního a TZ a jimi dosažené hodnoty meze kluzu.

Jak bylo uvedeno v kap. 2.3.10, při deformaci za nízkých teplot může dále docházet k deformačně indukované martenzitické transformaci. Přítomnost martenzitu pak může výrazně zvýšit mez kluzu. U oceli AISI 321 (ekvivalent experimentálního materiálu) však tento martenzit nebyl pozorován ani po deformaci za teploty kapalného dusíku [32]. Další příspěvky ke zvýšení pevnostních charakteristik, jako jsou příměsové zpevnění nebo zpevnění vyvolané hranicemi zrn a subzrn, jsou již méně významné.



Obr. 11 – Mez kluzu oceli 08CH18N10T při 350 °C v závislosti na předcházejícím deformačním a TZ [8]

5. Experimentální program a cíle diplomové práce

Hlavní pozornost práce byla zaměřena na vliv stabilizačního žíhání na mechanické vlastnosti korozivzdorné austenitické oceli 08CH18N10T a pochopení dějů probíhajících v oceli během tohoto typu zpracování. Důležitým krokem před stabilizačním žíháním je však i vhodně zvolené RŽ, které zajistí dostatečné rozpuštění intermediálních fází (zejména nežádoucích karbidů chromu) a zároveň dobrou homogenizaci tuhého roztoku. Proto byly v přípravné fázi před samotnou optimalizací parametrů stabilizačního žíhání provedeny i různé režimy RŽ s různou výdrží na vybraných teplotách. Práce byla zpracována v rámci řešení projektu TAČR TJ02000274, který je řešen ve spolupráci s průmyslovým partnerem Škoda JS.

Praktickým cílem práce bylo nalezení optimálního režimu TZ, který jednak povede k dosažení požadované meze kluzu při teplotě 350 °C, ale také přispěje k zefektivnění celého postupu zpracování, což povede k časovým a energetickým úsporám.

V rámci experimentu byla provedena analýza výchozího stavu (VS) materiálu. Na základě studia odborné literatury a materiálových listů bylo navrženo TZ za účelem optimalizace parametrů stabilizace a RŽ. Na zpracovaných vzorcích byly prováděny metalografické analýzy zaměřené na precipitaci fází vznikajících během TZ. Vedle světelné mikroskopie (SM) byla využívána i řádkovací elektronová mikroskopie (SEM), určená především pro detailní analýzu precipitátů, případně pro stanovení lokálního chemického složení. Pro přesnou identifikaci fází byla provedena difrakční analýza na tenkých foliích pozorovaných v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM). Pro zjištění mechanických vlastností, a především sledované meze kluzu za tepla, byla provedena statická zkouška tahem za RT a při 350 °C.

Korozní zkoušky do experimentálního programu práce zahrnuty nebyly. S přihlédnutím k chemickému složení oceli a pracovním podmínkám (relativně malá agresivita prostředí a pracovní teploty ca 300 °C) lze předpokládat minimální vliv na MKK.

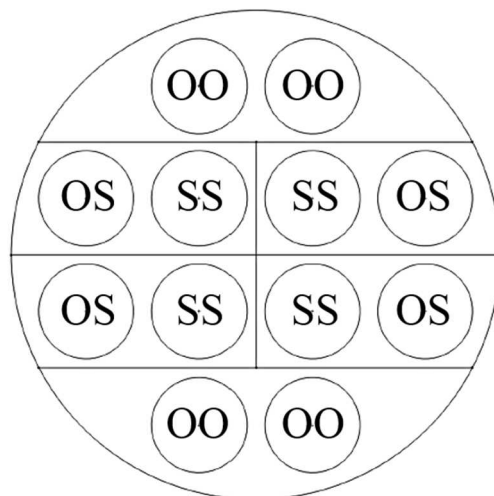
6. Charakterizace výchozího stavu a příprava materiálu

6.1. Odběr vzorků

Příprava experimentálního materiálu byla provedena po konzultaci s garantem (ŠKODA JS, a.s.), v souladu s metodikou odběru vzorků pro hodnocení mikročistoty a mechanické zkoušky. Vzorky se dle příslušných norem odebírají vždy v podélném směru a místo odběru je závislé na průměru tyče (pro $\varnothing < 50$ mm v ose tyče, pro $\varnothing > 50$ mm ve vzdálenosti min. $\frac{1}{4} \varnothing$ od povrchu tyče).

S ohledem na efektivní využití objemu materiálu a poměrně velký počet režimů TZ byl zvolen následující postup: V první fázi byly tepelně zpracovávány menší polotovary ca 45x20x110 mm. Výchozí materiál (tyč $\varnothing 90$ mm) byl nejprve dělen na válečky délky ca 110 mm a následně příčně na segmenty dle obr. 12. Tak bylo z jednoho válečku získáno 6 segmentů. Z každého segmentu byly vyrobeny dva vzorky pro mechanické zkoušky. Po následném TZ byla získána zkušební tělesa pro zkoušky tahem a vzorky pro mikrostrukturní analýzy z okraje i ze středu polotovaru. Umístění jednotlivých vzorků je označeno tak, aby bylo možno sledovat i vliv místa odběru v průřezu tyče na vývoj mikrostruktury a mechanických vlastností, přičemž zastoupení vzorků v každém režimu TZ je shodné (vždy 1 ks ze středu a 2 ks z kraje tyče). Aby bylo zjištěno, jakou měrou se mohou lišit mikrostruktura

a mechanické vlastnosti v různých vzdálenostech od podélné osy tyče, byla v první řadě provedena analýza VS, která zahrnovala zkoušku tahem za RT i za tepla.



Obr. 12: Náčrt příčného řezu tyče \varnothing 90 mm s vyznačením polohy odebraných vzorků. Označení vzorků dle umístění: OO (segment i vzorek z okraje tyče), OS (okrajový vzorek, středový segment), SS (středový vzorek, středový segment)

Dělení materiálu na segmenty pro TZ a stejně tak dělení vzorků pro analýzy bylo provedeno pomocí vodního paprsku. Vzorky byly označeny podle náčrtu výchozího polotovaru na obr. 12.

6.2. Výchozí stav experimentálního materiálu

Polotovarem byly kované tyče jmenovitého průměru 90 mm (po hrubování ca 85 mm), po RŽ při 1020 °C s výdrží 110 minut a s ochlazením do vody a následné stabilizaci na 720 °C s výdrží 600 min a dochlazením na vzduchu. Způsob kování tyčí nebyl výrobcem deklarován, je však předpokládáno kování pomocí bucharu.

Na tomto výchozím stavu byla provedena metalografická analýza zahrnující měření velikosti zrna v příčném i podélném směru tyče, mikrostrukturní a fázová analýza pomocí SM a SEM. Dále byla měřena tvrdost HV10. Pro zjištění mechanických vlastností byla provedena zkouška tahem za RT a zvýšené teploty (350 °C) dle normy ČSN EN ISO 6892-1, resp. ČSN EN ISO 6892-2.

6.3. Návrh režimu rozpouštěcího žíhání

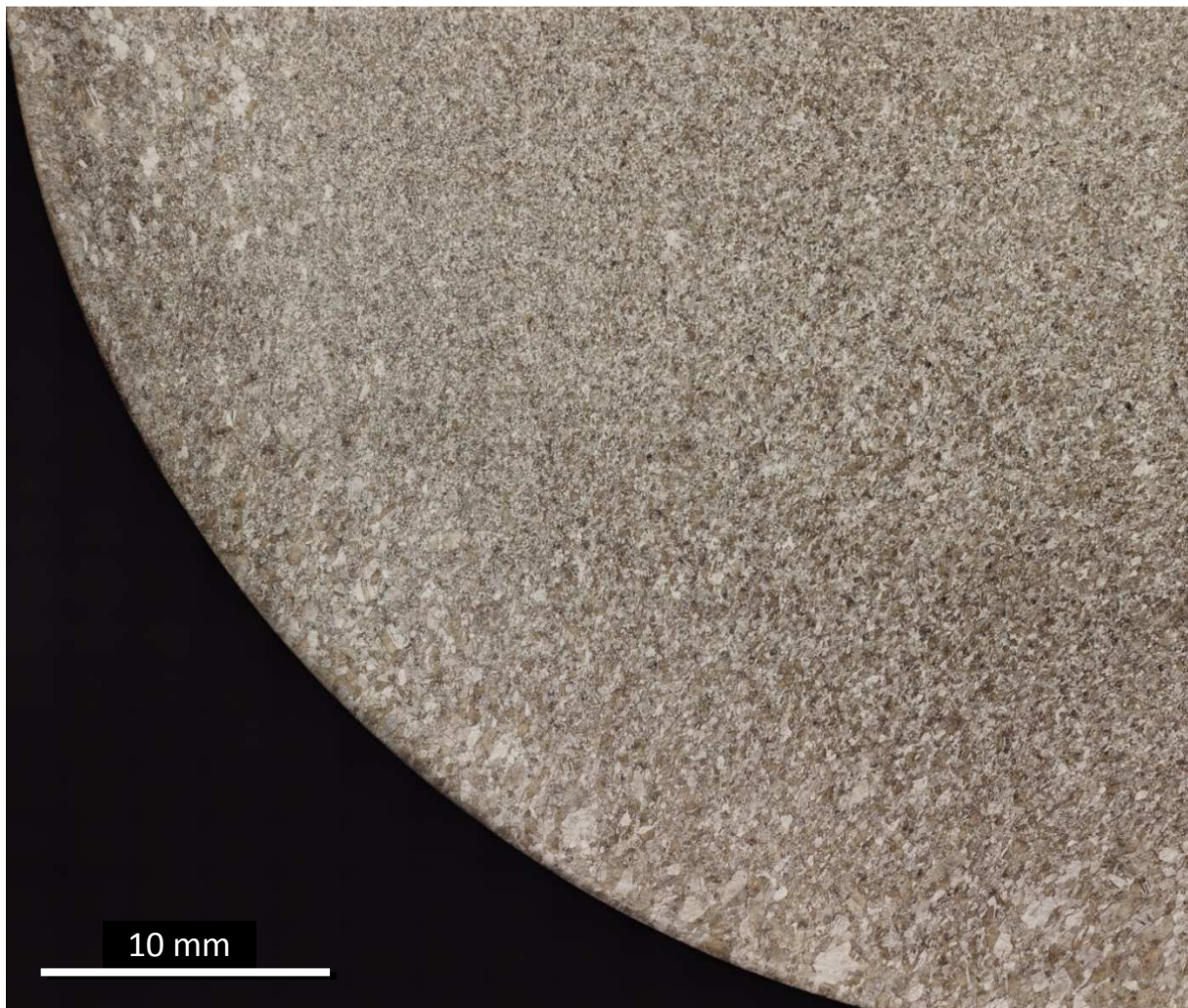
Efektivnímu provedení stabilizace musí předcházet vhodně zvolené RŽ. Během tohoto kroku dochází k rozpouštění intermediálních fází a k homogenizaci tuhého roztoku. Parametry RŽ mohou mít tedy značný vliv na průběh následné stabilizace. Proto byla v této fázi věnována pozornost také parametrům tohoto žíhání a v nezbytně nutném rozsahu i jejich optimalizaci. Návrh RŽ pro účel experimentu byl konzultován s pracovníky Škoda JS a.s., přičemž bylo přihlédnuto k současné výrobní praxi. Pro režimy stabilizace byla zvolena teplota RŽ 1020 °C (shodná s TZ výchozího stavu) a dvě různé výdrže 15 a 30 minut (V atestu vstupního materiálu je sice uváděna doba výdrže na teplotě 110 minut, současně je však již dodáván materiál zpracovaný s kratšími výdržemi kolem 30 minut). Doba RŽ byla upravena i s ohledem na velikost použitých segmentů. Aby postup korespondoval s běžnou praxí, bylo po RŽ chlazeno do vody. Teplota polotovarů v průběhu TZ byla měřena

termočlánkem umístěným do navrtaného otvoru. Z průběhu ohřevu polotovaru byla stanovena doba náběhu na teplotu ca 22 minut.

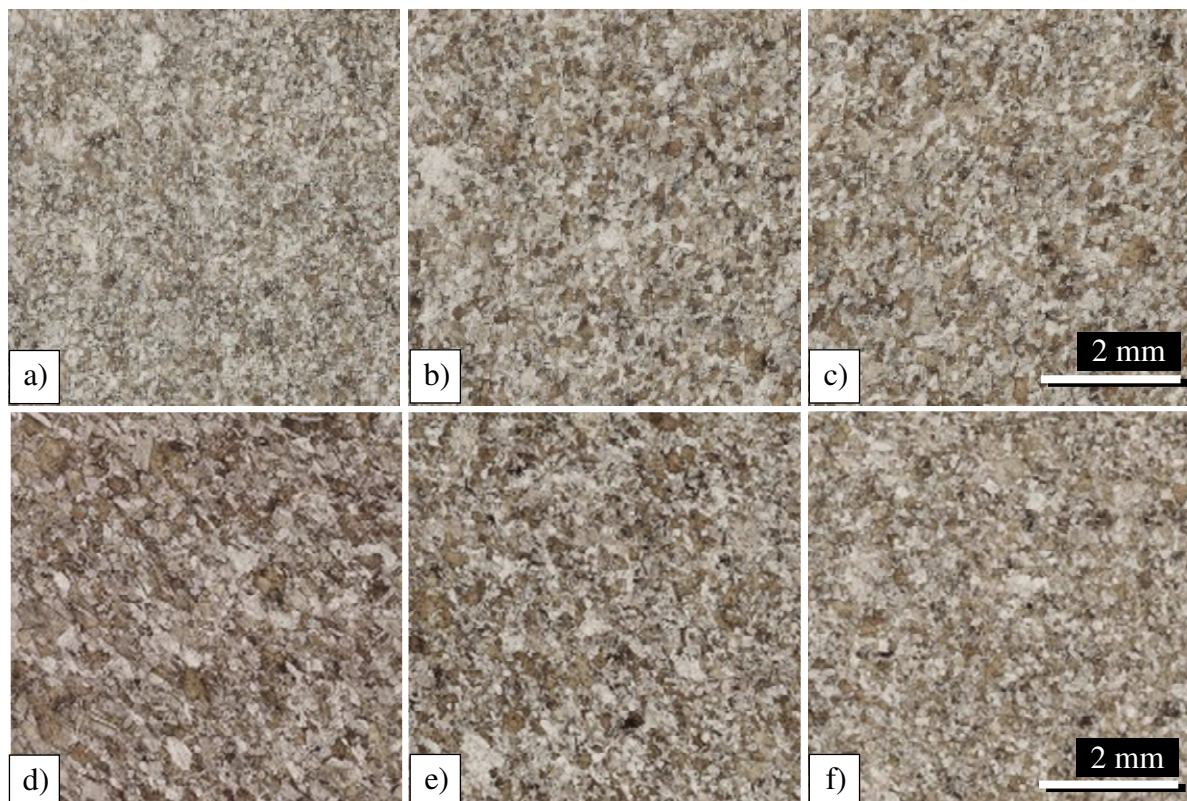
Jelikož je výchozí polotovar již jednou tepelně zpracován, a přestože se během navrženého RŽ uvažuje prakticky úplné vymazání předchozí historie zpracování, je nutné na režimy zpracování provedené v rámci experimentálního programu pohlížet jako na opakované TZ. Tzn., že lze očekávat, že procesy probíhající při jednotlivých etapách TZ (zvláště precipitace v průběhu stabilizačního žíhání) budou existencí předchozího TZ ovlivněny. Jedná se zejména o precipitaci, jejíž kinetika v průběhu stabilizačního žíhání je značně ovlivněna i mírou a způsobem deformačního zpevnění oceli. Nicméně lze předpokládat, že i tak bude možné pozorovat a porovnávat rozdíly v mechanických vlastnostech, dosažených při různých režimech TZ.

6.4. Metalografická analýza výchozího stavu

V první řadě byl proveden příčný výbrus v celém průřezu tyče výchozího polotovaru $\varnothing 90$ mm. Pomocí světelného mikroskopu byl pořízen makrosnímek formou skládaného obrazu z $\frac{1}{4}$ průřezu pro zjištění rovnoměrnosti mikrostruktury v průřezu tyče (obr. 13). Ze snímku byla patrná nerovnoměrnost velikosti zrna a v místech při povrchu tyče pak i enormně velká zrna. Na obr. 14 lze podrobněji sledovat, že vývoj velikosti zrna v závislosti na vzdálenosti od okraje polotovaru se ve dvou na sebe kolmých směrech lišil (ve vodorovném směru bylo pozorováno jemnější zrna blíže k povrchu tyče, ve vertikálním pak ve středu).



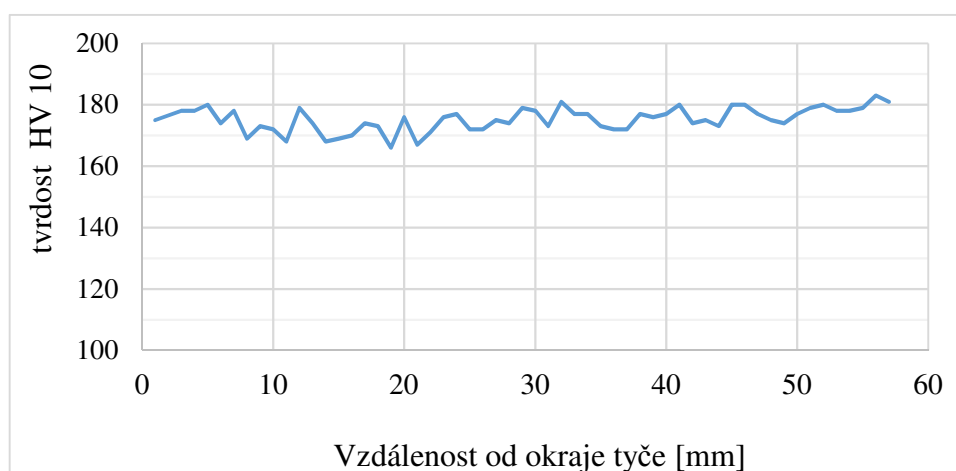
Obr. 13: Makrosnímek příčného výbrusu z $\frac{1}{4}$ tyče $\varnothing 90$ mm



směr (horní strana snímku): a) okraj (8 - 20 mm od kraje), b) 1/4d (20 - 30 mm od kraje), c) střed tyče (>30 mm od kraje). Svislý směr (pravá strana snímku 13): okraj (8 - 20 mm od kraje), 1/4d (20 - 30 mm od kraje), střed tyče (>30 mm od kraje)

6.5. Měření tvrdosti HV10

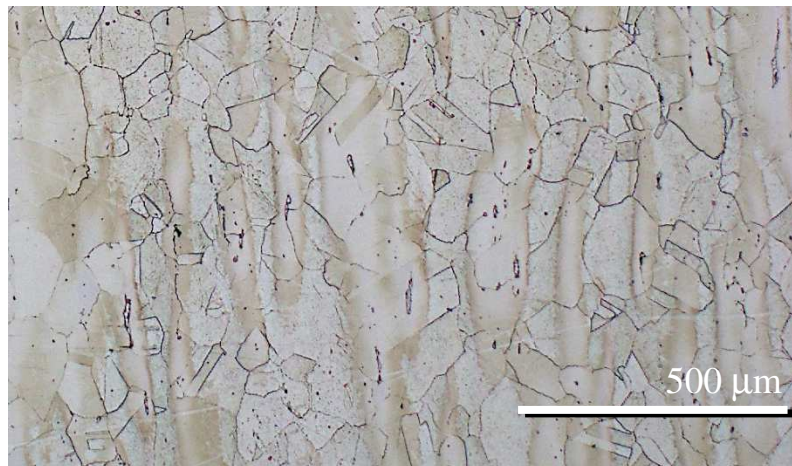
V ploše výbrusu bylo provedeno měření tvrdosti HV10 (obr. 15), jako profil tvrdosti přes průměr polotovaru. Vzdálenost vtisků byla od sebe ca 1,5 mm. Z tohoto měření je zřejmé, že tvrdost struktury se v průřezu tyče výrazně nemění, pouze mírně kolísá mezi hodnotami 166 – 183 HV10.



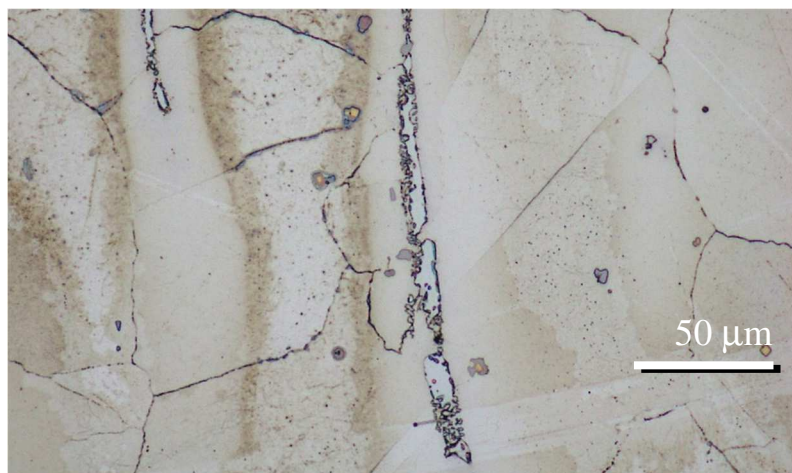
Obr. 15: Vývoj tvrdosti HV10 v průřezu tyče VS

6.6. Mikrostrukturní rozbor

Mikrostrukturní rozbor SM a SEM byl proveden na dvou pracovištích Západočeské univerzity – RTI a NTC. Zaměřen byl především na intermediální částice, δ -ferit a vývoj velikosti austenitického zrna. Mikrostrukturní rozbor v této fázi zahrnoval vzorky VS a po RŽ. Pro vyvolání mikrostruktury bylo použito leptadlo 2:2:1 (kyselina fluorovodíková:glycerin:kyselina dusičná). Na snímcích ze SM (obr. 16) bylo ve struktuře možné sledovat poměrně rovnoosá zrna (a to i ve směru válcování) s množstvím žíhacích dvojčat a útvary δ -feritu protažené ve směru válcování (obr. 17).

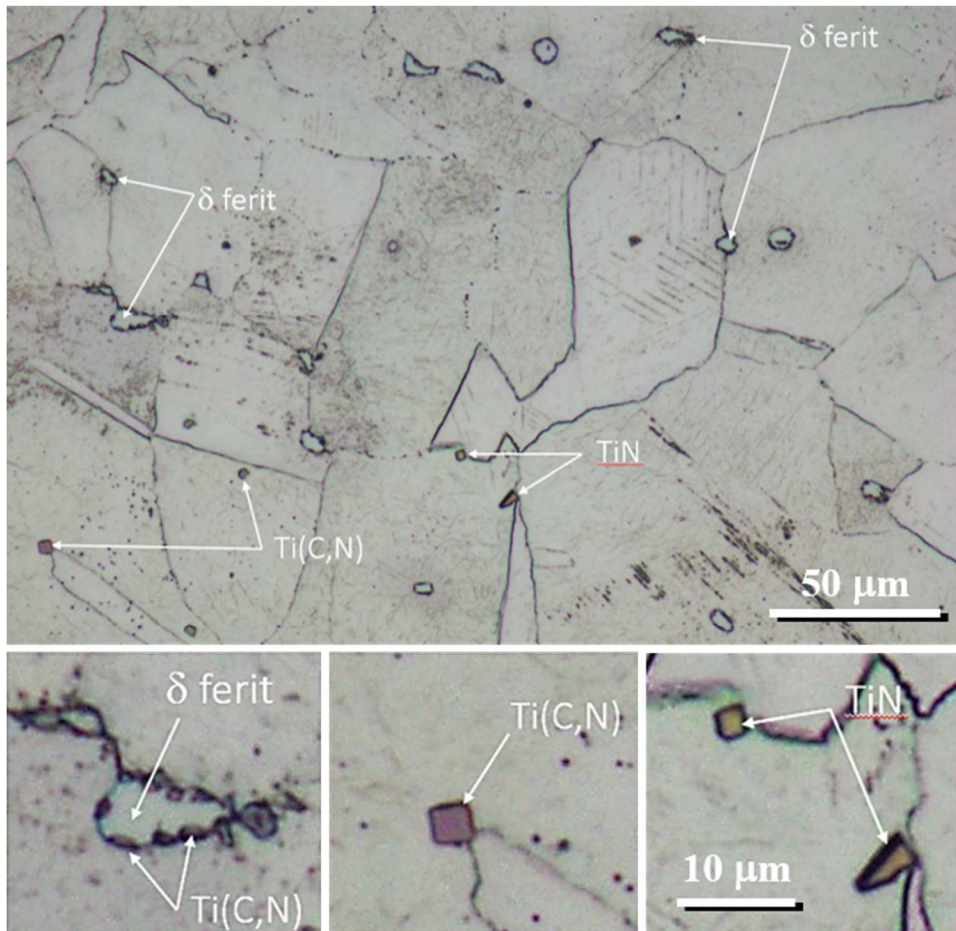


Obr. 16: Snímek mikrostruktury VS, podélný výbrus vzorkem ze středu tyče

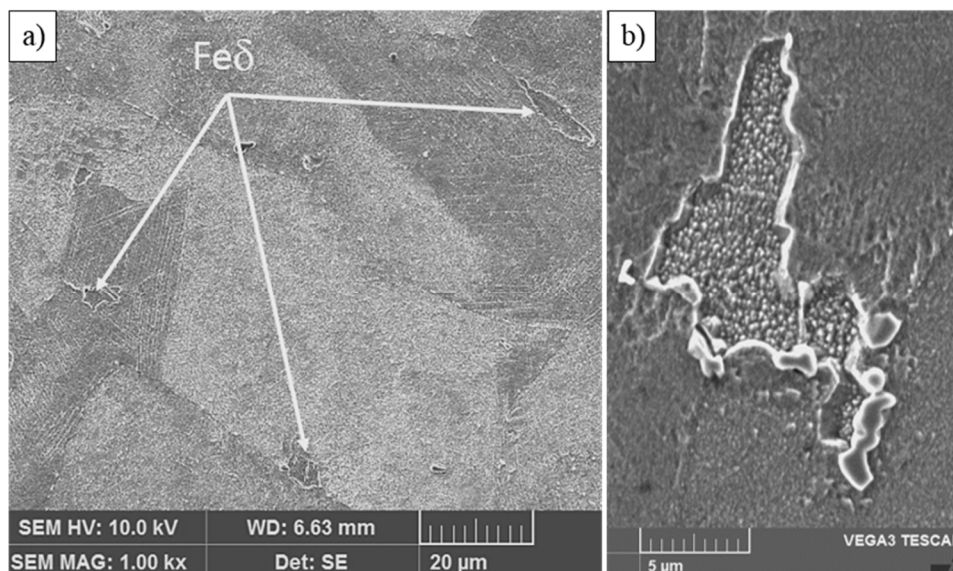


Obr. 17: Detail deformovaného feritického útvaru - podélný výbrus vzorkem ze středu tyče VS. Zejména na hranicích austenitických zrn a δ -feritu lze sledovat primární Ti(C,N)

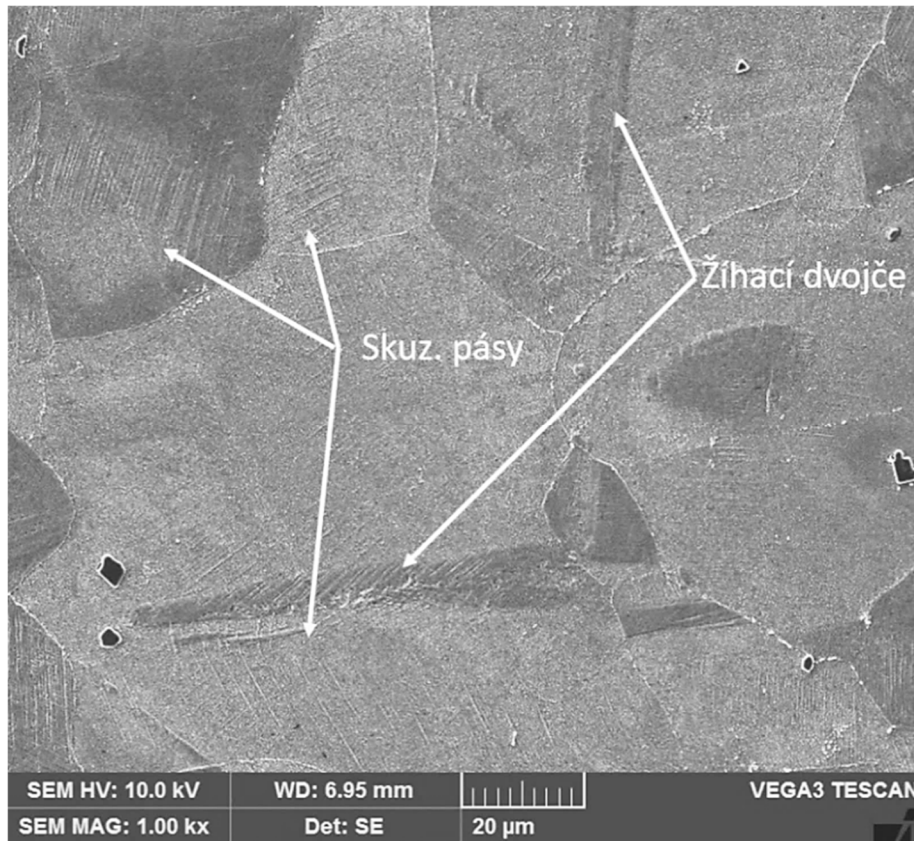
Na obr. 18 jsou vyznačeny minoritní fáze pozorované v austenitické struktuře pomocí SM. Lze sledovat pravidelné primární nitridy a karbonitridy titanu, (jasně žluté až žlutošedé s krychlovou morfologií – v závislosti na podílu uhlíku a dusíku) a karbidy titanu (méně pravidelné zbarvené do šeda). Místy lze rozlišit také jemné sekundární karbonitridy titanu vyloučené po hranicích zrn. Dále je možné rozeznat nepravidelné útvary δ -feritu (světle šedé s výraznou konturou) typicky se vyskytující po hranicích zrn, často v trojných bodech hranic austenitických zrn se značným množstvím primárních karbonitridů titanu vyloučených po hranicích s austenitickými zrny (obr. 17 - 19). Na snímcích pořízených elektronovou řádkovací mikroskopií byly dobře patrné i skluzové pásy (obr. 20).



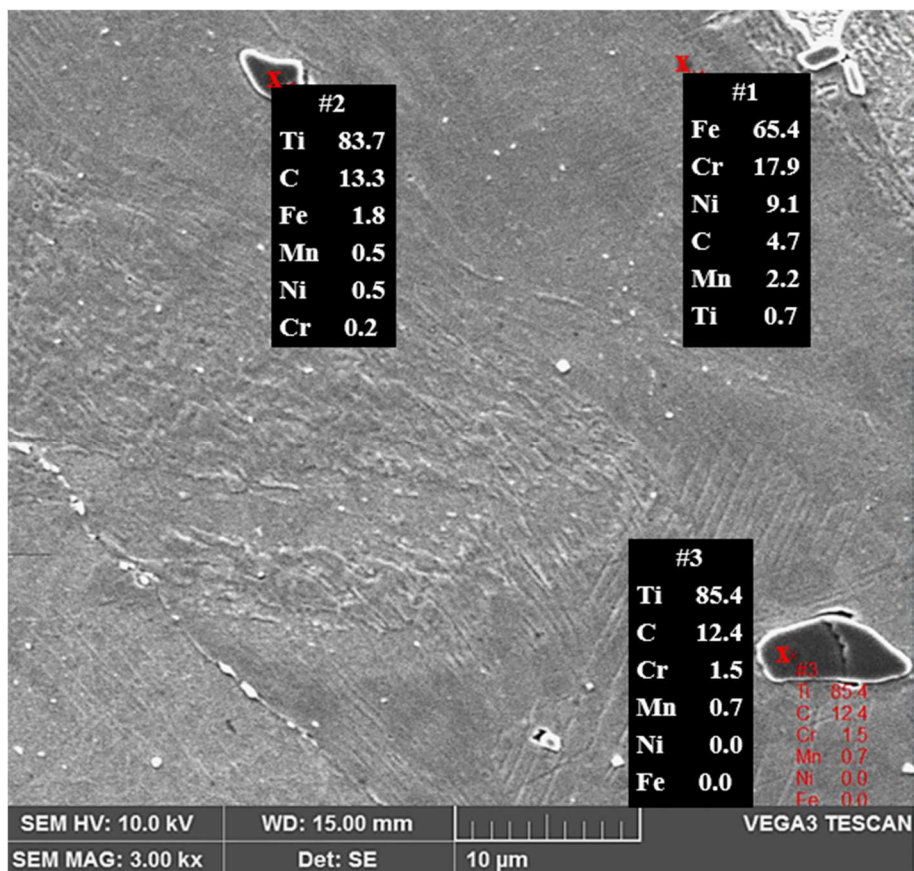
Obr. 18: Intermediální fáze a delta ferit vyznačené na snímku příčného výbrusu VS pořízeného světelnou mikroskopií. Pod přehledovým snímek, zvětšené detaily jednotlivých fází



Obr. 19: Snímek struktury VS, SEM: a) útvary delta feritu v austenitické struktuře; b) detail feritického útvaru s vyloučenými karbonitridy po hranicích s austenitickými zrny



Obr. 20: Snímek struktury VS, SEM. Na snímku jsou patrné skluzové pásy a žíhací dvojčata

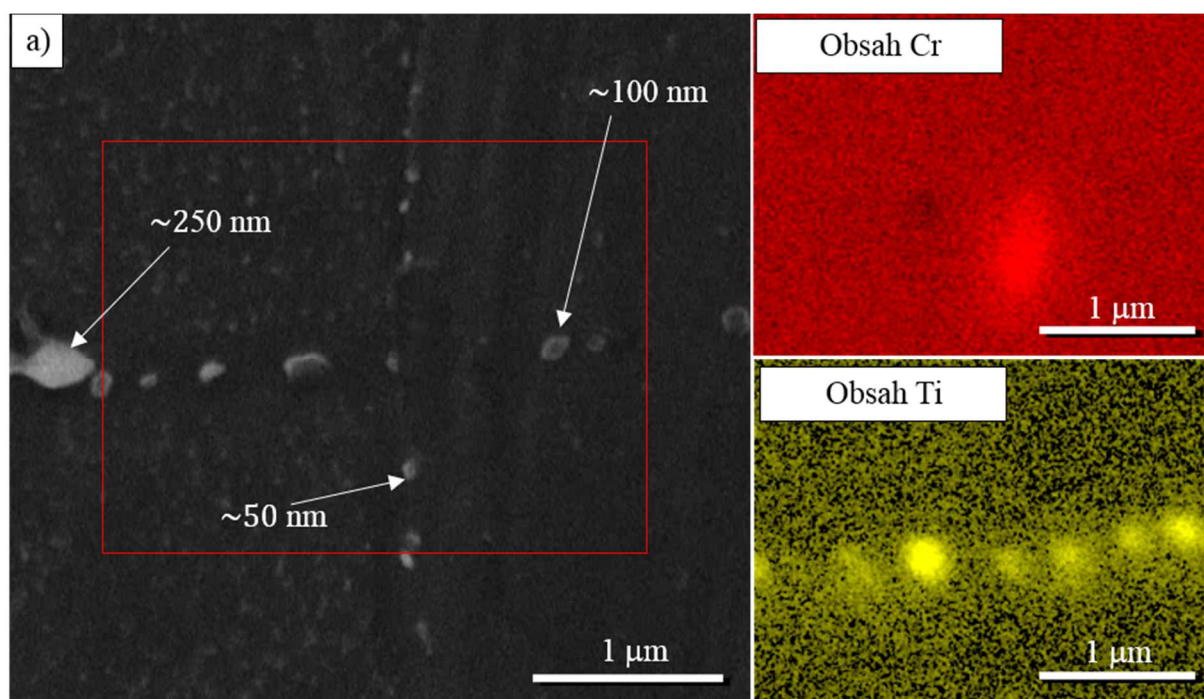


Obr. 21: EDX mikroanalýza částic, vzorek VS, SEM

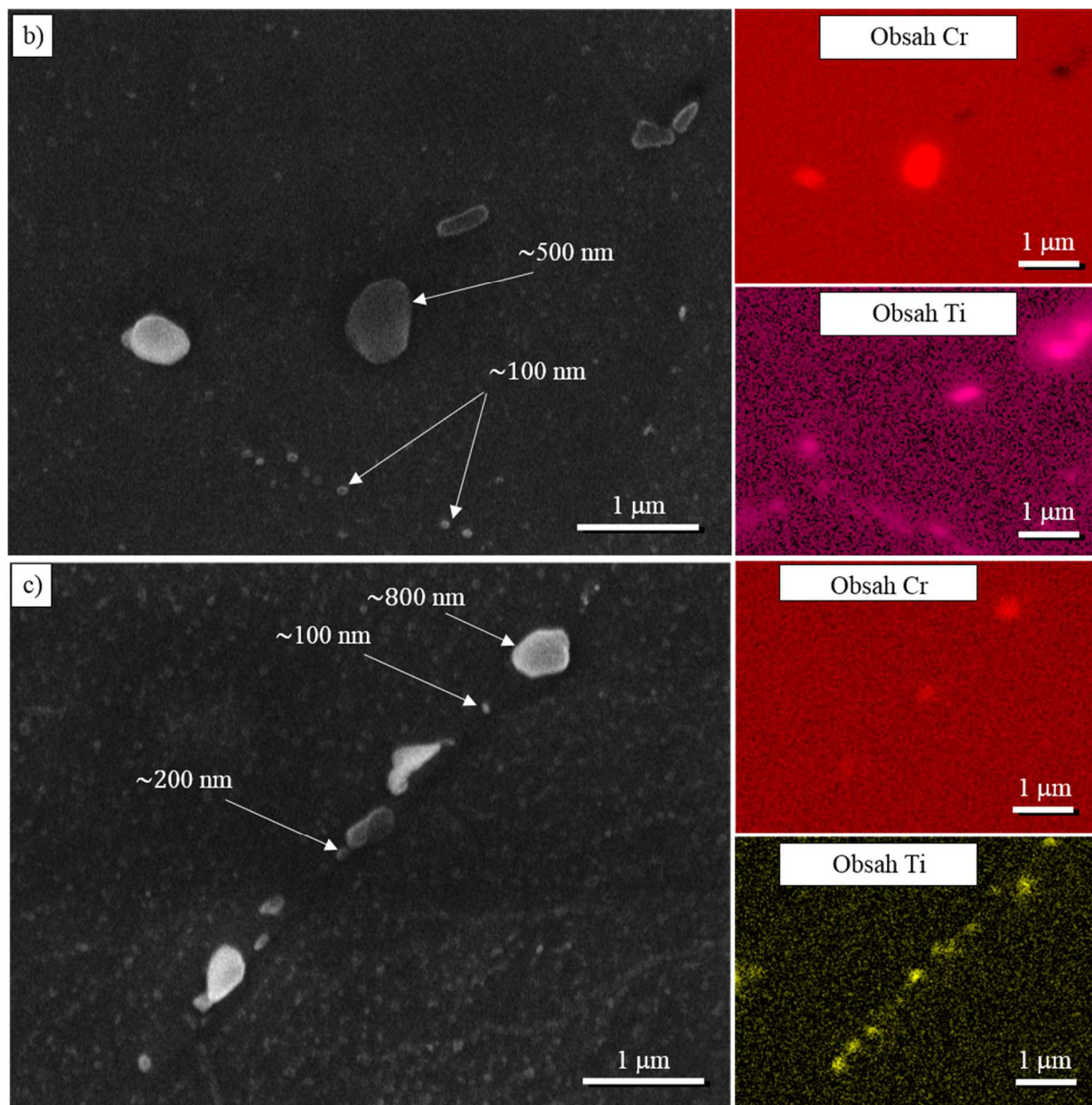
Pro snazší identifikaci fází zahrnovala mikrostrukturní analýza na SEM i energiově-dispersní rentgenovou (EDX) mikroanalýzu chemického složení částic (bodovou i plošnou) a delta feritu. Plošné analýzy - EDX mapy - byly pořízeny na pracovišti ZČU-NTC, a to na vzorku VS (obr. 21, 22) a vzorku po RŽ na teplotě 1020 °C s výdrží 30 minut (obr. 23).

Na základě pozorování SEM snímků a EDX map chemického složení bylo zjištěno přibližné (poměrné) zastoupení jednotlivých intermediálních fází obsahující chrom nebo titan, případně další prvky. Na každém vzorku bylo provedeno snímání map ve 3 náhodně vybraných oblastech, kde se vyskytovaly částice vhodné velikosti. Pro uspokojivou identifikaci částic bylo nutné nastavit poměrně velké zvětšení, a i tak bylo možné rozlišit částice o velikosti řádově 100 nm. Na obr. 22a je patrné, že částice o velikosti ca 50 nm již nebylo možné identifikovat. Vzhledem k velkému zvětšení, a tím velmi malé pozorované ploše, lze považovat toto měření pouze za orientační, a nebylo proto ani uvažováno o kvantitativním hodnocení výskytu částic. Na nasnímaných mapách byly rozeznány částice s absencí železa a niklu a obsahující chrom a titan (obr. 22, 23, přílohy 1 - 2). Rozdíly v obsazích dalších prvků (Mn, Mo, Si) nebyly pozorovatelné prakticky vůbec (přílohy 1 - 2).

Ve struktuře výchozího (stabilizovaného) stavu, i u vzorků po RŽ byly zastoupeny převážně částice obsahující titan (obr. 22, 23). Šlo o sekundární, spíše drobnější částice, o velikosti ca. 100 – 300 nm, které byly vyloučené zejména po hranicích zrn (drobnější částice nebylo možné detekovat a velké primární karbonitridy titanu dosahující velikosti řádově mikrometrů v tomto případě nebyly středem zájmu pozorování). Ve struktuře byl zjištěn i výskyt určitého množství karbidů chromu, ty byly však oproti karbonitridům titanu přítomny ve znatelně menší míře a šlo spíše o nesouvisle se vyskytující hrubší částice, přibližně o velikosti mezi 200 a 1000 nm.



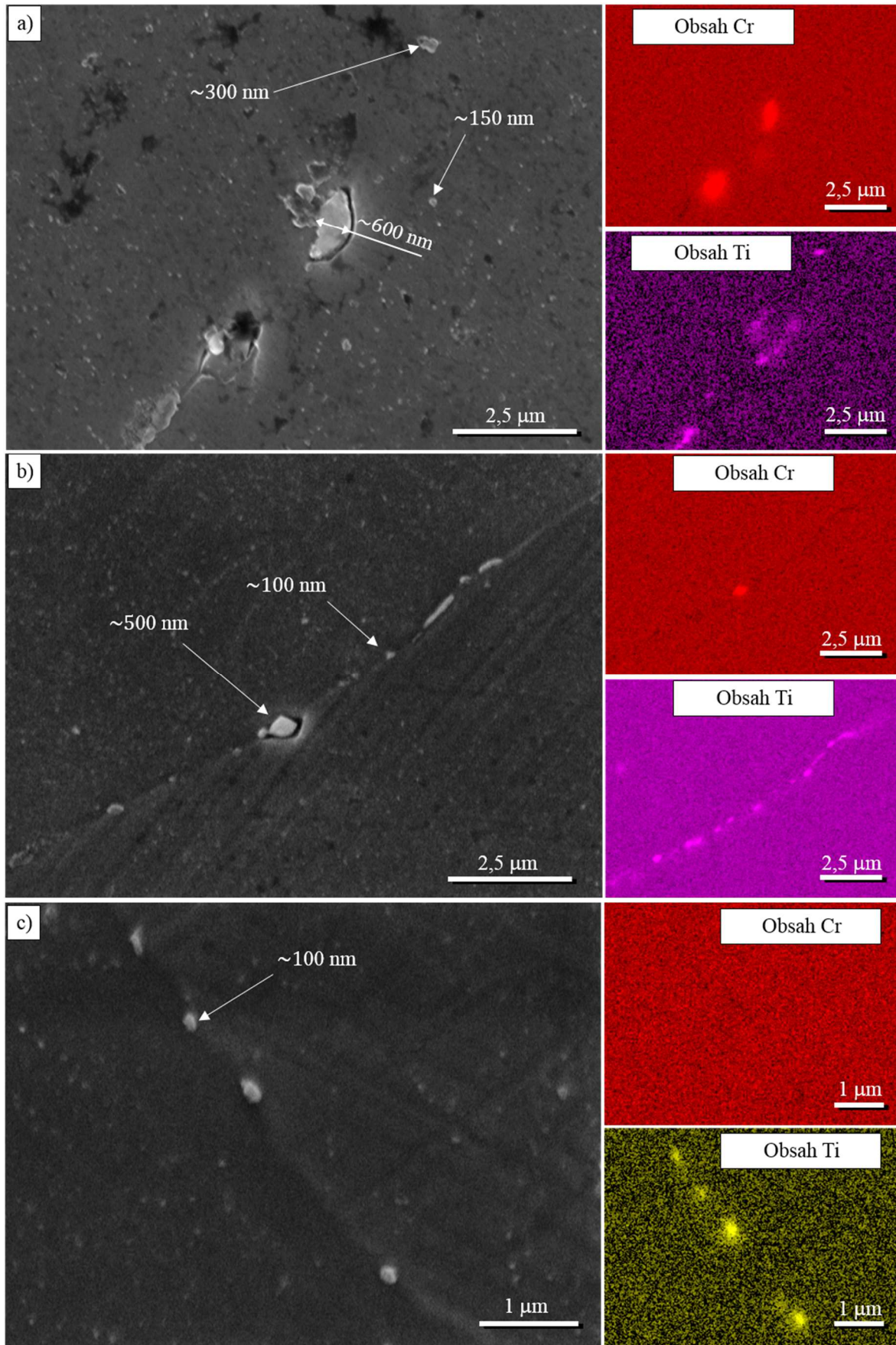
Obr. 22 a: SEM snímek a EDX mapy chem. složení VS – oblast 1 (analyzovaná oblast na SEM snímku červeně orámována). Je patrné, že menší částice (ca 50 nm) nebyly detekovány. Na výřezu zobrazujícím obsah chromu detekována částice z oblasti pod povrchem výbrusu



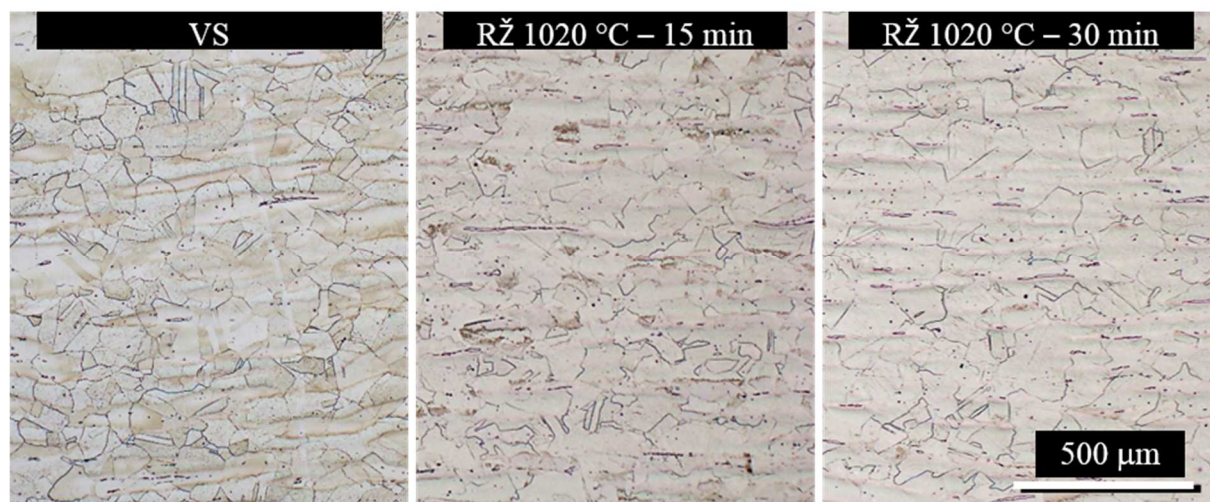
Obr. 22 b, c: SEM snímek a EDX mapy chemického složení VS – oblast 2, resp. 3 (analyzován celý rozsah SEM snímku)

U vzorku po RŽ byly pozorované částice obsahující Cr a Ti ve struktuře zastoupeny ve zdatelně menší míře, než tomu bylo u vzorku z výchozího (stabilizovaného) stavu. Podle naměřených map (obr. 22, 23) a v souladu s pozorováním mikrostruktury lze tvrdit, že v průběhu navrženého RŽ došlo k rozpuštění těchto sekundárních fází, a zejména bylo potvrzeno snížení množství částic obsahujících chrom.

Dále byla porovnávána (na snímcích pořízených světelnou mikroskopií) struktura VS a vzorků po RŽ. Při porovnání mikrostruktury vzorků vyžeháných při 1020 °C s VS (obr. 24) nebyly pozorovány výrazné rozdíly ve velikosti zrna. Avšak na snímcích byl zdatelný pokles množství karbidických fází po hranicích zrn, který se snižoval i s prodlužující se dobou výdrže na teplot RŽ.

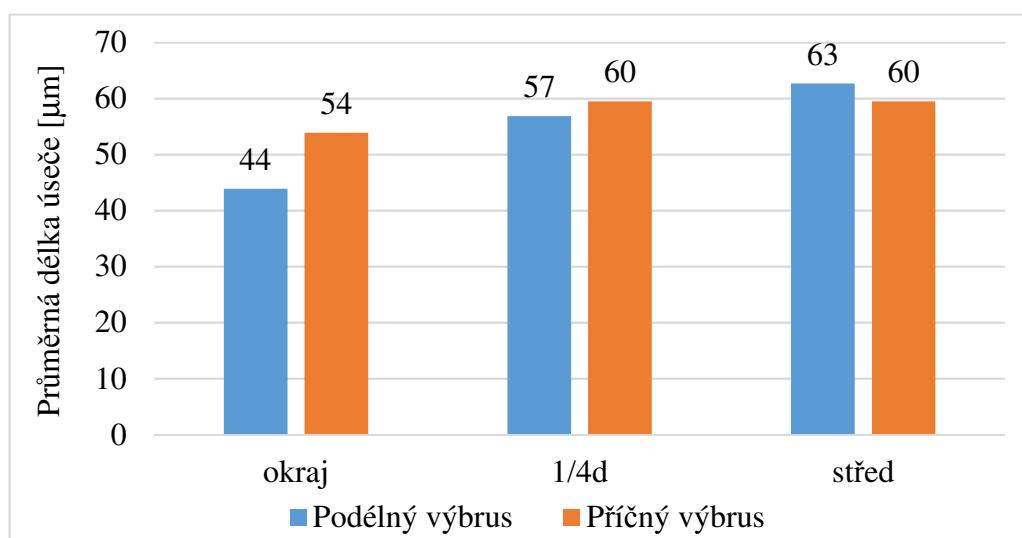


Obr. 23: SEM snímky a EDX mapy chemického složení vzorku po RŽ z jednotlivých oblastí – a), b), c). Analyzován celý rozsah SEM snímků



Obr. 24: Porovnání mikrostruktury VS a vzorků po RŽ na teplotě 1020 °C s výdrží 15 a 30 minut. Podélné výbrusy vzorků ze středu tyče. Leptáno leptadlem 2:2:1

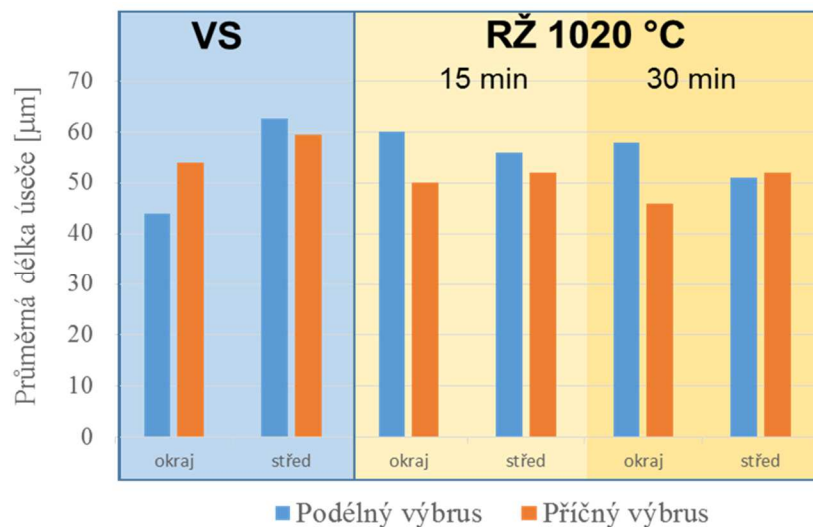
U vzorků z VS byla hodnocena velikost austenitického zrna na podélných i příčných výbrusech, a to ve 3 různých místech v průřezu polotovaru \varnothing 90 mm: u okraje tyče (ca 8 - 20 mm od kraje), ve vzdálenosti $\frac{1}{4}$ d od kraje (20 - 30 mm), a ve středu tyče (> 30 mm od kraje). Hodnocení bylo provedeno dle normy ASTM A112. Výsledky (obr. 25) ukazují na nepatrně jemnozrnnější strukturu v oblasti při okraji tyče. Průměrná délka úseče zde dosahovala 44 μ m ve směru podélném, resp. 54 μ m ve směru příčném ke směru válcování. V oblastech ca od $\frac{1}{4}$ d od kraje a ve středu pak bylo možné považovat velikost zrna za téměř shodnou dosahující přibližně 60 μ m jak v podélném, tak v příčném směru. U dalších vzorků byly proto pro analýzy zvoleny již jen dvě místa v průřezu tyče: okraj (ca 8 - 20 mm od kraje) a střed (> 30 mm od kraje).



Obr. 25: Velikost zrna VS v různé vzdálenosti od okraje výchozího polotovaru

Vzorky po RŽ na teplotě 1020 °C jak s dobou výdrže 15 minut, tak 30 minut vykazovaly velikost zrna prakticky shodnou s VS (obr. 26). Hodnoty v podélném a příčném směru se mírně lišily, avšak rozdíly byly z praktického hlediska a vzhledem k dříve zmíněné heterogenitě velikosti zrna již ve VS zanedbatelné. Stejně tak byl nejednoznačný trend ve velikosti zrna, co se týče porovnání vzorků z okraje a středu tyče. Vzhledem k tomu, že statická rekrytalizace u tohoto typu oceli je značně energeticky náročná a vyžaduje vysoké teploty žíhání a vysoké stupně protváření [17], a společně s faktem, že se jedná o opakované

TZ (tj. energie uložená při tváření mohla být již do značné míry vyčerpána v průběhu TZ výchozího stavu), lze předpokládat, že v průběhu provedeného RŽ nemuselo k rekrystalizaci vůbec dojít a sledované nevýznamné rozdíly ve velikosti zrna by pak opět byly způsobeny heterogenitou velikosti zrna VS.

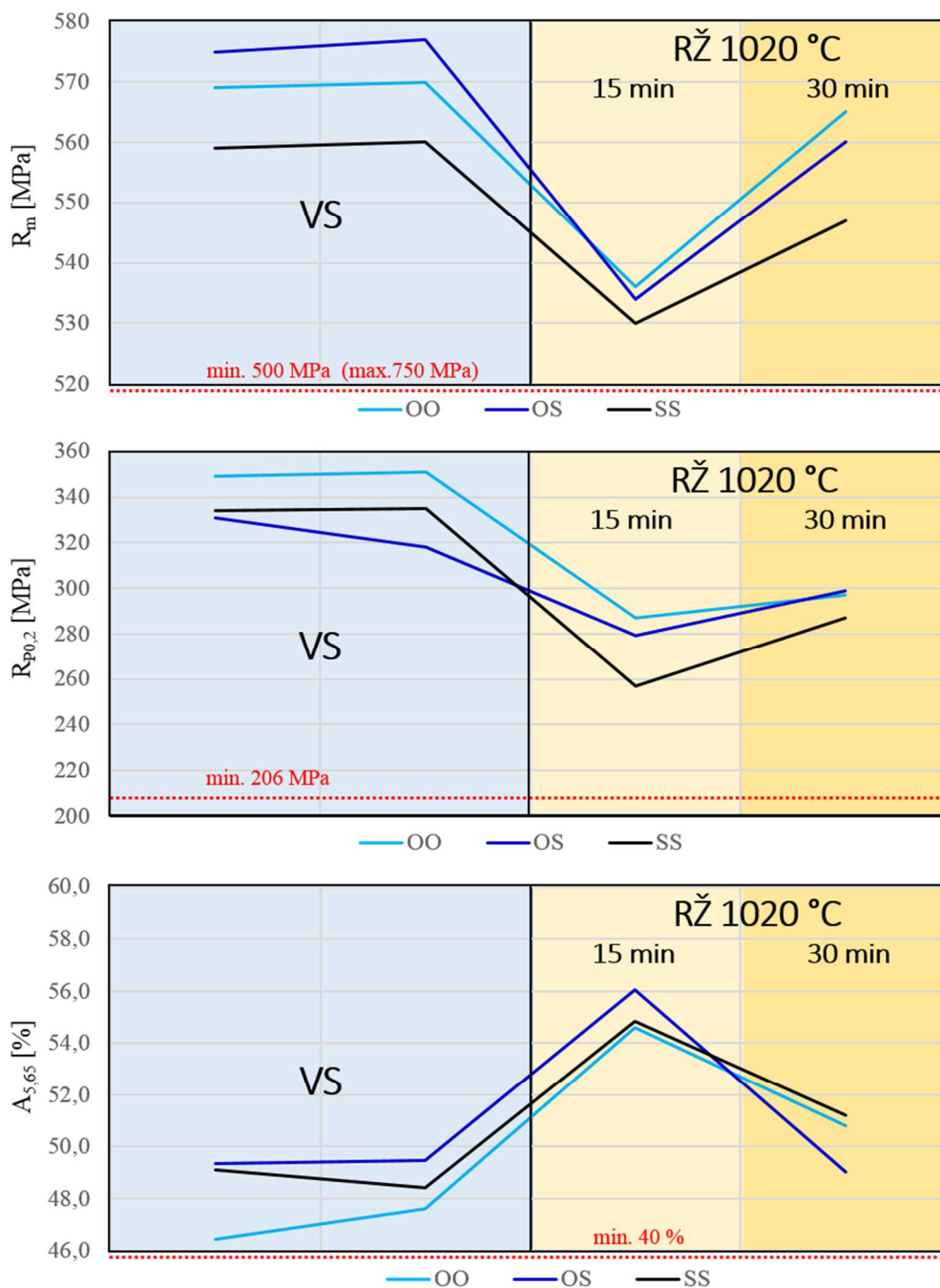


Obr. 26: Velikost zrna v různé vzdálenosti od okraje výchozího polotovaru. Zahrnuty vzorky VS a po RŽ s různými dobami výdrže

6.7. Zkoušky tahem

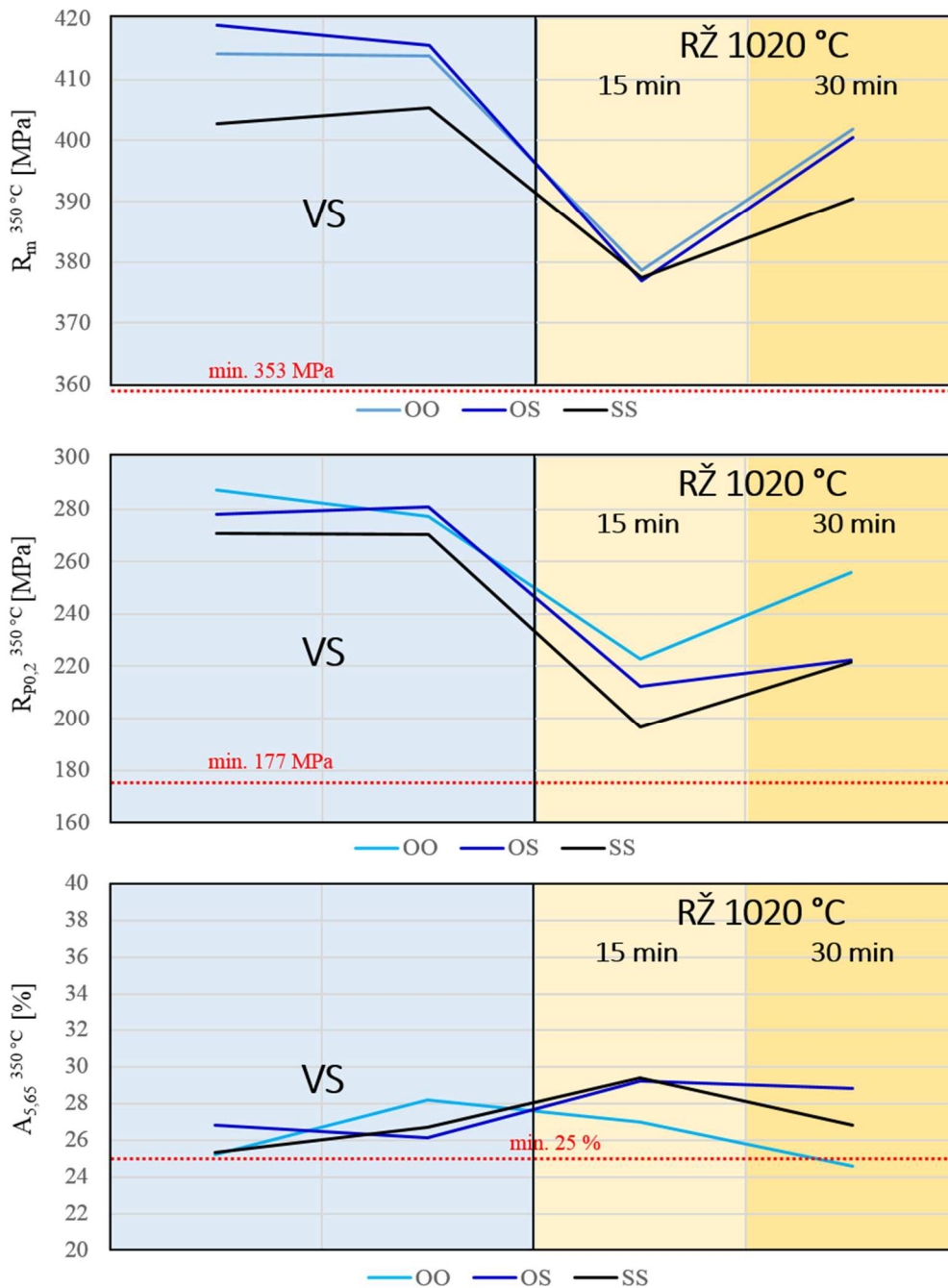
Z důvodu kontroly vstupního materiálu (ve VS i po RŽ) byla na vyrobených vzorcích provedena zkouška tahem za RT a při teplotě 350°C. Zkouška tahem za RT byla prováděna dle normy ISO 6892-1 (odpovídá GOST 1497 – 84), zkouška tahem za teploty 350 °C podle normy ISO 6892-2 (odpovídá GOST 9651– 84), v obou případech na zkušebních tyčích $\phi = 10$ mm, $l_0 = 50$ mm. Měřena byla vždy pevnost v tahu R_m , mez kluzu $R_{P0,2}$ a tažnost $A_{5,65}$. Ostře sledovanou charakteristikou byla především mez kluzu za tepla $R_{P0,2}^{350^\circ C}$ (min. 177 MPa). Ostatní požadované hodnoty jsou uvedeny v kapitole 1.1. Pro každý režim byla zvolena dvě místa odběru zkušebních těles pro tahovou zkoušku: z okraje (2 ks), resp. ze středu tyče $\phi 90$ mm (1 ks).

U VS byly sledovány mírně vyšší pevnostní hodnoty na vzorcích z okraje tyče, což koresponduje s výsledky měření velikosti zrna. Byla zde naměřena pevnost v tahu při RT průměrně 573 MPa oproti pevnosti ve středu tyče kde bylo měřeno průměrně 560 MPa (obr. 27). V případě meze kluzu za tepla bylo u krajových vzorků naměřeno 281 MPa, u středových vzorků 270 MPa (obr. 27). Při zvážení výše popisované heterogenity mikrostruktury (obr. 13, 14) a porovnání hodnot naměřených u okrajových a středových vzorků po RŽ lze usoudit, že pozorované rozdíly v pevnostních charakteristikách mezi krajovými a středovými vzorky (jak při zkoušce za RT tak za 350 °C) jsou v rozsahu chyby měření a nemají praktický význam. Z hlediska statistiky výsledků zkoušky tahem lze tedy využít prakticky bez rozdílu vzorky ze středu i okraje tyče.



Obr. 27: Výsledky tahové zkoušky za RT provedené na vzorcích VS a po RŽ. V grafu jsou barevně rozlišeny vzorky ze středu tyče (SS) a vzorky odebrané z okraje tyče (OO, OS). Červenou čárkovanou čarou je vyznačena min. požadovaná hodnota dané veličiny. U VS byly provedeny 2 sady tahových těles

U vzorků po RŽ byl pozorován pokles pevnostních charakteristik oproti stabilizovanému VS při současném nárůstu tažnosti (obr. 27, 28). S rostoucí dobou výdrže na teplotě žíhání byl sledován nárůst pevnostních charakteristik a současný pokles tažnosti. Ve všech případech zpracování, při zkoušce za RT i za tepla bylo dosaženo vyšší pevnosti v tahu i vyšší meze kluzu, než jsou minimální požadované hodnoty. I z hlediska tažnosti byly všechny režimy a vzorky vyhovující, pouze v jednom případě byla pozorována limitní požadovaná hodnota tažnosti 25 % – u vzorku z okraje tyče po žíhání 30 minut na teplotě 1020 °C.



Obr. 28: Výsledky zkoušky tahem za teploty 350 °C provedené na vzorcích VS a po RŽ. V grafu jsou barevně rozlišeny vzorky ze středu tyče (SS) a vzorky odebrané z okraje tyče (OO, OS). Červenou čárkovanou čarou je vyznačena min. požadovaná hodnota dané veličiny. U VS byly provedeny 2 sady tahových zkoušek

Pozorovaný nárůst pevnostních charakteristik a pokles tažnosti s delší dobou výdrže na teplotě RŽ byl poměrně překvapivým zjištěním. V případě delší doby žhánání bylo možné předpokládat lepší homogenizaci, případně úplnější rekrytalizaci struktury (pokud by k ní při opakovaném RŽ došlo), avšak oba tyto procesy by se logicky projevily naopak snížením pevnostních vlastností a zvýšením tažnosti. V případě, že neproběhla statická rekrytalizace, lze uvažovat, že mohlo dojít jen k přeuspořádání dislokační struktury a tvorbě subzrn či buněčné substruktury (což bylo také pozorováno při TEM difrakční analýze - kap. 4.2). To by ale opět vedlo spíše k odpevnění nežli k nárůstu pevnosti. Vzhledem k tomu, že stejný trend vývoje mechanických vlastností byl zaznamenán u všech zkoušek tahem, je nutno také

vyločit vliv nehomogenity struktury VS. Ani při porovnání velikostí zrna struktur VS a jednotlivých režimů RŽ nebylo možné pozorovat výrazné rozdíly (obr. 24). Jediné, co by tedy mohlo ještě způsobit nárůst pevnostních charakteristik a pokles tažnosti vlivem delší výdrže na rozpouštěcí teplotě, by mohlo být substituční zpevnění tuhého roztoku. Lze uvažovat na následující průběh strukturních dějů při RŽ: v první řadě došlo k odpevnění vlivem přeuspořádání dislokací, případně i rozpuštění jemných precipitátů Ti(C,N) uvnitř zrn, což by odpovídalo zaznamenanému poklesu pevnosti u 15 minutové výdrže. Až při delší výdrži po pozvolném rozpuštění výraznějšího množství karbidických fází pozorovaném po RŽ s výdrží 30 min (obr. 22 - 24, kap. 3.6) došlo k mírnému substitučnímu zpevnění tuhého roztoku. Vzhledem k tomuto předpokladu byla delší výdrž vybrána jako optimální.

Pro další TZ (stabilizaci) byly v tomto stádiu experimentu zachovány obě varianty RŽ na teplotě 1020 °C - s výdrží 15 a 30 minut (série A, resp. série B) - přičemž v průběhu hodnocení stabilizovaných vzorků byla (v souladu s předpokladem) vymezena optimální výdrž RŽ na dobu 30 min. Systém odběru vzorků byl zachován, tzn. pro každý režim 1 zkušební tyč ze středu tyče a 2 ks z okraje, přičemž bylo místo odběru vzorku evidováno pro umožnění kontroly. V práci jsou pak nadále prezentována obvykle zprůměrovaná data a podrobné grafy lze nalézt v přílohách (příloha 3 - 10).

7. Stabilizace - vliv teploty ohřevu a doby prodlevy na výslednou strukturu a vlastnosti

Na připravených polotovarech byla provedena optimalizace teploty ohřevu a doby prodlevy stabilizačního žíhání. Byl proveden návrh škály režimů TZ, který byl v průběhu experimentu dále upřesňován na základě již dosažených výsledků až do podoby uvedené v tabulce 6.

TZ bylo provedeno v atmosférické peci na polotovarech popsanych v kap. 2.2 (segmenty z kraje a středu tyče \varnothing 90 mm). V průběhu zpracování byla měřena teplota polotovarů pomocí termočlánků typu K umístěných do navrtaných otvorů. Teplota stabilizace 720 °C byla navržena jako výchozí, jelikož se shoduje s teplotou zpracování poskytnutých polotovarů. Jde prakticky o zopakování tohoto režimu na vzorcích v laboratorních podmínkách, aby bylo možné tento režim TZ spolehlivě porovnávat s dalšími režimy. Současně se také ověřuje i vliv opakovaného TZ na mechanické vlastnosti. Na zpracovaných vzorcích byly prováděny zkoušky tahem za tepla i RT a mikrostrukturní rozborů s SM a SEM, zaměřené zvláště na precipitaci fází (velikost, rozložení a tvar vzniklých částic). Na vybraných vzorcích byla provedena TEM difrakční analýza zaměřená na identifikaci částic. Pro tuto analýzu byly vybrány vzorky po stabilizaci na teplotě 800 °C o výdržích 1 a 10h tak, aby bylo možné porovnat struktury, u kterých se předpokládají nejvýraznější rozdíly z hlediska vyprecipitovaných fází.

Tabulka 6: Navržené režimy TZ stabilizovaných vzorků

| Rozpouštěcí žíhání | | Teplota stabilizace | Doba výdrž |
|--------------------|-----------|---------------------|---------------------------|
| 1020 °C | (15 min)* | 720 °C | 2,5 / 5 / 7,5 / 10 / 15 h |
| | | 800 °C | 1 / 2,5 / 5 / 10h |
| | 30 min | 850 °C | 0,5 / 1 / 2,5 / 5h |
| | | 900 °C | 0,5 / 2,5 h |

*po vyhodnocení prvních sérií stabilizace bylo od 15min výdrže u RŽ dále upuštěno

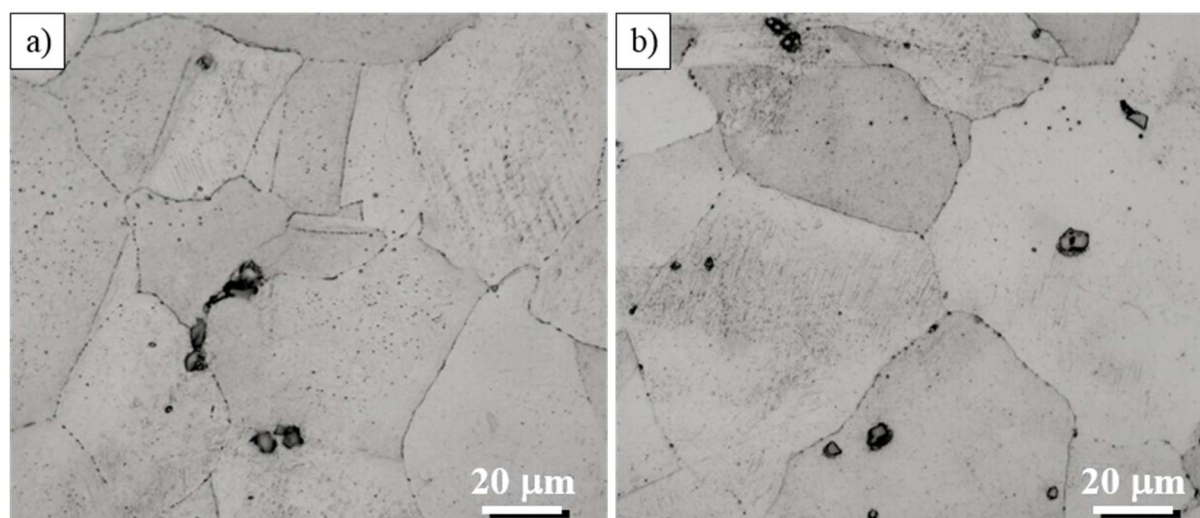
7.1. Mikrostrukturní rozbor a měření tvrdosti

Na vzorcích VS a vybraných režimech stabilizace byla měřena tvrdost HV10 (tabulka 7). U všech vzorků po stabilizačním žhání byla naměřena prakticky shodná tvrdost 160 - 167 HV10. V porovnání s VS, který má velmi podobné zpracování jako vzorek S1B-1E, byl vidět velmi mírný pokles hodnot (ca o 10 - 15 HV10). Tento rozdíl by mohl být způsoben dvojnásobným provedením sekvence TZ u stabilizovaných vzorků (větší prostor pro odpevňovací a difuzní pochody). Podle naměřených hodnot, s ohledem na predikci mechanických vlastností se měření tvrdosti nejeví příliš relevantní, z tohoto důvodu bylo od dalšího měření tvrdosti upuštěno.

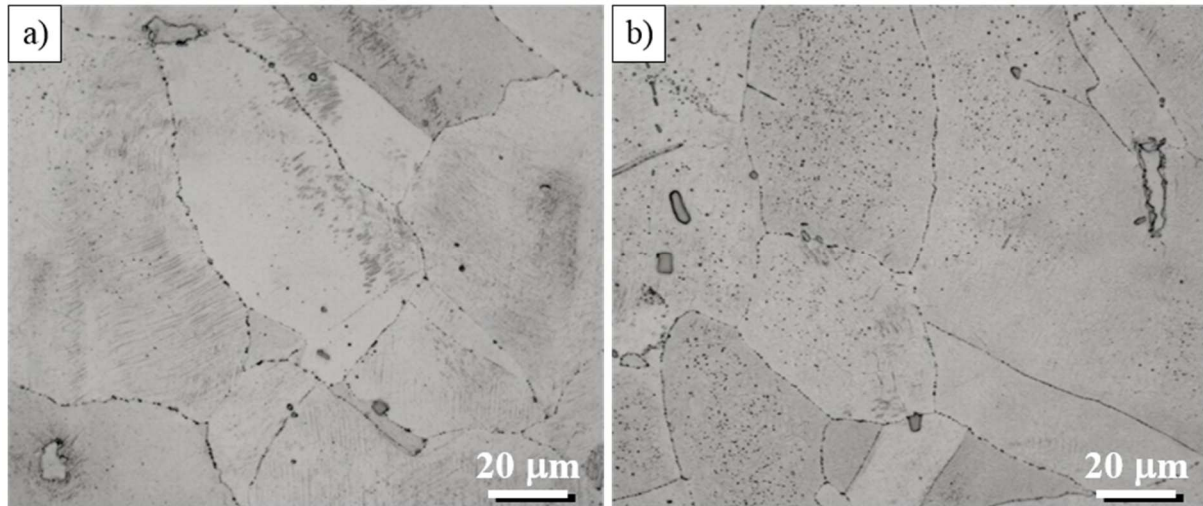
Tabulka 7: Tvrdost HV10 výchozího stavu a vybraných stabilizovaných vzorků

| Vzorek | polotovár | RŽ | Stabilizace | Tvrdost HV10 | Směr. odchylka |
|--------|----------------------------|------------------|---------------|--------------|----------------|
| VS | KR 90 mm | 1020 °C - 110min | 720 °C 10 h | 175 | 4 |
| S1B-1A | Segment ca 20x45x110 mm | 1020 °C - 30 min | 720 °C - 2,5h | 160 | 2 |
| S1B-1E | | 1020 °C - 30 min | 720 °C - 15h | 163 | 2 |
| S1B-2A | | 1020 °C - 30 min | 800 °C - 1h | 167 | 1 |
| S1B-2D | | 1020 °C - 30 min | 800 °C - 10h | 166 | 3 |

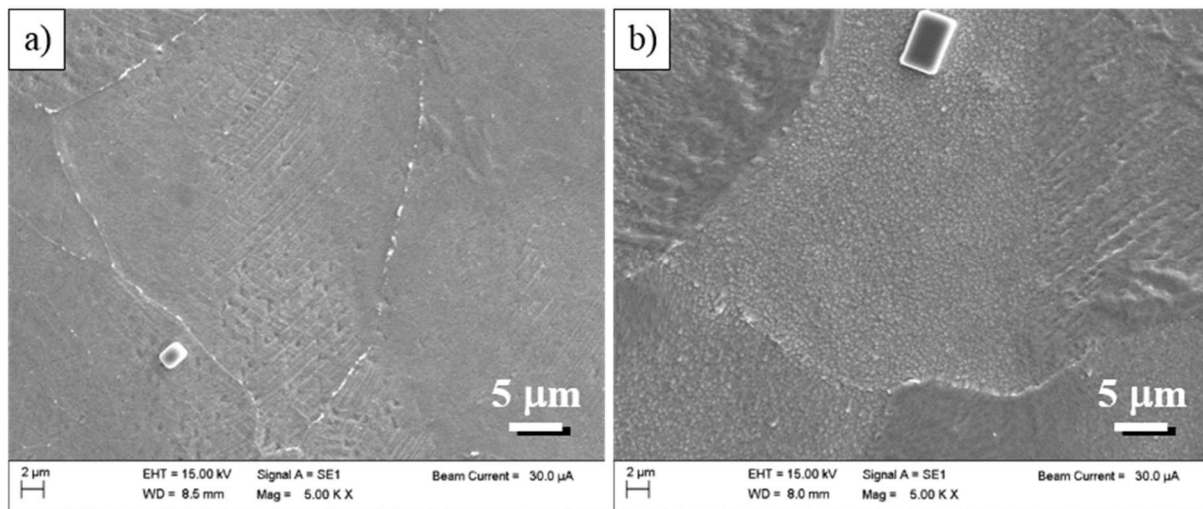
Na snímcích mikrostruktury vzorků stabilizovaných při 720 °C po dobu 2,5, resp. 15 hodin (obr. 29 a 31) nebyly pozorovány výrazné rozdíly. Pouze u vzorků stabilizovaných při teplotě 800 °C při nejdelší provedené výdrži 10 h byl na mikrostrukturních snímcích pořízených pomocí světelného i elektronového řádkovacího mikroskopu zřejmý nárůst hustoty jemných částic uvnitř zrn (obr. 30 a 32). Lze předpokládat, že při těchto parametrech mohlo dojít k vyloučení většího množství sekundárních karbonitridů titanu uvnitř zrn a následně jejich zhrubnutí. U vzorků stabilizovaných na teplotě 720 °C však podobný vývoj zaznamenán nebyl – na snímcích ze SM (obr. 29) lze pozorovat spíše opačný vývoj. Na snímku vzorku s 15 h dobou stabilizace na 720 °C pořízeném řádkovací elektronovou mikroskopií (obr. 31b) je pak znatelný určitý reliéf uvnitř zrn, který by mohl svědčit o velkém množství jemného precipitátu, ale také to může být pouze projevem chemického leptání. Zda se tedy skutečně jedná o zmíněné precipitáty, bylo nutno dále objasnit pomocí TEM a difrakční analýzy (kap 4.2).



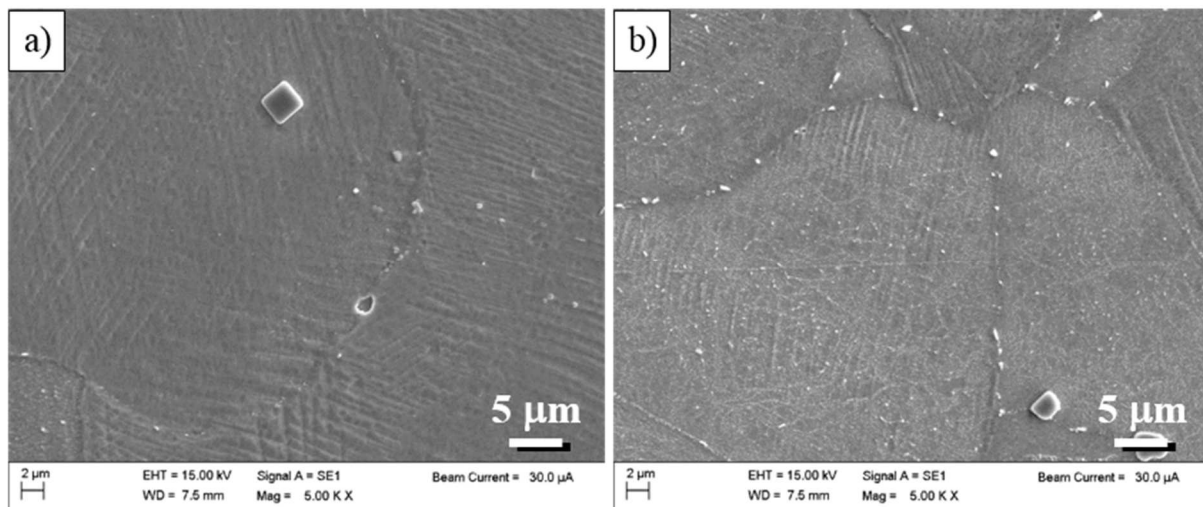
Obr. 29: Snímek SM, příčný výbrus vzorků po RŽ 1020 °C, 30 minut a následném stabilizačním žhání na teplotě 720°C s výdrží: a) 2,5 h, b) 15 h



Obr. 30: Snímek SM, příčný výbrus vzorků po RŽ 1020 °C, 30 minut a následném stabilizačním žíhání na teplotě 800 °C s výdrží: a) 1 h, b) 10 h



Obr. 31: Snímek SEM, příčný výbrus vzorků po RŽ 1020 °C, 30 minut a následném stabilizačním žíhání na teplotě 720 °C s výdrží: a) 2,5 h, b) 15 h



Obr. 32: Snímek SEM, příčný výbrus vzorků po RŽ 1020 °C, 30 minut a následném stabilizačním žíhání na teplotě 800 °C s výdrží: a) 1 h, b) 10 h

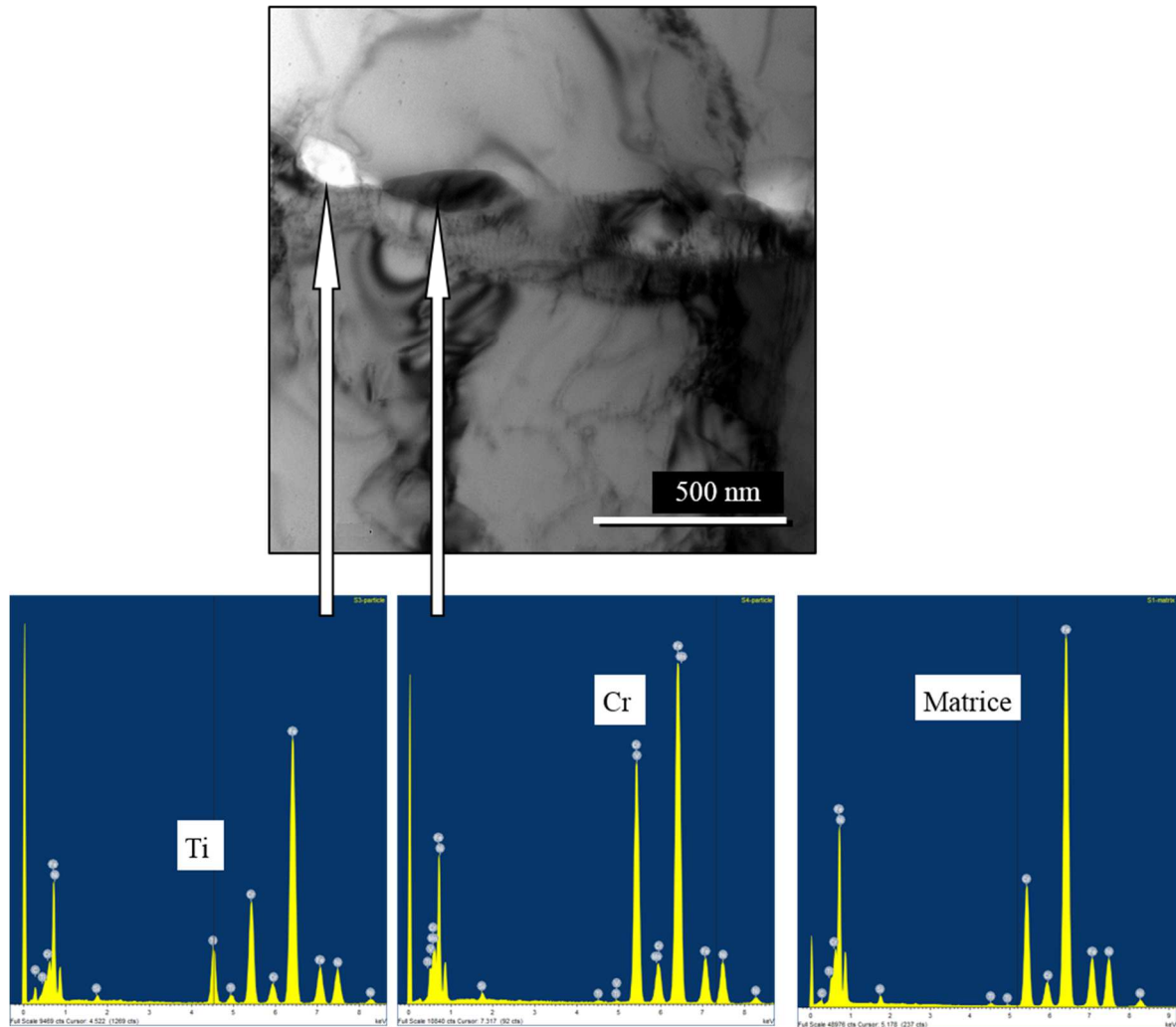
7.2. Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na dvou vzorcích, které byly podrobeny RŽ a následnému stabilizačnímu žíhání na teplotě 800 °C po dobu 1 h, resp. 10 h. Ze vzorků byly nařezány plátky o tloušťce 0,9 mm, mechanicky ztenčeny na tloušťku 0,1 mm a elektrolyticky leštěny na finální tloušťku řádově 0,1 μm. K leštění bylo použito zařízení TenuPol 3 a 6 % roztok HClO₄ v metanolu při -60 °C a napětí 23 V. Fólie byly pozorovány při urychlovacím napětí 200 kV na mikroskopu JEM 2200 FS. Analýza byla zaměřena zejména na studium jemného precipitátu a dislokační substruktury.

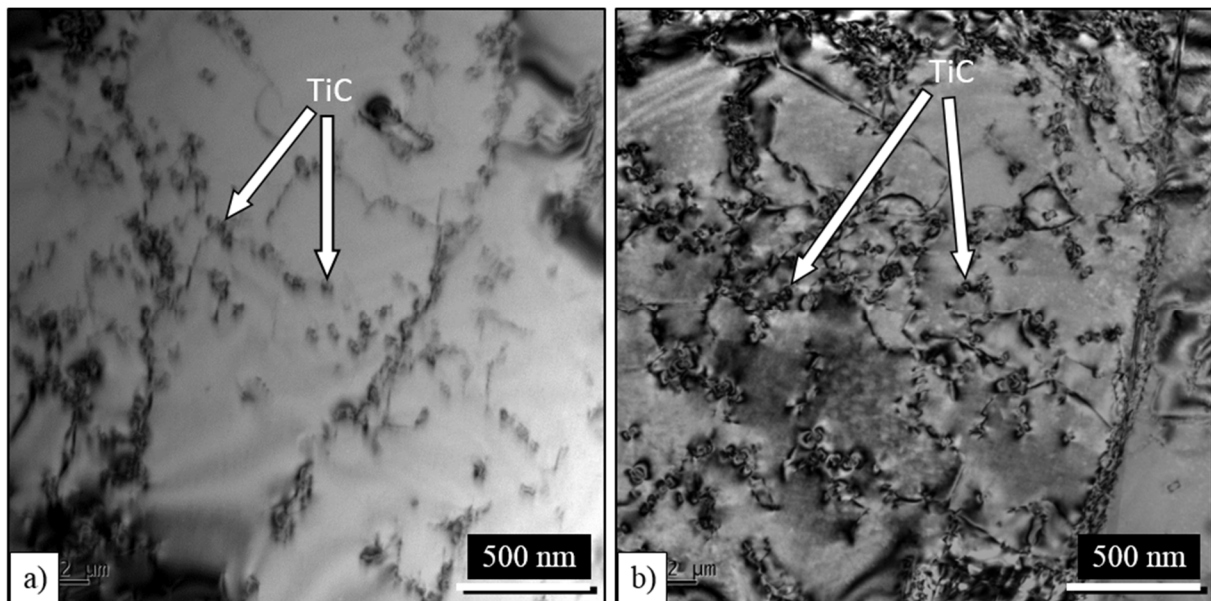
Mikrostruktura všech vzorků byla tvořena polyedrickými zrny austenitu s hrubšími částicemi karbidů na hranicích zrn a jemným intragranulárním precipitátem. Na hranicích zrn byly pomocí EDX mikroanalýzy a elektronové difrakce identifikovány relativně hrubé částice karbidu M₂₃C₆ bohatého na chrom a karbidu TiC (obr. 33).

Většina zrn austenitické matrice byla rozdělena dislokačními stěnami na subzrna. Dislokace v subzrnech tvoří neuspořádanou dislokační síť (obr. 34a,b). Na dislokacích precipitují jemné částice karbidu TiC.

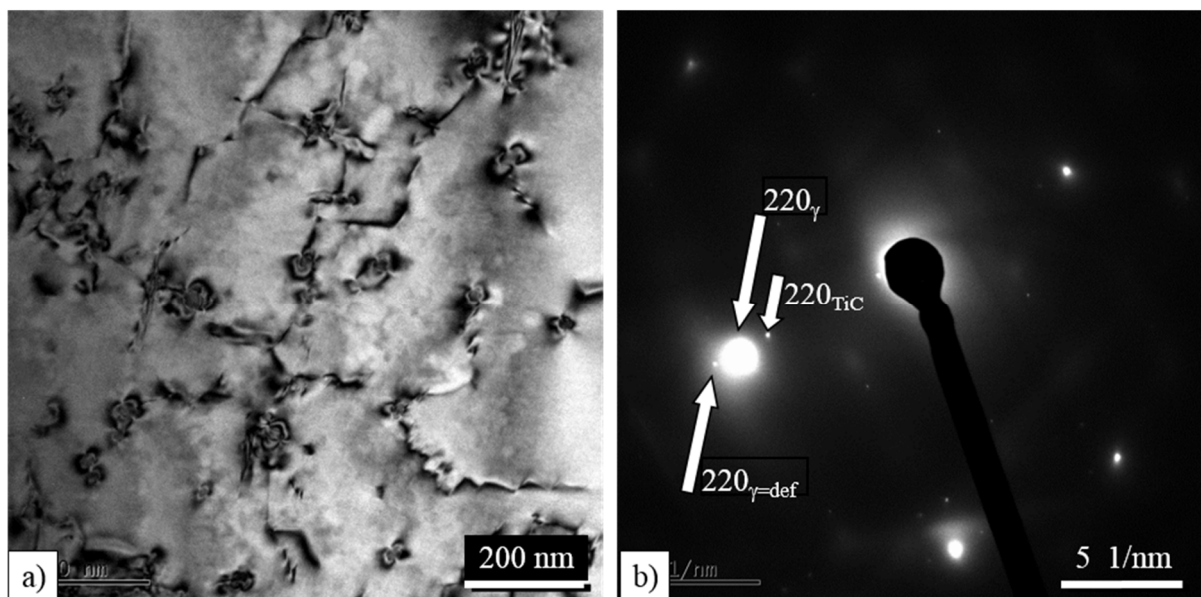
U vzorku stabilizovaného po dobu 1 h se prokazatelně vyskytují koherentní částice TiC. Při orientaci vzorku, kdy silně difraktuje jedna osnova rovin (tzv. dvousvazkové nastavení), vzniká na koherentních precipitátech zobrazených ve světlém poli specifický kontrast. Na obr. 35a je patrný typický obraz precipitátů vytvářejících v okolní matici napětí a deformaci mřížových rovin. Karbid TiC má stejnou krystalografickou mřížku jako austenit, ale o 20 % větší mřížový parametr ($a_{\gamma} = 0,360 \text{ nm}$, $a_{\text{TiC}} = 0,433 \text{ nm}$). Přítomnost koherentního karbidu způsobuje v okolí částice stlačení mřížových rovin na menší mezirovinnou vzdálenost, což se projevuje přítomností streaksů u difrakčních stop matrice (protažení stopy ve směru kolmém na stlačené roviny) nebo při velké deformaci matrice extra stopami [33]. V elektronovém difraktogramu (obr. 35b) austenitického zrna v orientaci blízko pólu [001] lze pozorovat kromě silné reflexe od rovin matrice (220_{γ}) s mezirovinnou vzdáleností 0,128 nm a reflexe od rovin precipitátu (220_{TiC}) s mezirovinnou vzdáleností 0,155 nm i extra stopu ve stejném směru, která vzniká na stlačených rovinách matrice ($220_{\gamma\text{-def}}$) s mezirovinnou vzdáleností 0,111 nm.



Obr. 33: Vzorek stabilizovaný 1 h na teplotě 800 °C. Částice karbidů TiC a Cr₂₃C₆ na hranici zrn, snímek TEM a EDX spektra

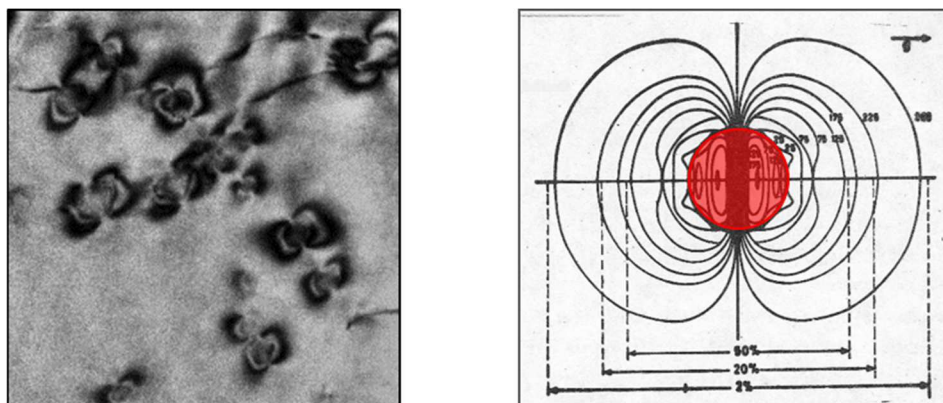


Obr. 34: Vzorek stabilizovaný 1 h na teplotě 800 °C: a) řetězky částic TiC na dislokacích a hranicích subzrn, b) dislokační substruktura a koherentní precipitát TiC, zobrazení ve světlém poli při dvousvazkovém nastavení s reflexí 220



Obr. 35: Vzorek stabilizovaný 1 h na teplotě 800 °C: a) koherentní precipitát TiC a dislokace, b) difraktogram austenitického zrna v orientaci blízko pólu [122]

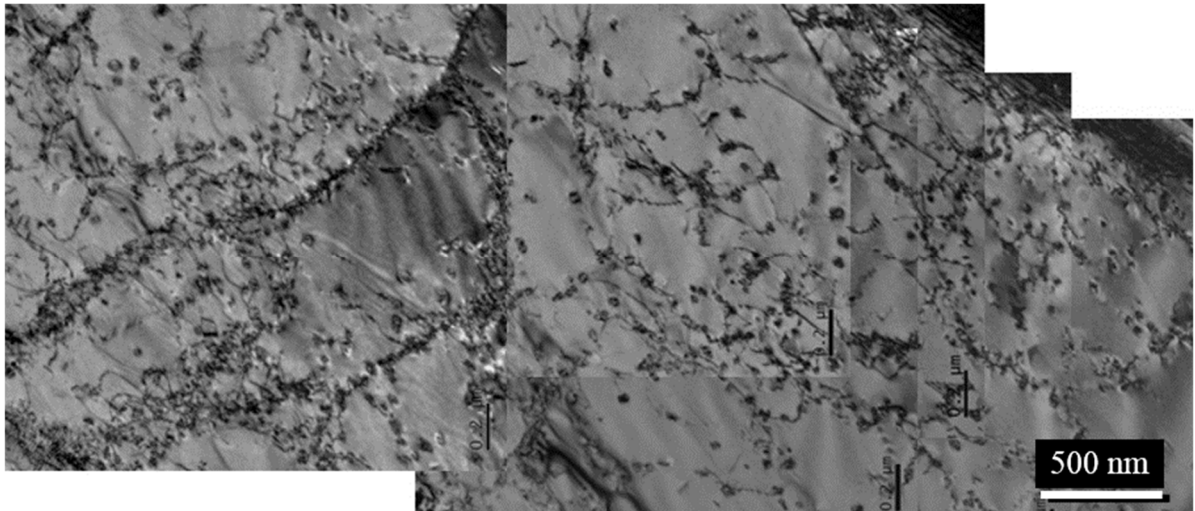
Na obr. 36 lze porovnat obraz pozorovaných částic a deformačního pole kolem koherentní částice. Při průchodu elektronového svazku dochází k interakci jak s částicí, tak s okolní deformovanou maticí a výsledný obraz částice ve světlém poli je výrazně větší než její skutečné rozměry.



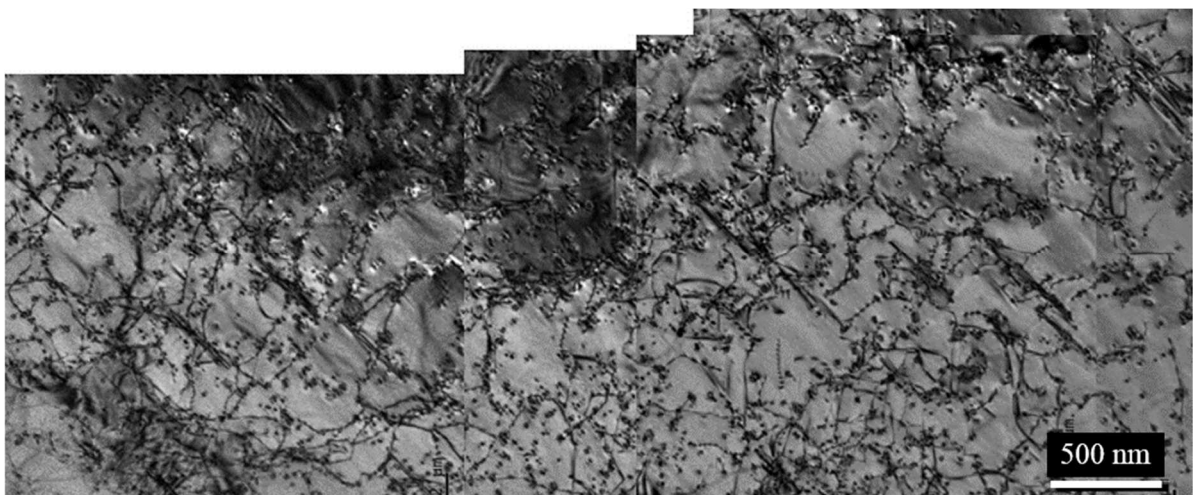
Obr. 36: Porovnání obrazu částice TiC a deformačního pole v okolní částice. Velikost vlastní částice vyznačena červeně [31]

Dislokační substrukturu v rámci jednoho zrna v orientaci blízko pólu [112] zobrazenou ve světlém poli při nastavení se silnou reflexí 111 lze vidět na obr. 37, 38. Dislokační stěny tvoří hranice subzrn stabilizované řetízky koherentních karbidů TiC (obr. 39). V subzrnech je dislokační hustota více méně rovnoměrná.

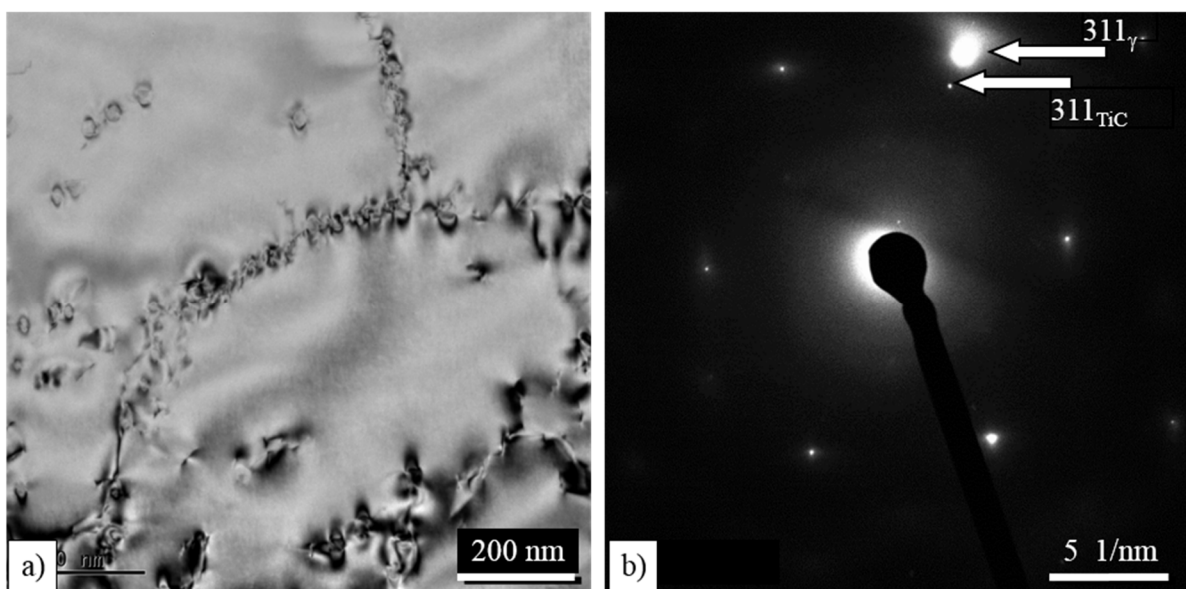
Ve vzorku s 10hodinovou dobou prodlévky (obr. 38) byla pozorována vyšší hustota dislokací i jemného precipitátu v porovnání se vzorkem stabilizovaným po dobu 1 h (obr. 37). Částice se jeví menší než u vzorku stabilizovaného 1 h, což je způsobeno tím, že některé karbidy při růstu ztratily koherenci, byly generovány dislokace kolem částic, snížilo se napětí v okolí částic a zmenšil se i obraz částic. Některé částice jsou u tohoto vzorku dosud koherentní, jak je vidět na obr. 40, zatímco jiné už mají mřížku odkloněnou od původní orientace shodné s maticí. Na obr. 41 se nachází vedle koherentních částic i nekoherentní částice označená šipkou, jejíž roviny 111_{TiC} svírají s rovinami 111_{γ} úhel 15° .



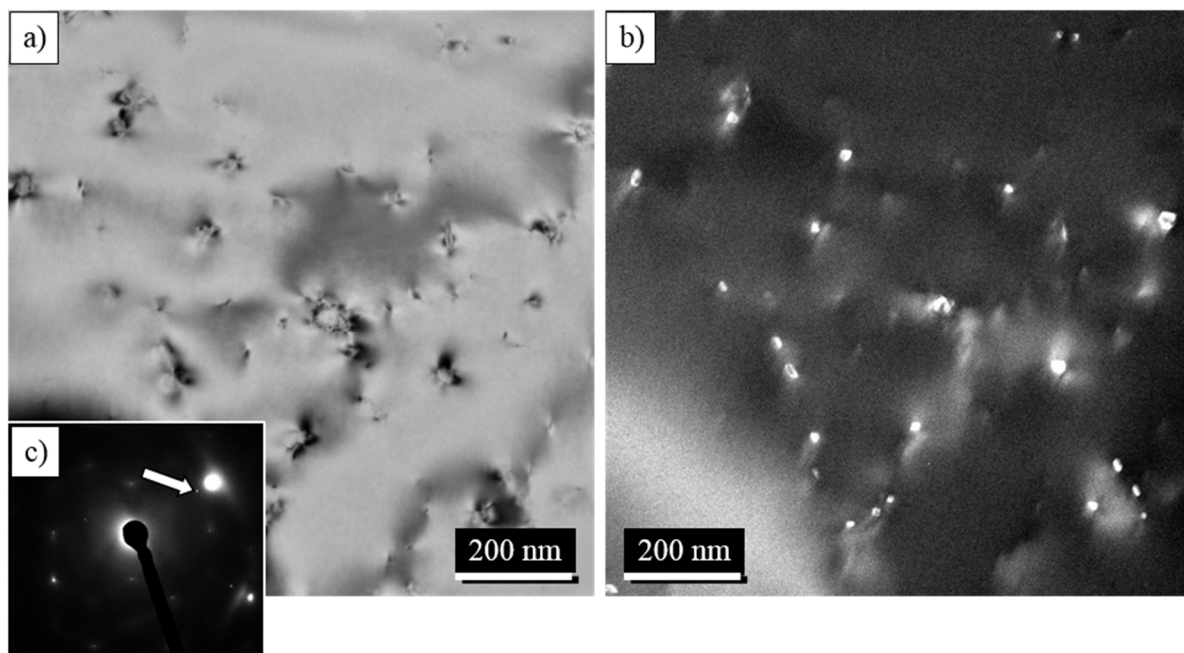
Obr. 37: Vzorek stabilizovaný 1 h na teplotě 800 °C. Dislokační substruktura austenitického zrna v orientaci blízko pólu [112] se silnou reflexí typu 111



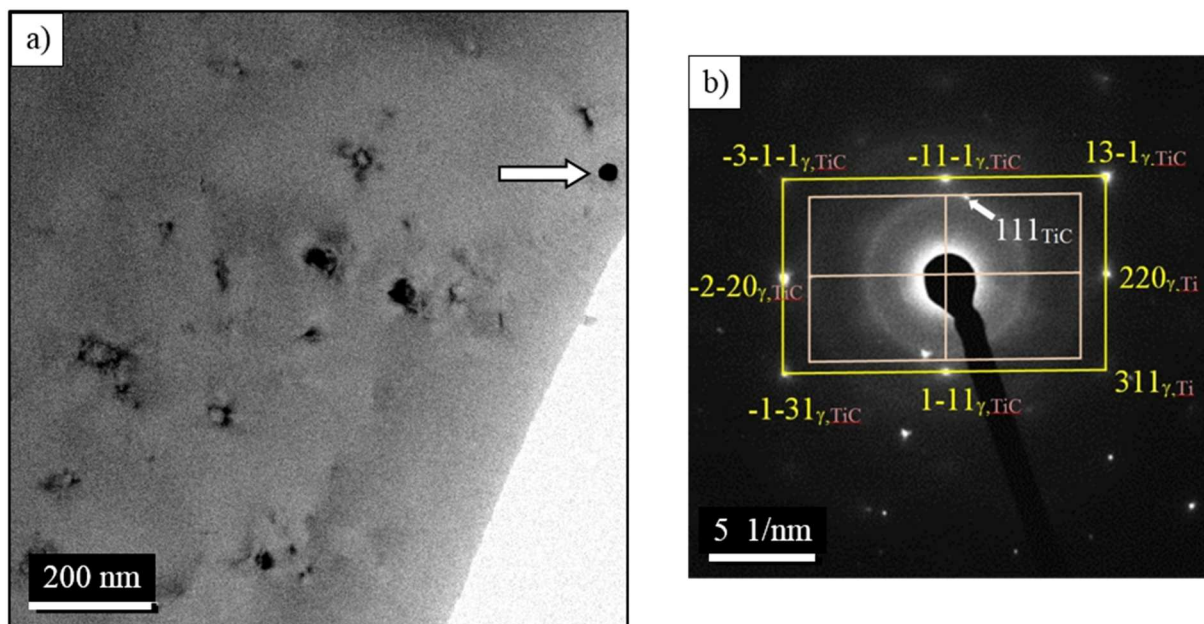
Obr. 38: Vzorek stabilizovaný 10 h na teplotě 800 °C. Dislokační substruktura austenitického zrna v orientaci blízko pólu [001] se silnou reflexí typu 200



Obr. 39: Vzorek stabilizovaný 1 h na 800 °C: a) koherentní precipitáty na hranicích subzrn a b) difraktogram v orientaci blízko pólu austenitické matrice [114] se silnou reflexí typu 311

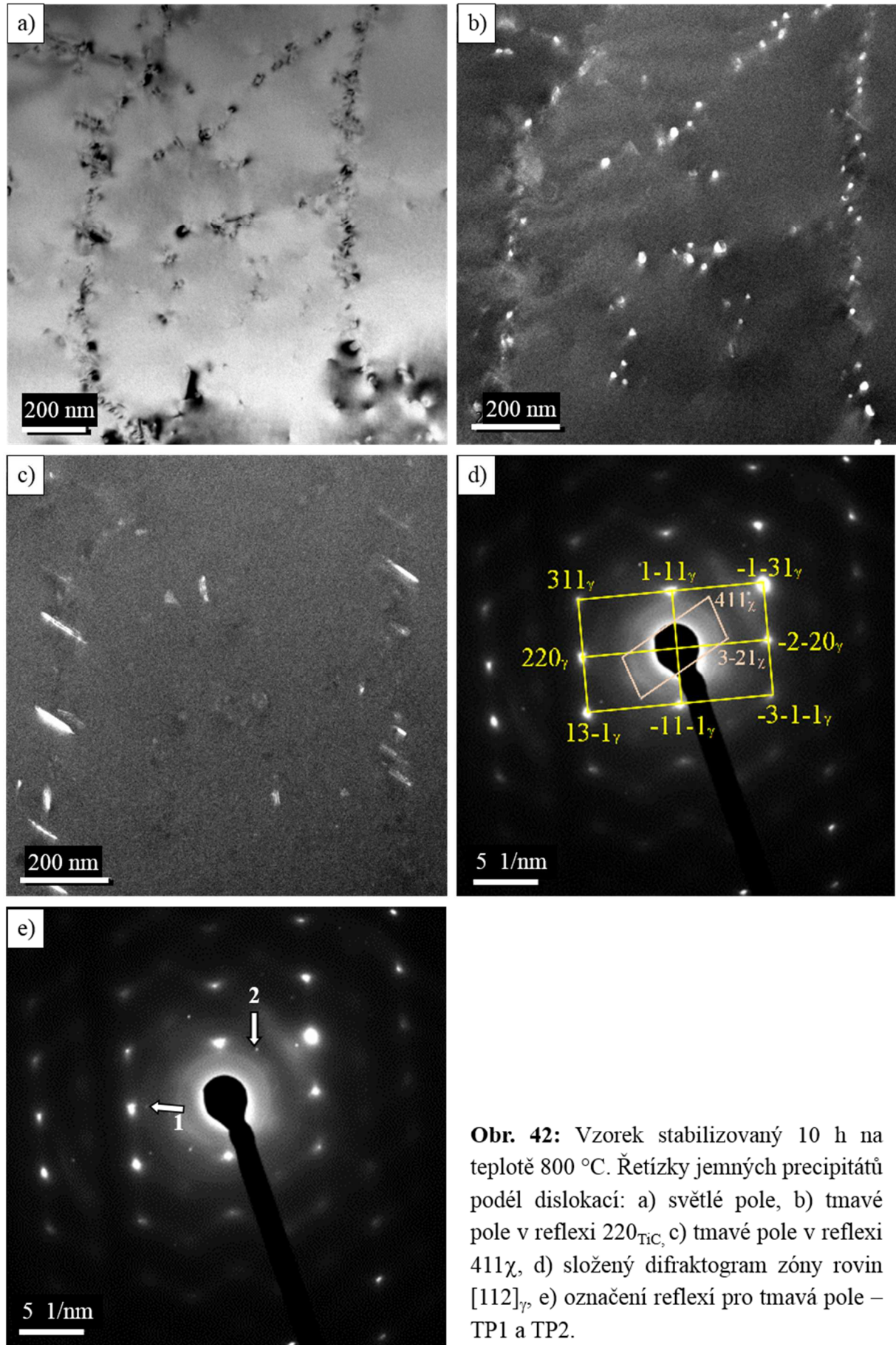


Obr. 40: Vzorek stabilizovaný 10 h na 800 °C. Koherentní precipitáty TiC: a) ve světlém poli, b) v tmavém poli v reflexi 311_{TiC} a c) difraktogram v nastavení se silnou difrakcí matrice 311_{γ} a vyznačením reflexe 311_{TiC}



Obr. 41: Vzorek 10 h na 800 °C. Světlé pole okraje fólie s koherentními precipitáty a jednou nekoherentní částicí TiC: a) světlé pole a b) složený difraktogram zóny $[-112]$ austenitu a koherentních TiC a dvojice stop od nekoherentního precipitátu 111_{TiC}

Na obr. 42 lze vidět snímky ve světlém poli a tmavém poli v reflexích od různých precipitátů. Na difraktogramu jsou pak vyobrazeny reflexe od zóny rovin $[112]$ austenitu a koherentního precipitátu TiC, podobně jako na difraktogramu na obr. 41, a další dvě dvojice relativně slabých protažených difrakčních stop, které vznikají na tenkých destičkovitých částicích. Stopy se streaksy jsou protažené ve směru kolmém na malý rozměr částic, což je patrné při porovnání snímku tmavého pole (obr. 42c) pořízeného v reflexi 2 a příslušného difraktogramu, přičemž snímek tmavého pole je vůči difraktogramu pootočen o 5°.



Obr. 42: Vzorek stabilizovaný 10 h na teplotě 800 °C. Řetízky jemných precipitátů podél dislokací: a) světlé pole, b) tmavé pole v reflexi 220_{TiC} , c) tmavé pole v reflexi 411_{χ} , d) složený difraktogram zóny rovin $[112]_{\gamma}$, e) označení reflexí pro tmavá pole – TP1 a TP2.

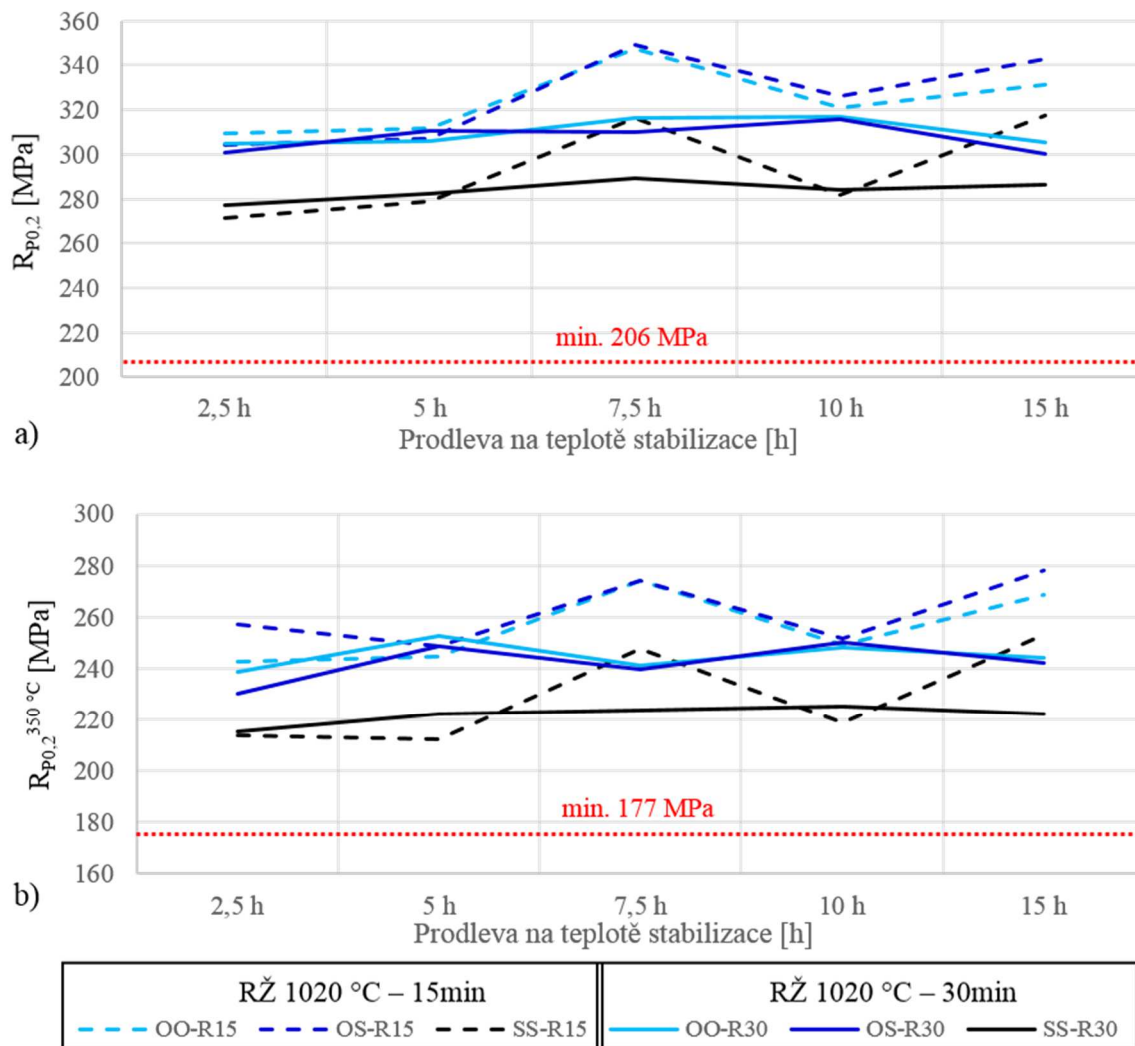
Tmavé pole na obr. 42c bylo pořízeno v reflexi 1 koherentního precipitátu 220TiC. Destičkovité částice podle difraktogramu pravděpodobně patří χ fázi, intermetalické fázi χ s chemickým vzorcem $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$, která rozpouští uhlík a bývá někdy označována jako karbid M_{18}C . Oba typy částic jsou vyloučeny podél hranice subzrna.

7.3. Mechanické zkoušky

Stěžejní vlastností, která se sleduje u této oceli, je mez kluzu za tepla $R_{P0,2}^{350^\circ\text{C}}$ (min. 177 MPa; ostatní požadované hodnoty jsou uvedeny v kapitole 4.1). Dosažení této hodnoty je problematické zejména v kombinaci s dobrou korozní odolností a s tím spojenými požadavky na mikročistotu. Proto byly v průběhu řešení projektu prováděny standardizované zkoušky tahem při teplotě 350 °C a současně pro srovnání i zkoušky za RT. Zkoušky byly provedeny na pracovišti ZČU/RTI v akreditované mechanické zkušebně; zkouška tahem za RT dle normy ISO 6892-1 (odpovídá GOST 1497 – 84), zkouška tahem za teploty 350 °C podle normy ISO 6892-2 (odpovídá GOST 9651– 84), v obou případech na zkušebních tyčích $\phi = 10$ mm, $l_0 = 50$ mm. Měřena byla vždy pevnost v tahu R_m , mez kluzu $R_{P0,2}$ a tažnost $A_{5,65}$. Pro každý režim byla zvolena dvě místa odběru zkušebních těles pro tahovou zkoušku: 2ks z okraje a 1ks ze středu tyče $\phi 90$ mm, jak je podrobně popsáno v kap. 6.1, přičemž byl posuzován i vliv stupně protváření v místě odběru vzorku.

Výsledky mechanických zkoušek byly vyneseny do grafů zobrazujících jak vliv místa odběru vzorku, tak vliv teploty stabilizace a doby výdrže. Zároveň byl v grafech zahrnut i vliv různé doby výdrže na zvolené teplotě RŽ předcházející stabilizaci na teplotách 720 °C a 800 °C (obr. 43 – ukázka na grafech pro mez kluzu za tepla). U těchto vzorků bylo pozorováno, že delší výdrže konkrétně na teplotě RŽ 1020 °C poskytují po následné stabilizaci celkem konzistentní výsledky bez extrémních rozdílů mezi jednotlivými výdržemi. Lze předpokládat, že je to důsledek lepší homogenizace struktury. Na základě toho bylo rozhodnuto, že RŽ na teplotě 1020 °C předcházející stabilizaci bude dále prováděno již jen s výdrží 30 minut.

Jak bylo zmíněno v kap. 6.7 rozdíly v hodnotách veličin naměřených během zkoušky tahem u vzorků odebraných z různých vzdáleností od středu polotovaru $\phi 90$ mm byly prakticky zanedbatelné a proto jsou zejména pro lepší přehlednost v práci uváděny grafy s průměrnými hodnotami zahrnující výsledky měření jak na vzorcích ze středu, tak z okraje tyče. Detailní grafy zahrnující i vliv místa odběru vzorku jsou uvedeny v přílohách (přílohy 3 - 10).



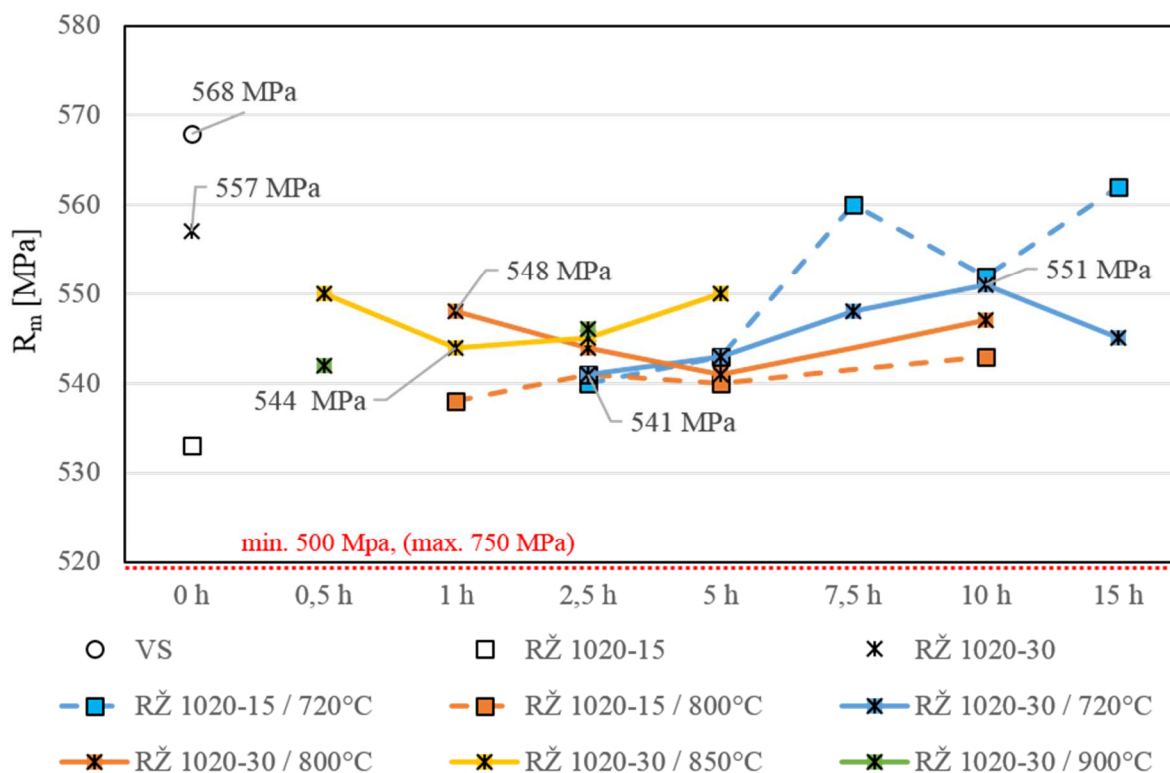
Obr. 43: Graf vývoje meze kluzu v závislosti na režimu TZ a místě odběru vzorku. Vzorky stabilizované za teploty 720 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ: a) mez kluzu za RT, b) mez kluzu za tepla. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.

7.3.1. Zkoušky tahem za pokojové teploty

Výsledky zkoušky tahem za RT – hodnoty pevnosti v tahu R_m , meze kluzu $R_{P0,2}$ a tažnosti $A_{5,65}$ byly vyneseny do souhrnných grafů (obr. 44 - 46). V těchto grafech jsou pro srovnání uvedeny i mechanické vlastnosti VS materiálu a vyznačeny předepsané minimální hodnoty. Nejvyšší hodnoty pevnosti a meze kluzu (336 MPa, resp. 277 MPa) a zároveň nejmenší tažnost (48 %) byly naměřeny u vzorku VS. Podobné hodnoty jako u VS byly pozorovány jen u některých vzorků stabilizovaných na 720 °C po RŽ 1020 °C s výdrží 15 min, avšak v tomto případě byla vzhledem ke značnému rozptylu naměřených veličin u této série vzorků vyhodnocena uvedená doba výdrže na teplotě RŽ jako nedostatečná.

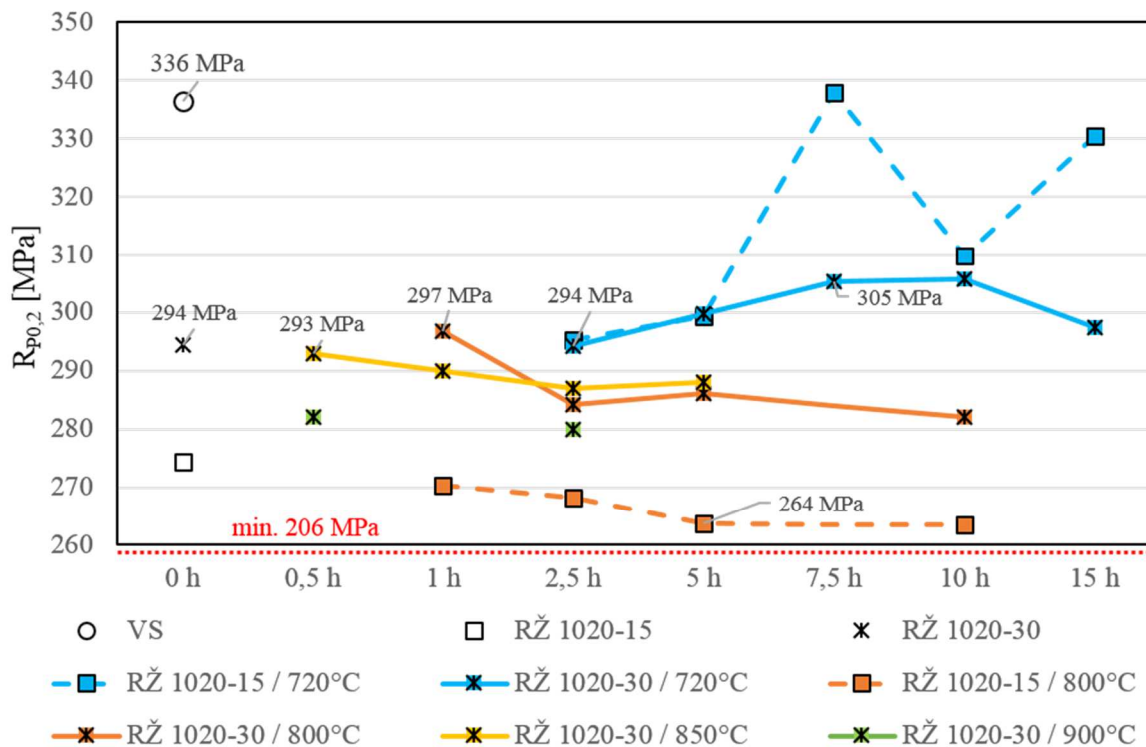
U stabilizovaných vzorků byly dosaženy nejvyšší hodnoty pevnosti kolem 550 MPa (z tohoto hodnocení jsou vyloučeny vzorky s 15 min. výdrží RŽ). Této hodnoty bylo dosaženo u více vzorků po stabilizaci na teplotách 720, 800, i 850 °C, avšak vždy při různých výdržích na teplotě (obr. 44). U nejnižší teploty, tzn. 720 °C, byl sledován pozvolný nárůst pevnosti z 540 na 550 MPa mezi dobami výdrže 2,5 až 10 h, při delší výdrži pak došlo opět k mírnému poklesu. U vzorků stabilizovaných na 800 °C bylo maximálních pevností dosaženo v případě výdrží 1 h a 10 h. Na teplotě 850 °C v případě výdrží 30 min a 5 h. U středních dob výdrží byl

pak v obou případech zaznamenán téměř souměrný pokles hodnot pevnosti. U vzorků stabilizovaných na 900 °C byl sledován již jen velmi mírný nárůst pevnosti (z 542 na 547 MPa) mezi výdržemi 30 min a 2,5 h. Z praktického hlediska se však ve všech případech jednalo o zanedbatelný nárůst hodnot. V porovnání se vzorky zpracovanými pouze RŽ s výdrží 30 min byl u všech stabilizovaných vzorků zaznamenán pokles pevnosti. To lze připisovat poměrně malému příspěvku precipitačního zpevnění (opakované TZ) v porovnání se zpevněním od pnutí způsobeného prudkým ochlazením po RŽ, které bylo následnou stabilizací s pomalým ochlazením eliminováno, a také odpevňovacím pochodům v průběhu stabilizace. Ve všech případech byl splněn požadavek limitních pevností 500 - 750 MPa.

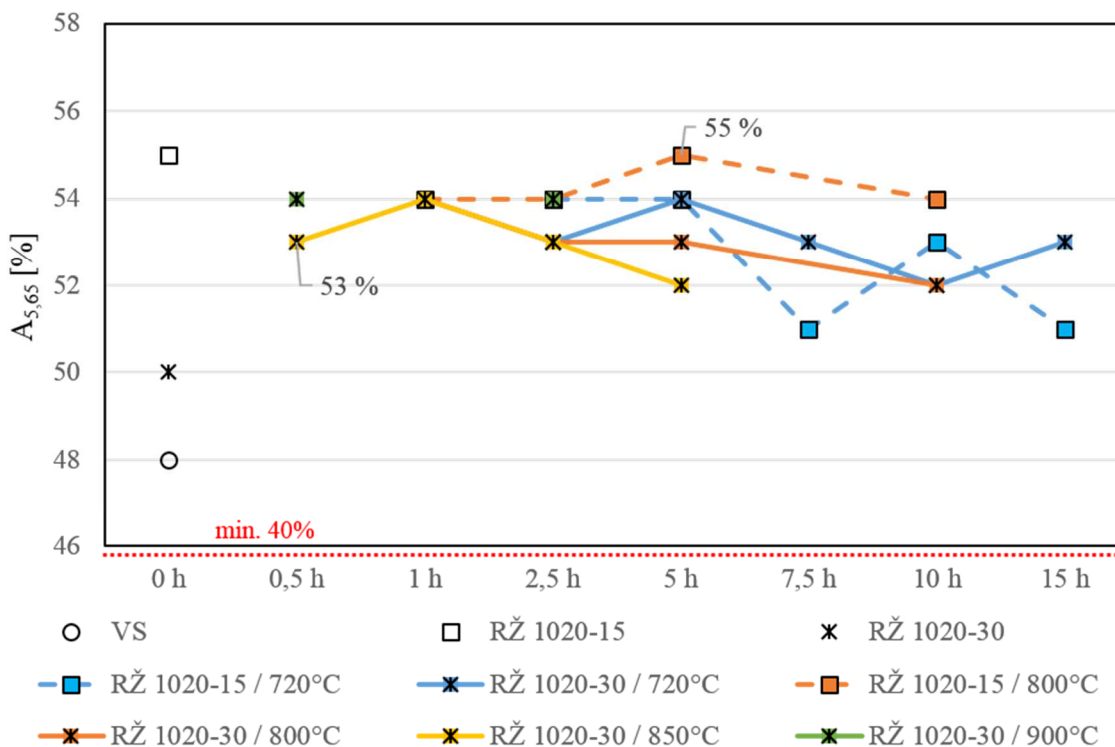


Obr. 44: Vývoj pevnosti v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem při RT. Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu i okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a stabilizaci. Červeně je vyznačena minimální požadovaná hodnota pevnosti za RT

Pokud se týká meze kluzu při RT (obr. 45), byly pozorovány prakticky velmi podobné trendy jako u meze pevnosti. V porovnání s VS dosahoval opětovně zpracovaný materiál nižších hodnot meze kluzu jak ve stavu po RŽ, tak po stabilizaci. Pokles meze kluzu způsobený RŽ (z 336 na 294 MPa u 30 min. výdrže) byl kompenzován pouze při delších výdržích na stabilizační teplotě 720 °C, a to jen velmi pozvolna. Maximální mez kluzu při 7,5 a 10hodinové výdrži dosahovala přibližně 305 MPa. V případě vyšších teplot zůstala mez kluzu stejná nebo se dokonce dále snižovala (hodnoty v rozmezí 280 - 290MPa). Nárůst meze kluzu s rostoucí dobou výdrže byl také pozorován pouze u teploty stabilizace 720 °C. V případě vyšších teplot hodnoty meze kluzu s delší prodlevou na teplotě pouze klesaly, což svědčí o výrazně rychlejší kinetice precipitace při těchto vyšších teplotách. Všechny režimy zpracování dosahovaly výrazně nadlimitních hodnot meze kluzu za RT (předepsáno min. 206 MPa).



Obr. 45: Vývoj meze kluzu v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem za RT. Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu a z okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a po stabilizaci. Červeně je vyznačena minimální požadovaná hodnota meze kluzu při RT

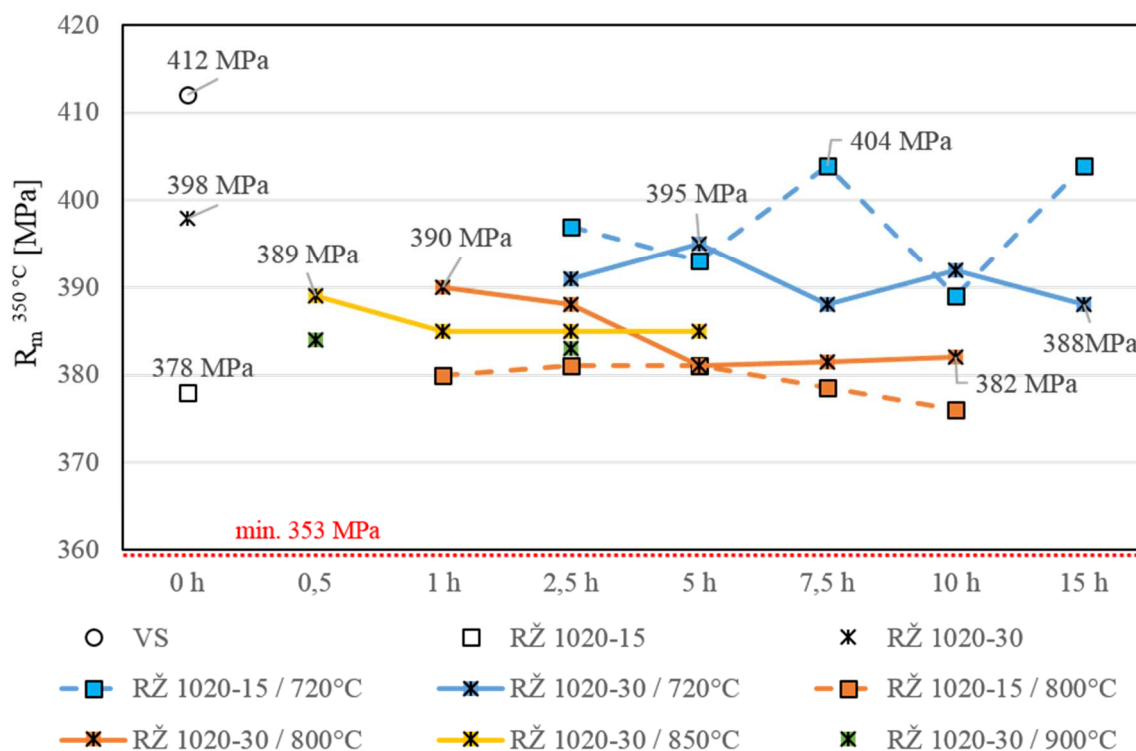


Obr. 46: Vývoj tažnosti v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem za RT, Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu i okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a po stabilizaci. Červeně je vyznačena požadovaná minimální hodnota tažnosti při RT

Tažnost $A_{5,65}$ se u stabilizovaných vzorků nacházela v rozmezí 52 – 54 % (pouze vzorky stabilizované po RŽ s výdrží 15 minut se vychylovaly z tohoto rozsahu - ca o 1%). Vývoj tažnosti v závislosti na teplotě a době stabilizace nevykazoval zřetelný trend – pouze u teploty stabilizace 850 °C bylo možno zaregistrovat přibližně převrácený průběh oproti pevnosti - ostatní režimy pak vykazovaly vzhledem k rostoucí době výdrže spíše klesající tendenci (obr. 46). VS vykazoval viditelně nejnižší hodnotu tažnosti (48 %), která byla RŽ zvýšena na 50% u 30 min výdrže, resp. 55% u 15 min výdrže. V případě stabilizace po RŽ s 30 minutovou výdrží tedy došlo k nárůstu hodnot tažnosti. Žádný z režimů zpracování nevykazoval nižší tažnost, než je předepsáno limitem 40%.

7.3.2. Zkoušky tahem při 350 °C

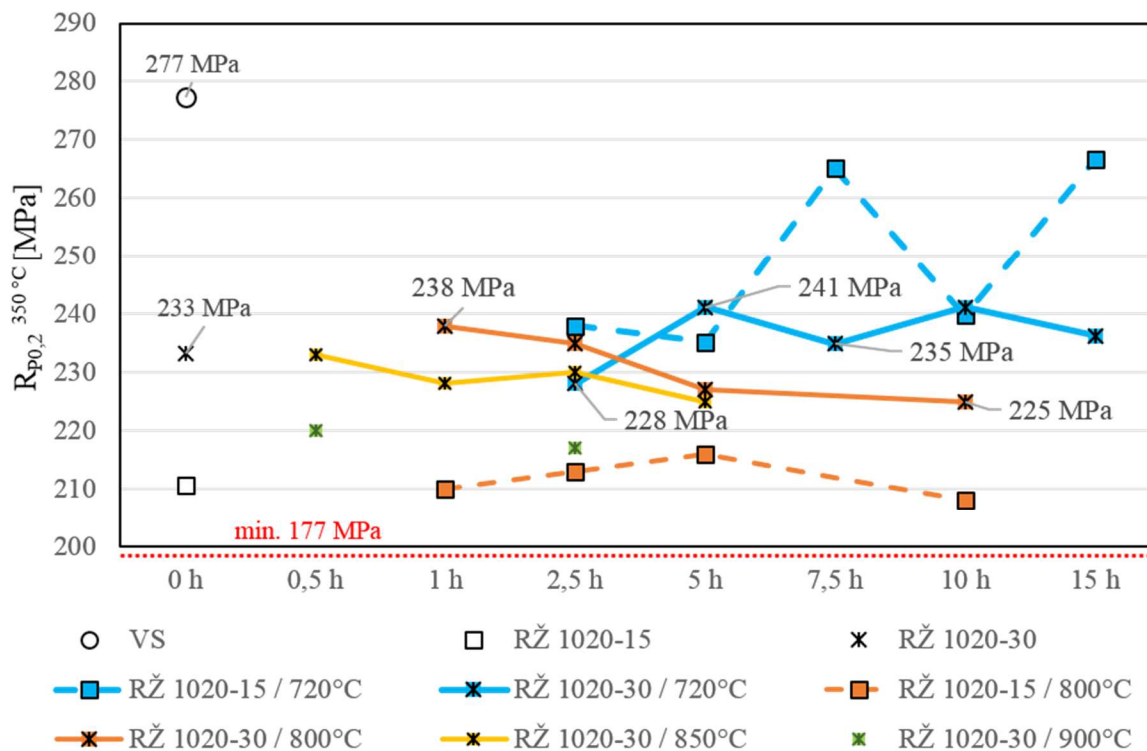
Naměřené hodnoty pevnosti v tahu za tepla se u stabilizovaných vzorků pohybovaly v rozmezí 380 °C až 395 °C, přičemž mezi jednotlivými režimy nebyly pozorovány výrazné rozdíly (obr. 47). VS dosahoval opět viditelně vyšší pevnosti (412 MPa), ale i vzorky po RŽ (nestabilizované) dosahovaly poměrně vysoké pevnosti za tepla odpovídající hodnotě 398 MPa, tj. mírně vyšší hodnoty než po stabilizaci. S rostoucí dobou výdrže se projevil prakticky u všech teplot stabilizace velmi mírně klesající trend. Přičemž všechny naměřené hodnoty včetně vzorků po RŽ byly nadlimitní (> 353 MPa).



Obr. 47: Vývoj pevnosti v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu i okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a po stabilizaci. Červeně je vyznačena minimální požadovaná hodnota pevnosti při 350 °C

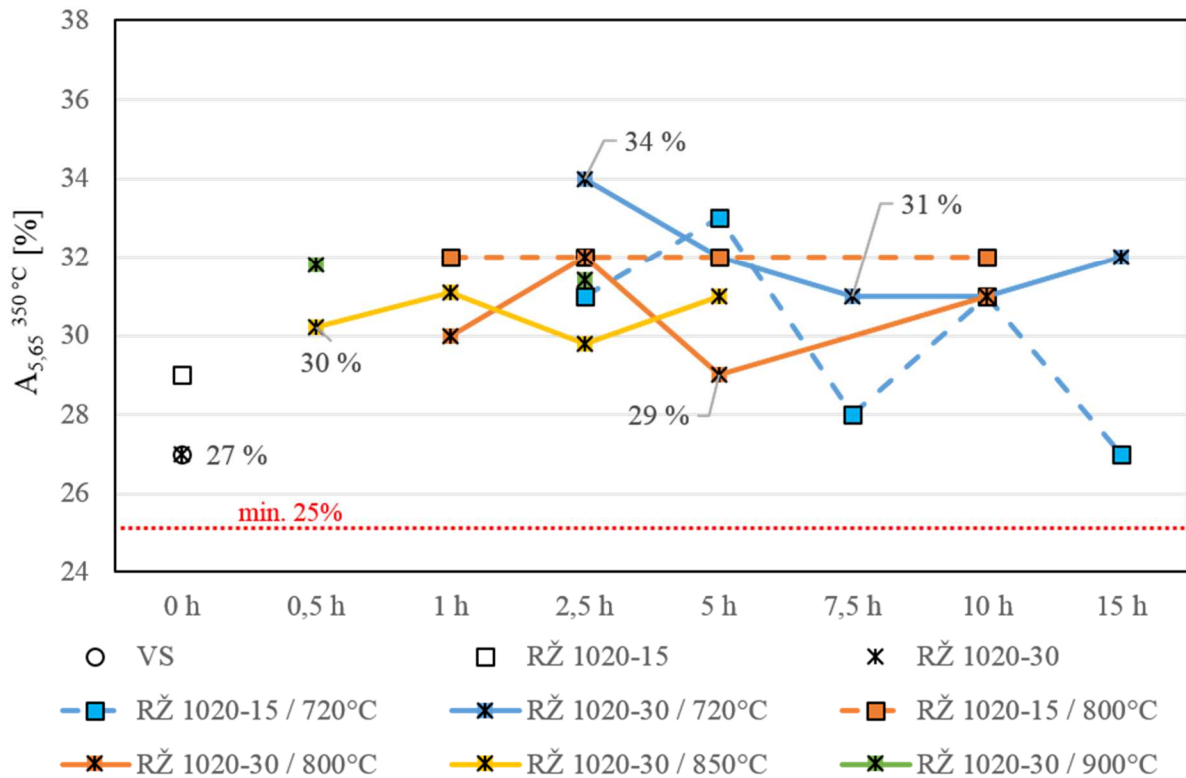
Velmi podobné průběhy, taktéž s poměrně malými rozdíly hodnot, byly pozorovány i u meze kluzu za tepla (obr. 48). VS dosahoval meze kluzu 277 MPa, Po RŽ s výdrží 30 min byl zaznamenán pokles na 233 MPa a hodnoty stabilizovaných vzorků se nacházely v rozmezí 225 – 241 MPa. S rostoucí dobou výdrže mohl být sledován pozvolný růst meze kluzu při stabilizaci na 720 °C s maximem na 5hodinové a 10hodinové výdrži (241 MPa), 7,5hodinová výdrž pak vykazovala mírný pokles na 235 MPa. Tento průběh lze pozorovat i na detailním

grafu na obr. 32b, a to u vzorků z okraje tyče; u středového vzorku je průběh plynulejší bez výrazných propadů. Toto vede opět k úvaze o rozptylu vlastností vlivem nehomogenní struktury po okraji polotovaru. U vyšších teplot stabilizace byl zaznamenán s delšími prodlevami na teplotě pokles meze kluzu indikující výrazně rychlejší kinetiku precipitačních pochodů. I v tomto případě všechny režimy vykazovaly nadlimitní hodnoty meze kluzu (> 177 MPa).



Obr. 48: Vývoj meze kluzu v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu i okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a po stabilizaci. Červeně je vyznačena minimální požadovaná hodnota meze kluzu při 350 °C

Na obr. 49 lze dále vidět naměřené hodnoty tažnosti $A_{5,65}$ za tepla. Nejvyšší tažnosti byly pozorovány u vzorků stabilizovaných na teplotě 720 °C. Vývoj tažnosti na této teplotě poměrně dobře koreluje s vývojem pevnostních charakteristik – z počátku klesá z maximální hodnoty 34 % na 31% (výdrž 7,5 h a 10 h) a nadále opět mírně stoupá na 32%. U ostatních vyšších teplot stabilizace hodnoty tažnosti víceméně oscilují mezi hodnotami 29 – 32 % (uvažovány pouze stabilizace po RŽ 1020 °C s 30 minutovou výdrží). VS materiálu, a stejně tak vzorky po RŽ 1020 °C s výdrží 30 min vykazovaly mírně nižší tažnost – shodně 27 %. Všechny naměřené hodnoty pak splňovaly předepsanou podmínku minimální tažnosti 25%.



Obr. 49: Vývoj tažnosti v závislosti na režimu TZ – výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Souhrnný graf zprůměrovaných hodnot vzorků ze středu i okraje polotovaru zahrnuje VS, stav po RŽ a po stabilizaci. Červeně je vyznačena požadovaná minimální hodnota tažnosti při 350 °C

8. Diskuze výsledků

8.1. Posouzení navržené sekvence tepelného zpracování

Pro TZ experimentálního materiálu byla navržena sekvence zahrnující RŽ na teplotě 1020 °C s výdrží 30 minut a následnou stabilizaci s proměnnými parametry: teplotami 720, 800, 850 a 900 °C a prodlevami od 30 min až po 15 h.

Režim RŽ byl prověřen mikrostrukturním rozborem a zkouškami tahem za RT a při 350 °C (kap. 6.6). Aplikace vhodně navrženého RŽ je nutná za účelem rozpuštění intermediálních fází a tím uvolnění legujících prvků (Cr a Ti), které způsobí přesycení tuhého roztoku. To následně spolu s ohřevem a setrváním na vhodně navržené teplotě stabilizace umožní vyloučení jemných karbonitridů titanu, které zajistí materiálu jednak odolnost vůči MKK a jednak mohou způsobit precipitační zpevnění výhodné především pro vysokoteplotní aplikace. Pomocí výše uvedených rozborů a mechanických zkoušek byl zjištěn úbytek intermediálních fází ve struktuře a pomocí analýzy EDX ověřeno i chemické složení částic a prověřeno jejich zastoupení ve struktuře VS a vzorku po provedeném RŽ. Navržený režim byl pak na základě těchto pozorování shledán jako vyhovující (a experiment omezen na režim RŽ s výdrží 30 minut).

V další fázi byly mikrostrukturním rozborům a mechanickým zkouškám podrobeny stabilizované vzorky. Byl proveden mikrostrukturní rozbor SM a SEM. V rámci mikrostrukturního rozboru na světelném mikroskopu byla měřena a porovnávána velikost zrna VS a vzorků po RŽ. Velikosti zrna výchozího i žíhaných vzorků se výrazně nelišily (obr. 13 a kap. 3.6.1). Na základě poznatků uvedených v publikaci [17] zaměřené na odpeňovací procesy v těžce oceli byla vznesena otázka, zda během navrženého RŽ dochází k rekrystalizaci struktury nebo je možné, že pouze dojde k přeuspořádání dislokací a vytvoření substruktury v rámci původních zrn. Statická rekrystalizace může být dle [17] totiž značně ztížena právě vyloučeným precipitátem. Jak je uvedeno v kap. 7.2, v transmisním elektronovém mikroskopu byly pozorovány u většiny zrn austenitické matrice dislokační stěny rozdělující zrna na subzrna (obr. 34, 37). Nedošlo tedy k rekrystalizaci, ale pouze k zotavení dislokační substruktury.

Difrakční analýzou v TEM byl dále prověřen průběh precipitace na vybraných vzorcích stabilizovaných na teplotě 800 °C s prodlevami 1 h a 10 h. Zde se potvrdilo vyloučení velmi jemného koherentního precipitátu ve struktuře již během kratší doby výdrže (obr. 26). Větší množství jemného precipitátu u vzorku s 10hodinovou výdrží, přičemž některé částice během růstu už ztratily koherenci (obr. 38), dokazují další vylučování precipitátu a jeho hrubnutí v průběhu delších výdrží na teplotě stabilizace. Přitom se ztrátou koherence klesá precipitační zpevnění částicemi TiC.

8.2. Posouzení vlivu teploty stabilizace a doby prodlevy

Pokud se týká vlivu teploty a doby výdrže při stabilizaci, získané výsledky potvrdily, že vyšší teploty stabilizace (800 °C a výše) vyžadují, jak lze předpokládat, kratší doby výdrže (do 1 h). Maximální hodnoty meze kluzu či pevnosti v tahu (za tepla i za RT) byly u těchto teplot pozorovány již u nejkratších navržených výdrží. S delší prodlevou pak docházelo k poklesu pevnostních charakteristik většinou až na určitou mez, po níž následoval s déle trvající výdrží opětovný mírný nárůst.

Na hodnotách meze kluzu a pevnosti při RT stejně jako při 350 °C se projevila závislost kinetiky precipitace jemných karbidů TiC na teplotě stabilizačního žíhání. Při nejnižší teplotě (tzn. 720 °C) karbidy rostou relativně pomalu a uchovávají si nejdéle koherenci spojenou

s vyšším stupněm precipitačního zpevnění v porovnání a nekoherentními precipitáty. Protože precipitace probíhá rychleji při vyšších teplotách, posouvá se maximum precipitačního zpevnění těmito částicemi s růstem teploty stabilizačního žíhání ke kratším časům.

Při stabilizaci na teplotě 720 °C byl pozorován pozitivní vliv prodlužující se doby výdrže na mez pevnosti a kluzu. Pro maximální hodnoty pak byla potřebná doba výdrže v délce 10 h. Z hlediska volby teploty se nejlépejevila právě stabilizace při 720 °C. Při delších výdržích vykazovala ze všech vzorků nejvyšší hodnoty meze pevnosti za tepla, meze kluzu za tepla i za RT a zároveň nadprůměrné tažnosti za tepla. V případě stabilizačního žíhání při této teplotě byly poněkud překvapivě naměřeny vyšší pevnosti i meze kluzu v případě předcházejícího RŽ s výdrží 15 min než po RŽ s prodlevou 30 min. To lze vysvětlit menším přesycením tuhého roztoku austenitu atomy titanu a v důsledku toho pomalejším růstem částic karbidů TiC, které si uchovaly koherenci po delší dobu než při větším přesycení austenitu po RŽ s prodlevou 30 min.

Z hlediska mechanických vlastností se jeví teplota 720 °C jako ideální. Vzhledem k nutným několikahodinovým výdržím se však nabízí myšlenka, zda by nebylo vhodné dále prověřit oblast teplot právě mezi 720 a 800 °C, což by bylo v souladu s praktickým cílem této práce, tedy nalezení režimu, který by byl časově i energeticky méně náročný, ale zajišťoval dostatečné mechanické vlastnosti.

Dále je nutné prověřením mikročistoty těchto vybraných zpracovaných vzorků (očekává se brzké provedení metalografickou laboratoří Škoda JS). A tyto poznatky budou v budoucnu prověřeny zopakováním režimů na velkých polotovarech (tyče \varnothing 90 mm).

8.3. Posouzení vlivu opakovaného tepelného zpracování

Z výsledků je patrné, že pouze u vzorku zpracovaného režimem 1020 °C/ 15 min + 720 °C/ 7,5 h byla dosažena mez kluzu při RT stejná jako u VS. Všechny ostatní režimy provedeného TZ způsobily pokles meze pevnosti v tahu i meze kluzu. Dokonce i v případě zopakování režimu, jakým byl zpracován VS, tj. RŽ na teplotě 1020 °C s výdrží 30 minut (doba přizpůsobena velikosti zpracovávaného polotovaru) a následnou stabilizací po dobu 10 h byly dosažené hodnoty znatelně nižší (241 MPa vs. 277 MPa výchozího stavu). V tomto případě se nabízejí dvě vysvětlení:

- a) Jelikož kinetika precipitace je významně ovlivněna nejen parametry TZ, ale i způsobem a stupněm deformačního zpevnění struktury předřazeného samotnému TZ, lze předpokládat, že tepelným zpracováním v průběhu výrobního procesu výchozího materiálu došlo již značnou měrou k vyčerpání této energie uložené v materiálu v důsledku předchozího tváření a tím značnému ovlivnění kinetiky precipitace. Opětovně provedené RŽ sice na jednu stranu podpořilo precipitační pochody, rozpuštěním legujících prvků, a tím dosažení určitého přesycení tuhého roztoku, na druhou stranu však mohlo být umožněno další odpevnění struktury během vysoké teploty žíhání. V konečném důsledku byl průběh precipitace znatelně mírnější než by tomu bylo u tepelně nezpracovaného kovaného VS. Tomuto by pak odpovídaly i nenápadné avšak poměrně logicky působící trendy sledované v grafech na obr. 33 až 38.
- b) Navržená 30minutová prodleva na teplotě RŽ nebyla natolik dlouhá, aby došlo k dostatečnému rozpuštění intermediálních fází (obzvláště nitridy se rozpouštějí velmi neochotně), přestože tato doba prodlevy byla navržena dle literatury a po konzultaci s pracovníky Škoda JS a.s. Pro tento fakt svědčí zejména hodnoty pevnostních charakteristik nacházející se poměrně vysoko nad předepsanými limity.

I přes uvedená fakta však všechny stabilizované vzorky s opakovaným TZ vykazovaly nadlimitní hodnoty všech požadovaných mechanických vlastností. Lze tedy konstatovat, že za předpokladu dostatečně kvalitně zpracovaného VS, lze i opětovnou aplikací sekvence RŽ a stabilizace získat materiál s vyhovujícími mechanickými vlastnostmi.

9. Závěr

Práce je zaměřena na TZ austenitické korozivzdorné oceli 08Ch18N10T stabilizované titanem s cílem dosáhnout co nejvyšších pevnostních charakteristik, zejména meze kluzu při 350 °C. Bylo navrženo tepelná zpracování zahrnující RŽ na teplotě 1020 °C s výdrží 30 minut a následně 15 variant stabilizačního žíhání na teplotách 720 °C až 900 °C s prodlevou na teplotě 30 min až 15 h. Zpracované vzorky byly dále podrobeny mikrostrukturní analýze SM a SEM. Na vybraných vzorcích byla provedena také TEM zaměřená na studium jemných precipitátů Ti(C,N). Pomocí zkoušky tahem za RT a při 350 °C byly zjišťovány mechanické vlastnosti zpracovaných vzorků.

Byla popsána struktura VS a po navrženém TZ, přičemž byly struktury porovnávány. Sledován byl především podíl a typ karbidických fází vyloučených na hranicích zrn. Pomocí TEM bylo objasněno uspořádání substruktury zrn a vliv výdrže na množství a koherenci vyprecipitovaných jemných částic karbonitridů titanu.

Byl ukázán vliv teploty a výdrže stabilizačního žíhání na mechanické vlastnosti. Jako optimální teplota stabilizace se jevilo 720 °C. Při stabilizaci na této teplotě byl pozorován pozitivní vliv prodlužující se doby výdrže na mez pevnosti a mez kluzu (přičemž u vyšších teplot stabilizačního žíhání byl vliv delších výdrží spíše negativní). Při 10hodinové výdrži tento režim vykazoval nejvyšší hodnoty mezí kluzu a pevnosti ($R_{P0,2} = 305$ MPa, $R_{P0,2}^{350\text{ °C}} = 241$ MPa). Avšak velmi podobných pevnostních charakteristik bylo dosaženo také při 1hodinové výdrži na teplotě 800 °C ($R_{P0,2} = 297$ MPa, $R_{P0,2}^{350\text{ °C}} = 238$ MPa). Vzorky stabilizované nad 850 °C pak vykazovaly celkově nižší meze pevnosti a kluzu, obzvláště za tepla.

Lze tedy formulovat první důležitý závěr diplomové práce. Z hlediska mechanických vlastností by bylo možné současný režim stabilizace s několikahodinovou výdrží na teplotě 720 °C uspokojivě nahradit žíháním na teplotě 800 °C s výdrží v řádu desítek minut až 1 h. Doporučit lze také podrobnější průzkum zaměřený na kratší výdrže v intervalu teplot 720 – 800 °C.

Druhý závěr se týká posouzení vlivu opakovaného TZ. To se projevilo na výsledných mechanických vlastnostech snížením mezí pevnosti a kluzu ($R_{P0,2}^{350\text{ °C}} = 241$ MPa) v porovnání s VS ($R_{P0,2}^{350\text{ °C}} = 277$ MPa), který byl dodán ve stavu po kování a následné stabilizaci. Opakované TZ způsobilo poměrně malé rozdíly v hodnotách mechanických vlastností mezi jednotlivými provedenými režimy stabilizace. I přesto vzorky s opakovaným TZ vykazovaly nadlimitní hodnoty všech požadovaných mechanických vlastností.

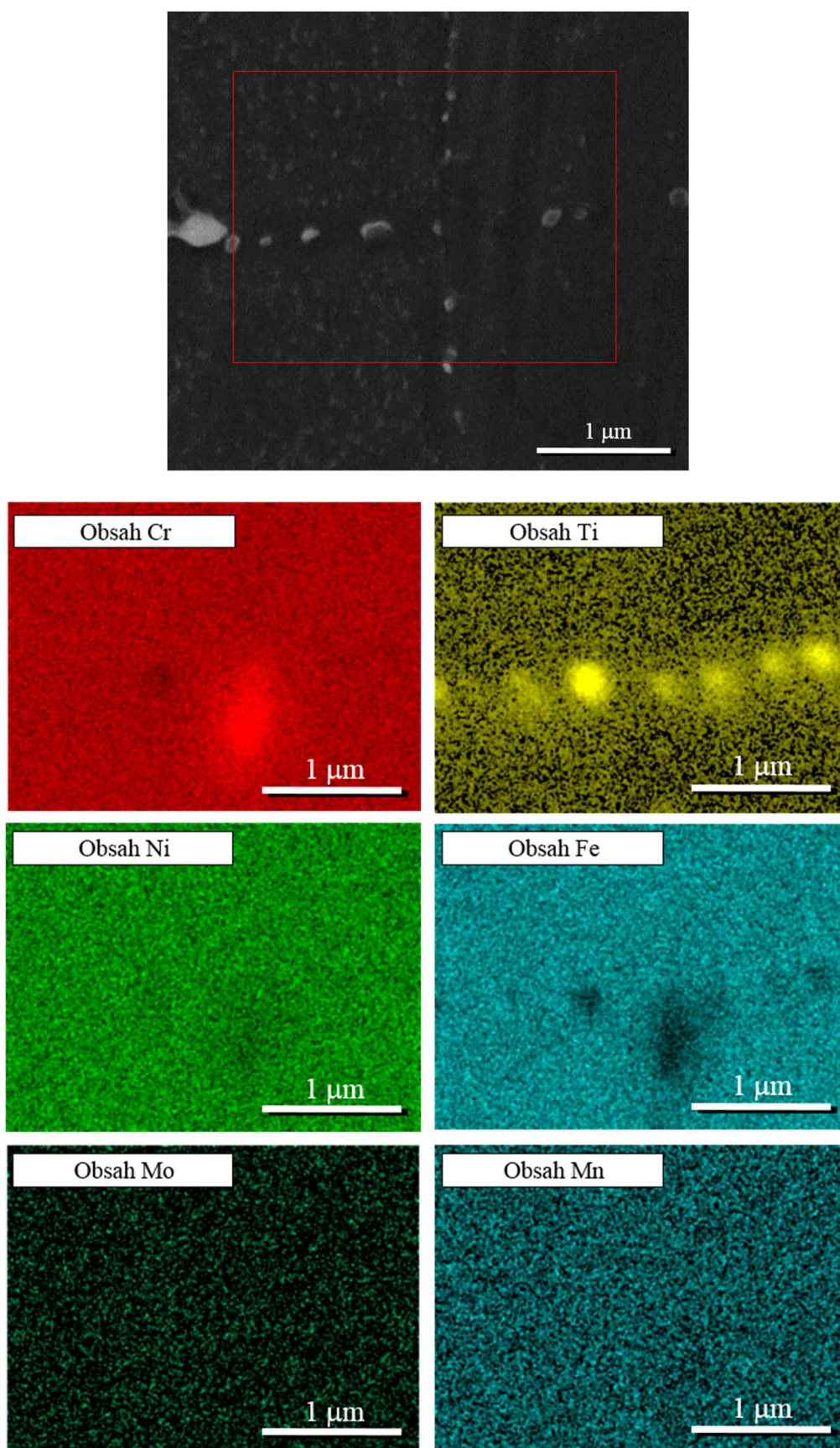
Použitá literatura

- [1] PTÁČEK, L. a kol. *Nauka o materiálu II*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003. ISBN:80-7204-248-3.
- [2] *Vliv legovacích prvků na vlastnosti ocelí*, [online], [cit. 7.12.2019], <http://svanda.webz.cz/vyuka/legury.htm>.
- [3] ASM International, *ASM Specialty Handbook: Stainless steels*, J.R. Davis Eds., 1994.
- [4] JANDA, T. *Vliv tepelného zpracování na mikrostrukturu a korozní vlastnosti ložiskových kuliček*. Plzeň, 2017. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni.
- [5] ASM International. *ASM handbook: Volume 4*. Materials Park, Ohio: ASM International 1981.
- [6] ASM International. *ASM handbook: Volume 3*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1992.
- [7] VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. 1. Vyd. Vysoká škola chemicko - technologická v Praze. Praha 2006. ISBN 80-7080-600-1. http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pdf/112.pdf.
- [8] CUKR, B., PROTIVA, K. Materiály vnitřní trubkové sestavy. 1984. *In: Materiálové problémy lehkovodních reaktorů: Sborník ke 125. výročí založení podniku*. Mariánské Lázně.
- [9] TOTTEN, G., E. *Steel heat treatment: metallurgy and technologies*, 2nd edition, ISBN-13: 978-0-8493-8455-4.
- [10] CUNAT, P., J. *Alloying elements in stainless steel and other chromium-containing alloys*. 2004. [online], [cit. 7.12.2019], dostupné z: <https://www.bssa.org.uk/cms/File/Euro%20Inox%20Publications/Alloying%20Element%20s.pdf>.
- [11] ČÍHAL, V. *Korozivzdorné oceli a slitiny*. 1. vyd. Praha: Academia, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [12] FREMUNT, P., PODRÁBSKÝ, T. *Konstrukční oceli*. 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., 1996. ISBN 80-85867-95-8.
- [13] PARDO, A., MERINO, M., C., COY, A., E., VIEJO, F., CARBONERAS, M., ARRABAL, R. Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels. *Acta Materialia*. 2007, vol. 55, no. 7, pp. 2239 – 2251.

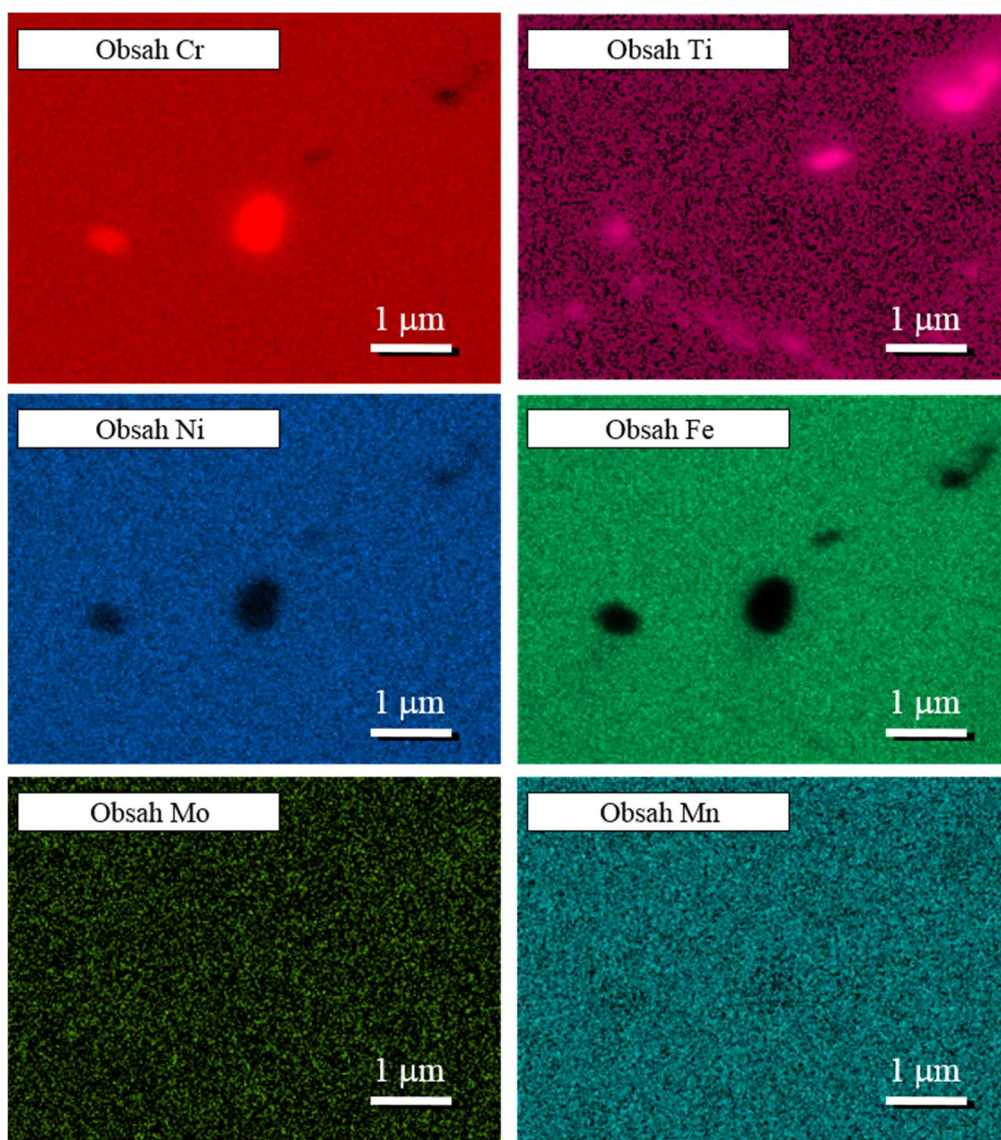
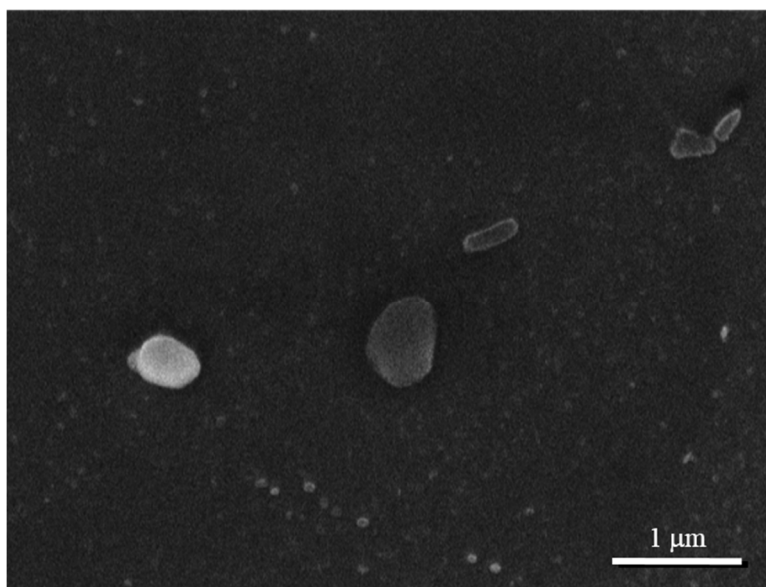
- [14] KANEKO, K., FUKUNAGA, T., YAMADA, K., NAKADA, N. KIKUCHI, M., SAGHI, Z., BARNARD, J., S., MIDGLEY, P., A. Formation of M23C6-type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel. *Scripta Materialia*. 2011, vol. 65, no. 6, pp.509–512.
- [15] TOTTEN, G., E. *Encyclopedia of iron, steel and their alloys – vol 4*. 2016. ISBN 9781466511040.
- [16] ŠIMÁK, J., BENKO, B. *Zváranie*, 1979. 5, s. 137. cit. In: KASL, J. *Odpevňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [17] KASL, J. *Odpevňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [18] WILLIAMS, J. *British welding journal*. 26, 165, p. 601. cit. In: KASL, J. *Odpevňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [19] LANDA, V., aj. *Hutnické listy*. 1982, 5, s. 329. cit. In: KASL, J. *Odpevňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [20] PODANY, P., MARTÍNEK, P., NACHÁZEL, J., BALCAR, M. Heat Treatment of Reactor Vessel Steel 08Ch18N10T. In: *MS&T 2012: Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2012*. NY: Materials Science and Technology (MS&T), 2012, pp. 1036–1043.
- [21] MIN, K., S., KIM, K., J., NAM, S., W. (2004). Investigation of the effect of the types and densities of grain boundary carbides on grain boundary cavitation resistance of AISI 321 stainless steel under creep–fatigue interaction. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 370, Issues 1-2, pp. 223-229. DOI:10.1016/j.jallcom.2003.09.129.
- [22] ZHAO, D., ZHOU, Y., FAN, J., LIU, T., NIE, Y., FU, W., LV, Z. Structural Properties and Phase Stability of Primary Y Phase (Ti₂SC) in Ti-Stabilized Stainless Steel from Experiments and First Principles. *Materials*. 2019. 12. 1118. DOI:10.3390/ma12071118.
- [23] ASM International. *Atlas of time-temperature diagrams for irons and steels*. Fourth printing, 2007. ISBN13: 978-0-87170-415-3.
- [24] GUAN, K., XU, X., XU, H., WANG, Z.. Effect of aging at 700°C on precipitation and toughness of AISI 321 and AISI 347 austenitic stainless steel welds. *Nuclear Engineering and Design*. 2005. 235. pp. 2485-2494. DOI:10.1016/j.nucengdes.2005.06.006.

- [25] Heat Treater's Guide: practices and procedures for Irons and steels, ASM International, 1995.
- [26] TOTTEN, George E. *Encyclopedia of iron, steel and their alloys – vol 5*. 2016. ISBN13: 978-1-4987-6268-7.
- [27] MOURA, V., KINA, A., Y., TAVARES, S., LIMA, L., D., MAINIER, F. Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel. *Journal of Materials Science*. 2008. vol. 43, no. 2, pp. 536–540
- [28] Material No.: 1.4541. M. *Woite Sonderwerkstoffe edelstähle*. [Online] 2012. [Citace: 20. 4 2020.] <http://woite-edelstahl.com/14541en.html>.
- [29] ČSN 41 7247. *Ocel 17 247 Cr-Ni-Ti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1976.
- [30] PLUHAŘ, Jaroslav, BENEŠ, Václav. *Konstrukční a nástrojové materiály*. Praha: ČVUT, 1986.
- [31] KRATOCHVÍL, P., SMOLA, B., PETRMAN, I. *Hutnické listy*. 1987, 3, s. 188. cit. In: KASL, J. *Odpeňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [32] SINGH, J. *Journal of material science*. 20, 1985, p. 3157. cit. In: KASL, J. *Odpeňovací procesy po tváření za studena a za tepla v austenitické oceli ČSN 41247*. Plzeň, 1992. Disertační práce. Západočeská univerzita.
- [33] DAHMEN U. Transmission electron microscopy characterization of precipitates., *Ultramicroscopy*. 1989, vol. 30, pp.102 - 115.
- [34] SMOLA, B. *Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek*. Skripta MFF UK v Praze, Praha: SPN, 1983, s. 139.

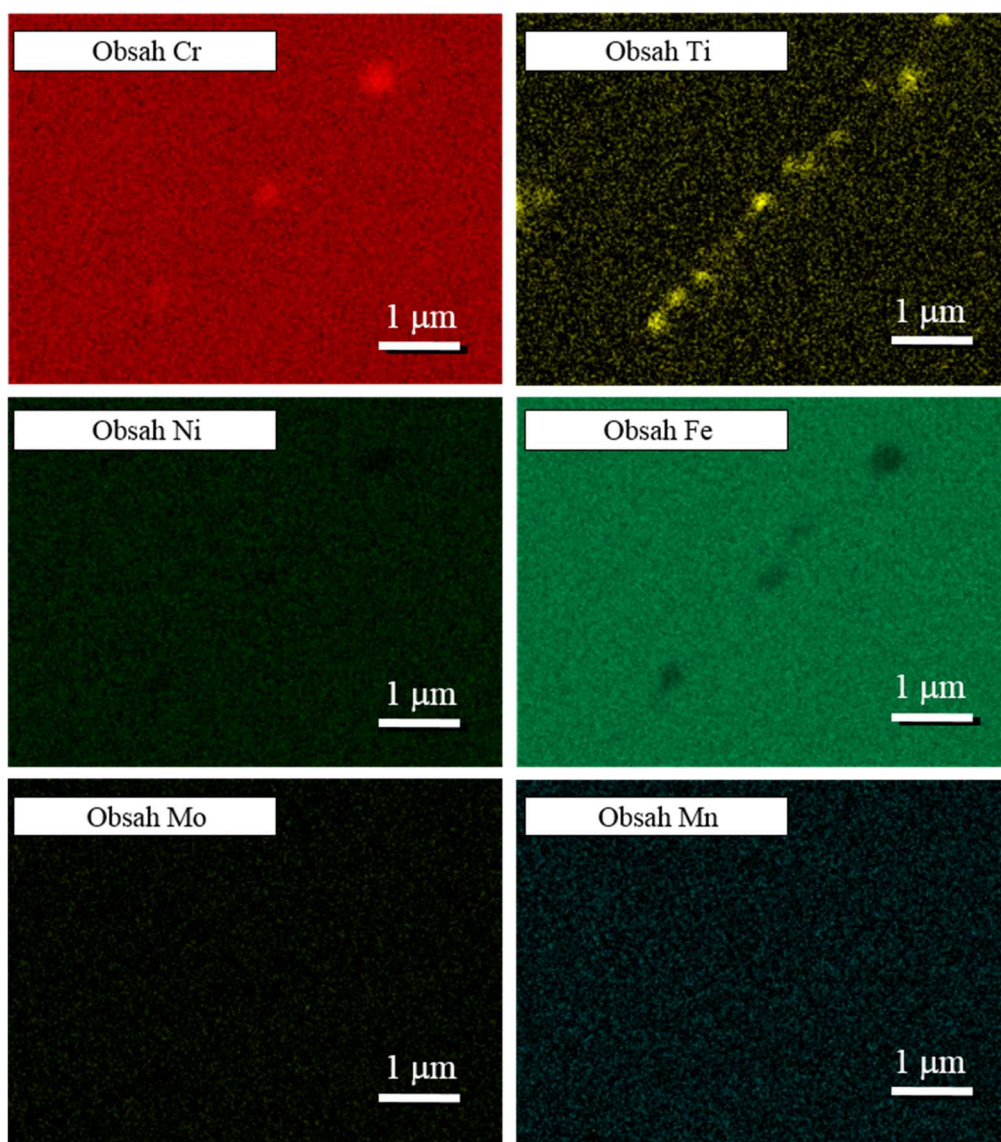
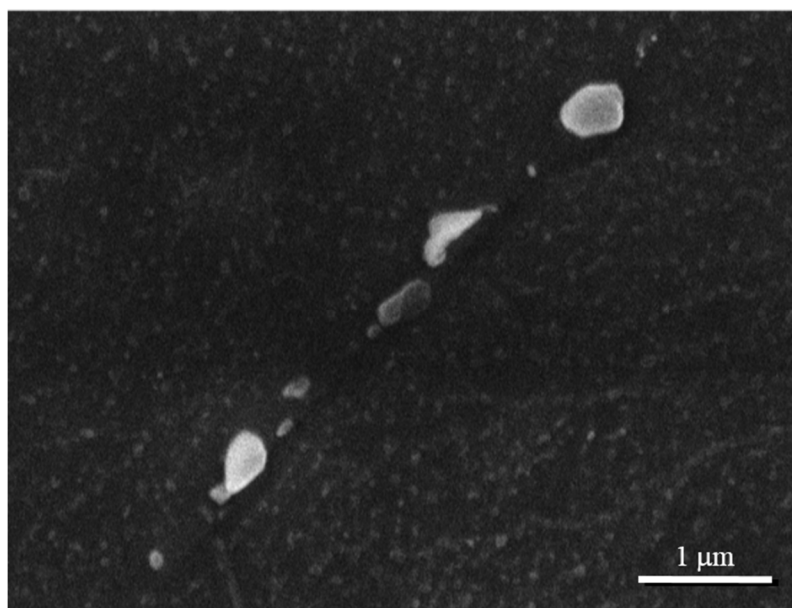
Přílohy:



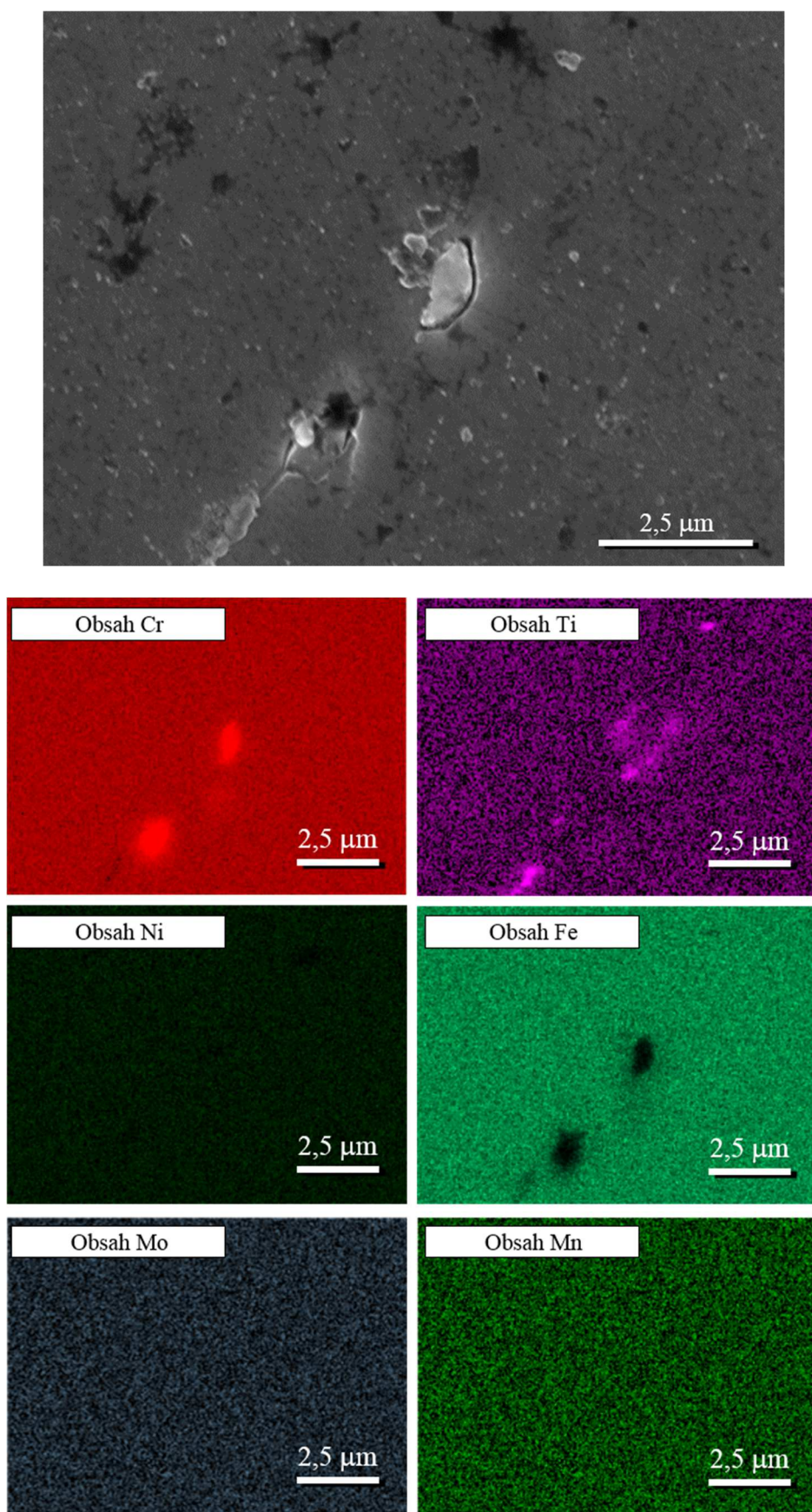
Příloha 1 a: SEM snímek a EDX mapy chem. složení VS – oblast 1 (analyzovaná oblast na SEM snímku červeně orámována)



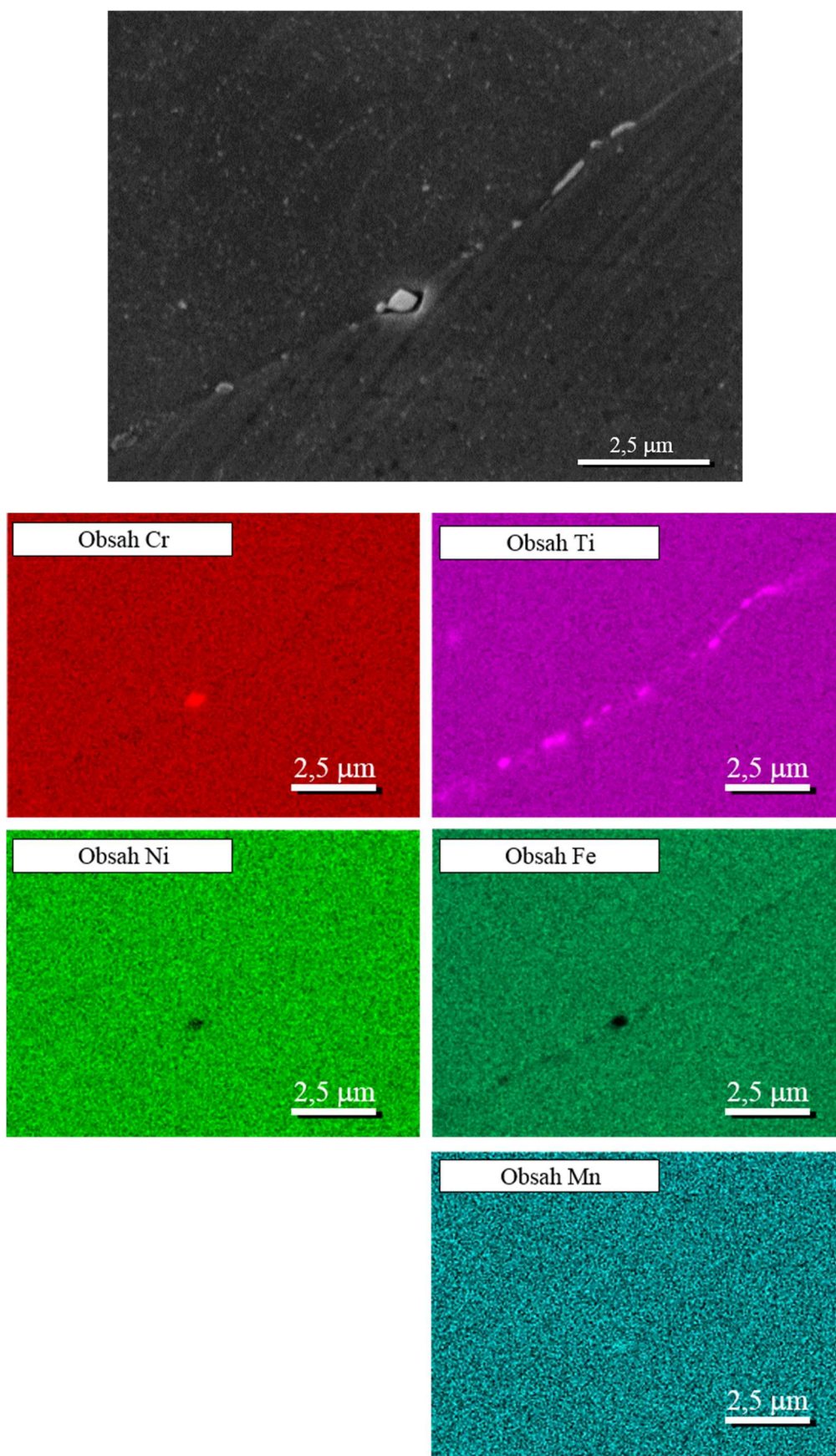
Příloha 1 b: SEM snímek a EDX mapy chemického složení VS – oblast 2. Analyzován celý rozsah SEM snímku



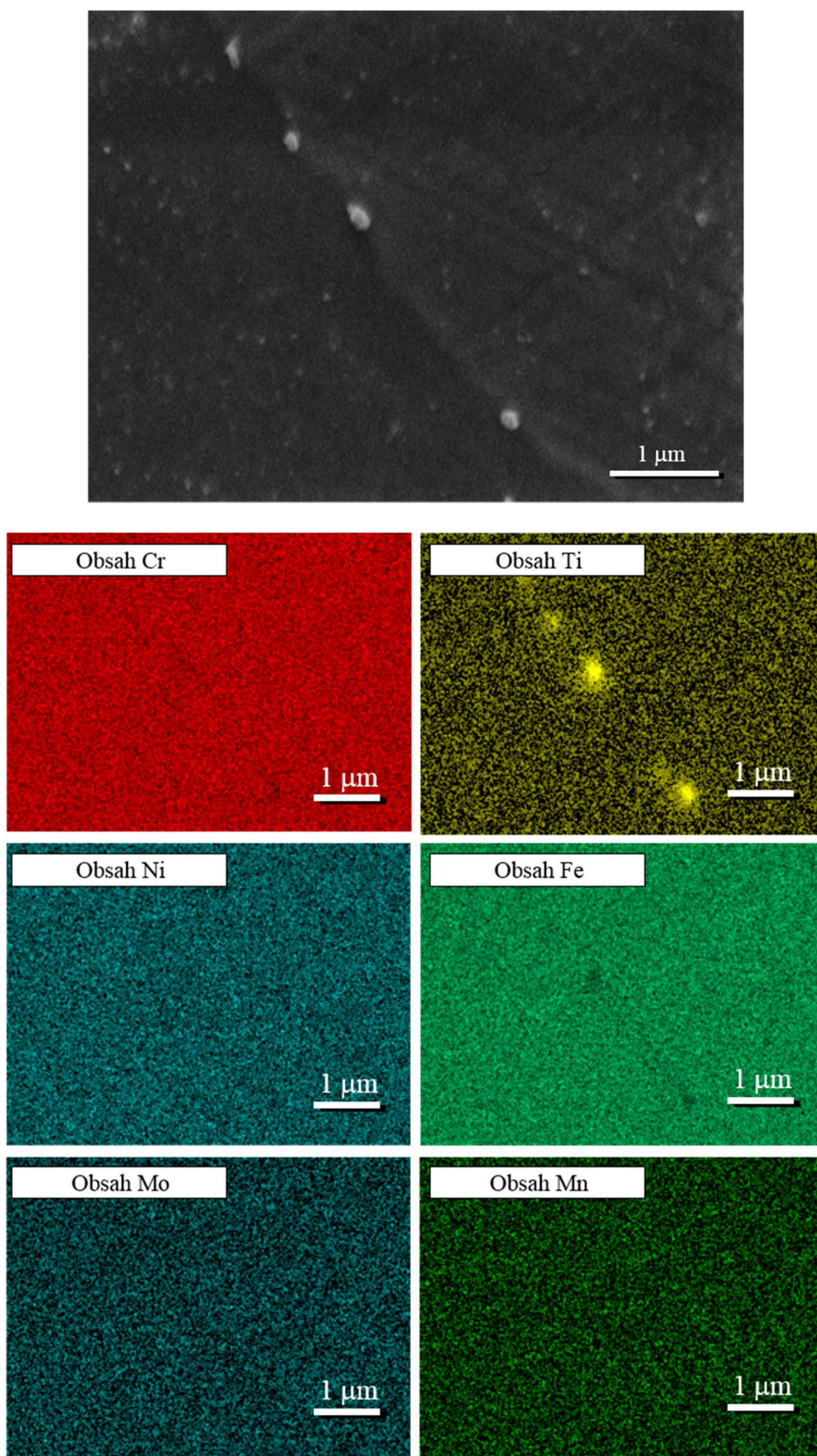
Obr. 1 c: SEM snímek a EDX mapy chemického složení VS – oblast 3. Analyzován celý rozsah SEM snímku



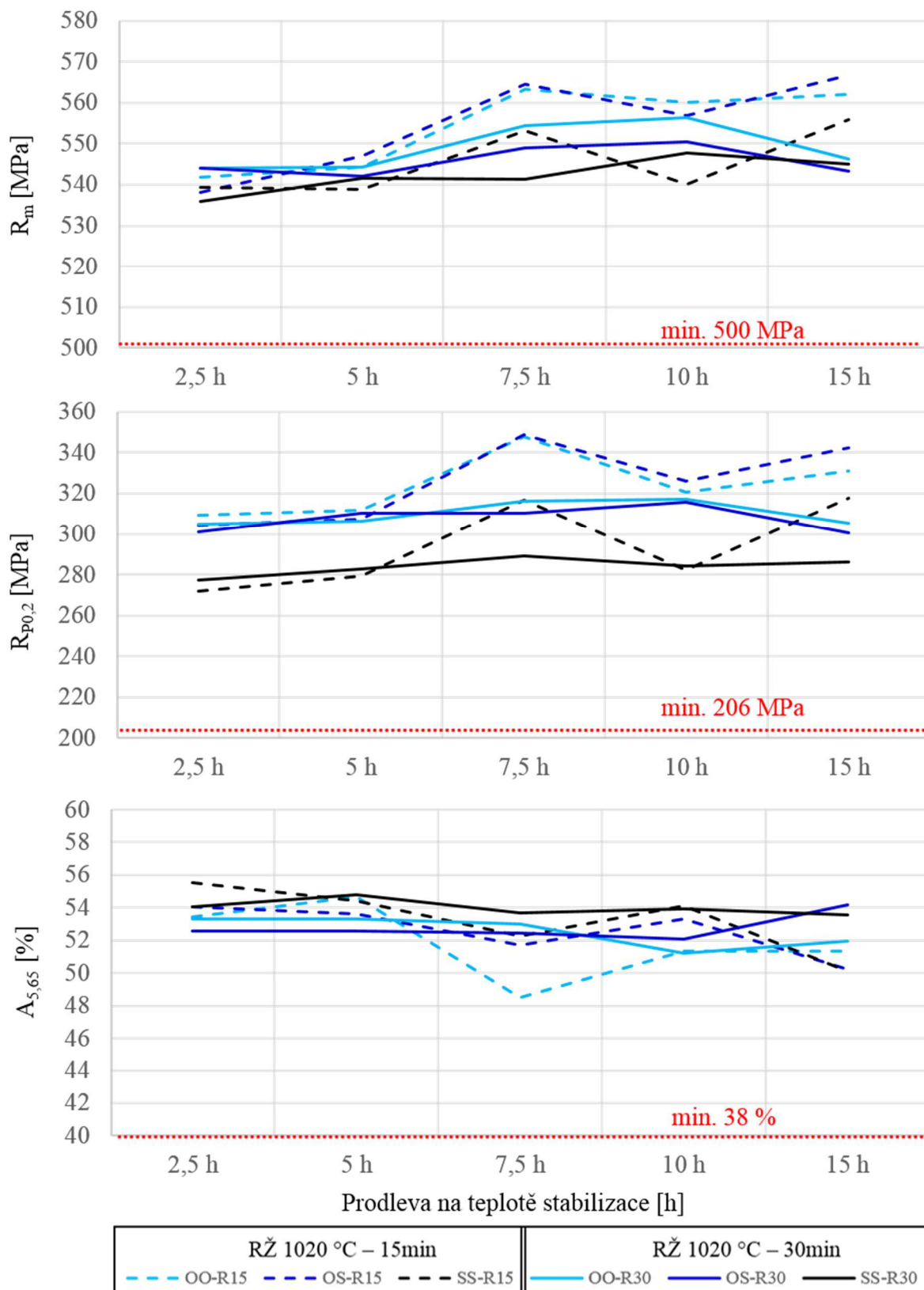
Obr. 2 a: SEM snímek a EDX mapy chemického složení vzorku po RŽ – oblast 1. Analyzován celý rozsah SEM snímku



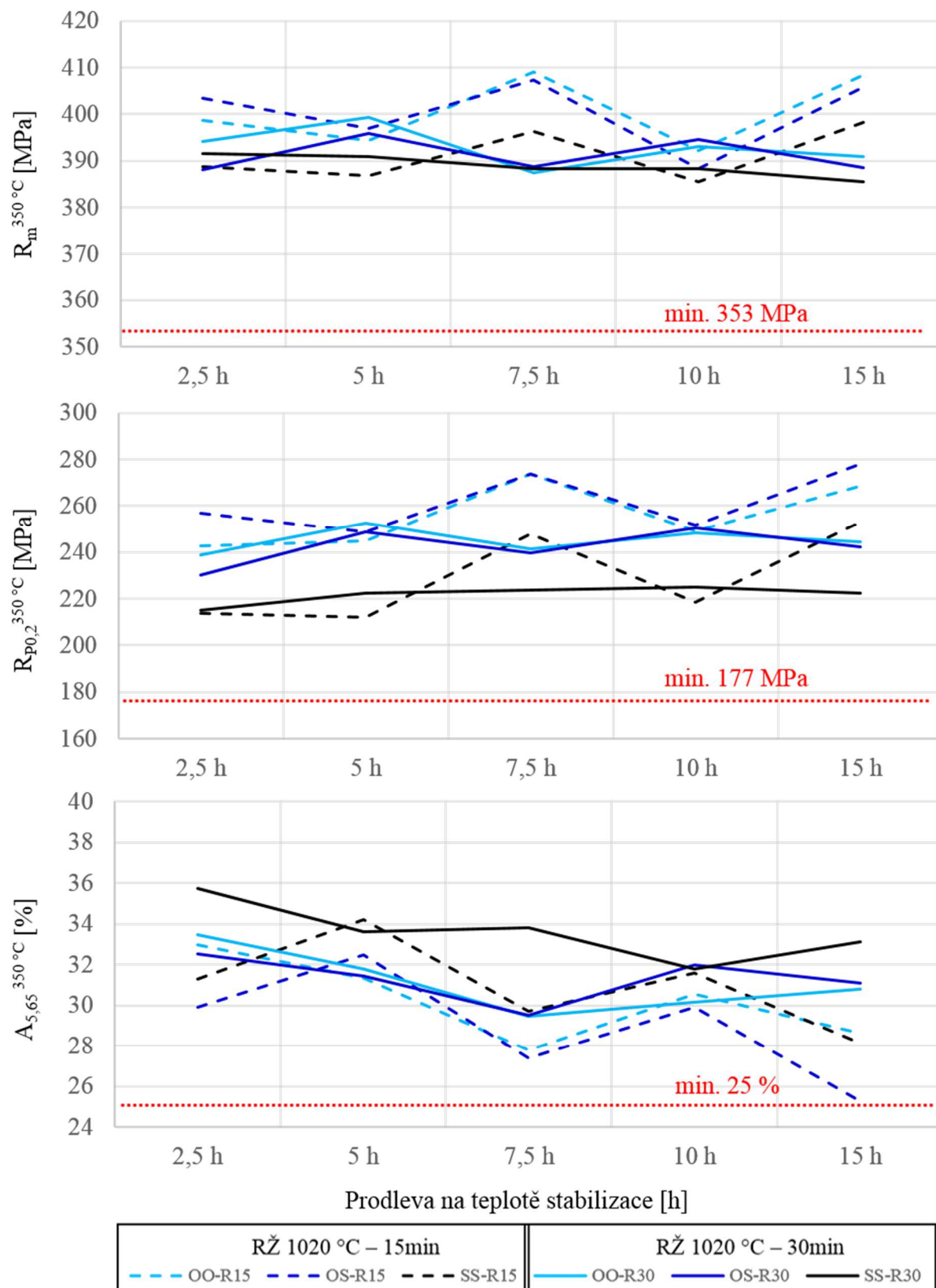
Obr. 2 b: SEM snímek a EDX mapy chemického složení vzorku po RŽ – oblast 2. Analyzován celý rozsah SEM snímku



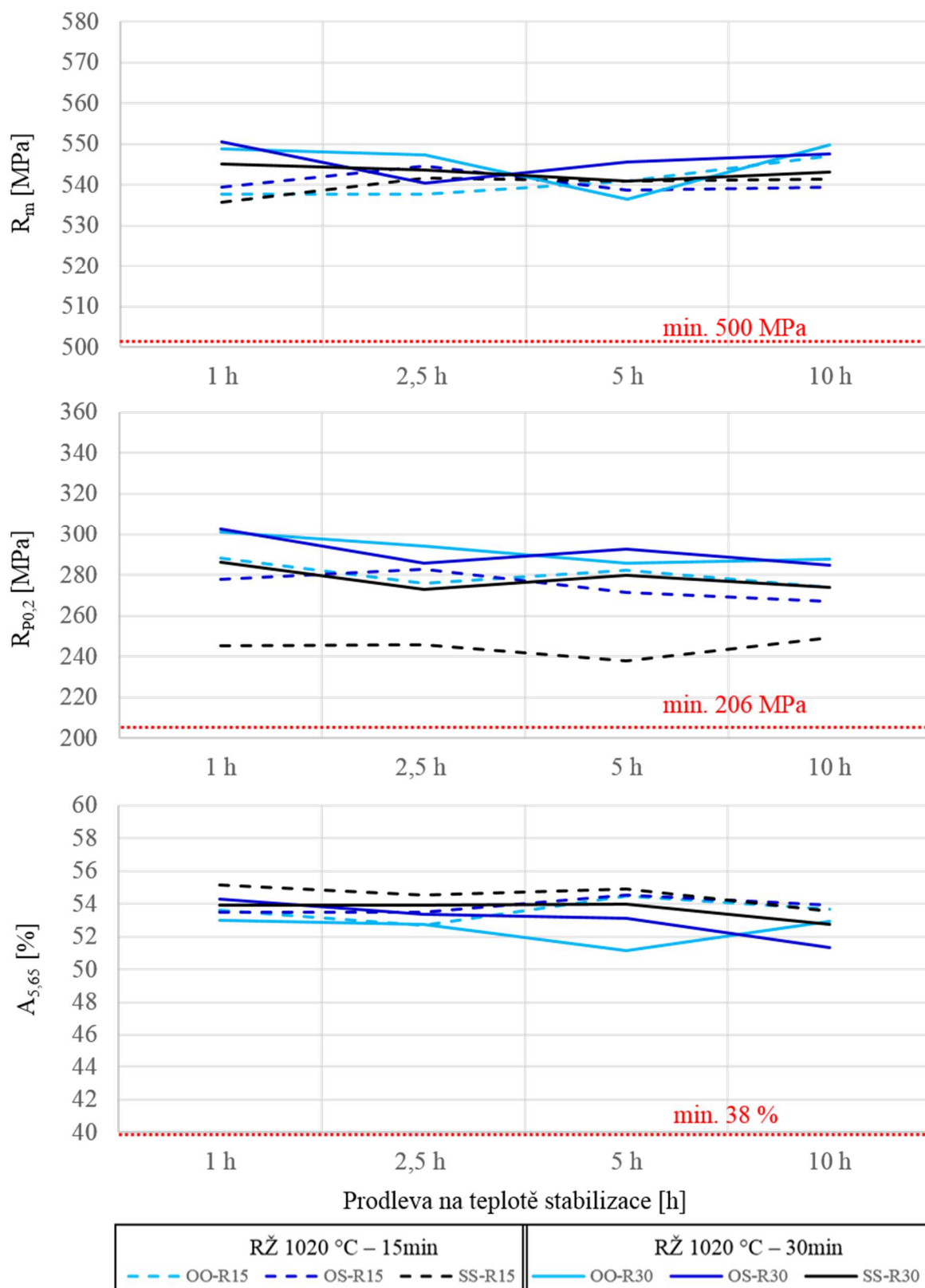
Obr. 2 c: SEM snímek a EDX mapy chemického složení vzorku po RŽ – oblast 3. Analyzován celý rozsah SEM snímku



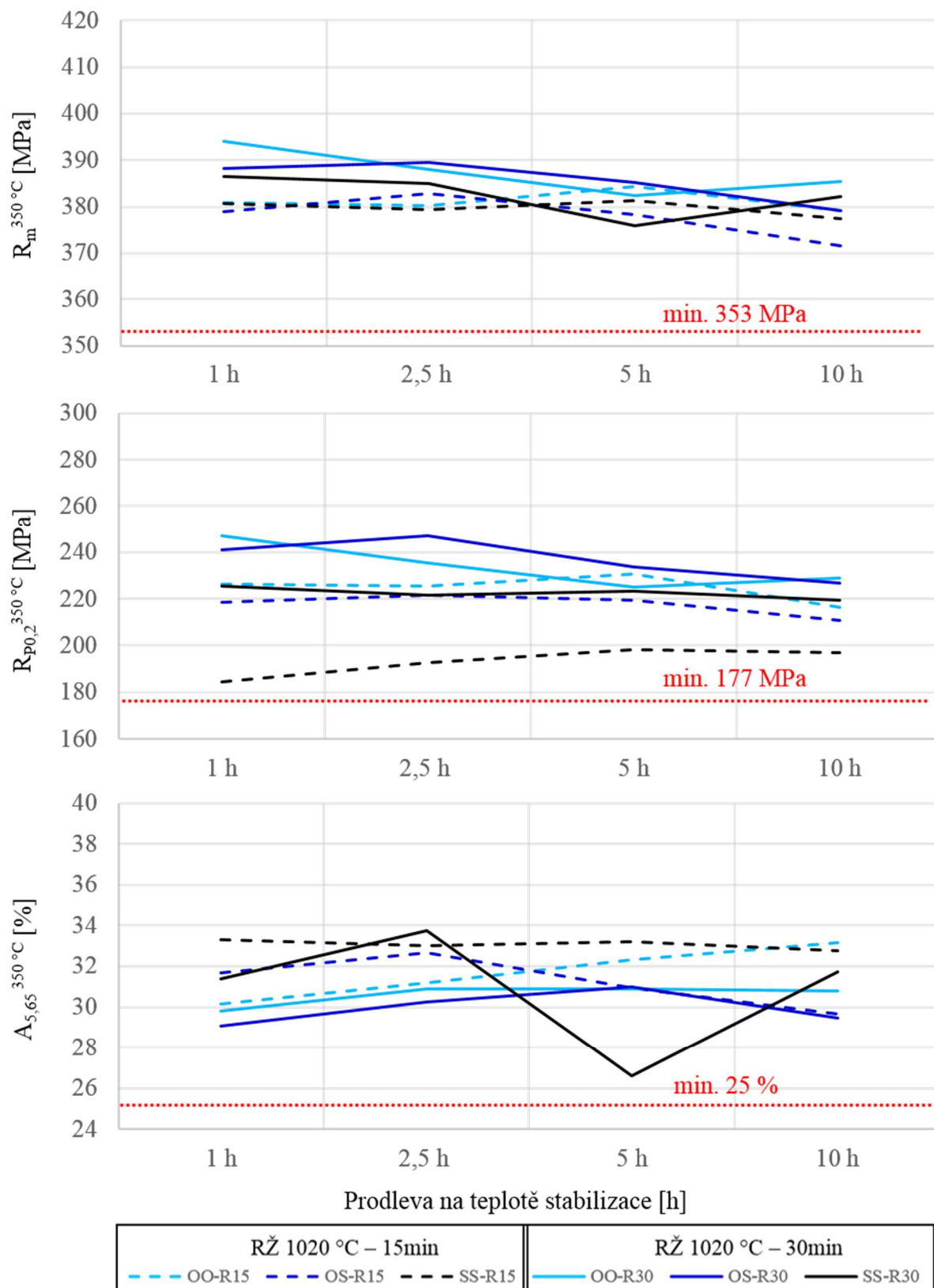
Příloha 3: Výsledky zkoušky tahem za RT. Vzorčky stabilizované za teploty 720 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



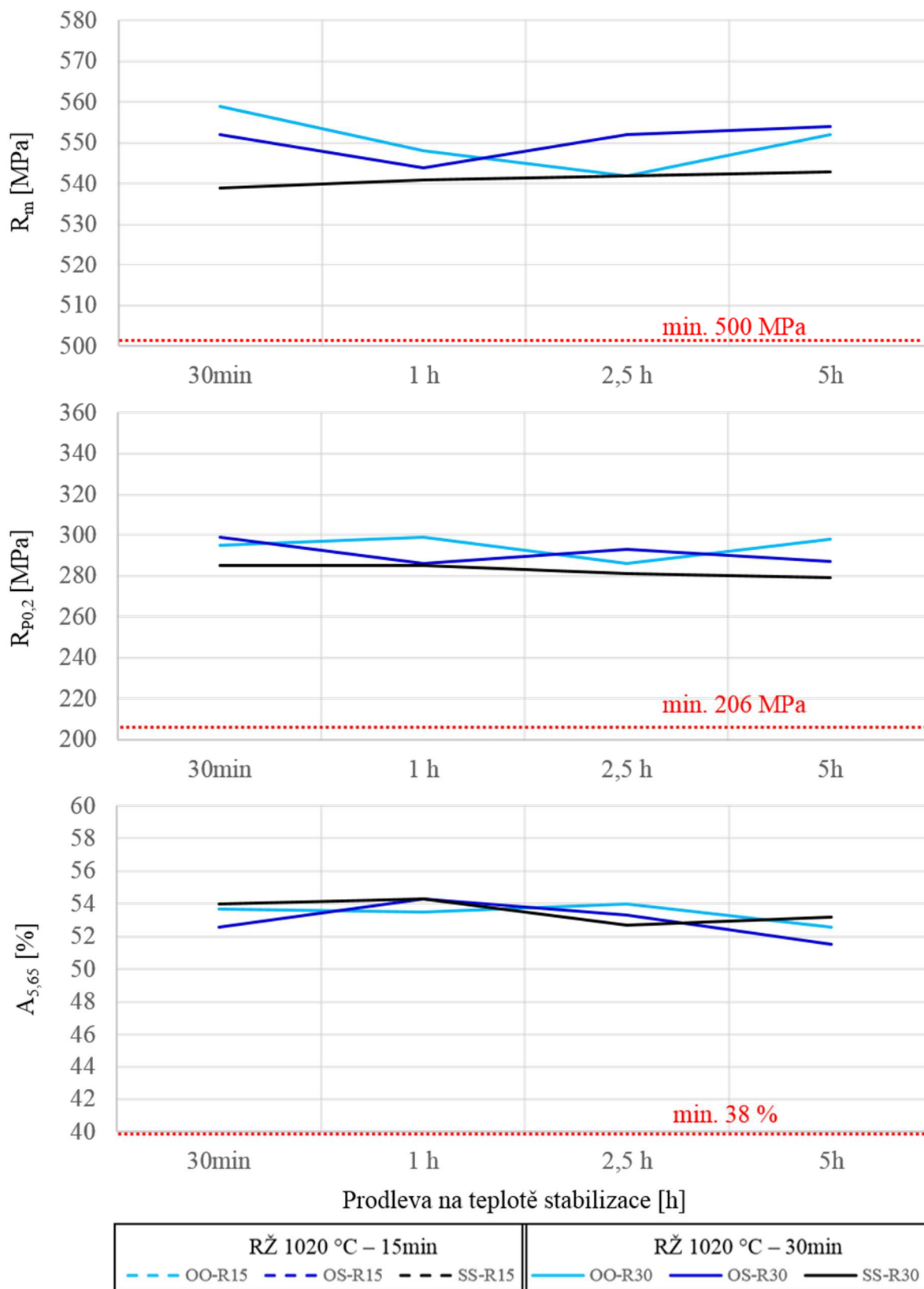
Příloha 4: Výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Vzorky stabilizované za teploty 720 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



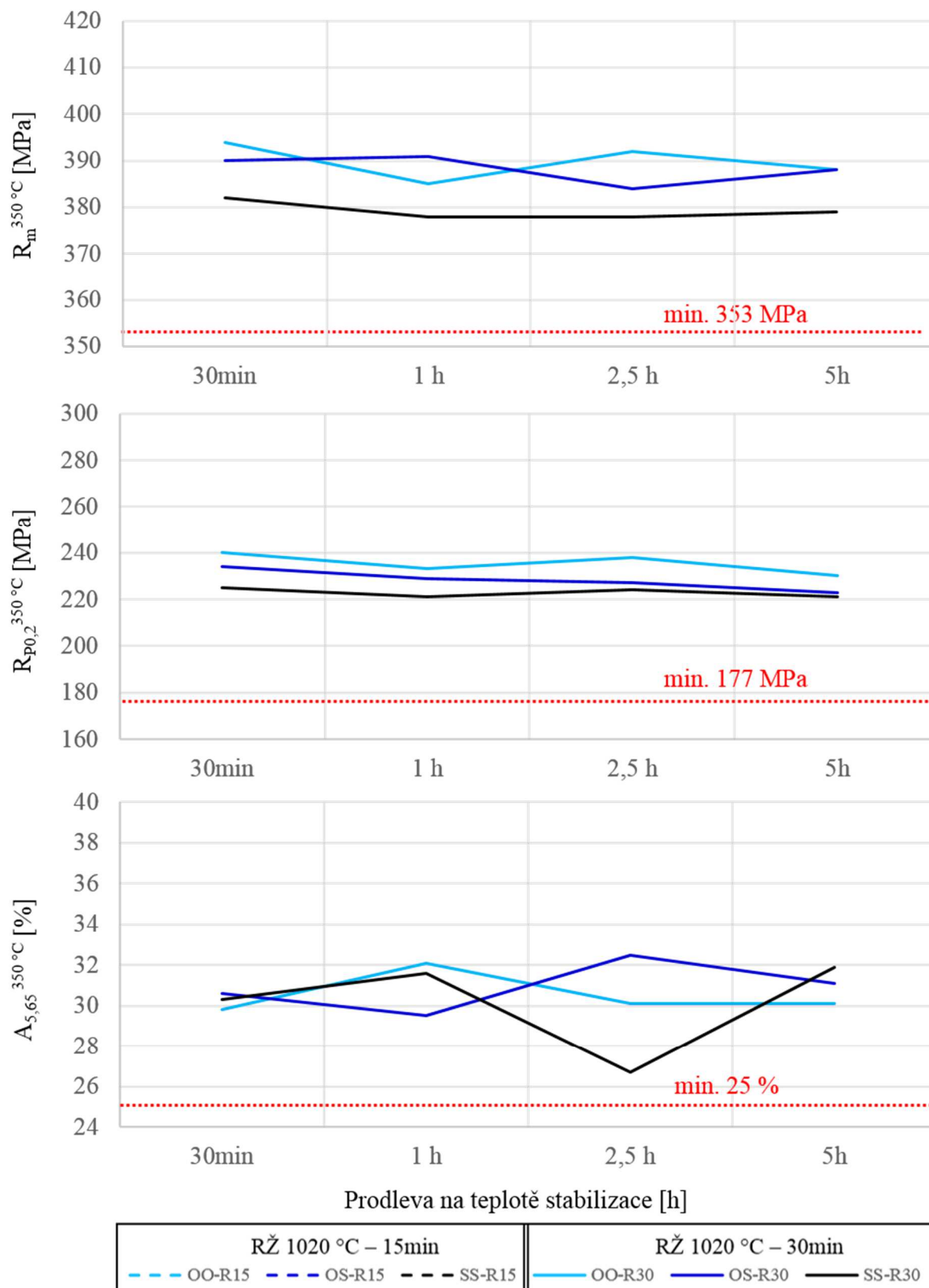
Příloha 5: Výsledky zkoušky tahem za RT. Vzorky stabilizované za teploty 800 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



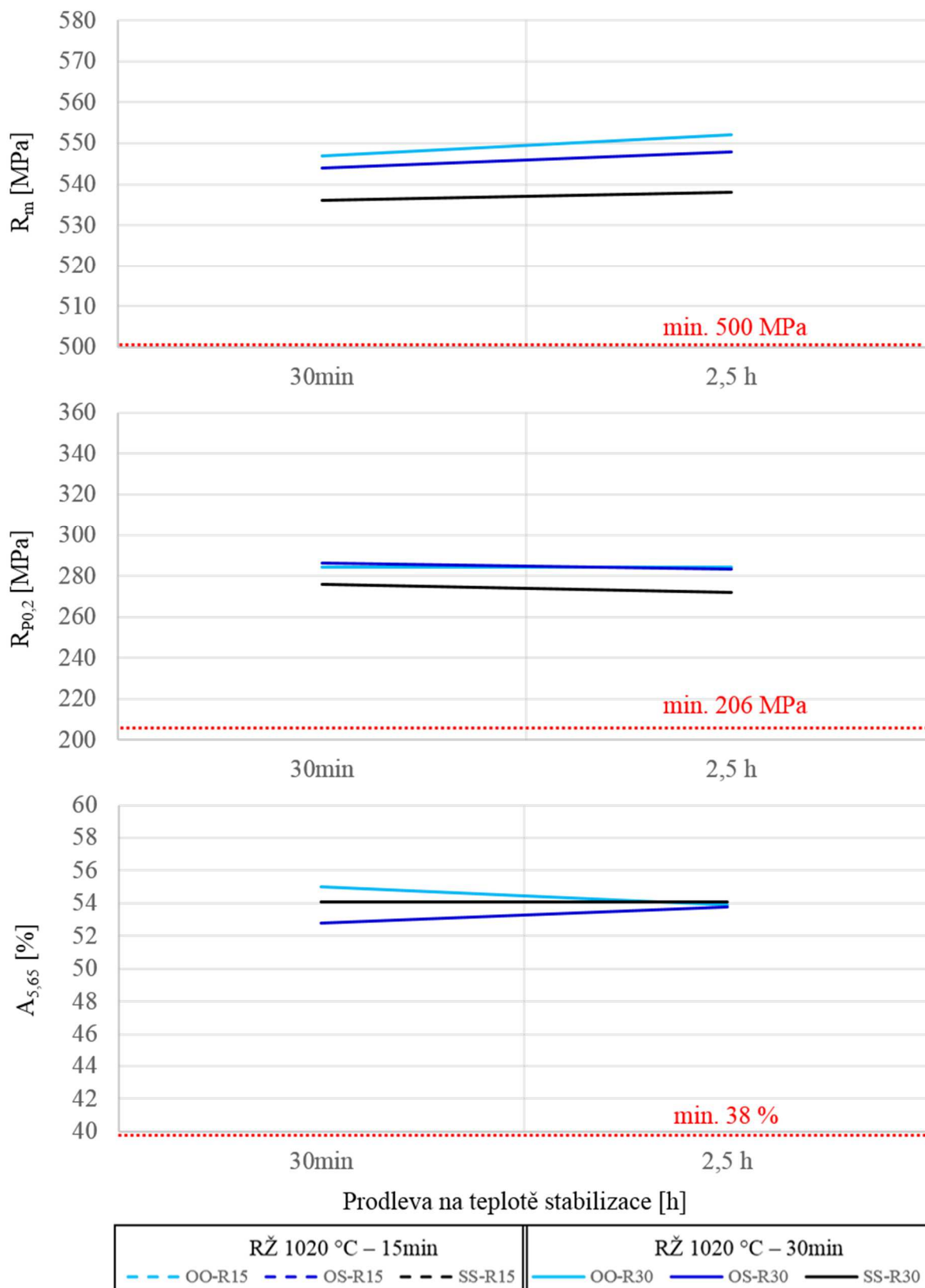
Příloha 6: Výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Vzorky stabilizované za teploty 800 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



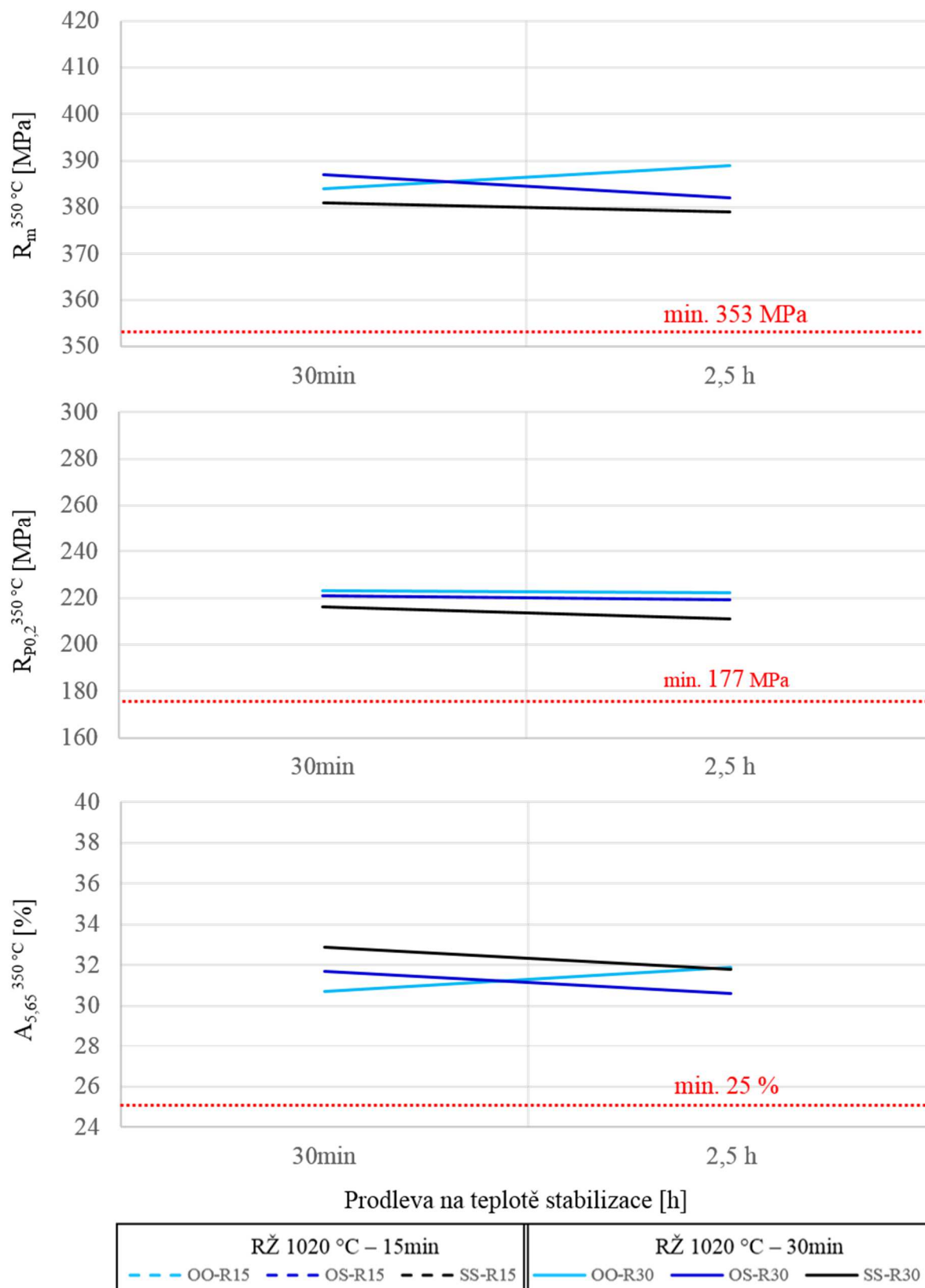
Příloha 7: Výsledky zkoušky tahem za RT. Vzorky stabilizované za teploty 850 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



Příloha 8: Výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Vzorky stabilizované za teploty 850 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností.



Příloha 9: Výsledky zkoušky tahem za RT. Vzorky stabilizované za teploty 900 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností



Příloha 10: Výsledky zkoušky tahem při 350 °C. Vzorky stabilizované za teploty 900 °C s různou dobou prodlevy na teplotě stabilizace a různými parametry předcházejícího RŽ. Červeně jsou v grafech vyznačeny min. požadované hodnoty mechanických vlastností